

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

SUMMER 1984
VOL.27 NO.2

目次

表面分析特集

電子顕微鏡によるセラミックスの 観察……………	柿林博司 下津輝穂 永田文男… 1
IMAにおける分析の定量化……………	……………田村一二三
佐藤 弘 泉 栄一 加藤義昭… 8	
走査電子顕微鏡による化石チビッ クエガイの住房壁の観察……………	……………福田芳生…14

解 説

IMA-3形日立イオンマイクロアナ ライザ……………	加藤義昭 泉 栄一 高橋貞夫 田村一二三 三谷英介……………18
日立科学機器分析ソフトライブラ リーの紹介……………	橋本正雄 内野興一 大貫計時…25
環境標準試料の頒布について……………	……………(財)環境調査センター…29

トピックス

S-530形日立走査電子顕微鏡用 スーパーユーセントリック試料 ステージ……………	……………30
Z-8000形日立偏光ゼーマン原子 吸光分光光度計……………	……………30
U-I070/U-I080形日立オートシッパ 分光光度計……………	……………28
PD-200形日立レティクル異物検査 装置……………	……………30
第35回ピッツバーグ会議/展示会……………	……………31
イオンクロマトグラフィー研究会 深雪セミナー……………	……………31
フローインジェクション分析 研究会 第一回講演会……………	……………32
日本薬学会第104年会付設展示会……………	……………32

表面分析特集

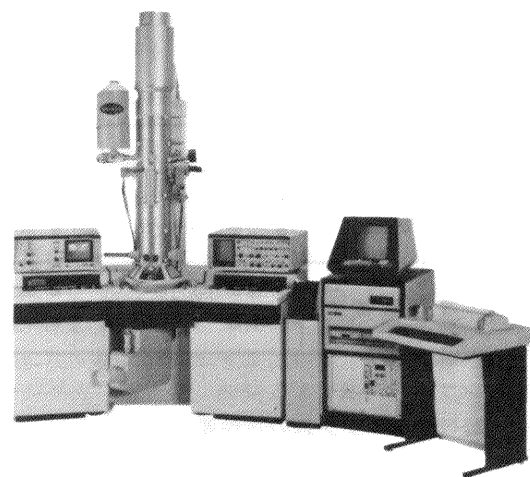
電子顕微鏡によるセラミックスの観察

Observation on Ceramic Samples with Electron Microscope

柿林博司* 下津輝穂* 永田文男*
(昭和59年4月13日受理)

1. はじめに

セラミックスは、陶磁器、ガラス、耐火物などとして古くから用いられている。最近では新素材として、窒化シリコン(Si₃N₄)、炭化シリコン(SiC)などのニューセラミックスが注目され、その開発が国内外で盛んに行なわれている。ニューセラミックスは、強度、熱伝導性、電気絶縁性、耐酸化性、耐摩耗性などにおいて、他の素材には見られない多くの優れた特性を持っている(表1)。これらの特性を用いたセラミックスの用途は、エンジン、ガスタービン、熱交換器、ターボチャージャー、IC基板、切削工具と多岐にわたっている。セラミックスの作製法には、①ホットプレス法、②常圧焼結法、③反応焼結法、④HIP(Hot Isostatic Press)法などがある。耐熱高強度セラミックスの作製法として主に用いられているのは前二者である。それぞれのプロセスの代表的な例を図1に示す。両法には、主に焼結時の圧力の違いから、表2に示す特徴があるので、用途によって使い分けられる。また、高性能セラミックスの特性は、原料粉に加えられる添加物や焼結の条件によって大きく変わるため、それらの最適な制御が開発のキーポイントとなる。このためには、セラミックスの特性がどのような構造に基づくものであるかを分析によって明らかにしなければならない。本報告では、セラミックスの分析手法として特に重要な位置を占めている電子顕微鏡の応用について解説する。



H-800形日立電子顕微鏡

表1 各種セラミックスの特性(中村による¹⁾)

材料	SiC			Si ₃ N ₄			Sialon	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
特性									
融点(℃)	>2400(昇華)			>1900(分解)			>1900	2050	2700
焼結法*	R.S.	P.L.	H.P.	R.S.	P.L.	H.P.	P.L.	P.L.	P.L.
原料 (主なもの)	SiO ₂ C	SiC B, C	SiC B, AlN BeO	Si N	MgO Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄ Al ₂ O ₃ Y ₂ O ₃	Si ₃ N ₄ Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ZrO ₂ Y ₂ O ₃
焼結温度 (℃)	1500 2000	約 2100	約 2100	約 1400	約 1700	約 1700	約 1800	1600 1800	1600 1700
密度 (g/cm ³)	2.6	3.2	3.2	2.2 2.6	3.2	3.2	3.2	3.9	6.0
気孔率 (%)	~20	<2	<2	20 30	<2	<2	<2	<2	—
比熱 (cal/g)	—	0.18	0.18	0.17	0.2	0.2	0.2	0.2	—
熱伝導率 (cal/cm ・S・℃)	0.1 0.2	0.1 0.2	0.15 0.7	0.04	0.07	0.07 0.1	0.06	0.05	0.004
熱膨張係数 (×10 ⁻⁶ /℃)	4.3	4.8	4.0 4.8	2.6	2.6	2.6 3.5	2.5	7.9	8.0
硬度 (kg/mm ²)	2500	2400	2500 3700	2000	3000	3000	2000	3000	1300
弾性率 (10 ⁴ kg/ mm ²)	4	4	4.5	1.8	2.7	3.2	3	4	1.9
曲げ強度 (kg/mm ²)	10 15	50 90	45 110	20 40	80 100	100 140	40 60	10 50	100

*R.S.: 反応焼結, P.L.: 無加圧焼結, H.P.: 加圧加熱焼結,

表2 ホットプレス法と常圧焼結法の特徴

	長 所	短 所
ホットプレス法	● 強度・耐食性良好 ● 少量の助剤で密化	● 単純形状 ● 原価高
常 圧 焼 結 法	● 複雑形状可能 ● 安価	● 高温下で強度低下 ● 焼結時に形状が変化

2. セラミックスの特性要因と分析

セラミックスの重要な特性の1つである強度は、セラミックスを構成する粒子の大きさや形状、気孔や転位などの欠陥、粒界相の組成や結晶構造などに大きく依存する。耐熱高強度材の必要条件としては、構成物質が共有結合性の強い化合物であること、焼結体密度が理論値に近似していること、結晶粒が微細かつ均一であること、結晶粒形に異方性があること、粒界相の構造が耐熱性に富みかつ高強度であること、などがあげられる。これらの条件のうち、特に問題となるのは粒界相の構造である。セラミックスは焼結体すなわち多結晶体であり、単結晶の特性との差を決定づけているのは、粒子と粒子の間すなわち粒界の存在である。粒界の組成や構造は、材料の優れた特性を発生させたり、あるいは逆の要因になったりする。たとえばSi₃N₄系セラミックスの場合には、図2に示す様に、1,000℃以上の高温では強度が急激に低下するという問題がある。これは、焼結助剤を主成分とする粒界相が、高温下で相変態して強

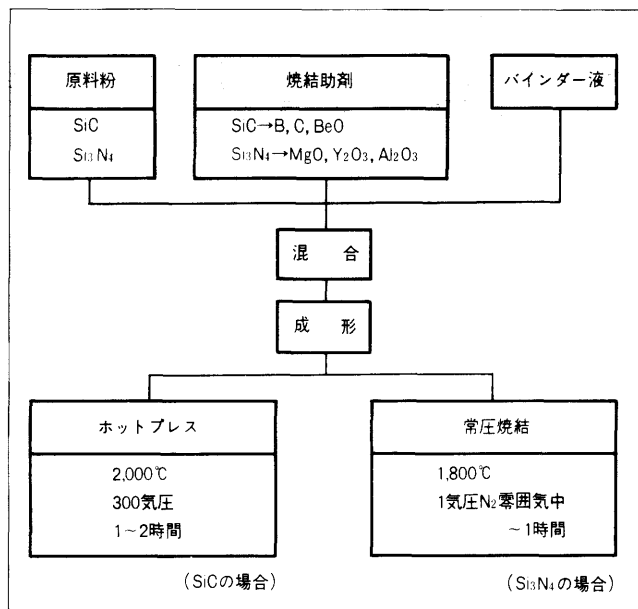


図1 セラミックスの焼結法

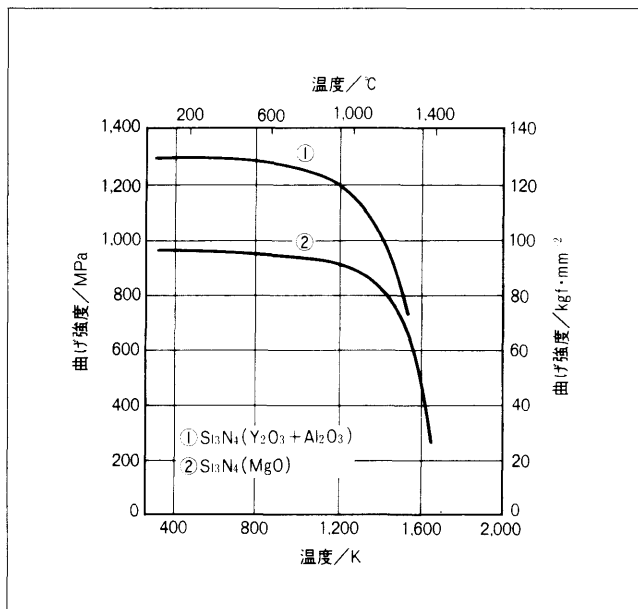


図2 Si₃N₄セラミックスの曲げ強度と温度の関係(柳田らによる²⁾)

度の弱いガラス相に変化するからである。高温においても強度を持続させるためには、粒界相を高融点化しかつその量を減らすことが必要である。この対策として、粒界相の結晶化が考えられる。セラミックスを焼結後、再加熱処理することによって、粒界相を高融点を持つ結晶相にする方法が検討されている。その条件としては、粒界相の組成が結晶相を形成し得るようなものであること、母材と同等の熱膨張係数を持つこと、結晶相自体も高強度であることなどが要求される。粒界相の特性を改善した例として、焼結助剤にAl₂O₃を用いるSi₃N₄系セラミックスにY₂O₃を加え、組成の制御および再加熱処理を行ない、粒界相をYAG (Y-

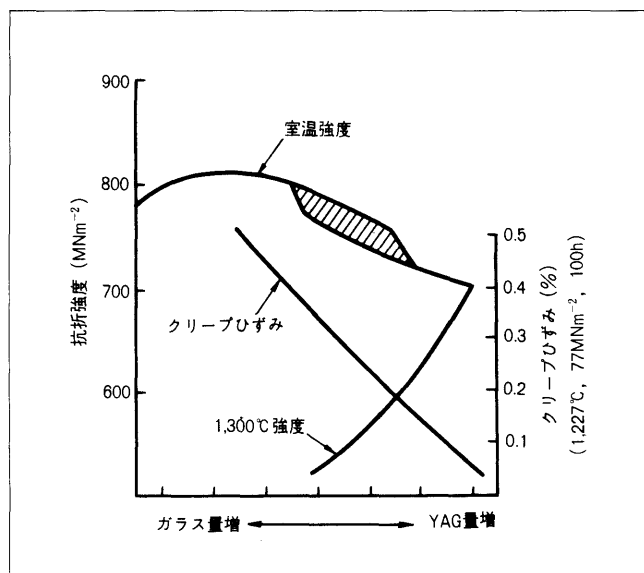


図3 粒界YAG相量による強度、クリープ抵抗の変化(松尾らによる³⁾)

ttrium Aluminum Garnet) にしたものがある。このセラミックスの特性は、図3に示す様に室温強度は若干低下するが高温強度が大幅に向上している。結晶化の最適条件を決めるためには、粒界相における組成や結晶構造および母材粒子との相互作用などを正確に分析することが要求される。

この様にニューセラミックスの開発には、その特性と微細構造との関係の解明、および焼結条件を制御したセラミックスの検査を行なうために、微小部の高精度な分析がどうしても必要である。

3. セラミックスの開発における電子顕微鏡の有用性

ニューセラミックスを開発するためには、各種特性の支配要因が、どのような構造に基づくものであるかを明らかにすることが極めて重要である。しかしながら、粒界相に代表されるように、それら要因の多くはミクロン以下の極めて微小な領域に存在するものである。従って、原子オーダーでの分析を行なうことが必要不可欠である。このような分析に対して、電子顕微鏡は有力な測定手段である。最近の電子顕微鏡は、レンズ設計の最適化を始めとする種々の改良から、トップエントリー方式で傾斜装置を組み込んだ状態でも、1.4Åの超高分解能が達成できる。高分解能観察の最大の利点は、結晶内の原子配列を直接見ることができることである。特に像と原子配列との間に一義的な対応関係のあるものは結晶構造像と呼ばれ、未知構造あるいは結晶欠陥構造の有力な解析手法となっている。また、分析電子顕微鏡の登場によって、半導体検出器で特性X線のエネルギーを分析するエネルギー分散型X線分光法(EDX)、非弾性散乱した透過電子の損失エネルギーをエネルギーアナライザーで分析する電子エネルギー損失分光法(EELS)を用い、100Å程度の微小領域における組成分析が可能となった。粒界相のような微小領域の組成分析に対して、EDXやEELSの持つ空間分解能が極めて有効なものとなっている。セラミックスの成分は、母材の主成分や添加物として含有するC, O, Nなどの軽元素から、Si, Al, Mgなどの中間元素、更

にはY, Zrなどの重元素まで様々である。EELSは軽元素に対して、EDXは重元素に対して検出感度が良いので、両者を併用することが重要である。以上の様に、電子顕微鏡を用いることによって、セラミックスの微小領域における結晶構造と組成を同時に分析することができ、キャラクターゼーションを行なうことが可能となる。

また、強じん化を目的としたセラミックスの開発には、セラミックス中のクラックの挙動を詳細に観察することも有用である。セラミックスの強じん性は、ノッチドビーム(SEN)法やダブルカンチレバー(DCB)法などの強度試験によって測定される破壊じん性(K_{Ic})として評価される。いずれの方法も、試料片にクラックを発生させ、それに要する破壊エネルギーとクラック形状の関係から K_{Ic} を求めるものである。従って、クラックがどのようなメカニズムで進行するかを知ることは、強じん化構造の解明を行なう上で重要な問題である。光学顕微鏡やSEMでは、クラックの形状を観察することができるが、クラックが粒子や粒界相とどのような相互作用をしながら進行するかを明らかにすることはできない。薄膜試料にクラックを発生させることができれば、透過電子顕微鏡によってそれらを観察することが可能である。

4. 電子顕微鏡によるセラミックスの構造解析

4.1 薄膜試料の作製

電子顕微鏡による観察を行なうためには、試料の厚さを電子線が十分に透過するようになるまで薄くしなければならない。更に格子像の観察を行なおうとすれば、数百Å以下にする必要がある。セラミックスは化学研摩が困難な材料なので、一般には加速したイオンによりスパッタエッチする方法(イオンシニング法)で薄膜化する。この方法による薄膜試料の作製手順を図4に示す。まず試料片をダイヤモンドカッターにより200μm厚さにスライスする。次に機械研摩によって20μm厚さまで両面を鏡面研摩する。それを2mm角程度の大きさに切り出し、内径1mmφ、外径3mmφ(あるいは2.3mmφ)の単孔メッシュに固定する。イオンシニング装置は図に示す様に、回転する試料ホルダー、イオンガン、エッチングガス導入系、排気系より構成されている。通常エッチングガスにはアルゴンが用いられ、試料は上下面からエッチングされる。エッチングは試料中央部に穴が開くまで行ない、その穴の周囲が膜厚の十分に薄くなった観察領域となる。薄膜の形状は、主にイオンの加速電圧および試料表面とイオンビームの成す角度に大きく依存する。我々の経験では、加速電圧4~5kV、イオンビーム照射角10°~15°の時に、数百Å以下の厚さの広い観察領域を持つ薄膜試料が得られている。シニング時間は約10時間である。

4.2 高分解能観察

高分解能像の観察は、傾斜装置によって粒子の結晶方位を入射電子線に正確に合わせ、透過電子線と回折電子線の干渉像を用いて行なう。この際には、あらかじめ電子銃、高電圧、対物レンズ、試料ステージなどの安定性を確めるため、標準試料を用いて分解能のチェックをしておくことが肝要である。

9Nb₂O₅・8WO₃の結晶構造像の観察例を図5に示す。金属

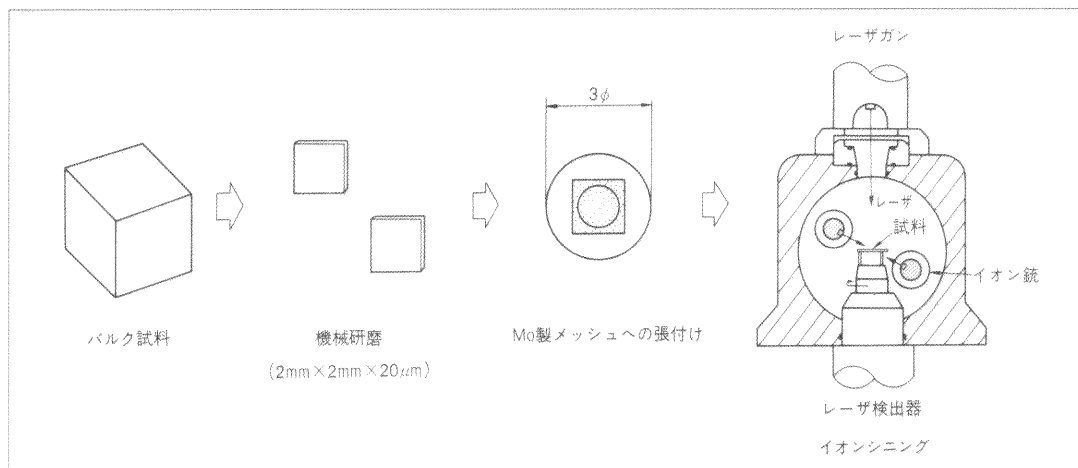
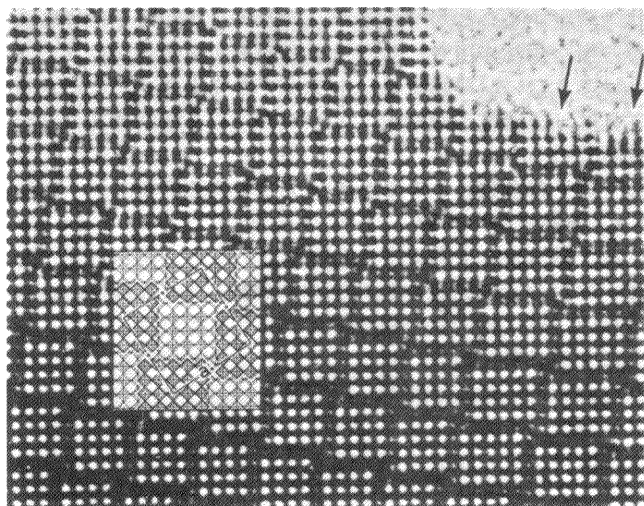
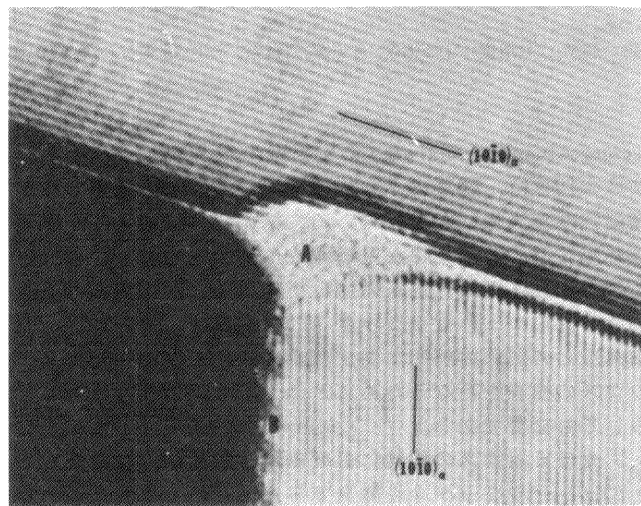
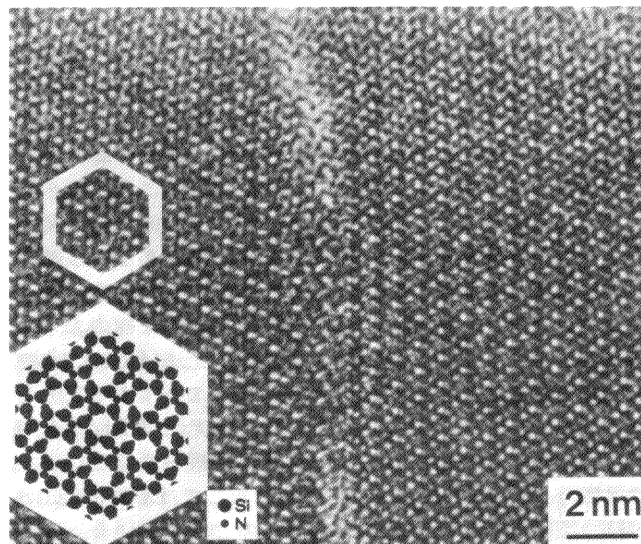


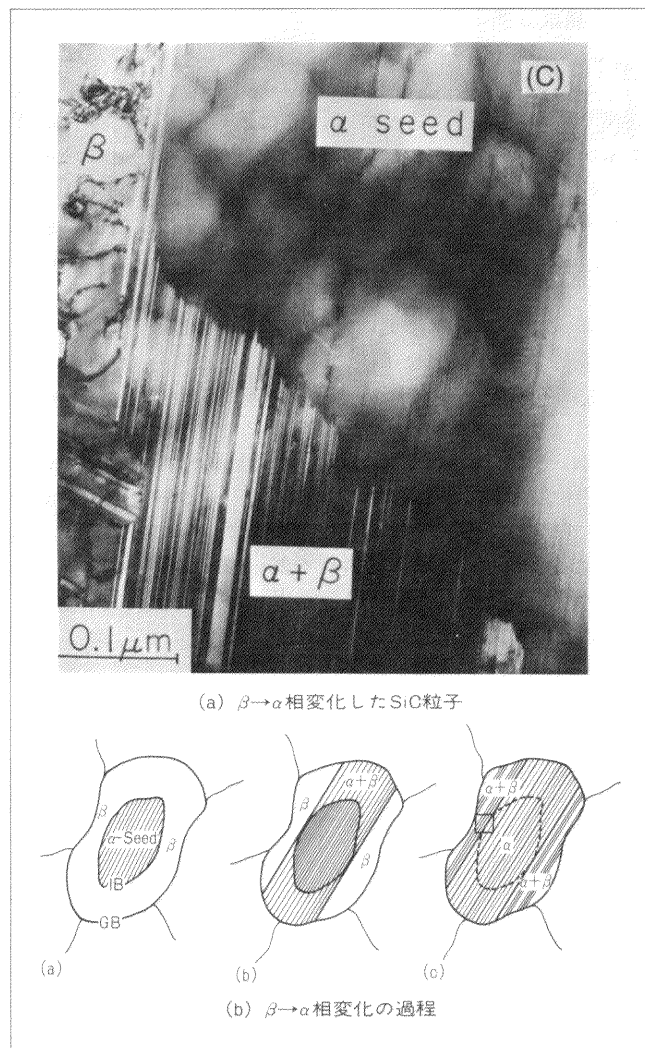
図4 薄膜試料の作製手順

図5 $9\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{WO}_3$ 結晶のIMV高分解能電子顕微鏡による構造像 ($a = 26.3 \text{ \AA}$) (堀内による⁴⁾)図6 MgO添加 Si_3N_4 セラミックスの粒界の高分解能像 (格子間隔 $15 \text{ \AA}$) (Clarkeによる⁵⁾)

原子の位置が黒い点として現われており、矢印の列には局部的に原子配列の異なる部分が存在することがわかる。一方、粒界構造を観察する場合には、2つ以上の粒子に対してこのような像を同時に得ることが必要となる。その時に初めて、粒界相の有無とその結晶性、さらには原子配列を確認することができるからである。しかしながら、セラミックスは多結晶体であるために、各粒子の結晶方位は全くランダムであるから、複数個の粒子の結晶方位を入射電子線に合わせることは極めて難しい問題である。制限視野回折によって、各粒子の回折パターンを1つ1つ調べながら、ある程度条件を満足する粒子を見つけた後に、傾斜装置によって方位のずれを補正するという手法に依るしかない。

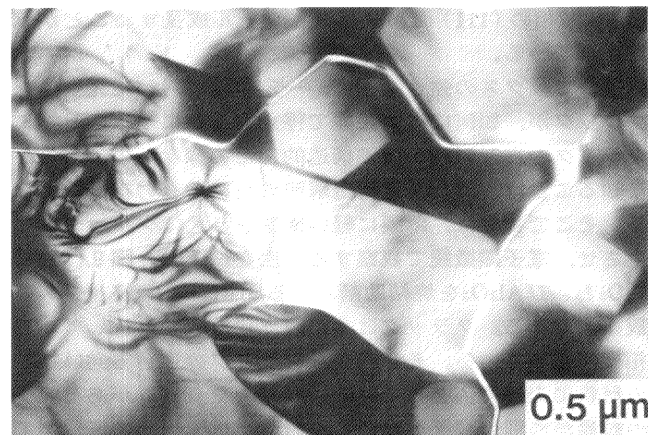
図6は、その手法によってMgOを焼結助剤とする Si_3N_4 系セラミックスの粒界部分を観察したものである。3つの粒子のうち2つに格子像が現われており、中央部にはそれが欠落した領域として粒界相の存在が示されている。格子縞の間隔は既知であるから、粒界相は約 $70 \text{ \AA}$ の広さを持っていることもわかる。一般に粒界相は、主に3粒子境界に存

図7 Si_3N_4 セラミックスの接合粒界の結晶構造像(日立H-800形使用)(筆者らによる)

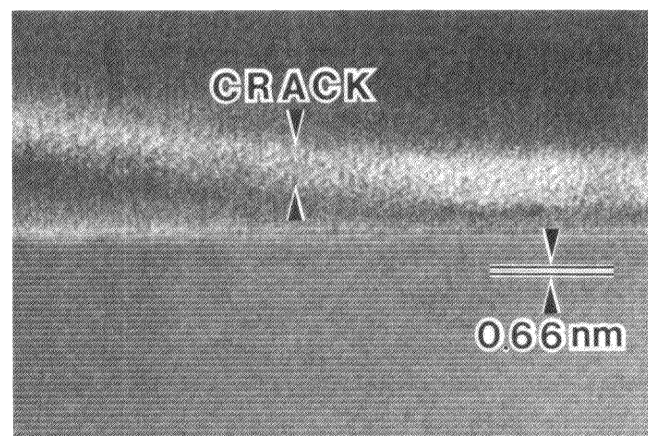
図8 SiC粒子の $\beta \rightarrow \alpha$ 相変換(Shinozakiらによる⁶⁾)

在するが、2粒子境界に存在する場合には図の右側の粒界に見られるように10 Å程度の極めて薄い層となる。また、その様な粒界相は、 Si_3N_4 粒子が結晶学的な形状(六角柱)に成長していることから、(100)面の様な低次の結晶面に存在する場合が多い。更に、暗視野像によって、粒界相は非晶質であることが確認されている。

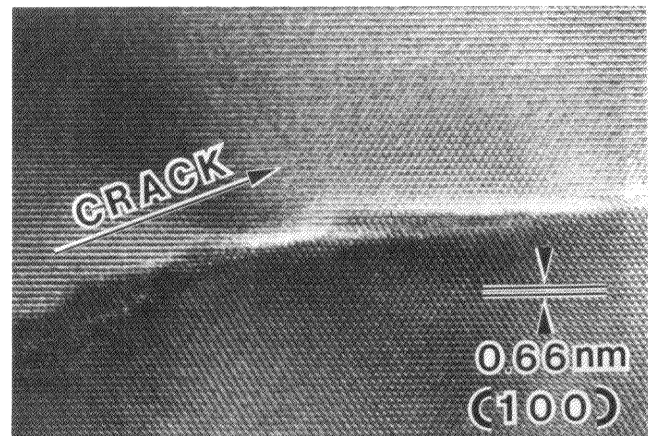
粒界には、上に述べたような粒子と粒子の間に存在するタイプと、粒子の中に存在するタイプがある。 Si_3N_4 粒子は、焼結中に複数の粒子が接合して肥大したものである。その様な粒子には、後者のタイプの粒界(接合粒界)が存在する。 Y_2O_3 および Al_2O_3 を焼結助剤とする Si_3N_4 系セラミックスの接合粒界の結晶構造像を図7に示す。2つの粒子は(100)面を接合面として、極めて良く方位を揃えて接合していることがわかる。粒界には、この程度の分解能(~ 3 Å)で確認できるような粒界相は存在しない。これより、焼結過程において、粒子は互いに結晶方位を揃えた状態で接合し、さらに原子の移動によって結晶学的な形状を持つ1つの粒子へと成長することが示唆される。



(a) 粒界を進行するクラック



(b) 粒界におけるクラックの高分解能像



(c) 粒内を走るクラックの高分解能像

図9 Si_3N_4 セラミックスにおけるクラックの観察(日立H-800形使用)(筆者らによる)

SiC 系セラミックスの場合には、 SiC 粒子が焼結過程において β 相から α 相へ相変態する。図8(a)はその過程にある粒子の観察例である。 α 相の成長は図8(b)に示す様に、核となる α 粒子から(001)面に対して平行に起こる。その際に、多数の積層欠陥の発生を伴い、様々な α 相の多形と β 相が混在した領域が形成されていく。また、粒子の回折パターンから、 β 相は再結晶化することによって、 α 相の(001)

面上に β 相の(111)面がエピタキシャル成長することが確認されている。

セラミックスの強じん性は、一定荷重に対して発生したクラックが、如何に短い距離で停止するかによって決まる。クラックの進行形態が微細構造的にどのようなものであるかを知ることは、強じん化構造解明のための有力な情報となる。そこで我々は、薄膜に軽い衝撃を与えてクラックを発生させ、電子顕微鏡で観察する手法を試みた。図9(a)は、 Y_2O_3 および Al_2O_3 を焼結助剤とする Si_3N_4 系セラミックスの観察例である。クラックは主に粒界に沿って進行して粒界相で停止している。それゆえ、クラックの進行方向は粒子の形状に大きく依存している。また、クラックがある粒子の粒界から別の粒子へと移り進む際には、方向の変化ができるだけ小さくなるような粒子を選びながら進行していることが特徴的である。粒子の側面を進行しているクラックを高分解能観察してみると、図9(b)に示す様に、粒界相と粒子の完全な界面ではなく、粒子に極めて近い非晶質粒界相を進行している。これより、非晶質相と粒子は比較的に強い結合をしていることがわかる。図9(c)には、希な例ではあるが、クラックが粒子を破壊して進行する場合を示す。クラックは(100)面に対して斜め方向から侵入しているが、徐々にその方向をステップ状に変え、(100)面に平行になった時に直進している。

4.3 組成分析

Si_3N_4 系セラミックスにおける粒界相は、その領域が微小であることに加えて、一般に非晶質であるため、電子線回折やX線回折による組成の決定は困難である。分析電顕を用いれば、高倍率で粒界相の存在状態を確認しながら、結晶性に無関係に組成分析を行なうことができる。図10(a)にサイアロンの3粒子境界における $300\sim 700\text{\AA}$ の粒界相を示す。図10(b)は、この視野のEDXスペクトルである。母相粒子ではAl, Siに対してYのピークが弱いが、粒界相では著しく増加している。更に、図10(c)のEELSスペクトルには、粒界相に母相粒子には見られないOが検出されている。EDXスペクトルの定量解析とEELSの情報から、粒界相の組成は $5Y_2O_3\cdot Si_3N_4\cdot Al_2O_3$ であると推定された。

Si_3N_4 系セラミックスの高温強度低下の一因として、表面付近の粒界相へCa, Na, Al, Fe, Kなどの不純物元素の偏析が考えられている。この現象を明らかにするために、Clarkeは Si_3N_4 セラミックスの試料片を20wt.%CaO, 35wt.% SiO_2 , 45wt.%MgOのCa-richな混合粉中にパックし、 $1,400^\circ\text{C}$ で200時間保持する処理を行なった。これによって、高温強度は処理前に比べ $1,000^\circ\text{C}$ 以上で約15%減少した。この試料を分析したところ、図11(a), (b)に示す様に、 Si_3N_4 粒子(S)の他に $MgSiO_3$ (E), $CaMgSi_2O_6$ (D)の新たな粒子が形成されると共に、粒界相の組成は確かにCaが増大することが明

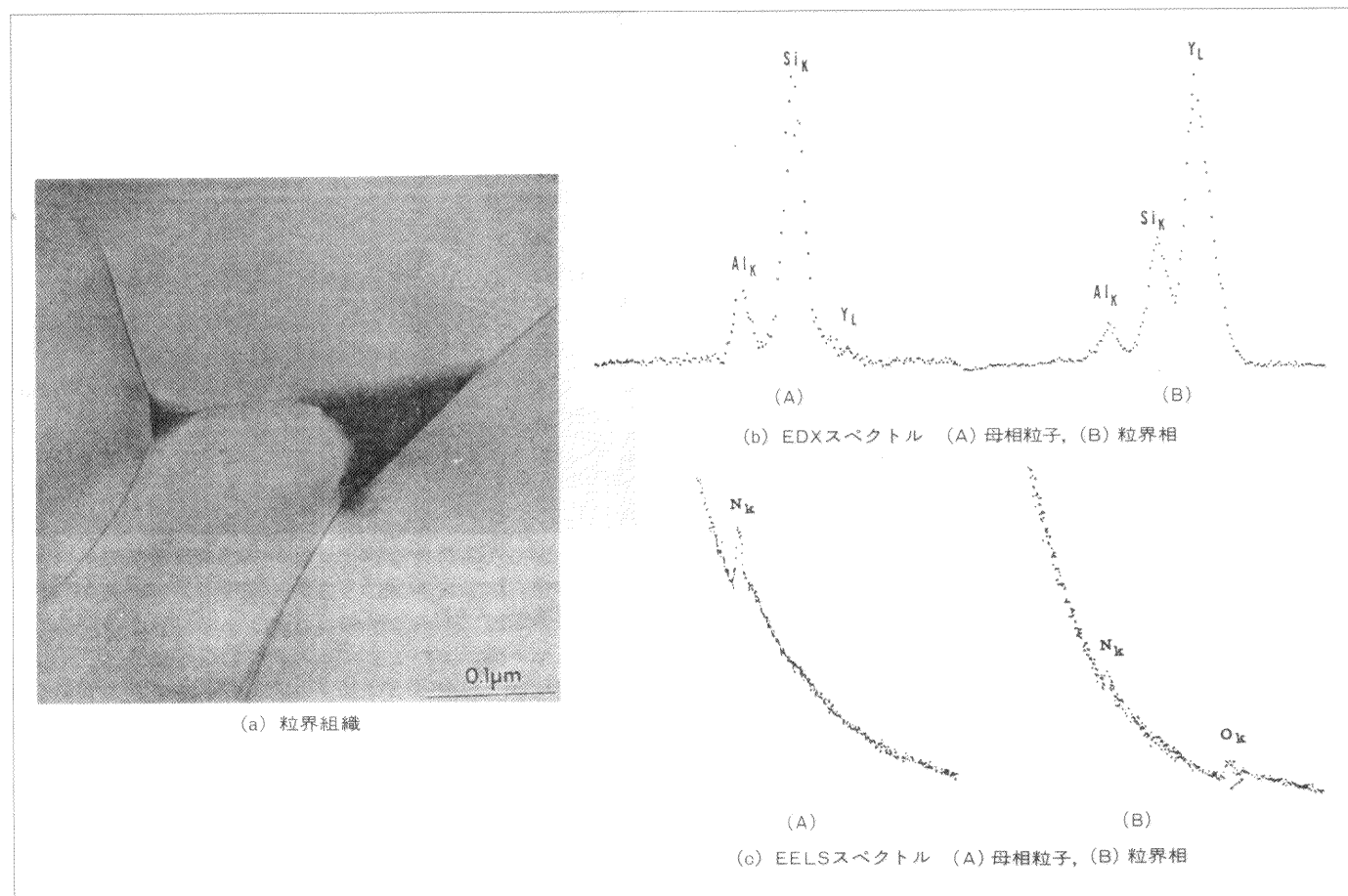
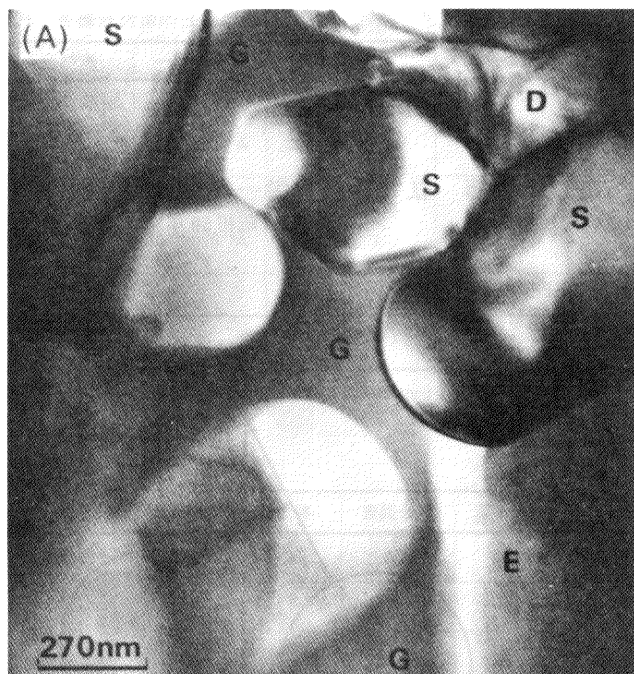
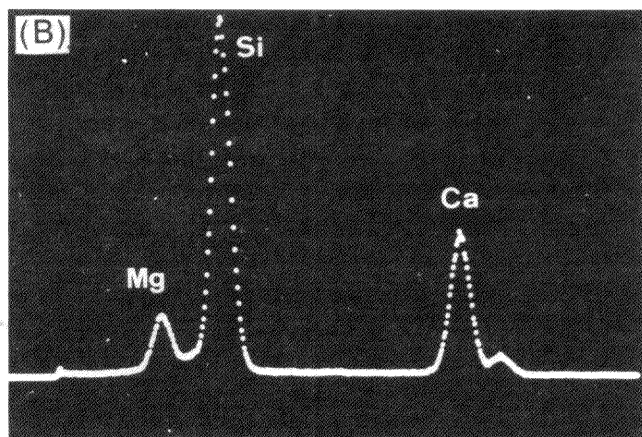


図10 Y_2O_3 を添加したサイアロンの粒界相の組成分析(守吉らによる⁷⁾)



(a) 粒子および粒界の組織



(b) 粒界相のEDXスペクトル

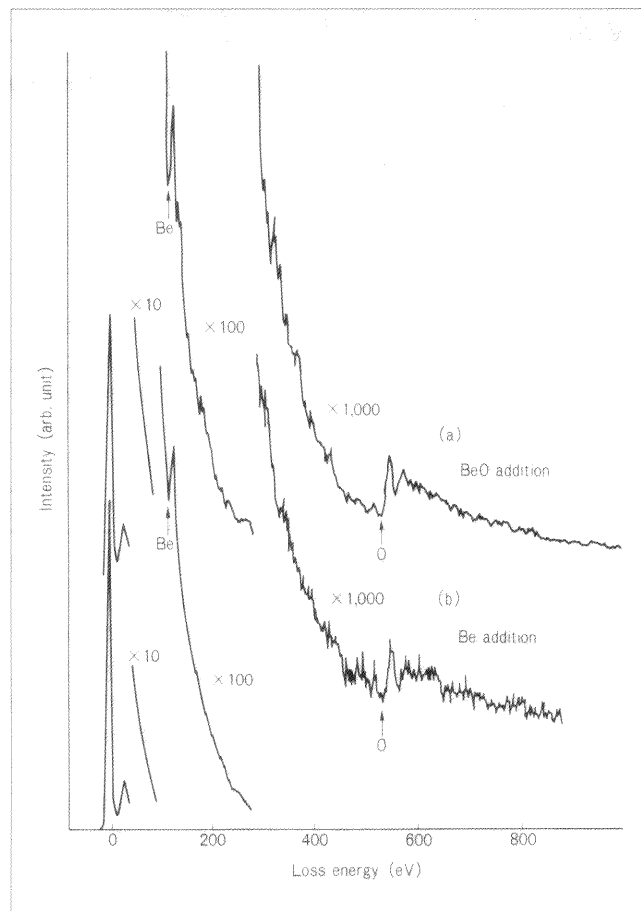
図11 Ca-richな条件で高温処理した Si_3N_4 セラミックスの組成分析 (Clarkeによる⁸⁾)

らかとなった。

Beを添加したSiC系セラミックスには析出粒子があり、Beと予想された。しかしEELSによりこの部分の分析を行なったところ、図12の(b)に示す様にBeとOが検出された。これにより、BeO添加(a)と同様に、析出物はBeOであることがわかった。

5. おわりに

電子顕微鏡を用いることによって、他の分析手法では明らかにすることができなかった微細構造に対して、多くの重要な知見が得られていることを示した。今後も、分解能の向上や組成分析の感度および定量性の向上に伴い、セラミックスの開発において更に有益な情報が得られることが期待される。セラミックスのみならず多くの材料における

図12 BeO添加(a)およびBe添加(b)SiCセラミックスにおける析出粒子のEELSスペクトル(桜井らによる⁹⁾)

特性は粒界または界面の微細構造に基づいている。たとえば、半導体の分野においては、MBEやMOCVD法による数十Å周期で組成を制御した多層膜構造(超格子構造)があげられる。この場合には、多層膜の界面構造がデバイスとしての是非を決める重要な因子となる。このように、電子顕微鏡による原子オーダーでの分析は、各種材料のキャラクタリゼーションの主要な武器として、必要不可欠なものとなっているのである。

参考文献

- 1) 中村浩介：工業材料，**31**(1983)113
- 2) 柳田博明，河本邦仁：日本金属学会会報，**22**(1983)273
- 3) 松尾康史，多島 容：セラミックス，**18**(1983)10
- 4) 堀内繁雄：電子顕微鏡，**17**(1982)158
- 5) D.R.Clarke：J. Am. Ceram. Soc., **62**(1979)236
- 6) A.H.Heuer, G.A.Fryburg, L.U.Ogbuji, T.E. Mitchell and S.Shinozaki：J. Am. Ceram. Soc., **61**(1978)406
- 7) 守吉佑介，板東義雄：日本結晶学会誌，**24**(1982)206
- 8) D.R.Clarke：J. Am. Ceram. Soc., **62**(1979)236
- 9) 桜井 誠，宇佐美勝久，前田邦裕，竹田幸男，中村浩介，浦 満：昭和58年窯業協会年会予稿集P.301

IMAにおける分析の定量化

Some Problems in Quantitative Analysis with Ion Microprobe Analyzer

田村 一二三* 佐藤 弘** 泉 栄一** 加藤 義昭**

(昭和59年4月24日受理)

1. はじめに

二次イオン質量分析法(SIMS)は、イオンビーム照射によるスパッタリング現象を利用し、試料から二次的に放出される試料構成原子に基づく二次イオンを直接質量分析計にかけて検出し、元素分析および分子同定を行う分析技法であり、特に微小領域の分析を可能にした装置をイオンマイクロアナライザ(IMA)と呼んでいる。IMAには、次のような他の類似装置にないユニークな特徴がある。

- (1) 同位体を含めて質量識別分解能が高い。
- (2) ほぼ全元素に対して極微量分析が可能である。
- (3) 微量元素の深さ方向濃度分布の測定が可能である。

一方、最近の材料科学の進歩により、より微量の元素を、より高い精度で定量的に測定する必要が生じてきており、IMAに対してもさらに高感度化および定量精度の向上が切望されている。

このような観点より、本稿では、IMAのハードおよびソフト両面より特に高感度化および定量分析に必要な分析技法に話題を絞り、最近の研究成果も含めて述べるとともにSIMSの将来を展望する。

2. IMAの分析モードおよびその位置づけ

IMAは、機能上から主に一次イオン照射系と二次イオン質量分析系より構成されている。前者は、イオン源、収束レンズおよびビーム走査、偏向のための偏向走査部などより構成されており、その機能は試料上のねらった場所に正確に細束イオンビームを照射できるようにすることにある。一次イオン照射系では、微小領域および高感度分析の点で高輝度、点源を有するイオン源の開発が最重要課題である。後者の質量分析系には、二重収束型と四重極型の二つの方式があるが、定量分析の目的には、前者の二重収束型の方が、質量分解能、測定値のダイナミックレンジおよび高質量数領域の感度(透過率の低下)などの点で適しているといえる。質量分析計におけるイオン光学系は、技術的に確立されており、特に問題はないが、IMAでは、特に二次イオン強度の定量測定を行う必要があり、そのための装置の改良が必須となる。これについては後に詳細を述べる。

IMAの主な分析モードを図1に示す。質量スペクトルおよびイオンカウンティングは元素同定およびイオン強度の定量測定に利用される。元素の二次元および三次元分布は二次イオン像の観察により行う。さらに深さ方向の元素の濃度分布の測定は、一次イオンビームによるスパッタリング現象を利用して測定するが、高精度で測定を行うために

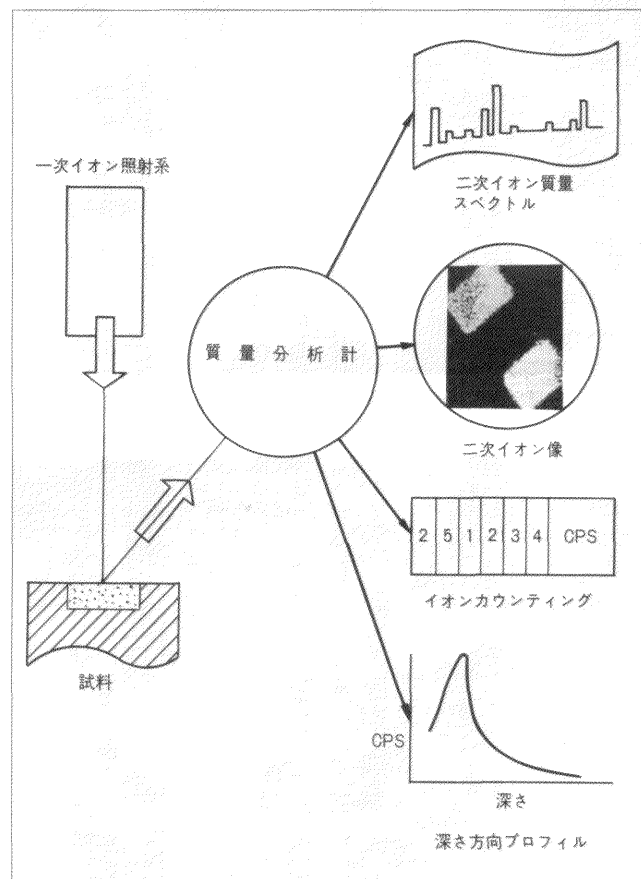


図1 SIMSの分析カード

は後に述べるような種々の分析技法を用いる必要がある。

イオンビームを利用した他の分析技法との性能および機能比較を行った結果を表1および2に示す。表よりIMAは、微小領域分析および高感度分析に特徴を有することがわかる。しかし、現状では、マイクロエレクトロニクス分野におけるデバイスの高集積化および材料の高純度化に対処するためには必ずしも十分とはいえない。さらに、定量分析法においても理論および実験両面より研究が進められているが、十分な分析精度が得られているとはいえ、IMAにおける今後の重要課題の一つとして残されている。

3. 定量化を左右する諸因子

定量化を左右する因子として、イオン化現象のような本質的な問題とイオン強度の測定精度をあげるための純技術的な技法の二つが主として考えられる。ここでは、前者の基礎問題に関して一次イオン種と二次イオン化率を、後者

* 日立製作所 中央研究所

** 日立製作所 那珂工場

表1 各種分析法の性能比較

分析法	一次イオン	情報担体	分析面積	分析深さ	得られる情報	感 度	主な特徴および欠点
IMA	数100eV~20keV $10^{-9} \sim 10^{-5} \text{A}$	試料原子による 二次イオン	$10^{-3} \sim 1 \text{mm} \phi$	$ML^{***} \sim \mu m$	H~Uの元素同定 表面元素分析、深さ方向分析	10^{-5}ML , ppm~ppb	元素の表面(<100Å)分析、深さ方向分析、全元素に適用可、高感度、元素ごとのイオン化率の差が大きい。
ISS ^{**}	50eV~数keV $10^{-9} \sim 10^{-6} \text{A}$	散乱イオン (一次イオン)	$\sim 0.3 \text{mm} \phi$	ML	表面、吸着 (ML) 元素同定	$10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ML}$	表面第一層の元素同定、表面の構造情報、質量分解能悪い。
RBS ^{***}	$\sim \text{MeV}$ He^+, H^+	後方散乱イオン (一次イオン)	$\sim 1 \text{mm} \phi$	$\sim \mu m$, 深さ分析 精度 $\sim 150 \text{Å}$	元素同定、定量、 深さ方向分析	$10 \sim 1,000$ ppm	元素の定性、定量、深さ、分布測定を非破壊でできる。二次元分布測定不可、装置巨大。

注：* Scattering Spectroscopy ** Rutherford Backscattering Spectroscopy *** Monolayer

表2 各種分析法の機能比較

分析法	元素	同位体	表面分析	深さ分布	表面観察	結合状態	定量	定性	非破壊	分析困難な元素
IMA	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○ or ×	一次イオン種と同一元素
ISS	◎	○	○	○	×	○	◎	○	○	H
RBS	◎	○	○	◎	×	○	◎	◎	◎	H, He, 重元素で質量の近接する元素

注：各項目に対して◎：yes，○：yes or possible，×：no or impossibleを示す。非破壊欄にこの記号があるのは、分析目的、対象によって評価を異にするためである。

に関しては表面形状と二次イオンの検出効率および深さ方向の分析精度をきめる諸因子について述べる。

3.1 一次イオン種とイオン化率

二次イオン放出の機構は、理論的にも現象論的にも十分に説明できる段階に至っておらず、かつアプローチが難しく、現状では二次イオン放出に影響する多くのパラメータが実験的な方法により解明されようとしているに過ぎない。

二次イオン放出を規制する因子としてスパッタリング収率（スパッタ粒子の数／入射一次イオンの数）とスパッタ粒子のイオン化率（イオン化粒子／全放出スパッタ粒子の数、ただし同一種類の粒子に対して）の二つがある。スパッタリング収率は、試料の組成、一次イオン種、一次イオンのエネルギー、一次イオン入射角、試料構成原子の結合エネルギーおよび結晶方位などにより大幅に変化することが知られている。スパッタリング収率は、元素の種類に依存して変化し、約1桁程度のばらつきがあり、その値は、d殻電子の占有率に依存して変化することが知られている¹⁾。

次に一次イオン種とイオン化率との関係について触れる。

図2および図3は、それぞれ一次イオン種として O^- および Cs^+ を用いた場合の正および負の二次イオン化率の原子番号依存性²⁾とその両者に対応したイオン化ポテンシャルおよび電子親和力を示したものである。一次イオンのエネルギーは O^- および Cs^+ でそれぞれ13.5keVおよび16.5keVである。一次イオンの Cs^+ は表面電離機構を備えたイオン源より引出して利用している。また単体では存在できない元素（図では▲印）に対しては安定な化合物で測定し、組成および同位体存在比補正を加えて載せてある。図2(a)と図3(a)とを比較することにより、両者とも著しい原子番号依存性を示し、かつ両者の相対イオン化率は相補的な関係にあることがわかる。すなわち、一次イオン種として O^- を用いた場合の正の二次イオン化率は陽性元素のBe, Mg, Ca, Ti,

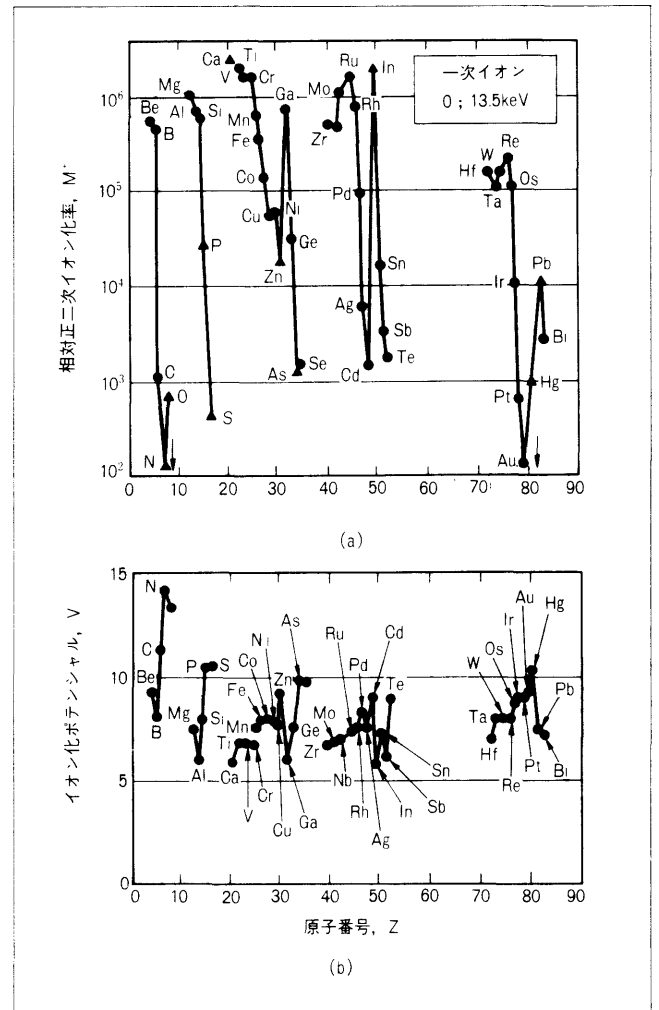


図2 相対正二次イオン化率(a)とイオン化ポテンシャル(b)との相関関係

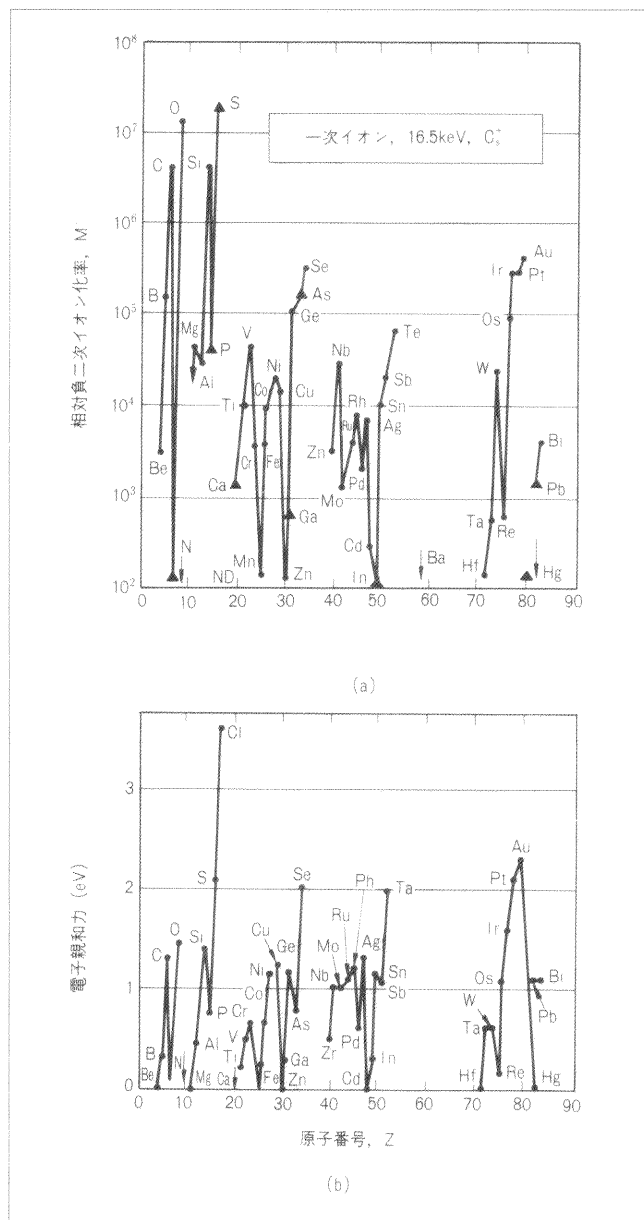


図3 相対負二次イオン化率(a)と電子親和力(b)との相関関係

Ru, In, Reなどで高く、イオン化ポテンシャルとよい相関を示す。またCs⁺を用いた場合の負の二次イオン化率は陰性元素のO, S, Cl, Se, Teなどで著しく高い値を示し、電子親和力とよい相関を示すことがわかる。このことは、正イオンのイオン化率は第一近似としてイオン化ポテンシャルにより、また負イオンのイオン化率は電子親和力により定性的に説明できることを意味する。一般に正および負の相対二次イオン化率がイオン化ポテンシャルや電子親和力により定量的に説明できないのは、試料表面の汚れや吸着現象が試料表面の仕事関数や電子親和力に影響を与えるためと考えられる。

以上述べたように、電気陰性元素の分析においては陽性元素イオン例えばCs⁺ビーム照射が分析感度の観点より必須の手段であることがわかった。次の問題としてこれらの

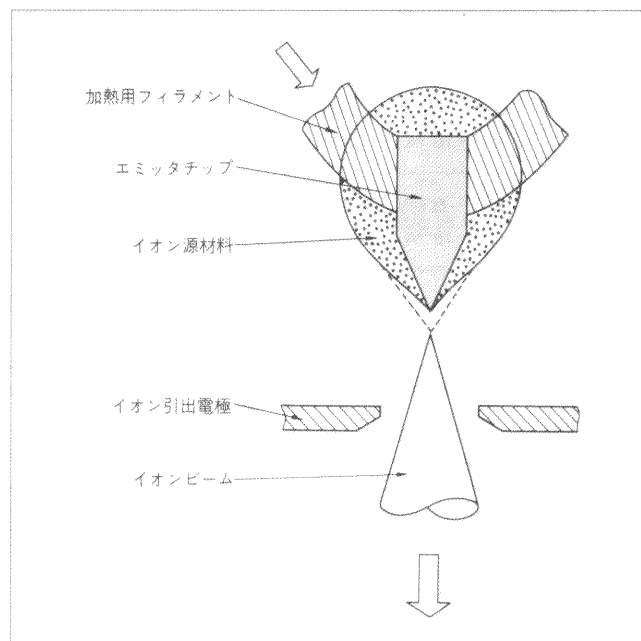


図4 液体金属イオン源の原理

陽性イオンを如何に高輝度で安定に取り出すかが重要な検討課題である。最近、この種の応用に適した新しい液体金属イオン源(LMIS)が開発されている。以下にこのイオン源の概要を述べる。

LMISの原理を図4に示す。本イオン源は、エミッタチップとその加熱用ヒータおよびイオン引出し電極より構成されている。動作原理は、まずイオン源原料をヒータにより熔融状態でエミッタチップ先端に供給し、次にイオン引出し電極とエミッタチップとの間にイオン引出しの電圧数kVを印加して電界蒸発によりイオンビームとして引出すことにある。この場合、熔融状態のイオン源原料は、チップ先端において表面張力と静電気力とのつり合いにより、数100Å以下のコーン(Taylor cone)を形成しており、チップ先端に強電界が生成される。このイオン源の主な特徴としてIMAに必要なCs, Baなどの固相成分イオンが引出せることおよび高輝度点源($\sim 10^6$ A/cm²·sr, < 数100Å)であることがあげられる。輝度に関しては従来のイオン源に比較して約4桁高い値をもち、イオン源ソースの大きさは約3桁以下と小さい。この技術は、IMAの高感度化および定量化に関して一つの突破口を与えるものと期待される。

3.2 二次イオン強度の定量測定

SIMSの定量化の必須条件として、二次イオン強度を如何に高精度で測定するかがあげられる。ここでは、試料表面形状と二次イオン生成効率および表面形状効果補正法について述べる。図5に試料表面の形状と二次イオン強度および二次イオン像の関係の模式図を示す。一般に試料表面は、微視的に見れば、角度の異なる傾斜面の集合であるといえる。一方スパッタ率は試料の種類、一次イオン種およびエネルギーその他の影響因子を固定し、一次イオンビームの試料面への入射角を θ (法線と入射ビームとのなす角)とすれば、スパッタ率 S_θ は次式で与えられる¹⁾。

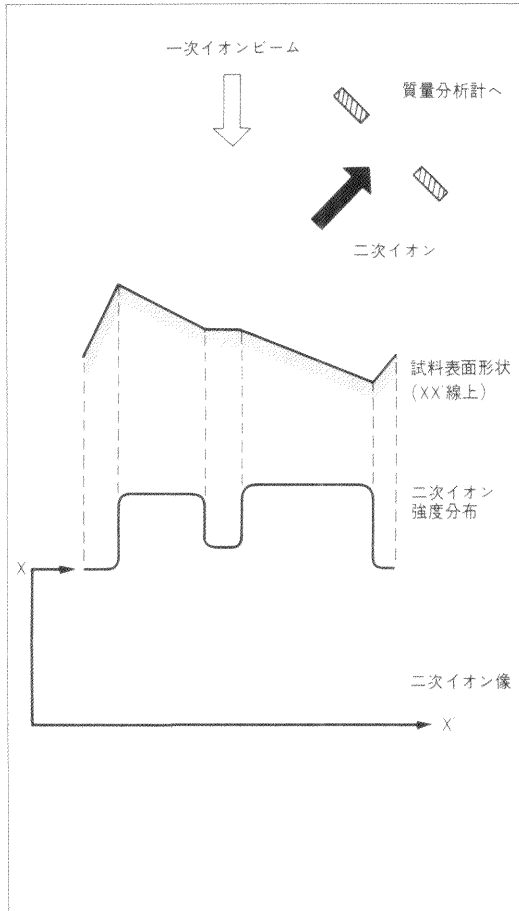


図5 試料表面形状と二次イオン像コントラスト
二次イオン像：試料：鉄

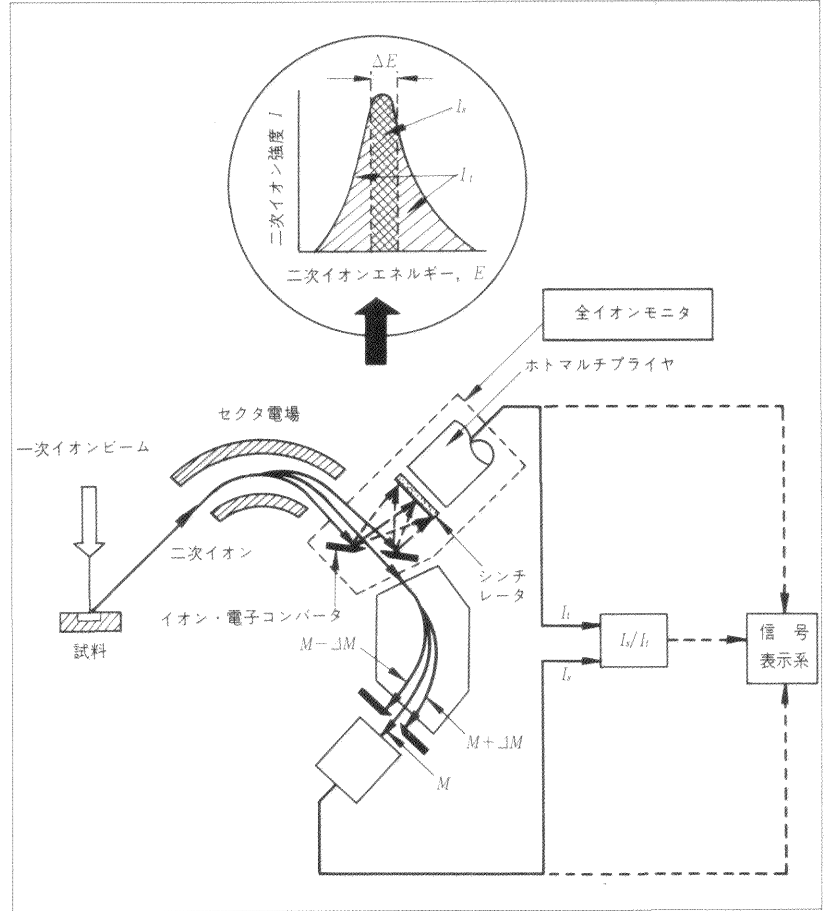


図6 全イオンモニタ法の原理

$$S_{\theta} = S_0 / \cos \theta \cdots \cdots (1)$$

ここに S_0 は入射角が零 ($\theta = 0$) の場合、すなわち垂直入射の場合のスパッタ率を示す。一方、二次イオン生成量はスパッタ率に比例して増加するものと考えられる。その結果、同一系においては全二次イオンを検出したとしても二次イオン強度は式(1)に従って変化する。また一般の二次イオン質量分析計における二次イオン引出系は、限定された立体角を有する特定方向から取り出すようにしており、二次イオン取り込み方向と試料面との関係により、上記の規制以外に検出される二次イオン強度が変調を受ける。それ故に、仮に試料が同組成から構成されていたとしても試料面の形状によって二次イオン強度が変化し、あたかも試料の濃度変化があるような挙動を示す。図5より、二次イオン強度は試料面と二次イオン引出し方向とのなす角 θ_e によって変化し、 $0^\circ < \theta_e < 135^\circ$ を超えると零となる。走査型電子顕微鏡におけるコントラストは主に上記の理由により生成されるものといえる。図5に示した写真は、鉄の腐食表面の結晶組織の全二次イオン像を示したものである。ここに見られるコントラストはすべて形状効果によるものであり、一般の特定二次イオン像には、真の濃度コントラストのほかにこの形状コントラストが重畳されており、真の濃度分布を得るためには、形状効果の補正を行うことが必

須の手段であることがわかる。

図6に、試料表面の形状効果および一次イオンビームの変動による二次イオン強度の補正を行うために開発された全イオンモニタ法³⁾の概要を示す。全イオンモニタは、セクタ電場とセクタ磁場との間に設けられており、イオン検出系はイオン・電子コンバータ、シンチレータおよびホットマルチプライヤより構成されるいわゆるDaly形または単に吸収電流計測用電極より構成されている。イオン・電子コンバータの位置におけるイオンビームは、一般に図に示したようなエネルギー分布をもっており、特定エネルギー幅 ΔE を有するイオンのみがスリットを通過でき、他のイオンはコンバータ電極に衝突し、二次電子を発生する。二次電子は後段加速され、シンチレータをたたき、光出力として取り出され、ホットマルに導入され増幅される。この場合、二次イオンの取り込み立体角は数度以下に制限されており、周辺部のコンバータに流入するイオンも、中心部を通過してセクタ磁場に導入されるイオンも、同様に一次イオンの変動分および試料表面の形状効果の情報を含んでいる。したがって、両者の信号を比較することにより、上記の2つの効果を補正することが可能である。この方法は、ライン分析や二次イオン像の定量補正に極めて有用であることが既に証明されている⁴⁾。

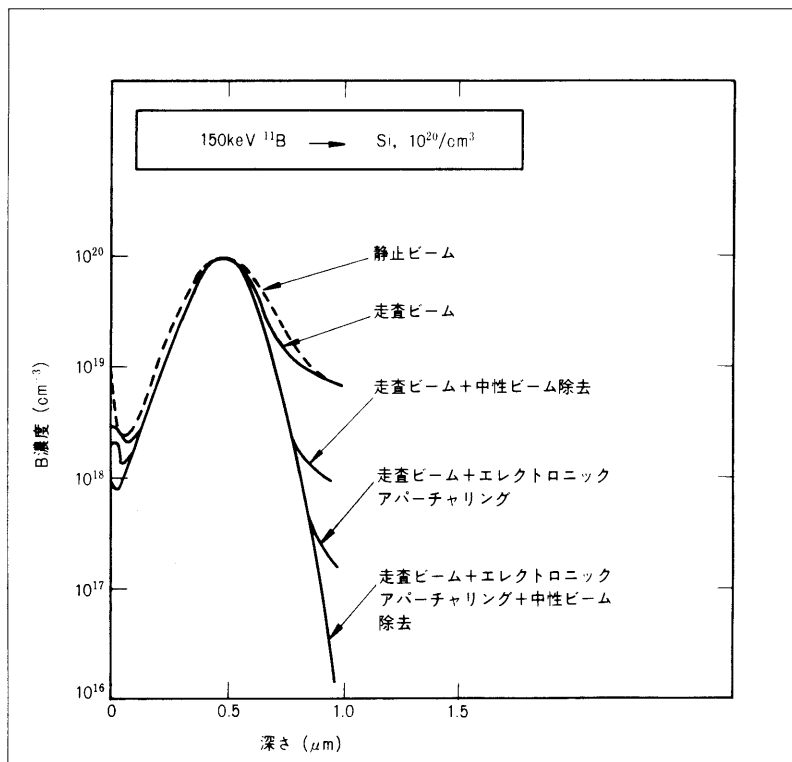


図7 深さ方向分解能向上の諸因子

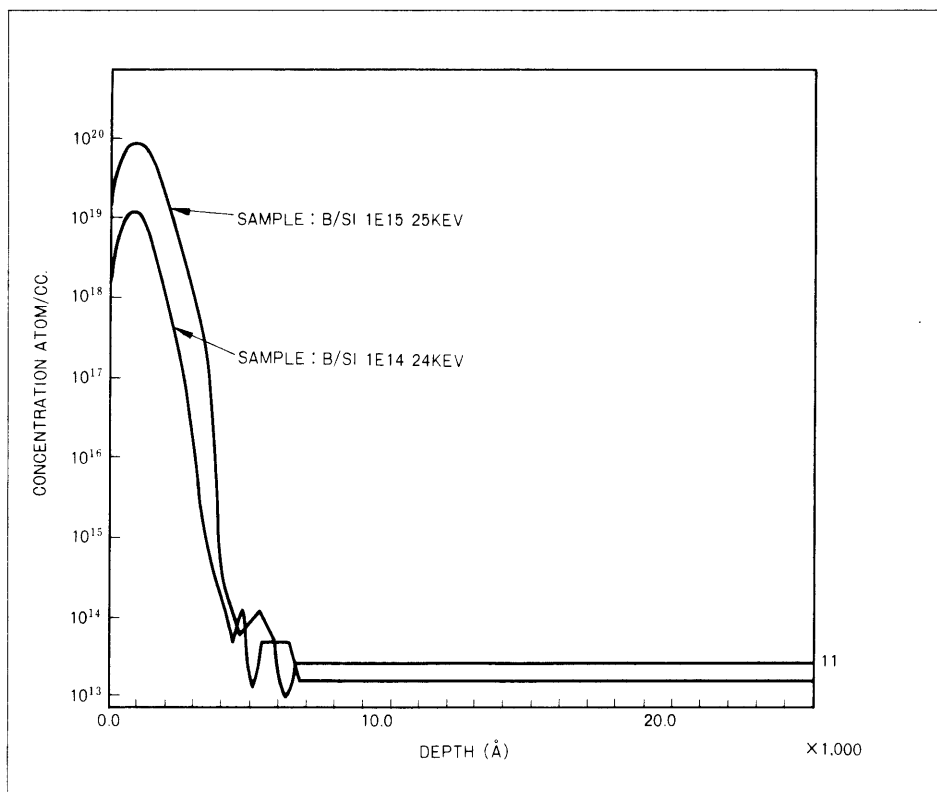


図8 Si中にイオン注入したBの深さ方向プロファイルB⁺注入エネルギー：25keV,
注入濃度：10¹⁴, 10¹⁵atoms/cm²

さらに全イオンモニタ法は、一次イオンの注入効果を利用したエッチング速度のダイナミック測定法(分析時に)や全イオン像を利用した分析場所の選択および位置決定を正確にかつ精度よく行うなどの利用法があげられる。

3.3 深さ方向分析法

深さ方向の濃度分布の測定法は、一次イオンビームのスパッタ現象を利用して行うが、この分析モードは、IMAにおける最もユニークな特徴の一つといえる。

深さ方向の分解能および濃度のダイナミックレンジを決定する要因としては、入射イオンとターゲット原子との衝突によるじょう乱、例えばノックオン効果⁵⁾のような本質的な問題と測定技術上の問題の2つがある。前者に関しては一次イオンのエネルギーおよびイオン種の選択などにより改善が期待できるが、数10 Å程度のじょう乱層はさけられない。ここでは後者についてやや詳細に述べる。

深さ方向分析におけるダイナミックレンジに影響する因子として、(1)エッチングクレータの平坦度およびエッジ効果、(2)一次イオンビーム中に含まれる中性ビームの影響、(3)検出系の最少検出限界、(4)ノイズレベルなどが挙げられる。図7にMageeらにより解析された深さ方向のダイナミックレンジを向上させるための諸因子を示す⁶⁾。図中の制限視野絞りは、二次イオン光学系に設けたレンズの結像部に絞りを挿入することにより、中性ビームにより発生した二次イオンを除去する役割をする。このように濃度変化のダイナミックレンジを向上させるためには、ビーム走査による均一エッチング、エレクトロニックアパーチャリング法による周辺壁からの二次イオンの除去および制限視野絞りによる中性粒子の影響の軽減などが必須条件となる。さらに低濃度領域におけるダイナミックレンジの向上には一次イオンビームの電流密度および二次イオン検出感度の向上が重要である。前者に関してはすでに述べた液体金属イオン源に期待が持たれる。

図8に日立IMA-3形イオンマイクロアナライザにより測定したSi中Bの深さ方向の濃度プロファイルを示す。試料としては、Si中に25keVのB⁺を10¹⁴atoms/cm²および10¹⁵atoms/cm²の濃度で注入したものを用いた。一次イオンとしては、O₂⁺ 20keVを用い、図7に示した分析技法をすべて駆使して測定した。図より、10¹⁴atoms/cm³以下の深さ方向濃度分布が高精度で測定されていることがわかる。

4. 定量分析法

IMAの定量分析法に関しては理論および実験の二つのアプローチがある。前者はイオン化の過程が多様であり、一つのモデルでは記述が困難であり、現状では成功していない。後者においても常に標準試料が必要であり、しかも標準試料の組成その他が分析対象試料によく適合していない場合は精度の高い定量値が得られない。

ここでは、最近精度の高い分析法として注目されているMISR(Matrix Ion Species Ratio)法⁶⁾について簡単に触れる。MISR法の考え方は、二次イオン化率が試料表面の仕事関数や電子親和力などのいわゆる表面の電子構造により影響を受け、実験条件および試料の表面状態により著しく変化することを考慮し、試料表面の電子構造因子としてマトリックス関連イオン種ごとの比、例えばM²⁺/M⁺、M₂⁺/M⁺、

MO⁺/M⁺(M:マトリックス)生成率に着目し、元素のイオン化率の補正因子として利用することにある。具体的には、外部標準試料を用いて分析する際に遭遇する条件を考慮し、例えば試料室への酸素導入(分析時、試料表面の酸素濃度がイオン化率を変化させる優先因子であることを想定)を行い、マトリックスイオンの多価、2原子および酸化物イオン生成率、例えばM²⁺/M⁺、M₂⁺/M⁺、MO⁺/M⁺など表面構造規制因子の関数として各元素の相対イオン化率(または感度因子)を求めておき、これを利用して定量値を求める。この定量分析法は、従来の検量線法や熱力学的手法(Local Thermal Equilibrium, LTEモデル)に比較して精度の高い定量補正法であり、今後の発展が期待される。

さらに最近になって注入された一次イオン種を一種の内部標準元素として利用し、定量値を求める方法⁷⁾が提案され、実験が進められている。この方法は分析対象試料に適合したいわゆる内部および外部標準試料が存在しない場合でもスパッタ率が既知の参照試料があれば、定量値が求められる可能性があり重要と考えられるが、現在十分に評価できる段階に至っていないので、詳細は省略する。

5. おわりに

IMAは、市場に出て10数年になり、各種材料分野で広く利用されてきたが、その間に材料分野の要求もますます高度化されており、装置および分析技法に対してより高度な要望が出されるようになった。本技術ニュースでは、最近ユーザから指摘されているIMAの定量化に関して必須技法と考えられる高感度化、試料表面形状と二次イオン強度の関係および深さ方向分析法について詳細を述べるとともに、定量分析法についても簡単に触れた。ここに述べた内容は、必ずしも確立されているとはいえないが、分析精度の向上には極めて重要な位置をしめるものと考えられる。

参考文献

- 1) G.Carter & J.S.Colligon: Ion Bombardment of Solids, Heinemann Educational Books Ltd. London (1968).
- 2) H.A.Storms, K.F.Brown, J.D.Stein: Secondary Ion Mass Spectrometry, Report on the second Japan-United States Joint Seminar on SIMS, p. 267(1978).
- 3) H.Tamura et al., Japan J.Appl.Phys., Suppl. 2, pt. 1, 379 (1974)
- 4) N.Yamaguchi et al., Analyt. Chem. 51, 695(1979)
- 5) J.A.Mchugh, Rad.Effects, 21, 209(1974).
- 6) D.M.Drummer and G.H.Morrison, Anal. Chem, 52, 2147 (1980).
- 7) 田村一二三, 応用物理, 52, 1, 40(1983).
- 8) C.W.Magee, W.L.Harrington and R.W.Honig, Rev. Sci. Instrum, 49, 477(1982).

走査電子顕微鏡による化石チビックエガイの住房壁の観察

SEM(Hitachi Model S-450) Observation on Wall of Crypt in Fossil Bivalvia, *Rocellaria (Cucurbitula) cymbium* (Spengler))

福田 芳生*

(昭和59年1月10日受理)

1. はじめに

二枚貝の中には、自身の殻よりも硬度の高い岩石中に穿孔して生活するものや (Evans, 1967; 1968; Smith, 1969; 福田・真野, 1983)、シルト質の底質中に野球のバットを逆さにしたような石灰質の住房 (crypt) を形成し、内部で生活するコヅツガイ (*Gastrochaena grandis* (Deshayes)) のようなものであり (福田, 1976)、その生態は変化に富む。今回述べるチビックエガイ (*Rocellaria (Cucurbitula) cymbium* (Spengler)) と呼ばれる種類は瀬又層、木下部層 (共に後期更新統に属する海成層) 中にしばしば認めることができる。しかし、このチビックエガイについて、本邦では今までほとんど注目されていなかった。その理由として、チビックエガイが貝類の死殻内側に小型のトックリ状を呈した住房を形成するため、それが穿孔性多毛類・海綿動物・肉食性腹足類等の侵襲の結果、形成された宿主反応 (host reaction) による真珠層の過形成として見過ごされていたことが考えられる。

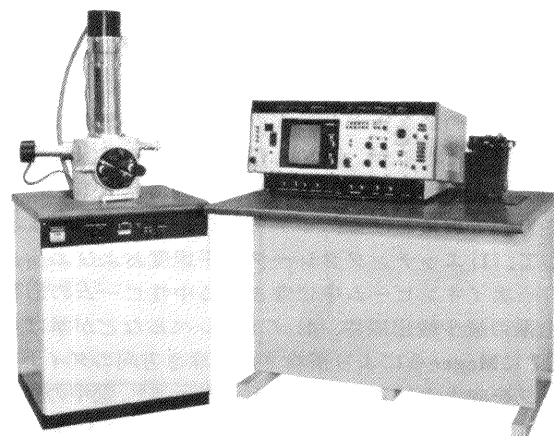
また、このチビックエガイの住房壁はどのような構造であるのか、その微細構造についてまだ十分検討されているとは言い得ない。そこで、チビックエガイの住房壁を対象として、走査電子顕微鏡による観察を試みたので、以下に報告することにする。

2. 材料と方法

走査電子顕微鏡による観察のための試料としたチビックエガイ (*Rocellaria (Cucurbitula) cymbium* (Spengler)) は、千葉県市原市瀬又の模式地 (瀬又層) より採集したものである (大原, 1968の論文中的F層に当る)。このチビックエガイは、アズマニシキ (*Chlamys farreri* Preston) の殻内側に5個の明瞭なくびれを有する、全長13mmの大きさのトックリ状の住房を形成し (図1b)、内部に殻長10mm、殻高5mm前後の白色の薄い合弁の殻体を収容している。住房は、このアズマニシキの殻表に、直径1.5mmの大きさの2個の円が中央で合流することによって、8の字形を呈する開口部を持つ (図1a)。チビックエガイの住房をアズマニシキより分離した後、住房壁断面を作製した。試料はイオンコーターIB-2により金をコーティングし、日立S-450形走査電子顕微鏡による観察と写真撮影に供した。その時の加速電圧は20kVである。

3. 観察および論議

チビックエガイ (*Rocellaria (Cucurbitula) cymbium* (Spengler)) の住房外壁表面には、明瞭なくびれが観察さ



S-450日立走査電子顕微鏡

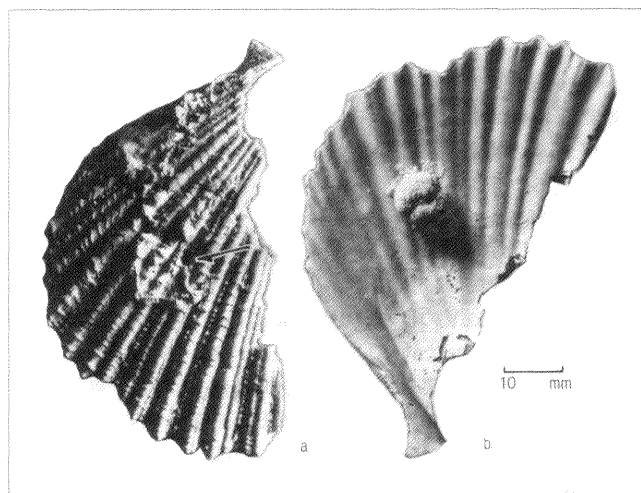


図1a アズマニシキの左殻表面に認められるチビックエガイの開口部 (矢印)。b は左殻内側に形成されたトックリ形の住房(crypt)。

れる (図2 ~ 3)。この段丘状のくびれは、チビックエガイの成長と共に、新たな住房が付加されたことによって、形成されたものである。住房の外壁前方では表面は幾分平滑に見えるが、その後方では長径300 μ mから400 μ mに及ぶ多数の砂粒が付着し、粗糙である (図3)。砂粒の中に棘皮動物の棘の断片が存在していることがある (図4, 7, 11の矢印)。

それらの付着物はチビックエガイが地層中に埋没したことによって、単に付着したものなのか、あるいは住房の形成過程において付着したものであるのかを検討する必要がある。筆者はそれが住房の形成過程に起ったと考えてい

* 千葉県衛生研究所病理研究室 研究員 医博

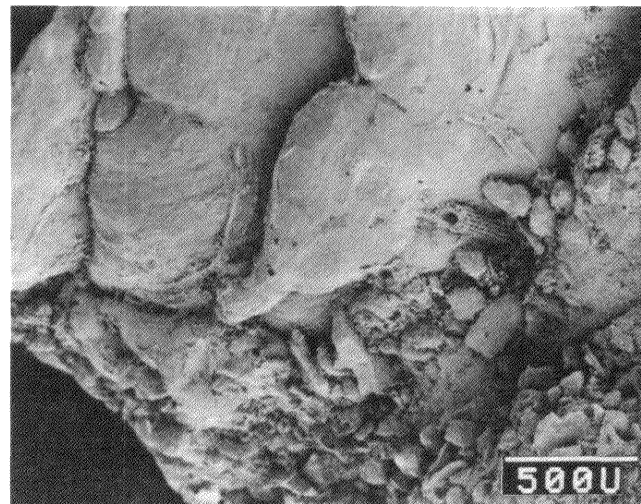
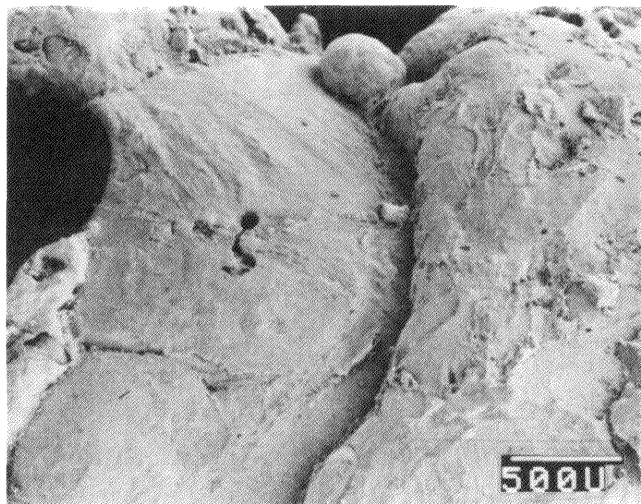


図2, 3 チビツエガイのトックリ形の住房前方。住房壁表面の段丘状の構造は、後方に向って新たな住房が付加されたことによる。

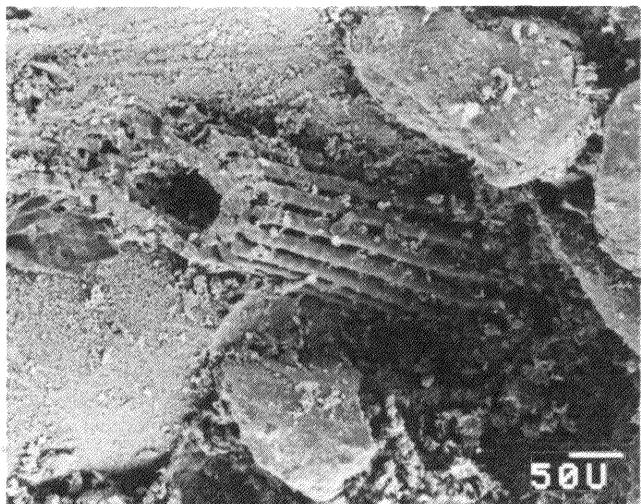


図4 住房壁表面に付着する棘皮動物の棘の断片

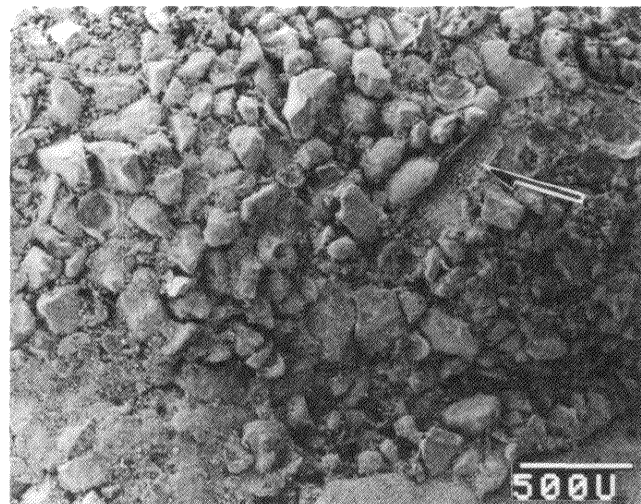


図5 住房壁表面に付着する細かな砂粒と棘皮動物の棘の圧痕（矢印）

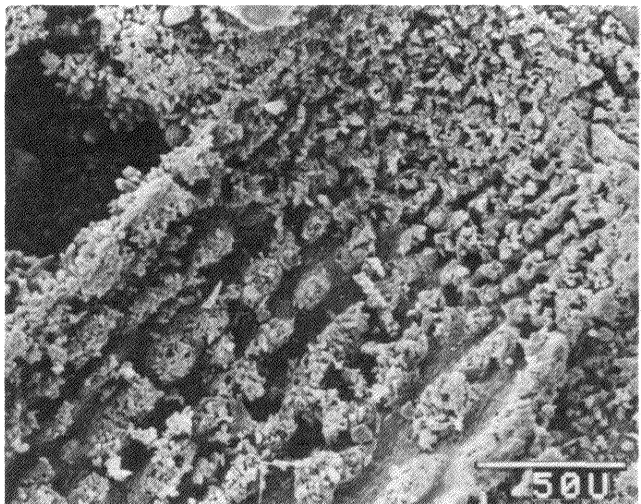


図6 図5に示した棘皮動物の棘の圧痕の一部拡大

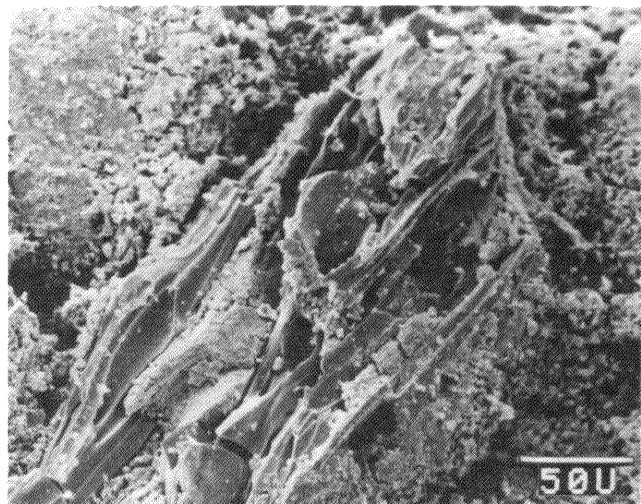


図7 住房壁表面に存在する崩壊した棘皮動物の棘の一部
（図中のUはμmを示す。）

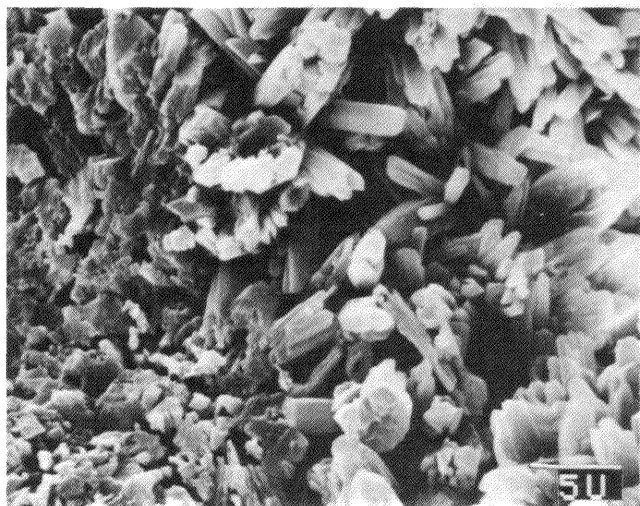


図8 チビクエガイの住房壁表面に認められる針状の石灰質の結晶よりなる薄層

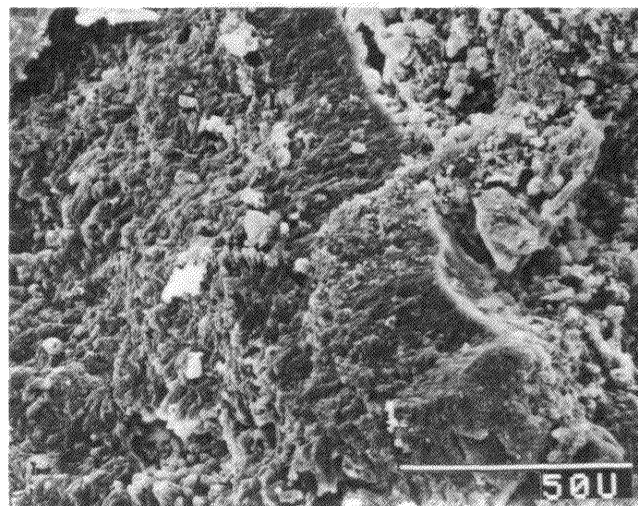


図9 住房壁断面 写真右側が表層

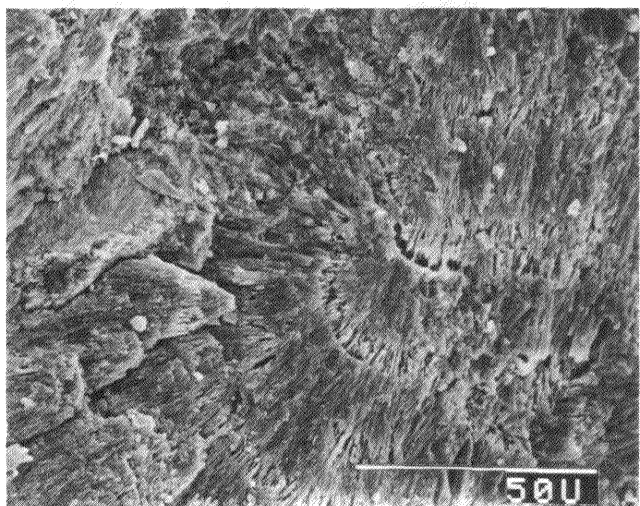


図10, 11 住房壁表層近くで半円を描いて重層する石灰層 図11の矢印は、住房壁表面で針状の石灰質の結晶に取込まれた棘皮動物の棘の一部

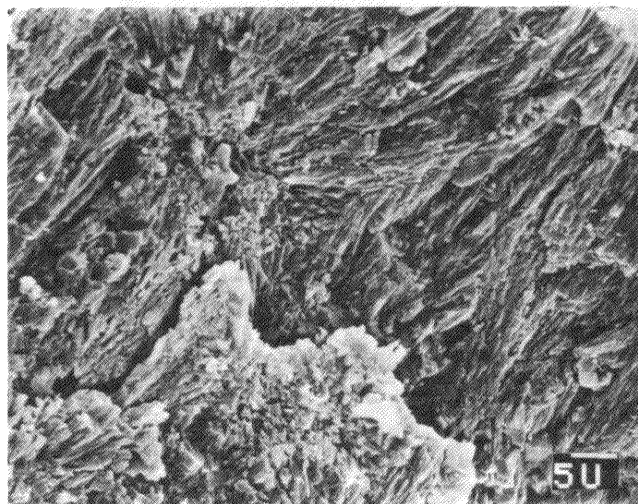
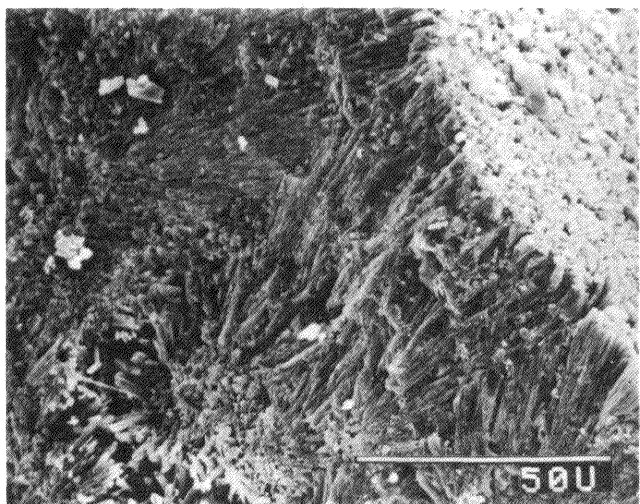
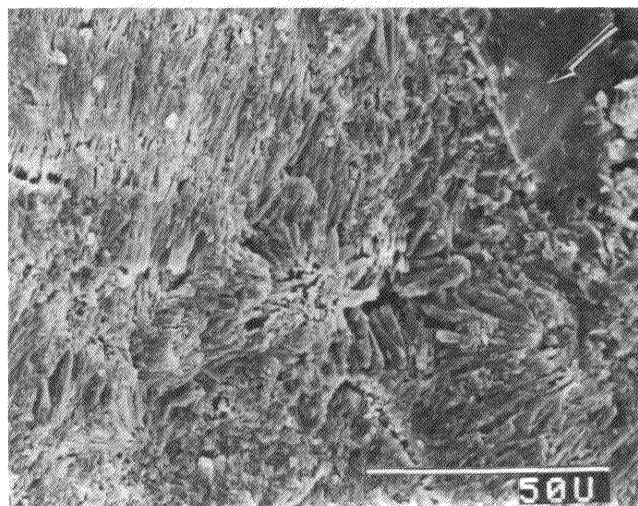


図12, 13 住房壁の大部分を構成する典型的な放射状稜柱構造 図12の右側が住房壁内側（图中のUは μm を示す。）

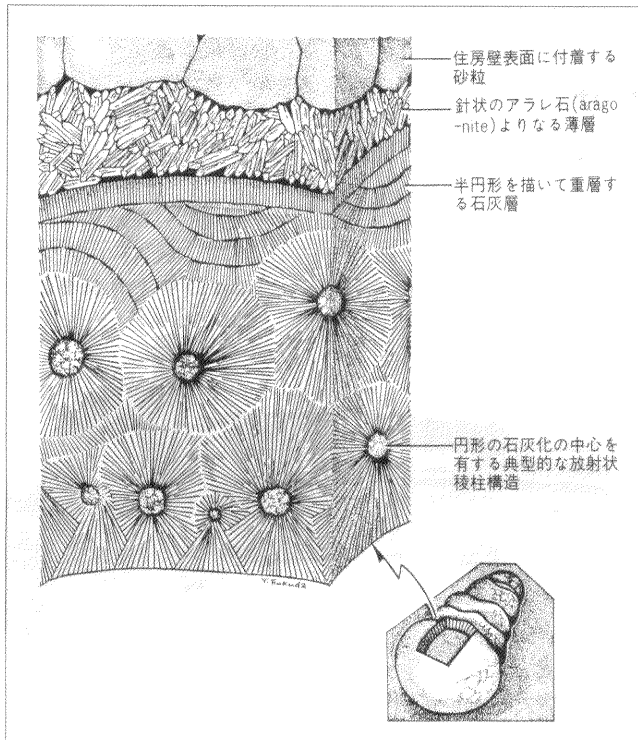


図14 チビクエガイの住房 (crypt) 壁の構造を模式的に示す。

る。その理由は付着物が住房外壁表面より、容易に剥離し難いこと。住房の石灰質基質表面に棘皮動物の棘の圧痕が認められ(図5の矢印、6), 付着物が住房外壁を構成する石灰層中に取り込まれていることによる(図7, 11の矢印)。このことが、付着物の剥離を困難にしているのであろう。

それはチビクエガイの生息時において、住房を形成する際、外套膜由来のCaの含有量の高い粘液状の物質が放出されるのであろう。Savazzi (1982) は、この分泌物が海水に接触することによって、徐々に固結して行くことを指摘している。恐らく、先述の付着物はチビクエガイの生息時、住房外壁周囲の砂泥中に散在していたものであろう。そして、住房壁が次第に硬度を増して行く過程において、固着したものであると結論し得る。

この住房外壁表面の高倍率像では長径 $10\mu\text{m}$ 前後、短径 $3\sim 4\mu\text{m}$ の値を有する五角形の両端鈍円に終る石灰質の針状構造が観察される(図8, 9の矢印)。それらの針状構造は、ほぼ放射状に配列し、厚さ $30\mu\text{m}$ 前後の薄層を形成する。住房外壁表面の付着物は、この針状構造に密着あるいは取込まれる形で存在する。このような針状構造の下層に、厚さ $20\sim 25\mu\text{m}$ に及び $3\sim 4$ 層の石灰層が半円を描いて重層する(図10)。石灰層は緻密な針状の結晶からなり、隣接する石灰層の間に厚さ $5\sim 7\mu\text{m}$ 前後の疎な部分を持つ。この石灰層を構成する針状の結晶は、住房壁内側に向って放射状に配列し、それは魚住・鈴木(1981)の指摘する放射状稜柱構造(radiated prismatic structure)に相当する。このような放射状稜柱構造は、住房壁の外側付近に位置する。深部では直径 $5\mu\text{m}$ 前後の大きさを有する円形の中心部を持つ、典型的な球状の放射状稜柱構造の形をとる(図12~13)。前記の中心部は石灰化の基点と考えられ、まずここにCaイオンが蓄積することによって、次第に周囲に石灰質の結晶が伸長して行っ

たことを推測させる。それはアオイガイ(*Argonauta argo* (Linné))の殻においても見出されている(福田ほか, 1979)。アオイガイの場合は方解石(calcite)よりなるが、本論のチビクエガイの住房壁はアラレ石(aragonite)からなる(Carter, 1978)。そして、このようなチビクエガイの住房壁の平均的な厚さは $500\mu\text{m}$ 前後である。

住房内壁は放射状稜柱構造を構成する針状の石灰柱束よりなる(図12の右側)。内壁表面は外壁に比較して、はるかに平滑であり、新たな鉱物質の沈着は認められない。それは、チビクエガイの住房壁が外方へ向って厚みを増して行くことを示唆している。この住房壁の構造を図14に模式的に示す。住房外壁表面に分布する針状の石灰質の結晶は、放射状稜柱層(構造)の形成途上のものと看做することができる。この住房壁の断面内部に本来の石灰質の基質以外の物質を認め得ないのは、住房壁の形成過程を考える上に重要な意義を持つ。単に石灰層が厚みを増して行くのなら、外壁に付着した異物が壁内の各層に残存していても矛盾しないであろう。それは、住房壁の石灰層表面が一旦溶解し、異物が除去され、その後、新たな石灰層が外壁表面に付加して行ったことを示している。Carter (1978) は、それを光学顕微鏡により観察し報告している。それはチビクエガイの仲間が住房壁表面に終生、殻皮(periostacum)を持たないことによって獲得した、特殊な形質である。また、住房壁表面の付着物は一時的に壁面の補強材としての役を果たしていることが考えられる。

4. 終りに

硬組織の表面および断面を観察する場合、従来の光学顕微鏡では標本作製上、多くの困難を伴うのが常であった。また、そこから得られる情報もごく限られたものであり、その微細構造の詳細を知ることは不可能であったといっても過言ではない。走査電子顕微鏡の出現によって、硬組織の研究は全く新しい展望を示した。このチビクエガイの住房壁の研究は、その一例である。

本論を終るに当たって、御校閲を賜った筑波大学の真野勝友理学博士に対し厚く御礼申し上げる。

参考文献

- 1) Carter, J.G.: Yale Peabody Mus. Bull., 41, 1~92(1978)
- 2) Evans, J.W.: Veliger, 10, 148~151(1967)
- 3) Evans, J.W.: Ecol., 49, 156~159(1968)
- 4) 福田芳生: 理科教育研究(千葉県教育センター), 15, 137~139(1976)
- 5) 福田芳生, 小島郁生, 棚部一成, 平野弘道: 早稲田大学教育学部学術研究, 28, 45~52(1979)
- 6) 福田芳生: 生痕化石の世界, 築地書館, pp. 152(1981)
- 7) 福田芳生, 真野勝友: 地球, 5, 759~763(1983)
- 8) 大原隆: 千葉大学文理学部紀要, 5, 303~318(1968)
- 9) Purchon, R.D.: Proc. Zool. Soc. Lond., 124, 17~33(1954)
- 10) Savazzi, E.: Lethaia, 15, 275~297(1982)
- 11) Smith, E.H.: Amer. Zool., 9, 869~880(1969)
- 12) Turner, R.D.: Johnsonia, 3, 1~63(1954)
- 13) 魚住 悟, 鈴木清一: 軟体動物の研究(大森昌衛教授還暦記念論文集), 63~77(1981)

解 説

IMA-3形日立イオンマイクロアナライザ

HITACHI Model IMA-3 Ion Microprobe Analyzer

加藤 義昭* 泉 栄一* 高橋 貞夫* 田村 一二三** 三谷 英介**

(昭和59年4月24日受理)

1. はじめに

イオンマイクロアナライザ(以下、IMAと略す。)は、表面分析装置の一つで、高感度分析、薄膜分析、深さ方向分析ができ、かつHからUまで全元素を分析対象とするなど、他の表面分析装置には無い特徴を有している。そのため、広く金属、その他の材料分野の研究に威力を発揮してきた。一方、最近のマイクロエレクトロニクス、セラミックスなどの新素材分野の発展は、ごく表面の微小部の超高感度分析(ppm以下の成分の分析など)、深さ方向分析、軽元素の分析等高度な分析を要求するようになった。

IMA-3形イオンマイクロアナライザ(以下、IMA-3と略す。)は、このような高度な要求に応えるため、日立の長年に渡るIMAの製作、応用技術などのノウハウを集大成したIMAで、特に高感度、高精度分析など、性能面及び高度な制御データ処理、真空系の自動化などの高操作性などの諸要求を十分に満足すべく開発したものである。以下、本IMA-3の主な構成、特長、仕様、いくつかの測定例について述べる。

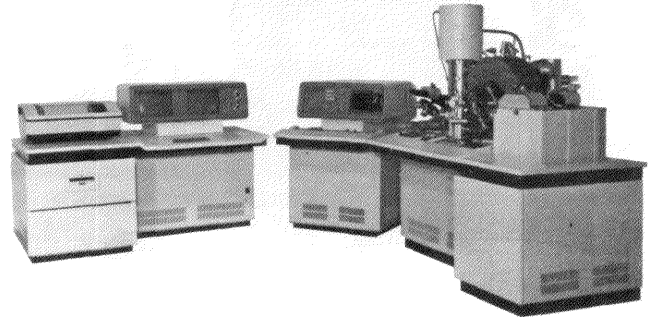
2. IMA-3の構成

IMA-3は一次イオンビームを細く絞り、試料上を走査する走査形IMAである。図1に概要図を示す。IMA-3は主として(1)IMA本体部、(2)ディスプレイユニット、(3)制御データ処理ユニット及び、(4)電源部により構成される。イオン源で生成された一次イオンは引出電極で加速され、一次イオン集束系の二段レンズ(コンデンサレンズ、対物レンズ)で集束を受け試料表面を衝撃する。試料表面の原子がスパッタされ、試料原子の一部はイオン化する。この二次イオンを引出電極とレンズにより集束した後、質量分析計により質量対電荷比に分離検出する。制御データ処理ユニットはIMA本体を制御し、データを集集、処理し結果を出力する。ディスプレイユニットは固体試料表面から放出される二次イオン像の観察を行うユニットである。

2.1 一次イオン集束系

2.1.1 イオン源

イオン源として Ar^+ 、 O_2^+ 、 O_2^- などの一次イオン種のホロカソードデュオプラズマトロンイオン源とAsやSeなどエレクトロネガティブな元素の分析用のCsイオン源(オプション)を用意している。



IMA-3形日立イオンマイクロアナライザ

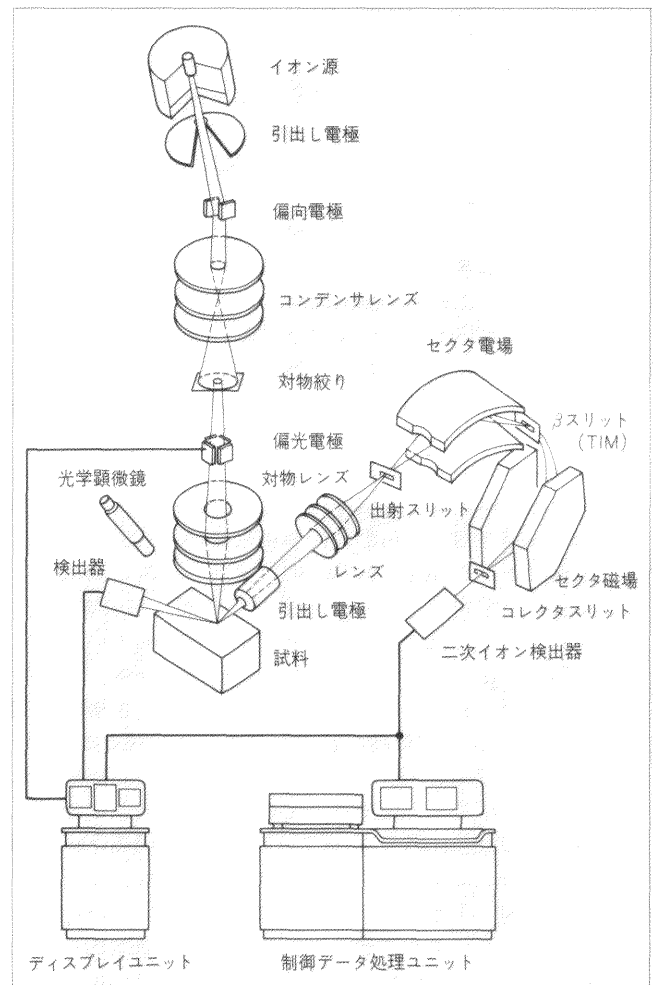


図1 装置の概要

* 日立製作所 那珂工場
 **日立製作所 中央研究所

2.1.2 一次イオン集束系

一次イオン集束系にはコンデンサ、オブジェクトの二つの静電レンズ系の他に中性粒子除去用偏向電極、ラスタスキャン用偏向電極、絞り、一次イオン電流モニタ（シャッタを兼用）、スティップマトールなどが含まれる(図2)。

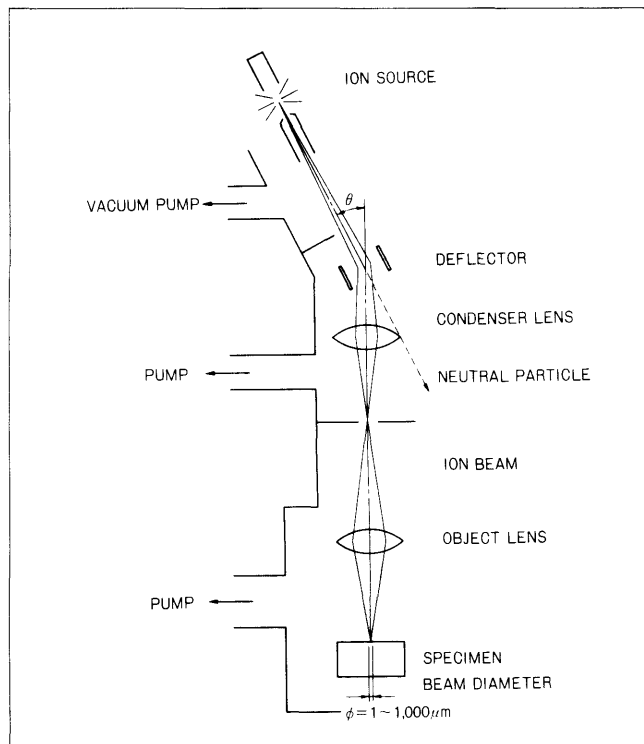


図2 一次イオン照射系

2.1.3 試料室

試料室は、試料を分析する室であり、排気速度400l/secのイオンポンプ、チタンサブリメーションポンプにより到達 6×10^{-7} Paの超高真空が可能となっている。試料室には、試料微動、試料交換機、二次イオン引出し電極、二次電子検出器、絶縁物測定の際のエレクトロンスプレイなどが含まれる。試料微動装置としては超高真空で作動し、微動範囲が大きく、かつ微動精度の高いものが必要である。この試料微動の性能を以下に示す。

試料微動 X, Y, Z, T

微動範囲 X(水平)：0~30mm T(傾斜) 0~45°

Y(水平)：0~50mm

Z(垂直)：0~4mm

試料ホルダは30mm×50mmの長方形をしており、この試料ホルダ全域が測定対象となる。試料ホルダは標準試料サイズとして径8mm以下の試料が8個取付けられるようになっている。また必要に応じて径1インチ程度や25mm×45mmの長方形の試料を取付けることも可能である。

2.1.4 ディスプレイユニット

試料の観察は光学顕微鏡と全二次イオン、特定イオン像の観察によって行われる。ディスプレイユニットはラスタスキャン用偏向電極にテストスキャン信号を送り、イオン像の二次元情報を得るとともに制御データ処理装置から送られる制御信号のインターフェースの役割を行う。

2.1.5 二次イオン分析部

イオン衝撃により発生する二次イオンを分析する質量分析計、及び検出系よりなっている。次項で述べる高感度化、高分解能化のため明るい（高透過）立体二次二重収束質量分析計を採用した(図3)。

電場：回転半径216mm 角度90°

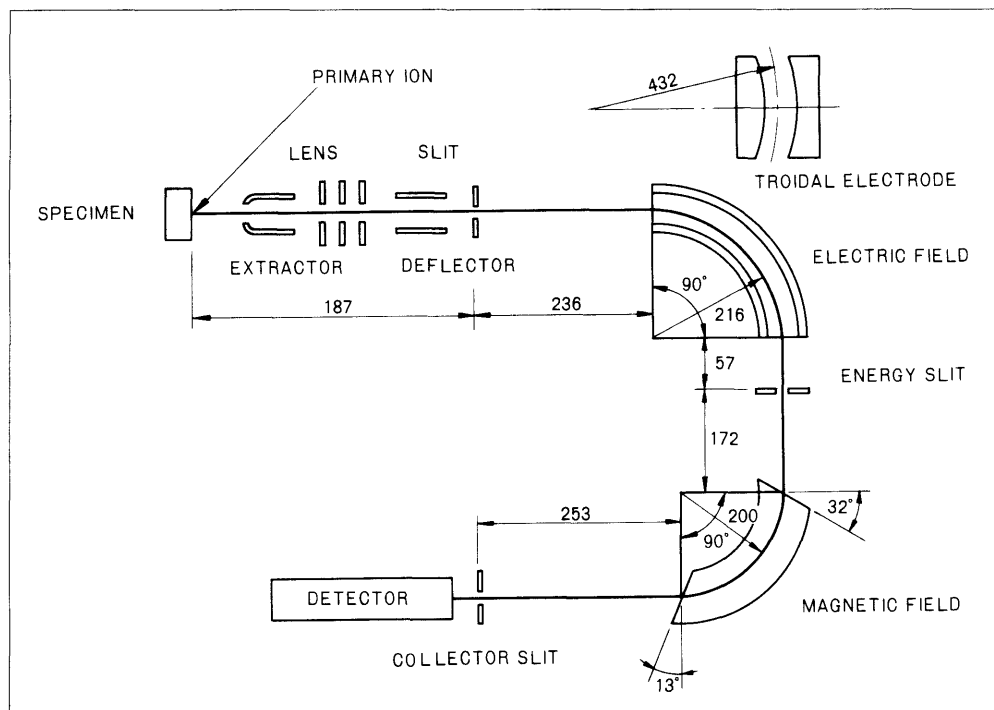


図3 二次イオン光学系

磁場：回転半径200mm 角度90°

検出器は16段のエレクトロンマルチプライアで中性粒子による影響を避けるため、コレクタ・スリット中心とエレクトロンマルチプライア中心がずれたオフアキシアル構造となっている。検出されたイオンはパルスカウンタ又は直流増幅器により計測されデータ処理装置に送られる。

2.1.6 排気系

IMA各部は各々異なった真空度で作動している。そのためIMA-3は各部に最適な排気を行うよう5系統排気システムとなっている。図4に排気系統図を示す。このように複雑なシステムで誤りのない操作のためにIMA-3には全自動排気シーケンスを採用した。これにより起動、停止、試料交換、イオン源クリーニングなどのメンテナンスなどの機能別排気操作の完全自動化を行なった。

2.1.7 制御データ処理部

IMA本体を制御し、データを収集、処理するもので、中央制御コンピュータ(16ビット、64kバイト)、データ収集コンピュータ、分析制御コンピュータ、入出力制御コンピュータの多くのコンピュータを配置し多重処理(データ収集中に処理し出力する機能)を可能としている。又、外部メモリーに大形ウインチェスタタイプディスク(48Mバイト)を採用した。これによりマスペクトルなら50000スペクトル以上、二次元情報(128×128)なら300フレームもの大量のデータの収納が可能となった(図5)。

3. 特 長

3.1 高感度

高感度性はIMAの最大の特長であり、他の表面分析装置に比して3桁から6桁以下(1ppm～1ppbオーダー)の検出感度を有している。IMA-3以下の3点の改良によりSi中のBの検出で検出感度0.2ppbを可能とした。

3.1.1 一次イオン電流の大電流化

IMAにおいて試料が電流 I_p の一次イオン照射を受けたとき、固体表面を構成する元素 i の二次イオン強度 I_j は次式で

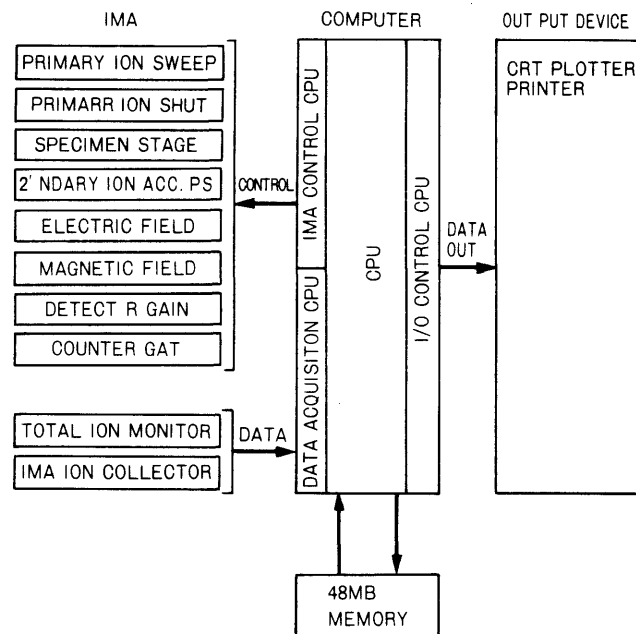


図5 制御データ処理システム

与えられる。

$$I_j = I_p \cdot S \cdot K_j \cdot \eta \cdot C_j \cdots \cdots (1)$$

ここで S はスパッタリング収率、 K_j はイオン化率、 η は二次イオンの利用効率、 C_j は試料中に含まれる j 元素の濃度である。式(1)で K_j 及び S は一次イオン種、エネルギー及び試料の種類によって決定される定数である。 η は装置により決まる定数である。 I_j を増加させるためには I_p の増加が必要である。

IMA-3の標準形一次イオン源はデュオプラズマトロンである。このイオン源に新たに制御電極を設けることにより安定に大電流化がはかれた。従来のデュオプラズマトロンはホロカソード、中間電極、アノード及び引出し電極により構成されていた。このアノードとイオン引出し電極の間に新たに制御電極を設け、この電位をアノードに対し任意に変化させることにより制御電極のレンズ作用によりビームの発散角を小さくさせ、試料上への電流値を増加させることができる。図6にイオン源の構造を、図7に制御電圧と一次イオン電流値の関係を示す。一次イオン電流は制御電圧500Vで最大34 μ Aを与えている。

3.1.2 試料傾斜

固体試料にイオン照射する場合、イオンの入射角 α とスパッタリング収率 S の間には相関がある事が知られている。 α が0から60°～70°までの領域においては α が大きくなるに従って S が増加する。しかし角度があまり大き過ぎると、試料観察が困難になり、ラスタスキャンの際のX、Yの比が異なり、試料保持が困難になるなど不都合が現われる。このため、IMA-3では試料微動に傾斜の機能を持たせ0から45°まで自由に試料傾斜を可能とした。45°で水平時に比して10²以上の高感度化ができるとともに、エッチング速度の向上による深さ方向分析の際の分析時間の短縮を可能とした(図8)。

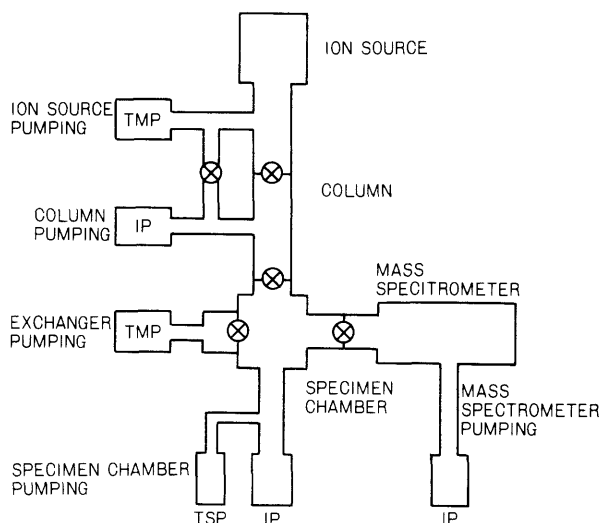


図4 排気系統図

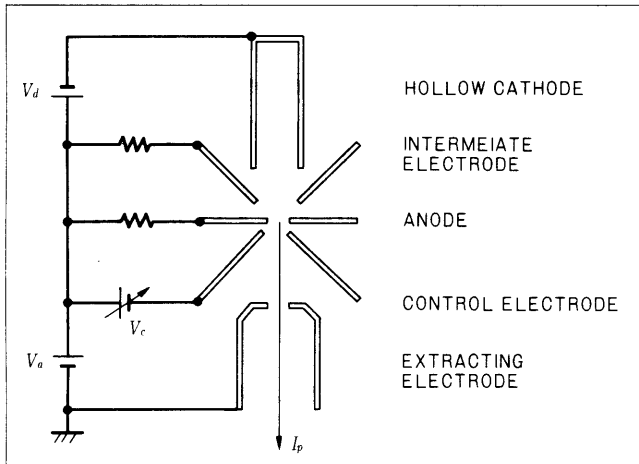


図6 改良形デュオプラズマトロンイオンソース

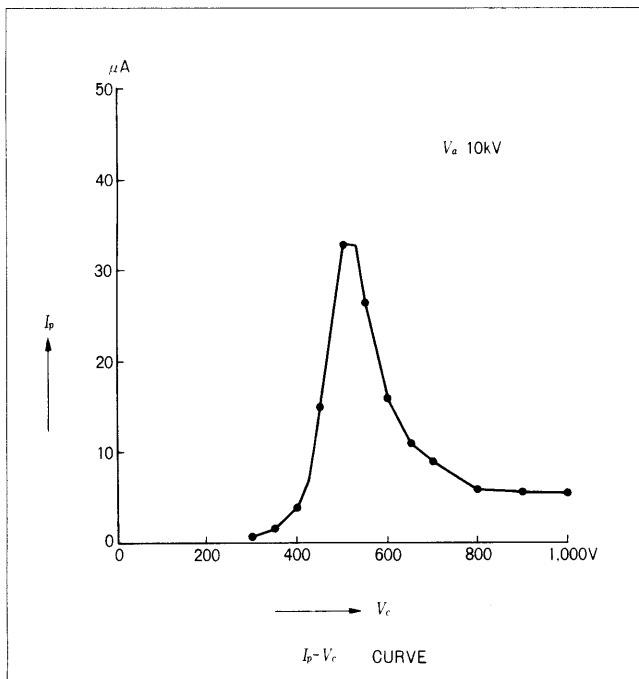


図7 制御電圧 Vc と一次イオン電流値

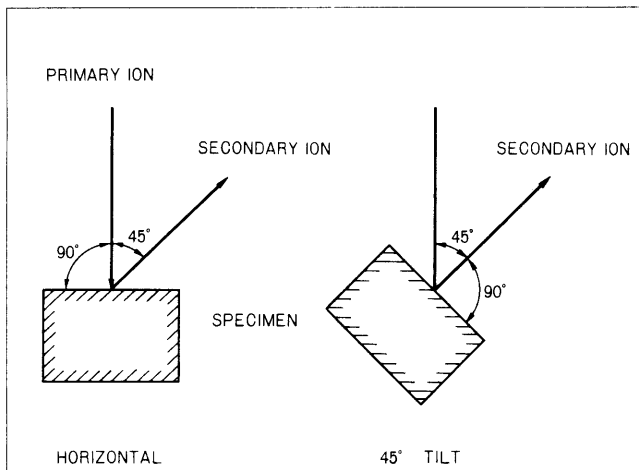


図8 試料微動

3.1.3 明るいイオン光学系

スパッタされた二次イオンは、質量分析計により質量分散を受け検出器で検出される。この過程で損失があれば検出感度は上昇しない。IMA-3は質量分析計として、高透過の立体二次二重収束イオン光学系を採用した。これは従来行われていない縦方向（質量分散面に垂直方向）の収束をも考慮したもので、これによりイオン透過率は約50%と従来器に比て5倍以上の向上が計れた。

3.2 高分解能

IMAから得られる低分解能マススペクトル（分解能1000以下）の質量数から直接元素を同定する場合、時に問題が生ずることがある。それは、同一の整数質量を与える異なるイオン種がオーバーラップすることがあるからである。例えば m/z が56のピークは $^{56}\text{Fe}^+$ ばかりでなく、 $^{28}\text{Si}_2^+$ も同じ質量数を与える。この両者を分離するには分解能3000以上が必要とされる。IMAでの二次イオンは空間的に大きな拡がりを持ち、かつ大きなエネルギー幅を有しているため、質量分析計の高次の収差が現われ通常の質量分析計では分解能が低下する。このためIMA-3は透過率の大きく、収差の少ない立体二次二重収束イオン光学系を採用した。この装置は回転半径216mmのトロイダル電場と回転半径200mmの斜入出射磁場を組み合わせで、収束性をできるだけ向上させたものである。これにより分解能10000を達成した。図9にIMA-3で得られた高分解能スペクトルを示す。

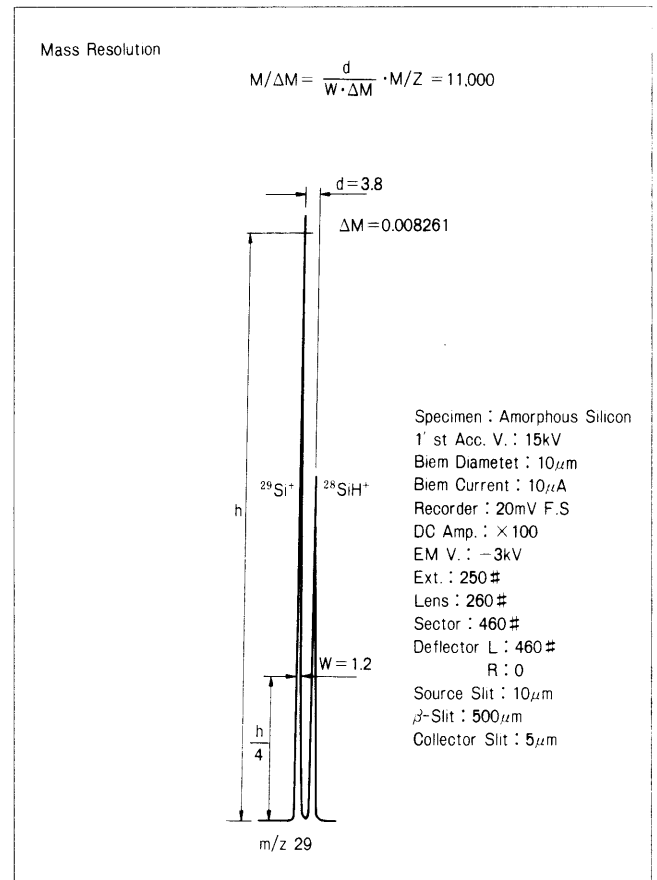


図9 高分解能スペクトル

3.3 中性粒子除去一次イオン光学系

加速された一次イオンが真空中の残留ガス分子に衝突すると、残留ガス分子と間でチャージトランスファが行われる。イオンは、電荷を失い高速中性粒子となって飛行を続ける。この中性粒子は、静電レンズでの収束作用を受けずに直進し、イオンビームより大きな領域を照射する。このような中性粒子が試料に照射するとイオンの照射の場合と同様に試料をスパッタし、二次イオンを放出する。このような場合、(1)微小点分析、線分析、面分析の精度を悪くする、(2)深さ方向分析の深さ分解能を低下させる、など測定精度に重大な影響を与える。本IMA-3では図9に示すようにイオン源とコンデンサレンズの中間に偏向電極を設け、イオンのみを偏向させ試料に照射させ、一方、中性粒子は偏向を受けず直進し除去される。これにより高精度測定が可能となった。

3.4 高機能制御・データ処理

IMAの分析手法は、ミクロの見地から破壊分析であり、同一の場所での測定のやり直しができない。そのため、測定の確実性、高信頼性が要求されて来た。特に、多元素同時分析の深さ方向分析の場合のように込み入った測定プロセスを必要とする際は、誤操作を避けるためにも自動測定法が大きな意義を持つ。分析手順の省力化、自動化、高信頼化および入手したデータの高レベルへの変換のために、IMA-3は制御データ処理システムを標準装備とした。

3.4.1 分散形システム、多重処理

この制御データ処理システムは中央にシステムを統括するコンピュータを置き、周辺にデータ収集コンピュータ、制御用コンピュータ、入出力制御コンピュータを配し、IMA本体の制御、データ収集、データの演算などの処理、処理結果の出力など、最大4つの処理を同時に実行できる機能（多重処理）を持つ分散形システムである。深さ方向分析などIMAにおいては測定に長時間を要する場合が多い。多重処理によりデータ収集中、取込んだデータを刻々CRTに出力することもできる。またデータ収集中に既に取込んだ別のデータの処理出力も可能である。この機能により測定処理効率を大幅に上げることが可能となる。

3.4.2 操作性

IMAの制御とデータ処理が同一のパネルから2台のCRTと専用ファンクションキー、カーソルキーを駆使し効率よく行える。CRT対話とファンクションキーの組み合わせで、多種のジョブを簡単に指定でき、又、ユーザ固有の処理をユーザ解放のサブルーチンを組み合わせることで構築できる。このユーザプログラムはまたファンクションキーに登録可能である。又、システムの起動はファームウェア化されたブートストラップにより、煩わしい起動操作を省き完全自動システムを実現した。

3.4.3 豊富な機能

IMAは試料により測定手順、方法を変え、測定結果も試料に合わせ最適な処理出力形式を選択する必要がある。次に本IMA-3の豊富な機能のうち、主なものを次に記す。

(1) データ収集

データ収集モードとして磁場をくり返し連続的に掃引してマスペクトルを得るリニアスキャンモード、磁場をス

テップ状に掃引し捕捉されたイオン電流値を計測するステップスキャンモードがある。

リニアスキャンは、点分析、線分析に使用され、定性分析に利用できる。一方、ステップスキャンは、あらかじめ設定された m/z (元素)の深さ方向分析や、同位体比測定などに利用できるもので、最大20元素までの設定が可能である。このステップスキャンには一次イオンのラスタスキャンとエレクトロニックアパーチャ法が可能であり、これにより深さ方向の精度を高めることができる。エレクトロニックアパーチャは100%から1%まで設定が可能である。又、スパッタされる二次イオン種のエネルギーの差を利用する分析(Si中のPの分析など)にあらかじめ電場電圧のプリセットも可能である。

(2) CPU制御による試料微動

CPUにより $X: 35\text{mm}$, $Y: 50\text{mm}$ の 1μ 単位の試料微動が可能である。ライン分析、また複数の試料の自動測定が試料微動のプリセットで可能となる。

(3) モニタ機能

IMAの調整(感度、分解能等)のためのマスペクトルのCRT表示、取込み中のデータの表示(マスペクトル、プロファイル)などが可能である。

(4) 処理

取込んだデータは処理の後、CRTやプリンタ、プロッタに出力可能である。マスペクトル、マスペクトルリスト、プロファイル、プロファイルリストなど多くの処理モードが用意されている。

(5) 三次元処理(オプション)

一次イオンを試料表面上にラスタスキャンさせ、ラスタ点各点のデータを全て収集する。これにより二次元の情報を取得できる。ラスタスキャンを続けると、試料表面元素はスパッタされ次々に深さ方向の情報を出力する。即ち、三次元の情報が取得できる。この三次元のデータは、処理によりXY面、XZ面、YZ面の濃度分布や、ライン方向の濃度分布などへ変換が可能である。IMA-3では 80×80 点の2次元の情報を持つ最大300フレーム分のデータの蓄積が可能である。

4. 応用例

4.1 Si中のBの分析

これまでイオン注入不純物の分析は、シート抵抗法など電気的測定法が一般的であった。この測定には熱処理が必要であり多くの時間と労力を費やす。IMAの深さ方向分析法によるイオン注入不純物分析は、極めて簡便で、高精度であるため広く用いられるようになった。図10は、シリコン(Si)に対するP形ドーパントであるボロン(B)の深さ方向濃度分布である。Bの注入条件は、エネルギー 25keV ドーズ量 $1 \times 10^{13} \text{Atoms/cm}^2$ である。図11では、注入条件から縦軸を濃度 $[\text{Atom/cm}^3]$ に、横軸を深さ $[\text{\AA}]$ に座標変換し出力したものである。この結果から濃度のダイナミックレンジ5桁が得られ、Bの検出限界が $10^{13} \text{Atoms/cm}^3$ 領域であることがわかる。

また、同時に検出した質量数14のイオンは、 ^{28}Si の二荷イオンで、一次イオン量を含め分析諸条件が安定していることを示している。この分析の所要時間は約10分である。

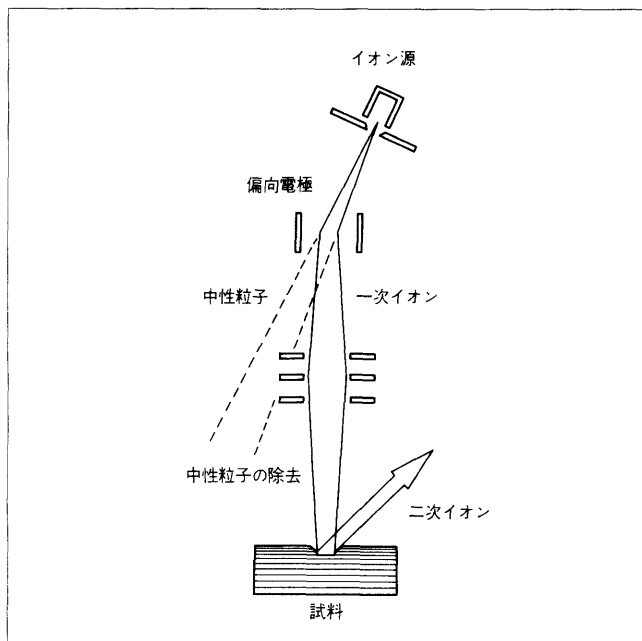


図10 中性粒子除去、イオン除去

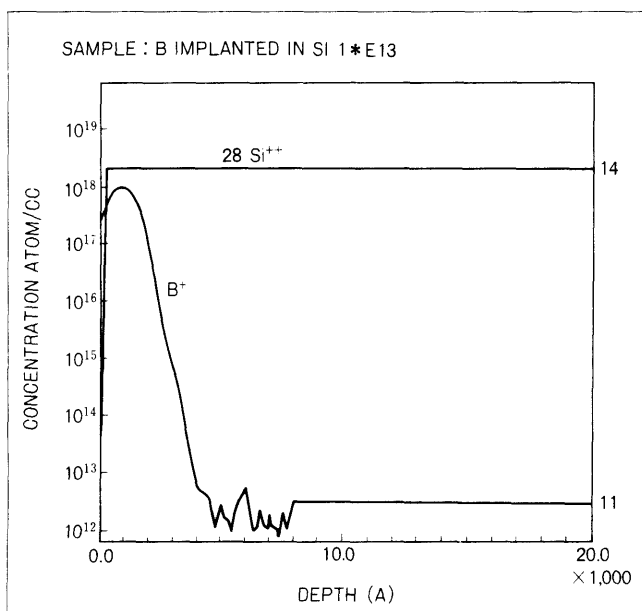


図11 Si中のBの濃度分布

4.2 Si中のPの分析

N形ドーパントのリン(P)をSi中へ、エネルギー80keV、ドーズ量 $1 \times 10^{16} \text{ Atoms/cm}^2$ でイオン注入した試料の分析結果を図12に示す。Si中の ^{31}P を分析する場合、同質量の ^{30}Si 、 ^1H が妨害イオンとなり、これまで検出限界は、 $10^{18} \sim 10^{19} \text{ Atoms/cm}^3$ であった。図12では、超高真空度と高分解能(エネルギー)によりSiH妨害イオンの影響を除去し広い濃度ダイナミックレンジが得られている。

4.3 Si中のHの分析

IMAにおいて、水素(H)を分析する場合、真空中の残留水素、炭化水素、水などが試料に吸着し試料中から放出す

る水素二次イオンに重畳妨害する問題がある。IMA-3はクリーンな超高真空と高速スパッタリングにより残留ガスの妨害を軽減した。図13はSi中にHをイオン注入(ドーズ量 $1 \times 10^{16} \text{ Atoms/cm}^2$)した試料の分析結果を示す。 $10^{18} \text{ Atoms/cm}^3$ の領域(100ppm・atomオーダー)まで検出できることがわかる。

4.4 GaAs中の微量不純物の分析

LED(Light Emitting Diode)や他の電子デバイスにガリウムヒ素(GaAs)など化合物半導体が使われている。図14は、IMA-3の高感度モードにて、GaAs中の微量不純物を分析結果を示す。微量($10^{15} \text{ atom/cm}^3$ 以下)のNa, Al, K, Caなどが検出されている。

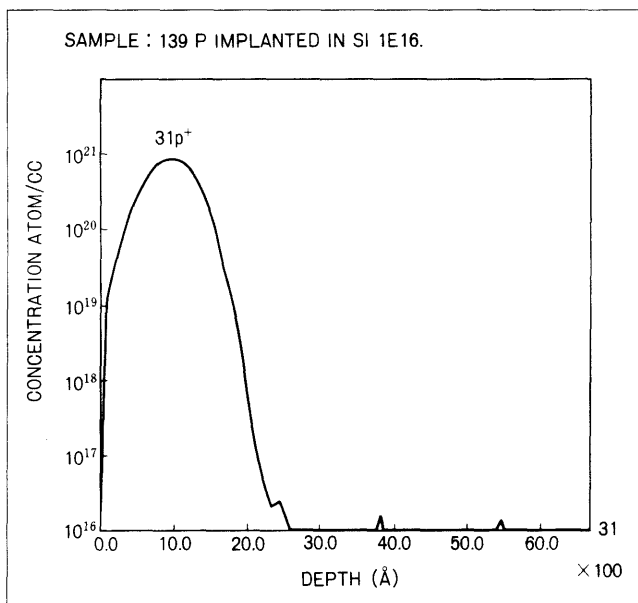


図12 Si中のHの濃度分布

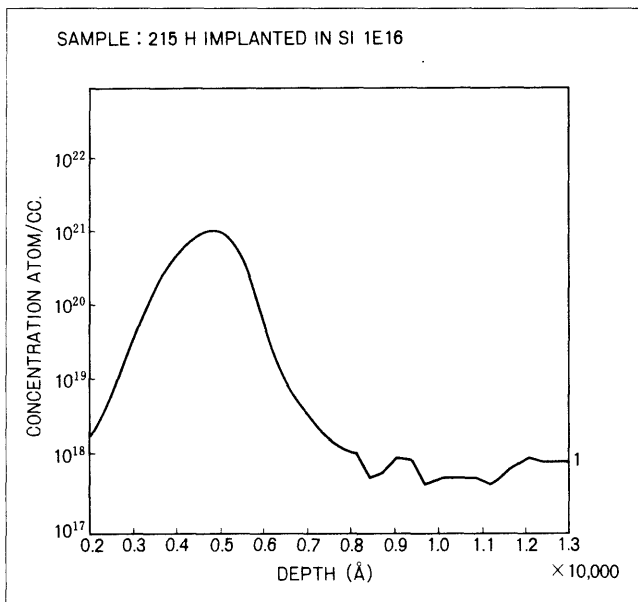


図13 GaAs中の不純物の分布

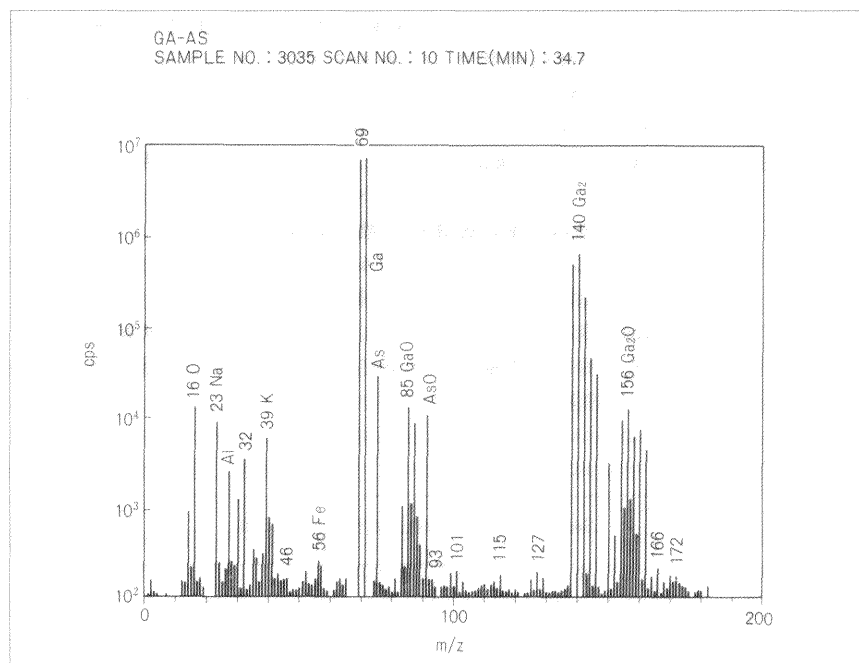


図14 GaAs中の微光不純物の分析

4.5 ICパターンの分布像

図15は市販のTTL・ICのパッケージを破断し、ICチップを取り出し、IMAで分析した例を示す。これは、一次イオンビームを細く絞り、試料面をラスタ走査し、各走査点より放出する ^{28}Si 二次イオンをデータ処理装置に記憶し、プリンタプロッタへデジタル出力したものである。黒表示の部分が高いSi濃度を示し、白い部分が低濃度を示す。一画素は 4×4 ドットで表示し、16ステップの濃度レベルにより元素分布を画像表示する。パッケージ破断時の微小破片がICパターン上に点在しているのがわかる。図15の像倍率は400倍である。

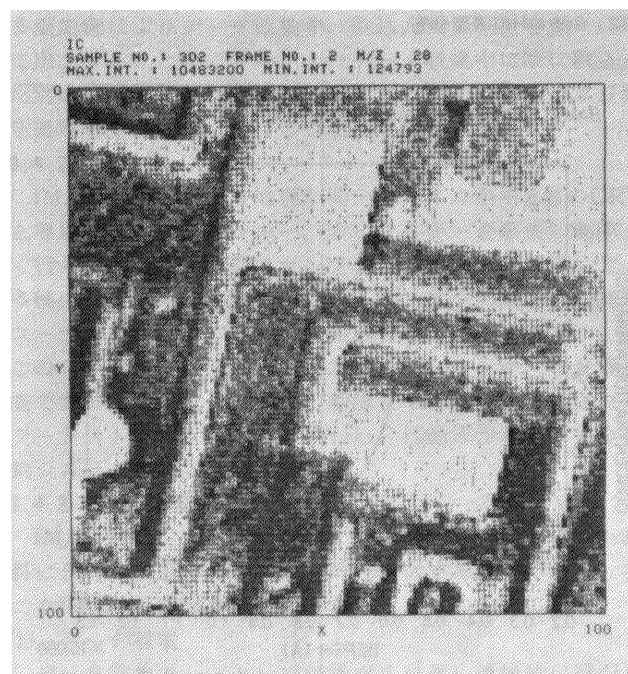


図15 デジタルイオン像

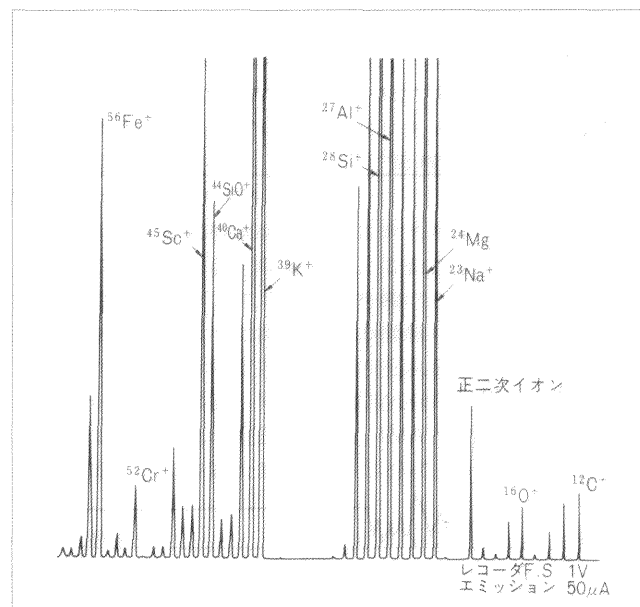


図16 ステアタイトの分析

4.6 ステアタイト磁器の分析

図16は、エレクトロスプレイ法によるステアタイト磁器の分析結果を示す。絶縁物試料に対しても、安定に二次イオンスペクトルを得ることができる。

5. おわりに

以上、IMA-3の装置概要、特長及び応用例の一部について記述した。IMA-3を用いた各分野における応用例については稿を改めて報告したい。

IMAは急速に多くの分野に利用され、その応用も大きな広がりを見せている。IMA-3がこれら多くの分野に役立てば幸いである。

日立科学機器分析ソフトライブラリーの紹介

An Introduction to the Analytical Software Library for HITACHI Scientific Instruments

橋本 正雄* 内野 興一** 大貫 計時**

(昭和59年4月10日受理)

1. はじめに

昨年11月、第22回分析機器展で“日立科学機器分析ソフトライブラリー”を公表した。このライブラリーは各分析機器毎に、試料の前処理法、その機器での実測データ等の情報を検索可能な様に分類してファイルに収録したものである。検索はマイクロコンピュータの使用により、目的に合致した情報を迅速にしかも的確に行なわれる。本解説では、このライブラリーの検索システムの概要について紹介する。

2. 本ライブラリーの収録情報の範囲とシステム構成

本ライブラリーに収録されている情報は、当工場で測定した各分析機器ごとのテクニカルデータとデータシート(技術資料)、それにSIニュースや当工場の関与した学会発表の情報をすべて含んでいるのは当然であるが、機器によっては、背景となる学問分野の主要論文についての情報も含んでいる。表1には本年4月現在での本ライブラリーの内容と情報件数の一覧を示しておく。

表1のデータは内容を示す適当なキーワードをつけて、各機器ごとに適当に分類され、分類表またはキーワードを用いて検索される。検索結果の表示は文献名(巻、号、著者、標題)のみとし、内容の要旨や、図、表等の表示はしない。検索された文献名にもとづいてデータの原本を抜き出し、複写、送付等のサービス業務に移行する(図3参照)。

表1 データバンク内訳

種 別	テクニカルデータ	データシート	SIニュース	HIニュース	備考
光 学	UV-VIS	39報	117例	30報	5
	IR	10	180	2	1 検討中
	FL	15	38	4	
	AA	38	220	3	3
	ICP	17		2	
クロマト	LC	64	280	26	5
	GC	26	212	21	1
合 計		209	1047	88	15

(1984.4現在)



図1 分析ソフトライブラリー室



図2 検索風景

3. 検索プログラムの概要

本ライブラリーの検索のためのプログラムは、日立ベーシックマスター16000(漢字ROM付)を使用するBASIC言語で書かれている。本プログラムが満たすべき条件は次の様なものである。

- (1) 漢字、英数字、片仮名、平仮名を含む情報を入力できる。
- (2) キーワードから検索する方法と分類表から検索する方法および両者の組み合わせ法のいずれでも検索できる。また、複数のキーワードの論理積で検索ができる。
- (3) ファイルの作成、修正が容易に出来る。
- (4) 検索結果はCRT画面および漢字プリンターに出力される。

この様な条件を満たすプログラムの流れ図を図4に示す。ここで大分類名は例えば分野名(環境化学、臨床化学等)であり、小分類名は例えば物質名(排水、血液等)である。各

* 日立計測エンジニアリング株式会社

** 日立製作所 那珂工場 応用技術センター

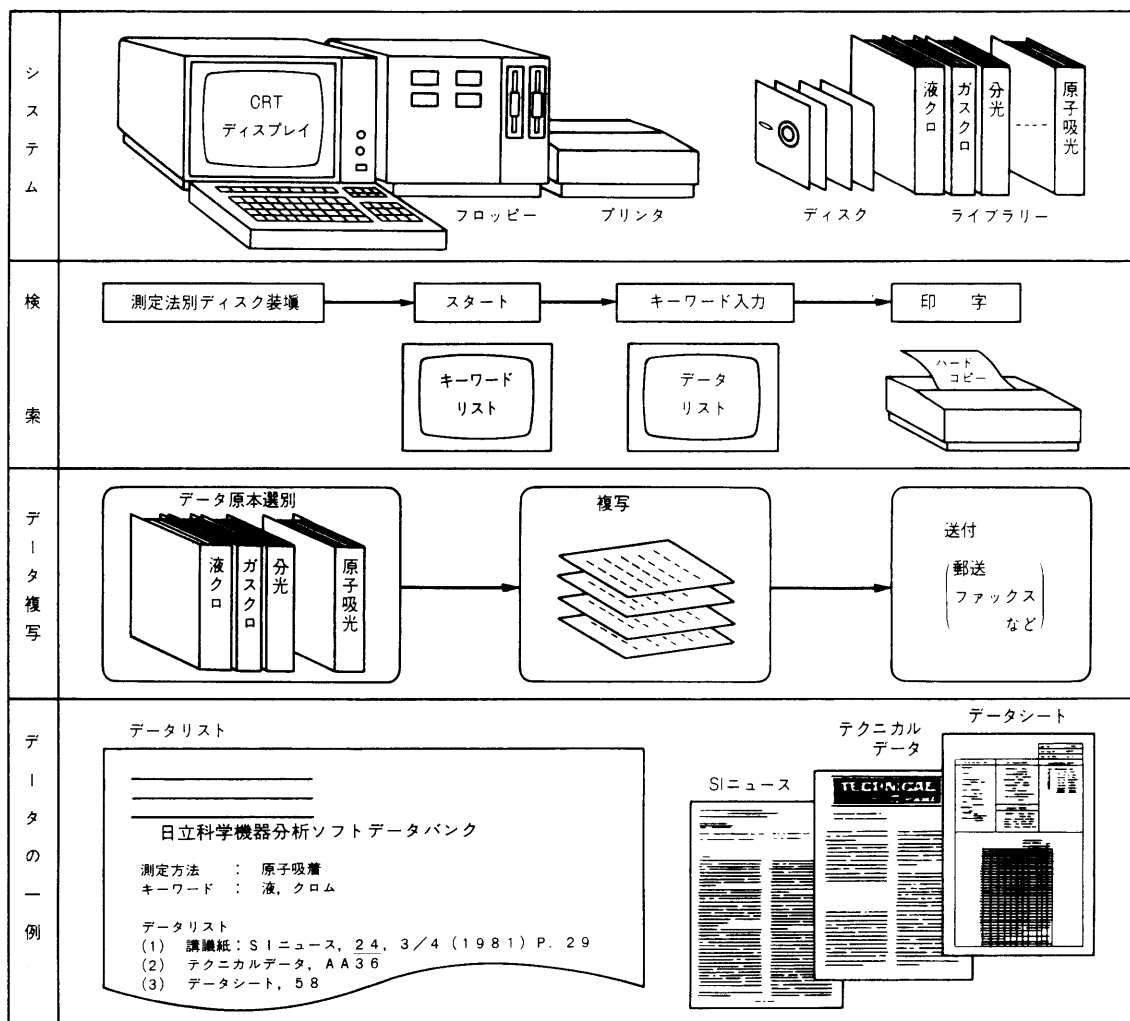


図3 日立科学機器分析ソフトデータライブラリーの構成

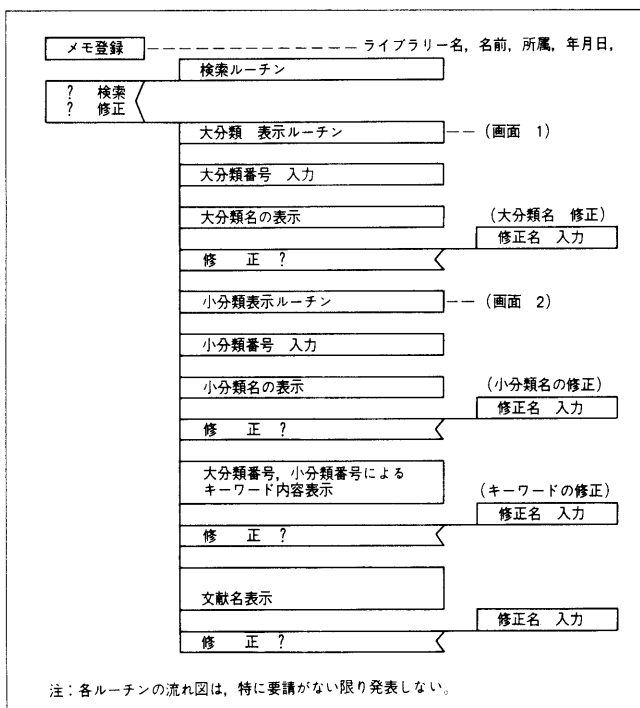


図4 プログラムの流れ図

分析法ごとに任意の分類名で分類が出来る様にしている。これらの分類名はファイルに記憶させる様にしている。当然、プログラムは各分析法に共通でありファイルだけが異なっているわけである。図5～6に液体クロマトの分類の例を示しておく。最終の検索情報の件数を1,000件程度保存する

****	大分類	****
1	無機化学	
2	有機化学 1 (脂肪族化合物)	
3	有機化学 2 (炭素環状化合物)	
4	有機化学 3 (異節環状化合物とその他)	
5	合成高分子化学	
6	生物化学 1 (蛋白質、核酸、糖)	
7	生物化学 2 (脂質、ステロイド、ホルモン)	
8	生物化学 3 (植物系)	
9	生物化学 4 (生体アミン、代謝物)	
10	医学、薬学 1 (薬剤、ビタミン)	
11	医学、薬学 2 (生体中の薬物と代謝物)	
12	食品化学	
13	農学	
14	工業化学	
15	環境化学	

図5 液体クロマトの大分類名

***	小分類	***
1	ベンゼン系炭化水素	
2	芳香族アルデヒド、ケトン	
3	芳香族カルボン酸	
4	芳香族カルボン酸エステル、酸アミド	
5	芳香族スルホン酸	
6	芳香族アミン、ニトロ、ニトロソ、ハロゲン	
7	フェノール、芳香族アルコール	
8	多環状化合物	
9	多環縮合炭化水素	

図6 有機化学2に属する小分類名

ことを考えて、各ファイルの大きさを図7の様に割り当てた。

4. ファイルの作成又は修正

まず大分類名画面用ファイルを作成しておく。次に個々の大分類について、小分類名画面用ファイルを作成する。大分類と小分類の番号を索引として、キーワード用ファイルの棚を指定し、キーワードを書き込む。キーワード用ファイルと1:1に対応する文献名用ファイルを作成する。これらのファイルの修正はキーボードを介してCRTとの対話形式により簡単に行なうことが出来る様に設計した。またファイルの作成、修正の際、漢字を用いる時は漢字コードを使用してもよいが、ワープロの機能を一部とり入れたプログラムなので、片仮名をキー入力することにより、漢字変換させることが可能になっている。なお、ファイルはすべてランダムアクセスファイルとし、任意の棚に直接読み書きが出来る様にした。

5. 検索

キーワードによる検索の時は、登録されているキーワードの中にキーボードから入力したキーワードと合致したものがあるかどうかを、すべての文献について調べるので、文献数に比例して時間がかかる。キーボードから入力した

キーワードと登録されているキーワードの語長が異なっても、先頭から数文字が合致していると、その登録キーワードを表示して、オペレーターに判断をゆだねる様に設計したので、キーワードを全文字入力する必要は必ずしもない。キーワードの論理積で検索する時には最初のキーワードで見出した文献ファイルの棚番を記憶しておき、それに対応するキーワードファイルについて、二番目のキーワードと合致するものがあるかどうか調べる。

キーワードによらない検索の時は、大分類名の画面で、目的とする分野の番号を指定し、その番号に属する小分類名の画面で、物質の番号を指定する。これら二つの番号を指標として文献名ファイルの棚番に触れることが出来る。キーワードによる検索の場合と異なり、見出される文献は、一般には目的とするもの以外も含む可能性が大きい。そこで分類で見出した文献について、さらにキーワードで検索できる様に設計した。この様にして分類による検索でも範囲のしぼられた文献に到達できる。

6. 検索の例

ベンゼンとアントラセンを、液体クロマトで分離する時のデータの検索を例にして実例を述べる。図8はキーワードとして、ベンゼンとアントラセンをキー入力して得られた結果である。図9は分類表(図5、6)により、ベンゼン、アントラセン等の属する多環結合炭化水素を指定した時に得られた結果である。ベンゼン、アントラセン以外のデータも含まれていることがわかる。この分類による検索の際、キーワードとしてベンゼンあるいはアントラセンを入力して得られた結果が図10、11である。図10、11と図6の比較より、ベンゼン、アントラセン両方をキーワードとして含む文献が図8でリストアップされていることが確かめられる。

なお、図8～11の検索結果には省略したが、顧客名と所属(勿論漢字使用可)および年月日をあらかじめキーボードより入力しておけば、検索結果にこれらも併記してプリンターへ出力されるので、そのまま顧客への報告書とすることが出来る。

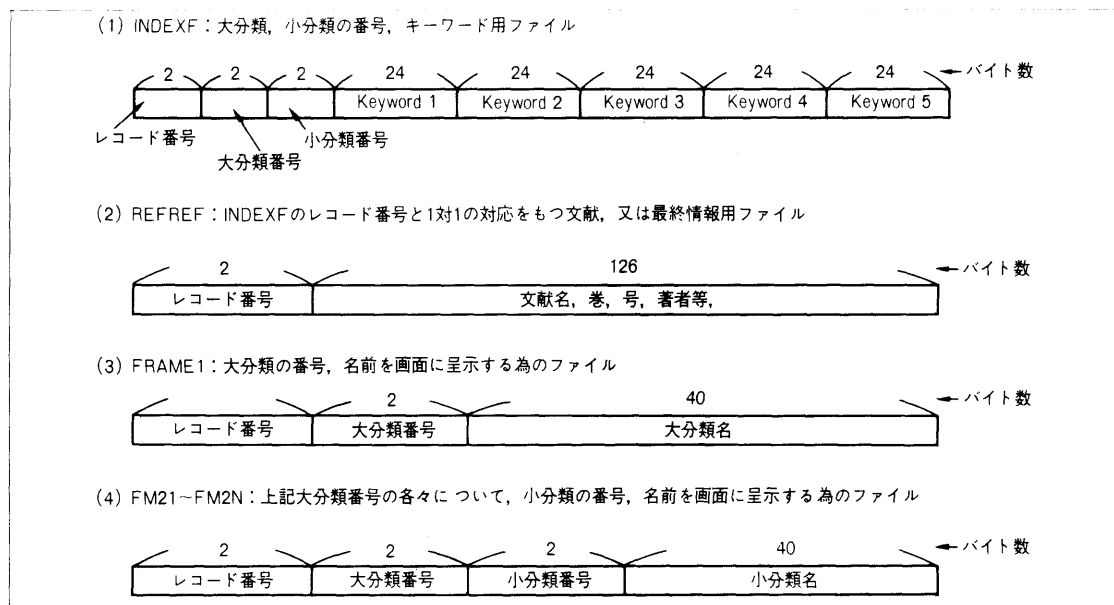


図7 ファイルへの構造

様
昭和年月日

日立科学機器分析ソフトデータリスト

測定機器 液クロ
キーワード ヘンゼン
アントラセン

データリスト

1	TD 25	高性能794の応用例	A-3 D-1
2	TD 32	けい光エコーによる分析	A-3 D-1
3	TD 34	多波長UVエコーによる分析	A-3 D-1
4	TD 36	応用分析例 #3053	A-3 D-1
5	TD 43	日立ヤル #3071 の応用例	A-3 D-1

—以上—

図8 キーワードによる液体クロマトのデータ検索例

様
昭和年月日

日立科学機器分析ソフトデータリスト

測定機器 液クロ
大分類 有機化学 2 (炭素環状化合物)
小分類 多環縮合炭化水素
キーワード ヘンゼン
アントラセン

データリスト

1	TD 21	多環芳香族	A-3 D-1
2	TD 25	高性能794の応用例	A-3 D-1
3	TD 32	けい光エコーによる分析	A-3 D-1
4	TD 34	多波長UVエコーによる分析	A-3 D-1
5	TD 36	応用分析例 #3053	A-3 D-1
6	TD 43	日立ヤル #3071 の応用例	A-3 D-1

—以上—

図10 分類表+キーワードによる液体クロマトの検索例

様
昭和年月日

日立科学機器分析ソフトデータリスト

測定機器 液クロ
大分類 有機化学 2 (炭素環状化合物)
小分類 多環縮合炭化水素

データリスト

1	TD 21	794-8 炭素体の分離	A-3 D-1
2	TD 21	多環縮合炭化水素の分離	A-3 D-2
3	TD 21	多環芳香族	A-3 D-1
4	TD 25	高性能794の応用例	A-3 D-1
5	TD 32	けい光エコーによる分析	A-3 D-1
6	TD 34	多波長UVエコーによる分析	A-3 D-1
7	TD 36	応用分析例 #3053	A-3 D-1
8	TD 43	日立ヤル #3071 の応用例	A-3 D-1
9	DS 179	アントラセンの分析	A-3 D-3

—以上—

図9 分類表による液体クロマトデータ検索例

様
昭和年月日

日立科学機器分析ソフトデータリスト

測定機器 液クロ
大分類 有機化学 2 (炭素環状化合物)
小分類 多環縮合炭化水素
キーワード アントラセン

データリスト

1	TD 25	高性能794の応用例	A-3 D-1
2	TD 32	けい光エコーによる分析	A-3 D-1
3	TD 34	多波長UVエコーによる分析	A-3 D-1
4	TD 36	応用分析例 #3053	A-3 D-1
5	TD 43	日立ヤル #3071 の応用例	A-3 D-1

—以上—

図11 分類表+キーワードによる液体クロマトの検索例

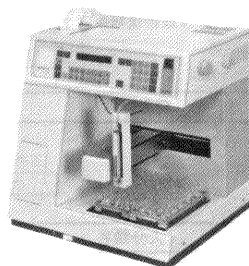
7. 終りに

以上限られた紙面で日立科学機器分析ソフトライブラリーについて概説した。本ライブラリーが関連諸方面で少しでも役立つならば、筆者らの最高の喜びとするものである。

Topics

U-1070/U-1080形 日立オートシッパ 分光光度計

日立オートシッパ分光光度計には、測定波長域が330～900nmのU-1070形と220～900nmのU-1080形とがあり、いずれも、分光器、シッパ、サンブラ、プ



リンタ、電源などをすべて一体化したコンパクトな設計です。多数試料のときは、100検体までのオート測定で、少数試料のときはマニュアルプローブに

よるマニュアル測定で、効率よく測定ができます。

分光透過率、吸光度、濃度測定などのほか、7点までの検量線曲がり補正、二重測定、吸光度時間変化測定などの機能を備え、一般化学分析、生化学分析などのほか、近年のEIA（酵素免疫反応測定）法にも適応できます。測定結果は自動的にプリントアウトされるほか、信号出力を標準装備しているので、外部コンピュータと容易に接続可能で、種々のデータ解析処理を行うことができます。

環境標準試料の頒布について

How to Order The Environmental Standard Samples.

財団法人 環境調査センター

(昭和58年11月22日受理)

近年の分析技術の進歩は目覚ましいものがあり、超微量物質の分析が可能となってきました。しかしながら、現在までの分析技術の開発は分析感度の向上に重点が置かれており、最近になって分析値の正確さの重要性が改めて認識されてきました。

分析方法や分析値の正確さを把握、評価するためには、「構成各成分の化学分析値が定められた精度および正確さで決定された物質」である標準試料を使うことが一般的であり、各実験室ですでに広く用いられております。特に近年の環境問題の深刻化に伴い、この分野での標準試料が数多く必要とされております。

環境標準試料につきましては、NBS(米国標準局)が早くから開発を進めてきましたが、わが国でも環境庁国立公害研究所がかねてより研究・開発に着手し、逐次その成果が発表されています。現在、国立公害研究所で作成している標準試料は、天然の環境試料(植物、底質、藻類、貝など)を均一な粉末に調製したものであり、その中の元素含有量について保証値および参考値が定められています。

環境試料は化学組成が極めて複雑なため、試料の前処理や測定が難しく、単純な標準溶液を用いたのではなかなか正しい値を求めることが出来ません。このような場合には、分析試料と化学組成が似た標準試料を用いることにより、分析値の正確さを向上させることが出来ます。標準試料はこの他に、①新しい分析技術を開発する際に正確さ、精度を評価するため、②近年、主流となった機器分析の比較標準として、③分析の現場における精度管理のため、などの目的で使われ、分析における基準物質として極めて重要なかつ有用なものです。

国立公害研究所調製の標準試料は、現在までに次の3種類がNIESのラベルを付して分析機関に送り出されています。その実費頒布を当財団がお引き受けしておりますので、下記ご一覧の上お申し込み下さい。

NIES No.1 リョウブ

リョウブ標準試料は、重金属蓄積植物リョウブの葉を乾燥、粉碎した後、均一化して作られた天然物の標準試料です。現在、16元素について保証値、5元素について参考値が定められており、NBSの植物標準試料と比べて、亜鉛、マンガン、コバルト、ニッケル、カドミウムの含有量が高いことが特徴です。リョウブ標準試料は植物試料などの分析に際して、①分析法や分析値の正確さの評価、②機器分析における比較標準、③分析の精度管理、などの用途に極めて有用なものとなります。



NIES No.2 池底質

池底質標準試料は、東京大学三四郎池の底質から調製した天然物試料であり、元素組成からみて都市域における代表的な底質試料と考えられます。現在、13元素について保証値、12元素に対して参考値が定められています。底質試料は環境試料の中でも特に重要なものであり、池底質標準試料には、①分析方法や分析値の正確さの評価、②機器分析における比較標準、③分析の精度管理、など広い用途があります。

NIES No.3 クロレラ

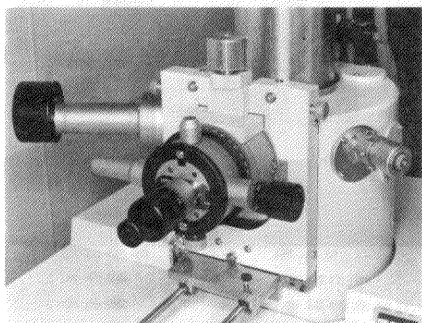
クロレラ標準試料は、クロレラ藻体から調製した天然物試料であり、現在、9元素に対して保証値、4元素に対して参考値が定められています。リンや鉄の含有量が高いのに対して、重金属の含有量は低いため、分析が難しい試料といえます。クロレラ標準試料は生物試料の分析において、①分析方法や分析値の正確さの評価、②機器分析における比較標準、③分析の精度管理、などに極めて有効です。

頒布方法

- (1) 頒布価格：リョウブ(内容量14g)、池底質(20g)、クロレラ(36g) 夫々5,000円(実費、送料含)、原則として夫々1機関1本とします。
- (2) 申込方法：下記当財団宛お申込み下さい。
尚送金は郵送又は下記口座をご利用下さい。
三井信託銀行・丸の内支店
当財団名義(普通)口座 6024536
(財)環境調査センター
〒100 東京都千代田区丸の内1-5-1
(新丸ビル) TEL.(03)212-2747

Topics

S-530 形日立走査電子顕微鏡用スーパー・ユーセントリック試料ステージ (Super Eucentric Stage)



S-500シリーズIntelligent走査電子顕微鏡の一環として、S-530形が開発されました。このS-530走査電子顕微鏡の特別オプションとして、スーパー・ユーセントリック試料ステージを製品化しました。周知のように走査電子顕微鏡は深い焦点深度と高分解能でミクロの立体構造を忠実に画像として表示しますが、肉眼で物を観察する場合、正面、側面、上面等から観察しないとの確に立体構造を捉えることができないように、走査電子顕微鏡で試料を観察する場合も眼に相当する走査ビームに対して試料を傾けたり、回転させたり、移動させたりすることが当然必要ですが、ここで注目すべき点は試料を前述のように動かす過程で、試料面が常に走査ビームのフォーカスポイントから外れないこと、傾ける時は走査ビームの照射位置を軸として傾けること、この2つの要件を満たさないと試料を動かすことに伴って画像がボケたり或いは捉えた視野が逃げてしまう等の不都合を来し、その都度焦点の合せ、視野の補正等の無駄な操作が必要となり装置の操作性を阻害します。今回製品化したスーパー・ユーセントリック試料ステージは、この点に特に力点を置いて開発したもので、傾けても視野を変えても前述の要件が忠実に実現で

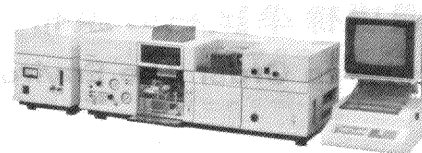
きるような構造を採用しました。構造のポイントは試料傾斜軸線と電子光学軸を正しくクロスさせるために機械的精度に依存せず、画像を観測しながら高精度まで調整する機構、試料面を正確に試料傾斜軸線に一致させるために画像を観測しながら調整できるユーセントリックコントロール機構を備えたこと、更にはS-530形に装備された対物電流値メモリー機能によりユーセントリック条件が満たされたときの対物電流値をメモリーしておくことにより、試料の凹凸の激しい時、または試料交換の場合等は、このメモリーを呼び出し、ユーセントリックコントロールつまみでこれにピントを合わせるだけでユーセントリック条件が得られるように構成したことです。これらの機能により、試料を傾けても視野を変えても画像のボケ、逃げを生じないスーパー・ユーセントリック条件が容易に得られるので、立体構造の観察に威力を発揮します。又、S-530形に装備されたスプリット像撮影機能により、ステレオ撮影が極めて手軽にできます。本装置の主な仕様を下記に示します。

■ 主な仕様

- (1) 微動の動き量 $X = Y = \pm 16\text{mm}$
試料回転 360° エンドレス
試料傾斜角 最大 $\pm 90^\circ$
ワーキングデスタンス $5 \sim 35\text{mm}$
ユーセントリックコントロール $\pm 5\text{mm}$
- (2) 試料の大きさ 最大5吋 $\times 10\text{mmH}$ まで
標準試料台 $\phi 15\text{mm} \times 6\text{mmH}$, $\phi 32\text{mm} \times 6\text{mmH}$
- (3) 試料交換 引出方式

Z-8000形 日立偏光ゼーマン 原子吸光分光光度計

Z-8000形はタンデムタイプ(フレーム法、グラフィットアトマイザ法)の原子化部を有する装置です。試料形態、測定元素およびその濃度範囲などそれぞれの原子化手段の特長を十分に生かすことができます。また、すでに好評を得ていますゼーマン効果による原子線の波長シフトと偏光特性を利用した



Z-8000形日立偏光ゼーマン原子吸光光度計

ゼーマン原子吸光法ですので、高精度バックグラウンド補正、安定した分析、前処理の省力化などに大きな威力を発揮します。

■ 特 長

(1) グラフィック機能を持つ12インチCRTとプリンタを標準装備

分析条件、測定スペクトル、検量線、測定結果等がCRTに表示されるとともに、すべての画面を記録することができます。

(2) 豊富なデータ処理能力を内蔵

各元素の分析条件の提供からグラフィットの加熱プログラムの制御、検量線作成、濃度演算、統計演算、そして精度向上機能にいたるまで豊富なデータ処理機能を標準装備し、操作パネルから簡単に利用できます。

(3) ユーザパラメータのファイル

分析条件等ユーザ側で作成したパラメータとそのとき作成した検量線を最大10種類メモリに保存することができます。

(4) マニホールド式ガス制御法の採用等による安全性の高いガス制御部を装備。

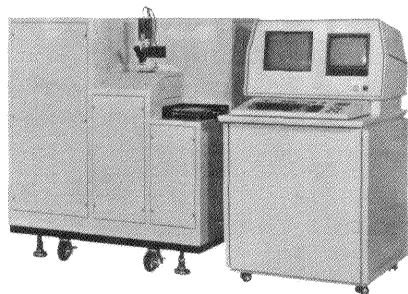
(5) エミッション除去マスクの自動切替機構やゼーマン測光法の特長を生かした新光學系の採用により、S/Nの高い測定が可能。

PD-200形 日立レティクル異物 検査装置

レティクル異物検査装置は、縮小投影露光装置で使用するレティクル上の異物を検出する装置です。

PD-200形は、レティクルを検査装置の所定位置にセットすることにより、自動的にレティクルの裏表面を検査します。

レティクル面上の検査は、レーザフ



PD-200形日立レティクル異物検査装置

ラインスポットにより行い、レティクル面上に異物が存在する場合には、異物から散乱光が生じます。この散乱光を光電子増倍管で検出して、異物を検出します。なお、レティクルは、必要に応じて検査データを基に観察用顕微鏡視野内に異物が入るように移動させ、異物の拡大像をTVモニタに映し出し、観察を行うことができます。

異物検査を終了したレティクルは、レティクルケースに収納されます。

PD-200形は縮小投影露光装置と独立していますので、クリンチャンバー以外の他の任意の場所に設置して使用できます。

■ 特 長

(1) 高速、高感度検出

2 μ m以上のレティクル面上の異物を2分以内/枚の高速で検出します。

(2) 異物の大きさと位置がマップ上に表示されます。

CRT上にレティクルマップを作り、異物の位置、大きさのレベルを表示します。また、表示する異物の大きさも指定できます。

(3) 異物を拡大観察できます。

検出された異物を指定することにより、自動的にその異物の拡大像をTVモニタに映しだします。これにより、その場で異物の確認ができ検査の信頼性が高められます。

■ 主な仕様

(1) 対象レティクル

(a) レティクル寸法：127 mm $\times$ 127 mm、厚さ2.3 $\pm$ 0.1mm、平坦度10 μ m(全域)以内

(b) 測定面：クロームパターン面及びガラス面

(2) 検査光学系

(a) 検出可能異物の大きさ：クロームパターン面2 μ m以上、ガラス面5 μ m以上(以上、標準粒子による換

算値)

(b) 検査時間：レティクルクローム面、ガラス面合わせて2分以内/枚

(c) 検査保証領域：100mm $\times$ 100mm

(3) 観察光学系

(a) 光学系：光学顕微鏡及びTVカメラ

(b) 観察可能範囲：2 μ m以上の異物が観察可能(暗視野照明)

(4) レティクルケース

1 ケースにレティクル1枚収納

第35回ピッツバーグ 会議/展示会

分析機器に関する世界最大の上記学会、展示会が今年も3月5日から9日までニュージャージー州のアトランティックシティで開催された。特に今年は、米国の経済状況の好転の見通しもあって、展示会は驚くほど盛会で昨年に比べると感覚的に全体として10~15%増加している。登録人員は3月7日(水)現在で25,480名であり、26,000名を突破すると言われている。展示した企業数は634社で、対前年比50社増し、発表論文は1,015件で26件増、展示会場も10~15%増の規模であった。

今回の内容を一口で言うと、高度な分析技術を日常分析に持ち込んでいることである。具体的にはAUGER, SIMS, ESCA, IMA, FT/IR、顕微鏡などを用いる表面分析が日常分析として使用され始めた。sub-ppbレベルの超微量分析が金属元素だけでなく無機、有機陽イオン、陰イオンにも及んで来た。また電子顕微鏡では原子を見るというようになった。分析室の自動化にもロボットが用いられ、一段と進歩し将来の分析室の一つの像を浮かび上がらせている。

当社は一つの明確な方針のもとに液体クロマトグラフ、ガスクロマトグラフ、分光光度計、ゼーマン原子吸光度計、電子顕微鏡を展示した。特に液体クロマトグラフは、メルク社と提携し、日立のハードとメルクの充填剤といった両社の長を生かした製品展開を行ない好評を博した。

(保田和雄 記)

イオンクロマトグラフィー研究会 深雪セミナー

まれに見る豪雪のため、交通手段が失われ、開催があやぶまれていたが、幸運にもめぐまれて2月12日に新潟県の六日町で開催された。名前も深雪セミナーと名付けられたように、日本でも名うての豪雪地帯でのセミナーだった。この開催には埼玉工大の武藤義一先生、理研の本間先生、新潟薬大の及川先生を始め多くの方々の努力の結集があったからである。確かに分析化学も戦後でも第三世代に突入しようとしている。この時、これの第一ステップであるイオンクロマトグラフィー研究会が設立されたのは、今後の日本の産業の発展を示唆しているように思えてならなかった。

セミナーは約50名の出席者で、制限人員一杯だった。武藤先生のイオンクロマトグラフィーの歴史および将来への発展について、ユーモアを混じえて話された。話題提供は9名の人々によって行なわれた。一つは充填剤の分子設計、sub ppbにいくつもの高感度分析が提供された。埼玉大の坂岸先生は血清中の塩素イオンなどのイオンクロマトグラフィーによる分析結果が他の分析法と大きく相違することを示され、充填剤の分子設計が今一歩足りないことを指摘された。検出器に関しては慶応大の鈴木先生が精力的に調査された。近い将来、現在の延長線上ではなく、大きな飛躍のある技術開発が起り得るのではないかと思う。

この研究会は六日町の民宿に宿泊して、非常にリラックスした気分でも議論が行なわれた。このような他に例をみない研究会ができたのは、一つには武藤委員長のお人柄によることが多かったのではなかったろうか。前日には十日町の雪祭を見学し、雪を知らない国々の人を5m近い積雪が歓迎し驚きを与えた。

(保田和雄 記)

フローインジェクション 分析研究会 第一回講演会

第1回の上記研究会が2月24日福岡市のはかた会館で開催された。九大の石橋先生をはじめとする多くの人々の努力の結果、約150名の個人会員、20社に及ぶ維持、賛助会員が登録された。当日は約100名の人々が一堂に会し、石橋先生の研究会発足までの経過の説明があり、続いて講演に移り、岡山大の桐栄先生のFIAの概説、京大の小島先生のチューブの中の流れについての理論解析と固定化酵素を用いた反応系についての講演があった。電気科学計器の中井氏は、プロセス分析計におけるフロー方式とバッチ方式の比較をされ、装置を構成する部品数はフロー方式の方が少ないので信頼性が向上する、分析の速さが向上するなどの点を指摘された。日本分光の関氏はFIAの高圧四連ポンプについて述べられ、当社の黒石はサンドウィッチ法と通常用いるマーキング法との補完関係について説

明した。

パネル討論は演者のほかに福岡教育大の大島先生、九大の興座先生、同仁化学の喜納先生が加わり、活発な討論とFIAの将来への可能性について種々な角度からの期待が述べられ、次回へののたのしみを残した。

第2回は夏前に関西地方で行なわれる予定である。

(保田和雄 記)

日本薬学会第104年会 付設展示会

去る昭和59年3月28日(水)～30日(金)、日本薬学会第104年会が東北大学で開催され、その付設展が期を同じくして、宮城県スポーツセンタ(仙台市内)で94社が参加して開催された。

バイオテクノロジーのかけ声の高まりを背景に、関連機材の出展に各社共、力を入れており、特に高速液体クロマトグラフは18社が出品し、底辺の広がりを感ぜさせた。

日立コーナーは655形日立高速液体

クロマトグラフ(F-1000形蛍光モニター付)、Zymate Z100シリーズ ラボラトリオートメーションシステム、MTP-22 コロナ2波長マイクロプレート光度計を展示し、好評を博した。

なお、3日間の入場者は、学会発表で6,000人であり、学会側の予想を上まわった。

来年は同時期に金沢で行なわれる事が決まった。

(長藤昭正 記)

日製産業株式会社

本社別館 電話 東京(03) 504-7211
新潟出張所 電話 新潟(0252)41-3011<代>
京都出張所 電話 京都(075)241-1591
名古屋支店 電話 名古屋(052)583-5841
岡山出張所 電話 倉敷(0864)25-1316
郡山出張所 電話 郡山(0249)32-0581
札幌支店 電話 札幌(011)221-7241<代>

本郷出張所 電話 東京(03) 815-2051
大阪支店 電話 大阪(06) 366-2551
水戸営業所 電話 水戸(0292)27-2101
豊田出張所 電話 豊田(0565)28-5179
仙台支店 電話 仙台(0222)64-2211<代>
九州支店 電話 福岡(092)721-3501
富山支店 電話 富山(0764)24-3386<代>

横浜出張所 電話 横浜(045)671-5421
四国出張所 電話 高松(0878)62-3391<代>
筑波営業所 電話 土浦(0298)23-7391
広島支店 電話 広島(082)221-4514<代>
秋田出張所 電話 秋田(0188)64-2244
沖縄出張所 電話 那覇(0988)78-1311~7

<編集後記>

- 本号の表面分析特集は、電子顕微鏡によるセラミックスの観察、イオンマイクロアナライザにおける分析の定量化、及び走査電子顕微鏡による化石チビックエガの住居壁の観察の三件といたしました。これ以外に予定した原稿は、テーマの性質上、社外の方々のご協力が得られませんでした。
- 本号の解説では、日立科学機器分析ソフトウェアライブラリーについてご紹介しました。今後、顧客各位の分析データのご照会に対し、従来よりもより迅速にご回答ができるようになるものと確信しています。

- 日立科学機器による報文のご投稿を歓迎いたします。
- 本ニュースに関するお問合せは、下記へ、または、日製産業株式会社の上記各事業所へご連絡ください。
- 株式会社 日立製作所 那珂工場 応用技術センタ
茨城県勝田市市毛882番地
〒312 電話 水戸(0292)73-2111(代)
- 日製産業株式会社
科学機器営業本部 企画開発部
東京都港区虎ノ門1丁目26番5号第17森ビル
〒105 電話 東京ダイヤルイン(03)504-7187

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS SUMMER 1984 Vol.27 No.2

発行 昭和59年7月1日(年4回発行)
発行人 鶴沼伸充
編集人 永谷 隆 岩井孝之
発行所 株式会社 日立製作所 計測器事業部 科学機器部
〒100 東京都千代田区丸の内1-5-1新丸ビル
電話 東京(03)214-3123(直通)
印刷所 日立印刷株式会社