

加熱した銅板と金色を呈する各種金属箔材料を用いた SEM・EDS 講習

○曾谷 知弘

神戸大学 大学院工学研究科 技術室

1.はじめに

技術職員対象の研修として、2024 年に不織布マスクを試料に用いた走査型電子顕微鏡 (SEM) の講習を実施している。今回は SEM 観察に加えて、エネルギー分散型 X 線分析法 (EDS) による元素分析を含めた講習を行った。

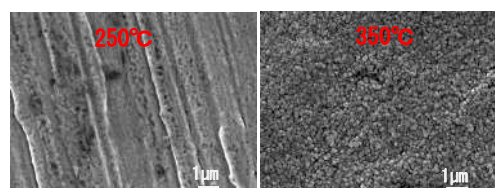
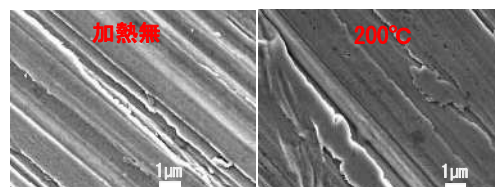
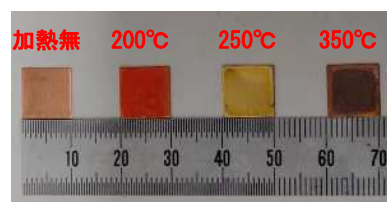
銅板や銅箔を加熱すると表面に酸化被膜が形成され、その厚さや組成は加熱温度や加熱時間によって変化する。これに伴い表面色も変化し、条件を選べば金のような色調にすることもできる。講習では、加熱によって銅板表面に形成された酸化被膜の微細構造を SEM で観察するとともに、EDS を用いて組成分析を行った。さらに、金色を呈する 4 種類の箔材 (銅箔、真鍮箔 (赤口・青口)、金箔) について、SEM・EDS を用いた材料鑑定も行った。

2.講習概要

受講者は 7 名で、内訳は前回講習受講者 3 名、未受講者 4 名である。受講者を 3 グループに分け、グループごとに受講日を調整して 1 日の講習として実施した。午前中に SEM・EDS の説明と試料準備を行い、午後からは、コアファシリティセンター機器分析セクション所有の EDS を備えた電界放出型電子顕微鏡装置 JSM-IT800HL (日本電子(株)製) を使って SEM 観察と EDS 分析を行った。研究のために導入された装置を、技術職員の研修のために今回初めて使用させていただいた。装置の使用にあたっては、機器分析セクションのスタッフから事前に講習を受け、使用料は割り当てられた研修予算から支出した。

3.観察試料

市販の銅板 (ナリカ 銅片 10mm×10mm×0.5mm) は、ホットプレート上で 200～350℃ に所定時間加熱して酸化被膜を形成させた後、水中で急冷し、真空乾燥したものを試料とした。銅箔は、ホットプレート上で加熱後、自然冷却したものを用いた。また、赤口真鍮箔 (銅 89%、亜鉛 11%)、青口真鍮箔および金箔 (金 95.40%、銀 4.59%) は、そのまま試料として用いた。箔材料は、堀金箔粉株式会社から購入した。括弧内の組成は、購入先のデータである。



4.観察結果

200～350℃ で 5 分加熱した銅板の写真とその SEM 画像を図 1 に示した。銅板表面には、圧延加工時に形成されたと考えられる筋状の溝が観察された。200℃ で 5 分間加熱した銅板と加熱していない銅板を比較すると、酸化物が形成され溝が浅くなっているように見える。一方、250℃ で 5

図 1. 加熱銅板と表面の SEM 画像

分間加熱した銅板では、筋状の溝を埋めるようにハッキリと酸化物が形成されているのが分かる。さらに 350℃で 5 分間加熱した銅板では、溝はほぼ完全に埋まり、表面全体が微細な粒子状の酸化物で覆われている様子が確認された。

加熱した銅板表面における Cu（銅）および O（酸素）の質量割合（Mass%）を EDS 分析により測定した。一例として、350℃で 5 分間加熱した銅板表面の EDS スペクトルを図 2 に示した。表 1 に示すように、加熱温度が高くなるにつれて O の比率が増加していることが分かる。

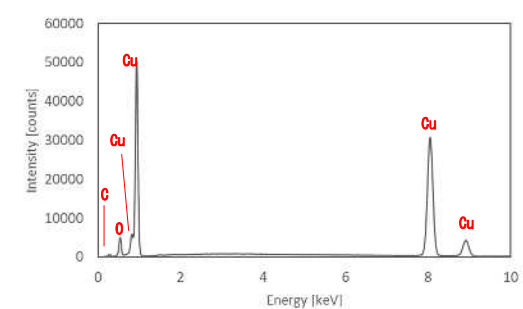


図 2. 350℃で 5 分間加熱した銅板表面の EDS スペクトル

表 1. 加熱銅板表面における Cu と O の比（Mass%）

加熱温度	Cu	O
—	99.5	0.6
200℃	98.9	1.1
250℃	96.6	3.4
350℃	89.8	10.2

青口真鍮箔のスペクトルを図 3 に示した。真鍮箔の成分を分析したところ、赤口真鍮箔（銅 88.0%、亜鉛 12.0%）と青口真鍮箔（銅 84.8%、亜鉛 15.2%）であった。

銅の酸化物には酸化第一銅（Cu₂O）と酸化第二銅（CuO）が存在する。EDS 分析では元素組成は確認できるが、Cu₂O と CuO を区別することはできない。銅の酸化では一般にまず Cu₂O が形成され、温度上昇や酸化時間の増加に伴

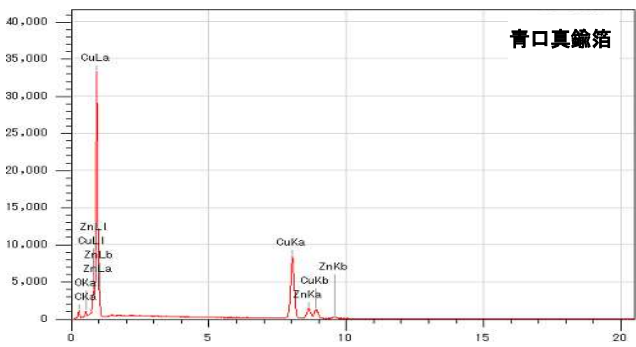


図 3. 青口真鍮箔の EDS スペクトル

って CuO の生成が促進される。また、先に形成された Cu₂O がさらに酸化されて CuO へ変化することもある。発表では、講習とは別に同じ条件で酸化させた銅板を X 線光電子分光装置（XPS）で分析した結果についても報告する予定である。

5.まとめ

受講者の中に EDS 分析の経験者はおらず、多くの受講者にとって EDS 分析は初めての経験となった。銅板は、加熱することで表面に酸化被膜を形成させることができる。受講者は、目視で確認できる色調変化と分析結果を関連付けて理解することで、表面でおこっている酸化現象について理解を深めることができたと考えられる。また、コアファシリティセンター機器分析セッションでは、SEM・EDS 以外にも多様な共用分析機器を保有している。今後は、X 線光電子分光分析装置（XPS）を用いた銅酸化被膜の表面分析に関する講習を実施したいと考えている。

謝辞

本講習を実施するに当たり、使用分析機器の講習やさまざまな学内手続きをしていただいたコアファシリティセンター機器分析セッションのスタッフの方々に感謝いたします。