第9回連携協定ミーティング議事録

日時：2019年4月14日9：00－12：30

場所：かんぽの宿有馬　会議場

参加者：上椙、上杉（JASRI）、伊藤、富岡（JAMSTEC）、兒玉（MWJ）、矢田、唐牛、中藤、与賀田（JAXA）、今榮、山口（NIPR）、 白井（首都大）、大東、湯沢（分子研）、平原（阪大）、桜井（あいちSR）、高橋、管（東大）、武市（KEK）、渡邉（名大）、瀬戸（神戸大）（計20名）

**アジェンダ**

4/14 チーム高知ミーティング

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 9:00 | リハーサル | 上椙、大東、富岡、兒玉、伊藤 |
| 10:00 | 論文化 | 上椙、白井、上杉、大東、伊藤、富岡 |
| 11:00 | 作業進捗（LIGA、CNTホルダ、大気遮断他） | 上椙、平原、桜井 |
| 11:30 | 予算 | 上椙 |
| 11:45 | マシンタイム | 上椙、上杉、大東、伊藤 |
| 12:15 | 次回予定 | 上椙 |
| 12:30 | 終了 |  |

**全体活動のおさらい（上椙）**

▼開発項目・販売元の一覧

Kochiクランプ：販売元は佐藤精機。図面をwebへ掲載し、カタログ化する。富岡さんから上椙さんに図面を渡す。価格は約6-7万円

Kochiグリッド貼り合わせ型：販売元はステム

KochiグリッドLIGA製作：しばらくは共同研究として製作。放射光の利用料等は後程相談

Okazakiセル：大東さんに一任。8月のマシンタイムに間に合うように準備

新型圧着冶具：販売元は北大GFC。1セット約35万円

随時、協定ミーティングのウェブページに情報集約している。販売元のウェブサイトもリンクしているので、そこからアクセスしてほしい。ウェブページは日本語版のみで、海外対応は協定MTGメンバーが仲介に入る必要がある（販売元が英語対応が出来ないので）。

**リハーサル（大きい粒子）（上椙）**

Y-791198(CM2)

Y-980115(CI)

A-881595(CR2)

Y-793495(CR2)

各大粒子から、微小粒子を欠いてヤモリテープに乗せ、CTおよびXRDを行った。

大気遮断下での試料切断技術は今後の検討課題である。

Y-793495(CR2)はchondrule様物質だったため、有機物をターゲットにした微細分析には向かないと判断し、外した。

残り３試料をKochi gridにてUVSORへ運搬中に試料ロスト。Kochi gridがシリコンマットから脱落したことが原因。

**新Kochi grid使用感（兒玉)**

▼LIGA製作の新Kochi grid使用感

ピンセットでのハンドリングは安定性よし

FIBでの取り回しに関しては貼り合わせの旧型と大きな変化なし

ポスト表面の仕上がりが良いため、FIBによる事前加工の時間短縮ができる

グリッドの裏面表面で仕上がりに差がある

⇒裏面はエッジに背が高いバリがあり、そのためゲルマットへの接地面積が小さくなり、吸着力が弱くため、脱落した。

（2~3㎝高さからの落下でゲルマットからgridが脱落する。滑らかな表面で接着した場合は、かなり乱暴な扱いをしても外れない。）

⇒ゲルマットからgridが脱落してしまうと、FIB切片は壊れてしまう

LIGA加工で対応可能であれば、

・バリをなくす

・バリのある面を分析面側にする

もしくは、

・Okazakiセル＆FFTCでの輸送が望ましい

▼ポスト加工とFIB切片取付

ポストの厚み：実測45-55μm（仕様30μm）

TEMホルダをチルトした際に陰にならないよう、ポスト形状を平行四辺形の傾斜加工に成功した

前回分析時、FIB切片をポストに接地する際に片側接地としていた。10～20μm幅の試料では問題ないが、30～40μm幅の試料だとNanoSIMS分析に試料がたわむという事案があった。

この問題を解消するため、ポストの厚み20μm程度（＝FIB切片の横幅）に加工し、

ポスト上部に切片を埋め込むことで、両側接地加工を行った。

但し、ゲルマットからgridが脱落した際には、両側接地をしていても切片は壊れてしまう。

（桜井）ポストの厚みは、より薄い方がよいか。電鋳のため、マスクを変える必要はなく、電流値と時間を変えることで対応可能である。

（富岡）薄い方がよい。とはいえあまり薄いとgrid本体が曲がりやすく、単価も高いのである程度の厚みは必要かもしれない。

（瀬戸）ポスト部に埋め込み式でFIB切片を接地させる場合、下からポスト材（Cu）のredepoの影響はないか。分析時にCuの特性X線は気にならないか。

（兒玉）薄膜化する際に、あえて下部は10μm程度あけておく。埋め込み式を試したのは強度保持の狙いだった。今後は埋め込みに拘らずポストの上に乗せて2点固定も検討する。

（富岡）大きな切片を作成する際にトラブルが生じるため、小さい切片を複数作る戦略も考えた方がよい。

（上椙）できるだけテクスチャを残したいので、大きな切片を作りたい。

（富岡）試料や観察したい部位によってケースバイケースで対応すると良い。

**リハーサル（大きい粒子）続き（上椙）**

▼振動テスト

・振動計をクロネコヤマトの「割れ物」扱いで郵送

・振動計を様々な高さから落とす、投げる

両者を比較した結果、

→郵送では、投げる・腰の高さから落とす（＝20~30G）相当の振動が記録された

ハンドキャリー（上椙、新幹線）：平均２G、人にぶつかった時で６G

ハンドキャリー（伊藤、飛行機）：平均２G以下

→本当に大切な試料はハンドキャリー必須

本来はOkazakiセルにKochiグリッドを固定し、FFTCに入れて輸送する予定だったが、開発が間に合わず、シリコンゲルマットに貼り付けて送った。そのため、ゲルマットから脱落したが、今後はOkazakiセルを使用することでメカニカルに固定できるため、このような試料ロスはおこらないと思われる。

（伊藤）OkazakiセルにKochiグリッドをセットする際に、隙間がギリギリでグローブボックスでの操作は不可能に思われる。

（大東）改良する予定

▼試料加工試験および追加実験・分析

5/23 or 24　東陽テクニカTESCAN qFIBデモ

6, 7月　試料分割テスト（ワイヤーソーorブレードソー）

8/1-2　UVSOR実験　STXM-XANESのリベンジ、加熱実験

8-9月　FE-EPMA＠極地研, LA-ICP-MS＠首都大

（上椙）東陽テクニカのqFIBデモ＠慶応大学は日程が合えば、伊藤さん・富岡さん・兒玉さんに参加してほしい。

（伊藤）JFEスチールの受託分析があるので参加が難しいと思われる。

**リハーサル（小さい粒子）（上椙）**

TT006c001-1

前回の南極宇宙塵と同様に、有機物の多い粒子だった

引き続き、TEM, NanoSIMSを含む詳細分析を行い、論文化を目指す

次回のMTGで、どのような形で論文化するかドラフトを持参する

（伊藤）切片の片面に金蒸着した場合、TEM観察の際に影響はあるか

（富岡）金の粒子が見えるため、必要な情報は得られるが、TEM像としてはあまり美しくない。同様のフローを以前行った際は、ArのジェントルミルでNanoSIMS用の金蒸着を剥がしてからTEM観察を行った。但し、porousな試料の場合はリスキーである。

**論文化（上椙）**

▼技術開発

現在、共著者間でドラフトを展開している。

すでにKochi gridなど使用したいという人が出てきているため、引用してもらうためにも出来るだけ早い時期の出版を目指す。

▼リハーサル小粒子

ドラフトを作成して、年度内には投稿したい。引き続き相談する。

**作業進捗**

▼Phase1（矢田）

―初期記載：基本的にはバルク試料の記載を想定。バルクでの記載が終われば、すぐにPhase2, 初期分析チームへの配布を開始する。

（渡辺）以前はサイズ毎に記載フローを変えるという内容であったと記憶しているが、「バルク」とはどういう意味か。あまり初期記載をすっとばすのはよくないので、議論させてほしい。

（伊藤）配分は重さで決まるのか

（矢田）その通り。まず全体を秤量することが必須。初期分析チームからは初期記載はあまり何もしないままでほしいという要望がある。

（渡辺）バルクでは、個別粒子のトレースが難しい。個別粒子の記載をPhase1でどこまで行うかは今後引き続き、議論したい。

（渡辺）Phase2 with overseasの話は進んでいるのか

（矢田）橘さんに聞いたのみで、キュレーションではこれ以上の情報はもっていない

（上椙）Phase2 with overseasは各拠点に5wt％か

（矢田）Phase2 with overseas全体で5wt％である。O-rexチームはそこに含まれるが、NASAの10wt％は別である。

（伊藤）Phase2、初期分析チームへの配分から半年後にO-rexチームへ配分されるのか

（渡辺）そこは調整が必要である

（矢田）HSACで決定する内容である

（伊藤）Phase2チームは分析フローをキュレーションへ提出する必要があるか

（矢田）その通り。Phase2はキュレーション主導であるため、Phase1と詳細記載を参照にしつつ、フローを組み立てて、提示してほしい。

（上椙）O-rexチームの論文発表時期の制約はあるのか。

（渡辺）そこはきちんと取り決めたいと考えている。

（伊藤）初期分析チームで１年以内に海外に試料を持ち出すことはあるのか

（渡辺）デフォルトとしては、1年以内は海外の研究者も日本国内へきて、国内で分析を行う。どうしても海外で行う必要のある分析があれば事前に調整する。

（唐牛）1回目の国際AOで15wt％全てを配分するのか。

（矢田）HSACや専門委員会で決定する内容である。

（渡辺）初期分析や詳細記載を経たものをAOで配分する可能性はあるのか

（上椙）はやぶさでも同様の事案があったので、はやぶさ２でも可能性はある

（渡辺）そのパスも入れ込んだ図にした方がよい

（渡辺）NASAへの10wt%配分も、重さで単純に配分するのではなく、様々な性質・大きさのものを網羅するようにと要望がきている。このような要望に短期間で応えるためには、大きいものから順になど、ある一定量は個別の記載が必要になるのではないか。引き続き相談させてほしい。

（伊藤）Phase2 w/ overseasへの配分はLPSCのアブスト〆切後に配分するなどの戦略をとったほうが良い

（矢田）承知した。但し、NASAへの配分は試料帰還から1年後とMOUで決まっているので、こちらではコントロールできない。

（渡辺）AO配分する15wt％は個別に記載しないのか。はやぶさ１ではある程度粒子が選べるようカタログ化されていたはずだが。

（矢田）すべての個別粒子について、MicrOmegaで分光データを取得するつもりではある。

（渡辺）バルクで配布する場合と、個別で配布する場合があると思うが、AOで配布する個別粒子については、配布前に記載する必要がある。

（中藤）Phase1はバルクでの配分を検討しているが、その後のAOへの通常の記載作業をどこまで行うかという方針はまだ決まっていない。

（渡辺）早めに決定しておくように。AO配布までの時間も限られているので、あらかじめ決めておかなくてはならない。

（上椙）はやぶさ１では拾って記載を終えたものから順次AO試料として配分してきた。はやぶさ２も同様になるのではないか。

（矢田）HYB2では全体量の把握ができると予定しているので、記載が全体の何割進んでいるかは常にトレースできるはずである。今回初期分析チームからの要望とは別に、個別粒子の記載について要望が出たということで、今後関係者間ですり合わせが必要であると理解している。

（渡辺）今回のような非公式な会合の場での発言を全体に伝えてもらうのではなく、正式な話し合いの場を持ちたいと考えている。Phase1の進め方は、あらかじめ関係者間で取り決めておかなければ、後々問題となる。

（上椙）開発項目が多いが、マンパワーは足りているのか

（中藤）キュレーション内では主担当を割り振っており、その主担当者が必要な人材を集めて開発検討する方針をとっている。Phase2の皆さんにも今後ご協力をお願いする場面が出てくると思う。

（上椙）保管庫は上杉さんが同様のものを検討している。データベース/アーカイブについては、SPring-8と理研でフォーマットを整えようと検討中。キュレーションに応用できるかわからないが情報は常時インプットする。キュレーションとしてデータベース化する際にどのような情報が必要かはリストアップしてほしい。

（矢田）承知した。並行して、MWJにも相談する予定である。期限は今年度中。

（伊藤）Phase2への協力要請は歓迎する。プライオリティや期限を伝えてほしい。それができるとPhase1から2への流れがスムーズになる。

（上椙）今回のような要望を遠慮なく、メーリングリスト等を使って周知してほしい。

（唐牛）リハーサルはいつ頃行う予定か。初期分析チーム、Phase2チームは参加するか。そうであればこういった場できちんと時期をインプットしてほしい。

（矢田）参加してもらいたいと思っている。

（中藤）リハーサル時期は、Phase1で使用する試料容器等の開発項目があるため、年度後半の2019年12月～2020年3月頃と考えている。

**LIGAプロセスによるKochi grid作成（桜井）**

シンクロトロン次世代マイクロ加工技術

電鋳により、最少幅5μmのパターン加工が可能

▼単価を下げるための変更点

・2018年秋から光路のミラーを取り外し、白色光を直に使用したX線露光法に変更

→X線強度が強くなる

→露光時間を減らすことができる（180分間⇒30分間）

→放射光利用時間が減る

→価格が安くなる

・60m角アルミ基板上、1列に4個、4列配置してマスクの配置密度を上げた

メッキの付き方にムラがあるため、電流のかけかたを変えてみたり、ゆすってみたり、なるべく一定に電鋳が付くように工夫している。

・試料ピンとグリップ部でマスク材を変えた

試料ピン用SiC製X線マスク（NTT-AT製）：ナノレベルの微細構造まで作成可能な電子線描画装置を使用して作成。

グリップ部用SUS製X線マスク（サンシュウ製）：金型をよく作っている、ワイヤーカットの得意な会社にお願いした。完成品の仕上がりも良く、バリも確認されない。

（渡辺）裏面のバリはエッチングで取れないか

（桜井）やりすぎるとポストがなくなってしまう。手作業のため、試行錯誤中。

▼Kochi gridの大まかな費用

2018年4月　3.7万円/個

現在　1.9万円/個（30万円/16個）

→更に基板当たりの配置数を増やして、単価を下げたい

これまでの放射光使用料は、重点研究や名大センターの補助金で賄ってきたが、重点は今年3月で終了、桜井さんが名大から移動したため名大予算もあてにできない。重点研究は今年8月から第三期が始まる。今月末に申請を提出するので、通過すればLIGAをカバーすることはできるかもしれない。

（伊藤）名工大の産学官連携に江龍さんという方がいるので、そこに話をもっていくとフォローしてくれるかもしれない

引き続き、基板サイズを大きくしたり、配置数を増やしたりできないかは、問い合わせ中である。

Kochi gridを購入できる形にもっていきたく、イケックスへ話を持ち掛けてみたが、安定的な受注がなければ難しいようだ。

（富岡）gridを基板から外す際に、溶剤でスムースに剥がれるということだが、その際に曲がったりたわんだりする事故はないか。

（桜井）ほぼない。溶剤に浸してすぐにぽろぽろと外れてくる。従って、ポストを30μmより小さくしても問題はないかと思う。

（瀬戸）Cu以外の素材は可能か。軽元素、Beなど。

（桜井）電鋳できる素材なら可能なはずである。Niなども可能。

（高橋）Cuだと硬X線では大きなバックグラウンドになる。

（桜井）電鋳できる金属一覧があるため、確認する。

（桜井）Kochi gridどのくらいの数が必要か

（富岡）ひとまず10個あればよいので、当面は足りている。

（上椙）後半のマシンタイムでまた相談する。

**SUS基盤へのCNT合成（平原）**

ヤモリテープの重要な機構として、外れる際に反り返りながら剥がすというものがある。

せん断接着力試験：ヤモリテープはセロハンテープ並みの接着力

180度剥離試験：セロハンテープの1/70の力で剥がすことができる

但し、転がるという現象はおこるので、きちんと押し付けて接着させる必要がある。

（伊藤）接着力は温度で変化しないか

（平原）ほとんど変化ない。

▼導通をとるため、SUSにCNTを生やしたい。

バッファーとしてポリイミドを挟むと、CNTは生える。

が、ポリイミドが残ってしまい、導通を妨げる。

スピンコートを薄くできるか検討する。

SUS（TEM用単孔メッシュ）/スピンコートポリイミド/アルミナ10 nm/Fe触媒 1nm

（平原）ロッド側面もCNT生やしてよいか

（上椙）今まで1mmの石英板に生やしてもらって、ロッドに貼っていた。ロッド側面には生やしてほしくない。

▼小さいサイズの試料を乗せた際の接着力

20～145μm球を使った接着試験の結果

・押し付けるときに検出される接着力は2段階ある

・1段階目はCNT先端に乗っている状態の弱い接着＝そっと試料を乗せたときに相当。CNT先端500nm以下の浅いところに試料が埋まっている状態。

・2段階目はCNTが座屈した状態での接着

・＜20μm、＞80μmで挙動に違いがある

・80μm以上サイズの粒子

CNT密度が疎の方が接着力が高い⇒粒子が埋め込まれやすいのではないか

粒子が大きくなると接着力も大きくなる⇒接着面積と比例している

・20μm以下のサイズの粒子

80μm以上サイズの粒子の挙動とは異なり、高密、柔らかい、細いCNT

への接着力が3倍以上。

単位面積当たりの接着力が高い。

⇒80μm以上のサイズのものと異なる機構で接着している。

⇒粒径ごとにCNTの作り分けが必要

⇒CNT先端の形状を加工することも検討中

（富岡）CNTの接着力は先端部が最も働くのか

（平原）1ステップは先端。次に先端から200μmくらいで座屈して平行接着。接着力は先端の方が大きいが、座屈すると接着面積がかせげるので、トータルでは座屈も効いてくる。

**FFTCと大気遮断（上椙）**

*―FFTC*

・ロッドの長さを全長15㎜から10㎜へ変更したい。

これにより持ち手部分は半分ほどに短縮されてしまうが良いか

→了承

（大東）ロッドは挿しているだけか

（上椙）抑え板により固定されている。ネジにしないのは、単価の問題である。

・SPring-8にクリーンブース内の洗浄槽を完備

FFTCは超音波洗浄を施した。脱脂洗浄はなし。

・マイクロインジェクタで試料の洗浄を行った

試料に付着した樹脂をアセトンで2時間ほど洗浄。カーボンに試料を乗せて、下をホットプレートで60度程度に加熱しつつ行った。

（唐牛）アセトンで樹脂を飛ばす場合は、大きいものはかなり苦労した経験がある。

（上椙）カーボンはアセトンを吸うため、カーボンを使う点がポイント。また、上からアセトンを流すのではなく、床にかけることで表面張力によって粒子をくるんでくれるので、樹脂がよく落ちる。

・FFTCの石英シャーレ表面がきれいすぎて、Z方向が見えない

→表面を金属棒でひっかいて目印をつけた

・カバーガラスの抑え板が薄いため、片側ネジ止めだと少し沿って浮いてしまう

→上杉さんに相談し、抑え板0.5㎜厚を4㎜にし、ネジ頭の部分をざぐり加工にすることで、浮きをなくす加工をすることになった。

・FFTC用石英シャーレは、SEMスタブホルダー用のピンセットが便利である

*―マイクロハンドリング*

・W針（先端10μmΦ）の先端を少し曲げることで、物理的にひっかける。すくうというよりは横からひっかける。

不定形の試料200μm～1mm程度は問題なく拾えた。

・降ろすときは床面に針先をあてると自然に落ちる。

静電的に飛ぶことはなく、物理的に落ちる。

・2軸同時に動かせると操作性がかなり良い。

試料の形状によって斜めにひっかけたり降ろしたりできるため、スティック操作できるステージかマニュピュレータを準備すると良い。

*―大気遮断*

極地研以外の施設へGB導入完了。試料導入システムは開発中。

GBはUNICOがお勧め。強化ガラスの窓に直接グローブポートを加工できる。

（矢田）グローブの材質はどうしているか

（上椙、伊藤）ブチルを使用している。

（大東）ブチルの外側に、ニトリルフリーのグローブをかぶせると作業性が良い。内側はインナーグローブ必須。

**マシンタイム（上椙）**

*―SPring-8*

半期につき、以下の日程を確保

BL47XU：8日、DET　6日、SIXM　2日

BL20XU：6日、hutch2-4日、hutch 1-2日

*―分子研UVSOR*

BL4Uの通年使用申請ができないか議論中

引き続き、個々に申請をしていく

**今後の予定（上椙）**

〇学会

・MetSoc@札幌（要旨〆切4月24日）

伊藤：全体（口頭/ポスターの選択は伊藤さんに一任）

上椙：容器開発（各論はポスターの予定）

他に発表予定者は内容調整のため、上椙まで連絡をしてほしい。

・南極隕石シンポ（要旨〆切8月末？）

上椙：極地研から配分された宇宙塵、隕石のリハーサル分析の結果

〇次回MTG＠分子研

日程　9/24～10/24

メールベースで引き続き議論。

分子研のマシンタイム情報のアップデートがあり次第共有する。