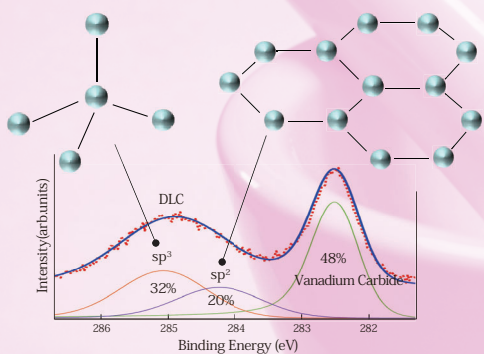


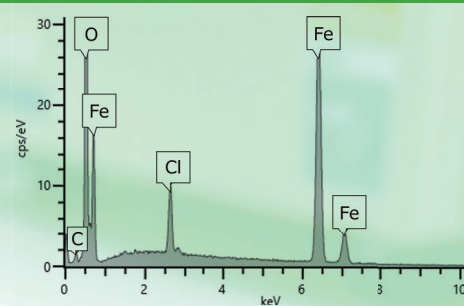
TECHNORIDGE

2025 338

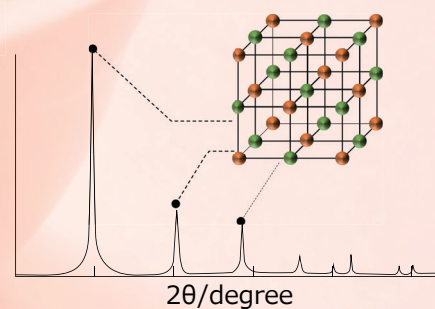
PES (表面状態)



SEM-EDS (構成元素)



XRD (結晶構造)



特集
固体試料の分析手法

TECHNORIDGE

2025 338

試料の何が知りたい??



構成元素 ⇒ SEM-EDS

結晶構造 ⇒ XRD

表面状態 ⇒ PES

目次

巻頭言	2
EDS 搭載型走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS)	3
X 線回折分析 (XRD)	5
光電子分光 (PES) とは	6
機器紹介	8

前号 (337号) では、溶液試料の分析手法と題し、当センターでご利用いただける「溶液試料」の分析手法についてご紹介しました。

本号 (338号) では、「固体試料」の分析手法として、試料表面の拡大観察および元素分析を行う EDS 搭載型走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS)、試料の結晶構造を調べる X 線回折分析 (XRD)、各元素の結合状態の分析を行う光電子分光 (PES) についてご紹介いたします。

化学分析で分かること

質量	構造
大きさ	含有官能基
熱安定性	構成元素
結晶構造	表面状態

内は、No.337 で紹介

「結晶構造」
「固体(粉末)試料の「構成元素」「表面状態」などの情報を知らることができす

● EDS 搭載型走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS)

固体試料の分析でセンターに寄せられる相談が多いものの1つが、製品への微小異物の混入、製品の変色および腐食などの原因究明のための分析です。分析手法の1つとしてよく使用される SEM および SEM-EDS について、その特徴を解説するとともに、実サンプルの観察および元素分析を行った事例についてご紹介いたします。

● X 線回折分析 (XRD)

無機物や有機物の粉末、バルク、薄膜等の結晶構造を知るうえで、XRD は非常に有効な手段です。過去の 297号 (2012年) では粉末試料の結晶構造の同定の仕方について掲載しております。XRD は測定条件によって得られる情報が大きく変わり、例えば X 線入射角度を浅くすれば、試料表面近傍からの情報を選択的に得ることができます (薄膜法)。本号では、金属薄膜を測定対象とした事例をご紹介いたします。

● 光電子分光 (PES) とは

光電子分光測定は、固体表面の元素成分を調べるために利用される分析手法です。同じく元素分析に利用される SEM や蛍光 X 線などでは、元素種までは区別できますが、特定の元素がどのように結合しているかの判別は困難です。固体表面から放出される光電子を直接観測することにより、試料の電子状態について様々な情報を得ることが可能です。ここでは、光電子分光による化学結合分析と仕事関数測定についてご紹介いたします。

編集担当
内山 真明

EDS搭載型走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS)

地域資源活用部 内山 真明

はじめに

製品中への微小異物の混入や、製品の変色、腐食の発生などの品質管理上のトラブルについて、当センターには多くの技術相談が寄せられております。その原因究明を行うために様々な分析装置を活用しています。中でもよく使用する装置の1つが走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) です。本稿では SEM にエネルギー分散型 X 線検出器 (EDS: energy dispersive X-ray spectroscopy) を搭載した SEM-EDS について、その特徴や金属材料の腐食発生要因の分析を行った事例についてご紹介します。

SEM/SEM-EDS の特徴

まず基本となる SEM では、微小部位の拡大観察や元素分析を行うことができます。

光学顕微鏡が「光」により観察するのに対して、SEM は「電子線」を用いて観察を行います。電子線を用いることで、光学顕微鏡では観察できないような高い倍率での観察を行うことが可能です。

試料に電子線を当てると、図 1 に示すように様々な信号が発生します。SEM による観察は、これらの信号のうち、主に二次電子と反射電子を用います。前者は表面の凹凸形状の把握、後者は観察各部位の組成情報の把握に適しており、目的に応じて使い分けられます。また、二次電子や反射電子以外に「特性 X 線」が発生します。これを SEM に搭載したエネルギー分散型 X 線検出器 (EDS) で検出することで元素分析を行うことが可能になります。元素分析を行う装置として SEM-EDS 以外によく利用されるものに蛍光 X 線分析装置がありますが、両者それぞれ

の特徴を活かして使い分けを行っております。蛍光 X 線と SEM-EDS との違いを表 1¹⁻³⁾ に示します。蛍光 X 線の詳細については、過去に発刊した TECHNORIDGE^{1,2)} で解説がありますのでここでは割愛します。SEM-EDS の特徴としては、高い倍率で観察しながら分析箇所を局所的に指定できるので、微細な異物の分析に適しています。また、分析深さが数 μm と蛍光 X 線と比べて浅いことから、蛍光 X 線よりも試料表面の微細な異物や変色部に存在する元素をとらえやすいという利点もあります。その反面、試料の平均的な元素情報を得ることは困難であり、この点に関しては蛍光 X 線の方が適しています。

SEM/SEM-EDS による分析事例

冒頭で述べた品質管理上のトラブルに関する技術相談に関して、実際に SEM/SEM-EDS を用いて発生原因の調査を行った事例をご紹介します。とある製品 (炭素鋼製) の表面に腐食が発生したため、さび (腐食生成物) を分析することで原因の調査を行ったものです。

① SEM による観察

試料表面を 2000 倍で拡大して観察した結果を図 2 に示します。黄色の破線で示した箇所が炭素鋼表面に形成されたさびに相当します。20 μm 程度の微小なサイズのさびが鮮明に観察されています。また、同じ場所を二次電子像および反射電子像の両方で観察を行いました。前述のとおり、二次電子像は凹凸形状をとらえるのに適しており、さびが炭素鋼表面に付着して盛り上がった状態になっている様子を立体的にとらえることができます。一方、反射電子像は、凹凸形状を見るのは不得手ですが、構成元素の

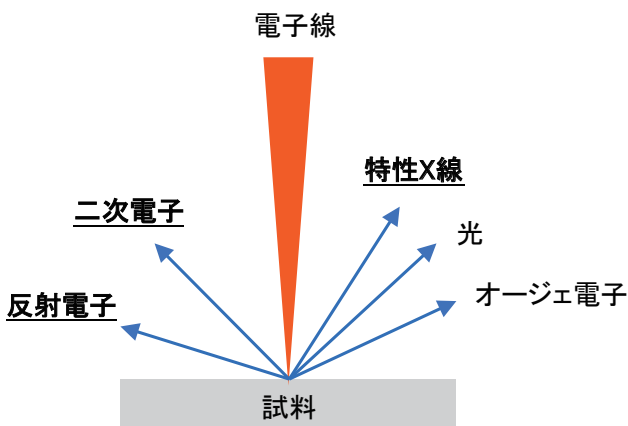


図 1 電子線照射により試料から発生する信号

表 1 蛍光 X 線と SEM-EDS との比較

	蛍光 X 線		SEM-EDS
	エネルギー分散型 (EDX)	波長分散型 (WDX)	
試料形態	固体、液体		固体のみ
分析領域	1~10mm		数十 μm ~ 1mm 程度
分析元素	Na~ (軽元素には不適)	B~U	B~U
分析深さ (金属材料)	数十 μm 程度		数 μm 程度

EDS搭載型走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS)

違いを像のコントラストの違いとしてとらえることが可能です。反射電子像では、原子番号の大きい重い元素ほど明るく見え、原子番号の小さい軽い元素ほど暗く見えます。図2の反射電子像を見ると、二次電子像と比べて表面の凹凸形状はわかりにくいですが、さびが形成されている黄破線部の内部と、炭素鋼表面が見えている黄破線部の外部とで大きなコントラストの違いが確認されます。さびは、鉄 (Fe) とより軽い元素である酸素 (O) と結びついてできているため、さびていない箇所と比べて暗いコントラストで観察されたものと考えられます。このように、二次電子像と反射電子像を目的に応じてうまく使い分けることで、単に高い倍率で観察するだけでなく、表面形状や構成元素に関する情報を得ることができます。

② SEM-EDS による元素分析

さびの発生原因を調べるため、SEM-EDS によりさびに含まれる元素の分析を行いました。SEM-EDS は観察視野の中で、特定の場所を指定して元素分析を行うことが可能です。図3には★印がついた場所で元素分析を行った結果を示しています。主成分は鉄 (Fe) と酸素 (O) であり、確かに鉄さびが生じていることがわかります。また、その他の元素として塩素 (Cl) が検出されました。

塩化物イオン (Cl⁻) は腐食を促進する効果があることが一般的に知られています。何らかの要因で外部から飛来し、炭素鋼表面に塩化物イオンが付着したために、炭素鋼の腐食が誘発されたものと推測されます。

また、図3に示した1点でのポイント分析だけではなく、観察視野全体で各元素の分布を測定することも可能です。図4にその結果を示します。各元素の分布状態に加え、色の濃淡で示される各元素の濃度について広い面積での情報が得られ、視覚的に非常にわかりやすいデータとなります。

おわりに

本稿では、SEM/SEM-EDS の特徴と異物や腐食トラブルに対する分析事例についてご紹介しました。機器の特徴を理解し、うまく活用すれば、このような製品の品質トラブルについて、解決のヒントとなる情報が得られる可能性があります。SEM 以外にも様々な分析装置を保有しておりますので、まずはセンターまでお気軽にご相談ください。

[参考文献]

- 1) TECHNORIDGE 297(2012), p5
- 2) TECHNORIDGE 298(2013), p3
- 3) 蛍光 X 線分析の実際 朝倉書店

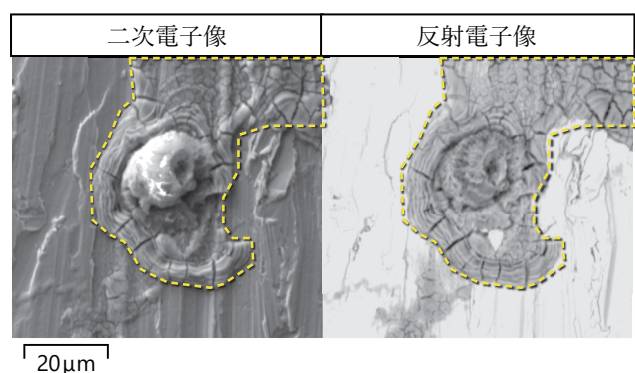


図2 炭素鋼さび発生部の二次電子像および反射電子像 [倍率 2000 倍] (黄破線部：炭素鋼表面に形成されたさび)

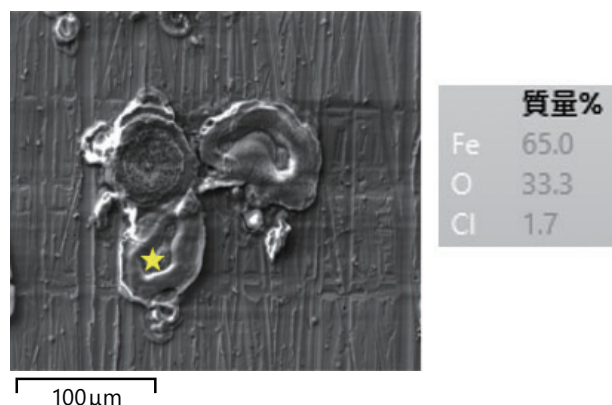


図3 SEM-EDS による観察画像とポイント分析結果

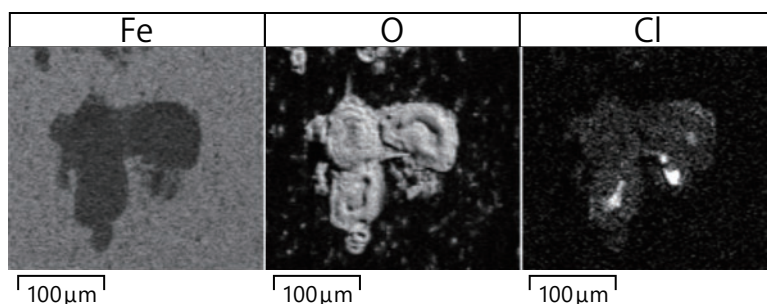


図4 SEM-EDS による元素分布測定結果

X線回折分析 (XRD)

はじめに

X線回折分析 (XRD: X-Ray Diffraction) は、試料に X 線を照射した際に得られる X 線回折パターンから、試料の結晶構造を調べる手法です。結晶構造は物質及び結晶状態に特有のものであるため、データベースに登録された既知物質の X 線回折パターンと比較することで物質の推定が可能となります。試料としては、無機物や有機物の粉末、バルク、薄膜等を測定できます。以前に発行した TECHNORIDGE 297 では、無機物の粉末を測定対象とし、粉末の成分を推定する事例をご紹介しました。本稿では、金属薄膜を測定対象とした事例をご紹介します。

XRD における測定条件の選択

XRDでは測定条件によって得られる情報が変わるため、条件の選択が非常に重要です。例えば、多層構造を有する複合材料の分析において、基材等の下層からの情報を得たいのか、あるいは表面近傍の上層からの情報を得たいのかによって、測定条件を変える必要があります。この測定条件には、装置構成 (測定光学系)、スキャン方法等があります。測定光学系としては、集中法光学系、平行ビーム法光学系等があり、前者は、高い強度、分解能が得られる汎用的な光学系であり、後者は薄膜や凹凸のある試料を測定する際に用いられる光学系です。スキャン方法としては、呼び方は様々ありますが、X 線の入射角度 (θ)、観測角度 (2θ) の両方をスキャンする $2\theta/\theta$ スキャン、入射角度を固定し、観測角度のみをスキャンする 2θ スキャン等があります (図 1)。 $2\theta/\theta$ スキャンは、集中法と組み合わせて使われます。一方で、 2θ スキャンは、平行ビーム法と組み合わせて使われ、特に、X 線の入射角度 (ω) を浅い角度に固定した方法は、試料表面近傍からの情報を選択的に得られるため、薄膜法と呼ばれています。

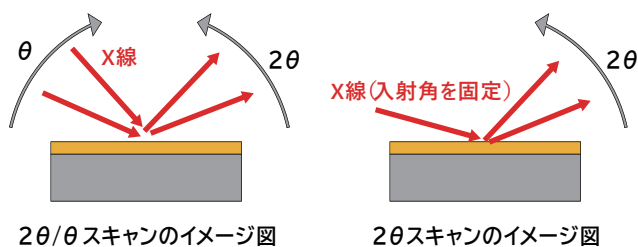


図 1 XRD におけるスキャン方法

薄膜法による測定

薄膜法を用いた測定例として、シリコン基板に蒸

着した約 50 ~ 150nm の金属薄膜の例をご紹介します。

試料として、異種の金属がそれぞれ蒸着されたシリコン基板①、②の分析を行いました。図 2 に、汎用的な方法である集中法を用いて測定した結果を示します。図 2 では、基板①、②ともに、基材のシリコン由来と思われるピークが強く検出されており、薄膜由来の情報は得られていません。これでは、こういった金属薄膜で処理されているのかを判断することはできません。そこで、同じ試料を薄膜法で測定した結果を図 3 に示します。薄膜法では、基板由来のピークは検出されず、薄膜由来と思われるパターンが選択的に検出されました。ここで得られたパターンをデータベース照合した結果、それぞれ銀、鉄のピークと類似しており、基板①には銀、基板②には鉄が蒸着されていると推定されました。

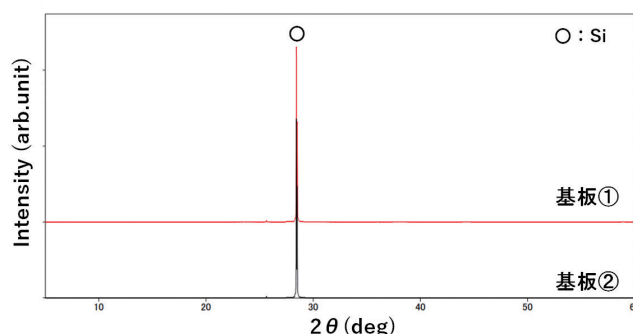


図 2 各基板の XRD チャート (集中法)

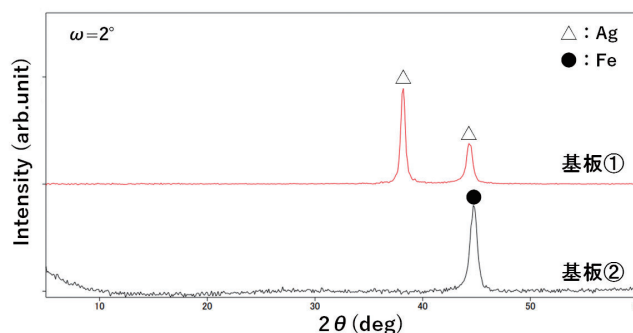


図 3 各基板の XRD チャート (薄膜法)

おわりに

本稿では、XRD を用いた薄膜分析をご紹介しました。当センター保有の XRD 装置においても、集中法、薄膜法等を用いた分析が可能です。固体粉末だけでなく、表面処理を施した複合材料等の分析にもご活用ください。

光電子分光 (PES) とは

はじめに

光電子分光法は、試料表面の元素成分を調べるために利用される分析手法であり、当センターでも金属やフィルム表面の異物分析や組成分析などにお使い頂いています。以前、極表面上の元素分析が可能であることを紹介¹⁾しましたが、本稿では光電子分光法の種類や化学結合分析、光電子分光測定を用いての仕事関数の測定方法について説明いたします。

光電子分光法の種類と呼び方について

光電子分光法は、英語での呼び方は「photoelectron spectroscopy」または「photoemission spectroscopy」、略して「PES」となります。その測定には、試料表面の電子にエネルギーを与えて励起するための光源が必要です。その光源によって、光電子分光法の呼び方は異なります（表1及び図1）。アノードにアルミニウムやマグネシウムを用いた X 線管を光源として使う場合は X 線光電子分光 (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy)、ヘリウムなどの放電管を使う場合は、その光エネルギーが真空紫外光 (vacuum ultraviolet light) 領域であることから、真空紫外光電子分光 (UPS : Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) と呼びます。

これらに加えて、以前は、Spring-8 などの放射光施設を利用する必要のあった硬 X 線領域の光源による光電子分光測定も X 線源アノードにクロミウムやガリウムなどを利用することにより、実験室においても測定可能となりました。これらは、使用する X 線のエネルギー領域が硬 X 線に属することから、硬 X 線光電子分光 (HAXPES : Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy) と呼ばれ、今までよりもバルク敏感な光電子分光測定が可能であることから注目されています(図1)。

これら、X 線や紫外光を真空環境中の試料表面に照射して、光電効果により放出される電子を光電子と呼びます。この光電子に対し、半球型の静電アナライザを用いてその運動エネルギーを測定し、そこから結合エネルギーを逆算して横軸とし、その結合エネルギーにおける光電子のカウント数を縦軸として光電子分光スペクトルを表示します。

表1 光のエネルギーと呼び方

エネルギー (eV)	10 ⁴	10 ³	10 ²	1	10 ⁻¹
電磁波の呼称	(硬X線)	X線	(軟X線)	(真空紫外光) 紫外線	可視光

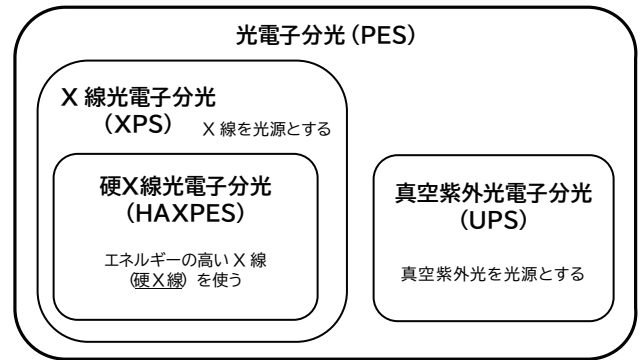


図1 光電子分光法の種類

光電子分光による化学結合分析について

上記のように光電子分光法に関する呼び方を説明してきましたが、化学分野では光電子分光測定のことを ESCA (Electrons Spectroscopy for Chemical Analysis) と呼ぶこともあります。

これは、単に光電子分光が表面元素の検出を行うのみにとどまらず、元素同士の結合状態に関する情報を得ることが可能であることに由来しています。

図2にシリコン基板に黒鉛とバナジウムを同時にスパッタリングして作ったバナジウムドープダイヤモンドライクカーボン試料 (DLC: Diamond-like carbon) の XPS スペクトルを示します。この測定には Al K α 線 (光エネルギー $h\nu = 1486.6$ eV) が利用されています。eV はエネルギーの単位です。

この図2では結合エネルギー 285eV と 282.5eV の2本のピークが観測されていますが、左側の 285eV のピークは炭素同士で結合しているピークであり、右側の 282.5eV のピークはバナジウムと結合している炭素、つまり部分的に炭化バナジウム (Vanadium carbide) となっている炭素のピークを示しています。

更に左側の 285eV のピークはそのピーク幅が広いことから、単一のピークではなく、2つのピークから構成されると考えられ、フィッティング結果から、それぞれ、炭素同士の結合が sp² 結合から成る sp² ピークと、sp³ 結合から成る sp³ ピークと解釈できます。

つまり、同じ炭素 C1s ピークであっても、その結合先の元素や結合している電子軌道によって結合エネルギーが異なるため、これらを区別することができます。図2の場合、炭素同士が結合している炭素原子とバナ

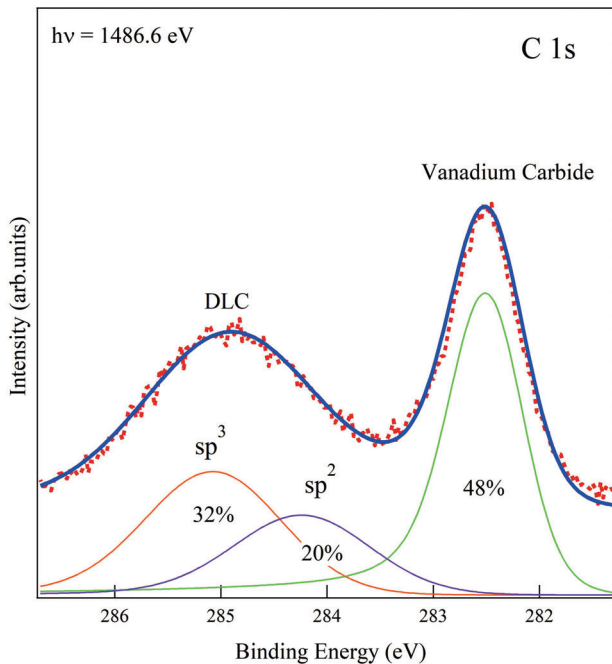


図2 炭化バナジウムのC1sピーク

ジウムと結合している炭素原子の原子数の比は、ピーク面積の比から 52 : 48 と推定でき、さらに炭素同士の結合を示す 52% についても、その結合電子軌道によって sp^2 結合と sp^3 結合がそれぞれ、20%、32% と推定できます。

元素分析に利用される蛍光 X 線分析などでは、元素種までは区別できますが、特定の元素がどのように結合しているかまでの判別は難しく、これが光電子分光測定の特徴の 1 つです。

真空紫外光電子分光による仕事関数測定

次に真空紫外光電子分光 (UPS) による仕事関数測定について説明します。この UPS は、光源として、希ガス放電管を利用します。この希ガスの中でよく用いられるのはヘリウムです。UPS で利用されるヘリウム放電の種類は 2 つあり、それぞれ、He I ($h\nu = 21.2\text{eV}$)、He II ($h\nu = 40.8\text{eV}$) と呼んでいます。

この UPS は、主に結合エネルギーが 0 となるフェルミ準位近傍に存在する価電子帯の電子状態を調べるために測定されます。加えて、低運動エネルギー側に観測される光電子スペクトルの立ち上がりを同時に測定することにより、表面の仕事関数を測定することができます。

この仕事関数は物質表面において 1 個の電子を取り出すために必要なエネルギーと定義されています。この仕事関数測定の重要性については、例えば、今回の

記事で取り上げた電子顕微鏡の電子源があげられます。この場合、今までより低い仕事関数を持つ材料を電子源として用いれば、効率的に電子を取り出すことができるようになるため、高性能な電子顕微鏡を開発することが可能です。

実際に仕事関数測定の例として、図 2 で使用したバナジウムカーボン試料の UPS スペクトルを図 3 に示します。このグラフでは、横軸が、一般的な結合エネルギー表示ではなく、光電子の運動エネルギー (Kinetic Energy (eV)) で表示しています。この場合、スペクトルが急激に立ち上がっているところ、3.9eV が仕事関数に相当します。一方で、フェルミ端 (Fermi Edge) の運動エネルギーは $21.37\text{eV} \approx 21.4\text{eV}$ となっています。このスペクトルは、He I で励起しているため、本来、この値は与えられたエネルギーの最大値である 21.2eV となるはずですが、つまり、その差分 0.2eV 分だけ、スペクトル自身が運動エネルギーの高い方にずれていることが分かります。そこで、その分を補正してやると、 $3.9 - 0.2 = 3.7\text{eV}$ となり、これが試料表面の仕事関数の値となります。

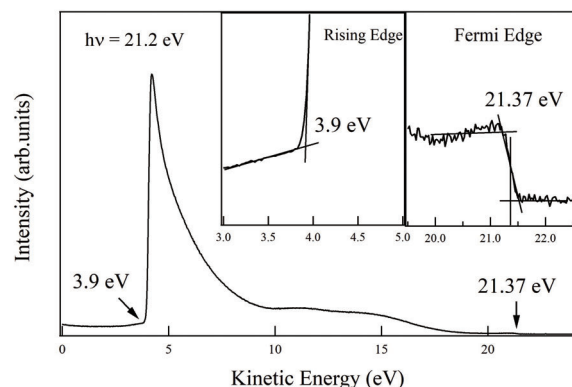


図3 真空紫外光電子スペクトル

おわりに

光電子分光法は、一般的に「表面分析」と分類されています。しかしながら、固体表面から放出される光電子を直接観測することにより、単に「表面分析」のみならず、試料の電子状態について、様々な情報を得ることが可能です。そこで、本稿では炭素 1s ピークにおける化学結合分析と真空紫外光電子分光による仕事関数測定について説明いたしました。

金属表面における異物分析や、めっき処理などにおける表面の組成分析の際には、ご利用を検討ください。

[参考文献]

1) TECHNORIDGE 297(2012), p7

機器紹介 (本号で取り上げた機器を紹介します。)

機器名：走査電子顕微鏡装置

●この設備の仕様は？

○製品名 (メーカー)

JSM-6480LV (日本電子株式会社)

○仕様

分解能：高真空モード 3.0nm(30 kV)、低真空モード 4.0nm(30 kV)

加速電圧：0.3kV ~ 30kV

プローブ電流：約 1pA ~ 1 μ A

検出器：二次電子検出器…コレクタ、シンチレータ、ライトガイド、
光電子増倍管で構成

反射電子検出器…半導体検出器



●この設備の特徴・用途は？

本装置は、微小部位の拡大観察や元素分析を行う装置です。

○直径 200mm の大型試料まで観察可能で、表面構造を深い焦点深度をもった画像として観察できます。そのため従来機種では観察できなかった大型機械部品等を切削加工なし(原型保持)でそのまま観察できます。

○5倍 ~ 30万倍までの幅広い制御倍率範囲を持つため、観察視野の広く取れる低倍率 (×5) でのマクロ的観察が可能です。

○低真空で観察することにより、非導電性試料の観察が可能です。

機器名：X線回折装置

●この設備の仕様は？

○製品名 (メーカー)

全自動水平型多目的X線回折装置 SmartLab

(株式会社 リガク)

○仕様

粉末測定、薄膜測定、小角散乱測定に対応

・X線発生部 封入管式 最大定格出力 3kW

・ゴニオメーター部 ゴニオメーター半径 300mm、

最小ステップ角度 0.0001°

・光学系 集中法、平行ビーム法

・検出器 高分解能・高速 1次元検出器 (D/teX Ultra 250)

●この設備の特徴・用途は？

化成品、医薬品、高分子、繊維、金属、セラミックなどの各種材料に対する結晶構造解析が可能です。



機器名：光電子分光装置

●この設備の仕様は？

○製品名 (メーカー)

光電子分光装置 JPS-9010MC (日本電子株式会社)

○仕様

光源：ツインアノード X線源 Al Mg)

モノクロ X線源 (Al)

分解能：1.0eV 程度 (ツインアノード)

0.6eV 程度 (モノクロ)

●この設備の特徴・用途は？

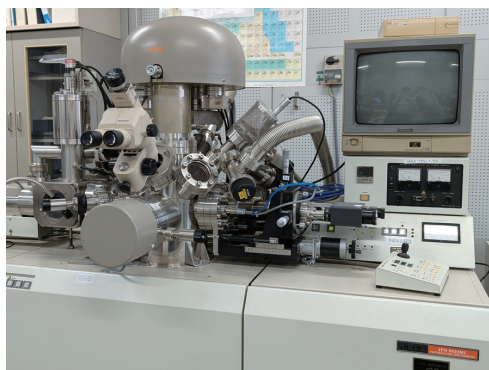
光電子分光測定は、試料表面に X線を当て、その際に放出される際の電子の挙動を分析します。これにより、物質の組成や電子構造について洞察を得る分析手法です。

○測定試料については、10mm×10mm、厚みは 2mm 以内の金属板状のものを想定しています。また、粉体試料についても場合によっては、測定可能です。

○光電子分光を用いると原子の種類だけでなく各内殻電子軌道の情報まで得ることができます。

また、ピーク面積の比をとることによって、組成比を算出することも可能です。

○ヘリウム放電管を利用することにより、真空紫外光電子分光 (UPS) 測定も可能です。



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／2025年2月19日
TEL／073-4777-1280
FAX／073-4777-010

印刷／株式会社さかぐち昇和印刷
住所／和歌山市中之島1-4-97
TEL／073-431-5517