

HITACHI
Inspire the Next

S CIENTIFIC
I NSTRUMENT
NEWS

MARCH 2021

Vol. **64** No. 1

March 2021
Vol.64 No.1

5589

«コラム

分離科学における合成繊維の応用

齊戸 美弘

«研究報文

5594

金属組織評価へのSEM内加熱その場観察の応用

杉山 昌章

5601

標準液の基礎知識

上野 博子

«技術解説

5608

高感度検出器(UVD)を用いたSEMによる新たな材料観察法の概要と観察事例

長岡 豊, 平戸 達也

分離科学における合成細繊維の応用

Applications of Synthetic Filaments in Separation Science



豊橋技術科学大学 工学研究科
応用化学・生命工学系
教授

齊戸 美弘 博士(工学)

1. はじめに

筆者らは、合成細繊維の分離科学における応用として、細繊維を管軸方向と平行に多数充填した細繊維充填型分離カラムならびに試料前処理キャピラリーを開発するとともに、その応用について検討してきた¹⁻³⁾。この分離カラムは、一般的に広く用いられてきている液体クロマトグラフィー (LC) およびガスクロマトグラフィー (GC) の分離カラムとは異なる内部構造を有しており、これまでに、合成細繊維の有する優れた耐溶媒性・耐薬品性ならびに耐熱性を活かした特徴的な分離例を報告している。また、試料前処理キャピラリーはマイクロカラムLCとオンライン結合させることが可能であり、試料前処理から分離までを小型化することに成功している。本稿では、合成細繊維(図1)を応用した分離・抽出媒体の開発について、それら研究成果の一部を紹介する。

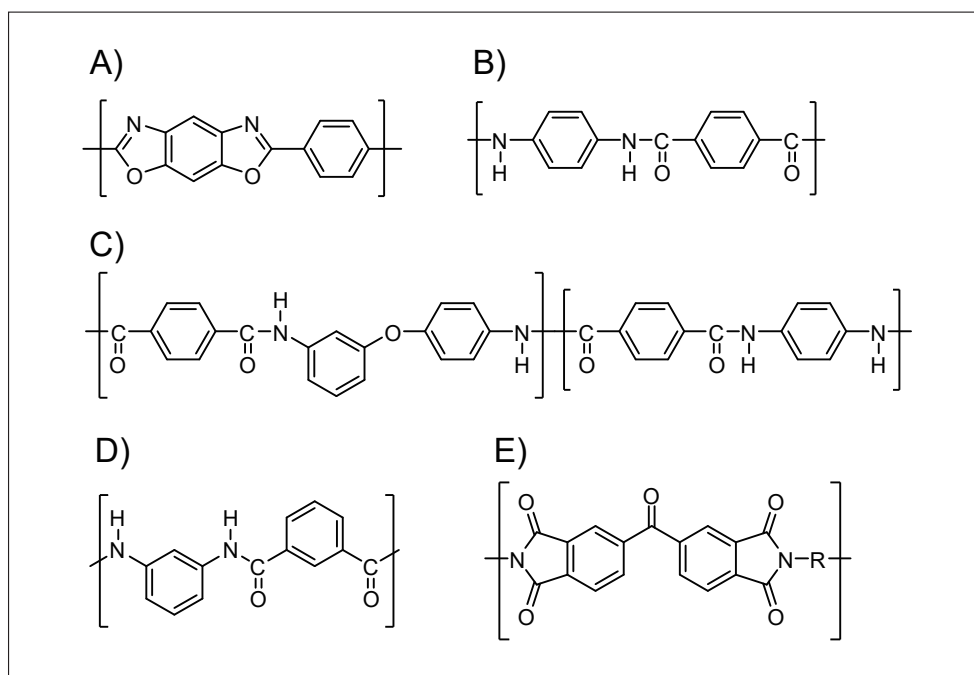


図1 分離・抽出媒体として応用した合成細繊維の例
(A) Zylon, (B) Kevlar, (C) Technola, (D) Nomex, (E) Polyimide (P84)

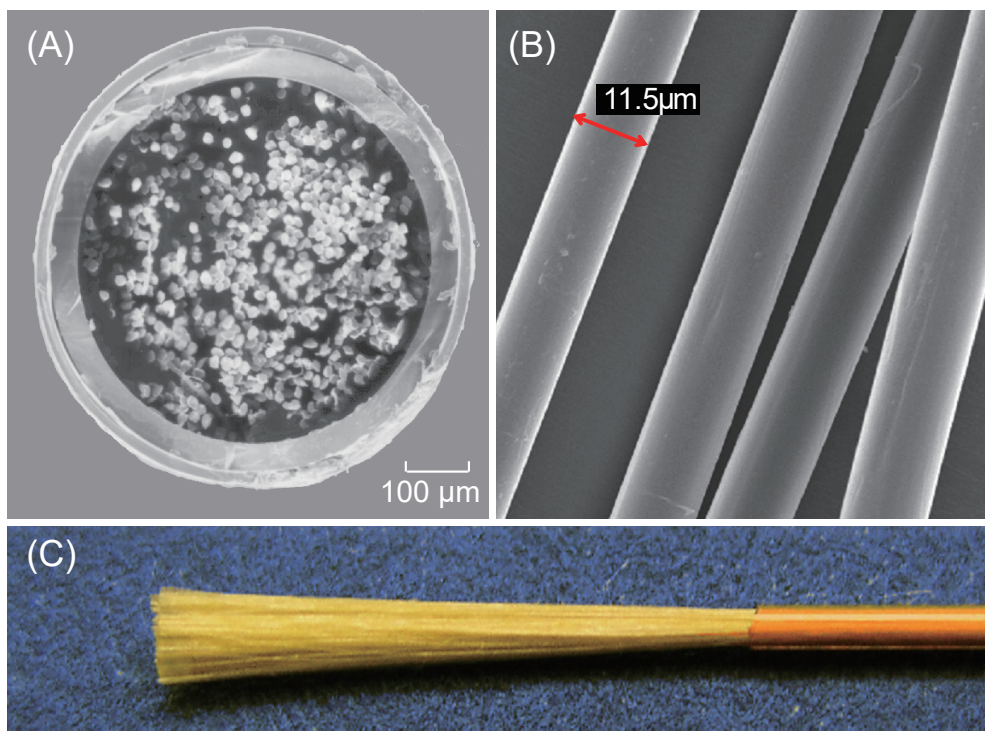


図2 GC用の細繊維充填キャピラリーカラム^{4,5)}

(A)断面SEM写真、(B)細繊維の拡大SEM写真、(C)キャピラリーカラムの写真。Zylonの細繊維を内径0.53 mm、長さ1 mの熔融シリカキャピラリーに約330本充填

2. 細繊維充填キャピラリーカラム

LCカラムには粒子状の充填剤が用いられることがほとんどである。また、GCでは、熔融シリカキャピラリーの内壁に固定相の液膜を形成させた中空キャピラリーカラムが主力であるものの、珪藻土粒子などに固定相を塗布した充填剤をガラス管などに詰めた、いわゆる充填カラムも一定の用途に継続使用されている。一方で、細繊維充填キャピラリーカラムは、直径が10-12マイクロメートル程度の細繊維の束をキャピラリーの管軸方向と平行に充填したものであり、従来から使用されてきたLCおよびGCカラムとは異なる内部構造(図2)を有していることが特徴である⁴⁾。

特にGCの充填キャピラリーカラムとして使用した場合、1 m以下の短いカラム長さでも十分に分離が可能であり、試料負荷量も格段に大きい上に、従来のキャピラリーカラムと同様に温度プログラム分離も実行可能である(図3)。つまり、試料負荷量の点では、従来の充填カラムの利点を有し、温度プログラム分離が可能である点は、従来の中空キャピラリーカラムの利点を有していると言うこともできる。充填した細繊維の総表面積は中空キャピラリーカラムに比べて格段に大きく、その表面全体に中空キャピラリーカラムと同様の液相コーティング^{5,6)}を施すこと、また、繊維表面に存在する官能基の誘導体化反応^{7,8)}により、分離選択性を変化させることも可能である。

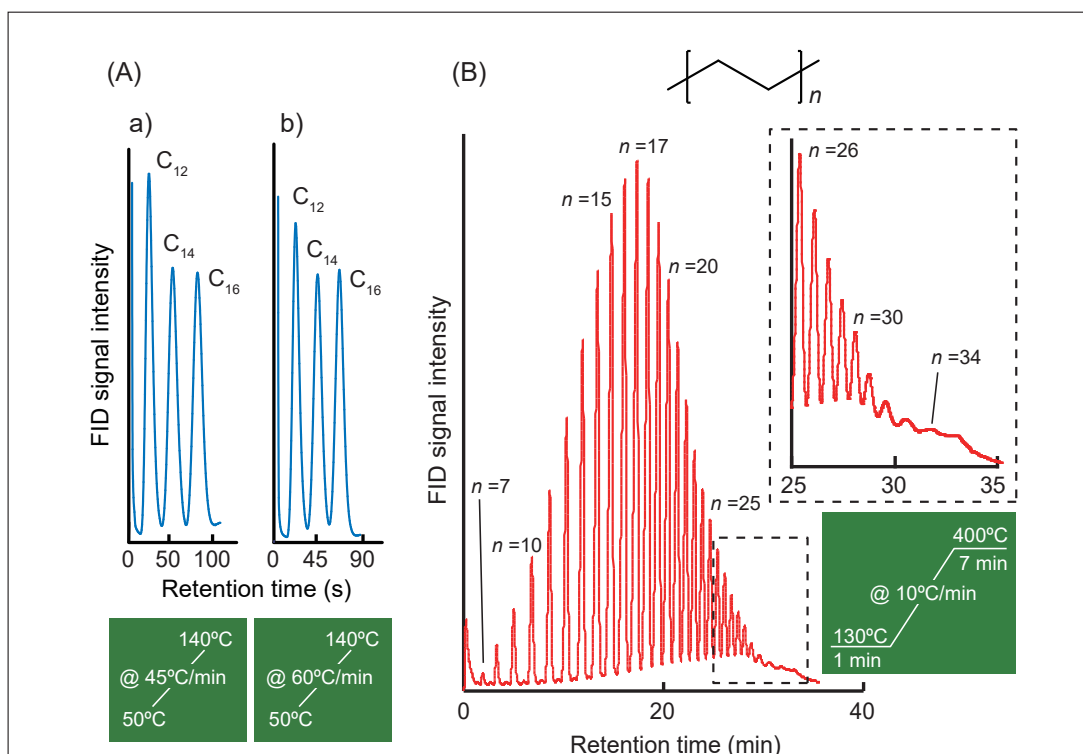


図3 短い細繊維充填キャピラリーカラムによるアルカンの高速昇温分離例⁶⁾
 (A)内径0.3 mm, 長さ5 cmの金属キャピラリーカラムによるアルカン混合物(C_{12} , C_{14} , C_{16})の高速分離; 昇温レート: a) 45°C/min, b) 60°C/min
 (B)内径0.3 mm, 長さ1 mの液相被覆繊維充填タイプの金属キャピラリーカラムによるPolywax 500の分離; 液相: PDMS

3. 細繊維充填型試料前処理カートリッジ

合成細繊維の優れた耐溶媒性・耐薬品性を利用した、マイクロLC用の試料前処理デバイスについて紹介する^{9,10)}。細繊維充填キャピラリーカラムと同様に、細繊維の束をPTFEあるいはPEEKなどのチューブに充填した小型の試料前処理カートリッジでは、多数の細繊維が平行に充填されていることから、試料溶液や脱着溶媒の送液の際に必要な圧力も極めて小さい。また、米粒サイズの長さである5 mm程度(図4)でも、十分な抽出性能を発揮することが確認されている。実際に、マイクロカラムLC用のインジェクターのローター部分に、この超小型試料前処理カートリッジを内蔵したマイクロスケールの試料前処理とマイクロカラムLC分離とのオンライン結合システムも開発している¹¹⁾。

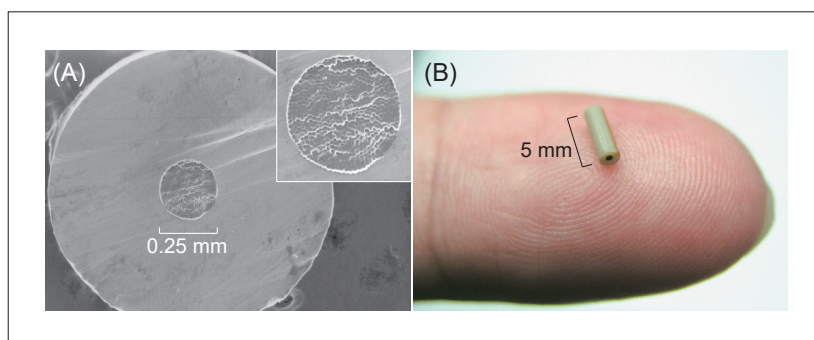


図4 マイクロLC用超小型試料前処理カートリッジ¹¹⁾
 Zylonの細繊維を(A)内径0.25 mm, 長さ5 mmのPTFEチューブに約380本充填した際の断面SEM写真, (B)内径0.50 mm, 長さ5 mmのPEEKチューブに約1,500本充填したバルブ内蔵型カートリッジの写真

4. 組紐配置した細繊維の可能性

細繊維束を組紐状に配置すれば、内部に空洞部分を形成させることが可能であり、この空洞部分にステンレスワイヤーなどの細い金属線を内包させることができる(図5)。細繊維の総表面積が大きい一方で、管軸方向への試料溶液の流れに対する抵抗は小さい。細繊維充填キャピラリーと同様に、細繊維の表面をコーティングするなど表面処理を行うことにより、目的とする試料に合わせた抽出選択性を持たせることも可能である。主に、水系試料からの微量有機化合物の抽出を念頭においたマイクロスケールの試料前処理デバイスとして、多くの利点を有している¹²⁾。更に、組紐内部の金属線の抵抗加熱が利用できることから、試料抽出後の脱着プロセスも効率的に実行することができる(図6)。

組紐内部に他の繊維状の材料、例えば、炭素繊維束等を内包させることも可能であり、複合的な抽出性能を有する新規な抽出媒体としての応用も考えられる。金属線を内包したタイプの組紐充填キャピラリーは、外部からの電気制御により温度を精密制御できることから、今後、GC-GCなどの二次元クロマトグラフィー分離のインターフェイス、つまりモジュレーターと呼ばれる一次元目から二次元目への分析対象物質の移動を制御するデバイスとしての可能性も有している。

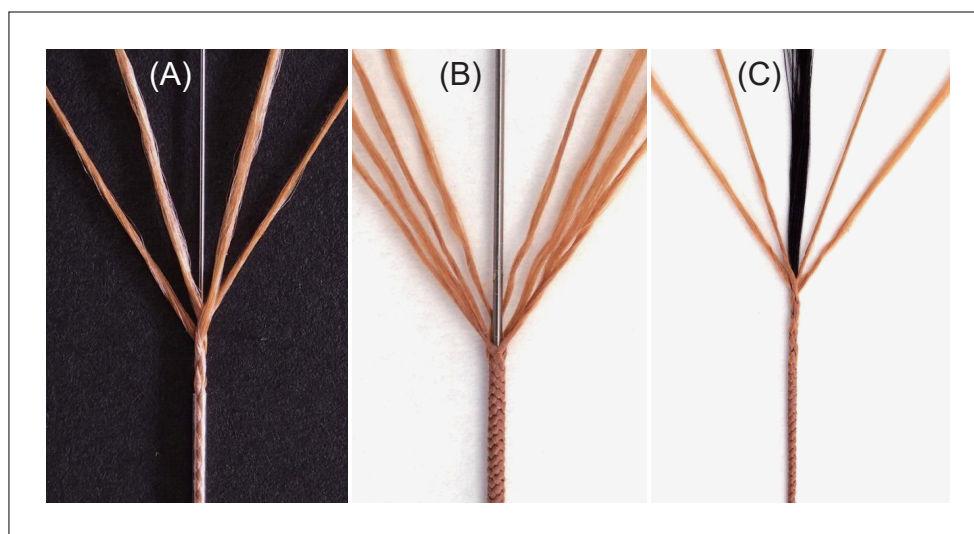


図5 作製した組紐の外観写真¹²⁾

1束166本のZylon細繊維を、(A)4束使用し内部に外径0.2 mmのステンレス線、(B)8束使用し内部に外径0.5 mmのステンレス線、(C)4束使用し内部に1,000本の炭素繊維を、それぞれ内包させて作製した組紐

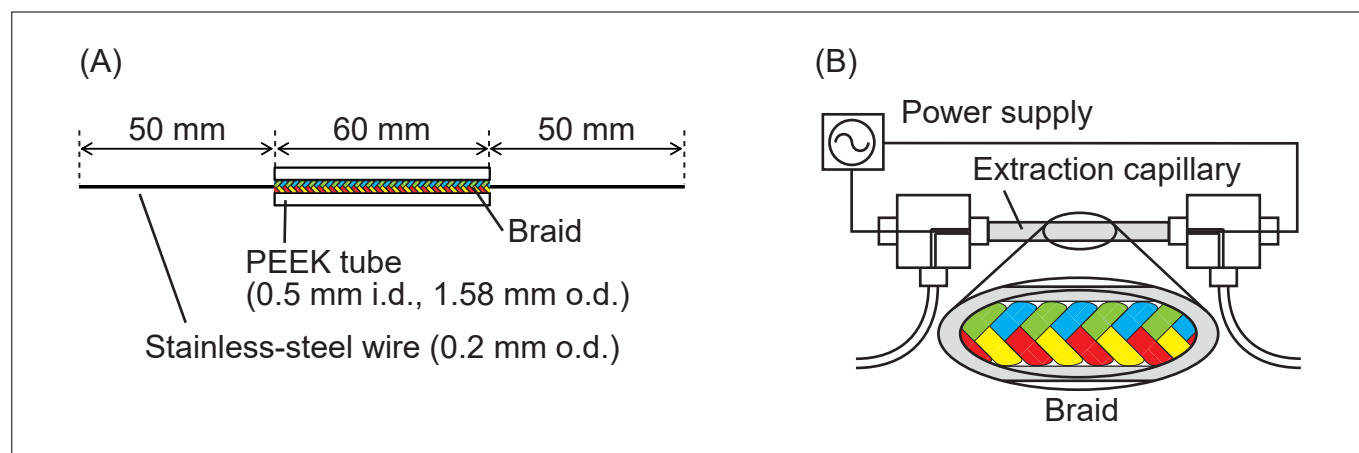


図6 内部に通電用の金属線を内包させた組紐を応用した試料前処理デバイス¹²⁾

(A)組紐形状の試料抽出キャピラリー、(B)抽出キャピラリーを組み込んだ試料前処理デバイスの概略図。数V程度の電圧印加により十分な抵抗加熱効果を確認

5. おわりに

合成繊維、特に極めて高強度の合成繊維の開発・合成は、現在の高い化学技術水準に支えられており、構造材料としての応用例は多いが、機能材料としての応用は未だ限定的である。また、組紐は、日本の伝統技術の一つであるものの、その工業的応用は高圧配管の補強材などの一部に限定されている。分離科学の分野におけるこれらの基礎技術の一層の応用を期待する。

参考文献

- 1) Y. Saito, K. Jinno, *J. Chromatogr. A*, **1000**, 53-67 (2003).
- 2) Y. Saito, K. Jinno, T. Greibrokk, *J. Sep. Sci.*, **27**, 1379-1390 (2004).
- 3) K. Nakagami, O. Sumiya, T. Tazawa, T. Monobe, M. Watanabe, I. Ueta, Y. Saito, *Chromatography*, **39**, 91-96 (2018).
- 4) Y. Saito, A. Tahara, M. Imaizumi, T. Takeichi, H. Wada, K. Jinno, *Anal. Chem.*, **75**, 5525-5531 (2003).
- 5) Y. Saito, M. Ogawa, M. Imaizumi, K. Ban, A. Abe, T. Takeichi, H. Wada, K. Jinno, *J. Chromatogr. Sci.*, **43**, 536-541 (2005).
- 6) M. Ogawa, Y. Saito, M. Imaizumi, H. Wada, K. Jinno, *Chromatographia*, **63**, 459-463 (2006).
- 7) A. Abe, Y. Saito, M. Imaizumi, M. Ogawa, T. Takeichi, K. Jinno, *J. Sep. Sci.*, **28**, 2413-2418 (2005).
- 8) S. Shirai, Y. Saito, Y. Sakurai, I. Ueta, K. Jinno, *Anal. Sci.*, **26**, 1011-1014 (2010).
- 9) Y. Saito, M. Nojiri, M. Imaizumi, Y. Nakao, Y. Morishima, H. Kanehara, H. Matsuura, K. Kotera, H. Wada, K. Jinno, *J. Chromatogr. A*, **975**, 105-112 (2002).
- 10) Y. Saito, M. Imaizumi, K. Ban, A. Tahara, H. Wada, K. Jinno, *J. Chromatogr. A*, **1025**, 27-32 (2004).
- 11) M. Imaizumi, Y. Saito, K. Ban, H. Wada, M. Hayashida, K. Jinno, *Chromatographia*, **60**, 619-623 (2004).
- 12) K. Nakagami, T. Monobe, O. Sumiya, K. Takashima, I. Ueta, Y. Saito, *J. Chromatogr. A*, **1613**, #460694 (2020).

金属組織評価へのSEM内加熱その場観察の応用

Application of *In Situ* Heating SEM Observation for Characterization of Metal Microstructure



大阪大学大学院工学研究科
特任教授

杉山 昌章 工学博士

1. はじめに

金属材料は、半導体材料や高分子材料に較べると温度変化させた時の材料組織変化の多様性が大きい。そこでは析出現象や相変態、また特徴的な温度での元素分配が起こり、その機械的特性や機能的特性を考慮して、それらの材料組織変化を制御することで我々の身の回りの様々な工業製品が作られている。しかしながら、その組織制御のための材料解析の多くは常温で行われるために、高温での組織変化を知るためには急冷により組織を凍結するか、計算科学的手法で予測しながら経験的に制御していくのが常套手段である。そこで高温状態で起きている組織変化の実態をその場観察手法で直接的に観測したい、というニーズは常にあり、顕微鏡学会でも走査電子顕微鏡の現状課題と将来展望の中で取り上げている¹⁾。しかしながら、電子顕微鏡的手法が真空中での観察であったり、また光学顕微鏡等の大気中の観察では逆に酸化による問題が観察の妨げになったり、さらには検出器そのものが高温まで耐えることができなかった等の様々な技術課題により、なかなか汎用的観察手法として高温その場観察手法は自在に活用されるところまでには至っていない。

これらに対して昨今の材料組織解析技術の進歩は著しく、また計算科学技術の進展も高温で起きている組織変化を現実に近い形で解こうとする傾向にあり、実験と計算の双方から、高温で起きている組織変化を動的に直接知りたいというニーズが高まっている。このような中にあり、比較的大きな材料を取り扱うことができる走査電子顕微鏡の活用法は、マクロな現象をメソスコピックなレンジで再現できるミニラボ的な位置づけとして、改めて重要な役割を担いつつある。特に最近では、多結晶金属材料の結晶方位が容易に測定できるようになってきたので、加熱した時の結晶相の変化を加熱 EBSD ステージを用いて走査電子顕微鏡の中で計測したり²⁾、金属の変形特性を調べるために大きな2軸引張試験機を走査電子顕微鏡の中に持ち込み実験を行った例も報告されている³⁾。半導体ボンディングワイヤの分野などにおいても、経時的なその場観察ができる走査電子顕微鏡技術への期待が提示されている⁴⁾。このような状況になると、どのくらいまで安定に加熱できるかという点や、検出器側に対しては、高温仕様への期待が高まってくる。

本稿では、そのような観点でドロアアウト方式の高分解能走査電子顕微鏡を使って、加熱その場観察実験を行った結果を、特に高温での元素マッピングの妥当性なども含め報告する⁵⁾。

2. SU5000をベースにした加熱観察装置の構成

走査電子顕微鏡の中をミニラボ化していくためには、ドロアアウト方式の試料交換が必須であり、また高分解能仕様としてのショットキー型電子銃が必要である。このようなニーズに応えているのが SU5000 走査電子顕微鏡であり、筐体内には、加熱ステージをはじめとして様々なステージが装着できる構造になっている。また同装置では、ライブで3次元的に組織が観測できる機能を有しており、従来の立体的な像が得やすい走査電子顕微鏡の機能をさらに拡充した仕様となっている。同装置の写真と、SU5000に装着可能な Gatan 社製 Murano 加熱ステージユニットを図1に示す。

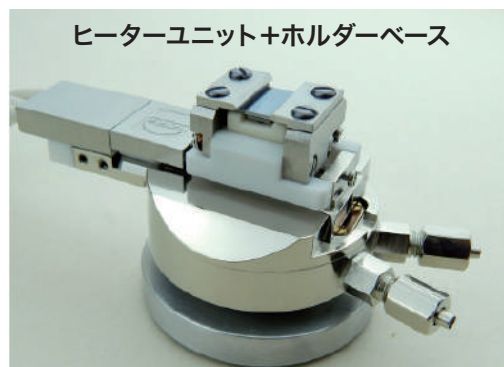
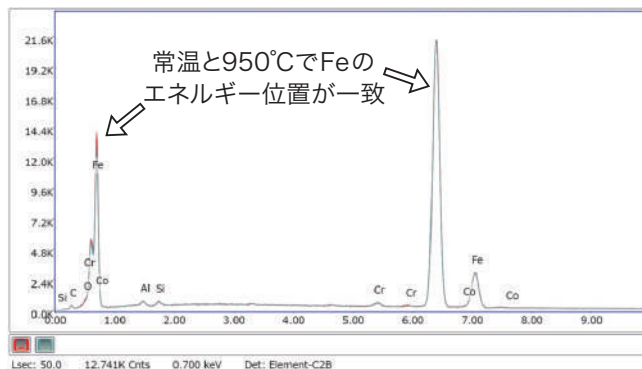


図1 SU5000走査電子顕微鏡外観と同装置仕様に合わせたGatan社製Murao加熱ステージの外観

本研究では加熱その場観察実験条件の検討を目的として、図2(a)に示す耐熱性の高いSiNウィンドウと加熱分析用フィルタを搭載したアメテック社製 EDAX OctaneシリコンナイトライドSDD 検出器を用いることで、図2(b)に示すように950℃でもピークシフトのないFeのEDSスペクトルが計測できることが確認できた。なお、従来のEDS 検出器を用いた場合、図3に900℃での計測結果を示すが、計測中に徐々に検出されるFeのEDSピーク位置が高エネルギー側にシフトしていく様子が観測された。図3ではFeの特性X線のエネルギー線のシフトがわかりやすいように、1 keVと6 keVのところに点線を挿入している。試料のFeは走査電子顕微鏡内でも高温になると発光するので、まさにその影響と考えられる。成分既知の材料を加熱している時は問題ないが、析出や相分解挙動を伴う材料の高温でのEDSスペクトルの検出においては、このピークシフトが発生しないシステムが非常に重要である。



(a)



(b)

図2 アメテック社製 EDAXシリコンナイトライドSDD検出器の外観(a)と、常温と950℃で計測したFe試料からのEDSプロファイル(b)

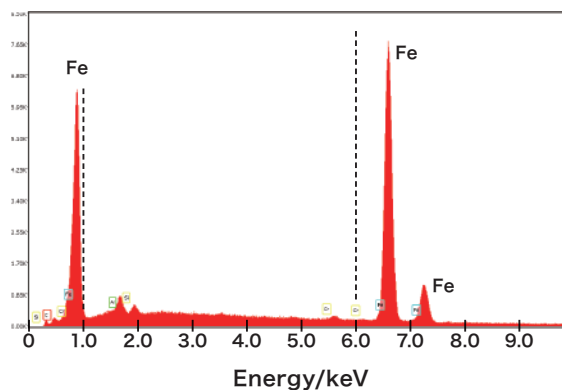
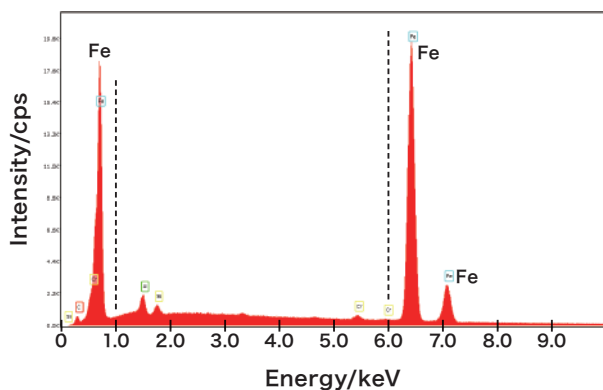


図3 汎用EDS検出器(従来型)で900℃計測時のFeスペクトル位置の変化

3. SEM内で加熱時の組織変化

本実験における試料の選択では、相変態を起こさないオーステナイト系ステンレスである SUS304 合金を用いた。試料成分は、汎用的な Fe-0.06C-18Cr-8Ni(wt%) 系である。この SUS304 は 450 ~ 850℃ の温度範囲でオーステナイト粒界に Cr を主成分とする炭化物 $M_{23}C_6$ (M は Cr, Fe を指す) が析出し、また同時に隣接して Cr 欠乏層が形成される鋭敏化 (sensitization) 現象を起こすことが古くから知られている⁶⁾。また粒界近傍での Cr 濃度の減少はステンレスの持つ本来の耐食性の劣化を引き起こし、酸素の存在状態との関連も含め、ステンレスの使用環境に近い温度域における高温特性に関する諸特性研究は重要である⁷⁾。特に鋭敏化に関する Cr 欠乏層生成挙動の研究は多いが、500℃ 以下での低温での挙動など、まだ議論の残るところもある。さらに、学術的には、700℃ で 100 時間の鋭敏化処理を施した SUS304 系試料において、粒界近傍と粒内で異なる等温マルテンサイト変態が起きることが見出されている⁸⁾。この掛下らの研究で行われた試料と同じものを今回の実験では使用している。

図4に SEM 内で試料を加熱した時の組織変化を示す。観察時の加速電圧は 20 kV で、WD は約 10 mm、観察倍率は 2,000 倍で 2 次電子像を観察した。加熱条件は、常温から 600℃ まで 50℃/分の平均速度となるようにステップ加熱を行い、600℃ で保持実験、また同じ条件でさらなる加熱を行った。600℃ までの加熱時における 2 次電子像のドリフトはほとんどなく、加熱ステージ環境は安定していた。また組織変化は 600℃ 付近から粒界での窪みが観察されるようになる。図4(c) の 650℃ では明瞭に不連続な黒い点がオーステナイト粒界に観察される。なお、FCC 結晶のオーステナイト粒内には {111} 双晶が多く存在するが、矢印で示すようにこの双晶界面では特に何も変化は起きない。750℃ ではさらにこの粒界の窪みは大きくなり Cr 炭化物の形成や Cr の欠損領域が進行していることが予想される。鋭敏化現象の中でおきる炭化物の形成は、粒界の整合性が悪い方が生成しやすいことが報告されており、整合性のよい双晶界面などでは発生しないのは十分に理解できる。この実験では 600℃ まで 12 分で加熱しているため、従来の研究からはこの処理時間内では Cr の拡散量から考慮して、炭化物の形成はまだ十分に起きていない⁹⁾。ただ、組織観察では、すでに十分な結晶粒界部における黒いコントラストは観察されており、より高分解能でのその場観察が必要である。

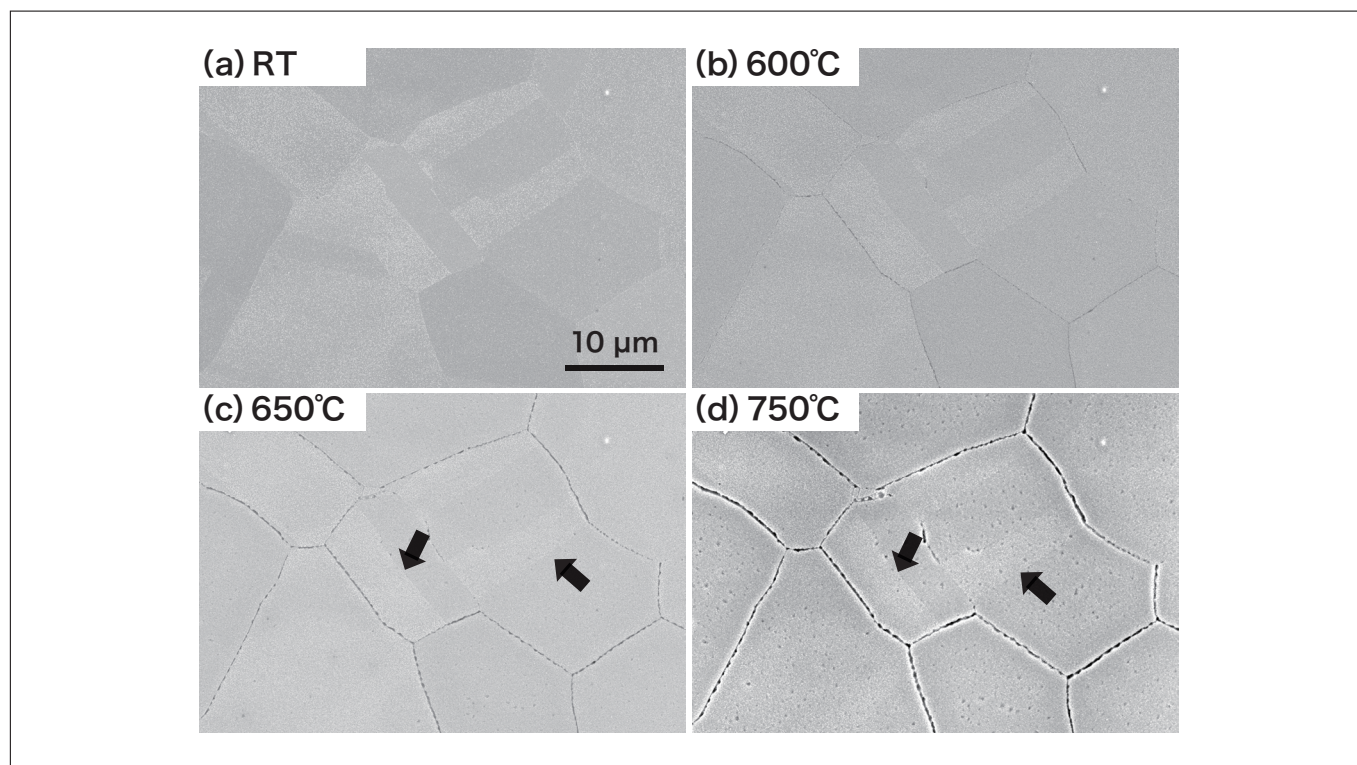


図4 SEM内で加熱その場観察時のSUS304の2次電子像の変化。矢印は双晶境界面を示す

2 次電子像において観測されている粒界の黒いコントラストについて、凹部であることを確認する意味でも 3 次元的な観測を行った。様々な 3 次元観測機能を有する SU5000 走査電子顕微鏡の一つの特徴として、4 分割された反射電子検出器を装着しており、この 4 分割された各素子の画像データを再構成することにより、試料の表面凹凸状態の鳥瞰図を作製することができる。まだ反射電子検出器の高温での耐性テストはしていないため、加熱後の試料を常温に戻してその表面凹凸の 3 次元形状を計測した。その結果について、4 分割反射電子検出器を用いた測定時の模式図と共に図5に示す。図5(a)は反射電子像であり、その凹凸状態を 3 次元構築した鳥瞰図が図5(b)である。同図よりこの粒界での窪みは 100 ~ 200 nm 程度であることがわかる。ただし、この検出精度の検証や高温での動作保証については、今後の課題である。

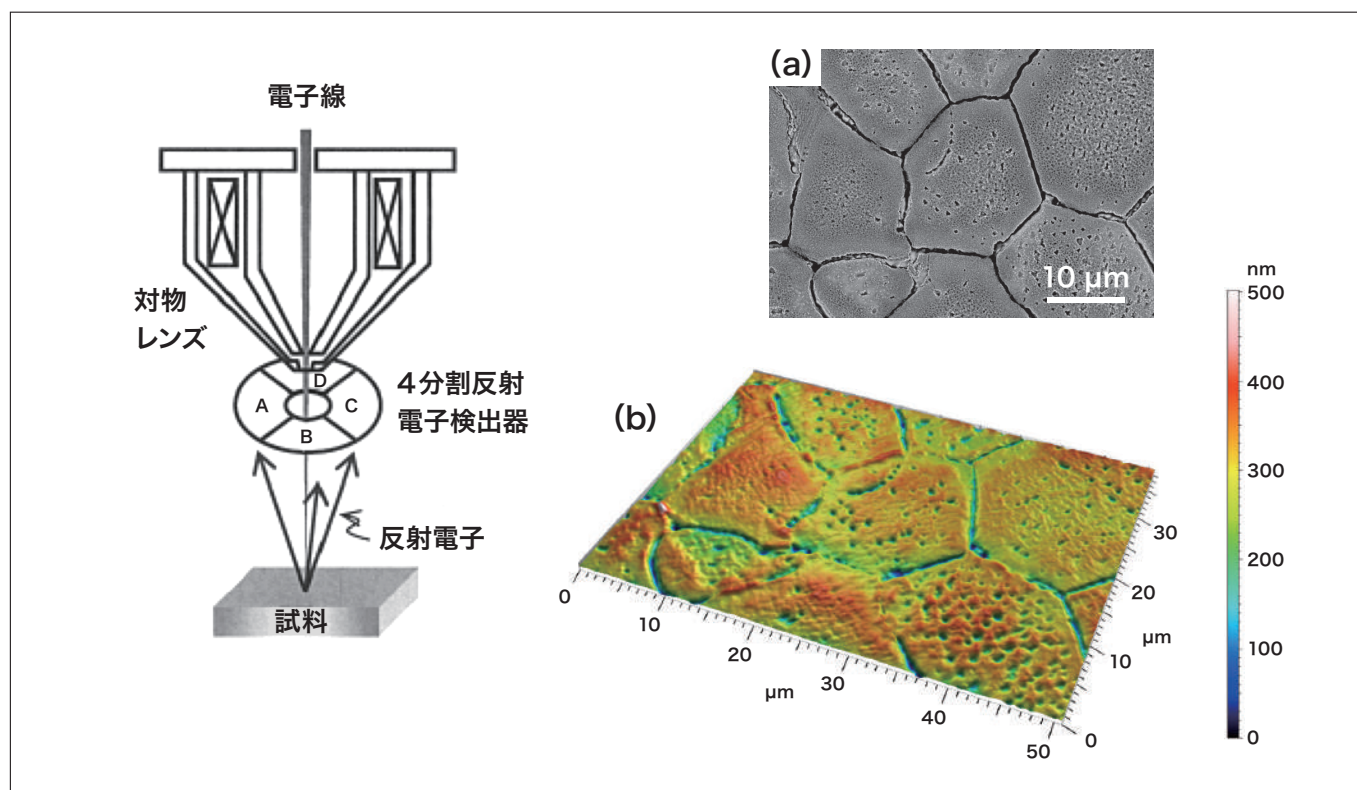


図5 4分割反射電子検出器の模式図と二次電子像(a)と画像再構築された凹凸状態を示す鳥瞰図(b)

4. その場観察とEDS元素分析マッピング

SUS304 合金では、粒界近傍での Cr 欠乏領域の形成と共にその耐腐食特性が変化し、またその他の元素との相互作用も重要であるので、高温域での EDSマッピング技術との併合は興味深い。図6に粒界部分での変化が始まった600℃での元素マッピングを行った結果を示す。ドリフト補正機能を使って測定時間は約1時間で行った。図6(b)に挿入された矢印で示す2次電子コントラストの変化した部分は双晶界面であり、ここでの変化はほとんどないので、中央部の3重点を形成しているオーステナイト粒界付近の元素濃度変化に注目した。図6(d)(e)(f)に、O, Fe, Cr 元素のマッピング結果をそれぞれ示す。マッピング結果から明らかなように、今回の実験では全てではないが多くの粒界で優先的な酸化現象が見出された。組織的には図6(c)に示すように粒界を挟んで独特な組織が観察され、それらは(d)の酸素分布と一致するので、Cr系の酸化物が生成したのではないかと考えている。酸素分圧に依存して、Fe-Cr-O系の酸化物の可能性も考えられるが、図6(e)に示すFeの濃化位置とOの濃化位置が逆転していることから、Cr-O系ではないかと考えている。なお、この粒界近傍での酸化現象の促進は粒界方位との関連性もあり、図6(f)において赤丸で囲んだ粒界での酸化物の生成は少ない。むしろ粒界内にCrの濃化が観測され、粒界部分に形成されているはずの $M_{23}C_6$ に関連しているかもしれない。ただし、図6(d)に示すようにこのCrの濃化した粒界にも酸素の濃化が検出されるので、炭化物からのCrを検出している保証はない。これは図5の表面凹凸の鳥瞰図からも明らかなように、粒界部分は大きく窪んでいるのでEDS分析には不適な条件となっていて、高温時における単純な元素分析や組織観察だけでは詳細はわからない。

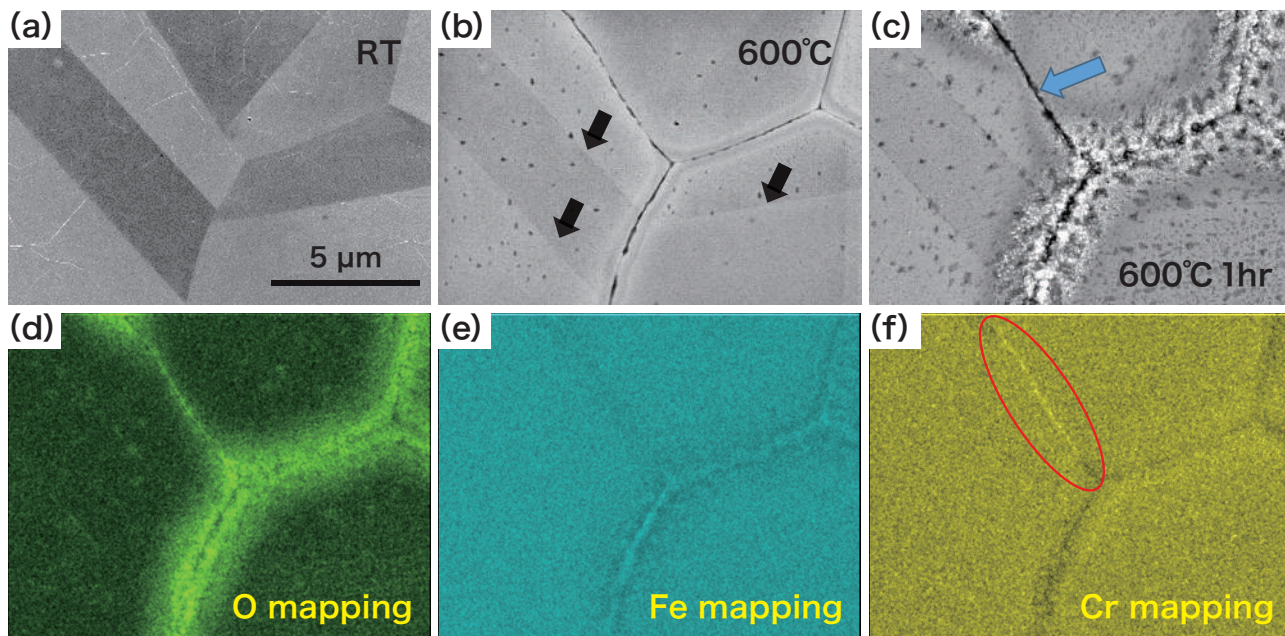


図6 600°Cで計測した二次電子像(b)(c)と対応する元素分布。(d) Oマッピング像、(e) Feマッピング像、(f) Crマッピング像

SEM内その場観察において、組織変化や元素マッピングが十分にできることは検証できているが、粒界近傍での酸化物の形成は、SEM内の残留酸素や試料から持ち込む酸素に起因しているはずであり、SEM内をミニラボ化していく時には重要な課題である。本試料のSUS304は、本質的に表面にCr-O系不動態皮膜を有していることと、特に実験前に特別な試料前処理を施さなかったため、持ち込み酸素の影響を考慮する必要がある。そこで平面イオンミリング処理の効果を検討した。イオンミリング装置はArBlade5000を活用し、その写真と模式図を図7に示す。処理条件は4 kVで10分間、試料全面を対象として行った。

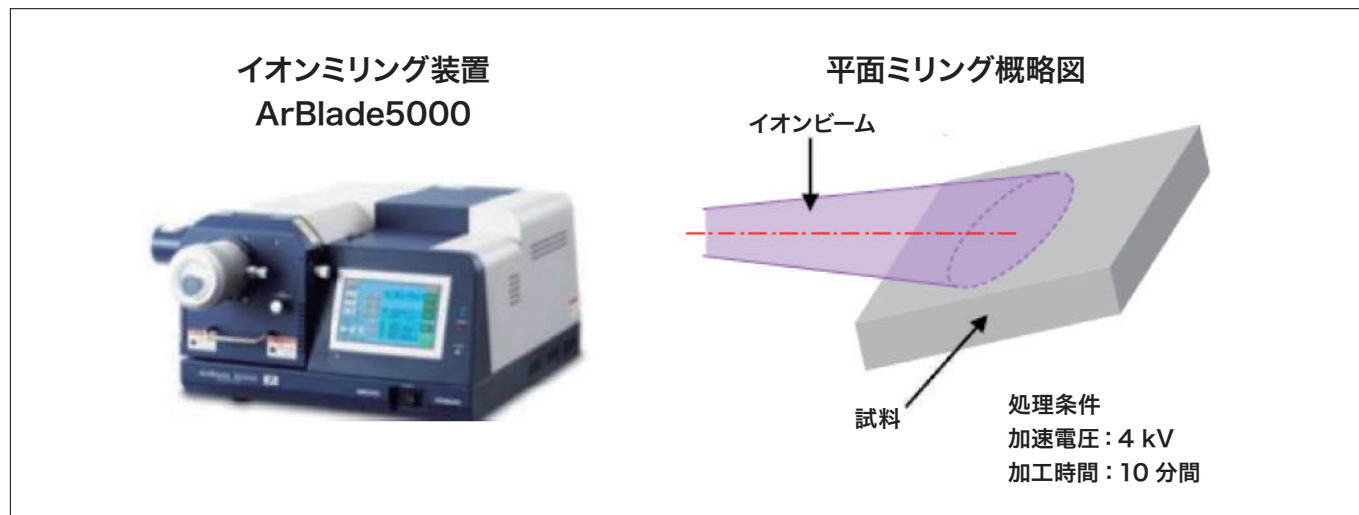


図7 イオンミリング装置と平面ミリング条件の概略図

その結果、図8に示すように、一連の200°Cから800°Cまでの加熱その場観察において、顕著な粒界近傍での酸化物の形成は観測されなかった。それほど長時間保持の検証を行ったわけではないが、図6で示した酸化物の形成は試料からの持ち込み酸素の可能性が高いことを示している。なお、600°Cでの組織を比較すると粒界部で生じる窪みの発生もやや遅れている傾向が観測される。800°Cでは、粒界での炭化物生成に起因すると考えられる粒界部分での不均一な凹部の形成が観測された。なお、さらに温度を上げるとこの粒界の黒いコントラストは消失して、粒界の凹部の形成は改善されていく。

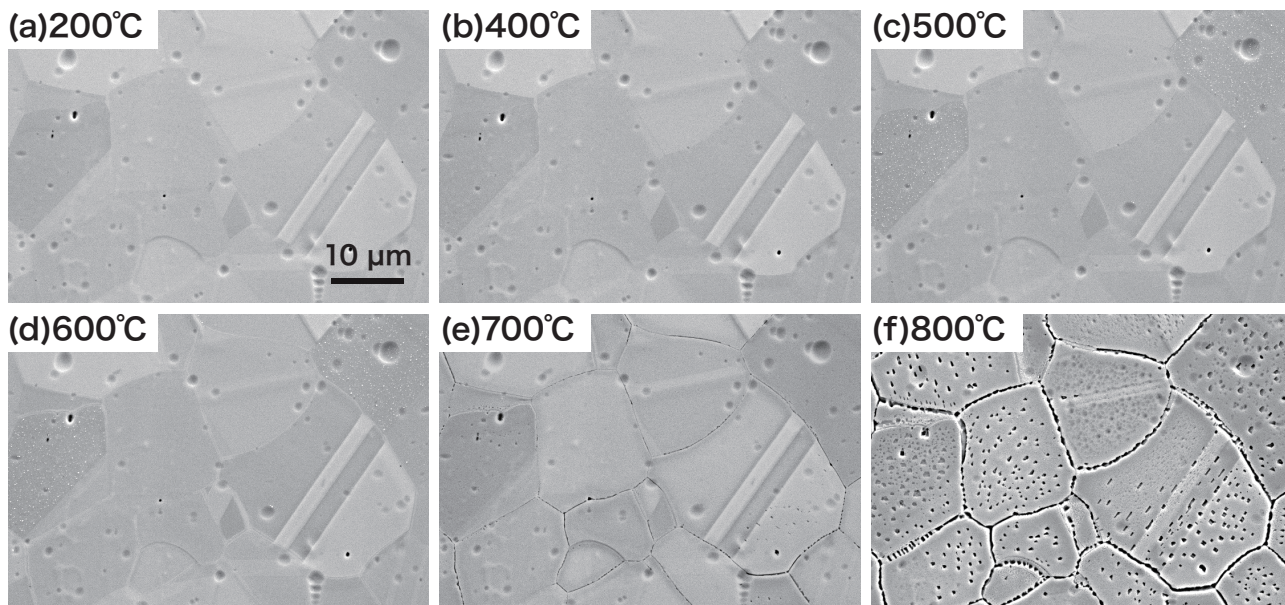


図8 平面イオンミリング後のSUS304の加熱その場観察結果

酸化物も含め、粒界部分での不連続な黒いコントラストも消えた様子を図9(a)に示す。鋭敏化処理で生成した炭化物が高温での固溶化処理により再びオーステナイト中に固溶していくことはよく知られているので、これは粒界内部に形成された不均一な $M_{23}C_6$ 析出粒子による表面凹凸の形成と、その粒内への再固溶に基づく不均一性の消失に対応していると考えている。SUS304系オーステナイトステンレス鋼の均一化処理は1,000℃以上で行われるが、SEM内のその場観察でも図9(b)に示すように、950℃では顕著なオーステナイト粒界の移動が始まっている。すなわち、産業上必要な高温処理における材料組織変化の特徴は、SEM内でのその場観察でも十分に追跡できると考えられる。また、SEM内ミニラボ化という視点では、加熱だけでなく変形応力下での低温度域における鋭敏化現象なども昔からの課題であり¹⁰⁾、最近の技術で新たな検討を加えられることが出来れば興味深い。

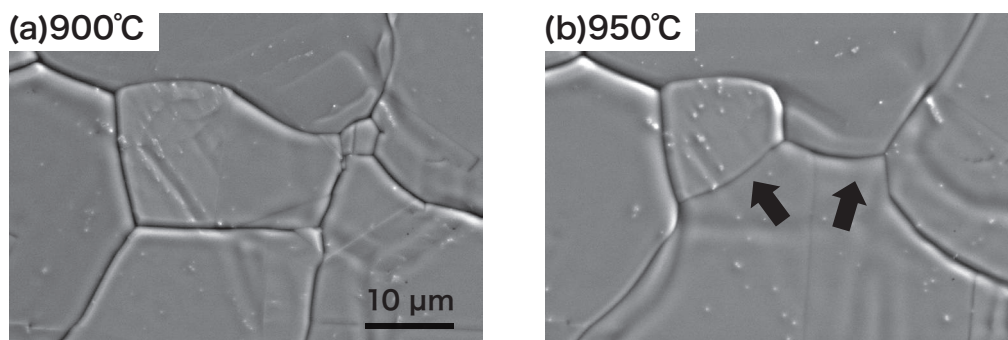


図9 高温での粒成長挙動をその場観察した時の2次電子像の変化

5. おわりに

高分解能なショットキー型電子銃を搭載したドローアウト方式で筐体内を広く使える SU5000 走査電子顕微鏡における一つの応用事例として、加熱ステージの活用について検討した。耐熱性や耐食性に優れるオーステナイト系ステンレスをはじめとして、様々な鉄鋼製品の応用においては、溶接時の問題や高温腐食の問題を含め、温度軸での材料組織変化の研究課題は非常に多い。その場観察する時には、ステージの実際の温度や残留ガスの影響、また、そもそも真空中であるということも含め、実環境との差異は常に問題になるが、最近のダイナミックな計測技術の進歩は、これらの課題を一つずつ解決していくことが可能な要素技術として進んでいる。今回は多くの装置を株式会社日立ハイテクのご厚意によりお借りしながら実験したが、SEM 内をミニラボ化という視点で考え直す良い機会であり、汎用的な SUS304 試料を用いて、その加熱実験環境についての様々な検討を行うことができた。種々得られた実験条件は、今後の具体的な研究課題への展開に大いに役立つことになる。

謝辞

本研究は、加熱ステージや一連の装置の借用も含め、株式会社日立ハイテクの谷友樹様、重藤訓志様のご協力を多々頂きました。ここに心より感謝申し上げます。EDAX 検出器においては、アメテック株式会社の山田学様にも大変ご協力頂きました。ここに感謝申し上げます。また本稿は、日本顕微鏡学会学術講演大会に 2018 年に発表された内容に基づいております。

参考文献

- 1) 稲里幸子, 渡邊俊哉, 許斐麻美ほか, 顕微鏡, **48**, 133 (2013).
- 2) 鈴木清一, 顕微鏡, **45**, 166 (2010).
- 3) 久保雅寛, 吉田博司, 上西朗弘, 鈴木清一, 中澤嘉明, 浜孝之, 宅田裕彦, 鉄と鋼, **105**, 86 (2019).
- 4) 栗原宏明, 半澤規子, 顕微鏡, **44**, 3 (2009).
- 5) 谷友樹, 重藤訓志, 山田学, 杉山昌章, 日本顕微鏡学会学術講演大会 (2018).
- 6) 新井宏, 鉄と鋼, **56**, 44 (1970).
- 7) 菊池正夫, 山陽特殊製鋼技報, **21**, 11 (2014).
- 8) J. Lee, T. Fukuda and T. Kakeshita, *J. Physics, Conf. Ser.*, **165**, 012058 (2009).
- 9) 梅村文夫, 川本輝明, 日本金属学会会報, **22**, 894 (1983).
- 10) 今野薫, 千葉浩幸, 鉄と鋼, **76**, 102 (1990).

標準液の基礎知識

Fundamental Knowledge of Calibration Solutions



一般財団法人化学物質評価研究機構
東京事業所
化学標準部技術第二課長

上野 博子 博士(工学)

1. はじめに

最近の化学分析において、測定対象物質の種類の多種多様化、対象濃度の低濃度化や正確さへの要求から、機器分析は通常の計測に欠かせないものとなっている。また、分析機器の高度化に伴い測定の自動化が進み、さらに試験所認定制度などにおいて操作手順書などが整備されていることから、測定者の熟練度によらず初心者であっても、ある程度の結果を求めることができるようになってきている。しかし、機器が計測するのは物質そのものではなく、その物質の何らかの現象により生じる電流値や電圧値の変化など相対的な数値を示したものであるため、試料を機器に導入するだけでは、測定対象物の濃度を知ることはできない。一方、環境基準や水質基準、製品の品質管理等においては濃度で管理されることが多く、我々が結果として求めたいものは『濃度』である。そこで、濃度を得るために、機器分析においては標準物質を用いて測定対象物の濃度と機器の出力値の関係を検量線という形で求める必要がある。そのため、機器分析においてこの標準物質の質がそのまま検量線の精確さ、更には測定結果の精確さに大きく影響を与えることとなる。

今回は化学分析における結果の信頼性確保に必要な標準物質の概要と標準液の使用上の留意点などについて紹介する。

2. 標準物質とは

「標準物質」と呼ばれるものは数多くあり、使用目的に応じて選択する必要がある。

化学分析に用いられる標準物質は大別すると純物質系標準物質と組成標準物質の二つに分けられる。純物質系標準物質は高純度物質、これを希釈して調製された標準ガスや標準液などが挙げられる。標準液としては、高純度試薬を水や酸に溶解させた pH 標準液や無機標準液、有機溶媒に溶解させた有機標準液などがある。

一方、組成標準物質は純物質系標準物質以外を示し、一般にマトリックス中の成分の濃度あるいは組成が特性値であるもので、鉄鋼などの金属標準物質、セラミックスなどの無機標準物質、海水や土壌などの環境標準物質、合成高分子などの高分子標準物質、血清などの臨床標準物質がある。

標準物質の主な使用目的として、分析・計測機器の校正 (Calibration)、他の物質への値の付与、計測機器や分析・計測手順の妥当性確認 (Validation)、内部精度管理や外部精度管理などの技能確認があり、用途に応じて各標準物質は使い分けられている。特に、機器の校正に用いられる純物質系標準物質は組成標準物質の特性値の決定にも用いられるため、化学分析の根幹となる必要不可欠なものである。

標準物質 (RM: reference material) は、JIS Q 0030:2019 (ISO guide 30:2015) 「標準物質—選択された用語及び定義」中で、

「一つ以上の規定特性について、十分均質かつ安定であり、測定プロセスでの使用目的に適するよう作製された物質。」と定義されている。

また、標準物質の中でも信頼性の高い認証標準物質 (CRM: Certified Reference Material) は、

「一つ以上の規定特性について、計量学的に妥当な手順によって値付けされ、規定特性の値及びそれに付随する不確かさ、並びに計量トレーサビリティを記載した標準物質認証書が付いている標準物質。」としている。

このように認証標準物質は計量トレーサビリティが確立され、特性値の信頼の程度を数値で示した不確かさが付与されている。JIS Q 17025:2018 (ISO/IEC 17025:2017) 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」では、能力のある生産者から提供された、表明された国際単位系 (SI) への計量トレーサビリティを伴った認証標準物質の認証値を用いる

ことにより、測定結果がSIにトレーサブルであることを確実にすることの証明の一つとされている。このように、信頼性の高い測定結果を得るためには認証標準物質が必要であるといえる。

先に述べたように、「標準物質」と呼ばれるものは多々あり、試薬メーカーが独自に保証している標準物質、学協会等が供給している試験機関や分析者の技能評価などに用いられる組成標準物質等があるが、この中には計量トレーサビリティが明確ではないものも多く存在している。一方で、後述する計量法トレーサビリティ制度(JCSS)によって供給される標準ガスや標準液、国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センター(NMIJ/AIST)から供給されるNMIJ CRMなどは計量トレーサビリティが明確なものである。信頼性が異なる標準物質があることを理解した上で、使用目的に合わせて、選択する必要がある。

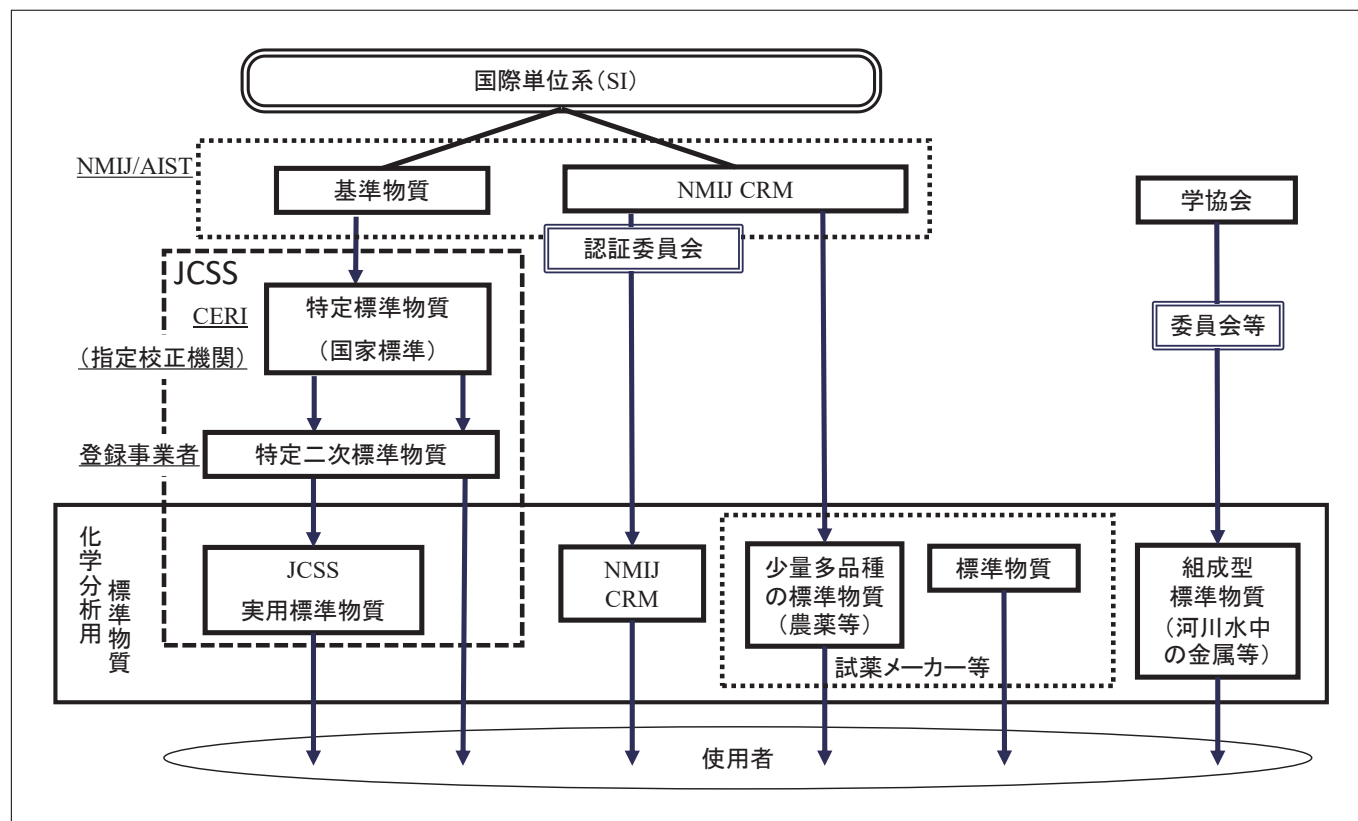


図1 標準物質の供給体系

NMIJ/AIST：国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センター

NMIJ CRM：NMIJが供給する認証標準物質

CERI：一般財団法人化学物質評価研究機構

JCSS：計量法トレーサビリティ制度

JCSS実用標準物質：計量法トレーサビリティ制度に基づき供給される市販の標準物質

3. 計量法トレーサビリティ制度(JCSS)によって供給される標準物質

JCSS 標準物質とは1993年に施行された新計量法により導入された計量法トレーサビリティ制度(Japan Calibration Service System：JCSS)に基づき供給される標準物質のことである。JCSSでは、長さや質量、時間など25の分野の計量標準が供給されているが、その一つに濃度(標準物質)がある。JCSS 標準物質の供給体系は次のとおりである。経済産業大臣より指定された指定校正機関(一般財団法人化学物質評価研究機構：CERI)が国家標準に相当する特定標準物質を製造・維持管理し、登録事業者から持ち込まれる特定二次標準物質の校正(値付け)を行っている。さらに、JCSSの登録事業者は特定二次標準物質を用いて実用標準物質を校正(値付け)し、JCSSのロゴマークが付与された校正証明書とともに市販している。ここで用いられる特定標準物質の濃度は、国家計量標準機関であるNMIJの認証標準物質(NMIJ CRM)を介して国際単位系(SI)にトレーサブルであることから、これら一連の校正の連鎖により、JCSS 標準物質の濃度はSIへのトレーサビリティが確保されている。このようにJCSS 標準物質は計量トレーサビリティが明確なものであり、測定データの信頼性確保に有効なものとして使用できる。2020年10月時点において、標準ガス34種類、標準液101種類の合計135種類が特定標準物質として指定されている。

表1 特定標準物質の種類

標準物質の種類		実用標準物質の供給の状態
標準ガス	メタン標準ガス、プロパン標準ガス、一酸化炭素標準ガス、二酸化炭素標準ガス、一酸化窒素標準ガス、二酸化窒素標準ガス、酸素標準ガス、二酸化硫黄標準ガス、零位標準ガス、塩化ビニル標準ガス、VOC12種混合標準ガス	登録事業者が 実用標準ガス供給
	一酸化窒素標準ガス(低濃度)、二酸化硫黄標準ガス(低濃度)、アンモニア標準ガス、ジクロロメタン標準ガス、クロロホルム標準ガス、1,2-ジクロロエタン標準ガス、トリクロロエチレン標準ガス、テトラクロロエチレン標準ガス、ベンゼン標準ガス、エタノール標準ガス、低濃度窒素酸化物用零位調整標準ガス、低濃度硫黄酸化物用零位調整標準ガス、VOC用零位調整標準ガス、1,3-ブタジエン標準ガス、アクリロニトリル標準ガス、 <i>o</i> -キシレン標準ガス、 <i>m</i> -キシレン標準ガス、トルエン標準ガス、エチルベンゼン標準ガス、アセトアルデヒド標準ガス、VOC9種混合標準ガス、ベンゼン等5種混合標準ガス、VOC7種混合標準ガス	2020年10月現在 登録事業者なし
pH 標準液	しゅう酸塩 pH 標準液、フタル酸塩 pH 標準液、中性りん酸塩 pH 標準液、りん酸塩 pH 標準液、ほう酸塩 pH 標準液、炭酸塩 pH 標準液	登録事業者が 実用標準液供給
無機標準液	アルミニウム標準液、ひ素標準液、ビスマス標準液、カルシウム標準液、カドミウム標準液、コバルト標準液、クロム標準液、銅標準液、鉄標準液、水銀標準液、カリウム標準液、マグネシウム標準液、マンガン標準液、ナトリウム標準液、ニッケル標準液、鉛標準液、アンチモン標準液、亜鉛標準液、塩化物イオン標準液、ふっ化物イオン標準液、亜硝酸イオン標準液、硝酸イオン標準液、りん酸イオン標準液、硫酸イオン標準液、アンモニウムイオン標準液、リチウム標準液、バリウム標準液、モリブデン標準液、ストロンチウム標準液、すず標準液、タリウム標準液、セレン標準液、ルビジウム標準液、臭化物イオン標準液、シアン化物イオン標準液、陰イオン7種混合標準液、ほう素標準液、セシウム標準液、ガリウム標準液、インジウム標準液、テルル標準液、バナジウム標準液、臭素酸イオン標準液、塩素酸イオン標準液、銀標準液、亜塩素酸イオン標準液	登録事業者が 実用標準液供給
	金属15種混合標準液	2020年10月現在 登録事業者なし
有機標準液	揮発性有機化合物23種混合標準液、ホルムアルデヒド標準液、揮発性有機化合物25種混合標準液、全有機体炭素標準液、フェノール類6種混合標準液、かび臭物質2種混合標準液、ハロ酢酸4種混合標準液	登録事業者が 実用標準液供給
	ジクロロメタン標準液、クロロホルム標準液、1,2-ジクロロエタン標準液、四塩化炭素標準液、トリクロロエチレン標準液、テトラクロロエチレン標準液、トルエン標準液、ベンゼン標準液、 <i>o</i> -キシレン標準液、 <i>m</i> -キシレン標準液、 <i>p</i> -キシレン標準液、1,1-ジクロロエチレン標準液、 <i>cis</i> -1,3-ジクロロプロペン標準液、 <i>cis</i> -1,2-ジクロロエチレン標準液、1,1,1-トリクロロエタン標準液、1,1,2-トリクロロエタン標準液、 <i>trans</i> -1,3-ジクロロプロペン標準液、トリプロモメタン標準液、プロモジクロロメタン標準液、ジプロモクロロメタン標準液、 <i>trans</i> -1,2-ジクロロエチレン標準液、1,2-ジクロロプロパン標準液、1,4-ジクロロベンゼン標準液、フタル酸ジエチル標準液、フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル標準液、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル標準液、フタル酸ブチルベンジル標準液、4- <i>t</i> -オクチルフェノール標準液、4- <i>t</i> -ブチルフェノール標準液、4- <i>n</i> -ヘプチルフェノール標準液、ビスフェノール A 標準液、4- <i>n</i> -ノニルフェノール標準液、2,4-ジクロロフェノール標準液、フタル酸ジ- <i>n</i> -ヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジ- <i>n</i> -ペンチル、フタル酸ジ- <i>n</i> -プロピル、フタル酸エステル類8種混合標準液、アルキルフェノール類等6種混合標準液、アルキルフェノール類等5種混合標準液、ヘプタオキシエチレンドデシルエーテル標準液*	2020年10月現在 登録事業者なし

*2020年6月に特定標準物質として追加指定された標準液で、2020年度中に登録事業者から実用標準液を供給予定

4. 標準液の使い方

4-1. 取扱い

標準物質は、認証書などに明記されている保管方法や使用方法(乾燥などの前処理条件や最小試料量等)を確認し、これに従って用いる必要がある。

一般的に市販されている標準液の多くは、1000 mg/L や 100 mg/L の濃度で供給されている。JIS K 0010～JIS K 0038 (2007年廃止)の pH 標準液や銅標準液、硝酸イオン標準液などの無機標準液の規格では、取扱い上の注意事項として次のことを挙げている。

- ・直射日光を避け、25℃以下で保存する。ただし、凍結させてはならない。
- ・容器をよく振った後、開封する。
- ・開封した場合は、直ちに使用する。

凍結させてはならない理由として、凍結により凝集などが起こり、内容物が不均質になる可能性があること、ねじ口の保存容器などでは、本体と蓋の材質が異なる場合、その収縮率の違いから容器本体と蓋の間に隙間ができ、内溶液が揮散し、結果的に濃度変化を引き起こす可能性があることなどが挙げられる。また、内溶液成分の密度の違いや容器の内壁への内溶液付着などにより濃度が不均質になるおそれがあるため、標準液を開封する前には内溶液を十分攪拌する必要がある。さらに、開封後は直ちに使用し、保存期間の過ぎたものは使用しないなどの基本的な注意が必要である。

現在、JCSSとして供給されている揮発性有機化合物25種混合標準液などの有機標準液は、冷蔵保存としている。また、有機標準液などのようなアンプルに入ったものは、アンプルを開封後直ちに使用し、使用後の残り分を保存して再度使用せず、使い切りにする必要がある。

これらの使用方法や保存条件は一例であり、必ず認証書や容器に貼付されているラベルに記載されている内容を確認することが最も重要である。

4-2. 検量線用標準液の調製

機器分析では、検量線を作成するために1000 mg/Lなどの標準液(原液)を希釈して検量線用標準液を調製する。精確な濃度の検量線用標準液の調製には様々な注意点がある。

原液として用いる標準液には、単成分標準液と混合標準液があるが、いずれも高濃度の標準液を水や酸溶液などの希釈溶液で希釈して用いるのが一般的である。

この希釈溶液として用いる水や酸などの品質の確保は精確な濃度の検量線用標準液を調製する上で欠かせない条件である。この希釈溶液の中に、測定対象成分が不純物として含まれると、検量線用標準液の濃度の精確さが失われることになる。よって、希釈に用いる水や酸などの不純物の情報は重要であり、測定の目的に合わせて、その品質を確認する必要がある。

化学分析に用いる水の規格としては JIS K 0557「用水・排水の試験に用いる水」があり、種別及び質として4種類が規定されているが、実際に用いる場合は、試験目的によって要求される質が異なるため、目的に合わせた空試験が必要である。また、溜め置いて長期間保存したものは汚染などの問題を起こすので、製造直後の水を使用することが望ましい。

金属等の検量線用標準液を調製する場合には、その多くが、硝酸等の酸を用いることになり、水と同様に使用する酸の品質には十分な注意が必要である。

硝酸は、JIS規格の中でも JIS K 8541「硝酸(試薬)」、JIS K 9901「高純度試薬—硝酸」のように品質の異なるものが規定されており、要求される不純物の規格値も異なっている。さらに、試薬製造業者が独自の規格で製造するものもあり、その中には高感度分析を目的とした不純物の保証の項目が多く規格値が低濃度のレベル(質量分率 ppb から質量分率 ppt)で管理されている酸もある。不純物等の情報は、試薬製造業者のホームページ等から規格値が確認できるだけでなく、製造ロットごとに試験成績書が入手可能である。

有機標準液の検量線用標準液を調製する際は、メタノールやヘキサン等の有機溶媒が用いられるが、これらの有機溶媒についても、前述の酸と同様にそれぞれの試薬製造業者から各試験の目的に応じた様々な規格のものが市販されているため、不純物などの情報を入手し、適切な品質のものを選択する必要がある。

希釈方法としては、全量ピペットや全量フラスコなどのガラス製体積計を用いる容量比混合法が広く用いられている。ガラス製体積計の精確さの情報は、製造者からの情報や JIS R 3505(ガラス製体積計)などから入手できる。これらは、20℃の状態では標準液が校正されているので、標準液を希釈する場合は、体積計だけでなく、希釈される標準液(原液)や希釈のための酸溶液などの液温にも十分な注意が必要である。特に、希釈のための酸溶液を調製する際、水に酸を添加すると発熱するので、あらかじめ酸溶液を調製して温度を安定させてから使用するとよい。また最近では、全量ピペットより操作が簡便なことからマイクロピペットなどの微量体積計も多く用いられているが、微量を取り扱うことになるため、その取り扱いや分取した液体の体積の精確さの確認など十分な配慮が必要である。

ガラス製体積計やマイクロピペットは必要に応じて校正して用いることができる。校正方法はガラス製体積計については

JIS K 0050 (化学分析方法通則)に、マイクロピペットについては JIS K 0970 (ピストン式ピペット)に規定されている。

一方、ガラス製体積計を用いる容量比混合法以外にも、質量比混合法と呼ばれる希釈方法もある。質量比混合法は原料及び溶媒の質量を精密天秤で測定して調製する方法である。通常の手順は、次のようになる。

- ① 希釈用容器の質量を測定
- ② ①の希釈用容器に希釈用の標準液(原液)を入れ、質量を測定
- ③ 希釈用容器に希釈溶液を必要量加え、質量を測定
- ④ 内溶液をよく攪拌混合した後、密度を測定

容量比混合法がガラス製体積計などの精確さに依存するのに対し、質量比混合法は天秤及び密度計の精確さに依存するため、一般的には容量比混合法に比べ質量比混合法の不確かさが小さくなると考えられるが、通常の機器分析においては容量比混合法による希釈操作で十分なことが多い。質量比混合法の場合、溶質と溶液の量が質量で表される(g/g など)ことから、一般的な濃度単位(g/L など)に換算するために密度測定が必要となるが、必ずしもガラス製体積計を用いる必要がないので、様々な容器を用いることが可能となり、その汎用性は広い。例えば、揮発性の高い有機標準液の場合、全量フラスコを用いて調製すると、蓋のすり合わせの部分から溶媒等が揮発することによる濃度の精確さへの影響が懸念されるが、全量フラスコの標線に頼らず、密閉性の高い容器を用いて質量比混合法により標準液を希釈することも可能となり、希釈操作における選択の幅が広がる。

4-3. 混合標準液の調製

吸光光度分析法、原子吸光分析法などでは、単成分の標準液を用いる場合が多いが、最近は多元素を同時に測定可能な誘導結合プラズマ発光分光分析法、誘導結合プラズマ質量分析法なども多用されているため、検量線作成のために混合標準液を利用することが多い。これら混合標準液を単成分の標準液を用いて混合する場合には、不溶物の生成などに対する注意が必要である。

測定対象成分による不溶物が生成するものとして、例えば、クロム標準液と鉛標準液を混合する場合に、クロム酸鉛が生成することが挙げられる。ただし、このクロム酸鉛はクロムの価数が6価の場合に生成し、それぞれの標準液をある程度希釈してから使用すると不溶物を生成しないなど、混合時の濃度や混合からの時間によっても生成の状態は異なる。

また、標準液の液性によって不溶物が生成するものもある。標準液の多くは硝酸溶液であるが、その成分の種類により濃度の安定性などの問題で、硝酸溶液、塩酸溶液、硫酸溶液の状態で供給されている。そのため、液性の異なる標準液を混合した場合、液性の種類によっては、測定対象成分と不溶物を生成する可能性がある。例えば、ヒ素標準液は、塩酸酸性として供給されているため、銀標準液と混合すると、ヒ素標準液中の塩酸と銀が反応して不溶物の塩化銀を生成する。

よって、標準液を混合調製する際は、安易に混合せず、ラベルなどに記載されている標準液の成分を確認し、混合する標準液の相互の反応や、沈殿ができる場合はその溶解度などを調査する必要がある。

4-4. 保存安定性

標準液は調製濃度や値付け濃度など、初期に付与された濃度を補正せずに測定に用いるため、濃度が経時変化を起こさない保存条件の設定が重要である。濃度変化が起こった標準液を用いて検量線を作成し、その検量線により試料の濃度測定を行えば、精確な結果が得られないことは明らかである。そのため、用いる標準液の濃度の保存安定性を評価することが必要である。JCSS 標準物質の場合、開発時に保存安定性試験を実施しているが、保存条件を設定する際には希釈溶媒の液性、保存容器や保存温度等について比較検討し最適保存条件を選択している。

濃度の保存安定性に影響する可能性のある要因として次のような例が挙げられる。

- ・標準液の濃度(一般的には低濃度は不安定)
- ・標準液原料物質の種類
- ・保存期間
- ・溶媒の種類(酸の種類、水の製造方法、有機溶媒の種類)
- ・溶媒の濃度(酸の濃度、pH、溶媒中の不純物成分の濃度)
- ・保存容器の種類(材質、容量、器壁の厚さ、密閉形式、溶出、遮光、揮発)
- ・保存容器の洗浄方法(容器への吸脱着)
- ・標準液の充填状態(空間の比率等)
- ・安定化剤の有無(安定化剤の種類や濃度)
- ・保存温度(一般的には低温度が安定)
- ・保存場所(汚染、温度変化の大きさ)
- ・保存安定性評価に用いる方法(測定方法、解析方法)
- ・その他(容器内の均質性、容器の開封、未開封の状態)

これらの要因は、成分、環境条件などにより複雑に影響しあうため、一般的な程度を示すことは難しい。それぞれの使用方法や保存方法、環境条件などを基に標準液の濃度の保存安定性を確認することが望ましい。

保存安定性の試験方法としては、保存用の試料を調製した後、保存の最初と一定期間経過後にそれぞれ独立した検量線用標準液を用いて濃度を測定し、その変化量を評価する方法が一般的である。

標準液の保存安定性の一例として、シアン化物イオン標準液の結果を示す(図2)。

シアン化物イオン標準液の保存安定性試験では、標準液の濃度、水酸化ナトリウムの濃度、保存容器の種類、保存温度を因子として挙げた。これらの因子について2～3水準ずつ設定し、直交配列表へ割り付け、それぞれの条件でシアン化物イオン標準液を調製し、6か月にわたる経時変化を測定した。その結果を統計的に解析し、各因子や水準の安定性への影響を定量的に評価し、最適な保存条件を求めた。結果の一部を図に示したが、6か月間の濃度変化は5℃で保存した場合は-5%以内である一方、40℃で保存した場合は-80%前後となり、統計解析の結果、保存温度が濃度変化に最も影響を与えていることが明らかとなった。

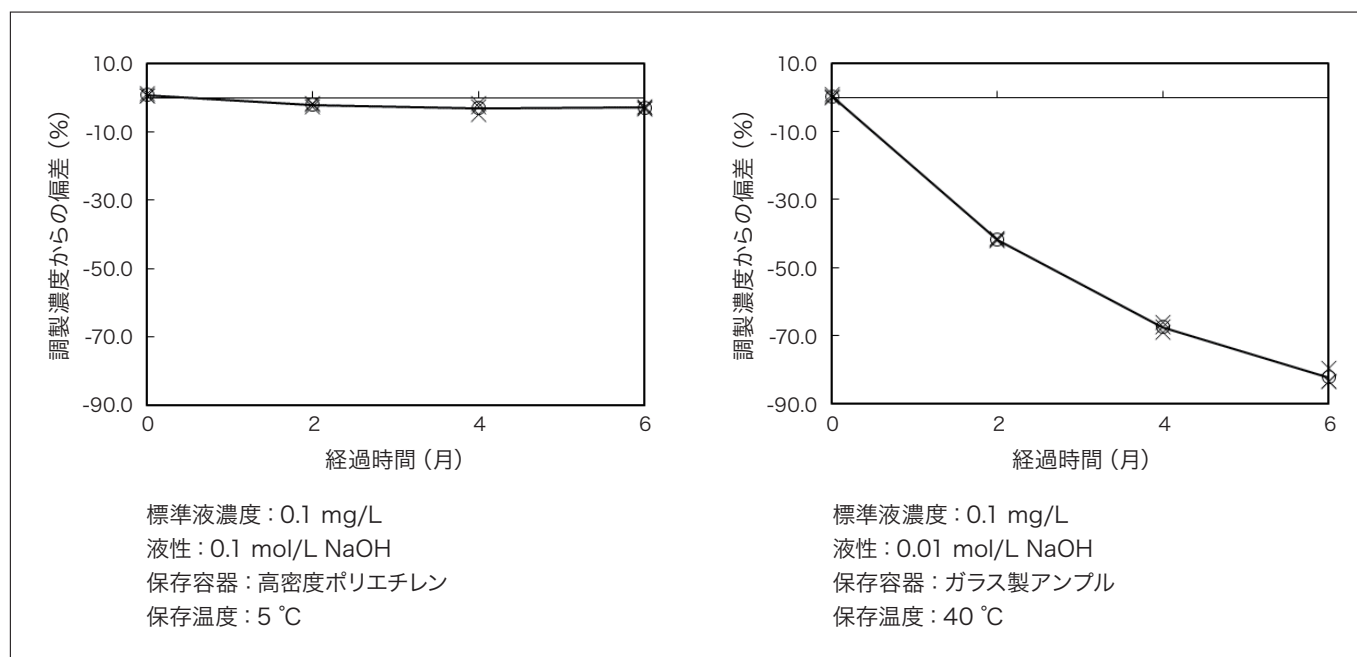


図2 シアン化物イオンの経時濃度変化

4-5. 保存容器

検量線用標準液は、用時調製が基本であるが、一時的に保存する場合がある。全量フラスコなどで調製し、そのまま保存すると、栓の部分から溶媒が揮散して結果的に濃度変化が起きる又は全量フラスコ自体から溶出した元素が問題を引き起こすなどの理由から、密閉度を高くした状態で別の容器に保存することが望ましい。

一般的な保存容器の材質としては、ガラス製、ポリエチレン製、ポリプロピレン製などの多くの種類がある。同じ材質であっても、その材質中の不純物や製造時の添加剤などが主成分以外に含まれるため、これらの不純物などが標準液保管中に溶出してくることがある。特に、検量線用標準液の測定対象成分が容器から溶出すると正確な検量線の作成に影響するため注意が必要である。

また、一般的に標準液の保存容器として用いられる高密度ポリエチレン製容器では、容器の器壁などから溶媒が揮散する場合がある。標準液中の水分が水蒸気などの状態で器壁を透過するなどの理由が考えられる。先に示したシアン化物イオン標準液の濃度低下のように、対象成分そのものが分解などにより直接濃度変化を起こさずとも、結果的に濃度変化につながる可能性があるため注意が必要である。

5. おわりに

日々の測定の中で、標準物質は必要不可欠なものとなっている。標準物質は多くの種類が存在するが、その信頼性のレベルは大きく異なり、分析者の使用用途に合わせた標準物質を選択する必要がある。一方、信頼性の高い標準物質を選択しても、その取扱い方法によって、その信頼性を損ねる場合があるため、個々の測定者が測定の目的や対象成分、測定濃度に応じて注意しながら使用することで、最終的な測定結果の信頼性が確保され则认为る。

参考文献

- 1) 久保田正明編著, “化学分析・試験に役立つ 標準物質活用ガイド”, 丸善 (2009).
- 2) JIS Q 0030, 標準物質—選択された用語及び定義 (2019).
- 3) ISO/IEC Guide 99, VIM: International Vocabulary of Metrology—Basic and general concepts and associated terms (2007).
- 4) JIS Q 17025, 試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項 (2018).
- 5) 平井昭司監修, 日本分析化学会編, “現場で役立つ化学分析の基礎”, オーム社 (2006).
- 6) 四角目和広, ぶんせき, p562-570 (2010).
- 7) JIS K 0557, 用水・排水の試験に用いる水 (1998).
- 8) JIS K 8541, 硝酸 (試薬) (2015).
- 9) JIS K 9901, 高純度試薬—硝酸 (1994).
- 10) JIS R 3505, ガラス製体積計 (1994).
- 11) JIS K 0050, 化学分析方法通則 (2019).
- 12) JIS K 0970, ピストン式ピペット (2013).
- 13) 国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センター, 一般社団法人日本試薬協会共著, “試薬ガイドブック 改訂第4版”, 化学工業日報 (2020).
- 14) 財団法人化学品検査協会, “微量シアン計測に必要な低濃度シアン化物標準液の開発研究に関する報告書” (1997年3月).

高感度検出器(UVD)を用いたSEMによる 新たな材料観察法の概要と観察事例

長岡 豊^{*1}, 平戸 達也^{*2}

1. はじめに

走査電子顕微鏡(SEM)は電子線で試料表面を走査することにより発生する信号を検出し、画像化する装置である。電子線照射により発生する信号は、二次電子(SE)、反射電子(BSE)や特性X線、カソードルミネッセンス(CL)などがあり、これらを検出することにより試料の詳細な表面分析が可能なることから、半導体デバイス解析から材料開発など様々な分野で使用されている。

しかし、非導電性試料を観察する場合、入射電子が試料表面に帯電することによるチャージアップ現象が発生し、異常コントラストやドリフトなどの像障害が発生する。この現象を回避する手法として低真空 SEM が開発された。低真空 SEM では、入射電子とチャンバー内の残留ガス分子が衝突することにより生成された正の電荷が、サンプル表面に帯電した負の電荷と中和することにより、チャージアップが低減される。低真空領域の観察では、低エネルギーの二次電子を検出することが困難であることから、日立の低真空 SEM では、低真空領域で二次電子情報を検出可能な高感度検出器(Ultra Variable-pressure Detector : UVD)を開発した¹⁾。この UVD は、二次電子検出器としての機能に加え、その特徴を生かした応用が開発されている。本稿では、UVD を用いた応用観察事例として、材料の CL 観察やナノ材料、液中試料の走査透過電子顕微鏡(STEM)観察事例を紹介する。

2. 高感度検出器(UVD)

UVD の概略図を図1(a)に示す。低真空下では、試料へ電子線を照射した際に発生する二次電子を効率よく収集するため、検出器先端にバイアス電圧を印加する。これにより検出器と試料間の間に電界を形成すると、試料表面で発生した二次電子は加速され、低真空環境下での残留ガス分子に衝突し正イオンと電子に電離し、同時に光が発生する。UVD ではその光を検出することで、低真空観察においても二次電子情報特有の試料表面の凹凸情報を反映した画像を取得することができる。

図1(b)に SU3800 形タンゲステン SEM(W-SEM)に搭載された UVD を用いて炭素繊維強化プラスチック(CFRP)破断面を観察した結果を示す。樹脂破面の微細な凹凸や炭素繊維周囲の樹脂の様子を低真空領域でチャージアップを抑えながら観察が可能である。当社は、多様なニーズに応えるため熱電子銃を搭載した W-SEM からショットキー電子銃を搭載した電界放出型 SEM(FE-SEM)まで UVD を搭載可能とした。

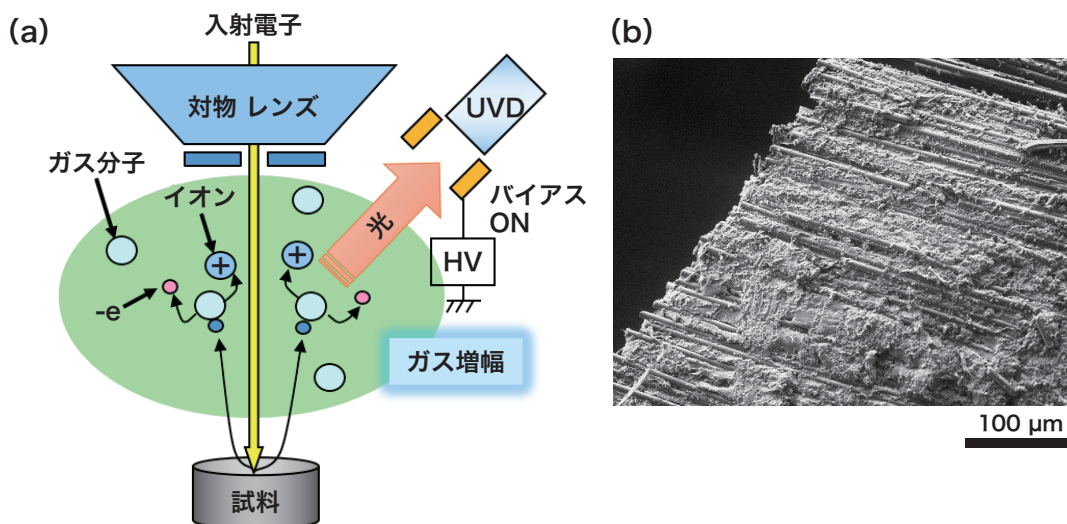


図1 UVDの(a)信号検出の概略図と(b)CFRPのUVD像

3. UVDを用いたCL観察事例

試料に電子線を照射し発生した CL は、材料の結晶状態、化学的性質などの情報が得られることから、半導体、セラミックス、鉱物、蛍光材料などの試料の解析に活用されている。UVD は CL の情報も検出可能な高感度検出器である。UVD を用いた CL 像の取得では、検出器先端に印加されているバイアス電圧を OFF にすることで、前項で述べた二次電子情報を有する光を検出不能となり、試料から発生した CL 信号のみを検出する。図2 はパワー半導体で用いられている窒化ガリウム (GaN) の結晶転位 (欠陥) を SU5000 形 FE-SEM で観察した例である。GaN 基板に電子線を照射すると、結晶性の良い箇所から CL が発生し明るいコントラストであるが、貫通転位部分は非発光であることから暗いコントラストを示す。図2 の黒点部は転位による非発光箇所に該当しており、GaN の結晶転位が明瞭に観察できている。

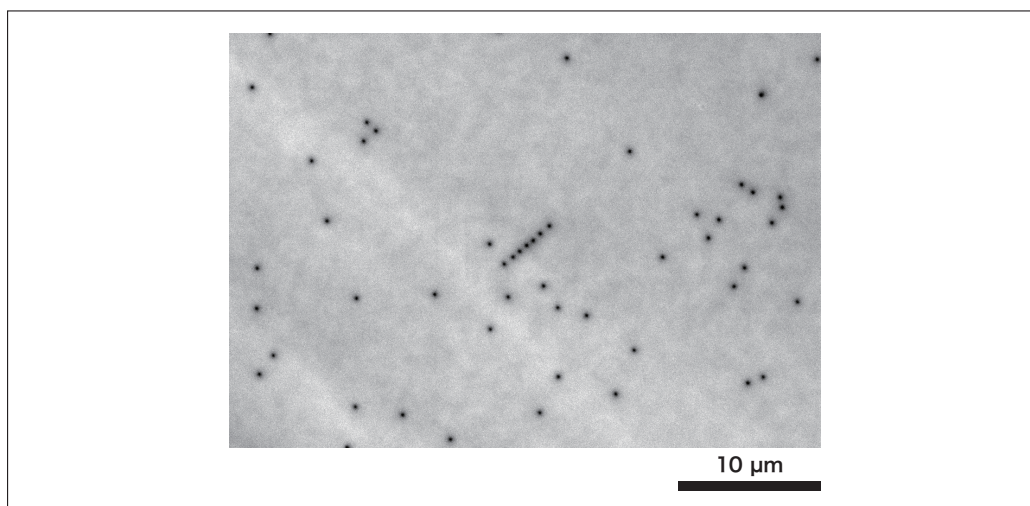


図2 窒化ガリウム基板のCL観察結果(加速電圧：5 kV)

(試料提供：名古屋大学 未来材料・システム研究所附属エレクトロニクス集積研究センター・本田善央氏)

次に二酸化チタン (TiO_2) ナノ粒子の CL 観察事例について説明する。 TiO_2 ナノ粒子にはルチル型とアナターゼ型があり、アナターゼ型は光触媒として用いられている。これらの違いは結晶構造であるため、SEM 像で識別することは困難である。しかし、アナターゼ型はルチル型に対して CL 発光強度が高く、UVD を用いた CL 観察において、明るく発光する様子を捉えることができる。図3 は、SU7000 形 FE-SEM を用いて、ルチル型とアナターゼ型が混合された TiO_2 ナノ粒子を観察した結果を示す。SE 像、BSE 像では違いが識別できないが、CL 像 [図3 (c)] では一部の粒子が発光していることが確認できる。また BSE 像に CL 像を重ね合わせることで、発光している粒子を特定することが可能となる。UVD を用いた CL 観察は半導体の結晶欠陥から鉱物中のジルコンの累帯構造観察、アルミナや蛍光体など幅広い応用が可能である。

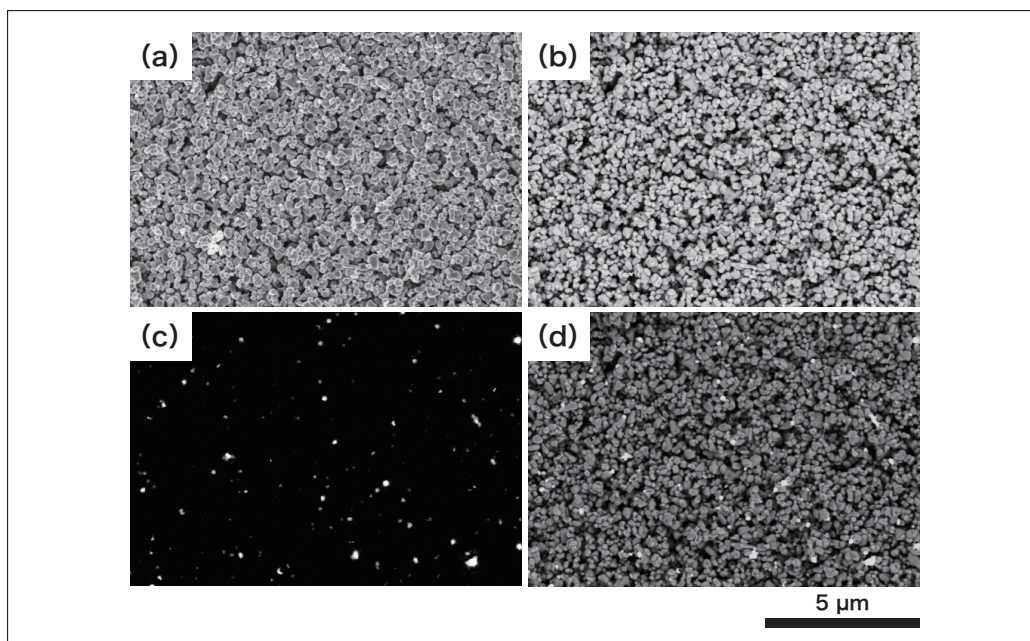


図3 二酸化チタンナノ粒子の観察結果(加速電圧：3 kV)

[(a)SE像, (b)BSE像, (c)CL像, (d)BSE像とCL像の重ね合わせ]

4. UVDを用いたSTEM観察事例

SEMによるSTEM観察はSEMの電子光学系をそのまま利用し、TEMグリッドなどにのせられた薄膜試料から透過電子を検出する観察手法である。一般的なSEMでは加速電圧が30 kV以下で用いられるため低加速STEMとも呼ばれ、密度の小さい試料においても電子散乱が多く、高コントラストで観察ができることが知られている²⁾。ここでは、UVDを用いて明視野STEM観察が可能な新型のSTEMホルダー³⁾について紹介する。

図4は新型のSTEMホルダーの概略図を示したものである。このホルダーでは、試料下部にシンチレーターが配置され、薄膜の試料から透過した電子がシンチレーターに衝突した際に発生する光を像信号としてUVDで検出することにより、明視野STEM像が形成される。このホルダーは、既存の金属板反射型のSTEMホルダーと比較して、透過した電子で発生した光信号のみを効率よく検出できることから、高いS/N比でSTEM像の観察が可能となった。

図5にSTEMホルダーを用いてSU5000形FE-SEMで観察した磁性ナノ粒子の観察結果と画像解析ソフトによる粒径測定結果を示す。加速電圧30 kVの低加速電圧であるが、数十nmの小さな粒子を鮮明に観察することができた。さらに、画像解析ソフトImage-Pro(Media Cybernetics社製)を用いて画像処理を行い、ナノ粒子の直径とその粒度分布を解析した。STEM像を用いることで、粒子の重なりなどによる誤った解析を軽減することが可能となった。

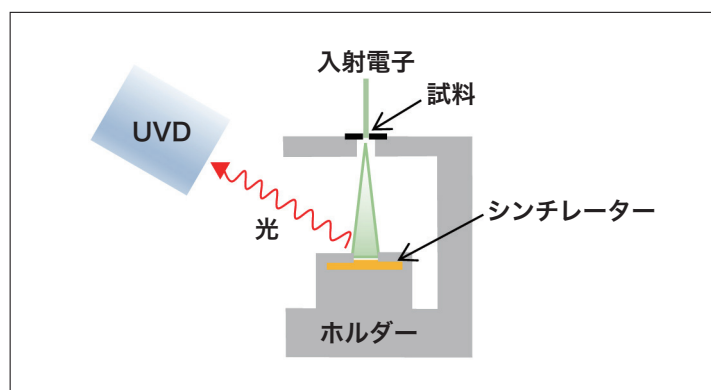


図4 STEMホルダーの概略図

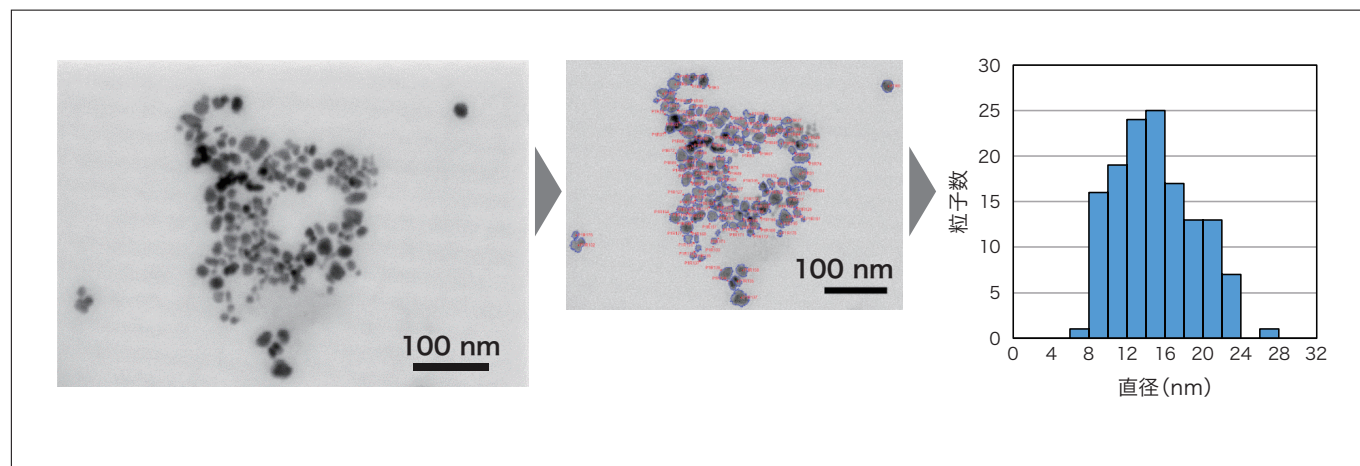


図5 STEMホルダーを用いた磁性ナノ粒子の観察・粒径分析結果(加速電圧：30 kV)
(試料提供：東洋大学 バイオ・ナノエレクトロニクス研究センター・前川透氏)

次に、STEMホルダーと液中観察ホルダーを用いた液中試料観察事例を紹介する。今回は液中観察カプセルとして市販されているK-kit(Bio MA-Tek社製)を用いた。これは窒化シリコン製の隔膜を有するシリコン製のカプセルであり、液注入孔より毛细管現象を利用して試料を注入後、接着剤で封入することにより、SEMチャンバー内でも液体状態を保持したままの観察を可能とする。観察領域はホルダー中央部にある窒化シリコンの隔膜部分であり、ここに電子線を照射し、透過電子を検出する。

図6に粒径40 nmのスラリーをSU3900形W-SEMでSTEM観察した結果を示す。図6(a)はコロジオン膜付きメッシュにスラリーを滴下し、乾燥後に観察したものであるが、乾燥の過程でスラリーの粒子が凝集し、分散状態を確認することが困難である。一方、図6(b)は、K-kitを用いて、スラリーを注入後封入したものを観察した結果で、良く分散したスラリーの粒子を黒い点のコントラストで確認することができた。このように、SEMを用いたSTEM観察でも、液中の粒子の分散状況を明瞭に観察することが可能となる。

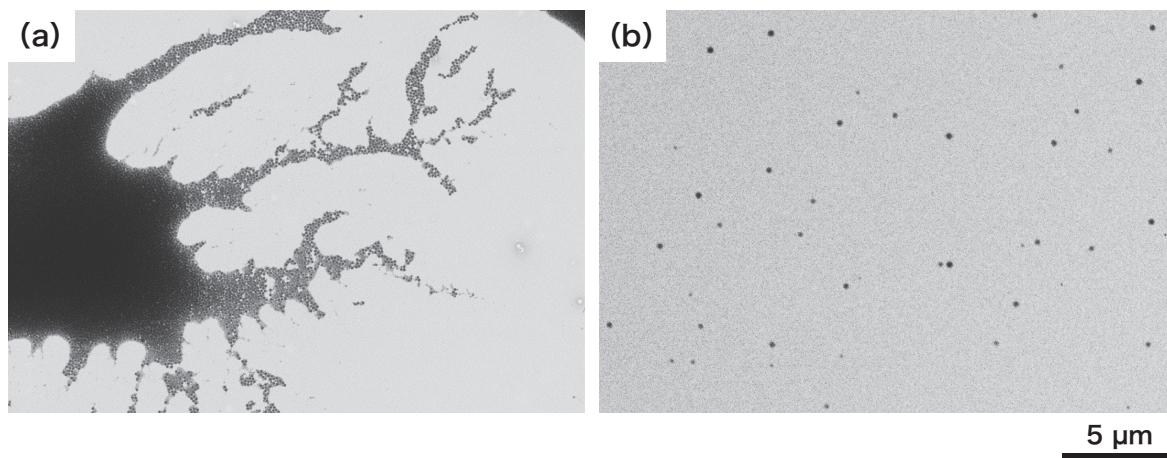


図6 スラリーのSTEM観察結果(加速電圧：30 kV) [(a)メッシュに滴下, (b)K-kit使用]

5. まとめ

本稿では、W-SEM、FE-SEMに搭載可能なUVDを用いた観察事例を紹介した。CL観察では、GaN基板の貫通転位やTiO₂ナノ粒子のアナターゼ型が識別できることを示した。STEM観察では、新規開発したSTEMホルダーを用いて磁性ナノ粒子の観察と粒径分布解析やK-kitとSTEMホルダーを組み合わせた液中観察が可能であることを示した。UVDは低真空下における二次電子検出器としての機能だけではなく、従来専用検出器が必要であったCL像やSTEM像も取得できる多機能な検出器である。今後、UVDを搭載したSEMが、半導体デバイスやナノ材料などの観察および分析に貢献することを期待する。

参考文献

- 1) 西村雅子ほか, SU3500用新型低真空検出器(UVD)の特徴と応用, *S.I. News*, **56**, 4761-4765 (2013).
- 2) 日本電子顕微鏡学会関東支部編, 新・走査電子顕微鏡, 137-138, 共立出版株式会社 (2000).
- 3) K. Hosoya *et al.*, *Microsc. Microanal.*, **25** (Suppl 2), 552-553 (2019).

出典

月刊誌「工業材料」2020年12月号掲載

著者紹介

*¹ 長岡 豊

(株) 日立ハイテク ナノテクノロジーソリューション事業統括本部 評価解析システム製品本部 解析ソリューション開発部

*² 平戸 達也

(株) 日立ハイテク ナノテクノロジーソリューション事業統括本部 評価解析システム製品本部 制御システム設計部

株式会社 日立ハイテク

本社(サポートセンタ)	東 京	(03)3504-7211	中 部 支 店	名古屋	(080)8420-6408
北 海 道 支 店	札 幌	(080)8021-5427	関 西 支 店	大 阪	(080)8020-3544
東 北 支 店	仙 台	(080)8438-0969	九 州 支 店	福 岡	(080)9564-0285

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 March 2021 VOL. 64 No. 1

発行日	2021年3月31日	発 行	株式会社日立ハイテク
編集人	許斐麻美		〒105-6409
発行人	内田憲孝		東京都港区虎ノ門一丁目17番1号 虎ノ門ヒルズ ビジネスタワー
			電話 (03) 3504-7211

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