

SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

HITACHI

JAN./FEB. 1992
VOL.35 NO.1

目次

特集 新素材を見る

巻頭言

“SCAN TECH '92”の発会について
……………永谷 隆-1

報 文

超高分解能超高压電子顕微鏡の開
発とセラミックス内酸素原子の
直接観察……………堀内 繁雄 松井 良夫-3

GaAs/Si系における貫通転位の電子
顕微鏡観察……………田村 誠男 橋本 明弘-9

Al-Au希薄合金中の金の微視的析
出挙動……………角田 直人-15

解 説

U-6500形日立顕微分光光度計 ……
……………松井 繁 御法川 雅恵-20

電界放出形透過電子顕微鏡による
高分解能透過像観察と電子エネ
ルギー損失分光……………上野 武雄 植木 泰光-24

新製品紹介

S-4160形日立走査電子顕微鏡 ……-2

学会発表 ミニファイル

日本電子顕微鏡学会第47回学術講
演会の巻……………-19

技術資料 新刊紹介

テクニカルデータ最新版ダイジェ
スト……………-26

ラウンジ

添加・回収実験の落とし穴……………-14

トピックス

第16回日本医用マスメクトル学
会年会開催さる……………8

日本電子顕微鏡学会第36回シンポ
ジウム開催さる……………8

第4回中国・北京分析展開催さる……………25

特集 新素材を見る

巻 頭 言

“SCAN TECH '92”の発会について

New Annual Meeting for “Scanning Technology”

永谷 隆*

普通、我々が物を取り上げ検査するとき、まず外観をよく見て、次に割るなり切るなり溶かすなりして、中身を探索するという手順を踏む。ミクロ世界でも本来この手順は変わらない筈であるが、電子顕微鏡の発達史からみると、その逆になっている。つまり、試料を切片にして観察する透過電顕(TEM)が開発され、原子レベルの構造解析ができるまで高度な発達を遂げた30年後に、表面のミクロ観察を目的とした走査電顕(SEM)が開発された。この逆現象(但し、これはどのように電顕を応用するかによって、必ずしも逆としない立場の方も居られると思うが)になったのは学問的、技術的にそれなりの背景があった。

いずれにせよ電子顕微鏡が実際に科学技術の発展を支えるtoolとなってほぼ半世紀になる。初期の電顕開発者E. Ruska(西独-故人)も数年前にノーベル賞を受賞し、長く電顕関係に携わってきた多くの人々も安堵の胸を撫で下ろした。なにせ開発から50年後の受賞とはあまり例がない。一方で、同時受賞となったトンネル顕微鏡は、新しいタイプの顕微鏡を生むきっかけとなり、原子間力顕微鏡(AFM)などのいくつかの仲間や、古典的な光学顕微鏡でさえもコンピュータ画像技術を援用した共焦点レーザー顕微鏡へ変貌しつつあり、ミクロからナノの世界を3次元的に見、計測するtoolの開発は益々賑やかになってきた。

これら一連の新しい顕微鏡に共通するkey技術に走査技術(scanning technology)とでもいいたい、これは筆者の造語に近いかもしれない)がある。試料表面をなんらかのプロープ(針、電子、イオン、光…)で2次元あるいは3次元的に走査し、時系列的な信号をもって形像する技術を指している。一般的に言えば、レーダー、テレビ、ファックスなどの通信技術にも共通する技術が多い。特に、画像表示(CRTなど)は同じ技術を用いている。



* 埼玉工業大学 教授 理博

電子顕微鏡も、その極く初期の段階ではレンズ（電子レンズ）結像方式と、走査方式が検討されていた。しかし、実際には前者のみが電顕の主流を占め、透過形電顕(TEM)として原子レベルの構造解析・形態観察ができるまでに高性能化された。一方、走査方式グループは、当時電子ビーム応用として最も関心の高かった陰極線管オシロスコープ(CRT)の開発からテレビジョン開発分野に移り、走査電顕(SEM)が電顕の仲間に加わったのはTEMから30年後になってしまったのである。

しかし、物事の自然な順序というものは時間が経てば自らは正されるもののようで、SEMが実用化されて25年経った現在、SEMの普及台数はTEMのそれをはるかに上回り、とくにマスコミに登場する電顕像と言えばまずSEM像であって、今では“SEMによる”とも断ることもなくなってきた。

さて、これほど普及しているSEMではあるが、やはりTEMに比べ歴史の浅い分だけ装置開発や応用技術面で未熟な部分も多々ある。今年度から電子顕微鏡学会の中の研究部会としてSEM研究部会を設けて頂いた機会に、SEM関係者が一同に会する場を企画した。世話人会の案として会の名称を“SCAN TECH '92”とし、'92年1月29、30日、工学院大学(東京都新宿)で開催する予定である。この会の名称は、本会を当面SEMをメインテーマとするけれども、表面のミクロ観察に関連したいろいろな顕微鏡観察技術を、走査技術をkey技術として、より広く発展的に折り込んでいきたいと考えているからである。幸い、主旨に賛同された多くの方々が既に研究発表、討論参加の申込があり、盛会が予想されている。

本会は、できれば年会として、若い方々の研究発表の場としても充実し、先達の築いてこられた世界に誇る日本の“電顕王国”の立場をSCAN TECHの立場から支えたいと考えている。

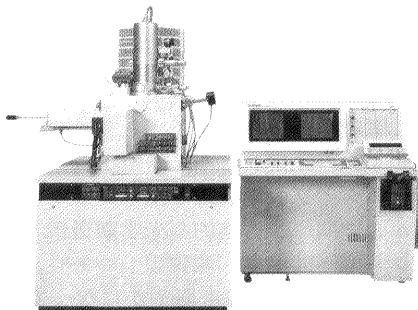
筆者略歴

氏 名 永谷 隆
 生年月日 昭和7年8月28日
 現 職 埼玉工業大学工学部基礎工学課程 教授
 (〒369-02 埼玉県大里郡岡部町普濟寺1690)
 学 歴 名古屋大学工学部(電気工学;昭和31年)
 学位 理博(仏、モンペリエ大学、1966年6月)
 職 歴
 名古屋大学工学部助手(電子工学)
 岐阜大学工学部助教授(電子工学、昭和41~43年)
 名古屋大学工学部助教授(電子工学、昭和43~45年)
 ㈱日立製作所(昭和45~62年)
 主任研究員(中央研究所)、同那珂工場にて主任技師、副技師
 長、応用技術センター長を歴任
 日立計測エンジニアリング㈱テクノリサーチセンタ
 (主席主管研究員、昭和62年~平成3年3月)
 埼玉工業大学教授(平成3年4月~現在に至る)
 所属学会
 (株)日本電子顕微鏡学会会員(理事、評議員、関東支部長-平成
 元年度)
 日本分析化学会会員
 日本表面科学会会員
 米国電子顕微鏡学会会員
 (Electron Microscopy Society of America)
 著 書
 走査電子顕微鏡入門(共訳)(昭和55年 丸善)
 図説-走査電子顕微鏡(共編、共著)(昭和56年 朝倉)
 電子顕微鏡観察法(共著)(昭和57年 丸善)
 走査電子顕微鏡の基礎と応用(共編、共著)(昭和58年 共立)
 エネルギー分散X線分光法(共著、平成元年 日本分光学会)
 表 彰
 日本発明協会、全国発明特別賞「科学技術長官賞」(昭和50年)
 新技術財団、市村賞貢献賞(超高分解能走査電顕の開発、昭和
 62年)
 日本電子顕微鏡学会 瀬藤賞(学会賞、平成元年)
 日本分析化学会技術功績賞(1991年度)

新製品紹介

S-4160形 日立走査電子顕微鏡

半導体デバイスはウェーハの大口径化と、パターン寸法の微細化が進んでいます。それに伴い、ホールなどのパターン形状の管理、さらにウェーハ上の欠陥および異物の元素分析が重要になってきています。当社では主として開発ライン用で8インチウェーハ対応の「S-4160形走査電子顕微鏡」を発売致しました。



S-4160形の外觀

1. 主な仕様

- (1) 二次電子分解能: 8 nm(at 1kV)
- (2) 加速電圧: 0.5~30 kV
- (3) ステージ移動量: X, Y: 150 mm
Z: 5~30 mm

傾 斜: 0~45°

回 転: 360°

- (4) 最大試料サイズ: 8 インチ径

2. 主な特長

- (1) 加速電圧1 kVで8 nmの高分解能
- (2) 最大加速電圧が30 kVと高く、X線分解が可能
- (3) 8 インチウェーハの挿入可能、X、Yで150 mmの移動、最大傾斜角は45度
- (4) リカーブフィルタとスキャンコンバージョン機能により、明るいきりーんルームで観察可能
- (5) 1,024×1,024画素の高精細画像メモリ搭載により、いったんメモリに記憶した画像でも高精細な写真記録可能

(熊田 隆雄 記)

報 文

超高分解能超高压電子顕微鏡の開発とセラミックス内酸素原子の直接観察

Development of Ultra-high-resolution HVEM and Direct Observation of Oxygen Atoms in Ceramic Materials

堀内 繁雄* 松井 良夫*

(平成 3 年 10 月 2 日受理)

1. はじめに

近年の日本の繁栄は高度先端技術（ハイテク）の進歩とともに築かれてきた。周知のように、ハイテク発展の鍵は新材料・新素材の開発にある。各種材料が有する多様な機能特性は素材の結晶構造（基本構造）および微細構造（格子欠陥、析出物、粒界など）と深く関連して発現する。材料開発の研究においては、したがって、これらの構造を正確に、できれば原子レベルで把握することがその出発点である。電子顕微鏡はこれを行うために最適の実験・解析装置である¹⁾。

約60年前に発明された電子顕微鏡はこの20年に著しく進歩し、最近の透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope, 略してTEM）では、原子レベルの観察さえそれほど困難ではない。現在、我が国は電子顕微鏡の作製および利用の両面において世界における最先進国である。特に、高分解能TEMの技術は材料開発の研究において広く利用されている。

セラミックスは、多くの場合、金属原子と酸素原子との化合物、すなわち金属酸化物である。セラミック材料の機能特性は、これらの原子の相互作用に強く依存している。後で述べるように、高温超電導体ではこれが特に顕著であり、酸素の含有量が臨界温度などと密接に関係していることが分かってきた。電子顕微鏡の分解能の著しい向上により、酸化物結晶内の金属原子は直接観察できるようになったが、酸素原子は見ることはできなかった。これは酸素原子が軽く、電子ビームに対する散乱能力が小さいためである。

電子顕微鏡により酸素原子を直接観察することは、したがって、材料研究の上から重要である。同時に、これは高分解能TEMの究極の研究テーマであり、多くの研究者によって試みられてきたが、未だ成功した例はなかった²⁾。最近では、シリケート鉱物内の酸素原子が電子顕微鏡写真と改良された画像処理法から決定された³⁾。しかし、この方法は間接的であり、また、格子欠陥の検出はできない。

我々の無機材質研究所では、このたび日立製作所の協力を得てH-1500形超高分解能超高压電子顕微鏡を開発した。



さらにこれを用いて、代表的なセラミック材料であるジルコニア（ ZrO_2 ）および高温超電導体（YBCO）の結晶内酸素を直接観察することにはじめて成功した。ここでは、これらの実験観察の結果と、そこに至るまでの研究の背景および新しい超高分解能超高压電子顕微鏡の性能について紹介する。

2. 高分解能電子顕微鏡法の進歩

高分解能TEM法は、Menter⁴⁾による結晶格子像の撮影（1956年）に端を発したといえよう。その発展の過程で、塩素化銅フタロシアニン⁵⁾およびNb酸化物⁶⁾の結晶格子像の観察は重要な意味を持っている。それらの像のコントラストは、結晶内の静電ポテンシャルを近似的に反映したものであったからである。これらをきっかけとして、高分解能TEM法の原理と利用技術に関する研究が世界的な規模で普及した。しかし、当時の電子顕微鏡の加速電圧は100 kVであり、分解能はたかだか3 Åであったので、結晶内の単位胞の配列あるいは原子の集団を見ることはできたが、個々の原子を見ることはできなかった。

TEMの分解能を決める因子の内でも最も重要なものは、電子レンズの球面収差による解像限界 d_s であり、次式で与えられる¹⁾。

$$d_s = 0.65 Cs^{1/4} \lambda^{3/4} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 Cs は対物レンズの球面収差係数、 λ は電子ビームの波長である。これから分かるように、分解能を向上させるには、球面収差を小さくするか、あるいは加速電圧を上げて電子ビームの波長を小さくするかである。我々は高分解能観察専用の超高压電子顕微鏡（常用1,000 kV、最高可能電圧は1,250 kV）を開発し、分解能を2.0 Åまで向上させた（1976年⁷⁾）。この超高压TEMにより、セラミック材料内

* 科学技術庁 無機材質研究所

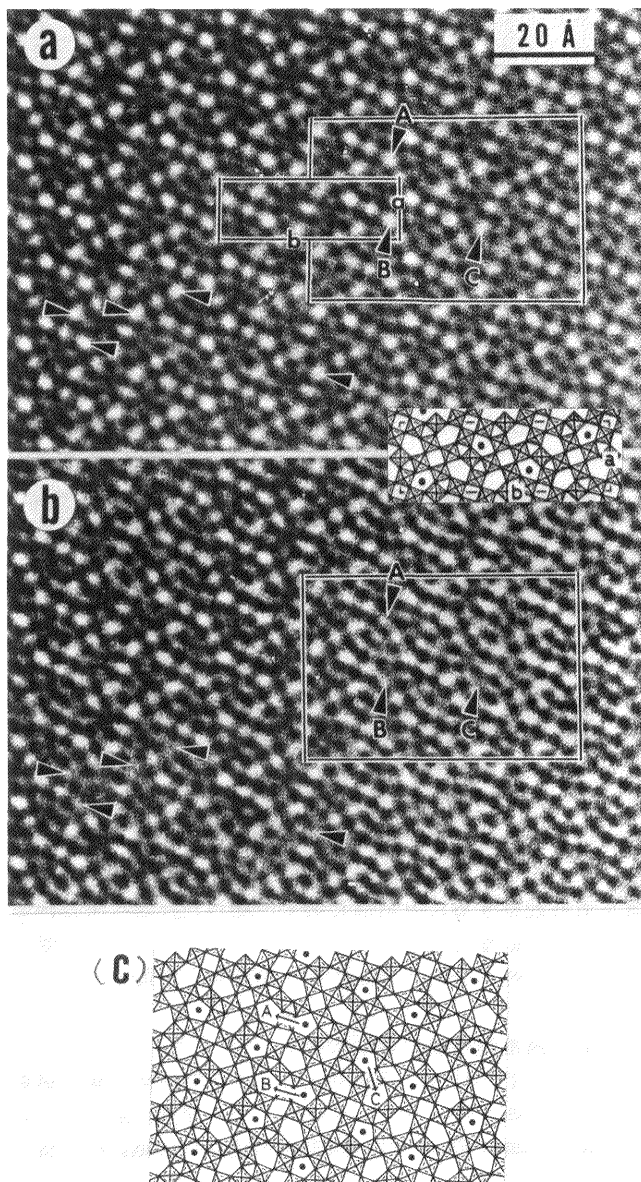


図1 (a) $4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{WO}_3$ 結晶の高分解能TEM像 (1978年)

加速電圧は1,000 kVである。金属原子(NbあるいはW)の位置が黒点として解像されている。酸素原子は見えない。この像から直接読み取ることができる結晶構造が挿入図に示されている。図中の四角は酸素原子がつくる八面体であり、その中心を金属原子が占有している。 $a = 12.3 \text{ \AA}$ & $b = 6.6 \text{ \AA}$ (b) 1,000 kVの高速電子ビームで照射された結晶の中での構造の変化を示す。矢印の個所でコントラストが変わっている。(c) b)における枠の領域内での金属原子の移動を示すモデル図である。

の金属原子が直視できるようになった。図1(a)は、一例として、Nb-W複酸化物 ($4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{WO}_3$) 結晶の高分解能写真である⁹⁾。個々の金属原子(NbあるいはW)の位置が黒点として解像されている。酸素原子は見えていないが、それらの位置は判明した金属原子の位置から推定することができる。同図(b)は、同じ場所を高速電子ビームで長時間照射後の像である。ビーム照射により金属原子がどのように移動したかが、像コントラストの変化から分かる(同図c)。図1(a)あるいは(b)のように、それより結晶構造を直接読み取ることができる高分解能TEM像を、結晶構造像(crystal

structure image) とよぶ。

このような加速電圧の増大によるTEMの高分解能化は、その後、我が国のみならず欧米でも続いて行なわれ、1982年には1.6 Åの分解能が達成された^{9),10)}。しかしながら、このような進歩にもかかわらず、セラミック材料の重要な構成元素である酸素原子を撮影することはできなかった。その理由は、前述のように、酸素などの軽元素では電子ビームに対する散乱能が小さいためである。言い換えれば、結像のための情報が少ないためである。これを可能にするためには、更に高い分解能が必要であった。

TEMの分解能の定義としては、通常、線分解能(格子分解能ともよばれる)と点分解能(粒子分解能)の2つが使われる。前者は観察可能な最小の格子縞の間隔である。線分解能に影響する因子には、電子顕微鏡自体の性能の他に、外部からの振動、磁場などが含まれる。一方、後者は電子光学的に厳密に定義され、特定の条件下で撮影された非晶質薄膜試料の像から測定、解析される。一般に、前者の値は後者のそれより小さいので、単に分解能というときは後者を指すのが慣例である。また、後者は3つの因子、即ち球面収差、色収差あるいはビームの開き角による解像限界に依存するのであるが、上述のように、通常は(1)式で表わされる球面収差による解像限界が支配的である。

結晶内の原子は単位胞の大きさを周期として規則的に並んでいるので、ある方向から結晶を見ると、原子が串刺し状に並んでいることになる。電子ビームがこの方向に沿って結晶に入射するとき、特定のフォーカス(Scherzer フォーカスともよばれる)で撮影された結晶格子像のコントラストは、結晶の投影ポテンシャルを反映する(結晶構造像の形成の原理)。その場合、黒いコントラストの点が原子列の位置を表わす。1枚の結晶格子像は原子列の投影を表わすだけであるが、同一の領域について、異なる方向から撮影した複数の像を立体的に組み合わせて解析することにより、3次元空間における原子の位置を決定することができる¹¹⁾。結晶格子像の結像原理は現在では確立されており、像コントラストの電子計算機によるシミュレーションが可能である。これは構造モデルの有力な検証の手段として用いられている。

3. 無機材質研究所に新設された超高分解能超高压電子顕微鏡の特長

図2は無機材質研究所に新設されたH-1500形超高分解能超高压電子顕微鏡の写真である。この超高分解能TEMの性能と特長は次の通りである¹²⁾。

- (1) 印加可能な最高加速電圧は1,500 kVであり、1,300 kVから200 kVの間の任意の加速電圧で像を観察できる。
- (2) 電子レンズの収差は最小になるようにレンズ設計されており、球面収差係数Csおよび色収差係数Ccの測定結果は表1のようである。これらの値は非晶質カーボン蒸着膜の像の解析から得られたものである。さらに、これらより(1)式を用いて得られる点分解能の値も同表に併せて示されている。加速電圧1,000 kVでは1.25 Å、1,300 kVでは1.04 Åである。これらの値は非晶質薄膜の光回折により確認すべきものであり、現在、このための試料作成などの準備を進めている。これまでに得られた結果としては、1,000kVの場

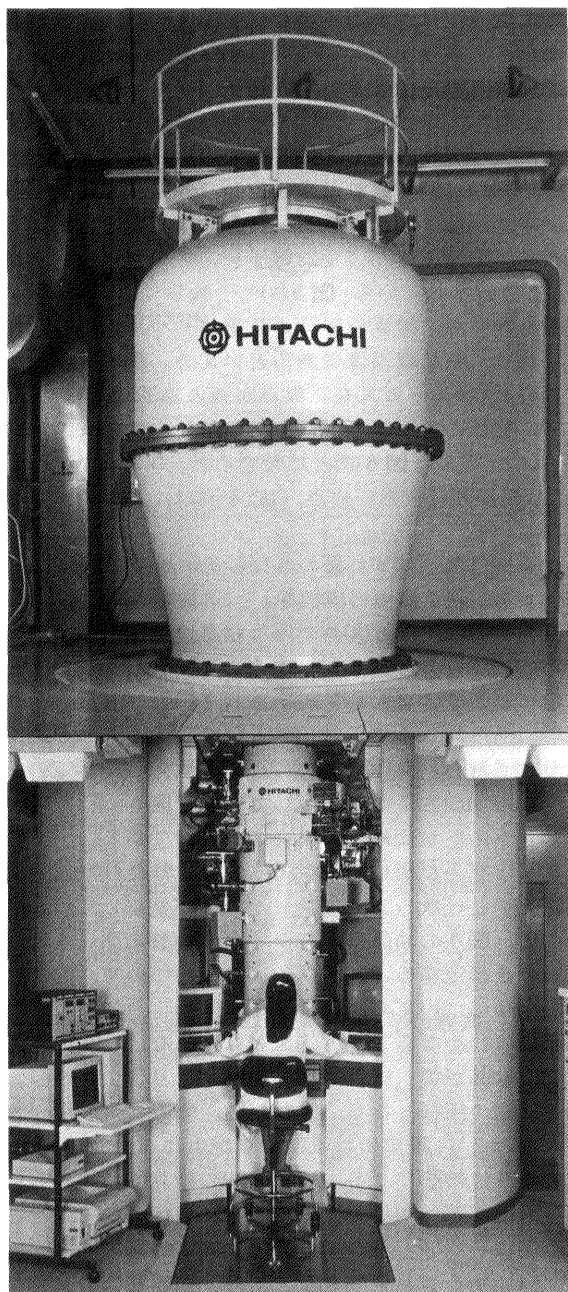


図2 科学技術庁無機材質研究所に新設されたH-1500形超高分解能超高压電子顕微鏡（1990年）

表1 加速電圧800 kV, 1,000 kVおよび1,300kVにおいて測定された球面収差係数 C_s および色収差係数 C_c , ならびに(1)式から計算された点分解能 d_s

	800kV	1,000kV	1,300kV
C_s	2.20mm	2.07mm	1.85mm
C_c	2.7 mm	3.0 mm	3.4 mm
d_s	1.43 Å	1.25 Å	1.04 Å

合に上の値が確認されている。1,300kVでは粒状組織がたえず細かく動くために、未確認である。

(3) 直接倍率は最低200倍, 最高150万倍である。

(4) YAG撮像管を用いて, TV画面上に原子配列を直接映し出すことができる。これは非点収差の補正およびフォーカスの設定に有効である。さらに, 画像データ的高速処理システムと組み合わせて, 光軸の精密設定がリアルタイムでできる。

(5) 除振機構としては, 第1に, 本電子顕微鏡を収納する建屋を新しく建設した際に, 建屋の周辺に深い溝を切り, 外乱振動が建屋に伝播することを防止した。第2に床のコンクリートを厚くして(約1m), 剛性を高めた。第3に, 本電子顕微鏡を置く架台を吊り下げ的方式が採用された。これらは極めて良い防振効果を示し, 図3に示すような0.7 Åの格子縞(Au (220)面のhalf)が観察できた。

(6) 真空系はいわゆるoil-freeであり, 真空度は試料室部で 5×10^{-6} Pa, 加速管部で 2×10^{-6} Paである。

4. ジルコニヤ(ZrO_2)結晶内の酸素原子の観察

ジルコニヤ(ZrO_2)は優秀なイオン導電性材料であり, 自動車の排ガス用センサーなどとして広く用いられている。なお, 本観察に用いた試料は約8 mol %の Y_2O_3 を含んでおり, イットリヤ安定化ジルコニヤ焼結体として市販されているものである〔株東ソー製〕。

本結晶の構造は図4(a)のようである。大きい黒丸はジルコニウム(Zr), 小さい黒丸は酸素(O)である。本構造は螢石型(立方晶系, $a=5.14$ Å)であり, 種々のセラミック材料の構造のうちで最も基本的なものの1つである。同図から分かるように, 6個の酸素原子がつくる立方体が並んでおり, その中心位置を1個置きにZrが占めている。図4(b)は結晶構造のa軸方向への投影を示す。投影図の様子は単純であり, 4個のZr原子(実際には原子列)がつくる四角形の中央にO原子がくるような配列をしている。

ジルコニヤ焼結体の小さな塊を乳鉢上で軽く粉碎した。得られた結晶片を通常のマイクログリッド上に保持して検

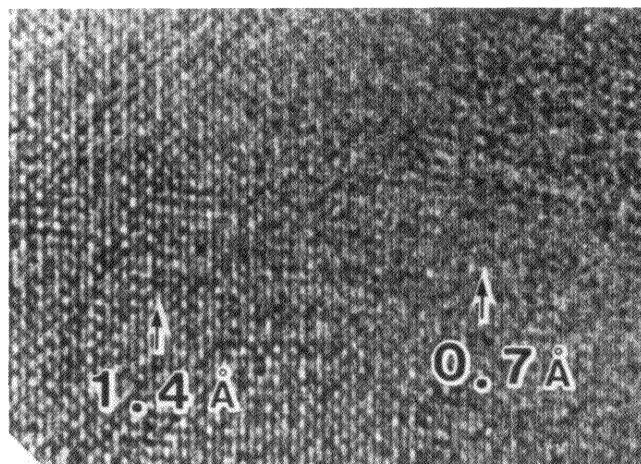


図3 金蒸着膜の結晶格子縞
(220)格子面からの1.4 Åおよび0.7 Å (half)の縞が観察される。加速電圧は1,000 kVである。

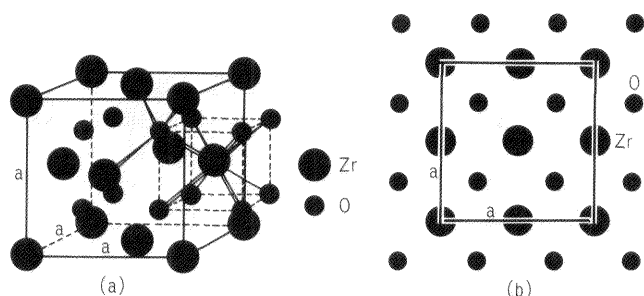


図4 (a)ジルコニヤ (ZrO_2) 結晶の構造 (b) $[100]$ 方向への投影図

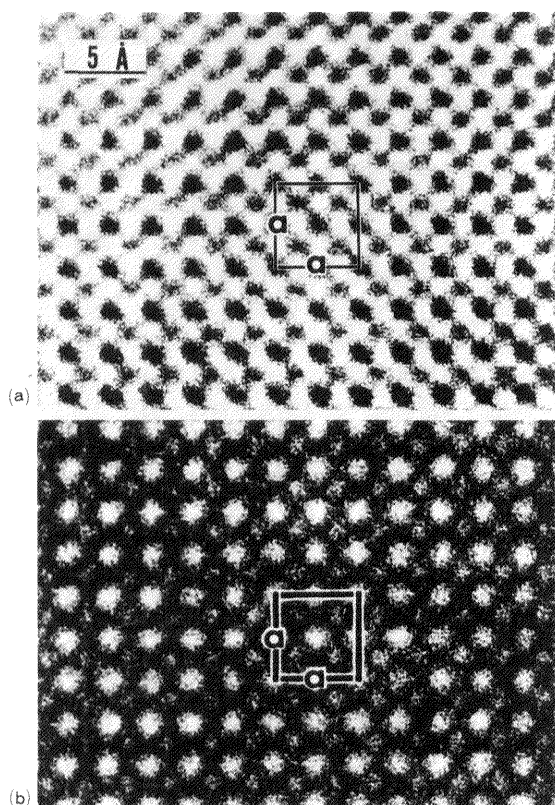


図5 ジルコニヤ (ZrO_2) 結晶の超高分解能TEM像 (1990年) 加速電圧は1,000 kV

(a) 結晶厚み約25 Å ジルコニウム (Zr) 原子の他に酸素(O)原子も黒点として明瞭に見られる。(b) 結晶厚み約100 Å コントラストは反転している。

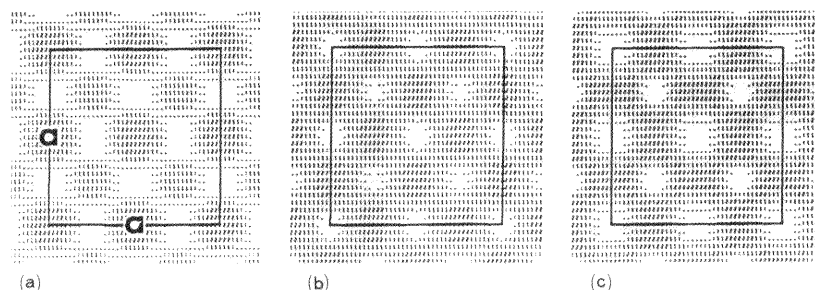


図6 ジルコニヤ (ZrO_2) 結晶の計算機シミュレーション像

(a) $t = 25.7 \text{ Å}$, $\epsilon = 500 \text{ Å}$, (b) $t = 25.7 \text{ Å}$, $\epsilon = 750 \text{ Å}$, (c) $t = 103 \text{ Å}$, $\epsilon = 550 \text{ Å}$, 加速電圧は1,000 kV, 球面収差係数は2.1 mm, 電圧の変動などによるフォーカスのふらつきの大きさは100 Å, 入射ビームの開き角は0.5mradである。

鏡した。図5(a)は鋭利なくさび形結晶片の端の非常に薄い領域から、加速電圧1,000 kVでScherzer focus ($\sim 500 \text{ Å}$) 近傍で撮影された像である¹³⁾。電子ビームは結晶の $[100]$ 方向に入射している。1,300 kVでは電子ビーム照射による試料の損傷が著しいために鮮明な像は得られなかった。

図6は実際に測定された光学定数(表1)を用いて行った電子計算機によるシミュレーション像である。同図(a)では試料結晶の厚みは25.7 Å, 電子レンズの焦点はずれ量は500 Åと仮定されている。図5(a)と一致して, Zr原子列の位置は最も黒い点, 酸素原子列の位置はやや黒い点として映されており, 結晶構造像であるといえる。像の様子は焦点はずれ量 ϵ (フォーカスを正焦点から人為的にずらせる量)とともに著しく変わる。図6(b)は $\epsilon = 750 \text{ Å}$ の場合である(結晶厚みは25.7 Å)。図6(a)と比較すると, コントラストは反転し, Zr原子列は大きい白点, O原子列は小さい白点として映されている。

像の様子は焦点はずれ量のみならず結晶の厚み t によっても変化する。図7は像の様子を ϵ と t の関数としてプロットしたものである。図6(a)のような結晶構造像の現れる領域はGとして, 一方, 図6(b)のように, 反転したコントラストが生じる領域はRとして表示されている。領域Gはただ一か所に限られるのにならして, 領域Rはいくつかの条件下で現れており, 薄い領域のみならず (R1およびR2), 厚い領域でも (R3およびR4) 生じている。図6(c)は厚い結晶でコントラストが反転した場合の計算像である。

図5(b)は厚みが約100 Åの試料から撮影された写真である。図6(c)と一致して, コントラストが反転している。

ここで, 図4の結晶モデルから全ての酸素原子を取り去った場合を想定する。この仮想モデルについて, 図7の領域Gの場合についての計算像は図6(a)のようではなく, 酸素の位置にはいかなるコントラストも生じない。一方, 領域Rでは, 結晶が第一消衰縞($\sim 60 \text{ Å}$)より薄いかぎり, 図6(b)と同様の模様となる。すなわち, 実際には酸素が無いにもかかわらず, 酸素の位置に白点が生じる。これより我々は次のように結論できる。(1) 図5(a)の結晶構造像においては酸素原子が確かに見えている。(2) 領域Gの中で撮影される構造像によれば, もし実際の結晶内に酸素欠陥があれば, それを検知することができる。一方, 領域R内の反転コントラストの像から欠陥を検知することは不可能である。

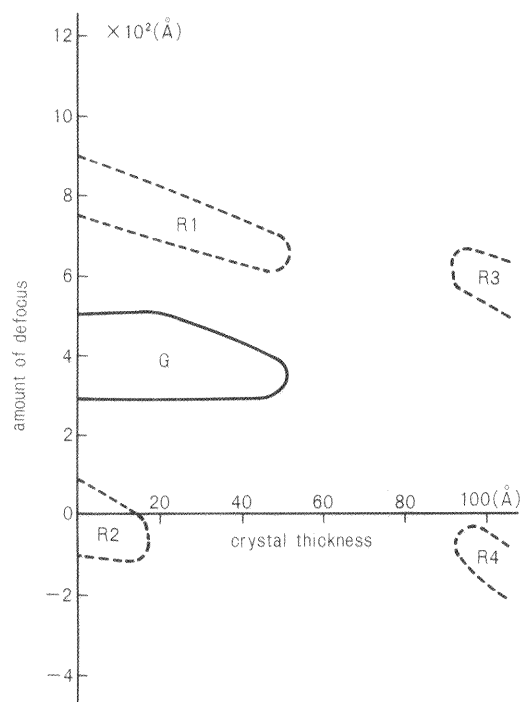


図7 ジルコニア (ZrO_2) 結晶の超高分解能電子顕微鏡観察に際して、結晶構造像が生じる領域(G)およびコントラストが反転する領域(R)
縦軸は焦点はずれ量 ε 、横軸は結晶厚み t である。

図7において、各領域は右下がりの傾向がある。すなわち、結晶厚みとともに ε の値は小さくなる。これは散乱波間の動力学効果として各散乱波の位相がそろって変化するためである¹⁴⁾。

5. Y系酸化物高温超電導体の酸素原子の観察

5年前に発見された高温超電導セラミックスの特性（臨界温度、臨界電流密度など）は多様な微細構造と関連して変化することが知られている。構成元素の数が多い（最低4種）だけに結晶構造は多くの場合複雑であり、酸素の存在位置あるいは欠陥について、未だ不明のものが数多く残されている。これらは高温超電導の発現機構の解明において極めて重要であり、早急にとりくむべき研究課題である。

図8(a)はY系超電導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶（斜方晶系， $a=3.89$ ， $b=3.83$ ， $c=11.68$ Å）¹⁵⁾のb軸方向への投影図である。同図(b)は計算機シミュレーションにより予想される像である同図(a)および(b)の比較から、 ZrO_2 の場合に比べて酸素原子はそれほど明瞭なコントラストは呈さないと言える。しかし、(b)の矢印で示した2つの隣り合ったCu-0層は、a軸に沿って連続的に伸びた1対の黒線として識別される。この黒線は銅原子および酸素原子の両方が、像コントラストに寄与していることを示す。

図9は本結晶の超高分解能超高压電子顕微鏡による像である¹³⁾。入射ビームはb軸方向であり、加速電圧1,000 kVで撮影された。結像条件は図8(b)の計算に用いたものと同じである。全ての金属原子は黒点として写されている。さらに、写真中大きな矢印の所に、a軸に沿って1対の弱い黒線が走っている。この黒線は上に述べたCu-0層によっていと考えられる。すなわち、酸素の寄与が像上に認めら

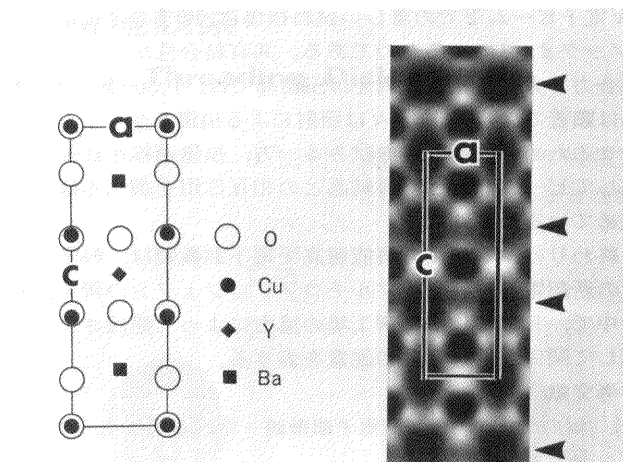


図8 (a) Y系高温超電導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶の[010]方向への投影図
(b) 計算機によるシミュレーション像
 $\varepsilon=520$ Å，結晶の厚みは約20 Åと仮定されている。

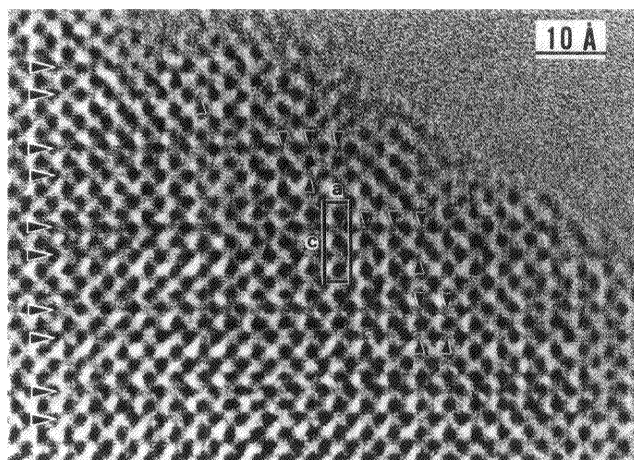


図9 Y系高温超電導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶の超高分解能電子顕微鏡像
加速電圧は1,000 kV，小さい矢印の箇所に酸素原子からの黒いコントラストが見られる。

れるといえよう。特に注目すべきは、小さい矢印の酸素の位置であり、そこでは黒線内に弱いながら強度の集積が認められる。すなわち、酸素の位置が黒点として見えたといえる。

図9において、小さい矢印の位置と等価な位置のコントラストは、場所によってかなりばらついている。このばらつきの最大の原因は、電子ビームによる照射損傷であろう。因みに、1,300 kVでは本結晶は著しい電子線損傷を受け、明瞭な像は得られなかった。

6. おわりに

図5(a)および図9は結晶内の酸素原子を直接観察した初めての写真である。我々はこの新しい観察技術を種々のセラミック材料に応用して、酸素原子の配列および欠陥に関する知見を得るための実験を現在進行中である。

TEMの分解能が1 Å近くに到達した現在、最大の問題は電子線照射による試料の損傷である。本実験における1,300

kV電子ビーム下での著しい試料損傷は、原子のはじき出し（ノックオン）によるものである。共有結合性が高く、化学結合力の大きい物質、例えばSi結晶では、1,300 kVでも損傷は顕著でない^{12),13)}。我々は照射による損傷を少しでも低減させるための技術改良を試みる一方、損傷過程を詳細に観察してビーム照射と材料結晶との相互作用を調べる研究を進めている。

終わりに、本超高分解能超高压電子顕微鏡は、科学技術庁の新超電導材料研究マルチコアプロジェクトの研究計画の中で、日立製作所那珂工場の協力によって建設された。記して関係各位に深甚の謝意を表する。

参考文献

- 1) 堀内繁雄：高分解能電子顕微鏡—原理と利用法，共立出版，1988年
- 2) D. J. Smith, R. A. Camps, L. A. Freeman, M. A. O'Keefe, W. O. Saxton and G. J. Wood: Ultramicroscopy 18 (1985) 63.
- 3) K. H. Downing, Hu, Meisheng, H. -R. Wenk and M. A. O'Keefe: Nature 348 (1990) 525.
- 4) J. W. Menter: Proc. Roy. Soc. A236 (1956) 119.
- 5) N. Uyeda, T. Kobayashi, E. Suito, Y. Harada and M. Watanabe: J. Appl. Phys. 43 (1972) 5181.
- 6) S. Iijima: J. Appl. Phys. 42 (1971) 5891.
- 7) S. Horiuchi, Y. Matsui and Y. Bando; Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 2483.
- 8) S. Horiuchi, K. Muramatsu and Y. Matsui; Acta Cryst. A34 (1978) 939.
- 9) K. Yagi, K. Takayanagi, K. Kobayashi, S. Nagakura, G. Honjo, M. Kubozoe, K. Shii, S. Katagiri, I. Matsui and T. Yanaka: Proc. of 10th Int. Cong. on Electron Microsc. 1982, Vol. 1, p. 395.
- 10) R. Gronsky and G. Thomas; JEOL NEWS, 22E (1984) 2.
- 11) S. Horiuchi, T. Kikuchi and M. Goto: Acta Cryst. A33 (1977) 701.
- 12) Y. Matsui, S. Horiuchi, Y. Bando, Y. Kitami, M. Yokoyama, I. Matsui and T. Katsuta; Corrected Abstracts of Int. Symp. on New Directions & Future Aspects of HVEM, Osaka Univ, 1990. p.6 (Ultramicroscopy in press)
- 13) S. Horiuchi, Y. Matsui, Y. Kitami, M. Yokoyama, S. Suehara, X. J. Wu, I. Matsui and T. Katsuta: ibid. p. 62. (Ultramicroscopy in press)
- 14) S. Horiuchi: Ultramicroscopy 10 (1982) 229.
- 15) F. Izumi, et al., : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L611 & L617.

Topics

日本電子顕微鏡学会 第36回シンポジウム 開催さる

昨年の日本電子顕微鏡学会シンポジウムは、10月10日、11日の2日間にわたって、山形大学医学部で開催された。非生物分野では高品質時代の電子顕微鏡と題し、当社基礎研究所の松田による電子線ホログラフィーについてをはじめとし、 μ -RHEEDの開発と応用、光ディスク、高分子材料、化合物半導体、特殊合金などを電子顕微鏡を駆使して評価した例が発表された。また第一に、「分解情報と合成情報」と題し、当社の上野、柿林によるIn-Situ Observationについてをはじめ、STM、FETEMなどについて紹介があった。生物分野では、「生体微細構造の解明」と題して、画像処理、X線回析、クライオ

SEM、立体再構築法を駆使した応用研究、第二に、「電子顕微鏡による細胞診断学」と題して、この分野の代表的な研究者から現状と将来展望についての発表があった。なお2日目には瀬藤賞を受賞された4人の研究者の受賞講演があった。あいにくの天候にもかかわらず250人の参加者があった。特に懇親会では、150人以上の参加者があり、近況の交流を深めた。今年のシンポジウムは、奈良で開催されることになった。

(永田 文男 記)

第16回日本医用 マススペクトル 学会年会開催さる

平成3年9月26日から9月28日までの3日間、九州大学同窓会館で第16回日本医用マススペクトル学会年会が開催された。今回はシンポジウム「タンパク化学における質量分析の発展と医学への応用」、ワークショップ「LC/MSのいろいろなインタフェースの利点と

限界」を中心にさらに一般講演(43題)が3日間にわたり行われ、活発な討論がなされた。会期中台風の直撃に伴う交通遮断などがあったにもかかわらず200人を超える参加者があり、年々この会およびこの分野の研究が盛んになってきていることがうかがい知れる。

今回の特長は、数多くのLC/MSに関する発表が行われた点である。約40%近くがLC/MS関連の発表であった。この分野でも、GC/MSからLC/MSへの分析手法のシフトが行われつつあることを改めて感じさせた。APCI(大気圧化学イオン化)では、神戸学院大学(糟谷先生)から高知医科大学(菅原先生)から、および日立製作所から発表がそれぞれ行われた。また、LC/MSの三手法(APCI, TSP, ESI)の比較検討を、三共(岩淵先生)から発表があり、LC/MSがいつそう身近な手法として感じられた。

(加藤 義昭 記)

GaAs/Si系における貫通転位の電子顕微鏡観察

Transmission Electron Microscope Observations of Threading Dislocations Generated in GaAs/Si System

田村 誠男* 橋本 明弘*

(平成 3 年 10 月 2 日 受理)

概要

III-V族化合物半導体光素子とSi半導体電子回路との集積化を実現するためには、Si基板上へ良質なIII-V族化合物の薄膜を成長させる技術が必須である。このような、いわゆるヘテロエピタキシャル成長技術は長い研究の歴史を持っているが、成長膜の結晶の完全性の観点からは、なお多くの問題点を含んでいる。本論文ではヘテロエピタキシャル膜、とくにGaAs/Si系の成長膜の完全性を向上させる事を目的として、成長膜に含まれる転位のモルフォロジー、性質、特長などを透過電子顕微鏡により明らかにした結果を述べる。まず(1)転位の一般的性質と転位間で見出された反応の性質について述べる。次に(2)GaAs/GaAsホモエピタキシャル膜中への薄いSi層の挿入効果について述べ、(3)最後に(2)の結果をGaAs/Si系に適用した結果について報告する。

1. 緒言

一般に、ヘテロエピタキシャル結晶は、2結晶間の格子不整合に基づき、その界面で、いわゆるミスフィット転位を発生させる。このミスフィット転位の発生機構、性質、転位間の相互作用、等に関しては、既に古くから、種々の組み合わせで理論的にも実験的にも検討されてきている。しかしながら、このミスフィット転位がソースとなって成長膜中に伝播する貫通転位(threading dislocationまたはinclined dislocation)の性質・挙動に関しては、それほど多くの解析がなされてきていない。

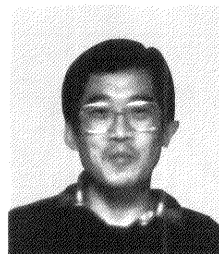
一方、次世代の集積回路用材料としてGaAs/Siの組み合わせが注目され、主として結晶学的な観点から研究が活発化して以来、既に6~7年以上経過している¹⁾。しかし、依然、GaAs膜中に含まれる高い格子欠陥密度の低減に関しては、十分な解決法が見出されていない。

本論文では、Si基板上に成長したGaAs膜中に導入される貫通転位がどのような性質を持ち、その挙動が結晶中に含まれる歪み場の影響でどのように変化するかを透過電子顕微鏡法により検討したのでその結果について報告する。第3、4章で貫通転位の一般的性質を述べ、第5章で歪み場として薄いSi層をGaAs膜中へ導入した時の転位の運動に与える効果について述べる。

2. 実験条件

2.1 結晶成長条件

基板は2"φの $\bar{1}10$ 方向に2°offしたSi(100)面を用いた。GaAsとSiの成長は、複数の成長室および評価室を有



するMEB装置内で行なった。GaAsの成長はMEB法による2段階成長を用い、成長温度570℃で約3μm成長させた。Siの成長はGaAs表面からのAsの脱離が生じない250℃で行なった。

2.2 転位の観察条件

成長膜中に含まれる転位の観察はH-9000電子顕微鏡を用いて行なった。薄膜試料の作製は通常の機械研磨法とイオンシニング法を用いたが、広範囲の領域を観察するため、いわゆる“ディンプル法”は用いなかった。転位の観察は、ブラッグ条件を満たすtwo-beam法によった。転位の性質は、通常の $g \cdot b = \dots(1)$ (g は回折ベクトル、 b は転位のバーガースベクトル)の条件から求めた。

3. 貫通転位の一般的性質²⁾

ここでは、断面TEM(XTEM)観察により求めた転位の一般的性質を、図1の{111}正四面体を参考にして述べる。図2はGaAs膜中の転位を $[110]$ 方向から観察し、各種 g ベクトルの条件のもとでそのコントラスト変化を比較した結果である。図2(c)の写真の中で代表的な転位線に対し

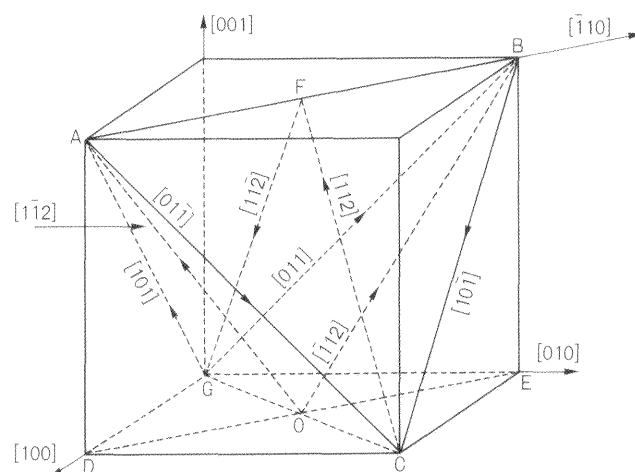


図1 立方格子中の{111}面の配置

* 光技術研究開発株式会社 つくば研究所

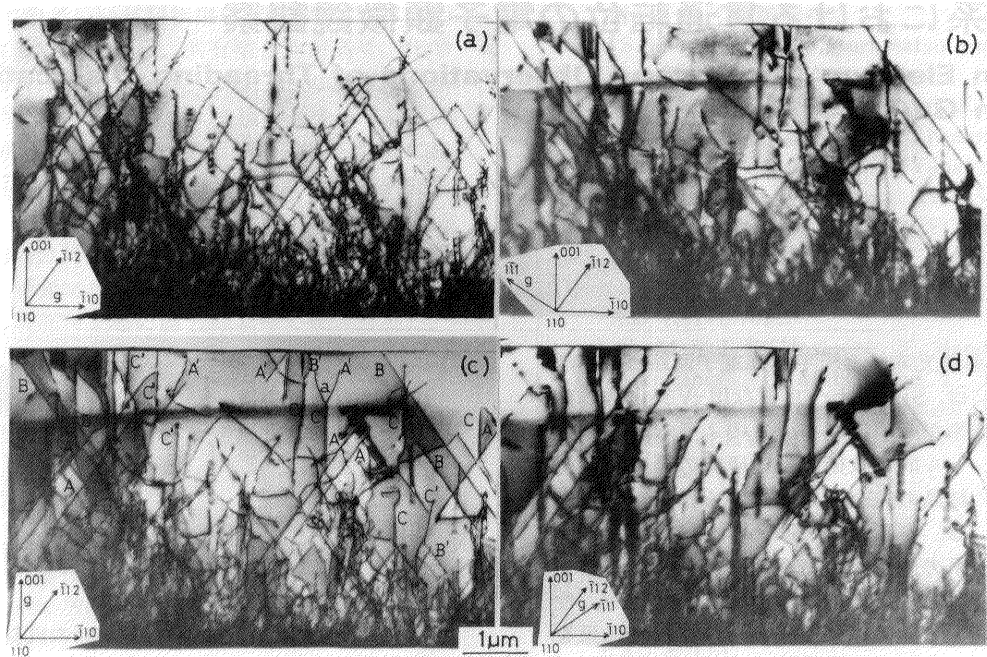


図2 [110] 方向から観察したGaAs膜中の同一領域の転位のコントラスト変化

てA, B, Cなどの符号を付してある。写真から分かるように、主な転位線は $[112]$ 方向に並行に走るもの(AおよびA'), $[112]$ 方向に並行に走るもの(BおよびB')および $[001]$ 方向に並行に走るもの(CおよびC')である。さて、Aの転位線は g_{111} の回折条件のもとで消失する。したがって、これら転位線は、それぞれの b を $a/2 \langle 110 \rangle$ タイプとすると(a は格子定数), (1)式から、Aの b は $\pm a/2 [101]$, または $\pm a/2 [011]$ であることが分かる。同様に、Bの b は $\pm a/2 [011]$ または $\pm a/2 [101]$ である。一方、これら転位線は、試料面にほとんど並行に走っていることから、 $\langle 211 \rangle$ 方向に走る転位線であり、 30° タイプの性質を持っていると結論される。

ところで、A'またはB'の転位線も上記条件のもとでそれらのコントラストを消失するが、その長さは写真上で $1 \mu\text{m}$ 以下である。また、例えば、 g_{110} 条件のもとでは、いずれもジグザグコントラストを呈していることが分かる。したがって、これら転位線は、写真の上では $\langle 211 \rangle$ 方向に並行であるが、実際は、 $\{111\}$ 面上で $\langle 110 \rangle$ 方向に走る 60° 転位であると言える。

一方、Cの転位線は成長方向に並行に走っており、 g_{110} の条件のもとでほとんど消えている。したがって、これら転位線は、らせんタイプであり $\{111\}$ すべりを起こさずに形成されたものである。このことは、その発生機構が、結晶成長の様式と強く関連していることを示唆している。また、C'の転位は、 g_{111} か g_{111} の回折ベクトルのもとで消失していることから、図1中のCF ($[112]$), またはGF ($[112]$)方向に並行に走る 30° 転位であることが結論できる。

これら高密度の転位線群は、お互いに種々の反応を生じ、結晶成長中に消滅したり、あるいは増殖したりする。例えば、 g_{004} 回折中の a の領域で見られる、A', B', C'の転位線

は、 $a [001] \rightarrow a/2 [101] + a/2 [101]$ の反応を生じており、らせん転位が2つの 30° タイプの転位を発生させた例である。

さて、 $\langle 110 \rangle$ 方向から、これら転位線群を見ると $\langle 211 \rangle$ 方向のものとは $\langle 110 \rangle$ 方向のものは、お互いに重なってしまい、これら2つのものを区別することができない。しかし、 $\langle 100 \rangle$ 方向から見た場合には、前者は成長方向から 27° 、後者は 45° 傾いたものとして観察されるため、お互いを分離することが可能である。図3は $[100]$ 方向から試料を作製し、転位線のコントラスト変化を比較した結果である。同図から、 $\langle 211 \rangle$ 方向の転位線が $\langle 110 \rangle$ 方向のものより、より多く存在していることが分かる。また、回折条件から求めた転位の性質も、図2から推定したものと同様の結論が得られた。

4. 貫通転位の形成モデル³⁾

前章で得られた貫通転位の性質をまとめて図4に示す。転位線の走る方向に対してパーガースベクトル b は短い実線で、それぞれの転位線に対して示してある。大部分の貫通転位は $\{111\}$ すべり面上を走り、観察結果では、 $\langle 211 \rangle$ 方向に走る 30° 転位の方が $\langle 110 \rangle$ 方向に走る 60° 転位より、多く見られた。また、成長方向に対して並行に走るらせん転位も存在した。このような結果から、貫通転位の発生として、図5のような機構が考えられる。

図5(a)の反応は、2つの同一の b を持つミスフィット転位が互いに交差し、そのとき生じる反発力によって、一つのミスフィット転位が 45° 傾いた $\{111\}$ 面上へと移っていく場合である。図の(b)の反応は刃状と 60° の性質を持つミスフィット転位が交わって新しい混合転位を生じ、それが傾いた $\{111\}$ 面上へと伝播する場合である。このケースは、転位が持つ b の間に、 $b_1^2 + b_2^2 > b_3^2$ の関係が満足され、転位の

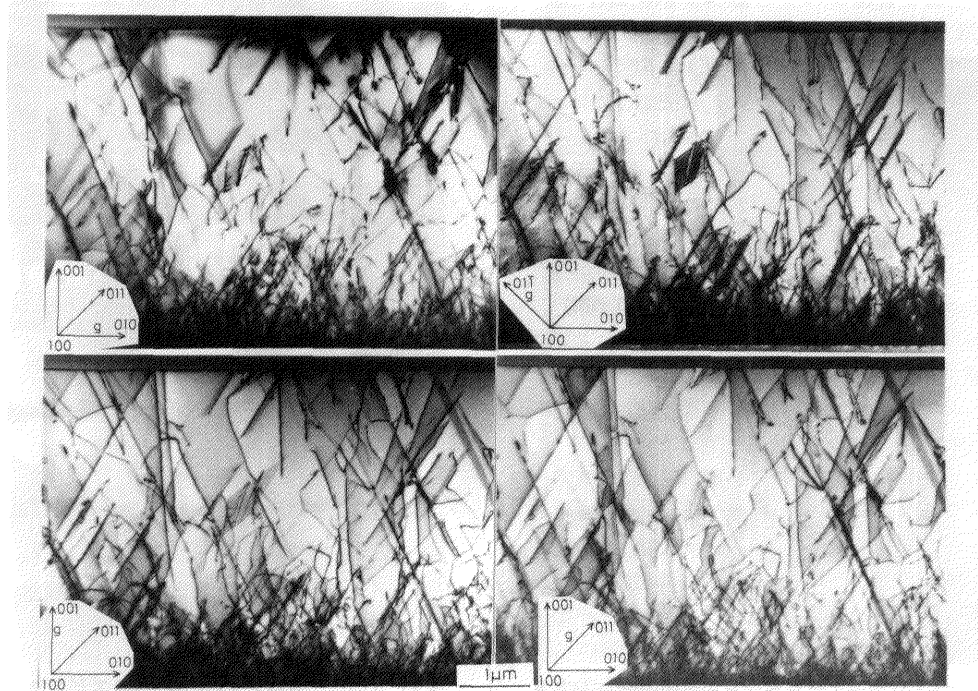
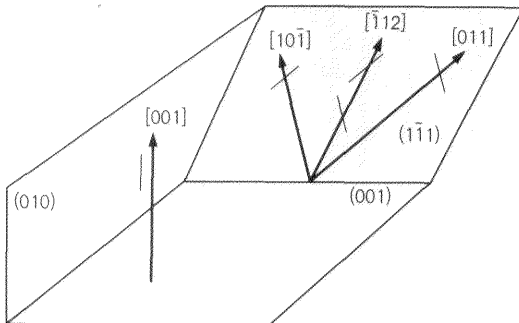
図3 図2結晶と同一の試料を $[100]$ 方向から観察した同一領域の転位コントラスト変化

図4 観察された貫通転位の性質

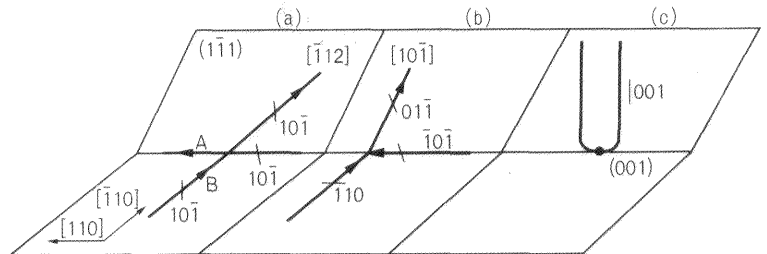


図5 貫通転位の発生モデル

弾性エネルギーを減ずる方向に反応が進行する結果である。

上記の反応は、GaAs/Si界面で発生するミスフィット転位が刃状成分を持つものと膜面から傾いた $\langle 110 \rangle$ 方向のバーガスベクトルを持つものから成っているという仮定に基づくが、これは実験的にも既に証明されている⁴⁾。また、上述のような反応を起こさずに、ミスフィットによって生じる歪み場のために、ミスフィット転位が貫通転位に変化するケースも当然考えられる⁵⁾。

貫通転位の走る方向が $\langle 211 \rangle$ 優先である結果は、ミスフィット転位が $\langle 110 \rangle$ 方向に走ることによるためと考えられる。すなわち、上述したような種々のケースによる(100)面上のミスフィット転位が $\{111\}$ 面上の貫通転位へと変化する場合、方向を変えずに伝播するとすれば、(100)面上の $\langle 110 \rangle$ 方向は $\{111\}$ 面上の $\langle 211 \rangle$ 方向になるからである。

図5(C)のケースは、結晶の表面状態によって、らせんタ

イプの転位が形成される場合であり、これは結晶表面のステップ、コンタミネーション、成長モードが影響する場合である⁶⁾。

5. 貫通転位の運動制御…Si挿入層の効果^{7),8)}

本章では、前章までに得られた結果をもとにして、GaAs/Si系で発生する貫通転位の挙動を制御する実験の一つとして行なったSi挿入層の効果について述べる。

5.1 GaAs/Si/GaAsシステム

図6は、異なった深さにSiの薄層を0.5 nmおよび1 nm挿入したホモエピタキシャルGaAs層の断面TEM写真である。写真から分かるように、Si層を挿入してもGaAs膜中には転位などの格子欠陥は発生していないことが分かる。図7は、図6の1 nm Si挿入層からの高分解能TEM写真である。ミスフィット転位などの格子欠陥の発生はまったく生じていないことが、GaAs/Siの界面近傍からの格子像から分かる。以上の結果は1 nmの厚さのSi層は、いわゆるシュードモルフィックにGaAs基板上に成長することを示している。

一方、Si層の厚さを増すと図8の断面TEM写真が示すよ

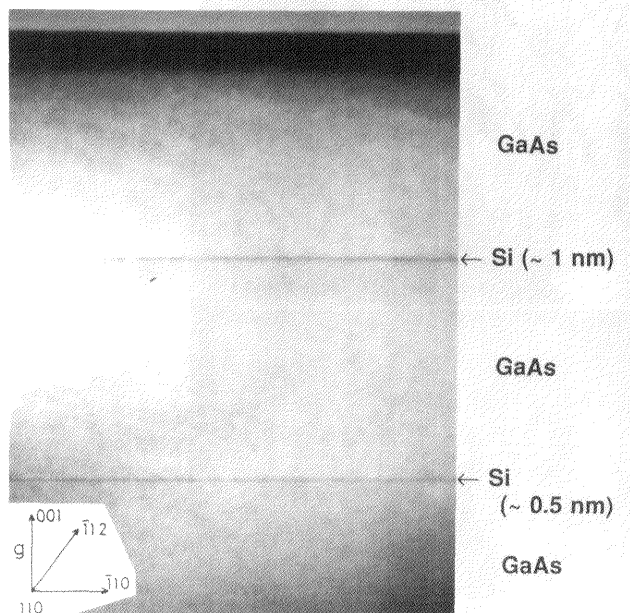


図6 2つのSi薄層を含むGaAsホモエピタキシャル膜の断面TEM写真

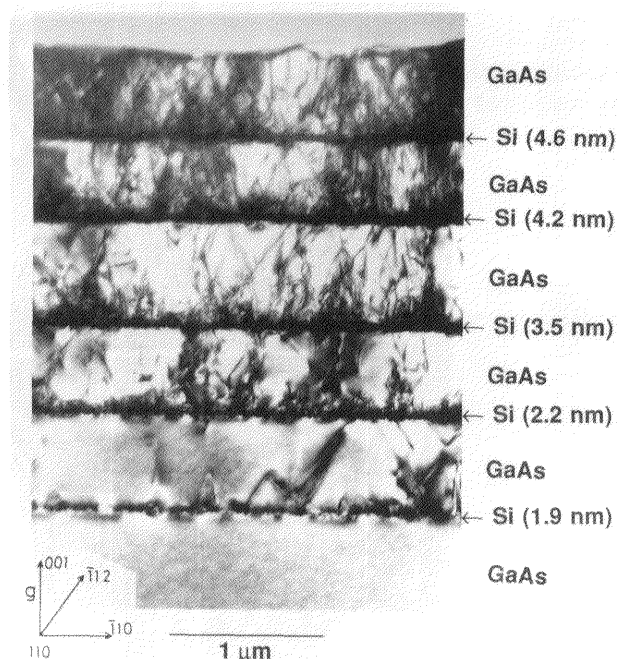


図8 5つのSi薄層を含むGaAsホモエピタキシャル膜の断面TEM写真

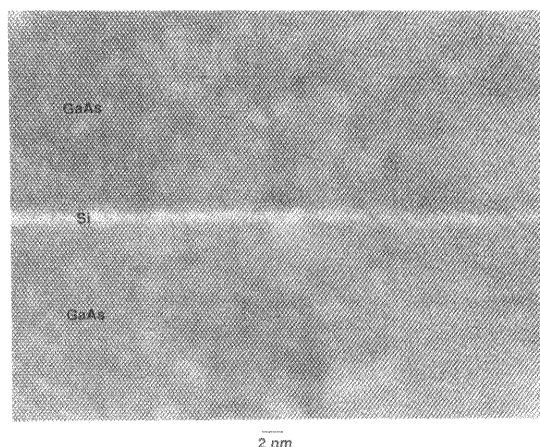
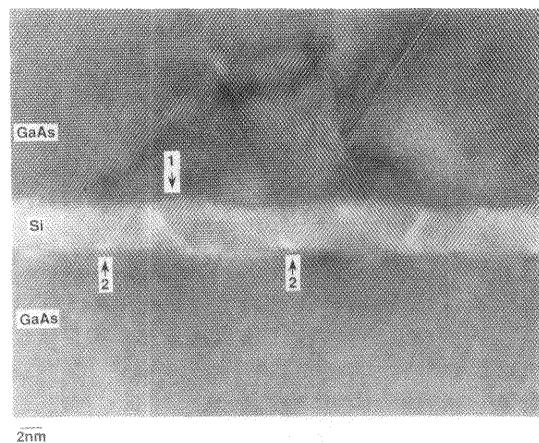


図7 図6の1 nmのSi薄層付近からの高分解能断面TEM写真

図9 図8の4.6 nmのSi薄層付近からの高分解能TEM写真
1は60°転位, 2は刃状転位をそれぞれ示す。

うに、転位やアンティフェーズドメインの発生が顕著になった。同図は、5つの異なった深さに1.9 nmから4.6 nmまでSi層の厚さを変えてGaAs膜中へ挿入したときの結果である。この結果が明瞭に示すように、~2 nm以上の厚さのSi層を導入すると、GaAs膜中には高密度の転位やアンティフェーズドメインが発生することが分かった。また、GaAs/Siの界面には、図9の高分解能写真が示すように、ミスフィット転位が発生することも確かめられた。同図で、1は60°転位の発生場所を、2は刃状転位の発生場所をそれぞれ示している。以上の実験結果から、格子欠陥の発生なしにGaAs膜中へ挿入できるSi層の最大の厚さは1 nm程度であることが分かった。

5.2 GaAs/Si/GaAs/Siシステム

前章の結果をもとにしてSi上のGaAsの成長層内に1 nmの

Si層を挿入して、転位の挙動変化を観察した。図10は、種々の深さにSi層を挿入して、その効果を確認した結果である。明らかに、Si層を挿入した位置で、いずれの結果に対しても、転位のあるものは<211>方向から<110>方向へその運動方向を変えていることが分かる。

図11は、1 nmのSi層を約25 nmの間隔で3層挿入した領域の断面TEM写真である。ここでも明らかに、Si層により転位の運動方向が変化していることが分かる。これは図10のSi一層のみの効果より、より強く現われている。これらの方向を変えた転位は、図12中に示したように、主としてA、B、Cに分類することができる。模式的に書くと図13のように表わすことができる。AはSi層により、その運動方向を、例えば、 $[112]$ 方向から $[110]$ 方向へ変え（スリーピング効果）、再び基板側へ戻る場合（ブロッキング効果）であ

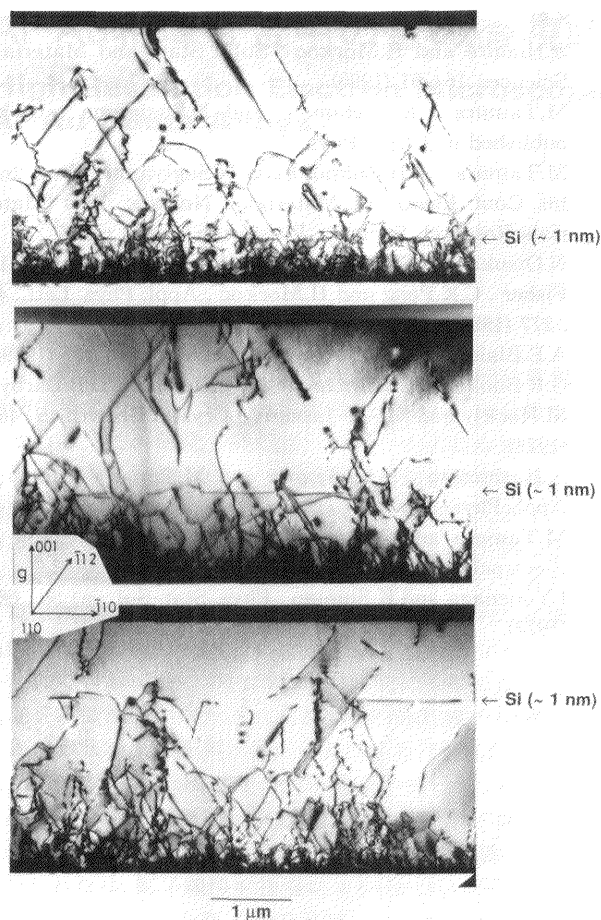


図10 異なる深さにSi薄層を含むSi上のGaAs膜中の転位の断面TEM写真

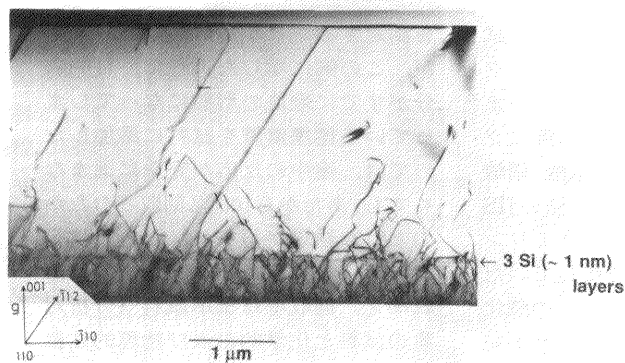


図11 3つのSi薄層を含むSi上のGaAs膜の断面TEM写真

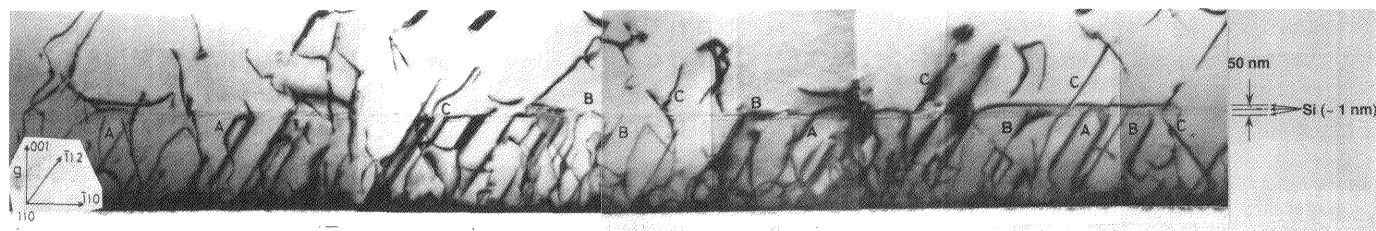


図12 図11のSi薄層を含む領域の拡大写真 Si薄層により変化を受けた転位をA, B, Cで示す。

る。BはSi層で終端している場合であり、同図に示すように2つのケースがある。いずれの場合も、試料面に垂直な $[110]$ 方向(図1のCG方向)へ運動の向きを変えた結果と考えられる。CはSi層でその運動方向を変えるが再びGaAs表面側へ上昇していく場合である。これらは、ほぼ同じ比率で生じていることが写真の結果から分かる。しかしながら、運動方向にまったく変化を示さずDのように直線状に走るものも多く観察される。このDの転位を減少させることが今後の転位の制御に関する課題である。

最後に、Si層を合計6層、基板付近と表面付近に3層ずつ挿入した結果を図14に示す。図10, 11の結果より、さらに転位の上昇運動が抑制され、限られた領域の結晶表面では転位が到達していない場所も見られる。

以上述べてきたように、GaAs膜中を運動する転位はSiの薄膜により影響を受けることが分かった。この効果は、表1に示すような2つの点から考えることができる。第1は図6, 7に見られるように、SiはシュドモルフィックにGaAs上に成長することから、約4%のミスマッチによる応力によって転位は力を受けることになる。第2はGaAsとSi結晶との硬さの差である。代表的な値を表1に示してあるが、Siの方がGaAsにくらべてより硬いことが分かる。これら2

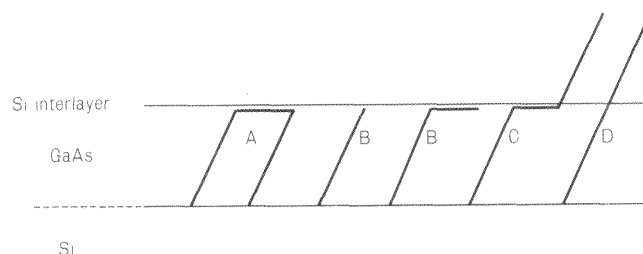


図13 図12に対応するA, B, Cの転位、およびSi挿入層により影響を受けないDの転位の模式図

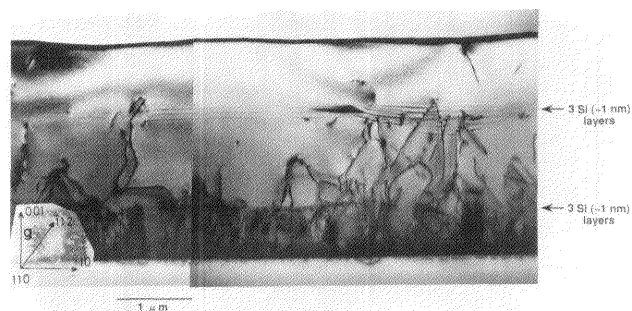


図14 6つのSi薄層を含むSi上のGaAs膜の断面TEM写真

表1 Si薄層の効果の原因

(1)	4%のミスマッチストレス → シュードモルフィックSi
(2)	硬さの差
	ヌープ硬度 (kg/mm ²)
	GaAs ~ 750
	Si ~ 1,100
	600℃での降伏応力 (dyn/cm ²)
	GaAs ~ 10 ⁸
	Si ~ 10 ⁹

つの効果により、転位の伝播方向が変化したと考えられる。

6. 結 言

GaAs/Si系のヘテロエピタキシャル膜中に導入される貫通転位の性質・形成条件を、XTEM観察から明らかにした。すなわち、貫通転位は{111}面上を<211>方向に走る30°転位が主であり、<110>方向に走る60°転位、成長方向に並行に走るらせん転位がこれに続くことが分かった。次に、GaAsのホモエピタキシャル膜中へSiの薄層を挿入し、1 nm以下の厚さでは格子欠陥の発生がないことを確かめ、これをもとにして、GaAs/Siのヘテロエピタキシャル膜中へ1 nmのSi層を挿入し、転位の挙動がSiの挿入層により影響を受けることを見出した。これにより、結晶表面へ伝播する転位の数が減少することを明らかにした。

参考文献

- 1) R.Houdré and H.Morkoc, Solid State and Materials Sciences 16, 91 (1990).
- 2) M.Tamura, A.Hashimoto and N.Sugiyama, to be published in J.Appl.Phys.
- 3) M.Tamura, A.Hashimoto and N.Sugiyama, Proc. 2nd Int. Conf. Electronic Materials, Newark, 1990 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1990) p.257.
- 4) N.Otsuka, C.Choi, Y.Nakamura, S.Nagakura, R.Fisher, C.K.Peng and H.Morkoc, Appl. Phys. Lett., 49, 277 (1986).
- 5) A.E.Blakeslee, MRS Symp. Proc. Vol.148, 217 (1989)
- 6) G.R.Booker, J.M.Titchmarsh, J.Fletcher, D.B.Darby, M.Hockly and M.AL-Jassim, J.Crystal Growth 45, 407 (1978).
- 7) A.Hashimoto, N.Sugiyama and M.Tamura, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L447 (1991).
- 8) M.Tamura and A.Hashimoto, to be published in J. Electrochem. Soc.
- 9) I.Yonenaga and K.Sumino, Phys. Stat. Sol. (a) 50, 685 (1978).

私のアイデア・工夫・失敗談



島根大学理学部の橋谷 博先生に昔話をいただきました。日本原子力研究所で耐熱合金の標準試料の表示値を決める共同分析をしていたときのことだそうです。

ある合金中のリンの定量に某分析所は他の分析所の半分以下の低値を報告しました。用いた分析法は溶媒抽出法で、水相発色法よりも定量下限は数倍低く、添加回収実験も満足できる結果を与えていましたので、「異常値」として棄却できませんでした。この問題は経験豊富な識者によって難なく解決しましたが、問題は定量法ではなく、試料の分解法にあ

添加回収実験の落とし穴

りました。すなわち、他分析所は試料分解時に硫酸白煙処理を行ってクロムを塩化物として揮散させていましたが、某分析所は、抽出の際にクロムは除けるので、合金を塩酸-硝酸溶液に溶解後、直ちに銅分析法のJISに従い、マンガン(VII)を加えてリンを正リン酸に酸化して分析していたのでした。識者によれば、この酸化は、多量のクロムが存在すると不完全になるのだそうです。回収実験の結果は、試料分解後に加えた正リン酸についてのもので、合金中のリンは十分には回収されてはいなかったものでした。このような失敗は共同実験で他と比較してわかったもので、ふつうはなかなか見つけにくいものです。

「油断大敵ですぞ」とのことでした。

標準溶液を一定量添加して回収率

を測定することがしばしばありますが、この例に示したように、目的成分がすでに最終の形態になってしまっている標準溶液を試料に添加したのでは、途中の反応が完全に進まなくても、あたかも100%回収されたかのような結果が得られ、誤った情報を与えてしまうことがあります。それゆえ、回収率は標準試料（分析対象の試料と化学的および物理的性質が似ていて、しかも組織のはっきりわかっている物質）によって求められるのが無難です。標準試料の得られない場合は、しばしば標準溶液を調合して合成試料溶液を調製しますが、試料の分解法が適切でない場合は、定量方法の誤りを見いだせないことがあることを心得るべき、との良い教えでした。

(高田 芳矩 記)

Al-Au希薄合金中の金の微視的析出挙動

High Resolution Electron Microscope Study on the Precipitation in Al-Au Dilute Alloys

角田 直人*

(平成 3 年 10 月 2 日 受理)

1. はじめに

合金の析出過程の研究は、金属材料で実用的に重要な時効硬化現象の基礎として金属物理における一大分野を形成している。この研究分野において種々の有益な知見を与えたのは、電子顕微鏡による析出物の形態観察である。各時効段階における析出粒子の結晶構造、形状、大きさ、分布などの形態を明瞭に示す電子顕微鏡像は、析出物の核生成やその成長を解釈する上で重要な役割を果たしてきた。

電子顕微鏡の分解能の向上は、材料の微視的な組織や結晶構造とその物性の関連を研究する上で大きなインパクトを与えている。合金の析出過程の研究にも早くから高分解能電子顕微鏡法が取り入れられ、0.2 nm程度の分解能で析出物の形状や原子配列が調べられている。例えばAl-Au合金中でのGPゾーンについてその格子縞^{1,2)}や弱ビーム暗視野像³⁾でその歪場や成長過程が検討されている。格子像とシミュレーション像の比較からGPゾーンの結晶構造を調べる努力⁴⁾も行われたり、電子線照射損傷によるGP(II)ゾーンから θ' 相への構造変化⁵⁾を格子像で追跡して、銅の析出過程に対する新しいモデルが提唱されたりしている。このように旧来の電子顕微鏡観察では知り得なかった情報が、高分解能電子顕微鏡観察によりつぎつぎと得られ、合金の析出過程を原子尺度で理解することを可能にしている。

金はアルミニウム中に極めて僅かしか固溶せず⁶⁾、Al-Au合金中の大部分の金は平衡相の η 相として析出しているが、この合金は、(1)金の固溶量が極めて少ないこと、(2)構造用材料としての利用価値がないことなどの理由で、その析出過程の研究があまり行われていない。しかし、アルミニウムや金は半導体の配線材料として重要な材料で、しばしばそれらの接触界面で形成されたそれらの合金相の物性が脚光を浴びている。

一方、金の原子半径(0.144 nm)とアルミニウムの原子半径(0.143 nm)がほぼ同じであるため、その過飽和固溶体から固溶体と平衡相の η 相に分解する初期段階で、球状のGPゾーンが析出すると考えられている。しかし、その存在を明瞭に示した実験的証拠はなく、平衡相への成長過程も明らかでない。

高分解能電子顕微鏡でAl-Au希薄合金の析出過程を微視的に調べる研究は、上述のように実用材料の物性を理解するためには勿論のこと、析出の基礎過程を明らかにするためにも大変重要である。本報文では種々の時効段階で形成されるAl-Au希薄合金中の析出物を高分解能像で調べた結

果を示し、アルミニウム中での金の集合過程を理解する上で、高分解能電子顕微鏡法が如何に有効であるかを述べる。

2. η 相の析出物とその高分解能像

Al-Au希薄合金の過飽和固溶体から析出する析出物は平衡相の η 相である。その結晶構造は格子定数が $a=0.600\pm0.001$ nmの面心立方晶で、単位胞の原点とその面心の並進位置に金原子、 $(1/4\ 1/4\ 1/4)$ および $(-1/4\ -1/4\ -1/4)$ とそれらの面心の並進位置にアルミニウム原子を配置した構造(CaF₂構造)である⁷⁾。析出物の形状は $\{100\}$ 面を晶癖面とする板状で、析出物(η 相)と母相(アルミニウム)には $(110)_{\eta} \parallel (100)_{Al}$, $[001]_{\eta} \parallel [001]_{Al}$ という結晶方位関係がある⁸⁾。寸法の小さい析出物の形状は $\langle 100 \rangle_{Al}$ を辺とするほぼ正方形の薄板であるが、時効とともに薄板の寸法、厚みが増し、その形状は $\langle 100 \rangle_{Al}$ 方向と $\langle 110 \rangle_{Al}$ 方向を辺とする八角形となる⁹⁾。

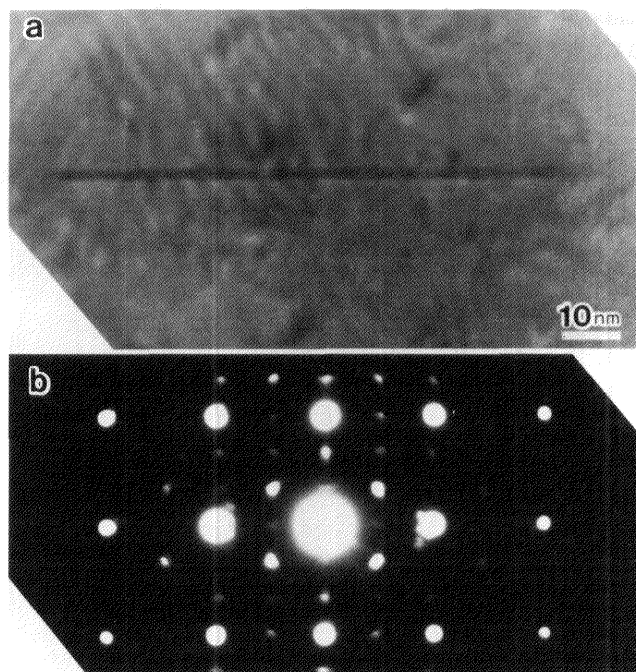
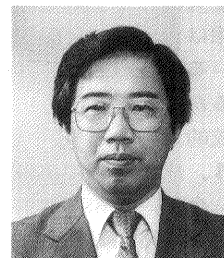


図1 時効したAl-Au希薄合金中の(a)板状析出物(η 相)の明視野像と、(b)その制限視野回折像
試料は573 Kで2時間の時効をした。試料の面方位は(100)である。

* 大阪大学工学部 材料物性工学科助教授 工博

図1に十分に時効処理をした試料中の析出物の明視野像と、それを含む領域からの回折像を示す。試料の面方位は(100)である。析出物の長手方向は母相の[010]方向に平行で、それからの回折像は η 相の[110]晶帯軸の網模様を示している。 η 相の回折斑点はアルミニウム母相の回折斑点と $(002)_{\eta} \parallel (002)_{Al}$ および $(220)_{\eta} \parallel (020)_{Al}$ なる関係を持ち、前述の析出物と母相の結晶方位関係を満たしている。

η 相の析出物の高分解能像が図2である。この試料の面方位は(100)であるから、膜面と垂直な析出物が観察できる。中央部の格子縞の間隔0.3 nmは η 相の(002)面に相当し、 η 相はアルミニウムの(001)面を晶癖面として板状に析出していることが分かる。析出物と母相の界面は膜面に垂直であるから、図2の析出物は厚さがほぼ一定で、その界面は比較的急峻である。

3. 成長過程で出現する析出物の様々な形態

金が過飽和に固溶しているAl-Au希薄合金を時効すると、金が集合して析出物を形成する。溶体化処理をしたAl-Au希

薄合金を373 Kで10分間時効すると、{100}面に1~2 nmの寸法の板状析出物が多数観察される。図3はその高分解能像である。析出物は{100}面を晶癖面とするが、その格子像は図2に示した η 相の格子像とは明らかに異なる。析出物が平衡相の η 相に移行する途中段階でのアルミニウムと金の配列を示していると考えられる。

種々の時効段階での析出物の形態を注意深く観察すると、図4に示すように、(a)析出物周辺の卵型の領域に母相より暗いコントラストが認められるもの、(b)析出物の厚さが先端に行くほど薄くなるもの、(c)析出物の周辺にモアレ縞様のコントラストが認められるものなど様々な形態が観察できる。これらの析出物の高分解能像はどのようなものであろうか。

図4(a)に示した析出物の高分解能像が図5である。 η 相の格子像を示す析出物が観察されるほかに、析出物周辺の暗いコントラストの領域に規則的な輝点列を伴った $(002)_{Al}$ 格子縞が観察される。輝点列を伴う原子面はアルミニウム母

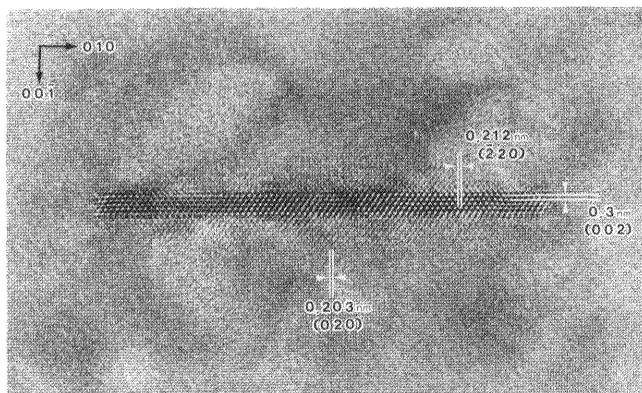


図2 膜面(100)に垂直な η 相の析出物の格子像

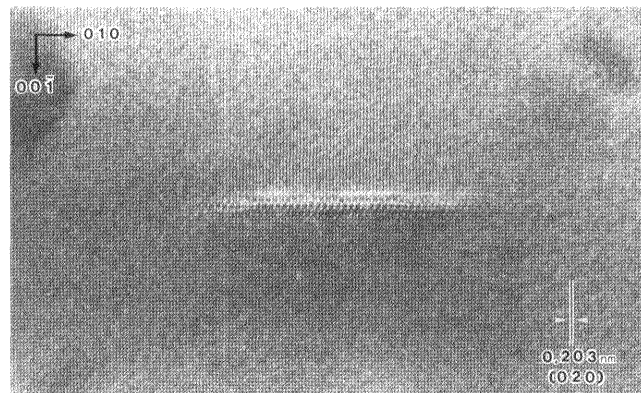


図3 時効初期段階で生成された析出物の格子像

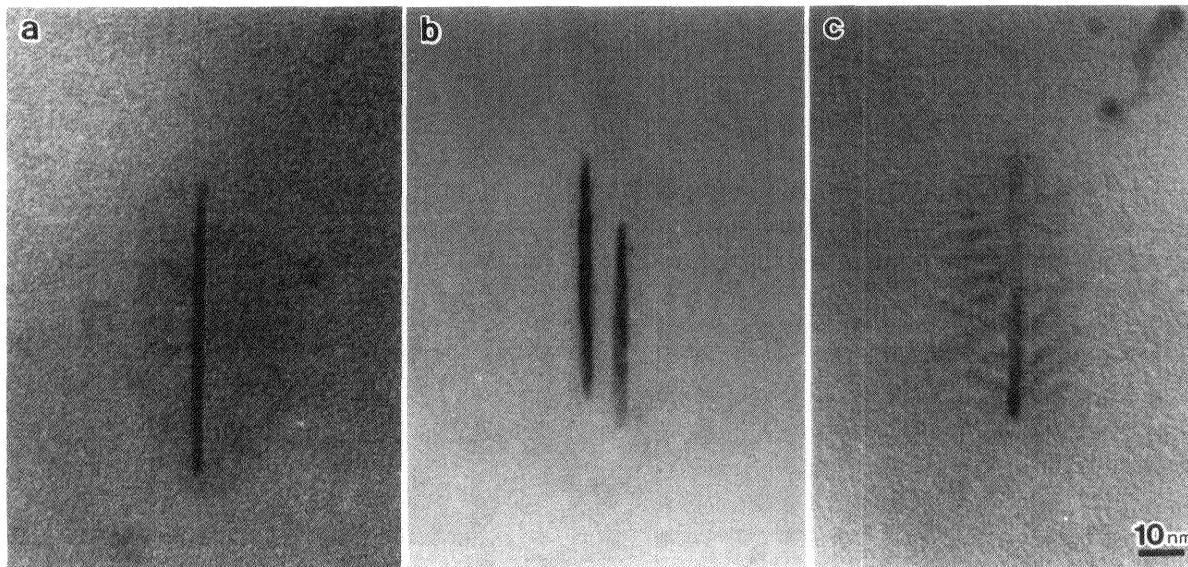


図4 膜面(100)に垂直な析出物の種々の形態

(a)卵型の遷移相をもつもの、(b)先端の厚さが減少しているもの、(c)モアレ縞様のコントラストを伴うもの、を示す。

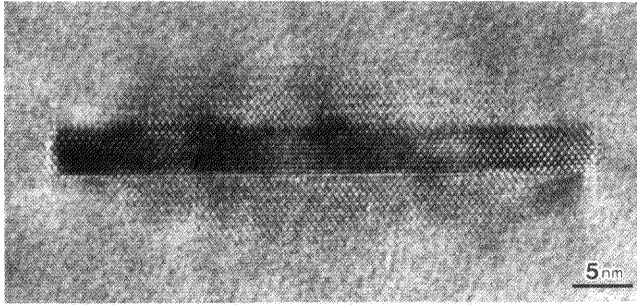


図5 遷移領域をもつ析出物(η 相)の格子像
試料面は(100)である。卵型をした析出物の周辺部の格子縞がアルミニウムの三つの(002)面ごとにコントラストが強くなっている。

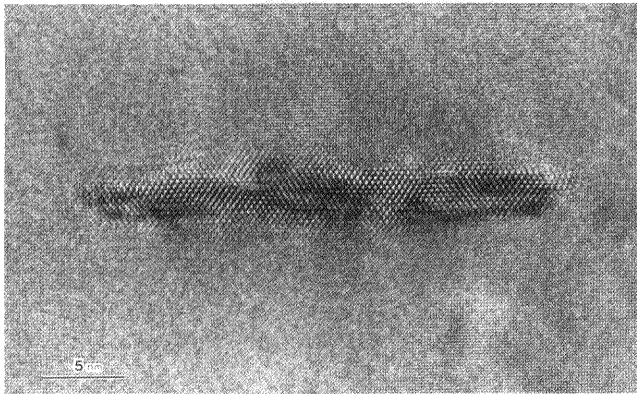


図6 析出物と母相の界面の格子像
界面は急峻でなく、波打っている。

相の三つの(002)面ごとに現れており、その間隔は0.603 nmではほぼ η 相の(001)面間隔に相当する。したがって、これらの輝点列は時効で金原子が析出物周辺に集合し、アルミニウム母相を η 相に移行させている途中の段階の原子配列…ある種の規則構造…を示していると考えられる。図6はこの解釈を支持する観察の一例である。析出物と母相の界面が直線ではなく波打っているのは、析出物に接する周辺部の規則構造の一部が η 相に変化したためと考えればよい。これらの観察結果はいずれも η 相への成長過程で析出物の周辺に金原子が集合して、そこにアルミニウムと金の規則構造の領域…遷移領域…が形成されていることを強く示唆する。

析出物周辺部の母相はアルミニウムと金が規則化した原子配列をもち、その領域を含む回折像で規則構造の証拠が得られるのであろうか。図7の回折像は473 Kで6,000分間時効した試料で観察された[100]回折像である。アルミニウムの禁制反射(011)の付近に、{100}面を晶癖面として析出した結晶学的に等価な三つの η 相からの回折斑点群とそれらの内の二つの{111} η 斑点を結ぶ円弧状の回折強度が認められる。この円弧状の回折強度は不規則状態の Ni_3Mo を873 Kで30分間の時効処理をした試料で観察されるもの¹⁰⁾と酷似している。上記の時効処理を施した Ni_3Mo には Ni_4Mo (D1_a)、 Ni_3Mo (DO₂₂)や Ni_2Mo (Pt₂Mo)などの規則構造がそれぞれ微小な領域で形成され、それらが混在していると

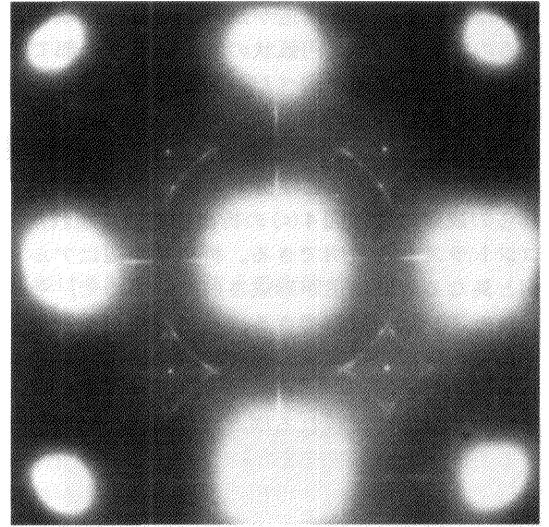


図7 473 Kで100時間の時効をした試料の[100]晶帯軸の回折像
アルミニウムの禁制反射{110}の付近に、三つの{100}面に析出した η 相の回折斑点と、それらの二つを結ぶ円弧状の回折強度が観察できる。

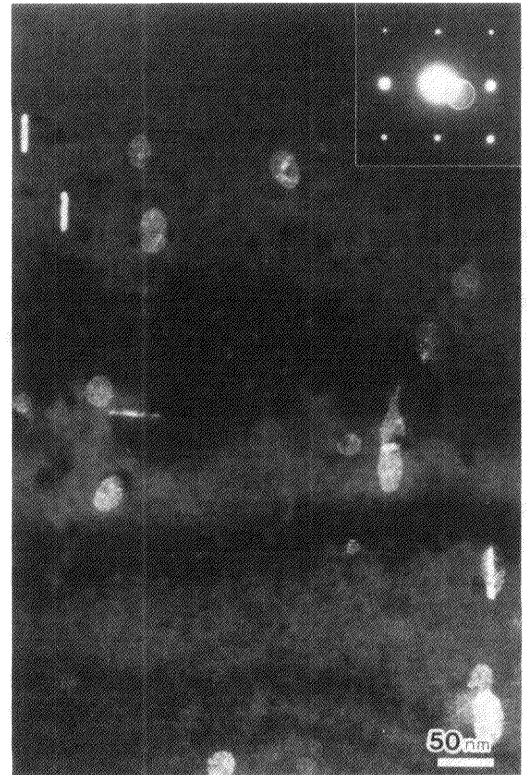


図8 図6で示した円弧状の回折強度の一部で結像した暗視野像
析出物の卵型の周辺部が明るく観察される。試料は523 Kで15分間の時効をしたものである。

解釈されている。したがって、473 Kで6,000分間時効したAl-Au合金中には η 相のほかに微小領域にアルミニウムと金が規則的に配列した規則構造、例えば平衡相では存在しないが η 相に移行しやすいL1₀、L1₂やDO₂₂構造などが形成されて、それらが混在していると考えてよい。

それではこれらの規則構造が試料中のどの領域に形成されているのであろうか。円弧状の回折強度の一部で結像した暗視野像でその領域を調べた。図8がその暗視野像である。析出物を含む卵型の周辺部が明るいコントラストで観察され、上述のアルミニウムと金の規則構造は η 相の析出物周辺に形成されていることが分かる。

これらの観察結果は図4(c)の析出物周辺に現れたモアレ縞様コントラストを説明できる。析出物周辺にアルミニウム母相と異なる規則構造が形成されているので、それらが干渉したモアレ縞が観察できる。モアレ縞が不完全で、曲がっているのは微小な領域に様々な規則構造が混在しているためと解釈できる。

析出物の成長過程で現れる様々な析出物の形態を詳細に観察すると、(1)時効初期段階の η 相とは異なる析出物、(2)厚さが一様でない析出物、(3)母相と析出物の界面が波打っている析出物、(4)アルミニウムと金が規則化した遷移領域などの存在が明らかとなった。これらの知見の検討でAl-Au希薄合金中の金の析出挙動が原子レベルで理解できるようになる。

4. 電子線照射による析出物成長過程のその場観察

アルミニウム原子を電子線照射で変位させるためのしきいエネルギーは約180 keVであるから、300 keVの電子線で格子像を観察しているとアルミニウム原子をはじき飛ばし、金原子を移動させることができる。もし析出物周辺に3章で述べたような遷移領域が存在するならば、電子線照射を利用して金原子を移動させ、析出物を成長させることができるはずである。

図9は300 kVの電子顕微鏡で格子像を観察中に析出物の厚さが増した例である。同図の(a)と(b)は、観察初期と約30分間観察した後の析出物の同じ場所を比較したものである。観察中の電子線照射により明らかに析出物の厚さが増している。そのうえ、析出物周辺の輝点列が明瞭になり、遷移領域でアルミニウムと金の規則化が進行していることが分かる。

このように300 keVの電子線を利用した析出物成長過程のその場高分解能像観察は、(1)析出物周辺にアルミニウムと金の様々な規則構造で構成された遷移相が存在すること、(2) η 相は遷移相内で規則構造を変えることにより、成長することの直接的な証拠を明瞭に示している。

5. おわりに

高分解能電子顕微鏡を用いてAl-Au希薄合金中の金の析出過程を原子レベルで調べた。現在の高性能電子顕微鏡を用いると、1970年代では十分に観察できなかった微小な析出物の形状や、母相と析出物の界面を明瞭に観察できる。これらの観察結果から得られる知見、例えば本報文中で述べたような今までは見過ごされていた母相と析出物の界面の急峻性、析出物周辺でのアルミニウムと金の規則構造の存在などの知見で、アルミニウム中での金の集合過程を原子レベルで理解できるようになる。

20~30年前では容易に観察できなかった微小な格子欠陥を、今一度観察することや格子欠陥の高分解能像観察で、新素材の物性を制御するために不可欠な原子レベルでの格子欠陥の挙動が理解できるようになる。今後ますます高分

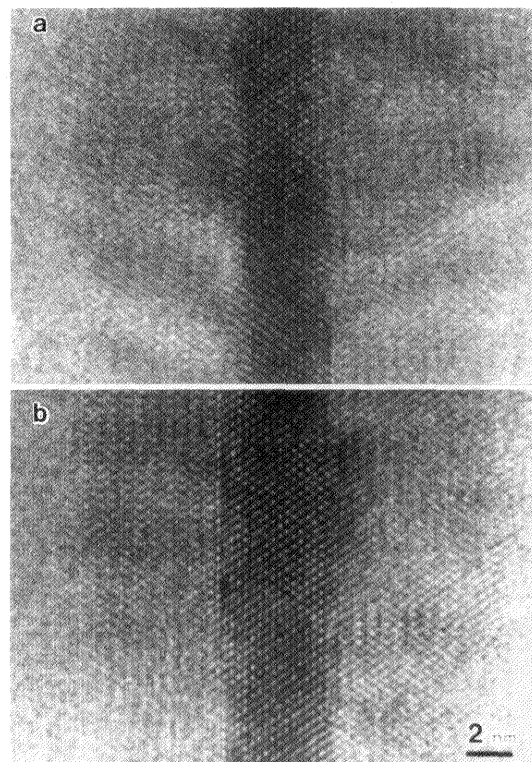
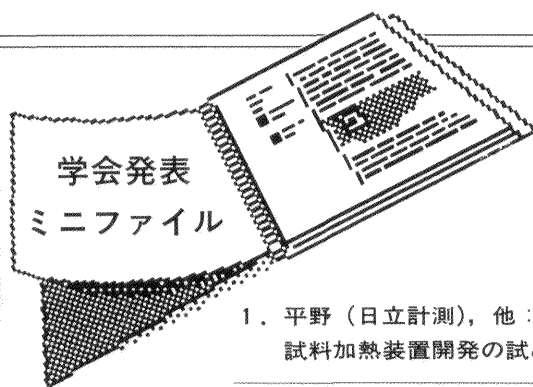


図9 300 keVの電子線で観察中に増加した析出物の厚さ
(a)は観察直後、(b)は30分間観察した後のものを示す。

解能電子顕微鏡がこの種の研究を大いに発展させるものと期待される。

参考文献

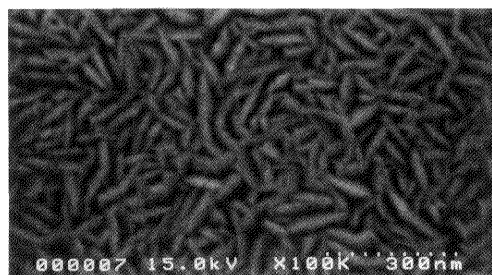
- 1) V. A. Phillips : Acta Metall., **21**(1973) 219
- 2) 高橋恒男, 小嶋 陽, 美浜和広, 安藤義則 : 日本金属学会誌, **38**(1974) 545
- 3) 吉田博行 : 日本金属学会誌, **40**(1976) 1216
- 4) N. Ajika, H. Endoh, H. Hashimoto and M. Tomita : Phil. Mag., **51**(1985) 729
- 5) 呂 忱, 藤田広志 : 日本金属学会誌, **55**(1991) 1
- 6) T. B. Massalski et. al. : Binary Alloy Phase Diagrams (AMS Ohio 1986), Vol. 1 88
- 7) P. Villars and L. D. Calvert : Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phase (ASM Ohio 1985), Vol. 2 896
- 8) R. Sankaran and C. Laird : Acta Metall., **24** (1976) 517
- 9) M. von Heimendahl : Acta Metall., **15** (1967) 1441
- 10) 山本雅彦 : 大阪大学博士論文(1977), p.65



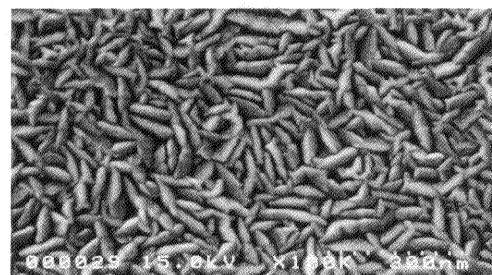
日本電子顕微鏡学会 第47回学術講演会の巻

1. 平野（日立計測），他：汎（はん）用形SEMにおける試料汚染防止のための 試料加熱装置開発の試み

磁気ディスクでは試料を約140℃に加熱することによってきわめて鮮明なSEM像が得られた。



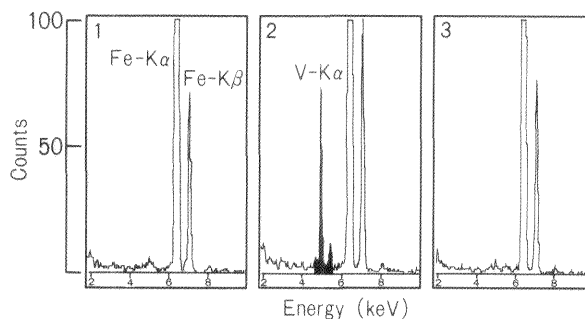
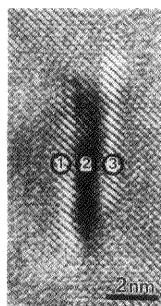
(a) 室温



(b) 試料温度 $\sim$ 140℃

2. 植木（日立計測），他：HF-2000形FE-TEMの鉄鋼材料への応用

鉄鋼中の幅1 nm、長さ8 nmの析出物を直径0.6 nmのプロープを用い、1 nmステップでEDX分析した結果が下図である。高コントラスト高分解能透過像と同時に、1 nm以下の空間分解能を持った分析を実現した。



3. その他の発表

- (1) 上野（日立計測），他：分析電顕による材料の動的観察と分析に関する検討
- (2) 柿林（日立中研），他：シャトルチャンバによるTEM試料の真空搬送
- (3) 中澤（日立計測），他：H-7100形TEMの連続視野装置の医学生物分野への応用
- (4) 腰原（日立計測），他：カソードルミネッセンスSEMのダイヤモンド試料への応用
- (5) 斉藤（日立中研），他：液体窒素を全く使わないエネルギー分散形X線分析装置
- (6) 中川（日立計測），他：コーティング膜厚が2次電子像に与える影響
- (7) 米原（日立那珂），他：TEMにおける生物試料のノックオン衝突による試料損傷及び熱損傷の定量的解析
- (8) 市橋（日立中研），他：超小形高分解能SEMの開発
- (9) 黒田（日立中研），他：ナイフエッジ法によるnmオーダーのビーム径測定
- (10) 矢口（日立計測），他：H-9000NAR形超高分解能分析電顕の先端材料への応用

解 説

U-6500形日立顕微分光光度計

An Introduction to Hitachi Model U-6500 Microscope Spectrometer

松井 繁* 御法川 雅恵*

(平成3年9月11日受理)

1. はじめに

高集積度化、構造の微細化の進む半導体・エレクトロニクス分野、細胞レベルでの測定が要求される生物分野、そして微量試料の非破壊分析が必要な鑑識科学分野など、顕微鏡下での分光分析へのニーズがますます高まってきている。日立製作所では、1988年に顕微分光光度計として初めてイメージンシファイア付き高感度検知器を採用して、最小3 μm 径での顕微蛍光分析を可能にしたU-6000形顕微分光光度計を発売した。

しかし、この2年間に半導体メモリは1Mビットから4M、16Mビットの時代を迎え、液晶分野ではTFTアクティブマトリックス方式で10インチフルカラーの液晶表示パネルが実用化されるなど、技術の進歩が目覚ましく、顕微分光に対してもいっそうの感度向上が求められるようになった。このような要求にこたえるため、日立製作所ではU-6000形のさらに感度向上を図ったU-6500形顕微分光光度計(図1)を開発した。

U-6500形は、U-6000形顕微分光光度計で実績のあるイメージンシファイア付きホトダイオードアレー検知器

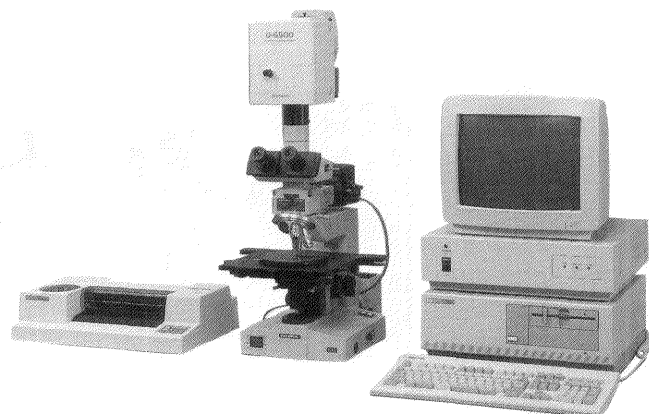


図1 U-6500形日立顕微分光光度計(プロッタはオプション)

に、日立製作所が世界に誇る回折格子技術を駆使した無収差平面結像形凹面回折格子を組み合わせることにより、最小1 μm 径での蛍光測定を可能にした。これにより、微小有機物分析での検出限界が向上し、一段と分析能力がアッ

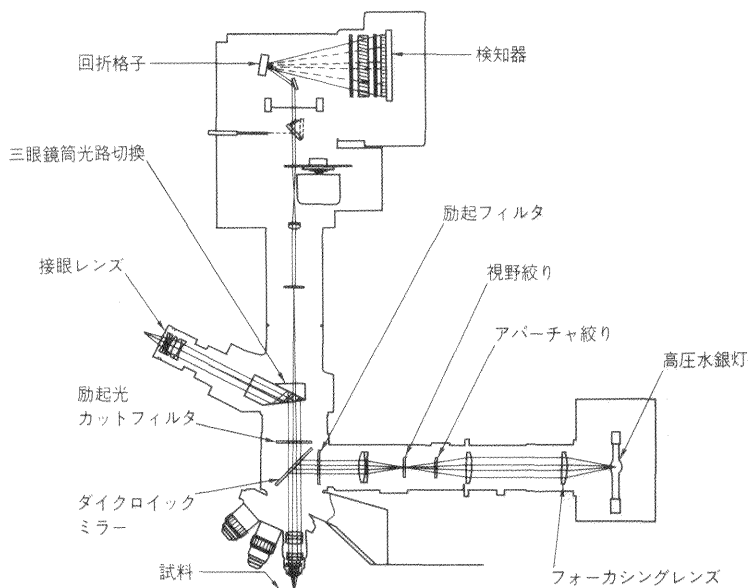


図2 U-6500形の光学系

* 株式会社日立製作所 計測器事業部

** 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

ブした。さらに感度の向上に伴って、測定的高速化が進み、最高0.3秒ごとの変化が見られる高速繰り返し測定も可能となった。

2. U-6500形の特徴

2.1 光学系の特徴

U-6500形の光学系を図2に示す。分光器部には無収差平面結像形凹面回折格子を用いており、この回折格子により形成される390～780 nmの全波長域のスペクトルをイメージインテンシファイア付きホトダイオードアレー検知器(1,024素子)で同時測光する。U-6500形の検出系は、次の三つの技術の組み合わせにより、測定光束の利用効率が高く、顕微鏡下の微弱な蛍光を高感度で測定することができる。

- (1) 効率の高い回折格子
- (2) 高感度検知器の採用
- (3) 全波長域の同時測光

また、感度の向上により、以下のような利点がもたらされる。

- (1) SN比の向上
- (2) 検出限界（測定可能な試料の大きさ）の向上
- (3) 測定時間の短縮

検出限界は、U-6000形の最小3 μm 径に代わって1 μm 径となり、より微小部の分析が可能になった。また、測定時間の短縮により、励起光によって変化（退色）しやすい試料の測定が容易になった。

2.2 機能・操作性の向上

顕微分光測定の測定の流れは、試料の位置出し→測定条件設定→測定→結果の記録のようになるが、U-6500形では以下の機能により、操作性の向上を図っている。

- (1) 測定スポットの照明機構を内蔵、顕微鏡視野内で測定位置が明るく示され、どこを測っているかを確認可能
- (2) 測定スポット径を試料の大きさに合わせて4段階(100×対物レンズ使用時に1 μm , 3 μm , 5 μm , 10 μm)に切換可能
- (3) ワンタッチで試料に適した測定条件を設定できる自動最適条件設定機能を内蔵
- (4) カラープロッタ（オプション）が接続でき、美しいスペクトル記録が可能

また、画面をすべて日本語表示にしたほか、ヘルプ機能（図3）を搭載し、使いやすさを向上させている。

2.3 照明方式

顕微分光の照明方式には、図4に示す3種類がある。透過および反射スペクトル測定は、光源にハロゲンランプを使用し、蛍光スペクトル測定の際には、超高圧水銀ランプを使用する。U-6500形では、光学顕微鏡（金属顕微鏡、生物顕微鏡など）や部品、付属装置の組み合わせにより、1台でこれらのうちから必要とする照明方式を選択して、スペクトル測定が可能である。

蛍光照明は、対物レンズを通して試料に励起光を照射し、試料から発する蛍光を再び対物レンズでとらえる。励起光は、超高圧水銀ランプの発光線のうち、365 nm（UV励起）、405 nm（V励起）、436 nm（B励起）、546 nm（G励起）の4種類を用い、励起フィルタによってこれらのうちの一つの波長を選択する。試料に照射した励起光は、一部反射・散乱光として蛍光とともに戻り、観察・測定上の妨害となるため、励起光カットフィルタを置き、これを除去している。なお、紫外領域にある365 nm（UV励起）を用い

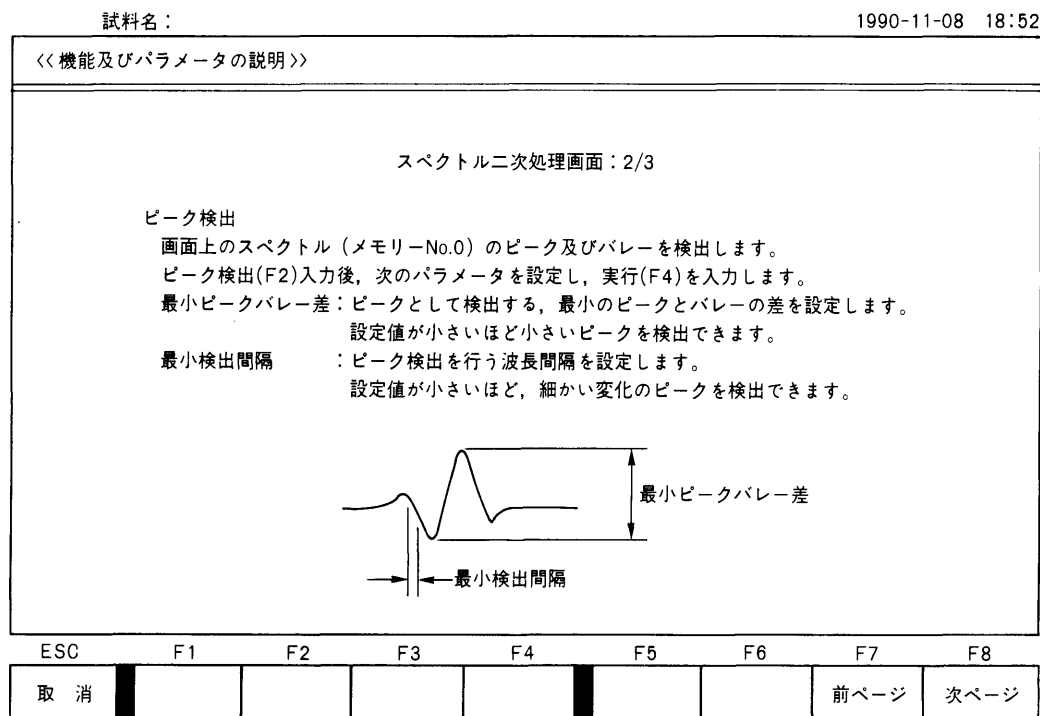


図3 ヘルプ表示の例

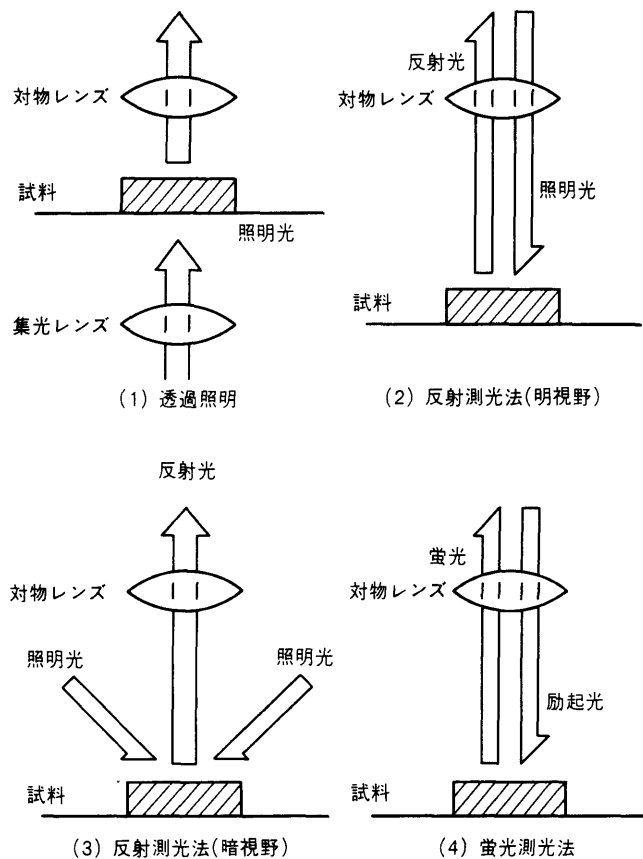


図4 顕微分光の照明方式

場合には、通常の光学ガラスは使用できないため、専用の対物レンズが必要となる。

3. 主な仕様

- (1) 波長範囲：390～780 nm
- (2) 波長分解：3.5 nm以上（ピンホール径0.1 nm時）
- (3) 波長精度：±2 nm以下
- (4) データ波長間隔：1 nm
- (5) 測定スポット径：ピンホール径4段階切換式最小1 μm（対物100×時）～最大200 μm（対物5×時）
- (6) 測光時間：0.1～30s（検知器1スキャン当たりの露光時間）
- (7) 積算回数：1～1,000回
- (8) 測定時間：最短1.4s（繰り返し測定時の最短繰り返し周期は0.3s）
- (9) データ処理装置：HPベクトラ AX286/12（20M HDD, 5インチFDD, 80287演算プロセッサ内蔵）
- (10) 次データ処理：データトレース、ピーク検出、平滑化、微分、四則演算、オートスケール、スペクトルファイル

4. 測定例

(1) UV励起での蛍光スペクトル

蛍光増白剤を含む繊維のように、短い波長域に発光ピークを持つ物質を識別する場合には、UV励起による測定が有利である。防塵（じん）服（白）のUV励起での蛍光スペクトルを図5に示す。励起波長は365 nmである。

(2) 生物試料の測定

植物の葉のクロロフィルによる蛍光スペクトルを図6に

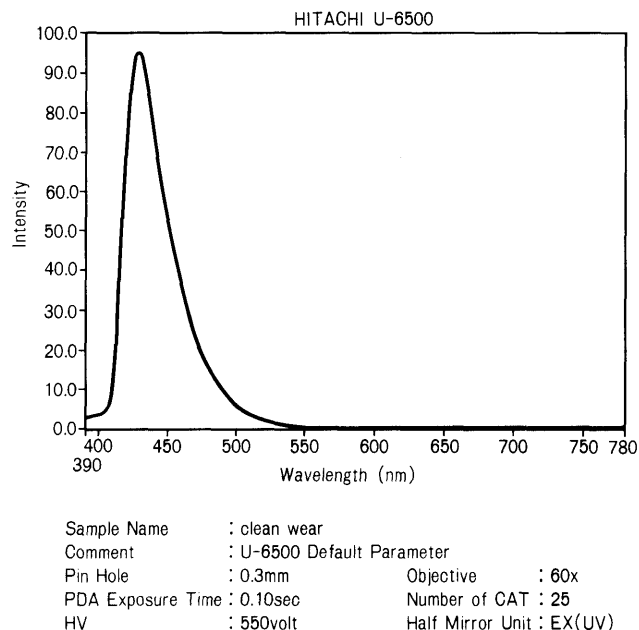


図5 防塵（じん）服の蛍光スペクトル

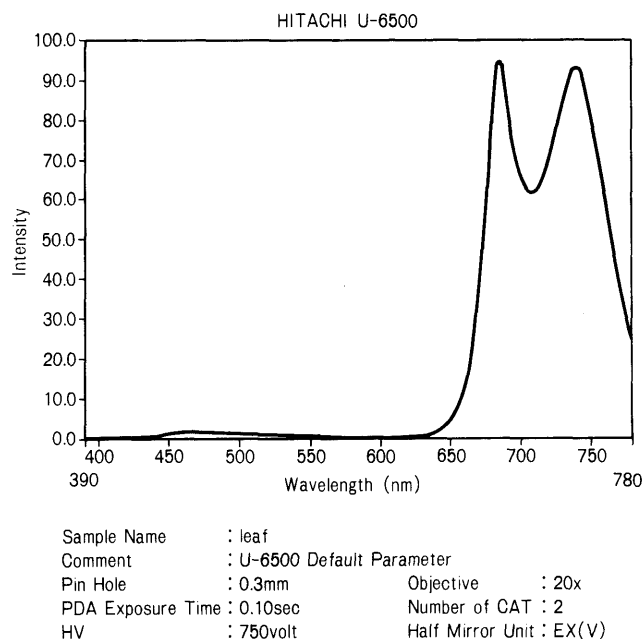
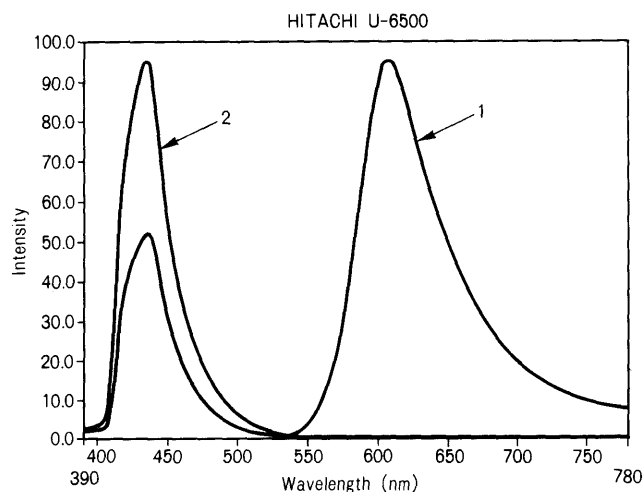


図6 クロロフィルの蛍光スペクトル

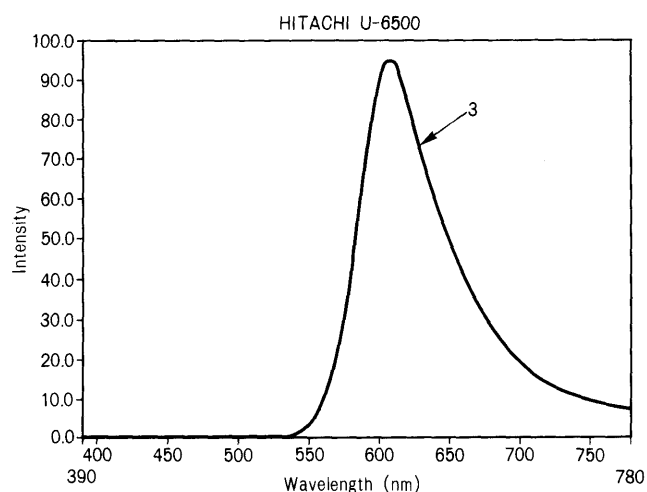
示す。わずか0.2秒の測光時間で測定しており、退色による変化を最小に抑えている。

(3) 差スペクトル測定

有機物上の有機物の蛍光分析は、下地の影響を受けるため試料をサンプリングするなどの前処理が必要な場合もあるが、下地と試料の蛍光ピーク波長が離れている場合や、下地の蛍光強度が試料に比べて小さい場合は、差スペクトル処理を行うことによって測定可能である。紙の上の朱肉を測定し¹⁾、紙の蛍光²⁾を差し引いて得られた朱肉だけの

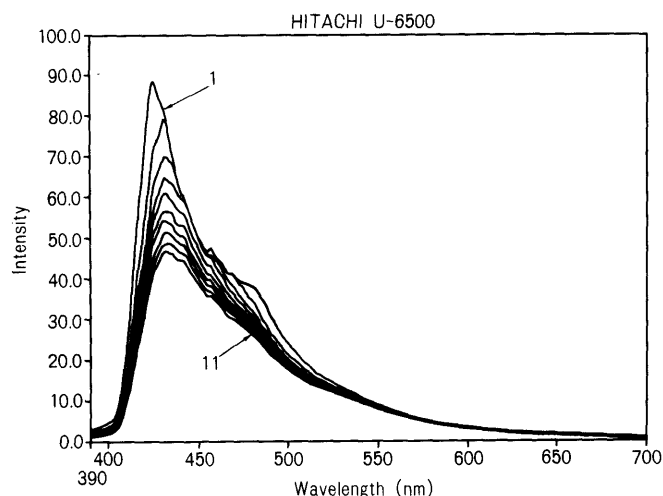


Sample Name : syuniku
 Comment : U-6500 Default Parameter
 Pin Hole : 0.1mm Objective : 60x
 PDA Exposure Time : 0.33sec Number of CAT : 30
 HV : 850volt Half Mirror Unit : EX(UV)



Sample Name : syunuku dake
 Comment : U-6500 Default Parameter
 Pin Hole : 0.3mm Objective : 60x
 PDA Exposure Time : 0.33sec Number of CAT : 30
 HV : 850volt Half Mirror Unit : EX(UV)

図7 紙上の朱肉の蛍光スペクトル 1：紙上の朱肉，2：紙，3：差スペクトル



Sample Name : adhesive agent
 Comment : U-6500 Default Parameter
 Pin Hole : 1.0mm Objective : 60x
 PDA Exposure Time : 0.10sec Number of CAT : 3
 HV : 850volt Half Mirror Unit : EX(UV)

図8 繰り返し測定（接着剤の蛍光スペクトル）

蛍光スペクトル³⁾の例を図7に示す。

(4) 繰り返し測定

接着剤の硬化過程での蛍光スペクトル変化を5秒間、0.5秒おき（合計11本）に測定した結果を図8に示す。接着剤が硬化するに従って、蛍光強度が減少していくようすを示している。

5. おわりに

U-6500形顕微分光光度計は、光学顕微鏡の解像限界に迫るサブミクロンオーダーの微小異物まで分析できることから、半導体や液晶表示素子の異物分析能力を一段と向上させることが期待される。また、生物分野では感度の高さを生かして、光源の強度を上げることなく短時間で測定できることから、痛みやすい試料への適用に有利である。このような高性能、高機能の一方で、自動最適条件設定機能やヘルプ機能により、だれでも使いやすい装置となっており、顕微分光分析のよりいっそうの普及が期待される。

参考文献

- 1) 松井 繁，御法川雅恵：Hitachi S. I. News Vol. 34，No. 2
- 2) 中嶋 悟：Hitachi S. I. News Vol. 34，No. 2

電界放出形透過電子顕微鏡による高分解能透過像観察と 電子エネルギー損失分光

High Resolution TEM Image Observation and Electron Energy Loss Spectroscopy with The Hitachi HF-200 Field Emission Transmission Electron Microscope

上野 武夫* 植木 泰光*

(平成3年11月5日受理)

1. はじめに

HF-2000形 200 kV電界放出形分析電子顕微鏡の機能については、SI NEWS Vol. 33 No.3でも紹介した。電界放出形電子銃には陰極加熱形と冷陰極形の二つの方式があるが、HF-2000形の電子銃は冷陰極形である。冷陰極形の電子エネルギー幅は陰極加熱形の $\frac{1}{2}$ と小さい。これは、電子エネルギー損失分光法 (EELS:Electron Energy Loss Spectroscopy) による元素分析や状態分析での分解能の向上に寄与する。今回は、冷陰極電界放出形電子銃を用いて、高分解能透過像観察と電子エネルギー損失分光法による分析を、同一視野で行った例について紹介する。

2. 装置

HF-2000形 200 kV電界放出形分析電子顕微鏡の外観を図1に示す。EELSは鏡体下部のカメラ室の底面に取り付けられるようになっている。今回の測定には、GATAN社製 Parallel EELSを用いた。Parallel EELSは従来のSerial方式に比べて約 $\frac{1}{50}$ に相当する、わずか数秒の短い測定時間で全元素の検出が可能であるための損傷の受けやすい試料な

どの測定に特に適している。本構成の実働状態でのエネルギー分解能は約0.5 eV (図2)である。

3. 測定結果

α -Fe₂O₃の高分解能透過像とその場のEELS分析結果を図3、4に示す。図3は高分解能構造像の観察例で、 α -Fe₂O₃結晶の原子配列が鮮明なコントラストで観察されてい

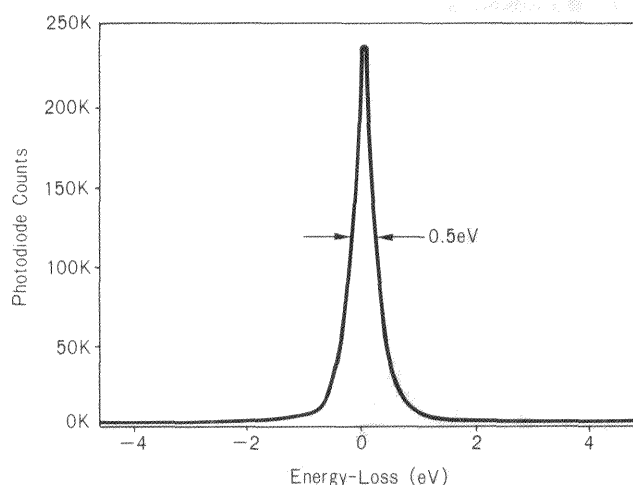


図2 電子エネルギー分解能測定例

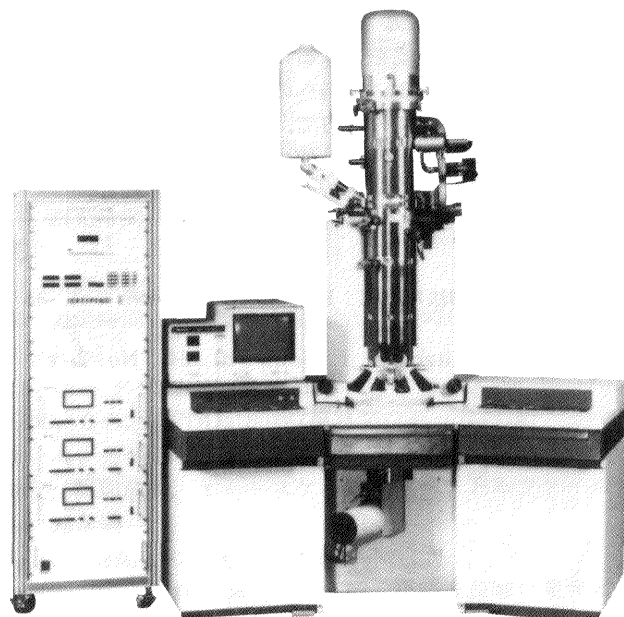


図1 HF-2000形 200 kV電界放出形分析電子顕微鏡の外観

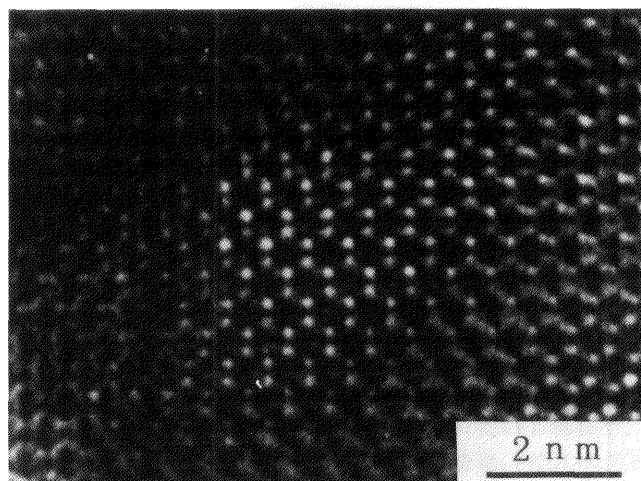


図3 α -Fe₂O₃高分解能像

* 日立計測エンジニアリング(株) テクノリサーチセンタ

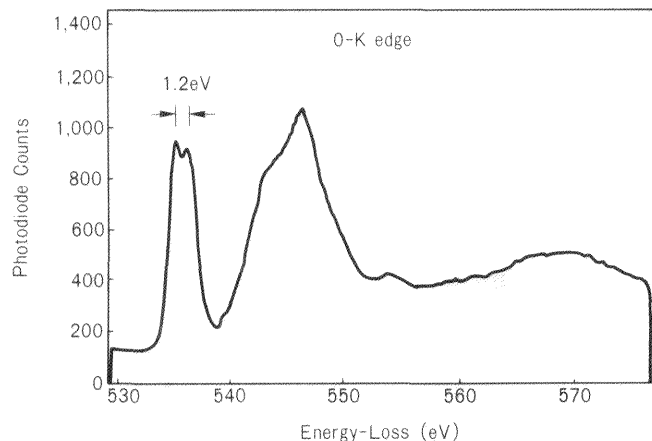


図4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のEELSによる酸素分析

る。図4は同一視野からEELSスペクトルである。熱電子形の電子銃を備えた分析電子顕微鏡では、検出困難である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 特有の酸素(O)のK殻励起スペクトルのピークの割れが鮮明に現れている。

4. まとめ

冷陰極電界放出電子銃は、高輝度でエネルギー幅が狭く、しかも干渉性に優れた電子線を発生することから、以前から分析電子顕微鏡の光源として期待されていた。しかし、高加速電圧下で安定稼働させるためには、設計上および製作上の数々の配慮が要求されるために、長い間実現をみなかった。今回のデータにも示されているように、本実験に用いた装置ではその問題は解決されており、電子顕微鏡として、また、分析装置としても十分な性能が発揮できる。

参考文献

- 1) 上野外：日本電子顕微鏡学会第46回学術講演会予稿集，p. 87 (1990)
- 2) 植木外：日本電子顕微鏡学会第47回学術講演会予稿集，p. 59 (1991)

Topics

第4回 中国・北京分析展 開催さる

2年ごとに中国の北京で開かれるアジア地区最大の分析機器専門の展示会である第4回北京分析テスト学術報告会および展覧会が、昨年10月18日から24日まで開催された。

立ち直りつつある中国市場をにらんで、島津、日本電子、PE社、HP社、フイリップス社など日・米・欧の分析機器メーカーはこぞって参加し、その数は100社を超えた。

日立はナチュラルSEM(S-2250N)やZ-8200、F-4500、U-3000などの新形分

光光度計を中心として展示し、またセミナーへの積極的な参加による製品と技術の紹介により、ユーザーの関心を集め日立ブースは盛況を極めた。さらに、展示品売却商談も予想を大きく上回る成果を得た。

CI活動の一環として、中国市場シェアの維持と拡大に備えた日立のイメージアップとして位置づけた今回の出展は大きな効果があった。

(近藤 凱昭 記)





テクニカルデータ 最新版ダイジェスト

1. S-6600形高分解能FEB測長装置の構成とその応用例 (SEM No.52)

S-6600形は半導体産業での微細パターンの寸法管理を目的とした装置です。測定中に次のウェーハの予備排

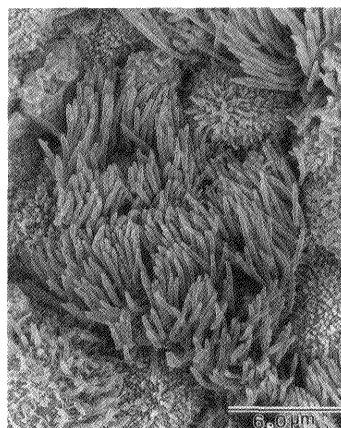
気をするという併列処理方式により高スループットを得ています。本報には自動原点校正、自動回転校正、オートアドレッシング機能での再現性が述べられています。

2. Tannin-Ferrocyanide・ O_3O_4 法による固定・導電染色を行った生物試料の観察

(SEM No.53)

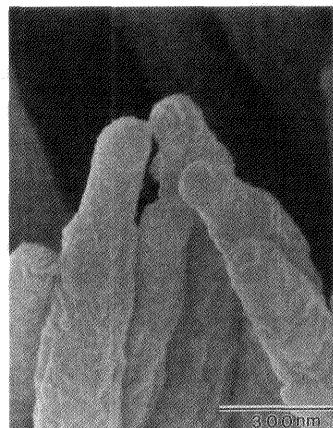
導電染色法の最大の利点は微細表面構造を蒸着膜によって覆い隠すことなく直接観察できることであり、超高分解能SEMに適した方法です。下の写真はその一例を示したもので

す。このほか、小腸吸収上皮細胞の微絨(じゅう)毛、大腸吸収上皮細胞、胃の表面粘膜細胞、および腎(じん)臓系球体の被蓋(がい)細胞などの観察例が紹介されています。



(a) 加速電圧: 3 kV
倍率: 5,000倍

気管上皮の線毛細胞の無蒸着観察



(b) 加速電圧: 3 kV
倍率: 100,000倍

3. S-2700形走査電子顕微鏡の応用例 (SEM No.54)

S-2700形が持つ擬似カラー機能やカラー画像機能を生かしたメタリック塗膜の観察やオ

ブション機能であるEDX, WDXによる高耐熱鋼の定性・定量分析が紹介されています。

4. 低加速電圧における反射電子像観察 (SEM No.55)

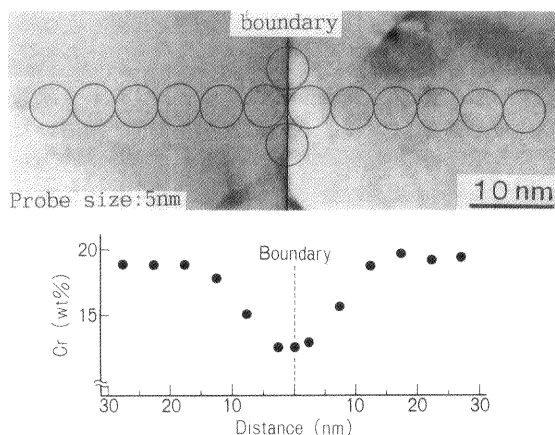
低加速電圧での反射電子の高感度検出器として、マイクロチャンネルプレート形が期待されています。本法では、その特性の評価と新素

材、半導体分野での応用例が述べられています。

5. H-900NARの先端材料への応用 (EM No.43)

SUS304の粒界近傍をプローブサイズ 5 nm でCrを分析した結果が下図であり、X線微小部分分析での感度の高さが示されています。この

ほか、高分解能を示す例として各種高温超伝導物質の原子構造像が紹介されています。

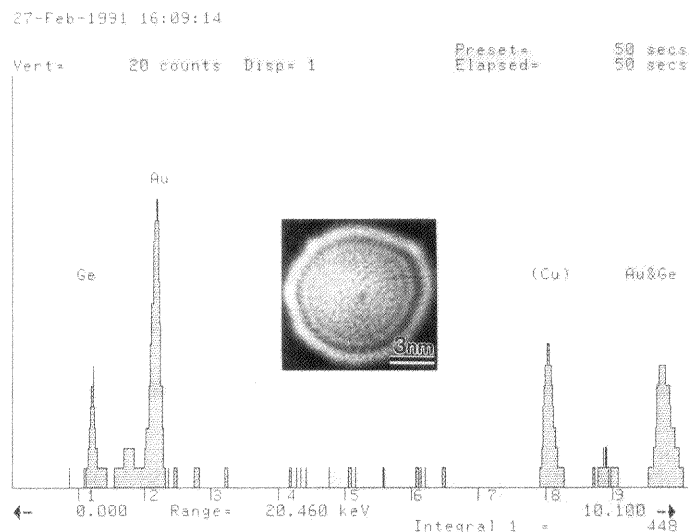


SUS304のCr欠乏層の分析例

6. HF-2000形200kV FE-TEMの材料分野への応用 (EM No.44)

直径0.6 nmのAuクラスター(原子の数55個)のEDX分析例です。冷陰極電界放出電子銃の超微小部分分析能が最大限に生かされています。

このほか、GaAsの高分解能観察、多結晶シリコンの粒界部のX線分析例などが紹介されています。



AuクラスターのEDX分析例

7. 自動連続視野撮影装置とその応用 (EM No.45)

つなぎ写真を高精度で、しかも容易に作製するための技法がサワガニ脚筋の透過電子顕

微鏡像を例にとり詳しく述べられています。

ごあいさつ

HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS (略称 S.I. NEWS) は、1958年に第1巻を発行して以来34年になります。これだけ長く継続できましたのもひとえに皆様の日立科学機器へのご愛顧のたまものと心から厚くお礼を申し上げます。昨年4月、発行人と編集人が交替いたしました。これを機会に、よりいっそうご愛読いただくために本誌の体裁を一部変更いたしましたので、ごあいさつ申し上げます。

さて最近の形態観察あるいは分析分野においては、ますます多岐にわたって高性能、多機能、使い勝手の良さが要求されてきております。例えば、半導体メモリの分野では、高集積度化による微細領域の観察、計測、分析の要求が高まっております。エレクトロニ

クス、材料分野においても同様であります。また環境問題においても酸性雨、大気、上下水、土壌などの分析評価が世界的に重要な課題として取り上げられています。また健康に関する研究は永遠のテーマであり、健康を管理するための検査や診断は欠くことのできないものとなってまいりました。このように、観察・計測・分析は多くの分野において最も重要な役割を担っている技術であります。これらの研究にいささかでもお役に立てていただけるように、このS.I. NEWSの内容もよりいっそう充実してまいります。

各号では分析科学を考えたり、あるいはライフサイエンス、新素材、健康など観察・分析の対象ごとの特集を組んだり種々試みてまいります。今回から表紙のデザインも色や文字の形を変

えイメージを変えました。内容的にも新たにラウンジの欄を設けました。私のアイディア、くふう、失敗談など皆様方が実際装置をお使いになって身近に起こった内容を他の方々に参考になるよう読者の皆様との会話の場としてご使用いただければ幸いです。また当社発行のテクニカルデータや当社が学会で発表した内容のダイジェスト版を掲載し濃縮した情報を提供してまいりますので皆様のご研究の一ヒントにさせていただければ幸いです。

私どもは微力ではありますが、今後とも多くの皆様方にご愛読していただけるよう、くふうと努力を続けてまいります。皆様からのご要望、ご意見をいただければ幸いです。今後ともご指導・ご協力のほどよろしくお願い申し上げます。

株式会社 日立製作所

計測器事業部 マーケティング部長

上村 昌司

日製産業株式会社

本社 電話 東京(03)3504-7211
筑波支店 電話 土浦(0298)23-7391
千葉営業所 電話 千葉(0472)47-4151
新潟営業所 電話 新潟(025)241-3011
中部支店 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

北海道支店 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)451-5151
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

東北支店 電話 仙台(022)264-2211
西関東営業所 電話 八王子(0426)43-0081
厚木営業所 電話 厚木(0462)27-1391
豊田営業所 電話 豊田(0565)28-5191
関西支店 電話 大阪(06)366-2551
中国支店 電話 広島(082)221-4514

<編集後記>

先日、当社内で勤続37年で停年退社する女性を囲む会が盛大に行われましたが、SI Newsも35年目を向かえ、新しい世代へと時代が変わっていくの目に見えるようです。

今回は、表紙のデザインや内容を少し変え、「新素材を見る」という特集を組んでみましたところ、おかげさまでセラミックス、半導体から合金まで素材を観るという最先端の研究成果の報文をいただきました。また今回から、学会発表ミニファイルや技術資料の紹介欄とともに「ラウンジ」を設けました。本誌を通してユーザー間の会話の場としていただきたく、皆様のご投稿を歓迎いたします。

(高田 芳矩 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
テクノロジーサーチセンター
〒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
科学システム企画開発部
〒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
JAN./FEB. 1992 VOL.35 NO.1

発行 平成4年1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
マーケティング部

〒100 東京都千代田区丸の内1-5-1新丸ビル
電話 東京(03)3214-3121(直通)

印刷所 日立印刷株式会社