

HITACHI
Inspire the Next

SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

S
E
P
T
E
M
B
E
R
2
0
2
1

Vol. 64 No. 2

5612

«コラム

物質創成とデバイス開発——固体電池について

菅野 了次

«INTERVIEW

おいしい食品は、その構造も美しい。**～調理のサイエンスを確立するため、今日も食品の構造を探る～**

峯木 真知子

«研究報文

一世紀に作られた青銅-白鑄鉄系合金古銭の微細組織

北田 正弘

電圧印加型-電子ビーム吸収電流法によるCMOSイメージセンサ解析への適用

片倉 康雄, 辻田 順彦, 山内 規義, 河村 俊夫

同位体顕微鏡で探る太陽系

坂本 直哉

«技術解説

光学部材向け分光特性検査装置「UH4150AD+」**—近赤外線領域での高感度な分析・測定を実現—**

堀込 純, 和久井 隆行

科学遺産の835形高速アミノ酸分析計

伊藤 正人, 成松 郁子, 清水 克敏

日立ハイテクが実現する新たなイノベーション～リチウムイオン電池の課題解決

山岡 武博, 関 雄太

5614

5623

5631

5638

5642

5648

物質創成とデバイス開発——固体電池について

Creation of New Materials and Establishment of Innovative Devices—Solid State Batteries



東京工業大学
科学技術創成研究院
全固体電池研究センター長・特命教授
菅野 了次 理学博士

電池が話題になっている。ボルタの発明以来、200年にわたる電池の歴史の中で様々な電池が開発され、実用に用いられ、我々の社会を変革してきた。鉛蓄電池やマンガン乾電池など歴史のある電池に加え、1991年にはリチウムイオン電池が登場して、ビデオカメラから、携帯電話、スマホ、さらには電気自動車の電源として大活躍している。リチウムイオン電池が登場してすでに30年がたち、ようやく自動車への道筋が明らかになったことは、蓄電池というデバイスが、たいへんなスローペースで開発が進んでいることを物語っている。

鉛蓄電池などの150年以上の歴史があるデバイスが社会を支えてきたように、リチウムイオン電池もこれからの我々の社会を支える蓄電池として活躍することが期待されている。ただ、その特性に限界も見え始めたこのデバイスが、今後50年から100年を支え続けるものであるかどうか。そうではない、と考えることが次世代蓄電池開発の原動力となっている。筆者の所属する全固体電池研究センターでは、次世代電池の中でも、特に全固体電池に着目した研究開発を行っている。リチウムイオン電池で用いられている電解液を固体に置き換えるのが固体電池である。その実現の鍵を握るのが電解質で、固体の中を高速でイオンが拡散する物質である。幸いにも2011年に、リチウム、リン、硫黄、ゲルマニウムの組み合わせで、室温でリチウムイオンが固体中を液体中よりも速く移動する新しい物質($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$)を見つけることができ(図1)、そのような物質を固体電解質に用いた全固体電池は、液系電解質を用いたリチウムイオン電池の2倍以上の高い出力特性や -30°C から 100°C 以上の幅広い温度領域での蓄電性能を示すことができた。その後、様々な機関で固体電池の実用化に向けた試みが進展している。

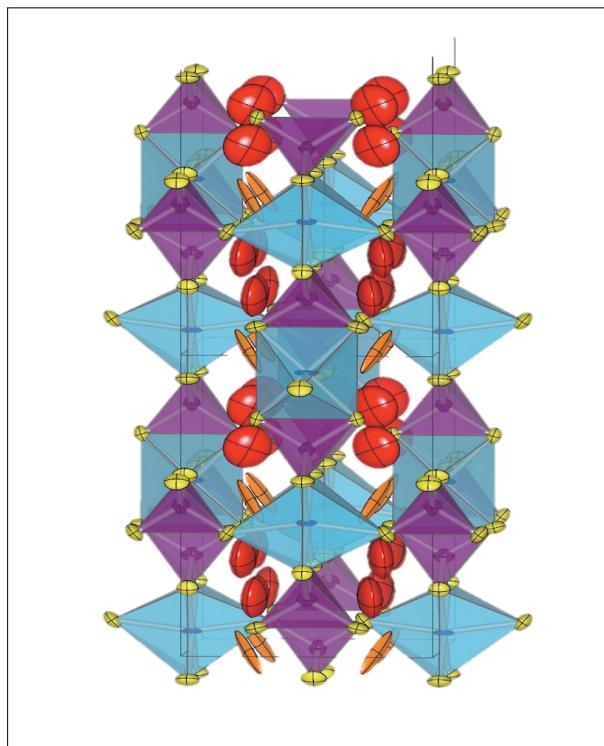


図1 超イオン伝導体LGPSの結晶構造

新しく見つかった結晶構造であり、リチウムのイオン伝導に最適な構造である。一次元と二次元の伝導経路中に、目一杯リチウムイオンが詰まって、連続して分布している。このような構造が、なぜ現実に出現するのか、非常に不思議である。

さて、蓄電池は正極や負極、電解質などの異なった役割を持つ材料の集合体である。材料の特性の善し悪しが最終的な蓄電デバイスの性能と直結することは確かであるが、物質の性質と、材料の特性、材料を組み合わせた電池の性能の間には計り知れないギャップが存在する。そのギャップの話をしたい。新しい性質を持つ新規な物質の創成から始まり、その性質を材料特性として生かすことのできる材料の組み合わせを見いだし、基本的な性能を持つデバイスができれば、実用化のための技術開発に進むと一般に言われているが、ここでは、物質創成と実用デバイス創成に触れたい。

新物質創成は、文字通り新しい物質を創り出すことである。いつの時代でも、新しい物質の新しい性質は、世の中を変える破壊力がある。当然ながら何も無いところから物質は現れない。無機物質の合成には周期表という道しるべが存在し、これまで学問として蓄積してきた知識がそこには詰まっている。ここから如何にして必要な情報を取り出し、組み合わせ、目的とする物質を創り出すかが、われわれ合成化学者の腕の見せ所になる。これまでの知識と経験に基づき、元素を組み合わせて、必要と思われる反応条件で合成しても、うまく行く場合もあるし、行かない場合もあり、試行錯誤を重ねることが日常の研究生活である。この試行錯誤の過程では、狙った物質が本当に存在するかどうか、しないのであれば、どのあたりの組成や合成条件で存在するのか、探りながら研究を進めることになる。いわば、物質と(もしくはその物質を存在せしめている何者か)と会話をすることに他ならない。ここには、ごまかしや妥協は一切入る余地がない。自然との会話を楽しみながら、地道に着実に、長期にわたる研究を進めることができるかどうかが、成功するかどうかの分かれ道でもある。新たな物質が生み出され、その物質が革新的な材料へと変貌するには、焦らずに、新しいものを生み出したいという研究者の強い信念のようなものが必要である。物質を創り出すためのツールは、計算機の進歩にともない今後飛躍的に進歩していくことは間違いないが、そのツールを使い、物質を創成するための道筋は変わることは無いであろう。

実用デバイス創成。新しい性質を持つ新物質が生み出されると、その性質を利用してデバイス化を視野に入れた材料研究へ、その先のデバイス化に繋がる。ここでも、新しいデバイスが創出されるには、デバイス化に賭ける技術者の信念・執念が重要である。小さなデバイスを創造して実用デバイスに展開し、それが社会に受け入れられるまでになるには、既存のデバイスをすでに受け入れた社会との軋轢を乗り越えなければならない。その進歩が大きければ大きいほど、強烈な軋轢になる(破壊的創造)。これに耐える技術開発者の信念が、その新しいデバイスが社会に受け入れられるかどうかの鍵を握る。デバイスの特性を最大限に生かすためには、ありとあらゆる既存の知識(科学や技術の領域のみならず、社会の要望を組み入れるための様々な領域の知恵)を総動員した開発過程が必要となる。多くの技術者と共に高度に技術開発をマネジメントする必要があり、国の施策とも密接に関連させるなど、いわば人を相手にした技術開発環境を整えることも必須である。これも、その実現に賭ける夢を持った多くの人の熱意の集合体が初めて成し遂げることができる。

自然を相手にする、いわば、神と対峙する研究と、思いを同じくした様々な人を巻き込んで進める技術開発とが、うまくかみ合ってはじめて、社会を変革するような新たな技術が世に出る。固体電池もそのようなデバイスになってほしいものである。

INTERVIEW

16

調理科学には、さまざまな研究方法のアプローチがあります。調理操作、食品成分の分析、食品物性、計量心理学（官能評価）、食文化、そして食品組織学的研究も、その重要な一部を担っています。食品の味わい、硬さ、歯ざわりなどのテクスチャーとその構造は密接に関連しており、食品組織学は食品それぞれの性質を調べるために、組織構造の観察技術とともに進化してきました。今回は、顕微鏡による組織構造の観察技術を開発し、多くの功績を挙げてきた峯木眞知子教授に、食品組織学研究の進化と電子顕微鏡とのかかわりについてうかがいました。

～調理のサイエンスを確立するため、今日も食品の構造を探る～

おいしい食品は、その構造も美しい。



Machiko
Mineki

東京家政大学
家政学部栄養学科 教授
応用調理学研究室 博士（農学）

峯木 真知子

1. おいしい食事は、なぜおいしいのかを構造から探る

人が健康で、快適な暮らしを営むための基礎は、安全で、栄養バランスのとれた、おいしい食事である。そして、そのカギを握っているのが調理である。

そもそも食品組織学とは「生鮮品あるいは調理加工された構造や物質の存在を、顕微鏡の助けを借りて視覚的に把握することを追求する学問」と定義されている。調理のプロセスがわずかに変化しただけでも、味わいには差が生じるが、その差がどこから生まれるのかを解明する方法の中で、食品組織学は非常に有力な手段だと考えられてきた。

「誰でも確実においしい食事をつくるには、どんな方法があって、どうしておいしくなるのか?を科学的に解明することが調理学の課題です。特に、構造は重要なヒントをくれます。例えばプリンのなめらかな口当たり。これは脂肪の量と分散状態によるものです」と峯木教授は話す。

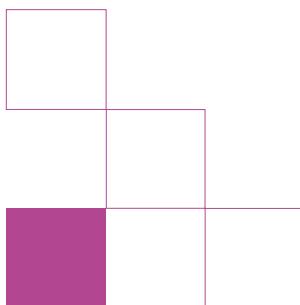
つまりクリームの種類（動物性か植物性か）と配合によって、プリンの組織構造にどのような影響があるかを観察し、解明できれば、おいしいプリンの味わいを再現することが可能になるわけだ。

「構造を解き明かすことができれば、例えばメーカーが商品を開発するときのデータにもなります」。

なぜおいしいと感じるのか、おいしい食べ物を作るにはどうするのか、どうしたらおいしくなるのか。前述のとおり、調理科学はこれらの理由を知るための科学だが、なかでも食品の組織構造を観察することは視覚に訴え、誰もが理解しやすい方法だと、峯木教授は言う。

「構造分析は、食品の物理的特性と関連している構造的な特徴を可視化して、誰にでもその食品の変化を理解しやすくします。調理科学的研究はおいしさを知る研究ですが、組織観察をしている研究者の誰もが『おいしいものの構造は美しい』と言います」。

『おいしいものの構造は美しい』。このことは構造がおいしさに大きく関連していることを示している。表面や内部の構造が異なれば、テクスチャーは異なり、それには成分も関与する。また、成分の違いは、組織化学的検出やX線分析などから、そこにある構造の存在を知ることもできる。つまり、食品の構造を分析することで、調理科学はより多くの手がかりを得ることができる。



2. 家政学を科学に、調理に根拠を

峯木教授の40年以上にわたる研究は、調理科学の体系化のためでもあった。峯木教授にとって、女子大の調理学研究室の助手に就職したことが、この道に進む最初のきっかけとなった。

「調理実習の授業で、学生から『なぜこの調理法なのか』を質問されてもすぐに回答ができないことが多く、その疑問を解明したいと思うようになりました」。

いまではあまり一般的ではないが、当時はカリフラワーをゆでるときに小麦粉を加えたり、イチゴを洗うときに塩水を用いたりということが当たり前だったそうだ。

「でも、当時その理由はどこを調べてもありませんでした」。

その疑問を解く方法として、当時は化学成分分析が多く用いられていた。しかし、峯木教授は、成分分析より、もっと誰もが理解しやすい方法はないのかと考えた。

「そのときちょうど、隣の食品学研究室の教授が、パンの生地とそれを焼いた食パンの切片を染色して、成分による染め分けできることを教えてくださいました。その時に観

た光学顕微鏡画像は、パンの切片のデンプンがピンク、グルテンがブルーに染まっていて、とても美しかったことに魅了されました」。

峯木教授が構造の研究を選んだ瞬間だった。最初はパンの研究を行い、加工過程に従って、変化する脂肪の存在を観察した。その後、大学に走査電子顕微鏡（以下、SEM）が入り、さまざまな食品の構造観察が始まる。光学顕微鏡像とSEM像を比較することにも、このときすでに取り組んでいた。SEMの試料作製方法は、日本女子大学の大隅正子教授による電子顕微鏡学会セミナーで実技指導を受けた。指導者にも恵まれたという。

「食品組織学研究会を立ち上げ、顕微鏡観察を導入された共立女子大学元教授の松本エミ子先生には、長年、ご指導いただきました。当時は、先生が行き先々で食べた、興味のある料理を全部持つて帰ってこられて、SEMで観察するように言われました。おかげで毎週毎週の授業の間に、動物性・植物性を問わず多くの食品を切片にしては観察することを繰り返しました」。

繰り返す観察で磨かれたスキルは、その後の研究の深化へとつながっていく。

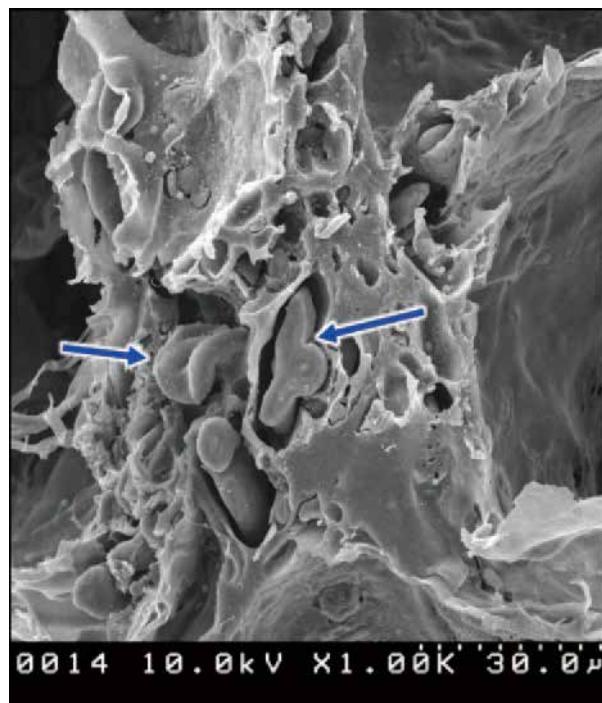


図1：食パンをグルタルアルデヒド・オスミウム酸固定後、乾燥し、Auでイオンコーティング後、走査電子顕微鏡（日立S-4000）で観察（矢印：加熱により糊化変形した小麦粉のデンプン粒）

3. 「卵」という研究対象との出会い

食品組織学を確立した東北大学畜産形態学研究室（現：機能形態学研究室）のもとで、卵の調理加工の研究で学位をとることを勧められた峯木教授。

「卵の構造の研究は 1940 年代から始まっていましたが、卵を固定^{※1}することはかなり難しく、特に生の卵黄では、固定された一部だけを試料にして観察するにとどまっていました」。

誰でも知っていると思っていた、卵全体やミクロの構造は、当時まだ明らかにされていなかったわけだ。

「そこで、光学顕微鏡、SEM の他に透過電子顕微鏡（以下、TEM）による観察をすることになりました。これは初めての経験でしたから、かなり苦労しました」。

峯木教授は、まず卵黄全体を液体窒素で凍結した後に割断し、温めた固定液で固定する方法で、生卵の外側、内側、中央部（ラテブラ部）を観察することに成功。成果は、Journal of Food Science に投稿した。

「卵黄球を観察すると多面体になっていて、卵の中央と端の方でも形状が違っています。物理的な影響を受けた卵の形が卵黄球に影響している。これで、生の卵黄の基本構造を知ることができました。また、生みたての卵と、一定期間貯蔵した卵の構造変化を、主に TEM でとらえ、調理の際の加熱による構造の差異、調味料による影響なども解明することができました」。

この研究で、峯木教授は東北大学農学博士の学位を取得した。

「卵にはまだまだ研究の余地があります。特に、たんぱく質の供給源として、卵は、比較的安価で、流通コストも低いため、人口が急増している国・地域にとって、重要な食材だと思います。牛肉は飼料効率の面でロスが多いと言われていますし、一番たんぱく質が豊富なのは昆虫ですが、その次に豊富なのは卵です。どんな食材とも合わせることができ、スイーツにも料理にもなるように、用途も広い」と鶏卵の可能性を話す。

※ 1: 卵の組織を化学固定すること（以下同）

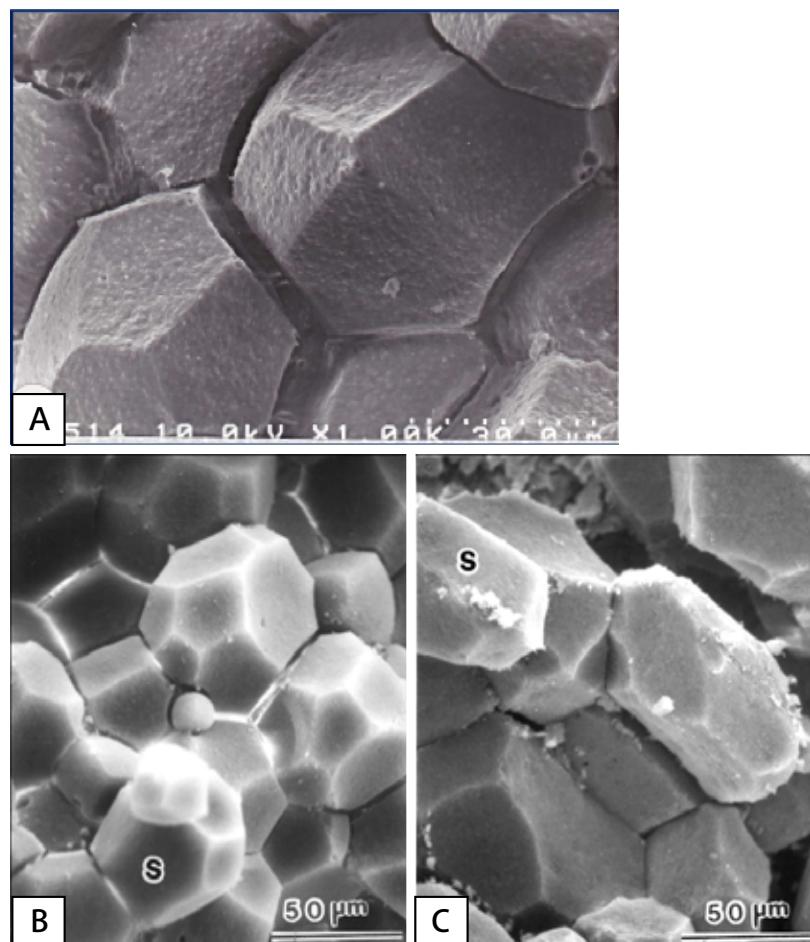


図 2 卵黄球の SEM 像
A: 生卵の卵黄
B: 固ゆで卵の卵黄外層部
C: 固ゆで卵の卵黄中央部

4. 前処理なしで、迅速に観察できる卓上 SEM に触れる

峯木教授と日立との出会いは東北大学で学位を取得するための研究に取り組んでいたときだった。

「東京から通うのは大変だったので、都内で実験ができる環境を見つけなさいと言われました。そこで東京大学の農学部にお世話になり、日立の電子顕微鏡を使うようになりました。最初は不慣れなため苦労しましたが、次第にグレーのトーンの柔らかさが良いと思うようになり、その後、日立の技術者の方には、技術的な課題を解決する際に、いつもお世話になっています」

その後登場した低真空中で観察が可能な卓上 SEM は、試料準備に時間をかけず、そのまま観察できるという点に感心したと峯木教授は語る。卵殻の断面、表面もそのまま観察でき、元素分析を用いて、卵殻の外側にはカルシウムが多く、内側にはマグネシウムが含まれることもわかったという。

「光学顕微鏡や電子顕微鏡は、試料をうまく作る技術が必要です。観察までの時間がかなりかかるため、実験の意欲がそがれることも少なくありません。特に、電子顕微鏡では、固定材をはじめ、使用する薬品も高額ですし、機械も高額です。一方、卓上 SEM は安価ですぐに観察できるため、食品・家政系大学でも導入するところが増えてきました」。

最近では、卓上 SEM を学部生の卒論のために使用したり、大学院生の研究に活用される例が増えているそうだ。すぐに使え、可視化できるため、学生にも理解しやすく、学習効果が上がる点が評価されている。

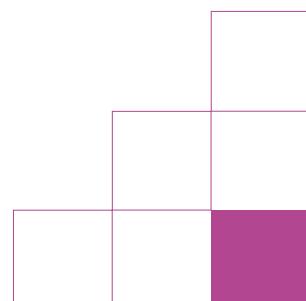
「あまり場所を取らないところも魅力です。とはいものの、食品は水分が多いため、固定しない場合の画像は鮮明ではなく、人工像^{※2}を見ているのかどうかの判断も難しいという課題がありました」。

日本家政学会の食品組織部会の代表を 20 年続けている峯木教授のもとには、画像が鮮明ではないといった苦情がしばしば寄せられていたという。

「現在の卓上 SEM Miniscope では、二次電子画像もかなり鮮明になり、本当に楽に観察できるようになりました。さらに研究の加速に貢献したのが元素分析です。まず、異物かどうかの判断ができますし、加工で生じた結晶かどうかもわかります。組織における調味料の浸透速度や状態も元素分析を利用すると理解できます」。

こうした画像を授業に取り入れることで、学生の理解度はさらに向上し、教育効果も高まるそうだ。

※ 2 : アーティファクトの意味。前処理や観察時の負荷で本来の形と異なる像をさす。



5. 新しい調理方法に組織学の視点からアプローチ

峯木教授に、最近の研究テーマについて聞いた。

「いま、取り組んでいるのは、酵母の違いによるパンの気泡やエスプーマの気泡の状態です。特に、エスプーマは、安全で、おいしく味わえる介護食としても注目をあびている新しい調理方法です」。

エスプーマは、世界で最も予約がとれないレストランの一つとして名をはせたスペイン「エル・ブリ」のシェフ、フェラン・アドリアが広めた調理方法だ。泡状のため、食べやすく口どけがよく、食材の香りを感じやすいという特徴がある。摂食・嚥下が困難になった高齢者や患者でも、誤嚥の危険が少なく口から食べられる食事として、食支援の大きな一助になると期待されている。さまざまな食材、和食の味覚を加えることで、親しんだ味わいのレシピを開発することができれば、食を通じたQOL向上にもつながる。

テクスチャーに影響する気泡については、水分を含んだ試料でも、すぐに観察できる卓上SEMが大いに役立った。

「気泡の状態を見るために凍結し、すばやく観察しました。画像解析にかけ、気泡の大きさ、形状や量を調べることで、密度や体積の関係、またテクスチャー、口どけとの関係を知ることもできました」。

エスプーマ法では豆乳クリームを加えて泡状にした場合も試したそうだ。豆乳クリームであれば乳アレルギーの人も食べられる上、なめらかで高カロリーのため、低栄養状態の人にも向いている。飲み込みの様子は内視鏡で観察して確かめたという。

「気泡が小さいほうがやわらかく、大きいと厚く、太くなることがわかり、脂肪量、泡の構造と嗜好性との関係が強いことも確認できました。エスプーマは、泡が弾けたときに食材の香りが広がるため、食事を楽しむこともできそうです。高齢者だけでなく、離乳食、幼児食、食事をスムーズに食べることができない障がい者などにも応用できるでしょう」。

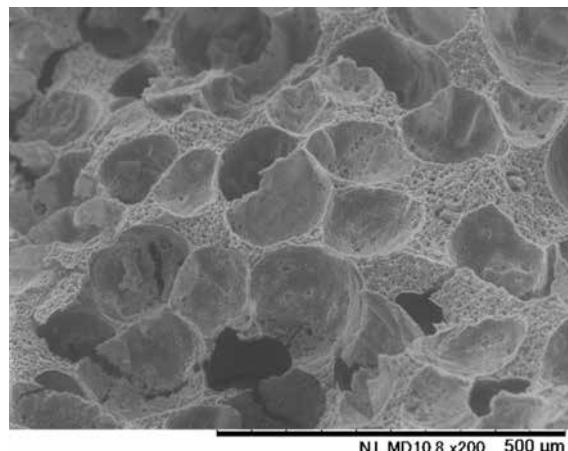


図3. エスプーマ

左: SEM 観察画像、右: 調理画像例

6. 光学顕微鏡と電子顕微鏡を使いこなす

調理科学分野の今後の発展には、これまでと同様、マクロな視野での観察とミクロの観察の両面が必要だと語る峯木教授。

「低真空 SEM のおかげで、水分を含んだ試料も簡単に観察できるようになりました。しかし、白黒画像ですと、やはり成分まではわかりにくく、調理加工による人工的な形態を誤認してしまうケースも多々あります。初步的ではあっ

ても、全体像の写真を撮る、断面をコピーするなど、マクロな観察は今後も欠かすこととはできません。光学顕微鏡で形態を捉えると同時に物質の同定をしてから、電子顕微鏡像を使用すると、マクロからミクロに至る組織像の理解が深まるからです。希望としては、ぜひ、光学顕微鏡での二重染色などの画像と、SEM 画像とを容易に組み合わせられるように工夫してほしい」と、顕微鏡技術者へのエールを送った。

(インタビュー・文:山口としなり)

参考文献

- (1) M. Mineki, M. Kobayashi, Journal of Food Science,62,757-761,1997.
- (2) 峯木真知子, 食品組織学研究のすすめー入門編 (1) ,日本調理科学会誌 ,Vol.51,No.6,359 ~ 363,2018.
- (3) 峯木真知子, 食品組織学研究のすすめー入門編 (II) ,日本調理科学会誌 ,Vol.52,No.1,29 ~ 32,2019.
- (4) 庄司善哉, 峯木真知子. 光学及び走査型電子顕微鏡によるバターロールの観察. 秋田大学教育学部研究紀要(自然科学) , Vol.45,31 ~ 37,1993.
- (5) 峯木真知子, 加熱鶏卵卵黄の微細構造. 日本調理科学会誌 ,Vol.30,No4,335 ~ 341,1997.
- (6) Machiko Mineki, Microstructural Changes in Stored Hen Egg Yolk. 日本家禽学会誌 Vol.35,No.5,285 ~ 294,1998.
- (7) Machiko Mineki and M.Kobayashi. Morphometric Analysis of the Size and Number of yolk Spheres in Hen Eggs. 日本調理科学会誌 Vol.33,No.1,53 ~ 57,2000.
- (8) 駒込乃莉子, 山本奈美, 和田涼子, 峯木真知子, 高齢者向きエスプーマ調理法による泡状パン粥の調製. 東京家政大学紀要第 59 集(2), 27 ~ 32,2019.
- (9) 駒込乃莉子, 和田涼子, 峯木真知子, エスプーマ法で調理した米粥の特性. 日本調理科学会誌 , Vol.54, No.2, 91 ~ 98, 2021.



編集後記

2度目の緊急事態宣言発出によって、オンラインでの取材となった今回。しかし、峯木先生の口調からは、小さなパソコンの画面を通してでさえ、食品の構造を解き明かすことへの尽きぬ興味と、食品組織学の可能性をひらくことへの熱意が伝わってきた。食品の構造を知ることが、調理科学の進歩と、さまざまな商品の開発に役立つことはもちろん、高齢者や障害者の QOL の向上にも貢献することがわかり、また一つ研究者の取り組みに希望を見ることができた。研究の目的をどこに置くかによって低真空 SEM の使い道がさらに広がることを実感した取材となったことにも感謝したい。

会員制サイト "S.I.navi" では、SINEWS のバックナンバーを含む全内容をご覧いただけます。
<https://biz.hitachi-hightech.com/sinavi>



一世紀に作られた青銅-白鋳鉄系合金古錢の微細組織

Microstructures of Tin Bronze - White Cast Iron Based Old Coin Made in the First Century



東京藝術大学
名誉教授

北田 正弘 工学博士

1. はじめに

人類の近代文明は金属器を手にした時から始まったと言われる。自然金、自然銀および自然銅から、やがて銅の製錬技術を知り、銅と錫の合金である青銅に発展した。この青銅の時代を経て、鉄の製錬が可能となった。鉄は製錬過程で炭素を含んだ鋼および鋳鉄になる。これらは鉄と炭素の合金である。その後、18世紀に至るまで合金の開発は停滞していたが、驚くべきことに1世紀初頭、青銅と鋳鉄の合金が作られていた。これは、金属学史上、非常に重要な出来事である。この合金は紀元初期の古代国家・新(Xin: 西暦8-23年)で作られた貨泉と呼ばれる鋳造硬貨の一種である。貨泉の多くは青銅製であるが、この中に永久磁石に感ずるFeが含まれた硬貨があり、基本的にはCu-Fe系合金である。しかし、この系は相互の固溶度が低く、近代になってから非混合型合金として研究されるまで¹⁾、その詳細は不明であった。

ここで述べる硬貨は主にCu, Fe, C, SnおよびPbを含んでいるが、Cu-Sn系を除き、それ以外の2元合金は非混合系で非常に複雑である。したがって、古文化財のみならず金属学的にも非常に興味のある研究対象である。この試料の基本となるCu-Fe系希薄固溶体では時効硬化が知られており²⁾、電子顕微鏡の発展により、その後、それぞれの母相中に微細で整合性のある析出物、これが成長した半整合の析出物などの存在が明らかにされている^{3, 4)}。現在、Cu-Fe合金はこのような強度特性を活かして一部で実用されている⁵⁾。

本報では、上述の多成分を含むCu-Fe系古代硬貨の微細構造を観察した結果を述べる。

2. 試料

用いた硬貨の表側の外観を図1(a)に示す。表面は茶色と緑青色が混じった鋳色を呈し、不明瞭であるが右側に貨、左側に泉の字が鋳出されている。分析に供した試料は(a)の矢印の部分で、その断面組織を観察した。

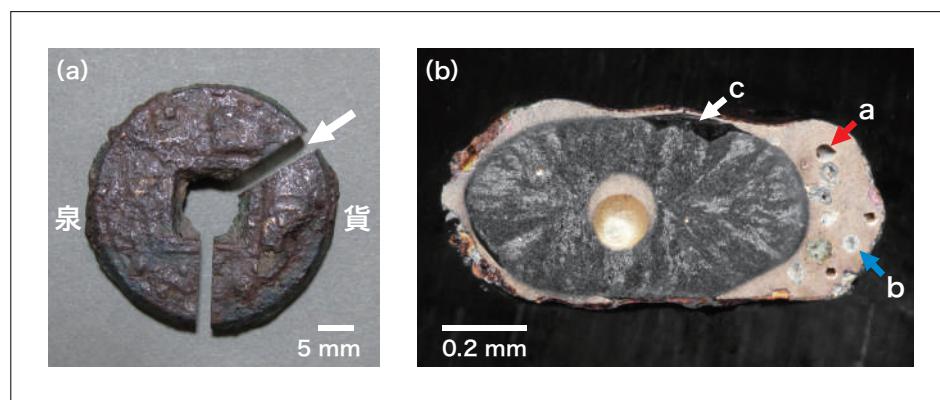


図1 古錢試料「貨泉」の(a)マクロ像と(b)断面腐食像

3. 金属組織

図1(b)に示す腐食後のマクロな断面金属組織を大別すると、外側に銅色のCu合金領域、その内側に暗灰色のFeを主成分とする領域、中心部には引け巣を伴うCu合金領域がある。硬貨の表面近傍にはFeを成分とする部分が所々にあり、茶色に錆びた領域がみられる。外側のCu合金領域には矢印aで示すような巣がいくつもあり、矢印bのFe合金とみなされる円形状の粒子もいくつか観察される。矢印cはFe合金と銅合金界面の巣である。中間部のFe合金領域は放射状の縞状組織であり、縞の幅は中心部に向かって次第に狭くなっている。この縞状組織は鉄鉄の凝固に伴うものである。

研磨したのち腐食した断面の代表的な光学顕微鏡組織を図2に示す。(a)はFe-C合金で、明るくみえるセメントタイト(Fe_3C)と γ 相(高温相で面心立方晶の固溶体)がパーライト(α Fe地に針状の Fe_3C が分散した組織)に変態した暗い組織からなる白鉄鉄である。鉄鉄では、Cと不純物のSiが多い場合にCがグラファイトとして晶出し、破面が鼠色にみえるので鼠鉄鉄とよばれる。CとSiが少ないとセメントタイトが晶出しやすく、破面が金属白色を示し、白鉄鉄と呼ばれる。上記の像でパーライトが暗く見えるのは、腐食されているため、破面のままであれば白くみえる。パーライトは真珠(pearl)あるいは真珠岩(pearliteあるいはpearl)に由来する名で、真珠岩は真珠のような光沢の鉱物である。Fe-C合金におけるパーライトは破面が真珠のような光沢を示すことから名づけられたといふ。

一方、図2(b)は青銅と呼ばれるCu合金の代表的な組織で、後述の分析とその組織の特徴から、マトリックスはCu-Sn固溶体(α Cu)、矢印 δ で示す最も明るい粒子は Cu_3Sn (δ 相)、矢印Pbで示す暗い粗大粒子はPbである。エネルギー分散X線分光で測定したCu合金の平均組成(mass%)はCu-10.2% Sn-6.0% Pb-1.4% Feであり、Feを除けば α Cuは古代に使われた典型的な錫青銅である。分析で得た δ 相の組成はCu-19.8 mol% Snであり、Cu/Sn原子比は4.05である。 α Cu領域は腐食が不均一で明暗がみられ、他の成分の偏析がみられる。

ここで、青銅という呼び名はCuに高濃度のSnを添加すると青白い金属光沢(δ 相)を示すことからこう呼ばれたといふと、腐食すると錆びて緑青色になることに由来するといふ説があるが、前者が正しい。ちなみに、Auに約20%のAg添加したものは青金、Alはbluish metalと呼ばれる。

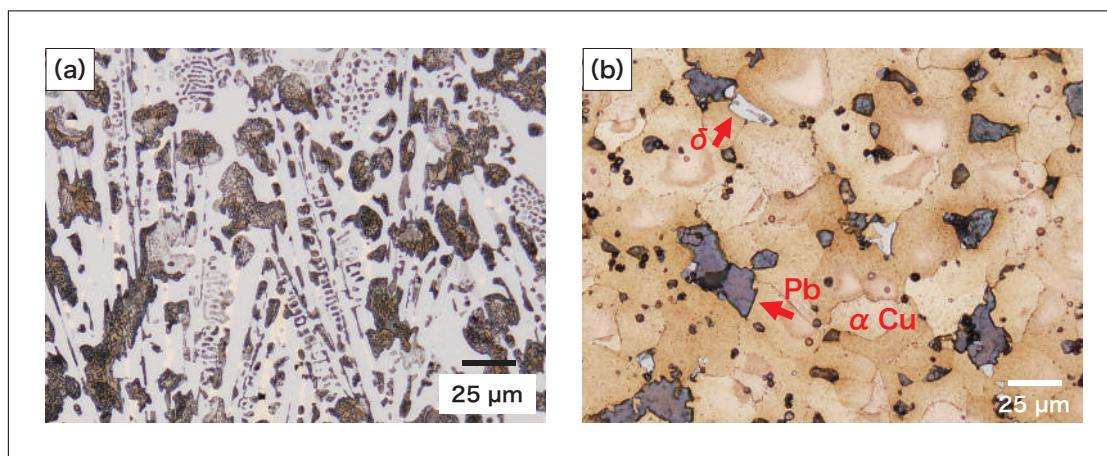


図2 代表的な光学顕微鏡像、(a) 鉄鉄および(b) 青銅領域

図3は図2(b)領域の元素分布像である。Cuはマトリックスにほぼ均一に分布しており、暗い領域には δ 相およびPb粒子がある。Snの分布は不均一で偏析がみられ、図2(b)の腐食像と一致する。Feの分布像では、数μm程度のFe濃度の高い領域が点在している。このCu合金は上記のようにCu-Sn-Pb-Fe-C系であるが、固溶度が高いのはCu-Sn系(Snの固溶度は約14 mass%)だけで、他の2元系は互いに固溶度が極めて低い⁶⁾。Pbは α Cuの凝固温度よりかなり低いので、粗大なPb粒子は低温まで保持されてから凝固したものである。粗大なPb粒子からは約4.5 mass%のCuが検出され、後述のようにPb中にCu粒子が存在する。

上記のように組織は大別して2種であり、合金系はFe-C(白鉄鉄)とCu-Sn(錫青銅)の擬2元系である。この系の基本となるCu-Fe系は2液相になって重力偏析し、最初に融点の高いFeが初晶として凝固するとCuが絞り出される現象やCu上にFeが浮くという報告もあり、均一な合金になりにくい⁷⁾。均一に凝固したCuに富む合金ではFeのデンドライトにCuマトリックスとなる¹⁾。本試料はCu-Fe系とは異なり錫青銅(α Cu)と白鉄鉄の系で、Cu-Fe- Fe_3C の擬3元系におけるCu- Fe_3C 系側に近い組成の凝固過程を経るが、Cu- Fe_3C 擬2元系は高温で2液相になるといわれ⁸⁾、この試料では、融点の高い白鉄鉄がCu合金を外側に絞り出して内部で凝固したものである。

白鉄鉄の縞状組織は断面の外周に近いところから中心部に向かって逆放射状に幅が狭くなっている。この幅の減少する向きが鉄鉄の温度の低下に伴う成長の向きで、鉄鉄はこれに沿って中心部に向かって固溶できない余分なCuを絞りだしつつ凝固している。

古銭の周囲の一部には Fe の鋳があるので表面近傍にも白鋳鉄の一部が存在しているが、鋳びる前は青銅貨のようにみえる。原料価格の低い鋳鉄貨を使用するのは北宋(Northern Song: 960-1127)時代あるいは西夏(XiXia: 1038-1227)時代に補助貨あるいは青銅の節約目的などに作られたのが始まりといわれている⁹⁾。本銭も価値の高い青銅の節約あるいは見かけの増量と考えられる。

白鋳鉄領域のビーカース硬さは679, Cu 合金領域は112(荷重0.3 kg)であった。白鋳鉄のビーカース硬さは500-600であり¹⁰⁾、上記の硬さは若干高めで、後述の α Fe 中の Cu の析出硬化による。Cu 合金領域の値は焼鈍された Cu-10 mass% Sn 合金の硬さである約110¹¹⁾と同様である。

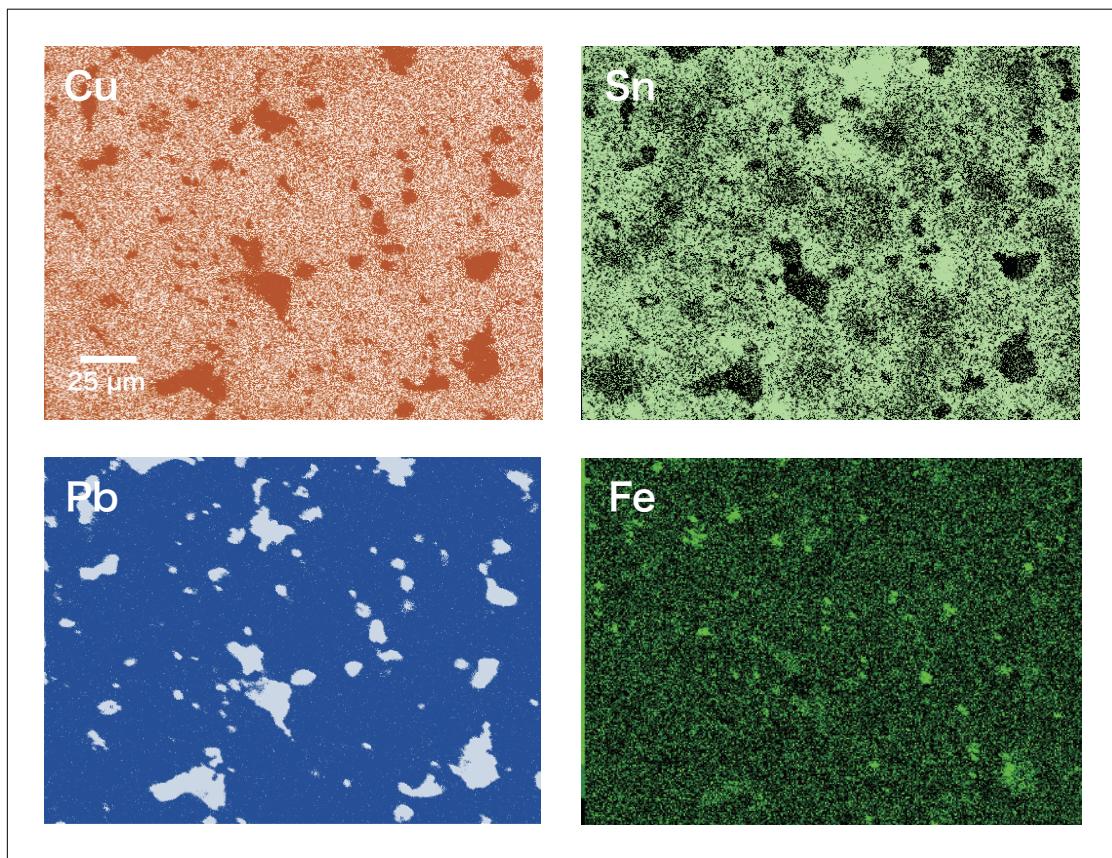


図3 図2 (b) で示した領域の元素分布像

4. 白鋳鉄領域の微細構造

白鋳鉄領域の代表的な走査電子顕微鏡像とエネルギー分散X線分光像を図4に示す。走査電子顕微鏡像の A で示す地はセメントタイトである。また、B の暗い層状の組織は γ Fe が変態したパーライトであり、 α Fe と針状のセメントタイト(Fe_3C)からなる。セメントタイト領域 A のエネルギー分散X線分光像では、白鋳鉄の主成分である Fe および C が検出される。これに対して、B で示したパーライト領域では、Fe および C のほかに Cu が検出された。Cu 濃度は分析したパーライト領域によってばらついているが平均で約4.5 mass% である。Fe-Cu 系状態図¹²⁾に示される Fe に対する Cu の最大固溶度は γ Fe で約8.5 mass% (1094°C), α Fe で 1.4-3.0 mass% (800-850°C)^{13,14)}であるが、室温の固溶度は非常に低く、正確な固溶限は明らかでない。パーライト中に Cu が存在するのは、変態する前の高温で晶出した γ Fe に固溶していた Cu がパーライトの α Fe に引き継がれたものである。 γ Fe は面心立方晶で Cu の結晶型と同じであり、 γ 相への Cu の固溶度は高いが、Cu は変態後のセメントタイトに固溶しないので、 α Fe 中に偏析する。鋳鋼および鋳鉄では、Cu の微量添加で α Fe の強度が高くなると報告されているおり¹⁵⁾、これは Cu 微粒子による析出硬化である。

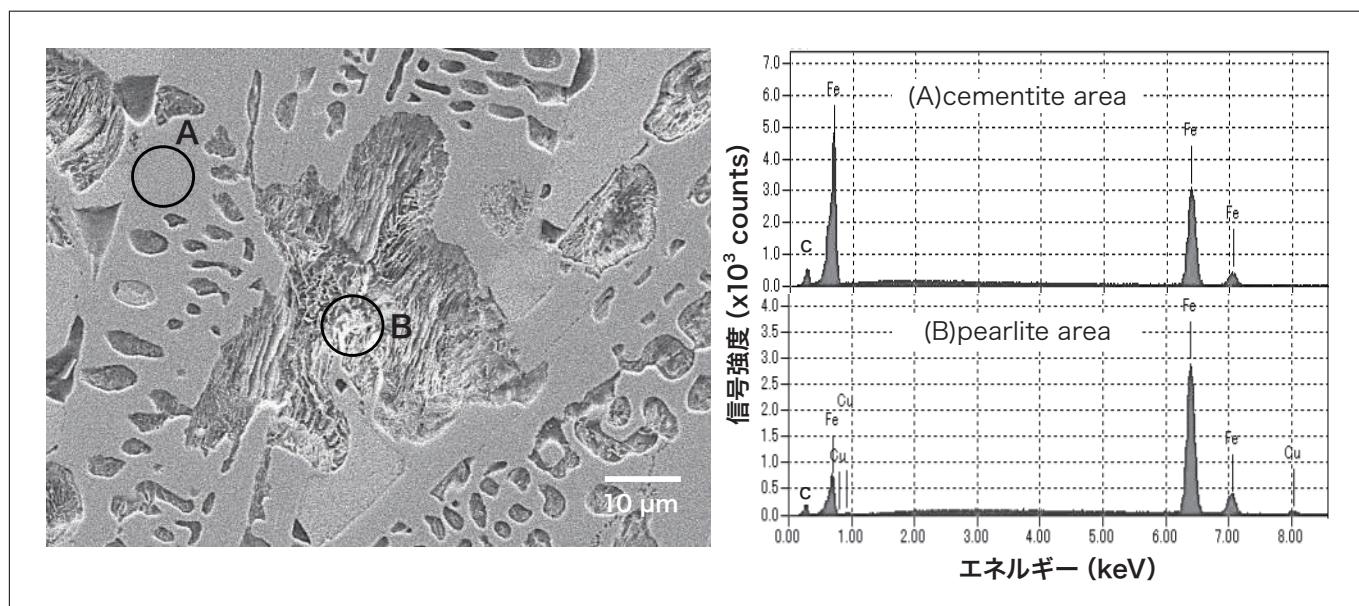


図4 白铸铁領域の走査電子顕微鏡像とエネルギー分散X線分光像

図5はパーライト領域の透過電子顕微鏡像とセメントサイト(A)および α Fe(B)で示した領域のエネルギー分散X線分光像である。 α Fe領域には微細な粒子状の像が観察される。セメントサイトではFeおよびCのほか、Siが検出された。また、 α FeにはCuおよび微量のSiが検出された。Siは鉄鉱石に付随する不純物である。 α Fe中のCu分析値は約3 mass%で、固溶限が非常に低いので、Cu微粒子として析出している。Cu微粒子の寸法は10-30 nmで、図6(a)のように、方向性をもつて配列しているが、微粒子の周囲にひずみによるコントラストはみられない。体心立方晶の α Feと面心立方晶のCu微粒子の間には結晶格子の整合性がないので、微粒子は面心立方晶のCuである。セメントサイトの周辺では若干大きいCu粒子が観察され、セメントサイト表面に微粒子が優先析出している。(b)のCuの分布像では、観察領域全体に斑点状のCuが検出され、セメントサイト周囲の偏析とみられる粒子像とCuの分布が一致する。 α Fe領域とセメントサイトの電子回折像を図6(a)に挿入した。 α Fe領域の電子回折像において明瞭な斑点は α Feによるもので、その他に不鮮明な斑点がみられ、Cu粒子からの回折像と思われる。 α Fe中のCu微粒子は γ Feから α Feに引き継がれたCuが固溶度の低下で析出したものである。Cuを数mass%含むFe-Cu合金を500-550°C以上で等温時効した場合、最初に体心立方晶のCuが出現し、整合ひずみコントラストが観察される^{16,17)}。時効時間が長くなると面心立方晶のCuになり、粒子の周囲のひずみコントラストが観察されなくなる。本試料は铸造されたもので冷却中の析出であるが、微粒子の周囲にひずみコントラストが観察されないので、Cu粒子は面心立方晶のCuである。

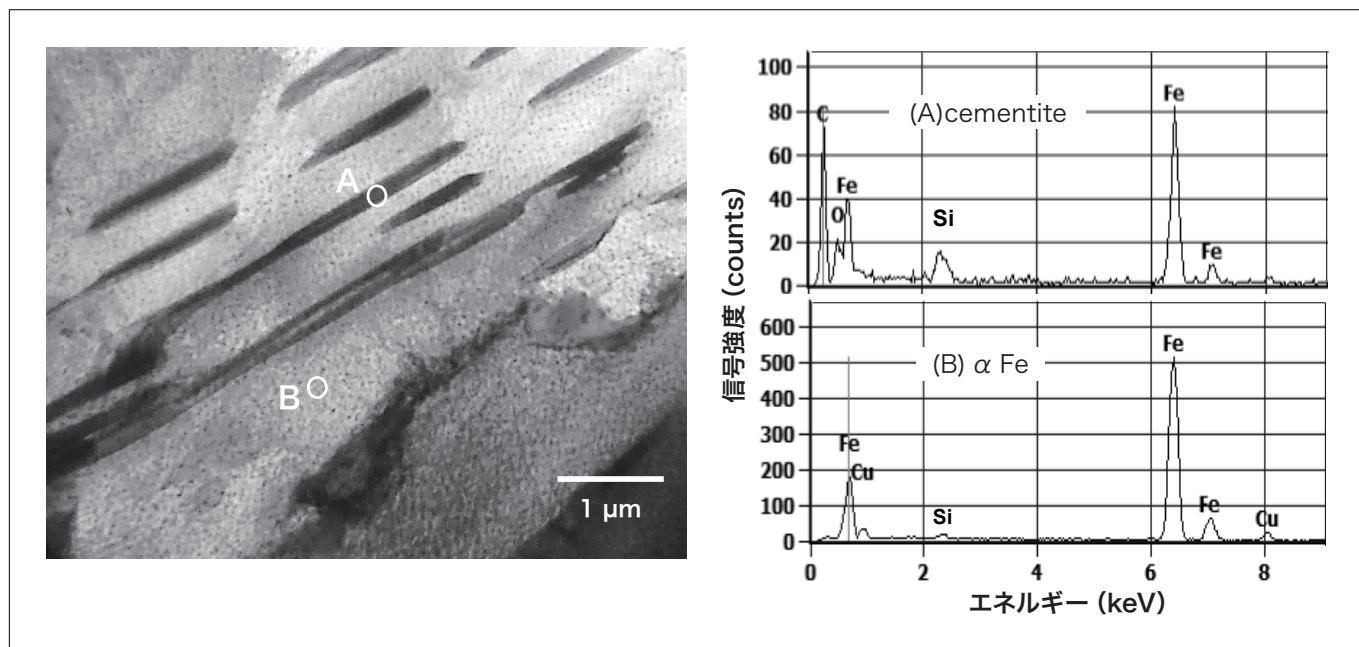


図5 白铸铁のパーライト領域の透過電子顕微鏡像とエネルギー分散X線分光像

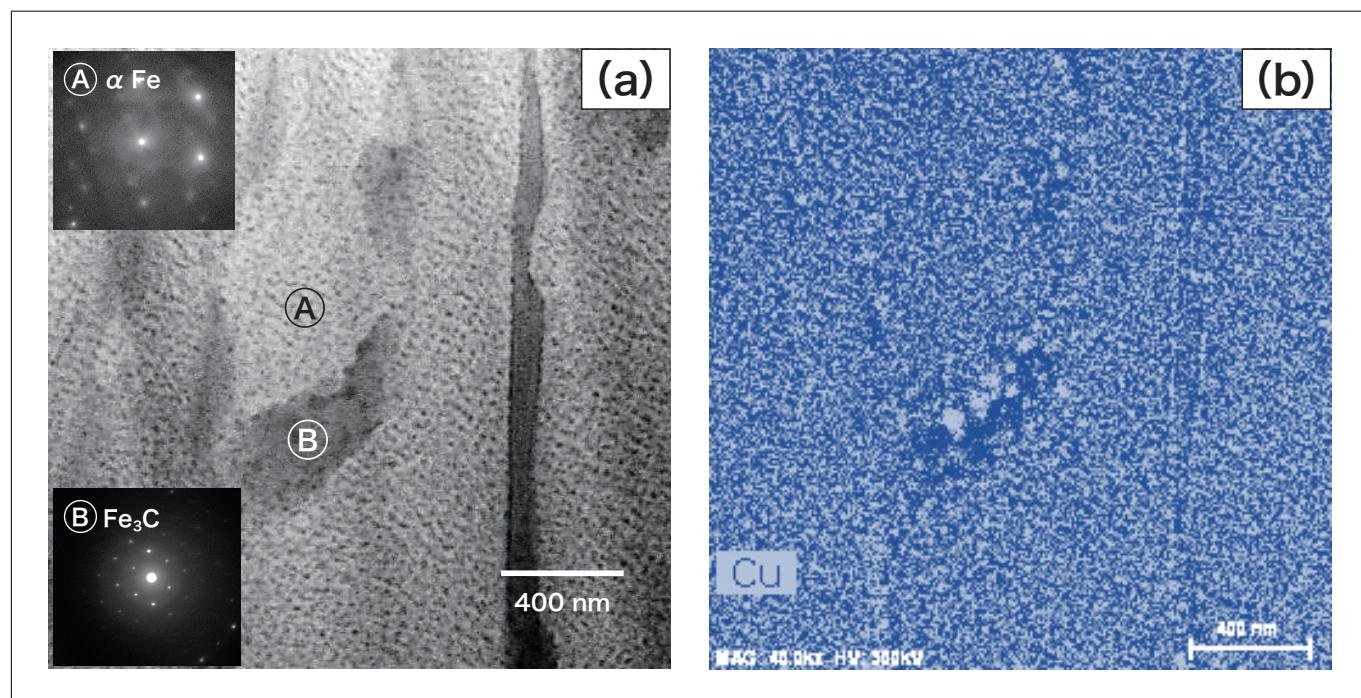


図6 パーライト領域の(a)透過電子顕微鏡像と電子回折像、および(b)Cuの分布像

5. 青銅中のFe微粒子

図7に示す青銅(α Cu)領域の透過電子顕微鏡像では、左右のα Cu結晶の中に粒子状の微細なコントラストが観察される。中央の結晶にコントラストがみられないのは、回折条件によるものである。このコントラストはマトリックスと整合性のある微結晶のひずみに起因する。また、矢印で示すように相対的に大きな析出物がみられ、これは図3のFe分布像で観察されるFe粒子と同様な比較的大きなものである。図8は析出物が存在する領域の高角度環状暗視野(HAADF)像とCuおよびFeの元素分布像である。大きさが50-80 nmの微小粒子が観察され、微小粒子部ではCuが少なくFeが多い。したがって、微粒子はFeである。Fe粒子の周囲にはひずみ領域があり、Fe粒子にからむように転位も観察される。

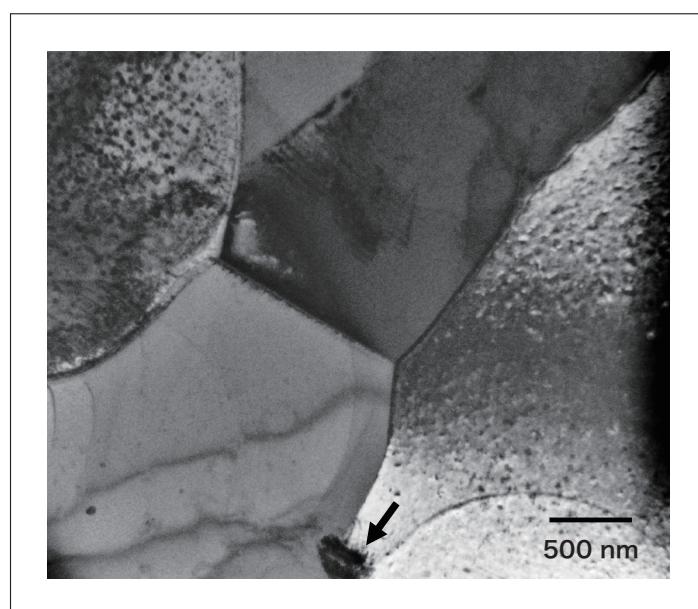


図7 α Cu の透過電子顕微鏡像

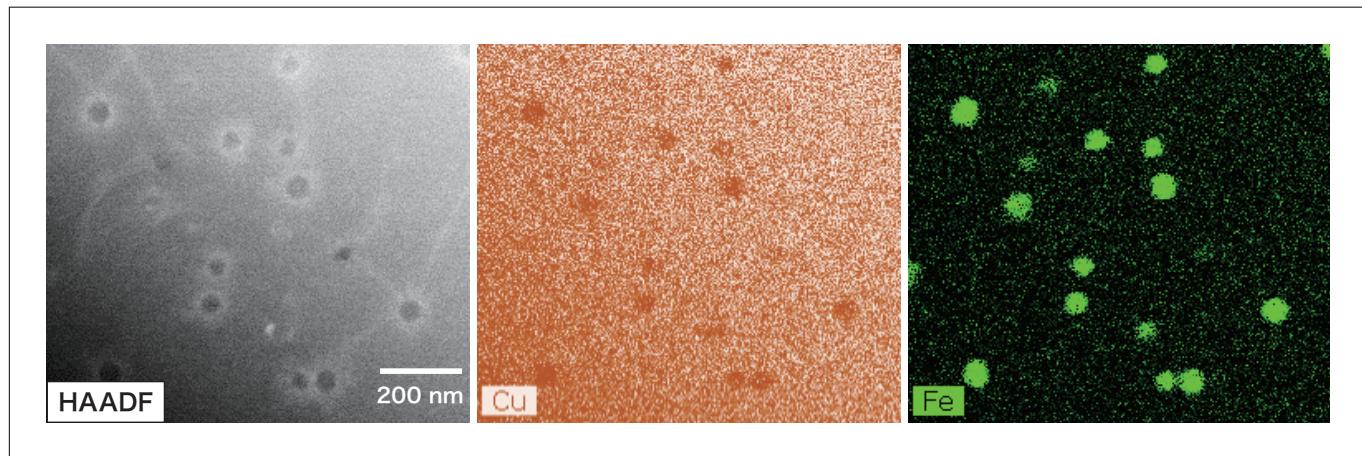
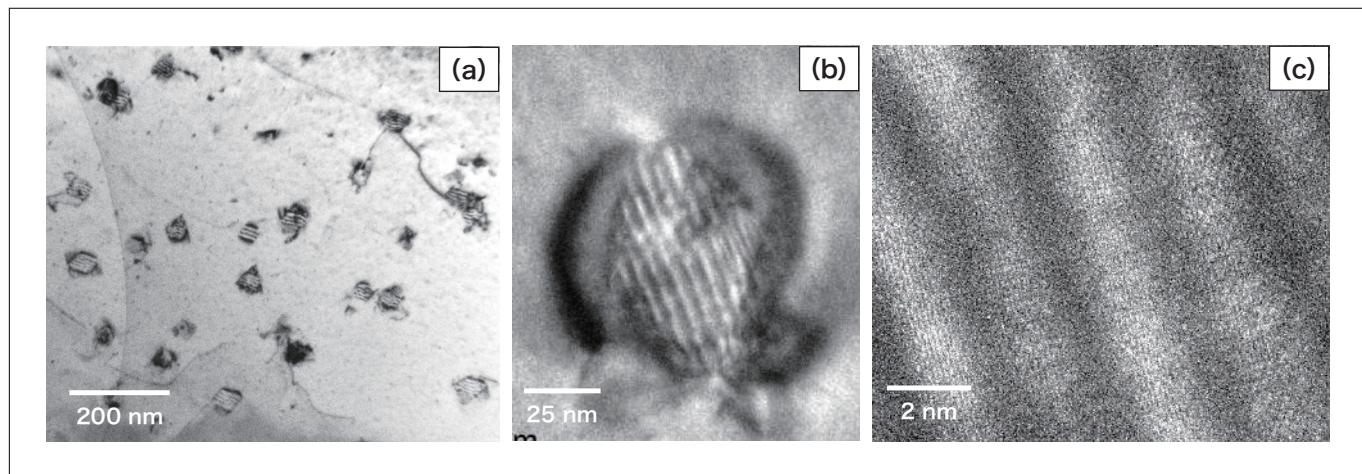
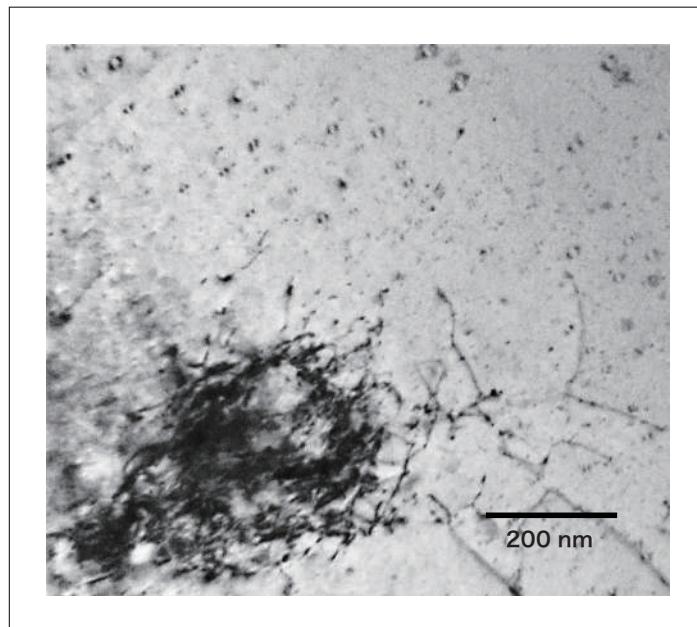
図8 α Cu の高角度環状暗視野 (HAADF) 像と元素分布像

図9(a)に示す α Cu の高倍率 TEM 像では、微粒子の内部に平行な縞がみられ、周囲にはひずみコントラストが存在する。これが図7で述べたコントラストの由来である。微粒子内の縞の方向は同じであり、 α Cuマトリックスと析出物は特定の結晶学的関係にある。(b)の高倍率像のように Fe 粒子は六角形で、周囲のひずみコントラストは対称である。Fe 結晶と α Cuマトリックスの結晶格子には整合性があり、この Fe は面心立方晶である。Fe 粒子の大きさが 60 nm 以上になると半整合になるとされている⁴⁾。粒子内部の平行な縞は Fe の双晶の可能性もあるが、(c)で示す粒子内部の結晶格子像では、双晶の特徴である対称な格子像は見られず、複数の結晶格子が観察される。したがって、粒子内部の縞は Fe と Cu の結晶格子像からなるモアレ像である。等温時効した Cu-Fe 合金の Cu 中に同様な面心立方晶の Fe として観察されている^{3,4,18)}。

図9 α Cu 中の Fe 析出物の透過電子顕微鏡像

上記の面心立方晶の Fe 微粒子よりも寸法が小さく、ひずみコントラストが鏡面対称の球状の面心立方晶の Fe も観察されている^{3,4,19)}。図10は本試料において、鏡面対称のひずみコントラストと比較的大きな Fe 粒子が共存する領域の透過電子顕微鏡像である。鏡面対称のコントラストは球状の面心立方晶の Fe とみなされる。一方、球状の面心立方晶の Fe と共に粗大な Fe 粒子は同時に析出したものではなく、粗大な Fe 粒子は凝固過程の初期に分離したものと考えられる。粗大な Fe 粒子の周囲には転位が粒子にからむように発生しているのが観察される。 α Cu と Fe の熱膨張係数は異なるので、冷却中にひずみが発生し、これを緩和するために、Fe 粒子と α Cu の界面付近から転位が発生している。

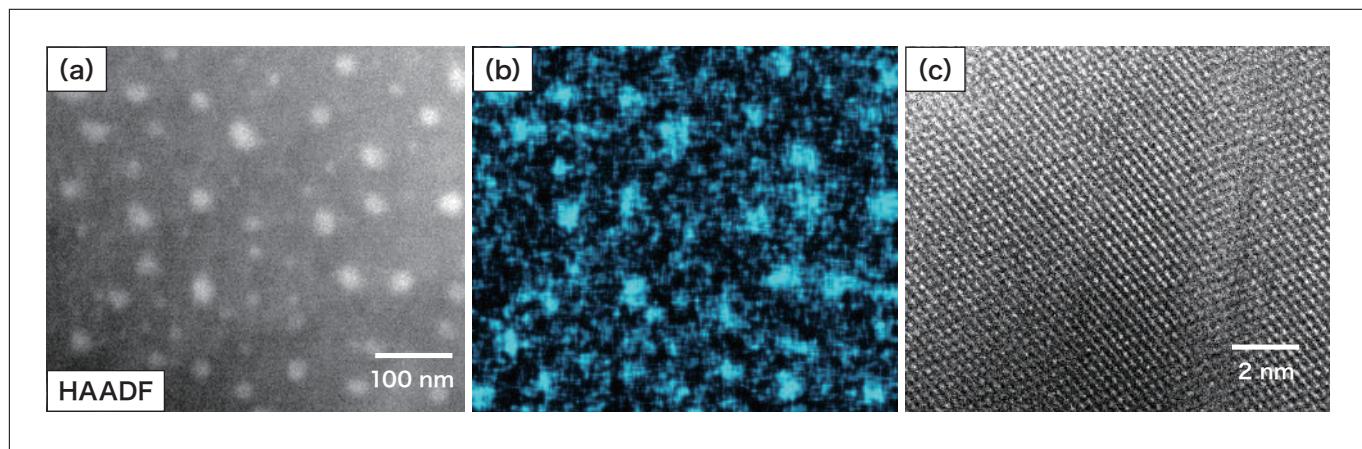
α Cu は Cu-Sn 固溶体であるが、Cu-Fe 系と同様に固溶していた Fe が析出する。これまでの研究は等温時効により析出した Fe 微粒子を観察しているが、本試料は融体から凝固後の冷却される過程での現象である。そのため、等温時効と異なり、場所によって冷却条件や組成のばらつきがあるので、複数の異なる析出現象が異なる場所でほぼ同時に起こっている。

図10 鏡面对称ひずみを示す α Cu 中の Fe 微粒子と転位を伴う粗大な Fe 粒子

6. α Cu 中の Pb 微粒子

図2(b)のように、 α Cu 中には比較的粗大な Pb 粒子が存在する。これとは別に Pb 粒子から離れた場所の α Cu 領域には、図11(a)の高角度環状暗視野(HAADF)像のように、Fe 微粒子(図8)とはコントラストの異なる大きさが 10-50 nm の微粒子が存在する。これは(b)の元素分布像から明らかなように Pb である。(c)は Pb 微粒子の結晶格子像で、これの解析からも Pb と確認された。Pb 微粒子が存在する領域では Fe 微粒子は観察されない。 α Cu 中において、Pb と Fe 微粒子が異なる場所に存在するのは、Cu に対して固溶度が低い Pb と Fe が共存できないためと考えられる。

前述のように、Cu と Pb は非混合系であり、Pb の融点は古銭に含まれる金属の中で 327.4°C で最も低く、通常であれば Pb はこの温度まで液体となっている。 α Cu から排出された Pb の多くは凝集して比較的大きくなるが、凝集せずに α Cu 中に過飽和で分散して存在していた Pb 原子が微結晶として析出したものと推定される。

図11 α Cu 中の Pb 粒子の (a) 高角度環状暗視野像 (HAADF)、(b) Pb の元素分布像および (c) Pb 粒子の結晶格子像

7. 粗大な Pb 中の Cu 微粒子

前述のように、 α Cu 中の粗大な Pb 粒子中には Cu が含まれている。図12は粗大な Pb 粒子と α Cu の境界近傍の暗視野走査透過電子顕微鏡像と Pb および Cu の分布像である。左側の Pb 粒子中には、大きさが 100-200 nm の多角形状の微粒子が分散しており、Pb と Cu の分布像から、Pb 中の多角形状粒子は Cu である。Pb-Cu 系状態図では²⁰⁾、327-954°C の範囲で Pb(液体) + Cu(固体)領域があり、Pb 側の液相線以下になると Cu が晶出する。したがって、Pb-Cu 液相から晶出した Cu 結晶である。Cu 粒子は自形を示し、Pb 液相中で自由成長したものである。

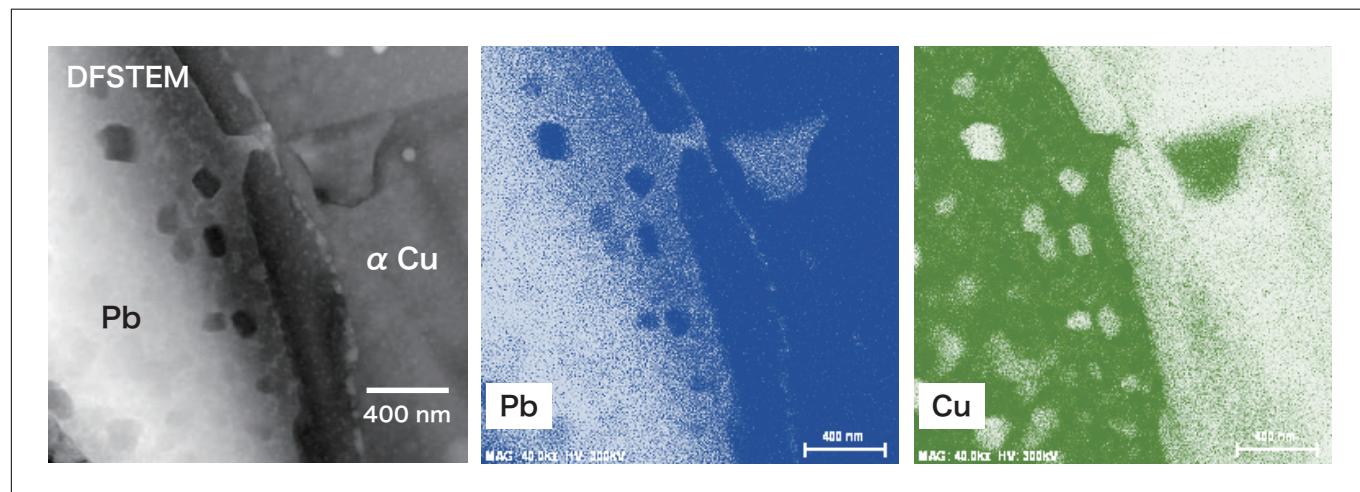
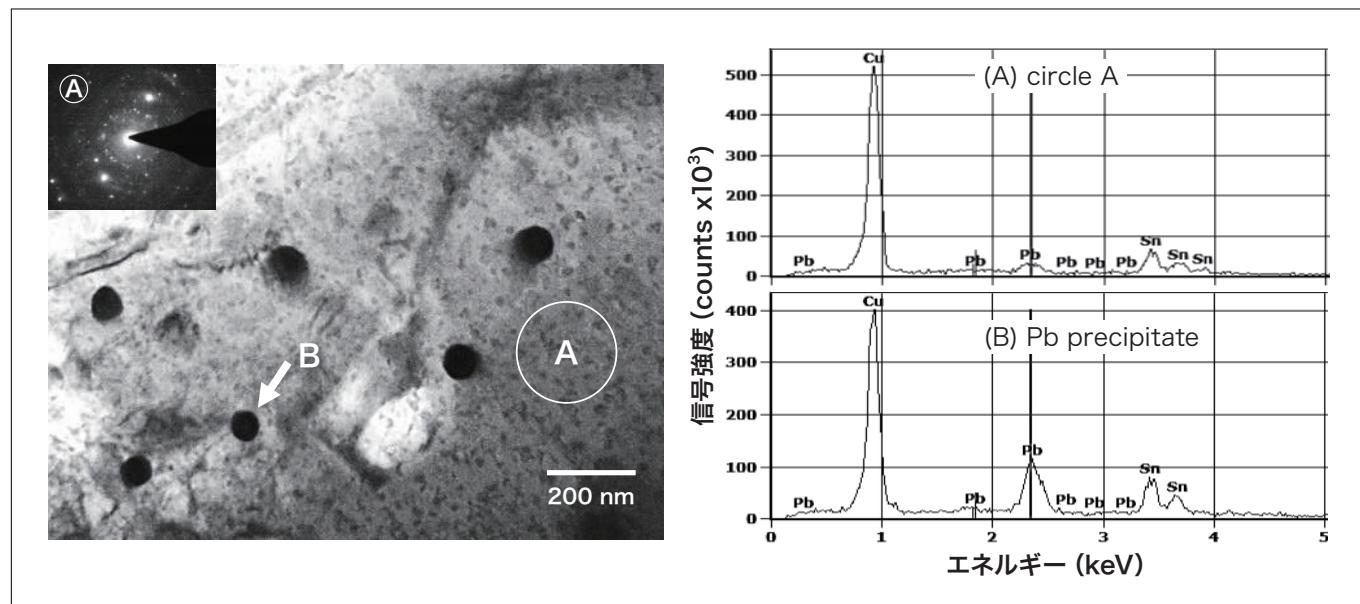


図12 粗大な Pb 粒子の暗視野走査透過電子顕微鏡 (DFSTEM) 像と Pb および Cu の分布像

8. δ 相中のPb微粒子

δ (Cu_4Sn) 相の透過電子顕微鏡像と内部粒子のエネルギー分散 X 線分光像を図13に示す。透過電子顕微鏡像には領域 A の電子回折像を挿入した。 δ 相マトリックス中には大きさが 10-20 nm の微細な粒子像と、これより大きな矢印 B で示す 50-100 nm の円形粒子像がある。領域 A の電子回折像のリング状斑点は Pb 微粒子によるものである。領域 A の組成 (mass%) は Cu-28.2% (19.0 mol%) Sn-10.7% (4.1 mol%) Pb で、マトリックスは δ 相 (Cu_4Sn) であり、Pb 濃度は δ 相に析出している Pb 微粒子の濃度である。Pb 粒子の周囲にはマトリックスとの整合性を示すようなひずみコントラストは観察されない。また、大きな Pb 粒子の周囲にも微細な粒子がある。一般に、微細な粒子が大きな粒子に成長する場合には、周囲の微細な粒子は大きな粒子に吸収されるので、大きな粒子の近くに微細な粒子は存在しない。したがって、これらは異なる条件下で析出したもので、大きな粒子が先に析出していたと推定される。

図13 δ 相 (Cu_4Sn) の透過電子顕微鏡像とⒶ部の電子回折像およびⒶ部と暗い粒子 B のエネルギー分散 X 線分光像

9. まとめ

1世紀初期に作られたCu-Feを主成分とする古銭は外側に錫青銅、内側に白鉄、中心部に錫青銅がある。白鉄の α Fe中にはCu微粒子が分散している。錫青銅中には Cu_4Sn (δ 相)、粗大なPbおよびFe粒子が析出している。また、 α Cu中には微細なFe粒子とPb粒子が析出している。粗大なPb粒子中には多角形Cu微粒子が存在し、 δ 相中にはPb粒子が存在する。このように、この古銭は非常に複雑な微細構造を示す。古文化財の原料、熱処理過程などは不明点が多く、しかも、本試料は非固溶の多成分系合金であり、冷却中の相変態であるため未解明の部分も多いが、金属学の歴史の中で非常に重要な事例である。

終わりに、試料を提供して下さった西藤清秀博士、電子顕微鏡観察に協力して戴いた坂上真理氏ならびに高橋平七郎博士に深謝する。

参考文献

- 1) J. L. Gregg and B. N. Daniloff, *The Alloys of Iron and Copper*, McGRAW-HILL, New York (1934).
- 2) D. Hanson and G. W. Ford, *J. Inst. Metals*, **32**, 335-365 (1924).
- 3) G. Mima and S. Saji, *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **30**, 1037-1041 (1966).
- 4) K. Matsuura, M. Kitamura and K. Watanabe, *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **41**, 1285-1289 (1977).
- 5) Y. Ariga, K. Kajiwara, N. Hara, Y. Miwa, *Materia Japan*, **45**, 51-52(2006).
- 6) M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGRAW-HILL, New York, 348, 353, 354, 377, 581, 610, 634, 719 (1958).
- 7) T. Morinaga, *Copper and Copper Alloys*, Kyoritsu Publ., 115-116 (1954).
- 8) M. Hamasumi and G. Ohira, *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **5**, 245-258 (1941).
- 9) T. Miyake, *J. Jpn. Archaeological Assoc.*, No.20, 93-110 (2005).
- 10) H. Souma, N. Ishikawa, and S. Hiyama, *Bulletin of Indus. Tech. Ctr. of Tochigi Pref.*, No.13, 84-87 (2016).
- 11) M. Shimokawa and A. Tsuji, *Nat. Inst. of Tech., Nara*, No.20, 1-6 (2010).
- 12) M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGRAW-HILL, New York, 580-582 (1958).
- 13) S. Smith and E. W. Palmer, *Trans. AIME*, **105**, 133-164 (1933).
- 14) J. T. Norton, *Trans. AIME*, **116**, 386-394 (1935).
- 15) A. de Sy, *Modern Casting*, No.6, 321-323 (1956).
- 16) N. Sano, Y. Maehara, *J. Jpn. Inst. Metals*, **60**, 261-268 (1996).
- 17) R. Onodera and N. Mizui, *Iron and Steel*, **79**, 671-677 (1993).
- 18) K. Kita and R. Monzen, *J. Jpn. Inst. Metals*, **65**, 223-228 (2001).
- 19) K. E. Easterling and H. M. Miekk-Oja, *Acta Met.*, **15**, 1133-1135 (1967).
- 20) M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGRAW-HILL, New York, 609-612 (1958).

電圧印加型-電子ビーム吸収電流法による CMOSイメージセンサ解析への適用

Analysis Method for the CMOS Image Sensor by the Voltage Applied EBAC



ソニーセミコンダクタマニュファクチャリング株式会社

片倉 康雄, 辻田 順彦, 山内 規義, 河村 俊夫

要約 :

半導体製造工程で発生する不良品を解析し原因究明及びフィードバックすることは製品早期立ち上げや歩留・品質向上において重要であり、解析部署には高い原因判明率が求められる。CMOSイメージセンサでは配線間 Short や Gate-Leak などいわゆる Short 系欠陥の判明率が低い傾向にあるため、現行手法より微小領域まで絞り込み可能な新たな解析技術を検討した。解決策として、EBAC 法(電子ビーム吸収電流法)の派生技術であり、バイアス印加可能な“電圧印加型 - 電子ビーム吸収電流法”に着目。検証の結果 CMOSイメージセンサの解析に有効であることが分かったので報告する。

1. 序論

CMOSイメージセンサ製造プロセスは微細化・積層化が進み、様々な欠陥が増加している。このうち配線 Short や Gate-Leak などいわゆる Short 系欠陥の原因判明率が、断線などの Open 欠陥と比較して 20% 近く低い傾向にある。この理由を図1に示す。Open 欠陥は画像から欠陥アドレスが特定できるのに対し、Short 欠陥は同一ノード全体が画像表示されるためアドレスが絞れないという CMOSイメージセンサ特有の要因である。

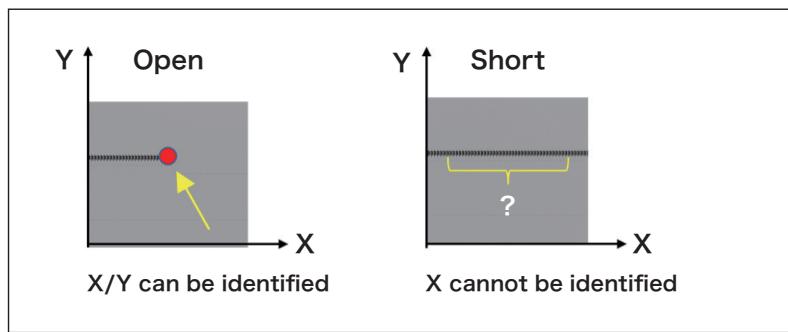


図1 Open/Short defect image on CMOS image sensor

現行の主な Short 解析手法は発熱 (Lock-In Thermal) や IR-OBIRCH など光・Laser を用いた解析技術であり、これらはデバイス全体を広範囲で絞り込みできる効果的な手段であるが、後述する要因により分解能が制限される。図2は CMOSイメージセンサの配線 Short 欠陥を写真 (a) L-Thermal, 写真 (b) IR-OBIRCH で解析した事例である。このように数百～数 μ m までしか絞り込めないため、ここから欠陥箇所を特定するには広範囲の Delayer と平面観察が必要となり、判明率低下の一因となっている。このため新たな Short 解析手法構築が急務となっていた。

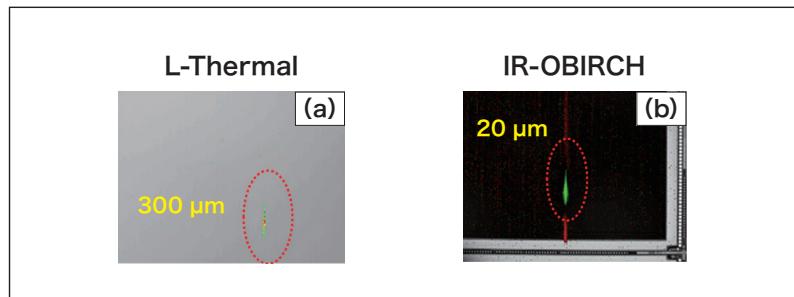


図2 Image of current optical analysis method

2. 新技術検討

2-1. 最適な光源選択

まず検討すべきは高い分解能の実現である。これには回折収差による Beam の広がりを考察しなければならない。前述光学解析の分解能は Rayleigh の理論より図3式1で表され、短い波長の入射光を選択することで回折収差が小さくなり分解能が向上する。よって解析装置に搭載される主な光源から光・Laser に加え電子線の波長を考察することにした。なお、式(1)で明らかなように集光角 Θ を大きくすることでも分解能は向上するが、電子線は対物レンズの収差をゼロにできないため到達分解能が制限される。これを図4に示す。透過電子顕微鏡の分解能は球面収差係数と波長より式(2)で表され、この原理からも入射光の波長を短くすることが重要である。

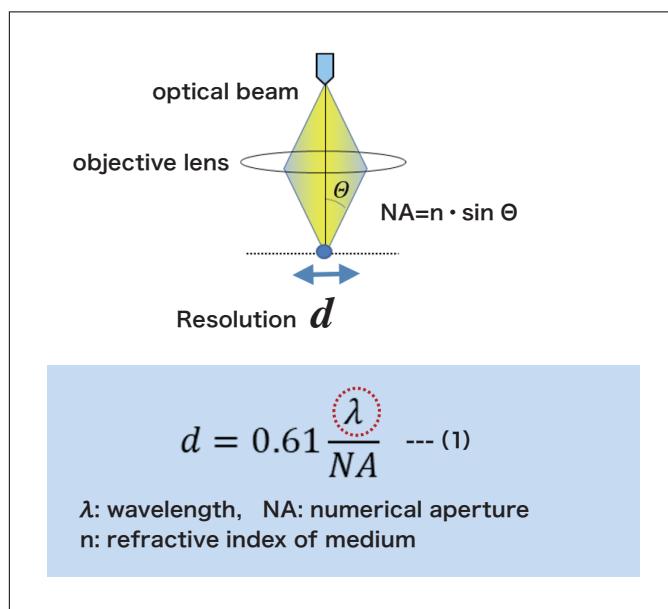


図3 Resolution of optical beam

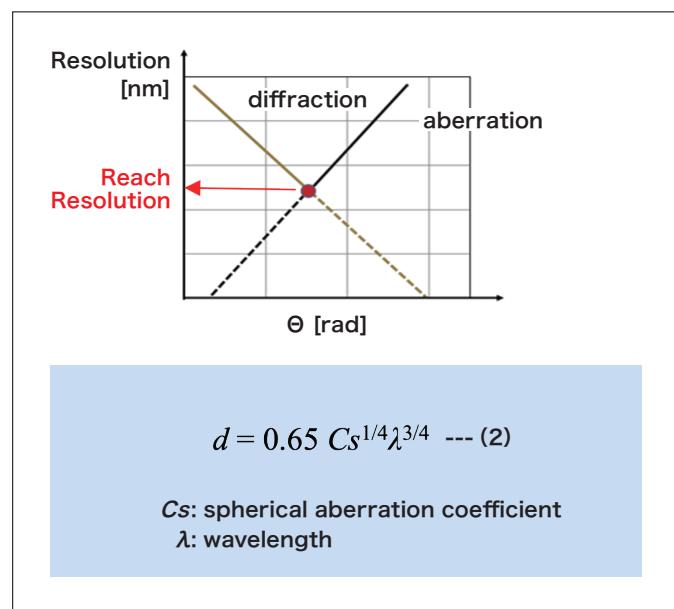


図4 Resolution of transmission electron microscope

光の波長、電子線の波長は各々式(3)、(4)より求められる。光は振動数、電子は加速電圧を変数とする式で近似できる。

| | |
|------------------------------|--|
| Optical Beam | $\lambda = \frac{C}{\nu}$ --- (3) |
| C: light speed, ν: frequency | |
| Electron Beam | $\lambda = \sqrt{\frac{1.5}{V_{acc}}}$ --- (4) |
| Vacc: accelerating voltage | |

図5は式4を用い、SEMの使用領域である加速電圧5～30 KVで計算した電子線波長である。このとき波長は0.2 nm～0.5 nmであり、発熱解析やIR-OBIRCHで使用する近赤外光と比較して大幅に波長を小さくできることが分かる。以上より分解能向上を見込んで電子線を使う技術を検討した。

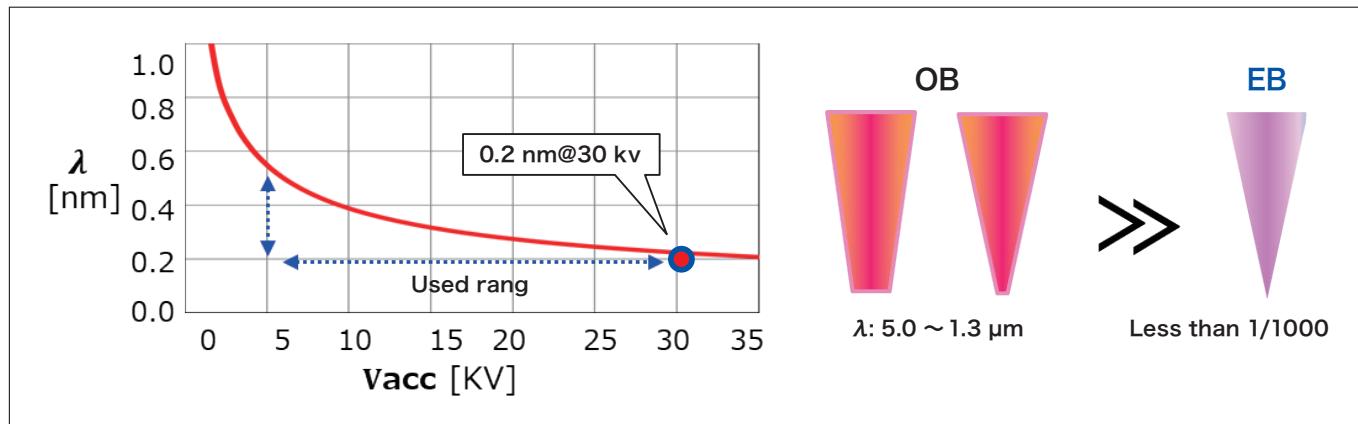


図5 Comparison between optical beam and electron beam

2-2. EBAC (電子ビーム吸収電流法)

電子線を使う技術として、Nano-ProberによるEBAC(電子ビーム吸収電流法)が知られている。電子線を試料に走査(SCAN)し、金属配線に吸収される電流(吸収電流)を検出する。Probing経路が等電位にハイライトされるため配線経路の断線などOpen欠陥に有効な手法である。さらに電子線がSi基板に照射されると電子-正孔対が生成されるためEBIC(電子線誘起電流)を検出することも可能である。

図6にEBACの概要と事例を示す。

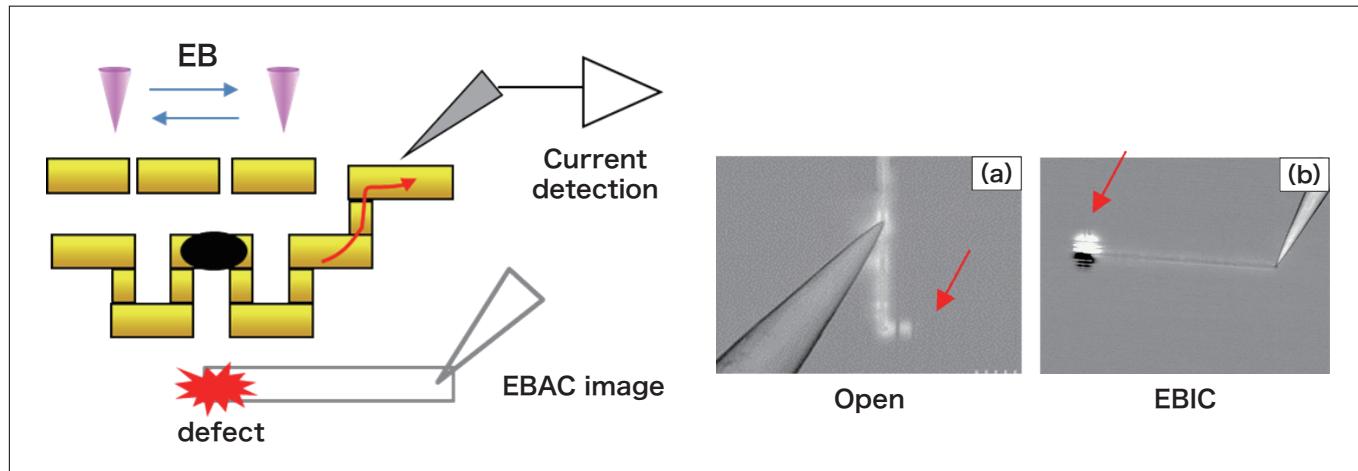


図6 EBAC overview and image

反面、EBACは等電位経路を可視化する手法であるためShort欠陥を絞り込むことは困難である。図7はEBACによるShort不良解析事例である。写真(c)は配線Layer、(d)はTr-LayerのShort不良であり、どちらもEBACではShort経路全体が反応してしまい、欠陥箇所判別が困難である。

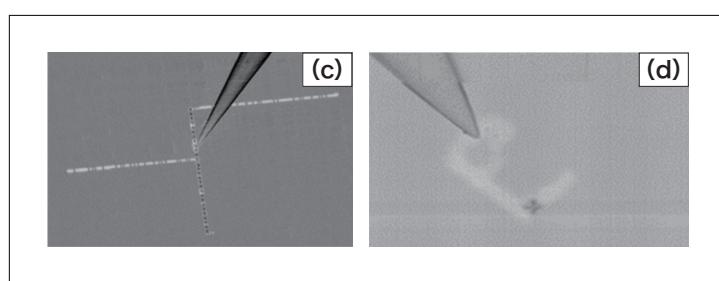


図7 Short analysis image by EBAC

図8に現行解析手法における絞り込み分解能と検出可能な抵抗値を示す。抵抗性欠陥を μ m 以下に絞り込む領域が本評価のターゲットである。

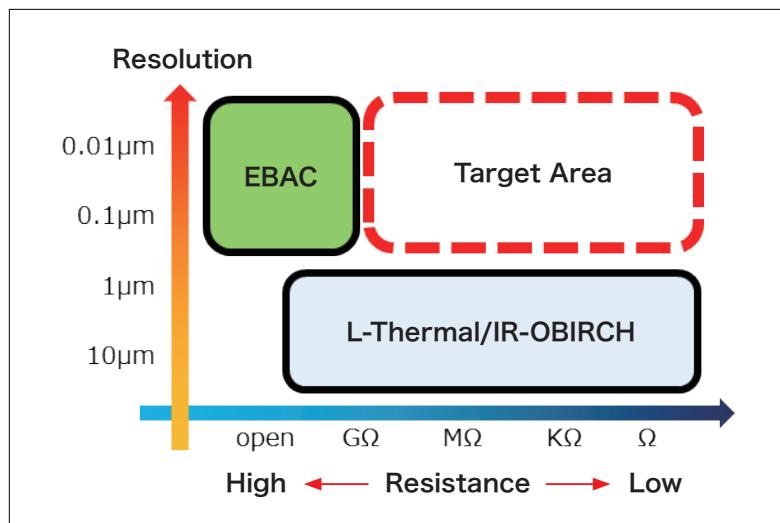


図8 Resolution and Defect resistance value

2-3. DI-EBAC (電圧印加型 EBAC)

解決策として、EBAC 法にバイアス印加可能な“電圧印加型電子ビーム吸収電流法”(以下 DI-EBAC)に着目した。理由はバイアス印加により Short 不良状態を確実に再現できること、かつ再現状態で EBAC することにより欠陥箇所の状態変化を電流変化としてより正確に捉えられると判断したからである。

図9に DI-EBAC の概要を示す。現行 EBAC にバイアス印加機能が追加されている。欠陥想定経路にバイアス印加した状態で EBAC と同様に電子線を走査する機構である。

反応原理は、電子線が試料に到達すると照射箇所には Castaing の理論より式(5)で算出される温度上昇が生じることが知られている。この温度変化により欠陥箇所に熱起電力・熱抵抗変化による電流変化が生じ、アンプで検出する。

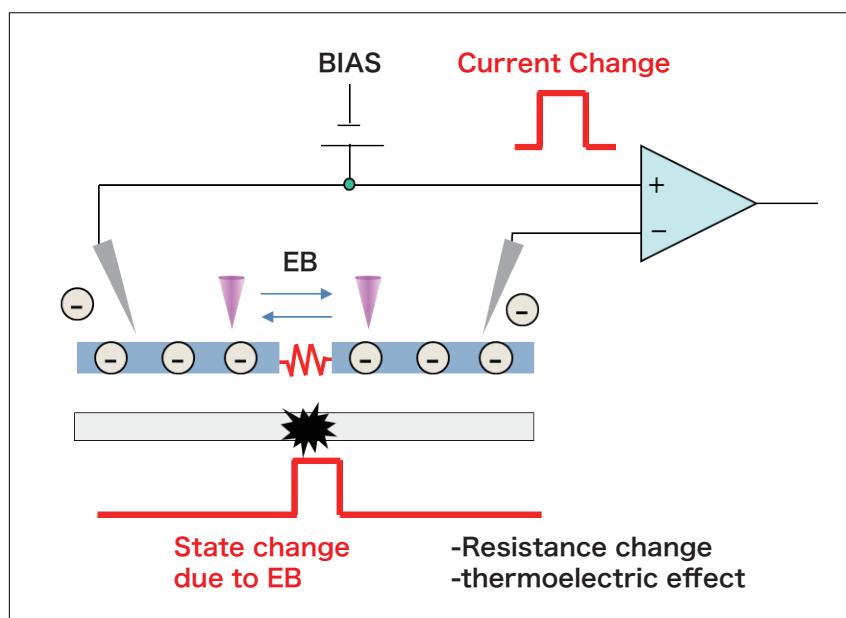


図9 Principle of DI-EBAC

$$\theta \text{ m}[\text{°C}] = 477 \cdot I \cdot V / (C \cdot d) \quad \text{--- (5)}$$

I: 吸収電流 (μA), V: 加速電圧 (kV),
C: 熱伝導率 ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$), d: ビーム径 (μm)

DI-EBAC の有効性の検証として以下3項目が重要である。

- ① 分解能
- ② 透過性
- ③ 印加バイアスの影響

上記のうち、①分解能は既に2-1. で記述した通り電子線の集束で求められる。電子線は1 nm 以下に波長を小さくできるため光学解析より高分解能が期待できる。本評価のターゲットは、絞り込み後に断面解析できる領域、すなわち STEM 透過観察可能な0.2 μm 以下とした。

②透過性に関して、図10に EBAC の模式図と電子線広がり模様を示す。図示した欠陥を検出するには電子線が上層 Layer を透過して欠陥箇所に到達する必要がある。この電子線の潜りこみ特性は加速電圧と素材の原子密度に起因し、下記 Monte Carlo Simulation で求められる。加速電圧30 KV であれば Cu バルクでも数 μm まで潜り込むことが分かっており、CMOSイメージセンサが配線3～5層であることから下層 Layer まで十分到達可能と考えられる。

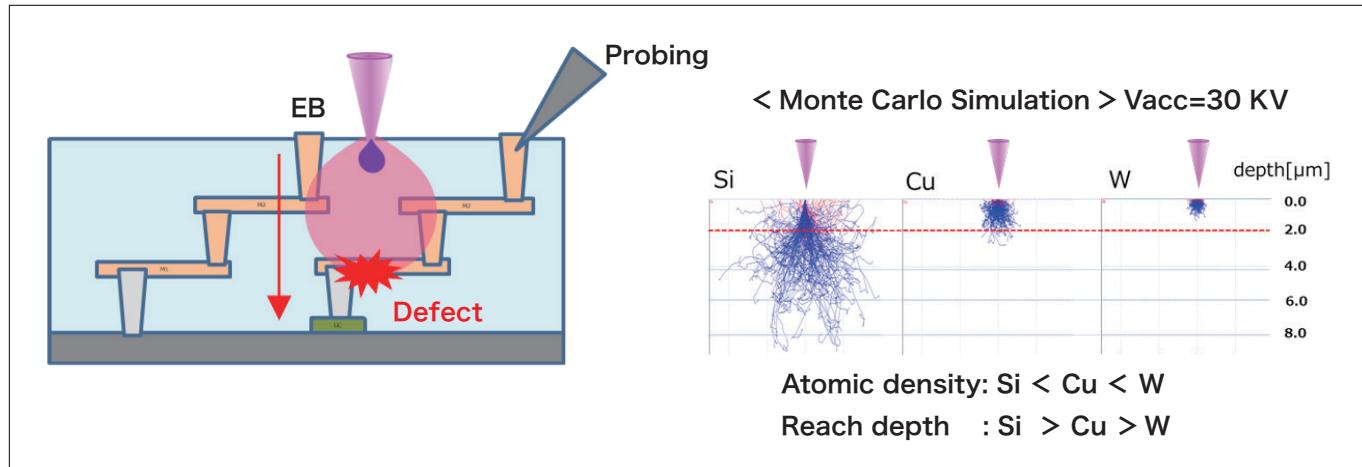


図10 Electron beam transmission characteristics

最後に③印加バイアスの影響であるが、EBAC 像が照射電子線によって構成されるため、印加する電流はノイズとなり感度に影響すると考えられる。

印加電流が感度に影響を与えない条件設定が重要と想定され、これらは照射光源が Laser である OBIRCH 法との大きな違いである。

以上より検証実験を行った。

3. 検証実験

3-1. Gate-Leak 不良による検証結果

図11は Gate 不良を用いた検証結果である。Gate 破壊が想定される Sample S1, S2 に対し、Gate 及び Source コンタクトを露出して Probing, バイアスを印加している。写真(a), (c)は S1, S2 を各々現行 EBAC で測定した像であり、素子領域全体が反応してしまい明確に絞れていない。一方、写真(b), (d)は DI-EBAC 像であり、0.10～0.15 μm の局所反応が得られている。

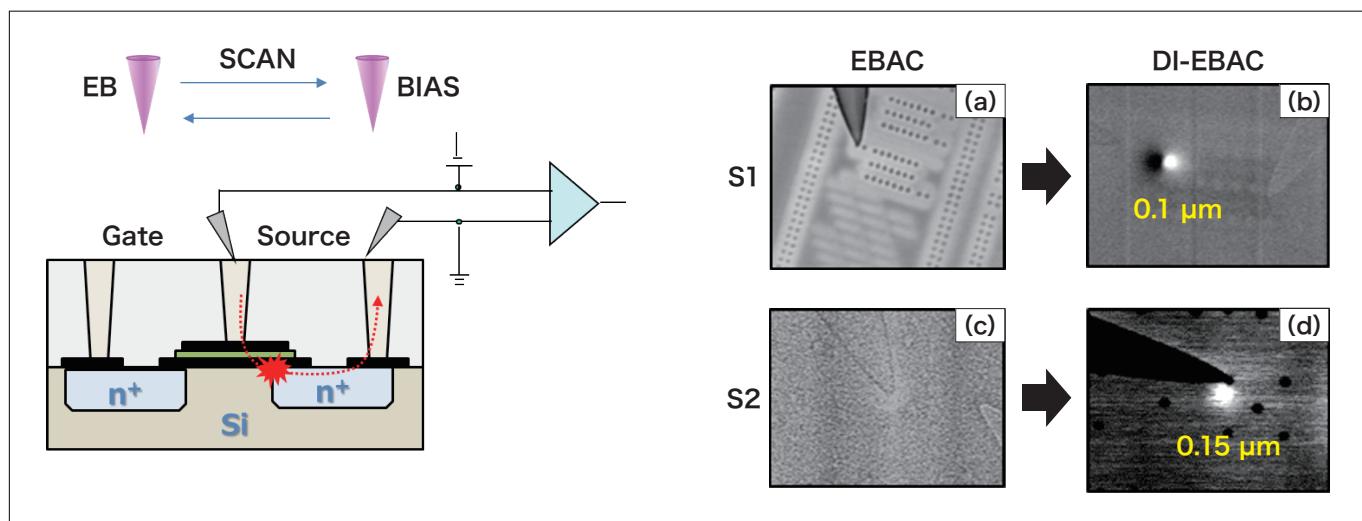


図11 DI-EBAC result for gate leak defect

さらに図12はS1のDI-EBAC反応箇所を断面解析した事例である。写真(f)のSTEM像ではWコンタクトとSi基板のShortが確認できる。電子線照射により異種素材Short箇所にゼーベック反応による熱起電力発生、電流変化として検出した結果である。以上よりDI-EBACは想定通りの高分解能を有し、Short欠陥解析に有効と分かった。

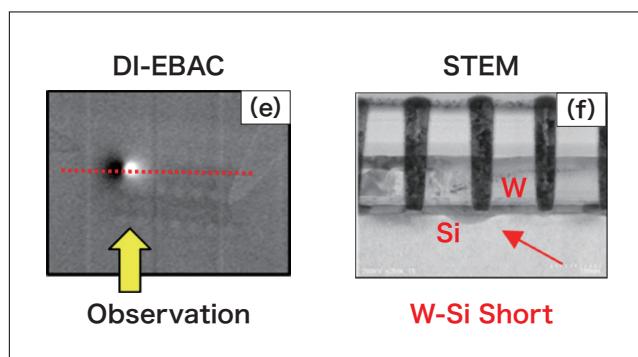


図12 Cross-sectional image of reaction part

3-2. 配線 Short 不良による検証結果

次に隣接配線間のShort不良を用いた検証結果である。図13に示すように不良想定Layerにつながる配線を露出しProbingしている。露出部は欠陥をロストしないようチップ端を部分開口している。写真(a)はDI-EBAC像であり、図示したように上層から4層目の欠陥を検出できており、この箇所には製造ラインの欠陥検査により複数配線にまたがる形成異常が確認されている(写真b)。さらに写真(c)は欠陥ではないがProbing経路につながるTrのEBIC反応である。このようにSi基板からの電荷回り込みも確認できていることから、上層配線を透過して欠陥検出可能であることが裏付けられた。

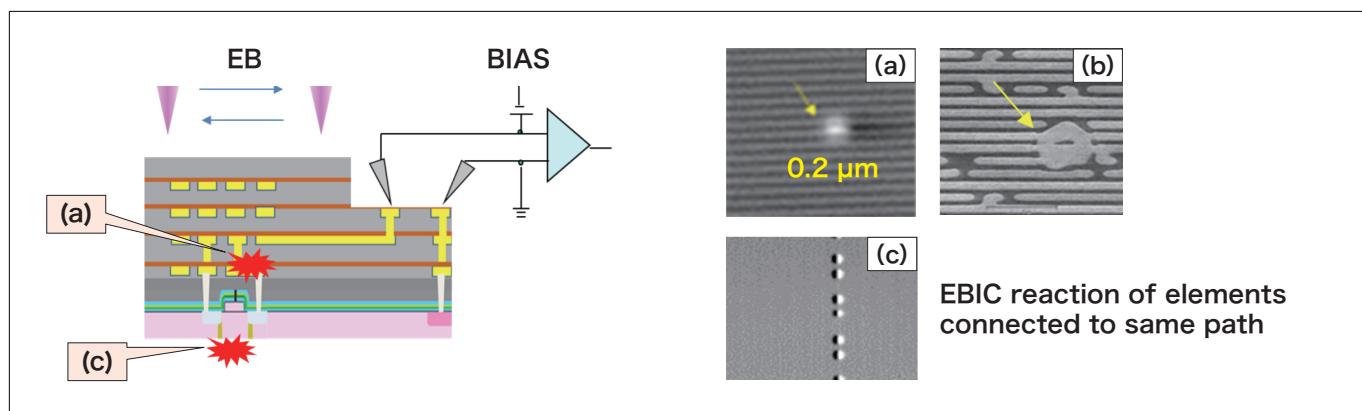


図13 DI-EBAC result for metal short defect

同様の検証方法で、抵抗値の異なる配線不良の測定結果を図14に示す。写真(d)から(f)にいくほど抵抗値が低いSampleであり、どれも明確に反応が得られている。とくに写真(f)は本評価で最も低い70 Ωの欠陥であり、DI-EBAC が高抵抗から低抵抗まで広い感度を持っていることが分かる。

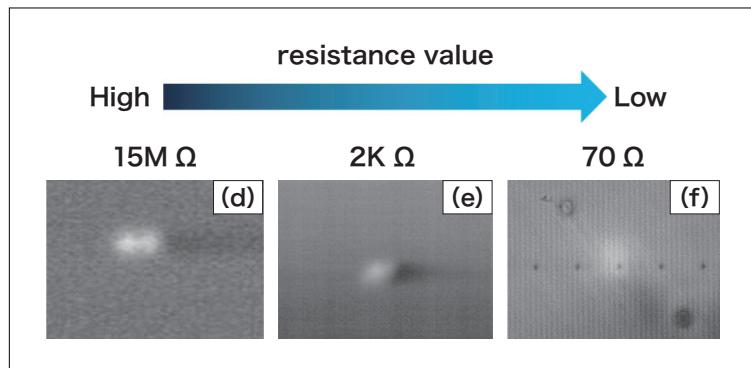


図14 DI-EBAC Image by defect resistance value

3-3. 印加バイアス依存性の検証結果

最後に試料に照射される電子線と印加バイアスの相互作用を検証した。まず電子線の照射条件であるが、試料に照射する電子線が大きいほど欠陥を活性するエネルギーが高いため装置 Spec 最大値30 μ A に設定、この時試料表面に到達する電子線は実測値29 nA であった。この条件下で印加バイアスの電流値を変えながら各々 DI-EBAC を取得した。結果を図15 に示す。印加電流ゼロでは無反応、写真(a)印加電流0.1 nA 前後より反応が得られ、写真(b)1 nA で最も明確な反応が得られた。ここからさらに印加電流を増やし続けると(c), (d)のように反応強度が低下、1 μ A ではほぼ無反応になった。この様子を反応箇所の輝度比と印加電流として図16にプロットした。輝度比は試料表面の電荷チャージを考慮して反応箇所と周辺領域の輝度差を抽出している。結果は、印加電流が照射電子線より小さいと輝度比が高く、逆に印加電流が大きいと輝度比が低下した。印加電流がノイズになり S/N が低下して感度が下がるためと想定される。一方、印加電流を電子線より極端に大きく数百 μ A 程度にすると写真(f)のように電流経路そのものがハイライトされた。電流が大きくなるほど磁場の影響で照射電子線の向きが変わり Probe より検出されたためと考えられ、印加電流の大きさで局所反応から電流経路全体に反応メカニズムが変わることが判明した。

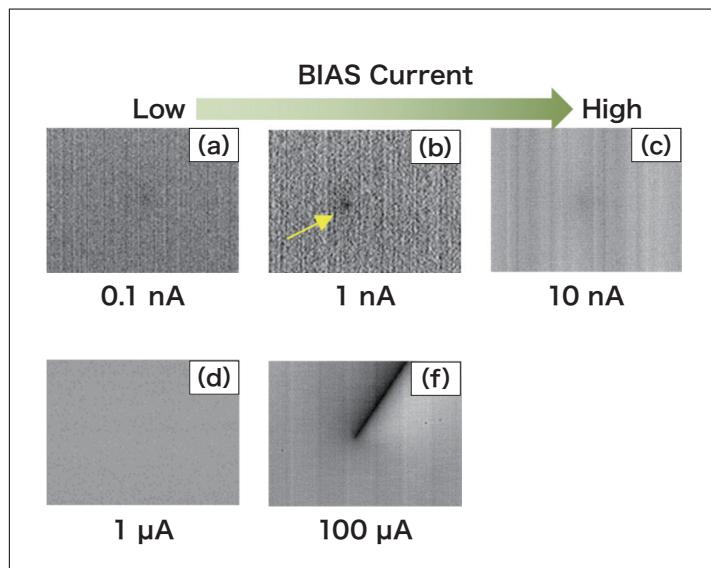


図15 DI-EBAC Image by applied current

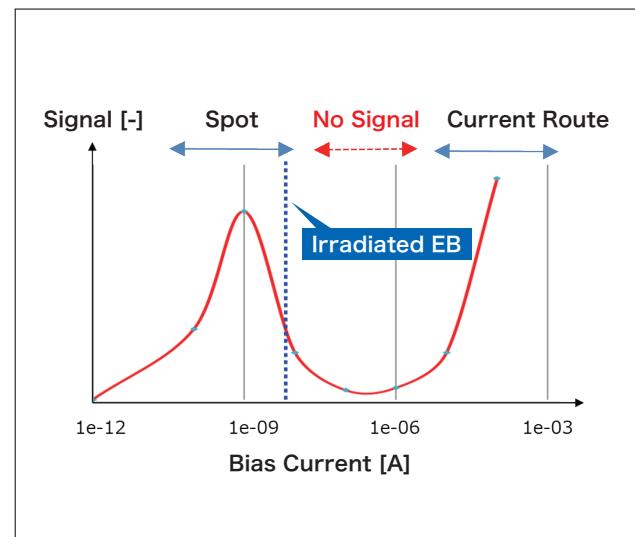


図16 EBAC Signal and Applied current

上述結果より、印加バイアスは照射電子線を考慮して適切にチューニングすることが重要であると分かった。図17は同じ Sample に対し印加電流を変えて測定した DI-EBAC と SEM の重ね合わせ画像である。印加電流1 nA 時は写真(h)のような局所反応が得られ、100 μ A では写真(i)のような電流経路全体の反応が得られている。このように印加電流を使い分けることで二つのデータを容易に取得できることは欠陥箇所絞り込みに非常に有効な情報となる。

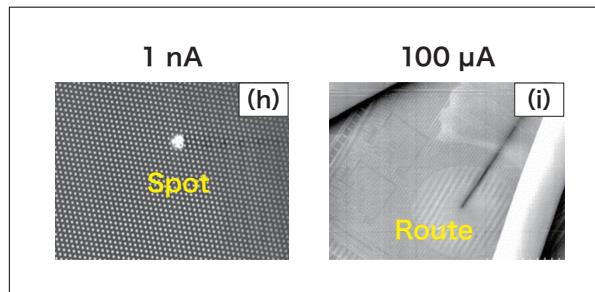


図17 Difference in reaction mode depending on applied current

4. まとめ

本検証結果より DI-EBAC は以下のメリットを有し、CMOSイメージセンサ解析に有効な技術であることが分かった。

- 1) 0.2μm 以下の高い分解能
- 2) 下層 Layer への高い透過性
- 3) 印加電流による検出モード使い分け
- 4) G Ω～数十Ωの広レンジな検出感度

測定時には印加電流が検出感度へ影響をおよぼすため、装置条件を加味した適切な電流設定がポイントである。

電流印加による正確な不良再現性、電子線 Stimulation による高分解能と透過性を併せ持ち、現行手法と併用することで Open 欠陥から Short 欠陥まで漏れなく対応できる解析環境を構築できる。

参考文献

- 1) J. Fuse, *et al.*, "Short failure analysis by optimized voltage-applied EBAC", The 38th NANO Testing Symposium, (NANOTS2018), 19–20 Nov. 2018, pp.164–169.
- 2) K. Nikawa, "OBIRCH (Optical Beam Induce Resistance Change) Overview", The 37th NANO Testing Symposium, (NANOTS2017), 8–10 Nov. 2017, pp.117–122.
- 3) H. Katsumata, *et al.*, "Localization Technique for Short Failure Analysis Using Voltage Applied EBAC", The 36th NANO Testing Symposium, (NANOTS2016), 9–11 Nov. 2016, pp.257–262.
- 4) 横山浩, 秋永広幸, 電子線リソグラフィ教本, オーム社 (2007).
- 5) 高橋秀幸, EPMA/SEM における試料損傷について, 表面科学, Vol. 25, No. 4, pp. 224–231 (2004).
- 6) 今野豊彦, 物質からの回折と結像, 共立出版 (2003).
- 7) 図 1-17 : ©NANO Testing Symposium, (NANOTS2020), Y. Katakura, *et al.*, "Analysis method for the CMOS image sensor by the voltage applied EBAC", The 40th NANO Testing Symposium, (NANOTS2020), 16–18 Nov. 2020, pp.98–103.

著者紹介

片倉 康雄, 辻田 順彦, 山内 規義, 河村 俊夫
ソニーセミコンダクタマニュファクチャリング株式会社

同位体顕微鏡で探る太陽系

The Solar System Explored by Isotope Microscope



北海道大学 創成研究機構

助教

坂本 直哉 博士(理学)

1. はじめに

まさに今、我々は宇宙大航海時代の幕開けに立ち会っている。宇宙開発は、アポロ計画などの大規模な国家プロジェクトから、大小様々な国や企業が繚乱する経済的竞争段階へと移行し、世界の大金持ちによる闊達なロケット開発は、現世代での宇宙生活を現実的に期待させるほど加速度的に進展している。

我々の赴く新天地はどのような場所であろうか？ その大地は何でできているのか？ 水はあるのか？ 大気は？ 有用な資源は？ これらの問い合わせるために、化学組成や物理特性だけでなく、その成り立ちから大局的に理解することは、将来の資源探査計画の立案や政策方針の決定に有益であると思われる。我々は、同位体顕微鏡(図1)という装置を用いて、隕石やアポロ計画の月面の砂、探査機はやぶさの小惑星イトカワ試料などを分析し、太陽系の形成史について研究してきた¹⁻⁴⁾。本稿では、同位体顕微鏡と地球外物質の同位体分析から見た太陽系の成り立ちについて紹介する。



図1 同位体顕微鏡の外観

2. 同位体顕微鏡

2-1. なぜ同位体か？

道端の石ころは、一見何の変哲もないように見えるかもしれない。しかし、石ころを構成するほぼ全ての原子は、太陽系形成以前にどこかの星の中で核合成されたものであり、星の爆発で塵となって宇宙を漂い、重力収縮や衝突合体に伴う蒸発・溶融・固化などの物理化学過程を経て、現在、地球の道端に転がっている。石ころを構成する酸素やシリコンなどの元素は、互いに化学的性質が異なるため、温度や圧力など場の条件で元素の組み合わせや割合が様々に変化する。一方で、同位体は化学的性質がほぼ等しく、同位体比の変動は質量の差異に従う単純なものになる。例えば、ヤカンで水(H_2O)を沸かすと、同位体の質量の差によってわずかに粒子の速度や化学結合のしやすさが違うため、酸素の同位体(^{16}O , ^{17}O , ^{18}O)のうち軽い同位体の水($H_2^{16}O$)が湯気となり、ヤカンに残ったお湯は重くなっていくが、その同位体比($^{17}O/^{16}O$: $^{18}O/^{16}O$)はほぼ分子と分母の質量差(1:2)を保ったまま変動する。湯気が冷えてまた水に戻った時、蒸発の履歴は軽い同位体として残される。つまり、いくらかの酸素やシリコンを混ぜて温度圧力を適切にすれば、宇宙の石と全く同じ元素組成のものは作れるが、同位体の組成を辿った歴史の痕跡が刻まれるため偽造することは難しい。

もし、電子顕微鏡でX線元素マップをとるように、同位体の比率を自在に可視化できれば、石ころのフリをして素知らぬ顔で紛れ込んでいる出自の異なる物質を探し出すことができる。そのような物質は、色や形では区別がつかず元素組成やサイズもありふれているにもかかわらず、同位体の比率だけが異なっている。ここで紹介する同位体顕微鏡は、固体表面の同位体分布をイメージングする装置であり、私にとって埋もれたお宝を発掘するのに欠かせない道具となっている。

2-2. 構成

同位体顕微鏡は、投影型二次イオン質量分析計(SIMS)と二次元イオン検出器(SCAPS)から構成される⁵⁾。SIMSは、数～数十 keV に加速した一次イオンを試料に照射し、試料表面からスパッタされた二次イオンを質量分離することで同位体情報を得る。SCAPS(図2)は、画素の最表面に電極を積層することで、イオンを直接検出可能にした独自開発のCMOSイメージセンサである⁶⁾。SCAPSの画素は、各々が積分型の検出器であり、良好な線形性を保って1画素あたり4桁半のダイナミックレンジを有する⁷⁾。

SCAPSを、試料上の位置情報を保ったまま質量分離する投影型イオン光学系を備えた磁場型SIMS⁸⁾と組み合わせることで、空間分解能がプローブ径に依存せず、大電流の一次イオンを連続的に照射しつつ質量分離とイメージングを同時にを行うことが可能なデューティー比の高い同位体イメージングが実現される。

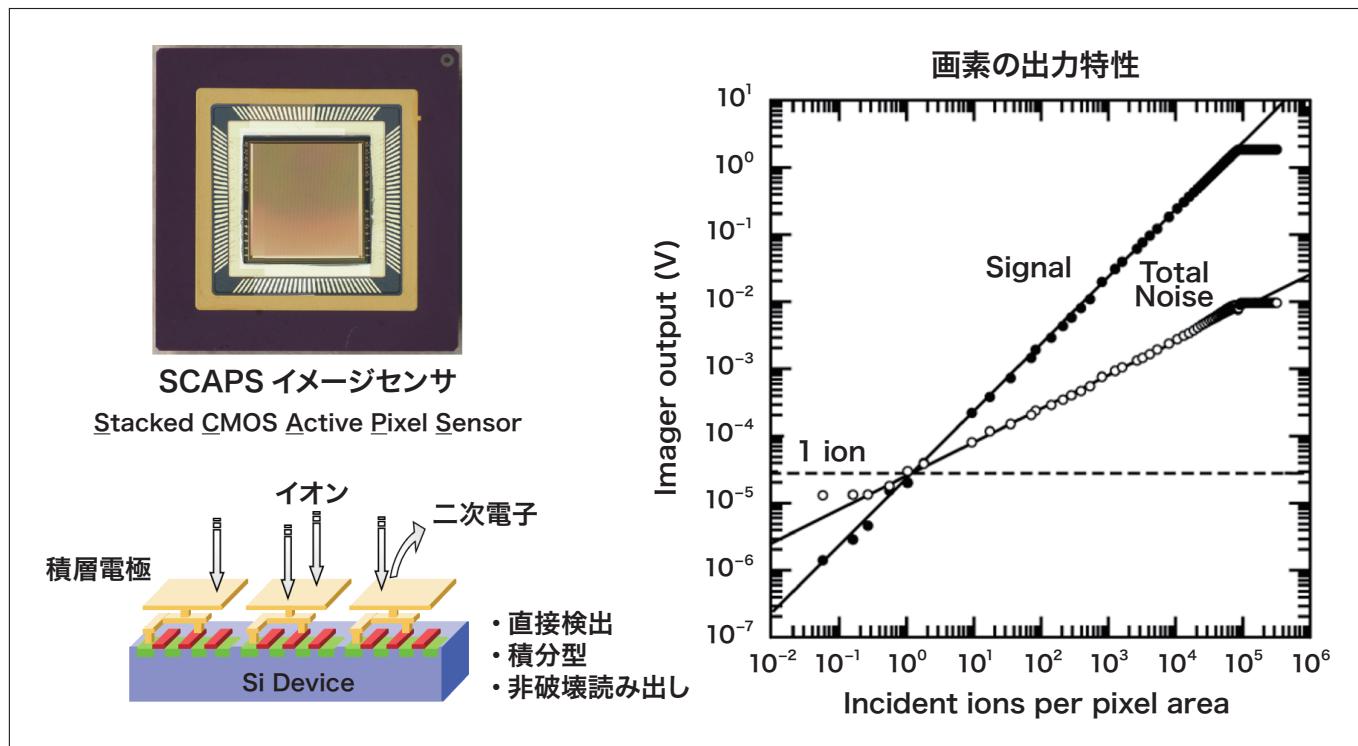


図2 二次元イオン検出器SCAPSと入射イオンに対する画素の出力特性

図3は、四角いアパチャを通過した一次イオンビームを試料に照射して得たシリコン同位体イメージである。一次イオンビーム強度を10倍にすると、アパチャを投影するケーラー照明が乱れ、一次イオンは二重になって試料に照射されているが、試料からスパッタされた二次イオンイメージの空間分解能は変わらないことが分かる。つまり、同位体顕微鏡は、走査型のようにビームを細く絞る必要がなく、高い二次イオン信号が検出器に入射しても画素が飽和しないため、強い一次イオンビームを用いて高感度に同位体分布をイメージングすることができる。

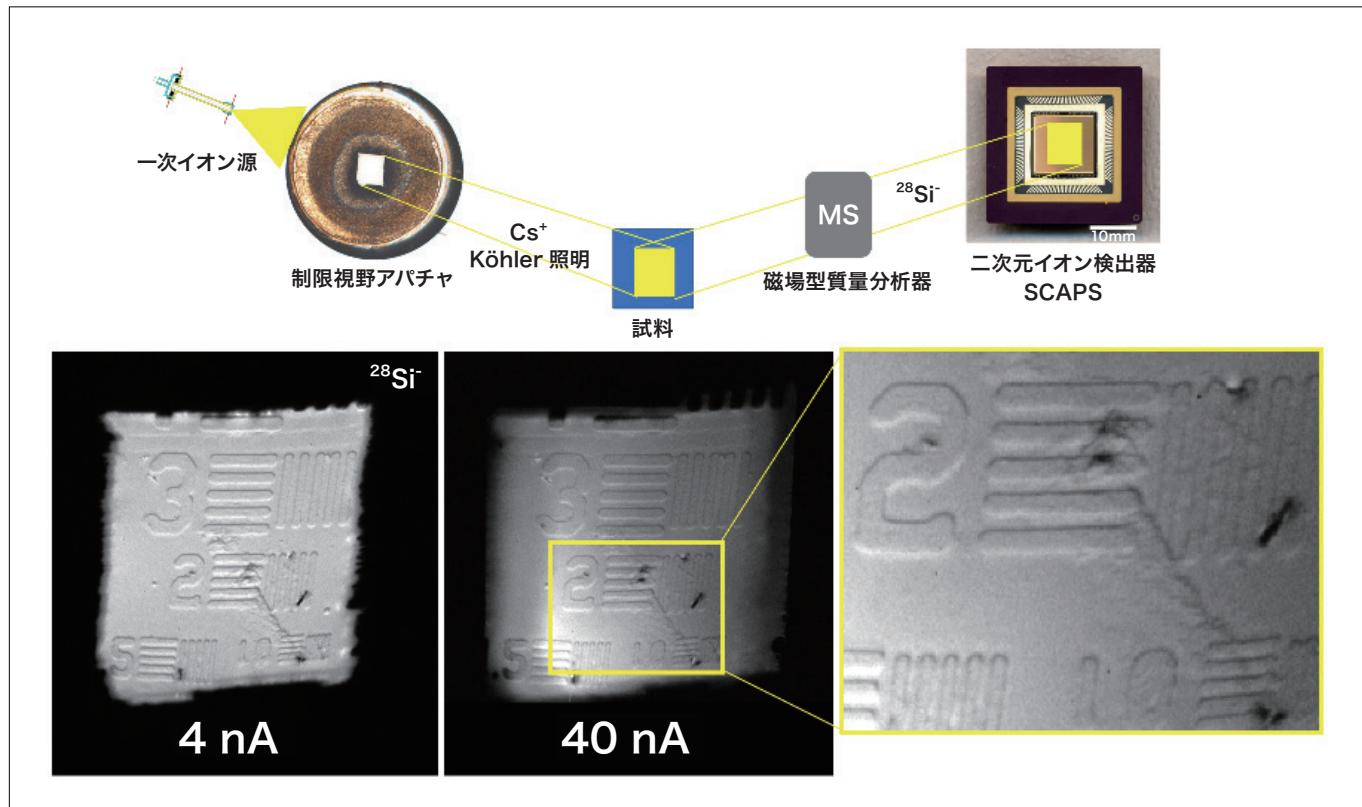


図3 (上段)同位体顕微鏡の撮像方式の模式図と(下段)一次イオン強度を変えて取得したシリコン同位体イメージ。投影型イオン光学系を用いることで、プローブ電流を10倍に上げても空間分解能は変わらないことが分かる。スケールは数字の2の線幅が2ミクロン。

2-3. 用途

同位体顕微鏡は、水素からウランまでの全元素および同位体を高感度かつ高空間分解能でイメージング可能なため、どこに、なにが、どのくらい潜んでいるか見当もつかないというケースで特に威力を発揮する。どこを見れば良いかというヒントが得られれば、電子顕微鏡やアトムプローブなどによる原子レベルの解析技術へと展開できる。そのため、宇宙の研究だけでなく、先端的な材料科学や半導体デバイス、生命科学、医学分野などで活用されており、全く新しい研究や開発の方向性や探索範囲を決める端緒として用いられることが多い。

3. 同位体で見た太陽系

3-1. 太陽系の原材料

太陽系は、燃焼を終えた星が爆発する際に撒き散らされたガスや塵が集まってできたと考えられている。このような塵は、星の中での様々な燃焼反応による元素合成過程で生じた原子で構成されており、その同位体組成は星の重さや進化段階により大きく異なる。隕石を同位体顕微鏡で観察すると、このような太陽系の原材料ともいべき塵が見つかる⁹⁾。

図4は、一次イオン Cs^+ を2nAの強度で隕石の研磨薄片上の $100 \mu\text{m}$ の領域に照射し、表面からスパッタされた二次イオン $^{16}\text{O}^-$ と $^{18}\text{O}^-$ を磁場の強さを切り替えてSCAPS検出器に交互に投影して得た同位体イメージである。1時間ほどの分析で ^{16}O と ^{18}O のイメージをそれぞれ10枚ずつ取得し、分析後にスパッタされて掘れた部分の深さはおよそ300 nmであった。よって、この分析では $100 \mu\text{m} \times 0.3 \mu\text{m}$ の領域について30 nm刻みで ^{18}O / ^{16}O の三次元同位体比イメージを得たことになる。

^{16}O と ^{18}O のイメージを比べてみると、大部分がほぼ同じ分布をしているが、 ^{18}O イメージの四角枠内に光る点が見える。 ^{16}O イメージ中の対応する部分は周囲と変わらないため、この点は周囲の物質より ^{18}O の比率が多いことを示す。図4下段に四角枠内の ^{18}O と ^{16}O を割り算した同位体比イメージの拡大図を示す。右に行くほどより深い部分の同位体比イメージとなっている。 ^{18}O に富む点の大きさは、表面からの深さが深くなるにつれて大きくなっている。120 nm付近で最大となり、徐々

に小さくなつて210 nmで消える。よつて、この粒子の大きさは200 nm程度であったことが分かる。元素合成理論によれば、このような比率の同位体組成を持つ酸素は超新星爆発で核合成されると考えられており、太陽系が形成する以前の粒子、プレソーラー粒子と呼んでいる。

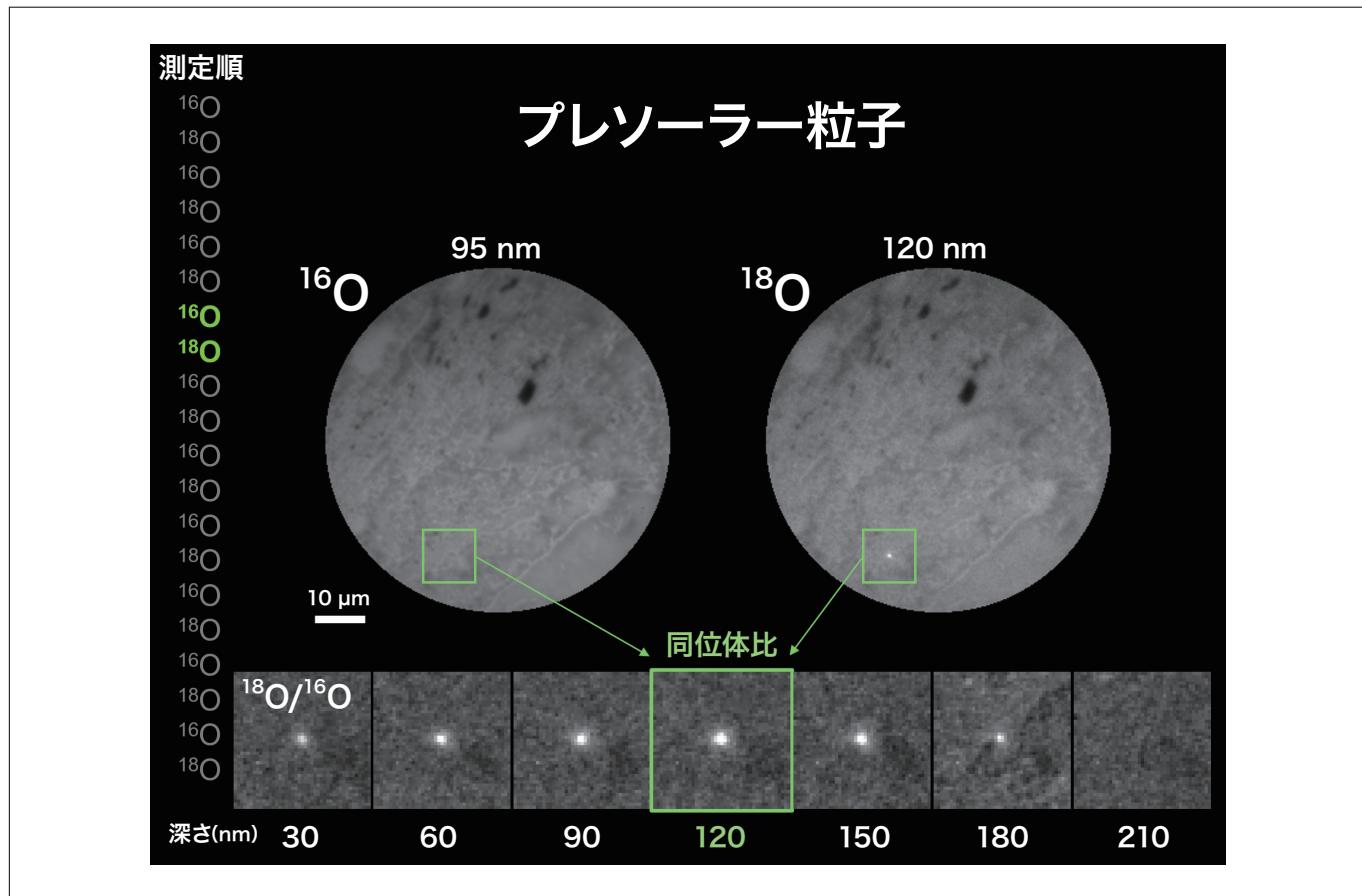


図4 隕石の三次元同位体比イメージ。四角内に¹⁸Oを多く含む粒子があり、超新星爆発により形成したと考えられる。粒子のサイズは0.2ミクロン。

もし、プレソーラー粒子が集まって太陽系ができたのであれば、これらの粒子を調べることで太陽系の原材料について直接知ることができる。1つ1つの粒子は小さいので、たくさん集めて統計的に調べるには、粒子が無くなるまで分析し続けるのではなく、同位体の異常を自動的に検知して分析を止め、次の領域を分析するようなシステムを構築すればよい。投影型で空間分解能がプローブ強度に依らない同位体顕微鏡は、太陽系の原材料を自動で探すことができる非常に効率的なプレソーラー粒子収集マシンとなる。

3-2. 太陽系の均質化

プレソーラー粒子が起源となる星の同位体組成を反映しているならば、イメージの大部分の領域を占める均質な同位体組成は何を反映しているのだろうか。図5は、アフリカの砂漠で見つかったAcfer 094という隕石から、プレソーラー粒子を探索していた時に得られた酸素同位体比イメージである。図4と同様、均質な同位体組成を持つ物質の中に、¹⁷Oだけに富む小さなプレソーラー粒子と、矢印で示す数ミクロンサイズの¹⁷Oと¹⁸Oの両方に富む物質が見える。この同位体比イメージに映りこんだ物質こそが、太陽系の均質な同位体組成の起源を解明する鍵となっている¹⁰⁾。

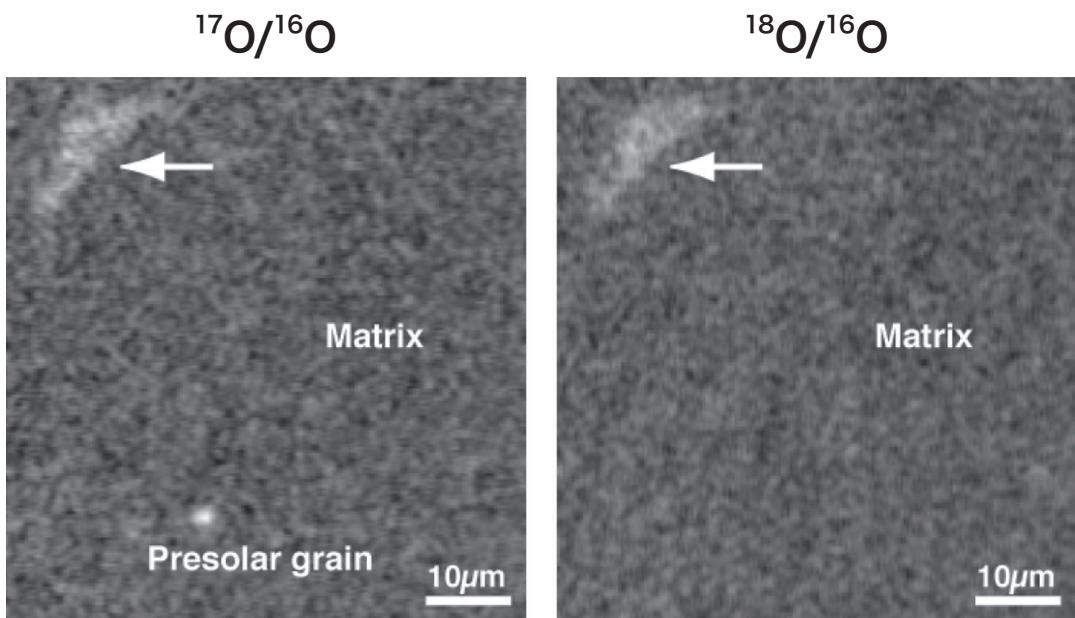


図5 領石の酸素同位体比イメージ。 ^{17}O だけ多く含むプレソーラー粒子の他に、 ^{17}O と ^{18}O の両方に富む物質(矢印)が均質な同位体組成を持つ周囲のマトリックス中に存在している。

これまでに分析されてきた主な太陽系物質の酸素同位体組成を図6に示す。酸素には質量数16, 17, 18の3つの安定同位体があり、地球では $^{16}\text{O} : ^{17}\text{O} : ^{18}\text{O} = 99.757 : 0.038 : 0.205$ の割合で存在する。天然における同位体存在度のレンジは4桁以上に及ぶにもかかわらず、その変動は非常に小さいため、縦軸と横軸をそれぞれ $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ の地球からの偏差の千分率で表している(図中の原点は地球の標準海水)。存在度が大きく異なる同位体の比率を精密に調べるには、ただ綺麗にイメージングできるだけでは全く役に立たず、定量的に十分な信号を得られる同位体顕微鏡の出番となる。

図6のように、大部分の太陽系物質の酸素同位体は、星の核合成を反映したばらばらな同位体組成を持つプレソーラー粒子と異なり、なぜか同一の直線上にプロットされる。しかも、質量差に依存した1/2の線上(地球型質量分別線)ではなく、傾き約1の線上にのる。図5に映りこんでいた ^{17}O と ^{18}O に同程度富む物質は、この不思議な直線の右上の端点に位置していた。この物質を電子顕微鏡で観察すると、磁鉄鉱と硫化鉄のナノ結晶が1:1で絡み合うシンプレクタイト構造をしていたため宇宙シンプレクタイトと呼んでいる。磁鉄鉱(マグネタイト Fe_3O_4)とは、いわゆる黒サビであり、太陽系星雲では元々酸素を持たない鉄(Fe)または硫化鉄(FeS)が水(H_2O)で酸化されて形成するため、宇宙シンプレクタイトを酸化した水は $^{17,18}\text{O}$ に富んでいたと考えられる¹¹⁾。

もう一方の $^{17,18}\text{O}$ に乏しい左下の端点は、直線からやや離れているがNASAのジェネシス計画で捕獲された太陽風の分析値が近い¹²⁾。もし、ほぼ全ての太陽系物質が従う傾き約1の直線が、太陽系の99.8%の質量を占める太陽と宇宙シンプレクタイトの水との混合で形成されたのであれば、太陽系は $^{17,18}\text{O}$ に富む始原水と不完全に混ざり合いながら形成したことになる¹³⁾。

探査機はやぶさの持ち帰った試料を同位体顕微鏡で分析したところ、その酸素同位体組成(図6挿入図)はほんのわずかに地球物質と異なっていた¹⁴⁾。このわずかな同位体組成の違いが、探査機はやぶさの帰還カプセルに入っていたのは、地球の物質ではなく小惑星イトカワの欠片であり、サンプルリターンに成功したという動かぬ証拠の一つとなった。将来の探査計画で能動的に持ち帰る地球外試料が、この図上でどこにプロットされていくかということは、太陽系の成立ちを議論する上で重要な情報となる。

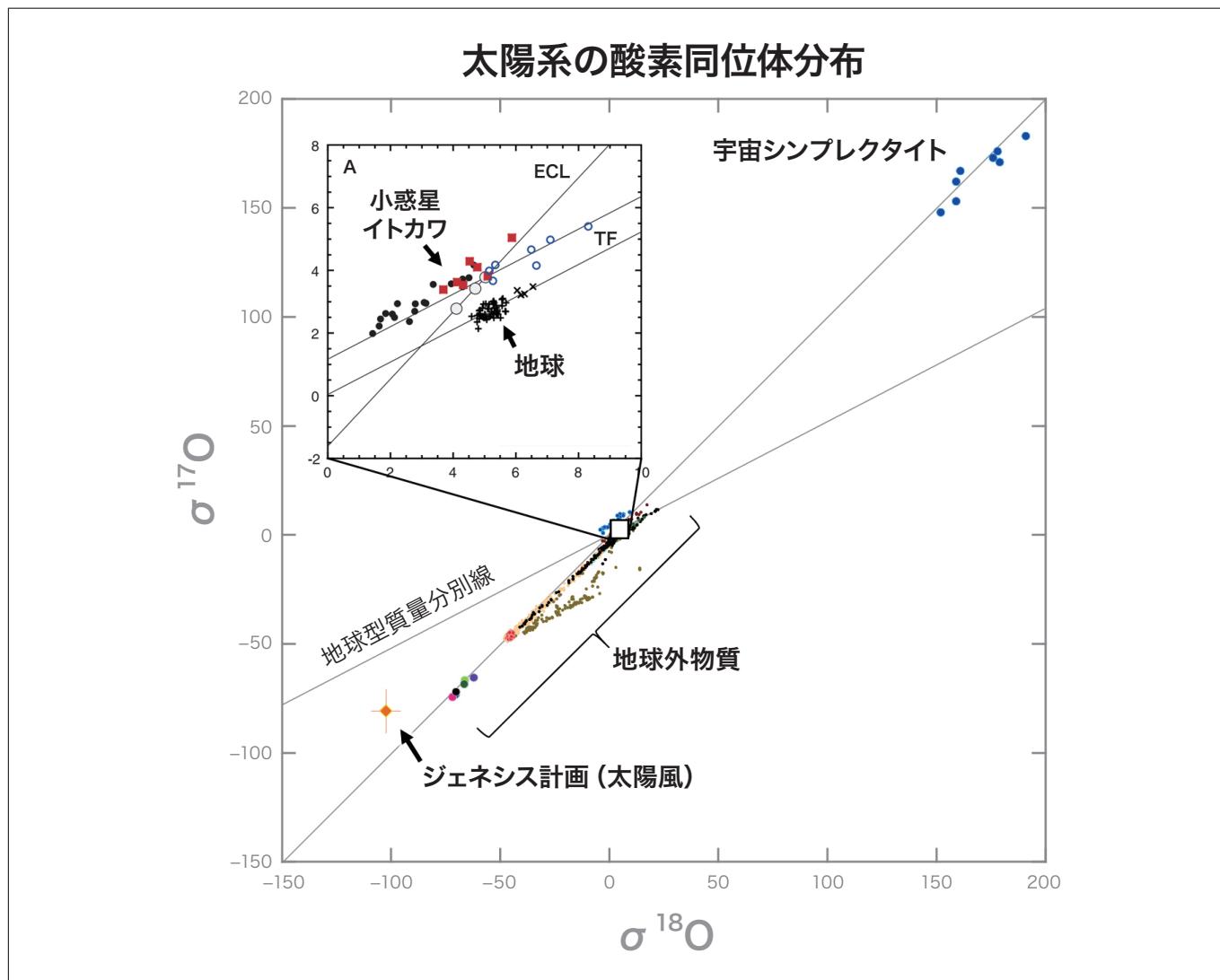


図6 太陽系物質の酸素同位体組成。グラフ右上の $^{17,18}\text{O}$ に富む物質と左下の $^{17,18}\text{O}$ に乏しい物質が混合して太陽系が形成したと考えられている。

3-3. 月

月に水はあるのか? 1960年代、月面に着陸して数トンの月試料を回収したアポロ計画の出した答えは No であった。しかし、近年になって風向きが変わり、月には水があることになっている。図7に、同位体顕微鏡で分析したアポロ11号の月帰還試料の水素イメージを示す¹⁵⁾。試料の大小さまざまな割れ目や穴から大量の地球の吸着水が出てくる中、アパタイトという鉱物から水素が検出された。水は、地球上でありふれた物質であるが故に至る所に存在するため、大気中はもちろん同位体顕微鏡の超高真空中であっても数百 ppm 程度の水ですら見誤りやすい。月の石の場合、幸運なことにアパタイトの水素同位体比が地球と著しく異なっていたため、正しく分析できているという裏付けを得ることができたが、地球と同じ同位体組成となった場合は細心の注意が必要である。不思議なことに、このイメージを取得し終わったちょうどその時、隣でインターネットを見ていた共同研究者のグリーンウッド博士が、NASA が LCROSS 探査機を月に衝突させて舞い上がった塵から水が検出されたというニュースを見つけ、どうやら月に水はありそうだと言ってきた。私は「知ってる」とだけ答えたのを覚えている。

とはいって、我々の見出した月の水はわずかな結晶水に過ぎず、依然として月の表面は乾燥していると思われる。逆に言うと、月面には水も大気もないため、あれだけ苦しめられた試料表面の吸着水によるコンタミの心配がない。月面で試料を分析できれば、将来の宇宙探査機は地球への大気圏突入の危険を冒すことなく、月にそっとサンプルカプセルを届けるだけで良い。水の探索は宇宙開発の大本命である。本格的に月に進出する手始めとして、まず月面に同位体顕微鏡を設置してみてはどうだろうか。

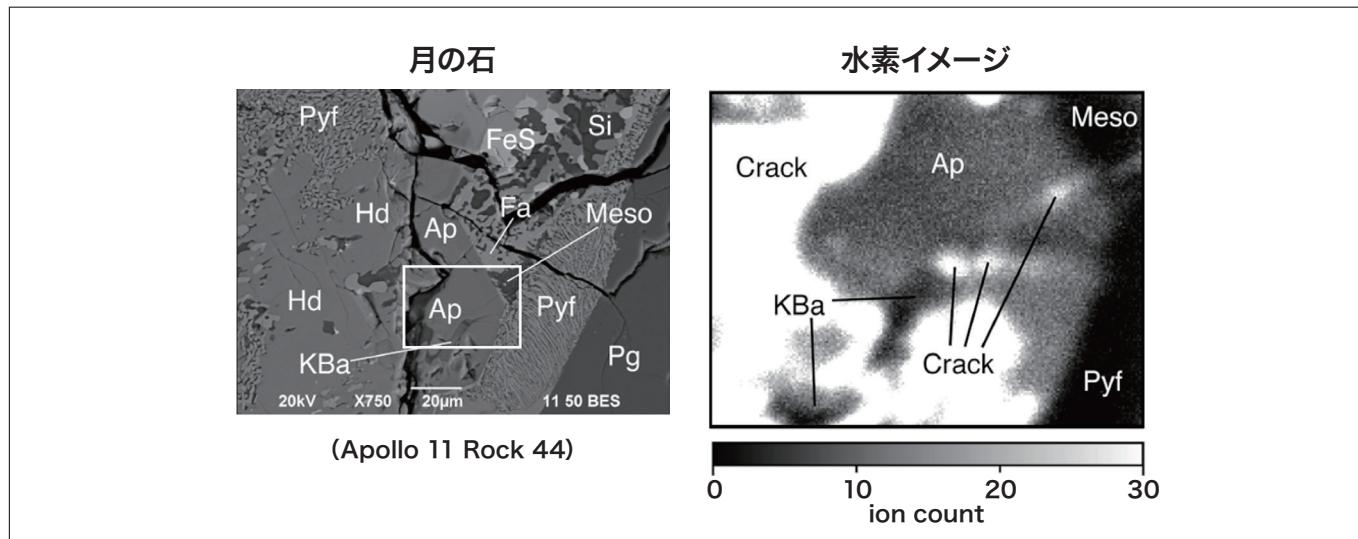


図7 (左)アポロ11号の持ち帰った月試料の研磨薄片の電子顕微鏡写真と(右)白枠内の水素同位体(^1H)イメージ。周囲の無水鉱物(KBa, Meso, Pyf)に比べアパタイト(Ap)から水素が検出されている。割れ目(Crack)に見える大量の水素は地球の表面吸着水(コンタミ)。

4. おわりに

論理学では、前提となる公理と仮定から推論される定理に矛盾がない世界は正しい。我々の世界の前提となる直接的な試料は、地球の表面と時折落下してくる隕石、少しの月、さらに僅かな彗星や小惑星の欠片しかなく、起源を探る推論の根拠となる同位体のイメージは、全て並べても未だ切手サイズに満たない。目前に迫った宇宙大航海時代において、我々が入手する莫大な地球外物質と同位体イメージング技術により、どれほどの前提が覆えり、どのような新しい世界が見えてくるのか大変楽しみにしている。

参考文献

- 1) 坪本尚義, アラユルニウム・同位体顕微鏡—SIMSによる定量イメージング—, 地質ニュース, **450**, 59-66 (1992).
- 2) 坪本尚義, 同位体顕微鏡—全地球ダイナミクスを診る次世代分析装置, 科学, **67**, 560-566 (1997).
- 3) 坪本尚義, 同位体顕微鏡—高感度2次元イオン検出による結像型SIMS—, 顕微鏡, **41**, 134-137 (2006).
- 4) 坪本尚義, 坂本直哉, 隕石中に閉じ込められた太陽系形成当時の化石を同位体顕微鏡で搜す, 顕微鏡, **47**, 92-97 (2012).
- 5) H. Yurimoto, *et al.*, High precision isotope micro-imaging of materials, *Appl. Surf. Sci.*, **203-204**, 793-797 (2003).
- 6) I. Takayanagi, *et al.*, Dark current reduction in stacked-type CMOS-APS for charged particle imaging, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **50**, 70-76 (2003).
- 7) K. Yamamoto, *et al.*, Analysis of the noise properties of a solid-state SCAPS ion imager and development of software noise reduction, *Surface and Interface Analysis*, **42**, 1603-1605 (2010).
- 8) R. Castaing & G. Slodzian, Microanalyse par émission ionique secondaire, *J Microsc.*, **1**, 395-410 (1962).
- 9) K. Nagashima, *et al.*, Stardust silicates from primitive meteorites, *Nature*, **428**, 921-924 (2004).
- 10) N. Sakamoto, *et al.*, Remnants of the early solar system water enriched in heavy oxygen isotopes, *Science*, **317**, 231-233 (2007).
- 11) 坂本直哉, 重い酸素同位体に富む太陽系物質の発見, 遊星人, **18**, 25-30 (2009).
- 12) K. D. McKeegan, *et al.*, The Oxygen Isotopic Composition of the Sun Inferred from Captured Solar Wind, *Science*, **332**, 1528-1532 (2011).
- 13) N. Sakamoto and N. Kawasaki, Extreme ^{16}O -Rich Refractory Inclusions in the Isheyev Chondrite, *82nd Annual Meeting of the Meteoritical Society*, #6069 (2019).
- 14) H. Yurimoto, *et al.*, Oxygen isotopic compositions of asteroidal materials returned from Itokawa by the Hayabusa mission, *Science*, **333**, 1116-1119 (2011).
- 15) J.P. Greenwood, *et al.*, Hydrogen isotope ratios in lunar rocks indicate delivery of cometary water to the Moon, *Nature Geoscience*, **4**, 79-82 (2011).

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

光学部材向け分光特性検査装置「UH4150AD+」 —近赤外線領域での高感度な分析・測定を実現—

堀込 純, 和久井 隆行

1. はじめに

近年、人間の目では見ることができない波長800 nm～1,700 nmの近赤外線によるカメラやセンサーが先端産業の幅広い分野で活用されている。特に、自動運転やスマートフォンで利用が始まったLiDAR^{(*)1}によるリモートセンシング技術、夜間など暗い状況下でも撮影可能な暗視カメラ、セキュリティを守るために顔認証や虹彩・静脈認証、5Gで需要が増加する光通信など、その用途は範囲が拡大しており、技術も高度化している。こうした光学機器の性能向上に伴い、使用されるレンズやフィルタをはじめとした光学部材の吸光度、透過率、反射率などの分光特性を高精度に測定できる装置が求められている。また、光学部材には光学薄膜や光吸収剤によって特定波長のみを透過させ、不要な波長域をカットするバンドパス機能が施されているが、この機能を高精度にするため、評価指標の一つである測光レンジ^{(*)2}の範囲拡大が必要とされている。

このたび開発したUH4150AD+(Advanced Spec Plus)は、光学部材向け分光特性検査装置としてこれまでのUH4150シリーズから、近赤外線領域における分光特性の測定性能を向上させたモデルで、先端産業での利用が盛んな光学部材の測定に最適な装置である。



図1 UH4150AD+分光光度計外観

2. UH4150AD+の光学系

2-1. ダブルモノクロ光学系

分光光度計は、白色光をプリズムや回折格子などの分光素子で単色光に分けて試料に照射し、透過光や反射光を検知することで物質の光学特性を測定する装置である。使用される分野は、材料、環境、製薬、バイオ分野などの学術、産業界で多岐にわたるが、用途や精度の違いなどから、様々な装置が開発されている。大きく分けて、シングルビーム、ダブルビームの装置があり、中でも、ダブルビームタイプの分光光度計は、高い安定性を有することから、幅広いユーザーに支持されている。ダブルビームの中でも、分光素子を1個搭載するシングルモノクロタイプと2個搭載のダブルモノクロタイプの装置があり、ダブルモノクロタイプは、より迷光が少なく、高い精度を要求する光学薄膜の分光特性の測定に適している。また、測定できる波長範囲からも紫外可視分光光度計(一般的には190 nm～900 nm)、紫外可視近赤外分光光度計(一般的には190 nm～3,300 nm)に分類されている。光学薄膜の分光特性検査用途のUH4150AD+(図1)は、ダブルビーム、ダブルモノクロタイプの紫外可視近赤外分光光度計に分類される。

2-2. 平行光束

分光光度計は、入射した光に対して試料の透過光を計測し波長毎に透過した割合(透過率)を表示する透過スペクトルと、試料の反射光を計測し波長毎に反射した割合(反射率)を表示する反射スペクトルのデータを得ることができる。

反射測定は、入射角に応じた正反射、拡散した反射を測定する拡散反射、正反射と拡散反射を含めた全反射の測定等に分類されるが、光学薄膜の場合、試料表面が鏡面であり、入射角に応じた光学的な機能が施されているため、正反射を測定することが多い。反射の測定は付属装置を変更することで入射角や試料サイズに対応することができる。

光学薄膜の正反射を測定する際、入射角が重要となる。集光光束の場合、入射角は一様ではなく、入射角のズレは誘電体多層膜やプリズムなどの光学薄膜設計をした際のシミュレーション値と、実際の測定値との差異が生じる要因となる。平行光束の場合、入射角は試料に対して一様となり、精度の高い正反射測定が可能となる。

透過の測定においても平行光は精度の高い測定につながる。カメラのレンズ光学系は平行光線で設計されているため、使用される光学部材の評価装置に対して入射光の平行度が重要とされる。その他、平行光束は、拡散性の評価(ヘーズ)、試料の設置も含めた再現性の向上にも有効である。UH4150シリーズは限りなく平行に近い入射光を実現しており、精度の高い測定が可能である。

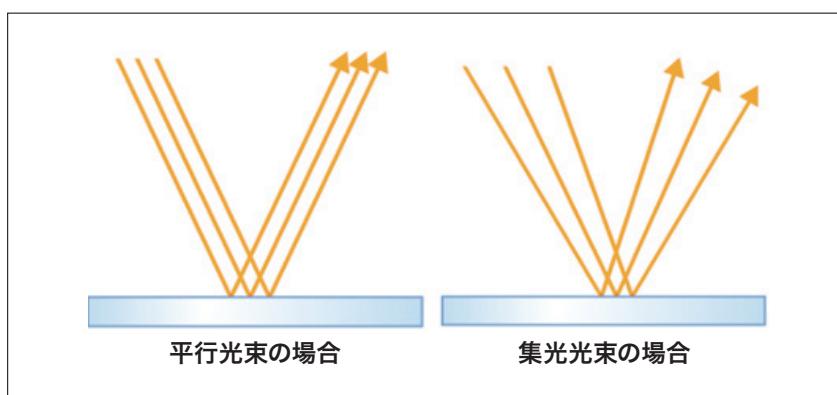


図3 正反射の模式図

3. UH4150AD+の特長

UH4150AD+ の特長を以下に示す。

3-1. 近赤外線領域の測光レンジ拡大

最新のカメラやセンサーに用いられるバンドパスフィルタは、OD 6～7以上(透過率0.0001%～0.00001%以下)の遮光性能の光学薄膜が施されている。本製品は、低透過率を測光する際の信号処理を改良することで、近赤外線領域の透過率を従来比100分の1となるOD 7での測光レンジに対応した。これにより、従来は測定ができなかった近赤外線領域での微弱な透過率でも高精度な測定が可能となった。

3-2. 高感度な InGaAs 半導体検出器を搭載

従来機^(*3)では近赤外線領域に PbS^(*4)検出器を使用していたが、より高感度な InGaAs^(*5)検出器を新たに搭載した。従来機と比較して、低透過率時での有効な低ノイズ測定が可能になったことで、より正確な測定データを取得できる。測定可能波長範囲は、185～1,800 nm である。

3-3. マルチスキャンによる高スループット化

特定波長のみを透過させ、不要な波長域をカットするバンドパスフィルタは、高透過率と低透過率の波長領域が含まれる。従来は低透過率に合わせて全ての波長範囲で同一のスキャンスピードで測定していたため時間を要していた。今回、1回の測定でスキャンスピードなどの測定条件を波長範囲毎に切り替え可能なマルチスキャン機能を搭載した。図5にマルチスキャンの設定画面と測定結果を示す。透過率が変化する5つの波長範囲に分けて測定条件を設定した。従来は約15分所要していたが、本機能を使用することで約6分半と大幅な時間短縮を達成した。

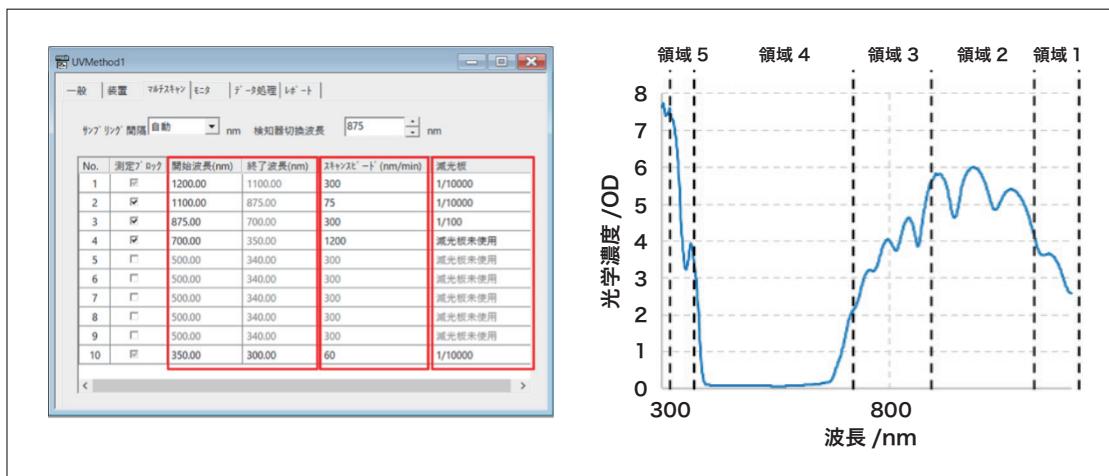


図5 マルチスキャンの設定と測定例

表1 「UH4150AD+」に関する主な仕様

| 項目 | | UH4150AD+ | UH4150AD (従来機) |
|----------|--------------|----------------------|-------------------|
| 設定可能波長範囲 | | 175～2,000 nm | 175～3,300 nm |
| 測定可能波長範囲 | | 185～1,800 nm | 185～3,300 nm |
| 測光 | UV/VIS | -2～8 Abs | -2～8 Abs |
| レンジ | NIR | -2～7 Abs | -2～5 Abs |
| 検出器 | UVVIS NIR | 光電子増倍管 冷却型 InGaAs | 光電子増倍管 冷却型 PbS |

4. 光学フィルタの測定例

図6に光学フィルタとして800 nm以下の可視光を透過、長波長側の近赤外光はカットするショートパスフィルタの透過スペクトルを測定した。カット領域の900 nmより長波長側で高いODとなっていることが分かる。本測定装置にて、OD7以上の遮光性能を十分評価できることを確認した。

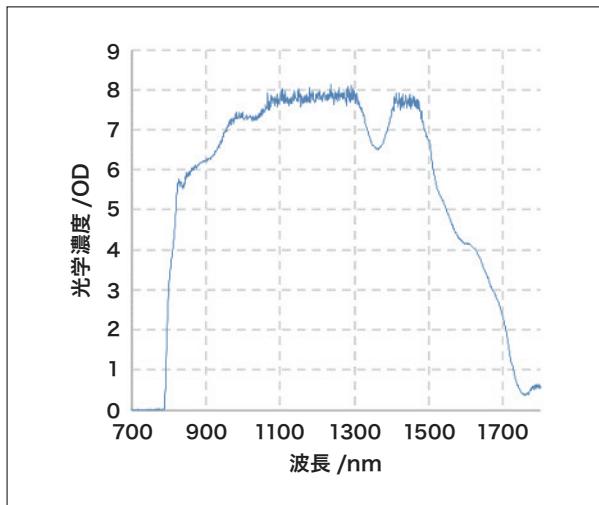


図6 ショートパスフィルタの測定例

5. まとめ

分光光度計は、光学部材に様々な機能を施す光学薄膜の重要な指標である分光特性の測定が可能である。今回、リモートセンシング技術など産業応用が盛んな近赤外線領域の光学部材の測定にUH4150AD+は最適な装置となったことを確信する。本装置を通じて、先端のニーズに最適なソリューションを提供することで、産業分野の持続的な成長に貢献したい。

- (* 1) LiDAR (Light Detection And Ranging) : 近赤外光を利用したリモートセンシング技術、近赤外のレーザーをパルス照射し、その反射光が時間差で検出されることで遠距離にある対象までの距離を3次元的に画像化する技術。
- (* 2) 測光レンジ: 光学濃度 (OD : Optical Density) または吸光度 (Abs : Absorbance) にて表される。OD (Abs) が1増えると1桁低い透過率となる。(OD : 0 = 透過率 100%, OD : 1 = 透過率 10%, ··· OD : 7 = 透過率 0.00001%)
- (* 3) 従来機: UH4150AD 紫外可視近赤外分光光度計 (PbS 搭載、測定可能波長範囲: 185 ~ 3,300 nm)
- (* 4) PbS : 硫化鉛化合物
- (* 5) InGaAs : インジウム / ガリウム / ヒ素化合物

著者紹介

堀込 純、和久井 隆行
(株)日立ハイテクサイエンス

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

科学遺産の835形高速アミノ酸分析計

Model 835 High-Speed Amino Acid Analyzer as Science Heritage

伊藤 正人^{*1}, 成松 郁子^{*2}, 清水 克敏^{*2}

1. はじめに

2020年10月、日本分析化学会液体クロマトグラフィー研究懇談会は、HPLC (High Performance Liquid Chromatography) の発展に多大な影響を与えたとして、先駆的な機能を有した835形日立高速アミノ酸分析計を科学遺産(第3号)に認定した。835形は、我が国における代表的なアミノ酸分析計に位置づけられ、歴史的な観点から顕著な貢献があったと認められた(図1)。特に次の新技術、新機能がその特長として挙げられた。

- ① 1962年に発売された日本初のアミノ酸分析計日立 KLA-2形の遺伝子を受け継ぎつつ、コンパクトな床置き型にデザインを刷新した。
- ② 835形の開発・上市は1977年であり、世界中を騒がせた、世に言うニューネッシーをサメの一種であると特定し、印象的なデビューを果たした。
- ③ ステンレス鋼カラムを採用し、20 MPa 級の HPLC 方式高速アミノ酸分析計となった。
- ④ ポストカラム誘導体化ニンヒドリン法の反応検出系を最適化することにより、KLA-2形の感度を1000倍向上させた。
- ⑤ 競合製品とは異なるタイプの特色ある陽イオン交換樹脂を用いることにより、高速・高分離化を達成した(たんぱく質加水分解物分析法で50分間を実現)。
- ⑥ ワンカラムでの分析、溶離液タイムプログラムを磁気媒体に記録する等の革新性が高く評価され、アミノ酸分析計としての国内シェアは50 % を超えた。
- ⑦ 最先端を目指す開発姿勢は、最新型の LA8080日立高速アミノ酸分析計 AminoSAAYA[®]にも継承されている。

本稿では、これらの内容を詳細に振り返ってみたい。



図1 835形日立高速アミノ酸分析計(1977)

それまでのアミノ酸分析計は背が高かったが、835形には背を低くできる理由があった

2. 鷹野博士の回想録^{(*)1}

2-1. 835形高速アミノ酸分析計の開発

科学遺産認定から45年間歴史を遡った1975年に835形の開発構想が始まっていた。時はマイクロコンピューター（マイコン）が分析装置に次々と搭載されていた時期であり、場所は茨城県勝田市（現ひたちなか市）の日立製作所那珂工場であった。開発代表者はHPLCを高速液体クロマトグラフィーと和訳した鷹野重威博士である。

今では想像もできないような正に昭和の一大プロジェクトだったと博士から直接、話を聴いた。機械系、電気・電子系、マイコンのハード・ソフトウェア設計者、および検査・製造部門から精銳の技術者が選ばれた。さらに国産のイオン交換樹脂とその分析法の開発には日立研究所から協力をもらった。有機的な動きにより短期間で試作機を完成させることができた。開発代表者はHPLCを高速液体クロマトグラフィーと和訳した鷹野重威博士である。

装置全体の性能評価は、やはり総合性能すなわち分析結果である。部品の品質や寿命試験、温度対策など、時間のかることと併行して、連日24時間ぶっ続けで分析した。たんぱく質加水分解物法（標準法）で1検体1時間、1日24検体、金曜日から月曜日まで3日間で72検体、オートサンプラーのサンプル数もこんな単純な理由で決めた。週末も正月休みもなく、再現性確認のデータ取りが何ヶ月間も続いた。装置開発も最終段階で、試作機は温湿度試験のために恒温室に入った頃、宣伝キャンペーンなどを色々考えていた矢先、願ってもないチャンスが訪れた。



図2 835形高速アミノ酸分析計と開発者
(左から反時計回りに) 鷹野重威博士、藤井芳雄氏、伊藤正人（筆者は835形の開発者ではない）、
佐竹尋志氏、沼田昭氏

2-2. 怪獣のひげ騒動

1977年4月下旬、ニュージーランド沖の漁場で、大洋漁業のトロール漁船の網に大きなヒレのある爬虫類らしい死体がかかり、ネッシーではないかと騒がれた。日本では、プレシオサウルス（首長竜）ではないかと、古生物学者や魚類学者などが集まって検討するなど怪獣の話で世界中がさわぎたてた。丁度学校が休みに入る7月20日すぎのことである。このとき持ち帰られた唯一の物的証拠が、前びれの外側から手で抜き取ったひげ状の42本だけで、その貴重なひげを2～3の新聞社が1～2本ずつ手に入れた。各社の記者は、それぞれ大学の研究室へ分析を依頼するために、あわただしく散って行った。

2-3. 怪獣のひげのアミノ酸組成分析

朝日新聞が東大の山川民夫教授に相談したところ、今堀和友教授を紹介された。今堀先生は鷹野博士がアミノ酸分析計を開発中だということをご存じで、結局、那珂工場でひげを分析することになった。

7月21日の夜半、朝日新聞社から鷹野博士の自宅に電話があり、今堀研の鈴木紘一助教授と一緒に、アミノ酸分析をして欲しいとのことだった。翌朝早く、博士は鈴木先生とコンタクトをとり、加水分解と、魚のコラーゲンにしぶって、サメやフカのひれのアミノ酸組成の文献値を調査して頂きたい旨のお願いをした。

装置はすでに恒温室に入っていたし、23日(土)は鷹野博士が休みの予定にしていたことも好運だった。夕方からの分析に備えて、この日は予定のゴルフを早目に切り上げ、工場へ向かった。午後に装置を調整、ニンヒドリン試薬も新しく調製し、標準試料のテス特朗を試みた。何といっても感度が十分かどうか一番心配だった。分析法は標準法のほかに、生体液分析法(生体法)も必要だと考えた。コラーゲンだとすれば、グリシン、アラニンが多く、プロリン、オキシプロリンのほか、リジンやオキシリジンが重要である。標準法はカラムの再生工程を含めても1時間ですむが、生体法だと2時間半は必要である。徹夜をすれば3回位は分析できそうだと推測した。

夕方、鈴木先生と朝日新聞の記者の2人が工場に到着した。試料は、乾燥したひげ23.2 mgを2 mlの6 N 塩酸で110°C 23時間加水分解後乾涸した後、1 mlの0.02 N 塩酸に溶かしたもの原液とし、それを25倍に希釈したものについて、とにかくテス特朗を試みた。最初のオキシプロリン、アスパラギン酸のピークが出て来る8分すぎまでは、とても緊張した。データ処理装置と2ペンレコーダーを並列につないで、440と570 nmの2波長のクロマトグラムを記録するようにした。440 nmのオキシプロリンが約35目盛、アスパラギン酸が570 nmで振り切れたので、ほっと一息ついた。ここで鈴木先生と、濃度計算をやり直し、見通しがついた段階で、鈴木先生と記者はホテルへお引き取り頂くことになった。

徹夜明け、早目に鈴木先生と記者が来られ、データの整理と大体の定量計算を行い、鈴木先生が準備されたアミノ酸組成の文献値と比較して、当初の推定通り、サメのヒレに似ているらしいという結論だった(図3)。

翌7月25日(月)朝日新聞の朝刊一面に『サメのひれに似る主成分たんぱく質』「怪獣の“ひげ”化学分析で判明」という見出しで7段抜き記事としてとりあげられ、このニュースはすぐ全世界に広まった。これを契機に、835形の新聞発表会は予定を変更して7月28日に開かれた。その年末には、日刊工業新聞社十大新製品賞に輝くことになり、誠にラッキーな門出となった。

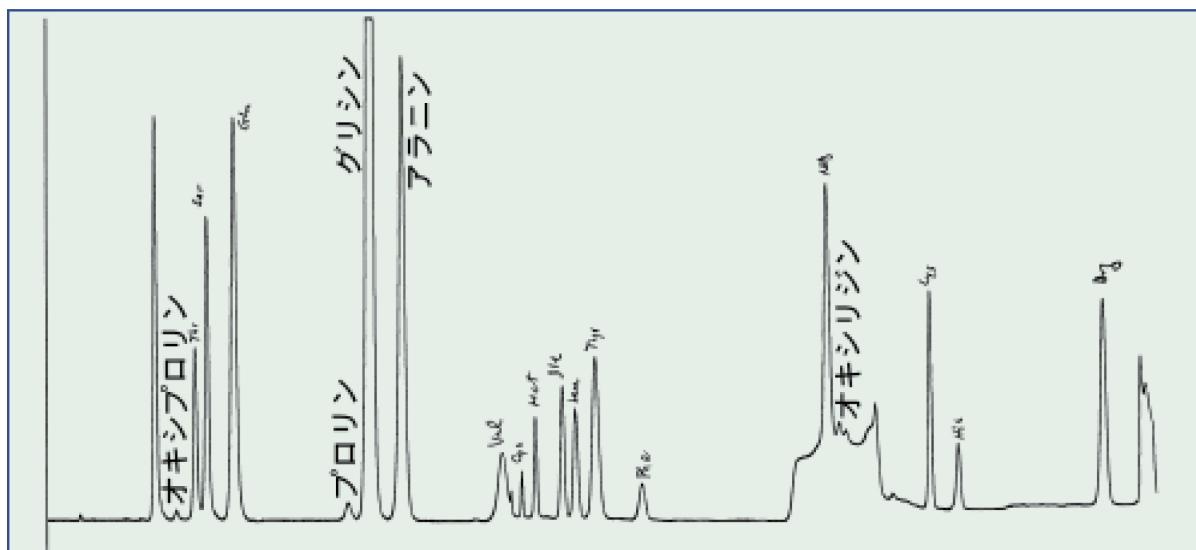


図3 “怪獣のひげ”的アミノ酸組成分析のクロマトグラム
サメのひれのコラーゲンに特徴的なオキシプロリンやオキシリジンが多く検出された

3. 835形の新技術、新機能

アミノ酸分析計の起源は1958年に発表された Moore と Stein のニンヒドリン試薬を用いるイオン交換クロマトグラフィーであったと言われている²⁾。同時期に日立においても、同一原理に基づく自動化された分析計 KLA-1形、2形が順次開発されていった(図4)。当時のカラムはガラス製で中の充てん剤の状態がよく見えた。1.5 mと長かったため、空気の抜け易さを考慮してカラムを鉛直に立てることが一般的であり、ほぼ必然的に背の高いアミノ酸分析計の形態になった。しかし、835形は、分析法の原理は踏襲したものの、後述する通り、いわゆる HPLC に発展したため長いガラスカラムが不要となり、背の高くない床置き型デザインが可能となった。



図4 KLA-2形アミノ酸分析計(1962)
カラムはガラス製で長いため、中の様子が見えるように正面に鉛直に設置されていた

1970年代、液体クロマトグラフィーの分野に HPLC のイノベーションが起こった。HPLC は、概ね 10 MPa(約100気圧)程度の高い圧力で溶離液をカラムに強制的に送液して分析を高速にさせる技術であり、アミノ酸分析法への適用も検討された。陽イオン交換樹脂の粒径を旧来の $40 \mu\text{m}$ から $5 \mu\text{m}$ へと細粒化することにより充てん剤自体の分離性能が改良でき、カラムを短くしても一定の分離性能を確保することができた。一方、細粒化はカラム透過率を低下させてしまうため、HPLC のセオリー通りステンレス鋼カラム管を採用し、駆動圧力を上げることとなった。835形は、20 MPa 級の圧力を実現し、旧来のガラスカラムを用いるアミノ酸分析計から HPLC 方式の高速アミノ酸分析計へと進歩した。ついでに述べると、現在も発展中の UHPLC(Ultra HPLC) 技術はこの HPLC の細粒化高圧戦略に加え、流速を上げてもさほど分離性能が低下しない更なる良い特性が加味されていると考えられる³⁾。

835形のイオン交換樹脂は、物理学的に細粒化しただけではなく、化学的な特性も詳しく研究された。樹脂の特性に応じて、各溶離液の pH と塩濃度、添加剤などが最適化され、溶離液を使いこなすステップワイズ溶離法も丁寧に検討された。結果として、標準法でアルギニン(Arg)までのクロマトグラム 50 分間を実現した⁴⁾。さらにカラムにはウォータージャケットを装備し、恒温水によりカラム温度を自在にコントロールすることができた。これは生体法を劇的に高速・高分離化することに導いた。要するに、このイオン交換樹脂の存在とそれを使いこなす技術が、HPLC を実現したブレークスルーだった。

835形は、カラムの内径を KLA-2形の 9 mm から 4 mm に細くした。HPLC 法による分離性能改良も溶離液の総体積を削減することになり、結果としてアミノ酸成分の検出濃度を大幅に増強した。ところで Moore らの方法は、アミノ酸各成分を分離したのちに、ニンヒドリン試薬と反応させるため、ポストカラム誘導体化法に分類される⁵⁾。感度を向上するために、反応槽の温度など反応条件も見直した。またフローセルの体積を最小化するなど光度計の性能も強化した(図5)。さらにポンプ開発が、検出ノイズの低減、クロマトグラムのベースライン安定化に大きく寄与した。HPLC 方式の採用と、ポストカラム誘導体化法の反応系、検出系、および送液系を最適化することにより、定量限界 0.1 nmol を達成した。結果的には KLA-2形の感度をおよそ 1,000 倍以上向上させたことになった⁶⁾。この種の課題を一つ一つ解決していくことが、機器メーカーの総合技術力であったと言える。

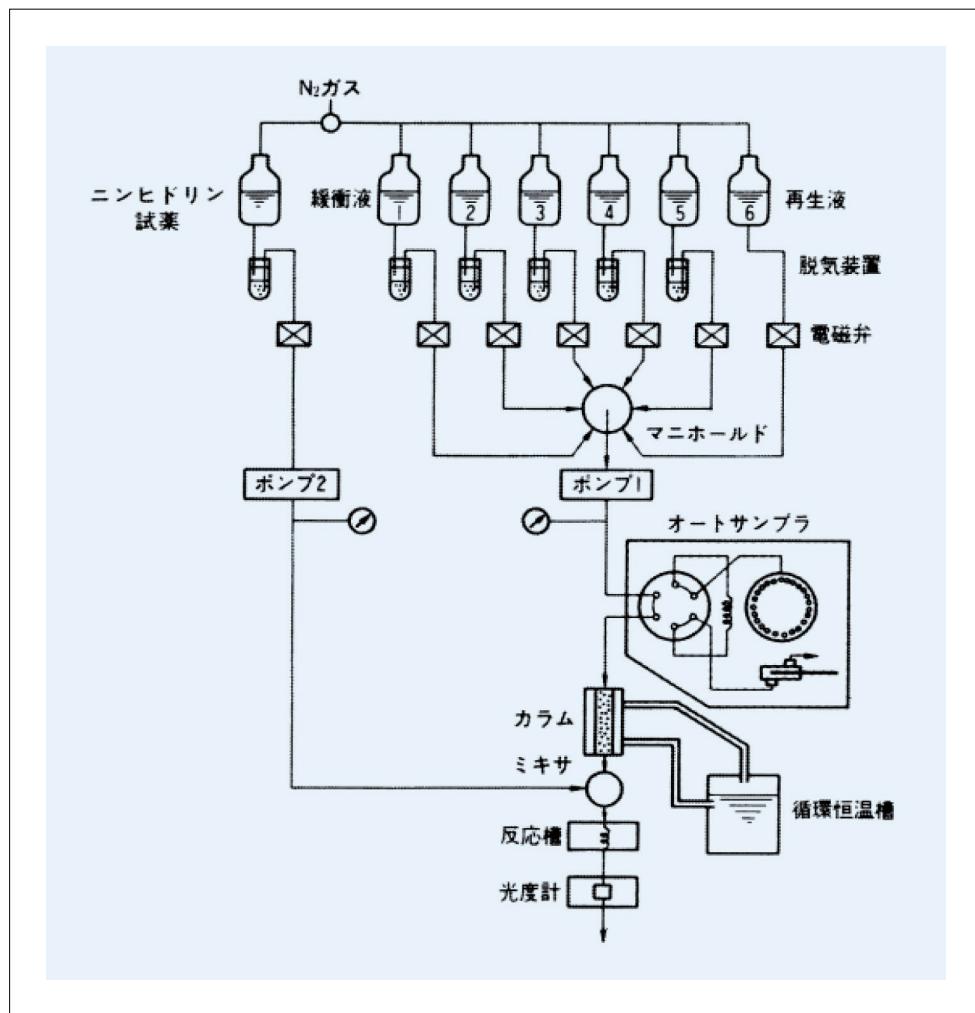


図5 835形の流路図

カラムはステンレス鋼製で短くなり、835形がHPLCであることを象徴している

835形の開発時期には、マイコン炊飯器に代表されるように、自動化できるものは何でも自動化するマイコン制御ブームが到来していた。オートサンプラーによる試料注入に合わせ、カラム温度制御も含めたステップワイズ溶離タイムプログラム、およびデータ処理装置のスタート信号を同期した。ポンプの圧力上昇など各モジュールのエラー異常検知や、カラム恒温槽などの温度暴走検知は安全設計に欠かせない機能となつた⁴⁾。実にユニークだったのは、銀行のキャッシュカードのような磁気媒体を採用したことである。一枚一枚の磁気媒体に標準法とか生体法とかの溶離タイムプログラムを記録した。ユーザーはこれから分析する方法用の磁気媒体を835形正面のカード読み取り口に差し込むだけで、任意のプログラムを走らせられたわけである。当時は画期的なことであったし、今でも簡単で人間が間違えにくい機能は継続的に求められていると考えられる⁷⁾。

835形の挑戦は他にもあった。カラムの一本化である。当時 Moore らから、酸性・中性アミノ酸分析用カラムと塩基性アミノ酸を専用に分析するカラムを時系列で切替えて使用していた。つまり塩基性アミノ酸だけ比較的短いカラムで分離できるため高速化の一工夫になっていた。835形は HPLC 技術の導入により別々だった分離方式を单一カラムで統一したわけである。このように常に最先端(state of the art)を目指す姿勢は、現在の高速アミノ酸分析計の開発にも継承されている⁸⁾。

4. おわりに

2019年9月、835形は JASIS 展示会に出品された。かつてユーザーだったベテランにも、正に歴史的な遺産として認識する若手にも、多くの方々に貴重な現物であった。前扉を開けて、懐かしそうに装置内部の流路系を見られた先生もいた(図6)。百聞は一見に如かず。現行の AminoSAAYA®も基本的な原理・構造は835形と共通である⁹⁾。835形の実機は後世の人々のために現在、日立ハイテク那珂地区の NA 棟(総合棟)1階ロビーで見学することができる。図2は JASIS 展示に先立ち開発メンバーとそこで記念撮影したものであった。



図6 835形の内部構造

JASIS 2019の展示会場で撮影された。835形は最初のマイコン搭載型アミノ酸分析計でもあった

(* 1) 本回想録は故鷹野博士の寄稿文に基づき編集した。

参考文献

- 1) 公益社団法人 日本分析科学会 液体クロマトグラフィー研究懇談会 “2020年液体クロマトグラフィー科学遺産認定” <https://www.lckon.org/event/event073.html>.
- 2) 清水克敏, 伊藤正人, LC と LC/MS の知恵, 2, 96-101 (2021).
- 3) 伊藤正人, LC と LC/MS の知恵, 2, 45-52 (2021).
- 4) 鷹野重威, 山崎義一, 嶋田三男, *S. I. NEWS*, Vol. 20, No. 4, 12-16 (1978).
- 5) 伊藤正人, 和光純薬時報, Vol. 86, No. 3, 15-17 (2018).
- 6) 伊藤正人, ぶんせき, 145-146 (2010).
- 7) 小澤真一, 宮野博, 伊藤正人, *S. I. NEWS*, Vol. 58, No. 1, 4968-4977 (2015).
- 8) 伊藤正人, 源法雅, 渡辺義市, 宝泉雄介, 成松郁子, 豊崎耕作, 山田宣昭, *S. I. NEWS*, Vol. 63, No. 2, 5580-5584 (2020).
- 9) 伊藤正人, 成松郁子, 裴敏伶, 森崎敦己, 鈴木裕志, 福田真人, 八木隆, 大月繁夫, 関一也, 豊崎耕作, *S. I. NEWS*, Vol. 61, No. 1, 5360-5364 (2018).

1. “AminoSAAYA®” は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ある。

著者紹介

*¹ 伊藤正人

(株) 日立ハイテクサイエンス FS 第二設計部

*² 成松郁子, 清水克敏

(株) 日立ハイテクサイエンス サイエンスソリューションラボ東京

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

日立ハイテクが実現する新たなイノベーション ～リチウムイオン電池の課題解決

山岡 武博^{*1}, 関 雄太^{*2}

1. はじめに

日立ハイテクおよび日立ハイテクサイエンスでは、リチウムイオン電池(LIB)の研究・開発を支援する電子顕微鏡(SEM)・原子間力顕微鏡(AFM)や品質管理を担うX線異物解析装置をはじめ各種分析装置を開発・製造・販売している。ここでは、SEM, AFM および X 線異物解析装置における電解液タイプの LIB への適用事例を紹介し、最後に全固体 LIB への取り組みについて述べる。

2. SEM, AFM, イオンミリング装置による雰囲気遮断LIB解析

LIBにおけるSEM評価は多岐にわたるが、多くは最表面や断面における微構造や組成、電位状態の評価が中心であり、低加速・高分解能型の電界放出型SEM(FE-SEM)が用いられる。透過電子顕微鏡(TEM)の電子エネルギー損失分光法(EELS)を用いると、活物質表面の化学結合状態に関する情報も得られる。LIBの内部抵抗増大の課題に関しては、AFMの1種である走査型拡がり抵抗顕微鏡(SSRM)により、各材料の混練状態での抵抗分布評価、充放電サイクル前後での抵抗分布変化などの評価が行われてきた。

図1は、当社が開発したSEM, AFM, イオンミリング装置を雰囲気遮断下で連結したシステムの装置概要と模式図である。このシステムでは、各装置に付属するトランスファーべッセルにて雰囲気遮断ホルダのキャップを開け、加工や測定が終わるとキャップを閉めて次の装置に導き一連の作業を実施可能である。当社ではSEMとAFMによる相関顕微鏡法をSÆMic.(セイミック)¹⁾と称しているが、図1のシステムを以後、雰囲気遮断SÆMic.(AP-SÆMic.)システムと略記する。このAP-SÆMic.システムは、同一箇所における構造・組成・元素分布・3D形状・抵抗分布・電位分布などの相関分析を可能とする。

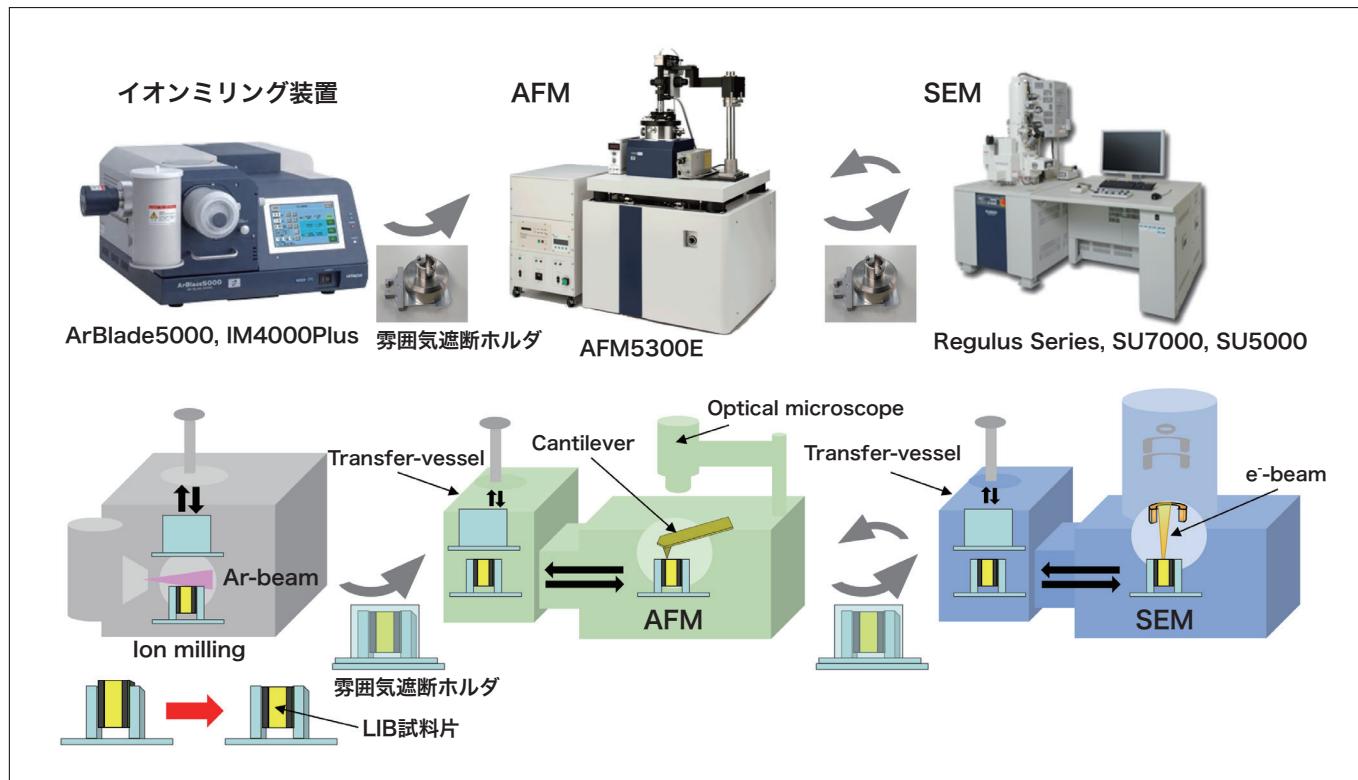


図1 雰囲気遮断イオンミリング-SEM-AFMシステム

図2は、充電後のLIB負極の同一断面における大気暴露前後のSEM観察結果である。図2(a)は雰囲気遮断下でイオンミリング断面加工およびSEM観察された結果である²⁾。負極活性物質であるグラファイト粒子内の構造が明瞭に観察されている。図2(b)は15分間大気に晒した後の同一箇所のSEM観察結果であり、表面の状態が激変している。Liイオンを含有した反応性の高い材料の表面が水分や酸素などによる反応生成物に覆われ変質しているためである。この事例のようにLIBの微構造の解析では、雰囲気遮断下での断面加工および観察が必要不可欠となる。

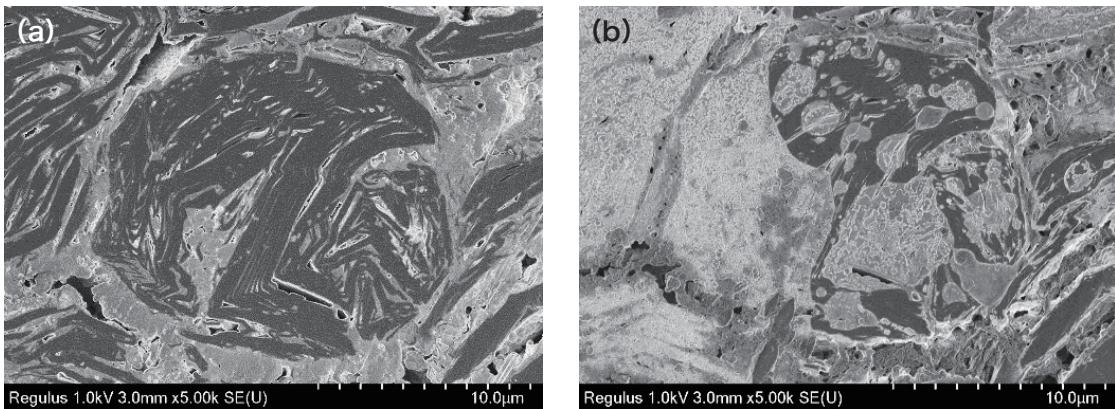


図2 LIB負極(充電済)断面のSEM観察結果 (a)雰囲気遮断下, (b)大気暴露後

LIBの高性能化、長寿命化には充放電サイクル試験による劣化要因の分析等が欠かせない。図3はSi混合グラファイト負極の充放電サイクル前後のAP-S&EMic.による解析結果である³⁾。サイクル試験前(a)および、常温サイクル後(b)、高温サイクル後(c)のSEM-EDXによる構造、元素分布情報と同一箇所のSSRMによる電気抵抗分布情報の相関分析を行っている。充放電サイクル前のSSRM像は、グラファイト系活性物質の境界付近のほとんどが低抵抗であるのに対し、常温サイクル後および高温サイクル後SSRM像では、活性物質の境界が高抵抗化している。画像中に示した線分領域の電気抵抗プロファイルをSSRM像の下に各々示している。サイクル前は、グラファイト系活性物質の境界で電気抵抗が1桁近く低下しているが、常温サイクル後では、グラファイト系活性物質境界付近で電気抵抗が2～3桁大きくなっている。さらに高温サイクル後では、グラファイト系活性物質間の高抵抗領域が面内で拡がっている様子もわかる。サイクル試験後にグラファイト系活性物質と、特にSi系活性物質の境界に濃化しているフッ素(F)の存在から、この領域はSEI (Solid Electrolyte Interface)と考えられ、電気抵抗が大きくなっている。集電極であるCu箔は最も低抵抗に計測されている。

図3(b)の(A)に示す常温サイクル後のグラファイト系活性物質は、SEM-EDXの元素マッピング結果からも、他の活性物質と変わらないが、電気抵抗は他の活性物質より1桁大きいことがわかり、内部抵抗を増加させる要因の1つと考えられる。図3(c)の(B)に示す高温サイクル後のSi系活性物質の領域では、その輪郭に沿ってグラファイト系活性物質よりも更に濃化したFの分布が明瞭に確認できる。またSi系活性物質の領域全体で電気抵抗が大きく観察されている。なお、図3には示していないが、高温サイクル後のEDXによる元素分析では、特にSi系活性物質の境界および内部にP(リン)の分布が確認された。このPは元々負極の電極材料には含まれず、電解質由来のものであり、充放電サイクルによって電解液とSiが反応し浸食されたと考えられる。ここで示したように、AP-S&EMic.による同一箇所のSEM-EDXとSSRMの解析からは多くの知見が得られる。

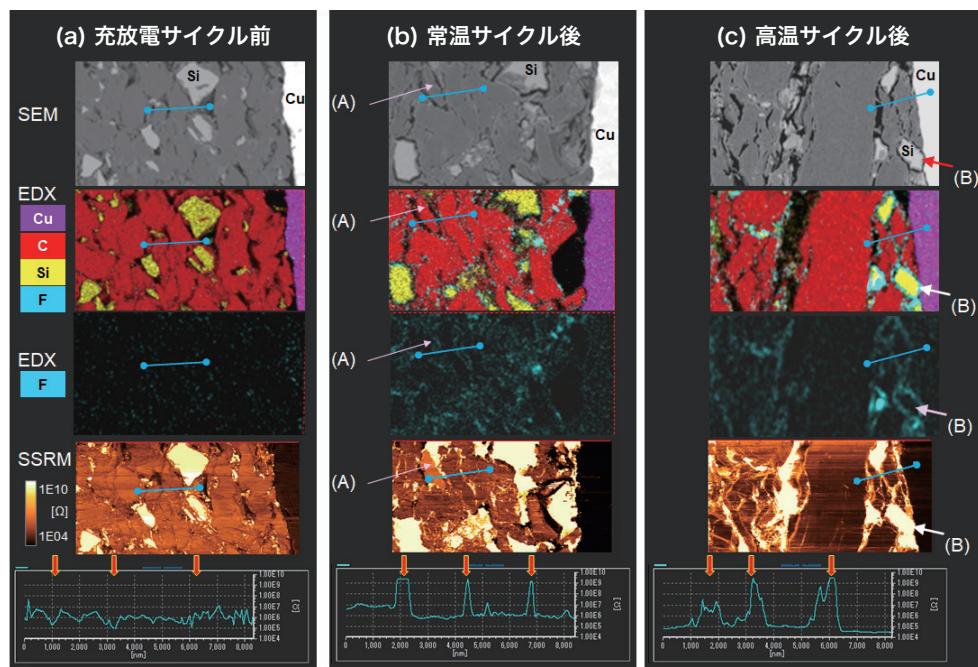


図3 充放電サイクル前後のグラファイト系活物質領域のSSRM信号プロファイル(矢印はグラファイト系活物質の境界における電気抵抗)
(出所:日立ハイテク アプリケーションデータシートHTD-AFM-035より改変引用)

3. 分級前処理の高効率化による正極材中の微小金属異物検査

図4は透過X線イメージングと蛍光X線分析を組み合わせたX線異物解析装置EA8000Aの検出原理と装置外観である。この装置は、 250×200 mmの広い領域から $20 \mu\text{m}$ 以上の大きさの金属異物を迅速に検出し、組成分析まで連続して迅速に行うことができ、LIBの品質管理には必要不可欠のツールとなっている。金属異物を検出する透過X線イメージングシステムは、試料に対して上下にそれぞれイメージングセンサとX線管球を配置する。透過X線イメージングシステムにより検出された異物粒子の位置座標は、蛍光X線分析システムへ転送され、その座標に対する蛍光X線によるマッピング分析を行い元素の特定を行う。蛍光X線分析システムでは、X線管球から発生した一次X線をポリキャビラリで集光させ、微小領域に高密度なX線を照射し、試料の内部に埋没した $20 \mu\text{m}$ 程度の金属異物粒子を短時間で元素同定が可能である。

LIBの原材料に混入した金属異物は、後工程で取り除くことができず、不良を引き起こす原因の1つとなっており、原材料の段階に金属異物検査を行うことが非常に重要であるが、原材料の形態では、X線による分析に支障があるため、磁選除去や振動式ふるい分けなどの前処理が必要になる。しかしながら、磁選除去法では、非磁性異物を取りこぼしてしまう課題があり、振動式ふるい分け法では、大量の原材料処理に多大な時間を要し非効率となる課題があった。

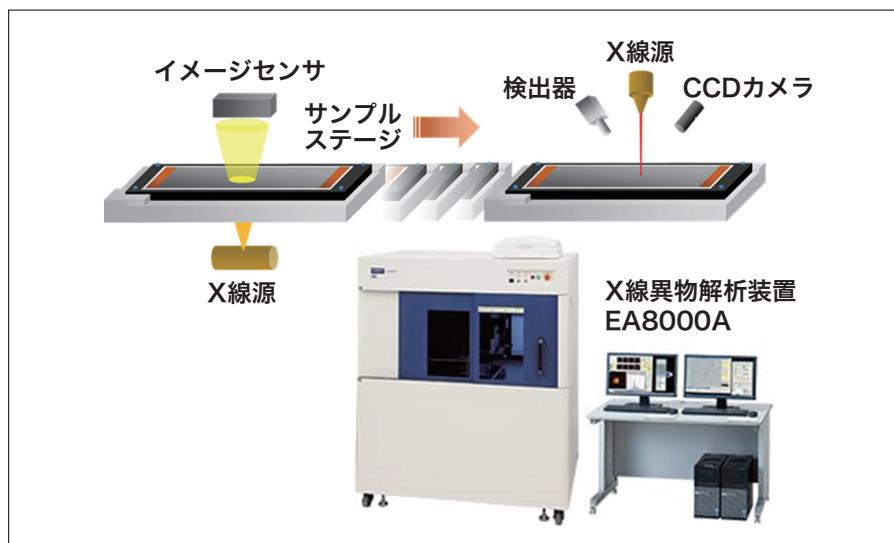


図4 X線異物解析装置EA8000Aの概要

そこで、非磁性異物および大量の正極活物質原材料から金属異物の抽出が可能な旋回気流式ふるい分け方式(スピンドルアシープ方式、株式会社セイシン企業製)による分級前処理と EA8000A による高速異物検査を組み合わせることで、正極活物質原材料中の金属異物検査の高スループット化を実現した。図5にそのプロセスの概要を示す。分級処理後のふるい残留物は EA8000A 専用の粘着フィルムによって回収するのみであり、煩雑なサンプリング作業も不要である。本手法は、従来有効な検査手法が確立されていなかった正極活物質中の金属異物検査に対して極めて高効率な金属異物検査を実現し、原材料の出荷検査および受入検査に有効である。

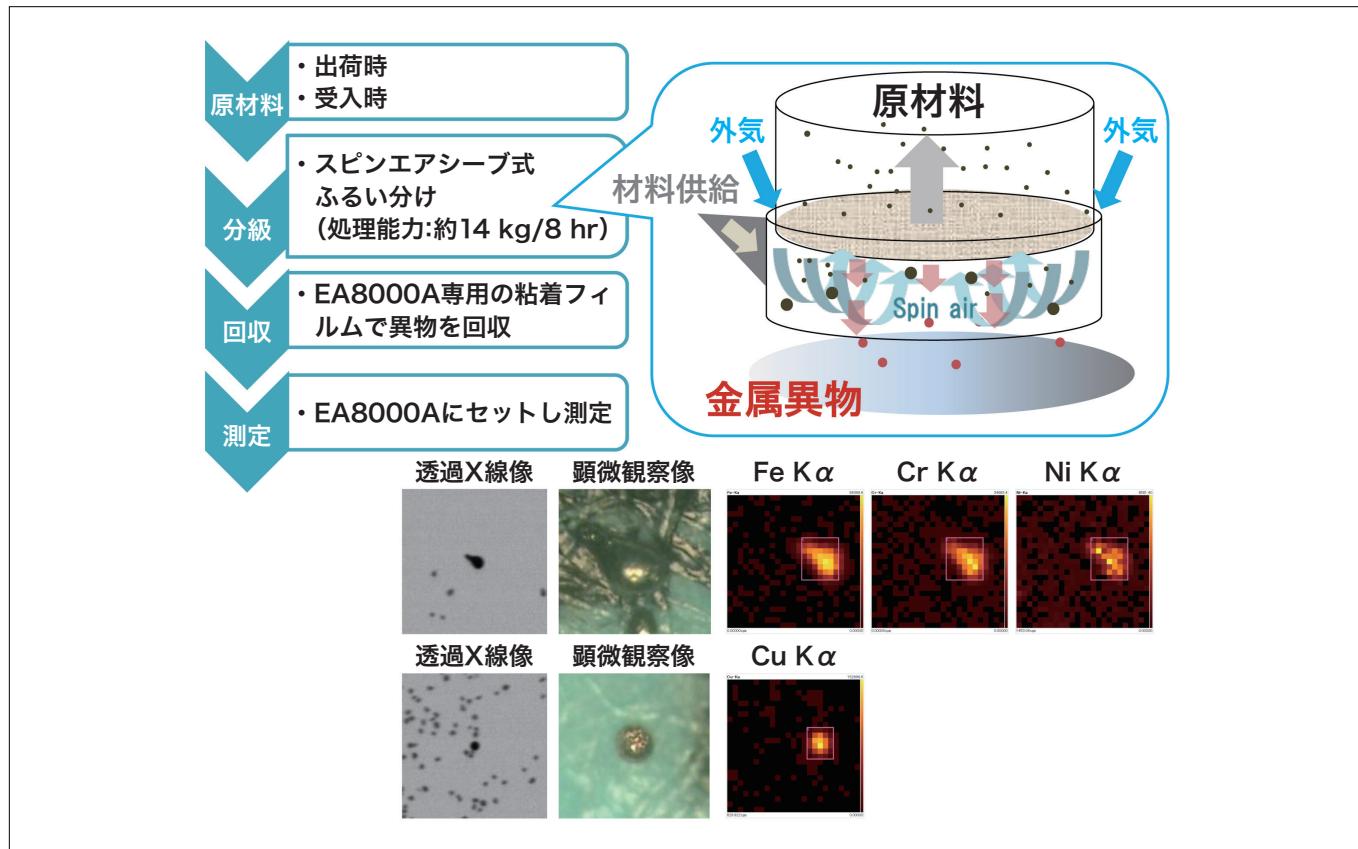


図5 分級前処理高速化による微小金属異物の迅速検査の概要およびスピンドルアシープ方式による微小金属異物の迅速検査の概要

4. 硫化物系全固体LIBのAP-SÄMic.解析と今後の展望

近年、有機系の液体電解質を無機固体電解質に置き換えた全固体 LIB が産業界から大きく期待されている。全固体 LIB では、固体 - 固体の接触界面や界面反応層がイオン/電子伝導の障壁となって内部抵抗が増大するため、界面制御技術の確立による界面抵抗低減や、それらの解析技術開発が急務となっている。

図6 は、固体電解質(SE)として LPS($75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$)を用いた初期充電後の全固体 LIB 試料断面の正極複合層に対して、同一箇所の AP-SÄMic. による微構造と表面電位、電気抵抗分布の相関分析を行った事例である⁴⁾。それらの詳細な相関関係については文献5)を参照されたい。SSRM 像では、抵抗の大きな SE の海に、抵抗の異なる NMC 粒子が連なって存在し電子伝導を担っている。ただし、矢印で示した NMC 粒子は他の NMC 粒子よりも抵抗が大きく、内部抵抗の増大につながり、電池性能が低下する要因の1つと考えられる。充電前後の試料で AP-SÄMic. 解析を実施すれば、充電反応に伴う電気抵抗や表面電位の変化も相関的に調べることが可能である⁵⁾。

我々は、今回紹介した以外にも TEM を用いて硫化物系全固体 LIB の大気ガスによる劣化反応や熱処理などによる固体電解質の結晶状態の変化をその場観察する研究でとらえることにも挑戦している⁶⁾。また、LIB 中異物の解析装置として X 線異物解析装置を紹介したが、他にも、高速に高精度3D 形状計測が可能な CSI(白色干渉顕微鏡)と SEM-EDX による同一箇所解析は、LIB 中の異物の組成、成分ごとのサイズ管理にも有望である。当社では、今後もさまざまな観察・分析装置を組み合わせて LIB 解析のトータルソリューションの提供を目指していく所存である。

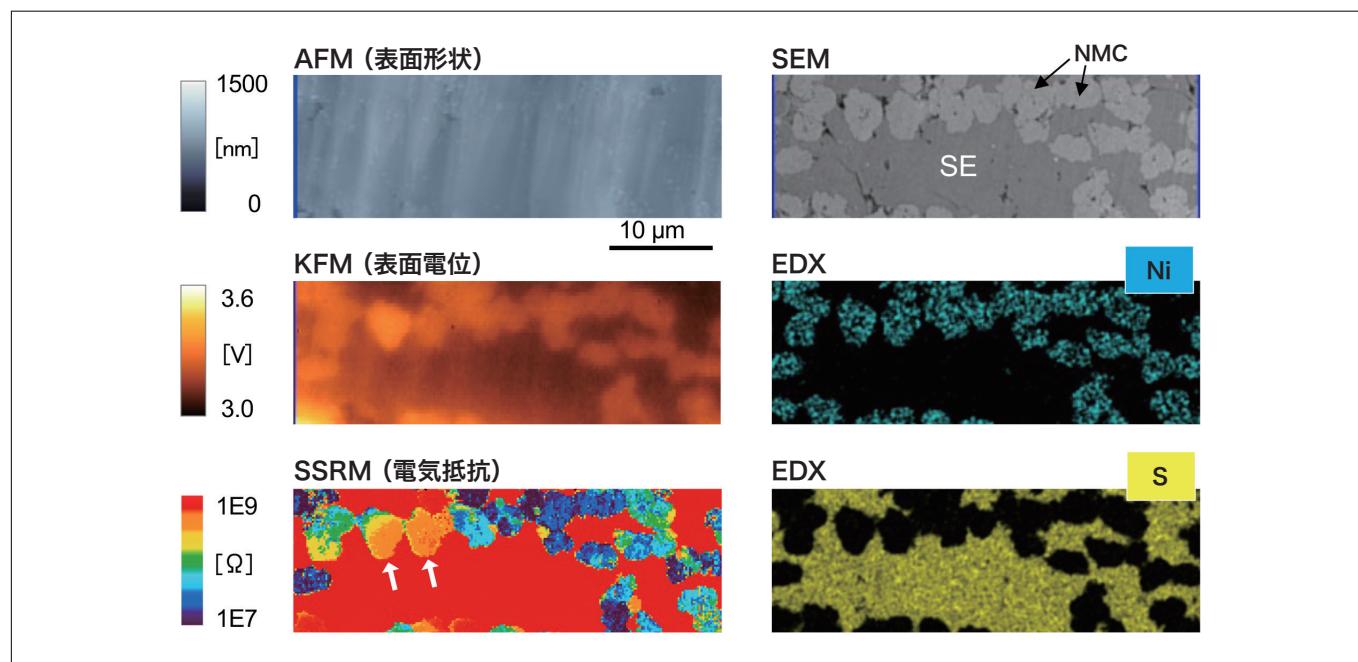


図6 硫化物系全固体型LIBの正極複合層のAP-SAEMic.解析事例
(出所:日立ハイテク アプリケーションデータシートHTD-AFM-041より改変引用)

謝辞

正極活物質のスピネルアシープ式分級処理に関して多大なご協力をいただきました株式会社セイシン企業様に感謝いたします。また、全固体電池試料提供ならびAP-SAEMic.実験に関して有意義な議論をいただきました大阪府立大学 乙山美紗恵 博士(現:産総研), 作田敦准教授, 林晃敏教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) <https://www.hitachi-hightech.com/jp/science/products/microscopes/afm/saemic/>
(日立ハイテクのHP情報)
- 2) 日立ハイテク会員制サイトS.I.navi, アプリケーションデータシート HTD-SEM-124
- 3) 日立ハイテク会員制サイトS.I.navi, アプリケーションデータシート HTD-AFM-035
- 4) 日立ハイテク会員制サイトS.I.navi, アプリケーションデータシート HTD-AFM-041
- 5) M. Otoyama *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, (2021) published online. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10148>
- 6) 五十嵐啓介ら, 第61回電池討論会予稿集, 1F12 (2020).

出典

月刊誌「工業材料」2021年4月号掲載

著者紹介

- *¹ 山岡 武博
(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 関 雄太
(株)日立ハイテクサイエンス アプリケーション開発センタ

◎ 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 September 2021 VOL. 64 No. 2

発行日 2021年9月30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 五十嵐真人

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/