

第3章 研究開発成果について

1. 事業全体の成果

1.1 研究開発成果と目標の達成度および成果の意義

本事業の実施計画書における各サブ課題の最終目標と、それに係わる研究開発成果及び目標の達成度を表1.1-1に記載した。いずれの目標も達成したが、特筆する成果として①共通データフォーマットの開発とそれに基づく計14種類の計測分析装置のコンバータ開発、②位置合わせマーカとアライメント法の確立により、各装置(顕微赤外分光光度計、ラマン分光、走査型電子顕微鏡)の位置再現情報が $\pm 3.0 \mu\text{m}$ 以内で一致することの確認、③2種類の統合ビューアを開発して共通データフォーマット形式に変換された各種計測分析装置データを用いるCPS型複合計測分析の実現、更に④統合ビューアを活用した新たなアプローチ法により材料開発の指針がえられることの実証、を挙げることができる。

表1.1-1 事業全体の目標達成状況

項目	最終目標	成果	達成度
1. CPS型複合計測分析用機種対応コンバータの開発(研究課題1-1)	①CPS型複合計測分析システムを構成する個別の計測分析装置で測定した結果に測定条件、試料処理などの情報を付与し、データの遡及性、信頼性、再現性を確保した共通データフォーマットを開発する。	NEDOエネルギー・環境新技術先導プログラム「ビッグデータ適応型の革新的検査評価技術の研究開発」で得られた共通データフォーマットを拡張し、4つのタグ：document、protocol、data、およびeventLogを規定し、サイバー空間で遡及性、信頼性、再現性を保証した各分析装置共通のXMAILデータフォーマットの仕様を決定し、共通データフォーマット（Ver.0）を開発した。	◎
	②タイヤ材料開発と磁石材料開発において活用が想定されるCPS型複合計測分析システムをモデル例にして、研究開発に使用する異なる計測分析装置の測定データを変換して、共通に取り扱うことを可能にするデータコンバータを開発する。	タイヤメーカーと磁石メーカーの要求を反映させて、測定データを前述のXMAILフォーマットに変換できる各社分析装置(計14種類)用のデータコンバータを開発した。変換後のXMAILファイルを使用して、後述する課題3-2で製作した統合ビューアで、共通に扱えることを確認した。 データコンバータを開発した装置（担当計測装置メーカー）は下記の通り 【株式会社島津製作所】 液体クロマトグラフ、ガスクロマトグラフ、液体クロマトグラフ質量分析計、ガスクロマトグラフ質量分析計、赤外分光光度計 【日本電子(株)】 走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、エネルギー分散型X線分析装置、電子線プローブマイクロアナライザ、核磁	◎

		気共鳴装置、蛍光X線分析装置、電子線後方散乱回折装置 【㈱日立ハイテク】 走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、原子間力プローブ顕微鏡、蛍光X線分析装置 【㈱堀場製作所】 ラマン分光分析装置、蛍光X線分析装置	
	③放射光施設での測定データとCPS型複合計測分析システムの測定データを連携させるための想定利用フローとデータフォーマット等に要求される機能・性能を明らかにする。合せてX線画像検出器の標準評価プロトコルを確立する。	調査研究の結果から放射光施設のデータシステムに新規にデータフォーマットを相互に変換するコンバータを作成することで、複合計測分析システムと放射光施設のデータを連携させることが最も適切であることを明らかにした。 また実験室X線源を用いたX線画像検出器の評価方法(プロトコル)を見出すことができた。光子判定しきい値によるエネルギー分解能、X線強度による光子計数回路の時定数、一様X線による感度の画素ばらつきを評価することで、データ品質への影響について定量的な知見を得ることができた。	○
2. 秘密性・安全性を確保したデータ収集・管理技術の開発 (研究課題1-2)	タイヤメーカと磁石材料メーカの研究開発をモデル事例として、開発したデータコンバータで変換された測定データのインテグリティ(データの完全性)に関し、パラメータの保存性とデータ改変履歴が確保されていることを確認する。これにより、秘密性・安全性を確保したデータ収集・データ管理技術の仕様を作成する。	ユーザ企業である住友ゴム工業とTDKからのデータの秘密性/安全性に関する要望・意見に基づいて、データ収集・データ管理技術に係わる以下の仕様を決定・作成した。 ・改竄や差し替えを防ぐため、データファイル全体にXML署名を行うこととした。 ・公開したくない装置の中間データは非公開データとして、部分的に暗号化することができる仕様とした。 ・部分的な暗号化については、XMLエレメント暗号技術を使用するものとした。 ・上記項目1で開発したXMAILファイルには計測パラメータがDocumentとprotocolに記載できる仕様となっており、またファイルにXML署名を行うことで、パラメータの保存性と改変履歴が確保されている。	○
3. CPS型複合計測分析に適応	走査電子顕微鏡(日本電子㈱)、㈱日立ハイテク)、電	・同一試料を走査電子顕微鏡、電子線プローブマイクロアナライザ、顕微赤	○

する試料ホルダ作製技術の開発 (研究課題2-1)	子線プローブマイクロアナライザ（日本電子(株)）、顕微赤外分光光度計（株島津製作所）、ラマン分光分析装置（株堀場製作所）間に適用する試料ホルダを開発する。 測定中の温度、湿度、電子ビーム照射量が測定可能なアダプタも搭載可能な仕様を作成する。 水系試料の凍結試料を用いる事で大気等による試料劣化しない試料観察が可能な両社製のクライオ電子顕微鏡用の共通試料ホルダ（50-100Kの温度可変型）を試作し、日本電子(株)、(株)日立ハイテクと協力し、汎用化への提案を行う。	外分光光度計、ラマン分光分析装置にて測定可能とする共通的な試料ホルダを製作した。この共通試料ホルダが、参画4計測機器メーカーの装置における試料観察の際に十分機能することを確認した。 ・測定中の温度、湿度、電子ビーム照射量が測定可能な環境アダプタの仕様を策定し、その仕様に基づく試料輸送用チャンバーを試作した。試料輸送用チャンバーを用いて参画4計測機器メーカーによるラウンドロビン試験を実施し、仕様を満たす結果が得られることを確認した。 ・走査型電子顕微鏡と透過型電子顕微鏡で使用可能な凍結試料を保持する試料ホルダを製作した。 ・上記試料ホルダにて、水系凍結試料の大気等による試料劣化のない観察が可能であることをクライオ電子顕微鏡により50-100Kの温度範囲で確認した。 ・上記試料ホルダを用いて、クライオ電子顕微鏡からクライオ光学顕微鏡までの共通試料について撮影できる汎用的な手法として提案できる精度であることを確認した。 ・上記試料ホルダを用いて、クライオ電子顕微鏡からクライオ光学顕微鏡までの共通試料について撮影できる汎用的な手法として提案できる精度であることを確認した。	
4. 測定位置の精密位置合わせ技術の開発 (研究課題2-2)	研究課題2-1で開発・試作した共通試料ホルダを使用し、複数の機器において位置再現性を向上させる試料保持法の共通化技術を開発する。装置間の位置再現精度は位置合わせマーカとアライメント法の確立により実現する。 さらに、ナノ粒子用の試料分散基材を開発し、蛍光顕微鏡、走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡において、同一試料の観察位置を分散したナノ粒子をマーカとして3μm以下の精度で合わせこむ測定位置合	・上記研究課題2-1の成果物である試料ホルダに参画4計測機器メーカーの装置で観察可能なマーカを実装し、位置再現性を向上させる試料保持法の共通化技術を開発した。また位置合わせマーカとアライメント法の確立により、各装置（顕微赤外分光光度計、ラマン分光、走査型電子顕微鏡）の位置再現情報が$\pm 3.0 \mu$m以内で一致することを確認した。 ・ナノ粒子用の試料分散基材を開発し、ナノ粒子によるフィンガープリント法でも蛍光顕微鏡、走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡において$\pm 3.0 \mu$	◎

	わせ技術を開発する。	m以内の精度が実現できることを確認し、測定位置合わせ技術を開発した。 ・位置合わせの精度は実際のユーザが使用する装置の状態に依存することになるが、少なくとも位置情報を取得し、観察領域の指定等の作業を容易にすることが可能であることが確認できた。	
5. 試料前処理技術の開発：均質な試料調製法とその評価法の開発 (研究課題2-3)	①安定かつ均一な分散液作製のため、ナノ材料分散に関与する影響因子を抽出し、分散性・均質性の評価手法を検討する。 ②一次粒子のサイズと形状や二次粒子の形態など、多様な情報を顕微鏡観察で引き出すため、ナノ材料の顕微鏡用基板上展開法について、試料品質を左右する要因を確定し、表面展開試料品質の簡易評価法を確立する。	①液中ナノ材料分散に対する影響因子FBDとして整理した。作成されたFBDに基づき、因子間の相関影響評価を実施し、液中分散試料作製に係る重要な影響因子を特定した。さらに調製されたナノ材料分散液を対象とした分散性・均質性の評価方針を確定した。微粒子分散液を基板上に均一に微粒子を表面展開する方法について、その試料品質、すなわち表面展開した試料粒子の分布の均一性について、影響を与える4要因を抽出しFBDに整理した。 ②電子顕微鏡法用には、ナノ粒子のリング状積層物の形成の有無を評価指針とし、リング形成の有無を迅速に評価するナノ蛍光標識方法を開発した。原子間力顕微鏡用には、試料品質のFBDを確定した。またサンドイッチ凍結乾燥法を採用し、白色光斜上照射暗視野顕微法とSEM計測の複合による高速試料評価法を開発し、良好領域探索のprotocolsを確定した。その検証をカーボンブラック試料で行ってFBDとの関連を概観し、開発の適切性を示した。	○
6. 測定データの信頼性向上技術の開発(研究課題3-1)	タイヤ材料の開発に使われる計測分析法4種類（ガスクロマトグラフ[GC]、ガスクロマトグラフ質量分析計[GC-MS]、液体クロマトグラフ[LC]、液体クロマトグラフ質量分析計[[LC-MS]]）、磁石材料の開発に使われる3種類（走査電子顕微鏡[SEM]、エネルギー分散型X線分析装	不確かさ因子をFBDにまとめるとともに、実データに基づいて主たる因子の測定結果の信頼性を向上させるため、ガスクロマトグラフ-水素炎イオン化検出法(GC-FID)、液体クロマトグラフ-紫外分光検出法(LC-UV)、熱分解ガスクロマトグラフ-水素炎イオン化検出法(Py-GC-FID)、LC-MSを用いた測定での主たる不確かさ因子を明らかにし、FBDにまとめるとともに、実データに	○

	置[EDS]、蛍光X線分析装置[XRF])の手法について、信頼性に対して大きな影響を与えうる不確かさ因子を検討しFish-bone図(フィッシュボーンダイヤグラム:以下FBD)の基本骨格をまとめる。	基づいて主たる因子の寄与を評価した。GC-FIDやLC-UVでは主たる不確かさ因子が試料調製の不確かさであること、Py-GC-FIDではPy機種間差や供試料量による差異が結果に影響を及ぼすことをそれぞれ明らかにした。LC-MSでは定性分析に影響を与える主たる因子を選定した。 結晶粒とそれを囲む境界からなる材料についてグレイン境界判定方法を調査した。磁石材料のモデル試料の走査電子顕微鏡(SEM)・エネルギー分散型X線分析装置(SEM-EDS)・蛍光X線分析装置(XRF)測定について、結晶粒境界を判定して結晶粒の面積や形状を測定するときに判定精度に影響を与える因子について検討し、SEM測定に関する因子を抽出してFBDの基本骨格を完成した。またSEM法によるグレイン境界判定を容易にする試料の前処理方法を開発し、広範な領域の結晶粒境界判定を可能とした。結晶粒の面積や形状測定の精度評価に必要な二次元画像の歪みの評価方法を開発した。	
7. 相関解析に向けた統合ビューア作製技術の開発 (研究課題3-2)	①AI活用に必要な解析用ソフトウェア環境(アプリケーションフィールド)を構築する。このため、 ①-1 タイヤ材料の研究開発に活用される複合階層構造解析用(マクロ-マイクロ分析の相関解析用)統合ビューアを試作し統合ビューアを開発する。 ①-2 磁石材料の研究開発に活用される粒界構造解析用(マイクロ-マイクロ分析結果の相関解析)用統合ビューアを試作し、統合ビューア技術を開発する。	①-1 住友ゴムと島津製作所において、クロマトグラフ、クロマトグラフ質量分析計、NMR、電子顕微鏡の各装置のデータコンバートと共にXMAIL内に特徴量を内包する手法を検討し、データマネージャアプリ、Allビューアプリ、特徴量ビューアプリ、テンプレートEditorアプリ、プロパティテーブル・インポータを有し、一般的なWebブラウザ上で動作可能なWebアプリケーションとして複合階層構造解析用(マクロ-マイクロ分析結果の相関解析用)の統合ビューアを完成させた。WebアプリケーションのためデータはCPS環境に置かれるため、複数地点のユーザからの解析が可能となった。 ①-2 TDKが磁石材料の材料提供および各種測定を行い、相関解析に向けた特徴量抽出の議論・提案、特徴量をもとにした物性との回帰解析などを行った。この結果を踏まえて、日立ハイテ	◎

		クはSEM、日本電子はSEMおよびEBSD、堀場製作所はラマン分光顕微鏡のデータをそれぞれ読み込むことが可能なXMAIL変換テーブルを作製し、粒界構造解析用(ミクロ-ミクロ分析結果の相関解析用)統合ビューアを完成させた。加えて、データをローカル環境に置かずCPS環境(共通サーバー)から引き出し、結果をCPS環境に戻す構造を構築し、CPSの安全性を確保しつつユーザがストレスなくデータのアップデートと解析が可能になる環境を提供する仕組みを開発した。	
	②統合ビューアで活用される画像データを補償する補償ツールを試作し、計測・分析方法や試料作成等のフローを可視化し修正するための可視化ツールを試作する。	②透過型電子顕微鏡画像のみに絞って、ある条件、ある電子顕微鏡で撮影した画像のデータ補償を行い、異なる条件、異なる電子顕微鏡で撮影された画像と比較できるようにするためのデータ補償ツールを開発した。計測・分析条件の違い等を補償して比較検討が可能なデータを提供するデータ補償ツールの成果は、OSDN(https://ja.osdn.net/projects/eos/)を通して公開した。複数のXMAIL内に記述された計測・分析のフローをペトリネットと呼ばれる離散分散システムを数学的に表現するための記法であるPNML形式と対応する形で記述することで可視化し、接続がおかしい部分を明確にすることで修正できるツールをXMAIL-Viewer(仮名)として試作した。	○
8. 相関解析に向けたAI活用技術の開発とモデル実証による評価 (研究課題3-3)	①磁石材料およびタイヤ材料を対象として、材料の組成や界面構造、欠陥等の因子に関する情報を多数の計測分析装置を使って収集した結果をもとに、構造化ライブラリを試作開発する。合わせて物性との相関を誤差要因も考慮して解析し、製品の性能の予測が可能となる評価項目の候補を決定する。	①タイヤ用ゴム材の原料であるゴム材原料の分子量分布推定の精度について、ベイズ推定を用いた精度と不確かさを定量化する手法についても検討し、マルコフ連鎖モンテカルロ(MCMC)法を用いて分子量分布の不確実性を定量的に評価可能な手法を開発した。磁石材料に関して特徴量がサンプルサイズと比較して多い条件であったため、観測変数間での多変量相関図を作成し、特徴量間の相関係数の大きさにより関係性の強いものを選出し、それを基に数十パターンパス図を作成し	○

		た。作成したパス図に関して構造方程式モデリングを用いて相関解析を行い、モデル適合度の高いものを構造化ライブラリとした。 また、製品性能を予測する評価項目に関しても、タイヤ材料に関しては材料の熱伝導率、磁石材料に関してはビッカース硬度を新たに示唆することができた。	
②タイヤ材料、磁石材料を対象にフィラー形態や粒界構造等に関する特徴量抽出とこれに基づく解析アルゴリズムを試作開発する。	②フィラー形態や粒界構造等に関する特徴量抽出を行い、これに基づく解析アルゴリズムを試作開発した。タイヤ材料解析に向けては、フィラーサイズやフィラー粒子間距離などの形態学的特徴量を抽出するソフトウェアパッケージを試作開発した。磁石材料開発に向けては、実際の結晶粒界画像から特徴量を自動抽出できるソフトウェアパッケージや、開発した関数パッケージとともにMatlab機能を利用する新たな変換・表示用ソフトウェアパッケージを試作開発した。	○	
③タイヤ材料、磁石材料のビッグデータ・AI活用に向け、モデル計測データやモデル解析データの授受を通して複合計測分析システムモデルの評価を行う。 ③ー1 タイヤ材料開発の効率化に向けて共通フォーマットに変換されたデータ群の蓄積を進め、統合ビューア等を活用して、モデル部素材の構造と物性の相関を迅速に解明できるか検証する。 ③ー2 磁石材料開発の効率化に向けて、多種の計測分析装置で収集された複合・補間データと粒界構造解析用統合ビューア等を活用して、モデル部素材の構造と物性の相関を迅速に解明できるか検証する。	③ー1 島津製作所を責任機関とする計測機器メーカ4社の協力により、モデル計測データやモデル解析データの授受が可能な複合計測分析システムモデル(複合積層構造解析用統合ビューアを用いた相関解析用ソフトウェア環境)を構築した。プロジェクト期間が2年に短縮されたにもかかわらず、住友ゴムによる実証評価を行い、モデルシステムを用いることで、これまで経験的にしか知られていなかった相関関係を明確化することが可能になり、新たなタイヤ材料開発の指針を得ることが可能となった。 ③ー2 日立ハイテクを責任機関とする計測機器メーカ4社の協力により、複合計測分析システムモデル(粒界構造解析用統合ビューアを用いた相関解析用ソフトウェア環境)を構築した。プロジェクト期間が2年に短縮されたため、扱える画像解析可能な計測分析装置の種類(機種)を限定する形になったが、Nd系磁石5種類のモデル試料を用いて収集	◎	

		された多量の複合・補間データを活用して、構造と物性の相関を迅速に解明できることを明らかにした。	
--	--	---	--

1.2 成果の普及と知的財産権等の確保に向けた取組み

本事業で推進する3つの研究課題のうち、「課題1：CPS型複合計測分析用のデータプラットフォーム構築技術の開発」と、「課題2：CPS型複合計測分析用の試料保持、精密位置決め技術の開発」はそれぞれ計測分析装置メーカー機関、計測分析装置ユーザー機関で共通利用可能な基盤的技術の開発を目指すものである。このため、課題1及び課題2に係わる成果物については、知的財産の出願の上で公知化し広く普及を図るよりも、後述のように標準化による普及を目指す方針を採用した。この結果、知的財産の獲得対象は「課題3：AI活用したビッグデータ解析のモデル実証による評価技術の開発」の成果に限られることになった。

課題3に係わる知的財産の出願実績は、下表の通りである。いずれも、各種計測分析装置のデータを課題1で開発した共通データフォーマット構造に変換（コンバート）して複合的・統合的な解析を行う際の、データ管理や表示、AI活用における利便性向上のための方法に係わる知的財産である。現時点で共通データフォーマットに変換できる計測分析装置が国内メーカーの装置に限定的であることから、知財出願先は国内のみにしている。研究プロジェクト期間が当初の5年から2年に短縮された中では、十分な実績を示したと考えている。

	出願年月日	出願番号	発明の名称等	出願人
1	2020年 4月30日	特願2020- 080177	複合分析データ管理システム、複合分析データ管理方法および複合分析データ管理プログラム	株式会社島津製作所
2	2020年 4月30日	特願2020- 080347	解析用ビューア、表示システム、表示方法および表示プログラム	株式会社島津製作所 住友ゴム工業株式会社
3	2020年 5月21日	特願2020- 088916	分析データ管理システムにおける教師用データ生成方法	株式会社島津製作所 住友ゴム工業株式会社
4	2020年 5月22日	特願2020- 089675	複合計測統合ビューアおよびプログラム	株式会社島津製作所 住友ゴム工業株式会社

一方、課題1と課題2の標準化展開に関しては、本事業の研究開発成果の活用を標準化展開する上で必要となる国際標準化加速事業の獲得を目指して申請し、2020年度から3年間の課題として採択された。採択課題名、及び本プロジェクトの実施者を含めた課題実施者は下記の通りである。

【採択課題名】経済産業省 戦略的国際標準化加速事業（JIS開発）「計測分析装置の計測分析データ共通フォーマットおよび共通位置合わせ技術に関するJIS開発」

【課題実施者】

プロジェクトメンバー：島津製作所、日本電子、日立ハイテク、堀場製作所、住友ゴム、九州工業大学

新メンバー：日本分析機器工業会、物質・材料研究機構、コベルコ科研

このように標準化加速事業により規格作成に向けた活動が着実に進められることから、本事業の研究開発成果を継承・発展できることが明確になった。特に「サブ課題1-1：CPS型複合計測分析用機種対応コンバータの開発」で開発した各種計測分析装置のコンバータに関しては、ソフトウェア資産を継承して活用することにNEDOの規定上支障が無いことから、標準化加速事業において大きな貢献を果たすものと期待できる。標準化加速事業の遂行で、2022年度末には次の2つのJIS原案を提案し、JIS規格を作成することになっている。

- ・ 共通データフォーマット仕様書（附属書：分析共通用語シソーラス、コンバータ製作ガイドライン）
- ・ 同一箇所分析のための位置合わせ技術手順

また、「サブ課題2-3：試料前処理技術の開発：均質な試料調製法とその評価法の開発」においても、原子間力顕微鏡装置（AFM）を計測分析に活用する際の試料調整法とその評価法に関して、「原子間力顕微鏡用にナノ粒子を基板展開した試料の光学顕微鏡による事前評価」を付属文書としてまとめた。これは規格作成におけるworking draftに相当するもので、今後ユーザサイドからのフィードバックを元に更に検討を深めて、AFMに係わる規格を審議しているISO/TC201(Surface Chemical Analysis)/SC9(Scanning Probe Microscopy)等への規格提案を進めて行く予定である。

次に対外的な成果発信に関しては、2年間（一部の課題では1年間）という短い研究開発期間となったため、国立研究開発法人と大学等のアカデミア関係メンバーからの学会等での発表が中心となった。下表に成果の一覧を示す。

	発表 年月日	発表媒体 (場所)	題名	発表者	所属
1	2019年 9月16日 ～17日	Frontiers In Cellular, Viral and Molecular Microscopy - with Cryo-specimen Preparation Techniques -	Evaluation of correlation and alignment accuracy toward the same sample observation by CLEM	五味淵由貴 ¹⁾ 江副里紗 ¹⁾ 高橋寛子 ¹⁾ 安永卓生 ¹⁾	1)九州工業大学・情報工学研究院
2	2019年 11月4日	8 th International Symposium on Practical Surface Analysis (PSA-19) (札幌) プレナリー招待講演	Toward Construction of Measurement/Characterization Platform for Open Innovation	一村信吾 ¹⁾	1)早稲田大学
3	2020年 3月14日	第67回応用物理学会 春季学術講演会(ウェブ)	光学顕微鏡等を用いた、基板上ナノ粒子分散状態の広域評価	重藤知夫 ¹⁾ 加藤晴久 ¹⁾ 時崎高志 ¹⁾	1)産業技術総合研究所
4	2020年 3月15日	第67回応用物理学会 春季学術講演会(ウェブ)	ナノ粒子のサイズ分布計測のための電子顕微鏡用調製試料の品質	黒河 明 ¹⁾ 熊谷和博 ¹⁾	1)産業技術総合研究所
5	2020年 3月15日～17日	化学工学会第85年会 (関西大学)	ゲル浸透クロマトグラフィーによる分子量分布推定の不確実性定量化	脇田耕輔 ¹⁾ 矢島智之 ¹⁾ 川尻喜章 ¹⁾	1)名古屋大学
6	2020年 3月18日 ～20日	日本セラミックス協会 2020年会 (明治大学)	構造方程式モデリングを用いた磁石材料の構造・特性データの相関解析	山下誠司 ¹⁾ 乗松 航 ¹⁾ 北 英紀 ¹⁾ 柳内克昭 ²⁾	1)名古屋大学 2)TDK株式会社

このうち、発表1及び発表2は、ともに国際シンポジウム・セミナーの場での英語による発表で有り、我が国発のプロジェクト成果を世界に紹介する良い機会になっている。発表1

は、「サブ課題2-1:CPS型複合計測分析に適応する試料ホルダ作製技術の開発」の成果で、発表2は、本プロジェクトの先導プログラム（ビッグデータ適応型の革新的検査評価技術の研究開発）の成果内容も含めた、プロジェクト全体に係わる成果である。発表3及び4は「サブ課題2-3：試料前処理技術の開発：均質な試料調製法とその評価法の開発」に係わる成果で、このサブ課題は1年の研究期間で見直しがかったことを勘案すれば、十分な成果発信状況と言える。発表5及び6は、「サブ課題3-3:相関解析に向けたAI活用技術の開発とモデル実証による評価」の成果で有る。これは、共通フォーマットに基づく計測分析データを活用して複合・統合解析を実施し、計測分析ユーザ機関での利活用に向けて解析結果を提供した成果を発表したもので、本プロジェクトで目指したAI活用技術開発の基盤をなす成果と位置づけできる。

本プロジェクトの成果を広く普及する活動として、次のことを実施した。

①2018年9月6日

JASIS2018におけるシンポジウムでの講演

主題:イノベーション創出に向けた計測分析プラットフォームの構築-これまでの取り組みと今後の展望-

②2019年1月30日～2月1日

第18回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議[nano tech 2019]におけるパネル展示とショートプレゼンテーション。

③2019年9月4日

JASIS2019におけるシンポジウムでの講演

主題：イノベーション創出に向けた計測分析プラットフォームの構築-どんな基盤をつくり何をを目指すか-

このうち①と③は、日本学術振興会第193委員会、日本学術会議・化学委員会・分析化学分科会、日本分析機器工業会、日本分析化学会が共同主催するシンポジウムにおいて、本プロジェクトのメンバーが発表する形で本プロジェクトに係わる研究構想を中心に紹介した。いずれも100名を超える参加者を集め、産業界を中心とした多数の方々に活動内容を普及できた。また②はナノテク展の来場者と緊密な意見交換を行い、共通データフォーマットに関する高い関心を集めることができた。

最後に、本事業で収集したタイヤ材料、磁石材料試料を対象にした様々な装置を用いた計測分析測定データや解析アルゴリズムは部分的に公開することにし、データマネジメントプランに記載・公表した。これにより共通データフォーマット形式での計測分析データの概要を広く紹介できることになり、本プロジェクトの研究開発成果の普及に貢献するものと考えている。

2. 研究開発項目毎の成果

2. 1 CPS型複合計測分析用のデータプラットフォーム構築技術の開発(研究課題1)

研究課題1では、前述したように研究課題1-1および研究課題1-2の2つのサブ課題を設定し、これらの課題を達成した。2019年度末における目的、実施体制、およびそれらの成果について、次のとおりに報告する。

2. 1. 1 CPS型複合計測分析用機種対応コンバータの開発(研究課題1-1)

(1) 目標

- ① CPS型複合計測分析システムを構成する個別の計測分析装置で測定し結果に測定条件、試料処理などの情報を付与し、データの遡及性、信頼性、再現性を確保した共通データフォーマットを開発する。
- ② タイヤ材料開発と磁石材料開発において、活用が想定されるCPS型複合計測分析システムをモデル例にして、研究開発に使用する異なる計測分析装置の測定データを変換して、共通に取り扱うことを可能にするデータコンバータを開発する。データコンバータを開発する計測分析装置は下記を網羅する。

【(株)島津製作所】

液体クロマトグラフ、ガスクロマトグラフ、液体クロマトグラフ質量分析計、ガスクロマトグラフ質量分析計、赤外分光光度計

【日本電子(株)】

走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、エネルギー分散型X線分析装置、電子線プローブマイクロアナライザ、核磁気共鳴装置、蛍光X線分析装置、電子線後方散乱回折装置

【(株)日立ハイテク】

走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、原子間力プローブ顕微鏡、蛍光X線分析装置

【(株)堀場製作所】

ラマン分光分析装置、蛍光X線装置

(注記) 上記装置を構成する要素機器で上記4機関以外が財産権を保持し、データフォーマット構造の開示に応じない場合は、データコンバータの開発が一部制約される場合がある。

- ③ CPS型計測分析の高度化を目指して、放射光施設での測定データとCPS型複合計測分析システムの測定データを連携させるための想定利用フローとデータフォーマット等に要求される 機能・性能を明らかにする。合わせてX線画像検出器の標準評価プロトコルを確立する。

(2) 実施体制

2018年および2019年の研究課題1の実施体制を図2.1.1-1に示す。

(課題リーダー；島津製作所)	2018年度	2019年度
課題1-1 CPS型複合計測分析用機種対応データコンバータの開発		
・実データ/付加情報の提供 (住友ゴム、TDK)	・ユーザ視点でのコンバータ作成協力 ・実データの提供および必要なデータの新たな取得 ・データに付与すべき情報の選定および検証	
・データフォーマットの作成 (島津、日本電子、日立ハイテック、堀場、九工大)	・共通フォーマット仕様の作成	
・データコンバータ開発 (島津、日本電子、日立ハイテック、堀場)	・データコンバータ要素開発	・データコンバータの開発と課題抽出
・CPS型計測分析高度化のための調査研究 (理研)	・放射光施設と計測分析器のデータ連携に関する調査研究 ・次世代検出器対応に関する調査研究 ・X線画像検出器の標準評価プロトコルの検討	

図2.1.1-1 研究課題1-1の実施体制

(3) 成果

2017年度NEDO エネルギー・環境新技術先導プログラム「ビッグデータ適応型の革新的検査評価技術の研究開発」で得られたXMAILフォーマットを拡張し、前項(1)に記載された分析装置それぞれにおける測定データをXMAILに変換できるようにした。また、サイバー空間で独立可用性を保証し、かつ各分析装置で共通するデータフォーマットの仕様を決定し、これを満足するコンバータを試作した。また、CPS型計測分析の高度化を目指して調査研究を行い、放射光施設での測定データとCPS型複合計測分析システムの測定データを連携させるための想定利用フロー、データフォーマット等に要求される機能・性能を明らかにした。

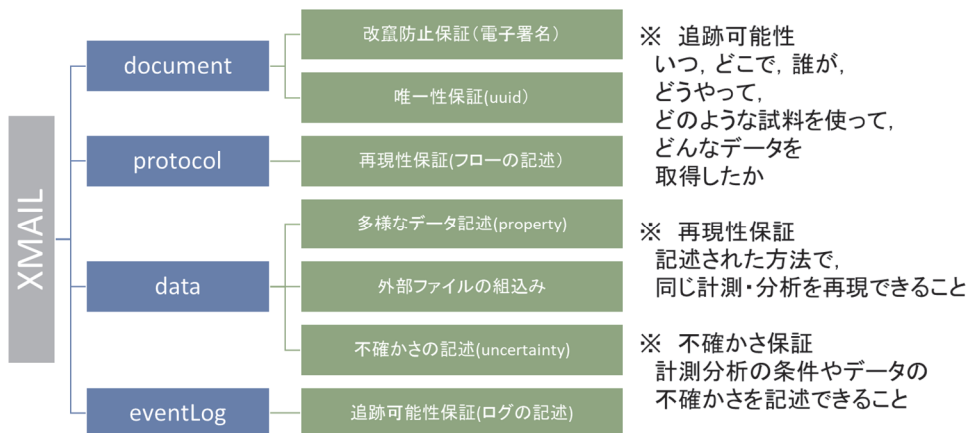
① 共通データフォーマットの改良仕様の策定

- 2017年度NEDO エネルギー・環境新技術先導プログラム「ビッグデータ適応型の革新的検査評価技術の研究開発」で得られたXMAILフォーマットを拡張し、前項(1)に記載された分析装置のそれぞれにおける測定データをXMAILに変換できるようにした。また、九州工業大学安永先生の詳細指導を得て、サイバー空間で独立可用性を保証し、かつ各分析装置に共通するXMAILによる共通データフォーマットの仕様を決定した。4つの主なタグ: document、protocol、data、およびeventLogを規定し、それぞれのタグの下にぶら下がる情報をとおして、独立可用性^{*1}を保証できるものである。図2.1.1-2 参照。

^{*1} 独立可用性: データがサイバー空間に移行した際に、多様なデータ記述(不確かさを含む)に加え、計測分析の関わる全ての情報(再現性、追跡可能性)の改変を防止された状態で存在することをいう。共通データフォーマットの仕様を図2.1.1-2に示した。

共通データフォーマットの仕様

多種多様な計測分析機器・ソフトウェアのサイバー空間での独立可用性を保証する共通データ構造



4つの主タグを規定し, それぞれのタグの下の情報を通して, 独立可用性を保証する

※ 独立可用性: データがサイバー空間に移行した際に, 多様なデータ記述(不確かさを含む)に加えて, 計測分析に関わる全ての情報(再現性, 追跡可能性)が改ざん防止された状態で存在すること。

図2. 1. 1-2 共通データフォーマットの仕様

② コンバータの試作

- 前項の共通データフォーマットに基づいて, 各計測機器メーカーにおいて, それぞれが担当した計測分析装置のデータを変換する コンバータを試作した。その結果, 各社のコンバータを含め, 個別に取得した計測分析装置の様々なデータをXMAILに変換できるようになった。図2. 1. 1-3参照。

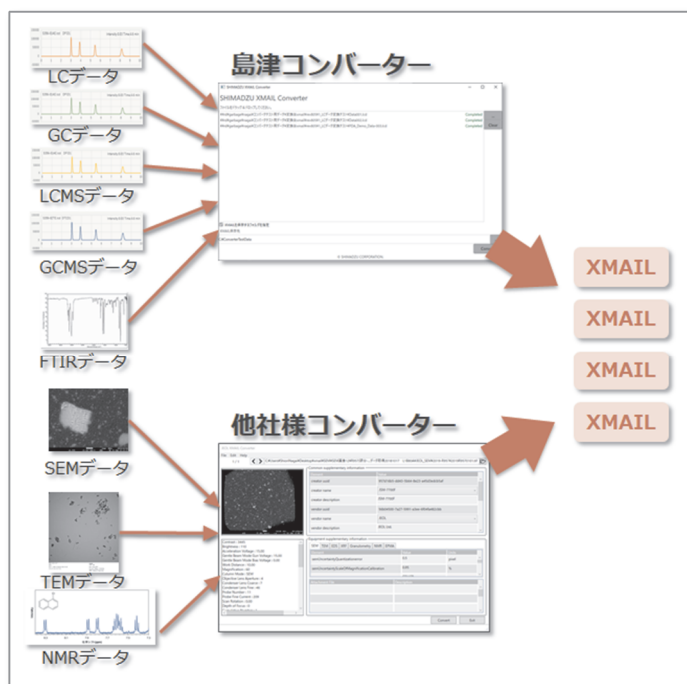


図2. 1. 1-3 計測分析装置データからコンバータによるXMAILへの流れ(例)

③ CPS型計測分析の高度化を目指した調査研究については、理化学研究所の項にて後述する。

2. 1. 2 秘密性・安全性を確保したデータ収集・管理技術の開発(研究課題1-2)

(1) 目標

タイヤメーカーと磁石材料メーカーの研究開発をモデルとして、開発したデータコンバータで変換された測定データのデータインテグリティ(データの完全性:以下DI)に関し、パラメータの保存性とデータ改変履歴が確保されていることを確認する。これにより、秘密性・安全性を確保したデータ収集・データ管理技術の仕様を作成する。

(2) 実施体制

(課題リーダー；島津製作所)	2018年度	2019年度
課題1-2 秘密性・安全性を確保したデータ収集・管理技術の開発		
・秘密性/安全性の提案 (住友ゴム、TDK)	→ ・データの秘密性・安全性に関して ユーザの立場からの仕様提案	
・秘密性/安全性確保のための管理技術 の開発 (島津、日本電子、日立ハイテク、 堀場、九工大)	→ ・DIを確保したデータ収集/管理方法の 仕様作成	

図2. 1. 2-1 研究課題1-2の実施体制

(3) 成果

計測分析装置のユーザ企業である住友ゴム工業とTDKからのデータの秘密性/安全性に関する要望・意見に基づいて、図2. 1. 2-2に示すように仕様を決定した。

- 改竄や差し替えを防ぐため、データファイル全体にXML 署名(XMLDSig:Enveloped、<http://www.w3.org/2000/09/xmldsig#enveloped-signature>)を行うこととする。
- 同一条件での計測・分析が可能な情報は全て XMAIL 上に持つとしたが、公開したくない装置調整条件、中間データなどは非公開データとして、部分的に暗号化することができることとした。
- 部分的な暗号化については、XML エlement 暗号技術(XML Encryption: <https://www.w3.org/Encryption/2001/>)を使用するものとするが、技術の進展や実際の運用に合わせて継続的に審議が必要であるとした。
- 暗号化に関しては、完全にデコードできるものとする。暗号化の方式については、SSL/TLS 等が想定されるが、暗号化技術の進展がみられるため継続的に審議が必要であるとした。
- 上述の非公開情報は、そのまま外部ファイルとしてリンクできる仕様とした。ただし、外部ファイルのハッシュ値(署名: SHA-2 (SHA-256 もしくは SHA-512))を持つことにより、外部ファイルの改変に耐えられるものとした。
- 外部ファイルが存在する場合には、ZIP 形式により XMAIL と併せてひとつのファイルにまとめるものとし、相対パスネームとして記述するものとした。

図2. 1. 2-2 DI(データインテグリティ)を確保するための仕様

以下に、研究課題1を担当した各機関における目標と成果を記載する。

2. 1. A 島津製作所

2. 1. A-1 CPS型複合計測分析用機種対応データコンバータの開発(研究課題1-1)

【目標】

表2. 1. A-1に記載の分析装置種に対応するデータコンバータを開発する。

【成果】

① 共通データフォーマットの改良仕様の策定

- 分析メーカ各社および九工大 安永先生と協業して、一般的なメタ情報について共通データフォーマット(XMAIL)への格納方法を統一した。すなわち、ユーザが複数のXMAILから特定のXMAILを絞り込む際に使用されると想定される、次に示す3つの項目:装置一般名(SET,TEM,NMR等)、分析者および分析日時については、各社間で共通のXPathに記述されていることが望ましいため、以下に記すとおりに統一した。なお、島津製作所が担当した分析装置種、それらの装置型番および対応ソフトウェアを表2. 1. A-1に示した。

表2. 1. A-1 島津製作所担当の分析装置種

装置種	対応機種型番	対応ソフトウェアバージョン
液体クロマトグラフ(LC)	ソフトウェア対応装置全て (ただし、LC40は非対応)	LabSolutions 5.97以降
ガスクロマトグラフ(GC)	本体:GC-2030, GC-2010, GC-2014, GC-2025, CAGC-100 前処理装置:AOC-5000, AOC-20i, AOC-20d(M), AOC-20d(S), AOC20i+s, HS-10, HS-20	LabSolutions 5.97以降
液体クロマトグラフ質量分析計(LCMS)	ソフトウェア対応装置全て	LabSolutions 5.97以降
ガスクロマトグラフ質量分析計(GCMS)	ソフトウェア対応装置全て	GCMSsolution Ver.4.45以降
赤外分光光度計(FTIR)	IRPrestige-21, IRAffinity-1, IRTracer-100, IRSpirit	LabSolutions IR

<装置一般名 (SET, TEM, NMR 等)>

- 「//document/instrument/name」に記述する。装置種の識別に使用するため、共通の装置種に対しては、各社間で共通の名称を使用することにした。
- 一方、「//document/instrument/description」にはソフトウェアでの表示名を記述する(Scanning Electron Microscope 等)こととした。
- また、装置の型番については「//document/creator/name」に記述するように統一した。

<分析者>

- 分析者のユーザIDを「//document/owner/name」に記述し、分析者名については、「//document/owner/description」に記述する。ただし、分析者の識別には分析者のUUID(//document/owner/uuid)を使用する。

<日時>

- ユーザがXMAIL中の日時データを使用する場合、機械的に読み込めることが望ましいため、日時を表すpropertyの型は、dateTimeTypeとし、formatStringを指定することにした。その理由は、スキーマで

はformatStringはoptionalになっているが、機械的に読むにはformatStringが必要なためである。なお、formatString(dateTimeFormatString型)の書式はスキーマで次のように定義した。
すなわち、<xs:pattern value="(0+((Y.0+)?|(Y.#+)?|#+Y.0+)" />である。

- 代表的な日時データである、XMAILの作成日時および分析日時については、以下に示すとおりとした。

—XMAIL生成日時—

「//document/property[@key="date"]/value」にXMAILの生成日時を記述する。

—分析日時—

eventLog内に記述する。eventLog 第2階層以下の XES フォーマットにおける Lifecycle extension の Transitionがcomplete に相当する箇所に分析・解析日時を記述する。

具体的には、instructionごとに以下の内容を記述する。

*「//eventLog/log/trace/event/property[@key="concept:instance"]/value」
(instruction によって生成される material, condition, result の UUID を記述する。)

*「//eventLog/log/trace/event/property[@key="transition"]/value」(「complete」
と記述する。)

*「//eventLog/log/trace/event/property[@key="date"]/value」(日時を記述する。)

例を以下に記す (uuid要素やdescription要素は省略)。

<eventLog>

<log xes.version="3.0">

<trace>

<property xsi:type="uuidType" key="concept:name">

<value>c6ec9ab3-04f2-4556-8650-58da58de164d</value>

</property>

<event>

<property xsi:type="uuidType" key="concept:instance">

<value>c6ec9ab3-04f2-4556-8650-58da58de1640</value>

</property>

<property xsi:type="stringType" key="lifecycle:transition">

<value>complete</value>

</property>

<property xsi:type="dateTimeType" key="time:timestamp" formatString="yyyy-MM-dd'T'HH:mm:ss.FFFzzz">

<value>2018-11-10T23:12:59+09:00</value>

</property>

</event>

</trace>

</log>

</eventLog>

② コンバータの試作

- 前項の共通データフォーマットに基づき、前述計測分析装置のデータを変換するデータコンバータを試作した。その外観を図2. 1. A-1に例示する。データコンバータは1つのアプリケーションであるが、内部的に5機種のデータに対応できており、データの拡張子に応じた処理が呼び出されることで、5種類の機種のXMAILを出力することができる。すなわち、ユーザはデータ変換に対応した計測分析装置で得られたデータの内から、変換したいデータファイルをコンバータのウィンドウにエクスプローラからドラッグ&ドロップで投げ込むと、コンピュータの画面上に表示されたリストに登録される。次に、コンバートボタンを押すと、データが順次XMAILへと変換されるという仕組みである。図2. 1. A-2参照。



図 2. 1. A-1 データコンバータの外観

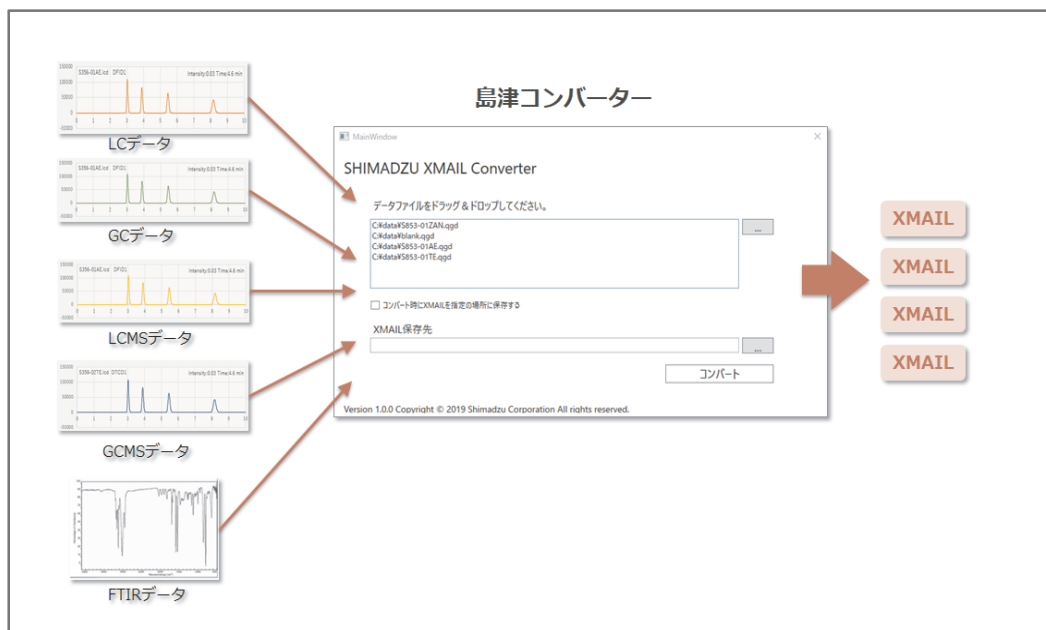


図2. 1. A-2 計測分析装置データからコンバータによるXMAILへの流れ

【まとめ】

共通データフォーマットの改良結果に基づいて、対象とするすべての分析装置種に関するデータコンバータを開発した。

2. 1. A-2 秘密性・安全性を確保したデータ収集・管理技術の開発(研究課題 1-2)

【目標】

データの秘密性・安全性に関してユーザ企業からの要望事項に満足する仕様を検討・決定する。

【成果】

図2. 1. 2-2に記載された仕様を反映したデータフォーマットおよびデータコンバータを試作した。

2. 1. B 日本電子

2. 1. B-1 CPS型複合計測分析用機種対応データコンバータの開発(研究課題1-1)

【目標】

タイヤ材料開発と磁石材料開発において、活用が想定されるCPS型複合計測分析システムをモデル例にして、研究開発に使用する異なる計測分析装置の測定データを変換し、共通に取り扱うことを可能にするデータコンバータを開発する。データコンバータを開発する計測分析装置は下記を網羅することとする。

走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、エネルギー分散型X線分析装置、電子線プローブマイクロアナライザ、核磁気共鳴装置、蛍光X線分析装置、電子線後方散乱回折装置

表2. 1. B-1 日本電子担当の分析装置種

【成果】

- 表2. 1. B-1で示した計測分析装置から出力されたデータを共通データフォーマットXMAILに基づいて変換するデータコンバータ(図2. 1. B-7にGUIを例示)を作成した。作成したXMAILコンバータは上記種類の装置に対応できているが、装置種により開発期間と工数の関係でコンバートする対応データ(EPMA: マップ分析のみ、NMR: 一次元データのみなど)を限定し開発を行った。コンバータでは、データの拡張子に応じた処理が呼び出されることで、7種類の機種の図2. 1. B-1から図2. 1. B-6に示したフローでXMAILを出力することができる。また、本XMAILコンバータでは、計測分析結果にユーザ独自の付加情報を追加するアタッチメントファイル付加機能を作成した。

【まとめ】

装置種	対応機種型番	フロー図
走査電子顕微鏡(SEM)	JSM-7000F/7100F/7200/7400F/7500F/7600F/7800F/7900F JSM-IT100/300、JCM-6000	図 2. 1. B-1
透過電子顕微鏡(TEM)	JEM-1000/1400/2100/2800/ARM200/ARM300	
エネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)	JED-2300	図 2. 1. B-2
電子線プローブマイクロアナライザ(EPMA)	JXA-8100/8200/8500F (マップ分析のみ) JXA-8230/8530F (マップ分析のみ)	図 2. 1. B-3
核磁気共鳴装置(NMR)	ECA/ECX/ECS/ECAII/ECXII シリーズ分光計 (Delta v5.0 搭載機) (一次元データのみ) ECZR/ECZS シリーズ分光計 (一次元データのみ)	図 2. 1. B-4
蛍光 X 線分析装置(XRF)	JSX-1000S	図 2. 1. B-5
電子線後方散乱回折装置(EBSD)	TSL 社製 EBSD 全ての機種で対応可 (方位マップ、極点図、粒度分布)	図 2. 1. B-6

- タイヤ材料開発と磁石材料開発で使用予定の計測装置に関する計測条件や結果の検討を行い共通データフォーマットXMAILのプラットフォームを基軸としたコンバータの開発を行った。開発したコンバータは、住友ゴム工業とTDKで取得した計測結果に適用し評価した。
- 改竄保証と機密性の仕様は、共通データフォーマットXMAILへの組込みを完了した弊社開発のコンバータへの組込みは2019年度の実施予定が見直されたため未対応であるが、技術的リスクは低いと判断している。

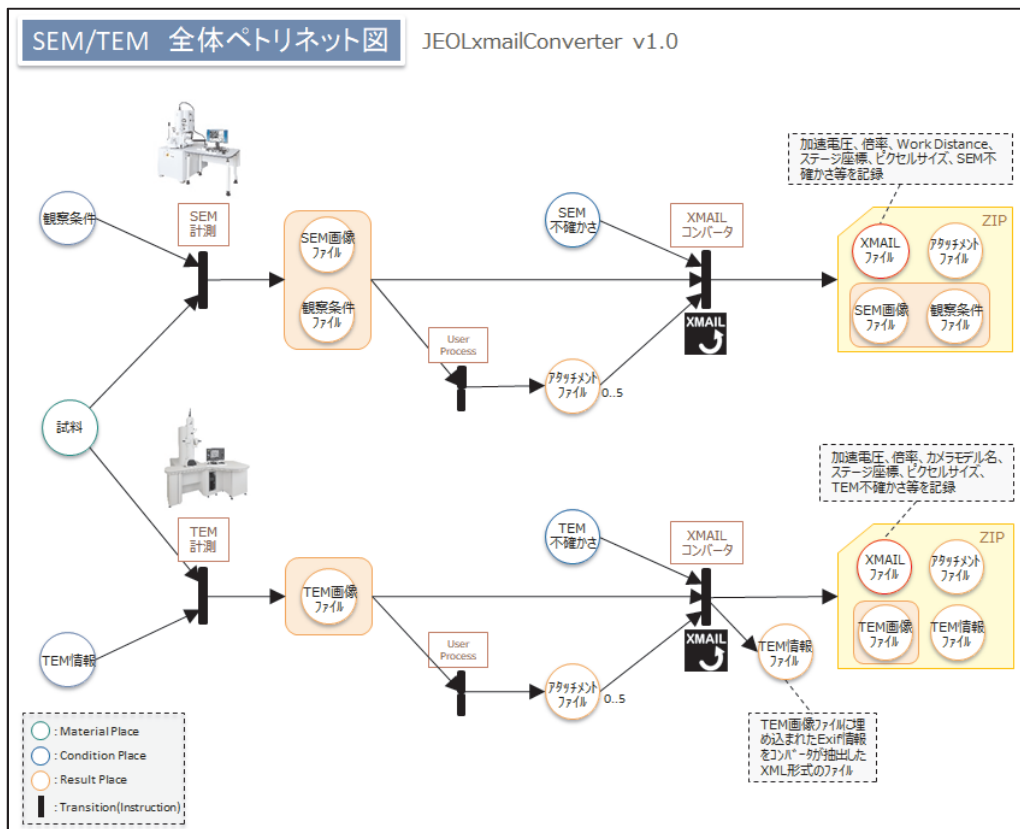


図2. 1. B-1 走査電子顕微鏡(SEM)/ 透過電子顕微鏡(TEM) XMAILコンバータのフロー図

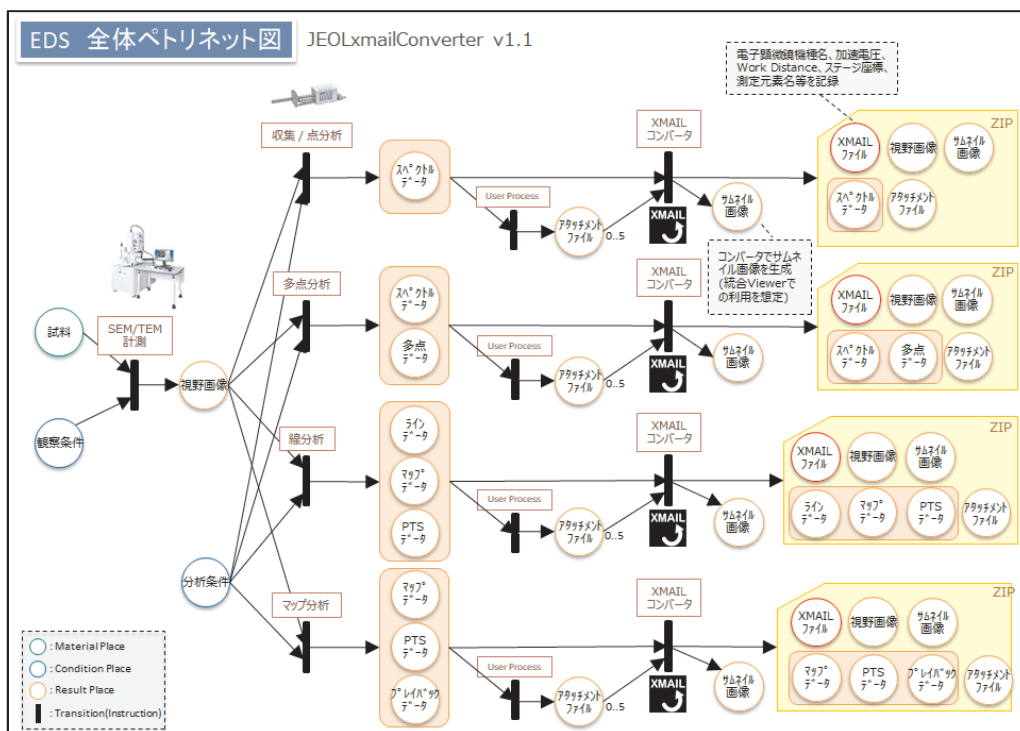


図2. 1. B-2 エネルギー分散型X線分析装置(EDS) XMAILコンバータのフロー図

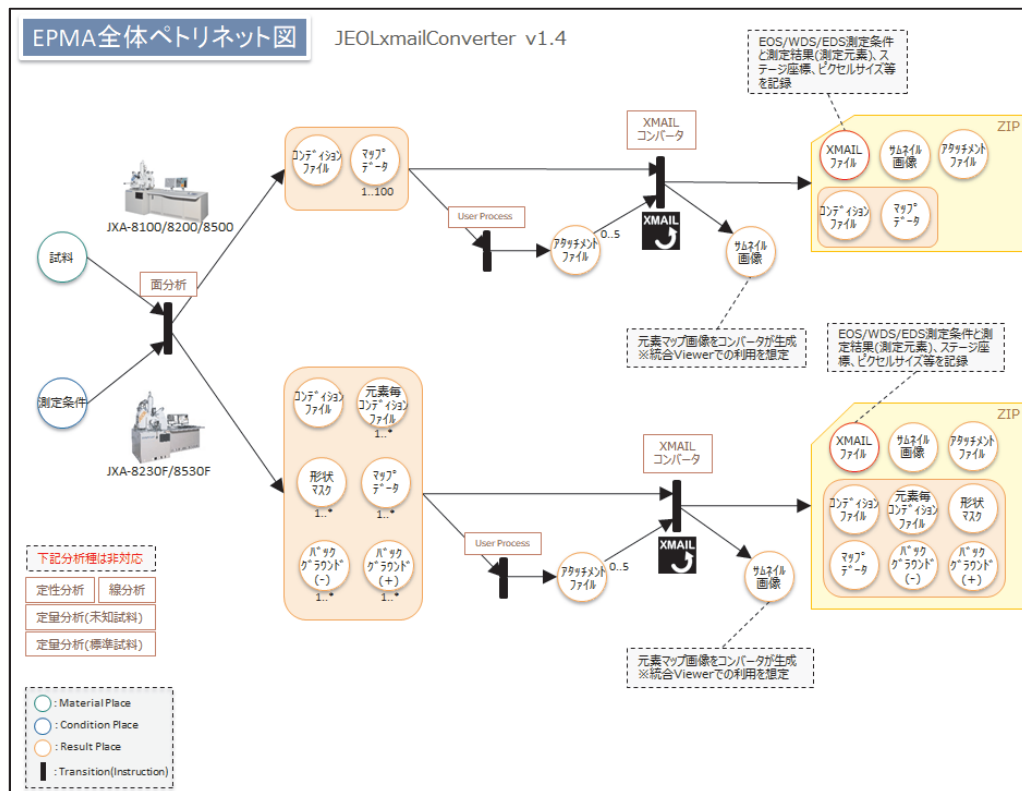


図2. 1. B-3 電子線プローブマイクロアナライザ(EPMA) XMAILコンバータのフロー図

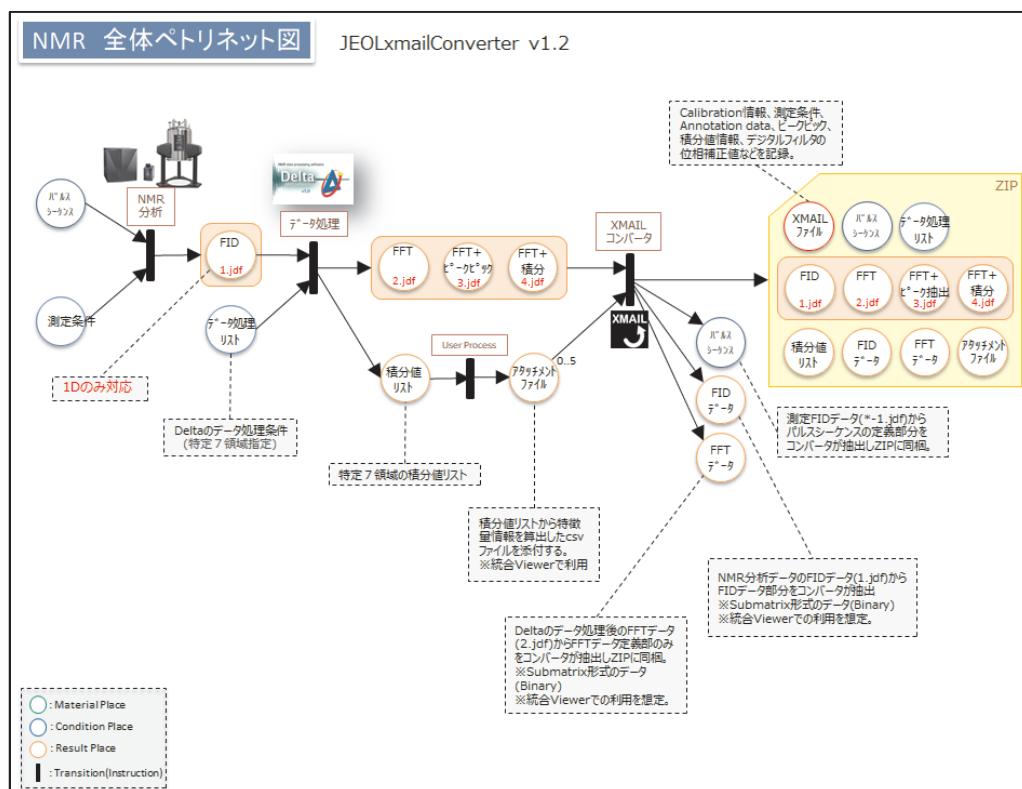


図2. 1. B-4 核磁気共鳴装置(NMR) XMAILコンバータのフロー図

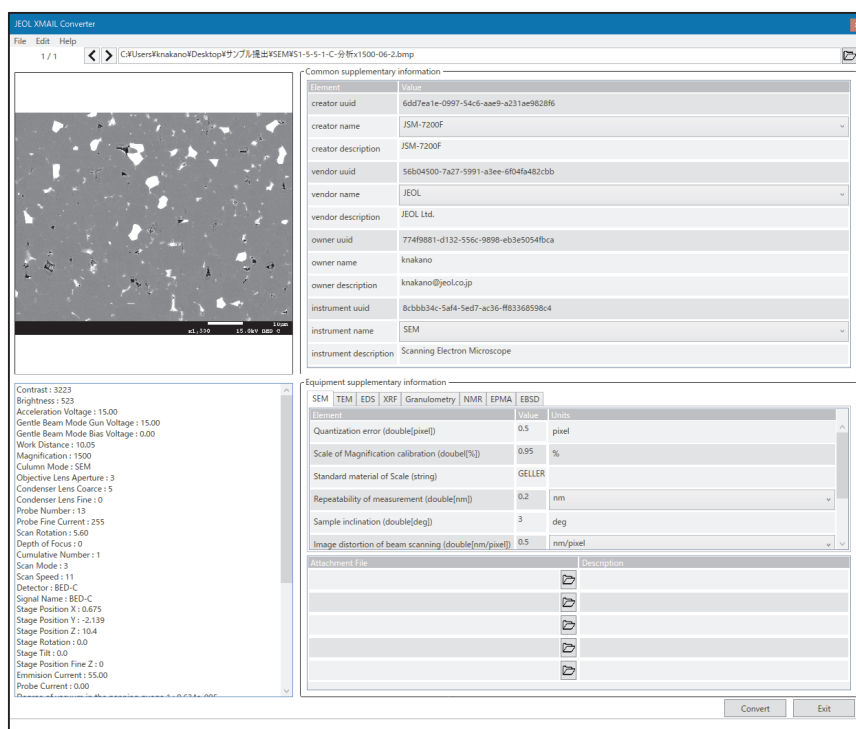


図2. 1. B-7 XMAILコンバータ(走査電子顕微鏡(SEM)の処理例)のGUI

2. 1. B-2 秘密性・安全性を確保したデータ収集・管理技術の開発(研究課題1-2)

【目標】

研究課題1-1で作成する共通データフォーマットに計測分析データの改ざんや差し替えなどからデータインテグリティ(Data Integrity: データの完全性: 以下DIと略す)を確保するために、データの変更履歴の記録やデータの必要な項目に鍵をかけることが可能な技術についても検討を行い、共通データフォーマットおよびコンバータの仕様の作成と開発を実施する。(本テーマは2018年度で終了)

【成果】

DIを確保するための仕様策定に参画し共通フォーマットに反映した。

【まとめ】

研究課題1-1で作成する共通データフォーマットに計測分析データの改竄や差し替えなどからDIを確保するために、データの変更履歴の記録やデータの必要な項目に鍵をかけることが可能な技術についても検討を行い、共通データフォーマットおよびコンバータの仕様の作成と開発を実施した。

2. 1. C 日立ハイテク

2. 1. C-1 CPS型複合計測分析用機種対応データコンバータの開発(研究課題1-1)

【目標】

日立ハイテクは共通データフォーマットの作成において、NEDOエネルギー・環境新技術先導プログラム(2016-2017年度)「ビッグデータ適応型の革新的検査評価技術の研究開発」(以下、先導プログラム)において九州工業大学が開発したデータフォーマットXMAILを共同研究担当である計測分析機器メーカーと共に計測装置の共通フォーマットとして開発する。本開発では、前述の先導プログラムで開発されたXMAILにCPS型複合計測分析に不可欠な測定結果の遡及性、信頼性、再現性など測定結果の品質を保証する情報付与などの機能を考慮した計測分析機器に対応させたフォーマットを協力して規定する。

ユーザ企業が研究開発に使用する計測分析機器の測定データを前項目で規定した共通データフォーマットに変換し、共通に取り扱うことを可能にするデータコンバータを開発することを目標とする。日立ハイテクは、SEM(走査電子顕微鏡)、TEM(透過電子顕微鏡)、AFM(原子間力プローブ顕微鏡)、XRF(蛍光X線分析装置)のそれぞれの出力データを本研究で九州工業大学が規定したXMAILガイドラインに沿ったデータコンバータを開発する。

【成果】

日立ハイテクは、SEM(走査電子顕微鏡)、TEM(透過電子顕微鏡)、AFM(原子間力プローブ顕微鏡)、XRF(蛍光X線分析装置)のそれぞれの出力データをXMAILに変換するファイルコンバータを開発した。

XMAILフォーマットは、九州工業大学が開発したXMLを基本とした観察分析装置の特性に合わせた仕様を採用している。しかし、変換されたXMAILはZIPホルダの中に格納されているが、各装置の出力情報の違いにより、XMAILファイル以外の構成が異なる。仕様はこれを許しているので問題にはならないが、一方で今後各社の変換されたXMAILのZIPファイルを取り扱う上で、この違いが問題にならないような仕組みを考える必要がある。図1-C)-1に、日立ハイテクのAFM、SEM/TEM、XRFの変換後のZIPホルダの内部ファイル構成を示す。

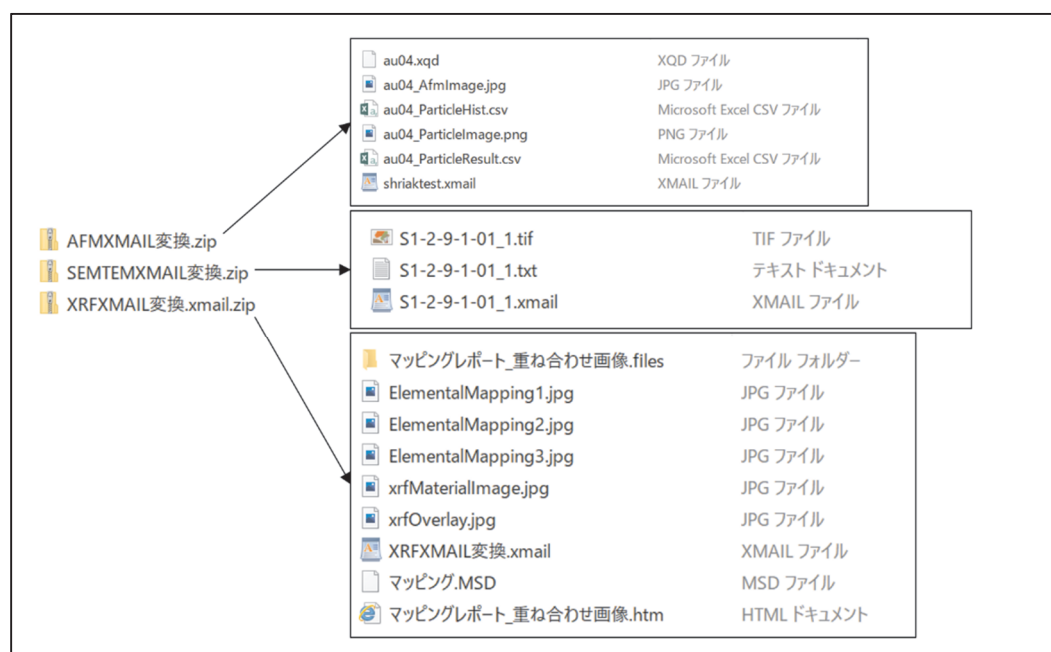


図2. 1. C-1 各計測分析装置のデータ変換後のZIPホルダ内部のファイル構成

コンバータを使った変換プロトコルとしては、計測分析装置の結果を保存したファイル(ホルダ)を対象とする方式である。前述のとおり装置によって様々な仕様をもっており、各コンバータはその仕様に沿ったXMAILファイルおよびURIで関係づけされた外部ファイルの組み合わせを可能にしている。たとえば、SEM/TEMは1画像、1条件ファイルの組み合わせを基本とするが、観察領域が小さいAFMはタイリング機能を備えており、複数の観察領域の結合可能である。

また、XRFでは各種元素マッピングなどの機能を備えており、それらの蛍光X線マッピング像をURIで関係付けして保存する機能をもつ。さらに、AFMおよびXRFにおいては“確からしさ”の入力機能を試作し入力可能なタブを用意した。

それぞれのコンバートプロトコルと変換された結果を示す。

①SEM/TEM

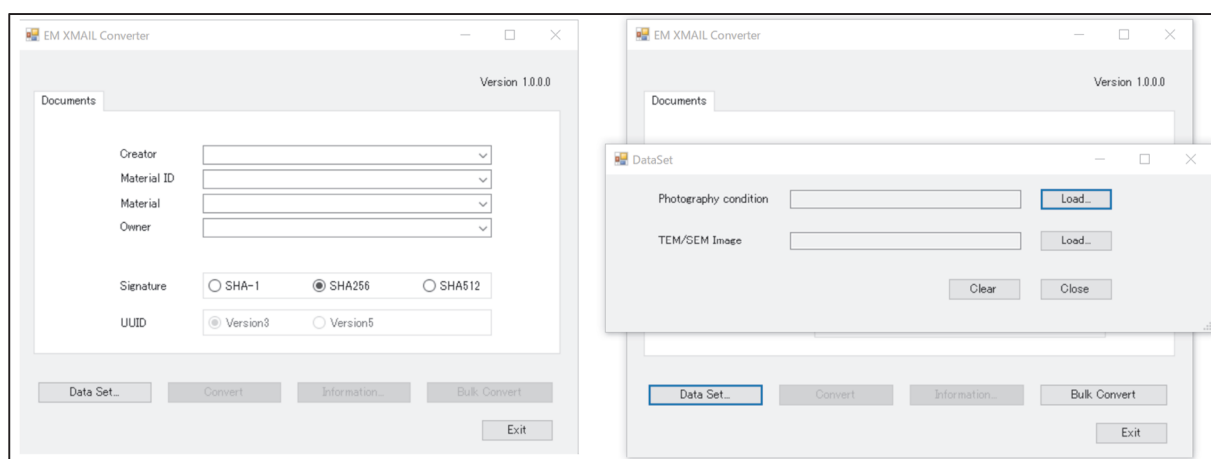


図2. 1. C-2 最初にユーザが測定者やサンプル情報などの各種識別情報を入力する。次にシステムソフトによって保存されたデータを指定する。

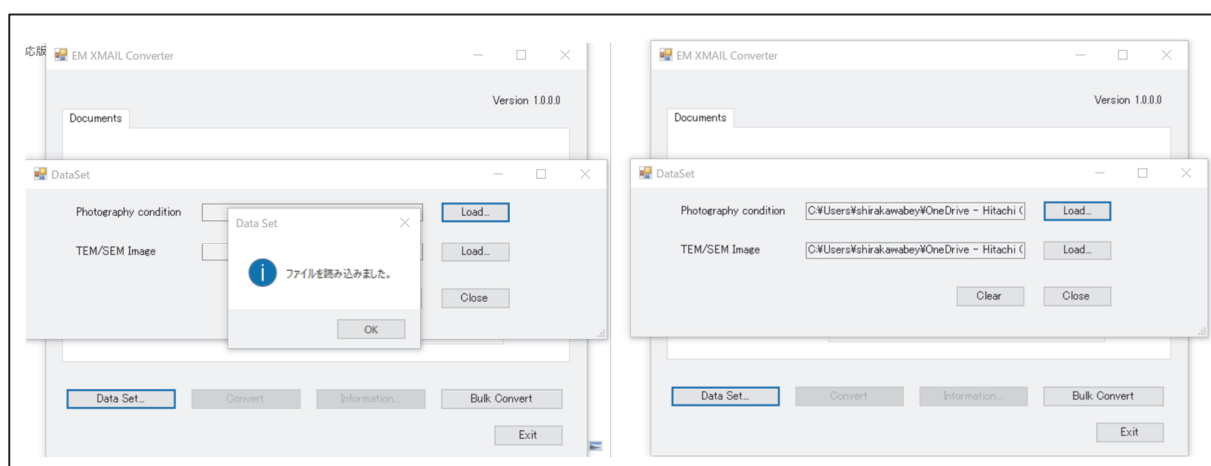


図2. 1. C-3 保存されたファイルを指定し読み込ませて、コンバータにデータをロードする。

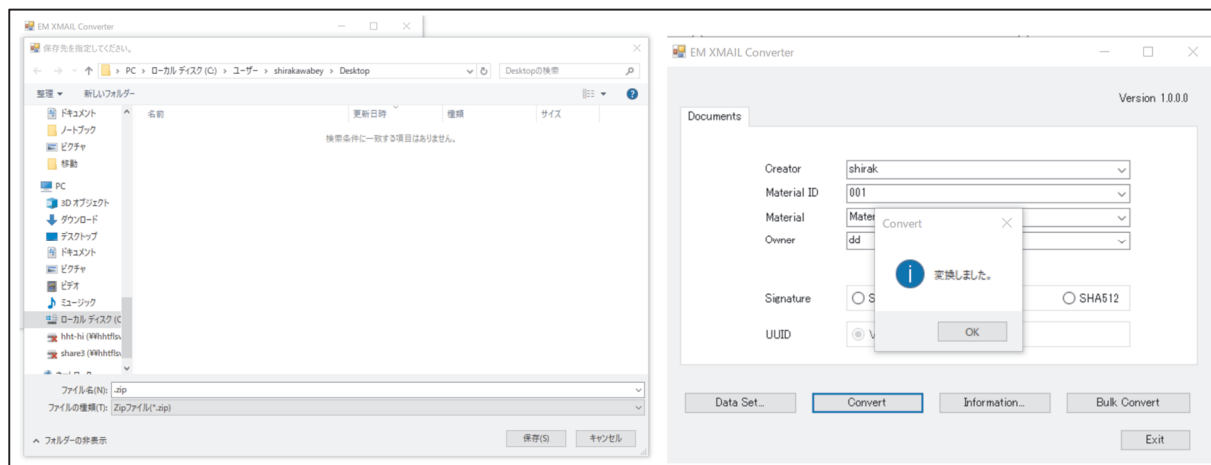


図2. 1. C-4 XMAILの出力先をして、コンバートする。

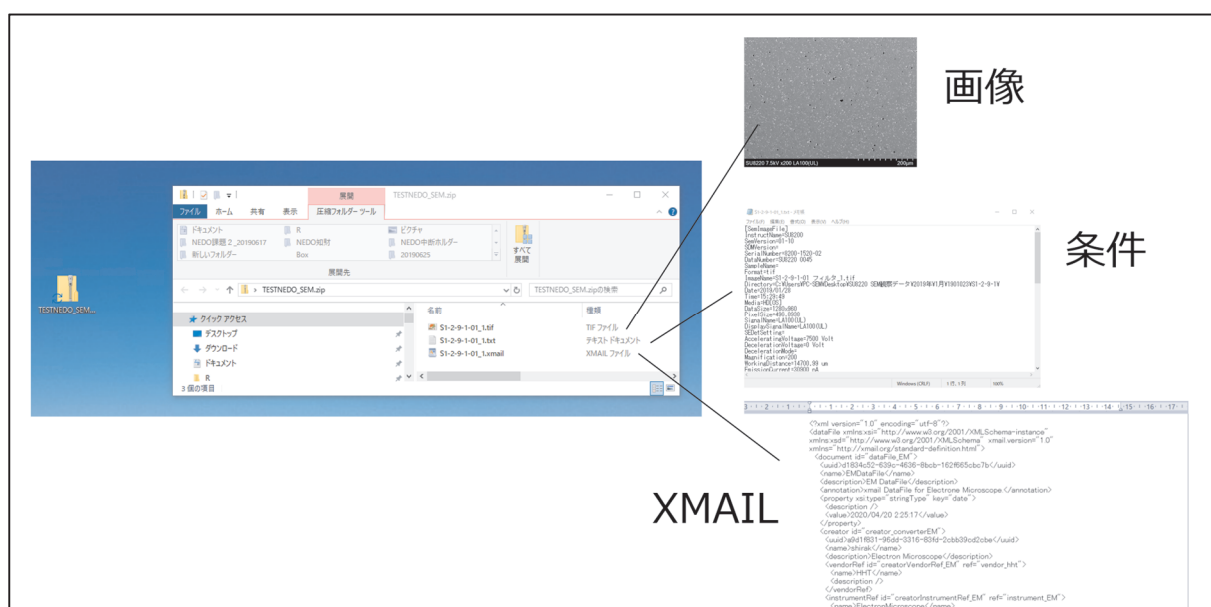


図2. 1. C-5 SEMのコンバート結果である。圧縮ファイルの中にコンバートされた情報が格納される。SEM/TEMの場合は、画像と測定条件およびXMAILファイルのセットとなる。

②AFM

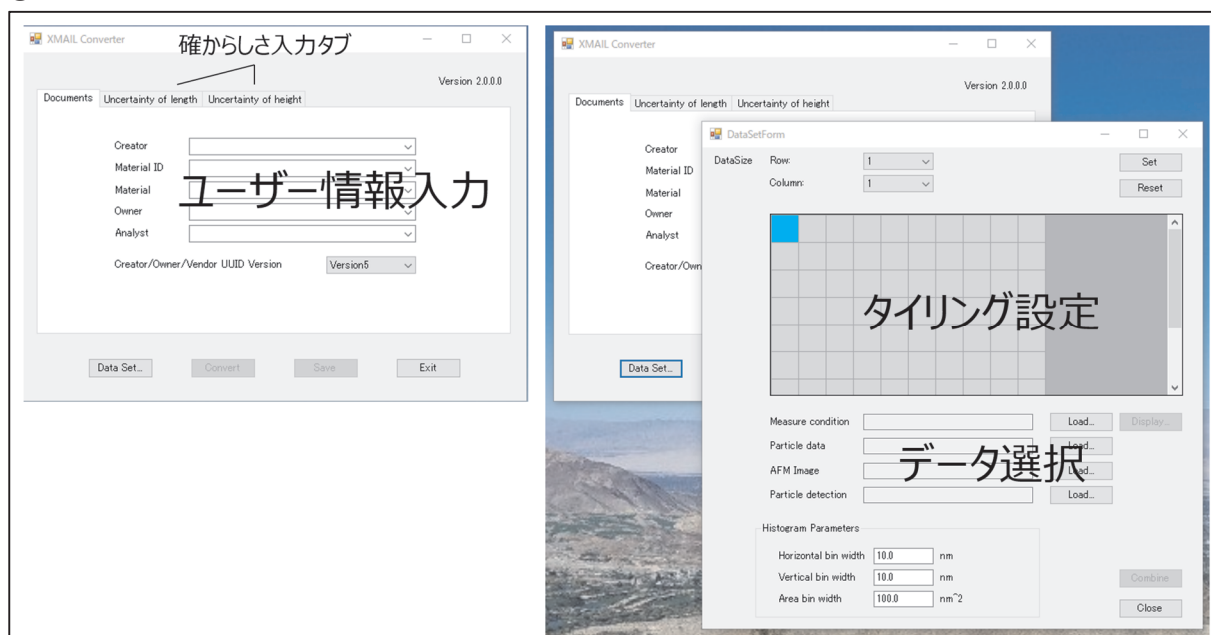


図2. 1. C-6 ユーザ情報を入力する。必要に応じて確からしさのパラメータが入力可能な仕様となっている。また複数の観察画像を結合させることが可能である。

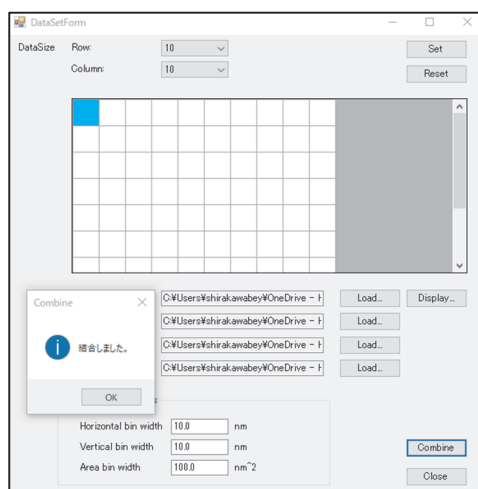


図2. 1. C-7 データを選択してコンバートを行う。AFMの場合には、解析結果などのデータも取り込むことが可能な仕様とした。

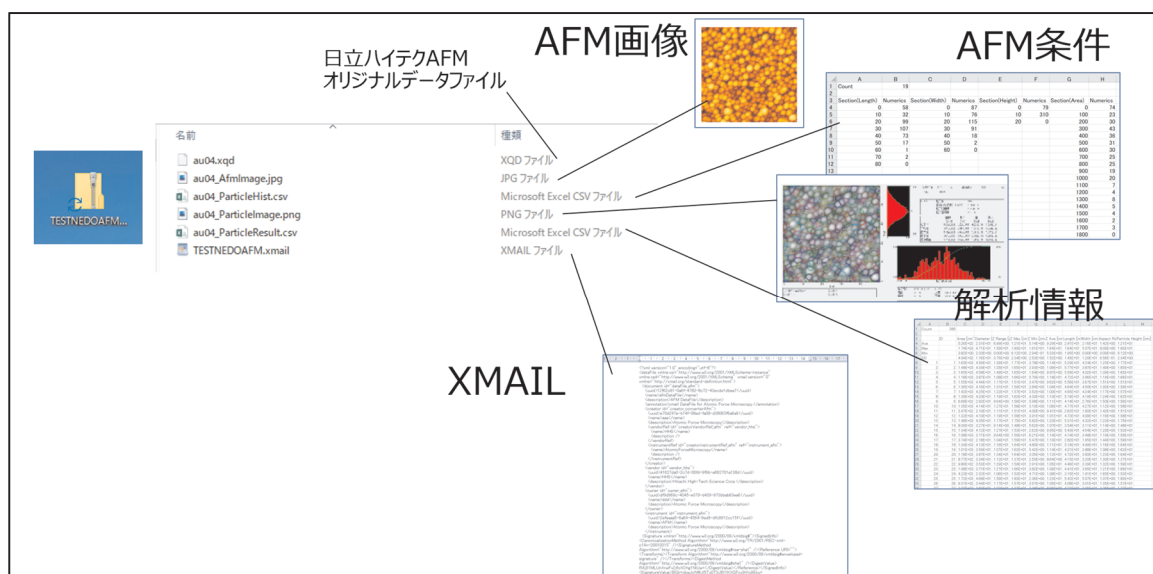


図2. 1. C-8 AFMのコンバート結果である。圧縮ファイルの中にコンバートされた情報が格納されるAFMの場合は画像とAFM固有の条件(パラメータ)、およびXMAILファイルとともに、解析結果のデータと画像も格納可能である。

③XRF

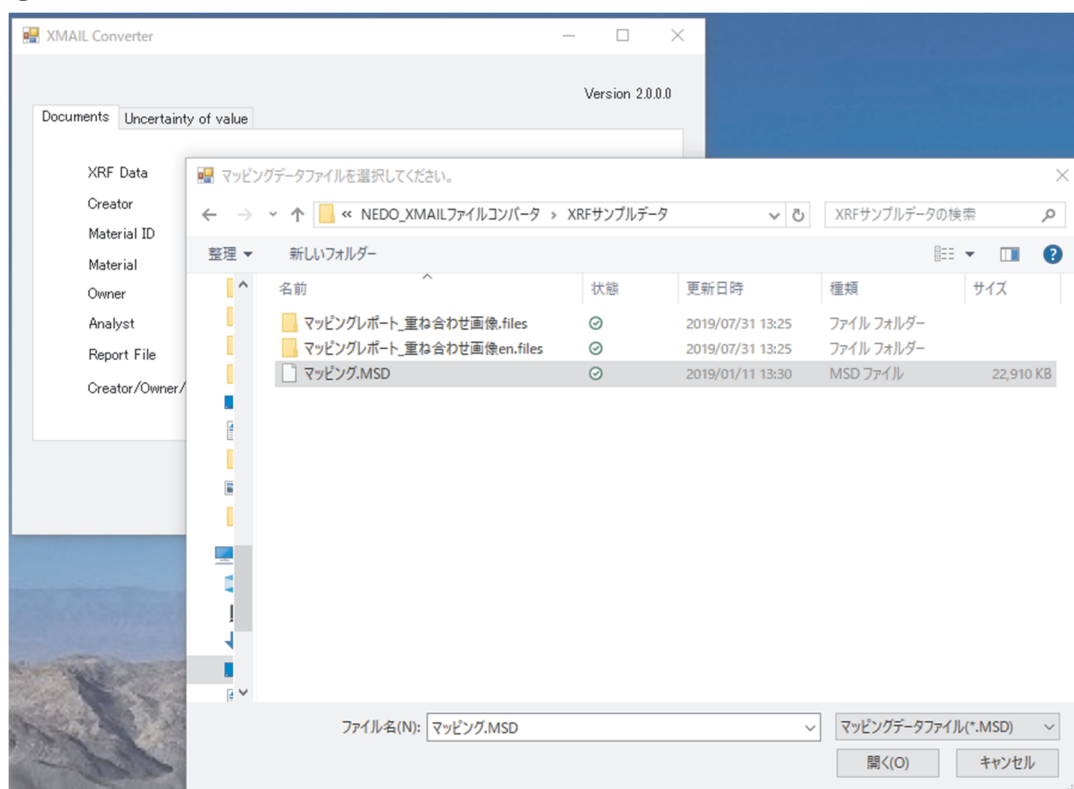


図2. 1. C-9 他の装置のコンバータと同様にユーザ情報を入力する。必要に応じて確からしさのパラメータが入力可能な仕様となっている。

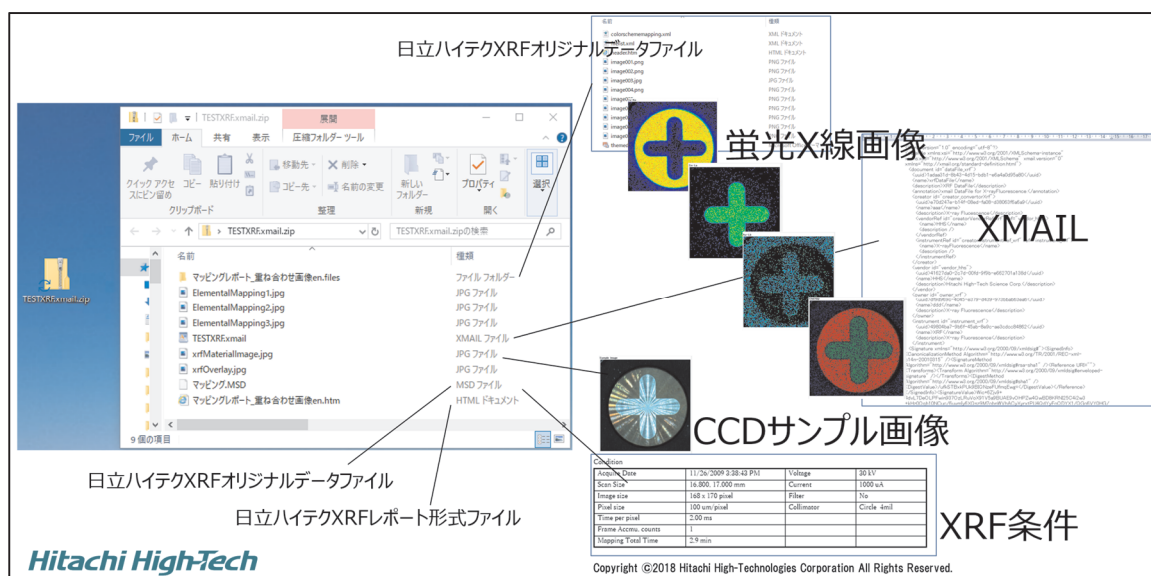


図2. 1. C-10 XRFのコンバート結果である。圧縮ファイルの中にコンバートされた情報が格納される。XRFの場合は蛍光X線画像と観察領域のCCD像およびXRF装置の測定情報も、XMAILとは別に格納される。XMAILファイルとともに、読み込んだXRFオリジナルデータ、オリジナルレポート形式ファイルも格納されている。

【まとめ】

日立ハイテックは走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、原子間力プローブ顕微鏡、蛍光X線分析装置のそれぞれの出力データを本研究で九州工業大学が規定したXMAILガイドラインに沿ったデータコンバータを開発した。これらのコンバータは各社の開発したコンバータと互換がある一方でフォーマットの内容の一部に記述の不一致があることが研究課題3の評価で明らかになった。

今後XMAILの標準化を目指すにあたり、これらの細かい不一致についての調整を行って、ユーザが混乱なく広く活用できるフォーマットとして引き続き標準化活動に向けて各社との協調を図る。

2. 1. C-2 秘密性・安全性を確保したデータ収集・管理技術の開発(研究課題1-2)

【目標】

研究課題1-1で作成する共通データフォーマットに従い変換されたデータは、そのままでは容易に読み出し、書き換えが可能のため、秘密性・安全性の確保が必須となる。日立ハイテックはIOTクラウドシステムを用いて、計測分析データの改ざんや差し替えなどからデータインテグリティ(Data Integrity:データの完全性:以下DIと略す)を確保し、データの変更履歴の記録やデータの必要な項目に鍵をかけることが可能な技術についても検討を行い、共通データフォーマットおよびコンバータの開発に反映する。

日立ハイテックは、これらの技術を各社と連携してDIを確保したデータの秘密性および安全性のためのデータ収集技術、データ管理技術の開発を行い、共通データフォーマットおよびコンバータに反映、最適化を行う。

【成果】

本研究開発で構築を目指すCPS型複合計測分析は、個別の計測分析装置を用いて測定対象情報を収集した上で測定結果をサイバー空間に集約し、その統合解析を試みて、目的とする機能解析や故障解析を実現することを目指していた。変換されたデータは、そのままでは容易に読み出し、書き

換えが可能のため、秘密性・安全性の確保が必須であるが、本研究全体において各社がXMAILに変換した結果をセキュアな環境でやり取りできる仕組みの共通計画が示されなかったため、日立ハイテクはExTOPE(IoTサービスポータル)を用いて、計測分析データの改竄や差し替えなどからDIを確保し、データの変更履歴の記録やデータの必要な項目に鍵をかけることを可能であることを提案した。

ExTOPEは各社からの共通フォーマットであるXMAILファイルを格納するデータ管理層をもつ。この領域へのアップロード及びダウンロードを行うには、IDとパスワードでのログ管理が行われ、不特定多数のアクセスを制限して改ざんやデータ差し替えの危険を回避するとともに、万一の不正アクセスに対してもダウンロード・アップロード履歴での検証をもってDIを確保する仕組みを構築した。

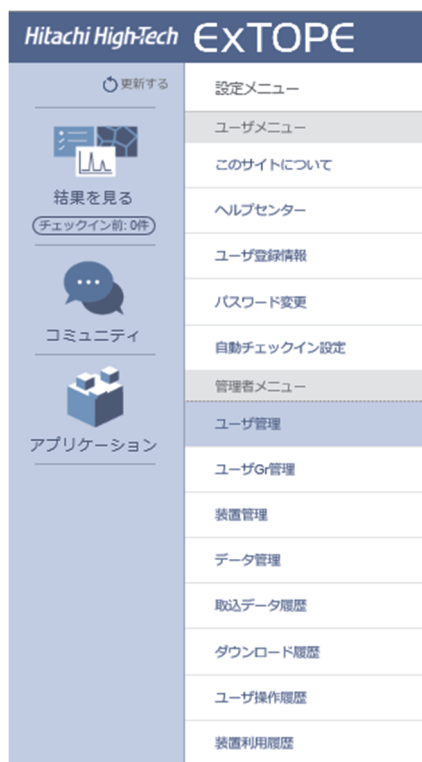


図2. 1. C-11 ExTOPE(IoTサービスポータル)の管理者画面。管理者を設定することにより、様々なアクセス管理を可能にするとともに、ユーザのアクセス履歴把握なども可能にしている。

ユーザのアクセス権は管理者によって自由に設定できるため、ユーザとメーカーとのグループ区分やメーカーとメーカーとの間、ユーザとユーザとの間の情報のコンタミネーションも防止することが考慮されている。さらに、メンバー、非メンバーの区分や権限の付与など様々な管理が可能な仕組みが担保されている。



図2. 1. C-12 ExTOPE (IoTサービスポータル)の管理者ユーザ管理画面例。管理者はメンバーのアクセスレベルを自由に設定し管理できる。

【まとめ】

日立ハイテックは、XMAILに変換されたデータをローカル環境に置かず、CPS環境から引き出し、結果をCPS環境に戻す構造を構築した。さらにユーザ毎にグルーピングする機能を用いて、情報の共有の階層管理も行うことができる。これらの機能によってCPSの安全性を確保しつつ、ユーザがストレスなく、データのアップデートと解析が可能になる環境を提供する仕組みを開発した。

2. 1. D 堀場製作所

2. 1. D-1 CPS型複合計測分析用機種対応データコンバータの開発(研究課題1-1)

【目標】

① 共通データフォーマットの仕様作成

- NEDOエネルギー・環境新技術先導プログラム(2016-2017年度)「ビッグデータ適応型の革新的検査評価技術の研究開発」(以下先導プログラム)において開発した共通データフォーマットを基に、計測分析機器メーカー、九州工業大学と連携しながら、改良型の共通データフォーマットを構築し、その最適化を行う。
- 開発する共通データフォーマットは、前述の先導プログラムで検討したXML対応を基礎として、データ品質を保証する4つの観点(データの唯一性、再現可能性、遡及性、未改変保証)をデータに付与したXMAIL形式をさらに発展させて、同プログラムで検討したナノ粒子解析分野以外の応用分野、および使用される計測分析機器群にも対応したものとす。

② CPS型計測分析を実現するための計測装置のデータコンバータの作製

- 前項で規定した共通データフォーマットに則し、素材・部材の研究開発に使用する異なる計測分析機器の測定データを変換して、共通に取り扱うことを可能にするデータコンバータを開発する。当社は、ラマン分光分析装置、蛍光X線分析装置のデータコンバータを作製する。統合ビューアと共に試用することで、各分析装置で不足する情報を追加する。また、外部ファイルのリンクに必要な技術課題を洗い出す。

【成果】

① 共通データフォーマットの作成

- NEDO先導プログラム「ビッグデータ適応型の革新的検査評価技術の研究開発」において、開発した共通データフォーマットを基に、計測分析機器メーカー、九州工業大学と連携しながら、改良型の

共通データフォーマットの仕様を作成しその最適化を行った。現時点での最新版の「XMAIL 1.0.1仕様書」を添付する。

- 共通データフォーマットの仕様の概要: 図2. 1. D-1に共通データフォーマット仕様の概略イメージを示す。<document>、<protocol> <data>、<eventLog>の4つのタグを規定し、それぞれのタグ下の情報を通して、独立可用性(多様なデータ記述(不確かさを含む))に加えて、計測分析に関わる全ての情報(再現性, 追跡可能性)が改変防止された状態で存在することを保証する。
- 図2. 1. D-2～図2. 1. D-5には、それぞれ「唯一性の保証と改竄防止」、「計測分析結果とそのフロー、再現性保証」「多様なデータ表現と不確かさの記述」に関する仕様のイメージを示す。仕様詳細についてはXMAIL 1.0.1仕様書を参照のこと。

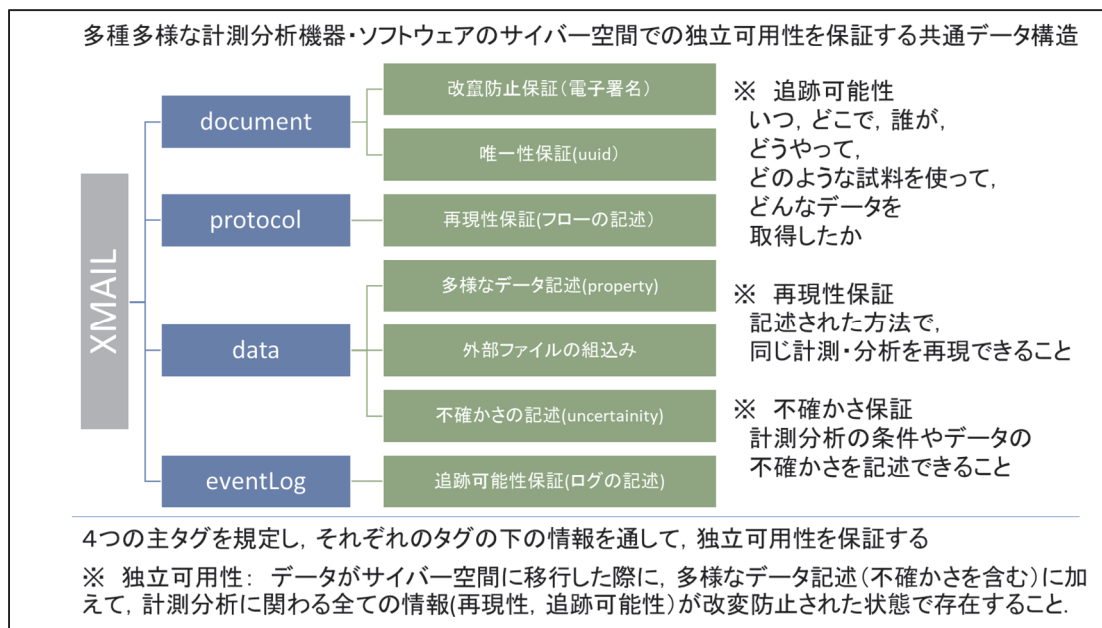


図2. 1. 1D-1 共通データフォーマット仕様の概略

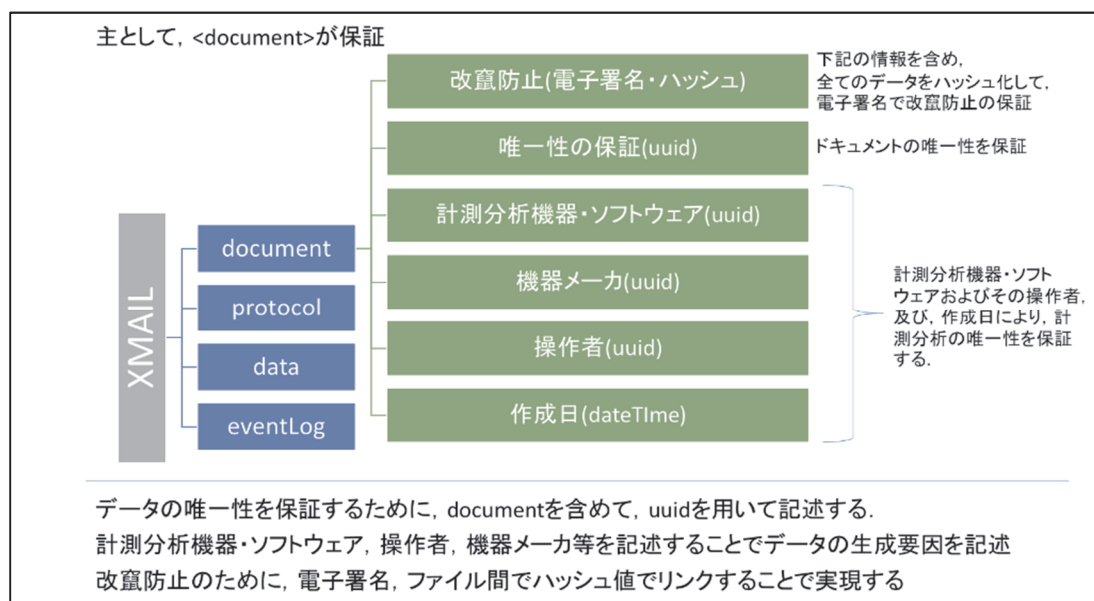


図2. 1. D-2 唯一性の保証と改竄防止

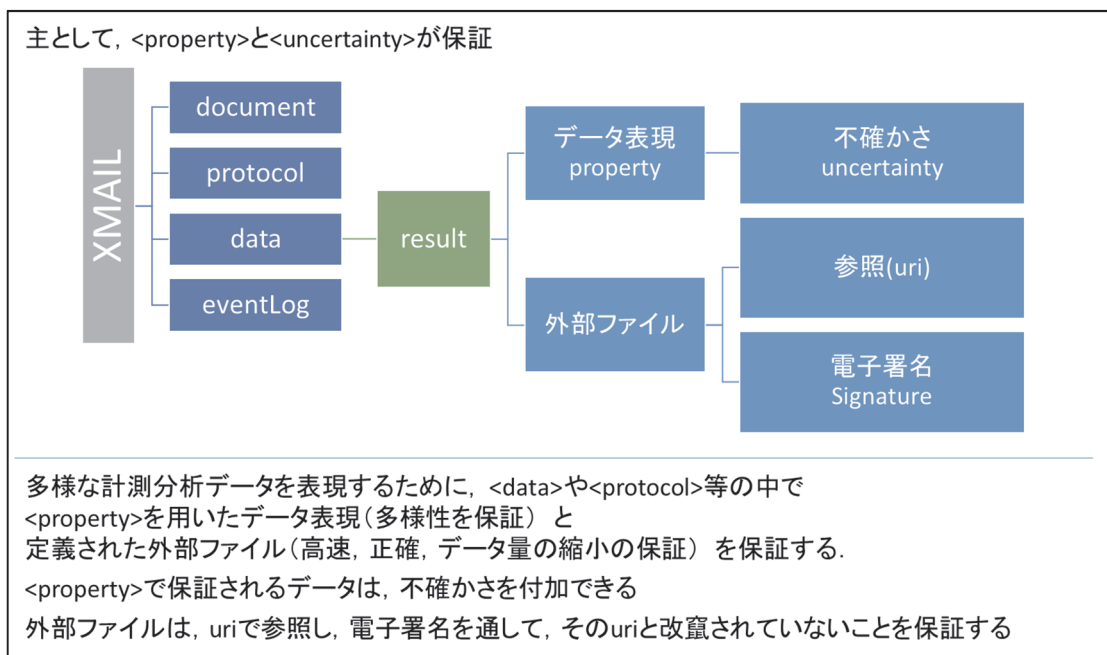


図2. 1. D-3 計測分析結果とそのフロー，再現性保証

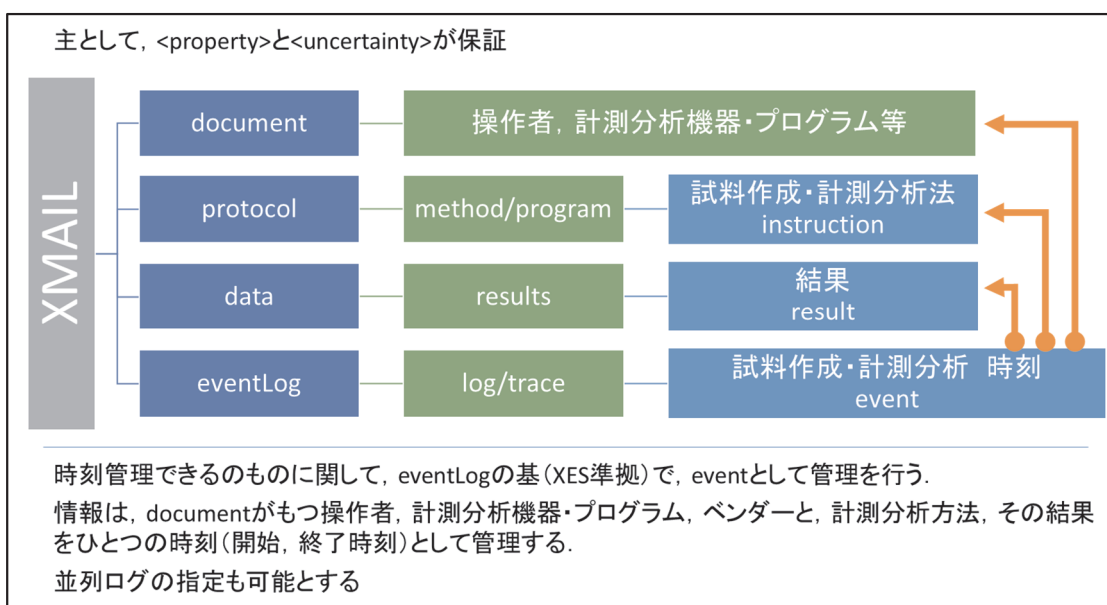


図2. 1. D-4 多様なデータ表現と不確かさの記述 1

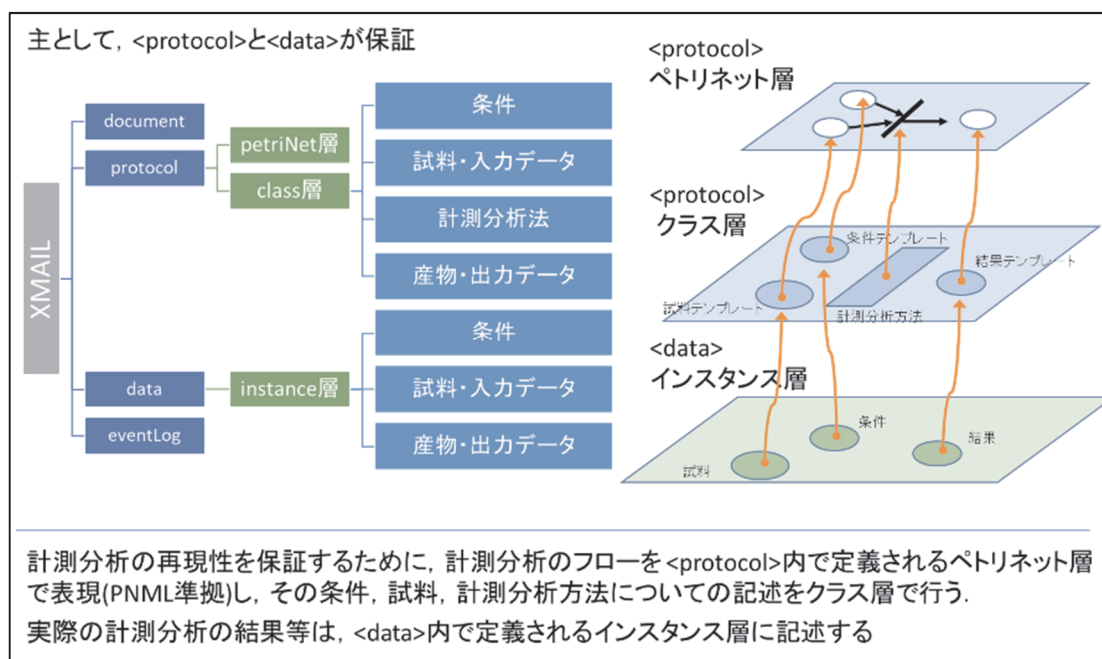


図2. 1. D-5 多様なデータ表現と不確かさの記述 2

② CPS型計測分析を実現するための計測装置のデータコンバータの作製

- 各計測装置のコンバータの仕様: 後述の研究課題3で製作する統合ビューアに表示させるデータを考慮して、各装置から出力されるファイルを選定し、XMAILファイルフォーマット形式へコンバートする際に使用するファイルは、以下のとおりとした。

＜ラマン分光測定装置 LabRAM HR Evolution＞

- マッピングデータ(テキストファイル)
- スペクトルデータ(テキストファイル)
- 顕微鏡像(tifファイル)
- マッピングイメージ(bmpファイル)
- マッピングラベル(bmpファイル)

＜蛍光X線分析装置 MESA-50＞

- レポートデータ(Excelファイル、*.xlsx)
- スペクトルデータ(テキストファイル)

上記の複数のファイルが入ったホルダを指定することで、コンバータはホルダ中のファイルから必要な情報を読み取りXMAILファイルに記述する仕様とした。

当社担当のラマン分光測定装置や蛍光X線分析装置では、主に測定される項目はスペクトルデータと観察像やマッピング像のイメージである。スペクトルデータはそのスペクトルを画像としてリンクさせることもできるが、その後の多様性を考慮して、スペクトルの数値データをテキストデータとしてXMAILファイルに記述することとした。

コンバート後に生成されるファイルは、以下のファイルとなるようにし、XMAILファイル内の記述においてリンクが張られた構造となっている。これらは後述する課題3で実施した統合ビューア表示技術の開発において、コンバータの仕様に対して抽出されたフィードバック項目に基づいて選定されている。

＜ラマン分光測定装置 LabRAM HR Evolution＞

変換前ファイル+XMAILファイル

＜蛍光X線分析装置 MESA-50＞

変換前ファイル+試料のCCD画像ファイル(bmp)、スペクトルイメージファイル(bmp)、XMAILファイル(CCD画像とスペクトルイメージはExcelファイルに張り込まれている画像データ)

- 各計測装置のコンバータの作製: 試作した各装置のコンバータについて、以下に概要を述べる。

＜ラマン分光測定装置 LabRAM HR Evolution＞ ver 1.2.0.0

図2. 1. D-6から図2. 1. D-8にラマン分光測定装置のコンバータソフトの外観を示す。変換元ファイルのあるホルダを選んで、dataタブを選択すると、ラマンスペクトルやマッピングの数値データ、マッピング画像が確認できるようになっており、またdocumentタブでは計測試料の前処理条件や作製条件など不足した情報を手入力できるようになっている。このようにコンバート前にデータを確認し、不足した必要な情報を入力することができる仕様とした。

＜蛍光X線分析装置 MESA-50＞ ver 1.1.0.0

図2. 1. D-9から図2. 1. D-10にかけて、蛍光X線分析装置のコンバータソフトの外観を示す。ラマン分光測定装置と同様に変換元ファイルのあるホルダを選んで、dataタブを選択すると、スペクトルイメージや定量数値データ、CCDカメラ画像を確認できるようになっており、またdocumentタブで不足した情報を手入力できるようになっている。このように、コンバート前にデータを確認し、不足した必要な情報を入力することができる仕様とした。

- コンバータ仕様に関する抽出課題: ユーザの使用目的によって、1つの分析機器においても測定する項目は様々であり、データとして出力される形態も様々である。今回は、比較的汎用性の高い一般的に出力されると想定されるファイルを使ってXMAILファイルにコンバートしたが、特殊なユーザーニーズごとにコンバータ仕様を改良しなくて良いように、どの出力データとすべきかが課題と考える。研究課題3で実施する統合ビューアの試用、あるいは相関解析を実施して得られたコンバータ仕様に対する抽出課題については、後述の研究課題3の項で述べる。

図2. 1. D-6 ラマン分光測定装置用コンバータソフト外観 その1

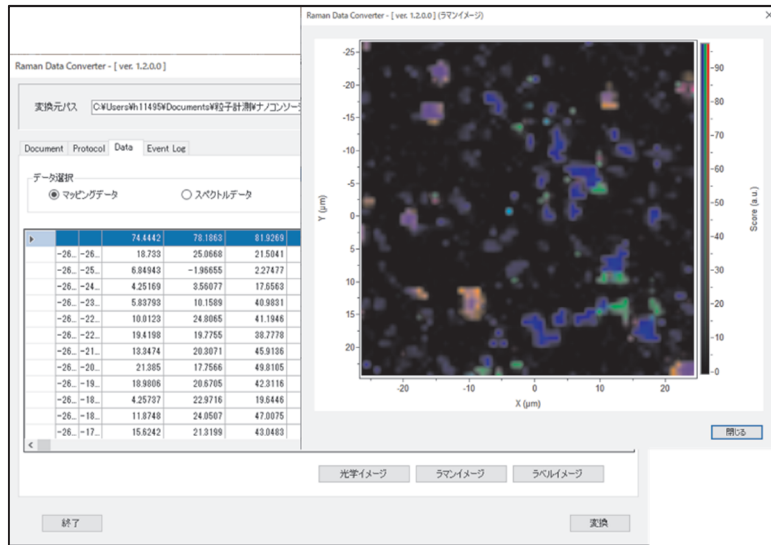


図2. 1. D-7 ラマン分光測定装置用コンバータソフト外観 その2

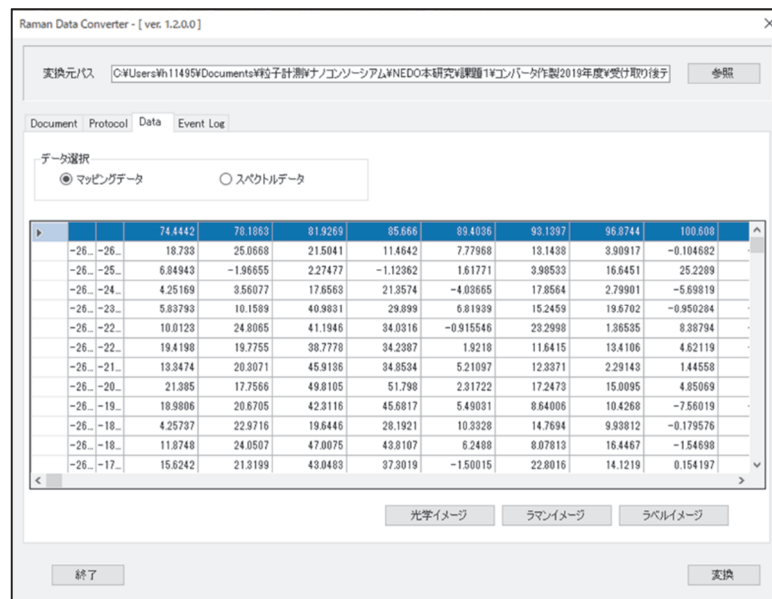


図2. 1. D-8 ラマン分光測定装置用コンバータソフト外観 その3

XRF Data Converter - [ver. 1.1.0.0]

変換元パス: C:\Users\Wh11495\Documents\粒子計測\ナノコンソーシアム\WNEDO本研究\課題1\コンバータ製2019年度\受け取り 参照

Document Protocol Data Event Log

Creator - (HGS No.)

名前: RT90BJWW 説明: MESA-50v3 注釈:

Instrument - (装置名)

名前: XRF 説明: MESA-50v3 注釈:

Vender - (メーカー名)

名前: HORIBA 説明: 注釈:

Owner - (データ作成者)

名前: Y. Yasuda 説明: 変換テスト 注釈:

終了 変換

図2. 1. D-9 蛍光X線分析装置用コンバータソフト外観 その1

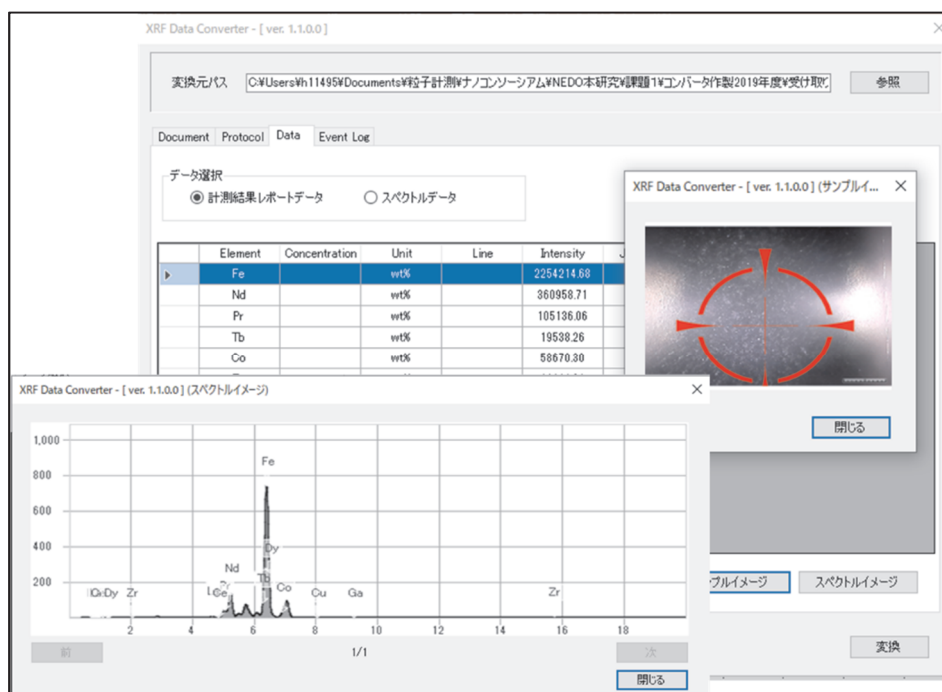


図2. 1. D-10 蛍光X線分析装置用コンバータソフト外観 その2

【まとめ】

NEDO先導プログラム「ビッグデータ適応型の革新的検査評価技術の研究開発」において開発した共通データフォーマットを基に、計測分析機器メーカー、九州工業大学と連携しながら、改良型の共通データフォーマットの仕様を作成しその最適化を行った。共通フォーマット仕様に則し、素材・部材の研究開発に使用するラマン分光分析装置、蛍光X線分析装置のデータコンバータを作製した。統合ビューアと共に試用することにより、各分析装置において改良が必要な技術課題を洗い出した。

2.1. D-2 秘密性・安全性を確保したデータ収集・管理技術の開発(研究課題1-2)

【目標】

研究課題1-1で作成する共通データフォーマットに従い変換されたデータは、そのままでは容易に読み出し、書き換えが可能なため、秘密性・安全性の確保が必須となる。本課題では、計測分析データの改ざんや差し替えなどからデータインテグリティ(Data Integrity:データの完全性、以下DIと略す)を確保するため、データの変更履歴の記録やデータの必要な項目に鍵をかけることが可能な技術について検討を行い、共通データフォーマットおよびコンバータの開発に反映する。

具体的にはDIを確保したデータ秘密性、安全性のためのデータ収集技術、データ管理技術の調査を行い、ユーザ企業である住友ゴム工業と(株)TDK(株)からの提言も含めて、共通データフォーマットの仕様を作成する。

【成果】

研究課題1-1で作成した共通データフォーマットに従い変換されたデータは、そのままでは容易に読み出し書き換えが可能なため、秘密性・安全性の確保が必須となる。それについて以下の手法を規定した。

- ・ 改竄や差し替えを防ぐため、データファイル全体にXML署名(XMLDSig: Enveloped、<http://www.w3.org/2000/09/xmldsig#enveloped-signature>)を行うこととした。
 - ・ 同一条件での計測・分析が可能な情報は全てXMAIL上に持つとしたが、公開したくない装置の調整条件、校正データなどの中間データは非公開データとして、部分的に暗号化することができる仕様とした。部分的な暗号化については、XMLエレメント暗号化技術(XML Encryption: <https://www.w3.org/Encryption/2001/>)を使用するものとするが、技術の進展や実際の運用に合わせて継続的に検討をすることが必要であるとした。
 - ・ 暗号化に関しては、完全にデコードできるものとする。暗号化の方式については、SSL/TLS等が想定されるが、これについても暗号化技術の進展がみられるため継続的な検討が必要であるとした。
 - ・ 上述の非公開情報は、そのまま外部ファイルとしてリンクできる仕様としたが、外部ファイルのハッシュ値(署名: SHA-2[SHA-256もしくはSHA-512])を持つことにより、外部ファイルの改変に耐えられるものとした。
 - ・ 外部ファイルが存在する場合には、ZIP形式によりXMAILと併せて、ひとつのファイルにまとめるものとし、相対パスネームとして記述するものとした。
- なお、本サブ研究課題は2018年度で完了した。

【まとめ】

データの変更履歴の記録や、データの必要な項目に鍵をかけることが可能な技術について検討を行い、DIの確保のための共通データフォーマットおよびコンバータの仕様を作成した。仕様はXML署名、暗号化、暗号化方式、外部リンクファイルの改変に関するものを規定した。

2. 1. E 住友ゴム工業

2. 1. E-1 CPS型複合計測分析用機種対応データコンバータの開発(研究課題1-1)

【目標】

データコンバータの開発及び検証を円滑に行うために、参画各機関に開示可能なゴム材料に関する新たなデータの取得を行う

【成果】

固体NMRデータについては、当社では参画機関の装置を有しておらず、外部の受託分析機関へ外注し、96サンプル分の新たなデータを取得した。また、日本電子(株)と協力し、XMAIL形式へのコンバートの詳細仕様を決定し、コンバータ開発の援助を実施した。電子顕微鏡データについては、214サンプル分のデータを社内の装置で新たに取得し、日本電子(株)の開発したデータコンバータの検証を行い、問題なくコンバートできていることを確認した。同様にクロマトグラフデータについても、214サンプル分の新たなデータを取得した。(株)島津製作所の作成したデータコンバータで検証を行い、問題なくコンバートできていることを確認した。

【まとめ】

コンバータの開発及び検証に使用することのできるゴム材料についての各種データを計画通りに取得することができた。また、各機関が作成したコンバータを用いてXMAIL形式に問題なくコンバートできていることを確認した。

2. 1. F TDK

2. 1. F-1 CPS型複合計測分析用機種対応データコンバータの開発(研究課題1-1)

【目標】

データコンバータ作成のために、これまでに取得した実データの提供および必要なデータを新たに取得するとともに、データに付加すべき情報の選定及び検証を行う

【成果】

- 表2. 1. F-1に示すように、コンバート対象分析装置リストを作成し、各社に提示した。

表 2. 1. F-1 データコンバータ作成要望機種一覧

メーカー名	手法	機種名	対応	メーカー名	手法	機種名	対応
日本電子	TEM	JEM-2100F	○	日立ハイテク テクノロジーズ	STEM	HD-2000	-
	EDS	JED-2300	○		TEM	HF-2200	-
	EDS	Noran	-		EDS	Noran	-
	TEM	JEM-ARM200F	○		SEM	SU-70	-
	XPS	JPS-9030	-		EDS	OXFORD	-
	XPS	JPS-9200	-		SEM	SU-8220	○
	SEM	JSM-7001F	○		EDS	堀場製作所 X-Max	-
	EDS	BRUKER	-		SEM	TM4000	○
	SEM	JSM-7100F	○		EDS	オックスフォード Aztec	-
	EDS	Thermo Fisher	-	日立ハイテク サイエンス	AFM	AFM5000II SIS	-
	SEM	JSM-7800F	○	島津製作所	EPMA	EPMA-1720	-
	EBSD	TSLソリューションズ OIM system	○		EPMA	EPMA-8050G	-
	EPMA	JXA-8500F	○		X線CT	inspeXio SMX-225CT FPD HR	-
	XRF	JSX-1000S	○		XPS	ESCA-3400	-
	ラマン	LabRAM HR Evolution	○		XPS	KRATOS Nova	-
堀場製作所	EDS	X-Max	-		XPS	KRATOS Ultra	-

- 特にEBSDは、TDKが進める課題には不可欠な手法であるため、コンバータ作製を要請
- TSL社 鈴木社長の協力を得て、日本電子がコンバータを作製

- ・ EBSDのデータのXMAIL変換を実現
- ・ 日本電子のSEM/EDS/EPMA/TEM, 日立ハイテクのSEMのデータもXMAILに変換
- ・ ミクロ・ミクロ統合ビューアで表示可能となり、目標を達成した。

2. 1. G理化学研究所

2. 1. G-1 CPS型複合計測分析用機種対応データコンバータの開発(CPS型計測分析高度化のための調査研究)(研究課題1-1)

【目標】

放射光施設での測定データとCPS型複合計測分析システムの測定データを連携させるための想定利用フローとデータフォーマット等に要求される機能・性能を明らかにする。合わせてX線画像検出器の標準評価プロトコルを確立する。

① 共通データフォーマットとの連携に向けた現行技術の調査研究

放射光施設での測定データと計測分析機器の測定データを連携させるための調査研究について、現在の技術と連携方法への影響に関する調査を行い、連携方法に要求される機能・性能を明らかにする。

② 共通データフォーマットに将来求められる機能

次世代検出器を計測分析機器に将来搭載した場合を念頭に置いて、本事業で作成する共通データフォーマットが次世代検出器に対応できるようにするための調査研究で、将来に連携を行う際に要求される機能・性能を明らかにする。

③ X線画像検出器の標準評価プロトコルの実験を含めた検討

X線画像検出器の性能を特徴づけることができる標準評価プロトコルデータフォーマットのメタデータ部分に格納する計測方法・品質の記述に適用することを念頭に、X線画像検出器の性能を特徴づけることができる標準評価プロトコルについて、実験結果をベースにして明らかにする。

【成果】

① 共通データフォーマットとの連携に向けた現行技術の調査研究

放射光施設での測定データとCPS型複合計測分析システムの測定データを連携させるための想定利用フローとデータフォーマット等に要求される機能・性能を明らかにすることを目的として調査を実施した。CPS型複合計測分析を推進し高度化するためには、企業内ラボでの計測分析データの共通化を進めた後に、より高度な最先端機器を所有し外部開放している大型施設での測定データとの連携、共通化が行われることが期待される。これらの連携のあるべき姿を検討するために具体的な組み合わせについて調査を行うこととした。

対象に選んだのは、理化学研究所のX線自由電子レーザー(XFEL)施設SACLAのX線検出器データとの連携形式である。SACLAでは画像データ(以下2次元データとよぶ)および60 Hzで生成しているX線パルスのビームライン各所での強度、位置等のデータ(以下、0次元データと呼ぶ)が主なデータとなっており、年間約1.6 ペタバイト程度のデータが生成されている。

頻繁に行われている実験についてのデータ量・データ帯域を調べた。画像検出器は多くの実験でMPCCD検出器が用いられており、画像1枚が1 MBから10 MBのものを30 Hzで撮像しているケースが典型的であった。データ収集(DAQ)および解析システムの構成の概念図を図2. 1. G-1に示す。このとき、1時間に10万画像、5時間の実験に対応するデータセットは、0.5～5 TBとなっていた。電子ビーム・X線ビームの強度、位置などの0次元データに関しては、20装置程度が稼働しており、それぞれ20万データ/hourのデータを生成している。このため合計で400万データ/hour程度となる。データ1点あたり数バイトのためデータ生成量は少なく、数10 MB/hourにとどまる。このシステムは2009年に稼働を始めた。

順次増強を行い、2014年ごろに現在の運用形態になった。本報告では2018年時点のシステムについて報告する。

本システムの設計当時は1点数バイトのデータと1点1MB-10MBの2次元データへのデータ書き込み読み出し性能(I/O性能)を、同時に高いレベルで満足できるIT技術は存在しなかった。このためデータベースと高速ストレージを併用したシステム構成となっている^[1]。具体的には、0次元データはデータベース(図2. 1. G-1にSyncDBと記載しているもの)、2次元データおよび波形などの1次元データは高速ストレージシステム(図2. 1. G-1に示すCache Storage、Archive Storage)に書き込み・読み出しを行う構成となっている。

高速ストレージとデータベースの使い分けについて図2. 1. G-2に概念図を示した。高速ストレージには1次元および2次元データが格納されている。これらは独自フォーマットのバイナリファイルであり検出器の性能に関するメタデータも格納されている。他方、1点あたりのデータサイズの小さな0次元データはデータベースに格納されており高速のI/O性能を可能にしている(図2. 1. G-2中のデータベース1)。それぞれのバイナリファイルがどのようなデータセットに属しているか、またデータセットを生成した実験条件、測定日時、試料、実験者などのデータセットに関するメタデータはバイナリファイルには含まれていない。これらは別のデータベース2(図2. 1. G-2中のデータベース2と記載したもの)に格納されている。データベース2には、各データセットのメタデータおよびデータセットに含まれるバイナリデータが高速ストレージのどこにどのようなファイル名で保存されているか、およびデータベース1のデータ格納場所に関する記述が保管されている。高速ストレージに保存された1次元および2次元データは、バイナリファイルとしてグローバルファイルシステム上へ書き込み読み出しを行う構成となっている^[2,3]。バイナリファイルは実験中に確実に保存されることが必須である。また、実験中にデータの品質を確認して当該試料の測定を終了してよいか判断するため、実験中に迅速に解析を行うニーズもある。特に後者はデータ解析をスーパーコンピュータで行う必要がある。このため、書き込み時と同程度の読み出し帯域が必要である。このCache Storageでは、読み出しを行っている最中にも、10 GByte/s程度でデータ欠損なく常時書き込みをすることができる。

本システムで安定的に高速I/O性能を実現するため、ファイルシステム上では複数の画像が一つのファイルにまとめられて格納している。このときファイルサイズは60 MB程度になっている。これはシステム設計当時のベンチマーク結果において1 MB程度のファイルサイズに対して高速ストレージのI/O性能が十分でなかったためである。

¹ 初井宇記ら、放射光(2012) Vol. 25 (2)p.82 (<http://www.jssrr.jp/journal/pdf/25/p082.pdf>)

² J. Synchrotron Rad. (2015). 22, 571-576.

³ Y. Joti, et.al., Synchrotron radiation News (2017) Vol. 30(1) 16-21.

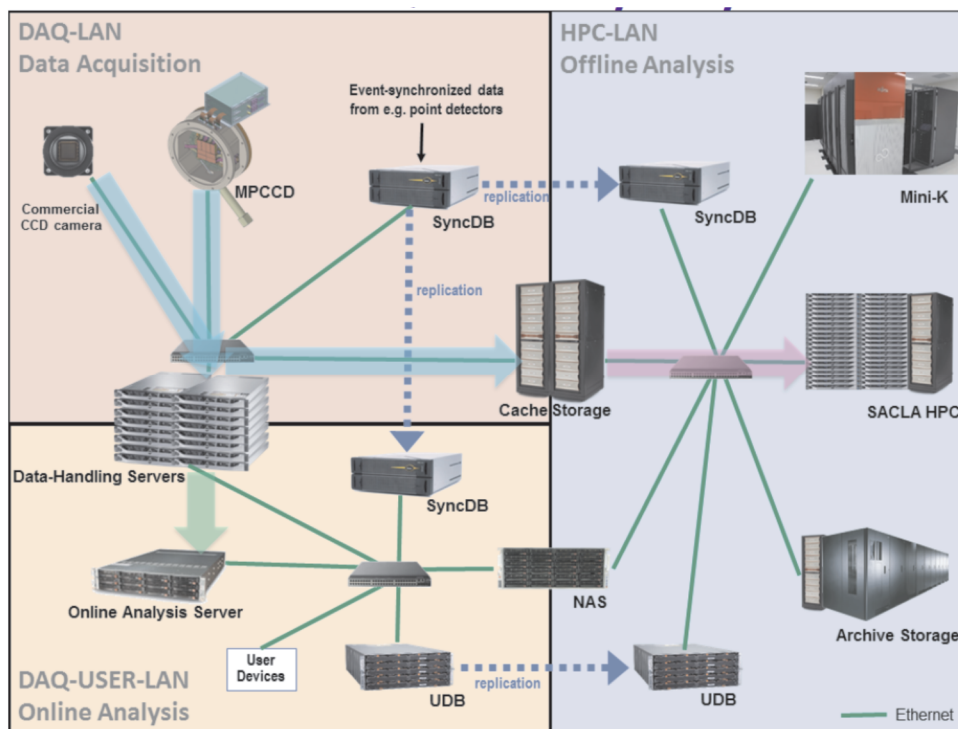


図 2. 1. G-1 SACLA でのデータ収集・解析システムのハードウェア概念図

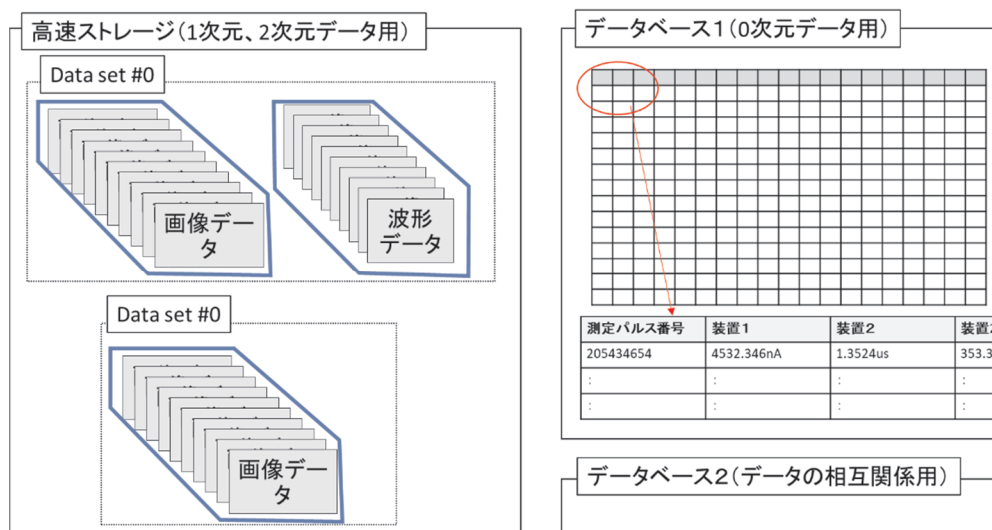


図 2. 1. G-2 SACLA でのデータ収集におけるデータベースと高速ストレージの使い分けの概念図：青枠はファイルシステム上のファイルを示している。画像データ(2次元データ)および波形データ(1次元データ)は、複数の画像をまとめてひとつのファイルに格納し、ファイルサイズが十分大きくなるようなシステム設計を行っている。ファイルサイズは通常 60 MB 程度である。これにより高速 I/O 性能を実現している。

今回2018年時点でのストレージ技術動向を調査する目的で高速ストレージシステムのI/O性能について調査を行った。なお本調査はデータダイレクト・ネットワークス(DDN)社の協力によって可能となったもので深謝する。高速ストレージシステムの構成を図2. 1. G-3に示す。RAID6で構成されてい

るハードディスクからなるシステムである。I/O性能は8つのクライアントからアクセスが可能な構成となっている。ファイルシステムGPFS上にファイルを書き込み、読み出しは各クライアントに1プロセスを起動し、ファイルサイズは8 kByte、8 MB、50 MBの3条件について調査した。

I/O性能を測定するツールであるMDTESTを用いて単一のクライアントからのI/O性能を計測した結果を表2. 1. G-1に示す。この条件は、例えば高速検出器からのデータを欠損なく保存する能力に対応する。書き込み性能を見るとファイルサイズが8 MB以上であれば3 GB/s以上の性能が得られていることがわかる。プロセス数を増やし並列書き込み、読み出し条件とすると、読み出し速度も3 GB/s以上を確保できることがわかる。他方、ファイルサイズが16 KBの場合、読み出し書き込みとも40-80 MB/s程度にとどまり、並列化による性能向上も限定的であることがわかる(表2. 1. G-1)。システム設計として16プロセスを採用した場合を考えると、ファイルサイズ50 MBに対して16 KBの場合、I/O性能が100倍程度悪化することがわかる。

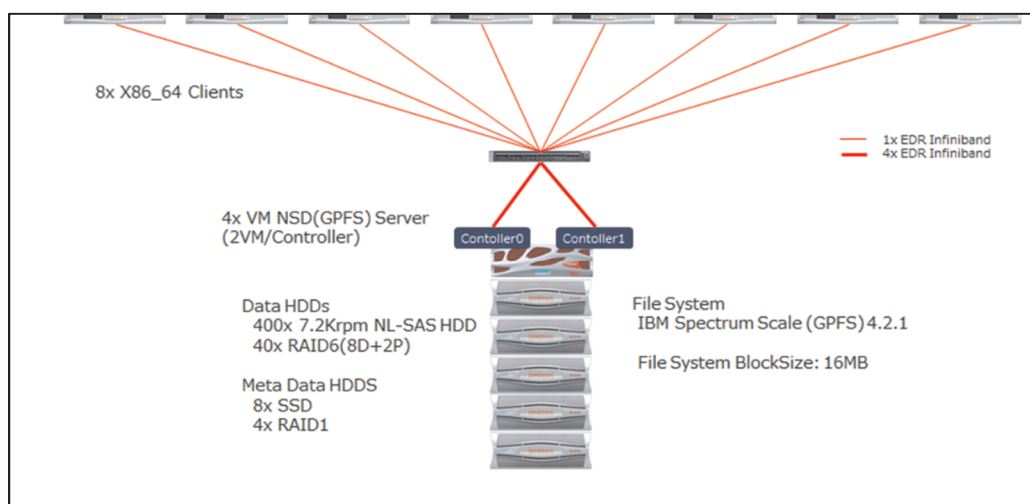


図 2. 1. G-3 高速ストレージシステムの構成

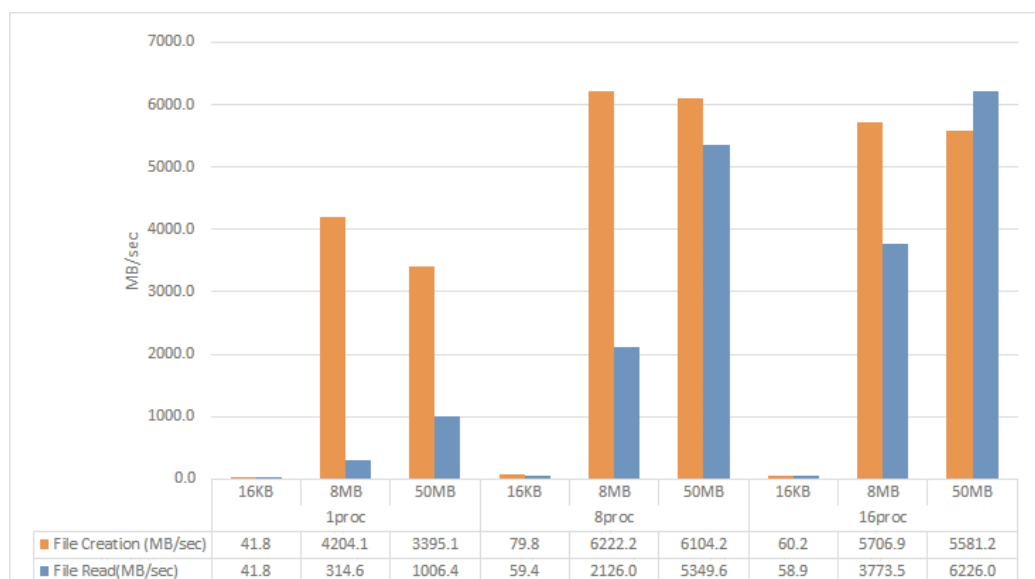


図 2. 1. G-4 クライアント数1の場合の I/O 性能とそのプロセス数依存性

表 2. 1. G-1 クライアント数1の場合の I/O 性能とそのプロセス数依存性

File Creation							
Client	Processes	Filesize	Filesize (byte)	IOPS			MB/s
				Mean	Min	Max	
1node	1proc	16KB	16384	2548.9	2278.1	2658.4	41.8
1node		8MB	8388608	501.2	494.1	507.8	4204.1
1node		50MB	52428800	64.8	64.0	65.5	3395.1
1node	8proc	16KB	16384	4870.2	4420.4	5825.9	79.8
1node		8MB	8388608	741.7	737.8	746.1	6222.2
1node		50MB	52428800	116.4	116.3	116.6	6104.2
1node	16proc	16KB	16384	3672.2	3089.6	4435.2	60.2
1node		8MB	8388608	680.3	676.7	686.0	5706.9
1node		50MB	52428800	106.5	105.8	106.8	5581.2
File Read							
Client	Processes	Filesize	Filesize(b)	IOPS			MB/s
				Mean	Min	Max	
1node	1proc	16KB	16384	2548.9	2278.1	2658.4	41.8
1node		8MB	8388608	37.5	36.7	38.4	314.6
1node		50MB	52428800	19.2	18.5	19.5	1006.4
1node	8proc	16KB	16384	3624.8	3548.5	3702.9	59.4
1node		8MB	8388608	253.4	243.9	260.2	2126.0
1node		50MB	52428800	102.0	101.6	102.2	5349.6
1node	16proc	16KB	16384	3594.2	3461.7	3645.4	58.9
1node		8MB	8388608	449.8	441.9	459.2	3773.5
1node		50MB	52428800	118.8	118.3	119.2	6226.0

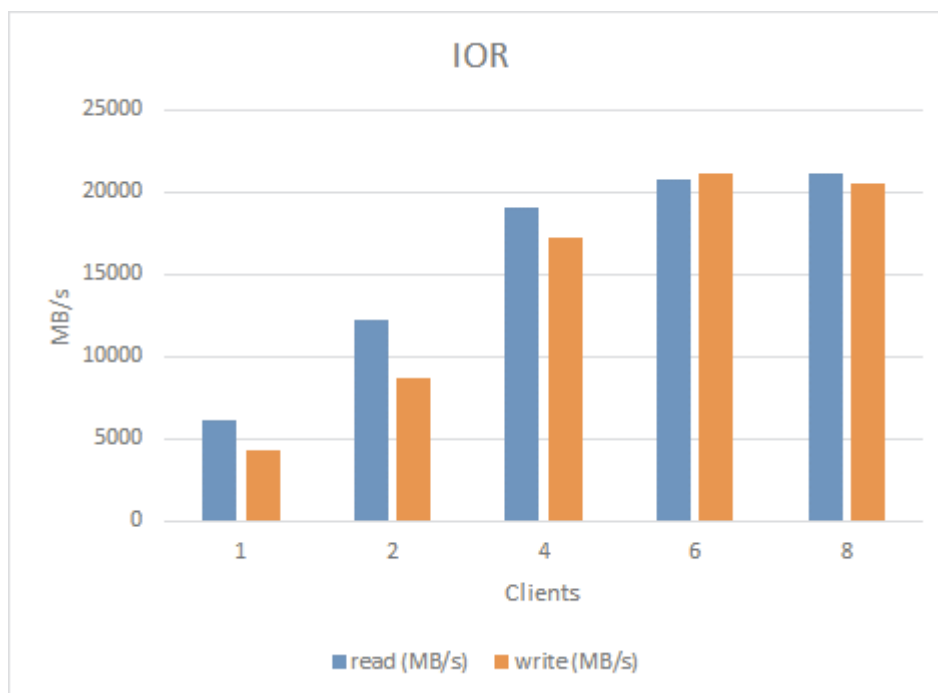


図 2. 1. G-5 ファイルサイズ 32 GB、Transfer size 8 MB の条件におけるクライアント数と I/O 性能の関係。縦軸にすべてのクライアントの I/O 速度の合計を示している。

データを利用する観点、および多数のデータ書き込みが起こる場合は複数のクライアントが接続したときのI/O性能が重要となる。このケースを想定したI/O性能測定結果を図2. 1. G-5に示す。8クライアント、1プロセス/1クライアントの条件で、ファイルサイズおよびTransfer Size(Block sizeに相当)をそれぞれ32 GB、8 MBに設定したときのI/O性能である。合計約20 GB/sまでのI/O性能が出るがわかった。このような性能は、1 MB程度の小さなファイルに対しては得られない。

以上から、今後重要となる大規模データの利活用において十分なI/O性能を実現するには、今回調査したハードディスクベースの高速ストレージの場合、ファイルシステム上のファイルサイズを十分大きくすることが極めて重要であることがわかった。ハードディスク技術以外にもフラッシュメモリ技術ベースのSSD(solid state drive)、さらには、新しい材料技術をベースにしたメモリデバイスが開発されていることから^[4]、ここでみたようなI/O性能の著しいファイルサイズ依存性は、今後変化していくと思われる。また、ファイルサイズ依存性以外にファイルシステム上のファイルの配置による影響など、ここで考慮しなかった因子も重要となる可能性がある。

② 共通データフォーマットに将来求められる機能

CPS型複合計測分析システムのデータフォーマットの拡張による連携の可能性

CPS型複合計測分析システムのデータフォーマットのようにファイルシステム上のファイルの記述方法を規定するデータフォーマットは、長期間多くのベンダー、言語でサポートされるデータI/O方法であり、長期的なサポートを実現する観点で望ましいアプローチである(図2. 1. G-8a)。一方、上記の調査で、ファイルサイズが小さいとI/O性能が著しく劣化することが判明した。これは、スーパーコンピュータ技術分野で一般に知られている現象であり、解決法も多岐にわたる。

解決する方法の一つは、データフォーマットを工夫することであろう。ファイルサイズが小さいメタデータや複数の画像データを一つのファイルにまとめて格納し、ファイルサイズを大きくすれば、I/O性能の劣化を防ぐことが原理的に可能である(図2. 1. G-6)。実際放射光分野で近年利用されることが増えているHDF5フォーマットでは、一つのファイルに多数の画像やメタデータを格納するデータフォーマットとなっている^[9]。しかし、この方法においてもデメリットもある。例えば、多数のデータセットからメタデータ内に格納された試料名を検索するケースを考える。この場合、多数のファイルのopen, closeおよびファイル内のseekが必要となり検索性が著しく劣化する。

したがって、パフォーマンスを求められる放射光施設等で格納されているデータそれ自身を、CPS型複合計測分析システムのデータフォーマットもしくはその拡張したもので保管する形での連携は現実的でないと結論することができる。

CPS型複合計測分析システムのデータフォーマットとの連携方法

放射光等の年間1ペタバイトを超えるデータが生成する実験施設ではデータ処理のパフォーマンス要求を満たすために最先端のIT技術が必要となっている。先端IT技術の変化はユーザが利用しているアプリケーションのアップグレード・更新周期よりも一般に速い。SACLAではこの課題に対応するため、先端IT技術を随時導入しつつユーザ利用・アプリケーションの変化を最小限に抑えるため、複数のレイヤを設けて物理層を隠ぺいしている(図2. 1. G-1)。物理レイヤ(最下部)をアプリケーションから隠ぺいしているため、アプリケーションを一切変更することなく物理レイヤの技術革新に応じて最新技術に切り替えることができる。変更時はlow level APIの新規開発のみで対応が可能である。本事業に関連する事項として以下があげられる。

⁴ メモリデバイス技術動向については様々な調査があるが、ここではアメリカエネルギー省の下記の報告書を挙げておく。Technical Report: Basic Research Needs for Microelectronics, issued 2018-10-1, <https://www.osti.gov/biblio/1545772-basic-research-needs-microelectronics>

⁵ <https://www.hdfgroup.org/solutions/hdf5/>

(1) HDF5規格に適合したデータフォーマットを規定してユーザが当該フォーマットのデータを得ることができるが、このHDF5形式のファイルは動的に生成する。図2. 1. G-7のHDF5 Converterというサービスが該当する。①でみたようにデータを長期保管しているシステム内では性能に最適化した形式で保管しておき、ユーザがHDF5のファイルを要求した場合に動的にファイルを生成する。

(2) Python、C言語などのAPIを準備しておき、ファイルを介さずにデータにアクセスするアプリケーション作成を奨励する。また施設で提供するアプリケーションはHDF5フォーマットを介さずにデータアクセスAPIで直接データにアクセスするアプリケーション開発に統一する。

CPS型複合計測分析システムのデータフォーマットは拡張性の高いフォーマットとなっているため、(1)のHDF5 converterと同様の方法により当該データフォーマットの ファイルを生成するサービス(図2. 1. G-7でCPS Format Converterと示しているサービス)を製作することは容易である。また放射光のデータをCPS型複合計測分析システムのデータフォーマットに変換することも可能かつ容易であることを確認した。

本方法は広い意味で、データの論理層へのアクセスを定義したAPIを規定するアプローチ(図2. 1. G-8b)で、インターネットサービスを提供している企業が採用しているものであり、様々なソフトウェア開発環境の進歩の恩恵を受けることもできる。他方、ファイルの記述方法を定めるアプローチ(図2. 1. G-8a)とは実装方法において対極にあるものとも言える。特にパフォーマンスを要求する大規模解析ではデータ変換にかかわる計算コストは無視できない。今後はCPS型複合計測分析システムのデータフォーマットに関するAPIが提供されていくと期待できるので、上記の(2)のようにAPIを介して直接放射光データとCPS型複合計測分析システムのデータを解析することも可能になると期待ができる。

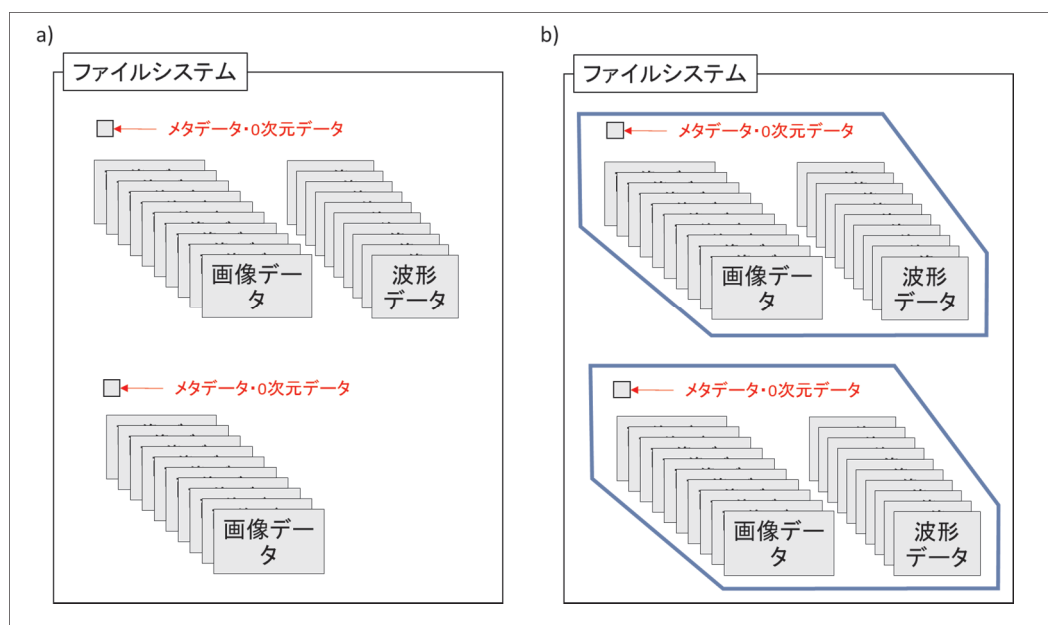


図 2. 1. G-6 ファイルシステムとファイルの関係。ファイルシステム上に意味単位でファイルを生成すると I/O 性能が劣化する a)。メタデータや複数の画像データを一つのファイルとしてファイルシステム上に格納する方法。

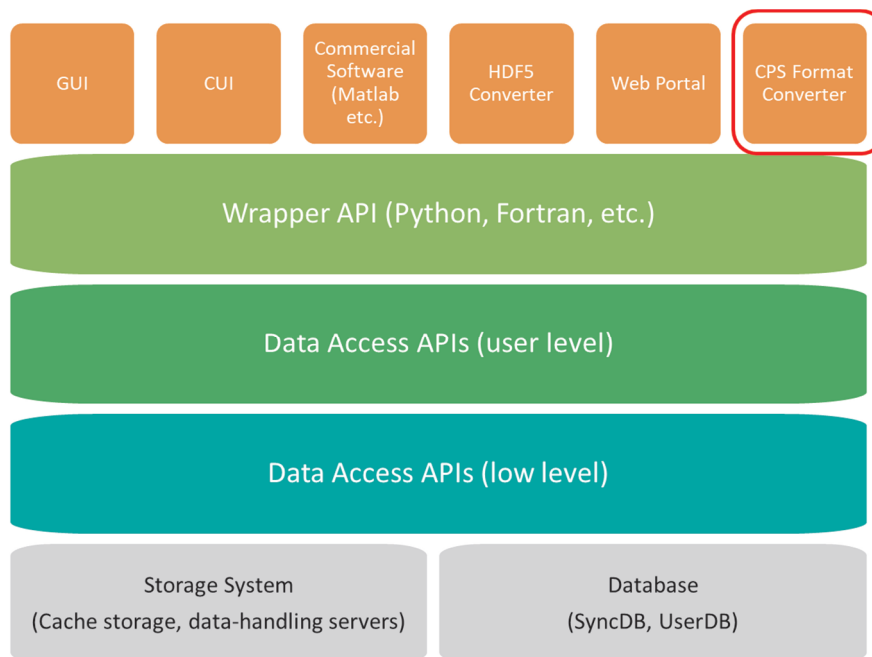


図 2. 1. G-1 SACLA のデータアクセスのためのレイヤ構成。物理レイヤ(最下部)はユーザからは隠蔽されており、ユーザの利用方法を変更することなく物理レイヤの技術革新を取り込むことができる。この SACLA のデータ収集システムと CPS 型複合計測分析システムとを連携 させるためには、CPS 型複合計測分析システムのデータフォーマットに 準拠したファイルを生成するサービス(赤丸で囲った部分)を新たに構築することが適切と結論した。

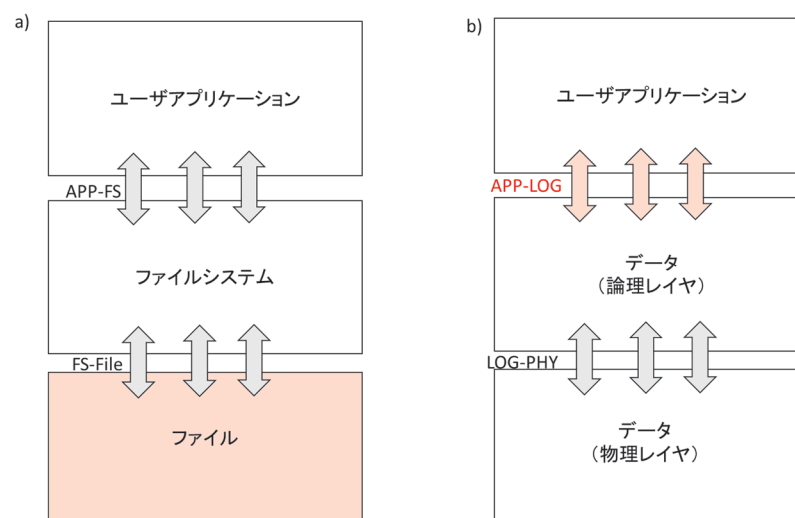


図 2. 1. G-2 データアクセスの流れと規格化を図るポイントの例。a)ファイルシステム上のファイルの記述を統一する場合。CPS 型複合計測分析システムのデータフォーマットがこれにあたる。b)アプリケーションからデータにアクセスするアプリケーションとデータの論理層のインターフェースを定義・規定する方法。SACLA のデータアクセス API やインターネットを介したデータ提供企業のサービス等が該当する。

③ X線画像検出器の性能を特徴づけることができる標準評価プロトコル

測定に使用した検出器の型番だけでなく、検出器の性能・特性についての定量的情報を含めたデータ形式にすることにより、得られたデータの確度情報も含めた形で測定データの連携を可能にすることができればデータの利活用時にメリットが大きい。検出器特性の標準的な評価技術について確立した手法が存在しないX線画像検出器について、今回特に注目した。

対象としては、広く用いられている直接検出型の計数型画像検出器とした。この検出器は画素内にX線光子をカウントする計数回路が集積回路として内蔵されており、通常の可視光用イメージセンサ等に比べ動作原理が複雑である。カウントする際の1光子の判定基準の画素ごとのばらつき、画素の角における感度低下領域の大きさ、連続してX線光子が入射した時のカウントの精度、特に、非直線性と画素ごとのばらつきなどは、データの品質に深くかかわる特性であるにもかかわらず、これまで一般的な評価方法が存在していない。そこで、まず現在広く利用されている検出器について、これらの特性を測定した。

しきい値のスキャンによるエネルギー分解能の評価

測定は回転対陰極X線源を利用した。管電圧40 kV、管電流100 mAでMoターゲットを用いてX線を生じさせ、これを銅ターゲットに照射することで一様X線を生成した。使用した検出器はDectris社製のPILATUS 100K-Sを選んだ。この検出器はシリコンセンサを搭載しているハイブリッド検出器である。high ゲインで動作させた。実験配置とX線を照射させた領域の1光子判定しきい値をスキャンさせたときの光子検出数の依存性(S-curve)を図2. 1. G-3に示す。Cu K α 、K β ラインのエネルギー位置および検出器のノイズ σ (標準偏差)をフィッティングによって得た。その結果をエラー! 参照元が見つかりません。に示す。

$$S(E) = N_p f_{cs} \left\{ \frac{1}{2} \left(E - E_p^\alpha + \frac{1}{f_{cs}} \right) \left[1 + \text{Erf} \left(-\frac{E - E_p^\alpha}{\sqrt{2}\sigma_p} \right) \right] + \frac{f_{\beta/\alpha}}{2} \left(E - E_p^\beta + \frac{1}{f_{cs}} \right) \left[1 + \text{Erf} \left(-\frac{E - E_p^\beta}{\sqrt{2}\sigma_p} \right) \right] + \frac{\sigma_p}{\sqrt{2\pi}} \left[e^{\frac{(E - E_p^\alpha)^2}{2\sigma_p^2}} + f_{\beta/\alpha} e^{\frac{(E - E_p^\beta)^2}{2\sigma_p^2}} \right] \right\} + C_b E + S_0. \quad \text{式 2. 1. G-1}$$

光子エネルギーに対してノイズは1/20程度と十分小さく1光子検出が実現できていることがわかる。ここでフィッティングはK α 、K β ラインのエネルギーをあらわに考慮した式2. 1. G-1を用いた^[6]。次に、画素ごとにフィッティングを行い、しきい値、およびノイズについて得た。ここで各画素に到来する光子数が十分でないため、しきい値を一つと仮定した式2. 1. G-2用いてフィッティングを行った。ここで、式 2. 1. G-1 および 式 2. 1. G-2 における変数は、以下のように定義している。E:しきい値、S(E):しきい値に対する計数、N_p:計数した光子数、f_{cs}: charge sharing によって入射X線よりも低いエネルギーとして 検出される割合、E_p ^{α} :K α ラインのエネルギー、E_p ^{β} :K β ラインのエネルギー、 σ_p :検出器のエネルギー分解能をガウス型としたときの幅のパラメータ、f _{β/α} :K α ラインに対するK β ラインの強度比、C_b:バックグラウンドの定数、S₀:定数。

⁶ Enrico Junior Schioppa, PhD thesis, Energy calibration procedure of a pixel detector, NIKHEF - NATIONAL INSTITUTE FOR SUBATOMIC PHYSICS <https://dare.uva.nl/search?identifier=d80dcc23-e1a6-466c-9ba4-8bd2cbdc8749>

$$S(E) = N_p f_{cs} \left\{ \frac{1}{2} \left(E - E_p + \frac{1}{f_{cs}} \right) \left[1 + \operatorname{Erf} \left(-\frac{E - E_p}{\sqrt{2}\sigma_p} \right) \right] + \frac{\sigma_p}{\sqrt{2\pi}} e^{\frac{(E - E_p)^2}{2\sigma_p^2}} \right\} + C_b E + S_0, \quad \text{式 2. 1. G-2}$$

得られた結果を図2. 1. G-4に示す。なお、本条件では検出器全体をX線で照射できないため、図2. 1. G-4cに赤線で囲ったX線が十分強い領域でのみ有意な計測結果が得られていると考えている。検出器の評価時には検出器をスキャンすることで検出器の有効領域すべてのデータを取得することが可能である。図2. 1. G-4aおよび図2. 1. G-4bをみると、しきい値、ノイズいずれも読み出し集積回路のつなぎ目で比較的高い値が得られた。このような特性は、読み出し集積回路をどのように張り付けるかといった検出器それぞれ固有の特徴に依存する。データの品質を表現する観点では、**エラー！ 参照元が見つかりません。**の有効画素全体の平均的なしきい値、ノイズ特性だけでなく、画素ばらつきを記述する量、例えば、しきい値とノイズについて、平均値だけでなく、標準偏差、最小値、最大値を記載するなどの方法が適当と考えられる。

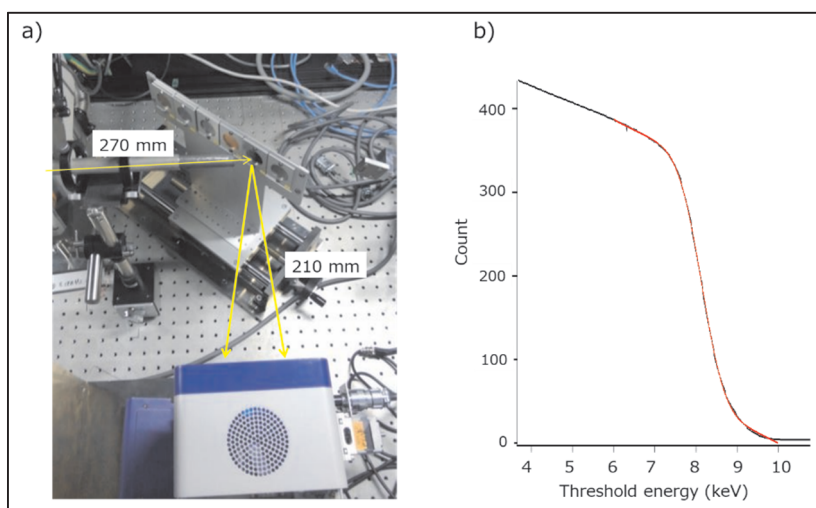


図 2. 1. G-3 実験配置 a)および X 線照射部全体の S curve b)

表2. 1. G-1 X線照射部全体のフィッティング結果

Cu K α 、K β ラインのエネルギー位置およびノイズ σ

Threshold (eV)	K α	K β	σ
(Theoretical value)	8040	8903	-
K α only	8145	-	435
K α + K β	8123	8905	452

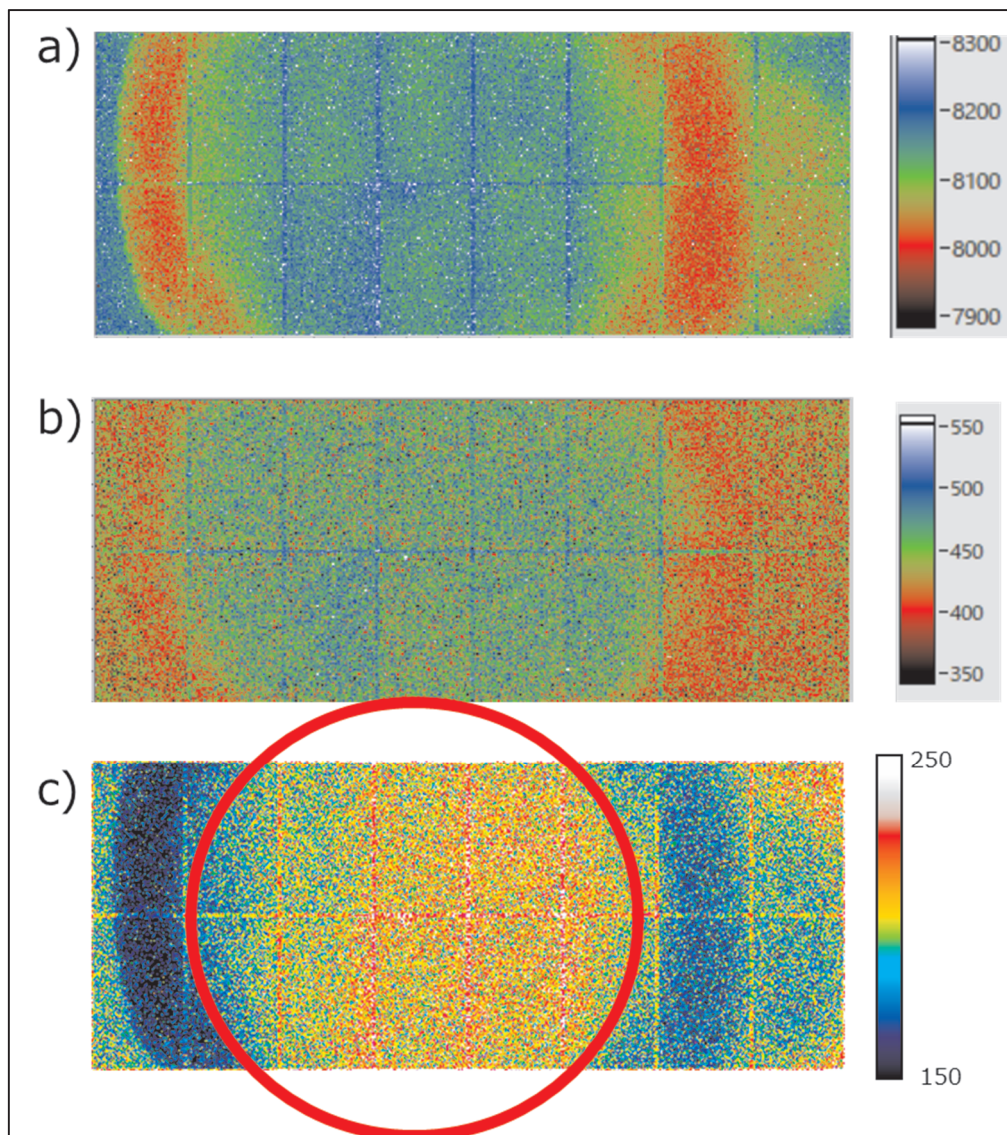


図 2. 1. G-4 a)しきい値、b)ノイズ、および c)測定時の X 線強度

X線強度のスキャンによる光子計数回路の時定数の評価

次に画素内に搭載されている計数回路の時定数 τ の実験室光源による評価を行った。実験配置を図2. 1. G-5に示す。X線強度が必要な評価であるため、回転対陰極X線源のX線を直接検出器に照射した。Moターゲット、管電圧60 kVとし、管電流を10 mAから150 mAまで変化させてX線強度をスキャンした。入射X線強度はフォトダイオードで計測した。図2. 1. G-6に入力X線と検出器が出力するX線光子計測レートの関係(highゲイン)を図示した。図2. 1. G-6の黒点が実験データである。ランダムノイズの少ない良いデータが取得できていることがわかる。検出器に照射されるX線強度が増大し 検出される光子が1秒当たり1 M光子(1 Mcps)程度になると検出器の線形性が顕著に失われる。これは電子回路の時定数より短い間隔でX線光子が到来する確率が増大し、2光子を1光子と誤って計数する(パイルアップ)頻度が増大するためである。時定数が実験前に正確に判っていれば、この非線形性を補正することが原理的に可能である(パイル アップ補正)。時定数が事前に正確にわかっている場合、検出器の原理的な測定限界まで高強度X線を測定することができる。計測分析

機器ではより高スループットな計測が可能となることに対応する。このため、一般に工場出荷時の時定数を利用した非線形性補正機能を搭載している製品が多い。本検出器も非線形性補正機能を搭載している。

図2. 1. G-6に実測値に対するフィッティング結果を赤線で示す。ここでフィッティングでは麻痺型とよばれる式2. 1. G-3を用いた。時定数 τ に対して計数率の測定値 N_{meas} 非線形性のない理想的な検出器で得られる計数率 N_0 と定義している。

$$N_{meas} = N_0 \exp(-N_0 \tau)$$

式2. 1. G-3

フィッティングの結果、時定数 $\tau = 233.47 \pm 0.05$ nsが得られた。比較のため、工場出荷時のプリセットされている時定数 $\tau = 383.8$ nsに対応する入出力特性も式2. 1. G-3を用いてプロットした。工場出荷時の時定数は実験データへのフィッティングで得られた値に比べ20 %も過大であった。この図からわかるように、出力される計数率が0.5 Mcps以上になると、時定数 τ の違いに起因する計数率の系統的な誤差が極めて大きくなることがわかる。Middleゲイン、Lowゲインに設定したときの時定数についても測定した。結果を表2. 1. G-2にまとめた。Middleゲイン、Lowゲインについても工場出荷時の値は実測値にくらべ、14～35 %過大である。この差は工場出荷時の計測と本研究との計測方法の差異に帰着される可能性もある。この結果から、時定数 τ については測定条件も含めて標準評価方法を定める必要があると結論した。

それぞれの画素の時定数 τ を求めた結果を図2. 1. G-7に示す。読み出し集積回路のつなぎ目の部分の画素の時定数は他の領域の画素に比べ、40%程度増大していることがわかった。これは、画素ごとの非線形性が画素によって大きく異なることを意味している。時定数を利用した非線形性補正を利用する場合で読み出し集積回路のつなぎ目の画素も有効画素として利用する場合、すべての画素についてそれぞれ時定数を計測しておき、画素毎に非線形性補正を行うことが望ましいことが明らかになった。

データの品質を表現する観点では、有効画素全体の平均的な時定数だけでなく、画素ばらつきを記述する量、たとえば時定数の中央値、標準偏差、最小値、最大値を記載するなどの方法が適当と考えられる。

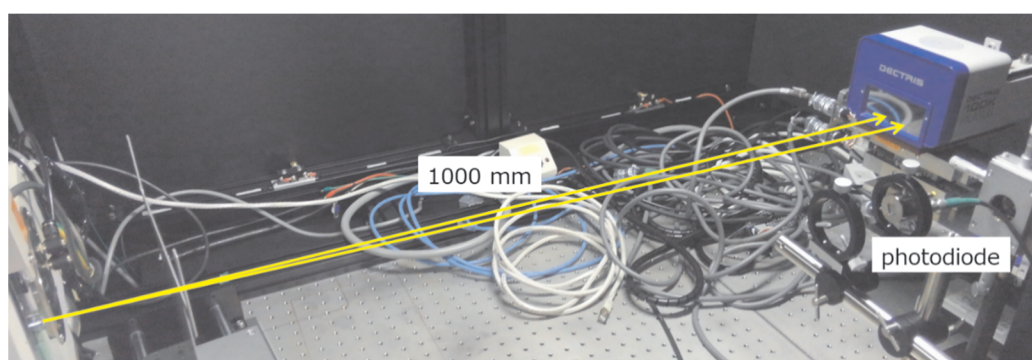


図 2. 1. G-5 時定数 を測定したときの実験配置

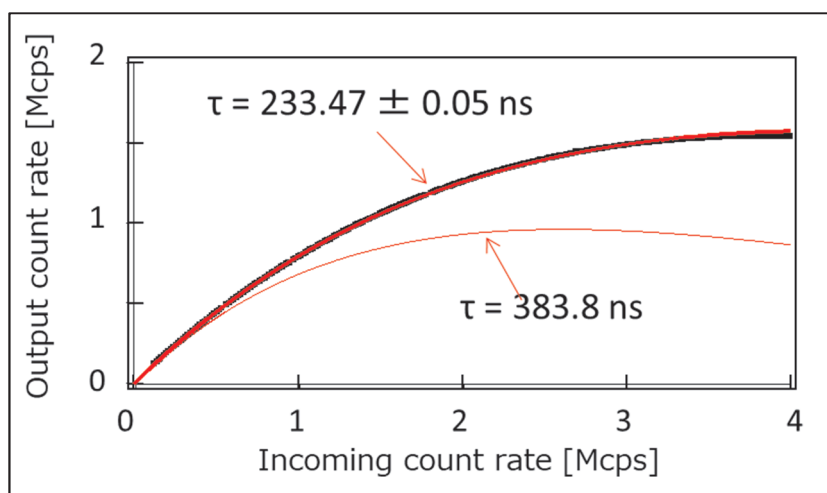


図 2. 1. G-6 入力 X 線と検出器が出力する X 線光子計測レートの関係(high ゲイン)。黒点が実験データ、赤線がフィッティング結果($\tau = 233.47 \pm 0.05$ ns)と工場出荷時のプリセット値($\tau = 383.8$ ns)をプロットしたもの。X 線照射領域(図 2. 1. G-7 の赤丸の範囲)についての平均値を表示した。

表 2. 1. G-2 フィッティングによって得られた時定数 τ の値

Detector Gain Setting	Low	Middle	High
Preset value	124. 0	199. 1	383. 8
experiment	109. 1	136. 4	233. 5

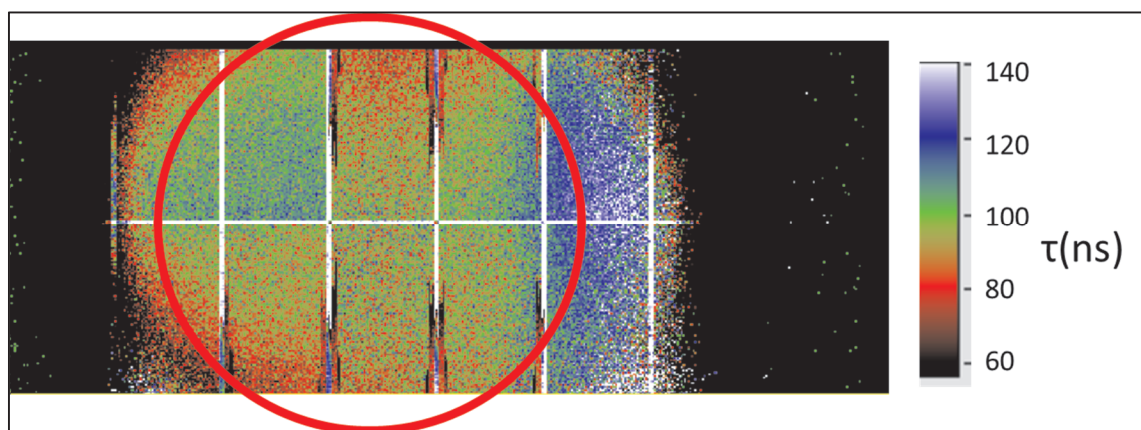


図 2. 1. G-7 画素それぞれの時定数 τ

一様X線による感度の画素ばらつきの評価

次に、画素ごとの感度ばらつきを測定するため一様 X 線を照射したときの X 線画像(以下 flat field 画像とよぶ)を用いた感度補正の効果について評価した。flat field 画像の強度を I_{flat} 、flat field 画像の中央値を Med_{flat} 、測定した画像の強度を I_{meas} としたとき flat field 補正後の強度を I_{corr} を

ラー! 参照元が見つかりません。によって得た^[7]。

$$I_{corr} = I_{meas} \frac{Med_{flat}}{I_{flat}} \quad \text{式2. 1. G-4}$$

測定時の様子を図2. 1. G-8に示す。X線(黄色の矢印)はスリットを經由してX線画像検出器に照射される。検出器上部と下部の2回に分けて赤色の向きに検出器をスキャンしたときのX線画像を画像処理し、flat field画像を生成した。得られたflat field画像を図2. 1. G-10bに示す。1画素あたり100万光子程度の積算を行っている。画素のばらつきは主としてランダムノイズを示しており標準偏差として0.1%であった。画像をよく見ると、読み出し集積回路の境界の画素は感度が高くなっているほか、ところどころに感度が低い画素が存在する。工場出荷時のflat field画像も比較のために図2. 1. G-9aに示した。工場出荷時のflat field画像は1万光子/画素程度の積算データとなっており、画素ばらつきは標準偏差として1%であった。両者の違いは積算光子数の違いに起因するポアソンノイズの寄与の差で説明できる。

次にflat field補正後の画素の感度ばらつきを評価するため、蛍光X線像を撮像した。この測定では「しきい値のスキャンによるエネルギー分解能の評価」と同様に回転対陰極で発生させたX線を銅ターゲットに照射し蛍光X線を生成させた。回転対陰極からのX線と検出器の相互の角度のみ変更している(図2. 1. G-10)。図2. 1. G-11に(a)生データ、(b)工場出荷時のflat field画像で補正した蛍光X線像、および(c)今回新たに取得したflat field画像で補正した蛍光X線像を示す。また読み出し集積回路1個に相当する領域で、図2. 1. G-11の黄色線で囲んだ領域について、画素の感度ばらつきの標準偏差を**エラー! 参照元が見つかりません。**に、拡大した図を図2. 1. G-12に示す。感度が低下している領域についてのラインプロファイルを右側に示している。これを見ると生データでは周辺画素よりも15%感度が低下していたのに対し、補正後の画像では、工場出荷時のflat field画像を用いた補正時に5%、本研究で取得したflat field画像を用いた補正時では0.5%まで感度低下を抑制することができていた。

以上の検討により、flat field画像の質は直接実験データの質に影響を与えることが明確となった。また、一つの指標としてflat field画像の画素当たりの積算光子数が良い指標となることが示唆された。

データの品質を表現する観点では、少なくとも補正に使用したflat field画像の測定条件および画素当たりの積算光子数も記載することが必要と考えられる。画素内に光子計数回路を有するハイブリッド検出器では原理的には、センサ温度およびセンサ部を温度コントロールしていない場合は環境温度、画素内の光子判定回路のしきい値、センサへ印加するバイアス電源の電圧、センサ・読み出し集積回路部のロット、照射する光子エネルギーと単色光源でない場合はスペクトル分布など多岐にわたるパラメータが画素の感度ばらつきに寄与する。これらの要因についても可能な限りデータ品質に関係する事項としてデータに記載することが望まれる。

本報告には記載しないが、ピンホールスリットを用いて画素内の感度ばらつきを計測することにも成功した。この測定は時間がかかるが、光子計数型検出器の非理想的動作である画素角での不感領域、画素境界で1光子を2光子と誤って計測してしまう過剰検出といった現象を定量的に評価できることがわかった。これについても必要に応じてデータ品質に関係する事項としてデータに記載することができれば、データの利活用時により正確にデータ品質に関する情報を得ることができる。

本事業ではCdTeを搭載した計数型検出器についても同様の評価実験を行った。測定対象としたのはX-Spectrum社の製品である。図2. 1. G-3bに示したS curveがfittingができないほど崩れており、典型的な光子計測条件が実現できていないことが強く示唆された。このため検出器技術として、まだ

⁷ Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers, Springer 2016, p1023. Christian Brönnimann and Peter Trub, “Hybrid Pixel Photon Counting X-Ray Detectors for Synchrotron Radiation”

発展段階にあり、本研究で標準評価方法を議論するのは時期尚早であろうと判断した。

表2. 1. G-3 蛍光X線で評価したflat field画像補正後の画素の感度ばらつき

補正条件	画素の感度ばらつきの標準偏差(%)	
	画像全体	画像の一部領域(*)
生データ	3.030	0.726
工場出荷された flat field 画像で 補正後	1.908	1.100
本研究で取得した flat field 画像 補正後	0.847	0.281

*)読み出し集積回路1個に相当する領域で、図2. 1. G-11の黄色線で囲んだ領域

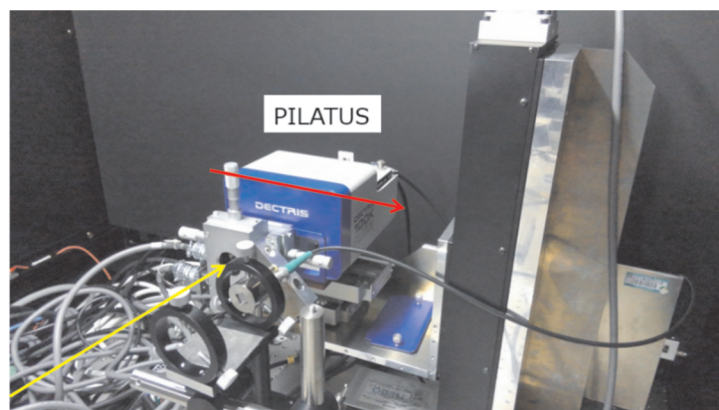


図 2. 1. G-8 flat field 画像の取得の様子。X 線(黄色の矢印)はスリットを經由して X 線画像検出器に照射される。検出器上部と下部の 2 回に分けて赤色の向きに検出器をスキャンしたときの X 線画像を画像処理し、flat field 画像を生成した。

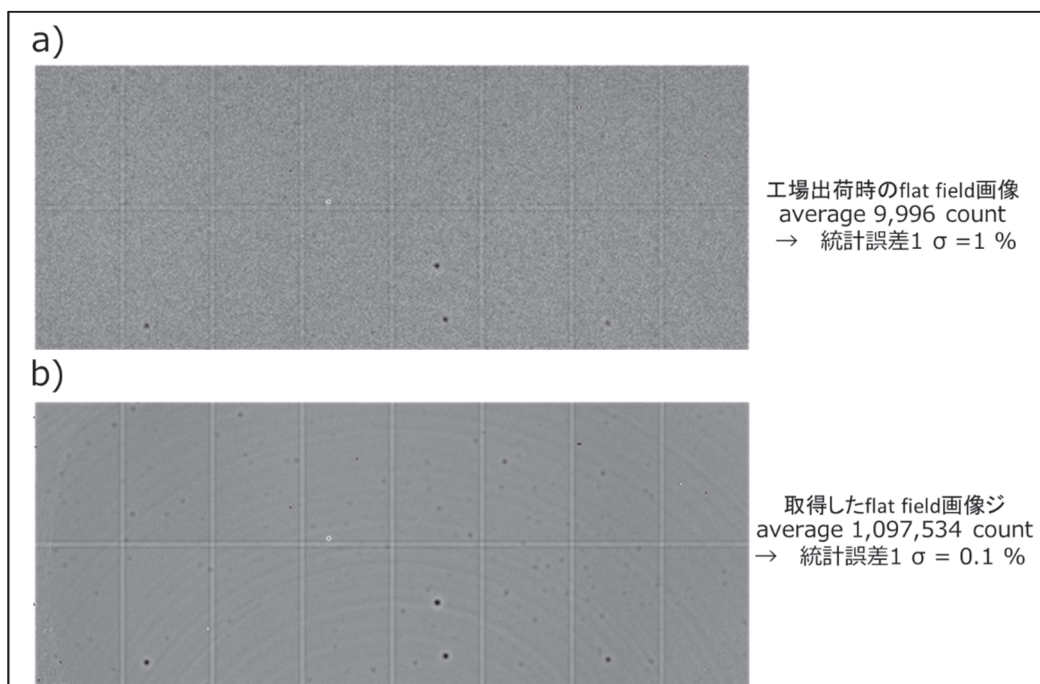


図 2. 1. G-9 a)工場出荷時の flat field 画像、および b)今回新たに取得した flat field 画像。a)、b)ともに平均強度を規格化したのち、表示範囲を平均強度の $\pm 10\%$ の範囲として図示している。

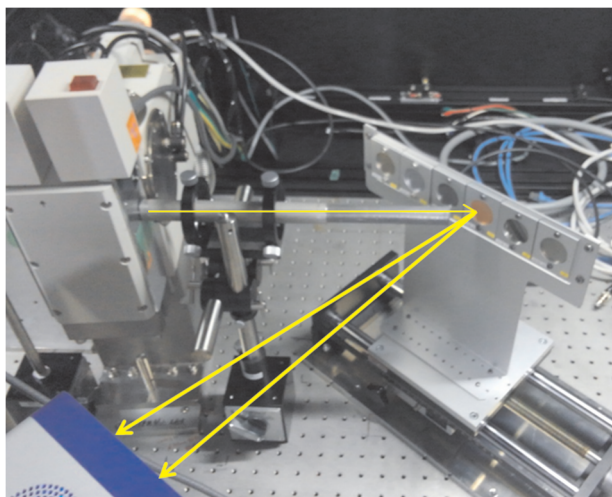


図 2. 1. G-10 flat field 補正後の感度ばらつき評価実験の配置

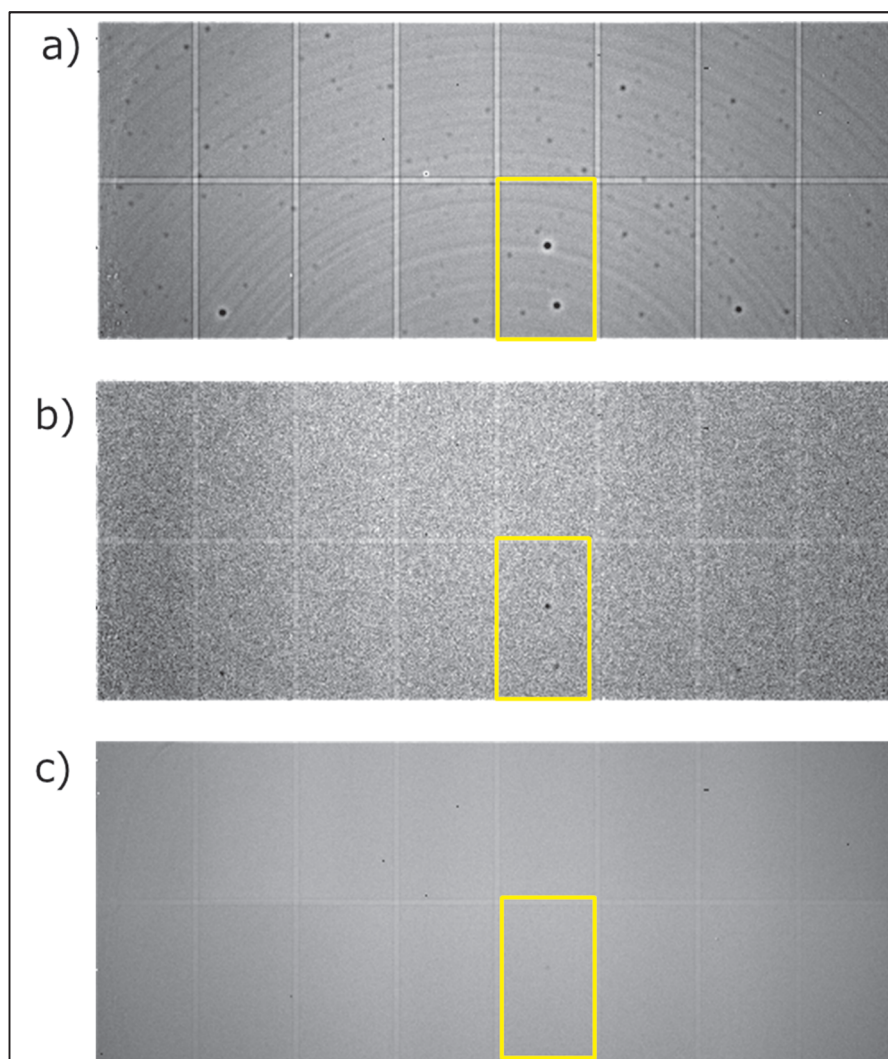


図 2. 1. G-11 a)生データ、b)工場出荷時の flat field 画像で補正した蛍光 X 線像および c)今回新たに取得した flat field 画像で補正した蛍光 X 線像。いずれも平均で 160 万光子/画素程度の積算を行っており、150-170 万光子の範囲をグレースケールで表示している。

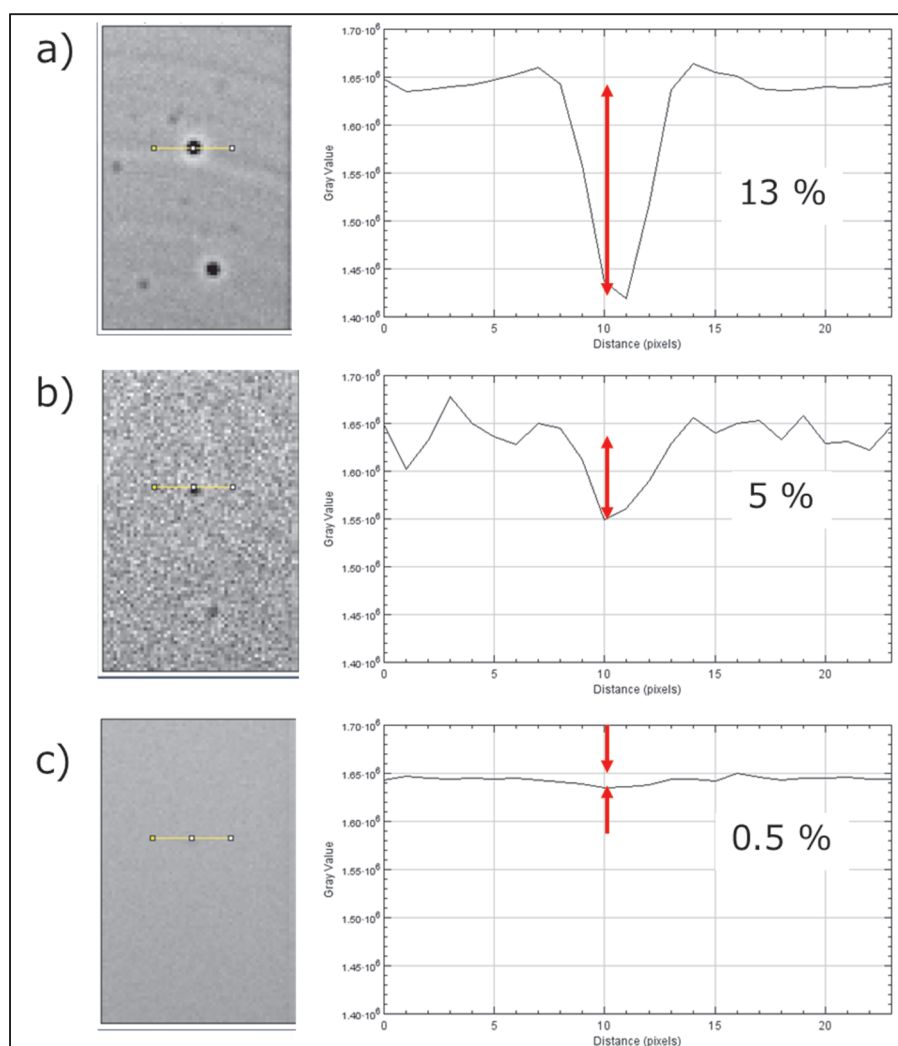


図 2. 1. G-12 画像の一部領域(読み出し集積回路 1 個に相当する領域で、図 2. 1. G-11 の黄色線で囲んだ領域)についての a)生データ、b)工場出荷時の flat field 画像で補正した蛍光 X 線像、および c)今回新たに取得した flat field 画像で補正した蛍光 X 線像。感度が低下している領域についての ラインプロファイルを右側に示している。

【まとめ】

- ① データの利活用の観点から重要な性能指標であるデータ書き込み・読み出し性能(I/O性能)は、ファイルシステム上のファイルサイズに強く依存する。現在、広帯域でのI/O性能が得られるハードディスク技術ベースのストレージシステムについて調べたところ、ファイルサイズ16 KBと50 MBで100倍程度の性能差があることがわかった。
- ② 射光施設のデータシステムに新規にデータフォーマットを相互に変換するコンバータを作成することで、CPS型複合計測分析システムと放射光施設のデータを連携させることが最も適切であることを明らかにした。将来的には、パフォーマンスを要求する大規模解析ではデータ変換にかかわる計算コストを排除するため、APIを介して直接放射光データとCPS型複合計測分析システムのデータを解析できるようにすることも望まれると考えられる。
- ③ 光子計数型のX線画像検出器について標準的な評価プロトコルを検討した。詳細な評価について

すでに放射光を利用した実施例が発表されている。しかし、放射光を利用した評価はコストが高く、検出器の出荷時に性能検査の一環として利用することは現実的でない。そこで実験室で利用可能なX線源を利用した評価方法が求められている。今回の研究で、実験室X線源のみを用いて実施できる評価方法を見いだすことができた。これによりシリコンをセンサとして有する標準的な計数型のX線画像検出器について、光子判定しきい値の画素間ばらつきや、画素内アンプの時定数といった特徴量について測定を行った。その結果、データ品質への特徴量の影響について定量的な知見を得ることができた。

2. 2 CPS型複合計測分析用の試料保持、精密位置決め技術の開発(研究課題2)

研究課題2では、前述したように、研究課題2-1、研究課題2-2および研究課題2-3の3つのサブ課題を設定し、これらの課題を達成した。2019年度末における目的、実施体制およびそれらの成果について、次のとおりに報告する。

2. 2. 1 CPS型複合計測分析に適応する試料ホルダ作製技術の開発(研究課題2-1)

(1) 目標

・試料ホルダ共通化技術の開発

材料開発における課題の一つは、各種分析・計測・観察装置において、測定箇所が必ずしも一致していないという点が挙げられている。完全に均質な試料を対象とした場合には、試料のどの部位を対象としても対象となる試料は同一であると判断できるのでこの課題は発生しないが、一般的に物質がミクロのレベルで均質であることは極めて稀である。したがって各種装置における観察や分析を行う位置を把握して、共通の座標としてデータを保持することは同一箇所を様々な機器でトレースしていくために重要である。

このために我々は様々な装置間で相互に使用することが可能で、各装置に容易に装着できる共通試料ホルダの開発を行う。従来、各種計測・分析・観察装置による材料解析を行う場合には、機種毎、メーカー毎に様々なホルダが設計されているために、その互換性は考慮されておらず、結果としてユーザが都度貴重な試料の付け替えや、最悪の場合、試料の一部を破壊分割して他の部位の代替流用や、さらには試料を廃棄して新たに母集団試料から試料を採取して同一試料として供することが日常的に行われていた。さらに試料の付け替え作業は常に試料の紛失と取り違えなどのリスクを含んでおり、これらのリスクから生じるエラーによって材料開発におけるデータの完全性は担保されず、開発における障害となることがあった。

今回の研究では共通試料ホルダ上に試料の同一性を担保するためのユニーク値としてのUUIDの表示やデータの紐付けと研究課題2-2で提案する測測定位置精密位置合わせ技術の開発で考案されたマークも付与して、試料の管理を確実なものにするモデルを提案する。

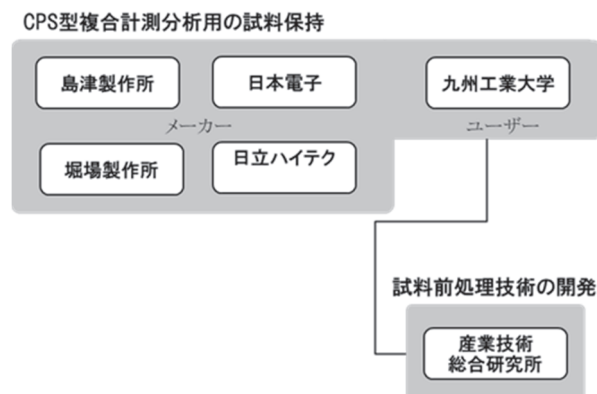
ユーザは各分析装置で得られた同一試料のデータを用いて、複合階層構造解析(マクロ-ミクロ分析結果の相関解析)や粒界構造解析(ミクロ-ミクロ分析結果の相関解析)を行うことにより、データの信頼性を確保した解析を行うことで、効率的な材料開発と開発時間の短縮を図ることが期待される。この解析を行うためには各装置から出力されるデータフォーマットが統一化されていることが必須である。このために研究課題1で開発されるデータコンバータを通して出力される共通フォーマットへのUUIDや測定情報の追記とともに観察位置データの埋め込みとその座標の標準化についても仕様の提案を行う。

さらに試料を他の装置へ輸送する場合に大気暴露すると試料特性が変質してしまう材料や、輸送による温度変化および強い振動による変質や欠損を担保するために、装置間を移動するために運搬に用いる雰囲気遮断可能な輸送用チャンバも各社とともに検討し試作する。

試作された輸送用チャンバを用いて、九州工業大学にて展開されたナノ粒子試料を対象試料として実際に分析機器メーカー4社間での輸送と試料位置変動確認を目的としたラウンドロビンテストを実施する。

産業技術総合研究所の担当する試料前処理技術の開発については、2-3)項において報告する。

(2) 実施体制



(3) 成果

・共通試料ホルダの試作

分析機器メーカー各社が選定した各社の装置に装着した際に、ステージ駆動などの障害にならないことを担保した寸法と形状および材質について、共同で検討し仕様の確定を行った。

形状を□30 mm x 30 mmとした。この寸法は各社装置への搭載は装置のステージへの直接静置の他、専用ホルダへの取り付けを介すなど各社装置の構造と特性に合わせた寸法である。材質の選定は位置合わせマーカの刻印手法を検討の上、位置合わせ手法の研究用試作品であることから金型による刻印は排除してイオンエッチング(FIB:Focused ion etching)によるマークが可能な材料の中から、実際に試料ホルダとして使われている材料も踏まえてアルミニウム合金(A5052)とSi単結晶ウェハとすることとした。厚みは、それぞれ5 mm(アルミニウム合金)と1 mm(Siウェハ)として、各社試料ホルダを製作した。

本研究において、研究課題2メンバーにおける議論と検討の結果、合金(A5052)とSi単結晶ウェハ(厚みはそれぞれ、5 mm[アルミニウム合金]と1 mm[Siウェハ])の表面にFIBによって位置合わせマークとIUDおよび裏表と上限が目視できるマークが刻印された共通試料ホルダを試作した。

代表機関として日本電子と日立ハイテックはそれぞれの試作したマークつき試料ホルダのマーク位置の寸法精度について、一般財団法人日本品質保証機構(JQA)へ寸法精度計測を委託しその精度が目的に供することができるかを確認した。結果は十分な精度をもって作成されていることが明らかになった。

・共通試料クライオホルダの試作

クライオ電子顕微鏡法に適用できるための共通ホルダとしては、まず、透過電子顕微鏡法のためのグリッド観察が、透過電子顕微鏡、走査電子顕微鏡、光学顕微鏡法により観察できるように、当該先端部には、共通ホルダにセットした「マイクロホルダ(電子顕微鏡用グリッド等)」との対応ができる方法を試行した。図2. 2. 1-1に電子顕微鏡へ共通試料クライオホルダを挿入している様子を示す。



図2. 2. 1-1 九州工業大学が開発したクライオ電子顕微鏡用共通資料ホルダ(左)と挿入作業の様子(右)。先端部には「マイクロホルダ(電子顕微鏡用グリッド等)」が装着可能な構造になっている。詳細は九州工業大学の報告項を参照のこと。

・識別マーカの仕様検討

識別マーカはアルミニウム合金(A5052)とSi単結晶ウェハ(厚みは、それぞれ5 mm[アルミニウム合金]と1 mm[Siウェハ])の表面に、FIBによって幅5 μm 、長さ50 μm の十字のマーカを42カ所刻印した。

P点を原点としてP点からX、Y方向1 mm間隔でそれぞれ20 mmまでの40カ所、およびP点を原点としてX=20 mm、Y=20 mmの位置に1カ所を(Q点)として刻印した。

各刻印の加工深さ仕様は20 μm としたが、刻印そのものの深さ計測は行っていない。FIBの加工レートから算出した深さ数値である。

さらに原点P点とQ点を識別するために、原点であるP点、対角にあるQ点には十字の中心から上下左

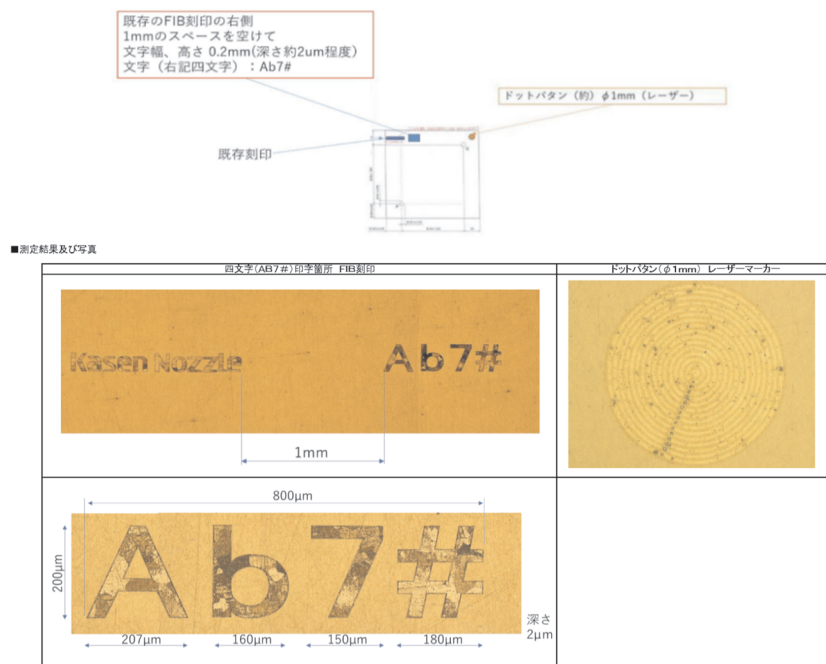
また、これらのFIBによる刻印は目視で確認が不可能であり、原点であるP点を特定するために、共通試料ホルダの裏表と上下を識別するための目視で確認が容易なドットパターンをレーザにより付与した。また試料の特定するUUIDなどの識別表示を想定した刻印も付与した。ハンドリングのための目視、装置装着後に確認するための光学顕微鏡、同様に電子顕微鏡に装着した際など各装置の観察条件に合わせてUUIDの刻印の大きさは2種類として試作した。

Figure 1 consists of three parts: (a) a schematic of the chip layout, (b) a detailed view of the microfluidic junction, and (c) a micrograph of the chip.

(a) Schematic of the chip layout. The chip is rectangular with dimensions 20x1 (20) mm and 5 (5) mm. It features a central channel with a width of 1 ± 0.05 mm and a length of 15 ± 0.05 mm. The channel is connected to a reservoir with a diameter of 100 ± 0.05 mm. The chip is made of PDMS and has a thickness of 1.5 ± 0.05 mm. The chip is labeled with 'P' and 'Q' at the inlet and outlet ports.

(b) Detailed view of the microfluidic junction. The junction is a T-junction with a width of 100 ± 0.05 mm. The channel width is 100 ± 0.05 mm. The junction is labeled with 'P (1000:1)' and 'Q (1000:1)'. The chip is made of PDMS and has a thickness of 1.5 ± 0.05 mm. The chip is labeled with 'P' and 'Q' at the inlet and outlet ports.

(c) Micrograph of the chip. The chip is a square with a side length of 20 mm. It features a central channel with a width of 1 mm and a length of 15 mm. The channel is connected to a reservoir with a diameter of 100 mm. The chip is made of PDMS and has a thickness of 1.5 mm. The chip is labeled with 'P' and 'Q' at the inlet and outlet ports.



87

・ 雰囲気遮断可能な輸送チャンバの試作とラウンドロビンによる検証

研究課題2-1で各機関による提案・検討をまとめた試料環境モニタリングの仕様検討の中で、測定中のみならず、輸送および保管など測定以外の環境をモニタリングすることの重要性について共通認識が得られた。それを受けて日立ハイテクはテスト用の輸送用チャンバを設計した。

開発試作された輸送用チャンバの機能として雰囲気遮断(真空や不活性ガスの充填)、チャンバ内外の環境計測(温度・湿度・真空度、VOCなどのガス発生状況)と輸送中のモニタリングとして、前述の環境計測に加えて開梱履歴を把握する照度、輸送中のハンドリングとダメージを把握する加速度などを計測できるセンサを具備させた。これらのセンサのデータは継続的に記録保持できるものが望ましく、検証用に市販品のセンサを選定しそれらを流用した。

これらの機構や手法は知的財産的に特別な発見を伴うものではないが、一方でCPS型複合計測分析を行う際のデータと輸送・保管環境中の試料環境のモニタリングを情報として紐付けることは今後の技術発展に重要と考えられるので、技術公開などの方法をもって本研究の成果とするとともに、特許による技術の専有化が図られないように対応する予定である。

・ 雰囲気遮断可能な輸送チャンバ

研究課題2を担当する機関合同による検討の結果を踏まえ、日立ハイテクはチャンバを試作し、その動作と効果を確認した。ラウンドロビンの際の共通試料ホルダの固定は日立ハイテクのSEMホルダを兼用治具として使用したが、構造上ユーザの各種ホルダを装着することも可能である。

今回の研究試作品は機能を実証するためのものであり、実用にはこれをスケールダウンしたものが利用される。構造は真空チャンバであり、8つのNW25フランジのポートと上下の蓋を有する。実用上は光線や脱ガスの観点で金属が望ましいが、今回は状況を把握できるように透明アクリル材とした。図2. 2. 1-3にチャンバ本体の図面を示す。

NW25のポートは真空および雰囲気ガス導入様に利用されバルブを接続している。またリークやガス導入圧調整用にスローリークバルブを接続している。

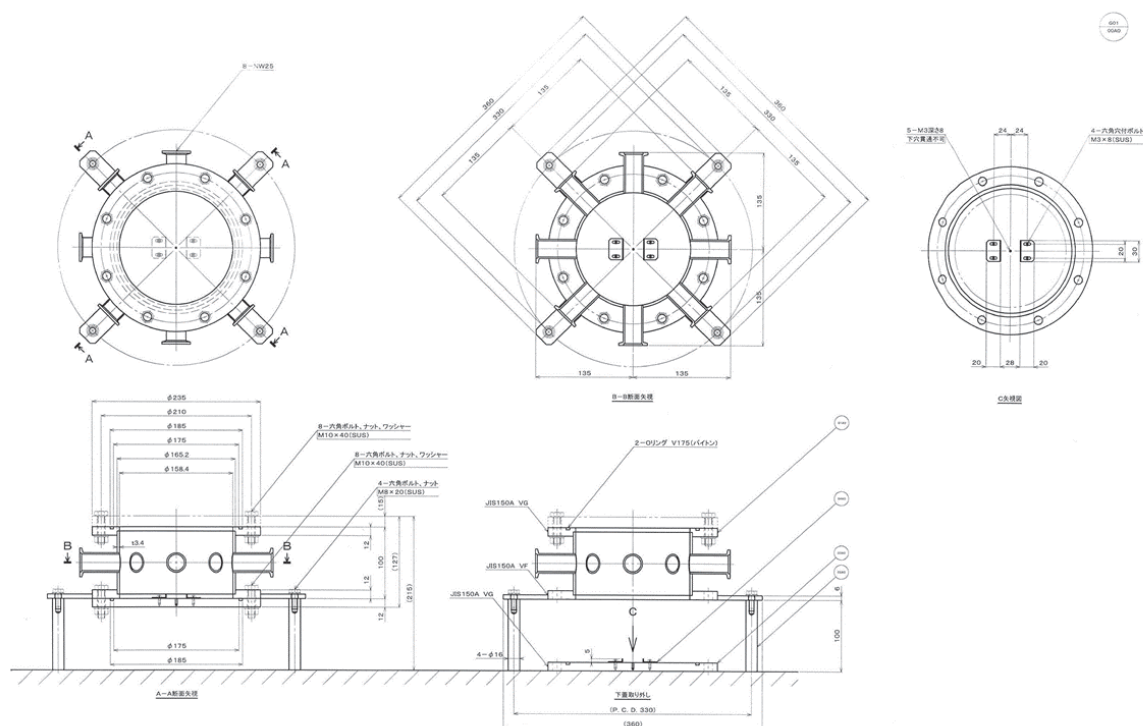


図2. 2. 1-3 輸送チャンバの設計仕様図面。各種評価用センサやバルブ類を接続できるようにNW25が8

ポート用意されている

このほかにUSB型センサの接続用フランジや各種信号線を導入するハーメチック導入フランジも具備している。またチャンバの内部にはUSB型センサとは機能が異なるセンサも装着している。またNW25ポートにはデータロガー機能を持つ真空計も装着されており、チャンバ内圧力の計測と記録を可能としている。これらがチャンバのもつ機能である。

一方輸送用にはチャンバ外に、同様のUSB型センサとともに、別のセンサも取り付けており、チャンバ内外の環境を同時にモニタリングできるようにした。USB型センサへの給電はUBSバッテリーからしており、チャンバ内部への給電はNW25対応のUSBフランジを介して行っている。

真空チャンバは真空保持だけの機能を持っており、補助ポンプは具備していない。したがって、予め真空度の低下状況を計測して経時的に真空度がどこまで低下するかを把握した。

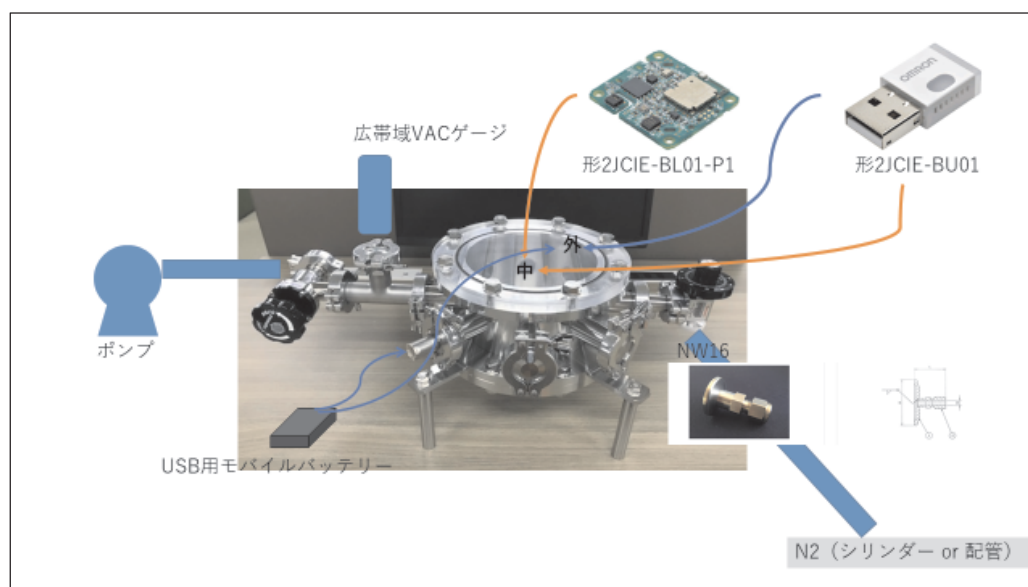


図2. 2. 1-4 センサ付き輸送用チャンバの接続概念図。真空引きとリークバルブを備えており、チャンバ内外に各種センサを装着する

この輸送用チャンバを用いて分析機器メーカー各社によるラウンドロビン評価を行った。同時に本環境モニタリングアダプタを用いて試料輸送中の環境をモニタするデモンストレーションを行い、実際に九州工大の展開したナノ粒子をサンプルとして位置情報変動などに供した。

(4) まとめ

試料の同等性を担保するために、同一試料の同一部位を測定可能とする各種計測分析装置に共通的な試料ホルダを製作した。研究課題2-2における位置合わせ技術に適用可能な試料ホルダを開発した。また各種データを計測可能なCPS型複合計測分析を行うために必要なセンサ付き試料ホルダの仕様作成と輸送中および保管環境などの環境のモニタリングが可能な環境モニタアダプタの仕様を作成した。

また、共通ホルダに透過電子顕微鏡用の試料グリッドを装着して観察できることがわかり、走査電子顕微鏡と透過電子顕微鏡の間で、共通ホルダの絶対座標系を使った対応が可能になった。

水系試料の凍結試料を用いることにより、大気等による試料劣化のない観察が可能な、日本電子社製の電子顕微鏡クライオ電子顕微鏡用の共通試料ホルダ(50-100Kの温度可変型)を開発した。

2. 2. 2 測定位置精密位置合わせ技術の開発(研究課題2-2)

(1) 目標

材料開発を主としたユーザは観察装置、分析装置、計測装置を横断的に活用してそれらのデータをもって総合的な判断を下す。そのためには試料が同等であること、場合によっては試料観察位置情報が非常に重要となる場合がある。SEM(走査電子顕微鏡)とその他のミクロな構造解析手法や、ミクロな領域とそれを含むマクロな領域の双方においても位置情報は重要な情報となる。

一般的にユーザにとって位置情報の重要度は試料の均一性に依存する。現状では同一メーカーの異種装置間、分析機器メーカー間での位置情報の共有を可能にした例は非常に少ない。他方でユーザからのニーズはあるものの、その実現には至っていない。これは分析メーカー間のアライメントや手順などの標準化がないためである。複合階層構造解析(マクロ-ミクロ分析結果の相関解析用)や粒界構造解析(ミクロ-ミクロ分析結果の相関解析用)において本事業以前に実施したNEDO先導研究プログラムの調査研究では、共通試料ホルダにマーカを付与して検証実験を行い、約50 μm 程度の位置再現性が確認されている。

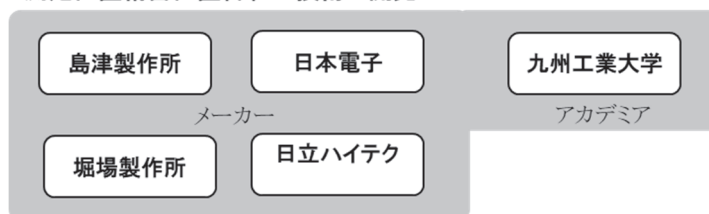
この程度の位置再現性でも現状のマーカなしの状態と比較してユーザの利便性を与えるものであるが、一方でミクロ-ミクロ分析結果の相関解析には不十分な再現性数値でもある。

今回、粒界構造解析のニーズをもつユーザ企業であるTDKからの情報をもとに研究課題として走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、電子線プローブマイクロアナライザ、ラマン分光顕微鏡での相関解析のニーズを提案された。この提案を受けて本課題では課題2-1で製作した共通試料ホルダを用いて前述の異なる装置間で座標校正を行い、同一箇所の測定を再現性の確認をおこなった。さらに九州工業大学の研究課題であるナノ粒子を用いたより精密な位置情報の取得と再現性の手法をもって目標数値 $\pm 3\mu\text{m}$ のファインアライメントに必要なマーカの検討を行う。これらの位置合わせ手法を検証し最終的には位置合わせに関する標準化への提案をおこなう。

本研究における検証方法として、アライメントマーカつき標準ホルダにナノ粒子を展開したものを共通の試料として見立て、各機関での位置再現性を確認する。各分析機器メーカー装置(堀場製作所:ラマン分光測定装置、島津製作所: FTIR(赤外顕微鏡)、日本電子: 走査型電子顕微鏡、日立ハイテク: 走査電子顕微鏡)を用いたラウンドロビンテストを行うとともに、九州工業大学においてはナノ粒子と指紋法を用いた位置再現性を評価して標準化に向けたプロトコルの提案と課題を抽出する。

(2) 実施体制

測定位置精密位置合わせ技術の開発



(3) 成果

・位置合わせ精度向上のための課題抽出

サブ課題2-1で作成した共通試料ホルダを用いた位置合わせ精度の確認を行った。

まず、各社が評価用に保有した共通試料ホルダのうち、日本電子と日立ハイテクのシリコン製およびアルミニウム製の共通試料ホルダをそれぞれJQA・一般社団法人日本品質保証機構(JQA)にて計測しFIB加工されたマーカの加工精度を確認した。この目的は高精度FIB加工による位置合わせマーカの刻印の状態確認と加工寸法計測を第三者機関の計測装置を用いて検証することにある。その報告結果の例を図2. 2. 2-1に示す。計測の結果加工設計通りの精度でマーカが加工されていることがわかった。計測装置に装着されて位置合わせ用光学顕微鏡でも十分な計測が可能であったことから、実用可能な高精度版のマーカを共通試料ホルダに付与する場合の加工法に関する指針が得られた。

総数 3 頁の 1 頁
証明書番号 160-88018-2

校正証明書

依頼者	株式会社 日立ハイテクノロジーズ
住所	東京都港区西新橋 1 丁目 24 番 14 号
品名	CPS 型複合計測分析共通試料ホルダー
数量	1 個
型式又は性能	HHT-0001-SI 30×30×1
製造番号	182090-PE-SI(1) (管理番号: 182090-PE)
製造者	株式会社 化繊ノズル製作所
校正項目	寸法
校正方法	JQA 校正要領書による (文書番号 E3144B1)
環境条件	温度 20℃±0.5℃, 湿度 55%±5%
校正年月日	2019 年 3 月 7 日
校正実施場所	東京都八王子市南大沢四丁目 4 番地 4 一般財団法人 日本品質保証機構 計量計測センター 幾何計測課校正室

校正結果は次頁以降のとおりであることを証明します。

2019 年 3 月 14 日

東京都八王子市南大沢四丁目 4 番地 4
一般財団法人 日本品質保証機構
計量計測センター
所長 小林 善男

この証明書は、国内または海外の国家標準にトレーサブルな標準器により校正した結果を示すものです。
背面による承認なしに、この証明書のカラーコピー及び一部分のみを複製して使用することを禁じます。
日本品質保証機構 計量計測センターは、A2LA (American Association for Laboratory Accreditation) によって ISO/IEC 17025-2005 に基づく校正機関として認定されています。

総数 3 頁の 2 頁
証明書番号 160-88018-2

校正結果

(標準温度 20℃)

単位: mm			
測定位置	測定値	測定位置	測定値
X1_X	1.0003	Y1_Y	1.0004
X2_X	2.0004	Y2_Y	2.0008
X3_X	3.0006	Y3_Y	3.0010
X4_X	4.0006	Y4_Y	4.0012
X5_X	5.0012	Y5_Y	5.0013
X6_X	6.0013	Y6_Y	6.0015
X7_X	7.0018	Y7_Y	7.0019
X8_X	8.0019	Y8_Y	8.0020
X9_X	9.0023	Y9_Y	9.0025
X10_X	10.0024	Y10_Y	10.0023
X11_X	11.0028	Y11_Y	11.0025
X12_X	12.0029	Y12_Y	12.0025
X13_X	13.0028	Y13_Y	13.0027
X14_X	14.0026	Y14_Y	14.0028
X15_X	15.0023	Y15_Y	15.0028
X16_X	16.0021	Y16_Y	16.0028
X17_X	17.0019	Y17_Y	17.0029
X18_X	18.0018	Y18_Y	18.0029
X19_X	19.0017	Y19_Y	19.0031
X20_X	20.0017	Y20_Y	20.0029
Q_X	20.0029	Q_Y	20.0024

以下余白

総数 3 頁の 3 頁
証明書番号 160-88018-2

校正結果

(標準温度 20℃)

校正の不確かさ
 $U=5.6 \mu\text{m}$

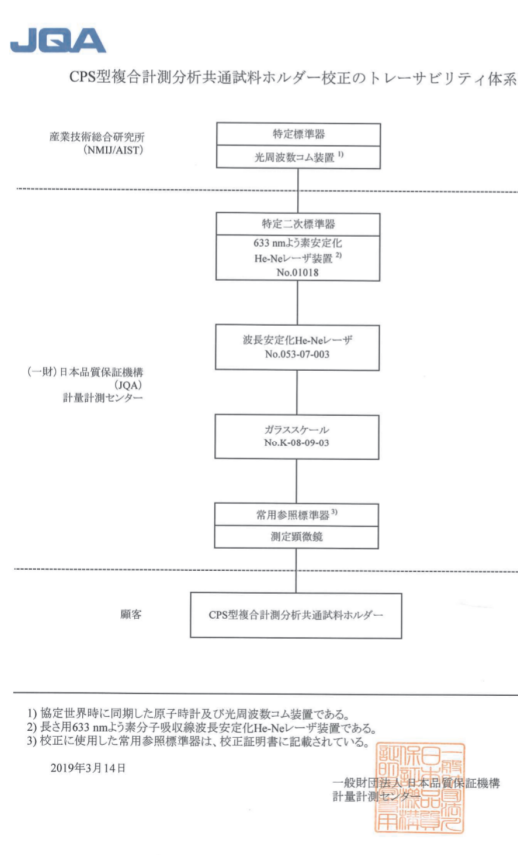
校正の不確かさは拡張不確かさであり、包含係数 $k=2$ で決定され、約 95% の信頼の水準をもつと推定される区間を定める。

使用した常用参照標準器等

(品名)	(製造者名)	(型式又は性能)	(識別番号)
測定顕微鏡	ミツトヨ	HyperMF-UD2515B	G4-31-07-036

備考 1. 当該品目は A2LA 特定要件 R205 の校正ラボラトリ認定プログラムによるものです。
3. 測定詳細は、「測定箇所指示書: 18100819-0-20190220」による。
2. 測定位置は下図のとおりである。

特記事項 校正品の受理後、修理及び調整を行わず校正を実施した。



受付番号	160-88018-2	担当者名	白川部様
依頼者名	株式会社日立ハイテクノロジーズ	校正員	藤原 (由)
品 名	CPS 型複合計測分析共通試料ホルダー	承認印	(特)

内 容：各測定位置の座標値は下記の通り。

単位：mm

測定位置	座標		測定位置	座標	
	X	Y		X	Y
X1_X	1.0003	-0.0002	Y1_Y	0.0001	1.0004
X2_X	2.0004	0.0001	Y2_Y	0.0002	2.0008
X3_X	3.0006	0.0000	Y3_Y	0.0003	3.0010
X4_X	4.0006	-0.0001	Y4_Y	0.0004	4.0012
X5_X	5.0012	-0.0001	Y5_Y	0.0005	5.0013
X6_X	6.0013	-0.0002	Y6_Y	0.0007	6.0015
X7_X	7.0018	-0.0002	Y7_Y	0.0008	7.0019
X8_X	8.0019	-0.0002	Y8_Y	0.0011	8.0020
X9_X	9.0023	-0.0004	Y9_Y	0.0012	9.0025
X10_X	10.0024	-0.0001	Y10_Y	0.0013	10.0023
X11_X	11.0028	-0.0003	Y11_Y	0.0015	11.0025
X12_X	12.0029	-0.0004	Y12_Y	0.0016	12.0025
X13_X	13.0028	-0.0004	Y13_Y	0.0017	13.0027
X14_X	14.0026	-0.0001	Y14_Y	0.0018	14.0028
X15_X	15.0023	-0.0001	Y15_Y	0.0019	15.0028
X16_X	16.0021	0.0000	Y16_Y	0.0020	16.0028
X17_X	17.0019	0.0000	Y17_Y	0.0019	17.0029
X18_X	18.0018	-0.0001	Y18_Y	0.0021	18.0029
X19_X	19.0017	0.0002	Y19_Y	0.0021	19.0031
X20_X	20.0017	0.0000	Y20_Y	0.0022	20.0039
Q_X	20.0029		Q_Y		20.0024

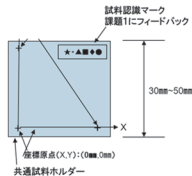
一般財団法人 日本品質保証機構 計量計測センター 幾何計測課

図2. 2-1 日本品質保証機構によるマーカの位置精度評価結果。FIBIによって刻印されたマーカは設計仕様通りに高精度で加工されていることがわかる。一方でごみなどによって、計測顕微鏡で計測点が読めない事例も確認された。

次に各社の保有する共通試料ホルダを用いて、各社のそれぞれの装置による位置合わせ精度の確認を行った。これらの検証のフローを図2. 2-2に示す。

マーカ精度の検証

項 目	最終仕様
サイズ(縦×横)	30mm×30mm
厚み	A:試料ホルダー:5mm S:試料ホルダー:1mm
材質	A:試料ホルダー:1000,5000,7000系3種類 S:クォーツ
アライメントマーク	3か所 (ファインアライメント追加)



共通試料ホルダー（材質アルミ）

- 比較①: JQAIによる高精度計測結果の突合せ(試料間誤差の検証)
 比較②: JQA結果と実装置での計測結果の突合せ(装置による精度検証)
 比較③: 各社装置間での誤差検証=>JQA値付け基板を各社でラウンドロビンで検証予定

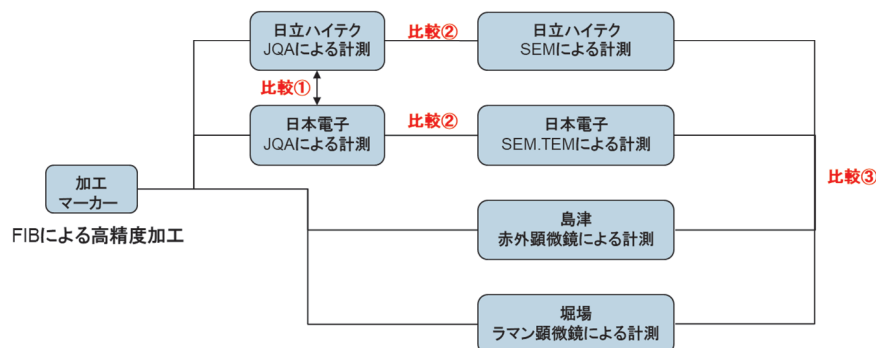


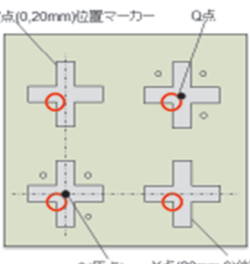
図2. 2-2 加工された共通試料ホルダの仕様および精度確認のフロー図。各社で用意した共通試料ホルダを用いて、位置再現性の精度を確認し比較した。マーカの加工状態は日立ハイテクと日本電子がそれぞれJQAIにて評価を行い、同等の加工精度が得られていることを確認した。

位置合わせ精度の計測手法について、研究メンバーでの検討を行った。確認方法はFIB加工されたマーカを基準として原点の対角上にあるQ点の計測をもって各社の装置による計測により検証した。島津製作所の作成した手順書を図2. 2. 2-3に示す。またマーカの計測ポイントと実際の顕微鏡画像を図2. 2. 2-4に示す

SHIMADZU

1. 装置由来の測定位置座標再現性実力値の確認

- 共通試料ホルダーに設けたアライメントマーカ3点を使って試料測定点の座標を繰り返し求め、測定位置再現性を得る。
- 試料測定点として**Q点のマーカを代用**することにより、**装置由来のみの**再現性をまず評価する。



- 以下のアライメントマーカの第3象限90°角頂点部※(図中赤丸指示、計3点)の座標を読み取る
 - ・Q(原点)マーカ
 - ・X点(20mm,0)位置マーカ
 - ・Y点(20mm,0)位置マーカ
- 同様にQ点位置マーカの第3象限90°角頂点部(図中赤丸指示)座標を読み取る
- 次頁に示すそれぞれの条件に基づき、装置操作・所定時間待機等
- アライメントマーカ3点を読み取り、(1)の結果を元にしたアフィ/変換を行って Q点座標位置を計算、その位置に移動する
- 移動後実際に撮影されているQ点マーカ位置座標と(2)で得たQ点位置座標との誤差を読み取る
- (3)～(5)を所定条件にしたがって3回繰り返し、再現性を求める。

※ マーカ十字線の中央位置は厳密な座標の読み取りには不向きと考え、角頂点部を提案しました

1

SHIMADZU

1. 装置由来の測定位置座標再現性実力値の確認

以下の3条件それぞれでの再現性実力値(装置由来)を確認する。

【基本測定】
 条件1: 測定位置再現性(単純繰り返し)
 試料をセットし、前頁記載の測定セットを3回連続して測定し、それらの位置再現性(ばらつき)を評価する。

条件2: 測定位置再現性(試料着脱影響の評価)
 前頁記載の測定セットを3回、間に試料の着脱作業を挟んで測定し、それらの位置再現性(ばらつき)を評価する。各測定セット間で装置電源のon/offは行わない。

条件3: 測定位置再現性(日差を想定した評価 - 装置電源on/offの影響)
 試料をセットし、前頁記載の測定セットを3回、間に装置電源のon/offを挟んで測定し、それらの位置再現性(ばらつき)を評価する。各測定セット間で試料の着脱は行わない。

	マーカ等測定に伴うステージ移動	試料着脱	装置on/off
条件1	あり	なし	なし
条件2	あり	あり	なし
条件3	あり	なし	あり

2

図2. 2. 2-3 位置合わせ精度の計測手法の手順。各社の用意した共通試料ホルダを用いた測定再現性の確認を共通の手順で行うことによって、今回試作された基板やマーカ形状による精度をそれぞれ確認した。

マーカの計測ポイントと実際の顕微鏡画像を以下に示す

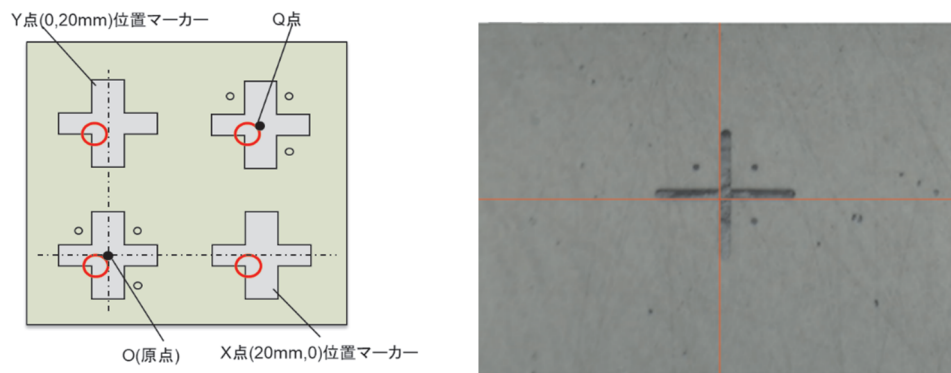


図2. 2-4 マーカの計測ポイントと実際の顕微鏡画像。検討の結果、計測ポイントをエッジが明確でかつX-Yのクロスマーカでとらえやすいポイントに定めた。

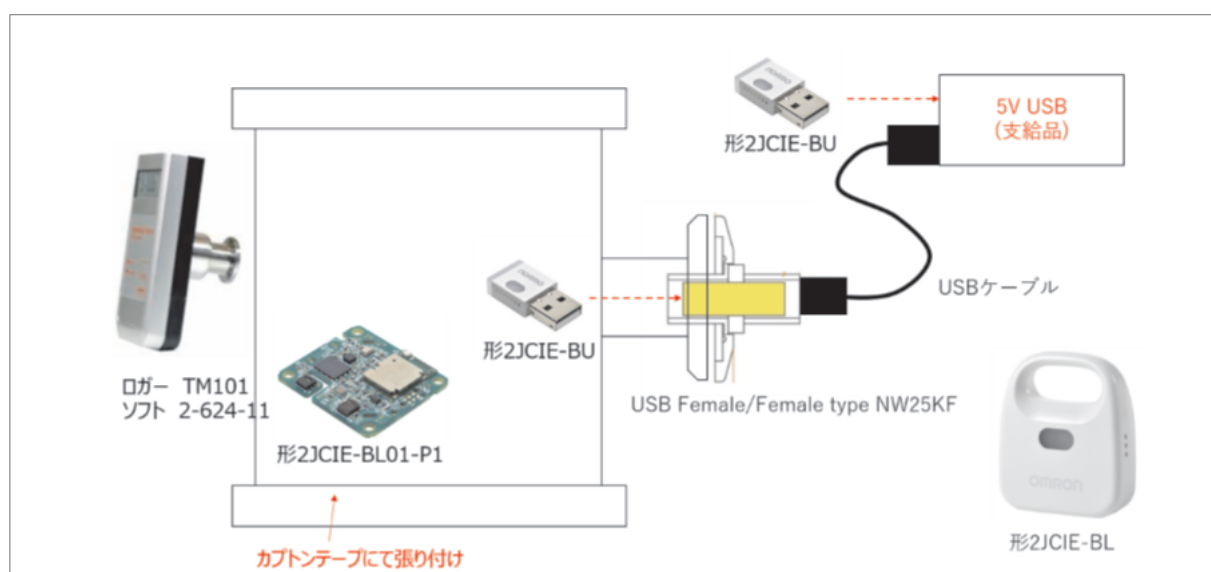
島津製作所の赤外顕微鏡AIM-9000を用いた検証結果を代表として示すと、誤差は3 μm 以内に収まった。この結果は装置のステージ仕様を加味しても十分な結果であり、本研究の以前に実施した先導プログラムの調査研究で共通試料ホルダにマーカを付与して検証実験を行った結果得られた約50 μm 程度の位置再現性と比較して非常に良い値となった。この理由は今回の共通試料ホルダの材質・形状・マーカの形状などの仕様とともに、計測方法を統一したことも良い結果となった要因であると考えられる。各機関毎の詳細な結果は機関毎の報告書を参照のこと。

これらの結果を踏まえて、同一試料を持ち回りで計測するラウンドロビンテストを行った。

・位置合わせ精度向上のための課題抽出(ラウンドロビンテスト)

同一試料を用いることによって、測定試料毎の誤差を考えるとなくそれぞれの装置による計測結果を検証した。

このテストでは各機関間の輸送条件を管理し計測することも考慮した。このために輸送用チャンバを用いた。輸送用チャンバには環境計測を可能とする各種センサの装着されておりチャンバ内部の真空度を計測する以外に、輸送中の衝撃を計測するX-Y-Z加速度センサ、環境を温度・湿度などの計測ができる仕様とした。センサ付き輸送チャンバを図2. 2-5に示す。



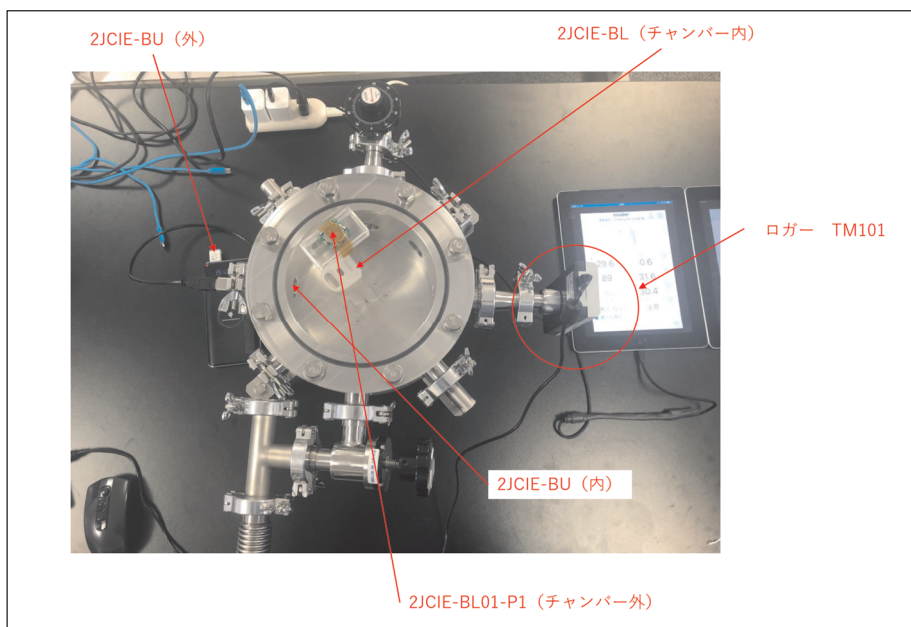
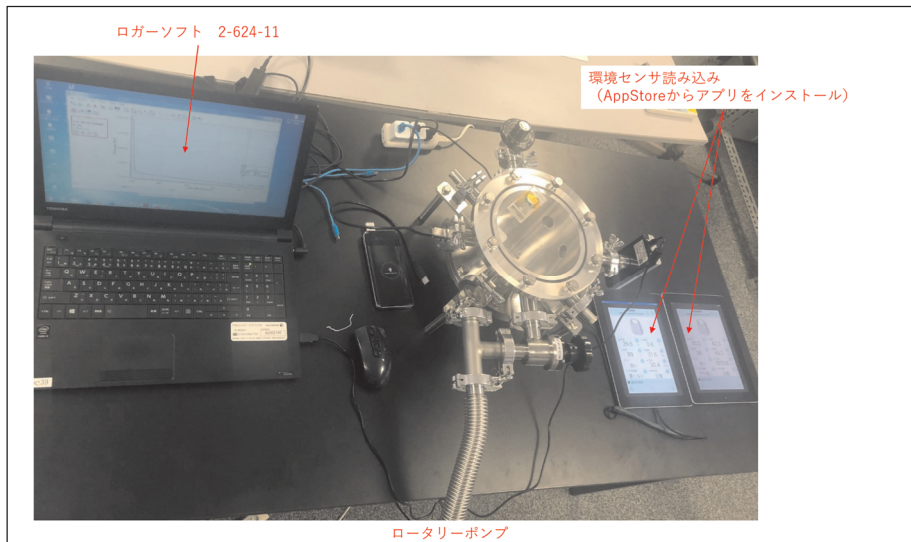


図2. 2. 2-5 センサ付き輸送チャンバ。(上) センサ装着の概念図、(中) ポンプとの接続とセンサによるパラメータの計測の様子、(下) 各種センサ装着位置

記録可能な項目を表2. 2. 2-1にします。これらは選定したセンサの仕様に依る。

表2. 2-1 装着したセンサの計測可能項目とそれぞれの検出範囲および精度。センサによって、多少の違いがあるが、我々の必要としたパラメータはこのような市販品のセンサでも十分獲得できる。

項目	検出可能範囲	精度（特に指定がない場合はVcc=5.0V Ta=15～35℃）※5
温度	-10～60℃	±2℃以内
湿度	30～85%RH	±5%RH以内
照度	10～2000lx	±100lx以内
気圧	700～1100hPa	±4hPa以内
騒音	40～94dB	参考出力※6
3軸加速度	-2000～2000gal	参考出力※1、※6
eTVOC	0～32767ppb	参考出力※2、※6

項目	検出可能範囲	精度 (特に指定がない場合はVcc=3.0V Ta=15~35℃)*4
温度	-10~60℃	±2℃以内
湿度	30~85%RH	±5%RH以内
照度	10~2000lx	±100lx以内
UV Index	0~11	参考出力 ^{※1} ※5
気圧	700~1,100hPa	±4hPa以内
騒音	37~89dB	参考出力 ^{※5}

これら輸送環境データの計測は、輸送中の衝撃や急激な温度・湿度、誤ってチャンバを開放したことによる試料への影響を確認するためである。

一方で、加速度センサ、温度センサ、湿度センサのロガーデータについては、残念ながらデータの保持ができていなかったために経過を確認することができなかった。開始前の確認ではデータの蓄積と読み出しが出来ていたが、最終的にデータ記憶数などの設定に誤りがあったためと思われる。これらのことから、ロガーデータの記録については、別途専用プログラミングなどがデータ保持の安全上必要と反省した。

短期でのデータ表示例を表2.2.2-2に示す。

表2.2.2-2 センサから出力される各種パラメータとそのデータ。これは計測時間を2秒とした際のデータ記録例であるが、このようにデータは記録されてゆく。

date	device id	unique identifier	rsst	name	type	temp	temporal relativity	humidity	air	index	pressure	barometric	smoke	temp	TVOC	eCO2	discomfort	heat	stroke	accelerations	accelerations	vibration	in	value	psa	seismic	in	battery	voltage
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-77	7-pan-bar	Rb3	24.03	42.71	259	1018.994	66.88	25	567	69.81	1841	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-78	7-pan-bar	Rb3	24.03	42.84	259	1018.993	66.84	26	574	69.82	1842	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-78	7-pan-bar	Rb3	24.07	42.84	259	1018.994	66.79	25	567	69.85	1844	0	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-78	7-pan-bar	Rb3	24.07	42.84	259	1018.992	65.85	26	574	69.82	1844	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-78	7-pan-bar	Rb3	24.08	42.84	259	1018.989	65.75	26	574	69.87	1845	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-74	7-pan-bar	Rb3	24.07	42.66	259	1018.989	65.32	26	574	69.86	1844	-3.9	-11.8	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-85	7-pan-bar	Rb3	24.07	42.66	259	1018.989	65.32	25	567	69.86	1844	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-78	7-pan-bar	Rb3	24.07	42.66	259	1018.984	76.69	26	574	69.86	1844	0	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-78	7-pan-bar	Rb3	24.07	42.68	259	1018.988	66.42	26	574	69.86	1844	-7.7	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-78	7-pan-bar	Rb3	24.08	42.71	259	1018.989	65.83	27	578	69.85	1845	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-85	7-pan-bar	Rb3	24.08	42.71	259	1018.989	65.83	26	574	69.87	1845	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-75	7-pan-bar	Rb3	24.07	42.74	259	1018.992	65.35	27	578	69.88	1845	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-77	7-pan-bar	Rb3	24.07	42.74	259	1018.984	65.91	27	578	69.84	1847	-7.7	-11.8	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-91	7-pan-bar	Rb3	24.08	42.74	259	1018.995	65.67	27	578	69.87	1846	-7.7	-11.8	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-75	7-pan-bar	Rb3	24.06	42.84	259	1018.988	65.97	27	578	69.86	1846	-3.9	-11.8	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-80	7-pan-bar	Rb3	24.07	42.85	259	1018.989	65.67	25	570	69.87	1846	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-79	7-pan-bar	Rb3	24.07	42.87	259	1018.988	66.81	25	566	69.88	1846	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-78	7-pan-bar	Rb3	24.06	42.94	259	1018.994	65.18	25	566	69.86	1845	-7.7	-11.8	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-78	7-pan-bar	Rb3	24.06	42.91	259	1018.994	65.19	25	566	69.87	1846	-3.9	-7.9	1006.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-79	7-pan-bar	Rb3	24.06	42.94	259	1018.986	65.55	25	566	69.87	1846	-3.9	-11.8	998.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-77	7-pan-bar	Rb3	24.08	42.99	259	1018.989	65.74	27	578	69.87	1846	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-86	7-pan-bar	Rb3	24.06	42.94	259	1018.987	66.32	25	570	69.87	1846	-7.7	-11.8	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-88	7-pan-bar	Rb3	24.06	42.97	259	1018.994	66.54	25	566	69.87	1846	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-89	7-pan-bar	Rb3	24.06	42.94	259	1018.994	65.93	25	566	69.87	1846	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-87	7-pan-bar	Rb3	24.05	42.96	259	1019.002	66.25	25	566	69.86	1845	-3.9	-11.8	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-77	7-pan-bar	Rb3	24.06	42.93	259	1018.996	65.85	25	566	69.87	1846	-7.7	-11.8	1006.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-77	7-pan-bar	Rb3	24.06	42.92	259	1018.992	65.21	25	566	69.87	1846	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-78	7-pan-bar	Rb3	24.06	42.91	259	1018.996	65.43	25	570	69.87	1846	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-76	7-pan-bar	Rb3	24.06	42.92	259	1018.996	65.12	25	566	69.87	1846	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-78	7-pan-bar	Rb3	24.07	42.88	259	1018.987	67.42	25	566	69.86	1846	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-78	7-pan-bar	Rb3	24.08	42.86	259	1018.993	66.8	25	570	69.89	1847	0	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-78	7-pan-bar	Rb3	24.06	42.86	259	1018.991	66.17	25	566	69.9	1848	-3.9	-7.9	1006.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-79	7-pan-bar	Rb3	24.06	42.85	259	1018.992	65.59	25	566	69.88	1847	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-79	7-pan-bar	Rb3	24.09	42.85	259	1018.996	66.66	25	566	69.9	1848	-3.9	-4	1006.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-78	7-pan-bar	Rb3	24.08	42.86	259	1018.996	66.62	25	566	69.89	1847	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-77	7-pan-bar	Rb3	24.07	42.86	259	1018.988	65.21	25	566	69.88	1846	-7.7	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-87	7-pan-bar	Rb3	24.06	42.86	259	1018.994	65.84	25	570	69.86	1846	-3.9	-4	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-78	7-pan-bar	Rb3	24.07	42.84	259	1018.994	67.23	25	566	69.86	1846	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-90	7-pan-bar	Rb3	24.08	42.83	259	1019.006	66.66	25	570	69.89	1847	-3.9	-11.8	1006.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-76	7-pan-bar	Rb3	24.08	42.83	259	1019.001	66.5	25	566	69.89	1847	-3.9	-7.9	998.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-88	7-pan-bar	Rb3	24.07	42.81	259	1019.002	65.97	25	566	69.87	1847	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-75	7-pan-bar	Rb3	24.07	42.81	259	1019.005	66.15	25	566	69.87	1846	0	-4	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-76	7-pan-bar	Rb3	24.08	42.8	259	1019.006	67.7	25	570	69.88	1847	-3.9	-7.9	998.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-78	7-pan-bar	Rb3	24.08	42.86	259	1019.006	66.22	25	566	69.87	1846	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-75	7-pan-bar	Rb3	24.09	42.83	259	1019.002	65.79	25	570	69.86	1846	-3.9	-11.8	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-79	7-pan-bar	Rb3	24.06	42.84	259	1018.998	66.96	25	566	69.88	1846	-3.9	-4	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-79	7-pan-bar	Rb3	24.09	42.85	259	1018.998	65.43	25	566	69.88	1846	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-79	7-pan-bar	Rb3	24.06	42.83	259	1019.001	67.12	25	566	69.86	1846	-3.9	-4	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-80	7-pan-bar	Rb3	24.09	42.83	259	1018.999	66.2	25	566	69.86	1846	-3.9	-7.9	1002.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2020/12/19	1918	CE02DAFA04	-89	7-pan-bar	Rb3	24.1	42.73	259	1018.																				

またセンサの種類により以下のとおり取得できるデータが異なるので、必要に応じた選定と設置が望ましい。その違いの例を図2. 2. 2-6に示す。

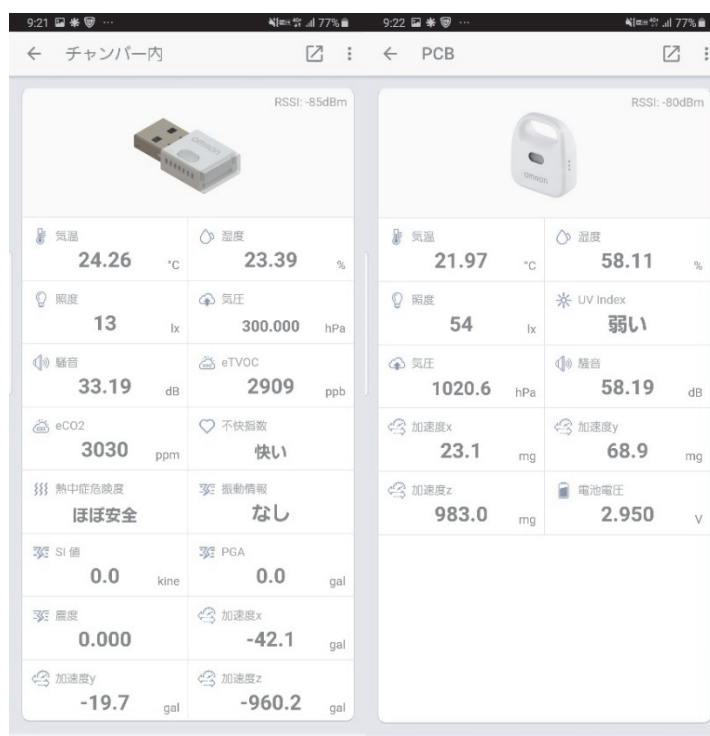


図2. 2. 2-6 センサによる取得データの違い。センサの仕様によって、取得できるデータが異なるとともに、給電方法も異なるので獲得したいデータと装着方法などを勘案してセンサを設置する必要がある。

真空ゲージのデータは専用のソフトウェアで読み取ることができる。図2. 2. 2-7に一例を示す。このデータは真空封じりからの真空度変化を確認した際のデータである。封じり5分までに一定まで真空度は低下するが、その後は大きな変化は見られていない。

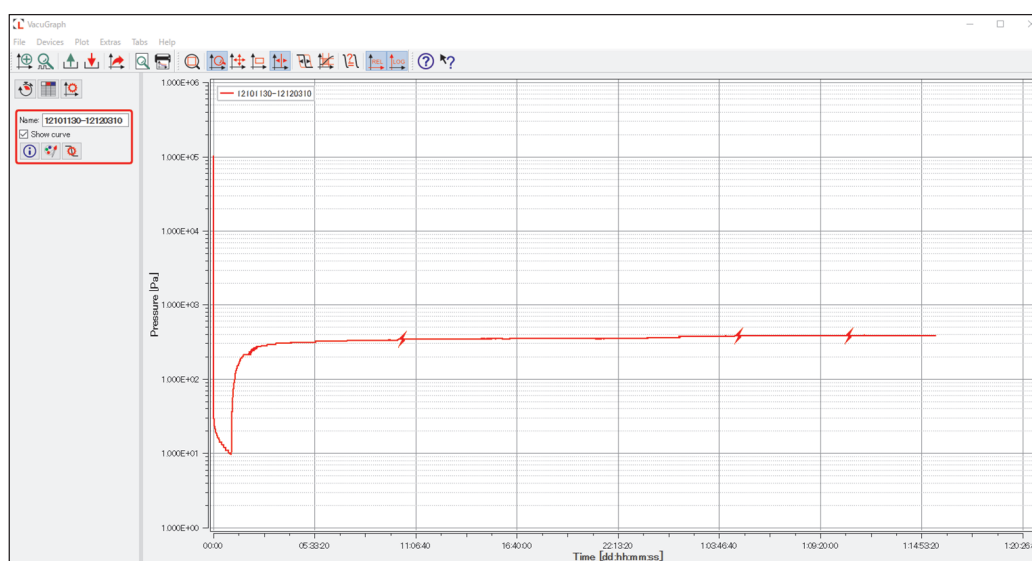


図2. 2. 2-7 データロガー付き真空ゲージで得られるデータの例。サンプリング間隔やMAX値、MIN値など取得データの種類が計測時に選択できる。

これを踏まえて、ラウンドロビンの際の真空度の推移を確認した。その結果を図2. 2. 2-8に示す。チャンバを封じ切った後に輸送し、次工程で解放する直前までの真空度低下は、270から380 Paまでであった。この値は、真空封じきり後20分経過時の値から大きく変化しないことから、補助真空装置を付加しなくても真空環境が維持できていることが分かった。

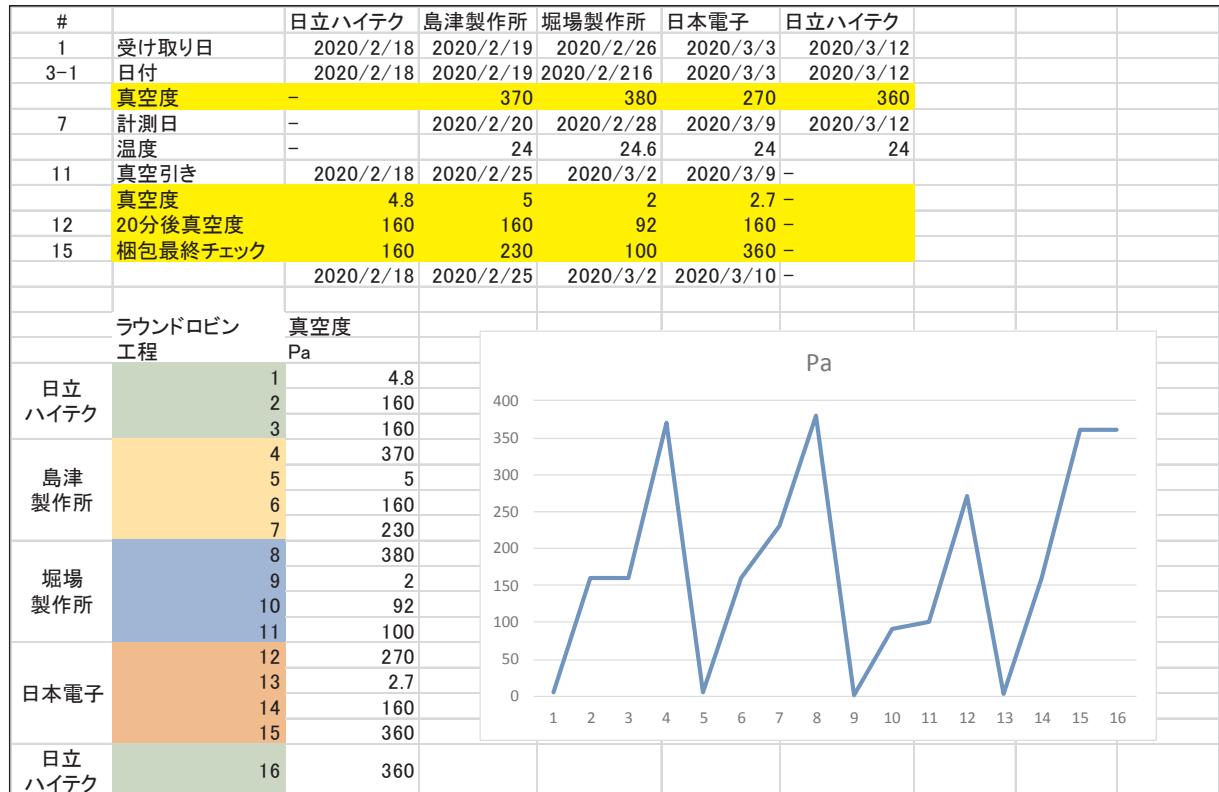


図2. 2. 2-8 ラウンドロビン時の真空度変化。

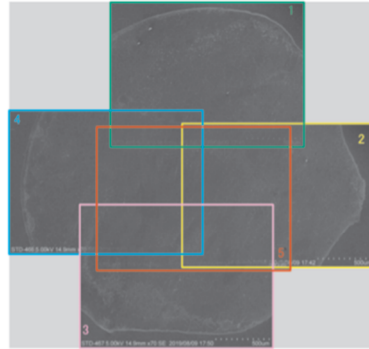
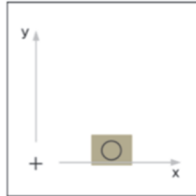
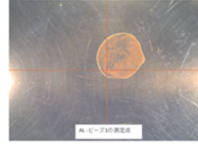
前回は未知試料をQ点としたがラウンドロビンでは、九州工業大学によって蛍光ナノ粒子を共通試料ホルダ上に展開し、その粒子の一つを未知試料として規定して各機関での計測を行った。そのプロトコルと展開事例を図2-2)-9に示す。



九工大で展開されたナノ蛍光ビーズの状態(SEM・蛍光顕微鏡)

使用ビーズ

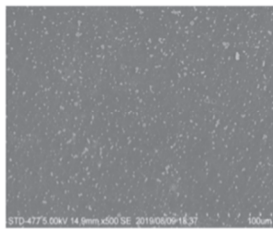
緑: YG200 (Dia=200 nm) 1.89×10^9 particles/mL
 赤: NYO500 (Dia=500 nm) 1.21×10^9 particles/mL
 緑: YG1000 (Dia= 1 μ m) 0.51×10^9 particles/mL



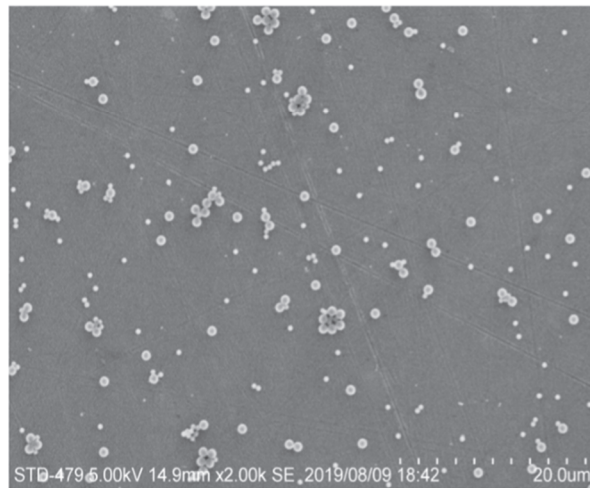
蛍光で観察したエリアをSEMで観察・撮影
 (全く同じ場所の撮影はできていない。)

九工大で展開されたナノ蛍光ビーズの状態(SEM・蛍光顕微鏡)

x500



x2k



九工大で展開されたナノ蛍光ビーズの状態(SEM・蛍光顕微鏡)

area 1

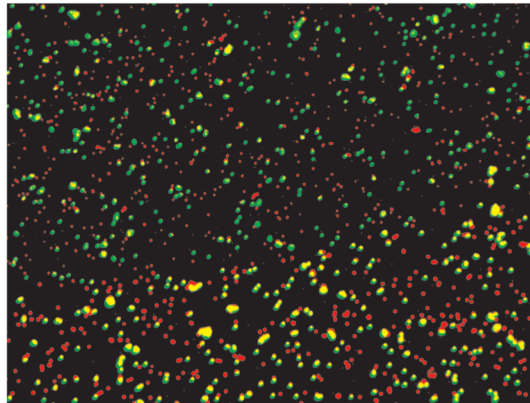


図2. 2. 2-9 九州工業大学で開発されたナノ粒子の展開プロトコルと展開された粒子。ナノ粒子の展開条件は凝集をしないことが第一優先であり、実際には基板の種類や表面処理、展開するナノ粒子の濃度など、様々なパラメータの調整が重要となる。

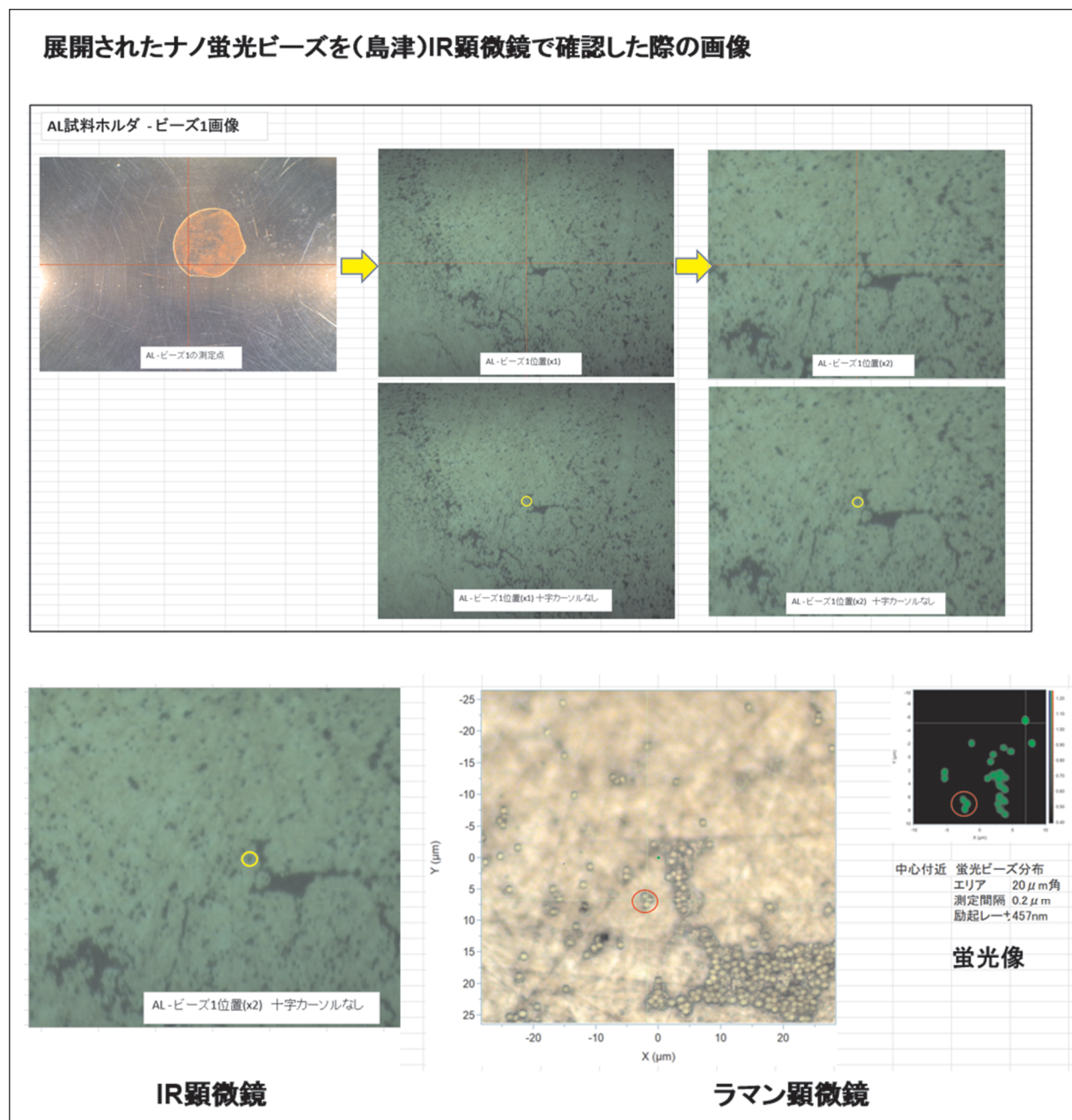


図2. 2. 2-10 島津製作所の赤外顕微鏡で同定したビーズ位置を堀場製作所のラマン顕微鏡で確認した事例。

IR顕微鏡で同定した位置をラマン顕微鏡のレーザ像と蛍光像で確認した際の画像である。従来は同一位置を探すことは非常に困難であったが、今回の評価では共通試料ホルダを用いて数μmの位置合わせ精度で位置を特定することができた。

ラウンドロビンで計測した粒子のそれぞれの装置での見え方を図2. 2. 2-11に示す。

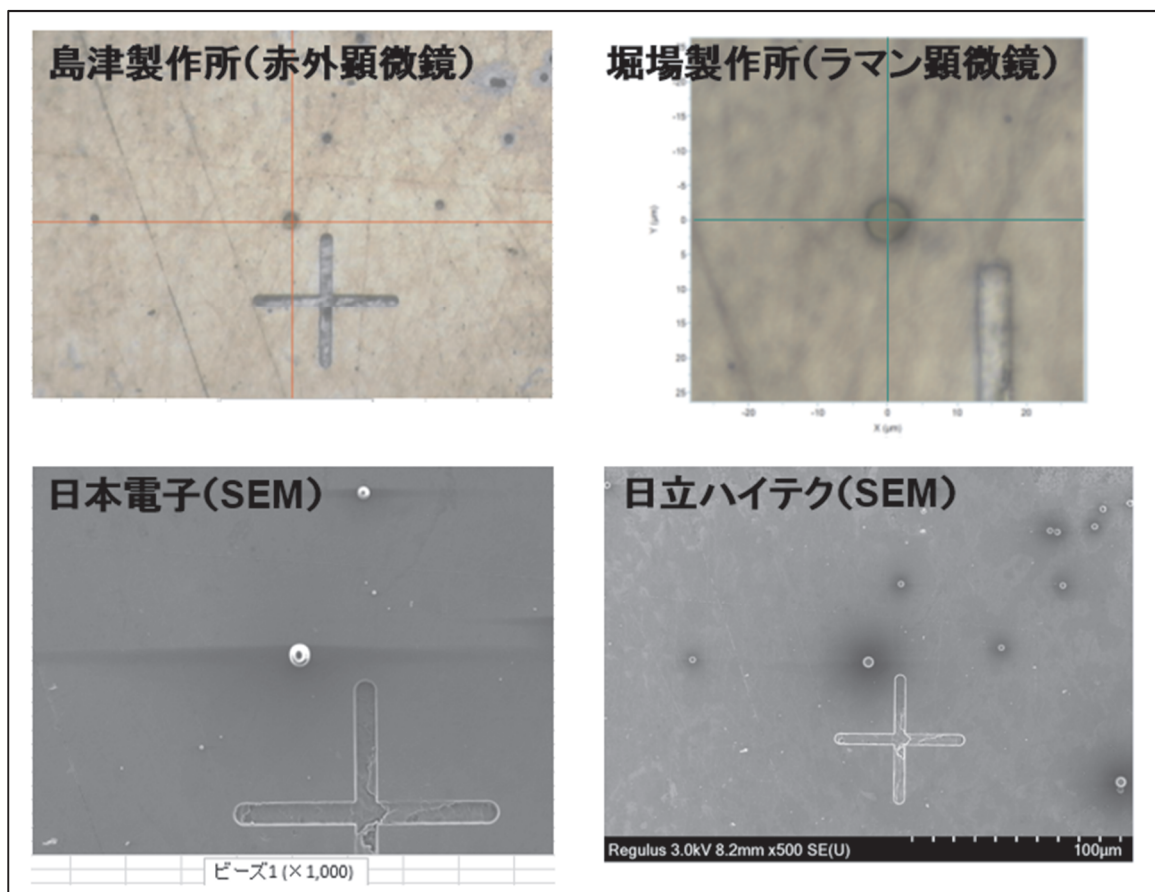


図2. 2. 2-11 各機関でラウンドロビン計測時に取得した同一箇所の画像(対象は蛍光ビーズ)。それぞれの位置合わせ用顕微鏡およびSEM画像の見え方によって、若干の誤差は避けられないことが画像からもわかる。

このビーズの位置について、島津製作所の位置データからの各社のずれ量を確認したところX-Yともに1 μm 以下のずれ量でそれぞれの視野に入ることが確認できた。表2-2)-3)にラウンドロビンで計測されたデータを示す。ビーズを試料として仮定したラウンドロビン試験において、FIBによるクロスマーカが刻印された共通試料ホルダを用いた結果、目標とした位置合わせ精度3 μm を上回る高い位置精度を示す結果を得た。

表2. 2. 2-3 ラウンドロビンの位置合わせ精度の結果

	ビーズ1	
	X	Y
堀場	0.03	0.13
日本電子	0.37	-0.17
日立	-0.68	-0.48

単位 μm

・位置合わせ精度向上のための課題抽出(ナノ粒子を用いたフィンガープリント)

今後のGUIを用いた解析の目的もあり、同一視野上に出来る限り分散した蛍光ナノ粒子をマーカとして利用するために、分散度の高いナノ粒子の分散条件を探索し、結果として、アルミニウム基盤、シリコン

基板、カーボン基板上のいずれとも、凝集物が少なく、基板上に展開出来る条件(メタノール添加した溶媒)を見いだした。

この蛍光ナノ粒子の分散パターンはランダムであるので、各試料ステージごとで異なる。このステージごとの違いは、試料の違いを示すものであり、逆に言えば、同一試料、同一視野であることを保証するフィンガープリントとしての役割を果たす。評価の結果同一視野としては、ビーズを利用して、試料ステージの機械的誤差も含めて、3 μm 以内での精度で決定出来ている事を確認した。(詳細は下記2-D、九州工業大学の報告を参照)

(4) まとめ

測定位置精密位置合わせ技術の開発において、共通試料ホルダを用いた、各社が装置を変更せず繰り返し位置再現性を確認した結果は $\pm 3.0 \mu\text{m}$ を満足するものであった。一方で各社の装置各社の所有する分析装置(FTIR、ラマン分光、電子顕微鏡SEM)を用いたラウンドロビンテストにおいても位置合わせ精度は $\pm 3.0 \mu\text{m}$ を満足した。さらにナノ粒子を用いたフィンガープリント法による精度もまた $\pm 3.0 \mu\text{m}$ を満足した。この結果から今回用いた装置に装着されている光学顕微鏡と電子顕微鏡との間においても我々の開発した計測手法と共通試料ホルダを用いた場合には複合階層構造解析(マクロ-ミクロ分析結果の相関解析用)や粒界構造解析(ミクロ-ミクロ分析結果の相関解析用)における同一部位の解析に耐えうる位置精度を得ることが検証された。

今回得られた精度はあくまでもモデルとして、精密なマーカを用意した共通試料ホルダと限定された観察条件によって得られたものであり、実際にはユーザは各種の装置を保有しており、それぞれの観察機器は異なるため、この精度を保証するものではない。

しかしながら、少なくとも位置情報を獲得しそれを用いることで、領域の指定は容易であり、領域を確定した後の周囲の形状や画像によるパタンマッチングによって、従来と比較して各段の位置の同定を容易にした。

以下に、研究課題2を担当した各機関における目標と成果を記載する。

2. 2. A 島津製作所

2. 2. A-1 CPS型複合計測分析に適応する試料ホルダ作製技術の開発(研究課題2-1)

【目標】

① 試料ホルダ共通化技術の開発

材料開発の加速化を実現するにはユーザが各分析装置で得られた同一試料のデータを用いて、複合階層構造解析(マクロ-ミクロ分析結果の相関解析)や粒界構造解析(ミクロ-ミクロ分析結果の相関解析)を行うことが必要である。しかし、多くの分析装置メーカーでは計測装置に適応した独自の試料ホルダを作製していることから、メーカーや手法が違う装置では、測定試料を測定装置の試料ホルダに取り付け直す必要があった。ユーザ側では試料取り付けの際に測定試料の損傷、紛失が発生する問題が発生している。また、各分析装置の測定者(担当者)が違うケースも多く、試料情報が正しく伝わらない、試料を取り違えるなどの問題も発生している。これら問題を解決するために、標準化を目指した異なる計測装置で利用できる共通試料ホルダの試作を行う。

また、装置間、ユーザの部署間で試料が移動しても、試料の識別を間違えることが無いよう、共通試料ホルダに試料の同一性(試料ID)を保証する識別マーカの仕様について検討する。さらに大気暴露すると試料特性が変化するような材料(たとえばLiイオン電池関連材料など)を装置間で運搬する雰囲気遮断可能なキャリーケースも試作する。

② 試料状態モニタ技術の仕様検討

開発された新材料の計測では計測中の試料状態を把握し、その情報を計測データと同時に取得することで、CPS型複合計測分析の精度を高めることが期待される。計測装置のユーザにヒアリングした結果、

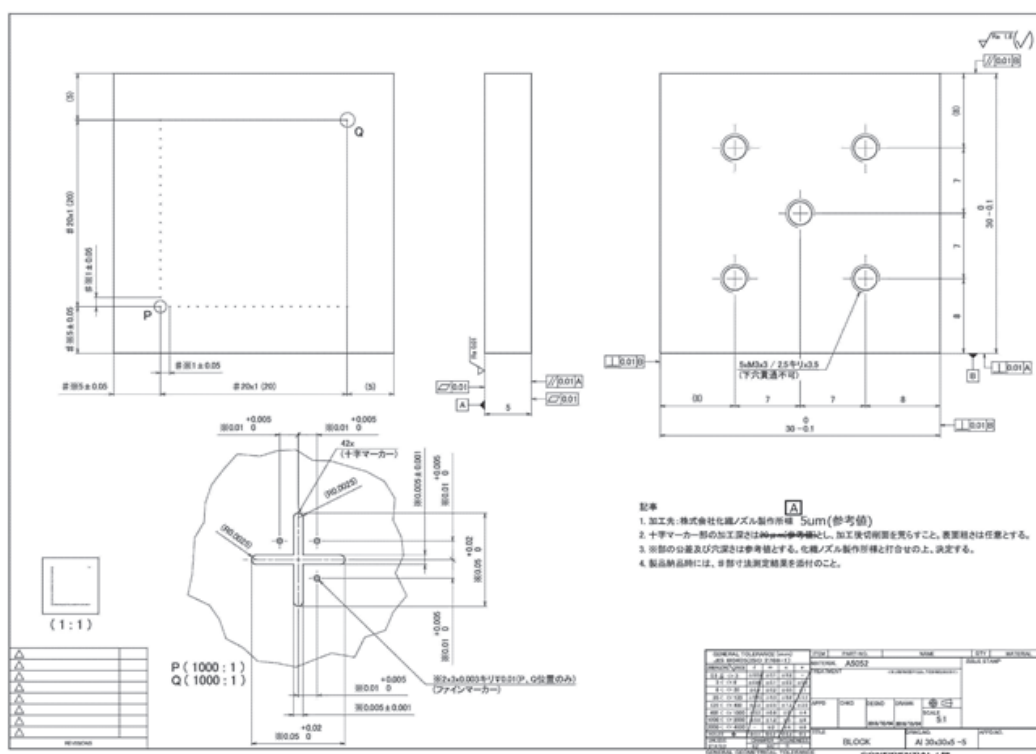
計測装置で分析している際に温度、湿度、ビーム照射量などが把握できれば、材料特性の評価に効果があることが判明した。

そこで、研究課題2-1①で開発する共通試料ホルダに搭載する試料近傍の温度、湿度、およびビーム照射量が測定可能なアダプタの方式について仕様を作成する。

【成果】

・共通試料ホルダの試作

複数の分析装置による同一微小領域の試料測定を可能にするための共通試料ホルダの仕様を検討し、試作した。試作に用いた図面を以下に示す。



アルミニウム(A5052)・シリコン(Si)それぞれの素材にて同一形状のものを製作した(ただし厚さのみ異なり、アルミが t5 mmに対してシリコンは t1 mm)。表面には後述の精密位置合わせに用いるための位置マーカ(アライメントマーカ)を機械加工にて施しているが、これに関する詳細は後述する。なおこの試料ホルダは、関係4社にて同じ図面を元に同じ業者で個別に製作・入手し、各々での確認検討評価作業に用いた。

また同ホルダを当社の赤外顕微鏡(AIM-9000)に装着して測定可能とするためのアダプタを併せて製作した。



図 2. 2. A-1-2 共通試料ホルダの赤外顕微鏡用アダプタ外観、および AIM-9000 外観

同ホルダには、さらに取り扱い上の利便性を追加するための改良を行った。具体的には、試料ホルダに搭載された試料の同一性を保証する識別マーカおよび目視で試料ホルダの上下向きを識別可能なマーカを付与した。手法は FIB(収束イオンビーム)加工とし、試作品に追加加工を施した。ホルダ外観・マーカの顕微鏡観察画像および島津赤外顕微鏡 AIM-9000(15 倍カセグレン鏡装着)による同マーカの観察結果を図 2. 2. A-1-3～図 2. 2. A-1-5 に示す。いずれも鮮明に観察可能であり、適用に問題はないと判断できた。

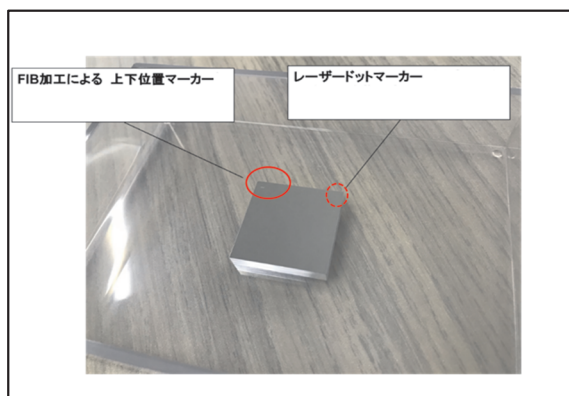


図 2. 2. A-1-3 各マーカ位置 (日立ハイテク資料より)

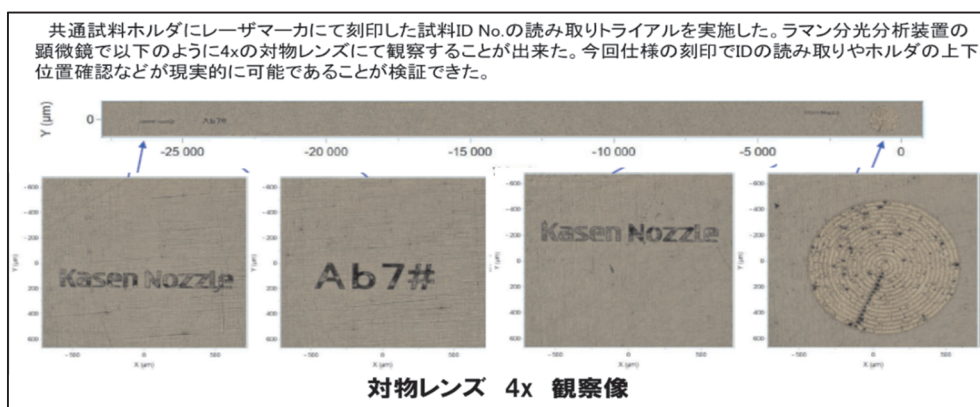


図 2. 2. A-1-4 各マーカの顕微鏡観察像((日立ハイテク資料より))

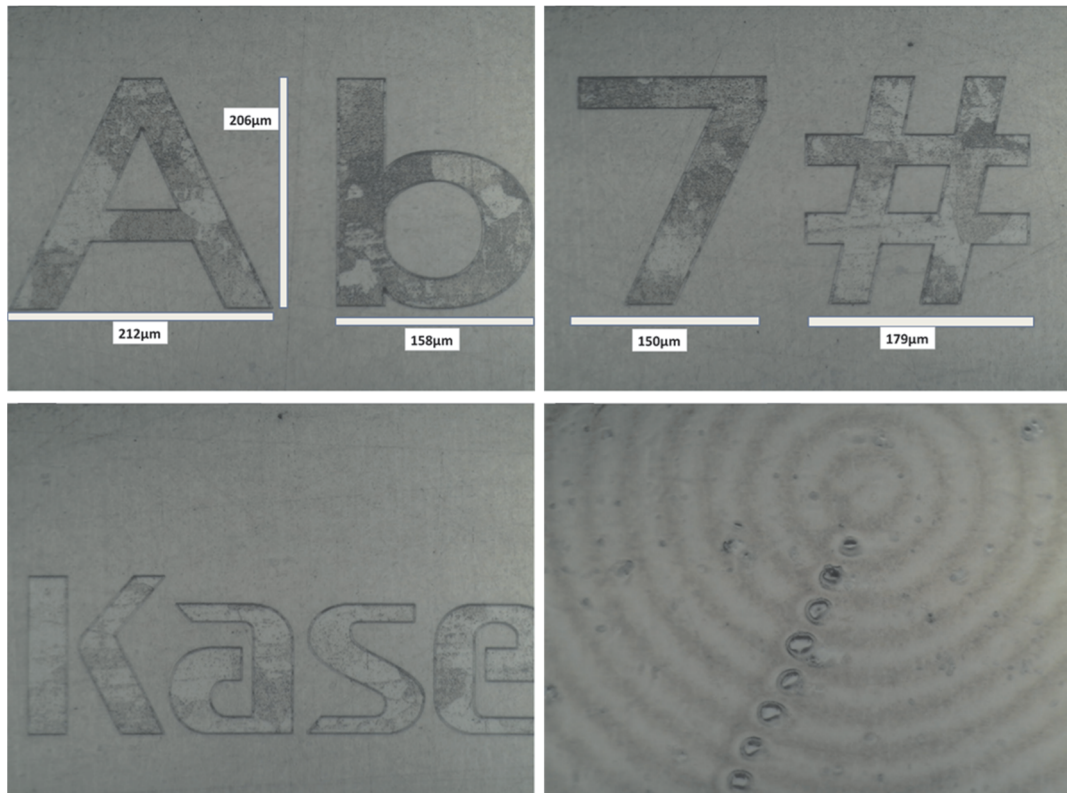


図 2. 2. A-1-5 赤外顕微鏡 AIM-9000 (15 倍カセグレン鏡)による観察画像

・ 試料状態モニタ技術の仕様検討

関係各社でアイデアを出しあうことにより、共通試料ホルダに搭載された試料の近傍の温度、湿度などをモニタリングするためのアダプタの仕様を作成した。

概略を図2. 2. A-1-6に示す。共通試料ホルダには各社装置間で共通の環境変数を測定するためのセンサが設置されている。また共通試料ホルダを各社装置に設置するためのアダプタ上にも、各社装置で測定を行う際の固有な環境変数を測定するためのセンサが設置されており、いずれのセンサからの信号もロガーによって記録される。また試料輸送時には電源を伴ったロガーユニットを用いることによって、キャリアケース内で同様に試料環境をモニタリングすることが可能な仕様であり、これによって測定実施時・搬送時いずれにおいても試料が受けた環境の変化を試料情報そのものと結び付けることが可能となる。

なお、モニタリングする環境変数としては、以下を設定した。

- (1)真空、雰囲気環境(真空計による圧力モニタリング)
- (2)加速度センサによる移動中の姿勢と物理的負荷の記録
- (3)温度センサ・湿度センサによる環境測定
- (4)光センサによる輸送中の開梱有無の確認
- (5)VOCセンサによる輸送チャンバ内のガス発生(接着剤など)履歴

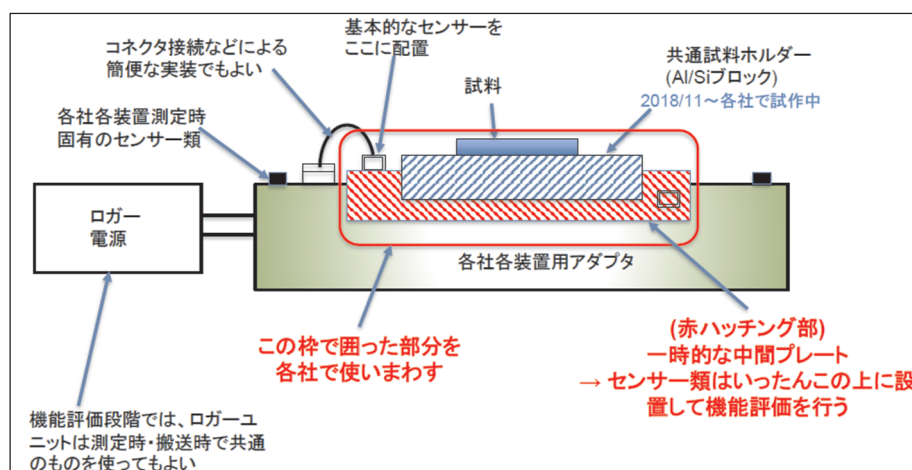
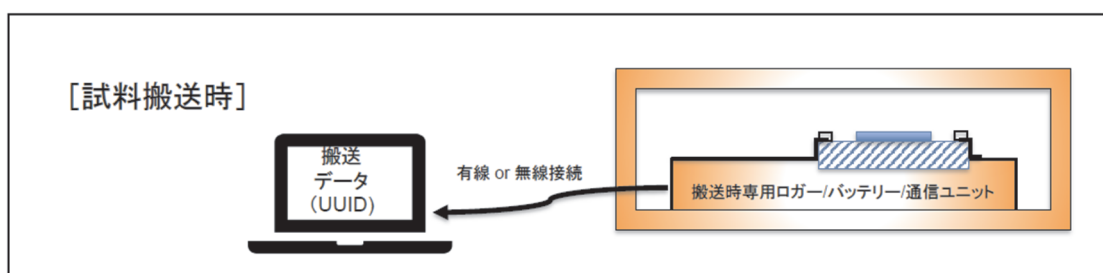
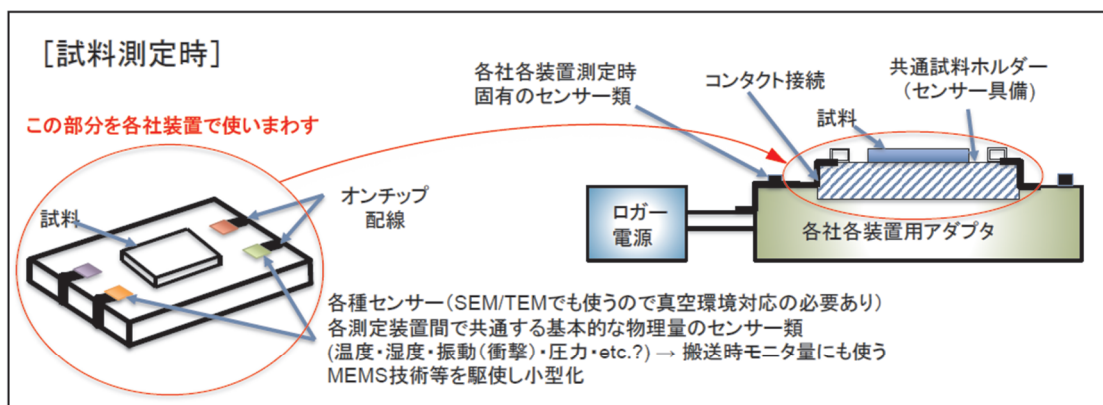


図 2.2. A-1-6 仕様検討例

・環境モニタ機能付雰囲気遮断キャリーケース機能実証機の製作

これらのアイデアをもとに、さらに試料の劣化を軽減する目的で試料の装置間移動時(搬送時)に共通試料ホルダを雰囲気遮断するキャリーケース(真空チャンバ)を日立ハイテクにて試作した。このケースに前記で仕様検討された環境モニタ用センサ類およびそれらからのデータを記録するデバイス類を装備して試料搬送中の状態をモニタし記録するシステムの機能実証機とした。

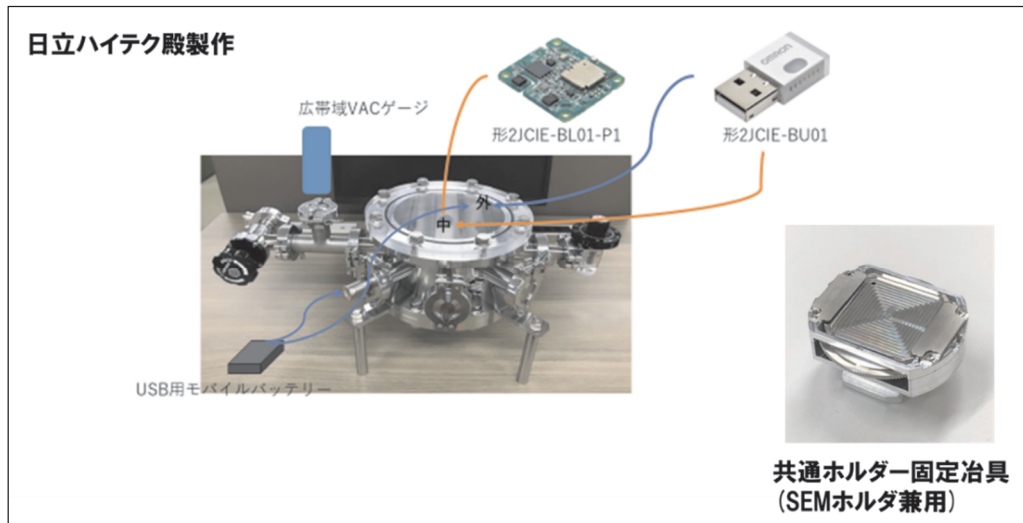


図2. 2. A-1-7 キャリーケース(試料搬送具)外観

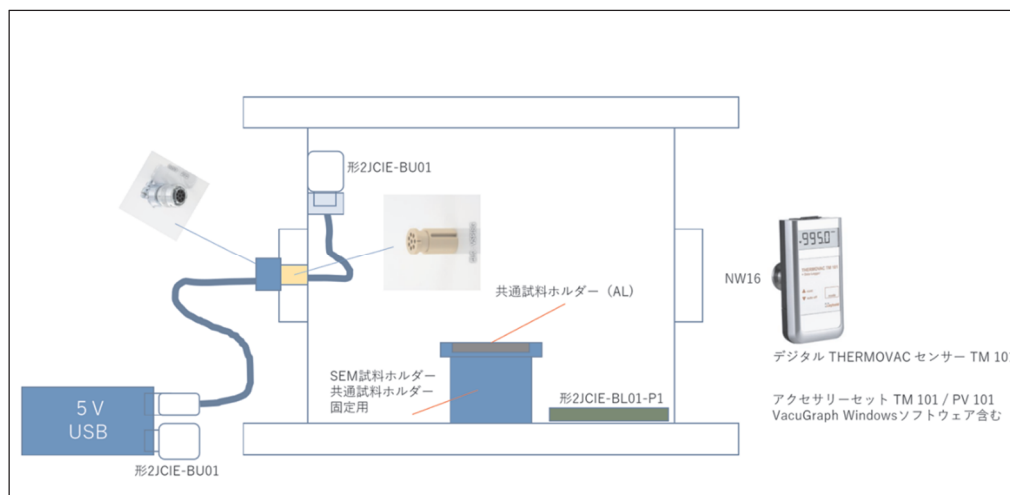


図2. 2. A-1-8 キャリーケースと環境センサ類の構成

環境センサにはオムロン社製のものを用了。PCB型(形2JCIE-BL01-P1)のものは温度、湿度、照度、UV Index、気圧、騒音を測定可能である。またUSB型のもの(形2JCIE-BU01)は温度、湿度、照度、気圧、騒音、3軸加速度、eTVOC(Equivalent Total Volatile Organic Compound、室内環境下における総揮発性有機化合物濃度)を測定可能である。いずれのセンサにもモバイルバッテリーから随時電源が供給される。また輸送中のチャンバ内の真空度が計測できるよう乾電池式の真空モニタを設置した。

この機能実証機を後述のラウンドロビンテストに用いることにより、試料の測定点同一性確保可否と同環境モニタ機能付試料搬送具の機能実証を併せて検証する。これらの結果詳細については2-A-2)項を参照されたい。

【まとめ】

CPS型複合計測分析において同一試料の同一部位を測定可能とするため、各種複合計測分析装置に共通的に利用できる試料ホルダの開発を行った。同時に、共通試料ホルダを活用した、複合計測分析遂行中の試料環境のセンシング技術の仕様を作成しまとめた。

【目標】

そこで、本課題では、各計測装置メーカーによる異なる装置間での測定位置同一性を確保するための
 マーカ(共通試料ホルダ上に設けるアライメントマーカ)の仕様作成と試作、およびアライメント手法の開発
 (アルゴリズム)を行う。またこれらの実現性を実地検証するために、関係4社の計測装置を用いたラウンド
 ロビンテストを行う。

図2. 2. A-2-1に、精密位置合わせに用いるための位置マーカー(アライメントマーカー)に関する設計詳細、図2. 2. A-2-2にそれらのマーカーの赤外顕微鏡(島津AIM-9000+15倍カセグレン鏡)による撮影結果を示す。装置ステージの最小移動ステップは1 μm であるが、その分解能で位置合わせを行うにあたっての十分な画質(画像鮮鋭度)を有している。

Technical drawing of a cross-shaped marker (42x) with dimensions and tolerances. The drawing shows a cross shape with rounded ends, centered on a grid. The dimensions and tolerances are as follows:

- Overall width: $+0.005$ / 0 (mm)
- Overall height: $+0.005$ / 0 (mm)
- Width of the cross arms: $+0.005$ / 0 (mm)
- Height of the cross arms: $+0.005$ / 0 (mm)
- Radius of the rounded ends: $(R0.0025)$
- Positional tolerance: ± 0.01 (mm)
- Surface texture: $2x3x0.003$ Kiri (mm)
- Material: ± 0.01 (mm)
- Positional tolerance (P, Q positions only): ± 0.01 (mm)
- Positional tolerance (Fine marker): ± 0.01 (mm)

108

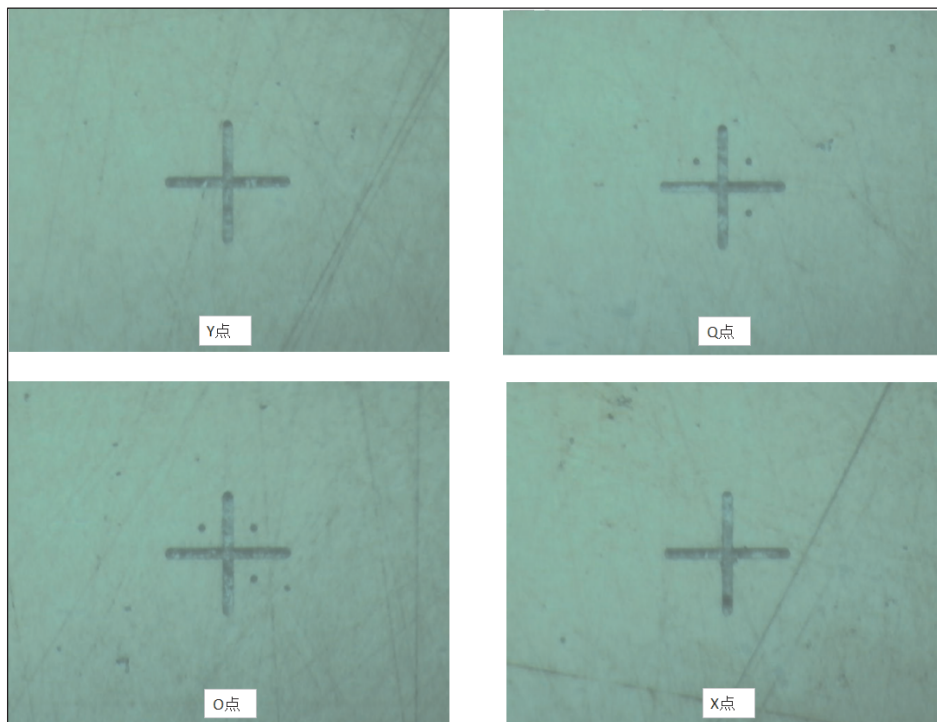


図 2. 2. A-2-2 マーカの赤外顕微鏡による撮影結果(アルミ)

この試料ホルダを用いて、試料測定点同一性を保証するための手順(アルゴリズム)が有効に働くかどうかを実証するため、島津製作所・堀場製作所・日本電子・日立ハイテクの4社によるラウンドロビンテストを試みた。

共通試料ホルダには位置合わせのためのアライメントマーカが3ヵ所(実際は予備を含めて4ヵ所)設けられており、各社装置でこれらのマーカの座標値を求めておくと、それらを使って異なる装置間での座標変換計算(アフィン変換を用いた変換 - 参考2参照)が可能となる。その上で、ある装置においてサンプル上の測定点座標位置を定義すると、異なる装置上でもその測定点位置が再現計算可能となり、測定した顕微画像を目視観察してサンプル上を探索することなく測定点を特定することが可能となる(複数の測定装置間で測定位置の同一性が確保される)。本活動ではこのような座標変換計算を、この目的で作成したMicrosoft Excelシートを用いて行った(詳細は参考1を参照)。

このような手順を用いて、4社間でラウンドロビンテストを行った。テストは、前記試料搬送具を用いない予行テストと、同搬送具を用いた本テストの計2回を行った。なお各社で用いられた測定装置は以下の通り。

- ・島津製作所:赤外顕微鏡 AIM-9000
- ・堀場製作所:顕微レーザーラマン分光測定装置 LabRAM HR Evolution
- ・日本電子:走査電子顕微鏡JSM-7200F
- ・日立ハイテク:走査電子顕微鏡 SU3220

まずラウンドロビンテスト予行の結果概要を示す。予行では電子顕微鏡は使わず、当社および堀場製作所の光学顕微鏡のみを使って行った(島津→堀場)。また試料上の測定点として、九工大によって共通試料ホルダ(アルミ合金製)上に展開・固定された直径1～数 μm のビーズを用いている(これに関する詳細に関しては、2. 2. D項の九工大による成果報告書を参照されたい)。

以下に当社のAIM-9000による観察結果を示す。測定ポイントとして図中の十字カーソル交点位置にあるビーズを定義した。

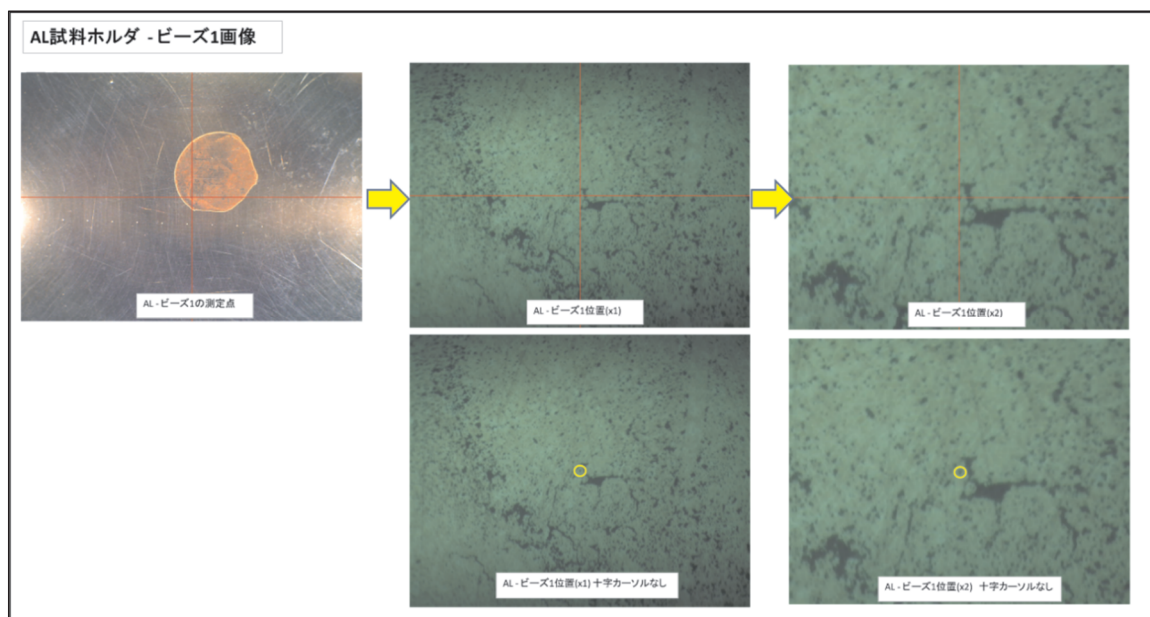


図 2. 2. A-2-3 九工大ビーズサンプルの AIM-9000 による観察画像

これを堀場製作所に送り、同社で前記座標変換Excelシートを使って計算した位置に移動させた結果を以下の図に示す。

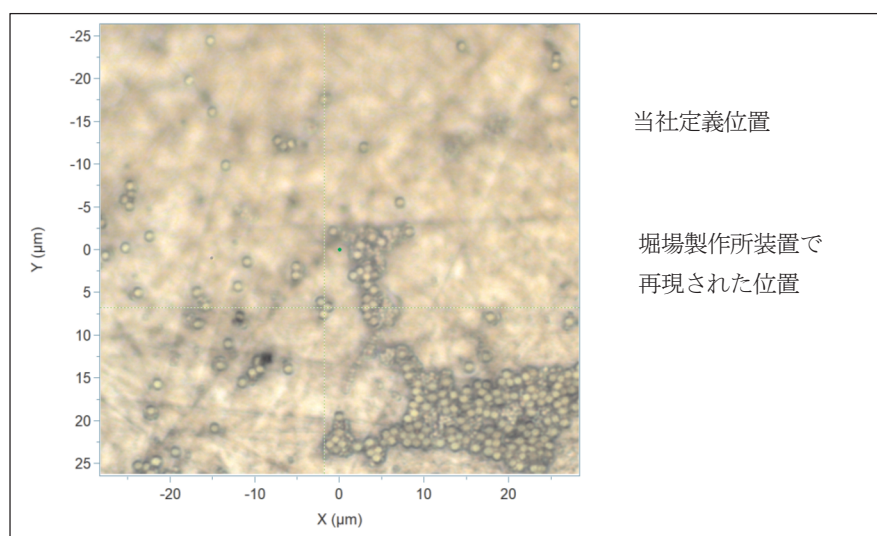


図 2. 2. A-2-4 九工大ビーズサンプルの顕微レーザーラマン分光測定装置による観察画像

結果、当社で定義したビーズ位置(図2-2. 2. 3-4中の十字交点位置)と、堀場製作所装置上で再現した位置(画像中央の緑色のドット位置)との間にはX方向で $-1.7 \mu\text{m}$ 、Y方向で $+6.7 \mu\text{m}$ のずれが観察された。各装置のステージ位置再現性等の要素を考慮すると本結果はおおむね妥当と考えられる。

次に、ラウンドロビン本テストの結果概要を示す。本テストでは電子顕微鏡も加わり、4社間で測定が行われた(島津→堀場→日本電子→日立HT)。また前記で製作した状態モニタ付き試料搬送具に共通試料ホルダを格納し真空に引いた上で各社間の移送を行っている。その他の条件はおおむね予行と同じであり、まず当社で定義したサンプル位置(ビーズ)を他3社装置上で随時座標変換により再現し、その結果特定された位置と、当社が定義した位置とのずれを確認するというものである。

なお、試料搬送具の内部の気圧は、送付元の日立ハイテクから当社に到着した時点で380 Paであった。その後当社で次の測定担当である堀場製作所に向けて発送する際に再び真空引きを行い発送し

た。発送時点での気圧は160 Paであったが、その後(2～3日後)堀場製作所での開梱直後に測定された値は再び380 Pa程度であったと報告されている。この程度の真空度の低下は実用上支障がないと考えられるが、さらに内部の容積縮小や構成の見直し等による性能(長期にわたる真空度の維持)向上の余地はあると思われる。

次に、ビーズサンプル位置の各社装置での観察画像結果と、各社装置上でのズレ量(単位 μm)一覧を示す。いずれも1 μm 以内の範囲に収まっている。他のビーズの測定結果にはこれより大きな値もあり、総合的に見ると数 μm 程度の再現性であったが、各装置のステージ位置再現性等の要素を考慮すると本結果は妥当な値と言える。したがって、本取組で試作および検討したアライメントマーカや座標変換手法の実現性・妥当性は明らかになったと考える。

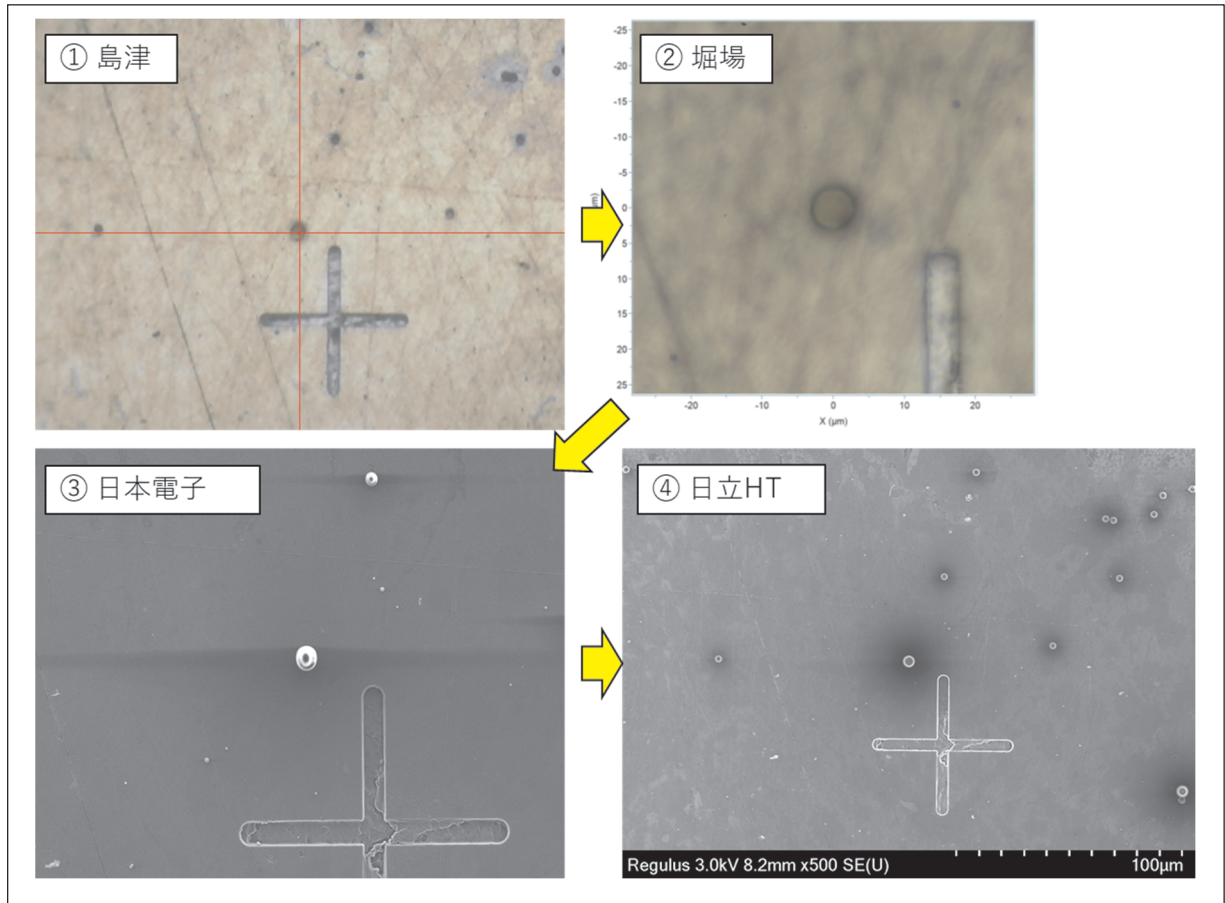


図 2.2. A-2-5 ビーズ 1 サンプルの各社装置での取得画像。当社で定義したビーズ(十字カーソル交点)座標を各社装置で画面中央に再現した結果

表 2.2. A-2-1 ラウンドロビン本テストによる
各装置間での座標ずれ一覧(表 2.2. 2-3 の再掲)

	ビーズ1	
	X	Y
堀場	0.03	0.13
日本電子	0.37	-0.17
日立	-0.68	-0.48

単位 μm

なお試料搬送具に設置された環境センサからログされた温度・湿度等の環境モニタ結果に関しては、機材のトラブルが原因でラウンドロビンテスト全期間を通じたデータの取得はかなわなかった。参考までに同、ごく短期間のものではあるが、センサから吸い上げたデータ例を以下に示す。

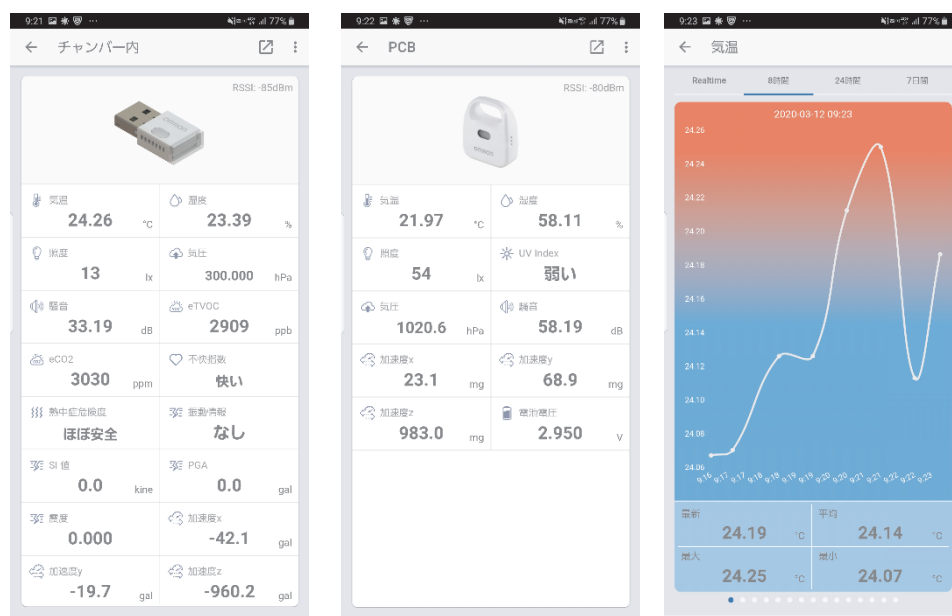


図2. 2. A-2-6 環境センサから吸い上げたデータ例(図2. 2. 2-6と一部重複)

正しく動作すれば試料が搬送中に受けた環境変化はその期間を通じて記録され、試料のデータと紐づけられることにより、測定データのトレーサビリティの確保に有用であると判断できる。

【まとめ】

各種計測分析装置に共通で使用可能な試料ホルダ(研究課題2-1で製作)を用いて、各社の所有する分析装置(FIR、ラマン分光、電子顕微鏡SEM)で測定位置の同一性を確立するための技術開発を行った。これと同じく研究課題2-1で試作した環境モニタ機能付試料搬送具と併せてラウンドロビンテストに供し、検証を行った。その結果、各装置間での測定位置のずれはおよそ±3.0 μm以内に収まった。したがって、本取組で試作および検討したアライメントマークや座標変換手法・試料搬送具の実現性・妥当性を確認することができた。

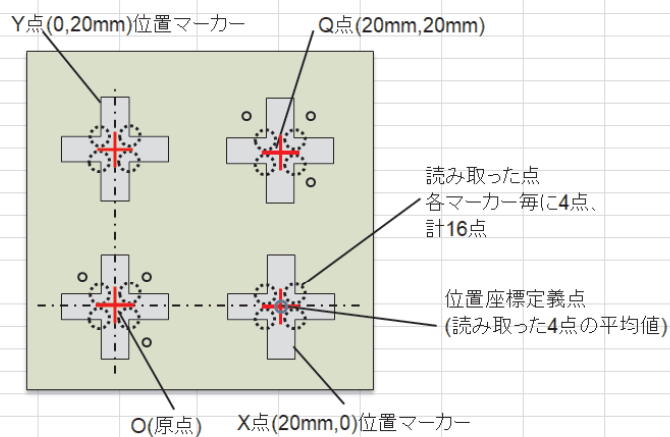
参考1. ラウンドロビンテスト手順

ラウンドロビンテストで用いた座標変換手順を以下に示す。手順はMicrosoft Excelシートで記載されており、同シート中に記述されている式を用いて座標変換計算も行う。

※ 予行では下記通り各マーク毎に 4 カ所の点を読み取りその平均値を用いたが、本テストでは 1 カ所のみの読み取りとした。

島津(赤外顕微鏡AIM-9000)で行ったこと:

- (1) 以下の各アライメントマーカの角部4点(破線の丸で囲った部分)を十字カーソルにて読み取り、平均値を計算してそれぞれのマーカの位置座標(赤十字の交点)とした。
 - ・O(原点)マーカ
 - ・X点(20mm,0)位置マーカ
 - ・Y点(20mm,0)位置マーカ
- (2) 同様にQ点位置マーカ位置座標を読み取り、模擬的な試料位置座標と定義した。
- (3) またピースサンプル領域に移動し、特定の2箇所のピースの座標を読み取って試料位置座標1/2と定義した。
- (4) [ALホルダ結果]シート及び[Siホルダ結果]シートにそれぞれ上記値を設定し、測定座標点を定義した。またこれら測定座標点の撮影画像を取得した。
- (5) 定義した座標を他装置の座標に変換するための変換テーブルを設定した。



十字カーソルによる読み取りの様子
(島津赤外顕微鏡AIM-9000による)

マーカ座標の読み取りについて

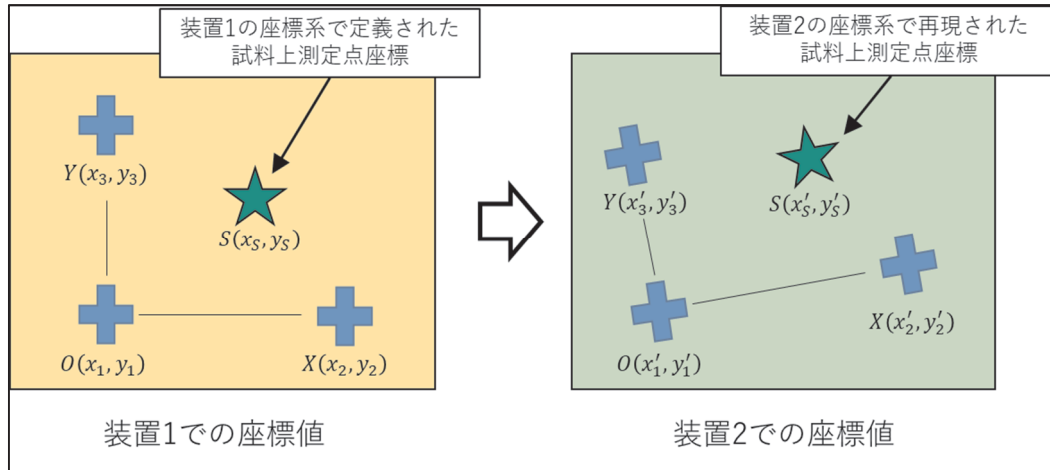
各社で行うこと:

- (1) 各社の装置に試料ホルダをセットした後、以下の各アライメントマーカの角部4点(図中破線の丸で囲った部分)を読み取り、それらの平均値を計算してマーカの位置座標(図中赤十字の交点座標)を取得する。
 - ・O(原点)マーカ
 - ・X点(20mm,0)位置マーカ
 - ・Y点(20mm,0)位置マーカ
 ※ 島津はμmで入力していますが、各社で入力いただく際の単位は任意です。mm、Å等でも差し支えありません
- (2) 上記で読み取ったマーカ位置座標を[ALホルダ結果シート]もしくは[Siホルダ結果シート]の入力セル部に入力する。
- (3) 同シートの出力セル部に出力表示されたそれぞれの試料位置座標(Q点、ピース1、ピース2)に移動させ画像を撮影する
- (4) [ALホルダ結果シート]もしくは[Siホルダ結果シート]にあるそれぞれの島津画像と比較し、島津で定義した試料位置と各社装置で取得・表示された試料位置との差を取得する。
(理想的には一致するはずだが、島津装置のステージ位置再現性を考えると±3μm前後の誤差は普通に出ると思われる)

附図2. 2. A-1 ラウンドロビンテストに用いたMicrosoft Excel シート記載内容

参考2. 装置間での座標変換に関して

以下、共通試料ホルダ上のアライメントマーカO・X・Yの装置1における測定座標値(x_1, y_1)～(x_3, y_3)が装置2においてそれぞれ(x'_1, y'_1)～(x'_3, y'_3)として測定されたとする。



附図2. 2. A-2 異なる装置間でのアライメントマーカ座標および試料上測定点座標

このとき装置1で定義された試料測定点Sの座標 (x_s, y_s) は以下のような一次変換と平行移動の合成変換(アフィン変換)として装置2での座標値 (x'_s, y'_s) に変換されるものとする。

$$\begin{pmatrix} x'_s \\ y'_s \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b & t_x \\ c & d & t_y \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_s \\ y_s \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{式(1)}$$

ここで変換パラメータ a, b, c, d, t_x, t_y は装置1で測定されたアライメントマーカ座標値 $(x_1, y_1) \sim (x_3, y_3)$ および装置2で測定されたアライメントマーカ座標値 $(x'_1, y'_1) \sim (x'_3, y'_3)$ を介して以下を満たす値となる。

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 & y_1 & 1 \\ x_2 & y_2 & 1 \\ x_3 & y_3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ t_x \end{pmatrix} \quad \text{式(2)}$$

$$\begin{pmatrix} y'_1 \\ y'_2 \\ y'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 & y_1 & 1 \\ x_2 & y_2 & 1 \\ x_3 & y_3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c \\ d \\ t_y \end{pmatrix} \quad \text{式(3)}$$

式(2)を a, b, t_x について解くと以下ようになる。

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ t_x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 & y_1 & 1 \\ x_2 & y_2 & 1 \\ x_3 & y_3 & 1 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} \quad \text{式(2)'}$$

同様に式(3)を c, d, t_y について解くと以下ようになる。

$$\begin{pmatrix} c \\ d \\ t_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 & y_1 & 1 \\ x_2 & y_2 & 1 \\ x_3 & y_3 & 1 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} y'_1 \\ y'_2 \\ y'_3 \end{pmatrix} \quad \text{式(3)'}$$

式(2)'および式(3)'で求めたそれぞれのパラメータ値を式(1)に用いて座標変換行列を作り、装置1での試料測定位置定義座標(x_s, y_s)を装置2での座標値(x'_s, y'_s)に変換すれば、装置2において装置1の座標で定義した試料測定位置を再現できる(測定位置の同一性保証)。
なお装置1での座標値(x_n, y_n)と装置2での座標値(x'_n, y'_n)は互いに異なる単位系であっても支障はない。

2. 2. B 日本電子

2. 2. B-1 CPS型複合計測分析に適応する試料ホルダ作製技術の開発(研究課題2-1)

【目標】

・試料ホルダ共通化技術の開発(2-1-1)目標試料ホルダ共通化技術の再掲)

材料開発における課題の一つは、各種分析・計測・観察装置において、測定箇所が必ずしも一致していないという点が挙げられている。完全に均質な試料を対象とした場合には、試料のどの部位を対象としても対象となる試料は同一であると判断できるのでこの課題は発生しないが、一般的に物質がミクロのレベルで均質であることは極めて稀である。したがって各種装置における観察や分析を行う位置を把握して、共通の座標としてデータを保持することは同一箇所を様々な機器でトレースしてゆくために重要である。

このために我々は様々な装置間で相互に使用することが可能で、各装置に容易に装着できる共通試料ホルダの開発を行う。従来各種計測・分析・観察装置による材料解析を行う場合には、機種毎、メーカー毎に様々なホルダが設計されているために、その互換性は考慮されておらず結果としてユーザが都度貴重な試料の付け替えや、最悪の場合試料の一部を破壊分割して他の部位の代替流用やさらには試料を廃棄して新たに母集団試料から試料を採取して同一試料として供することが日常的におこなわれていた。さらに試料の付け替え作業は常に試料の紛失と取り違いなどのリスクを含んでおり、これらのリスクからくるエラーによって材料開発におけるデータの完全性は担保されず、開発における障害となることがあった。

今回の研究では共通試料ホルダ上に試料の同一性を担保するためのユニーク値としてのUUIDの表示やデータの紐付けとサブ課題2-2で提案する測定位置精密位置合わせ技術の開発で考案されたマークも付与して、試料の管理を確実なものにするモデルを提案する。

ユーザは各分析装置で得られた同一試料のデータを用いて、複合階層構造解析(マクロ-ミクロ分析結果の相関解析)や粒界構造解析(ミクロ-ミクロ分析結果の相関解析)を行うことにより、データの信頼性を確保した解析を行うことで、効率的な材料開発と開発時間の短縮をはかることが期待される。この解析を行うためには各装置から出力されるデータフォーマットが統一化されていることが必須である。このために研究課題1で開発されるデータコンバータを通して出力される共通フォーマットへのUUIDや測定情報の追記とともに観察位置データの埋め込みとその座標の標準化についても仕様の提案を行う。

さらに試料を他の装置へ輸送する場合に大気暴露すると試料特性が変質してしまう材料や、輸送による温度変化および強い振動による変質や欠損を担保するために、装置間を移動するために運搬に用いる雰囲気遮断可能な輸送用チャンバも各社とともに検討し試作する。

試作された輸送用チャンバを用いて、九州工業大にて展開されたナノ粒子試料を対象試料として実際に分析機器メーカー4社間での輸送と試料位置変動確認を目的としたラウンドロビンテストを実施する。

【成果】

・共通試料ホルダの試作

分析機器メーカー各社が選定した各社の装置に装着した際に、ステージ駆動などの障害にならないことを担保した寸法と形状および材質について共同して検討し仕様の確定を行った。

形状を□30 mm x 30 mmとした。この寸法は各社装置への搭載は装置のステージへの直接静置の他、専用ホルダへの取り付けを介すなど各社装置の構造と特性に合わせた寸法である。材質の選定は位置合わせマークの刻印手法を検討のうえ、位置合わせ手法の研究用試作品であることから金型による刻

印は排除してイオンエッチング(FIB: Focused Ion Beam)によるマークが可能な材料の中から、実際に試料ホルダとして使われている材料も踏まえてアルミニウム合金(A5052)とSi単結晶ウェハとすることとした。厚みはそれぞれ、5 mm(アルミニウム合金)と1 mm(Siウェハ)として、各社試料ホルダを製作した。

本研究において、アルミニウム合金(A5052)とSi単結晶ウェハ(厚みはそれぞれ、5 mm(アルミニウム合金)と1 mm(Siウェハ))表面にFIBによって位置合わせマークとIUDおよび裏表と上限が目視できるマークが刻印された共通試料ホルダを試作した。

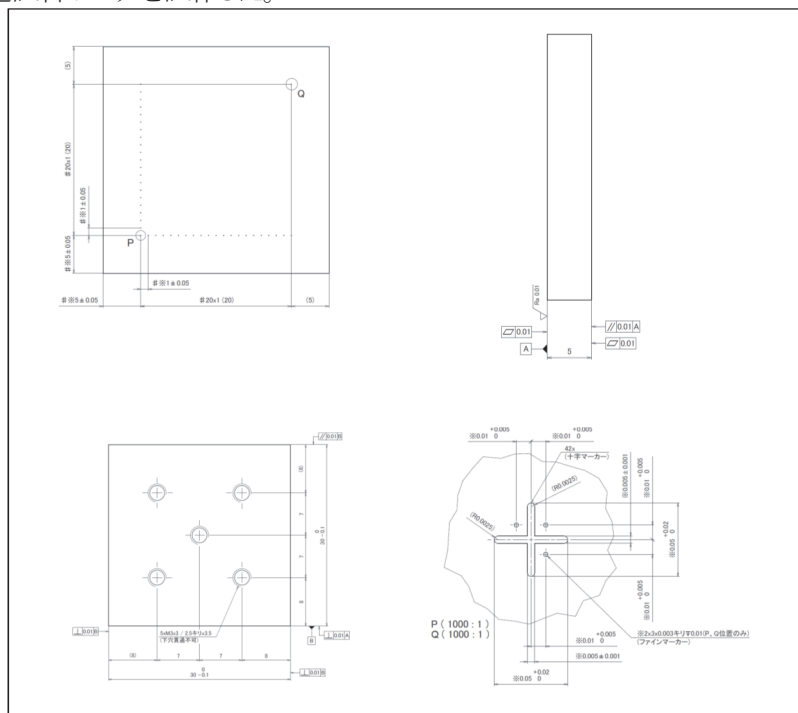


図2. 2. B-1-1 共通試料ホルダ仕様(Al5052の例)

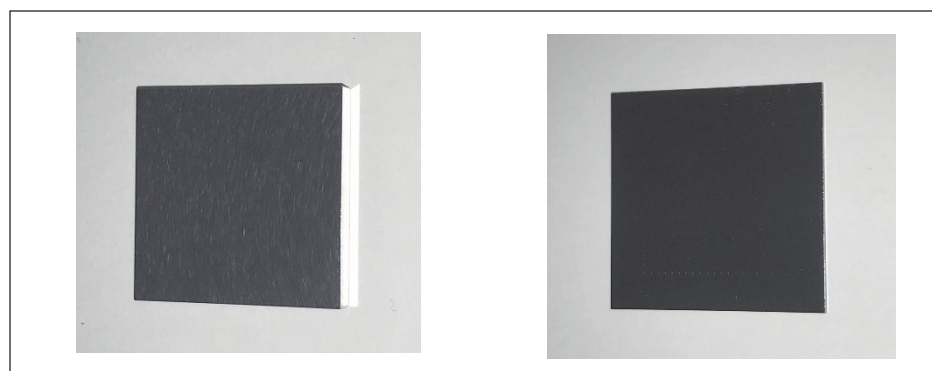


図2. 2. B-1-2 共通試料ホルダ試作品(左: 材料Al5052、右: 材料Si)

・TEMリテーナ用試料ホルダの試作

当社では、上記共通試料ホルダの他に、TEMリテーナをはめ込むことが可能な試料ホルダの試作も行った。

TEMリテーナとは、当社製透過電子顕微鏡にて観察可能な試料グリッドを挟み込むことが可能な台座であり、直径3 mmの円形の試料グリッドをリテーナ中心部に挟み込む治具により固定が可能である。このTEMリテーナにはカギ状のマーカ3個を刻み、今後の実験で必要に応じてTEMリテーナの位置を確認できる設計にした。

さらに、TEMリテーナに試料グリッドを挟み込む際に、試料グリッドとあわせて挟み込みが可能な中心が穴になっている(観察対象の試料そのものが電子顕微鏡に露出される)丸マスクを試作し、この丸マスク

にもカギ状のマーカ3個を刻んだ。

このTEMリテーナをはめ込むことが可能な試料ホルダについては、上記の共通試料ホルダと同様のマーカを刻んであり、この丸マスクを挟み込んで固定したTEMリテーナを、さらにTEMリテーナ用試料ホルダに固定できることを確認した。

ただし、試料ホルダのマーカとTEMリテーナ上のマーカ、円形マーカ上のマーカの位置関係を固定することができず(数百 μm でのずれが発生)、位置関係の再現性検証は断念した。

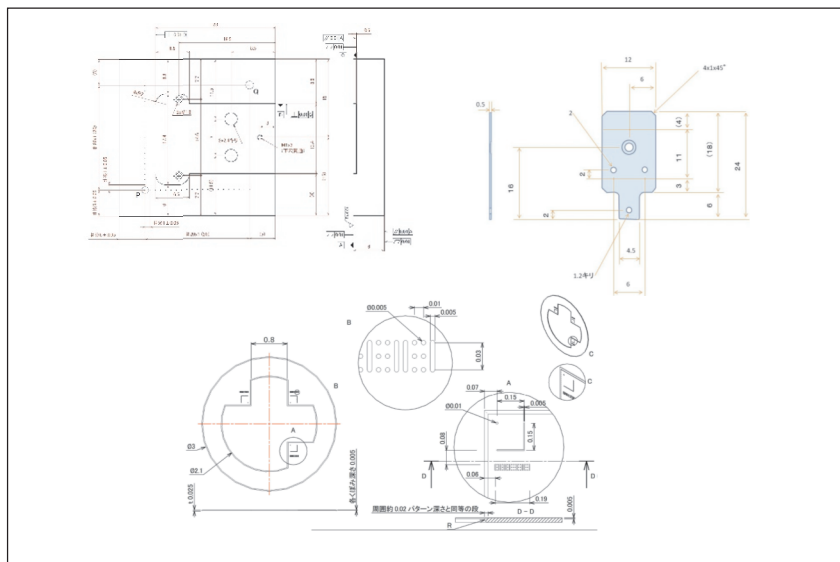


図2. 2. B-1-3 TEMリテーナ用試料ホルダ仕様
(左上:試料ホルダ、右上:TEMリテーナ、下:丸マスク)

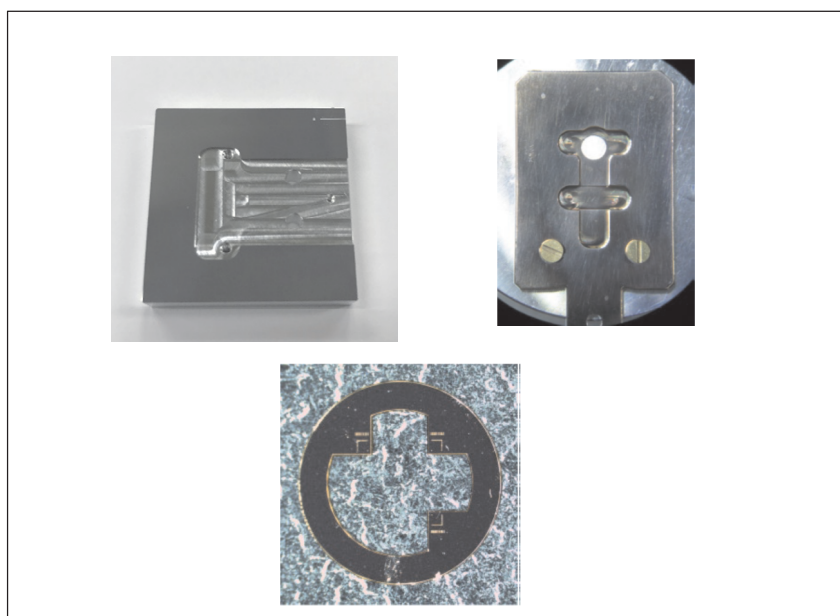


図2. 2. B-1-4 TEMリテーナ用試料ホルダ試作品
(左上:試料ホルダ、右上:TEMリテーナ、下:丸マスク)

・識別マーカの仕様検討

識別マーカはアルミニウム合金(A5052)とSi単結晶ウェハ(厚みはそれぞれ、5 mm(アルミニウム合金)と1 mm(Siウェハ))の表面にFIBによって幅5 μm 長さ50 μm の十字のマーカを42カ所刻印した。

P点を原点としてP点からX,Y方向1 mm間隔でそれぞれ20 mmまでの40カ所、およびP点を原点としてX=20 mm、Y=20 mmの位置に1カ所を(Q点)として刻印した。

各刻印の加工深さ仕様は20 μm としたが、刻印そのものの深さ計測は行っていない。FIBの加工レートから算出した深さ数値である。

さらに原点P点とQ点を識別するために、原点であるP点、対角にあるQ点には十字の中心から上下左右の位置に ϕ 3 μm 、深さ10 μm のファインマーカを付与した。

また、これらのFIBによる刻印は目視で確認が不可能であり、原点であるP点を特定するために、TEMリテーナ用試料ホルダの裏表と上下を識別するための目視で確認が容易なドットパターンをレーザマーカにより試料ホルダ右上部に付与した。

刻印したマーカについては、当社製の走査電子顕微鏡および電子線プローブマイクロアナライザにより二次電子像の観察を行った。

いずれの装置でもステージ位置の読み取り精度は1 μm であるが、相当する精度でマーカ位置を計測することが出来た。また、TEMリテーナ用試料ホルダにレーザマーカにより付与したドットパターンについては目視が可能だった。

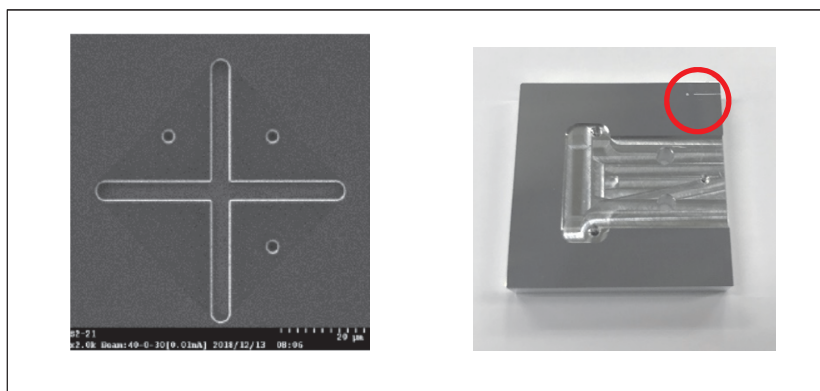


図2. 2. B-1-5 マーカ観察例(左:二次電子像十字マーカ、右:目視確認用レーザマーカ)

・試料環境をモニタリングする雰囲気遮断可能なキャリーケースの製作

研究課題2-1で開発した共通試料ホルダに搭載する試料近傍の温度、湿度などが測定(モニタリング)可能なアダプタの仕様を作成した。試料環境モニタリングアダプタ仕様は図2. 2. B-1-4に示す様に開発した共通試料ホルダを設置した装置アダプタと、各種センサ類が配置されたチップがアダプタに設置され、各センサ類からの出力信号を記録するロガーからなる構成となっている。

また試料輸送時には外部雰囲気から遮断されたキャリーケース内で同様に試料環境がモニタリング出来るセンサ類、ロガーが配置された構成となっている。モニタリング項目は以下とした。

- (1)真空、雰囲気環境(真空計による圧力モニタリング)
- (2)加速度センサによる移動中の姿勢と物理的負荷の記録
- (3)温度センサ・湿度センサによる環境測定
- (4)光センサによる輸送中の開梱有無の確認
- (5)VOCセンサによる輸送チャンバ内のガス発生(接着剤など)履歴

なお、CPS型複合計測分析を遂行中の試料環境のモニタリングが可能となるセンシング技術の上記の仕様は知財として技術情報公開されている。

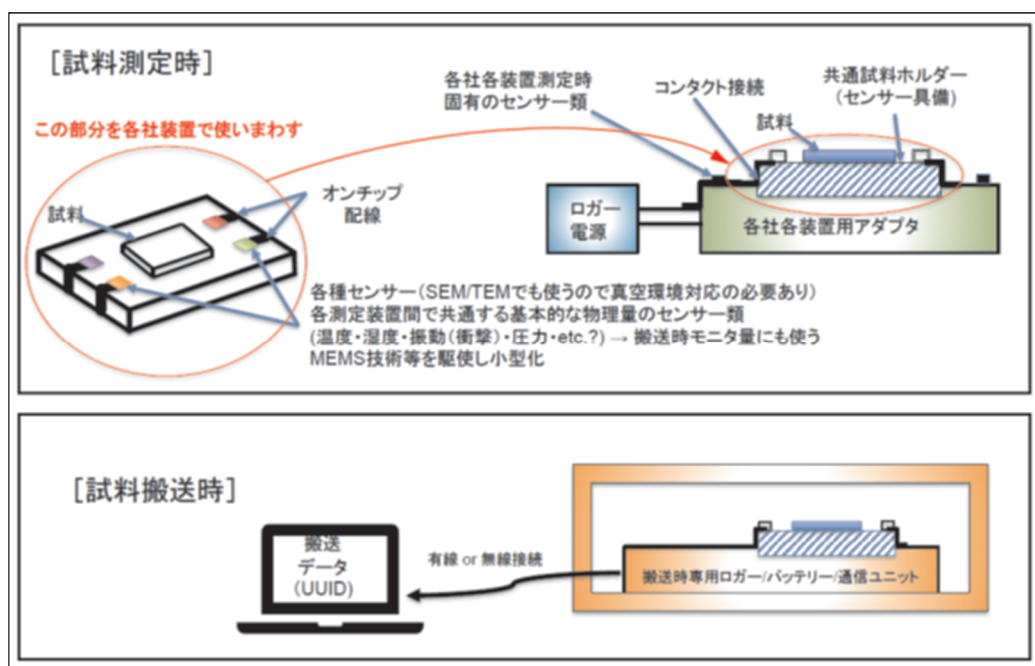


図2. 2. B-1-6 試料環境モニタリングアダプタの仕様(図2. 2. A-1-6と一部重複)

・雰囲気遮断可能なキャリーケースの製作

上記仕様をふまえて試料輸送時の雰囲気遮断キャリーケースを試作した。(日立ハイテック殿) 共通試料ホルダは、図2. 2. B-1-5に示すSEMホルダと兼用の治具に固定され、図に示す真空チャンバ内に設置されている。環境モニタセンサとしてはUSBタイプと基板タイプの2種類を用意し、加速度センサによる移動中の姿勢と物理的負荷の記録、温度センサ・湿度センサによる環境変動の記録、光センサによる輸送中の開梱有無の確認ができるようになっている。それぞれは充電式のバッテリーから電源が供給され、また輸送中のチャンバ内の真空度が計測できるよう乾電池式の真空モニタを設置した。

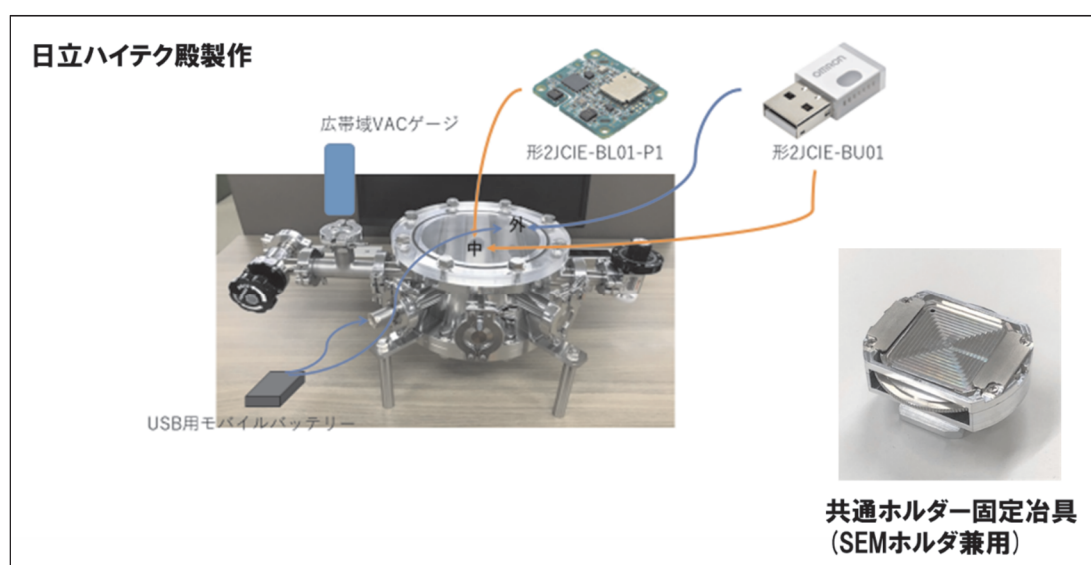


図2. 2. B-1-7 キャリーケース外観(図2. 2. A-7の再掲)

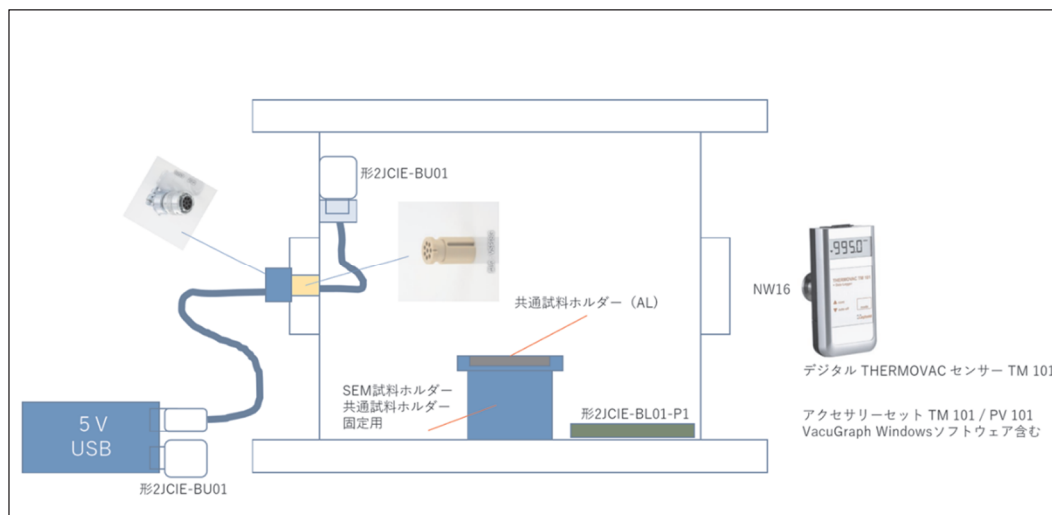


図2. 2. B-1-8 キャリーケースと環境センサ類の構成(図2. 2. A-8の再掲)

次項で報告する位置合わせ技術開発で実施したラウンドロビン評価と同時に本環境モニタリングアダプタを用いて、試料輸送中の環境をモニタリングした。キャリーケース受け取り時の真空度は380 Pa、封止後の到達真空度は2Paであった。ポンプoff 20分後は92 Paで発送直前の真空度は100 Pa程度であった。詳細な環境モニタリング結果は総括版を参照方。

【まとめ】

同等性を保証するための、同一試料の同一部位を測定可能とする各種計測分析装置に共通的な試料ホルダを製作し、次項で述べる位置合わせ技術の開発に適用可能な試料ホルダを開発した。またCPS型複合計測分析を遂行中の試料環境のモニタリングが可能な環境モニタアダプタの仕様を明確にした。

2. 2. B-2 測定位置精密位置合わせ技術の開発(研究課題2-2)

【目標】

複合階層構造解析(マクロ-マイクロ分析結果の相関解析用)や粒界構造解析(ミクロ-マイクロ分析結果の相関解析用)では、試料の特性を正確に把握するために異なる計測装置で同一試料の同一箇所を測定することが必要である。しかし、現在は異なる装置間でのアライメント手法などの手順が規格化されていない。2017年度に実施したNEDO先導研究プログラムの調査研究では、共通試料ホルダにマーカを付与して検証実験を行ったところ、最大で50 μm 程度の位置再現性であることが判明している。これは、マーカの大きさや手順が規格化されていないことが要因と推測される。

粒界構造解析では、走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、電子線プローブマイクロアナライザ、ラマン分光顕微鏡での相関解析のニーズが高い。本課題では、研究課題2-1で製作した共通試料ホルダを使用してこれらの異なる装置間で座標校正を行い、同一箇所の測定を再現させ、ファインアライメントに必要なマーカの検討を行い、ユーザが容易に位置再現できるよう自動で実施可能なアライメント手法(アルゴリズム)を開発し標準化につなげる。

具体的には、研究課題2-1で作製した共通試料ホルダを用いて、走査電子顕微鏡(JSM-7200F)で位置再現性を向上させるための課題を抽出し改善法を検討した。位置再現性評価については、日立ハイテク、島津製作所、堀場製作所の各社装置に計測と協調して行い、その位置再現性向上のための課題抽出とアライメント手法の手順確立を実施した。

【成果】

2017年度に実施したNEDO先導研究プログラムの調査研究では、共通試料ホルダにマーカを付与して検証実験を行ったところ、最大で50 μm 程度の位置再現性であったことが判明している。先導プログラムの共通試料ホルダにおけるアライメントマーカは幅30 μm や ϕ 80 μm の大きさのマーカとしたことによる読み取り誤差や試料貼付けテープの変形等が位置再現性の悪化要因と考えられ、マーカの大きさや読み取りの手順が標準化されていないことが課題として認識されていた。

研究課題2-1ではこれまでの上記知見を基に共通試料ホルダのマーカ仕様を決定しているが、以下に共通試料ホルダを使用しての検証結果について述べる。

・走査電子顕微鏡装置単独での位置再現性

研究課題2-1で作製した共通試料ホルダを用いて、走査電子顕微鏡自身の位置再現性の評価を実施した。各マーカの読み取り位置は図2. 2. B-2-1に示す様に十字マーカの対象位置が観察像の中心になるようにし、その観察時のステージ位置から読み取った。

原点(P点)からX方向に20 mm、Y方向に20 mmにあるマーカをそれぞれX点(X20点)、Y点(Y20点)とし、これら3点を基準として、X=20 mm、Y=20 mmにあるマーカ(Q点)の位置をまず計測する。このQ点を仮定の計測点として、この後、各条件(単純繰返し、試料脱着、電源on-off)でP点、X点、Y点、Q点の計測を3回実施し、P点、X点、Y点の位置からアフィン変換により算出したQ点位置と、実際に計測したQ点の位置座標の差を読み取った。表2. 2. B-2-1に測定の結果を示す。

表に示す様に各材料ホルダ共に算出されたQ点と計測したQ点のずれ量の平均値はX方向、Y方向共に ± 1 μm 以下であり、位置再現性は今回使用した走査電子顕微鏡のステージの公称再現性精度1 μm 以下と良い一致を示している。研究課題2-1で選定されたマーカ仕様は我々の目的を十分満たしていると考ええる。

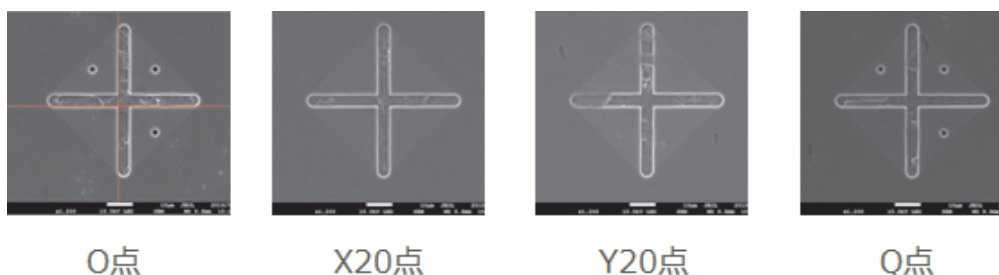


図2. 2. B-2-1 マーカの読み取り位置例

表2. 2. B-2-1 走査電子顕微鏡による計測したマーカ位置再現性

			条件1(ステージ移動のみ) ただし、倍率は1,200倍				条件2(試料脱着あり)				条件3(装置ON/OFFあり)			
			初期値	一回目	二回目	三回目	初期値	一回目	二回目	三回目	初期値	一回目	二回目	三回目
計測値	O(X)	mm	9.897	9.897	9.897	9.897	9.901	9.864	9.920	9.898	9.888	9.888	9.887	9.887
	O(Y)	mm	9.897	9.897	9.897	9.897	9.867	9.718	9.885	9.853	9.721	9.722	9.722	9.723
	X20(X)	mm	-10.094	-10.094	-10.094	-10.094	-10.090	-10.107	-10.071	-10.094	-10.102	-10.103	-10.103	-10.104
	X20(Y)	mm	9.453	9.453	9.453	9.453	9.427	9.435	9.433	9.432	9.435	9.436	9.436	9.436
	Y20(X)	mm	10.115	10.115	10.115	10.115	10.137	10.142	10.147	10.094	10.148	10.148	10.148	10.148
	Y20(Y)	mm	-10.302	-10.302	-10.302	-10.302	-10.310	-10.276	-10.313	-10.345	-10.276	-10.275	-10.274	-10.274
	Q(X)	mm	-9.876	-9.877	-9.877	-9.877	-9.854	-9.849	-9.844	-9.897	-9.843	-9.843	-9.843	-9.843
	Q(Y)	mm	-10.545	-10.545	-10.545	-10.545	-10.571	-10.583	-10.585	-10.566	-10.581	-10.581	-10.581	-10.581
変換後	変換後Q点X座標	mm	20.000	20.001	20.001	20.001	20.000	20.000	20.000	19.999	20.001	20.000	20.001	20.000
	変換後Q点Y座標	mm	19.999	19.999	19.999	19.999	20.001	20.002	20.000	19.999	20.000	20.000	20.000	20.000
	差分(X)-初期値	mm	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	-0.001	0.000	-0.001	0.000	-0.001
	差分(Y)-初期値	mm	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	-0.001	-0.001	0.000	0.001	0.001	0.001

・ラウンドロビン計測結果

総括版報告のラウンドロビン計測結果を参照方。

・位置合わせ精度向上のための課題抽出

当社が試作した共通試料ホルダについて異なる条件で繰り返し位置精度を検証した結果は、前々項に記載したように、 $\pm 1 \mu\text{m}$ 以下の位置の再現性が得られた。

さらに精度を確認するために、P点、X点、Y点、Q点について十字マーカの左上角、右上角、左下角、右下角の4点を計測し、左下角のみで位置を計測した場合と4点の中心点で位置を計測した場合を比較した。

その結果、左下角のみのマーカの位置を基準にしアフィン変換を適用したQ点の位置(左上角、右上角、左下角、右下角、中心点)は2回の試行の間で $1.0 \mu\text{m}$ から $1.4 \mu\text{m}$ のずれが観測された。一方で基準にする位置を4点の中心点としてアフィン変換を適用したQ点の位置(左上角、右上角、左下角、右下角、中心点)は $0.3 \mu\text{m}$ から $0.7 \mu\text{m}$ のずれが観測された。

この結果については、さらに繰り返しの検証が必要と考えられるが、概ね基準にする位置はより計測誤差が低減されている4点の中心点とした方がよいと思われる。なお、JQAの校正作業によるQ点位置に比べて、いずれの場合も同じ方向に全ての点がずれていることから、JQA校正時に比べて、試料ホルダの形状が変わったか、温度などの環境条件が同一でないことが考えられる。

さらに、高倍になるほどマーカ角の位置読み取りが困難になることから、マーカ角を明確にするための画像処理について検討を行った。その結果、ハフ変換は十字マーカのエッジのコントラストが不明確な部分(フリンジ)の影響を受けて、二値化を行うと目視と抽出した位置にずれが目立つ結果が得られた。

さらに抽出結果を安定させるために、機械学習であるUNet+によるSemantic Segmentationによる二値化を行った結果、フリンジの部分の影響を受けることなく二値化をすることに成功し、その後のハフ変換でも良好な結果が得られた。

これらの検証を行う上で、多数のSEM画像を処理したが、その際に画像コントラストやコンタミの影響等で十字マーカのフリンジが欠損している場合が大きな問題になることが判明したが、これらの問題については、Semantic Segmentationは不安定であり、コントラストの異なる二値化とそれらの画像の差分を用いた画像の二値化をすることが非常に安定で効果的であることがわかった。

画像処理については、複数の手法の組み合わせを試行したが、どのような学習データを使うか、アルゴリズムの適用の順番などにより大きく安定性が変わり、引き続きの実験が必要である。

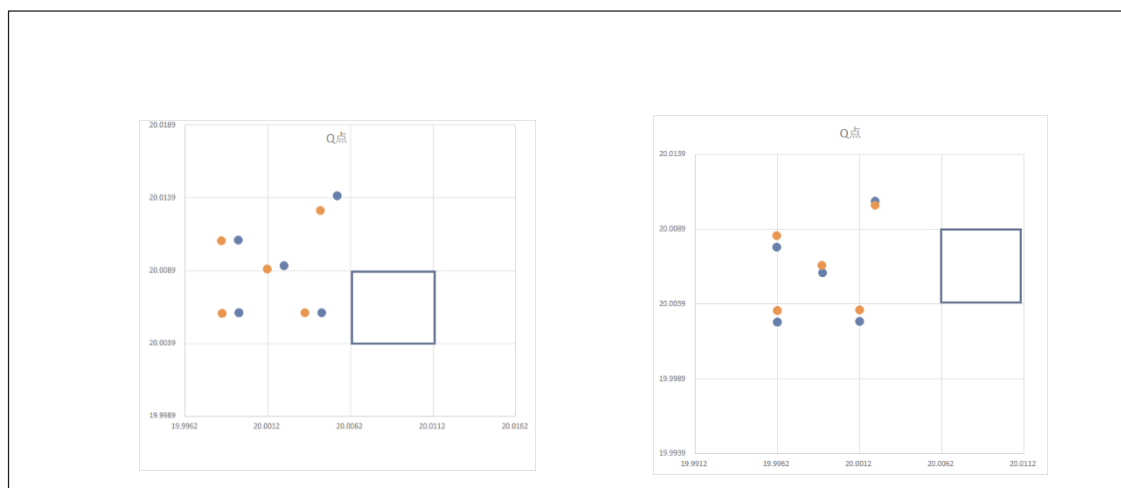


図2.2. B-2-2 基準位置の違いによるずれの比較(計測対象はS製共通試料ホルダ) 左:基準位置を各十字マーカの左下角にした場合。右:基準位置を各十字マーカの中心点にした場合。左図、右図ともに、一回目の試行が青点、二回目の試行が橙点であり、各回について左上角、右上角、左下角、右下角、中心点の5点が示されている。また、青枠はJQAの校正作業により提示されているQ点の5点が現れる範囲である。

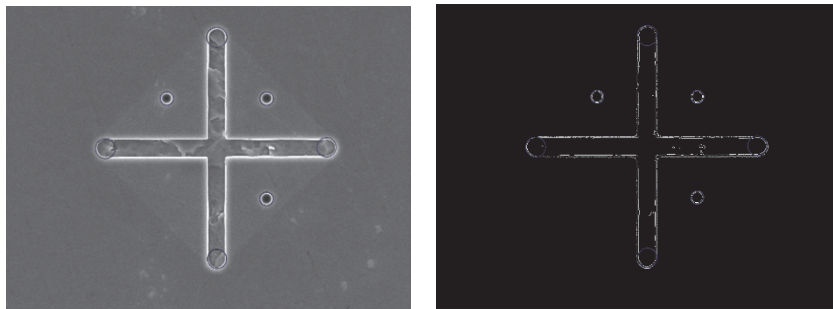


図2. 2. B-2-3 一般的なハフ変換による位置抽出の結果(左:端点の円をハフ変換により抽出。右:ハフ変換と二値化を行った結果)

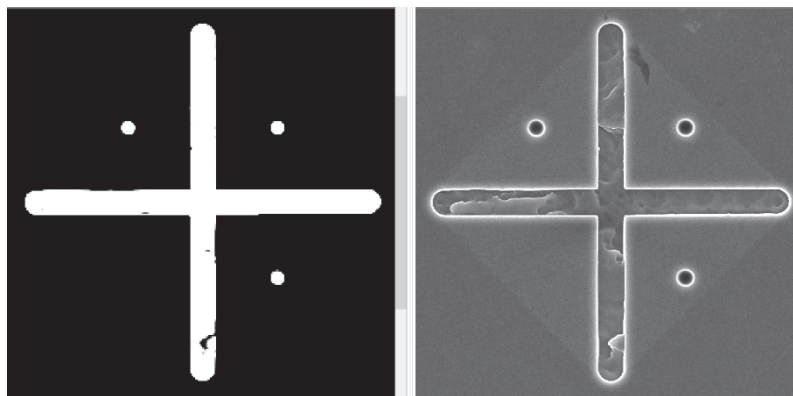


図2. 2. B-2-4 機械学習による処理結果(左:UNet++によるSemantic Segmentationと二値化を適用した結果。右:SEM画像)

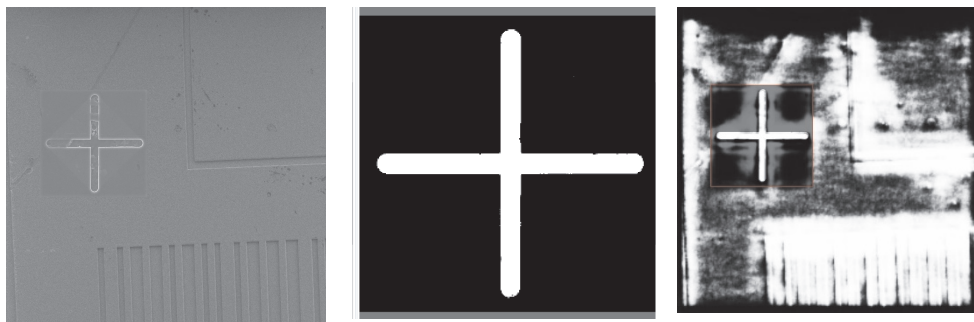


図2. 2. B-2-5 Semantic Segmentationによる欠損画像の処理結果(左:SEM画像。中:十字マーカのテンプレート。右:テンプレートのマーカをSEM画像中のマーカにSemantic Segmentationによりあてはめた結果)

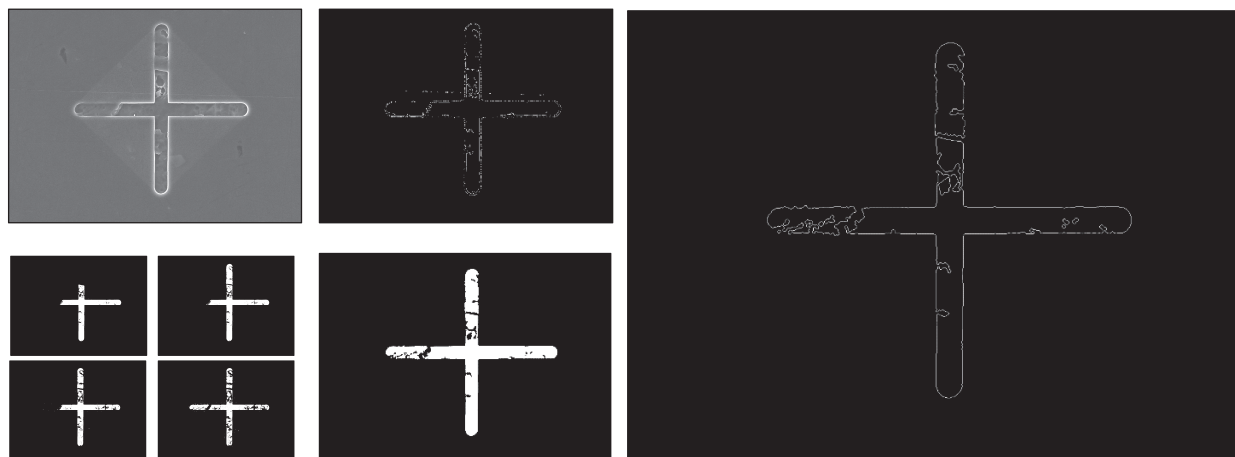


図2. 2. B-2-6 モルフォロジー法による欠損画像の処理結果(左上:SEM画像。中上:通常の二値化を行い欠損している十字マーカ。左下:複数の閾値で二値化した結果。中下:複数の二値化画像を加算した十字マーカ、右:抽出した十字マーカの輪郭)

2. 2. C 堀場製作所

2. 2. C-1 CPS型複合計測分析に適応する試料ホルダ作製技術の開発(研究課題2-1)

【目標】

・試料ホルダ共通化技術の開発

材料開発の加速化を実現するにはユーザが各分析装置で得られた同一試料のデータを用いて、複合階層構造解析(マクロ-ミクロ分析結果の相関解析)や粒界構造解析(ミクロ-ミクロ分析結果の相関解析)を行うことが必要である。しかし、多くの分析装置メーカーでは計測装置に適応した独自の試料ホルダを作製していることから、メーカーや手法が違う装置では、測定試料を測定装置の試料ホルダに取り付け直す必要があった。ユーザ側では試料取り付けの際に測定試料の損傷、紛失が発生する問題が発生している。また、各分析装置の測定者(担当者)が違うケースも多く、試料情報が正しく伝わらない、試料を取り違えるなどの問題も発生している。これら問題を解決するために、標準化を目指した異なる計測装置で利用できる共通試料ホルダの試作を行う。

また、装置間、ユーザの部署間で試料が移動しても、試料の識別を間違えることが無いよう、共通試料ホルダに試料の同一性(試料ID)を保証する識別マーカの仕様について検討する。さらに大気暴露すると試料特性が変化するような材料(たとえばLiイオン電池関連材料など)を装置間で運搬する雰囲気遮断可能なキャリーケースも試作する。

【成果】

・共通試料ホルダの試作

各社担当分析装置の試料ステージの標準的な大きさと可動範囲を考慮し、その形状について論議し、形状を30 mm x 30 mm角とし、材質はマーカの刻印手法(FIBによる)を考慮し、アルミニウム合金(A5052)とSi単結晶ウェハとすることとした。厚みはそれぞれ、5 mm(アルミニウム合金)と1 mm(Siウェハ)として、各社試料ホルダを製作した。

・識別マーカの仕様検討

識別マーカは図2. 2. C-1-1に示す様に幅5 μm で長さ50 μm の十字のマーカをFIB(Focused Ion Beam)により42ヵ所刻印した。P点およびP点から1 mm間隔でそれぞれX,Y方向に20 mmまでの40ヵ所とX=20 mm、Y=20 mm位置に1ヵ所(Q点)を刻印した。加工深さは20 μm とした。また、座標合わせ時の原点識別用のマーカとして、P点とQ点のマーカ付近に ϕ 3 μm 、深さ10 μm のファインマーカを図2-C)-1に示すように3ヵ所、計6ヵ所設けた。

また原点(P点)がどこにあるかわかりやすくするために、ホルダの上部に目視で識別できるよう図2-C)-2に示す様に試料ID No.を想定した刻印およびドットパターンを刻印した。これらはラマン分光測定装置の顕微鏡で図のように4xの対物レンズにて観察することが出来た。この仕様の刻印でIDの読み取りやホルダの上下位置確認などが現実的に可能であることが検証できた。

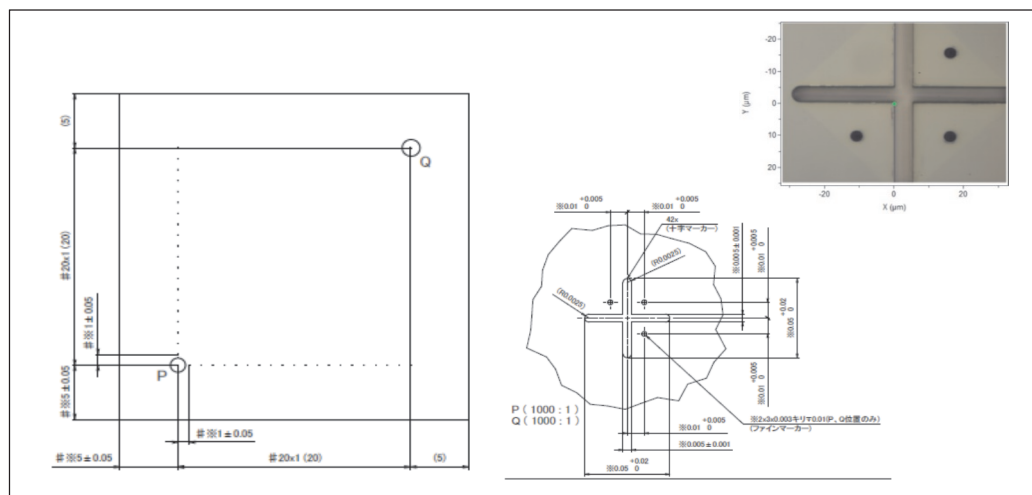


図2. 2. C-1-1 マーカ仕様

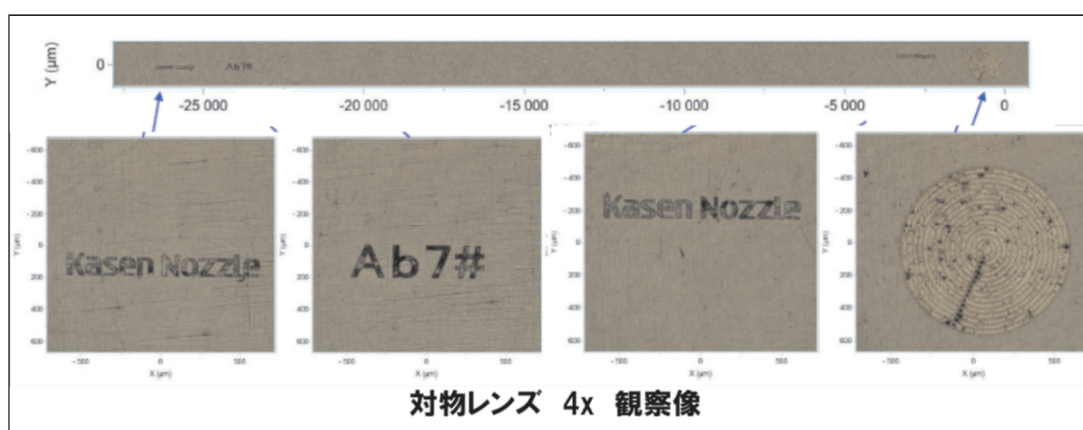


図2. 2. C-1-2 刻印の仕様

・試料環境をモニタリングする雰囲気遮断可能なキャリーケースの製作

研究課題2-1で開発した共通試料ホルダに搭載する試料近傍の温度、湿度などが測定(モニタリング)可能なアダプタの仕様を作成した。試料環境モニタリングアダプタ仕様は図2. 2. C-1-3に示すように開発した共通試料ホルダを設置した装置アダプタと、各種センサ類が配置されたチップがアダプタに設置され、各センサ類からの出力信号を記録するロガーからなる構成となっている。

また試料輸送時には外部雰囲気から遮断されたキャリーケース内で同様に試料環境がモニタリングできるセンサ類、ロガーが配置された構成となっている。モニタリング項目は以下とした。

- (1)真空、雰囲気環境(真空計による圧力モニタリング)
- (2)加速度センサによる移動中の姿勢と物理的負荷の記録
- (3)温度センサ・湿度センサによる環境測定
- (4)光センサによる輸送中の開梱有無の確認
- (5)VOCセンサによる輸送チャンバ内のガス発生(接着剤など)履歴

なお、CPS型複合計測分析を遂行中の試料環境のモニタリングが可能となるセンシング技術の上記の仕様は知財として技術情報公開されている。

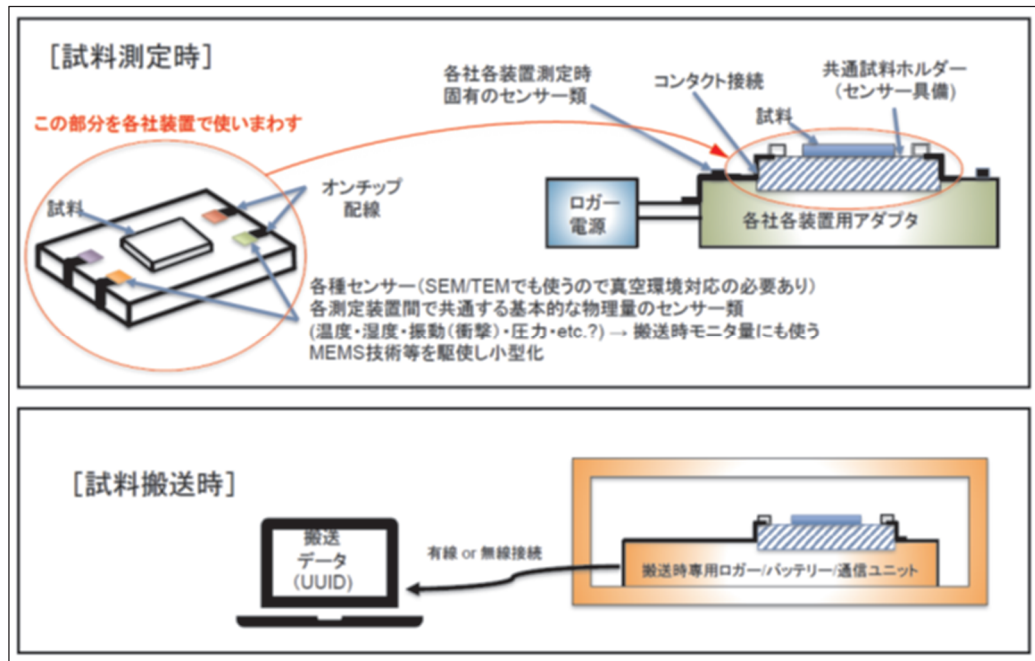


図2. 2. C-1-3 試料環境モニタリングアダプタの仕様(図2. 2. A-6 と重複)

・雰囲気遮断可能なキャリーケースの製作

上記仕様をふまえて試料輸送時の雰囲気遮断キャリーケースを試作した(日立ハイテク殿)。共通試料ホルダーは、図2. 2. C-1-4に示すSEMホルダーと兼用の治具に固定され、図に示す真空チャンバ内に設置されている。環境モニタセンサとしてはUSBタイプと基板タイプの2種類を用意し、加速度センサによる移動中の姿勢と物理的負荷の記録、温度センサ・湿度センサによる環境変動の記録、光センサによる輸送中の開梱有無の確認ができるようになっている。それぞれは充電式のバッテリーから電源が供給され、また輸送中のチャンバ内の真空度が計測できるよう乾電池式の真空モニタを設置した。

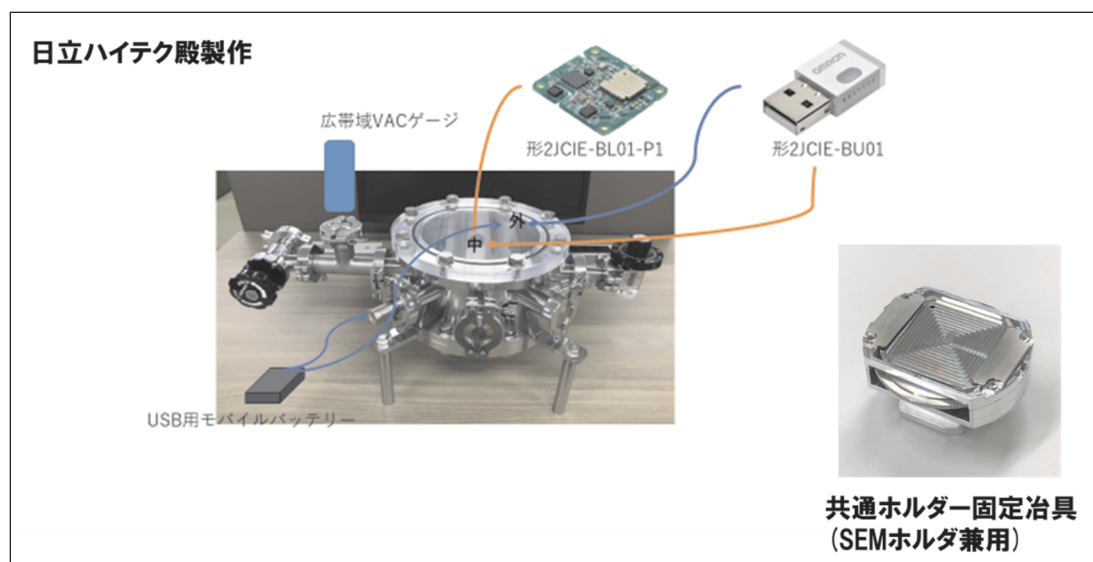


図2. 2. C-1-4 キャリーケース外観(図2. 2. A-7と重複)

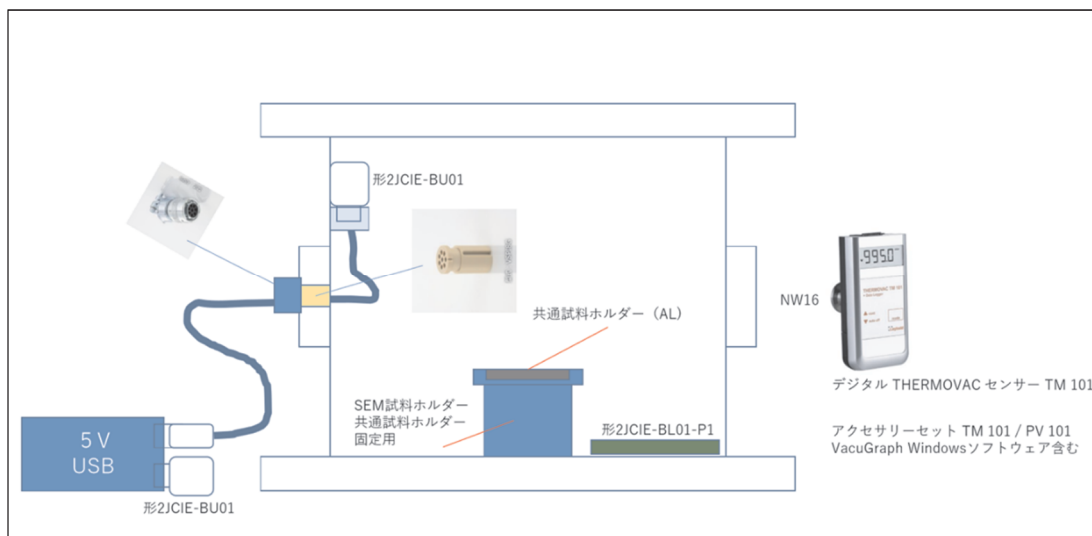


図2. 2. C-1-5 キャリーケースと環境センサ類の構成(図2. 2. A-8と重複)

次項で報告する位置合わせ技術開発で実施したラウンドロビン評価と同時に本環境モニタリングアダプタを用いて、試料輸送中の環境をモニタリングした。キャリーケース受け取り時の真空度は380 Pa、封止後の到達真空度は2 Paであった。ポンプoff 20分後は92 Paで発送直前の真空度は100 Pa程度であった。詳細な環境モニタリング結果は総括版を参照方。

【まとめ】

同等性を保証するための、同一試料の同一部位を測定可能とする各種計測分析装置に共通的な試料ホルダを製作し、次項で述べる位置合わせ技術の開発に適用可能な試料ホルダを開発した。またCPS型複合計測分析を遂行中の試料環境のモニタリングが可能な環境モニタリングアダプタの仕様を明確にした。

2. 2. C-2 測定位置精密位置合わせ技術の開発(研究課題2-2)

【目標】

複合階層構造解析(マクロ-マイクロ分析結果の相関解析用)や粒界構造解析(ミクロ-マイクロ分析結果の相関解析用)では、試料の特性を正確に把握するために、異なる計測装置で同一試料の同一箇所を測定することが必要である。しかし、現在は異なる装置間でのアライメント手法などの手順が規格化されていない。2017年度に実施したNEDO先導研究プログラムの調査研究では、共通試料ホルダにマーカを付与して検証実験を行ったところ、最大で50 μm 程度の位置再現性であることが判明している。これは、マーカの大きさや手順が規格化されていないことが要因と推測される。

粒界構造解析では、走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、電子線プローブマイクロアナライザ、ラマン分光顕微鏡での相関解析のニーズが高い。本課題では、課題2-1で製作した共通試料ホルダを使用してこれらの異なる装置間で座標校正を行い、同一箇所の測定を再現させ、ファインアライメントに必要なマーカの検討を行い、ユーザが容易に位置再現できるよう自動で実施可能なアライメント手法(アルゴリズム)を開発し標準化につなげる。

具体的には研究課題2-1で作製した共通試料ホルダを用いて、ラマン分光測定装置(HORIBA LabRAM HR Evolution)で位置再現性を向上させるための課題を抽出し改善法を検討した。位置再現性評価には顕微FTIR(赤外顕微鏡AIM-9000島津製作所)の計測位置情報と比較することでその位置再現性向上のための課題抽出とアライメント手法の手順確立を実施した。

【成果】

2017年度に実施したNEDO先導プログラムの調査研究では、共通試料ホルダにマーカを付与して検証実験を行ったところ、最大で50 μm 程度の位置再現性であったことが判明している。先導プログラムの共通試料ホルダにおけるアライメントマーカは幅30 μm や ϕ 80 μm の大きさのマーカとしたことによる読み取り誤差や試料貼付けテープの変形等が位置再現性の悪化要因と考えられ、マーカの大きさや読み取りの手順が標準化されていないことが課題として認識されていた。

研究課題2-1ではこれまでの上記知見を基に共通試料ホルダのマーカ仕様を決定しているが、以下に共通試料ホルダを使用しての検証結果について述べる。

・ラマン分光測定装置単独での位置再現性

研究課題2-1で作製した共通試料ホルダを用いて、ラマン分光測定装置自身の位置再現性の評価を実施した。各マーカの読み取り位置は図2. 2. C-2-1に示すように十字マーカ左下角の点(図中緑の丸印)の位置座標を読み取った。(NEDO先導研究プログラムでは特に規定していなかった)

原点(P点)からX方向に20mm、Y方向に20mmにあるマーカをそれぞれX点、Y点とし、これら3点を基準として、X=20mm、Y=20mmにあるマーカ(Q点)の位置をまず計測する。このQ点を仮定の計測点として、この後、各条件(単純繰返し、試料脱着、電源on-off)でP点、X点、Y点、Q点の計測を3回実施し、P点、X点、Y点の位置からアフィン変換により算出したQ点位置と、実際に計測したQ点の位置座標の差を読み取った。表2. 2. C-2-1に測定の結果を示す。

表に示すように各材料ホルダ共に算出されたQ点と計測したQ点のずれ量の平均値はX方向、Y方向共に ± 0.8 μm 以下であり、位置再現性は今回使用したラマン分光測定装置のステージの公称再現性精度1 μm 以下と良い一致を示している。研究課題2-1で選定されたマーカ仕様は我々の目的を十分満たしていると考えられる。

また参考として、マーカの自体の位置精度を計測した結果を表2. 2. C-2-2に示す。JQA(日本品質保証機構)にて校正した値(X点:x=19.9975,y=0.0000 Y点:x=0.0006,y=20.0004)から考えると、読み取り、ステージ誤差を含めて最大で ± 3.0 μm 範囲内にあるものと考えられる。

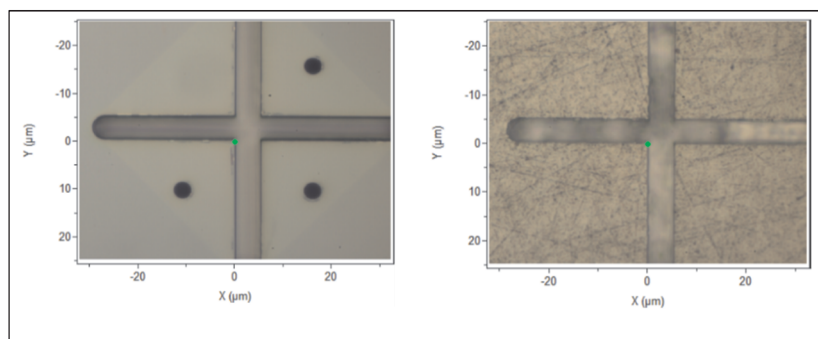


図2. 2. C-2-1 マーカの読み取り位置例 (図中の緑丸印)

表2. 2. C-2-1 ラマン分光測定装置のマーカ位置再現性(Q点のずれ)

■ 位置再現性評価 (ステージ読み取り誤差含む)				
条件1:単純繰返し 条件2:試料脱着あり 条件3:装置電源on/off 、n=3				
	Alホルダ		Siホルダ	
	X平均値(μm)	Y平均値(μm)	X平均値(μm)	Y平均値(μm)
条件1	0.20	0.13	0.73	0.63
条件2	0.10	0.37	-0.03	0.07
条件3	-0.37	-0.10	0.03	-0.10
総平均	-0.02	-0.13	0.24	0.20

表2. 2. C-2-2 マーカ位置精度（参考）

■ マーカの精度について（ステージ読み取り誤差含む）

条件1:単純繰返し 条件2:試料脱着あり 条件3:装置電源on/off、n=3

	Alホルダ20mmマーカ長差異		Siホルダ20mmマーカ長差異	
	X軸平均値(μm)	Y軸平均値(μm)	X軸平均値(μm)	Y軸平均値(μm)
条件1	1.52	-0.99	2.66	2.16
条件2	1.34	-0.89	2.40	2.48
条件3	1.43	-0.62	2.65	2.55
総平均	1.43	-0.83	2.57	2.40
マーカ角度	89°59'46"		89°59'16"	

・位置合わせ精度向上のための課題抽出

位置合わせ技術開発における課題を抽出する目的で、アルミニウム合金製試料ホルダ上に展開した蛍光粒子を用いて実際に島津製作所製の顕微FTIRと当社のラマン分光測定装置を用いて、同一場所観察のトライアルを実施した。ホルダ上に展開した蛍光粒子の大きさはφ200nm、φ500nm、φ1μmであった。

図2. 2. C-2-2に展開した蛍光粒子の外観と顕微FTIRでの蛍光粒子の顕微鏡観察結果を示す。顕微FTIR、ラマン分光など光学顕微鏡レベルの拡大倍率では図に示す様にφ1μmの蛍光粒子でも明確な識別が難しかった。FTIRで観察した図中黄色で囲った点を目標の蛍光粒子として、次工程である当社ラマン分光測定装置で同一蛍光粒子(同位置)の観察を試みた。

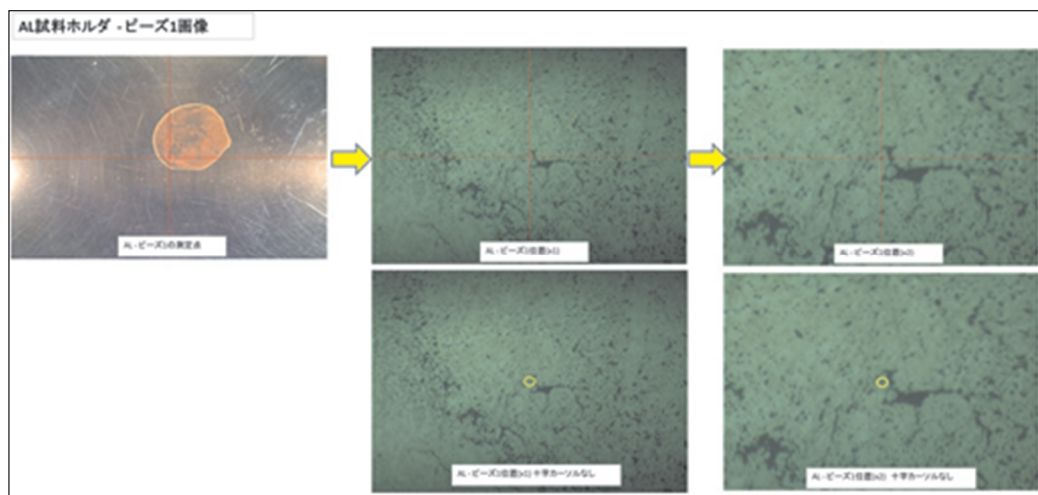


図2. 2. C-2-2 展開した蛍光粒子外観とFTIR(島津製作所)での蛍光粒子観察結果

図2. 2. C-2-3および図2. 2. C-2-4にラマン分光測定装置での蛍光粒子観察結果を示す。ラマン分光測定装置の検出器を使って蛍光粒子の蛍光をマッピング観察した結果(左図)でははっきりと識別できるものの、顕微鏡観察(中央の図)ではφ1μmの蛍光粒子がやっと識別できる程度であった。FTIRでは対物レンズx2倍であり、ラマンではx4倍の対物レンズが使用されている。

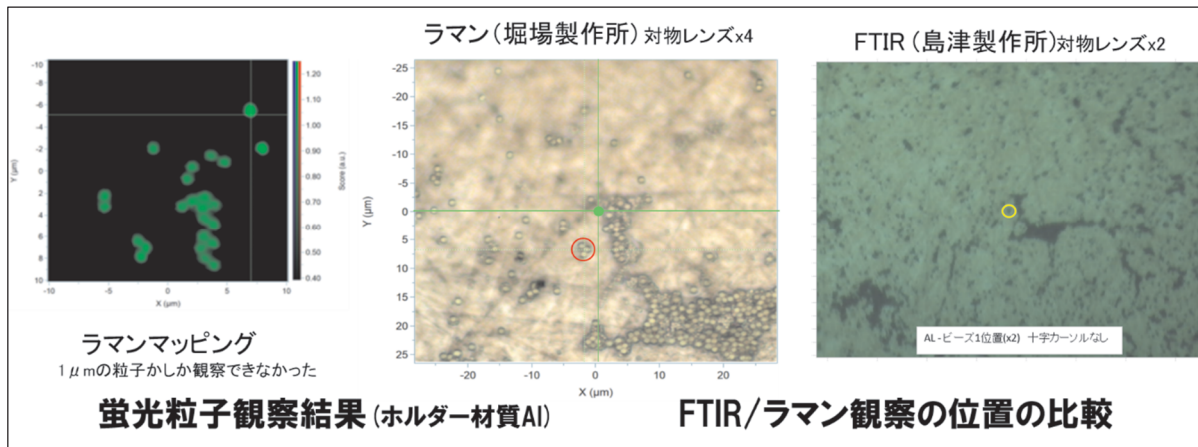


図2. 2. C-2-3 ラマン分光測定装置(堀場製作所)での蛍光粒子観察結果(アルミニウム製ホルダ)

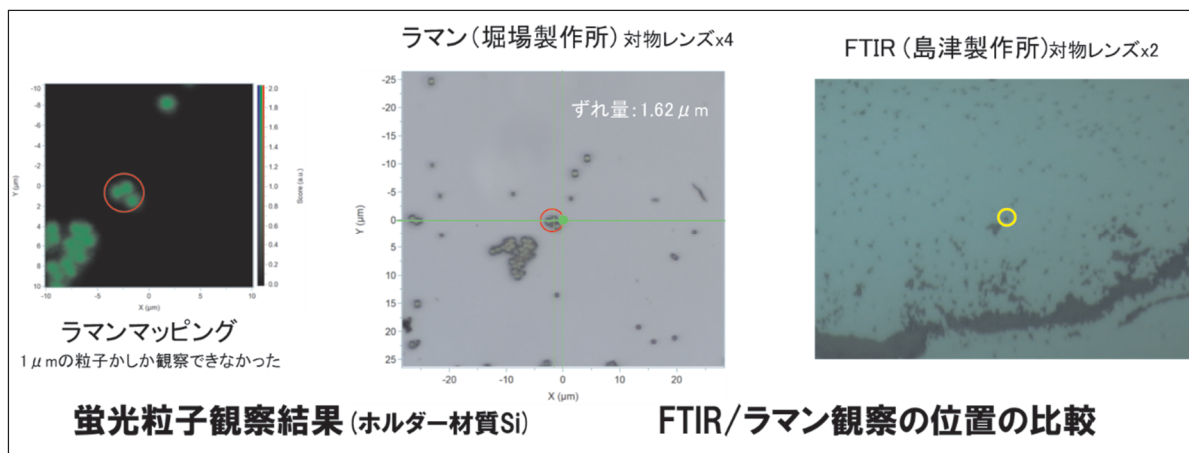


図2. 2. C-2-4 ラマン分光測定装置(堀場製作所)での蛍光粒子観察結果(Siウェハ試料ホルダ)

黄色の丸で囲んだ粒子が顕微FTIRで観察した蛍光粒子(右図)で、ラマン分光測定装置の観察では赤丸で囲んだ粒子(中央図)となっている。顕微FTIRでマーカを使って測定した蛍光粒子座標に基づいて計算された座標位置は中央の図のルーラーのクロスした点(緑の丸印)であった。赤丸で囲んだ粒子とルーラークロス点のずれは約7 μm 程度であり、FTIR、ラマン分光の両装置のステージ誤差(それぞれ $\pm 1 \mu\text{m}$ 、 $\pm 3 \mu\text{m}$)を考慮すると、少し大きめの値となっている。なお今回マーカの読み取りに関しては、十字マーカの各角を計測しその平均値からマーカ中央点を算出し、その点を基準とした位置合わせも実施したが、上記の結果と大きな差はなく、マーカ読み取り位置は1点でも多点でも同様の結果が得られるものと考えられる。

同様の評価をSiウェハ製の共通試料ホルダについても実施し、FTIR(島津)/ラマン分光(堀場)装置間での測定位置座標のずれについて同様の検証を行った。表2. 2. C-2-3に、それらをまとめた結果を示す。アルミニウム合金製試料ホルダ、Siウェハ製試料ホルダ共に最大で約7-8 μm 程度のずれが発生している。これらは前述したように装置のステージ誤差よりも少し大きめの値となっていることから、蛍光粒子の識別の難しさからくる読み取り誤差や試料の傾きの影響などが考えられる。位置合わせ精度を向上させるには、顕微鏡レベルでも十分識別できるような粒子すなわち計測対象となっていることが重要と考えられる。

表2. 2. C-2-3 FTIR/ラマン分光における位置座標のずれ評価

■ FTIR (島津) /ラマン分光 (堀場) 位置座標の比較

蛍光粒子 $\phi 1 \mu\text{m}$ 、($\phi 200\text{nm}$ 、 $\phi 500\text{nm}$ 粒子は観察できず)

	Alホルダ		Siホルダ	
	X方向ずれ(μm)	Y方向ずれ(μm)	X方向ずれ(μm)	Y方向ずれ(μm)
蛍光粒子1	-1.72	6.69	-1.62	0.00
蛍光粒子2	2.00	5.66	-1.44	1.20
Q点	-7.55	0.46	-7.20	0.00
総平均	-2.42	4.73	-3.42	0.40

最大で $\pm 8 \mu\text{m}$ のずれが生じている。ステージの再現性精度より少し大きめ

以上のトライアルの結果から、異なる装置間での位置合わせを、精度よく実現するには、以下の点に留意する必要があることが判った。(カッコ内は今回の設定例)

- 1.読取りの精度が上がるようマーカの大きさを識別できる範囲まで小さくする。(幅 $30\mu\text{m}$)
- 2.個人差が出にくい読取り位置を厳密に規定する。(十字マーカの左下角)
- 3.上記マーカの読み取り位置が損傷した場合を想定し、予備の読み取り位置を設定する。
- 4.試料の貼り付けは真空雰囲気下となっても変形しにくい構成とする。(貼り付け無し)
- 5.計測点は各装置の中で最も識別しづらい装置に合わせた大きさのものを選定する(蛍光粒子 $\phi 1\mu\text{m}$)
- 6.試料の傾きの影響が出ないようにする。(今回は高さ情報(Z方向)は未計測)

・位置合わせ精度向上の検証結果 (ラウンドロビン評価)

前項の課題抽出の結果を受けて、位置合わせ精度向上の検証評価を実施した。検証はFTIR(島津)、ラマン分光(堀場)、SEM(日本電子、日立)の各装置を用いて、前回と同様に同一の蛍光粒子を計測することで各装置間での位置合わせ精度の向上を検証した。各装置間の試料移動には研究課題2-1で試作した雰囲気遮断キャリアケースを使用し、試料ホルダは、SEM観察用治具に設置可能なアルミニウム合金製の共通試料ホルダを使用した。また輸送中の振動や真空度の変化による試料のずれや異常がなかったか試料環境をモニタしながら確認することとした。

前項で課題として抽出された識別のしづらさを考慮して、展開する蛍光粒子の大きさは $\phi 6 \mu\text{m}$ と前回より大きくし、試料の傾きに関しては、XY平面の位置情報だけでなく、Z方向の高さ方向の位置情報も記録することとした。またマーカ読取りの基準位置(十字マーカ左下角)が損傷した場合に備えて、十字マーカ右下角の位置も予備として読み取った。以下に各装置での評価結果を示す。表2. 2. C-2-4にはFTIR(島津)とラマン(堀場)の位置情報の比較結果を示す。ずれ量は最大で $\pm 2.4 \mu\text{m}$ であり、前回のトライアル(前項)に比較して改善し、目論見通りの $3 \mu\text{m}$ 以下とすることが可能となり、蛍光粒子を大きくして識別しやすくなった効果があったと考える。また別の課題として抽出された高さ方向(Z方向)の変化(=傾き)については原点(O点)高さをゼロとしたときに、各マーカ(X,Y,Q点)および蛍光粒子の高さすなわちZ座標読取り値は $-15.7 \mu\text{m}$ から $99.8 \mu\text{m}$ の範囲で変化していたが、蛍光粒子1および2の高さにはあまり差がなかったことから、XY平面の位置合わせの精度に大きな影響を与えているとは考えにくい。

表2. 2. C-2-5には各装置間での蛍光粒子の測定位置座標のずれ量を示す。各装置間での位置合わせ精度は顕微鏡系のFTIRとラマン分光で示した精度と同等の位置合わせ精度の $\pm 3 \mu\text{m}$ 以下であり、顕微鏡系と電子線系の観察手法で同位置を観察するケースにおいては、本共通試料ホルダの適用により、観察者が容易に同じ位置を計測することが可能と判断できる。

補足として、今回の計測において輸送中の環境モニタリングにより、輸送中にこれらの計測に影響を与えるような振動や雰囲気、環境の異常は無かったものとする。環境モニタリング結果詳細については総版報告の項を参照のこと。

表2. 2. C-2-4 共通試料ホルダラウンドロビン評価結果 (FTIR/ラマン)

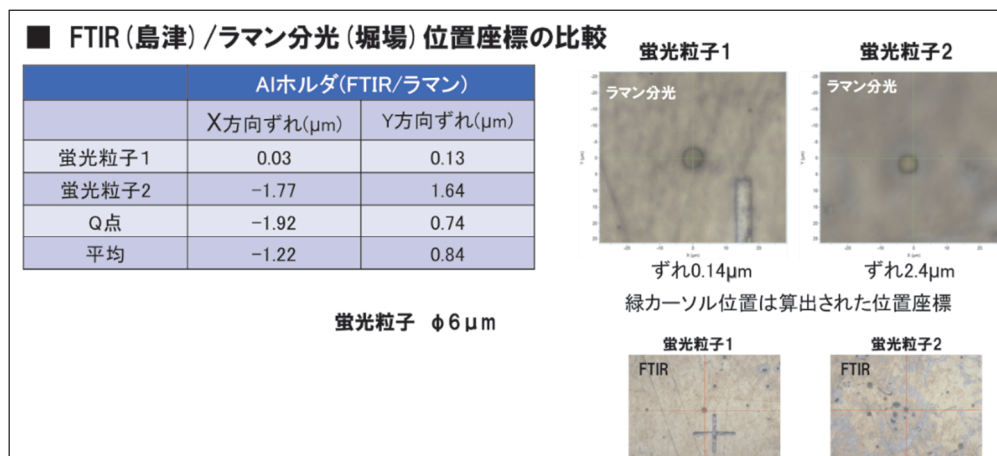


表2. 2. C-2-5 共通試料ホルダラウンドロビン評価結果 (各装置間)

■ 各装置間の位置座標の比較
蛍光粒子 φ6 μm

	AIホルダ(蛍光粒子1)	
	X方向ずれ(μm)	Y方向ずれ(μm)
FTIR(島津)	0.0	0.0
ラマン(堀場)	0.03	0.13
SEM(日本電子)	0.37	-0.17
SEM(日立)	-0.68	-0.48

【まとめ】

同等性を保証するための、同一試料の同一部位を測定可能とする各種計測分析装置に共通的な試料ホルダ(研究課題2-1で作製)を用いて、各社の所有する分析装置(FTIR、ラマン分光、電子顕微鏡SEM)を用いて、位置合わせ精度向上の検証のためのラウンドロビン評価を行った。結果、各装置間での位置合わせ精度はおよそ±3.0μm以内の精度に収まり、顕微鏡系と電子線系の観察手法で同位置を観察するケースにおいては、本共通試料ホルダの適用により、観察者が容易に同じ位置を計測することが可能となった。

2. 2. D 九州工業大学

2. 2. D-1 GPS型複合計測分析に適応する試料ホルダ作製技術の開発(研究課題2-1)

【目標】

①試料ホルダ共通化技術の開発

日本電子㈱と協力し、水系試料の凍結試料を用いる事で大気等による試料劣化しない試料観察が可能な両社製のクライオ電子顕微鏡用の共通試料ホルダ(50-100Kの温度可変型)を試作し、汎用化への提案を行う

・共通試料クライオホルダの試作

光学顕微鏡を用いてグリッド内のマーカ等を撮影後、グリッドと共通ホルダ空間の対応をとり、座標変換が可能なものであった。今回、全てのステップを統合して、クライオ環境下(液体窒素温度下)での観察までは至っていない。しかし、今回の共通ホルダを用いて、同一位置をクライオ光学顕微鏡とクライオ電子顕微鏡の間で観察できる可能性を示すことはできる。それは次のステップとなる。クライオ電子顕微鏡法に対応するには、この共通ホルダを液体窒素等で冷却し、急速凍結したグリッド試料をこの共通ホルダの中央部に設定した後、クライオ光学顕微鏡で撮影することができる手法として提案できる。

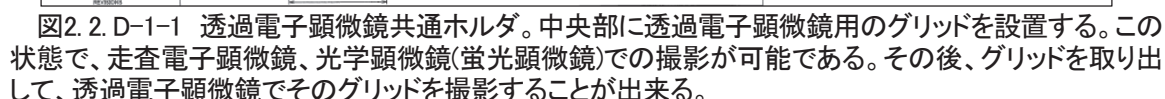


図2. 2. D-1-2は、この共通ホルダを実際に、実体顕微鏡を用いて観察したものである。我々が作成依頼した共通ホルダでは、Oの位置の十字がかけられているのが一部確認できた。ここでは、Oの位置のみを示しているが、X, Y, Qともに観察できた。マーカ十字の周辺の円形の3つの穴の観察は困難であった。

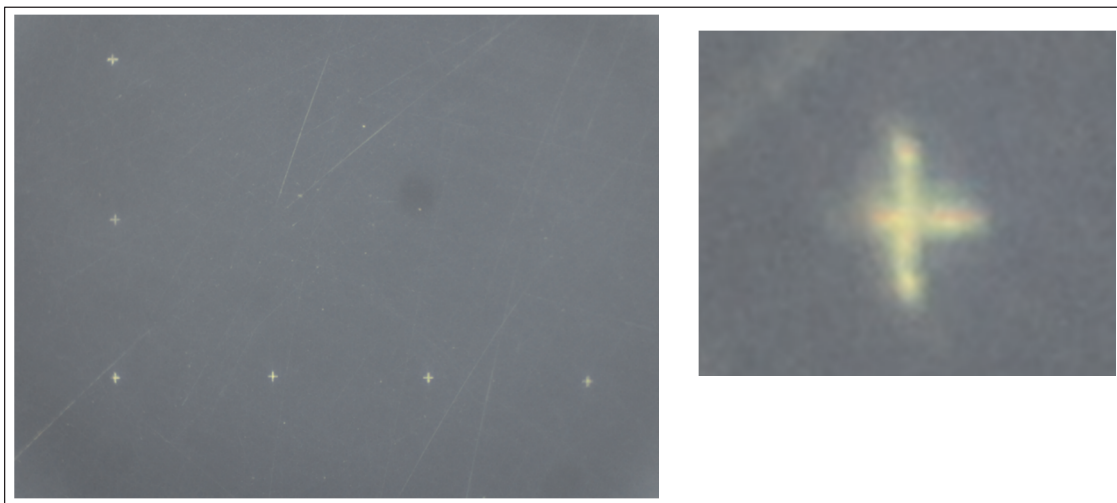


図2. 2. D-1-2 実体顕微鏡によるマーカの観察。ライカ 10x/23 レンズを用いて撮影したもの。

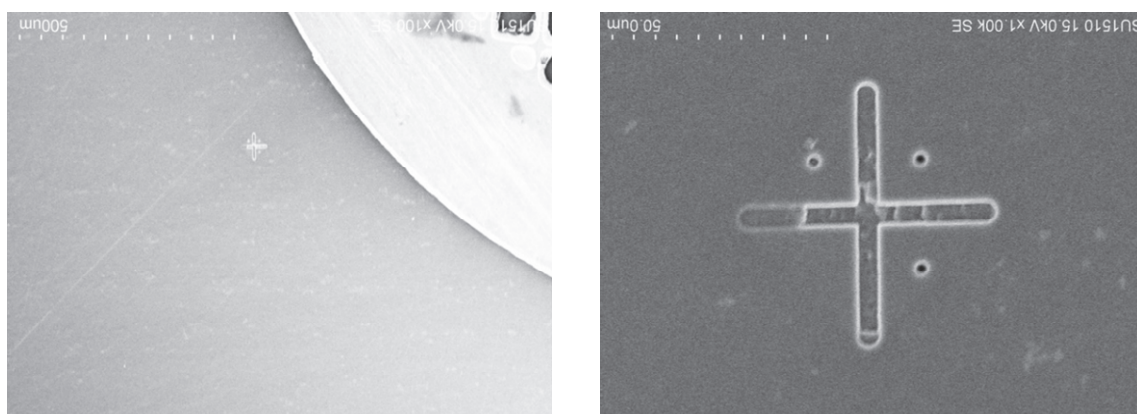


図2. 2. D-1-3 Oの位置のマーカの走査電子顕微鏡画像。今回の共通ホルダではOの位置の十字に欠けがあることが光学顕微鏡と対応して読みとることができた。左図にみられるグリッドは、Oの位置を明確にするために共通ホルダ上に置いたもの。

図2. 2. D-1-3は、同様のホルダを走査電子顕微鏡で撮影したものである。図2. 2. D-1-2と同様のO位置のマーカが実体顕微鏡、走査電子顕微鏡のいずれでも観察できることがわかった。さらに、図2. 2. D-1-4は、中央に設置した孔に透過電子顕微鏡のグリッドを装着したものを示している。現状3.1 mm Φ の凹み(2.8 mm Φ の貫通孔)にグリッドをいれるようになっており、グリッド(3 mm Φ)に少し自由度(最大で0.1 mm Φ)が存在する。今回だと右側に隙間がみえる。

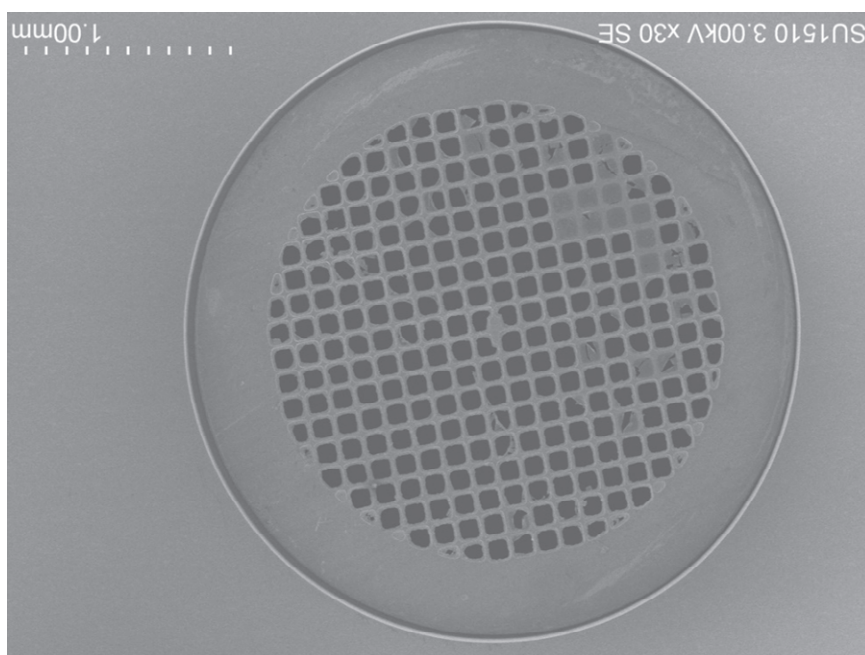
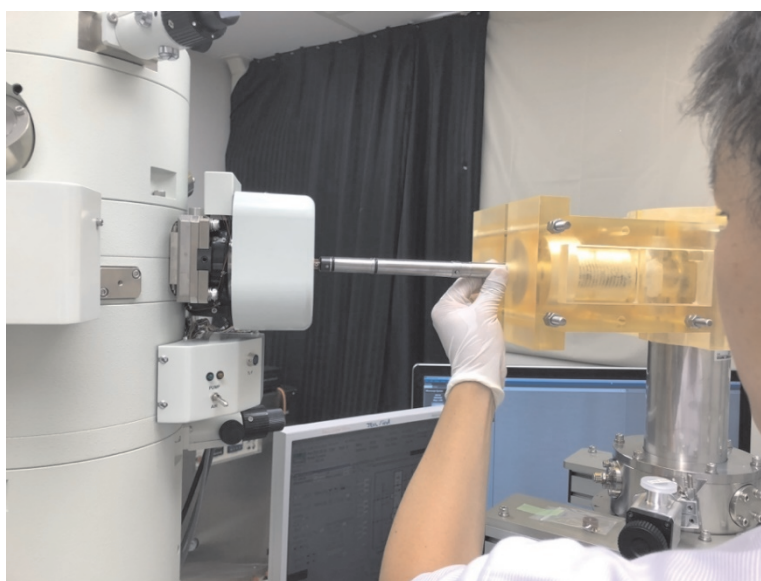


図2. 2. D-1-4 中央孔におかれたTEM用グリッドの走査電子顕微鏡像。グリッドの位置は十分に観察可能である。加速電圧3kV 倍率x30の2次電子による画像である。向きを実体顕微鏡と合わせるために、SEMの画像を180度回転させている。

これにより、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡の間で、同一試料位置を観察するためのプラットフォームができたことになる。ただし、透過電子顕微鏡では、この共通ホルダからグリッドを取り出す必要があるため、2-2の測定位置精密合わせのための蛍光ナノ粒子を使った相対位置の対応をとる必要がある。これは、例え、透過型電子顕微鏡用の先端ホルダを使った場合でも同様である。

次に、今回の事業の中で、プロトタイプを開発したクライオホルダについて、検証を行った。図2. 2. D-1-5は、開発したクライオホルダを電子顕微鏡に挿入する作業とクライオホルダの先端(試料グリッドを保持する部分)を示している。



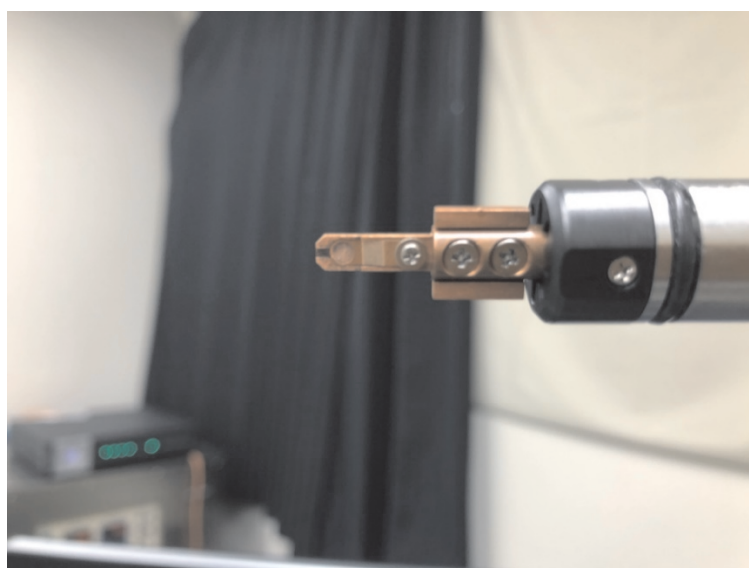


図2. 2. D-1-5 上段の図は電子顕微鏡へホルダを挿入している際の様子を示したものの。下段の図はホルダの先端を示している。グリッド位置の調整を行うことができる。



図2. 2. D-1-6 電子顕微鏡内に挿入されたホルダの達成温度。上段の図は、挿入直後の温度でA、Bは先端部の温度、1は目標温度を示している。下段の図は、冷却後の温度で設定温度まで達していることが分かる。

図2. 2. D-1-6は、ホルダ温度が電子顕微鏡内部に挿入した際の、到達温度を計測したものである。その結果、当該事業の中で想定していた最低温度50 Kを安定的に実現することに成功した。また、内部のヒータを用いて、100 K, 150 K, 200 Kも温度制御が可能であることを示した。各々安定すれば、 <1 Kの範囲で、温度制御が可能であった。現在の制御ソフトウェアでは、若干温度振動が観られたが、それに伴うドリフトは現時点では観察できていない。

ただし、先端を冷媒等で冷却することなく、クライオポンプのみで当該ホルダを冷却した場合には、到達温度に達するのに、1時間以上の時間が必要である。これは、通常の液体窒素冷却ホルダの場合でも同程度必要となることと対応している。後者の場合には、専用のワークステーションを用意して、先端からも液体窒素で冷やすことで、15分程度で達することがわかっている。今回開発したホルダについても同様の措置ができるワークステーションを開発することで、実用的な時間で温度を冷却することが出来るだろう。

図2. 2. D-1-7は、実際に50 Kの温度で撮影されたときの画像である。下の図をみると、クライオポンプが停止している場合に構造を保って撮影できていることがわかる。上の図は、クライオポンプが動作している場合である。6 msec/frameという速度でもドリフトによるボケが生じていることがみてとれる。このボケ量は約10pixel程度であることから、400 nm程度のボケを示していることから、 $400\text{ nm}/0.006\text{ sec}=64\text{ }\mu\text{m/sec}$ に対応している。これが最大に近い。単振動ではないが、振動しているので、安定しているフレームではピクセル程度に留まっている。一方で、クライオポンプ停止時には、ほとんどの場合に1 nm/sec以内で停止している。

振動巾は、クライオポンプの動作時で、最大で当該視野(15.4 μm)の1/20程度であり、10 μm 程度の中である。クライオポンプ停止時には、ほとんどの場合、400 nm以内におさまっている。ただし、時折、大きな振動が入ることがあり、今後の改善となる。想定している問題は、電子顕微鏡本体に対して、クライオホルダの重量があるために、外部からの振動や音波等により電子顕微鏡が振動する場合に、クライオホルダが置いていかれることが理由であろう。現状は大気圧のみで、電子顕微鏡と接続されているため、今後、ホルダとして電子顕微鏡を能動的に結合させれば、より安定されることが想定される。

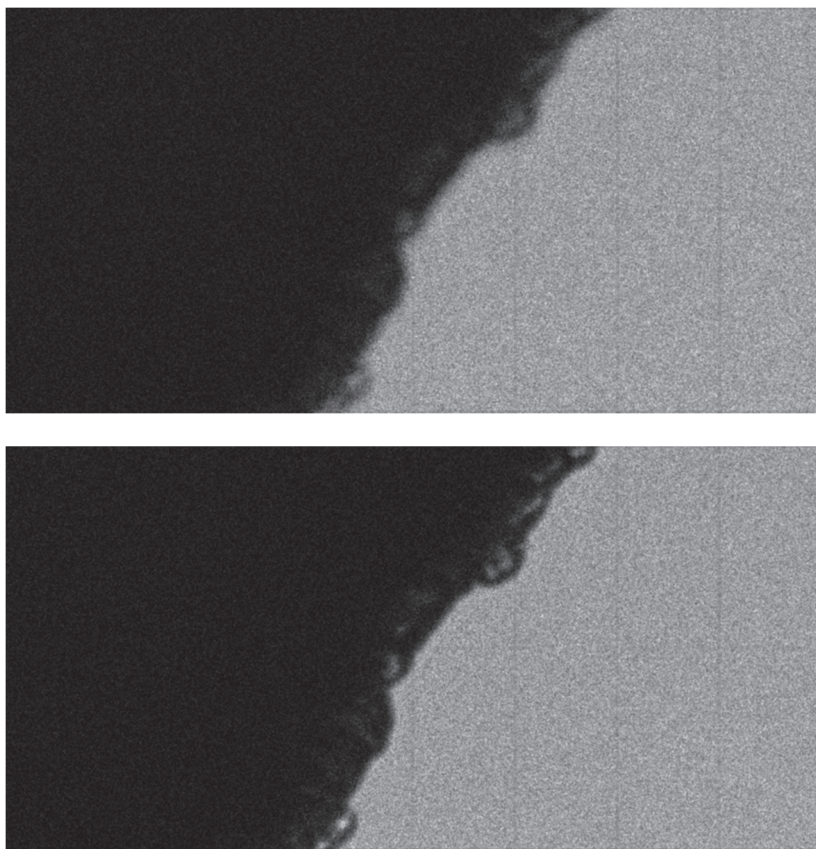


図2. 2. D-1-7 当該ホルダで撮影されたグリッドの透過電子顕微鏡像。50Kの温度での撮影状況で、倍

率25 K(40 nm/pixel)で、6 msec/frameの高速カメラで撮影された画像。全視野が $31\mu\text{m} \times 15.4\mu\text{m}$ で撮影されている。上段:クライオポンプが動作しているときの内、ボケが大きい事例の1枚の画像。下段:クライオポンプを停止したときの画像である。

クライオポンプを停止した場合に、 $\sim 1\text{K}/\text{分}$ 程度で温度変化があるもののそれによる温度ドリフトはほとんど観られない。したがって、高速カメラを用いれば、今回の試作品でも像の撮影が可能であり、また、クライオポンプを停止することにより、安定的に撮影できることがわかった。以上の点から、クライオホルダのための要素技術として、冷媒を用いず、自由な温度で観察できる共通ホルダのための技術要素が整ったと結論付けた。

【まとめ】

共通ホルダに、透過電子顕微鏡用の試料グリッドを装着して観察できることがわかり、走査電子顕微鏡と透過電子顕微鏡の間で、共通ホルダの絶対座標系を使った対応が可能であることとなった

水系試料の凍結試料を用いることで、大気等による試料劣化しない試料観察が可能な日本電子社製の電子顕微鏡クライオ電子顕微鏡用の共通試料ホルダ(50–100 Kの温度可変型)を開発した。結果として、クライオ電子顕微鏡用の共通試料ホルダは、50–室温の範囲での温度可変(1 K以内)が可能であることがわかった。ただし、室温から50 Kまでの温度下降には1時間以上必要であった。試料ステージのドリフト量は、クライオポンプ動作時:約 $0.1\text{--}100\mu\text{m}/\text{sec}$ 、クライオポンプ停止時:1 nm以下/sec)であることがわかった。クライオポンプ停止時には、振動は停止し、50 Kで停止した場合には、温度計測部位で、 $\sim 1\text{K}/\text{分}$ 程度での温度変化があるものの、数秒の撮影に際しては、ドリフトは特に観察されなかった。

2. 2. D-2 測定位置精密位置合わせ技術の開発(研究課題2-2)

【目標】

ナノ粒子用の試料分散基材を開発し、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡による評価で、観察や計測による試料ダメージを軽減した状態で分散されたナノ粒子試料のパターンが 3000 nm 以下の精度と同一視野の保証のためのフィンガープリントとして利用できることを示す。また、上述のマーカ配置の方法を取り入れて、同一試料であることを保証する手法を提案する

【成果】

同一視野を撮影するために、蛍光ナノビーズ($0.2, 0.5, 1, 3, 6\mu\text{m}$)をシリコン基盤、アルミニウム基盤、および、炭素基盤の上に展開する手法を提案した。蛍光ナノビーズは、電子顕微鏡(SEM, TEM)および光学顕微鏡(蛍光顕微鏡含む)で観察することができる。ナノ粒子がランダムに分散していることから、その分散パターンにより、同一試料であることを決定できることとして提案(図2. 2. D-2-1)した。本事業では全体のフローを統合したシステムではないが、フローの各ステップが実施できる事は示した。

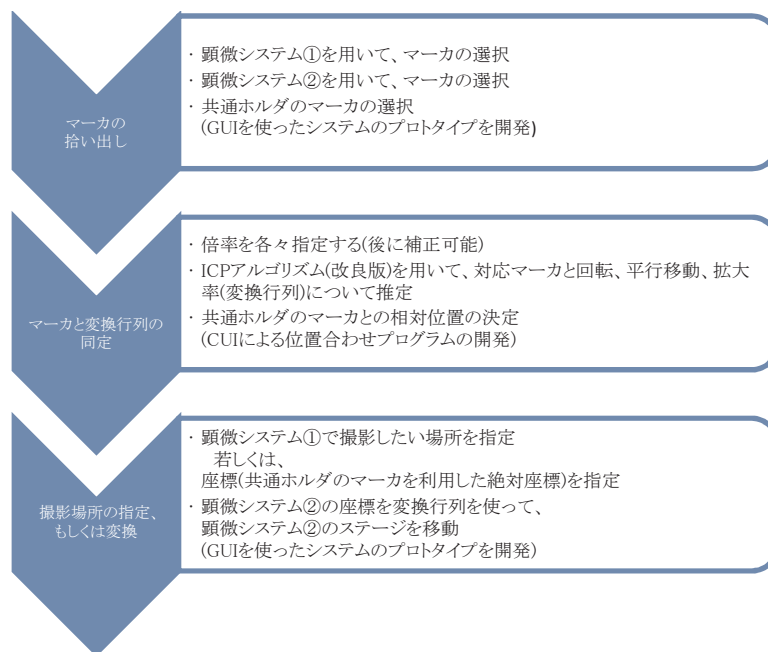


図2. 2. D-2-1 同一視野を撮影するための全フローを示したもの。マーカの拾い出し、マーカと変換行列の同定、そして、撮影場所の指定によるステージ移動の3つの流れを示している。その後、撮影／計測等を行う。今回の事業で、それぞれのステップ毎に開発が行われた。

第1に、同一視野上に出来る限り分散した蛍光ナノ粒子をマーカとして利用するために、分散度の高いナノ粒子の分散条件を探索した。その結果、アルミニウム基盤、シリコン基盤、カーボン基盤上のいずれとも、凝集物が少なく、基板上に展開出来る条件(メタノール添加した溶媒)を見いだした。図2. 2. D-2-2に示す。

この蛍光ナノ粒子の分散パターンはランダムであるので、各試料ステージで異なる。このステージ毎の違いは、試料の違いを示すものであり、逆に言えば、同一試料、同一視野であることを保証するフィンガープリントとしての役割を果たす。

特に、図2. 2. D-2-3、図2. 2. D-2-4で示したように、どのような粒子配置や粒子数であっても一定数以上の点数が存在すれば、例えば粒子の欠落があったとしても、位置合わせが可能であり、そのパターンから同一性を保証できるといえる。分散したナノ粒子を用いたフィンガープリンティングが可能であることを示したといえる。

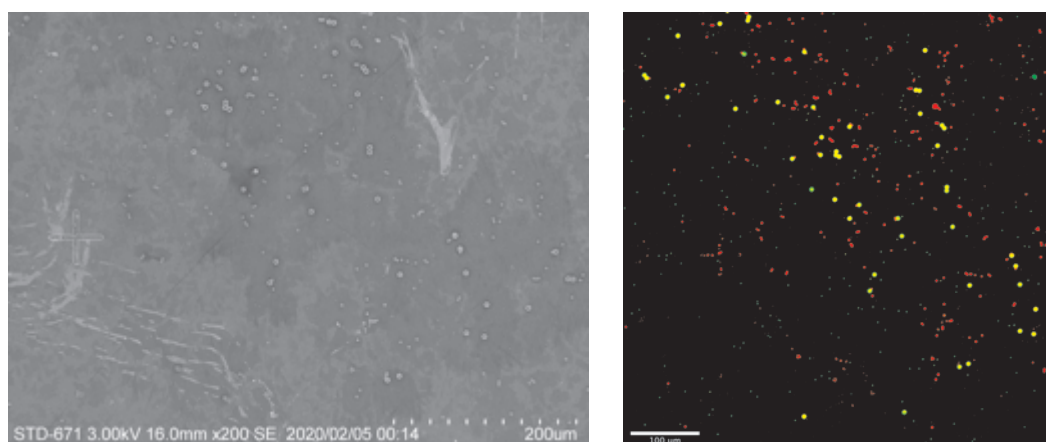


図2. 2. D-2-2 試料の同一視野のSEM画像(左)と蛍光顕微鏡像(NYO500/YG1000/NYO3000/YG6000)(右)。一番大きい6μmのビーズの配置が対応しているのが分かる。

図2. 2. D-2-2を比較すると、確かに2つの同一視野を撮影できていることがわかる。これらのビーズを用いて、位置を決定するためのプログラムセットを作成した。現時点では、蛍光顕微鏡像に関しては、蛍光ビーズの位置の自動抽出に成功している。電子顕微鏡に対しては、完全な自動抽出は困難であるが、次に示すGUIシステムを使い、手動で選択することでビーズ位置を捕獲することが出来た。それぞれの倍率と座標位置の入力することで、その入力点の位置や数が異なってもその対応点を探索し、その間で倍率補正、平行移動、回転移動のための変換行列を導出するプログラムを開発した(図2. 2. D-2-3)。ここで示されたように、ほぼピクセル以内に完全に合わせ込むことが可能であった。これらのプログラムは、OSDN上に公開した。

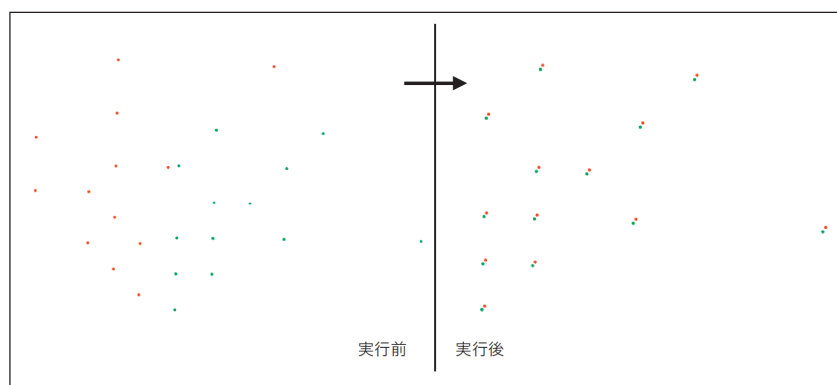


図2. 2. D-2-3 開発したプログラム。赤点と緑点の位置を自動的に対応点を検索し、平行移動、回転移動を行い、その変換行列を求めている。ICPアルゴリズムを改良して作成した。図がズレているのは、赤と緑を示すためにずらしているためである。

実際に、マーカーを使って精度を計測した例を図2. 2. D-2-4に示す。電子顕微鏡制御も伴うため、serialEMという汎用・無償で利用できるソフトウェアを使って、その精度を確かめた。

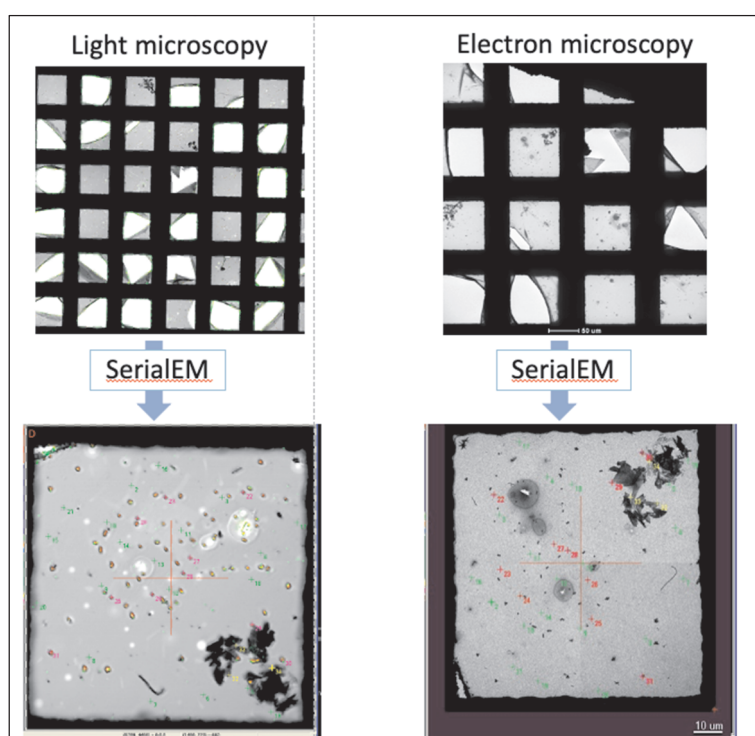


図2. 2. D-2-4 蛍光顕微鏡と電子顕微鏡の間の同一視野撮影用に利用した画像の例。この場合は、開発したソフトウェアではなくserialEMを用いた。これは、電子顕微鏡制御まで行うことが出来るためである。

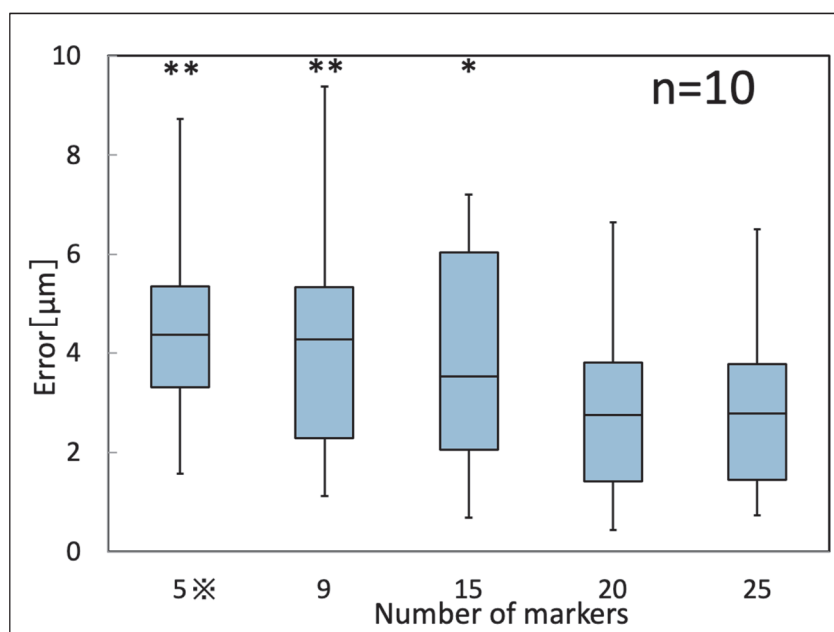


図2. 2. D-2-5 選択したマーカ数とそれから予測された位置の精度(100倍の蛍光顕微鏡像と30K倍の電子顕微鏡を利用)した。この精度は、ステージの機械制御も含めたものであり、電子顕微鏡で指定された画像位置に移動した際に、目標物がどの位ずれていたかを示している。

図2. 2. D-2-5)に示されたように、同一視野としては、ビーズを利用して試料ステージの機械的誤差も含めて、3 μm 以内での精度で決定出来ている。現在、電子顕微鏡ステージの制御のためのバージョンアップを予定しており、それにより制御プログラムの作成が可能となる。今後、ステージ移動の誤差が少ない移動をトライすることで、さらに、ステージ精度を含めた誤差の低減を図ることが出来るであろう。

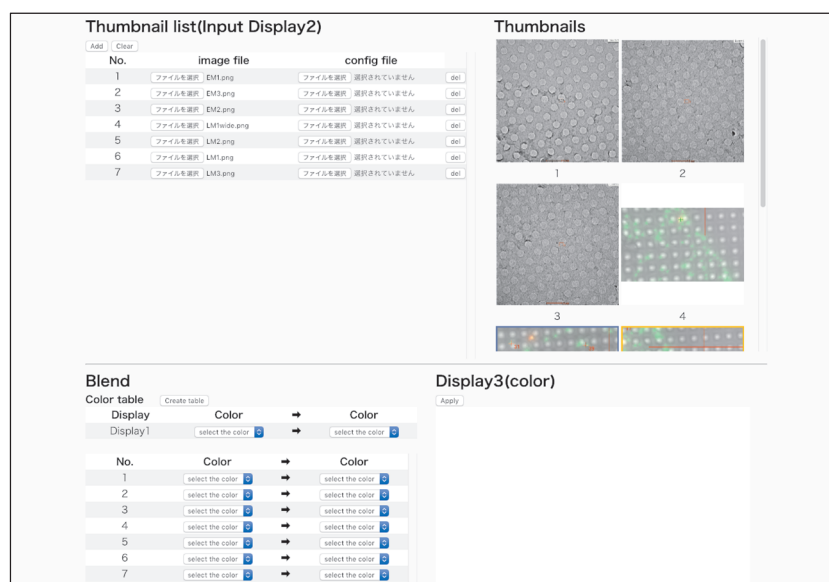


図2. 2. D-2-6 粒子像のピックアップと位置合わせ、画像の重ね合わせを行うためのシステム。左上図は、入力された画像群を示しており、それぞれの画像の情報をconfigファイルとして指定できる。左下図の画像選択を用いて、対応する画像を選択し、異なる色で表示することで、実際に同一試料、同一視野であることを目視で確認することが出来る。実際に表示したものが右図である。

最後にこれらの精密位置合わせを支援するシステム(図2. 2. D-2-6)を作成した。本システムでは、現在、それぞれ異なる計測システムで観察された画像を、変換行列を用いる事で、重ね合わせが可能である。この重ね合わせ図を使って、目視でも、2つの試料が同一視野で同一試料であることを確認できる。それぞれの対応マーカの一致度に関しては、図2. 2. D-2-3で示したソフトウェアを用いて、計算し、その類似度から同一性を保証できる。特に、2つの画像の間で、粒子像の欠落があっても、一致した粒子像同士のパターンから類似度を計算できる。今後、この類似度と利用したマーカ点数を利用した評価関数を作成する事が望ましいが、当初の目的であった、同一試料保証の手法を提案できたといえる。

【まとめ】

さらに、ナノ粒子を用いた試料分散基材を開発し、光学顕微鏡、電子顕微鏡(TEM,SEM)で観察を行った。その結果、ナノ粒子試料のパターンを用いて、目的とした3000 nm以下の精度を実現した。異なる顕微鏡法でのマーカのパターン(異なる数値でも対応可能)の相対位置を合わせる手法を開発した。その成果として、OSDN上に公開した。同一視野の保証のためのフィンガープリントとして利用できることを示した。また、上述のマーカ配置の方法を取り入れて、同一試料であることを保証する手法を提案した

2. 2. 3 試料前処理技術の開発:均質な試料調製法とその評価法の開発(研究課題2-3)

(1) 目標

サイバー空間に集約された計測分析装置の測定結果をもとに統合解析を実施するためには、各種計測法にて利用される評価対象試料そのものの同一性が極めて重要であり、そのための試料調製法開発が課題となっている。複数の機器において同一試料の特性を評価することを想定すると、各種顕微計測における同一視野の確保と保証(研究課題2-2)で実施)に加えて、①ナノ材料等の均質分散液調製、②分散液の均質展開が、対象とする試料の代表性を確保する観点から重要となる。このため次の個別課題を実施する。

① ナノ材料の液体中への均質分散法・評価法の確立

ナノ材料等の原材料を液中に分散する際、安定かつ均一な分散液を作製することは非常に困難である。ナノ材料間の相互作用の観点から凝集を防ぐために分散媒環境(pH等)の最適化は欠かすことができない。さらに顕微鏡用試料の調製においては分散液の均質性の確保だけでなく、分散液調製後の試料の安定性も重要である。

当課題ではこれらのナノ材料の液中分散に係る課題点を解決するため、ナノ材料分散に関与する様々な影響因子を抽出する。さらに調製されたナノ材料分散液を対象とした分散性・均質性の評価手法を検討する。

② 顕微鏡用試料の均質試料調製法とその評価法の開発

ナノスケールの空間分解能を有する顕微鏡法は、ナノ材料の構造を識別することによって、一次粒子のサイズと形状や二次粒子の形態など、多様な情報を引き出すことができる。顕微鏡法的能力を最大限に活かすためには顕微鏡法に最適な試料の調製が重要である。調製試料にナノ材料の著しい凝集があった場合、粒子境界の識別の妨げや、粒子サイズ測定への影響、積層下部粒子の見え落としなどの障害が発生する。

そこで電子顕微鏡用には、従来法の課題を整理し、試料品質を左右する要因を確定する。また原子間力プローブ顕微鏡用には、表面展開試料品質の簡易評価法を確立する。滴下法ナノ粒子展開における試料の品質を左右する要因について、粒子密度の高さを重視しながら確定する。

(2) 実施体制

産業技術総合研究所 計量標準総合センターで実施

(3) 成果

① ナノ材料の液体中への均質分散法・評価法の確立

1) ナノ材料分散に関する影響因子の抽出

1)-1 文献調査による影響因子の抽出結果

ナノ材料分散に関する影響因子の抽出を実施する上で、本来抽出すべき影響因子の取りこぼしを防ぎ、課題における調査の質を客観的に評価することを目的とし、まずはGoogle scholar を検索エンジンとして、検索対象年度2014-2018年の5年間における関係論文の調査を実施した。すなわち、因子の抽出において見落としている評価パラメータがないかについて学術文献を元に検討することをまずの目的とし、文献として査読論文を対象として 約100報を選択し、これらの文献から分散に寄与するとされているパラメータの抽出を行った。本調査において最もヒット数が多い国は中国(16件)、マレーシア(9件)であり、次いでフランス・イギリス・韓国の6件である。図1に本調査に使用した論文の年度数を相対比率で表記している。また、調査論文の各年度相対比は2014年(7%)、2015年(7%)、2016年(14%)、2017年(35%)、2018年(27%)である。これらの論文から、抽出されたナノ材料分散に関する影響因子を整理した結果を図2. 2. 3-1に示す。

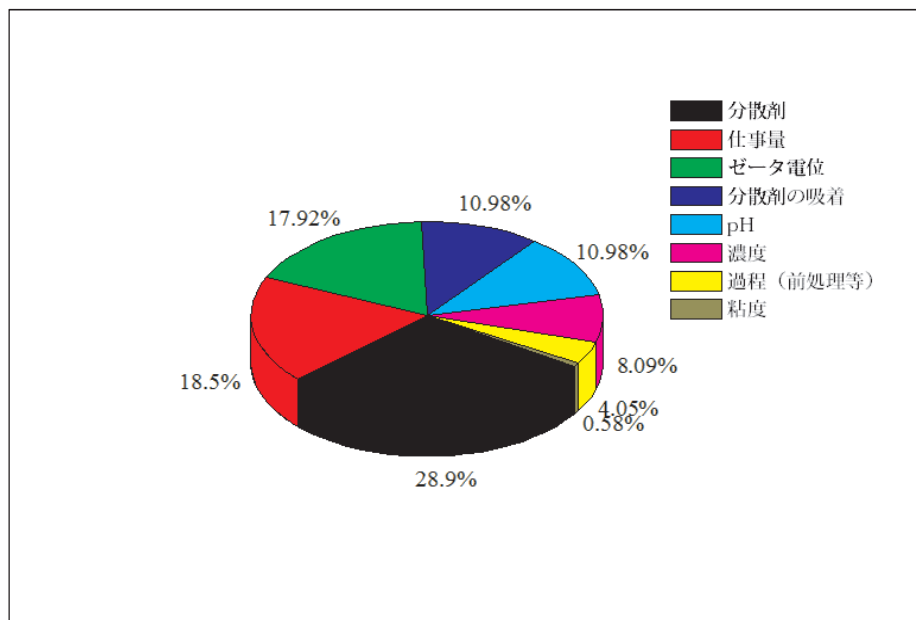


図2. 2. 3-1 調査した論文において議論されていた分散に係る必須検討要素の分布

調査の結果、論文として議論することができるように、ある程度定量的に数値化できる要素が議論項目とされており、実際の分散を行う際の経験的な要素などキーポイントの見落としがかなりの数含まれていることがわかった。学術論文のため、このような切り分けが困難であることが容易に推察することができることから、これらの抽出要素に実施やの経験的な重要要素を加え、影響因子を整理することとした。

1)-2 フィッシュボーンダイアグラムによる影響因子の相関整理

図2. 2. 3-2に超音波分散装置を使用してナノ材料を分散する際に重要とされる要素群をフィッシュボーンダイアグラム(FBD)として整理した結果を示す。大要素としては実験者・環境・分散前処理・分散対象の構成・超音波分散装置・分散性/均質性評価とし、その中の小要素をそれぞれ前述の文献調査ならびに実施者の経験的な要素から抽出した結果をダイアグラム内にまとめた。図では特に文献調査に基づく要素を赤字とし、実施者の経験に基づく要素を黒字にて記載している。特に超音波分散装置については装置による依存性が非常に大きいと経験的に推察されることから、本ダイアグラムでは敢えて細

かく要素分類をし、照射方式・周波数・照射位置・仕事量の4要素を構成要素としてまとめて居る。また、分散試料が電頭評価を実施する上で妥当な試料であるかを判定するための要素として分散性・均質性評価の項目を立てている。この項目立てにはナノ材料関連企業が利用している評価法を調査し、国際共通的に評価すべき物理化学パラメータを整理し、調製されたナノ材料分散液を対象とした分散性・均質性の評価手法に関する評価パラメータを抽出し、濃度分布・粒子径分布・安定性の3項目として分類した。

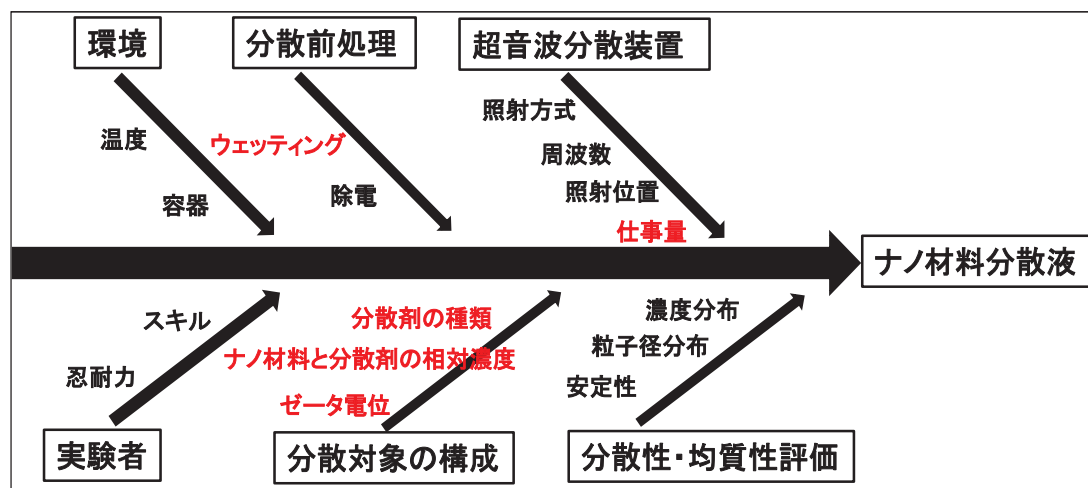


図2. 2. 3-2 ナノ材料分散液調製に係るFBD

2) カーボンブラックを例とした各種影響因子の相関評価

図2. 2. 3-2において作成されたFBDについて、カーボンブラックを例として、その各要素の相関性評価を一例として実施した。本例は他のナノ材料や物質と同様の考え方として取り扱うことが可能であるため、今後の図2. 2. 3-2において作成されたFBDの利用に一助を与えるものである。本評価における検討項目として、特にウェットティング・分散剤の種類・ナノ材料と分散剤の相対濃度・ゼータ電位・照射方式・周波数・照射位置・仕事量・濃度分布・粒子径分布・安定性をパラメータとし、その強度について検討を行った。

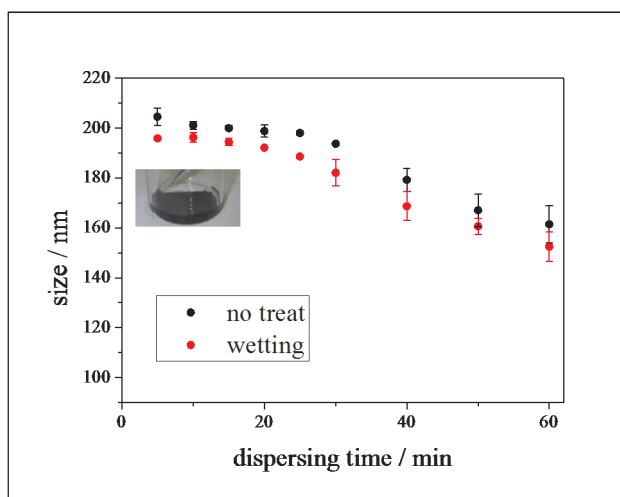


図2. 2. 3-3ウェットティングあり・なしでのカーボンブラック分散性評価結果例
(ウェットティングはJIS6217-6の記載方法に準拠する)

図2. 2. 3-3はウェットイング操作あり・なしでのその分散に係る影響評価例を示している。図中に示されるようにJIS6217-6に記載されているウェットイング操作の実施の有無は、実はその分散操作においてはそれほどクリティカルな要素ではないことが確認される。すなわち、やや効果があるというレベルで、実際には分散操作に影響をほとんど及ぼしていない。また図2. 2. 3-4にはカーボンブラック分散試料における濃度分布の評価例を示した。分散初期では分散液の濃度が均質ではないため、濃度分布が生じて居るものの、ある程度分散することで、濃度分布がほぼなくなり、均質な試料が作製されていることを確認することができる実施例である。このように高さ方向の濃度分布評価は試料の完成度を評価するのに非常に意義のあるパラメータであることが確認できる。

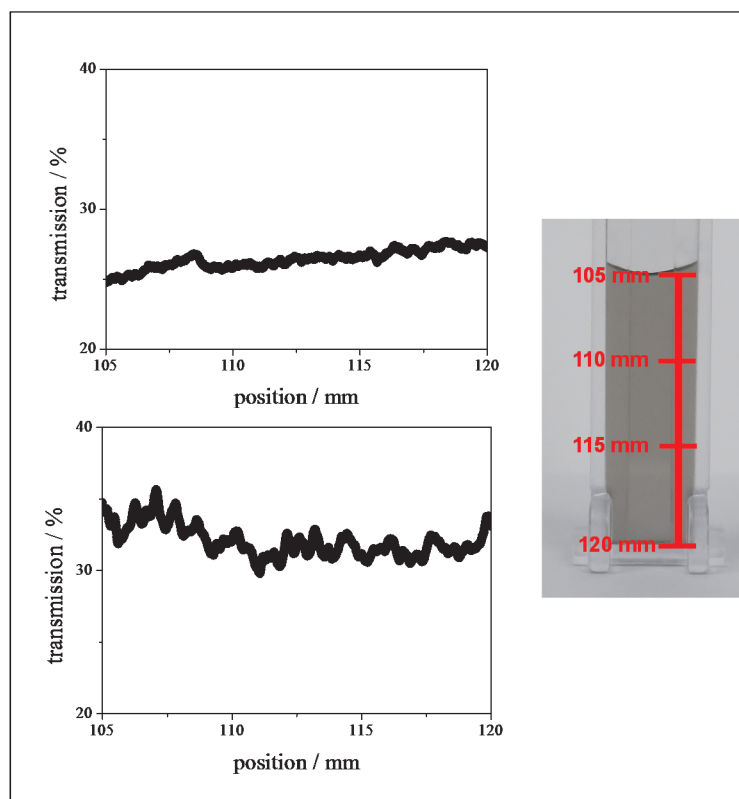


図2. 2. 3-4 カーボンブラック分散試料における濃度分布の評価例。
 左上図：分散がほぼ完了している試料、左下図：分散初期の試料、
 右図：左図におけるpositionの具体的な位置のイメージ

以上の結果を元に(他の評価結果は割愛する)、図2. 2. 3-2のFBDの強度の相関評価を完了した結果を図2. 2. 3-5に示した。図において確認されるようにカーボンブラックの分散については、特に超音波分散装置を構成する各要素の分散に対する影響が大きいことが容易に見て取れる。さらに分散対象の構成から、ナノ材料と分散剤の相対濃度も分散に関する重要要素であることが確認される。一方原末のウェットイングや除電操作などの前処理についてはその影響が低いことも確認できる。このように、ナノ材料の分散は、図2. 2. 3-2のFBDの強度の相関評価を抑えることで、注力すべき点を明確化することができ、ポイントとなる分散操作の強度を明快に使い分けることができることが示された。

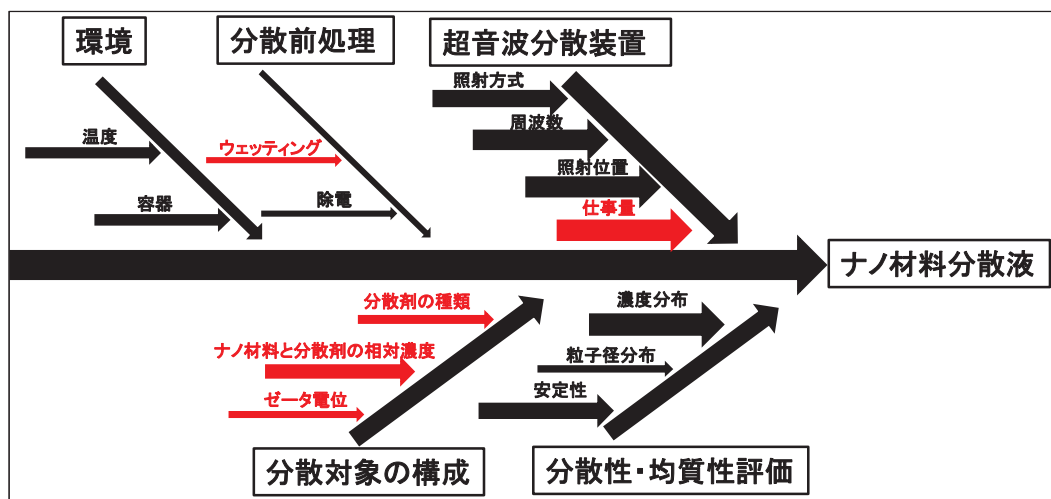


図2. 2. 3-5 カーボンブラック分散液調製に係るFBD(図中の線の太さは寄与率を示している)

② 顕微鏡用試料の均質試料調製法とその評価法の開発

1) 電子顕微鏡用試料の均質調製方法とその評価法の開発

微粒子分散液を基板上に滴下して乾燥し基板上に微粒子を展開する滴下乾燥法について、電子顕微鏡(EM)で観測するときの試料品質とは基板上の微粒子の面密度均一性である。そこで粒子展開の面密度均一性に影響を与える要因の抽出、および面密度均一性を迅速に評価する簡易評価法の開発を行った。

1)-1 電子顕微鏡用調整試料の粒子面密度均一性とコーヒーリング形成

滴下乾燥法では微粒子のコーヒーリング形成(リング状集積)現象が通常発生する。この現象は溶媒蒸発が液滴の天頂部と辺縁部とで異なることによるもので、溶媒の流れとともに粒子が液滴辺縁部に運ばれて積層し、その結果リング状に堆積する。

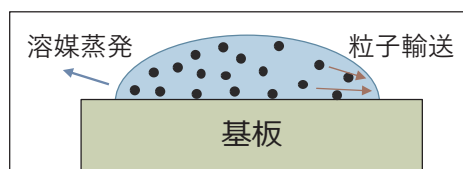


図2. 2. 3-6 微粒子分散液滴を滴下乾燥するときの微粒子の輸送現象

コーヒーリングの形成は顕微鏡による微粒子の個別識別を妨げ、顕微鏡観察試料の試料品質を劣化させる。その形成を試料調製時に抑制できる条件を探索した後に、はじめて滴下痕内部の粒子密度の均一性を探索する段階に進むことができる。

そこで粒子密度均一性の指標の評価方法として次の二段階とした。

- ・第一ステップ:液滴辺縁部に著しい粒子の集積(コーヒーリング)が生じないこと。

探索段階では、リングの有無判定に蛍光ナノ粒子と蛍光顕微鏡を使用できる。

- ・第二ステップ:液滴痕内に粒子が均一に展開され、二次粒子の境界が明瞭であること。

最終調整試料の粒子密度の均一性は電子顕微鏡で評価する。

基板滴下液滴を常温・大気圧で乾燥させる方法(自然乾燥法)を例に指標を検討した。

溶媒の蒸発時間は重要なパラメータの一つである。蒸発時間を短縮するため液滴の体積を減らした。マイクロシリンジ、マイクロピペットを用いて、数百 μL ～数十 μL の体積の液滴を滴下乾燥させた。図2. 2. 3-7は70 pLの微粒子(蛍光ポリスチレンラテックス球、直径50 nm)分散液滴をTEM支持膜上に滴下し、溶媒乾燥後蛍光顕微鏡で観測したものである。滴下痕にはコーヒーリングが検出され、指標の第一ステップを通過できなかった。これは、電圧引出型のインクジェット射出を用いて液滴体積を50 fLに減少

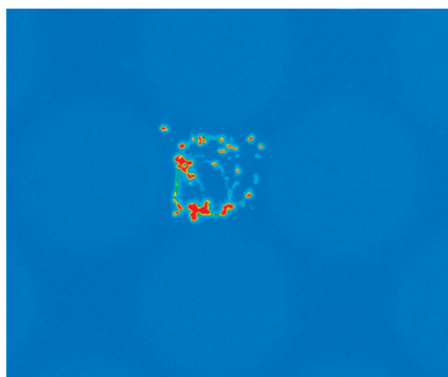


図2. 2. 3-7 微量分散液滴の滴下乾燥法によるリング形成。

させても改善されなかった。つまり液滴体積減少による乾燥時間短縮は有効ではなかった。

微粒子分散液の粒子個数濃度を減らしたときのリング部の粒子観察に与える影響を調べた。自然乾燥法ではリング形成が避けがたいものの、濃度を減らしていくと、リング部の粒子密度が次第に減少し、やがては電子顕微鏡で個別測定が可能となる。その濃度を臨界濃度とする。このとき仮に液滴中の粒子のすべてが液滴辺縁部に集積しかつ粒子が一行に隙間なく整列するものとし、これより高い濃度ではリング部の粒子に一部の重なりが生じて観測に不適な試料となるとする。臨界濃度は、液滴体積、粒子密度、液滴の広がりなどに依存する。パラメータを粒子の直径としたときの結果を示す。図の条件下の一つの例では直径100 nmの粒子が2513個リング状に整列する。このとき計測された粒子の数は、試料サイズがすべて同じであれば、統計のゆらぎの点では十分な量である。しかし試料サイズが各種あるようなサイズ分布を持つ場合は、この粒子数では不足する。したがって、個数濃度を抑制する本方式は、分布の広いサイズ分布を測定するときには不向きであり、多数の液滴痕を観察する必要がある。

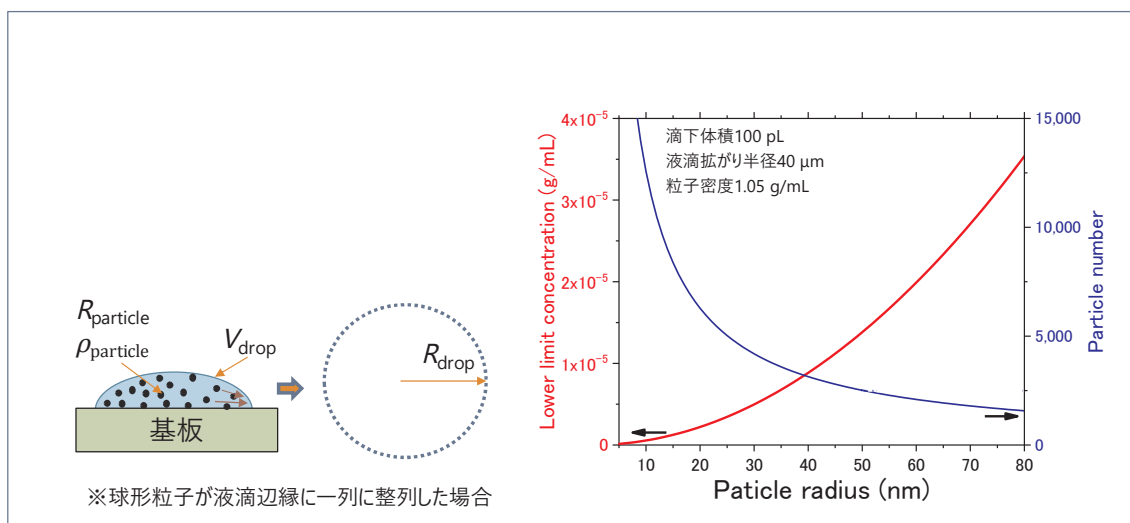


図2.2.3-8 粒子が液滴辺縁に集積する場合の臨界濃度と粒子数の粒子直径依存性

1)-2 乾燥痕のコーヒーリング有無の簡易評価法の開発

粒子の大きさは、ナノ材料の場合、半数以上の粒子は最小寸法が100 nm以下であるためSEM観測には数万倍の高倍率が必要である。その一方滴下液滴が基板上で広がった滴下痕の直径は数十 μm ～数 mmであるため、SEMでは千倍程度以下の広い視野が必要である。そのためSEMの一視野かぎりではコーヒーリング形成を判定することは難しく、滴下痕を多数のSEM視野に分割しそれらを合成して判定するため時間がかかる。

一方で第一ステップの指標は、コーヒーリングが形成されるような不適切な試料調製条件を見つけるためのものである。判定測定には、迅速性が求められ、必ずしも個々の粒径が測定できるような高分解能の性能は必要ない。

そこでコーヒーリングを迅速に判定でき、SEMに替わる手法を開発した。発光ナノ粒子を分散液に混合し蛍光顕微鏡で画像判定する手法である。

本手法により、滴下量、液滴の落下速度、基板表面処理を変えてもリング形成の判定ができた。下図に滴下量2 μL 、0.2 μL でコーヒーリングを検出した例を示す。

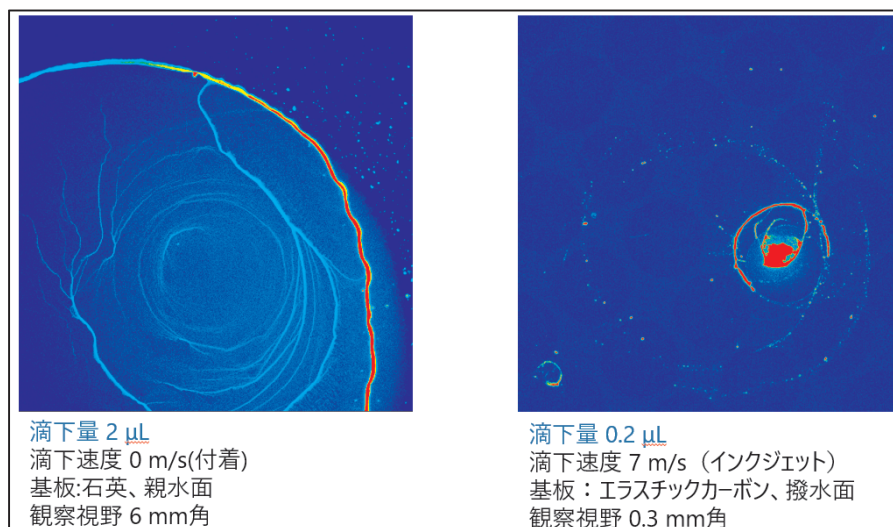


図2. 2. 3-9 ナノ粒子による形成コーヒーリングの可視化

コーヒーリングの形成は凍結乾燥法を用いて抑制できる。この方法では、溶媒の凝固点以下に冷却した基板を用い、分散液を滴下後凍結し溶媒を乾燥除去する。これによりステップ1のコーヒーリングフリー条件を満たした。さらに液滴の体積、基板の温度、溶媒の種類や濃度、基板の表面処理などを微調整し、第二ステップの液滴痕内の粒子分布均一性を制御する条件を探索する。

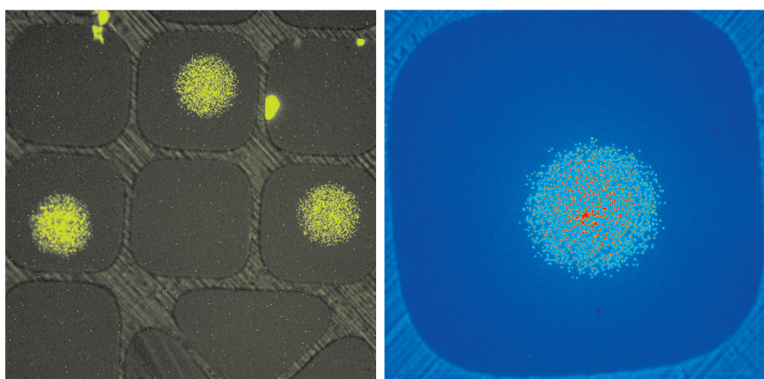


図2. 2. 3-10 凍結乾燥法による基板上への蛍光ナノ粒子の展開。
粒子の展開がそれぞれ、均一分布条件のとき(左)、
滴下中心に集積する条件(右)のとき。メッシュピッチ300 μm 。

1)-3 カーボンブラック試料の調製とTEM観察

実用工業材料であるカーボンブラックを用いて、均質試料調整法の検証を開始した。試料分散液は課題2. 2. 3-①で調製したものを用いた。試料調製条件は図2. 2. 3-10(右)を用いた。TEM 120 kV観察を行い、8 $\times$ 8画面に視野分割撮影を行った。画面全域でカーボンブラック粒子の著しい凝集は見られなかった。いくつかの粒子凝集体は一次粒子が凝集した二次粒子と見られた。本調製条件では、液滴痕内の二次粒子の構成を観測でき、また十分多くの粒子を測定できてサイズ分布測定も容易である。

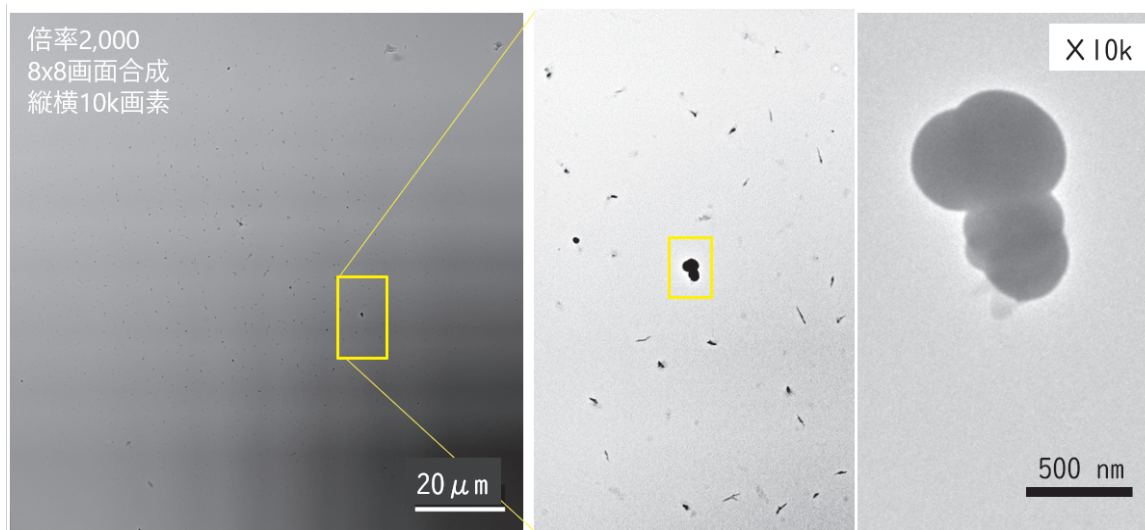


図2. 2. 3-11 カーボンブラック分散液試料の凍結乾燥調整試料のTEM撮影像(120 kV)

1)-4 試料品質に影響する因子のFBD

ナノ粒子分散液を基板上に展開するときの試料品質に影響する因子を4要因にまとめたFBDを図2. 2. 3-12に示した。分散液の滴下の因子では、基板温度と表面状態の影響が大きい。分散液の乾燥の因子では、凍結乾燥法の選択が重要である。調製分散液の因子は課題2. 2. 3-①による。試料展開の品質評価法の因子における検出感度は迅速性に関わり、実務的にも重要である。

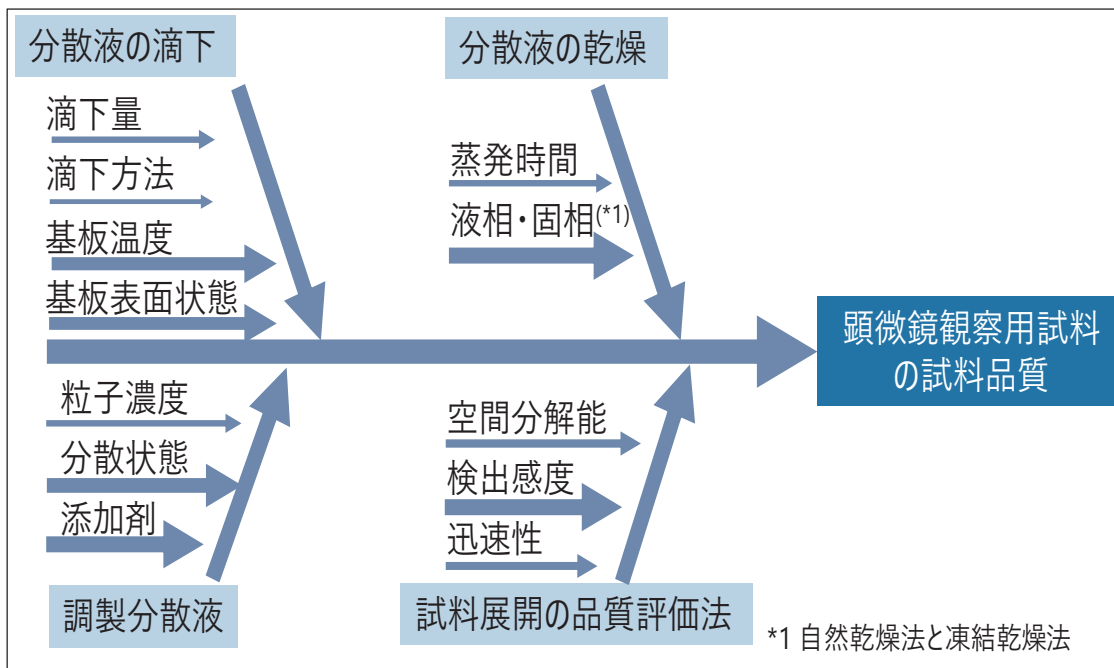


図2. 2. 3-12 ナノ粒子分散液を基板上に展開するときの試料品質とその4要因

SEM/TEMは、粒子のサイズ、形状、二次粒子中の一次粒子の数、など多数の情報を得ることのできる有用な方法である。アンサンブル計測手法と相補的な役割を持つメリットもある。それらのメリットを引き出すためには、微粒子を均一展開して全数計測することが重要である。そのためには凍結乾燥法による試料調製方法が有効であることを示した。

2) 原子間力顕微鏡用試料の均質調製方法とその評価法の開発

2)-1 原子間力顕微鏡用基板展開試料に求められる要件

原子間力顕微鏡(AFM)に限らず、顕微鏡による観察で試料の全体像を解明するには、観察が容易で均一性の高い基板展開試料を作成することが必須である。AFMでの最良のナノ粒子基板展開法を開発すべく、まずは「ナノ粒子をAFM計測用に基板展開する際の試料品質のFBD(fish-born diagram)」を作成した(図2. 2. 3-13)。以下ではまず、分散液の散布方法を検討する。

原子間力顕微鏡(AFM)と電子顕微鏡によるナノ粒子計測を比較すると、前者には高さ情報が手に入る利点がある一方で、撮像に時間がかかるという欠点がある。高解像度の撮像に1枚あたり数10分の時間を要するAFM用の試料には、視野にたくさんのナノ粒子が入っていること、すなわち高密度であることが求められる。しかし、凝集や堆積があれば正しい測定ができないのは電子顕微鏡の場合と同じであり、高密度でありながら粒子を孤立させられる基板展開法が必要だ。また、透過電子顕微鏡(TEM)の場合(TEMグリッド上に展開)と異なり、シリコン基板上への展開が前提となる。

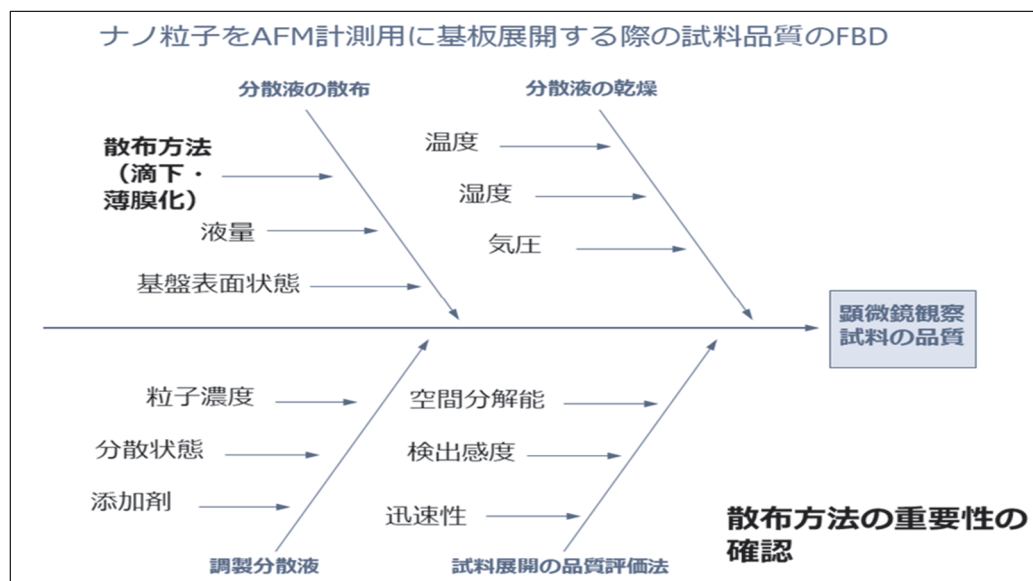


図2. 2. 3-13 ナノ粒子をAFM計測用に基板展開する際の試料品質のFBD

以上の特性を兼ね備えた基板展開法として、以前から開発を行ってきたサンドイッチ凍結乾燥法を本研究では採用した。凍結時に速やかに凝集するナノ粒子を、分散液中の孤立状態を保ったまま凍らせるため、2枚のシリコン基板に挟んで薄膜とした状態で上下から低熱源に接触させる。こうすることで、熱交換や熱伝導の時間が劇的に減少し、凝集する時間を与えずに凍結させることができる、低温を保ったまま基板を剥がして凍結膜を露出させ、真空中で水分を昇華させれば、基板上にはバラバラのナノ粒子が展開される。

サンドイッチ凍結乾燥法展開試料においても、基板上の位置によって粒子分散の品質(バラバラさと密度)が異なる。また、展開法の各種パラメータによって、品質がどう変わるかを評価することで、展開法を改善できる。したがって、試料展開の品質評価法(FBDの該当部分を参照)が重要となる。次節では、その検討を行う。

2)-2 白色光斜上照射暗視野顕微法

前節の繰り返しになるが、AFM計測には膨大な時間を要する。そのため、AFM用試料の評価にあたっては、AFM自体ではなく、より速い測定法を用いることが実用的な試料展開法開発のためには必須である。本研究では、走査電子顕微鏡(SEM)と光学顕微鏡を援用した。SEMは、AFM計測前の最終チェックに用いるためのもので、最初のスクリーニングには光学顕微鏡による白色光斜上照射顕微法を用いる。以下でその原理を述べる。

ナノ粒子展開基板の斜め上から白色光を入射し、真上から散乱光を観察する。粒子が載っていない部分は入射光を全部反射するから暗く見える。巨大凝集体は光を乱反射するから白く見える。粒子分布に規則性があれば干渉が見えるだろう。

それでは、ナノ粒子や少数凝集体がランダムに分散している場合にはどうなるか。その場合には、像の明るさは個々の粒子や凝集体からの寄与の和になる。粒子からの散乱は、小さなナノ粒子ならRayleigh散乱、大きめのナノ粒子や小規模凝集体ならRayleigh散乱に近いMie散乱で近似できる。

「ナノ粒子」の領域を若干超える程度の大きさまで(シリカ球の場合だと粒径400 nm程度まで)の粒子や凝集体には、散乱角によらず短波長ほど強く散乱する性質が残る。これを「Rayleigh様散乱」と呼ぼう。

Rayleigh様散乱する粒子がランダムに孤立展開された基板に白色光を斜上照射して上から見ると、領域全体が青く面発光しているように見える。しかし、かなり大きな凝集体(400 nm径シリカ相当)まで同じことが起こるので、「青く面発光する領域」をさらに選別する必要がある。

Rayleigh様散乱する「粒子」でも、シリカ球相当粒径が100 nmを超えると、Rayleigh散乱ではかなりの強度があった側方散乱が急激に減少し、無視できるようになる。そのため、真上から光を当てる通常の反射像では光量の減少はない。一方、それ以下の粒径の「ナノ粒子領域」では、側方散乱が無視できず、落射反射像で見かけ上の吸収が生じて暗く見える。分散媒残渣等による本物の吸収があることも考えると、「白色光斜上照射暗視野顕微鏡法で青く均一に面発光し、反射像では均一な吸収が見える領域が、ナノ粒子が高密度に孤立分散している箇所となる」という結論となる。

2)-3 良好領域探索の実際

試料の基板展開にはサンドイッチ凍結乾燥法を用いる方針であることはすでに述べたが、まずは比較のため、滴下法展開試料を白色斜上照射暗視野観察してみる。

シリカ2峰分散液(100 nm径0.002 g/L, 50 nm径0.001 g/L)1 μ Lをシリコン基板に滴下し自然乾燥させた試料の白色斜上照射暗視野像は、**図2. 2. 3-14**の左図のようになる(多数の顕微鏡像をつなぎ合わせて大面積表示を行っていることに注意)。これでは巨大凝集体が白く光っているところが邪魔をするなどしてよく分からないので、各ピクセルの青からのずれを強調し、強度を対数表示する処理(詳細は付属の手順書を参照されたい)をおこなった「青色平坦領域強調画像」が同右図になる。

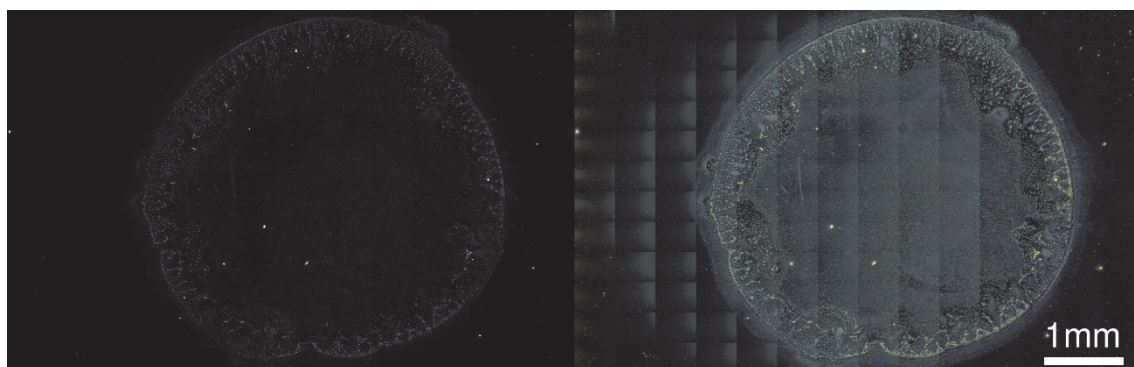


図2. 2. 3-14 シリカ2峰分散液 (100 nm: 0.002 g/L, 50 nm: 0.001 g/L) 1 μ L滴下展開試料の
(左)白色 光斜上照射暗視野像 (右)その青色平坦領域強調画像

強調画像の方を見ると、暗く青く光って見える良好分散領域はあまり多くない。その内部を反射像で見えてみると、「見かけの吸収」がある領域はさらに少ない(そのわずかな領域をAFMで観察してみると確かにナノ粒子がバラバラに分散している)。

一方、サンドイッチ凍結乾燥法展開試料(100 nm径25 g/L, 50 nm径12.5 g/Lのシリカ2峰分散液100 nLを展開)の場合が**図2. 2. 3-15**になる。

青色平坦領域強調画像の上と左の端で黄色く光って見えるのは、反対側の基板端からはみ出して積層乾燥した領域で、その内側に青く光る領域が見える。その中の青白い部分には青以外の散乱が大きな大凝集体が多いことになるので、暗く青く光る領域が良好分散領域の候補となる。滴下法のときと比べると、候補領域がかなり広いことが分かる。

候補領域の反射光学顕微鏡像は、たとえば**図2. 2. 3-16**の左のようになる。AFMの付属顕微鏡なので、視野の右側が影になって暗いことに注意する。右隣の疑似カラー表示と比較すると分かりやすいが、反射像には縦にひび割れた暗い領域(疑似カラー表示で黄色くなった、中央やや左寄り部分)が存在する。この暗さが「見かけの吸収」を表し、領域に高密度のナノ粒子が孤立分散していることを示唆する(ここで

は吸収がある部分とない部分の区別がつきやすいように「ひび割れた部分」を例示したのであって、実際には広い面積均一に吸収のある領域もある)。その中心をAFM計測してみると、一番右の図に示した形状像が得られ、良好分散していることが分かる。

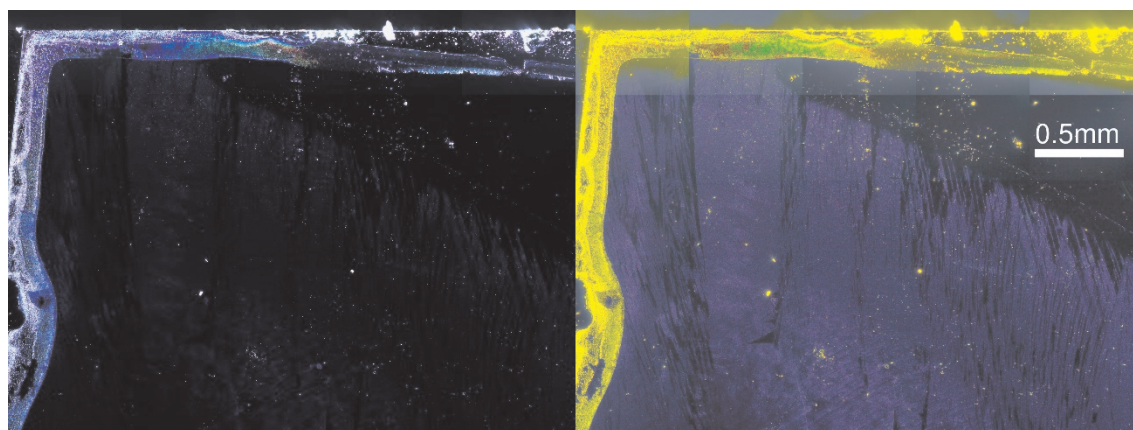


図2. 2. 3-15 シリカ2峰分散液(100 nm:25 g/L, 50 nm:12.5 g/L) 100 nLサンドイッチ凍結乾燥法展開試料の(左)白色光斜上照射暗視野像 (右)その青色平坦領域強調画像

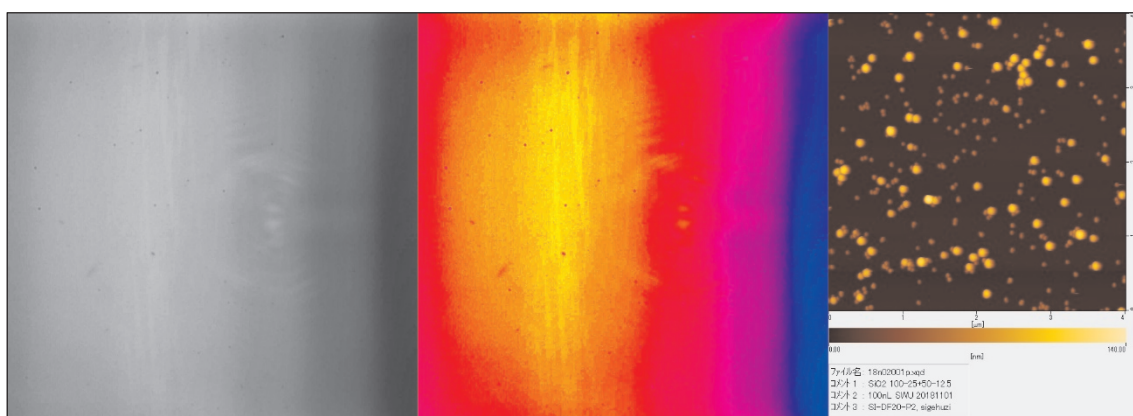


図2. 2. 3-16 ナノ粒子分散領域の(左)反射光学顕微鏡像
(中)その疑似カラー表示、(右)光学顕微鏡像中心のAFM形状像

以上、ナノ粒子良好分散領域を探索する手順をシリカ2峰試料の例で説明した。同時にサンドイッチ凍結乾燥法基板展開が、滴下法にくらべて質的に良好な高密度孤立分散を可能にすることも示された。

2)-4 具体的応用としての、カーボンブラック試料の計測

今回開発に用いた手順では、白色光斜上照射暗視野像の解析から候補領域を見つけたのち、SEMでその領域をざっと観察して、AFMで観察すべき領域を絞り込む。光学顕微鏡観察で差が分かるには「見かけの吸収」計測の場合でも100 nmを超える凝集粒径が必要で、ナノ粒子の分散状況が最良の領域と若干の凝集がみられる領域を光学計測だけで区別するのは困難だからだ。SEM計測を含む計測・解析例を、①で液中分散されたカーボンブラックナノ粒子190116Aの場合で示す(図2. 2. 3-17)。

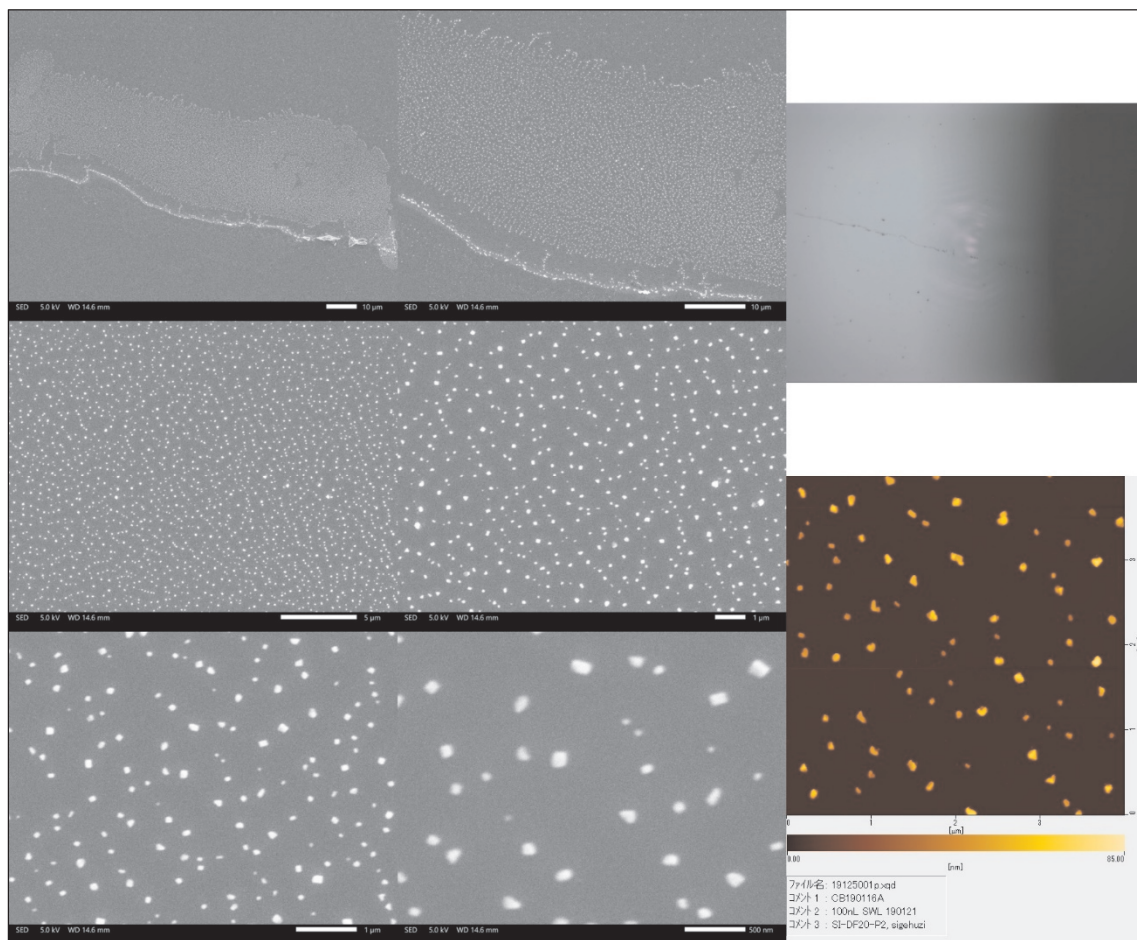


図2. 2. 3-17 カーボンブラック190116A分散液100 nLをサンドイッチ凍結乾燥法で展開した基板で、良好分散を白色光斜上照射顕微鏡で推定した領域の各顕微鏡像
(左) 各種倍率SEM像、(右上) 反射光学顕微鏡像、
(右下) SEM観察で良好分散性を確認した地点のAFM形状像

白色光斜上照射暗視野顕微鏡で良好分散が予想される領域をSEMで観察する。SEMは光学顕微鏡程度からAFMと同領域まで広い範囲の倍率で計測ができる。しかも、AFMに比べるとSEMの1視野あたりの撮像時間は数10分の1である。そのため、SEMは、光学顕微鏡とAFMの中間位置で試料評価を行うのに大変適している。その利用により、試料作製からその評価までのフィードバックを高速化でき、今後の基板展開法の改良と光学顕微鏡による評価方法の改善により、光学顕微鏡のみによるAFM用試料評価を実現するのに役立つと予想される。

SEMの採用により、良好分散の確証をもってAFM計測に臨めるようになった。①で液中分散したカーボンブラックの他の2種について同様の計測を行い、最終的に得られた各試料展開基板のAFM形状像を図2. 2. 3-18に示す。

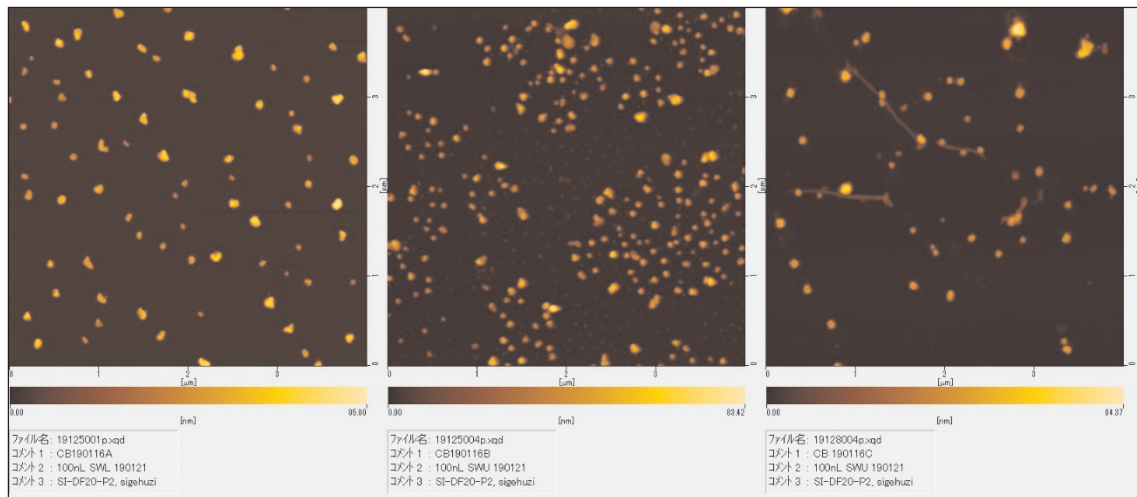


図2. 2. 3-18 カーボンブラック試料3種の4 μm 角AFM形状像 (左)190116A、(中)190116B、(右)190116C

2)-5 FBD から見た本研究の概観

図2. 2. 3-13の「ナノ粒子をAFM計測用に基板展開する際の試料品質のFBD」に戻って、本研究を概観しておく

本研究で明らかになったのは、品質を左右する条件の中での「散布方法」の重要性である。滴下法による試料展開を採用する限り、他の条件をどれほどいじっても、サンドイッチ凍結乾燥法による展開試料の品質に到達することはできない。

また、試料品質を実用的に一定以上に保つには、試料展開の品質評価法の「迅速性」が重要であった。本研究で採用した手順では、光学顕微鏡とSEMが迅速な計測法として品質保証に貢献することとなった。さらにSEMは「空間分解能」も高いため、光学顕微鏡のみでは難しい粒子の孤立性の直接評価が可能であった。一方で、SEMの利用は、光学顕微鏡による評価法の改良にも役立ち、将来的にはそれで代替できるようになることが期待される。

(4) まとめ

① ナノ材料の液体中への均質分散法・評価法の確立

主観的・客観的評価に基づくナノ材料の液体中への分散に寄与する要素群を抽出し、その相関性をFBDとして整理した。まとめられたFBDについて、カーボンブラックを例とした各要素間の強弱評価を実施し、カーボンブラック分散における重要因子を確定した。①-1)では2014-2018年度に発表されている文献100報程度の調査を実施し、液中ナノ材料分散に対する影響因子を抽出した。技術的観点からも、その他の関係しうる因子を選定し、FBDとして、各影響因子の相関を整理した。①-2)では作成されたFBDに基づき、カーボンブラックを対象とした因子間の相関影響評価を実施し、特にウェットニング・分散剤の種類・ナノ材料と分散剤の相対濃度・ゼータ電位・照射方式・周波数・照射位置・仕事量・濃度分布・粒子径分布・安定性を中心とした実評価を実施し、カーボンブラックの液中分散試料作製に係る重要な影響因子を特定した。さらに液中分散試料作製において重要な試料の分散性・均質性評価手法として、ナノ材料関連企業が利用している評価法を調査し、国際共通的に評価すべき物理化学パラメータを整理し、調製されたナノ材料分散液を対象とした分散性・均質性の評価手法に関する評価方針の確定を完了し、さらに実例として均質性の要素である濃度分布のその意義についての実施例について示した。得られたFBDならびに評価指針は今後実試料評価がさらになされることで、その意義が明確化されていくと期待される。

② 顕微鏡用試料の均質試料調製法とその評価法の開発

1)では電子顕微鏡用試料の均質調製方法とその評価法の開発を行った。1)-1にて電子顕微鏡用調整試料の粒子面密度均一性について、二段階の指標の設定と、自然乾燥法によるコーヒーリング形成を検証した。1)-2では乾燥痕のコーヒーリング形成を判定する迅速かつ簡易な評価法を検証した。1)-3では前項で見いだしたカーボンブラック試料の調製条件を用いて試料調製を行いTEM観察を実施して、コーヒーリングがないこと、微粒子が基板上に均一に展開されていることを確認した。以上の結果をもとに1)-4では均質試料展開の品質に影響を与える因子をFBDにまとめた。

2)では電子顕微鏡用試料の均質調製方法とその評価法の開発を行った。2)-1で試料品質のFBDを確定、それを参考に、高密度な基板展開をシリコン基板上で行う展開法としてサンドイッチ凍結乾燥法を採用した。2)-2で光学顕微鏡による白色光斜上照射暗視野顕微法とSEM計測を組み合わせた高速な試料評価法を開発し、2)-3でそれを活用した良好領域探索のプロトコルを確定した。2)-4でカーボンブラック試料の計測により同プロトコルを検証し、2)-5でFBDとの関連を概観することにより開発の方向性の適切性を示した。上記二種類の測定法に対して得られたFBDや評価指針は、実試料による検証と評価がさらになされることで、その意義が明確化されると期待される。