

HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

 NOV./DEC. 1990
VOL.33 NO.6

U.D.C. 621.385.833.22.004.14

目次

透過電子顕微鏡特集

巻頭言

TEMと関連技術の進歩……井村 徹-1

報文

- 超高压電子顕微鏡による酸化物セラミックスの焼結過程のその場観察……小松 正雄 藤田 広志-3
- 金属の融解過程の電子顕微鏡内その場観察……坂 公恭-9
- 原始太陽系と超微粒子の係わり……
— 新たな超微粒子合成 — 宇宙
固体粒子 — 電子顕微鏡 — ……
……… 堀内 千尋 斎藤 嘉夫-15

解説

- H-9000NAR形日立透過電子顕微鏡の開発……
……… 富田 正弘 佐藤 恒
四伊 一生 上野 武夫 矢口 紀恵
根崎 俊明 会沢 真二 横山 昇-20
- H-7100形日立電子顕微鏡の開発
……… 富田 正弘 小林 弘幸
水野 広行 浮穴 基英 四辻 貴文
中澤 英子 館 政一 住谷 広信-24
- 顕微赤外分光法による微小有機物
分析……… 江口 欣也 江澤 正義-28

製品紹介

- 日立透過電子顕微鏡 ……-35
- 新S-2000シリーズ日立走査電子顕
微鏡 ……-19
- V-3000形日立走査型トンネル電子
顕微鏡 ……-36
- S-6600形日立半導体測長用走査
電子顕微鏡 ……-34

トピックス

- 第1回日本電子顕微鏡学会サマー
スクール開催 ……-2
- 第12回国際電子顕微鏡学会
(ICEM)開催 ……-14

透過電子顕微鏡特集

巻頭言

TEMと関連技術の進歩

Advancement of TEM and the Related Technologies

井村 徹*



技術的革新における日本の寄与として、OECDが挙げた四つのうちに新幹線や電子顕微鏡があるそうである。電子顕微鏡がドイツで生まれて以来50余年が経過してきているが、その間のハード、ソフト両面の発展には目覚ましいものがあり、それを総合しての発展に日本の技術者、研究者の寄与が大きいということのようである。現在世界中で利用されている電子顕微鏡、特にTEMの生産は、質、量共に日本のメーカーに大きく依存しているといつてよい状況にあるように思われる。膝もとの私共日本の研究者は、その恩恵をもろに受けているわけであり、恵まれた環境にあることを忘れてはいけなように日頃から思っている。

ところで、京都での会議から4年がたって、この8月には、第12回の電子顕微鏡国際会議がシアトルで開かれることになっている。プレリミナリープログラムを見る限りでは、セッションの座長や招待講演者として25人余の日本人研究者の名前が挙がっていて、基礎、応用の両分野で相変わらずの活躍が見られることは同慶の至りである。しかし、これから先に目を向けた場合、こういった会議の大きい意義の一つは、その場での情報交換を通じて、現状を把握するとともに、これから何が必要となって行くかを見極めることにあるように思われる。今回のTEM特集に一文を寄せるよう依頼を受け、応用研究者の私には、会議のあとのほうが良い面もあったのではないかなどと、ふとそんなことを考えながら、筆をとることにした。

TEMは、自然科学、特に材料科学や医学・生物学などの分野の研究には欠かせないものとなつていくことは周知のとおりであり、これらの発展に大きな寄与をしてきている。最近のTEMでは、点分解能として0.2nm、格子像で0.14nm程度の分解能は十分達成されており、二次元的投影という形ではあるが、結晶中の原子配列と一義的な対応をもつ結晶構造像の観察が可能になり、制限視野回折の利用とあわせて、物質の分子や原子的構造をさぐる有力な手段としての地歩が固まってきている。また、試料内で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

* 愛知工業大学 教授、名古屋大学 名誉教授 工博

一で分析する電子エネルギー損失分析法 (EELS) や、半導体検出器で試料からの特性X線のエネルギーを分析するエネルギー分散型X線分光器 (EDX) を付けた分析電顕 (AEM) により、1~10nm程の微小領域における元素分析が可能になってきた。そうしてEELSは軽元素の検出に、また、EDXは重元素の検出に感度が良いとして相補的に利用されている。

TEMには、通常のTEM (CTEM) のほかに、電子線に弱い試料や低いコントラストの試料の観察に良いとされる走査・透過形のTEM (STEM) とか、厚い試料の透過高分解能観察に良く、従って、その場合実験と構造変化の動観察に都合のよい超高压電子顕微鏡 (HVEM) などが開発・発展されてきており、それらの特長を生かした応用研究が行なわれてきている。また、要素技術としての開発・発展としては、超高真空の達成や、電界放射型電子銃の開発などと共に、試料作製技術やその場合試料処理技術、像の記録と処理技術の発展などがあり、これらが全体として今日の電子顕微鏡の高性能化と、電子顕微鏡学の高度化の達成に寄与してきているとみられている。さて、材料科学の分野では、組織や分子・原子的構造の解明が進み、構造と物性の制御によって優れた機能を備えた新素材の創造と活用が次々と可能になってきている。また、医学・生物学の分野においても同様に、生体を構成する細胞の構造が調べられ、内部の微細な構成要素に至るまで形態的な面のみならず、機能的な仕組みの解明が行なわれてきつつある。しかし、生命の仕組みや、材料機能の発源の仕組みに関する現状での我々の理解をさらに高めるためには、これからどうしてゆけばよいのだろうか？ 必要は発明の母という諺もあることであるから、そういった必要性の面から、その場合実験をやってきた私としては、こんなことが出来たらと思われる夢のようなことにふれて、しめくりとしたい。

その一つは、その場合観察技術の高度化 (高分解能・高速記録と情報の三次元化) であり、より速く変化する現象を、十分な分解能を伴って記録する方法の開発と、ダイナミック・ステレオ観察技術の開発である。相変態、析出、格子欠陥の発生と挙動、照射損傷などの動観察による機構の解析がその応用の一例として考えられる (HVSTEMの利用?)

その二つは、上記の究極技術の応用としての微生物の生

きた状態での観察である。これには、分解能を大きく損なわない形での雰囲気試料室の開発と、STEM方式ないしは短時間欠照射方式などによる観察の試みが思い浮かぶ。電子線の破壊力に耐えるものはないということかもしれないが、生きていたときのままの観察がもしも出来るならどうであろうか？ たとえ生きたままでの観察ができなかったとしても、そこで得られる情報や積み上げた技術は無駄にはならぬように思われるが？

また、最近では電子線ホログラフィーの開発とその応用の一つとしての磁力線の観察に成功しており、更にその動く状態や、生体高分子、物質や電磁場などの3次元構造を見てゆくため外村位相情報プロジェクトがスタートしている。

いずれにしても電子顕微鏡というミクロの眼を通じて、生命科学や、ミクロ物質科学と人間生活との関わりが今後一層密接になるであろうことは間違いのないであろう。

筆者略歴

氏 名 井村 徹
 生年月日 大正13年9月25日 高松市生まれ
 (出生地)
 最終学歴 東京帝国大学工学部卒 (1946)
 主な職歴 大阪工業専門学校教授 (1948)
 大阪府立大学助教授 (1954)
 米国ニュージャージー州立ラトガース大学出張 (1957-60)
 東京大学助教授 (1961)
 名古屋大学教授 (1967) 等を経て
 1988年同大学定年後、名古屋大学名誉教授、愛知工業大学教授 (1988) となる。
 この間、日本金属学会会長 (1985)
 全国大学材料関係教室協議会会長 (1987) などをつとめ、現在日本工学アカデミー理事、材料専門部会幹事
 特記事項 日本電子顕微鏡学会瀬藤賞 (1970)
 (受賞、山路自然科学奨学賞 (1974)
 著書など) 中日文化賞 (1983) などを受賞
 著書「結晶の強度」、「対話金属基礎論」など多数
 TEM・その場合実験による転位のTV-VTR動観察・記録をまとめた映画「生きている金属」国際科学技術映画祭グランプリ受賞 (チエコ・1978)

Topics

第1回 日本電子顕微鏡学会 サマースクール 開催さる

さる7月19日から21日まで東海大学
 婦恋高原研修センタで開催されました。

本会はこれから電子顕微鏡を使った研究を始める人、使い始めて間もない人を対象に企画されたもので、参加者は非生物分野19人、生物分野45人で、若手の参加者が目立ちました。スクールは浜^{はま}清^{きよ}校長の基調講演から始まり、電子顕微鏡の歴史、STMに関するトピックス、2日目は分野別に分かれ、上手な試料作製法、観察法、像の解釈法、応用法などの基礎的な講義がありました。講師は20人の各方面の専門家が担当しました。夕食後は講師を囲み、

参加者が持ち寄った電子顕微鏡技術や研究法に関する質問や疑問について討論したり、アドバイスを受けたりました。閉校式では相原副校長から修了証が贈られました。学会として初めての試みでしたが、受講者からは好評で、来年の開校が強く要望されました。なお日立からは日立計測エンジニアリングの永田が実行委員と講師、上野が講師として参加し、「上手な断面観察」、「上手なTEMの使い方」についてそれぞれ講演しました。(永田文男 記)

報 文

超高压電子顕微鏡による酸化物セラミックスの焼結過程のその場観察

In Situ Experiments of Sintering Process in Oxide Ceramics by Ultra-High Voltage Electron Microscope

小松 正雄* 藤田 広志**

(平成2年7月30日受理)

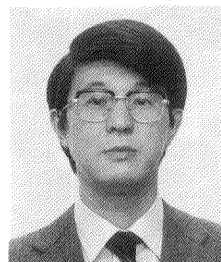
1. はじめに

セラミックスの靱性向上の一例として ZrO_2 のマルテンサイト変態が有効に利用されている^{1)~4)}。これは ZrO_2 の持つ3つの結晶相(高温側から立方晶(c), 正方晶(t)単斜晶(m))のうち, t相が M_d 点以下の温度で外部からの応力により室温で容易に応力誘起 $t \rightarrow m$ マルテンサイト変態を起こすことを利用したもので, そのためにt相を種々の条件(添加剤, 微細化, 母相への包埋)付加によって室温まで準安定化させる手法が用いられている。この変態によって外応力は緩和されるため, セラミックスの靱性改善に効果的に用いることが出来るが, この ZrO_2 の変態温度(M_s , M_d 点)は上述のように, 種々の条件が相互に関係し合っており, これら諸因子の解明はセラミックスの靱性を効果的に高めるための極めて重要な課題である。そこで, 本研究では, (1)セラミックスの微細組織制御を行なう場合, 特に重要である粉体の焼結過程と, (2)低温における可塑性および常温における超弾性を有する超強靱化 ZrO_2 の2つについて, 3MV超高電圧電顕“その場実験法”を用いて調べた結果を中心として報告する。

2. 試料ならびに実験方法

用いた試料は(a)純度99.99% α - Al_2O_3 , (b) α - Al_2O_3 -20mass% ZrO_2 , (c) α - Al_2O_3 -20mass% ZrO_2 -0.1mass% MgO , (d) ZrO_2 -4.5mass% Y_2O_3 (YSZ), (e) α - Al_2O_3 -14.5mass% YSZ , (f) α - Al_2O_3 -14.5mass% YSZ -0.05mass% MgO , (g) ZrO_2 -3.8mass% MgO である。これらの試料のうち(a)~(c), (g)については, 1×10^{-4} torrの真空中, 1673 K, 1 hr, (d), (e), (f)では1気圧の空气中, 1873 K, 1 hr焼結したものを用い, それぞれの試料をダイヤモンドペーストによる機械研摩→イオンエッチングと順次施して電顕用試料とした。なお, 焼結過程の観察には, (a), (b)の粉末を用いた。この手法による最終の試料厚さは約5 μm であり, 点欠陥, 転位, 粒界などの格子欠陥の挙動をバルク材と同様の現象として観察するのに十分な厚さである。なお, 用いた電顕は, 2300 Kまでの温度で引っ張り加工のできる装置を備えた日立HU-3000形3 MV超高電圧電顕とH-800形200 KV電顕で, 主に前者ではその場実験(動的研究)を, また後者では組織の原子構造について実験を行なった。

3. 実験結果と討論

3.1 Al_2O_3 粉体の焼結過程

一般にセラミックスの焼結過程は, 粉末粒子間のネックの形成(第1段階)から始まり, ネック部での粒界形成とその移動(第2段階), そして粒成長(第3段階)へと進行するが, 第1段階の焼結初期の過程は粒子のサイズに非常に敏感であり^{5),6)}, 例えば, 粒径が数十ナノメートル以下の粒子どうしが接触すると瞬時に粒子の合体が起こるが, 粒径が数百ナノメートル程度になると“サブグレイン回転(subgrain rotation)”^{7),8)}と呼ばれる粒子相互の回転(2粒子間の方位の一致)と合体が起こるようになる。そして, 粒径が約1 μm に近くなると“エピタキシャル再結晶(epitaxial recrystallization)”⁹⁾と呼ばれる機構がその駆動力として働き焼結が進行する。通常の焼結では用いられるセラミックス粉末の粒径が, 約1 μm よりやや小さい程度であるので, エピタキシャル再結晶による焼結機構が重要となる。

図1は, このような焼結過程を初期から後期に渡って調べる目的で, 商用の α - Al_2O_3 粉末を常温より2300 Kの温度まで加熱し, その間試料に生ずる変化をVTRにより連続観察したもので, 同図の写真(a)~(f)は, それぞれの温度で試料に生ずる変化を示している。

以下, 超高压電顕内その場実験によって観察された焼結過程の詳細について述べる。

3.1.1 エピタキシャル再結晶^{5),9),10)}

上述のように, 本実験に用いられた Al_2O_3 粉末の場合のように, 粒子径が約 $\phi 0.7 \mu\text{m}$ 程度でその内部に十分な歪エネルギーを蓄積できる粒子の焼結においては, エピタキシャル再結晶が重要な役割を果たす。図2は図1(a)の段階で起こる Al_2O_3 粒子におけるエピタキシャル再結晶の例をより詳細に示したもので, それぞれの写真は図2(a)で明るいコントラストで現われている最も小さな粒子(A)により得られる暗視野像である。加熱に伴って暗いコントラストが, 粒子Aに最も近接した粒子Bへと明るいコントラストに徐々に変化し

* 大阪大学 超高压電子顕微鏡センター

** 大阪大学名誉教授(現 近畿大学理工学総合研究所)

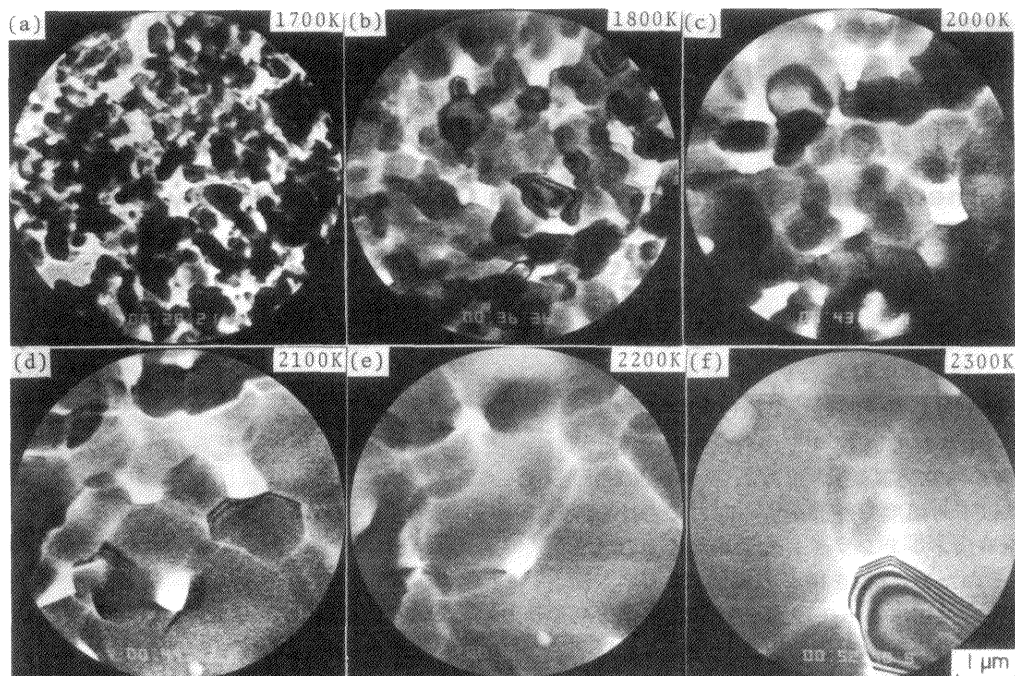


図1 α - Al_2O_3 粉末を用いた焼結過程のその場観察 画面右上の数字は加熱温度を示している。焼結の進行とともに結晶粒が次第に成長する過程が連続的に観察できる (VTRから転写)。

ていく過程が観察される。これは格子欠陥は粒子サイズが小さくなると表面へ逃げ去るので、 $\phi 0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の小さな粒子(A)では大きな粒子(B)に比べてよく回復が起こるため、これらの回復した小さな粒子と十分に歪エネルギーを蓄積した大きな粒子との再結晶では、前者が種結晶として働き焼結を進行させるためである。図3はこのエピタキシャル再結晶を模式図で示したものである。この過程は歪誘起による粒界移動の一種で、駆動力Fは次式によって表わされる。¹¹⁾

$$F = \Delta\sigma_j \cdot j\Gamma - \frac{\sigma_j S}{\rho} \quad (1)$$

ここで、 $\Delta\sigma_j$ は格子欠陥が転位の場合には界面の両側における転位密度差、 Γ は転位の線張力、 σ_j は粒界エネルギー、 ρ は粒界の曲率半径である。

3.1.2 粒界移動と粒界反応

上述のような焼結過程の第1段階が進行すると、粒子サイズが約 $\phi 1 \mu\text{m}$ になるまでは接触粒子の方向が相互にたやすく一致する(図1 (b)~(c))。そして粒径がそれ以上になると、ネックの形成された粒子の成長過程は歪を持った結晶粒内の応力誘起による粒界移動(図1 (c)~(d))、もしくは無歪結晶粒間の粒界反応によって律速される。前者の駆動力は(1)式により表され、後者のそれは粒界3重点などでの粒界エネルギー差に依存する。図4は多結晶 α - Al_2O_3 焼結体における粒界反応の例を示したもので¹⁰⁾この過程では個々の結晶粒の形が5角形になると不安定となって収縮する。例えば、図4のA、Bの結晶粒では粒界反応により2つの結晶粒ともほぼ同時に消滅していく過程が観察される。この過程によって高エネルギーの粒界が徐々に消滅し、焼結の第3段階が終了する。

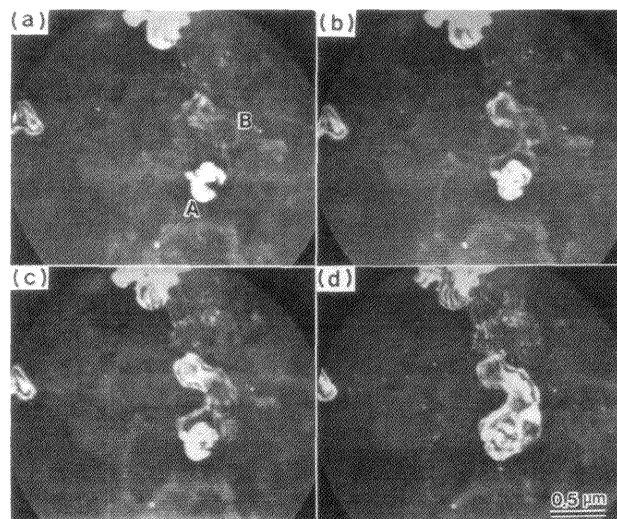


図2 焼結初期過程における Al_2O_3 粉末のエピタキシャル再結晶 この過程では、粒径の小さな粒子Aが大きな粒子Bに対して種結晶として働く。

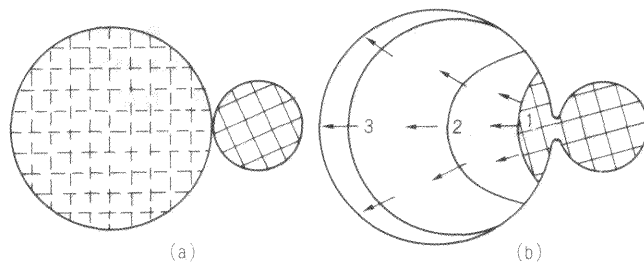


図3 エピタキシャル再結晶の模式図

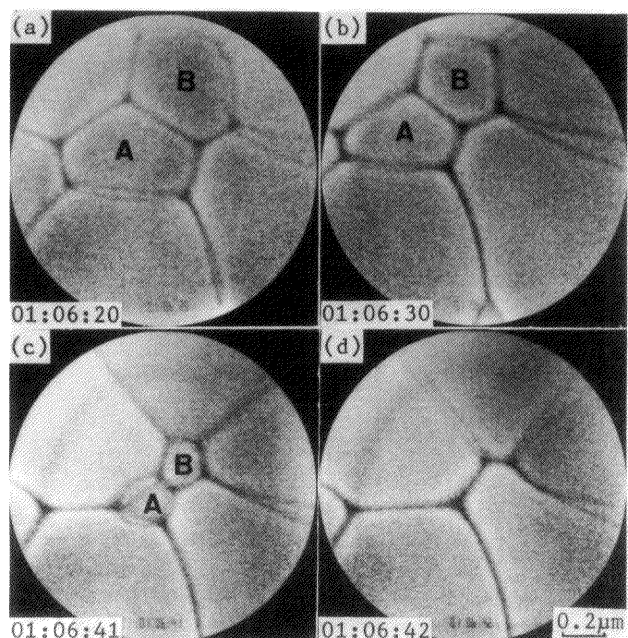


図4 Al_2O_3 結晶の2100 Kにおける粒界反応 粒界エネルギーの高いA, B両結晶粒が粒界移動により消滅していく。

以上が焼結過程のあらましであるが、これらの過程でもう一つ重要なものに気孔(pore)の形成がある。これは主に焼結過程の第2段階で形成されるもので、気孔の除去は焼成後のセラミックス材自身の機能的、機械的性質向上のために不可欠となる。しかし、一般に気孔が一度結晶粒内に閉じ込められると、焼結の最終段階になっても容易に消滅することはなく、残留気孔として結晶粒内に留まり、気孔の除去は極めて困難となる。図5は結晶粒内に閉じ込められた気孔の挙動を観察したもので、2200 Kの温度でも消滅するものではなく、図の矢印で示すように、小さな気孔は粒内を移動して他の気孔と遭遇すると合体する。このように、熱安定性の高い気孔も、粒界に接触すると急速に消滅する¹²⁾。図6は多結晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の3つの気孔の消滅過程を連続的に観察したものである¹²⁾。図6では、結晶粒yの内側にある3つの気孔(矢印)が粒界移動により相次いで消滅する過程が観察される。また、その消滅に要する時間は僅か1/30秒以下である¹²⁾。このような粒界移動の方向と速度は、応力状態と試料温度によって制御することが可能で、この現象を効果的に利用すると種々の材料中に焼結や照射によって導入されたボイドや気孔の除去が出来る¹⁰⁾。

3.2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 複合材の焼結過程¹³⁾

一般にセラミックス材料では、その機械的性質改善を目的として種々の添加物を加えて焼成することが頻繁に行われている。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 複合材も ZrO_2 の特異な性質を利用して材料を高強度・強靱化することが期待されている。そこで、添加材の ZrO_2 が Al_2O_3 焼結体の微細組織に及ぼす影響について調べるため、この複合材の焼結過程をその場観察した。図7は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-20mass}\%\text{ZrO}_2$ 複合材の焼結過程を連続観察したもので、暗いコントラストを持つ ZrO_2 粒の焼結

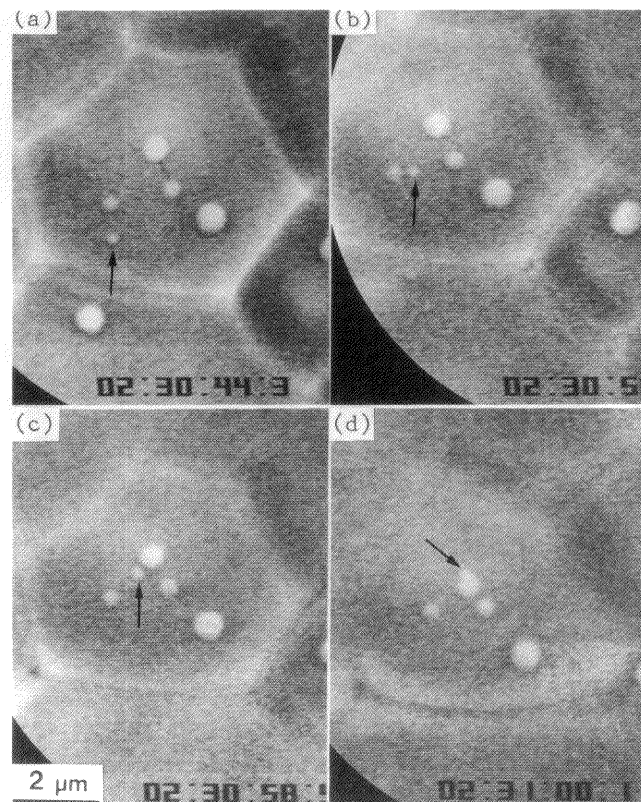


図5 Al_2O_3 結晶中に閉じ込められた気孔の2200 Kにおける挙動 写真(a)で矢印にて示す小さな気孔が粒内を移動し、他の気孔と合体(写真(d))する過程が観察される。

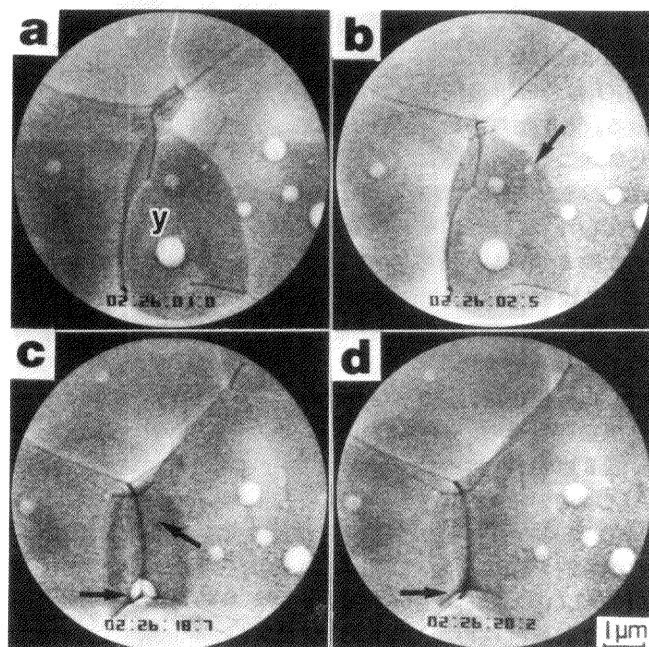


図6 Al_2O_3 の粒界移動による気孔の除去 図5で見られる残留気孔も、粒界と接触すると急速に消滅する。写真(a)~(d)では、矢印で示す結晶粒y中の気孔が粒界移動につれて次々に消滅していく。

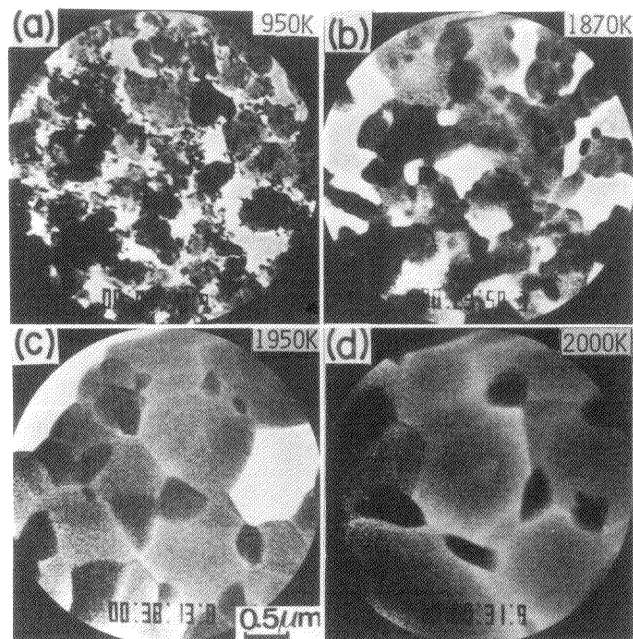


図7 α - Al_2O_3 -20mass% ZrO_2 複合材の焼結過程 この過程では、添加剤である ZrO_2 が気孔の発生と Al_2O_3 粒成長を抑制している。

が Al_2O_3 粒の至るところで起っている。この過程では、まず最初、非常に細かな ZrO_2 粒子が Al_2O_3 粒の表面をちょうどスケートをするように移動し、互いに凝集し(写真(a)~(b))、それとは別に焼結した Al_2O_3 粒子間で大きな粒子となる(写真(c))。この際、 ZrO_2 粒はそれぞれ焼結の進んだ Al_2O_3 、 ZrO_2 粒間のギャップを急速に埋めるため、 Al_2O_3 粒の成長に伴う気孔は形成されない。これら2つの事実は、少量の ZrO_2 が Al_2O_3 粒に固溶し粒界エネルギーを低下させたことを示している。更に加熱を続けると、 Al_2O_3 、 ZrO_2 結晶粒の成長が相互に起こり、最終的には ZrO_2 粒が Al_2O_3 粒の粒界や粒界3重点に分布する(写真(d))。また、このように Al_2O_3 粒界上に分布した ZrO_2 には、その後の高温での Al_2O_3 の粒成長を抑制する働きがあり、 ZrO_2 添加により最終的な焼成材のマトリックス粒径を Al_2O_3 単体の焼結材より小さくすることが出来る。更に、この ZrO_2 粒の分布と個々の粒径は、最初の粉体粒子のサイズや純度はもとより焼結の加熱速度と温度の関数として決定され、微細な Al_2O_3 粒を得るためには急速な加熱が必要となる。

図8は試料の温度を更に上昇させた時に起こる ZrO_2 粒の Al_2O_3 粒内への閉じ込め過程を観察したものである。写真(a)~(d)に見られるように、 Al_2O_3 粒界上に分布していた ZrO_2 粒が急速な Al_2O_3 粒界移動によりその形を球状に変化させながら Al_2O_3 粒内に閉じ込められていく過程がよく分かる。

図9は、試料の加熱温度が共晶点(約2100 K)に到達したときに起こる共晶反応を示している。もはやこの温度では、 ZrO_2 粒は Al_2O_3 粒内に固溶しはじめ、固溶が完了するとたちまち Al_2O_3 粒の成長速度が急速に増加する。そして、固溶後試料を冷却するとラメラ状の ZrO_2 結晶が Al_2O_3 マトリックスに析出してくる(写真(f))。

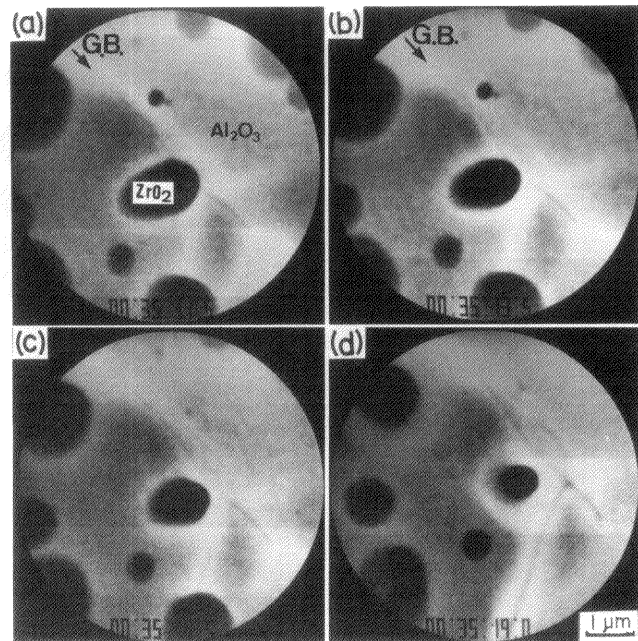


図8 2050 Kにおける ZrO_2 粒の Al_2O_3 粒内閉じ込め過程 試料温度の上昇により、 ZrO_2 粒は Al_2O_3 粒の粒界移動により粒内に閉じ込められる。写真上で Al_2O_3 粒界(G.B.)が左下へ湾曲しているのは、 ZrO_2 粒界移動が阻止されていたためである。

このように焼結過程のその場観察は、電顕法の最大の特長である“何が”、“どこで”、“どのように”といった時間的、場所情報を直接目で確かめることが可能で、この種のセラミックスを高強度・強靱化するための最適熱処理条件の決定など、材料の微細組織制御を行う上で不可欠の手法となっている。

3.3 セラミックス複合材の塑性と靱性

3 MV超高電圧電顕によるその場実験法を用いて、種々の酸化物セラミックス、特にジルコニアを中心とする複合材(試料(b)~(g))について広範な実験を行なった。そして、極度に強靱化したセラミックスを設計するための基礎的データを得るため、クラックの発生と進行を制御する諸因子についても研究を行なった⁴⁾。まずこれらの実験で重要なものの1つに正方晶 ZrO_2 - Y_2O_3 結晶で起こる室温でのすべり変形が挙げられる^{4),10)}。図10はこの試料の例を示したもので、外応力により粒界から発生した転位の移動が観察される。この場合、すべり変形は応力誘起マルテンサイト変態温度(M_d)以下で起こり、セラミックス複合材の靱性向上に重要な役割を果たしている。更に僅かに温度を上げると塑性変形が頻度よく起こるようになり、低温でのセラミックス複合材の成型が容易となる。最近、常温またはそれ以下の温度で柔軟性を示すセラミックスの例として、単斜晶系中の変形双晶の生成-消滅による擬弾性の発生がある。図11に示した ZrO_2 - MgO 系では応力を掛けることによって単斜晶系中の双晶が消滅し、応力を除去すると再度変形双晶が形成される^{14),15)}。この現象は幾度も繰り返され、大きい擬弾性を生ずる。この擬弾性は形成される双晶が薄くて密に形成されることが効果的で、そのためには急冷によって MgO を濃度高く均一に分布させることが効果的である。またこの現象

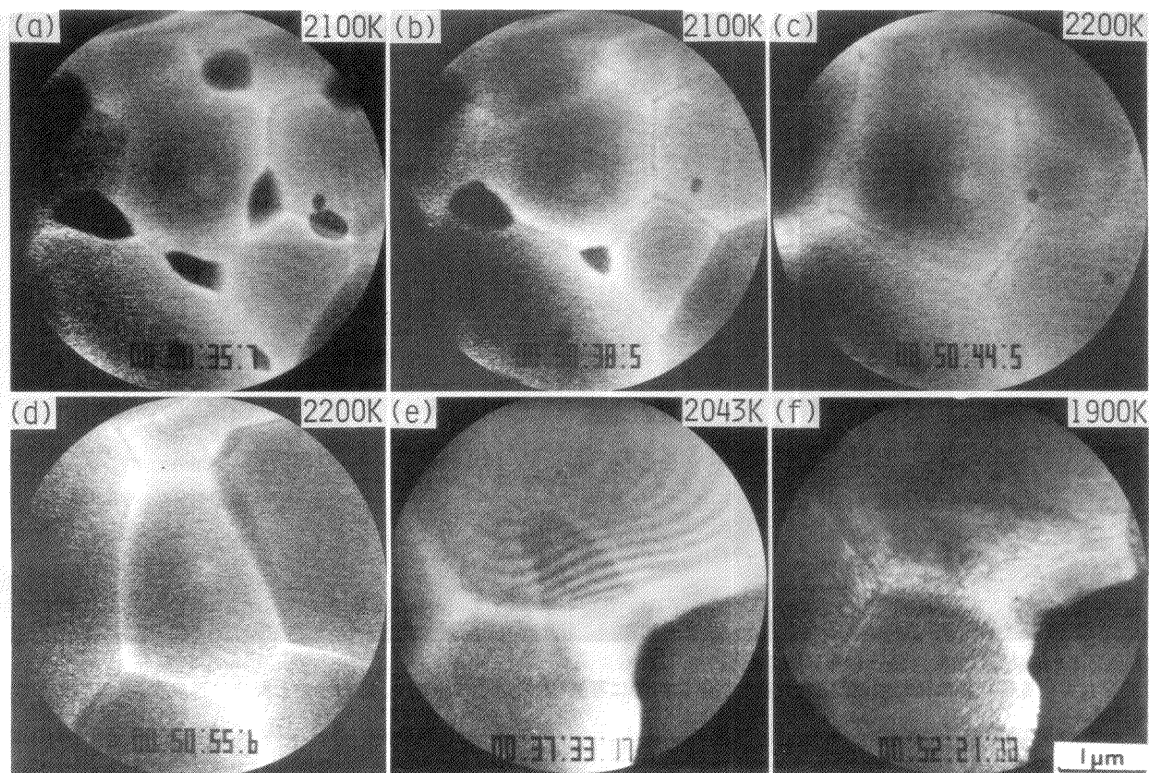


図9 Al_2O_3 -20mass% ZrO_2 複合材の共晶反応のその場観察

写真(a)～(d)は、 ZrO_2 粒の Al_2O_3 粒への溶け込みと、それに続く結晶粒の粗大化を、(e)、(f)では冷却過程で現れる層状メラ組織を示している。

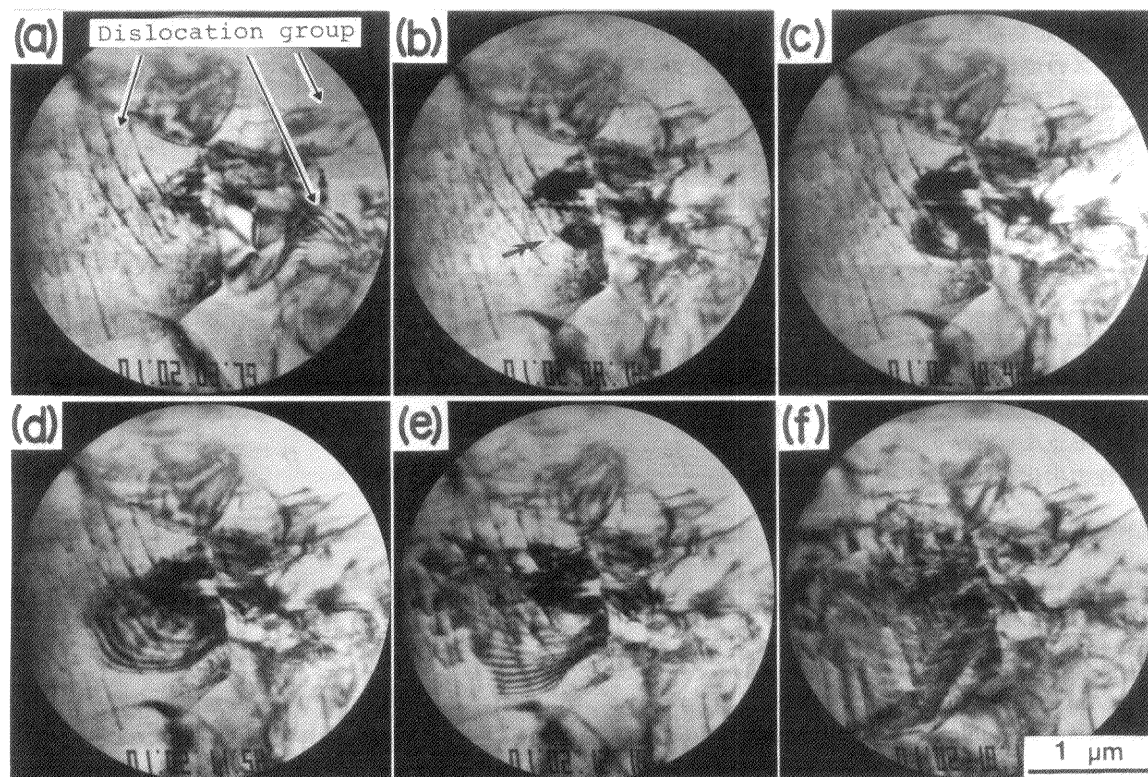


図10 ZrO_2 -4.5mass% Y_2O_3 におけるすべり変形のその場観察

この試料においては、観察中の視野から少し離れた場所に電子ビームを強く照射すると、その熱歪により塑性変形が起こる。写真(a)では既に多くの転位(矢印)が増殖しているが、画面中央の粒界では更に新たな転位(写真(b)の二重矢印)が発生して、左に移動していく過程(写真(c)～(f))が観察される。

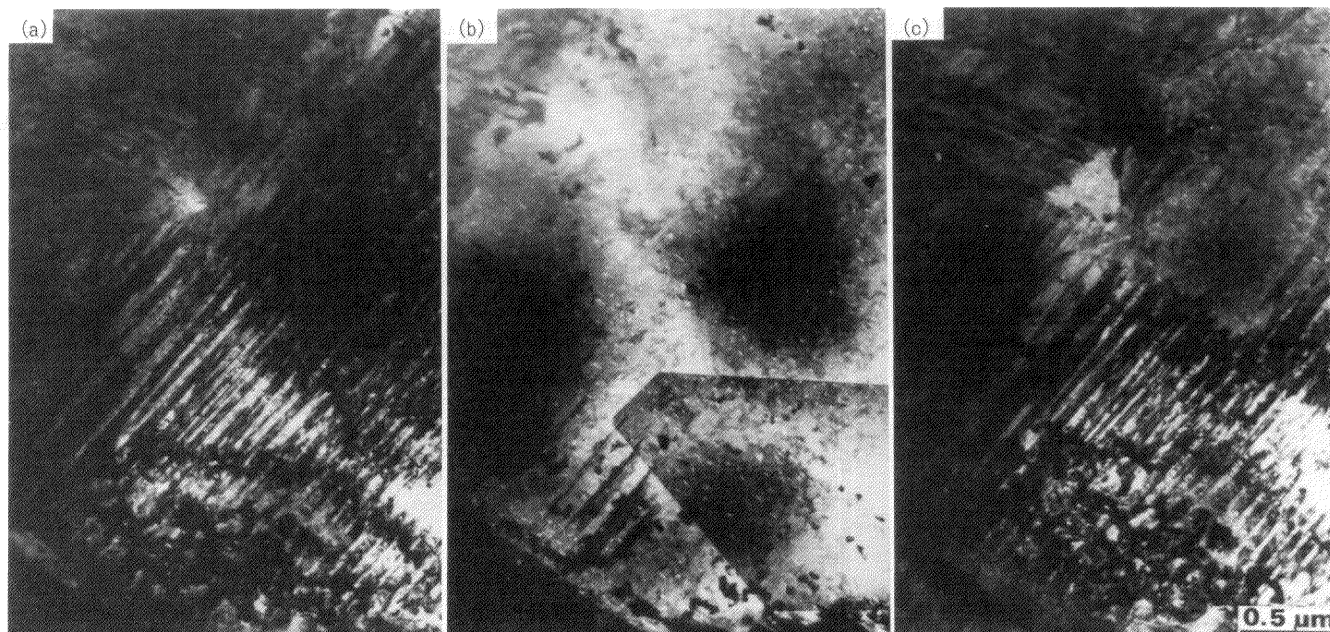


図11 ZrO₂-3.8mass%MgO結晶における擬弾性の観察

写真(a)で現れている帯状の双晶組織が、応力負荷と同時に瞬時に写真(b)のように消滅し、応力除去と同時に再度写真(c)のように瞬時に元の組織に戻る。

は、低温でのショック応力に対して効果的に働き、少し温度を上げることによって上述の塑性変形が容易に促進される。

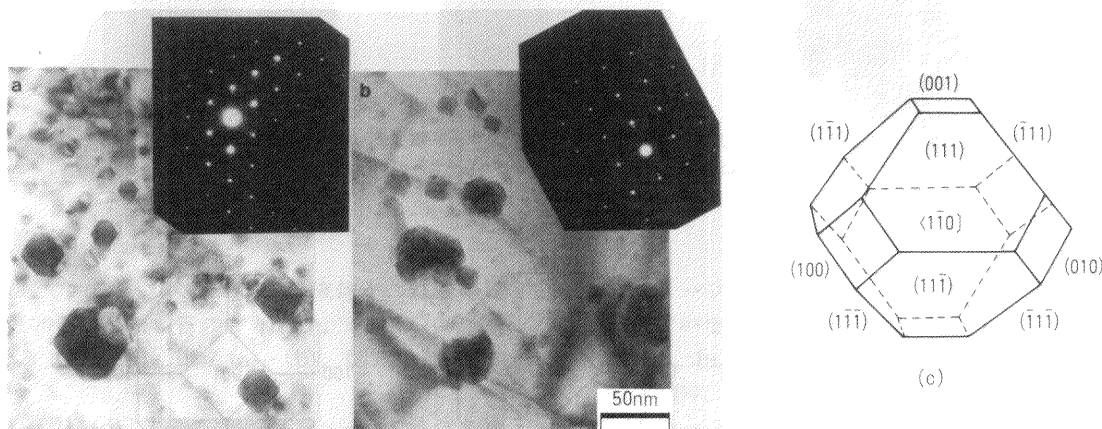
4. 結 論

本研究では3 MV超高電圧電顕によるその場実験法を用いて、セラミックスの焼結機構などについて室温から2300 Kの広範な温度領域に渡って実験を行なった。その結果、焼結初期の過程は粒径に対して非常に敏感であることや、焼成中にセラミックス材料で起こる粒界移動、粒界反応、気孔の発生と除去、といった高温での諸現象についてその機構を確かめることができた。また、この焼結機構を有効に利用するとセラミックス複合材の微細組織が効果的に制御できる。

更に、ジルコニアセラミックス系において、室温付近の比較的低温で、外部からの応力により塑性変形や擬弾性が現われることが確かめられた。従って、この効果を用いると低温で強靱なセラミックスの開発のみならず、組織との相関で高温物性の劣化も防ぐことが可能となる。

参考文献

- 1) A.H.Heuer,N.Claussen,W.M.Kriven and M.Ruhle:J.Am.Ceram.Soc.,65 (1982) 642.
- 2) M.Ruhle,A.Strecker and D.Waidelich:Advances in Ceramics,Am.Ceram.Soc.Inc.,12(1984)256.
- 3) A.H.Heuer and M.Ruhle:Acta Metall.33(1985)2101.
- 4) M.Komatsu and H.Fujita:Proc.of Int.Symp.on Behavior of Lattice Imperfections in Materials-In Situ Experiments with HVEM,Osaka Univ.,Osaka,(1985)175.
- 5) H.Fujita and M.komatsu:Proc.of Int.Inst.for the Science and Sintering Symp.,Tokyo,(1987)423
- 6) H.Fujita:Iron and Steel Inst.Jpn.,International,30(1990)70.
- 7) H.Fujita:J.Phys.Soc.Jpn.,16(1961)396;26(1969) 1437.
- 8) J.C.M.Li:J.Appl.phys.,33(1962)2958.
- 9) H.Fujita and K.Yoshida:J.Phys.Soc.Jpn.,37(1974)986.
- 10) M.Komatsu and H.Fujita:Grain Boundary Structure and Related Phenomena,Proc.of JIMIS-4,Suppl.to Trans.JIM.,(1982)1233.
- 11) H.Fujita,K.Toyoda and H.Hino:Trans.JIM.,21(1980)325.
- 12) M.Komatsu,H.Fujita and H.Matsui:Jpn.J.Appl.phys.,21(1982)1233.
- 13) H.Fujita and M.Komatsu:Proc.7th Int.Conf.on.HVEM, Berkely,(1983)371~376.
- 14) H.Fujita:Proc.of XIth Int.Cong.on Elecron Microscopy, Kyoto,(1986)1025.
- 15) H.Fujita:Recent electron microscopy technique and Materials Science,Seminar,Inst.of Metals,Jpn.,(1988)109.

坂 公恭^{*}

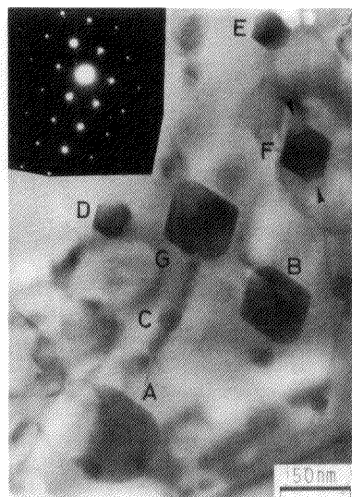


図2 155°C近傍で撮影したIn微粒子の電子顕微鏡写真。

図4～10は、融解過程を示す一連の電子顕微鏡写真で、図4～6は $\langle 100 \rangle$ 方向から、図7～10は $\langle 110 \rangle$ 方向から観察したものである。既に述べたように、モアレ縞の有無で固体と液体を区別できる。キャビティが存在する微粒子はほとんど常にキャビティ ($\{100\}$ ファセットに存在) から融解が開始する。キャビティの存在は微粒子全体が完全に融解した後のほうが見やすい。キャビティが存在しない微粒子の場合にも $\{100\}$ ファセットから融解が開始した。

これらの電子顕微鏡写真を注意深く観察した結果、In微粒子の融解過程は次の6つのステージを経ると結論した(図11)。

ステージ1 (図11(a))：液滴が $\{100\}$ ファセットの1つ、例えば(100)上に形成される。液滴は、固体のAlと液体のIn間の半球状の界面(Al_s/In_l)とInの固液界面(In_s/In_l)に囲

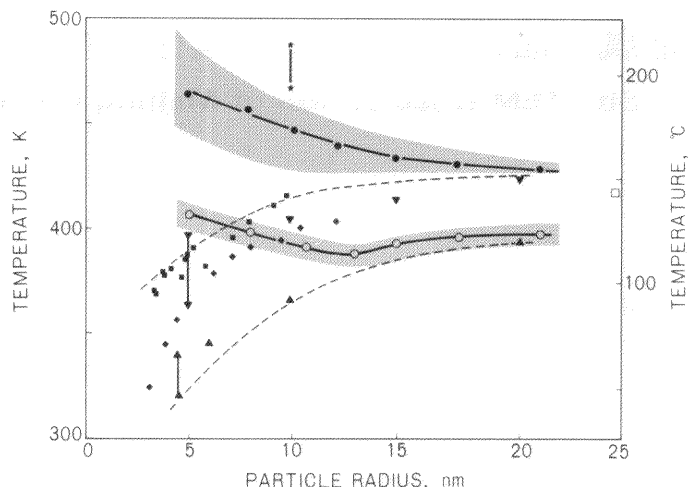


図3 Al中に分散したIn微粒子の融点および凝固点と粒子半径の関係
●が融点、○が凝固点。■、◆、▲、▼は他の研究者による自由表面を有するIn微粒子の融点。

まれているが、レンズ状と(図6(a)、図10(a)参照)、結晶の内部への張り出した状態(図10(b))の2つの形状を交互に取り、 In_s/In_l が隣接する別の $\{100\}$ ファセットに到達するまで、この過程を数回繰り返す。融解の全過程でこのステージで費やす時間が最も長く、この過程が律速過程であると結論できる。

ステージ2 (図11(b))：半球体の固液界面(In_s/In_l)は隣接する4つの $\{100\}$ ファセット ((001) 、 (010) 、 (001) 、 (010) の1つ、例えば、 (010) ファセットに到着する(図4(a)、図8(a))。

ステージ3 (図11(c))：ステージ2では4つの $\{100\}$ ファセットがまだInの液体で覆われていない。そのうち2つは完全に液体から離れているが、他の2つは濡れた $\{111\}$ 面

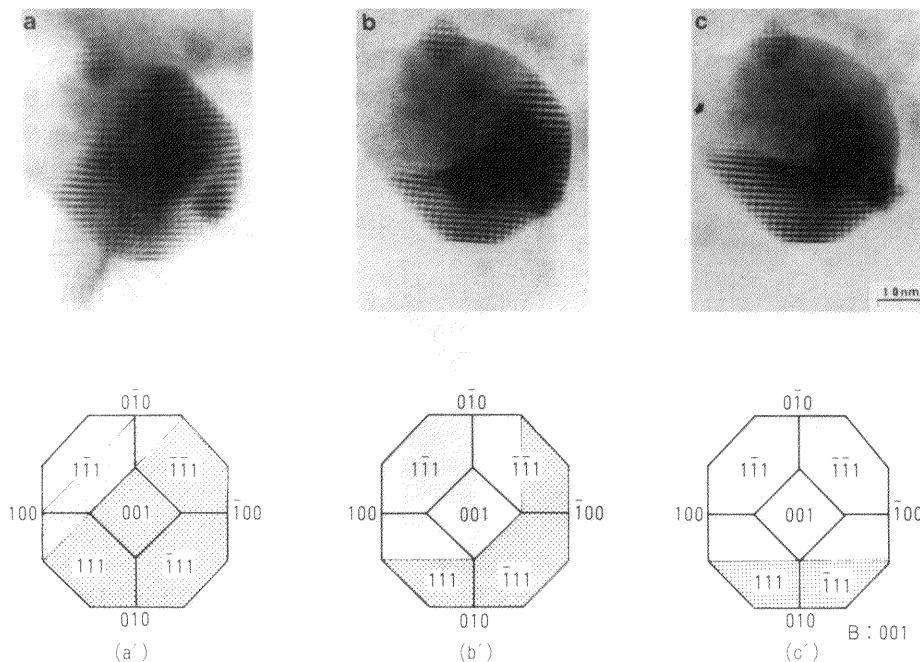


図4 In微粒子の融解過程を示す電子顕微鏡写真。濃くハッチングした領域は全面結晶、薄くハッチングした領域はInの固液界面(In_s/In_l)が投影された領域を示す。矢印はキャビティ。

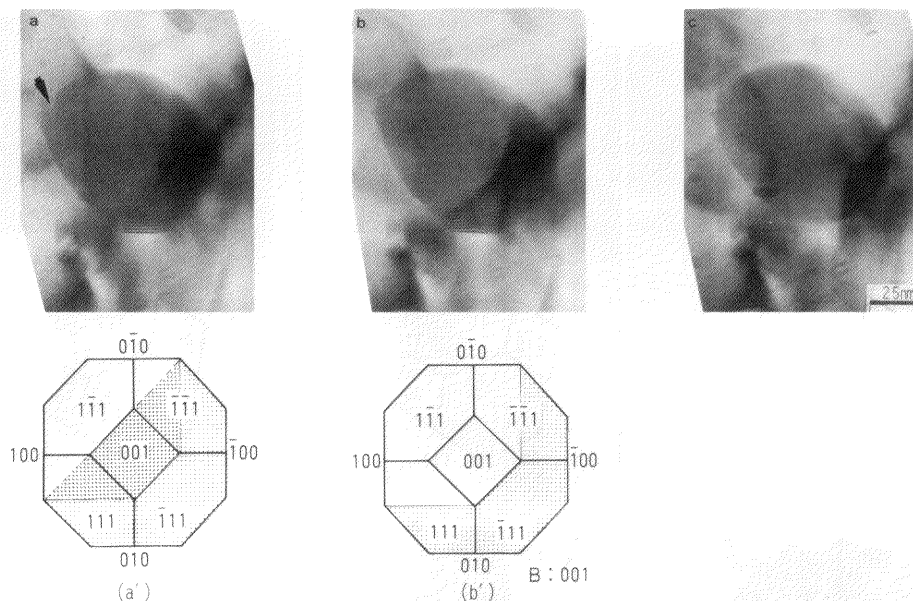


図5 In微粒子の融解過程を示す電子顕微鏡写真。濃くハッチングした領域は全面結晶、薄くハッチングした領域はInの固液界面(In_s/In_l)が投影された領域を示す。矢印はキャビティ。

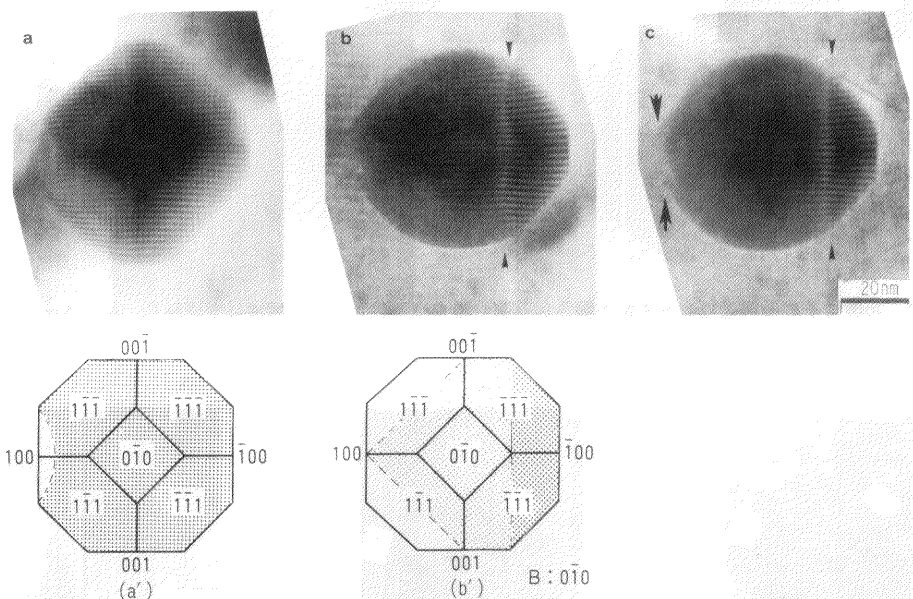


図6 In微粒子の融解過程を示す電子顕微鏡写真。濃くハッチングした領域は全面結晶、薄くハッチングした領域はInの固液界面(In_s/In_l)が投影された領域を示す。矢印はキャビティ。

と稜線を共有している。ステージ3では液体がこれらの稜線を越えて $\{100\}$ ファセットのどちらか、例えば $\{001\}$ を覆うことになる(図5(a), 図7(a)・(b), 図8(b), 図9(b))。

ステージ4(図11(d))：ここではステージ2で液体と稜線を介して接していた2つの $\{100\}$ ファセットが液体で覆われる。しかし、 In_s/In_l は2つの $\{111\}$ ファセットと1つの $\{100\}$ ファセットが会合する頂点で止められるため、張り出すような形状を取る(図4(b), 図5(b)・(c), 図6(b), 図7(c))。

ステージ5(図11(e))：この段階では最後まで液体に覆われていなかった2つの $\{100\}$ ファセットの1つが液体で覆われ、 In_s/In_l は $\{100\}$ ファセットに平行になる(図4(c), 図7(d))。

ステージ6(図11(f))： In_s/In_l は $\{100\}$ に平行なまま伝播し、In微粒子全体が融解する(図5(c), 図7(c), 図8(e))。

図11(f), 表1に以上の結果を要約して示す。

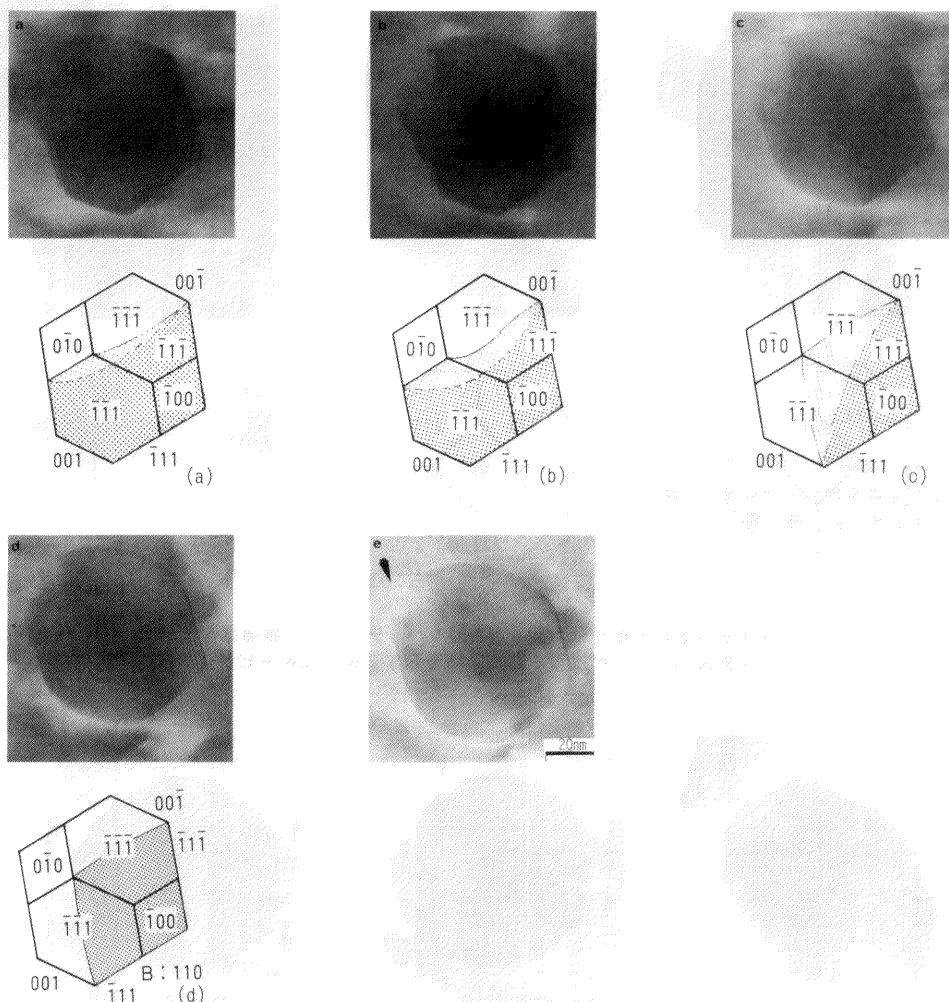


図7 In微粒子の融解過程を示す電子顕微鏡写真。濃くハッチングした領域は全面結晶、薄くハッチングした領域はInの固液界面(In_s/In_L)が投影された領域を示す。矢印はキャビティ。

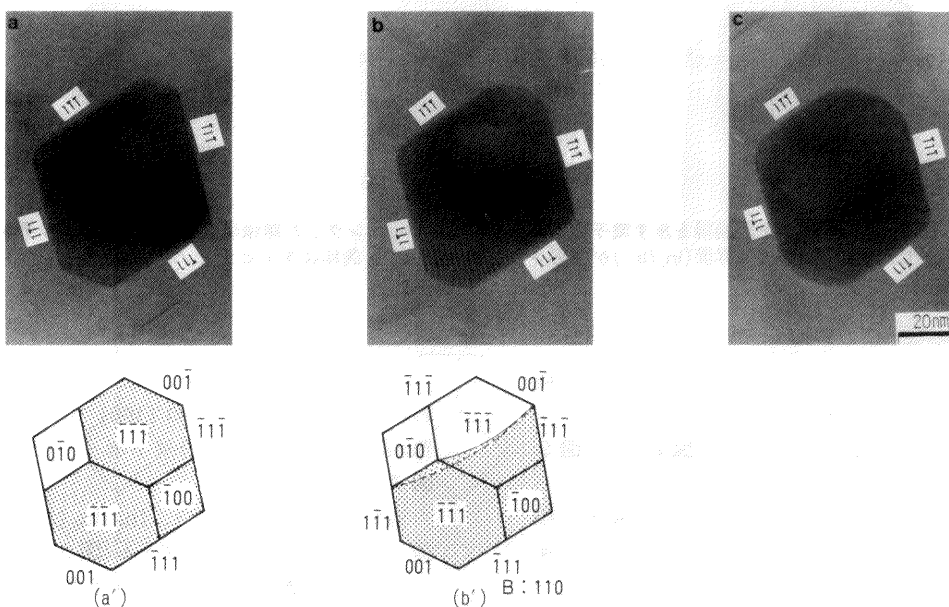


図8 In微粒子の融解過程を示す電子顕微鏡写真。濃くハッチングした領域は全面結晶、薄くハッチングした領域はInの固液界面(In_s/In_L)が投影された領域を示す。矢印はキャビティ。

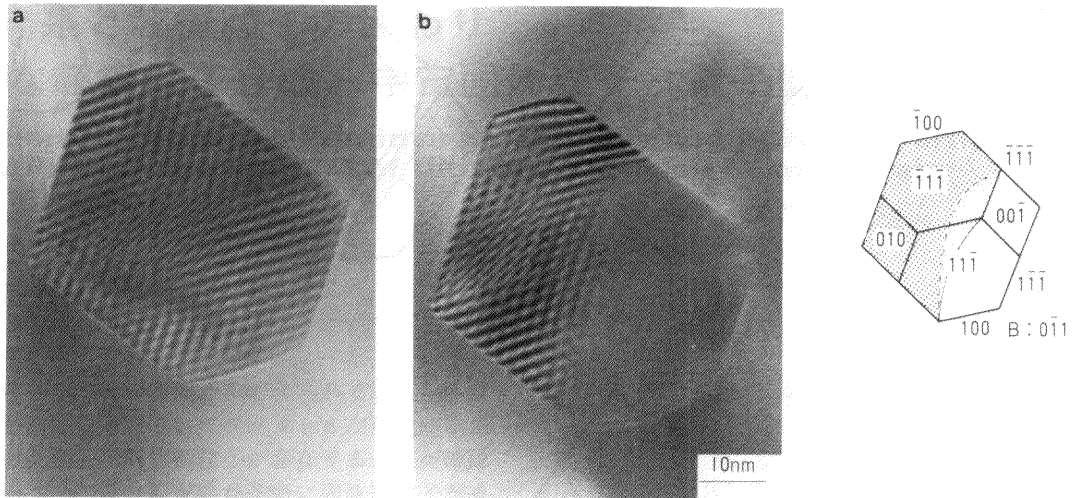


図9 In微粒子の融解過程を示す電子顕微鏡写真。濃くハッチングした領域は全面結晶、薄くハッチングした領域はInの固液界面(In_s/In_l)が投影された領域を示す。矢印はキャビティ。

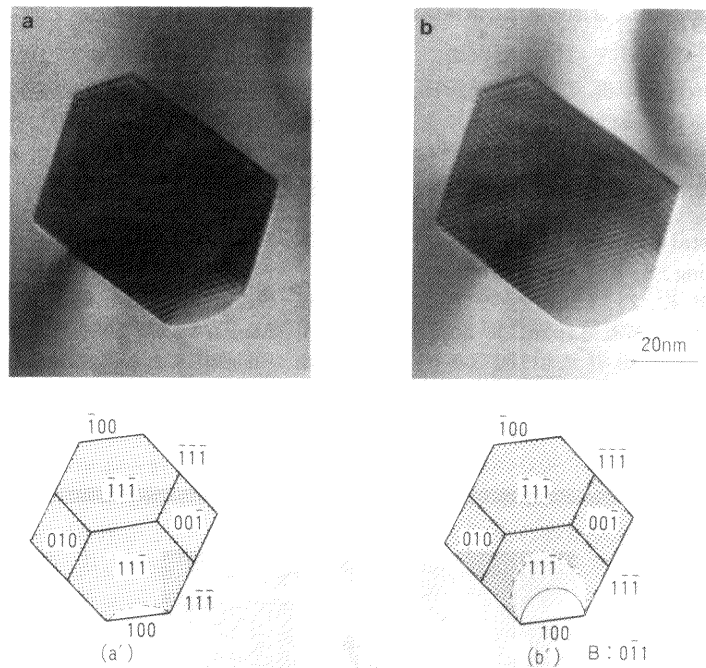


図10 In微粒子の融解過程を示す電子顕微鏡写真。濃くハッチングした領域は全面結晶、薄くハッチングした領域はInの固液界面(In_s/In_l)が投影された領域を示す。矢印はキャビティ。

表1 観察結果の要約

B	ステージ1	ステージ2	ステージ3	ステージ4	ステージ5	ステージ6
(001)		Fig.4(a)	Fig.5(a)	Fig.4(b) Fig.5(b)	Fig.4(c)	Fig.5(c)
(010)	Fig.6(a)			Fig.6(b)		
(110)		Fig.8(a)	Fig.7(a) & (b) Fig.8(b)	Fig.7(c)	Fig.7(d)	Fig.7(e) Fig.8(c)
(011)	Fig.10 (a) & (b)		Fig.9(b)			

B:入射電子ビームの方向

原始太陽系と超微粒子の係わり

— 新たな超微粒子合成 - 宇宙固体粒子 - 電子顕微鏡 —

The Relationship between Primitive Solar Nebula and Ultrafine Particles — A New Preparation Method of Ultrafine Particle - Cosmic Grain - Electron Microscopy—

かいと 千尋* 斎藤 嘉夫**

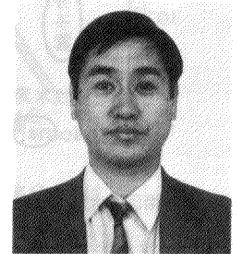
(平成 2 年 7 月 30 日受理)

1. はじめに

星からの光の強度がその距離から考えられる以上に暗くなることや、微粒子に吸収されてスペクトルが赤化することによって、星間空間に固体微粒子が存在することが確認された。宇宙の空間のほとんどいたる所に固体微粒子が存在する。星間空間の塵、赤外線星の周りの塵、銀河円盤に集中する塵……宇宙塵(固体微粒子)だらけである。星の誕生の場、したがって、惑星誕生の場である分子雲の中にも塵は存在する。塵こそ惑星の素材といえる。その大きさは数ナノメートル～数マイクロメートルにおよんでいる。¹⁾

一方、我々が宇宙からの手紙としてただ1つ手元にある物質は隕石である。これは、今から約200年前に地球外物質であることが確認された。これまで南極以外で採集された隕石は約2,000個である。南極の観測が始まって、青氷帯(blue ice)で隕石が採集できることが発見されて、約1万個の南極隕石が採集された。青氷帯は南極に数千～数十万年前に降った雪がさらに上に積もった雪の圧力で氷となったもので、非常にポーラスである。雪に比べて青がかって見えることから上記のような名前が与えられている。通常、流水となって海に流出するが、流れを止めることに作用した山脈(やまと山脈)の裾にこの氷層が表われ、隕石を表出しているものである。²⁾

隕石の磁気をくわしく調べると、今から約45億年前の原始太陽系の磁場強度が予想できる。これは地球の岩石について確立された岩石磁気学の考え方をを用いて、惑星形成時の磁場強度を見積ることにある。これは太陽系形成時の一つの重要な因子を決めることになる。²⁾地球の岩石磁気学によって、地磁気の反転、大陸の移動、海洋の拡大など貴重な歴史が分かってきた。地球の石の岩石磁気学的に重要な鉱物は Fe_3O_4 やテタンマグネタイトであった。³⁾隕石磁気学的に重要な鉱物は $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ のテトラテートと呼ばれる規則化した合金相²⁾と Fe_{1-x}S で表わされるトロイライトである⁴⁾。これらの鉱物は地球の岩石中には存在しないが、隕石中には多く存在する。たとえば、テトラターナイト相は通常の合成法では生成できない。 $\sim 100^\circ\text{C}/10^6$ 年というクーリング速度で生成されると考えられていて、FeやNiの固体中での拡散が非常に遅いことに起因している。Neelは 295°C に保った不規則合金に中性子照射をし続けると規則化したテトラターナイト相が生成することを初めて示



し、その磁気的特性を明らかにした⁵⁾。

この論文ではテトラターナイトやピロタイトのような隕石磁気学的に重要な物質が、我々の開発した粒子合成法によって $10^{-2}\sim 10^{-3}$ 秒の短い時間内に生成できることを示す⁷⁾。これには超微粒子の特性の一つが出ていることであって、宇宙の初期、隕石の素材は固体微粒子であったことを考えると、重要な1つの考え方を示しているものと考えられる。

宇宙は温度では星の中心温度、数百億度から星間空間の10 K、圧力では星の内部の 10^{11} 気圧から高真空までに及んでいる。図1は長谷川先生が提出された宇宙の相図を示す。¹⁾このような広い範囲の広がりの中で、液体が存在するのは惑星の内部や地球の表面という特殊な天体、あるいは過渡的な非平衡状態と考えられる。このような環境では物質の相変化は気体-固体の間で起こる。ガス中蒸発法によって作られる超微粒子の生成が宇宙関連の人々に興味を持たれたのは、気相から固体が生成することにあつた。

2. 接合成長について

不活性ガス中や不活性ガスを酸素を含んだ混合ガス中で物質を蒸発させると固体微粒子が生成する。図2はAr80Torr O_2 Torrの混合ガス中でMo線を 1200°C に加熱したときに生ずる煙の外観、種々の場所の粒子の電顕像を示している。場所によって、粒子の形態が異なっていることがわかる。このときの温度分布と粒度分布を同時に示す。粒子の成長は 200°C の温度で止まっていて、ヒーターのごく近くから固体の粒子が見られ、その温度は約 500°C である。この温度での MoO_3 の平衡蒸気圧は 7×10^{-5} Torrである。したがって、図に示した粒径増加は固体の粒子どうしの衝突・合体による接合成長によるものである。このような接合成長(Coalescence growth)は蒸着膜の成長に見られるよりも下地の影響がないだけ、ガス中蒸発法では盛んに起こる。接合成長するときの粒子の成長速度は

$$dr/dt = mk/4\pi\rho$$

* 京都工芸繊維大学 工芸学部 助教授、理博

** 京都工芸繊維大学 工芸学部 助手、理博

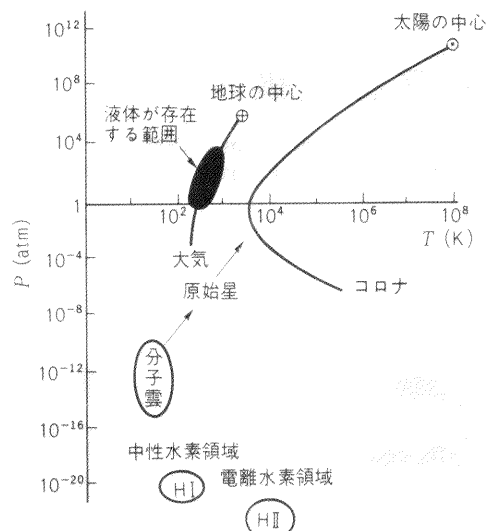


図1 宇宙の相図(大阪産大, 長谷川博一先生のご好意により掲載)

で与えられ、煙の濃さ(m)や粒子温度(k)に依存して変化する⁷⁾。煙粒子の研究ではガスの作る対流が研究を進める上での1つの大きな障害となっていた。これらのことを避けるために、無重力状態で作る試みがなされてきた。我々はこの対流と接合成長を使って、合金や複合酸化物が合成できることを示してきた⁸⁾。ここではFe煙とNi煙の合流によってテトラターナイトやFe-Ni系のオーダー構造が生成することを示し、類似の方法を使ってピロタイト生成の条件が決まったことについて示す。

3. 合成法の概略

Arガス圧100 Torr中でタングステンボードからFe粉末を加熱蒸発させると、 α -Fe微粒子から成るFe煙が生ずる。この煙の上方60 mmのところに、ガラス板を約60度の傾きを

持たせて置くと、煙の流れの方向が変化し、ガラス板を出ると再び上昇する。図3(a)に示すように、このFe煙から約40 mm離して置いたポートからNi煙を作り、同図に示すような方法で二つの煙を合流させる。この合流部分に煙全体を取り囲むようにして、コの字型のヒーターを置き、この温度を種々に変化させると、煙のQ部分でFe-Niの規則構造粒子が生成する。この実験法の特長は、粒子どうしの接合成長による化合物の合成温度が決められることにある。同様の方法をFe-S系に適用する場合の模式図を図3(b)に示す。低融点物質微粒子を得る方法として提案した上下二段にポートを置く方法を使う。同図のBポートを約1,400 °Cに加熱すると、Bの上方20 mmに置いたポートのところの温度は約320 °Cになり、ポートに入れたイオウの蒸気圧は 4×10^{-1} Torrになり、下のポートBで作った対流に乗って、目で見えるような煙となって上昇する。このヒーターの上方に置いた電顕用メッシュを並べた試料採集装置によって採集し、電子顕微鏡法によって超微粒子の構造を調べる。Fe-Ni系の場合、ヒーター温度200 °C以上で、Fe-S系の場合100 °C以上でテトラターナイトやピロタイトが生成することがわかった。

4. Fe-Ni系合金の生成

Fe煙とNi煙の合流によって、200 °Cで見られる規則化した粒子の典型的な回折パターンを図4(a)に示す。Fe-Ni系の低温安定相と考えられる三つのオーダー構造から成っていることがわかった。このような回折パターンを与えるところの特長的な粒子のX線スペクトルを図4(b), (c), (d)に示す。X線強度よりそれぞれFe: Ni = 1: 1, Fe: Ni = 3: 1であることを示し、図4(d)は中心にテトラターナイトがあって、その周りにカマサイト相があることを示している。一般的にいて、X線スペクトルから、2種の金属が混合していることやその組成はわかるが、規則化している

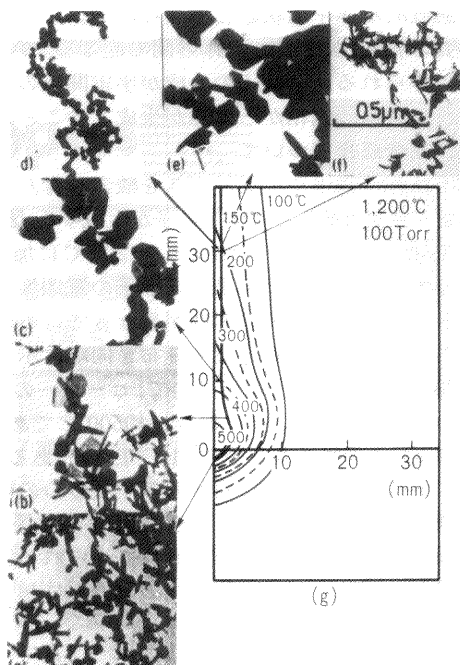
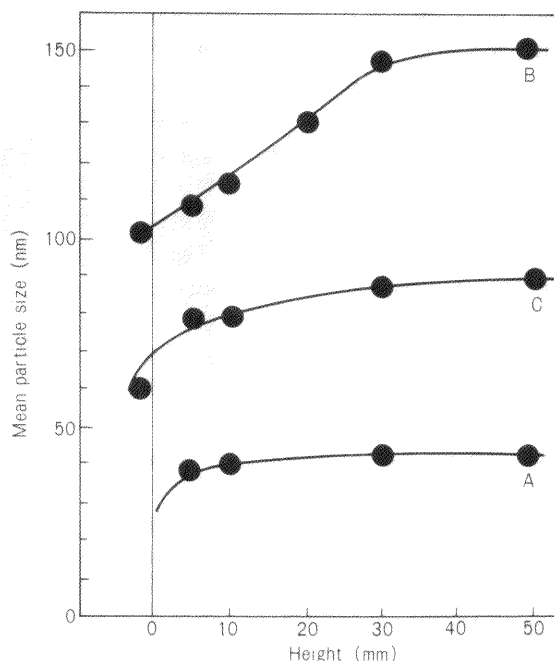


図2 典型的な煙中の粒子形態, 粒度分布, 温度分布



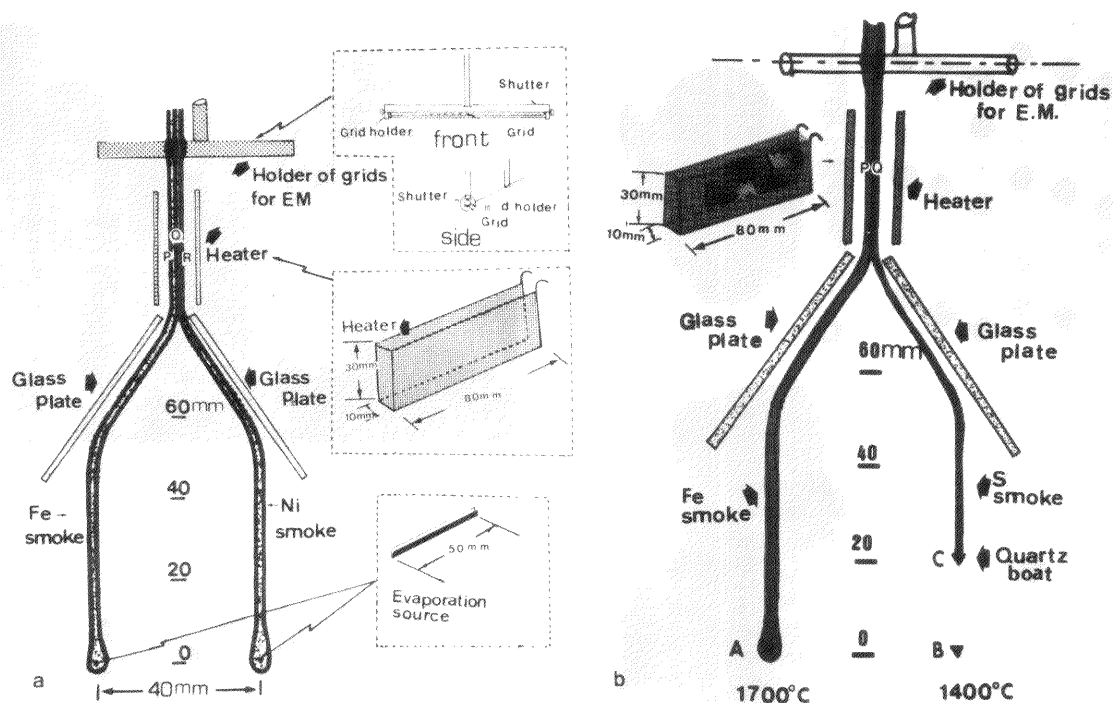


図3 対流を利用したFe-NiおよびFe-S系の二つの煙粒子の合成法

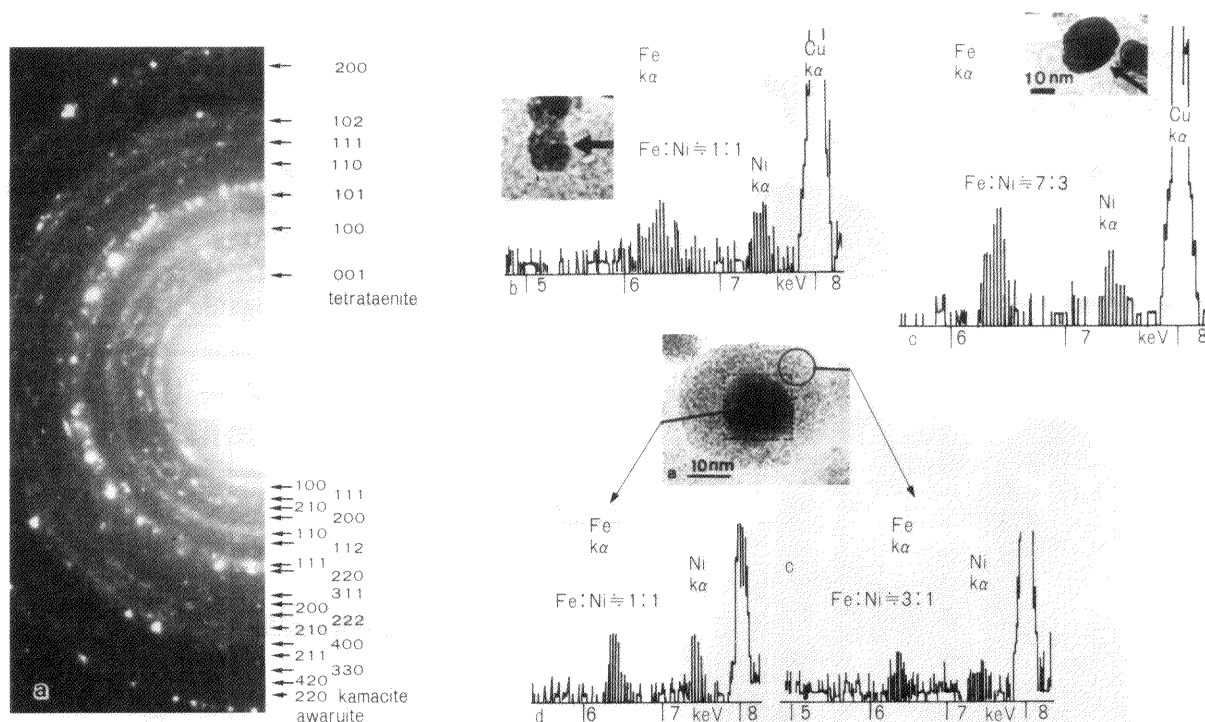


図4 Fe-Ni系規則構造粒子の生成を示す回折像および1個の粒子のX線スペクトル

ことは回折パターンの解析から決められる。

図5はよく成長したオーダー構造粒子に対応する結晶構造モデルを示す。粒子の構造と外形に対応関係がある。テトラテナイトとアパライトはよく似た構造を示すが、図6に示すような高分解能電顕像の面間隔とその間の角度が

ら決めた。カマサイト相のオーダー構造については、この研究で初めて提案されたものである⁹⁾。

5. Fe-S系について

100℃以上の温度領域からFe-S系の超微粒子が見られた。ピロタイト相よりもイオウを多く含んだ定比化合物マ

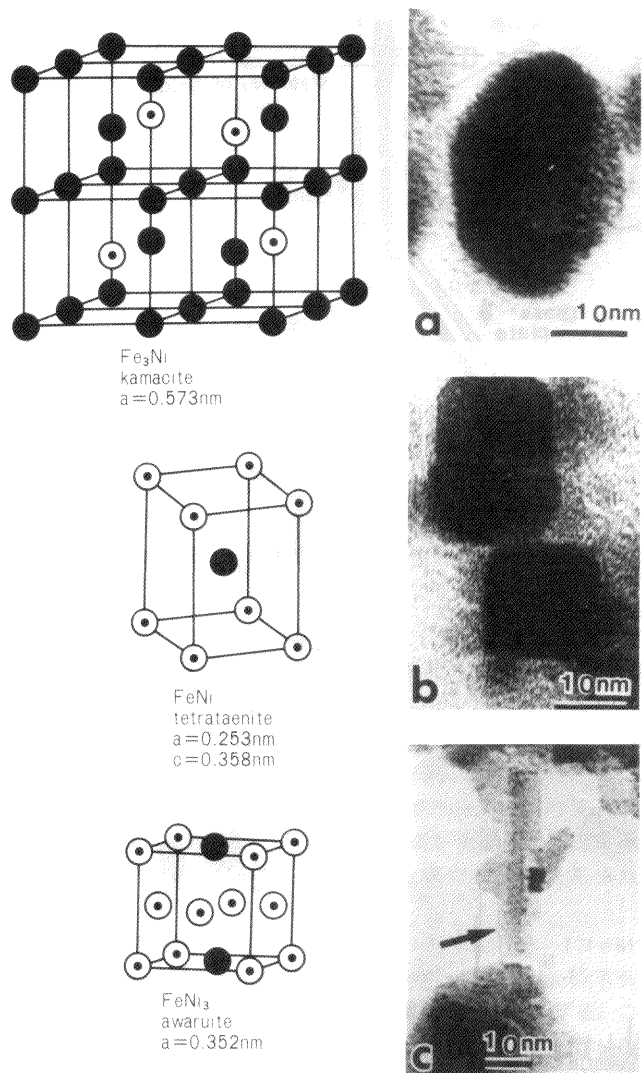


図5 Fe-Ni系の規則構造モデルと代表的な粒子の電顕像

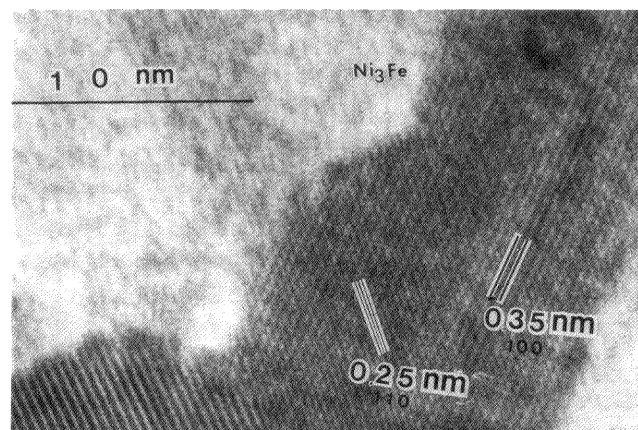
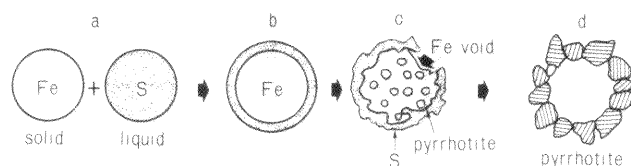
図6 Fe₃₀Ni₇₀(アバライト)規則粒子のHREM像

図8 Fe粒子とS粒子(液体)の場合によって、ピロタイト相を生成する模式図

一カサイト (Fe S₂) やトロイライト (FeS) 相は単結粒子として生成した。これらの硫化物は隕石中にもよく見られるものである。今回の実験によって、隕石磁気学的に重要な鉱物であるピロタイトは図7に示すような中心の鉄が表面を覆ったイオウ層への拡散によってなくなった球状殻構造粒子となっているところに圧倒的に見られた。このような構造の粒子は、超微粒子の酸化の実験でも見られたが、

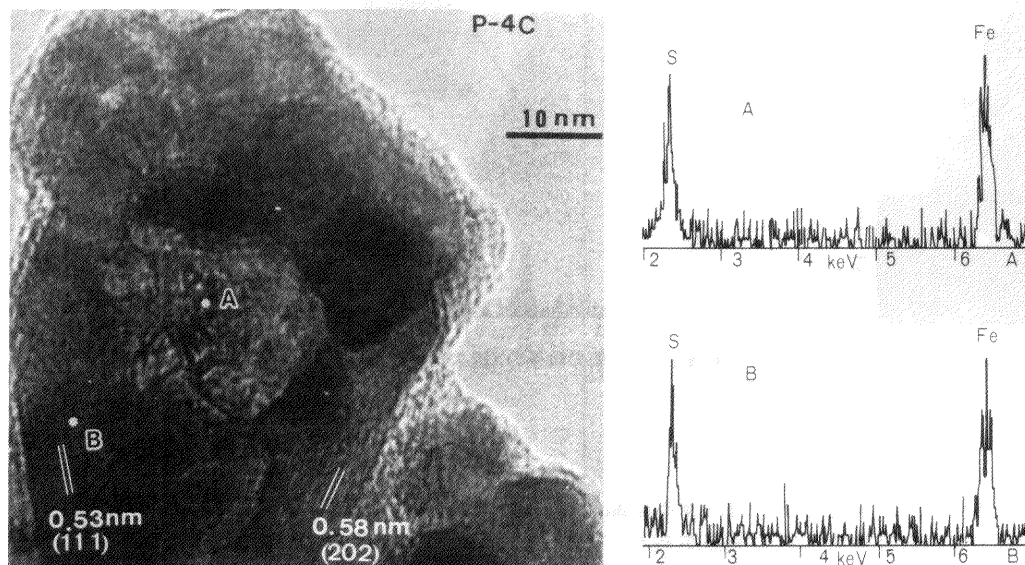


図7 典型的なピロタイト粒子と中心およびその周りのX線スペクトル球殻構造粒子となっている。

成長速度は今回のほうが 10^5 倍ほど速い。このような粒子の生成の模式図を図8に示す。中心部分の鉄がイオウ層へ拡散してピロタイトを生成する。表面での硫化物の生成によって、鉄の空孔が粒子中にでき、これらが集まってボイドクラスターが鉄粒子中に作られる(図8c)。図7に見られるように、ピロタイト相は多結晶相からできているので、鉄原子の拡散は容易に起こり、表面で硫化物層が成長し、Fe部分はなくなって殻構造粒子となる。このような構造の粒子はDDSS (Diffusion Dependence Shell Structure) と今後呼ぶことにする。このような粒子のところの種々の温度での構造を調べた結果、低温側で超周期タイプのピロタイト相が生成していることが明らかになった。

今後このような粒子の磁性測定をする予定である。テトラターナイト相について極地研の永田先生のグループで測定され、磁性測定の結果もテトラターナイト相の生成を示し、採集した粒子の60~70%はテトラターナイト相粒子の出現していることが分かった⁴⁾。

以上示したようにコントロールして超微粒子を作製する方法が原始太陽系の分野と係わりを持つことが理解されたものと思う。MgO煙とSiO₂煙の接合成長によって、隕石の主要鉱物であるMgSiO₃(輝石)やMg₂SiO₄(カラン石)の合成とその構造を調べる予定にしている。これらの超微粒子の研究には最近の多目的電子顕微鏡の機能を有効に生かし、粒子を多面的に分析、解析していくことが必要となってきた。始原的隕石中にテトラターナイトやピロタイ

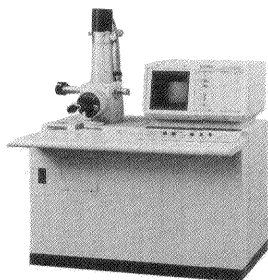
トの数ナノメートルオーダーの超微粒子が存在していることや⁴⁾、SiCやダイヤモンドの微粒子が隕石中に含まれていることが明らかになるにつれて、今後、種々人工的に作った粒子と隕石中の粒子の構造・形態についての分析結果を比較する比較微粒子学が重要になってくるものと思われる。

参考文献

- 1) 大林辰蔵, 長谷川博一, 大家寛編: 現代の太陽系科学(上) 太陽系の起源と進化, 太陽系の進化と惑星環境の研究成果報告
©月刊フィジックス, 宇宙固体微粒子(海洋出版), 60号(1986-5)
- 2) 国立極地研究所編, 南極の科学6, 南極隕石(古今書院)
- 3) 河野 長: 岩石磁気学入門(東京大学出版)
- 4) T.Nagata, M.Funaki and H.Kozima: Abst., 15th. symposium on Atorantic Meteorites, 1990, 56
- 5) L.Neel, J.Pauleve, R.Pauthenet, J.Laugier and D.Dautreppe, J.Appl.phys, 1964, **35**, 624
- 6) C.Kaito and Y.Saito, Proc.Japan Acad. 989, SurB65, 125
- 7) C.Kaito, Jpn.J.Appl.phys, 1985, **24**, 228
- 8) C.Kaito, J.Cryst.Growth, 1981, **55**, 273
- 9) C.Kaito, Y.Saito and K.Fujita, Jpn.J.Appl.phys.1989, **28**, 694

製品紹介

新S-2000シリーズ 日立走査電子顕微鏡



走査電子顕微鏡は、

- (1) 分解能が、光学顕微鏡に比べて約2けた大きい。
- (2) 焦点深度が大きく、立体的な形状の観察が可能である。
- (3) 特性X線を検出することで、微小

新S-2000シリーズ日立走査電子顕微鏡の主な仕様

項 目	S-2050	S-2150	S-2350	S-2400
分 解 能	5.5nm	4.5nm	4.0nm	4.0nm
加 速 電 圧	2~25kV	0.5~25kV	0.5~25kV	0.3~25kV
倍 率	×40~×200,000	×20~×200,000	×20~×200,000	×20~×300,000
最 大 試 料 寸 法	φ60mm	φ102mm	φ102mm	φ150mm
X 線 分 析 取 付 け	EDX	EDX	EDX, WDX	EDX, WDX
メモリストアTV像表示	オプション	オプション	標準装備、別置	標準装備・内蔵

部分の元素分析が可能である。

など性能上の利点に加えて、

(4) 試料に対する制約が小さく、利用範囲が広い。

(5) 大幅な自動化の実現により、装置の取扱いが簡便である。

といった点から、利用分野が拡大しており、特に工業用(主にQC用)に用いられる比率が増加している。このため、低価格、高性能で、取扱いのより簡単な装置が要望されている。

日立製作所ではこのような状況に対応するため、S-2000シリーズ汎(はん)

用SEMに、先年発売した高級機種S-2700形、S-2400形に引き続いて、低価格帯に性能を大幅にグレードアップしたS-2050形、S-2150形およびS-2350形の3機種を開発し、また、新鋭機であるS-2400形をさらに改良して、分解能を向上させた、これに伴い、従来のS-2000形およびS-2100B型は生産を中止し、S-2000形シリーズは1機種増加して、計8機種となった。

新しい4機種の主な仕様を表に、またS-2150形の外観を図に示す。

(小笹 進 記)

解 説

H-9000NAR形日立透過電子顕微鏡の開発

Development of Hitachi Model H-9000 NAR Transmission Electron Microscope

富田 正弘* 佐藤 恒* 四伊 一生* 上野 武夫***
矢口 紀恵** 根崎 俊明** 会沢 真二**** 横山 昇*****

(平成 2 年 7 月 30 日受理)

1. はじめに

近年、新素材、新機能デバイスなどの研究分野で、原子や分子レベルの組成、挙動が全体の性質、特性を決定するため、超高分解能観察に加えて、極微小領域の元素分析機能を持つ汎（はん）用形の複合電子顕微鏡の開発が待望されていた。

従来、原子レベルの観察には試料ステージが安定なトップエントリータイプの300 kV電子顕微鏡が主力であった。しかし、トップエントリータイプの場合元素分析を行うX線分析装置が構造上取り付けられないという欠点があった。元素分析を行うには、サイドエントリーステージの試料微動装置に試料の上方からX線検出する定量性に優れたHITT方式のX線検出器を設けていた。この検出器は元素の定量性に非常に優れているが、検出感度に多少難点を持っていた。

従来振動に弱いとされていたサイドエントリー試料ステージを、トップエントリーステージ並みに安定化した新形式試料微動の開発とX線分析感度を向上するために、これも従来のHITT方式から感度向上の可能性のあるサイド検出方式の開発を行った。これらの問題を解決したH-9000NAR形日立300 kV透過電子顕微鏡（H-9000NAR形TEM）を開発したので、その概略と応用例について紹介する。

2. 装置の構成

今回開発した300 kVのH-9000NAR形TEMの外観を図1に示す。10段の多段加速方式による300 kV印加が安定に行われる電子銃、対物の前方磁場を含め5段の照射レンズ系および今回の開発のポイントであった対物レンズを含めた5段の結像レンズ系から成り、全高は従来のH-9000形TEMと同じ2.68 mである。

照射系はレンズを1段追加しても、全体の高さを増加させないために、追加レンズは試料室内に設置した。対物の前方磁場を含めた5段照射レンズの採用により、汎用TEMでは得られなかった1 nmプローブ径による極微小部の分析を可能にした。トップエントリーと今回開発したNAR形の照射レンズ系の構成比較を図2に示す。

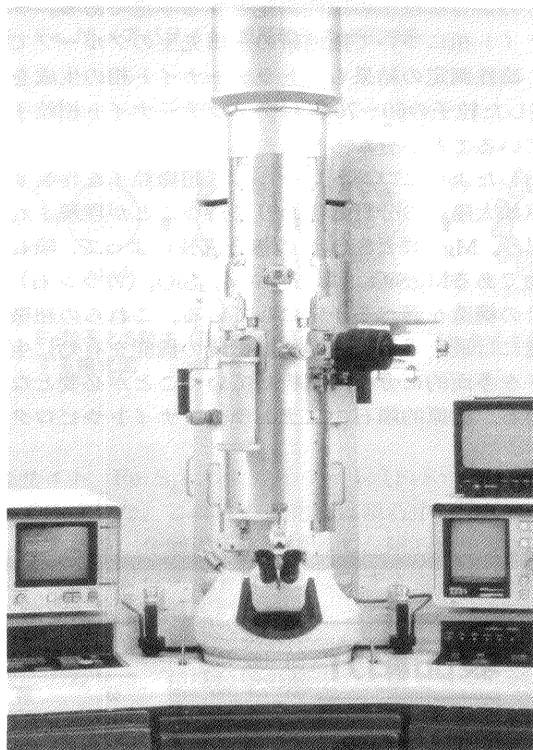


図1 H-9000NAR形日立透過電子顕微鏡

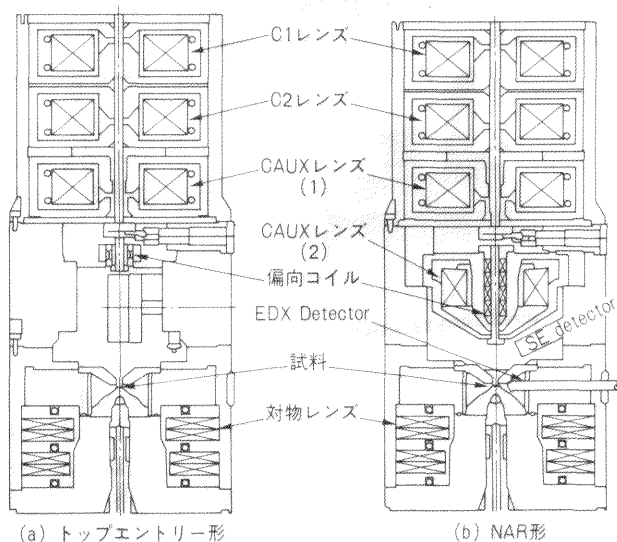


図2 照射レンズ系の構成比較

* 株式会社 日立製作所 那珂工場
** 日立那珂精器株式会社
*** 日立計測エンジニアリング株式会社 テクノリサーチセンター
**** 日設エンジニアリング株式会社
***** 日立機装株式会社

3. H-9000NAR形TEMの特長

H-9000NAR形TEMは新形対物レンズを開発し、格子分解能で0.1 nmおよび点分解能で0.18 nmの超高分解能を保証している。また、X線検出もサイド検出方式とし、試料との距離を従来の約半分に近づけることにより、ソリッドアングルは0.12Strと大幅に向上している。このソリッドアングルの大幅向上とKEVEXの30 mm² Quantam検出器の採用により、プローブ径1 nmによる極微小部の分析も可能となる。さらに、新形試料微動装置（ハイパーステージ）を採用したことで、性能や操作性、耐振性を大幅に向上している。サイドエントリー形ハイパーステージは、リニアアクチュエータの使用で次のようなコンピュータコントロールを可能とする。

- (1) 使用倍率と連動した試料微動
- (2) 試料位置メモリ
- (3) 観察部位の自動追尾（マイクロトレーサ）
- (4) 外部コンピュータによる制御
- (5) イメージシフトによって高倍での視野探しを大幅改善

H-9000NAR用新形対物レンズの位相伝達関数のグラフを図3に、点分解能0.18 nmの像とその証明用光回折パターンを図4に示す。

排気系は1 nmのプローブ径による分析にも耐えられるように、鏡体の排気は磁気浮上形ターボモレキュラーポンプとイオンポンプを併用しており、炭化水素系残留ガスの少

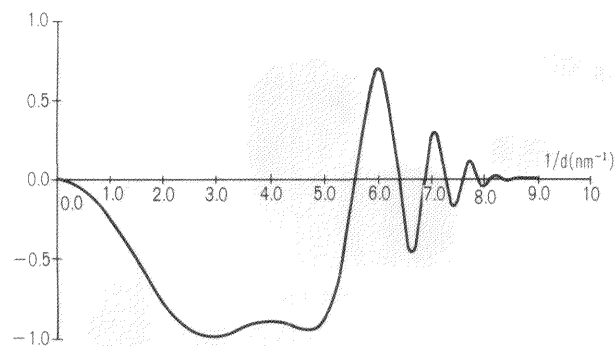


図3 位相コントラスト伝達関数

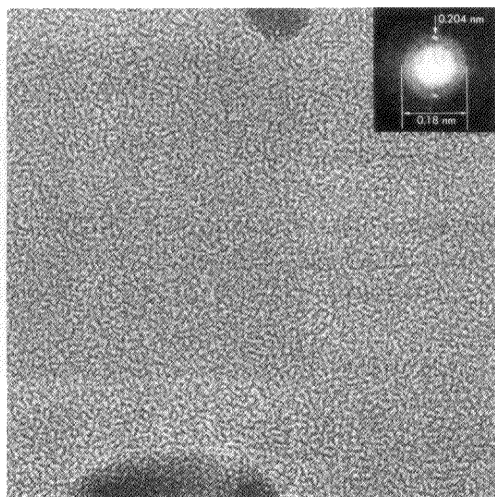


図4 点分解能像と光回折パターン

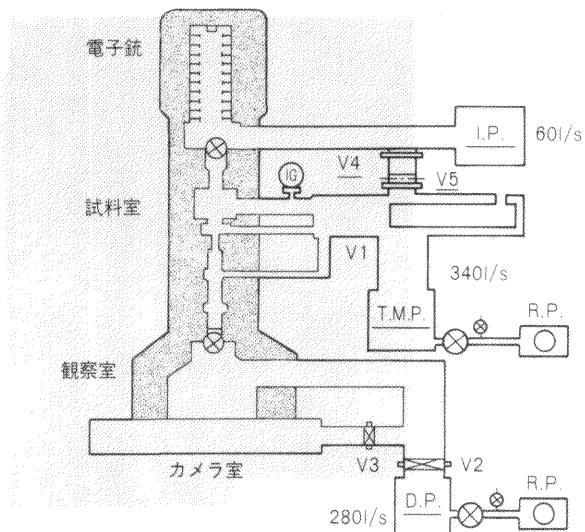


図5 H-9000NAR形TEMの排気系ブロック図

ない高真空を実現している。排気系ブロック図を図5に示す。

超高分解能化と相反するのが対物レンズギャップである。分解能を良くするとレンズギャップは狭くなり、各種試料ホルダが装着し制約される。しかし、H-9000NARは300 kVの持つ波長の短さを生かし、点分解能0.18 nmでも広い対物レンズの空間が得られ、高分解能二軸傾斜ホルダでは傾斜角がX、Y方向とも±15度を可能とした。また、専用の加熱ホルダ、冷却ホルダも装着可能となっている。

4. 主な仕様

- (1) 加速電圧：100 kV, 150 kV, 200 kV, 250 kV, 300 kV
- (2) 保証分解能：0.18 nm (点分解能), 010 nm (格子分解能)
- (3) 倍率範囲：×200～×1,500,000
- (4) レンズ係数：球面収差 C_s (0.7 mm), 色収差 C_c (1.4 mm), 焦点距離 F_o (2.4 mm)
- (5) 最小プローブ径 (0.8 nm)
- (6) 試料ステージ：ステージ [ハイパーステージ (HIPER)], 最大傾斜角 (±15° 二軸傾斜)
- (7) X線検出器：取込角 (22°), 立体角 (ソリッドアングル 0.12str)
- (8) 排気系：独立3系統差動排気
- (9) SE像/STEM像観察可能
- (10) オートシャッタおよびCRTナンバーリング (コメント機能) 付き

5. 応用データ

- (1) Si (110) 構造像

Si (110) 構造像中の○印部に鮮明なダイヤモンド構造が観察できる (図6)。

- (2) H-Nb₂O₅構造像

H-Nb₂O₅の比較的厚いところでの配列変化 (90°) が鮮明に観察できる (図7)。

- (3) 厚さ1 nmのカーボン膜上の金コロイド粒子

カーボン膜上に得られた点分解能は0.18 nmで、その膜上

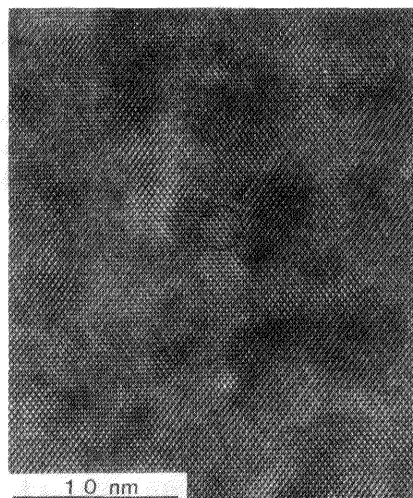


図6 Si(110)構造像

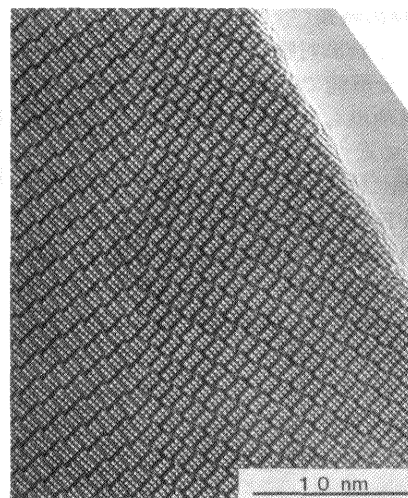
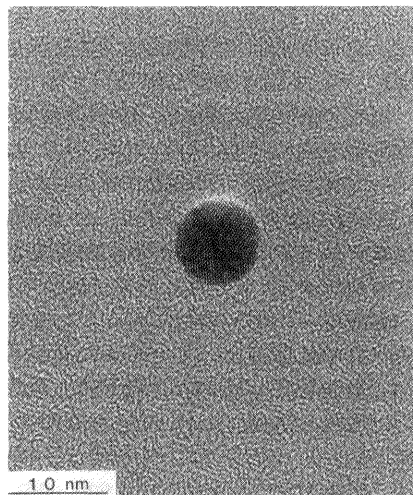
図7 H-Nb₂O₅構造像

図8 厚さ1nmのカーボン膜上の金コロイド粒子像

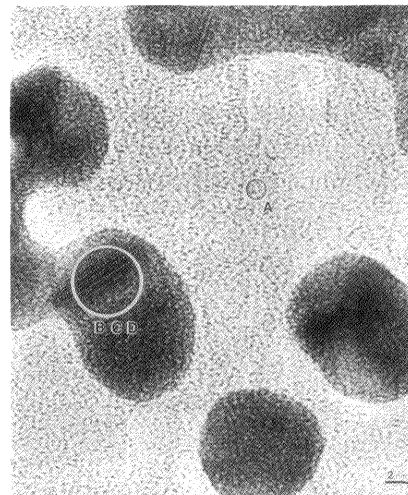


図9 カーボン膜上の金コロイド粒子像

に1個の金コロイド粒子が載っており、方向性のない0.23 nmの格子像が得られている(図8)。

(4) ナノプローブとX線分析

カーボン膜上に金コロイド粒子の高分解能写真を図9に示す。(A)～(D)は試料面上のプローブ径を変えてX線分析した例であり、そのプローブ内の格子像と電子回折パターンおよびX線分析のスペクトラムを図10に示す。(A)はカーボンフィルム上で0.8 nmまでプローブを絞った場合で、Auのピークは得られていない。(B)～(D)は同一視野を5～0.8 nmのプローブで分析した場合の検出感度比較を示すものである。0.8 nmのプローブ径で電子回折パターンおよびAuのピークが得られている。

以上示したように、H-9000NARのTEM像の像質は従来の超高分解能トップエントリータイプのそれとほぼ同じに向上しており、分析性能でも一段と向上している。

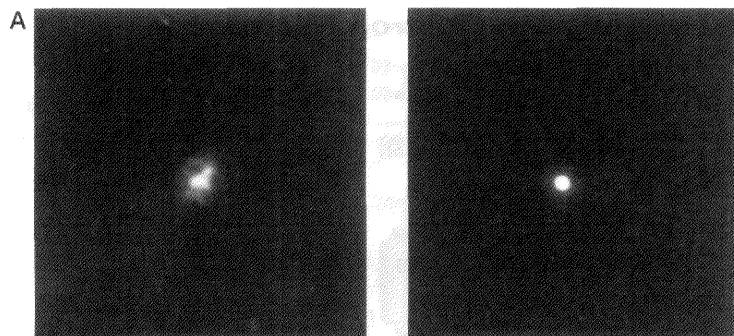
6. おわりに

超高分解能(0.18 nm点分解能像)と超高感度X線分析(立体角0.12 str)の両立に成功したことにより、今後ますます微細化する半導体界面の分析ツールとして大いに期待できる。またテレビジョン装置を増設することにより、原子、分子の動的観察も可能になった。日本電子顕微鏡学会(1990年6月)およびICEM(国際電子顕微鏡)学会で発表した金原子雲発生から再配列に関する動的観察がその一例である。

参考文献

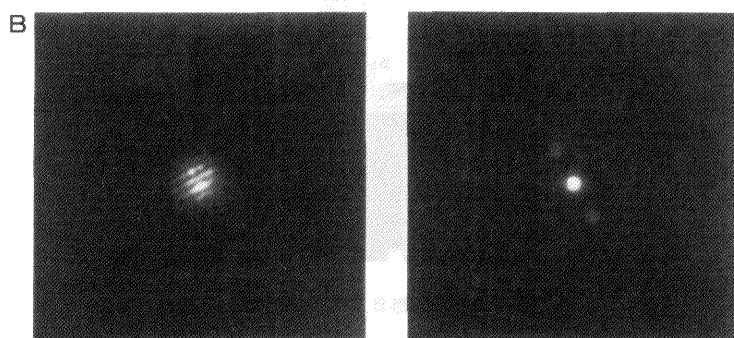
- 1) K.Takayanagi, et al.: J.Phys.E, Sci. Instrum., 11(1978) 441
- 2) 窪添守起, 佐藤 恒: Hitachi S.I. News Vol. 29, No. 2
- 3) 窪添守起, 四伊一生: Hitachi S.I. News Vol. 31, No. 1
- 4) 富田正弘, 窪添守起: Hitachi S.I. News Vol. 32, No. 5

ナノプローブによるTEM像



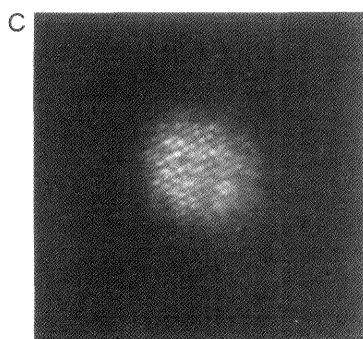
プローブ径0.8nm
(プローブはカーボン膜上に固定)

電子回折パターン

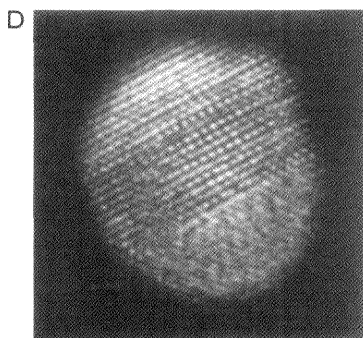


プローブ径0.8nm
(プローブは金粒子上に固定)

電子回折パターン



プローブ径2nm
(プローブは金粒子上に固定)



プローブ径5nm
(プローブは金粒子上に固定)

X線分析結果

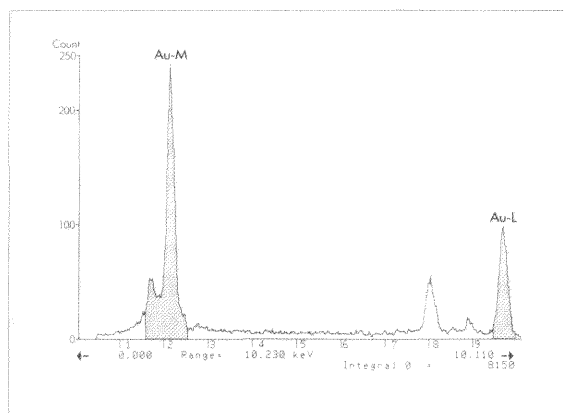
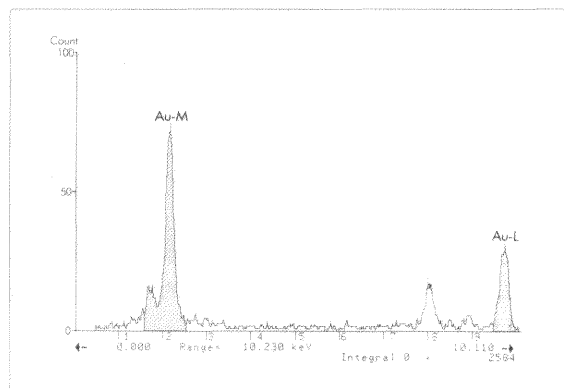
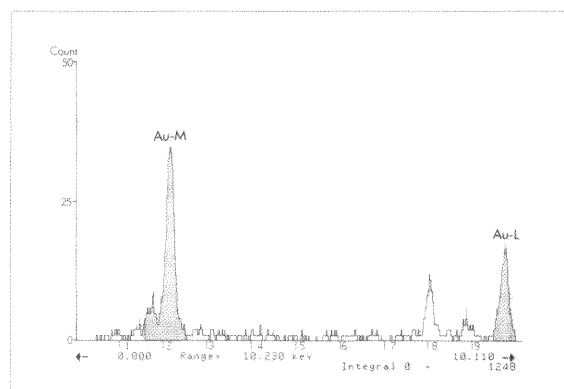
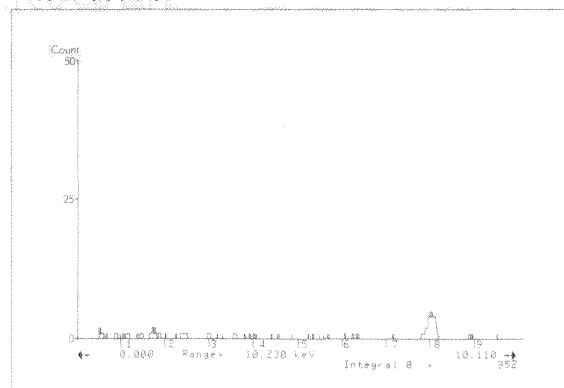


図10 プローブ内の格子像と電子回折パターン，およびX線分析のスペクトラム

H-7100形日立電子顕微鏡の開発

Development of Hitachi Model H-7100 Transmission Electron Microscope

富田 正弘* 小林 弘幸* 水野 広行* 浮穴 基英*
四辻 貴文** 中澤 英子** 館 政一*** 住谷 広信****

(平成 2 年 7 月 30 日受理)

1. はじめに

近年、科学技術の進歩は急速にその加速度を増しており、新素材、半導体などの材料研究ばかりでなく、医学、生物学、農学、製薬、食品に代表されるバイオテクノロジー分野の研究、開発でも、今や最も基本的な研究手段として高性能電子顕微鏡は欠かせない研究ツールとなっている。こうした高度なニーズに応えるためには、高機能、高性能、高い操作性の徹底的な追求が必要となる。

この、ニーズに応えるためBio-TEMとして開発されたのがH-7100形TEM（透過電子顕微鏡）である。H-7100形ではRS-232Cによる外部CPUとの通信も可能であり、別室でTEMを操作し、写真撮影も可能にした。

以下、H-7100形の詳細について述べる。

2. H-7100形TEMの特長

H-7100形TEMでは、125 kVの高性能制御をはじめ、レンズ系、電子線偏向系、カメラ制御、ステージ制御などすべての制御をコンピュータ（CPU）で行い、大幅な操作性の改善を実現している。なおH-7000形TEMの持っている高性能、高機能、高い操作性はそのまま保持している。H-7100形TEMの外観を図1に示す。以下、H-7100形TEMの主な特長について述べる。

(1) 常に安定した高性能

高分解能・高コントラストを両立した高画質像により、より微細な形態観察、構造解析および分析を実現し、最新鋭の試料微動装置「ハイバーステージ」の採用で、耐振性、安定性、操作性および信頼性も飛躍的に向上している。

(2) さらに充実した高機能

試料ダメージの低減、より自然な観察および分析を実現するために、さまざまな機能を装備し、高性能分析電子顕微鏡Bio-TEMとしての条件を十二分に満たしている。

(a) 自動試料ビーム照射（APIS）機能

電子線照射に対し弱い生物試料は、撮影や観察を行う前に試料を電子線になじませドリフト、破れをなくすよう予備照射を行っている。この予備照射は、弱い電子線で目的とする試料面上を微動装置を移動させながら一様に予備照射しなければならず、オペレータの労力や時間は多大なものである。APISは、これを自動化したもので微動装置を移動させる代わりに電子線偏向器を用い、試料面上を電子線走査し予備照射するものである。APISの

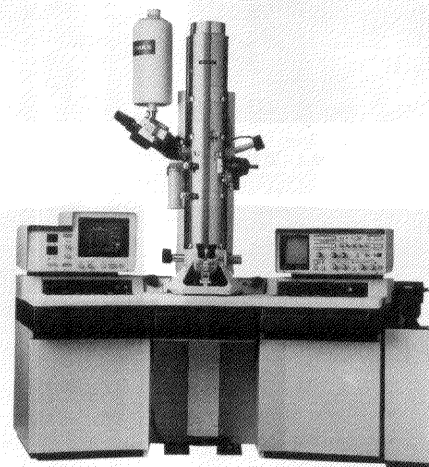


図1 H-7100形日立電子顕微鏡

原理図を図2に示す。

(b) スーパーロード機能

撮影視野に電子線の照射を極力避けるために、焦点合わせや非点調整時は、電子線を偏向させ別の視野で行い、撮影時だけに電子線偏向器を元に戻し、電子線照射による試料の損傷を低減させることができる。

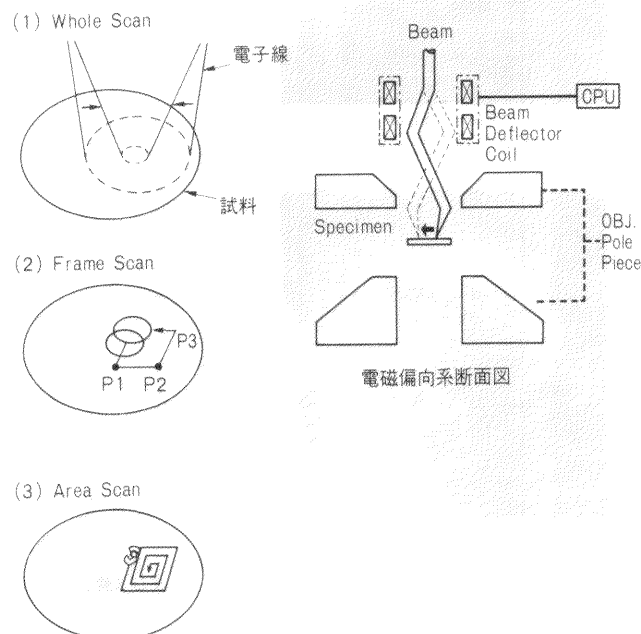


図2 APISの原理図

* 株式会社 日立製作所 那珂工場
** 日立計測エンジニアリング株式会社テクノリサーチセンター
*** 中島ソフト株式会社
**** 日立機装株式会社

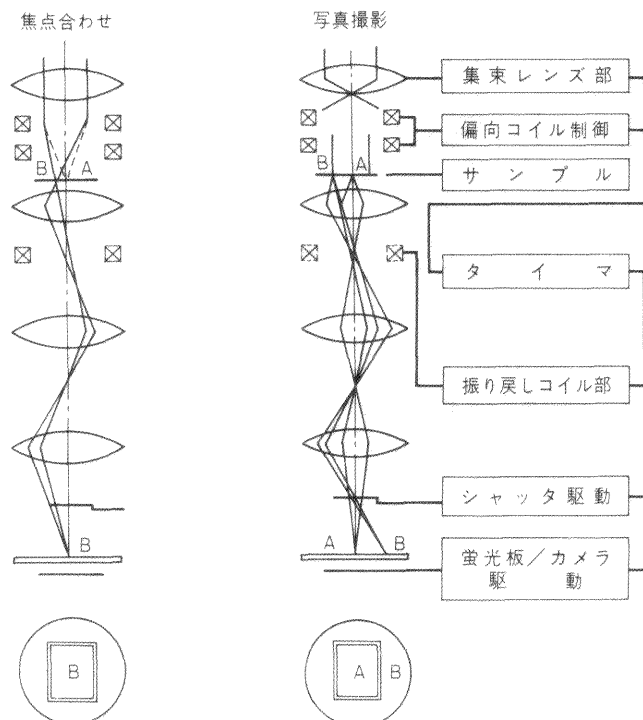


図3 スーパーロードズの原理図

倍率使用範囲は $\times 5,000 \sim \times 100,000$ (ZOOMモード)で電子線偏向量は試料面上で最大 $12 \mu\text{m}$ である。撮影条件の設定はワンタッチキー操作によって可能である。スーパーロードズの原理を図3に示す。

(C) 視野回転機構

電子線は磁場内で、らせん運動することはよく知られている。電子レンズ内での像の回転角 θ_i は、

$$\theta_i = \left(\frac{e}{8mE} \right)^{1/2} \int B_i(Z) dz \quad \dots\dots\dots(1)$$

と、電子レンズの磁束密度 B に比例する。多段の電子レンズ系の回転角 θ は、各電子レンズの回転各 θ_i の単純加算となり(2)式で表される。

$$\theta = \sum \theta_i + n\pi \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 n は像の反回転数を示す。従って、特定の方向に像を回転するには、結像レンズ系の総合倍率を一定とし、各電子レンズの励磁電流を制御することで実現できる。このような制御系により、1,000倍から50,000倍までの各倍率で、15度ステップ、範囲、 ± 90 度の像任意回転機能を実現している。

本方式では、機械的視野回転と異なり、回転中心はどの視野位置でも、ほとんどずれることはない。像任意回転の実施例を図4に示す。

(d) スティグモニタ

スティグモニタは、試料上の一点で電子ビームを歳差運動させる方法であり、これにより、像に非点収差があ

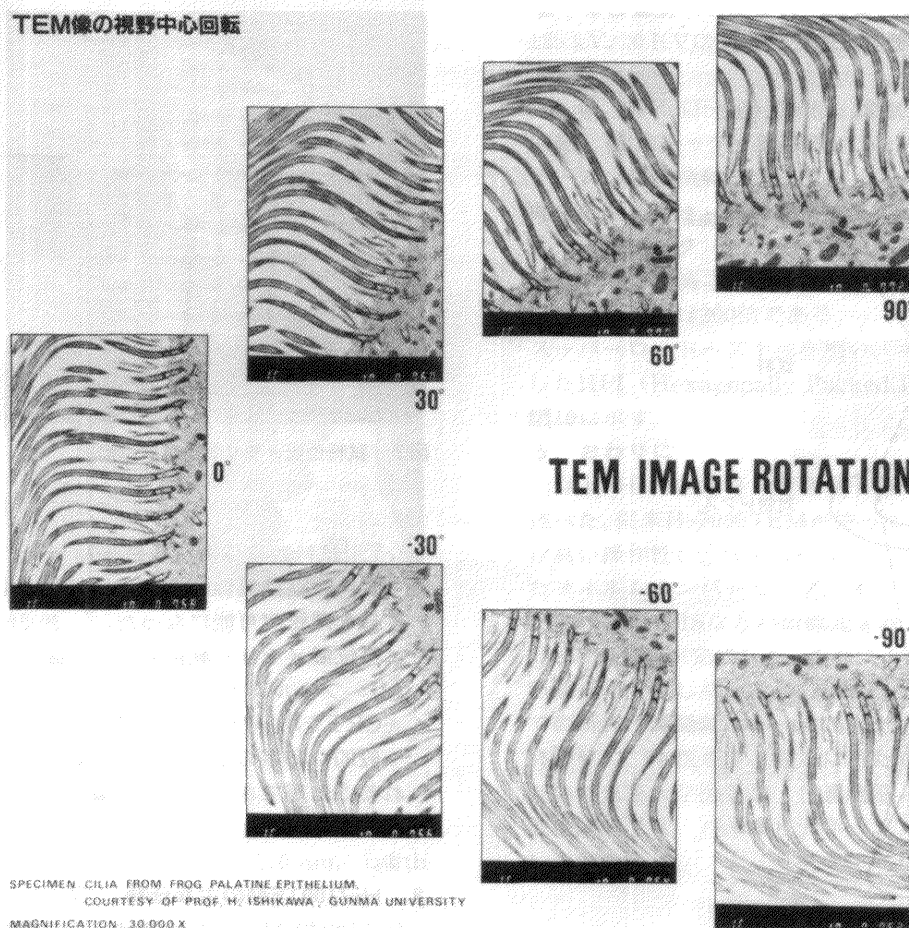


図4 像任意回転の実施例

るときにはワブラと同様に像がぼけ、オペレータは非点補正つまみを動かして像のぼけを最小にすれば、非点収差が補正できるものである。つまり、対物レンズの非点量を像の動きとして表示できる機能が、スティグモニタである。

スティグモニタを使用することにより、従来難しいとされていた非点収差補正が、短時間に正確にできる。スティグモニタの動作原理図を図5に示す。

(e) デジタルイメージシフトとファインプローブモード

H-7100FA形TEMの標準装備機能であり、デジタルイメージシフトは画像の移動量をデジタル的に表示でき、ファインプローブモードはプローブを20 nmまで細くし、微小領域の分析を可能にする。

(3) 一段と向上した操作性

「ハイバーステージ」の搭載により、新機能、著しい操作性の向上と耐振性の向上を実現している。

(a) 微動つまみとステージ移動量の完全倍率リング

ステージの制御図を図6に示す。微動つまみの回転角を低倍率、中倍率、高倍率共 θ° 回転したときの蛍光板上の像の移動量が同じである。これが完全倍率リンクである。最高倍率100万倍でも通常と同じように試料微動操作を行うことができる。

(b) 10点メモリと自動移動

試料上に最大10点までメモリでき、その位置に0~9の文字で位置指定できる。また、メモリした位置および原点(0.0)への自動移動も可能にした。

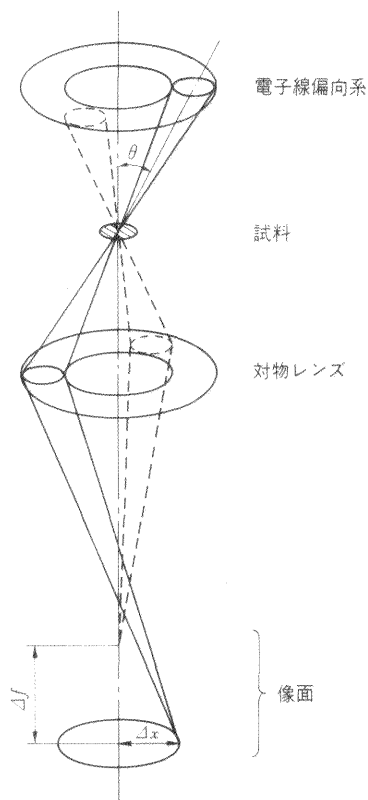


図5 スティグモニタの動作原理図

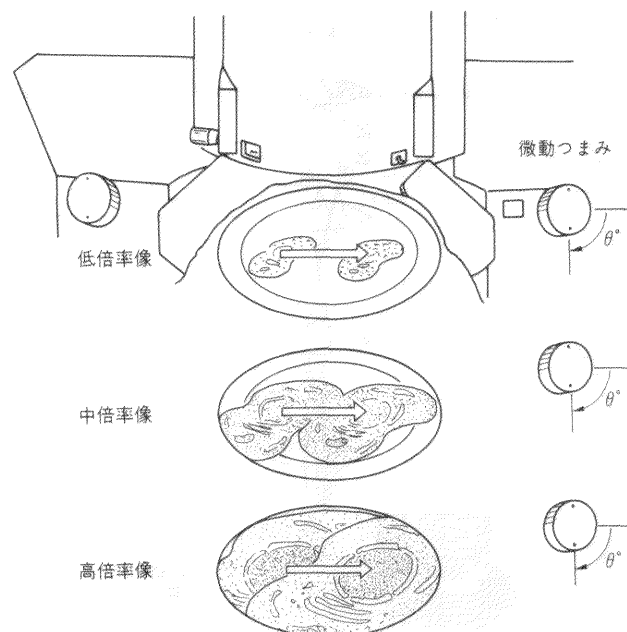


図6 ステージの制御図

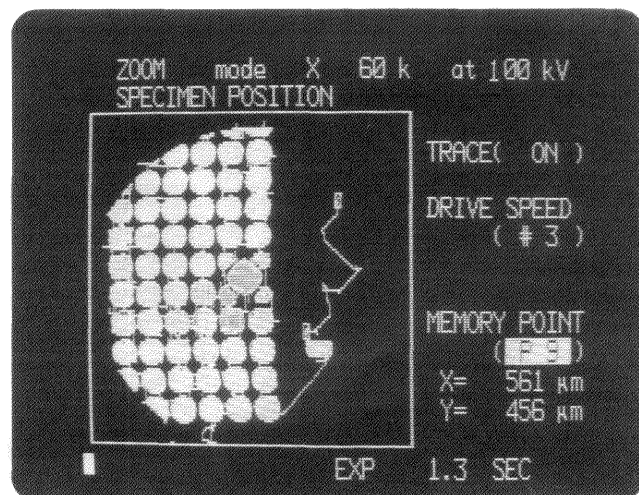


図7 試料位置メモリと軌跡表示例

(c) 試料観察位置の軌跡表示 (マイクロトレーサ)

試料観察位置の軌跡表示により、フレッシュエリアの容易な確認が可能になった。

試料位置メモリと軌跡表示例を図7に示す。

(d) フィルムナンバーリング

CRTを用いたフィルムナンバーリングの採用により、一般的な印字のほかに最大20個の任意文字コメントを入れることができ、また、必要に応じミクロンマークも印字できる。フィルムナンバーリングの印字例を図8に示す。

3. H-7100TEMの主な仕様

H-7100TEMの主な仕様は下記のとおりである。

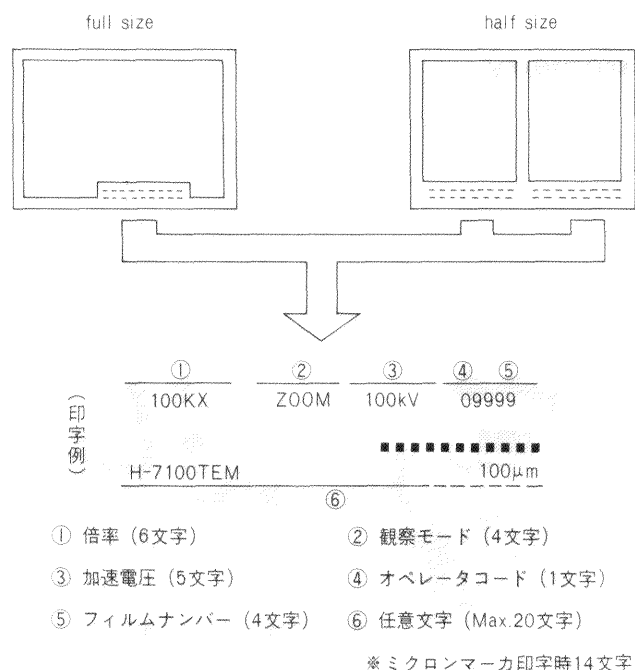
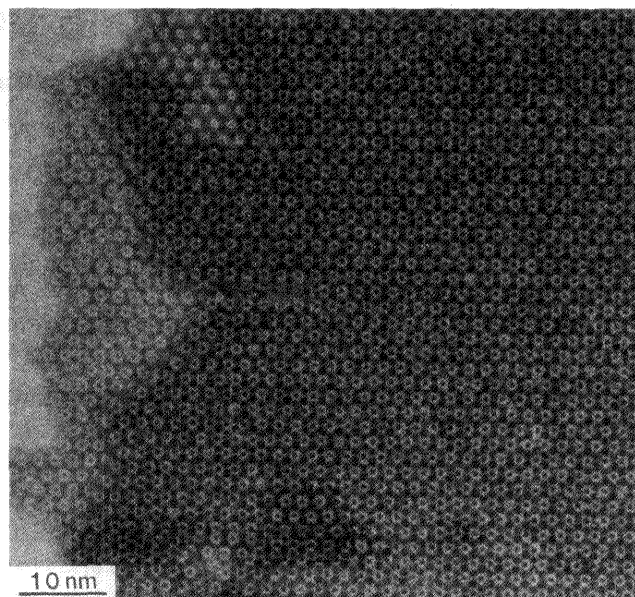


図8 CRTを用いたフィルムナンバリングの印字例



注：試料名 (HPI)
加速電圧 (100 kV)
試料御提供 (スイス パーゼル大学 エンゲル教授)

図10 スーパーロードーズによる撮影例

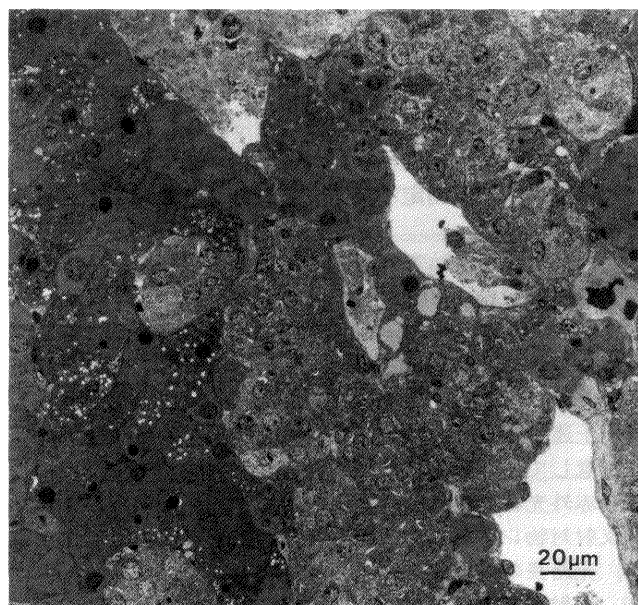


図9 低倍広視野像の撮影例

(2) 加速電圧：(10 kV)・25 kV・50 kV・75 kV・100 kV・125 kV, 10 kVはSEモードだけ, 100 Vステップ加速電圧可変

(3) 倍率：50～600,000倍, 像無回転精度 ±5°, 像任意回転 15°ステップ±90°範囲, (1,000～50,000倍), 試料ステージ 試料微動の完全倍率リンク方式, 10点メモリと自動移動機能付き, 試料観察位置の軌跡表示機能付き

4. 応用データ

低倍広視での高コントラスト写真の撮影例を図9に示す。直接撮影倍率は200倍である。

スーパーロードーズ手法を用い、ネガティブステインを施したHPI (Hexagonally Packed Integrated) の撮影例を図10に示す。

5. おわりに

以上, H-7100形日立透過電子顕微鏡の主な特長について述べた。従来H-7000TEMが持っていた高性能, 高機能および高い操作性に, ハイパーステージをメインにCRTを用いたフィルムナンバリング, オートシャッター, スーパーロードーズ, APISなどの新機能を取り入れ, 一段と使いやすいBio-TEMが完成した。これにより, 長い間の夢であった熟練を必要としないTEMとして, バイオテクノロジー分野での研究, 開発効率を一段と向上させることが期待できる。終わりに, 本稿をまとめるに当たり, 試料の御提供をいただいた東京大学医学部 付属病院 電子顕微鏡室 福田覚教授, スイス パーゼル大学 エンゲル教授に厚くお礼申し上げます。

(1) 分解能：TEM 0.2 nm, STEM 1.0 nm, (with LaB₆フィラメント), SEM 2.0 nm, (左記に同じ)

顕微赤外分光法による微小有機物分析

Organic Microanalysis by Infrared Microspectrometry

江口 欣也* 江澤 正義**

(平成 2 年 4 月 2 日受理)

1. はじめに

赤外分光法の応用は、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)の分光学的有利さとコンピュータによる多彩なスペクトルの処理機能に支えられ、気体、液体、固体などの微量分析や表面分析の分野で、感度が高く、測定が簡単で、標準データが多いなどの理由から範囲に需要が拡大している。一方、当社でもコンピュータ関連機器や、半導体、ブラウン管、撮像素子などの製品分野では一段と微細化、高機能化が進み、製品の品質や歩留りの向上のための分析に対するニーズもいっそう高度なものとなっており、測定領域も μm 台からそれ以下が要求されている。

ところで、無機分析では微小X線分析法(XMA)、二次イオン質量分析法(SIMS)、走査型微小オージェ電子分光法(μ -AES)などの試料を観察し、対象の場所を的確に分析する方法はあるが、有機分析の分野では観察装置が付いた適当な分析装置がなく、われわれはFT-IRがin-situで、しかも高感度で分析できる点に着目し、顕微鏡下で分析することを昭和60年頃に計画した。当時すでに海外や国内でFT-IRに取り付けて測定する装置は開発されていたが、これらの装置は透過測定が主体のもので、最小測定径も数十マイクロメートルと大きく、満足できるものではなかった。そこで、測定対象物(製造プロセスでの部品や製品)に合った試料ステージや測定モードを持ち、しかも製品や部品に付着する μm 台の異物や汚染物が手軽に分析できる反射測定モードを主体とした赤外顕微鏡をユーザーの立場から開発することにした。そして昭和61年11月に1号機を当社の茂原工場に設置した。同工場でこの装置は故障解析の分野で大活躍した。その後、社内向けに若干の改良を重ねた装置を5台製作した後、昭和63年4月から市販を開始した。

2. 赤外顕微鏡(IM-2形)の特徴

開発した赤外顕微鏡(IM-2形)を日立フーリエ変換赤外分光光度計(I-5040形)に取り付けた外観を図1に示す。この装置の特徴は次のようなものである。

- (1) 数マイクロメートル程度の微小試料が、透過または反射測定のいずれのモードでも測定できる。
- (2) 試料は特に固定しないで、試料ステージに置くだけで測定できる。
- (3) 透過測定用の試料への赤外線照射集光光学系をXYステージ内に組み込み、XYステージ周りの空間を大きくした。これにより、かなり大きな試料でも、切断などの手を加えることなく測定できる。

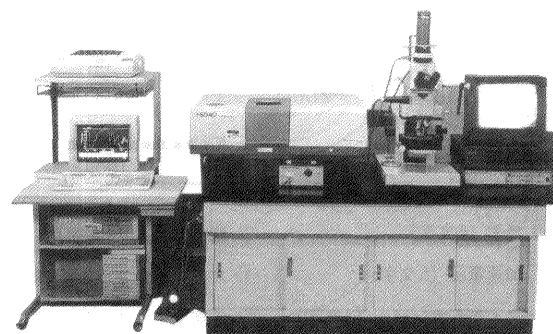


図1 顕微フーリエ変換赤外分光光度計の外観

- (4) XYステージの中央で円盤が上下し、透過測定時に問題となる試料の高さの違いによる観察位置と測定位置でのフォーカスずれを補正できる。この機構は、孔径が小さい試料の高感度測定に有効である。
- (5) 測定対象以外の余分の情報を持った赤外光線が検知器に入射しないように視野をアパーチャで制限して顕微赤外吸収スペクトルは測定するが、これを常に光軸上で最高感度で行う。
- (6) 赤外光線の検知器の受光素子上でのフォーカス位置は、測定部位の形状によって若干ではあるが異なる。これは検知器に取り付けたXYZの微動調整機構により補正でき、湾曲したものや凹凸のあるもの、傾斜したものでも測定できる。

以上述べたような特徴のほかに、本赤外顕微鏡は次の点に留意して開発を図った。

- (1) 赤外光線の集光用非球面反射鏡や、高倍率カセグレン形反射対物レンズの焦点距離などの光学配置の最適化を行い、光路長の最短化を図った。
- (2) 反射測定モードでは、試料への照射と試料からの反射赤外光線は同じ光路上にあるので、分離して検知器に反射赤外光線を導く必要がある。従来はこの分離にハーフミラーが使われていたが、この代わりにエッジミラー(図2)を採用し、検知器に入る赤外光線の光量を従来の4倍に増加させることができた⁵⁾。
- (3) 赤外吸収スペクトルを測定する赤外光線の波長(2.5~15 μm)の大きさ7.5 μm まで測定視野をアパーチャで制限すると、アパーチャによって生じる回折赤外光線によってできる信号が、赤外吸収スペクトルに重なり測定妨害となる。これを受光面積の小さい検知器を用いて除いた。

以上により、本赤外顕微鏡は36倍の反射対物レンズを用

* 株式会社 日立製作所 生産技術研究所 第2部

** 株式会社 日立製作所 茂原工場 開発部

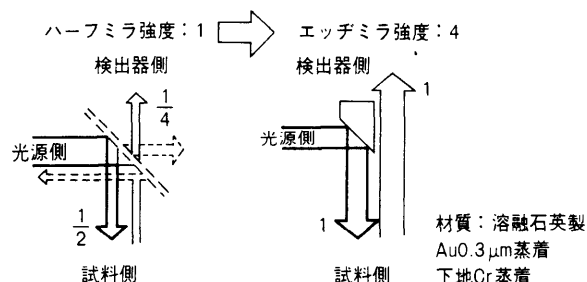


図2 ハーフミラーとナイフエッジミラーの入射・反射赤外光線の効率比較

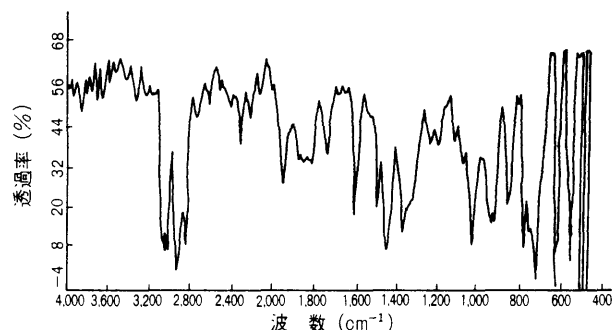


図3 φ4 μmポリスチレンの赤外吸収スペクトル1
(カセグレン形反射対物レンズ：36倍
視野径：φ7.5 μm
積算回数：1,000回)

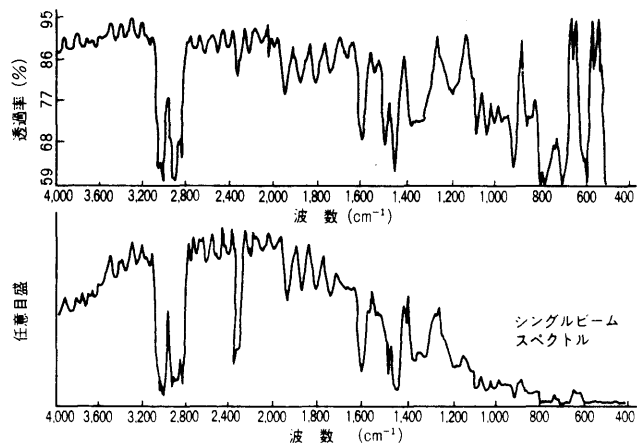


図4 φ4 μmポリスチレンの赤外吸収スペクトル2

(カセグレン形反射対物レンズ：52倍
視野径：φ4 μm
積算回数：2,000回)

いた場合、測定視野を7.5 μmに、また52倍の反射対物レンズを用いた場合は4.5 μmに絞ることができた。それぞれのポリスチレンビーズによる測定結果を図3、4に示す。

3. 装置の構成

本装置の構成を図5に示す。この装置は、光源から出た赤外光線を変調した光に変換する干渉計から成るフーリエ変換赤外分光光度計、変調した赤外光線を観察した試料のごく小さい測定対象部位に集光して照射し、測定対象部位

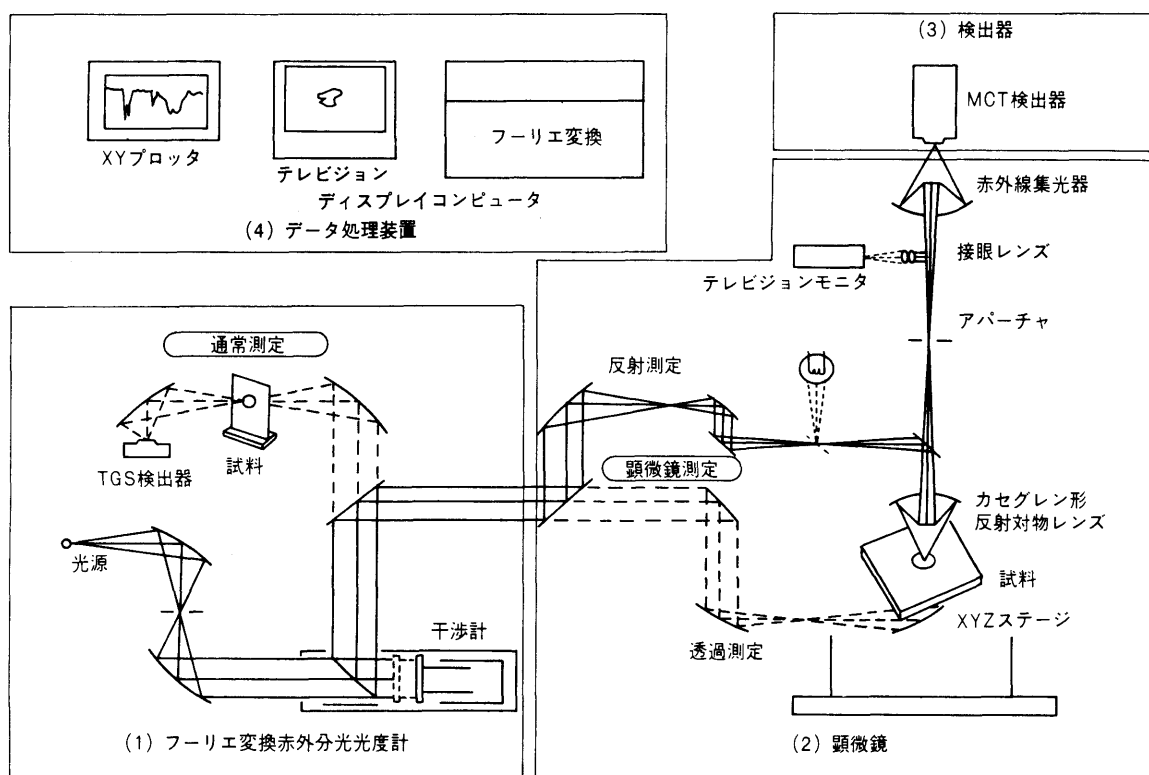


図5 装置全体の構成図

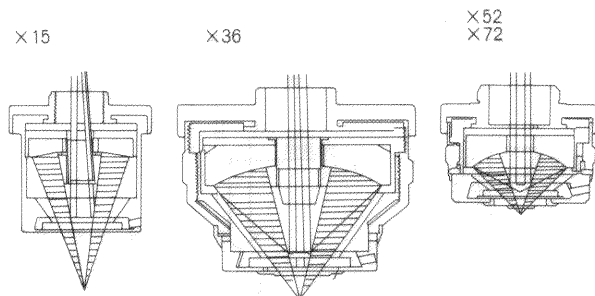
で透過または反射した赤外光線を集光する顕微鏡部、顕微鏡からの赤外光線を検出する水銀・カドミウム・テルル半導体液体窒素冷却検出器から成る検出器部およびこの変調赤外光線の信号をフーリエ変換の演算処理によって周波数分析し、波数に換算した赤外吸収スペクトルに変換するデータ処理部から成る。

顕微鏡には図6に示したカセグレン形の反射対物レンズを用いる。この対物レンズの結像する位置に置いたアパーチャの孔は250 μm 、500 μm 、750 μm 、1,500 μm 、18,000 μm の5種類ある。これらのアパーチャで測定対象部位の大きさを制限して測定する。アパーチャの位置では対物レンズによって拡大された像が形成されているので、36倍率の対物レンズの場合、それぞれの孔は7.5 μm 、15 μm 、21 μm 、43 μm 、500 μm の視野の大きさに相当する。

顕微鏡部には肉眼で観察できるように接眼レンズが付いているが、われわれは家庭用のテレビジョンモニタ、ビデオプリンタ、ビデオフロッピードライブを取り付けている。このほうが作業性が良く、映像も保存できるので便利である。

4. カセグレン形反射対物レンズ^{3),4)}

本赤外顕微鏡の光学設計は、36倍と52倍のものに合わせて行った。したがって、15倍と72倍のものを使用した場合、若干感度が低下する。通常は36倍を使用するが、薄膜などの測定では56倍のほうが良い結果が得られる場合が多い。ところで、従来、赤外分光に用いられるKBr製の集光レンズは光の波長によってフォーカスの位置が異なり、可視光線よりも赤外光線のほうがレンズから遠くに結像する。しかし、反射形対物レンズではこのような欠点はなく、可視光線と赤外光線はまったく同じ場合に結像するので、観察の際フォーカスを調整することによって最高感度で赤外吸収スペクトルを測定できる。



(1) 反射・対物レンズ	×15	×36	×52	×72
(2) 焦点距離	13.0mm	5.4mm	3.5mm	2.6mm
(3) 筒長160mmのときの倍率	×15	×36	×52	×72
(4) 視野	1.2mm	.50mm	.34mm	.24mm
(5) 開口数	.28	.50	.65	.65
(6) 中心閉塞率	17.5%	12.5%	17.5%	12.5%
(7) 動作距離(約)	24.0mm	8.0mm	3.5mm	2.5mm
(8) ショルダーからの長さ	50.7mm	53.8mm	32.3mm	32.3mm
(9) 最大外径	44.7mm	58.7mm	38.1mm	38.1mm

図6 カセグレン反射対物レンズ形(Ealing製)の概略

4. 測定例

(1) 図7は、カラーブラウン管のシャドウマスクの孔に付着した着色異物の測定結果である。異物の大きさは約50 μm である。36倍の対物レンズを用い、分解能4 cm^{-1} 、アパーチャ15 μm 、積算回数300回の条件で、透過測定モードで行った。得られた赤外吸収スペクトルから、エステル系の有機物と推定され、合わせて測定した微小部X線分析(SEM-EDX)の結果にCrがあることから判断すると、シャドウマスク形成時に使用するホトレジストであることがわかった。

図8もカラーブラウン管のシャドウマスクについた異物の測定結果であり、異物の大きさは150 μm である。このままでは、厚過ぎて赤外光線が透過せず、測定できないので、

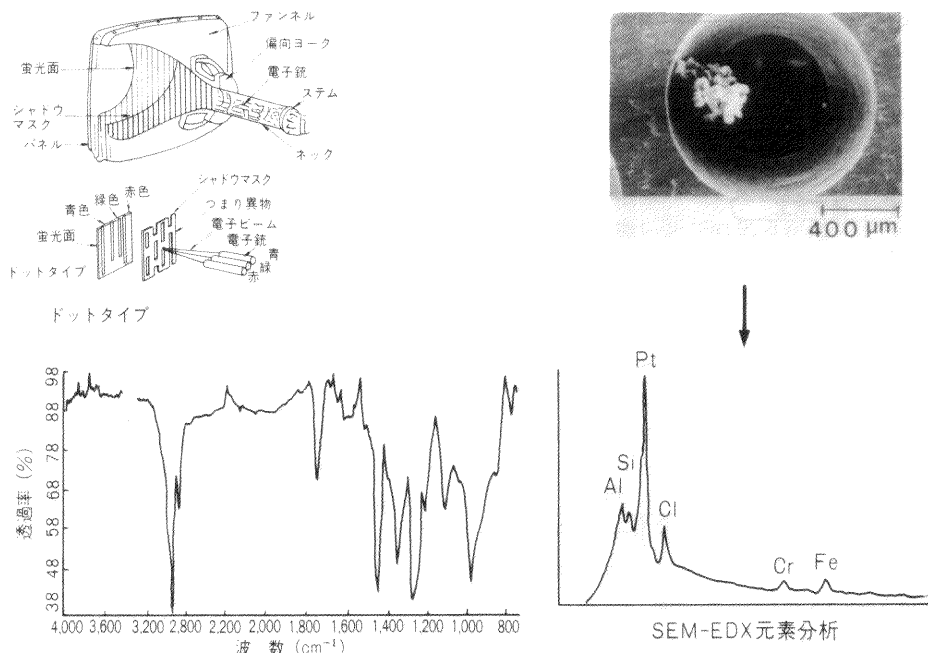


図7 カラーブラウン管シャドウマスク付着異物(褐色)の赤外吸収スペクトル(1)

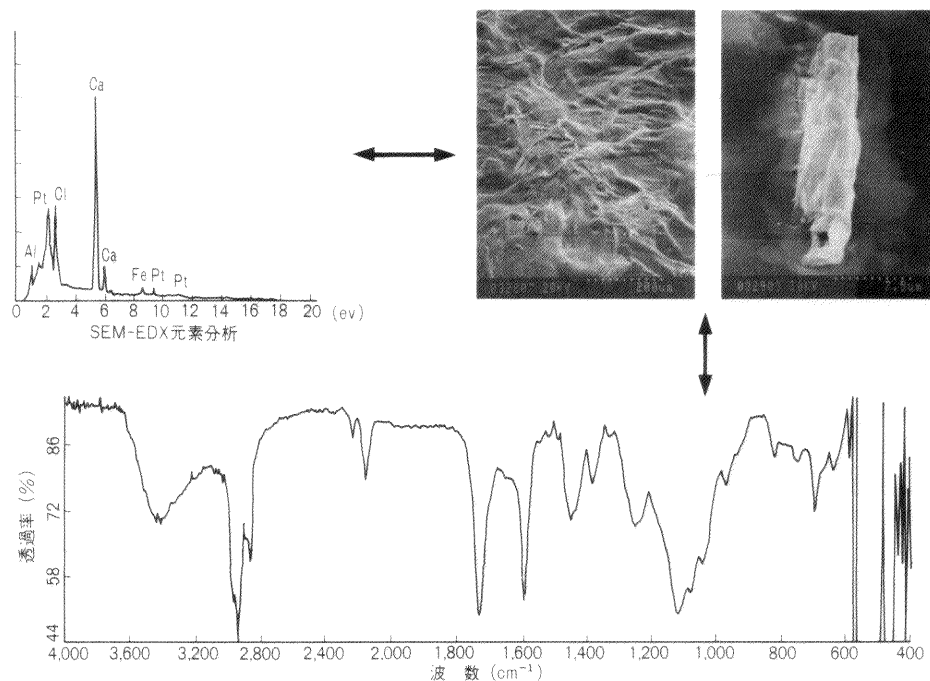


図8 カラーブラウン管シャドウマスク付着異物の赤外吸収スペクトル(2)

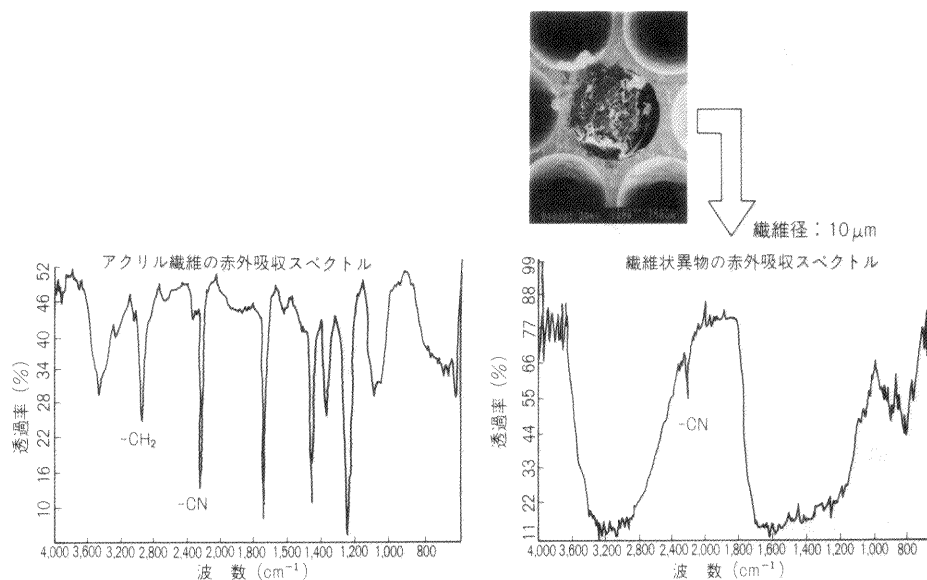


図9 カラーブラウン管シャドウマスク付着異物(繊維状)の赤外吸収スペクトル

プレスでつぶして反射測定モードで測定した。他の測定条件は図7と同じである。

赤外吸収スペクトルはアジドの特徴ある $2,200\text{ cm}^{-1}$ および $1,720\text{ cm}^{-1}$ エステル系、 $1,580\sim 1,590\text{ cm}^{-1}$ の $-\text{NH}-$ 、 $1,100\text{ cm}^{-1}$ の $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ これらのピーク形状および微小X線分析結果にCrがあることなどから判断して、図7とは別の種類のホトレジストであることがわかった。

図9も、シャドウマスクに詰まった $10\text{ }\mu\text{m}$ の大きさの繊維状炭化異物の測定結果である。赤外吸収スペクトルには $2,210$

cm^{-1} に特徴あるピークが認められ、この位置に現れるものは $-\text{CN}$ 、 $-\text{CNO}$ 、 $-\text{CNS}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{CNN}$ などである。形状が繊維状であることなどからアクリル繊維が炭化したものと推定できた。また再現実験からも同じ結果が得られたことで確認できた。

(2) 図10はトナーの分析例であるが、このトナーはカーボン粒子に電荷付与剤を塗布し使用される、一般にカーボンを多量に含む試料は、赤外光がよく吸収され、解析の手掛りを得にくい。本装置で測定したところ、かなりはつき

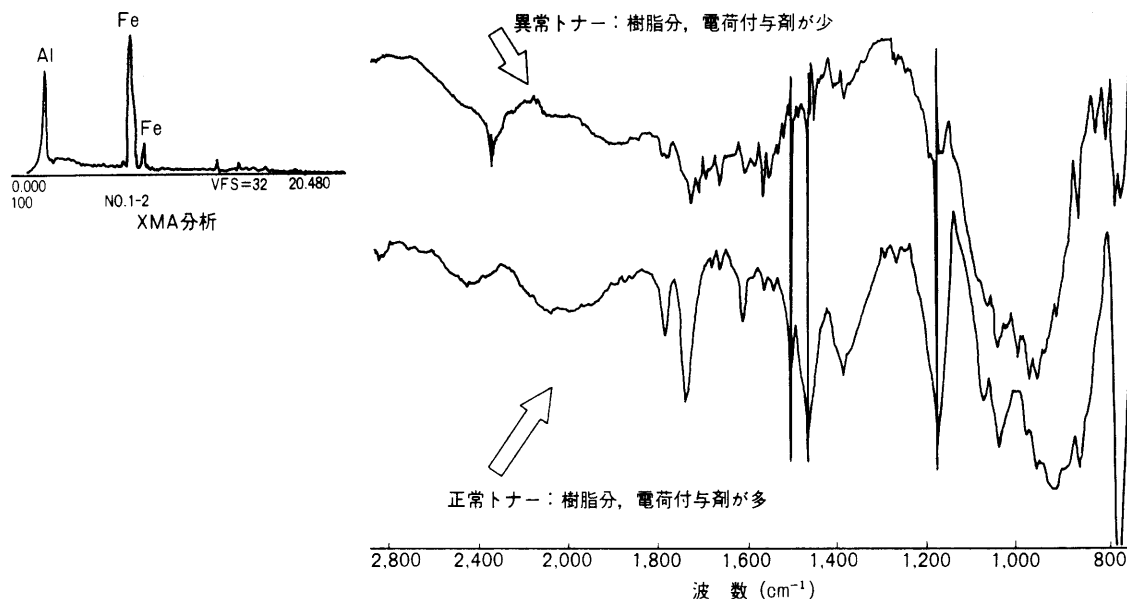


図10 ファクシミリ用トナーの分析例

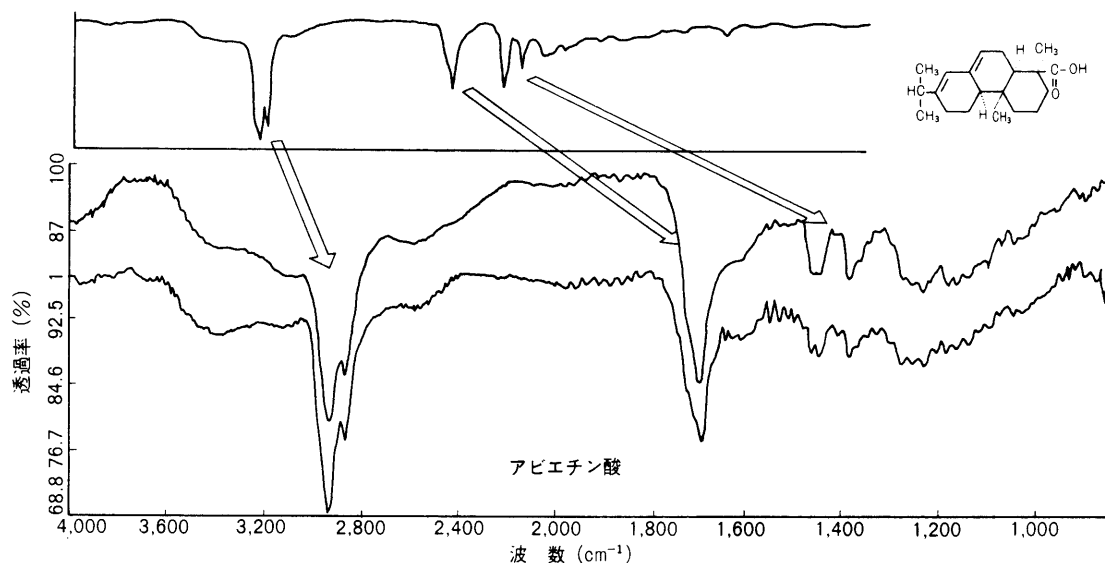


図11 電子部品はんだ腐食部の分析例

りした電荷付与剤に起因するスペクトルが得られた。電荷付与剤はロットが異なるとその量に変化していることが推察された。

(3) 図11, 12は電子部品の金属部に発生した腐食生成物の赤外吸収スペクトルである。前者は直径が1.5 mmの半球形のはんだに付着しているが、視野制限絞りで21 μm にして反射測定モードで測定した。球面は顕微鏡下では36倍に拡大すると21 μm の大きさはほとんど平面とみなして測定できることがわかった。付着物はアビエチン酸であり、この標準スペクトルとよく一致した。すなわち、はんだ付け後の洗浄が不完全であることがわかった。

後者は接点上に生成した長さ約100 μm 、幅約10 μm の針状結晶性異物であり、視野はアパーチャで15 μm に絞って、反射モードで測定した。赤外吸収スペクトルの中の2,800~3,200 cm^{-1} 、1,600~1,750 cm^{-1} のピークは有機酸の金属錯塩の特徴を示すもので、しょう酸銀のスペクトルである。

(4) 図13は、電子部品に付着した有機性異物の分析例である。上段のスペクトルは、セルロースとポリアミドと同定できるものである。人の頭垢(あか)、指紋などもポリアミドの一種であり、同じようなスペクトルを示す。中段のスペクトルはセルロースで、下段のスペクトルはポリアミド

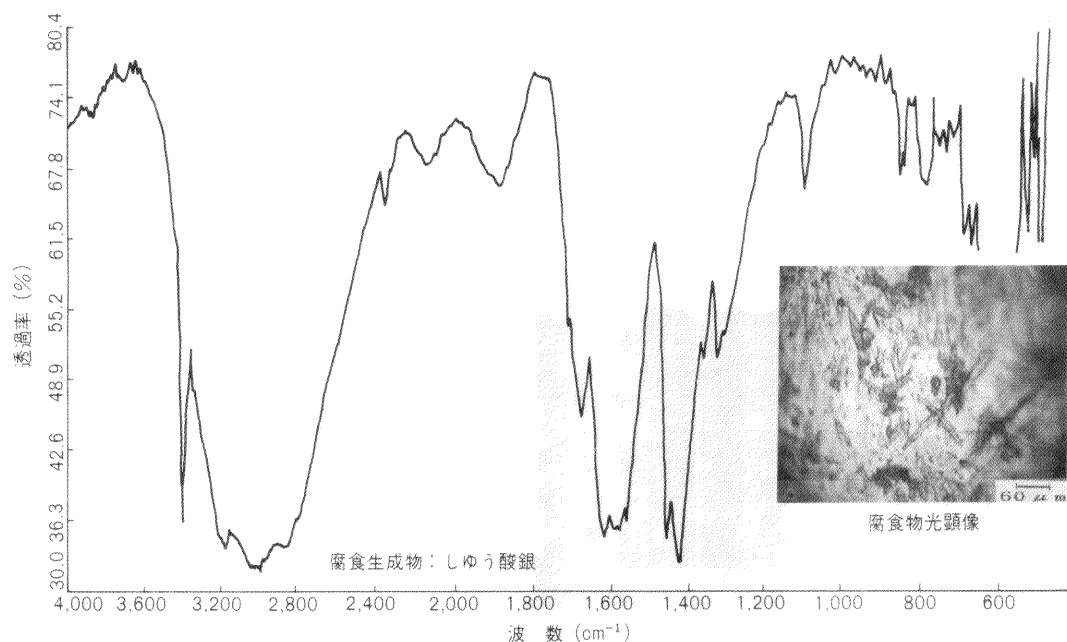


図12 リレー接点腐食生成物の分析例

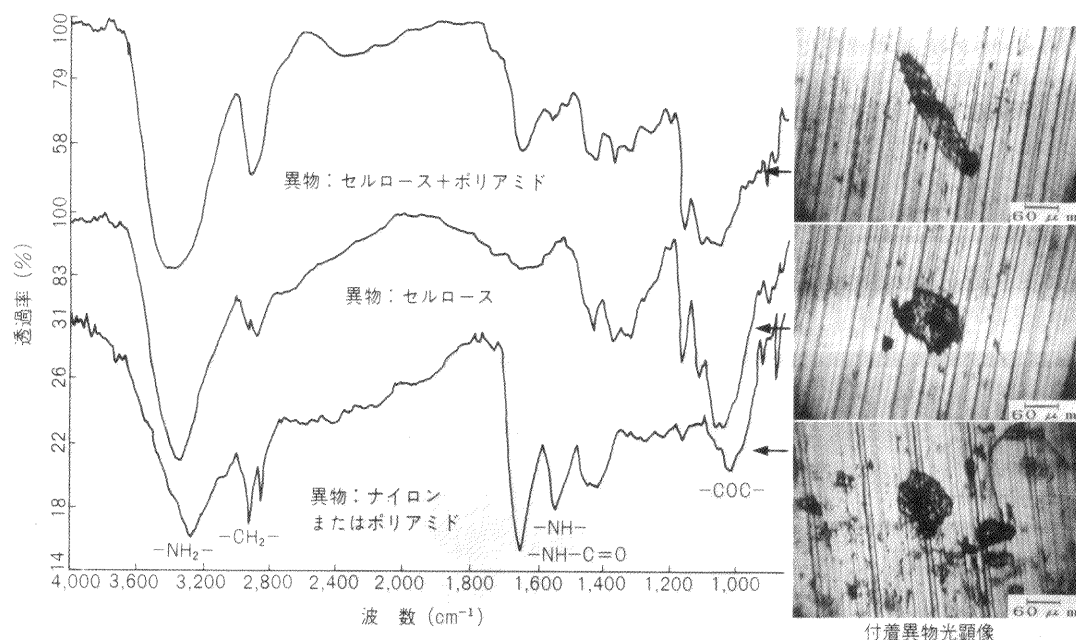


図13 電子部品付着有機物の分析例

と判断できるものである。これらの測定結果と試料自体の詳しい調査結果から、セルロースは部品のクリーニング時に使用したふき取り紙に、ポリアミドは手垢に起因することがわかった。

(5) 図14は、シリコンウェーハ上のアルミ配線部に残ったレジストの赤外吸収スペクトルである。異物の大きさは4 μm程度の微小異物であるが、十分なSN比で測定できていることがわかる。

4. おわりに

本報告では4 μmまでの微小試料(領域)の測定ができることを示したが、SN比の若干の低下を承知すれば、2～3 μm以下の微小試料(領域)の測定ができる。しかし、これらは周囲に赤外吸収スペクトルを示すものがない場合の例であり、赤外吸収スペクトルを示すものが測定対象物の周囲にある場合は、対物レンズの分解能を考慮する必要がある。赤外顕微鏡の場合の分解能は、次式で与えられ^{3),4)}、赤外光線の波長程度と空間分解能は考えている。

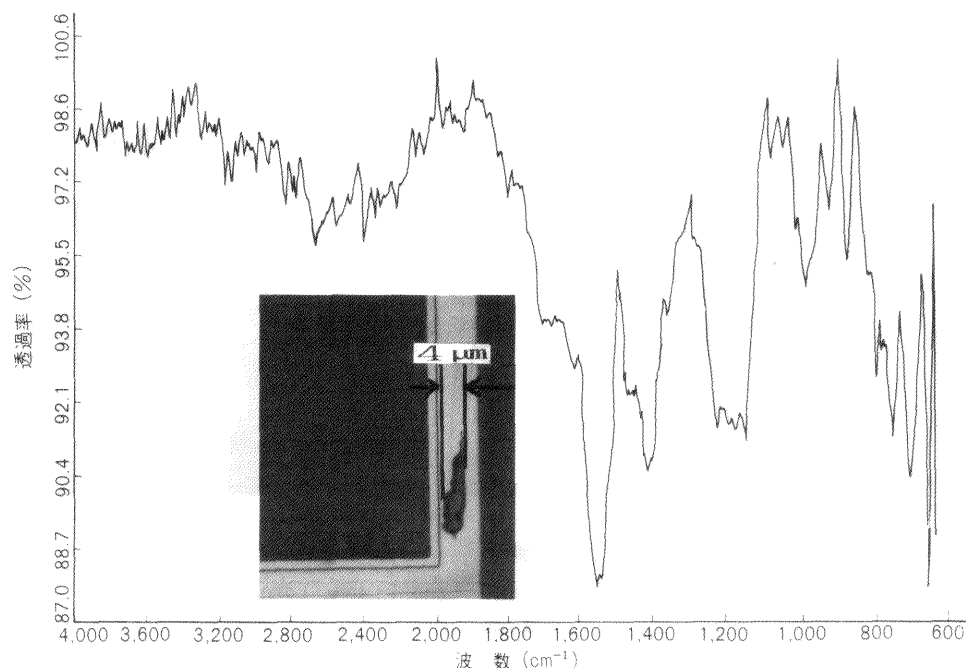


図14 シリコンウェーハ上のアルミ配線部付着異物の分析例

$$\left[\text{空間分解能} = \frac{0.6 \times \text{赤外光線の波長}(2.5 \sim 15 \mu\text{m})}{\text{反射対物レンズの開口数}(0.5 \sim 0.65)} \right]$$

測定例として、顕微赤外分光法の能力が最も発揮される有機分析の例を示したが、セラミックスをはじめ無機物にも適用できるので、今後この方面での応用が盛んになると期待される。

参考文献

1) J.E.Katon, G.E.Pacey and J.F.O.Keefe: Anal. Chem., 58

465A-481A (1986)

- 2) Bartich, E.G.: Appl. Spec., Vol. 39 No.5 885-889 (1985)
- 3) P.B.Roush: Editor, ASTM STP, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1987)
- 4) R.G.Messerschmidt: Editor, Infrared Microspectroscopy, PP.1~19, Marcell Dekker, Inc. New York
- 5) 江口 外, 特公開昭63-121731 (1988-5)

製品紹介

高スループット 高分解能の 日立半導体測長用 走査電子顕微鏡 S-6600形を開発

日立製作所は、4Mビット以上の半導体デバイス量産ラインでの微細パターンの観察・測定・検査のニーズに対応して、約15枚以上/hの高スループット、8nmの高分解能を実現した半導体測長用走査電子顕微鏡「S-6600形」を開発しました。

本装置は、高スループットを目指し装着するカセット方式を2カセット式



にするとともに、高速ウェーハローディングを実現しています。このローディングは、ウェーハを測定するために行うカセットから試料室へのロードと、その逆の試料室からカセットへのウェーハの戻し（アンロード）が従来一方通行であったのに対し、ロードとアンロードを同時に行えるようにしています。このため、約15枚以上/hと従来比で約2倍の高スループットを実現しました。

また、電子銃には低加速電圧でも高い分解能が得られる冷陰極電界放出電子銃を採用し、この電子銃から放出された電子ビームの収束と焦点合わせを行う対物レンズの改良により、1KVの低加速電圧ながら8nmの高分解能を実現し、測長再現精度も0.015μm(3σ)の高水準を確保しています。

その他の特長は、次のとおりです。

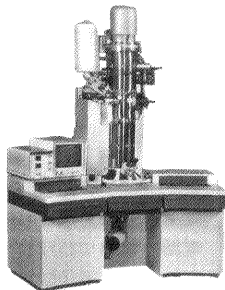
- (1) インライン評価のためウェーハ保護機能として、ウェーハへの電子ビームの照射量を必要最小限に抑えるため、「TVスキャン静止画方式」や「ミニマムドーズシステム機能」。
- (2) S-6000形、S-6100形と同一のコンセプトで作られたソフトウェア体系。
- (3) 主なオプションとして、外部CPUとのデータ通信、SEM像撮影用CRTユニット、ハードコピー用外置きプリンタなど。

(清水 実 記)

製品紹介

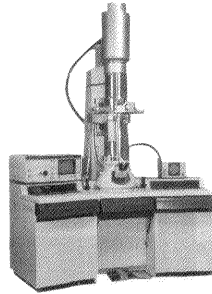
日立透過電子顕微鏡

科学技術の進歩は急速にその加速度を増して来ています。新素材・半導体などの材料研究ばかりでなく、医学、生物学、製薬、食品に代表されるバイオテクノロジー分野の研究・開発においても、いまや最も基本的な研究手段として高性能透過電子顕微鏡は欠かせない研究ツールとなっています。日立では、こうしたお客様の多様な御要望に応えるべく次の様なラインナップを展開しています。これらの装置はコンピュータにサポートされて一段と向上した操作性に加え、常に安定した高性能とさらに充実した高機能を併せ持った最新鋭の透過電子顕微鏡シリーズを形成しています。

HF-2000形
電界放出形電子顕微鏡

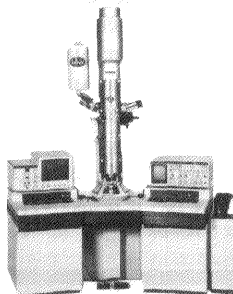
通常の熱電子源に比べて約1,000倍の明るさを持ったFE電子源を搭載。従来の装置では困難であった極微小領域(～1nmD)の元素分析や電子線回析が可能となりました。電子線ホログラフィを使用して極微小領域の磁場観察も可能となりました。

分解能	0.1nm (格子像)
	0.23nm (粒子像)
加速電圧	最高200kV
倍 率	300～1,000,000倍
スポット径	1nm
真空度	電子銃 ～10 ⁻⁸ PA
	試料室 ～10 ⁻⁵ PA

H-9000形
3000kV電子顕微鏡

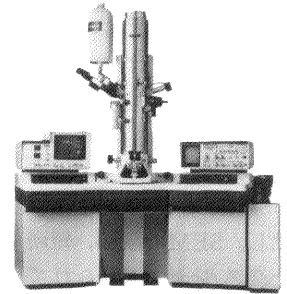
ますます高度化する最先端技術分野のニーズに応える高性能多機能形、どの研究室にも対応可能なコンパクト設計を実現。高分解能・分析など用途により多様なバージョン設定。

分解能	0.1nm (格子像)
	0.18nm (粒子像)
加速電圧	100, 150, 200, 250, 300kV
倍 率	200～1,500,000倍
排気系	独立3系統排気システム
最小プローブ径	0.8nm (～9000NAR)

H-8000形
200kV電子顕微鏡

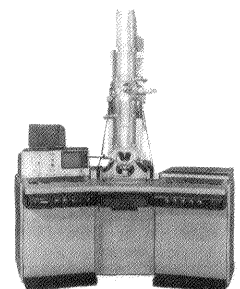
微小領域の分析と高分解能観察を両立して高度化・多様化のニーズに応える汎用形の200kV最新鋭機。高分解能及び多機能バージョンを設定。

分解能	0.14nm (格子像)
	0.199nm (粒子像)
加速電圧	75, 100, 175, 200kV
倍 率	50～1,000,000倍
最小プローブ径	1nm
試料ステージ	ハイパーステージ

H-7100形(bio-TEM)
125kV電子顕微鏡

急激な進歩を続けるバイオテクノロジー。その高度なニーズに高い基本性能と魅力ある機能拡張性で核心に迫るバイオテクノロジー用電子顕微鏡。

分解能	格子像0.2nm (0.14nm)
	粒子像0.45nm (0.3nm)
加速電圧	25, 50, 75, 100, 125kV
倍 率	50～600,000倍
	像無回転, 視野回転機構付
試料ステージ	ハイパーステージ

H-600A形
100kV電子顕微鏡

高性能・高安定・操作容易と三拍子そろった汎用形100kV電子顕微鏡。トップ及びサイドエントリーの両バージョンを設定し、あらゆる分野に対応します。

分解能	0.14nm (格子像)
	0.3nm (粒子像)
加速電圧	25, 50, 75, 100kV
倍 率	100～800,000倍
	明るさリンクのウルトラズーム方式(特許)

製品紹介

V-3000形 日立走査型 トンネル電子顕微鏡

SEMは試料の前処理が簡単、像の理解が容易などの特長を持ち、種々の分野で利用が急速に伸びている。一方、ユーザーのニーズはますます高度化、多様化し、SEMの限界、短所を越えるブレイクスルーが求められている。

STMは分解能に優れ、原子オーダーでの表面の三次元形状観察、および物質的情報の観測ができるが、反面、広い領域を測定できないという欠点を持つ。

V-3000形日立STM-SEMは、SEMとSTMを融合させることにより、表面解析法を一段と高度化、容易化するシステムである。

1. 主な特長

(1) STMとSEMの組み合わせにより、超ワイドレンジ($\times 20 \sim \times 50,000,000$)の表面観察、計測が可能である。

(2) STMで測定する位置をSEMで高精度に選択でき、SEM像とSTM像のマッチングが確実にできる。

(3) 従来のSEM(S-2500CX, S-2700, S-4000)がSEMとしてもそのまま使用可能である。

2. 主な仕様

(1) 測定領域

広域用・原子像用： $9\mu\text{m}^2 / 0.1\mu\text{m}^2$

(2) 走査分解能

広域用・原子像用： $0.15\mu\text{m} / 0.01\mu\text{m}$

(3) 試料寸法

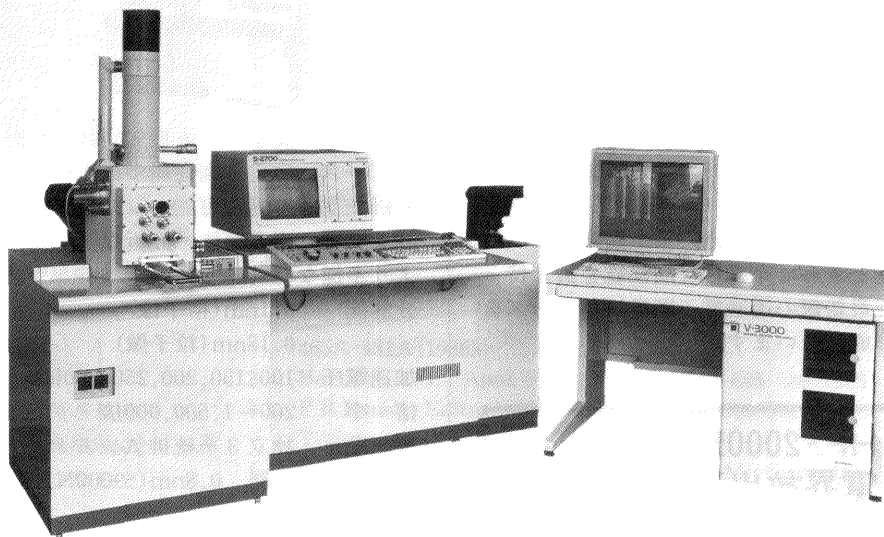
標準試料サイズ($10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 最大)、ステージ移動量($10\text{mm} \times 10\text{mm}$)

(4) 走査速度

$2\text{ms} \sim 8\text{s} / \text{ライン}$, $32 \sim 512 \text{ライン} / \text{フレーム}$

(5) 測定モード

表面形状画像、表面粗さ、断面形状、トンネル電子分光(STS)、電流像(CITS)、V-I特性など



S-2700形日立走査電子顕微鏡と組合せた
V-3000形日立走査型トンネル電子顕微鏡

日製産業株式会社

本社 電話 東京(03) 504-7211
筑波支店 電話 土浦(0298) 23-7391
千葉営業所 電話 千葉(0472) 47-4151
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

札幌支店 電話 札幌(011) 221-7241
北関東営業所 電話 大宮(048) 653-2341
横浜支店 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

仙台支店 電話 仙台(022) 264-2211
西関東営業所 電話 八王子(0426) 43-0081
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

＜編集後記＞

本号では透過電子顕微鏡を使った夢のある応用研究を特集しました。電子顕微鏡室はいわば極微の世界へ案内するカプセルです。生きた先端材料の挙動や宇宙とのかかわりなど、未踏の世界を探索させてくれます。これからの電子顕微鏡による材料のキャラクター化では、特殊環境下で、動的に、高分解能で、しかもEDXやEELS等の分析も同時におこなう事によって初めて、今まで理解できなかった現象の解明や新しい性質の発見がなされるでしょう。

(永田文男 記)

■本ニュースに関するお問い合わせは、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。

○日立計測エンジニアリング株式会社
テクノリサーチセンター

〒312 茨城県勝田市市毛882番地
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

〒105 東京都港区西新橋1-24-14
電話 東京(03) 504-7195(ダイヤルイン)
FAX (03) 504-7756

HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
NOV./DEC. 1990 VOL.33 NO.6

発行 平成2年11月1日(年6回発行)
発行人 塚田勝男
編集人 水谷 隆
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