

アルミニウム材の表面分析

Surface Analysis Techniques for Aluminum Materials

佐藤 隆宏
Takahiro Sato長谷川 真一
Shinichi Hasegawa田中 祐一
Yuichi Tanaka

概要 近年、軽量性、リサイクル性に優れたアルミニウム材は、環境負荷の小さい素材として自動車、建材、缶などの広範な分野で使用が増加している。多くのアルミニウム製品には、保護、意匠、新たな機能付与などを目的としてさまざまな表面処理が施されており、そのようなアルミニウム表面の形状や性質を把握するため、表面・界面の解析技術の重要性が増している。アルミニウム材料の表面分析については多くの報告があるが、本報では形状測定と成分・構造解析に分け、それぞれ一般的な分析法を概説するとともに分析事例を紹介する。

Abstract: In recent years, aluminum has been increasingly used for its recyclability and lightweight in broad fields such as automobiles, buildings, and beverage cans, as a material of low environmental impact. A variety of surface treatments are applied to these aluminum products for the purpose of protection, design, and functionalization, increasing the importance of surface/interface analysis techniques that grasp the surface profile and properties of aluminum materials. Referring to the fact that there are a large number of reports on the surface analysis of aluminum materials, this paper outlines the general analysis methods for the two categories of surface profile measurement and chemical/structure analysis, presenting some case examples as well.

1. はじめに

近年、地球温暖化および環境破壊防止のための省エネルギーへのニーズの高まりの中で、軽量でリサイクル性に優れたアルミニウム材は、環境負荷の小さい素材として広範な分野で使用が増加している。実使用に当たって、耐食性、接着性、成形性などの要求品質を満足させるために用途毎にさまざまな表面処理が行われており、ミクロな表面制御技術と正確な状態把握が求められている。

例えば、クロメート処理後の表面では、クロメート皮膜厚および皮膜構造は耐食性および塗膜密着性に、洗浄後のアルミニウム板表面の形状、酸化皮膜厚、酸化皮膜構造などは溶接性および接着性に大きく影響を及ぼすものであり、ナノオーダーの表面制御技術およびミクロ解析技術は製品の品質を向上させるために重要である。

アルミニウム材の表面分析については多くの報告があるが、本報では形状測定と成分・構造解析に分け、それぞれについて広く用いられている分析方法を概説するとともに分析事例を紹介する。

2. アルミニウム表面の形状測定

2-1. 表面形状測定方法

表1に主な表面形状測定方法の特徴を示す。一般にミクロ領域を測定できる装置は微細な凹凸形状を測定することに適しており、逆にマクロな領域を測定する装置は比較的大きな凹凸形状を測定することに適している。

アルミニウム材の表面形状分析としては、古くはマクロ領域の測定の代表である接触式(stylus)¹⁾は勿論、近年は非接触式(コンフォーカル顕微鏡、レーザー顕微鏡およびAFM(原子間力顕微鏡など)²⁾の形状測定器やSEM(走査電子顕微鏡)などの画像による観察がミクロ領域の測定に利用されている。SEMによるステレオ画像を非常に微細な凹凸に変換する3次元SEMも普及してきている。

また、切削あるいは研磨により断面を出し、SEMやTEM(透過型電子顕微鏡)で断面形状を直接観察することも行なわれる。断面を出す方法としては従来から用いられている研磨やダイヤモンドカッターで機械的に切削

表1 主な表面形状測定方法の特徴
Table 1 Characteristics of analysis techniques for surface profile.

名称	入力	3次元定量	測定可能範囲	測定可能高さ	分解能	
					垂直方向	水平方向
AFM (原子間力顕微鏡)	プローブ [接触]	可能	100 μm	5~10 μm	0.05 nm	15 nm
LSM (共焦点顕微鏡)	光 [非接触]	可能	0.5 mm	0.5 mm以下	0.6 μm	0.5 μm
SEM (走査電子顕微鏡)	電子線 [非接触]	不可	1 mm	数10 μm	1 nm	1 nm
SMLI (白色光干渉顕微鏡)	白色光 [非接触]	可能	10 mm	0.5 mm以下	2~3 nm	0.5 μm
Stylus (触針式)	プローブ [接触]	不可	25 mm (ライン分析)	5 mm	0.1 μm	0.3 μm

する方法に加えて、昨今では、イオンで切削するCP(クロスセクションポリッシャー)やFIB(集束イオンビーム加工観察装置)が用いられており、切断箇所的位置決めや切断精度が大幅に向上した。

2-2. 測定事例

円筒形状に絞り加工したアルミニウム材表面の形状をSEMおよびコンフォーカル顕微鏡により観察・測定した。

図1に測定箇所を示す。成形品では、通常、フローラインと呼ばれる加工に伴う微細な溝が形成される。測定はアルミニウム材の圧延方向に対して0°方向(A部)、45°方向(B部)および90°方向(C部)の3箇所で行なった。

図2にそれぞれの箇所の表面SEM像を、図3にコンフォーカル顕微鏡による表面のプロファイルを示す。

SEM像では、圧延目と呼ばれるアルミニウム板の製造時に形成された溝と加工により新たに生成する溝の方向が異なるため、測定部位により凹凸の様子が異なっている。

コンフォーカル顕微鏡にて測定したチャートでは、A部およびB部は円筒の長手方向に溝が走り、C部は円周方向に溝が形成されている。このように、ビジュアルなSEM像とコンフォーカル顕微鏡の測定を組み合わせることにより、表面形状は従来以上に微視的かつ正確に把握することができる。

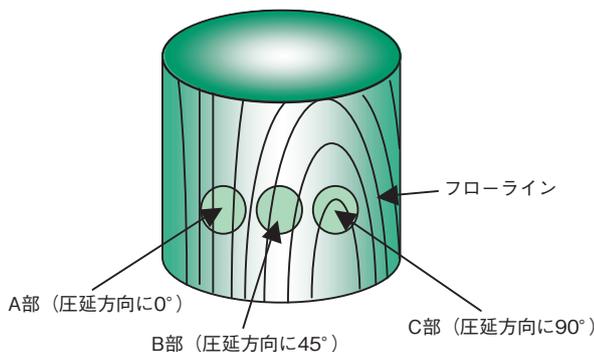


図1 測定箇所
Fig.1 Analysis points on the sample.

3. アルミニウム表面の成分・構造解析

3-1 表面の成分・構造解析方法

表2に代表的な表面分析方法を、図4に水平方向の分析範囲、深さ分析および分析感度から見た各分析装置の位置付けを示す。

アルミニウム表面に存在する元素の種類や量を測定する手段としてはEPMA(電子プローブマイクロアナライザー), EDS(エネルギー分散型X線分光器), XPS(X線光電子分光器), AES(オージェ光電子分光器), SIMS(2次イオン質量分析)などがある。また検出源としてオージェ電子を用いたAES, 光電子を利用するXPS(ESCA)などは、nmオーダーの最表面での分析が可能である。

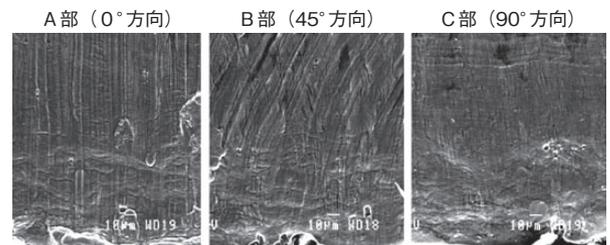


図2 成形品表面のSEM像
Fig.2 SEM images of the surface of selected formed product (point A, B and C in Fig. 1).

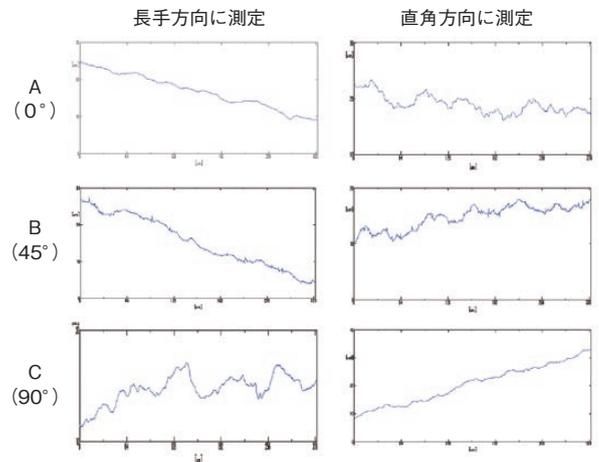


図3 成形品における表面形状
Fig.3 Surface profiles of selected formed product.

表2 成分分析方法
Table 2 Chemical analysis methods.

入射エネルギー		電子 数100 nm～	X線 数10 μm～	光(電磁波) 1 mm～	イオン, 他 数10 μm～
測定エネルギー		高倍率観察可 絶縁物の分析は苦手…金などを蒸着することもある	非破壊測定可 空間分解能(水平方向の分解能)はやや劣る	非破壊測定可	破壊検査 感度が高い
電子	Li～, 0.1%～	AES EELS	XPS (ESCA)	UPS	
X線	Li～, 0.01%～	EDS WDS EPMA	XRF		
電磁波 (光)	H～, 数10 ppm～				GDS
	主に有機物, 1%～			FT-IR	
イオン	Li～, ppb～				SIMS TOF-SIMS FIB-SIM

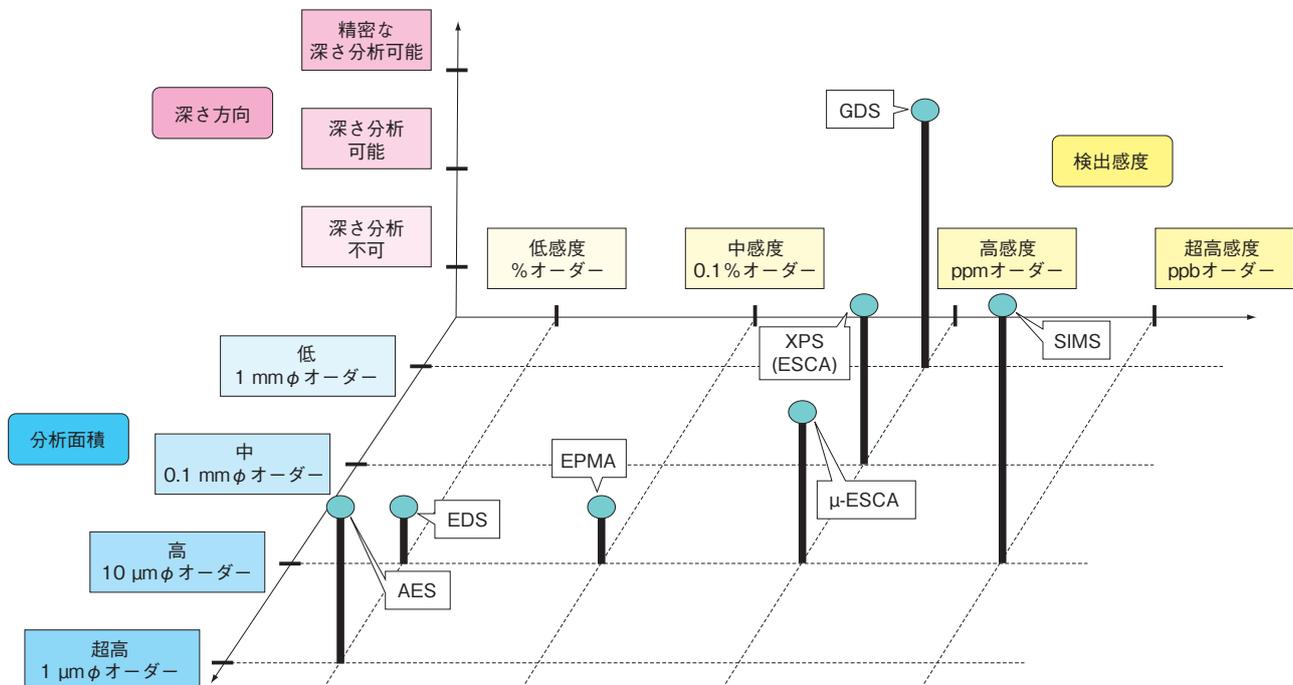


図4 分析機器の特徴
Fig.4 Characteristics of analysis equipment.

なお、従来のXPSは、測定範囲がmmオーダーでの分析であったが、最近ではX線源を絞ったμ-ESCAが開発され、スポット径を10 μm前後まで絞った分析も可能となった。

一方、化学状態の分析も飛躍的に進歩している。FT-IR (フーリエ変換赤外分光分析器)は官能基が特定の赤外線を吸収することを利用して、化合物の種類および定量分析を行なうことができる。また、有機物および無機物の双方に適用可能であり、酸化皮膜や化成皮膜の構造推定にも利用されている^{3), 4)}。XPSやAESは、官能基により発生する検出源のエネルギー値が変化する(ケミカルシフト)ことを利用して官能基の種類を特定する

ことにも使われている。

また、アルミニウム表面の化学的変化を測定し、間接的に表面状態を推定することも行なわれる。例えば、熱分解ガスクロマトグラフィを用いた測定では、アルミニウム表面を加熱し、揮発してくる物質をカラム(充填剤)により分離し、その後、MS(質量分析)を行うことにより表面に付着している物質の化学構造を推定することができる。表面の有機物量を知る手段としては、高温で有機物を燃焼させ、発生する炭酸ガス量から表面の炭素量を測定するTOC(全有機炭素分析器)なども用いられている。

3-2 分析事例

表面の深さ方向分析により塗膜の構造を解析した例として塗膜中の亜鉛化合物を分析した結果を紹介する。

試料は亜鉛化合物を添加したベースコート塗料を塗布・焼き付けた後、その上に亜鉛化合物を含有していないトップコート塗料を塗布・焼き付けて2層塗膜を設けたアルミニウム塗装材であり、膜厚はそれぞれ3 μmである。

塗膜表面SEM像および反射電子像を図5に示す。SEM像では認められないが、反射電子像には数 μm径の白斑が認められる。なお、分析の結果、白斑部からはZnが検出された。

図6にGDSによる深さ方向分析結果(デプスプロファイル)を示す。2層の塗膜はそれぞれスパッタ速度が異

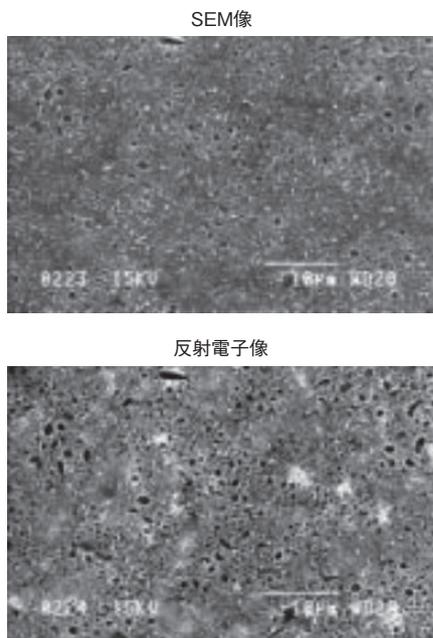


図5 塗膜におけるSEM像と反射電子像
Fig.5 SEM image and BSE image of coated aluminum material.

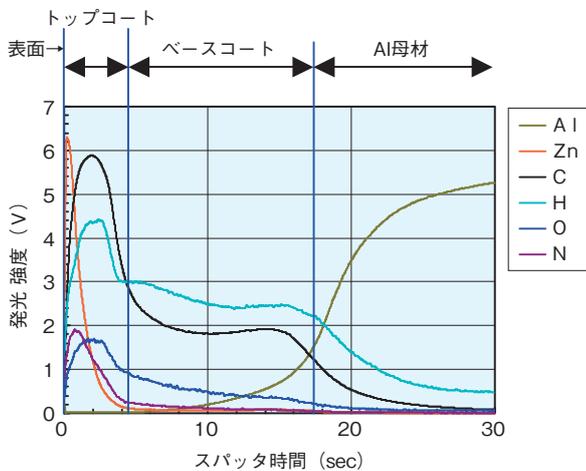


図6 Zn化合物含有塗膜におけるGDS分析結果
Fig.6 Depth-profile analysis results using GDS of an aluminum material having Zn containing coating.

なるために、炭素、水素、酸素などの発光強度が変化し、分析チャート上で特定できる。

亜鉛化合物は、ベースコートのみには添加しているにもかかわらず、ベースコート内ではほとんど認められず、トップコートの最表面に最も多く存在していることがわかる。これは、亜鉛化合物が低融点のためベースコートを焼き付ける際に融解し、ベースコートの表面に析出し、さらにトップコートを焼き付けた際にトップコート内を移動し、最表面に析出したためと考えられる。

4. その他の表面分析方法

表3に半導体や鉄鋼などの材料の表面分析として近年用いられている手法を示す。これらの手法のアルミニウム表面への適用例は非常に少ないが、今後拡大することが期待されている。

表面に形成されている皮膜の結晶構造や表面に吸着した分子の配置を知るための手段として、エネルギーを下げ表面付近のみに入射するようにして表面の情報を得るLEED (低速電子線回折)⁵⁾や1°程度の極浅い角度でX線や電子線などを入射して表面付近のみで相互作用を起こさせる微小角X線回折装置などが使われている。

表面の電子状態を知ることは表面反応機構を探るうえで重要な情報を与える。このような目的にはX線やレーザー光により表面の電子を励起し、飛び出てきた光電子を電子レンズで集めて像を得る光電子放射顕微鏡 (PEEM) などが開発されている。最近ではさらにエネルギー分解能や空間分解能を高めるために2光子光電子分光法や超高分解能光電子分光装置⁶⁾の研究、SPMと光学的手法を組み合わせることなど⁷⁾が研究されている。2光子光電子分光は励起するためのエネルギーとは別に情報検出のためのエネルギーを、極短時間の時間差(フェムト秒程度)で別個に与え、化学反応に直接寄与する電子や電子軌道からの情報を得ようとするものである。

一方、分析感度を上げるためにシンクロトン放射光を用いたSXS、XAFSなど⁸⁾の手法や波長10 nm以上の赤外反射吸収分光⁹⁾の検討が報告されている。またSHG (第2次高調波発生を利用した測定法)やSFG (和周波発生を利用した測定法)という新たな界面測定手法の研究も進められており、表面分子の構造や界面の水の構造決定という成果が報告されている。

磁性に関しても磁気力顕微鏡 (MFM) などの開発が進み、直接磁区や磁化の方向を観察できるまでになっている (XMCD-PEEM など)¹⁰⁾。

表3 最近の分析方法
Table 3 Emerging analysis method.

名称		和名	利用
電子の状態を測定する			
1) ARPES	[Angle-resolved photoemission spectroscopy]	超高分解能角度分解光電子分光	電子構造の解析 ⁶⁾
2) URPS	[Ultrahigh-resolution photoemission spectroscopy]	超高分解能光電子分光	電子構造の解析 ⁶⁾
3) ARUPS	[Angle-resolved ultra-violet photoelectron spectroscopy]	角度分解紫外光電子分光	界面の電子状態 ¹⁴⁾
表面または界面の構造, 表面に吸着した分子の状態を測定する			
1) LEED	[Low energy electron diffraction]	低速電子線回折	吸着分子の配置 ⁵⁾
2) SXRD	[Surface X-ray diffraction]	表面X線回折	2次元構造測定 ⁸⁾
3) SXS	[Surface X-ray scattering]	表面X線散乱	超高分解能 ⁸⁾
4) XAFS	[X-ray absorption fine structure]	X線吸収微細構造	酸化膜に適用 ⁸⁾
5) XANES	[X-ray absorption near-edge structure]	X線吸収端近傍構造	化学結合状態像 ⁸⁾
6) HREELS	[High-resolution electron-energy-loss spectroscopy]	高分解能電子エネルギー損失分光	吸着分子の配向 ¹¹⁾
7) STM	[Scanning tunneling microscope]	走査型トンネル顕微鏡	表面局所構造 ⁸⁾
8) SERS	[Surface enhanced raman scattering]	表面増強ラマン散乱	表面分子の構造 ⁸⁾
9) SHG	[Second-harmonic generation]	第2次高周波発生分光法	表面分子の構造 ⁸⁾
10) SFG	[Surface frequency generation]	和周波発生分光法	界面構造解析 ⁸⁾
表面の磁気の状態を知る			
1) XMCD-PEEM	[X-ray magnetic circular dichroism -PEEM]	X線磁気円二色性光電子顕微鏡	磁気構造の詳細 ¹⁰⁾
2) XMLD-PEEM	[X-ray magnetic linear dichroism -PEEM]	X線磁気直線二色性光電子顕微鏡	中磁区構造観察 ¹⁰⁾
表面の成分を知る			
1) TOF-SIMS	[Time of flight-SIMS]	飛行時間型SIMS	高感度分析 ¹²⁾
2) USXMA	[Ultra soft X-ray microanalyser]	電子線励起超軟X線用分光分析	軽元素の測定 ¹³⁾
3) XAS	[X-ray absorption spectroscopy]	X線吸収スペクトル	液体への吸着 ¹⁴⁾

5. おわりに

以上, 本解説では, アルミニウム表面の分析方法として一般的に用いられている方法とその測定事例, ならびに今後適用が拡大するであろうと思われる新しい測定方法について概説した。アルミニウム表面の分析は古くから行なわれてきたが, 昨今はより微視的, かつ高精度な結果が求められており, それに対応するために多種多様な分析手法が出現している。しかし, まだ十分とはいええずアルミニウム表面の真の姿が解明されるまでには至っていない。今後は鉄鋼や先端材料で検討された高度解析技術をアルミニウム表面にも適用して行くこと, さらにアルミニウム表面の特性に応じた分析技術が開発されることを期待する。

参考文献

- 1) 荒井正敏: 表面技術 **57** (2006), 548.
- 2) 升田博之: 色材協会誌 **78** (2005), 211.
- 3) 向井良和ら: 軽金属学会代73回講演大会要旨集 (1987).
- 4) 向井良和ら: 軽金属学会第76回講演大会要旨集 (1989).
- 5) 柳生進二郎ら: 表面科学 **26** (2005), 510.
- 6) 佐藤宇史ら: 応用物理 **74** (2005), 1305.
- 7) 吉本惣一郎ら: 表面科学 **27** (2006), 581.
- 8) 魚崎浩平: 表面科学 **27** (2006), 576.
- 9) 木村真一ら: 表面科学 **27** (2006), 285.

- 10) 越川孝範: 応用物理 **74** (2005), 1336.
- 11) 大岩みから: 表面科学 **27** (2006), 546.
- 12) 工藤正博ら: 表面科学 **27** (2006), 518.
- 13) 木村隆ら: 表面科学 **27** (2006), 540.
- 14) 永松伸一ら: 表面科学 **27** (2006), 475.



佐藤 隆宏 (Takahiro Sato)
技術研究所



長谷川 真一 (Shinichi Hasegawa)
技術研究所



田中 祐一 (Yuichi Tanaka)
技術研究所