HITACHI

HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

JUL./AUG. 1991
VOL.34 NO.4

● 目　次 ●

電顕周辺機器特集

ごあいさつ

An Address

湯川　清*

日ごろは日立グループの科学機器をご利用いただき，心からお礼申し上げます。

わが国の研究用機器市場は，科学技術政策や民間企業の研究開発，信頼性向上などへの積極的な投資に支えられて順調に伸張してきました。なかでも私たちが取り扱う電子顕微鏡や分析機器は，素材の科学的な組成や構造，ミクロな形態などを解析評価するための装置として，新素材・複合素材・エレクトロニクス・バイオテクノロジーを中心に，先端技術の研究開発はもちろんのこと品質管理，環境分析，医療用など幅広い分野で特に重要な研究機器となっています。

また製品の技術レベルも，エレクトロニクスやコンピュータの技術を積極的に取り入れた高性能で信頼性の高い分析機器が多数開発され，海外でも高い評価を得られるようになってきました。

私たちは今，新しくユーザーニーズにこたえる高性能な分析機器の開発とあわせて，これらの分析機器をより高度に有効に利用していただくために努力しています。

今回，周辺機器を特集として取り上げましたが，分析のトータルな結果を良くするためには，分析装置本体の性能向上と並行して測定データの解析処理や，目的に最も適した試料前処理法の開発など総合的な性能向上が必要です。このため茨城，東京，京都にラボを設け利用技術の開発を推進しています。

また，広く海外に目を向けますと，これらの周辺機器の中にはユーザーとの共同研究で生まれたユニークな技術や製品も多く，輸出入バランスに協力するためにも，海外の特徴のある商品を積極的に紹介していきたいと思います。

オフィスや生産設備の合理化とか省力化は非常に進んできましたが，今，ラボの効率化が求められています。試料の採取，搬送，前処理から分析計測，データ処理までを統合したシステムを構築するには解決すべき問題も多々ありますが，今後ますます重要性が増すと思われるラボラトリー・オートメーションにも積極的に取り組んでいきます。

最後に，私たち流通を担当するものにとっては，情報の媒介者としての役割が大切であります。新しいニーズとか研究動向を製品開発に反映させることや，ユーザーに新製品の情報を提供することにとどまらず，アフター・サービスを含め分析機器の持つ機能や性能を十分に研究に生かしていただくためにお手伝いができるよう努力したいと考えています。皆様のご支援，ご鞭撻をお願いします。

* 日製産業株式会社　科学システム営業本部　取締役本部長

U.D.C. 552. 23. 08 : 〔543. 423. 8. 087. 9 : 681. 332〕 : 621. 385. 833. 28

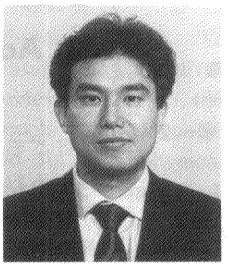
報　文

Kevex-DeltaⅣ（Quantum Detector）を使用した造岩鉱物の化学分析

Electron-Microprobe Analysis of Rock Forming Minerals with Kevex-DeltaⅣ (Quantum Detector).

平島　崇男*　坂野　昇平**

（平成 3 年 3 月 29 日受理）



1．はじめに

我々は地球の構造発達史を解明するために，天然の岩石を物質化学の手法で研究している。物質化学的手法と一口で言っても，その方法は多岐にわたっている。その中でもX線マイクロアナライザーを用いた造岩鉱物の化学分析は，熱力学的解析を天然の岩石あるいは合成された鉱物に適用する際の不可欠な手段である。X線マイクロアナライザー分析法は，使用する検出器の方式により，エネルギー分散法（EDX :energy-dispersive X-ray spectroscopy）と波長分散法（WDX :wave-dispersive X-ray spectroscopy）がある。各々の特徴は合志，佐藤（1989）などの解説書に簡便にまとめられている。我々はEDXシステムの分析時間の早さ・装置の簡便性（安価・保守が容易）等に惹かれて，1980年からKevex-EDX（7000Q）を使用している。EDX方式による分析でも，岩石学の議論に十分耐えるデータが得られているのは，国際学術誌を参照されると明瞭である（例えばHirajima et al., 1988）。

1987年に，我々は画像処理と分析時間のより高速化を目指してKevex-デルタシリーズを導入した。その際，軽元素の分析精度の改善を目指してUTW（Ultra thin window）検出器を採用した。この新しいシステムで造岩鉱物の化学分析を進めるうちに，いくつかの問題点に気づいた。それらの多くはKevex側担当者とその都度協議し解決してきた。この小論ではUTW検出器を用いた定量分析の実際と問題点について紹介する。

2．システム・分析条件

分析に使用しているシステムはHitachi S550電子顕微鏡＋KevexデルタⅣ（UTW検出器）である。電子顕微鏡の取り出し角度は38度，加速電圧は20 kV，Working distance＝15 mmである。取り込みデータの補正処理は，基本的にMori and Kanehira（1984）に従っている。その作業順序は次のとおりである：Si-エスケープピークの補正と低エネルギー電子ノイズの除去，バックグラウンドのモデル化とその除去，incomplete charge補正，ガウス法によるデコンボリューション，標準試料を用いた定量補正である。標準試料には，Na：アルバイトあるいはひすい輝石，Mg：ペリクレース，Al：コランダム，Si：石英，K：合成ガラス，Ca：ディオプサイド，Ti：ルチル，Mn：メタル，Fe：ヘマタイトを用いた。

3．酸素サムピーク

UTW検出器の有効面積はBe窓Si(Li)検出器に比べて小さくなっており，Be窓Si(Li)検出器と同じ条件（加速電圧・

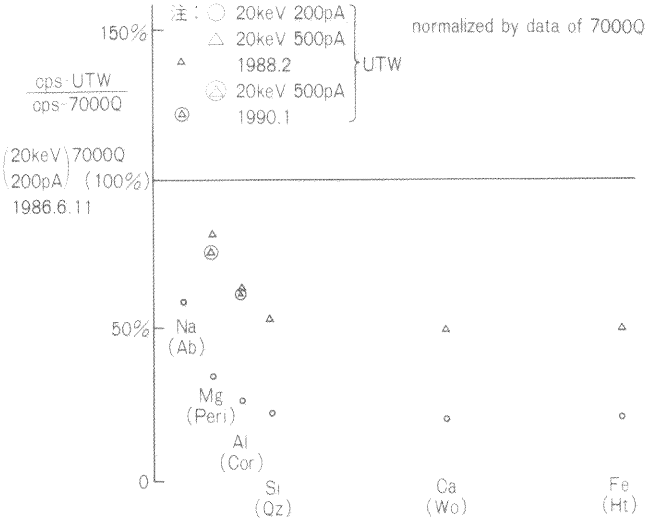


図1　UTW検出器＋デルタ（ver.5.03）とBe窓Si(Li)検出器＋7000Qを用いた場合の主要標準試料の強度比較。

*　京都大学　理学部　地質鉱物学教室　理博
**　京都大学　理学部　地質鉱物学教室　教授　理博

入射電流・取り込み時間）で分析を行った場合，どうしても出力カウントレート（CPS）が減少する。**図1**にUTW検出器とBe窓Si(Li)検出器を用いた場合の主要標準試料の強度比較を示した。UTW検出器のデータは20 kV, 200 pAと500 pA（1988年2月）で取り込み，それらをBe窓Si(Li)検出器のデータ（1986年6月：新規納入から6年後に20 kV, 200 pAで測定）で規格化してある。20 kV, 200 pAのデータを比較すると，UTW検出器で取り込んだSiよりも重い元素の出力カウントレートはBe窓Si(Li)検出器の約$\frac{1}{5}$になった。（**図1**）。この原因はUTW検出器の有効面積が，フィルタを装着したために実際には6 mm^2 しかなく，Be窓Si(Li)検出器のそれの約$\frac{1}{5}$になっているからである。

20 kV, 200 pA, 200 sの取り込み条件で得られたスペクトルは，定量分析に十分な強度ではなかったので，出力カウントレートを増やすために入射電流か取り込み時間を増やす必要がある。我々の研究室で行っているデルタシリーズのルーチンプログラム（後述）では，9元素の補正に約2分20秒を要している。7000Qを用いたときは同様の補正に5分以上要しており，補正時間の短縮がデルタシリーズを購入した理由の一つであった。しかし，測定時間を200 s以上にするのでは新ソフトウェアの利点が損なわれる。入射電流値を大きくするとサムピークの問題が生じる。サムピークとはX線検出器に同時に入った2種類の信号（エネルギーは同じであっても，異なっていてもよい）が足し合わされて，特性X線のエネルギー位置とは異なる場所に独立なピークとして出現する現象である。例えば，出力カウントレートが大きい状況で，石英を測定すると，SiのK α線＝1.74 kVの2倍のエネルギー位置に小さなピークが現れる。これがSiのDouble peakである。Be窓Si(Li)検出器の場合はDouble peakの補正だけに注意すればよかったが，UTW検出器ではDouble peak以外に酸素サムピークが顕著に出現することを見いだした（**図2**）。我々が取り扱う珪酸塩鉱物の大半には酸素が40-50 wt%含まれている。UTW検出器を用いて珪酸塩鉱物を定量するには酸素サムピークの出現をできるだけ小さくし，分析に十分な出力カウントレートを得る必要がある。標準試料のコランダム（Al_2O_3）を，I（入射電流：pA）×S（積算時間：s）＝一定（2×10^5 pA・s）・パルスプロセッサの時定数＝12 μsで測定した結果400 pA以上の入射電流でアルミニウム-酸素のサムピークを視認できた。その見掛けの強度は入射電流値を大きくするとともに増加した。200 pA×1,000 sの測定では酸素サムピークは視認できなかったが，定量に十分な強度を得るのに400 s以上の測定が必要であり，ルーチンワークとしては非現実的である。

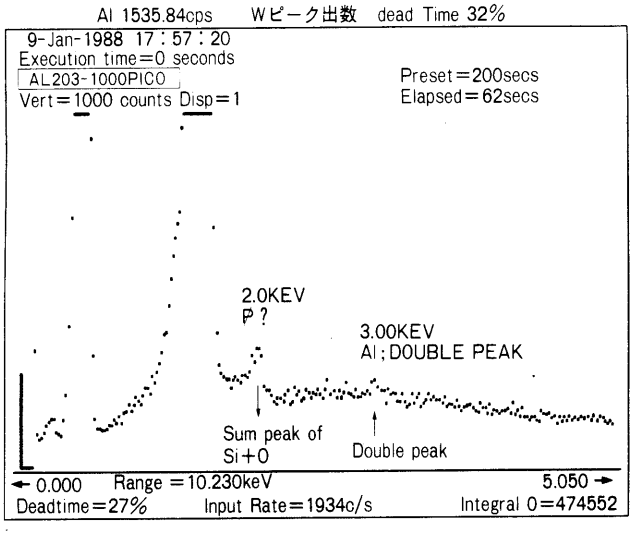


図2　UTW検出器にて出現する酸素サムピークとダブルピーク。コランダム（Al_2O_3）の例。

表1

(a) Al_2O_3 における入射電流値とサムピークの出現関係
（時定数＝12μs）

入射電流 (pA)		取り込み時間 (s)	Dead time (%)	O+Al sum peak	Al-double peak
1	200	1,000	10～14	×	×
2	400	500	15～17	○	×
3	600	333	21～24	○	○
4	800	250	27～28	○	○
5	1000	200	31～34	○	○

○：視認できる。　×：視認できない。

(b) サムピークの強度と時定数の関係
（MgO, 200pA）

時定数 (μs)	Top of Mg-Ka (A) (cps)	Top of O+Mg (B) sum peak	B/A
12	28,667	134	0.47
7.5	28,457	95	0.33
4.5	27,356	84	0.31
3	24,984	66	0.26
1.5	20,638	26	0.13

次に，IとSを一定にしてパルスプロセッサの時定数を変えた測定では，時定数を短くすると見掛けの酸素サムピーク強度は低下した（**表1**）。どの時定数を選択するかはピーク分解能との兼ね合いでもある。いろいろな条件で測定した結果，酸素サムピークの影響を小さくして定量分析を行うための条件として，加速電圧＝20 kV，入射電流＝500 pA，測定時間＝200 s，時定数＝4.5 μsを採用した。この条件では，Be窓検出器を使用した従来の分析に比べて，Alよりも重い元素の強度は60-50 %になっているが，Mgの相対強度は80 %，Naの強度は以前より増加した。1990年1月の測定では，Na強度は1988年2月の測定に比べて13 %減少したが，Mgより重い元素の出力強度は2年前とおおむね同じであった。したがって，Naに関しては初期の目的を達成できた。

4．定量分析の実際

Kevex-EDXプログラムの利点の一つは，数あるEDX分析ソフトウェアの中でもユーザー側で自由に選択できるファクタが多い点である。しかし，これは測定者間での個人誤差がかなり入り込むことをも意味する。

我々の研究室で採用している定量分析ルーチンプログラムを**表2**に示す。1行目はエスケープピークと1.3 keV以下

表2　定量補正ルーチンプログラム

```
PRO/ESC , REC/BACK , BKG , BACK/NORM , 2 , GRT , PRO/SUB ,
BAC/AUT/OX , PRO/SUB ,
REC/OVER/STAN , CA-PR , CA-P , PRO/ADD , 1 , 0 , -1 , 1 ,
REC/OVER/STAN , SI-PR , SI-P, PRO/ADD , 1 , 0 , -1 , 1 , REC/OVER/STAN ,
AL-PR , AL-P , PRO/ADD , 1 , 0 , -1 , 1 , REC/STAN , MG-PR , MG-P ,
PRO/ADD , 1 , 0 , -1 , 1 , BAC/CLE , BAC/SUB ,
REC/WIN , WIN , DEC/GAU/AUT , STD ,
QUA/ZAF/OX/PRI/TYP
```

の電子ノイズの除去を行っている。電子ノイズの形状はTiO_2の実測スペクトルから推定した台形形のモデルピーク(プログラム中のBKG)を測定試料のノイズレベルに規格化して除去するものである。Be窓Si(Li)検出器の場合は1.2 keV以下には余計なピークは出現しないが，UTW検出器の場合，大きな酸素K線ピークとその低エネルギー側に試料表面の導通のために蒸着した炭素の小さなピークが現れる。Feを含んだ試料では酸素ピークの高エネルギー側にL線ピークが出現する。そのために，規格化するエネルギーバンドの選択は難しくなっている。我々は酸素K線と炭素K線の間，あるいは鉄L線とナトリウムK線の間でノイズ強度が最低になる，数チャンネルで電子ノイズの規格化を行っている(**図3**)。

2行目はバックグラウンドの規格化と除去である。バックグラウンドの最適条件は，試料の平均原子番号に応じて補正係数を変えることによって得られる。

3～6行目はincomplete chargeの補正(Mori and Kanehira, 1984)である。2行目までの操作で得られたピークは正規分布に低エネルギー側のすそ野形のノイズを持った形である(**図4**)。Incomplete chargeの補正を行わないと，このノイズは低エネルギー側の隣接元素に加算される。一般に珪酸塩ではMg, Al, Si, CaについてIncomplete chargeの補正の必要がある。Caに対するIncomplete chargeの補正は，Kを含まない場合は省略してもよい。Incomplete chargeの補正用の元素Xのモデルピークとして，各標準試料ごとに，バックグラウンド除去後のモデル正規分布(X-P)と，それに低エネルギー側ノイズを加算したピーク(X-PR)を作成した。モデファイアREC/OVER/STANは元素Xのincomplete chargeの補正用モデルピークを，未知試料の元素Xの強度に規格し，低エネルギー側のノイズを見積る作業である。

7～8行目はガウス法によるデコンボリューションと標準試料を用いた定量補正である。

5．Kevex-デルタシリーズによる定量分析

表3，4に主要珪酸塩鉱物の湿式法・波長分散法・エネルギー分散法(UTW検出器)による分析結果を示す。**表3**に示したエネルギー分散法による分析結果は，Quantex program Ver.5.03で補正した。このプログラムによる補正では，以下に述べるように，一部の鉱物の定量に問題点があった。現在我々が使用している補正プログラムはVer 5.03を基礎に改良を加えたものである(Ver.5.JK)。改良形補正プログラムでの分析結果を**表5**に示した。

ざくろ石(FS02)・単斜輝石(KH-1)・珪線石・アルバイトのUTW検出器＋Quantex program Ver.5.03での分析結果を，それぞれの湿式法あるいは波長分散法のデータと比較した(**表3**)。それらはSiがやや過剰に見積られる傾向を示したものの，概ね測定誤差の範囲で良い一致を示した。単斜輝石(Diopside)，カンラン石の分析でも，理想化学式に近い分析結果を得た。しかし，平均原子番号が15を越える鉱物では，Siが理想化学式から測定誤差以上に過剰に見積られていた。例えば，ざくろ石は無水の珪酸塩でその化学式は$(Ca, Fe, Mn, Mg)_3Al_2Si_3O_{12}$である。Ca, Fe, Mn, Mg間には置換関係があるが，酸素＝12に対してSiは3以下である。平均原子番号が15以下のざくろ石(FS02)では理想式に近いが，平均原子番号が15を越えるざくろ石では3.03＜Si＜3.08となり，Si過剰となっている。(例えば，YBB7，BB7)。これらざくろ石分析結果の半数は国際誌に発表する際には，再測定を要求されるレベルにある(例えばMottana(1986)の基準はSi＜3.06)。

(1)　平均原子番号の大きな鉱物でSiが過剰に見積られる原因

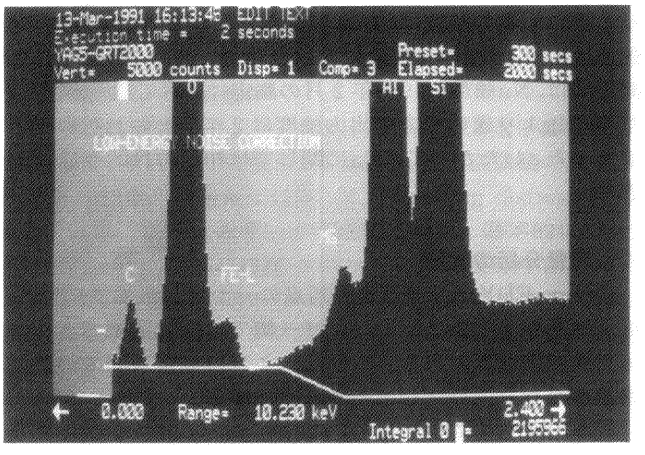


図3　ルーチン分析の際の1.3KeV以下の電子ノイズ・モデル化の例。

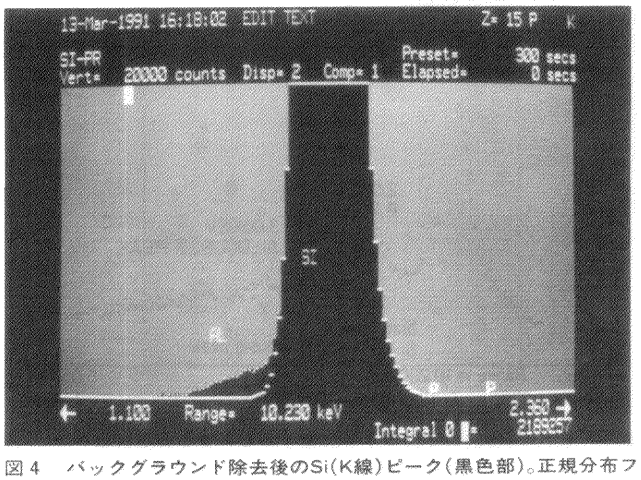


図4　バックグラウンド除去後のSi(K線)ピーク(黒色部)。正規分布フィットの低エネルギー側に裾野形のノイズが残る。

表3 主要珪酸塩鉱物の湿式法・波長分散法(WDX)・エネルギー分散法(UTW検出法)による分析値

	ざくろ石 FS02			単斜輝石 KH-1			カンラン石	
検出器		UTW	UTW		UTW	UTW	UTW	UTW
プログラム		8000	7000		8000	7000	8000	7000
	湿式			WDX				
SiO_2	41.25	41.46	40.59	49.57	49.80	49.26	40.32	40.57
TiO_2	0.25	0.13	0.14	0.82	0.77	0.81	—	—
$Al2O_3$	23.16	23.20	23.05	8.74	8.74	8.79	—	—
FeO	9.33	9.22	9.33	6.05	5.84	6.03	11.53	11.52
MnO	0.19	0.24	0.25				—	—
MgO	13.16	13.53	13.29	15.66	15.29	15.45	47.53	47.67
CaO	12.62	12.35	12.91	17.90	17.78	18.03	—	—
Na_2O				1.02	1.09	0.89	—	—
Total	99.96	100.15	99.57	99.46	99.33	99.25	99.39	99.57
O=	12			6			4	
Z=	14.0			14.1			13.2	
Si	3.001	3.007	2.974	1.809	1.822	1.808	1.001	1.003
Ti	0.014	0.007	0.008	0.023	0.021	0.022	—	—
Al	1.986	1.983	1.990	0.376	0.377	0.380	—	—
Fe	0.568	0.559	0.572	0.185	0.179	0.185	0.239	0.238
Mn	0.012	0.015	0.015				—	—
Mg	1.428	1.463	1.451	0.852	0.834	0.845	1.759	1.756
Ca	0.984	0.960	1.014	0.700	0.697	0.709	—	—
Na				0.072	0.077	0.063	—	—
Total	7.992	7.994	8.024	4.017	4.007	4.012	2.999	2.997

	珪線石 (Al_2SiO_5)			アルバイト ($NaAlSi_3O_8$)		
検出器		UTW	UTW		UTW	UTW
プログラム		8000	7000		8000	7000
	WDX			湿式		
SiO_2	37.13	37.80	36.66	68.69	68.68	67.61
Al_2O_3	62.16	62.67	62.36	19.43	19.56	19.80
Fe_2O_3	0.41	0.49	0.12			
Na_2O				11.68	12.07	11.70
K_2O				0.18	0.20	0.18
Total	99.70	100.89	99.14	99.98	100.51	99.28
O=	5			8		
Z=	12.1			12.2		
Si	1.001	1.012	0.998	3.000	2.987	2.977
Al	1.984	1.976	2.001	1.000	1.003	1.027
Fe	0.008	0.008	0.003			
Na				0.989	1.018	0.999
K				0.010	0.011	0.010
Total	2.998	2.996	3.002	4.999	5.019	5.013

	ざくろ石					単斜輝石	
	BB7	YBB7-GRT16		YBB7-GRT29		DIOPSIDE	
検出器	UTW	UTW	UTW	UTW	UTW	UTW	UTW
プログラム	8000	8000	7000	8000	7000	8000	7000
SiO_2	37.95	37.52	36.70	37.45	37.22	56.04	55.83
Al_2O_3	21.10	20.97	21.04	21.11	21.70	—	—
FeO	24.24	19.43	19.24	24.52	24.70	1.23	0.88
MnO	14.61	20.63	20.24	14.29	14.19	—	—
MgO	1.42	0.68	1.63	1.42	2.30	17.43	18.00
CaO	1.21	1.35	1.42	1.37	1.28	25.83	26.01
Total	100.53	100.56	100.26	100.18	101.39	100.51	100.72
O=	12	12		12		3	
Z=	16.7	16.8		16.8		13.9	
Si	3.051	3.036	2.981	3.028	2.972	1.008	1.002
Al	1.999	2.000	2.014	2.012	2.042	—	—
Fe	1.630	1.315	1.306	1.658	1.650	0.014	0.013
Mn	0.995	1.414	1.392	0.979	0.960	—	—
Mg	0.170	0.082	0.197	0.171	0.273	0.467	0.482
Ca	0.104	0.117	0.123	0.119	0.110	0.498	0.500
Total	7.949	7.954	8.013	7.966	8.007	1.997	1.997

O：化学式中の酸素数　Z：平均原子番号(S_iO_2=12.5、T_iO_2=19.2、Al_2O_3=11.8、FeO=24.0、MnO=23.2、MgO=11.2、CaO=18.3、Na_2O=10.6、K_2O=18.1) 補正プログラム 8000=Quantex Ver. 5.03、7000=Magic V、

が，UTW検出器に起因しているのか，デルタシリーズのプログラムに原因しているのかを調べるために，UTW検出器で取り込んだスペクトルを7000Q・Magic Vで補正計算した。

(a) SiO_2, Al_2O_3, MgO, $CaSiO_3$, Fe_2O_3に対して，UTW検出器-7000Qの組合せで20 keV, 500 pA, 500 sで取り込んだスペクトルをBe窓Si(Li)検出器-7000Qで20 keV, 200 pA, 200 sで取り込んだスペクトルと比較した。同一標準試料から得た2種のスペクトルを2-4 keVの領域で規格化し，バックグラウンドの形状の違いを考察した。すべての標準試料において，2 keVより高エネルギー側のバックグラウンドは概ね一致しているが，Siより低エネルギー側のバックグラウンドは常にUTW検出器で得たスペクトルのほうが高かった。これは7000Qのバックグラウンドの理論計算がUTW検出器に完全に対応していないためであろう。実際の分析では，バックグラウンド補正係数を変えて，best fitに近いバックグラウンドを作成している。

(b) UTW検出器＋7000Q，UTW検出器＋デルタで取り込んだ標準試料の強度を以下に示す。測定した試料はSiO_2, Al_2O_3, MgO, $CaSiO_3$, Fe_2O_3である。おのおのの$K\alpha$線のCPS値のうちUTW検出器＋デルタのデータはVer.5.03で計算した。これらの測定条件は加速電圧20 keV，入射電流500 pAである。UTW検出器＋デルタのパルスプロセッサの時定数＝4.5 μsである。UTW検出器＋7000Q/UTW検出器＋デルタで得られたcps値の比は，軽元素から重元素まで1.30～1.32の範囲で一定している。このことから，単一スペクトルのINPUT信号に対しては，UTW検出器＋7000QおよびUTW検出器＋デルタの両システムは非常によい再現性を持っているものと判断できる。

	SiO_2,	Al_2O_3,	MgO,	$CaSiO_3$,	Fe_2O_3	
UTW＋7000Q	1,076	1,023	884	634	651	(1989/1/05)
UTW＋8000	800	782	676	481	500	(1988/11/01)
比	1.309	1.308	1.308	1.318	1.302	

(c) UTW検出器＋デルタ(Ver.5.03)で測定した珪酸塩鉱物を，UTW検出器＋7000Qで再測定した(**表3**)。比較した分析値は各鉱物試料の近傍を分析している。UTW検出器＋7000Qの分析では平均原子番号の大きな鉱物(>15)でもSiの過剰は生じておらず，鉱物の化学式もUTW検出器＋デルタの分析に比べてより理想的である。平均原子番号が小さな鉱物(15<)では，7000Qでもデルタでもほぼ同じレベルの結果を得ている。

以上のことから，UTW検出器＋デルタシステムにおける定量上の問題の多くは検出器にではなく，ソフトウェアに起因すると推定した。

(2) Quantexプログラムの改良

Kevex社 J.Konopka氏の協力でデコンボリューション・ピークの$K\alpha 1/K\alpha$, $K\beta 1/(K\alpha+K\beta 1)$の比を各鉱物・標準試料の間で検討した。7000Qシステムでは前記の値は常に一定であるが，8000システムでは，最少自乗法でその比を決めるために，それらの値はデコンボリューションごとに異なっていた。同一スペクトルでもバックグラウンドの設

表4

(a) Kal/Ka、Kbl/(Ka+Kbl) Ratio FOR 7000Q+UTW

Kal/Ka Kbl/(Ka+Kbl)	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K
SiO_2	0.6654								
	0.0283								
TiO_2		0.6635							
Al_2O_3			0.6655						
			0.0183						
Fe_2O_3				0.6622					
Fe_2SiO_4	0.6654			0.6623					
	0.0283								
Mn					0.6624				
Mn_2SiO_4	0.6652				0.6626				
	0.0283								
MgO						0.6657			
						0.0104			
$CaSiO_3$	0.6653						0.6640		
	0.0283								
$CaMgSi_2O_6$	0.6655					0.6656	0.6640		
	0.0283					0.0104			
$NaAlSi_3O_8$	0.6653		0.6659					0.6629	0.6644
	0.0283		0.0183					0.0046	(*)
$NaAlSi_2O_6$	0.6653		0.6657	0.6620			0.6638	0.6658	
	0.0283		0.0183	*			*	0.0046	
GLACE2	0.6654					0.6657	0.6638		0.6641
	0.0283					0.0104			0.0696
GARNET	0.6655	0.6637	0.6652	0.6622	0.6624	0.6657	0.6642		
	0.0283	*	0.0183		0.0951	0.0104			
	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K

(b) Kal/Ka、Kbl/(Ka+Kbl) Ratio FOR delta Ⅳ (ver.5.03)

Kal/Ka Kbl/(Ka+Kbl)	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K
SiO_2	0.6540								
QZ-425	0.0278								
TiO_2		0.6632							
		0.0841							
Al_2O_3			0.6532						
			0.0048						
Fe_2O_3				0.6585					
				0.0856					
Mn					0.6645				
					0.0856				
MgO						0.6653			
$CaSiO_3$	0.6481						0.6638		
	0.0185						0.0805		
$NaAlSi_3O_8$	0.6651		0.6663					0.6653	0.6637
	0.0285		0.0065						(*)
$NaAlSi_2O_6$	0.6608		0.6653	0.6860			0.6670	0.6658	
	0.0162		0.0065	*			*		
$K_2Cr_2O_7$									0.6640
									0.0749
CPX	0.6652		0.6654	0.6621		0.6656	0.6638	0.6657	
KH-1-1000S	0.0161	*	0.0065	0.0864			0.0809		
Al_2SiO_5	0.6651		0.6653	0.6679					
	0.0162		0.0065	0.0752※					
OLIVINE	0.6576			0.6623		0.6657			
OL-1220	0.0129			0.0913					
GARNET	0.6651		0.6653	0.6620	0.6623	0.6657	0.6635		
	0.0279		0.0065	0.0868	0.0865				
YAF19-GRT11									
	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K

定条件を変えただけで変化した(**表4**)。上記の真の値は判っていなくても，それらは物理学的に一定として取り扱うべきであろう。

Ver.5.03では$K\alpha$を標準試料のX線強度として採用しているが，我々はKonopka氏に依頼して，$K\alpha+K\beta$を標準試料のX線強度とするようプログラム(Ver.5.JK)を変更した。この変更は，$K\beta/K\alpha$比が大きいCa以上の元素の定量性に大きく影響する。

$K\alpha+K\beta$方式で補正した結果を**表5**に示す。平均原子番号の大きな鉱物の分析は，化学式ベースでは以前の$K\alpha$方式に比べて著しく改善した。平均原子番号の大きなざくろ石(>15)では$2.99<Si<3.03$の範囲に収斂するようになった。平均原子番号の小さな鉱物では，$K\alpha$方式でも，$K\alpha+K\beta$方式でも同じレベルの分析結果であった。

以上のように$K\alpha+K\beta$方式の補正プログラムを使用することによって，鉱物のルーチン分析としては十分な精度を得ることができるようになった。本稿に紹介できなかった主要鉱物の分析値は，黒雲母は池田(1990)，オンファス輝石・角閃石・白雲母はHirajima et al.(1990)，Hirajima et al.(in press)，ひすい輝石はErnst and Banno(in press)を参照されるとよい。

6．まとめ

上記のように測定条件・ソフトウェアの改良を加えることにより，UTW検出器+Kevexデルタシリーズを用いて

表5 主要珪酸塩鉱物の(UTW検出器)による分析値
Ka=Quantex Ver. 5.03、$K\alpha+K\beta$=Quantex Ver.5.JK、

	EC5-Grt2		カンラン石		DIOPSIDE		単斜輝石	
方　式	$K\alpha$	$K\alpha+K\beta$	$K\alpha$	$K\alpha+K\beta$	$K\alpha$	$K\alpha+K\beta$	$K\alpha$	$K\alpha+K\beta$
SiO_2	37.62	37.50	40.32	40.72	56.04	54.89	49.80	50.02
TiO_2	—	—	—	—	—	—	0.77	0.83
Al_2O_3	21.25	21.47	—	—	—	—	8.74	8.43
FeO	34.04	34.68	11.53	11.66	1.23	1.00	5.84	5.88
MnO	2.69	2.96	—	—	—	—	—	—
MgO	2.71	2.83	47.53	48.04	17.43	17.21	15.29	15.21
CaO	0.85	0.86	—	—	25.83	27.00	17.78	18.77
Na_2O	—	—	—	—	—	—	1.09	1.09
Total	99.15	100.29	99.39	100.41	100.51	100.11	99.33	100.22
O=	12		4		3		6	
Z=	16.6		13.2		13.9		14.1	
Si	3.040	3.008	1.001	1.001	1.008	0.997	1.822	1.820
Ti	—	—	—	—	—	—	0.021	0.023
Al	2.024	2.030	—	—	—	—	0.377	0.361
Fe	2.301	2.327	0.239	0.240	0.014	0.015	0.179	0.179
Mn	0.184	0.201	—	—	—	—	—	—
Mg	0.326	0.338	1.759	1.759	0.467	0.466	0.834	0.825
Ca	0.074	0.074	—	—	0.498	0.525	0.697	0.731
Na	—	—	—	—	—	—	0.077	0.077
Total	7.949	7.978	2.999	3.000	1.997	2.003	4.007	4.016

も，珪酸塩の定量分析が十分行えるようになった。軽元素（Na）の出力カウントレートが従来の使用機器より向上した点はUTW検出器の大きな威力である。また分析時間が7000Qより格段に高速化した点も大きな魅力である。その反面，定量精度に関してはQuantexプログラムよりMagic Vのほうがより完成されているように感じた。それは多分デコンボリューション・プログラムに起因していると思われる。我々一般ユーザーとしては，Quantexプログラムのさらなる改良を切望する。

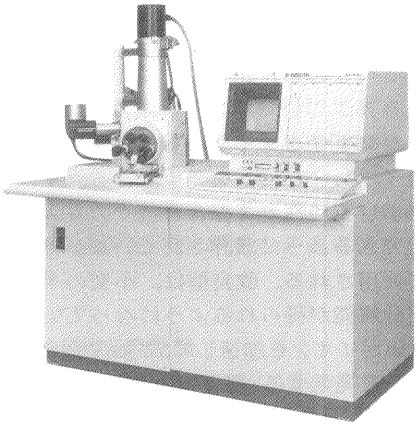
終わりに，本研究を進める上でKevex社のJ.Konopka氏，日製産業㈱の世渡氏をはじめ多数の各位からご協力を頂いた。当研究室の森　健博士に技術的な問題で討論して頂き，また大学院生の野坂俊夫博士・池田剛君には珪酸塩鉱物の分析で協力を得た。さらに東北大学の青木謙一郎教授，熊本大学の小畑正明博士には天然鉱物の分析値をお教え頂いた。以上に記した方々に対し感謝する。

参考文献

1）Ernst，W. G.，and Banno，S.，:Neoblastic jadeitic pyroxene in Franciscan metagreywakes from Pacheco Pass，central Diablo Range，California，and implications for the inferred metamorphic P-T trajectory. New Zealand Jour. in press(1991)
2）合志陽一・佐藤公隆編：エネルギー分散型X線分析，半導体検出器の使い方，日本分光学会　測定法シリーズ18，学会出版センター(1989)
3）Hirajima，T.，Banno，S.，Hiroi，Y.，and Ohta，Y.，:Phase petrology of eclogites and related rocks from the Motalafjella high-pressure metamorphic complex in Spitsbergen（Arctic Ocean）and its significance. Lithos，22，75～97(1988)
4）Hirajima，T.，Ishiwatari，A.，Cong，B.，Zhang，R.，Banno，S.，and Nozaka，T.，:Coesite from Megzhong eclogite at Donghai county northeastern Jiangsu，China. Min. Mag.，54, 579-583.(1990)
5）Hirajima，T.，Zhang，R.，Li，J.，and Cong，B.，:Petrology of nyboeite-bearing eclogite in the Donghai area，Jiangsu Province，eastern China. Min. Mag.，in press.
6）池田　剛，：黒雲母のTi端成分組成―柳井地域領家変成岩類中の黒雲母のTi置換―岩鉱，85，357～363(1990)
7）Mori，T.，and Kanehira，K.，:X-Ray energy soectrometry for electron-prove analysis. Jour. Geol. Soc. Japan，90，271～285.(1984)
8）Mottana，A.，:Crystal-chemical eveluation of garnet and omphacite microprobe analyses:Its bearing on the classification of eclogites. Lithos，19，171～186(1986)

新製品紹介

S-2250N形 日立走査電子顕微鏡



走査電子顕微鏡は，形態観察になくてはならないツールとして，あらゆる分野の第一線で活躍しています。

通常の観察法では，非導電性試料にはあらかじめ導電性物質の蒸着といった試料前処理が必要となります。しかし，近年その試料前処理も行わず，生の状態を直接観察したいという要求が高まり，低真空観察法が注目を浴びています。このようなニーズに対応するため，信頼性や操作性の点で定評のある汎用SEMに低真空モードを組み込んだ走査電子顕微鏡〝S-2250N〟を製品化しました。

真空操作パネル

低真空モードは次のような観察対象物で威力を発揮します。

(1)　非導電性試料

(2)　植物や昆虫など，水分，油分を含む試料

(3)　セメントなどのアウトガスの多い試料

(4)　物的証拠品や遺跡などの発掘物など人工的に手を加えられない試料

本装置の低真空モードでの主な特長は次のとおりです

(1)　強力な真空排気系を組み込み，試料近傍の低真空圧力の他の高真空領域への影響を抑えています。

(2)　高真空モード/低真空モードがワンタッチで切換できます。

(3)　低真空圧力範囲は1.3～270 Paとワイドに可変ができ，試料に適した任意の真空度が選べます。なお，真空度は直接メータで確認できます。

(4)　高感度の大形プラスチックシンチレータ検出器で反射電子を検出し，像表示などの機能は汎用SEMで好評の自動化機能がそのまま生かされています。

(5)　X線分析はEDX，WDXが同時装着できる構成になっておりますので，効率の良い観察と分析が可能です。

（久保木　健三　記）

U.D.C.〔621. 9. 048. 7 : 537. 534. 9〕 : 〔620. 187. 3 : 620. 115. 5〕

解　説

精密イオン・ミリング・システム(PIMS)－TEM試料作製用集束イオン・ビーム装置

Precision Ion Milling System (PIMS)— A Focused Ion Beam Instrument for TEM Specimen Preparation

R. Alani*　J.S.Jones*　P.R.Swann*

(平成 3 年 3 月 30 日受理)

1. 緒　言

イオン・ミリングは，種々の材料から透過電子顕微鏡(TEM)用試料を作製するのに広く使われている。従来，イオン・ミリングは全幅が数百ミクロンのガウス分布を持った幅広いイオン・ビームを，最大幅の半分(FWHM)だけ試料の表面に照射して行っていた。通常，イオン・ミルは広い面積を位置的に不正確にミリングして，大きな薄膜を作っている。予め決められた部位をミリングする場合，一般に試行錯誤を繰り返して行うため，試料をイオン・ミルで薄くする過程でTEMで何度か出来具合を調べる必要があった。そのため，試料を何度かイオン・ミルやTEMの試料ホルダーに装塡したり，それから取り外したりしなければならず，試料を傷付けることもあった。もし可能なら，傷付きやすい試料を試料ホルダーから外さずに，試料の特定部分だけを選択的にシニングすることが望ましいのは言うまでもない。材料を選択的にミリングできるという，集束イオン・ビームの能力を使って，TEM試料を局部的にシニングするため[1]，新しいミリング・システムを開発してほしいという要望が出された。特に，Gatan Inc.は，精密イオン・ミリング・システム(PIMS)と呼ばれる集束イオン・ビームを使う装置を，1984に開発した。このPIMSは，生産を開始してから今まで種々のTEM試料に使われている[2)~7)]。しかし，PIMSの分解能を上げてほしいという要望が出されたため，最初の設計を多くの面で改良して，分解能を向上した。この改良によって，プローブが細くなっただけでなく，像の品質とミリング性能が向上した。

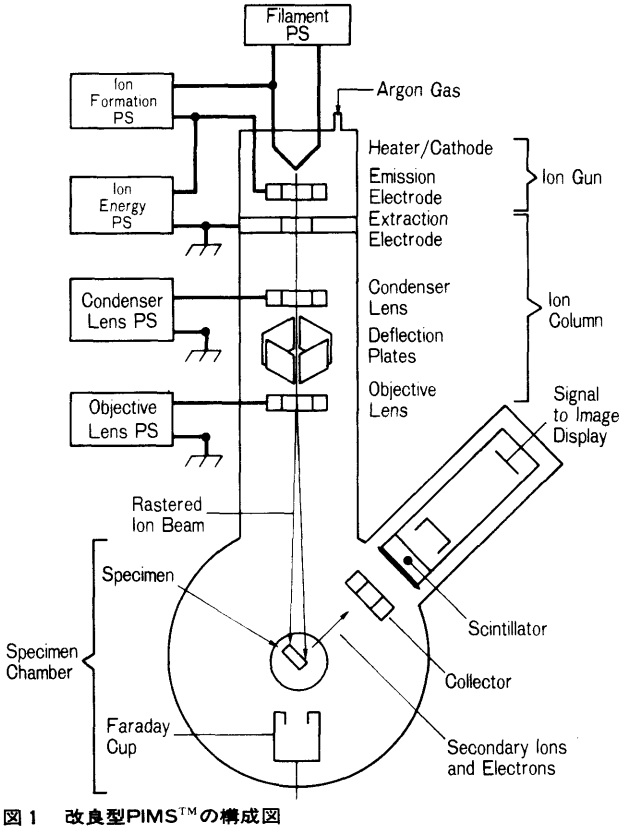


図 1　改良型PIMS™の構成図

2. システムの説明

Gatan Inc.のPIMSは，TEMで調べるのには厚すぎる試料の特定の部分を，局部的に結像しミリングするために開発された。結像の面から見ると，PIMSは走査イオン顕微鏡であり，像は走査電子顕微鏡(SEM)と同様な方法で形成される。これらは主として，ワーク・チャンバー，走査および結像システム，イオン流測定，真空およびガス制御系から構成されている。

図 1 に，PIMSの単純化されたワーク・チャンバーを示す。ワーク・チャンバーは，イオン源，イオン・カラムおよび試料室の 3 主要部分から成っている。イオン銃は電子衝撃を利用してイオンを発生するタイプのものを使用しており，高エネルギーのイオン・ビームを発生できる。イオン源は，酸素，窒素および不活性ガスを含む種々のガスを使って，イオンを発生できるように設計されているがアルゴンが標準ガスとして使用される。改良型は，小型のイオン源を使って，優れた分解能が得られるようになっている。

エクストラクター電極がイオンを加速して，1 keVから10 keVの範囲のエネルギーを発生する。静電コンデンサー・レンズ(非対称アインセル型レンズ)が，エクストラクターの下にあり，イオン・ビームのプローブサイズをコントロールしている。6 種類のプローブサイズを選ぶことができる。ビームを走査するため，コンデンサー・レンズの後に一組の偏向板が取り付けられている。対物レンズの役目を果たすもう 1 枚の非対称アインセル型レンズは，イオン・カラ

* Gatan Inc.

ムの底付近に置かれており，イオン・ビームを試料表面で集束させる。改良型PIMSは，焦点距離の短い対物レンズを使用しているため，分解能を向上することができた。

試料室を球状にしたので，サイドエントリー式TEM試料ホルダーを，ロードロック機構を通して入れられる。そのため，試料を必要に応じてホルダーから外さずにTEMとPIMSの間で移し替えができ，精密にミリングできるようになり試料を傷付けることがなくなった。試料に影を作らずにイオン・ビームの入射角を80°（ミリング角は10°）まで傾けられるTEM試料ホルダーを製作した。安定度を増しながらドリフトを最少限度に抑えるため(＜3 μm/h)，試料用ユーセントリック・ステージが新しく設計された。ファラデー・カップを試料室の底に設けたので，ナノアンメータと一緒にイオン・ビーム流を測定できる。このカップを使って，ミリング中にTEM試料を通過する一次イオンのあらゆる部分を検出し，ミリングを終了させることもできる。

試料の上にある検出器でとらえた二次電子(SE)あるいは二次イオン(SI)のいずれかを使って，試料のCRT像が形成される。イオン源は電子源よりも暗いため，低速度の走査結像システムを使う必要がある。そのため，PIMSではイオン・カラム結像システムからデジタル像を入力できるフレームストアを使っている。ラスター・スキャンを通して，イオン・ビームを試料全面にわたって動かして，デジタル像を入力するが，像の読取り，記憶および表示も同時に行われる。フレームストアは，「像」モードのとき，像を連続的に更新するが，「面積」モードのときには，ミリングの対象部分が特定でき，CRTモニター上で明るく輝く窓として表示される。「ミリング」モードになると，その部分だけがミリングされる。この明るく輝く窓の寸法やアスペクト・レシオは，調節できる。スポット・サイズ，keV，倍率あるいは試料の傾斜を変えたとき，自動明るさ調整回路が像の明るさを調節する。改良の結果，プローブが細くなり像を暗くする効果が減って像質が向上し，また，イオン流の密度が高くなりミリング速度が速くなった。

PIMSの真空システムは標準的なUHV技術を採用している。ベーキング可能なステンレス・スチールのワーク・チャンバーは，ロータリー・ポンプによって背圧排気されるターボ分子ポンプで排気されている。改良型ではターボ・ポンプは台板の下に取り付けてある。この改良により像質を低下させる可能性がある漂遊磁場の影響を除くことができるようになった。チャンバー内の圧力は，10^{-9} Torrまで測定できる。改良型ではアルゴンの流れを制御するため，イオン源の近くに精密な非導電性ガス計量バルブが付いている。

3．PIMSの性能

ミリングと結像は，PIMSの二つの主要な機能である。これらの機能は主としてプローブサイズに依存し，例えば，高品質の像が必要な場合には，ミリング速度を下げ(イオン流の密度を下げる)，また品質が低くてもよい場合には，ミリング速度を速くするなど，それぞれ相互的関係にある。したがって，実際上は中間サイズのプローブを選んで妥協を図るか，または結像のために最小寸法のプローブを選ぶか，あるいはミリングのために大きなプローブを選ぶかする。PIMSは最適の条件下で稼動されなければならない。例えば，ミリングの効率を上げるため，装置を調整してイオン・ビーム流の密度を最適にしなければならない。

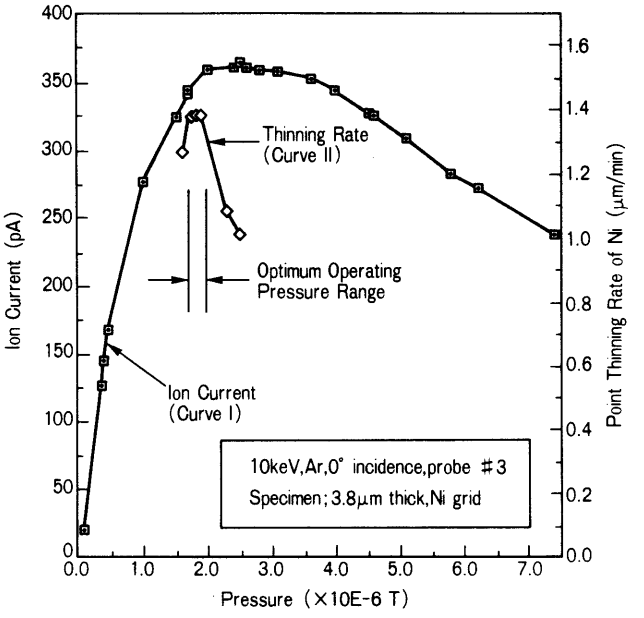


図2　全イオン・ビーム流の変動(曲線Ⅰ)およびNiグリッドのミリング速度(曲線Ⅱ)とチャンバーの圧力の関係　(T. R. Lundquistの許可を得て掲載)

(1)　イオン・ビーム流の密度と分解能の最適化

ミリング速度は，イオン・ビーム流の密度で決まる。この密度とは，プローブの面積で割られた全イオン流のことである。したがって，イオン・ビーム流の密度を全イオン流に関して最適化できる。全イオン流はイオン源のガス圧に依存し，またガス圧はチャンバーの動作の関数である。実際上は，全イオン・ビーム流対チャンバー圧の関係は，ガス(アルゴン)流を変えれば測定できる。**図2**(曲線Ⅰ)は，10 keVプローブサイズ3を使って得られた測定結果を示している。同図から，イオン流が最大範囲を通過することが判る。同一条件で，厚さ3.8 μmのNiグリッドのミリング速度を測定した結果が，同図の曲線Ⅱである。このポイントミリングは，スキャンせずに静止したArイオン・ビームをグリッドに直角に照射して行った。同図からイオン流が最大値に到達する前に，ミリング速度が最大になる(～1.4 μm/min)ことが判った。このことは，イオン・ビーム流の密度がその設定で最大になることを示しており，したがって，イオン源の領域でイオン・ビームのクロスオーバー位置が最適になってプローブサイズを最小にできることを意味している。

分解能を評価するため，まずSiで作製した断面観察TEM(XTEM)試料のTEM像を得，次にPIMS像を撮った。試料のTEM像の一例を**図3**(a)に示す。類似の厚さを持った異なった層が区別できる。同図(b)は，10 keVで最小(20 pA)のプ

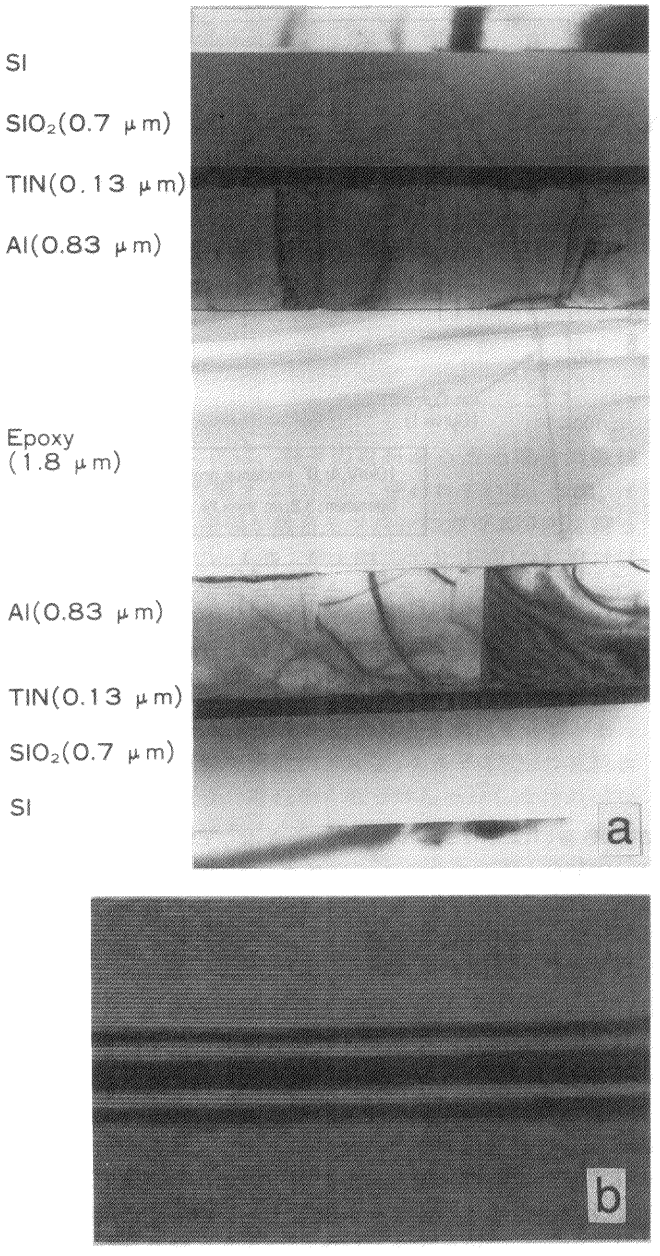


図3　Al/TiN/SiO_2/Siウェファーの XTEM像(a)およびPIMSのSE像(b)
断面を作るために使用したエポキシを含め，異なった層がそれぞれ相当する厚さで区別できる。PIMS像の分解能が1 μmより小さい点に注目したい。

ローブサイズを使って撮った同一試料のPIMSのSE像である。TiN層を除いて，すべての層が判別できる。このことは厚さが1 μm以下の，導電性(Al)層と非導電性(SiO_2)層の両方を，PIMSで明確に個々に判別できることを意味している。

最小のプローブサイズを使った場合のPIMSのミリング能力を説明するため，人間の髪の毛に孔を開けてみた。**図4**に直径方向に孔を開けた髪の毛のSEM像を示す。このミリングは，10 keV，20 pAで，Arイオンビームを直角に照射して行った。

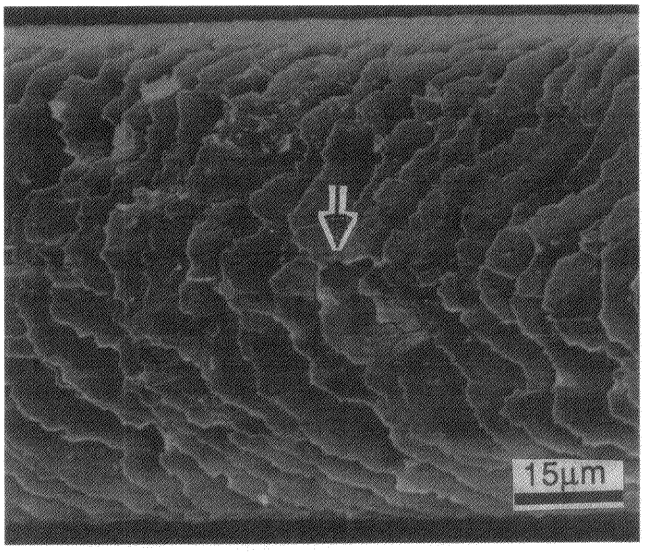


図4　PIMSを使って，直径方向に3 μmの孔を開けた人間の髪の毛のSEM写真

(2)　TEM試料のミリング

(a)　半導体

半導体のXTEM試料は，半導体産業で広く用いられている。一般に，試料を従来の方法で作製するとき(広幅イオン・ビームを使ったミリング法で)，主インターフェースに沿った場所に観察対象になる部分が数多くある。これらの部分の厚さはさまざまで，試料に開けた孔からの距離によって異なる。これらの試料の場合PIMSを使用すれば，問題になる部分を個々に選択して，電子を完全に透過できる厚さまでミリングすることができる。**図5**(a)の写真は，従来の幅広いイオン・ビームで作製したICデバイスのSiベースXTEM試料のPIMSのSE像である。主インターフェースに沿って「接触点」が多く観察される(矢印)。これらの接触点の一つを選んで，PIMSでミリングした。同図(b)および(c)は，局部シニングを行う前後のTEM写真を示す。これらの写真から，ポリSiおよびSi基板の接触点が，詳細なTEM観察を行うのに十分な薄さになっていることが判る。このPIMSミリングは，10 keVで，高傾斜ホルダーと最小プローブサイズを使って，試料を正常な状態から75°傾けて行った。全ミリング時間は，約20分であった。従来のイオン・ミリング法でミリングしたもう1個のICデバイスのXTEM試料を，10 keVおよび100 pAの条件下で，試料に対して直角なArビームを使ってPIMSでミリングした。**図6**の写真は，PIMSでミリングした部分のTEM像を示す。このミリングした部分が，周囲に比べて電子を透過しやすくなっていることが判る。

試料がイオン・ビームでダメージを受けるのを防ぐために，しばしば必要になる低いイオン・エネルギーでPIMSがミリングできることを示すため，SiのXTEM試料をシニングした。**図7**(a)，(b)は，それぞれポリSi/Siウェーハの XTEM試料上のある部分の，PIMSでのミリング前後の写真を示

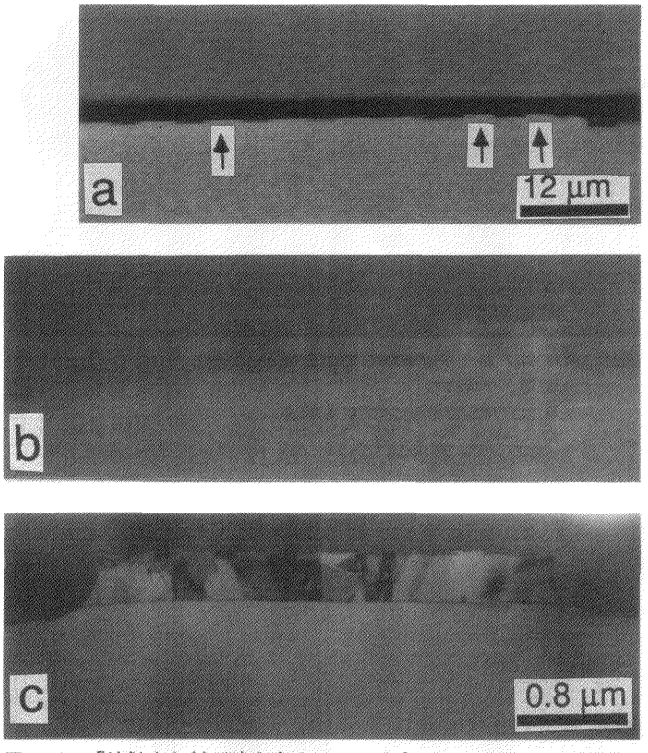


図5(a) 「接触点」(矢印)を含んでいるICウェーハのSiベースXTEM試料のPIMS SE像
同図(b), (c) PIMSでミリングする前後のポリSi/Si接触点のTEM像

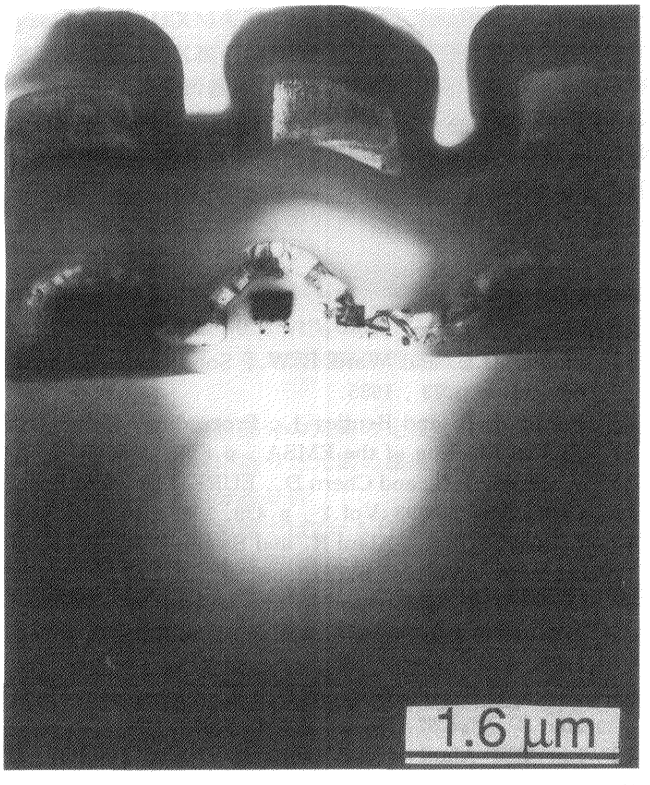


図6 従来の方法でイオン・ミリングしたICウェーハを，PIMSで局部ミリングした後のXTEM試料

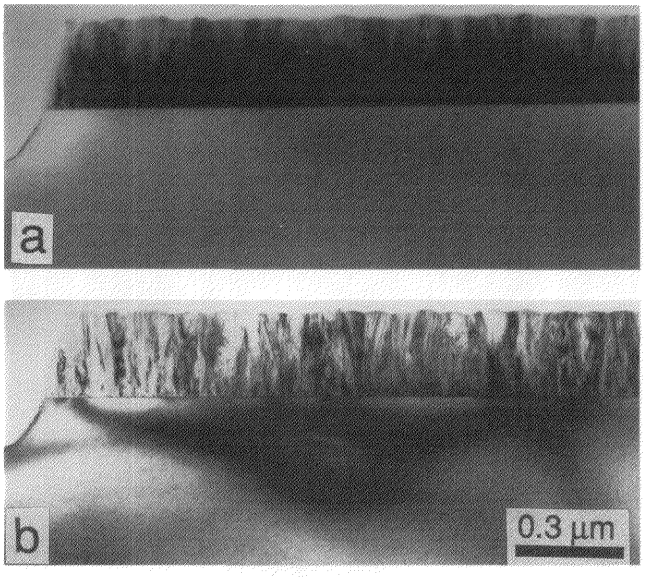


図7(a), (b) ポリSi/SiのXTEM試料を2 keVでPIMSでミリングする前後の写真

す。このミリングは2 keVで，試料に対して75°傾けて行った。上のポリSi層の厚さがSi基板の厚さとともに減っているが，ポリSi層の縁の表面部分はほぼ完全な形で残っており，しかも全く傷が付いていないことが判る。

(b) 金属

積層材料の平面観察TEM試料が，XTEM試料との関連でしばしば作製されている。従来のイオン・ミリングで作製された平面観察試料が，開けた孔の周囲で曲がったり，反ったりすることが，しばしば起こる。PIMSによって，この問題を解決することができる。それは，PIMSを使った場合，基板のごく小さい部分だけを除去するので，上の薄膜層は元の平らな状態で無傷のまま保てるからである。図8に基板側から局部ミリングした，著しく脆いCo合金でできたディスク状記録媒体フィルムの，平面観察TEM試料の写真を示す。このミリングを行う際，10 keV，100 pAの条件

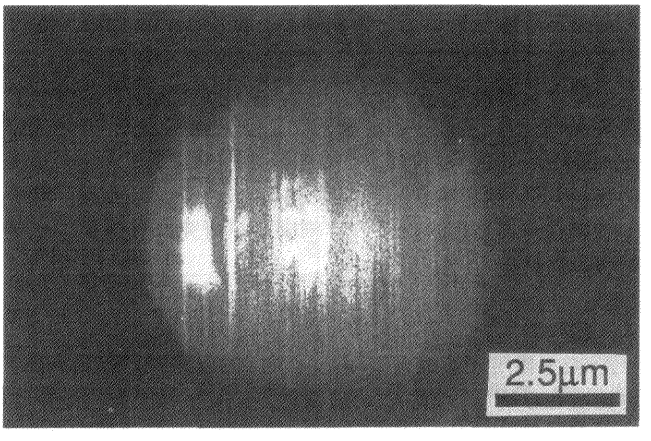


図8 Co合金記録媒体の平面観察TEM試料を，PIMSで局部ミリングした後

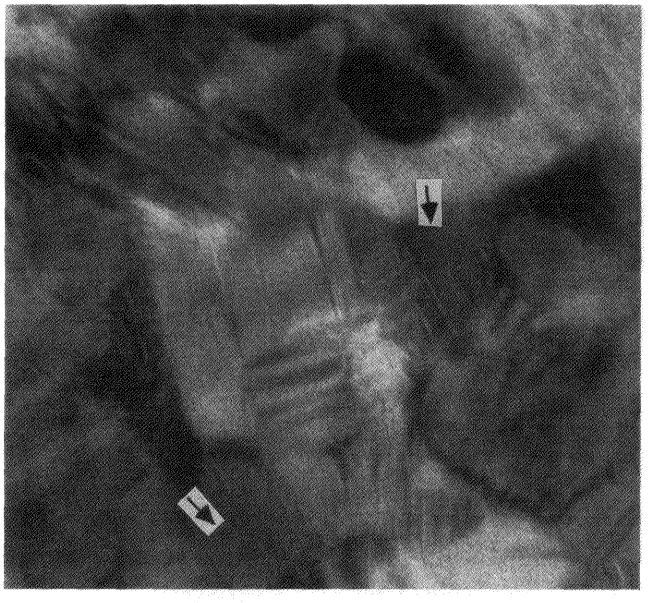


図9　図8で示した部分の高倍率TEM像　Co合金の{0001}面が4 Åの面間隔で並んでいるのに注目したい。

下で，試料に対して垂直なArイオン・ビームを使用した。薄くなった部分が厚い部分に取り囲まれているのが判る。非常に微細なCo合金の多結晶から成る磁気層が，ハード・ディスクの同心円状溝と一緒に観察できる。図9は，同じ部分の高倍率TEM像を示しているが，この写真では，Co合金の{0001}面が4 Åの面間隔で並んでいるのが観察できる(矢印)。

(c)　セラミックス

セラミックスは，SI(二次イオン)を使って，PIMSで容易に像を得ることができる。PIMSで結像とシニングをするため，微粒のアルミナを選んだ。一次イオンによる帯電効果を減らすため，試料をGatan Inc.の一軸傾斜TEM過熱ホルダーに入れて，325 ℃に加熱した。図10(a)，(b)は，従来のイオン・ミリング法を使って作製したアルミナのTEM試料を加熱した際，SI像に通常表れる結果の写真を示す。アルミナを325 ℃に加熱した場合に得られるSI像は，室温で得られるものより優れていることが判る。同図(b)の矢印は，開けた孔の縁から突出しているミリングした部分を示している。この部分を選んで，10 keV，10 pA条件下で，試料に対して直角Arイオン・ビームを使って，更に30分間ミリングした。図11(a)，(b)の写真は，その部分をPIMSでミリングする前後のTEM像を示す。この部分は，ミリングした後，電子の透過性が増し，またその詳細構造が研究に有益なことが判明した。

4．結　言

Ar源を使用する改良型Gatan PIMSは，1 μ厚より小さい特徴を分解できる。この装置の，Niに対するポイントミリング速度は1.4 μm/minである。このPIMSをTEMに使用する場合，この装置を従来のイオン・ミルの延長と考えるべきで，それの代替装置であると考えることはできない。

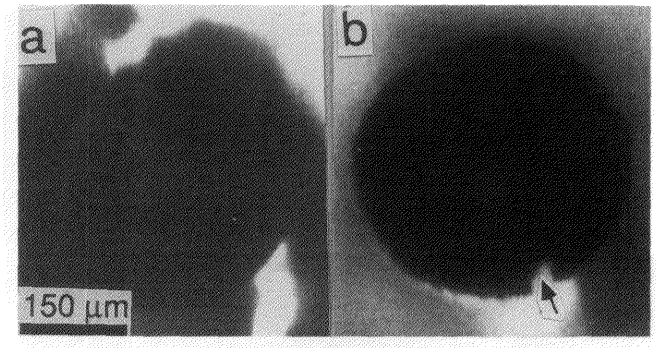


図10　(a)(b)はアルミナのPIMSでのSI像
(a)室温，(b)325℃
矢印はPIMSでミリングする部分。

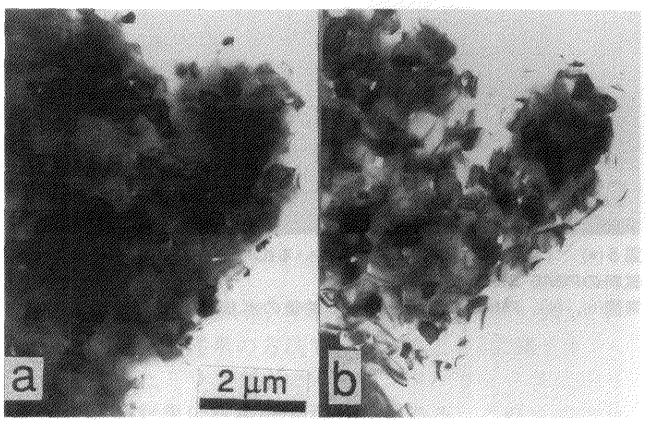


図11(a)(b)　図10(b)の矢印で示した部分の，PIMSでミリングした前後のTEM像

この装置の結像能力と局部ミリング能力を，半導体，金属およびセラミックスのTEM像の実例を多数使って説明した。(文責：日製産業株式会社　科学システム輸入部　野地二三夫)

参考文献

References

1）Shaver D.C. and Ward B.W., Solid State Technology , Dec.p.73 , 1985.
2）Fisher A.T. and Bentley J., Proceedings of the 44th Annual Meeting of the EMSA , p.830 , 1986.
3）Walmsley J.C. and Chern D., EUREM 88 , Inst Phys. Conf. Ser. No.93 :Vol.2 , p.439, 1988
4）Lundquist T.R., Alani R. and Swann P.R., Ultramicroscopy , Vol.24, p.27, 1988.
5）Omlor R.E., Robertson E. and Lloyd P.F., Proceedings of the 46th Annual Meeting of the EMSA , p.984, 1988.
6）Veccio K.S. and Williams D.B., Philosophical Magazine B , Vol.57, No.4 , p.535, ,1988.
7）Lin T , Alani R and Lambeth D.N., Journal. of Magnetism and Magnetic Materials , Vol.78, p.213, 1989.

U.D.C.〔543. 423. 8 . 087. 9* : 681. 322〕 : 621. 385. 833. 28

電顕関連EMAXの応用(元素分析の紹介)

EMAX Application in Electron Microscope (Introduction to Elemental Analysis)

村瀬　潤*

(平成 3 年 3 月 30 日受理)

1．はじめに

電子顕微鏡(SEM, TEM)では試料に電子を照射することにより各種の信号が発生している。これらの信号をとらえ利用することによって拡大像を得るだけでなく各種の目的にあった使い方ができる。ここではX線をとらえることにより，微小部の元素分析装置としての利用法について紹介する。

図 2 に示すように，試料に電子が照射されると試料を構成する元素が励起され，元素固有の特性X線が発生する。X線分析装置を電子顕微鏡に組み合わせれば発生しているX線のエネルギー値がわかり元素を同定できる。さらにX線強度から元素濃度を知ることができる。また，電子ビームを走査し，X線強度の変化をビームの走査位置と対応させることにより，元素の濃度分布を知ることができる。

このように元素分析のできる装置をTEMの場合は分析電顕，SEMの場合はEPMA (Electron Probe Micro Analyzer)あるいはXMA (X-ray Micro Analyzer)と呼んでいる。特に最近はX線の検出効率が良く操作の簡単なエネルギー分散型X線分析装置(EDX)が多く利用されている。㈱堀場製作所では，純国産の〝EMAX〟という商品名のエネルギー分散型X線分析装置を電子顕微鏡の付属装置として製造し，これまでに700台を越える納入実績を持ち，広く研究用から品質管理にまで愛用されている。

2．基本特性

(1)　検出対象元素：Z＝11(Na)～92(U)*

(2)　検出限界濃度：0.3 wt%程度

(3)　特　　長：多元素同時分析が可能

(4)　分析内容

点分析：電子照射部分の元素の定性・定量

線分析：分析線に沿った元素の濃度プロファイル

面分析：元素の分布分析

* 軽元素対応の検出器ではZ＝5 (B)～92(U)

3．天然ドロマイト鉱石の分析

実際の分析例として，焼成により耐火性，耐荷重性の良いレンガの原料として使用されるドロマイト($Mg \cdot Ca(CO_3)_2$)鉱石を分析した。使用したシステムを**図 1** に示す。Z＝5B～92Uを検出できるSuper Xerophy検出器とEMAX-2770を汎用SEMのS-2400に組み合わせている。

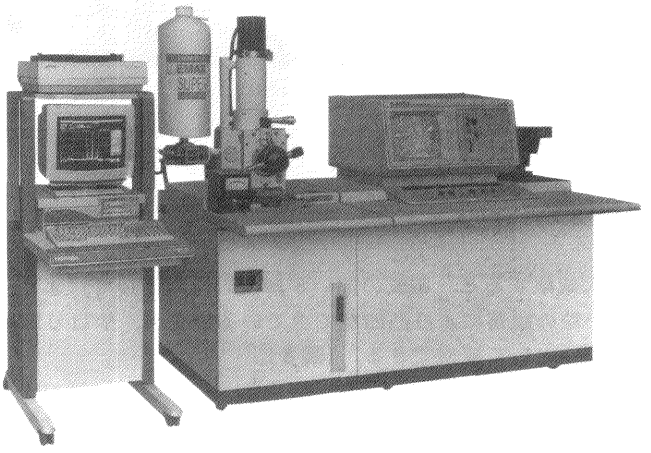


図 1　システム構成例
S-2400とEMAX-2700Super Xerophyの組み合わせ

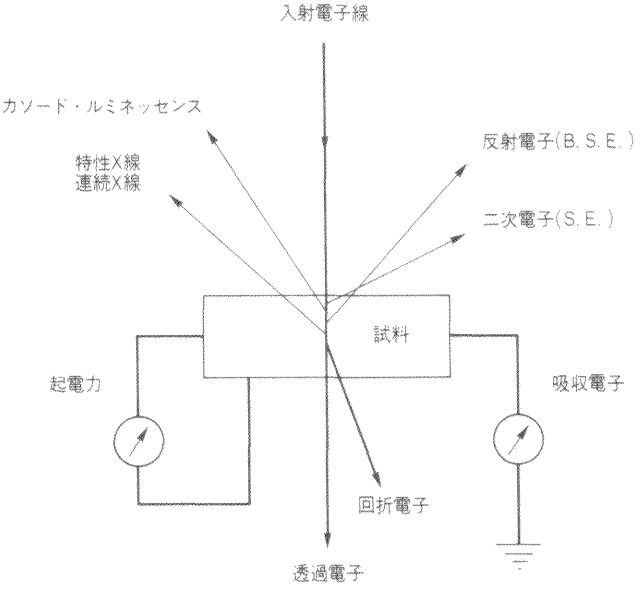


図 2　電子の照射により各種の信号が発生している。

4．試料前処理

鉱石の破片を樹脂に埋め込み，平面に研磨後，薄くカーボン蒸着により，導電性処理を行った。

5．表面観察

天然鉱石は不純物を含み，また，結晶粒が複雑に入り組

* ㈱堀場製作所　分析センター

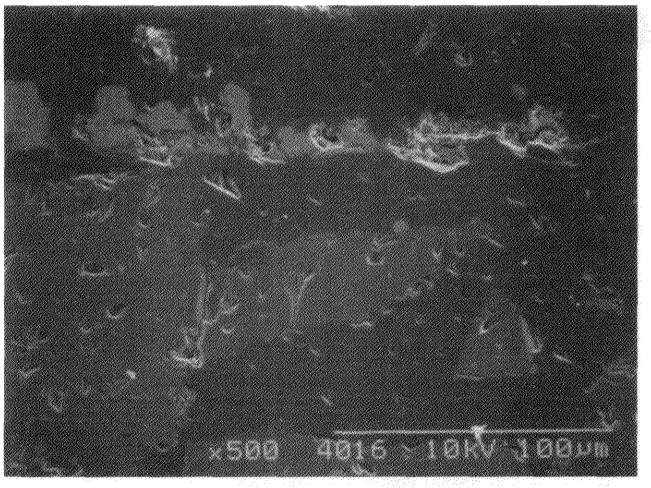


図3　ドロマイト鉱石の表面SE像(500倍)

んでいるため一応は平になっているが，SE(二次電子)像で拡大観察すると，組成の違いが輝度の違いとして，また，微小粒の脱落により凸凹ができている様子が，やはり輝度の違いとして観察できる。(図3)

6．定性分析

とりあえず図3の観察状態のまま測定したX線スペクトルを図4に示す。ここで検出しているスペクトルは，電子ビームの照射されている図3全体の平均的な元素濃度に対応しており，濃度と面積の積に対応している。すなわち，検出されている6元素以外の元素が高濃度に含まれる粒が存在していても，微小粒の場合は検出できないおそれがある。そこで元素の分布を調べることになる。

7．元素MAP(分布像)

検出している6元素の外に多元素同時分析の特長を生かし，6元素以外の全元素に対応するX線を同時に測定することにする。さらにSEMの信号を含め8信号を使い，電子ビームを1回走査するだけで8信号の画像が得られる。これはDBC(ディジタルビームコントロール)技術により，EMAXからSEMのビームをコントロールすることにより可能となった。図5に結果を示す。原理的に位置ずれのない元素MAPが，対応するSEM像とともに得られた。「その他MAP」と表示した像が6元素以外のMAP像であり，初めに検出できていない元素の偏析が認められている。また，MgとPは相補的に存在し，CaはMgよりもPの相により多く含まれていることが，CとOはPよりもMgの相に多く含まれていることが，そしてFeは部分的に偏析していることがそれぞれ明瞭に判断できる。

8．その他元素の同定

初めの定性分析では検出できなかった元素の存在が確認できたので，この未確認元素が何であるかを同定する。電子ビームをスポットモードで，その他元素の偏析位置に設定する。この状態でX線スペクトルを測定すると，P，OとともにLaおよびCeが検出された(図6)。

9．線分析

元素MAPと同様に元素の偏析状態を知る手法として線分析がある。元素の特性X線強度が元素濃度にほぼ比例することから試料面上ラスターと平行に設定した分析線の上をビームを移動させビーム位置に対応してX線強度を縦軸方向に表示することにより，SEM像に対応して分析線上の元素濃度のラインプロファイル(線グラフ)が得られる。

元素MAPを実行したエリアの左下部分を2,000倍に拡大し，C，O，Mg，Caについて線分析を実行した例を図7に示す。

このデータもディジタルビームコントロールによってSEM像とともに同時に4元素の測定を行ったので，原理的に位置ずれのない線分析結果が得られている。

今回の分析条件では，元素分析の空間分解能は1.6 μm程度と計算できるが，4元素の線分析結果の位置ずれはこの分解能よりもはるかに小さく，位置ずれのないことが実際に確認できる。

10．定量分析

得られたX線スペクトルから元素濃度を計算させることができる。ただし，Z＝5(B)～10(Ne)のX線エネルギーは1 keV以下の低いエネルギーのため測定誤差が大きく，さらに補正誤差も大きいので，直接X線強度から濃度を求めても実

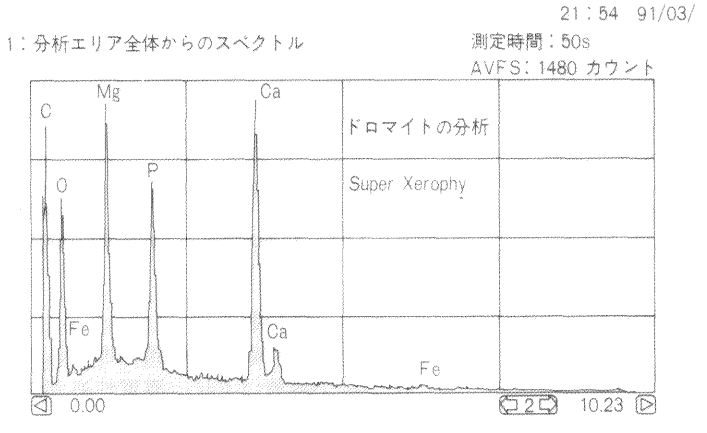


図4　図3を分析したX線スペクトル

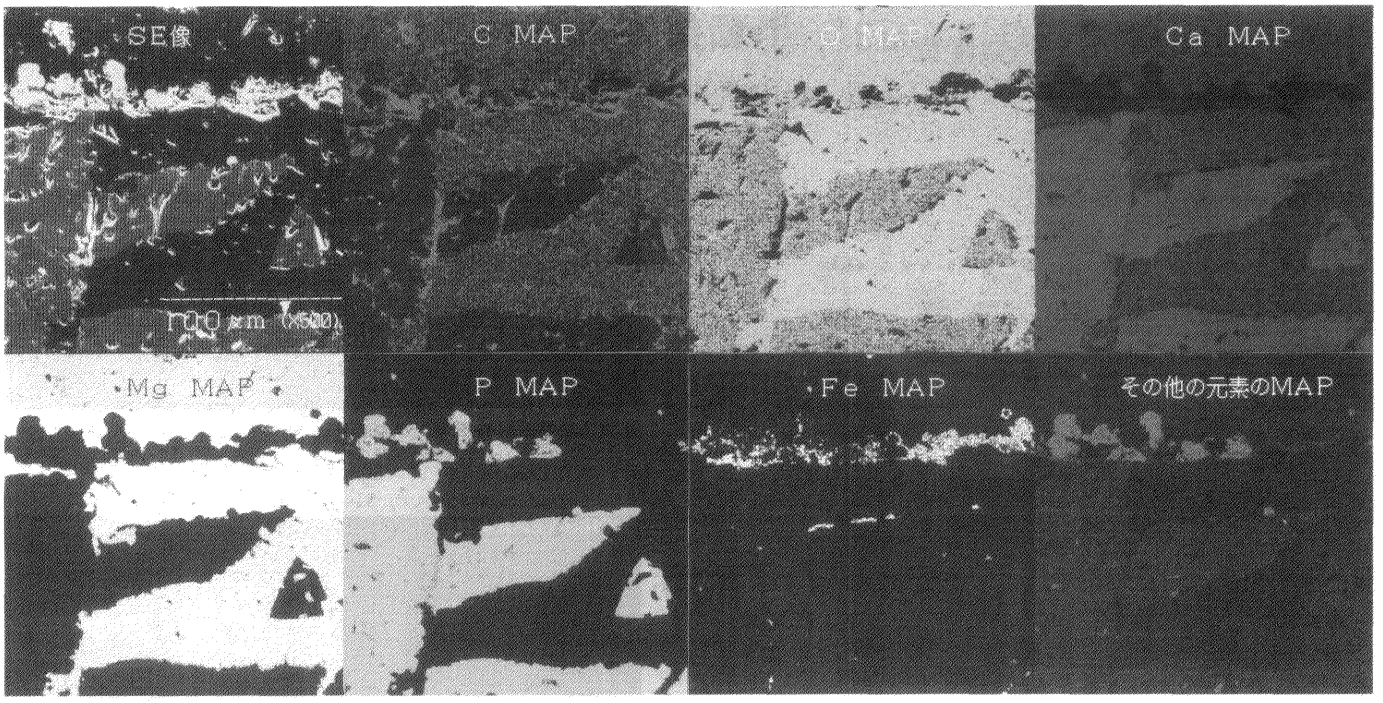


図5　DBCによるMAPデータ

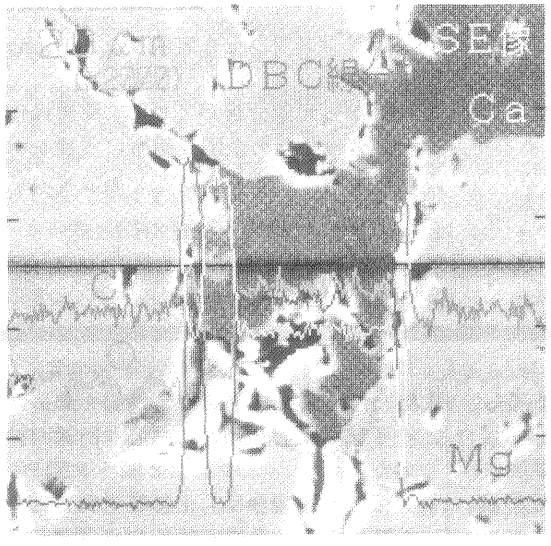


図7　DBC線分析データ

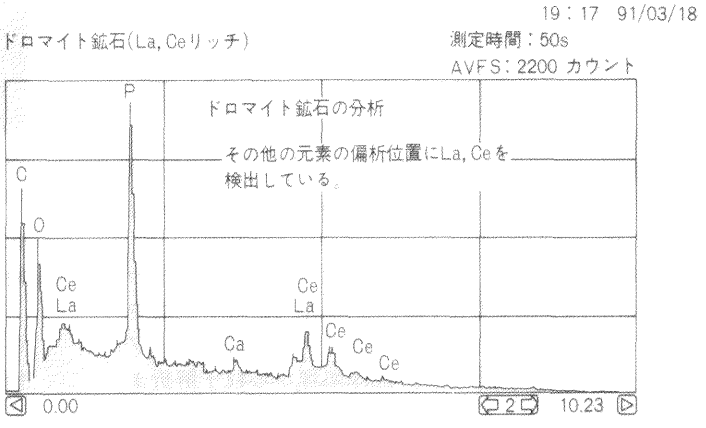


図6　その他元素の偏析位置を分析したX線スペクトル

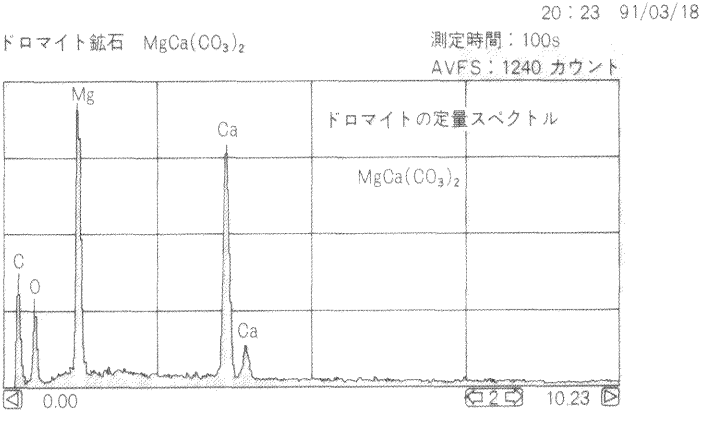
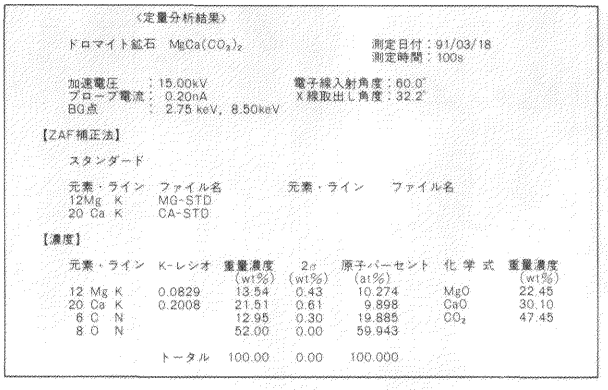


図8　$MgCa(CO_3)_2$（ドロマイト）部分のX線スペクトル



〈定量分析結果〉

ドロマイト鉱石 $MgCa(CO_3)_2$　　測定日付：91/03/18
測定時間：100s

加速電圧　：15.00kV　　電子線入射角度：60.0°
プローブ電流：0.20nA　　X線取出し角度：32.2°
BG点　：2.75 keV, 8.50keV

【ZAF補正法】

スタンダード

元素・ライン	ファイル名	元素・ライン	ファイル名
12Mg K	MG-STD		
20 Ca K	CA-STD		

【濃度】

元素・ライン	K-レシオ	重量濃度 (wt%)	2σ (wt%)	原子パーセント (at%)	化学式	重量濃度 (wt%)
12 Mg K	0.0829	13.54	0.43	10.274	MgO	22.45
20 Ca K	0.2008	21.51	0.61	9.898	CaO	30.10
6 C N		12.95	0.30	19.885	CO_2	47.45
8 O N		52.00	0.00	59.943		
	トータル	100.00	0.00	100.000		

図9　定量結果　$MgCa(CO_3)_2$(ドロマイト)部分の定量分析結果

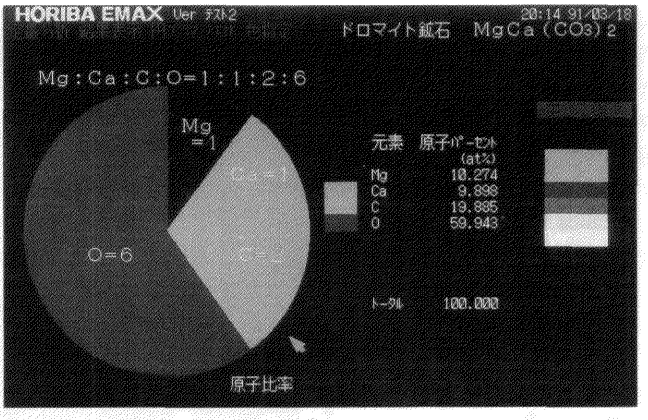


図10　定量結果の円グラフ表示

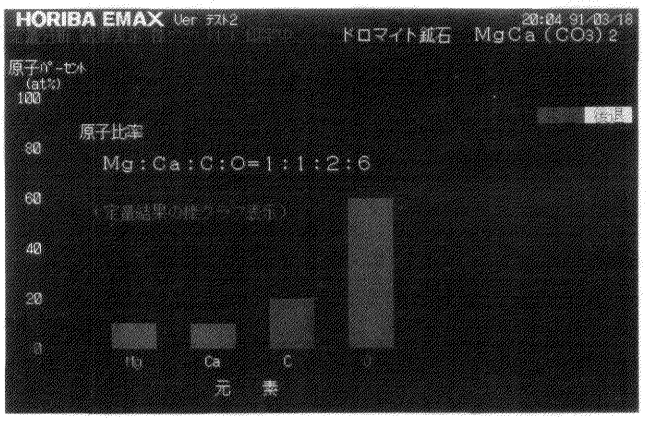


図11　定量結果の棒グラフ表示

用にはならない。

通常Oは酸化物として分子式を指定することにより，CはC以外の元素が100 wt%に満たないときに残余として計算する。このほうが精度が良くなる。

$MgCa(CO_3)_2$と表記できるドロマイト部分のX線スペクトル(**図8**)と定量結果のプリントを参照されたい。(**図9**)また，この結果を円グラフ(**図10**)や棒グラフ(**図11**)に表示することができる。原子数の比がMg：Ca：C：O＝1：1：2：6になっていることが一見しただけで理解でき，細かい数字に惑わされない利点がある。

11．おわりに

以上，簡単に元素分析について紹介したが，EMAXを実際に使用すると，ここでは紹介できなかった役に立つ機能が多くある。

簡単に使用できるよう，操作手順に従った日本語表示や，キーボードに触れなくてもよいマウス操作，ハード処理を導入してハイレスポンスを実現したダイナミックディスプレイ表示，さらに高機能として，画像処理から粒子解析までが可能となっている。オプションとしてカラーのOHPやスライドにも対応し，メンテナンス面では使用時だけに液体窒素を必要とし，メンテナンスフリーを実現したXerophy検出器を新たに追加している。

EMAXは「誰でも今日から元素分析ができる」簡単操作の装置であるが，当センターを含め全国3個所に実機を準備しているので，これを実際に見てもらうことが理解の早道と思われる。

Topics

第52回 分析化学討論会 開催さる

去る5月18日から19日の2日間，帯広畜産大学で第52回分析化学討論会が開催された。

今年の討論主題は，「環境指標の新展開」，「新しい分析法のモチーフ」そして「生体関連物質の分析」で，223題目の講演が行われた。約500人が参加され，連日熱心な討論が続いた。分析試料の前処理としての濃縮，分離にメンブランフィルタを利用する方法の提案が特に目立った。日立グループは，中央研究所，那珂工場，日立計測エンジニアリング，生産技術研究所などから14題目の発表を行った。中でも「原子吸収から，その原子の雰囲気温度を求める新しい方法」の紹介は，日常モディファイヤを利用して原子吸収分析を行っている分析者の間で注目を集めた。終了後も演者を囲んで熱心な討論が続いた。

恒例の懇親会は，十勝ワインで知られる池田町に会場を移し，ガーデンパーティ形式で開かれた。牛一頭が鉄棒差しで焼かれる様は，あまり気持ちのよいものではないが，味のほうはまた格別であった。旧交を温めながら「新しい分析法のモチーフを求めて」，活発な自由討論が夜おそくまで展開された。

次回開催地は秋田大学の予定である。

(大石公之助　記)

U.D.C.〔543. 423. 8 . 087. 9 : 681. 322〕: 621. 385. 833. 28

Kevexエネルギー分散形X線分析装置用 "Super Dry" 検出器

Kevex Energy Dispersive X-Ray Detector "Super Dry"

藤田 幸市*

(平成3年3月30日受理)

1．はじめに

エネルギー分散型X線分析装置(以下,EDXと略す。)は,微小部の元素分析の手段として,走査電子顕微鏡および透過電子顕微鏡と付属装置として現在広く使用されている。EDXは(1)迅速な分析が可能であること,(2)高分解能電顕にも装着できること,(3)少ない照射電流値で分析でき試料ダメージが少ないことなど多く特長を持っているが,従来のEDXは検出器の冷却のため液体窒素を使用する必要があり,装置の維持,管理がたいへんであった。

Kevex Super Dry検出器(米国 Kevex Instruments Inc.製)はペルティエ効果を利用したソリッドステート冷却方式の採用により,液体窒素をまったく使用しない新しいタイプのEDX検出器である。性能的には液体窒素を使用する従来の検出器と同等である。

本稿では,Super Dry検出器の構造,性能,測定例などについて紹介する。

2．EDXシステム概要

EDXシステムは,電子顕微鏡試料に照射された電子線によって発生する特性X線を半導体検出器で検出し,試料の微少部の元素分析を行うものである。**図1**にその構成例を示す。システム[1]は,X線を検出するSi(Li)半導体検出器[2],検出器により電気パルスに変換されたX線信号を増幅,波形整形しデジタル信号に変換するパルスプロセッサ/EDC[3],信号をその強度により分類し,各強度ごとの個数を積算しX線スペクトルを作成するマルチチャンネルアナライザ[4]データの演算,および表示装置全体のコントロールを行うコンピュータで構成されている。また,最近の装置では電子顕微鏡のビーム走査をEDX側でコントロールし,面分析,線分析を行う[5]ディジタル・ビーム・コントロール(DBC)を内蔵したものも多い。Super Dry検出器に使用されるKevex Delta アナライザのブロック図を**図2**に示す。

3．Super Dry構造

Super Dry検出器の外観を**図3**に,およびSuper Dryと液体窒素で冷却する標準形検出器(以下,LN D/Cと略す)の構造を**図4**と**図5**に示す。

EDX検出器はSi(Li)半導体結晶に入射したX線により発生した電子/正孔のペアをバイアス電圧で収集し,その電流を計測するものであるが,この電流は非常に微弱であるため,室温では熱雑音により計測ができない。このため半導体結晶は熱雑音がX線により発生する電流レベルに影響を与えない温度まで冷却しなければならない。また同じ理由で,結晶から発生した電流を増幅するFETも結晶のそばに置かれ

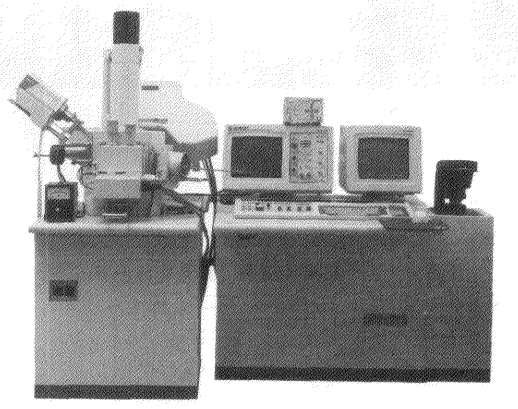


図1 S-2700形に装着したKevex EDXシステム

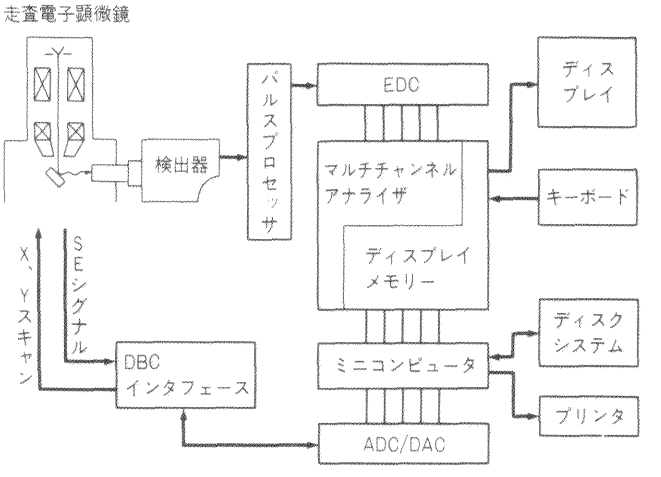


図2 Kevex Delta Systemブロック図

冷却される。

LN D/Cでは,デュワーに入った液体窒素で冷却されたヒートシンクの熱を,銅ブレードなどでプローブ先端まで導き,結晶とFETの冷却を行っている。

Super Dry検出器では,この冷却をペルティエ素子で行っている(後述)。

また,半導体結晶はコンタミネーションによる性能劣化と使用時のバイアス電圧のリーク,放電を防止するため,高真空(10^{-5}～10^{-6} Pa)に保たれている必要がある。

LN D/Cではこの高真空を得るために,デュワーの内部にモレキュラーシーブまたは活性炭を入れ,これを液体窒素で冷却することによりクライオポンプとして使用している。このため,LN D/Cでは液体窒素が切れた場合,モレキュラーシーブなどに長時間にわたり吸着されてきたガスが,常温

* 日製産業株式会社 科学システム輸入部

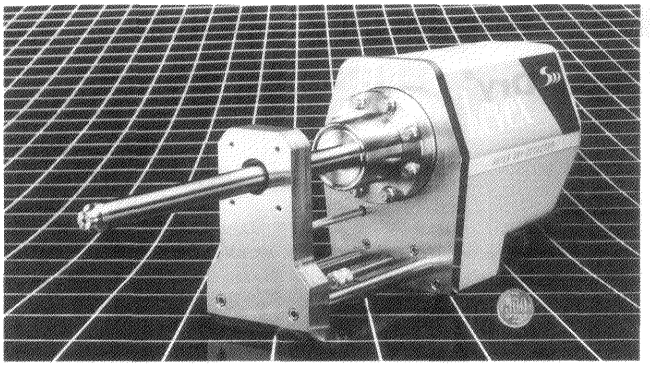


図3 Super Dry検出器の外観

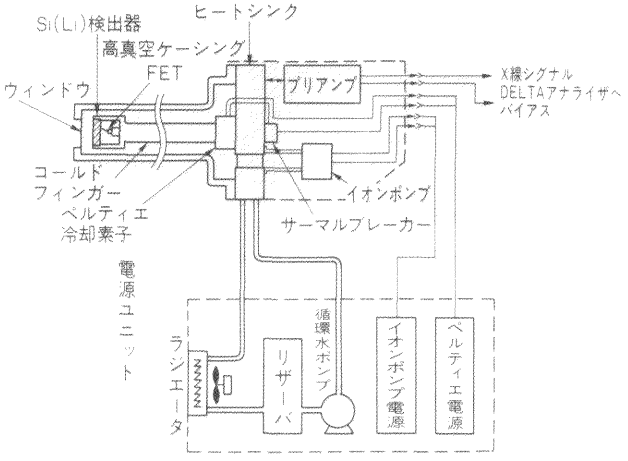


図4 Super Dry 検出器ブロック図

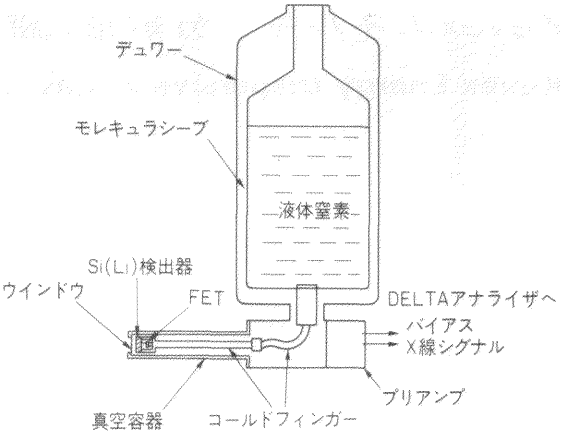


図5 標準型検出器

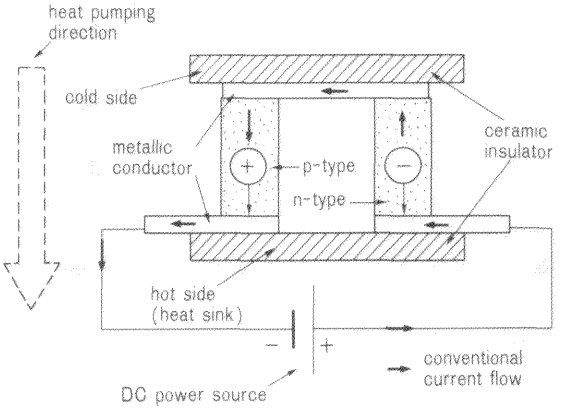


図6 ペルティエ冷却装置概念図

に戻ると同時に検出器内部に再放出され真空度がきわめて悪くなり，性能劣化に結び付く場合もある。

Super Dry検出器では，半導体結晶，FETおよびペルティエ冷却素子を高真空ケーシングに収め，これをイオンポンプ（4 l/s）で冷却装置の作動させない場合でも常時排気し，検出器内部を10^{-5}～10^{-6} Paに保っている。このイオンポンプは充電式バックアップバッテリーを持ち，停電，休日などで電源が切れても10日作動し続けることができる。

4 ペルティエ冷却

ペルティエ効果とは熱電効果の一種であり，異なった物質の接合部に電流を流すと，電流の方向に沿って熱が運ばれる現象を言う。この現象を利用して，電流を流すだけで作動するヒートポンプを作ることができる。Super Dry検出器で使用されているペルティエ冷却素子の概念図を**図6**に示す[1]。この素子にはn-タイプとp-タイプの半導体をブリッジ状に組んだものが使用されている。同図に示した方向に電流を流すと熱は図上方から下方に移動する。実際の装置では検出器結晶の動作に必要な温度を得るために，この素子が多段に組み合わせられ，上端は検出結晶を冷却するため熱伝導体に接合され，下端は冷却水を通したヒートシンクに接合される。冷却水は電源ユニットの循環水装置によって供給され，熱はここでラジエータによって大気中に放散される。

5．性能

Super Dry検出器 はX線の入射窓の材質により，ベリリウム窓を使用した標準Super Dry検出器（以下，単にSuper Dryと言う。）と，大気圧に耐えるUTW（超薄膜窓）を使用したQuantum形Super Dry（以下，Quantum Dryと言う）の2機種がある。この2機種と対応するKevex社のLN D/Cとの性能仕様の比較を**表1**に示す。Super Dry，Quantum Dryの形状は同一であり，超軽元素対応びQuantum Dryでも超軽元素（C，N，O）の測定のために窓板の切替の必要はない。

エネルギー分解能はSsuper Dry，Quantum DryともにMnKα線で149 eVで，これは同じ有効面積を持つ液体窒素冷

表1

機　種	ベリリウム窓検出器		超軽元素検出器	
	Super Dry	標準形検出器	Quantum Dry	Quantum
液体窒素	不　要	要	不　要	要
分　解　能	149eV	155eV	149eV	146eV
検　出　器	Si(Li)	Si(Li)	Si(Li)	Si(Li)
有効面積（厚さ）	10mm²（3mm）	30mm²（3mm）	10mm²（3mm）	10mm²（2mm）
窓　板	ベリリウム5μ	ベリリウム7.5μ	Quantum(UTW)	Quantum(UTW)
検出元素範囲	F～U	Na～U	C～U	B～U

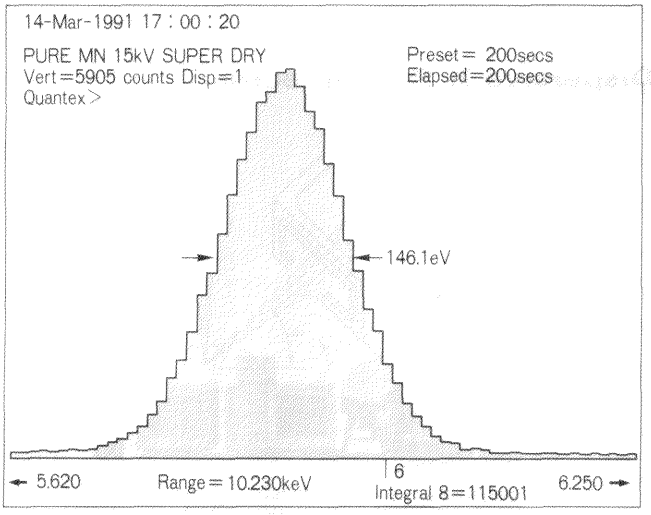
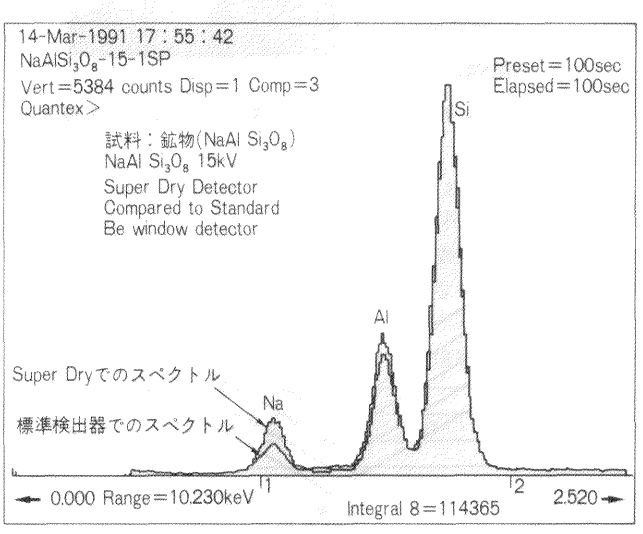
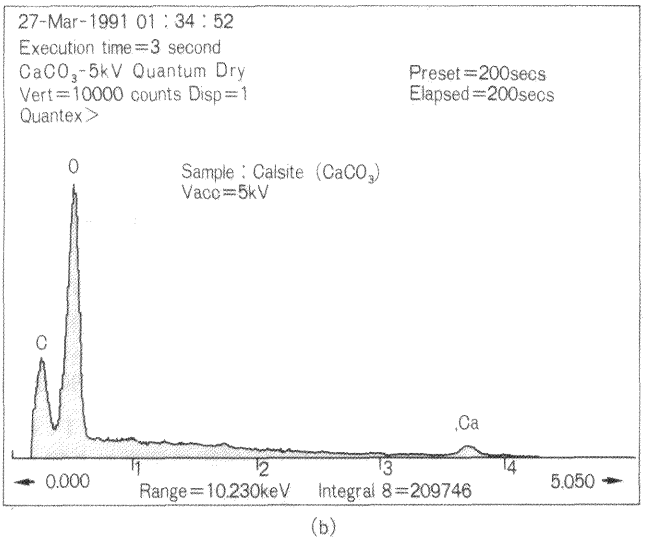


図7　Mnkαでの分解能定例



(a)

図8-(a)　Super Dryと7.5 μ Be窓のLN D/Cとの感度比較。試料：Albite



(b)

図8-(b)　Quantum Dryでの超軽元素測定例　試料：Calsite

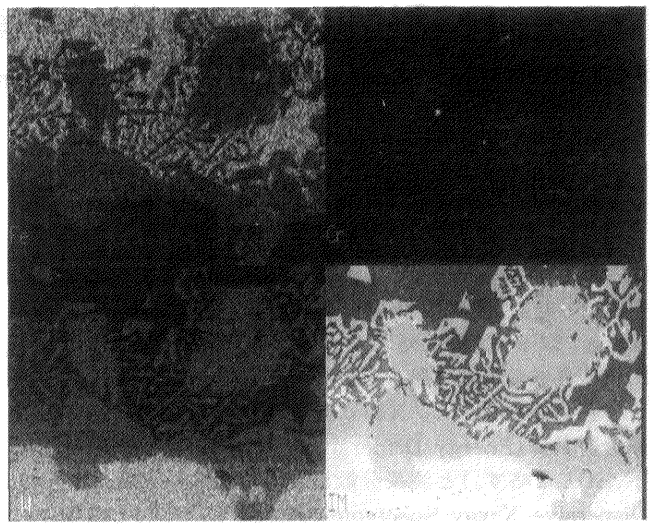


図9　デジタルマッピング例　試料：タングステン合金

却のQuantum検出器146 eVとほぼ同等である。図7にSuper Dry分解能の測定例を示す。

Super Dry検出器の検出元素範囲は，その厚みが5 μmと薄い(従来は7.5 μm)ベリリウムはくを使用しているため，従来のNaからF(フッ素)まで広がっている。Na，Si，Alでの標準検出器との感度比較データを図8(a)に示す。

Quantum Dryの検出元素範囲がC(炭素)からで，B(ホウ素，ピーク位置：185 eV)が検出できないのは200 eV以下での電気的ノイズ特性によるものである。Quantum Dryでの超軽元素の測定例を図8(b)に示す。

定量精度，再現性はLN D/Cとまったく同等である。

6．アプリケーション

前章でみてきたように，Super Dry，Quantum Dryは，基本的性能，特性でLN D/Cと同等である。このため，現在までにLN D/Cに使用されているソフトウェアは，すべてそのまま使用可能である。前章の定量分析例も，従来のソフトウェアをそのまま使用したものである。

ここでは，Super Dry検出器とKevex Delta4アナライザーをS-2700走査電子顕微鏡に装着して測定したディジタルマッピングの測定例を図9に示す(試料：タングステン合金)。

7．おわりに

現在のところ('91年3月現在)Super Dry，Quantum Dryは検出器プローブの先端の形状デザインが1種類であるため，一部のSEMとTEMには使用できないが，将来的にはLN検出器の装着できるほとんどのSEM，TEMに取付可能となる予定である。

参考文献

1）Super Dry Dtector Users Manual，Kevex Instruments Inc.

U.D.C.〔543. 423. 8 . 087. 9 : 681. 322〕: 621. 385. 833. 28

WDX-3PC形Microspec社WDX装置

MICROSPEC Model WDX-3pc Wavelength Dispersive X Ray Detector

腰原　俊介*

(平成3年3月25日受理)

1．はじめに

近年，走査電子顕微鏡(Scanning Electoron Microscope：以下，SEMと略す。)は，試料の表面観察だけでなく，組成や各成分の含有量などを調べるX線分析装置としてますます利用されている。X線分析装置は，エネルギー分散形X線分析装置(Energy Dispersive X-ray Spectrometer：以下，EDXと略す。)と波長分散形X線分析装置(Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer：以下，WDXと略す。)の2種類に大別される。今回はWDX-3PC形Microspec社製WDXの紹介とS-2700形SEMとの組み合わせシステムによる応用例について述べる。WDX-3PCをS-2700形SEMに装着したときの外観を**図1**に示す。

2．WDXの原理

WDXでは，電子線を試料に照射して発生した特性X線を分光結晶を用いて波長分光する。分光結晶では，ブラッグ条件を満足するX線だけが回析(**図2**)されて受光スリットに線収束される[1]。すなわち，X線の波長をλ，分光結晶の格子間隔をd，ブラッグ角(結晶表面と入射X線あるいは結晶表面と回析X線に挟まれた角度をθとすると，

$n\lambda = 2\ d\ \mathrm{Sin}\theta$(ブラッグの法則)

の関係がある。ここでnは，自然数(1，2，3……)で回析次数を表す。したがって，任意波長のX線を検出するためには，dまたはθを変える必要があるが，実際の装置では，**図3**に示すように，分光結晶を直線上で移動させることによってθを変化させる[2]。このとき，試料上の電子線照射位置は固定され，分光結晶中心と検出器(スリット)の位置は，常にブラッグ条件を満足させるような位置(ローランド円)に移動する。また，dの異なる分光結晶を複数個交換使用することにより，幅広い波長のX線の回析が可能となる。スリットを通過したX線は，比例計数管で信号電流に変換され計数される。このX線分光器は構造上**図4**に示すように縦形と横形に分類できるが，WDX-3PCでは横形構造を採用している[4]。

3．WDX-3PCの特長

3．1　横形X線分光器を基本とした高精度ハードウェア

図5にWDX-3PCの機能を示すが，ハードウェアには次の特長がある。

(1)　1チャネル4結晶の構成になっているため，ひとつの分光器で，ベリリウム(Be)～ウラン(U)までの元素の検出が可能である。また，結晶交換および交換後の調整はすべて自動的に行われる。

(2)　横形分光器を採用しているため，煩雑な光学顕微鏡による試料位置調整が不要である。SEM側で分析位置を調

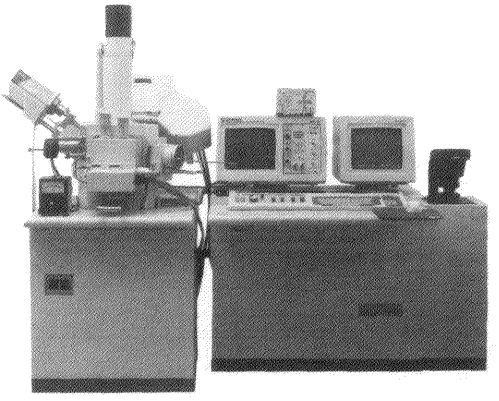


図1　WDX-3PCをS-2700形SEMに装着したシステムの外観図

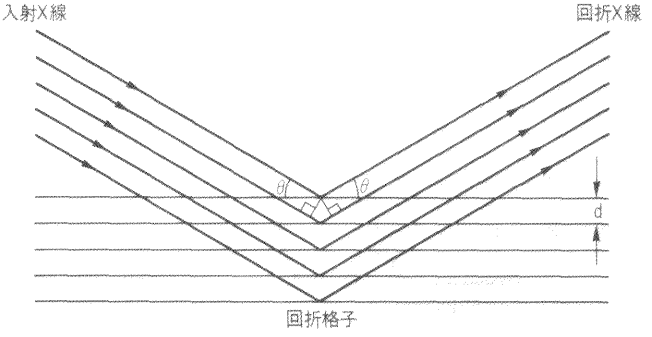


図2　分光結晶におけるX線の回折

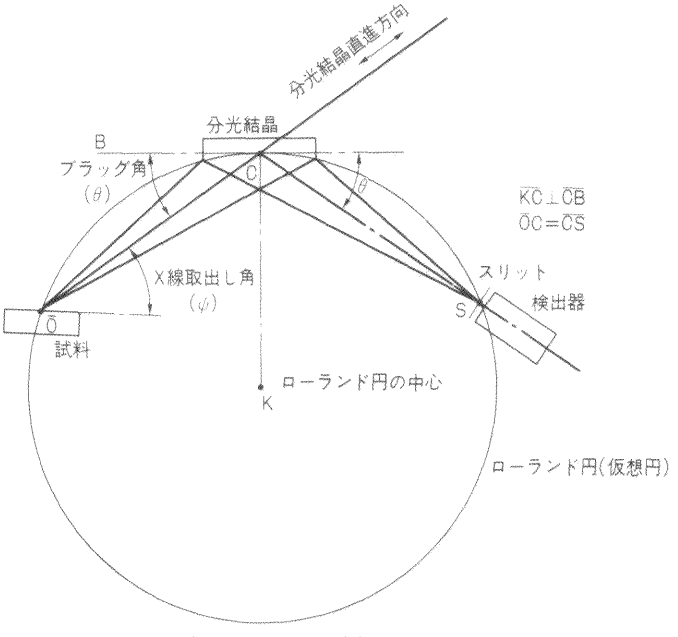
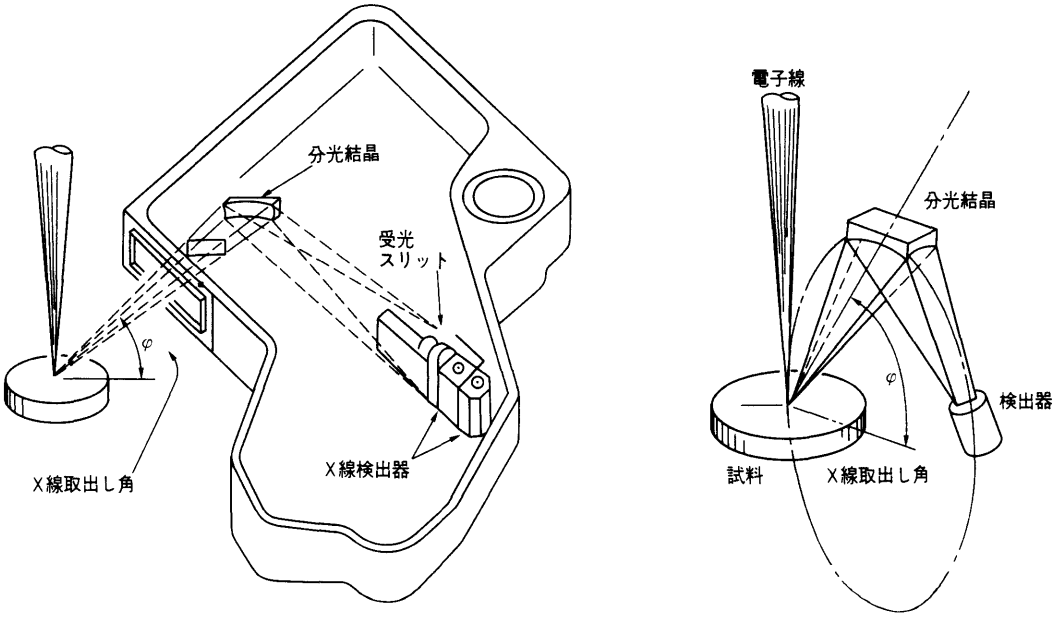


図3　試料、分光結晶、検出器の位置関係

*　日立計測エンジニアリング株式会社



(a) 横形WDX　　(b) 縦形WDX

図4　横形WDXと縦形WDX

整するだけで，高い分析精度が得られる。

(3) 横形分光器では，試料の凹凸が結晶格子に対し，平行方向のずれとなって現れるため，試料表面の凹凸の影響を受けにくくなる。したがって，研磨などの前処理が省略できる。

(4) 縦形分光器では不可能であった低倍率(200倍～300倍)でのX線像が得られる。

(5) ローランド円半径が210 mmと大きいため，高い波長分解能が得られる。

(6) スリット可変装置(0.01～2.5 mmまで0.01 mmステップで変化可能)が標準装備となっているので，ケミカルシフトによる状態分析にも有利である。

(7) 結晶のタイプ，検出器のタイプ，スリット幅，スリット位置，アンプゲインなどは，すべてキーボード入力によって簡単に変更が可能である。

3．2　メニュー方式による簡単操作を実現するソフトウェア

(1) メニュー方式操作手順と分析内容をマルチ表示するポップアップウインドウ方式の併用により，容易な操作が可能である。

(2) ピークシーク機能により，常にピークトップ位置でのX線強度が測定できる。

(3) ディジタルピコアンメータを内蔵し，CRT上でプローブ電流をディジタル表示できる。

(4) 作成した分析手順や結果はファイルに収録でき，再使用が可能である。

4．　応用例

4．1　高耐熱鋼の定性・定量分析例

図6に高耐熱鋼(NBS標準試料：SRM-348)の定性分析例を示す。Cr-Kβ(2.08 Å)とMn-Kδ(2.102 Å)の近接スペクトルもよく分離されている。また，**表1**に同試料の定量分析の結果の出力例を，さらに**表2**に湿式分析との比較を行ったものを示すが，湿式分析値にきわめて近い分析結果が得られている。

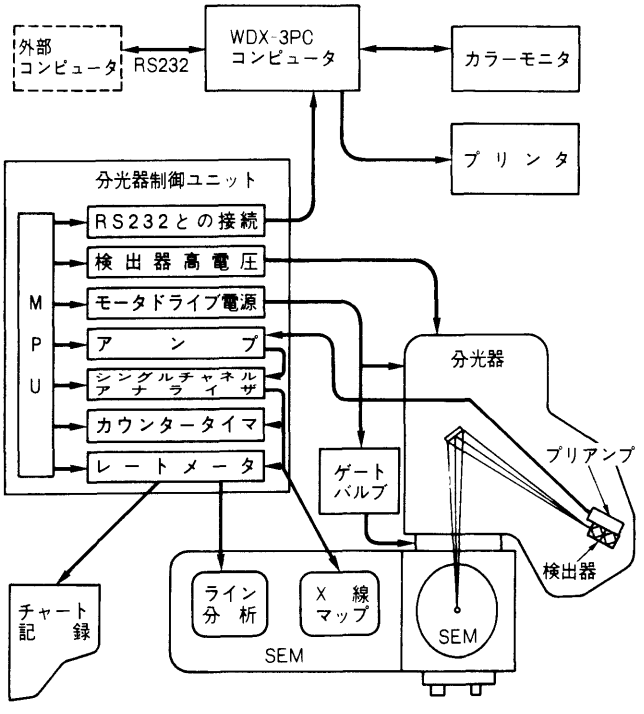


図5　WDX-3PCの機能

4．2　軽元素の定性分析例

図7に鉄(Fe)-ボロン(B)合金の定性分析例を示す。ボロン(湿式分析値19.16%)および微量元素として含まれるアルミニウム(Al)(同1.54%)や偏析していると思われるリン(P)(同0.005%も)検出されている。なお，この試料はカーボン

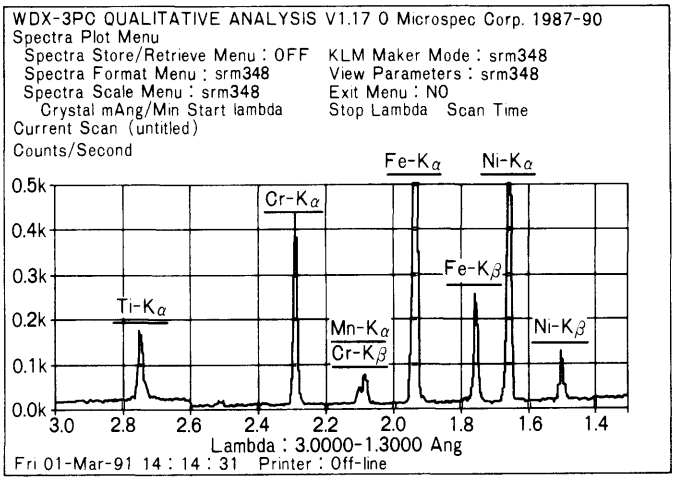


図6　定性分析スペクトル　試料：SRM-348(高耐熱鋼)

表1　定量分析結果　試料：SRM-348

SEM Beam Voltage = 20kV
Stage Tilt = 0Deg
Elevation Angle = 35Deg

Sym Z Lin	Sample	Standard	K Ratio
Al 13 Ka	92.9	97690.5	0.0010
Si 14 Ka	94.0	30171.2	0.0031
Mo 42 Lal	69.4	7479.5	0.0093
Ti 22 Ka	308.4	13991.7	0.0220
V 23 Ka	39.5	16289.7	0.0024
Cr 24 Ka	3129.8	20094.0	0.1558
Mn 25 Ka	315.4	19751.7	0.0160
Fe 26 Ka	11254.3	21258.8	0.5294
Ni 28 Ka	4896.5	21085.5	0.2322
Cu 29 Ka	45.1	20250.4	0.0022

Sym Z Lin	Z Corr	A Corr	F Corr
Al 13 Ka	1.079702	0.244356	1.000953
Si 14 Ka	1.110662	0.365000	1.001278
Mo 42 Lal	0.896810	0.789954	1.004087
Ti 22 Ka	0.994719	0.949965	1.085752
V 23 Ka	0.974812	0.968502	1.091130
Cr 24 Ka	0.993512	0.975399	1.127696
Mn 25 Ka	0.976436	0.985388	1.025727
Fe 26 Ka	0.995766	0.961981	1.033654
Ni 28 Ka	1.013374	0.898252	1.000000
Cu 29 Ka	0.966039	0.920873	1.000000

Sym Z Lin	Weight Percent	Normalized Wt Percent	Atomic Percent	Normalized At Percent
Al 13 Ka	0.36	0.36	0.74	0.74
Si 14 Ka	0.77	0.77	1.51	1.52
Mo 42 Lal	1.30	1.31	0.75	0.75
Ti 22 Ka	2.15	2.15	2.49	2.49
V 23 Ka	0.24	0.24	0.26	0.26
Cr 24 Ka	14.25	14.26	15.19	15.20
Mn 25 Ka	1.62	1.62	1.63	1.63
Fe 26 Ka	53.47	53.51	53.05	53.09
Ni 28 Ka	25.51	25.53	24.08	24.10
Cu 29 Ka	0.25	0.25	0.22	0.22
	99.92	100.00	99.92	100.00

表2　湿式分析との比較

元素	WDX分析値 (wt%)	湿式分析値 (wt%)	湿式分析との差 (wt%)
Al	0.36	0.23	0.13
Si	0.77	0.54	0.23
Mo	1.30	1.30	0.00
Ti	2.15	2.24	0.09
V	0.24	0.25	0.01
Cr	14.25	14.55	0.30
Mn	1.62	1.48	0.14
Fe	53.47	53.30	0.17
Ni	25.51	25.80	0.29
Cu	0.25	0.22	0.03
計	99.92	99.91	

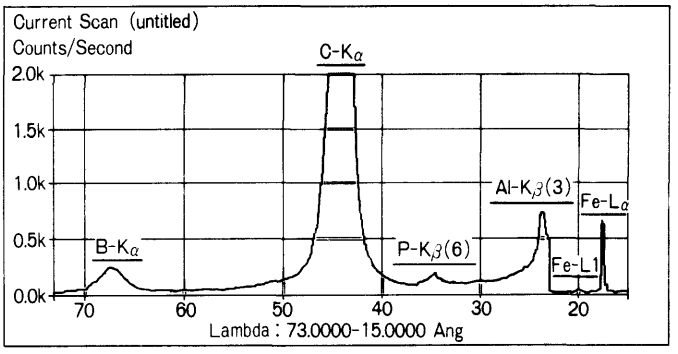


図7　ボロンを含む試料の定性分析スペクトル　試料：Fe-B合金

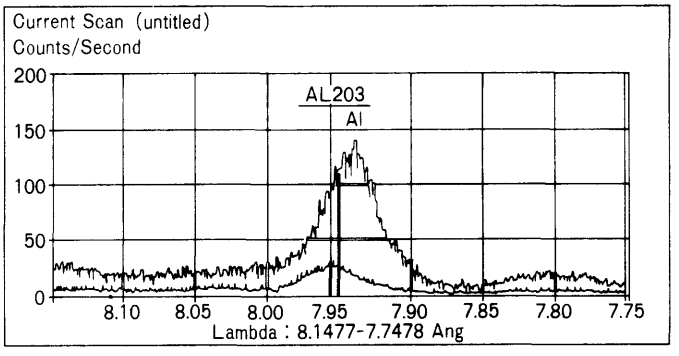


図8　Al-Kβ線によるケミカルシフトの例

(C)コーティングを行っている。

4.3　ケミカルシフトの例

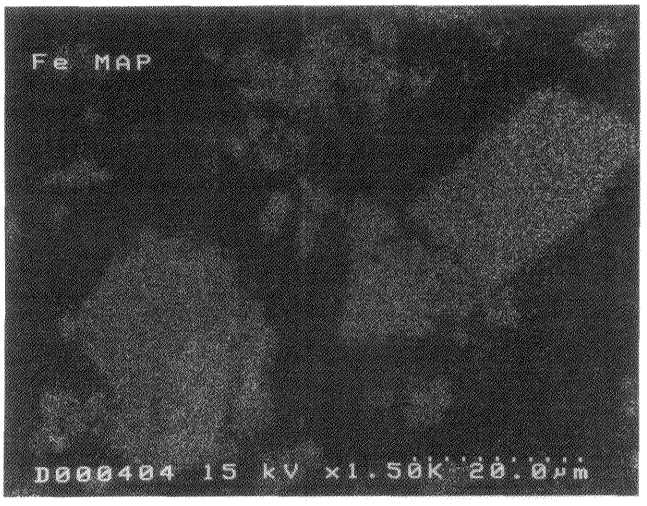
図8にケミカルシフトの検出例としてアルミニウム(Al)と酸化アルミニウム(Al_2O_3)からの特性X線Al-Kβを重ねたスペクトルを示す。ここではAl_2O_3からのAl-Kβのほうが0.02Å程度高波長側にシフトしているのがわかる。

4.4　X線マッピング

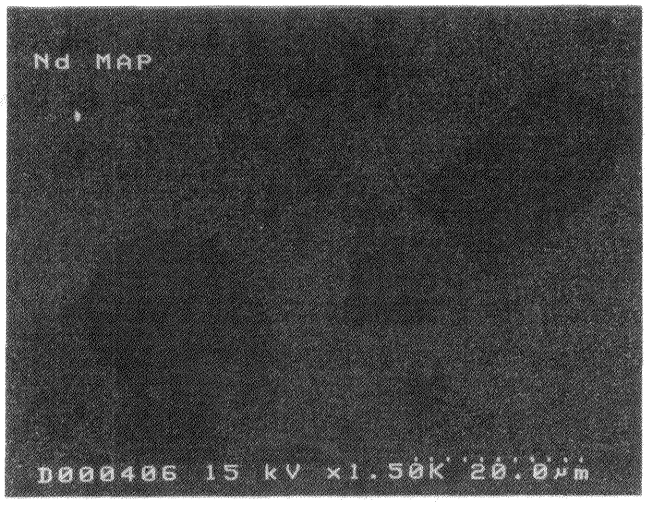
含有元素の二次元的分布を知るために効果的なX線マッピング像の応用例を**図9**に示す。試料(発火石)表面で鉄(Fe)およびニオジウム(Nd)の分布状態や濃度差を明確に知ることができる。

5. おわりに

WDX-3PCは横形分光器の採用により,厳密な試料位置調整や試料表面の鏡面処理を必要としないため,従来のWDXでは困難であった試料,例えば表面に凹凸のある試料,研磨不可能な試料などにも対応可能である。このように,応用範囲が広く,操作がきわめて容易であるため,今後この特色あるWDXの利用が増大するものと予想される。



(a) Feのマッピング像



(b) Ndのマッピング像

図9 X線マッピングの例 試料：発火石

参考文献

1) Microspec 社編：WDX-3PCユーザーマニュアル
2) 内山 郁，渡辺 融，紀本静雄著：X線マイクロアナライザ，p.38～40，日刊工業新聞(1972)
3) 日立テクニカルデータ：SEM No.35(1988)

Topics

日本電子顕微鏡学会第47回学術講演会開催さる

吹田市千里万博公園内にあるオオサカサンパレス会場に，5月22日～24日の3日間にわたって，日本電子顕微鏡学会第47回学術講演会および機器展示会が開催された。参加者総数は約1,000人に上った。発表は講演，学術展示を加えて約280件で，医学・生物学をはじめ，セラミックス，電子材料などの先端技術に関係した材料の研究に至るまで，最近の電子顕微鏡の広い応用範囲を象徴し，多種多様の発表がみられた。医学・生物学関係では，組織の変化を最小限に押さえて組織の微細構造や組成を解明するためのクライオ技法，および各種抗体を用いて各組織の免疫反応を調べる免疫電子顕微鏡法などの応用が着実に拡大され，医学的に有用な知見が得られている。また材料分野では，構造材料，電子材料そして医用材料としても注目を集めているセラミックスが大きな研究テーマとして扱われ，高分解能分析電子顕微鏡を用いた研究の数々が発表された。まかでも，無機材研，堀内氏らの日立H-1500形1,500 kV超高分解能・超高圧電子顕微鏡による超電導酸化物内の酸素の直接観察に関する研究は，従来の透過電子顕微鏡の常識を打ち破るものとして注目を集めた。日立電子顕微鏡の大きな特長のひとつである冷陰極電界放出形電子銃を用いた日立基礎研究所・外村グループらによる電子線ホログラフィーの材料研究への応用が出始めたのも今回の特徴のひとつである。同時に催された機器展示会の日立ブースは，外部CPU制御や各種画像処理装置を備えたH-7100形透過電子顕微鏡をはじめ，V-3000形走査トンネル顕微鏡を搭載したS-4000形走査電子顕微鏡，自然のままの観察をモットーに開発されたS-2250N形走査電子顕微鏡など数多くの新鋭機が展示され，連日，大勢の訪問者があり絶えることがなかった。

（上野武夫 記）

U.D.C. 621. 9. 048. 7. 06 : 537. 534. 9

E-3200形日立フラットミリング装置

Hitachi Model E-3200 Flat Milling Device

野中　裕貴*

(平成 3 年 3 月29日受理)

1．はじめに

半導体素子の高集積化に伴い，パターン寸法は年々微細化している。これに加え，深い溝構造，多層の積層構造など断面方向でも複雑になってきている。これらLSIプロセスの研究開発や製造管理をしていく上で，形状観察による不良解析や外観検査は不可欠となっている。

形状観察は従来光学顕微鏡によって行われていたが，半導体素子の微細化に伴い，現在高分解能が得られるSEMによる観察が不良解析などの分野で幅広く使用されている。

E-3200形日立フラットミリング装置は，アルゴンのイオンビームを試料表面に照射することで，直径約5 mmの範囲を均一にスパッタエッチングする試料前処理装置で，半導体素子を表面SEM観察する場合の素子表面絶縁保護膜の除去や，断面試料を作製する場合の断面機械研磨の最終仕上げ工程として，その威力を発揮する。またAES, ESCAなどの表面分析装置に対する試料前処理として，多層膜の界面分析などに利用する。

以下，E-3200形日立フラットミリング装置の概略と応用例について紹介する。

2．装置の概要

E-3200の外観を**図1**に示す。E-3200本体の中には，4インチDPとRPを組み合わせた全自動排気系やイオンガンにアルゴンガスを導くガス導入系，それにイオンガン用高電圧電源，その他制御用回路などが収納されており，本体の上には前述の排気系によって真空に排気される試料室と操作パネルが配置されている。試料室には，イオンガンと試料ステージが取り付けられている。

導入されたアルゴンガスは，イオンガンでグロー放電によりイオン化され，カソードの孔からイオンビームとして取り出される。このイオンビームを試料ステージ先端に支持されているサンプルに照射し，イオンミリングを行う。ミリングの進行状態はズーム式の実体顕微鏡で観察することができる。

E-3200の特長および主な仕様を次に述べる。

2．1　特　長

(1)　広い面積をフラットミリング

直径約5 mmの広い面積を均一にミリングし，さらに試料のセット位置を移動するだけで一部分だけ深くミリングするスポットミリングも可能である。

(2)　高いミリングレート

直径約5 mmをフラットにミリングしたとき，3 μm/h (Cu)の高いミリングレートを持っている。

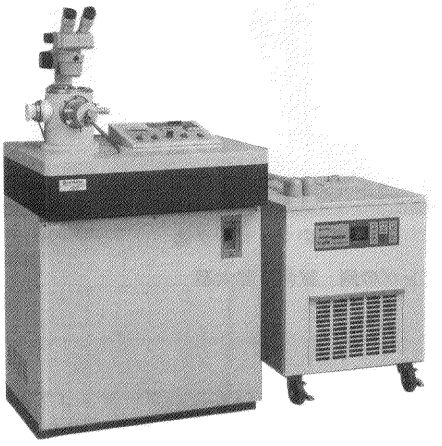


図1　E-3200形日立フラットミリング装置

(3)　安定した放電電流

ガス流量を自動制御することで放電電流を安定化し，再現性のよいミリング処理を行う。

2．2　主な仕様

(1)　イオンガン

イオンガン…ホローアノード型1本
印加電圧…1～6 kV(連続可変)
放電電流…0～1.5 mA(1.5 mAリミッタ回路付き)
タイマ…セット数字：001～999(3桁)
時間単位：0.1 s, s, 0.1 m, m, 0.1 h, h, 10 h(7段選択)
ミリングレート…スポットミリング：18 μm/h(Cu)
フラットミリング(5 mm径)，3 μm/h (Cu)
カソード寿命…約100時間

(2)　試料ステージ

回転…約25 rpm
傾斜…0～90°
回転中心偏心量…Y±3 mm
試料径…直径25 mm(最大)
試料高さ…15 mm(最大)

(3)　放電ガス

ガス…アルゴン
圧力…0.3 kg/cm²(ゲージ圧)
流量…5 ml/min(最大)

(4)　排気系

全自動排気系
DP(4インチ)(…400 l/s

*　株式会社 日立サイエンスシステムズ 第1設計部

R　　P…160 l/min(50 Hz)、168 l/min(60 Hz)
到 達 真 空 度…5×10^{-4} Pa
動 作 真 空 度…5×10^{-2} Pa(ミリング処理中)

3．フラットミリングの原理

イオンミリング法はイオン(通常試料との化学反応の生ずる心配のないアルゴン，キセノンなどの希ガスイオン)を試料表面に照射したとき，試料表面から試料原料がはじき飛ばされるというスパッタリング現象を利用して試料表面を削り取る方法で，次のような特長がある。

(1)　試料の材質を選ばない。

(2)　イオンガンの条件(印加電圧，放電ガス流量)を選択することで，制御性のよいスパッタリングを行うことができる。

(3)　イオンを発生するプラズマ部とスパッタリングを行う試料部が独立しているので，高真空中に試料をおくことができ，コンタミネーションの少ない処理が可能である。このイオンミリング法は，TEM用の薄膜試料作製に広く利用されているが，これをSEMや表面分析装置(AES，ESCA，SIMSなど)の試料前処理として応用する場合，次の問題点があった。

(1)　試料はすり鉢状にミリングされる。

(2)　ミリングできる範囲が直径約1 mmと狭い。

これらの点を改良した，広い面積が均一にミリングできるフラットミリング法の原理について以下に述べる。

E-3200の試料室内部の様子を**図2**に示す。数キロボルト加速したAr^+ ビームを回転している試料表面の回転中心からRずれた位置に照射する，すなわちR偏心させてイオンビームを照射する。このときのミリングプロファイルを考える。Ⓐ試料表面の回転中心は円周部よりもイオンビームの走る距離が短いので，イオンビームの照射されている時間が長くなりミリングレートが高くなる。試料はすり鉢状にミリングされる。Ⓑイオンビームの電流密度分布は，ほぼガウス分布をしているため，イオンビームの照射位置はミリングレートが高い。イオンビームの照射位置が回転中心とずれている(R)ので，強いイオンビームの当たっている円周部(半径Rの円周)がよりミリングされ，試料は中心部が盛り上がった形状にミリングされる。

Rが小さいほど($R=0\sim1$ mm)効果Ⓐが強く，大きいほど($R=3$ mm以上)効果Ⓑが強くなる。偏心量Rによるミリングプロファイルの変化を**図3**に示す。

効果Ⓐと効果Ⓑがバランスし，回転中心部と円周部のミリングレートが等しくなるよう偏心量を設定することで，フラットミリングを行うことができる。E-3200の場合，この最適偏心量はは2.5 mmで，このとき直径約5 mmの範囲が均一にミリングされる。

4．ガス導入系の構成

試料をE-3200で処理するときのミリング条件は次の五つである。

(1)　イオンガン印加電圧

イオンガンに導入されてきたアルゴンガスをイオン化し加速する電圧(1～6 kV)

(2)　イオンガン放電電流

イオンガン内部，カソード，アノード間の放電電流(0～1.5 mA)

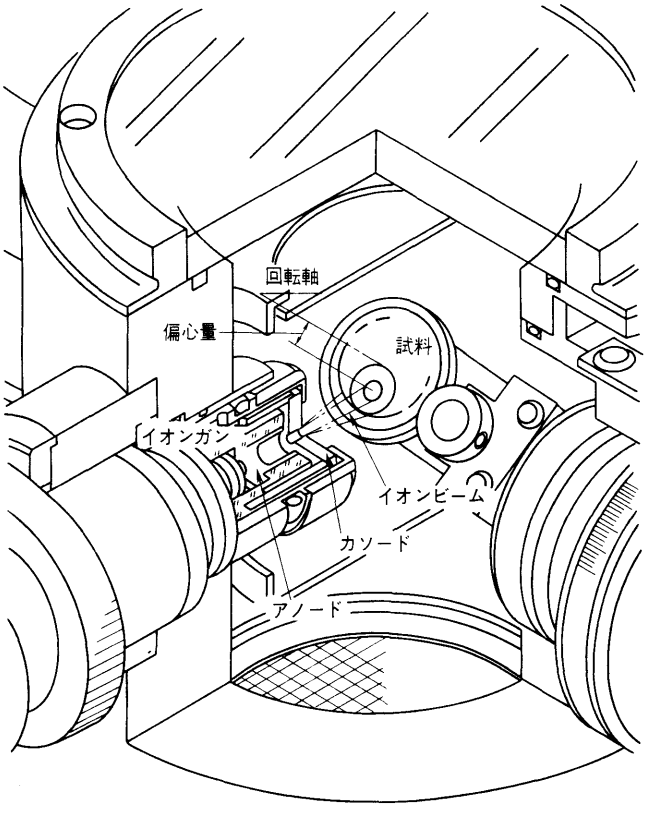


図2　フラットミリングの原理(試料室)

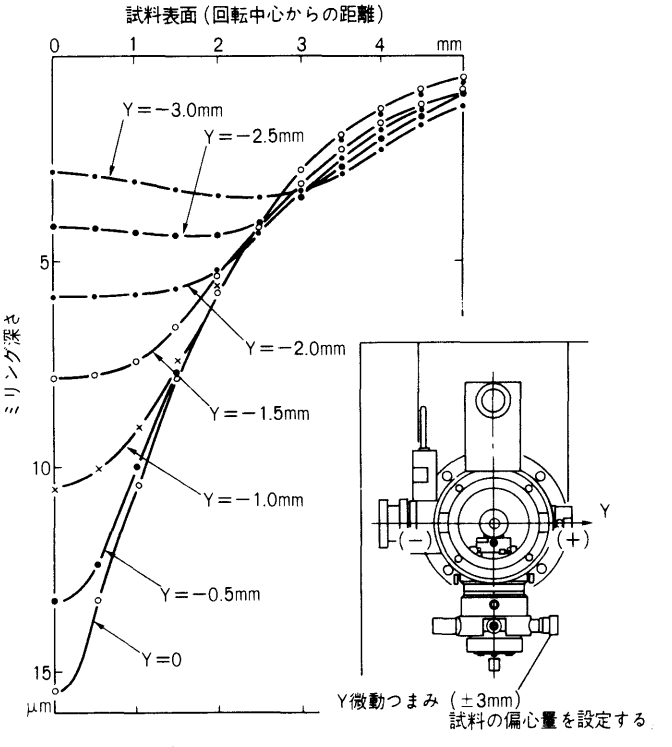


図3　ミリングプロファイルの偏心量特性

ミリング条件
放電電圧：6 kV　放電電流：1 mA　イオン照射角度：60°，ミリング時間：1 h　試料：Cu　偏心量：Y(0～−3.0mm)

(3) イオンビーム入射角
試料にイオンビームを入射する角度で，入射角によってミリングレートが変化する(0～90°)
(4) ミリング時間
ミリング処理をする時間でミリングしたい深さによってタイマを設定する。
(5) 偏心量
試料の回転中心とイオンビームの照射位置のずれで，ミリングプロファイルが変化する。フラットミリングを行う場合は2.5 mmである。

(2)の放電電流の調整はイオンガンに導入するアルゴンガスの流量によって行っている。流量を増やせば放電電流は上がり，流量を絞れば放電電流は減少していく。E-3200は放電電流の安定化を図るため，ガス導入の流量調整を**図4**に示すガス導入系で行っている。従来のニードルバルブによるガス導入系で行っている。従来のニードルバルドによるガス導入路に，マスフローコントローラによるガス導入路を並列に追加し，イオンガンに印加する電圧によってガス導入路を使い分ける構成となっている。イオンガンに導入するガス量は，印加電圧によって大きく異なり(**図5**)，印加電圧が4～6 kVと高いときと1～3 kVと低いときでは，ガス流量調整バルブに要求される仕様が異なる。

イオンガン印加電圧	ガス流量バルブに要求される仕様	
	流量 I	流量分解能
1～3 kV	～5 ml/min	0.1 ml/min
4～6 kV	～1 ml/min	0.02 ml/min

ニードルバルブは5 ml/min以上の流量が可能で，印加電圧が低い場合でも十分な流量が得られるが，流量分解能が低く印加電圧が～6 kVと高いときは，放電電流の変化が大きく使いにくいものになってしまう。このため，流量センサによって気体の流量を精密に測定し，外部から与えられた流量設定信号で任意の流量に自動制御できるマスフローコントローラで流量制御を行う。E-3200で採用しているマスフローコントローラは，高速応答バルブ(ピエゾバルブ)と新方式サーマルセンサを組み合わせた微小流量用のもので，流量分解能は±0.01 ml/minである。しかし，このマスフローコントローラは最大流量が1 ml/minまでしか得られないため，印加電圧が1～3 kVを低いときは流量不足となって使用できない。このため，ガス導入路をニードルバルブとマスフローコントローラの2経路とし，印加電圧によって使い分ける配管構成となっている。ガス導入路の切換は，操作パネルのGAS，SUPPLYスイッチによって行い，これによりストップバルブSV 1，SV 2のどちらを開くかの選択ができる。

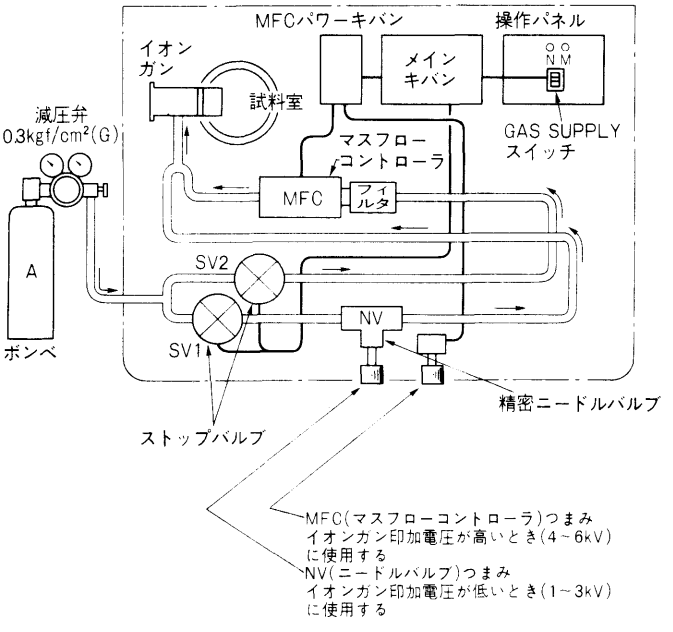


図4 ガス導入系系統図

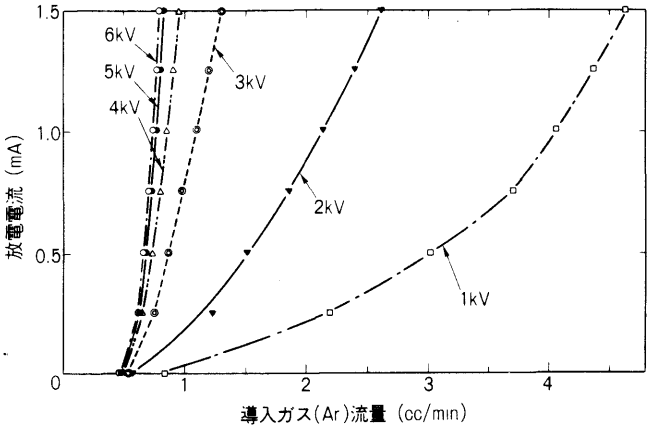


図5 導入ガス流量と印加電圧の関係

5. 応用データ

(1) 半導体素子のSEM用サンプルの作製

素子のAlパターンを観察するには，表面の絶縁膜を除去する必要がある。ドライエッチングの中で，最も一般的なプラズマエッチングにより処理した例を図**6**に示す。プラズマエッチングはプロセスガス(CF_4+O_2)との化学反応で表面の絶縁保護膜を除去するため，Al配線の形状観察などに利用されるが，Al配線はエッチングされないためAl配線中のSi析出の様子は観察できない。図**7**はE-3200を用いてイオンミリングにより素子を処理した例で，SiとAlのミリングレートの差により，Al配線バルク中のSi析出をはっきり観察することができる。E-3200では，直径5 mmの範囲を均一にミリングできるため，1回のミリングで試料の広範囲の検討ができる。

断面SEM観察では，機械研磨の最終仕上げ工程として利用することができる。機械研磨による断面試料作製の工程を図**8**に示す。この工程でイオンミリング処理をしないで試料作製をした例が図**9**である。機械研磨によって断面試料を作製する場合，バフなどを用いて鏡面研磨を行ってもその平たんさには限界があり，細かい研磨傷や研磨ダレを完全に取り去ることはできない。そこで機械研磨の最終仕上げ工程としてE-3200によりイオンミリングを行う。鏡面研磨まで終わった素子をイオンミリングで処理することによって，研磨による細かい傷やひずみのない断面観察が行える(図**10**，**11**)。

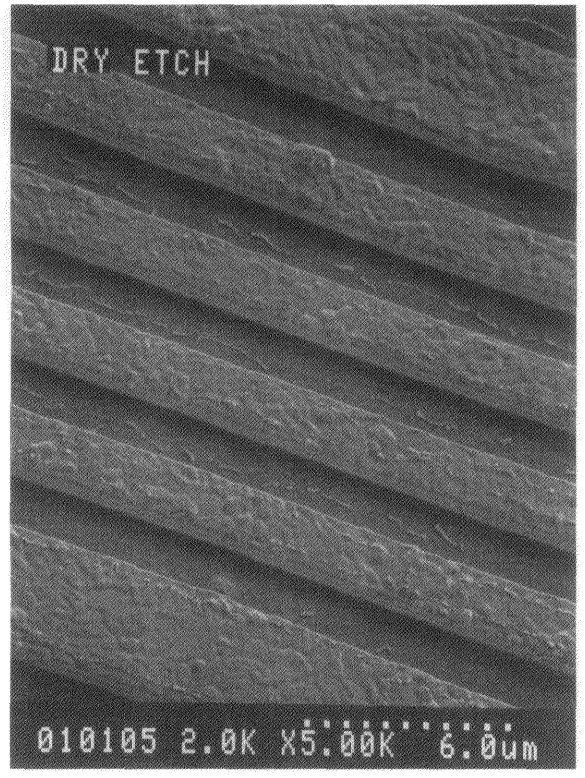


図6　ドライエッチングでP-SiN膜を除去した表面（1M DRAM）
エッチング条件：プロセスガス〔CF_4+O_2（8 %）〕
エッチング時間（5 min/150 W）

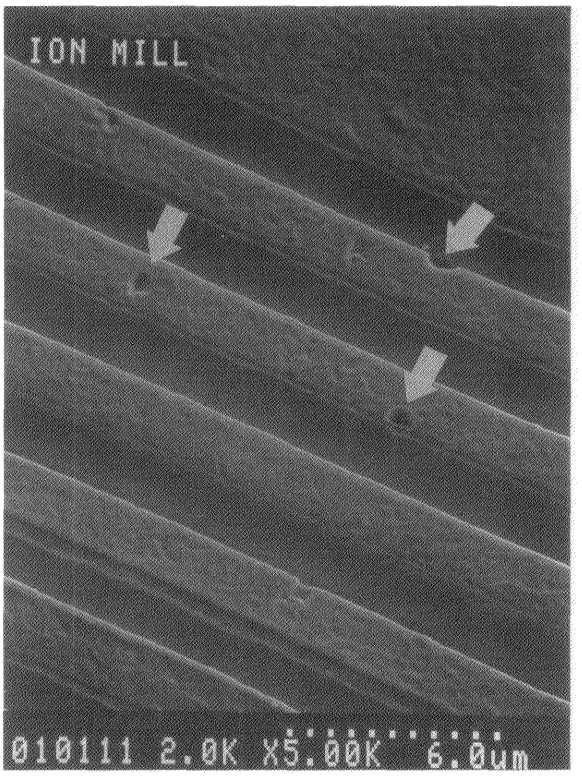


図7　E-3200でP-SiN膜を除去した表面（1M DRAM）
矢印部にSiの析出が見られる。ミリング条件：印加電圧（6 kV），放電電流（0.5 mA），ミリング時間（1 h）

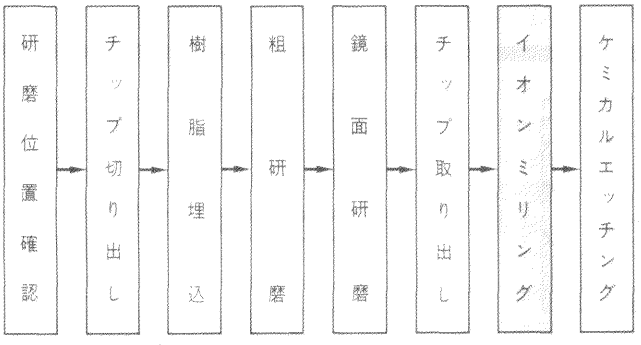


図8　機械研磨による断面試料作製工程

(2)　厚膜試料のAES分析用サンプルの作製

目的とする分析層まで広い範囲にフラットミリングしておく。前処理が短縮でき，しかも平坦度が良いので界面に忠実な分析ができる（図12）。

(3)　多層薄膜試料のAES分析用サンプルの作製

多層薄膜試料の深さ方向分析を行う場合，試料表面にAlマスクを密着させ，E-3200による斜めミリング処理により断面を露出させる。浅い角度で斜めにフラットミリングしているので，素材のエッチング量による差の少ない平たんな斜めミリング面が得られる（図13）。

6．おわりに

以上，E-3200形日立フラットミリング装置の概要と応用

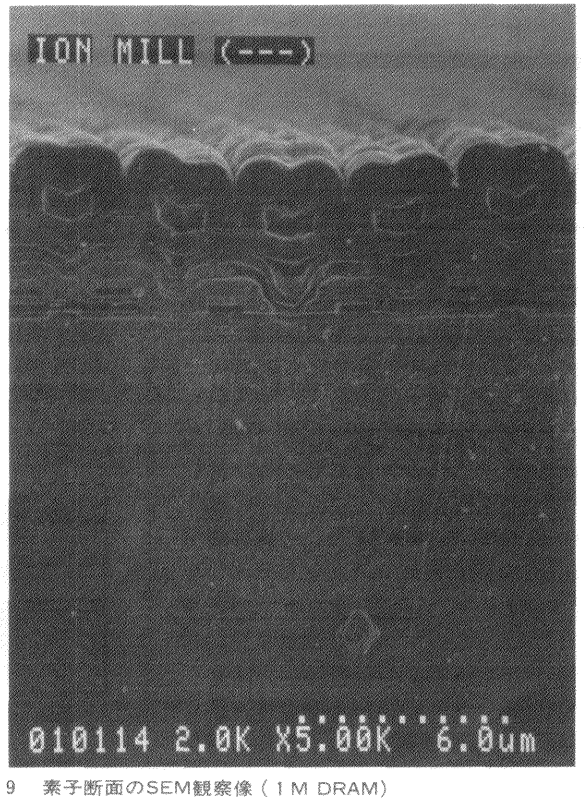


図9　素子断面のSEM観察像（1M DRAM）
鏡面研磨後，イオンミリングの工程をせずにケミカルエッチングしたサンプルを示す。

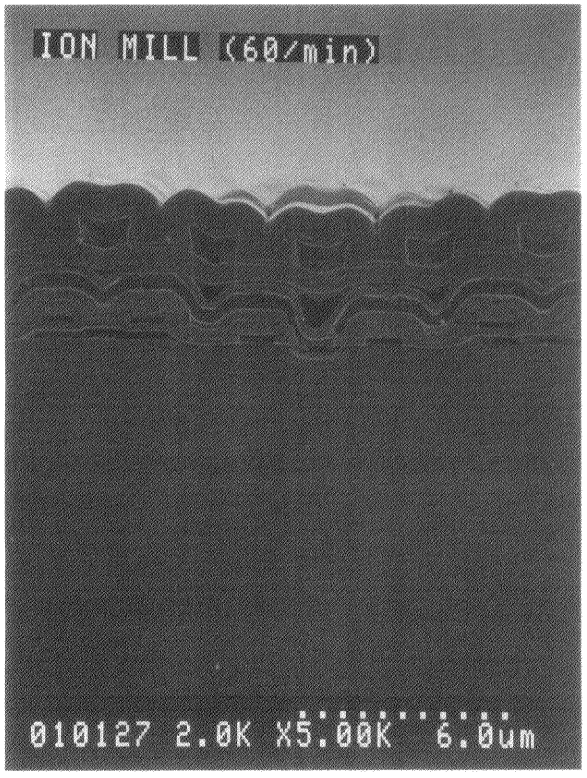


図10　素子断面のSEM観察像（2）（1M DRAM）
E-3200で鏡面研磨後の傷を取ってからケミカルエッチングしたサンプルを示す。ミリング条件：印加電圧(3.5 KV)，放電電流(0.5 mA)，ミリング条件(1 h)

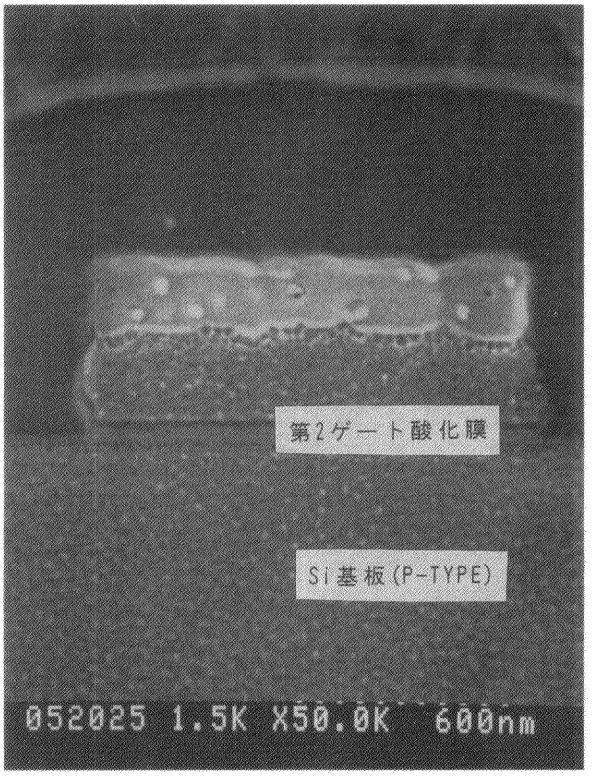


図11　図10の高倍率像
フラットミリングを行うことで，研磨ダレを取り去る。薄い酸化膜の厚さ形状がダレることなく観察できる。

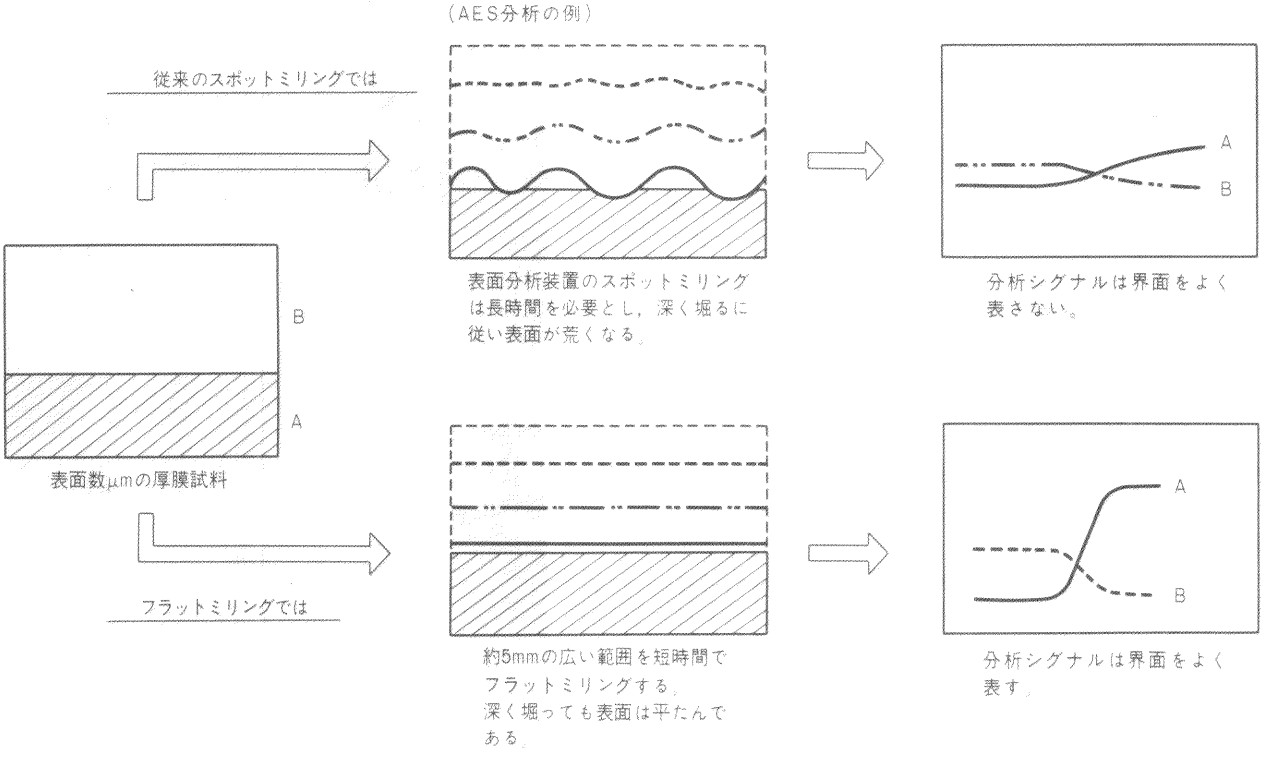
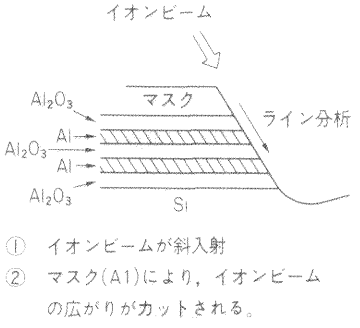


図12　厚膜試料の分析
目的とする分析層まで幅広い範囲にフラットミリングしておくと，前処理時間が節約でき，しかも平たん度が良いので界面に忠実な分析ができる。



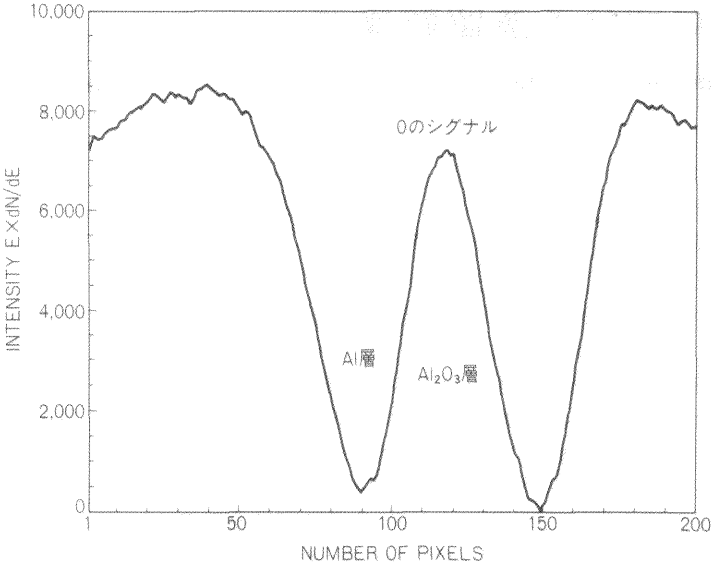


図13 フラットミリング装置による斜めミリング前処理後のオージェ分析(酸素イオンシグナル)

例について述べた。E-3200は前述の応用データ以外にも，塗布形磁気ディスクやテープの表面観察の前処理としてバインダを除去したり，塗膜表面のイオンクリーニングなどにも利用できる。今後E-3200がSEMや表面分析装置の前処理として幅広く活用されることを期待する。

Topics

第8回 液体クロマトグラフィー春季討論会開催さる

日本分析化学会，液体クロマトグラフィー懇談会主催による第8回液体クロマトグラフィー春季討論会が，5月30日～31日の2日間にわたって愛知県豊橋市豊橋市民会館で開催された。本討論会は毎回討論の主題が決められているが，今回のそれは「分離技術の現状と将来」と題するものであった。一般口演20件，ポスター発表24件があり，日立グループからは，新しいタイプのアミノ酸分析用樹脂，LC/MS，ポリアミン分析，グリコヘモグロビンおよびカテコールアミン分析計など5件の口演発表を行った。 (浜野吉政 記)

菰田(こもだ) 孜(つとむ)氏 紫綬褒章を受章

5月16日，日立計測エンジニアリング㈱の菰田 孜氏は，「電界放出形走査電子顕微鏡の開発」の功績によって紫綬褒章を受章されました。紫綬褒章は，ご高承のようにわが国の学術や芸術の発展に貢献した人に贈られる最高の褒章であります。科学技術庁長官から章を受け，同日天皇陛下に拝謁を賜わる栄に浴されました。

菰田氏は昭和43年に電界放出電子銃に関する研究を開始し，その後約20年の奮闘の成果が，超高分解能電子顕微鏡，高精細電子線描画装置，ホログラフィー電顕などとして，わが国科学技術の進展に多大の貢献をされました。

(野村 節生 記)

U.D.C.57. 086. 132. : 542. 488

LifeCell分子蒸留乾燥法

Model MDD-C Molecular Distillation Dryer

原田　征彦*

(平成 3 年 3 月29日受理)

1．はじめに

生物，生体試料をあるがままに電子顕微鏡で観察するための技法として，試料の急速凍結固定法は今や実用の段階にきている。TEMによる生体試料の微細構造研究で，その目的は次の三つに集約できる。第一は生体の正確な形態を知ること，第二は生体内での酵素活性とタンパク質の抗原性を知ること，第三は生体内での細胞内外のイオンの配置と量を知ることである。これらの目的を満足させるためには，従来の湿式処理法では不十分であり，急速凍結技法が試料前処理技術として不可欠であるとの考えが一般化してきた。確かに急速凍結によって生体試料を全部瞬間固定できれば理想であるが，実際には細胞内外の水を無結晶の，いわゆるガラス状に固定するには，秒速1万度以上の冷却速度が必要と言われており，困難な技術である。最近の優秀な凍結固定装置によって実用レベルで処理できるようになったとは言え，理論上試料表面から1～3 μより深部の凍結固定には試料内の熱伝導に基づく固有の熱的限界があり，深部になるほど冷却速度が小さくなって，より安定な形の氷晶を生成する。すなわち，凍結固定試料は，準安定多形固体の水と氷によって構成されている。

いったん凍結固定した試料をTEMに導入するには，さらに難しい技術が要求される。直接凍結切削によって薄片にし，クライオトランスを用いて直接観察することも一技法として注目されているが，高度な技術と手間を要し，電顕観察上の種々の制約が避けられないのが現状である。最も普及している方法は，試料を低温保持のまま脱水処理し，観察や分析を常温で行う方法であり，この工程での多くの手法が開発されてきた。最終的結果の質の良し悪しは，凍結固定の質の良し悪しに最も大きく依存するが，重要なことは，凍結固定の乾燥過程で，ガラス状固定部分での失透(Devitrification)，すなわち新たな氷晶の生成や成長が起こらないように処理されねばならないということである。失透が起これば微細構造にひずみを起こし，試料内の溶質から水の凝離が起こる。試料の状態を変化させずに乾燥するためには，ガラス状の水の失透温度，すなわち152 K以下で水が除去されなければならない。実際上の凍結固定試料は前述した準安定多形固体の水と氷によって構成されているので，これらすべての形状の水と氷を失透を避けながら効率よく乾燥することが重要なポイントとなる。従来の凍結乾燥法は，操作が簡単で処理が迅速であり，微細構造観察に適した技術ではあるが，残念ながらこの方法の欠点は，氷として昇華させるためにガラス状の水を失透させざるを得ないことである。近年，免疫や元素分析を対象としたTEM観察，いわゆる免疫電顕や分析電顕の技術の進歩に伴い，凍結固定試料の理想的乾燥技術は重要な役割を果たすことになると考える

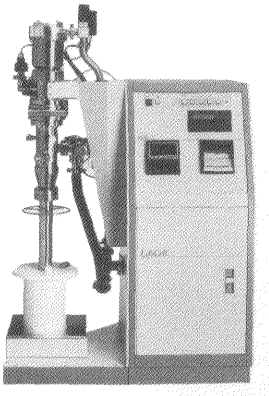


図1　MDD-C形　分子蒸留乾燥装置

2．乾燥の理論

凍結固定試料の理想的乾燥法として，分子蒸留乾燥法を用いた装置が市販された(図1)。乾燥理論の詳細について装置を開発したテキサス大学・ヒューストン衛生科学センター・クライオバイオロジー研究センターのLinnerとLivesey[1]の論文を要約して述べる。

生体細胞内では，水分子は異なった自由度を持っていて他の分子の水和核として存在するか，自由水として存在するかによって自由度の幅は大きい。この極端に差のある条件下では，連続した構造水の形が現れ，そのおのおのが溶質と水の比および溶質の量に依存したものとなる。2～3 μ以上の大きさの試料を凍結固定すると，ガラス状の氷から六方晶形の氷まで多相系となり，その氷晶の形と大きさは，自然細胞中の水の状態によって部分的影響を受けるが，概して凍結時の冷却速度に依存する。Linnerらは，メタルミラーで凍結した試料をDSCで分析し，数種の構造上の転移を調べ，この結果が凍結固定試料の多相系の水の性質と一致していることを見いだした。ガラス状の氷の転移温度は，134 Kで始まり152 Kで完了することから，ガラス状の氷は少なくとも152 K以下で除去されねばならないことが確認された。凍結試料の氷の多相系の実体は，乾燥過程での温度と昇温率についての指標となるが，同時に昇温によって起こる系の変化も考慮されるべきである。

試料を過熱する際に試料の最高温部が乾燥面(Drying Front)，すなわち蒸発される先端であるのが理想である。もし試料が一方向からだけ加熱されるなら，リニアな熱グ

* 日製産業株式会社　科学システム輸入部

ラジエントができ，乾燥面は試料深部の脱水領域よりも低温になり，その結果乾燥に先立って深部に新たな氷晶生成や成長が起こることになる。

試料の外殻が乾燥するにつれて，そこがバリアのような働きをして深部からの水分子の移動を防げる。したがって，深い層の乾燥時間を速めるために，より高温を必要する。

もし水が乾燥面から凝縮面に急速な移動をするか，また凝縮面から試料に戻ることがあれば，試料は再水和によってダメージを受ける。失透を避けるための152 K以下の温度で試料深部の六方晶形の氷を除こうとすれば，1 mm当たり数年を要することになるから，この深部の氷はある程度高温で除かねばならないが，その昇温速度は表層の乾燥殻を再水和させない程度にすべきである。最終的にはマクロ分子の水和核として存在する水，すなわち試料の乾燥重量の約10％の水は構造の崩壊を避けるため完全には除去すべきではない。結局，凍結固定試料の乾燥は，凍結時に存在している以上の氷晶成長を起こさせないように合理的時間枠内で行われるべきで，それゆえスタティックでなくダイナミックなプロセスが必要となってくる。

3．乾燥プロセスの必要条件

水分子が試料から除去されるのは，それが運動エネルギーを持っているときであると仮定しよう。この仮定が正しいならば，水分子はより安定な分子配列に転移しようとするときに除かれることになる。したがって，効率の良い乾燥は，転移中のすべての水分子が転移の完了前に除去されるよう，各転移ごとに繰り返されるべきであり，それに必要な等量の運動エネルギーを与えるために，外部からエネルギーを追加入力(加熱)する必要がある。

理想的な乾燥に必要な条件は，次のような三つの要素をオーバーラップさせてとらえることができる。

3．1　試料から水を効率よく除去するための条件

(1)　試料雰囲気の水蒸気の分圧が，任意の温度で試料内の水の飽和蒸気圧よりも低くなるような真空度であること。

(2)　どの凝縮面(排気口も含む。)も試料表面に対して直線視線上(In direct line of sight)に位置し，これらの距離は水分子の真空チャンバ内の平均自由行路より十分短いことが条件である。平均自由行路は水分子が他の水分子と衝突することなしに飛行する平均距離であり，次式によって与えられる。

$$\lambda = \left[\sqrt{2}\,\pi n (r)^2\right]^{-1} \quad \cdots\cdots(1)$$

ここでλ＝平均自由行路

γ＝分子の直径

r ＝分子の直径

n＝1 cm^3 当たりの分子数

(3)　試料温度が読み取れて，かつ精密に制御されていること。

(4)　試料の加熱が試料の全方向に均一であること。

(5)　乾燥中も乾燥後も再水和のないうちの完了すること。

3．2　凍結試料内の種々の形状の氷の性質に基く条件

(1)　凍結試料を乾燥装置内に移す際は，氷の形状に変化が起こらないよう，液体窒素の中に保持したまま行うこと。

(2)　乾燥装置の平衡温度は，試料内のガラス上の水が失透を起こさない152 K以下であること。

(3)　どの形状の水も結晶化温度T_cより低温側で除去されること。ガラス状の氷については，ガラス転移T_gが134 Kで始まり，水の分子はこの温度で運動エネルギーを得る。転移は152 KのT_cで完了する。ガラス状の水がT_c以下で完全に除去されないなら立方晶形の氷が形成される。したがって，エネルギーの付加率は，すべてのガラス状の水が18 Kの幅の転移状態の間に除去されるよう精密に制御されなければならない。脱水の条件は各種形状の氷や水の性質と試料温度との相関関係に依存することから，特に重要な二つの形状，すなわち六方晶形の氷とガラス状の氷についてその乾燥時間につき次に述べる。

純水の六方晶形の氷についてその蒸気圧はWashburn[2]の式から計算できる。

$$\log P = A/T + B\log_{10}T + CT + DT^2 + I \quad \cdots\cdots(2)$$

ここで，P＝六方晶形の氷の蒸気圧

T＝温度(K)

A＝273 Kでの氷の蒸発潜熱に基づく定数

B＝273 Kでの氷および水蒸気の熱容量に基づく定数

C&D＝173 K近傍および223 K近傍でのPの実験値から得られる定数

I＝積分定数

六方晶形の氷の昇華率は，上記で得た水蒸気圧Pと力学的ガス理論を使って計算できる。すなわち，

$$m = APs\,(M/2\pi RT)^{0.5} \quad \cdots\cdots(3)$$

ここで，m＝凝縮率＝昇華率($g/cm^2 \cdot s$)

Ps＝水蒸気の蒸気圧(mbar)

A＝凝縮効率＝蒸発効率＝1

M＝273 Kでの水蒸気のモル質量(18.016g)

R＝気体定数(4.375×10^{-2} mbar.l/mol.K)

T＝氷の温度(K)

これらの式から134 K(ガラス状の水の転移開始温度)での六方晶形氷の蒸気圧は4.08×10^{-10}mbarで乾燥時間は1 μ当たり155日と計算されている。Washburn[2]の計算式は融解潜熱を含む蒸気圧を求めるものであるから，ガラス状の氷には適用できない。この値は最近Kouchi[3]によって実験的に得られて，その値は134 Kで9×10^{-8} mbarまたは同温度の六方晶形の氷の値より約2桁大きいことがわかった。この蒸気圧を使ってLinner[1]らの計算した134 Kでのガラス状の氷の乾燥時間は1 μ当たり19時間15分であった。152 Kでの六方晶形氷の蒸気圧は9.52×10^{-8} mbarで乾燥時間は1 μ当たり17時間であった。152 Kでのガラス状の水の蒸気圧は2.5×10^{-7} mbarで乾燥時間は1 μ当たり7時間22分と計算された。これらの値に基づき，ガラス状の水の18 Kの範囲の平均移動時間は1 μ当たり約13時間15分であり，同条件での六方晶形氷の78日に相当する。一方，六方晶形氷はその転移温度183 Kで，Umrath[4]の計算に基づく乾燥時間が極端に速くて1 mm当たり約20時間であり，これは従来の凍結乾燥の乾燥速度に一致する。

上述してきた計算はあくまで概算であり，試料内の複雑な科学的実態を説明できるものではないが，凍結固定された生物試料が乾燥される際に必要な条件の有効な指標になってくる。

3．3　乾燥後の条件

乾燥後の試料は室温での一般的電顕試料にする段階まで

変質させないように注意が必要である。そのため，真空チャンバからの取り出しには，乾燥した不活性ガス雰囲気の中で，できるだけ振動を与えないようにするか，またはチャンバ内で固定剤蒸気や樹脂の注入までが可能な特長を持っているべきである。

4．LifeCell MDD-C形分子蒸留乾燥装置

米国テキサス州にあるLifeCell社によって凍結固定した生物試料を，前述した理想的乾燥の条件に基づいて開発されたのがMDD-C形分子蒸留乾燥装置である(**図1**)。この装置は，次のように理想乾燥の必要条件に合せてある。

4．1　試料チャンバ内真空度の条件

試料雰囲気の水蒸気の分圧，カラム低部と試料チャンバの真空度は5.3×10^{-8} mbarである。試料チャンバに70％の水蒸気があるとして試料雰囲気の水の分圧は，3.6×10^{-8} mbarであり，ガラス状の氷のTgでの蒸気圧2.69×10^{-7} mbarより，また六方晶形氷のTgでの蒸気圧9.23×10^{-5} mbarより低い。

4．2　真空排気系の構造上の条件

装置の凝縮面は試料チャンバのLN_2冷却内壁とターボ分子ポンプの排気口であり，**図2**のように試料面からすべて直線視線上にある。その距離は装置の真空度での水分子の平均自由行路(計算値85.8 m)よりもはるかに短い。

4．3　試料温度制御上の条件

試料は金蒸着銅ホルダーの上部表面に掘られた15穴の試料ウェルに入れられる(**図3**)。ブロック内には熱電対とヒータを内蔵し，熱電対は試料用ウェルの底面に位置している。加熱は銅ブロック内の1個の熱源からウェル壁を介して均一にできるようになっている。試料温度は熱電対によりフィードバックされ，マイクロコンピュータによるヒータ制御で昇温プログラムに合わせて連続的にパルス加熱される。温度制御精度は±1Kで，加熱速度は通常1～10 K/hが使われる。

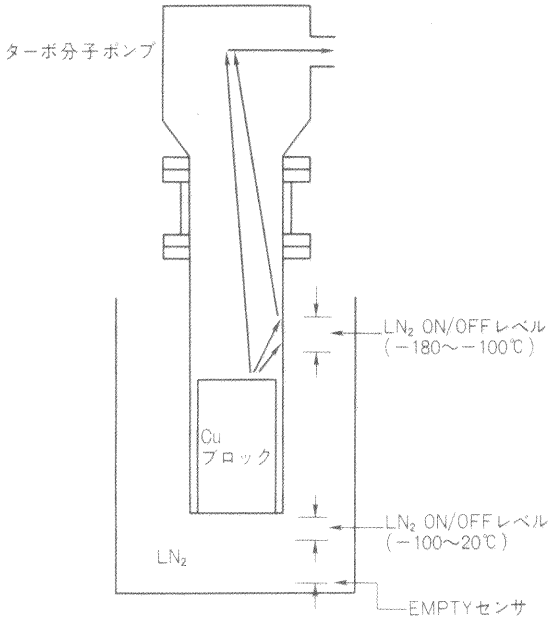


図2　試料チャンバおよび凝縮表面

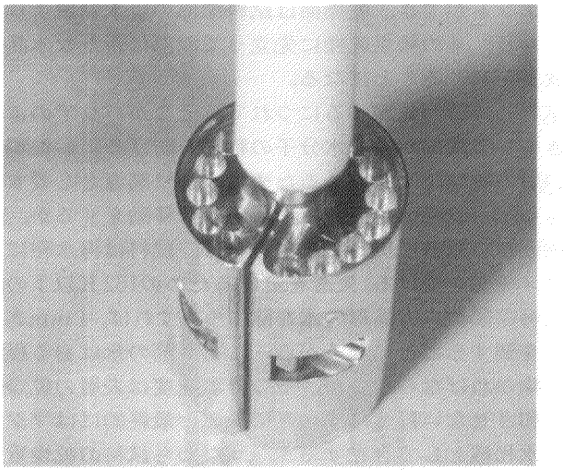


図3　金蒸着銅製試料ホルダー

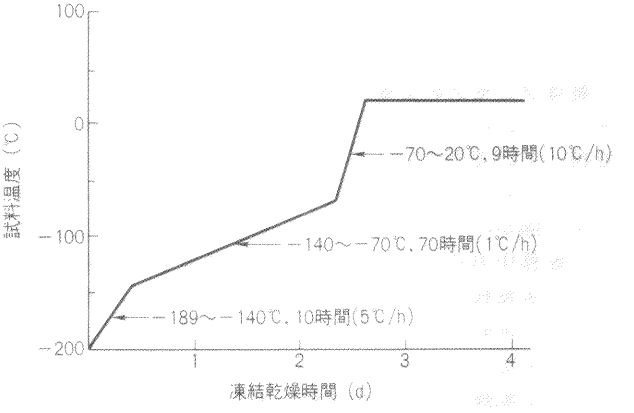


図4　MDD-Cによる分子蒸留乾燥プログラム(例)

図4は温度プログラムの一例である。温度プログラムは想定されるガラス状氷の表層の厚さと試料の厚さによって任意に設定が可能であり，一般的試料サイズに合わせて装置内にプリセットされた数種のプログラムからの選択もできるようになっている。プログラムに基づいて除去された水分が想定された氷晶からのものであるかは，Linner[1]らによって確認されている。あらかじめ適当量のD_2Oでラベリングしたラットの肝臓を凍結固定した後，この装置の一部に取り付けた四重極質量分析計によって得た結果が，細胞内水分の多層系性質と一致していることを彼らは報告している。MDD-C形の試料部の冷却には，真空チャンバを包むように配置された液体窒素デュアが使われ，液面センサによって自動補給される。液面は3段階で制御され，初期温度から−100℃までを試料ホルダー底部よりも高い位置の2点間で，−100～20℃までを底部よりもごくわずかに低い2点間で，さらに空になったことを検知するセンサをデュア底部で制御している。LN_2がなくなるとチャンバ内圧力が急に上昇するため，一定圧力以上になればさらにLN_2が補給され，この制御を繰り返すことによって，チャンバ内に凝縮した水が乾燥した試料を再水和することなく高真空のままチャンバ内全体を乾燥させるようになっている。

4．4　試料の初期条件

試料の初期平衡温度はガラス状の氷の失透温度よりも十分に低い96 Kで安定するまで高真空中に保持される。

4．5　試料の後処理上の条件

プログラム終了後は，N_2ガスを導入してチャンバ圧力を下げられるよう高真空用バルブが付いている。また，N_2ガスによる適正な圧力レベルへの調整の後，パラホルムアルデヒドやオスミウム酸塩を加熱気化して導入し，続いて各種包埋用樹脂を注入することもできる。

5．分子蒸留乾燥装置で処理した試料の質の分析結果

MDDによる前処理法によって得た電顕観察結果や分析結果を次に述べる。

図5は，金コロイドラベリングによってヒト好中性白血球の抗ラクトフェリンを示している[5]。顆粒近傍に抗体が集中していることを明確にとらえている。**図6**は，ラット肝臓の抗カルモデュリンを同様に示している[5]。抗体がグリコーゲン顆粒の周囲の小胞体にローカライズしている。これらはMDDによる処理が生物活性，抗原性，酵素活性の保存に優れていることを意味している。

図7は大豆の原形質の微細構造を示している[6]。植物細胞凍結固定と乾燥は氷晶の生成なしに行うことが特に難しいものである。同図中で注目すべきは，空胞(V)を良くとらえていること，ゴルジ体(G)，脂質(LB)，ミトコンドリア(m)，核(N)，仁(NE)，色素体(P)それに小胞体(PER)をひずみなく示していることであり，MDDが微細構造保存のためにも有効であることを示している。

図8は，ショウジョウバエレンズを凍結固定後，MDDで乾燥，パラホルムアルデヒドで蒸気固定し，SPURRの樹脂で胞埋し，X線微小分析した結果である(名古屋大学医学部解剖学教室　臼倉助教授提供)。このデータはイオン成分の保持能力が従来の方法よりも高いことを示している。

6．おわりに

電子顕微鏡観察での生物試料の凍結固定と乾燥については，その有用性は十分にアピールされてきた。そして，今

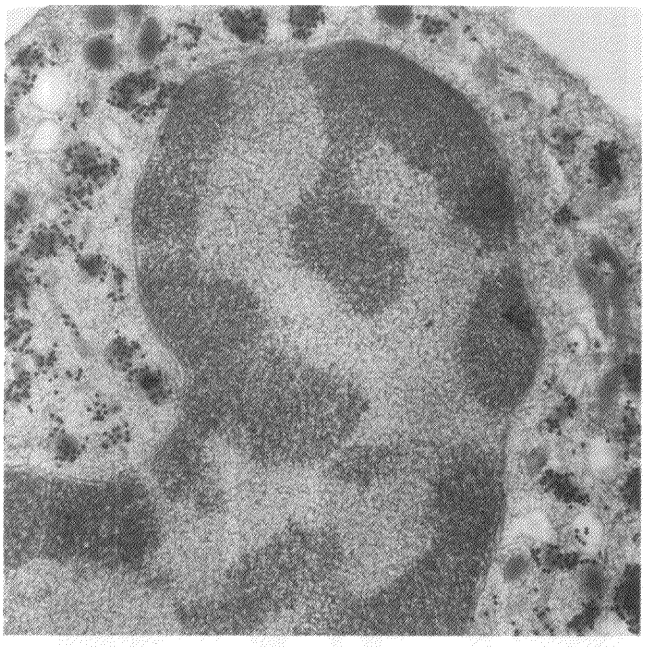


図5　金コロイドラベリングによるヒト好中性白血球の抗ラクトフェリン

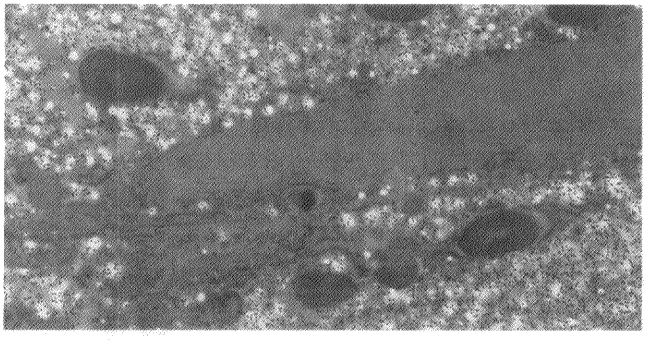


図6　金コロイドラベリングによるラット肝臓の抗カルモデュリン

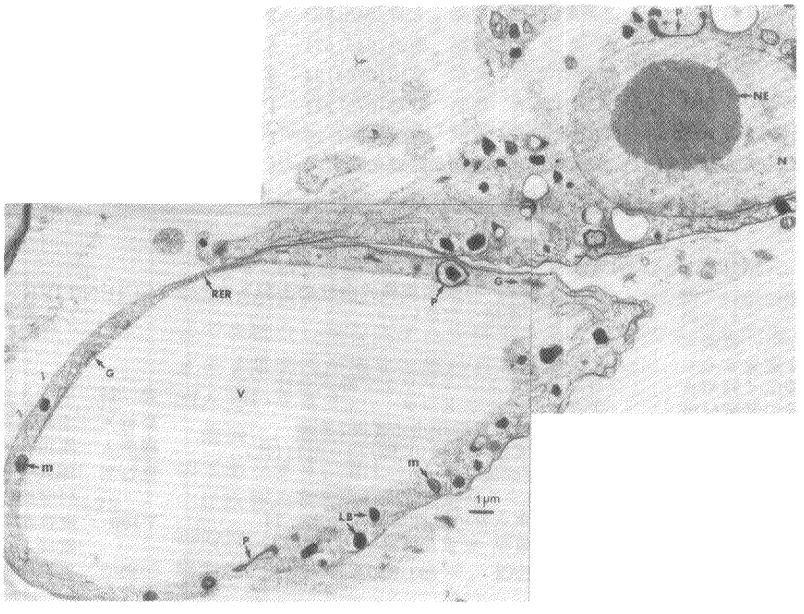


図7　大豆の原形質の微細構造

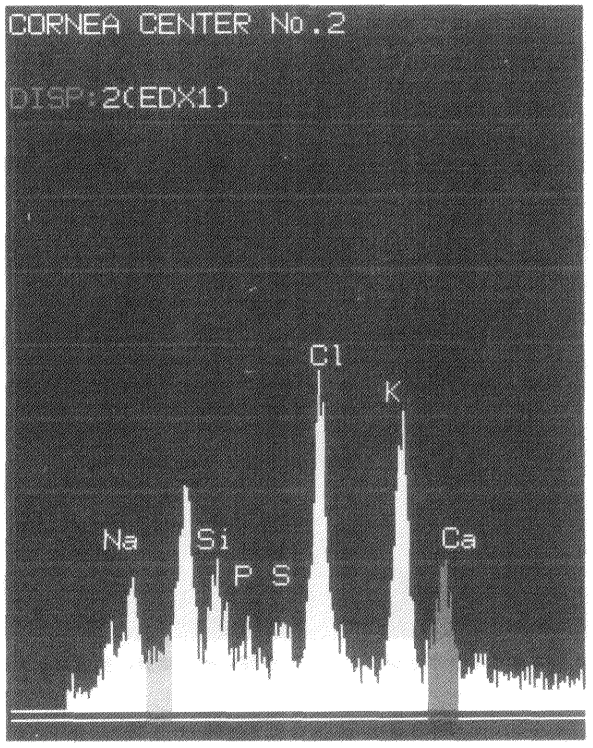


図8　ショウジョウバエレンズのEDX分析データ
（名古屋大学　臼倉助教授から提供）

やルーチンワークに積極的に応用すべき段階にある。MDD-C形分子蒸留乾燥装置は，凍結した生物試料内の水の特異な性質を考慮し，生体のあるがままをとらえるための理想の乾燥条件を備えている。優秀な凍結固定法の開発が進めば，ますます重要になってくる。免疫電顕，分析電顕など，広範囲の電顕技術を使って細胞生物学の研究をする上で，MDD-C形分子蒸留乾燥装置は強力なパワーになると信じる。

参考文献

1）Linner , J.G., Livesey S. A. :LOW TEMPERATURE MOLECULAR DISTILLATION DRYING OF CRYOFIXED BIOLOGICAL SAMPLES :The American Society of Mechanical Engineers :BED-Vol.10 / HTD Vol.98 P.147～154
2）Washburn , E. W. :The Vapour Pressures of Ice and of Water Below the Freezing Point , :Monthly Weather Review ,:1924, pp.488～490
3）Kouchi , A., :Vapour Pressure of Amorphous H_2O Ice and its Astrophysical Implications :Nature , Vol. No.10 , December , 1987
4）Umrath , W., :Berechnung von Gefriertrocknungszeiten fur die electronenmikroskopishe Preparation , : Mikroskopie (Wien) , 1983, pp.40:9-37
5）Dr. E. S. Buesher , University of Texas Health Science Centerの提供による。
6）L. R. Griffing and G. R. Aliaga , Department of Biology , Texas A&M Universityの提供による。

日製産業株式會社

本　社	電話	東京(03)3504―7211	北海道支店	電話	札幌(011)221―7241	東北支店	電話	仙台(022)264―2211
筑波支店	電話	土浦(0298)23―7391	北関東営業所	電話	大宮(048)653―2341	西関東営業所	電話	八王子(0426)43―0081
千葉営業所	電話	千葉(0472)47―4151	横浜支店	電話	横浜(045)671―5421	厚木営業所	電話	厚木(0462)27―1391
新潟営業所	電話	新潟(025)241―3011	北陸営業所	電話	富山(0764)24―3386	豊田営業所	電話	豊田(0565)28―5191
中部支店	電話	名古屋(052)583―5841	京都営業所	電話	京都(075)241―1591	関西支店	電話	大阪(06) 366―2551
四国営業所	電話	高松(0878)62―3391	岡山営業所	電話	倉敷(0864)25―1316	中国支店	電話	広島(082)221―4514
九州支店	電話	福岡(092)721―3501	沖縄出張所	電話	那覇(0988)78―1311			

〈編集後記〉

本号では，電子顕微鏡の周辺機器について特集しました。電顕の周辺機器といっても試料作製や試料前処理に関するものから，電顕本体に装着して，分析電顕の一部を更生するもの，更に画像処理に関するもの等広く利用されています。これらの機器の最近の発展は誠に目覚しいものがあります。本号に掲載しましたものもこの内の一部にすぎませんが，お手持ちの電子顕微鏡の機能の拡大，能率の向上のご参考になれば誠に幸いです。京大 坂野先生には，造岩鉱物の化学分析に関する報文をご執筆頂きました。　（岩井　孝之　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
〒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
科学システム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)3504-7195(ダイヤルイン)
FAX　(03)3504-7756

HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
JUL./AUG. 1991　VOL.34 NO. 4

発　行　平成3年7月1日(年6回発行)
発行人　上村昌司
編集人　高田芳矩
発行所　株式会社 日立製作所 計測器事業部
科学機器システム部
〒100　東京都千代田区丸の内1-5-1新丸ビル
電話　東京(03)3214-3123(直通)
印刷所　日立印刷株式会社