

材料表面分析技術の高度化

鈴木 鋭二, 宮本 達也, 阿部 一彦
材料開発・分析技術部

表面の構造・組成は表面の物性・性質と関連が深く、表面構造や組成の制御が重要である。そのため、材料開発の促進や表面で発生する不具合対策を講じるためには、表面状態を正しく分析・評価することが必要である。そこで、材料開発及び不具合解析に必要な表面分析の技術を向上することを目的として、ラマン分光法による各種材料の測定条件確認等の基本的ノウハウの習得からマッピング分析(深さ方向, 成分分析)についての分析事例蓄積を行った。

キーワード: 表面, ラマン分光法, 構造分析, マッピング

1 緒言

これまで、自動車・半導体等、各分野における先端デバイスや機能材料の開発において、様々な表面処理によって材料に新たな機能性を付与させる取り組みが行われている。一方で、材料の不具合事例を見ると、表面の変色・着色、メッキや塗装の剥離、表面に付着した異物の同定等、材料の別なく表面の不具合に関するものが多い。このことから、材料開発や不具合解析を実施するうえでは、表面分析技術を高度化させることが重要である。そこで、これまで表面分析に用いてきた走査型電子顕微鏡(SEM)や X 線光電子分光分析装置(XPS)、フーリエ変換赤外分光分析装置(FT-IR)に加えて、ラマン分光光度計を用いた材料表面分析の高度化を目指した。

2 ラマン分光法による各種材料の分析

2.1 ラマン分光法と赤外分光法の比較

ラマン分光法はレーザーを試料に照射するため、試料がレーザーで損傷しないように測定条件(レーザー波長, 減光フィルター, 露光時間等)を調整する必要がある。

そこで、まず各種有機化合物(セロハン, PE, PP, PS, PET), 炭素材料(シャープペンの芯, ダイヤモンド), ケイ素化合物(シリコーンゴム, 二酸化ケイ素)及び金属酸化物(Cr_2O_3 , ZrO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ など)について適切な測定条件の調整を行った。また、比較のためにFT-IRの測定も併せて行った。

ラマンスペクトルと赤外スペクトルに明確な差が見られた試料のうち、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及びダイヤモンドについてラ

マンスペクトル及び赤外スペクトルをそれぞれ図1～4に示す。赤外スペクトルに比べ、ラマンスペクトルでは明確なピークを観測することができた。これらの結果から金属酸化物や炭素材料の測定において、赤外分光法に対しラマン分光法の優位性を確認できた。

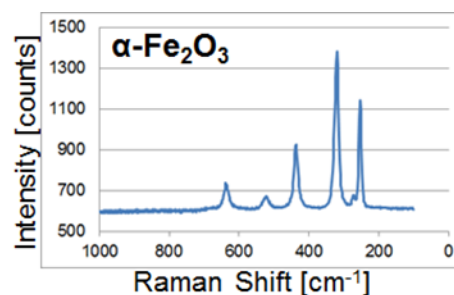


図1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のラマンスペクトル

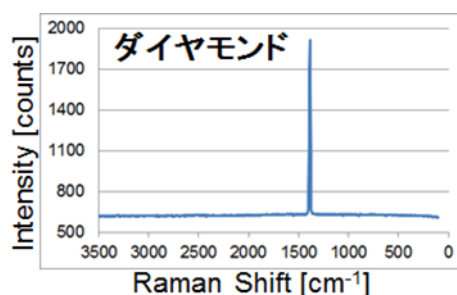


図2 ダイヤモンドのラマンスペクトル

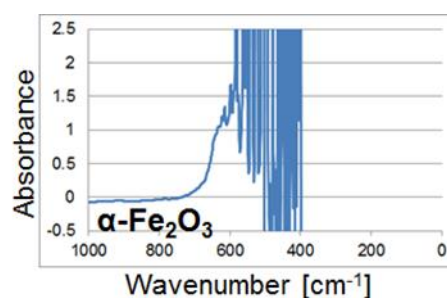


図3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の赤外スペクトル

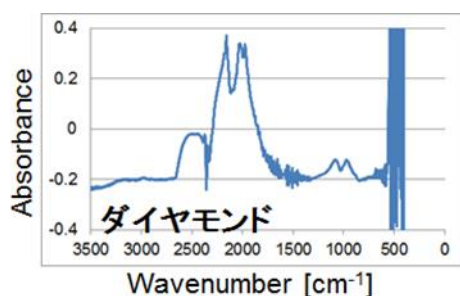


図4 ダイヤモンドの赤外スペクトル

2.2 ラマン分光法の性能確認

2.2.1 微粒子の測定

測定可能な最小サイズを確認するため、体積基準平均粒径510nmのポリスチレンラテックスの測定を行った。100倍での観察像及びラマンスペクトルを図5, 6に示す。1 μ m以下の試料でも測定が可能であることを確認することができた。

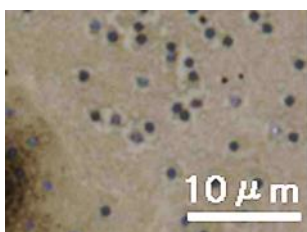


図5 ポリスチレンの観察像(100倍)

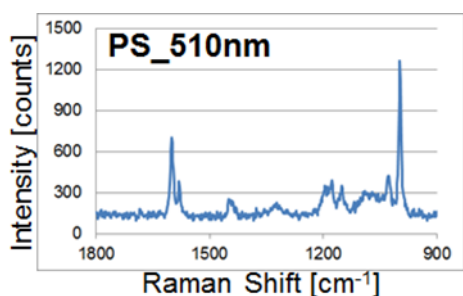


図6 ポリスチレンのラマンスペクトル

2.2.2 瓶中の試料の測定, 定量精度及び検出限界の確認

濃度が1, 10, 50, 100(v/v%)の酢酸水溶液をバイアル瓶越しに測定したラマンスペクトルを図7に示す。酢酸濃度が低下すると共に、酢酸に帰属されるピーク強度(2940.87 cm^{-1})も低下し、1v/v%ではピークを観測することができなかった。このことから、酢酸の検出にはある程度の濃度(少なくとも1v/v%以上)が必要だと考えられる。

一方、酢酸に帰属される2940.87 cm^{-1} のピーク強度(縦軸)と酢酸の濃度(横軸)とをプロットするとよい直線関係が得られた(図8)ことから、ラマン分光法でも定量分析が可能であると考えられる。バイアル瓶中の試料を測定出来たことから、大気中で不安定な材料や高揮発性材料などもガラス瓶越しに観察・分析が可能である。

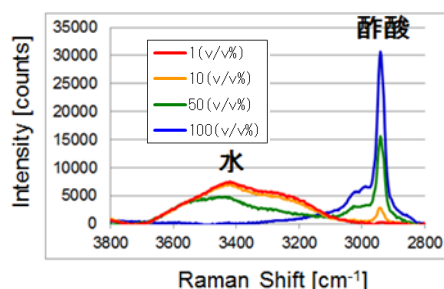


図7 酢酸濃度依存のラマンスペクトル

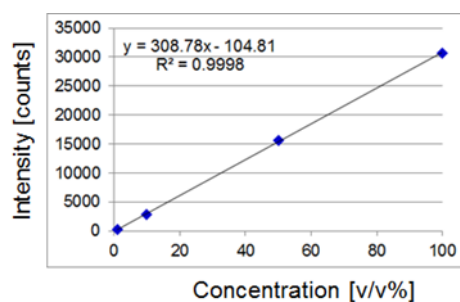


図8 酢酸濃度とピーク強度の検量線

2.3 ラマン分光法による新材料評価

2.3.1 グラフェン

ラマン分光法はグラファイトやカーボンブラックから石炭やピッチなどの sp^2 系カーボン, またダイヤモンドやダイヤモンド状炭素膜 sp^3 系炭素, グラファイト層間化合物, フラーレン, カーボンナノチューブや sp 結合を有するカルビンなどさまざまな炭素材料の構造を調べるのに用いられている¹⁾。

本研究では、リチウムイオン二次電池の負極としても使用されているグラファイト及び比表面積の異なる2種類のグラフェンについてラマンスペクトル測定を行った(図9)。

炭素材料の評価にラマンスペクトルを用いる場合、熱処理等による炭素化やグラファイト構造の形成、あるいは何らかの処理によるグラファイト構造の乱れの評価を目的としていることが多い。炭素材料の黒鉛化度(Degree of graphitization)の評価にはGバンドの半値幅($\Delta \nu_{1,580}$)および2つのラマンバンドのピーク高さ比($I_{1,360}/I_{1,580}$)がしばしば用いられる。

これらのパラメータは、

$\Delta \nu_{1,580}$: 黒鉛化度(ローカルなグラファイト構造の完全性)

$I_{1,360}/I_{1,580}$: 黒鉛化度およびグラファイト結晶表面のエッジ、結晶境界の比率

を反映している。これら2つのパラメータを縦軸と横軸にとったマップを作成することにより、さまざまな炭素材料の構造のキャラクタリゼーションを行うことができることが知られている¹⁾。

参考文献1には $\Delta \nu_{1,580}$ が小さく、 $I_{1,360}/I_{1,580}$ が大きいほど、電池容量は高くなる傾向にあり、容量の観点からは黒鉛化度が高く、表面にエッジの出たものが望ましいと記載されている。

本研究で測定した結果をマップにしたものを図9に示す。グラファイト、グラフェン(300m²/g)、グラフェン(750m²/g)の順に比表面積が大きいほど、 $\Delta \nu_{1,580}$ および $I_{1,360}/I_{1,580}$ ともに大きい値を示した。この結果から、比表面積が大きいほどグラファイト結晶表面のエッジが多く、黒鉛化度が低いと考えられる。

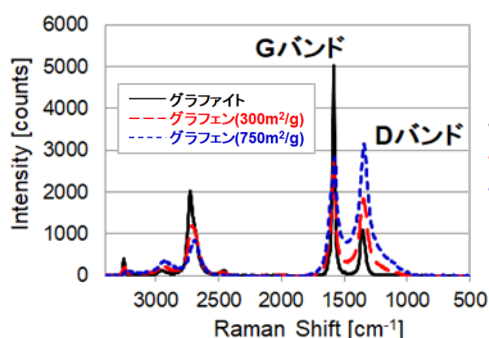


図9 グラファイト及びグラフェン(300m²/g)、グラフェン(750m²/g)のラマンスペクトル

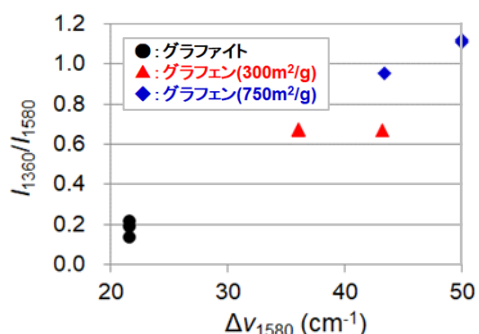


図10 $I_{1,360}/I_{1,580}$ vs $\Delta \nu_{1,580}$ の関係

2.3.2 酸化ケイ素

アモルファス材料はX線回折での評価が困難である

が、ラマン分光ではアモルファス材料の評価も可能である。本研究では構造の異なる酸化ケイ素のラマンスペクトルの比較を行った(図11)。二酸化ケイ素、スライドガラス及びパイレックスガラスではスペクトルが大きく異なっており、それぞれの識別が可能であった。

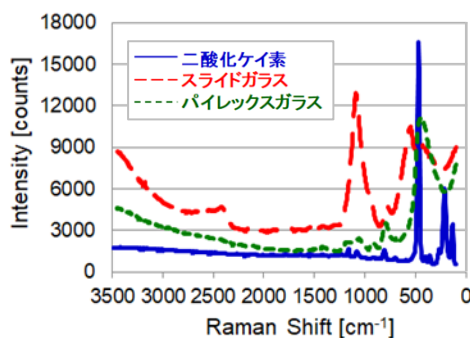


図11 二酸化ケイ素、スライドガラス及びパイレックスガラスのラマンスペクトル

2.3.3 炭化ケイ素

炭化ケイ素は高温下で強く耐熱衝撃・耐摩耗性に優れたセラミックスであり、様々な分野で利用されている²⁾。

本研究では結晶構造の異なる2種類の炭化ケイ素についてラマン測定を行った(図12)。結晶構造によりスペクトルが異なることが確認できた。

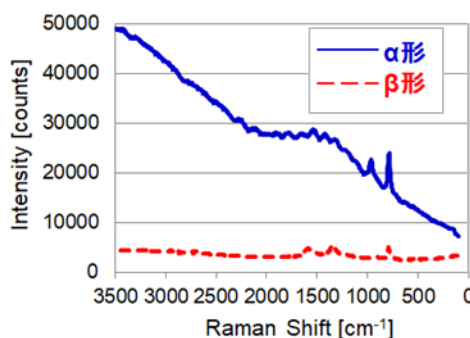


図12 炭化ケイ素(α形)、炭化ケイ素(β形)のラマンスペクトル

3 ラマン分光によるマッピング分析

3.1 Zマッピング(深さ方向分析)

ラマン分光は、レーザーが透過する無色透明な物質であれば特別な前処理がなくても、非破壊で深さ方向の分析が可能である。本研究では、ポリエチレン製ユニ

パックにセロハンテープを貼り付けた試料について深さ方向の測定を検討した。その結果、ユニパック、粘着層、セロハンのラマンスペクトルをそれぞれ別々に観測することができた(図13, 図14)。このことからラマン分光法は膜厚測定や界面の分析に利用できると考えられる。

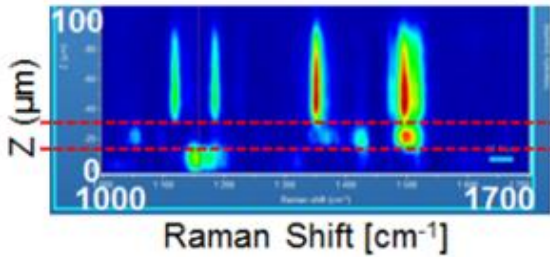


図13 セロハンテープの深さ方向分析結果

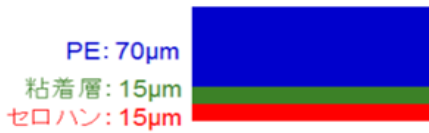


図14 分析試料の深さ方向の構成

3.2 XYマッピング(成分分布)

重金属分析用ABS樹脂ペレットNMIJ CRM 8102-a(低濃度)及びNMIJ CRM 8103-a(高濃度)内に含まれるPbCrO₄の分布比較を行った。ABS樹脂及びABS樹脂+PbCrO₄のラマンスペクトルを図15, 図16に示す。更に、PbCrO₄に帰属されるピークの積分強度(800cm⁻¹~870cm⁻¹)によるマッピング結果を図17, CLS (Classical Least Square:古典的最小自乗法)解析による結果を図18に示す。ピークの積分強度によるプロットでは分布は確認できるが、ある空間における占有率を数値化することができない。そこで、CLS解析をすることで占有率を計算することが可能になり(表1, 2), 高濃度の方がPbCrO₄の量が多いことが明瞭に解析できるようになった。

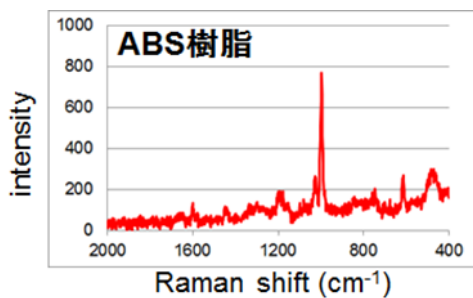


図15 ABS樹脂のラマンスペクトル

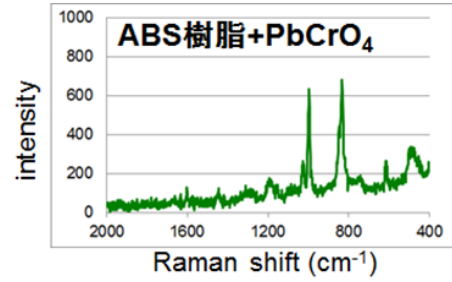


図16 ABS樹脂+PbCrO₄のラマンスペクトル

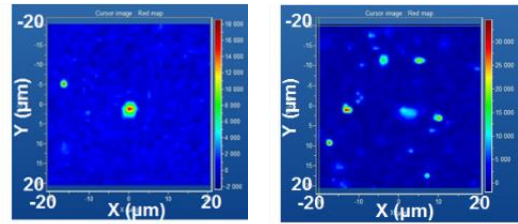


図17 積分強度800~870cm⁻¹のABSマッピング結果
(左)重金属低濃度ABS (右)重金属高濃度ABS

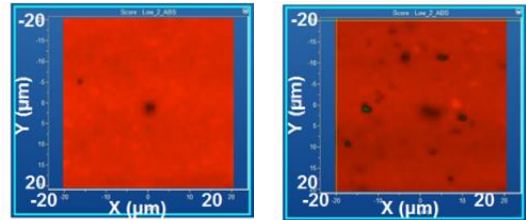


図18 ABS及びPbCrO₄のCLS解析結果
(左)重金属低濃度ABS (右)重金属高濃度ABS

表1 重金属低濃度ABSの領域面積

成分	占有率 (%)	領域面積 (μm ²)
ABS樹脂	100	1680.94
ABS樹脂+PbCrO ₄	0	0.0648534

表2 重金属高濃度ABSの領域面積

成分	占有率 (%)	領域面積 (μm ²)
ABS樹脂	99.8	1678.38
ABS樹脂+PbCrO ₄	0.2	2.62008

3.3 XYZマッピング(成分分布)

超透明テープ[基材:ポリプロピレン(図19), 粘着剤:特殊ゴム系粘着剤(図20)]について、基材と粘着剤の分布測定を行った(図21, 図22)。粘着剤に帰属されるピークの積分強度(1620cm⁻¹~1720cm⁻¹)による表示{図21(左), 図22(左)}よりも、CLS解析した図21(中), 図22(右)の方が基材と粘着剤の境界が明瞭に観測できるようになった。

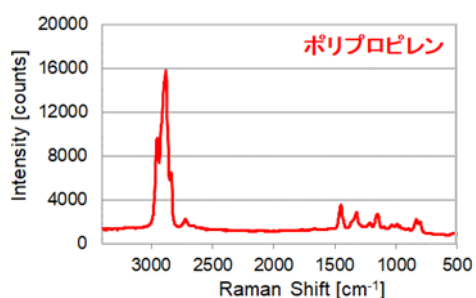


図 19 基材(ポリプロピレン)のラマンスペクトル

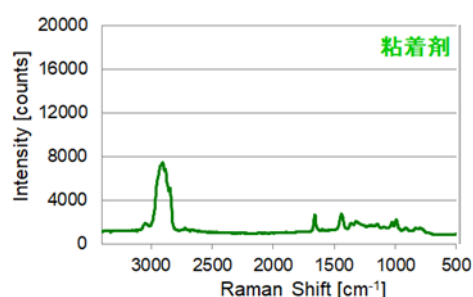


図 20 粘着剤(特殊ゴム系粘着剤)のラマンスペクトル

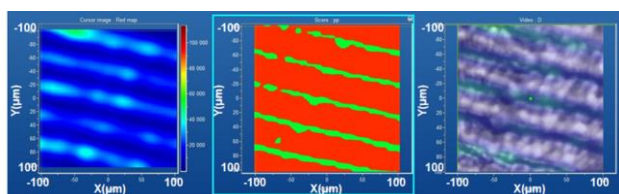


図 21 超透明テープの XY マッピング結果

- (左)積分強度 $1620\text{cm}^{-1}\sim 1720\text{cm}^{-1}$ のマッピング
 (中)CLS 解析(占有率:基材 84.3%, 粘着剤 15.7%)
 (右)測定試料画像 ($\times 20$)

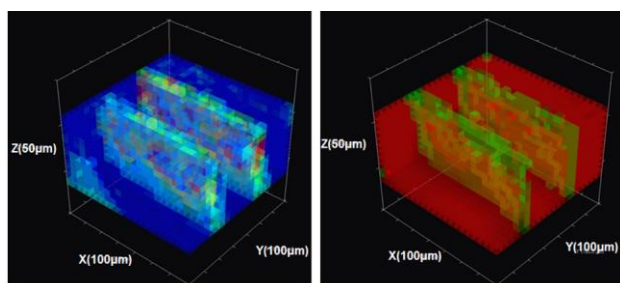


図 22 超透明テープの XYZ マッピング結果

- (左) $1620\text{cm}^{-1}\sim 1720\text{cm}^{-1}$ の XYZ マッピング
 (右)CLS 解析

4 結言

ラマン分光光度計を用いて各試料の測定や解析を行った結果、以下の点を確認出来た。

- (1) 100倍までの光学顕微鏡の観察像撮影が可能であり、空間分解能も高いので、 $1\mu\text{m}$ 以下の微小試料でも分析が可能である。
- (2) 試料を瓶の中に入れていたままでも測定可能である。また、ピーク強度と濃度の関連性もあり、定量評価も可能である。
- (3) XY方向における積分強度マッピングに加え、CLS解析による領域面積も可能である。更に透明な試料であれば深さ方向分析も可能である。

本研究で得られた知見を元に、相談者からの様々な要望に応えることができた。以下にその一例を示す。

- ・ブレードのコーティング膜分析
- ・シリカモノリスの不具合分析:シリカの構造比較
- ・炭化ケイ素にコーティングした炭化ケイ素の膜厚測定:2Dマッピング
- ・食品中に含浸した顔料
- ・シリコーン樹脂中に埋没した異物の分析

ラマン分光光度計を導入することで、これまで対応できなかったより高度な表面分析(炭素材料の構造分析、ケイ素材料の構造分析など)に対応できるようになった。

参考文献

- 1) 炭素材料学会. 最新の炭素材料実験技術(分析・解析編) 2001
- 2) 南, 山梨, 塩見, 丸岡. 燃焼イオンクロマトグラフィーによる炭化ケイ素粉末中のフッ素の定量. 分析化学, 2019, 68(4), p.265-274