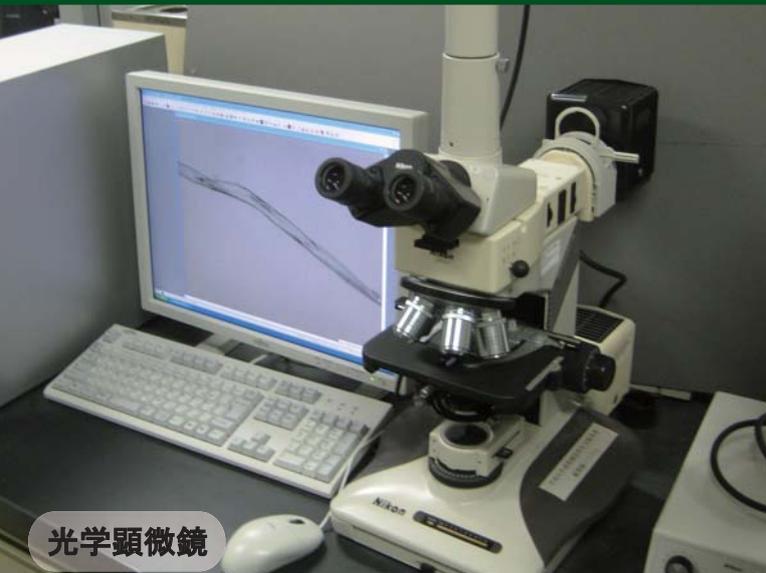
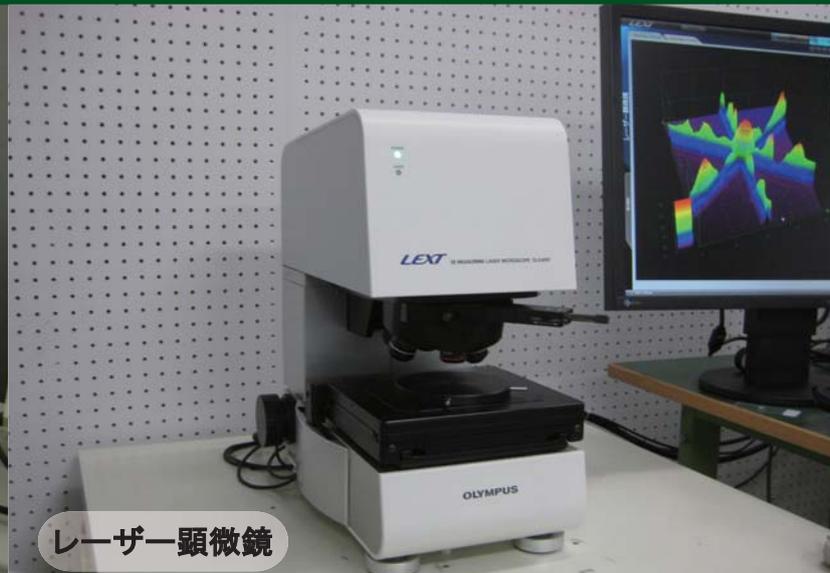


# TECHNORIDGE

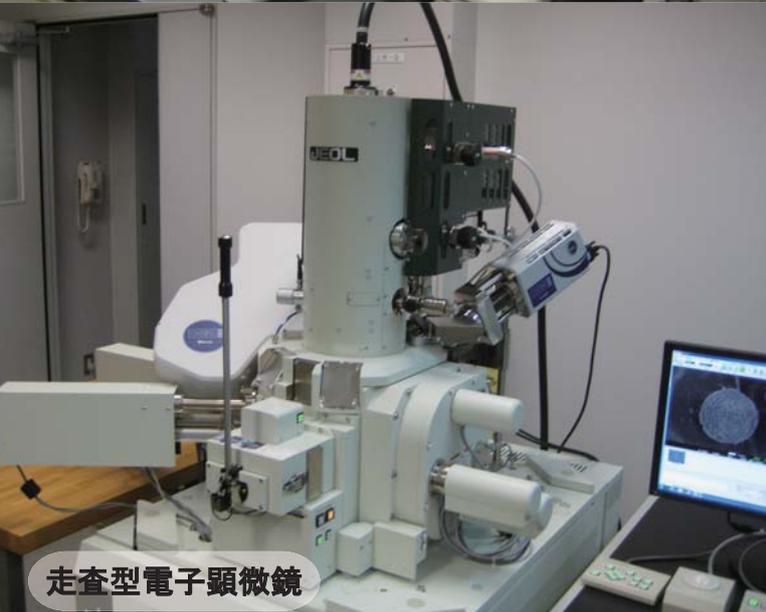
2014 304



光学顕微鏡



レーザー顕微鏡



走査型電子顕微鏡



走査型プローブ顕微鏡

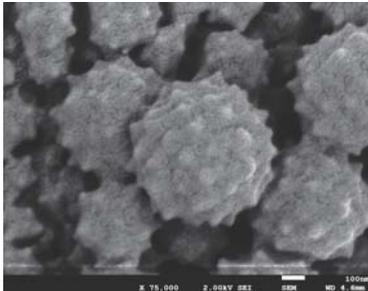
## 特集

### 観察する

### ～顕微鏡で観る微小な世界～

# TECHNORIDGE

2014 304



スギ花粉の SEM 像

2. 巻頭言
3. 光学顕微鏡（マイクروسコープ）
5. レーザー顕微鏡
6. 走査型電子顕微鏡（SEM）
8. 走査型プローブ顕微鏡（SPM）

センターで培われた観察技術  
製品開発・品質管理にお役立てください。

「百聞は一見にしかず」といわれるように、私たちは情報の多くを視覚から得ています。しかし、肉眼で確認できるサイズは 0.1 mm 程度が限界で、それよりも小さなものを見ることはできません。「目では見えないほどの“小さなモノ”はどのような形をしているのだろうか？」といった興味や関心から、顕微鏡という観察のための重要なツールが発明されました。左上の図はスギ花粉を電子顕微鏡で撮影した写真です。春先に空を舞っている花粉が、こんなコンペイトウのような形をしていることが想像できるでしょうか？目で見ることのできない世界を観察することは、私たちが普段見ている世界とは異なる新たな発見を与えてくれます。

顕微鏡の歴史は古く、光学顕微鏡は、16 世紀後半にその原形が作られてから現在に至るまで、飛躍的な発展を遂げ、細胞や細菌など生物学上の大きな発見をもたらしました。一方、光学顕微鏡は像の投影に光を使っているために、分解能（拡大しても像がはっきり見える性能）には原理上の限界がありますが、1930 年代に光ではなく電子を利用して像を得る電子顕微鏡が開発されたことにより、1μm 未満のナノオーダーでの物質の観察が可能となりました。また、1980 年代に入ると、探針と呼ばれる特殊な針を試料表面に沿って走査させることで像を得る、走査型プローブ顕微鏡（SPM）が登場し、1nm 未満の分子・原子オーダーでの観察までを可能としています。

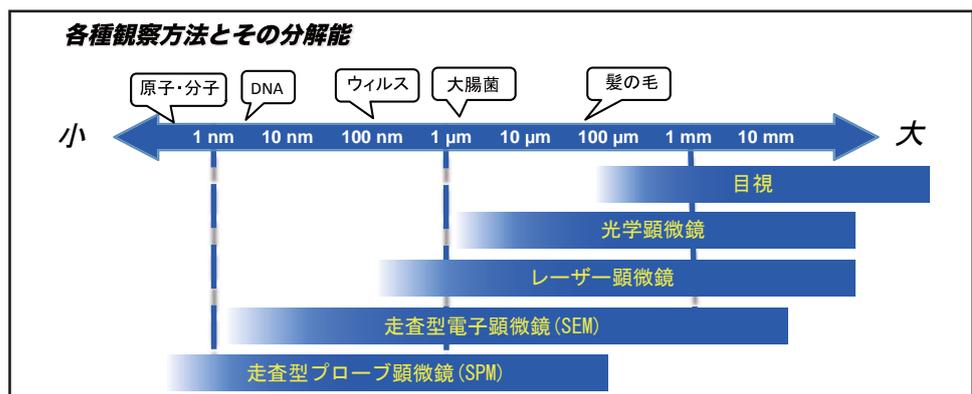
種々の原理を利用した顕微鏡が発達したことにより、現在ではヒトの目では確認できなかった微細構造に関する情報を簡単に手に入れることができるようになりました。そして、そこから得られるミクロな情報を利用することで、新しい素材の開発や新たな加工技術が生み出されています。また、製品の製造現場で発生する外観欠損や混入物（異物）などのトラブルに対応していく場合にも、目に見えないミクロな領域まで詳細に観察することで原因究明に繋がるケースが多々あります。

今回のテクノリッジでは「観察する」をテーマに、当センターに設置されている顕微鏡、“光学顕微鏡（マイクروسコープ）”、“レーザー顕微鏡”、“走査型電子顕微鏡（SEM）”、“走査型プローブ顕微鏡（SPM）”の原理や観察事例、活用例を紹介します。センターにて培われた観察技術を製品開発や品質管理、製造現場のトラブル解決に役立てて頂ければ幸いです。



編集担当

おおさき しゅうすけ  
大崎 秀介



# 光学顕微鏡（マイクروسコープ）

生活・環境産業部 繊維皮革グループ 宮本 昌幸

## 光学顕微鏡とは

光学顕微鏡の基本的な構造は、複数の光学レンズと可視光光源を用いた照明から成り立っています。照明光を観察対象に照射し透過する光、観察対象が反射する光あるいは観察対象が発する蛍光を、光学レンズにより結像させ、拡大像として観察する装置です。観察に可視光を用いることから、光学顕微鏡の分解能の限界（理論上）は 100 nm 程度となります。その一方で、対象物が持つ色情報を拡大像に反映できることが大きな特徴となります。観察には、直接“顕微鏡をのぞく”方法の他に、カメラ、ビデオなどの撮影機材を用いて画像とする方法もあります。最近では、CCDやCMOSなどの撮像素子の発展により、デジタル画像での観察がよく利用されています。さらに、観察のみでなくコンピュータを用いることで画像の処理や解析が容易に行えるようになってきています。特に、パソコンに簡易接続できる安価な顕微鏡（マイクروسコープ）も市販されていることから、光学顕微鏡は、本特集号に挙げた他の顕微鏡よりも身近な観察装置ではないかと思えます。

## 繊維材料の拡大観察

衣服などの繊維製品を構成する最小単位は、“細くて長い”材料、すなわち繊維です。身の回りで用いられる繊維の太さは、通常直径数十マイクロメートルで、その形状、形態を肉眼で観察することは困難です。光学顕微鏡は、繊維の形状、形態を観察するためによく用いられています。また、繊維製品は、様々な色に着色されていることが多く、色の違いを拡大下でも観察することができる光学顕微鏡によっていろいろな情報を得ることもできます。本稿では、光学顕微鏡の利用例として各種繊維の側面観察と、繊維製品である生地表面

の観察例を紹介します。

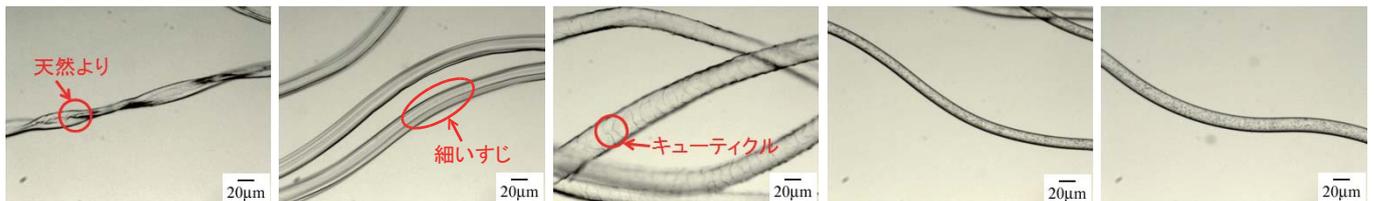
## 天然繊維と化学繊維

図1には、各種繊維の側面を透過光により観察した拡大像を示しました。まず、繊維の種類によって形態が大きく異なることがわかっていただけだと思います。このような顕微鏡による拡大観察から得られる情報は、繊維鑑別方法を規定したJISにも各種繊維の顕微鏡的外観の特徴として挙げられています。

図1 (a) および (b) は綿とレーヨンの拡大画像です。綿は、ワタの種子から取れる天然繊維で、扁平で捩れた形態（天然より）をしています。レーヨンは、パルプを原料として湿式紡糸という技術により製造される化学繊維です。繊維の軸方向に数本のすじがはしった形態が観察されます。両繊維は、セルロースから構成されていることから、化学分析や化学物性に基づく手法では判別が困難なもの同士ですが、拡大観察ではその形態から明確に見分けることができます。

図1 (c) は、動物由来の天然繊維である毛（羊毛）の拡大像です。人間の髪の毛の表面にキューティクルと呼ばれるウロコ状のものが存在することは、シャンプーの広告などでよく目にすることと思えます。羊毛にも毛髪と同様にキューティクルが存在し、拡大観察時には毛と他の繊維を見分ける大きな手がかりとなります。また、毛のキューティクルの形状と太さを詳細に調べれば、その毛の起源となった動物を特定することも不可能ではありません。

図1 (d) および (e) にはポリエステルとナイロンの拡大像を示しました。両繊維とも熔融紡糸という手法で製造されており、通常、円柱状の形状をしています。そのため図のように、拡大像も滑



(a) 綿

(b) レーヨン

(c) 毛（羊毛）

(d) ポリエステル

(e) ナイロン

図1 各種繊維の側面拡大画像

## 光学顕微鏡（マイクロスコープ）

らかで均一な側面形態が観察され、拡大観察だけではこれらを見分けることは困難です。これらの繊維の判別には、化学分析や化学物性に基づく手法が有効です。

### 織物と編物

図2は反射光による生地表面の観察例を示しています。先に説明した繊維を引き揃えて撚り合わせると、糸になります。この糸を平面的に組み合わせると生地(布)が形成されます。同じ生地でも、図2(a)と(b)では糸の組み合わせられている様子が異なっています。図2(a)では、たて方向の糸とよこ方向の糸が直交しているのが確認できます。このような生地は織物と呼ばれ、糸が直交しているため型くずれしにくい特徴があります。一方、図2(b)では糸が繰り返しループを形成しています。この生地は糸がよこ方向に走っていることからよこ編みと呼ばれる編物です。編物はループでできているため、伸び縮みしやすくしわになりにくいという特徴があります。

図3は、和歌山県工業技術センターにて開発された柄出し編物の観察例を示しています。柄出し編物は、異なる給糸張力で複数の糸を編機に供給することで、編目の違いを生じさせ、生地の柄としています。図3(a)の明るく見える柄の部分拡大したものが図3(b)です。ここでは、赤糸と白糸が均一に現れているのが確認できます。一方、暗く見える部分を拡大した図3(c)では、白糸の現れる部分が赤糸の現れる部分に比べて少なくなっています。このように、拡大観察により目視で見えている生地の柄が網目の違いにより生じていることが確認できました。

### 生地上の異物の観察

図4には黒点が多数認められる綿の編物生地(図

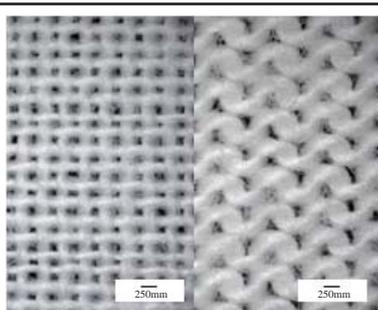
4(a))とその黒点の生地上での低倍率での拡大観察像(図4(b))、それを採取し透過光によってさらに高倍率で観察した画像(図4(c))を示しました。

まず、低倍率の観察から、黒点は、何らかの汚れが糸に染み付いているのではなく、黒色の固形物が付着していることがわかります。高倍率の観察からは、黒色固形物はセル状のものが集まった形態をしていることがわかります。さらにそこから多数の繊維状のものが生えていることが観察できます。この繊維状のものの形態は綿と非常によく似ています(図1(a)と比較してみてください)。以上の観察結果と綿繊維がワタの種子の表皮細胞が伸長生長したものであることを考え合わせると、この黒点は、綿繊維に混入したワタの種子の表皮であり、繊維とともに糸に紡績され、さらに編成されて、生地表面に存在しているものと推定できます。

本来、ワタの種子の表皮は、糸に紡績される際に除かれたり、精練・漂白によって除去あるいは目立たなくなるものですが、例に挙げた生地の場合、いずれかの工程の一部の処理が十分に行われなかったのではないかと推測できます。

### さいごに

光学顕微鏡の使用例として、繊維分野での観察例を紹介しました。光学顕微鏡観察は繊維分野に特化したものではなく、当然他の産業分野の品質管理等でも利用可能です。トラブル発生時等に問題箇所を拡大観察するのであれば、まず光学顕微鏡を利用されることをお勧めします。和歌山県工業技術センターには、用途、対象物に応じた様々な光学顕微鏡を保有しておりますので、どうぞご相談ください。



(a) 織物 (b) 編物  
図2 生地表面の拡大像

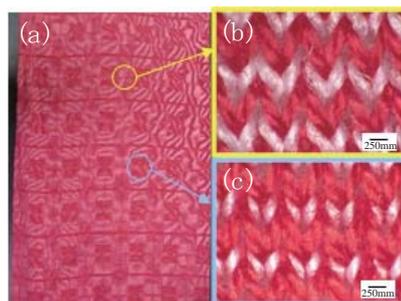


図3 柄出し編物の拡大像

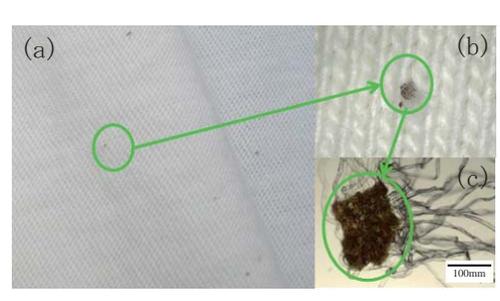


図4 綿生地における黒点の拡大像

# レーザー顕微鏡

化学産業部 合成技術グループ 森 岳志

## レーザー顕微鏡とは

レーザー光を試料に照射し、そこから得られる反射光を検出し像として表示させます。レーザー顕微鏡の最大の特徴は、凹凸のある試料にレーザー光を走査することで、非接触で簡便にその立体的な形状を観察できる点にあります。そして、得られた形状像から、高さ、うねり、粗さなどの測定も可能です。このような観察ができるのは、光学顕微鏡にはない、焦点が合う位置の光だけが検出器に達する共焦点光学系を利用しているためです。そのため、高さ方向の分解能が非常に良くなり、立体形状を再現できるというわけです。

測定できる分解能は、レーザー光のスポット径や検出器の種類や光学系の精度にもよりますが、数百ナノオーダーの形状を観察することも可能です。像の分解能としては、光学顕微鏡と電子顕微鏡の間になるでしょう。ただし、ミリオーダーの形状像を得るのであれば光学顕微鏡でも十分です。もし数百ナノオーダーでの観察が必要で、高真空下では測定困難な試料の場合は、立体形状を測定できるレーザー顕微鏡の利用が最適です。本稿では、異なる試料を例に挙げ、レーザー顕微鏡の有用性を説明します。

## 高精細な立体画像

ではどの程度高精細な画像を観察できるのでしょうか？図 1(a) では樹脂基板上に印刷した導電ペーストの形状像を示しています。ペーストの金属粒子のサイズは数百ナノ程度ですので、はっきりと粒子形状を得ることはできませんが、細かな粒子の集まりであることは像から読み取れます。この印刷されたインクの高さを測定してみると、2.6~4.6  $\mu\text{m}$  であることが分かりました。測定箇所により高さが違うので、等高線を用いた 3D 表示にすると、線の高さは均一ではなく、少し波打っている状態がはっきりとわかります (図 1 (b))。

この形状像を得るのに要した時間は、高さ方向の走査範囲を指定することを含めても 1 分程度です。このように微小な領域の立体形状を簡便に測定することができます。

## 様々な試料の測定

光学顕微鏡では、ガラス、樹脂フィルム、塗膜などを対象とした場合、透明であったり、強く反射してしまうものは、その表面の細かな傷やうねりなどを形状像として得ることは容易ではありません。また、高真空下に置けないウェット状のものは電子顕微鏡で観察することはできませんが、レーザー顕微鏡では、試料状態の制限が少なく、図 1(a) からわかるように、樹脂基板の表面の細かな凹凸が観察できています。

図 2 では、コピー用紙を光学顕微鏡とレーザー顕微鏡で観察したものを比較しています。光学顕微鏡では、繊維からの反射もしくは蛍光が強いため、コントラストが悪く、高さ方向に走査しても明瞭な形状像が得られません。一方、レーザー顕微鏡では、密に絡み合った繊維がはっきりと観察できています。図 3 では紙に固形糊を塗った直後と乾いた後の表面を示しています。こうしたやわらかい試料でも非接触での測定のため、表面を傷つけることなく形状の情報を得ることが可能となります。その他、特殊なレンズを使用することで液中の測定や、10 cm 程度の距離の線粗さ (段差) 測定も可能です。

このように、多種多様なサンプルの細かな形状を簡便に知ることができるため、「光学顕微鏡では見えないから、電子顕微鏡で見ようか」という前に、一度レーザー顕微鏡で確認してみると意外と十分な情報が得られるかもしれません。

[ 謝辞 ] 基板試料をご提供いただいた新中村化学工業株式会社に感謝いたします。

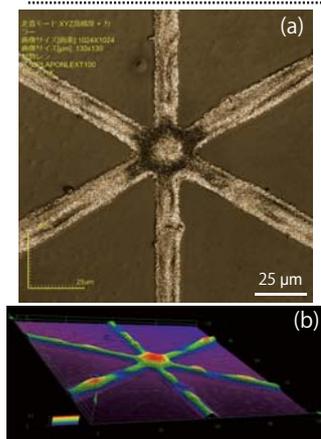


図 1 導電ペースト (a) 形状像 (b) 3D 表示

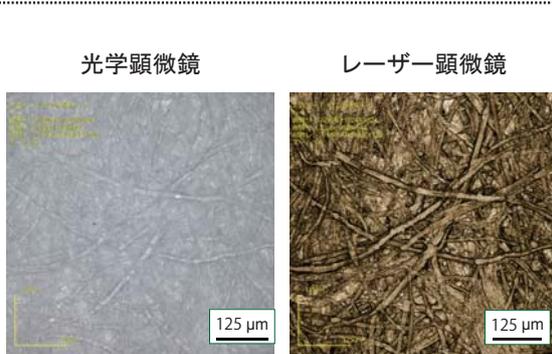


図 2 コピー用紙の観察像

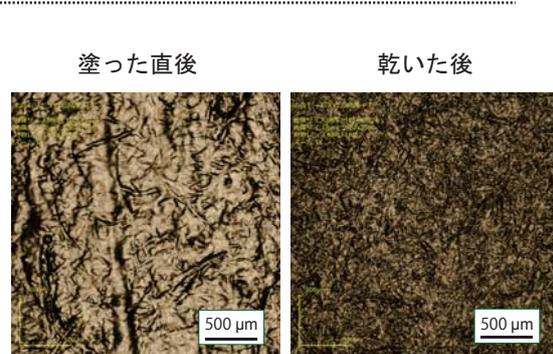


図 3 紙に塗った固形糊のレーザー顕微鏡像

# 走査型電子顕微鏡 (SEM)

化学産業部 分析評価グループ 大崎 秀介

## 電子顕微鏡とは

前ページで紹介した光学（レーザー）顕微鏡が「光」によりモノを見るのに対して、電子顕微鏡は「電子線」を用いて観察します。光学（レーザー）顕微鏡の分解能は、可視光線の波長によって理論的に 100 ナノメートル程度が限界ですが、電子顕微鏡では、電子線の波長が可視光線よりもずっと短いので、理論的には分解能は 0.1 ナノメートル程度になります。そのため、光学顕微鏡のようにカラフルではありませんが、光学顕微鏡では確認できない微細な構造まで観察することが可能となります。

電子顕微鏡は、観察対象に電子線を照射し、発生した電子を検出して像として表示する“走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM)”と、観察対象に電子線を照射し、対象を透過してきた電子により得られる像を観察する“透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM)”に大別されます。本稿では、弊所に設置されている走査型電子顕微鏡 (SEM) を中心に、その観察事例を紹介します。

## 走査型電子顕微鏡 (SEM) で見える像

図 1 に示すように、試料に照射された電子は試料表面で反射されるか、散乱しながら吸収され、様々な形のエネルギーとして放出されます。試料表面で発生する二次電子や反射電子の強度は、試料の凹凸や元素の違いにより異なります。そのため、照射する電子線を観察面に対して走査し、二次電子や反射電子を検出することで、

試料の形状や元素組成に応じた像を得ることができます。図 1 にある特性 X 線は、試料の元素分析をおこなう際に利用するもので、詳細については TECHNORIDGE 297 号 を参照してください。

前ページのレーザー顕微鏡にて観察した導電ペーストと同一試料を、SEM を用いて観察しました (図 2)。レーザー顕微鏡を用いた観察像では、ライン上の微細構造の詳細までは判断できませんでしたが、SEM ではペースト中に含まれる金属粒子 (銀) の様子まで鮮明に判別でき、それら粒子がサブミクロンサイズであることが確認できました。

## 電界放出型電子顕微鏡 (FE-SEM)

電子顕微鏡において電子線を発生させる電子銃は、熱電子放出型と電界放出型 (Field Emission; FE) に分類されます。FE 型電子銃は、鋭く尖らせたチップの先端に強い電界を作用させて電子を放出します。熱電子放出型よりも光源のサイズが小さくビームを細く絞れるため、高分解能での観察が可能となります。実際、熱電子放出型の汎用 SEM では鮮明な画像を得ることが難しい、100 nm 以下の微細構造も鮮明に観察することが可能です。

図 3, 4 には FE-SEM を用いて観察した炭酸カルシウムの微粒子と色素増感太陽電池に用いられる透明電極基板上に成長させた酸化亜鉛の結晶をそれぞれ示しています。炭酸カルシウムの微粒子は約 20 μm 程度の粒径ですが、この粒子はさらに小さな粒子 (一次粒子) が集まることで形成された

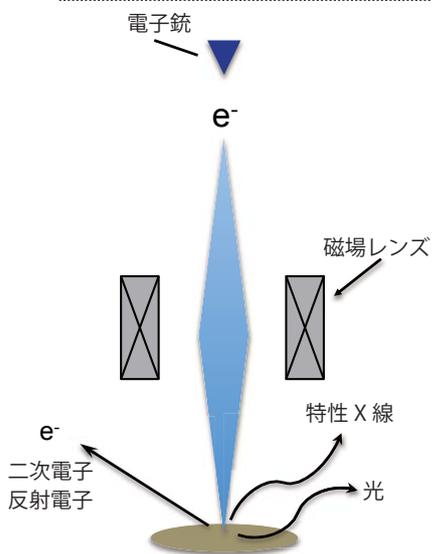


図 1 電子線照射時のイメージ

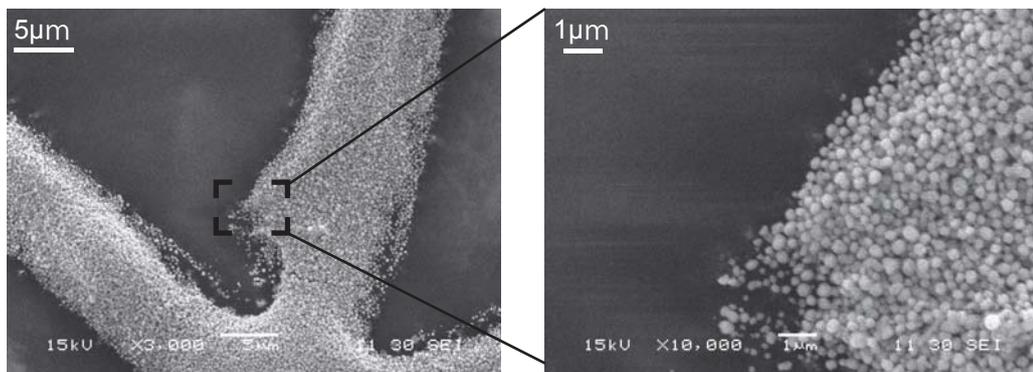


図 2 導電ペーストの SEM 像

## 走査型電子顕微鏡 (SEM)

二次粒子です。図3 (a) にあるように 7,000 倍程度の倍率では、この微粒子が二次粒子であることを判断できませんが、50,000 (図3 (b))、100,000 (図3 (c)) 倍と高倍率で観察することで、100 nm 前後の一次粒子の集合体であることが分かります。

また、色素増感太陽電池の電極基板は、基板表面をどれだけ細かな結晶で密に覆うかが性能を左右します。そのため、その微細構造をナノスケールで評価する必要があります。図4では、電極基板上に作製した酸化亜鉛が基板に対して垂直方向にキレイに成長しており、各結晶が 100 nm 未満の柱状結晶として基板表面を密に覆っていることが確認できます。

このように、FE-SEM を用いることで、ナノスケールで制御された材料の微細構造まで評価することが可能となります。

### FE-SEM を用いた透過法による観察

先に述べたように、SEM での観察では試料表面から発生した電子を観察するのが通常ですが、TEM と同じように透過した電子線が観察可能な装置もあります。図5に TEM 用に試料調製をおこなった粒子径約 10 nm の銀ナノ粒子の走査透過像による観察例を示します。試料を透過した電子を検出しているため、SEM 像とは白黒が反転し測定対象は影のように見えていますが、その粒子径が 10nm 程度であることが確認できます。

### 観察における注意点

電子顕微鏡を用いることで、非常に高倍率まで試料観察が可能となりますが、測定には幾つか注意点があります。安定した電子線を照射するため

に顕微鏡内は高真空中に保たれているので、測定試料は完全に乾燥された状態である必要があります。また、観察対象に導電性が無い場合、電子線をあて続けると表面が帯電してしまい、像が白く浮き上がってしまいます (チャージアップ)。そのため、その表面にあらかじめ導電性を持つ物質 (金など) を薄く蒸着する必要があります。このチャージアップについては、測定雰囲気低真空にして観察する方法や、FE-SEM の場合は放出する電子線の加速電圧を調整することで対処することも可能です。

### さいごに

今回紹介した SEM (FE-SEM) を用いた観察例は全て弊所に設置されている装置にて撮影されたものです。昨年度末に FE-SEM が導入され、これまで対応ができなかったナノオーダーでの試料評価が可能となり、皆様の製品開発、品質管理等でお役に立てることがあるかと思えます。ご興味をもたれた方は、是非ご利用いただければ幸いです。

[ 謝辞 ] 炭酸カルシウム微粒子をご提供いただいた三木理研工業株式会社、銀ナノ粒子をご提供いただいた紀州技研工業株式会社に感謝いたします。

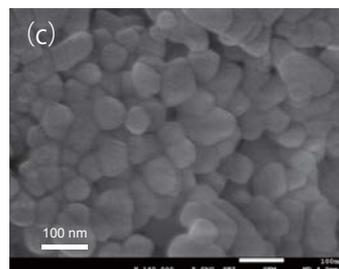
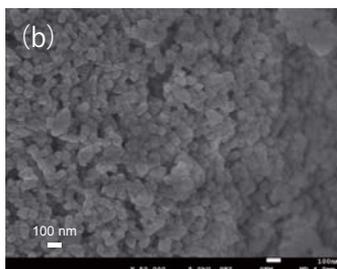
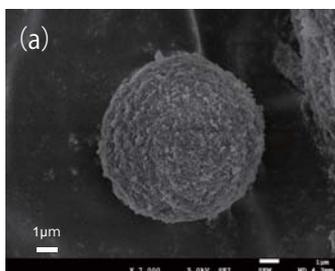


図3 炭酸カルシウムの微粒子

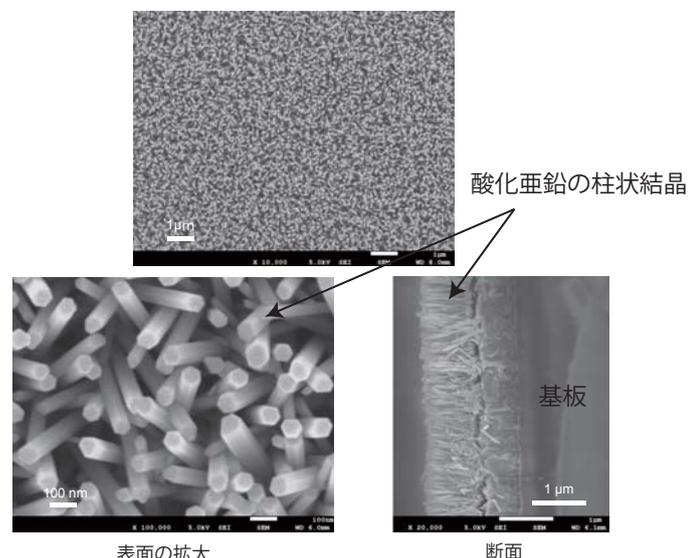


図4 透明電極基板上に成長させた酸化亜鉛の結晶

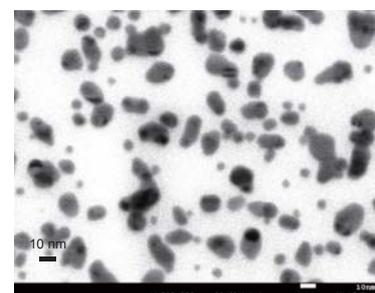


図5 銀ナノ粒子の透過像

## 走査型プローブ顕微鏡 (SPM) ～ AFM モードによる形状測定～

機械金属産業部 機械金属グループ 時枝 健太郎

## 走査型プローブ顕微鏡とは？

走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope; SPM) は、観察するものに探針 (プローブ) を近づけて走査しながら「何か」を検出し画像化する顕微鏡の総称です。「何か」は、探針と試料間の物理的相互作用であり、原子間力、電磁気力や摩擦力など様々なものがあります。本稿では、SPM の最も基本的な測定モードである原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) としての使い方を紹介します。AFM は、電子顕微鏡と同等かそれ以上に微小な領域 (原子オーダーまで) の表面形状を、レーザー顕微鏡のように3次元で観察できます。

AFM の基本動作 (図1) は、微小な板バネの先端につけた極めて鋭い探針を用いて、探針と試料の原子間に働く力 (原子間力) を一定に保つ、すなわち板バネのたわみや振れを一定に保つように探針と試料間の距離を制御しながら、試料表面上を走査します。この距離の制御値に基づいた凹凸情報をマッピングすることで高精度の三次元形状像を得ています。

AFM は、原子間力があらゆる物質に働くため、「試料を選ばず」、導電性の試料だけでなく絶縁物の観察も行うことができます。また、「測定環境を選ばず」、大気中だけでなく、真空中や溶液中、温度を制御した状態など様々な環境下で観察できることも大きな特長です。

## 銀ナノ粒子インクの形状観察

電子回路等を印刷によって作製するプリントドエレクトロニクス技術に用いられる銀ナノ粒子インクを題材として、AFM の特長を活かした表面形状観察を行いました。

銀ナノ粒子インクは、ナノ粒子を有機物である保護基で覆うことで安定した分散状態を保ち、微細印刷性を得ています。しかし、印刷しただけでは保護基が邪魔をして導電性が悪いため、加熱により保護基を熱分解してナノ粒子を凝集させる「焼成」がおこなわれ、良好な導電性を持つ配線や電極となります。

図2は、銅板上に印刷して乾燥させた銀ナノ粒子インクの AFM による観察像です。粒径 20 nm 程度の粒子が均一に分布しており表面の凹凸が 20 nm 以内であることが分かります。この状態のインクは導電性がほとんど無いため、電子顕微鏡を用いた観察の場合には金スパッタ等の導電性付与が必要ですが、AFM ではそのまま観察できます。

次に、この試料を加熱し、250℃までの各温度に保持した状態を AFM により観察しました (図3)。25℃では粒径 20 nm 程度の粒子が密集しており、100℃では数十～100 nm 程度の大きさの塊が連なり、150℃では 500 nm 角の視野全体に広がった島状の構造を示しました。そして、250℃では島同士の繋がりが滑らかになっていることが分かります。試料の熱膨張のため、同一部位の加熱による変化を追跡することはできなかったのですが、銀ナノ粒子が凝集していく過程を明瞭に捉えることができました。

当センターの走査型プローブ顕微鏡は、上記のように様々な試料の形状観察を -120℃～300℃の温度制御下で行うことができます。ご活用下さい。

[謝辞] 銀ナノ粒子インクをご提供いただいた紀州技研工業株式会社に感謝いたします。

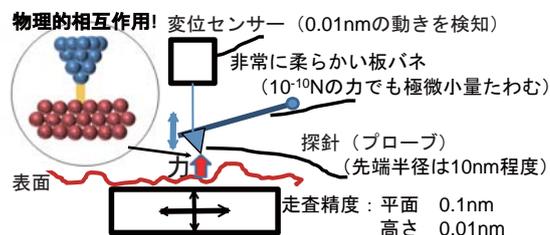


図1 AFMの動作概略図

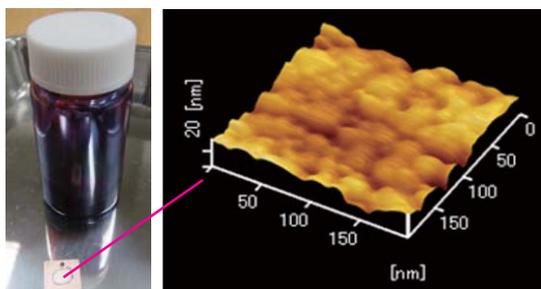


図2 印刷された銀ナノ粒子インクの表面形状 3D 表示

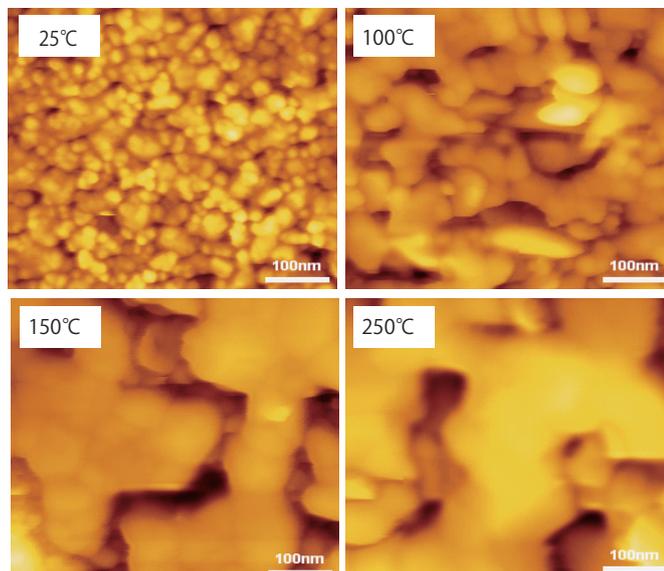


図3 印刷された銀ナノ粒子インクにおける加熱による表面形状の変化

技術情報誌  
編集・発行 テクノリッジ  
和歌山県工業技術センター  
和歌山市小倉60番地

発行日/2014年8月29日  
TEL/0734-777-2880  
FAX/0734-777-010

印刷/御坊市 隆文社印刷所  
住所/御坊市 5-1-1  
TEL/0734-822-0115