

固体表面をはかる —表面分析技術—

製品の研究・開発、製品で発生したクレームなどに迅速に対応するために、表面の状態を把握することは重要です。ここでは城南支所で対応できる表面分析技術について解説します。

はじめに

材料の表面構造は、空気中の酸素、水分、有機物などによる汚染や生産プロセスによる雰囲気の影響を少なからず受けており、内部の構造と異なります。

このような表面の状態を把握することによって、材料の特性を最大限に発揮させることができるとともに、変色、異物付着、腐食など製品で発生した不良を早期に解決するための有効な手段となります。

本報では、城南支所で対応できる表面分析法および試料取り扱いの注意点などについて解説を行います。

表面分析の概念

表面分析の概念を図1に示します。試料表面にプローブとなる電子線やX線を照射すると、物理的相互作用により電子やX線が試料表面から放出されます。この電子やX線のエネルギーを分析することによって、元素分析を行うことができます。表1に表面分析法の特徴を示します。オージェ電子分光分析(Auger Electron Spectroscopy:AES)及びX線光電子分光分析(X-ray Photoelectron

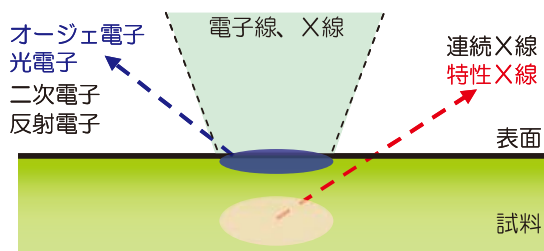


図1 表面分析の概念

Spectroscopy:XPS) は、オージェ遷移もしくは光電効果により数nmの表面から放出される電子を検出するため、表面にとっても敏感な測定方法です。Ar+イオンエッチングと併用することで、深さ方向に対する元素分析も行うことができます。

プローブとして細く絞れる電子線を用いるAESは、微小領域の元素分析を得意としておりますが、チャージアップが生じる絶縁物の測定は行えません。一方、XPSではX線をプローブに用いるので、絶縁物の測定が比較的容易です。元素分析だけではなく、元素の価数を知ることができるので、化学結合状態を推定することも可能です。

エネルギー分散型X線分析(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy:EDS)は、表面から数μmの深さから発生する特性X線を検出します。走査型電子顕微鏡と組み合わせることで、二次電子による画像を確認しながら分析を行えます。マッピングや線分析を行うことができるので、元素の分布をビジュアル化することもできます。

蛍光X線分析(X-ray Fluorescence Analysis:XRF)

表1 表面分析法の特徴

分析法	プローブ	検出信号	信号の脱出深さ	検出できる元素	検出限界	測定環境	得られる情報
オージェ電子分光分析(AES)	電子線	オージェ電子	数nm	${}_{3}\text{Li}\sim{}_{92}\text{U}$	0.1%	高真空	元素分析
X線光電子分光分析(XPS)	X線	光電子	数nm	${}_{3}\text{Li}\sim{}_{92}\text{U}$	1.0%	高真空	元素分析 化学結合状態
エネルギー分散型X線分析(EDS)	電子線	特性X線	数μm	${}_{5}\text{B}\sim{}_{92}\text{U}$	1.0%	高真空	元素分析
蛍光X線分析(XRF)	X線	特性X線	数μm	${}_{10}\text{Na}\sim{}_{92}\text{U}$	1.0%	大気～低真空	元素分析

は、他の分析方法と異なり、大気圧で迅速に元素分析することができます。主な用途は、無機材料中の元素分析、めっき膜厚測定やRoHS規制の特定有害元素（Pb, Cr, Hg, Cd, Br）のスクリーニングテストなどです。

分析例

シルバーアクセサリチェーン（シルバー 925）の異物の分析例を説明します。図2は走査型電子顕微鏡で撮影した試料の写真です。

異物(a)、比較として異物のない素地(b)を

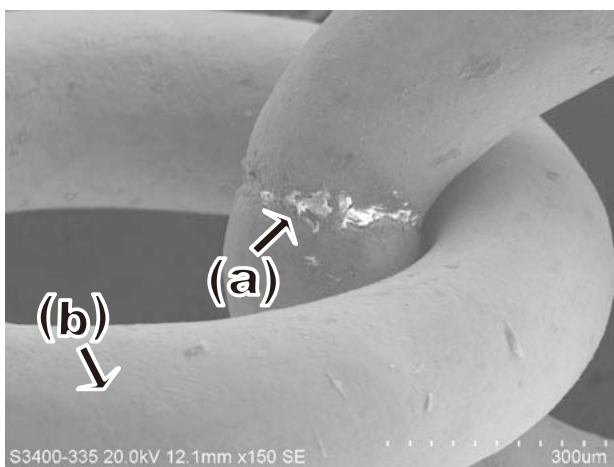


図2 試料外観写真（倍率：150倍）

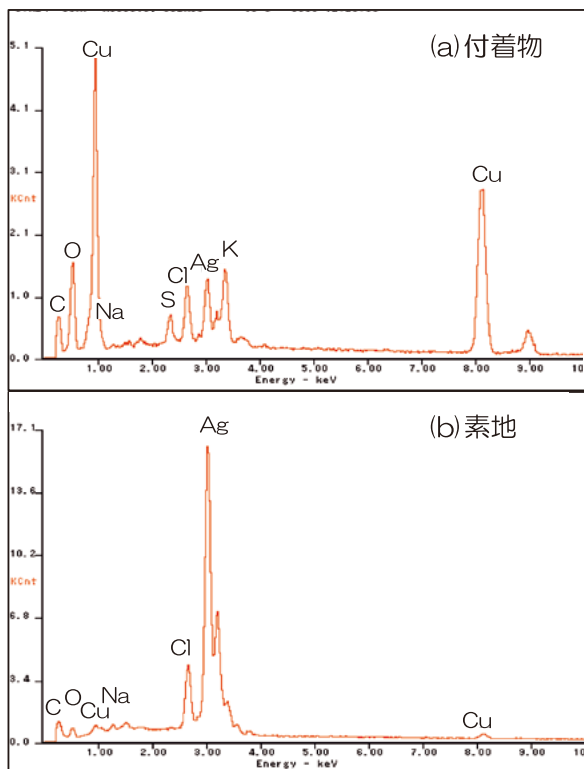


図3 EDSによる分析結果

EDSにより分析した結果を図3に示します。横軸は特性X線のエネルギー（eV）、縦軸は特性X線のカウント数（cps）です。

異物(a)からは、炭素(C)、酸素(O)、銅(Cu) ナトリウム(Na)、硫黄(S)、塩素(Cl)、銀(Ag) およびカリウム(K)が検出されました。素地(b)からはC、O、Cu、Na、ClおよびAgが検出されました。

NaおよびClは汗、SおよびKは入浴剤、AgおよびCuはアクセサリ素地に由来するものと推定されます。異物(a)は素地(b)と比較して、Oのピーク強度が強く、酸化物を形成していること、更にCuのピーク強度が非常に強く素材の変質が考えられます。このことから、この異物は汗や入浴剤がチェーンの内側に残存し、乾燥と湿潤状態を繰り返すことで生成したと推察されます。図2の付着物(a)の周辺では、減肉していることから、過大な応力がかかると破損する可能性があります。

試料取り扱い上の注意点

表1に示すように、表面分析ではごく表面（数nm～数μm）からの信号を検出するので、表面状態が分析結果に大きく影響を及ぼします。したがって、測定面を素手で触らない、環境からの汚染を防ぐなど、測定面を清浄な状態に保つことが重要です。また、試料を小さく切断する際に、試料を汚染する可能性が最も高くなります。そこで、使用するカッターやハサミなどをアルコールで洗浄するなど、試料をなるべく汚さない工夫をすることも必要です。

まとめ

表面分析は目的や材料に合わせて分析法を使い分ける必要があり、場合によっては複数の手法を組み合わせることで総合的に解析することもあります。測定法の選択および試料のサイズ等を事前にご相談いただければと思います。

事業化支援部<城南支所>

中村 勲、湯川泰之 TEL 03-3733-6233

E-mail : nakamura.isao@iri-tokyo.jp

yukawa.yasuyuki@iri-tokyo.jp