

透過電顕マイクログリッドに発生したφ50nm 微粒子状コンタミ

三重大学工学部工学研究科技術部

中村昇二

shoji@mach.mie-u.ac.jp

1 はじめに

本学 TLO を通じて県内民間企業から超微粒子の透過電子顕微鏡(以下 TEM という)観察依頼があった。著者が管理する 1979 年製 TEM・H-500 (近年使用頻度の減少した) 活用の絶好の機会ととらえ、引き受けることとした。そこで用いたメッシュであるが、研究室においては自作のホルムバール貼付けメッシュを利用するが、作製手間と時間から民間依頼ということで迅速に対応するため高価な市販メッシュを用いた。その時から、対象サンプルとほぼ粒径が等しいメッシュ上コンタミの発生に伴う誤認識という個体識別の苦闘がはじまった。そこで、今回は TEM 用サンプル作製から民間企業へ TEM 写真を引き渡すまでの過程を紹介する。

2 TEM とサンプル貼付けメッシュ

TEM とは、電子銃より放出された電子ビームをサンプルに通過させ電子レンズで拡大し、スクリーンに結像させ像観察するものである。TEM の基本的な構造は、結像系、照射系、排気系および記録系に大別される¹⁾。図 1 に今回使用した著者の所属する研究室にある 79 年製の日立 (株) H-500 を示す。また、TEM 内に試料を挿入するには、一般的に適度な複数の穴のあいたφ3 mm銅製のメッシュとよばれるものを用いて高真空に保たれた鏡筒内にセットする。メッシュ表面には薄膜高分子等を貼付け、それに対象サンプルを保持している。



Fig1 TEM/H-500

3 依頼サンプルと観察

依頼サンプルの詳細な説明は守秘義務の関係からひかえるが、コア部組成が SiO₂ でできた高分子被膜超微粒子である。サンプルは二種あり、粒度計から推測された粒径はφ50nm とφ500nm である。TEM 用サンプルとするために、高分子膜貼付けメッシュに載せる方法としては、一般的に用いられる懸濁法でおこなった。サンプルをエタノール液内に分散させ、凝集を解くため超音波洗浄を 20 分程度行ないスポイト滴下した²⁾。その後、1 時間程度室内にて自然乾燥させ TEM 撮影に供した。TEM 条件としては、加速電圧 100Kv、倍率 7 万倍で観察をおこない、撮影は本来のフィルム撮影 (フィルム入手困難) ではなく簡易方法としてデジカメを使つての蛍光板直接撮影をおこなった。図 2 に、蛍光板直接撮影での様子を示す。



Fig.2 taken with a digital camera directly

4 サンプルおよびコンタミ

前項 3 の条件にて撮影し、メッシュ上に現われた粒状のコンタミ写真 (矢印) を図 3 に示す、また依頼サンプルの写真を図 4、5 に示す。図 3 から、ここで使用し

たメッシュは市販品である O 社製のマイクログリッドである。矢印にある 50nm 程度の粒と思われるモノがあり、当初依頼者からの情報による粒径とほぼ同程度のサイズであることからこれを対象物と認識した。しかし、あまりにも理想的な粒径をしており、かつ均等に分散していることから、依頼者への報告前日に確認のため未使用メッシュで観察を行なった結果、同サイズ粒が適度に分散していたため誤認であることが判明した。その後、市販メッシュ補充のため今回購入をかけた同じく O 社製メッシュにサンプルを滴下し撮影した写真が図 4 になる。図から、粒径 50nm 程度のモノが適度に分散している様子が分かる。後日、依頼者からの情報等から、サンプルは何らかの方法を用いてナノサイズに粉碎しているものと分かり、この写真にある形状（フレーク状）に相応しいと認識することができた。

5 考察

依頼者からのサンプル情報としてサイズ径 50~100nm とあり、その先入観だけからまさか市販メッシュに同サイズの粒が載っているようなコンタミがあるとは想像をもしていなかった。通常このような紛らわしい場合は、制限視野絞りをを用いた電子線回折を利用してサンプル同定を行なうのであるが、そこまでの疑いも持たず相互補完することを怠り最悪の結果となった。また、単独の超微粒子であることから電子線回折は不可能であり確認の術は H-500 には無いと考える。超微粒子コンタミの原因と考えられるのは、まず昔ながらのシリカゲルを用いたデシケータ保管からくる菌を思いついたが、さすがにナノサイズではないとの理由から消えた。次ぎに、銅メッシュからくる錆ではないかとの想像であるが、銅錆色の痕跡もなく可能性は低いと判断した。また、グリッド作製時の撥水剤水溶液由来の孔、もしくは補強のためのカーボン蒸着での不具合およびそれらが複雑に絡み合い長期デシケータ保管の影響が考えられる。

6 まとめ

今回のテーマ遂行に約一ヶ月を要した。市販の高分子膜付メッシュの保管において、一般的に真空デシケータ保存におけるシリカゲルの劣化の注意および本来の使用期限の把握等を慎重に行なわないといけない。かつ、納品時に未使用メッシュをあえて電顕観察をおこないコンタミ等の発生、グリッド口径等の確認を随時実施する手間を惜しまずおこなうことが必要ではないかと思う。今回使用した TEM は 79 年生まれであり、32 才の超高齢化をむかえた機器である。通常は 75 kV での使用であるが、学外向け使用ということで特別事例として 100 kV とい過酷な負荷を与えてしまったことを反省している。機器寿命の限界を少しでも延ばすことが、また一つ技術職員に課せられた役割であると考え今後とも大切に、かつ優しく丁寧な取扱いを心がけたい。最後に、マイクログリッドに関して終始適切な助言を頂いた本学電子顕微鏡施設の技術専門員に感謝致します。

7 参考文献

- 1) 日本表面科学会編 透過電子顕微鏡 平成 11 年 丸善株式会社
- 2) 堀内繁雄他共編 電子顕微鏡 Q & A (先端材料解析のための手引き) アグネ承風社



Fig. 3 contamination on old mesh



Fig. 4 ϕ 50nm sample on new mesh

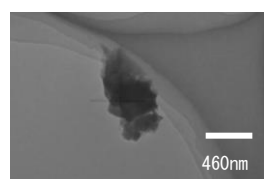


Fig. 5 ϕ 500nm sample on new mesh