

SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

HITACHI

SEPTEMBER 2000
VOL.43 No.1

目次

巻頭言

超高压電子顕微鏡

—忘れ難いことなど—

志水隆一……………1

報文

透過電子顕微鏡(TEM)における

画像処理の応用

馬場則男……………3

解説

U-4100形分光光度計紫外域試料測定
システムの紹介と応用例

江島佳定……………8

環境分野向高感度M-9000形

GC/3DQMSの紹介

谷川建一 師子鹿司 横倉武文

河原井雅子 吉江正樹……………10

HD-2000を用いた元素分布像観察

システムELV-2000とその応用

鍛示和利 青山 隆 田谷俊陸

田中弘之 砂子沢成人……………14

新製品紹介

・S-5200形日立超高分解能

電界放出形走査電子顕微鏡……………20

・S-2600N形

走査電子顕微鏡発売……………20

ラウンジ

黄 砂

田中敬一……………7

学会発表ミニファイル……………18

トピックス

・化学、物理試験分野で試験所認定を
取得……………6

・第48回質量分析総合討論会

開催さる……………17

・米国科学アカデミー新会員に日立
基礎研究所 外村彰氏を選出……………17

・第9回環境化学討論会

北大で開催さる……………17

・第61回分析化学討論会……………17

・平成12年度日本電子顕微鏡学会

開催さる……………17

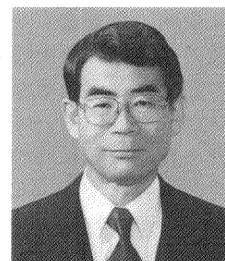
巻頭言

超高压電子顕微鏡—忘れ難いことなど—

Ultra high voltage electron microscope

—Some stories unforgettable—

志水隆一*



平成10年4月から平成12年3月まで、はからずも大阪大学超高压電子顕微鏡センター長をつとめました。同センターについては設立時よりことのほか忘れ難いことがいくつもあります。それを少し紹介させていただきます。

まず、このセンターは菅田栄治先生が大学紛争の最中にも拘わらず、産学協力は工学部の使命の一つであるとして、敢然と新キャンパスの中でも特に立地条件の優れた現在地に設立されたものです。先生は当時工学部長をつとめておられ、“もし部長室に閉じ込められるようなことになったら助けに来て下さいよ”と云われていた程大変な状況にあったのです。そのような中であって、先生は学内のみならず、学外でも文字通り東奔西走されました。当時、超高压電子顕微鏡センター構想は、名古屋大学と大阪大学がそれぞれ概算要求を出すべく競合していました。名古屋大学は電子顕微鏡の第一人者である榊米一郎先生が工学部長で、さらには上田良二、丸勢進両先生が中心となって超高压電子顕微鏡の先端的な研究が進められておりました。菅田先生は、名古屋大学に榊先生を訪ねられ、二時間余りにわたって会談されました。会談の内容は詳しくは伺っておりませんが、この会談後、名古屋大学は概算要求を取り下げ、単独で提出された大阪大学の概算要求が認められることになったのです。“名古屋大学工学部長としては断腸の思い、しかし電顕屋としては満足でしたよ”と温顔の榊先生から直接伺った話です。

榊先生と菅田先生は、通称、瀬藤委員会と呼ばれていた、日本学術振興会 電子顕微鏡37小委員会（昭和14年5月発足）にいずれも新進気鋭の委員として参画され、電子顕微鏡開発に切磋琢磨しあった仲でいらっしやいました。思えば奇しき縁と云うべきでしょうか。

さてこの概算要求により、藤田廣志先生が提案されていたカスケード方式の300万ボルト超高压電子顕微鏡の設置が実現の運びになったことはご承知の通りです。昭和45年のことです。発足した超高压電子顕微鏡センターは、深井孝之助先生（当時、微生物病研究所長）を初代センター長として、藤田廣志先生と裏克己先生の二人三脚ともいえるべき見事な協力体制のもとで、素晴らしい研究が展開されていくことになるのです。それらの成果についてはあらためて申し上げるまでもないと思います。

* 大阪工業大学情報科学部 教授

しかし、次のことは是非この機会にお伝えしたいと思います。それは裏先生が中心となって推進された超高压電子顕微鏡の徹底した保守管理、更に改良への取り組みです。裏先生と鷹岡昭夫助手（現センター助教授）を中心とした阪大グループと日立製作所の技術陣は、センター発足以来、1～2ヶ月に1回の割合で技術検討会を持ち、そこで300万ボルト超高压電子顕微鏡が抱えている技術面の問題点を洗い出して、一つ一つ解決へ向けて、文字通りたゆみない努力を重ねられました。加速管の真空放電対策から始まって直流高压発生回路の改良など、この技術討論会で解決をみたものは枚挙にいとまがありません。特筆すべきは、これらの検討された内容を一冊の報告書としてまとめられ（昭和56年12月刊行）、それを各関係機関に配布されたことです。この技術資料集がその後の超高压電子顕微鏡開発に果たした役割は多大なものがあつたと云われています。

このように超高压電子顕微鏡センターが技術面においても多大の貢献をしてきたことは余り知られておりません。工学部に籍をおいた教官の一人として、20数年にわたって営々として続けられてきたこの技術検討会とそして配布された一冊の技術資料集にエンジニアリングの原点をみる思いがいたします。この技術検討会は現在もなお続けられております。

余談になりますが、私共も平成8年度より日本学術振興会の未来開拓学術研究推進事業「次世代超電子電子顕微鏡の開発」と取り組んで、今年で5年目を迎えます。このプロジェクトにおいても開始当初から、パートナーである日立の技術陣と私共の研究グループとの間で毎月1回技術検討会を持って現在に至っています。この検討会を通して、いくつかの特許や新しい技術開発が生まれました。これも上に述べた超高压電子顕微鏡センターの先生方から学んだものです。

もう一つ、300万ボルト超高压電子顕微鏡について思い出を述べさせて下さい。それは平成7年1月17日の阪神大震災のことです。自分たちの研究室の対応に追われている最中にふと浮かんできたのは300万ボルト電子顕微鏡のことでした。センターに電話を入れた私の耳に入ったのは森博太郎教授（副センター長）の“加速管のガラス管が破損してガラスの破片が加速管の電極に無数に刺さっています。”という悲痛な声でした。唯、不幸中の幸いは、新設予定の新しい常用300万ボルト超高压電子顕微鏡がまだ梱包されてトラックに積まれたままで、まったく無傷であったことで

した。慰めの言葉もないままに、“300万ボルト超高压電子顕微鏡は後進に道をゆずって老兵として静かに去ったのでしょね”というのが精一杯でした。ところが2、3日後に様子を見にセンターを訪ねた私が目にしたのは、新設の常用300万ボルト電子顕微鏡のたち上げのため待機していた日立の技術者の方々が、損傷を蒙った300万ボルト超高压電子顕微鏡の方を解体して、電極からガラスの破片を一つ一つ懸命に取り除いている姿でした。それは、呼吸の停止した病人を蘇生させるべく必死で人工呼吸をほどこしている医師団のようでした。頭が下がる思いでした。

当時日立の計測器事業部長だった福田健二氏（大学時代の同級生）に電話を入れて、このことを伝えました。“日立の技術者魂を見た思ひだよ”と話したら電話の向こうから“良い話をありがとう、さっそく関係者にも伝えておこよ”と快活な声が返ってきました。その後、文部省からの補助もあつて損傷を受けた超高压電子顕微鏡は再生しました。現在も加速電圧こそ200万ボルトですが、立派に補助電子顕微鏡として活躍しています。来年で30年を迎えます。人間でいえば100歳を優に越えて現役で活躍していることになります。正にstate-of-the artではありませんか。

著 者 略 歴

志水隆一（昭和12年1月2日生）

昭和34年3月 大阪大学工学部精密工学科卒業

◇ 39年3月 大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻、博士課程修了

◇ 40年6月 大阪大学工学部助手

◇ 40年8月 } ドイツ、チュービンゲン大学応用物理研究所客員
 } 研究員

◇ 42年7月 }

◇ 44年4月 大阪大学工学部助教授

◇ 61年11月 大阪大学工学部教授

平成10年4月 } 大阪大学超高压電子顕微鏡センター長

◇ 12年3月 }

◇ 12年3月 大阪大学退官

◇ 12年4月 大阪工業大学情報科学部教授
 （現在に至る）

報 文

透過電子顕微鏡(TEM)における画像処理の応用

Applications of image processing in transmission electron microscopy

馬場則男*

1. はじめに

透過電子顕微鏡は、局所的内部構造を直接観察・解析できる装置としては最高の分解能を有している。材料科学、医学生物学など多くの分野で大いに貢献していることはいうまでもない。しかし、さらにこの装置の利点を活かし、解析能力を伸ばすためには新たな技術導入が必要で、その点で画像処理手法は有効なものの一つである。ここでは多岐にわたる画像処理の応用のうち、TEMのユーザに解析手法の情報を提供するであろういくつかについて解説する。

2. 画像強調法(相関積算法)

TEMによって観察、撮影した画像そのままでは、観たい試料の構造が不明瞭で、構造を判断するには不十分な場合がしばしばある。このようなときの解決策の一つが画像強調法である。ここでは、多くの種類をもつ画像強調法の中から、代表的な手法として、画像相関を利用した強調法について二つ紹介する。

図1aに示したのは、その一つの応用例として、処理を行ったある外膜の透過電子顕微鏡像である。3分子集合体のポーリン(porin)タンパクの配列が観察されている¹⁾。全体に三角様もしくは六角様の規則性が認められるであろう。しかし、この三角様の構造を明確に観ようと、強拡大しても(図1b)、不明瞭な像にしかならない。そこでこの不明瞭さを解消するために画像強調処理を行ってみる。この画像の場合、三角様の規則性、つまり三角様部分が単位となって、いくつも結晶的に並んでいる。このように、観たい構造物が同一の形態でいくつも存在している場合には、次のような画質改善の理論が適用できる。つまり、それら同一の形態を示す構造像部分をいくつも重ね合わせることでノイズが減少し、逆に構造を示す像信号だけが強調されるという理論である。一般に画質改善の度合いは、重ねる像の枚数の平方根に比例する。そこで、この理論に従って、丹念にそのような像の重ね合わせを行う。さて、この重ね合わせを実行するにあたって問題となる点は、どのようにして同一な構造像部分を正確に自動抽出するかである。このために、画像相関と呼ばれる処理手法が一般に用いられている^{1, 3)}。

具体的な処理としては、この結晶様構造の単位胞よりやや大きめの範囲を“窓”と呼び、あらかじめこの窓の大きさの標準的な像を一つ選んでおく。これをここでは“参照像”と呼ぶことにする。次に、画像の上から窓を順次走査して、正確に参照像と一致する画像部分を画像相関によって探索していく。探索なった画像を次々抽出し、加算していく(この例では100枚程度の像を重ね合わせた)。画像相

関演算とは、2枚の異なる画像間の類似度を計量するもので、簡単に言えば、それらの画像濃度どうしの掛け算の総和をある値で正規化した数値を使っている。正確さを期すため、窓画像の窓枠を少しずつ連続回転させ、一致する画像を精度良く探索する処理も行っている。我々はこうした処理手法を独自に整備し、今回のような応用に適応させた。図1cに画像強調の処理結果を示した。3つのporin孔の構造が非常に明瞭になったことがわかる。

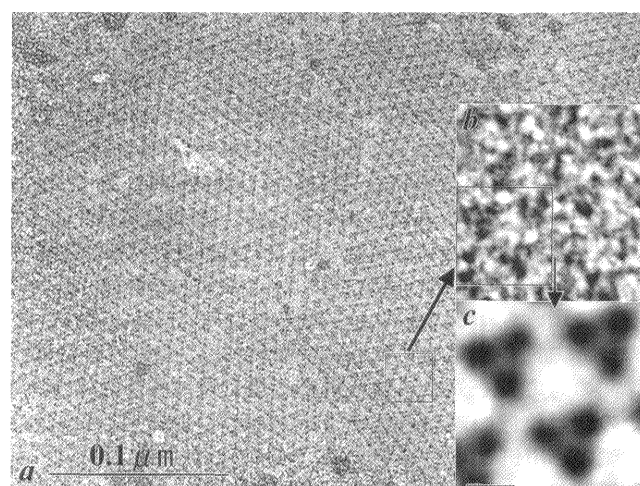
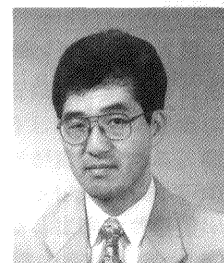


図1 画像強調処理, a: 外膜(グラム陰性菌)の透過電子顕微鏡像, b: 強拡大像, c: 処理結果, porin孔が明瞭に観察される(スケールバーは4nm), Amako, K. et al.: Microbiol. Immunol. 41, (11) 855-859 (1997) より転載。

この画像相関積算法は、オンライン画像処理でも以前より利用されて来た。連続的に画像が入力される装置で、画像を次々加算し、かつ平均化した画像を瞬時に出力すれば、先に述べた理屈から、ノイズを削減して像を観察できる。しかし、高分解能TEMの場合、像ドリフトがあるため、単純な積算は意味がない。そこで、従来より、上記で説明したような画像相関によって位置合わせを行い、ドリフトを補正しながら積算・平均化処理が行われて来た。我々は最近、さらに位相スペクトルに基づくフーリエフィルタリングを併用し、さらなるS/N比の向上を実現した。最近の冷却SSCCDカメラを使って実用的なオンライン自動処理システムを作成した²⁾。図2は、試験的に行なったマイカの高分解能TEM像であるが、比較的低電子線量で取り込まれた像図2aと、それら8枚の像をそのように処理した結果が図

* 工学院大学 工学部 電気工学科 教授 工学博士

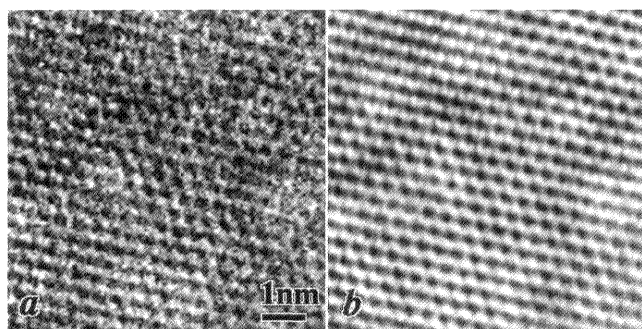


図2 オンライン画像強調処理, a: SSCCDによるマイカの高分解能TEM像, b: 位相スペクトルを併用した画像相関積算法による処理例

2bに示されている。従来処理であれば、S/N比は理論上 $2\sqrt{2}$ 倍にしか向上しないが、本処理では約4~ $4\sqrt{2}$ 倍に向上した。

3. ステレオ画像立体計測法³⁾

TEMはその分解能において優位を誇っているが、高さ方向の分解能に関しては非常に低い。これを解決する古くからの手法の一つは、ステレオ立体計測法である。画像処理が発達して、その精度や効率が向上したため、現在一般にこうした処理はパーソナルコンピュータ (PC) を使って行われている。

ステレオ立体計測法は、立体視差と呼ばれる量を測ることを基本としている³⁾。いま試料表面の一点Pを考える。試料傾斜により、点Pは傾斜軸に垂直な軸方向に沿って移動する。この移動量 Δx がステレオ画像上の立体視差である。この立体視差 Δx は、傾斜角 θ と点Pの高さZから幾何学的に定式化される。従って、視差 Δx と θ がわかれば、高さZが逆に求められる。通常ある精度のもとで傾斜角はわかるので、実質の計測は視差 Δx のみとなる。PCでは左右の画像間の対応点を先に述べた画像相関処理を利用して求め、その相対位置の差からこの Δx を求めている。ここで自動計測の応用例として紹介するレプリカ試料の場合には、重金属蒸着によるレプリカ被膜がよく元の立体構造の表面形状を表しており、また、高い分解能で高コントラスト像が撮影されるので、こうした自動対応点探索に適している(図3)⁴⁾。実際の計測を行う前に、試料の傾斜軸を正確に見つけておくことが必要である。通常、画面上の垂直方向(y軸)が傾斜軸になるように正確に画像の回転補正をしない

ければならない。さらに、左右の互いの像をy軸上で、互いに反対方向に移動させて、左右の対応する点どうしが、正確に水平方向(x軸)に並ぶようにしなければならない。

ここで紹介するステレオ像はべん毛モーターのレプリカ像である(図3)⁴⁾。通常ステレオ計測法では左右2枚の画像から計測を行うのが一般的であるが、高さ計測の分解能を上げるために、図3のように、我々は3枚の試料傾斜像を使用する手法を考案した³⁾。特殊な方法で、中央の画像を伸立ちに使用して、両サイドの画像間での対応点探索を自動で行ったものである。図3の右端の像はその結果をコンピュータグラフィックス(CG)で3次元表示したものである。Cリングと呼ばれるローターの立体寸法を知る上で有用な結果が得られている。また、膜表面全体にわたっては、ほとんど欠損なく計測できており、この自動計測法の信頼性を示している。しかし、ちょうどCリングの外郭の急激な変化を示す領域や、内側凹み部分の低コントラスト部分では、いずれもステレオ画像間で対応点が見つけられず、計測できていない。このように、原理的に計測不能な箇所も出てくるが、単なるステレオ視では定量的に計測することが不可能であるので、このような立体計測法は有用である。

4. 3次元トモグラフィー⁵⁾

ステレオ計測処理の冒頭で述べたように、TEMの高さ分解能の低さを改善することは従来からの課題である。ステレオ法もその一つであるが、医用でよく知られている3次元CTと同じことが出来ないものか、TEMの開発当初より考えられて来た。つまり、試料を回転させ、連続的に方位を変えながらTEM像(投影像)シリーズを撮影し、それらを逆投影法によって3次元再構成すれば、TEMの高い分解能を保持しつつその試料の内部の3次元構造が観察できることになる。3次元逆投影の処理は、画像処理がなくては出来ないものであり、画像処理の重要な応用の一つである。原理的手法は簡単であるが、幾つかの重要な問題点がある。一般に、装置上の理由のみならず、電子線透過能の点からも試料の回転角度に限界が生じ、通常 $\pm 60^\circ$ 程度である。また、通常、数度間隔で数十枚にも及ぶ撮影が行われるため、試料によっては電子線損傷の問題が深刻な場合もある。さらに、高倍率になるほど焦点合わせや非点補正、ドリフトの抑制など、全ての像を最良の画質で取得するのは容易ではない。こうした問題点を回避できる場合がある。それは、螺旋構造のフィラメントや幾何学的対称性を有するウ

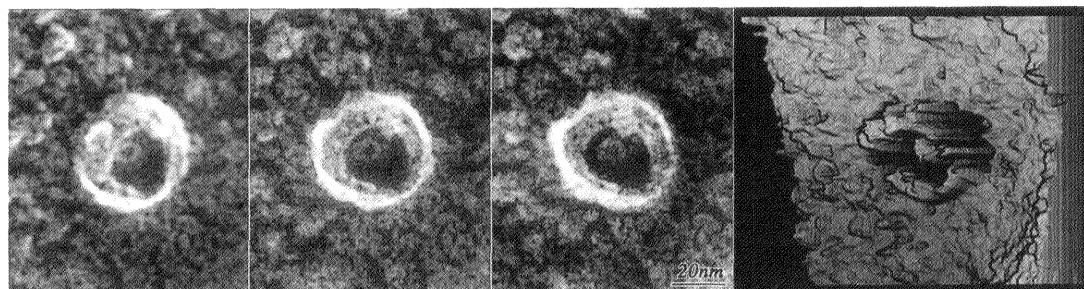


図3 ベン毛モーターCリングのレプリカのマルチステレオ像と立体計測, 3枚のステレオ像は傾斜角各々 20° で隣り合うどの2枚でもステレオ視ができる; 右端の結果はCGによる3次元表示である。
Katayama, E. et al.: J.Mol.Biol. 255, 458-475 (1996) より転載。

イルスなどの場合である。これらの場合には情報の積算平均処理が利用できるため、1枚の撮影で済み、傾斜の必要がなくなる。しかしながら、一般の試料を考えたとき、従来法のいわゆる“single-axis tomography”が必要となり、先の問題点はあるものの種々の工夫をして、3次元再構成をおこなう努力が行われている。ここで紹介する電子線トモグラフィーは、片山氏によって開発されたマイカ細片法と急速凍結ディープエッチレプリカ法^{4,5)}による、蛋白質複合体の3次元微細構造再構成への応用例である。1ミリ秒以内の高い時間分解能で凍結された生物分子モーター蛋白質の一瞬の構造変化が、高い空間分解能で、しかも高コントラストでとらえられている。レプリカであるので、電子線損傷にも強く、安定して多くの試料傾斜シリーズ像が撮影される。以下、再構成の画像処理手順を紹介する。

①傾斜軸の検出と投影像(TEM像)シリーズの位置合わせ：傾斜軸を正確に知るため、シリーズ像全体に対して何等かマーカーになる局所画像が必要である。ここでは幸い白金微粒子像が役立った。投影像シリーズの位置合わせも重要である。よく知られた画像相関の手法によって位置合わせが行われる⁵⁾。実際の電子顕微鏡像シリーズで行った経験では、コントラストが明瞭な場合、1°未満の回転のずれや2～3画素の平行移動量のずれも自動的に画像処理で補正が可能である。筆者らは、最近位置合わせの検証に、シリーズ画像のアニメーションを使っている。ごくわずかの回転のずれや並進移動の位置ずれも、そのアニメーションを観測することで容易に検出でき、非常に効果的である。アニメーション化はさらに、今回のようなレプリカの場合、その立体構造の把握に威力を発揮する。アニメーションを観ただけで、3次元構造が見事に把握できる。③3次元再構成演算：CTで行われていると同様な逆投影法が一般に採用されている。④3次元表示：ボリュームレンダリング法などCG技術が使われている。図4下段はこれによって表示したもので、ミオシン分子のレプリカ像(図4上段)の連続傾斜シリーズ像から再構成された結果である⁵⁾。

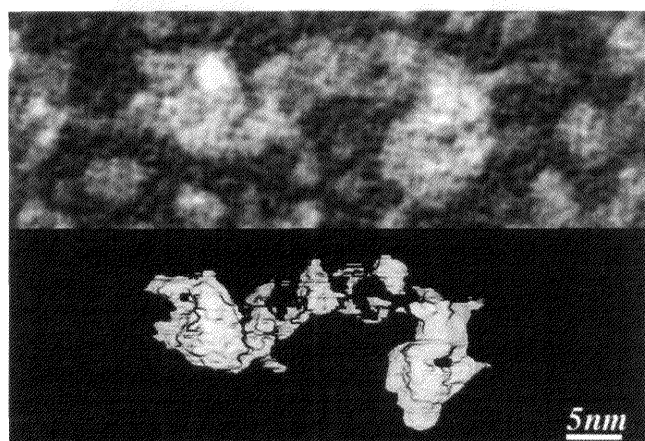


図4 3次元トモグラフィーの応用例，重メロミオシン分子のレプリカ像(上段)と再構成像(下段)Katayama,E. et al.: Mechanism of Work production and work absorption in muscle, Plenum Press, pp.37-45 (1998) より転載。

5. おわりに (画像処理の可能性)

いくつかの画像処理の応用を紹介してきた。画像処理の役目を考えたとき、ある見方をすれば、人が画像を見て判断できることを何とかコンピュータに実現させるため、その手法を担っていると言えるであろう。ステレオ計測はそのよい例で、人間が2枚のステレオ像から見事に描いている3Dの世界を何とか実空間に出力しようとしている。撮影対象部位の自動検出もこのよい例であろう。TEMがあたかもロボットと化して、自動的に撮影を行っていき、さらには適切な画像解析まで行ってくれれば、さぞかし研究者も楽になることであろう。こうした人間と同じ能力、あるいはそれ以上の能力を画像処理に持たせる傾向は今後ますます進んでいくと思われる。ただし、こうしたことを確実に進めるには、基本手法に対する基礎研究が重要である。画像をとらえる視点の重要性を示す一例を紹介したいと思う。これは新しい手法ではないが、少なくとも電子顕微鏡像への応用の面では未だ新規性がある。通常の画像処理では、一次統計量が利用されていると言われる。つまり、ある座標が決まって、単にその濃度値を利用する考え方である。これに対して、二次統計量を利用する画像処理法がある。これがテクスチャ解析である。ここでは、ある座標の濃度値とその座標から一定間隔離れた座標における濃度値との結合確率が計測され利用される。いわゆる模様の違いを検出しようとする考え方である。応用例を図5に示した⁶⁾。この例では、酵母細胞内小器官などの染色によるわずかな模様(テクスチャ)の違いを、その二次統計量の違い(図5b)を検出して、自動領域抽出処理に役立てないか検討したものである。図5bと抽出後の結果の図5cを見ると、特に液胞内の自食体(図bの矢印)と呼ばれる細胞質の一部分がテクスチャ解析処理によって自動検出が出来ており、目視よりも的確な検出が出来たものもある(図bの△矢印)。テクスチャ解析は単に一例にすぎないが、画像処理の可能性を伸ばして行くには、このような画像そのものの捉え方を変えるような基礎手法の発展が今後必要であると考えられる。

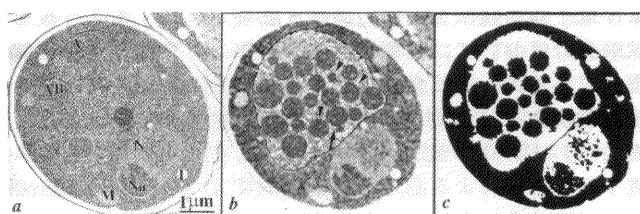


図5 テクスチャ解析の応用例，a：飢餓状態下の酵母細胞で液胞内に多数の自食体が観られる，b：二次統計量を可視化したマップ図，c：その二次統計量を基に閾値処理で自動領域区分した結果

文献

- 1) Amako, K., Baba, N., Suzuki, N., Wai, S.N. and Umeda, A.: A structural analysis of the regularly arranged porin on the outer membrane of *Campylobacter jejuni* based on the correlation averaging, *Microbiol.Immunol.* 41 (11), 855-859 (1997)
- 2) 大澤一誌，原田学，市瀬紀彦，馬場則男：位相閾値処理によるノイズフィルタリングの自動化，日本電子顕微鏡学会第55回学術講演会要旨集，p.119 (1999)

- 3) 馬場則男：ステレオ観察と立体計測法：細胞工学，Vol.17No.2, 279-281 (1998)
- 4) Katayama, E., Shiraishi, T., Oosawa, K., Baba, N. and Aizawa, S.-I.: Geometry of the flagellar motor in the cytoplasmic membrane of *Salmonella typhimurium* as determined by stereo-photogrammetry of quick-freeze deep-etch replica images, J. Mol. Biol. 255, (3), 458-475 (1996)
- 5) Katayama, E., Ohmori, G. and Baba, N.: Three-

dimensional image analysis of myosin head as captured by quick-freeze deep-etch replica electron microscopy, in Mechanism of Work production and work absorption in muscle. H. Sugi & G. R. Pollack eds., Plenum Press, pp. 37-45 (1998)

- 6) Baba, N., Ichise, N. and Tanaka, T.: Image area extraction of biological objects from a thin section image by the statistical texture analysis, J. Electron Microsc. 45, (4) 298-306 (1996)

Topics

化学，物理試験分野で 試験所認定を取得

テクノリサーチセンタは、原子吸光法、液体クロマト法などの化学試験および電子顕微鏡法を用いた機械・物理試験分野において、信頼性評価の国際規格であるISO/IECガイド25に適合する試験所として（財）日本適合性認定協会（JAB）より認定された。なお、電子顕微鏡法による認定取得は国内で初めてである。

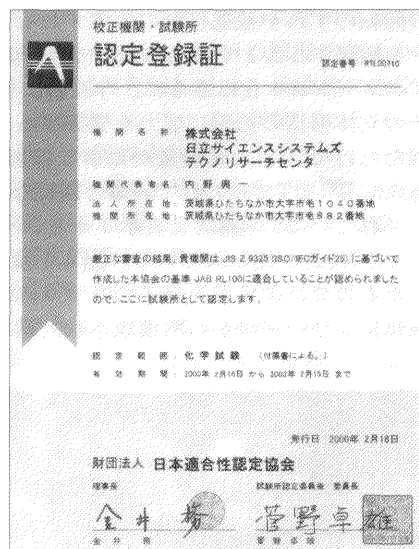
ISO/IECガイド25は、各種試験技術の国際規格であり、国際的に共通の試験品質を保証し、試験所データの相互

承認を推進するための審査基準として注目されている。審査は、事前審査/書類審査/現地審査に分けて、品質システム、職員の能力、設備、トレーサビリティなど16項目にわたって実施された。

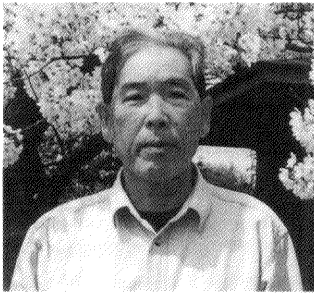
試験所認定を取得したことは、当センタの試験能力がその認定範囲において国際標準にトレーサブルで信頼性の高いものであることを、世界中の相互承認地域において認められたことを意味する。今後も、逐次認定範囲の拡大を図り、一層幅広い分野で信頼性の高い試験データを提供して行く所存である。

ISO：国際標準化機構（International Standardization Organization）

IEC：国際電気標準会議（International Electrotechnical Commission）



ラウンジ



黄 砂

Yellow sand

田中敬三*

春早く、強い西風が吹くと西日本には黄砂がやってくる。天気は良いのに遠くの山やビルが黄色くぼんやりして、咽喉も気のせいかな、いがらっぽくなる。

この黄砂、今年も何回かやってきた。最も風の強かった日には折からの小雨も災いして、自動車のボンネットから家の扉、外壁まで黄色い汚点で酷いことになってしまった。しかも何日経ってもそのまま残っているのである。初めは呆れて眺めていたが、一体、この正体は何だろうと思ったから、汚点にセロテープを押し当てて塵を剥ぎ取り走査電顕（SEM）で調べてみることにした。

最近のSEM観察は簡単である。低真空SEMを使えば、こんな無機物には何の前処理もいらない。試料を付着させたセロテープを適当に切って試料台に貼り付け、真空度を100 Pa位にして観察すれば、チャージもなくきれいに見える。まさに横着研究者にとっては天国である。

さて、CRTに出て来た像を見ると、思いがけないことに、見事な立方体が沢山見える。何だろうと思ったが、鉱物の知識に乏しい私にはきめかねる。とにかく写真に撮っておいた（図1）。それから暫らくしたある日、鉱物を趣味とする井上教授にこの写真を見せたら、“たぶん長石でしょう”ということだった。長石というと、白色不透明の石が思い浮かぶのだが、長石も風化すると黄色くなるのだそう。

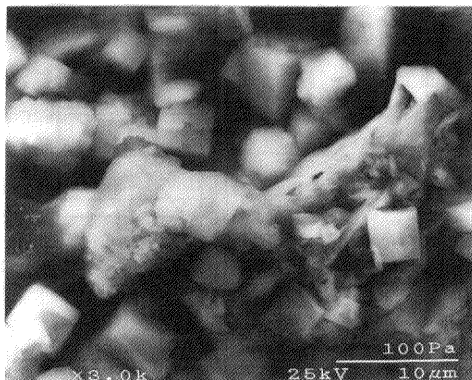


図1. 黄砂のSEM（S-2460N）写真。金属無蒸着。100 Pa。X3000。

黄砂というのは、中国北部の黄土地帯で強風に巻き上げられた風塵が、はるばると日本まで旅してきたものだから、きっとこの日の黄砂が発発した地帯には黄色い長石の粒が沢山あることであろう。もし毎年、こうして黄砂を調べていけば案外面白いデータが得られるのかもしれない。

さてそうすると、今回の黄砂も何月何日のものが記録しておく必要がある。早速、日記帳を繰ってみた。しかし、生憎、黄砂の日を記録していない、そこであつかましくも測候所に電話で尋ねてみた。すると大変親切にそれが3月26日（2000年）であったことを教えてくれた。有難いことである。

黄砂の故郷、黄土地帯と言えはちょっとした思い出がある。1983年秋、中国の河北医学院での、SEM講習会の後、大同の雲崗石窟と、その更に奥地の寺々を拝観に行った。まず、大仏様の素晴らしいお姿を拝し、つぎに唐の開元年間に建立され、優れた本尊と脇侍菩薩が安置されるという善化寺に向かった。もうこのあたりになると、道路は舗装されていない。バスはもうもうと砂埃を上げ、激しく揺れながら行く。その途中である、今まで見たこともないような景色に出会った。

広漠たる台地は、あちこち深い谷でえぐられ、両側の崖には見事な段々畑がつくられている。一番上には唐の時代に造られた烽火台があって、そのまわりに屯田兵の名残という村人の住居があった。そしてあたりの土の色は、満目、黄褐色。黄砂はこのあたりからも来るのだろうと、その時思ったことであつた。

あまり印象が強烈だったので、写真よりもと、下手なスケッチをものしたのだが、このスケッチ、同行の赤堀宏さん（元日製産業）がえらく気に入ったらしい（図2）。それから数年、私の大学退官の折。彼がこの絵を記念にと所望されたので、喜んで差し上げることにしていた。ところがこの画、退官のどさくさで、見えなくなってしまったのである。間違えて屑と一緒に捨ててしまい、黄土地帯の画のことだ、風に巻き上げられて、どこかに運ばれて行ったのだろうか。一向に見つからない。

今は半ば諦めているのだが、約束を果たせないでいることが、折りにふれて気になっている。

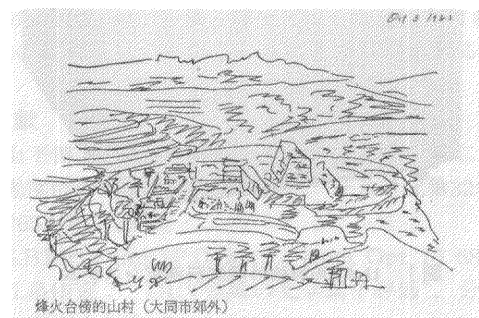


図2. 善化寺に行く途中で見られた風景。

* 田中SEM研究所所長、鳥取大学名誉教授 医学博士

解 説

U-4100形分光光度計紫外域試料測定システムの紹介と応用例

Model U-4100 Ultraviolet Region Sample Measurement System and its Applications

江島佳定*

1. はじめに

近年、高集積化が進む半導体デバイスは、製造プロセスの微細化が進展している。この微細化に伴い、縮小露光投影装置（以下ステッパ）の露光波長は、従来の水銀ランプi線（365nm）、KrFエキシマレーザ（248nm）から、さらに短波長領域のArFエキシマレーザ（193nm）に移行しつつある。露光波長が短くなると、光リソグラフィに関わる様々な要素に対し、正確な評価が要求される。

まず、ステッパに関しては、短波長化に伴うレンズ等光学材料自身の透過率低下及び反射率増加が問題になる。従って、厳密な材料の管理や、レンズ等の表面反射ロスを防ぐため、従来以上の高性能な減反射膜が必要とされる。一方、フォトマスクに目を移すと、ステッパと同様マスク材料である石英の透過率低下が問題となり、厳密な材料の管理が必要である。さらに、超解像実現のために使用されるハーフトーン膜やシフト膜の正確な透過特性や反射特性を把握しなければならない。これらの試料は固体であるため、高精度測定には積分球が必須であるが¹⁾、積分球の特性により測定波長範囲が制限されていた。

平成11年11月に発売を開始したU-4100形紫外域試料測定システム（図1）は、グレーティング・グレーティングダブルモノクロメータ、高感度積分球などの採用により、175nmから積分球を用いた測定を可能にした。ここでは、積分球の効果、U-4100形紫外域試料測定システムの特長を中心に解説し、最後にサンプルの測定例について示す。



図1 U-4100形紫外域試料測定システム

2. 積分球の効果

分光光度計の試料を透過する光束は一般に平行ではなく発散あるいは収束している。その結果、入射角0度で平行平面基板を測定しても、実際には0度以外で入射する成分が含まれているため、試料の厚み効果により、検知器上の光束の大きさが、空気を透過した場合（ベースライン補正時）とは異なってしまう。検知器の感度が受光面で均一であれば問題ないが、光電子増倍管を含む光検出器には、受光面上の感度が均一ではなく、光の入射条件によって感度に変化する現象、いわゆるローカリティが存在することが知られている²⁾。図2に紫外可視領域で使用されるサイドオン形光電子増倍管のローカリティを示す。縦横両方向とも大きなローカリティを示し、特に横方向は顕著である。固体試料透過率測定の際は必ず光束サイズの変化を伴うので、この変化を無視できないような厚いサンプルでは検知器のローカリティにより測定精度が低下してしまう。

図3に積分球の構造を示す。積分球の内面には硫酸バリウムなど、拡散反射率の高い物質が塗布されている。一般的に使用されている汎用の積分球では、試料を透過した光束が当たる位置に窓を設け、全反射率の測定も行えるよう

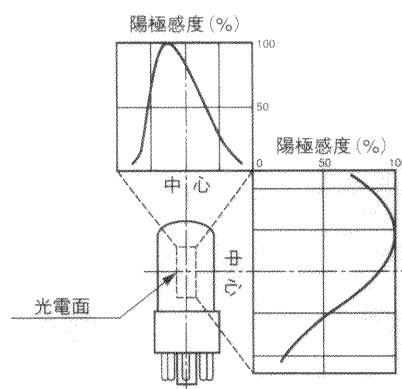


図2 光電子増倍管のローカリティ(株浜松ホトニクスカタログより)

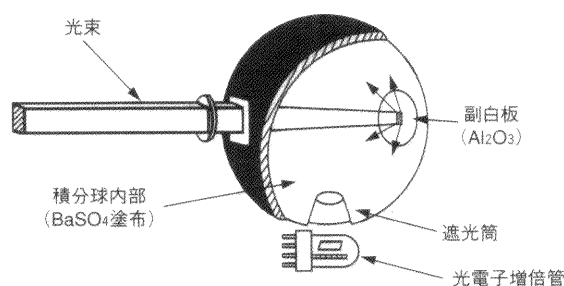


図3 積分球の原理

* 株式会社製作所 計測器グループ環境システム本部 設計部

にしている。透過率を測定するときは、アルミナ (Al_2O_3) を円盤状に焼結した副白板と呼ばれるものを、その窓に設置する。試料を透過した光束は、副白板で拡散反射され、積分球内に広がる。積分球内面が一様に照明された状態で、検知器である光電子増倍管が、内面からの光を検知する。従って、試料を透過した光束の大きさが多少変化しても、あるいは、位置が変わっても均一化された光を検出しているので、精度の高い測定を行うことが可能である。しかし、積分球では、積分球内面一様に広がった光の一部を検知するため、検知器に試料を透過した光束すべてを直接入射する方法に比べ、検知器に入射する光の強度が低下する。その結果S/N比が悪化する問題がある。特に紫外領域では、硫酸バリウムの反射率が低下するので、積分球の効率は著しく低下し、有効波長範囲が240nmまでに制限されている。U-4100形紫外域試料測定システムでは、広い波長範囲で拡散反射率の高いことが知られているフッロカーボンを内壁に使用し、高感度化を図った。また、副白板に使用しているアルミナの反射率も低下するので、積分球の構造を変更し、試料を透過した光束が当たる部分の窓を除去し、さらに効率を改善した³⁾。

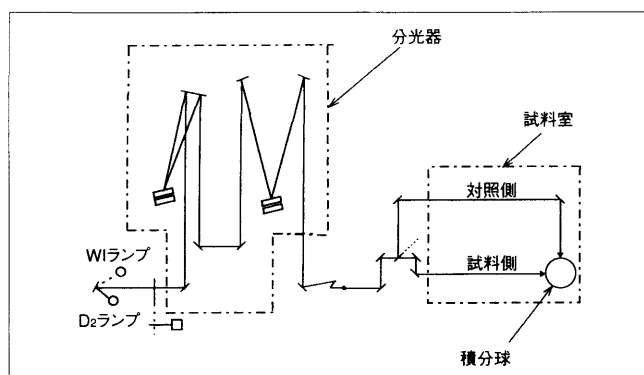


図4 U-4100形光学系統図

3. システムの概要

図4に、U-4100形紫外域試料測定システムの光学系統図を示す。本システムは、前述した高感度積分球以外に、光源、分光器、試料室についても、(1) 高輝度重水素放電管、(2) 175nmプレーズのグレーティング・グレーティングダブルモノクロメータ、(3) 窒素パージ機構を採用し、従来不可能であった、175nmから積分球を使用した測定を可能にした。

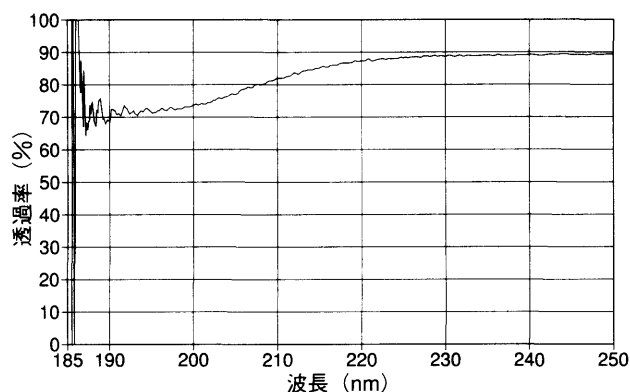


図5(a) U-4000形による石英透過率測定例

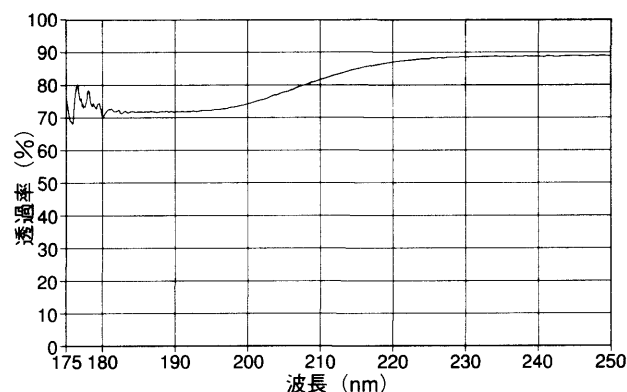


図5(b) U-4100形による石英透過率測定例

4. 応用データ

石英透過率の測定結果を図5に示す。(a)は波長範囲が185nmまでに制限されていたU-4000形により測定されたスペクトルである。一方、(b)はU-4100形紫外域試料測定システムによるスペクトルである。図から明らかなように、波長240nm以下ではノイズが低減され、従来測定不可能であった185nm以下の測定を行うことも可能である。

次にAlミラーの入射角5度における絶対反射率測定を行った。図6にAl蒸着ミラーと、Alの上に MgF_2 をオーバーコートしたミラーの反射率を示す。 MgF_2 オーバーコートミラーではAlの酸化が防止され、240nm以下でも高い反射率を保っていることが判る。

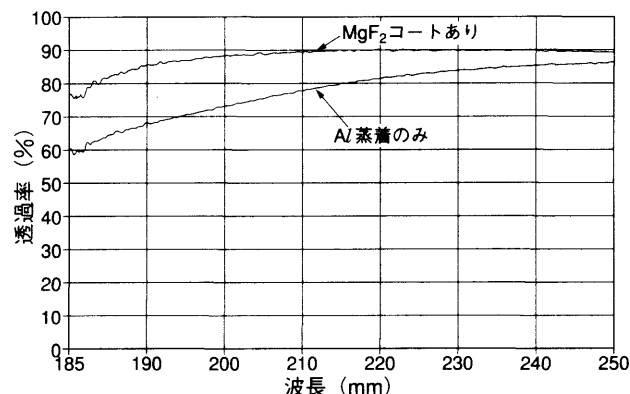


図6 Al蒸着ミラーの5度絶対正反射率

5. おわりに

積分球の効果、U-4100形紫外域試料測定システムの特長を中心に解説し、最後にサンプルの測定例について示した。U-4100形は175nmから積分球を使用した測定が可能であり、紫外域の試料測定に応用されることが期待される。

参考文献

- 1) 山下博志, 藤井兼栄, 奥山博信, 早川惇二: "分光光度計の測定精度と問題点", 分光研究第32巻 第2号 P65-P76 (1983)
- 2) G.B.Birth and D.P.Dewitt: Appl. Opt. 10, 687 (1971)
- 3) 江島佳定: "DUV領域の光学素子評価", 分光研究第49巻 第1号 P3-P14 (2000)

環境分野向高感度M-9000形GC/3DQMSの紹介

Model M-9000 High Sensitive GC/3DQMS for Environmental Analysis

谷川建一* 師子鹿司** 横倉武文***
河原井雅子*** 吉江正樹***

1. はじめに

ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)は、環境、食品、化学材料、医薬品などの分野の有機化合物の定性、定量分析に広く利用されている。特に近年は人間の健康に対する関心の高まりから、水道水や河川水に含まれる農薬などの有害有機化合物、内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)の分析などの環境分野での使用が増加している。これらの環境分析においては、試料濃度が ng/L オーダーの低濃度の定量下限が要求される^{1),2)}。また目的成分は複雑な夾雑成分の中に含まれることが多いため夾雑成分と識別して検出できる定性能力や、多成分を同時に分析できる一斉分析の能力も重要である。

M-9000形GC/3DQMS(図1)は環境・食品分野を中心に高感度測定および多様化した分析ニーズに対応したGC/MSである。ガスクロマトグラフには、試料の抽出・濃縮・GCへの注入を自動化した固相マイクロ抽出(Solid Phase Micro Extraction:SPME)用オートインジェクタを備えたG-7000M形高機能ガスクロマトグラフを搭載している。質量分析部には高感度でかつマスペクトルによる定性情報を与えるイオン閉じ込め形の三次元四重極型質量分析計(以下3DQMS)を採用している。ここでは、M-9000形GC/3DQMSの測定原理、特長、環境試料の分析例について示す。

2. 測定原理

M-9000形GC/3DQMSはガスクロマトグラフで多成分試料の分離、質量分析部で試料のイオン化と検出を行う。

装置の概略を図2に示す。ガスクロマトグラフでは、試料は高温に設定された試料注入口(最大 450°C)で気化されたのちキャピラリーカラム(内径 $0.1\sim 0.32\text{mm}$)を通過して成分毎に分離される。キャリアガスには 1mL/min 程度の流量のヘリウムガスが用いられる。分離された試料成分は質量分析部に導かれ、3DQMS内部でイオン化されると同時に3DQMSの電極に印加された高周波電圧によって形成される電界により数 10ms の間閉じ込められる。こののちイオンは3DQMSによりマスペクトルを与える。このマスペクトルから定性分析を行うことができる。また、イオン種の中から強度の高いものを選び、その信号強度の時間変化のグラフ(マスクロマトグラム)の面積値またはピーク高さから定量分析を行うことができる。

3. 特長

(1) 高感度

イオンを閉じ込めて検出するため、従来のイオン透過型の四重極型質量分析計(以下QMS)に比較し、フルスペクトルモード(低質量数から高質量数まで広範囲の質量数の

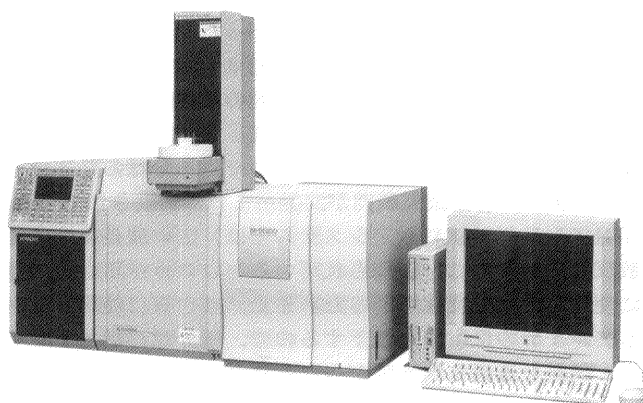


図1 M-9000形GC/3DQMS

データを取る)で約1桁の高感度化が図れる。また、QMSにおいて見られるフルスペクトルモードでの測定時の感度の低下がないため、低濃度であっても定性が行える定性定量同時分析を実現した。さらに、従来の二次電子増倍管から低ノイズ型の光電子増倍管を採用した高感度検出器搭載タイプでは検出器の長寿命化を図るとともに、独自の高効率イオン収束系を組み合わせることにより検出感度を一桁向上(当社比)させた。

(2) MS/MS機能

MS/MSは試料から生成する全イオン種の中から特定のイオン種(プリカーサイオン)を選択しこのイオン種を励起開裂させ(衝突誘起解離;CID)、生成したイオン種(プロダクトイオン)のマスペクトルを求める方法である。MS/MSには以下の利点がある。

- ①プロダクトイオンから試料分子の結合状態など豊富な構造情報が得られる。
- ②通常のMSでは同じ保持時間で同じ質量数を与える夾雑成分があると定量精度が低下するが、MS/MSでは高精度で定量が可能である。これはプリカーサイオンの開裂反応後のプロダクトイオンをモニタして定量分析を行うことで、保持時間が重なった夾雑物を排除できるためである。
- ③特別なハードウェアが不要である。

MS/MSでは一般に(a)プリカーサイオンを選択する、(b)プリカーサイオンを開裂させプロダクトイオンを得る、の2つの工程を行わなければならない。従って、二重収束型質量分析計やQMSではMS/MS分析のためにプリカーサイオンの開裂反応を起こさせるための専用の衝突室などの複雑なハードウェアが必要である。それに対して、M-9000形では、複雑で大型なハードウェアなしでMS/MS分析が行える。

- (3)最新の固相抽出技術である自動化SPMEの搭載(図3)ファイバーの先端に固定された液相を、水試料中に浸漬

* 株式会社製作所計測器グループ 環境システム本部 カスタマーサポートセンタ

** 株式会社製作所計測器グループ 環境システム本部 設計部

*** 株式会社サイエンスシステムズ テクノリサーチセンタ

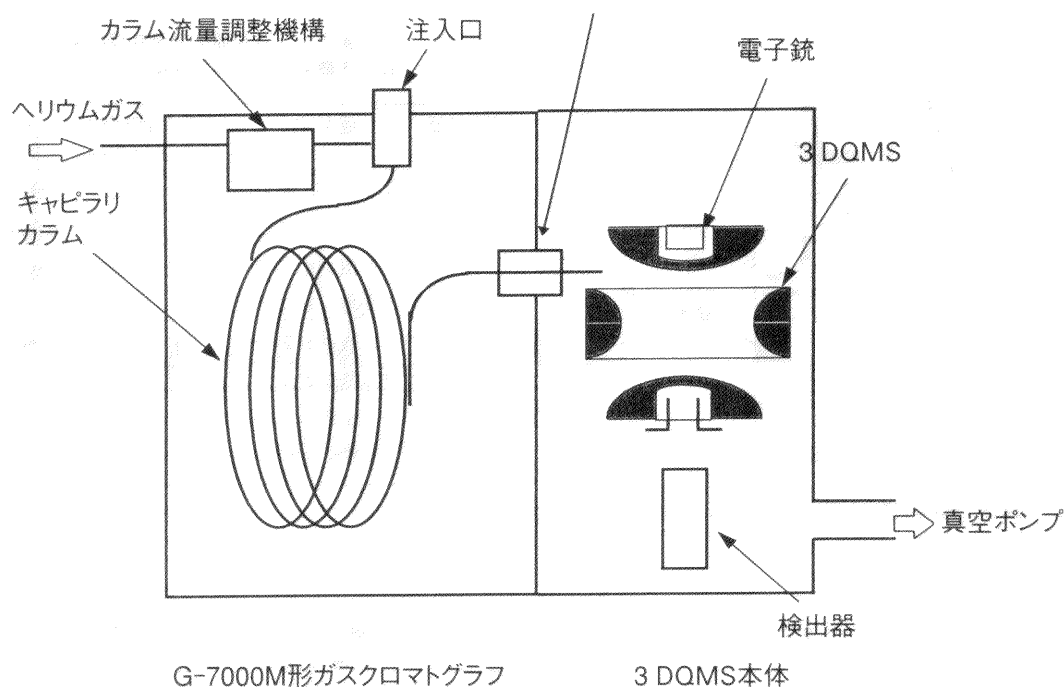


図2 M-9000形GC/3DQMS装置概略図

させるかまたはヘッドスペース中に露出させることにより、試料の抽出・濃縮が可能である。また、GCへの導入はファイバーを注入口に露出させ、試料を加熱脱着させることにより行う。本SPMEには以下の利点がある。

①溶媒を用いずに水試料からの農薬類、環境ホルモン、揮発性有機化合物などの抽出が可能である。

目的成分の試料水（またはヘッドスペース部分）とファイバーの液相に対する分配平衡反応を利用し、目的成分をファイバーの液相に吸着、抽出させる^{3), 4)}。従って、有害な有機溶媒は全く使用せずに抽出が可能である。

②従来の固相抽出と比べ、前処理時間が1/5（3時間から30分程度）に短縮できる。

抽出に要する時間は10～20分、加熱脱着は5分程度である。固相抽出で行う固相カラムのコンディショニング、乾燥などの操作は不要である。

③抽出・濃縮・GCへの注入まで全自動で行うため、高精度化・省力化が図れる。

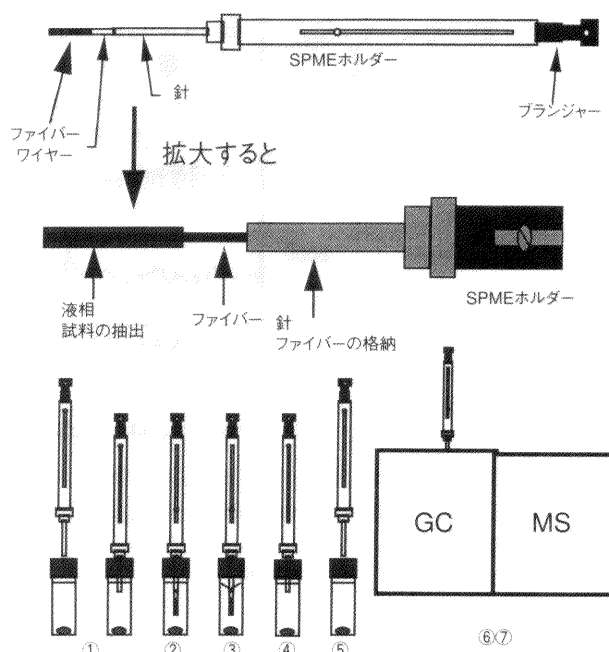
マニュアルの固相抽出では測定者による回収率のばらつきが生じやすい。しかし、本自動化SPMEでは工程が全自動のため、安定した回収率、再現性が得られる。

4. 測定例

4.1 環境ホルモンの測定例

農薬の1つであるヘキサクロロベンゼン100fgのマスキロマトグラム (m/z 284) を図4に示す。SN比11で検出されており、環境庁が示した目標検出下限値 (25ng/L)²⁾ の100,000分の1以下の検出が可能であった。

河川水に添加したフタル酸エステル類8成分（濃度 0.1 μ g/L）を自動SPMEを用いて測定した結果を図5に示す。目的成分の8本のピークがシャープに検出され、夾雑成分の影響を受けることなく抽出回収が行われていることがわ



- ①試料を入れたバイアルにSPME針を貫通させる。
- ②プランジャーを押し下げ、ファイバーを液（またはヘッドスペース中）に露出させる。
- ③試料を攪拌しながら一定時間抽出を行う。
- ④プランジャーを戻して、針内にファイバーを収納する。
- ⑤SPME針をバイアルより引き抜く。
- ⑥SPME針をGCセプタムに貫通させる。
- ⑦プランジャーを押し下げ、ファイバーを注入口内で露出し、試料熱脱離を行う。

図3-1 SPMEホルダーの構造(上図)とサンプリング工程(下図)

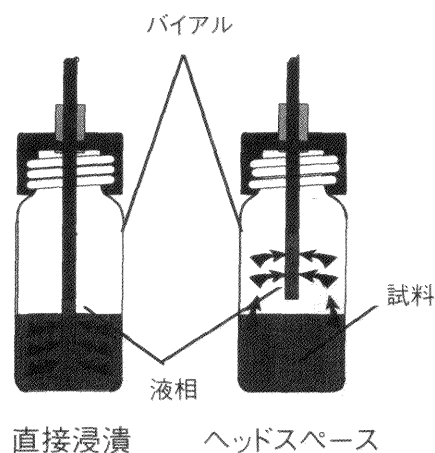


図3-2 試料分子の抽出の様子

表1 フタル酸エステル類の測定精度
(検出下限値は河川水添加試料0.5 µg/Lより算出)

保持時間	成分名	RSD(%) (10 µg/L, n=5)	R ² (0.1~10 µg/L)	検出下限値 (µg/L) (S/N=3)
5.87	フタル酸ジエチル	6.5	0.9991	0.184
7.04	フタル酸ジプロピル	6.8	0.9990	0.022
7.73	フタル酸ジイソブチル	2.7	0.9991	0.009
8.5	フタル酸ジ-n-ブチル	4.2	0.9986	0.006
10.12	フタル酸ジペンチル	5.1	0.9991	0.013
11.86	フタル酸ブチルベンジル	4.5	0.9991	0.005
13.27	フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	9.7	0.9991	0.014
13.37	フタル酸ジシクロヘキシル	11.5	0.9759	0.076

かる。測定精度を表1に示す。各成分ともに環境庁の示した目標検出下限値 (0.2 µg/L)²⁾ 以下の検出下限でかつ、ほとんどの成分でRSDが10%以下の良好な再現性が得られた。検量線の相関係数も良好であった。

4.2 水質試験項目かび臭の測定例

上水水質基準快適水質項目のかび臭の1つであるジェオスミンの1ng/L (快適水質項目目標値の1/10) の測定例を図6に示す。マスクロマトグラムによる定量と同時に、マ

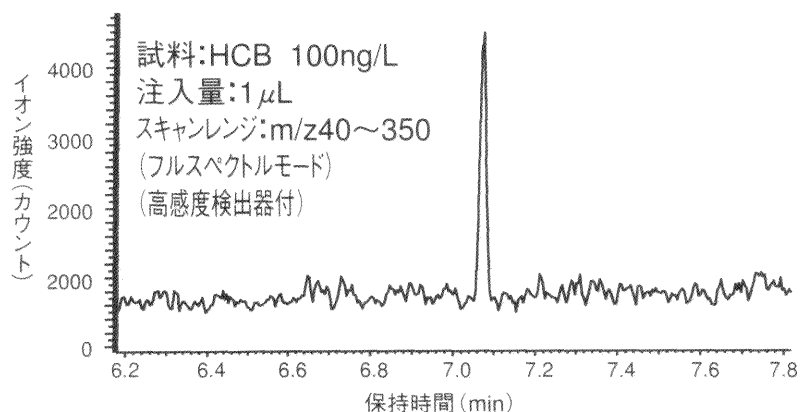


図4 ヘキサクロロベンゼン(HCB)100fgのマスクロマトグラム (m/z284)

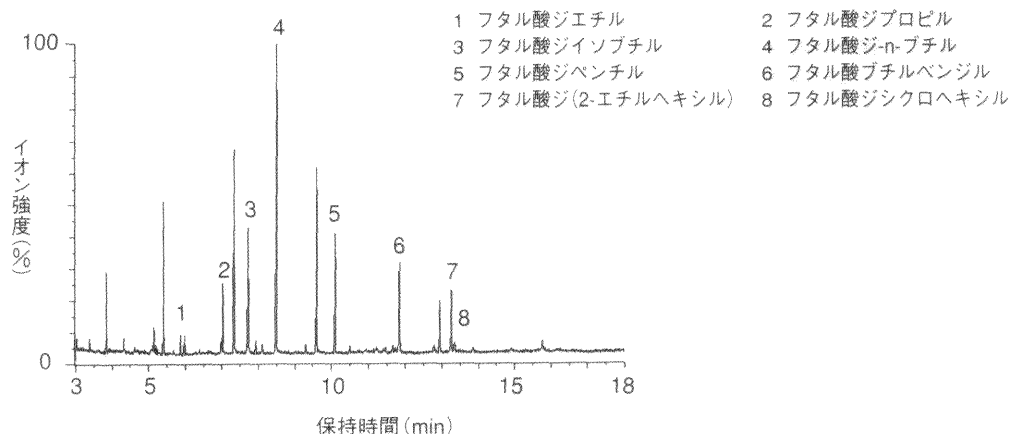


図5 SPMEによる河川水中のフタル酸エステル類のTIC

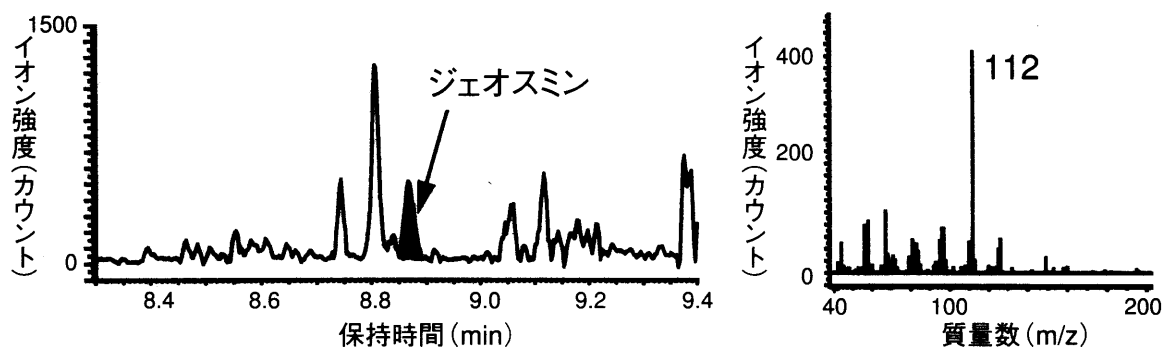


図6 ジェオスミン1 ng/Lの測定例 (左図：マスクロマトグラム(m/z112), 右図：マススペクトル)

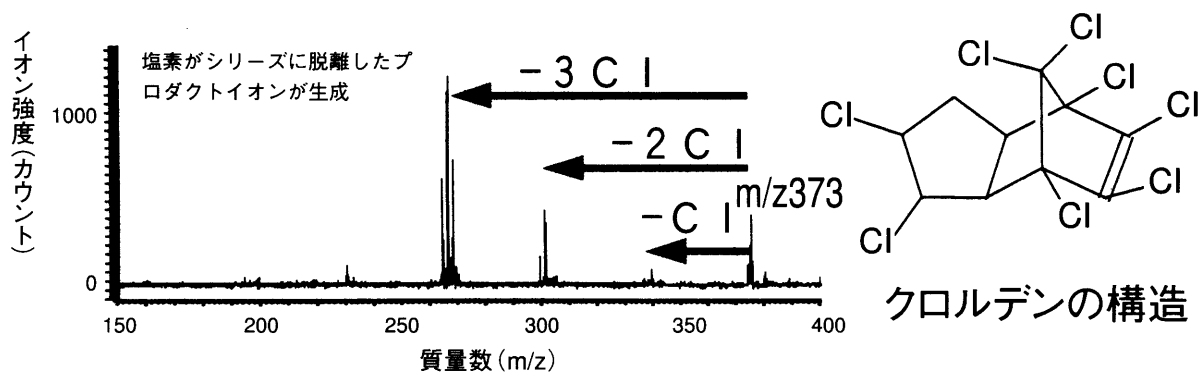


図7 クロルデンのMS/MSによる構造解析例

スペクトルにより定性が行える結果が得られた。上水試験法では、パージトラップ法または固相抽出法を前処理とするGC/MS法が示されている¹⁾。これらを用いたときと同等以上の感度で検出されることがわかり、有用な構造情報が得られることがわかった。

4.3 MS/MSによる農薬の構造解析例

環境ホルモンの1つであるクロルデン（殺虫剤）の構造解析例を図7に示す。m/z373のプリカーサイオンに開裂のためのエネルギーを与えることにより、塩素が脱離したプロダクトイオンが生成した。塩素が複数含まれる構造であることが容易にわかった。

5. まとめ

M-9000形GC/3DQMSの高感度、MS/MS機能、SPMEという特長を中心に解説し、環境試料の測定データを示した。M-9000形は、(1) 低濃度でフルスペクトルデータが取得できるため定性定量同時分析が可能である。(2) MS/MS機能によってより確実な定性定量ができる。(3) 前処理として自動SPMEを用いることにより省力化、高精度化が可能であり、既存の前処理の代替法、スクリーニング法として活用が可能である。種々の環境基準が制定され、測定項目が増加し、基準値が低濃度化する傾向の中、環境分析を中心に広く利用されることが期待される。

文献

- 1) 厚生省生活衛生局水道環境部監修：“上水試験方法” (1993年)
- 2) 環境庁水質保全局水質管理課編：“外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）” (1998年)
- 3) Arthur,C.L.; Killam,L.M.; Buchholz,K.D.; Pawliszyn,J.; Berg,J.R. Anal.Chem.1992,64,1960-1966
- 4) Zhang,Z; Pawliszyn,J. Anal.Chem.1993,65,1843-1852

HD-2000を用いた元素分布像観察システムELV-2000とその応用

Elemental Mapping System Using HD-2000 and Some Applications

鍛示和利* 青山 隆* 田谷俊隆**
田中弘之** 砂子沢成人**

1. はじめに

半導体デバイスの高集積化や磁気記録装置の高記録密度化がすすみ、分析評価すべき個所は益々微小化している。DRAM (Dynamic Random Access Memory) は3年に約4倍の速さで高密度化がすすみ、素子の微細化や多層配線技術がそれを可能にしてきた。例えば、1G bit DRAMのゲート酸化膜は3~4nmであり今後さらに薄膜化が進む¹⁾。一方、磁気記録装置においても高記録密度化が急速に進展している。ハードディスクのデータの書き込み読み出しに用いられるGMR (Giant Magneto-Resistance) 等の磁気ヘッドは、厚さ数ナノメートルからサブナノメートルの膜を多数積層した構造となっている。これら素子の断面を観察し、各観察場所の元素を同定し、その2次元分布状態を分析評価することは、素子のプロセス開発や不良解析に重要な指針を与える。

多様な材料で構成された複雑な構造を観察し、微小領域を分析評価する手段として、これまで走査電子顕微鏡 (SEM) や透過電子顕微鏡 (TEM) が用いられている。しかし、SEMは試料作製から観察までが1~2時間と短く操作性に優れているが、より高分解能で観察したい要望も強い。TEMは約0.2nmの分解能と約1nmの微小領域の分析が可能で分解能を有するが、試料作製から観察までに数日を要する場合が多く、操作や像解釈の点で専門の知識を必要とする。最近、SEMと同程度の操作性と、TEMと同程度の分解能を有する電子顕微鏡として超薄膜評価装置 (HD-2000)^{2,3)} が開発され、半導体素子やGMRヘッドの観察に用いられている。今回、元素分布をリアルタイムで観察可能なHD-2000を用いた元素分布像観察システムを開発した⁴⁻⁷⁾。本報告では、元素分布像観察システムの原理と構成、各種素子を観察した例を報告する。

2. 元素分布像観察システムの概要

2.1 原理と構成

試料を透過した電子は、エネルギー損失を伴わない透過電子と、試料との相互作用によってエネルギーを損失した非弾性散乱電子に分けることができる。本システムは、後者の電子を分光するエネルギー損失分光法に基づき元素分布像を観察する。電子エネルギー分析器はHD-2000の鏡体の下に取り付けられる。HD-2000を含めた元素分布像観察システムの原理図を図1に示す。HD-2000では陰極電界放出電子銃で200kVに加速された電子線をプローブ径約0.3~1nmに絞る。絞られた電子線は走査コイルによって試料面上を2次元に走査し、そのとき発生する二次電子、散乱電子、透過電子を検出する。元素分布像を観察する場合、透過電子検出器を光軸から後退させ、透過電子線を電子エネルギー分析器に入射させる。透過電子線のうち、試料に

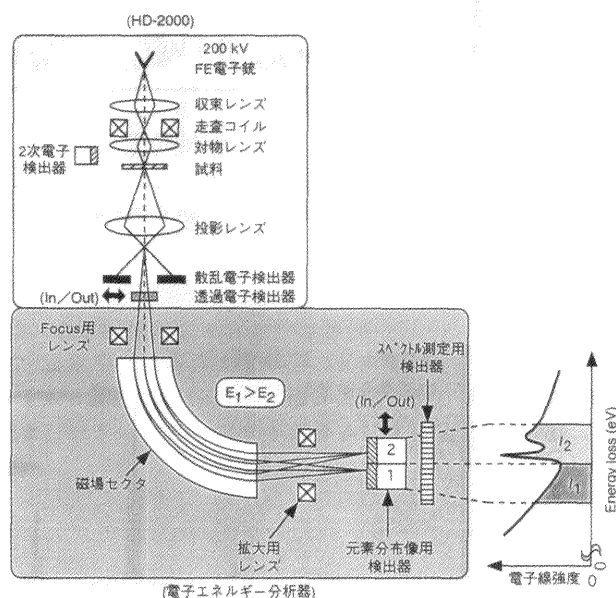


図1 元素分布像観察システムの原理とエネルギー損失スペクトル模式図

よって非弾性散乱した電子線は磁場セクターによりエネルギー分散を受け、2個の四重磁極レンズで分散拡大とフォーカス作用をそれぞれ受け、エネルギー分散面にエネルギー損失スペクトルを形成する。特に元素の内殻電子を励起することによってエネルギーを損失した電子線はスペクトル上にピーク (コアロスピークとも言われる) となって現れる。エネルギー分散面には、元素分布像観察とエネルギー損失スペクトル測定をそれぞれ行う2種類の検出器が設置されている。エネルギー損失スペクトルを測定する場合は元素分布像観察用の電子線検出器を光軸から後退させて行う。

元素分布像は次の原理に基づいて観察する。元素分布像観察用電子線検出器は図1に示すように、2チャンネルのウィンドウで構成される。各チャンネルはエネルギー損失スペクトルに現れたピーク (その強度を I_2 とする) と、それより高エネルギーの電子線 (その強度を I_1 とする) をそれぞれ検出する。各検出信号の割算結果 (I_2/I_1) は分布像、いわゆる2-window法に基づいたratio分布像を提供する。割算は電子線走査と同期して逐次行われるため、リアルタイムで元素分布像を観察することができる。

2.2 操作性

元素分布像観察システムの概観を図2に示す。電子エネルギー分析器はHD-2000の鏡体の下に取付けられておりカバー内側に納まる。全ての操作はHD-2000の操作と並行して各PCモニター画面を見ながら行うことができる。電子エネルギー分析器専用のPCモニター画面では、観察元素の選

* 株式会社製作所 日立研究所

** 株式会社製作所 計測器グループ

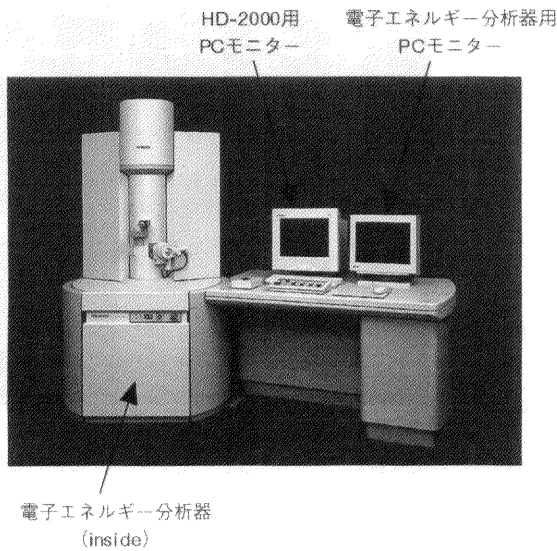


図2 元素分布像観察システムの外観

括をマウスで行い、エネルギー損失スペクトルを測定する。一方、HD-2000用PCモニター画面では、SEM像やDF-STEM (Dark Field-STEM) 像等とともに元素分布像選択して観察することができる。さらに、SEM像もしくはFD-STEM像と、元素分布をPCモニター画面上に並べてリアルタイムで観察することもできる。

このようにリアルタイムで元素分布像を観察できる本システムには次のような特長がある。

- (1) リアルタイムで観察するため元素分布に位置ずれがない。
- (2) 電子線を走査しながら観察する元素の種類を変更することができ、その分布像より異なる元素間の分布位置をナノメートルレベルの高精度で決定できる。
- (3) 元素分布像を観察しながら視野や倍率を選択できる。

3. 応用例

図3は64M DRAM素子断面の観察結果である。図3(a)に示すZコントラスト像では、ゲート部分やキャパシタ部分の素子構造を明確に識別できる。Zコントラスト像は、DF-STEM像のうちでも大きい角度に散乱された電子で結像したもので、原子番号(Z)に依存する像である。酸素と窒素それぞれの分布像を図3(b)、(c)に示す。ゲート酸

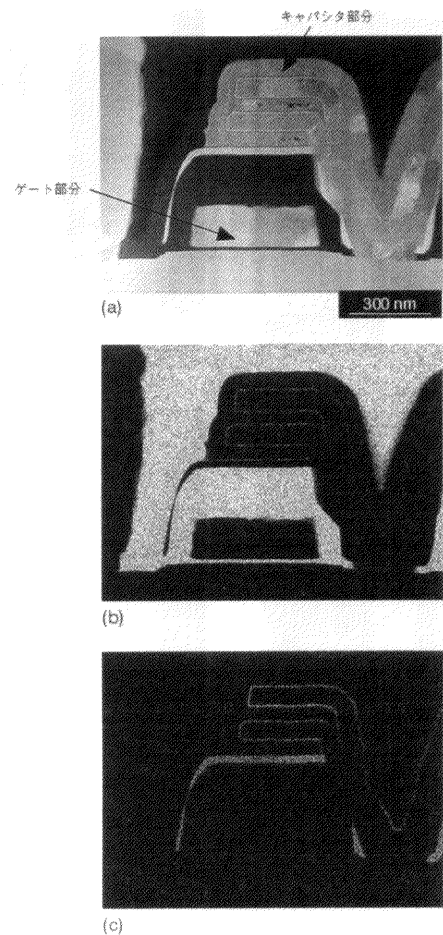


図3 64M DRAM素子断面のZコントラスト像 (a)、酸素分布像 (b)、窒素分布像 (c)。

化膜の膜厚が約10nmであることが明確に観察でき、キャパシタ層間絶縁膜も酸素及び窒素の各分布像として観察できた。さらに、キャパシタ層間絶縁膜をより高倍率で観察した結果を図4に示す。図4(a)と(b)より酸素、窒素それぞれの層間絶縁膜の膜厚が約2nm、約3nmであることが確認できた。これら2枚の像だけでは酸素と窒素それぞれの絶縁膜の位置関係(図4では上下関係)を正確に判断することは難しい。しかしながら、電子線を走査中に任意の

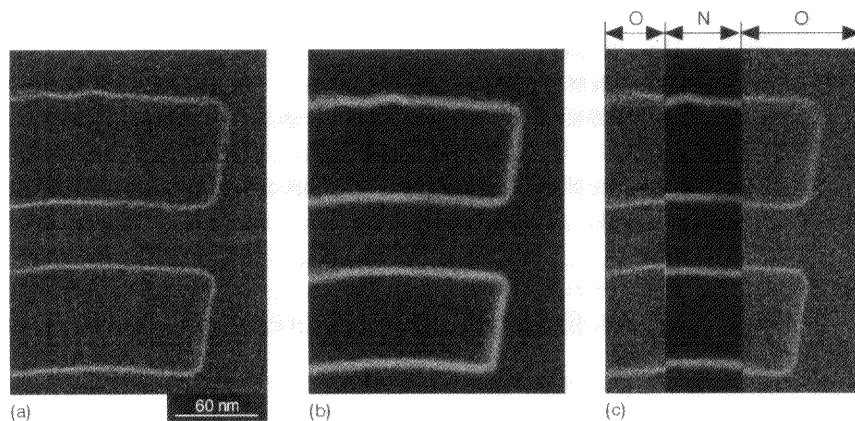


図4 64M DRAMキャパシタ部分の酸素分布像 (a)、窒素分布像 (b)、酸素—窒素—酸素の順番に連続観察した分布像 (c)。

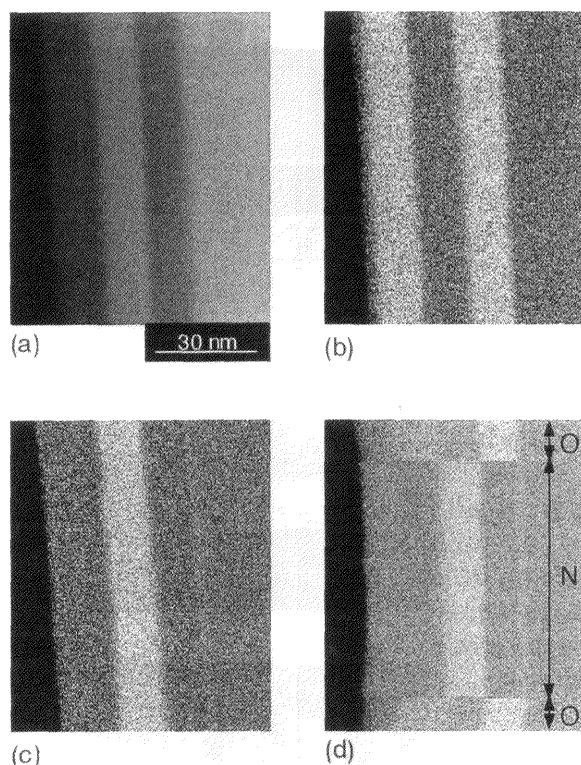


図5 Si基板上の $\text{SiO}_x\text{Ny}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 積層膜のZコントラスト像(a)、酸素分布像(b)、窒素分布像(c)、酸素-窒素-酸素の順番に連続観察した分布像(d)。

元素を選択しその元素分布像を観察すれば、図4(c)のような元素分布像を得ることができ、両絶縁膜の位置関係を正確に判別できる。図4(c)は電子線を上下方向に走査させ左から右に移動させながら、はじめ酸素分布像を観察し、電子線が画像左端から約1/4移動したところで窒素の観察条件に変更し、窒素分布像の観察に切り替えた。さらに、電子線が画像中央に達すると再び酸素の観察条件に戻し観察を続けた。このようにして得た像より酸素絶縁膜と窒素絶縁膜の位置関係を約1nmの分解能で精度良く判別できることがわかった。

図5はシリコン基板上にシリコン窒素化膜 SiO_xNy (SiO_2 を窒素処理したもの)、シリコン窒化膜、シリコン酸化膜を積層した試料断面の観察結果である⁸⁾。窒素分布像を示す図5(c)及び、電子線が上から下へ移動中に観察元素を酸素-窒素-酸素と順番に切り替えながら観察した図5(d)より、シリコン基板とシリコン酸化膜界面に約2nmの窒素が偏析していることがわかる。

図6はGMRヘッド用試料断面の元素分布像を観察した結果である。電子線が左から右へ移動中に、観察元素をMn-Co-Cu-Coの順番に切り替えながら観察した。Co層の膜厚が約1nmと3nm、Cu層が約2nmであるが、それぞれ明瞭に観察することができ、遷移金属でも高い空間分解能で観察できることが分かった。

なおこれらのデータは全て80秒の電子線走査時間で取得された。

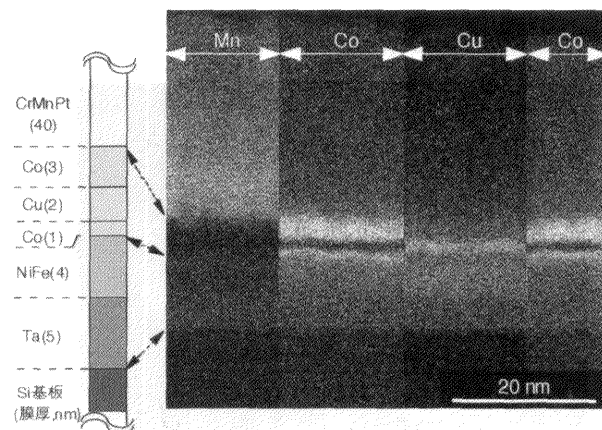


図6 GMRヘッド用試料断面をMn-Co-Cu-Coの順番に連続観察した分布像。

4. まとめ

超薄膜評価装置HD-2000を用いた元素分布像観察システムを開発した。本システムの特長は、電子線走査と同期してリアルタイムで元素分布像を観察できること、さらに元素分布像観察中に任意の異なる元素を選択して元素分布像を観察できることである。各種素子断面を観察した結果、空間分解能約1nmで軽元素(N, O, C)や遷移金属(Mn, Co, Cu他)の元素分布像を観察でき、さらに、観察元素を随時切り替えながら取得した元素分布像より、異種元素の位置関係を高精度(約1nm)で決定できることを確認した。また、元素分布像を観察しながら視野の選択や観察倍率の変更も可能となり、操作性が向上した。今回開発した元素分布像観察システムが、電子材料や新素材の研究開発の進歩に貢献できることを期待する。

参考文献

- 1) Semiconductor Industry Association 他, International Technology Roadmap for Semiconductor, (1999) .
- 2) Hashimoto T et al, (1998) Proc. ICEM-14 Vol. I, 85-86.
- 3) 橋本, 中村, 会沢, 下山, 田中, 佐藤, 大橋, 四辻, 砂子沢, (1999) 日本電子顕微鏡学会第55回学術講演会発表要旨集, 200.
- 4) 鍛示, 上田, 青山, 田谷, 砂子沢, (1999) 日本電子顕微鏡学会第44回シンポジウム論文集, 1-3.
- 5) 鍛示, 青山, 朝山, (2000) 第47回応用物理学関係連合講演会講演予稿集No.2, 781.
- 6) 鍛示, 青山, 田谷, 田中, 砂子沢, (2000) 日本電子顕微鏡学会第56回学術講演会発表要旨集, 307.
- 7) Kaji K, Ueda K, Aoyama T, Taya S, Tanaka H and Isakozawa S, J. Electron Microscopy, submitted.
- 8) Sekiguchi T, Kimoto K, Aoyama T and Mitsui Y, (1998) Jpn. J. Appl. Phys., L694-L696.

Topics

第48回質量分析 総合討論会開催さる

第48回質量分析総合討論会が2000年5月10日から3日間の日程で名古屋市工業研究所にて開催された。参加者は質量分析の拡大とともに年々増加し、今回は450名を越えた。多くの口頭、ポスター発表とともに、シンポジウムやワークショップが並列に開催され、参加者は多くの討論発表に加わる事ができた。特に、最先端の応用分野である環境、バイオのシンポジウムは会場に入りきれないほどの参加者があり大盛況であった。今回の討論会の特徴は磁場型MSやQMSに代わりTOFMSやイオントラップMSに関する報告が多かった事である。これから質量分析における機器の世代交代が予感された。また、今回は20世紀最後の学会とのことで「質量分析、20世紀の統括と21世紀の展望」と題する総合シンポジウムが開催された。質量分析の可能性の大きさと、それを支える多くの研究者により新たな展望が21世紀に期待される。日立製作所からGC/MS M-8000、ソニックスプレイ、ダイオキシシン前駆体モニタ等の発表があった。

(加藤義昭 記)

米国科学アカデミー 新会員に日立基礎研究所 外村 彰氏を選出

米国科学アカデミー (National Academy of Sciences) は5月2日の総会で日立製作所・基礎研究所 外村彰フェローを外国人会員に選出した。同アカデミーは優れた科学者・技術者から構成される米国で最も権威ある組織である。科学・技術の振興と応用による社会への貢献を目的とし、政府の科学技術政策に助言を行う権限も持っている。今回、60名の会員と9カ国から15名の外国人会員が新たに選出され、合わせて会員数1,843名、外国人会員

320名となった。

外村氏は'99年ノーベル賞受賞者のVeltman氏と共にPhysics部門の新会員に選ばれたもの。外村氏は、同時にApplied Physical Sciences部門からも選出を受けた。Physics部門には会員178名のうち41名がノーベル賞受賞者である。外国人会員は20名、うち10名がノーベル賞受賞者という狭き門。Physics部門の外国人会員のうち日本人としては、湯川秀樹、朝永振一郎、久保亮五先生が含まれていたが、三先生亡き後、日本人は一人もいなかった。Engineering Sciences部門には現在96名の会員がおり、日本人としては江崎玲於奈、猪瀬博の両先生が外国人会員に選出されている。

(塚田行則 記)

第9回環境化学討論会 北大で開催さる

2000年6月20日～22日に第9回環境化学討論会 (日本環境化学会主催) が北大で行われた。参加者約750人。口頭発表99件。ポスター発表183件、特別・受賞講演6件。今回はダイオキシシン関連発表が約1/3を占めており、相変わらずダイオキシシンブームが続いていることを示していた。環境ホルモンは約1/4であった。残りが浄水塩素処理による有機塩素化合物、農薬、重金属、各種汚染物質であった。新しい前処理法や分析法についても多く発表され、熱心な討論がなされた。

日立グループからは、日立サイエンスシステムズ テクノリサーチセンタから河原井雅子氏が「GC/MSによる環境ホルモンの測定」の演題で、SPME (固相マイクロ抽出) を用いた測定データのポスター発表を行い好評であった。本学会は環境行政の方向を示唆する学会として注目されており、来年度は愛媛大学で開催される予定である。

(原田勝仁 記)

第61回分析化学討論会

2000年5月17日と18日に、第61回分析化学討論会が開催された。今回は日

本分析化学会関東支部新潟地区部会が実行委員会を努め、ハイブ長岡等の長岡市内の会場に約700人が参加した。討論主題は3つあり熱心に討議された。中でも「ダウンサイズ化する分析化学」は、分析化学会として初めてのテーマとしての取り上げであり、多くの参加者を集めた。秋の岡山大学での年会では引き続き「マイクロ・ナノチップ技術の最前線」のテーマが、分析化学・技術最前線シンポジウムとして取り上げられる予定であり、注目を集めている。

(古賀正太佳 記)

平成12年度 日本電子顕微鏡学会 開催さる

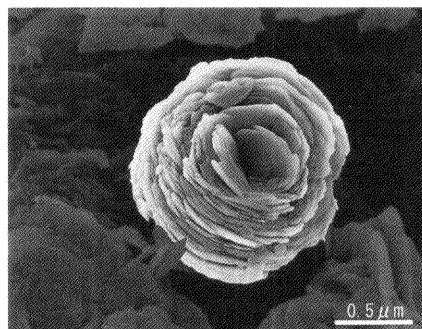
日本電子顕微鏡学会が、5月17日から19日の3日間にわたり東京北区の北とびあで開催された。

第56回を迎えた今年度の学会は、過去最多の481件の発表論文件数が集まり、登録参加者も958名を数えて、熱気ある討論が活発に展開された。

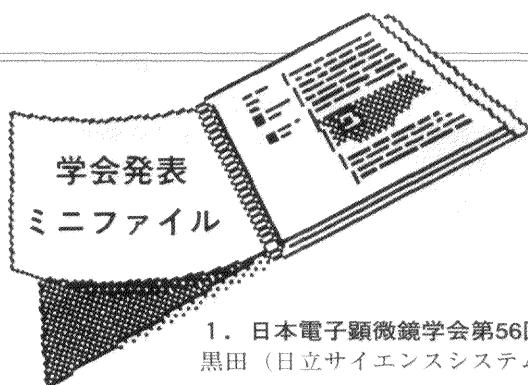
計測器グループ関連はTEM/SEMやFIBを中心に23件の論文を発表。

第一設計部の市橋主任技師は“実時間焦点位置変調電子顕微鏡の開発”で大阪大学高井教授と共に学会賞を受賞。写真コンクールでは、日立サイエンスシステムズの笠原万里さん、中川美音さんのマイクロネーションが見事に最優秀賞を獲得。日立電子顕微鏡の活力を示すことができた。

(砂子沢成人 記)



写真説明：マイクロネーション
鏡体に咲く一輪の花、その大きさは約1 μmです。
この花はノルマルブタンから無水マレイン酸の選択酸化触媒で新エネルギーとして期待される天然ガスの変換プロセスに利用されます。
試料：V-P-O触媒
撮影機種：S-4300形FE-SE



1. 日本電子顕微鏡学会第56回学術講演会 (2000, 5/17~19, 北とぴあ・東京)

黒田 (日立サイエンスシステムズ), 他: Ni基単結晶超合金高温クリープ試料のFIB/TEM評価

集束イオンビーム加工観察装置 (FIB) はバルク試料から任意の方向に薄膜試料を切り出すことの可能な電子顕微鏡 (TEM) の前処理装置である。このマイクロサンプリング法を応用して、第3世代の耐熱合金として研究が進められているRe含有Ni基単結晶超合金クリープ試験試料の3次元構造並びに構成元素分布の把握を試みた。引張り方向に垂直および平行に切り出した試料の比較観察を行った結果、後者において γ '層が異方的に粗大化していることが確認された。また、エネルギー分散型X線分析装置 (EDX) による元素分布像から添加元素のReが γ 層に多く分布していることが分かった。

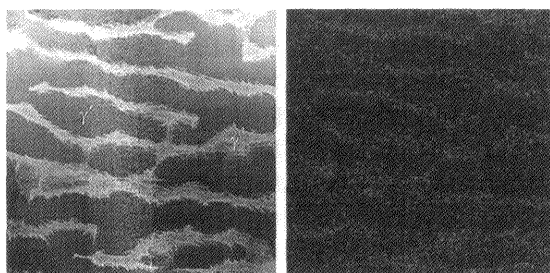


図1 引張り方向に平行に切り出した薄片試料のHAADF-STEM像(左)とEDXによるReの分布像(右)

渡辺 (日立サイエンスシステムズ), 他: SEMによる三次元寸法精度の向上

反射電子信号を用いた三次元寸法測定において高さ方向の測定精度を向上させる目的で、微小高さ標準試料の開発を行い、その実用性を確認した。Si単結晶を化学エッチングしてピラミッド状の構造物を構築し、その(111)面および(100)面の成す角 54.74° (物理定数)から算出した高さを標準として用いた。その結果、 $50\sim 1,000\text{nm}$ において真度5%以内、繰り返し再現性4%程度の精度で微小高さ測定を行うことが可能になった。

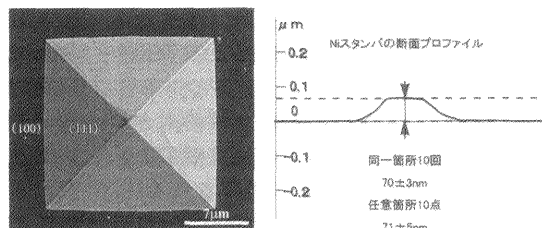


図2 Si単結晶の異方性エッチングで形成されたピラミッド状構造物と微小高さ測定例

常田 (日立・中央研究所), 他: 試料境界線を利用した3次元モデリング法

橋本 (日立・計測器グループ), 他: HD-2000超薄膜評価装置の電子線回折機能

寺田 (日立・日立研究所), 他: FE-TEMによるLSI用高誘電体膜の分析評価

今野 (日立サイエンスシステムズ), 他: 金属材料抽出課程の高温その場観察とEELS分析

伊藤 (日製産業・SIセンタ), 他: 凍結置換法による蛋白結晶の断面観察の試み

矢口 (日立サイエンスシステムズ), 他: FIBマイクロサンプリングによる薄膜試料作製

富澤 (日立サイエンスシステムズ), 他: 30kV用ショットキーエミッション電子銃搭載電子ビームシステムの開発

長沖 (日立・計測器グループ), 他: 新形透過電子顕微鏡H-7600の開発

小池 (日立・計測器グループ), 他: FB-2000A形FIB装置用マイクロサンプリングシステム

吉田 (日立計測器サービス), 他: 加圧凍結装置の理論と応用

川崎 (日立・基礎研究所), 他: 1MV電子波干渉型電子顕微鏡の開発

吉田 (日立・基礎研究所), 他: 1MV電子干渉型電子顕微鏡の電子銃電子光学設計と開発

常田 (日立・中央研究所), 他: 位相限定相関法を用いたTEM自動焦点補正装置の性能評価

上野 (日立サイエンスシステムズ), 他: 二軸傾斜試料加熱装置の改良と金属材料高温観察への応用

中澤 (日立サイエンスシステムズ), 他: H-7600のオートフォーカス機能とその応用

荒川 (日立・半導体グループ), 他: 半導体プロセス解析と分析電子顕微鏡の役割

田谷 (日立・計測器グループ), 他: 実時間元素分布写像システムの開発

鍛示 (日立・中央研究所), 他: STEMを用いた軽元素分布像観察法の検討

矢野 (日立・半導体グループ), 他: TEM-EELSによる半導体デバイスの局所化学結合状態解析

田中 (日立・計測器グループ), 他: 200kVSEM像によるバルク試料の断面観察

伊東（日立サイエンスシステムズ），他：吸収電流検出方式の低真空SEM
 植木（日立サイエンスシステムズ），他：STEMにおけるデジタル画像
 多持（日立サイエンスシステムズ），他：ショットキー電子銃を搭載したSEMのCL，EBSPへの適用
 黒澤（日立サイエンスシステムズ），他：分析SEM/FIBシステムによる微小部X線分析
 茂木（日製産業・SIセンタ），他：チルドSEMによる臓器に棲息する微生物の観察

2. 第61回分析化学討論会（2000,5/17～18，ハイブ長岡）

鍋島（日立・中央研究所），他：イオントラップ型ICP-MSを用いた分子イオン解離
 坂元（日立サイエンスシステムズ），他：ICP-3DQMSの基本特性とスペクトル干渉の低減の検討
 山本（日立サイエンスシステムズ），他：水素化物発生－MIP/MS法による環境水中セレンの直接分析

環境水中にng/lオーダー含まれるセレンを，MIP-MSに水素化物発生装置（HFS）を接続して直接分析を行い，検出限界約1ng/lを得た。また，本法では4価のみが検出される事から，前処理を行って4価，6価の分別定量を行った。（図3）

m/z	74	75	80	120	121	209
元素	Ge	As	Se	Sn	Sb	Bi
検出限界	0.0014	0.0038	0.0003	0.11	0.0003	0.0026

図3 HFS-MIP/MSによる検出限界値

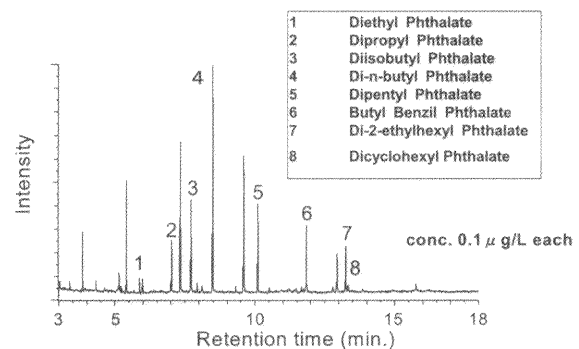
*ブランクのイオン信号強度の3 σ に相当する濃度を検出限界値としました。 単位： $\mu\text{g/L}$

3. 第9回環境化学討論会（2000,6/20～22，北海道大学）

河原井（日立サイエンスシステムズ），他：GC/MSによる環境ホルモン類の測定

内分泌攪乱物質は多岐にわたり，且つ微量で夾雑物も多い。固相マイクロ抽出法等簡便な自動前処理法と微量で定性定量の情報が同時に得られるGC/3DQMSを用い，処理時間1/2～1/10で目標検出下限濃度の検出が可能な事を確認した。（図4）

図4 SPME-GC/3DQMSシステムによる河川水中のフタル酸エステル類のTIC

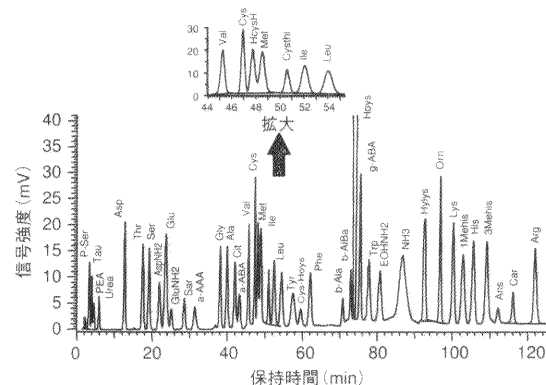


4. 第5回LCテクノブラザ（2000,2/1～2，東京理科大学）

甲田（日立サイエンスシステムズ），他：ホモシステインの迅速分析

血中のホモシステイン及び関連物質3成分の濃度と動脈硬化との関連が示唆されている。アミノ酸分析形では生体液アミノ酸の成分と重なりがあったが，緩衝液4種の切替え等の条件を選択して一斉分析法を確立した。また，分析時間1/6のスクリーニング法も可能とした。（図5）

図5 HcysH,Hcys,Cys-HcysHを含む一斉分析例

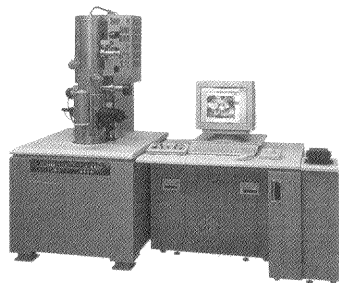


5. 2000セパレーションサイエンス（2000,6/8～9，台東区民会館）

河原井（日立サイエンスシステムズ），他：パルス型炎光光度検出器（P-FPD）による環境汚染質の高感度分析

新製品紹介

S-5200形 日立超高分解能 電界放出形走査電子顕微鏡



IT産業の飛躍的な進歩にともなう、半導体デバイスの微細化と多層化が加速的に進み、高分解能断面評価が重要になってきた。しかし現在の走査電子顕微鏡のもつ分解能では、デバイス評価に限界がきております。一方で、バイオ・素材分野でも超高分解能観察を求めるニーズが増大し、更なる高分解能を求める声が出てきている。当社では、こうしたニーズに対応し、世界最高の超高分解能もつインレンズ形PC-SEM「S-5200形走査電子顕微鏡」を発売した。

1. 主な仕様

(1) 二次電子分解能：1.8nm (at 1kV)

/ 0.5nm (at 30kV)

(2) ステージ移動量：X：±3.5mm，
Y：±2.0mm，傾斜：±40°

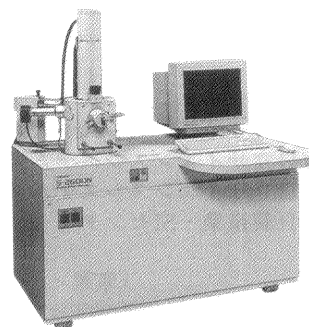
2. 主な特長

- (1) 世界最高の超高分解能化を実現
- (2) 二次電子情報と反射電子情報をコントロールし、測定目的にあった画質最適化が可能なシグナル可変モードを採用。
- (3) 完全なオイルフリー排気系やハイスピードビームブランキングの採用でコンタミネーション対策を徹底化
- (4) ネットワーク対応や画像処理、ファイリング等の画像取扱いに便利なPC制御化
- (5) 使いやすさを考慮し、人間工学に基づいたディスプレイ設計
- (6) 耐振性の飛躍的向上や省エネ対応のエコモードを業界に先駆けて採用

(佐藤 貢 記)

S-2600N形 走査電子顕微鏡発売

WindowsNT®対応のパソコンを搭載し、低真空での画像観察ができるコンパクトな新形走査電子顕微鏡S-2600N形をこのたび発売した。サンプルを蒸着無しでそのまま観察することができるため幅広く活用できる。オートセットアップナビを標準搭載し、サンプルごとに観察・分析条件をライブラリ化



した。これらにより条件設定が難しい低真空モードでの観察も簡単に行うことができる。また、画像ファイリング機能およびレポート作成機能を標準搭載し、データ管理・活用を容易にした。さらに高感度半導体反射電子検出器により組成・凹凸・立体の性質の異なった3種類の反射電子像の観察を容易に行うことができる。

SEMの専門知識を持たない初心者でも使いやすいため、製造現場での品質管理などの他、大学・高校などの教育用やSEM入門用としても最適な電子顕微鏡である。

■主な仕様

電子銃：Wヘアピンフィラメント
(プリセタード)

分解能：4.0nm (二次電子像)，5.0nm
(反射電子像)

低真空範囲：1～270Pa

大きさ：1300(幅)×1000(奥行き)×
1500(高さ)mm

(伊東祐博 記)

日製産業株式会社

本社 電話 東京 (03) 3504-7211
横浜支店 電話 横浜 (045) 451-5151
北陸営業所 電話 金沢 (076) 263-3480
中部支店 電話 名古屋 (052) 583-5841
京都営業所 電話 京都 (075) 241-1591

四国営業所 電話 高松 (0878) 62-3391
中国支店 電話 広島 (082) 221-4514
九州支店 電話 福岡 (092) 721-3501

〈編集後記〉

本号の編集作業の後半になり、関東地方の梅雨があけた(7月17日)。今年の梅雨は前半に多くの降雨があり、都心でも集中豪雨に見舞われた。その間に有珠山や三宅島の噴火や地震、台風の来襲など大きな自然災害がもたらされた。これらのニュースはテレビやインターネットなどのIT(情報通信技術)により瞬時に報道される。最新のITにより多くの人々が同じ情報を共有する事により、災害への対処などへの意志決定や周知が行なわれる。分析科学分野でも、多くのユーザが最新の情報を共有する事により、この分野での新たな可能性を拓く事ができよう。小誌もその一翼を担うべく、内容の更なる充実を図って行きたい。

(加藤 記)

■インターネットホームページ

○(株)日立製作所計測器グループ
<http://www.hitachi.co.jp/Div/keisokuki>

○日製産業(株)
<http://www.nisseisg.co.jp>

■本ニュースに関するお問い合わせは、下記、または、日製産業株式会社の上記各事業所へご連絡ください。

○(株)日立サイエンスシステムズ
テクノリサーチセンター
〒312-0033 茨城県ひたちなか市毛882番地
電話 (029) 273-2111(代)

○日製産業(株)
科学システム販売促進部
〒105-8717 東京都港区西新橋1-24-14

電話 (03) 3504-7811(ダイヤルイン)
FAX (03) 3504-7756

HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
SEPTEMBER, 2000 VOL. 43 NO. 1

発行 平成12年9月8日
発行人 坂巻 勤
編集人 加藤 義昭
発行 株式会社日立製作所計測器グループ
〒100-8220
東京都千代田区丸の内1-5-1(新丸ビル)
電話 (03) 3214-3122(直通)
印刷 日立印刷株式会社