

HITACHI
Inspire the Next

S CIENTIFIC **I** NSTRUMENT **NEWS**

SEPTEMBER 2016

Vol. **59** No.2

September 2016
Vol.59 No.2

5148

《コラム

LED照明への期待と展望

上山 智

5150

《研究報文

走査型プローブ顕微鏡によるオペランドナノ計測の動向

藤田 大介

5158

オープンループ電位顕微鏡による局所腐食電池のナノスケール分布の可視化

福岡 剛士

5164

励起蛍光マトリクスと多変量解析を用いた新生代堆積岩地域の地下水流動評価

伊藤 由紀

5170

イオンビーム法による電気化学エネルギー変換デバイスの固体酸化物電極の表面特性の理解

Helena Téllez Lozano

《技術解説

5178

F-7100形分光蛍光光度計の特長と新機能の紹介

堀込 純

5183

紫外可視近赤外分光光度計UH4150AD形の紹介

岩谷 有香 / 和久井 隆行

5187

Chromaster 5280[®]オートサンブラ, および6310カラムオープンの紹介

清水 克敏 / 原田 裕至 / 森崎 敦己 / 裴 敏伶 / 冨岡 勝

5191

平沼自動滴定装置COM-1700A

上妻 勇生

5195

カールフィッシャー電量滴定～一室電解法の紹介

北中 宏司

5199

MOCON ガスバリア試験装置水蒸気透過率測定装置PERMATRAN-W 3/34G, 酸素透過率測定装置 OX-TRAN 2/22 Lの紹介

神田 孝重

5203

トリプルビーム[®] NX2000

清原 正寛 / 佐藤 高広 / 西川 翔太

5208

先進材料研究とリアルタイム3DアナリティカルFIB-SEM複合装置“NX9000”

山本 洋

5217

走査型白色干渉顕微鏡“VS1000”シリーズによる先進材料の表面形状・層断面計測

小野田 有吾

《新製品紹介

5227

中型プローブ顕微鏡システムAFM5500M

新型走査電子顕微鏡 FlexSEM 1000

LED照明への期待と展望



名城大学理工学部材料機能工学科 教授

上山 智 (工学博士)

1. LEDの発展

現在LEDは、我々の生活に大きくかかわっている。各家庭に必ず鎮座している液晶テレビのバックライトは、白色LEDからの光によって供給されている。また、世界中で多くの人が使用する、携帯電話やスマートホンの液晶画面も同様に白色LEDの光が使われている。さらに一般照明の普及が実現すれば、高効率LED照明による省エネルギー効果は絶大であり、世の中への貢献が期待されている。

この白色LED実現を可能にしたのは、2014年にノーベル物理学賞の受賞対象となった、高効率青色LEDの発明である。青色光は、光の三原色の中で最も光子エネルギーが高いため、蛍光体を励起して他の色を生成することが可能である。しかし、格子定数の全く異なるサファイアを基板とせざるをえず、この上に成長したGaN層の劣悪な結晶性が長く解決できなかった。さらに当時は、GaNにおいてp型伝導の実現は不可能だと言われてきた。これを解決したのは、ノーベル物理学賞受賞者の、赤崎勇教授と天野浩教授の卓越した発想と努力である。

まず、結晶性改善のために低温堆積バッファ層を着想し、結晶品質を飛躍的に改善させた。この頃、赤崎教授らは、透過型電子顕微鏡による断面像を調べ、多くの転位がバッファ層直上でループを形成しながら終端していることを確認している。次に添加不純物にMgを採用するとともに、成長後に電子線照射を行うと、p型伝導が発現することを発見した。これが現在の高効率青色LEDの原型である。

2. 現状の課題

今後は、白色LEDの一般照明への普及が進んでいくのは既に周知のとおりだが、いくつかの課題が残されている。まず、発光スペクトル、そしてそれに強く関連する演色性の課題である。現在主流の白色LEDは、青色LEDと黄色に発光するYAG:Ce蛍光体を主な構成要素としている。しかし、このスペクトルは太陽光スペクトルとは異なり、緑色や、赤色の成分が乏しく、逆に青色の成分が強い。色のある物体を白色LEDによって照らすと、その反射光スペクトルによって我々は物体の色を認識するが、このように光源側が特異なスペクトルを持てば、物体の色の見え方も変化する。このような色ずれを数値化したのが平均演色評価数というもので、現在の白色LEDの数値は80~84と、蛍光灯並みとなっている。これは白熱電球の数値100よりも低く、高演色を求める場所、例えば食品の展示、販売を行う場所、服飾を扱う場所、医療現場などでは、不適切な光源となる。また、青色LEDと蛍光体の組み合わせでは、色温度が低い場合に高演色、高効率を同時に得ることが困難となる。欧米では圧倒的に低色温度照明が好まれるので、現状の白色LEDでは満足が得られないと思われる。さらに前述のように青色光成分が強いことは、目の網膜にダメージを与える、物質の劣化につながるといった懸念もあり、今後改善が必要だろう。

もう一つ、LED照明普及への課題として、依然コストが高いことが挙げられる。電球型のLED光源は、電球型蛍光灯と大差ないぐらいの価格に下がってきたが、より高効率の直管型蛍光灯に対して、同様の形状を持つLED光源は、価格が10倍以上高価である。これは、LED光源を構成する主要部材のコストのみならず、適度な放熱性能を有するLEDパッケージやヒートシンクなどの周辺部材に相当なコストがかかっているためである。蛍光体は熱に弱く、高温では劣化が激しいため、動作時の温度を上げないために高価な周辺部材が必要となることから、コスト低減を困難としている。

3. 将来のLED照明への期待

前項で述べた現状の課題を解決しなければ、全ての照明用光源をLEDに置き換えることは難しい。なかでもスペクトルの課題は、人への健康上の被害につながる可能性もあり、解決の緊急性が高い。図1に、化合物半導体材料の発光素子における発光波長範囲を示す。As系やP系の従来の化合物半導体は、発光波長範囲が狭く、波長によって材料を変更することが必要であることがわかる。一方、窒化物半導体（AlGaInN系）においては、紫外から赤外まで、さらに従来の化合物半導体によって実現されている全ての波長範囲までをカバーできる。ただし、現在実用化されているLEDの波長範囲は紫外から緑色までに留まり、まだ結晶成長技術の面で発展途上にある。

しかし確実に言えることは、窒化物半導体が結晶品質の向上により、全ての波長域のLED実現の可能性を持っていること、またそれが実現すれば、蛍光体を用いずに如何なるスペクトルの白色光も自在に生成可能となることである。蛍光体が不要となれば、発光効率が1.5倍程度に高まり、逆に発熱は大幅に減少する。放熱部材は不要となるだろう。また、1素子当たり大きな出力を出せるようになるため、LEDチップの数も減らせる。すなわち前項で述べた課題は全て解決される。近い将来、素晴らしいLED照明が実現することを願っている。

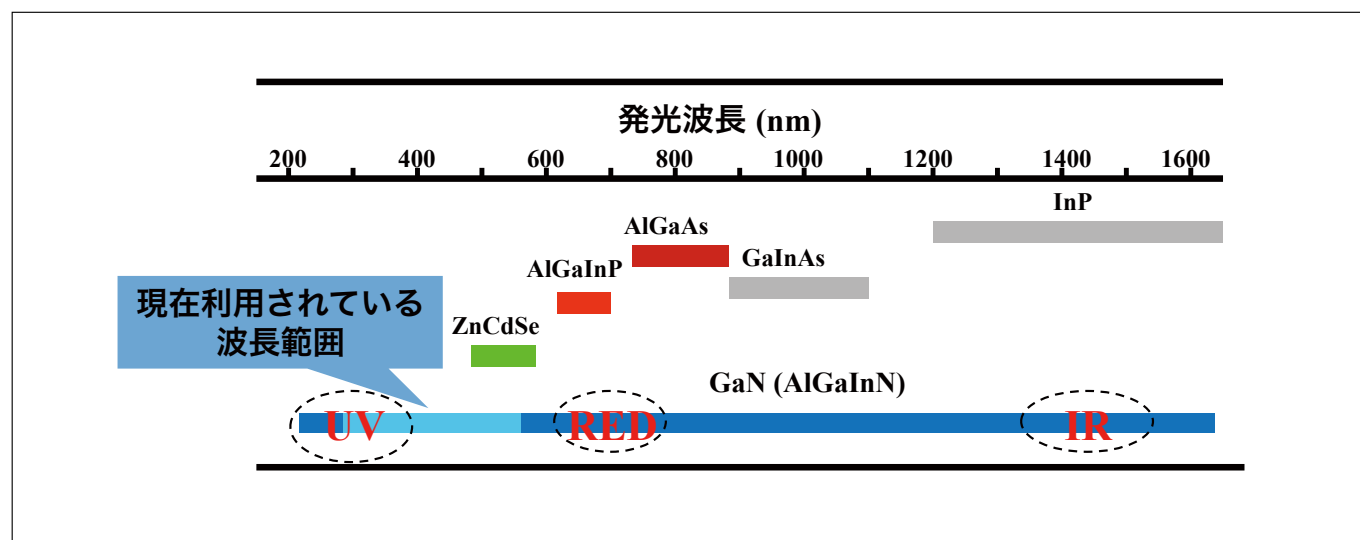


図1 化合物半導体材料の発光素子における発光波長範囲

走査型プローブ顕微鏡によるオペランドナノ計測の動向

Trend of Operando Nanocharacterization by Scanning Probe Microscopy



国立研究開発法人 物質・材料研究機構
理事

藤田 大介

1. はじめに

材料イノベーションには、構造の精緻な制御が重要技術と位置付けられる。今世紀初めにおけるナノテクノロジーイニシアティブを契機として微細な構造を有する素材や素子が生産され、ナノ製品として流通している。国際半導体技術ロードマップ (ITRS) によれば、ゲート長 10 nm の LSI プロトタイプ開発が進展しており、数年後にはシングルナノスケール素子の実現が見込まれる。このようなナノサイズトランジスタのチャンネルに存在し得るドーパントは原子 1 個程度である。必然的に単一原子に迫る先端ナノ計測がイノベーションにとって不可欠のコアコンピタンスとされる。実空間において単原子解析を実現できる計測技術としては、透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) とともに走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy, SPM) がある。

一方、材料研究のための次世代ナノ計測として、アクティブ操作と呼ばれる「環境場制御」を融合させたナノ計測技術が Fujita らにより 2001 年に提案された¹⁾。この概念は、材料の創製環境や機能発現環境に相当する環境もしくは場を実現しながら、機能発現メカニズムや材料創製プロセスをナノスケールで解析するものである。近年では、この概念とともに、材料やデバイスの実動作状態における「オペランド計測」が重要視されている。オペランド (Operando) とはラテン語で動作中 (working) を意味する。オペランド観測の概念は 2002 年ごろに触媒分野にて提案され、「反応中の触媒材料の分光計測と触媒活性や選択性の測定が同時に結合」したものとされた²⁾。今日では、触媒分野に限らず、デバイスや材料としての機能を発現する「実動環境における直接的な計測や観測」がオペランド計測もしくはオペランド観測と呼ばれる。特に、材料表面界面におけるナノ構造の創製と機能発現を原子レベルで解析するためには、SPM 法はオペランドナノ計測にとって最適な計測法である。

2. SPMによる構造と物性のナノ計測

SPM は先鋭な突端を有する探針を走査することにより、材料表面の物性と機能をナノスケールで計測する手法である。原子分解能を有する主な SPM 法としては、走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy, STM) と原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM) が挙げられる。STM は探針表面間のトンネル電流を制御信号とすることにより非接触かつ pm 級の精度で位置制御する。1982 年に発明された STM の出現により、単一原子を実空間で可視化し、かつ操作できるツールを得た。この画期的な成果により、発明者のビーニツヒとローラーは 1986 年にノーベル物理学賞を受賞した。STM は対象となる試料表面に導電性が要求されるが、絶縁体にも応用可能な AFM がビーニツヒとクエートらにより 1986 年に発明された。AFM は探針表面間の相互作用力を制御信号とすることによりナノスケールでの構造可視化を実現する。絶縁体や生体分子を含む広範囲のナノ材料に対して応用されている。

SPM はナノスケールで材料の機能や物性を測定することも可能である。多種多様の分析モードが派生しており、形状や原子構造のみならず、力学的、電気的、磁氣的性質などさまざまなナノ物性を測定することが可能である。ナノ材料における発現機能の多くは量子効果に起因し、ナノスケールの閉じ込め構造や低次元性に由来する電子状態の理解が重要となる。最も有効な電子状態の分光可視化手法が STM である。走査トンネル分光法 (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS) を用いることにより、表面の局所状態密度 (local density of state, LDOS) を可視化できる。フェルミ準位近傍でのエネルギー毎の LDOS を抽出するためには、微分トンネルコンダクタンス (dI/dV) を測定する。トンネル電流 I は探針と試料の LDOS の畳み込み演算により表現できる。探針 LDOS の変化が緩やかである場合、ゼロバイアス近傍での dI/dV は表面 LDOS に比例する。 dI/dV 像は、変調正弦波 (周波数 ω) をバイアスに重畳し、ロックイン検出によるトンネル電流変調成分 (周波数 ω) を画像化することにより得られる。LDOS 像に対して二次元 FFT を施すことにより、 k 空間の物性情報 (逆格子、低次元フェルミ面、バンド構造) を可視化することもできる。

STM/STS を利用すれば、単ドーパント近傍の電子状態をエネルギー毎に可視化できる (図1)。半導体素子 (CMOS FET) の微細化が進むにつれ、伝導チャネルに存在する単ドーパント近傍の電子状態 (バンドベンディングなど) を詳細に知ることはナノエレクトロニクス素子開発にとって重要な知見となる。また、スピン偏極電子の STS 計測により、表面磁氣的特性を原子分解能で面分析することも可能であり、スピントロニクスやナノ磁性材料の開発に応用できる。物性と機能探索のツールとして発展させるためには、量子機能が明瞭に発現される極低温、高磁場、極高真空などの極限場制御が必要である。

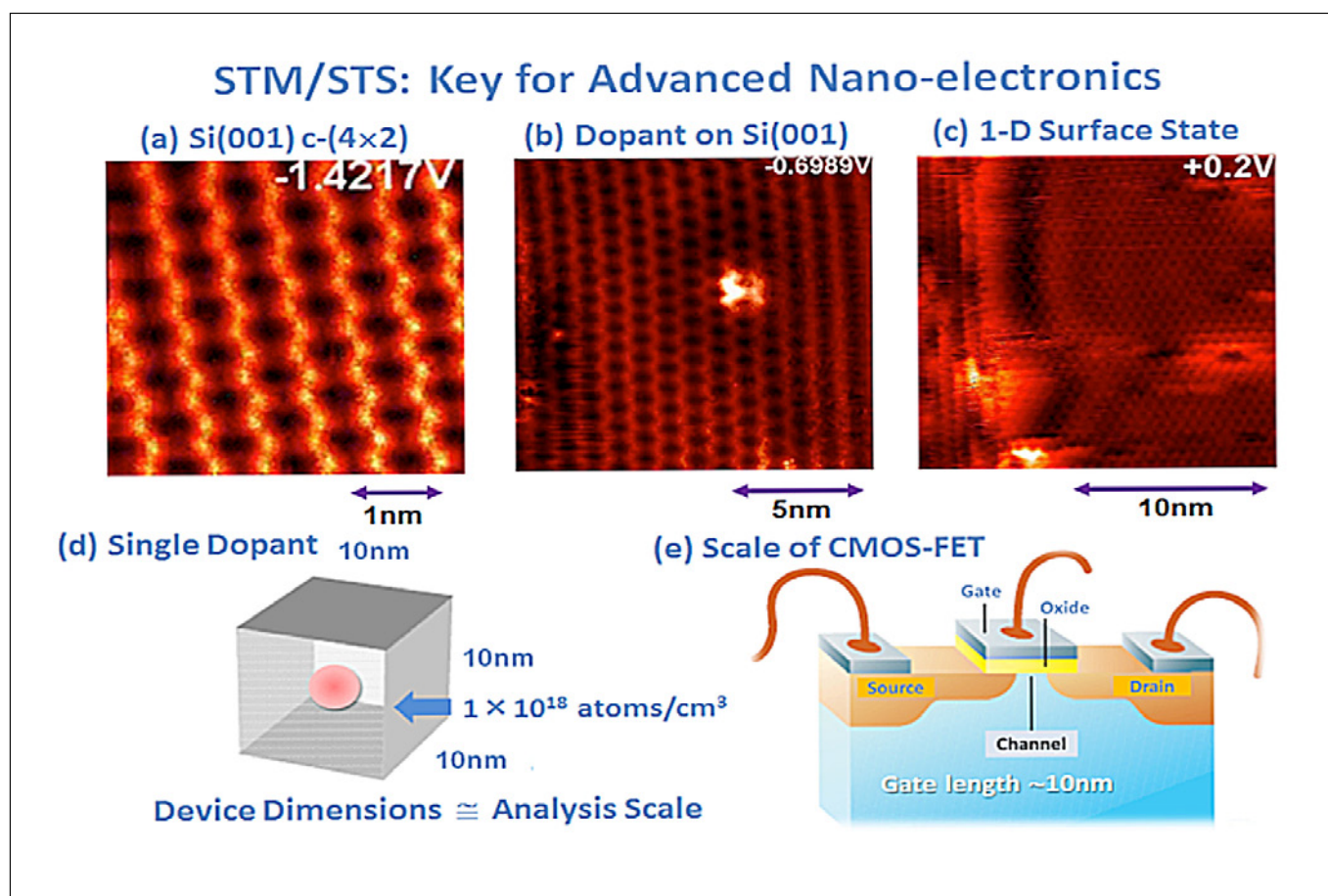


図1 Si(001) 表面の極低温 STM/STS による表面ナノイメージング計測

(a) Si ダイマー列 (b) 単ドーパント近傍 (c) 一次元表面電子状態の定在波 (d) チャネル中の単ドーパント (e) CMOS-FET のスケール

3. オペランドナノSPM計測

SPM は原子スケールでの多元的な計測が可能であり、かつ単原子操作などの多様なナノ創製加工も実現できる。SPM 計測の多元性としては、状態密度・近接場光・スピン偏極・非弾性トンネル分光・局所仕事関数・電気ポテンシャル・磁氣的性質・力学的特性などの多様な計測物理量が挙げられる。また、SPM ナノ創製加工の多様性としては、単一原子操作、ナノ造形、局所的選択酸化、ナノリソグラフィー、探針物質移送などが挙げられる。このように、「ナノ創製加工と実環境多元的計測を高分解能で実現できる手法」として SPM は極めて優れた素質を有する。

ナノテクノロジーの基盤である SPM ナノ計測技術は二つの類型に分かれる(図2)。一つはナノ創製加工とナノ計測の融合である(Scanning is creating 型)。応力場、高温場、圧力場、真空場、照射場などは材料の創製プロセスと密接な関係がある。もう一つは機能発現環境における多元的なオペランドナノ計測であり、機能発現メカニズムの解明を目指す(Seeing is discovering 型)。ナノ機能は量子効果であることが多く、極低温・強磁場・極高真空などの複合極限場において顕著に発現する。極低温は熱的擾乱を減少させ、電子の関与する量子効果が観測できる。例えば、低次元電子波の干渉、単一電子効果、非弾性トンネル現象などの計測が可能になる。強磁場は、スピン、超伝導やランダウ量子化などに重要な役割を果たす。このように、SPM オペランドナノ計測とは、「生きている状態」を実現しながら表界面を解析する手法である。

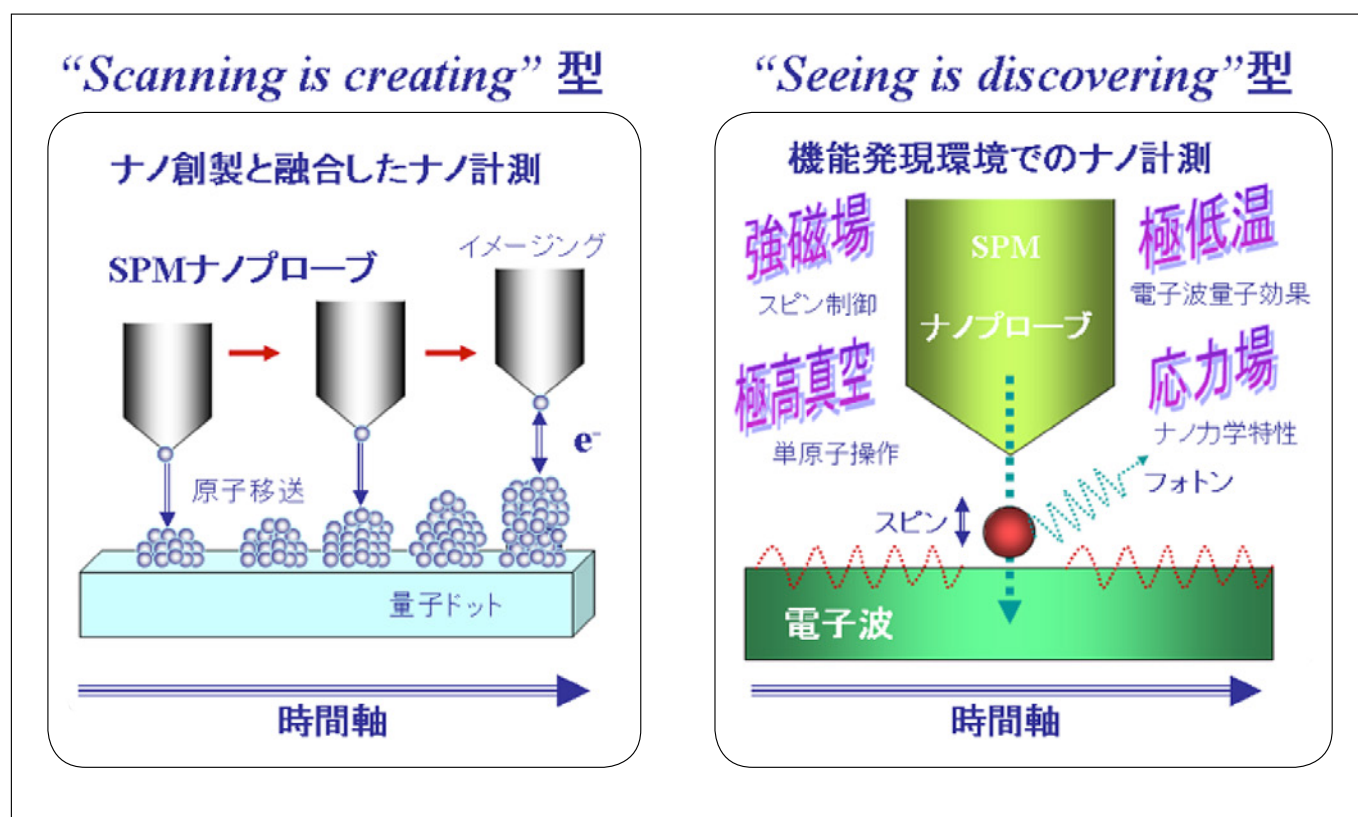


図2 表面 SPM オペランドナノ計測技術の概念

4. SPMナノ創製制御とその場計測

ナノテクノロジー分野のコアコンピタンスとしてはナノ創製加工と直接評価へのニーズに対応する必要がある。課題として、探針誘起によるナノ構造創製、注入電子エネルギー制御による表面構造制御、単原子操作、低次元ナノ量子構造創製、ナノクラスター操作などのナノ創製加工とその場ナノ計測の融合が挙げられる。原子レベル操作を実現した重要成果として、探針注入キャリアのエネルギー制御により、半導体基幹材料である Si (100) 表面の 1 次元周期構造の可逆操作に世界で初めて成功したことが挙げられる (図3)³⁾。プローブと表面間の電位差を制御し、表面に注入される電子もしくはホールエネルギーを制御することによって、Si (001) 表面の基底状態である $c(4 \times 2)$ 構造と準安定状態である $p(2 \times 2)$ 構造の間の可逆的な相操作 (Phase Manipulation) に成功したものである (図4)。

さらに、プローブ先端原子 1 個を表面移送する技術と組み合わせることにより、Si ダイマー列が形成する 1 次元的な表面電子状態を、移送原子により創製されたポテンシャル障壁により、ナノスケール領域に閉じ込める技術も開発された。これは、原子幅レベルの Si ダイマー列により形成される一次元量子井戸状態を創製し、かつ量子井戸内の量子化された準位を局所状態密度イメージングにより可視化する技術へ発展している⁴⁾。

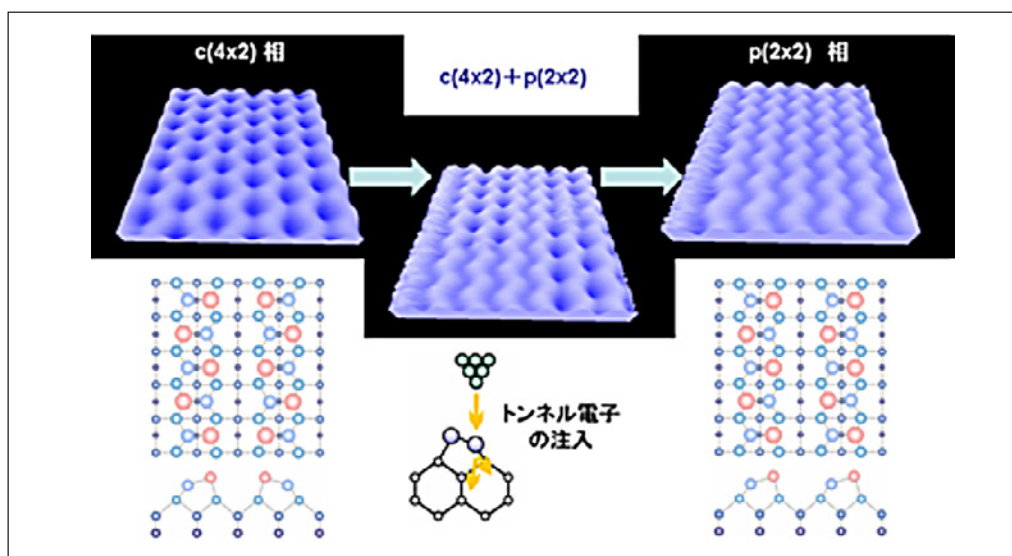


図3 極低温超高真空 STM による Si (100) 表面周期構造操作の発見。ダイマーに注入する電子 / 正孔のエネルギー制御による超構造制御。

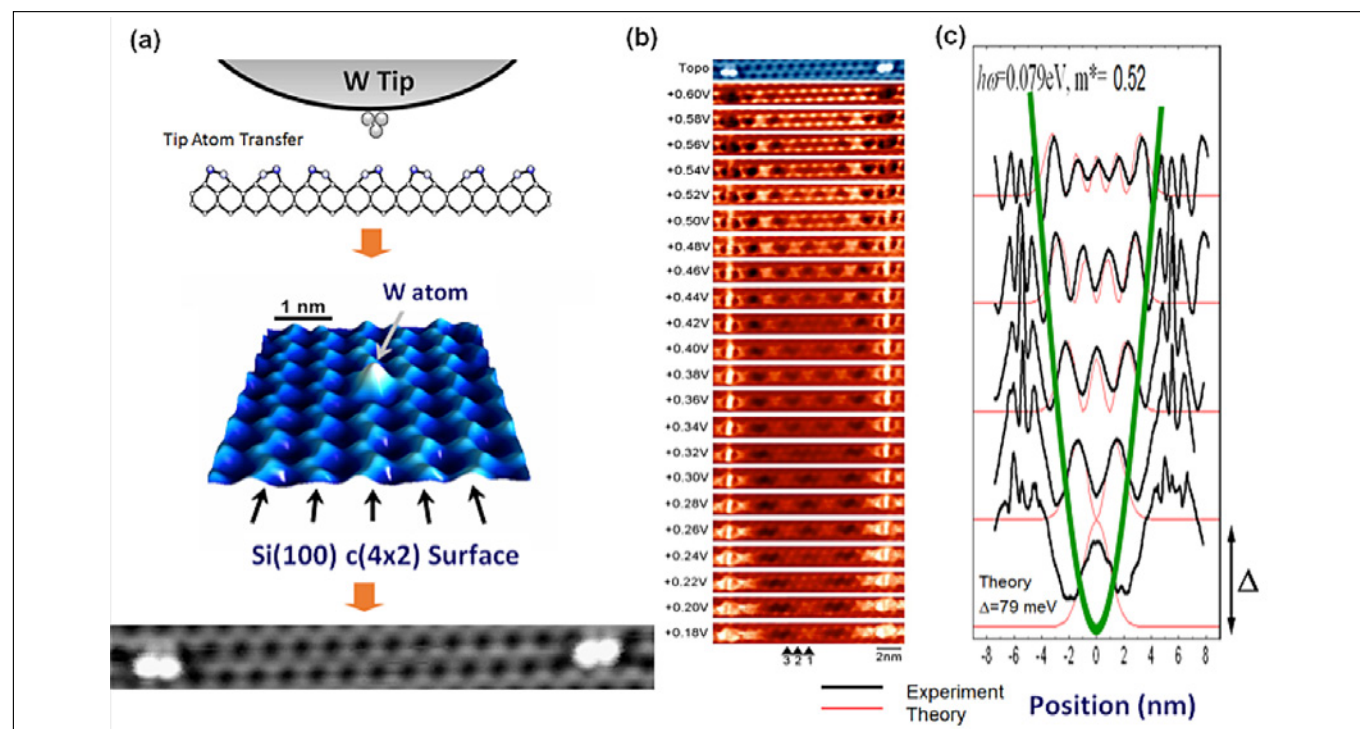


図4 (a) 極低温 STM による Si (100) 表面ダイマー上への探針 W 原子の移送と表面状態閉込構造の創製 (b) STS による一次元量子井戸 LDOS の可視化 (c) 一次元調和振動子モデルとの一致

5. SPMナノ計測と環境場制御

材料研究にとって重要な環境場としては、耐熱材料などの評価に必要な高温場、触媒材料の評価に必要なガス雰囲気場、格子歪制御による物性制御に必要な応力場、電池材料の評価に必要な不活性ガス雰囲気場などがある。例えば、高温場やガス雰囲気場で稼働する原子分解能 SPM、外部制御された応力場における原子分解能 SPM などの材料イノベーションに関連した環境場制御 SPM 計測技術の開発が進展している。

【高温場 SPM】

半導体表面極薄酸化膜の安定性は、産業応用面から重要であり、SiO₂ 薄膜の高温分解過程が低速電子顕微鏡 (LEEM) などにより調べられてきた。高温・超高真空場での原子分解能観測には STM が有効であるが、SiO₂ 薄膜が絶縁体であることから 2 nm を超える膜厚では適用困難であった。通常のカンチレバー探針を用いて絶縁性表面の高温場 NCAFM 測定を行う場合、表面とセンサーレバーが近接するため、熱輻射効果が顕著となり、十分に機能しない。一方、高融点金属探針を有する水晶振動子型フォースセンサ (Needle Sensor) は、カンチレバー探針に比較して間隔を保てることからフォースセンサへの熱輻射効果を低減でき、高温動作が可能と考えられる。我々は、水晶振動子型探針を用いた NCAFM/ トンネル電流計測が可能な温度可変超高真空 SPM を構成し、SiO₂ 超薄膜の高温分解過程の観測に成功した⁵⁾。NCAFM の高さ像とトンネル電流像から、950K に保持された SiO₂/Si (111) 表面では、導電性ボイドの形成とボイド中心部におけるナノ突起成長が観測された。STM モードではボイド内が Si (111) 7×7 再構成表面であることが観察された。従来モデルは、酸化膜の還元脱離反応のみを考慮したが、実際は、① SiO(g) の還元脱離、②ボイド内に生じたモバイルな Si 原子の再結合によるナノ突起の析出、③原子層毎エッチングの三者が競合する複合的なプロセスであることが明らかになった。

【応力場 SPM】

我々は温度可変超高真空かつ応力場の外部制御が可能な原子分解能 NCAFM/STM を開発し (図 6)、Si (001) 面などの応力歪誘起による再構成構造変化の解明に貢献してきた⁶⁾。応力歪場は、半導体のバンドエンジニアリングやキャリア移動度の向上において重要な制御パラメータとなりつつあり、格子歪場の制御が可能な SPM ナノ計測の高度化が期待されている。

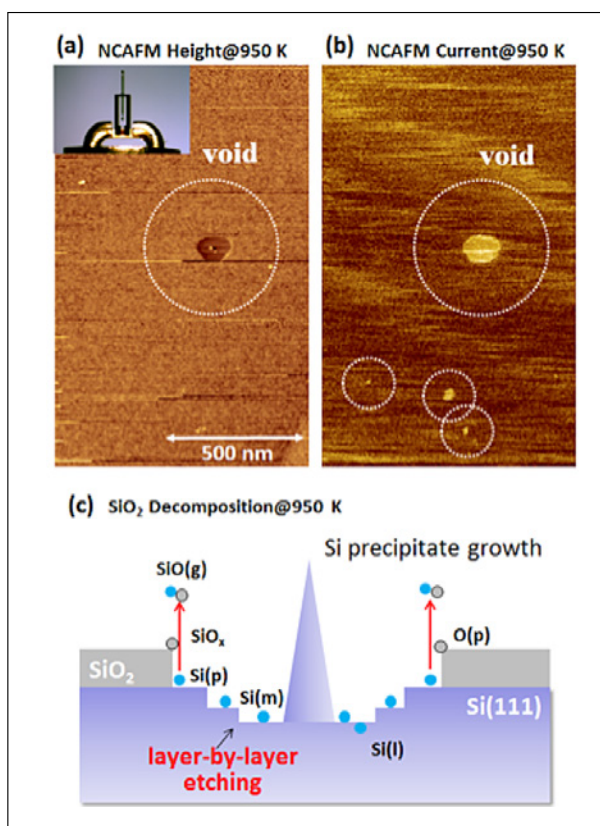


図 5 高温真空場における SiO₂ 超薄膜のニードルセンサ NCAFM による形状像 (a) とトンネル電流像 (b) の同時計測。ボイドの成長と Si 再析出の核形成モデル (c)。

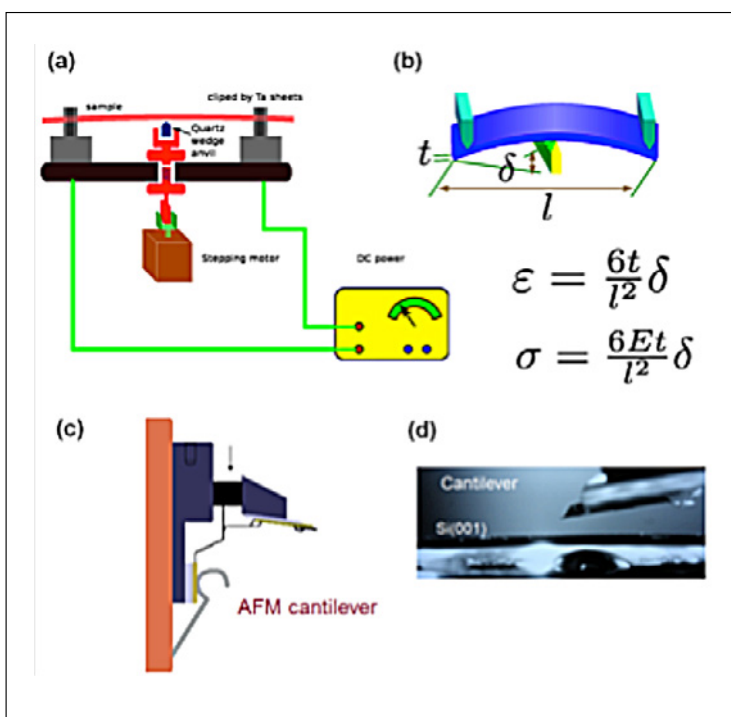


図 6 応力場 SPM の開発
一軸性応力歪場の印加機構 (a) と歪と応力の定量 (b)。
探針走査型 AFM 機構の模式図 (c) と応力印加時の NCAFM 測定 (d)。

6. エネルギー変換・貯蔵デバイスのオペランドSPM計測

環境エネルギー問題への関心の高まりとともに、エネルギー変換（太陽電池など）やエネルギー貯蔵（リチウムイオン電池など）のデバイスや材料が盛んに研究されている。特にデバイスとしてのさらなる性能向上を図るには、素子動作下で物性の変化を直接に計測・評価し、その動作原理を明らかにすることが重要である。

光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池（Photo-Voltaic Cell, PVC）では、光照射下や電圧印加状態において励起中心近傍の電位、電子状態、電荷分布などを計測することで、光電変換過程の理解に資する知見が得られる（図7）。このようにデバイス動作下において直接物性を評価する「オペランド計測」が注目を集めているが、これまでは主に電子分光法やX線分光法の分野がオペランド計測を牽引してきた。一方、ナノ構造を積極的に利用する次世代デバイスの評価には、分光法的計測手法では空間分解能の点で課題がある。そこで我々はナノ～原子スケールの局所物性を評価する「オペランドナノ計測」手法として、さまざまな環境下（光照射場、電圧印加場、不活性雰囲気、超高真空）で動作するSTM/STS（構造、電子状態）やケルビンプローブフォース顕微鏡（Kelvin-Probe Force Microscopy, KPFM）の基盤技術（断面SPM、光照射場SPMなど）の開発を行っている（図8）。

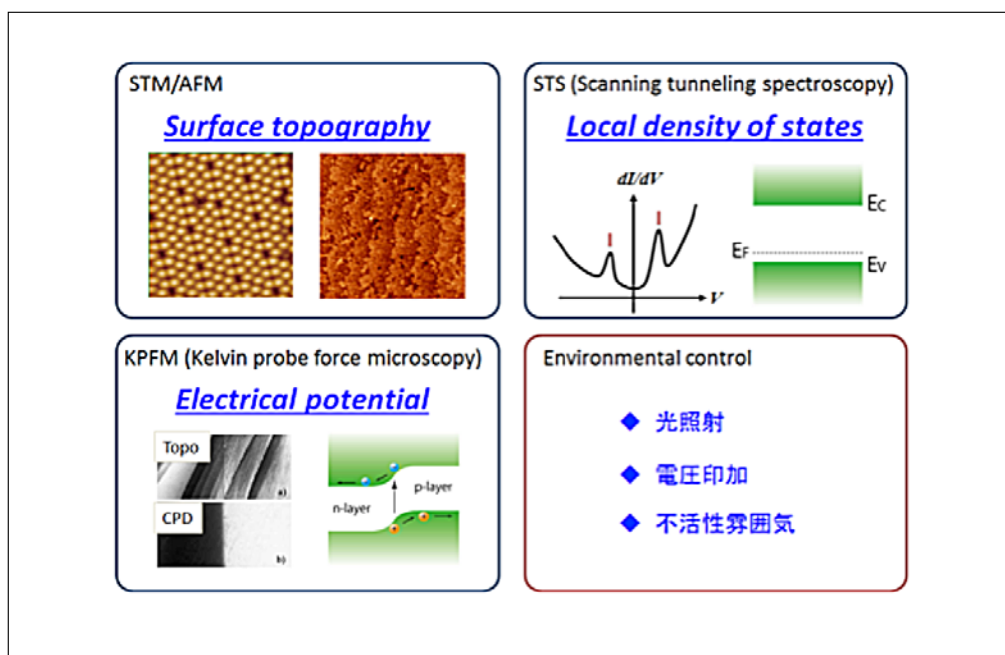


図7 オペランドSPMによる太陽電池の実働環境計測

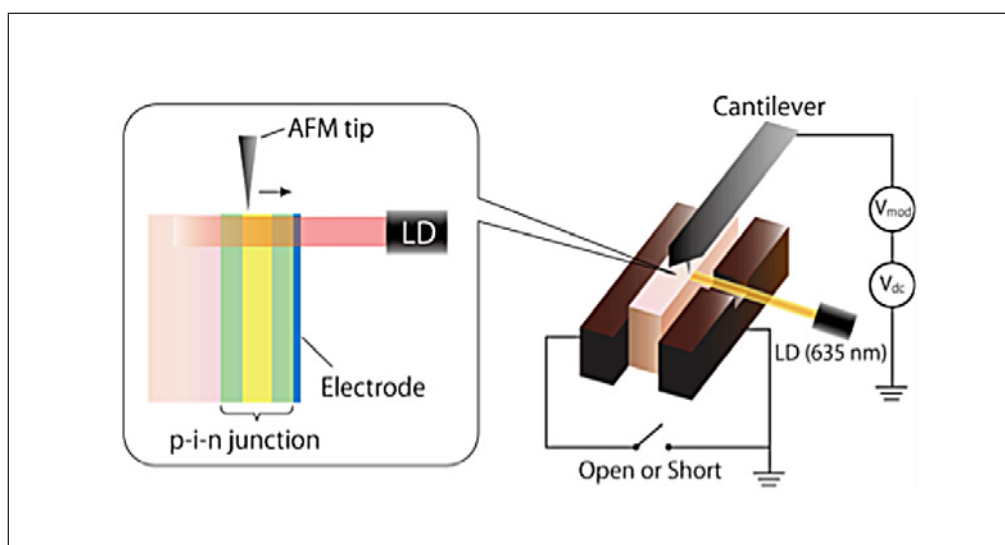


図8 光照射場での断面SPMの開発：PVC用可視光照射下でのオペランド表面電位ナノ計測

KPFMは表面ポテンシャル分布をナノスケールで計測できる評価手法として、近年、さまざまなデバイス評価へ応用されている。KPFMは探針 - 試料間に働く静電気力を検出することで、接触電位差(CPD)の計測を行う(図9)。静電気力は長距離力であるため、各点で得られるCPDは試料表面の比較的広範囲を平均した値となる(探針平均化効果)。この効果により空間分解能が低下するのみならず、ポテンシャル定量評価が難しいという課題がある。特に、汎用的に利用される振幅変調KPFM(AM-KPFM)において、この効果は顕著に現れる。探針形状が探針平均化効果に与える影響を調べ、さらに、電位が既知の電極パターンを利用して探針平均化効果の距離依存性を評価した。この距離依存性を基にしたデータ補正により、オペランドKPFMによる電位計測と太陽電池の開回路電圧(OCV)の定量評価の両立が可能である。

一方、エネルギー分野の課題解決に重要なデバイスである革新的二次電池においては、イオン移動と電位変化のオペランドナノ計測が求められる。例えば、リチウムイオン電池(LIB)の場合、充放電プロセスにおけるLiイオンのナノ可視化技術が必要とされ、走査型オージェ顕微鏡法などを用いて開発されてきた^{7,8)}。次世代二次電池としては、大容量・高密度化に加えて安全性を兼備した全固体型LIBが挙げられる。固体電解質は難燃化と安全性に貢献するとともに電解液に匹敵するイオン伝導度を有する材料が開発されている。一方、デバイス構造では界面抵抗やその動作最適化に課題がある。全固体型LIBの場合、Li分布や形状のみならず動作中の電位分布を理解することがデバイスとしての性能向上に資することから、オペランド電位計測技術が求められている。我々は、電池動作時の全固体型LIB中の内部電位分布を計測するために、不活性雰囲気中でLIBを充放電動作させるとともにグローブボックスKPFMによる断面電位ナノ計測を実現するための基盤技術を開発している(図10)。

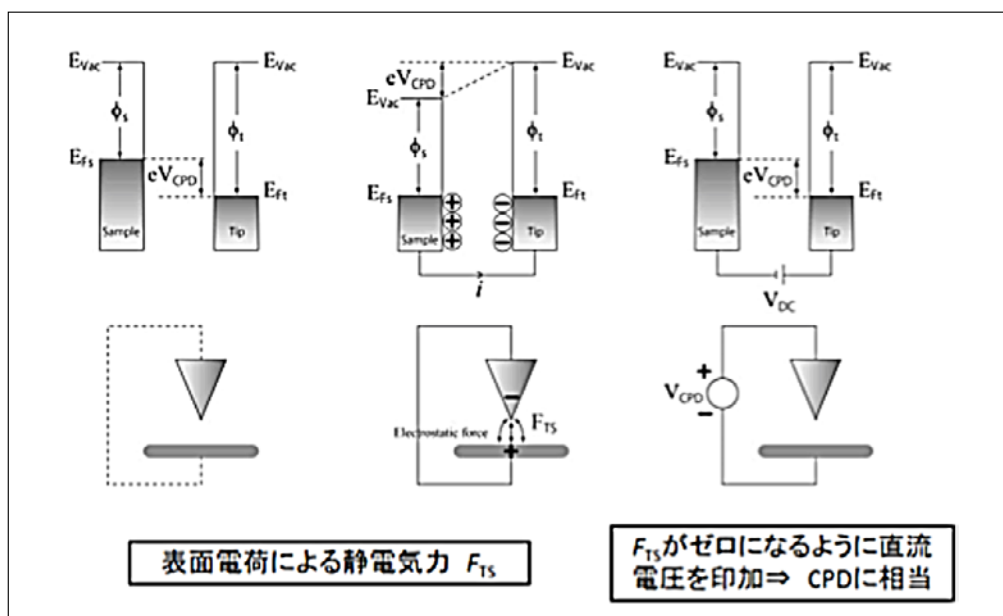


図9 KPFMの測定原理

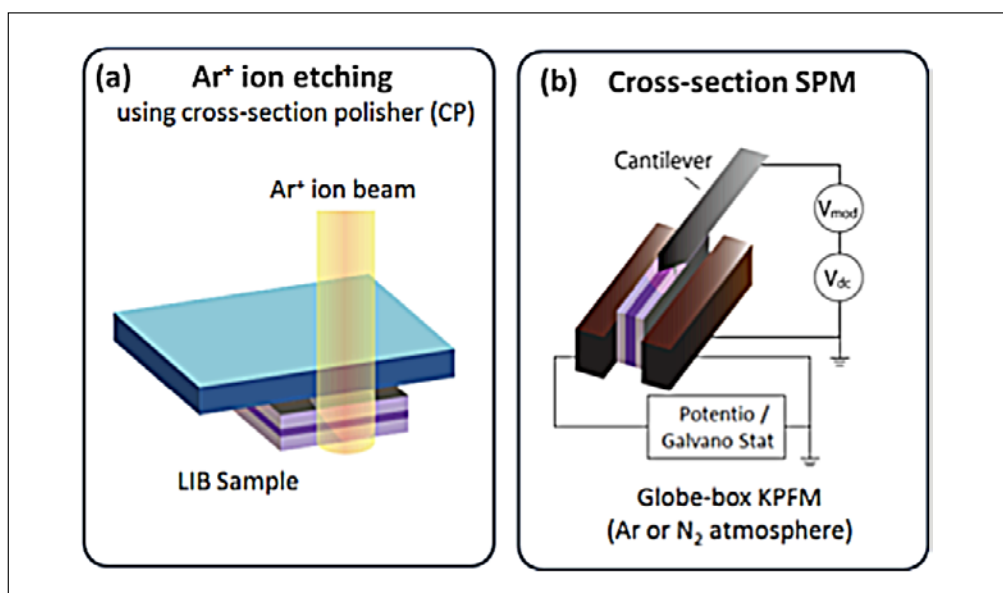


図10 (a) 全固体型LIBの断面研磨 (b) グローブボックスKPFMによるオペランド電位ナノ計測

7. 将来展望

SPM によるオペランドナノ計測の動向を紹介した。オペランド SPM 計測は幅広い産業応用での需要があることから、将来的には標準計測手法へ進化させることが必要とされる。ラボレベルで開発される新規オペランドナノ計測シーズを実用システムへ進化させるイノベーションが必要である。このような計測イノベーションには定量化に関する基礎研究が必要であり、かつ普及と標準化を進めるにあたっては国際的な協働の枠組みで取り組む必要がある。SPM 分野の標準化は、国際標準化機構 (ISO) の TC201 (表面化学分析) に設置された SC9 (SPM) を舞台にして行われる⁹⁾。我々は ISO/TC201 ならびに TC202 (マイクロビームアナリシス) の国内審議団体を取りまとめる役目を果たしてきた。今後、オペランド SPM 計測の標準化を推進する上では、物質・材料研究機構や産業技術総合研究所など、国研に所属する研究者による主導的な役割が期待される。

参考文献

- 1) 藤田大介, まてりあ, 41, 623 (2002) .
- 2) M. A. Bañares, *Catalysis Today*, 100, 71 (2005).
- 3) K. Sagisaka, D. Fujita, G. Kido, *Phys. Rev. Lett.*, 91, 146103 (2003).
- 4) K. Sagisaka, D. Fujita, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 203118 (2006).
- 5) 藤田大介, 表面科学, 36, 459 (2015).
- 6) D. Fujita, M. Kitahara, K. Onishi, K. Sagisaka, *Nanotechnology*, 19, 025705 (2008).
- 7) N. Ishida, H. Fukumitsu, H. Kimura, D. Fujita. *Journal of Power Sources*, 248, 1118 (2014).
- 8) N. Ishida, H. Fukumitsu, D. Fujita, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, 58, 379 (2015).
- 9) D. Fujita, H. Itoh, S. Ichimura, T. Kurosawa, *Nanotechnology*, 18, 084002 (2007).

オープンループ電位顕微鏡による局所腐食電池のナノスケール分布の可視化

Visualizing Nanoscale Distribution of Local Corrosion Cells by Open-Loop Electric Potential Microscopy



金沢大学 理工研究域電子情報学系
教授

福間 剛士 博士(工学)

1. 腐食研究における液中電位分布計測技術の必要性

金属の腐食はさまざまな産業分野で深刻な問題となっている。例えば、原子力発電所や海水淡水化プラント、化学プラントなどに用いられるステンレス、半導体デバイスに使われる銅微細配線、自動車やロボットに使われるアルミ合金など、数多くの例を挙げることができる。過去の研究によれば、腐食による経済損失は GNP の 3-4% にも及ぶとされており¹⁾、その予防・予測技術の改善に多大な労力が費やされてきた。

腐食は、金属/水界面における表面原子の酸化によって引き起こされる金属材料の劣化現象である。この酸化反応は、金属表面近傍の溶液中における陽イオン濃度を増大（もしくは、陰イオン濃度を低下）させ、金属中に過剰な電子を生成する。この反応が持続的に進行するためには、この余剰な電子が別の場所で消費される必要がある。これは、典型的には酸素や水素イオンの還元反応でなされ、いずれの場合も界面近傍の溶液中の陽イオン濃度が低下（もしくは、陰イオン濃度が増大）する。これらの酸化・還元反応が生じる場所をそれぞれアノードおよびカソードと称し、それらの組は腐食電池と呼ばれ、腐食過程において主要な働きをするものと考えられている（図 1a）。

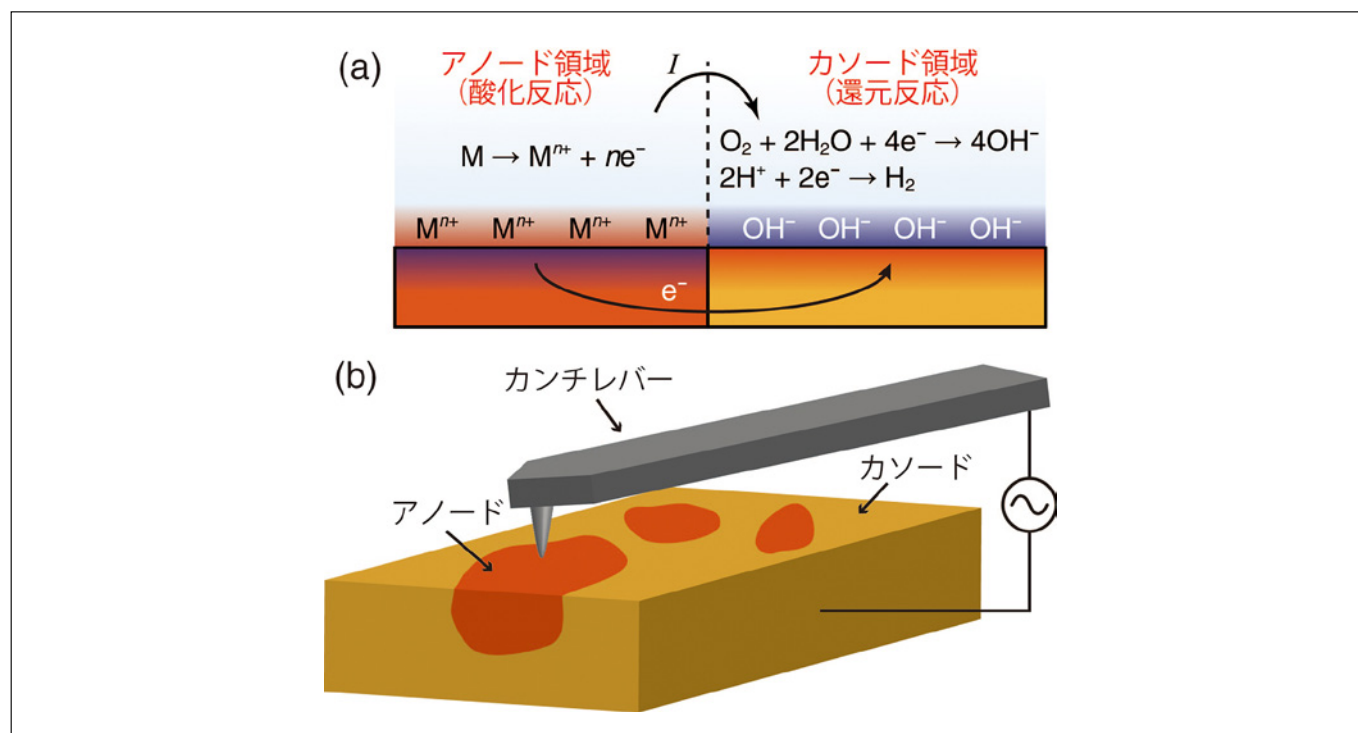


図 1 (a) 典型的な腐食反応の様子 (b) OL-EPM による局所腐食電池の可視化⁷⁾

過去の腐食研究の大部分はマクロな電気化学計測によって成されてきた¹⁾。これまでに、さまざまな金属の腐食過程における電気化学ポテンシャル、電流、時間、温度、溶液条件などの相互関係が定量的かつ包括的に調べられており、それによってマクロな腐食現象に関する基礎的理解は確立されてきた。しかし、古典的な電気化学計測で得られた情報には局所性がないため、ナノスケールの腐食挙動に関しては主に顕微鏡技術により調べられてきた。電子顕微鏡による *ex-situ* 解析や、走査型トンネル顕微鏡 (STM)・原子間力顕微鏡 (AFM) による *in-situ* 解析により腐食に伴う表面構造変化が調べられてきた。

これらの過去の努力にも関わらず、局所腐食電池のナノスケール分布のその場観察は実現していない。腐食電池の形成は、腐食科学における最も基本的かつ重要な概念の一つであり、その存在はナノスケールの腐食挙動を説明するために数多くの例で仮定されてきた。したがって、その分布を実験的に確認する手段がないという点は、腐食科学における極めて深刻な問題と言える。例えば、純水中における銅の腐食は、表面酸化膜中の欠陥を介して溶液と表面下の金属との間で電荷や物質が輸送されることにより進行する²⁾。そのような状況では、表面形状変化は、腐食反応の影響がある程度蓄積した時点で初めて生じる。したがって、腐食箇所のリアルタイムの変化は AFM や STM で観察することはできない。この問題は、ステンレスのような高耐食性材料を評価する場合に特に深刻となる。その高い耐食性のために、ステンレスは数時間程度の典型的な実験時間では、ほとんど構造変化を示さない。実際的には、海水中に試験片を数か月以上浸漬することで評価されているが、これには多大な時間と労力を要する上に *in-situ* の情報が得られないという問題もある。

これらの問題を解決するためには、腐食電池の局所分布を直接観察するための技術が必要である。腐食過程では、電流が溶液中をアノードからカソードに向かって流れる。したがって、アノード近傍の溶液電位は、カソード近傍のそれに比べて高くなる。しかし、液中で局所電位分布を計測することはこれまで困難であった。従来、大気・真空中ではケルビンプローブ原子間力顕微鏡 (KFM) がナノスケールの電位分布計測技術として用いられてきた³⁾。この手法では、交流および直流バイアス電圧 ($V_{ac}\cos\omega t$ および V_{dc}) を探針—試料間に印加する。そして、誘起された静電気を検出し、それを最小化して探針—試料間電位差を相殺するように V_{dc} を制御する。探針を水平方向に走査しながら V_{dc} を記録する事で、表面電位 V_s の分布を計測できる。しかし液中では、直流電圧の印加により不要な電気化学反応や水やイオンの再配置が誘起されるため、安定に動作させることはできない。

これらの問題を解決するために、我々はオープンループ電位顕微鏡 (OL-EPM) を開発した (図 1b)⁴⁻⁶⁾。この手法では、比較的高い周波数 ω を持つ交流バイアス電圧のみを探針—試料間に印加するため、KFM における上記の問題を回避できる。そして、誘起されたカンチレバー振動の ω および 2ω 成分の振幅 (A_1 および A_2) を検出し、それらの値から計算によって局所電位分布を求める。

本稿では、この技術を用いて電解液中におけるステンレスの腐食に伴うナノスケールの構造および電位分布変化を測定した結果を紹介する⁷⁾。特に、測定された電位分布と腐食挙動との関係について論じ、局所腐食電池のナノスケール分布を本手法で測定できることを示す。さらに、本手法によって得られる情報が、腐食機構の理解や耐食性の評価において、どのように活用できるかについても説明する。



図 2 実験に用いた二相ステンレス試料の光学顕微鏡像⁷⁾

(a) 研磨前に取得した広範囲の画像。点線で示した領域は溶接により鋭敏化されている。

(b) 研磨後に取得した (a) で四角く囲って示した領域の拡大像。OL-EPM 測定は点 P1 から P3 の各点で実施した。

2. オープンループ電位顕微鏡による二相ステンレス鋼の腐食評価

二相ステンレス鋼は、フェライト相 (α 相) とオーステナイト相 (γ 相) で構成されており、通常組成比は 1:1 程度である⁸⁾。この材料は極めて高い耐食性を持つため、過酷な腐食環境にさらされる大規模プラントの構造材として用いられる。それぞれの環境に合わせて耐食性を最適化するために、さまざまな種類のステンレス鋼が開発されてきた。その開発過程において、局所的な耐食性の評価は深刻な問題となっている。ステンレス鋼は高い耐食性を持つために、その表面構造に変化を生じさせるためには、数か月以上の時間を要する場合がしばしばある。したがって、SEM や STM, AFM によって耐食性を評価することは、極めて効率が悪い、もしくは実質的に不可能な場合が多い。この問題を解決するために、局所的な耐食性を短時間で評価できる手法の開発が強く望まれてきた。

本研究では、電解液中における二相ステンレス鋼 (UNS S32750) の腐食挙動を OL-EPM により測定した。この材料はさまざまな環境下で高い耐食性を発揮するが、溶接箇所の周辺は鋭敏化し、耐食性が劣化することが知られている⁸⁾。溶接による耐食性の劣化は、二相ステンレス鋼の応用において最も深刻な問題の一つである。ここでは、溶接の腐食に対する影響を理解するため、鋭敏化されたステンレス鋼の腐食挙動をナノスケールの分解能で調べる。

図 2a は、本研究で使用了試料の研磨前に取得した光学顕微鏡像である。点線で囲まれた領域が溶接によって鋭敏化された部分である。図 2b は、研磨後に取得した図 2a に四角で囲んで示した領域の拡大図である。この像において、暗いコントラストで示された領域は α 相に、明るいコントラストで示された領域は γ 相に相当する。この像から、 α 相の割合が溶接によって増大していることが分かる。我々は、溶接箇所からの距離が異なる位置 P1 から P3 の矢印で示した部分において OL-EPM 観察を行った。

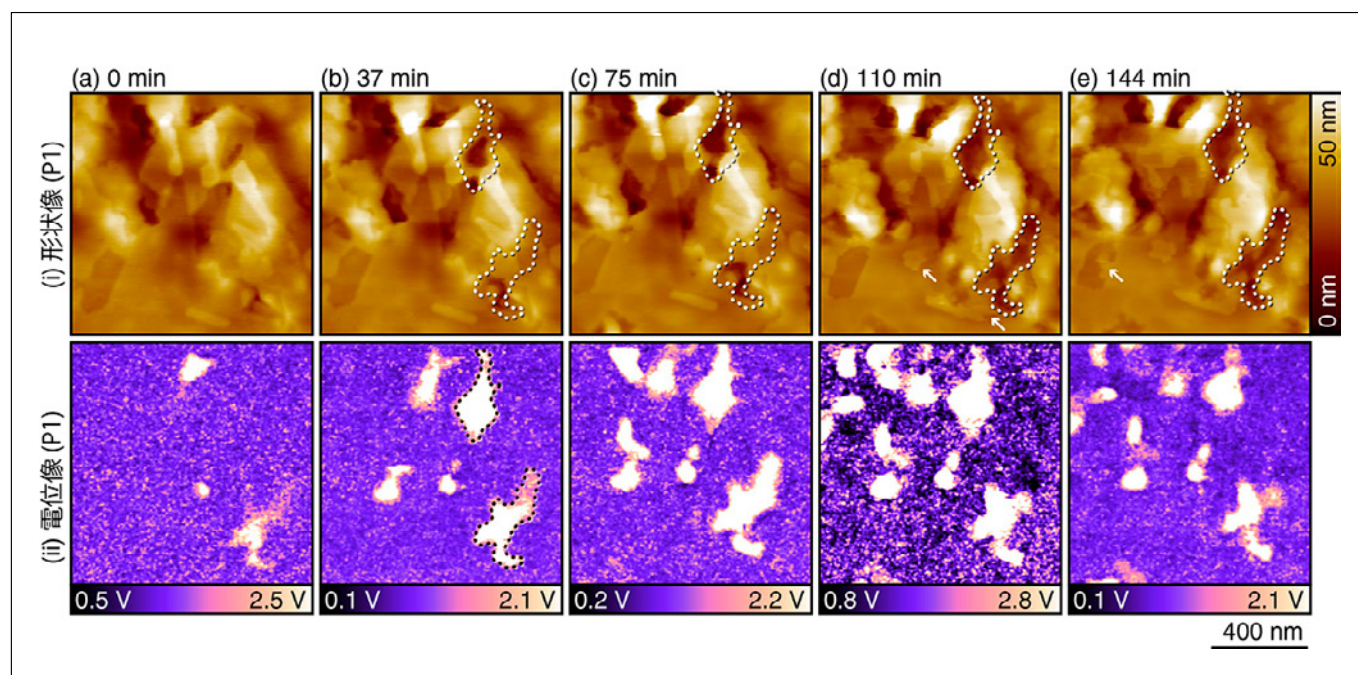


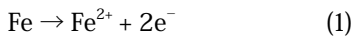
図 3 10 mM NaCl 水溶液中で取得した鋭敏化処理後の二相ステンレス鋼の表面形状像と電位像⁷⁾

測定は図 2b に示した位置 P1 で行った ($V_{ac} = 1$ V, $f_1 = 700$ kHz, $f_2 = 730$ kHz)。

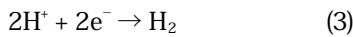
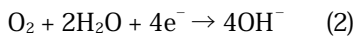
0 分はこの位置で測定を開始した時間、形状像の高さ 0 nm は任意である。

図 3 に 10 mM NaCl 水溶液中で取得した鋭敏化処理後の二相ステンレス鋼の形状像と電位像を示す。測定は、図 2b に示した位置 P1 で実施した。電位像は明瞭なナノスケールのコントラストを示している。これらのコントラストは、必ずしも形状像のコントラストと対応しているわけではない。このことは、電位像が形状像に影響を受けたアーティファクトなどでは説明できないことを示している。形状像と電位像を比較してみると、高い電位を示している領域が選択的に溶解していることが分かる。一例として、37 分の時点で高い電位を示している領域を点線で囲んで図 3b の電位像に示した。同じ点線を図 3b-e の形状像にも示してある。37 分の時点では、形状像は電位像とあまり対応しないコントラストを示している。しかし、時間が経過するにつれてこの領域が徐々に溶解して、周囲より低くなっていく様子が見られる。144 分の時点で窪んで見える領域は、107 分もの時間経過にも関わらず、37 分の時点で高い電位を示した領域と良く一致している。この結果は、表面形状像で高い電位で計測される領域が、選択的に腐食されることを示している。

ステンレス鋼の表面は、典型的にはクロム酸化膜で覆われており、それが不働態膜として働くために、優れた耐食性を示す。しかし、溶接処理を施すと粒界近傍に σ 相やクロム炭化物・窒化物が生成される⁹⁾。これらの領域では、クロムが欠乏するため、不働態膜の形成が阻害され、アノードとして働き、以下の酸化反応が生じる。



結果として、アノード領域近傍の溶液に含まれる陽イオン濃度が上昇し、溶液電位は上昇する。一方、その他のすべての領域はカソードとして働き、以下に示す還元反応が生じる。



これらの反応は、陰イオンの濃度上昇（もしくは、陽イオンの濃度低下）につながり、カソード領域近傍の溶液電位は低下する。したがって、腐食活性の高い箇所は周囲よりも高い電位を示す。クロム酸化膜は非常に高い耐食性を持つため、アノード領域とカソード領域は極端な差を示す。そのため、電解液中のステンレス鋼表面では、局所的に深いピットが形成される孔食がしばしば生じる。このことから、電位像が極めて明瞭なコントラストを示す理由が理解できる。

表面形状像からは、溶解挙動に加えて、厚さ 2-4 nm の層状構造が形成される様子も観察された（図 3d, e 中の矢印）。これらは鉄の腐食生成物と考えられる。一般に、鉄の腐食反応では Fe^{2+} と OH^- が生成され、これらが結合して $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が生成される。これは、さらに周囲の溶存酸素と反応して $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を形成する。これらの水酸化物は、脱水反応を経て FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 などの酸化物を生成する。これらの酸化物は、鉄の表面に層状に堆積するが、この堆積物は一般に「さび」として知られている。これらの酸化膜の堆積および成長には酸化還元反応を伴わない。したがって、これらの反応に対しては、電位像は全く変化を示さない。この結果は、電位像に対して表面形状変化の与える影響は無視できるほど小さいことを示している。

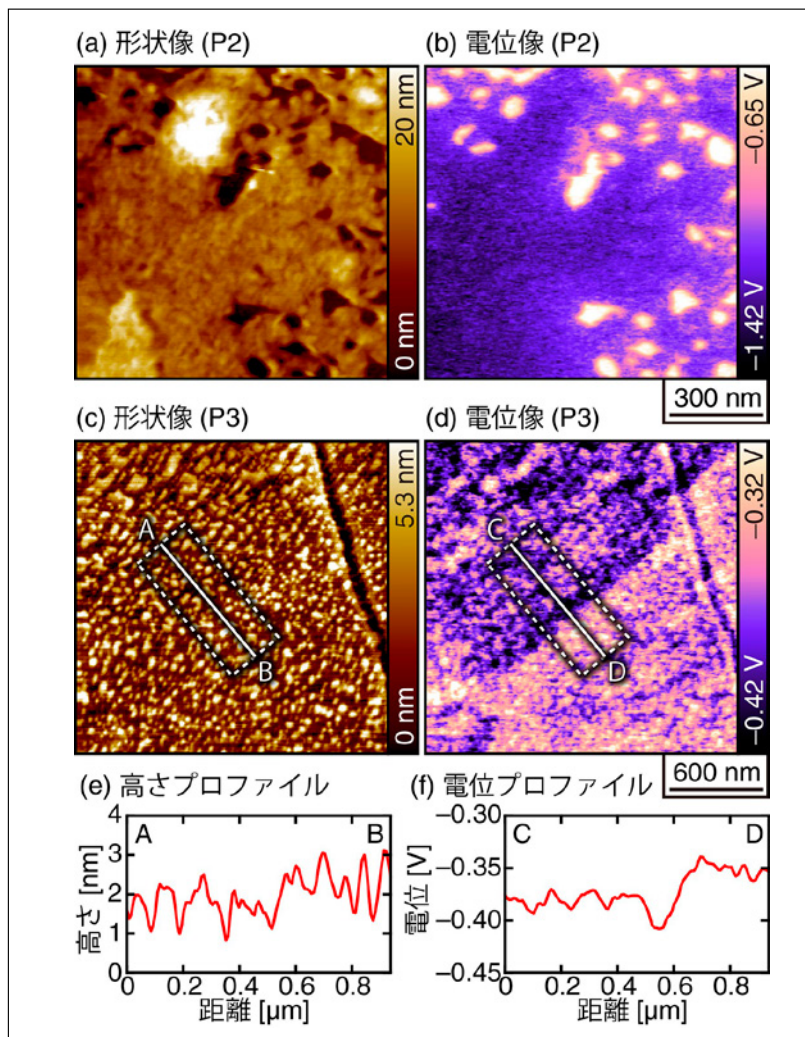


図 4 pH 3 の酸性溶液中で取得した鋭敏化処理後の二相ステンレス鋼の形状像と電位像 ($V_{ac} = 0.8 \text{ V}$, $f_1 = 700 \text{ kHz}$, $f_2 = 730 \text{ kHz}$)⁷⁾。形状像における 0 nm の高さは任意。(a, b) 測定位置: P2, 溶液: 1 mM HCl, 1 mM NaCl。(c, d) 位置: P3, 溶液: 1 mM HCl。

また、「さび」に相当する層状構造が多数表面に観察されたことから、本実験で観察した領域は主に層状の酸化膜で覆われており、腐食反応はその下の表面下で進行していることが分かる。例えば、形状像からは、75 分後と 110 分後の間に、点線で囲った領域の表面構造が突然消失して、窪みを形成したように見える。しかし、実際には腐食反応は少しずつ表面下で進行しており、その影響がある程度蓄積された段階で、最表面の構造が溶解したものと考えられる。実際、電位像においては、形状像に変化が見られるよりもずっと早い段階で、そのような腐食反応の進行の様子が観察されている。この結果は、形状像よりもはるかに早い段階で腐食の進行を検知できるという OL-EPM のユニークな特長を示している。

この特長を活かして、溶接部から離れた箇所の腐食耐性を評価した(図 4)。そのような領域では、高い耐食性のために、pH 3 の酸性溶液中であっても、数時間程度の典型的な計測時間内には形状変化はほとんど生じない。位置 P2, すなわち、鋭敏化処理された箇所の端の位置においては、ナノスケールのピットが形成されている(図 4a)。しかし、このピットの幅や深さ(約 10 nm)は、100 分以上の計測時間にわたって全く変化しなかった。一方で、電位像は、これらのピットが周囲に比べて高い電位を、すなわち、高い腐食活性を持つことを明瞭に示している。

位置 P3, すなわち、溶接部から遠く離れた箇所で取得した形状像には、高さ 1-3 nm 程度の突起が多数見られる。この場所においても、数時間程度の実験時間内には、構造の変化は全く見られなかった。一方、電位像には、左上と右下の領域の間で明瞭な電位差が見られる。これらの領域をまたいで取得した高さプロファイル(図 4e)からは、これらの領域の間に 0.5 nm 程度の段差があることが分かる。この高さの差は、AFM の持つ高さ方向の分解能(約 10 pm)に比べて、十分大きい。しかし、突起状構造が多数存在するために、形状像でこの差を見出すことは必ずしも容易ではない。それに対して、電位像では、この境界を明瞭に観察することができる(図 4f)。

γ 相のグレインは α 相のグレインに比べて機械的に柔らかいために、研磨後にわずかに低くなることが知られている。したがって、左上および右下の領域は、それぞれ γ 相および α 相に相当する。この結果は、粒界近傍の α 相は、比較的高い腐食活性を持つことを示唆している。ただし、この電位差は図 3 や図 4a に見られる電位差に比べてはるかに小さい。このような粒界における電位差は、すべての粒界近傍に存在するわけではなく、局所的にしか存在しない。これは、局所的な組成比のばらつきを反映しているものと予想される。これまで、ステンレス鋼の局所的な腐食活性の評価は、その腐食耐性の高さから困難な課題とされてきた。ここで示した計測事例は、OL-EPM によりこの課題が解決できるという可能性を明確に示すものである。

3. まとめ

本稿では、腐食研究における液中電位分布計測技術の必要性を説明し、それを解決できる技術として OL-EPM を紹介した。さらに、OL-EPM を用いて行ったステンレス鋼のナノスケール腐食挙動の計測結果を示し、本手法の持つ特長を紹介した。具体的には、OL-EPM により局所腐食電池のナノスケール分布を直接観察できることを示した。高い電位の領域がアノード的な、低い電位の領域がカソード的な領域に対応する。また、この対応関係を、アノードおよびカソード領域近傍の溶液中における陽イオンの相対濃度の増大および減少により説明した。この説明の一般性から、本手法は他の金属材料の腐食挙動解析にも同様に適用できると考えられる。実際、我々はこれまでにアルミ合金や銅配線の腐食解析に本技術を適用し、上記の対応関係がこれらの試料に対しても成り立つことを確認している。

局所腐食電池の直接観察技術は、腐食研究において 2 つの重要な役割を果たす。第一に、腐食箇所のリアルタイムな変遷を明らかにできる。多くの腐食反応は、表面酸化膜や腐食生成物の下、すなわち表面下で進行する。そのため、AFM や STM による表面構造観察では、リアルタイムな腐食箇所の変遷はとらえられない。一方、電位は腐食反応に対して瞬時に応答するため、より即時的な情報を提供できる。第二に、高い耐食性を持つ材料の局所耐食性を比較的短い時間で評価できる。これにより、ステンレス鋼の局所耐食性を評価するための時間とコストを大幅に削減でき、高耐食性材料の開発に極めて有用である。

上記の特長を活かして、本研究では腐食機構に関する重要な知見が得られた。例えば、表面形状が全く変化しない場合においても局所腐食電池は存在するということを初めて実験的に確認した。このような発見は、ここで提案する手法の腐食研究における有用性を明確に示すものと言える。原理的には、アノードおよびカソード領域の分布を可視化できる能力は、電池電極反応や触媒反応などの、腐食以外の酸化還元反応の研究においても極めて有用なはずである。ここで示した結果は、これらの OL-EPM を用いたナノスケール電気化学研究の先駆けとなるものと期待される。

参考文献

- 1) R. W. Revie, H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control – An Introduction to Corrosion Science and Engineering, 4th ed., Wiley-Interscience (2008).
- 2) G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh, “Electrochemical Corrosion of Unalloyed Copper in Chloride Media - A Critical Review”, *Corros. Sci.*, **46**, 109-135 (2004).
- 3) M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle, H. K. Wickramasinghe, “Kelvin Probe Force Microscopy”, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2921-2923 (1991).
- 4) N. Kobayashi, H. Asakawa, T. Fukuma, “Nanoscale Potential Measurements in Liquid by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy”, *Rev. Sci. Instrum.*, **81**, 123705 (2010).
- 5) N. Kobayashi, H. Asakawa, T. Fukuma, “Quantitative Potential Measurements of Nanoparticles with Different Surface Charges in Liquid by Open-Loop Electric Potential Microscopy”, *J. Appl. Phys.*, **110**, 044315 (2011).
- 6) N. Kobayashi, H. Asakawa, T. Fukuma, “Dual Frequency Open-Loop Electric Potential Microscopy for Local Potential Measurements in Electrolyte Solution with High Ionic Strength”, *Rev. Sci. Instrum.*, **83**, 033709 (2012).
- 7) K. Honbo, S. Ogata, T. Kitagawa, T. Okamoto, N. Kobayashi, I. Sugimoto, S. Shima, A. Fukunaga, C. Takatoh, T. Fukuma, “Visualizing Nanoscale Distribution of Corrosion Cells by Open-Loop Electric Potential Microscopy”, *ACS Nano.*, **10**, 2575-2583 (2016).
- 8) K. W. Chang, S. C. Tjong, “Effect of Secondary Phase Precipitation on the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels”, *Materials*, **7**, 5268-5304 (2014).
- 9) L. Karlsson, “Welding Duplex Stainless Steel - A Review of Current Recommendations”, *Weld. World*, **56**, 65-76 (2012).

励起蛍光マトリクスと多変量解析を用いた新生代堆積岩地域の地下水流動評価

Groundwater flow in Cenozoic sedimentary aquifer characterized by excitation-emission matrix and multivariate analysis



一般財団法人 電力中央研究所 地球工学研究所 地圏科学領域
主任研究員

伊藤 由紀 博士(理学)

1. はじめに

廃棄物処分・CO₂ 地下貯留などの地下空間利用、および深部地下水利用の観点から、浅部～深部地下水の流動評価が必要とされている。地下水の流動は通常主要元素や同位体比、クロロフルオロカーボン類 (CFCs) など複数の指標を用いて総合的な評価を行うが、指標が多いほど信頼性が高くなる。わが国では沿岸部を中心とした平野や丘陵地において新生代の堆積岩が多く分布しており、腐植物質 (HS)^{注1}をはじめとした溶存有機物 (DOM) が多い地下水が存在する。しかしながら、DOM は起源となる有機物の種類や植生、気候、埋没深度などの影響を受けて不均質な集合体として存在するため¹⁾、これまで地下水流動の指標物質として着目されてこなかった。しかし、DOM の特性を適切に把握できれば、地下水の起源を区別・推定できる可能性がある。

腐植物質を中心とした環境水中の DOM は紫外光 (一部可視光) によって励起されると、DOM 中の共鳴構造をもつ分子団が蛍光を発する²⁾。多くの発蛍光団は、励起波長 250-400 nm、蛍光波長 350-500 nm の間にあり、DOM の種類により励起・蛍光ピークの位置が変化する³⁾。よって励起波長を変化させながら蛍光スペクトルを得る励起蛍光マトリクス (EEM) で地下水中の DOM の分類ができれば、地下水流動の新しい指標となりうる。

ここではさまざまな堆積環境・地質年代の堆積岩が存在する北海道十勝平野東部地域の地下水について EEM を取得し、さらに多変量解析の一つである PARAFAC 解析および主成分分析 (PCA) を適用し、従来法の流動評価と比較した例を示す⁴⁾。

注1 腐植物質 (HS): 生物体有機物が (生) 化学的作用を受けて崩壊して生じた非生物体有機物。水中の HS の場合は、pH2 で XAD-8 樹脂に吸着し、回収後 pH1 で沈殿するのがフミン酸 (HA)、沈殿しないのがフルボ酸 (FA) と定義されている。

2. 十勝地域の地層と地下水流動

十勝平野の東縁には台地・丘陵群がある。平野との地形境界にほぼ南北 100 km の活断層帯があり、これは十勝中央断層 (TCF) と総称されている (図 1)⁵⁾。十勝平野は、主に約 530 万年前以降に発達した十勝堆積盆地に堆積した地層群からなり、大局的に海成―陸成―海成と堆積環境が変化した中で形成されたとされる⁶⁾。断面図によると、TCF の西側で地下 1000 m 以深に存在した (浅) 海成層が、TCF の東側では地表面近くまで隆起している (図 1)。

これらの地層の下位には透水性が著しく低い約 2300 万年前の基盤が分布するため、TCF 以西の地下水は、山間部で涵養された水が十勝平野の基盤より上部の地層内を通過しているものと考えられ、最終的に TCF 付近で湧出していると考えられている。一方、TCF より東側では地層が古く透水性が低いいため、地下水流動域は限定的で、流動速度は遅いと考えられている⁷⁾。

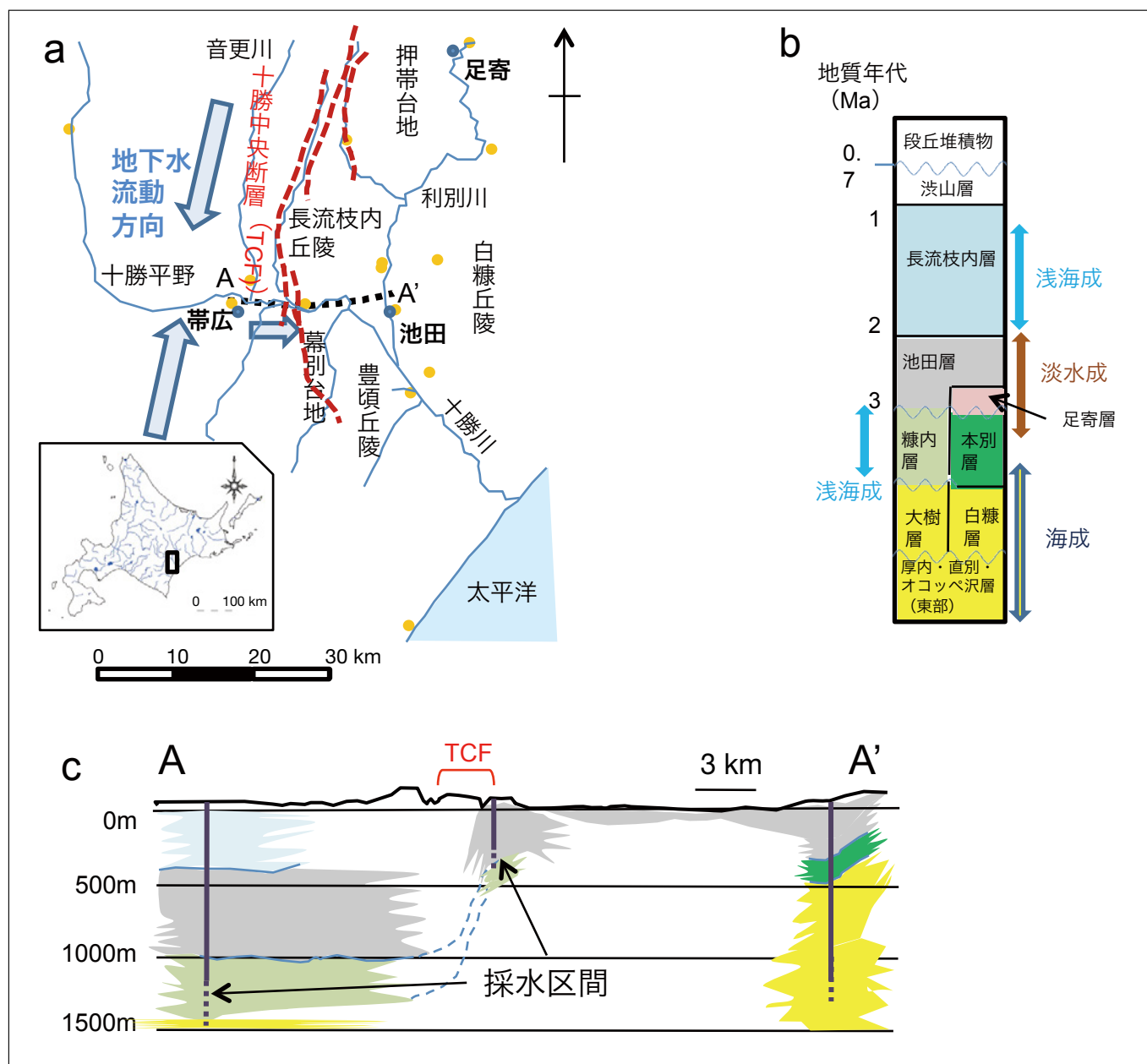


図1 a) 十勝平野東部の地形と採水箇所 (黄色丸印), b) 層序区分, c) 断面図 (a の A-A' 間)

3. 試料準備と分析方法

試料は深度 30-1500 m の井戸 17 ヶ所および河川表層から採水した (図 1)。試料は遮光・冷蔵し、孔径 0.45 μm PVDF 製フィルターでろ過した。また、地下水から IHSS 法⁸⁾に基づき分離・抽出したフミン酸 (HA) とフルボ酸 (FA) を 10 mg/L の濃度になるよう調製した溶液を作成した。これらの地下水、HA、FA について、日立ハイテクサイエンス社製分光蛍光光度計 F-7000 を用いて EEM 測定を行った。分析前に励起・蛍光装置関数を取得し、補正後の EEM を用いた。さらに純水 (Milli-Q) のラマンピーク強度で正規化した後、ラマンピーク強度で正規化した純水の EEM をブランクとして差引いた。なお DOM は紫外・可視光の吸収が強いので、別途紫外可視スペクトル測定を行い、ブランク差引後の EEM について内部フィルター効果を補正した。

上記補正後の EEM について、Matlab7.8 (The Mathworks) 上で PARAFAC モデリングソフト DOM Fluor toolbox⁹⁾を用いて解析を行った。PARAFAC 法とは、残差が最小となるように交互最小法によりフィッティングを行って 3 次元のデータ行列 (励起波長、蛍光波長と一連の試料の並び積) をモデリングする方法である⁹⁾。フィッティングの結果、理想的には潜在的な発蛍光団の濃度、蛍光スペクトル、励起スペクトルが定まる。複数の発蛍光団が相互作用せず、かつ Beer-Lambert の法則¹²⁾に従うとすれば、EEM は各発蛍光団の足し合わせとなる。こうして得られた各成分の寄与割合から DOM の起源を推定することが可能になる⁹⁾。

注 2 蛍光強度 (励起光の吸収強度に比例) が媒質の長さおよび溶液濃度に比例するという法則

4. 分析結果とPARAFAC

得られた EEM について PARAFAC 解析を行ったところ、図 2 に示した 4 成分モデルでフィッティングすることができた。これらの成分は、他の水圏環境中の DOM 成分と類似しており(表 1)、全て腐植物質由来の発蛍光団と考えられる。成分 1 は、主に陸源(高等植物)・土壌由来の HA 成分とされる¹⁰⁾。成分 2 は、海洋や廃水に多く見られるため^{11, 12)}、微生物活動に関係した腐植成分と考えられる。成分 3 は、フロリダ湾周辺浅部地下水中などにみられ、腐植様成分が微生物作用により分解したもので¹⁰⁾、主に FA 成分とされる¹²⁾。成分 4 は、表層海水の腐植様成分と類似しており、光により減少し微生物作用により増加することが報告されている¹³⁾。

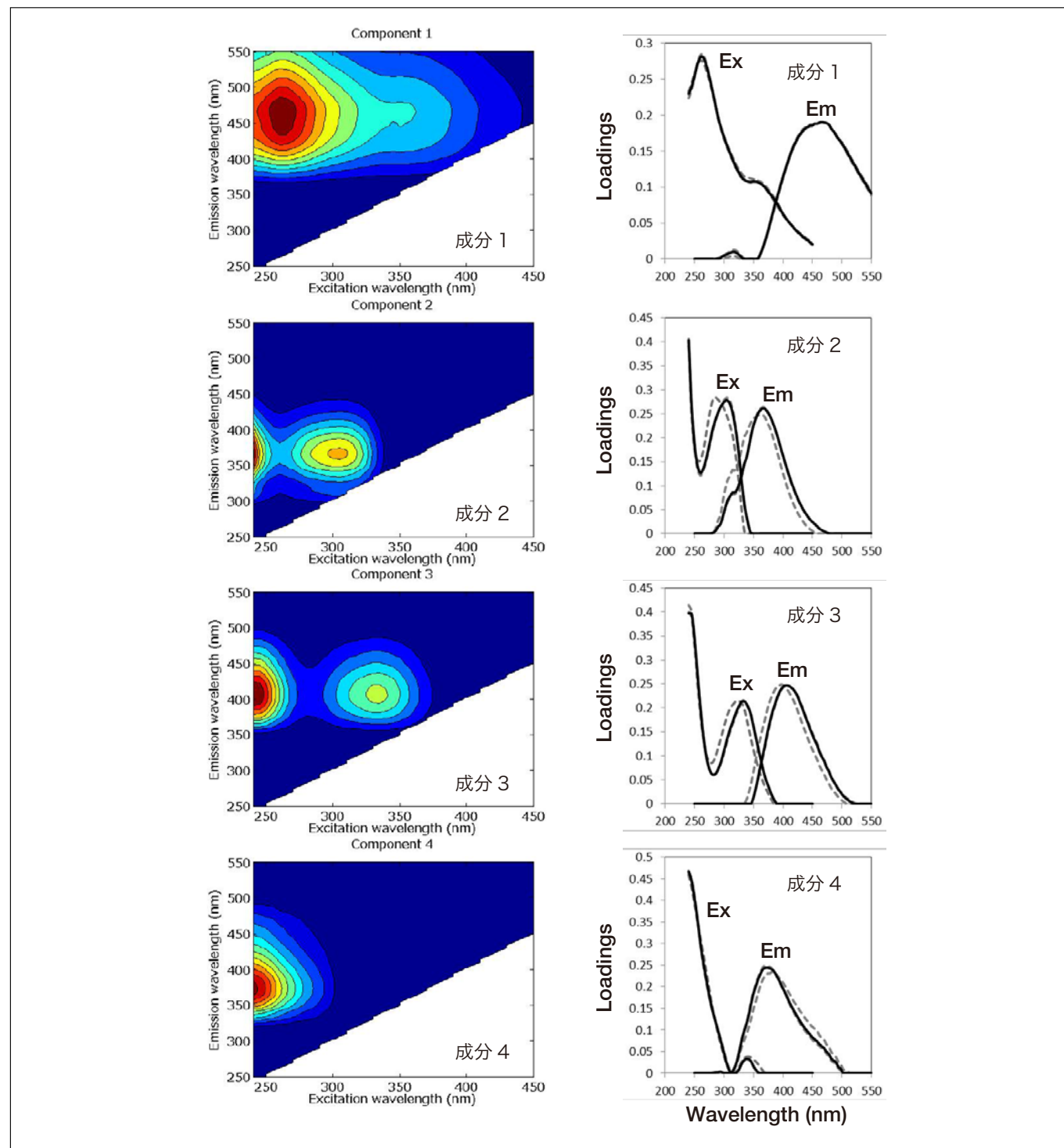


図 2 地下水、HA、FA の PARAFAC 解析による 4 成分モデルのコンタープロットと励起・蛍光スペクトル特性
(右側のスペクトルのうち点線は折半法の結果で、実線が全データを用いた結果)

5. PCA解析

PARAFAC によって得られた 4 成分の和を 100% と仮定し各成分の相対割合を用いて PCA を行った。その結果、HA が成分 1 と 4 の間に分布するのに対し、FA は成分 2 と 3 方向に分布したため、成分 1 と 4 が主に HA 由来の成分で、成分 2 と 3 が主に FA 由来の成分であることが示唆された (図 3)。また、地下水は HA と FA の 2 つの系列上に分布していた。HA 系列には主に陸成～浅海成層、FA 系列には主に海成層から採水した地下水が分布する傾向がみられた。よって、DOM の種類は地層の堆積環境に関係していると考えられた。

表 1 PARAFAC モデルにより得られた 4 成分の励起・蛍光波長と既往研究との比較

成分	本研究		既往研究のピーク帰属				既往研究による各ピークの特徴	本研究における各ピークの特徴
	励起最大 (nm)	蛍光最大 (nm)	[3,11]	[13]	[10]	[12]		
1	260	466	A	1	1	1	腐植物質様ピーク A[3,11] , 陸地・海水普遍的にみられる [3,10,12,13]	陸源 (高等植物)・土壌由来の腐植物質 (HA)
2	<240(305)	366	M	3	4	6	海洋腐植物質様ピーク M[3,11], 廃水中に多くみられる [12], 光により減少, 微生物作用で増加 [13]	微生物活動に関連した腐植物質 (FA)
3	<240(335)	406	A		6	4	腐植物質様ピーク A[3,11], 沿岸浅層地下水中に多くみられる [10], FA 類 [12]	微生物活動に関連した腐植物質, FA 分解生成物
4	<240(340)	374		2			腐植物質様ピーク, 光により減少, 微生物作用で増加 [13]	微生物活動に関連した腐植物質 (HA)

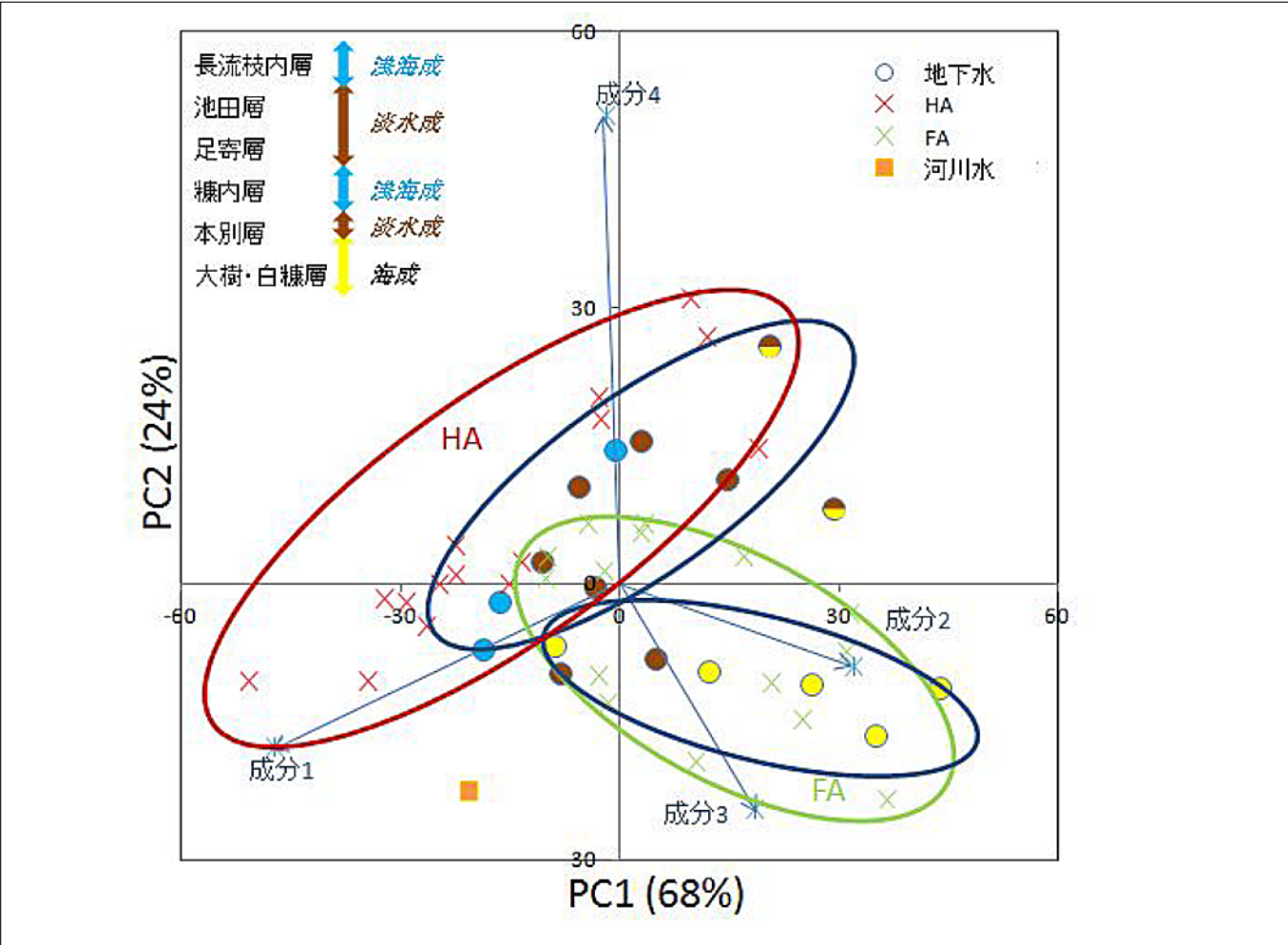


図 3 地下水, HA, FA の PARAFAC 成分相対割合の主成分分析結果

次に、PARAFAC 各成分割合を層序順に並べたところ、採水地層が古いほど、陸源・土壌由来の HA と考えられる成分 1 が少なく、微生物活動由来の FA, HA と考えられる成分 2, 3, 4 が相対的に多い傾向であった (図 4a)。ただし、対象地層のうち最も古い海成層は、採水深度 300 m 以浅では成分 1 が多く、成分 2 が少ない傾向を示した。また、採水深度 (または孔長) の増大に伴い、成分 1 が相対的に減少し、成分 2 が相対的に増加する傾向を示した (図 4b)。ただし採水深度 1200-1400 m の井戸のうち TCF 以西 (および近傍) については、同深度の TCF 以東の地点とは異なり、浅井戸 (0-400 m) と似た傾向を示した。

以上のことから、採水地層が古いほど、また採水深度が大きくなるほど、陸源・土壌由来の HA 起源と考えられる成分が相対的に減少する傾向で、陸成～浅海成層では主に微生物関連 HA が、また海成層では主に微生物関連 FA が相対的に増加する傾向であると解釈できた。例外として、古い地層の浅部地下水や、TCF 以西の深部地下水については、陸源・土壌由来の HA 起源の成分が多く、地表近傍の地下水の混合が示唆された。

このように、地下水中の DOM について EEM-PARAFAC 解析および PCA を適用した結果、TCF 以西および浅部地下水においては、地表付近の地下水の影響が強く流動が比較的速いこと、TCF 以東の深部地下水においては、地表付近の天水の影響は比較的小さく微生物活性の高い地下水が存在すること、さらに深部地下水は地層内の流動に留まっていることが推定できた。この推定結果は、主要元素および安定同位体比の結果から得られた地下水流動形態⁷⁾とも調和的であったため、本手法が新たな地下水流動履歴の指標の一つとして利用できる可能性が示された。

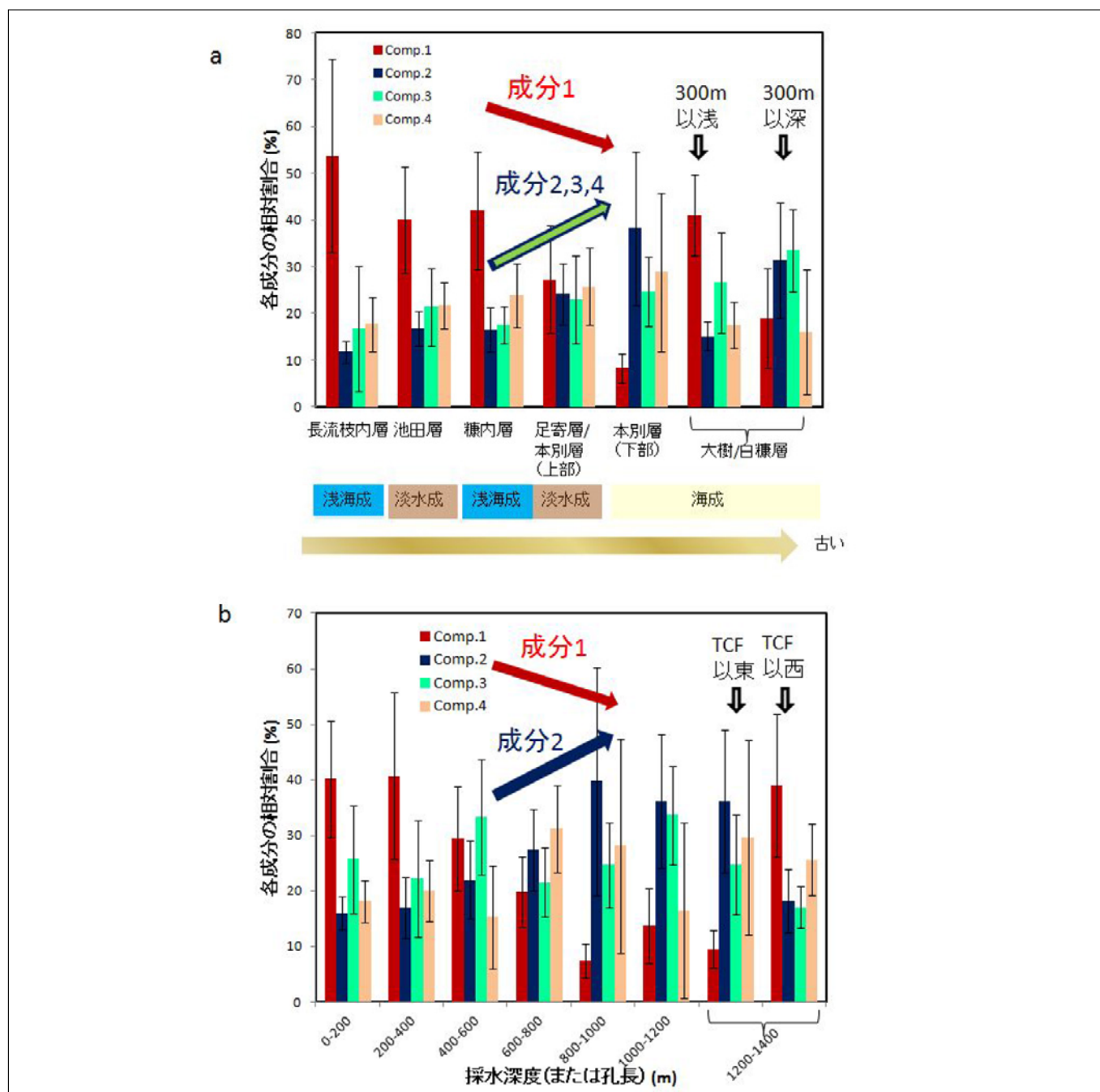


図 4 地下水、HA、FA の PARAFAC 成分の相対割合 a) 採水地層 (層序順), b) 採水深度 (または孔長)

6. おわりに

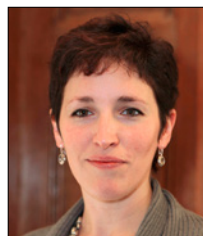
従来、地下水を含む環境水中の DOM については適切な分析方法が少なく、また濃縮などの操作が必要であった。励起光波長固定の蛍光スペクトル分析例はあったものの、最大強度となる励起・蛍光波長位置は有機物の構造や周辺の化学条件によって容易に変化するため評価が困難であった。しかし、2000 年代から分析・情報機器の発達により EEM-PARAFAC が環境水中の DOM 評価に適用され始め、現在ではさまざまな環境中の DOM の動態が明らかになりつつある。地下水中の DOM についての研究例はまだ多くないが、浅部地下水のトレーサーとして EEM が適用された例もあり、今後の発展が期待できる。

参考文献

- 1) G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, P. MacCarthy, "An Introduction to Humic Substances in Soil, Sediment, and Water," in *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*, G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, and P. MacCarthy, Eds. New York: John Wiley & Sons, Inc., pp. 1-9 (1985).
- 2) J. E. Birdwell, A. S. Engel, "Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV-Vis absorbance and fluorescence spectroscopy," *Org. Geochem.*, 41, 3, 270-280 (2010).
- 3) P. G. Coble, "Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy," *Mar. Chem.*, 51, 4, 325-346 (1996).
- 4) 伊藤由紀, 宮川公雄, 「堆積岩地域の溶存有機物を用いた地下水の流動履歴評価—励起蛍光マトリクスと多変量解析による地下水起源の推定—」, 電力中央研究所報告 N12005 (2012).
- 5) 越後智雄, 宮内崇裕, 今泉俊文, 野原壯, 高田圭太, 「十勝断層帯・旭断層における詳細デジタル地形図の作成と活動履歴について」, 活断層研究, 20, 31-39 (2001).
- 6) 三谷勝利, 小山内熙, 橋本亘, 足寄太 5 万分の 1 の地質図幅説明書. 北海道開発庁, p. 66 (1958).
- 7) 池田光良, 繰上広志, 三浦均也, 「地下水温と安定同位体比から推定した十勝平野の地下水流動系」, 地下水学会誌, 42, 1, 3-26 (2000).
- 8) International Humic Substances Society, "Isolation of IHSS Aquatic Humic and Fulvic Acids." <http://www.humicsubstances.org/aquaticafa.html>
- 9) C. A. Stedmon, R. Bro, "Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial," *Limnol. Oceanogr. Methods*, 6, 572-579 (2008).
- 10) M. Chen, R. M. Price, Y. Yamashita, R. Jaffé, "Comparative study of dissolved organic matter from groundwater and surface water in the Florida coastal Everglades using multi-dimensional spectrofluorometry combined with multivariate statistics," *Appl. Geochemistry*, 25, 6, 872-880 (2010).
- 11) P. G. Coble, C. E. Del Castillo, B. Avril, "Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon," *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.*, 45, 10-11, 2195-2223 (1998).
- 12) C. A. Stedmon, S. Markager, "Resolving the variability of dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis," *Limnol. Oceanogr.*, 50, 2, 686-697 (2005).
- 13) C. A. Stedmon, S. Markager, "Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter using fluorescence analysis," *Limnol. Oceanogr.*, 50, 5, 1415-1426 (2005).

イオンビーム法による電気化学エネルギー変換デバイスの固体酸化物電極の表面特性の理解

Understanding surface properties of solid oxide electrodes for electrochemical energy conversion devices through ion beam analysis



九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所
助教

Helena Téllez Lozano

共同執筆者

John Druce, 石原 達己, John A. Kilner

1. 電気化学エネルギー変換デバイスの表面および界面

固体酸化物燃料電池 (SOFC) および固体酸化物形電解セル (SOEC) などの電気化学エネルギー変換デバイスの効率および耐久性は、その表面や界面の化学的性質と形状に大きく左右される。しかし、これらの特性の評価については最近まであまり注目されていなかった。より短いスケールでこのような特性評価を行うことに対する需要の増大は、不均一な複合材料、表面の薄層、界面、および粒子などの、ミクロスコピック ($> 100 \text{ nm}$) やナノスケール ($< 100 \text{ nm}$) レベルの粒子の 2 次元および 3 次元の構造や化学的性質を分析するための装置や実験法の進歩に結びついている^{1, 2)}。本稿では、イオンビームを使った表面分析法である飛行時間型 2 次イオン質量分析法 (ToF-SIMS) と低エネルギーイオン散乱分光法 (LEIS) の 2 種類の方法の最近の進歩が、エネルギー変換用の機能性酸化物の理解を深めるためにどのように貢献しているかについて議論する。

簡単に述べると、SOC 装置における電気化学的な燃料のエネルギーへの変換 (電解モードでは H_2 などの燃料の生産) は (図 1)、気相と空気電極表面の間の交換や、それに続いて電荷キャリア (例えば O^{2-} または H^+) が対向電極に向かって固体酸化物電解質中を移動するイオン輸送に依存する。これらの環境に優しいエネルギー変換システムは、通常、中間温度 ($500 \sim 750^\circ\text{C}$) または高温 ($750 \sim 1000^\circ\text{C}$) で動作させる必要があり、そのためセルの寿命が大幅に短縮される可能性がある。この劣化は、被毒 (金属インターコネクトの揮発) や不純物およびその他の成分の偏析などの表面で起こる付加的なプロセスによるものであり³⁾、イオンビーム法で得られた知見から装置の性能や耐久性を改善することができる。

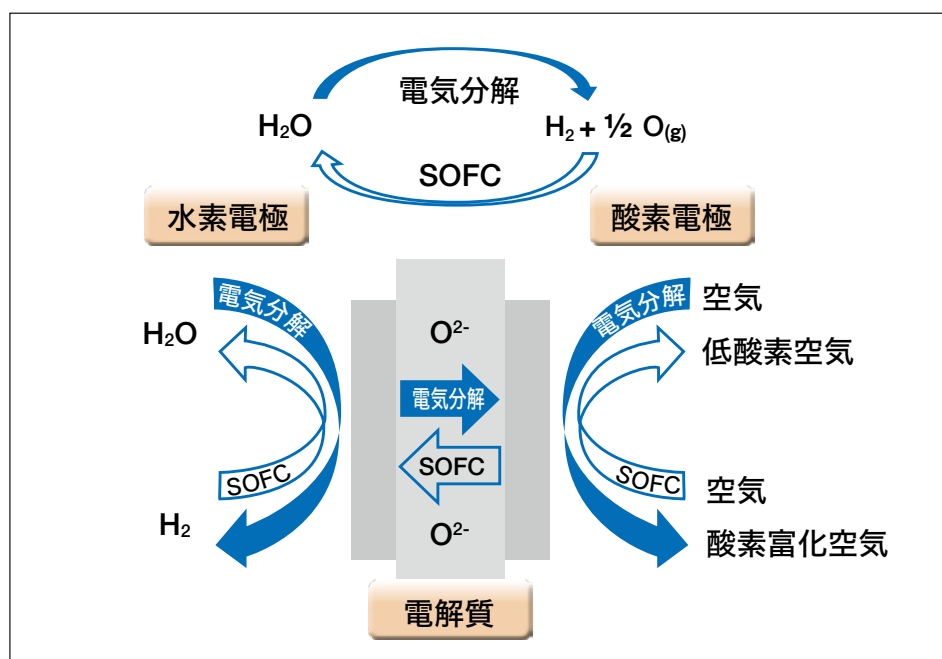


図1 酸素イオン伝導体を用いた SOFC-SOEC の動作の概略図

近年、表面および表面近傍の化学的性質が電極の触媒活性に与える影響を明らかにするための取り組みも強化されている。これらの機能性酸化物のバルク拡散の性質は、一般的にバルク欠陥の化学的性質に関して理解が進んでいるが、表面と気相の間の酸素交換のプロセスの原子レベルの説明は依然としてなされていない。例えば、この表面交換プロセスは、酸素の吸着および取り込み (SOEC の場合は酸素の放出) が生じる最表面の化学組成と微細構造に強く依存していることが予想される。実験結果が示しているのは、表面および表面近傍の欠陥の化学的性質に影響を与える不純物、2 次相およびその他のプロセスが、全体的なセルの性能と耐久性を理解する上で無視することのできない重要な役割を果たしている可能性があるという複雑なメカニズムである⁴⁻⁸⁾。

2. 高感度表面分析法

エネルギーが 10 keV 未満のイオンビームを利用する分析法は、エネルギー分散型 X 線分析法 (EDAX) または蛍光 X 線分析法 (XRF) など他の分光法で用いられる電子または X 線と比較して入射イオンの浸透深さがはるかに浅いため、表面や表面近傍の組成の研究に適している。本稿で紹介するのは、飛行時間型 2 次イオン質量分析法 (ToF-SIMS) および低エネルギーイオン散乱分光法 (LEIS) の異なる 2 種類のイオンビーム法を使用した研究である。これらの方法は、それぞれ表面の約 3 原子層および最も外側の原子表面についての情報を得ることができる。

ToF-SIMS 法では、一次ビームまたは分析ビームと呼ばれるイオンのエネルギービーム (例えば、我々の ToF-SIMS V 装置 (Ion-ToF GmbH, ドイツ) では Bi^+ , 30 keV) を試料表面に向ける。この一次イオンビームからエネルギーおよび運動量が試料表面に移動すると、表面の最初の 2 ~ 3 原子層から二次粒子が放出される (図 2 (a))。放出される粒子には、中性および帯電した単原子フラグメントと分子フラグメントの両方の粒子や電子が含まれている。選択した極性の二次イオンが分析器内に抽出されて、一定のエネルギーでフィールドフリーのドリフトチューブ内を飛行する。これにより、質量電荷比 (m/z) に基づいてイオンが分散する。より軽いイオン (H^+ , $m/z = 1$) は重いイオン (La^+ , $m/z = 139$) よりも速度が大きくなるため、先に検出器に到達する。したがって、検出器までの飛行時間に対してカウント数を記録することで、抽出された二次イオンのマスペクトルが得られる。SIMS 法は質量分析法であるため、表面の元素 (および分子) 組成だけでなく、同位体分布も得ることができる。

質量分解能を上げるため、一次イオンビームを短パルスで射出する必要がある、その結果、電流の時間平均は約 1 pA と小さくなる。ただし、このため材料の除去率が低下し、測定中に表面組成の変化が検出されない「定常」領域で分析を行うことも実際に可能である。深さによる組成の変化を分析するためにはデュアルビーム法がよく用いられる。この方法では、表面をスパッタするための 2 番目の低エネルギービーム (Ar^+ , 2 keV) を大電流で使用する。

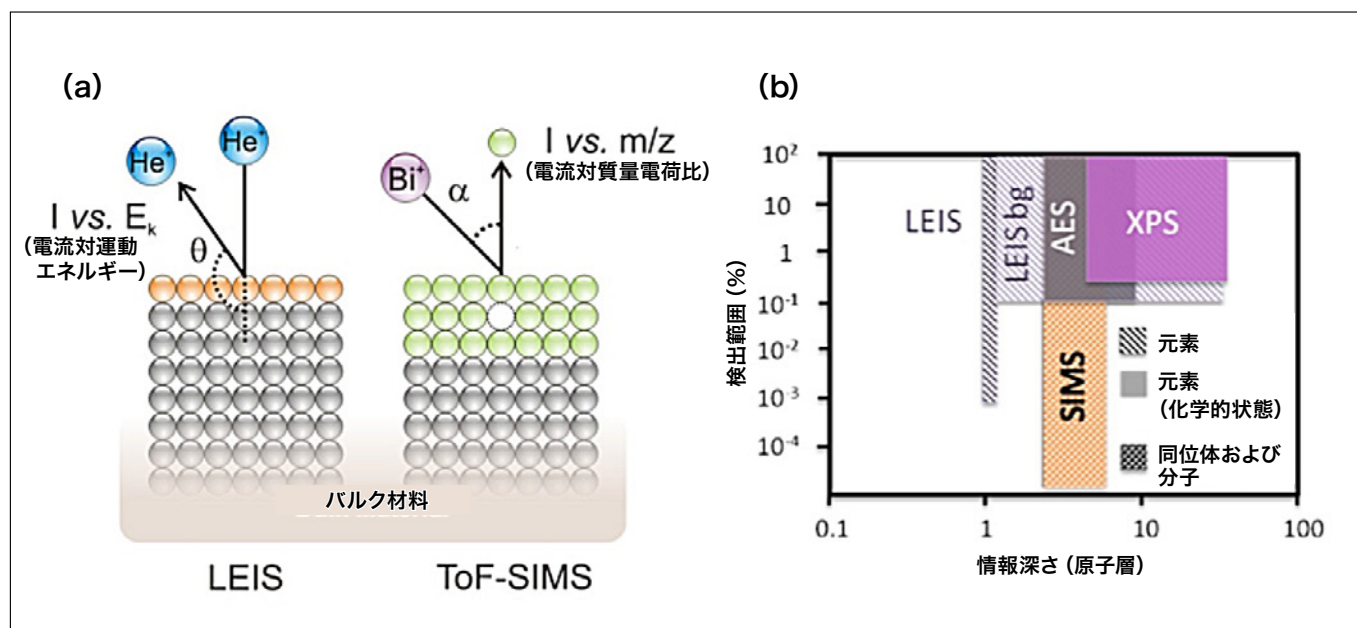


図 2 (a) LEIS 法および ToF-SIMS 法の概略図 (b) 表面分析方法の検出限界および情報深さ (文献 7 より転載)

我々のグループで固体酸化物電極の表面組成を研究するために使用している2つ目の方法は、低エネルギーイオン散乱分光法 (LEIS) である。一次イオンビームの衝突により生成した二次粒子を分析する SIMS 法とは対照的に、LEIS 法では一次イオンビームそのものの後方散乱を分析する。LEIS 法では、エネルギーが 1 ~ 10 keV の間の希ガス一次イオンビーム ($^4\text{He}^+$, $^{20}\text{Ne}^+$, $^{40}\text{Ar}^+$ が最も一般的) を試料に向ける。これらのイオンの一部は、試料中の原子との2体非弾性衝突により後方散乱され、その運動エネルギーは散乱事象の運動学 (散乱角および表面原子の質量) で決まる。そのため、一定の角度で散乱された一次イオンの運動エネルギー分布は、試料表面のマッススペクトルに相当する。

入射体が希ガスイオンであるため、試料表面との衝突の際に中性化して、静電エネルギーアナライザに検出されなくなる確率は相当高くなる。同様に、表面の下へ浸透したイオンが中性化する確率も事実上、1になる。したがって、最表面の原子に散乱されたイオンのみが検出され、この方法では特に最表面の単原子層の元素組成に関する情報が得られる^{9, 10)}。これら2つの方法から相補的な情報が得られ、表面の組成や反応性に関する有力な知見が提供される。

3. 飛行時間型2次イオン質量分析法 (ToF-SIMS) によるイオン輸送特性の測定

この数十年間、固体イオニクス分野における SIMS 法の主な用途は、固体酸化物電極材料の質量輸送の動力学の決定である¹¹⁻¹³⁾。特に、安定同位体トレーサ(^{18}O や ^2H など)法と SIMS 法によるデプスプロファイル分析の組み合わせは、SOC 材料におけるイオンキャリア (酸素、プロトンなど) の気相 - 固相交換やバルク拡散の動力学を直接決定するために多用されている。

SIMS 法によるデプスプロファイリングと組み合わせた際の同位体トレーサ実験法の利点の1つは、材料内のイオン輸送を直接測定できるということである。部分的イオン伝導度よりも数桁大きい部分的電子伝導度を示すことが多い (電子欠陥の移動度が大きい) 固体酸化物電極材料について、同位体拡散の研究では電気的な測定よりもはるかに容易に電子とイオンの寄与を分離することができる。また、イオン移動を直接観測するため、同位体ラベリング-SIMS 法の研究では、移動種間 (高速イオン伝導体中の O^{2-} 対 Na^+ など¹⁴⁾) を明確に区別することができる。さらに、マクロスコピックスケールで平均された輸送動力学を測定する緩和法や電気化学インピーダンス法などとは異なり、このイオンビームを用いた手法は横方向分解能がマイクロメートル以下であるため、酸素取り込みの活性サイトの情報をミクロスコピックな分解能で抽出することができ、バルク拡散と粒界沿いおよび粒界を横断する拡散の両方や、気体 - 電極界面における交換速度を調べる事が可能になる¹¹⁾。

この能力を図示したのが図3で、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) および $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 酸化物で構成される複合セラミック材料について得られた化学的および同位体マップを示している¹⁵⁾。この $m/z = 88$ u (図3(c)) についてのマップで示されている相分布は FeO_2^- と Sr^- に対応するもので、両者ともに LSCF 相であることを示している。図3(c)の明るい領域が LSCF、暗い領域が CGO に対応している。二次イオンの $^{16}\text{O}^-$ および $^{18}\text{O}^-$ の酸素同位体マップ (それぞれ図3(a) および図3(b)) を使用して、各画素について ^{18}O の同位体存在比 ($[\text{I}^{18}\text{O}^-]/([\text{I}^{16}\text{O}^-]+[\text{I}^{18}\text{O}^-])$) を求めることができる (図3(d))。この ^{18}O 同位体存在比マップは類似の微細構造のコントラストを示しており、LSCF 領域と CGO 領域について同位体存在比マップの不均一な分布がみられる。

この同位体存在比マップを詳しく分析したところ、酸素交換が速い領域 (図3(d)で ^{18}O 同位体の存在比が大きい領域) が実際には CGO 相に対応していることが判明した (LSCF 相の特徴である $m/z = 88$ u の画像には強度がない)。これは、元の材料から予想されるのとは逆の結果であり、LSCF のほうが酸素交換についてより活性であると考えられている。この知見は、横方向分解能が高いイオンビーム法を使用しなければ得ることができないものである。

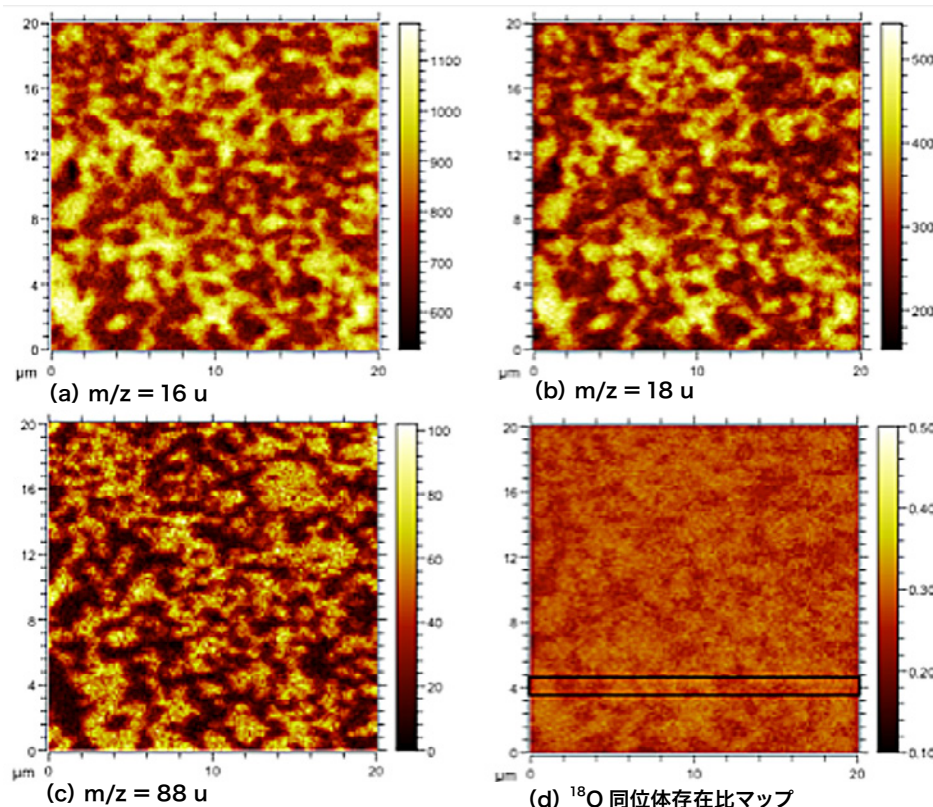


図3 700°Cで交換した CGO-LSCF 複合材料の ToF-SIMS 法による負二次イオン画像
 (a) m/z 16 u ($^{16}\text{O}^-$) 画像 (b) m/z 18 u ($^{18}\text{O}^-$) 画像 (c) m/z 88 u ($\text{LSCF}:\text{FeO}_2^-$) 画像
 (d) 酸素同位体存在比マップ (文献 15 より英国王立化学会の許可を得て転載)

一方で、SIMS 法による酸化物中の酸素拡散プロファイルの測定にはいくつかの課題がある。マトリックスレベルで酸素の負二次イオンの収率が高いため、二次イオン検出系の飽和や非線形性につながり、その結果、測定した同位体存在比に系統誤差が生じる可能性がある。従来の方法では、通常、ポアソンデッドタイム補正を行ったりターゲット電流を全体的に下げたりすることで、検出器の非線形応答を回避する^{16, 17)}。

最近の装置の進歩により、測定の線形ダイナミックレンジが2桁近く拡張され、ToF-SIMS 法による固体材料の酸素同位体存在比測定の正確性と精度が向上している^{18, 19)}。これは、有効イオン収率や濃度が高くて検出器の飽和につながるような二次イオン(この例では酸素)を選択的に減衰することで達成される。

最新世代の ToF-SIMS V 装置ではこの「拡張ダイナミックレンジ (EDR)」と呼ばれる技術を使用して¹⁸⁾、電極材料中の短絡した拡散経路(転位パイプや粒界など)から生じる酸素同位体存在比を高い信頼性で決定することができる¹⁹⁾。図 4A に示されているように、ターゲット電流を増加し、デプスプロファイル内で要求される異なるレベルで $^{18}\text{O}^-$ 二次イオンを選択的に減衰することにより、 $^{18}\text{O}^-$ 強度が従来の線形検出レンジを上回るプロファイルの開始領域では非線形応答から生じる系統誤差を回避することが可能であり、同位体存在比が天然存在比に近づくプロファイルの終わりの領域では $^{18}\text{O}^-$ 強度が弱いことに伴う統計的不確定性を抑えることができる。

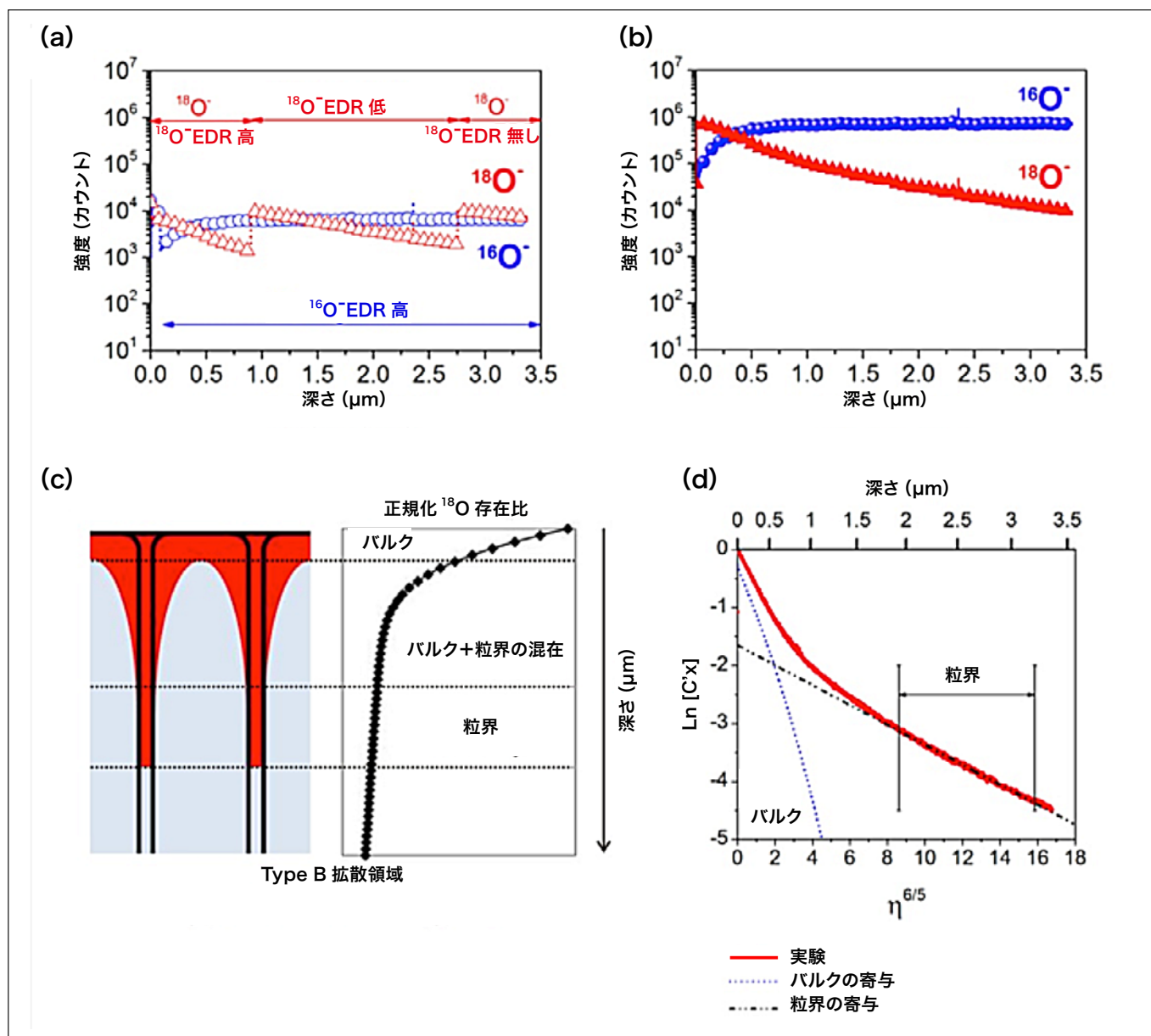


図 4 (a) 検出器の飽和を回避するため二次イオンの選択的減衰 (SASI) を行った、 ^{18}O 交換 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ セラミック試料の酸素同位体分布の ToF-SIMS 法によるデプスプロファイル。デプスプロファイルを得る間に使用した異なる減衰係数を矢印で示す。
 (b) 減衰係数およびポアソン補正に従って補正した酸素同位体分布プロファイルの ToF-SIMS 強度
 (c) ^{18}O 拡散プロファイルに対するバルクと粒界の寄与を区別した Harrison type B 拡散領域の略図 (文献 12 より転載)
 (d) ToF-SIMS プロファイルから推定した正規化 ^{18}O 同位体存在比 (C_x) プロファイル全体の ^{18}O 拡散プロファイルに対する以下の 2 つの異なる寄与が特定されている：バルクを経由する拡散経路と粒界に沿った速い拡散経路 (文献 19 より許可を得て転載)

この方法により、同位体酸素交換を支配する動力学パラメータ (自己拡散係数 D^* および表面交換係数 k^*) をより正確かつ精密に求めることができる。これらの拡散プロセスについて、正規化 ^{18}O プロファイルにおいて動力学が異なる 2 つの領域が特定されている (図 4 (c) および図 4 (d))。1 つは材料のバルクを経由する遅い拡散 (D_b^*) で、もう 1 つは粒界を介する速い拡散 (D_{gb}^*) である。高速の粒界拡散から生じる「裾」の部分でも、データの散乱は最小限に留まっていることに注意されたい。

4. 低エネルギーイオン散乱分光法(LEIS)による表面および表面近傍の特性評価

SOCの電極として通常使用される材料は、ペロブスカイト関連の構造を持つ複合層状酸化物である。中間温度および高温(600~1000℃)で動作する際にこれらの材料が置かれる条件下では、これらの層状ペロブスカイト材料は偏析プロセスを示すことが多く、表面近傍および外面の化学組成がバルクの組成から変化する。

最近、表面の化学組成とその表面交換反応に対する効果は、電極の性能を最終的に制限するものであるため、さらに詳しく調査すべき重要な要素として認識されるようになってきている。この意味において、LEIS法では特に第1原子層(すなわち、酸素交換プロセスが起こる気相-固相界面)の組成に関する情報が得られるため、電極材料で発生する偏析プロセスを研究するために非常に有効な方法となっている。

分析条件(一次イオン種およびエネルギーなど)の選択は、求める情報に依存する¹⁰⁾。例えば、酸素やNaのような軽量の不純物などの軽元素を分析する場合、重い希ガスの入射体はこれらの軽元素に散乱されないため、 He^+ 一次イオンビームが必要になる。逆に、これらのペロブスカイト材料のカチオン表面被覆率を分析する場合、重いイオン種は分解能がより良好であるため、 Ne^+ または Ar^+ 一次イオンビームの使用がより適している。これを示しているのが図5Aであり、 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 多結晶試料中に存在するカチオン種について分解能が向上していることがわかる。

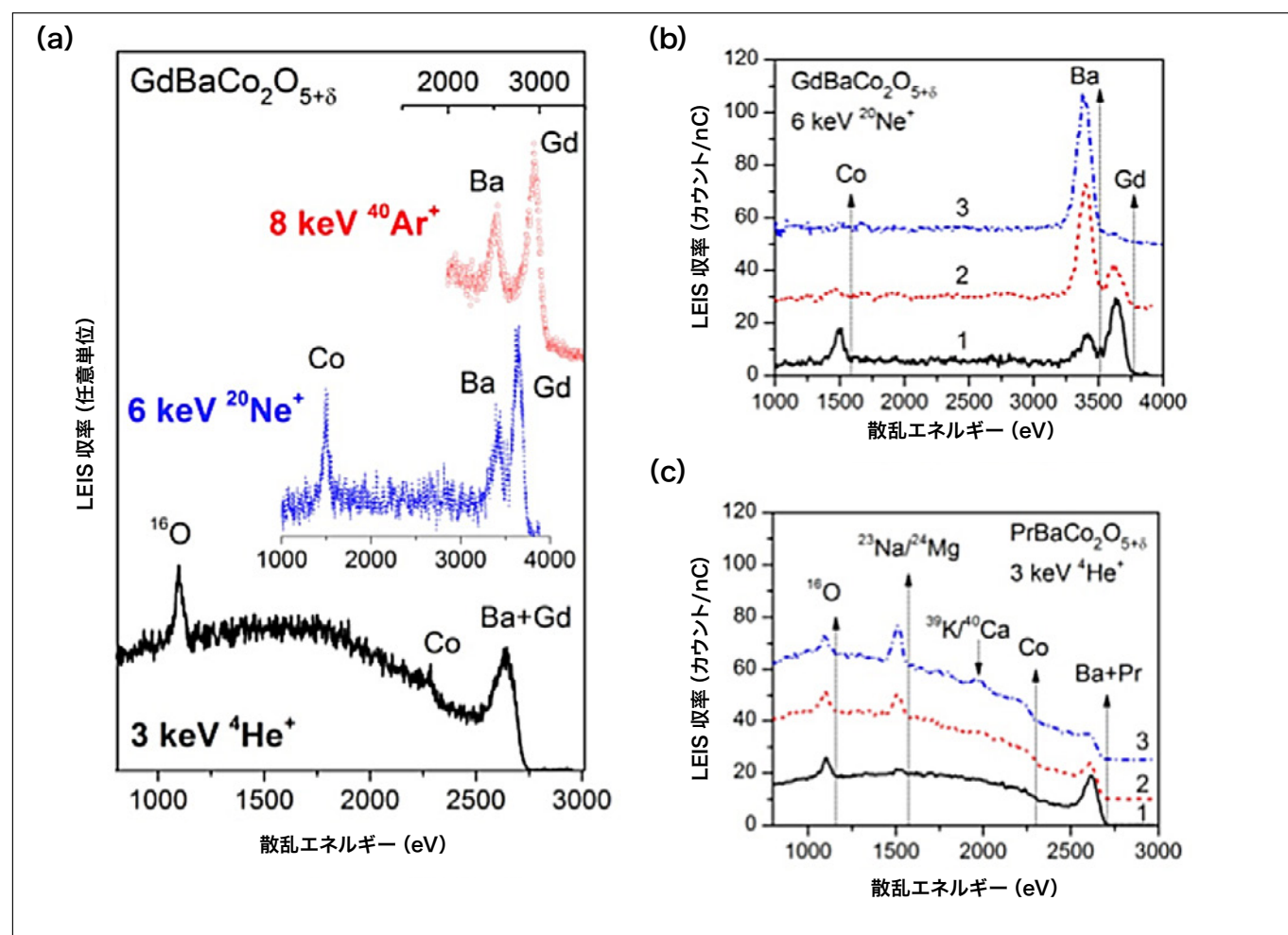


図5 (a) 一次イオンビームに $3\text{ keV } ^4\text{He}^+$, $6\text{ keV } ^{20}\text{Ne}^+$ および $8\text{ keV } ^{40}\text{Ar}^+$ を使用して得られた、バルク組成 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の多結晶試料(研磨したまま)の代表的な LEIS 表面スペクトル
(b) 多結晶 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の $6\text{ keV } ^{20}\text{Ne}^+$ LEIS 表面スペクトル
(1) 研磨したまま (2) 0.2 atm O_2 , 400°C で 1 時間焼鈍後 (3) 1000°C で 12 時間焼鈍後
(c) 多結晶 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の $3\text{ keV } ^4\text{He}^+$ LEIS 表面スペクトル
(1) 研磨したまま (2) 0.2 atm O_2 , 400°C で 1 時間焼鈍後 (3) 1000°C で 12 時間焼鈍後(文献 5, 6, 20 より転載)

上述したように、SOC の作製および動作の際に用いられる高温により、強いカチオン偏析とそれに伴う 2 次相の表面への析出のため複合金属酸化物の表面の化学的変化および形状変化が生じる^{5, 6)}。図 5 (b) に示しているのは、異なる熱処理を施した後の多結晶 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ セラミックの最表面の化学組成の比較である。研磨後には 3 種類のカチオンが存在しているが(図 5(b) (1))、 400°C で 1 時間焼鈍すると Ba カチオンが急速に偏析し、それに伴って装置の予測寿命と比較して相対的に短時間で Co と Gd の強度が減少する(図 5 (b) (2))。熱処理を 1000°C で 12 時間行くと(例えば、セラミック材料の焼結に使用される条件と同等)、表面は完全に BaO で被覆され、最表面で他のカチオンは検出されなくなる(図 5 (b) (3))。

これらの偏析プロセスによって、これらのペロブスカイト材料で電気触媒的に活性な種となるはずの遷移金属カチオンが気固界面に存在せず、酸素の還元に関わらなくなるため、気相と電極表面間の酸素交換プロセスに重大な影響を与える。同様に、セラミック材料中の不純物も高温における電極表面の組成に対して類似の効果を持つ。例えば、 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 試料の表面組成に関する同様の比較が図 5 (c) に示されている。この場合、このセラミック材料に存在する不純物は合成に使用した Pr 前駆体から来ており、同じ偏析プロセスを起こして最表面の Co 遷移金属の検出を妨げることができる。したがって、これらの表面の LEIS 法による分析から、SOC の動作条件下で酸素交換が起こる現実的な表面に関する情報が得られる。

5. 結論

気相からセラミック電極への酸素の取り込みは、固体酸化物燃料電池および電解装置などの装置性能を決定する。さらに、このプロセスの動力学は酸化物表面の組成と形状に決定される。最近、これらの機能性表面の化学的性質の研究がイオンビーム法の技術の進歩により可能になっている。

我々のグループでは、特に飛行時間型 2 次イオン質量分析法(ToF-SIMS) と低エネルギーイオン散乱分光法(LEIS) を用いている。これらの方法を組み合わせると、酸素交換反応に関与する試料の最も外側の原子表面の組成を調べることができる LEIS 法の特異な能力と共に、ToF-SIMS 法と同位体ラベリング法の併用することで、質量輸送と表面交換プロセスの動力学を研究する大きな機会が提供される。これらの方法で収集された知見は、これらの酸化物表面の複雑な化学および反応を解明するために役立つことが期待され、グリーンエネルギー変換デバイス、の性能と安定性の向上をもたらす材料の設計を促進することが予想される。

参考文献

- 1) F. C. Adams and C. Barbante, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, **86**, 3-13 (2013).
- 2) F. Adams, L. Van Vaeck and R. Barrett, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **60**, 13-26 (2005).
- 3) J. Druce, H. Téllez and J. Hyodo, *MRS Bull.*, **39**, 810-815 (2014).
- 4) M. de Ridder, R. van Welzenis, H. Brongersma and U. Kreissig, *Solid State Ionics*, **158**, 67-77 (2003).
- 5) H. Tellez, J. Druce, J. A. Kilner and T. Ishihara, *Faraday Discuss*, **182**, 145-157 (2015).
- 6) J. Druce, H. Tellez, M. Burriel, M. D. Sharp, L. J. Fawcett, S. N. Cook, D. S. McPhail, T. Ishihara, H. H. Brongersma and J. A. Kilner, *Energy & Environmental Science*, **7**, 3593-3599 (2014).
- 7) H. H. Shin and S. McIntosh, *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 7639-7647 (2013).
- 8) Y. Chen, H. Téllez, M. Burriel, F. Yang, N. Tsvetkov, Z. Cai, D. W. McComb, J. A. Kilner and B. Yildiz, *Chemistry of Materials*, **27**, 5436-5450 (2015).
- 9) H. Brongersma, M. Draxler, M. Deridder and P. Bauer, *Surface Science Reports*, **62**, 63-109 (2007).
- 10) C. V. Cushman, P. Bruner, J. Zakel, G. H. Major, B. M. Lunt, N. J. Smith, T. Grehl and M. R. Linford, *Analytical Methods*, **8**, 3419-3439 (2016).
- 11) J. A. Kilner, S. J. Skinner and H. H. Brongersma, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **15**, 861-876 (2011).
- 12) R. A. De Souza and M. Martin, *MRS Bull.*, **34**, 907-914 (2009).
- 13) J. A. Kilner, B. C. H. Steele and L. Ilkov, *Solid State Ionics*, **12**, 89-97 (1984).
- 14) R. D. Bayliss, S. N. Cook, S. Fearn, J. A. Kilner, C. Greaves and S. J. Skinner, *Energy & Environmental Science*, **7**, 2999-3005 (2014).
- 15) J. Druce, H. Tellez, T. Ishihara and J. A. Kilner, *Faraday Discuss*, **182**, 271-288 (2015).
- 16) R. A. De Souza, J. Zehnpfening, M. Martin and J. Maier, *Solid State Ionics*, **176**, 1465-1471 (2005).
- 17) G. Holzlechner, M. Kubicek, H. Hutter and J. Fleig, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **28**, 1080-1089 (2013).
- 18) E. Niehuis, *United States Patent*, 2014, US 8785844B8785842.
- 19) H. Téllez, J. Druce, J. E. Hong, T. Ishihara and J. A. Kilner, *Anal. Chem.*, **87**, 2907-2915 (2015).
- 20) H. Téllez, J. Druce, Y.-W. Ju, J. Kilner and T. Ishihara, *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 20856-20863 (2014).

共同執筆者

John Druce	九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 助教
石原 達己	九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 教授
John A. Kilner	九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 教授 インペリアル・カレッジ・ロンドン水素製造研究部門

F-7100形分光蛍光光度計の特長と新機能の紹介

Introduction of new features of the F-7100 fluorescence spectrophotometer

堀込 純^{*1}

1. はじめに

分光蛍光光度計は、試料に紫外線などの励起光を照射することで生じる蛍光を測定する装置である。試料の光吸収を測定する吸光光度法に比べて、高感度な分析装置である。蛍光物質だけが測定対象になるため、前処理によって目的成分だけを蛍光物質に変えることにより、選択性に優れた極微量の分析手段として用いられている。用途としては、医薬品の分析、各種ビタミン、添加物の食品分析、アミノ酸分析などの生化学臨床医学関係分野に利用される。また、染料、蛍光増白材、白色 LED、ディスプレイ部材などの材料分析にも用いられるなど利用範囲は広く、重宝されている。

今回開発した F-7100 形 (図 1) は、従来機^{*1}の F-7000 形をベースに基本性能の向上を図った。蛍光光度計で最も重要な仕様項目の感度 (S/N) については、従来機^{*1}と比較して、約 1.5 倍の高感度化を達成した。消耗品である Xe ランプについては、長寿命ランプを採用することで従来機^{*1}と比較して約 5 倍の長寿命化を達成した。ソフトウェアについても、日差変動の補正機能、話題の蛍光指紋測定をサポートする新機能を搭載し、使い勝手の向上を図った。

^{*1} F-7000 形分光蛍光光度計



図 1 F-7100 形分光蛍光光度計の外観

2. F-7100形の特長

ここで、F-7100 形の 3 つの特長を示す。

(1) クラス最高レベルの高感度検出系

ロングセラーモデル F-7000 形の信頼性の高い光学系を踏襲、高輝度 Xe ランプの採用と検出光学系の最適化によりさらなる高感度化を達成した。

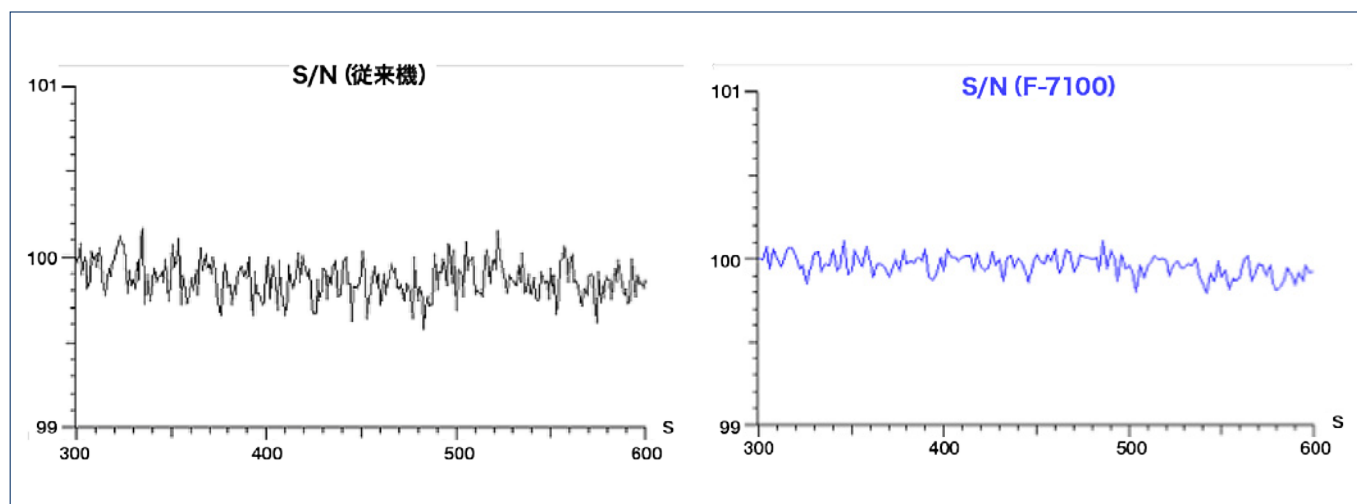


図2 水のラマン散乱による S/N 比較

水のラマン散乱による S/N を F-7000 形と比較した(図2)。従来比 1.5 倍^{*1}の高感度化に伴い、微弱な信号も低ノイズで検出できることが分かる。

^{*1} F-7000 形分光蛍光光度計

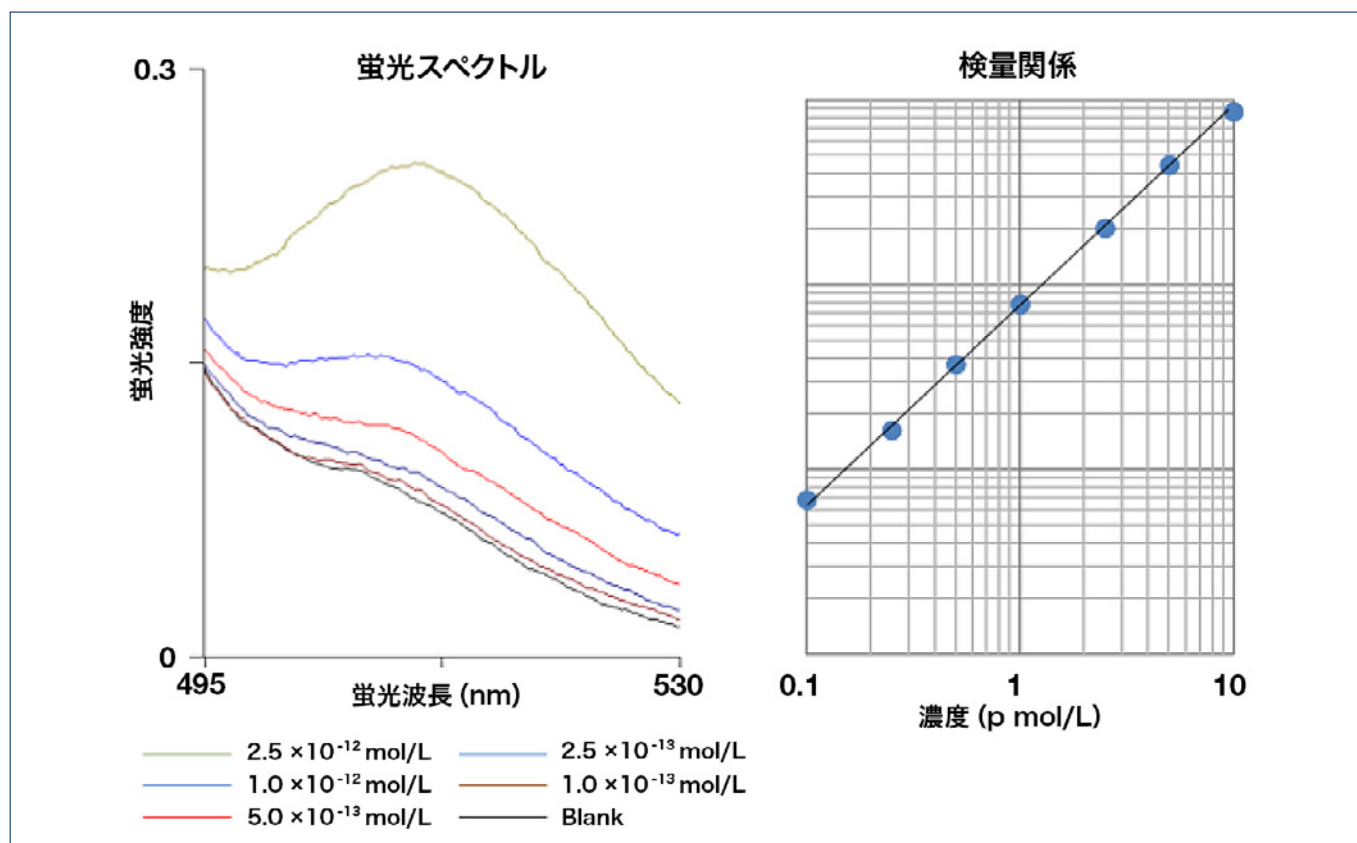


図3 フルオレセインの極微量領域の測定例

図3にフルオレセインの高感度測定例を示す。F-7100 形では、Blank(純水)と比較して 1×10^{-13} mol/L(サブピコモル)オーダーの蛍光が検出されている。超微量領域においても、良い検量関係が得られている。

(2) クラス最高レベルのロングライフ光源

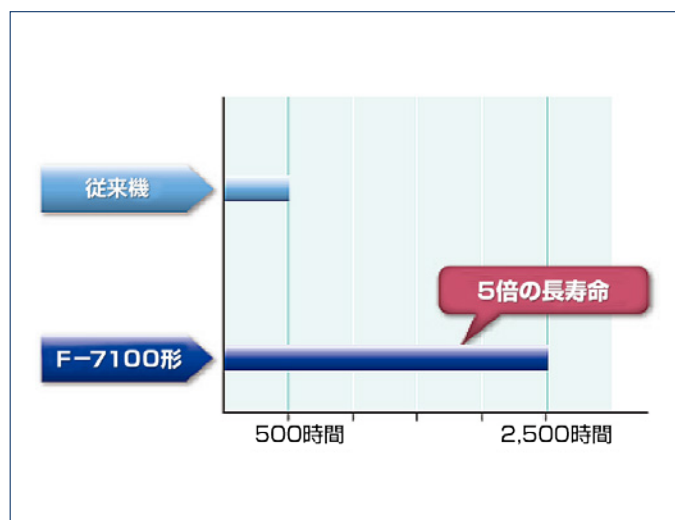


図4 ランプ寿命の比較^{*2}

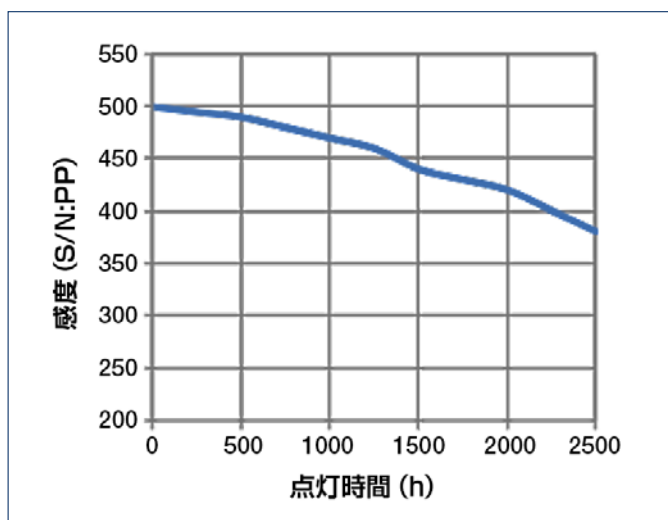


図5 点灯時間と感度 (S/N:PP) の関係^{*4}

新規 Xe ランプ^{*3}の採用およびランプ点灯電源の改良により、光源の高輝度化かつ長寿命化の両立に成功した。ランプ交換周期が長くなることで、消耗品コストの低減、ランプ交換・調整作業の負担軽減が図られる(図4)。仕様に十分な尤度を確保した高品位設計のため、ランプの寿命時間付近まで高い感度を維持することが分かる(図5)。

(3) FL Solutions ソフトウェアの機能向上

①日差変動を補正する蛍光強度標準化機能

この機能は、蛍光強度の経時的な変動、日差の変動を補正する機能である。蛍光強度は、ランプの輝度の変化、室温の変化、光学系の状態変化などの影響を受ける。標準試料の蛍光強度を測定し、サンプルの蛍光強度を標準試料の蛍光強度に換算することで、変動要因による強度が補正される。測定日が変わっても蛍光強度を直感的に比較することができるようになる。標準試料の換算値は、装置の日差変動の補正目的以外に、環境水中の腐植物質の測定(硫酸キニーネ換算)、水中のクロロフィルの測定(フルオレセン換算)、試薬純度の規定値(硫酸キニーネ換算)など異なる装置間の強度比較にも利用される。

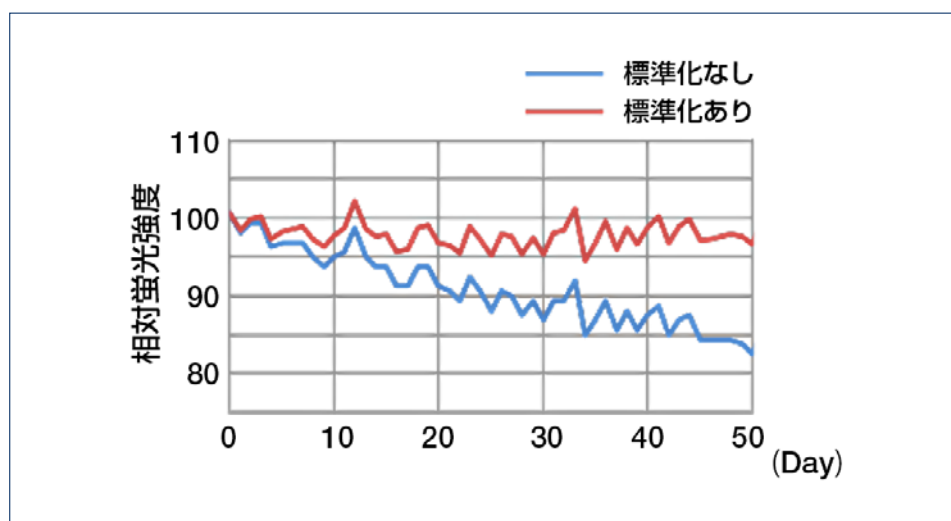


図6 蛍光強度標準化機能による日差変動の推移^{*5}

^{*5} データは参考値であり、使用環境によって異なることがある。

② 多変量解析を意識したレポート出力機能の強化

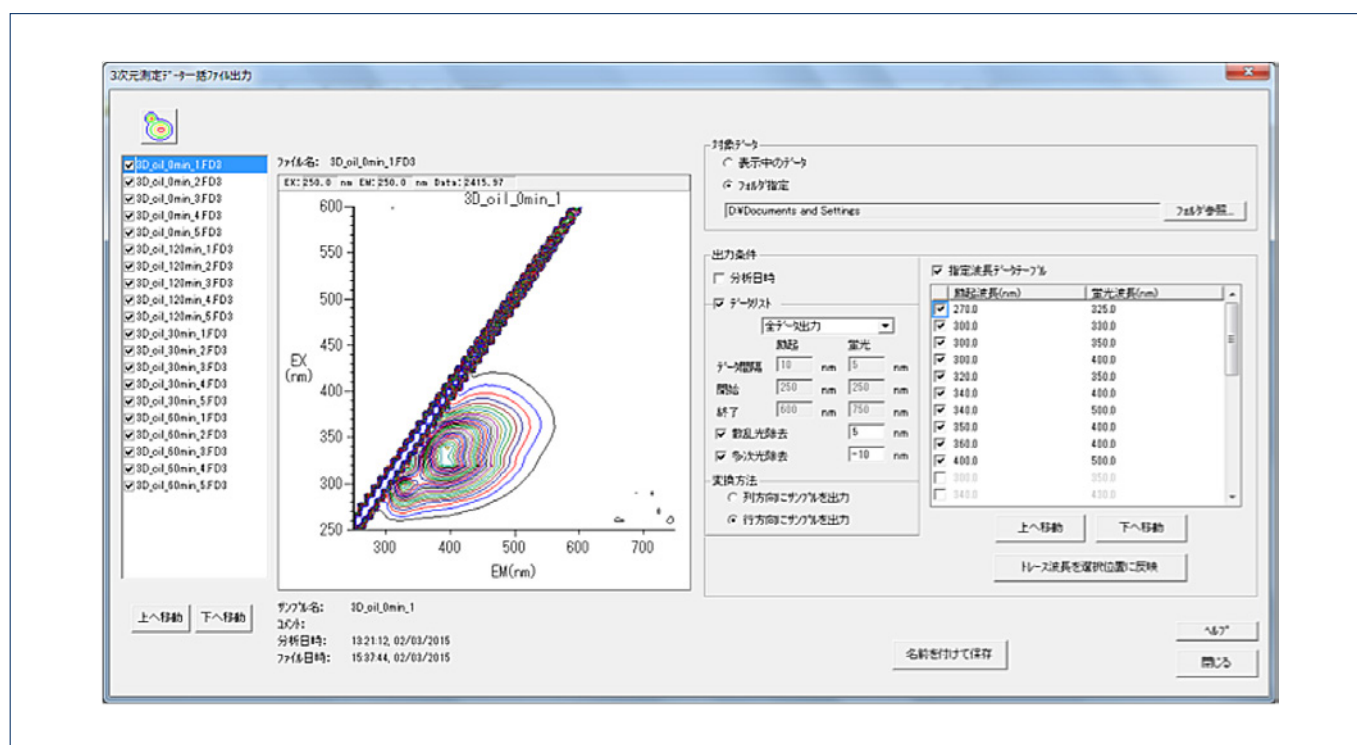


図7 3次元測定データ一括ファイル出力機能

● 3次元測定データ一括ファイル出力

話題の蛍光指紋分析は、多量の3次元蛍光スペクトルデータを多変量解析する。今回、搭載された3次元測定データ一括ファイル出力は、複数の3次元蛍光スペクトルデータをまとめて一つのExcelシートに出力することが可能である。行列を入れ替えた出力にも対応することで市販の多変量解析ソフトウェアへのデータエクスポートが容易になる。

● 指定波長データテーブルの3次元測定結果対応

着目する波長を指定波長データテーブルに登録しておくことで、必要な波長だけをMicrosoft Excel®に出力することが可能となった。

● 多次光除去出力

3次元蛍光スペクトルデータを多変量解析する際に不要となる2次光領域のデータをExcel出力しない設定「多次光除去」が追加された。励起光よりも短波長側のデータを出力しない「散乱光除去」と併用することで、解析に必要なデータのみを簡便にMicrosoft Excel®に出力することができる。

3. おわりに

F-7100形の特長と新機能を紹介した。蛍光分析は、LEDや太陽電池部材などの工業材料分野、食品検査分野、ライフサイエンス、バイオテクノロジー分野などの研究開発など、幅広い分野にて用いられる。今後もこれらの市場ニーズに適した付属品やソフトウェア、アプリケーションを開発・製品化していく予定である。

- *² F-7000 形分光蛍光光度計の標準 Xe ランプ (P/N: 650-1500) の使用限界時間 (交換推奨時間) との比較
- *³ 専用 Xe ランプの使用限界時間 (保証期間は, 6 カ月または 500 時間)
- *⁴ 水のラマン散乱による感度確認, 1 日使用時間 6 時間とし, 点灯消灯を実施 (合計 420 回)
データは参考値であり, 使用環境によって異なることがある。

著者紹介

堀込 純

(株) 日立ハイテクサイエンス 光学設計部

紫外可視近赤外分光光度計UH4150AD形の紹介

Introduction of model UH4150AD Hitachi UV-VIS-NIR Spectrophotometer

岩谷 有香, 和久井 隆行

1. はじめに

紫外可視分光光度計は、紫外領域（200 ～ 380 nm）、可視領域（380 ～ 780 nm）にわたり、透過スペクトル、反射スペクトル、吸収スペクトルを測定する装置である。材料、環境、製薬、バイオ分野などの学術、研究開発、品質管理など、多岐に渡る測定に対応する。紫外可視近赤外分光光度計は、近赤外領域（780 ～ 3300 nm^{*1}）にも対応し、ベースラインのドリフトを補正することが可能なダブルビーム（複光束）測光、および、迷光が少なく高い吸光度の試料測定に適したダブルモノクロ形を採用している¹⁾。そのため、紫外可視近赤外分光光度計は高い安定性と精度を持ち、カメラのレンズやレーザー用窓などの光学特性評価、さらには高密度情報記録形ディスク、車載センサーといった光学部品の研究開発、品質管理など多岐の用途に採用されている。

近年、バンドパスフィルターやノッチフィルターなどの光学薄膜分野では、特定の波長域において、さらに迷光が少なく高い精度での高吸光度測定が期待されている。そこで高吸光度測定、超低透過率測定に特化して開発した新製品 UH4150AD 形（図 1）について紹介する。

^{*1} 積分球搭載時は 780 ～ 2600 nm



図 1 UH4150AD 形分光光度計の外観

2. 製品の特長

ここで、UH4150AD 形の3つの大きな特長を示す。

- (1) 吸光度 8 (紫外・可視域) の高吸光度・超低透過の測定が可能:

新規のグレーティング-グレーティング型ダブルモノクロメータの採用により分光器の低迷光化を図り、紫外・可視領域の高測光レンジ化(吸光度 8)を実現した。

- (2) 平行光束による精度の高い正反射測定が実現可能^{*2}:

UH4150AD 形に積分球を搭載することにより、従来機^{*3}と同様に平行光束による測定が可能である。特に平行光束の場合、入射角は試料に対してほぼ一様となり精度の高い正反射測定が可能である(図2)。

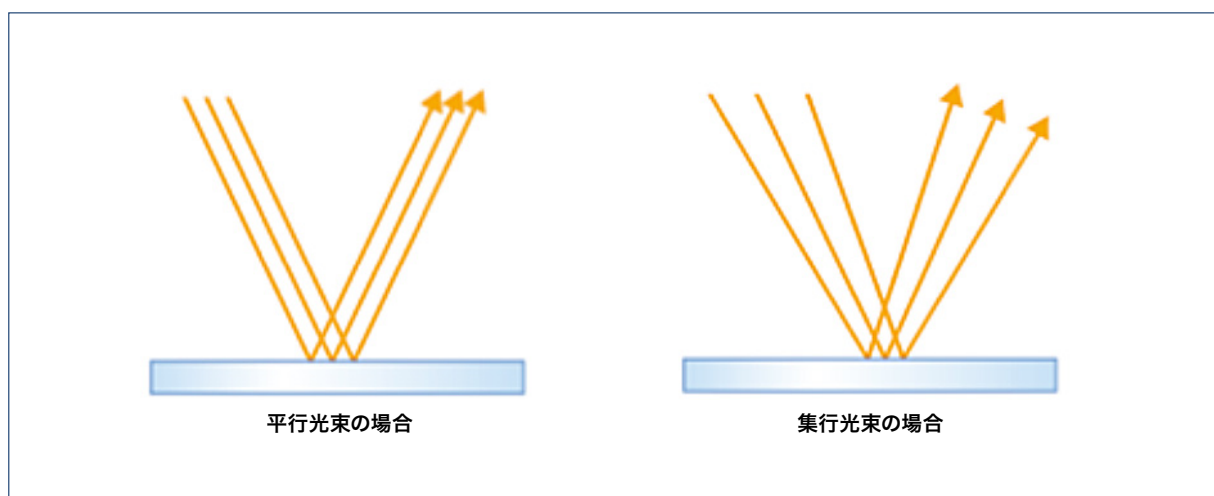


図2 平行光束と集光光束の反射の例

- (3) 従来機^{*3}の試料室と同一の構造を採用:

UH4150AD 形の試料室は、従来機と同様の構造を採用した。大形試料の設置が可能であり、また従来の各種付属装置が使える汎用性の高い試料室となっている。検知器・試料ホルダの組み合わせなどによりさまざまな要求に応えるシステムの構築が可能である(図3)。

^{*2} 積分球搭載時 ^{*3} UH4150 形分光光度計

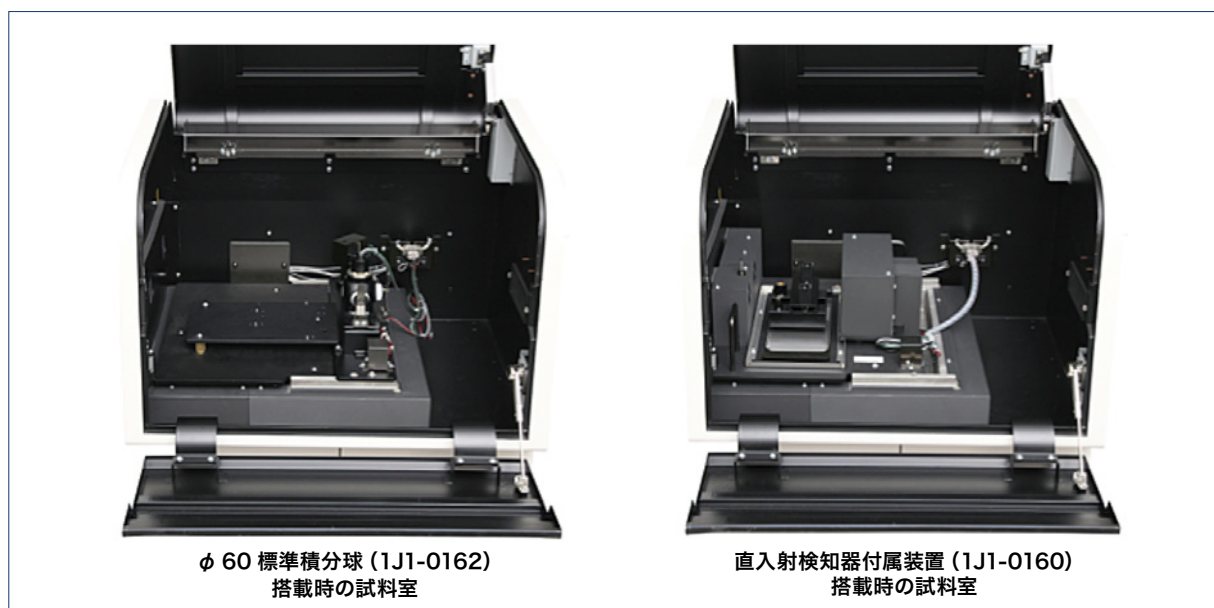


図3 検知器選択例

3. UH4150AD形による高Absのアプリケーション

3-1. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ の測定事例

一連の濃度系列の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を、UH4150AD 形により測定し、得られる吸光度の直線性を確認した。図 4 に $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液の吸収スペクトル、図 5 に波長 510 nm における吸光度と濃度の関係を示す。その結果、吸光度と濃度の関係は、吸光度 8 まで良好な直線性 ($R^2=0.999$) を示すことが確認された。

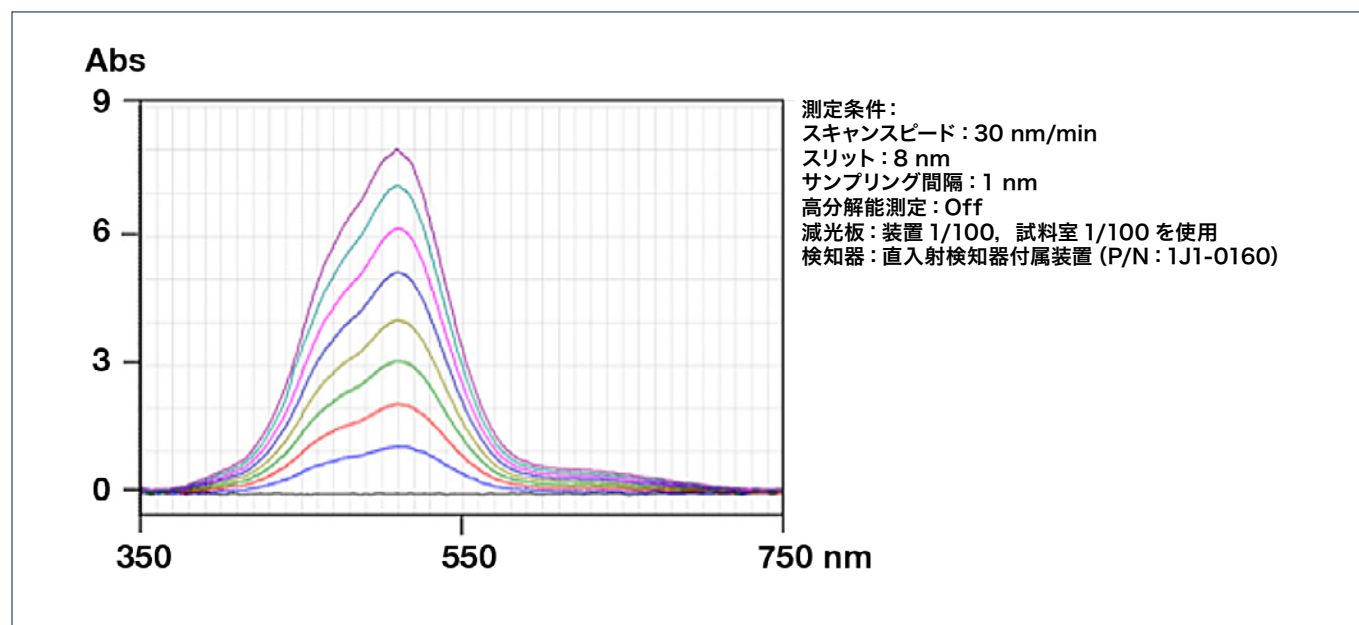


図 4 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 吸収スペクトル

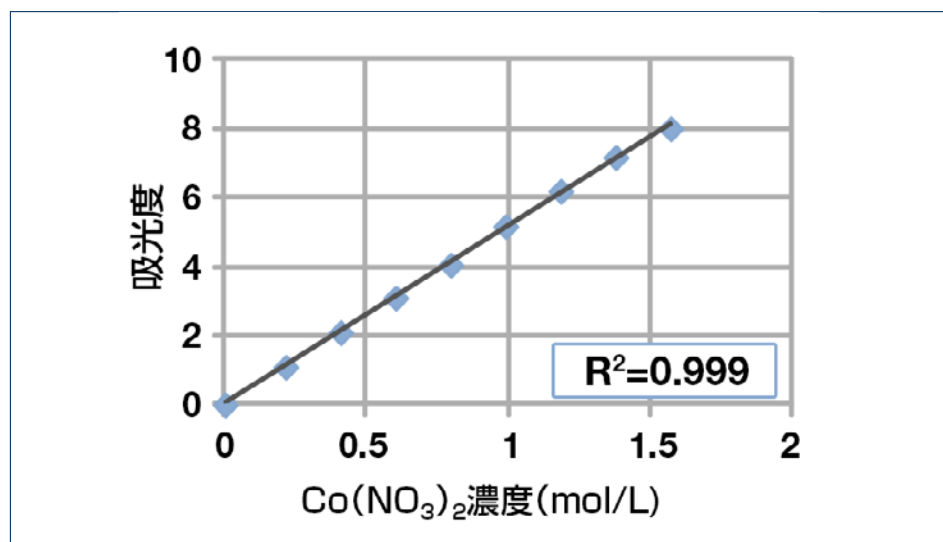


図 5 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液の検量線 (波長 510 nm)

3-2. フィルターの測定事例

吸光度の異なる3枚のフィルターの吸収スペクトルを測定した後、3枚重ねて測定し得られた吸収スペクトルと単独で測定した吸光度の和のスペクトルを比較した。図6にフィルターの吸収スペクトルを示す。得られたスペクトルは計算値と非常に良く一致している。

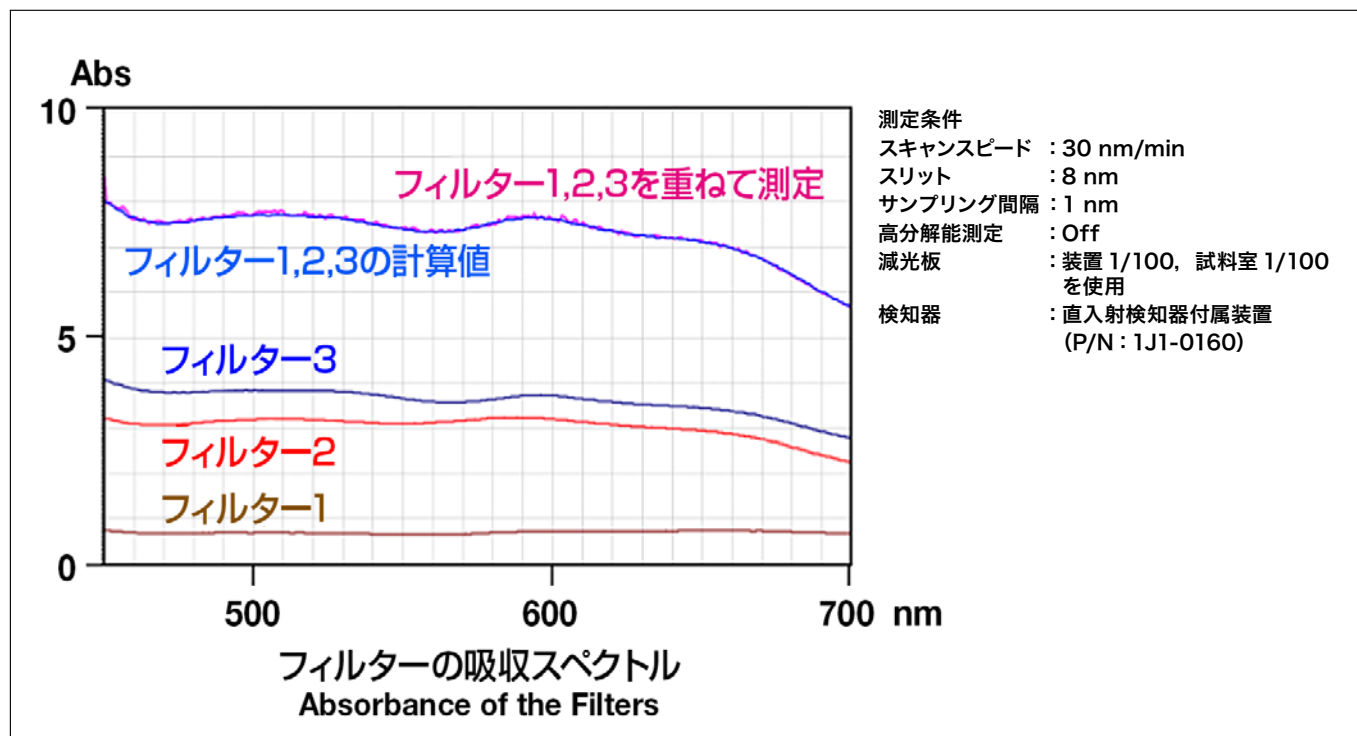


図6 フィルターの吸収スペクトル

4. おわりに

紫外可視近赤外分光光度計 UH4150AD 形は高吸光度測定, 超低透過率測定に特化したモデルである。バンドパスフィルターやノッチフィルターなどの光学薄膜の評価や品質管理において, より信頼性の高い測定が行えるものと考ええる。

参考文献

1) 和久井隆行, 白崎俊浩, 「紫外可視分光光度計」, 計測技術, 10月号別冊号, 分析機器・装置とその手法, 46, 日本工業出版(2007)。

著者紹介

岩谷 有香, 和久井 隆行

(株) 日立ハイテクサイエンス 光学設計部

Chromaster 5280[®] オートサンプラ, および 6310 カラムオープンの紹介

Introduction to Chromaster 5280 Autosampler and 6310 Column oven

清水 克敏^{*1}, 原田 裕至^{*2}, 森崎 敦己^{*2}, 裴 敏伶^{*2}, 富岡 勝^{*2}

1. はじめに

今回, Chromaster シリーズの新たなモジュールとして, 5280 オートサンプラおよび 6310 カラムオープンをラインアップした。

5280 オートサンプラはダイレクトインジェクション方式を採用し, 耐圧 60 MPa に対応している。ダイレクトインジェクション方式は微量の試料をロスなく注入することができる。また, 耐圧 60 MPa に対応することにより粒子径 2.0 μm 以下のカラムやコアシェルカラムの使用も可能であり, 従来の HPLC 分析だけではなく分離性能の向上や分析時間の短縮も実現する。

6310 カラムオープンは ChromasterUltra Rs でラインアップしていたカラムオープンを Chromaster システムで制御可能とした。従来の 5310 カラムオープンと比較し, 温度制御範囲の拡大や加熱・冷却能力の向上によりさまざまなアプリケーションに対応することが可能となった。



図1 Chromaster 装置外観 (6310 カラムオープンを含む)

2. 5280オートサンプラの特長

- (1) 微量試料への対応とキャリーオーバーの減少
サンプリングニードルが分析流路に組み込まれるダイレクトインジェクション方式の採用により、吸引したサンプルを無駄なく（サンプルロス無し）注入できるため、微量サンプルの測定に威力を発揮する。
- (2) 再現性の向上による高精度な分析の実現
サンプル注入のタイミングを送液系動作と同期させることにより、ピーク保持時間の高い再現性を実現し、信頼性の高い分析結果を得ることができる。
- (3) 高耐圧
耐圧を 60 MPa まで向上した。カラムの選択を広げ、幅広い分析アプリケーションに対応できる。
- (4) L-2200 オートサンプラとのメソッド条件の互換性
旧装置の L-2200 オートサンプラと同様の流路構造であるため、L-2200 の分析条件からの移行性が高い。

3. 6310カラムオープンの特長

- (1) 幅広い温度制御範囲
ペルチェによる温度制御方式の採用により昇温だけでなく冷却機能も標準装備している。[室温 - 15℃] ～ [室温 + 75℃] までの幅広い温度制御が可能である（温度設定範囲は 4 ～ 90℃）。
- (2) 高い温度制御精度
全温度制御範囲で ± 0.1℃ 以内の温度制御精度を実現した。
- (3) 加熱・冷却能力の向上
加熱・冷却能力を大幅に向上させ、システムの立ち上げ時間を短縮する。室温から 40℃ までの昇温時間は 4 分である。
- (4) プレヒートによるデータ再現性の向上
低容量プレヒートの搭載により、環境温度が変化しても安定したピークリテンションタイムが得られるのに加え、ピークの拡散につながるインターナルボリュームを極力減らすことができる（プレヒート部容量：1 μL）。
- (5) 廃液タンク
6310 カラムオープン下部にシステムから排出された廃液を貯留する廃液タンク（容量 3 L）を設置することができる。
- (6) MEM カラムフィティング（オプション）
日立独自の MEM（Moment-Enhancing Mechanism）により、手締めによる 140 MPa の耐圧性能とインターナルボリュームの発生を抑制した。

4. アプリケーションの紹介

2014 年 2 月に施行された第十六改正日本薬局方第二追補では、D-マンニトールの試験項目が改訂となり HPLC による分析が追加された。D-マンニトールの純度試験(4) 類縁物質および定量法では、長さ 300 mm のカラムを用いて 85 °C で分析するため、広いカラム収容スペースと高温でも安定した温度制御が必要となる。5280 オートサンプラおよび 6310 カラムオープンを用いたシステム構成で、第十六改正日本薬局方第二追補の定量法条件に従い D-マンニトールを分析した結果について紹介する。

D-マンニトール定量法 システム適合性の確認

標準溶液：D-マンニトール 0.5 g を純水で溶かし全量 10 mL に定容する (5 %)。

システム適合性試験用溶液(1)：D-マンニトール 0.25 g および D-ソルビトール 0.25 g を純水に溶かし全量 10 mL に定容する (各 2.5 %)。

システム適合性試験用溶液(2)：マルチトール 0.5 g およびイソマルト 0.5 g を純水に溶かし全量 100 mL に定容する (各 0.5 %)。
この溶液 2 mL に純水を加え全量 10 mL に定容する (各 0.1 %)。

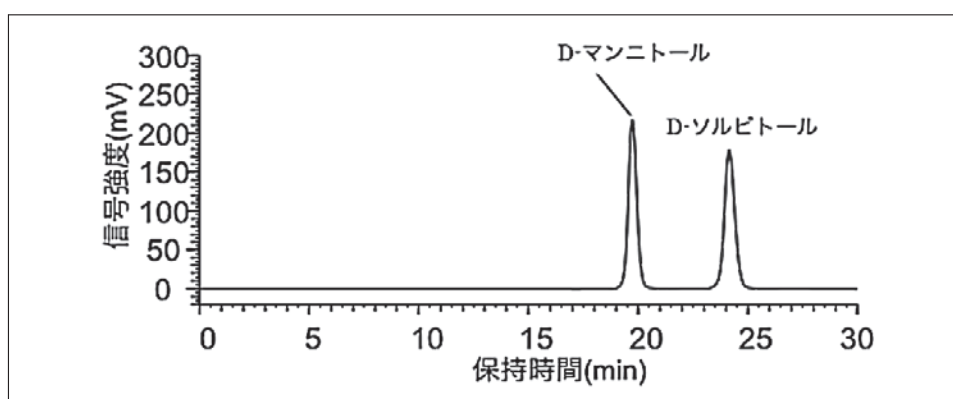


図 2 システム適合性試験用溶液(1) のクロマトグラム

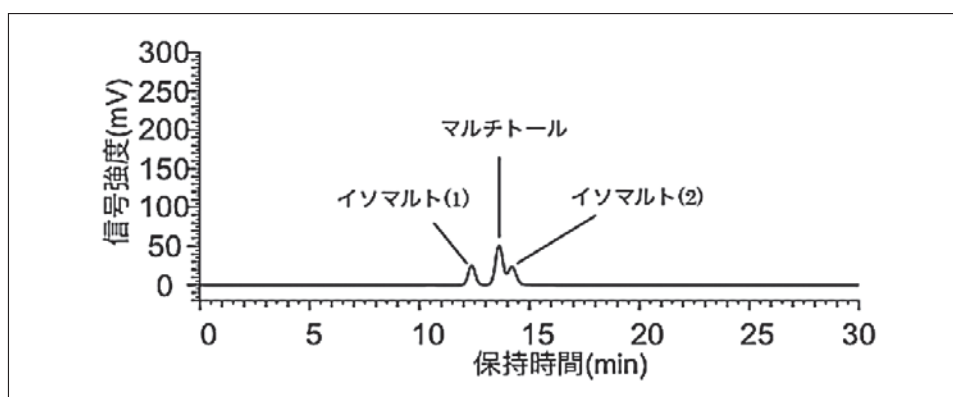


図 3 システム適合性試験用溶液(2) のクロマトグラム

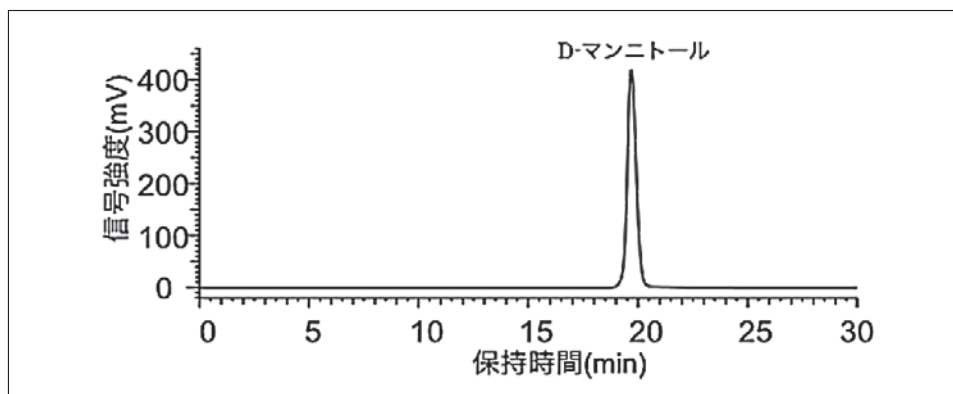


図 4 標準溶液のクロマトグラム

測定条件

移動相 : H₂O
流量 : 0.5 mL/min
カラム : CARBOsep COREGEL-87C 7.8 mmI.D. × 300 mmL
(Transgenomic 社製)
カラム温度 : 85℃
検出 : RI
注入量 : 20 µL

表 1 D-マンニトール定量法 システム適合性試験結果

項目		規定値	結果
システムの性能 (相対保持時間) (図 2, 図 3)	D-マンニトール-イソマルト (1)	約 0.6	0.63
	D-マンニトール-マルチトール	約 0.69	0.69
	D-マンニトール-イソマルト (2)	約 0.73	0.73
	D-マンニトール- D-ソルビトール	約 1.2	1.23
システムの性能 (分離度) (図 1)	D-マンニトール- D-ソルビトール	2.0 以上	5.74
システムの再現性 (図 4)	D-マンニトール ピーク面積値の相対標準偏差 (n=6) (%)	1.0 以下	0.21

表1に D-マンニトール定量法のシステム適合性試験結果を示す。いずれの項目でも規定値を満たす結果が得られた。

5. まとめ

Chromaster シリーズの新モジュールとして 5280 オートサンプラおよび 6310 カラムオープンの特長を紹介した。今後も 5280 オートサンプラ, 6310 カラムオープンを用いた新規アプリケーションの対応を図る予定である。

参考文献

1) 第十七改正日本薬局方, 日本公定書協会(2016)。

著者紹介

*¹ 清水 克敏

(株) 日立ハイテクサイエンス 応用技術部

*² 原田 裕至, 森崎 敦己, 裴 敏伶, 富岡 勝

(株) 日立ハイテクサイエンス 光学設計部

平沼自動滴定装置COM-1700A

Hiranuma Automatic Titrator COM-1700A

上妻 勇生

1. はじめに

滴定は容量分析法に分類される古典的測定法であるが、実用的な定量方法として品質管理分析および研究開発に広く利用されている。

滴定は、一般に指示薬を用いた目視により終点を検出するが、測定者による個人誤差を伴うことが多い。一方、自動滴定装置では電気化学センサを用いた終点検出と高精度な電動ビュレットを用いて測定を行うため、個人誤差のない高精度な測定が可能である。

平沼自動滴定装置 COM-1700A (図1) は、好評だった前モデル COM-1700 の機能を継承しつつ、ユーザーからのニーズを反映したモデルであり、新たに滴定液の温度表示機能と滴定液温のリアルタイム表示機能が追加されている。

本稿では、新たに追加された機能を中心に COM-1700A を紹介する。



図1 平沼自動滴定装置 COM-1700A

2. 追加機能の紹介

2-1 滴定液の温度表示

オプションの滴定液温度測定センサをシリンジとビュレットチップ間の流路に接続することにより、滴定液の温度測定が可能になった(図2)。その滴定液温は結果の計算に使用可能であり、温度変化によって体積が変わりやすい滴定液の濃度補正に応用できるようになった(別途測定ユニットの改造が必要)。

例えば過塩素酸-酢酸標準液は溶媒に酢酸を使用しており、水を溶媒にした滴定液と比べて温度変化に伴う体積変化が大きい。市販の滴定液を使用する場合、表記されているファクターは20℃時の値であるため、従来は20℃に保った環境で滴定を行うか、滴定液温が変動するたびにファクターを測定する必要があった。しかし、滴定液温度測定センサを使用すれば、自動でファクターの補正を行えるので、上記のような煩わしい操作が不要になる。

本機能の使用例として、フタル酸水素カリウムの純度の測定例を紹介する。本測定には0.1mol/L 過塩素酸-酢酸標準液(20℃時のファクター=1.004)を使用し、同日の午前と午後に測定を実施した。測定結果を表1に、滴定曲線例を図3に示す。この時間差によって滴定液温に約3℃の差が生じた。ファクター補正を行わない場合は、この温度差によって測定値に約0.3%の差が生じることがわかる。一方、ファクター補正を行うことにより、両測定値にほとんど差がなくなることを確認した。なお、ファクターの補正には以下の計算式を使用した。

F : 試料滴定時の力価(補正後)

F₀ : 表記されている力価(1.004)

$$F = F_0 / 1 + \alpha (t - t_0)$$

α : 滴定液の対膨張係数(酢酸 = 1.07×10^{-3})

T : 滴定時の温度

t₀ : 力価標定時の温度(20℃)



図2 滴定液温度測定センサ 組み合わせ図

表1 測定結果

測定 時間帯	測定 No.	滴定液温 (°C)	試料量 (g)	滴定値 (mL)	純度 (%)	平均値 (%)	温度補正を しなかった場合 の結果 (%)
AM	ブランク	25.0	-	0.005	-	-	
	1	24.9	0.2963	14.486	99.685		
	2	25.0	0.2943	14.417	99.873	99.82	100.36
	3	25.3	0.2984	14.626	99.897		
PM	ブランク	28.2	-	0.005	-	-	
	1	28.0	0.2946	14.477	99.868		
	2	28.1	0.2971	14.598	99.845	99.81	100.68
	3	28.3	0.2970	14.577	99.714		

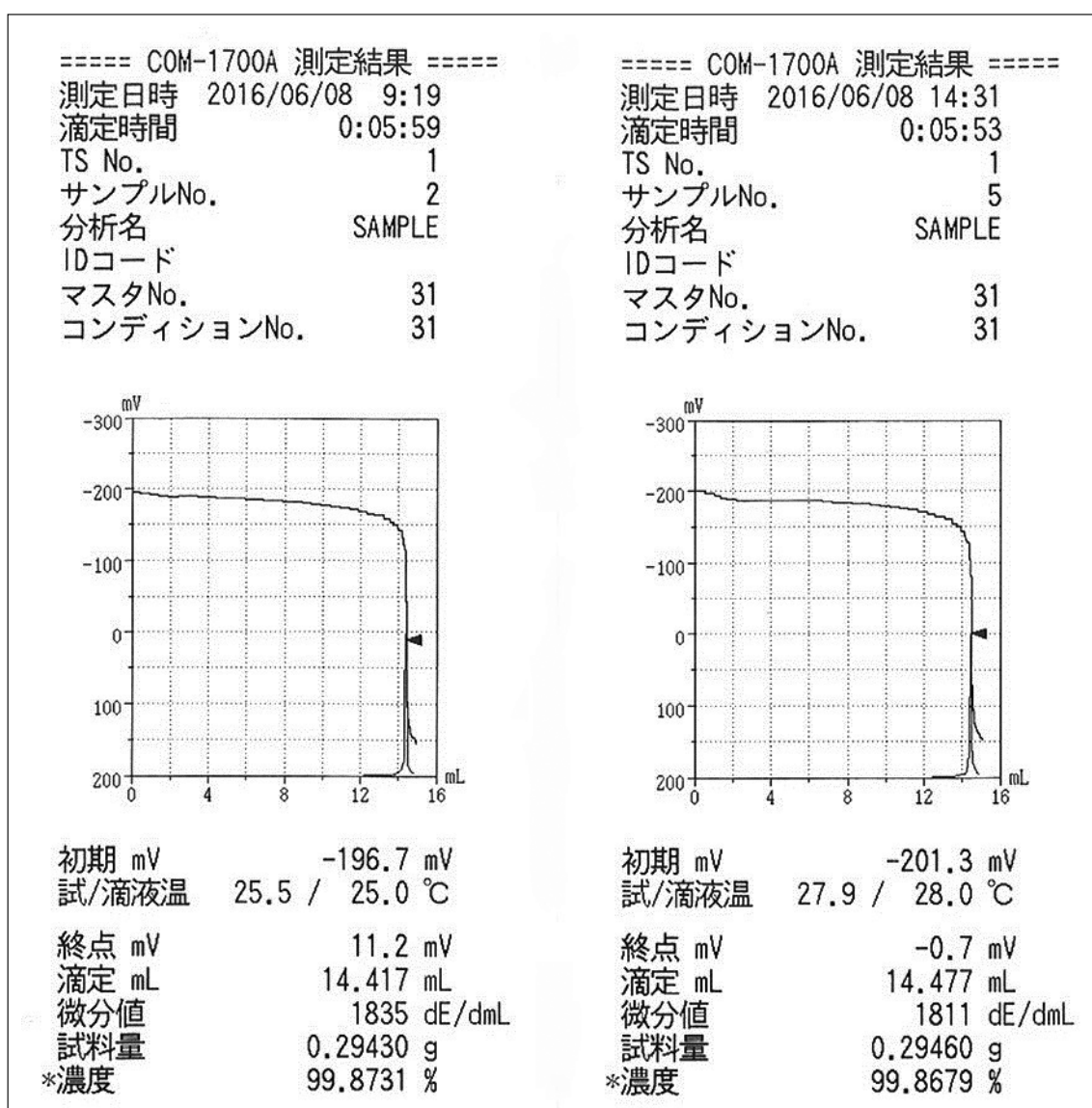


図3 滴定曲線印字例
 (左が滴定液温 25°C, 右が滴定液温 28°C)

2-2 滴定中液温のリアルタイム表示

オプションのサーミスタ電極 (TE-403) を滴定セルに浸漬することにより、滴定中の滴定セル内の液温をリアルタイムに表示する機能が追加された (図 4)。本機能は以下のような滴定時に有用である。

- ・JIS K 2605 石油製品—臭素価試験方法 (0~5℃に冷却)
- ・JIS K 8528 しゅう酸ナトリウムの純度試験 (25~35℃で過マンガン酸カリウム添加後、55~60℃に加温)
- ・その他、化学反応 (中和熱など) により、温度が上昇しやすい滴定の温度把握など

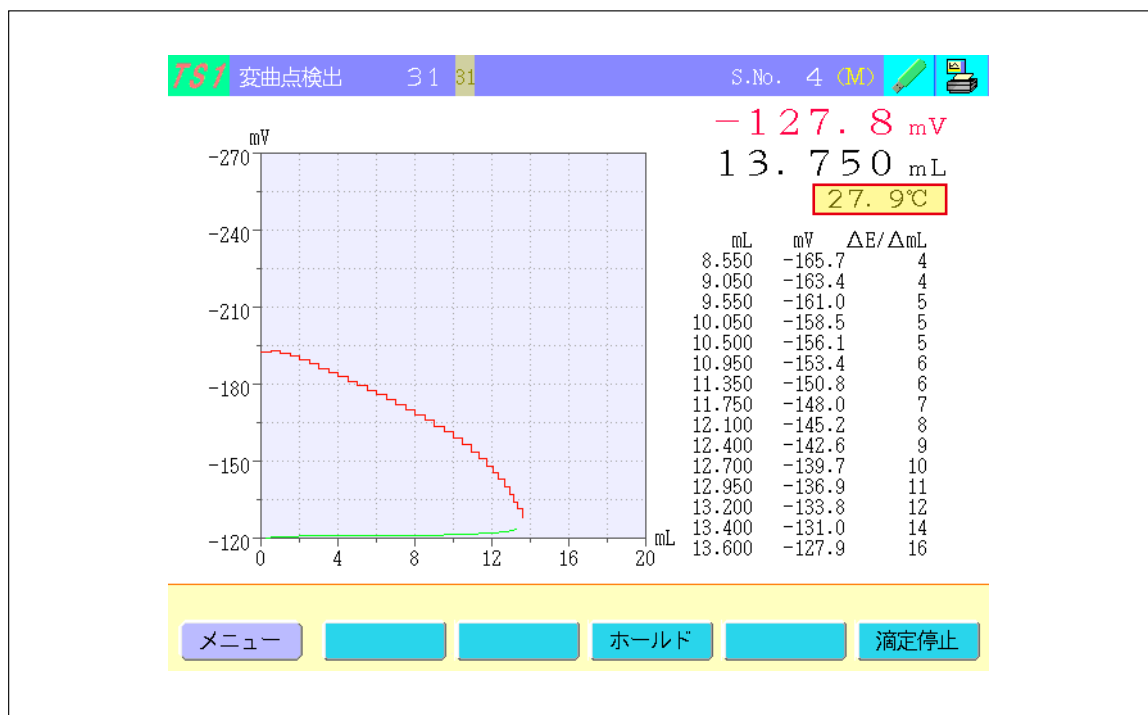


図4 滴定画面

3. おわりに

本稿で紹介した COM-1700A は温度変化による影響が大きい滴定に好適である。他の機能や操作性に関しては、大変好評であった前モデルの COM-1700 からそのまま継承しているため、その他の分野にも使用可能なのはもちろんのことである。

なお、COM-1700A は専用コントロールユニットタイプであるが、他のラインナップとして、パソコンユニットタイプである COM-1750 や自動サイクラなども取り揃えている。

また、操作ユニットには3台までユニットの増設 (水分増設ユニットも含む) が可能であり、最大4種類の同時測定が可能である。さまざまな滴定の自動化に対応可能な COM-1700A が、これまで以上に多くの分野で活用されることを期待している。

著者紹介

上妻 勇生

平沼産業株式会社 設計部 研究室

カールフィッシャー電量滴定～一室電解法の紹介

Introduction of Karl Fischer coulometric titrator without diaphragm cell

北中 宏司

1. はじめに

カールフィッシャー（以下、KF）電量滴定法を用いた水分測定法は、微量水分（ μg オーダー）の正確な測定を可能とする次の特長を備えている。

- ① KF 反応は水に高選択的な反応であり、副反応が無ければ水のみを高精度に測定することができる。
- ② 電量滴定では目的成分の電解に要した電気量を測定することにより、電解された物質の量を測定する絶対定量法であり、標準液を必ずしも必要としない。
- ③ 測定が容易な 1 mA の電解電流を 1 秒間流した時の電気量は 1 mC となり、水 93.4 ng に相当することから高感度な測定が実現できる。

以上の理由により KF 電量滴定は、液体試料、固体試料および気体試料などの品質管理分析の分野で広く使用されている。

KF 電量滴定法には、その電解セルの構造において二室電解法と一室電解法の 2 つの測定法がある。現在は日本薬局方などの公定法において一室電解法に関する言及がされていないため二室電解法が主流となっている。しかし、一室電解法は対極液が不要になることによるランニングコストの低減、シンプルなセル構造によるメンテナンス性の向上など、数々の特長を有している。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、平沼微量水分測定装置 AQ-2200AF（図 1）を用いた一室電解法による水分測定を紹介する。

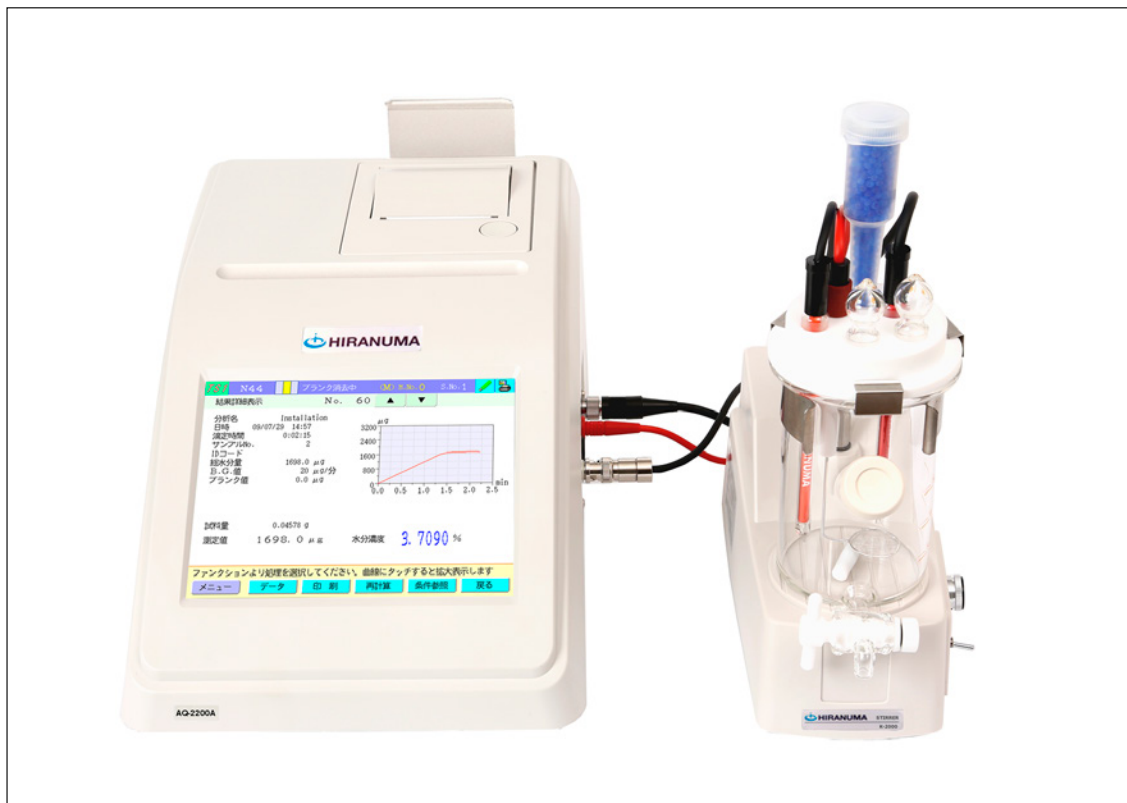
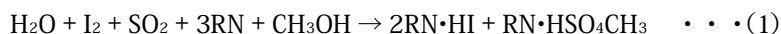


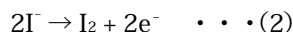
図1 平沼微量水分測定装置 AQ-2200AF

2. 測定原理

KF 電量滴定の測定原理を解説する。KF 滴定は式 (1) に示す KF 反応を基礎とする。



ただし電量滴定では、式 (2) に示すヨウ素は陽極酸化によって電気化学的に生成される。



試料に含まれる水分は KF 反応によって消費され、ヨウ素が小過剰となった点を双白金指示電極が検知して滴定終点とする。滴定終点が得られるまでに要した電気分解の電気量から、ファラデーの法則に基づき KF 反応で消費された水分量を得ることができる。

従前より広く用いられてきた二室電解法では、電解陽極と陰極が隔膜で隔てられており、電解陰極で発生する還元生成物などの KF 反応を妨害する物質の拡散を防止している。一室電解法では電解陽極と陰極は同じ電解液中に浸漬されているため、電気分解を後述の制御なしに行うと、電解陰極で生成した KF 反応を妨害する物質が電解液中に拡散することで、測定結果に大きなばらつきを生じてしまうことになる。

一室電解法の電解陰極における妨害成分の生成を抑制するには、電解電流の陰極における電流密度を制御することが効果的である。電流密度は電解電流値と電極の表面積より決まる。電流密度が KF 電量滴定に適した範囲よりも小さいと妨害成分が還元生成され、逆に電流密度が大きくなりすぎると電解電流を必要な値まで上げることができなくなる。

AQ-2200A の一室電解法では電解陰極に表面積の異なる 2 種類の陰極を備えており、電解電流値によって使用する陰極を切り替えている。これはバックグラウンド測定と試料測定で電解電流がおよそ 0.1 ~ 300 mA と幅広く変わることから、いずれの測定状態においても電解陰極における電流密度を適切に保ち、妨害成分の還元生成を抑制するためである (図 2)。

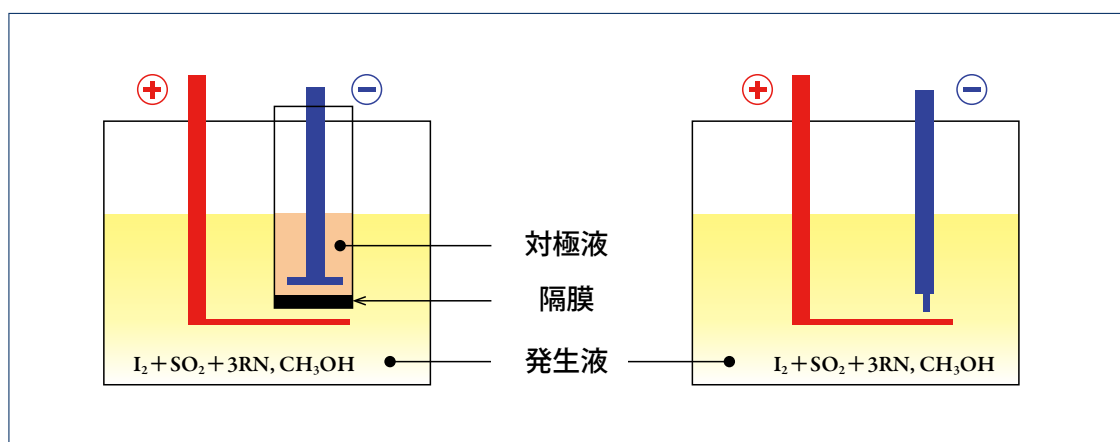


図2 二室電解法（左）と一室電解法（右）の電解電極の概念図

3. 測定事例

二室電解法および一室電解法により、各種サンプルを繰り返し測定回数3回でそれぞれ行った結果を表1に示す。測定条件は以下に示す。

- ① 装置：平沼微量水分測定装置 AQ-2200AF
- ② 測定条件パラメータ：初期条件とし、電解セルの設定のみ適宜変更
- ③ 電解セル：標準（二室）電解セル、一室電解セル（図3）
- ④ 発生液：アクアライト RS-A
- ⑤ 対極液：アクアライト CN（標準電解セルのみ）

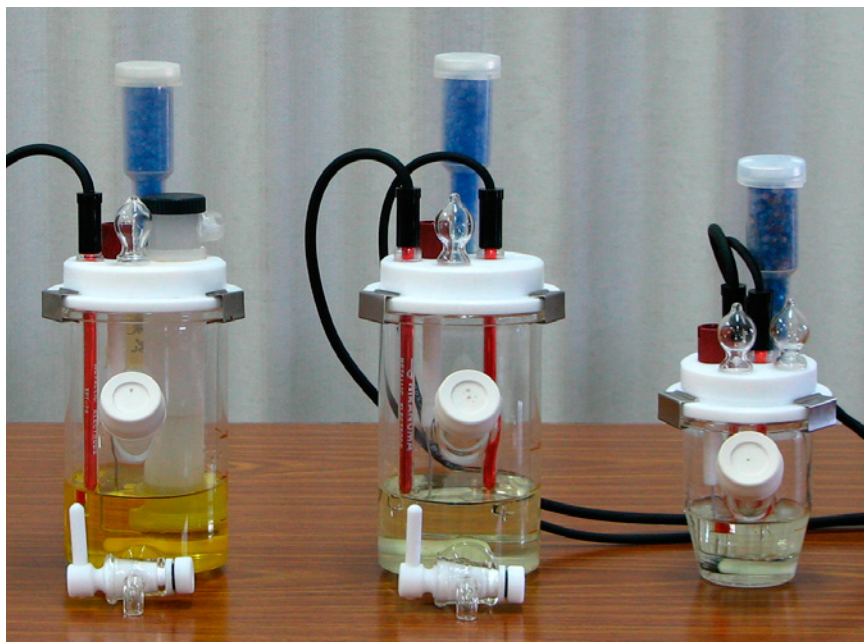


図3 電解セル（左から、標準電解セル、一室電解セル、少容量一室電解セル）

表1 二室電解法および一室電解法による各種サンプルの測定

測定法	試料	二室電解セル				一室電解セル			
		水分量				水分量			
直接法	クロロホルム	30.7	±	0.7	ppm	30.2	±	0.8	ppm
	2-プロパノール	91.7	±	0.6	ppm	90.5	±	0.7	ppm
	トルエン	53.5	±	0.2	ppm	52.7	±	0.5	ppm
	シクロヘキサン	38.0	±	0.7	ppm	37.4	±	0.2	ppm
	アニソール	163.9	±	0.1	ppm	163.3	±	0.5	ppm
	アセトニトリル	99.3	±	2.0	ppm	99.8	±	1.2	ppm
	酢酸エチル	222.8	±	0.1	ppm	223.5	±	0.1	ppm
	酢酸	152.7	±	1.2	ppm	157.1	±	0.8	ppm
	m-クレゾール	1432.4	±	1.8	ppm	1432.2	±	0.8	ppm
	ピリジン	589.3	±	1.3	ppm	594.2	±	0.9	ppm
蒸留法	バイオディーゼル	618.8	±	4.0	ppm	617.0	±	0.9	ppm
	灯油	50.3	±	0.9	ppm	54.4	±	0.9	ppm
気化法	酒石酸ナトリウム二水和物	15.420	±	0.040	%	15.440	±	0.040	%
	オイルシェール	0.690	±	0.007	%	0.693	±	0.014	%

4. 特長

以下に、AQ-2200AF 一室電解法の主な特長を示す。

- ① 二室電解法で測定可能な物質ならば、基本的に一室電解法でも測定可能
(ニトロ化合物は陰極還元により水分を生成し正確な測定が困難といった例外はある)
- ② 各種発生液が使用可能
アクアライト RS-A, GRO-A, RS, RO, および HYDRANAL[®] クーロマット AK (発売元: 林純薬工業(株)) が使用可能。
- ③ ランニングコストの低減
一室電解セル
・ 対極液が不要となる。
少容量一室電解セル
・ 水分測定の頻度が低い場合、発生液の使用量も抑えることができる。
- ④ 使いやすさ
標準セルに比べて一室セルは内部構造がシンプルであることから、洗浄などのメンテナンスが容易である。

5. おわりに

本稿で紹介した AQ-2200AF は、主に ppm 水準のサンプルの水分測定装置として好適であり、化成品や石油、油脂、塗料、医薬品など様々な試料への適用が可能である。なお、AQ-2200AF はスタンドアロンタイプであるが、他のラインナップとして PC 制御タイプの AQ-2250 や、オプションとして気化装置つきサンプルチェンジャなども取り揃えている。多くの特長を有した AQ-2200AF 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。

著者紹介

北中 宏司

平沼産業株式会社 設計部 研究室

MOCON ガスバリア試験装置 水蒸気透過率測定装置 PERMATRAN-W 3/34G, 酸素透過率測定装置 OX-TRAN 2/22 L の紹介

Introduction of MOCON PERMATRAN-W 3/34 G and OX-TRAN 2/22 L

神田 孝重

1. はじめに

包装材料のガスバリア性の重要性は、以前から食品包装、医療包装部門において注目されていた。食品の品質保持のためにさまざまなフィルムが開発され、市場に投入されている。日立ハイテクサイエンスでは、ガスバリア試験装置のパイオニアである米国 MOCON 社製のガスバリア試験装置を 1970 年代より輸入販売してきた。主たるユーザーはフィルム / 包装材メーカーである。現在までに約 900 台を数える国内納入実績があり、その約 60% が酸素透過率、約 40% が水蒸気透過率測定装置である。

また近年、食品包装とは異なるエレクトロニクス分野へのガスバリア試験装置の納入が増加している。本稿では、最新の MOCON 社の水蒸気透過率測定装置、酸素透過率測定装置を紹介する。

2. 水蒸気透過率測定装置「PERMATRAN-W 3/34 G」

前述したようにガスバリア、特に水蒸気透過が重要視される分野はここ数年で一気に広がっている。より正確に言えば、微量の水分子の存在により大きなダメージを受けて寿命が短くなってしまう有機 EL、LCD、太陽電池を保護するためのフィルム・シートのメーカーが、主たるユーザーである。

保護フィルムに求められるガス透過率（ガスバリア性）は、食品包装、エレクトロニクス分野では異なる（表 1）。

表 1 各分野で要求される水蒸気透過率 (WVTR)、酸素透過率 (O₂TR)

測定分野	WVTR g/m ² /day	O ₂ TR cc/m ² /day
食品包装分野	1	1
無機太陽電池バックシート	10 ⁻¹	10 ⁻¹
フレキシブル LCD	10 ⁻²	10 ⁻²

MOCON Georgia Gu セミナー資料 (2015) より抜粋

「PERMATRAN-W」シリーズは、測定レンジが 0.01~100 g/m²/day（マスク時 1,000 g/m²/day）と広範囲で汎用性が高く、現在、水蒸気透過率測定装置の中核を成す装置である（図 1）。全世界でベストセラーとなっており、日本でも約 400 台の納入実績を持ち、ISO 15106-2、JIS K7129B などの規格に適合している。

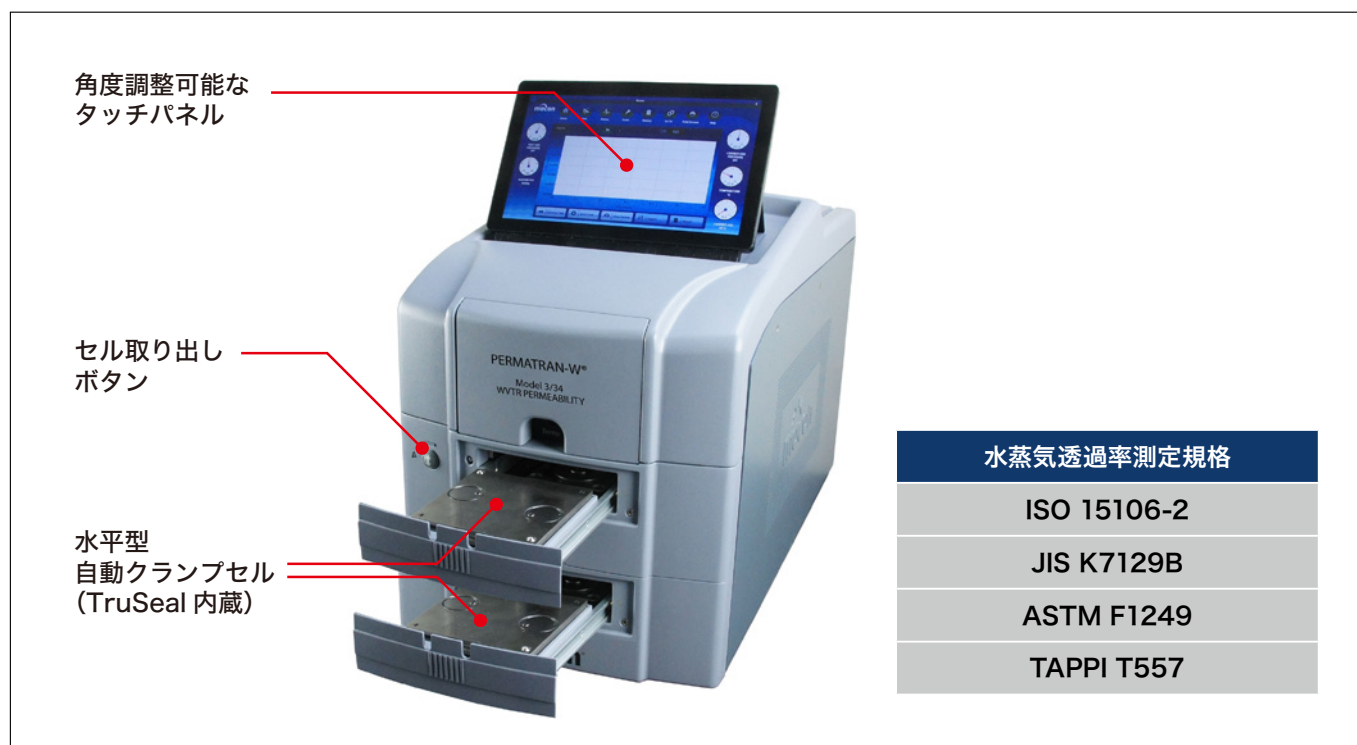


図1 PERMATRAN-W 3/34 G

サンプルセルは新たに水平型自動クランプセルを2つ搭載している。サンプルセッティングは、フィルムをセルブロックに挟み、セルブロックを水平型自動クランプセルにセットし、測定ボタンを押すと測定を開始するので、迅速・簡単に測定でき、かつサンプルセットの個人差が心配なく、測定者の熟練度をそれほど必要としない。さらに2つのサンプルセルは独立してサンプルのセット・交換を行うことができるためスループットが向上することも利点である。測定は、セルブロックの下面に調湿した窒素ガス（湿度は装置本体の内部にある蒸留水タンクを用い、自動的に調節される）を流し、上面にドライ窒素ガスを流すというシステムである。測定時フィルムの両面は、ガス流路を通じて大気とつながっており圧力差がなく、フィルムにストレスがかからない。水蒸気を透過させる駆動力は、フィルムの両面での水蒸気の濃度差のみである。この方式は「等圧法（MOCON 法）」といわれている。この等圧法（MOCON 法）は、測定時にサンプルに圧力差がかからないためフィルムのストレス、ダメージがなく、薄いフィルムなどにも負荷を掛けることなく、信頼性の高い測定値を得ることができる。また成型品や容器など製品の実装状態に近い状態でバリア値を得ることができることが、大きなメリットとされている。

検出器は赤外線センサを用いて窒素ガス中の水蒸気濃度を測定する。PERMATRAN-W は NIST 認証標準フィルムを用いてキャリブレーションテーブルを作成する。サンプルの水蒸気透過率により装置が自動的にキャリブレーションテーブルを選択する「TotalCal 機能」も新たに加わり、簡便性が大きく向上した。また、このような装置では常に問題となるバックグラウンドも、測定中に自動的に測定、差し引きできるようになっている。

3. 酸素透過率測定装置「OX-TRAN 2/22 L」

酸素透過率は従来食料品の品質保持の観点から重要視されてきた。現在も食品包装用バリアフィルム・容器分野は、ガス透過率試験の主たる市場である。近年の傾向としては、食品の長期保存化が可能となるバリア性の高い包装材や、電子レンジ対応包装材、ペットボトルなどの成型品の酸素透過率試験が増えている。

MOCON 社製 酸素透過率測定装置「OX-TRAN」シリーズは独自の自己加湿型クーロメトリックセンサーを採用している。酸素分子のみに反応するため水蒸気が存在する雰囲気でも酸素分子だけを高感度に検出できる。また絶対検出器であるため面倒なキャリブレーションも不要である。日本だけでなく世界各国での納入実績も多く、まさに酸素透過率測定装置の世界標準機とされている。

OX-TRAN 2/22 は、従来から定評を頂いている高感度、高精度に加えて、新機能により操作性、データ再現性を向上させた新型酸素透過率測定装置である。前述の PERMATRAN-W 3/34 G と同様にスタンドアロンタイプでタッチパネルにより直感的な操作を実現している。検出範囲は、0.01~200 cc/m²/day (マスク時 2,000 cc/m²/day) と非常に広く、エレクトロニクス分野から食品・飲料の包装・容器フィルムの測定までさまざまな分野での透過率試験に適応できる機種である。サンプルフィルムのセットも PERMATRAN-W 3/34 G と同様で、フィルムをサンプルブロックに挟み水平型自動クランプセルにセットし、測定ボタンを押すと自動的に測定が始まる。さらにドライ・ウェットの測定条件の切り替えもドレイン流路を設けることにより大幅な迅速化がなされている。

また、MOCON 社ガスバリア試験装置は、アダプタなどのアクセサリを接続することにより、高温測定やさまざまな容器のガスバリア試験に対応することができる(図 2)。



図 2 OX-TRAN 2/22 L 容器測定例

4. NIST認証標準フィルム

MOCON 社は、ガスバリア試験装置用の NIST 認証標準フィルムを製造し提供している。フィルムには 1 枚ずつ公式に保証された水蒸気・酸素の透過率が記載されている。これにより測定結果の信頼性を担保することができる。

※ NIST: National Institute of Standards and Technology 米国国立標準技術研究所

5. おわりに

今後も有機 EL, LCD などのエレクトロニクス分野での保護フィルムや、食品分野では長期保存化、電子レンジ対応の包装材といったニーズが増えるものと思われる。それに合わせて水蒸気バリア性、酸素バリア性は重要度を増し、市場からは高い信頼性のガスバリア試験が求められている。日立ハイテックスサイエンスが提供する MOCON 社製ガスバリア試験装置は、そのニーズに応えられる性能と実績とサポート体制を十分に整えている。

また、サンプル形状はフィルムだけではなく容器などの立体成型品の測定も増えている。測定条件もこれまでとは異なる環境下での測定値が求められるケースが多い。こういった要望に対して日立ハイテックスサイエンスでは各種アダプタやオプションシステムをラインナップし柔軟に対応している。ここに記載した以外にもご要望があれば日立ハイテックスサイエンスにコンタクト頂きたい。

参考文献

- 1) 永井一清, バリア技術, 共立出版 (2014).
- 2) 永井一清, 気体分離・透過膜・バリア膜の最新技術, シーエムシー出版 (2007).
- 3) 技術情報協会編, ディスプレイ用ガスバリア形成技術と測定, 評価法 (2006).
- 4) 大谷新太郎, 「高分子材料におけるガスバリア性評価技術」, 成型加工, プラスチック成型加工学会, Vol.21, No.5 (2009).

※ “PERMATRAN-W”, “OX-TRAN” は米国 MOCON 社の日本またはその他の国における登録商標, または商標です。

著者紹介

神田 孝重

(株) 日立ハイテックスサイエンス 営業本部 分析システム営業部 営業四課

トリプルビーム[®] NX2000

Triple Beam FIB-SEM-Ar(Xe) Combined System

清原 正寛^{*1}, 佐藤 高広^{*2}, 西川 翔太^{*1}

1. はじめに

FIB-SEM 複合装置 (FIB: Focused Ion Beam, SEM: Scanning Electron Microscope) は、透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) などによる解析に用いる薄片試料作製ツールとして広く使用されています。ところが、近年の被解析物の構造の多様化や微細化に伴い、より高い精度での解析が行われるようになりました。その結果、FIB-SEM 複合装置で行う解析試料作製におきましても、高品位な試料の作製を求められるようになりました。その実現に当たりまして、例えば以下に示すような課題の克服が求められています。

- ① 解析試料に求められる厚みが薄くなりました。そのため、エッチング加工を行う際の FIB 照射に起因したダメージ層が無視できなくなりました。この FIB 照射起因のダメージを低減する必要があります。
- ② TEM 等による高分解能な解析が必要な試料の数が増えています。そのため、解析のスループット向上と試料作製を行うオペレータの方の負担を軽減する必要があります。
- ③ 解析試料に求められる厚みの一様性がより高いものになりました。そのため、試料の表面や内部構造や材料分布に起因したカーテン効果による段差を無視することができなくなりました。このカーテン効果の発生を抑制する必要があります。

FIB-SEM 複合装置の担う役割はますます大きくなってきています。日立ハイテックでは、このような課題克服のための技術開発を進めてまいりました。ここでは、その一環として開発してまいりました、トリプルビーム NX2000 (図 1) を用いた上記課題の解決方法をご紹介します。



図1 NX2000 装置外観写真及び主要スペック

2. トリプルビーム[®]

上述 1-①の課題克服として、FIB 加工によるダメージを抑制するため、FIB の加速電圧を下げて仕上げ加工を行うことが一般的になってきています。日立ハイテクのシステムでは、FIB によるエッチング加工と同時に、分解能を損なうことなく露出した断面を SEM 観察できるため、容易に所望箇所にて加工を終了することができます。

また、構造の微細化、分析要求精度の高度化を受けて、さらにダメージ層の少ない高品位試料が求められるようになっていきます。日立ハイテク独自の装置構成であるトリプルビームは、図 2 に示す通り、集束イオンビーム (FIB)、電子ビーム (EB)、アルゴン (Ar) イオンビームが試料表面の一点で交差する構成になっており¹⁾、FIB 加工によって形成されたダメージ層を低加速 Ar イオンビームによるエッチング加工によって取り除くことができます。

トリプルビームは

- ・ Ar イオンビームによる加工を同一装置内で行うことができるため、短時間で実施することができます。また、試料作製に必要な加工の大部分が FIB によって実施されているため、Ar イオンビームによる加工を最小限にすることができます。そのため、Ar イオンビームエッチングでしばしば問題となるカーテン効果の発生を最小限に抑制することも可能です。
- ・ 薄片試料作製では薄片部の湾曲が試料作製の失敗原因となることがあります。ラスターキャンを用いる FIB では、湾曲してしまった試料の追加加工はほぼ不可能です。一方、トリプルビームの Ar イオンビームエッチングでは、比較的大きな径のビームによって、薄片を全体的に加工することができるため、試料に依存せず追加加工を行うことができます。
- ・ Ar イオンビーム加工の状況を SEM で観察することができます。そのため、専用装置でしばしば発生するエッチングの過不足による失敗を、比較的に操作経験の浅いオペレータの方でも回避することができます。

こうした特長により、他の装置にない効果を発揮することができ、上述 1-①および②の課題克服が容易になります。

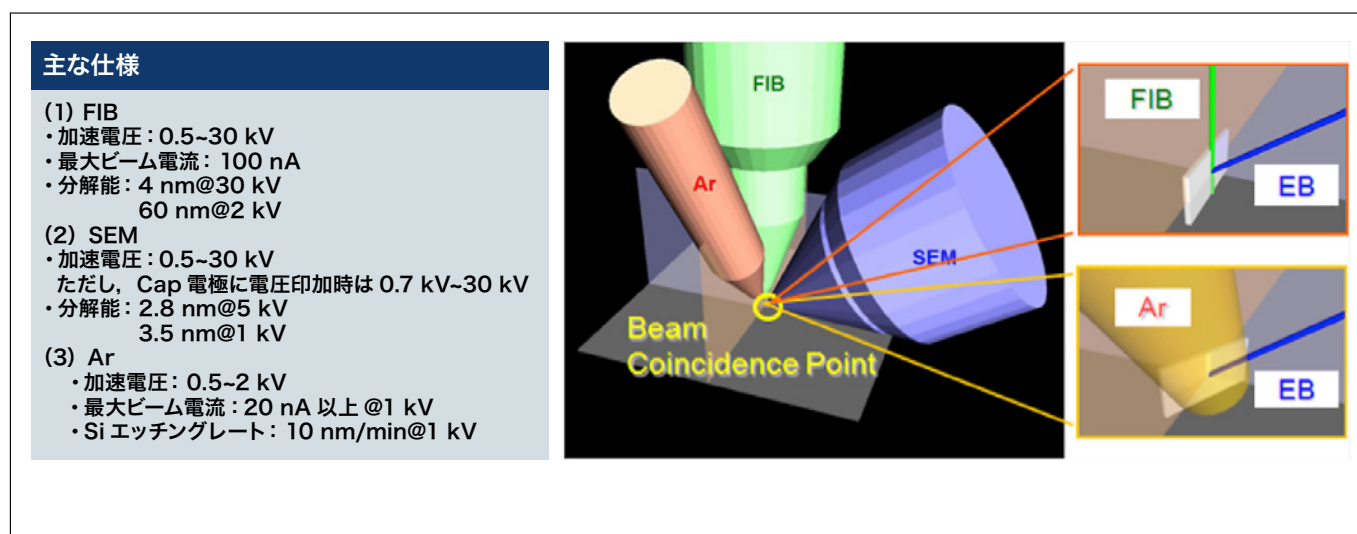


図 2 トリプルビーム基本構成

3. 低加速キセノン (Xe) イオンビーム仕上げによる高品位 TEM 試料作製

NX2000 では、Ar の約 3.2 倍の質量をもつ Xe イオンビームを新たにオプションとしてラインナップいたしました。Xe イオンビームは、Ar イオンビームシステムと同様、加速電圧を 0.5~2.0 kV の範囲で変更することができます。また、供給するイオン源ガスを切り替えることで、同一システムで Xe イオンビームと Ar イオンビームを使い分けることが可能です。

図 3 に試料 (GaN) の試料作製に当たり、Ar イオンビームおよび Xe イオンビームを仕上げ加工に用いた時の TEM 観察像を示します²⁾。Ar イオンビームと同じように、Xe イオンビームを用いた仕上げ加工においても、明瞭な格子像を観察することができました。

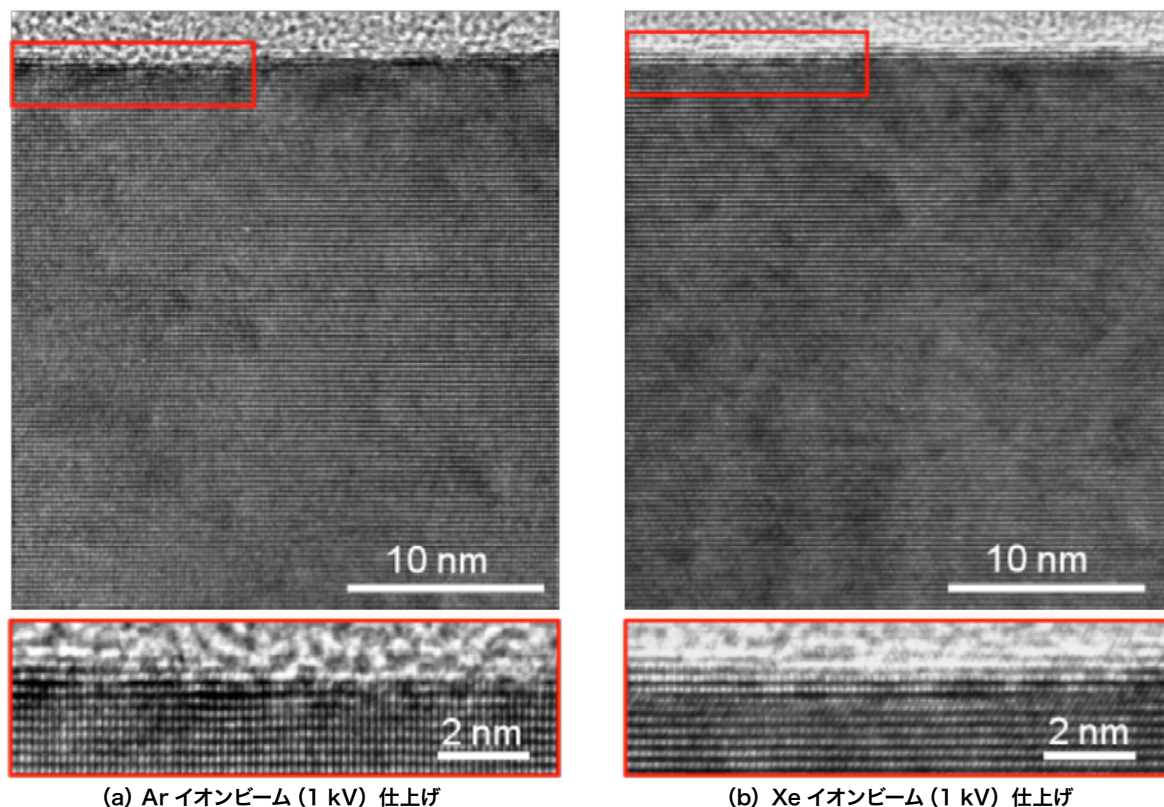


図3 仕上げ加工方法の違いによるTEM観察像比較
試料：GaN単結晶
観察装置：HF-3300，加速電圧：300 kV

4. ACE(Anti-Curtaining Effect) Technology

カーテン効果発生抑制のため、日立ハイテクはこれまでACE Technologyと呼ぶ技術開発を進めてまいりました。その一環として、回転軸付マイクロサンプリング[®]を用いた解析試料の姿勢制御技術などを開発し、その効果を広くご利用いただいております³⁾。しかしながら、近年の最先端高機能デバイスでは、その構造はますます三次元的に複雑化しているため、従来の方法だけでは、カーテン効果の抑制が不十分となってまいりました。そこで、最先端高機能デバイスのような複雑な構造をもつ試料のカーテン効果対策として、新たに『ダブルチルトシステム』を開発いたしましたのでご報告いたします⁴⁾。

ダブルチルトシステムは、通常の電動5軸試料ステージ上に搭載する電動2軸の傾斜機構です。このシステムを搭載することにより、合計7軸の電動試料ステージを実現いたします。各軸は独立した制御が可能となっておりますが、オペレータにはこの複雑な構造を意識することなく操作することができる環境をご用意いたしました。また、ダブルチルトシステムは、オペレータの操作により試料室の真空を破ることなく着脱をすることができます。従いまして、通常の電動5軸試料ステージの装置としてもご使用いただくことができます。

このダブルチルトシステム採用により、TEM試料作製において、リアルタイムにSEM観察をしながら、FIBの入射方向および入射角度を任意に変更することができるようになりました。

図4に本システムを使用した3D NANDフラッシュメモリの試料作製結果比較を示します。3D NANDフラッシュメモリでは、加工断面の広範囲にわたって複数材料構造体が広がっています。そのため、従来の方法では図4(a)のようにカーテン効果の影響が顕著となってしまいます。このような試料に対してダブルチルトシステムを用いますと、FIBの入射方向を変えながらエッチング加工を行うことができます。その結果、図4(b)のようにカーテン効果の影響が大幅に抑制された試料を作製することができます。

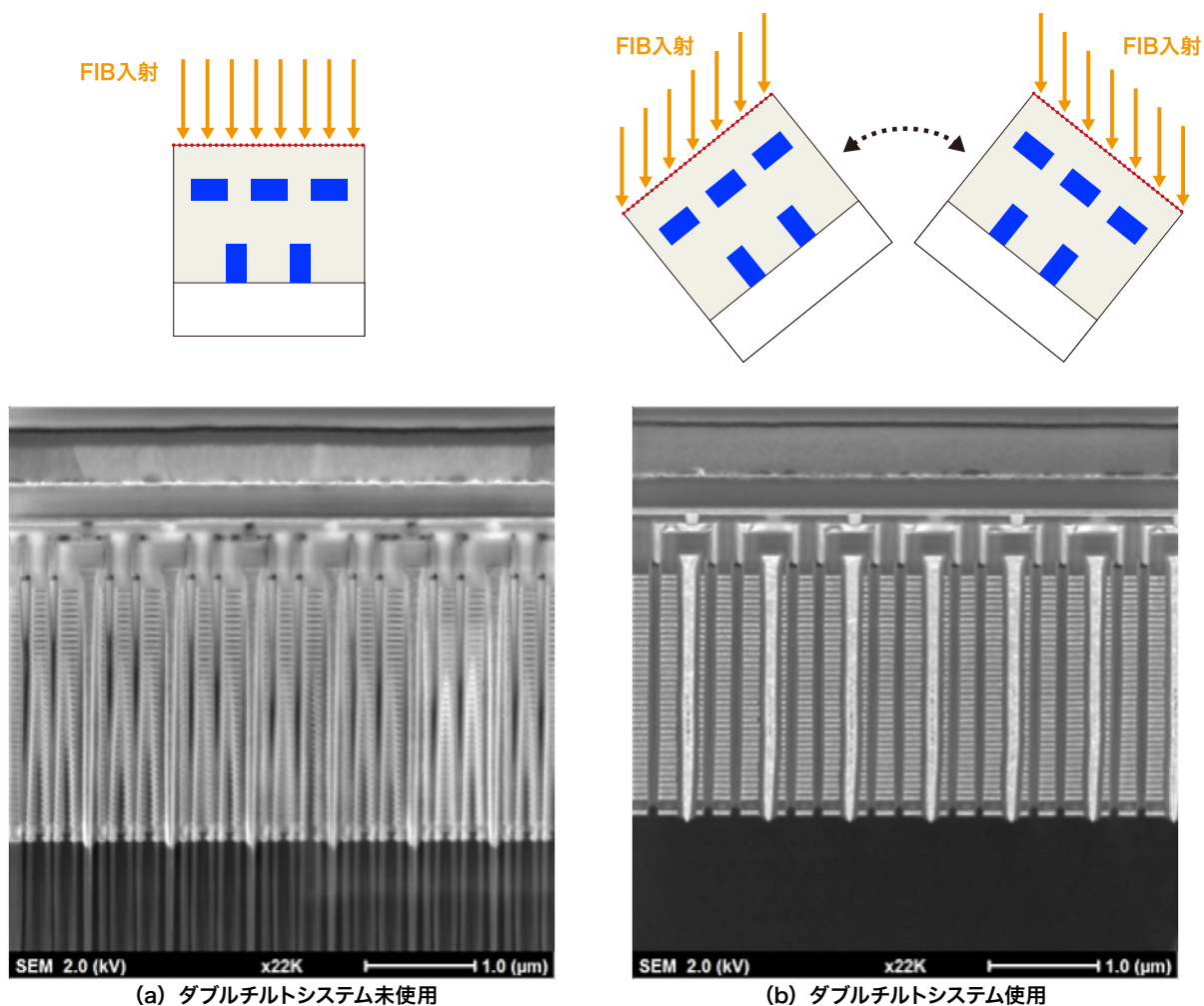


図4 ダブルチルトシステムによるカーテン効果の低減
試料：市販 3D NAND フラッシュメモリ

5. まとめ

日立ハイテク独自技術であるトリプルビームと、NX2000 の新機能である低加速 Xe イオンビームシステム、ダブルチルトシステムを紹介いたしました。

従来のトリプルビーム技術に加えて、ダブルチルトシステムなどの ACE Technology を駆使して低加速 Xe イオンビーム仕上げ加工を行うことにより、高品位な試料を少ない作業時間で多く作製することができるようになりました。

日立ハイテクは、解析のための試料作製に伴う負担を軽減し、より精度の高い解析環境を構築することにより、お客様の開発、品質管理などに貢献してまいります。

注釈

- ・トリプルビーム[®] は(株)日立ハイテクサイエンスの日本国内における登録商標です。(商標登録第 5136729 号)
- ・マイクロサンプリング[®] は(株)日立製作所の日本国内における登録商標です。(商標登録第 4399203 号, 商標登録第 4401176 号)

参考文献

- 1) 高橋春男 他, 日本顕微鏡学会 第 63 回学術講演会 (2007).
- 2) 佐藤高広 他, 日本顕微鏡学会 第 72 回学術講演会 (2016).
- 3) 近藤和茂 他, 第 28 回 LSI テスティングシンポジウム予稿集 (2008).
- 4) 西川翔太 他, 第 34 回ナノテスティングシンポジウム予稿集 (2014).

著者紹介

*¹ 清原 正寛, 西川 翔太

(株) 日立ハイテクサイエンス 設計本部 BT 設計部

*² 佐藤 高広

(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 科学システム製品本部 アプリケーション開発部

先進材料研究とリアルタイム3Dアナリティカル FIB-SEM複合装置“NX9000”

Advanced material research and Real-Time Analytical FIB-SEM ‘NX9000’

山本 洋

1. まえがき

FIB（集束イオンビーム）-SEM（走査型電子顕微鏡）複合装置は、材料の断面観察や TEM（透過電子顕微鏡）やアトムプローブなどの試料作製ツールとして、金属、半導体、複合材料およびソフトマテリアルといった幅広い分野における構造解析に使用されている。近年においては、TEM などによる局所領域解析や試料表面観察による 2D 解析のみでは材料の構造解析を行うためには十分ではなく、材料のメソスケール領域における 3D 解析が必要とされている。

そのため、FIB-SEM による連続断面観察法を用いた 3D 構造解析へのニーズが高まっている。当社では、3D 構造解析へのニーズに応えるため、高性能の FIB-SEM 装置ならびに連続断面観察法として Cut&See 機能を提供している。

本手法では、FIB による等間隔スライス加工と SEM によるその場観察を交互に連続で実施する。これにより、取得された連続 SEM 像をコンピュータによってスライス加工ステップの間隔で重ね合わせて処理することにより、3D 構造を再構築することが可能である。また、この手法は、連続断面 SEM 像を用いるため、TEM 解析では問題となる観察試料厚みの 3D 再構築像分解能への影響はなく、観察対象厚みによらず分解能の高い 3D 解析が可能であるという特徴がある。さらに、SEM 観察と同時に、EDS（エネルギー分散型 X 線分析）や EBSD（電子後方散乱回折）などを組み合わせ、試料の 3D 組成分布や 3D 結晶方位を再構築して解析する手法も活用されている。

しかし、汎用の FIB-SEM は、様々なサイズの試料に対応するために FIB と SEM が斜め（当社の場合、54°）に配置されており、試料断面に対して SEM 観察方向が傾斜している。そのため、連続断面加工時の断面位置シフトや傾斜観察による観察像縦横比の違いなどが生じ、必ずしも試料本来の構造を得られないことがあった。また、装置構造上、SEM 本来の観察性能を犠牲にせざるを得ず、SEM 観察能力を向上させる余地があった。また、従来の FIB と SEM のレイアウトでは、各検出器と試料が最適な位置関係をとれず、その場での連続断面情報取得、いわゆるリアルタイム 3D 解析において様々な制限を生じていた。

当社は、このレイアウトに対する従来の観念を打破し、FIB と SEM を 90°に配置し、鏡筒、試料ステージ、および検出器などの各要素の配置を最適化した直交配置型「リアルタイム 3D アナリティカル FIB-SEM NX9000」を開発し、上記課題の解決に取り組んでいる。

本稿では 3D 解析における本装置の特徴、ならびに半導体デバイスや電池などの材料を用いた解析事例を紹介する。

2. 装置構成

図1に本装置の概観写真を、また、図2に装置内部配置図を示す。

本装置では、新開発の Cold FE-SEM (冷陰極電界放出型走査電子顕微鏡) 搭載 SEM 鏡筒を採用している。さらに FIB 加工断面に対する SEM 観察性能を最大限に生かすために、FIB 鏡筒を SEM の最適 WD (作動距離) 位置 (4mm) に直交に配置されている。その結果、斜め配置型 FIB-SEM に比べて CP (ビーム交点) における SEM 観察像分解能が向上し、試料断面に対して垂直入射によるリアルタイム SEM 観察が可能になった。よって、従来の斜め配置 FIB-SEM において発生した連続断面加工時の断面位置シフトや傾斜観察による観察像縦横比の違いは発生せず、試料の 3D 構造を忠実に再現することができる。

また、高精度のスケール付き小型試料ステージを搭載し、システムドリフトを大幅に低減できる。そのため、高安定かつ高精度の連続 FIB 断面加工と連続 SEM 断面観察が可能になり、Cut&See による高品位の 3D 構造観察が実施できる。そして、試料ホルダを小型化することで、試料搬送直後から低ドリフト状態を実現し、3D 観察におけるスループットを改善した。

さらに、SEM 観察用の電子検出器や EDS, EBSD 各検出器と鏡筒および試料の位置関係を最適化したことにより、CP において多彩な検出系による信号取得が可能になっており、材料の構造のみならず、組成や結晶などの 3D 情報を同時に取得することが可能となっている。



図1 NX9000 装置の概観写真

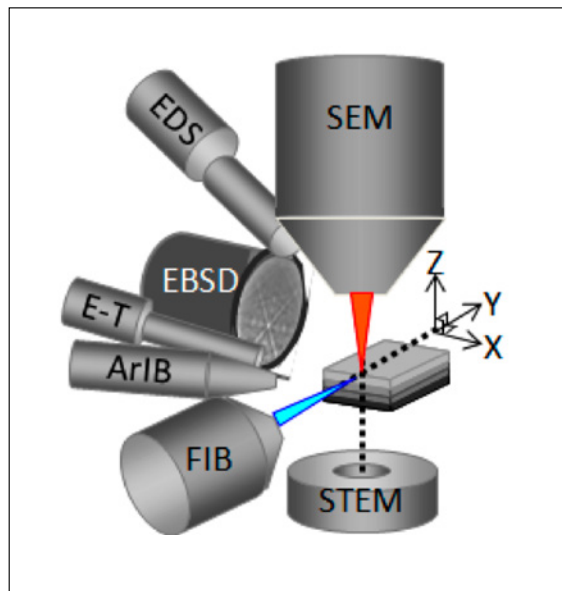


図2 装置内部配置図

3. 本装置の特徴・機能

本装置の主な特徴や機能を以下に紹介する。

3-1. 最適化したリアルタイムSEM観察像

FIBで加工した試料断面に対して、その場で垂直にSEM像を観察することが可能になり、さらなる高分解能、高コントラストが得られるようになっている。また、電子ビームの垂直入射により、観察対象の像の縦横比が改善され、従来機よりも正確な寸法情報が得られるようになっている。

市販 2X NAND フラッシュメモリ試料を用い、従来の斜め配置 FIB-SEM による SEM 断面観察像との比較を行った。その結果を図 3 に示す。同図 (a), (b) は、それぞれ、従来機と本装置で CP 位置において同様のビーム条件で取得した二次電子像である。鏡筒の直交配置により最適配置されている本装置でその場観察した断面像は、正確な像縦横比が得られるとともに、像分解能とコントラストが従来機より向上していることが確認できる。

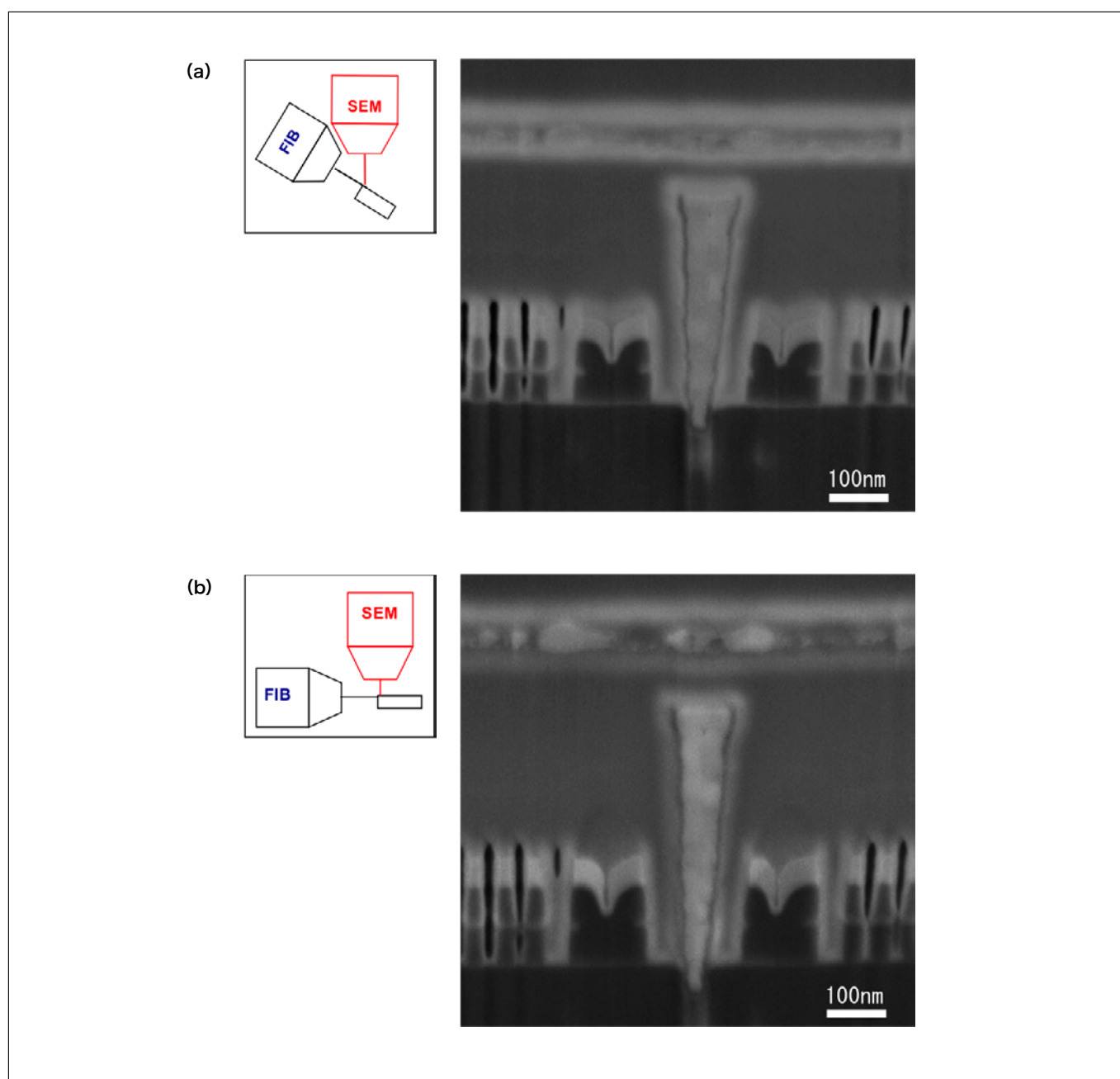


図 3 フラッシュメモリ断面 SEM 観察像
(a) 傾斜観察像
(b) 垂直入射観察像

3-2. 高い自動連続スライシング加工再現性

本装置では、高い加工性能をもつ FIB 鏡筒に加えて、低ドリフト小型試料ステージの採用により、再現性の高いスライス加工ができる。これにより、長時間にわたる nm オーダーでの Cut&See 自動連続操作を安定した状態で実行できる。

図 4 に、市販 2X NAND フラッシュメモリ試料を用いたスライス加工再現性の検証結果を示す。
連続スライス加工のステップを 1nm に設定し、SEM 像を見ながら STI/Si の繰り返し構造を 6 パターン加工した。その後、取得した連続 SEM 像を用いて、YZ 断面の像を再構築し、繰り返しパターンの加工スライス数を測定した。

結果として、1 ピッチ平均 48 スライスで、ばらつき (σ) が 1 スライス以内となっている。この結果から、本装置の連続スライス加工の精度および再現性が非常に高いことが確認できる。

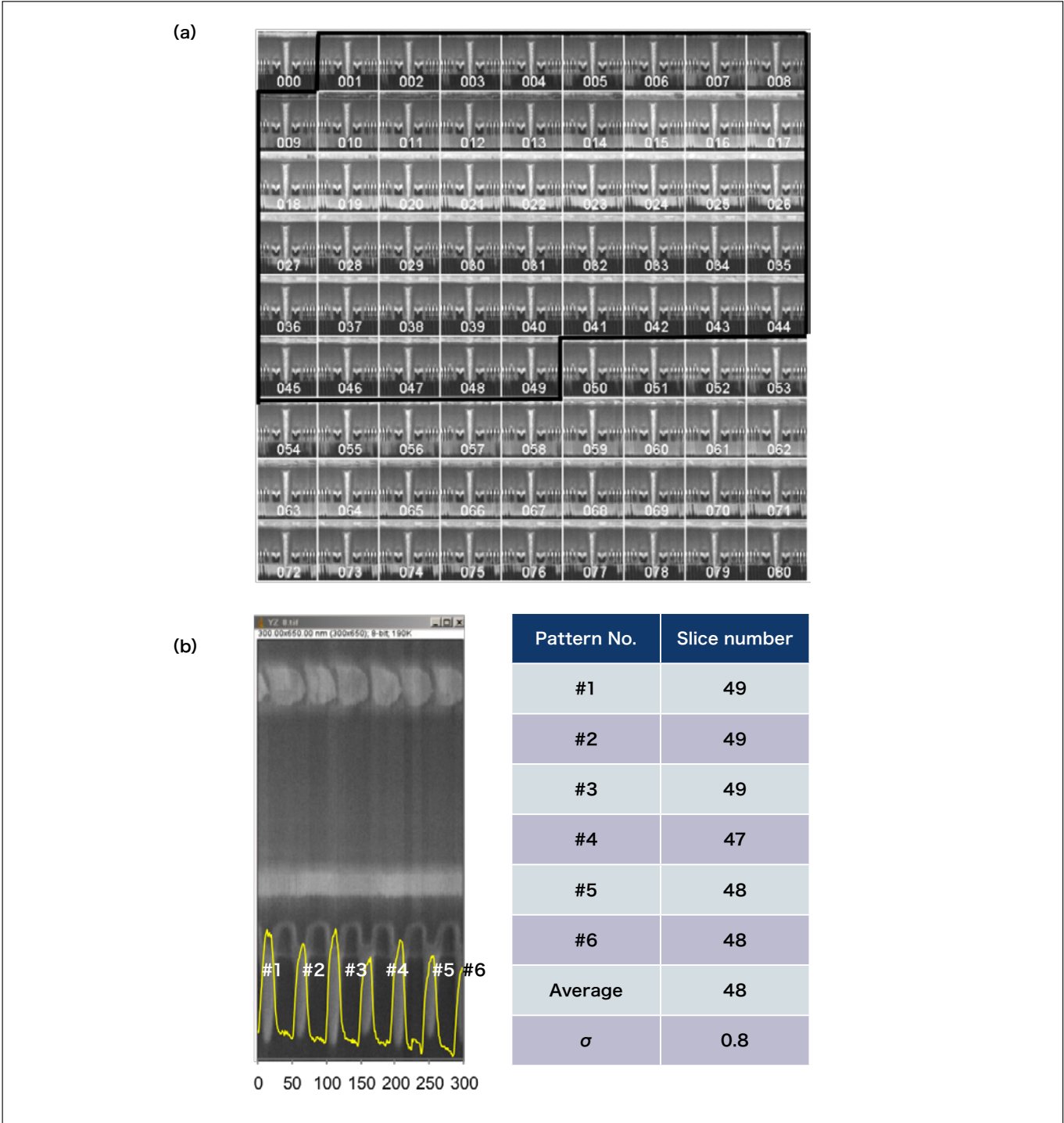


図 4 スライス加工再現性
(a) 連続断面 SEM 観察像
(b) YZ 断面再構築画像および繰り返しパターンの加工スライス数

3-3. 多彩な検出系によるリアルタイム観察

本装置には、試料室内二次電子検出器 (Lower SED)、鏡筒内二次電子検出器 (Upper SED)、鏡筒内反射電子検出器 (BSD) が標準装備されており、これらの検出器によって得られた観察像を同時取得できるようになっている。

図 5 に、Li イオン電池材の各検出器による表面観察像を例として示す。

図 5 (a) (b) (c) はそれぞれ、試料断面の Lower SED 観察像、Upper SED 観察像および BSD 観察像を示している。各検出器で得られる像は、それぞれ特徴を有しており、Lower SED では凹凸を強調した観察像を、Upper SED では表面微細構造や電位などの表面状態を強調した像を、BSD 検出器では、組成情報を強調した像を得ることができる。本装置ではこれらの観察像を同時取得することで、形状、微細構造、組成などの情報を同時に取得することが可能である。

FIB-SEM による 3D 観察では、FIB による断面加工と SEM による断面観察を連続して実施しており、破壊検査であるため、測定時に多くの情報を得ておくことが重要である。図 6 に 3 検出器像同時取得機能を用いた燃料電池電極材の 3 次元観察例を示す。この試料は、YSZ, Ni および空隙 (樹脂包埋) による 3 相の構造を有している。構造解析を行う際には、この 3 相を分離、解析する必要がある。単一の検出器画像のみでは 3 相の分離が困難な場合でも、3 つの検出器の画像を取得しておくことで 3 相を分離することができる。このように特徴の異なる 3 つの検出器画像を同時取得することで、材料が有する情報を取りこぼすことなく、正確な 3 次元構造解析が可能となった。

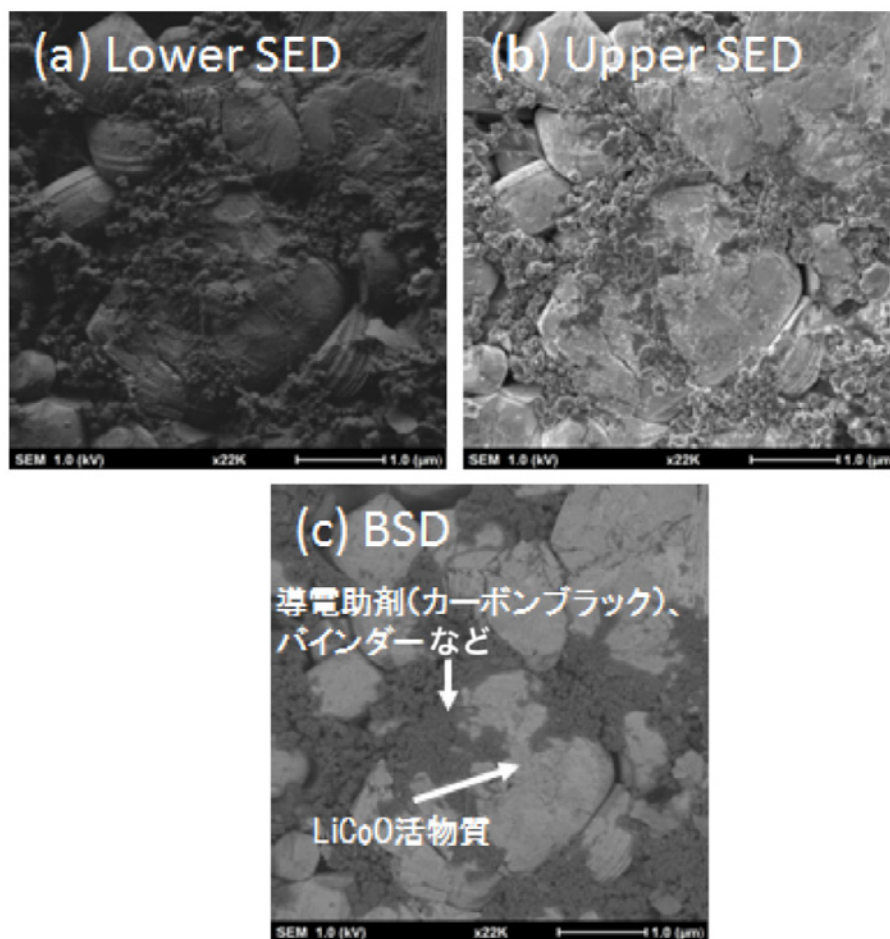


図 5 Li イオン電池材料の表面観察像
(a) Lower SED 観察像
(b) Upper SED 観察像
(c) BSD 観察像

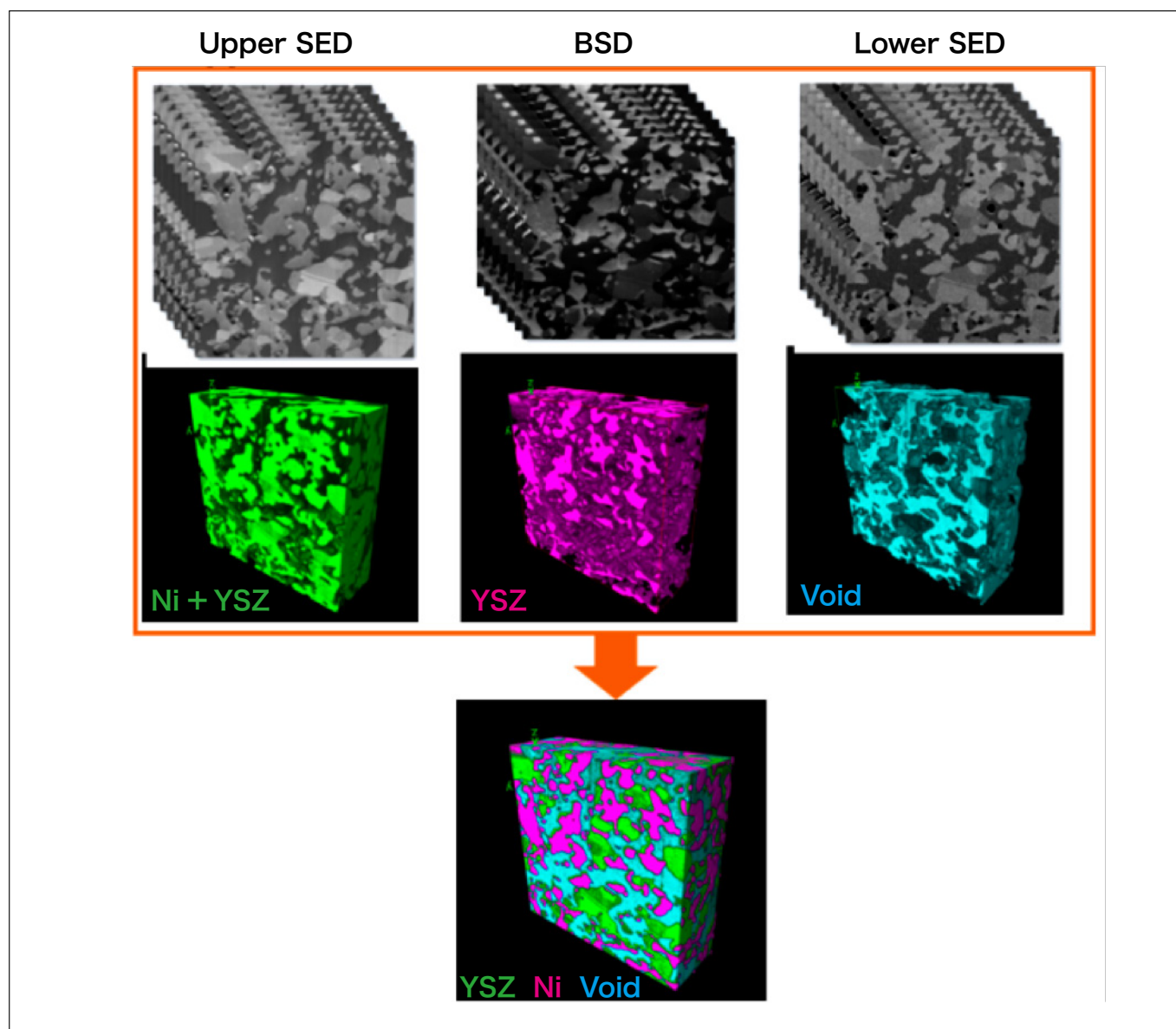


図 6 検出器像同時取得機能を用いた燃料電池電極材の 3D 観察例

3-4. マルチCut&Seeによる広視野高分解能3D構造解析

材料解析を行う場合、対象材料の微細構造を知るためには、高分解能観察が必要とされる。高分解能観察を行う場合には、SEM 観察時に高い倍率での観察が必要となるが、この場合、観察領域が狭くなる。材料や生体試料などのランダム構造を有する構造体では、局所領域の高分解能観察のみならずより広い範囲での観察を行い、周囲との関連性を知ることが重要となる。

しかし、広視野かつ高分解能の観察を行う場合、画像取得時間やデータ容量の増大が課題となる。例えば、分解能 5nm、視野サイズ 100 μ m の画像を同時に得たい場合、データ取得点数つまり取得画像のピクセル数は 20,000 \times 20,000 ピクセルにおよび、1 枚の画像を取得するのに要する時間、データ容量は膨大なものとなる。この課題を解決するために、当社では、広視野高分解能 3D 解析機能として、マルチ Cut&See 機能を開発した。この機能では、連続断面観察実行時に、1 断面から画像取得範囲や位置を任意に設定し、複数の画像を取得することができる。本機能を用いた場合、高倍率観察による高分解能画像を取得するとともに、低倍観察によるその周囲の広視野観察を行うことが可能となる。

図 7 にマルチ Cut&See 機能を用いたマウス脳組織の観察例を示す。この観察例では、1 画像当たりのピクセル数は 1,000 \times 1,000 pixel として、視野サイズ 5 μ m、10 μ m、100 μ m の画像を取得している。これにより、分解能 5nm の画像を得るとともにその周囲 100 μ m までの広い領域の画像を得ている。この場合の総ピクセル数は 1,000 \times 1,000 \times 3 ピクセルである。この手法を用いることで、分解能 5nm、100 μ m 視野の画像を得る場合に比べると、時間、データ容量ともに 1/100 以下に抑えられ、非常に効率の良いデータ収集を行うことができる。

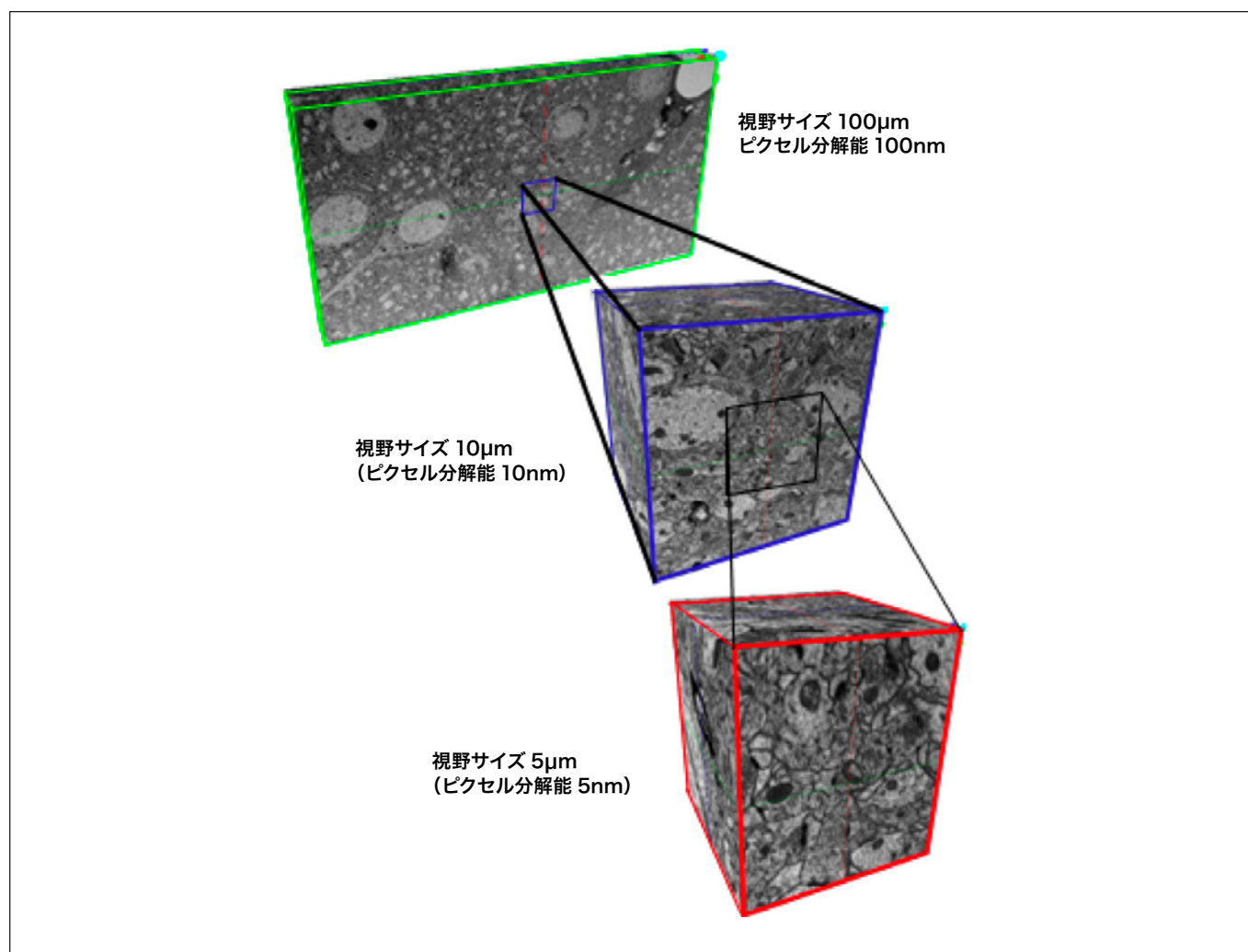


図 7 マルチ Cut&See を用いたマウス脳組織広視野高分解能観察例

3-5. 3D-EDS/3D-EBSD解析

Cut&See と組み合わせて、連続 EDS 元素マッピング (3D-EDS) や連続 EBSD 結晶方位マッピング (3D-EBSD) は、試料ステージを移動せずに自動的に取得できる。安定した構造・組成・結晶方位 3D データが得られ、材料解析において充実した 3D 情報が得られるシステムとなっている。

3D-EDS については、燃料電池電極材料 (Ni-YSZ) の分析事例を示す (図 8)。試料内部の Zr, O, Ni と空隙の各相を EDS マップにより正確な元素分離を行うことができ、それらの 3D 分布を解析することが可能になっている。

3D-EBSD については、金属材料 Ni の解析事例を示す (図 9)。EBSD と FIB と SEM の配置を最適化したことにより、連続断面の加工と測定時に試料ステージを動かす必要がなく、安定した連続結晶方位マップを取得できる。

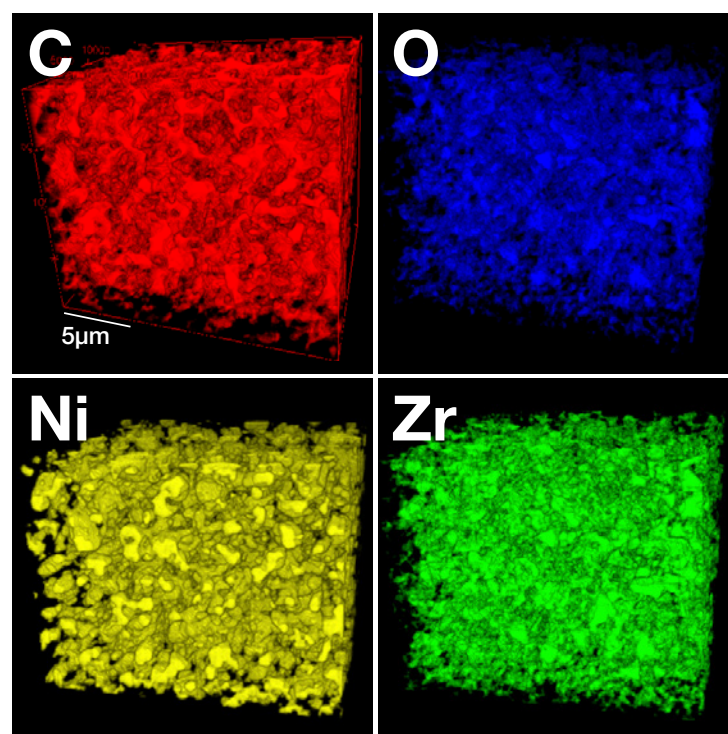


図 8 3D-EDS 解析例
試料：燃料電池電極材 (Ni-YSZ)
マッピング取得間隔：100nm
マッピング枚数：212 枚

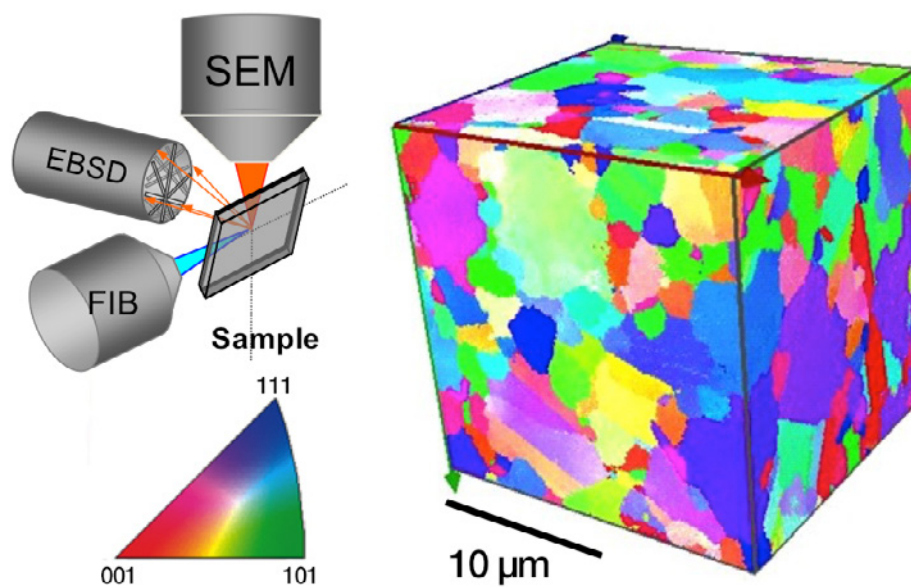


図 9 3D-EBS 解析例
試料：Ni
SEM 加速電圧：20kV
マッピング取得間隔：150nm
マッピング枚数：150 枚

4. まとめ

本稿では、材料のメゾスケール領域における 3D 解析手法として注目されている FIB-SEM による 3D 解析ニーズに応えるために開発したリアルタイム 3D アナリティカル FIB-SEM 装置 NX9000 のその主な機能や特徴を紹介した。

あわせて、Cut&See による材料の 3D 構造解析などに対して、極めて有効な装置であることを実例によって示すとともに、本装置が 3D 構造解析ツールとして広く展開できることを明らかにした。

謝 辞

燃料電池電極試料 (Ni-YSZ) は、東京大学生産技術研究所の鹿園直毅教授よりご提供いただきました。

マウスの脳神経組織試料は、生理学研究所大脳神経回路論研究部門の窪田芳之准教授にご提供いただきました。

心より感謝いたします。

出 典

月刊誌「工業材料」9月号掲載

著者紹介

山本 洋

(株) 日立ハイテクサイエンス BT 設計部

走査型白色干渉顕微鏡“VS1000”シリーズによる 先進材料の表面形状・層断面計測

Measurement of advanced materials surface profile and layer cross-section using coherence scanning interferometer VS1000 series

小野田 有吾

1. はじめに

自動車、半導体、食品、医薬品などの各産業において、近年の先進材料の発展には目を見張るものがある。先進材料の性能および機能を十分に発揮させるためには、材料の特性のみならず表面形状、表面の凹凸、表面粗さやうねりといった、いわゆる表面性状も重要な役割を担っている。従来より、表面状態の把握には線粗さによる評価が一般的に使用されてきており、例えば JIS B 0601 は 1982 年、1994 年、2001 年、2013 年と順次改正され、現在も主流である。

また近年では、線粗さのみでは違いを明確化できないものが存在することが分かってきており、分析メーカー各社で先行していた面粗さに対する評価手法の規格化の動きもあり、2010 年以降、国際規格である三次元表面粗さ ISO 25178 が順次制定され始めている。日本工業規格である JIS B 0681-6 : 2014 は ISO 25178-6 をもとに翻訳されるという背景の中、国内の三次元表面粗さに関する認知度も広がりを見せている。

ISO 25178-6 では、表面形状を計測する手法について大きく次の 3 つに分類されている¹⁾。二次元の輪郭曲線を測定する方法 (line profiling)、三次元の表面凹凸を測定する方法 (areal topography)、面内を積分する方法 (area-integrating) である。そして、三次元の表面凹凸を測定する方法には 14 種類の手法が記載されている。本稿ではそのうちの 1 つの手法である CSI (Coherence Scanning Interferometry) を利用した走査型白色干渉顕微鏡 “VS1000 シリーズ”²⁾ によるサンプルの測定結果および、その結果に関連する ISO パラメータを紹介する。

2. CSI の原理

CSI は垂直走査低コヒーレンス干渉法と呼ばれるその名のとおりに、低コヒーレンス光源を使用して、Z 軸方向に走査したときに得られる干渉縞の強度のピーク位置から表面形状を測定する方法である。CSI 法を利用した VS1000 シリーズの基本光学系を図 1 に示す。低コヒーレンス光源である白色光からの光は、バンドパスフィルタにより特定の波長幅すなわち適切なコヒーレンス長をもった光に制限される。例えば、レーザのようにコヒーレンス長が数メートルと長い光源では干渉縞は容易に観測されるものの、最も干渉信号が強くなるピーク位置の判別が難しくなるという問題があるためコヒーレンス長を調整する必要がある。一方で、コヒーレンス長が短すぎると干渉縞が一瞬しかあらわれず、検出が困難になるため、VS1000 シリーズでは干渉縞を観測でき、かつピーク位置も判別可能なコヒーレンス長の光を使用している。

二光束干渉対物レンズに導入された光はビームスプリッタにより参照面ミラー側と測定試料側の 2 つに分割される。ビームスプリッタと参照面ミラー間の光学距離を保ったまま、ピエゾ機構を用いて二光束干渉対物レンズごと Z 方向に走査させることで、ビームスプリッタと測定試料までの距離を変化させる。そして、ビームスプリッタから参照ミラーまでの光学距離とビームスプリッタから測定試料までの光学距離の差が波長の整数倍となったとき干渉が起きて光は強め合い、逆に、光学距離が波長の半整数倍異なると光は打ち消し合って弱め合う。光路長差がゼロのとき、最大輝度となり、光路長差が大きくなるにつれ、コヒーレンス長に従い干渉信号の強度は小さくなっていく。なお、ピエゾ機構による対物レンズの移動量を d としたとき、ビームスプリッタと測定試料間の光は往復しているため光学距離の変化量は $2d$ となり、ピエゾの移動量である d が $1/4$ 波長変化するごとに明暗の干渉信号がカメラで観測される。カメラで観測された明暗の干渉信号を画素ごとに演算することで高さ情報に変換して表面の凹凸が導き出される。

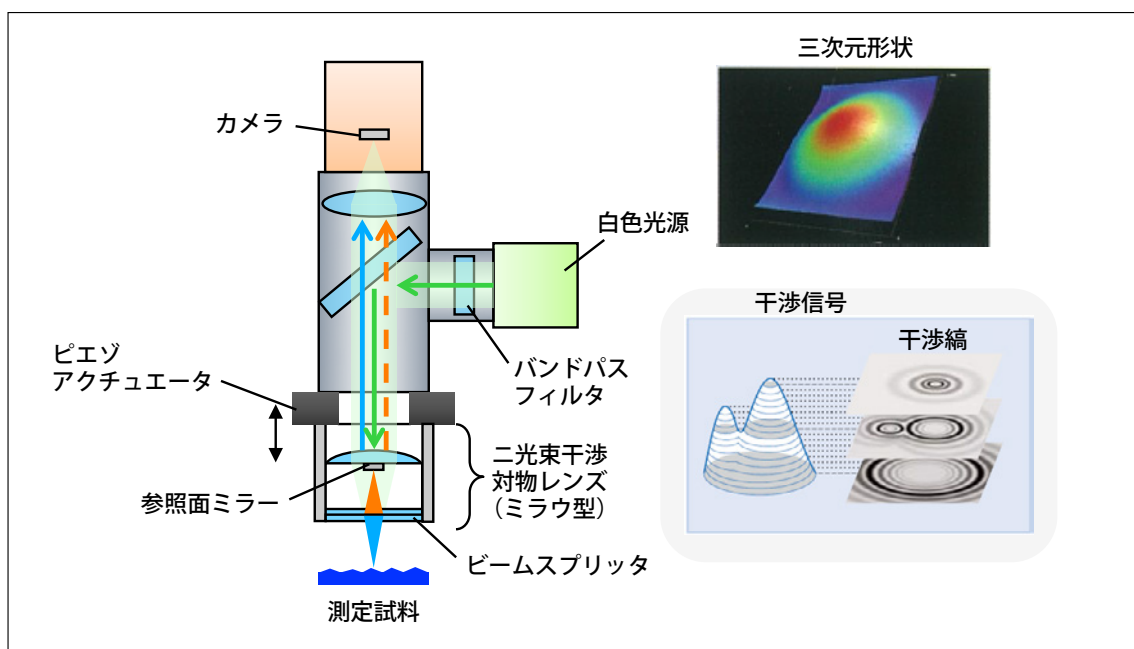


図1 CSI法を利用したVS1000シリーズの基本光学系および観測される干渉縞と得られる三次元形状

3. VS1000シリーズの特徴

2015年7月にリリースしたVS1000シリーズは白色光を用いて測定試料を全面一括照射することで数ミリという広い観察範囲をもちながら、干渉信号の位相情報も用いることで最小Z分解能(Sq分解能) 0.01 nmを達成している。

一般的な光学顕微鏡や共焦点顕微鏡は、対物レンズのNA(開口数)に依存して焦点深度が変化してしまうため、Z分解能は対物レンズの倍率に依存してしまう。低倍のレンズを使用すると広い観察視野を得ることができるもののNAが小さく焦点深度が深くなることでZ分解能は低くなる。しかし、VS1000シリーズは光の干渉現象を利用しているため、対物レンズの倍率に依存せず高いZ分解能を維持するという特徴を有する。すなわち、低倍の対物レンズで数ミリの広域での計測を行う場合においても、高倍の対物レンズでの計測時と同様に高いZ分解能が得られる。

また、VS1000シリーズは光のXY方向への掃引が必要ないため計測時間は数秒と一般的に短く、測定の繰り返し再現性も干渉信号を用いていることで $1\sigma < 0.5\%$ を達成している。例えば、1 μm 段差であれば5 nm (1 σ) 以内での再現性を発揮する。この再現性の良さを特徴に数 nm というわずかな表面粗さの違いもVS1000シリーズは計測が可能である。

干渉信号を用いる特徴として、VS1000シリーズは透明多層膜の膜厚や内部の異物やはがれなどの評価を行うことができる。図2に各光学界面から得られる干渉信号の例を示す。透明多層膜内部の光学界面では各層の屈折率が異なる場合、光の反射が起きる。層内部からの反射光が十分に戻ってくれば干渉信号を取得でき、それぞれの光学界面において生成される干渉信号から多層膜構造の各膜厚や各層の面性状の計測および、内部にある異物・剥がれなどの解析を非破壊で行うことが可能である。

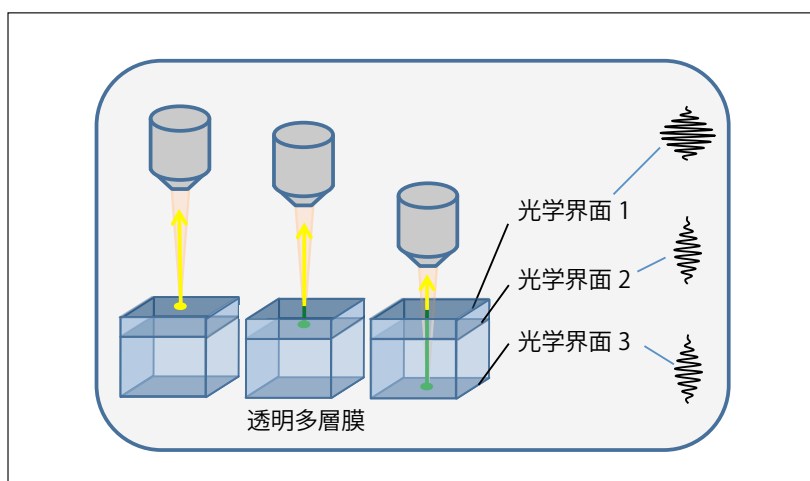


図2 透明多層膜におけるそれぞれの光学界面からの干渉信号の例

4. 三次元表面性状パラメータ：ISO 25178

VS1000 シリーズは三次元表面粗さの国際規格である ISO 25178 に準拠している。線粗さによる評価では測定する箇所や走査方向により、ばらつきが生じるという問題がある。面全体を三次元で評価することで、表面性状の違いを線粗さだけによる評価よりも明確にでき信頼度の高い計測が可能となる。

VS1000 シリーズが準拠している ISO 25178 パラメータを表 1 に示す。本稿では数あるパラメータのうち、高さパラメータから *Sa*、空間パラメータから *Sal*, *Str*, *Std*, 複合パラメータから *Sdr*, 機能パラメータから *Sk*, *Spk*, *Svk*, *Smr* 1, *Smr* 2 を紹介する。

表 1. ISO 25178 パラメータのうち VS1000 シリーズが準拠しているパラメータ

カテゴリ	パラメータ
高さパラメータ Height Parameters	<i>Sq Ssk Sku Sp Sv Sz Sa</i>
空間パラメータ Spatial Parameters	<i>Sal Str Std</i> ※
複合パラメータ Hybrid Parameters	<i>Sdq Sdr</i>
機能パラメータ Functions and related parameters	<i>Sk Spk Svk Smr1 Smr2 Svq Spq Smq Sxp</i>
体積パラメータ Void and material volume parameters	<i>Vvv Vvc Vmp Vmc</i>
フラクタルパラメータ Fractal Parameters	<i>Safc SRC</i>
形態パラメータ Feature Parameters	<i>Spd Spc S5p S5v S10z</i>

※ ISO 25178-2:2012 では、その他のパラメータ (Miscellaneous parameters) に分類されている。

4-1. 高さパラメータ：Sa

高さパラメータはその名のとおりに、高さをもとに計算して得られる各種表面性状の特徴を表すパラメータである。二次元パラメータである線粗さ *Ra* [μm] に対応する三次元パラメータである表面粗さ *Sa* [μm] は次式で与えられる。

$$Sa = \frac{1}{A} \iint_A |z(x, y)| dx dy$$

定義された領域における、高さデータの絶対値の算術平均である。平均面からの各点における凹凸の絶対値の平均を表しており、面粗さの評価において一般的によく利用される。

4-2. 空間パラメータ：Sal, Str, Std

空間パラメータは表面の異方性・等方性を示すパラメータである。空間を表すパラメータである *Str* [0 ~ 1] は自己相関関数の中心 (遅れがゼロの点) から、最も早く減衰する方向の長さ [*Sal* [μm] に相当] と最も遅く減衰する方向の長さの比率であり 0 から 1 の値をとる。*Str* は次式で与えられる。

$$Str = \frac{\min_{tx, ty \in R} \sqrt{tx^2 + ty^2}}{\max_{tx, ty \in Q} \sqrt{tx^2 + ty^2}}$$

ここで

$$R = \{(tx, ty) : fACF(tx, ty) \leq s\}$$

$$Q = \{(tx, ty) : fACF(tx, ty) \leq s^{**}\}$$

** は、(tx, ty) と原点を結ぶ線分が、*fACF* ≥ 0.2 となる領域である。

自己相関関数である *fACF* は次式で与えられる。

相関値 *s* として 0 ≤ *s* < 1 の値をとる。

$$fACF(tx, ty) = \frac{\iint_A z(x, y)z(x - tx, y - ty) dx dy}{\iint_A z(x, y)z(x, y) dx dy}$$

Str の値 $[0 \sim 1]$ は等方性 ($Str = 1$) であるか異方性 ($Str = 0$) であるかを示しており、表面形状に方向依存性 (スジ) があるかどうかを示す。そしてそのスジの方向を角度で示したのが Std [degree] である。そのため Str および Std は加工跡のスジ目などの評価を定量化できるパラメータである。

Str をより分かりやすく解説するためスジ目のあるサンプルの表面形状計測結果を図 3 (a) に示す。また、その形状計測結果から得られる自己相関マップ画像と、 Str を求めるために必要な自己相関が最も早く減衰する方向の長さ $Rmin$ および最も遅く減衰する方向の長さ $Rmax$ を図 3 (b) に示す。 $Rmin$ と $Rmax$ の比から Str を求めることができる。

4-3. 複合パラメータ : Sdr

複合パラメータは表面積に着目したパラメータである。複合パラメータである Sdr [%] は界面の展開面積比を示す。定義された領域における表面積の面積に対する増分と、定義された領域の面積との比率を示す。

$$Sdr = \frac{1}{A} \left[\iint_A \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\partial z(x,y)}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial z(x,y)}{\partial y} \right)^2} - 1 \right) dx dy \right]$$

傾きのない、すなわち平坦な面の場合には根号内の第二項・第三項はゼロとなり Sdr はゼロとなる。傾きが 45° の図 3 のようなスジ目サンプルを考えたとき第二項は 1、第三項はゼロであり根号部は $\sqrt{2}$ となり Sdr は 0.414 となる。すなわち約 40% 表面積が増加することを示す。同様に、傾きが 60° のときは $Sdr = 1.0$ であり 100% 表面積は増加、すなわち表面積が 2 倍に増加する。面が荒れて傾きが存在すれば Sdr は大きくなる。 Sdr は表面積の増加度合として表現されるため、接着面積が増大することによって接着強度が向上する粘着剤などの粘着性の指標に適したパラメータと言える。

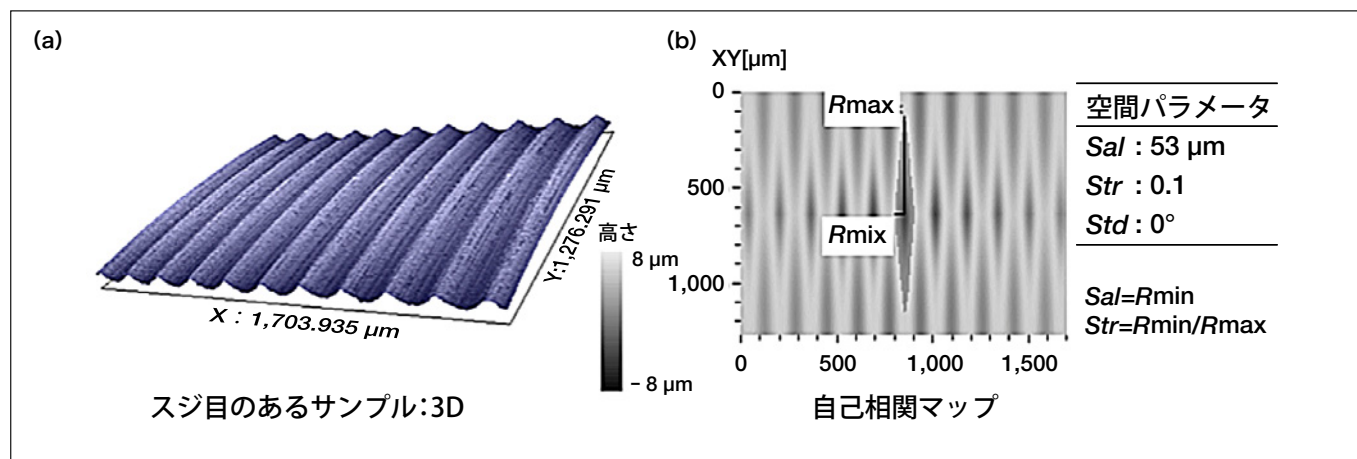


図 3 (a) スジ目のあるサンプルの表面形状計測結果, (b) 自己相関マップ

4-4. 機能パラメータ：Sk, Spk, Svk, Smr 1, Smr 2

機能パラメータは、例えば、ベアリングやピストンヘッドなどの潤滑性をはじめとした機能性を表したパラメータである。図 4 (a) は表面形状から得られる高さ分布をヒストグラム表示したものである。また、図 4 (b) はある高さにおける頻度を高い側から累積し、全高さデータの総数を百として百分率で表したものである。このグラフはベアリングカーブ、または負荷曲線と呼ばれる。ある高さ C における負荷面積率は $Smr(C)$ で与えられる。ある高さ 2 点における Smr の値の差が 40% になる直線のうち最も傾きが小さくなる直線を等価直線と呼ぶ。等価直線が負荷面積率 0% および 100% 時における高さの差をコア部と呼び Sk [μm] で表す。コア部の高さ以上の突出山部とコア部を分ける負荷面積率を $Smr 1$ [%], 逆にコア部の高さ以下の突出谷部とコア部を分ける負荷面積率を $Smr 2$ [%] と呼ぶ。 Spk [μm] は負荷曲線から突出山部における平均高さを示しており、はじめに接触することで起こる摩耗により削られる領域を指す。 Svk [μm] は負荷曲線から得られる突出谷部の平均深さを示している。潤滑性を向上させるために表面に塗られた液体がたまる領域の平均深さを表しており油だまりの深さを示す。機能パラメータは、例えば、自動車の駆動部品の摩耗評価、潤滑油保持の評価などに使われる。

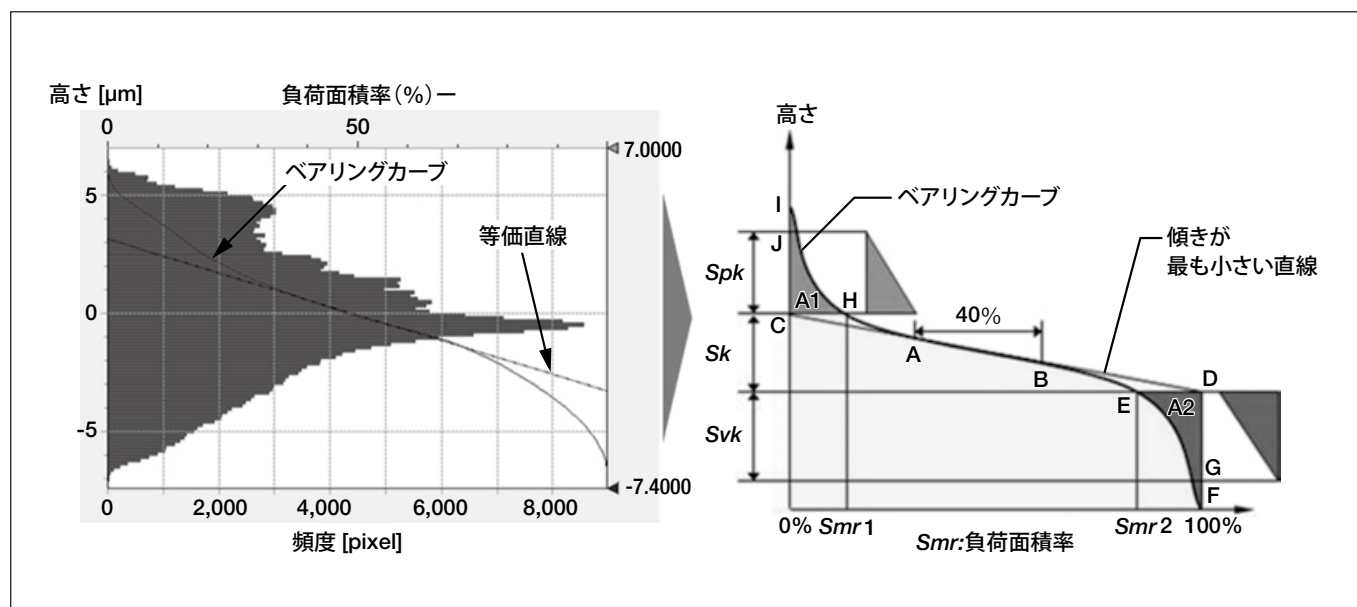


図 4 (a) 高さ分布のヒストグラム, (b) 高さヒストグラムから得られるベアリングカーブ

5. VS1000シリーズによる測定例

5-1. フィルム表面粗さ

表面性状の異なる各種フィルムサンプルの 3D 画像と表面粗さ Sa を図 5 に示す。フィルムはサンプル自体が薄く、そりやうねりの影響を受けやすいため、4 次曲面の補正を行い、うねりを除去した後に粗さ画像をとりだし評価を行っている。上段 3 つの画像 (i) (ii) (iii) は光学フィルム表面を計測した結果である。光学フィルム表面は、その性能を満たすため表面粗さは数 10 nm 以下と非常に小さく、スムーズな表面を形成していることが分かる。一方、保護フィルムは反射防止や汚れ防止といった機能を発現するため光学フィルムに比べ表面の凹凸が大きい。比較参考として、ビニール袋のような低光沢のマット表面の計測結果を下段 (v) に示す。このように VS1000 シリーズは Z 分解能が高くかつ測定再現性がよいため、表面粗さが数 nm の光学フィルムから表面粗さが数 100 nm の保護フィルムまで、見た目の違いを表面粗さ Sa で定量化できることがわかる。

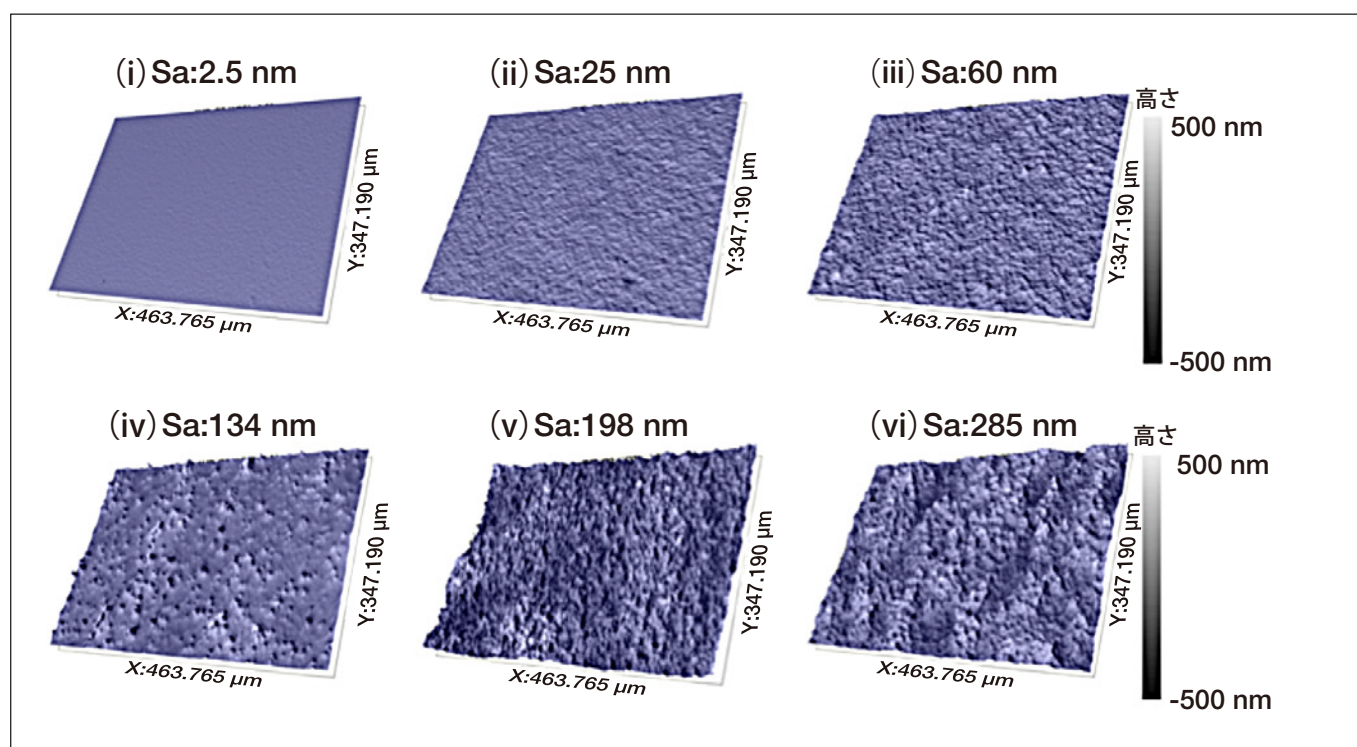


図 5 各種フィルム表面形状と表面粗さ Sa (i) 光学フィルム①, (ii) 光学フィルム②, (iii) 光学フィルム③, (iv) 保護フィルム①, (v) ビニール袋, (vi) 保護フィルム②

5-2. 金属加工面のスジあり・スジなし

スジあり加工とスジなし加工サンプルにおける表面形状計測結果を図 6 に示す。スジあり加工サンプルは $Str=0.100$ とゼロに近い強い異方性（スジ）があることが分かる。一方、スジなし加工サンプルは $Str=0.959$ と 1 に近く無秩序、異方性がないことが分かる。例えば、金属加工研磨による表面仕上げの中で一般的なヘアライン加工の場合、スジ目の評価として Str を用いることでスジのありなしを目視による定性的な評価から定量的な評価へと展開でき、凹凸の規則性を数値としてとらえることができる。そのため、加工跡の評価 および外観・美観の定量化が空間パラメータである Str を使うことで可能になる。

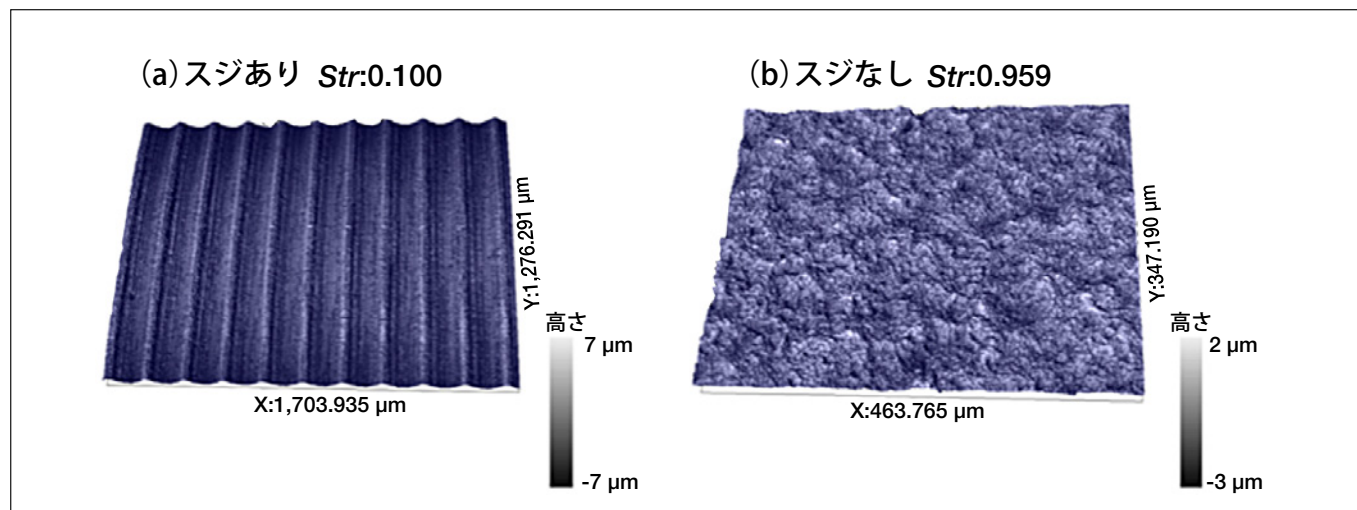


図 6 (a) ピストンヘッド表面（スジあり）、(b) 金属マット加工表面（スジなし）

5-3. 光沢紙表面の比較

2 種類の光沢紙表面の形状および粗さ計測結果を図 7 に示す。それぞれ表面粗さ Sa は同じ値を示しているが、形状がわずかに異なり表面積の増大比を表す Sdr にて違いを確認することができた。この結果から形状で見られる光沢紙 B の局所の凹みのような、表面凹凸のわずかな違いは Sdr の値に表れることが分かる。 Sa や Ra だけでは評価が難しいサンプルも、例えば Sdr のような ISO 25178 パラメータにより違いを数値化できるということが言える。同じ表面粗さ Sa でも、表面積の違いを Sdr によって評価することで、光沢感の違いを定量的に表すことが可能である。

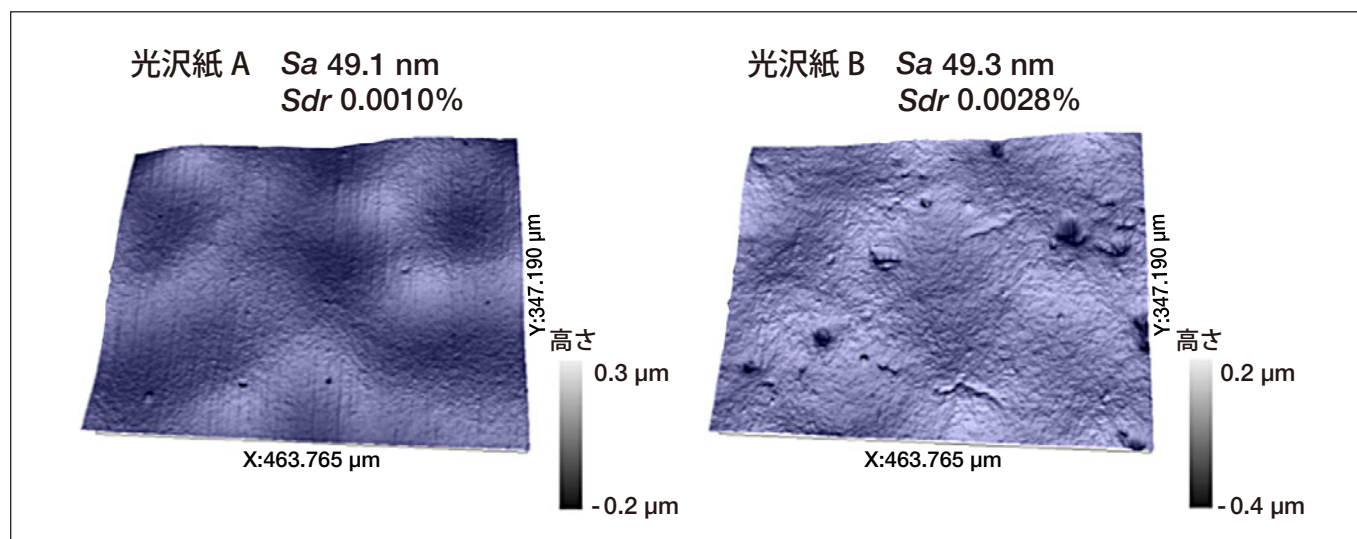


図 7 表面粗さは同じであるが、表面積の違う光沢紙 A と光沢紙 B

5-4. ピストンヘッドにおける機能パラメータ

ピストンヘッド部における 3D 画像と中心部の線プロファイルおよびそのときの機能パラメータの値を図 8 に示す。摩耗前の初期状態であり線プロファイルからも先端部がよく先鋭化しているのがわかる。次に図 8 の画像に対して、ある高さ以上を無効値にして、すなわちトリミングして疑似的に摩耗状態を計算した結果を図 9 に示す。トリミング後はフラットに補間を行った。図 9 を見ると摩耗状態は、次の大きく 4 つの状態に分けることができる。それぞれ 4 つの状態における代表画像例を図 9 上部に示した。①初期状態、②突出谷部の平均深さ Svk は変化せず、突出山部の平均高さである Spk のみが減少する初期摩耗状態、③ Spk のみならず、コア部の高さ以上である突出山部の負荷面積率である $Smr1$ さえも減少しだす摩耗領域、④コア部である Sk が小さくなる、すなわち等価直線の傾きが小さくなることで、実際は削られていないのに突出谷部の平均深さである Svk が増加し始める摩耗末期状態。このとき、コア部の高さ以下である突出谷部の負荷面積率である $Smr2$ も減少し始めて、あたかも突出谷部の面積は増えたかのように見える。

このように機能パラメータを評価することで、いま測定試料の摩耗状態が 4 つの状態のうちのどの状態にあるのかを知ることができる。機能パラメータ [Sk , Spk , Svk , $Smr1$, $Smr2$] は相互に関係しており多角的に評価する必要がある。なお、今回の評価は一次の面補正で傾き除去のみをして行った。

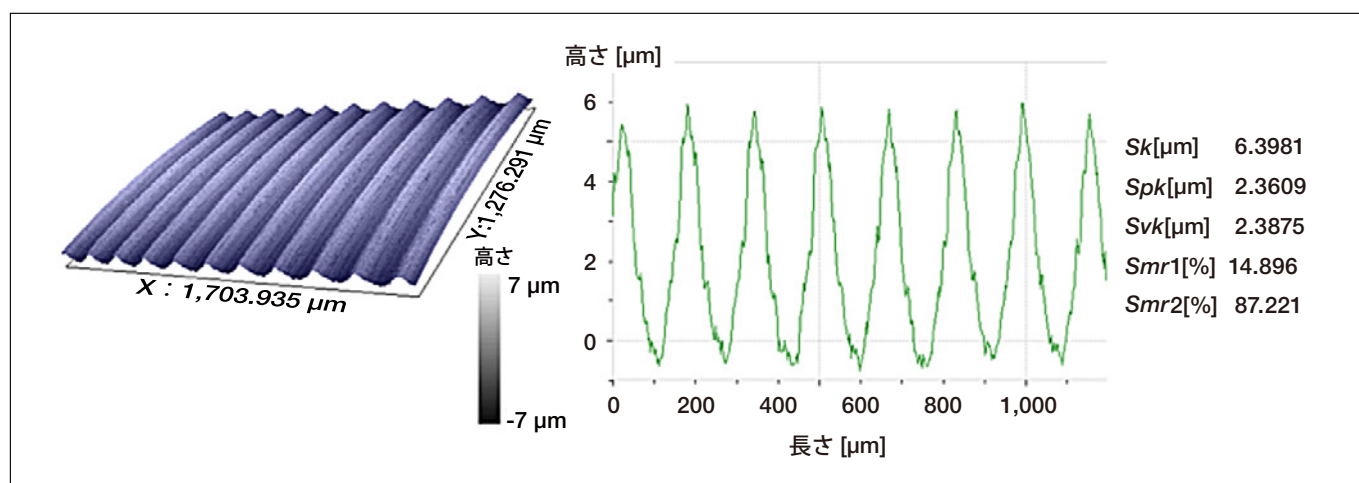


図 8 ピストンヘッド部の 3D 画像、線プロファイルと機能パラメータ

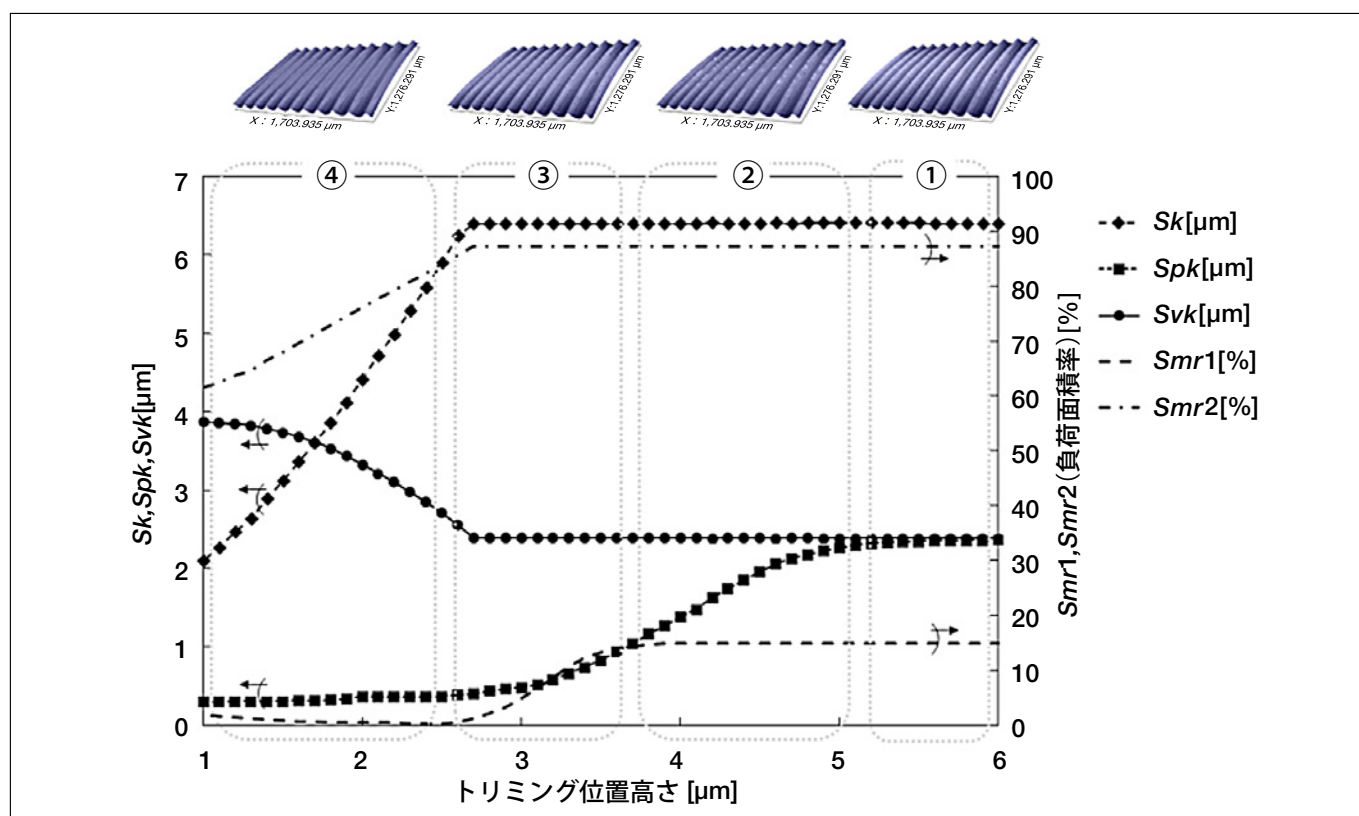


図 9 ピストンヘッドを疑似的に摩耗させた際における機能パラメータのトリミング高さ依存性

6. 層断面解析による測定事例

CSI 法を利用した強みとして、透明多層膜の内部構造の非破壊計測があげられる。VS1000 シリーズは、得られた干渉信号を X 方向または Y 方向から独自の処理により S/N を向上させることで多層膜体の断面構造を可視化する層断面解析機能を有している。層断面解析機能を用いた包装用フィルムの測定例を図 10 に示す。層断面解析結果とフィルム断面の光学顕微鏡像を比較すると、同様の層構造が確認できており、かつ各層の膜厚を 0.1 μm という分解能で計測できているのが分かる。各層の厚みが 1 μm 以上あれば界面からの干渉信号を分離できるため、光が戻ってきさえすれば各層の膜厚計測が可能である。内部構造の計測を非破壊で行うことができるため、最表面の形状が内部起因なのか表面のみで起きているのかの切り分けが可能となる。

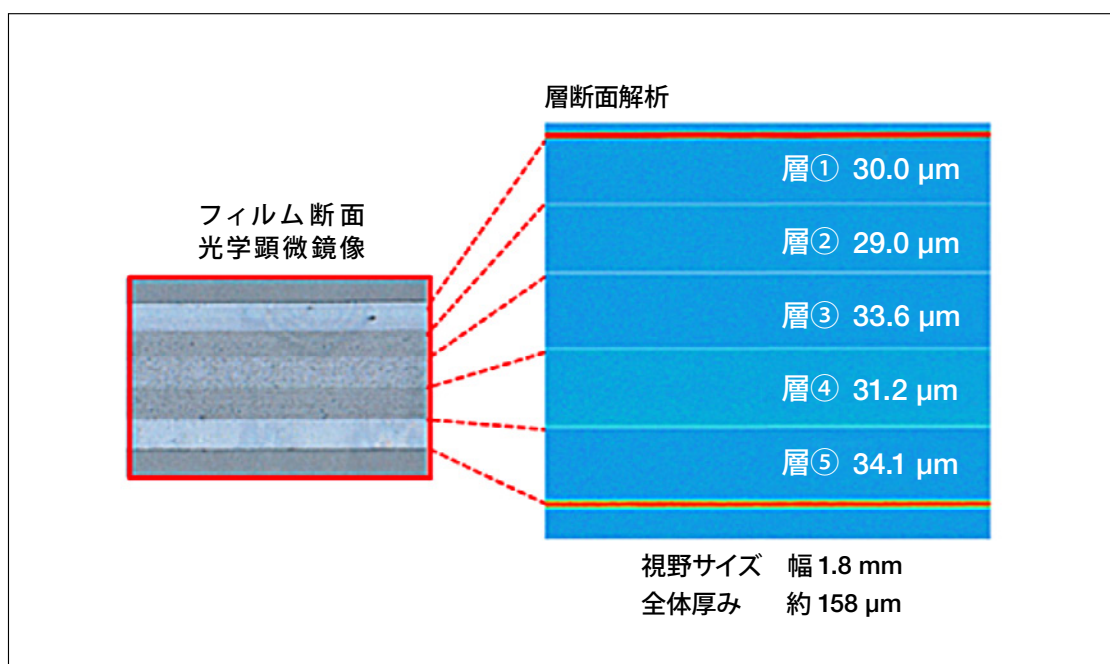


図 10 包装用フィルムの断面の光学顕微鏡像と、層断面解析機能による測定結果の比較

7. おわりに

VS1000 シリーズの測定結果から得られる表面性状の評価例を ISO 25178 パラメータを用いて紹介した。線粗さ評価だけでは表面性状を正確にとらえることができない例が存在することは確かであり、今後、面粗さ評価に対する重要性への理解はますます広がりを見せられると思われる。また、非破壊で透明多層膜の内部計測を行うことができる層断面解析機能は干渉を利用したユニークな技術であり、今後アプリケーションが広がっていくことが期待される。

走査型白色干渉顕微鏡は光の回折限界により水平分解能は約 0.5 μm に制限されてしまうため、より高い水平分解能を必要とする場合には、原子分解能を有する走査型プローブ顕微鏡が推奨される。2016 年 3 月に産業計測用途向けに走査型プローブ顕微鏡 AFM5500M をリリースした³⁾。フラットスキャナを採用し XY200 μm と広域にわたり平坦性のよい計測が可能となっている。今後の展開として、同一座標を計測することができるリンケージ機能を搭載することで、複数装置間で多面的に計測することが、先進材料の研究・開発には必要と考えられ、拡大、普及していくものと予想される。

出 典

月刊誌「工業材料」10月号掲載

参考文献

- 1) Richard Leach : Optical Measurement of Surface Topography, (2011), p.5, Springer
- 2) 小野田有吾, 石橋清隆, 柳川香織, 佐藤栄広 : 日立評論 98, 5, pp.68-71 (2016)
- 3) 蓮村聡, 脇山茂, 伊與木誠人, 安藤和徳 : 日立評論 98, 5, pp.64-67 (2016)

著者紹介

小野田 有吾

(株) 日立ハイテクサイエンス BT 設計部

中型プローブ顕微鏡システムAFM5500M

走査型プローブ顕微鏡システム「AFM5500M」は、ナノレベルでサンプル表面の立体形状観察と物性マッピングを同時に行うことができる装置である。広域フラットスキヤナにより XY200 μm の広域走査に加えて歪みを改善した直線性の高い計測を実現する。さらにカンチレバーの装着・交換、光軸調整及び測定パラメータの調整等を自動化することでオペレーターの負担を大幅に軽減した。また、走査電子顕微鏡 (SEM) との異種装置間で試料の同一場所を簡単に測定できる AFM&SEM リンケージシステムを搭載する。

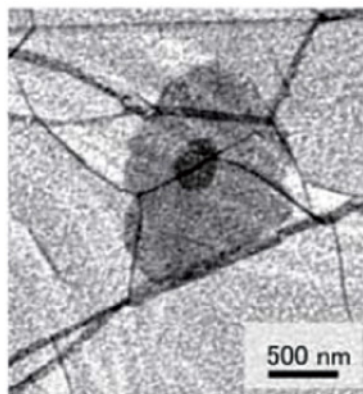
主な特長

- (1) 広域で平らな試料の中にあるナノメートルレベルの凹凸構造やうねりの計測が可能
- (2) 測定のための準備から試料の測定までをワンクリックで自動に行うことが可能
- (3) 走査電子顕微鏡 (SEM) と本機 (AFM5500M) の異種装置間で、試料の同一場所を簡単に測定可能

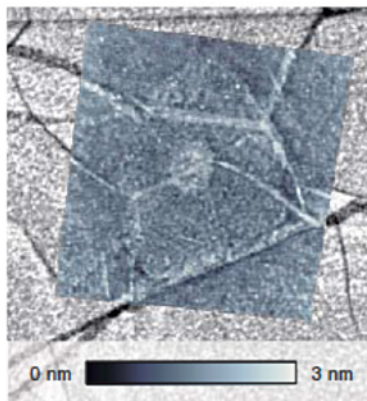


SEM-AFM 同一箇所観察例 (試料: グラフェン/SiO₂)
形状像 (AFM) と電位像 (KFM) を SEM 画像に重ね合わせたデータ

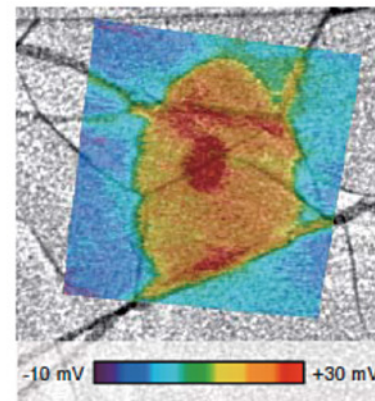
SEM



AFM/SEM overlay



KFM/SEM overlay



新型走査電子顕微鏡 FlexSEM 1000

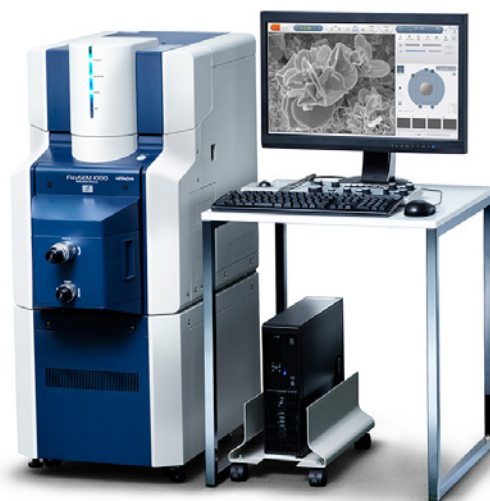
～卓上設置可能なコンパクトサイズでありながら、分解能、操作性を大幅に向上～

このたび新型走査電子顕微鏡「FlexSEM 1000」を発売開始いたしました。

主な特長

- (1) 高性能を維持しながらも、コンパクトな装置を実現。
本体部分を分割して設置することも可能です。
本体幅はわずか 45 cm で、AC100V 3P コンセントですぐに使えます。
- (2) 観察しやすさを追求した新ユーザーインターフェースを搭載。
(タッチパネルにも対応)
明るさ・フォーカスのオート調整機能を高速化し、待ち時間を従来比 1/3 に短縮しました *1。
- (3) 観察時の視野探しや試料上の位置把握をサポートするナビゲーション機能 “SEM MAP” を開発。
撮影したカメラ像や SEM 像から、観察したい試料位置を素早く発見できます。
- (4) 高感度の反射電子検出器を搭載。
反射電子像での視野探しがより容易になりました。

*1 走査電子顕微鏡 SU1510 比



FlexSEM 1000 の装置外観
(本体および電源ボックス組み合わせ時)

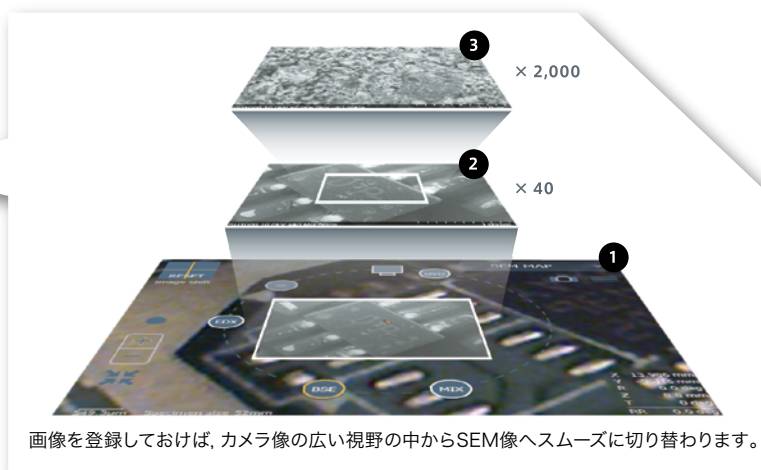
新ナビゲーション機能 “SEM MAP”

低倍カメラ像やSEM像をクリックすることで試料上を直接移動しているような操作感覚を実現します。
SEM MAP上で取り込んだ画像は自動で貼り付けられ、マップ表示されます。



- 1 内蔵カメラで撮影した画像 *2
- 2 低倍率の SEM 画像
- 3 高倍率の SEM 画像

*2 本体内蔵カメラはオプションになります。



画像を登録しておけば、カメラ像の広い視野の中からSEM像へスムーズに切り替わります。

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 2016 VOL. 59 No. 2

発行日 2016年9月7日
編集人 多持隆一郎
発行人 草野和昭

発 行 株式会社日立ハイテクノロジーズ
〒105-8717
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/