

# H-600形高性能電子顕微鏡の諸特性

## Features of Hitachi H-600 High Performance Electron Microscope

H-600形は透過形電子顕微鏡として、高分解能(0.14nm)を保証している。走査電子像観察が可能で、エネルギー分散形X線分析装置と電子線エネルギー分析装置を備えた総合分析電子顕微鏡である。多様な研究分野に対応するため、鏡体は高真空構造とし、アウトガスによる試料汚染を極力少なくしている。到達真空度は $1.5 \times 10^{-7}$ Torr( $2 \times 10^{-5}$ Pa)を得ている。照射系は3段レンズ系を採用し、分析モードでは試料面上の電子ビーム径を1.5nmにまで絞ることができる。照射系、結像系合わせて7段のレンズ系を効率よく働かせるため、マイクロコンピュータを内蔵させた。これにより、従来装置に比べ操作性の向上、新機能の追加が大幅に行なわれた。

窪添守起\* Morioki Kubozoe

上村昌司\* Shōji Kamimura

野村節生\*\* Setsuo Nomura

### 1 緒言

TEM(Transmission Electron Microscope:透過形電子顕微鏡)に走査像観察装置が取り付けられ、これによりSEM(Scanning Secondary Electron Microscope:走査二次電子顕微鏡),STEM(Scanning Transmission Electron Microscope:走査透過電子顕微鏡)の機能が追加され、更にEDX(Energy Dispersive X-ray Analyzer:エネルギー分散形X線分析装置)を取り付けて、試料の構成要素の元素分析を可能とした、いわゆる分析電子顕微鏡が世に出てから7~8年が経過した。これらの機能は、技術の進歩に伴い順次開発され、開発された時点でTEMに取り付けられてきたもので、分析電子顕微鏡としてまとまりのあるものとして開発されてきたものではなかった。

H-600形電子顕微鏡(以下、H-600形と略す。)の開発に当たり、TEMとして要求される機能と、分析電子顕微鏡として要求される機能をすべて考慮に入れ、装置全体として操作上、外観上まとまったものを製作することに重点を置いた。

以下に開発の主な内容について述べる。

- (1) SEM,STEMの像質向上のため、3段照射系とする。
- (2) 試料汚染防止のため、高真空鏡体構造とする。
- (3) 元素分析可能領域を広げるため、EA(Electron Energy Analyzer:電子線エネルギー分析装置)を開発し、装着可能とする。
- (4) 操作性及び信頼性向上のため、レンズ電流、その他の制御をマイクロコンピュータに行なわせる。
- (5) 電子銃の長寿命、高輝度化のため、LaB<sub>6</sub>フィラメント<sup>1)</sup>装着を可能とする。

H-600形で得られた主要性能は、表1に示すとおりである。

以下、開発内容を中心に、H-600形の諸特性について述べる。

### 2 H-600形の構成

図1に、H-600形を分析電子顕微鏡として全装備したときの外観を示す。本体の左側にEDX(EA)のデータディスプレイユニットが、右側にEAの電源ユニットが配置されている。その構成を図2に示す。電子銃から発射された電子線は、3段照射系により試料面上に収束される。試料室上部には、SEM検出器とEDX検出器が取り付けられている。試料を透過した電子線は4段から成る結像系で拡大され、TEM像として

表1 H-600形高性能電子顕微鏡の主な仕様 H-600形高性能電子顕微鏡(以下、H-600形と略)の主な仕様を示す。

項目	仕様
加速電圧	10, 25, 50, 75, 100kV
倍率	100倍~800,000倍(高分解能モード) 100倍~300,000倍(分析モード)
分解能	TEM 0.14nm(高分解能モード) 0.20nm(分析モード)
	SEM 3.0nm(Wフィラメント使用) 2.0nm(LaB <sub>6</sub> フィラメント使用)
	STEM 1.5nm(Wフィラメント使用) 1.0nm(LaB <sub>6</sub> フィラメント使用)
分析可能元素	<sup>3</sup> Li~ <sup>92</sup> U(EDX,EAの併用)
電子回折	制限視野 200~1,600mm(カメラ長) $5 \times 10^{-6}$ (分解能指数)
	高分解能 335mm(カメラ長) $1 \times 10^{-6}$ (分解能指数)
	超高分散 10~100m(カメラ長) $1.5 \times 10^{-6}$ (分解能指数)
鏡体真空度	$< 1.5 \times 10^{-7}$ Torr, 独立2系統排気

注:略語説明

TEM(Transmission Electron Microscope:透過形電子顕微鏡)

SEM(Scanning Secondary Electron Microscope:走査二次電子顕微鏡)

STEM(Scanning Transmission Electron Microscope:走査透過電子顕微鏡)

EDX(Energy Dispersive X-ray Analyzer:エネルギー分散形X線分析装置)

EA(Electron Energy Analyzer:電子線エネルギー分析装置)

観察される。カメラ室下部にはSTEM検出器とEA検出器が装着されている。EA検出器から出た信号は、EDXのデータディスプレイユニットに表示される。

同一試料位置で観察あるいは分析が可能であるので、TEM,SEM,STEM,EDX,EAの切替操作が極めて容易に行なえる。

\* 日立製作所那珂工場 \*\* 日立製作所中央研究所 工学博士

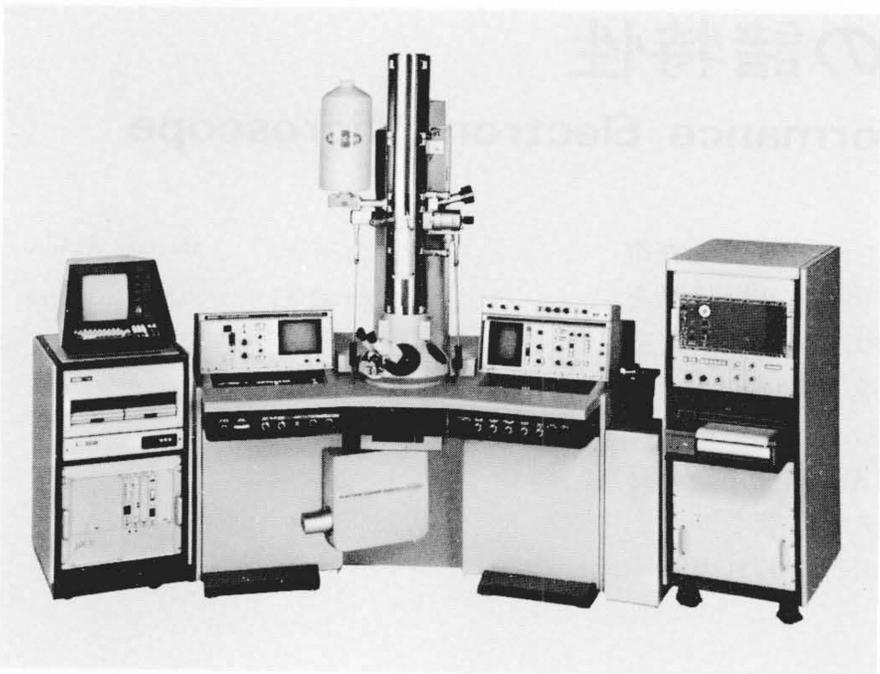


図1 H-600形高性能電子顕微鏡 分析電子顕微鏡として全機能を装備した外観を示す。

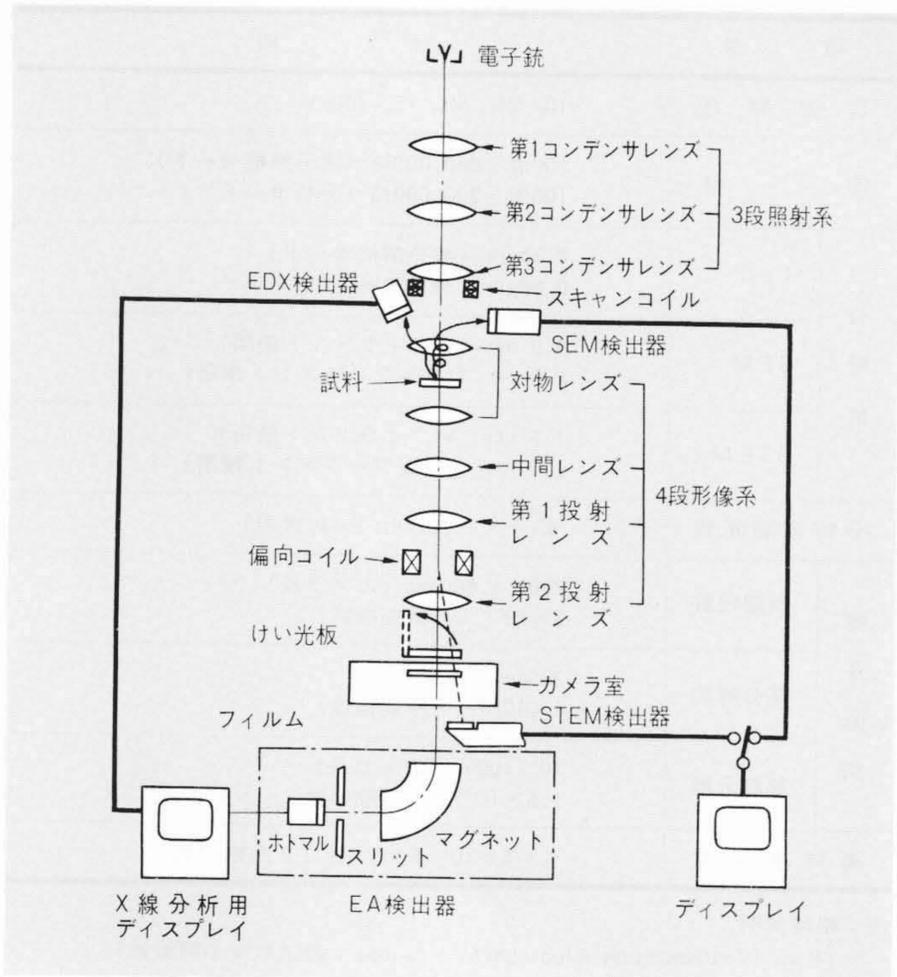
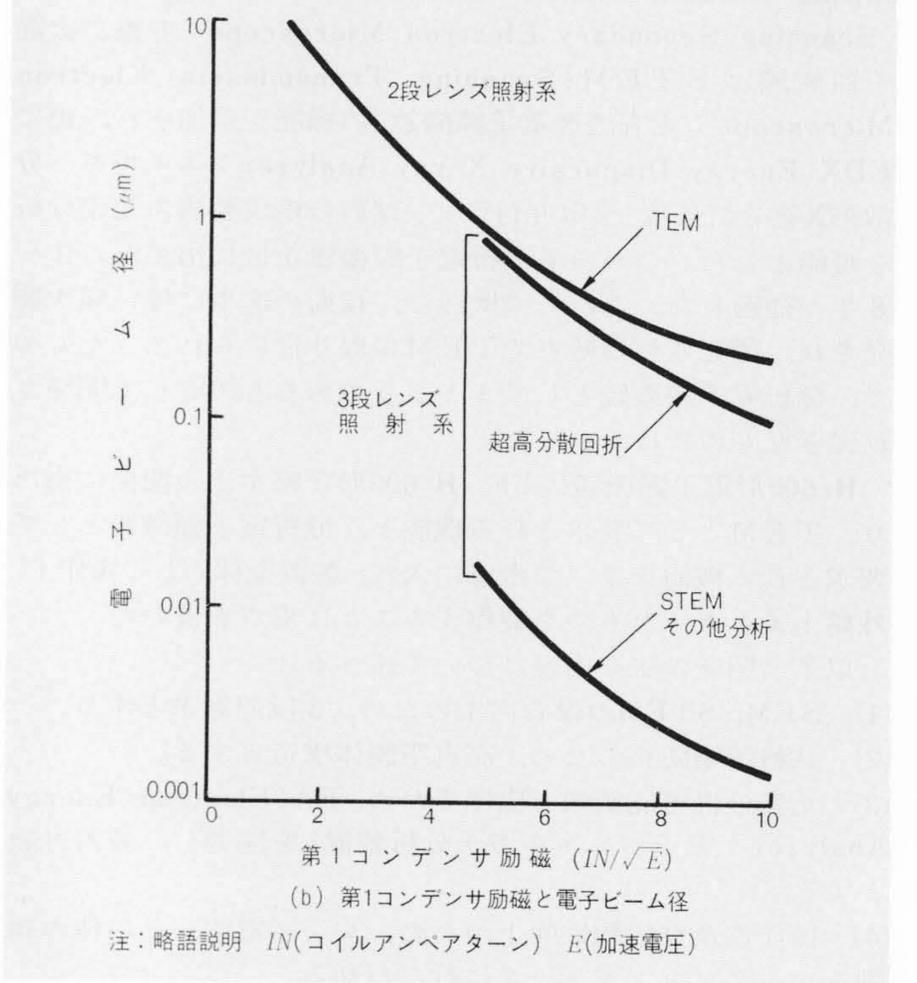
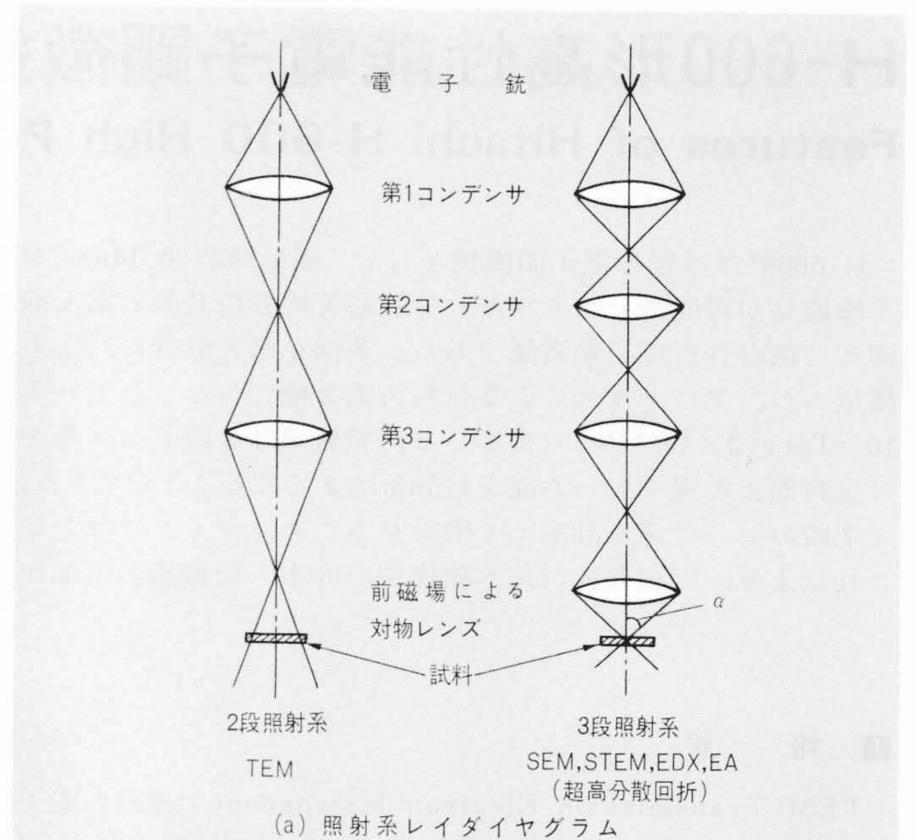


図2 H-600形分析電子顕微鏡構成図 図1に示す装置全体の内容を説明する構成図である。

### 3 照射系

従来、電子顕微鏡の照射系は2段であったが、H-600形では3段照射系を採用した。これによりSEM, STEMの像質が著しく向上した。図3(a)に照射系のレイダイヤグラムを、同図(b)に第1コンデンサ励磁と試料面上の電子ビーム径の関係を表わすグラフを示す。SEM, STEMの分解能は試料面上の電子ビームの大きさで決まる。分解能向上のためにはレンズ系の縮小率を上げるとともに、レンズ収差によるぼけが最小になるように試料面上での電子線の照射角 $\alpha$ (図3(a)参照)を次式で与えられる値とする必要がある<sup>2)</sup>。

$$\alpha_{opt} = (1.2\lambda / C_s)^{1/4}$$

ここで  $\alpha_{opt}$  : 最適照射角  
 $\lambda$  : 電子線の波長  
 $C_s$  : レンズ球面収差係数

いま、加速電圧を100kVとすれば、 $\lambda = 3.7 \times 10^{-3} \text{ nm}$ 、対物前磁場レンズの $C_s = 4 \text{ mm}$ を(1)式に入れると $\alpha_{opt} = 5.8 \times 10^{-3} \text{ rad}$ となる。第1, 第2コンデンサで十分な縮小率をとり、第3コンデンサで $\alpha_{opt}$ に設定すれば、分解能の良いSEM, STEM像が得られる。

図4に、30万倍で撮影した金の蒸着粒子のSTEM像を示す(LaB<sub>6</sub>フィラメント使用)。

3段照射系の利点は、そのほかにTEMで微小領域のその場回折を行なう場合、回折領域を小さくできることや、また超

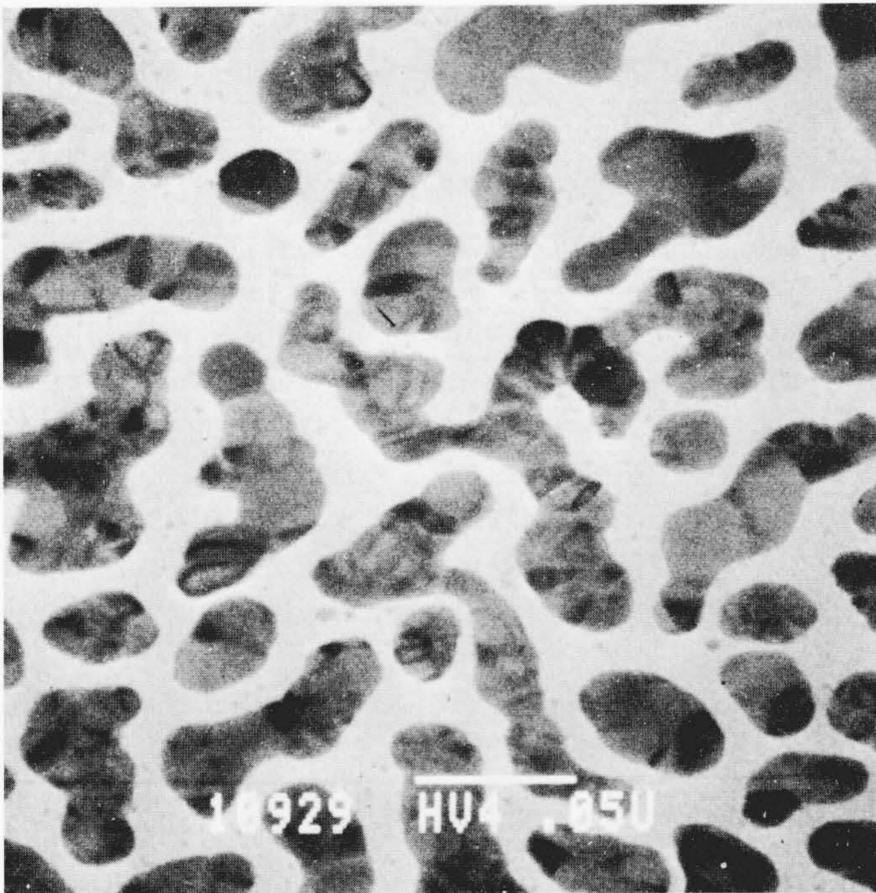


図4 金蒸着粒子STEM像(30万倍) LaB<sub>6</sub>フィラメントを使用して撮影したもので、鮮明な像が得られている。

高分散回折の場合、電子線の可干渉性が向上することなどに生かされている。

#### 4 鏡体構造と排気系

分析電子顕微鏡の場合、試料周辺がいかに清浄な高真空に保たれているかが重要である。走査像観察や元素分析の場合、電子線は非常に細く絞られるため、通常の真空では試料汚染が起きやすく、試料からの情報が少なくなったり、分析値に誤差を生じたりするおそれがあるためである。

H-600形では、これら分析指向の要求に十分対応できるように、鏡体構造及び真空系について次に述べるような改善を行なった。

- (1) 電子線通路だけを真空とするように、鏡体内にステンレスパイプを挿入して真空シールし、従来、真空内に入っていたポールピース、非点収差補正素子など、アウトガス源となるものを真空外においた(図5鏡体断面図参照)。
- (2) 高真空を必要とする鏡体系と、低真空でも十分な観察系を、それぞれ独立な2系統の排気系で排気する。
- (3) 排気管及び真空内部品、Oリングはすべて真空加熱脱ガス処理を施し、アウトガス源を極力減らした。

これにより、分析モードでの長時間観察が可能になった。

図6に排気系統図を示す。排気操作はすべて自動化されている。鏡体系と観察系の排気系が完全に独立しているため、排気シーケンスは簡単になり信頼性が高まっている。

図7は鏡体の排気特性を示す特性曲線である。到達真空度

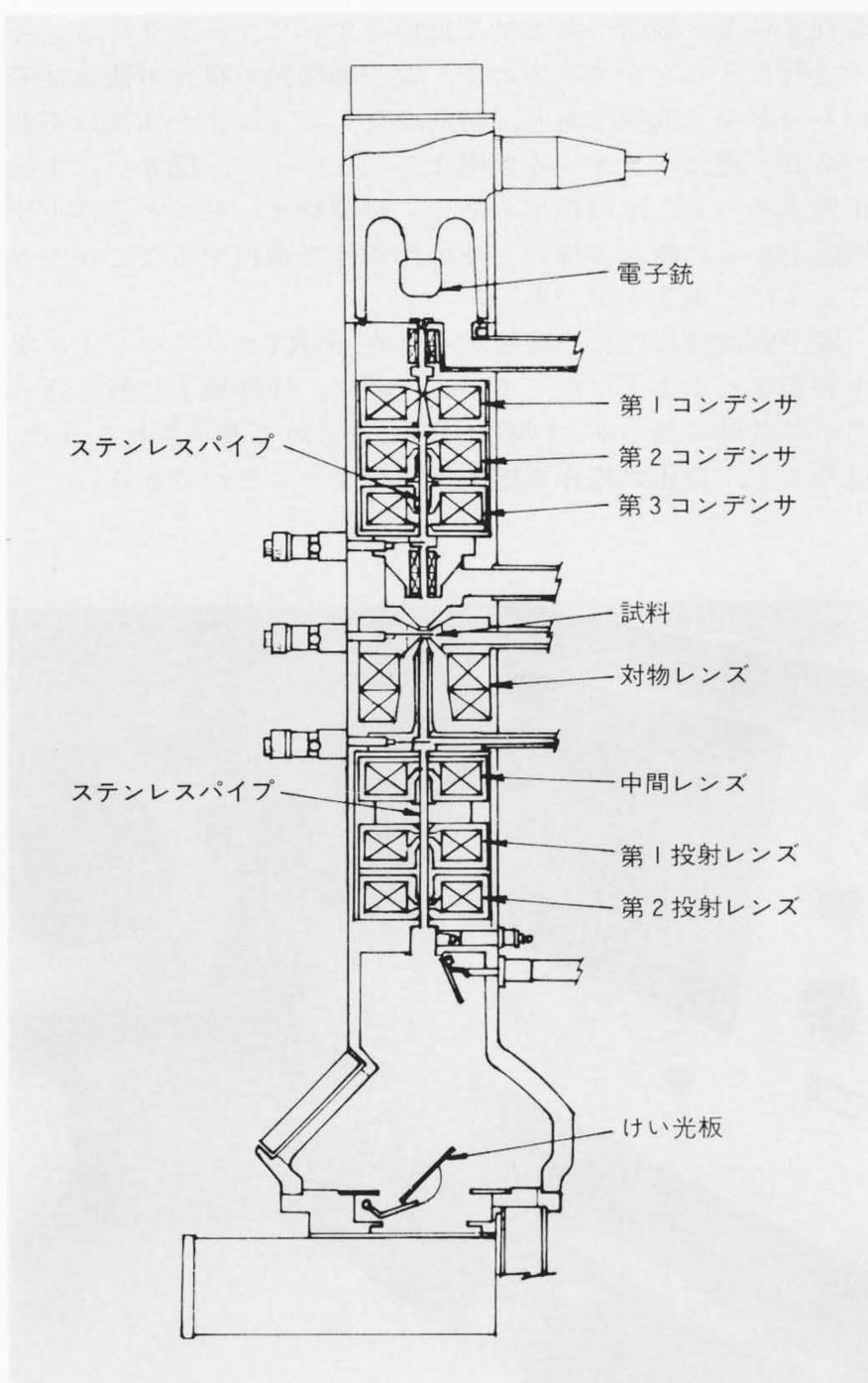


図5 鏡体断面図 ステンレスパイプによる真空シールの高真空鏡体構造を示す。

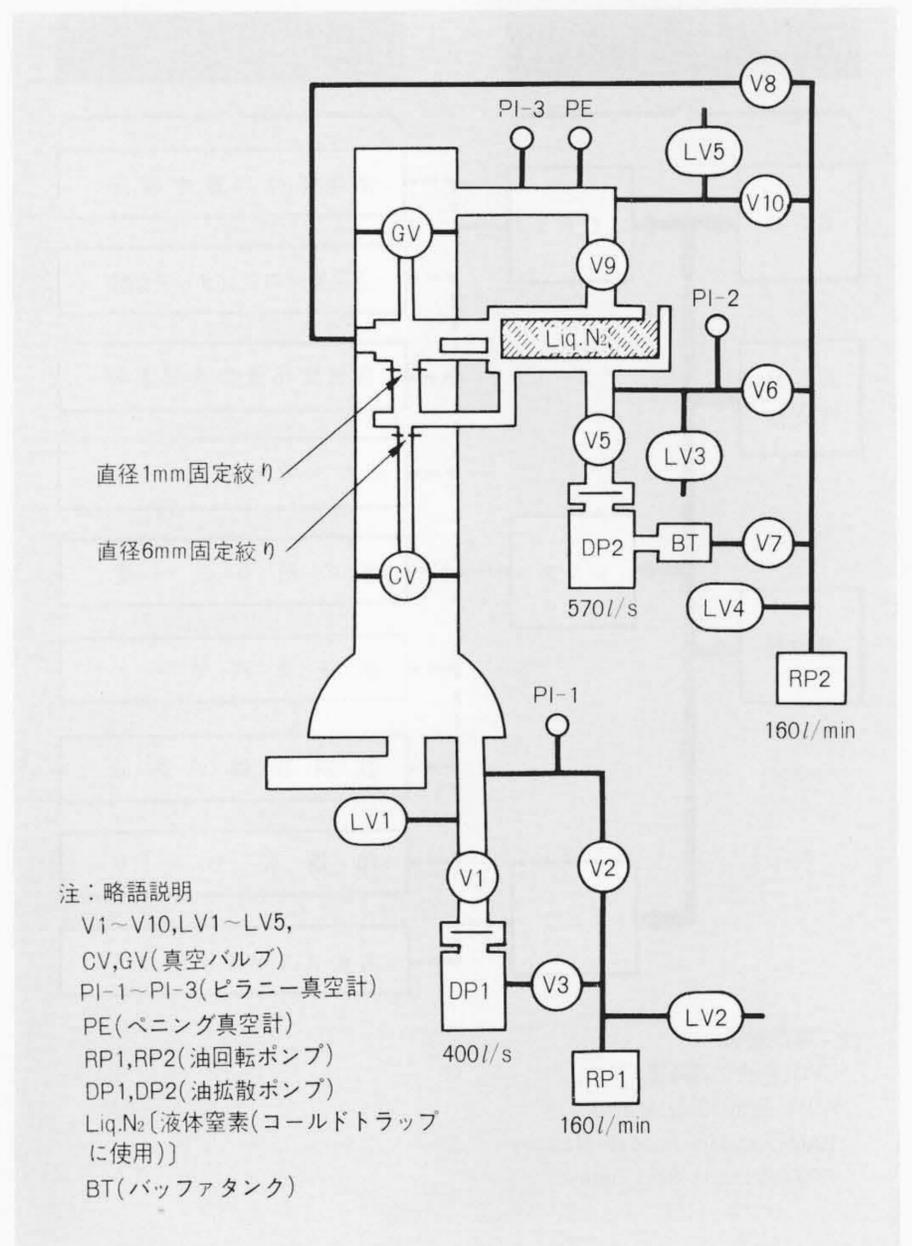


図6 排気系統図 独立した2系統の排気系を備えている。

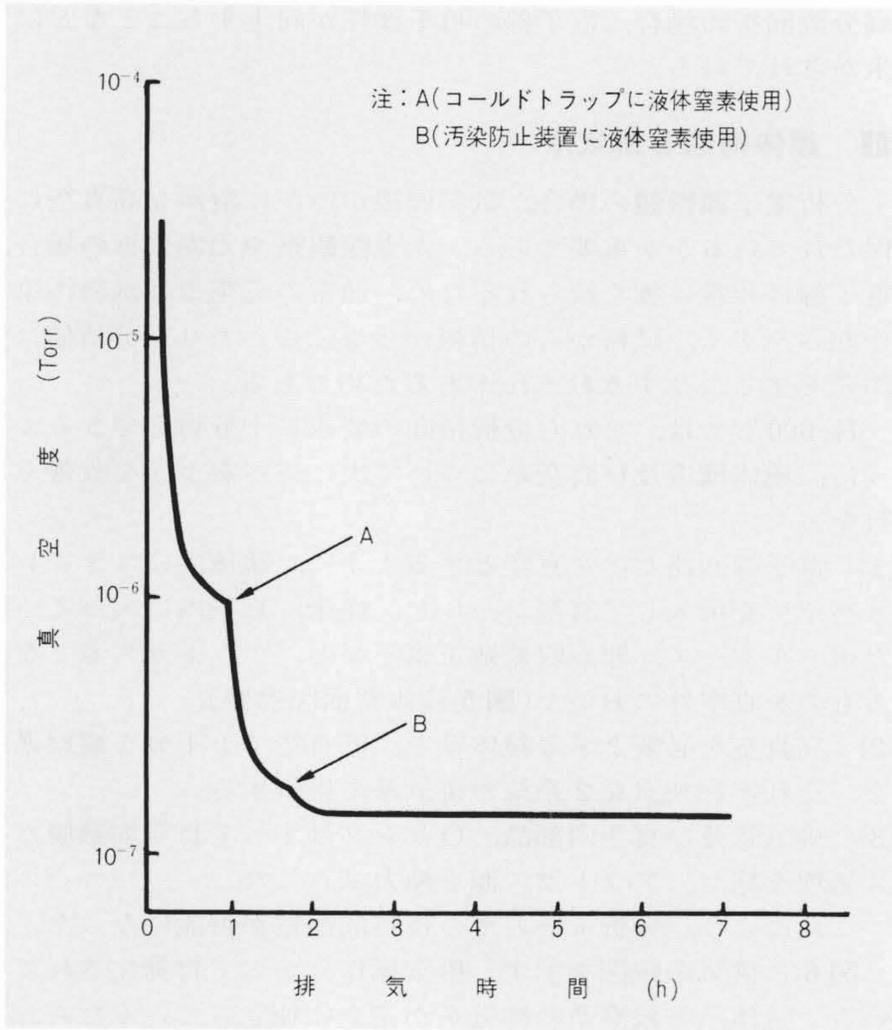


図7 鏡体排気特性 排気開始後2時間以内で到達真空度に達する。

に達するまでの時間は従来に比べて約半分であり、アウトガス源の低減効果が顕著に現われている。到達真空度は $1.5 \times 10^{-7}$  Torr ( $2 \times 10^{-5}$  Pa)である。

5 マイクロコンピュータ制御

H-600形は世界で初めてマイクロコンピュータを内蔵した電子顕微鏡である。マイクロコンピュータはレンズ電流制御、カメラシーケンス、操作盤のキーボード制御、CRT(Cathode Ray Tube)上へのデータ表示をつかさどる。

H-600形では7個のレンズがあり、倍率は30段に変えられ、8通りのレンズモードがある。そのため、個別に制御する従来方式では複雑な切換回路を必要とするが、マイクロコンピュータでは各場合に対するレンズ電流値が記憶されるため単純な回路構成となり、信頼性も向上し、操作も簡単に行なうことができる。

図8にマイクロコンピュータによる制御構成と、これを利用して得られる新機能(操作性向上も含む)を示す。演算処理機能をもつマイクロコンピュータ(HD46800)と、各レンズ電流に対応するデータやプログラムを書き込んだROM(Read Only Memory)及び一時的にデータを記憶するRAM(Random Access Memory)がバスラインで接続されている。

図9に本体左側の操作盤とデータ表示するCRTの部分を示す。倍率やレンズモード切換えのためのキースイッチ(ファンクションキー)と、コンピュータ特有のテンキーとが配置されている。通常的基本的な操作はすべてファンクションキーで行なうことができるので、電子顕微鏡の操作方法は従来のもものと全く同様であり、特別なコンピュータの知識は不要である。更にテンキーを使用することにより、図8に示す適正焦点モード、試料損傷の防止、軸調整モードなど操作上や機能上から高度な多様化した操作条件を選択することができるように工夫されている。

電子顕微鏡操作に必要なデータを、CRTスクリーン上に集中表示されるようになっていた。従来、操作盤上に散らばっていた各種の表示が、1個のCRTにまとめて表示されるので、見やすく、全体の操作を能率よく行なうことができる。

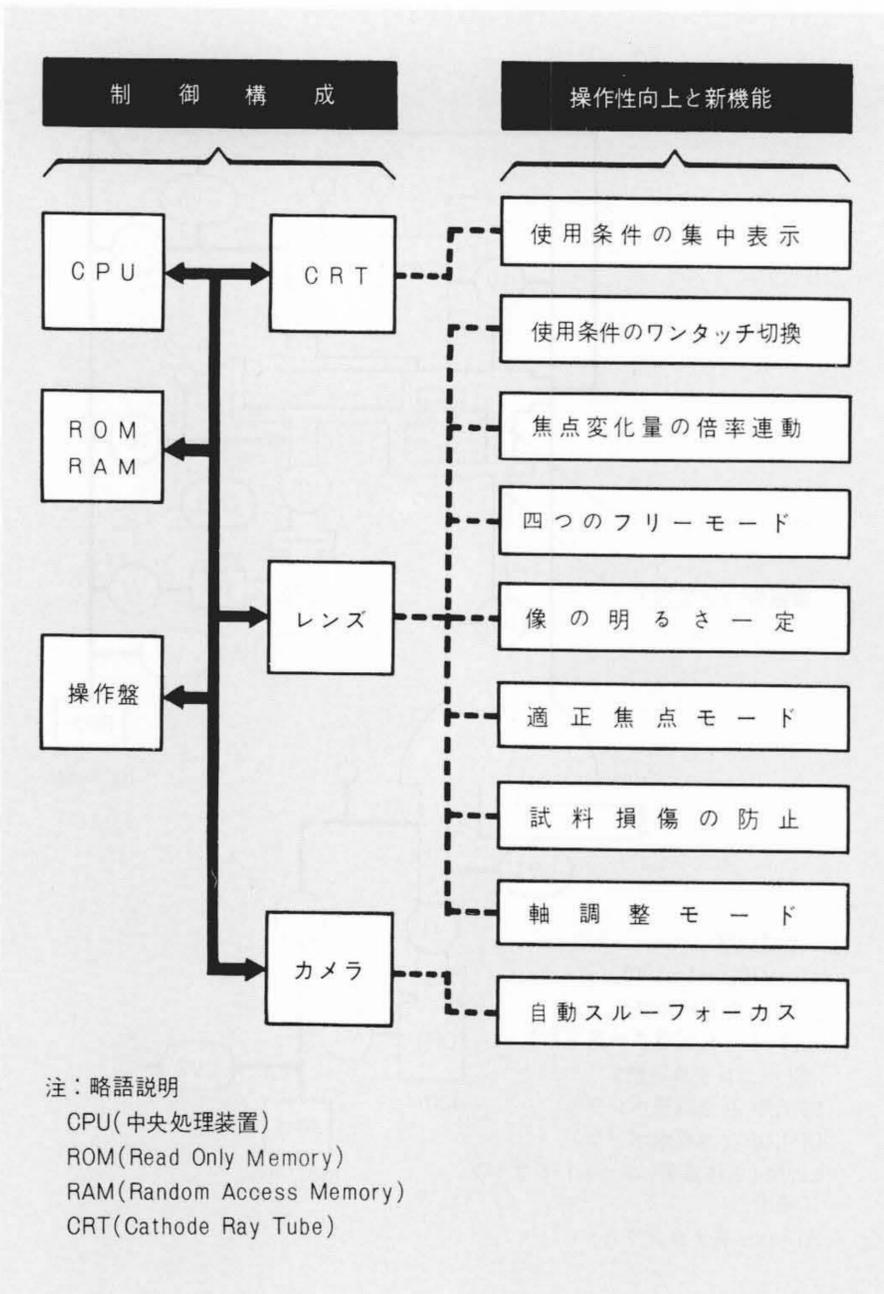


図8 マイクロコンピュータによる操作性向上と新機能 マイクロコンピュータの制御構成ブロック図と、その制御内容を示す。

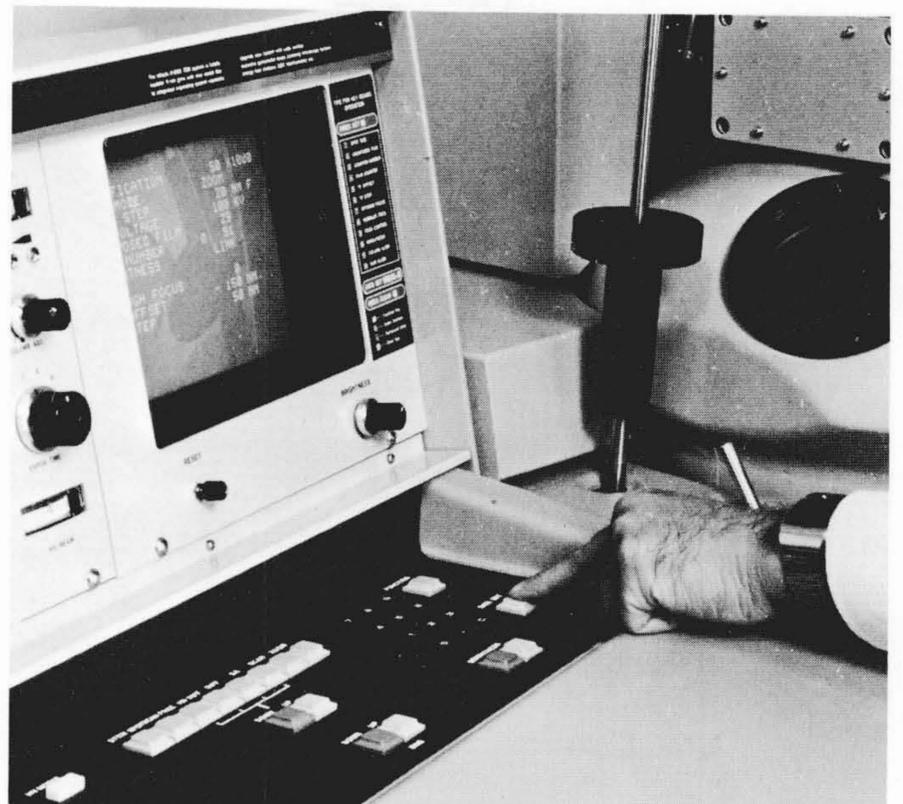


図9 本体左側の操作盤とデータ表示CRT テンキーにより入力すべきデータを指定し、データキーを押してデータを入力しているところを示す。

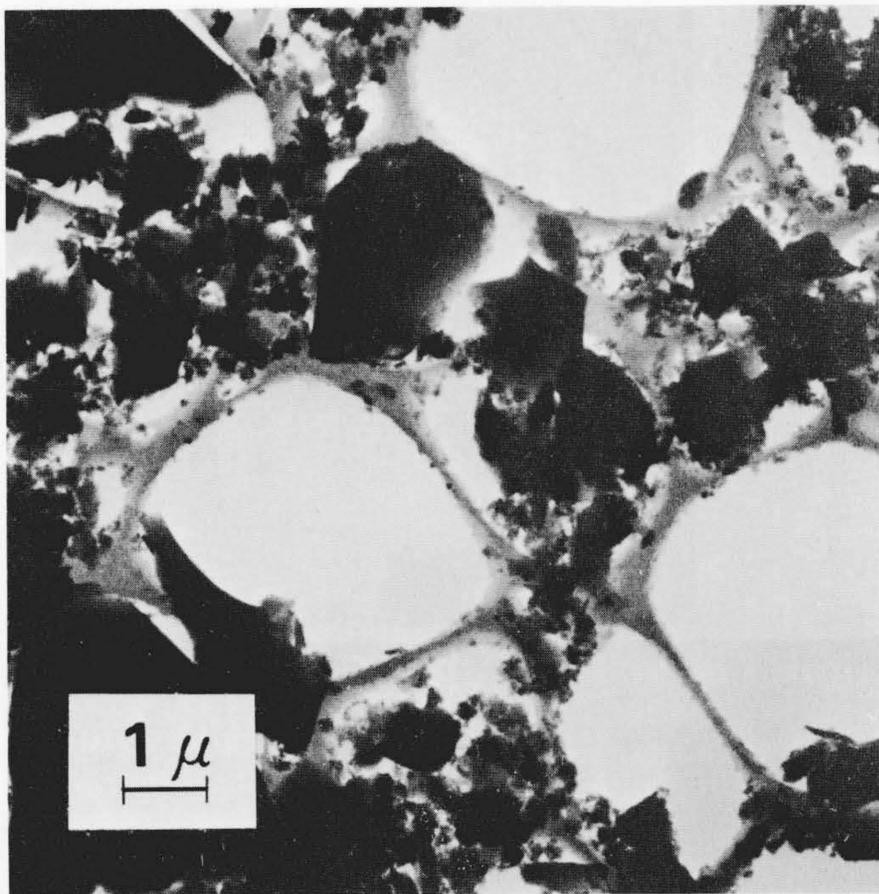


図10 Mg-Garnet STEM像 視野中央の大きな試料の薄い部分を元素分析している。

6 X線定量分析

H-600形でのX線の検出方式(図2参照)は、従来と同じく試料の上方からX線を検出する方式(日立製作所特許)で、P/B(P:特性X線のピーク、B:X線のバックグラウンド、電気信号のS/Nに相当)の高いのが特徴である。すなわち、X線取出角を68度と高くし、30mm<sup>2</sup>の有効検出面積をもつX線検出器を試料から30mmの位置に取り付けてある。

H-600形では鏡体内の真空度改善により、試料汚染が減少したこと、鏡体内で発生するX線バックグラウンドを低く抑える技術が確立したこと、またソフトウェアの面では、X線分析器メーカーであるKEVEX社との協力により、精度の高いX線定量分析が可能となった。

薄膜試料の定量分析はCliff-Lorimerの方法<sup>3)</sup>によるもので、分析例を以下に示す。

表2 各加速電圧における定量分析結果 オキサイドパーセント: 検出された各元素は酸化物の形をとっている。化学式に従って各元素に酸素を加えて濃度比を算出している。

元素	加速電圧	100kV	75kV	50kV
Mg	19.71%	19.2 (1.18)	19.2 (0.44)	18.9 (0.66)
Al	20.60%	20.2 (0.94)	20.6 (0.26)	20.6 (0.34)
Si	41.56%	42.2 (0.88)	42.3 (0.14)	43.4 (1.12)
Ca	4.48%	5.0 (0.44)	5.0 (0.12)	4.7 (0.38)
Ti	1.24%	1.4 (0.12)	1.4 (0.04)	1.3 (0.08)
Cr	1.60%	2.0 (0.10)	1.7 (0.22)	1.6 (0.10)
Fe	10.01%	10.0 (0.54)	9.8 (0.10)	9.5 (0.38)

注: 単位 (オキサイド パーセント) 括弧内 [2σ (σ:標準偏差)]

図10は、分析に用いた鉱物試料Mg-Garnet(東北大学 青木教授提供)のSTEM像である。分析のときの試料電流は2×10<sup>-10</sup>A、X線スペクトルの取込み時間は100秒である。

図11(a)に得られたX線スペクトルを、同図(b)にバックグラウンドX線除去のためのバックグラウンドの形を、同図(c)にバックグラウンド除去後のX線スペクトルを示す。このスペクトルからそれぞれの元素のKα線の強度を求め、各元素の濃度比を求めた。

表2に各加速電圧での定量分析値を示す。分析値は5回測定の平均値で、測定ごとの分析値のばらつきに対する2σ(σ:標準偏差)を括弧内に示した。どの元素でも2σがほぼ1%以内であることから、測定によるデータのばらつきが極めて小さいことが分かった。

表2の元素名のすぐ横に示した値は化学分析値で、標準値として認められた値である。EDX分析値をこれと比較してみると、極めて良い一致を示している。

EDX定量分析法は一度システムとして確立されれば、化学分析法に比べて迅速かつ容易であることから、金属及び鉱物系試料では今後の発展が期待される。

7 電子線エネルギー分析装置(EA)

EDXではX線のけい光収率が原子番号が小さくなるにつれ急激に低下すること、更にEDX検出器のベリリウムウインド

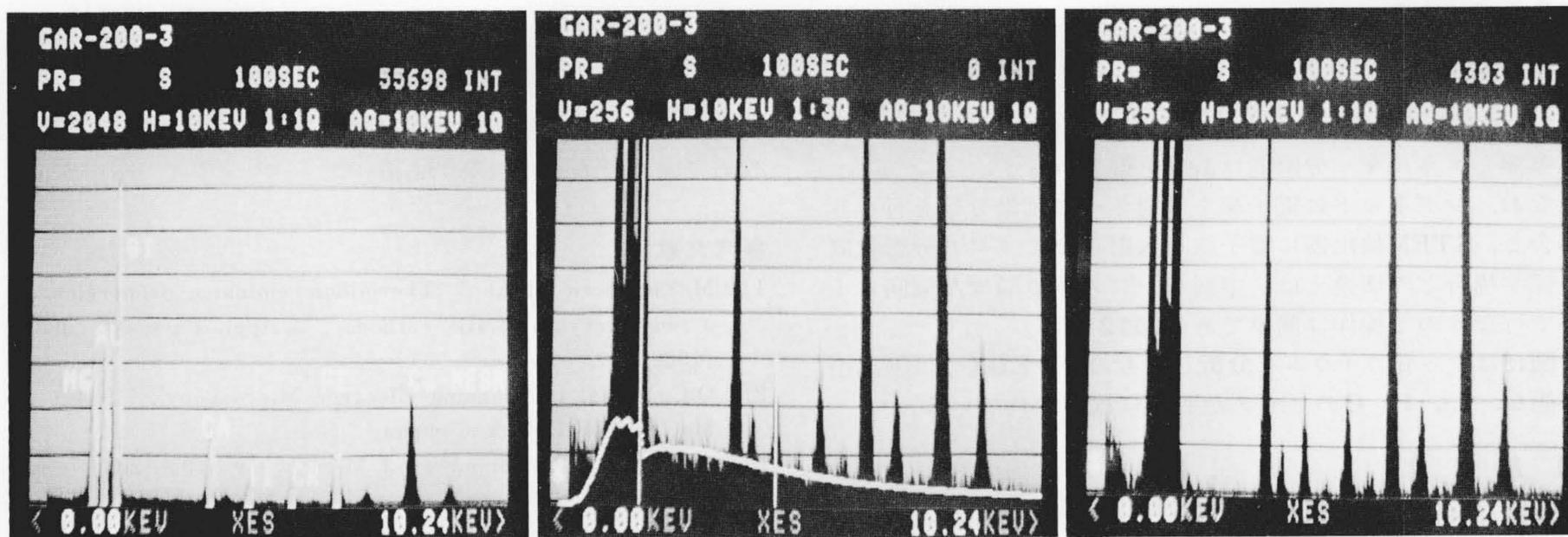


図11 Mg-GarnetのX線スペクトル (a) バックグラウンド除去前のX線スペクトル (b) 除去すべきバックグラウンドの形 (c) バックグラウンド除去後のX線スペクトル 図10に示す試料の一点に電子線を100秒間照射し、得られたX線スペクトルを示す(試料電流: 2×10<sup>-10</sup>A)。

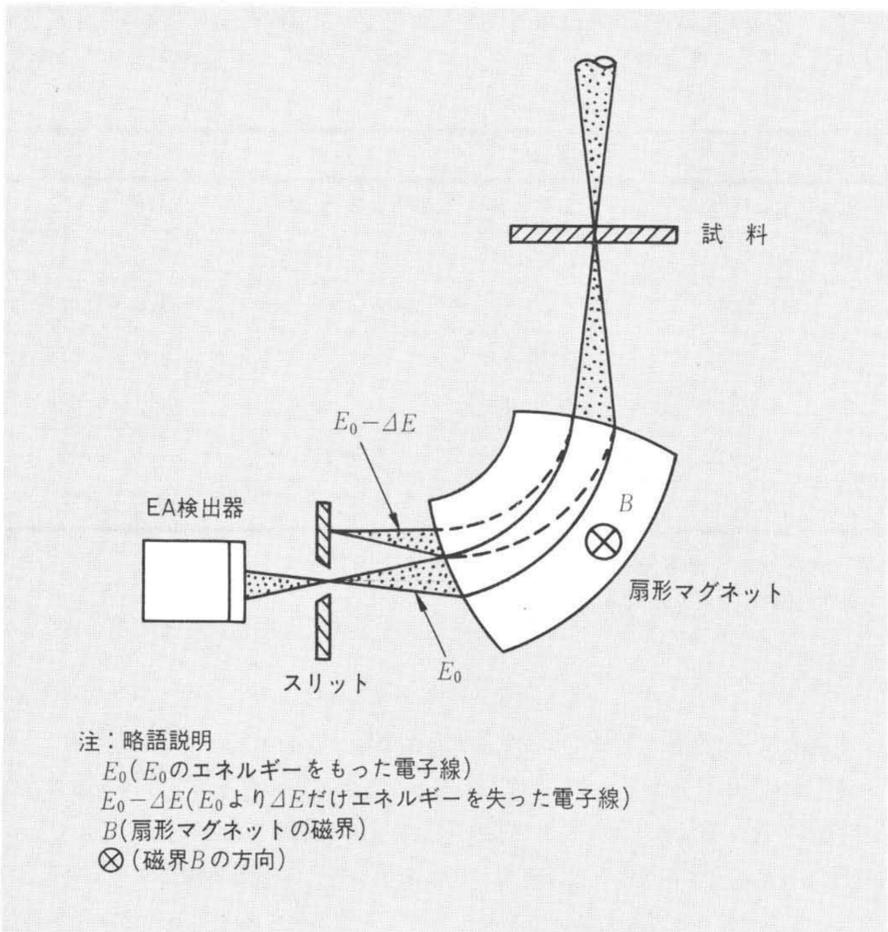


図12 EAの原理説明図 試料を透過した電子線は、扇形マグネットの磁界により、そのエネルギーに応じた曲率で曲げられる。

ウで低エネルギーのX線が吸収されてしまうことから、原子番号10(Ne)以下の軽元素の分析がほとんど不可能である。

一方、EAは信号の検出効率が良く、特に軽元素の分析に有利であり、エネルギー分解能が数電子ボルトと高いため、原子間結合状態の解析も可能であるなどの特長をもっている。H-600形にEAを取り付けて分析電子顕微鏡としての能力拡大を図った。これにより、 $^3\text{Li}$ から $^{92}\text{U}$ までの元素分析が可能となった。

図12にEAの原理を示す。マグネットは扇形マグネットを使用している。試料を透過した電子線はマグネット内の磁界Bで偏向されるが、その偏向軌道は電子線のエネルギーによって異なるので、スリット面上に試料を透過した電子線エネルギーのスペクトルが現われる。このスペクトルはマグネットの磁界を徐々に変化させることにより、電子線検出器の出力として取り出される。

エネルギー分解能、感度はスリット面上での電子線の収束の良否で決まる。

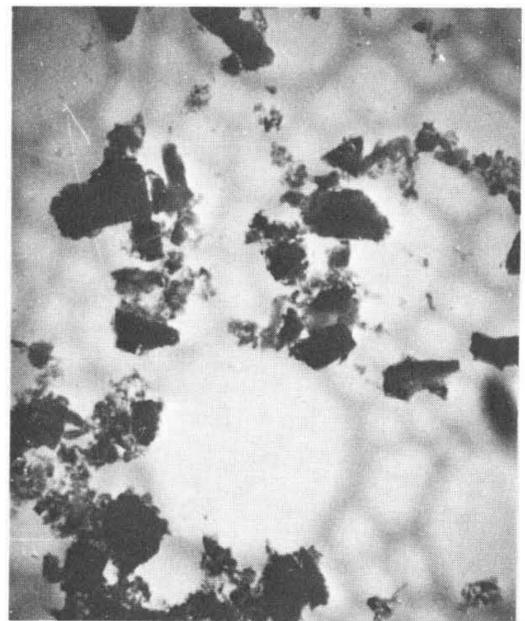
スリット面上での電子線の収束性を高めるため、数値計算<sup>4)</sup>によりマグネット形状を決定した。マグネットの曲率半径は132mmである。装置はカメラ室下部に取り付けられている(図1参照)。エネルギー分解能は3eVを得ている。

なお、マグネットに電子線を入射させて元素分析を行なう場合と、STEM検出器に電子線を入射させて試料の分析位置を探す場合との切換えは、中間レンズの下に設けた偏向コイルで行なうので操作は簡単である(図2参照)。

図13はフッ化リチウムを分析したもので、EDXでは検出不可能な、Li, F, Cのピークが明瞭に検出されている。

## 8 結 言

総合分析電子顕微鏡としてのH-600形の諸特性について紹介した。分析電子顕微鏡と言っても、TEMの基本性能を保持することは必要なことである。多様な操作を単純化するため



×5,000

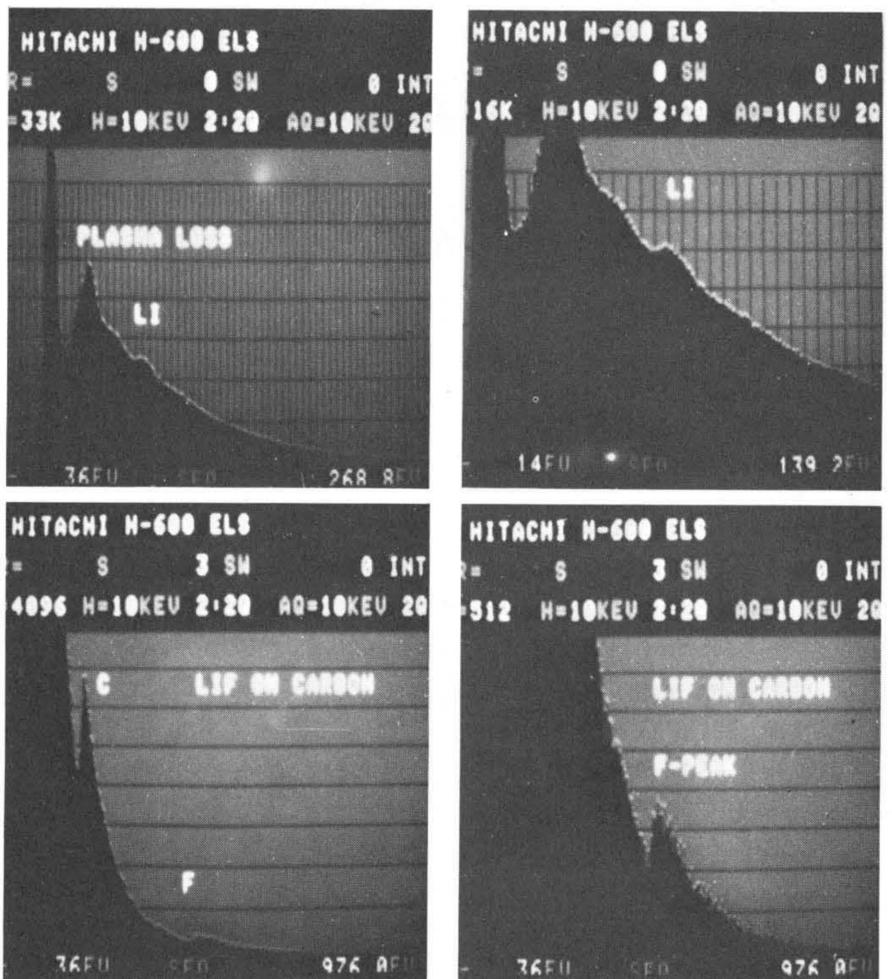


図13 フッ化リチウムのEA分析例 上は分析した試料のSTEM像であり、下は電子線エネルギーのスペクトルである。(加速電圧100kV)。Li, F, Cのピークが検出されている。

マイクロコンピュータを内蔵させたが、高真空の鏡体構造とともに、今後の電子顕微鏡の取るべき方向と考える。

本機は日立製作所の研究所及び工場の共同研究の結果完成されたもので、完成までに多数各位の御協力を得た。ここに改めて謝意を表わす次第である。

## 参考文献

- 1) M. Futamoto, et al. : "Thermionic emission properties of a single-crystal  $\text{LaB}_6$  cathode", J. Appl. Phys. 51, 3869 (1980)
- 2) O.C. Wells, : "Scanning Electron Microscopy" (1974) McGraw-Hill Book Company
- 3) G. Cliff, G. W. Lorimer, J. Microscopy 103, 203 (1975)
- 4) S. Nomura, et al. : "Microanalysis of Energy Loss Spectrometry Using a Field Emission STEM", J. Electron Microsc., 26, 277 (1977)