

HITACHI
Inspire the Next

SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

SEPTEMBER 2015

Vol. **58** No.2

September 2015
Vol.58 No.2

5005

«Column

ヘリンボーン模様と高分解能電子顕微鏡像

中村 吉男

5008

«S.I.Report

連続切片SEM法

甲賀 大輔

5015

ニッケルバーコードナノワイヤーの作製とSU9000によるキャラクタリゼーション

藤ヶ谷 剛彦

5021

原子分解能・ホログラフィー電子顕微鏡

品田 博之

5027

各種顕微鏡法によるSiC上グラフェンの観察

永瀬 雅夫

5035

ナノ材料の産業利用を支える計測ソリューション コンソーシアムの設立とAFMの役割

時崎 高志

5040

RoHS指令などの製品含有化学物質規制と管理物質の分析方法

大津 聡

«技術解説

5050

IM4000形イオンミリング装置の新機能紹介

上野 敦史 黒田 靖 伊藤 寛征

5053

日立卓上顕微鏡 Miniscope[®] TM3030Plusの特長と応用

西村 雅子 市川 薫 安島 雅彦

5059

日立高速液体クロマトグラフ用 Chromaster 5610質量検出器(MS Detector)の紹介

豊崎 耕作

5064

走査型プローブ顕微鏡用ステーション AFM5000II

蓮村 聡

5068

蛍光X線膜厚計 FT150シリーズ

高橋 春男

5072

高分解能ICP発光分光分析装置 PS3500DDIIの紹介

添田 直希

5076

平沼全有機炭素測定装置 TOC-2350の紹介

栗田 誠也

«TOPICS

5080

大気圧下で観察可能な試料-隔膜非接触型卓上大気圧SEM

佐藤 賢一

5081

電子線ホログラフィーを用いたイオン液体の帯電特性評価

白井 学

«New Products

5082

L-Shape[®] FIB-SEM三次元解析装置 NX9000

コロナ吸光グレーティングマイクロプレートリーダー SH-1300Lab

CCDマルチ ICP発光分光分析装置 SPECTRO ARCOS[®]

飛行時間型2次イオン質量分析装置 ION-TOF社 TOF-SIMS⁵

低エネルギーイオン散乱分光装置 (LEIS) ION-TOF社 Qtac¹⁰⁰

ヘリンボーン模様と 高分解能電子顕微鏡像

Herring bone pattern and high resolution TEM images



東京工業大学
大学院理工学研究科
材料工学専攻
教授

中村 吉男

ヘリン（グ）ボーン模様ってご存知ですか？ 名前は知らなくとも柄は見たことがありますよね。図1はヘリンボーン布生地の写真見本です。ウール地のジャケット、コートなどでよく使われていますね。Herring はニシン，bone は骨ということで，魚を開いた時の骨の模様がその語源です。への字やV字など折れ曲がりの角度と間隔，大きさが模様としての印象が変わります。図1の写真をまっすぐにみると，右上がりと右下がりの部分は同じ模様で向きだけ違うので，コントラストの違いは見られませんが，斜めから見るとその向きに沿った斜面だけが強調され，濃淡のあるストライプに見えます。このようにちょっとした光の当て方・見方で絵柄が変わって見えるのがヘリンボーン模様の特徴です。ちなみにですが，この模様を90度回転させて縞を横にしてみると，同じ平面にあるにもかかわらず高さが違って見えたり，周辺が浮き上がったり見えたりします。ヘリンボーン模様はシンプルな模様にもかかわらず，見え方は意外と複雑です。服装・ファッションには全く縁がない私ですが，ヘリンボーン模様を見るたびに思うことがあります。



図1 ヘリンボーン模様の布生地

30年前の夏、私は博士論文を書いていました。主題は焼入れた炭素鋼を焼き戻していくときに出現する種々の状態、析出物の結晶構造と母相との関連性を電子回折・電子顕微鏡で解き明かしていくものでした。その中で、最終析出物であるセメンタイトと呼ばれる炭化物 (Fe_3C) にも触れておりました。図2は当時撮影したセメンタイト [100] 入射の高分解能電子顕微鏡像です。

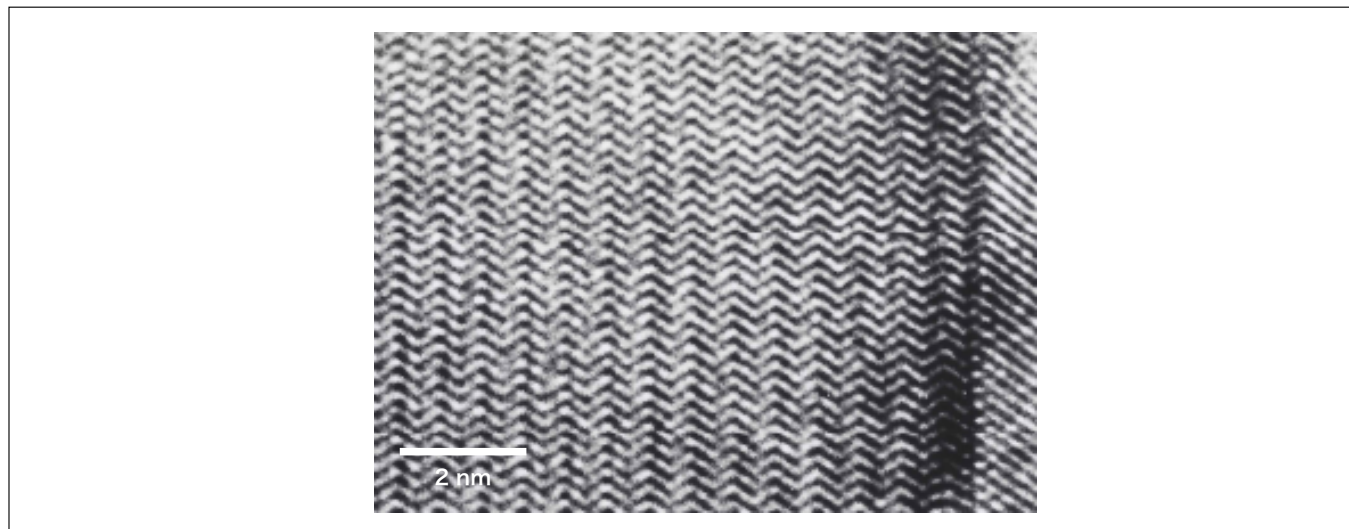


図2 セメンタイト Fe_3C [100]入射の高分解能電子顕微鏡像

薄い領域の右端で左右対称の”べ”の字模様が観察されています。この像（というかネガ）を見たとき、真っ先にヘリンボーン模様を思い出しました。よく似ているのです。しかし左右対称のヘリンボーン模様の像を得るのは大変でした。それは析出物であるがゆえ電解研磨で極薄の試料を得にくかったこと、もう一つは“遠回り反射”により禁制反射が出現し、実際像と違う対称性の像となってしまうからです。2回らせん軸や映進面を持つ結晶では、 l が奇数の $00l$ 反射は禁制でたとえ多重回折があっても強度を持たないのですが、晶帯軸から少しでもずれてしまうとたちまち強度を持ち、片側の斜面を強調したり等間隔であった右上がりや左上がり（または左下がりや右上がり）がペア化するなどの現象が起こります。このことを計算機シミュレーションにて再現し、論文としていました¹⁾。本来強度を持たないはずの禁制反射が強度を持つということは、撮影した高分解能電子顕微鏡像はもはや一致せず、撮影像失敗となる大きな要因でした。ヘリンボーン模様を見ると、ちょっとしたライティングや見る方向の違いで模様が変わって見えるのは、光も電子線も同じなのだと妙に感心したものでした。

学位取得をきっかけに炭素鋼の焼戻し過程の研究を自主卒業し、結晶の中の自然美を求め、論文で見た γ -黄銅の長周期規則構造の研究をしていました。 γ -黄銅の長周期規則構造の写真は今見ても幾何学的に美しく、またその自然の美には感動します。図3に Cu-Zn γ -黄銅に見られたストライプ状の1次元長周期構造と三角形タイル状の2次元長周期構造が共存した領域の電子顕微鏡を示します。

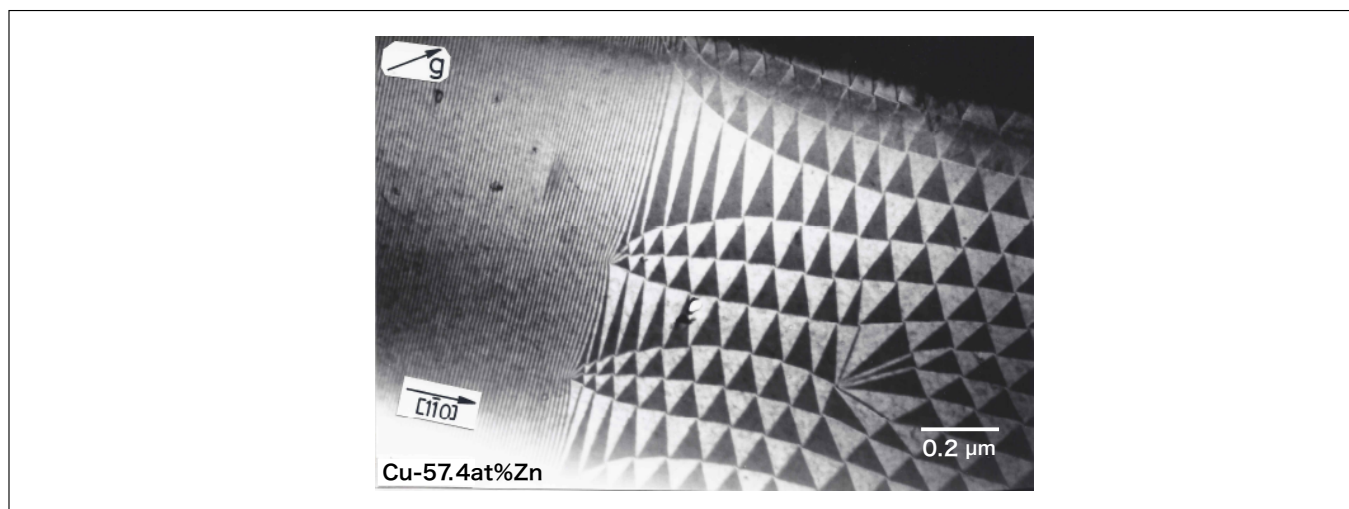


図3 Cu-Zn γ -黄銅に見られる2種の長周期構造

中心対称がないこの結晶に対し、電子線入射方向を立方晶の [111] 晶帯軸から意図的にはずし、ある反射をブラッグ条件にして撮影した暗視野像です。フリーデル則の破れを利用し極性の違いを濃淡で表現する手法です（中村が最初に見出したわけではなく、ただまねしただけです）。ストライプ状の 1 次元長周期構造は、当時高分解能電子顕微鏡を使って盛んに行われていた金属系の長周期規則構造と比べ 1 段階層の深く、そのストライプの界面は反転反位相境界（Inversion Anti-Phase Boundary, IAPB）と認識されていました。私も 1 次元長周期構造の高分解能電子顕微鏡像を撮影を試みましたが、なかなか納得いく写真が取れません。極性の違いと逆位相境界の特徴の 2 つがわかる像でなくてはなりません。図 4 はいつもより低い倍率で撮影し、（都合の良い場所を）あとから引き伸ばした γ -Cu-Al の 1 次元長周期規則構造の高分解能電子顕微鏡像です。

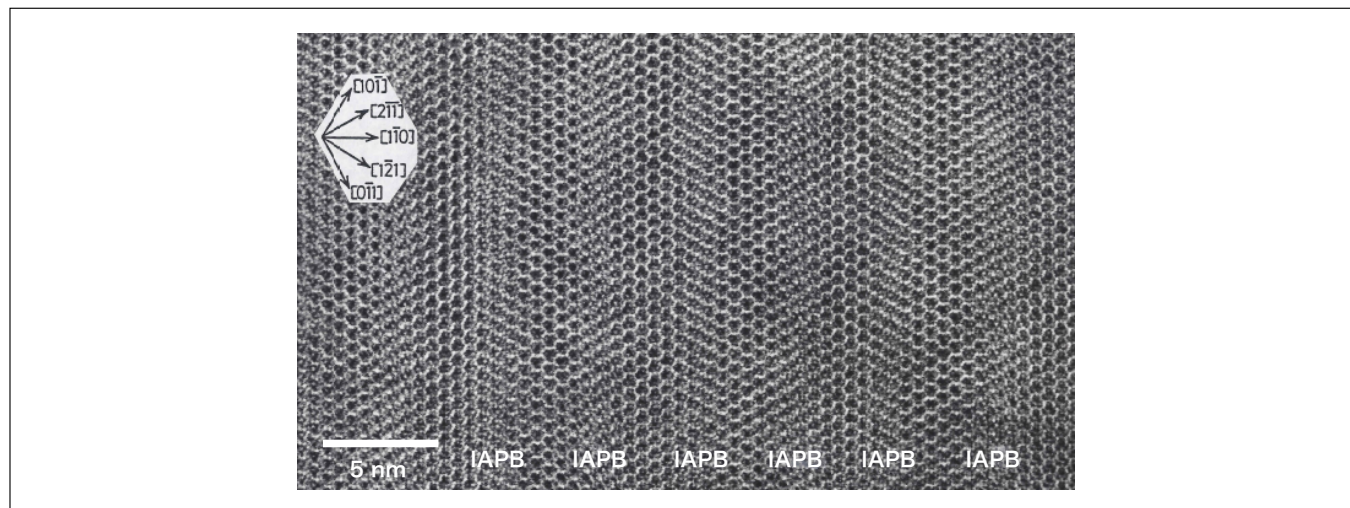


図4 Cu-Al系 γ -黄銅に見られる1次元長周期反転反位境界構造の高分解能電子顕微鏡像

3 回対称の六角形（上向きと下向き）の 2 種類があり、1つの領域には中心対称がないことがわかります。また IAPB と書かれた領域を境に向きが反転しているのがわかります。3 回対称の六角形を連ねていくと右上がりと左下がりを繰り返しています。これまたヘリンボーン模様になっています。単位胞が決まる結晶だけでなく、長周期構造にまでヘリンボーン模様が出てきたのにはびっくりしました。

長周期反転反位相境界構造という長い名前の構造ですが、これを的確に描写する電子顕微鏡像は図 4 だけかなあと勝手に思っており、私の若き日の宝物の 1 つです。

著者略歴

1980 年 東京工業大学工学部金属工学科卒
 1983 年 同大学院理工学研究科金属工学専攻博士後期課程中退 同大学工学部助手
 1992 年 同大学工学部 助教授
 2003 年 同大学大学院理工学研究科 教授

参考文献

1) *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21, L449-L451, (1982).

連続切片SEM法

Serial section scanning electron microscopy

旭川医科大学 解剖学講座
顕微解剖学分野 准教授

甲賀 大輔 (医学博士)

1. はじめに

近年、樹脂に包埋した標本の連続断層 SEM 像を 3D 再構築する手法が生体構造解析に応用され、脚光をあびている。これには、集束イオンビーム (FIB) を用いたブロック面観察法 (FIB/SEM)^{1, 2)} や、マイクロームを鏡体内に組み込んだ切削ブロック面観察法 (SBF/SEM)³⁾ などがある。また、超薄連続切片をガラスなどの硬い基板に載せ、SEM で観察した像を 3D 再構築する技法も報告されている^{4~7)}。連続切片 SEM 法 (または Array tomography) といわれるこの技法は、① TEM 連続切片観察法の高度なグリッド操作技術を必要とせず、容易に連続切片を回収することができる、② 広領域の標本観察が可能である、③ 観察した切片を何度でも再観察することができる、などの特長があり、様々な点で大きな可能性を秘めたイメージング技法である。本稿では、連続切片 SEM 法について紹介すると共に、ゴルジ装置の 3D 構造解析に応用したので紹介する。

2. 連続切片SEM試料作製法について

連続切片 SEM 法は、超薄連続切片を硬い基板に載せ、その切片像を SEM で取得する技法である (図1)。ここでは、この手法について順を追って解説する。

① 樹脂のトリミング

樹脂ブロックを両刃カミソリを用いて台形状にトリミングする。台形の上辺と下辺を平行にトリミングすることが連続切片をリボン状に作製する上で重要となる。最終的な台形のサイズは、目安として上辺 0.7 mm、下辺 1 mm、高さ 0.4 mm 以内になるように整形している。

② 連続切片のリボンの作製と整列

連続切片の切削には、ダイヤモンドナイフを用いている。連続切片のリボンの長さは、内径 7 mm のリングでピックアップできる長さにする。この場合、一回に切削する連続切片の枚数はおおよそ 10-15 枚となり、睫毛を使って連続切片のリボンをダイヤモンド刃から丁寧に離す。再びリボンの作製・剥離を繰り返し、4 列のリボンを順番に並べることで、約 40-50 枚程度の切片が整列することになる (図 2A)。

③ 切片の回収

連続切片のリボンをリングでピックアップする (図 2B)。

④ 切片の移動

リングにすくい取った連続切片のリボンを、スライドグラス上に静置する。

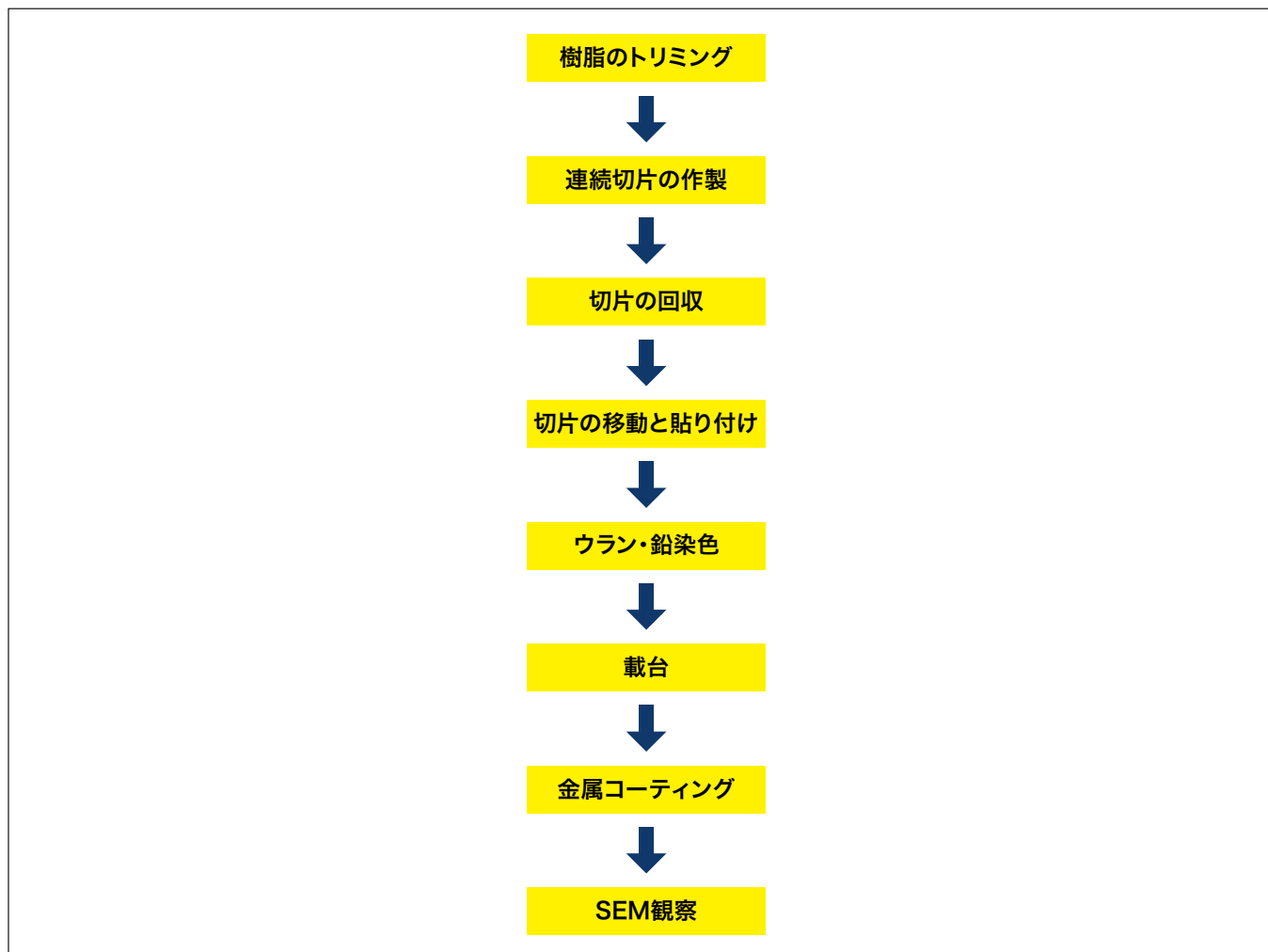


図1 連続切片SEM法のフローチャート（顕微鏡: 2014. 49, 171-175 : 図1を改変）
連続切片SEM法の流れを簡単に示した図である。

⑤ 切片の貼り付け

切片が載ったスライドガラスをホットプレート上に置く（図 2C）。ホットプレートは、予め 60℃に設定しておき、切片を完全に接着させるため、30 分以上静置する。このように②～⑤までの一連の過程を数回繰り返すことで、必要枚数の連続切片を採取する。

⑥ ウラン・鉛染色

連続切片 SEM 法では、試料を破壊的に観察する FIB/SEM や SBF/SEM とは異なり、観察試料を連続切片として残すことができるため、その切片を採取後に重金属染色することができる。連続切片が載ったスライドガラス上に、1% 酢酸ウランを数滴（約 50 μ L）垂らし、10 分間染色する。その後、蒸留水で数回洗浄し、Reynolds の鉛液で 5 分間染色する（図 2D）。

⑦ 載台

切片が貼り付いたスライドガラスを SEM 試料台に載台するため、ダイヤモンドペンで約 1 cm×1 cm の大きさに傷つけ、注意しながら手で割る。その後、カーボンテープを用いて、スライドを SEM 試料台に貼り付ける（図 2E）。

⑧ 金属コーティング

切片をスライドガラスに貼り付けただけでは、SEM 観察中に帯電現象（チャージアップ）が生じてしまう。これを防ぐために、白金パラジウムによるスパッタコーティングをおこなっている（図 2F）。コーティングの厚さは、1 nm 以下に設定している。

⑨ SEM 観察

導電処理した試料を SEM 観察する。私たちは連続切片を、熱電子銃型 SEM（日立 SU3500）により、加速電圧 7 kV の条件で観察し、反射電子（BSE）像を撮影している。

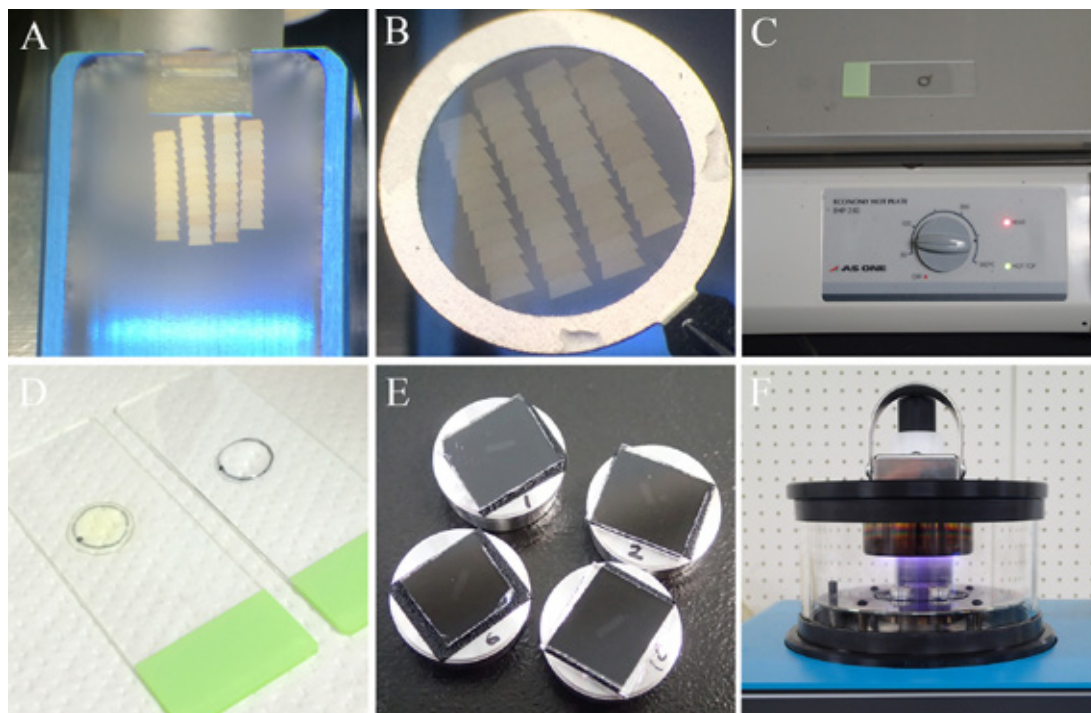


図2 連続切片SEM法

- A: 連続切片のリボンが整列した様子(4列)。一列のリボンには、15枚前後の切片が連なっているため、一度に回収できる切片数は約50枚となる。
 B: リングを使った切片の回収。
 C: 切片の貼り付け。ホットプレート上で約30分間静置する。
 D: ウランと鉛の染色。スライドガラス上の切片は、容易に電子染色が可能である。
 E: 載台。ダイヤモンドペンで傷つけ、既定の大きさに整形したスライドをSEM試料台の上に載せる。
 F: 金属コーティング。試料のチャージアップを防ぐため、白金パラジウムによるコーティングを施す。

3. 超薄切片のBSE像について

図 3A は、超薄切片のBSE 像であり、図 3B は、その白黒反転像である。BSE 像を白黒反転することで、TEM 像のようなコントラストを得ることができる。例えば、ゴルジ装置をオスミウムで染色した場合、ゴルジ装置のシス側の槽にオスミウムの沈着がみられるため、BSE 像の信号強度が強く観察される。そのほか、ウラン・鉛の二重染色を施すことで、核や分泌果粒などの細胞小器官も観察することができる。

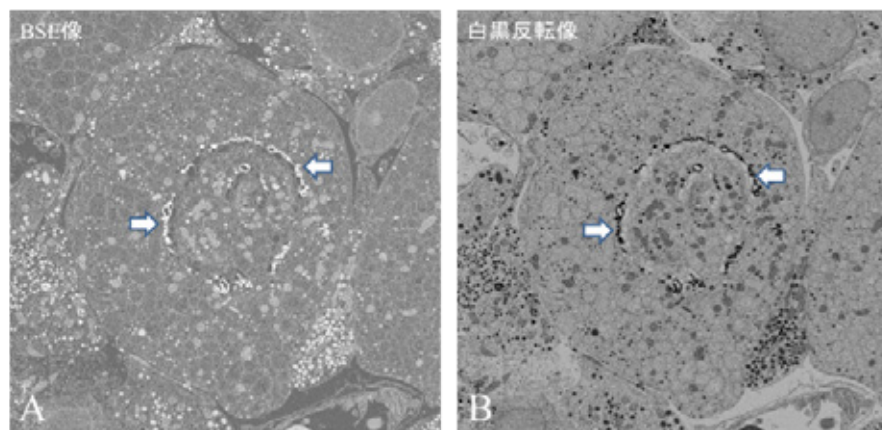


図3 超薄切片のBSE像

- A: 超薄切片のBSE像。
 B: 図Aの白黒反転像。切片のBSE像を白黒反転することで、TEMで撮影したような像を得ることができる。オスミウム染色により、ゴルジ装置のシス槽にオスミウムの沈着がみられる(矢印)。

4. 3D再構築法について

連続切片をSEMで観察した後は、目的の構造物を3D再構築する必要がある。ここでは、3D再構築法について簡単に紹介する。3D再構築の流れを図で示した(図4)。

① 観察領域の選択

例えば、300枚の連続切片を作製した場合、連続切片の真中に位置する150番目の切片前後から観察すると良い。この切片の情報から3D再構築したい領域を決める。

② 連続切片の撮影

観察領域を決定した後、そこから対象構造が無くなるまで観察・撮影を繰り返す。

③ アライメント調節

連続撮影した像を3Dソフトウェアに読み込み、連続切片像の自動整列をおこなう。目視で確認後、必要に応じて手動でアライメントの微調節をおこなう。

④ セグメンテーション

アライメントの調節を終えた画像を画像処理ソフトウェアに読み込む。次に、3D再構築する構造物(ゴルジ装置、核、細胞質)について、領域選択をおこなう。

⑤ スタック & 3D再構築

目的の構造物にセグメンテーションを施した連続画像を3Dソフトウェアに再び読み込み、サーフェスレンダリング法により3D再構築像を作製する。

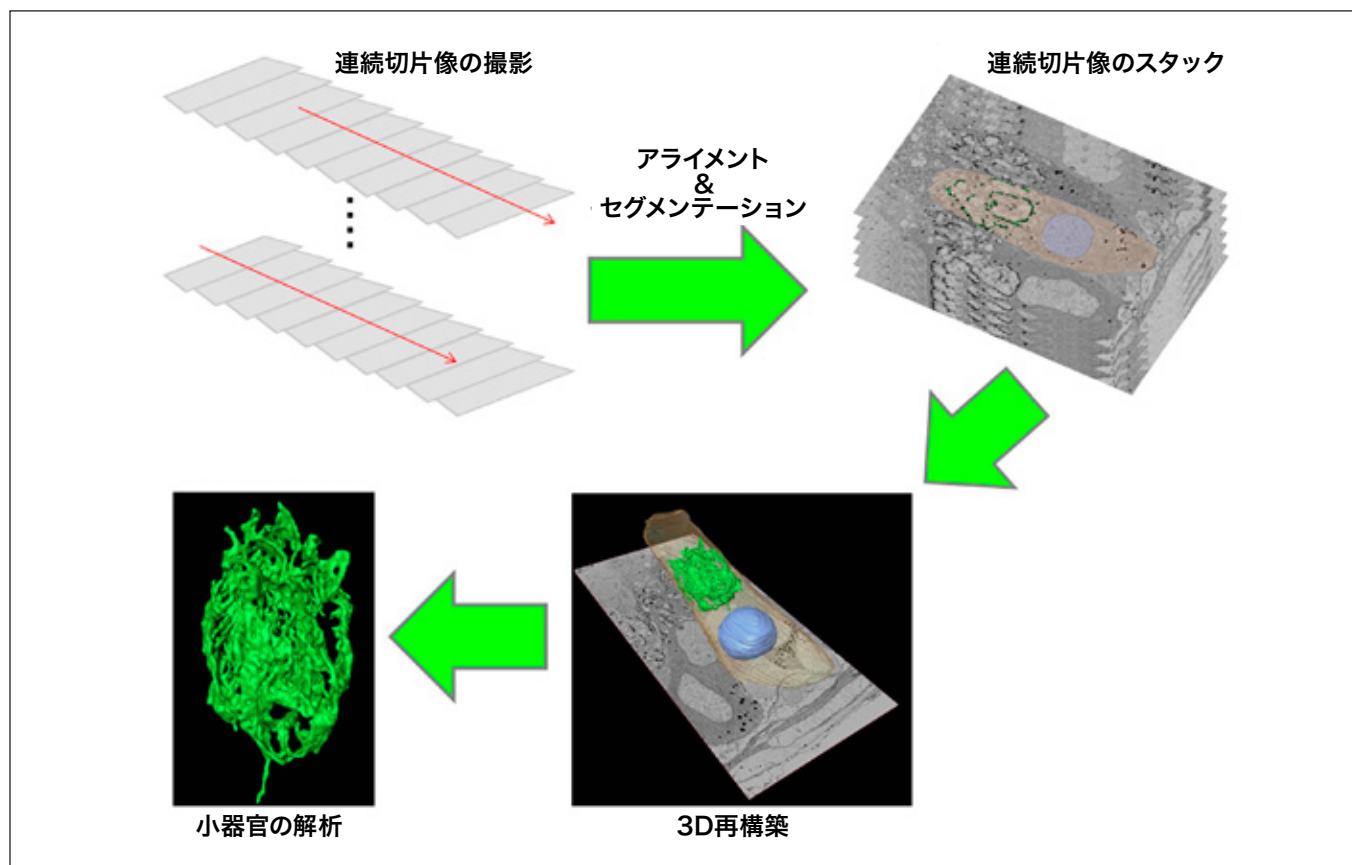


図4 連続切片像の3D再構築法の流れ

5. 連続切片SEM法の応用例

図5Aは、精巣上体管上皮主細胞の核、細胞質、ゴルジ装置を再構築した像である。この細胞では、300枚の連続切片を作製し、そのうち150枚の切片領域を再構築した。ゴルジ装置は、精巣上体管の管腔側に位置して、細胞質頂上部の広領域を占めている。図5Bは、図5Aのゴルジ装置の3D再構築像を拡大したものである。ゴルジ装置が空間的に複雑な形状を呈していることがわかる。1枚の切片では、ゴルジ槽の連続性は確認できないが、3D再構築像を作製することで、ゴルジ装置が一連のつながった構造体であることがわかった。このように、連続切片SEM法と3D再構築法を併用することで、これまで観察が困難であったゴルジ装置の全体像を電顕レベルで解析することが可能となった。

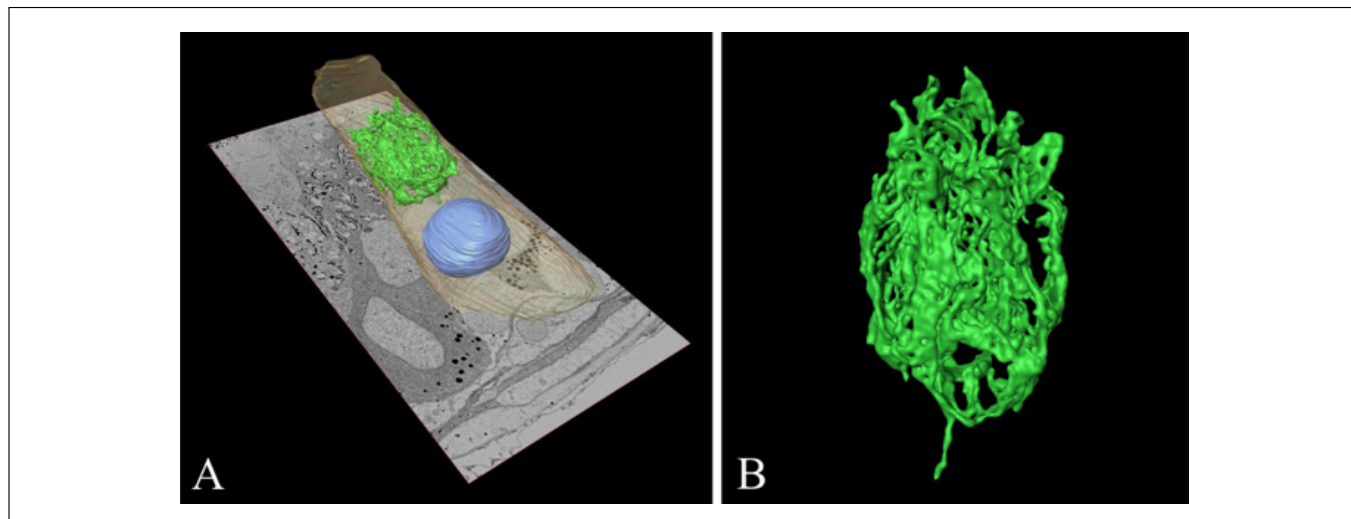


図5 精巣上体管上皮主細胞とゴルジ装置の3D再構築像

A：精巣上体管上皮主細胞のゴルジ装置(緑)、核(青)、細胞質(茶)の3D再構築像。

B：精巣上体管上皮主細胞のゴルジ装置。この細胞のゴルジ装置は、空間的に複雑な形状を呈し、まるでチューリップの花びらのようである。

6. 連続切片SEMの利点について

連続切片SEM法には、様々な利点がある。ここでは、この手法の利点についていくつか述べたいと思う。

① 連続切片の回収が容易

TEMによる連続切片法では、リボン状に並べた連続切片を単孔メッシュに回収しなければならない。このグリッド操作は、熟練した高度な技術を必要とし、未熟な操作では切片を傷つけたり、ロスするリスクが高い。一方、連続切片SEM法では、切片をスライドガラスなどの硬い基板に貼り付けるため、高度なグリッド操作の必要がない。特に、リングによる切片回収法は、容易で切片のダメージが少ない。

② 試料の再観察が可能

FIB/SEMやSBF/SEMでは、樹脂に包埋した組織の表面を収束イオンビームもしくは、ダイヤモンドナイフにより取り除き、新たに露出したブロック面をSEM観察するので、繰り返し試料を観察することはできない。一方、連続切片SEM法では、連続切片を基板に貼り付けるため、半永久的な保存が可能であり、試料を何度でも再観察することができる。

③ SEM観察領域の設定が可能

トリミングする樹脂ブロックの領域、すなわちSEM観察領域を自由に設定することができる。試料によっては広い範囲を観察できた方が良い場合と、狭い領域で十分な場合もあり、組織に合ったトリミングを行うことができる。また、z軸観察領域については、連続切片の数に依存するため、切削する連続切片の枚数が多いほど、観察できる深さ情報も増えることになる。

④ 切片のダメージが少ない

TEM連続切片法では、グリッドに載った切片を観察するため、電子線による切片の伸縮や損傷などが起きやすく、最終的な3D再構築において致命的な問題となる。一方、連続切片SEM法では、連続切片をスライドガラスなどの硬い基板に貼り付けるため、電子線による切片の損傷を最小限に抑えることができる。

⑤ ウラン・鉛による電子染色が可能

スライドガラスに載せた切片は、ウラン・鉛による電子染色を施すことができるため、一般的な TEM 試料作製法と同じ条件で SEM 観察が可能となる。

⑥ 切片の導電処理が可能

スライドガラスに載った切片を SEM で観察すると、チャージアップ現象により、像にドリフトがみられたり、熱ダメージを受ける。そこで、切片に金属コーティングやカーボンコートなどの導電処理を施すことで、これらの問題を解決することができる。

⑦ 免疫組織・細胞化学染色（免疫染色）の可能性

スライドガラスに貼り付けた切片は、免疫染色を施すことが期待できる。特に LR white などの水溶性樹脂を連続切片 SEM 法に応用することで、蛍光免疫染色像と 3D 再構築像との相関顕微観察法への期待も高まる⁹⁾。

7. 連続切片SEM法の欠点

連続切片 SEM 法では、xy 分解能は使用する装置の分解能に依存するが、z 軸分解能は切片の厚みに依存している。安定した切片を取得するには、切片の厚さは 70 – 100 nm の範囲が最善であり、これは FIB/SEM に劣っている。また、連続切片 SEM 法では、撮影した像のアライメント調節を必ず行わなければならない、正確なアライメント作業が良好な 3D 再構築像の取得に必須である。

8. どうして連続切片SEM法なのか？

オスミウム浸軟法は、今から 30 年前ほど前に鳥取大学の田中敬一教授のグループにより開発されたイメージング技法で、SEM により細胞小器官の観察ができる魅力的な手法である^{10, 11)}。私たちはこれまで、この手法を用いて細胞内微細構造の 3D 構造解析を行ってきた（図 6A）。しかしながら、オスミウム浸軟法では、細胞の切断面を観察するため、ミトコンドリアのクリステや粗面小胞体上のリボソーム、ゴルジ槽の微細構造観察には有効であったが、細胞質内の広い領域を占めるゴルジ装置や小胞体の全体像を解析することは困難であった（図 6B）。この問題を解決するため、連続切片 SEM 法の必要性を強く感じた。私たちは身近に、FIB/SEM や SBF/SEM を使用できる環境になかったため、この連続切片 SEM 法を独自に開発することを考えた。約 1 年の間、試行錯誤を重ねることで、何とか連続切片法を習得することができた。その結果、オスミウム浸軟法では断片的にしか観察することができなかったゴルジ装置の全体像を電顕レベルで解析することが可能となった。

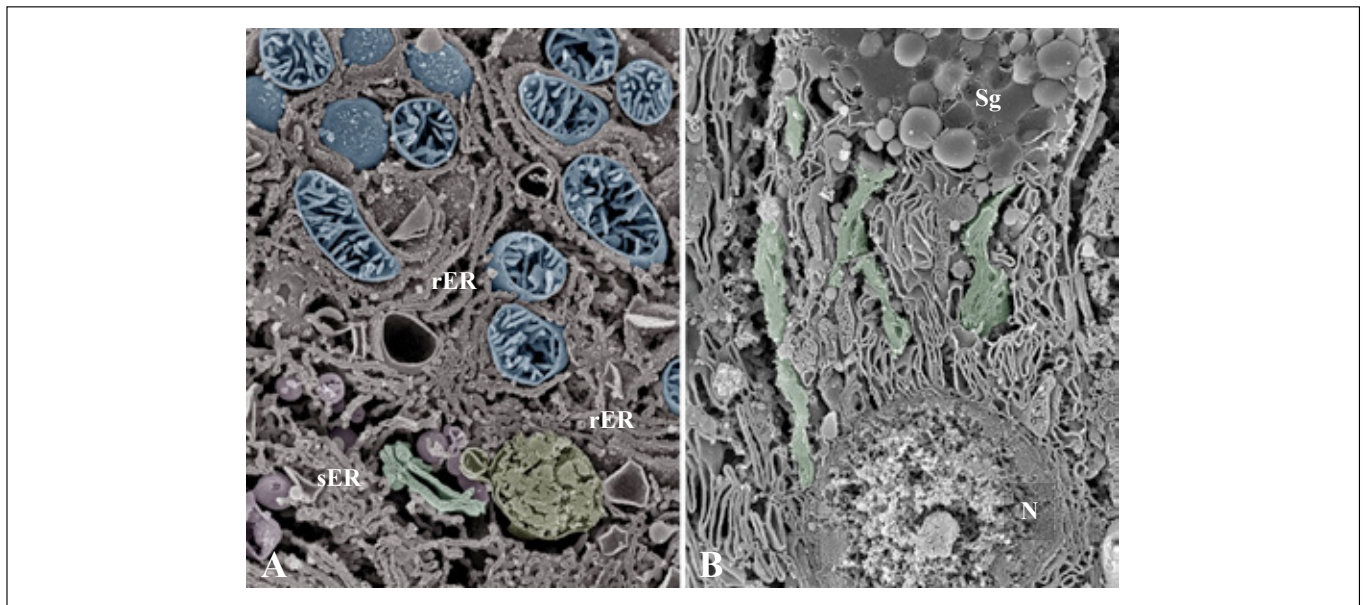


図6 オスミウム浸軟SEM像

A：肝実質細胞のオスミウム浸軟像。ミトコンドリア(青)や粗面・滑面小胞体(rER・sER)，ゴルジ装置(緑)の断面が観察できる。ミトコンドリアの内部(基質)には、クリステがみられる。

B：小腸杯細胞のオスミウム浸軟像。細胞の切断面を観察しているため、各ゴルジ層板の連続性が確認できず、ゴルジ装置(緑)の全体像を解析することが困難である。Sg：分泌果粒，N：核

9. オスミウム浸軟法 vs 連続切片SEM法

最後に、オスミウム浸軟法と連続切片 SEM 法について、私なりの意見を述べてみたいと思う。オスミウム浸軟法は、再構築することなく直接ミトコンドリアやゴルジ装置の微細構造を 3D 解析することができる。一方、連続切片 SEM 法では、連続断層像をコンピュータソフトウェアで再構築するため、出来上がった 3D 像はあくまでもパソコン上で作り上げた産物であることに注意しなければならない。一方、オスミウム浸軟法では、細胞の断面を観察するため、ゴルジ装置や小胞体など細胞質中に広く分布している構造体の全体像を把握することは難しい。しかし、連続切片 SEM 法では、細胞1つを丸ごとイメージングすることが可能であるため、目的の小器官の連続性や全体像を解析することが可能である。以上の利点と欠点を理解した上で、私はこの2つのイメージング技法に関して、どちらの手法が良いかではなく、何をみたいかという目的に応じて使い分けることが重要であると思う。また SEM 試料作製法には、オスミウム浸軟法だけではなく、近年では見落とされがちな多くの素晴らしい手法があるため、今後は様々な SEM 試料作製法と連続切片 SEM 法を組み合わせた多角的な解析を行うことで、新たな SEM の世界を広げていきたいと思う。

10. おわりに

本稿では、連続切片 SEM 法について紹介した。この手法は、TEM による連続切片法より容易であり、FIB/SEM や SBF/SEM のように高価で特殊な装置を用いずに、それと同等で高精度な 3D 再構築像の作製が可能である。特に、この連続切片 SEM 法は、ゴルジ装置の 3D 形態解析に有効であり、これまでイメージングが困難であったこの小器官の全体像を解明することが期待できる。さらに、SEM は近年の連続断層像解析において、俄に注目され始めたが、様々な試料作製法による組織・細胞のダイレクトな 3D 観察も SEM の醍醐味であることを忘れてはいけないと考えている。

参考文献

- 1) Ohta, K., Sadayama, S., Togo, A., Higashi, R., Tanoue, R. and Nakamura, K.: *Micron*, 43, 612-620 (2012) .
- 2) Wanner, G ., Schäfer, T., and Lütz-Meindl, U.: *J. Struct. Biol.*, 184, 203-211 (2013) .
- 3) Denk, W. and Horstmann, H.: *PLoS Biol.*, 2, 1900-1909 (2004) .
- 4) Micheva, K. D. and Smith, S. J.: *Neuron*., 55, 25-36 (2007) .
- 5) Horstmann, H., Körber, C., Sätzler, K., Aydin, D. and Künér, T.: *PLoS One*., 7, e35172 (2012) .
- 6) Reichelt, M., Joubert, L., Perrino, J., Koh, A. L., Phanwar, I. and Arvin, A. M.: *PLoS Pathog.*, 8, e1002740 (2012) .
- 7) Wacker, I. and Schroeder, R. R.: *J. Microsc.*, 252, 93-99 (2013) .
- 8) 甲賀大輔, 久住聡, 牛木辰男: 顕微鏡, 49, 171-175 (2014) .
- 9) Koga, D., Kusumi, S., Shodo, R., Dan, Y. and Ushiki, T.: *Microsc.*, in press (2015) .
- 10) Tanaka, K. and Naguro, T.: *Biomed. Res.*, 2, Suppl: 63-70 (1981) .
- 11) Tanaka, K. and Mitsushima, A.: *J. Microsc.*, 133, 213-222 (1984) .

謝 辞

本稿の研究は、新潟大学医歯学総合研究科顕微解剖学分野の牛木辰男教授の下、行ってきたものです。また、連続切片SEM法の開発には、鹿児島大学大学院医歯学総合研究科形態科学分野の久住聡助教に協力頂き、完成することができました。あらためて感謝申し上げます。

なお、本研究の一部は、文部科学省(日本学術振興会) 科学研究費(若手研究(B))の支援により実施されました。

ニッケルバーコードナノワイヤーの作製とSU9000によるキャラクタリゼーション

The fabrication of nickel bar code nanowire and characterization by SU9000



九州大学大学院工学研究科
准教授

藤ヶ谷 剛彦(工学博士)

1. はじめに

近年、ナノサイズの金属粒子に中空構造を取り入れた金属中空ナノ粒子がその巨大な比表面積や触媒活性、小さな比重といった特長から触媒、センサー、エネルギー貯蔵、分子ふるい、電池等の多くの用途において注目されている¹⁾。これまでに球状ナノ粒子²⁾、ナノキューブ³⁾、ナノロッド⁴⁾、ナノワイヤー⁵⁾が中空構造を取り入れる宿主金属ナノ粒子として用いられている。中でもナノワイヤーは基板への固定吸着安定性やネットワーク構造形成の容易さなどから実用的中空材料宿主材料として有望である。実際に中空構造を取り入れたナノワイヤーを用いた高いレートのカパシター⁶⁾、太陽電池⁷⁾、水浄化⁸⁾、水素生成⁹⁾、触媒¹⁰⁾等が報告されている。

中空構造を持つ中空ナノワイヤーのうち、周期的な中空構造を持つ中空バーコードナノワイヤー作製においては積層したい金属(図1, M1)と溶解させることで中空部分となる犠牲金属(図1, M2)とをテンプレート空間内で電気化学メッキにより交互に還元積層したバーコードナノワイヤーを経由するテンプレート法が知られている^{11, 12)}。その他、Kirkendall¹³⁾効果やガルバノ置換反応を¹⁴⁾利用した作製法も報告されている。いずれの場合においても宿主材料の直径や長さの厳密、中空部の制御は所望の性質を得るために重要である。その構造評価を日立ハイテクノロジーズ製超高分解能走査電子顕微鏡SU9000で行った。SU9000は高分解能走査型顕微鏡像に加え、同視野の透過像・暗視野像およびX線蛍光観察(EDX)像の取得が可能であることから、中空バーコードナノワイヤーの外側と内側を元素分析結果を重ねながら議論するのに極めて優れた装置であり、本研究で威力を発揮している。

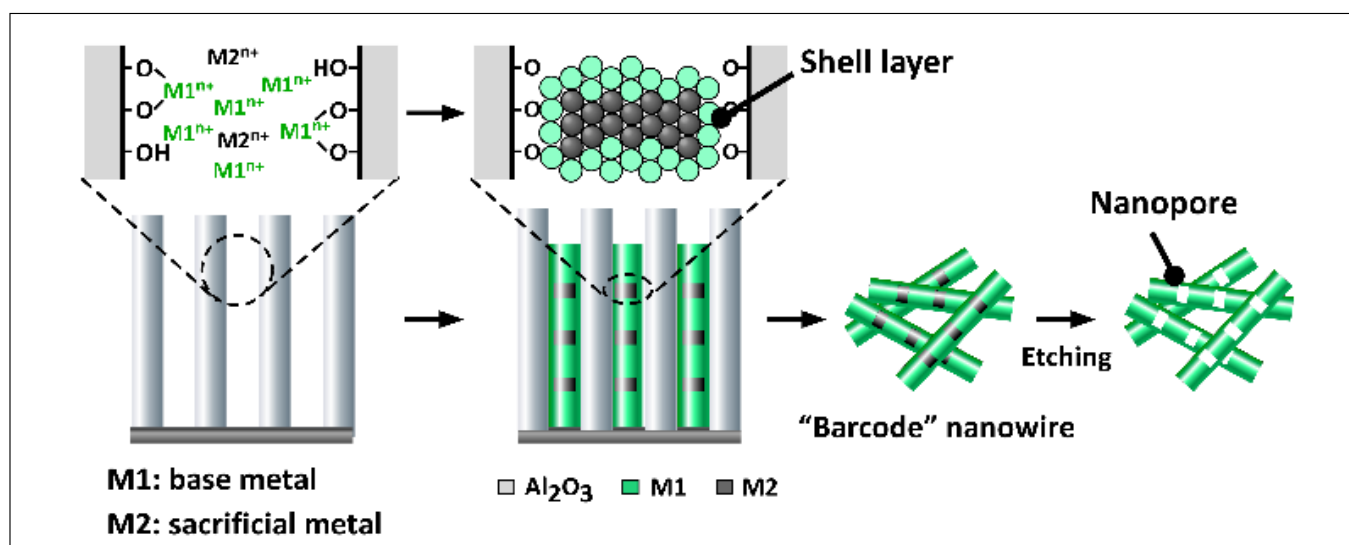


図1 バーコードナノワイヤーからの中空バーコードナノワイヤー作製法

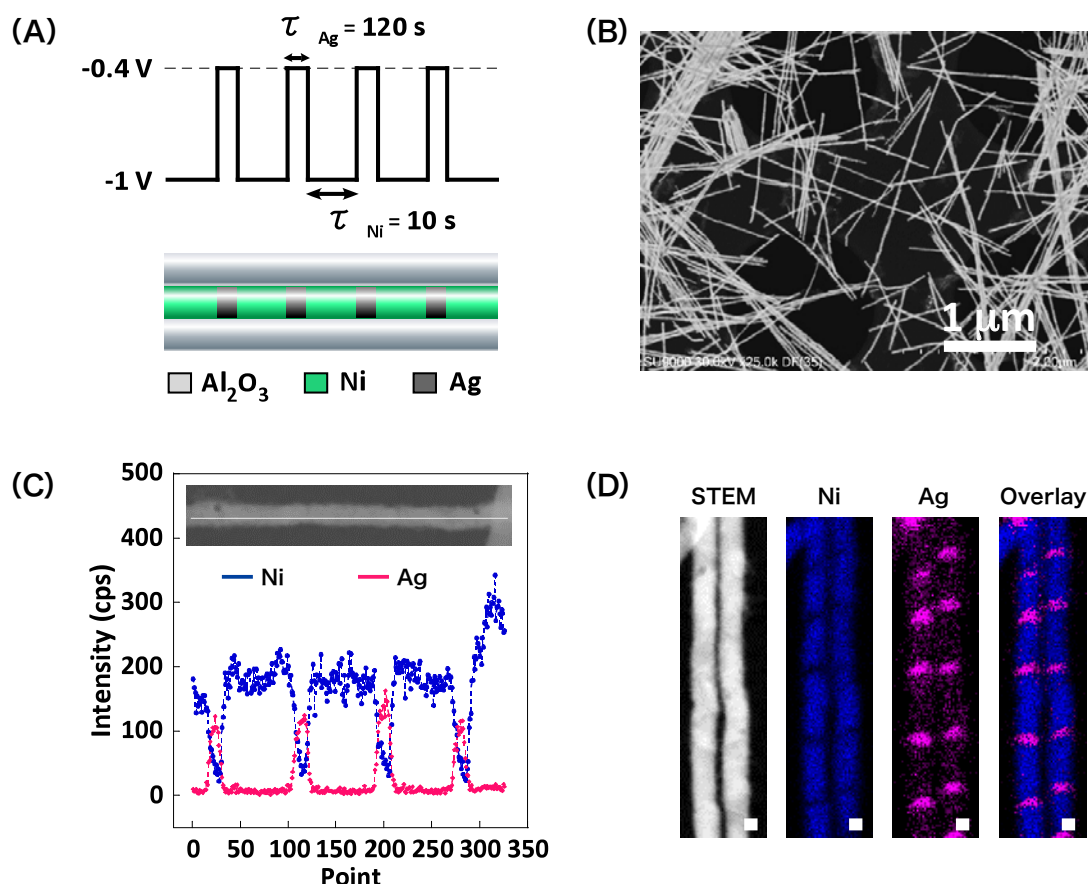
本研究ではテンプレート法を用いてニッケル (Ni) / 銀 (Ag) からなるバーコードを電気化学メッキにより作製し、銀を犠牲層とすることで溶解後に中空ニッケルバーコードナノワイヤーを作製した。均一な太さ分布を持つ中空ニッケルバーコードナノワイヤー構造の作製を目指し、均一なチャンネル状空孔をもつ陽極酸化アルミニウム (Anode Alminium Oxide: AAO)¹⁵⁾ を利用した (図 1)。AAO 空孔のチャンネル径や長さは陽極酸化条件や用いる原料のアルミニウム箔の膜厚で任意に制御可能であることから、最終的に得られるナノワイヤーの直径や長さを任意に制御できるメリットがある。

2. 実験と結果

まず AAO 膜の裏面に電極となる銀を 200 nm 蒸着し電気化学メッキに用いた。メッキ浴としてはニッケル源として 685 mM $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、銀源として 0.577 mM Ag_2SO_4 を含む水溶液を用いた。AAO 膜 (ポア径: 18 nm) 裏面に蒸着した Ag を作用極, Pt を対極, Ag/AgCl を参照極とした 3 極式セルを使用し、銀メッキ条件として -0.4 V (vs. Ag/AgCl)、ニッケルメッキ条件として -1.0 V (vs. Ag/AgCl) を印加し、交互メッキ積層を行った。この際、-1.0 V においては銀もニッケルも両方還元されメッキされることから大過剰 (1,000 倍) のニッケルをメッキ浴に入れておくことでニッケル層における銀のコンタミの影響が小さくなる工夫をした¹⁶⁾。

電気化学メッキ条件としては -0.4 V (vs. Ag/AgCl) を 120 秒、-1.0 V を 10 秒ずつポテンショスタット (HZ-5000, 北斗電工) を用いて交互に印加するプログラム (図 2A) を繰り返した。プログラム終了後、1.0 M の水酸化ナトリウム水溶液で AAO 膜を溶解することで回収した金属ワイヤーの暗視野 STEM 写真を示す (図 2B)。太さが AAO ポア径 (18 nm) とほぼ等しく、かつ長さが均一な金属ワイヤーが観察された。一本のワイヤーに注目して EDX を測定し、ラインプロファイルを構築した (図 2C)。青で示したニッケルと赤で示した銀に由来する信号が交互に現れており、ニッケルと銀の交互メッキに成功していることを示している。EDX 測定の結果をマッピングとして構築した像を図 2D に示す。青で示したニッケルの領域と赤で示した銀の領域が交互に積層されていることが視覚的によく理解できる。並べて示した暗視野 STEM 像では 2 つの領域がほとんど区別できないのと対照的である。SU9000 においてはさらに高分解能の EDX マッピングも可能である。銀の領域の詳細を観察した結果、興味深いことにニッケル由来のシグナルも観察された (図 2E)。

SU9000 においては高分解能 STEM 像の分解能をほとんど損なうことなく EDX マッピングも可能であり、バーコードナノワイヤー構造の同定には極めて有用である。今回、初めて Ni-Ag バーコードナノワイヤーの作製に成功したが、これまでに Fe-Au¹⁷⁾, Co-Cu¹⁶⁾, Co-Pt¹⁸⁾, Ni-Cu¹⁹⁾, Ni-Pt²⁰⁾ のバーコード¹⁷⁾ 構造作製の報告がある。興味があれば参考にさせていただきたい。



(E)

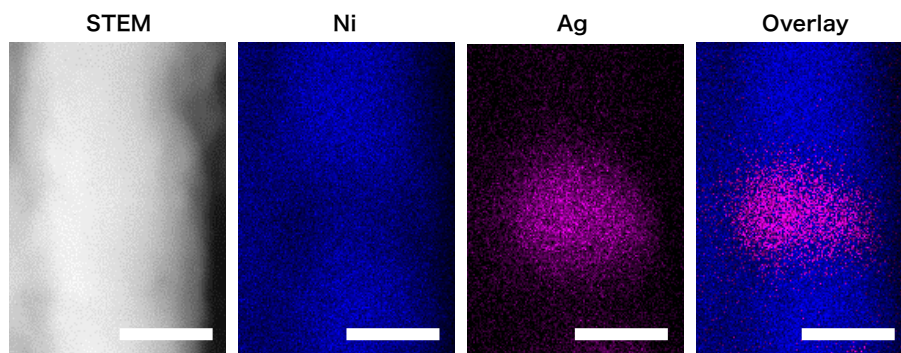


図2 (A) 印可電位プログラム(上段)と対応するバーコードナノワイヤー構造(下段)の模式図。

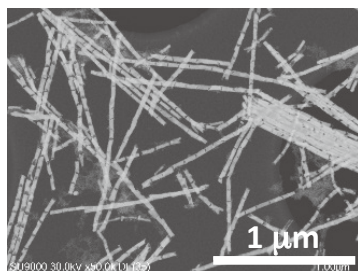
(B)バーコードナノワイヤーのSTEM像。

(C)バーコードナノワイヤー1本のEDX ラインプロファイル。ニッケルを青、銀をピンクで示してある。

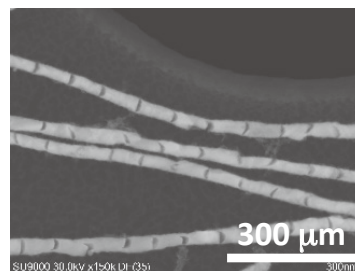
(D, E) バーコード(Ni-Ag)ナノワイヤーのSTEM像、ニッケルマッピング像、銀マッピング像、ニッケルと銀のマッピングの重ね合わせ像。スケールバー：10 nm

得られたナノワイヤーから犠牲層となる銀を溶かすために過酸化水素とアンモニアのエタノール溶液で処理した。図3A, 図3Bに示した暗視野 STEM 像から明らかのように、銀溶解処理後はワイヤーに節ができ、竹の子のようになっていることがわかる。実は、当初銀を溶解することでニッケル層同士が分離してニッケルナノロッドが作製できると期待していた。しかし、期待した切断は起こっておらず、ナノワイヤーはもとの長さをほとんど維持していた。ニッケル層と節の部分の長さを暗視野 STEM 像から計測してみるとそれぞれ 75 ± 9.1 , 12 ± 5.3 nmであり、溶解前のニッケル層と銀層にちょうど対応しており、銀の層が残存して連結している訳ではなかった。確かに EDX 観察から構築したラインプロファイルからは銀に由来するシグナルがほとんど検出されなかった(図3C)。何らかの要因で節の部分で連結されていたと考えられる。SU9000 の高分解能観察能を生かして節の部分を高倍率観察したところ、銀層は思い描いていた円柱状ではなく蒲葺のような形をしていた。図2Eで見られた銀層にわずかにニッケルが存在していたことと対応していると思われる(図3D)。銀は残存しておらず、ニッケルのシェルのような層が形成されている様子は EDX プロファイルから確認できる。従って、このような中空ナノワイヤー構造が形成されていたのはワイヤー表面でニッケル層間が連結していたためだと考えられた。同様な中空ナノワイヤーはポア径が 35 nm とより大きな AAO 膜においても形成したことから、直径による効果ではないことが示唆された。

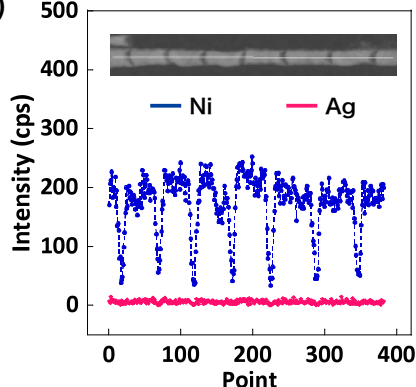
(A)



(B)



(C)



(D)

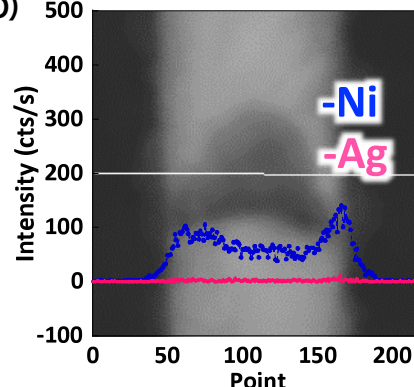


図3 (A, B) 銀溶解後のバーコードナノワイヤーの暗視野 STEM 像。

(C, D) 銀溶解後のバーコードナノワイヤー1本における EDXラインプロファイル。ニッケルは青、銀はピンクで示してある。

このようなニッケルシェル層が形成された理由はニッケルイオンと AAO 内壁の OH 基との相互作用によりニッケルが内壁付近に偏析したためだと考察している²¹⁾。実際に AAO を 0.2 M のニッケルイオン溶液と銀イオン溶液にそれぞれ 30 秒間浸漬させ、吸着量を ICP 測定により定量した実験においては、ニッケルが 3 倍近くの濃度で検出され、ニッケルの方が吸着に有利であることが確認できた。実際に電気化学メッキに用いたメッキ浴中でニッケルイオンは銀イオンの 1,000 倍の濃度で調整されているため、さらに吸着が有利になっても不思議はない。

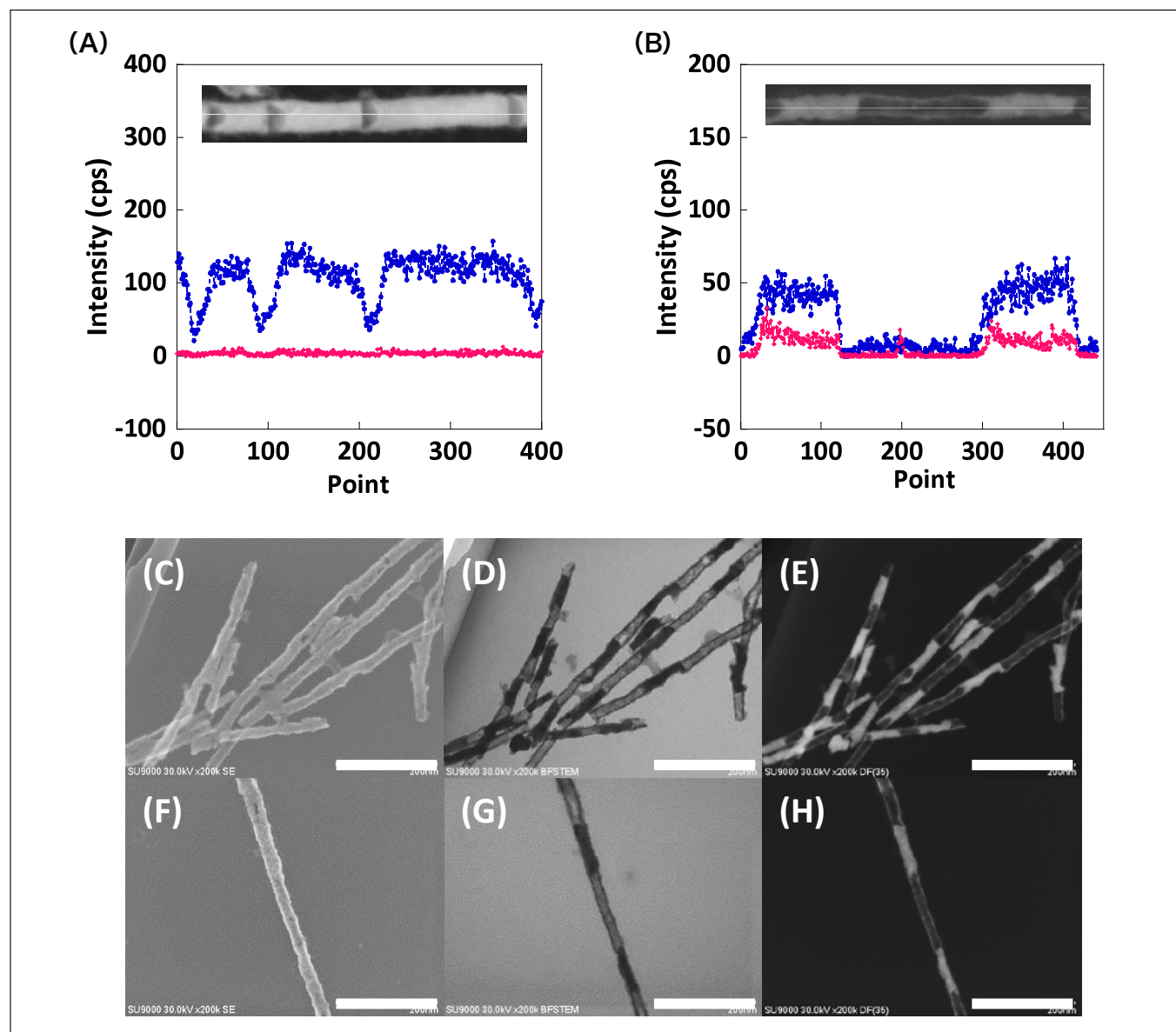


図4 (A, B)中空ニッケルバーコードナノワイヤー1本のEDXラインプロファイル。いずれもニッケルは青、銀はピンクで示してある。
(C ~ H)中空ニッケルバーコードナノワイヤーのSEM像(C, F), 明視野STEM像(D, G), 暗視野STEM像(E, H)。スケールバー：200 nm

この交互メッキの利点の一つはそれぞれの層の長さを電位の印加時間、濃度等で精密に制御できることである。図4aに銀メッキ時間を120秒に固定し、ニッケルメッキ時間を5, 10, 15秒と変化した際の中空ニッケルバーコードナノワイヤーの明視野STEM写真を示した。画像の解析からニッケル層の長さはそれぞれ 38 ± 5.1 , 79 ± 6.3 , 122 ± 11.4 nmと制御できていることが示された。さらに銀イオンの濃度を10倍(5.77 mM)としたときの中空ナノワイヤー構造を図4bに示す。銀エッチング後に中空の領域が長尺化している様子が暗視野STEMおよびEDXラインプロファイルから確認できる。濃度によっても長さが制御できることを示している。非常に興味深いこと中空領域が拡大してもニッケルシェルにより繋がっており、シェルが均一に形成

されていることが分かる。ここまでの説明だと「EDX 機能付きの STEM 観察だけで十分なのでは？」という意見も出てくると思われる。しかし、SEM であることで図4C, F のように少し穴が開いているという事実も見えてくる(図4C ~ H)。この点は今後の均一性向上へのきっかけとなり、重要な知見である。いずれにせよ、本手法で作成するチューブは内壁へのニッケル偏析は比較的高い均一性を有しているようである。そこで、デモンストレーション的ではあるが、 -0.65 V において定電位電解により銀ナノワイヤーを作製し、銀を溶解させたところ、予想通りに中空の「ニッケルナノチューブ」を得ることができた(図5A)。図5Bに示したニッケルチューブの高分解能 SEM 像、明視野 STEM 像、暗視野 STEM 像からはチューブが中空であるという情報以外にも、表面がスムーズでなくアモルファスな成分が吸着していることも明らかになった。

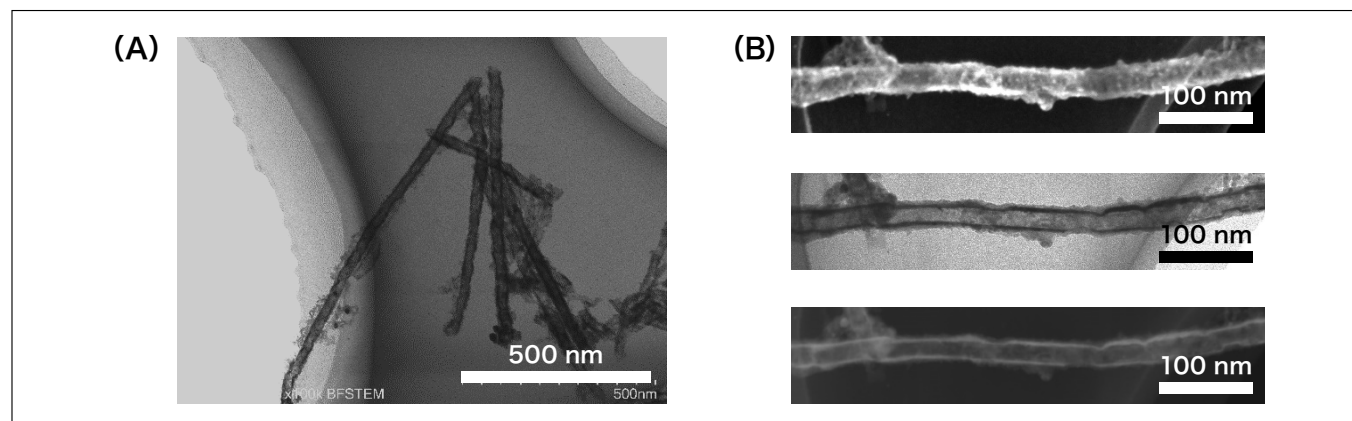


図5 (A)ニッケルナノチューブの明視野STEM像。

(B)ニッケルナノチューブの高分解能SEM像(上段)、明視野STEM像(中段)、暗視野STEM像。

以上、本研究により、予想外ではあったが、中空ニッケルバーコードナノワイヤーの作製法を確立できたと言える。

3. おわりに

SU9000 における高分解能な反射電子像と透過電子像が撮像でき、さらに高分解能な元素分析マッピングができる分かりやすい例として金属バーコードナノワイヤーの例を紹介した。これらの機能を駆使することで、表面観察と内部の構造が元素分布情報とともに明確に理解できるので、構造同定の強力なツールとなった。この研究以外にも例えば、グラフェンのようなナノシートに金属ナノ粒子を担持した場合に、反射電子像と透過電子像を組み合わせることで、シート表面と裏面に担持された粒子を見分けることもできる等、ユニークな使い道を多く見出している。

参考文献

- 1) a) Y. Zhao, L. Jiang, *Adv. Mater.* 2009, 21, 3621-3638.
b) M. E. Davis, *Nature* 2002, 417, 813-821.
c) M. Pérez-Lorenzo, B. Vaz, V. Salgueiriño, M. A. Correa-Duarte, *Chem. - Eur. J.* 2013, 19, 12196-12211.
d) X. W. Lou, L. A. Archer, Z. Yang, *Adv. Mater.* 2008, 20, 3987-4019;
e) Q. Zhang, W. Wang, J. Goebel, Y. Yin, *Nano Today* 2009, 4, 494-507.
f) N. D. Petkovich, A. Stein, *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 3721-3739.
- 2) J. Hu, M. Chen, X. Fang, L. Wu, *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 5472-5491.
- 3) a) L. Au, X. Lu, Y. Xia, *Adv. Mater.* 2008, 20, 2517-2522.
b) M. H. Oh, T. Yu, S. H. Yu, B. Lim, K. T. Ko, M. G. Willinger, D. H. Seo, B. H. Kim, M. G. Cho, J. H. Park, K. Kang, Y. E. Sung, N. Pinna, T. Hyeon, *Science* 2013, 340, 964-968.
- 4) D. Seo, H. Song, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 18210-18211.
- 5) S. E. Hunyadi, C. J. Murphy, *J. Mater. Chem.* 2006, 16, 3929-3935.
- 6) a) H. Jiang, J. Ma, C. Li, *Chem. Commun.* 2012, 48, 4465-4467.
b) G. Zhang, L. Yu, H. E. Hoster, X. W. Lou, *Nanoscale* 2013, 5, 877-881.

- 7) A. Najjar, J. Charrier, P. Pirasteh, R. Sougrat, *Opt. Express* 2012, 20, 16861-16870.
- 8) H. J. Cui, J. W. Shi, B. Yuan, M. L. Fu, *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 5902-5907.
- 9) M. Bechelany, A. Abou Chaaya, F. Frances, O. Akdim, D. Cot, U. B. Demirci, P. Miele, *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 2133-2138.
- 10) a) L. Liu, E. Pippel, R. Scholz, U. Gösele, *Nano Lett.* 2009, 9, 4352-4358
b) J.-J. Feng, D.-L. Zhou, H.-X. Xi, J.-R. Chen, A.-J. Wang, *Nanoscale* 2013, 5, 6754-6757.
- 11) F. Caruso, R. A. Caruso, H. Möhwald, *Science* 1998, 282, 1111-1114.
- 12) a) K. Ariga, A. Vinu, Y. Yamauchi, Q. Ji, J. P. Hill, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 2012, 85, 1-32
b) D. Gu, F. Schüth, *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 313-344.
- 13) a) Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjal, A. P. Alivisatos, *Science* 2004, 304, 711-714
b) H. J. Fan, M. Knez, R. Scholz, K. Nielsch, E. Pippel, D. Hesse, M. Zacharias, U. Gösele, *Nat. Mater.* 2006, 5, 627-631.
- 14) Y. Sun, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 3892-3901.
- 15) H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.* 1997, 71, 2770-2772.
- 16) A. Blondel, J. P. Meier, B. Doudin, J. P. Ansermet, *Appl. Phys. Lett.* 1994, 65, 3019-3021.
- 17) J. H. Lee, J. H. Wu, H. L. Liu, J. U. Cho, M. K. Cho, B. H. An, J. H. Min, S. J. Noh, Y. K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 3663-3667.
- 18) a) J. R. Choi, S. J. Oh, H. Ju, J. Cheon, *Nano Lett.* 2005, 5, 2179-2183.
b) L. Liu, W. Lee, R. Scholz, E. Pippel, U. Gösele, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 7004-7008.
- 19) M. Chen, C. L. Chien, P. C. Searson, *Chem. Mater.* 2006, 18, 1595-1601.
- 20) H. P. Liang, Y. G. Guo, J. S. Hu, C. F. Zhu, L. J. Wan, C. L. Bai, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 3013-3015.
- 21) Q. Wang, G. Wang, X. Han, X. Wang, J. G. Hou, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 23326-23329.

原子分解能・ホログラフィー電子顕微鏡

Atomic resolution holography electron microscope



株式会社 日立製作所
研究開発グループ
基礎研究センタ 主管研究長
日本顕微鏡学会会員、応用物理学会、
計測自動制御学会会員

品田 博之(工学博士)

1. はじめに

画期的な機能や特性を持つ材料を開発するためには、その機能や特性を生み出している材料内部の電磁場を原子レベルの分解能で計測し、その量子現象を解明することが必要となってきた。これを実現できる強力なツールである 1.2 MV の超高压ホログラフィー電子顕微鏡が開発された。

ホログラフィー電子顕微鏡は、1978 年に外村彰博士が、電界放出電子銃を用いることで初めて実用化に成功した計測装置である^{1,2)}。その後加速電圧を高め、高分解能化と、より厚い試料の観察を可能にしていた。2000 年には世界初の超高压 1MV ホログラフィー電子顕微鏡を開発し³⁾、酸化物高温超伝導のメカニズム解明に寄与した⁴⁾。それから 10 年以上が経過し、電子顕微鏡周辺技術も大きく進歩した。そこで、それらの技術を結集した究極のホログラフィー電子顕微鏡の開発に取り組み、世界最高分解能 43 pm を達成した。この開発の概要について紹介する。

2. 装置の概要と四大技術課題

原子分解能・ホログラフィー電子顕微鏡の概要は図1に示す通り、1.2 MV 高電圧発生回路、電子銃制御電源、そして電子銃と加速管が収められた三個のタンクを備えている。これらの機器にはマイナス 1.2 MV の高電圧が印加されるため、放電抑制ガスである SF₆(六フッ化硫黄)を充填したタンク内に収められている。また、高圧電源から発生する各種ノイズの影響を抑えるため電子顕微鏡本体から離して設置し、その間を高電圧ケーブルで繋ぐ構造となっている。基本構成は、2000 年に完成した 1 MV 超高压ホログラフィー電子顕微鏡³⁾を踏襲しているが、今回、分解能を大幅に向上させるために以下の四つの課題を解決した。

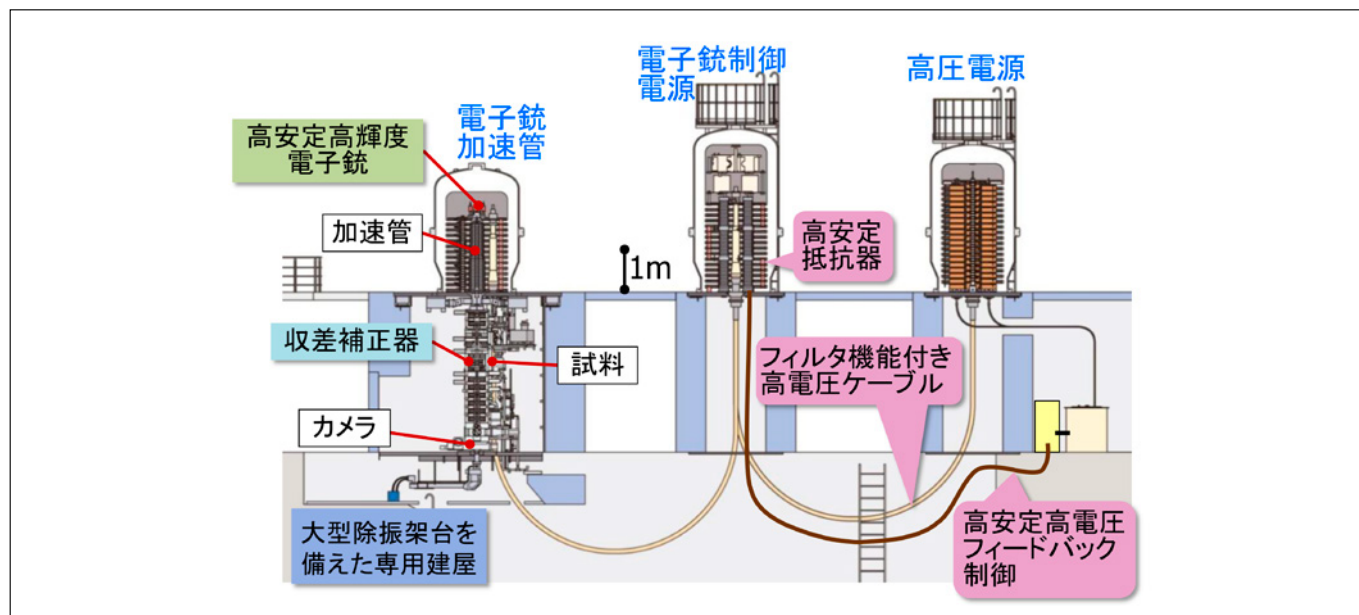


図1 原子分解能・ホログラフィー電子顕微鏡の概要
高い安定性を確保するため、高圧電源を電子顕微鏡本体から分離した3タンク方式の 1.2 MV の超高压電子顕微鏡。
タンクの間は高電圧ケーブルで結ばれている。

2.1 球面収差補正器を世界で初めて超高压電子顕微鏡に搭載

光学顕微鏡では凸レンズと凹レンズを組み合わせることでレンズの球面収差を補正している。一方、電子顕微鏡に用いる電子レンズでは、長い凹レンズの機能を出すことができなかったため球面収差により分解能の向上が阻まれてきた。この収差を補正する装置は1995年に実用化されたが⁵⁾、その性能を引き出すには搭載される電子顕微鏡本体に高い安定性が求められるため、大型の超高压電子顕微鏡には搭載されていなかった。そこで以下に記載の技術課題を解決して装置安定性を大幅に高め、超高压電子顕微鏡に世界で初めて球面収差補正器を搭載した。

2.2 エネルギーのばらつきを抑えた 1.2 MeV の電子ビーム

電子ビームのエネルギーがばらつくとも球面収差補正器を備えていても焦点ぼけを生じてしまう。したがって電子ビームを非常に安定した電圧で加速することが不可欠である。40 pm 台の目標分解能を得るには、1.2 MeV の高いエネルギーを持ちながら、そのばらつきを 0.6 eV 未満に抑えた電子ビームを得ることが必要という試算が得られた。そこで電子ビームを加速するための電圧の安定度を高めるため、ノイズが少なくかつ温度係数の小さい抵抗器、ノイズフィルタ機能を有する高電圧ケーブルなどを開発し、従来装置の安定度を約 70% 上回る、安定度 3×10^{-7} の 1.2 MV 超高压電源システムを開発した。

2.3 電子ビームを長時間安定して放出する電子銃

1 MV の超高压電子顕微鏡やその他の一般的な電界放出電子銃は、電子を引き出すための電圧（引き出し電圧）を印加して電子放出を開始した直後から放出電子電流が減少する。そのため一日に 1～2 回は引き出し電圧を調整しながら使用する必要があった。しかし、引き出し電圧を調整するたびに電子ビームの軌道がわずかだが変化するため、最適な光軸条件で球面収差補正器を動作させることが容易ではない。一日の観察の間、無調整で利用できる電界放出電子銃が必要と考えた。近年高安定な電界放出電子銃が実用化しつつあるが、それをさらに高度化し電子銃内部の真空度を最新型のものよりさらに数倍以上、また 2000 年に開発された 1 MV 機より約 100 倍の高真空である 3×10^{-10} Pa（パスカル）とした電子銃を開発した（図2）⁸⁾。

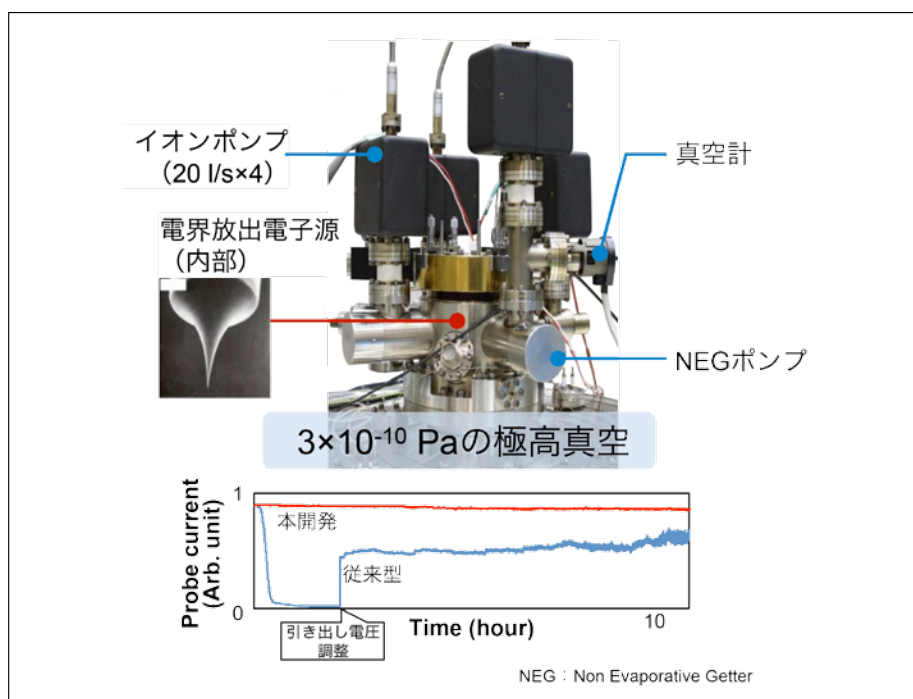


図2 高安定高輝度電子銃

これまでの電子銃は電子放出直後に放出電子が減少してしまうため、引き出し電圧などを調整しながら安定するのを待って使用していた。今回の開発では極高真空化することで電子ビーム引き出し直後から安定して使用できるようになった。

2.4 分解能の劣化要因を排除する設備技術の開発

原子レベルの観察を行うためには、電子ビームや観察する試料に対する振動、音響、磁場などの外部からの乱れ要因を極限まで抑える必要がある。これらを抑制するために専用の建屋を建設し、建屋室内に吸音材を貼り付け、また精密な室温制御も実現した。その結果、目標を上回る高い遮音性と低雑音性：20 dB 以下 (> 200 Hz)，床振動： 7.2×10^{-4} cm/sec² (@100 Hz)，室温変化：±0.2°C /8hr を達成した (図3)⁷⁾。

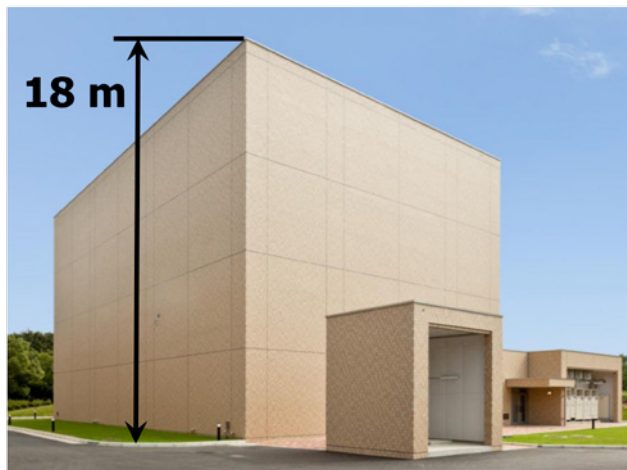


図3 低ノイズで安定な環境を確保する電子顕微鏡専用建屋
高い遮音性と低雑音性能：20 dB 以下 (> 200 Hz)
床振動の低減： 7.2×10^{-4} cm/sec² (100 Hz)
顕微鏡周りの温度変化 (室温)：±0.2°C /8hr

3. 開発の経緯

開発の過程では多くの予期せぬ不幸やトラブルに見舞われた。ここではそのうち特に重大な4件について触れることにする。

3.1 中心的ベテランエンジニアの逝去

2010年3月正式にプロジェクトがスタートしたが、今回の開発プロジェクト提案の要であり、超高压電子顕微鏡の開発を長年手がけてきたベテランエンジニアの松井功氏がスキルス性の胃がんに倒れ急逝してしまったのである。二人三脚でプロジェクトを推進してきた外村博士が最もショックを受けたことは間違いなかった。しかし、そのような姿は見せずプロジェクトメンバーを鼓舞してくれたおかげで、残されたメンバーは肅々と開発を続けた。専用建屋、高压ケーブル、高电压機器を納める高压タンクなどの大型部品の設計と製作手配が引き継いだ設計者たちの努力により予定通り進められた。

3.2 東日本大震災

2011年3月、東日本大震災が発生した。埼玉県にある開発拠点には大きな被害はなかったが、茨城県で製作中の高电压ケーブルが津波で冠水した(図4)。直径12.5 cmの特殊な高电压ケーブルを一から作り直すことは予算的にも日程的にも不可能であった。ところが奇跡的にも工程途中の予備品が冠水を逃れたためわずかな遅延で完成させることができた。もう一か所危機一髪だったのは、この顕微鏡の心臓部とも言える超高安定電源類の開発を担当していた宮城県の電源メーカーである。津波は工場の直前で奇跡的に止まり、電源は無事納品された。一方でそのころ外村博士がすい臓がんと診断されるという出来事が起きた。本人は気丈にもその直後に全プロジェクトメンバーに事実を伝え、治療後には必ず戻ってくると宣言した。



図4 完成直前で津波を受けた高電圧ケーブル

3.3 高電圧ケーブルの耐電圧

2011年8月末、顕微鏡を収める建屋が当初の計画通りに竣工した(図3)⁷⁾。その後、電源や高電圧ケーブルも設置され、1.2 MVの高電圧の印加テストを2012年1月末に実施したが900 kVで放電を起こしてしまった(図5)。工場出荷前に1.3 MVの電圧印加試験をパスしていたのでこんなに低い電圧で放電してしまうとは予想もしておらず、ショックは大きかった。社内の高電圧有識者で対策チームを作り、シミュレーションと評価実験の検討を重ねた結果、動的なシミュレーションにおいて、電場がほとんどゼロであるとみなされていた場所に高い電場が発生するタイミングがあることが分かった。設計時の静的なシミュレーションでは見逃されていたのだった。問題となる部位の電場上昇を抑える電極を新設し耐電圧試験をクリアしたのは2012年7月であった。

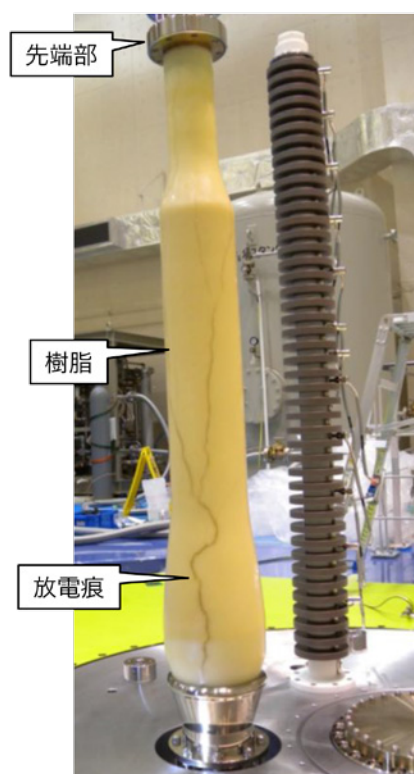


図5 高電圧ケーブルのケーブル端部で放電が発生
先端部はマイナスの高電圧が印加され、根元部分はグランドである。
ケーブル先端に高電圧を印加する試験を行ったところ、所定の電圧1.2 MVに達する前に放電が発生し、樹脂の表面に放電痕が残った。

3.4 外村博士の逝去

2011年4月に手術を受けた外村博士は、その半年後には研究所に出てこられるところまでに一時回復したのだが2012年5月2日に帰らぬ人となってしまった。一同大変に動揺したことは確かだが、開発に従事するメンバー全員に、外村博士の意向で病状がほぼ隠さずに伝えられており、ある程度の覚悟はできていた。プロジェクトの代表(中心研究者)を誰が引き継ぐかが大問題であったが、研究者時代に外村グループで顕著な成果を多数挙げ、2012年当時は中央研究所所長であった長我部博士が引き継ぐことでプロジェクトを継続することができた。

4. 世界最高分解能への挑戦

2014年3月には1.2 MVの加速電圧で電子顕微鏡像を出せるところまで来た。次は世界最高分解能の達成へ挑戦した。高電圧の安定度、装置設置環境、電子ビームの安定性、収差補正器の動作などは個別に確認できており、40 pm 台の分解能が達成できるはずであった。2014年前半にはすぐに分解能60 pmまで到達できたが、その後の進みは遅く10月になっても50 pmにとどまっていた。この原因は、ステージの静止性能、電気的な外乱ノイズ、試料ダメージなど複数あると考えた。その中でも特に試料ダメージに注意を払うこととした。原子一個ずつを捉えて分解能を実証するため数原子の厚さしかない部分を観察していたので、じっくり見ていると電子照射でその構造が壊れてしまうのである。そこで電子ビームの焦点を別の個所で合わせたのちに素早く観察場所へ移動し多数か所を撮影することとした。その結果、44 pmのGa原子の間隔を観察することに成功した(図6)。さらに、タングステン単結晶を用いて別の方法で分解能を検証し、より良好な43 pmの格子間隔を再現性よく捉えることができた。この結果を論文発表し⁹⁾ 分解能世界一として認められるに至った。図7は完成した原子分解能・ホログラフィー電子顕微鏡の主要部である。

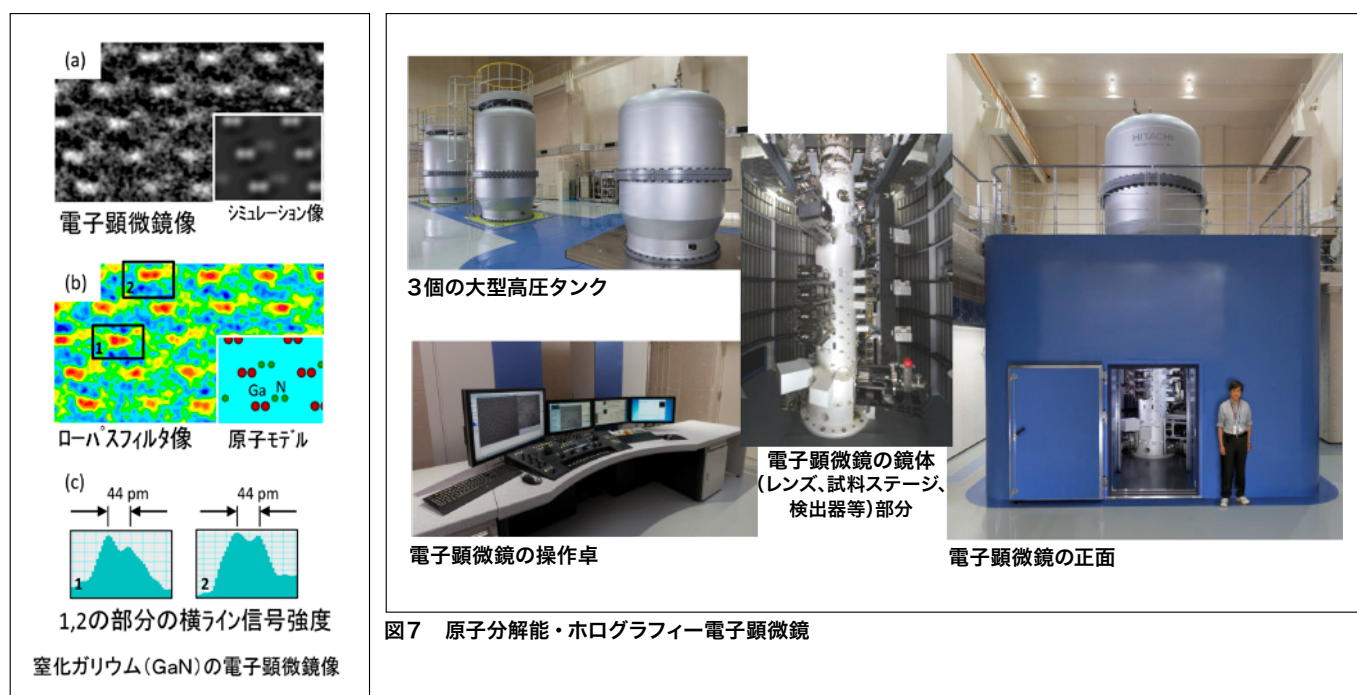


図7 原子分解能・ホログラフィー電子顕微鏡

図6 窒化ガリウム (GaN) のGa 原子間隔を確認

電子顕微鏡の分解能の実力を示すために窒化ガリウムの単結晶を用いて、二つのガリウム原子の44 pmの間隔を電子顕微鏡像で捉える事ができた。

5. おわりに

この装置の真価は単に世界最高分解能の電子顕微鏡というのではなく、原子分解能で電磁場を定量的に計測できるというところにある。この機能を最大限に活用し、磁石、電池、超伝導材などの高機能材料の機能・特性を生み出している量子現象の解明など、画期的な先端機能性材料の研究開発を通して、基礎科学の発展へ貢献していきたい。

本開発は、総合科学技術会議により制度設計された最先端研究開発支援プログラムにより、独立行政法人日本学術振興会を通じて助成された。

参考文献

- 1) 外村, 他: 電界放射形電子顕微鏡による電子線ホログラフィー, 日立評論, Vol.61 No.11 795-798 (1979).
- 2) A. Tonomura, et al. : High resolution electron holography with field emission electron microscope: *Jpn. J. Appl. Phys.* **18** No.1 (1979).
- 3) T. Kawasaki, et al. : Development of a 1MV field-emission transmission electron microscope, *J. Electron Microsc.* **49** No. 6 711-718 (2000).
- 4) A. Tonomura, et al. : Observation of Individual vortices trapped along columnar defects in high-temperature superconductors, *Nature* **412** No.6847 (2001).
- 5) M Haider, et al. : Correction of the spherical aberration of a 200 kV TEM by means of a hexapole corrector, *Optik* **99**, 167-179 (1995).
- 6) L. W. Swanson : Comparative study of the zirconiated and built-up W thermal-field cathode, *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 1228 (1975).
- 7) 川崎猛, 他 : 1.2MVホログラフィー電子顕微鏡の設置環境, 日本顕微鏡学会 第69回学術講演会 (2013.5.20-22).
- 8) K. Kasuya, et al. : Magnetic field superimposed cold field emission gun under extreme-high vacuum, *J. Vac. Sci. Technol.* B32 (3), 031802 (2014) .
- 9) T. Akashi, et al. : Aberration corrected 1.2-MV cold field-emission transmission electron microscope with a sub-50-pm resolution, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 074101 (2015).

各種顕微鏡法によるSiC上グラフェンの観察

Observation of graphene on SiC using various types of microscopy



徳島大学 大学院
ソシオテクノサイエンス研究部
教授 博士(工学)

永瀬 雅夫

1. はじめに

グラフェンは2004年に英国の研究者によりその単離技術が確立され、2010年のノーベル物理学賞受賞を経て、今なお、話題に事欠かない炭素ナノ材料である^{1,2)}。グラフェンは高い移動度³⁾、高い機械強度⁴⁾等、数多くの興味深い物性を秘めており、その応用可能性は非常に広範な領域に及ぶ。グラファイト片と粘着テープを用いた剥離法という非常に簡便な作製方法が広く普及している一方で、産業レベルでの高品質単結晶グラフェンの作製技術確立の道のりは遠い。

我々の研究グループでは高品質単結晶グラフェン実現を目標にSiC上エピタキシャルグラフェンに関する研究を行っている。単結晶SiCを不活性ガス雰囲気中で高温加熱することによりSiC基板からシリコン原子を熱脱離させグラフェンを作製する手法である⁵⁾。4H-SiC(0001)等のSi面を用いることにより下地の単結晶SiCに対してエピタキシャルにグラフェンが成長することから原理的にはウエハスケールの単結晶グラフェンが得られる。

酸化膜付のシリコン基板上に転写したグラフェンは、その光学的な特性を利用して光学顕微鏡で層数同定することが可能である。これがグラフェン研究が盛んである1つの理由でもあるが、SiC上グラフェンでは低エネルギー電子顕微鏡(LEEM)^{6,7)}や角度分解光電子分光法(ARPEP)⁸⁾のような特殊な技法が多く用いられ、限られた研究者のみが対象としていた。しかし、我々の経験上は、広く普及している走査プローブ顕微鏡等でも評価は可能である。本稿では、これまで我々の研究グループで行ってきた各種顕微鏡法によるグラフェンの評価結果の一端を述べる。

2. 高温高速赤外線アニール装置によるグラフェン作製

不活性ガス雰囲気中でのシリコン昇華法によるグラフェン形成には1,600℃以上の温度での熱処理が必要である。一般的には誘導加熱方式の加熱装置が用いられているが、我々は、制御性と均一性に優れる赤外線加熱方式を採用している⁹⁾。図1(a)は装置の概観である。回転楕円体ミラーの1つの焦点に2 kWの赤外線ランプを、もう1つの焦点に試料を設置してある。試料は不活性ガス(減圧Ar)を満たした石英管内のカーボン製のサセプタに載せられている。試料サイズは石英管径に制限され最大15 mm φである。図1(b)に作製したグラフェン試料の外観を示す。10 mm角にダイシングした4H-SiC(0001)基板を標準的に用いている。

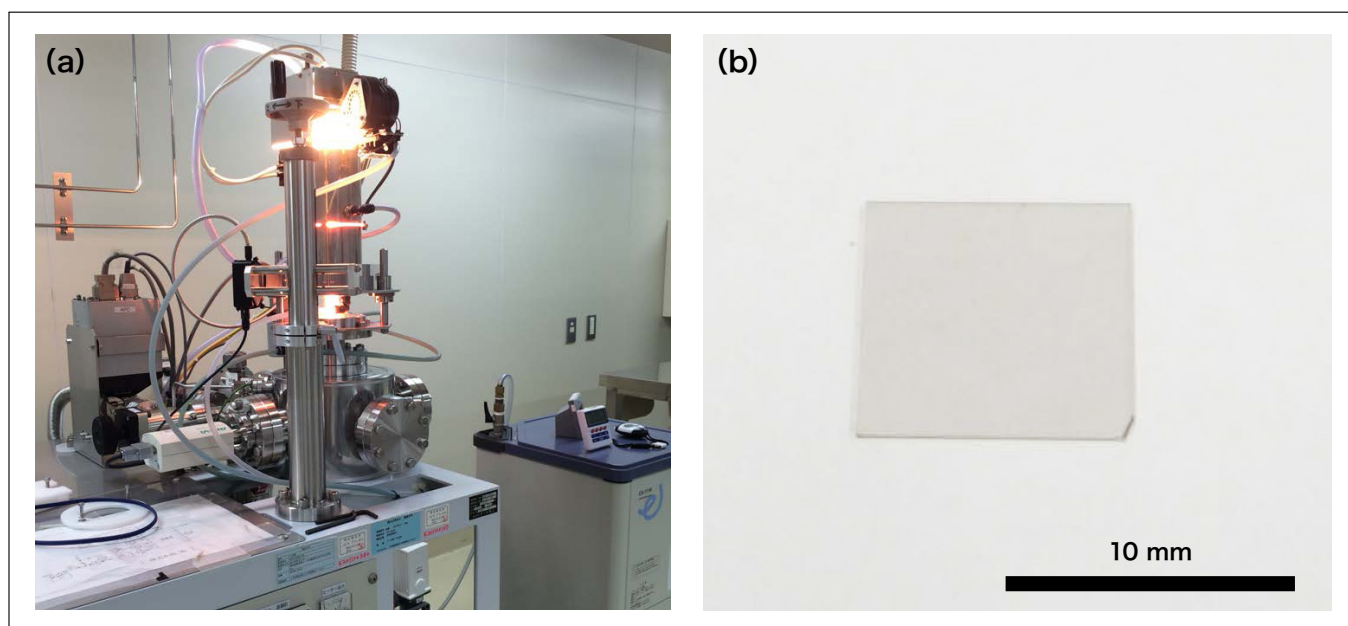


図1 (a)超高速高温赤外線加熱炉の概観, (b)単結晶単層グラフェン試料

3. SiC上グラフェンの走査プローブ顕微鏡によるナノ物性評価

SiC 上グラフェンの厳密な層数同定には LEEM[®] が必要であることが知られている。また、グラフェンの層数同定に広く用いられている顕微ラマン分光法では、酸化膜付シリコン基板上のグラフェンと大きく異なるスペクトルが得られるため層数・膜質評価には経験と細心の注意が必要となる⁹⁾。これまでに我々は、SiC 基板上に均一な単層グラフェンを形成することに成功しており、これを基準とすることにより、各種の顕微鏡法により SiC 上グラフェンがどのように観察されるかの知見を蓄積してきた。特に、走査プローブ顕微鏡を用いた層数同定技術を経験的に確立して、その膜質の評価を行い、高品質化を進めてきた。ここでは、走査プローブ顕微鏡による SiC 上グラフェンの評価の例を示す。走査プローブ顕微鏡として SPA400 (旧 エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社, 現 日立ハイテクサイエンス製 (以下, SII-NT 社製)) を用いている。

3.1 走査プローブ顕微鏡による層数評価技術

図2に大気中で走査プローブ顕微鏡(SPM)観察(DFM モード)した SiC 上グラフェンの形状像と位相像を示す。試料は 1,820°C Ar 600 Torr 中で SiC-Si 面上にグラフェン作製を行っており、概ね 90% 程度の表面が単層グラフェンで覆われている。図2 (a) の形状像からは基板 SiC の結晶構造に由来するステップ・テラス構造のみが見て取れる。図2 (b) の位相像には暗い領域が複数観察されこの領域が2層グラフェン領域である。この例ではステップ高さが 1 nm 以上のステップ端 (図2 (a) 矢印) から下側のテラス上に2層領域が形成されている。

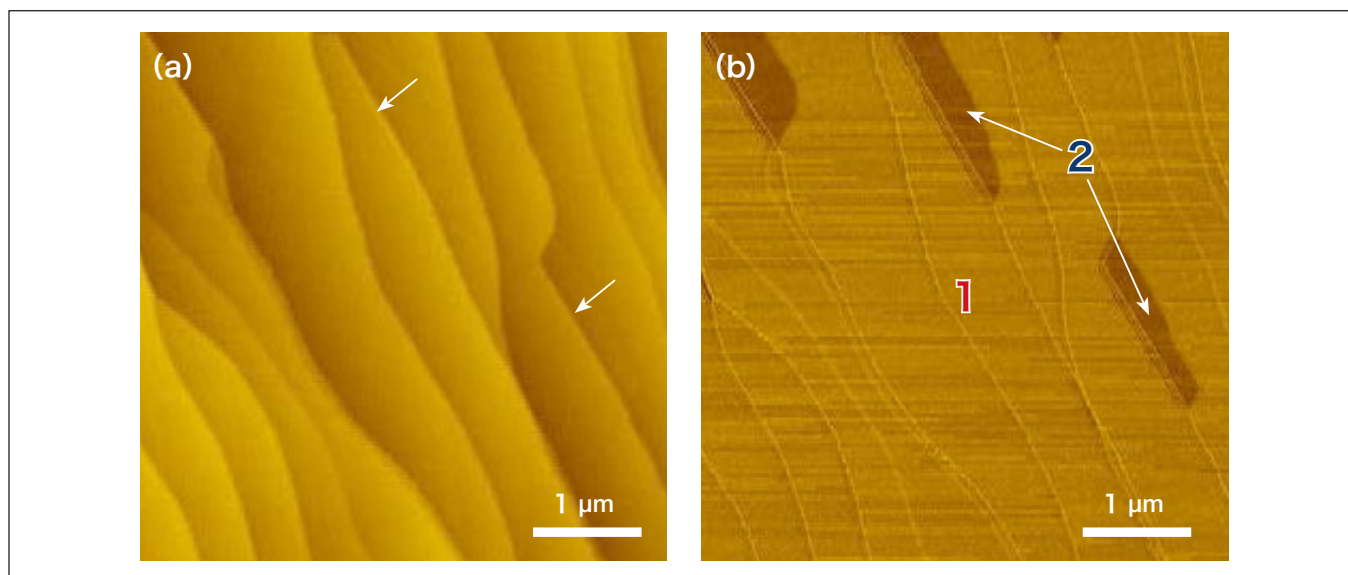


図2 SiC上グラフェンの走査プローブ顕微鏡像(a)形状像, (b)位相像

この状況をさらに詳細に検討した結果を図3に示す。図3(a)に示すように2層領域はステップ下側のテラス内に0.14 nmの高さで観察されている。この状況を図示すると図3(c)のようになる。SiC上グラフェンはバッファ層と呼ばれる界面カーボン層 ($6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$ 構造)の上に成長することが特徴であるが、成長の様式は通常にエピタキシャル成長とは異なり、下側の層が上側の層よりも後に成長する。すなわち、2層部分(図3(b))のバッファ層が既存のバッファ層の下側に成長することによりその部分の元々のバッファ層がグラフェン化する。この事例では、その様子がSPM形状像と位相像から明瞭に判別できる。このような検討を通してグラフェン成長メカニズムの理解が進み高品質化を行うことが出来た。

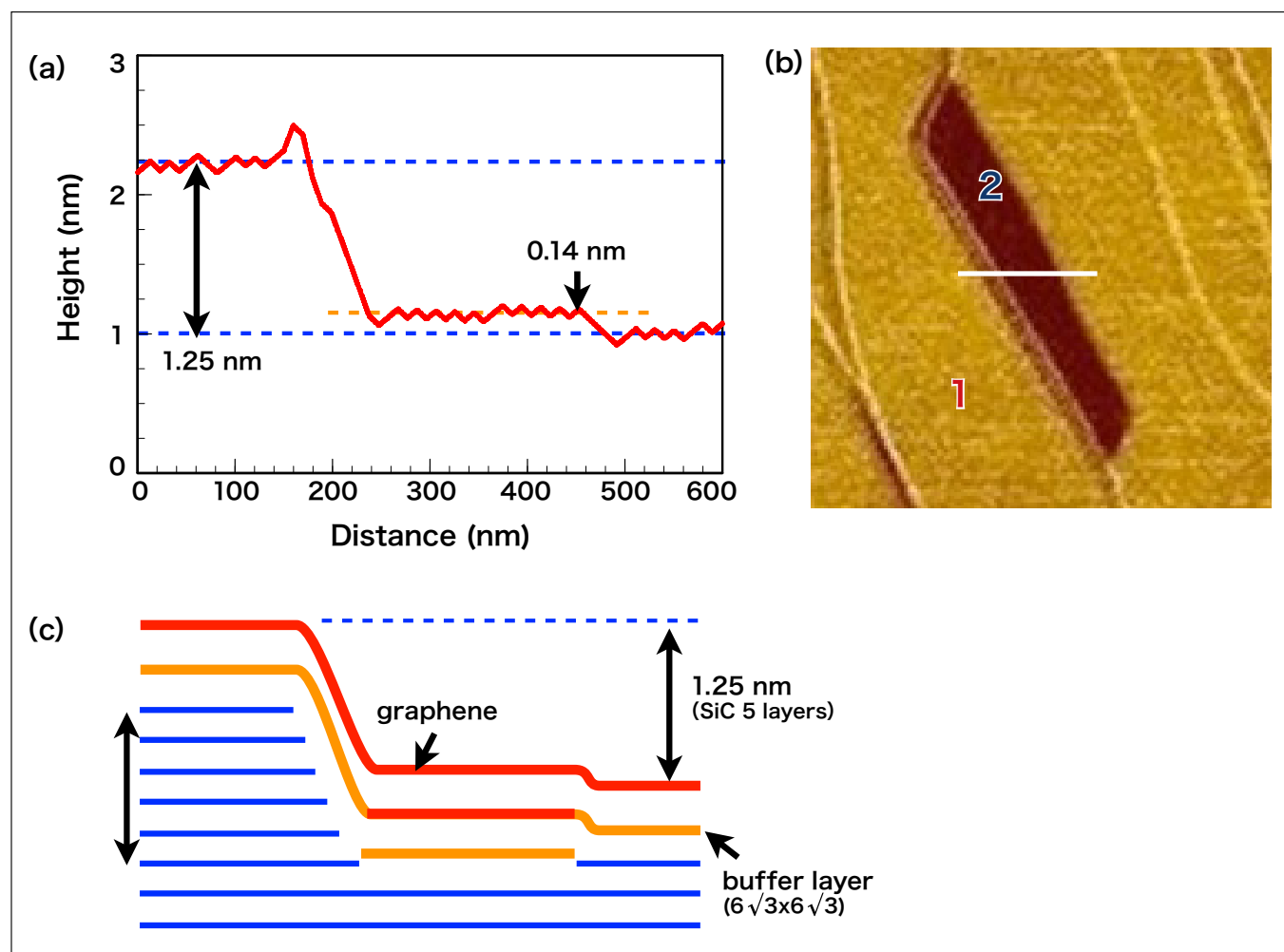


図3 (a) 2層領域を含むSPM形状プロファイル, (b)SPM位相像, (c)構造概略図

図4(a)は作製条件の最適化を行い得られた高品質単層グラフェンの表面プロファイルである。挿入図の形状像にあるように良く揃ったステップ・テラス構造が試料全面(10mm角)で得られ、図4(b)に示す様にそのステップ高さは0.5 nm (SiC2層分)となっている。高さはSiC結晶構造定数で規定されているため高さ標準として用いることが出来、SPMのZ感度(ピエゾの補正係数)の補正を行うことも可能である。

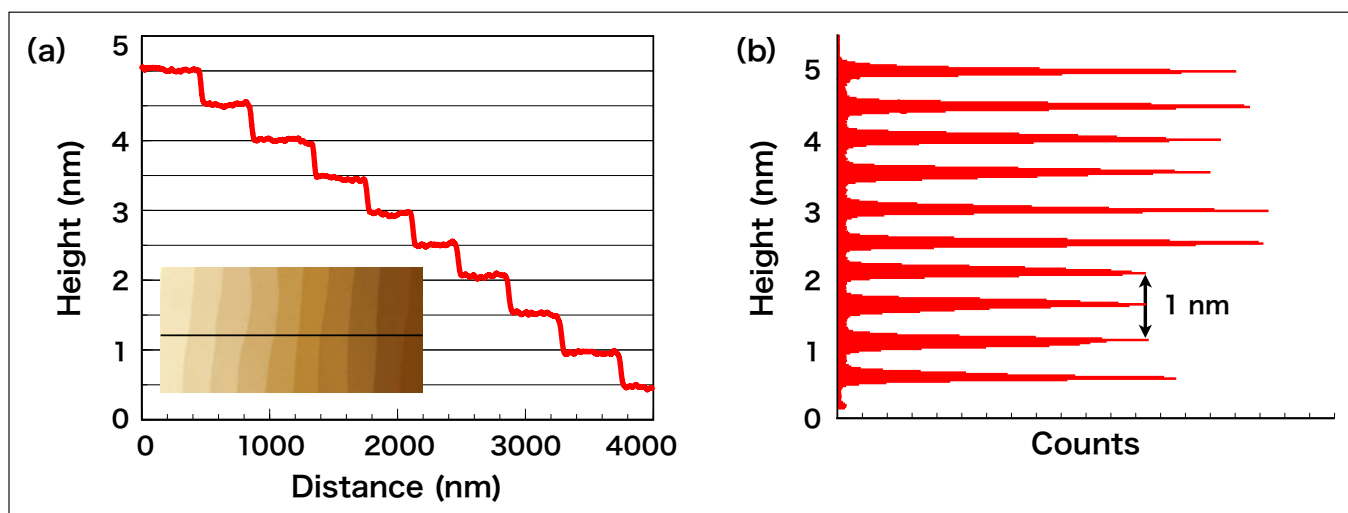


図4 単結晶単層グラフェン表面(a)形状プロファイル, (b)高さヒストグラム

3.2 摩擦力顕微鏡像

グラフェンは機械的特性にも優れ、その機械物性には興味深い点が多い。摩擦力は機械物性の代表的な例であり、その定量評価は重要である。図5は SiC 上グラフェンの摩擦力顕微鏡 (FFM) 像の一例である。図5 (b) の摩擦力像で中央の部分の2層グラフェン領域が周囲の1層グラフェン領域に比べて摩擦力が小さいことが判る。プローブの先端形状を把握した上で、荷重依存性を取得すれば定量的な摩擦係数を導出することも可能である。

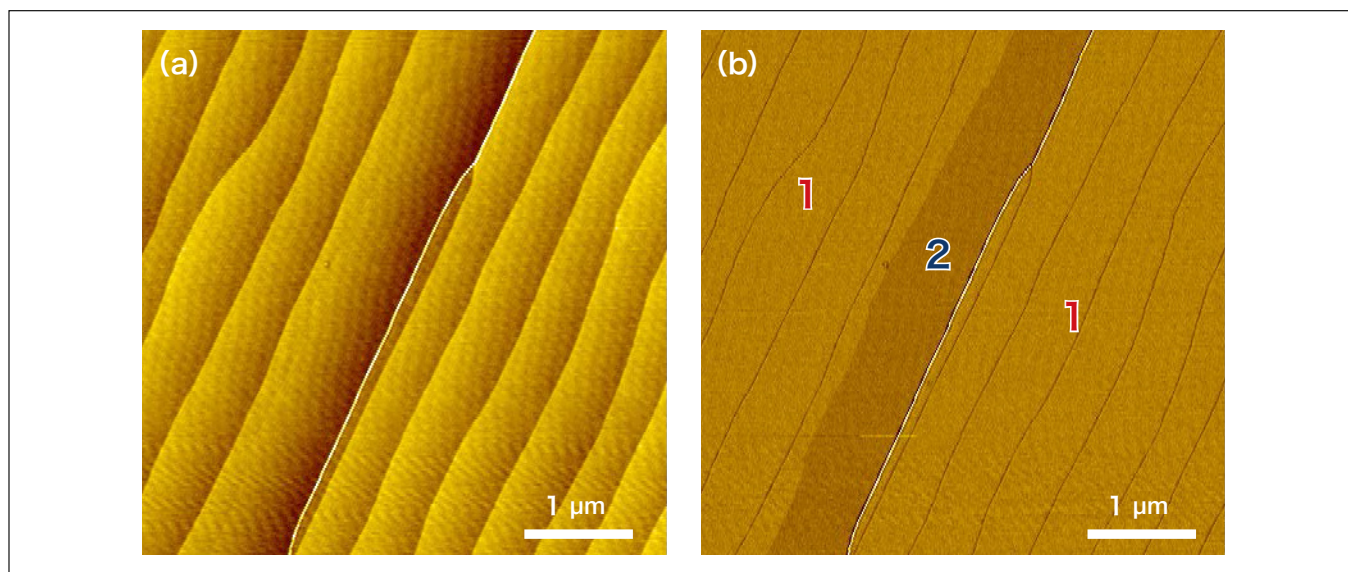


図5 摩擦力顕微鏡像(a)形状像, (b)摩擦像

グラファイトでは以前より原子レベルでの摩擦像が比較的容易に得られることが知られている。図6に SiC 上グラフェンの原子レベルでの摩擦像を示す。基板 SiC の結晶方位を目標に走査方向を決めてある。グラフェンハニカム格子の六員環部の中央 (hollow site) が画像化されることが知られており、原子像ではないが原子レベルの摩擦像が得られている。SiC 上グラフェンの場合、結晶方位が既知であるため、図6の様に決まった方位の摩擦像が容易に得られる。

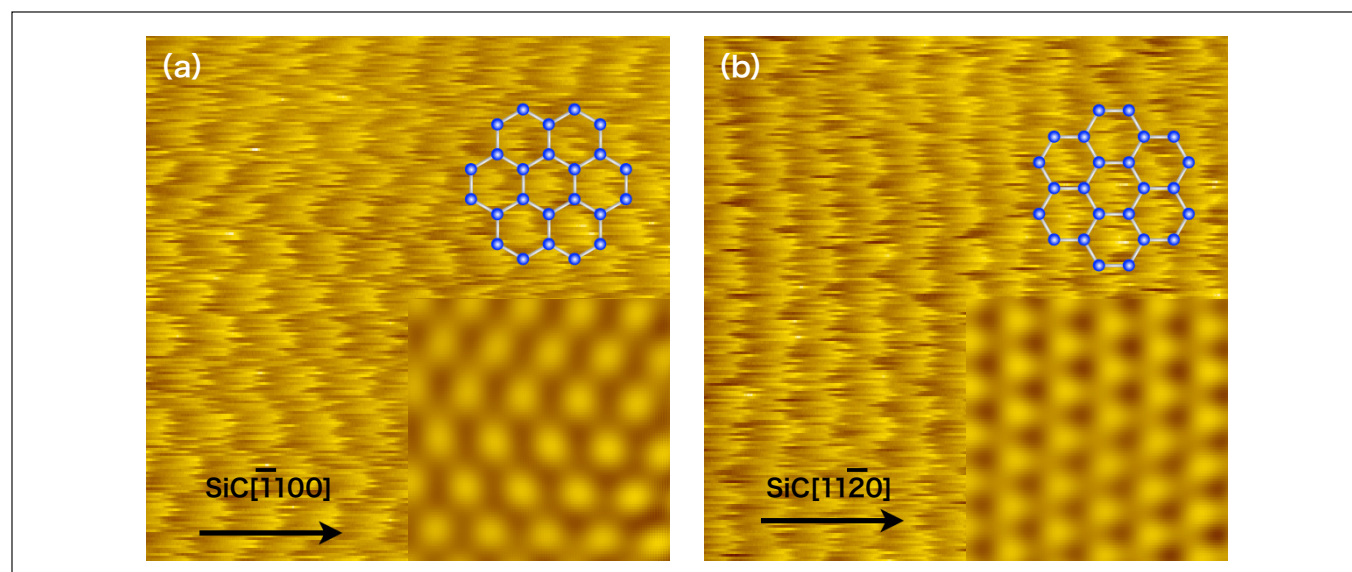


図6 グラフェン摩擦像の走査方位依存性(a)SiC[1100], (b)SiC[11-20]

4. 断面透過電子顕微鏡像について

SiC 上グラフェンは試料全面にグラフェンが形成されるため、断面試料作製は容易である。集束イオンビーム (FIB) 加工で試料作製を行った SiC 上グラフェンの H-9000 による断面透過電子顕微鏡 (TEM) 像を図7に示す。図7 (a) ではグラフェン、バッファ層と SiC は黒いコントラストとして観察される。カーボン材料一般の特徴である電子線照射損傷はグラフェンでも問題となるため、試料厚さはあまり薄くすることは出来ないが、マルチスライスシミュレーションを参考にしてグラフェンのコントラストを予測し仕上げ加工で調整を繰り返すことにより、試料の実効厚みが 30 nm 程度が最適であるとの結果を得ている。しかし、試料厚みを完全にコントロールすることが出来ないため、実際には試料内にわずかに厚みの異なる箇所が出来てしまう。図7 (b) は (a) と同一試料内のほぼ同じ箇所を TEM 観察した結果であるが、SiC のコントラストが反転してしまっている。その様子を図7 (c) に示してあるが、このような状況ではグラフェンと基板の層間距離を正確に決めることが困難である。STEM-ADF (annular dark field) を用いて Z コントラスト像を得ればこのような問題は起こらないが、STEM の電子線照射量は通常の TEM に比べて大きくなるため損傷が大きく、精密な計測が行えない。グラフェンと SiC 基板との相互作用を理解する上でも層間距離は重要であり、今後の課題である。

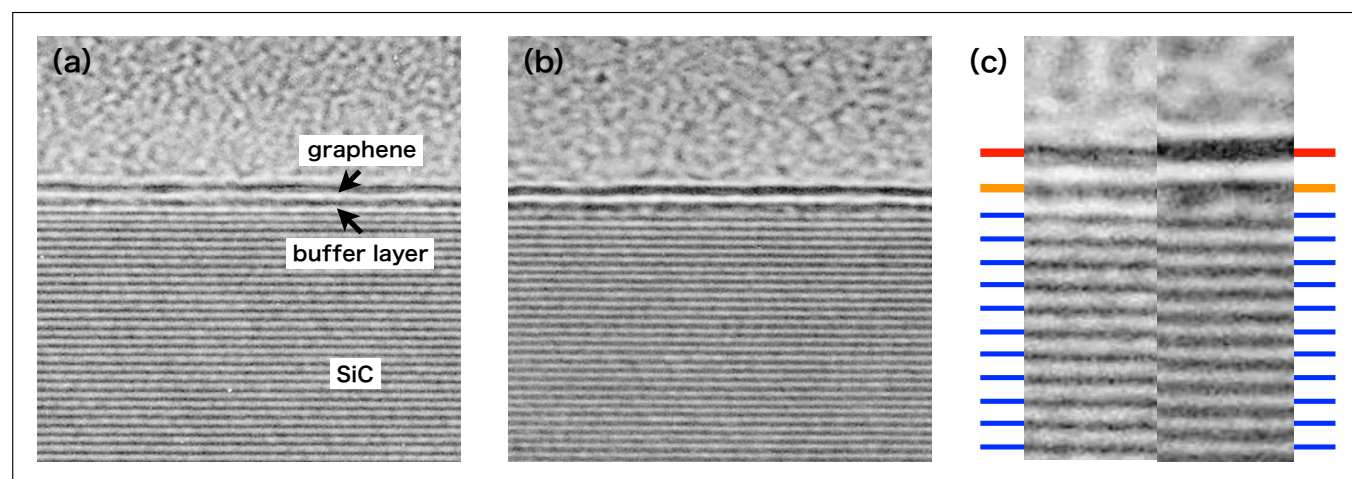


図7 (a),(b)SiC上グラフェン断面TEM像, (c)(a)と(b)の比較

5. FIBナノカーボンプローブ

我々のグループではこれまでに走査プローブ顕微鏡用のプローブをFIBを用いて機能化する研究を行ってきた。集積化ナノプローブとして自己検知型プローブ先端部をFIB加工で四探針化したプローブ¹⁰⁾や、FIB化学気相成長法(CVD)により作製したスプリング付ナノカーボンプローブを持つ四探針プローブ^{11,12)}、30 nm級のギャップ電極を先端部にFIB加工した二端子プローブ^{13,14)}を作製してきた。図8に最も基本的な構成であるFIB-CVDにより作製したナノカーボンプローブのSEM像(S-5000使用)と概略図を示す。Rhコートの導電性プローブ上にFIB-CVDカーボン进行堆積することによりプローブ先端部を機能化してある。ナノカーボン堆積にはSMI3050TB(旧SII-NT社製)を用いている。FIB-CVDカーボンのナノピラーの中央部コアはGaを多く含むため導電性がある。ナノプローブ先端部の導電性領域の大きさはGaビームプロファイルから10 nm以下であることが期待される。

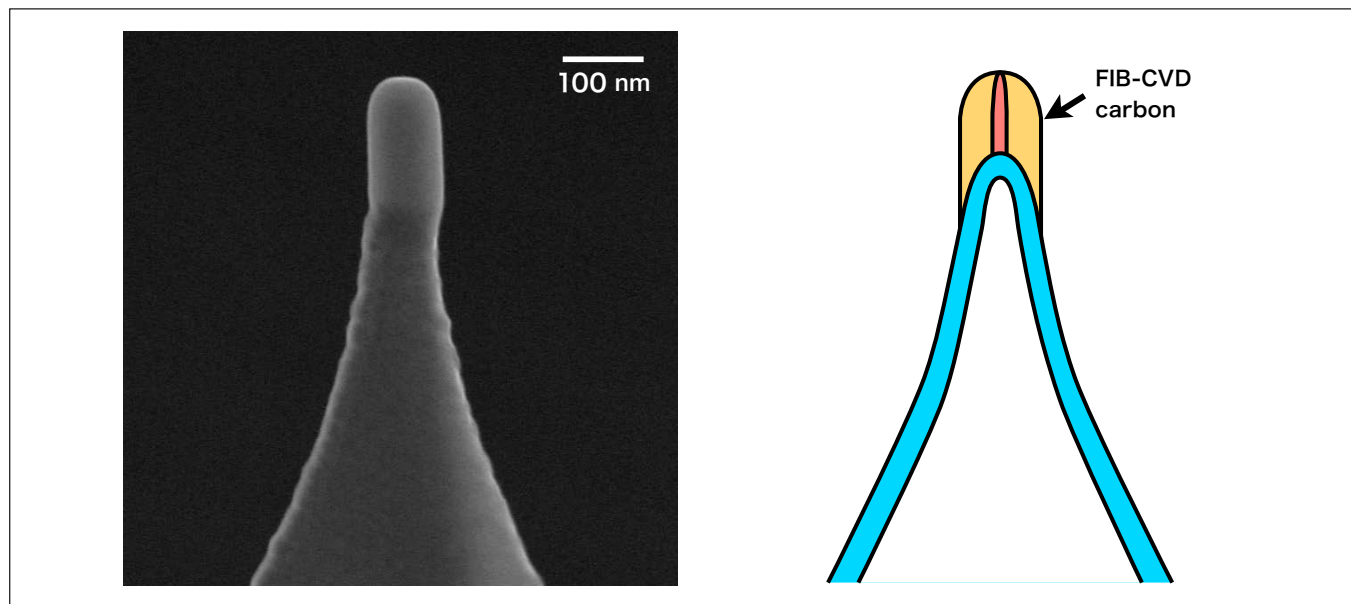


図8 ナノカーボンプローブのSEM像と概略図

図9はE-sweep(旧SII-NT社製)を用いて真空中で測定したSPM形状像と電流像である。電流像において高い分解能が得られており、ナノプローブとして十分に機能することが判る。

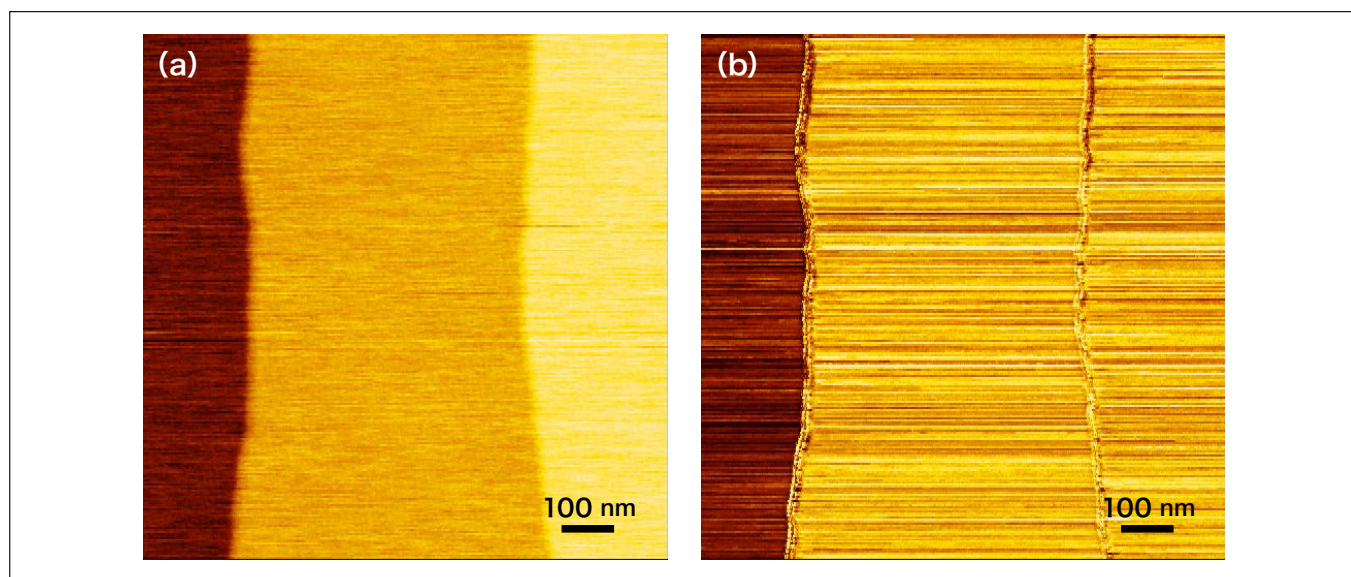


図9 ナノカーボンプローブにより測定したSPM像(a)形状像, (b)電流像

6. おわりに

SiC 上グラフェンの主に走査プローブ顕微鏡の観察結果の一端を紹介した。SiC 上グラフェンは剥離グラフェンに比べて移動度が低い等の問題があり、一般には品質が劣ると考えられている。しかし、一方でウエハスケールで単結晶グラフェンが得られる優れた手法である。その高品質化には各種評価手法による定量評価が必要である。現状で、顕微ラマン分光法等の各種顕微鏡法を駆使して作製条件の最適化を行い、一般的な剥離グラフェンと同等の膜質が達成されている¹⁵⁾。さらなる高品質化に向けて各種の課題の解決を行う予定である。

SiC 上グラフェンは比較的大面積の均一試料が得られるため、各種顕微鏡用の試料としては好適である。物性値も安定しているため、各種物性の標準試料としても利用することが可能である。本稿でも示したように段差の標準として利用できる。また、表面状態が安定しているため、摩擦係数を始め各種機械物性、さらに、表面電位、電流計測（コンタクト特性^{16,17)}）等の標準的な試料としても利用可能である。

参考文献

- 1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov: Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 306, 666 (2004).
- 2) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov: Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*, 438, 197 (2005).
- 3) K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H.L. Stormer: Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun.*, 146, 351 (2008).
- 4) C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone: Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science*, 321, 385 (2008).
- 5) K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber and T. Seyller: Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nature mat.*, 8, 203 (2009).
- 6) H. Hibino, H. Kageshima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi and H. Yamaguchi: Microscopic thickness determination of thin graphite films formed on SiC from quantized oscillation in reflectivity of low-energy electrons, *Phys., Rev. B* 77, 075413 (2008).
- 7) H. Hibino, H. Kageshima, and M. Nagase: Epitaxial few-layer graphene: towards single crystal growth, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43, 374005 (2010).
- 8) 永瀬 雅夫: 高品質単結晶グラフェンの作製技術, 大学発!次世代を担うR&D特集, 月刊機能材料, 34, 28 (2014).
- 9) R. O, A. Iwamoto, Y. Nishi, Y. Funase, T. Yuasa, T. Tomita, M. Nagase, H. Hibino, and H. Yamaguchi: Microscopic Raman Mapping of Epitaxial Graphene on 4H-SiC(0001), *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51, 06FD06 (2012).
- 10) M. Nagase, H. Takahashi, Y. Shirakawabe and H. Namatsu: Nano-four-point probes on microcantilever system fabricated by focused ion beam, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, 4856 (2003).
- 11) M. Nagase, K. Nakamatsu, S. Matsui and H. Namatsu: Carbon Multiprobes with Nanosprings Integrated on Si Cantilever Using Focused-Ion-Beam Technology, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, 5409 (2005).
- 12) M. Nagase, K. Nakamatsu, S. Matsui, H. Namatsu and H. Yamaguchi: Carbon Multiprobe on a Si Cantilever for Pseudo-Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, 2009 (2006).
- 13) M. Nagase, H. Hibino, H. Kageshima and H. Yamaguchi: In-plane conductance measurement of graphene nanoislands using an integrated nanogap probe", *Nanotechnology*, 19, 495701 (2008).
- 14) M. Nagase, H. Hibino, H. Kageshima and H. Yamaguchi: Local Conductance Measurement of Double-layer Graphene on SiC Substrate, *Nanotechnology*, 20, 445704 (2009).

- 15) K. Kobayashi, S. Tanabe, T. Tao, T. Okumura, T. Nakashima, T. Aritsuki, R. O and M. Nagase: Resistivity anisotropy measured using four probes in epitaxial graphene on silicon carbide, *Appl. Phys. Express*, **8**, 036602 (2015).
- 16) M. Nagase, H. Hibino, H. Kageshima, and H. Yamaguchi: Contact Conductance Measurement of Locally Suspended Graphene on SiC, *Appl. Phys. Express*, **3**, 045101 (2010).
- 17) M. Nagase, H. Hibino, H. Kageshima, and H. Yamaguchi: Graphene-based Nano-electro-mechanical Switch with High On/Off Ratio, *Appl. Phys. Express*, **6**, 055101 (2013).

謝 辞

本研究の一部はJSPS科研費26289107, 22310086, 及び, A-STEP FS探索タイプ(AS231Z00351B)の助成を受けて行われた。また、一部の結果はNTT物性科学基礎研究所との共同研究の成果である。

ナノ材料の産業利用を支える計測ソリューション コンソーシアムの設立とAFMの役割

Establishment of “Consortium for Measurement Solutions for Industrial Use of Nanomaterials” and contribution of AFM



国立研究開発法人 産業技術総合研究所
計量標準総合センター 分析計測標準研究部
副研究部門長

時崎 高志(理学博士)

1. はじめに

今日の日本においては、材料・素材産業はものづくりの中核を担っており、その中でもナノ材料に関連したナノテクノロジーの重要性は高まっている。ナノ材料を活用するためには、その特性を正確に把握することが必要とされており、そのための評価手法開発が課題となっている。

一方、ナノ材料は新規性や革新性を持つがゆえに、人々に漫然とした不安を生じさせている。そのため、ナノ材料の活用には社会的受容性の向上という課題も付きまとう。ISO, IEC, OECDなどの国際機関においては、ナノテクノロジーの試験規格の制定や標準化作業が進められている。このような状況で、欧州を中心として、「危険性の分からないものには接触しなければよい」という予防原則を根底として、ナノ材料利用を規制する動きが進んでいる。2011年10月、欧州委員会は規制に用いるナノ材料の公式定義を發布し、フランスでは2013年より、この定義に基づいたナノ材料の輸出入に関する届け出義務が法令化されている(図1)。また、同様の規制の動きは欧州の幾つかの国に見られている。

今後もこのような規制は欧州だけでなく世界的に広がっていくことが予想される。このような動きに対応するためにも、ナノ材料の物理化学特性を正確に評価する手法は重要性を増してきていると言える。

EC(欧州委員会)による規制上のナノマテリアルの公式定義 (2011年10月発表)

「ナノマテリアル」とは、非結合状態、または強凝集体(アグリゲート)または弱凝集体(アグロメレート)であり、個数濃度のサイズ分布で50%以上の粒子について1つ以上の外径が1 nmから100 nmのサイズ範囲である粒子を含む、自然の、または偶然にできた、または製造された材料(マテリアル)を意味する。

出典: Nanosafety Web Site (<http://www.nanosafety.jp/def/22-201010>)

欧州各国の動き

フランス: (2013/01)
100g以上のナノ材料を輸入する
際の届け出義務(罰金あり)

ベルギー: (2016/01)
工業ナノ材料の届け出制
を予定(自然材料含まず)

デンマーク:
国内にて輸出入規制に
関わるコメント募集中

図1 ECによるナノ材料の定義と規制動向

2. コンソーシアム(COMS-NANO)の活動

上記のようなナノ材料をめぐる評価技術の重要性に基づいて、「ナノ材料の産業利用を支える計測ソリューションコンソーシアム」(Consortium for Measurement Solutions for Industrial Use of Nanomaterials: COMS-NANO) は、株式会社島津製作所、日本電子株式会社、株式会社リガク、株式会社堀場製作所、株式会社日立ハイテクノロジーズの5社と産業技術研究所により2013年6月1日に設立された。コンソーシアムでは、設立メンバーである分析計測機器メーカーだけでなく、素材・材料・化学産業、製造装置産業、大学・公的研究機関などからも広くメンバーを募り、ナノ材料の産業利用をオールジャパン体制で推進すべく、活動を開始した(図2)。

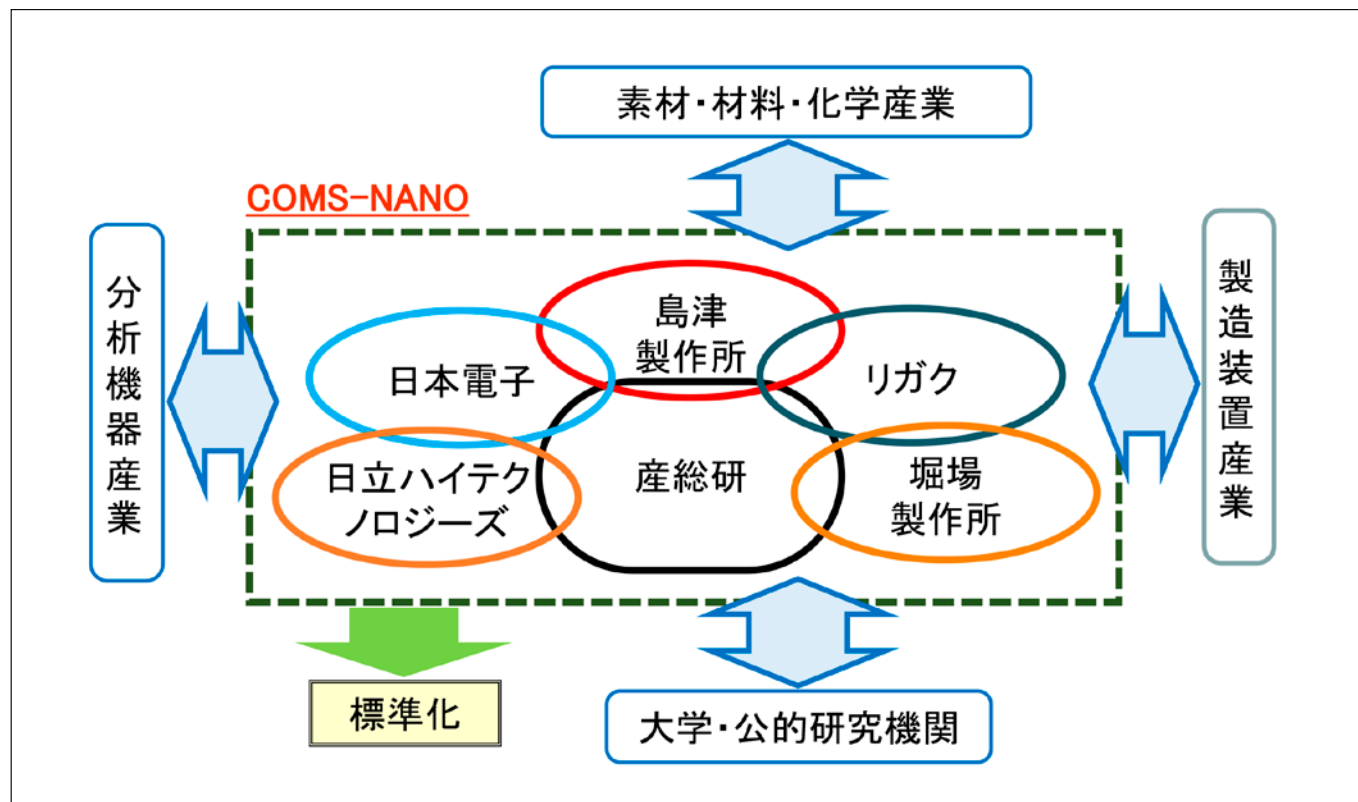


図2 コンソーシアム (COMS-NANO) の組織構成

本コンソーシアムでは、最初のターゲットとして第1期の3年間(2013-2015年度)に、上記の「欧州の規制に対応した、ナノ材料のサイズと濃度分布計測・評価手法とそのための計測装置の開発を進める」こととした。また、さらに研究成果を活用して、まだ国際的にも混沌としているナノ材料評価法のISO標準等の策定にも取り組んでいる。

一方、ナノ材料には規制対応の“ネガティブナノ”だけでなく、材料を高性能化する“ポジティブナノ”についても様々な課題が存在する。それらの問題を解決するためには、材料メーカーと分析計測機器メーカーがタッグを組んで取り組む必要があり、そのような場を創生することもCOMS-NANOの大きな目的である。2016年度からの第2期には、そのような活動をさらに広げていき、日本のものづくり産業の発展に寄与することを構想している。

3. ナノ材料のサイズとその分布の正確な評価手法の開発

前述の欧州委員会によるナノ材料の公式定義では、個数密度によりナノ材料を定義しているため、正確に粒子数をカウントする必要がある。しかし、一般的なナノ材料では粒径分布が広いために、計測機器が高い空間分解能を有していても正確な評価が困難となる場合が多い。例えば電子顕微鏡観察においては、大きな粒子の下に小さな粒子が隠れてしまい、小さな粒子をカウントできなくなる。また、動的光散乱法(DLS)を代表とする光散乱法などの場合は、大きな粒子から生じる信号に、より小さな粒子からの微小な信号が隠されてしまうことがある。これらの隠ぺい効果の問題は、単に計測機器の空間分解能や測定感度などの性能を向上するという方法だけで解決することは困難である(図3)。

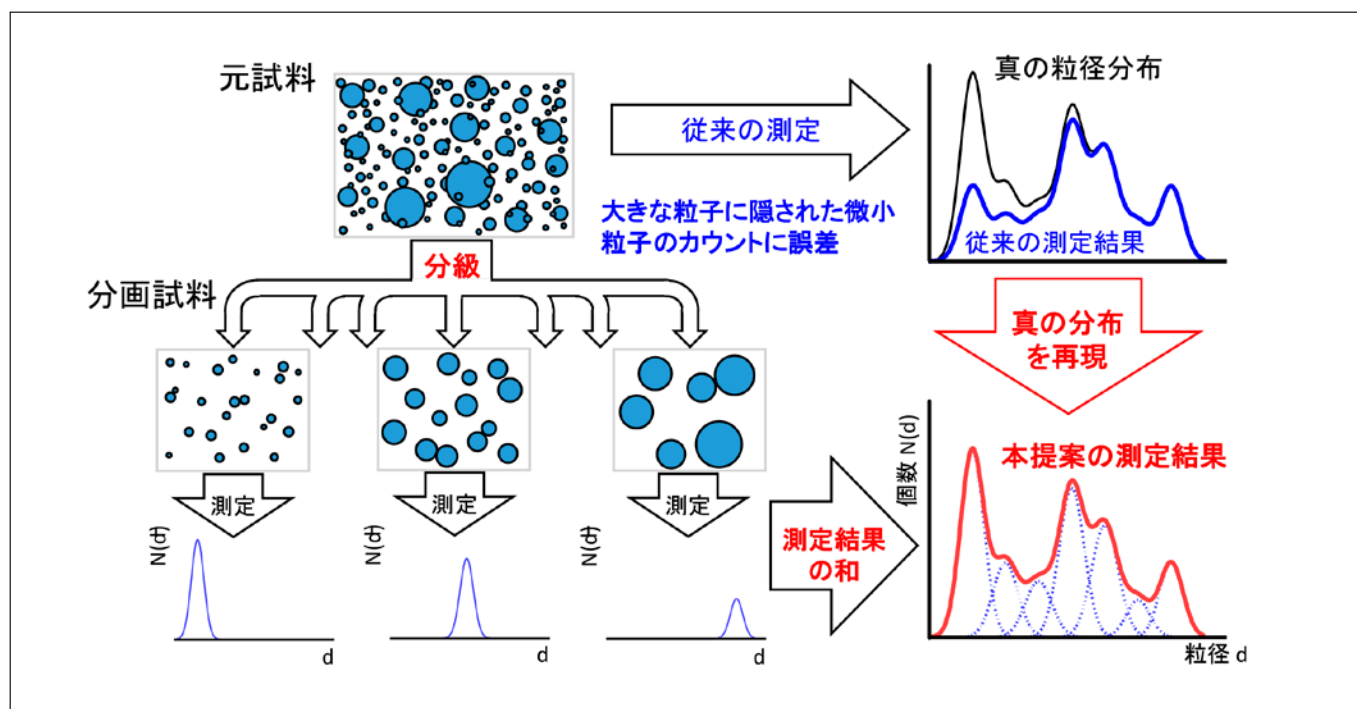


図3 ナノ材料の粒径分布計測における課題と分級の効果

そこで COMS-NANO では、分級法を用いてナノ材料をサイズごとに大まかに区分したのちに各種計測方法により粒子数分布を求める手法を提案した。サイズをある程度区分することにより、前述の隠ぺい効果を防ぐことができ、粒径分布の広い試料にも対応することが可能となる。計測装置としては、当初、電子顕微鏡 (SEM/TEM)、小角 X 線散乱 (SAXS)、動的光散乱 (DLS)、原子間力顕微鏡 (AFM)、単一粒子誘導結合プラズマ質量分析 (sp-ICP-MS) を取り上げており、分級装置との組み合わせにより、各種ナノ材料の正確な粒径分布評価を可能としている。

COMS-NANO にて最終的に開発するプロトタイプ計測機は、分級装置を中核として、上記の計測装置をすべて組み合わせた「ナノ粒子複合計測システム」であり (図 4)、材料に合わせて計測機器を選別するなどして、材料開発段階などにおける多種多様な要望に応えることが可能である。一方、材料製造段階においてこのような複雑な測定機をいちいち使うのはコストや手間の点で問題となる。そこで、ナノ粒子複合計測システム (フルシステム) を用いて、各計測装置 (個別計測モジュール) で得られる結果 (平均粒径や分布幅など) の間の相関関係を取得し、さらに標準物質等を用いて校正を行うことで、個別計測モジュールにより得られた数値のトレーサビリティを確保する。その結果、日常的な製造工程等においては、一つの個別測定モジュールを用いて評価を行うだけで品質管理を行うことが可能となる。以上のような使い方により、出荷される材料やそれを用いた製品の精度、歩留まり率などが格段に向上することも期待される。

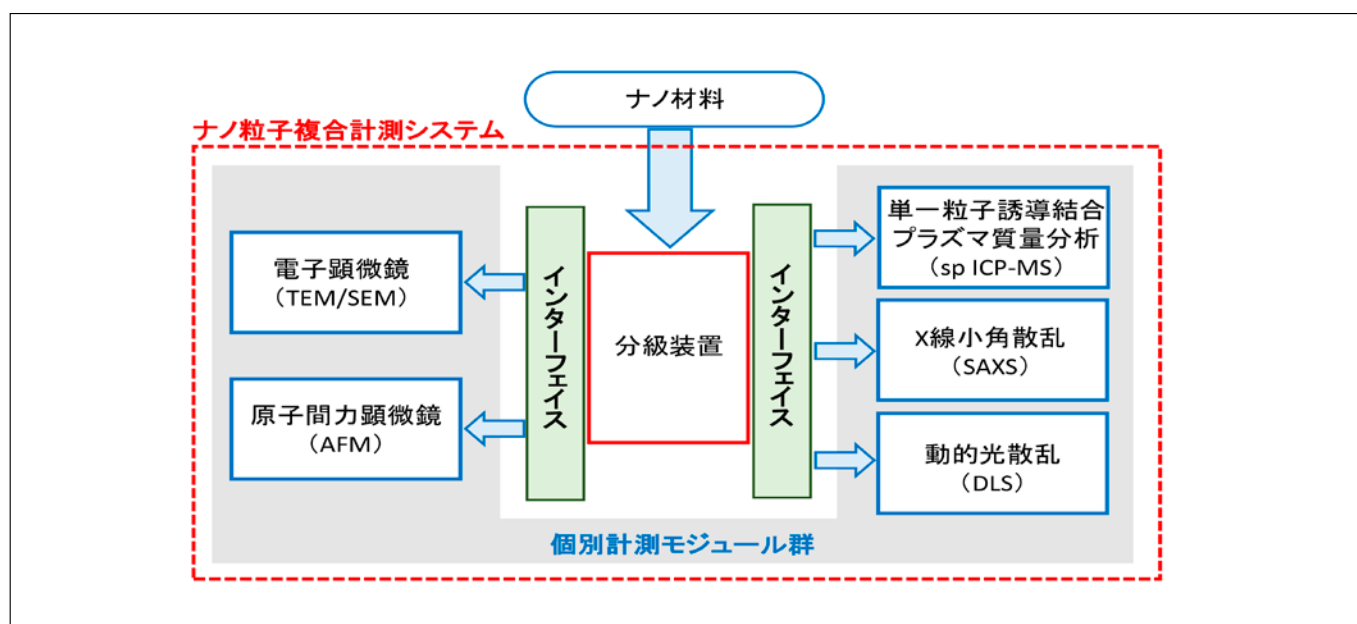


図4 COMS-NANO にて開発中のナノ粒子複合計測システムの概要

4. ナノ材料のサイズとその分布の正確な評価手法の開発

原子間力顕微鏡（AFM）はナノメートルの高精度計測を大気中において可能とする、ナノ材料評価の有力な手法である。COMS-NANOにおいてもこの特長を生かして、ナノ粒子の粒径とその分布を測定する手法の一つとなっている。AFMでは粒子上を尖鋭なプローブチップによってなぞることで、その形状を3次元的に計測することが可能である。また、試料からプローブチップに掛かる微小な力を精密に測定することで、試料の表面状態や力学的特性も同時に計測できる。この方法を用いて混合材料の区別など、他の計測手法では測定できない情報が得られる特長も有しており、今後のナノ材料評価においても大きな役割が果たせると期待できる。

しかし、粒子径計測に話を限ると、プローブチップの先端は有限の曲率半径を有しており、また円錐状のプローブ形状は粒子の横方向の直径測定における大きな誤差要因となっている（図5）。

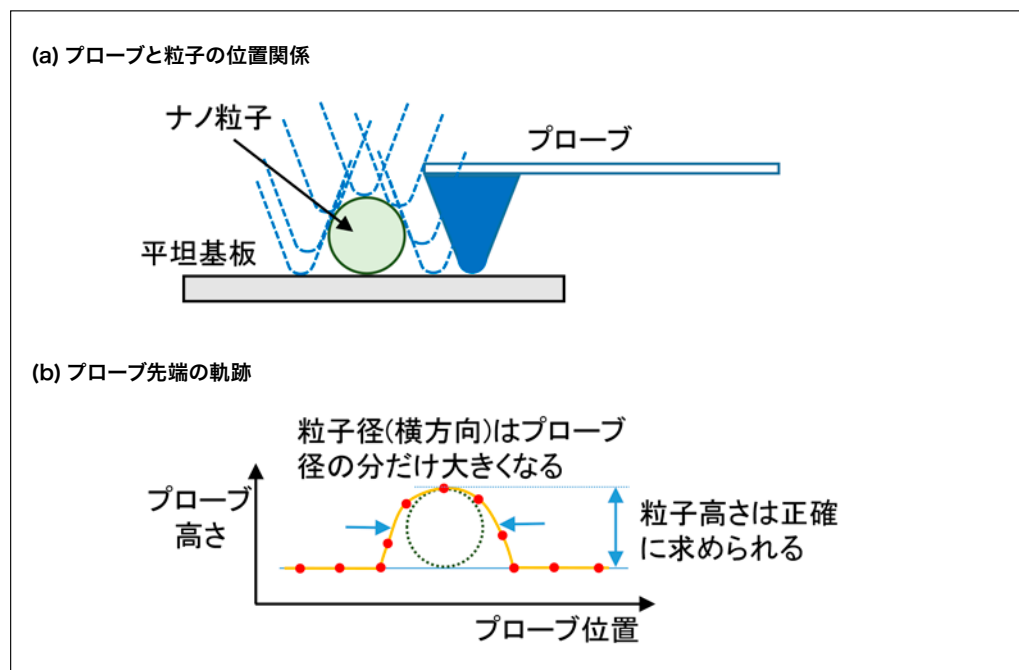


図5 AFMによるナノ粒子径の計測

そこで本プロジェクトにおける最初の測定においては、粒子の高さから粒子直径を見積もることとした。AFMでは一般的に超平坦基板上に分散されたナノ粒子を対象として計測を行う。その際、ナノ粒子と基板の相互作用が強い場合には、粒子の最も広い面が基板と接触することで安定するため、直径として最も小さな方向が高さとして計測されるはずである。前述のナノ粒子の定義では最小となる次元での直径を問題にしているため、当初はこれでもよい精度でナノ粒子径を評価できると考えている。

一方、粒径分布を正確に求めるためには統計学に基づいて、ある数以上の粒子を計測する必要がある。そのため、効率よく基板上にナノ粒子を分散する（粒子同士の重なりがなく、適度な密度の分散が必要）手法の確立、多数の粒子の高さを自動的に測定するソフトウェアシステム、プローブチップ形状評価とスキャナの校正、などの課題を解決する必要がある。COMS-NANOのAFMチームではこれらの課題について検討をすすめ、AFM装置（AFM-5400L）には必要なソフトウェアを実装し、さらに標準試料を用いてスキャナ等の校正を行えるようになっている。

図6に測定例を示す。試料は、呼び径102 nmのポリスチレン粒子（PSL）懸濁液をSi平坦基板上に滴下した後に自然乾燥したものである。AFM計測ではダイナミックフォースモードを使用している。解析では、画像の傾きを補正したのちに、画像の随所に見られる基板面から基板の高さを求め、各粒子の頂上位置の高さと基板面高さの差から粒子の直径を解析している。その際に、粒子が2層に重なっている部分などは手動で除去してある。上記の方法により評価可能な粒子の高さの表が自動的に得られ、その表を元に、ナノ粒子の平均粒径、分布幅などの情報を評価する。本測定では有効な粒子数526個を用いて、平均粒径 84.9 ± 0.4 nm（95%信頼区間）と標準偏差4.51 nmが得られた。十分な粒子数を計測することにより、粒径分布の幅（標準偏差）の1/10程度の高い信頼度で平均粒径が求められている。

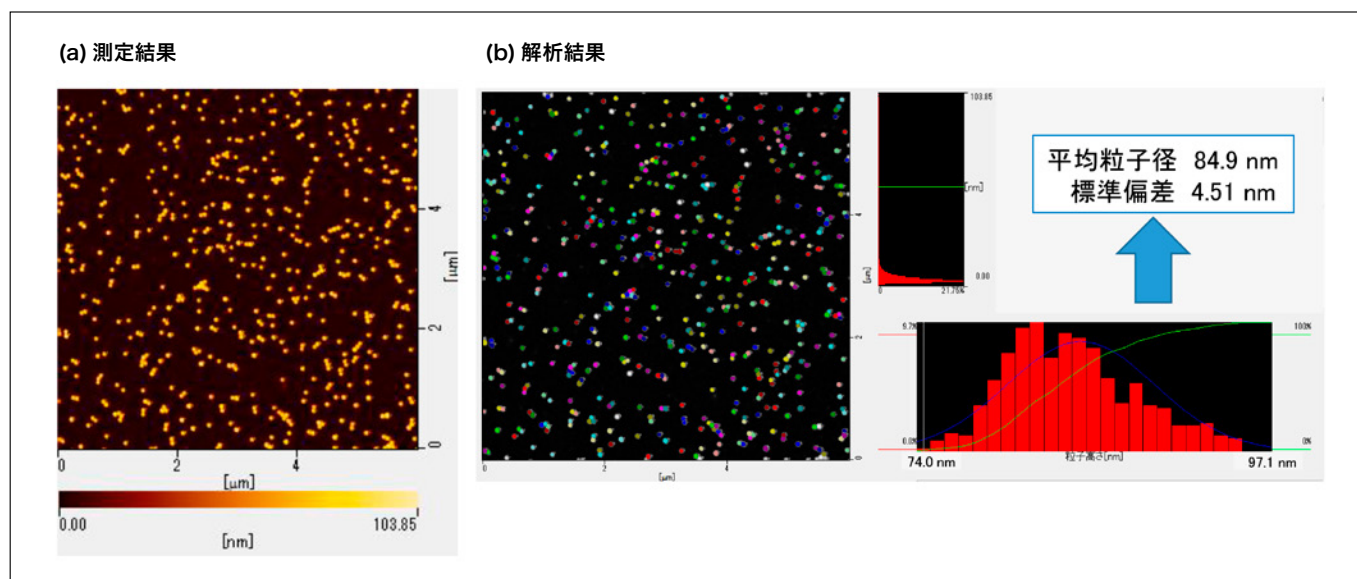


図6 PSL 粒子試料 (呼び径 102 nm)

今後は、ナノ材料試料の調製方法の確立、測定時間の短縮、測定・校正・解析作業の自動化などの課題が残されており、共同研究のもとで順次解決されていくものと考えている。さらに、ナノ粒子複合計測システムの各個別計測モジュールで同じ試料の測定を行うことにより、測定装置間の相関関係を明らかにしていく。

5. まとめ

ナノ材料の産業利用をさらに推進するために、オールジャパン体制で計測技術の開発・応用を進めるコンソーシアム (COMS-NANO) が設立された。コンソでは、当初、欧州を中心に進んでいるナノ規制に対応できる計測技術の確立とその国際標準化を目指している。この目標のもと、広い粒径分布を有するナノ材料の正確な評価を行うための“ナノ粒子複合計測システム”の開発を進めている。

このシステムの中で AFM は粒子の 3 次元形状ができ、また、同時に粒子表面の状態が計測できるなどの特長を有していることから、粒径分布の測定にとどまらず、今後のナノ材料評価においては欠かせない測定手法の一つとなっている。

謝辞

この原稿を執筆するにあたり、COMS-NANO の AFM チームとして共同研究を進めている株式会社日立ハイテクノロジーズの安武正敏博士、株式会社日立製作所の橋詰富博博士、永田真斗様、株式会社日立ハイテクサイエンスの白川部喜春様、また、産総研側チームの共同研究者である井藤浩志博士、重藤知夫博士にはお世話になりました。また、COMS-NANO に参加している各社および産総研のメンバーの方々にも心より感謝いたします。

参考文献

- 1) ナノ材料の規制関係: 厚生労働省のホームページ <http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/nano/nanopdf/>
- 2) COMS-NANO について: COMS-NANO ホームページ <http://coms-nano.jp/coms-nano/>

RoHS指令などの製品含有化学物質規制と 管理物質の分析方法

Regulation of chemical substances contained in products
such as the RoHS Directive and controlled substances analysis methods



株式会社日立パワーソリューションズ
コンサルティングエンジニアリング本部
本部経営企画センタ 兼
分析・解析ソリューション開発センタ
主任技師

大津 聡

1. はじめに

製品含有化学物質規制は、EUをはじめとして日本、中国、韓国、米国カリフォルニアなど多くの国や地域が導入している（図1）。同時に、製品を製造する側から使用する立場へ向けた情報提供のシステムも整備されてきた。欧州における REACH 規則での情報展開や日本を中心とした JAMP（アーティクルマネジメント推進協議会）の取り組みもこの一環である。また、客観的な評価を行う分析法の整備もきわめて重要であり、継続した検討が行われている。

本報では、欧州 RoHS 指令を中心に、世界の主な製品含有化学物質に対する取り組みをピックアップするとともに、管理物質の分析法の基礎的な情報を取り上げ紹介する。

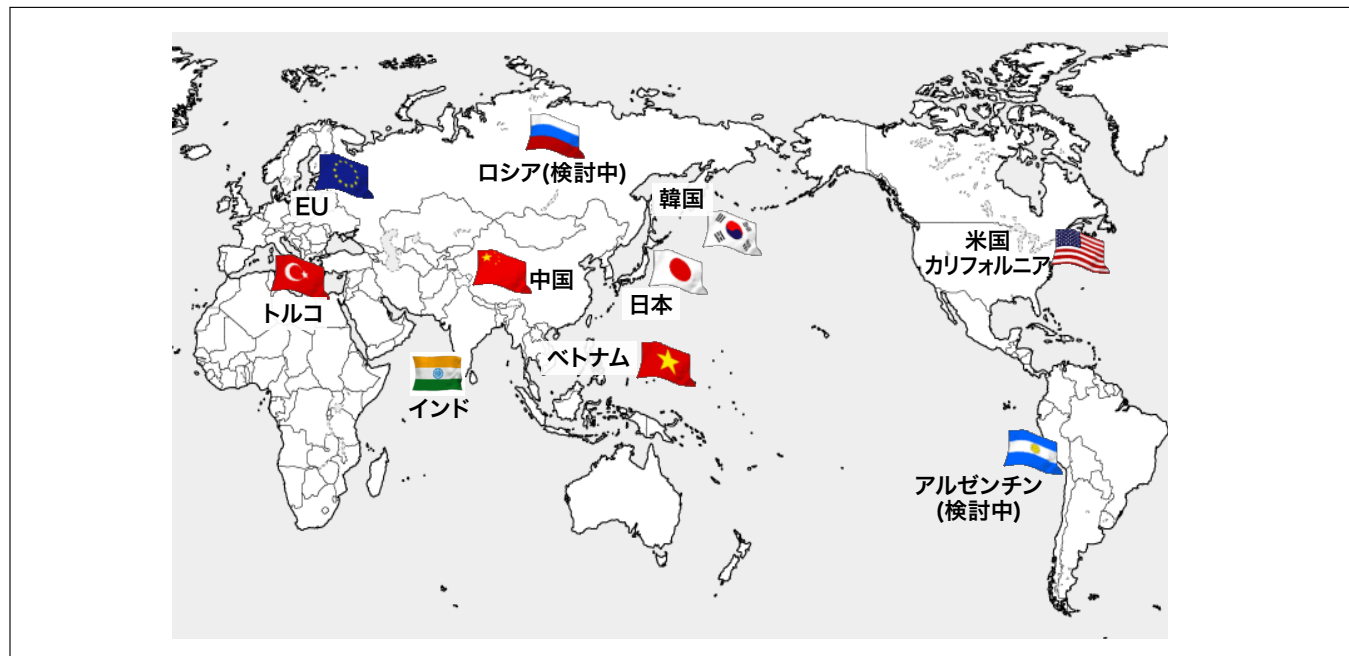


図1 製品含有化学物質規制に取り組む国や地域

2. RoHS指令の発足からRoHS II への移行

RoHS 指令は、2003 年 1 月に 2002/95/EC¹⁾として公布、2006 年 7 月に施行された欧州連合の電気電子機器製品に関する化学物質規制である。この指令は、各企業の製品含有化学物質管理に対して、大きな衝撃を与えると同時に、多くの国や地域に対して影響を与えている。RoHS 指令の目的は、電子・電気機器廃棄物による環境負荷を低減することであり、具体的には、Pb, Cd, Hg, Cr⁶⁺, 特定臭素系難燃剤 2 種 (PBB, PBDE) の 6 物質の製品への使用を制限することから始まった。その最大許容濃度は、Pb, Hg, Cr⁶⁺, PBB, PBDE は、0.1wt%, Cd は、0.01wt% である²⁾。ただし、一部特定用途に関しては、適用を除外する項目があり、定期的に見直しが実施される。

RoHS 指令の改正案は、2011 年 7 月 1 日に EU 官報にて公布、7 月 21 日に施行された。旧 RoHS 指令(2002/95/EC 通称“RoHS1”)は、2013 年 1 月 3 日から改正 RoHS 指令³⁾(2011/65/EU 通称“RoHS2”)に置き換わった。RoHS1 と RoHS2 との主な違いは、次のようになる。

1) 対象範囲

RoHS1 では、対象範囲が、1 ～ 10 のカテゴリーに限定されていたが、RoHS2 では、すべての電気および電子機器 (EEE)、ケーブルおよびスベアパーツへ段階的に拡張するとされている。

2) 新規物質の制限

2015 年 6 月 4 日に制限物質追加に関する官報が公布され⁴⁾、前述の 6 種類の物質に加え、以下 4 種のフタル酸エステル類が制限物質として追加された。

- ・フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)
- ・フタル酸ジブチル (DBP)
- ・フタル酸ブチルベンジル (BBP)
- ・フタル酸ジイソブチル (DIBP)

この官報⁴⁾によれば、「医療機器及び監視用機器などの電気電子機器 (カテゴリー 8, 9) は 2021 年 7 月 22 日から、それ以外の電子電気製品 (カテゴリー 1 ～ 7, 10, 11) は 2019 年 7 月 22 日から適用される。」との記載になっている。

3) 情報伝達

RoHS 指令の対象製品であって指令の要求に適合している場合は、CE マークの製品貼付、適合宣言書、技術文書の作成が必要とされている。

3. RoHS指令以外の製品含有に関わる主な化学物質規制

3.1 日本

資源有効利用促進法は、2006 年 3 月に政令改正、4 月に省令改正が行われた。改正政省令によって、下記 7 品目に欧州 RoHS 指令と同様の 6 物質の含有がある場合は、含有情報の提供が義務付けられた (2006 年 7 月より施行)。

表 1 に含有マーク表示が義務付けられている 7 品目を示す。

表 1 資源有効利用促進法改正政省令により含有マーク表示が義務付けられている 7 品目 (2015 年 5 月現在)

パーソナルコンピュータ
ユニット形エアコンディショナ
テレビ受像機
電気冷蔵庫
電気洗濯機
電子レンジ
衣類乾燥機

J-Moss⁵⁾ は、電気電子機器に含有される化学物質の表示に関する JIS 規格の略称である。資源有効利用促進法の政省令では、現在この J-Moss を引用し、表示の詳細を規定している。

3.2 欧州

3.2.1 REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) 規則²⁵⁾

REACH 規則⁶⁾は、2007 年 6 月 1 日に発効した化学物質の総合的な登録、評価、認可、制限の制度である。

①登録

- ・製造者または輸入者は、化学物質を EU 域内で年間 1t 以上製造、または輸入する場合、既存化学物質、新規化学物質に関わらず登録を義務付け。
- ・製品中から意図的に放出される物質は、「物質」「調剤」と同様に登録義務が発生。
- ・登録義務のある者は、EU 域内の製造者・輸入者、もしくは EU 域外の製造者が指名する EU 域内に拠点のある「唯一の代理人」。

②評価

- ・登録一式文書の評価では「登録一式文書の法令適合性の点検」、「試験提案の審査」を実施。
- ・CMR (発がん性、変異原性、生殖毒性があるとされる物質)、PBT (難分解性、生物蓄積性、毒性のある物質) や vPvB (極めて残留性・蓄積性の高い物質) などの高懸念物質や年間 100 t 以上の広範囲かつ拡散的な暴露をもたらす用途などの危険性に分類される。

③認可

- ・高懸念物質を使用または上市する場合、特定された用途ごとに化学品片の許可を得る必要あり。
- ・製造者、輸入者、川下企業は、高懸念物質の代替物質、代替技術の考慮必要。

④制限

- ・人の健康や環境にとって、受け入れられないリスクのある物質の製造、上市および使用は、EU 全域で制限条件を付けたり、必要があれば禁止。

また、REACH 規則には、登録義務と並んで、製品中の含有物質に対しては、届出の義務が発生する。

対象となる物質は、本規則の candidate list (付属書 XIV 掲載候補リスト) 掲載物質 (SVHC: Substances of Very High Concern) であり、当該物質が年間 1 t 以上含有 (0.1 wt%) される成型品の製造・輸入者は、届出が必要。しかし、この場合、すでに登録されている用途で当該物質を使用する場合、届出不要。

3.2.2 ELV (End-of Life Vehicles Directive) 指令⁷⁾

欧州における、使用済み自動車環境に与える負荷を低減するための指令である。対象製品は自動車であり、その部品や材料における、Pb、Hg、Cd、Cr⁶⁺の 4 物質の含有を規制している。制限値は、Cd が 0.01 wt% で、その他は 0.1 wt% である。要求事項の特徴としては、使用済み自動車をそのまま破碎してしまうとリカバリー処理ができなくなり、有害物質の分別もできなくなるため、使用済み自動車を処理する際、まずはコンポーネントをすべて取り外すことを求めている。また、燃料、オイル、ガス、バッテリー、キャタライザーなども使用済み自動車から除くことも定められている。

3.3 中国

中国版 RoHS と呼ばれる「電子情報製品污染制御管理弁法」⁸⁾は、中国国内にて生産、販売、また輸入された電子情報製品 (部品、材料、生産設備等を含む) を対象とし、2007 年 3 月より施行されている。規制される物質は、欧州の RoHS 指令と同様 6 物質であり、規制値も Cd が 0.01 wt%、その他の 5 物質は 0.1 wt% である。また、この法律では、欧州 RoHS のように適用除外を設けていない。規制の方法は、二段階に分かれており、第一ステップは、2007 年の施行とともにスタートしている。

第一ステップは、有害物質の製品含有情報表示を以下のような内容で要求している。

- ・製品中の有毒、有害な物質または元素を表示し、それらの名称、含有量、それが存在する部品およびリサイクルの可否等を明記 (管理弁法 13 条)
- ・環境保護使用期限を表示 (管理弁法 11 条)
- ・製品の包装材上に包装材料の名称を表示 (管理弁法 14 条)

第二ステップは、強制製品認証管理であるが、2015 年 5 月時点では運用に至っていない。実施された場合の主な要求事項は以下の通りである。

- ・電子情報製品污染抑制重点管理目録による管理を実施し、収載される製品に対して " 強制的な製品認証 " 管理を実施 (管理弁法 18, 19 条)

3.4 米国/カリフォルニア州

これまで、米国 / カリフォルニア州は、製品含有化学物質に関わる取り組みとして、プロポジション 65, SB20/SB50, AB2202 などの規制に取り組んできたが、2013 年 8 月 AB1879 の実施規則として Safer Consumer Products 規則 (SCPR)⁹⁾ が承認されており、同年 10 月 1 日に発効されている。

適用範囲は、特例を除きカリフォルニア州内における商品の流通に乗せられる全ての消費者向け製品に適用される。本規則は、以下 4 つのステップでの進捗を予定している。

表2 SCPRの4つのステップ

Step1：化学物質の特定	→ 候補化学物質リスト
Step2：懸念化学物質を含む優先製品の特選	→ 優先製品リスト
Step3：代替評価	→ 代替手法検討
Step4：規制的対応	

欧州REACH規則同様多種の物質が規制されることが想定されており、今後注意が必要である。

4. 製品中の規制化学物質分析

4.1 分析の概要

製品含有化学物質の分析を行う場合、最初に調査の目的を明確にし、必要な操作を選択することが必要となる¹⁰⁾。IEC 62321 part1¹¹⁾では、図2に示すようなフローチャートで、これをガイドしている。自分が取り扱う製品の形状や性状を良く把握し、分析に着手することが大切であると述べている。

なお、RoHS 指令の特徴のひとつとして、化学物質を管理する分母の定義を“Homogenous material means a unit that can not be mechanically disjointed in single materials”と定め、均質物質ごとに規制対象物質の濃度を確認することを原則としている(図3)。

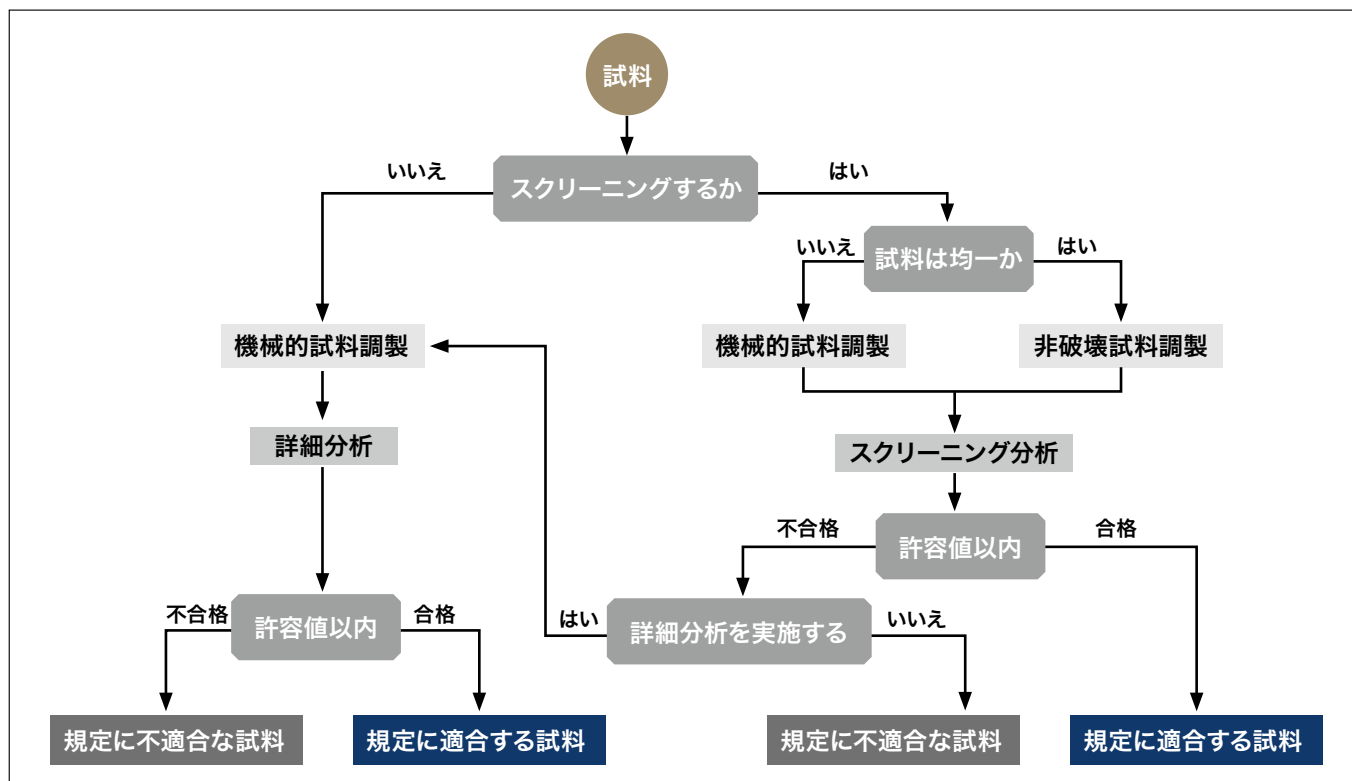


図2 試験方法フローチャート

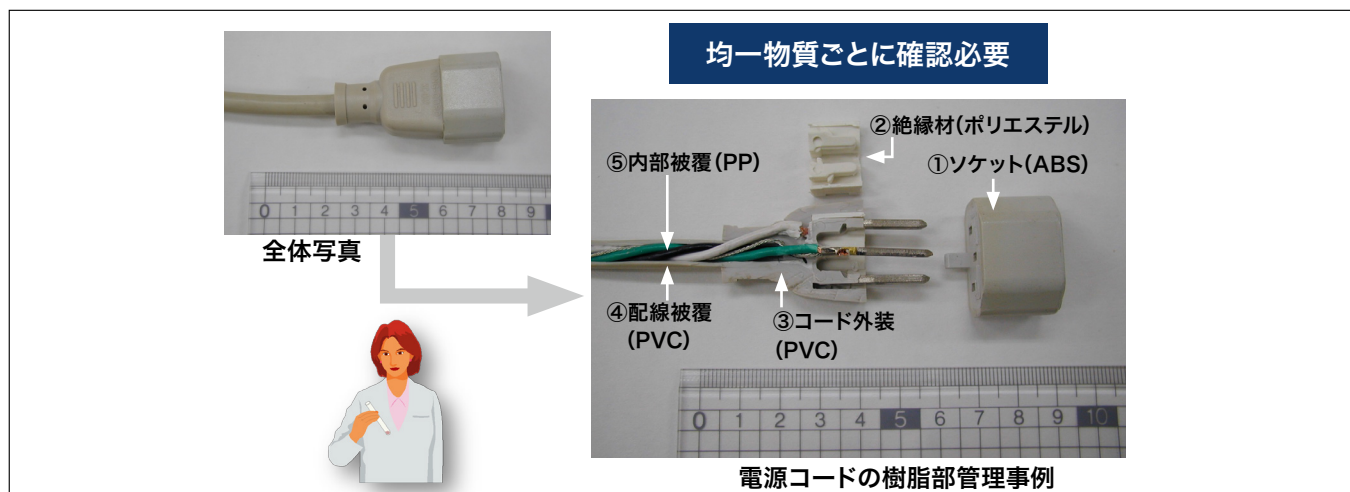


図3 均一物質へサンプルを分けた事例

測定は、表3に示すとおり、スクリーニングと詳細分析に分けられる²⁷⁾。常に効率向上を求められる生産工程の中で、比較的簡易なスクリーニング分析の活用は、重要な意味を持っており、生産性をできるだけ損なうことなく、適切な検査を行うために、有効な手段となり得る。

表3 製品含有化学物質の分析方法¹¹⁾

物質名	スクリーニング分析法	詳細分析法
カドミウム	・蛍光X線分析法 (IS part3-1) 波長分散型蛍光X線分析法 WDXRF エネルギー分散型蛍光X線分析法 EDXRF	・ICP-OES ・ICP-MS ・AAS (IS_part5)
鉛		
水銀		・ICP-OES ・ICP-MS ・CA-AA ・CV-AFS (IS_part4)
六価クロム	・蛍光X線分析法 (WDXRF, EDXRF) ただしTotal Crとして検出 (IS part3-1) Cr ⁶⁺ としての検出不可	・ジフェニルカルバジド 吸光光度法 ・IC (イオンクロマト) (part_7-1、7-2) 現段階では、ISではない。
PBB、PBDE	・蛍光X線分析法 (WDXRF, EDXRF) (IS part3-1) ・燃焼-イオンクロマト法 (IS part3-2) 上記方法いずれもTotal Brとして検出。PBB、PBDEとしての検出は不可	・GC-MS ・高分解能GC-MS (part_6) 現段階では、ISではない。

4.2 サンプルング

サンプルングに関しては、IEC62321 part2¹²⁾などを参考に、より多くの知見を収集したうえで実施する必要がある。収集する情報としては、

- ・製品 / 部品 / アセンブリの組み合わせ状況、均質物質レベルでのサンプルング及び分析の現実性
 - ・規制物質と許容値の把握
 - ・除外項目の有無
 - ・製品構成部品 / アセンブリ / 材料について、基本情報の有無
 - ・製品もしくは類似製品の評価実績
 - ・材料部品における夾雑物の存在情報
 - ・スクリーニング分析の履歴
 - ・構成部品、材料サプライヤーにおけるプロセス管理実績及び懸念される履歴有無
- などがあげられ、これらの情報により、サンプルングの範囲、頻度などを絞り込む必要がある。

4.3 スクリーニング分析

分析を行う場合、装置の感度などに注目しがちであるが、目的により適切な分析方法を選択することが重要である。製品含有化学物質の品質管理では、スクリーニング時に含有の有無を判断できるケースがあり、生産工程における作業量や経費を低減することができる。

スクリーニングにあたっては、表3に示したように、蛍光X線分析法¹³⁾(EDXRF, WDXRF)や燃焼-イオンクロマトグラフ法¹⁴⁾などが有用である。スクリーニングは、試料形状、材質等で分析精度が大きく変動することを考慮し、分析対象試料ごとにばらつきの許容範囲を決め、測定値を管理する必要がある。

また、効率的なスクリーニングを行う場合、サンプルの測定部分の画像を取り込むと同時に蛍光X線分析をスキャンしながら行い、面情報を得る方法がある。図4～11に測定事例を示す。面情報として、多種の化学物質の分布情報が得られるため、画像と照らし合わせることで、規制物質の存在を確認することができる。また、箇所が特定できることから、除外項目か否かの判断も容易になる。これらの情報は、図12に示すような、元素マッピング機能を備えたエネルギー分散型蛍光X線分析装置により得られる。

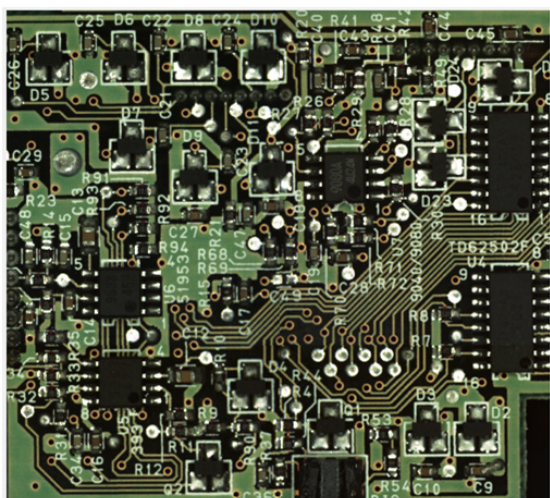


図4 試料画像

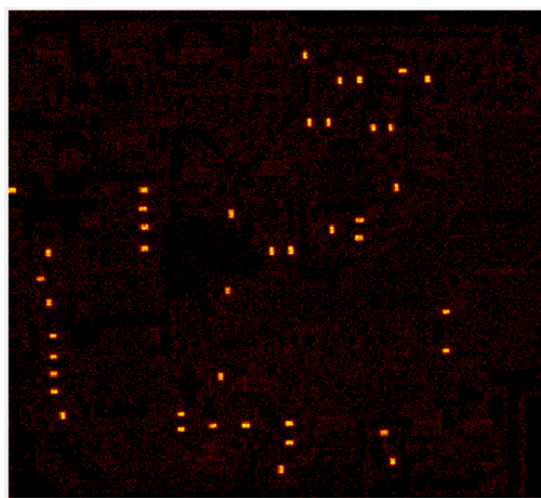


図5 鉛の検出部(元素マッピング)

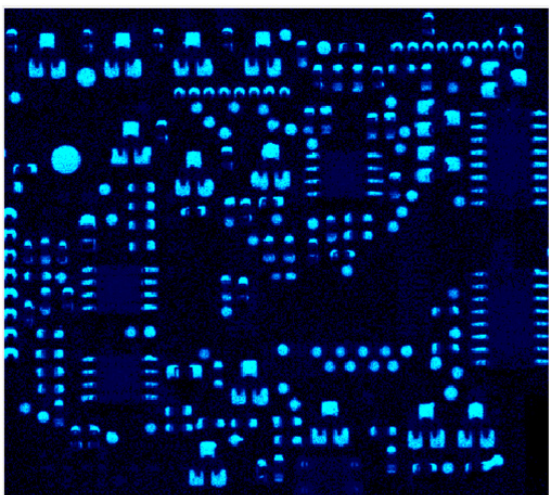


図6 錫の検出部(元素マッピング)

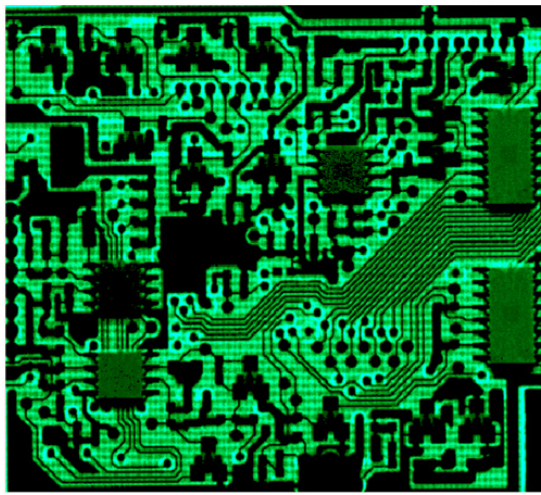


図7 臭素の検出部(元素マッピング)

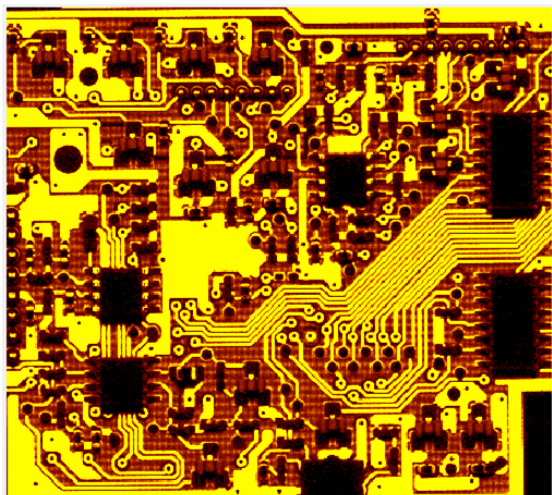


図8 銅の検出部(元素マッピング)

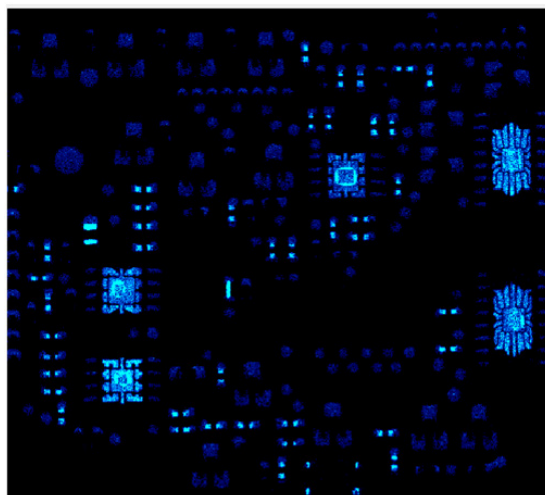


図9 銀の検出部(元素マッピング)

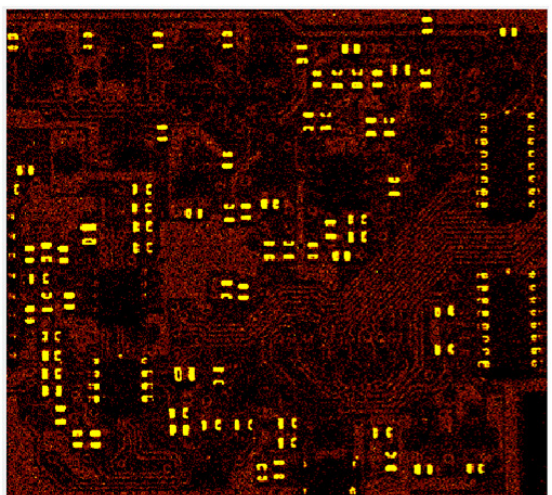


図10 ニッケルの検出部(元素マッピング)

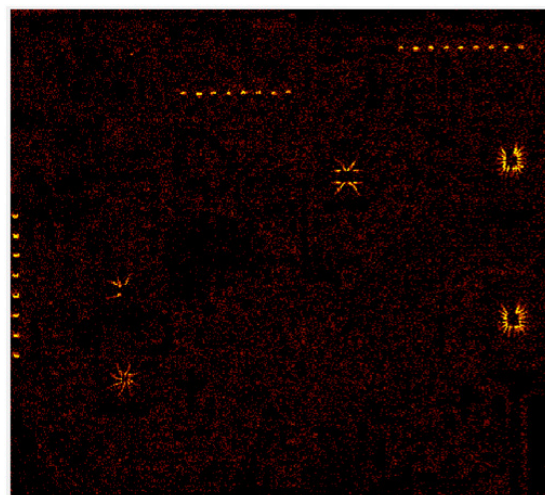


図11 金の検出部(元素マッピング)



図12 元素マッピングが可能な蛍光X線分析装置(日立ハイテクサイエンス社製 EA6000VX)

4.4 詳細分析

詳細分析に関しては、表 4 に示すような機械的な試料調製方法と化学的な試料調製方法が必要となる。

樹脂などの試料調製方法では、液体窒素を使い凍結させた試料を粉碎する方法¹⁵⁾がある。比較的やわらかく微粉碎が難しい試料には、有効である。また、化学的な試料調製方法としては、マイクロ波を利用した分解方法¹⁶⁾を利用するケースが多くなっている。この方法は、密閉された容器にサンプルと酸などの溶媒を加え、専用装置に設置することにより、高温高压環境下での分解処理を可能とするものである。図 13 にマイクロウェーブ分解装置の概観を示す。

表4 製品含有化学物質分析における試料調製方法¹¹⁾

作業 素材種	金 属	ポリマー(合成樹脂等)	電子部品
機械的試料調整	1)直接測定 2)粉碎	1)直接測定 2)粉碎	1)粉碎
化学的試料調整	1)酸分解 2)マイクロ波分解	1)酸分解 2)マイクロ波分解 3)乾式灰化 4)溶媒抽出	1)酸分解 2)マイクロ波分解 3)乾式灰化 4)溶媒抽出



図13 マイクロウェーブ分解装置概観

また、PBB、PBDE のように有機物成分を分析する場合、試料から抽出操作を行う。抽出操作には、ダイオキシン類などの分析でも使用するソックスレイ抽出装置(図 14) や高温高压下で使用可能な高速溶媒抽出装置¹⁷⁾を一般的に使用する。



図14 ソックスレイ抽出装置概観

詳細分析は、表3に示した一般的に用いられる装置を使用して測定される^{18~20)}。比較的容易に測定できると楽観視しがちであるが、現在、各製品のサプライチェーンは、世界中に広がっており、これらの分析に関する装置や手法が完全に浸透するまでには、時間がかかるものと考えられる。IEC62321を規格化するにあたり、複数の国や地域から試験所を選択し、測定値のばらつきをチェックする取り組みがある。分析方法の妥当性を見極める上でも重要であるが、実際の分析を経験する上でも、貴重な機会であり、このような取り組みを継続させることが、技術の浸透を図る意味でも重要と考える。中でも、六価クロムの分析に関しては、再現性の向上を議論する報告^{21, 22)}が存在し、注意を要することがわかる。IEC62321の編集にあたっては六価クロムの分析方法は2015年5月現在で、まだIS(国際標準)化には、至っていない。

5. 今後の展開

今後、製品含有化学物質規制対象となりうる化学物質とその分析方法について次に紹介する²⁶⁾。すでに、2.で述べているが、RoHS指令の追加物質として、フタル酸エステル類4種類が追加された⁴⁾。一般に、フタル酸エステル類は、樹脂、塩化ゴム用の可塑剤や塗料、顔料、接着剤、潤滑剤に対する添加剤として用いられている。おもちゃや食器などに含有するフタル酸エステル類の分析方法としては、溶媒抽出/ガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)法を使用する方法が多く採用されている。日本では、厚生労働省通知(平成22年9月6日付)「食安発0906第4号の別添」(溶媒浸漬抽出法)、米国では、CPSC-CH-C1001-09(超音波抽出法)、欧州では、EN 14372:2004(ソックスレー抽出法)などが、一般的に使用されている方法である。現在、IEC/TC111WG3で電気電子製品を対象とした、フタル酸エステル類の分析方法が議論されており、十分な検討の後、IEC62321part8として国際規格化される予定である。

しかしながら、製品製造現場で行う管理分析としては、上述の詳細分析は少々手間がかかり、前処理を含めた分析操作には一定の技術力が要求される。また、フタル酸エステル類は、建材などにも多く使用されてきており、不用意な溶媒の保管などにより、抽出溶媒を汚染してしまい、測定結果に対し混乱をまねく恐れがある。製品製造工程や受入現場での品質管理分析などが今後増加することが予測されるが、正しい知見と管理の下、評価を進めることが、より一層求められる。

一方で、サンプルを加熱する専用の炉とGC/MSを直列に繋いだ熱分解-ガスクロマトグラフ質量分析(Py-GC/MS)などにより比較的簡易にスクリーニング測定する手法も管理分析として取り込まれている^{23, 24)}。製品製造に過剰な負荷をかけることがないスクリーニング分析の確立は重要である。IEC62321part8の中では、詳細分析にあわせ、このようなスクリーニング分析方法に関しても検討が進められている。

今後、注目されている物質としては、化審法の第一種特定化学物質に入ったヘキサブromシクロデカン(HBCD又はHBCDD)や欧州REACH規則で制限物質として規制されている多環芳香族炭化水素(PAH)などがあげられ、今後IEC62321の規格作成を実施しているIEC/TC111WG3でも議論が予定されている。

6. おわりに

化学物質を適切かつ効果的に使用する上で製品含有化学物質の情報提供や各種規制は重要であり、今後も世界中に広がるものと考えられる。

現在、電気電子製品や自動車など、製品のサプライチェーンは、世界中に広がっている。製品含有化学物質の管理やエンドユーザーの安全安心を担保するためには、ステークホルダーに対する情報提供にあわせ、客観的な立場での分析法の確立も重要である。

また、規制物質の代替化後の製品の信頼性評価も今後求められるポイントである。

参考文献

- 1) EU官報, 2002/95/EC RoHS指令, DIRECTIVE on the Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment.
- 2) EU官報, 2005/618/EC.
- 3) EU官報, 2011/65/EU.
- 4) EU官報, 2015/863/EU.
- 5) J-Moss, (JIS C 0950:2008)「電気・電子機器の特定の化学物質の含有表示方法 (the marking for presence of the specific chemical substances for electrical and electronic equipment)」.
- 6) REGULATION (EC) No 1907/2006 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL (2006.12.18) .
- 7) ELV指令, End-of Life Vehicles Directive
Directive 2000/53/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 18 September 2000 on end-of life vehicles.
- 8) (参照) JEITA 環境委員会
<http://home.jeita.or.jp/eps/epsChinaRoHS.html>
- 9) 環境省/ 化学物質国際対応ネットワーク 講演会資料 (2013年5月・東京) .
- 10) 日立グループ, 「RoHS 指令対応カドミウム・鉛・水銀・六価クロム・特定臭素系難燃剤 (PBB・PBDE) の分析ガイドラインVer. 2.0」 (2010年3月) .
- 11) IEC 62321-1/Ed.1 (IS) - Part 1: Introduction and overview.
- 12) IEC 62321-2/Ed.1 (IS) - Part 2: Disassembly, disjointment and mechanical sample preparation.
- 13) IEC 62321-3-1/Ed.1 (IS) - Part 3-1: Screening test methods – Screening of electrotechnical products for lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine using X-ray fluorescence spectrometry.
- 14) IEC 62321-3-2/Ed.1 (IS) - Part 3-2: Screening test methods – Screening of total bromine in polymers and electronics by combustion– Ion chromatography (C-IC) .
- 15) 橘熊野, 「凍結粉碎法を用いた粉体試料の調製とその利用」和工技, TECHNORRIDGE, 282 (2009) .
- 16) 「マイクロ波試料分解装置を用いた定量分析について」あいち産業科学技術総合センターニュー, 2014年1月号.
- 17) 伊藤浩平, 小林孝裕, 峯村由紀子, 「ポリ臭素化ビフェニール (PBB) 及びポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDE) の分析法検討」第13回環境化学討論会 (2004年静岡) .
- 18) IEC 62321-4/Ed.1 (IS) - Part 4, Determination of mercury in polymers, metals and electronics by CV-AAS, CV-AFS, ICPOES and ICP-MS.
- 19) IEC 62321-5/Ed.1 (IS) - Part 5, Determination of cadmium, lead, and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICPOES and ICP-MS.
- 20) IEC 62321-6/Ed.1 (FDIS) , Part 6: Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in polymers by gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS) .
- 21) 佐々木, 中澤, 田中, 土井, 浦崎, 「東京都立産業技術研究センター研究報告」, 第7号 (2012) .
- 22) 白崎, 和久井, 「表面技術」, Vol.58, No.7 (2007) .
- 23) 浅井, 杉立, 金井, 第16回環境化学討論会予稿集, 103 (2007) .
- 24) 小田桐, 湯沢, 渡辺, 日本分析化学会第59年会 (2010) .
- 25) 大津聡, 「欧州REACH規則概要とその対応」環境と測定技術, Vol.35, No.6 (2008) .
- 26) 日立パワーソリューションズ, 「フタル酸エステル類分析について」.
<http://green.atengineer.com/pr/hitachi-kyowa/20141208001.html>
- 27) 日立パワーソリューションズ, 「RoHS, REACH及びグリーン調達等規制物質」.
http://www.hitachi-power-solutions.com/analysis/analysis_measurement/life/rohs/index.html

IM4000形イオンミリング装置の新機能紹介

Introduction of the IM4000 optional device

上野 敦史*¹, 黒田 靖*², 伊藤 寛征*³

1. はじめに

IM4000 形イオンミリング装置 (以下、IM4000 と略記) は、イオンミリング法として広く適用されている断面ミリングと平面ミリング²⁾の二つの機能を持つハイブリッドイオンミリング装置として材料分野やデバイス分野などの多様なニーズに対応できること、当社従来製品 E-3500 形比較で 3 倍の高ミリングレートイオンガンを装備し、短時間でイオンミリング処理できることを主な特長として 2010 年末に発売した¹⁾。

IM4000 形を発売以降、リチウムイオン電池材料を対象とした雰囲気遮断断面ミリング機能やソフトマテリアルを対象とした試料冷却ユニット¹⁾をオプションとして加えたことにより、対応可能なアプリケーションが増え、国内外のたくさんのお客様にご使用頂いているが、高ミリングレート化の要求が増えたことに対応して「Plus バージョンイオンガン」を搭載したモデルである IM4000Plus をラインナップに加えた。

同様に、ご要望の高かった試料冷却温度調整機能を追加した。

2. IM4000の新機能

IM4000Plus バージョンイオンガン、試料冷却ユニットおよび雰囲気遮断ユニットを装備した装置の外観を図 1 に示す。



図 1 オプション機能付 IM4000Plus の外観 (試料冷却ユニット, 雰囲気遮断ユニット装備)

2.1 IM4000Plus

IM4000 は、当社従来製品である E-3500 形に比較して約 3 倍の高ミリングレートのイオンガンを装備しているが、半導体分野等のユーザーよりイオンミリング処理時間短縮の要求が多くなったことの対応として、イオンガンの設計変更による高ミリングレート化を図り、IM4000Plus としてラインナップに追加した。

表 1、および図 2 に示すように断面ミリングレート 500 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以上の高ミリングレートを実現し、高いスループットが期待できる。

表 1 イオンガン比較

項目	IM4000(標準)	IM4000Plus
加速電圧	0~6 kV	同左
放電電圧	1.5 kV	同左
イオンガン	冷陰極ペニング型	同左
断面ミリングレート※	300 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以上	500 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以上

※加速電圧 6 kV、マスクからの突出量 100 μm 、Si 試料でのミリング深さ。

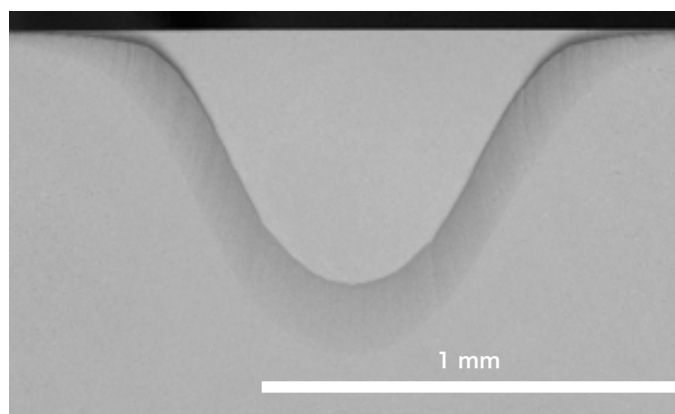


図 2 IM4000Plus の断面ミリング例 (Si サンプル, 加速電圧 6 kV)

2.2 試料冷却機能

イオンビーム照射による試料の温度上昇で熔融または変性・変形してしまう材料を対象としてオプション設定している液体窒素による間接試料冷却機能に以下のバージョンアップを行った。

(1) 冷却温度調整機能

過冷却による試料の変性・割れを防止する目的として、ヒーターを用いて試料近傍を 0 ~ -100° C に温度制御する温度調整機能を追加した。このヒーターにより室温復帰時間の短縮が可能となった。

(2) 液体窒素デュア容量変更

冷却イオンミリング時に多用する低加速電圧設定での長時間のイミリングに対応させるため液体窒素デュアの容量を従来比 2.1 倍に増やした。

2.3 間欠イオンビーム照射機能

イオンビームの連続照射時、試料表面にはジュール熱相当の熱が加わるため、イオンビーム照射時間経過に伴い試料表面の温度が上昇する。イオンミリング中に試料へのイオンビーム照射を停止させると、試料の熱は試料保持部品へ伝導し徐々に試料温度が下がる。

従って、ビーム照射とビーム停止を繰り返すことで熱ダメージに至る試料の温度上昇を抑えることができる。今回のバージョンアップでは、平面ミリング、断面ミリングの各々に間欠イオンビーム照射モードを追加し、必要に応じて試料冷却と併用することで熱ダメージの低減が期待できる。

図3に鉛入り半田を平面ミリングしたときの適用例を示す。

連続でイオンビームを照射すると図3(a)に示すように、試料の温度上昇により鉛近傍(白い輝度部)が溶融して矢印部に空隙(ボイド)が形成されてしまうが、間欠イオンビーム照射では溶融によるボイドが見られずに鉛の分布を確認することができる。

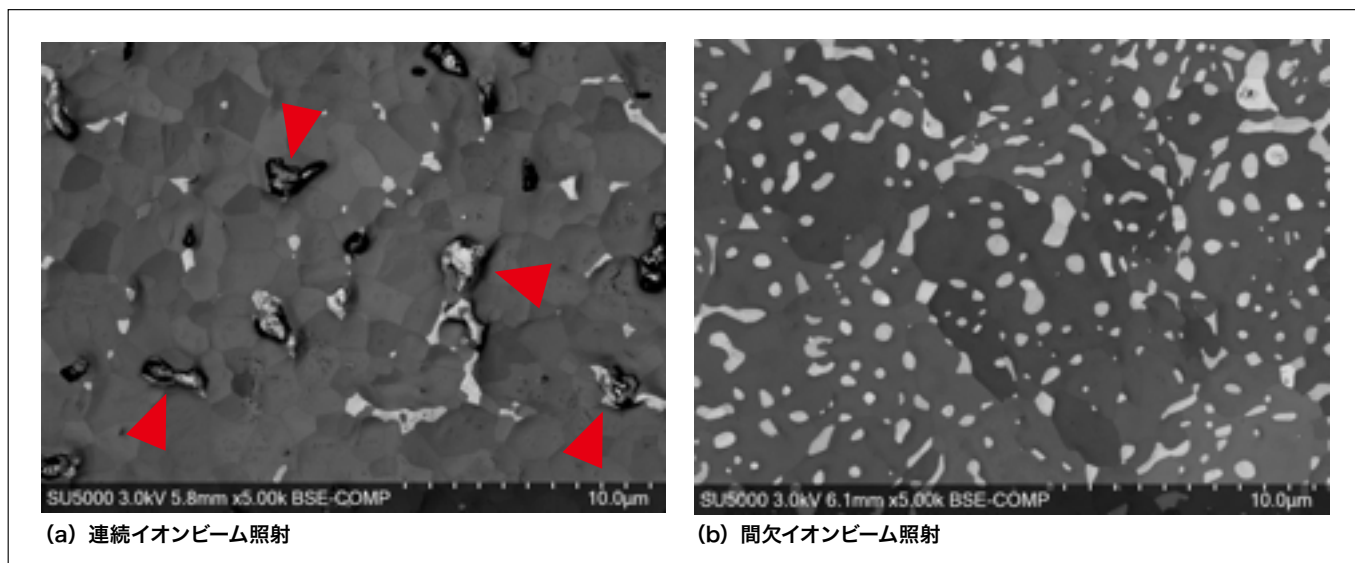


図3 鉛入り半田への間欠イオンビーム照射の適用例

2.4 高イオンビーム耐性マスク

イオンガンの高ミリングレート化は、数時間程度の処理を必要とする断面イオンミリングのスループット向上に大きく寄与し、イオンミリング市場の拡大に繋がってきた。

今後、益々高ミリングレート化の要求が多くなると予想されるため、併せてマスクの高ビーム耐性化が必要となる。現行製品比で約2倍のビーム耐性を有するマスクを近日中に発売する予定である。

3. まとめ

IM4000 形イオンミリング装置の新機能オプションとして、IM4000Plus, 試料冷却温度調整ユニット, および間欠イオンビーム照射機能を紹介した。

今後もイオンミリング装置がSEM観察に適した試料作製を行うことができる前処理ツールとして、市場ニーズに適したイオンミリング機能を開発・製品化してゆく予定である。

参考文献

- 1) SI NEWS Vol.56 No.1, (2013).
- 2) 「新・走査電子顕微鏡 日本顕微鏡学会関東支部編」, (2011).

著者所属

¹上野 敦史

(株)日立ハイテクノロジーズ 科学・医用システム事業統括本部 科学システム設計開発本部 電子顕微鏡第二設計部

²黒田 靖

(株)日立ハイテクノロジーズ 科学・医用システム事業統括本部 科学システム設計開発本部 アプリケーション開発部

³伊藤 寛征

(株)日立ハイテクノロジーズ 科学・医用システム事業統括本部 科学システム営業本部 マーケティング部

会員制サイト“S.I.navi”では、S.I.NEWSのバックナンバーを含む全内容をご覧いただけます。 <https://members.hht-net.com/sinavi/>

日立卓上顕微鏡Miniscope[®] TM3030Plusの特長と応用

Features and applications of Hitachi tabletop microscope TM3030Plus

西村 雅子^{*1}, 市川 薫^{*2}, 安島 雅彦^{*1}

1. はじめに

日立卓上顕微鏡 Miniscope[®] シリーズ¹⁻⁴⁾は、絶縁物や水分・油分を含んだ試料でも前処理なしに簡単に観察 / 分析できる卓上の低真空走査電子顕微鏡 (低真空 SEM) として、材料・電気電子・食品・バイオテクノロジー分野など、あらゆる産業分野の研究開発から品質管理に至るまで幅広く活用されている。今回開発した TM3030Plus (図1) は、上位機種で採用している低真空二次電子検出器⁵⁾を搭載することにより、新たに低真空環境下で二次電子像の観察を可能にした。本稿では、Miniscope[®] の使いやすさを継承しながら、さらにアプリケーションの幅を広げた TM3030Plus の特長と応用例について紹介する。



図1 日立卓上顕微鏡 Miniscope[®] TM3030Plus の外観

2. TM3030Plusの特長

2.1 低真空環境下で二次電子像観察が可能

一般的な高真空 SEM では、検出信号として通常二次電子が用いられており、試料表面の凹凸形状を反映した像を形成する。しかし、二次電子は保有エネルギーが数 10 eV 以下と非常に小さいため、低真空環境下では残留ガス分子と衝突して容易にエネルギーを失い、高真空環境下で用いられる一般的な二次電子検出器に到達することができない。そのため低真空観察では、入射電子とほぼ同じエネルギーを持つ反射電子を信号として検出し、像形成を行っている。反射電子の放出効率は試料の平均原子番号が大きくなるほど大きくなり、より明るい像として観察されるため、反射電子像は試料の組成差を反映したコントラストとなる。

一方、TM3030Plus では、図2に示すように上位機種で採用している低真空二次電子検出器を搭載することにより、二次電子像の観察を可能にした。試料から発生した二次電子は、検出器近傍に配置されたバイアス電極による電界で加速されて残留ガス分子と衝突し、残留ガス分子は正イオンと電子に電離して、その際励起光を放出する。二次電子および発生した電子は再度電界により

加速されて電離が繰り返され、正イオンと電子は指数関数的に増幅し、それに伴って励起光も放出される。低真空二次電子検出器はこの励起光を検出して像形成を行っており、励起光は二次電子情報を有しているため、低真空観察においても高真空二次電子像と酷似した試料表面の凹凸形状を反映した画像を得ることができる。ダイヤモンドバイトの同一視野の観察例では、反射電子像で平均原子番号の違いを反映した組成情報、二次電子像で試料表面の凹凸形状を反映した像になることを示している。

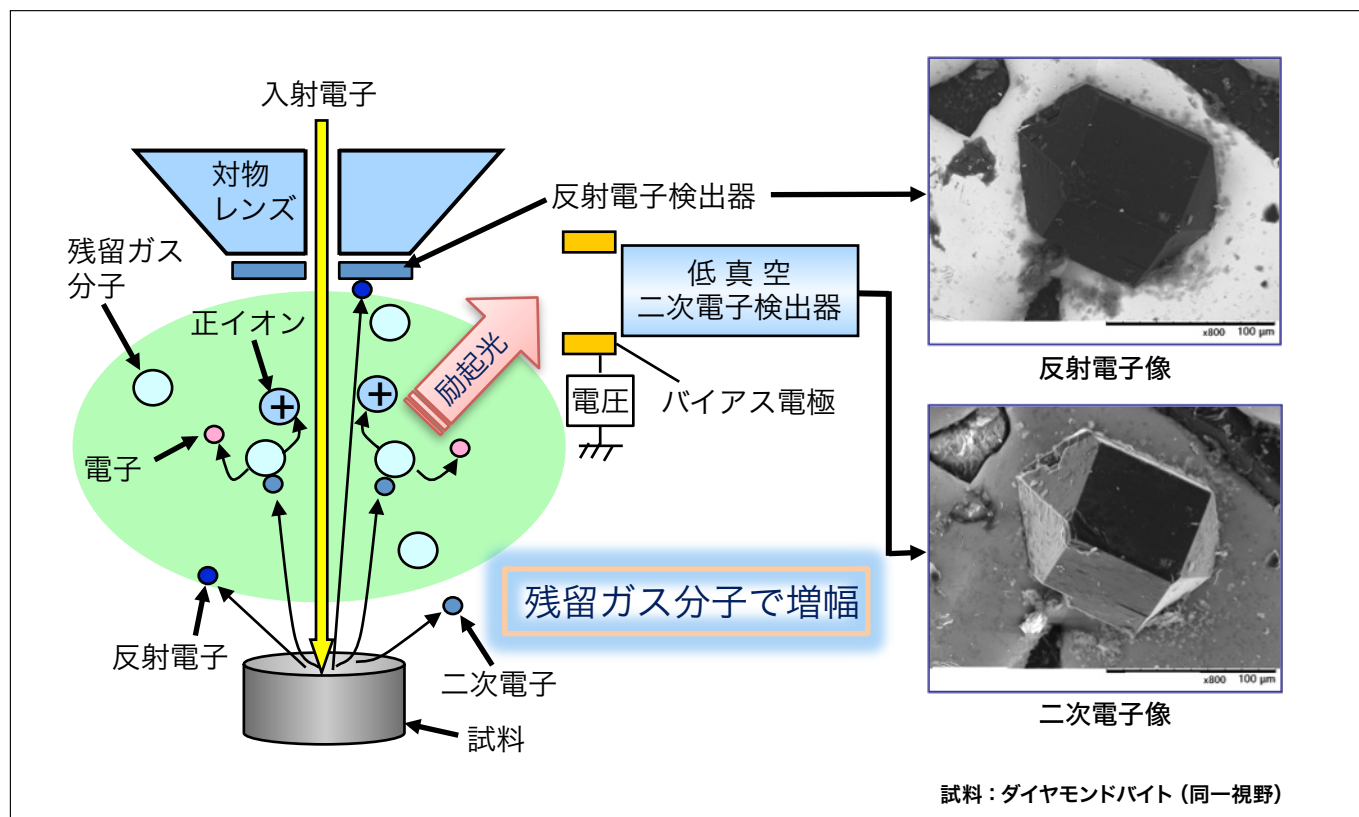


図2 低真空観察における信号検出と画像

2.2 反射電子像と二次電子像をミックスした合成像観察が可能

反射電子像と二次電子像をミックスした合成像観察では、試料の「組成情報」と「試料表面の凹凸形状」が同時に観察可能である。反射電子像、二次電子像、合成像への切り替えはGUI上のボタンをワンクリックするだけで素早く行える。図3にセラミックス破面の同一視野を反射電子像、二次電子像および合成像で観察した例を示す。反射電子像ではアルミナ（暗い部分）中のジルコニア（明るい部分）の分布状態を組成情報として明瞭に捉えることができ、二次電子像では破面の凹凸形状、合成像では組成情報と凹凸形状を同時に観察することができる。

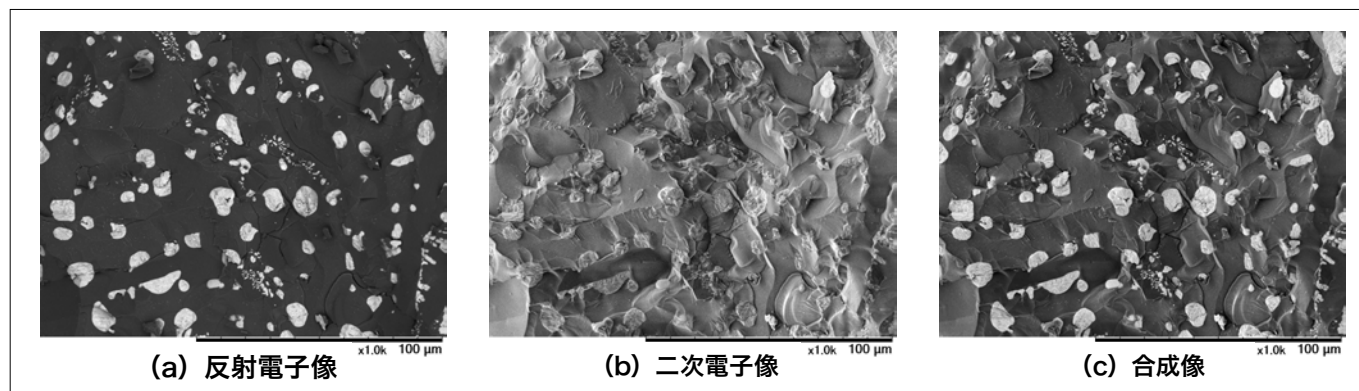


図3 セラミックス破面の観察例

加速電圧：表面モード（5 kV），真空度：標準モード（30 Pa），観察倍率：1,000 倍

2.3 大口径 SDD による EDX 迅速分析

TM3030Plus に搭載するエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) は、 30 mm^2 の大口径シリコンドリフト検出器 (SDD) であるため、効率よく迅速に定性分析、元素マッピングを行うことができる。図4にバリスタ（電子部品）破面のマッピング結果を示す。EDX 分析により、数分で各元素の分布状態を把握することができる。

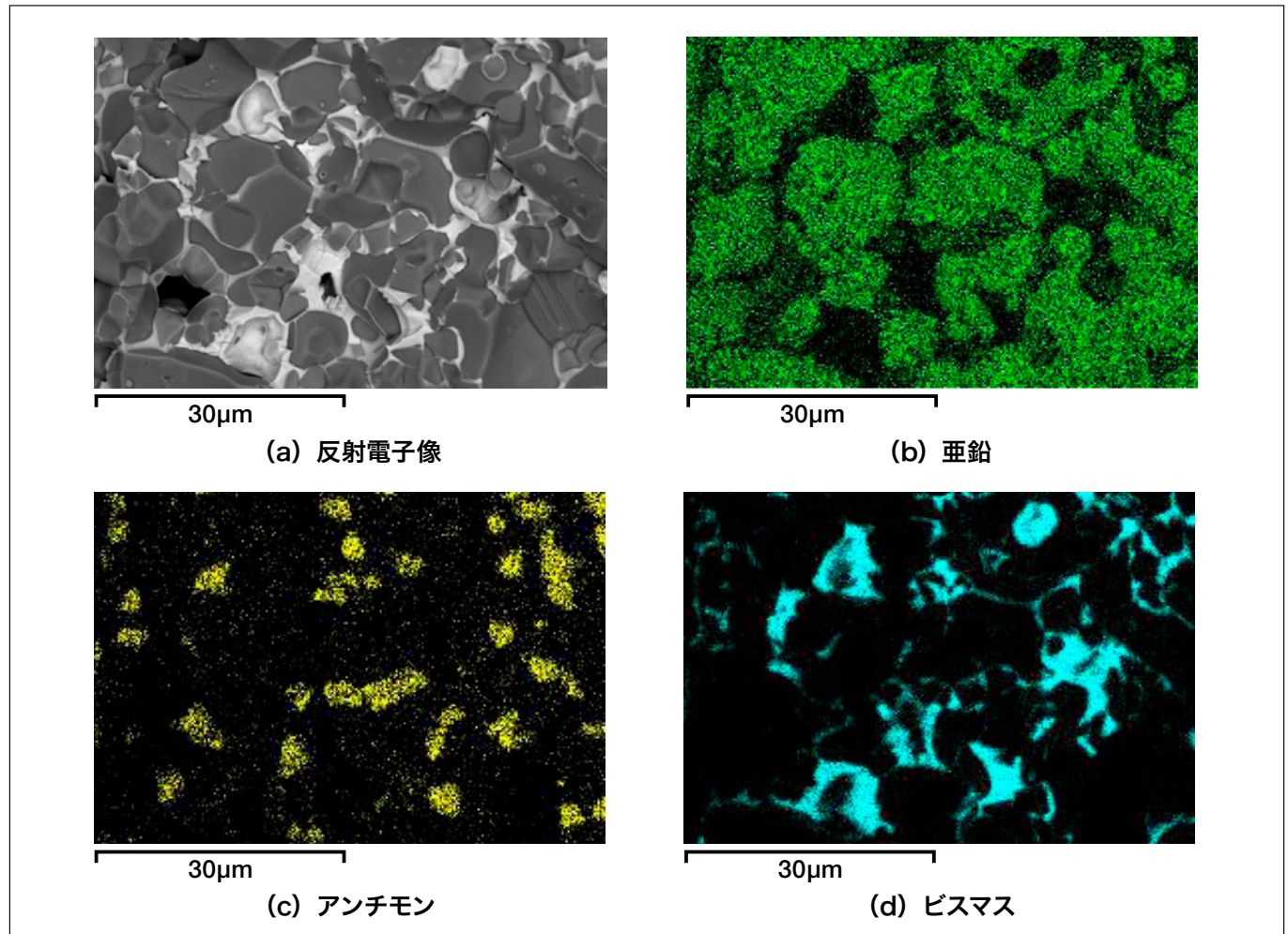


図4 バリスタ破面の EDX 分析結果

加速電圧：分析モード (15 kV)，真空度：帯電軽減モード (50 Pa)，観察倍率：3,000 倍

3. 応用例

3.1 レーザープリンターで印字した上質紙の観察

レーザープリンターで印字した上質紙の同一視野を金属コーティングなしで反射電子像と二次電子像で観察した例を図5に示す。画像右半分が印字部分である。反射電子像では、上質紙に含まれる炭酸カルシウムが組成差により明るいコントラストで観察される。一方、二次電子像では、上質紙の繊維の凹凸やトナーの付着状態（矢印）を立体的に捉えることができる。

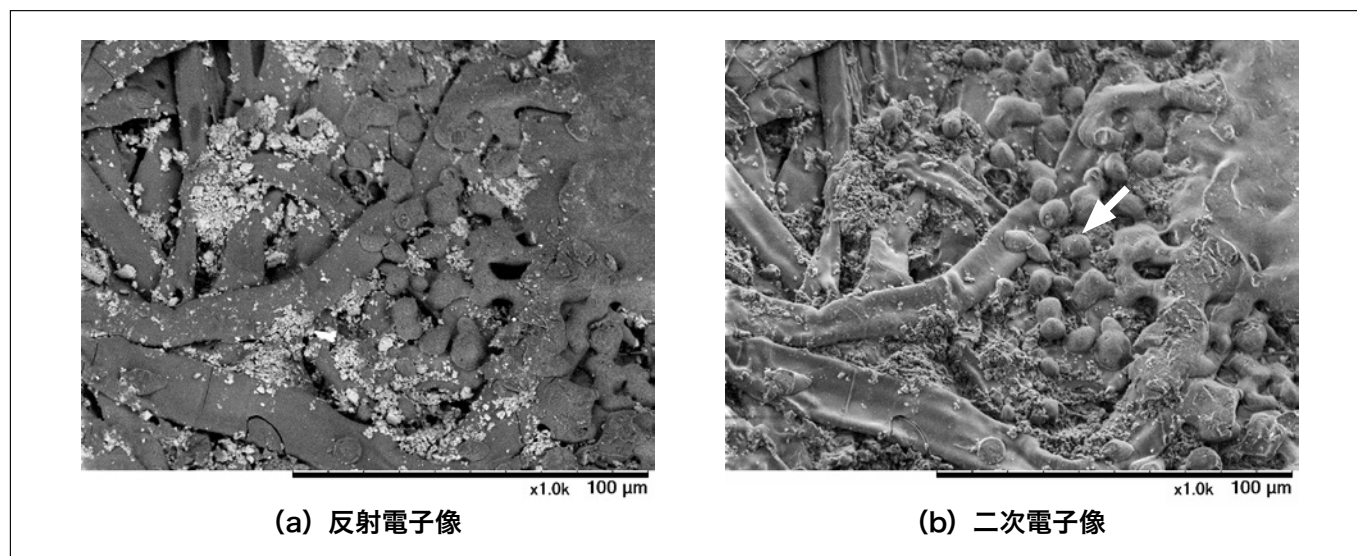


図5 レーザープリンターで印字した上質紙の観察例

加速電圧：表面モード (5 kV)，真空度：帯電軽減モード (50 Pa)，観察倍率：1,000 倍

3.2 歯磨き粉の観察

試料台の上に薄く塗布した歯磨き粉の同一視野を前処理なしでそのまま観察した例を図6に示す。反射電子像では歯磨き粉に含まれる研磨剤が明るいコントラストで観察され、二次電子像では塗布時の凹凸形状、合成像では組成情報と凹凸形状を同時に観察することができる。

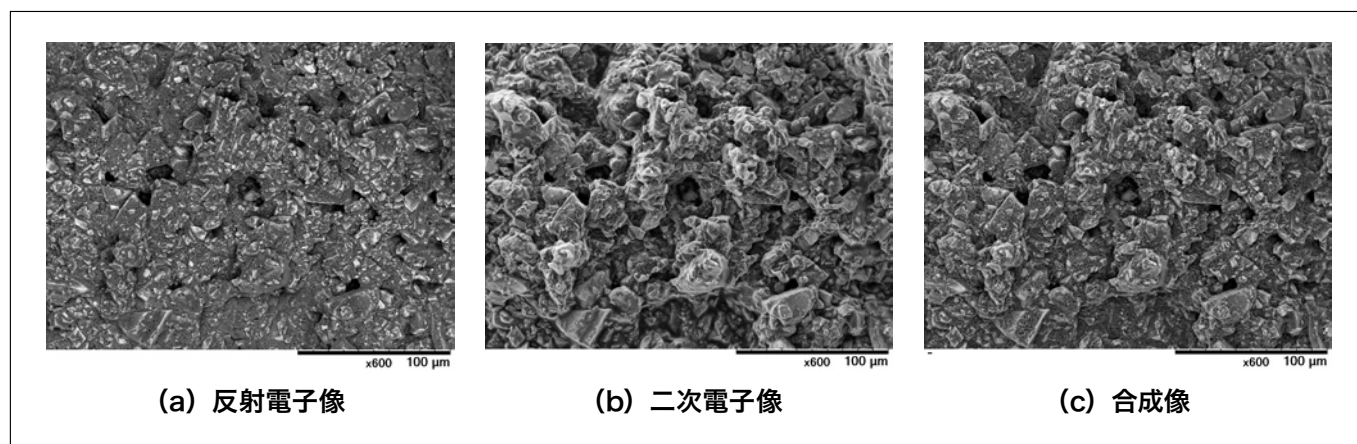
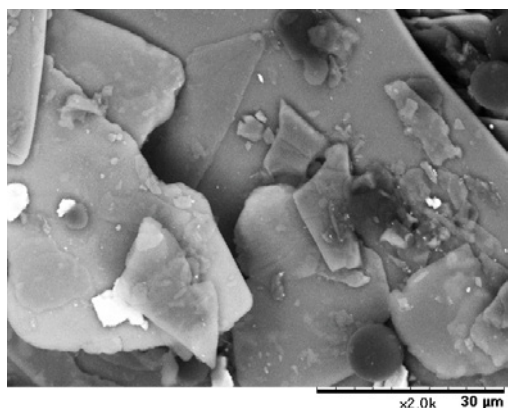


図6 歯磨き粉の観察例

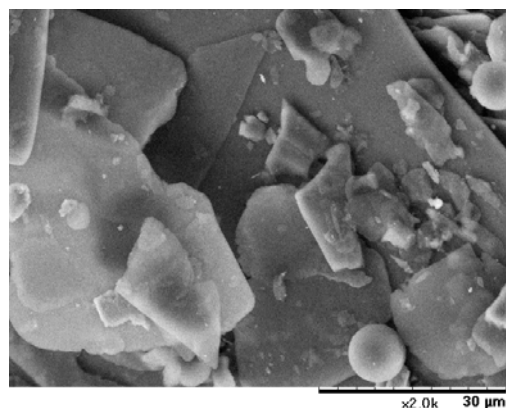
加速電圧：表面モード (5 kV)，真空度：帯電軽減モード (50 Pa)，観察倍率：600 倍

3.3 アイシャドウの観察

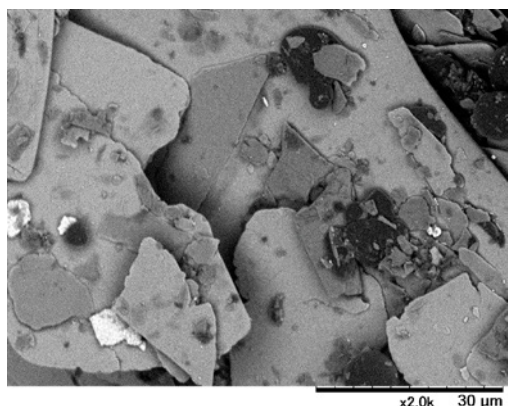
アイシャドウの同一視野を金属コーティングなしで観察した例を図7に示す。(a)と(b)は加速電圧 15 kV での反射電子像と二次電子像, (c)と(d)は加速電圧 5 kV の反射電子像と二次電子像である。同一加速電圧において比較した場合, 反射電子像では組成の違い, 二次電子像で試料表面の凹凸形状が明瞭に捉えられている。加速電圧 15 kV と 5 kV で比較すると, 5 kV では, 15 kV に比べて入射電子の試料内部への侵入深さが浅くなるために, 反射電子像では(a)より(c)で, 試料表面の微細構造の組成差が明確になり, 二次電子像でも(b)より(d)で, 試料表面の微細構造がより立体的に観察される。このように, 試料や解析の目的に応じて, 取得信号や加速電圧を最適化することによって, 多様な情報を取得することができる。



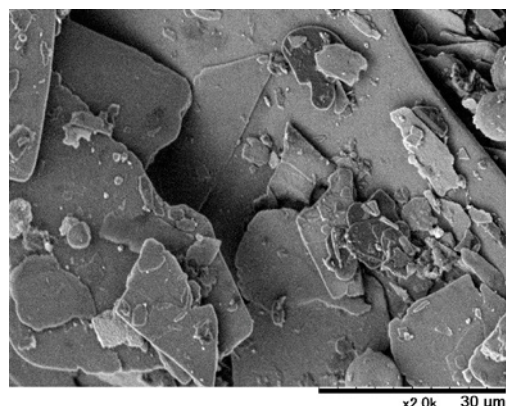
(a) 加速電圧: 通常モード (15 kV) / 反射電子像



(b) 加速電圧: 通常モード (15 kV) / 二次電子像



(c) 加速電圧: 表面モード (5 kV) / 反射電子像



(d) 加速電圧: 表面モード (5 kV) / 二次電子像

図7 アイシャドウの観察例

真空度: 帯電軽減モード (50 Pa), 観察倍率: 2,000 倍

3.4 高真空 SEM 観察用に前処理した生物試料の二次電子像観察

高真空 SEM 観察用に前処理した生物試料の二次電子像観察例を図8に示す。(a)は前処理として「固定→脱水→乾燥→金属コーティング」をした腎臓の糸球体、(b)は金属コーティングした蝶の鱗粉の断面である。金属コーティングにより、二次電子の放出効率が增大し、低真空観察においても高真空観察と同等の信号量の多いシャープな像を観察することができる。

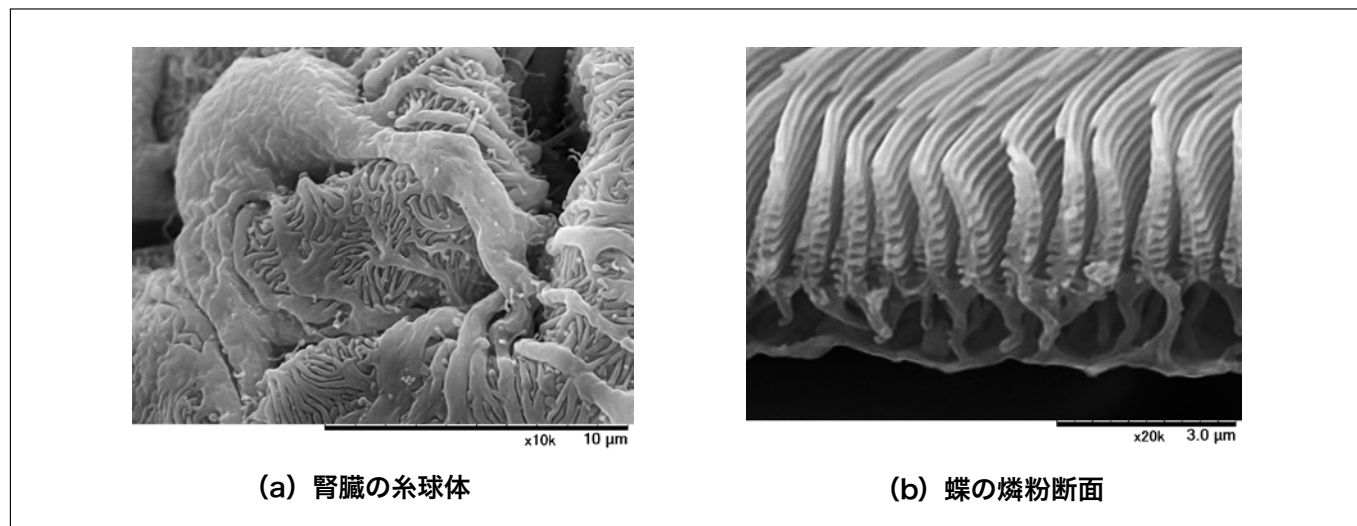


図8 生物試料の観察例

加速電圧：通常モード (15 kV)，真空度：標準モード (30 Pa)，観察倍率：(a) 10,000 倍，(b) 20,000 倍

4. 終わりに

Miniscope[®] TM3030Plus は、低真空二次電子検出器を搭載することにより、反射電子像に加え、新たに低真空環境下で二次電子像と合成像の観察を可能にした。試料の前処理をすることなく、「組成情報」と「試料凹凸形状」を迅速に観察できるようになったことから、今後は様々な分野において多角的な評価や解析への活用が期待できる。

参考文献

- ・平根賢一：SI NEWS Vol.48 No.2， 15-17 (2005)．
- ・平島小百合：SI NEWS Vol.52 No.1， 18-21 (2009)．
- ・坂上万里 他：SI NEWS Vol.54 No.1， 18-20 (2011)．
- ・根本直也 他：SI NEWS Vol.57 No.1， 22-24 (2014)．
- ・西村雅子 他：SI NEWS Vol.56 No.1， 37-41 (2013)．

著者所属

*¹西村 雅子, 安島 雅彦

(株)日立ハイテクノロジーズ 科学・医用システム事業統括本部 科学システム設計開発本部 電子顕微鏡第二設計部

*²市川 薫

(株)日立ハイテクノロジーズ 科学・医用システム事業統括本部 科学システム営業本部 科学システム二部

日立高速液体クロマトグラフ用 Chromaster 5610 質量検出器 (MS Detector) の紹介

Introduction of Hitachi Chromaster 5610 MS Detector for High Performance Liquid Chromatograph

豊崎 耕作^{*1}

1. はじめに

高速液体クロマトグラフ(以下, HPLC) 市場において, 近年, 薬局方の試験法に質量分析法が新規収載され, 主に製薬市場において, 一般の HPLC ユーザにおいても質量分析による構造確認が求められている。しかしながら, HPLC 市場は World Wide において 200,000 を超える LC システムが導入されているが, 質量分析計の接続率は 20% 以下であり, HPLC ユーザにとって, 質量分析計は導入障壁が高く, HPLC 用光検出器と比較した場合, 導入率はまだまだ低いのが現状である。

導入率の低い要因として, 質量分析計の設置環境, メンテナンス性, 操作性, 装置価格等が大きな導入障壁となっており, 本製品である高速液体クロマトグラフ用質量検出器 (Chromaster 5610 質量検出器) は, HPLC ユーザの障壁となる問題を改善した新しい HPLC 向け質量検出器である。

図 1 に装置外観及び大きさ・重量を示す。設置面積としては, Chromaster シリーズ高速液体クロマトグラフとほぼ同等であり, 装置の高さは, ポンプモジュール 3 台分である。



図 1 日立高速液体クロマトグラフ Chromaster 5610 質量検出器
装置本体 外形寸法: 440 (幅)×610 (奥行き)×430 (高さ)mm, 重量: 約 51 kg

2. 製品の概要

本製品の主な概要として、HPLC で一般的に用いられる光 (UV/FL) を利用した検出器と同等な使い勝手、設置性を確保した質量検出器であり、以下の特長を実現した。

- (1) 省スペース、コンパクト設計により HPLC システムと同等の設置面積を実現、200 V 電源の追加設備なしに実験台上に設置可能とした。
 - ・国内 100 V 電源対応、窒素ガス使用量および有機溶媒噴霧量を削減
 - ・小型高精度 QMF・小型 TMP の実装による装置の小型化を実現
- (2) ロバスト性及びメンテナンス性の向上。
 - ・大気圧化でのイオン分離による真空内部への導入イオン種の選別
 - ・真空停止の必要無く、大気圧化にある部品洗浄によるメンテナンス

3. イオン光学系の概略

ESI イオン源にて生成されたイオンは、カウンターガスプレートとの電位差により大気圧イオンフィルター (AIF) に導入される。イオン化部で生成したイオン流れに対して、大気圧イオンフィルター内のイオン流れは直交しており、装置のロバスト性確保のためにも利用している。大気圧イオンフィルターではその電荷と分子構造で決定される移動度により分離し、ノイズとなるメタステーブルイオンやクラスターイオンを除去する。そして、AP1 から真空内部に入り、イオン導入軸とイオン光軸 (AP2 以降の電極軸) をずらすことで、電極汚れを防止する。次にイオンは 2 段目の真空隔壁である AP2 を経由し、Q0 に導入される。Q0 では中性分子と衝突することで、エネルギーを均一化する。そして、3 段目の真空隔壁である AP3 を経由し、Q1 以降の分析部に導入される。Q1 では、RF に DC Sweep を重畳する RF/DC 方式により質量分離を行い、計測するイオンを選択する。そして、検出器への引き出しを担う Endcap を経由し、検出器 (Detector) に導入される。Detector は Conversion Dynode と Channeltron[®] Detector で構成され、Conversion Dynode においてイオンを電子に変換し、その電子を Channeltron[®] Detector にて増倍後、電圧パルスとして検出される。

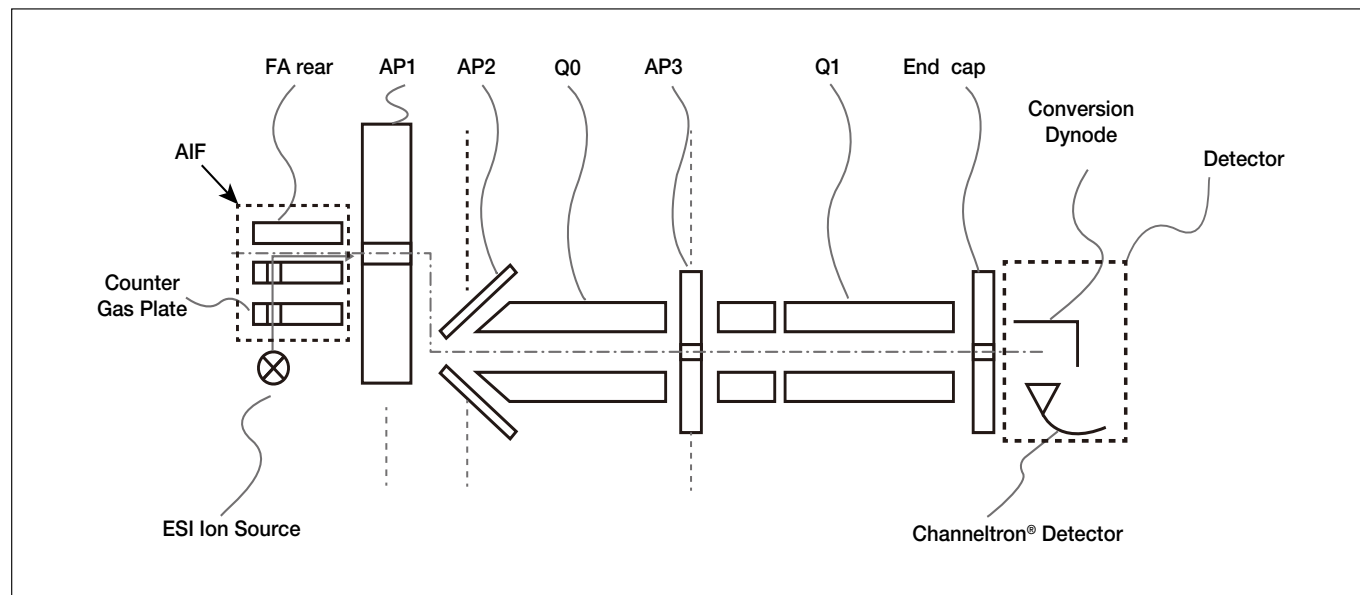


図 2 イオン光学系

イオン源は、HPLC やシリンジポンプより送液された試料をイオン化するユニットである (図 3)。本製品でのイオン源は、エレクトロスプレーイオン化法 (ESI 法) に対応しており、ESI 法は、キャピラリーと対向電極間に数 kV の高電圧を印加することで、静電液滴を生成し、液滴の体積収縮により試料をイオン化する方法である。

本製品ではイオン化部前段において、試料溶液をスプリットし、その流量を数 $\mu\text{L}/\text{min}$ に低減してイオン化する。そのため、イオン化時に必要となる窒素ガスの使用量も削減が可能となっている。また、イオン源内に装着されている AIF (図 4) は、大気圧下に置かれた二つの電極間に、非対称な波形の交流電圧と可変の直流電圧を印加して、移動度に基づいたイオンの分離を行う電極である。AIF はカウンターガスプレートと一体型の構造となっており、真空停止無しでイオン源内より取外すことで、メンテナンスが可能である。



図3 イオン源内部写真



図4 大気圧イオンフィルター (AIF)

4. アプリケーション

4.1 インフュージョン分析による経口糖尿病薬の分析

Chromaster5610 質量検出器とシリンジポンプを使用することで、サンプル溶液をダイレクトに質量検出器に導入し質量情報を取得することができます。これにより、合成化合物の質量情報の確認や、合成条件検討の際の化合物確認の簡易モニタリングが可能である。図5に経口糖尿病薬として使用されているビルダグリブチン、ピオグリタゾン、リナグリブチンをモデルサンプルとした測定例を示す。

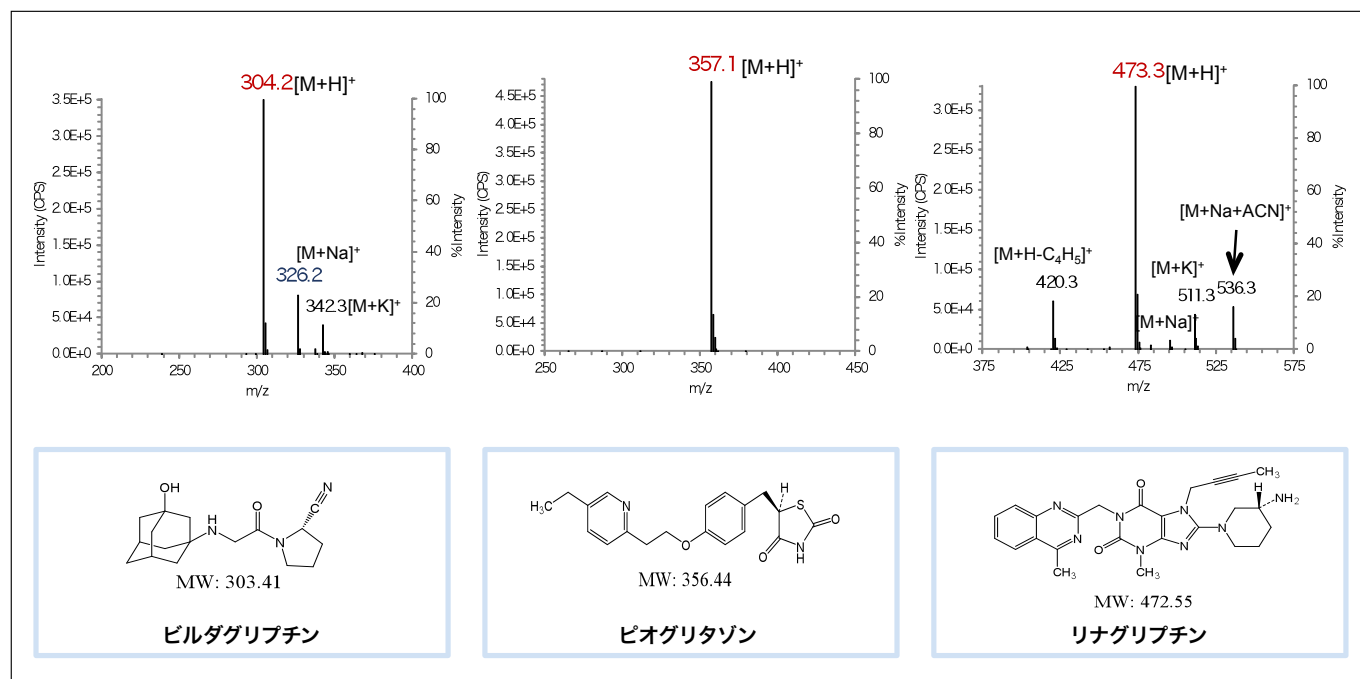


図5 5610 質量検出器による測定例

測定条件

Chromaster5610 質量検出器

イオン化法 : ESI

イオン化モード : Positive

イオン化電圧 : 2,300 V

測定モード : Scan mode

ガス流量 : 0.6 L/min

IS/AIF 温度 : 70 °C / 120 °C

ポンプ流速 : 2 μ L/min (インフュージョン測定)

濃度 : 各 10 ppm

溶媒 : 10 mM HCOONH₄ : CH₃CN : HCOOH = 500 : 500 : 1

4.2 PDA検出器および質量検出器を用いたメチルキサンチン類の分析

図6にカフェイン等のメチルキサンチン類の測定例を示す。これらの成分は、コーヒーやカカオ製品のほか栄養ドリンクなどによく含まれている。メチルキサンチン類は、分子の基本骨格が共通しているため、UV スペクトルのパターンが良く似ており、これだけでは判別が難しい。しかし、質量検出器を組み合わせることで、成分固有の質量情報が得られるため、同定精度が向上する。

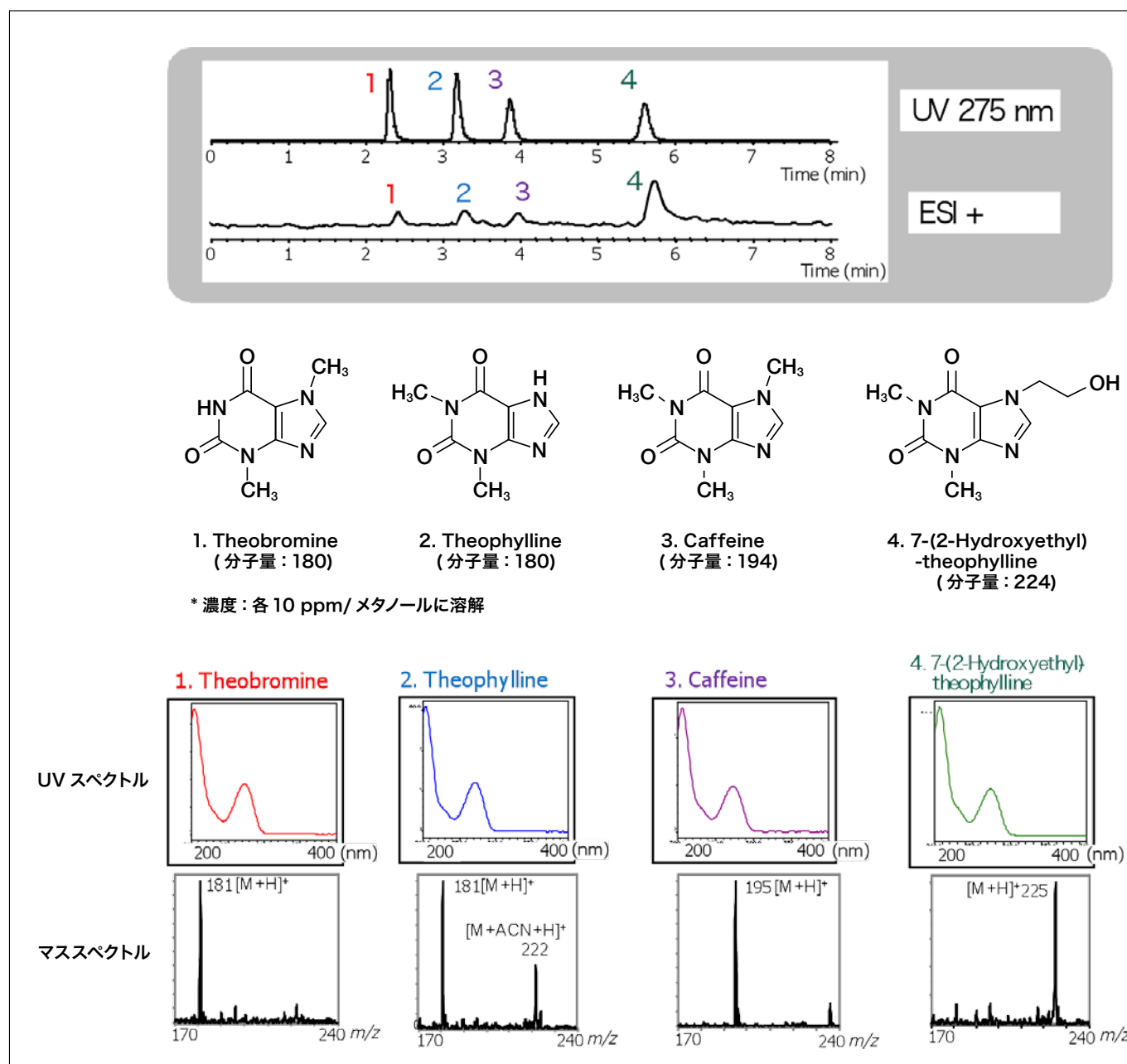


図6 LC-PDA 検出および質量検出による 測定例

測定条件

カラム : HITACHI LaChrom II C18 (3 μ m) 4.6 mm I.D. \times 100 mm
 溶離液 : A. 0.1% ギ酸水溶液, B. 0.1% ギ酸含有 MeOH
 B10% (0 min) - B50% (5 min) - B10% (5.1-8 min)
 流量 : 1.0 mL/min (sprit)
 カラム温度 : 50°C
 UV 検出 : 275 nm
 注入量 : 10 μ L

質量検出器
 イオン源 : ESI source
 イオン化電圧 : 2,800V ,Positive
 測定モード : スキャン, m/z 100-300
 ガス流量 : 0.7 L/min
 IS/AIF/API 温度 : 120°C /170°C /170°C
 第一細孔電圧 : 50 V
 第二細孔電圧 : 10 V

4.3 殺菌剤の分析（トリクロサン）

図7に殺菌剤（トリクロサン）の測定例を示す。

トリクロサンは一般細菌に対する殺菌剤として、薬用せっけんや歯磨き粉などのヘルスケア用品から、子供用玩具などのプラスチック・布製品に広く使用されている。Chromaster 5610 質量検出器は複雑な条件設定が不要であるため、UV 検出器と同等な操作性で質量情報を取得し、検量線を作成することができる。

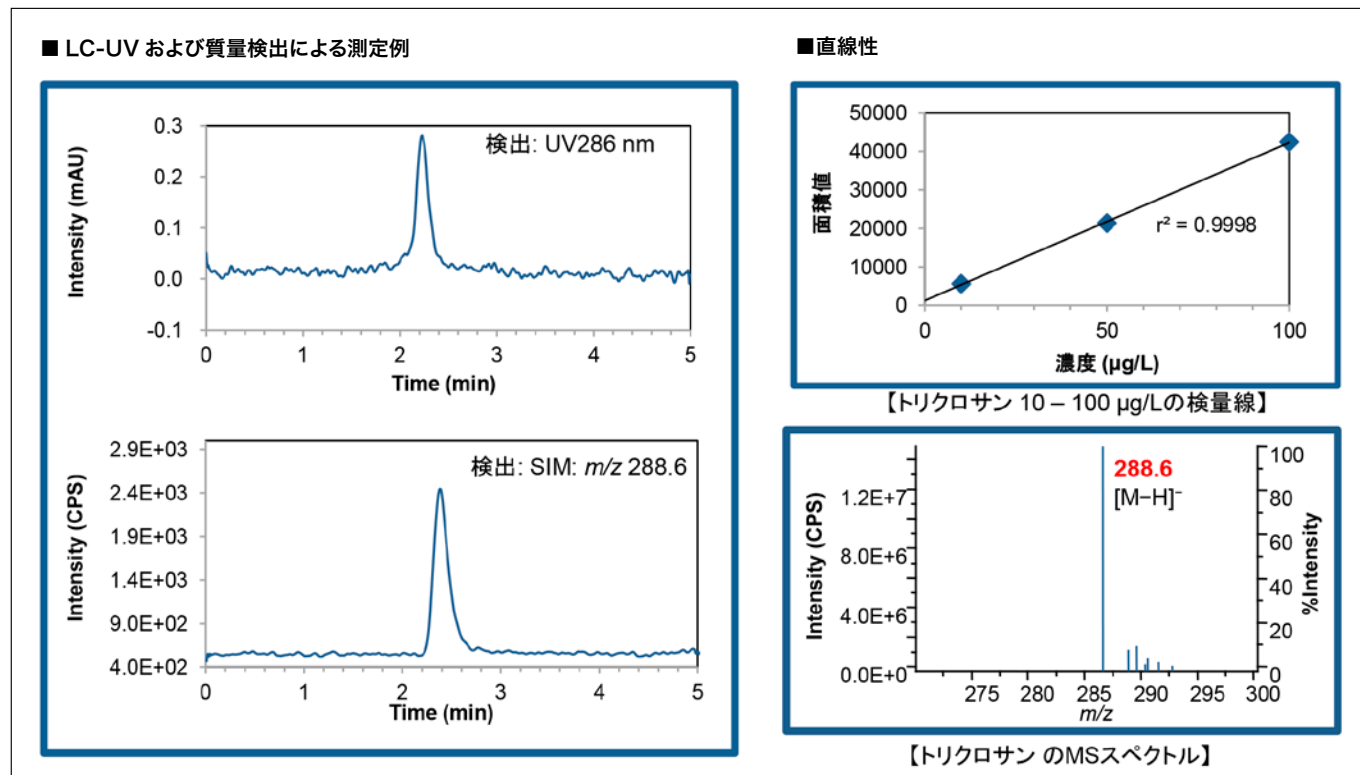
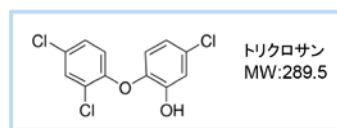


図7 LC-UV および質量検出による測定例 (10 $\mu\text{g/L}$ トリクロサン)

測定条件

カラム : HITACHI LaChrom II C18 (3 μm)
3 mm I.D. \times 100 mm
溶離液 : メタノール
流量 : 0.3 mL/min (sprit)
カラム温度 : 40 $^{\circ}\text{C}$
検出波長 : 286 nm
注入量 : 10 L



【トリクロサンの構造式】

質量検出器 (MSD)
イオン化法 : ESI
イオン化モード : Negative
イオン化電圧 : 2,300 V
測定モード : SIM: m/z 288.6
ガス流量 : 0.6 L/min
IS/AIF 温度 : 70 $^{\circ}\text{C}$ / 120 $^{\circ}\text{C}$

5. まとめ

Chromaster 5610 質量検出器は、従来の質量分析計の課題であった導入障壁を回避した HPLC ユーザーのための新しい検出器である。新たに質量情報が得られることで、定性分析の信頼性を大幅に向上させることが期待されている。

著者紹介

*1 豊崎 耕作

(株)日立ハイテクサイエンス 光学本部光学技術部 光学技術グループ

走査型プローブ顕微鏡用ステーションAFM5000II

Probe Station AFM5000II / RealTuneII

蓮村 聡*1

1. はじめに

走査型プローブ顕微鏡用ステーションAFM5000IIは、ナノ領域での形状観察や物性分析が可能な走査型プローブ顕微鏡の制御とイメージングを行うコントローラであり、測定者を選ばない「簡単操作」の実現をめざして開発された。この小文では、走査型プローブ顕微鏡の原理と構成を説明し、続いて、AFM5000IIに搭載した操作性を向上するための測定パラメーター自動調整機能について解説する。

2. 走査型プローブ顕微鏡の原理と構成

走査型プローブ顕微鏡は、試料と探針間の原子間力、固さ、粘弾性、摩擦力、電気、磁気力などの様々な物理量を検出し、ナノレベルでサンプル表面の形状観察や物性マッピングを行うことができる装置である。

走査型プローブ顕微鏡の構成を図1に示す。先端曲率半径がナノメートルオーダーの鋭い探針を先端に有するカンチレバーを試料に近づけると、探針試料間に生じる物理力により、カンチレバーは撓みを生じる。このカンチレバーの撓み量は、半導体レーザと光センサーを用いた光てこ方式により検出される。ここで、微動素子を用いて試料を面内(XY)方向にスキャンすると、試料の状態に応じて探針試料間の物理力が変化し、それに伴いカンチレバーの撓み量も変化する。この探針試料間に作用する物理力が、探針試料間距離に依存する場合には、カンチレバーの撓み量は試料の表面形状を表す情報となる。

一般的には、カンチレバーを、カンチレバー固有の共振周波数近傍で励振させて、撓み量(振動振幅量)が一定になるように、垂直(Z)方向の微動素子を制御する方法が用いられる。この場合は、垂直(Z)方向の微動素子に与える制御信号を面内(XY)方向のスキャンに併せて表示することで、試料表面の三次元形状を得ることが可能となる。

AFM5000IIは、図1における電気回路の部分とCPU(プローブ顕微鏡用ソフトウェアを含む)で構成される。

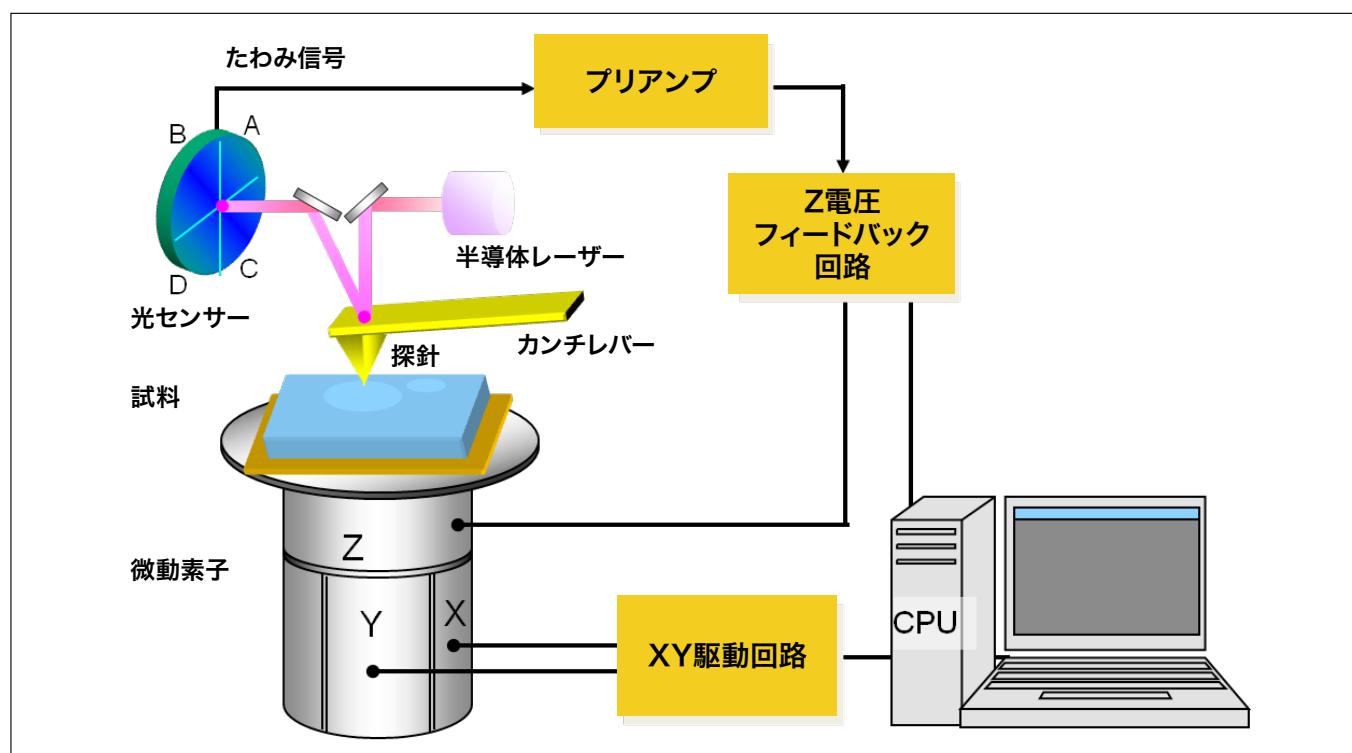


図1 走査型プローブ顕微鏡の構成

図2に AFM5000II の外観を示す。電気回路を搭載したステーションは、デスクトップPCと同等のサイズに纏めることで、設置場所の自由度を高めている。図2に示すように、AFM5000II は、任意のユニット（AFM5100N, AFM5300E）と組み合わせることで、走査型プローブ顕微鏡システムとなる。

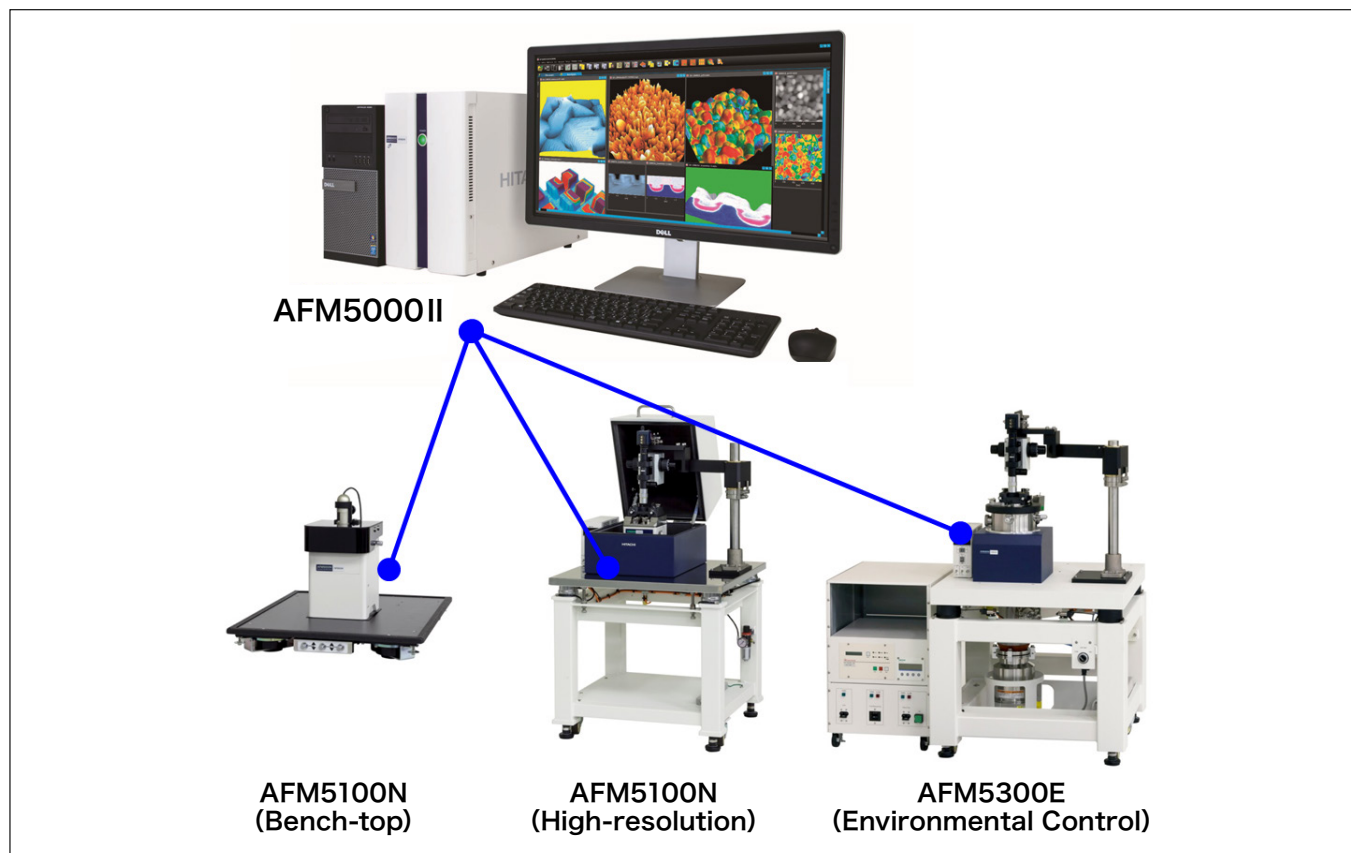


図2 AFM5000IIの外観

3. 測定パラメーター自動調整機能

走査型プローブ顕微鏡は、表面形状のみならず、電気、磁気力などの様々な物理量をマッピングすることが可能である。よって、有機・高分子、エレクトロニクス、バイオなどの幅広い分野、アプリケーションで利用される。すなわち、ウエハ等の表面がフラットで硬いものから、ある程度の凹凸を有する機能体、高分子や生体のような柔らかい構造体、あるいは、粉体等にいたるまで、測定対象は多岐にわたる。

ここで、正確なイメージングを行うためには、探針が試料表面を正確に捉え続ける必要がある。ユーザは、試料の特性に応じて、数多くの測定パラメーターを調整しながら、最適な測定条件を決定する。例えば、凹凸の大きい形状を測る場合には、下りの部分で探針が試料表面から離れないように、適切なフィードバックゲイン値を設定することが求められる。あるいは、試料表面形状の空間周波数によっては、XYのスキャンスピードを下げる必要がある。

しかし、未知の試料形状に対して、測定パラメーターの最適値を設定することは、正解が分からない故の困難さを伴う。また、相関をもつパラメーターもあることから、走査型プローブ顕微鏡は、ある程度の熟練者でないと正確な測定を行うことが難しいとされていた。

これらの課題を解決するために、数多くの測定パラメーターを自動で設定する機能を開発し、AFM5000II に搭載した。具体的には、試料を短時間スキャンしながら制御誤差信号等の情報を収集し、フィードバックゲイン、スキャンスピード、測定時の力のコントロール、カンチレバーの振動振幅量などの最適値を算出する。

図3に AFM5000II を用いた測定例を示す。有機薄膜トランジスタ用多結晶膜（ペンタセン多結晶膜）は表面が壊れやすい試料であるが、測定パラメーター自動調整機能によって、分子レベルのステップ構造が安定して測定できていることがわかる。

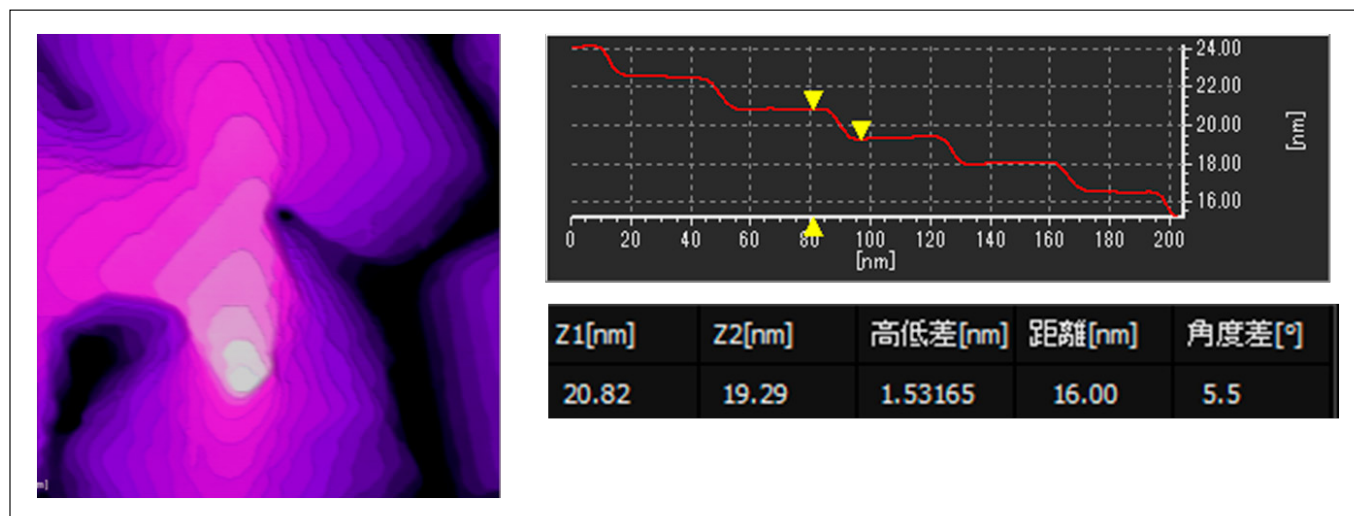


図3 有機薄膜トランジスタ用多結晶膜（ペンタセン多結晶膜）【試料提供：神戸大学北村研究室】

図4に繊維状のカーボンナノチューブ構造体の測定結果を示す。柔らかく、かつ凹凸を有する試料は、繊細なパラメーター調整が必要となる。探針が試料表面に強く接触すると、柔らかな繊維が変形する（図4左のイメージ）。一方、接触力が弱い場合には、繊維の隙間に探針が入らないため、正確な形状が得られない。ここで、AFM5000II を用いて最適なパラメーターに自動調整することで、試料にダメージを与えることなく、正確にイメージングすることが可能となった（図4右のイメージ）。

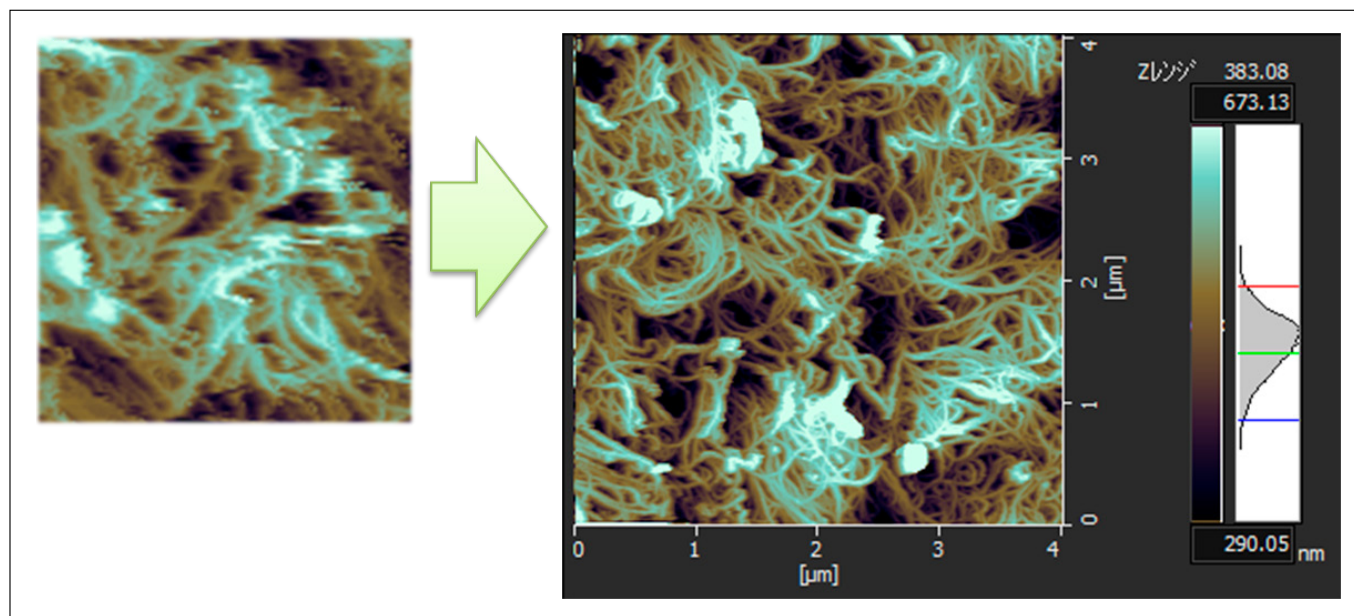


図4 繊維状のカーボンナノチューブ構造体（ヤモリテープ）【試料提供：日東電工株式会社様】

4. まとめ

AFM5000II は、上述したパラメーター自動調整機能を盛り込むとともに、見やすさ、使いやすさ、わかりやすさを追求したグラフィックユーザーインターフェイスを搭載した。これにより、測定初心者、または初めて測定する試料でも正確で再現性の高いイメージを取得することが可能となり、更にワンクリック測定モードを追加することで操作性が格段に向上した。

現在、走査型プローブ顕微鏡は、研究開発のみならず品質管理や製造ラインでも使用されるようになってきた。このような用途の拡がりとともに、測定者を選ばない操作性の高さを求める声は大きくなっており、これに応える製品として AFM5000II を開発し提供することができたと確信している。

著者所属

*1 蓮村 聡

(株)日立ハイテクサイエンス 技術本部分析技術部

蛍光X線膜厚計 FT150シリーズ

XRF Coating Thickness Gauge FT150 Series

高橋 春男*1

1. はじめに

本稿で紹介する蛍光 X 線膜厚計 FT150 シリーズは蛍光 X 線法でめっきの膜厚を測定する装置である。蛍光 X 線法はめっきの厚さを計測する手法として、JIS H8501 や ISO3497 としても採用されており、広く用いられている手法である。蛍光 X 線法による膜厚計測は、特別な前処理を必要とせず非破壊で多層の金属膜を同時に測定可能であるという大きな特長を持つ。

スマートフォンに代表されるモバイル機器の急速な普及は、電子部品の小型化・高性能化を加速させた。それに同期して、最先端の電子部品のめっき膜厚測定は、50 μm を下回る狭い領域の、10 nm を下回るような薄い膜厚を高精度に測定することが求められるようになってきている。このような最先端電子部品の高精度な膜厚測定のニーズに応えるため、日立ハイテクサイエンスでは FT150 シリーズを開発し、2015 年 1 月より発売している。

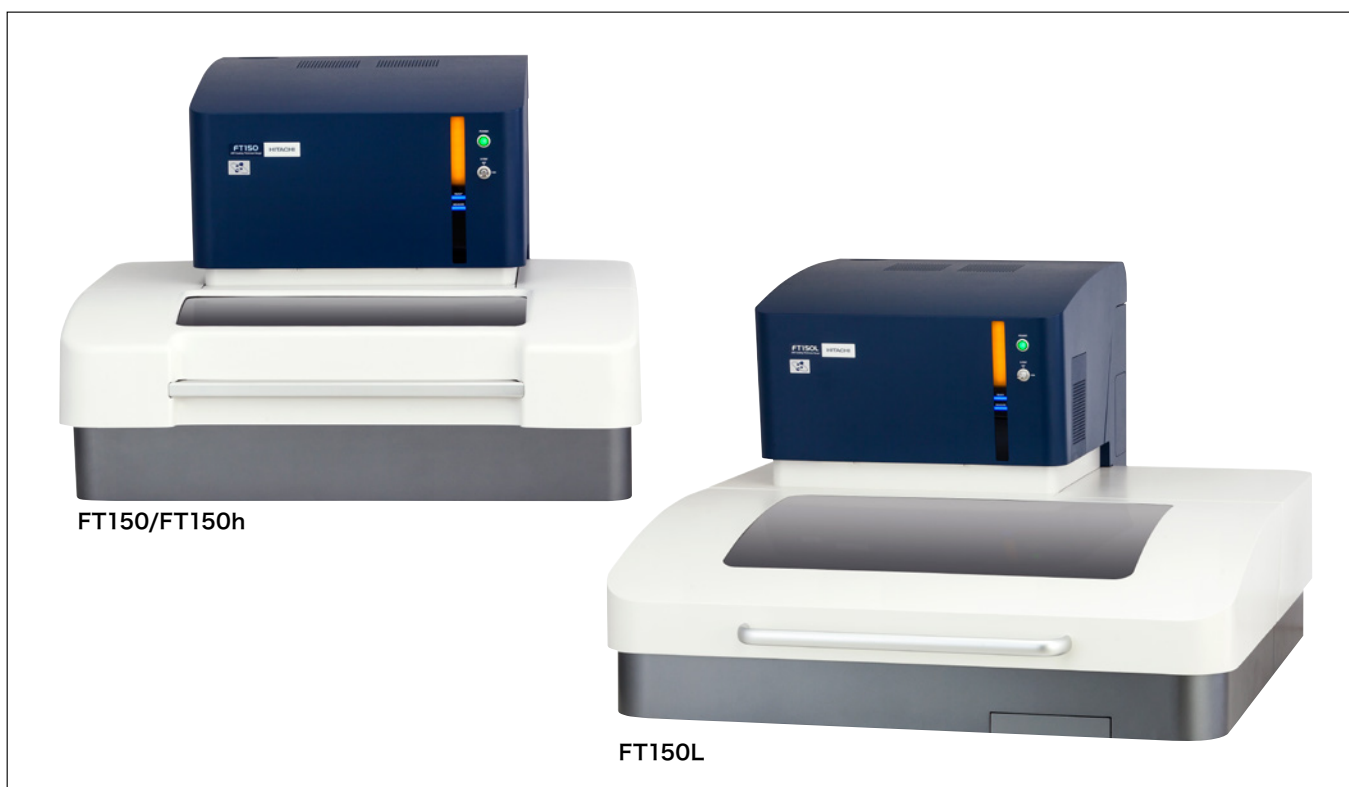


図1 蛍光X線膜厚計 FT150シリーズ

2. FT150シリーズのラインアップ

FT150 シリーズは、FT150、FT150L および FT150h の 3 機種がラインアップされている。

FT150 は、10 nm レベルの Au/Pd めっきの測定に最適化した X 線照射系を装備し、当社従来機種の後継機の位置づけを持った装置である。

FT150L は、FT150 と同様の構成を持ちながら、600 mm×600 mm までの大型プリント基板に対応した大型筐体の装置である。

FT150 h は適用可能なエネルギー範囲の広い X 線照射系を採用し、より汎用的な膜厚測定を可能とする装置である。当社従来機種にはなかったキャラクターの装置であり、今後の広い応用展開が期待できる。

3. 改善されたスループット

FT150 では、従来からの X 線検出システムの各部を見直すことで、X 線の検出感度を当社従来機種と比較して 2 倍以上に高め、同等の精度を得るための測定時間をおよそ半分に短縮した。図2は、Cu 上に Au(13 nm)/Pd(12 nm)/Ni がめっきされた試料を FT150 と従来機で測定したそれぞれの結果の比較である。左側は蛍光 X 線スペクトラムで、青い線で示した FT150 のスペクトラムではピークが従来機より大きく、得られる X 線強度が大きいことが分かる。また、右側は測定を 30 回繰り返した場合の測定値を折れ線グラフにしたものである。従来機の 100 秒測定に対し、FT150 の測定時間は 60 秒と短いにもかかわらず、FT150 の測定値ばらつきの方が小さいことが分かる。

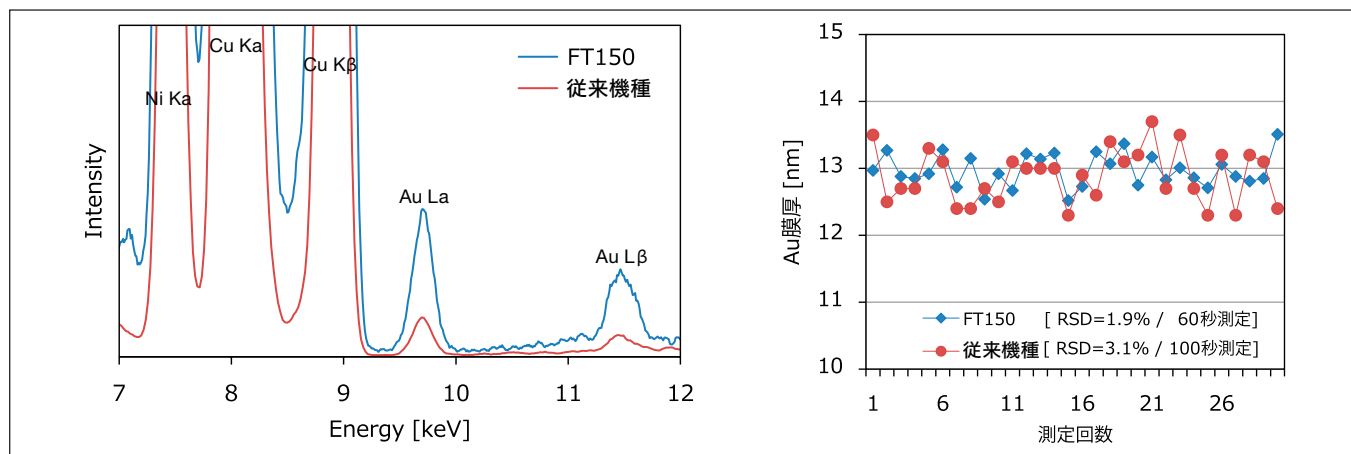


図2 従来機との測定結果の比較

4. 操作性と安全性に配慮した筐体

FT150 は電子部品やプリント基板などの製造現場で使用されるケースが多い。そのため、測定性能だけでなく、試料の出し入れや試料の位置合わせなど、測定者の負担を減らす工夫がなされている。例えば、大型のプリント基板を取り扱う場合は、試料を設置する場所が狭かったり、奥まった場所であったりすると、測定対象のプリント基板を傷つけないように慎重な作業が必要となる。FT150L では、図3のように試料室の開口を大きくとり、試料を設置する動作を妨げないようステージ上部に十分な空間を確保した。そのため、簡単にたわんでしまうような大型のフレキシブル基板であっても、安心してステージプレートに設置することが可能となり、さらに、測定部位を試料観察用光学系の視野内にスピーディーに導くことができる。また、大型観察窓を採用することで扉を閉めた状態でも試料位置と測定部位の確認が容易に行える。扉の開閉部には、開閉動作をアシストする機構が組み込まれており、大型の扉であっても片手で簡単に開閉が可能である。

FT150 シリーズは高強度の X 線を用いるため、安全に対しても十分な配慮がなされている。大型プリント基板を測定する装置では、扉が大きくなりがちなため、スリットを設けてスリットからプリント基板を挿入する方式の装置も市販されている。しかし、「本当に安心な装置とはどんなものか？」という視点から、「放射線管理区域の設定が不要」なレベルでよとするのではなく、可能な限り漏洩線量を減らすため、スリットなどの開口部のない構造を採用し、前述の軽く開く大開口扉により、操作性との両立を実現した。

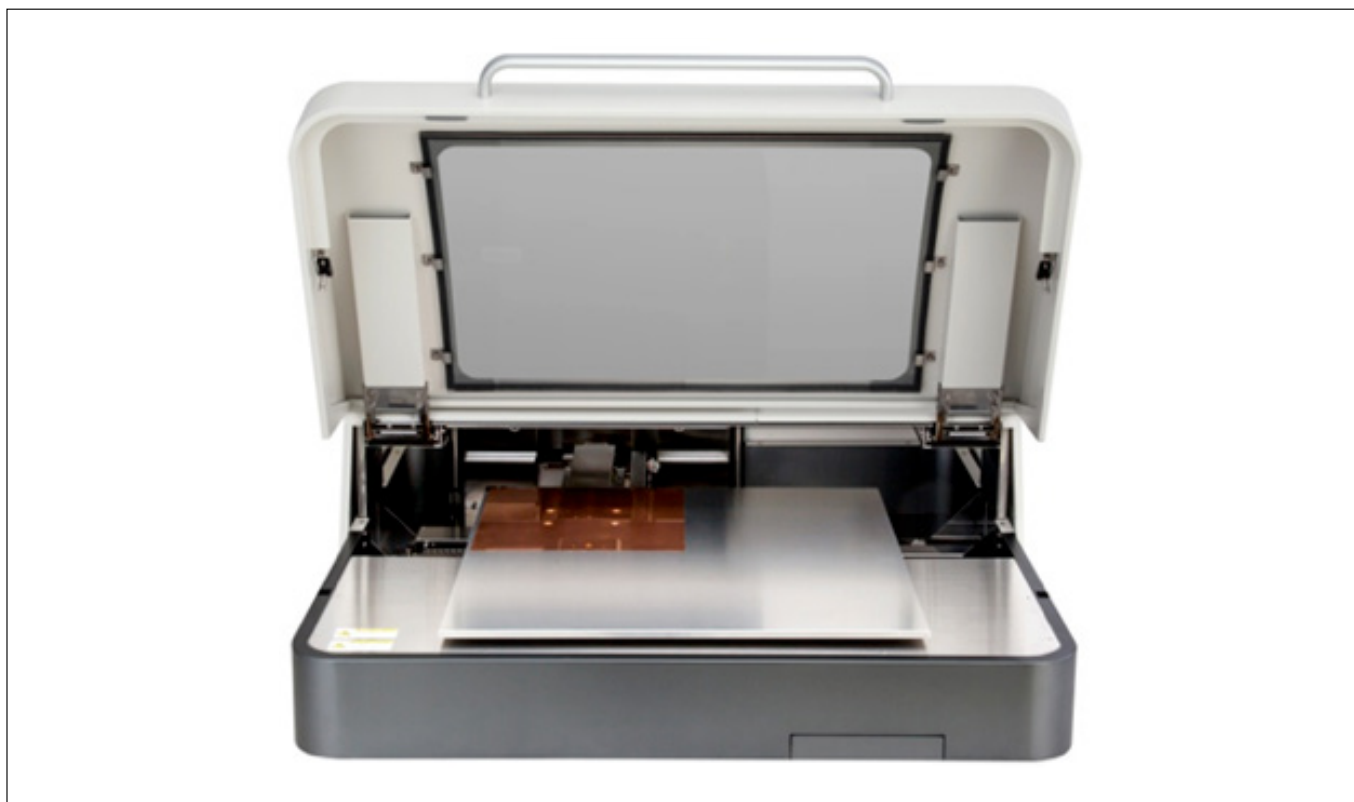


図3 FT150L 試料扉を開けた状態

5. 新開発のソフトウェア

操作用のソフトウェアも FT150 から新たなユーザーインターフェイスを採用している。この、新しいソフトウェアの主な特長は、日常的な測定作業をパッケージした「アプリ」という概念の導入、その時に必要な操作が常に最前面に出ているユーザーインターフェイス、およびデータベースによるデータ管理である。

「アプリ」には、測定に使用する分析条件、測定位置の情報、測定結果に付加する情報など様々な情報がパッケージされている。この「アプリ」は、ソフトを立ち上げて最初に表示される画面である「ランチャー」画面にアイコンとして表現される。アイコンの外観には、任意の画像イメージや測定対象の層構造を表すイラストなどを用いることができるので、目的のアイコンが簡単に識別できるようになっている。日常の測定作業は、ソフトを立ち上げて目的のアイコンをクリックするだけで簡単に開始することができる。さらに、測定ナビによる操作ガイドでは測定画面と連動して、現在の作業内容が案内される。サンプルのセット、測定位置の指定、測定開始、測定結果のレポート出力、測定終了など各ステップの作業を案内することで、測定者は迷うことなく測定でき、作業の効率化や操作ミスの低減につながっている。

また、オプションとして設定されているタッチパネルモニターを使用することで、より直観的な操作が装置本体のすぐ近くで行えるようになり、測定者の作業効率のさらなる向上を図ることができる。

測定結果は測定日時、分析条件、試料像や X 線スペクトラムなどの関連情報と併せてデータベースに自動保存され、一括管理される。データベースでは、試料情報（日付、試料名、測定者など）でデータを検索することが可能で、目的のデータを素早く簡単に見つけられるほか、測定結果のトレンドの確認や、統計データの作成などが行いやすくなっている。

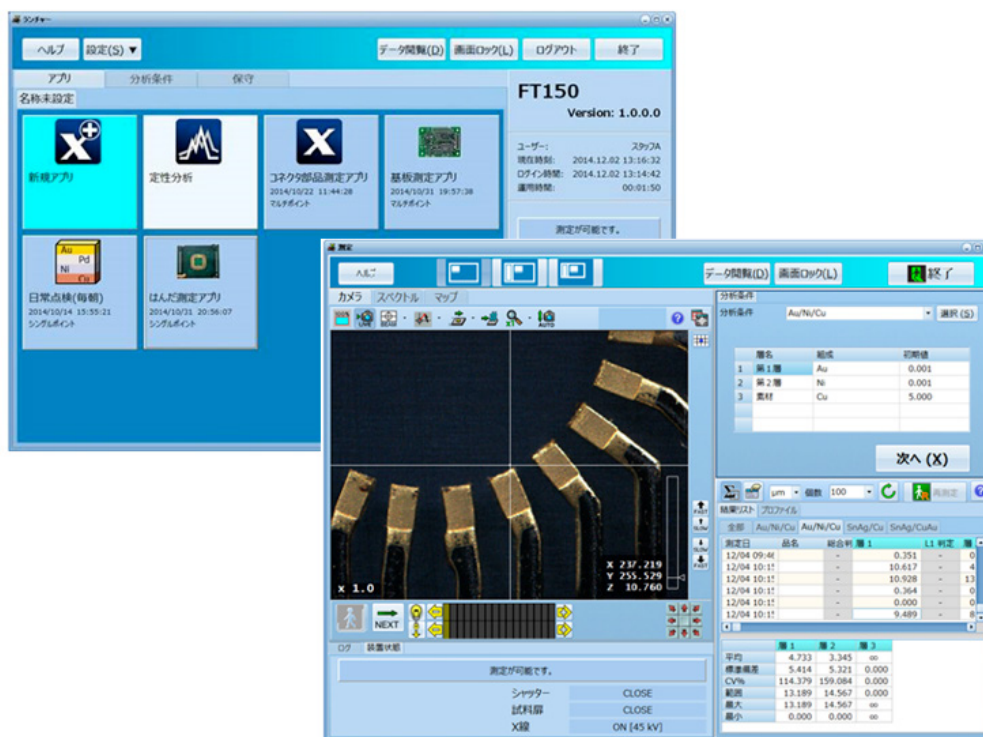


図4 ソフトウェア画面

6. おわりに

FT150 シリーズの特長を簡単に解説した。最先端機器などに使用される微小部品の高精度測定に対応できる性能と、優れた操作性を兼ね備えた膜厚計として普及していくことが大いに期待される。

著者所属

*1高橋 春男

(株)日立ハイテクサイエンス 分析技術部

高分解能ICP発光分光分析装置 PS3500DDIIの紹介

Sequential-type high-resolution ICP emission spectrometer PS3500DDII

添田 直希*1

1. はじめに

誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析装置は、試料中に含まれる元素をプラズマ内で励起し、放出される光を測定することで定性、定量分析を行う装置である。

近年、材料の多様化に伴い材料の純度、組成比等分析に求められる要求が高度になり、より高い分解能、より高い精度が求められている。その市場要求に応えるために、波長分解能（半値幅）を当社従来機の 0.0045 nm から世界最高水準の 0.0030 nm へと向上させ、繰り返し性も当社従来機比 1/2 に向上し測定結果の信頼性を高めた PS3500DDII を開発した（図 1）。



図1 高分解能ICP発光分光分析装置 PS3500DDIIシリーズの外観図

2. ICP発光分光分析装置の役割

ICP 発光分光分析装置は、光源に高周波誘導結合プラズマ（ICP）を用いる。分析試料を霧化して ICP に導入し、ICP のエネルギーにより試料中の原子を励起、発光させる。放出されたスペクトルは各元素の固有の波長を持つため、波長の値から定性分析を、発光の強度から定量分析を行うことが出来る。ICP 発光分光分析装置のプラズマは、一般に温度が 5,000 ～ 8,000 K と高温であるため、ほとんどの元素を励起発光させることが可能である。

ICP 発光分光分析法は以下に示す特長を持つ。

- ① 75 元素の測定が可能。
- ② 多元素一斉分析が可能。
- ③ 高感度である。（検出下限はほとんどの元素に対して 10 $\mu\text{g/L}$ 以下）
- ④ 検量線の直線範囲が 5 から 6 桁あり、測定ダイナミックレンジが極めて広い。
- ⑤ プラズマの温度が極めて高いことから、共存元素による化学干渉やイオン化干渉が少ない。
- ⑥ 安定性が良く、測定値の繰り返し性が高い。

これらの特徴から ICP 発光分光分析装置は、有機・無機材料、環境、食品、薬品などの幅広い分野の元素分析ツールとして用いられ、多くの公定法にも採用されている。

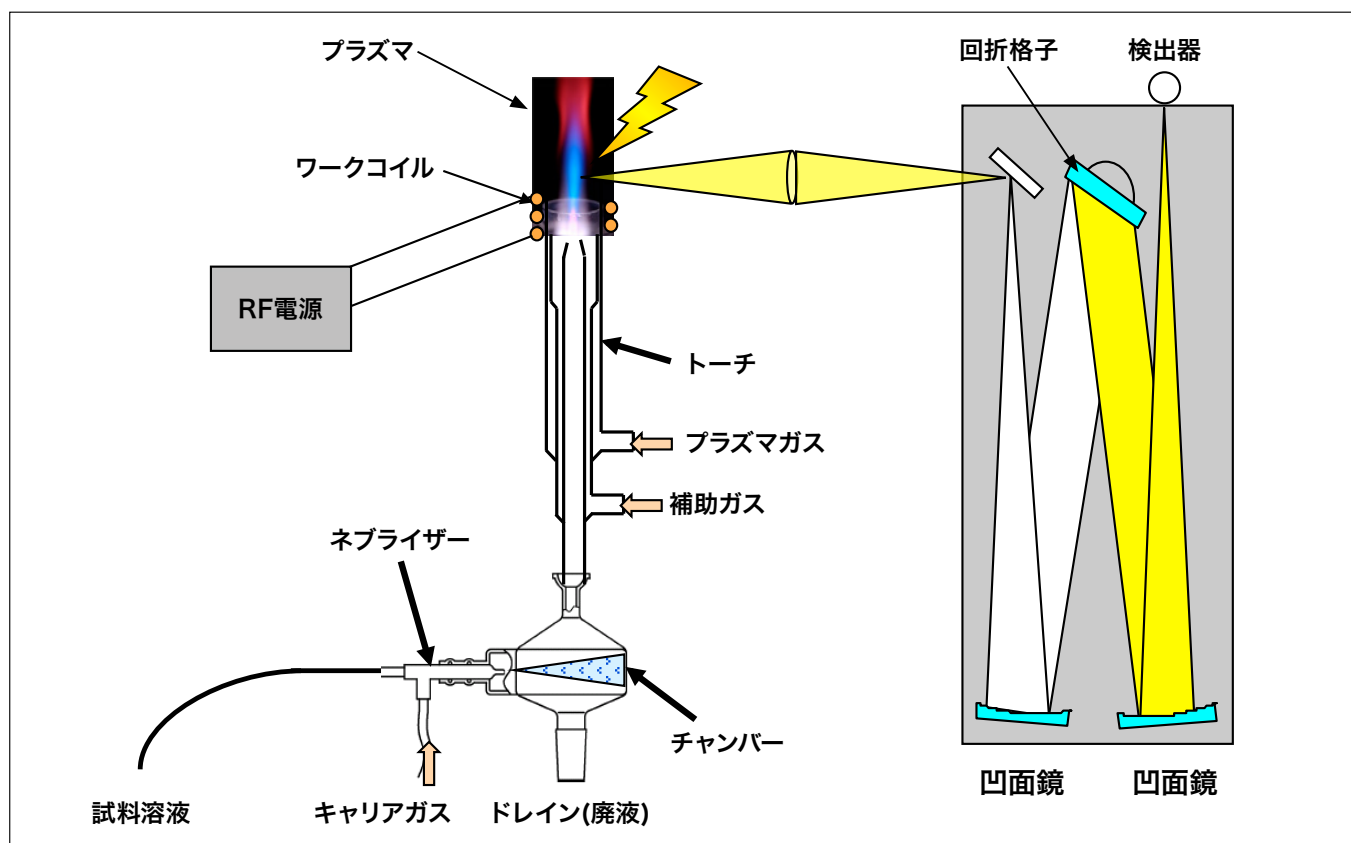


図2 ICP発光分光分析装置の構成例

ICP 発光分光分析装置は、図 2 のように試料導入部、光源部、分光器、検出器で構成される。分光器、検出器の違いにより、逐次測定シーケンシャル形と多元素同時測定マルチ形に分類される。シーケンシャル形はマルチ形と比較して 2 ～ 3 倍の分解能を有している。材料分析では、マトリックスを起因とするスペクトル干渉の問題から高分解能のシーケンシャル形の装置が一般に適用されている。

3. PS3500DDIIの特長

3.1 高い波長分解能

シーケンシャル形の最大の特長が波長分解能である。材料分析では、その主成分を起因とするスペクトル干渉があるため、測定の可否を決定するうえで分解能は重要な因子となる。PS3500DDII は光学系の最適化と改良、光学素子の精密加工などの技術により当社従来機の 0.0045 nm から世界最高水準の 0.0030 nm へ波長分解能を向上させた。併せて回折格子を駆動させる高分解能ダイレクトモーターをより細かく制御することにより 0.00065 nm 以下のスペクトルスキャンを実現し、近傍の干渉線との区別が明瞭となった。図 3 に Hg 404.77 nm のスペクトルプロファイルを従来機種と PS3500DDII で測定した結果を示す。従来装置ではピークに対して低波長側のスペクトルが重なり、主ピークプロファイルの肩になっているが、PS3500DDII では低波長側のピークが分離し、ピーク形状も明瞭になっているのがわかる。通常、分解能を高くすると感度が犠牲になる。PS3500DDII は光学系の最適化・改良により、感度の減少を最小限に抑え高い分解能を実現した。

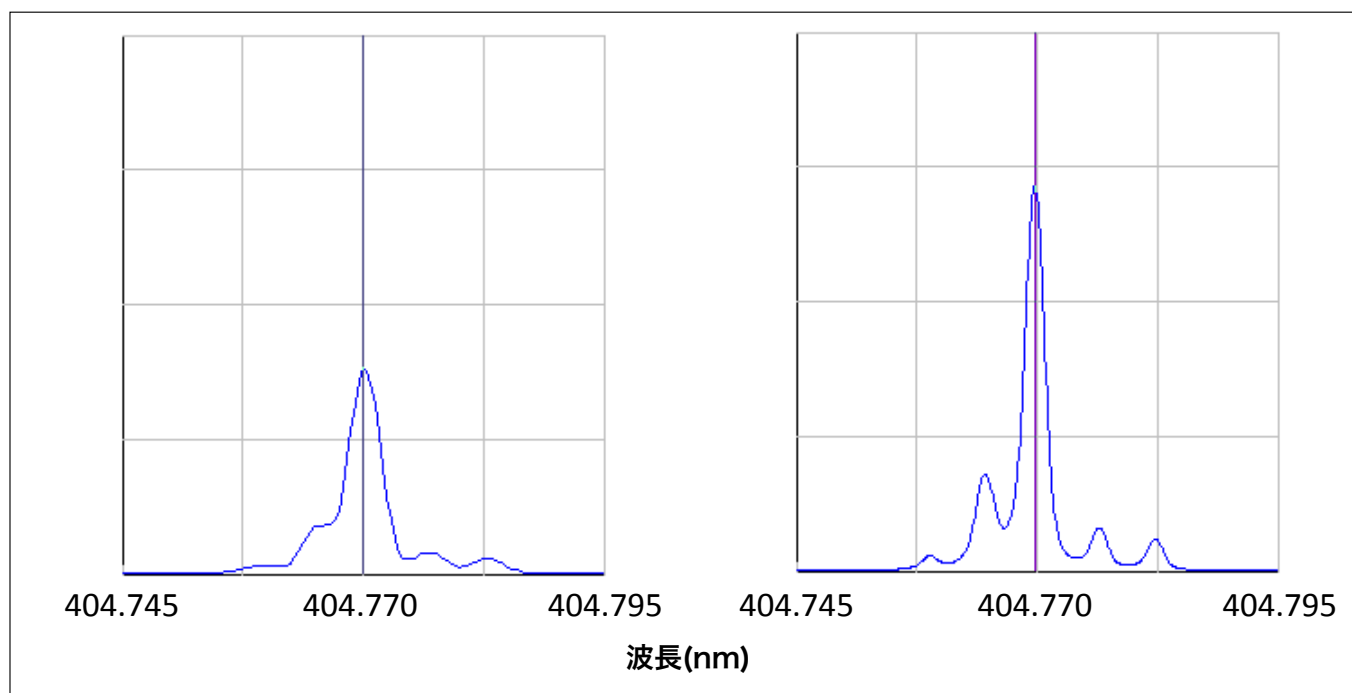


図3 Hg404.77 nmのスペクトルプロファイルの比較 (左:弊社 従来装置 右:PS3500DDII)

3.2 精度・再現性の向上

ICP 発光分光分析装置が広く利用される理由の一つに、繰り返し性が挙げられる。PS3500DDII は PS3500DD から採用したダイレクトドライブ機構を継承している。シーケンシャル形は回折格子と呼ばれる光学素子を駆動させ、目的の波長を検出器へ導く。それまでの装置は間接的な駆動機構（ボールネジ・サインバー等）を使用して駆動させていたが、本機構は高精度・高分解能モーターに直接回折格子を取り付けることで高速・高精度駆動を実現した。これにより、これまでのシーケンシャル形のイメージを一新し、高速・高精度な測定を実現した。さらに、PS3500DDII では装置構成と試料導入系を改良することで霧化試料の導入安定性が増し、繰り返し性が当社従来機比 1/2 に向上した。

3.3 アプリケーション例：磁性材料中主成分分析

磁性材料はモーターの駆動部をはじめ、自動車や電気電子分野で多く使用されている。近年、ネオジム磁石をはじめとした希土類磁石の使用が増加している。磁石の性能は成分比が大きく影響するため、分析に求められる精度は厳しくなっている。高精度分析を行う場合、内標準法を用いて測定することがほとんどである。内標準法は測定元素と内標準元素の強度比から定量値を算出する方法で、繰り返し性を高める効果がある。内標準法を使用する場合、測定元素と内標準元素の強度変動が外因に対して同じ挙動を取るのが望ましく、PS3500DDII には測定元素と内標準元素の強度変動の相関を測定できる内標準バランスモニタが搭載されている（図 4）。

ネオジム磁石（成分：Fe, Nd, Pr, B）を測定した結果を表 1 に示す。主成分の Fe, Nd と微量成分の Pr, B を同時に測定でき、かつ相対標準偏差（% RSD）が主成分で 0.1%，微量成分でも 0.4% 程度と高い繰り返し性で測定可能である。また 1 試料の分析時間は約 1 分程度と、短い時間で測定することが可能である。

表1 ネオジム磁石の繰り返し測定結果

測定元素	Fe	Nd	Pr	B
Sample 1	65.34	22.81	4.121	2.017
Sample 2	65.28	22.83	4.119	2.018
Sample 3	65.25	22.80	4.111	2.017
Sample 4	65.29	22.80	4.112	2.000
Sample 5	65.27	22.81	4.110	2.016
Sample 6	65.37	22.84	4.152	2.003
Sample 7	65.30	22.84	4.132	2.019
Sample 8	65.33	22.83	4.136	2.005
Sample 9	65.30	22.83	4.114	2.011
Sample10	65.15	22.80	4.120	2.015
平均値	65.29	22.82	4.123	2.012
標準偏差	0.060	0.016	0.013	0.007
%RSD	0.092	0.072	0.326	0.347

濃度単位：mass%

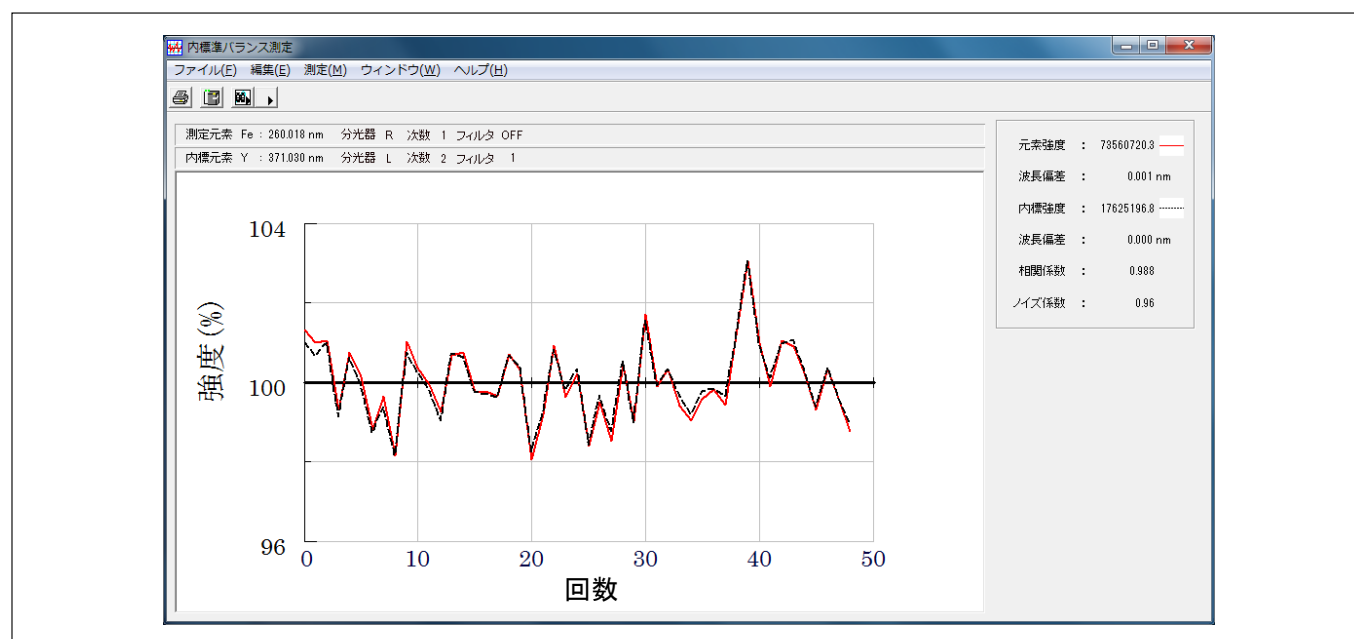


図4 内標準バランス測定結果

4. おわりに

PS3500DDII は従来機種の優れた機能を継承し、さらに高い分解能と優れた再現性を有している。特に高分解能、高精度な分析ニーズが強い金属、セラミックスなどの高機能材料分野を中心に更なる普及が期待できる。

著者所属

*1 添田 直希

(株)日立ハイテクサイエンス 東京応用技術一課

平沼全有機炭素測定装置TOC-2350の紹介

Introduction of TOC Analyzer TOC-2350

栗田 誠也*1

1. はじめに

TOC（全有機炭素）は環境水、上水、精製水、超純水などの有機物を測定する方法として種々の公定法に採用されており、水質における汚れ具合の指標として用いられている。近年では、平成 23 年に日本薬局方が改正され、精製水および注射用水の純度試験方法として従来の過マンガン酸カリウム還元性物質から TOC に変更された。過マンガン酸法は分解が困難な有機物も存在するため、以前より有機物測定の正確性に問題があることが指摘されていた。一方、TOC はほぼすべての有機物を酸化分解して測定するため、高い正確性を有する測定法である。そのため今後も幅広い分野で採用されていくことが期待される。

本稿では、有機物の分解法として光触媒酸化チタン酸化法を応用した全有機炭素測定装置 TOC-2350（図 1）を紹介する。

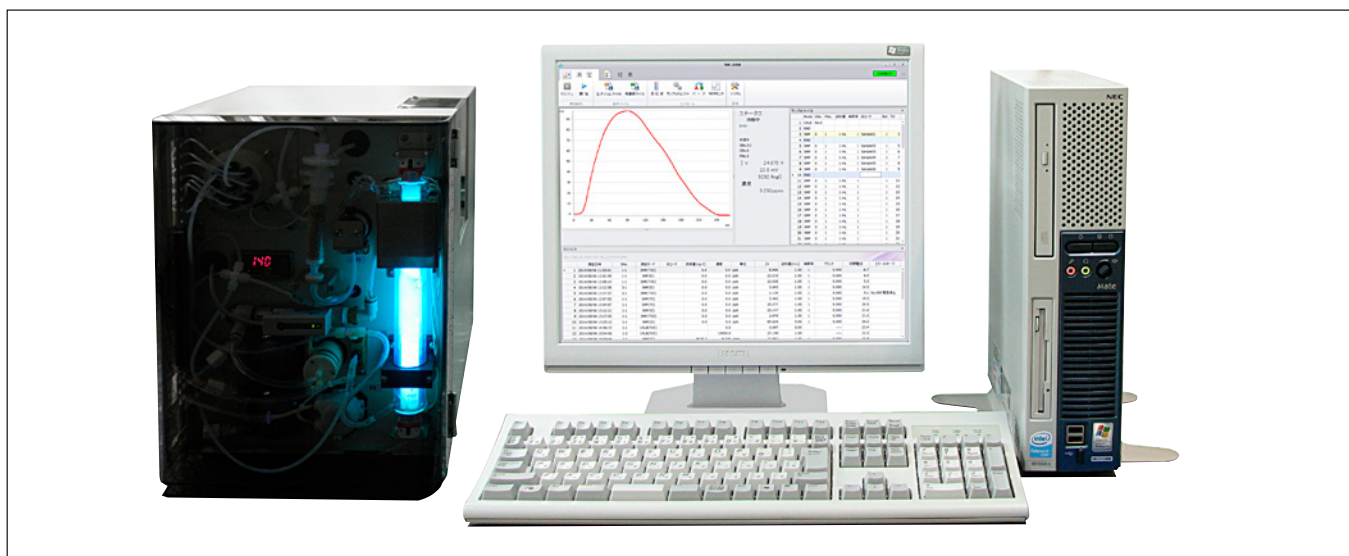


図1 平沼全有機炭素測定装置 TOC-2350

2. 測定原理

TOC の測定原理を解説する。TOC は、試料に含まれる有機物を酸化分解し、発生した二酸化炭素の量を測定することによって有機物の量を求める方法である。有機物の骨格は炭素で形成されており、酸化分解時の二酸化炭素の発生量は有機物に含まれる炭素量に比例する。そのため発生する二酸化炭素を定量することにより、試料に含まれる有機物の総量を求めることができる。なお有機物を分解する方法として、「燃焼酸化法（乾式法）」および「紫外線酸化法（湿式法）」の二通りに分類される。また、発生した二酸化炭素を定量する方法は、非分散赤外吸収方式（NDIR）や導電率法などがある。

本稿で紹介する TOC-2350 は「紫外線酸化法」に分類されるが、「酸化チタン」を触媒として有機物を分解する特長を有した TOC 装置である。図 2 に本装置の流路模式図を示す。

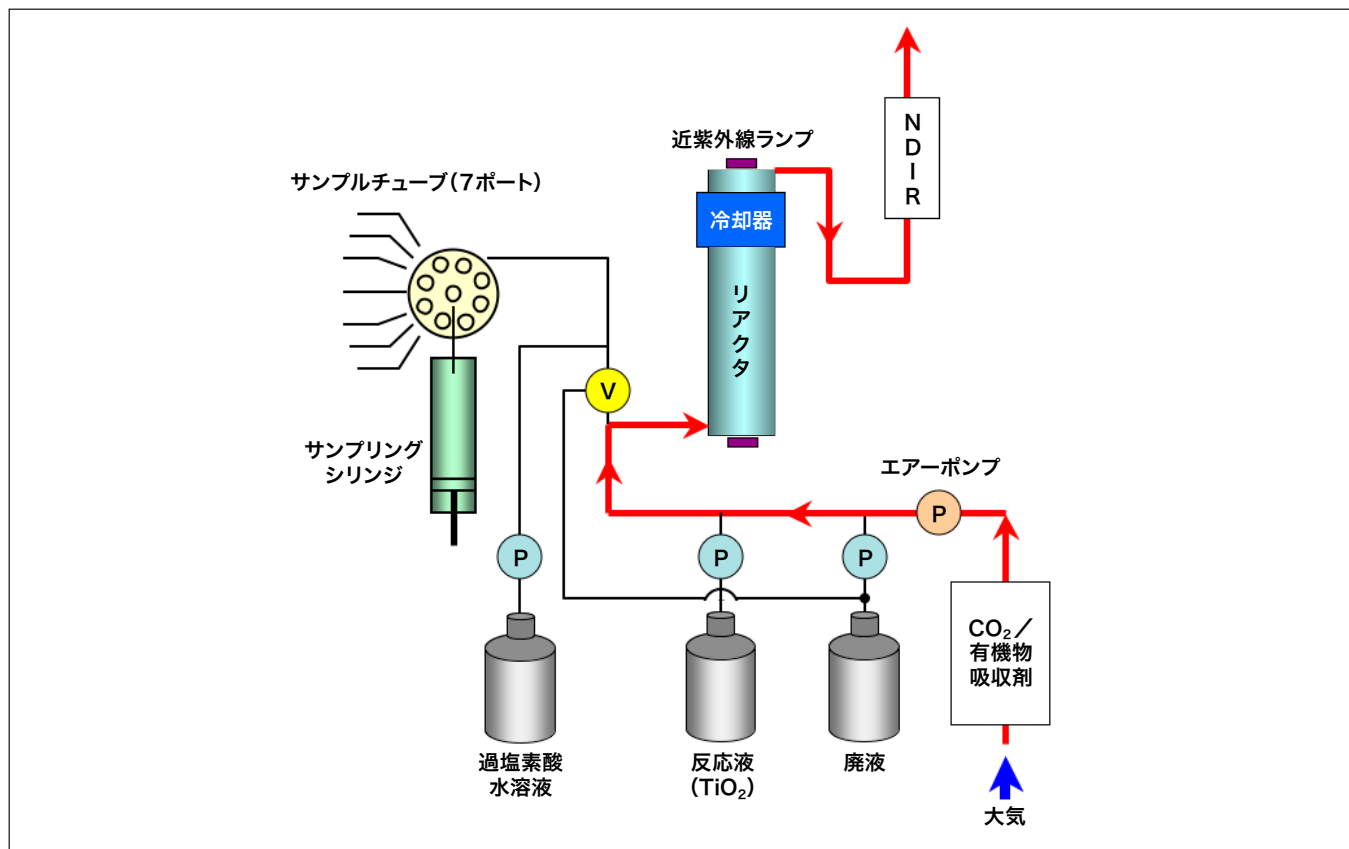


図2 TOC-2350流路模式図

本測定装置は主に、リアクタ、二酸化炭素を検出する検出器 (NDIR)、キャリアガスを送気するためのエアープンプ、試薬の充填および廃液用の送液ポンプ、サンプリグシリンジなどから構成される。

リアクタの模式図を図3に示す。リアクタはパイレックスガラス製で、二重管の構造をしている。中心には主波長 380 nm の近紫外線ランプが配置され、その周囲に酸化チタン懸濁液がエアープンプによって常時バブリングされている。サンプリグシリンジによって試料がリアクタに注入されると、試料中の有機物は、酸化チタンと近紫外線による光触媒効果で得られる高い酸化力によって二酸化炭素に酸化分解される。発生した二酸化炭素は NDIR に送気されて定量されるしくみとなっている。酸化曲線模式図および動作フローを図4に示す。

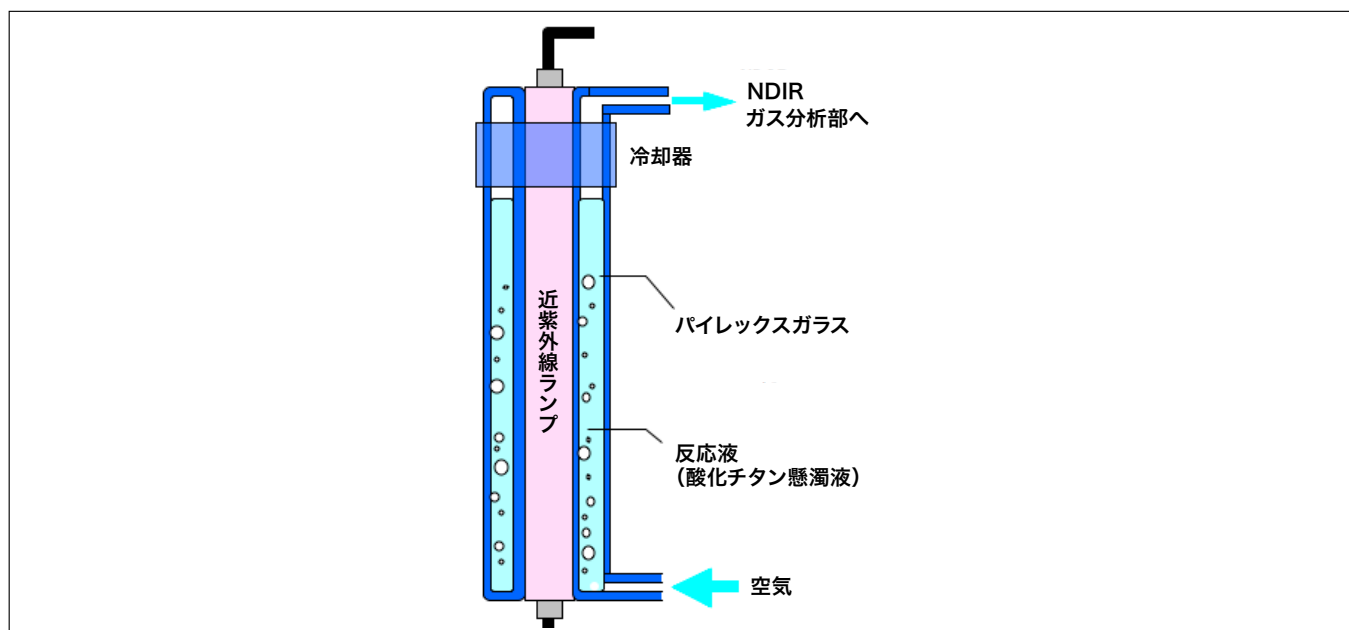


図3 リアクタ模式図

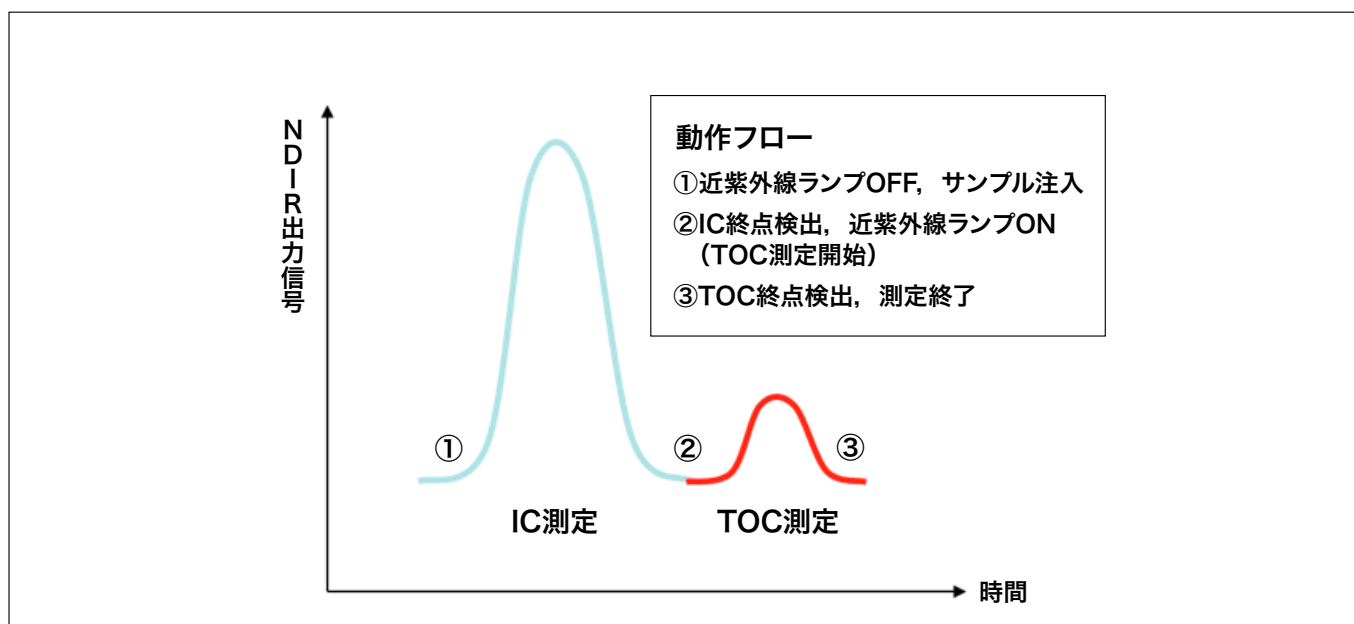


図4 酸化曲線模式図

3. 特長

以下に、TOC-2350 の主な特長を示した。

- ①定量下限 10 ppb の高感度測定が可能
 - ・日本薬局方の装置基準 (50 ppb) をクリア
- ② IC / TOC 逐次測定法による正確かつ高効率な測定
 - ・IC (無機炭素) が完全に除去された点 (終点) を検出したのち TOC を測定するため、正確かつ効率の良い測定が可能
- ③高い安全性・設置性
 - ・加熱部がないため夜間運転も安心
 - ・安全性の高い近紫外線ランプを使用
 - ・有害な廃液の排出なし
 - ・高純度空気 (ガスボンベ) 不要のため設置場所を選ばない
- ④低ランニングコスト
 - ・高価な試薬・高純度空気は不要のため、1 測定あたりのコストは約 9 円
- ⑤使いやすさ
 - ・パソコン制御のため、測定条件の設定やレポート作成などのデータ処理が簡単
 - ・日常のメンテナンスは試薬の交換や補充のみ
 - ・定期交換部品は全て装置全面に配置し、交換が容易
 - ・日本語表示
 - ・標準で 7 サンプルの連続測定が可能

4. おわりに

本稿で紹介した TOC-2350 は、主に上水や精製水の TOC 測定装置として好適である。なお、TOC-2350 はパソコン制御タイプであるが、他のラインナップとしてスタンドアロンタイプの TOC-2300 や、オプションとして 60 検体のサンプルチェンジャーなども取り揃えている(図 5)。多くの特長を有した TOC-2350 は、ご使用いただくお客様にご満足いただける製品であると確信する。



図5 TOC-2300(スタンドアロンタイプ)(左図), ASC-2360形 サンプルチェンジャー(右図)

著者所属

*1栗田 誠也

平沼産業(株)設計部 研究室

大気圧下で観察可能な試料-隔膜非接触型 卓上大気圧SEM

佐藤 賢一(日立ハイテクノロジーズ)

従来の電子顕微鏡は真空中に試料を置く為、生体材料などの含水試料やソフトマテリアル材では真空中でも形態を保持できるように固定、乾燥などの煩雑な前処理を伴っていた。またこのような複雑な前処理によって試料が変形するリスクがあった。

別の手法としては試料を凍結させ電子顕微鏡観察を行うクライオ観察法が一般的に用いられるが、高額な設備と大量の液体窒素を必要とするなど汎用性に欠けるものであった。

新たに開発した隔膜—試料非接触型 卓上大気圧 SEM では試料を真空中ではなく大気圧下に置いた状態で SEM 観察を実現した(図 1, 図 2)【特許第 05699023 他】。試料が置かれる大気圧チャンバーと SEM 内部は隔膜で分離され、SEM 内部は真空が保持できる構造となっており、隔膜を通して試料に電子線を照射し観察することが可能である(図 3)。本装置では試料と隔膜は非接触である為、通常の電子顕微鏡観察と同様に試料の視野移動や試料表面の観察などが可能であり、さらに含水試料では大気圧下で試料表面の乾燥工程における経時変化を評価する事もできるようになった。電子顕微鏡の難点である真空中での観察を大気解放することで、光学式顕微鏡と等価な環境でより高倍率の電子顕微鏡観察が身近になった。様々な材料で研究、品質管理への応用が期待される。

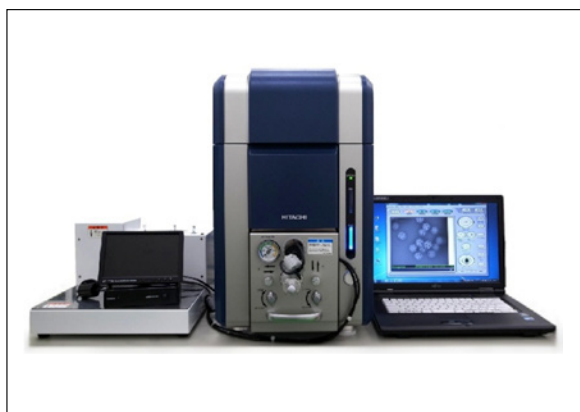


図1 装置外観

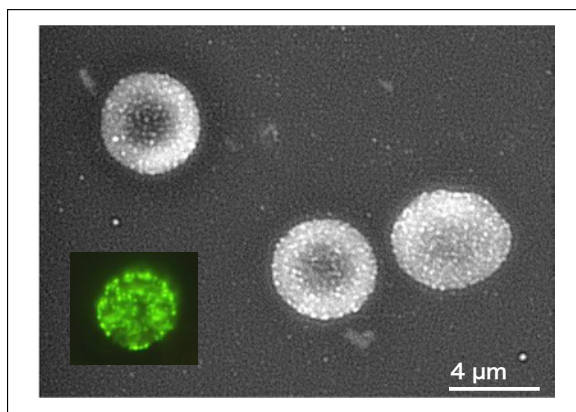


図2 観察例(免疫染色した血球の大気圧SEM観察事例)

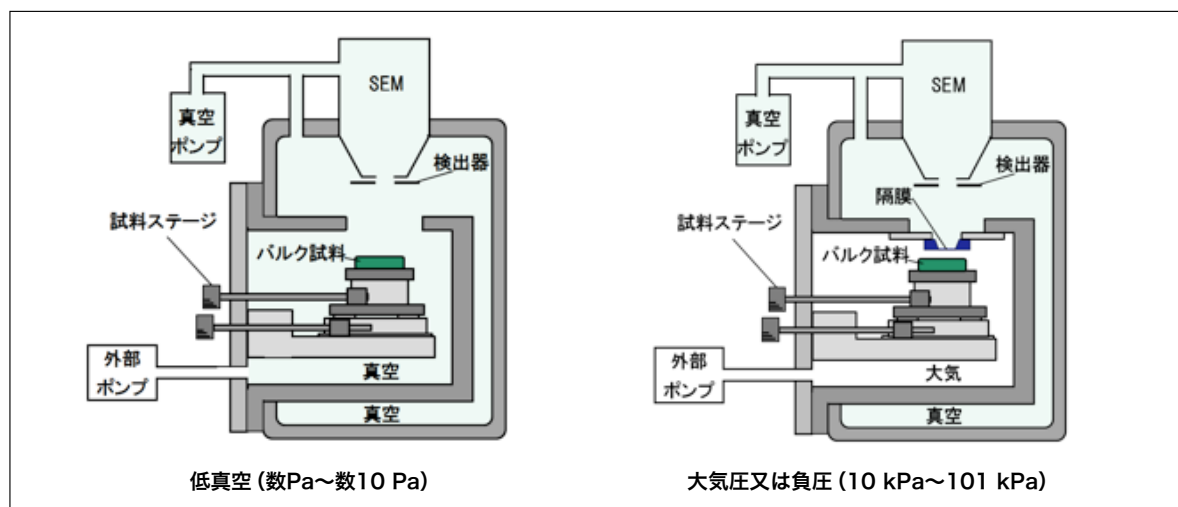


図3 構成図

電子線ホログラフィーを用いたイオン液体の帯電特性評価

白井 学(日立ハイテクノロジーズ)他

イオン液体は真空中でも液体状態を保持することができるため、電子顕微鏡の新たな観察手法として注目されている。イオン液体を電子顕微鏡の様々なアプリケーションに応用するためには、電子線照射下におけるイオン液体の帯電に関する知見が必要となる。本稿では電子線ホログラフィーを用いてイオン液体の帯電特性を評価した結果を報告する。

イオン液体はFIBで加工した白金線上に保持し(図1)、HF-3300形TEMを用いて加速電圧300 kVで同一視野のホログラムを撮影しながら、電子線照射による外部電位の時間変化を観察した。図2は電子線束密度 $2 \times 10^{17} \text{ e/m}^2\text{s}$ で電子線照射を行ったイオン液体の位相再生像の観察開始直後から90分間の時間変化である。電子線開始直後にもイオン液体を中心として周辺の位相分布が観察されており、イオン液体は電子線開始直後から微小な電位を持ち、プラスに帯電していることがわかる。照射時間が進むにつれて位相分布の変化が大きくなり、帯電量が増加するが、90分照射後もTEM観察には影響しない程度の帯電量である。このような微小な電位変化は通常のTEM観察やローレンツ観察での検出は難しく、電子線ホログラフィーを用いて初めて評価することができた。

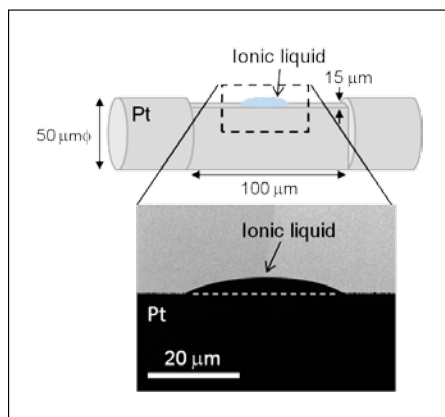


図1 観察試料の模式図

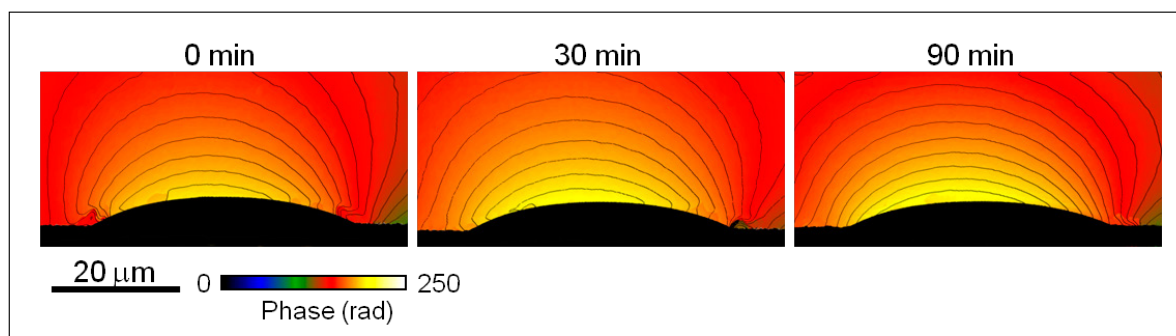


図2 電子線照射によるイオン液体の位相再生像の変化
(加速電圧300 kV, 電子線束密度 $2 \times 10^{17} \text{ e/m}^2\text{s}$)

電子線照射によりイオン液体の電位が増加することが明らかになったが、このような変化はイオン液体の表面物性に影響すると考えられる。そこでNB5000 FIB-SEMに搭載されているマイクロプローブを用いてイオン液体の表面状態の確認を行った。図3は電子線照射を行っていないイオン液体と電子線束密度 $2 \times 10^{17} \text{ e/m}^2\text{s}$ で3時間電子線照射を行った後のイオン液体のプローブ接触後におけるSEM像である。電子線を行っていないイオン液体はプローブが触れると、試料がプローブに付着しており、液体状態であることが確認できる。一方、電子線照射を行ったイオン液体はプローブが接触してもその形状は変化せず、固体状態であることがわかった。以上より電子線照射によりイオン液体が帯電し、固体化するということが明らかになった。今後、イオン液体を電子顕微鏡に応用するためには、固体化が起こらない適切な観察条件の検討や固体化のメカニズム解明を行っていく必要がある。

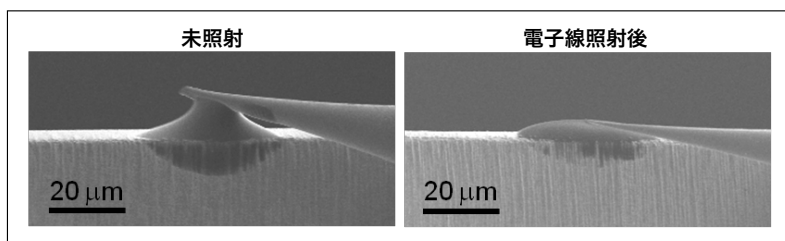


図3 電子線照射後及び未照射のイオン液体におけるプローブ接触後のSEM像

L-Shape[®] FIB-SEM三次元解析装置 NX9000

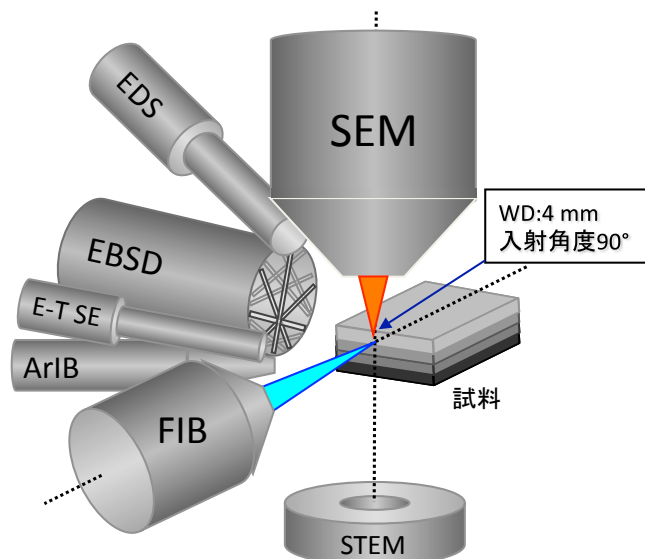
FIB と SEM を直角に配置した三次元解析用加工観察装置です。FIB-SEM、各検出系の最適配置により、高分解能三次元マルチ解析を行うことができます。

主な特長

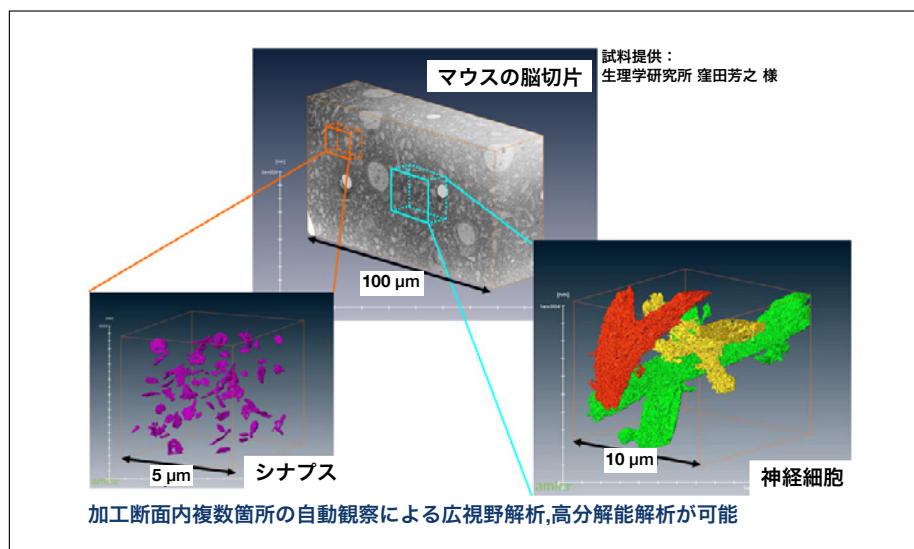
- (1) 新型 FIB 及び新型 SEM 鏡筒の搭載により、高速高細密加工と高分解能観察が可能です。
- (2) マルチ Cut&See 機能により、加工断面内複数個所の観察像を連続自動取得することができ、広視野解析と高分解能解析を両立できます。
- (3) 日立製 TEM 用多軸・環境型ホルダが搭載でき、装置間リンケージや様々な試料への対応が可能です。

※L-Shape[®] は株式会社日立ハイテクサイエンスの日本での登録商標です。

ビームや検出器の最適による三次元マルチ解析が可能



NX9000 装置配置図



マルチCut&See機能による生体試料の三次元観察期

コロナ吸光グレーティングマイクロプレートリーダー SH-1300 Lab

ご好評のSH-1000シリーズの新モデルSH-1300 Labを4月に発売しました。

今この時代に、コロナの技術をすべてのお客様へご提供いたします。

基本性能の向上、モノクロメータ方式の採用により容易な波長選択、メンテナンス負担の軽減、そして低価格などお客様の声をコロナの技術でお客様自身へ反映いたします。

現在、干渉フィルタ方式吸光度リーダーを使用しているお客様、またはこれから購入を検討されているお客様にお勧めです。勿論、国産だから品質を長期保証。

「時代は変わる、コロナが変える。」

主な仕様

分光方式	モノクロメータ方式
測定波長範囲	400 ~ 750 nm (1 nm刻み)
測定範囲	-0.5 ~ 4.0 OD
測定時間	10秒 (96ウェル)
測定モード	スペクトル (透過率/吸光度) エンドポイント カインेटリック (プレート/ウェル) 至適値 (増加・減少) 多波長 (最大4波長) 多点 (1ウェル最大81ポイント) 多点カインेटリック
対応プレート	96、384 well、カスタムプレート ※主要メーカ183種類のプレート登録済み
対応OS	Windows 7、8、8.1、Mac OS X 10.8、10.9、10.10



SH-1300 Labの外観

CCDマルチ ICP発光分光分析装置 SPECTRO ARCOS®

ICP発光分光分析装置（ICP-OES）は、研究開発、品質保証、環境における高度な元素分析のために日常的に使用されています。SPECTRO ARCOSは、ハイエンドのマルチ（多元素同時型）のICP-OESとして、従来機より感度、精度、耐マトリクスなどの性能を伸ばし、さらに使いやすさを向上させています。

主な特長

- (1) LDMOS高周波電源：0.5 kW～2.0 kWの幅広い範囲で最適なプラズマを安定して得ることができます。
- (2) タイプMV（マルチビュー）：軸方向と側面方向の二つの測光方式を一台の装置で実現しました。
これまでの測光方式のジレンマを解消するデザインによって、高いスループットの測定が可能です。
- (3) タイプ130：130 nm～のハロゲン（塩素、臭素）の高感度分析が可能です。
- (4) スマートアナライザーVISION：新しいビュー機能で、全ての操作をナビゲートします。

※ ARCOS®は、SPECTRO Analytical Instruments社の日本およびその他の国における登録商標です。



SPECTRO ARCOS®の外観

飛行時間型2次イオン質量分析装置 ION-TOF社 *TOF.SIMS*⁵

TOF-SIMS法はきわめて高感度な表面分析手法として多くの産業分野・研究開発用途で活用されています。固体表面微小領域、薄膜や界面における元素・分子に関する詳細な情報を得る事が可能です。近年では最新のイオン銃による有機物3次元解析等高度な測定を実現する数々のオプションも充実し最高のパフォーマンスを提供いたします。

主な特長

- ・最新のクラスタイオンソースにより超高感度・高スループットを実現
- ・モジュラー構造により多彩なアップグレードに柔軟に対応
- ・操作性とデータ処理機能を強化した最新ソフトウェア SurfaceLab6



低エネルギーイオン散乱分光装置 (LEIS)

ION-TOF社 qtac¹⁰⁰

LEIS（低エネルギーイオン散乱分光法）は数keV程度の低エネルギーのイオンを用いる表面最近傍や単原子膜等に極めて敏感でかつ元素分析と構造解析が同時にリアルタイム観測できる手法です。触媒分野，超薄膜製膜，自己成長膜等の構造解析に多用されております。

一次イオンの自動切替え機構やユニークな静電アナライザにより，全方位の散乱イオンを同時に計測することで，既存のLEISに比べ約3,000倍の感度を実現しました。

主な特長

- ・最表層原子の定性，定量が可能
- ・360° 全方位の散乱イオンを取り込み
- ・入射イオン同軸垂直入射（He, Ne, Ar, Kr等）
- ・各種クリーニング機構，帯電補償システム搭載



株式会社日立ハイテクノロジーズ

本社(サポートセンタ)	東京	(03)3504-7211	中部支店	名古屋	(050)3139-4566
北海道支店	札幌	(050)3139-4994	関西支店	大阪	(050)3139-4801
東北支店	仙台	(050)3139-4985	九州支店	福岡	(050)3139-4151

分析機器に関する各種お問い合わせは…
お客様サポートセンタ 電話(03)3504-7211
受付時間 9:00~11:50 12:45~17:30
(土・日・祝日および弊社休日を除く)

本ニュースに関するお問い合わせは、下記へご連絡ください。

HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS September 2015 VOL. 58 No. 2

発行日	2015年9月1日	発行	株式会社日立ハイテクノロジーズ
編集人	多持隆一郎		〒105-8717
発行人	飯泉 孝		東京都港区西新橋1-24-14
			電話 (050)3139-4298(ダイヤルイン)

ホームページ URL: www.hitachi-hightech.com/jp/science/