

.....  
解 説 (3)  
.....

## 超高分解能 1300 kV 電子顕微鏡の開発とその応用

(シリコンの原子像及びジルコニア中の酸素原子の観察)

松井良夫・堀内繁雄・北見喜三・横山政人・板東義雄・末原 茂・松井 功\*・勝田禎二\*

〒305 つくば市並木 1-1 無機材質研究所  
\* 〒912 勝田市市毛 882 日立製作所那珂工場

(1991 年 2 月 26 日 受理)

### Development of Ultra-High-Resolution 1300 kV Electron Microscope and Its Applications to Material Research

(Observations of Atom Image of Silicon and Oxygen Image of Zirconia)

Yoshio MATSUI, Shigeo HORIUCHI, Yoshizo KITAMI, Masato YOKOYAMA.  
Yoshio BANDO, Shigeru SUEHARA, Isao MATSUI\* and Teiji KATSUTA\*

National Institute for Research in Inorganic Materials  
1-1, Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305  
\* Hitachi Ltd., Naka Works  
882, Ichige, Katsuta-shi, Ibaraki 312

(Received February 26, 1991)

点分解能 0.1 nm (1 Å) と世界最高性能を有する超高分解能・超高压電子顕微鏡の試作を行なった。最高加速電圧として 1300 kV を採用し、2 重タンク方式により高い加速電圧安定性を実現した。対物レンズ等の設計では最新のコンピューター設計技術が駆使された結果、球面収差係数 ( $C_s$ ) を 1.85 mm (1300 kV で) と極めて低くすることに成功した。本装置を用いて金の 0.07 nm (0.7 Å) 格子像の撮影に成功した。またシリコンの [110] 原子配列像、即ち個々のシリコン原子が黒点として観察される高分解能電顕像の撮影に初めて成功した。更にジルコニア ( $ZrO_2$ ) 中のジルコニウム原子と共に、従来は観察が困難であった酸素原子を弱い黒点として撮影することにも初めて成功した。この様に酸素を始めとする軽元素の配列を、高分解能電顕像で直接観察できる展望が得られたことで、高温超伝導酸化物を始めとする各種無機材料の構造研究が、今後大きく進展するものと期待される。

#### 1. はじめに

透過型電子顕微鏡により結晶中の原子配列を直接観察する“高分解能電子顕微鏡法”(High-Resolution Transmission Electron Microscopy; HRTEM 法) は、1960 年代後半から急速に発展し、20 年余りを経た今日では、各種材料の最も有効な構造解析手法の一つとして定着した<sup>1-3)</sup>。当初せいぜい 0.4~0.5 nm (4~5 Å) であった装置の分解能は製作メーカーの努力により目覚ましく向上し、最近では加速電圧が 300~400 kV の市販の高分解能専用装置で 0.17~0.18 nm の高分解能が容易に得られるようになった。また 1000 kV 級の超高压電子顕微

鏡では既に 0.15 nm の超高分解能も実現されている<sup>4)</sup>。こうした高い分解能のもとで、多くの無機化合物の金属元素位置を個々の黒点として直接観察することが可能となった<sup>1-3)</sup>。これに対して酸素等の軽元素原子は像コントラストが極めて弱く、しかも通常 0.15~0.2 nm 離れた金属原子の強いコントラストの影響をもろに受けるため、最新の装置をもってしても酸素原子を直接観察するのは困難である。我々は高分解能電顕像で酸素原子を直接観察するための理論的な条件を見いだすため、様々な酸化物結晶を想定して電顕像のコンピューターシミュレーションを行なった。例えば図 1 に示すイットリウム系超伝導体 ( $YBa_2Cu_3O_9$ ) の構造<sup>5)</sup>を、[CuO] 一次元鎖

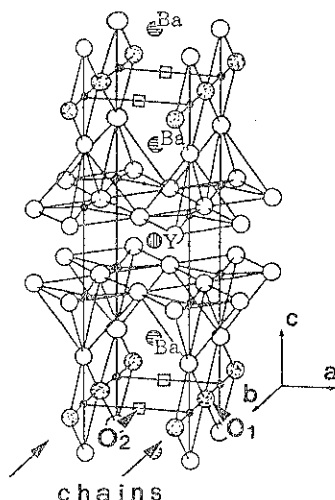


図1 YBCO系高温超伝導体の結晶構造。小さな黒丸が銅(Cu)、大きな白丸が酸素である。[CuO]一次元鎖(chains)上の酸素(O<sub>1</sub>:図では点付きの丸)は占有率約0.6で、もう一つの酸素位置(O<sub>2</sub>:図では□)は占有率ほとんど0である。

(chains)に垂直なa軸方向並びに平行なb軸方向にそれぞれ投影した場合の高分解能電顕像を、分解能0.1nmを仮定してコンピューターシミュレーションした結果を図2(a)と(b)に示す。バリウム面に挟まれた[CuO]一次元鎖上の酸素位置(O<sub>1</sub>とO<sub>2</sub>)の占有率の差異(矢印で示す)が電顕像コントラストとして明瞭に識別されるであろうというのがこの計算の結果である。同様の計算結果は他の研究グループからも報告されている<sup>6)</sup>。この様に電子顕微鏡の点分解能を0.1nm(1Å)まで向上させることが出来れば、セラミックス材料中の酸素位置の観察が可能になるであろうと期待された。

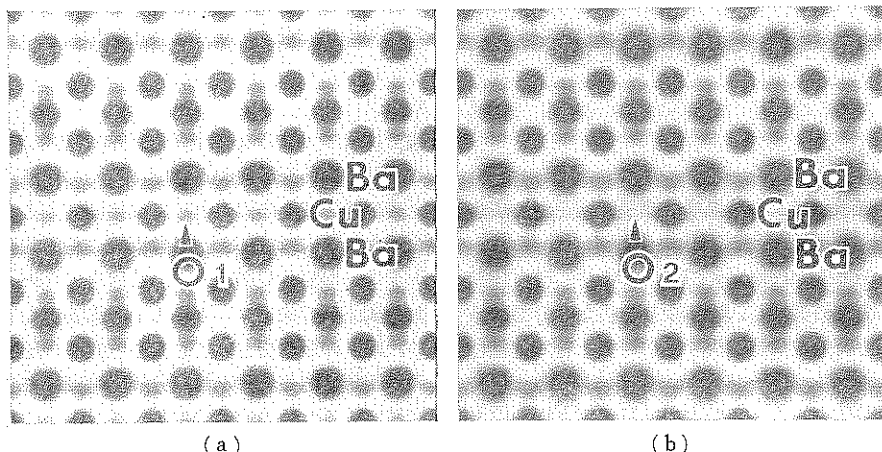


図2 YBCO系超伝導体の(a)a軸投影並びに(b)b軸投影の高分解能電顕像を、分解能を0.1nmと仮定してコンピューターシミュレーションしたもの。占有率0.6のO<sub>1</sub>位置は弱いコントラストを呈するが、占有率ほとんど0のO<sub>2</sub>位置はコントラストを呈しない。

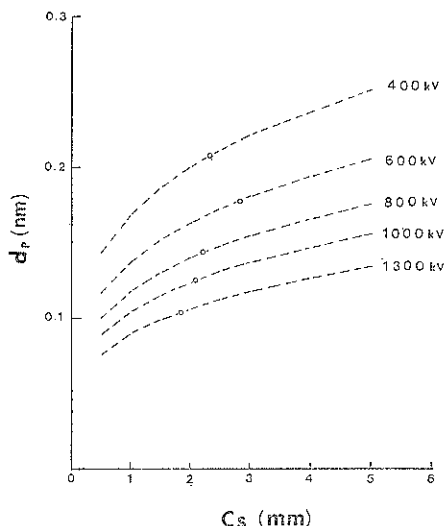


図3 各加速電圧における分解能( $d_p$ )と球面収差係数( $C_s$ )の関係。丸印は今回H-1500電顕で実現された $C_s$ と分解能値を示す。

さて良く知られているように、高分解能電子顕微鏡法による結晶構造像の分解能(いわゆる点分解能)は、

$$d_p = 0.65 C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (1)$$

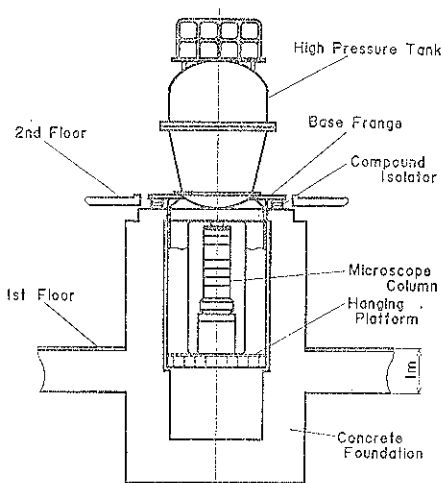
で与えられる。ここで $C_s$ は対物レンズの球面収差係数で一般にmmのオーダーである。 $\lambda$ は入射電子線の波長であり、加速電圧を上げて高速にする程波長は短くなる。(1)式による分解能値 $d_p$ を400~1300kVの間の各加速電圧に対してプロットしたのが図3である<sup>7)</sup>。現在の技術レベルにて実現可能な $C_s$ の値を考慮すると、市販の中型装置(300~400kV)では0.1nmという超高分解能を得るのは事実上不可能と判断される。また1000kVにおいても0.1nmの分解能を得る為には $C_s$ を

1 mm 以下に抑える必要があるがこれも現時点では困難と判断された。こうした事情から現時点で 0.1 nm の点分解能を実現するためには、1300 kV 前後の加速電圧を採用し、 $C_s$  を 1.5~2 mm に抑えるのが最も現実的なアプローチであると考えられた。我々はこうした認識に基づき、分解能 0.1 nm (1 Å) の実現を目指して新しい 1300 kV 電子顕微鏡 (日立: H-1500 型) の開発を行なった<sup>7-9)</sup>。無機材研には 1976 年に建設された、分解能約 0.2 nm (2 Å) の 1 号機<sup>10)</sup>があるが、今回の装置はその分解能を約 2 倍向上させることを目的とした訳である。本稿ではこの新しい装置の概要とこれまで得られたジルコニアやシリコン等のデータを紹介したい。

## 2. 装置の概要

### 2.1 吊り下げ除震機構

超高圧電子顕微鏡の様な大型装置を安定に保持し、しかも外部震動の鏡体への伝播を抑えて原子レベルの電顕像を撮影するためには、極めて優れた除震システムが必要である。本装置は従来の日立製超高圧電顕と同様の“吊り下げ除震方式”を採用しているが多くの点で改良がなされている (図 4)。電顕本体は大まかには上部の高圧部と下部の鏡筒部からなるが、両者を分けるベースフランジが装置全体の重心位置となる。ベースフランジはコンクリートのフレームワークにより支えられ、ベースフランジとコンクリートフレームの間には、特殊な複合材質で作られた震動吸収体 (compound isolator) が置かれている。レンズ系鏡筒はベースフランジから吊り下げ



VIBRATION-PROOF CONSTRUCTION OF THE ULTRA-HIGH-RESOLUTION HVEM (H-1500)

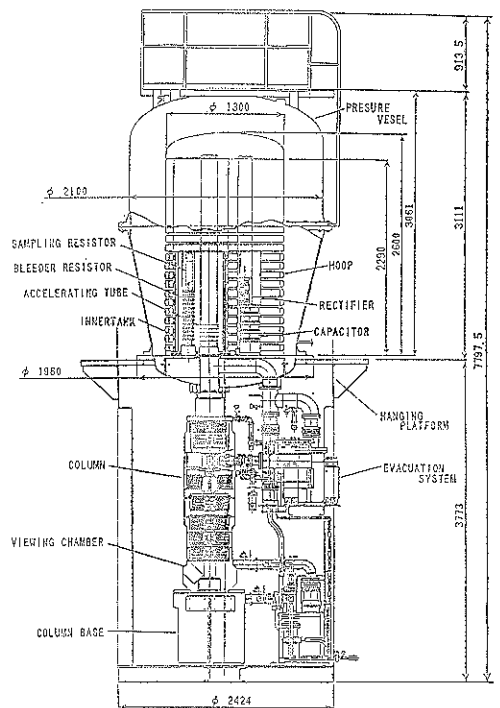
図 4 吊り下げ除震システムの模式的図。電顕の全重量はコンクリート基礎 (concrete foundation) 上の震動吸収体 (compound isolator) によって支えられる。

られた除震台 (hanging platform) に乗っている。電顕の全重量を支えるコンクリートフレームワークは、床のコンクリート基礎をそのまま柱状に立ち上げたもので、極めてがっしりした構造になっている。また床の基礎は 1 m 厚みのコンクリートからなっており、この様な強固な除震機構により外部震動の鏡体への影響はほぼ完璧に除去されている。

### 2.2 電顕本体

#### a. 高圧系

本電子顕微鏡の模式的断面図を図 5 に示す。図の上部の高圧系 (高圧発生部、電子銃部、加速管部等) を収めた高圧タンク内部の絶縁ガスとして、従来はフロン系ガスが使用されてきたが、新しい装置では環境汚染問題のない  $\text{SF}_6$  (六フッ化硫黄) が用いられている。また高圧部の内部では、直流部分 (主に加速管) をインナータンクで囲み、交流部分 (主に高圧発生部) から電気磁氣的にシールドしている。この二重タンク方式は阪大と日立の共同研究で発案され、我々の装置で初めて実施されたものである。最高使用電圧は 1300 kV であるが、電圧安定化のため 1500 kV まで印加可能である (これが装置名を H-1500 と名付けた理由である)。加速 1300 kV での高圧安定度はおよそ  $5 \times 10^{-7}/\text{min}$  である。電子銃に



SECTIONAL VIEW OF THE ULTRA-HIGH-RESOLUTION HVEM (H-1500)

図 5 H-1500 型電子顕微鏡の模式的断面構造。

は単結晶 LaB<sub>6</sub> が用いられている。超高圧電顕における LaB<sub>6</sub> 使用の問題点として、電子銃からのイオン照射による試料損傷があるが、これを避けるため加速管直下で電子線経路を意識的にずらし、この際ほぼ直進するイオンビームをトラップし、電子線のみがレンズ系に入るよう設計されている。

### b. レンズ系

図5下部のレンズ系は、照射系2段、結像系5段の計7段からなる。分解能に最も重要な影響を与える対物レンズの球面収差係数はビーム傾斜法により実測されたが、1300 kV において 1.85 mm, 1000 kV で 2.07 mm である。色収差係数 ( $C_c$ ) は試料位置を上下させた時のフォーカス変化を補償するのに要する加速電圧・対物レンズ電流の変化量から求めたが、1300 kV にて 3.4 mm の値を得た。対物レンズ電流の安定度は  $2 \times 10^{-6}/\text{min}$  である。また標準的な撮影条件での入射ビーム開き角は約 3 mrad である。結晶構造を近似的に反映する高分解能電顕像を撮影するためのフォーカス条件 (いわゆるシェルトツァー条件) は、

$$\Delta f \approx 1.1 \sqrt{C_c \cdot \lambda} \quad (2)$$

で与えられるが、本電顕では約 43 nm (アンダーフォーカス) となる。これらの条件のもとでのコントラスト伝達関数 (CTF: Contrast Transfer Function)

$$\text{CTF}(\alpha) = \sin(2\pi/\lambda) \{-0.25 C_s \alpha^4 + 0.5 \Delta f \alpha^2\} \quad (3)$$

を  $1/d (= \lambda/\alpha)$  に対してプロットしたのが図6である。ここで CTF カーブが最初にゼロとなる点 (first zero, 矢印) に対応する  $d$  値を一般に点分解能 ( $d_p$ ) と定義すると、本電顕の点分解能として 1300 kV にて約 0.104 nm (1.04 Å) の値が得られたことになる。他の加速電圧も含めて実際に達成された  $C_s$  と分解能の値を図3に丸印で示してある。点分解能の値は最終的には薄い非晶質薄膜の高分解能電顕像を光回折することによって初めて定量的に確認されるべきであるが、現在その作業を実施中である。対物レンズ単独の倍率は約 50 倍で、対物レ

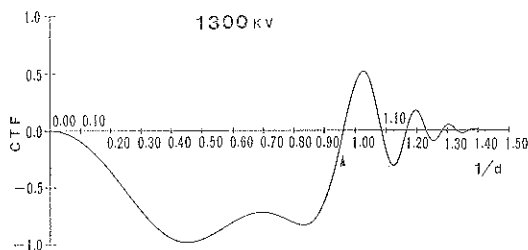


図6 H-1500 電顕の 1300 kV における位相伝達関数 (CTF)。  $C_s = 1.85 \text{ mm}$ ,  $\Delta f = 43 \text{ nm}$  等の条件を仮定。ただし横軸は  $\text{\AA}^{-1}$  でプロットしている。

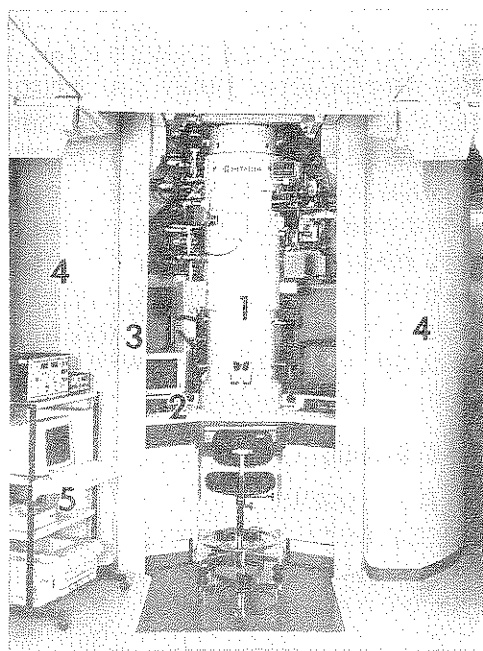


図7 H-1500 電顕外観写真。1: レンズ系統筒, 2: 操作パネル, 3: 吊り下げ除震台, 4: コンクリート基礎柱, 5: PEELS データ処理コンピューター。

ンズ以降のレンズ系を含めた最高倍率は 150 万倍 (蛍光板上) である。なお標準の試料ホルダーはトップエントリー方式で傾斜角度は  $\pm 25^\circ$  である。オプションとしてサイドエントリー方式の試料冷却ホルダーが、液体窒素用並びに液体ヘリウム用の 2 組用意されている。対物レンズのポールピースはトップ、サイド両方式に共通である。なお参考のため図7にレンズ系統筒部近傍の外観写真を示す。1 はレンズ系統筒部, 2 は操作部, 3 は吊り下げ除震台, 4 は基礎コンクリート柱, 5 は後述の PEELS データ解析用コンピューター (マッキントッシュ IICi) である。

真空系に関しては、本電子顕微鏡は完全オイルフリーの超高真空排気系を有している。主排気装置は、高圧系 (加速管) はスパッタイオンポンプ (SIP), レンズ系はターボ分子ポンプ (TMP) で、これにより試料近傍で  $5 \times 10^{-8} \text{ Torr}$  という超高真空が実現され、観察過程での試料汚染はほとんど見られない。試料筒の予備排気等も全てターボ分子ポンプが用いられている。

### 2.3 付属装置

#### a. TV 観察システムと画像処理システム

高分解能電顕像の TV 観察システム (Gatan 社) は、最終電顕像を YAG (Ce) 蛍光体で光に変換し、これをファイバーオプティックスと CCD カメラを通じて、

CRT 上に約 20 倍で表示するものである。従って CRT 上での電顕像の最高倍率は、約 3000 万倍 ( $150 \text{ 万} \times 20$ ) となり、これは  $0.1 \text{ nm}$  ( $1 \text{ \AA}$ ) を  $3 \text{ mm}$  まで拡大することに相当する。テレビカメラからのビデオシグナルは、オンラインで画像処理コンピューター (アポロ: DN-3500) にて処理することができる。画像処理のソフトとしては英国ケンブリッジ大学の W. O. Saxton が開発した “Semper 6”<sup>11)</sup> が採用されている。また高分解能電顕像のシミュレーションソフトとして、米国ノースウェスタン大学の L. D. Marks 等が開発した “Numis” が搭載されているが、無機材研で開発したシミュレーションソフト “Cihrttem” の移植も早急に実施する予定である。先に図 2 に示した YBCO 系超伝導体のシミュレーションも “Numis” により行なわれた。

#### b. パラレル型 EELS 装置 (PEELS)

本電子顕微鏡には分析機能として、米国 Gatan 社が開発したパラレル型電子エネルギー分光装置 (PEELS: Type-680) が搭載されている<sup>12)</sup>。パラレル型 EELS 装置は従来のシリアル型に比較して、短時間でスペクトルが得られる等多くの利点を有し、最近普及が著しいが、超高圧電顕に搭載されたのは我々の装置が初めてである。周知の通り EELS は軽元素分析、電子構造の解析等の有用な情報を得ることができるが、試料の厚みに極めて敏感で、厚い試料からは良いデータを得ることが難しい。入射電子線のエネルギーを高めることは、厚い試料から EELS データを得る上で極めて有効であると期待される。図 8 に今回製作された PEELS 装置の模式図を示す。セクター型マグネットで電子線をエネルギー分光し、四重極子レンズで分散を高めた上で、これを

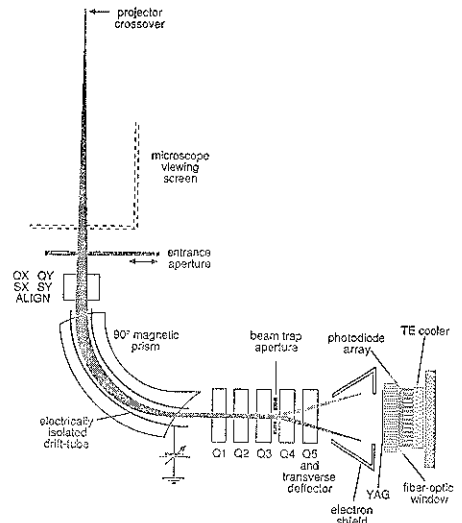


図 8 超高圧電顕専用のパラレル型 EELS (Gatan: 680) の模式図。

YAG 蛍光体で光に変換し、ファイバーオプティックスで最終的に光半導体 (photodiode array) で検出される。超高圧電顕に PEELS を搭載する上で問題となるのは、①加速電圧が高いため従来の構成では充分なスペクトル分散が得られない、② YAG 蛍光体やファイバーオプティックス部の電子線損傷が顕著になる等の点である。今回開発された超高圧電顕用 PEELS では、

- (1) 四重極子レンズの数を従来の 3 段から 5 段に増やした (図の Q1~Q5)
- (2) YAG 蛍光体やファイバーオプティックスの部分が高速電子線の照射 (特にゼロロスピーク)

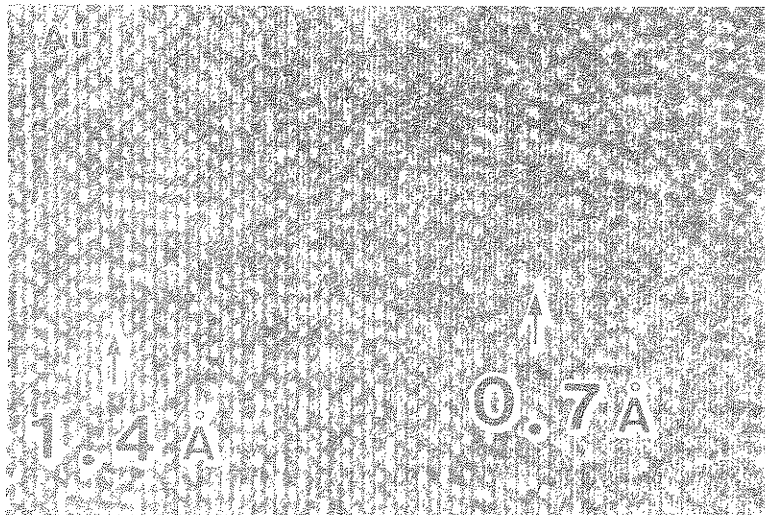


図 9 金の (220) 格子像 (左側:  $0.14 \text{ nm}$ ) 及び (440) 格子像 (右側:  $0.07 \text{ nm}$ )。後者は正確には 220 回折波同志の干渉に起因する 2 分の 1 周期像である。

による損傷を受けないよう各部の材質等を変更した。

等によりこれらの問題の解決を試みている。なお TV 顕像モードと PEELS 測定モードの切り替えはビーム傾斜によって瞬時に行なう事が可能である。

### 3. 高分解能電顕像の一例

#### 3.1 金の 0.07 nm 格子像

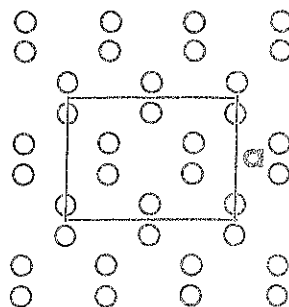
試料厚みやフォーカス等の撮影条件を緩やかにして、その装置としてぎりぎり分解視できる格子面間隔の値を“格子分解能”と呼び、結晶構造像撮影条件下での分解能（点分解能）とは区別される。一般に格子分解能の値は電子顕微鏡装置の機械的、電気的安定性の目安となり、点分解能より小さな値となる。図 9 の右半分領域には本電顕で撮影された、0.07 nm ( $0.7 \text{ \AA}$ ) 格子像、即ち金の (440) 格子像が示されている<sup>8)</sup>。この格子像は二つの 220 反射同志の干渉によるいわゆる“2 分の 1 周期像”であり、元の結晶構造との一対一対応はないものの、本電顕の極めて安定した力を反映している。この像から本電顕は少なくとも 0.07 nm ( $0.7 \text{ \AA}$ ) の格子分解能を有するといえることができる。

#### 3.2 シリコンの原子像

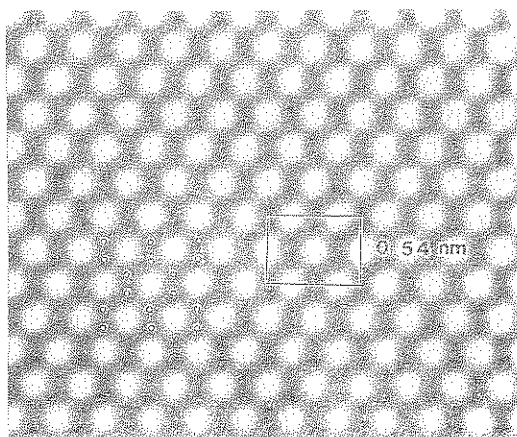
周知の様にシリコンはダイヤモンド型結晶構造を有する。これを [110] 方向から投影したのが図 10(a) である。縦方向の最近接のシリコン原子間の距離は約 0.134 nm となる。従来の透過型電顕では点分解能がこの数字より悪かったため、シリコン原子の位置を個々の黒点として観察することは不可能であった。そこで従来は少し厚い試料を用いて、シェルツァー条件以上のアンダーフォーカスで写真を撮ることにより、シリコン原子位置が白い点として写るような、即ち白黒逆転した高分解能電顕像を観察していた<sup>13,14)</sup>。これに対して本電顕では図 10(b) に示すように、シリコン原子位置を個々の黒点として観察することができる。隣り合う 2 つのシリコン原子は互に完璧には分離されず、ダンベル状のコントラストを呈しているが、これは図 10(c) のコンピューターシミュレーションの結果（アポロ DN 3500 およびシミュレーションソフト “Numis” による）と良く一致した<sup>3)</sup>。

#### 3.3 ジルコニアにおける酸素原子の観察

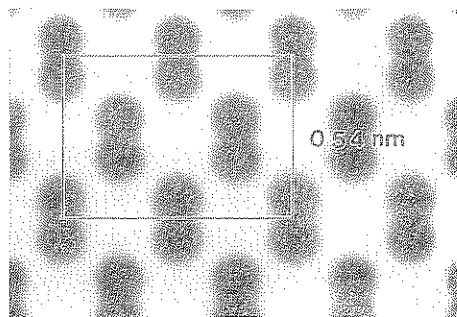
先に述べた様に、本電顕の建設目的の一つは、各種セラミックス材料における酸素原子位置を直接観察することにあつた。勿論第一の目標は高温超伝導酸化物中の酸素原子位置の観察であるが、我々はその前段階として、酸化ジルコニウム（ジルコニア）中の酸素原子の観察を試みた。試料は東ソー（株）製の立方晶ジルコニアで、安



(a)



(b)



(c)

図 10 シリコン結晶の (a) [110] 投影図、(b) 高分解能電顕像 (1300 kV) 及び (c) 試料厚みを約 2 nm と仮定した場合のコンピューターシミュレーション像。最近接のシリコン原子のペアがダンベル状に観察される。

定化のためイットリウムが数%添加されている。本試料をテストサンプルとした理由は、構造が比較的単純で、酸素観察の成否の判定が容易であると考えられたためである。図 11(a) に結晶構造の c 軸投影図を示す。4 つのジルコニウムの作る正方形の中心に酸素原子があり、投影方向に酸素はジルコニウムの倍の密度で並んでい

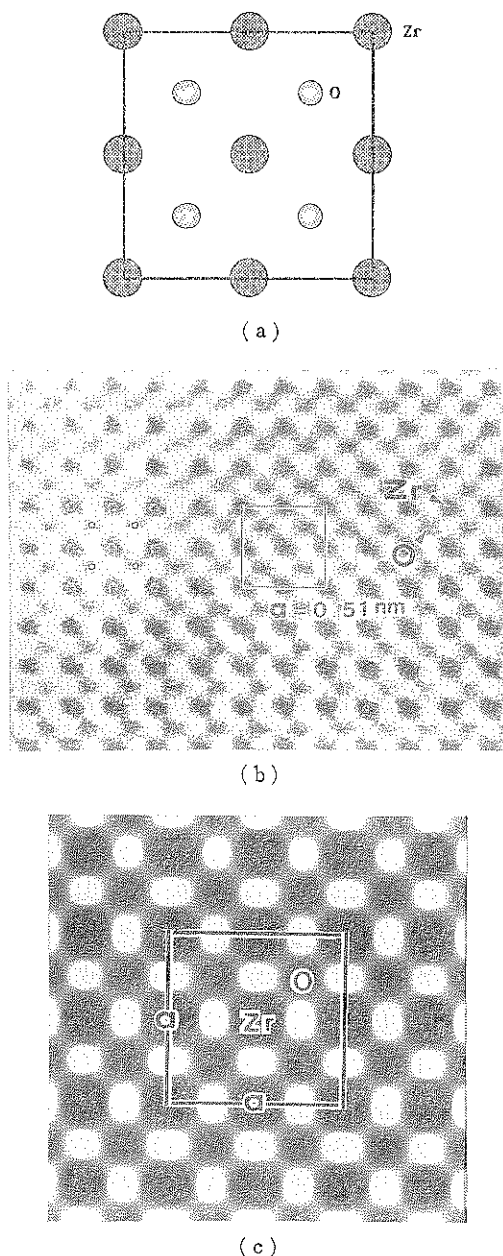


図 11 ジルコニアの (a) 結晶構造  $a=0.51$  nm, (b) 高分解能電顕像 (1000 kV) 及び (c) 試料厚みを約 2 nm と仮定した場合のコンピューターシミュレーション像。

る。最近接のジルコニウムと酸素の水平距離は約 0.17 nm である。図 11(b) に本電子顕微鏡で撮影された高分解能電顕像 (1000 kV) を示す。強い黒点及び弱い黒点の規則的配列が観察されるが、これは各々ジルコニウムと酸素原子の位置に対応していると解釈される。これを確認するために、計算機による電顕像のシミュレーションを行なったのが図 11(c) である。この計算も新超高圧電顕に付属の高速画像処理システム (アポロ DN3500 及びソフトウェア “Numis”) でなされたものであるが、電顕像との良い一致が見られた<sup>9)</sup>。

#### 4. おわりに

これまでに述べてきた様に、新しい超高分解能超高圧電顕を用いることによって、各種セラミックス材料の酸素並びにその他の軽元素位置を、高分解能電顕法により直接観察できることが原理的に示されたことになる。その後我々は高温超伝導体の酸素位置の観察に着手しているが、一般に高温超伝導体は 1300 kV という高速電子線の基では照射損傷 (ダメージ) が顕著で、従って図 2 の YBCO の写真に対応する電顕像はまだ得られていないのが現状である。今後は 1300 kV 電子像の照射効果を如何に抑えて、酸素等の軽元素の観察を行なうかが課題であろう。

#### 文 献

- 1) 松井良夫: 表面科学 **10**, 719 (1989).
- 2) 松井良夫: “薄膜材料の測定・評価” (技術情報協会 1991) p. 216.
- 3) 松井良夫: エレクトロニクス・セラミクス **1**, 5 (1987).
- 4) R. Gronsky and G. Thomas: JEOL NEWS **22 E**, 2 (1984).
- 5) 泉富士夫, 中井 泉: 日本結晶学会誌 **29**, 365 (1987).
- 6) 遠藤久満, 大島清志, 志水隆一: 電子顕微鏡 **24**, 143 (1989).
- 7) Y. Matsui, S. Horiuchi, Y. Kitami, M. Yokoyama, Y. Bando, S. Suehara, I. Matsui and T. Katsuta: Ultramicroscopy 印刷中.
- 8) Y. Matsui, S. Horiuchi, Y. Kitami, M. Yokoyama, Y. Bando, S. Suehara, I. Matsui and T. Katsuta: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L64 (1991).
- 9) S. Horiuchi, Y. Matsui, Y. Kitami, M. Yokoyama, S. Suehara, X.J. Wu, I. Matsui and T. Katsuta: Ultramicroscopy 印刷中.
- 10) S. Horiuchi, Y. Matsui, Y. Bando, Y. Kitami and M. Yokoyama: J. Electron Microsc. **27**, 39 (1978).
- 11) W.O. Saxton, T.J. Pitt and M. Horner: Ultramicroscopy **4**, 343 (1979).
- 12) O.L. Krivanek, C.C. Ahn and R.B. Keeney: Ultramicroscopy **22**, 103 (1987).
- 13) K. Izui, A. Furuno, T. Nishida and H. Ohtu: Chem. Scripta **14**, 99 (1979).
- 14) J.L. Hutchison, G.R. Antis, C.J. Humphreys and A. Ourmazd: Inst. Phys. Conf. Ser. No **61**, 357 (1981).