研究論文

MSE 試験の各種材料への検討

岡田　英樹*　永井　直人*　大川原　真*　松原　亨**　勝俣　力**

A New Methods for Depth Profiling of Material Surfaces by Micro Slurry-Jet Erosion

OKADA Hideki*, NAGAI Naoto* OKAWARA Makoto*, MATSUBARA Tohru**
and KATSUMATA Tsutomu**

抄　録

MSE 試験は，試験材表面に微細粒子を投射し摩耗を発生させ，摩耗進行速度が材料強さに応じて異なることを応用して材料表面の強さを測る計測技術である。本技術の分析前処理利用としての有用性を証明するため，MSE による材料へのダメージおよびその効果を各種分析手法で確認した。一部の材料において，応力付与によるスペクトル変化が起こるものが確認されたが，プラスチックや酸化物系のセラミックスでは，Ar エッチングのように還元されることがなく，深さ方向分析の前処理として期待できることがわかった。しかし，XPS では処理後の洗浄方法を検討する必要がある。

1. 緒　言

材料の深さ方向分析は，材料の機能発現，特性評価のために非常に重要な分析手法である。深さ方向分析には多様な前処理方法が用いられており，断面を作成して分析する方法，Ar イオンなどでスパッタリングしながら測定する方法，ミクロトームや切削工具などで切削する方法などがある [1]。どの方法であっても処理することで，元々持っている情報を損なわないことが重要であり，目的に合わせた分析手法と前処理の選定が必要である。

マイクロスラリージェットエロージョン試験（MSE）は，試験材表面に微細粒子を投射し摩耗を発生させ，摩耗進行速度が材料強さに応じて異なることを応用して材料表面の強さを測る計測技術である。MSE の測定後には傾斜のついた摩耗痕が残り，より大きな傾斜をつけることも可能で，深さ方向分析の前処理方法としての可能性が考えられる。そこで，本技術の分析前処理利用としての有用性を証明するため，MSE による各種材料へのダメージおよびその効果をミクロの観点から各種分析手法で確認する。

*　下越技術支援センター
**　株式会社パルメソ

2. 実験および結果

2.1 実験方法

表 1 に示すようなプラスチック，金属，セラ

表 1　供試材

プラスチック	ポリメチルメタクリレート	PMMA
	ポリカーボネート	PC
	フッ素樹脂	PTFE
	ポリプロピレン	PP
	超高分子量ポリエチレン	PE
	ポリエチレンテレフタレート	PET
	硬質塩化ビニル	PVC
	ポリアミド 6	PA6
	ポリイミド	PI
	ポリアセタール	POM
金属	一般構造用圧延鋼材	SS400
	チタン	TP270
	アルミニウム	A1050
	銅	C1020
	ステンレス鋼	SUS304L
	ニッケル	Ni
セラミックス	DLC 膜	DLC
	サファイア	Al_2O_3
	シリコン	Si
	CrN 膜	CrN
	石英	SiO_2
	超硬合金	WC

ミックスなどの各種材料について MSE 試験前後（処理は各種 2 条件）の材料表面を X 線光電子分析（XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy）や赤外分光分析（FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy），ラマン分光分析を行い，組成や構造の変化などの影響がないか検討した（材料と分析手法の組み合わせは表 2 のとおり）。また，電子顕微鏡観察（SEM: Scanning Electron Microscope）による形態変化の評価を行った。XPS 付属の Ar エッチングによる表面処理との比較を行い，MSE による試料へのダメージや効果について考察した。

XPS はサーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製 K-Alpha を用いた。測定条件は表 3 のとおりで，サーベイスキャンとナロースキャンを行った。Ar エッチングの条件は表 4 に示す。FT-IR はサーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製 Nicolet iN10MX を用いた。測定方法は反射測定と ATR（Attenuated Total Reflection）測定を行った。どちらもアパーチャーサイズは 50μm × 50μm に設定し，積算回数はそれぞれ 256 回と 128 回とした。検出器は MCT（Mercury Cadmium Telluride）を用いた。ATR クリスタルは Ge を用いた。反射スペクトルは Kramers-Kronig 変換して吸収スペクトルの形にした。ラマンは日本分光（株）製 NRS-3100 を用いた。励起レーザの波長は 532nm，対物レンズは 100 倍（LMPLFL x100），露光時間 10 秒，積算回数 20 回とした。減光器はサンプルに応じて変更した。

表 2　材料と分析手法

	XPS	FT-IR	ラマン	SEM
プラスチック	○	○	○	○
金属	○	×	×	○
セラミックス	○	×	○	○

表 3　XPS 測定条件

X 線源	Al Kα 線
照射径	100μm
中和銃	使用
Pass Energy	200eV (Survey) 50eV (Narrow)
Number of Scans	5
Dwell Time	50ms
Energy Step Size	1.000 (Survey) 0.100 (Narrow)

表 4　Ar エッチング条件

Ion Energy	1000eV
Current	High
Raster Size	2mm
Etch Time	120secs

2.2　実験結果

2.2.1　プラスチック

XPS のサーベイスキャンによる半定量分析の結果を図 1 に示す。ここでは紙面の都合上，PMMA と POM の結果を示す。どの材料においても，MSE することで F や Al，Si などが増える傾向がみられた。MSE によって汚れや砥粒が付着したためと考えられる。C や O については，樹脂のシグナルと判別がつかず変化はあまり見られないものの，上記元素の増加に伴って，有機系の汚れも付着しているものと考えら

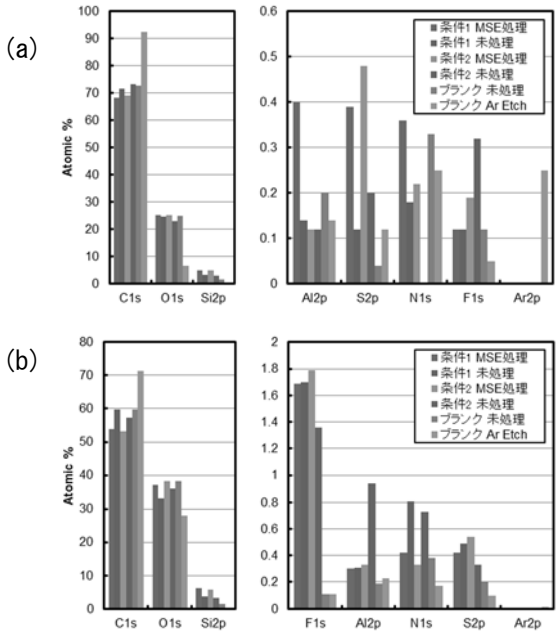

図 1　XPS による半定量分析結果
(a) PMMA, (b) POM

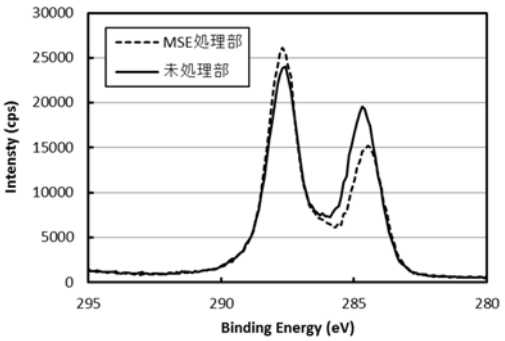

図 2　MSE による C1s スペクトルの変化（POM）

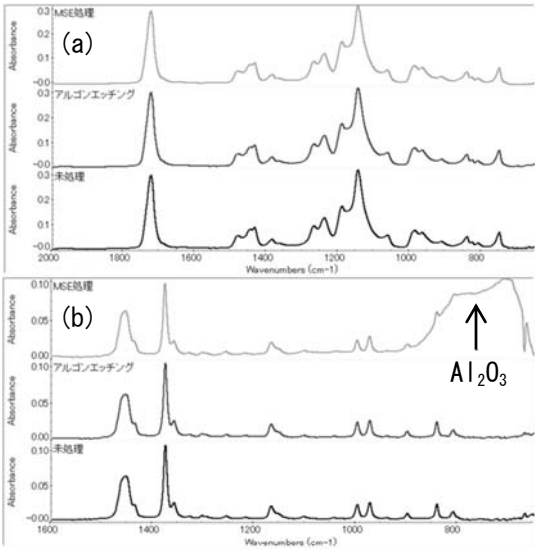

図 3　MSE 処理による FT-IR-ATR スペクトル変化　(a) PMMA, (b) PP

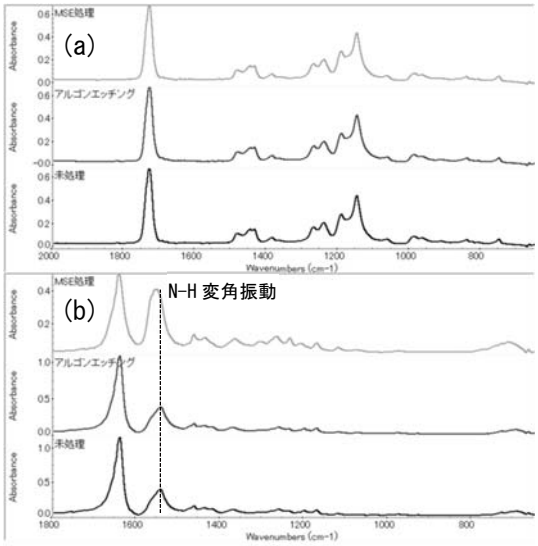

図 4　MSE 処理による反射測定による K-K 変換後の赤外スペクトル変化
(a) PMMA, (b) PA6

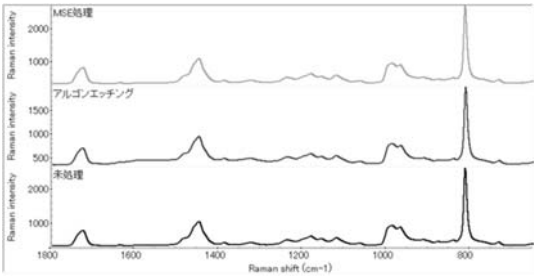

図 5　MSE 処理による PMMA のラマンスペクトル変化

れるため，材料中の C や O の結合状態解析には注意が必要である。実際，C や O のナロースキャンでは，MSE 処理部や MSE 未処理部でスペクトル形状が変化しているものがみられた（図 2）。また，汚れが増えると，材料のカウントが減少するため，詳細な構造解析をするためには MSE 後の洗浄方法について検討する必要がある。しかし，有機物は Ar エッチングによって還元が起こり化学構造が変わるため，構造の深さ方向分析は難しいが，MSE では還元されないので，深さ方向分析の前処理として期待できる。

図 3，4 に赤外スペクトルを示す。FT-IR-ATR 測定では，MSE による影響はほとんど確認できない（図 3(a)）。ただ，一部 PP や PE では砥粒のアルミナによって低波数側が右肩上がりになっているのが確認された（図 3(b)）。反射測定では非晶プラスチックと分類される PMMA や PC，PVC などでは，表面粗さの増加による反射率の低下が若干みられたが，ピーク形状には影響がみられなかった（図 4(a)）。しかし，結晶性プラスチックと分類される PP，PE，PTFE，PA6，POM などではスペクトル形状に変化がみられ，特に PP と PA6 は大きな変化がみられた（図 4(b)）。これは MSE 処理によって表面の形状が変わったことによるものと推定されるが，今のところ詳しいことは不明であるため，今後実験を進めて明らかにする必要があるものと考える。また，Ar エッチングによる影響は，今回のエッチング条件ではほとん

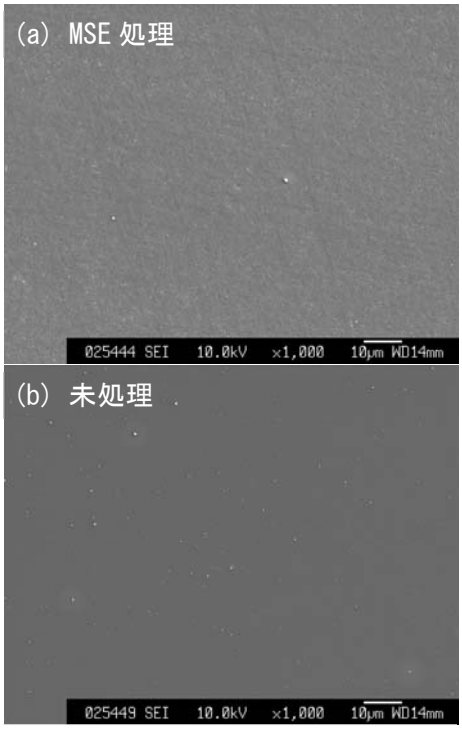

図 6　MSE 処理による表面形態変化
(a) MSE 処理, (b) 未処理

どの材料で確認できなかったが，POM ではカルボニル基が生成された。なお，PTFE や POM で K-K 変換後のスペクトルが微分形で負になる部分が現れる場合があるが，試料面内に配向があるのを等方的と仮定して K-K 変換したためと考えられる。

PMMA のラマンスペクトルを図 5 に示す。基本的には FT-IR と同様で MSE による変化はほとんど確認できなかった。Ar エッチングでは，1600～1200cm^{-1} にかけてブロードなピークが確認され，炭化物のようなものが表面に生成されていることが確認された。

表面形状の変化を SEM 観察例を図 6 に示す。MSE 処理することで表面が若干粗くなっていた。材料や条件によって砥粒の残さが確認され，材料中に埋め込まれているものと考えられる。

2.2.2　金属材料

XPS のサーベイスキャンによる半定量分析の結果を図 7 に示す。ここでは紙面の都合上，TP270 と A1050 の結果を示す。プラスチック

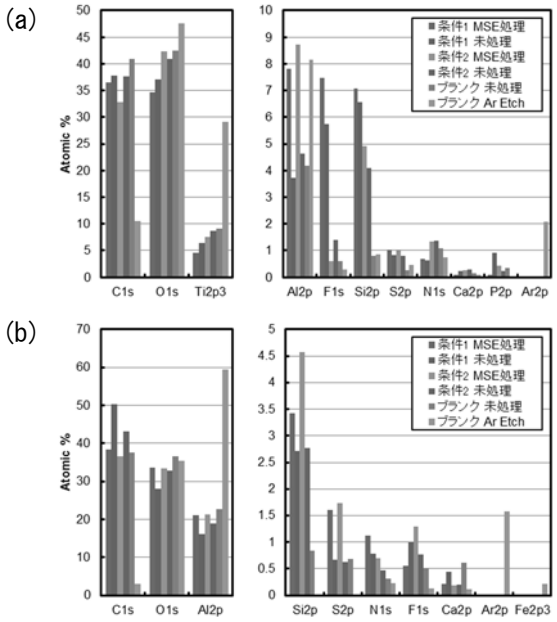

図 7　XPS による半定量分析結果
(a) TP270, (b) A1050

と同様に，どの材料においても F や Al，Si などが増える傾向がみられた。MSE によって汚れが付着したためと考えられる。また，サンプルによっては MSE で使用している微細粒子のアルミナに由来する Al が検出されているものがみられる。MSE は大気中での処理であるため，表面の酸化被膜を評価する分析では利用が難しいものと考えられる。しかし，自然酸化膜よりも大きな変化であれば，深さ方向の元素の変化を分析する目的では利用が可能であると考えられる。特に XPS 付属の Ar エッチングではミクロンオーダーの深さ方向分析を苦手としているので，断面からの深さ方向分析との中間程度の深さ方向の元素分布では応用が期待できる。

2.2.3　セラミックス

XPS のサーベイスキャンによる半定量分析の結果を図 8 に示す。ここでは紙面の都合上，Al_2O_3 と SiO_2 の結果を示す。プラスチックや金属材料と同様に，どの材料においても F や Al，Si などが増える傾向がみられた。MSE によって汚れが付着したためと考えられる。また，サ

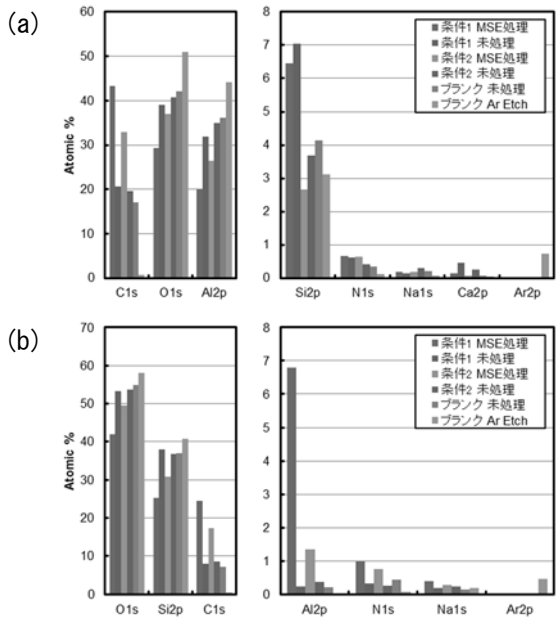

図 8　XPS による半定量分析結果
(a) Al_2O_3, (b) SiO_2

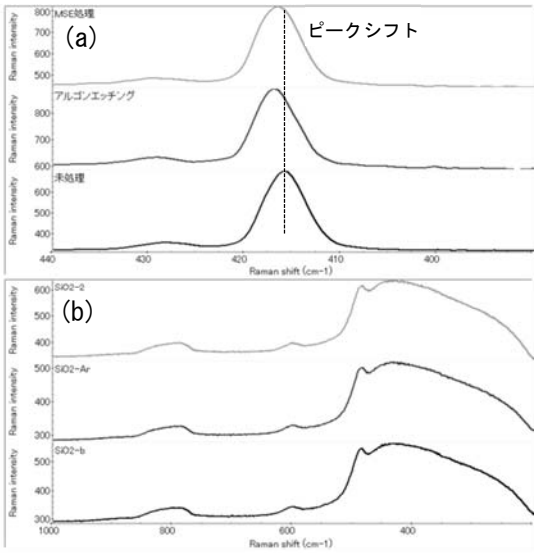

図 9　MSE 処理によるラマンスペクトル変化
(a) Al_2O_3, (b) SiO_2

ンプルによっては MSE で使用している微細粒子のアルミナに由来する Al が検出されているものがみられる。しかし，対象となる元素によってはナロースキャンのスペクトル形状には影響がないので，結合状態の評価はできるものと考えられる。Ar エッチングでは，プラスチックと同様に，酸化物系の材料で還元が起こるため，化学構造の深さ方向分析は難しいが，MSE では還元されないので，セラミックスでも深さ方向分析の前処理として期待できる。

ラマンスペクトルを図 9 に示す。Al_2O_3 では応力付与によるピークシフトがみられ，SiO_2 では変化がほとんどみられなかった。

3. 結　　言

(1) プラスチックや酸化物系のセラミックスでは，Ar エッチングのように還元されないので，深さ方向分析の前処理として期待できる。

(2) 赤外の反射スペクトルで非晶のプラスチックでは形状の変化がみられないが，結晶性のプラスチックで形状に変化がみられた。

(3) 金属材料では，大気中，液中での処理であるため，表面の酸化膜の構造を変化させてしまい，自然酸化膜の評価では利用ができないが，断面からの深さ方向分析と XPS による深さ方向分析の中間程度の深さ方向分析の前処理として応用が期待できる。

(4) 全体として XPS では汚染とみられる元素が確認されるので，MSE 後の洗浄方法については検討を要する。

参考文献

1) （社）日本分析化学会高分子分析研究懇談会，“高分子分析ハンドブック”，朝倉書店，2008，pp.44-46.

Ⅳ　資　　料

「図」および「表」の再掲（抜粋）

3. MSE試験の各種材料への検討

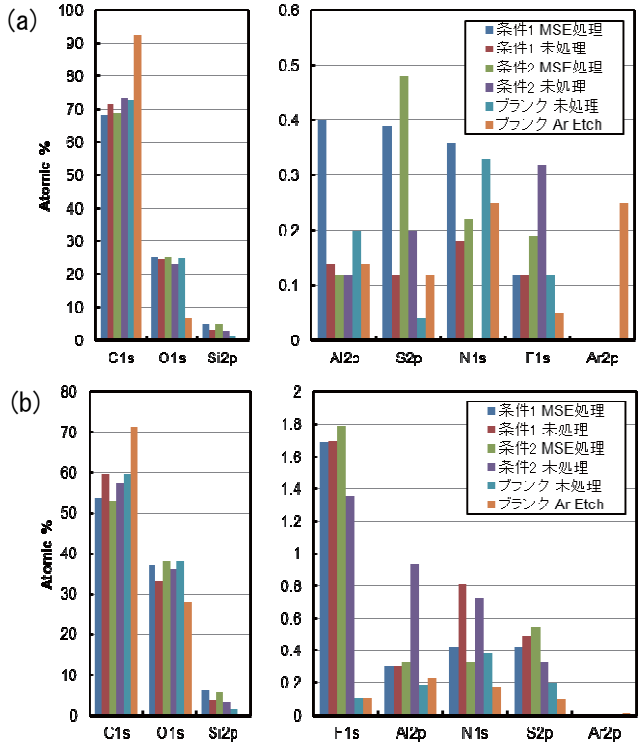

図1 XPSによる半定量分析結果
(a) PMMA, (b) POM （17ページ）

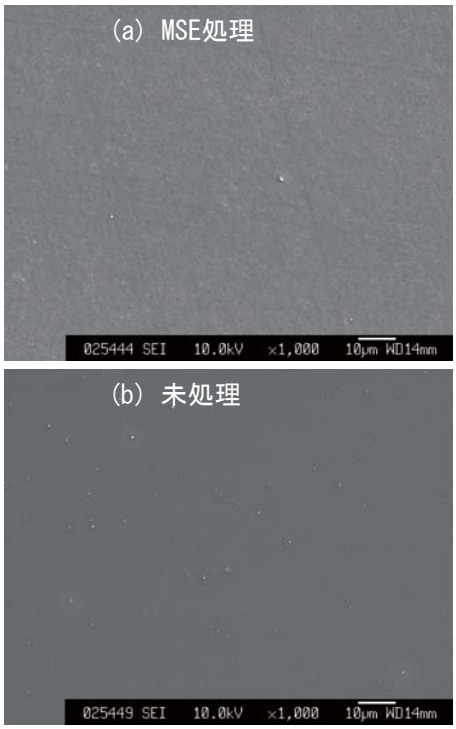

図6 MSE処理による表面形態変化
(a) MSE処理, (b) 未処理 （19ページ）

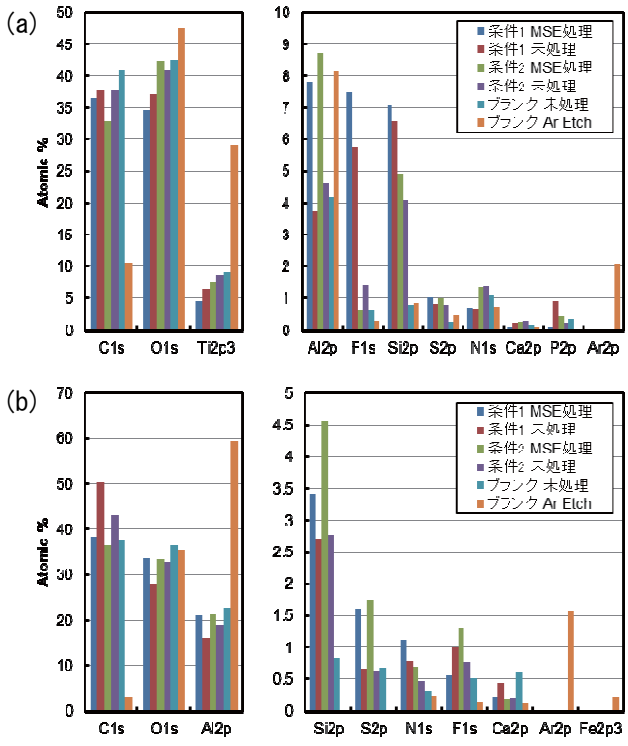

図7 XPSによる半定量分析結果
(a) TP270, (b) A1050 （19ページ）

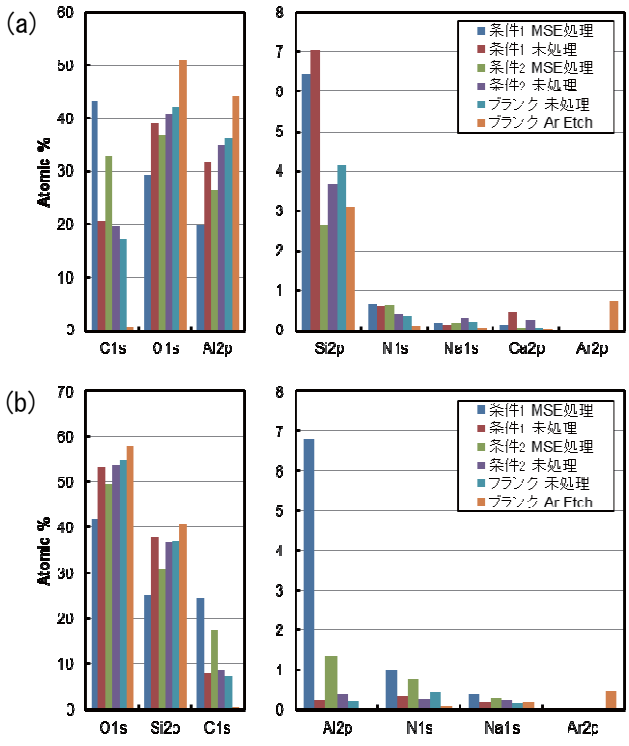

図8 XPSによる半定量分析結果
(a) Al_2O_3, (b) SiO_2 （20ページ）