

TECHNORIDGE

2018 317



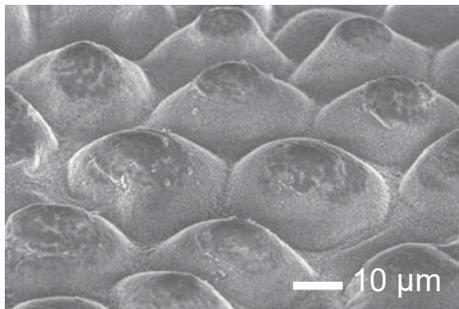
サトイモの葉の撥水現象

特集

表面の情報を得る

TECHNORIDGE

2018 317



サトイモの葉の表面 (SEM像)

目次

巻頭言	2
接触角測定装置による試料表面のぬれ性の評価	3
レーザー顕微鏡を用いた試料表面の粗さ・形状計測	4
走査型電子顕微鏡を用いた試料表面の低加速電圧観察	5
光電子分光を用いた試料表面の分析	6
偏光を用いた赤外分光法による試料表面の解析	7
機器紹介	8

表面の観察や分析に関する

情報をお届けします

編集担当

森 智博

「表面」と聞いて何が思い浮かぶでしょうか。辞書でその意味を調べてみると、「物の一番外側あるいは上側の部分」と記載されています。つまり、表面とは、ある物体において、直接的な接触、あるいは光や水などを介して間接的に周囲の環境と関わりを持つ箇所と言えます。窓ガラスに発生する結露や金属の腐食など、私たちの身近な現象もその多くは物体の表面に起こる現象です。また、表面の特性を変化させることによって、物体そのものの性能は変化させずに、その物体が周囲の環境から受ける影響や周囲に与える効果を変えることもできます。この技術は、生物や植物などの持つ形状や構造などを工業製品に応用しようという生物模倣分野（バイオミメティクス）で応用され、機能性材料の研究開発が盛んに行われています。本号表紙写真のサトイモの葉は、その特有の微細構造により、撥水効果が得られることから、傘生地や素材や、内容物がつきにくいヨーグルト容器のフタなどへの応用が進んでいます。物体のもっとも外側である表面は、撥水のようなぬれ性以外にも、接着性、光学特性、電気特性、耐腐食性など、製品の性能を特徴付ける上で重要な役割を担っています。その表面がどのような形状や構造をしており、どのような特性を持っているかを調べるということは、製品開発をする上で、最優先に考えなければならないことと言えます。

当センターでは、和歌山県内における中核的な試験研究機関として、県内企業の直面する課題を解決する技術開発支援を行っており、新しい分析機器や分析技術を積極的に取り入れ、有用な評価技術を県内企業へ提供してきました。本号では、表面の情報を得ることに着目し、その重要性をお伝えする5つの事例（表1参照）を紹介します。これらの事例では、試料の表面に由来するさまざまな信号を観察し、その特性を解析することで、表面の情報を明らかにすることができます。本号をご覧いただき、当センターが保有する表面に関する分析機器や分析技術に興味を持っていただければ幸いです。

表1. 本号で紹介する事例

	得たい情報	手段	該当ページ
1	状態（ぬれ性）	接触角測定	p. 3
2	粗さ・形状	レーザー顕微鏡観察	p. 4
3	形状・構造	走査型電子顕微鏡観察	p. 5
4	成分（元素）	光電子分光法による分析	p. 6
5	物性（分子配向）	偏光を用いた赤外分光法による解析	p. 7

接触角測定装置による試料表面のぬれ性の評価

生活・環境産業部 解野 誠司

はじめに

本号の表紙写真には、サトイモの葉が水滴をよくはじけている様子が示されています。試料表面のぬれ性を評価するには、液滴の様子を詳しく調べることが必要になります。図1は、固体上での液滴の様子を示したものです。図中に示した液体面と固体面が作る角度を接触角と呼びます。測定には接触角計を用いることが一般的で、いろいろな測定方法や評価方法があります。本稿では、それらの中から代表的なものを紹介します。

接触角測定

最もシンプルな接触角の測定は、任意の液体をシリンジ等で液滴を作り、固体試料表面に着滴させて測定する方法です。固体が液体でぬれやすい場合の接触角は小さく、ぬれにくい場合の接触角は大きな値を示します。

接着性や印刷性の評価

表面自由エネルギーが既知の複数の液体で接触角を測定し、固体と液体の相互作用を分子間力から考察した理論式などを用いて固体の表面自由エネルギーを求めることもできます。さらに、表面自由エネルギーに関する分散力、水素結合力などの寄与を評価することも可能です。これは、接着性に関与する接着剤と接着物の界面、あるいは印刷性に関与する印刷インキと印刷媒体の界面での相互作用を考察する場合に有効です。

動的接触角測定

前述の接触角は、液滴が静的な状態での測定でした。液体が固体上をぬれ広がったり、液滴が転がったりする場合の現象を評価したい場合は、動的な測定を用います。液滴が固体上を移動している場合、その接触角は、静止している場合と異なる値を示すことがあります。液体が固体表面をぬれ広がり、その界面が前進するときの接触角を前進角、一方、液体が固体表面ではじかれ、その界

面が後退するときの接触角を後退角と呼びます。

動的な接触角を測定する方法のひとつが、拡張収縮法と呼ばれる方法です(図2)。シリンジから液体を吐出することで固体上の液滴を拡張させ、その接触角(前進角)を測定します。さらに、液体を吸引することで液滴を収縮させ、接触角(後退角)を測定します。前進角と後退角の差の大小は、表面の粗さの指標に用いることも出来ます。

別の方法として、転落角法があります。着滴した固体試料を傾斜させていくと、液滴は変形し、あるところで滑り出す現象を観察する方法です。このときの傾斜角度(転落角)や、滑りの前方向での接触角を前進角、滑りの後方向での接触角を後退角として測定します。転落角法は、撥水性材料の評価に有効で、優れた撥水性材料(本号表紙写真のような)では、小さな転落角で材料表面を水滴が転落していく現象を直接観察することも可能です。

おわりに

以上のように、接触角測定では、材料の「ぬれ」に関わる現象を直感的にかつ定量的に捕らえることが出来ます。一方、接触角測定は、材料表面の汚染や傷などが測定結果に影響を与えやすく、測定試料の採取や搬送を行う際には、測定面を手で触れない、他の材料に接触させないなどの注意が必要です。また、測定値を用いて解析や考察を行う際には、表面状態の物理モデルを考慮し、その取り扱いが妥当であるかについても検証する必要があります。巻頭言にあるようにサトイモの葉が非常に水にぬれにくいことは、その表面微細構造が関係しています。このように、固体表面が平滑でない場合や表面が複数の物質から構成される場合は、見かけの接触角がその材料の接触角と異なって観測される場合があることには十分に注意が必要です。

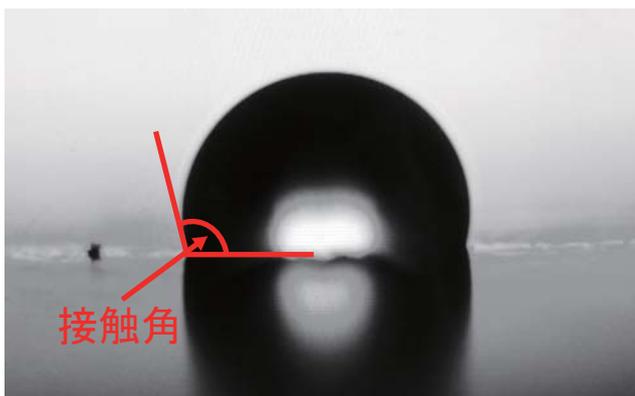


図1 液滴と固体面が作る接触角

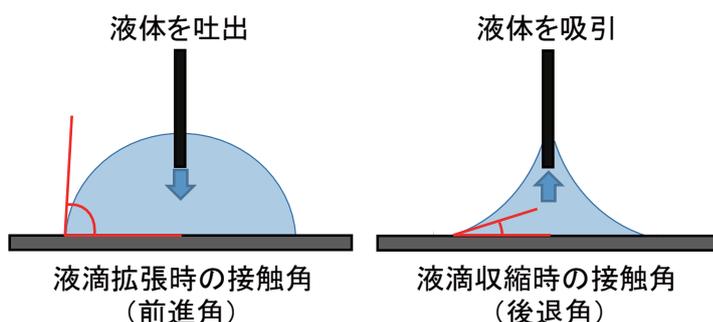


図2 動的な接触角を測定するための拡張収縮法

レーザー顕微鏡を用いた試料表面の粗さ・形状計測

電子・材料産業部 筈本 仁志

はじめに

最近、太陽電池パネルが設置されている所が増えたと感じられませんか。当センターも、実証棟の屋上に30kWの太陽電池パネルが設置されています(図1)。2017年3月末現在、太陽光発電の国内導入量は39GWに達します。これは、国内の総電力供給量の約4%分に相当します¹⁾。これだけの太陽光発電が導入された背景には、2012年にスタートした「再生可能エネルギー固定価格買取制度」の影響がありますが、太陽電池パネルの性能向上によることも大きいと考えられます。この性能向上に、太陽電池の表面形状が大きく寄与していることはご存知でしょうか。

ここでは、一般的な結晶シリコン太陽電池の表面を当センターに設置しているレーザー顕微鏡(TECHNORIDGE304号で紹介)で計測した結果をもとに、性能向上に寄与した、表面形状について紹介します。

結晶シリコン太陽電池の表面形状

一般的な結晶シリコン太陽電池の表面形状をレーザー顕微鏡で計測した結果を図2に、その形状の一部断面を抜き取ったものを図3に示します。小ささまざまなピラミッド状の微細構造が形成されており、測定部分のピラミッドの高さは8~10 μm 、横幅は約15 μm でした。計測範囲を広げて、JISB0633:2001に準拠した粗さ測定を行ったところ、高さ8 μm のピラミッドが57 μm の間隔で形成されていることがわかりました(粗さパラメータ R_c 、 R_{sm} の解析結果)。

表面のピラミッド形状

結晶シリコン太陽電池の発電領域は表面から数十ミクロン内部あります。太陽電池の性能を上げるためには、表面の反射率を極力低減し、太陽光を発電領域に導く必要があります。しかしながら、結晶シリコンの屈折率は可視光域で約4.3と高いため、シリコン表面

が単なる平面であった場合、垂直に入射した光に対する反射率はFresnelの式より約39%と計算されます。つまり、39%の光が発電に寄与しないこととなります。一方、ピラミッドが形成されている場合、図3の矢印に示すように、光がピラミッド表面で多重反射を起こします。例えば、図中矢印の位置に光が入射した場合、反射率は15%まで低減されます。実際の太陽電池は表面全体に窒化シリコンなどの薄い膜が形成されることで、反射率がさらに下げられています。今回測定に用いた太陽電池は可視光域で5%以下まで反射率が低減されていました。太陽電池はこのような技術の蓄積により、実用化に至っています。

おわりに

結晶シリコン太陽電池の表面の粗さ・形状計測を通じて、表面の形状の重要性をお分かりいただけたと思います。今回計測に用いましたレーザー顕微鏡は、機器貸付に登録しております。ほとんどの操作をパソコンで行うことができ、操作は比較的容易です。試料表面の粗さ・形状計測が必要になったときはお気軽にお問い合わせください。

[参考文献]

1) NEDO「平成29年度NEDO新エネルギー成果報告会」資料

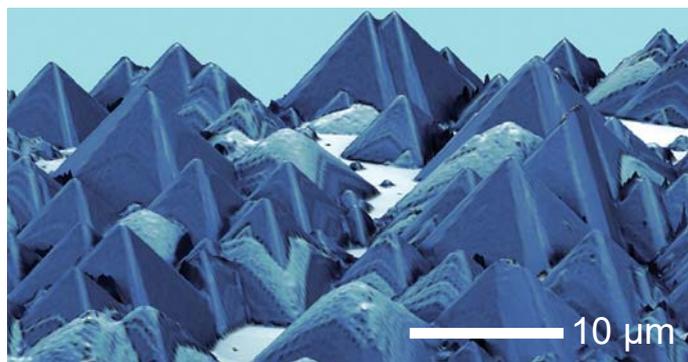


図2 結晶シリコン太陽電池の表面形状



図1 当センター設置の太陽電池パネル

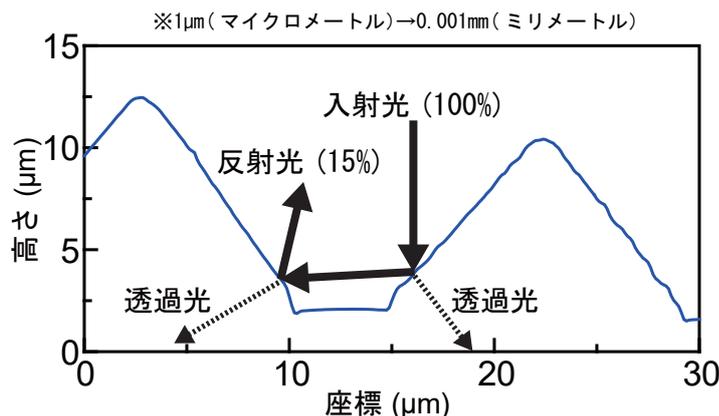


図3 結晶シリコン太陽電池の表面形状と反射率計算

走査型電子顕微鏡を用いた試料表面の低加速電圧観察

電子・材料産業部 森 智博

はじめに

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM) は、観察対象に電子線を照射し、放出された電子を結像して画像を生成する装置です。光学顕微鏡では確認できない微細な構造を観察することが可能です。特に、細く尖った金属チップの先端に強い電界を作用させて、電子を放出する電界放出型 (Field Emission; FE) SEM は、従来の熱電子放出型 SEM に比べて、電子線を細く絞れるために、高倍率・高分解能での観察が可能です。TECHNORIDGE304 号では、当センターで保有している FE-SEM の基本的な原理や観察事例を紹介しましたが、本稿では試料最表面の観察のための低加速電圧による観察法について紹介します。

加速電圧の効果について

SEM を使った観察では、電子源から電子を引き出す役割を持つ加速電圧の大きさの違いによって得られる画像が変わってきます。例えば、加速電圧を高くすることで、電子の波長が短くなり、走査する電子線を細くできます。その結果、空間分解能が向上し、高精細な画像を取得できます。ただし、高い加速電圧では、電子線による試料の加熱や帯電が起こりやすくなるといった欠点も存在します。熱に弱く帯電しやすい試料は、低加速電圧での観察が好ましいと言えます。また、加速電圧の違いによって、試料に入射した電子の侵入深さが変わります。加速電圧を上げると、電子の侵入深さが深くなるため、試料内部からの情報と混じり合っており、試料表面のコントラストを低下させます。したがって、試料表面にある僅かな凹凸構造や模様などを詳しく観察したい場合は、高加速電圧ではなく、低加速電圧で観察したほうが鮮明に見えます。試料の特性、観察の目的に合わせて、適切な加速電圧を選択することが必要です。

低加速電圧による観察例

図 1、2 は、前稿のレーザー顕微鏡観察で使用した結晶シリコン太陽電池表面に見られるピラミッド状の微細構造の SEM 像です。当センターの FE-SEM の加速電圧を変えて、試料の真上から観察した画像になります。図 1 に示す高加速電圧 (15kV) では、ピラミッドの頂点部分や稜線部分が白くなっています。これは、エッジ効果と言って、観察したピラミッド構造のように、鋭いエッジがある構造では、試料内部で拡散した電子の影響によって稜線部分からも二次的な電子が放出されるために起こる現象です。高加速電圧による観察によって、エッジ効果と試料表面のコントラスト低下が顕著に現れた例といえます。一方で、図 2 に示す低加速電圧 (2kV) の場合では、画質が低下するような影響は起こらず、微細構造の表面模様が鮮明に観察できおり、低加速電圧観察の有用性を確認できます。このように、加速電圧を変えるだけでも、観察像の見え方に大きな差が生じます。

おわりに

本稿では、加速電圧に絞って話をしましたが、画質を決める要因には、加速電圧以外にも照射電流や作動距離なども影響します。これらの条件を複合的に考えることで、用途に合った適切な観察像を得ることができます。さらに、SEM は成分分析の機能も持ち合わせています。本稿で紹介した観察と併用して、多種多様な情報が得られます。皆様の製品開発や品質管理等でお困りのことがありましたら、お役に立てることがあるかと思えます。SEM の観察や分析についてご興味を持たれた方は、是非当センターの SEM をご利用いただければ幸いです。

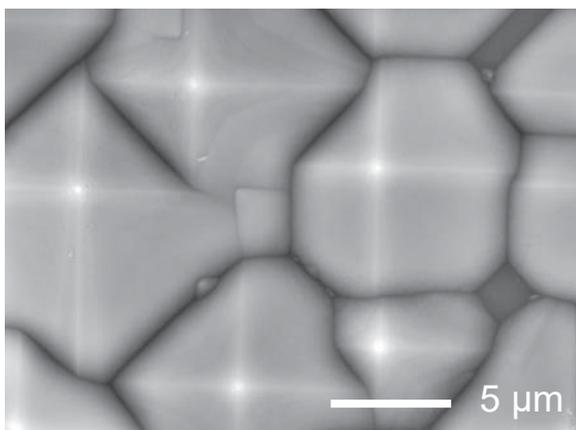


図 1 高加速電圧 15kV における SEM 像

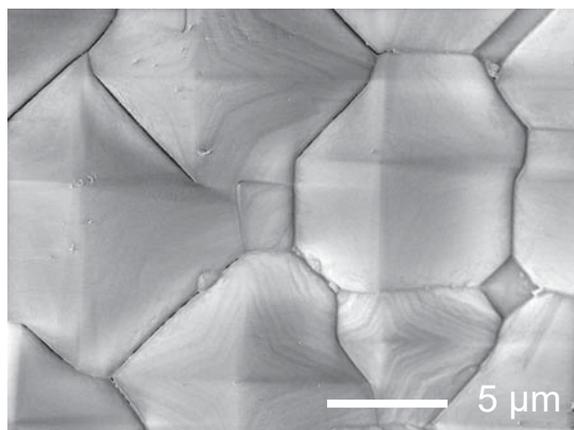


図 2 低加速電圧 2kV における SEM 像

光電子分光を用いた試料表面の分析

電子・材料産業部 重本 明彦

はじめに

光電子分光は、電子励起にX線源をよく用いることから、XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)と呼ばれ、表面における元素分析に用いられます。その原理は、試料表面にX線などを照射し、そのエネルギーを吸収して励起された電子（これを光電子と呼びます）を検出器で捕まえ、光電子の運動エネルギーを測定します。あらかじめ分かっている励起エネルギーからその運動エネルギーを差し引くことによって、試料中における結合エネルギーという電子軌道に由来する値を計算することができます。既知である各元素における結合エネルギーと照らし合わせることで、試料中の構成元素に関する情報を得ることができます。また、結合エネルギーは化学結合状態によってシフトすることもあるため、その元素が単体でいるのか、酸化状態にあるのか、といったことも分かります。そのため、光電子分光のことを化学分析の意味も含めて、ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)と呼ぶこともあります。

なぜ、光電子分光は表面分析に使えるのか？

次に表面分析というキーワードについて説明します。X線などにより励起された光電子は、試料中を伝って、試料表面から放出され、検出されるのですが、試料中における他電子等との衝突（相互作用）によって、その運動エネルギーを失うため、あるいは得るために、ある一定の深さまでの情報しか拾うことができません。その光電子が元の情報を保ったまま動く距離を光電子の非弾性平均自由行程と呼び、光電子の検出深さに相当します。図1に光電子の運動エネルギーと検出深さに関するグラフを示します。運動エネルギーが小さいときは、相互作用が小さいために、一定の検出深さがあるのですが、運動エネルギーが大きくなってくると

従って、検出深さは小さくなり、あるところで極小値を取ります。例えば、実験室の光源として使われる1500eV程度の励起エネルギーの場合、図1によると検出深さは約2nm程度に相当し、他のX線を用いた分析手法（例えば蛍光X線分析の検出深さは数 μm ～数mm）と比べると、表面近傍を測定していることが分かると思います¹⁾。

内部と表面の情報を分離

このように表面分析として有効な光電子分光ですが、試料と検出器の角度を変えてやることで、より表面近傍の測定をすることができます。一般的には試料は検出器に対して垂直（角度 0° ）を向くようになっています（図2）。しかし、試料を傾けると、検出器から見た場合の光電子の検出深さが浅くなるため、より表面近傍からの光電子の割合を増やす効果があります。図3にアルミニウム板の2p内殻ピークを示します。このスペクトルでは試料内部に由来する金属ピークと表面の酸化膜に由来する酸化ピークが観測されますが、角度が 0° の場合に比べて、 60° 傾けて測定すると、相対的に金属ピークが減少し、表面近傍の酸化ピークがはっきりと分かるようになります。このように角度を傾けることによってより表面に関する情報を得ることができます。

おわりに

以上のように、光電子分光測定は、単に表面の組成を見るだけでなく、結合エネルギーのピークシフトを見ることによって周りの元素とどのように結合しているのか、また、光電子の脱出深さを考慮してやることで、固体内部と表面からの異なる情報を得ることができます。

[参考文献]

1) J.D.Lee, Journal of Surface Analysis, 2009, 16(1), p.42-63.

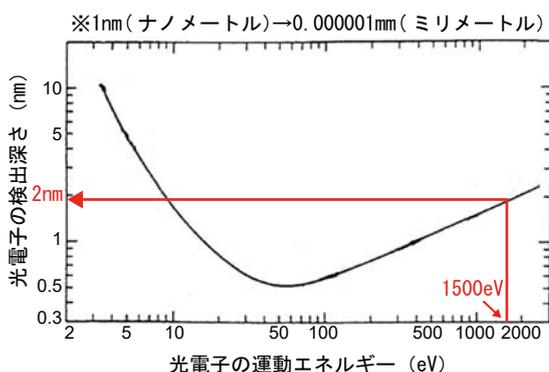


図1 光電子の非弾性平均自由行程

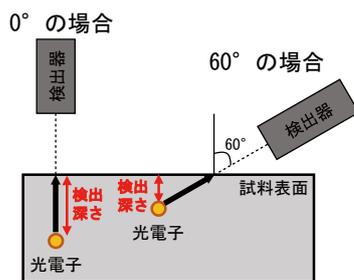


図2 光電子の検出深さ

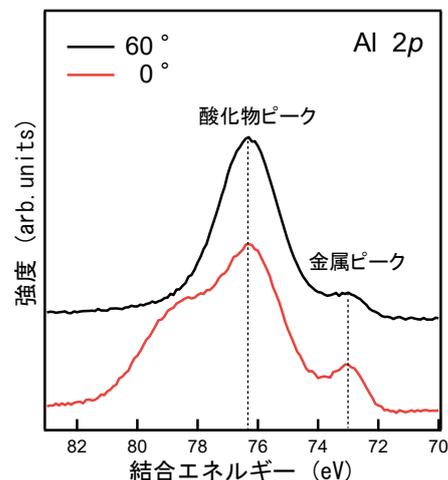


図3 アルミニウムの2p内殻スペクトル

偏光を用いた赤外分光法による試料表面の解析

化学産業部 森 めぐみ

はじめに

近年、液晶ディスプレイや有機 EL ディスプレイ、3D ディスプレイなどの表示デバイスの軽量化や高性能化のために、光学フィルムの薄膜化や高機能性が求められています。ここで用いられる光学フィルムは光の振動方向制御や集光、光の拡散や散乱などの機能別に多くの種類があり、ディスプレイ用材料の基本的な部材の一つです。そのため、種々のフィルムに求められる特性は、ベースとなるポリマー材料の光学的な特性に左右されるといっても過言ではないでしょう。たとえば液晶ディスプレイでは、液晶分子が用いられていますが、液晶分子を表示デバイスとして利用するためには、その分子の並び（配向）を電氣的にスイッチングし、光の透過を制御することによって表示を可能にしています。さらに、光学フィルムの一つである「偏光フィルム」は、ポリビニルアルコールフィルム中のヨウ素の配向具合が、上述した液晶ディスプレイの特性に大きく影響します。

このように光学フィルムは表示デバイスにおいて基本的かつ重要な部材の一つであることから、これらの材料評価は、そのデバイス全体の性能に関わるため必要不可欠な評価になってきています。その評価方法においては数種の手法がありますが、本稿では赤外分光法を使って、光路上に偏光フィルムを挿入した偏光測定による試料表面の分子配向について解析する方法をご紹介します。

偏光とは

海や川などで水面を見ると、裸眼では反射光によって眩しく感じたことがないでしょうか。釣りやスキーに使われる「偏光サングラス」は、こうした現象を防ぐことができます。たとえば日中、海や川の水面では光の乱反射が起こり、水中の様子はよく見えませんが、偏光サングラスをかけて水面を見ると、水中の岩礁や魚の様子を見ることができます。これは偏光サングラスの中にある「偏光フィルム」によって、乱反射する水面の光から一定方向の光だけを通すことができるからです。

通常の光（太陽光や蛍光灯などの光）は 360° の方向に振動しながら進む光ですが、ある一定方向にのみ振動する光のことを「偏光」と呼びます。通常の光の振動から一定方向の光のみを通す特性を有する特殊な膜が「偏光フィルム」であり、これらはサングラスだけでなく、電卓の液晶表示板やテレビやパソコンの液晶ディスプレイなどの製品に用いられています。

偏光ATR法による材料評価

偏光 ATR (Attenuated Total Reflection) 法では、純度の高い偏光を試料表面へ照射することによって、ど

の方向に振動する光が、どれだけ変化したのか、また表面に並ぶ分子がどのように並んでいる（配向している）かなどの情報を得ることができます。一般的にポリマー材料は延伸（伸ばすこと）により分子が一定方向に配向し、延伸方向とそれ以外の方向に屈折率の差が生じます。つまり、物質中の分子の向きがランダムな状態では、光の進みややすさに方向性はありませんが、物質に力を加えたり、分子が一定方向に並んだりすると、ある方向に振動する光は他の方向に振動する光に比べて伝播が遅れるという現象が生じます。これらの特徴を利用して、フィルム表面の分子配向を評価する方法のひとつに赤外分光法が用いられています。

延伸ポリプロピレンフィルムの配向評価

一軸延伸されたポリプロピレン (PP) の偏光 ATR 法による測定を行い、表面の配向状態を評価しました。ATR 法による偏光測定では、表面に並ぶ分子が x、y、z の軸方向に対してどのように配向しているかについての情報が得られます。本稿では、試料の延伸方向に光の進行方向を合わせて、垂直偏光を照射した場合（測定①）と、試料の向きを 90° 回転して同様に照射した場合（測定②）の測定を行いました。測定結果を図 2 に示します。

図 2 の結果より、この試料では、光の振動方向と試料の延伸方向が平行になる測定②の時に、特徴的な吸収ピークが得られました。試料表面の配向状態を評価するために、測定したスペクトルの 998cm^{-1} のピーク高さの違いを用いて配向度を計算しました。計算の結

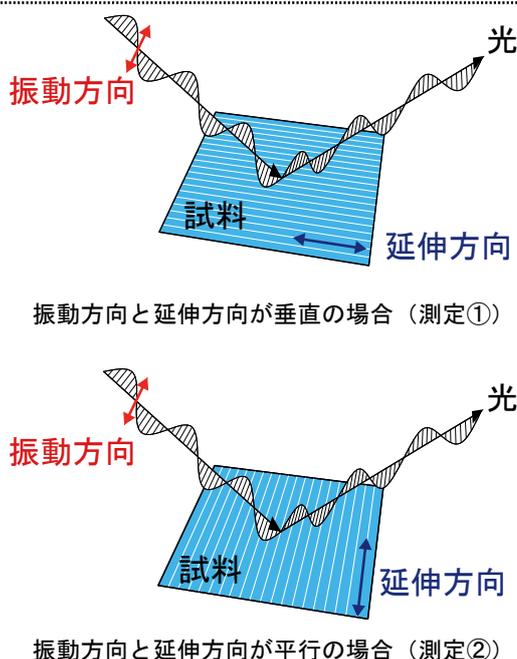


図 1 偏光の振動方向とフィルムの延伸方向の関係性

偏光を用いた赤外分光法による試料表面の解析

果、測定した延伸フィルムの場合では0.91（完全配向時が1）と算出でき、この結果から測定したPPフィルムが試料表面で配向状態にあることが示唆されました^{1) 2)}。

おわりに

偏光ATR測定はフィルムや液晶分子といった配向性分子などの表面状態を非破壊かつ迅速に測定、評価する方法として有効な測定方法であり、当センターでもご利用いただけます。FT-IRは製品の品質管理、

製造現場での問題解決などに広く活用できる機器であり、研究開発、材料評価などでこれらの分析が必要になった際はご相談ください。

〔参考文献〕

- 1) 日本分光株式会社, FT/IR Application Data 2011, 100-AT-0227.
- 2) P. A. Fluornoy, W. J. Shaffers, Spectrochim. Acta, 1966, 22(1), p.5-13.

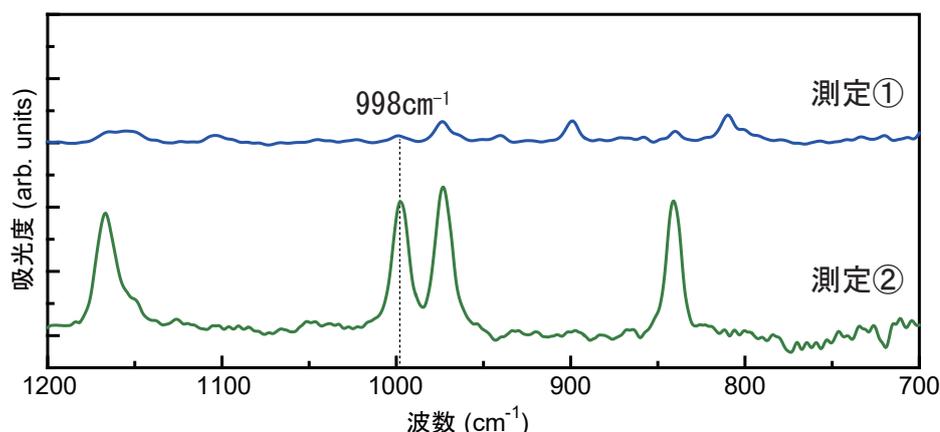


図2 配向度計算に用いたスペクトルの拡大図

＜測定条件＞
装置：FT/IR-4700
アタッチメント：ATR PR0610P-S
プリズム：ZnSe
分解：4cm⁻¹
検出器：DLATGS
積算回数：32回

機器紹介

機器名 フーリエ変換赤外分光光度計（機器更新）

KEIRIN 00

●機器の仕様

○製品名（メーカー）

FT/IR-4700、赤外顕微鏡 IRT-5200 搭載
（日本分光株式会社製）

○仕様

- ・測定波数範囲：4000～400cm⁻¹
- ・最高分解：0.4cm⁻¹
- ・検出器：DLATGS（温調付き）
- ・ビームスプリッタ：Ge/KBr
- ・光源：高輝度セラミック光源

●用途

- ・食品中や製品に含まれる異物の定性
- ・ゴム、プラスチック、油、溶剤、接着剤等に含まれる未知物質の定性等

●特徴

- ～今回導入したフーリエ変換赤外分光光度計には赤外顕微鏡 IRT-5200 が搭載されています～
- ・赤外顕微鏡を用いることで、狙った場所の測定ができ、サンプルの正確な測定が可能です。
- ・従来機種では困難であった「極微小サンプル」「製品中に埋没しているサンプル」「複数が隣り合わせに並んでいる微小サンプル」などの測定が可能です。



▲今回導入したフーリエ変換赤外分光光度計は、競輪の補助金を活用しています（公益財団法人JK A自転車等機械振興事業）。

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

発行日
2018年2月20日
TEL
073-4777-2880

印刷
和歌山市中之島1-4-9
TEL
073-4777-5517