

Title	国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学技術サービス部業務報告集：平成22年度
Author(s)	
Citation	
Issue Date	2011-08
Type	Presentation
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/9874
Rights	
Description	

ナノマテリアルテクノロジーセンター

透過電子顕微鏡関連設備の現状と業務について

東嶺孝一

ナノマテリアルテクノロジーセンター

概要

北陸先端科学技術大学院大学では、透過電子顕微鏡（TEM）はこれからの材料の研究開発において、無くしてはならない基盤的教育研究設備として位置づけられ、ナノマテリアルテクノロジーセンターで集中管理されている。近年、TEM が更新されるとともに、TEM 観察用試料を作製するための設備もより充実されており、以前の報告書^[1]で報告した設備と異なっているため、はじめに、TEM 関連設備の現状を紹介する。技術サービス部では、主に企業等の試料について有償で依頼観察を行う「技術サービス制度」を実施したり、文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業である「京都・先端ナノテク総合支援ネットワーク」において他機関による装置利用・依頼観察の支援をしたりしているため、現状の設備を紹介することは学内だけでなく、学外の方で TEM 観察依頼を検討されている方にも参考にして頂けると思う。次に、この一年間に行った業務の中から、公開講座を取り上げる。TEM に関する公開講座として私が担当させて頂いたのは、「公開テクニカル講座」として実施された第 1 回目を含めると、今回で第 3 回目となった。これらは参加人数を比較的少数に抑えて、そのかわり講義に実習を併せて行う講習会であり、TEM 用試料作製装置や TEM の操作を実際に体験して頂き、これから TEM について学びたい、あるいは、TEM で自分の試料の観察を依頼したいという要望をお持ちの方にとって導入的な役割を果たしている。最後に、集束イオンビーム（FIB）法による断面 TEM 観察用試料の作製における失敗例を報告する。最近 W（タングステン）デポジションとマイクロプローブシステムの両機能を有する FIB 装置を用いて、断面 TEM 観察用試料を作製することが主流となってきた。しかしその操作を誤ると、作製した断面試料に微細な W のリデポジションが生ずることが分かった。今回このような失敗を経験したので報告して記録し、今後、TEM 観察用試料を作製したり、それを観察したりする際に参考にしていきたいと思う。

1 透過電子顕微鏡（TEM）関連設備の現状

透過電子顕微鏡は、波長が約 0.002～0.004nm の電子線を用いて、材料の微細な構造の観察や分析を行うために用いられる。北陸先端大では、4 台の TEM（内 1 台は STEM：走査透過電子顕微鏡）を有し、主に触媒材料や溶液プロセスに使用することを目的としたナノメートルサイズの微粒子や、太陽電池、メモリー等として用いられる半導体の多層膜積層構造もつ試料、その他に、カーボンナノチューブや有機 EL デバイス等、さまざまな試料の観察・分析に利用されている。

また、ナノ微粒子やカーボンナノチューブ等、元々の大きさがナノメートルサイズである特殊な試料を除くと、試料を切り出したり研磨したりして、TEM 観察が可能になる薄さ（一般的に 0.1 μm 以下であるが、高分解能観察のためにはより薄くする必要がある）まで試料を薄片化することが必要である。ディンプルグラインダーやイオンポリッシング装置、FIB 装置は主にこのために利用される装置であり、これら TEM 観察用試料を作製するための各機器についてもこの章で紹介する。

1.1 H-7650, H-7100

加速電圧が 100 kV クラスの TEM であり、電子銃には W フィラメントが用いられている。主に有機高分

子材料、有機-無機複合材料、ナノ微粒子等の大きさや形状の観察に用いられる。いずれも CCD カメラシステムを搭載しているため、高いコントラストで観察でき、すぐに電子データとして観察像を得ることができる。また、H-7650 はエネルギー分散型 X 線分光装置 (EDS) を装備しており、EDS マッピング等の元素分析を行うことができる。さらに、電子線トモグラフィーによって、試料の立体構造解析を行うことが可能である。図 1 に多層カーボンナノチューブの TEM 像を示す。チューブの中は比較的薄いコントラストで現れる。その両側にはチューブが何層にも重なっている様子が確認でき、それぞれの層の間隔がおよそ 0.34 nm であった。またこのカーボンナノチューブには白金ナノ微粒子が担持されており、粒径が 1~3 nm の黒いコントラストで現れている。図 2 に装置の概観を示す。

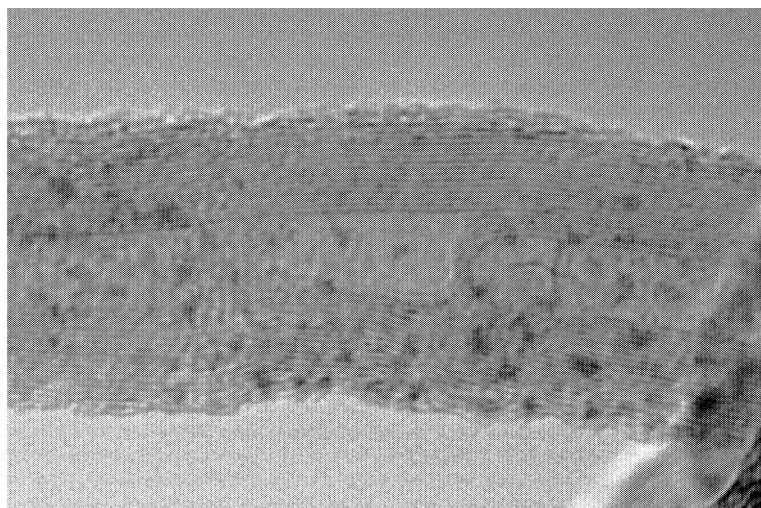


図 2. H-7650 の概観

図 1. H-7650 で撮影した多層カーボンナノチューブ。白金ナノ微粒子を担持している。

1.2 H-9000NAR

最大加速電圧が 300 kV の TEM であり、電子銃には LaB₆ が採用されている。球面収差係数が 0.7 mm の対物レンズを有し、0.18 nm の点分解能が得られるため、主に半導体デバイスやナノ微粒子等の結晶性試料の高分解能観察に用いられている。装置にはエネルギー分散型 X 線分光装置が装備され、局所領域における元素分析を行なうことができる。また、ボトムマウント型 CCD カメラシステム (2k×2k ピクセル) を装備し、パソコンのモニター画面上で高いコントラストで高分解能像を観察し、簡単に電子ファイルとして像を保存することができる。図 3 に H-9000NAR で撮影された半導体積層膜構造 (GaAs/AlAs/GaAs) の高分解能像を示す。GaAs, AlAs はともに閃亜鉛鉱型の結晶構造 (図 4) であり、Ga 原子と As 原子または Al 原子と As 原子のダンベル 1 対が TEM 像のひとつの黒点に相当する。図 5 に装置概観を示す。

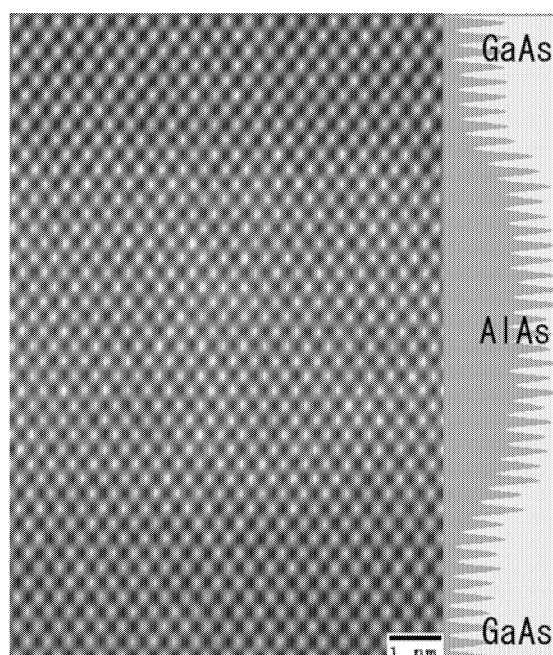


図 3. GaAs/AlAs/GaAs の高分解能像とその平均プロファイル

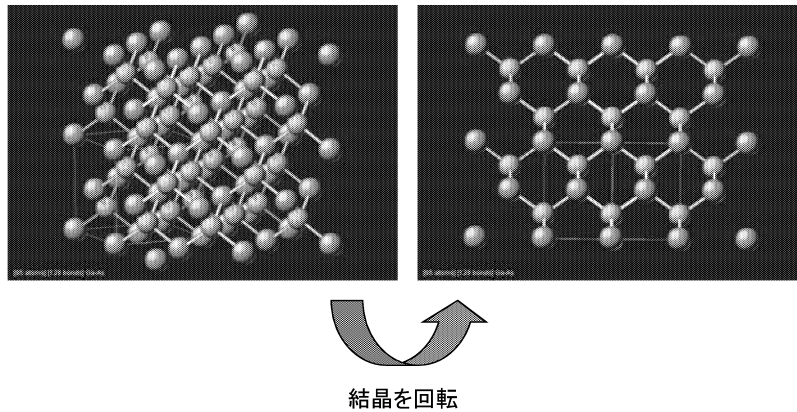


図4. 閃亜鉛鉱型の結晶構造モデル

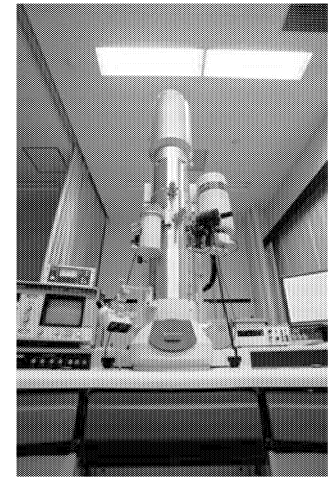


図5. H-9000NAR の概観

1.3 JEM-ARM200F

最大加速電圧が 200 kV で、電子銃がショットキー型電界放出銃の走査透過電子顕微鏡 (STEM) である。CEOS 社の照射系収差補正器を搭載し、また、機械的・電氣的安定度が極限まで高められていることに加え、浮遊磁場対策のアクティブ磁場キャンセラーや室温制御のための輻射冷却パネルが施された環境ブース内に設置されており、STEM(HAADF)分解能 0.08 nm が実現されている。収差補正された電子プローブは、通常の透過電子顕微鏡に比べて、1桁以上高い電流密度を得ることが可能で、この鋭く細い、大電流密度の電子プローブを用いることで原子レベルの分析が可能になり、エネルギー分散型X線分析装置によって極微小領域の元素分析を行うことができる。図6、7にそれぞれ JEM-ARM200F で撮影された金ナノ微粒子の HAADF-STEM 像と装置の概観を示す。HAADF (高角度散乱環状暗視野) 像では白い輝点の位置が原子カラムの存在する位置に相当する。撮影された金ナノ微粒子は2つの(110)を向いた領域と、その間に(111)を向いた領域とがあり、それぞれの結晶粒界では(220)に相当する 0.14 nm の格子が観察できる。それぞれの結晶粒はその(220)を共有する方位関係になっており、上下2つの(110)領域のなす角は 60°になっている。

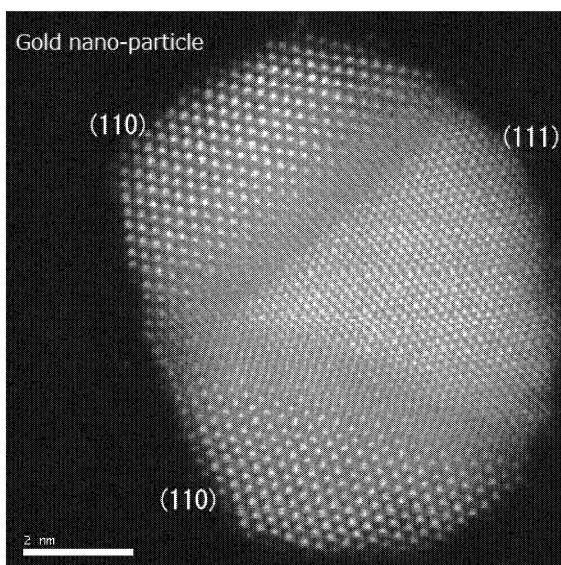


図6. 金ナノ微粒子の HAADF-STEM 像

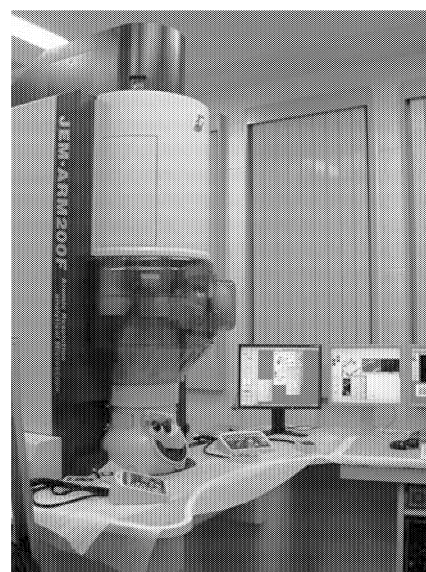


図7. JEM-ARM200F の概観

なお、本装置は環状暗視野検出器の取込角を切り替えることで、LAADF（低角度散乱環状暗視野）像を得ることができる他、BF（明視野）検出器にビームストッパーを併用することで、ABF（環状明視野）像を取得することも可能となっている。いずれの観察時においても、通常の高分解能 TEM に必要な軸調整や、試料である結晶の晶帯軸の方位調整、および、収差補正器の調整等を行うことにより、高い分解能での観察が可能になる。

1.4 TEM 観察用試料作製機器

TEM 観察用の試料を作製するために、現在主に使用されているものについて箇条書きで特徴を述べる。

- (1) **SBT810 ワイヤソー**：SiC 研磨液を用いて、ワイヤブレードを低速回転させることにより、試料切片を切り出す。サファイヤ等の硬い試料には不向きであるが、歪みの少ない試料切片を切り出すことができる。
- (2) **Gatan656 ディンプルグラインダー**：球形の小さなくぼみの形（ディンプル）に試料を研磨する。試料の周囲は厚く残しながら中央を薄く削れるので、試料切片の強度を保ちながら観察領域を薄くすることができる。
- (3) **Gatan691 精密イオンポリシング装置**：回転する試料を Ar ガス流中でイオン研磨する。試料片に対するイオンビームの入射角を 5~10° と浅くして研磨することができ、比較的広範囲の観察が可能。通常使用する Ar イオンの加速電圧は 2kV~5kV である。
- (4) **SMI3050 集束イオンビーム(FIB)装置**：Ga 液体金属イオン源から 30kV で加速された Ga イオンを試料に照射して薄片化する。W デポジションとマイクロプロービングの機能を有しており、二次電子像を観察しながら基板上的の目的の箇所からサンプリングし、チャンバー内で TEM 用グリッドにピックアップすることができる。また、加速電圧を 5kV や 2kV に下げること、高速イオンビームにより生じる試料のダメージ層を低減することができる。（図 8）
- (5) **日本フィジテック IV5 ジェントルミリング装置**：試料を回転、または、振動させて、非常に低い電圧で加速された Ar イオンにより試料を最終仕上げ研磨する。通常使用している加速電圧は、1kV および 200V である。主に（4）で作製した試料に対する仕上げ研磨で使用する。（図 9）
- (6) **ライカ EM UC7-FC7 ウルトラマイクロトーム**：本学では主に高分子材料の TEM 観察用試料を作製するために用いられる。FC7 は凍結切片作製システムであり、液体窒素を使用して、試料やナイフを低温に保ちながら切片を作製することができる。

この他に、FB-2000 集束イオンビーム装置、ライヘルト日製 FC-S ウルトラマイクロトーム、Allied マルチプレップ精密研磨器、Maruto MC-201 マイクロカッター、ML-150L 平面研磨器、ML-150P 平面ポリシング器等の周辺機器があり、目的や用途に応じて利用される。

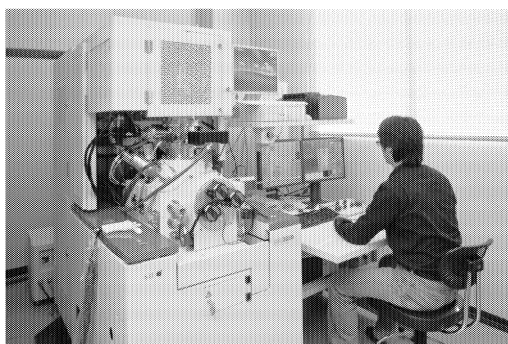


図 8. SMI3050 の概観

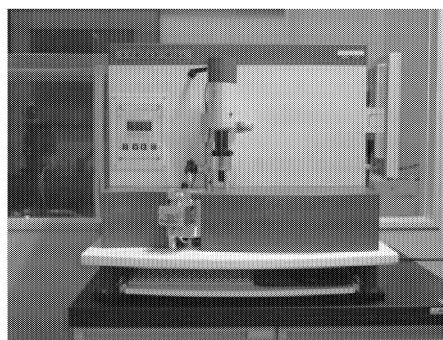


図 9. Gentle Mill IV5 の概観

2 京都・先端ナノテク総合支援ネットワーク公開講座

京都・先端ナノテク総合支援ネットワークは、大学等の研究機関が有する先端的な研究設備・機器について広範な分野における幅広い利用を促進し、イノベーションにつながる成果を創出するために、平成19年度から文部科学省が新たに開始した事業である「先端研究施設共用イノベーション創出事業」のうち、ナノテクノロジーに関連する事業を実施している全国13拠点（26機関）の1拠点である。北陸先端大は、京都大学、奈良先端科学技術大学院大学と連携し、学内・学外の研究者に対して装置利用や依頼観察の支援を行ってきた。図10に北陸先端大における平成23年6月末現在の装置毎の支援実績（件数）を示す。

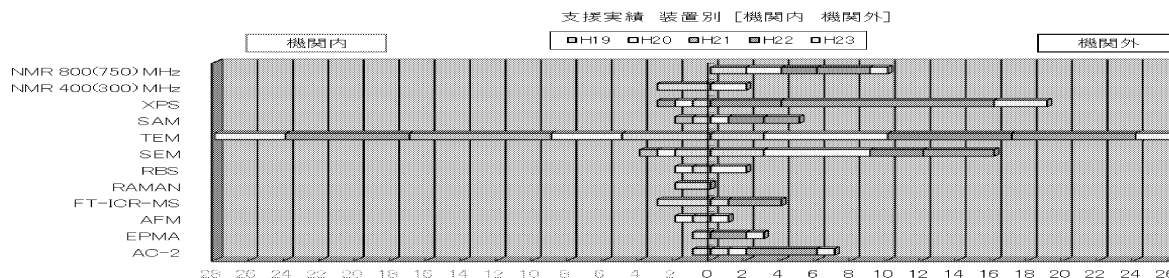


図10. 北陸先端大におけるナノテク総合支援実績（ナノテク総合支援事務局より提供）

TEMの利用件数は多く、まだ利用したことのない方にとっても関心が高いと考えられるので、平成19年に続いて平成23年1月20, 21日に「材料解析のための透過電子顕微鏡の基礎と実習」と題した公開講座が開催されることとなり、私は主に実習の準備を担当した。各コースの参加者数、実習内容等は表1のとおりである。特に中級コースにおいて、今回初めて、参加企業から試料を提供して頂いて、それらを題材として実習を行うことにした。このため正月明けに各企業の参加者より試料を送付して頂き、ウルトラマイクロトームによるTEM観察用試料の作製や、観察、結晶構造データの収集等が主な準備作業であった。

表1 京都・先端ナノテク総合支援ネットワーク公開講座

コース	初級	中級（以前に初級コースを受講している事）
日時	平成23年1月20日 10時～17時	平成23年1月21日 10時～17時
参加者	企業4名、他大学1名、学生1名	企業2名、学生1名
講義	入門編1時間（大塚信雄教授）	応用編1時間（大塚信雄教授）
実習	<ul style="list-style-type: none"> 設備見学 2班に分かれて、それぞれA→B, B→Aの順に観察 A:金属ナノ粒子、カーボンナノチューブ、菌体の観察（H-7650） B:半導体、カーボンナノチューブ、セラミックスの観察（H-9000NAR） 各装置のデモンストレーション: JEM-ARM200F、ウルトラマイクロトーム、FIB、ワイヤーソー、ディンプルグラインダー、PIPS 	<ul style="list-style-type: none"> 各企業からの持ち込み試料（鈹石・中空糸膜）について、TEM試料作製・観察・解析

次に、公開講座終了時のアンケートや直接メールで頂いたご意見・ご感想を紹介する。

・TEM について無知だったので、大変ためになりました。今後、薬品の分散不良などがあつた場合、利用したいと思います。

・この分野に関する知識はまったく無かったのですが、非常に分かりやすく、面白く感じました。

・今まで漠然と「敷居が高い」と感じていた TEM 観察で、何ができるのかということが、ある程度イメージできるようになったと感じております。

試料を提供頂いた受講者との約束で、講座以外でデータを使用しないことになっており、得られた TEM 像をここに紹介することはできないが、有用なデータが得られたというお話は頂いた。過去の公開講座に参加頂いた方から技術サービス制度を利用した依頼観察の申し込みがあつた経緯もあり、この公開講座を受講して頂くことが TEM による研究の入り口となって新たな知見が得られることも期待できると思っている。

最後に受講者が実習に取り組む様子を写真で紹介する（図 1 1、1 2）。



図 1 1. TEM を操作して観察している受講者

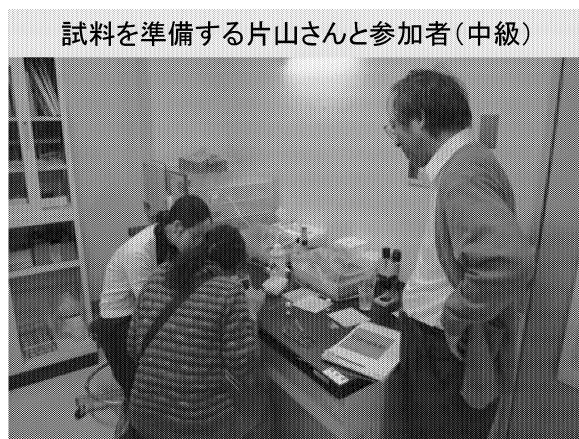


図 1 2. 試料を準備する受講者と指導する大塚教授

3 集束イオンビーム（FIB）法による断面 TEM 観察用試料の作製における失敗例

FIB 法は 30kV で加速された Ga イオンを用いて試料を研磨する方法であり、W デポジションとマイクロプローブシステムの機能を併用することによって、例えば半導体デバイス基板表面を観察しながら、目的の箇所から TEM 用断面試料をグリッド上にピックアップして、TEM 観察可能な薄さまで試料を薄くすることができる。図 1 3 に試料作製の手順の概略を示す。目的箇所の表面に、予め W デポジションをすることで、Ga

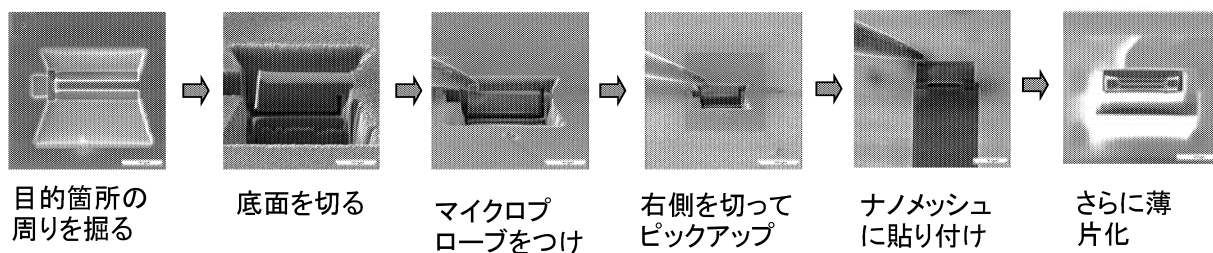


図 1 3. FIB 法による TEM 用断面試料の作製例。W デポジションは目的箇所の表面を保護するための他に、マイクロプローブと試料、試料とグリッドをそれぞれ固定するために使用される。

イオンによる試料表面の損傷を防ぐことができる。実際には、FIB 加工を始める前に、試料基板表面にカーボン・Pt-Pd コーティングをすることによって、導電性を良くすることができるとともに、W デポジション前の試料表面の損傷を防ぐことができる。今回この方法で、2種の TEM 観察用試料を作製した。試料をそれぞれ A, B と表記すると、

A : 標準的な合金試料

B : A に特定の元素が添加された合金試料である。

3.1 H-9000NAR による電子回折像

それぞれの試料から得られた電子回折像は、試料 A, B いずれの場合についても、主成分である金属の結晶構造である六方最密構造で指数付けできることが分かった。デバイシェラー環の様子から、主に比較的大きな結晶粒から構成されていることが示唆される。図 1 4 に試料 B から得られた電子回折像を示す。ここでは、試料 A の電子回折像と比較して、“2.15A”と表記された回折が現れている点において、明らかに異なっていることが分かった。この回折線は 0.215 nm

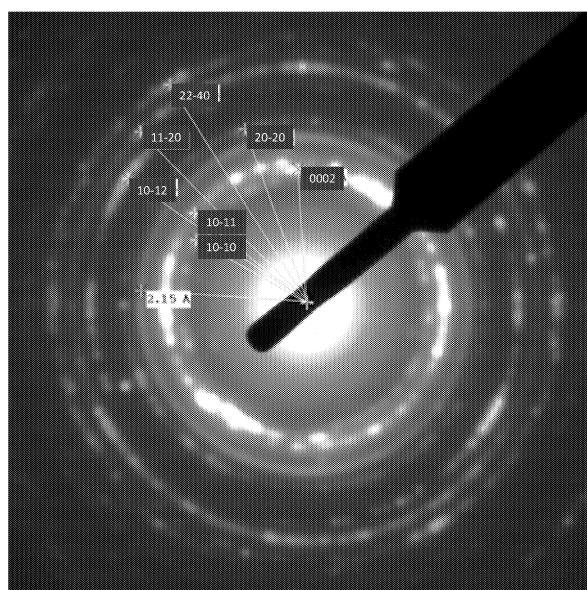


図 1 4. 試料 B の電子回折像

の結晶面間隔が存在することを意味しているが、上述の六方最密構造には無く、また、他の回折像とは様子が異なり、ほぼ連続的なリング状になって現れている。このことから、六方最密構造である母相のほかに、比較的微小な結晶である異相の領域が多数存在しているものと考えられる。TEM 像からも 1nm 以下のサイズで、粒状のやや黒いコントラストの領域が多数観察されたので、標準的な試料 A に特定の元素を添加した影響が観察結果に現れたに違いないと考えた。しかし、その元素を含む各種の結晶構造をデータベースから調べたが、0.215nm に相当する面間隔を有する結晶構造は見つからなかった。

3.2 JEM-ARM200F による高分解能像

試料 B の構造をさらに詳細に観察するため、JEM-ARM200F を使用した。図 1 5 に BF-STEM 像を示す。H-9000NAR での観察と同様に、粒状の黒いコントラストの領域が観察され、特に晶帯軸を向いていた 1nm サイズの粒子では原子カラムが明瞭に確認できた。図中に記したように、この結晶は 0.22 nm の面間隔を有することが分かった。さらに、この領域について EDS 測定を行ったところ、W のピークが比較的強く現れていることが分かった。ここで、W の結晶構造は体心立方構造であり、格子定数は $a = 0.3165\text{nm}$ である。最初の回折指数 110 に相当する面間隔は 0.22 nm であるから、図 1 5 の微結晶が W の 001 軸を向いたものであると考えれば、一連の観察結果はつじつまが合う。

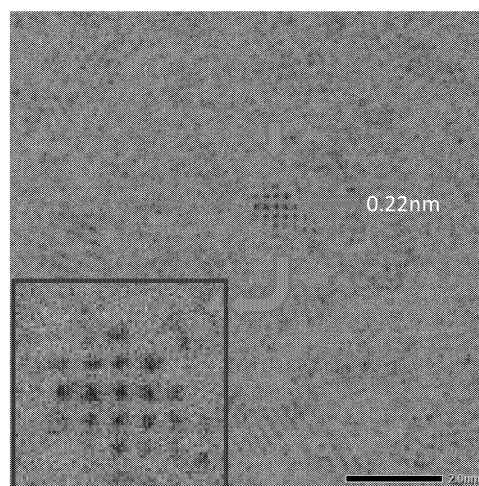


図 1 5. 試料 B の BF-STEM 像

以上のことから、試料 B の TEM 観察用試料に生じていた多数の微結晶領域は W であり、それは FIB による試料研磨の際に、Ga イオンによって削られた W が試料表面に再付着（リデポジション）したものであると考えられる。試料 A ではこのようなことが無く、また、過去に作製した TEM 試料の観察においてもこのようなことが無かったため、試料 B の FIB 研磨の際に条件を誤って設定し、研磨してしまったのではないかと思う。今後はこのようなことに注意することが必要である。

4 まとめ

前回の業務報告会（2010 年 6 月 25 日開催）において報告したように、新しい透過電子顕微鏡の予算申請の準備から仕様の策定（各メーカーの技術者によるプレゼン、各社製 TEM を所有している機関への聞き取り調査、各社デモ機の実地調査、導入説明会等）、導入の計画・遂行（電源・配管・空調設備等の増設・移設・撤去、現有設備の廃棄・移設を含む工事スケジュールの調整、周辺設備の導入等）に至るまで一年以上にわたって関わらせて頂き、収差補正器を備えた非常に高性能な STEM に初めて携わらせて頂くことになった。この STEM の性能を発揮してその特長を活かせるよう、最初の 3 ヶ月の間に、メーカーによる基礎・応用トレーニングを含め、自主訓練を行った。それと同時期に雇用して頂いたナノテク総合支援研究員の方を訓練することで、試料作製や依頼観察、学生の訓練等でサポートして頂ける体制ができ、STEM に取り組む時間を増やすことができた。また、マテリアルサイエンス研究科教員向けに技術説明会を開催したり、同機種を同時期に導入された大阪大学電子顕微鏡センターを訪問して情報交換させて頂いたりして、新装置の活用や維持管理がスムーズにいくよう留意した。新設計のコンデンサーレンズが故障するなどのトラブルはあったものの、メーカーによる迅速な対応もあって、幸い現在まで順調に稼動しており、これまでに 1 章で述べたようなさまざまな種類の試料で観察を行ってきた。今後も TEM を利用する研究は、学外からの依頼も含めて多いと見込まれるので、現在の体制を維持、拡充できるように引き続いてご支援を賜りたいと願う。

また、京都・先端ナノテク総合支援ネットワークについては今年が 5 年目の最終年ということであり、次年度以降については現時点で定まっていないようである。1 月 25 日、26 日に東北大学で開催されたナノテクネットワーク事業の会合に参加させて頂いた際には、各大学の先生方の中には、現在より支援を拡充して事業を継続するべきとお考えの方も多数おられた。今後、事業内容や体制についての課題等が議論されて、来年度から開始する次期計画が立案され、予算要求されるものと思われる。本学においてもこのような仕組みを継続して頂くことで TEM を用いた研究に貢献していけるのではないかと思う。

最後に、3 章で示したように、FIB による断面 TEM 観察用試料を作製する際に、試料汚染が生じる場合があることが明らかになった。この試料は実はインゴットの縁に添加元素を含む領域が偏析していたことが後に分かり、TEM 試料としてピックアップしたインゴットの中央部分には添加した元素が存在していなかったことが分かった。振り返ってみると、過去における TEM 観察においても、至らない点が多々あったのではないかと考えさせられる。試料数を捌くことに気を取られてしまい、個々の試料においてもっと詳細に調べることができたものがあつたのではないかと反省もある。もう一度初心に立ち返って一つ一つ丁寧にこなしていき、それぞれの TEM の特長を最大限に引き出して新しい知見を得、そこからまた新たな研究への発展が期待できるよう、貢献してゆきたいと考えている。

参考文献

[1] 東嶺孝一、“新素材センター技術報告書 Vol.1”、pp.20-27、ISSN1345-7454、2000 年 9 月

実験廃液・廃棄物回収について

能登屋 治

ナノマテリアルテクノロジーセンター

概要

北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科およびナノマテリアルテクノロジーセンターから回収される実験廃液は約 16t, 実験廃棄物は約 3t に達する. これらの実験廃液・廃棄物の適切な処理は, 常に重要な課題であり続ける.

1 実験廃液・廃棄物回収の現状

1.1 本学, マテリアルサイエンス研究科は材料科学研究科を前身とし, 材料科学研究科は 1993 年に学生受け入れを開始した. 他方, 新素材センターは 2002 年にナノマテリアルテクノロジーセンターに改組した. 実験廃液および実験廃棄物は, 主にこれらの研究科とセンターから出される. またこれら以外に, 保険管理センター, 先端科学技術研究調査センターも対象としている.

1.2 実験廃液・廃棄物の分別について

説明する. 一般廃棄物は能美市によって回収が行われる. また大学資産は, 会計課法規・監査係が対応している. それ以外の実験に用いた薬品, 材料等が, 実験廃液・廃棄物回収の対象となる. これら実験廃液・廃棄物の分別は処理コストにより分別される. 実験廃液の分別優先順位を表 1 に示す. 実験廃棄物も廃液の優先順位に準じるが, 母材よりも付着している物質が重要となる. また感染性廃棄物は, オートクレーブで滅菌後に専用容器に密封する.

表 1. 実験廃液の優先順位

優先順位	重金属 (重元素 $z>20$) を含むもの
	強酸性, 強塩基性を有し中和が危険なもの (フッ酸など)
	特定の N, P, F, Cl 化合物を含むもの (アセトニトリルなど)
	中和済みの廃酸・廃アルカリ
	塩素系有機溶媒
	水を含む有機溶媒 (実験洗浄水など)
	水を含まない有機溶媒, 廃油

1.3 研究科・センター全体で量の多い廃液はドラム缶へ移し替えて回収し, 量の少ない廃液はポリタンク毎に回収している. このドラム缶への廃液回収作業, ポリタンクでの廃液回収, 廃棄物回収を 1 組とし, この組を 6 月, 10 月, 2 月の年 3 回行っている. 回収作業場所は, ドラム缶への回収作業を危険物倉庫北側作業場で行い, 廃棄物およびポリタンクでの廃液回収作業は, 工作棟ピロティで作業を行っている.

1.4 昨年度 2010 年度の実験廃液・廃棄物の回収量は, 廃液約 16t 廃棄物約 3t である. 廃液は塩素系有機溶媒の回収量が多く, 廃棄物は感染性廃棄物, 廃プラスチックが多い. (ただし感染性廃棄物は容積 1 リットルを重量 1kg に換算しているため, 実際の重量は約半分である.) 他方, 処理費用は回収量の少ない重金属関係が大きい割合を占める. 廃液の回収量および処理費用の比率を図 1. に, 廃棄物の回収量および処理費用の比率を図 2. に示す. 年度別に見ると, 廃液の回収量は増加傾向が続いている. (図 3.)

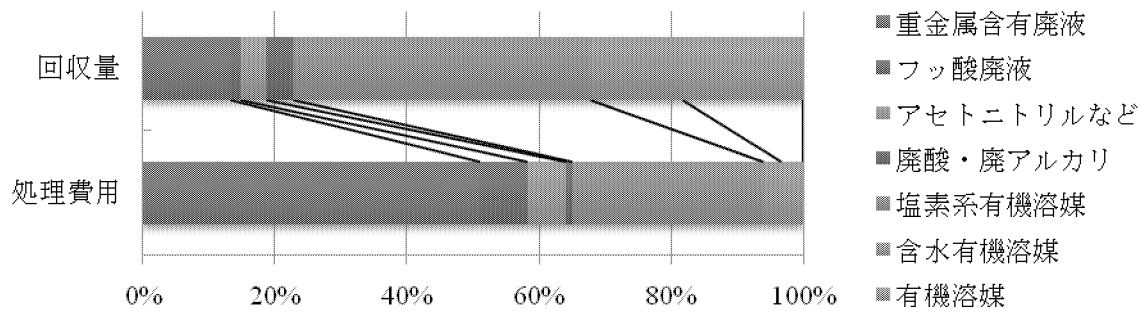


図 1. 廃液回収量[kg]と処理費用[円]の比率

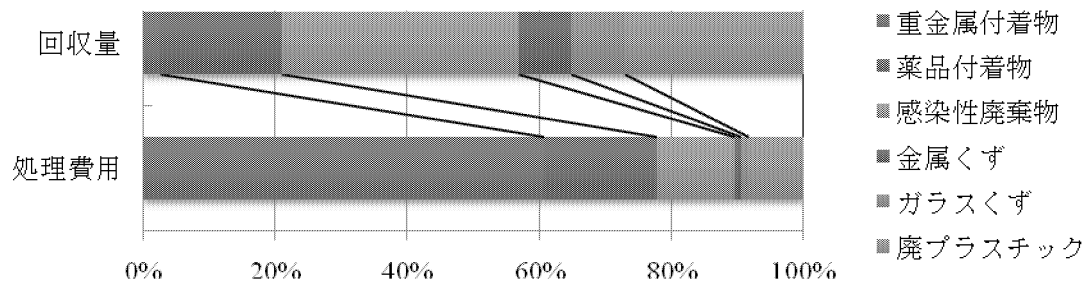


図 2. 廃棄物回収量[kg]と処理費用[円]の比率

感染性廃棄物は容積[リットル]を重量[kg]に換算

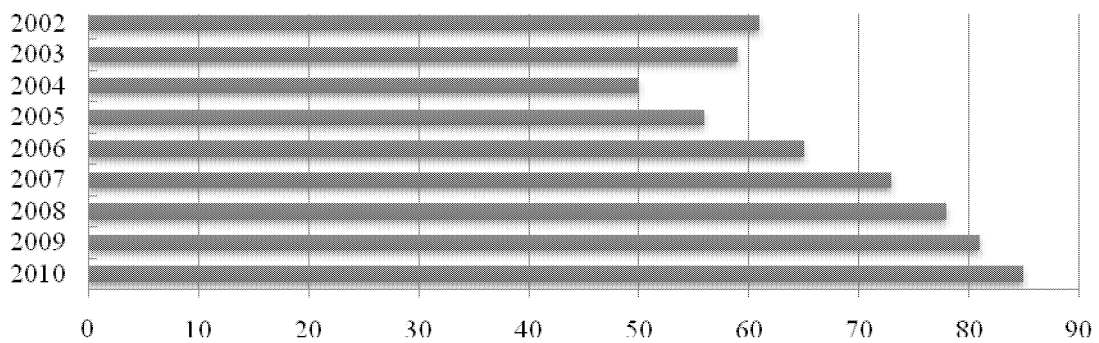


図 3. 年度別廃液回収量 [本(ドラム缶)]

2 実験廃液・廃棄物回収の変遷

私が実験廃液・廃棄物回収に携わってきたのは 1996 年からであり、それからの変遷を記す。1996 年から 2000 年頃までは、廃液回収・廃棄物回収を不定期に行っていた。(図 4.) しかし 2000 年頃から材料科学研究科が定数に至るにつれ、回収作業に伴う作業量や回収量が充分ではなくなって来た。そこで廃液の回収量の違いによりドラム缶への回収とポリタンク毎の回収を分け、それぞれ別の日を作業日に割り当てた。同時期に作業場所を北側構内道路から、ドラム缶への廃液回収は危険物倉庫脇、ポリタンク毎の廃液回収と廃棄物回収は工作棟ピロティに変更した。(図 5.) ドラム缶への回収作業は作業時間が長いため、作業日を複数設定し各研究室と日程を調整した上で行う様にした。2003 年には、ポリタンク毎の廃液回収と廃棄物回収を同じ日にまとめた。現行の回収方法に固まったのが、この時期である。(図 6.) その後、年 2 回の回収が 2.5 回そして 3 回に増え、連絡手順や各回収期間の日程を整理するなどの微調整を行ってきた。

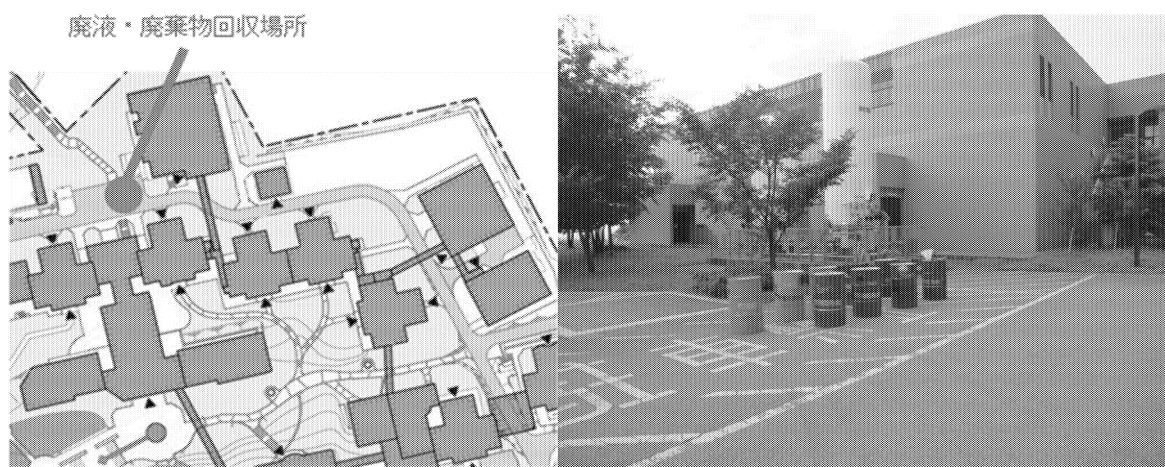


図 4. 1996 年-2000 年 実験廃液・廃棄物回収場所

右写真：北側構内道路 液体窒素貯槽脇

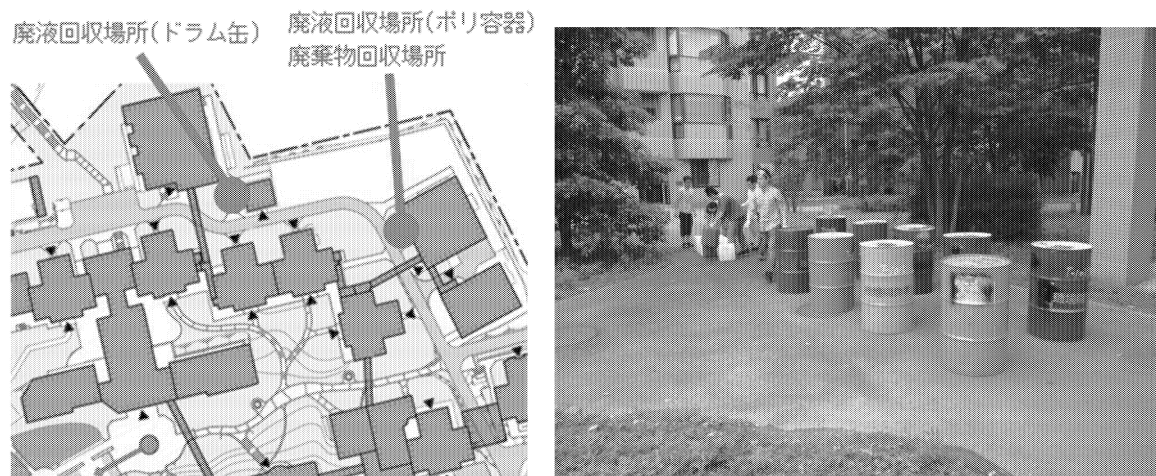


図 5. 2000 年-2003 年 実験廃液・廃棄物回収場所

右写真：危険物倉庫脇

廃液回収場所(ドラム缶) 廃液・廃棄物回収場所



図 6. 2003 年-2010 年 実験廃液・廃棄物回収場所

右写真：危険物倉庫北側，下写真：工作棟ピロティ.

3 実験廃液・廃棄物回収の今後

1996 年以降現在に至る迄，実験廃液・廃棄物回収は金沢市の回収業者と取引を行ってきた．即ち現在の実験廃液・廃棄物の回収方法は，この業者との取引を前提として構築してきた．しかし現在，他業者との取引を検討する様に指導を受けており，今後，業者変更に伴う回収方法の変更が不可避である．こうした変更を如何に弾力的に受け止めるか，検討中である．

XPS (X線光電子分光) を用いた依頼測定事例

伊藤 暢晃

ナノマテリアルテクノロジーセンター

概要

今回の業務報告集に際して、2011年8月1日、2日に奈良先端科学技術大学院大学にて行われた「京都・先端ナノテク総合支援ネットワーク、第5回技術職員交流会」での発表内容である「XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy X線光電子分光)を用いた依頼測定事例」から内容を再編して紹介する。

今稿の内容の中でも白眉は、依頼元であり研究者である Ansari 氏と私との、結論に対する見解の相違の部分である。Ansari 氏は研究者として、他装置の結果なども含めて全体を見わたして考えたことを、推論を交えて結論としている。それに対して私は XPS のオペレータとして、言えることだけを断定することになっている。これは、新規堆積手法を考えた提案者の心情と、あくまでも結果に正直であろうとする測定屋の立場の違いとも言い換えることができるものであり、研究者と技術職員の間で対等にディスカッションすることで、より進んだ解釈を求めた事例でもある。

1 測定に至る背景

今回の測定は「京都・先端ナノテク総合支援ネットワーク」の一つとして行われたものである。この仕組みは、京都大学を中核機関として、奈良先端科学技術大学院大学と、本学である北陸先端科学技術大学院大学が連携して装置利用、技術代行、共同研究などの支援を行うものである。

2 依頼者である Ansari 氏

本稿で Ansari 氏と述べている人物は本名を Shafeeque Ahmed Ansari といい、現在は 2010 年 4 月よりインドの Central University の Centre for Interdisciplinary Research in Basic Sciences で准教授を務めているインド出身の人物である。本学には 2003 年 10 月から 2005 年 10 月までの 2 年間、ポスドクフェローとして在籍しており、筆者ともこの時期に知己を得ている。

当時は日本学術振興会において「触媒 CVD 法による太陽電池炭化シリコン層作製についての基礎的研究」という課題で特別研究員にもなっており、本稿で取り上げる XPS 測定以外にも、幾つかの装置で共同研究を行って、苦楽を共にした間柄である。

3 今回の実験装置、XPS (X線光電子分光)

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy X線光電子分光) とは、サンプル表面に X 線を照射し、生じる光電子のエネルギーを測定することで、サンプルの構成元素とその電子状態を分析する測定装置である。電子の結合エネルギーは各々の元素種と、その結合状態に固有の軌道エネルギーを持つため、この値から元素の種類と結合状態がわかるのだが、試料の最表面の薄膜分しか測定できないという特徴がある。

今回の依頼においては試料の元素組成比の計算と価数の分析を目的として、XPS 法を採用することになった。

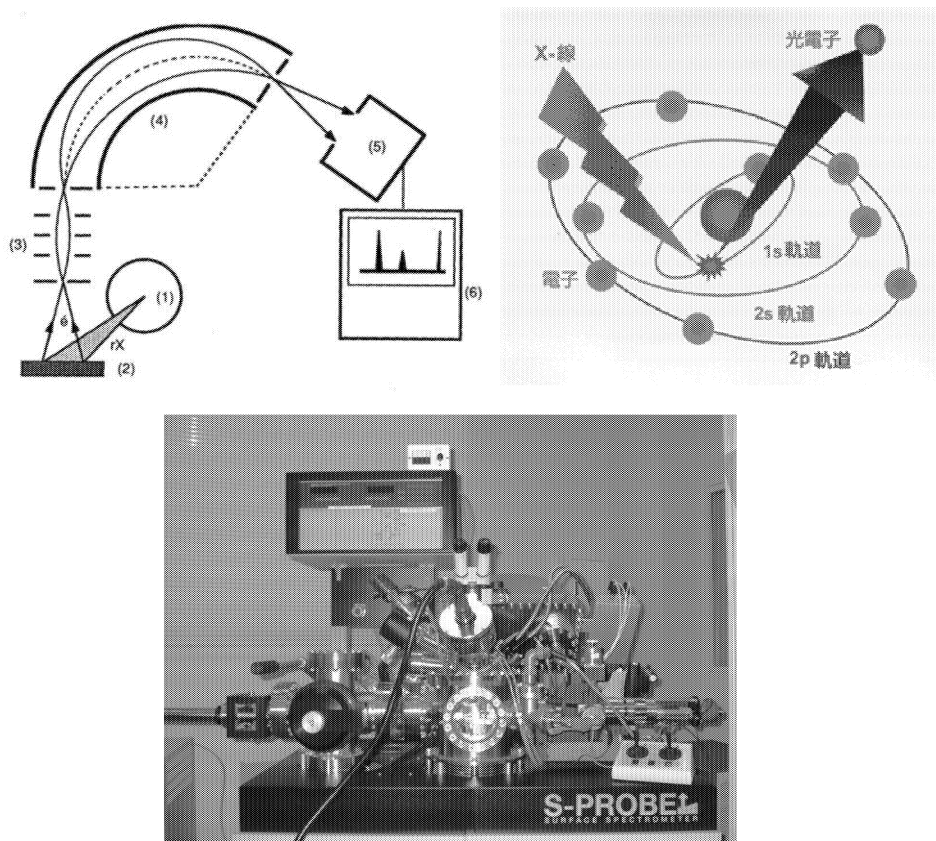


図1. (上左) XPS 装置の構成模式図 (上右) X 線が当たって光電子が飛び出すイメージ (下) 本学装置である S-Probe ESCA model 2803 の外観写真

4 試料の作成方法

試料の作成に関しては、新たに PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)を発展させたものを採用した(内容を図2に示す)。従来法ではバブリングを行って蒸気を作っていたが、今回は前駆体 ($\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) をプラズマの目の前に置き、in situ で Si 基板上に SnO_2 膜堆積を行っている。プラズマの RF コイルの電力と、ターゲットヒータの温度をパラメータとして変化させ、薄膜の変化を測定した。

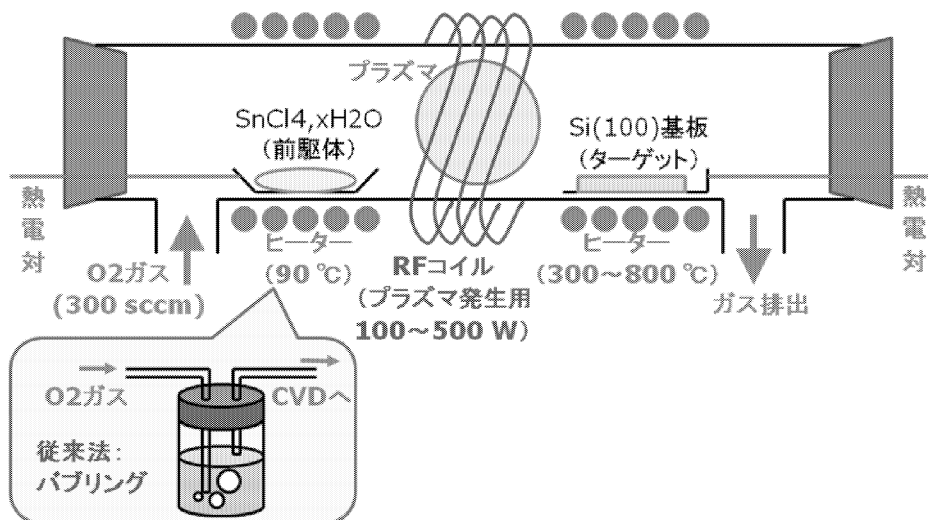


図2. 試料作製方法。

5 測定結果

5.1 RF コイルの変化による影響

プラズマに用いる RF コイルの電力を 100 W ~ 500 W に変化させた場合の波形の変化を図 3 に示す。全ての結果は基板の温度が 300 °C の場合においてのものである。

- 上左に示すのは一般にワイドスキャンと言われるものである。まず最初に測定に異常がないか、不純物などがないかを見るもので、0 ~ 1200 eV を 1 eV ごとに区切って測定している。基本的に Sn, O, C の三元素が見受けられ、前駆体から混入が心配された Cl (200 eV 付近にピークを持つ) は出ていない。
- 上右に示すのは一般にナローズキャンと言われる。今回の条件では 480 ~ 500 eV を 0.05 eV ごとに区切って測定している。ここに出てくるピークは一般に Sn3d と言われ、Sn の 3d 軌道から出てきた光電子のことである。左右に二つあるピークは左が (3/2)、右が(5/2)のもので、スピン・軌道相互作用により 8.4 eV ずれていることが分かる。なお、左右位置 (エネルギー) は、Cl1s の 284.5 eV を元に補正済みである。

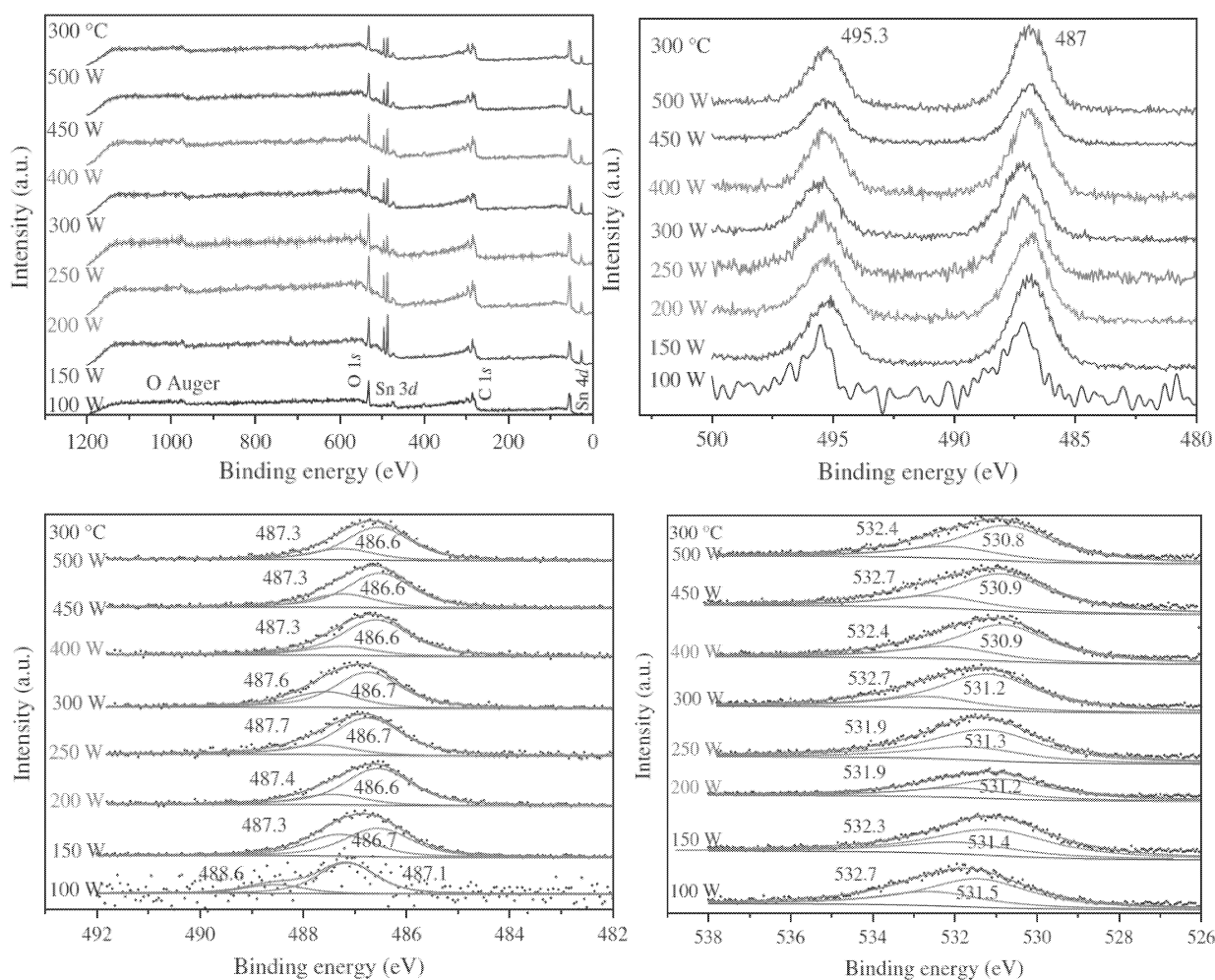


図 3. RF コイルの変化による XPS 測定結果。

(上左) ワイドスキャン。全体を荒く (0 ~ 1200 eV、1 eV 刻み) で測定した。

(上右) Sn3d のピークをナローズキャンしたもの。(480 ~ 500 eV、0.05 eV 刻み) で測定した。

(下左) Sn3d の 487 eV 付近のピークを波形分離したもの。点は実測値、線は計算値である。

(下右) O1s のピークを波形分離したもの。

- 下左に示すのは、上右の Sn3d のピークから、487 eV 付近の(5/2)のピークを取り出して、コンピュータに波形分離させたものである。486.6 eV 付近と、487.3 ~ 487.7 eV 付近の二つのピークに別れていることが分かる。データベースに参照すると、486.6 eV 付近は SnO2 由来のものであり、今回狙っている薄膜によるものであって理想的である。しかし 487.3 ~ 487.7 eV 付近はハロゲン化した Sn の位置であり、SnCl4 によるものだと考えられる。なお、484 ~ 486 eV 付近は 0 価または 2 価の Sn が出てくる場所であり、ここから一切の信号が出てきていないことに注意してもらいたい。薄膜において Sn は完全に 4 価となっており、一部は Cl と結合しているものの、大半は SnO2 として希望通りの膜を作っていると思われる。
- 下右に示すのは、O1s のピークを波形分離したものである。531 eV 付近のピークは SnO2 に由来しているものと合致する。532 eV 付近はデータベースに該当するものがないのだが、他文献から表面吸着の O に由来するピークがあるがこの位置だということが分かった。

これらの測定結果に関して、Ansari 氏と私とで意見が割れたところがある。それは Cl の有無についての取り扱いである。実は XPS 測定に入る前に、同じ試料を XRD (X 線回折) にかけてところ Cl は検出されなかった、という情報が入って来ていた。よって XPS においても、初めのワイドスキャンで Cl が検出されなかった場合は、手間を省くために Cl のナロースキャンを行わない、ということにしていた。

ところが御覧のように、生データでは Cl 無しということで測定を完了した後に、波形分離で Cl だと思われるピークが見つかったわけである。とはいっても、ワイドスキャンの方が見ためにピークの有り/無しは見分けやすく、ナロースキャンにする方が見つかりにくいのも事実である。つまり後知恵ではあるが、通常の数回スキャンだけのナロースキャンではなく、5 回も 10 回もスキャンするような、長時間測定でノイズを減らす（イールドの 1/2 乗でノイズが減るため）しか手はなかったということになる。

さすがにそれを最初から望むのは無理があるため、Ansari 氏は類推を重ねることを選んだ。

実はこの XPS 結果は当初予想と異なることがもう一つ含まれていた。それは Sn:O 存在比がほとんど変わっていないことである。近いことをしている他文献で、Sn 比が増加していったというものがあったのだ。Ansari 氏はこの 3 点を組み合わせることにして、「XRD では検出できなかった表面だけの微小な Cl 付着があり、これが Sn 存在比の増加を防いだ結果、存在比が変わらなかったのだろう」と推定している。

この Ansari 氏の意見に対して、私は「確実に言えることだけを言う」スタンスである。つまり我々の研究では Sn 比が有意義に増加することはなかった。Cl の有無については再測定が必要であり、現状で言いきることは難しい、というものである。

5.2 ヒータ温度の変化による影響

次に、試料基板を温めるヒータの温度を変化させた場合の XPS 結果を紹介する。

まず図 4 に示すのは、ワイドスキャンと、Sn、O それぞれのナロースキャンである。こちらは RF 電力を変化させたとき以上に組成変化を恐れていたのだが、ピークの幅、高さ、位置、対称性、どれをとっても大きな変動はないように見える。

これはつまり、製膜時の基板温度が異なっても元素組成に影響を与えていないということであり、低温での成膜に期待が持てるかもしれない。

次に図 5 に示すのが、温度変化を詳しく調べることを目的として、図 4 の結果から 300°C のものと 800°C のものを抜き出してピーク波形分離したものである。Sn3d に関しては、SnO2 由来と思われる 487.1 eV のピークが 800°C の方で高く、SnCl4 由来と思われる 488 eV のピークが 800°C の方で低くなっている。O1s に関しては、531 eV のピークは O1s の文献値そのものであり、表面吸着 O から由来していると思われる 532.4 eV の

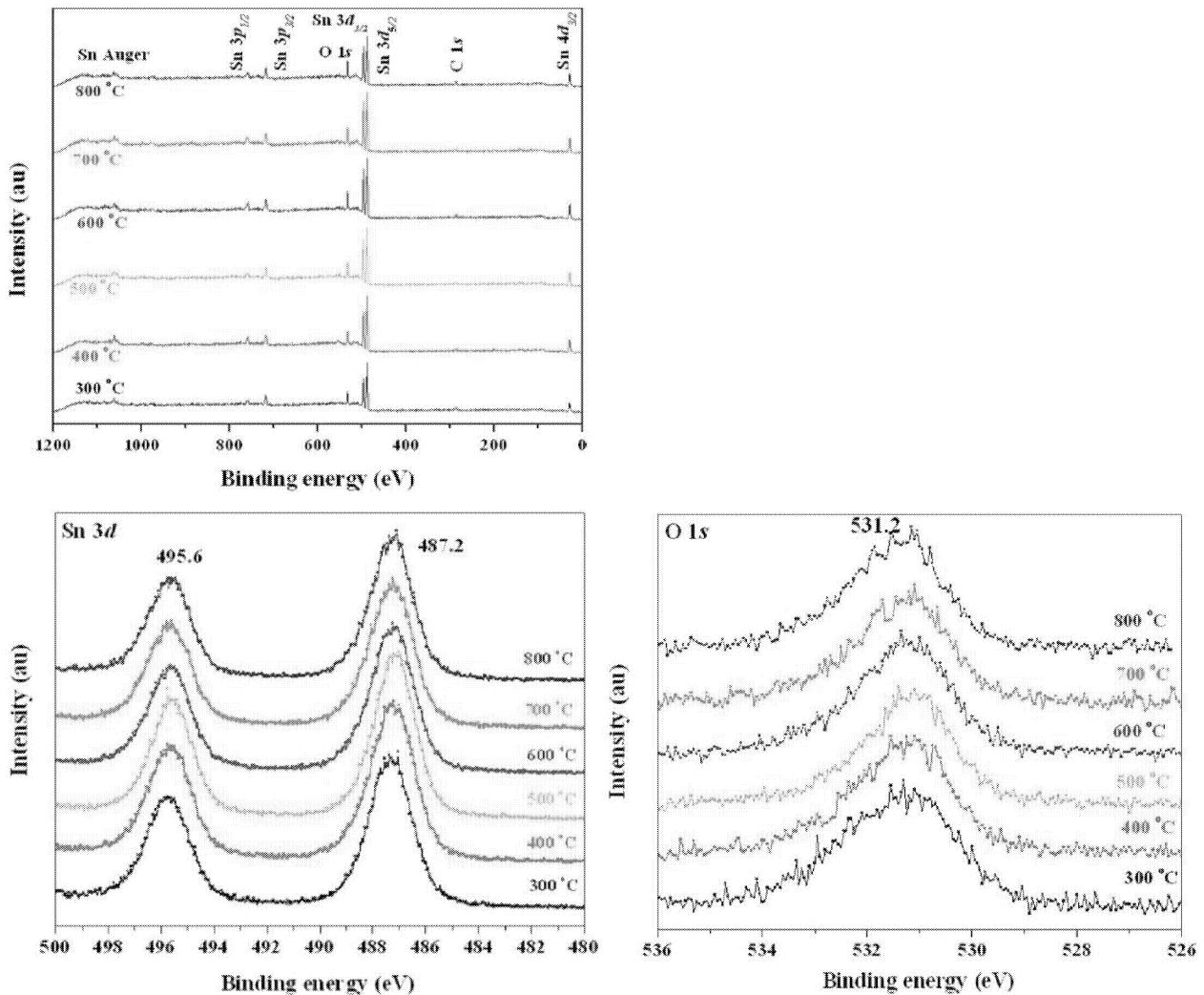


図4. ヒータ温度の変化による XPS 測定結果。
 (上) ワイドスキャン。全体を荒く (0 ~ 1200 eV、1 eV 刻み) で測定した。
 (下左) Sn3d のピーク付近のナローズキャン。(0.05 eV 刻み)
 (下右) O1s のピーク付近のナローズキャン。(0.05 eV 刻み)

ピークが、800°Cになると低くなっている。これはつまり、残念ながら 300°Cで製膜したよりも、800°Cで製膜した方が質の良い膜を作れたことを意味している。ただし必要十分な品質をどの温度で達成しているのか、精査してからでないと「低温での製膜は失敗した」とは言い切れない。

6 まとめ

以上の結果より、我々が実験した in situ の PECVD による成膜試料の XPS 測定では以下の結果が導ける。

- 不安定な 0 価の Sn や、2 価の SnO、SnCl₂ は生成されず、4 価の SnO₂ 膜がほぼ理想的な比率で存在している。ただし SnCl₄ も少数存在している可能性がある。
- プラズマ電力を変化させても、Sn:O の比率はほとんど変化していない。
- ヒータ温度を上昇させると、SnCl₄ と表面吸着 O が減少していく。

0 価や 2 価の Sn が存在していないということは、XPS の利点を最大限に発揮した素晴らしい結果であったが、SnCl₄ の有無については追いつけず、幾分悔いの残る測定結果となった。

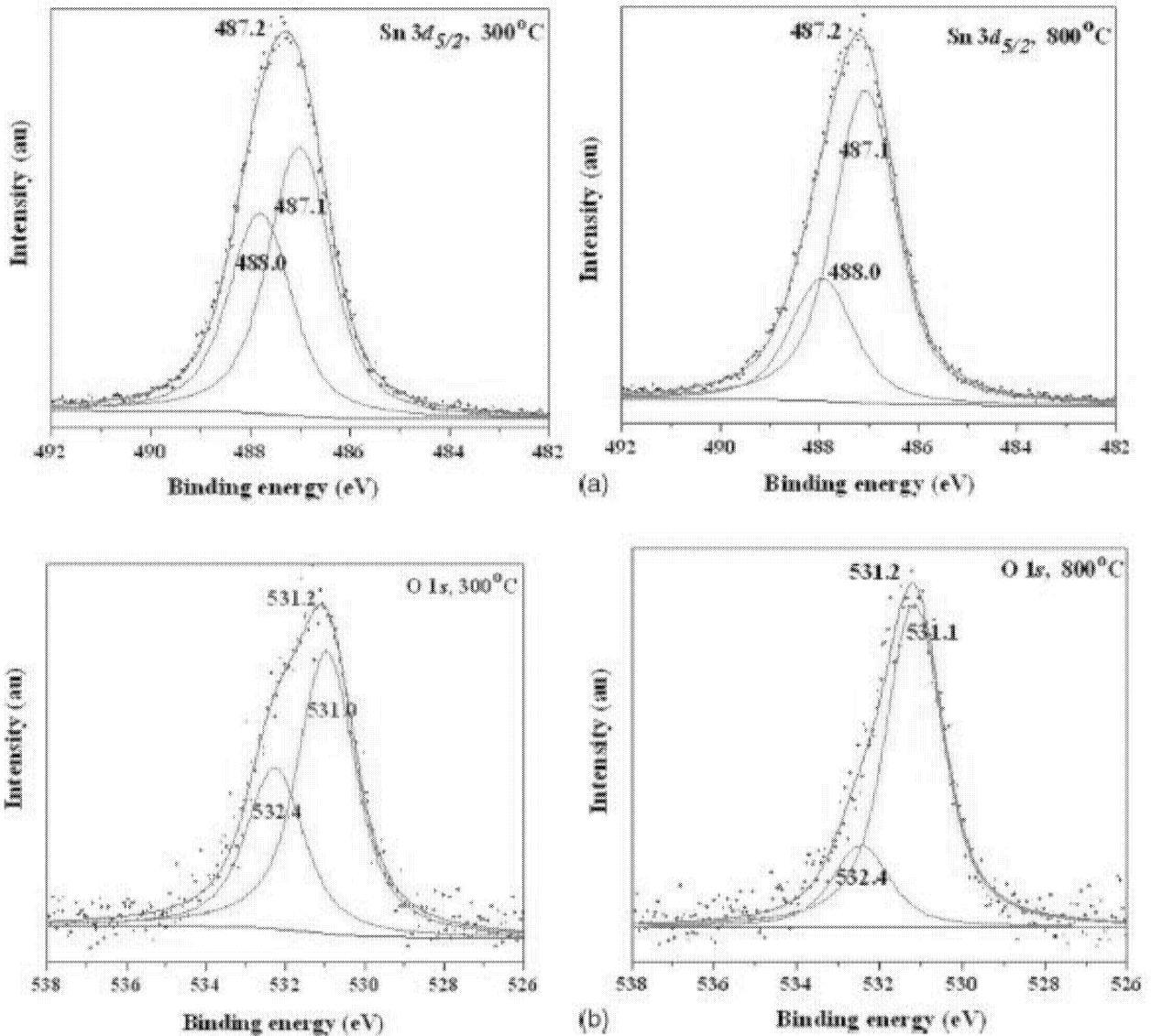


図 5. ヒータ温度の変化による、Sn と O のピーク波形分離結果。

(上の左右) Sn3d 487 eV のピーク。ヒータ温度が 300°C の場合と 800°C の場合。SnO₂ 由来の 487.1 eV のピークは高温では高くなり、SnCl₄ 由来の 488 eV のピークは低くなっている。

(下の左右) O1s 531 eV のピーク。531 eV のピークの方は素直に O1s の位置である。表面吸着 O から由来していると思われる 532.4 eV のピークも、高温になると低くなっていく。

参考文献

- [1] Effect of RF Plasma Power and Deposition Temperature on the Surface Properties of Tin Oxide Deposited by Modified Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
S.G.Ansari, M.A.Dar, Z.A.Ansari, Hyung Kee Seo, Young-Soon Kim, A.Al-Hajry, and Hyung-Shik Shin
Science of Advanced Materials Vol. 1, 1-8, 2009
- [2] A novel method for preparing stoichiometric SnO₂ thin films at low temperature
S.G.Ansari, M.A.Dar, M.S.Dhage, Young Soon Kim, Z.A.Ansari, A.Al-Hajry, and Hyung-Shik shin
Review of scientific instruments 80, 045112 (2009)

ヘリウム液化業務並びに質量分析業務

木村 一郎

ナノマテリアルテクノロジーセンター ヘリウム液化室

1. はじめに

平成 22 年度に行ってきた業務について、主にヘリウム液化業務並びに質量分析業務について、以下に述べていきたい。

2. ヘリウム液化業務

ヘリウム液化室の業務としては、ヘリウム液化設備の保守点検、液化ヘリウムの製造、供給、検査、故障時の修繕作業、高圧ガス並びに寒剤の取り扱いの保安教育などがあげられる。以下に 2010 年度のそれぞれの業務について、述べていく。

2.1 ヘリウム液化設備の保守・点検

ヘリウム液化設備を毎日 1 回以上巡視・点検しており、圧力、温度などを確認しデータシート(以下、運転日誌と言う)に記載している。その際、圧縮機の潤滑油のドレイン抜き等、各装置・設備の維持管理作業も行っている。

2.2 液化ヘリウムの製造、液化ヘリウム容器への移充填、供給および調査

ヘリウム液化室の主たる業務として、液化ヘリウムの製造、液化ヘリウム容器への移充填、および利用者への供給があげられる。ヘリウム液化装置運転の際は、1 日最低 3 回以上巡視・点検し、運転日誌に運転状況を記載している。運転日誌は、以降に述べるが、高圧ガス保安検査の確認書面である。

また、本学内のヘリウムの総量を把握するため、液化ヘリウム利用研究室や利用装置をまわり、液化ヘリウムやヘリウムガスの残量を調査し、総量を算出している。下記に液化ヘリウム供給開始当初からの年間供給状況(表 1)と平成 22 年度の月別供給状況(表 2)、並びに供給先内訳(図 1)を示す。液化ヘリウムの製造量については、おおよそ供給量の 1.2 倍になる。

現在液体ヘリウムの需要は、液体ヘリウム利用研究室の減少により減少傾向にある。また表 2 に見られる 4~6 月にかけて供給が少ないのは、ヘリウム液化機のタービンが 4 月下旬に故障し、2 カ月程液化ヘリウムを製造できない状況に至ったためである。この月を除けば、概ね月に 1000 L 前後の供給を行っている。

液化ヘリウム供給先は、液体ヘリウム利用共通装置(PPMS, 各 NMR 装置, FT-ICR-MS, SQUID)および液化ヘリウム利用研究室である。

また、供給作業で液化ヘリウム以外として、ヘリウムガスの供給も行っている。年間 10 数本ほどである。

ヘリウム供給状況(年別)

■ヘリウム総供給量

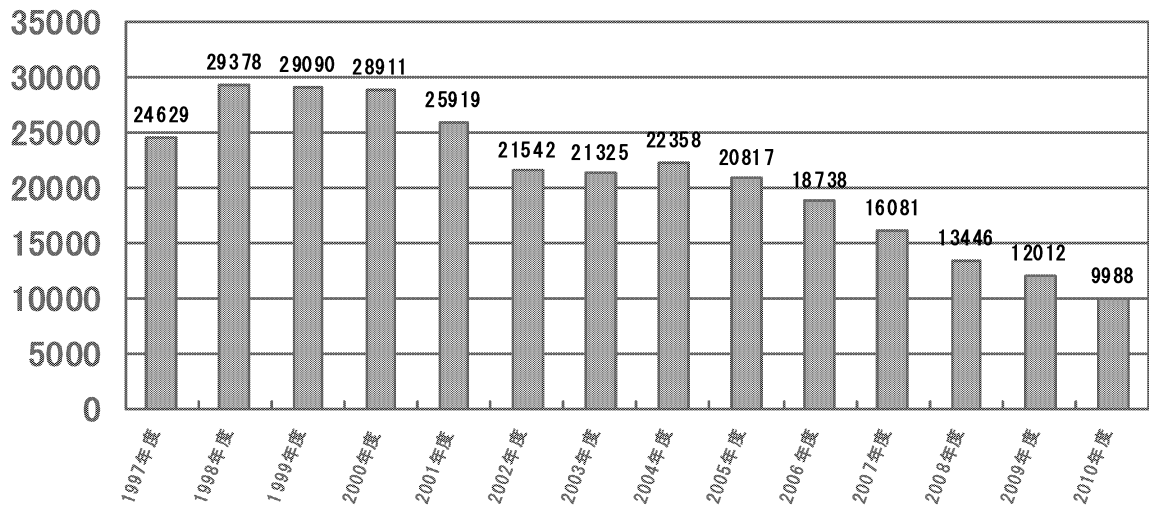


表 1

液体ヘリウム供給状況(月別)

□液化ヘリウム供給量

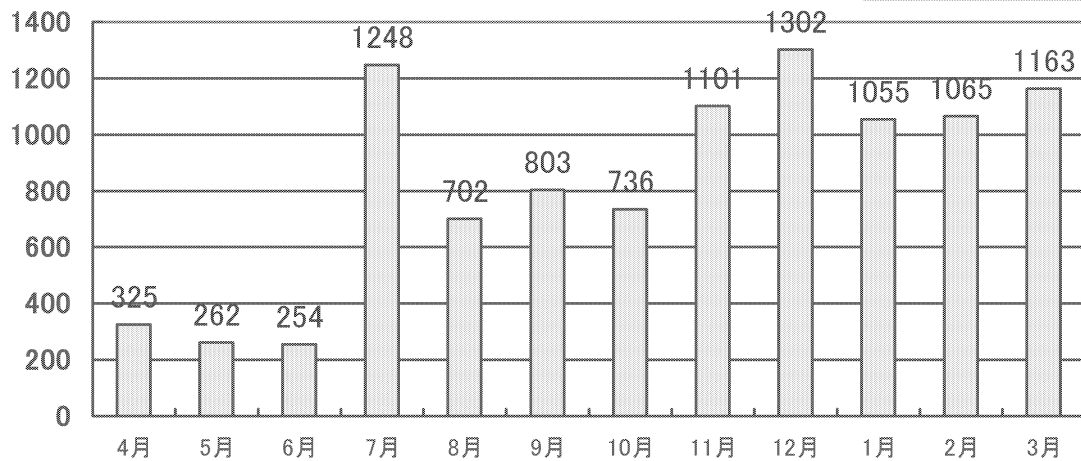


表 2

液体ヘリウム供給内訳

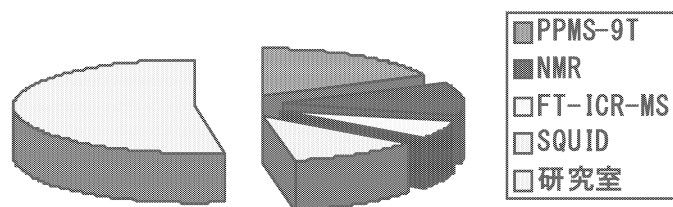


図 1

2.3 ヘリウム液化設備の定期自主検査並びに保安検査の受検

ヘリウム液化室は、高圧ガス保安法の第一種製造事業者として、監督官庁の許可を受け、設備の保守管理、製造にあたっているが、これらの高圧ガス設備は、1年に1回以上の定期自主検査が義務付けられている。この検査を本学技術職員が4月に行った。

また石川県庁の保安検査を5月中旬に受験し、高圧ガス保安上支障がないかどうか視察、気密検査並びに書類審査(保安係員の高圧ガス取扱者免状、定期自主検査成績書、運転日誌並びに保安教育計画等の書面の確認)が行われた。今年度も改善指導なく無事に終了した。

2.4 ヘリウム液化設備修繕報告

2.4.1 トランスファーチューブの焼結金属フィルター取り付け

平成20年よりヘリウム液化室から供給した液化ヘリウムをPPMS, SQUID装置に充填し、装置を使用すると、インピーダンスの閉塞現象が見られるようになった。他研究機関でも同様な症状が見られ、その原因が、固体水素であるとの報告を受け、本学も固体水素が原因であろうと推測された。

水素ガスは、本学ヘリウム液化室に設置されているヘリウムガス分離膜式精製装置並びにヘリウム液化機の内部精製では、除去できないガスであり、一度ヘリウム系内に水素が混入すると液化ヘリウム貯槽に固体水素が蓄積されていく。それで、貯槽の液化ヘリウムを個別の運搬容器に充填する際、トランスファーチューブを通して、固体水素が液化ヘリウム容器に移ってしまい、その液化ヘリウムを装置に移充填することで、装置内に固体水素が混入してしまう事になる。また、装置修繕のため、昇温した際、固体水素も蒸発しヘリウム液化室に回収される事になり、学内ヘリウム系内から水素が除去できず悪循環が生じる結果となった。

それで、この固体水素を除去するため、2009年10月に、全学内のヘリウムを廃棄並びに入れ替え作業を行った。しかし、作業を行ってからしばらくは症状が見られなかったが、2010年の夏頃から閉塞現象が再発した。

今回、ヘリウムガスの入れ替え作業には、高額な費用と作業時間がかかる事もあり、液化ヘリウム貯槽のトランスファーチューブの先端に焼結金属フィルターを取り付けることで、運搬容器に固体水素が移充填されないように対処した。その後インピーダンスの閉塞現象の報告は受けていない。

この対処法で問題になるのが、フィルターの根詰まりであるが、フィルター取り付け以降、80回程運搬容器に移充填を行っているが、以前の充填時間と比べてもそれほど目立った変化はみられていない。今後も注視していきたい事項である。

2.4.2 学内ヘリウム回収配管気密検査

今年度、ヘリウム回収率が70%前後に落ち込み、ヘリウムのリーク箇所を調査するため学内のヘリウム回収配管の気密検査を2011年1月と2月に2回にわけて行った。(ヘリウム回収配管は設置されて15年以上経っており、経年劣化も考えられるところであった。)

本学のヘリウム回収配管は、マテリアルサイエンス各棟、ナノマテリアルテクノロジーセンター、調査センター、電顕棟の各実験室から地下ピットにある主幹配管を通り、最終的に工作棟ヘリウム液化室までつながっている。このように広範囲に配管されているため、棟毎に日程をずらして、検査を行った。検査方法は、各実験室の末端バルブ及び棟と主幹配管とを結ぶ元バルブを閉め、検査する棟の回収配管に気密ガスとして窒素ガスを封入し、0.2MPaまで加圧した上で、自記圧力計(2時間の

チャート紙)でチェックした。(写真1,2を参照のこと)

検査の結果、漏洩箇所を2箇所発見し修繕した。しかし、ガス漏洩量としては、多いものではなく、回収率が大幅に改善される所まで至っていないのが現状である。このことから、回収率の低下の主たる原因は回収配管ではなく、各利用者の実験装置周りで漏れている可能性もあげられるので、より一層利用者に注意喚起を行い、また、他にヘリウム液化室内設備の気密検査も随時行い、リークチェックしていこうと思う。



写真1 加圧後

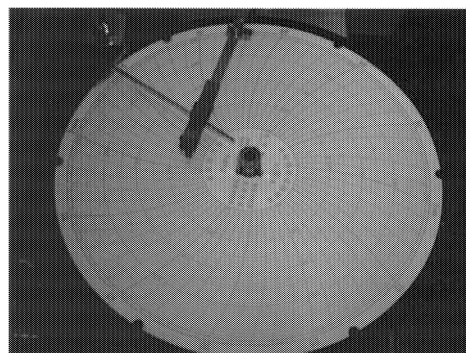


写真2 自記圧力計

2.5. ヘリウム液化業務のまとめと今後について

2010年4月のヘリウム液化機タービンの故障の影響で、4月～6月の液化ヘリウムの供給が滞ったが、その後は、ほぼ支障なく液化ヘリウム製造並びに供給を行うことができた。今後とも安全に留意し、利用者に不便ないように、業務にあたっていこうと思う。

また、ヘリウム液化業務の今後の課題として、10年来使用している液化ヘリウム予約システムのサーバーが2011年2月に故障した。マスターのHDDの故障が原因で、新品のHDDにOSごとコピーし事無きを得たが、サーバー(OSも含む)が古く、今後不具合が生じる可能性が非常に高い。新しいサーバーに変更したいと思っている。

3. 質量分析業務

質量分析業務は、担当の技術職員がおりその補佐として、主に質量分析装置の保守管理業務を行ってきた。一例を挙げると、FT-ICR-MSのターボ分子ポンプの保守などである。また、装置が故障した場合に、対応も行っている。

今後の質量分析業務について、引き続き装置の保守管理と依頼分析並びに学生の装置利用指導も行っていきたいと思っている。

液化業務・ナノテク支援業務について

村上達也

ナノマテリアルテクノロジーセンター ヘリウム液化室

概略

液化業務並びにナノテク支援業務について報告する。本報告の液化業務は総量調査ならびに気密検査にフォーカスを絞っている。その他の業務の詳細については同室、木村の報告を参考頂きたい。

1. ヘリウム業務

1.1 総量調査

学内のヘリウムの総量を把握するため、定期的に液化ヘリウム利用研究室や利用装置をまわり、学内を循環しているガスヘリウムならびに液体ヘリウムの総量調査を行っている。その結果を図1に示す。横軸は総量調査を行った日付を表しており、左側の縦軸はヘリウムの総量、右側は回収率を指している。2009年度と2010年度の間で総量と回収率に劇的な変化が見られる。例えば、回収率に注目すると、2009年度全般の回収率の値は90%以上であるが、2010年度以降の回収率は約80%である。この原因を特定すべく、気密検査を行った。その結果は下記1.2節で述べる。なお、2009年度9月から2010年7月までの期間に総量調査を行っていない理由は、液化機更新作業を行っていたためである。

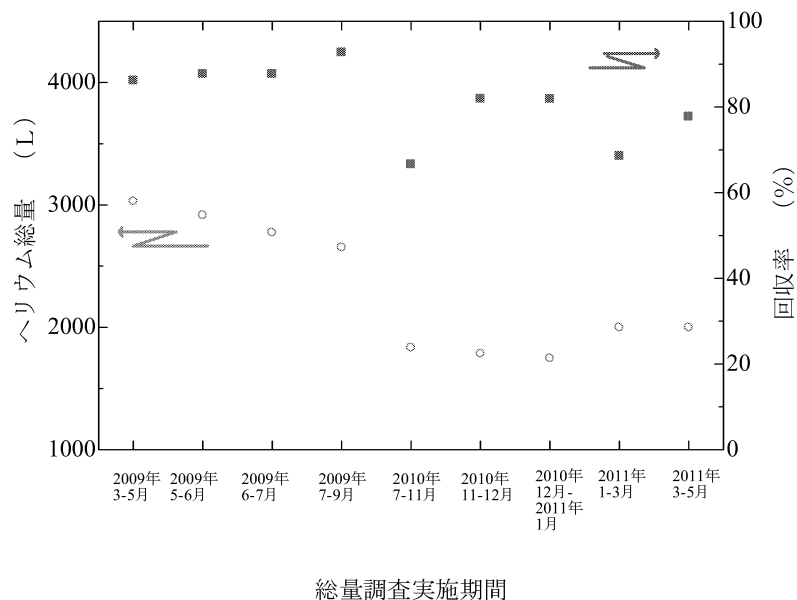


図.1 ヘリウム総量と回収率の実施日の関係

1.2 学内の気密検査

今年の1月中旬に気密検査を行った。具体的には、学内に取り付けてあるヘリウム回収ラインを各拠点別に縁切りし、窒素ガスを用いた気密検査を数日間に分けて実施した。その結果、回収ラインに取り付けてある逆支弁付近からリークがあることが分かり対応した。しかしながら、気密検査の以降の回収率は、検査以前の回収率とあまり変わらない結果を得た。(2011年1-3月の回収率が減少している理由は、気密検査を実施している間、ヘリウムを大気放出している実験機器があったためだと考えている。)回収率が低下する主な要因として、

1. 総量調査自体で生じる誤差
2. 液化室でのリーク
3. ヘリウムユーザーのリーク
4. ヘリウム回収ラインからのリーク

が考えられるが、気密検査の結果から、液化室でのリーク、ヘリウム回収ラインからのリークは無い事を確認している事から、調査自体の誤差、ヘリウムユーザーからのリークが効いていると予想される。改善の対応として、ヘリウムユーザーに対しては、注意喚起を徹底するようしており、調査自体の誤差については解析中である。

1.3 その他 装置のメンテナンス

液化機関連のログ取り、定期自主検査、液化機のタービン交換作業。詳細については同室、木村の報告を参考頂きたい。

2. 技術支援業務

2.1 ナノテク支援 (X線光電子分光(XPS)装置、光電子分光装置)

ナノテク支援業務の主な業務内容は、本学最先端研究設備を用いた**技術代行(依頼測定)**および**装置利用(設備利用)機会の提供**である。分析が進むにつれ、同一試料に対して他手法による分析評価を依頼される例も少なくなく、その際は、装置の支援担当者が依頼者の要求を詳細に聞き、**装置担当者間のコーディネート**を行うことで**多角的ナノ支援**を進めている。この対応は支援依頼者から好評である。本年度は支援自体の顧客満足度を調査するために支援がどうフィードバックされているか**追跡調査**を行い、その結果、支援を通じて、論文、学会発表、特許取得につながる成果を挙げていることが分かった。支援を進めている中には共同研究にまで発展する例もあった。支援実績. 担当装置の概要を下記に示す。

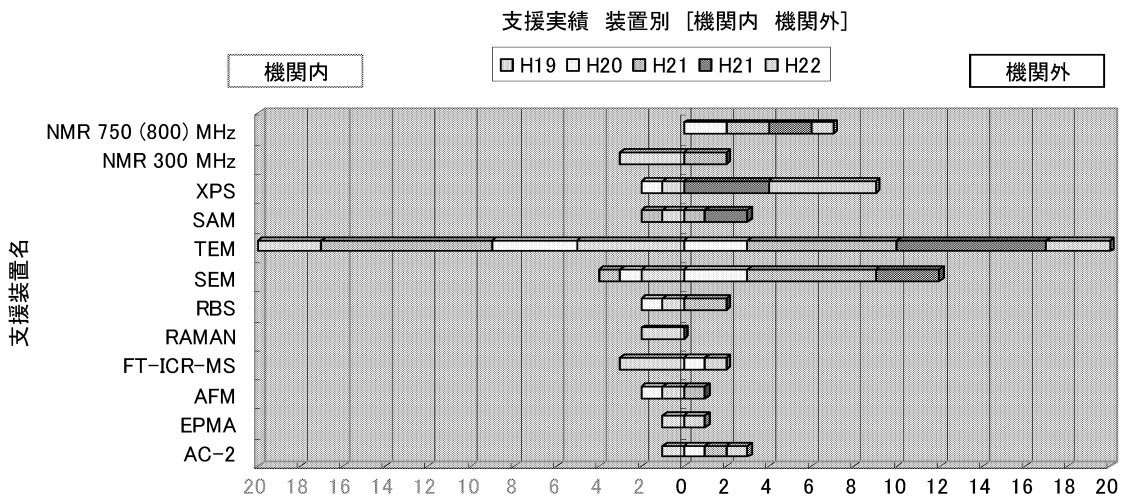


図.2

表 1

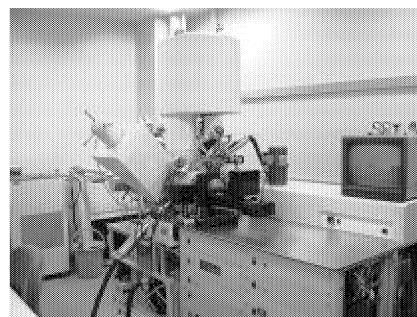
論文・口頭発表件数		論文	誌上	口頭/ホスター	小計
H19	国内	0	0	10	10
	国際	11	0	0	11
	年度計	11	0	10	21
H20	国内	1	2	5	8
	国際	7	0	2	9
	年度計	8	2	7	17
H21	国内	0	0	10	10
	国際	3	0	0	3
	年度計	3	0	10	13
合計		22	2	27	51

X線光電子分光装置(XPS) 榊島津製作所/KRATOS AXIS-ULTRA DLD

【受託内容】主に薄膜の評価を行っており、酸化物半導体、有機物を取り扱っている。

【受託件数】2010年7月-2011年7月：5件。 海外の大学からの依頼も受けている。

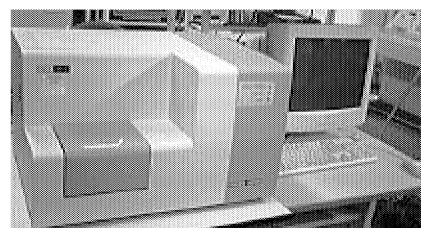
【成果】学会発表1件



光電子分光装置 理研計器(株)/AC-2

【受託内容】主に有機 EL や色素増感太陽電池材料の粉末材料の評価を行っている。

【受託件数】2010年7月-2011年7月：2件



2.2 ナノテク支援で担当している装置について学内向けに技術相談を行っている。主な業務はプレ測定、オペレートに関するトレーニング、データ解析の指導である。

2010年7月-2011年7月現在の受託件数：15件。

3.出張報告

3.1 ナノテク支援ネットワーク関連

1. 期間:平成22年8月26日(木)～27(金)

用務先:日本原子力研究開発機構 SPring-8「萌光館」

用務内容:「ナノ計測・分析グループ」の第1回会合への参加・発表

2. 期間:平成23年1月25日(水)14:30～1月26日(水)12:00

用務先:東北大学金属材料研究所 2号館1階講堂

用務内容:「ナノ計測・分析グループ」の第2回会合への参加

3.2 若手専門人材育成セミナー関連

1. 期間:平成22年12月13日(月) 15:00～16:30

用務先:石川県 金沢市 しいのき迎賓館 2階 ガーデンルーム A

用務内容:大学等産学官連携自立化促進プログラム事業評価委員への参加

2. 期間:平成23年1月28日(金)13:30～16:30

用務先:北陸先端科学技術大学院大学・東京サテライト

用務内容:産学官連携若手専門人材育成セミナーへの参加

講師

東邦チタニウム株式会社 理事 菅野 利彦 氏

独立行政法人理化学研究所 研究戦略会議研究政策企画員 高橋 真木子 氏

独立行政法人国立高等専門学校機構 沖縄工業高等専門学校 藏屋 英介 氏

3.3 研修

期間:平成23年2月23日(金)13:30～16:30

用務先:大阪市大文化交流センター

用務内容:XPSの運用法と最先端の装置・技術・研究の調査を行い、的確な装置維持・先端的な研究業務を行うためのデータを収集。

H22 年度工作室業務報告

宇野 宗則

ナノマテリアルテクノロジーセンター 工作室

1. プロジェクト「ピエゾ駆動 XYZ ステージの開発」について

1.1 プロジェクト業務の概要

工作室活動目標の一つに、「工作室職員のさらなる技術の向上」がある。この目標の達成を目指し、依頼工作の中から

- ・依頼工作にかかわる必要な技術が不足している。
- ・その技術の獲得が本学の研究活動上有益と判断される。

等の条件を満たすものを「プロジェクト業務」と認定し、開発に必要なインフラ整備や職員の研修を行う。また、試作機にかかる費用など、開発費用の一部を工作室が負担する。

1.2 ピエゾ駆動 XYZ ステージの開発

AFM カンチレバーの変位量測定に用いるレーザーの、光軸合わせを行うための高精度 2 軸ステージを製作する。特徴として、

- ・超高真空下で用いることが可能な省脱ガス性
- ・ベーキング可能な耐熱性
- ・垂直状態で重力に耐えうる保持力
- ・サブミクロンスケールの位置制御
- ・PC を使わないスタンドアロンの制御器
- ・最大変位 $\pm 5\text{mm}$ 、 $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ に収まる省スペース性
- ・マイコンを使用し、DA 変換で任意波形（ピエゾ駆動用）を生成

等が挙げられる。

1.3 オリジナル駆動方式（試作機 2）

平成 21 年度にドライバーの完成と試作機 1 についての報告を行った。今回、新たな駆動方式として座屈型を考案し、試作を行った（図 1）。

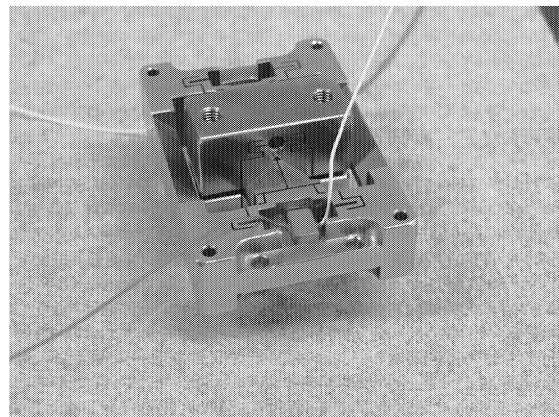
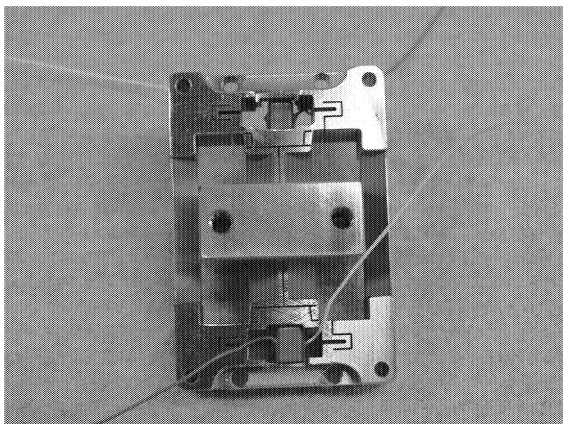


図 1 座屈方式ピエゾステージ

これは、ピエゾの伸びによって中央の滑り軸付け根で座屈が生じ、滑り軸がステージブロックから一瞬離れ、同時にピエゾの伸びた方向に軸が移動することで、当初の位置から移動するという方式である。テストでは動きが不安定であり、原因を調査中である。

1.4 慣性駆動方式ピエゾステージ

オリジナル駆動方式と同時に、既存の方式を採用したステージの開発を行った。ノコギリ波形の信号を送り、信号の立下り（立上がり）ですべらせる方式である（図2）。

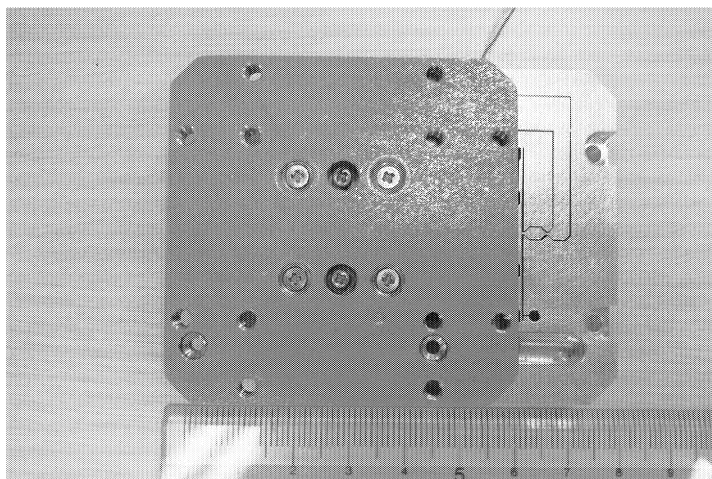


図2 慣性駆動方式ピエゾステージ

1.5 ヘテロダイン変位計による計測

トラベルレンジ 20mm を 10 区間に分け、区間ごとの移動量のばらつきと、各区間で 10 回測定を行い、区間内の移動量のばらつきを評価した（図3）。

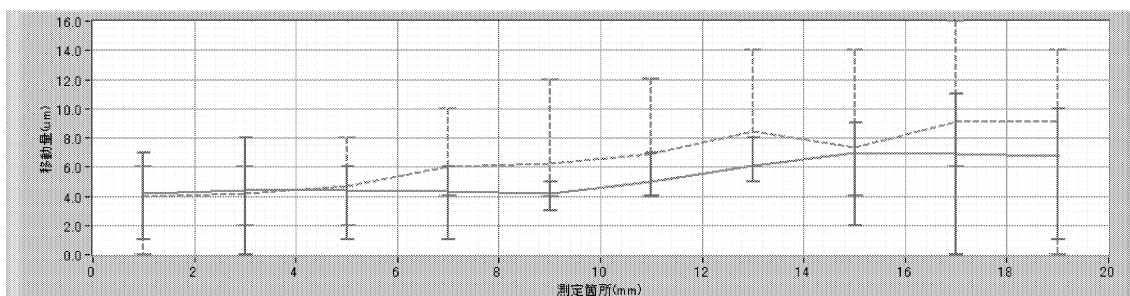


図3 ヘテロダイン変位計による計測結果

横線は区間ごとの移動量の平均値を結んだ線であり、縦線は区間ごとのエラーレート（ばらつき）である。

1 パルス毎の移動量は平均 4μm～10μm 程度という結果となった。

1.6 データシート

慣性駆動方式ピエゾステージのデータシートを図4に示す。

1.7 今後の予定

- ・ 超高真空対応のためのベーキング、駆動テスト
- ・ 超高真空中でクローズドループの位置制御を行うための計測方法の確立
- ・ STM への取付

サイズ	58×58×17mm
重さ	289g
トラベルレンジ	20mm
真空への対応	高真空（ $1.2 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ）での動作を確認
積載荷重	200g

図 4 XY ステージデータシート

2. 製図講習会

2.1 夏季製図講習（日本人向け製図講習）

本工作室では、需要の変化から平成 21 年度より工作実習を取りやめ、それまで工作実習の中の講義の一つであった製図講習を、内容を充実した形で実施している。今回の参加人数は、33 名（知識科学研究科学生 3 名、情報科学研究科学生 6 名、マテリアルサイエンス研究科 24 名）。

2.2 冬季製図講習（留学生向け製図講習）

本学では全学生数に対する留学生の割合が H22 年度で 22.9% となっており、更に増加の傾向がみられる。中には日本語を全く使用できない学生も存在するが、それらの学生にも日本語を使用できる学生と同等のサービスを受けられるようにと、H21 年度にナノマテリアルテクノロジーセンター長より講習の英語化の指示があった。工作室では冬季の製図講習を英語化し、実施した。

英語化は、全てのスライド及び原稿を日本語で作成し、それを自ら翻訳したものを、学内のグローバルコミュニケーションセンター（Global Communication Center: GCC）のサービスを利用して正しい英語に修正するという方法で行った。図 5 に作製した英語のスライドの一部を示す。

参加人数は 6 名

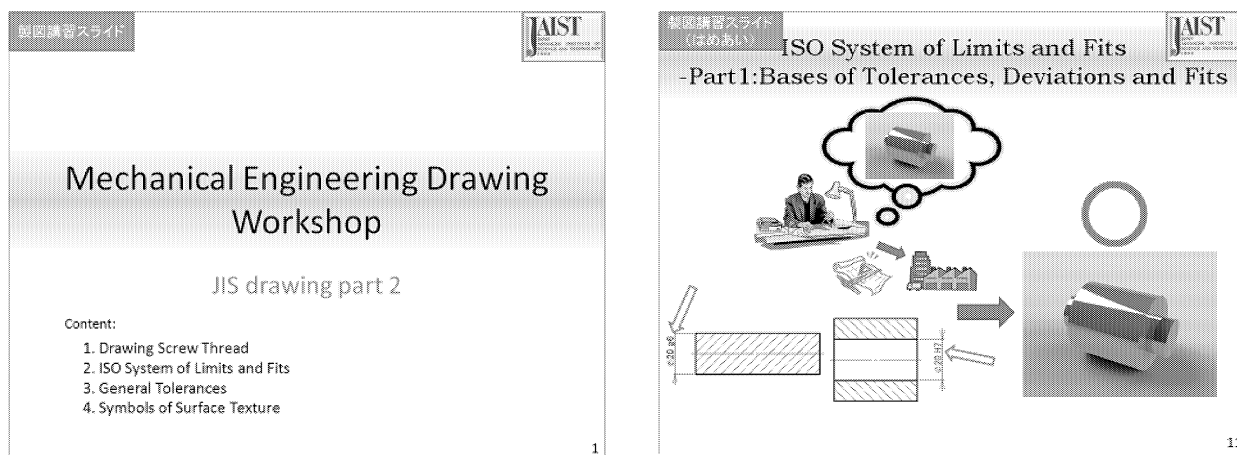


図 5 留学生向け製図講習スライド例

3. 業務内容内訳

3.1 工程管理票の作製

工作室では、業務内容の管理と日報の作製を兼ねる意味で、H22 年 6 月より工程管理票をつけている。内容は、1 日に行った業務ごとに、作業の詳細や、ミーティング・デスクワーク・機械工作等、予め区分けしておいた業務内容に対して行った作業時間を記録したものである（図 6）。

番号	種類	作業日	依頼番号	受付日	終了日	業務内容	打合せ	設計 (設計清掃)	その他
1	1	H22.6.22	10f01	H22.6.22	H22.6.22	サンプル;	0:10	0:20	0:20
2	2	H22.6.22			H22.6.22	オイル交換			
3	3	H22.6.22				報告書作製			1:01
4	4								
5	5								
6	6								
7	7								

図 6. 工程管理票サンプル

この工程管理票により、今後業務上必要な様々なデータを容易に作製することが可能となる。

3.2 業務内容内訳

H22 年度で記録のある H22.6.21～H23.3.31 までのデータから、業務の種類別に時間の割合を表すグラフを図 7 に示す。

業務時間の 58% を依頼工作に費やしている。その他、プロジェクトや実習・講習の割合が大きい。行った実習・講習は、製図講習 2 回のみであるが、13% の割合を

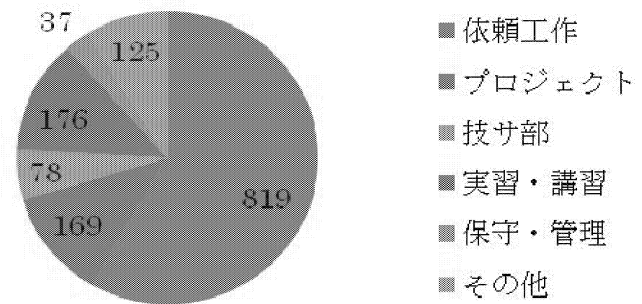


図 7. 業務内容内訳 (宇野)

占めている。これは、H22 年度冬季製図講習を留学生に向けて行うために英語のスライドや原稿を作製したこと、H22 年度夏季製図講習 (日本人学生向け) のアンケートから、内容を容易なものに一新したこと及び、最新の JIS に合わせて講習資料を作り直したことによる。次年度からはこの割合は減ることが予想される。

4. 依頼工作

4.1 作業内容の内訳

依頼工作で行った作業を内容別にグラフに表したものを図 8 に示す。近年、PC 上で動作する計測制御システムの開発依頼が増加傾向にあるが、これは電気・電子工作区分に含む。また、試験・実験は計測制御プログラムの動作確認テストも含み、電気・電子工作の割合も 10% を超えている。

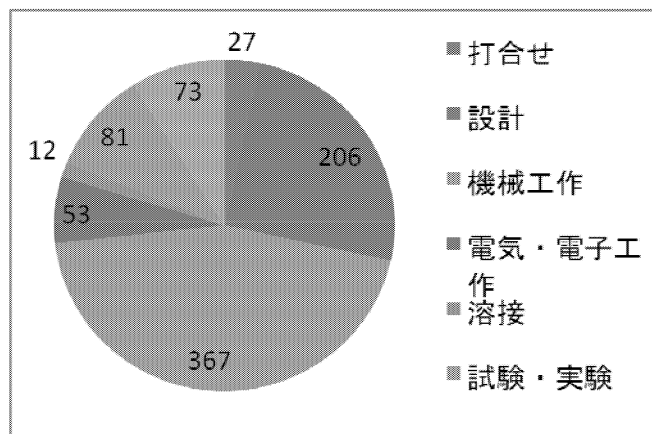


図 8. 依頼工作作業内容の内訳

4.2 依頼工作件数

図 9 にこれまでの依頼工作件数の推移を示す。H22 年度の依頼件数は 230 件。これは過去最高だった H19 年度と同数である。

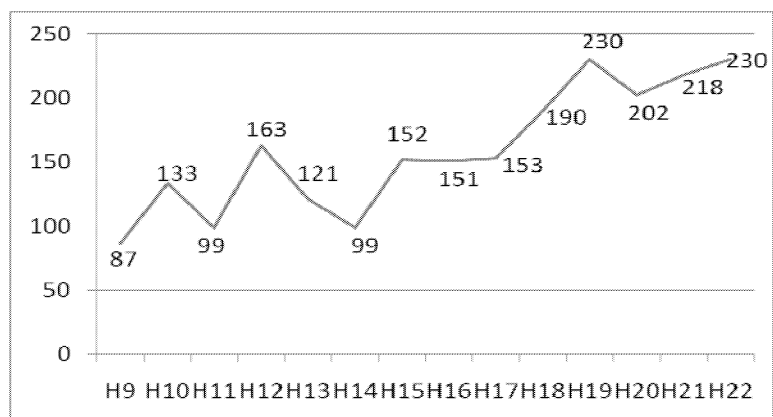


図 9. 依頼工作件数の推移

5. 地域貢献の取組み

5.1 H21 年度の地域貢献活動

H21 年度は例年通りオープンキャンパスと子供マイスターウィークにおいて科学実験を行ったが、工作室の宇野・仲林がリーダー役として取りまとめを行った。

出し物は「3D 体験」と「音の実験」及び、昨年度の子供マイスターウィークで行った「偏光実験」の 3 種類である。工作室では「音の実験」を担当した。

5.2 「音の実験」

工作室が担当した「音の実験」では、計測制御ソフト開発環境 LabVIEW で独自のアプリケーションを開発し、PC とディスプレイ及びスピーカのみを使用し、実験を行った。作製したアプリケーションの画面を図 10 に示す。

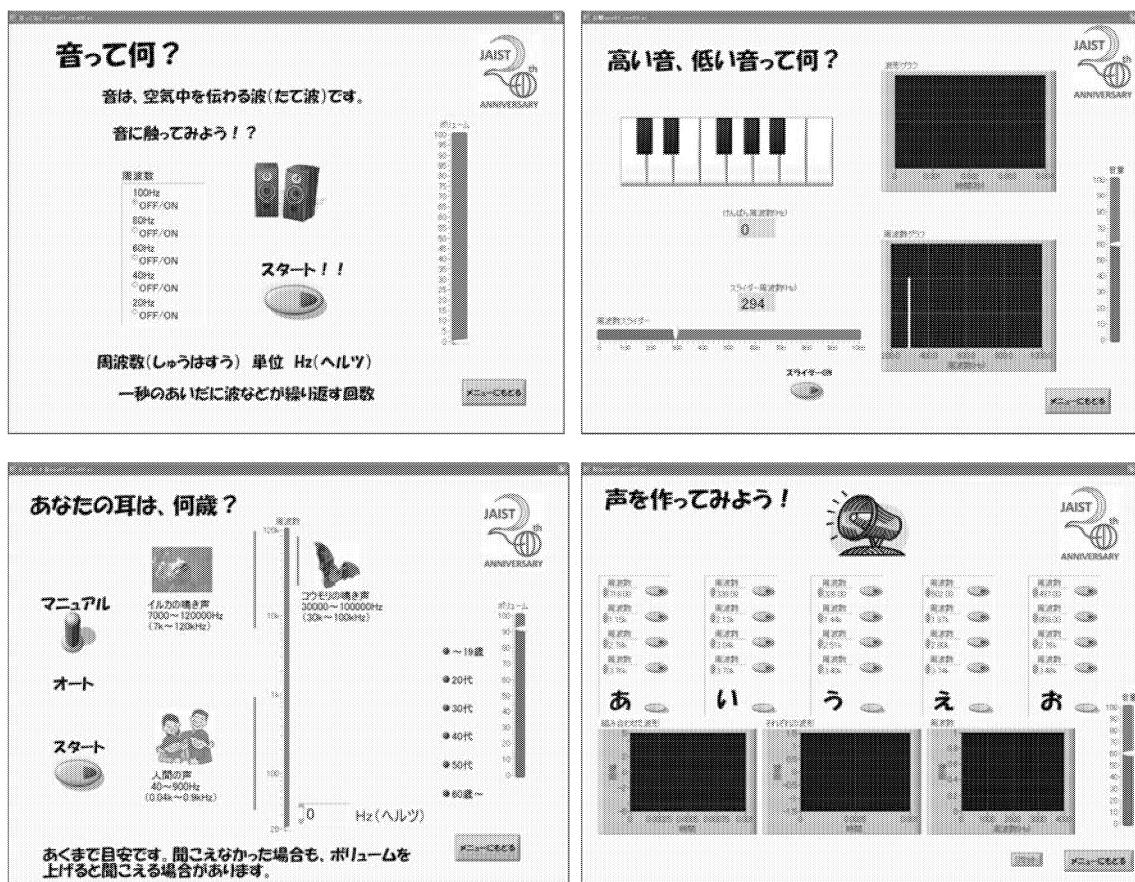


図 10. 「音の実験」画面

5.3 アンケート

実験体験者の中でアンケートにご回答いただいたのは 81 名。内訳を図 11 に示す。

音の実験に寄せられたコメントは以下の通り。

- ・色々な音が聞けて楽しかった。
- ・音の性質が理解でき勉強になった。周波数（ヘルツ）が理解できた。
- ・可聴域を周波数で表現しているのが良い。
- ・聴力診断ができるのが楽しい。

以上。

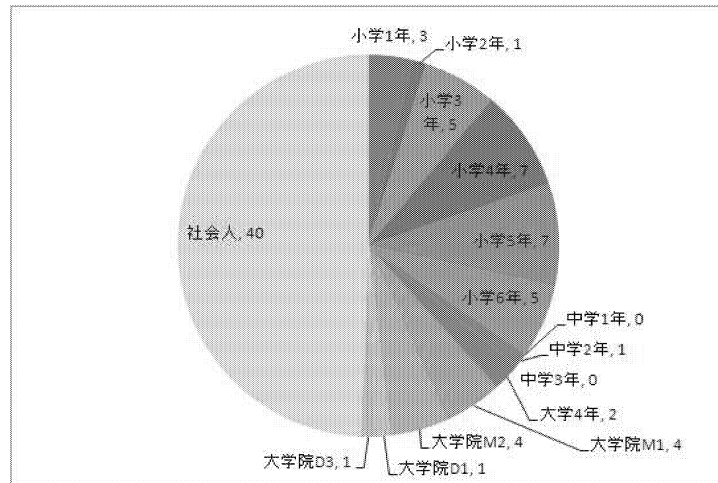


図 11. アンケート回答者内訳

工作室業務報告

仲林 裕司

ナノマテリアルテクノロジーセンター 工作室

1 工作室概要

ナノマテリアルテクノロジーセンター工作室は、機械工作・メカトロニクスの高度技術を土台として、教員・学生への機械系技術相談・指導、先端科学技術分野の研究活動を支える機構部品の試作、新型装置の開発などを行っている。主に以下の3つの具体例を挙げる。

- ・ 工作相談や依頼工作を通して、教員・学生が日々の研究活動で直面する機械系・メカトロニクス系の技術的問題に対して、目的に合う部品や装置の設計・制作を行う。
- ・ 安全面を配慮した学生・教員への製図講習・工作実習を通して、工作機械の利用ライセンスを発行・管理するとともに、先端科学技術を推進する上で必要な機械設計・製作能力のスキルアップ指導を行う。
- ・ 新の技術を取り入れながら、職員・学生の先端研究を支援できる装置類の試作開発を行う。

また、工作室では以下の活動目標を掲げ業務を遂行している。

- ・ 工作室の機械類の整備・安全管理、安全で明るい開発環境の実現
- ・ 先端科学技術をモノづくりの側面から支える工作室体制の充実
- ・ 工作室職員の更なる技術の向上

2 依頼工作

依頼工作とは依頼者（教職員、研究員、学生等）から依頼され、機械部品、装置の設計・製作、システム開発を工作室技術職員が行う業務である。依頼者はマテリアルサイエンス研究科、ナノマテリアルテクノロジーセンターの各研究室が主であるが、情報科学研究科、知識科学研究科、各センターからの申し込みも少なくない。

2.1 依頼工作製作事例（一例の紹介）

依頼工作事例として通年、依頼が多い種類の製作事例を図1～図3に示す。

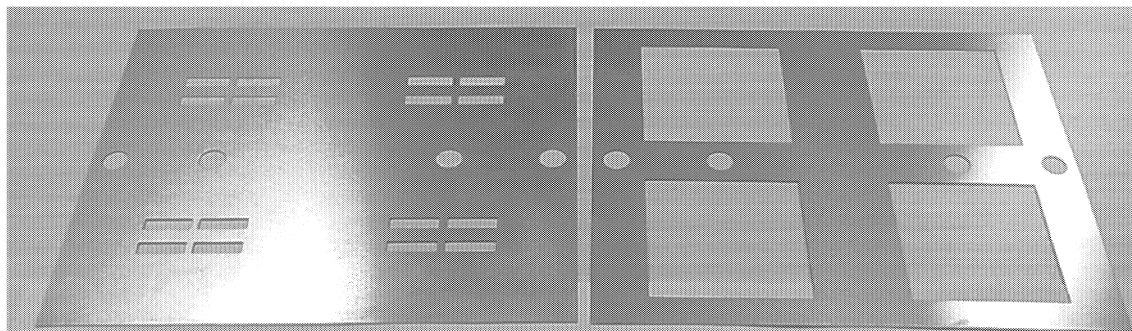


図1. 蒸着マスクの製作例（材料 SUS304 厚み 0.1 mm）

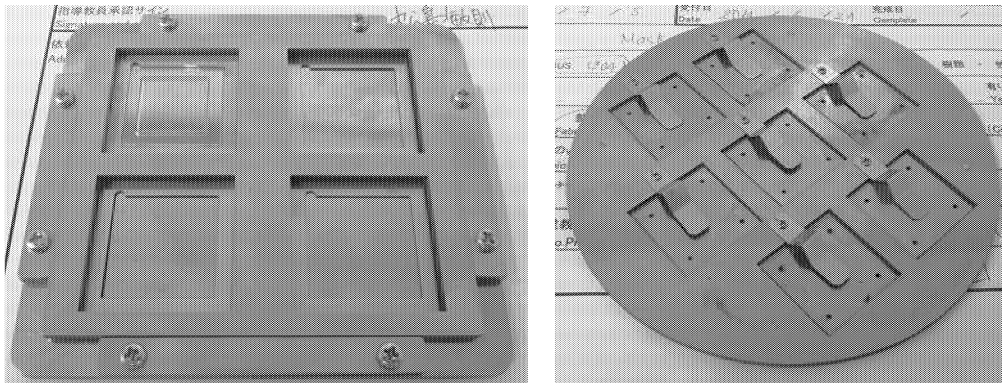


図2. 基板ホルダー付き蒸着マスクの製作例（図中の部品は全て製作）

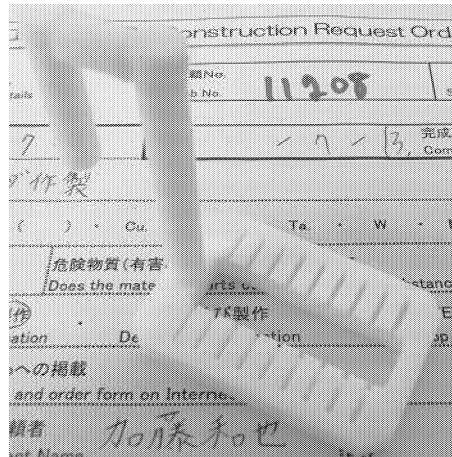


図3. 基板洗浄ホルダーの製作例（材料 PTFE）

図1と2は蒸着マスクの製作事例である。図1は工作室への依頼で最もポピュラーな案件であり、一度の依頼で数枚から20枚程度のまとまった申し込みもある。図2は蒸着マスクとそれを固定するホルダーを製作した事例である。試料マスクの固定クリップは市販品ではサイズが無く、工作室で曲げ加工を行った。図3は試料を蒸着したガラス基板をフッ酸系の溶液で洗浄する為のホルダー治具である。使用環境上、金属を用いることができない為、治具の接続も含め全てPTFEを用いている。

次に、システム開発を含めた依頼案件の一例を紹介する。図4は熱電試料におけるゼーバック係数の空間分布を測定する走査型ゼーバック係数測定装置^{1,2,3}（以下、SMP）を示す。

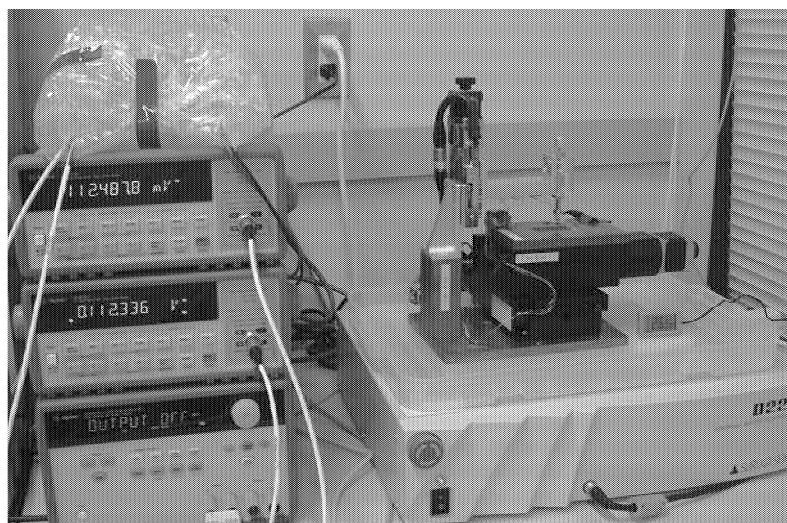


図4. 走査型ゼーバック係数測定装置の外観

この装置は本学の中本らが独自に開発した SMP であり、測定法に定常法を採用していた為、空間分布測定が長時間化する問題を抱えていた。そこで、我々はもう一つの測定法である微分法に変更し、LabVIEW を用いて計測制御プログラムを構築した。また、プローブ形状に起因する測定誤差の改善を目指し形状の変更を行った。図5に GUI 全景、図6にプローブ付近の外観を示す。

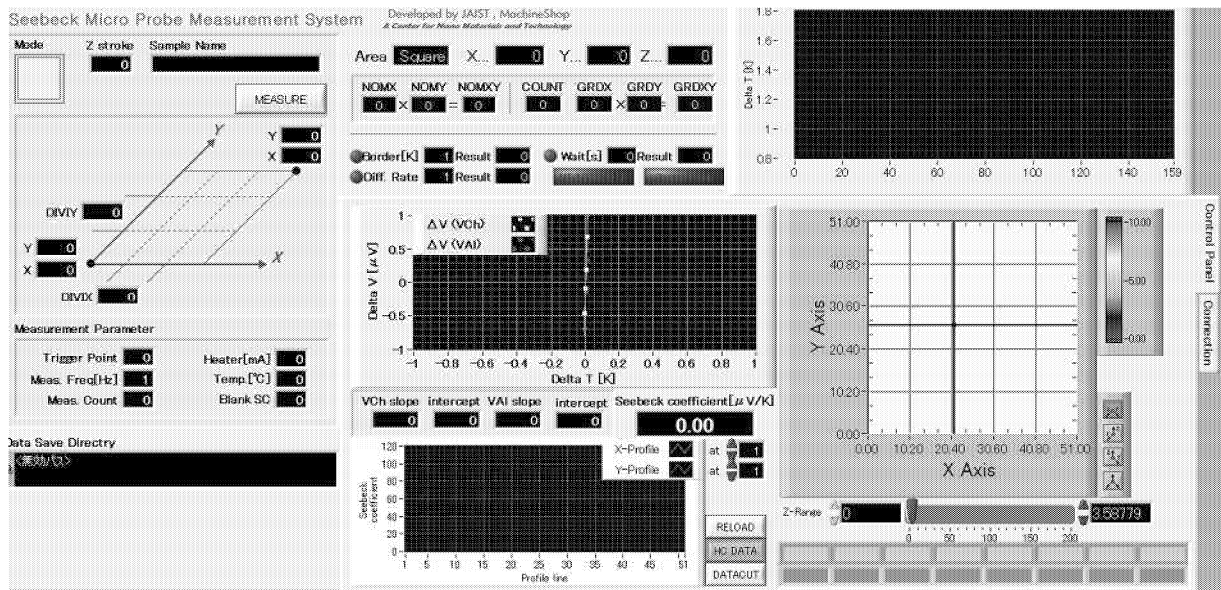


図5. SMP ソフトウェア制御画面 GUI

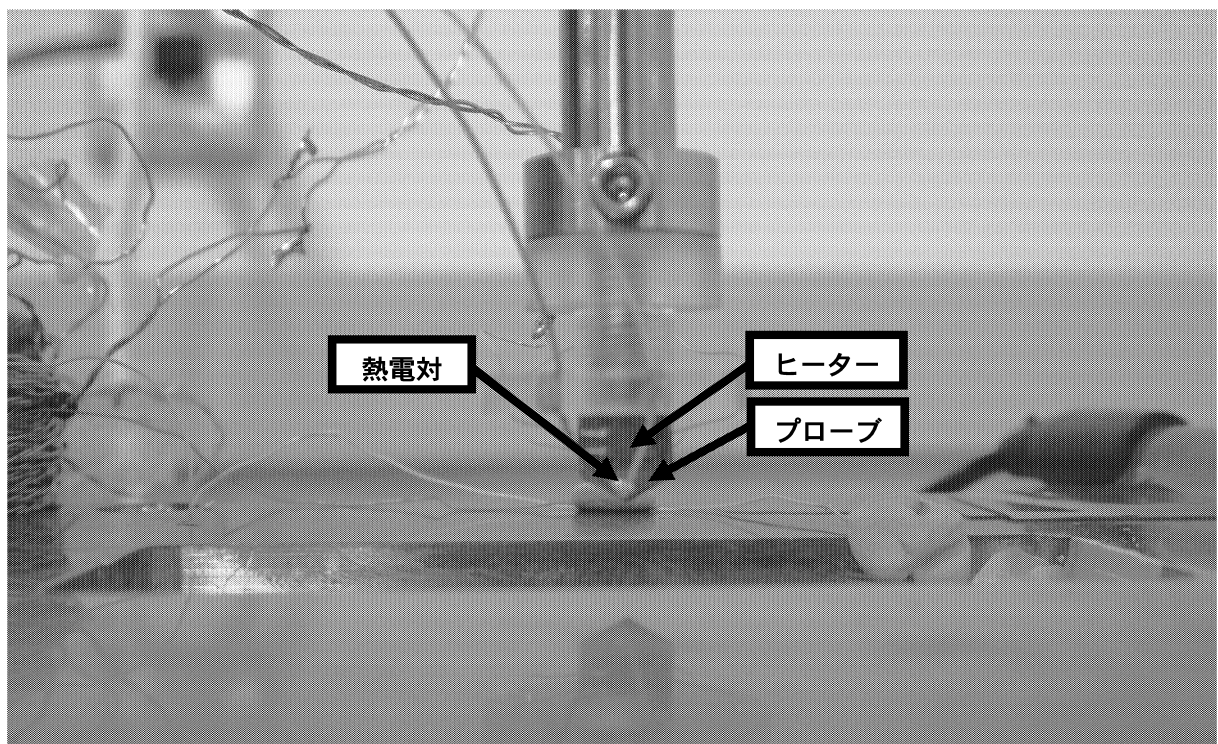


図6. 製作したプローブに配線を行った外観

2.2 依頼工作の推移状況

工作室では主な業務である依頼工作の受付件数を管理し、その処理状況に合わせて作業内容を適宜調整している⁴。図7に年度別の依頼工作処理件数を棒グラフにしたものを示す。平成17年度（H17）までの年間処理件数は100～150件ベースであるのに対し平成18年度（H18）以降は200件ベースで推移している。昨年度は過去最高の236件を処理し。これは受付件数が毎月一昨年並みである事に加え4月、5月が2倍程度の申し込みであったことが図8からわかる。

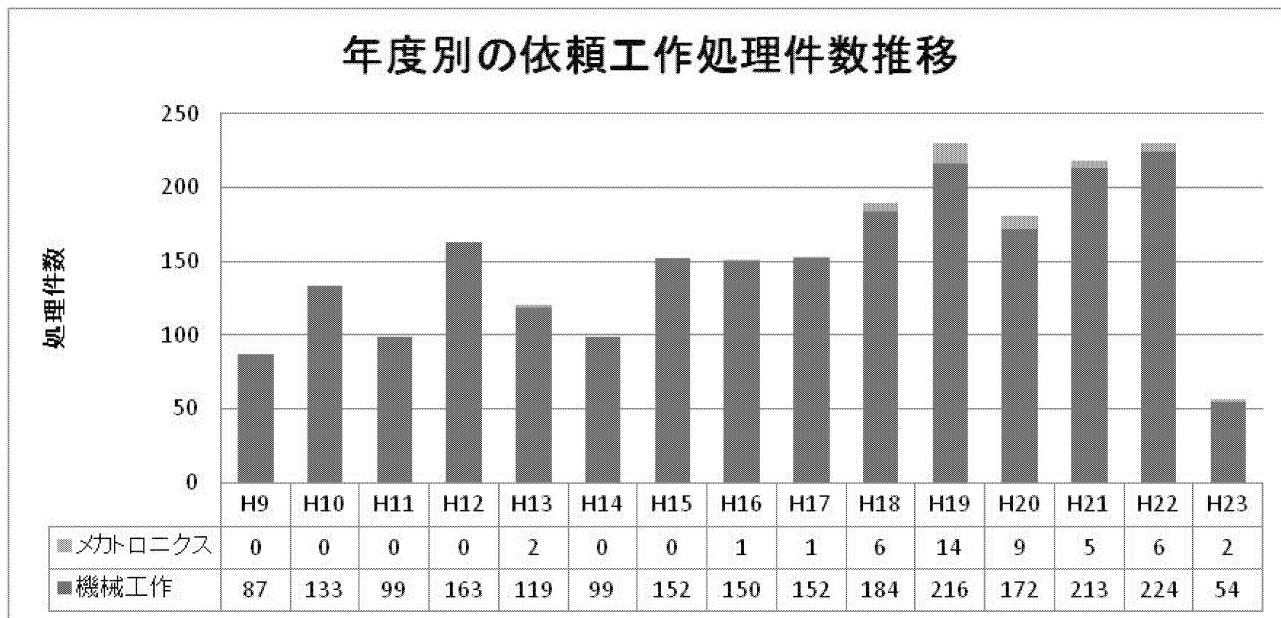


図7. 年度別の依頼工作処理件数推移（H23は6月までのカウント）

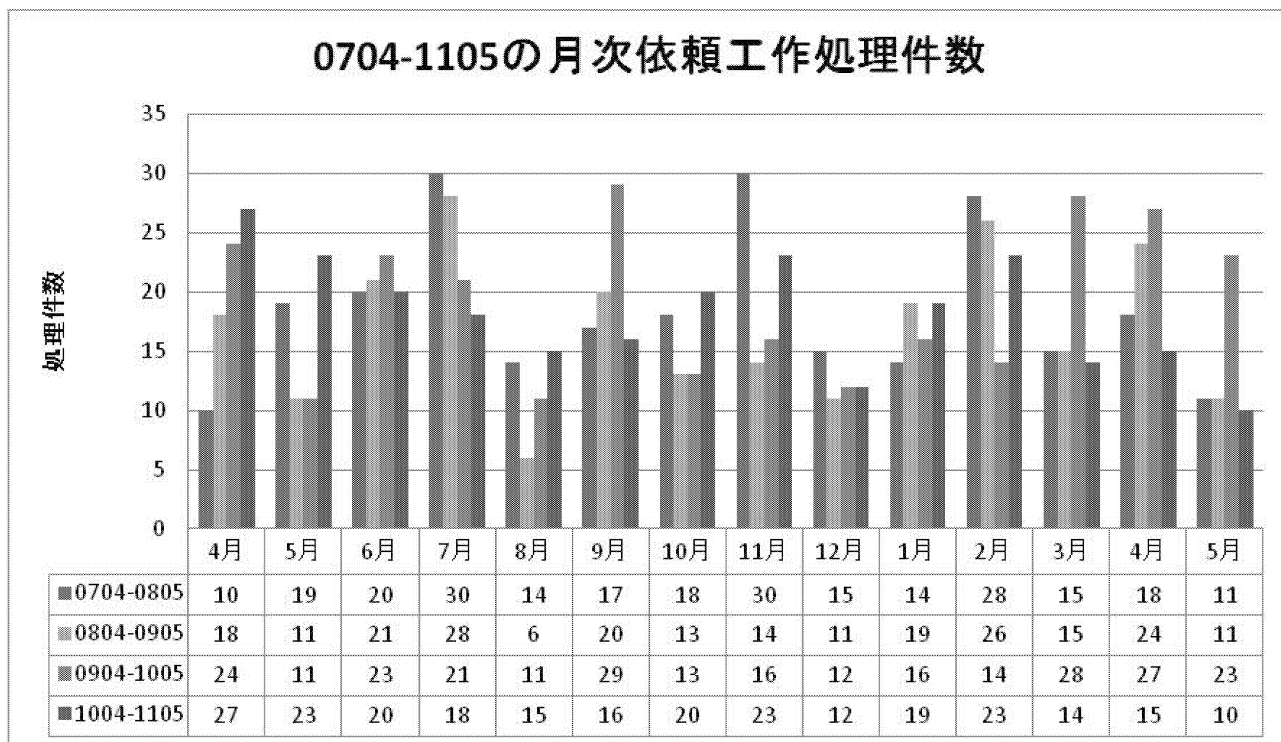


図8. 過去4期分の同月比較した依頼工作処理件数推移

2.3 工作室業務の工数内訳

工作室では作業工数をデータベースで管理しており、工数内訳を都度見直し作業の効率化を図っている。図9は2010年3月から2011年6月（9か月）分の作業工数の内訳を示す。全体の約6割が「依頼工作」、「プロジェクト」が約1.5割を占める。この2つは機械・システム設計、新技術の研鑽を含むモノ作りの類である。次に「実習・講習」は全体の1割程度を占めているが、製図講習の準備時間がほとんどである。これはJIS規格の更新が毎年行われており、正しい製図の基礎知識の習得を目的とする製図講習の場合、更新の都度、加筆修正しており、更に日本語版英語版の双方の準備を行う為、多くの時間を要している。また地域貢献、オープンキャンパス準備等が主の「部の依頼業務」は全体の4%である、全体比としては少ない部類である。

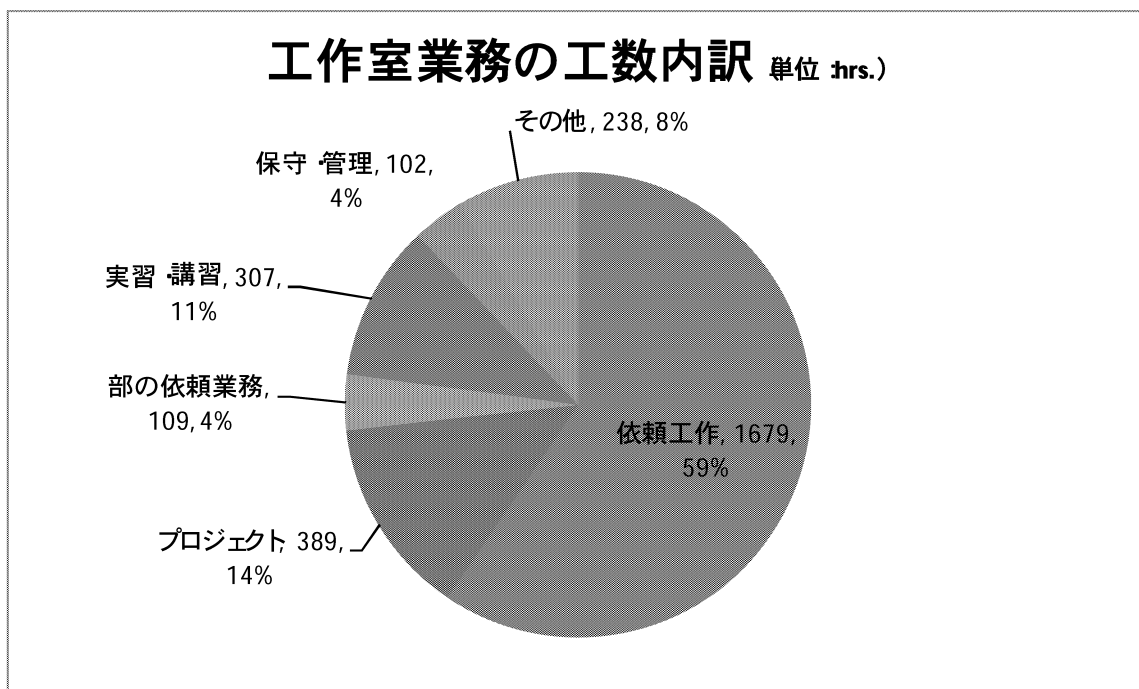


図9. 工作室業務の工数内訳 (2010/3~2011/6)

3 講習・実習

現在、工作室が毎年実施している各講習の概要は、以下の通りである。

- ・ガラス細工作業台利用講習
ガラス細工に用いるガスバーナーの取り扱い方法を習得すると共に、関連する安全教育、清掃、廃棄物の処理法を学ぶ。
- ・製図講習（日本語版、英語版）
実験装置等の設計能力の向上及び依頼工作添付図面用の知識を習得する事を目的とし、JISに基づいた製図の基礎知識を習得する。
- ・個別工作実習
工作機械の安全な利用と利用者の実験装置開発能力の向上を目的として、工作機械の取り扱いと安全に関する座学と実習を行う。実習は適正を見極める為、試験を課している。

表1に昨年度の各講習の実施月、表2に今年度の各講習の実施月（予定）を示す。本学は外国人留学生が増加傾向にあり、入学時期は主に4月と10月である。従って、入学時期や授業の学期を考慮し、製図講習では年2回開催、英語版対応を昨年度より開始した。この詳細は本冊子で宇野が述べている。結果、受講者から好評表が得られた為、他の講習も同様の対応を図るべく、今年度はガラス細作業台利用講習の開催時期を年2回に増やす予定である。英語化については現在作業を進める準備をしている。

表1. 平成22年度の講習・実習実施状況

■印は実施済

講習名称/月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
ガラス細作業台利用講習						■						
製図講習 日本語版					■							
製図講習 英語版											■	
個別工作実習			■									

表2. 平成23年度の講習・実習実施状況及び予定

■印は実施済, ■印は実施予定, □印は随時受け付けている

講習名称/月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
ガラス細作業台利用講習			■					■				
製図講習 日本語版					■							
製図講習 英語版											■	
個別工作実習												

4 まとめ

本学は1990年に開学し、ナノマテリアルテクノロジーセンター工作室は1996年に設置されて今年で15年目を迎える。当時のインフラ整備で導入された工作機械は現在も健在であるが、一部で陳腐化が見られる。工作室では数年前から設備機械のマスタープランを策定し、更新計画等を工作室担当教員と協議しつつ、現在はNC工作機械の更新時期や方法、仕様について調査検討を行っている。

また、本学の外国人留学生が増加傾向にあり5年前と比較して依頼工作の申し込みが留学生である事は珍しくない。従って、英語のみで図面のチェックや指導、仕様の打ち合わせを行う。自身、英語は堪能ではないが意思疎通ができる程度で何とか対応しているが、細かい仕様になると表現し辛い言葉があり、戸惑うケースがある。今後は益々、英語力を問われるケースもある為、語学力の習得が急務であると痛感している。また、講習・実習への英語対応や、地域貢献など技術職員に求められる要素は数多く存在する為、日々研鑽を重ねて、JAISTの技術職員として尽力していく所存である。

参考文献

- [1] G. Nakamoto and M. Kurisu, J. Electronic Materials., **38**, (2009), 916
- [2] 中本 剛, 栗栖 牧生, 第71回応用物理学会学術講演会, **15**, (2010), 7
- [3] 中本 剛, 仲林 裕司, 第8回日本熱電学会学術講演会, **PS-25**, (2011), 8
- [4] 宇野 宗則, 北陸先端科学技術大学院大学 技術サービス部 業務報告集 -平成20年度-, **64**, (2009), 11