

HITACHI
Inspire the Next

SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

SEPTEMBER 2018

Vol. **61** No.2

September 2018
Vol.61 No.2

5384

《研究報文

ナノ・マイクロスケール力学実験におけるFIBとSEMの役割

澄川 貴志

5392

黒鉛炉原子吸光光度計を用いたホウ素の原子化機構

—Fe修飾剤による分析性能の向上とその働き—

山本 祐平

《技術解説

5399

日立電子顕微鏡用イオン液体HILEM[®]ILシリーズの特長と応用例

坂上 万里

5403

空間分解能と材料解析性能を調和した
電界放出形透過電子顕微鏡HF5000の紹介

稲田 博実

ナノ・マイクロスケール力学実験におけるFIBとSEMの役割

Role of FIB and SEM in Nano-/Micro-scale Mechanical Experiments



京都大学大学院 工学研究科
機械理工学専攻
准教授

澄川 貴志 博士(工学)

1. はじめに

材料強度分野では、ナノ～マイクロスケールの材料に対する力学実験に注目が集まっている。この主な理由は、①特徴的なナノスケール構造体の出現、及び、②構造部品の微細化に伴う力学特性の変化、が挙げられる。前者は、グラフェン、フラーレン及びカーボンナノチューブ等に代表される、ナノスケールの寸法や構造を持つ構造体が相当する。シミュレーションでは、その極めて優れた強度特性や特異な物性が明らかにされているが、あくまで計算機上での予測であり、その確定のためには実験による実証が不可欠となる。これらの構造体はボトムアップ的に形成され、一旦作製プロセスが確立されると、試験体としての供給は比較的容易である¹⁾。後者は、ナノ～マイクロサイズにまで小さくなった材料が、マクロ材とは大きく異なる特有の力学特性を発現することに着目したものであり、例えば、半導体電子デバイス中の微細な配線や素子等が相当する。金属材料の降伏現象が代表例であり、マクロ材では一定として取り扱われている降伏応力(単結晶の場合)が、マイクロサイズ以下では寸法の減少とともに上昇する²⁾。実験では、マクロ材から作製した(トップダウン的に作製された)試験体が用いられる場合が多いが、その作製方法や試験方法に関しては研究者・技術者間で異なった技術や見解が採用されており、未解明な点が多い。

ナノ～マイクロスケールの材料・試験体に対する力学的負荷試験に関しては、集束イオンビーム(FIB: Focused Ion Beam)及び走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)の果たす役割は極めて大きい。本稿では、特にトップダウン的に作製した微小試験体に対する力学特性評価について、その実験におけるFIBとSEMの役割を紹介し、続いて我々の研究グループの成果の一例(SEM内におけるその場観察引張圧縮試験)を紹介する。

2. ナノ・マイクロ材料に対する力学実験

2-1. 微細化に伴う材料強度特性の変化

“Smaller is stronger”という言葉が知られている。例えば、ガラスやセラミックスの内部には、目には見えないミクロンサイズの欠陥が存在する。このような材料では寸法が小さくなると、致命的な欠陥(破壊を支配する欠陥)の存在確率が減少し、強度は上昇する。また、金属材料では、マイクロサイズ以下になると降伏応力が上昇することが報告されている。これには、塑性変形を支配する“転位”が重要な役割を果たしており、材料寸法の縮小に伴う初期転位数の減少、転位源数の減少、転位源の短化、幾何学的必要(GN)転位の影響、及び、自由表面・異材界面の影響度合の増加等が原因と考えられている。材料強度分野は裾野が広く、その他の多くの特性(高温特性や環境特性など)についてもナノ～マイクロサイズ化に伴う特有の寸法依存性が存在すると考えられている。

2-2. 試験体作製における FIB の役割

ナノ～マイクロスケール領域での寸法依存性を対象とした力学実験に用いられる試験体は、FIB を用いて作製される場合が多い。フォトリソグラフィ技術やドライエッチングが用いられる例もあるが、FIB は加工可能な材料の選択肢が多く、加工形状の自由度が高いという長所を持つ。一方、FIB に用いられるガリウムイオンビームは、加工面に数十 nm 厚のダメージ層を残し、ナノ・マイクロ試験体の機械特性に大きな影響を及ぼす。図1 (a) は、焼き鈍した銅 (Cu) (純度：99.999%) に対し、FB-2200を用いて加工 (加速電圧40 kV、電流量10 pA 以下) を行い、透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) によって加工表面近傍を観察した結果 (明視野像) を示す。この加工では、表面に対して平行なビームを用いて加工が行われている。観察像より、表面には数十 nm 厚さの加工層が残存していることがわかる。我々の研究グループでは、Gentle Mill Hi を用いたアルゴン (Ar) イオンミリングによって試験体の加工層の除去を試みている³⁾。図1 (b) は、FIB 加工を行った後、Arイオンミリング処理 (加速電圧：0.5 kV) を施した Cu の TEM 観察像である。FIB で導入された数十 nm 厚のダメージ層の除去に成功していることがわかる。シリコン (Si) に関しては、FIB 加工後に熱処理を施すことで、残存した加工層を除去できることが報告されている^{4,5)}。

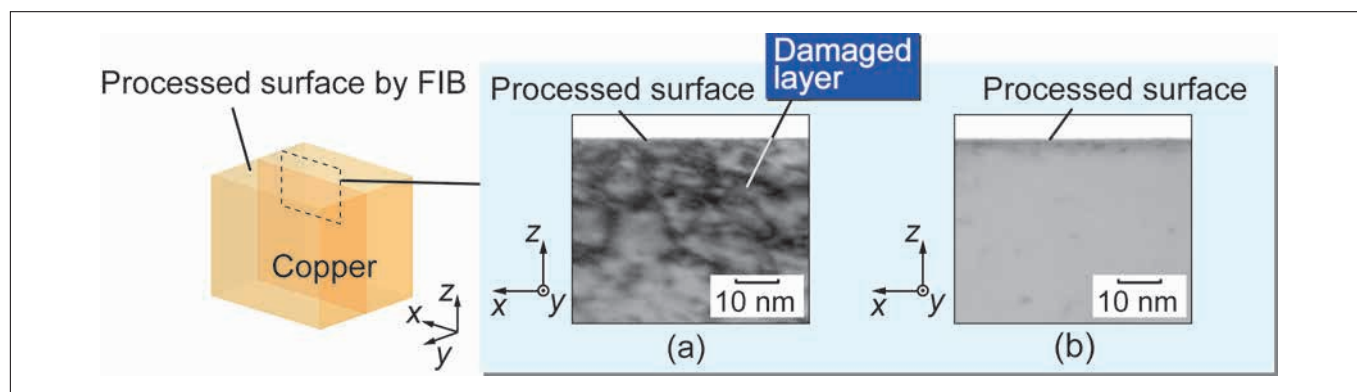


図1 加工後のCuの表面近傍に対するTEM観察像：(a)FIB加工後、(b)FIB加工+Arミリング後³⁾

また、微小試験体作製の際、そのハンドリングが重要となる。これには、FB-2200が具備するマイクロサンプリング[®]機構及び局所蒸着が有効である。図2は、我々の研究グループが開発したオン・チップ型試験片³⁾の作製工程を示す。この試験片は、菱形形状を有するSiフレームの中央に測定対象である金 (Au) 単結晶ナノロッドが取り付けられており、フレーム上部を押すことでナノロッドへの引張負荷を実現できる。マクロ材から FIB を用いて作られた Si 及び Au 微小材料の取り出し、及び、SiフレームへのAuの取り付けについて、マイクロサンプリング[®]機構と局所蒸着が活躍している。なお、本試験片に関しては、Siに比べてAuのミリングレートが高いことから、FIB加工後にブロードビームによるArイオンミリングを行った際、ほぼAuのみが加工される。

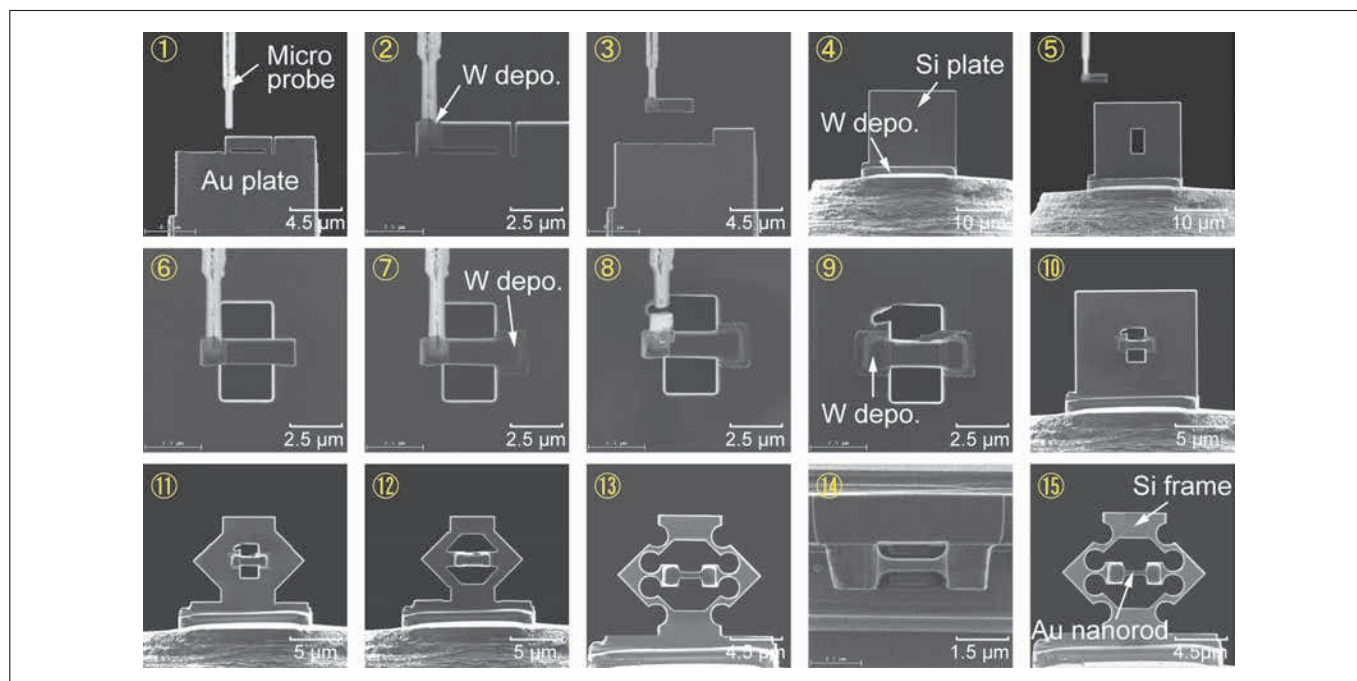


図2 Siフレーム上にAuナノロッドを有するオン・チップ試験片の作製の様子

2-3. 力学実験における SEM の役割

当然のことながらナノ・マイクロスケールの試験体を直接目視することはできず、試験体やその損傷の観察のためには、電子顕微鏡は必須である。特に材料の変形・破壊現象に関しては、そのプロセスの逐次観察（その場観察）が重要であることから、SEM や TEM 内で実験を実施する必要がある。これらの電子顕微鏡内に設置できる装置の容積は限られており、専用の微小負荷試験装置を用意しなくてはならない。我々の研究グループでは、インレンズ方式 (S-5500)、セミインレンズ方式 (SU8230) 及びアウトレンズ方式 (SU5000) の FE-SEM を所有しており、実験や観察の目的に合わせてそれぞれを使い分けている。インレンズ方式の FE-SEM は 1 nm 以下の高い像分解能を有するものの、TEM と同様の観察ホルダが使用され、観察可能なサンプルの大きさは数 mm 程度に限定される。このため、設置可能な試験装置の大きさは、ホルダ先端の容積に制限される。一方、アウトレンズ方式のものは、十数 cm 大の試験機を設置できる長所を有するが、その像分解能は他の方式の FE-SEM に比べると高くはない。図3 (a), (b) 及び (c) は、それぞれ S-5500, SU8230 及び SU5000 内で行うその場観察負荷実験用の装置である。図3 (a) に示す装置は、S-5500 用ホルダ先端にピエゾアクチュエータを配置し、その場観察下で押し込み試験を実施することができる。荷重は、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術を用いて作製された専用の荷重センサ付きダイヤモンド圧子によって与える。図3 (b) -1 に示す装置は直交する3軸方向に並進移動できるステージが、図3 (b) -2 に示す装置は2軸の回転を可能にするステージがそれぞれ具備されており、SU8230 内で高精度かつ高分解能でその場観察負荷実験を行うことができる。図3 (c) の装置は、6自由度でのステージ移動機能（直交する3軸方向への並進移動と3軸回りの回転）を有しており、専用開発の積層ピエゾ用スライダやグリップ機構等、数々の高度な特殊機構が組み込まれている。大きな試験装置を内蔵できる能力（大きい試験装置ほど自由な設計許容度及び高度な機能を持たせることができる）と観察分解能とは相反する関係にあり、目的に沿った使い分けが必要となる。

図4 (a) は、繰り返し負荷によって損傷を受けたサブミクロンサイズの Au 単結晶試験体に対して、S-5500 を用いて観察を行った像⁶⁾である。損傷は、幅約 15 nm の結晶学的なプレートによって構成されており、その間に存在する数ナノオーダー幅の微小なき裂を詳細に観察できている。図4 (b) は、動的斜め蒸着法を用いて作製した Si ナノスプリングに対して、SU8230 内で引張試験を行った際のその場観察像⁷⁾である。チャージアップの影響は少なく、明瞭な観察像を得ることができている。

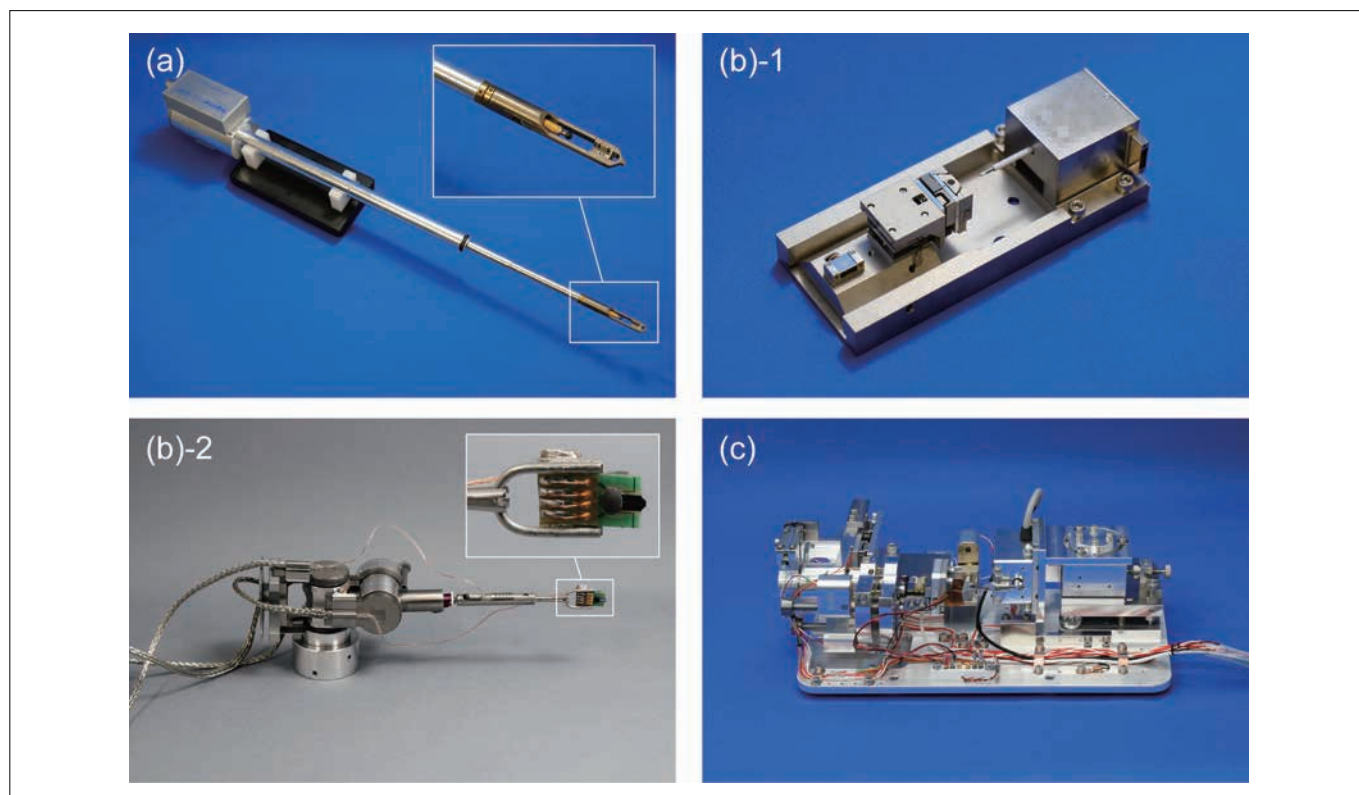


図3 (a) S-5500に用いている試験装置(Nanofactory専用開発品), (b) SU8230に用いている試験装置(1. Hysitron PI85, 2. Kleindiek Micromanipulator), (c) SU5000に用いている試験装置(専用開発品)

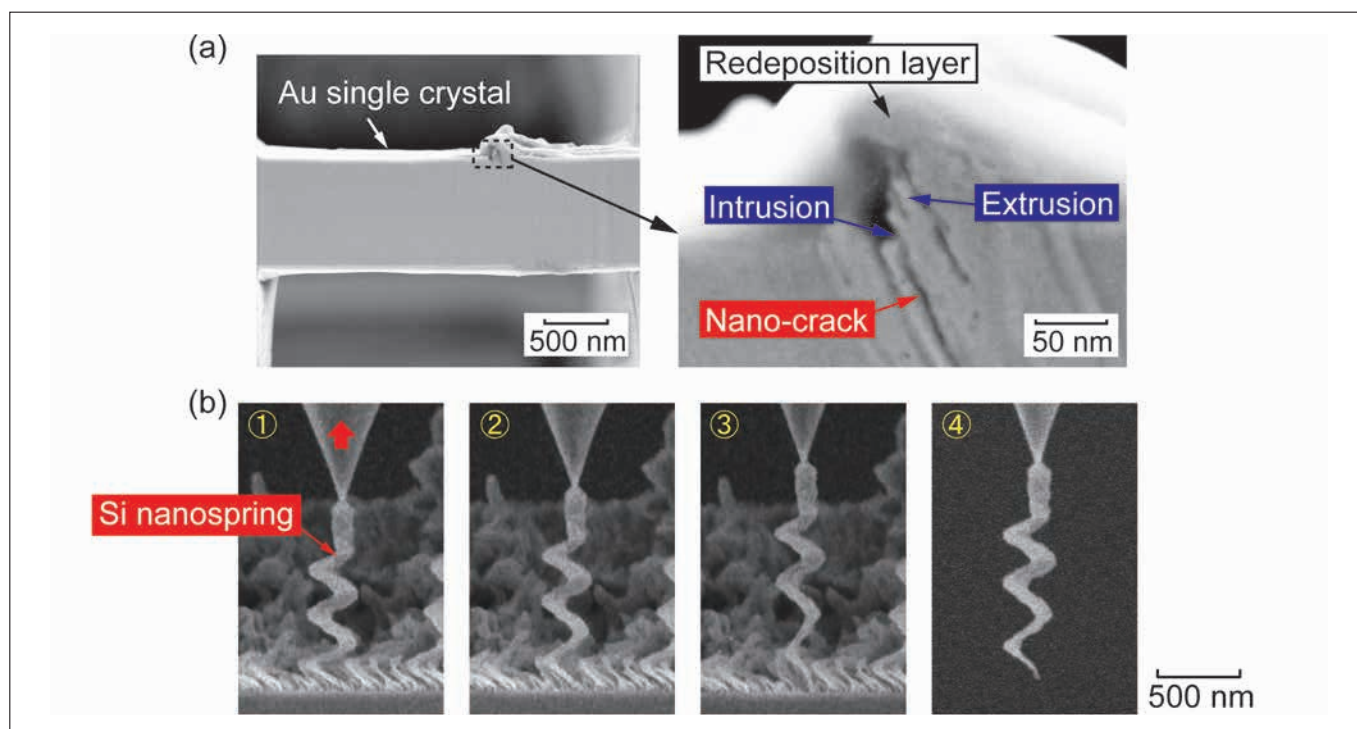


図4 (a)S-5500によるサブミクロンAu単結晶の疲労損傷部の観察像⁶⁾, (b)SU8230内で実施したSiナノスプリングのその場観察引張実験⁷⁾

3. マイクロサイズのCu単結晶に対するその場観察引張圧縮試験⁸⁾

金属構造物の破壊原因の大半は疲労に起因するものであり、その詳細なメカニズムが明らかにされている。例えば Cu に 0.01 ~ 0.1 % 程度の繰り返し塑性ひずみ負荷が加わると、“固執すべり帯 (PSB: Persistent Slip Band)” と呼ばれる疲労特有のひずみの局在化領域を生じる。この固執すべり帯は、転位が自己組織化した 1 μm 前後の幅の疲労転位構造 (はしご型構造) を内部に有し、材料表面には同程度の幅寸法を持つ“突き出し／入り込み”と呼ばれる凹凸を生じる⁹⁾。この 1 μm という構造寸法は、個々の転位が有する弾性ひずみ場によって規定されており、材料寸法の影響を受けない固有の値である。PSB は、母材との界面における変形の不マッチや入り込み底部での応力集中に起因して、疲労き裂の優先的な発生起点及び進展経路となり、疲労破壊を支配する。一方、このことは、材料自体が三次元的にナノ・マイクロ寸法の場合には、材料内部に疲労組織は形成されず、疲労破壊は生じないことを意味している。しかし、その真偽は不明である。

三次元的に小さなナノ・マイクロ材料の機械特性評価に関しては、実験の困難から繰り返し負荷試験の報告例はほぼない。強度試験全般に対象を広げても、一方向負荷が多く、かつ負荷が容易な圧縮変形による実験が主流である。近年では、比較的容易という理由から繰り返し曲げ変形試験の試みもなされているが、疲労現象は材料内の応力勾配の影響を受けて寸法依存性を示すため、ナノ・マイクロ材料の純粋な疲労現象の解明には適さない。この問題の解決には、材料内に応力勾配を生じない引張圧縮試験の実施が必須である。このような背景のもと、我々の研究グループでは、SEM 内でのその場観察引張圧縮試験に挑戦した。

供試材は、Cu 多結晶基板である。真空中で熱処理を行い、結晶粒の粗大化と残留応力の除去を行った後、電子線後方散乱回折法 (EBSD: Electron Back Scatter Diffraction Patterns) 解析により基板表面の結晶情報を特定した。所望の結晶方位を有する結晶粒から、FIB を用いて土台部、試験部及びつかみ部からなる I 型微小試験片を作製した (図 5 (a))。表面に導入された加工層は、Ar イオンミリングを用いて除去した。図 5 (b) は、試験片の結晶方位を示すステレオグラフ及び Cu が有する 12 のすべり系に対するシュミット因子を示す。試験片は、一つのすべり系が優先的に活動する単一すべり方位を有しており、図中では、最大の分解せん断応力を有する主すべり系は B4 (すべり面 B とすべり方向 4 の組み合わせ) として表記してある。また、試験部の側面を Side 1 ~ Side 4 と定義してある (図 5 (c))。本試験片では、主すべり系によるすべりが試験部を貫通する領域の幅は 400 nm 程度である。

引張圧縮試験は、Hysitron 社製 PI85 を用いて SU8230 内で実施した。FIB を用いて装置が有するダイヤモンド製負荷チップを鉤型に加工し、試験片のつかみ部にはめ込むことで、引張圧縮負荷を実現した (図 5 (d))。

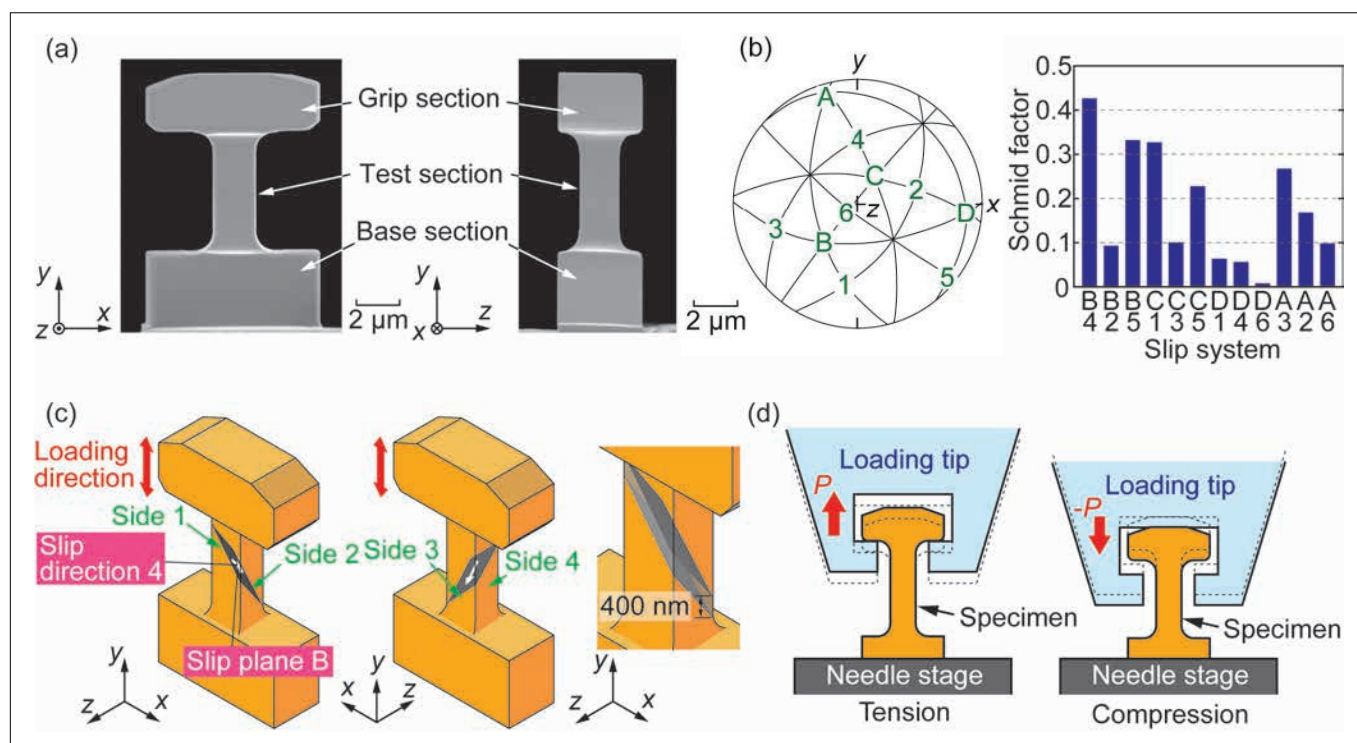


図5 (a)マイクロCu単結晶試験片、(b)試験片の方位を表すステレオグラフ及びシュミット因子、(c)主すべり系の模式図、(d)引張圧縮負荷方法⁸⁾

引張圧縮試験(ひずみ振幅： 7.5×10^{-2})では、7サイクル目で疲労き裂が発生した。図6は、(a)1サイクル目のその場SEM観察像、及び、(b)応力-ひずみ関係を示す。引張荷重を与えた最初の半サイクルでは、試験片は弾性変形を示した後、 $\tau = 56$ MPa 近傍(図中B点)で降伏を示し、その後 $\tau = 82$ MPa(図中C点)に達した際、不安定かつ急速なひずみの増加(ひずみバースト)を生じた。また、この降伏応力は、バルク材の値(約0.5 MPa¹⁰⁾)に比べると約100倍大きい。引張荷重終了時の観察像では、微細なすべり線が試験部の広範囲にわたって生じていた。残りの半サイクル(圧縮負荷)では、弾性変形挙動を示した後、 $\tau = -31$ MPa(図中E点)で降伏した。このように、試験片は降伏点降下現象(バウシinger効果)を生じた。その後、加工硬化を伴いながら変位振幅の急増と荷重振幅の急減を繰り返し、 $\tau = -75$ MPa(図中G点)で圧縮側の巨大なひずみバーストを生じた。

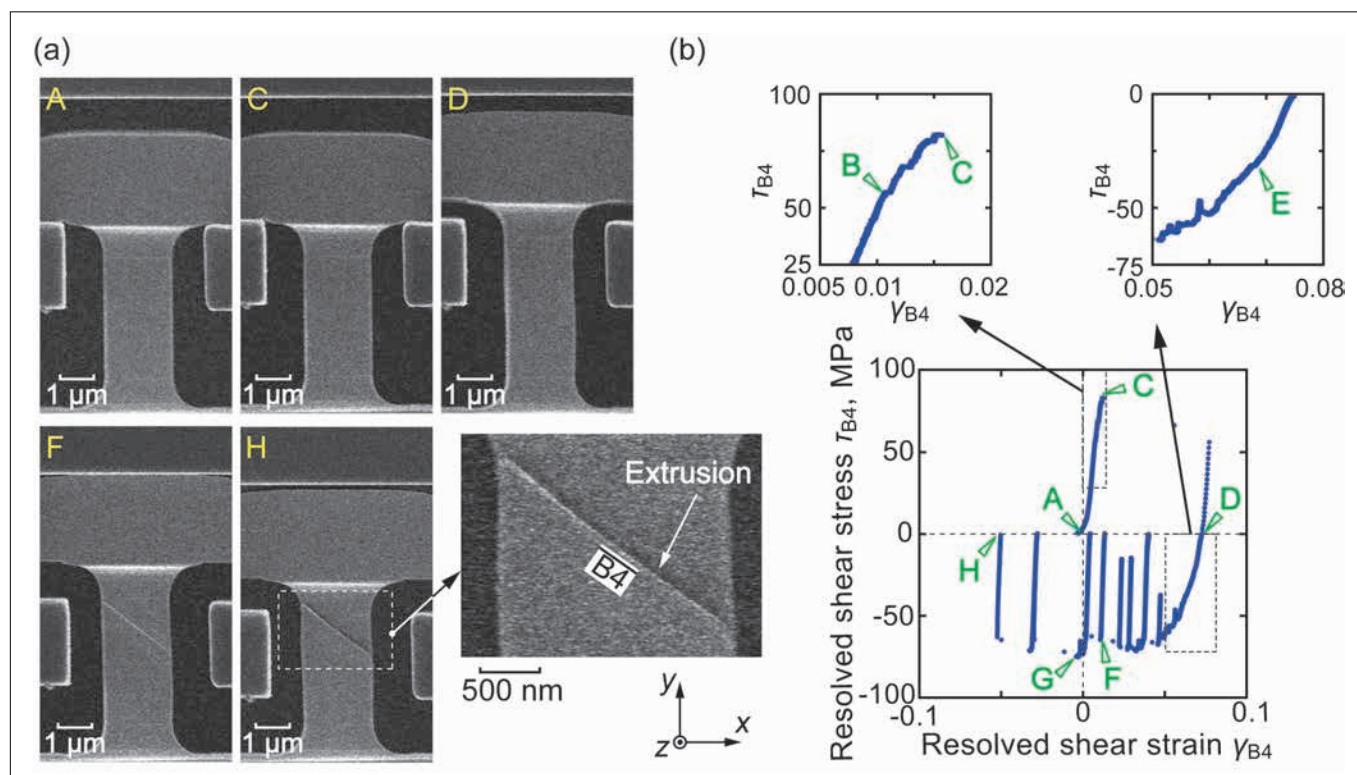


図6 (a)疲労試験中(1サイクル目)の様子のFE-SEM観察像、(b)分解せん断応力-分解せん断ひずみの関係⁸⁾

図7は、半サイクル終了毎の試験片に対して、SU8230を用いて低スキャンスピードで取得したFE-SEM観察像を示す。1サイクル目の引張負荷(図7(a))でのひずみバーストによって試験部全体に薄いすべり線が生じ、圧縮負荷(図7(b))では、局所的なすべりの集中(段差(突き出し)の発生)が見られる。2サイクル目以降の変形でもわかるように、この局所変形は不可逆である。繰り返し数の増加と共に局部すべりによってナノスケールの突き出し／入り込みが成長・伸展し、最終的には入り込み底部からき裂が発生した。

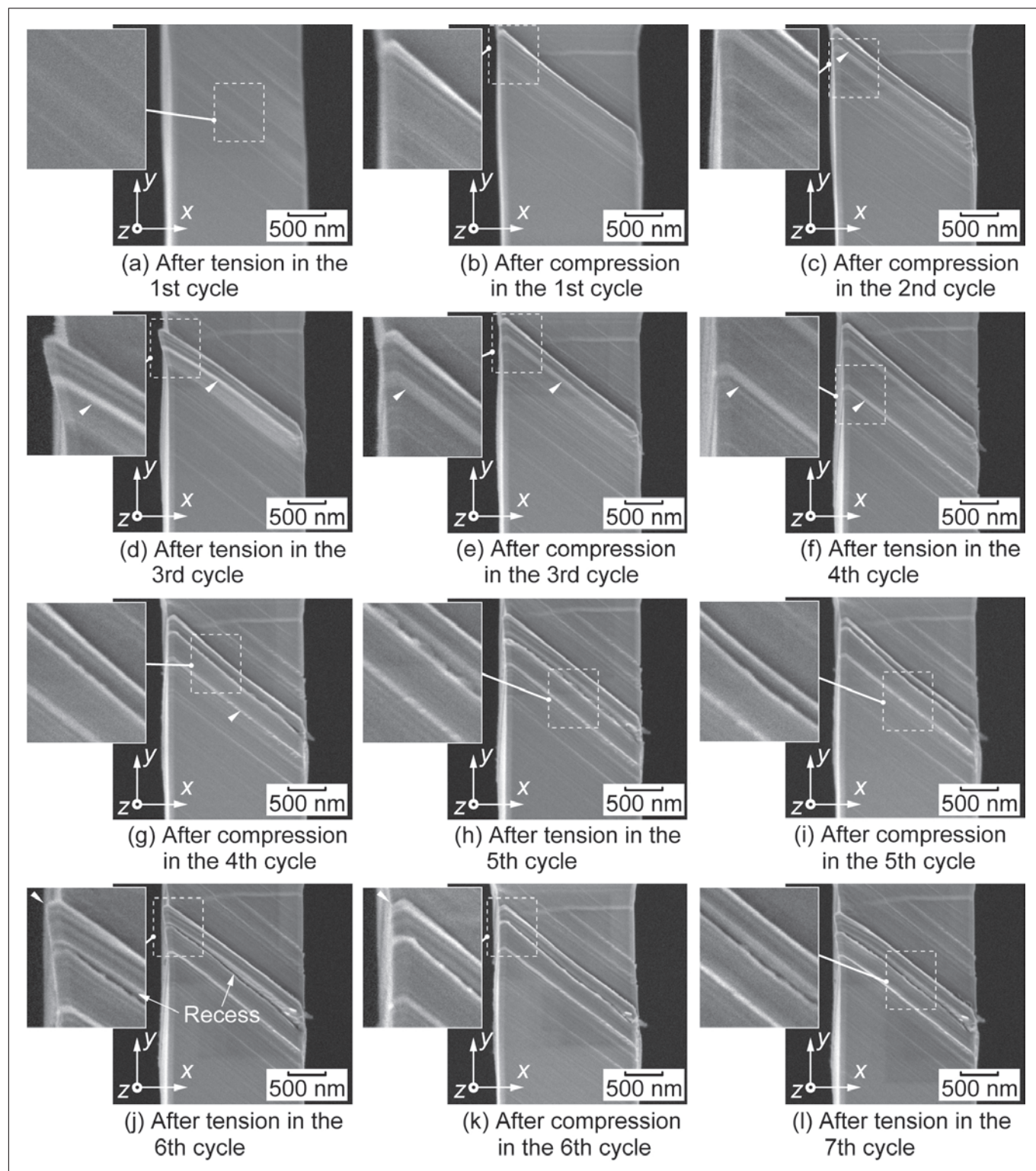


図7 半サイクル終了毎のFE-SEM観察像(SU8230を用いて観察)^③

図8は、S-5500を用いて試験後の試験片を観察した像を示す。主すべり系 B4に沿った100 ~ 300 nm の厚さを有する結晶学的なプレートが試験部を貫通している。Side 1とSide 3では、170 ~ 430 nm の高さの突き出し／入り込みが形成されている。これらの突き出し／入り込みは、Cuマクロ材の表面上に観察されるもの(幅1 μm 程度)と類似の外的特徴を有するが、その幅は極端に狭く、また片方の面の突き出しは、反対側の面の入り込みに対応している。7サイクル目には、鋭い角度を有する入り込み部からき裂が生じた。

その場観察試験を行ったことにより、1サイクル目の圧縮負荷ですでに局所領域に段差(突き出し)が発生し、疲労き裂の発生原因となる突き出し／入り込みは、数サイクルの繰り返し変形で形成されることが明らかになった。その形成機構は、材料内部での転位の自己組織化と共に表面に形成されるCuマクロ材の突き出し／入り込みのそれとは明らかに異なっている。また、Cuマクロ材(単結晶)では、本試験で用いたものと同程度のひずみ振幅を与えると多重すべりを生じ、すべり帯と交差する巨視的変形帯との衝突によって疲労き裂が発生するが、本実験に用いた試験体では、き裂発生に至るまで平面的なすべりが変形を支配し、入り込み底からき裂が発生した。このように、マイクロサイズ材料は、マクロ材とは大きく異なる疲労損傷形成機構を有することが明らかとなった。

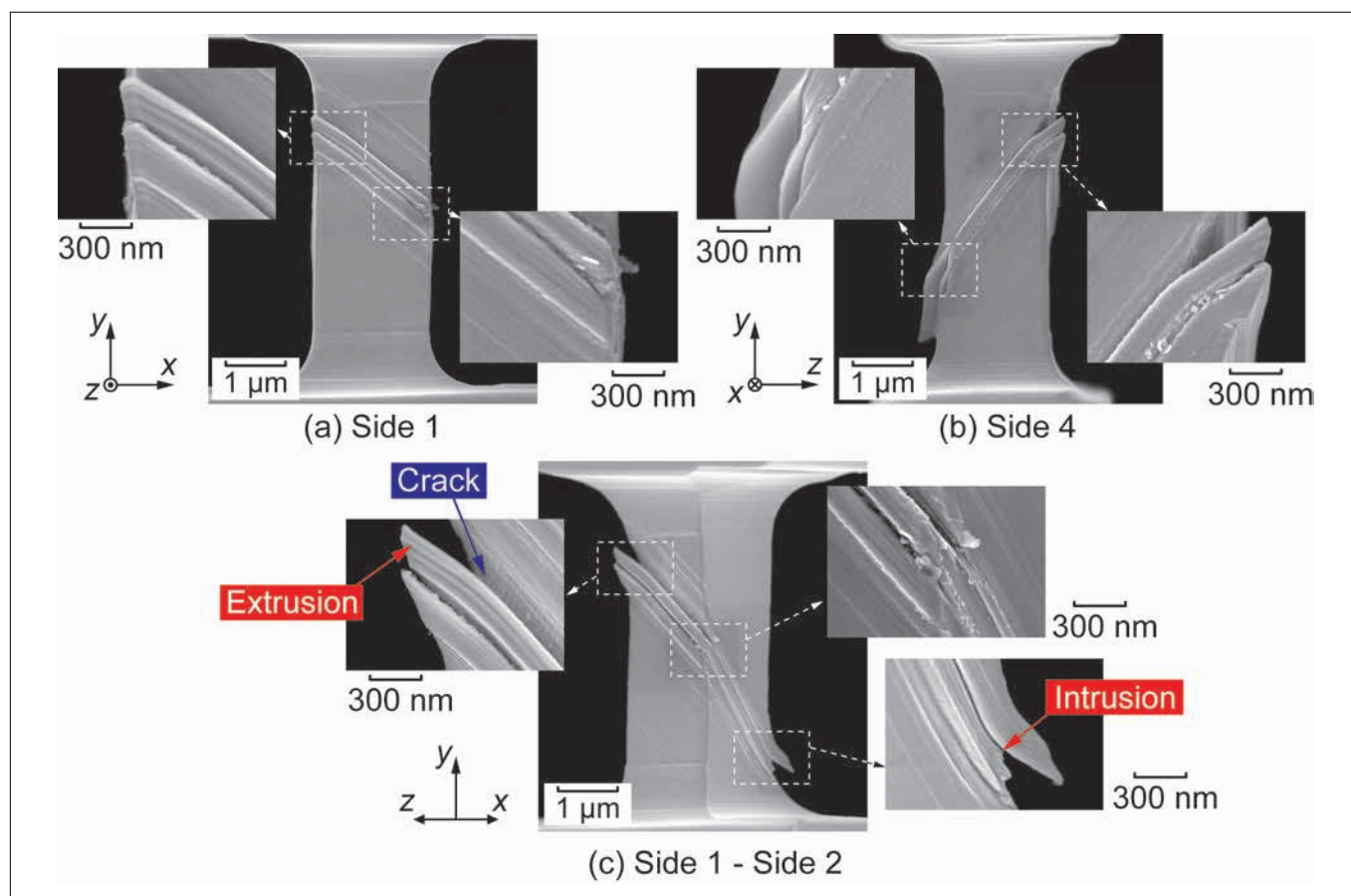


図8 疲労試験後のSEM観察像(S-5500を用いて観察)⁸⁾

4. おわりに

本稿では、微小材料に対する力学特性評価の例として、マイクロCu単結晶に対するその場観察引張圧縮試験を紹介した。微小材料の疲労メカニズムの解明は、学術分野だけでなく、産業界に対しても極めて高いインパクトを与えるものである。疲労現象においては、主に材料表面からき裂が発生するため、その表面処理(試験体作製時の加工層の除去)及び負荷途中のその場観察は特に重要である。このため、FIBを用いた加工、その表面処理及びSEMを用いた観察の果たす役割は極めて大きい。さらに、強度特性に留まらず、電気特性や強誘電特性の力学応答等、多分野にわたってナノ・マイクロ材料の力学特性評価が求められている。電子顕微鏡内でのその場観察力学試験の需要は、今後より一層大きくなるものと予想される。

参考文献

- 1) B. Jang, B. Kim, J.-H. Kim, H.-J. Lee, T. Sumigawa, T. Kitamura, "Asynchronous Cracking with Dissimilar Paths in Multilayer Graphene", *Nanoscale*, **9**, 17325–17333 (2017).
 - 2) M.D. Uchic, D.M. Dimiduk, J.N. Florando, W.D. Nix, "Sample Dimensions Influence Strength and Crystal Plasticity", *Science*, **13** (305), 986–989 (2004).
 - 3) 澄川貴志, Yabin Yan, 中野拓哉, 北村隆行, "ナノロッドの引張試験手法の開発", 材料, **62** (11), 695–701 (2013).
 - 4) 藤井達也, 小杉幸次郎, 米谷玲皇, 内藤宗幸, 井上尚三, 生津資大, "FIB 加工 Siナノワイヤの機械信頼性に及ぼす高真空アニール効果", 精密工学会学術講演会講演論文集, **2015S** (0), 319–320 (2015).
 - 5) T. Sumigawa, T. Shimada, S. Tanaka, H. Unno, N. Ozaki, S. Ashida, and T. Kitamura, "Griffith Criterion for Nanoscale Stress Singularity in Brittle Silicon", *ACS Nano*, **11** (6), 6271–6276 (2017).
 - 6) T. Sumigawa, R. Shiohara, K. Matsumoto, T. Kitamura, "Characteristic Features of Slip Bands in Submicron Single-Crystal Gold Component produced by Fatigue", *Acta Materialia*, **61**, 2692–2700 (2013).
 - 7) T. Sumigawa, S. Chen, T. Yukishita, T. Kitamura, "In situ Observation of Tensile Behavior in a Single Silicon Nanospring", *Thin solid films*, **636**, 70–77 (2017).
 - 8) T. Sumigawa, B. Kim, Y. Mizuno, T. Morimura, and T. Kitamura, "In situ Observation on Formation Process of Nanoscale Cracking during Tension-compression Fatigue of Single Crystal Copper Micron-scale Specimen", *Acta Materialia*, **153**, 270–278 (2018).
 - 9) H. Mughrabi, in: P. Haasen, V. Gerold, G. Kostorz (Eds.), "The Strength of Metals and Alloys", Pergamon Press, Oxford, 1615–1639 (1980).
 - 10) J. Garstone, R.W.K. Honeycombe, G. Greetham, "Easy Glide of Cubic Metal Crystals", *Acta Metall.*, **4**, 485–494 (1956).
1. "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)

黒鉛炉原子吸光光度計を用いたホウ素の原子化機構 — Fe修飾剤による分析性能の向上とその働き —

Atomization Mechanism of Boron in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry
- Improvement of analytical performance by Fe modifier and its role -



徳島大学大学院
社会産業理工学研究部
助教

山本 祐平

1. はじめに

黒鉛炉原子吸光法 (GFAAS) は、10 μL 程度の極少量の試料を黒鉛製の管状炉に導入し、電気加熱 (1000 ~ 3000 $^{\circ}\text{C}$) することで原子化し、元素固有の吸光波長の光を測定することでナノグラムからピコグラムレベルの極微量元素を定量可能な吸光光度法である。GFAAS は登場以来、機械的な改良および前処理や分析法の改良により高感度化や強干渉下での測定などの発展を遂げてきた。しかしながら測定原理上、原子化温度が高く加熱時に揮発性を示す元素および難分解性炭化物を生成する元素については課題が残っている。

ホウ素は生体必須元素であるが、過剰摂取によって内臓疾患を引き起こす。そのため用水中の濃度には基準値が設けられている¹⁾。一般的なホウ素の用途はガラス製品、医薬品、メッキ、殺虫剤などである。温泉水はしばしば環境基準値 (1 mg/L)²⁾ を超える。従って環境化学および公衆衛生の観点からホウ素の定量は必要である。近年では、がん治療のためのホウ素中性子捕捉療法 (BNCT) において血中ホウ素の迅速微量分析が求められている³⁾。一般に溶液中の微量ホウ素分析には ICP 発光分析法および ICP 質量分析法が用いられているが、前処理法および必要試料量の点で改善の余地がある。ホウ素は常温常圧の水溶液中でホウ酸 (H_3BO_3) の形態が安定であり、沸騰時には水蒸気蒸留によって容易に気化散逸する⁴⁾。一方、黒鉛炉内ではホウ素と炭素が温度上昇に伴い安定なホウ素炭化物 (B_4C) を形成し、市販の GFAAS の上限温度付近 (2800 ~ 3000 $^{\circ}\text{C}$) でも黒鉛炉内に留まる。また灰化～原子化の段階では揮発性のホウ素酸化物も形成される⁵⁾。従って気化散逸と難分解性化合物の生成の両方の性質を併せ持つホウ素を GFAAS で定量することは分析性能の面で困難であると考えられていた。事実、化学修飾剤の添加なしでは mg L^{-1} レベルのホウ素を測定することもできない。Ca, Ti, Mg, クエン酸, アスコルビン酸などの修飾剤と Zrコーティングを用いることで、20 ~ 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ の検出限界測定できることが報告されている⁶⁻⁸⁾ が ICP 発光分析および ICP 質量分析の水準には及んでいない。

本稿では Fe 修飾剤を用いることでホウ素の検出限界を向上させることができたことに関連し、i) Fe 修飾剤の評価⁹⁾、および Fe 修飾剤使用時のホウ素の原子化機構について ii) 分光学的なアプローチ¹⁰⁾ と、iii) 速度論的なアプローチ¹¹⁾ で解析を行った研究の3つについて解説を行う。

2. GFAASを用いたホウ素定量におけるFe修飾剤の評価

図1はZA3000およびZ-2710を用いてFe修飾剤を使用した際のホウ素(80 ng)の吸光度プロファイルである。比較対象として既報で使用されていたCa修飾剤についてZA3000を用いた吸光度プロファイルを示す。Caは最大吸光度が0.30と高い値を示したが、RSDは0.349と繰り返し再現性は低かった。Feは最大吸光度は0.27とCaより低かったが、RSDは0.0368と繰り返し再現性はCaより高かった。既報ではCa修飾剤はコーティング剤と同時に使用されており⁶⁻⁸⁾、低い再現性はコーティング処理を行わなかったためと考えられる。一方Fe修飾剤はコーティング処理なしで高い再現性と十分な吸光度を得られている。コーティング処理は時間と手間を要し、また測定回数とともに効果が低下していく。そのためコーティング処理なしで安定な測定が可能なFe修飾剤は定量に適した修飾剤であると言える。Z-2710での最大吸光度はZA3000と比較して低い。その理由は光温度制御カットオフ時の原子化温度のオーバーシュートの程度が相対的に低いためである⁹⁾。ホウ素の原子化においては高い原子化温度が有効である。Z-2710に用いてFe修飾剤を使用してホウ素を定量した際の検出下限値は $2.6 \mu\text{g L}^{-1}$ であった⁹⁾。これは既報と比較して1桁向上しており、FeはGFAASを用いたホウ素定量において有用な修飾剤であると言える。

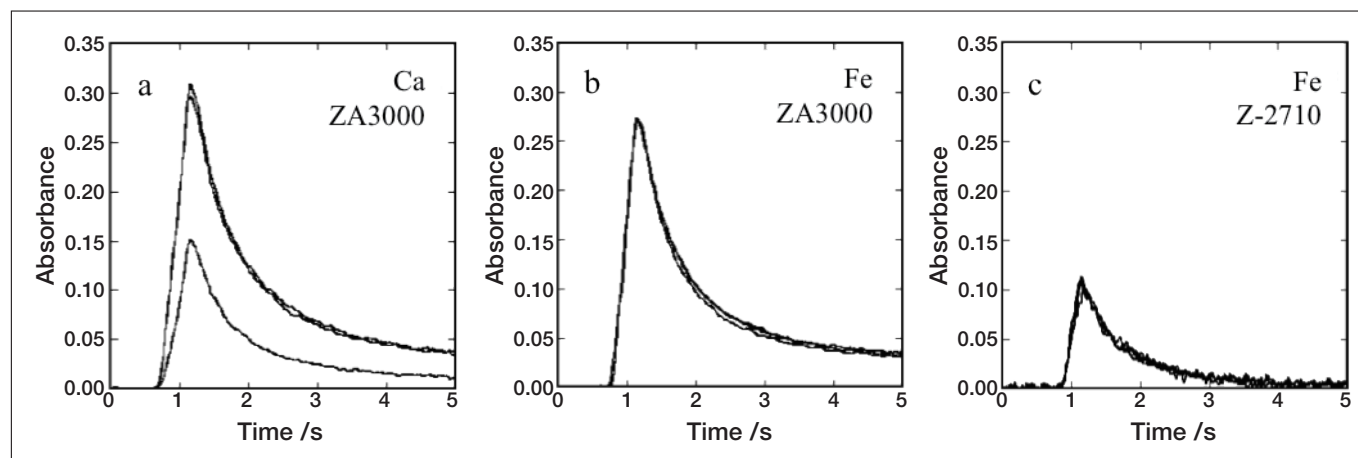


図1 Ca修飾剤およびFe修飾剤使用時のホウ素の吸光度プロファイル

a: Ca修飾剤, bおよびc: Fe修飾剤. aおよびb: ZA3000使用, c: Z-2710使用. ホウ素 80 ng, 修飾剤 20 μg .

図2はCaとFe修飾剤を用いて灰化段階まで昇温した後の黒鉛炉内壁表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果である。Caは黒鉛炉表面を部分的に層状に覆い、黒鉛炉表面はほとんどころ露出している。Feは黒鉛炉表面を網目状に覆っており、黒鉛炉表面はほとんど露出している。この分布状態の違いは灰化段階までの挙動の違いを反映しており、ホウ素と黒鉛炉表面の相互作用に影響している。修飾剤の働きには、a) 目的原子と安定な化合物を形成し、乾燥、灰化の段階において炉内から散逸することを防ぐ、b) 炭素原子と積極的に反応を行い、目的原子が難分解性炭化物を形成することを防ぐ、c) 夾雑原子と揮発性化合物を形成し化学干渉を低減するなどが挙げられる¹²⁾。Caはホウ素と安定な化合物を形成せず、またこの系ではcの働きを持たないことからbの機能を持つと考えられる。Feの炭化物は安定ではなく、またcとしての働きもないことから、aの機能を持つと考えられる。

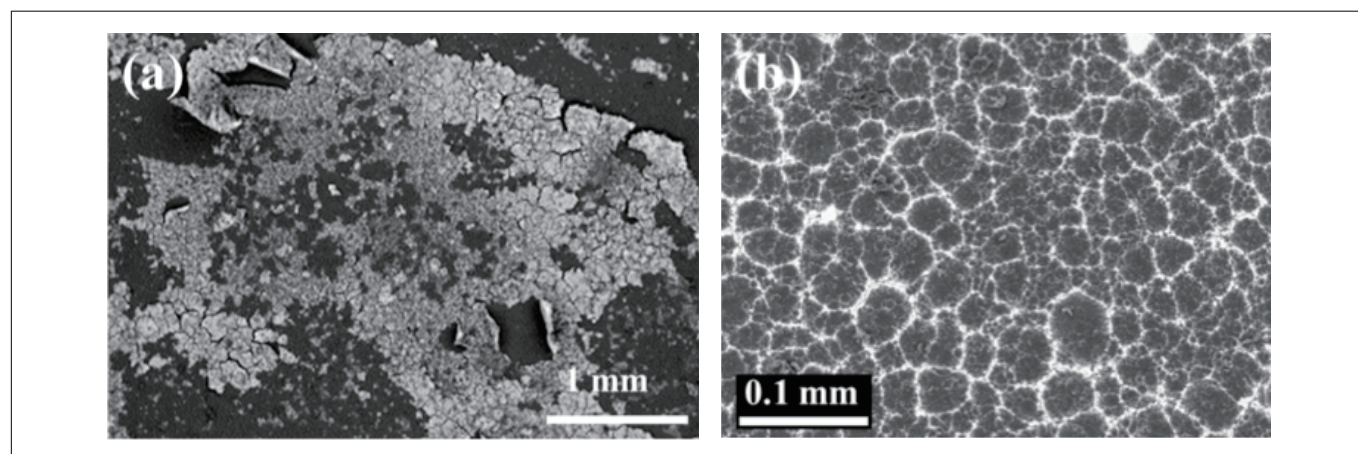


図2 灰化段階の炉内壁面の二次電子像

a: Ca修飾剤使用時, b: Fe修飾剤使用時. 白色部が修飾剤, 黒色部が黒鉛炉表面に相当.

3. 分光学的なアプローチによるホウ素の原子化機構の解析

Fe 修飾剤の添加時の化学状態は3価の Fe イオンである。最終的には黒鉛炉内は 2800 ~ 3000℃ の高温になるため、Fe は 0 価の金属まで還元されるが、乾燥・灰化段階において化学状態は炉内温度によって変化する。Fe 修飾剤の働きを考える上で Fe の化学状態は重要な情報である。元素の化学状態分析として X 線吸収微細構造法 (X-ray Absorption Fine Structure XAFS) は効果的な手法の一つである¹³⁾。XAFS 法は X 線吸収スペクトルが目的元素の酸化数および周囲の局所構造に応じて変化することを利用して化学状態分析を行う手法で、元素選択性が高く、mg kg⁻¹ 以下の濃度レベルでも適用可能で、気体液体固体の状態に左右されないなどの利点を持つ。XAFS は吸収端近傍の X 線吸収端近傍構造 (XANES) とより高エネルギー側の広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) に分類され、本稿では XANES を用いて Fe の化学状態分析を行った。

図3は灰化温度 789 K から 1975 K まで変化させた際の灰化段階終了時の炉内の Fe 修飾剤の XANES スペクトルである。比較対象として参照試料のスペクトルを示した。通常、酸化化学種は高エネルギー側にピークを示し、還元化学種は低エネルギー側にピークを示す。参照試料との比較から黒鉛炉内の Fe は灰化温度 1026 K 以下では 3 価の Fe₂O₃ と同じエネルギー位置にピークを示した。また低エネルギー側にショルダーが見られる傾向も類似している。1184 K と 1263 K ではピークのエネルギー位置はやや低エネルギー側にシフトし、Fe は部分的に還元している。ピークのエネルギー位置は Fe₃O₄ に類似している。1342 K と 1501 K ではピークのエネルギー位置は FeO に類似している。1659 K と 1975 K ではピークのエネルギー位置はやや高エネルギー側にシフトし、ピークの低エネルギー側に顕著なショルダーが見られ、金属 Fe と類似している。

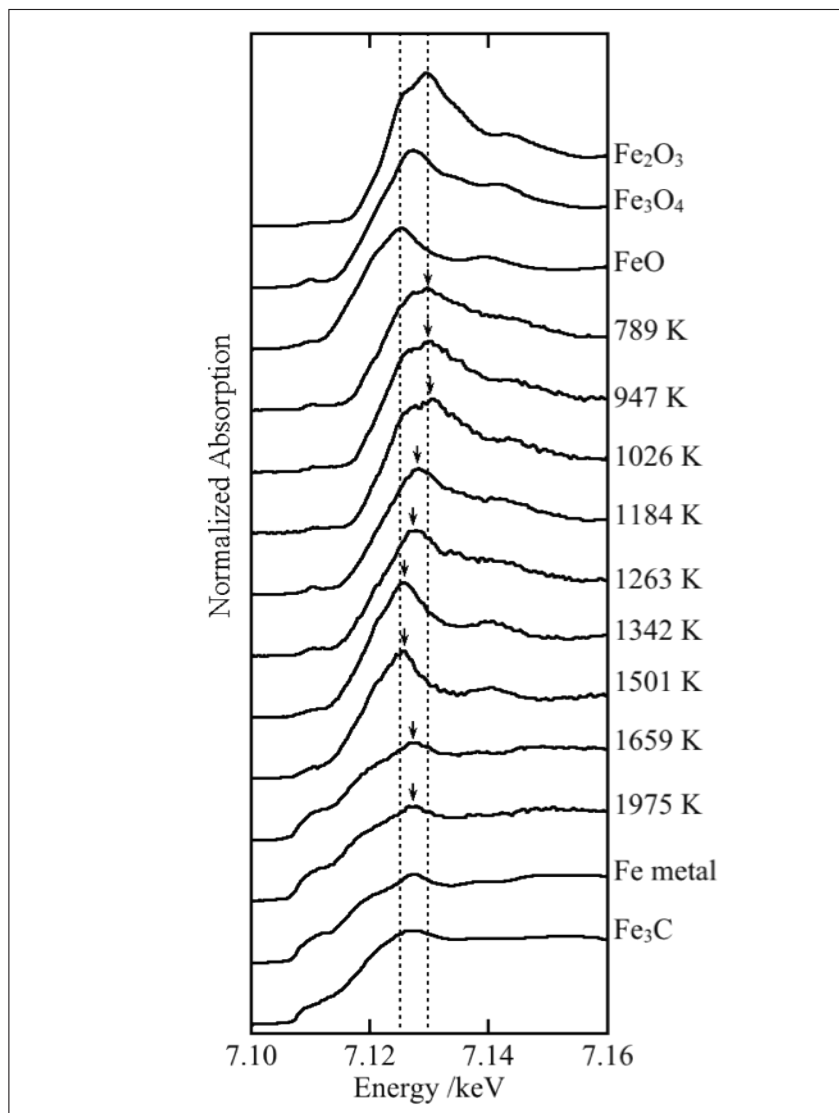


図3 Fe修飾剤のXANESスペクトル

灰化段階終了時に測定。Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeO、Fe metal、Fe₃Cは参照試料。破線は低エネルギー側がFeOのピークのエネルギー位置、高エネルギー側がFe₂O₃のピークのエネルギー位置。

図4は灰化温度ごとのホウ素の吸光度を示した Pyrolysis Curve と XANESスペクトルから求められた Fe 修飾剤の平均酸化数である。吸光度は灰化温度の上昇に伴い900～1300 Kで一定値を示し、その後減少し1400～1750 Kの範囲で再度一定値を示しその後減少する段階的減少傾向を示した。一方 Fe の平均酸化数は1026 Kまでは Fe_2O_3 や Fe_3O_4 が主要な化学種であるため高い値を示すが、1026～1501 Kの範囲では FeO が主要な化学種になっているため徐々に減少し、1501～1659 Kでは急激に減少し、1659 K以上では金属 Fe が主要な化学種であるため平均酸化数は0であった。両者の変化はおおよそ整合的であり、Fe 修飾剤の化学状態がホウ素の吸光度に影響していることを示唆している。ホウ素定量においては高酸化数の Fe 酸化物が高い吸光度を得られることから、低灰化温度条件が測定に有利である。

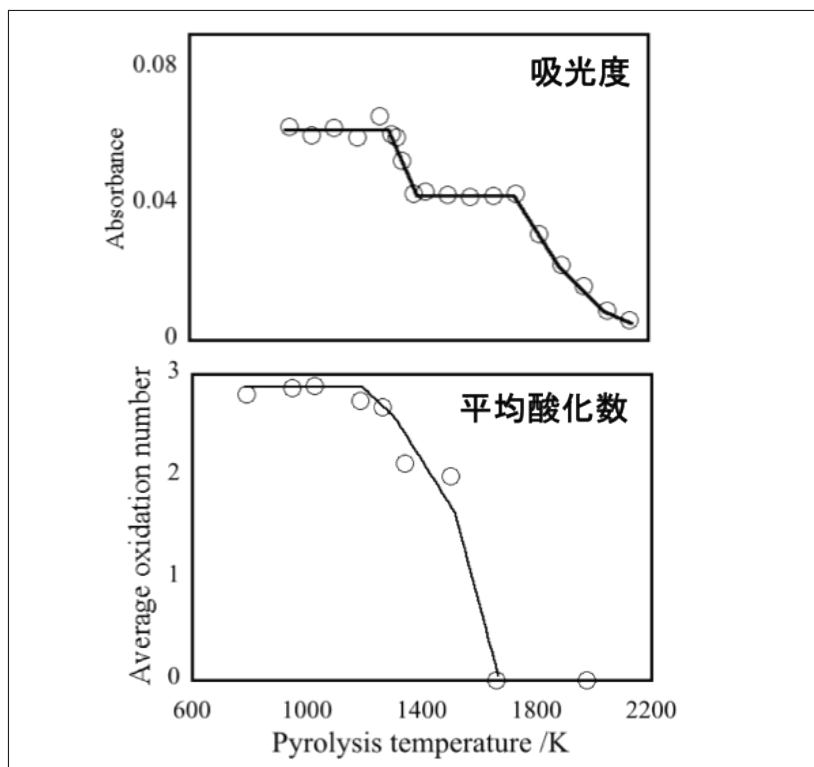


図4 ホウ素吸光度の灰化曲線とFe修飾剤の平均酸化数
上：灰化曲線, 下：平均酸化数。

表1は乾燥および灰化段階の各温度条件におけるホウ素の炉内残留率である。Fe 修飾剤を添加しない場合、乾燥段階終了(573 K)で残留率は検出下限未満(3.3%以下)であった。Fe 添加時は乾燥後のホウ素残留率は17.7%であり、乾燥終了時に約80%のホウ素が散逸している。灰化段階においては773 Kでは乾燥終了時とほとんど変わらない残留率であったが、1738 K以上では検出下限未満であった。黒鉛炉内に添加された後、溶存もしくは沈殿した Fe 化学種がホウ素と相互作用し、乾燥後に安定に取り込んだと考えられる。Fe 酸化物や Fe 水酸化物はホウ素を吸着することが報告されており本結果と整合的である。Fe 化学種によるホウ素の吸着がホウ素の散逸を抑制したと考えられる。また灰化時には Fe_2O_3 や Fe_3O_4 はホウ素を保持し灰化終了時までホウ素を保持する。灰化温度が上昇し Fe が還元されると保持能力は減少し、金属 Fe が主要化学種になる灰化温度では保持能力はほとんどない。

表1 ホウ素炉内残留率

初期添加量と昇温後のホウ素濃度から残留率を算出。ICP質量分析計でのホウ素の検出下限濃度は $0.378 \mu\text{g L}^{-1}$ 。

昇温段階	修飾剤	絶対温度 /K	残留率 /%
乾燥	なし	573	<3.3
	Fe	573	17.7
灰化	Fe	773	17.9
		1073	11.7
		1738	<3.3
		2133	<3.3

4. 速度論的アプローチによるホウ素の原子化機構の解析

原子化段階において等速昇温過程が成立する条件下では炉内壁の絶対温度と吸光度のプロファイルは速度論的解析を行うことが可能で、解析から原子蒸気を生成する反応の活性化エネルギー (E_a) と相転移に伴う標準エンタルピー変化 (ΔH) を求めることができる^{12,14)}。また Pb や Au について固相反応速度論に基づく速度論的解析法も報告されている¹⁵⁻¹⁸⁾。しかしホウ素は高温原子化元素であるため等速昇温過程において吸光度プロファイルを得ることが簡単ではない。

図5は GFAAS Z-2710 における Fe 修飾剤添加時のホウ素の時間 - 吸光度プロファイル (80 ng B, 20 μ g Fe, 灰化温度 947 K) および炉内温度のプロファイルである。吸光度最大が得られる時間が光温度制御機構によるカットオフ時のオーバーシュート後の定常状態の範囲であることがわかる。従って速度論的解析を適用できる等速昇温過程での吸光度は原子化段階のごく初期に限られる。この条件での等速昇温過程は $t = 0.12$ s から 0.94 s の範囲で、絶対温度では $T = 1260$ K から 2710 K の範囲であった。最大吸光度 A_{\max} と時刻 t における吸光度 A_t から求められる反応率 $\alpha = A_t/A_{\max}$ は平均で $31 \pm 19\%$ であった。そのため等速昇温過程における α が高い値を前提とする解析法は条件が適合しない¹¹⁾。

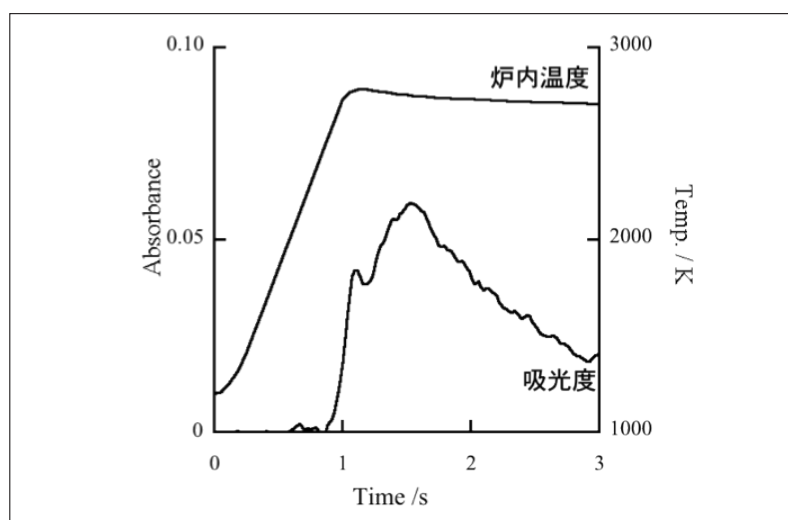


図5 ホウ素の吸光度プロファイルと炉内温度の関係
Fe修飾剤使用, Z-2710使用, ホウ素 80 ng, Fe修飾剤 20 μ g. 炉内温度は放射温度計(コニカミノルタ TR-630)で測定.

Sturgeon 法は炉内絶対温度と吸光度プロファイルの速度論的解析法の一つで、全ての化学種の活量が変わらない僅かな時間で α が一定となるような定常状態が成立する過程において、原子蒸気生成の速度定数と原子蒸気の蒸気圧 $P_{M(g)}$ の間に比例関係が成立することを前提にしているために、アレニウス型のプロットにおいて A_{\max} を必要としない特徴があり、原子化段階における既原子化量の変化が未原子化量に対して無視できるほど小さい範囲において E_a を与える¹⁴⁾。Sturgeon 法の適応範囲は概ね $\alpha = 30\%$ までの範囲であり、ホウ素のように等速昇温過程で吸光度が得られる範囲が狭い場合に適している。

Sturgeon 法でのアレニウス型の式は次のように書け、

$$\ln A_t = \frac{E + \Delta H^\circ}{RT} + A_0 \quad (\text{eq.1})$$

ここで R は気体定数、 T は炉内温度、 A_0 は定数である。 T^{-1} と $\ln A_t$ のプロットの傾斜から E_a と ΔH が求まる。

図6は Fe 修飾剤使用時の灰化温度 974 K と 1740 K におけるホウ素の T^{-1} と $\ln A_t$ のプロットである。それぞれの灰化温度において原子化時間 $t = 0.80 \sim 1.0$ s と $t = 0.40 \sim 0.60$ s の範囲で直線関係が得られた。図4の Pyrolysis Curve で見られるように 900 ~ 1300 K の範囲と 1400 ~ 1750 K の範囲ではホウ素の原子蒸気生成反応が異なると考えられる。Sturgeon 法によって求めた E_a は灰化温度 900 ~ 1300 K の範囲について平均 799 ± 72 kJ mol⁻¹、および 1400 ~ 1750 K の範囲で平均 485 ± 78 kJ mol⁻¹ であった。

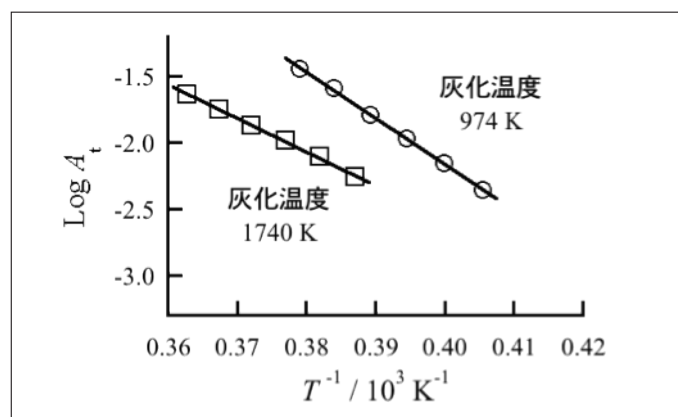


図6 ホウ素吸光度のアレニウスプロット

表2は物理化学的に仮定できるホウ素化合物の原子化反応とホウ素原子1モル当たりの ΔH を示した¹⁹⁾。 E_a と ΔH を比較すると、灰化温度900～1300 Kにおける E_a は酸化物の分解反応 eq.2 ($\Delta H = 789 \text{ kJ mol}^{-1}$)および eq.3 ($\Delta H = 821 \text{ kJ mol}^{-1}$)に近い値を持ち、1400～1750 Kにおいては B_4C の分解 eq.4, 5, 6 ($\Delta H = 555, 493, 484 \text{ kJ mol}^{-1}$)に一致した。従って図4の Pyrolysis Curve の900～1300 Kではホウ素酸化物の分解が律速段階であり、1400～1750 Kではホウ素炭化物の分解が律速段階であると考えられる。灰化温度によってFe修飾剤の酸化数が変化するためホウ素の灰化段階での化学状態が変わり律速段階が変化した。

表2 ホウ素の原子蒸気生成時のモデル反応と ΔH

モデル反応	$\Delta H_r / \text{kJ mol}^{-1}$	eq. No.
【ホウ素酸化物の分解】		
$BO(g) \rightarrow B(g) + O(g)$	789	eq.2
$B_2O_3(g) + 3C(s) \rightarrow 2B(g) + 3CO(g)$	821	eq.3
【ホウ素炭化物の分解】		
$2B_4C(s) + O_2(g) \rightarrow 8B(g) + 2CO(g)$	555	eq.4
$B_4C(s) + O(g) \rightarrow 4B(g) + CO(g)$	493	eq.5
$B_4C(s) + O_2(g) \rightarrow 4B(g) + CO_2(g)$	484	eq.6

5. まとめ

黒鉛炉原子吸光法を用いたホウ素の測定においてFe修飾剤が従来の修飾剤と比較して有用である。ホウ素の吸光度は灰化温度の上昇に伴い段階的に減少した。分光学的アプローチから、吸光度の減少とFe修飾剤の平均酸化数の減少は概ね一致しており、還元化学種であるFeOや金属Feがホウ素を安定に保持できないために吸光度が減少したと考えられる。速度論的アプローチから、各灰化温度条件における律速段階が示され、酸化的なFe化学種が支配的な条件(900～1300 K)ではホウ素酸化物の分解が律速段階であり、還元的なFe化学種が支配的な条件(1400～1750 K)ではホウ素炭化物の分解が律速段階であることが示された。これらの検討からホウ素定量においては低灰化温度が適していることがわかった。原子化機構を詳細に解析することで、測定が困難な元素についても分析性能の向上が期待される。

参考文献

- 1) WHO, Boron in Drinking-water, http://www.who.int/water_sanitation_health/water-quality/guidelines/chemicals/boron/en/
- 2) 環境基本法, 環境省, 1993.
- 3) R. F. Barth, J. A. Coderre, M. G. H. Vicente and T. E. Blue, *Clin. Cancer Res.*, **11**, **3987** (2005).
- 4) 宮本正俊, 分析化学, **12**, **120** (1963).
- 5) B. Welz and M. Sperling, Atomic absorption spectrometry, WILEY-VCH, Weinheim, 3rd edn. (1999).
- 6) R. Van der Geugten, Fresenius' *Z. Anal. Chem.*, **306**, **13** (1981).
- 7) N. Goyal, A. Dhobale, B. Patel and M. Sastry, *Anal. Chim. Acta*, **182**, **225** (1986).
- 8) M. Luguera, Y. Madrid and C. Camara, *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**, **669** (1991).
- 9) Y. Yamamoto, T. Shirasaki, A. Yonetani and S. Imai, *Anal. Sci.*, **31**, **357** (2015).
- 10) Y. Yamamoto, A. Tagami, T. Shirasaki, A. Yonetani, T. Yamamoto, S. Imai, *Spectrochim. Acta B*, **142**, **55** (2018).
- 11) 山本祐平, 田上梓, 白崎俊浩, 米谷明, 山本孝, 今井昭二, 分析化学, **66**, **629** (2017).
- 12) 高橋務, 大道寺英弘, ファーネス原子吸光分析, 学会出版センター (1984).
- 13) 日本 XAFS 研究会, XAFS の基礎と応用, 講談社 (2017).
- 14) R.E. Sturgeon, C.L. Chakrabarti, C. Langford, *Anal. Chem.*, **48**, **1792** (1976).
- 15) S. Imai, Y. Hayashi, *Anal. Chem.*, **63**, **772** (1991).
- 16) S. Imai, Y. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, **871** (1992).
- 17) S. Imai, K. Okuhara, T. Tanaka, Y. Hayashi, K. Saito, *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, **37** (1995).
- 18) S. Imai, M. Minezaki, Y. Hayashi, C. Jindoh, *Anal. Sci.*, **13**, **127** (1997).
- 19) D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th edn, Florida (1994).

日立電子顕微鏡用イオン液体HILEM[®] ILシリーズの特長と応用例

Features and Applications of Ionic Liquid HILEM series for Hitachi Electron Microscope

坂上 万里

1. はじめに

イオン液体は、常温で液体の塩の総称である。1914年に Walden により初めて報告されたが¹⁾、1992年に H.S.Wikes らによって大気中で安定して存在する液体が合成された²⁾。構成成分のカチオン(+)とアニオン(-)の組み合わせにより、様々な物性や機能をデザインできるというユニークな物質である。日立ハイテクノロジーズでは、イオン液体の蒸気圧が低く、イオン導電性を有する、という特質を生かし、大阪大学とともに電子顕微鏡試料への適応研究を進め³⁾、2013年にミヨシ油脂株式会社、北海道大学の協力のもと、「日立電子顕微鏡用イオン液体 HILEM[®] IL1000」の販売を開始した。この IL1000 は高い親水性を示し、生体関連物質であるコリンに類似した分子構造を持つことより⁴⁾、生物試料へ適応されることが多い。また、試料への導電性の付与や形態の収縮や変形を防ぐことに有効であり、迅速で高忠実な試料前処理手法としてよく利用されている⁵⁻⁶⁾。一方、この IL1000 は水と親和性の低い試料への適応は困難であるため、疎水性であり、かつ電子顕微鏡観察に利用可能なイオン液体として、IL2000 を 2018 年にミヨシ油脂株式会社とともに販売開始した。本稿では、この IL1000 と IL2000 の特長と応用例について紹介する。

2. HILEM IL1000/IL2000の特長

IL1000 (エチル (2-ヒドロキシエチル) ジメチルアンモニウム メタンスルホナート) は親水性のイオン液体であり、水によく溶解するという性質を持つ。一方、IL2000 (N,N,N,N-テトラアルキルアンモニウムビス (トリフルオロメタンスニホニル)) は水に溶解しにくく、アセトン、エタノール、イソプロピルアルコールなどに溶解する性質を持つ。図1に示す通り、高分子フィルム上に両イオン液体の原液を滴下したところ、IL1000 はフィルムと親和しないが、IL2000 では親和することがわかる。



図1 IL1000とIL2000の高分子フィルムに対する親和性の比較(原液)

3. HILEM[®] IL1000の応用例

IL1000 は前述の通り、高親水性であり、生物試料の形態保持のための前処理に利用されることが多い。今回は、IL1000 を植物の SEM 観察に用いた応用例を紹介する。

3-1. 含水試料の試料前処理への適応

剃刀で切断した双子葉植物の茎を 10% の濃度に純水で希釈した IL1000 に浸漬後、遠心して余剰イオン液体を除去し SEM 観察した (図2)。その結果、高真空中においても形状の潰れや組織内へのイオン液体の残存なく、柔組織や維管束部の断面構造が観察できており、イオン液体が形態保持に有用であることがわかる。

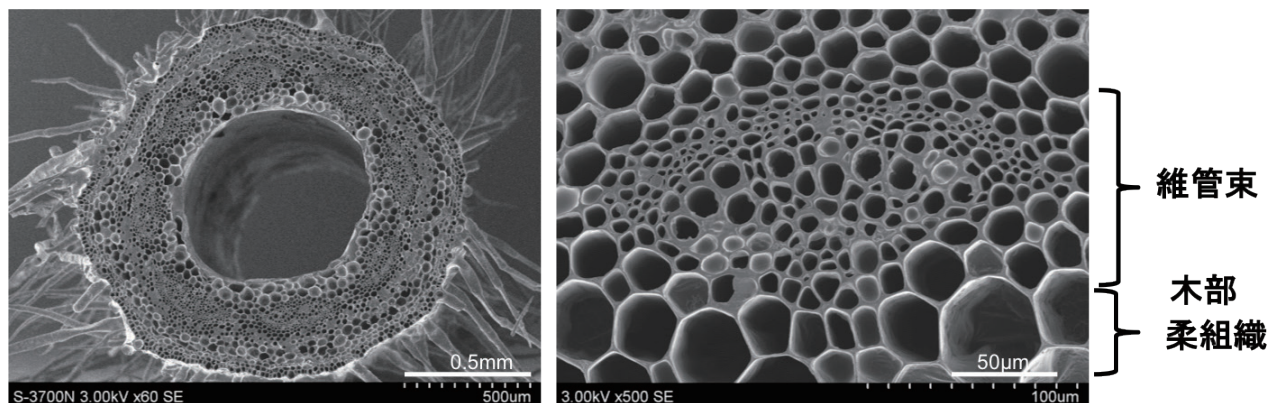


図2 イオン液体処理した双子葉植物(ナデシコ科)の茎
観察装置：S-3400N，加速電圧：3 kV，観察倍率：60倍(左)，500倍(右)，信号：SE

3-2. クールステージによる低損傷観察

ローズマリーの葉を10%の濃度に純水で希釈したIL1000に浸漬し、 -20°C に冷却しながら高真空中で観察することにより、真空中では潰れやすく、クライオSEM法で観察されることが一般的である腺毛細胞(→)の球状構造を保持したまま観察できる(図3)。また、腺毛細胞を加速電圧10 kVで反射電子像観察したところ、変形することなく、内部のオイルの分布をコントラストの違いとして観察可能であった⁷⁾。

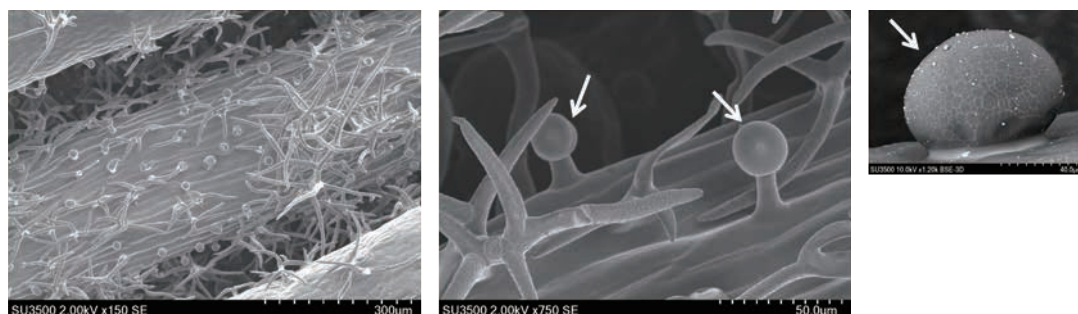


図3 イオン液体処理したローズマリーの葉の冷却観察
観察装置：SU3500，加速電圧：2 kV，観察倍率：150倍(左)，750倍(右)，信号：SE

3-3. 冷却イオンミリング装置によるイオン液体含浸中空構造の平滑断面作製

10%の濃度に純水で希釈したIL1000に浸漬処理した約2 mm幅のローズマリーの葉を 0°C に冷却し、加速電圧3.5 kVのArイオン、イオンミリング装置IM4000Plusを用いて断面作製した。作製した断面を水洗し、余剰のイオン液体を除去して観察した結果を図4に示す。葉の裏側には腺毛断面が確認でき、維管束や厚角組織の構造が維持されている。中空形状の繊毛のダメージのない平滑な断面作製も可能であり、内部には含有結晶構造が確認できる⁸⁾。

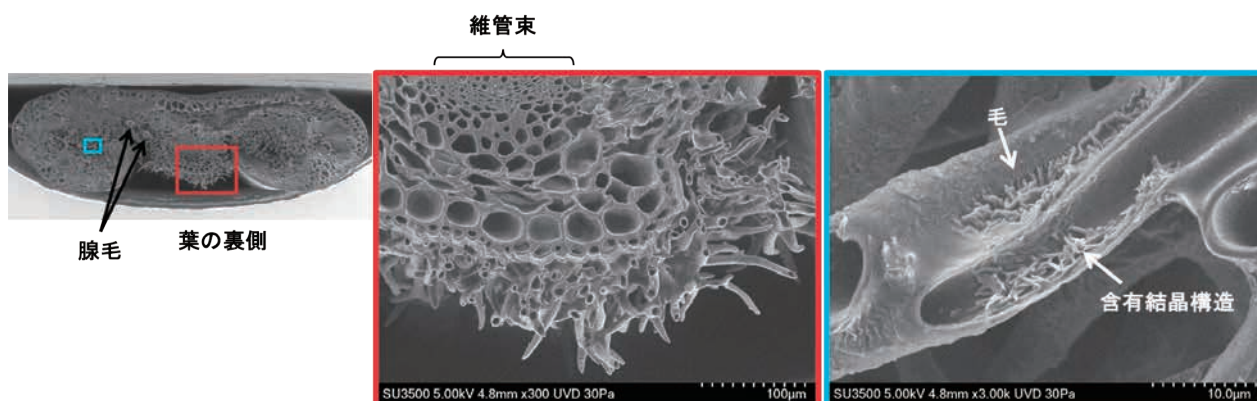


図4 イオン液体処理したローズマリーの葉の断面加工
観察装置：SU3500，加速電圧：5 kV，観察倍率：300倍(左)，3,000倍(右)，信号：SE

4. HILEM IL2000の応用例

4-1. 導電性付与材としての適応

疎水性イオン液体 IL2000は、疎水性絶縁材料に対しても親和性が高く、その導電性コート剤として使用可能である。図5 (a) にエタノールで0.5%に希釈した IL2000 溶液で処理したリチウムイオン電池用セパレーターのSEM像を示す。横幅数十 nm の微細な孔構造を、チャージアップなく明瞭に観察できている。

4-2. 粉体材料への適応

エタノールで2%に希釈した IL2000 溶液に、パウダーファンデーションおよび、トナーの粒子をそれぞれ懸濁後、ろ紙に滴下してSEM観察した。図5 (b) のファンデーション、および(c), (d) のトナーともに高真空中で観察しているが、どちらの粒子においてもチャージアップは見られない。またトナー粒子表面を拡大し、顔料部分を観察した際もイオン液体の残存は見られず(図5 (d))、表面構造を明瞭に観察できている。このように疎水性イオン液体 IL2000 は撥水性絶縁材料に対しても親和性が高いため、水に分散しない試料の分散剤や、導電性コート剤として利用可能である。

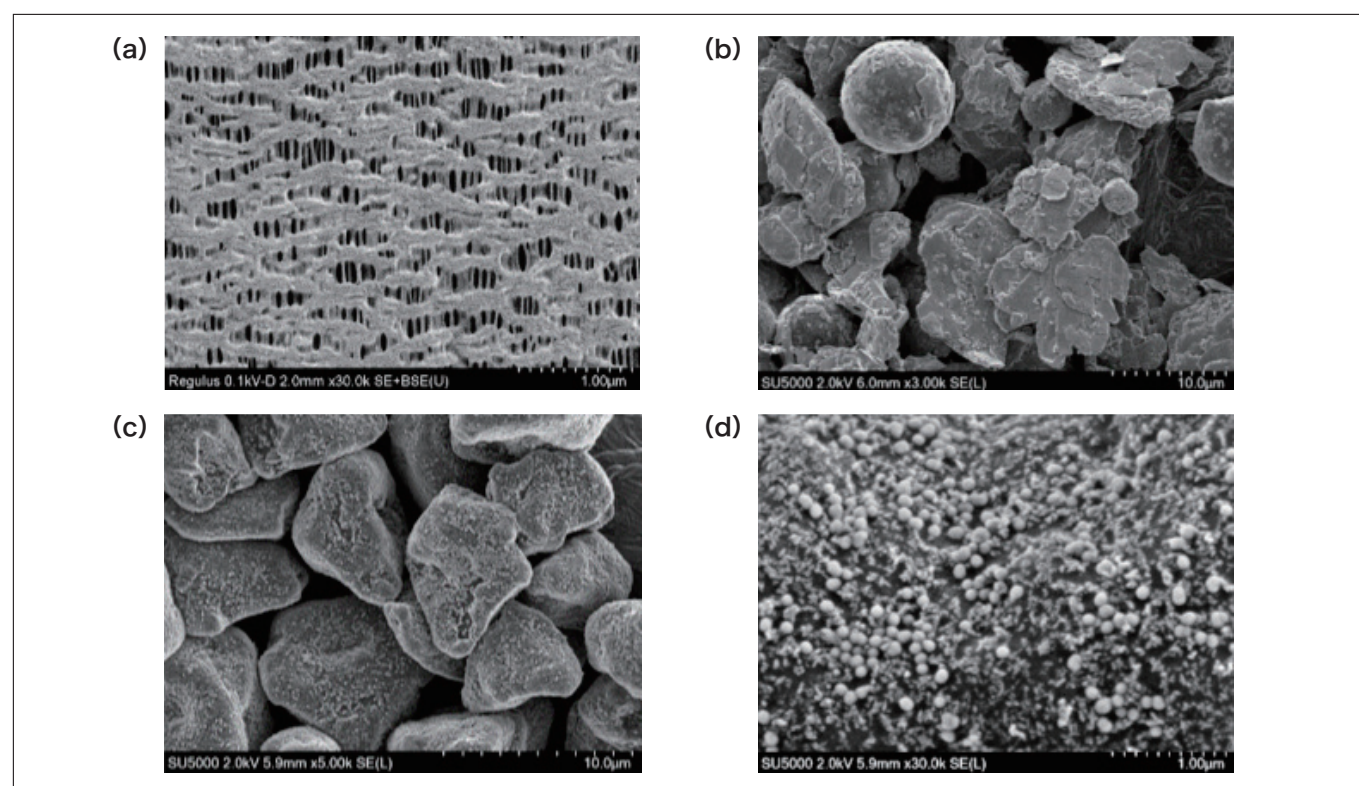


図5 疎水性イオン液体IL2000処理によるSEM観察

(a) 試料：セパレーター，観察装置：Regulus8240，照射電圧：0.1 kV，観察倍率：30,000倍，信号：SE

(b) 試料：ファンデーション，観察装置：SU5000，加速電圧：2 kV，観察倍率：3,000倍，信号：SE

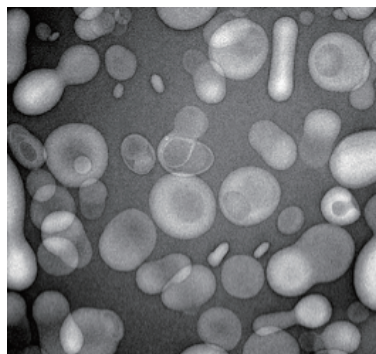
(c)(d) 試料：トナー粒子，観察装置：SU5000，加速電圧：2 kV，観察倍率：5,000倍，30,000倍，信号：SE

5. TEM液中観察への応用

純水で5%に希釈した親水性イオン液体 IL1000に中空リポソーム粉末を添加し、攪拌した後、溶液をマイクログリッドに滴下し、加速電圧100 kVでTEM観察した結果を図6 (a)(b)に示す。5% IL1000にリポソームを分散後、2%モリブデン酸アンモニウムでネガティブ染色したリポソーム(a)は、凝集が少なく、単層膜や多層膜も鮮明に観察できる。一方、通常のネガティブ染色のみの場合(b)，リポソームの膜構造は鮮明に観察できるが、乾燥による凝集が多く見られた。IL1000に用いることにより、乾燥によるリポソームの凝集を低減した観察が可能となった⁹⁾。図6 (c)には、防水スプレアの液中観察例を示す。通常のTEM観察では、防水スプレアをグリッド上で乾燥させて観察するため、シリコーン樹脂の分散状態が確認できないが、5%の疎水性イオン液体 IL2000中に分散させることにより、約 ϕ 200 nm ~ 4.5 μ mのシリコーン樹脂の粒子が分散して存在する様子を、凝集することなく確認できた。

(a) リポソーム観察例

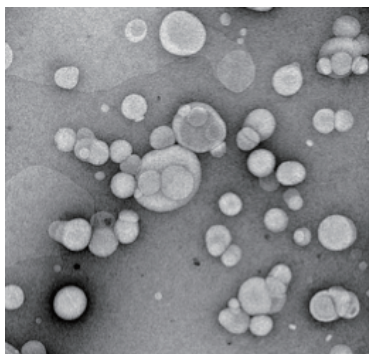
5% IL1000分散+ネガティブ染色



500nm

(b) リポソーム観察例

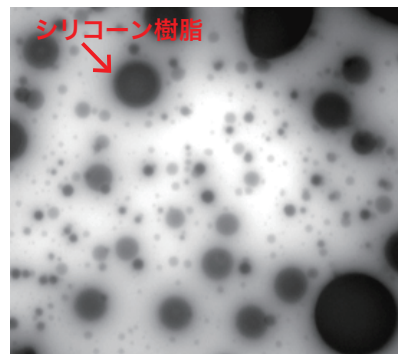
ネガティブ染色のみ



500nm

(c) 防水スプレー観察例

5% IL2000分散



5μm

図6 TEMによるイオン液体を使用した液中観察例

(a)(b) 試料：中空粉末リポソーム，観察装置：HT7700，加速電圧：100 kV，観察倍率：20,000倍

(c) 試料：防水スプレー，観察装置：HT7700，加速電圧：120 kV，観察倍率：1,000倍

6. まとめ

ここでは、HILEM[®] ILシリーズを用いた各種試料の観察例について述べた。親水性イオン液体 IL1000を用いた観察では、簡便で高忠実な試料前処理を目指した観察手法と、さらにダメージ軽減を目指した冷却との併用による応用例を示した。今年(2018年)販売開始した疎水性のイオン液体 IL2000は、水に分散しない試料の分散剤や、撥水性絶縁材料の導電性コート剤として利用した例を示した。この ILシリーズは、試料への導電性付与だけでなく、真空中において、試料本来の形状や分散状態を確認できる液中観察にも応用可能であり、ますますその場観察への適応が期待される。

参考文献

- 1) Walden P., *Bull. Imper. Sci.* (St.Petersturg), **1800** (1914).
- 2) Wilkes J.S. and Zaworotko M.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **965** (1992).
- 3) 桑畑 他, 顕微鏡, **44**, 61-64 (2009).
- 4) Kawai K. *et al.*, *Langmuir*, **27**, 7353-7356 (2011).
- 5) Nimura K. *et al.*, *SI News*, **5**, 23-31 (2014).
- 6) Nakazawa E. *et al.*, *J. Electr. Microsc. Tech. Med. Biol.*, **29**, 25-30 (2015).
- 7) 坂上 他, 日本顕微鏡学会第73回学術講演会予稿集, **150** (2017).
- 8) 金子 他, 日本顕微鏡学会第72回学術講演会予稿集, **168** (2016).
- 9) 和山 他, 日本顕微鏡学会第72回学術講演会予稿集, **167** (2016).

1. “HILEM[®]” は (株)日立ハイテクノロジーズの日本、アメリカ、大韓民国、中国、共同体商標意匠庁における登録商標です。

著者紹介

坂上 万里

(株) 日立ハイテクノロジーズ 科学システム製品本部 アプリケーション開発部

空間分解能と材料解析性能を調和した 電界放出形透過電子顕微鏡HF5000の紹介

HF5000 Field-emission Transmission Electron Microscope: High Spatial Resolution and Analytical Capabilities for Material Science

稲田 博実

1. はじめに

近年、高機能材料・デバイスの研究開発や品質管理などの分野において、ナノメートルから原子サイズにおいて簡単かつ安定した観察や分析性能の向上が求められている。これらの幅広い材料解析の要求に対応するため、加速電圧200 kVの冷陰極電界放出形電子銃を搭載し、空間分解能と、試料傾斜・分析性能を同時追求した電界放出形透過電子顕微鏡「HF5000」形(図1)を開発した。

「サブオングストローム(Å)レベルの高分解能観察・高感度分析を、200 kV TEMプラットフォームで実現する」というコンセプトのもと、78 pmのSTEM空間分解能と、高試料傾斜・大立体角EDXを、シングルポールピースで実現した。

走査透過電子顕微鏡「HD-2700」搭載の日立製球面収差補正器やその自動補正機能、球面収差補正SEM像やシンメトリ Dual SDDなどの特長を受け継ぐとともに、透過電子顕微鏡HFシリーズで培ってきた技術を結集・融合した装置である。

ハイエンドユーザーだけでなく、ユーザビリティも向上し、幅広いユーザーに向け、より多様な観察・分析手法を提供する高分解能・高感度分析TEM/STEMである。

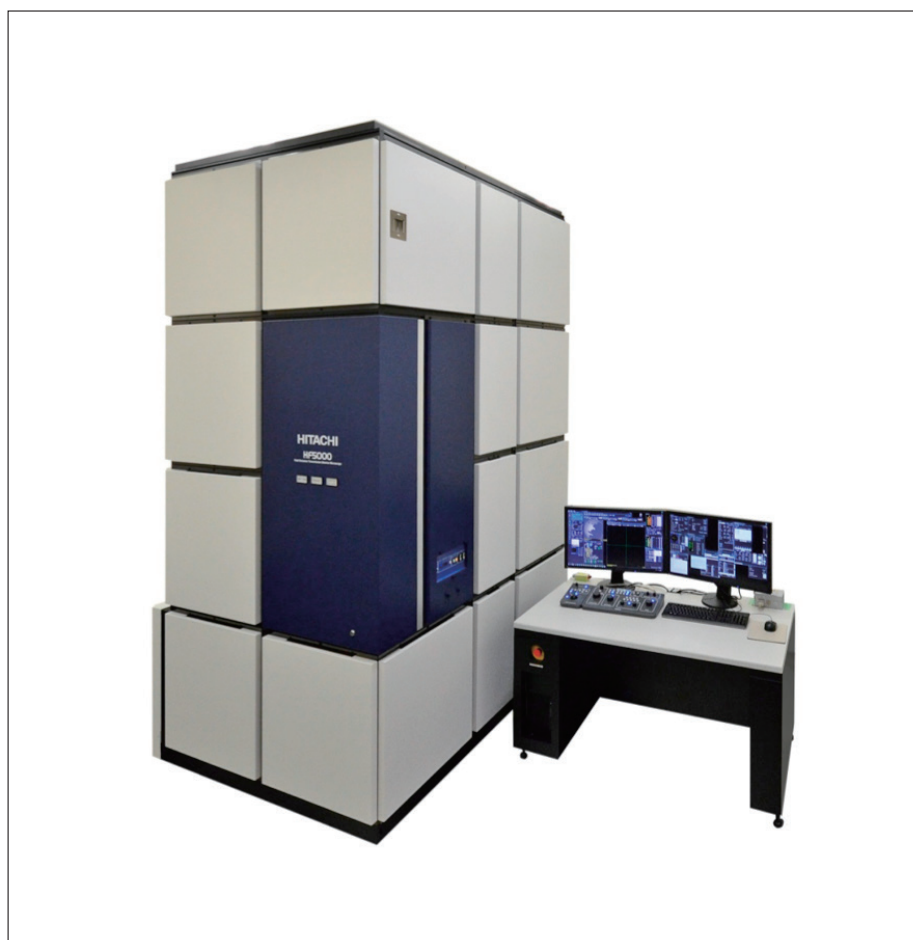


図1 日立HF5000形電界放出形透過電子顕微鏡の外観写真

2. 装置の概要と仕様

HF5000 形透過電子顕微鏡は、従来機種の特長を踏襲しつつ、原子サイズ領域での解析性能と種々様々な試料に対する応用性を高めるため電子銃や電子光学系、装置の機械的構造や電氣的安定性について基本ユニットから見直し、開発、刷新した。鏡筒は装置カバーに覆われ、温度変化などの外的変化に対しての影響を小さくする構造とし、従来 TEM に搭載されていた蛍光板用ルーペを観察用の CCD カメラに置き換え、明るい部屋や TEM を設置した部屋の外からリモート制御で運用することを可能にした。制御パネルには調整に必要な機能を集約し、STEM と TEM はボタンを押すとそれぞれの条件に応じて検出器・カメラや絞り位置、レンズ条件が設定されるため、ユーザーがどの検出器やカメラ、絞りを挿入するかという意識をすることなく観察することができる。

表1に本製品の主な仕様を示す。加速電圧は200 kV だけでなく、オプションで低加速電圧にも対応し、電子線ダメージに対して弱い試料に対応することも可能である。加速電圧の切り替えは3分程度である。加速電圧200 kV での TEM の分解能(格子)は0.102 nm, STEM の分解能は78 pm である。STEM における最低倍率の視野サイズは1.1 mm × 1.1 mm に相当し、視野探しや観察位置の記録のための広視野観察が可能である。

表1 HF5000透過型電子顕微鏡の主な仕様

加速電圧	60*, 200 kV
電子銃	冷陰極電界放出形電子銃
Cs コレクタ	STEM (Probe) コレクタ
STEM 分解能	78 pm
STEM 倍率	High Mag ×300 - ×4,000,000 Low Mag ×20 - ×260
TEM 分解能	0.102 nm (格子)
TEM 倍率	High Mag ×3,000 - ×1,500,000 Low Mag ×100 - ×3,000 Diff 0.1 - 1.5 m
カメラ長	
試料傾斜角 (日立製二軸傾斜ホルダ*)	$\alpha \pm 25^\circ, \beta \pm 35^\circ$
EDX 検出器*	100 mm ² シリコンドリフト検出器 (SDD)
Single	1.01 sr
Dual	2.02 sr
観察像モード	TEM 像, 回折パターン STEM SE, DF, BF-STEM

*はオプション。分解能や倍率など 200 kV の場合。

本製品に搭載できるカメラや検出器の構成を表2にまとめた。TEM 像や回折パターン観察や記録のために用いられるカメラはそれぞれの特徴がある。お客様が選択する自由度を高められるよう2台の日立製カメラと、オプション用の35 mm カメラポートを設けており、さらに社外オプション品の高分解能観察用の CCD や CMOS カメラや EELS 検出器を鏡筒下部に設けることができる。

一方、STEM の検出器は、試料よりも下方に設けられた明視野 STEM (BF-STEM), 円環状暗視野 STEM (DF-STEM) 検出器と、試料よりも上方、対物レンズの上部に設置した Everhart-Thornley タイプの二次電子 (SE) 検出器 (E-T 型) を備えている。これら三つの信号は静止画、動画ともに同時に記録保存できる。別の STEM 像を観察するために、もう一度観察した視野位置にてスキャンして記録する必要がない。電子線ダメージの影響を受けやすい試料などでは、一回のスキャンで、試料から得られた種々の情報を比較することが可能である。STEM 像と表面情報に敏感な SE 像を同時に高速で観察できることは、解析に適した視野を探すことにも有用である。図2はカーボン薄膜上に蒸着した直径20 nm 程度の金微粒子を同時記録した高分解能 STEM 像の一例で、DF-STEM 像は原子番号に依存するいわゆる Z コントラスト像 (特に高角度散乱を検出するため一般的に HAADF-STEM: High Angle Annular Dark Field と呼ぶが、本編では以下 DF-STEM と記す), BF-STEM 像は位相コントラスト, SE 像では試料の三次元的な表面構造を反映した情報を得ることができるという特徴がある。図2に示すような原子分解能の SE 像をリアルタイムで観察できることは本製品の大きな特徴のひとつである¹⁻⁸⁾。

表2 HF5000透過型電子顕微鏡のカメラ・検出器の組み合わせ

TEM/STEM	カメラ / 検出器	主な用途・特長
TEM	35 mm カメラポート用カメラ (*1)	回折パターン, 広視野
	日立製スクリーン CCD カメラ (*2)	視野探し, 回折パターン, 調整
	日立製標準 CCD カメラ (*2)	TEM 観察, 収差補正用
	高分解能記録用カメラ (*1)	高分解能 TEM 像記録, 動画記録
	電子線エネルギー損失分光検出器 (*1)	エネルギーフィルター像, スペクトラムイメージング
STEM	二次電子検出器 (SE)	表面情報観察
	円環状暗視野 STEM 検出器 (DF)	試料原子番号依存 Z コントラスト像
	明視野 STEM 検出器 (BF)	位相コントラスト像
	EDX 検出器	元素スペクトル分析, マッピング

(*1) 社外オプション

(*2) 日立製カメラ

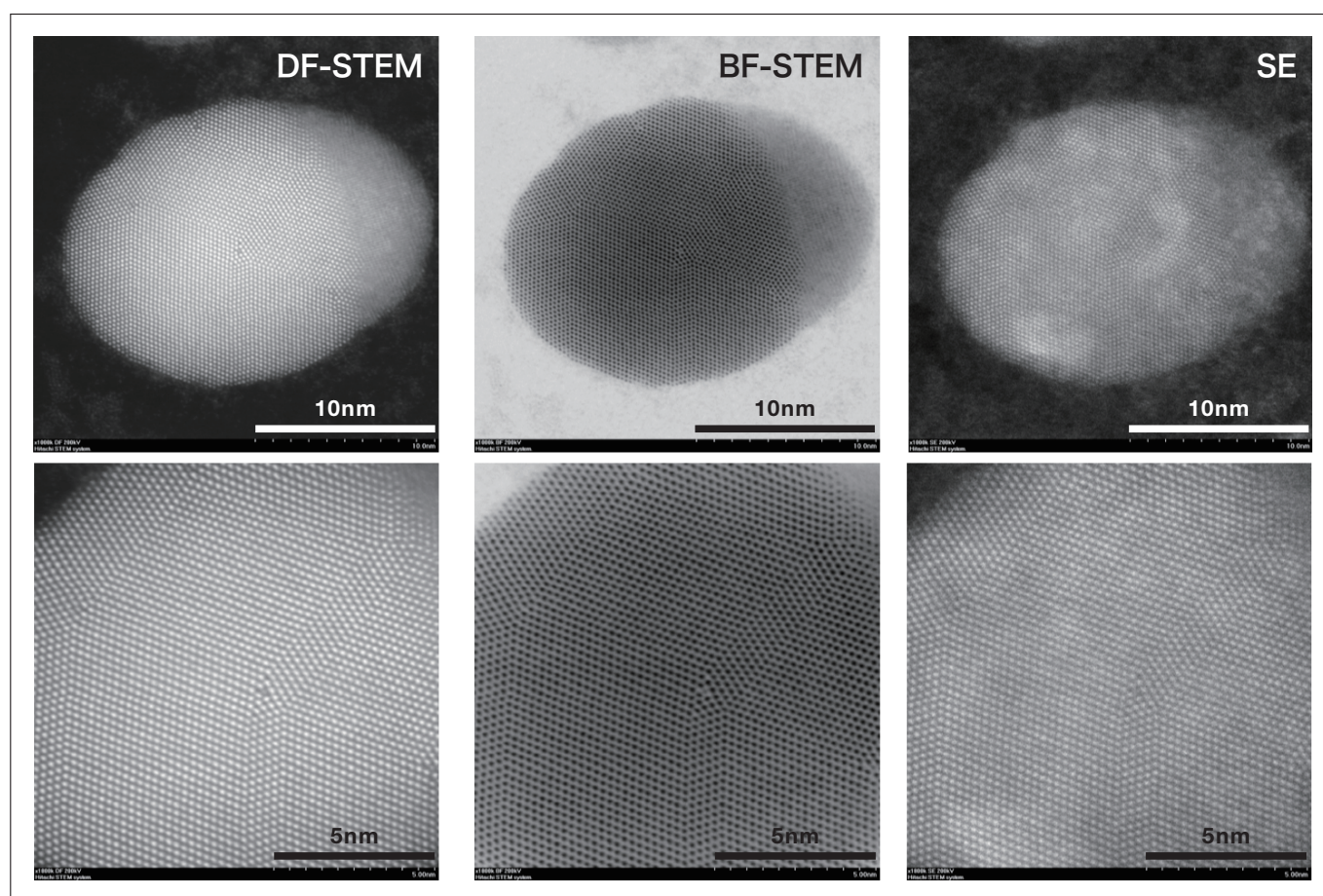


図2 カーボン薄膜上に蒸着された金微粒子をSTEMとSE検出器で同時観察した高分解能STEM像の一例(加速電圧 200 kV, 下方は観察倍率を上げて記録したもの)

次章にて本製品の技術的なキーポイントについて紹介する。

3. 開発のキーポイント

3-1. 高分解能観察、高感度分析、試料高傾斜の同時実現

材料解析に要求される表記の課題をクリアするために、本製品の開発では分解能を向上させ、EDX 検出感度を高め、試料傾斜角をできるだけ大きく確保するために、対物レンズポールピースの光学的設計値と EDX 検出器位置の最適化、試料ステージ構造の刷新を行った(図3)。また EDX 分析における X 線の検出感度を高めるためには、立体角を大きくすること、検出器を複数搭載できること、ウィンドウレスタイプの検出器を用いることで実現できる⁹⁻¹⁰⁾。HF5000 形ではウィンドウレスタイプで検出器面積が 100 mm² の Oxford Instruments 社製の X-Max^N 100TLE 形シリコンドリフト検出器を試料に対して左右対称に 2 台対向して配置できる。二つの検出器から得られた信号を合成することができ、また試料の傾斜によって試料ホルダ構造の影になって生じる感度劣化を一方の検出器で補うことができることから、試料傾斜角による検出感度低下の影響を小さくできる。したがって、評価する材料に対しての試料方位合わせを優先しても感度低下の影響を小さく抑えられるメリットがある。図4は NiO_x 薄膜試料から得られた Ni-K α 線を試料傾斜角が 0° (傾斜なし) と、検出器1側に 10° 傾斜させた場合の 2 台の EDX 検出器からの強度とそれらの強度和を示したグラフである。試料傾斜 0° の場合、両検出器からの強度に差はなく合成したカウントは 23000 であった。一方、検出器1側に 10° 傾斜させた場合、検出器1のカウントが上昇するが、対向する検出器2のカウントは低下、これらの合成カウントはおよそ 22000 カウントであった。2 台の検出器合成カウントは試料の傾斜角に依存することなく、おおむね等しく、この検出器配置は試料傾斜角依存性が小さいことを示している。

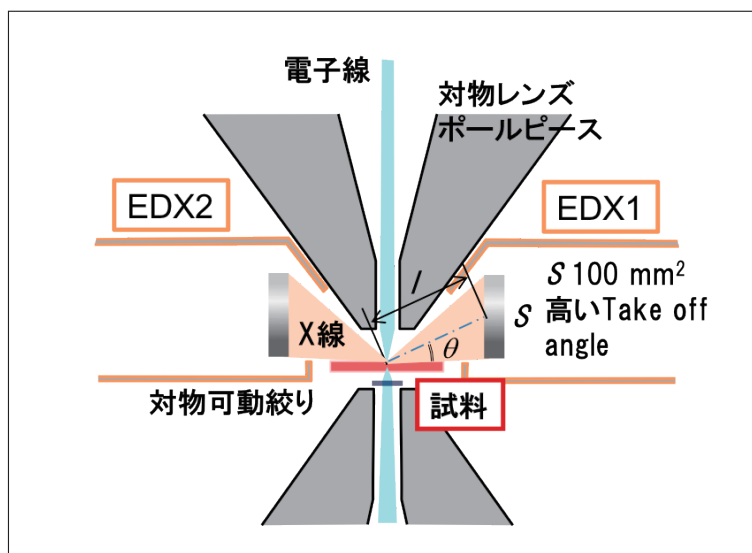


図3 対物レンズ部の模式図

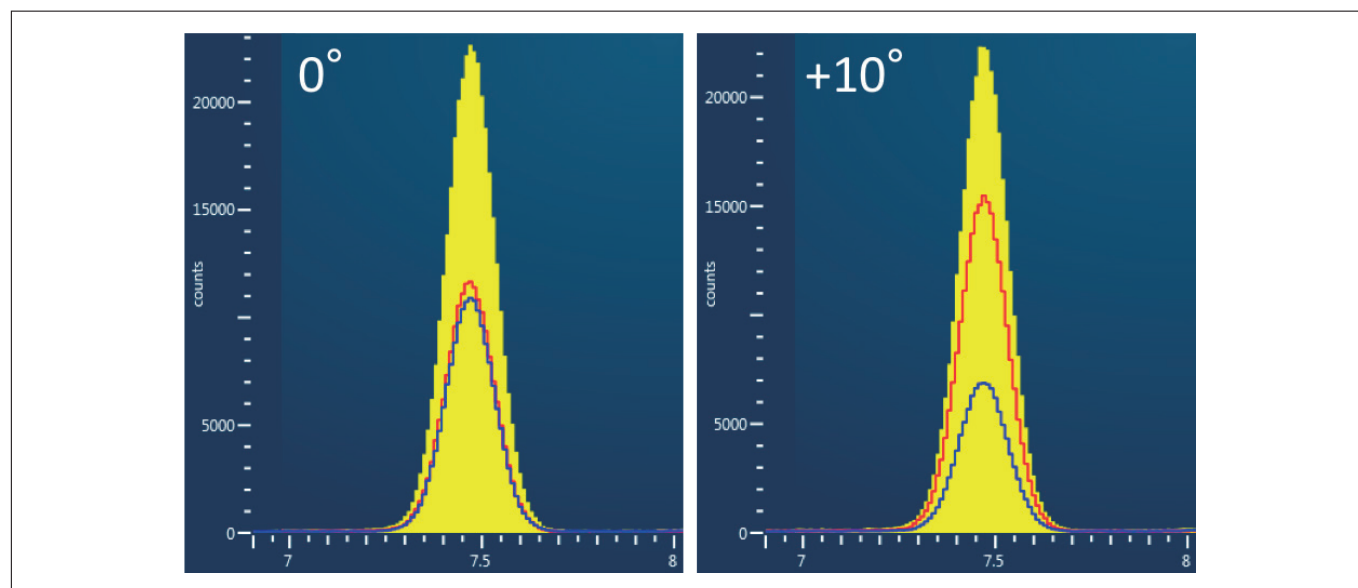


図4 Ni-K α 線の試料傾斜角依存性(左: 試料傾斜角0°, 右: 10°)

(赤: 検出器1, 青: 検出器2, 黄: 1と2の合成カウントを示す。試料: NiO_x薄膜)

EDXにおける高感度分析に必要なもう一つの要件は、試料に照射されるプローブ電流を大きくすることである。図5は本製品における代表的なSTEMの照射条件(照射モード)で記録した種々の試料でのDF-STEM像の比較を行ったものである。電子線は、凸レンズの機能を持つ電子レンズで試料上に収束するが、実際には球面収差によって像面での広がりを生じる。球面収差は電子顕微鏡の分解能阻害の要因の一つである。収差補正器は凹レンズ同様のはたらきを持ち、近軸上の電子ビームを発散する作用を持つ。収差補正器を搭載することで、試料上に電子線をサブオンGSTROOM径に絞り、かつ高角度の電子線を収束することでより大きなプローブ電流を得ることができる。本製品では超高分解能観察条件(UHRモード:Ultra high resolution)から分析用に大きな電流を得られる条件(NormalモードやEDXモード)によって1 nA程度のプローブ電流を与える。これらの照射モードの光学条件は制御ソフトにプリセットされており用途に応じて選択することができる。

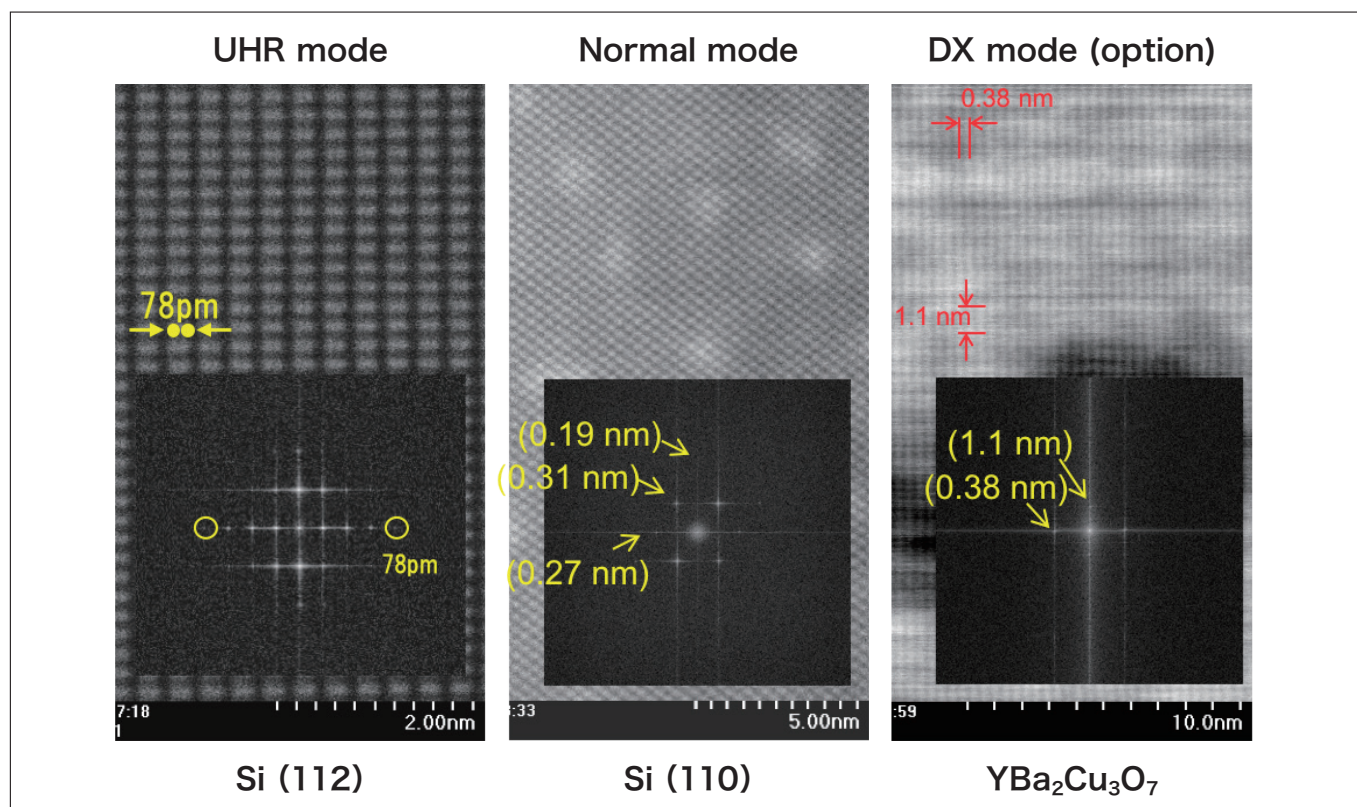


図5 STEMにおける各照射モードと観察できる像の関係
(プローブ電流はUHR<Normal<EDX, プローブ径はUHR<Normal<EDXの関係がある)

3-2. 原子レベル解析のための装置安定性追求

原子レベルで観察・分析を安定して行うためには、電子光学的な性能を上げるだけでなく、電子顕微鏡の電子ビームの安定性、電氣的、機械的な安定性を高め、外乱などの性能阻害要因を低減することが大きな課題となる。

搭載した冷陰極電界放出形電子銃は現有の電子銃では輝度が高く、干渉性に優れているが、プローブ電流の時間的な変動に起因するチップノイズの低減と長時間のビーム電流安定化が課題であった。これらの要求にこたえるため、長時間安定でプローブ電流変動のより少ない電子ビームを提供するために、電子銃アノード近傍の真空度を改善させる改良を施した¹¹⁾。また、電氣的電子顕微鏡の分解能性能を決める高压電源、レンズ系、偏向器電源の安定度を向上させ、かつ電子顕微鏡鏡体へ外乱としての影響をできるだけ小さくするため構造変更を行った。機械的には、鏡体カバーによる外乱影響を低減させ、振動源の抑制と機械的伝達特性を計算的に最適化させ設計に反映させた。コンタミネーションを低減するための真空排気系に加え、加速電圧を変えるなど電子光学条件を大きく切り替えた際の安定性も維持し、スループット良く観察・分析に供せられるような技術的な開発と工夫を盛り込んだ。

3-3. Cs コレクタの自動調整機能と操作性の向上

CsコレクタはSTEMにおいて高い有用性がある一方で、球面収差を補正する際に生じる寄生収差を取り除かないと性能を発揮することができない。この調整はユーザーが画像を見ながら調整することは不可能ではないが、極めて熟練を有する調整である。本製品ではHD-2700で搭載した日立製のCsコレクタと自動収差補正機能を備え、アモルファス試料を用いて収差を補正することが可能である。図6はこのフローの概念を示したもので、収差補正モードを呼び出しウィンドウのStartボタンを押下すると自動的に三次収差までの補正を行い、高分解能観察に供することができるようになる。

TEM, STEMのプロブ条件を決める照射系、倍率や検出角を決める結像系のレンズ条件や絞り、偏向器のデータはあらかじめプリセットされていると同時に、エキスパートなユーザー自身が自由に調節して任意の観察条件を作る、いわゆるフリーレンズコントロールも可能である。任意に作成されたレンズ条件は、PDS (Personal Data Set) 機能によって保存、呼び出しでき、後の再評価に役立てることができる。また、オプションのリモートオペレーション機能により、クローンの操作パネルとPCモニタを準備すると遠隔操作ができるため、電顕室とオペレーション室を分離するような要求にも応えられる。この際、社外品の分析装置も遠隔操作が可能である。

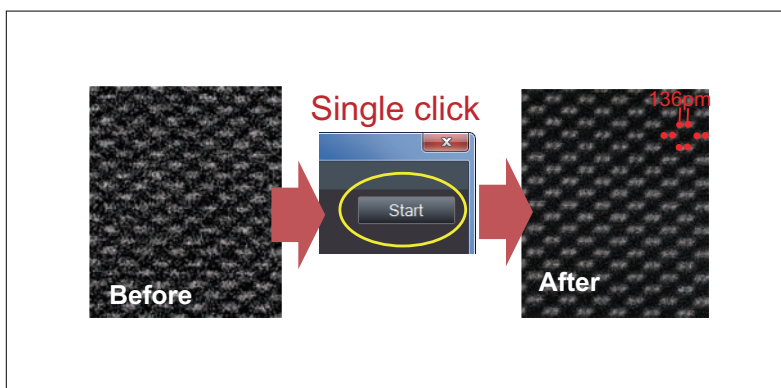


図6 日立製Csコレクタの自動調整機能動作前後での画像例(Si単結晶)

4. 応用データ

ここまで紹介したような、電子光学系の性能向上、安定性向上、Csコレクタをはじめとした機能、操作性の向上によって得られた分析データや画像などアプリケーションデータの一例を紹介したい。

図7は加速電圧200 kV で取得した SrTiO₃ 薄膜単結晶試料の DF-STEM 像と原子分解能 EDXマッピングの結果である。DF-STEM 像からは原子番号が大きい Sr (Z=38) が明るく、Ti (Z=22) は若干暗い原子カラム位置として同定することができる。一方軽元素である O (Z=8) は識別できない。EDXマッピングは2本の検出器で同時取得した。ウィンドウレスタイプの検出器を用いているので、酸素カラムも位置が同定できる。2本の EDX 検出器は対向位置に配置されるため、結晶方位合わせでの試料傾斜の影響が小さいことが特徴である。

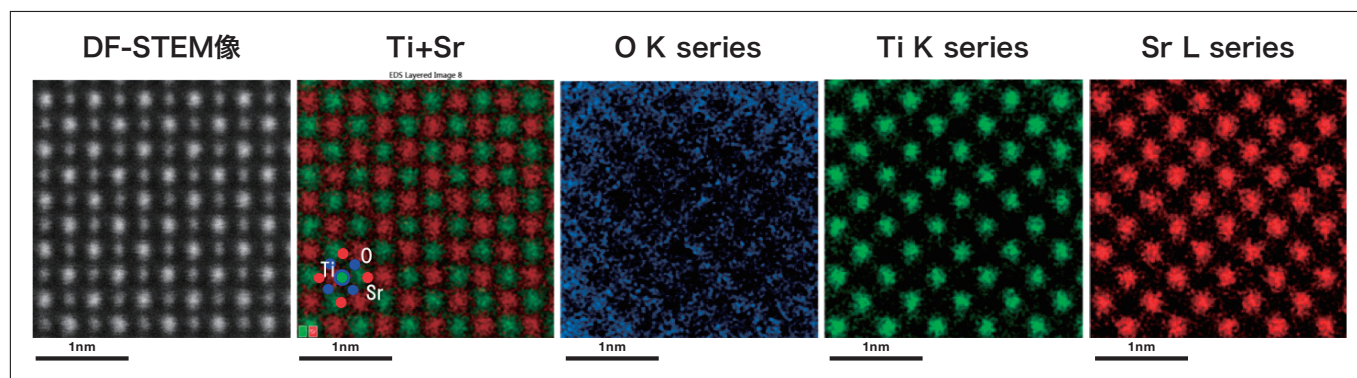


図7 SrTiO₃試料のDF-STEM像と原子分解能EDXマッピングの結果

軽元素の原子カラムをSTEM像で観察するための円環状明視野絞り (ABF: Annular Bright Field) をオプションで提供している。BF-STEM 検出器の直上に設けたリトラクタブル機構を有した BF-STEM 絞りと切り替えて使用すると、軽元素観察に適した検出角度に設定され、いわゆる ABF-STEM 像を観察できる。

金属触媒粒子の活性状態を評価するために、SE 像と STEM 像を対比させることにより、試料の全体構造について材質の観点と材料表面の三次元的構造から重要な情報を得ることができる。図8は CeO_2 担体上に付着した 5 nm 程度の粒径を持つ Au ナノ微粒子を原子分解能で同時取得した DF-STEM と SE 像である。DF-STEM 像からは原子番号に依存したコントラストから試料の材質的な情報が得られる。二次電子像では Au が担持体にどのように付着しているか、表面状態を反映したポグラフィックな情報を得ることができる。

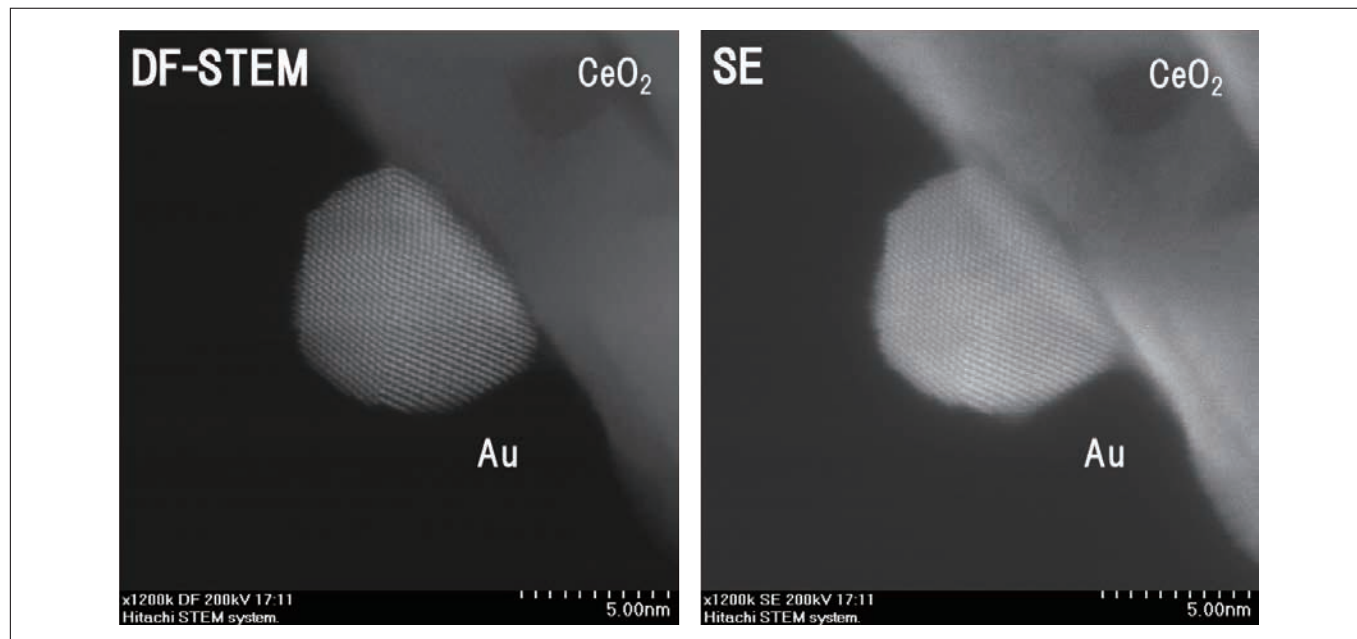


図8 CeO_2 に担持された Au 微粒子の触媒試料 (春田触媒) の高分解能 DF-STEM 像と SE 像

電子線によるダメージを受けやすい試料を観察するためには、照射電子線量 (ドーズ) を抑えたり、加速電圧を下げて照射電子線のエネルギーを下げて損傷を抑える。また加速電圧を下げることで、TEM の像コントラストを向上させる効果がある。図9は加速電圧 60 kV (オプション) にてシリコンデバイスの基板部近傍を高分解能で観察した TEM 像の一例で、コントラスト高い格子分解能像を記録した

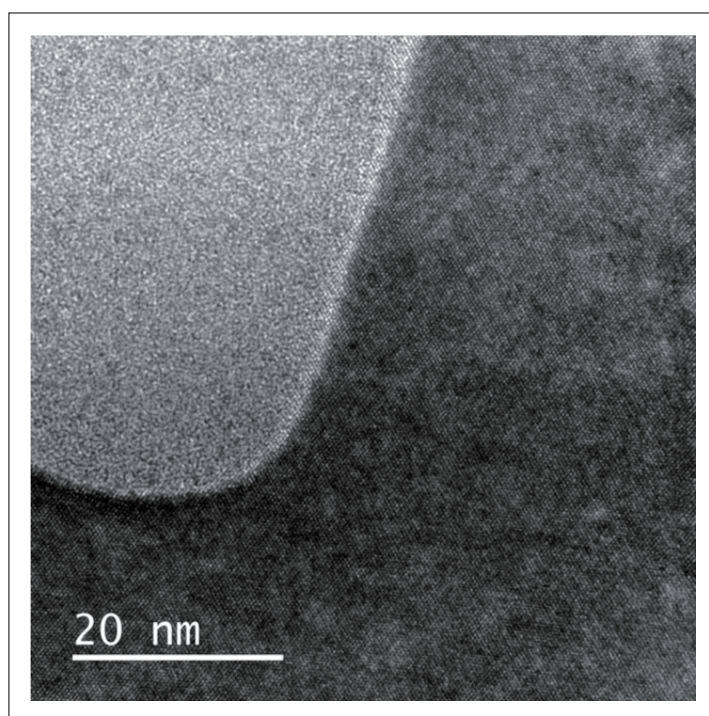


図9 加速電圧 60 kV で撮影したシリコンデバイスの高分解能 TEM 像

5. まとめ

以上、日立の電界放出形透過電子顕微鏡 HF5000 に搭載された技術の概要や STEM を中心とした応用の一例を紹介した。本製品は分析電子顕微鏡としてさまざまなアプリケーションに適用できるようオプション機能も充実させている。高性能材料やデバイスなどのキャラクタリゼーションに貢献するためのツールとして、ハイエンドユーザーをはじめ幅広いユーザー層に向けてサブオングストロームの空間分解能と高分析性能を、より多様な観察、分析手法と共に提供していく。

参考文献

- 1) Y. Zhu, H. Inada, K. Nakamura and J. Wall, *Nature Mater.* **8**, 808–812 (2009).
- 2) 稲田 他, 顕微鏡, **46** (2), 140–144 (2011).
- 3) H. Inada, Y. Zhu *et al.*, *Ultramicroscopy*, **111**, 865 (2011).
- 4) 稲田 他, 日立評論, **94** (2), 26–31 (2012).
- 5) L. Wu, R.F. Egerton, Y. Zhu, *Ultramicroscopy*, **123**, 66 (2012).
- 6) H.G. Brown, A.J. D'Alfonso, L.J. Allen, *Phys. Rev. B*, **87**, 054102 (2013).
- 7) H. Inada and Y. Zhu in the Chapter 10, “Secondary Electron Microscopy in STEM” edited N. Tanaka “Scanning Transmission Electron Microscopy of Nanomaterials”, Imperial College Press (2015).
- 8) J. Ciston, H.G. Brown, A.J. D'Alfonso, P. Koirala, C. Ophus, Y. Lin, Y. Suzuki, H. Inada, Y. Zhu, L.J. Allen & L.D. Marks, *Nature Comm.*, **6**, 7358 (2015).
- 9) C. E. Fiori *et al.*, “Principles of Analytical Electron Microscopy”, Plenum Press.
- 10) H. Inada *et al.*, *Applied Microscopy*, **45**, 1–8 (2015).
- 11) Hitachi's Development of Cold-Field Emission Scanning Transmission Electron Microscopes, Inada *et al.*, *Advances in Imaging and Electron Physics*, Vol. 159, published by Elsevier Ed. P.W. Hawkes (2009).

略語

- ※1 TEM : Transmission Electron Microscope 透過電子顕微鏡
- ※2 STEM : Scanning Transmission Electron Microscope 走査透過電子顕微鏡
- ※3 EDX : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy エネルギー分散型 X 線分光
- ※4 SE : Secondary Electron 二次電子
- ※5 SDD : Silicon Drift Detector シリコンドリフト検出器
- ※6 CCD : Charge-Coupled Device 電荷結合素子
- ※7 CMOS : Complementary MOS 相補型 MOS
- ※8 EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy 電子エネルギー損失分光法
- ※9 Cs : Spherical aberration coefficient 球面収差係数

著者紹介

稲田 博実

(株) 日立ハイテクノロジーズ 科学システム営業本部 マーケティング部

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 2018 VOL. 61 No. 2

発行日 2018年9月28日
編集人 多持隆一郎
発行人 内田憲孝

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/