

電子プローブマイクロアナライザーを用いたレジンマトリックス内 グラファイト分散状態評価

三重大学工学部工学研究技術部

中村昇二

Email shoji@mach.mie-u.ac.jp

1. はじめに

昨年、著者が管理する電子プローブマイクロアナライザー（以下、EPMA という）のユーザーから面分析方法の相談が持ち込まれた。サンプルは、マトリックスを樹脂として、添加材にグラファイト粉末を用いたいわゆる複合材であり化学的組成は共にカーボンである。

初見で、本サンプルが互いにカーボンということから一般的には不可能と判断したが、ユーザーおよびメーカーからの情報等を基に未経験の面分析に向け数々の試行をおこなった。

試行錯誤を繰り返す中、ある一つの分析結果にたどりついたのでここに記し、様々な方からのご意見・ご提案を頂きたく本報告をおこなう。

2. EPMA とは

EPMA とは、電子銃から発生した電子線が加速されて、収束レンズ・対物レンズを通過し微小な大きさに絞られ試料に照射する装置である。具体的には、絞られたビームを試料表面に照射することによりビームと試料との相互作用から発生する透過電子・反射電子・吸収電子・二次電子・オージェ電子と X 線（特性 X 線）を用いて微小分析をおこない各種元素における定性・定量分析、線・面分析等をおこなうものである¹⁾。本装置（JEOL 製 JXA8900R）の構成を写真 1 に示す。



Photo. 1 EPMA (JXA8900R by JEOL)

3. サンプルおよび目的

今回依頼者側から持ち込まれたサンプルは、カーボン製樹脂とカーボングラファイト粉末からなる複合材である。分析目的は成形体作製プロセスおよび出発材料等からくる添加剤グラファイト粉末の分散を確認・評価するのが主な目的としている。各材料の詳細な材料組成および成形過程は研究上守秘の関係から公表は差し控える。今回 EPMA 分析に供された成形体サンプルを写真 2 に示す。

EPMA 試料として不可分の電気導通性は、マトリックスとして用いられる樹脂そのものには無く、添加されるグラファイト粉末には存在する。従って、樹脂だけを分析しようとする場合は、金コーティングを施す必要があり、複合材となった成形体においてはその必要は無いことになる。

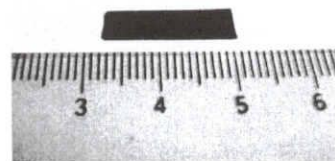


Photo. 2 Sample of Carbon composite

4. EPMA 面分析

4-1 波高分析器からの試み

面分析を行うにあたり、一般的にまず行うことは成形体を構成する 2 種類の元素の波形解析からである。本サンプルは、共にカーボンであることから両者を分離できるような際立った波形形状の違いはなかった。図 1 に樹脂およびグラファイト粉末の各波形を重ね合わせたものを示す。

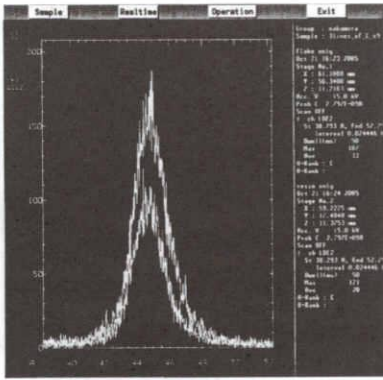


Fig.1 Profile of resin and graphite

図から、各波形共に 4.43nm をピークに低波長側に肩構造を有する非対称形状であることが分かる。C-K α 特性 X 線の測定条件は、分光結晶：LDE2（超格子 X 線分光素子，2d=9.5-10.5nm） 加速電圧：15kV 照射電流：30nA プローブ径：10 μ m とし、樹脂測定に際しては導通性がないことから 2nm の金イオンコーティング処理を施した。

上記の結果から、最初のアプローチとして WDS（波長分散型 X 線分光器）で波長分光できないとし、これらが重畳したときに利用される波高分析器を用いた分析を行った。波高分析器は、X 線測定系の比例増幅器と計数系・計数率系の中間に配置され、分光器で分光分離できない X 線波形を、そのエネルギー差を利用して分離・選別する装置である²⁾。図 2、3 に樹脂およびグラファイト粉末の C-K α の波高分布曲線を示す。当初、波形のピークカウントが低いことから照射電流・時間等を数えおとしの発生を考慮しつつ適正な条件を探っていた。

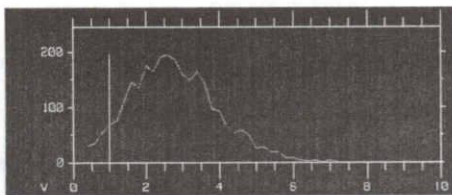


Fig.2 Wave-height distributions profile of resin

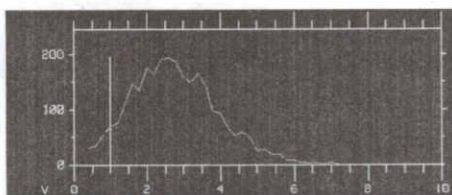


Fig.3 Wave-height distributions profile of graphite-powder

しかし、図 2、3 で示された両波高分布曲線からは、二元素を分離・選別できるほどの顕著な差は現れなかった。

4-2 波形特性からの試み

4-2-1 コーティング及び走査

一般的に面分析を行う場合、倍率 1000 程度まではビームスキャン方式を用いて試料面上を走査し、それ以上の高倍率では両端に特性 X 線の強度差が生じることからステージスキャン方式を用いることになっている³⁾。しかし、今回基礎データをとるために行った樹脂のみの分析において特異な現象が現れ、本テーマとは直接関係は無いが以下に報告する。

樹脂の分析ということで、電気導通性を得るための方法としては、カーボン蒸着の使用は樹脂組成と同じことから不適であり、金イオンスパッタコーティングを用いた。加速電圧 15kV、照射電流 30nA、コーティング膜 1nm で行い、結果の面分析は右側（プローブ進行方向）に進むに従い計数率（CPS）が増加する傾向が現れた。これを回避するため、コーティング膜を厚くする試みをおこなったが結果は改善されず、また照射電流値を一桁下げてもおこなったが回避されなかった。最後に倍率 2000 にして行うことをメーカー側に提案され実行したが計数率の強度差は解消されなかった。図 4 に倍率 1000、図 5 に倍率 2000 で試行した各面分析結果を示す。

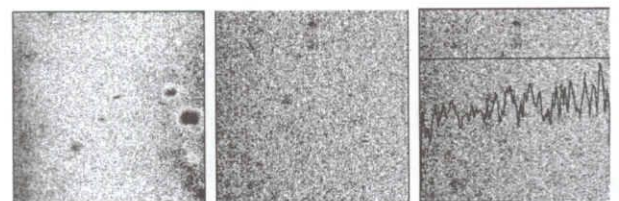
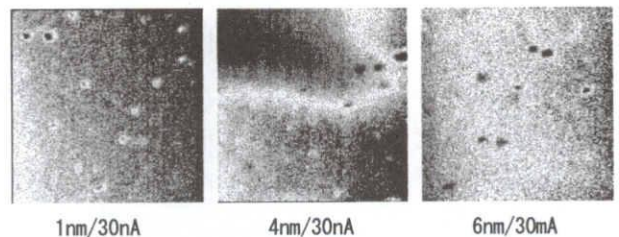


Fig.4 Resin Mapping by Several Au covered (Mag1000)

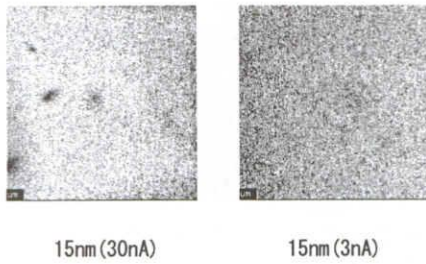


Fig.5 Resin Mapping by Several Au covered (Mag2000)

図4, 5から, ビームスキャン走査による何らかの特異な帯電等の影響があり適正な分析は不可と考え, 倍率 1000 でのステージスキャンを試みた結果, 左右の計数率強度差は改善された. 図6に前記ビームスキャンと同条件で行い改善されたステージスキャン (D-well 50msec, Points 200×200, Interval 0.44 μ m) の面分析結果を示す. なお, 図4, 6におけるプロファイルは線分析結果であり, 直線は分析位置を示し波形線は計数率を表している.

4-2-2 面分析の試み

4-2-1での結果を踏まえ, 実際にステージスキャンによるグラファイトを充填した成形体のカーボン面分析を試みた. 面分析の条件である分光結晶位置は, 図1から得られたピークから4.47nmに固定し分析をおこなった. 図7に低充填成形体の表面形状のSEM像および研磨等の表面処理を施さない状態でのカーボン面分析を示す. 図から, 理想どおりの分散があり適当かと判断したが, 確認のため EPMA 試料としての基本条件であるフラット面 (鏡面) での分析も試みた. 図8にアルミナ粉末での研磨および市販のカッターナイフで鋭利に仕上げた各面の面分析を示す.

図8から, 計数率が高く赤色に表現されているグラファイトと思われる部分が, 研磨面からカッター面になり表面がよりフラットになるにつれて赤色の部分が増えているのが分かる. 特に象徴的なのは, 図8右に見られる左斜め上部分と下部分との差である. これは, 丁度ナイフのカット面が斜めにはいり, アルミナ研磨との境界になる.

これらから, 成形直後の表面の僅かな凸凹でも

計数率に敏感に影響することが再確認された.

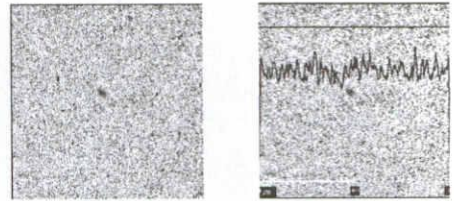


Fig.6 Stage-scan Mapping

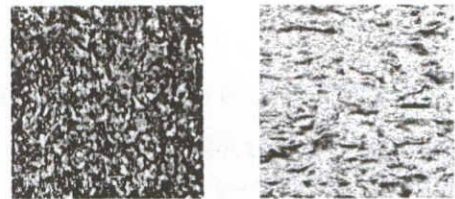


Fig.7 Mapping of Surface process

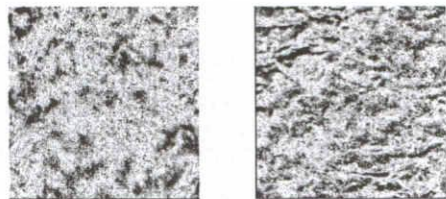


Fig.8 Mapping of Surface process

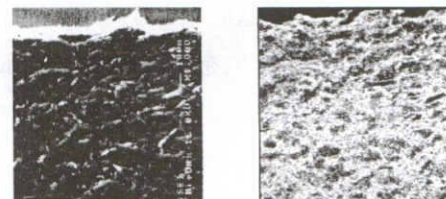


Fig.9 Final Mapping of sample

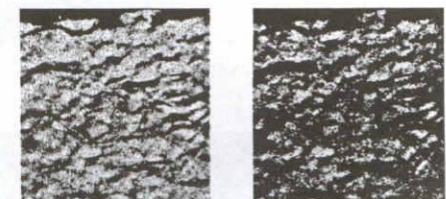


Fig.10 Modify Mapping Image

— 10 μ m

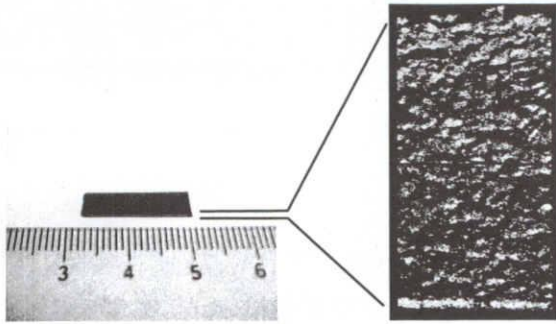


Fig.11 Modify Mapping Image for both ends

5. 分析結果

前記した数々の試行錯誤を繰り返し、一つの条件を提案し面分析を行った。分光結晶位置固定、ステージスキャンおよびカッターナイフ切削面等の各条件をクリアし行うこととした。図9にサンプル断面の面分析箇所のSEM像および面分析を示す。両図の比較から、赤い箇所にはグラファイトが存在しているように想像できる。

ここで、本体EPMAのアプリケーションソフトであるImage Modifyを使用する試みをおこなった。本ソフトは、図1のプロファイルでの計数率・約300CPSをグラファイト、同じく約150CPSをマトリックスである樹脂層と判断し、図9の生データから樹脂に相当する箇所を任意に消去修正するものである。図10に画像処理後の面分析を示し、図11にサンプル断面の両端の面分析を示す。分析図10左の閾値は150CPSとし右は同170CPSとした。図から、サンプル断面の上層部に比較的多くのグラファイト分散があるのではないかと評価が可能であり、またサンプル作製工程から考察すると妥当な分散であると思われる。

しかし、これに関しては結果の裏付のためのサンプルとして、よりグラファイト充填率の少ないもの、また任意にある局所だけ充填させたサンプルを用いて複数分析することが必要不可欠であると考え。また、グラファイト分散時の配向（垂直・平面）からくる特性X線強度差の考慮も必要となる。

6. おわりに

ユーザーから依頼された直後は、カーボンマト

リックス内の同元素カーボンの面分析ということで、不可能な依頼分析と高を括りつつのスタートであった。その後、様々な文献等の情報およびメーカーからのアドバイスを頂くことにより、少しは寄り道をしたものの最終的には裏づけデータは要るがグラファイト分散評価への入口まではたどりついたように思う。本技術研究会当日の発表において、著者よりもEPMA経験の豊かな方々からのご指摘、ご提案等を頂きより信憑性の高い高度な分析結果を創造したいと願っている。

今後の課題として、本分析において直接に有効とはならなかった波高分析であるが、同元素の分離・重畳等の回避に利用可能であることから波高分布曲線のデータの蓄積が必要と考える。波高分布曲線のデータベースは、メーカーには存在するが公開はしていない現状である。理由として、プロフィールは各々ユーザーが使用する波高分析装置の要素が起因するからである。従って、装置毎の元素プロフィールが必要であることから、三重大学においても本装置での各元素波高分析プロフィールを作成していきたい。

最後に、本EPMA装置が設置されている創造開発研究センターの平成17年度予算にて、EPMAシステムの更新（ワークステーション含む）が認められ、より最新の機能を備えたものに生まれ変わった。大学の技術職員として、今後もより技術の研鑽をおこない分析技術の向上を目指すとともに、機器のメンテナンスにも尽力し機器性能の維持に努めユーザーの希望に応えたいと思う。

7. 参考文献

- [1] 電子プローブマイクロアナライザー型録 日本電子（株） 1994
- [2] JEOL EPMA・表面分析ユーザーズミーティング資料「EPMAにおける波高分析器とその利用法」 日本電子 1984
- [3] 電子プローブマイクロアナライザー 日本表面学会編 丸善（株） 1998