

THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

 AUTUMN 1987
VOL.30 NO.3

U.D.C. 620. 22. 001. 7

目 次

新素材評価特集

巻 頭 言

「ハーフミリオンからミリオンへ」
飽くなき新素材への探求……………
……………青柳 全…1

報 文

Si₃N₄セラミックスの欠陥と界面の
解析……………井村 徹…5

クラスターイオンビーム技術……
山田 公 白井博明 高木俊宣…10

超電導線材再処理工程のEPMA観
察……………南條道夫
佐藤雄孝 佐藤史生 伊藤良雅…14

走査電子顕微鏡のオンラインディ
ジタル画像処理……………
……………於保英作 金谷光一…21

SIMSによるリン化インジウム中の
亜鉛の定量分析……………志知広康
三谷英介 山根綾子 松田広志…25

解 説

S-2300形日立走査電子顕微鏡……
……………小笹 進…29

トピックス

H-9000形日立分析用透過形電子
顕微鏡……………28

L-6200形日立インテリジェントボ
ンプ……………4

7150形日立自動分析装置……………20

第48回分析化学討論会開催さる……9

新素材評価特集

巻 頭 言

「ハーフミリオンからミリオンへ」 飽くなき新素材への探求

“From A Half Million to Million” Untiring Approach to
Develop New Materials

青柳 全*

(昭和62年6月17日受理)

1. 素材は多くの「顔」をもつ

現在、人類が利用している素材の種類はハーフミリオン(50万)と言われている。このうち、90%以上は戦後の技術革新によって開発されたものである。そして、技術の日進月歩は、今までも新しい種類を加えつつあり、21世紀にはミリオン(100万)になろう。

とは言え、素材のベースとなる元素は、戦前よりは15種の放射性元素が加えられただけで、あとは、その組み合わせの合金、化合物、複合素材として領域を拡大した、と言えよう。

さらに、物質と言ひ、素材と言ひ、その元素構成は同一でも、その態様によって、全く別の物性を示すこともしだいにクリアになりつつある。例えば、Siは単結晶、多結晶、アモルファス(非晶質)といった態様によって、それぞれの特性は全く異なってくる。化合物半導体にみられるように、単結晶における格子構造を極限にもっていけば超格子構造となり、特異なキャリア移動を示したりする。

このようにみると、物質なり素材はたくさんの「顔」をもっており、その多面相を探求しつつ、それぞれの特性を把握し、活用しよう、とするのが「新素材技術」と言えるのではなかろうか。

次に、注目すべき新素材の開発動向を一瞥してみたい。

2. 半導体材料

現行のCZ(チョクラルスキー)法、MCZ(マグネチックCZ)法によるSi単結晶の口径は、常用が6in径、試作が8~10in径と大口径化しつつあり、LSIの製造コストを引き下げることに大きく寄与している。Siベースによる超々LSIは、10年後には、回路幅0.5μm以下の256Mbitに達しよう。ただし、超微細回路を形成するには多くの壁がある。例えば、リソグラフィ(露光転写)プロセスには、従来のUV、XUVに代わってエキシマレーザー、軟X線が登場しつつあり、適切なX線源としてSOR(シンクロトロン放射光)装置の小型化が図られつつある。

一方、新しい半導体として化合物半導体、アモルファス半導体、有機半導体など

* ㈱日立化成ビジネスリサーチ 取締役・主幹

のニューフェースが活躍し始めている。

GaAsなどの化合物半導体は、Si、Geにはない特徴を発揮して、脚光を浴びつつある。その1は超高速論理素子としての適性で、GaAsのキャリアスピードはSiよりも数倍速く、さらに、超格子構造素子（HEMT、HETなど）にすれば、ps（ピコセカンド）のゲート回路遅延時間を実現するものと期待されている。

その2は、LD（レーザダイオード）などの光素子としての特性で、すでに、GaAs（波長0.85 μm ）、InGaAsP（同1.3 μm 、1.55 μm DFB、分布帰還型）は光ファイバー通信の発光素子に、GaAsAl（同0.78 μm ）はCD、光ディスク、レーザプリンタのレーザ源として重用されつつある。

さらに、化合物半導体は、将来の光交換機、光コンピュータのベースとなるOEIC（Integrated Optics）の基礎素材としても期待されている。

だが、化合物半導体単結晶は、融点の異なる複数元素からなるため単結晶化は難しく、現在でも3in口径に留まる。そこで、中間にバッファ層を形成して、格子不整や熱ひずみを補正することより、GaAs on Siとも言うべきHM²（Highly Lattice Mismatched Hetero-epitaxy）素子が開発されつつある。

a-Si素子の応用としては、Si単結晶セルに比べ桁違いの低コストと大面積化が実現できるアモルファス太陽電池が本命で、いま、光電変換率向上が図られつつある。このほか、液晶テレビの液晶パネル駆動用大面積IC、レーザプリンタ用感光ドラムなどにも利用されている。

3. 超電導材料

これまでの超電導材は、Nb・Tiなどの合金系、Nb₃Snなどの金属間化合物系が主流であったが、超電導現象を発現する臨界温度 T_c は、Nb₃Geの23Kが最高で、冷媒にLHe、LHを必要としていたため、その応用は遅々としていた。

1986年4月、IBMチューリッヒ研究所によってLa_xBa_{5-x}Cu₅O_{5(3-y)}セラミックスに、30Kの T_c があることが発見され、超電導フィーバーが巻き起こった。

そして、同年11月から12月にかけて、Ba-La-Cu-Oで30K（東大）、La-Sr-Cu-Oで40K（ATTベル研）、さらに、52K（ヒューストン大）、70K（中国物理研）とエスカレートし、遂に、87年2月ヒューストン大によってSr-Ba-Cu-Oで77Kを超える98Kの T_c を実現し、最近の成果としては、完全反磁性（マイスナー効果）を示さないまでも電気抵抗ゼロの超電導的挙動として、ヒューストン大が230K、ソ連モスクワ大学低温研究所が308K、日本・電総研が337Kといった高温超電導を示し、常温でも？の期待が出てきた。そして、これらの新物質はいずれもペロブスカイト型多層構造の希土類・銅酸化物セラミックスで、従来のフォノン効果とは異なった超電導発現機構をもつものと推測されている。

77K以上を示す代表的高温超電導体はYBa₂Cu₃O_{7-y}で、斜方晶構造の酸素欠落タイプ（7-Y>6.3）であることがクリアになりつつある。

問題はこれらの新超電導体がどのような臨界磁界 H_{c2} 、臨界電流密度 J_c を示すか、である。まだ十分に解明されていないが、東北大学・斉藤好民教授はCa置換La-Sr-Cu-Oで、40.5Kにおいて114T（テスラ）の可能性があると実験

的に推測しており、また、筑波大学・滝田宏樹助教授は、Dy-Ba-Cu-Oについて、80Kで10Tの H_{c2} を示した、と発表しているからNb-Ti並みの H_{c2} は可能と考えられる。

当初、新超電導体はペロブスカイト構造からしてそのキャリア濃度は $10^{21} \sim 10^{22}/\text{cm}^3$ と低く、大きい電流密度は得られ難いと思われていたが、米国ATTベル電話研究所はテープ状で1,000A/cm²を、続いてIBM研究センターは、薄膜単結晶多層構造で100,000A/cm²、さらに、NTTが同様の構造で2,000,000A/cm²を実現した、と発表しているの、テープ・線状でCuと同等以上、薄膜単結晶構造でその1000倍以上の J_c が期待できよう。

新超電導体の応用展開としては、超高速論理素子のジョセフソン素子から超高速コンピュータを指向し、SQUID（超電導量子干渉素子）としては、高感度磁気センサ、心磁計、脳磁計あるいはミリ波検知素子が実用化されよう。さらに、 J_c がCuと同等以上であればIC・LSI、配線板の導体回路に、また、電動機・変圧器などのコイルに、 H_{c2} が10T以上あれば磁気浮上列車、磁気冷凍システム、磁気分離システムなどが期待できよう。

4. 光ファイバ材料

光通信の導波路としての光ファイバは、すでに、石英ガラス系、多成分系、PMMAなどのプラスチック系が実用レベルにあり、単一モードの石英ガラス光ファイバは1.55 μm 波長分布帰還（DFB）型InGaAsPのLDとあいまって約300kmの無中継伝送を実験的に実現しつつある。

現在は、日本列島縦貫光幹線のように電話局間伝送に留まるが、やがて公衆回線として加入者のところへもやってくる。そうした場合、従来のデジタル交換機よりも光交換機のほうが望ましく、そのベースになるのがOEIC、光スイッチなどである。OEICは、すでにGaAs系・InP系化合物半導体によって、光スイッチは、電圧印加によって光屈折率変換を示すPLZT（ランタン酸ジルコン酸チタン酸鉛）などの非線形光学材料によって試作されつつある。

光通信の未来形のその1は、波長多重通信、コヒーレント通信による桁違いの大容量伝送システムであるが、その実現には、複数波長発振のLD、合波器、分波器を必要とする。現在、5波長程度の多重通信が実験的になされているが、将来は10波長、100波長とエスカレートしよう。

その2は、大陸横断、大洋海底ケーブルなどの超長距離無中継光通信である。だが、現行の石英ガラス光ファイバの理論光損失値0.1 dB/kmからすれば、300kmが限界であろう。

そこで、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ dB/km台の理論光損失値をもつ赤外線非石英系光ファイバの開発がターゲットになっている。フッ化物ガラス、カルコゲナイトガラス、TiI、TiBrなどのハライド結晶ガラスなどが候補材料で、 10^{-3} dB/kmが実現すれば数千キロメートルの無中継伝送も夢ではない。これらの新しい光ファイバの最低損失値の波長は赤外域にあるので、2～3 μm 帯であればPbS系、5～10 μm 帯であれば、PbSnTe系半導体レーザが模索されている。

また、8～10 μm 帯で最低損失値を示すハライド結晶ガラス光ファイバは波長10.6 μm のCO₂レーザ加工機の導波路となって3次元同時加工を可能にしよう。

5. 新固体レーザー材料

現在、固体レーザーとして多用されているのは、 $1.06\text{ }\mu\text{m}$ 波長のNdイオン添加のYAG（イットリウム・アルミニウム・ガーネット）レーザーで、小出力レーザー加工機、レーザーメスとして利用されている。このYAGロッドはこれまで全量輸入に依存していたが、最近国産化もなされつつある。

だが、YAGへのNd³⁺ドーピング濃度は1.1 atm%に留まるので、その出力は600 Wを限度としている。

そこで、より高出力、より高効率の新固体レーザーが求められている。Nd³⁺：GGG（Gd₃Ga₅O₁₂）は4 atm%までのNd³⁺濃度が得られるので、YAGよりは20%以上の出力がアップすると期待され、Nd³⁺とCr³⁺を同時添加するGSGG（Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂）はXe、Krランプの励起光を効率よく利用できるCr³⁺も含むためYAGの3倍の効率が期待可能とされている。一方、Nd³⁺を10 atm%までいけ、スラブ型構造をとしやすいNd³⁺：ガラスレーザーも注目されている。さらに、フランス国立化学大学が発見したLNA（La_{1-x}Md_xMgAl₁₁O₉）は、Nd³⁺濃度を2桁台にできるためダークホースの候補材料となっている。

波長多重光通信、波長多重光記録などに期待される波長可変固体レーザーは、米国アライド社のアレキサンドライト（Cr³⁺：BeAl₂O₄） $0.701\sim 0.818\text{ }\mu\text{m}$ が著名であるが、最近、三井金属鉱業㈱はTi添加クリソベリル（Ti³⁺：BeAl₂O₄）で $0.65\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ の波長可変領域を実現している。

一方、光記録分野などでは、短波長LDが求められているが、化合物半導体によって $0.7\text{ }\mu\text{m}$ を切るのは極めて難しい。そこで、SHG（secondary harmonic generation、第2次高調波発生）素子により、短波長化する試みがなされている。すなわち、Mg添加LiNbO₃のような非線形光学材料を用い、YAG $1.06\text{ }\mu\text{m}$ を $\frac{1}{2}$ 波長の $0.53\text{ }\mu\text{m}$ に、GaAs $0.8\text{ }\mu\text{m}$ を $0.4\text{ }\mu\text{m}$ に変換することに、最近、松下電器㈱が成功している。ただし、変換効率はまだ低い。このようなSHG材料は、このほかKDP（KH₂PO₄）、 β -BaB₂O₄、Ce：YLF（LiYF₄）などがある。

6. 磁性材料

硬質磁性材料としてのエポックはなんといっても米国GM社、住友特殊金属㈱などが開発したR₂Fe₁₄B（R=Nd）磁石であろう。これまで高い最大エネルギー積（BH）_{max}を示す永久磁石材料としては、SmCo磁石であったが、Nd₂F₁₄B磁石は36MG・Oeを示し、SmCo磁石に対し、資源的・価格の有利性から注目され、希土類磁石の主流になろうとしている。低キュリー温度（ $T_c=80^\circ\text{C}$ ）のため用途が制約されたが、今では $T_c=140^\circ\text{C}$ まで改善されている。ただし、プラマグには焼結型（住友）よりも急冷凝固型（GM）のほうが適しているようである。

軟質磁性材料としては、磁気記録・光磁気記録などの記録材料がポイントになろう。これまでの磁気記録媒体は γ -Fe₂O₃が主流であったが、水平記録方式のため面記録密度は低い。

それに対して、東北大学電気通信研究所の岩崎教授が開発した垂直磁気記録は、水平記録よりも数倍も高密度である。その媒体としてスパッタ法によるCo・Cr層もあるが、より低価格の塗布式のBa・フェライトが㈱東芝によって開発

されている。

また、磁気記録の数百倍の面記録密度を示し、かつ書き替え可能な光記録技術として、磁気カー効果を利用する光磁気ディスクが実用化されつつあるが、その記録媒体には、低キュリー温度 T_c でカー回転角 θ_k の大きいTb・Fe・Co、Gd・Fe・Coさらに第4元素としてDyなどがターゲット材として注目されつつある。最近、ダイセル化学は $T_c=160^\circ\text{C}$ 、 $\theta_k=0.41^\circ$ を示すNd・Dy・Fe・Coからなる光磁気ディスクを開発している。

7. アモルファス材料

原子配列が長周期規則性をもたないアモルファス（非晶質）材料が新素材として登場している。

㈱ユニチカが開発した回転液中紡糸法と言われる一種の液体急冷法によってつくられたアモルファス金属繊維は、その引張強度は最高400 kg/mm²以上、伸び3～4%を示し、ゴルフシャフト強化材料として実用化されつつあり、さらにその優れた透磁率から、厚み0.24 mmの極薄型インダクターも試作されつつある。これは、アモルファス金属繊維をタテ糸、導体繊維をヨコ糸に見立てた交織りにより形成するものである。

また、アモルファス金属テープは双ロール法などによって量産されつつあるが、これを変圧器鉄心、巻鉄心に利用すれば、透磁率が高く、かつ高電気抵抗で、極薄テープ状であるから渦電流損失も少ないので、硅素鋼板鉄心に比べ、その磁気損（鉄損）を数分の一ないし十数分の一に低減することができる。すでに、㈱東芝、㈱ダイヘンによって30～100kVA変圧器が試作され、北村機電㈱はアモルファス鉄心を生産しつつある。

一方、Siのアモルファス化は2.で述べたように太陽電池、大面積IC、感光ドラムなどに応用されつつある。6.で言及した光磁気ディスク媒体もアモルファス化されたものが使用される。結晶質よりもアモルファス質のほうが光吸収性が高いからである。

8. ファインセラミックス材料

これまでのセラミックス材料は、アルミナ（Al₂O₃）を主流とし、ICパッケージ、配線板あるいは機械摺動部品などに多用されてきた。

だが、IC・LSIが高集積化し、SMT（サーフェス・マウンツ・テクノロジー）による高密度実装化が進むに従い、電気絶縁性はもちろんであるが、さらに、耐熱性・熱放散性（熱伝導性）、寸法安定性などの高度な諸特性が要求され、Al₂O₃に加え、㈱日立製作所によって、BeO添加SiC、㈱東芝、宇部興産㈱などによって、AlNが新たに登場しつつある。

一方、セラミックエンジンの実現を目指し、高温靱性を備えたニューセラミックスとして、Si₃N₄、SiC、PSZ（部分安定ジルコニア）が出現し、すでにターボチャージャー（日産自動車㈱）にSi₃N₄が採用されている。

だが、エンジン部品としてのセラミックスには、脆性克服、非破壊検査技術の確立などの課題が少なくない。

このようなファインセラミックスには、さらに潤滑性の良いBN、高温特性に優れたBNC、将来の光スイッチ材料に適性のあるPLZTのような透明セラミックス、センサ材料と

して活躍しているBaTiO₃, PZT, PbTiO₃, PbNbO₃などの圧電セラミックス, LiTaO₃, LiNbO₃などの焦電セラミックスがある。最近、圧電現象を利用した超音波電動機が新工業(株)、松下電器(株)によって実用化されつつある。

9. 結晶材料

エレクトロニクスには、多くの結晶材料が活躍している。合成水晶は水晶発振子、水晶共振子、水晶フィルタとして多用されており、合成サファイアはSOS(シリコン・オン・サファイア)などに、GGGは磁気バブルメモリに、BSO(Bi₁₂SiO₂₀)は電界電圧センサ、磁界センサに、BGO(Bi₄Ge₃O₁₂)はX線、γ線のシンチレータとしてそれぞれ重用されている。

最近のエポックは、ソ連に次いで無機材質研究所が先鞭をつけた低圧法合成ダイヤモンドで、続いて、マイクロ波プラズマCVD法、電子線CVD法などが開発され、0.5~1.0 μm厚みのダイヤモンド膜も試作されている。ダイヤモンド膜形成が自在にできるようになれば、その優れた熱放散性から半導体レーザー用放熱基板に、高いヤング率からスピーカー振動板(株)ケンウッド、日本ビクター(株)に、また、N型P型化できれば高機能ICの可能性もある。

合成ダイヤモンドは超硬工具材料としても多用されているが、最近、高温切削特性に優れたcBN(立方晶窒化ほう素)も注目されている。

10. 高分子材料

デュポン社がポリアセタールを開発して以来、エンジニアリングプラスチックは、高機能材料として、産業・民生両分野に広く応用展開しつつある。エレクトロニクス分野においても、耐熱性からエポキシ樹脂、ポリアミドイミド樹脂、不活性からフッ素樹脂など枚挙にいとまがない。

注目材料としては、EMI対策の電磁波シールド材料、ポ

リアセチレンなどの有機半導体、導電プラスチック、さらには(TMTSF)₂X系、(BEDT-TTF)₂X系の有機化合物超電導体などの夢が大きく広がろう。

また、光磁気ディスクの面記録密度を大きく超える光化学ホールバーニングメモリの色素媒体、可逆的光反応を示すフォトクロミックス媒体も見逃せない。

一方、高分子の単分子膜であるLB(ラングミア・プロジェット)膜も、電気絶縁性、光収束性を備えた超薄膜材料として射程距離に入ってきた。

そして、高分子利用の極にソリトンを信号媒体とするGbit級の分子ダイオードが控えている。

11. ミリオン-マテリアルへの指向

このほかにも、形状記憶合金、水素吸蔵金属、高性能繊維材料、高機能分離膜など、新素材のエースは枚挙にいとまがない。

さらに、超微粒子、ファインポリマー、特殊構造物質、完全結晶、分子レベルでのハイブリッド材料、準結晶などの新々素材が研究されつつある。

バイオテクノロジーにおける塩基、プロテイン、酵素、抗体あるいはBRM(生体応答変換物質)なども、人工的につくられるならば、やはり素材の一種とみてもよいかも知れない。

このように、新素材はその極限を追求しつつ、かつその裾野を無限に拡大しようとしており、新素材なくしての先端技術を考えることはできない。

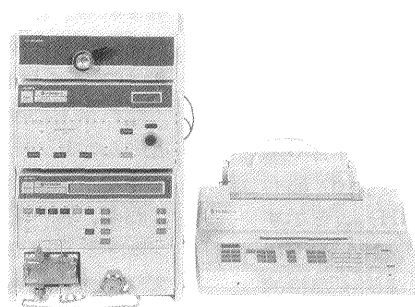
その開発はグローバルな規模で展開しており、コーニンググラス社の光ファイバ、アライド社のアモルファス金属などのような轍を踏まないためには、不断の独創的な研究開発姿勢が必要となろう。

Topics

コントローラを内蔵した L-6200形 日立インテリジェント ポンプ

近年の液体クロマトグラフはシステム化への要求が高まっており、システムコントローラはクロマトグラフに欠かすことのできないユニットとなってきました。この要望に対応するため、新たにコントローラを内蔵したインテリジェントポンプ「L-6200形」を製品化しました。

L-6200形は、L-6000形ポンプの持つ高い流量安定性、幅広い流量範囲等の



日立バイオHPLCシステムII
(蛋白質/核酸分析システム)

構成: L-6200形インテリジェントポンプ
L-4200形UV検出器
オーガナイザ
D-2000形クロマトデータ処理装置

特長と、グラジエント制御を含むシステムコントロール機能を合わせ持った全く新しいタイプのポンプです。また、LC-オーガナイザとの組み合わせにより、システムがコンパクトに構成できます(写真は低圧グラジエントシステ

ム構成例です)。更に、多彩な通信機能を持ち、システムアップへの対応も十分です。

■ 主な特長

- (1) 1 μl/minのマイクロ領域から9.999 ml/minの分取領域までの幅広い流量範囲
- (2) 記憶制御脈流補正方式による高い流量安定性、グラジエント分析でも再現性の良い高感度なデータを実現
- (3) LCDによる対話形操作により、目的のプログラムを容易に作成可能
- (4) 0.5%以下の精密な混合比制御により、グラジエントカーブを正確に実現
- (5) タイマ信号を含む多くの接点入出力端子により、様々なアクセサリーの制御が可能
- (6) PAN(日立独自の分析ネットワーク)及びRS-232C双方向通信を標準装備

報 文

 Si_3N_4 セラミックスの欠陥と界面の解析Microstructural Analysis of Defects and Interphases in Si_3N_4 Ceramics

井村 徹*

(昭和62年6月17日受理)

1. はじめに

窒化ケイ素 (Si_3N_4) は高温構造材料として注目されている。窒化ケイ素それ自身は難焼結性であるため、通常は MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 などを添加して焼結している。そのため、粒界に形成される相が、 Si_3N_4 焼結体の特性に大きく影響を与える。高温強度を改善するには結晶質粒界相が有効であると言われ、 Y_2O_3 や Al_2O_3 がよく用いられている。粒界相の改善は高い強度の材料の開発には不可欠になりつつあり、そのためには、透過電子顕微鏡による微小領域の構造および組成の解析が重要な研究手段となっている。

一方、 Si_3N_4 ウィスカーを、金属あるいは最近ではセラミックス中に分散させた複合材料も開発されている。このような材料では、ベースとなる金属あるいはセラミックスの強度とともに、ウィスカー自身の機械的性質も材料の強度に影響を与える。このような微小なウィスカー内の欠陥の同定には、通常行われている回折コントラストを用いたものよりも、高分解能観察が有効であることを我々は提案した。

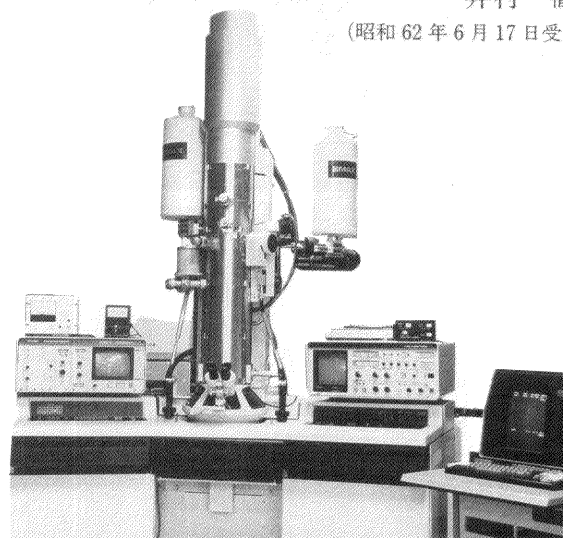
本報告では、はじめに Si_3N_4 ウィスカー中の面欠陥および α/β 相界面の解析を述べ、次に Si_3N_4 - Y_2O_3 焼結体の粒界相および不純物相の解析について述べる。

2. Si_3N_4 ウィスカー中の面欠陥と界面の解析2.1 高分解能電顕法による Si_3N_4 ウィスカー中の面欠陥

金属などの物質中の転位、面欠陥などの変位ベクトルは、通常回折コントラスト実験により決定される。しかし、多くのセラミック材料のように格子定数の大きな物質では、two beam 条件を得たり、十分小さな径の対物しほりを用いることが困難な場合がしばしばある。そこで我々は、異なった方向から撮影した高分解能電顕像から面欠陥の変位ベクトルを決定した。

試料には、シリカ還元窒化法により製造された、タテホ化学工業製 α - Si_3N_4 ウィスカーを用いた。試料をエタノール中でマイクログリッド上に分散させ、電顕試料とした。

面欠陥の変位ベクトルを決定するには、少なくとも欠陥面に平行な二つの方位からの格子像が必要である。ウィスカー中に存在する (0001) 面欠陥の変位ベクトルを決定するために、同一の欠陥から $[2\bar{1}10]$ 方位と、 $[10\bar{1}0]$ 方位からの格子像を得た。図1に、それぞれ同種の面欠陥から得られた $\langle 2\bar{1}10 \rangle$ と $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方位からの格子像を示す。同図(a)では、面欠陥を挟んで格子間隔の約 $\frac{2}{5}$ の格子のずれが観察された。一方、同図(b)では同一の面欠陥を挟んで格子のずれは観察されなかった。また、いくつかの $\langle 2\bar{1}10 \rangle$ と $\langle 10\bar{1}0 \rangle$



H-800NA形日立200kV分析電子顕微鏡

方位からの格子像のペアのうちに、同図(c)に示すように $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方位の格子像に、面欠陥を挟んで格子間隔の約 $\frac{1}{10}$ の格子のずれが観察されるものが見いだされた。それぞれの方位からの格子のずれの観察結果を、 $\{0001\}$ 面の結晶格子上に示すと、図2のようになる。これらの観察から (0001) 面欠陥の変位ベクトル $\vec{R}$ は $3a/5\langle 10\bar{1}0 \rangle$ と決定される。

α - Si_3N_4 の結晶構造は、 SiN_4 四面体が図3に示すように積層した構造と考えることができる。図3に示した直方体が、 α - Si_3N_4 の単位胞である。このモデルにおいて、(0001) 面を挟んで上下の結晶を $3a/5\langle 10\bar{1}0 \rangle$ だけずらすと、図4に示すように SiN_4 四面体は、互いにほとんど歪むことなく結合する。このことから、この面欠陥は (0001) 面に存在して $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ へ $3/5a$ だけ格子がずれた積層欠陥と考えられる。

2.2 Si_3N_4 ウィスカー中の α/β - Si_3N_4 界面

試料中に、 α - Si_3N_4 ウィスカーと著しく形状の異なったウィスカーが、ごくわずかではあるが見いだされた²⁾。このタイプのウィスカー上には、多数のドロップレットが存在していた。ウィスカー本体とドロップレット部分からの制限視野回折パターンを図5(a), (c)に示す。また、同一のウィスカーを異なった方位に回転させ、ウィスカー本体とドロップレットから得た回折パターンを同図(b), (d)に示す。回折パターンを解析すると、ウィスカー部分は β - Si_3N_4 であり、ドロップレットの部分は α - Si_3N_4 であることが分かった。低温相の α - Si_3N_4 に対して、 β - Si_3N_4 は $1,500^\circ\text{C}$ 以上の高温で存在する³⁾と言われている。これまで α/β 相界面は観察されていない。同図a, b, c, dのそれぞれの方位を、それぞれの相のステレオマップ上に示したものを、図6(a), (b)に示す。この図から α/β - Si_3N_4 は、 $[2\bar{1}10]_\alpha // [2\bar{1}10]_\beta$,

* 名古屋大学 工学部 教授 理博

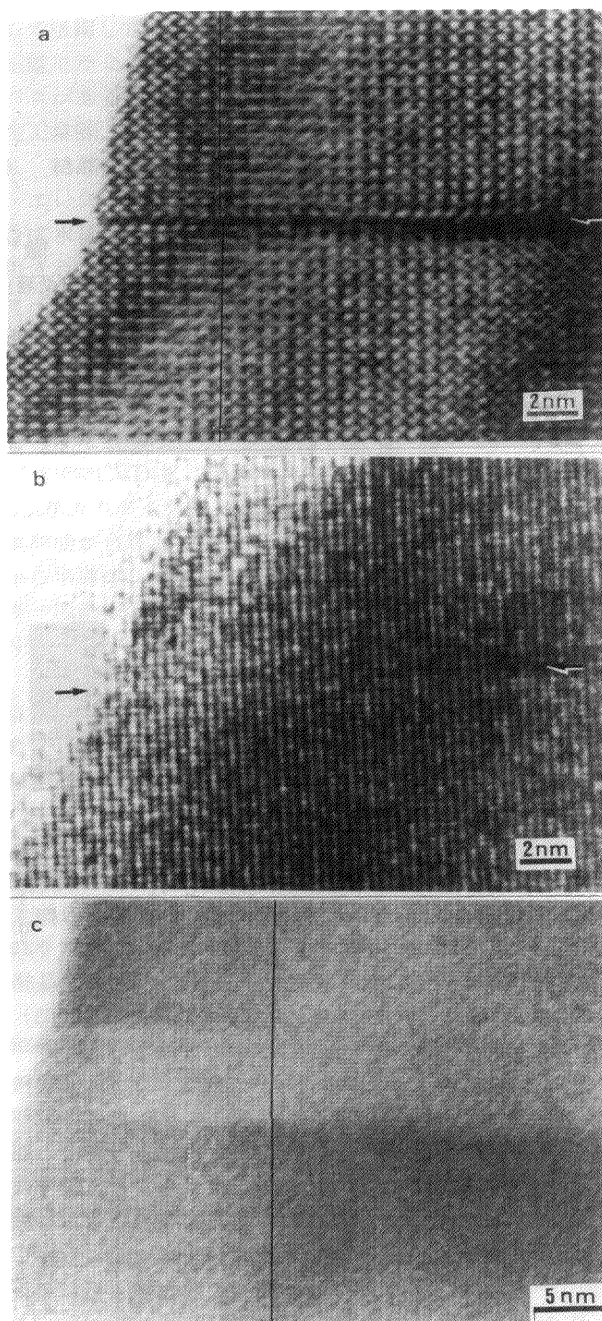


図1 α - Si_3N_4 中の(0001)面欠陥の $\langle 2110 \rangle$ 方位(a)と、 $\langle 1010 \rangle$ 方位(b, c)からの格子像

(0001) $_{\alpha}$ // (0001) $_{\beta}$ で示されるトポタクティックな関係で接合していることが分かった。図7から $\alpha/\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ 界面には、転位網などは形成されていないことがわかる。 α - Si_3N_4 と β - Si_3N_4 の格子定数はa軸方向についてほぼ等しく、c軸方向については α は β の約2倍である。また、 α 相も β 相も、 SiN_4 四面体の積層構造から構成されているため、二相がa軸およびc軸を共有するトポタクティックな方位関係で接合すると、低エネルギーの界面を形成することが可能であると考えられる。

3. Si_3N_4 - Y_2O_3 焼結体の粒界相および不純物相の解析

Y_2O_3 焼結助剤に用いた Si_3N_4 焼結体は、結晶質粒界相を持つことが知られている⁴⁾が、ガラス質粒界相を持つMgO添加

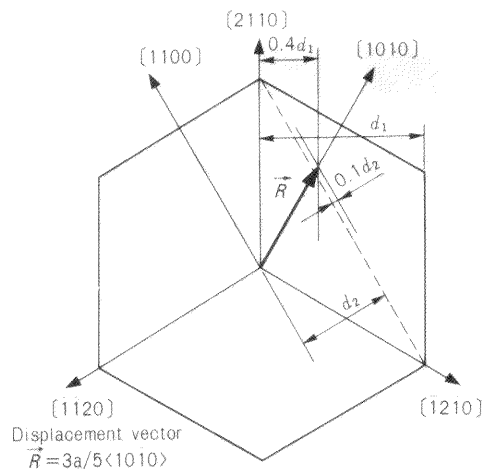


図2 欠陥面での格子のずれ[図1(a), (b)および(c)]から決定された(0001)面欠陥の変位ベクトル $\vec{R}$

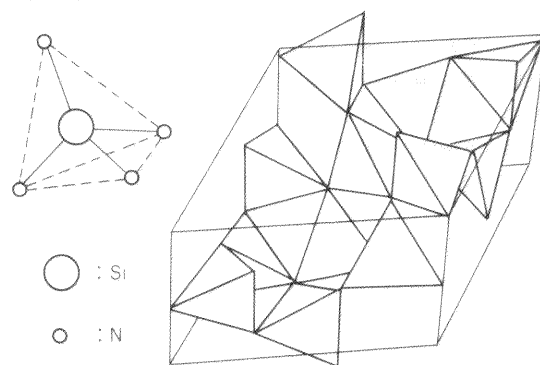


図3 α - Si_3N_4 四面体積層モデル

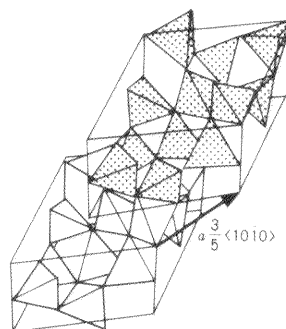


図4 (0001)面上の積層欠陥のモデル

Si_3N_4 焼結体と比べて、透過電顕による微細構造の解析はあまり行われていない。ここでは、6wt% Y_2O_3 を含有するホットプレス Si_3N_4 焼結体(米国Norton社製: NCX-34)の分析電顕による解析について述べる。

電顕試料は通常はアルゴンイオンミリングによって作製した。試料は、堀場製のultra-thin window (UTW) タイプのEMAX-2200エネルギー分散型X線(EDX)分析装置を装備した日立製H-800NA透過電子顕微鏡によって、加速電圧200kVで観察した。この装置は数ナノメートルの電子線プローブでボロンより重い元素の分析が可能である⁵⁾。

図8に、この試料の典型的な微細構造を表している低倍の明視野像を示す。 Si_3N_4 相は六角形状あるいは細長い形状をしている。粗大化した粒には、この写真では明瞭ではないが、しばしば直線的な孤立した転位や絡みあった転位が含まれている。イットリウムを含む相は多くは三角形の

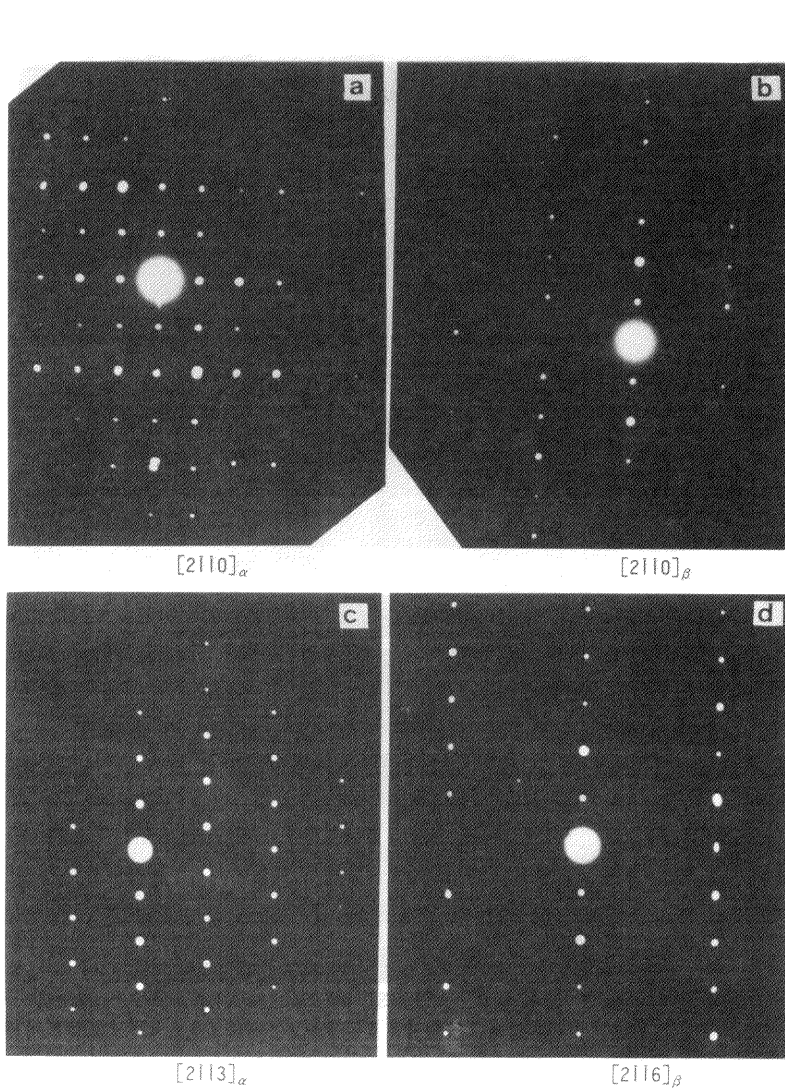


図5 ウィスカー(a, c)とドロップレット(b, d)からの制限視野回折パターン

もので、 Si_3N_4 粒の隅に粒界相として存在している。その大部分は、回折図形からイットリア含有窒素アパタイト ($\text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$)⁶⁾であることが分かった。また粒界三重点あるいは四重点に黒いコントラストをもつ相が見られた。これらはFeあるいはMn, TiなどとともWを含有するシリサイド (WSi_2)であることが回折図形とEDXから分かった。この相は、原料の Si_3N_4 粉末作製の際に用いられたWCボールミルから混入したWCが、焼結の際に Si_3N_4 と反応して生じたものと考えられる。W相の近くにはしばしば多数の面欠陥を含むSiC相が図9に示すように観察された。この相も Si_3N_4 とWCの反応によって生じたものと推察される。

粒界について更に詳しく高分解能電顕法によって調べた。図10は二つの Si_3N_4 相どうし(a)および Si_3N_4 相と $\text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$ 相(b)、 Si_3N_4 相とSiC相(c)間の粒界フィルムを示す。これらの粒界フィルムは、すべてアモルファスであることが分かる。これは、 Y_2O_3 を添加した Si_3N_4 ではホットプレス中に、結晶質の Si_3N_4 、 $\text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$ 、SiC、 WSi_2 などが液相から晶出し、それらの結晶相は完全にガラス相でぬれていることを示唆している。 Si_3N_4 結晶粒どうし間では、小傾角粒界が観察されるが、それは粒界のぬれによっ

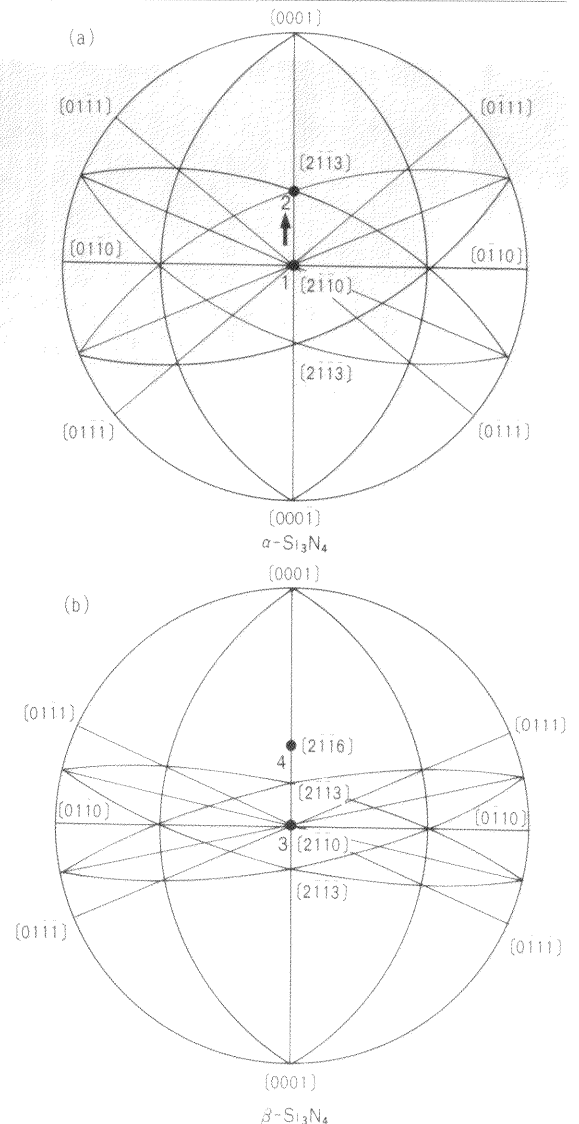


図6 α および β - Si_3N_4 のステレオマップ上に示した図5のそれぞれの回折パターンの方位関係。

図中の点1, 2, 3, 4は、それぞれ図5のa, b, c, dに対応する

て生じるのではなく、むしろ Si_3N_4 を生成させる窒化の段階でSi粒が集合して生じるのではないかと考えられる。

UTW-EDXによる組成分析も行った。図11には、 Si_3N_4 (a)および $\text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$ (b)、SiC(c)相からのEDXスペクトルを示す。UTW検出器を用いているので、低元素番号のCおよびN, Oを明瞭に観察できる。 $\text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$ 相からのEDXスペクトルは他の金属成分が存在していないことを示している。このことは、10 mol% Y_2O_3 を添加した Si_3N_4 セラミックスの粒界相であるメリライト ($\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_7\text{N}_2$)⁷⁾では、不純物金属元素の濃縮が見られること⁷⁾と対照的である。窒素アパタイトは希土類金属でしか形成されていない⁶⁾ために、他の金属が含まれないと考えられる。

粒界フィルムからだけのEDXは得られなかったが、粒界三重点のアモルファスポケットからのEDXは約4 nmの電子線プローブを用いて観測できた。図12には粒界三重点の高分解能像(a)および微小プローブによる回折図形(b, c, d, e)、UTW-EDXスペクトル(f, g)を示す。領域AとBは Si_3N_4 相、DはFeを含有した WSi 相とともに結晶である。一

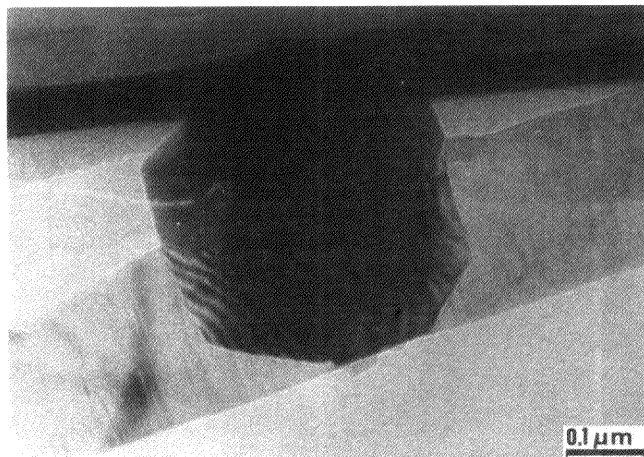


図7 α/β - Si_3N_4 界面の透過電子顕微鏡像

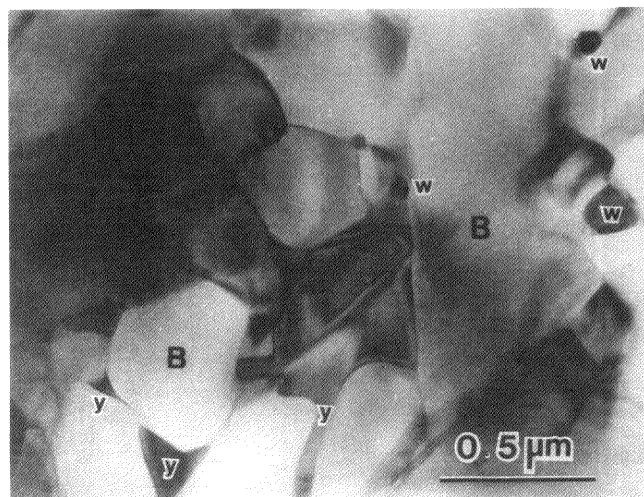


図8 Si_3N_4 - Y_2O_3 セラミックスの典型的な組織を表す明視野像
B, y, wはそれぞれ Si_3N_4 , $\text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$, WSi_2 相を示す

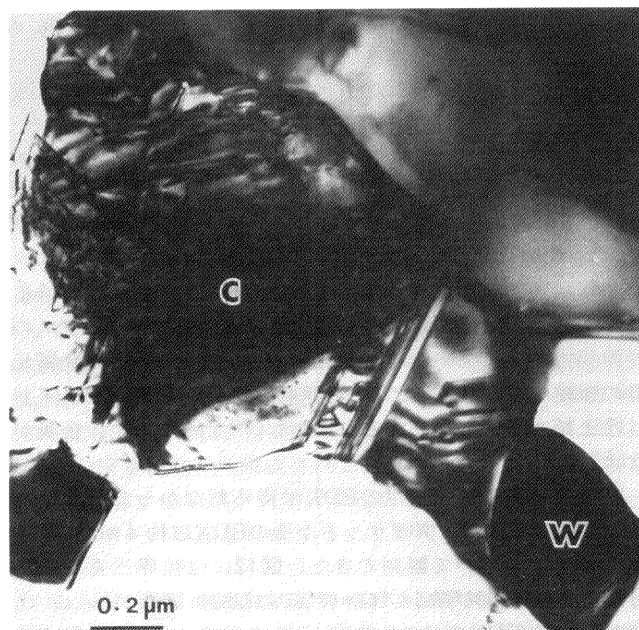


図9 多数の積層欠陥を含むSiC相(C)とそれに接する WSi_2 相(W)

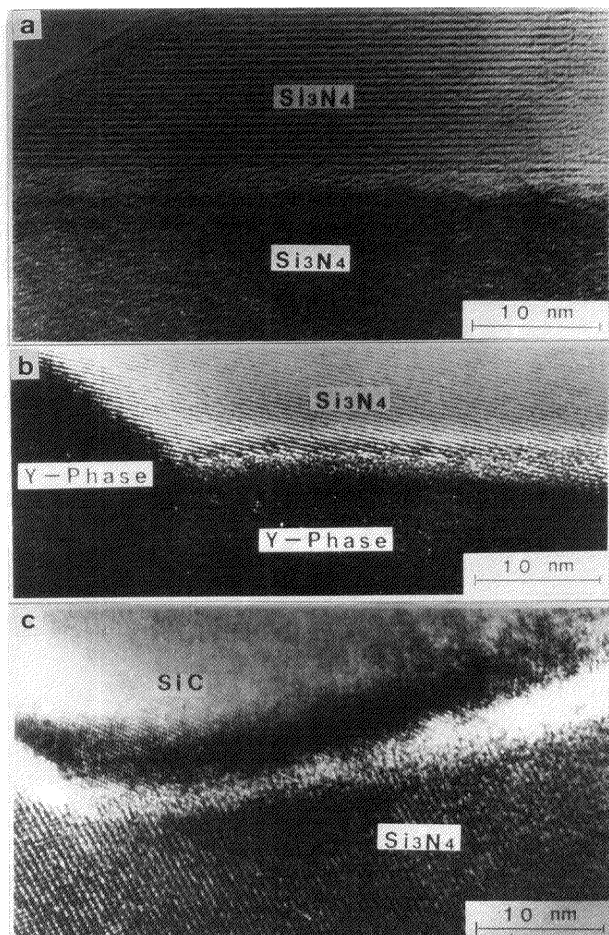


図10 Si_3N_4 相どうし(a), Si_3N_4 相と $\text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$ 相(b), Si_3N_4 相とSiC相(c)間に存在するアモルファスフィルムを示す高分解能像

方、領域Cはアモルファス相で、粒界相が $\text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$ であるのに対して、イットリウムケイ素ガラスである。この相は窒素を含まないことが注目される。また先に述べたように、粒界相の $\text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$ では不純物金属元素の濃縮が見られなかったが、それらの不純物元素は WSi_2 相へ濃縮していると考えられる。主として実験を担当された黒田光太郎、佐々木勝寛、坂公恭、上野武夫氏らに感謝する。

参考文献

- 1) K. Sasaki, K. Kuroda, T. Imura, H. Saka and T. Kamino : J. Electron Microsc., **34**, 414 (1985)
- 2) K. Sasaki, K. Kuroda, T. Imura and H. Saka : Proc. 11th Int. Cong. Electron Microsc., Kyoto, 1986, Vol. 2, p. 965
- 3) D.S. Thompson and P.L. Pratt : in G.H. Stewart (Ed.), Science of Ceramics, Vol. 3, Academic Press, New York, 1967, p.33
- 4) G. Gazza : Am. Ceram. Soc. Bull., **54**, 778 (1975)
- 5) T. Kamino, Y. Ueki, K. Kuroda, H. Saka and T. Imura : Proc. 11th Int. Cong. Electron Microsc., Kyoto, 1986, Vol. 1, p. 571
- 6) L.J. Gauckler, H. Hohnke and T.Y. Tien, : J. Am. Ceram. Soc., **63**, 35 (1980)
- 7) D.R. Clarke and G. Thomas : J. Am. Ceram. Soc., **60**, 491 (1977)

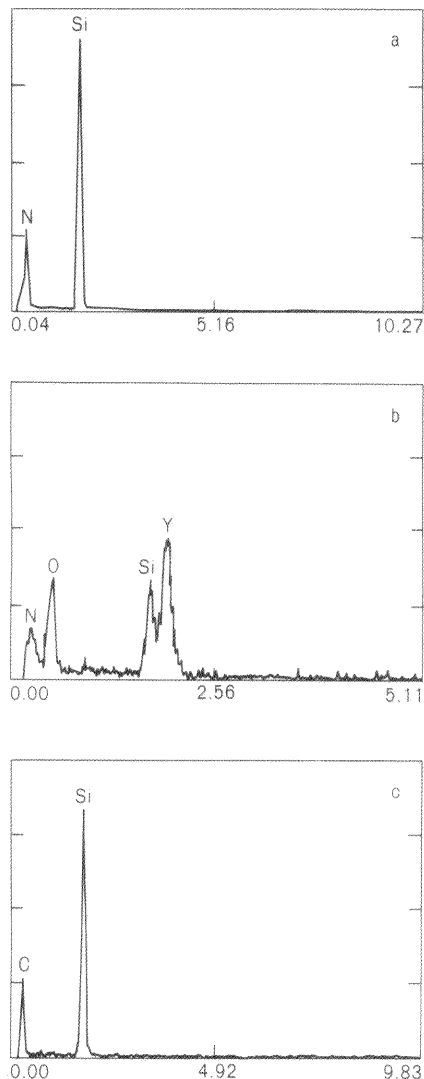


図11 Si₃N₄(a), Y₁₀(SiO₄)₆N₂(b), SiC(c)相からのUTW-EDXスペクトル

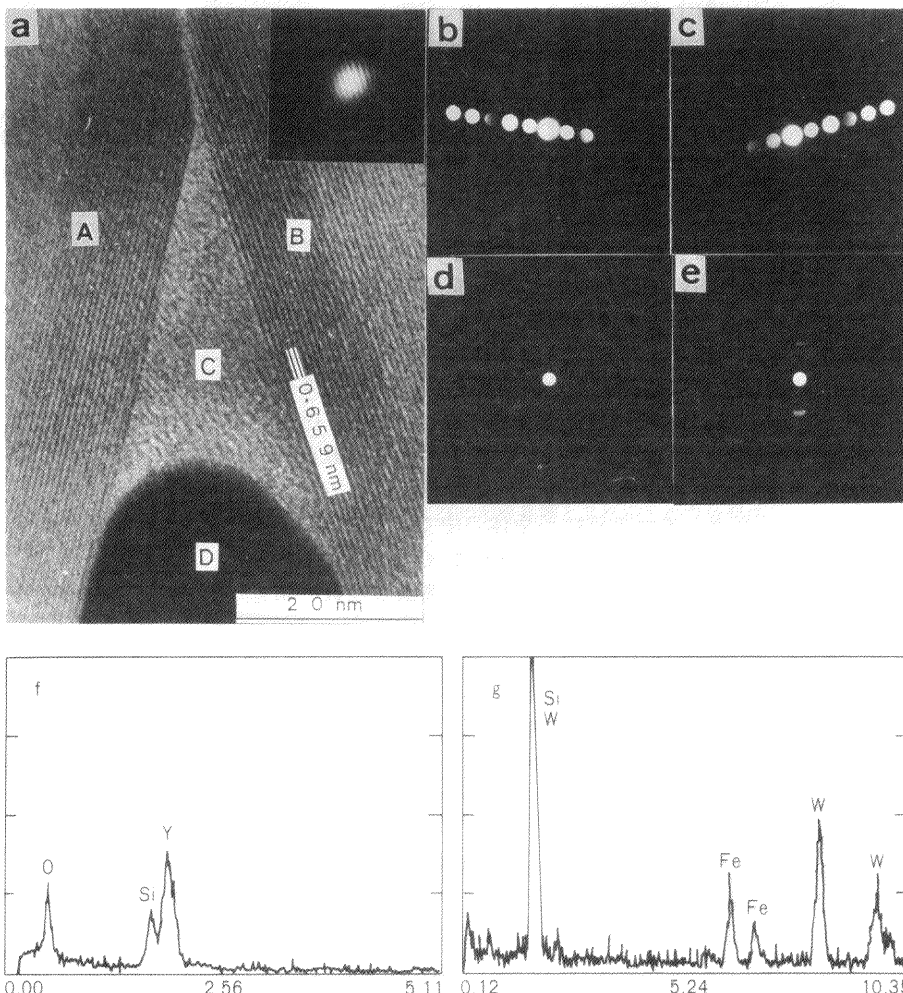


図12 アモルファスポケット周辺の高分解能像(a)および領域A, B, C, Dから得られた微小領域回折図形(b, c, d, e)ならびに領域C, Dから得られたUTW-EDXスペクトル(f, g)

Topics

第48回分析化学討論会 開催さる

首記の討論会が6月4、5日と鳥羽の小涌園で開催された。毎年参加人員が増えており、今年は登録人員が500人を突破するのではないかと期待されていた。幸い当社の奥本豊治君がこの500

番目に当たり、山本会長から記念品が授与された。

発表演題は240件で、やはりクロマトグラフ関係が多く、全部で75件にも達した。その次が原子分光の関連で52件あり、米国のピッツバーグ会議と同じような動向を示していた。今回特に顕著な動きは超微量分析が多く、Sub-ppbの分析が至るところに見られ、しかもかなり高精度の分析がなされていることである。しかし、ピッツバーグ会議といささか相違するのはcharacterizationに関する発表が比較的少ないことであった。

当社も13件の発表をさせていただいた。特にベイクアウトイオンクロマトグラフィーのような常識とは相反するものや、多元素同時分析が可能な原子吸光分析、Fe/Ni合金で再現性がCVで0.1%以下の高精度分析などは、新しい分析技術の一翼を担うものと思われる。

展示会は小規模ながらパネル展示が主体であったが、ポスターセッションのような感があり、今後の展示方向を示すような印象を受けた。

(保田和雄 記)

クラスターイオンビーム技術

Ionized Cluster Beam Technique

山田 公* 白井 博明* 高木 俊宣*

(昭和62年7月10日受理)

1. はじめに

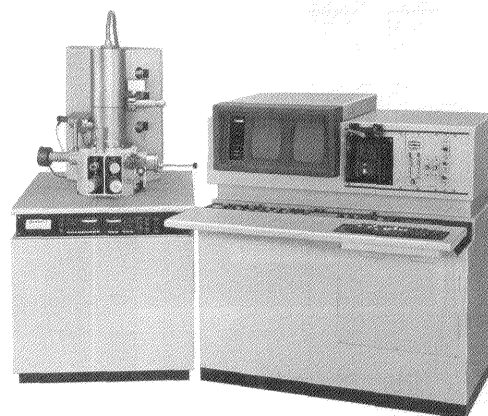
新素材、新機能材料など材料開発が活発になるにつれて、新しいプロセス技術の開発が重要になってきた。その中でも、イオンビームを用いる薄膜形成プロセスは、蒸着粒子に運動エネルギーを与えたり、またこれを活性化して用いるので、熱的手法では期待できない特長をもつ。クラスターイオンビーム(ICB)技術は、蒸着粒子をクラスター化したのちイオン化し、膜形成に適した数電子ボルト～数百電子ボルトの運動エネルギーを与えて、これを制御して基板に蒸着する¹⁾。ICB蒸着は蒸着粒子全体の中でイオン化している量はごく僅かであるが、膜形成過程をイオンのエネルギーやイオン化量を変えて制御するので、薄膜の性質や結晶性、組成の制御性が良く、各種金属、半導体、絶縁膜の形成が可能である。

ICB蒸着では、低温結晶成長、極薄多層膜形成、超平坦膜形成、高密度膜形成、高付着力膜形成などが期待できるが、特に(1)エピタキシャル成長範囲の拡大(AlのSi、 Al_2O_3 、 CaF_2 、GaAs基板上的エピタキシー、ミスフィット約25%)、(2)結晶系の制御(CdTeにおける六方晶、立方晶の制御、 TiO_2 におけるアナターゼ、ルチルの制御と変換)、(3)有機薄膜の合成、などに特長がみられる。

本報では、ICB法を概説したのち、薄膜形成過程の特長を、通常困難とされているAlのSiや CaF_2 基板上へのエピタキシャル成長とその過程を顕微鏡観測した結果について述べる。

2. クラスターイオンビーム技術

イオンビームプロセスでは、低エネルギー(数電子ボルト～数百電子ボルト、特に100 eVまで)で大電流が必要である。原子状あるいは分子状のイオンを20 eV以下の低速で500 μA 以上輸送することはイオン空間電荷効果に基づく障害のため事実上困難である。ICB蒸着では、高温に加熱したるつぼの小孔から蒸気を噴出させ100～2,000個の原子が互いに緩く結合した塊状原子集団、すなわちクラスターを作り、これに電子のシャワーを浴びせてクラスター構成原子のうち1個の原子をイオン化したクラスターイオンビームを用いる。10 kVの加速電圧 V_a でクラスターに10 keVのエネルギーを与えても、個々の原子のもつエネルギーは5～100 eVとなり、1 mAの電流は、もしクラスターの構成原子数を平均1,000個とすれば、1 Aに相当する。このため、等価的に膜形成に適した低エネルギー大電流輸送が実現できる。そのうえ、クラスターは互いに緩く結合した原子集団であるため、基板照射時にこわれて個々の原子となり入射



S-800形日立走査電子顕微鏡

エネルギーは基板表面上でのマイグレーションエネルギーに変換される。入射エネルギーを変えると、表面での拡散エネルギーが自由に制御できるので、低温で新材料の合成が期待できる。

3. Alエピタキシャル成長の観測

3.1 Al/Si構造

Alは格子定数 $a_0=4.04 \text{ \AA}$ (室温)の面心立方格子をもつ。一方Siは格子定数 $a_0=5.43 \text{ \AA}$ のダイヤモンド型構造で、Alとは結晶構造も格子定数も異なる。両者の(111)面でのミスフィットは25%にも及ぶので、AlのSi上のエピタキシャル成長は困難であると言われていた。ICBを用いるとSi基板上に室温で広い面積で厚いAl膜をエピタキシャル成長させることが分かった。膜の結晶性はイオンの加速電圧0～数千ボルトの間で加速電圧を高くする程良好になり、熱的、電気的にも非常に安定である²⁾。

試料は、純Al金属をICBによって加速電圧 $V_a=3 \text{ kV}$ 、イオン化電子電流 $I_e=100 \text{ mA}$ で基板温度 T_s =室温で蒸着したものを用いた。

試料表面の結晶性を75 keV反射形電子線回折(RHEED)で、膜内部の結晶性を100 keV透過形電子線回折(TED)で観測してエピタキシャル成長を確認した。図1はSi(111)基板上にAlを4,700 $\text{\AA}$ 蒸着した膜の(a)RHEED像、(b)はTED像とその指数づけである。(c)はこれらの関係から決定した結晶の成長方位関係を示す。図2はSi(100)上に成長させた場合の(a)RHEED像、(b)TED像および(c)成長の方位関係を示す。Si(111)上ではAlはSi基板上に、

$$\text{Al}(111) // \text{Si}(111), \text{Al}(\bar{1}10) // \text{Si}(\bar{1}10)$$

の方位関係で成長し、Si(100)上では、

$$\text{Al}(110) // \text{Si}(100), \text{Al}(001) // \text{Si}(011)$$

* 京都大学 工学部 附属イオン工学実験施設

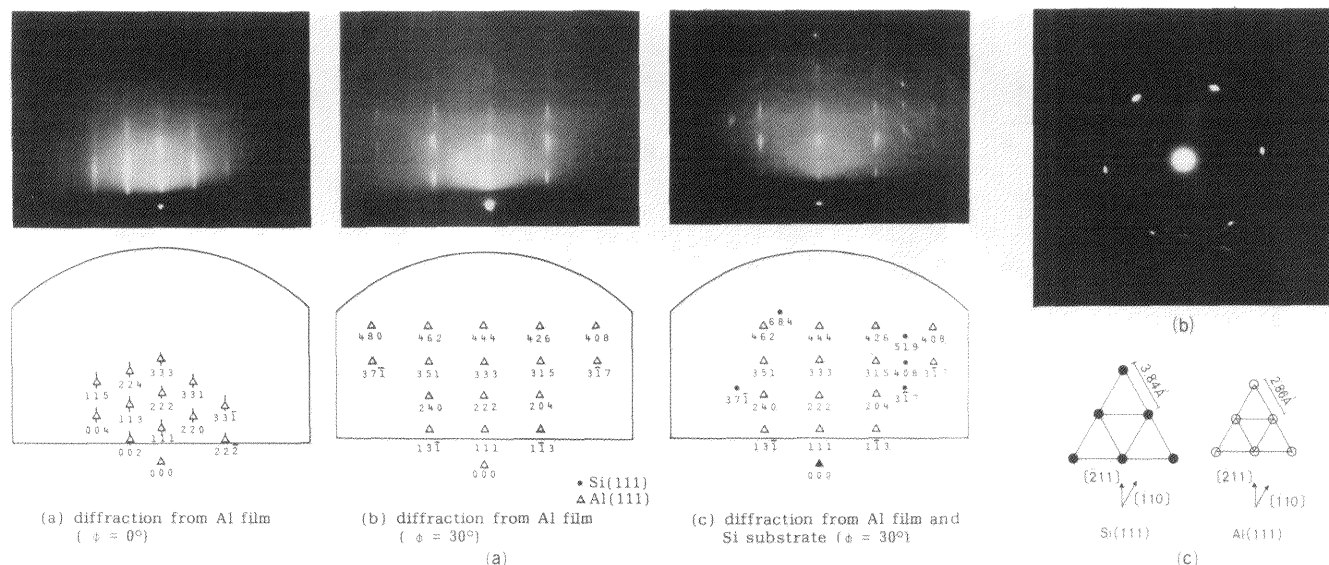


図1 Si(111)上に蒸着したAl膜の(a) 反射電子線回折像とその指数づけ, (b) 透過電子線回折像および(c) Al成長層と基板Siとの方位関係

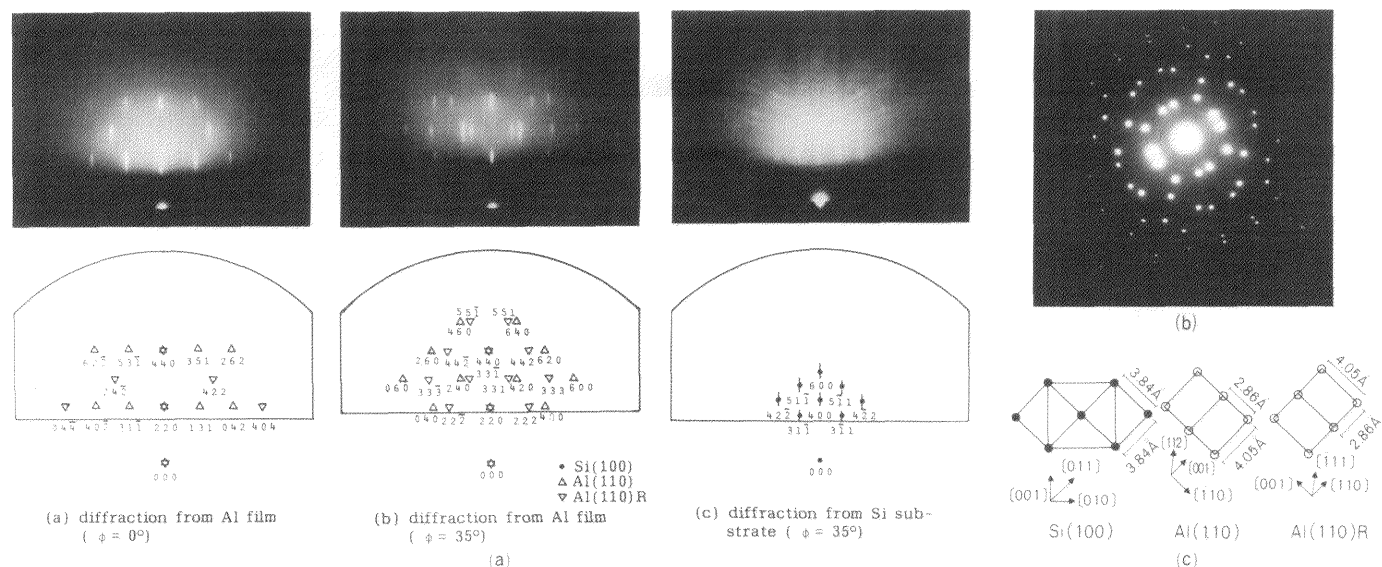


図2 Si(100)上に蒸着したAl膜の(a) 反射電子線回折像とその指数づけ, (b) 透過電子線回折像および(c) Al成長層と基板Siとの方位関係

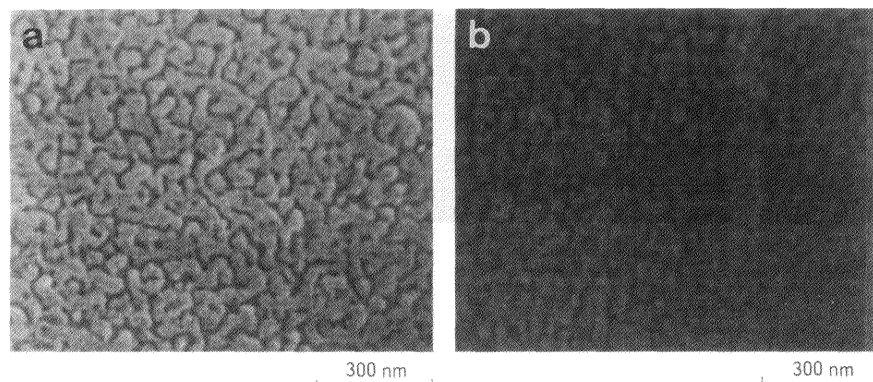
の方位関係をもつ結晶Al(110)と、これを90°面回転した結晶Al(110)//Si(011)が成長していることが示された。

Si(111)基板に平均膜厚6 nmのAlを蒸着し、膜形成の初期表面状態を走査形電子顕微鏡 (SEM) と75 keV RHEEDで観測した。図3に基板温度を室温にして(a) $V_a = 0$ kVで蒸着した場合、(b) $V_a = 3$ kVで蒸着した場合の表面SEM像と、それに対応するRHEED像を(c)および(d)に示す。同図は、Si基板上にAlがアイランド状に成長し、成長が進むにつれて合体するが、連続膜が形成される前にすでに方位のそろった単結晶状態を示す膜が形成されていることを示す。アイランドの形状は複雑な曲線からなるが、加速電圧の影響は顕著に像には現れない。基板温度を400℃に保って蒸着した場合は、図4に示すように加速電圧の影響

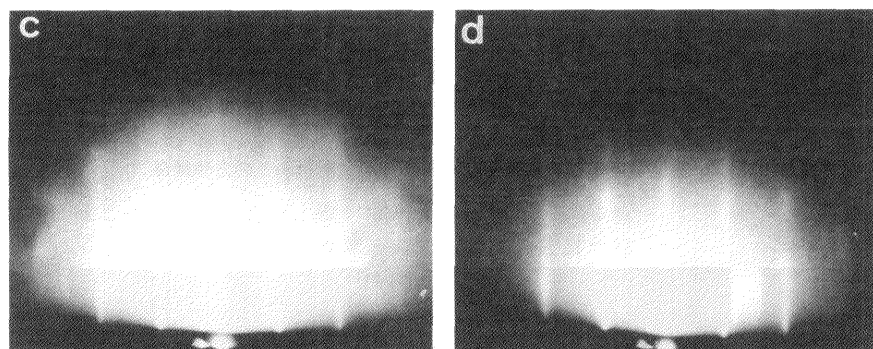
が強く現れる。図5(a)~(d)の各条件は図4のそれと同様である。加速電圧が0の場合は円形のアイランドが成長し、その密度は約 6×10^{10} 個/cm²である。加速電圧が3 kVの場合は、平坦なアイランドになる。ICB蒸着では、このように膜形成プロセスが制御できることが分かった。なお、Al(111)/Si(111)系ではSiとAlの界面に両者の格子ミスフィットを緩和する三つの異なる方位でSi基板から数nmの範囲にわたってAl(100)のエピタキシャル成長層が混存していることが別の測定で確かめられている²⁾。

3.2 全エピタキシャルAl/CaF₂/Si構造

ICBを用いてSi基板上にCaF₂をエピタキシャル成長させ、さらにその上にAlを成長させた。一般にCaF₂とSiの組み合わせでは、格子ミスフィットは小さい(0.6%)が熱膨

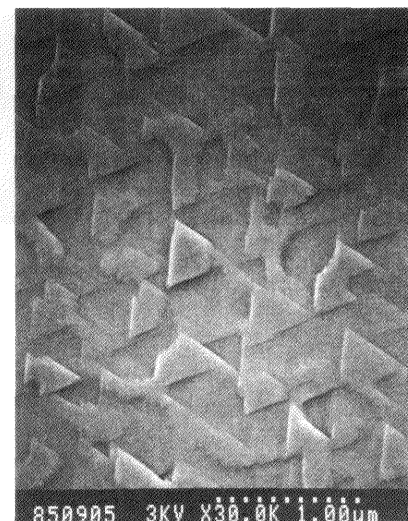


SEM micrographs

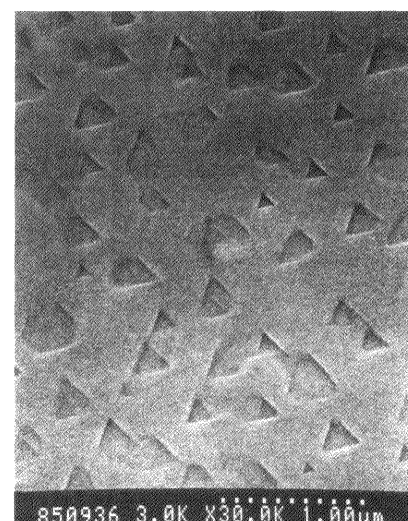


RHEED patterns

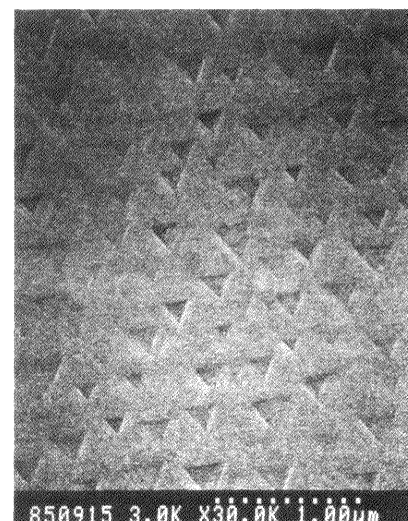
図3 Si(111)上に基板温度室温で蒸着したAl成長層の(a) 初期状態のSEM像と(b) RHEEDパターン



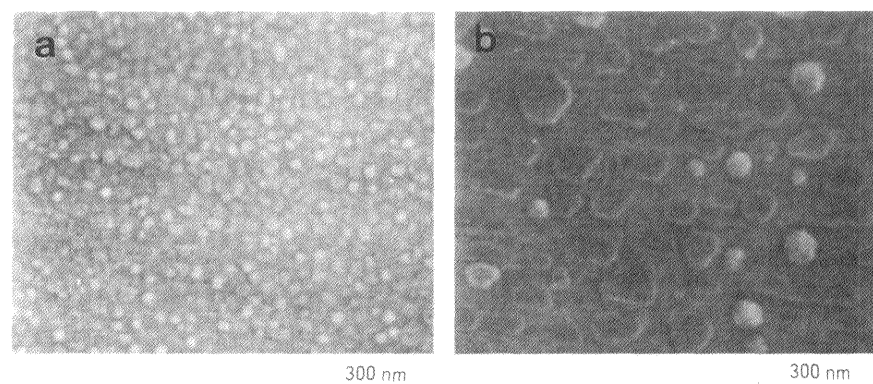
(a)



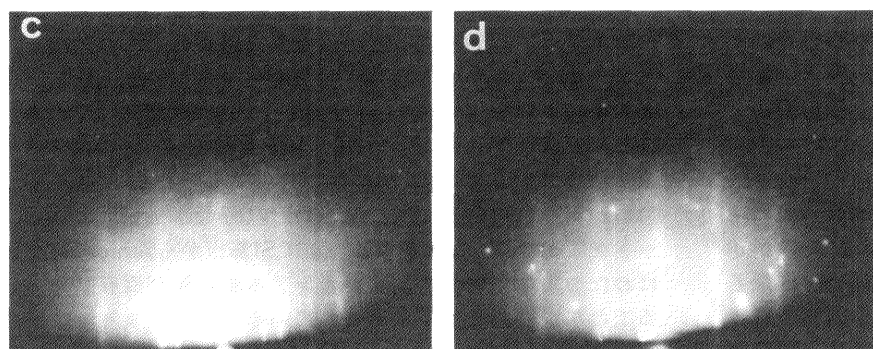
(b)



(c)

図5 Si(111)基板上に加速電圧を変えて作成したCaF₂膜のSEM像, 加速電圧 (a) 0 kV, (b) 1 kV, (c) 3 kV

SEM micrographs



RHEED patterns

図4 Si(111)上に基板温度400°Cで蒸着したAl成長層の(a) 初期状態のSEM像と(b) RHEEDパターン

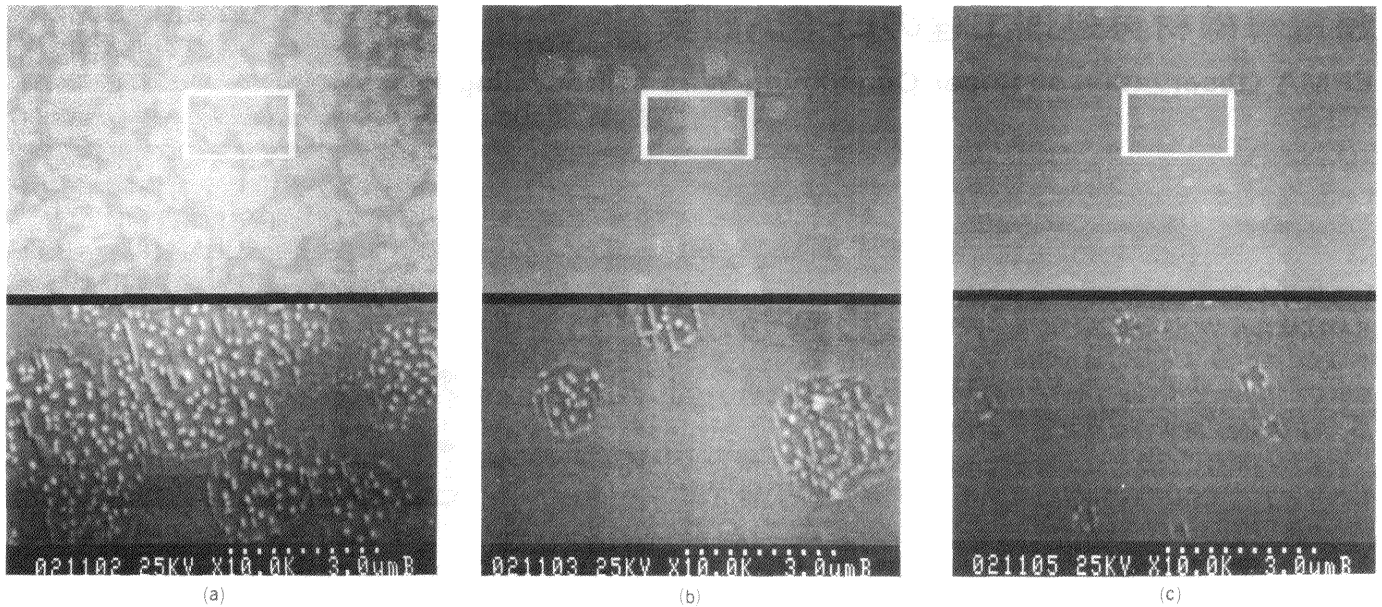


図6 異なる加速電圧でSi(100)基板上に形成したCaF₂膜の成長初期段階のSEM像, 加速電圧(a) 0 kV, (b) 3 kV, (c) 5 kV

張係数の差が大きく (Si: $2.5 \times 10^{-6}/K$, CaF₂: $19 \times 10^{-6}/K$ at 300K) クラックが生じやすい。またSi(100)上では表面の凹凸が激しい。ICB法によって、これらの特性が制御できるかどうかを検討した。

図5はSi(111)上に種々の加速電圧で蒸着したCaF₂のSEM像を示す。蒸着時、加速電圧の増加とともに、クラックやミクロな凹凸が減少し、表面の極微な三角形のファセットの形成も抑制され平坦化が進むことが分かった。図6は基板温度600℃で5 nm相当のCaF₂をSi(100)に加速電圧3 kVで蒸着した表面のSEM像を示す。加速電圧が0 Vでは、CaF₂は基板のほとんどの部分は3次元的にアイランド成長しているが、加速電圧を増加すると平坦な膜が形成され、クラックも見当たらない。

約300 nmの厚みのCaF₂膜をSi(111)上にエピタキシャル成長させた後、加速電圧5 kVで約300~400 nmのAlをエピタキシャル成長させた。基板温度は室温である。これらの間のエピタキシャル関係はAl(111)/CaF₂(111)/Si(111): Al($\bar{1}10$)//CaF₂($\bar{1}\bar{1}0$)//Si($\bar{1}10$)であった。CaF₂上にAlをエピタキシャル成長させる場合ミスフィットは26%にも達する。この場合もCaF₂とAlの界面で膜厚数nmまではいろいろな方位を持ったエピタキシャル成長層が存在するが、その後は単結晶膜になることが回折像から明らかにされている³⁾。

これらの全エピタキシャル層は、熱的に安定で500℃、30分のアニールでも、ヒロックやボイドの形成はみられない。図7(a)は、ICBによって成長させたAl/CaF₂/Si(111)膜のアニール後のAl表面のSEM像を、図7(b)はAlを真空蒸着法で作成した場合を示す。ICB膜は熱的に極めて安定であることが示されている。

4. 結 言

ICB蒸着によってAlやCaF₂膜をSi基板上に、エピタキシャル成長させ反射形・透過形電子線回折およびSEMを用い

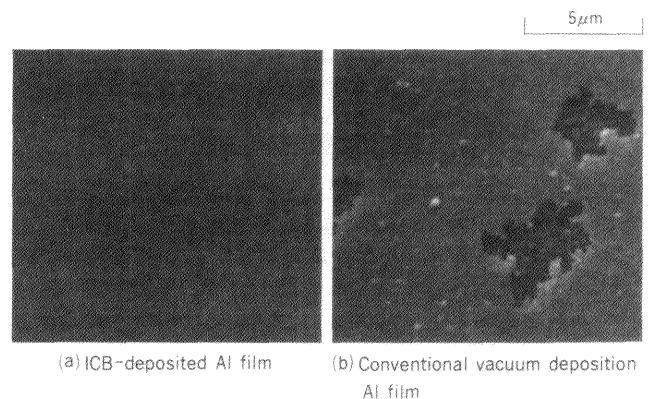


図7 Si(111)基板上にICB法でエピタキシャル成長させたCaF₂膜上に、さらに(a) ICB法および(b) 真空蒸着法で作成したAl膜の450℃ 30分アニール後の表面SEM像

て結晶性、成長過程を観測し、ICBによる薄膜形成の特長を明らかにした。この結果ミスフィットが25%以上あるAl/Si、Al/CaF₂の組み合わせでもエピタキシャル成長し、膜形成の初期過程が、ICBのイオン加速電圧の変化によって制御できることが明確に観測できた。

本研究に使用した電子顕微鏡は日立H-800, HU-11D, S-800ほかである。

参考文献

- 1) 高木：応用物理, 55巻, 第8号 (1986) pp.746~763.
- 2) I.Yamada and T.Takagi: IEEE Transactions on Electron Devices, Vol.ED-34, No.5 (1987) pp.1018~1025.
- 3) I.Yamada, L.L.Levenson, H.Usui and T.Takagi: Mat. Res. Symp. 1987 Spring meeting, April 21~25, 1987, In printing.

超電導線材再処理工程のEPMA観察

EPMA Observation on Super Conducting Wire in Recycling Process

南條 道夫* 佐藤 雄孝* 佐藤 史生* 伊藤 良雅*

(昭和62年7月10日受理)

1. はじめに

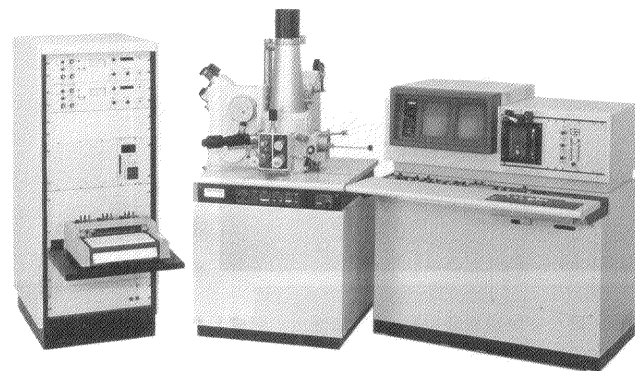
最近超電導セラミックスが常温の T_c を目指して開発が急がれている。今年6月には100Kの T_c が報告され、線材化、薄膜化によって J_c も従来の合金・化合物に迫ろうとしている。正に20世紀最大の発見と言えよう^{*1)}。

一方、従来型の合金や化合物超電導体は実用化され、核融合用磁石、NMRCT用磁石、磁気浮上車用磁石などに用いられている。

これらの新酸化物セラミックス高温超電導体や従来の合金・化合物低温超電導体は、レア金属のY, La, Nb, Gaなど高価な素材を用いており、その使用量が増加すれば、より安価な原料や容易な製造プロセスが求められるのは他の新素材同様であろう。コスト低減化の一方策としてスクラップの回収再利用がある。従来型の超電導体Nb・Ti, Nb・Zr合金やNb₃Sn, V₃Ga化合物からのレア金属の回収は重要なテーマであろう。実用超電導線材の具備すべき条件としては、(1)優れた特性(T_c , H_c , J_c), (2)優れた加工性および(3)安価で大量供給可能など、コストパフォーマンスが要求される情勢であり、セラミックス超電導体が上記の特性を得るまでの間、Nbを中心とした超電導体の実用化の担い手であると考えられ、超電導線材からのNbのリサイクルを行い、超電導線材のコスト低減を検討した。

2. 超電導線のキャラクタリゼーション

レアメタルスクラップからレア金属の回収を行う場合、スクラップのキャラクタリゼーションが不可欠である。すなわち、(1)目的レア金属の品位、(2)存在形態(合金、複合材、化合物など)、(3)共存する他の元素の形態、量、を把握する必要がある。キャラクタリゼーションの結果によりスクラップを製錬工程のどの部分に戻すかが決定される。たとえば、純金属のスクラップ(home scrap, 新屑)ではそのまま再溶解し、インゴットにする。一方、消費者に製品として組み込まれた形態で手渡され、数年後廃棄されたスクラップ(absolute scrap, old scrap, 古屑)では、共存する他の部品があり目的レア金属の汚染が激しい。このため、単に溶解のみでは再処理が困難であり、複雑な分離・精製工程を必要とすることになり、リサイクルの経済性を大きく損なう。ここでは日立電線(株)土浦工場で製造されたNb・Ti線材とNb₃Sn線材からのNbリサイクリングを試みた^{*2)}。



X-650形日立微小部走査X線分析装置

2.1 線材試料

Nb・Ti線材はsingle wire, multi wire, submulti wireの3種、Nb₃Snはmulti wireを用いた。Nb・Ti線材の中でも最終製品である2.6 mm ϕ submulti wireを主として実験に用いた。この線材はCu被覆されNb・Tiを15 wt%含み、NbとTiの比は原子比で37.3対62.7とTi richである。2.6 mm ϕ では1 m当たりの重量は45 gであった。

Nb₃Sn化合物線材も銅被覆されており、直径1.05 mm ϕ では1 m当たりの重量は7.4 gであった。

2.2 EPMA装置

日立X-650+Kevex 7000Q型EPMAを用いて、線材および再処理工程における線材の溶出を観察した。日立X-650+Kevexスーパー8000型は、線材のイメージプロセッシングに用いた。両装置とも加速電圧20 KeV, 入射電流 1×10^{-10} A, また試料に対する電子ビームの入射角度は90°, X線取出角度は38°である。

2.3 試料調製

すべての試料はエポキシ樹脂に埋め込み、SiC紙 $\#1500$ (10 μ m) およびダイヤモンドペーストで仕上げ研磨を行ない、超音波アセトン洗浄後、約300 Åの炭素蒸着を行なった。

2.4 銅被覆超電導線材の再処理

銅被覆Nb・Ti超電導線材の再処理は(1)脱銅工程、(2)Nb・Tiの塩化分離の2工程から成り、湿式及び乾式の複合製錬法を取る必要があった。

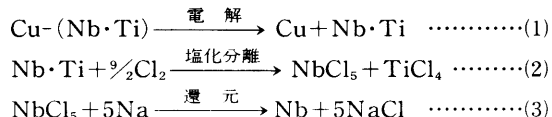
*1) NTTでは77K, 1.80×10^6 A/cmの J_c を達成した。日刊工業新聞7月1日号(1987)

*2) Cu, Ti, Snなども回収できるが、特に高価なNbについてのみ検討した。本来は、これらの安価な金属についても回収を試みるべきであろう。

すなわち、脱銅工程はCu-(Nb・Ti)の被覆銅材中心部の銅およびNb・Ti間の銅の除去を電気化学的に行うもので脱銅材料を陽極とし、銅板を陰極として+0.5 Vの電位を陽極に印加し(+0.5 V vs Cu/Cu²⁺ in 100 g CuSO₄/1.3 N H₂SO₄)陽極からCu成分をすべて溶出させ、同量の銅を陰極に析出させる。

次に、Nb・Ti細線を300°Cで塩化しNbCl₅とTiCl₄混合塩化物二元系を得たのち、蒸留分離し、NbCl₅固体とTiCl₄液体を得る。最後に純度を高めたNbCl₅をNaあるいはMg還元により金属Nbを得る。TiCl₄は安価であり、金属に還元するより酸化してTiO₂顔料あるいはTi(OR)₄などの化合物として外販する。NbCl₅の用途としては、加水分解したのちNb₂O₅粉末として触媒、ガラス添加剤、LiNbO₃単結晶などがある。さらに高付加価値製品としては、Ti(OR)₄と同様にNb(OR)₅を合成することもできる。

以上の反応は次式で示され、Cu-Nb-Ti三元系の複合材を各々に分離回収することになる。



それぞれ、脱銅、塩化分離、還元工程である。

一方、Nb₃Sn線材ではCu-Nb₃Sn-Nbの三元系であり、脱銅後、Nb₃Sn-Nbの塩化とSnCl₄-NbCl₅の分離が必要となり、SnCl₄はNb・Ti線材のTiCl₄に相当する。上記(3)式の還元工程はアルカリ金属塩化物浴中でNbCl₅の熔融塩電解も取り得る。

上記の湿式-乾式の複合処理以外の方法では超電導線材の再処理は困難であった。すなわち、湿式処理では脱銅後のNb・Tiの分離が溶媒抽出工程を必要とし、生成物はNa₂NbF₇、Na₂TiF₆などのフッ化物となり、還元が困難である。

また始めから、塩化工程を用いるとCuCl₂-NbCl₅-TiCl₄の三元系塩化物の生成がCuCl₂の高融点、低蒸気のため阻害され、かつ三元系の分離が困難となる。塩化に替え、酸化を行うと、Cu-Nb₂O₅・TiO₂、NbおよびTiはスラグ相を形成し、その分離が困難となる。

以上再処理工程について述べたが、分離工程の構成には線材のキャラクタリゼーションが不可欠であり、EPMAによる処理工程のモニタは極めて有用であった。

本報文では、特に脱銅工程における線材からの銅の溶出過程をEPMAを用いて観察し、超電導線材のリサイクル処理工程におけるEPMAの役割を検討した。

3. 超電導線材とそのリサイクルプロセスのEPMAによる観察

3.1 Nb・TiおよびNb₃Sn線材製造工程

3.1.1 Nb・Ti線材

現在最も実用的な超電導線材は銅被覆Nb・Ti合金線材である(Ti 62.7 at%)。加工性に優れ、大量生産が可能であり、超電導磁石として実用化されている。この製造工程は図1に示すように極めて複雑な工程をとる。製造工程は「金太郎あめ」の製造工程と類似している。すなわち、Nb・Ti合金を溶製し、均一なNb・Ti合金ロッドを製造する。次に、無酸素銅パイプ(OFC)中にロッドを挿入し静水圧で押し出す。ユーザーからの要求により、OFCパイプの外

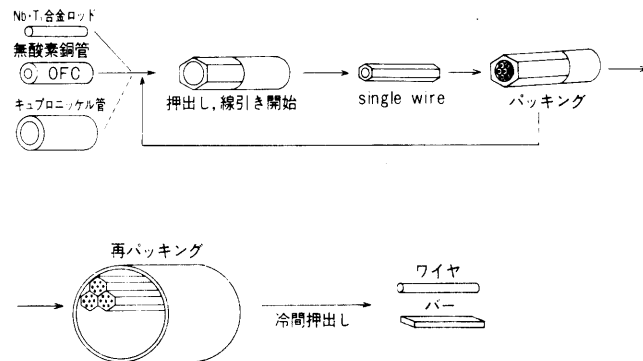


図1 銅被覆Nb・Ti超電導線材の製造プロセス

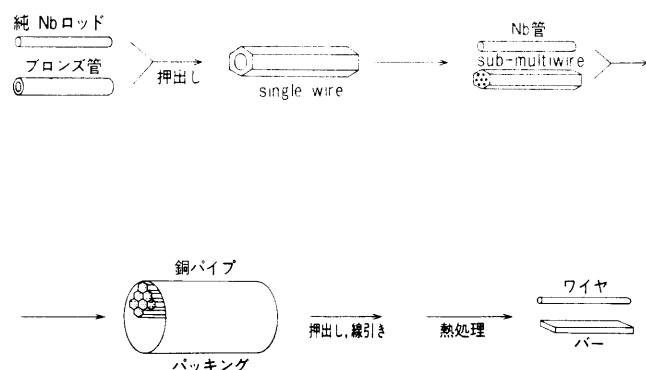


図2 銅被覆Nb₃Sn超電導線材の製造プロセス

をキュプロニッケルで覆うこともある。数回押し出した後、六角形に押し出し、single wireを製造する。複数のsingle wireは再びOFCパイプに共に詰められる。このとき、六角形で蜂の巣状に最密充填される。押し出し、線引きを繰り返すことによりsubmulti wireとなる。高電流密度が要求される場合、さらにsubmulti wireは再び六角形に整形され、再び線引きされmulti wireとなる。このように六角形を基本単位とし、二重、三重の多重層構造をとっている。このためNb・Tiは極細線となり、銅中に埋め込まれた形となっている。

3.1.2 Nb₃Sn線材

図2にNb₃Sn線材の製造工程を示した。Nb₃Sn線材ではブロンズ法と呼ばれる方法が一般的であり^{*)}、Cuパイプの代わりにCu・Sn合金パイプ、(13 at% Sn) Nb・Tiの代わりにNbロッドが用いられている。Nb・Ti線材と同様に押し出し、線引きにより細線化されるが、最終的には熱処理されCu・Sn合金中のSnをNbに拡散され、Nb₃Sn化合物相を形成される。Nb・Ti線材とNb₃Sn線材の構造的な相違点は、前者では組成変動が不連続であるが、後者では拡散構造をとる。このようにして数キロメートルに線引きされ巻き取られる。これらの工程は極めて複雑で、線材が微細構造を持

※3) ブロンズ法は固体間の拡散を用いているが、チューブ法(固液反応)やin situ法、粉末や金法、infiltration法などの製造法が報告されている。

っているため、歩留まりが悪いと言われており、スクラップの発生が各工程であり、その再処理が必要となっている。

3.2 Nb・TiおよびNb₃Sn線材の構造

3.2.1 Nb・Ti線材のEPMA観察

図3にNb・Ti submulti wire (1.05 mmφ) の断面のEPMA観察結果 (Kevexスーパー8000) を示した。この線

材は外側をキュプロニッケルで覆われ、7本のNb・Ti棒が銅マトリックスに埋め込まれていることが分かる。

図4にはsubmulti wireであるNb・Ti線材 (2.6 mmφ) のX線像を示した。Nb・Ti細線が264本あり、周辺部に集中しているのが特徴である。中心部は銅であり、Nb・Ti細線の周りにもマトリックスの銅がある。

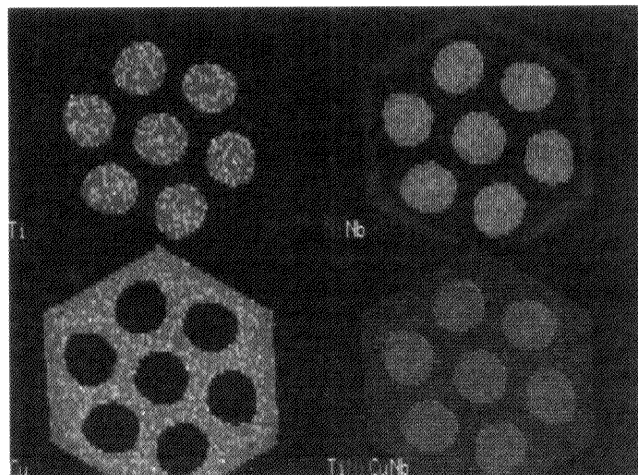


図3 Nb・Ti submulti wireのEPMA画像処理

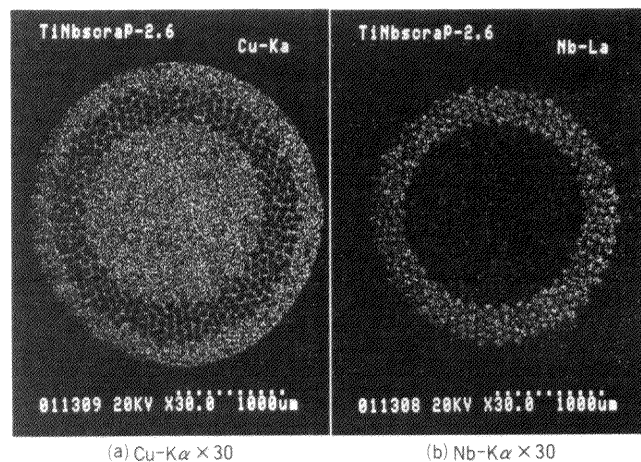


図4 2.6mmφ Nb・Ti超電導線材のEPMA観察

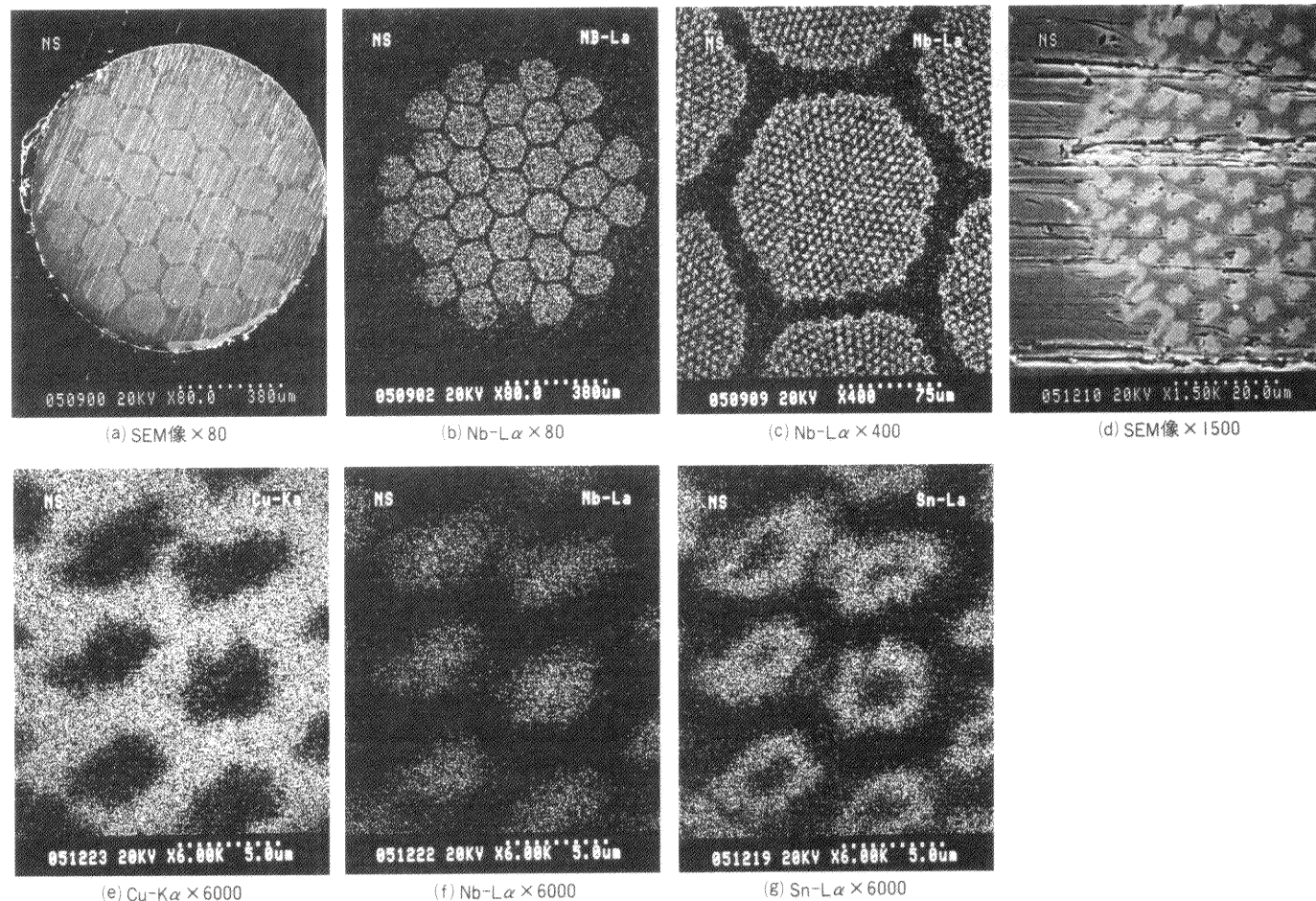


図5 1.0mmφ Nb₃Sn超電導線材のEPMA観察

3.2.2 Nb₃Sn線材のEPMA観察

A15形のNb₃Sn化合物超電導体は高い T_c （～17K）をもち H_c も10T（テスラ）と大きく、また、 J_c は $6 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ （at 10T, 4.2K）とNb・Ti線材より優れ、核融合炉用などに開発された。Nb・Ti線材に比較して製造はより困難と言える。

1.0 mmφのmulti wireは極めて複雑な構造をもっている。図5にはNb₃Sn超電導線材のSEM像およびX線像を示した。

1.0 mm径の中に31個のsubmulti wireユニットをもち、それぞれのユニットが396個のNb₃Sn-Nbコアをもっている。同図(a)は80倍のSEM像、(b)はNbのX線像を示した。六角形の基本ユニットを拡大（400倍）したのが(c)であり、さらに基本ユニットを1,500倍にしたのが(d)である。(e), (f), (g)は6,000倍でそれぞれCu, Nb, Snを見たものであり、極めて微細な構造をもっていることが分かる。超電導はNb₃Sn組成のところだけで起こり、matrix銅、およびコア中心のNbは常電導にあずかる。

3.3 線材中のNb, Ti, CuおよびNb, Sn, Cuの分布

両線材の微細構造をより明確にするため、横断面の線分析を行った。図6には図3に示したsubmulti wireの場合を示した。NbとTiは全く同一の傾向を示したので、図中では省略した。図6から(Ni・Cu)-Cu-(Nb・Ti)と三層構造をもっていることが分かる。この線材の処理はNi・Cu（キューロニッケル）層とCu層の電解除去が必要となる。図7はNb・Ti線材（図4, 2.6 mmφ）の場合を示した。NbとTiは同一傾向を示し、Nb・Ti線がCuマトリックスに埋め込まれていることが分かる。脱銅される銅には線間に存在する銅、外周、中心部の銅と三つの形態があることが分かる。また、Nb・Ti中にCuの拡散は認められず、陽極酸化電解による処理によりCuが完全に除去される可能性を示している*4)。

図8はNb₃Sn線材（図5）のNb, Sn, Cuの分布を示した。ここでは700°Cの固体-固体（Nbとブロンズ）の反応によりNb₃Snの生成域が観察された。Cu・Snは加熱処理前は同

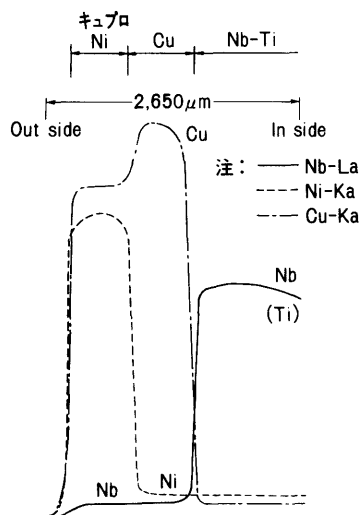


図6 Nb・Ti single wireの線分析

*4) Cu・Nb・Ti合金中ではCuの活量が下がり、脱銅にはより高い溶出電圧を必要とする。

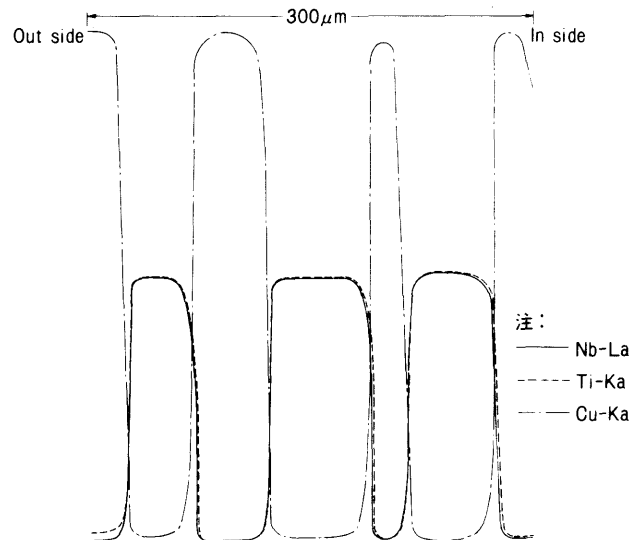


図7 Nb・Ti multi wireの線分析

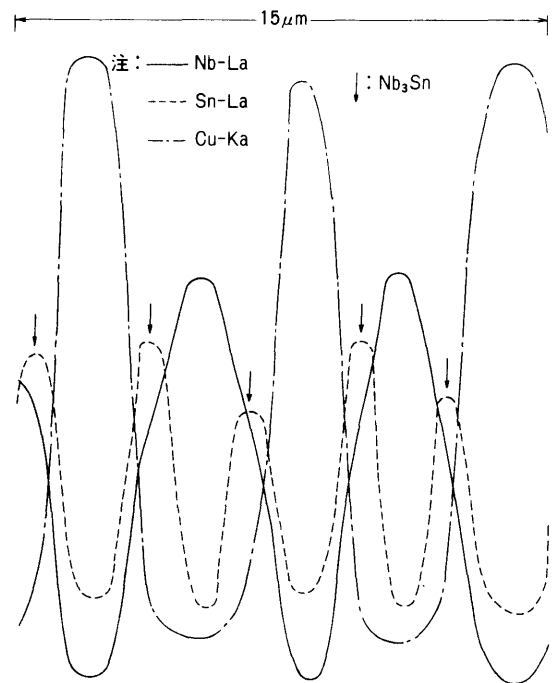


図8 Nb₃Sn multi wireの線分析

一分布を示すが、SnのNb中への拡散により、Snの分布はNb側に移行し、ブロンズ-Nb間にNb₃Sn化合物を生成させている。

図9はNb中へのCu・Sn中のSnの拡散を模式的に示したものである。Cu・Sn中のSnの濃度は低下し、Nb₃Sn相中にSnが濃縮される。Nb₃SnとNbとの境界は比較的明確であり、中心が純Nbでできている。これは図5(g)のSnのX線像からも明らかである。

4. 超電導線材の脱銅、脱錫工程のEPMA観察

前章では超電導線材のキャラクタリゼーションをEPMAを用いて行い、その微細構造を明らかにした。それらの知見をもとに超電導線材の再処理、とくに多量に含まれる銅

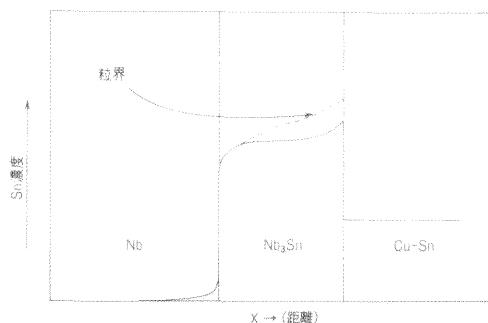


図9 Nb-ブロンズ拡散模式図

の除去を試みた。

4.1 Nb・Ti線材からの脱銅

図10には2.6 mmφNb・Ti線材（図4、図7）の脱銅酸化溶出工程におけるCuとTiのX線像を示した。両極に同一線材を用い電解すると、電解開始から高い電流値を示し、外周の銅が溶出していくことが分かる〔図10(a)〕。外周の銅が陰極側に近いほど脱銅が進んでいる。この高い電解電流は外周の銅の消失とともに低下し、ほとんど電流の流れない陽極不動態化が見られ、電位が急上昇する。すなわち溶出

する銅が消失したためであり、電極を見ると銅色からNb・Tiの黒色に変化している。図10(b)は外周銅がすべて溶出した状態を示している。

陰極に向いた側ではNb・Ti細線が銅マトリックスから離れているのが観察される。さらに電解を続行すると、徐々に電流値が回復し、Nb・Ti細線間の銅の溶解が認められ、Nb・Ti細線間の銅は消失する〔図10(c)〕。

電解の最終状態は図10(d)で示すように、中心部のCuの溶解が主となる。電流値は上昇し電圧が降下する。Nb・Ti細線はバラけて中心銅から離れ、毛筆状の束の中に先端の鋭い中心銅棒がみられる。この中心の銅がすべて溶出した時点で電流値はゼロとなり、脱銅の終了点を知ることができる。それぞれの銅の溶出量と電流値の各時間での合計（電気量）はよく一致し、銅の分布量（外周、中心、Nb・Ti細線間）が計算される。

4.2 Nb₃Sn線材からの脱銅、脱錫

Nb₃Sn線材ではSnのNb中への拡散があり、脱銅と脱錫の程度を知ることが重要である。図11には図5、図8に示したNb₃Sn線材からの脱銅の結果を示した。

図11(a)では外周の銅の溶出が観察される。(b)では電解が進行し3個の基本ユニット間の銅が溶け出す。電流値の変化はNb・Ti線材の場合と同様に(a)から(b)に変化するに従い

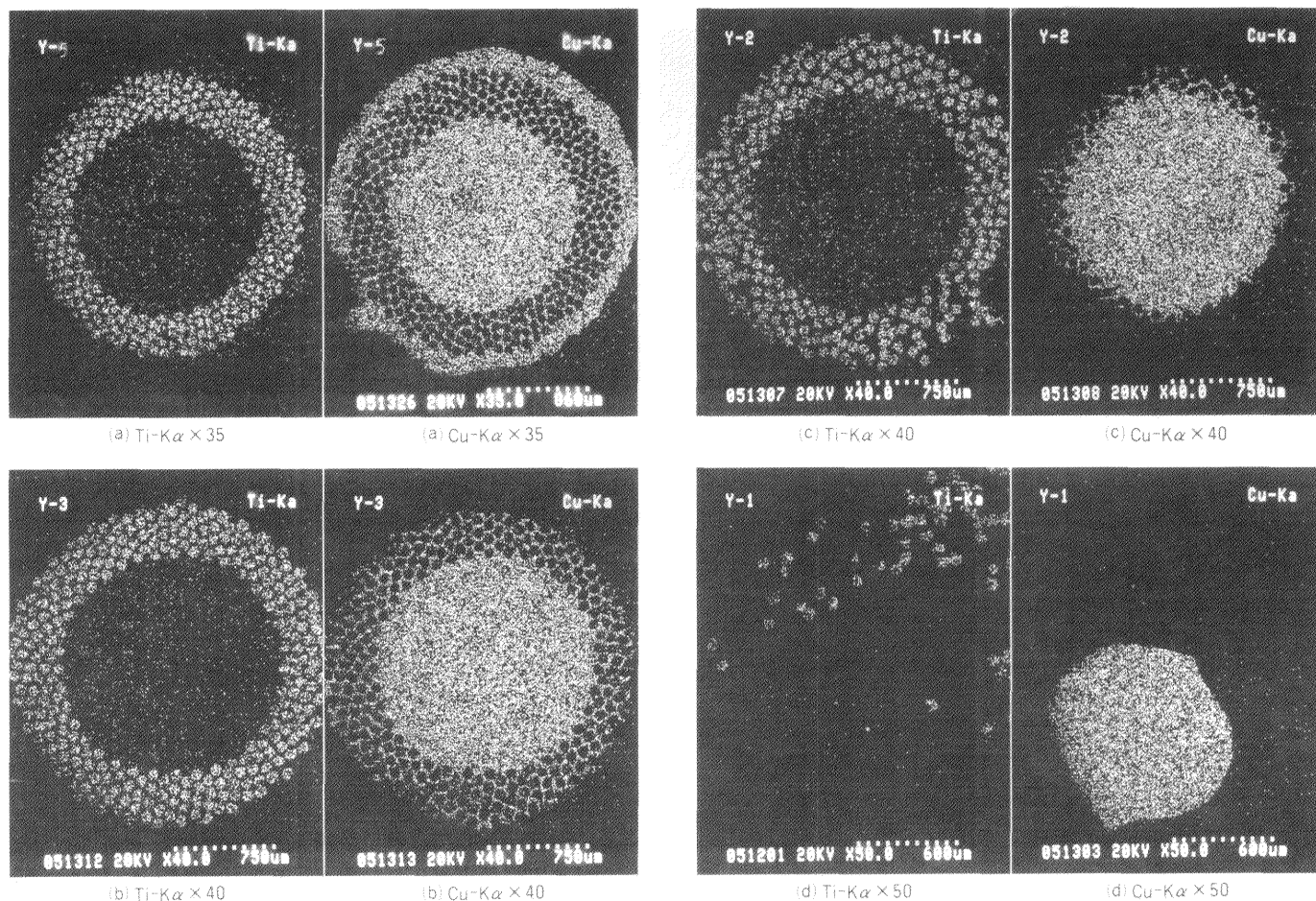


図10 銅被覆Nb・Ti線材の電解処理による脱銅過程のEPMA観察

減少した。このことから分かるように中心部にはCuのみの部分は存在せず、Cuの溶出による電流の減少は脱銅の終了を意味する。

(c)は、(b)の電解による各基本ユニットのSEM像とX線像(Cu, Nb, Sn)を示したものである。最外部のユニットでは構造が乱れ、Cuの溶出がユニット間の銅とユニット中のブロンズの両方で起こっていることが分かる。この時点ではNb₃SnのSnはNbとともにあり、一方、Cu・Sn中のSnはCu

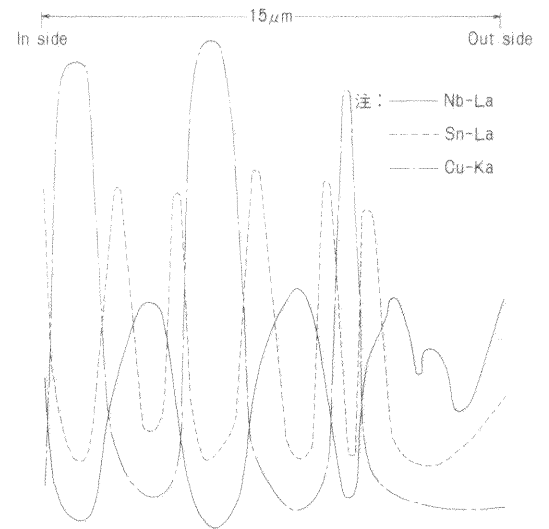
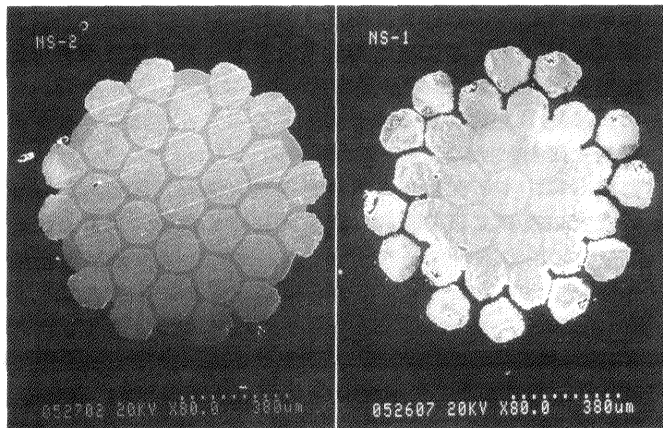
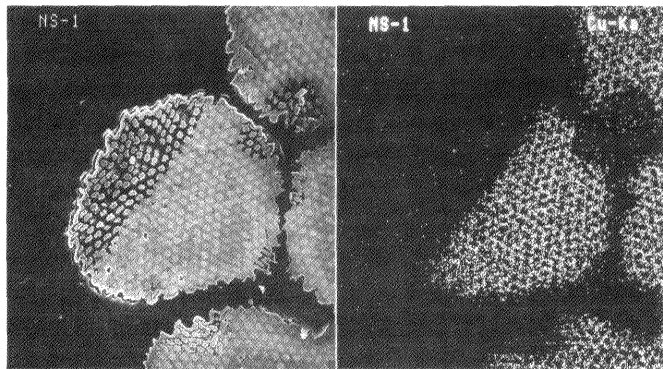


図12 Nb₃Sn超電導線材の電解処理による組成変化



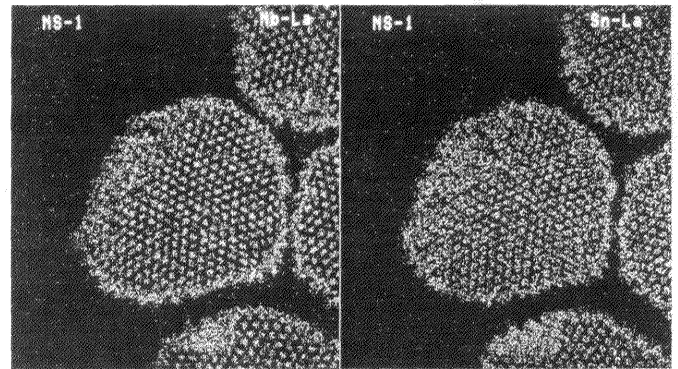
(a) SEM像×80

(b) SEM像×80



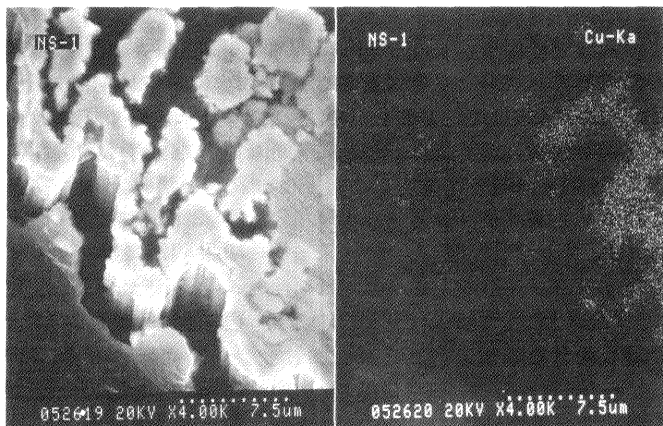
(c) SEM像×400

(c)-1 Cu-Kα×400



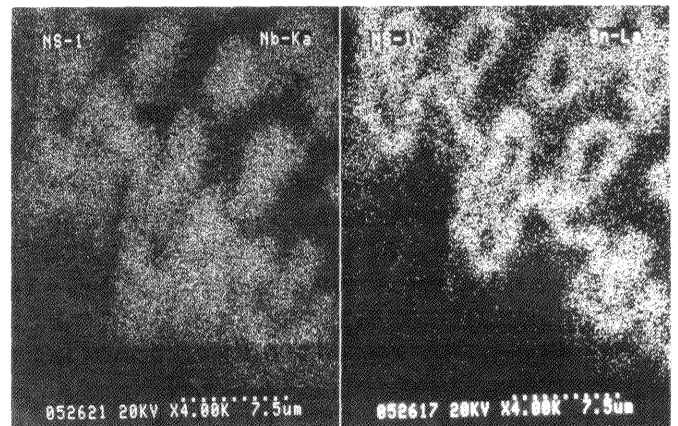
(c)-2 Nb-La×400

(c)-3 Sn-La×400



(d) SEM像×4000

(d)-1 Cu-Kα×4000



(d)-2 Nb-La×4000

(d)-3 Sn-La×4000

図11 銅被覆Nb₃Sn線材の電解処理による脱銅、脱錫過程のEPMA観察

とともに溶出した。

図11(d)はさらに倍率を4,000倍として観察したものであり、ユニット最外周とその近傍のコア中のNb, Cu, Snの分布を知ることができる。

図12には、図11(d)の試料の断面を線分析した結果を示した。外周部ではCuとSnの溶出の様子が分かる。内部のコアはまだ溶出していない。

このようにNb₃Snでは電解開始と同時に線材最外周の銅(OFC)、次に各ユニット間の銅、最終的に外周ユニットの中のコア間のブロンズ中の銅の溶出が起こる。同時にブロンズ中のSnも溶出する。

一方、Nb₃Sn化合物中のSnはブロンズが溶解しても残留している。このため、Nbの回収はNb₃Snからの脱錫を塩化製錬を用いて行う必要がある。

すなわち、Nb₃Sn線材の脱銅、脱錫処理工程は、



Nb・Ti線材の場合と同様、NbCl₅の脱SnCl₄精製工程が必要となる。

5. おわりに

超電導線材からのNbの回収を陽極酸化脱銅(脱錫)と塩化分離時の湿式、乾式複合処理法で試みた。とくに脱銅脱錫工程では、線材の微細構造に関する知見が不可欠である。

今後極めて複雑なデバイスが世に出て、ある年限の後に廃棄され、再処理されると予想され、天然の鉱物のキャラクター化と同様、人工鉱物とも言えるハイテクスクラップのキャラクター化が求められる。これらのリサイクル処理を、材質元素の存在形態や濃度分布などの知見を正確に把握しながらすすめていくことが極めて重要であり、微小部における元素分析および画像処理を可能とするEPMA観察は不可欠の手段となっている。今回、このEPMA観察はまさしくその知見を与え、処理プロセスの解析と理解に大いに有用であった。

終りに、本研究に当たり貴重な超電導線材試料の提供をいただいた日立電線㈱に対し感謝する次第である。

Topics

7150形 日立自動分析装置



同時分析32項目、1時間当たり600テストの高速処理を実現した中型自動分析装置「7150形」を開発しました。

「7150形」は、独自の全反応過程測定方式、試薬ピペッティング方式により生化学検査はもちろん、免疫血清検査、血中薬物測定、アイソザイム測定、血液凝固因子測定など幅広い臨床検査に対応できます。特に検体ごとに必要な分析項目だけを測定するランダムアクセス方式の採用で、毎時600テストの分析ができ、また電解質分析装置(オ

プション)を追加することで同時分析35項目、最大毎時750テストが可能となります。更に、必要な試薬を分析のつど吸引分注する試薬ピペッティング方式の採用で、クイックスタートを可能とし、緊急時の検体割込みも自由にできます。

近年、1箇月の検体数が100以下の中規模病院においては、検体数は少なくとも多項目の測定と、かつ緊急検査にも対応できることが、重要になっており、「7150形」は、これらのニーズに対応しました。

■ 概要仕様

処理能力：600テスト/時(電解質分析付属装置付きの場合、最大750テスト/時)

同時分析項目：32項目(電解質分析付属装置付きの場合、35項目)

分析法：エンドポイント法、2ポイント法、レート法、電極法(オプション)

サンプル量：3～20μl/テスト

試薬量：第1試薬 50～350μl/テスト

第2試薬 50～350μl/テスト

最終液量 250～400μl/テスト

試薬保冷库：第1試薬 32本、第2試薬 32本 全試薬保冷

反応ディスク：ターンテーブル方式
反応容器：プラスチック製、セミディスポーザブル

反応時間：10分

反応温度：25℃±0.1℃、30℃±0.1℃、37℃±0.1℃

攪拌：第1試薬、第2試薬分注後

測定波長：340～800nm(12波長固定)

測光法：1波長又は2波長同時測光

データ処理機能：項目選択、自動検量線作成、ノンリニア・キャリブレーション、比色分析演算、レート分析演算、アイソザイム分析、血清情報、検体ブランク補正、項目間演算、リアルタイムQC、X-R管理、自動再検機能、キャリブレーション・トレース、テストカウンティング、データ記憶

装置寸法：1,520(W)×770(D)×1,150(H)mm

装置重量：約450kg

走査電子顕微鏡のオンライン・デジタル画像処理

On-line Digital Image Processing for SEM and STEM

於保 英作* 金谷 光一**

(昭和62年7月1日受理)

1. はじめに

走査電子顕微鏡 (SEM) や走査透過電子顕微鏡 (STEM) から得られる情報は、一般にCRTを接写することによって記録される。しかしながら、これらの情報 (画像) は本質的に電気信号であるので、A-Dコンバータを介してデジタル化出来る。それらをimage memoryに蓄積し、画像処理することによって、より効果的な利用が可能である (オンライン)。もちろん、一度電顕写真として表現された情報も、densitometer等でデジタル化してコンピュータ処理すること (オフライン) は出来る。しかし、理想的でない通常の記録装置 (CRT+カメラ) の性能は画質の劣化を招き、加えてオフラインの場合は、コンピュータにデータを入力するまでに多大の時間を費やしてしまい、日常的な使用には問題がある。

一方、1970年代に入ろうとする頃から、コンピュータ技術の向上に伴って、SEM及びSTEM像のデジタル画像処理に関する論文が発表されるようになってきた。当然のことながら、その初期には例題的な論文が多く、実際的なものはほとんどなかったようである。そして現在、それらの応用的な研究はどうかと言えば、一部を除いてSEM分野が期待する程には成果を上げていない。これは、ごく少数のSEM使用者しかデジタル画像処理装置に接していないことも原因の一つであろう。

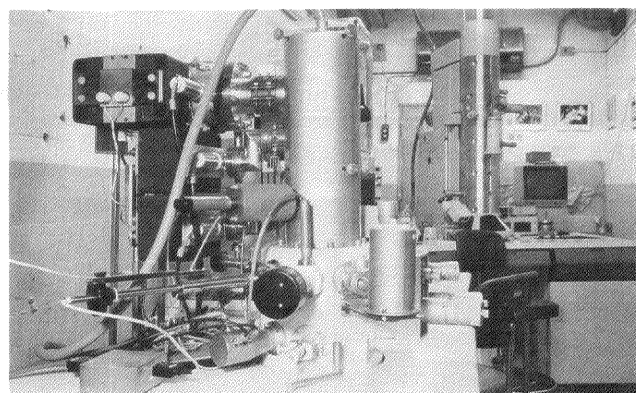
本報文では、そのような現状の中で、著者らが試み、実際に使用しているデジタル画像処理技術について紹介する。前半では、様々な画像処理法の中から、特に、SEM分野において多方面に応用しうる画質改善法について述べ、後半では、SEM像のコンピュータによるオンライン記録方式と通常方式の能力差を比較する。加えて、コンタミネーション、振動、過大なダイナミックレンジ、及び熱損傷による悪影響を画像処理によって軽減した例を報告する。

2. SEM, STEM像のための画質改善法

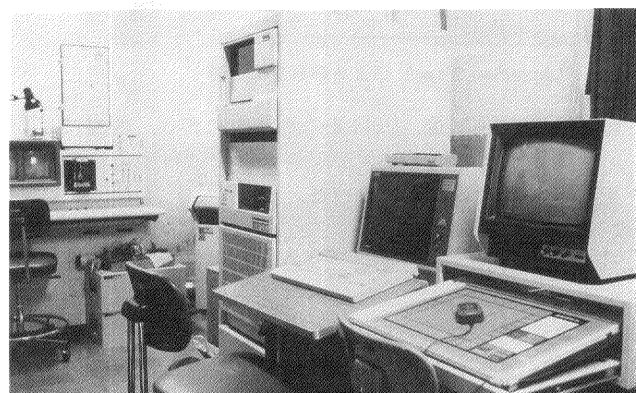
本報告で使用した装置は、Hitachi製field-emission SEM S-800に、NIRECO製画像処理装置LUZEX5000 (A-Dコンバータ等に特徴を持たせて改良してある。) を接続したものである¹⁾。また、S-800には、著者らが製作したSTEM modeが付加されている²⁾。

2.1 ノイズの除去

ノイズは像の観察、解析を行う上で最も大きな、そして最も難解な障害の一つである。たとえば、近年重要視されてきたlow-dose recording、信号量が不定しがちなオージェ、X線等の画像など、様々な分野でノイズは問題となって



S-800形日立走査電子顕微鏡



LUZEX-5000形NIRECO画像処理装置

いる。市販されている画像処理装置には、これらのノイズを除去するために、Averaging (Low-pass filter), Median filter等のフィルタが用意されているが、実際に使用してみると、ノイズだけでなく情報まで除去されてしまい、良い結果が得られないことも多い。また、Wiener filter等の画像復元法も提案されているが、我々の分野には役立っていない。もっと効果的にノイズを取り去るためには、画像の局所的な性質を把握しながら (どれが情報で、どれがノイズかを考えながら) 処理出来る方法を考えなければならない。我々はその一方法として “エッジに沿った平均化” によるノイズ除去法を、日常的に使用している^{2),3)}。これは、電顕像に含まれている情報を画像のエッジ部分と考え、各点ごとにその方向を検出し、画像がボケないように方向を持たせた平均化を行うものである。この方法を無蒸着生物試料に使用した例を図1に示す。(a)は、ノイズが多いラッ

* 工学院大学 助手 工博

** 工学院大学 教授 工博

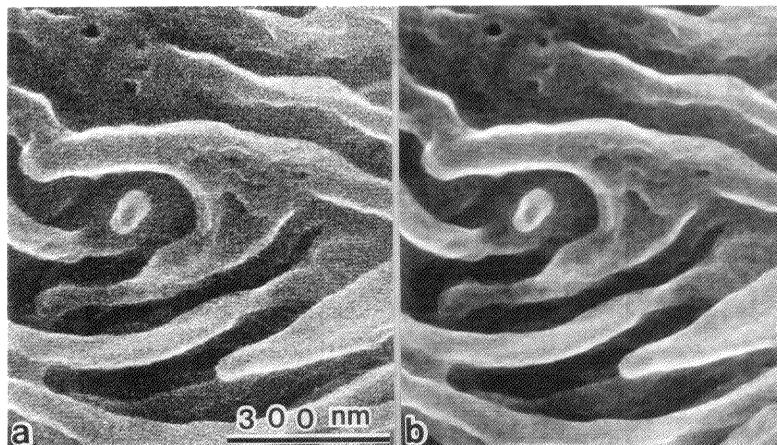


図1 “エッジに沿った平均化”によるノイズ除去

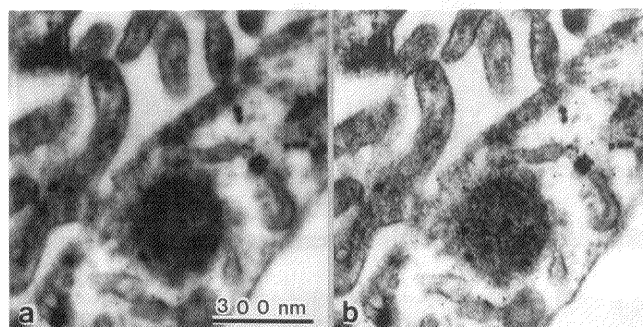


図2 “Laplacian filter”による鮮鋭度の改善

ト腎糸球体のSEM像、(b)はその処理像であり、情報（エッジ）を壊すことなくノイズが除去され、試料構造がよりたやすく観察出来るようになった。

2.2 鮮鋭度の改善

SEMやSTEMでは、ある大きさを持った電子ビームで試料を走査するので、観察したい構造がビーム径に比べて十分に大きくないと、画像中にある程度のボケを生じるのはやむを得ない。このボケ具合を、画像処理を用いて改善することが出来る。その方法として、いくつかの処理法が考えられるが、簡単で、しかも効果的な方法は、Laplacian filter（ボケ画像からそれ自身のLaplacianを引く操作）によるものである³⁾。その一例を図2に示す。(a)は無染色生物切片のSTEM像、(b)はその処理像で、鮮鋭度の改善に伴って微細構造がより明確になっている。この方法は、画像処理の分野では一般的であるが、種々の電顕像に対して効果があり、応用範囲は広い。Fourier変換を用いた方法でも同様の効果が望めるが、処理時間や作業の難しさ等を考えるとLaplacian filterの方が使い易い。

2.3 周期構造を含んだ画像の強調

周期構造の強調にはFourier変換によるfilteringが非常に効果的である^{4),5)}。図3(a)は、crystalloid in Kloeckera microbodyのSTEM像、(b)はそのdiffractogramで、diffraction spotsが試料の周期構造を示している。(c)は周期成分だけによる再生像で、必要な構造だけを表示でき、構造解析の有効な手段である²⁾。Fourier filteringは、もちろん、通常の透過電子顕微鏡（CTEM）像にもかなり応用されているが、原理的にオフラインによる仕事になるため、

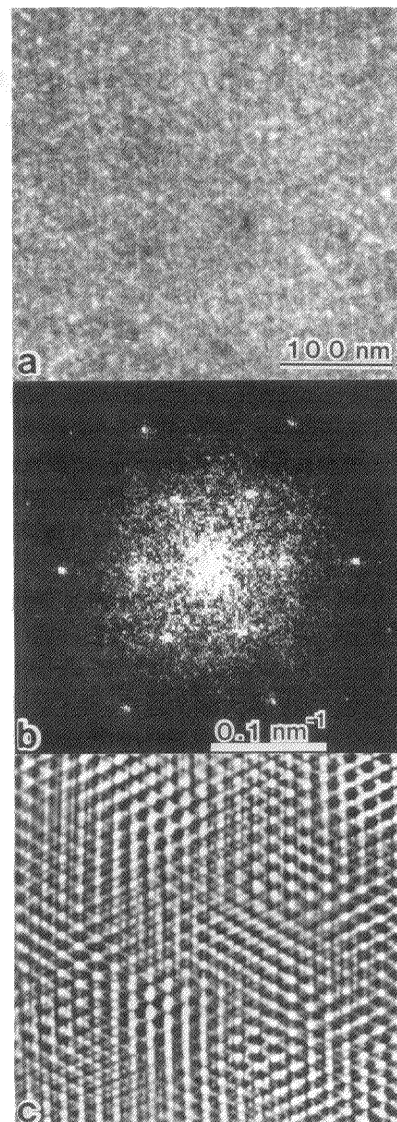


図3 周期構造を含んだ画像の強調

前述したように現像、焼付、写真のデジタル化等に時間がかかり、非能率的である。現に、図3の一連の手順をCTEM+オフラインコンピュータでやろうとすれば、少なくともまる1日を費やしてしまう（オンラインSTEMでは15分～30分程度）。

3. オンライン記録方式の優越性とSEMの欠点を克服するためのその応用

3.1 SEM像のオンライン記録方式と通常記録方式の比較⁶⁾

二方式の性能比較のために、金蒸着ラテックスボールのSEM像をコンピュータ〔図4(a)〕とネガフィルム〔図4(b)〕へ同時に記録した。このままでは、(a)、(b)両者間にほとんど差が認められないが、それぞれの画像を拡大したとき、その差は顕著に現れてくる。(a')は、(a)の四角で囲まれた部分を、ある補間法を用いてデジタル的に拡大した画像、(b')は、(b)のネガフィルムの強拡大像で、同一視野の画像である。(b)はフィルム粒子ノイズと理想的でないCRTの性能のために、試料の表面構造は判別しにくい。一方、(a')では、

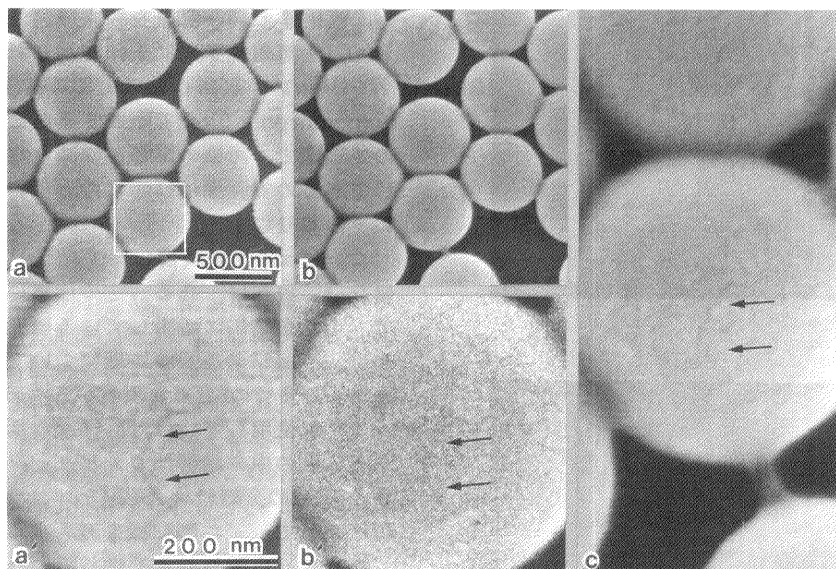


図4 オンライン記録方式と通常方式の比較

それらの妨害要因がないので構造は明確に観察出来る。次に(a)に記録された構造の正当性を確認するために、始めから高倍率で同一視野を撮影した〔図4(c)〕。図中の矢印はそれぞれ同一部分を示しており、(a)、(c)に同様の構造が認められる。ただし、(c)は高倍率撮影のため、ややコンタミネーションや振動の影響を受けている。このように、オンライン方式はSEMからの情報を余すところなく記録出来る。換言すれば、これまでの方式は予想以上に多くの情報を捨てていたことになる（ただし、オンライン方式でも、性能に制約のある装置では上述したような忠実な記録は不可能である）。

3.2 振動の影響の除去⁶⁾

高倍率観察において、SEM像中の振動の影響は常に重大な問題である。図5(b)は、金蒸着ラテックスボール（図4とはサイズ、作製方法が異なる。）のSEM像で、高倍率撮影のため、振動の影響が認められる。一方、我々は経験的に低倍率では振動が目立たず、しかもその倍率がsampling theoremに基づいた最適倍率以上であれば、より高い倍率の画像と同一の情報を持っていることを知っている。加えて、振動の影響は画像中にランダムに発生していると仮定する。これらのことを踏まえて考えれば、まず低倍率で2～3枚の像を記録し〔図5(a₁), (a₂)〕、それらをコンピュータ上で試料ドリフト等を考慮しながら重ね合わせ、次にそれを拡大してやれば、視覚的に振動が目立たない(b)と同倍率の像(a₃)が得られることになる。もし、(a₁), (a₂)の画像を必要な部分（拡大する部分）だけの走査に限れば、処理時間を含めても(a₃)を得るのにかかる時間は(b)のそれと同じくらいに出来ると考える。

3.3 熱損傷の軽減

SEM使用時において、試料によっては熱的損傷（試料の歪み等）から免れないものもある。一般に、それは遅い走査速度（photo mode）で顕著となるので、より速い走査で何枚も画像を記録し、うまく重ね合わせてやれば損傷が軽

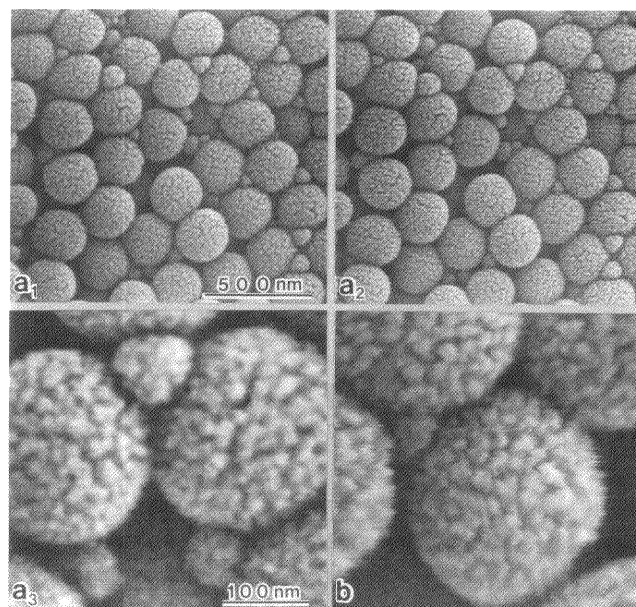


図5 振動の影響の除去

減出来る。図6(a)は、そのようにして記録されたラット腎糸球体（無蒸着）のSEM像である。次に、比較のために、同一視野を通常のphoto modeで撮影した〔図6(b)〕。同図(a), (b)中の同じ印は同一構造を示しているが、(b)では試料が大きく歪んで構造の大きさが変化している。通常の記録方式による生物等の画像では、多かれ少なかれこのようなダメージを受けた像を観察している可能性がある。

3.4 ダイナミックレンジの抑制⁷⁾

SEM画像は、非常に大きなダイナミックレンジ（画像中の白黒の差が激しいこと）を持っていることがしばしばある。結果としてフィルム等の記録媒体では性能的な制約から適正な記録が不可能になる。しかし、オンライン記録方

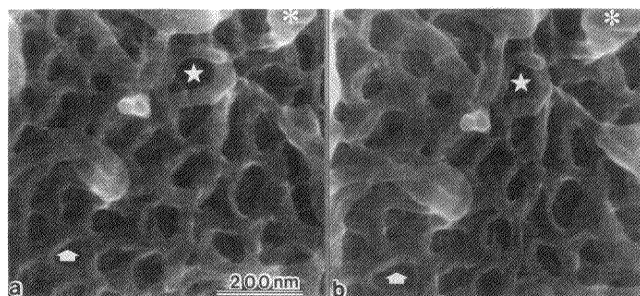


図6 熱損傷の軽減

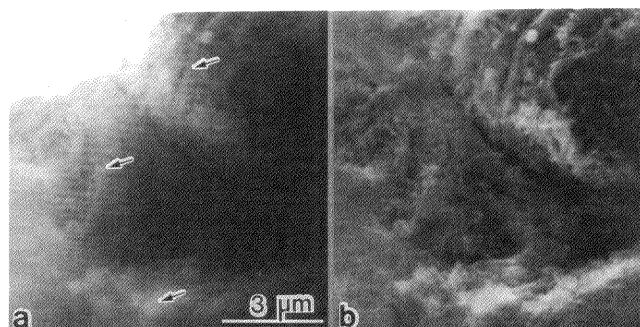


図7 ダイナミックレンジの抑制: Homomorphic filterによるSEM像の適正表示

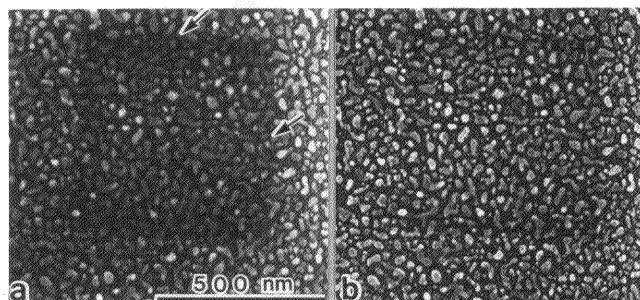


図8 コンタミネーションの影響の除去

式とhomomorphic filter (Fourier変換を用いたある種のhigh-pass filterとlog変換の組み合わせ)を利用すれば、この状況を打開出来る。手順はまず、SEM装置の増幅器の利得を下げて、信号が飽和しないようにコンピュータに記録する。ここで入力された画像は、局所的コントラストの小さい画像となるが、試料からの情報はうまく記録されている。次にそのデータに対してダイナミックレンジを下げる効果の高いhomomorphic filterを使用すれば、記録された情報は適正に表現される。極端にダイナミックレンジの大きい例として、図7(a)に幾分チャージの影響が生じている無蒸着生物試料のSEM像を示す。矢印付近は、適切な濃度値になっているが、他の部分はほとんど観察出来ない。同図(b)は上述の処理を施した像であり、強力なダイナミックレンジの抑制効果が見られ、埋もれていた情報がうまく表現されている。また、これほどの効果はガンマコントロールにはない。

3.5 コンタミネーションの影響の除去

電子ビームを細く絞って使用する走査電子顕微鏡では、コンタミネーションは様々な形で観測画像を害する。例え

ば、高倍率で同一部分を観察後、低倍率に切り換えると図8(a) (金蒸着粒子) に矢印で示されているようなコンタミネーションの形跡が残ることがある。これを先に述べたhomomorphic filterで除去することを試みた。同図(b)がその処理像で、汚染の影響が軽減され、しかも高周波を強調してあるので画像は鮮明になっている。

4. おわりに

コンピュータを装備したオンラインSEMの稼働数は多くはない。現在は、ある一定の仕事に使用されているくらいで、これをフルに活用している研究者は非常に少ない。しかし、デジタル画像処理についてある程度の正しい知識を持った多くのSEM使用者が各々の分野で日常的にコンピュータを使用していけば、様々な用途が考えられるはずである。世の中の趨勢はコンピュータ化の方向で動いている。今、SEMの分野はA-SEMとオンライン画像処理装置の出現によって、一つの転機を迎えようとしている。

終りに、生物試料を提供していただいた、日本女子大・大隅正子教授と浜松医大・村中祥悟氏に対し感謝の意を表する次第である。

参考文献

- 1) Oho, E., Kobayashi, M., Sasaki, T., Adachi, K., and Kanaya, K. "Automatic measurement of scanning beam diameter using an on-line digital computer". J. Electron Microsc. Tech., Vol.3, 159-167, 1986
- 2) Oho, E., Baba, M., Baba, N., Muranaka, Y., Sasaki, T., Adachi, K., Osumi, M., and Kanaya, K. "The conversion of a field-emission scanning electron microscope to high-resolution, high-performance scanning transmission electron microscope, while maintaining original functions." J. Electron Microsc. Tech., Vol.6 (Kato), 15-30, 1987
- 3) Oho, E., Baba, N., Kato, M., Nagatani, T., Osumi, M., Amako, K., and Kanaya, K. "Application of the Laplacian filter to high-resolution enhancement of SEM images", J. Electron Microsc. Tech. Vol. 1, 331-340, 1984
- 4) Kanaya, K., Baba, N., Kai, M., Oho, E., and Muranaka, Y. Digital processing methods using scanning densitometer and microcomputer for the structural analysis of a scanning electron micrograph. Scanning Electron Microsc. Part 1: 61-72. 1982
- 5) Kanaya, K., Baba, N., Shino, M., Takamiya, K., and Oikawa, T. Digital processing of lattice images from a diffraction spot selected in diffractograms of electron micrographs. Micron, 13: 205-219. 1982
- 6) Oho, E., Sasaki, T., and Kanaya, K. "A comparison of on-line digital recording to conventional photographic recording for scanning electron microscopy", J. Electron Microsc. Tech., Vol.4, 157-162, 1986
- 7) Oho, E., Sasaki, T., Ogiwara, A. and Kanaya, K. "An improvement of the digital homomorphic filtering and its practical applications to SEM images", SCANNING (in press).
- 8) Oho, E., Sasaki, T., and Kanaya, K. "Removal of the effects of contamination in SEM image by the homomorphic filtering", J. Electron Microsc., Vol. 34, 427-429, 1985

SIMSによるリン化インジウム中の亜鉛の定量分析

Quantitative Analysis on Zinc in Indium Phosphate with SIMS

志知 広康* 三谷 英介* 山根 綾子* 松田 広志*

(昭和62年7月17日受理)

1. はじめに

二次イオン質量分析法 (SIMS) は、微量不純物元素の深さ方向濃度分布測定が可能であるため、半導体デバイスの研究には極めて有用な分析法である。しかし、最近の半導体デバイスの高性能化に伴い、SIMSに対しても、より一層の高感度化と定量精度の向上が要求されている。

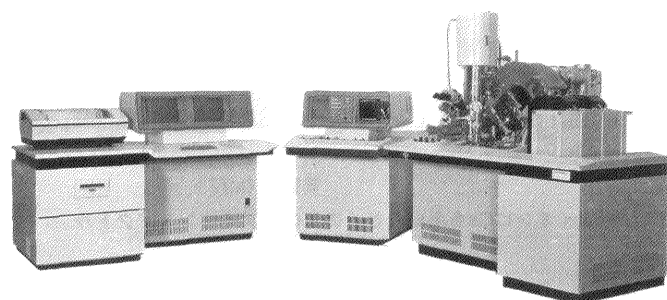
現在SIMSでは、電気陽性元素 (Be, Mg, Ca, Tiなど) の分析には、一次イオンに O_2^+ を用い正の二次イオンを検出する手法、電気陰性元素 (O, S, Cl, Seなど) の分析には、一次イオンに Cs^+ を用い負の二次イオンを検出する手法が一般的である。しかし、Zn, Cd, Ptなどの元素については、一次イオンに Cs^+ を用い、二次イオンとしてCsと被検元素 (M) との正の複合イオン (CsM^+) を測定することによって、より高感度の分析ができることがStorms¹⁾によって報告されている。最近では、GaAs²⁾やInP中のZnやCdについて同手法を適用した例がある。しかし、SIMSにおいて複合イオンを検出する場合、その安定性、再現性、定量性などの面について、まだ十分に検証されていない点がある。そこで今回、InP中に拡散されたZnの深さ方向濃度分布を求めることを目的として、上記 $CsZn^+$ イオンを検出する手法について、これらの点に関する検討を行った。

2. 実験

現在SIMSの定量分析は、組成が同一で既知の濃度の標準試料を用いて行う検量線法が一般的であり、かつ信頼性も高い。このため、標準試料としてInP中にZnが一様にドーパされたP型InP基板5種類と、アンドープN型InP基板を用意した。用意した6試料のZnの濃度を表1に示す。なお各試料の濃度は、電気的な測定から求めたキャリア濃度から、活性率を100%として算出した。

実験に用いた装置は、日立IMA-3形イオンマイクロアナライザである。

検量線を作成するために、上記6種類の標準試料について、一次イオンに Cs^+ を用いて、 $CsZn$ のおもな複合体である



IMA-3 形日立イオンマイクロアナライザ

表2 測定条件

一次イオン種	Cs^+	O_2^+
一次イオンエネルギー	+10kV	+12kV
一次イオン電流	0.30 μ A	0.80 μ A
スパッタ領域	430 μ m $\times$ 890 μ m	480 μ m $\times$ 940 μ m
信号取込み領域	スパッタ領域の10%	
一次イオン入射角	試料面に対し45°	
二次イオン加速電圧	+3kV	
スパッタ速度	0.16 μ m/min	0.12 μ m/min

M/Z = 197, 199, 201の正の二次イオンと、内部標準として ^{31}P および ^{113}In の2種の正の二次イオン強度を、多元素同時深さ分析モードで測定した。

また、従来法との比較のため、一次イオンに O_2^+ を用い、Znの主な同位体であるM/Z = 64, 66, 68の正の二次イオン強度と、内部標準として ^{31}P および一次イオン種である $^{16}O^{31}$ の2種の正の二次イオン強度を同様に測定した。

測定条件を表2に示す。これらの条件は、エレクトロニックアパライジング法における設定条件としては一般的である。

3. 実験結果とその検討

3.1 二次イオンスペクトル

図1に、試料1に一次イオンとして Cs^+ を照射して得られた。正の二次イオンスペクトルを示す。M/Z = 197をはじめとして、CsとZnの5個の同位体との複合イオンのスペクトルが得られている。Znの同位体比と、図1から得られるM/Z = 197, 199, 200, 201, 202の二次イオン強度比を表3に示す。この結果からM/Z = 197, 199, 200, 201, 202に対応するスペクトルが $CsZn$ であることが確認される。

3.2 二次イオン化率

SIMS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、試料に含まれる元素jの二次イオン強度 I_j は次式で与えられる。

表1 標準試料の仕様

試料	Zn 濃度 (atmos/cm ³)
1	7.0×10^{18}
2	2.9×10^{18}
3	8.5×10^{17}
4	4.2×10^{17}
5	2.9×10^{16}
6	—

* 日立製作所 中央研究所

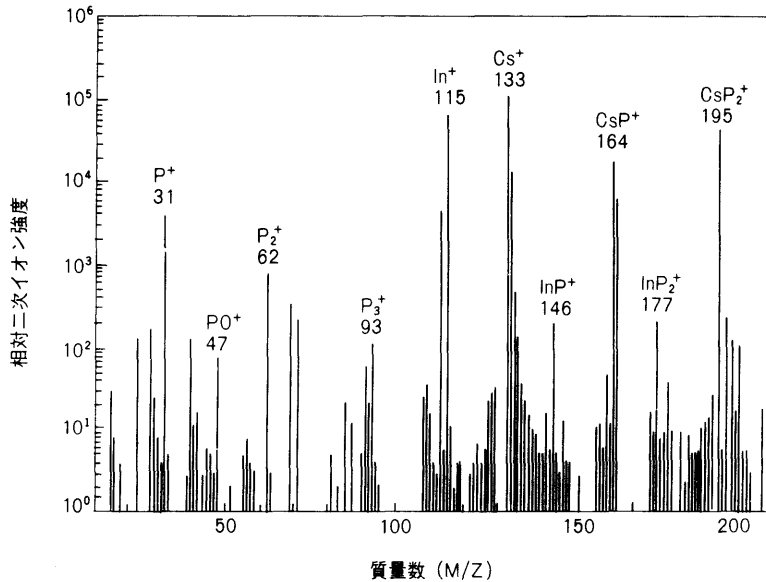


図1 一次イオンにCsを用いたときの正の二次イオンスペクトル

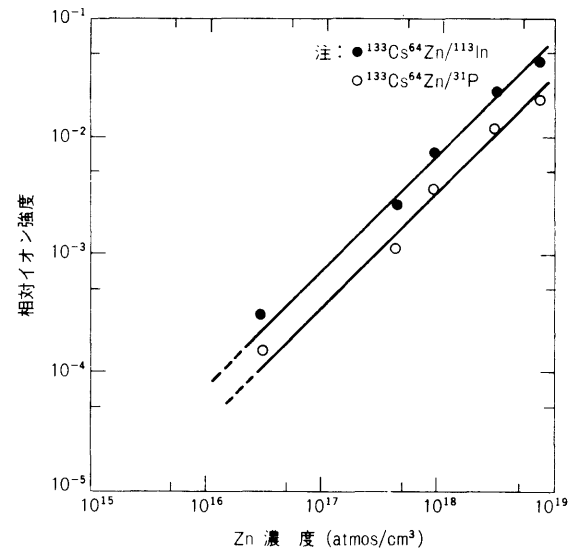


図2 一次イオンにCsを用いたときのZnの検量線

表3 Znの同位体比と測定二次イオン強度比

M/Z	197	199	200	201	202
同位体比	48.89	27.81	4.07	18.61	0.62
二次イオン強度比	49	27	4	19	1

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

ここでSは、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）、 K_j は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する）、 η は二次イオン利用効率、 C_j は試料中に含まれるj元素の濃度である。この式で、 K_j およびSは一次イオン種、一次イオンエネルギー、一次イオン入射角、試料の種類および被検元素によって決定される定数であり、 η は装置によって決まる定数である。

次に一次イオンにCsを用いて二次イオンとしてCsZn⁺を検出する場合と、一次イオンにO₂⁺を用いて、Zn⁺を検出する場合とについて、上記スパッタリング収率、スパッタ粒子のイオン化率およびこれらの積である二次イオン収率（ $S \cdot K_j$ ）などについて比較する。

スパッタリング収率Sは次式によって求めることができる。

$$S = \frac{\text{スパッタ速度} \times \text{スパッタ領域} \times \text{単位体積中の原子数}}{\text{単位時間に試料に照射される一次イオン数}} \quad \dots\dots\dots(2)$$

すなわち、InPの1 cm³中のInとPの原子数は 4.0×10^{22} atmos/cm³であるから、表2測定条件を(2)式に代入することによって求めることができる。

二次イオン収率 $S \cdot K_j$ の値は、装置によって決まる定数 η が未測定のため求めることができないが、これらの値の積 $S \cdot K_j \cdot \eta$ は(1)式を変形した次式によって与えられる。

$$S \cdot K_j \cdot \eta = \frac{I_j}{I_p \cdot C_j}$$

表4 二次イオン化率比較

一次イオン種	Cs ⁺	O ₂ ⁺
一次イオン強度(個/秒)	1.9×10^{12}	5.0×10^{12}
二次イオン強度(個/秒)	1.0×10^5 (CsZn)	1.8×10^3 (Zn)
スパッタリング収率	2.1×10	6.6
$S \cdot K_j \cdot \eta$	3.0×10^{-4}	2.0×10^{-6}
$K_j \cdot \eta$	1.4×10^{-5}	3.0×10^{-7}

この式により、濃度既知の試料の二次イオン強度を測定すれば、 $S \cdot K_j \cdot \eta$ の値を求めることができる。また、(2)、(3)式により、 $K_j \cdot \eta$ の値も求めることができる。これらの値を、一次イオンにCs⁺を用いた場合と、O₂⁺を用いた場合とについて求めた結果を表4にまとめる。なお本測定は試料1(濃度 7.0×10^{18} atmos/cm³)を用いて行った。

表4の結果によると、スパッタリング収率は、一次イオンとしてCs⁺を用いるとO₂⁺を用いた場合に比べて約3倍大きくなる。また装置によって決まる定数 η が両測定でほぼ等しいとすると、二次イオン収率 $S \cdot K_j$ はCs⁺を用いた場合、O₂⁺を用いた場合に比べて約2桁大きく、被検スパッタ粒子のイオン化率 K_j は、同じく約50倍大きい。つまり、試料の単位体積当たりの検出感度を比較すると、一次イオンにCs⁺を用い、二次イオンとしてCsZn⁺を検出するほうが、一次イオンにO₂⁺を用いて、二次イオンとしてZn⁺を検出するよりも約50倍高くなる。

3.3 検量線

図2に、一次イオンにCs⁺を用いて、二次イオンとして¹³³Cs⁶⁴Zn⁺を検出した場合の検量線を示す。試料1～5の測定点は、ほぼ45°の傾きの直線上に並ぶことが分かる。また試料1～5で、M/Z = 197, 199, 201の二次イオン強度化は、Znの同位体比と一致する。

図3に、一次イオンにO₂⁺を用いて、二次イオンとして⁶⁴Zn⁺を検出した場合の検量線を示す。試料1～4の測定点

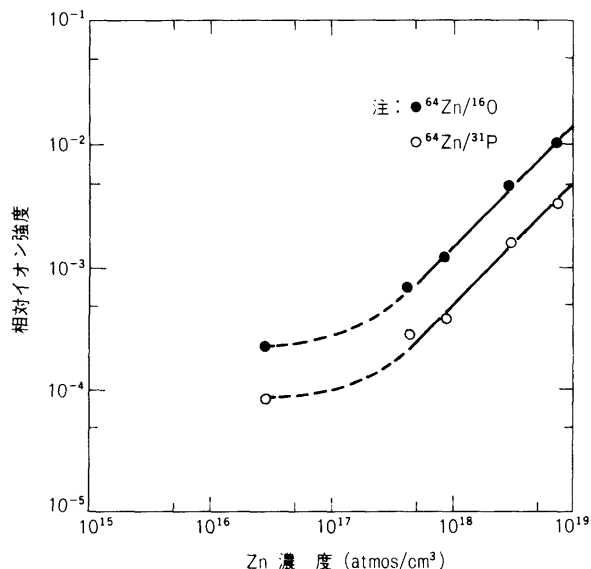
図3 一次イオンに O_2^+ を用いたときのZnの検量線

表5 試料6の測定結果

一次イオン種	Cs^+	O_2^+
二次イオン強度比	$7.4 \times 10^{-5} (^{197}M/^{113}In)$	$1.9 \times 10^{-4} (^{64}M/^{16}O)$
	$3.1 \times 10^{-5} (^{197}M/^{31}P)$	$7.1 \times 10^{-5} (^{64}M/^{31}P)$

は、ほぼ45°の傾きの直線上に並ぶが、試料5の測定点は、この直線からはずれる。また試料1～4で $M/Z = 64, 66, 68$ の二次イオン強度比は、 Zn^+ の同位体比と一致するが、試料5では異なる値を示す。おそらくなんらかの妨害イオン（未同定）が重畳しているものと思われる。

試料6はZnを含まないから、本試料の測定（ $^{197}M/^{113}In$ 、 $^{64}M/^{16}O$ など）によって検出限界を知ることができる。測定結果を表5に示す。同表の結果と図2、図3の結果を対比することによって、一次イオンとして Cs_2^+ を用いた場合には、検出限界は $10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ オーダであり、一次イオンとして O_2^+ を用いた場合には、 $10^{16} \text{ atmos/cm}^3$ オーダであることが分かる。一次イオンとして O_2^+ を用いた場合には、試料5の測定結果は、試料6と同じになり測定できていないことになる。

4. Znの深さ方向濃度分布

前記一次イオンに Cs^+ を用い二次イオンとして $CsZn^+$ を検出する手法をInPのホットダイオードのプロセス検討に適用した例について述べる。

図4にInPのPINホットダイオードのデバイス構造の典型的な例を示す。光通信用のホットダイオードでは、光検出に重要なPN接合は、低キャリア濃度のN型InPヘテロ結晶にZnの不純物拡散を行って形成させる。このPN接合の位置および形状、キャリア濃度分布は、受光感度やSN比などの素子特性を決める重要な因子である。このため、InP中のZnの濃度分布を知ることが極めて重要である。

4.1 試料

Znの拡散条件検討のため、3種類に拡散条件を変えた試

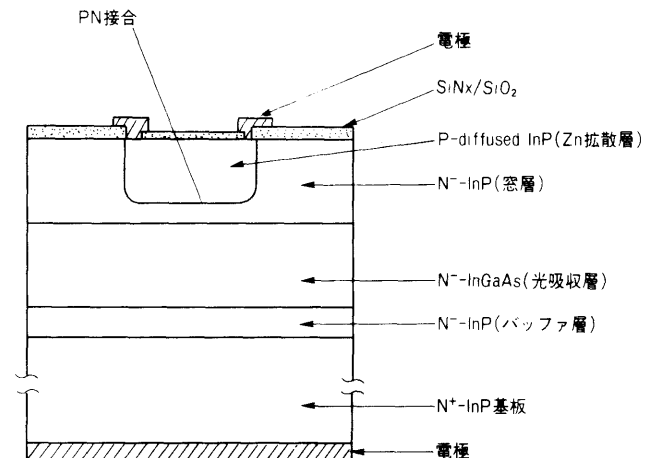


図4 InPを用いたPINホットダイオードのデバイス構造

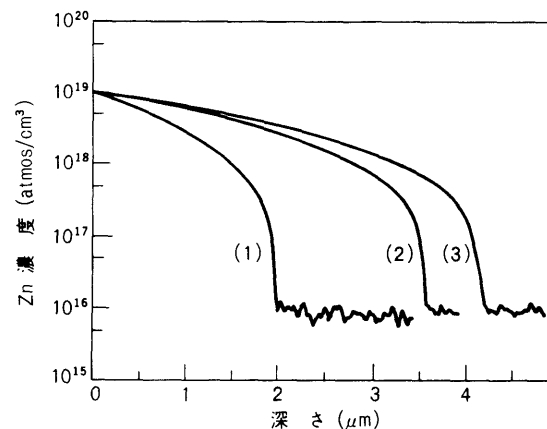


図5 InP中に拡散されたZnの深さ方向濃度分析結果

料を用意した。基板はアンドープN型InP基板である。Znの拡散は、拡散時間に対して十分多量の ZnP_2 を拡散源として、閉管気相拡散法で行った。拡散温度は各試料共550℃として、拡散時間を各試料について、(1)7分、(2)20分、(3)30分と変えた。

4.2 分析結果

図5に分析結果を示す。拡散時間を長くすると、Znがより深くまで拡散している様子が分かる。Znの表面濃度は、三つの試料でほぼ等しく $10^{19} \text{ atmos/cm}^3$ であることが分かる。また、電気的な測定からPN接合は、このZnの拡散の分布の前面に存在することも確認できた。

5. 結言

一次イオンに Cs^+ を用い、二次イオンとして $CsZn^+$ 検出することによるInP中のZnの定量分析法に関する検討を行った。またこの結果をもとに、同手法をInPのホットダイオードのプロセス検討に適用した。以下主な結果について述べる。

(1) 今回用いた手法を、一次イオンに O_2^+ を用い、二次イオンとして Zn^+ を検出する手法と比較すると、検出限界は約1桁向上し、 $10^{15} \text{ atmos/cm}^3$ オーダとなる。

(2) 検出限界の改善は、二次イオン収率が大きいことと、

バックグラウンドの低下による。

(3) 10^{16} atoms/cm³ ~ 10^{19} atoms/cm³ の検量線を作成した。この範囲では二次イオン強度化と濃度とはほぼ比例関係にある。

(4) 検量線を用い、InP中に拡散されたZnの深さ方向濃度分布を求めた。その結果、拡散条件と、Znの拡散分布の相関を明らかにすることができた。

今回の測定では、CsZnという複合イオンを検出する手法により、従来よりも高感度でZnの分析を行うことができた。複合イオンで検出して高感度化を図る手法としては、他に、Si中のAsを分析するのに一次イオンとしてCs⁺を用い、二次イオンとしてSiAs⁺を検出する手法などが一般的に

なりつつあり、このような手法はさらに拡大すると思われる。しかし、複合イオンは単体イオンに比べ、そのエネルギー分布が大きく異なるなど、残された検討課題は多い。今後は、同様な手法の他元素への拡張の検討とともに、より一層の信頼性に関する検討や、理論的アプローチが必要であると思われる。

参考文献

- 1) H.A. Storms, et al.: Anal Chem **49** 2023 (1977)
- 2) 小川, 外: 応用物理, **54** 1074 (1985)
- 3) 田村一二三: 応用物理, **52** 1,40 (1983)

Topics

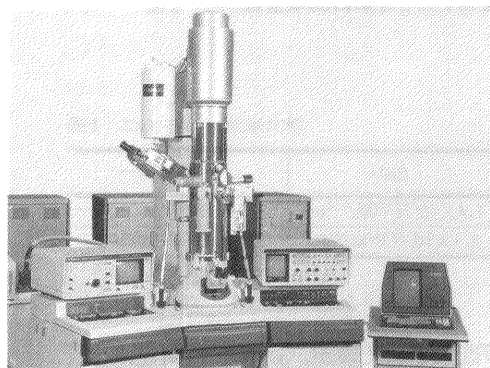
H-9000形 日立分析用透過形 電子顕微鏡

近年、透過形電子顕微鏡は医学・生物分野をはじめ、半導体・新素材などの研究・開発には欠かせない分析機器として、幅広い分野で使われています。

H-9000形分析用電子顕微鏡は、原子レベルでの物質解明のため、より厚い試料を、より微細に観察・分析するニーズに応えるべく開発しました。

本装置は最高加速電圧300kVですが、従来の200kV電子顕微鏡とほぼ同じ大きさで、通常の研究室に設置できます。また、操作性も汎用電子顕微鏡と同等で、イーザーオペレーション化を図っています。さらに本装置のバージョンに、数nmオーダの極微小領域での元素分析と、その領域の高分解能像や電子回折を観察・分析するために、ナノプローブ観察モードを設け、これを可能としました。

ナノプローブモードとは、対物レンズを強励磁(C/Oレンズの状態)とし、その前磁場を利用して電子線(プローブ)を数nmのオーダまで細く絞った状態で、試料を照射します。その照射されている極微小領域の電子顕微鏡像、及び電子回折、X線による元素分析を行える



ようにした照射・結像レンズ系です。

以下に、本装置の主な仕様・構成を記述します。

■ 仕様及び構成 (H-9000NA)

- (1) 加速電圧: (50), 100, 150, 200, 250, 300 (kV) 50kVはS(T)EM専用
- (2) 分解能: 0.14nm (格子像)
0.20nm (点分解能)
- (3) 倍率及びカメラ長
Zoom: 1,000× ~ 1,000,000× (像無回転)
Low Mag: 200× ~ 500×
SA: 4,000× ~ 300,000× } SA像とDiff像
Diff: 0.25m ~ 3.0m } の方向一致
- (4) プローブサイズ: 0.1 ~ 1 μm (TEM), 4 ~ 100nm (Nano)
- (5) 電子銃: 10段加速
半固定バイアス方式;
LaB₆, W, ポイントフィラメント
- (6) レンズ系: 3段照射レンズ系
5段結像レンズ系
(対物レンズ: Cs=1.6mm, Cc=1.9mm)
- (7) 排気系: イオンポンプ (電子銃

部); 60 l/s

ターボポンプ (鏡体部); 340 l/s

油拡散ポンプ (観察・カメラ室); 280 l/s

訂正

去る7月、お送り致しました本News Vol.30 No.2に下記のような誤りがありました。謹んでお詫の上、訂正させていただきます。

ページ5 (2707)

記事 トピックス: 半導体プロセス
評価用 S-806C形日立走査電子顕微鏡

位置 中段 上から16行目

訂正前 分解能: 5nm

訂正後 分解能: 15nm

解 説

S-2300形日立走査電子顕微鏡

HITACHI Model S-2300 Scanning Electron Microscope

小笹 進*

(昭和62年6月17日受理)

1. 緒 言

走査形電子顕微鏡（以下、SEMと略す。）は、実用化されてから二十数年、透過形電子顕微鏡の約半分を経過したにすぎない。しかし、その需要は増え続け、数年前には先輩を追い越してまだ増加の傾向にある。これは透過形電子顕微鏡の主な用途が研究用であるのに比較して、SEMの場合は工業用に使用される比重が大きいことが寄与している。工業用とはいうものの、従来は、開発、検査（事故調査）といった部門における使用が大部分であったが、多くの分野で材料や製品の特性、性能と微細形態の関係が調べられ、明らかになるにつれて、製造過程におけるQC（Quality Control）などのチェッカーとしての用途が拡大してきている。このような目的に使用されるSEMに要求される性能は、対象となる試料により異なるが、共通していることは、操作性と信頼性が強く求められることである。

S-2300形SEMは上記のニーズを意識して作られたもので、操作性を向上させるための仕掛けを種々設けている。特に従来のSEMにおいて最も煩わしい作業であった非点収差の補正を、CPU制御により自動化した。

装置が故障しないことが信頼性の基本であるが、この点に関しては日立製作所の製品には定評がある。更に、観察した結果が、すなわち撮影された拡大写真の質が常に試料の正しい状態を、再現性よく得られることが重要なことである。このためには、試料を長時間電子ビームにさらさないこと、ピント合わせなどの画質の調整を短時間で行うことと、いつも正しい調整を行うことができなければならない。ここで前出の非点収差の自動補正などの自動調整機能が威力を発揮する。

S-2300形SEMは操作性の向上、観察のスピードアップを追求したものであるが、性能の面においても従来機種（S-530形SEM）に比較して大幅な改良がなされている。更に、形態観察の次に問題となる分析の機能が容易に付属拡張できるように構成されており、本格的なEPMAとしてシステムアップすることができる。

S-2300形SEMの外観を図1に、またEDXおよびWDXを付加してトータル分析システムとして構成した外観を図2に示す。

2. 操 作 性

S-2300形SEMには操作性を高めるための多くの機能が組み込まれている。このうち自動調整機能については表1に、メモリ機能については表2に示す。またメモリ機能のうち

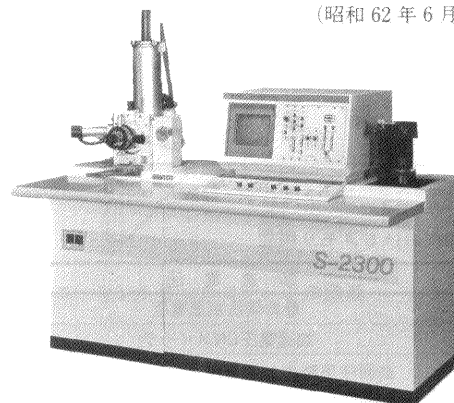


図1 S-2300形日立汎用走査電子顕微鏡

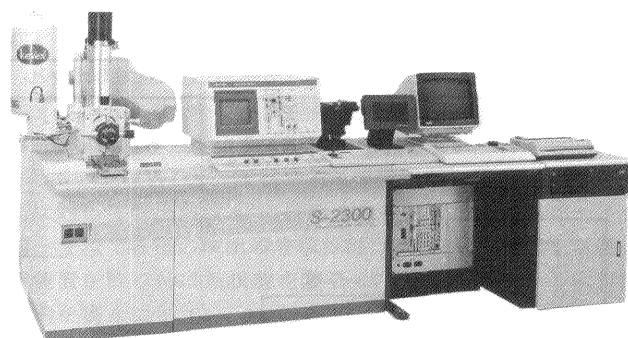


図2 S-2300形SEM+WDX+EDX、分析SEM構成例

フォーカスメモリの応用については表3に示す。

3. 非点収差の自動補正

非点収差はレンズの軸対称性に誤差があるため、焦点距離が方向によりわずかに異なる現象で、これの生じる原因としては次の3項目がある。

(1) 形状の歪

磁極の真円度、平面度、平行度、偏心、きず、凸起など形の対称性がずれている。

(2) 材質の歪

結晶粒の形状、寸法、方位などの分布による磁気特性の非対称

(3) 場の歪

電子ビーム通路内面、絞面、試料表面などの帯電、帯磁、ミスアライメントなどによる磁場および電場の非対称

上記のうち(1)、(2)項によるものは装置に固有のものであり、固有非点収差と言われる。S-2300形SEMでは磁極に材質歪の小さい材料を用い、またブロックレンズとすることで形状歪も最小限度に抑えている。(3)項によるものはクリ

* 日立那珂精器機 設計部

表1 S-2300における自動調整機能

名 称	ABCC (Automatic Brightness & Contrast Control)	AFC (Automatic Focus Control)	ASF (Automatic Stigmat & Focus Control)
動 作	画面の最明部、最暗部および平均値を一定とするように、信号増幅器のレベル、ゲインを自動設定する。	焦点を変化させ、最も画像がシャープとなる所に設定する。 CoarseとFineがある。	焦点および非点収差補正コイルを変化させ、最も画像がシャープとなる所に設定する。
効 果	常に同じ画調の写真が得られる。(約3秒)。	(1) Course：全く像の見えない状態から動作しピントの合った像を出す。(約2秒)。 (2) Fine：ボケた像をシャープにする。(約0.5秒)。	非点収差で流れた像をシャープにする(約4秒)。

表2 S-2300におけるメモリ機能

項 目	加 速 電 圧	倍 率	フォーカス電流
メモリ内容	最終使用加速電圧	設定値(任意2点)	設定時使用値
読 出 し	加速電圧ONスイッチ	プリセットスイッチ	リードアウトスイッチ
効 果	前回使用時の加速電圧がスイッチONで即時印加される。	視野探しと詳細観察、全体像と、部分拡大などの倍率変更をワンタッチで行える。	試料位置を正確に再現するときに使用(表3参照)。

表3 フォーカスメモリの応用

寸 法 計 測	ス テ レ オ ・ 傾 斜 観 察	X 線 分 析
試料面の位置を正確に再現することによって倍率の誤差がなくなり、寸法計測の精度が向上する。	傾斜したとき、視野が逃げないようにするため、試料面を傾斜軸に一致させる。	試料位置(高さ)の変化によりX線検出の特性が変化する。特に定量分析では試料位置を再現させることが重要である。
粒子径 ファイバ径 膜厚(断面)		
Z又はΔZを調整	スーパーユーセントリックステージを用い、ΔZを調整。	Z又はΔZを調整

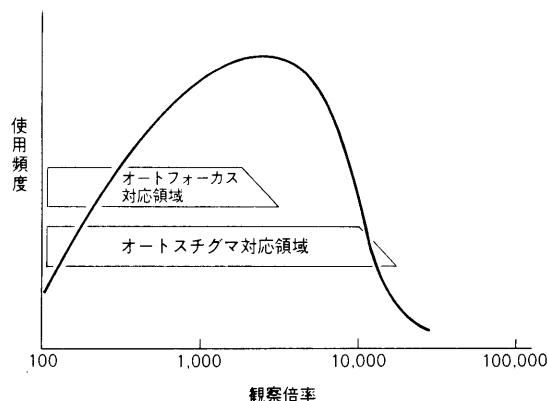


図3 S-530における観察倍率

ーニングの状態によるが、通常は最も大きく、2～3,000倍以上で非点収差の補正が必要になる。

図3はS-530形SEMのユーザーにおける使用倍率の頻度を示すもので、オートフォーカスだけでは約半数が不十分であることを示している。これに対して1万倍まで対応できる非点収差自動補正を行うことにより、図3の大部分をカバーするようにしたものである。

非点収差のある状態で焦点を変化させると、電子ビームの形は図4(A)に示すように変化する。図の(b)点が焦点が合っている所で、ここで非点収差の補正を行えば収差のない電子ビームが得られる。しかし、図4(B)に示すように、画像信号により(b)点を見いだすことは容易でなく、このことが従来非点収差補正の自動化に成功しなかった理由である。

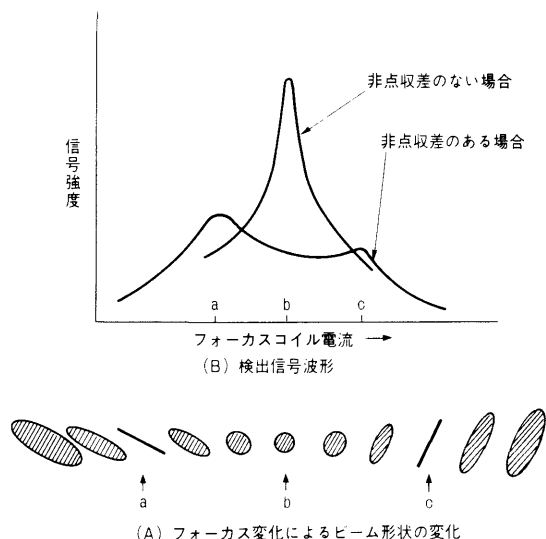


図4 非点収差のある場合のビーム形状と信号波形

S-2300形SEMでは、CPU処理によりこの(b)点を見いだすアルゴリズムを開発し、精度の良い自動補正を実現した。焦点および2組みの非点収差補正コイルそれぞれの補正範囲を100等分にデジタル化し、その100万の組合せの中から最適の調整値である1点を探し出す作業を約4秒で行う。

4. その他の特徴および仕様

4.1 分解能

分解能を制限する要因は対物レンズの色収差、球面収差および非点収差である。S-2300形SEMではCPUシミュレーションにより磁極の最適形状を決定し、色収差と球面収差を小さく抑えている。非点収差は前に述べたように補正できる。しかし、補正できるのは低次の収差だけで高次の収差が残留するため、無補正の場合の $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{20}$ とするのが限界である。S-2300形SEMでは、対物レンズ磁極にブロックレンズを採用し、固有の非点収差を小さく抑えている。以上のことから、このクラスのSEMでは最高の4.5 nmの分解能を保証している。

4.2 加速電圧

無処理の絶縁物試料を観察する場合、試料の帯電を防ぐため2次電子放出効率の大きい低加速電圧で観察する必要がある。しかし、加速電圧を下げると解像度も低下するため、帯電を生じない最大の加速電圧で観察するのが好ましい。S-2300形SEMでは、0.5 kV～3 kVの範囲を0.1 kV刻みで設定できるようにしている。

試料表面の薄い層又は軽元素試料の構造を見る場合、高い加速電圧では電子が透過してしまい、コントラストが得られないことがある。このため3～8 kVの範囲を1 kV刻みとし、最適値を設定できるようにしている。

4.3 スーパーユーセントリックステージ

焦点深度が大きいことがSEMの特徴の一つであり、この特徴を用い試料を傾斜して3次元的な構造の観察を行うことができる。しかし、通常の傾斜試料台を用いた場合、傾斜軸と観察点との正確な一致が得られないため、傾斜することによって観察視野が大きく移動してしまう。観察点と

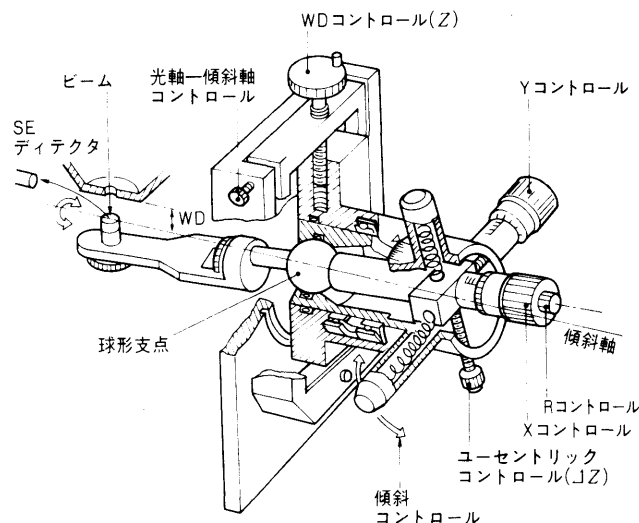


図5 スーパーユーセントリックステージの構造

傾斜軸を一致させる調整機構を設けたのが、スーパーユーセントリックステージであり、これにより傾斜立体観察が容易に行える。このステージの構造を図5に示す。

4.4 マルチポート試料室

S-2300形SEMの試料室における各ポートの配置を図6に示す。正面Aポートは試料微動装置を装着するもので、間口は160 mmあり、5 inまでの試料を入れることができる。後部EポートはWDX（波長分散X線検出器）用で、水平試料面に対して取出角度30°に設置される。BCDFの各ポートは同一寸法で各種の検出器を取り付けることができる。X線分析装置を取り付けた状態を図7に、また各ポートの取付構成例を表4に示す。

4.4 仕様

S-2300形SEMの主な仕様を表5に示す。

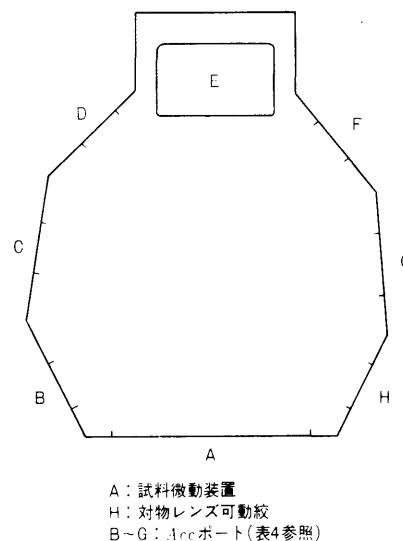


図6 S-2300形SEM試料室のポート配置

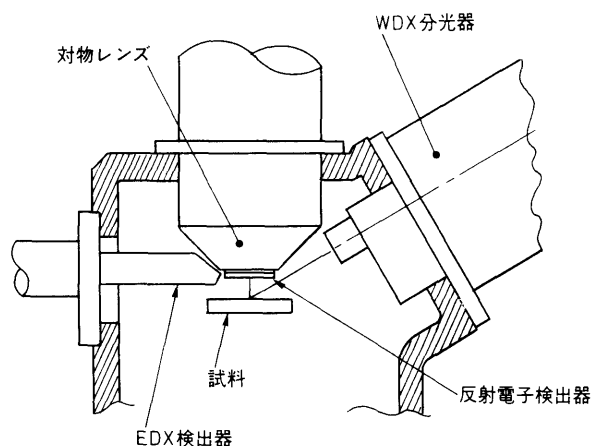


図7 S-2300形SEMにおける分析用検出器の配置

表4 試料室Accポート取付構成

	B	C	D	E	F	G	備考
1	SE	—	—	—	—	—	標準構成
2	SE	RE	—	—	—	—	
3	FC	EDX	SE	WDX	—	—	
4	FC	CL	SE	WDX	—	—	
5	RE	EDX	SE	WDX	—	FC*	
6	RE	EDX	SE	—	FC	CL*	
7	RE	EDX	SE	—	SM	FC*	

注: SE: 二次電子検出器

RE: 反射電子検出器(ハイパス形又は4分割アニュラー形)

FC: ファラデーカップ, CL: カソードルミネセンス検出器

SM: 試料マニピュレータ, EDX: エネルギー分散X線検出器

WDX: 波長分散X線検出器

*Gポートは他のポートと形状が異なるため、特別注文品となる。

表5 S-2300形SEMの主な仕様

項目	仕様
分解能	4.5nm
倍率	×20~×200,000 加速電圧, 試料高さ自動補正
加速電圧	0.5~3kV 0.1kV STEP 3~8kV 1kV STEP 10~25kV 5kV STEP
試料台	非ユーセントリック スーパーユーセントリック X=80mm X=32mm Y=40mm Y=32mm Z=30mm Z=30mm T=-20°~90° 又は T=-90°~90° R=360° R=360° 最大試料寸法 150mm直径 125mm直径
自動調整機能	ABC, AFC, ASF
走査モード	TV, スロースキャン(4段), レデュースエリア, ウェーブフォーム, ホトスキャン(3段)

5. 結 言

ルーチンの使用および分析SEMを実現する高性能汎用形走査電子顕微鏡S-2300形を開発した。

非点収差の自動補正, メモリ機能の充実などによる操作性の向上, 分解能, 加速電圧の設定, 分析機能の充実など性能面での拡充を図り, 使いやすく, 役に立つ装置を目指したものである。

日製産業株式会社

本社 電話 東京(03) 504-7211
 水戸営業所 電話 水戸(0292) 32-0112
 新潟営業所 電話 新潟(025) 241-3011
 名古屋支店 電話 名古屋(052) 583-5841
 四国営業所 電話 高松(0878) 62-3391
 九州支店 電話 福岡(092) 721-3501

札幌支店 電話 札幌(011) 221-7241
 筑波営業所 電話 土浦(0298) 23-7391
 北陸営業所 電話 富山(0764) 24-3386
 京都営業所 電話 京都(075) 241-1591
 岡山営業所 電話 倉敷(0864) 25-1316
 沖縄出張所 電話 那覇(0988) 78-1311

仙台支店 電話 仙台(022) 264-2211
 横浜営業所 電話 横浜(045) 671-5421
 豊田営業所 電話 豊田(0565) 28-5191
 大阪支店 電話 大阪(06) 366-2551
 広島支店 電話 広島(082) 221-4514

<編集後記>

- 本号は、新素材評価のための分析法と分析装置に関する特集号として編集しました。
- 青柳主幹による巻頭言は、最新の情報に基づいて新素材の開発の状況を広範囲に亘り展望したもので、現況の認識に役立つものと考えます。
- 本号の報文では、井村先生には、 Si_3N_4 について、山田先生には、ICB蒸着された Al-CaF_2 について、南條先生には、 Nb-Ti 線材について、於保先生には、電顕のオンライン・デジタル画像処理について報告して頂きました。

- 日立科学機器による報文のご投稿を歓迎致します。
- 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 勝田(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
東京都港区西新橋 1-24-14
〒105 電話 東京(03) 504-7195(ダイヤルイン)

THE HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
AUTUMN 1987 Vol.30 No.3

発行 昭和62年10月1日(年4回発行)
 発行人 岡本匡史
 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