

Solutions for Innovation

# 陽極酸化皮膜

Anodic oxide film

形態観察・分析

TEM/SEM

物理・化学分析

AES/XPS/MS/NMR

試料作製

FIB/CP/IS



監修・資料提供

工学院大学 小野幸子、阿相英孝

JEOL Ltd.

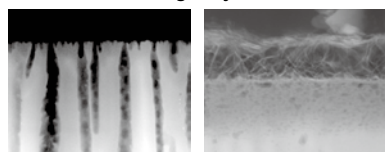
日本電子株式会社

Anodic oxide film

# 陽極酸化皮膜

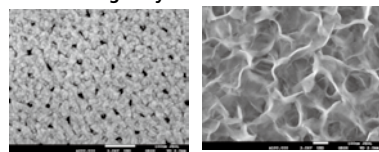
透過電子顕微鏡（TEM）を使い、酸化皮膜断面の観察・分析を行うことで皮膜中の微細構造まで解析することができます。

Cross sectional images by TEM



走査型電子顕微鏡（SEM）を使って酸化皮膜表面の詳細な構造を観察することができます。

Surface images by FE-SEM



断面構造解析



TEM

私たちの生活  
陽極

表面構造解析



FE-SEM

建築材料



自動車部品



試料前処理技術

FIB



IS



CP



## INDEX

私たちの生活を支える陽極酸化皮膜の解析

P 01

陽極酸化皮膜の作製方法は？

P 03

アルマイトの表面はどのような構造ですか？

P 04

封孔処理後の皮膜は、どのような構造になりますか？

金属アルミニウムをどのように着色する？

アルミニウムの防食性が高いのはなぜ？

P 05

アルミニウムの酸化皮膜中には

何が含まれていますか？

アルミニウムの酸化皮膜はどのような結晶構造ですか？

P 06

陽極酸化皮膜技術はどのように応用できますか？

(参考) 知っていますか？ 最新の試料前処理法

TEM 透過電子顕微鏡 P 07

SEM 走査電子顕微鏡 P 08

FIB 収束イオンビーム加工観察装置 P 09

CP/IS イオンビーム応用装置 P 10

XPS X線光電子分光装置 P 11

AES オージェ電子分光装置 P 12

NMR 核磁気共鳴装置 P 13

MS ガスクロマトグラフ質量分析計 P 14

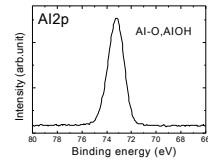
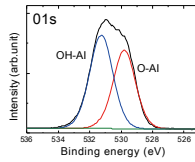


表面・界面分析

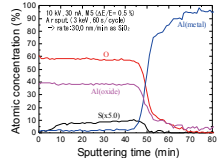


オージェ電子分光 (AES) や X 線光電子分光 (XPS) を使うと、酸化皮膜表面だけでなく、スパッタエッチングを併用することにより皮膜中・界面での元素分析や化学結合状態を評価できます。

Chemical state analysis with XPS



Depth profile by AES



を支える  
酸化皮膜の解析



IT・モバイル機器

化学状態分析

核磁気共鳴分光 (NMR) を使うと、酸化皮膜中の Al 原子の価数や化学状態、配位数・配位状態の分析が可能です。

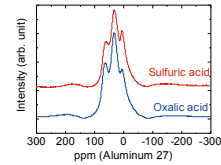
フィルター・触媒



NMR



NMR spectra of Aluminum

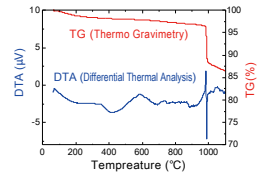
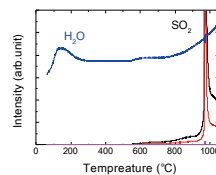


質量分析

質量分析装置 (MS) を用いて、酸化皮膜を加熱することで発生するガス成分を分析することにより、皮膜中に含有されたアニオンの量、ならびにその分解挙動を評価できます。



MS



陽極酸化皮膜とは

陽極酸化皮膜とは電解質を加えた水溶液中で、金属を陽極として電流を流した際、電極 (陽極) 上に形成される酸化皮膜です。

この皮膜によって、種々の金属材料に対して高耐食性、高装飾性、高絶縁性など用途に応じた様々な機能を付与することができます。陽極酸化皮膜は複雑な形状を持つ金属材料表面にも短時間で全面に製膜できるため、様々な分野で利用されています。



Al の陽極酸化皮膜の製品事例

耐食性・装飾性に優れ、安価で大面積に、かつ均一に処理できるため、ビルの外壁 (カーテンウォール)、車・飛行機のボディやエンジンのピストン、フィルター、モバイル機器のフレームなど、その応用は多岐にわたります。







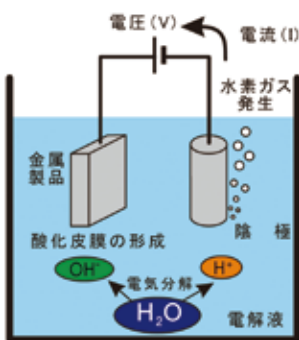
## 陽極酸化皮膜の作製方法は？

陽極酸化皮膜は、例えば加工した状態の金属製品を電解液に浸して電気を流すだけで、簡単に形成することができます。その金属製品の表面が複雑な形状をしていたとしても、短時間で大面積の表面処理が可能となります。また一般的には、陽極酸化皮膜を形成した後も、耐食・耐候性を向上させるために封孔処理を行ったり、電解着色を行って装飾性を高めたり、酸化皮膜中のナノ細孔を利用した機能性薄膜に応用したりと、目的に応じた処理を行います。

### 金属製品の加工と成型



### 陽極酸化皮膜の作製方法



電解液中に金属製品と陰極を浸し、直流電圧を印加すると、陽極では溶液中の  $\text{O}^{2-}$  や  $\text{OH}^-$  などが金属と反応し、表面に酸化皮膜が形成されます。このとき電解液と材料の種類によって、薄いバリアー型、または厚いポーラス型とよばれる2種類の酸化皮膜が形成されます。これらのうちポーラス型酸化皮膜は厚みを電気量（電流と時間）で制御でき、孔径を主に印加電圧で制御することができるため、工業的に広く利用されています。



### 陽極酸化皮膜を形成できる金属の種類

陽極酸化は、アルミニウム、マグネシウム、タンタルなどの金属材料に対して施されています。特にアルミニウムの陽極酸化皮膜はアルマイトと呼ばれ、広く使用されています。最近では研究が進み、チタンのポーラス陽極酸化皮膜が触媒として関心を集めています。



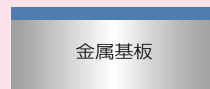
### アルマイト作製時に用いられる溶液の種類

硫酸、シュウ酸、リン酸、クロム酸などが一般的に用いられます。同じ金属基板でも、酸化膜作製時の溶液の種類を変えることで膜中に形成される細孔の構造が変わります。



### バリアー皮膜とポーラス皮膜とは？

バリアー皮膜とは膜中に特に構造を持たない緻密な薄い陽極酸化皮膜のことを示し、ポーラス皮膜とはその膜中に直径数十 nm 以下の微小な細孔を持つ、比較的厚い酸化皮膜のことを示します。



バリアー皮膜



ポーラス皮膜



### 機能性ナノ薄膜への応用

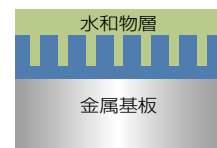
### 電解着色

金属塩を含んだ電解液中で電気分解することにより、皮膜の微細孔中に金属を析出させて着色します。



### 封孔処理

酸化皮膜の上に水和アルミナ層を形成して、細孔を塞ぐことにより耐食性を向上させます。



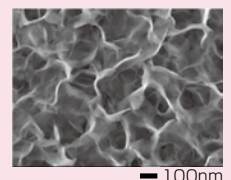
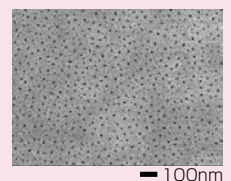
### ポーラスアルミナの自己規則化構造

アノード酸化アルミナを特定の条件で作製することによって、皮膜内に孔が一定の大きさで規則正しく整列した構造をつくることができます。これは高電場、2段電解、インプリント法などを用いることにより実現されています。



### 封孔処理とは…

電解液中で陽極酸化処理を施した直後の酸化皮膜の表面には図に示すように無数の小さな穴が開いています。防食性を高めるために、これらの穴を塞ぐ処理を封孔処理と言い、沸騰水あるいは加圧水蒸気中で数分間加熱して陽極酸化皮膜の表面と内部に水和アルミナ層を形成する処理法のことです。



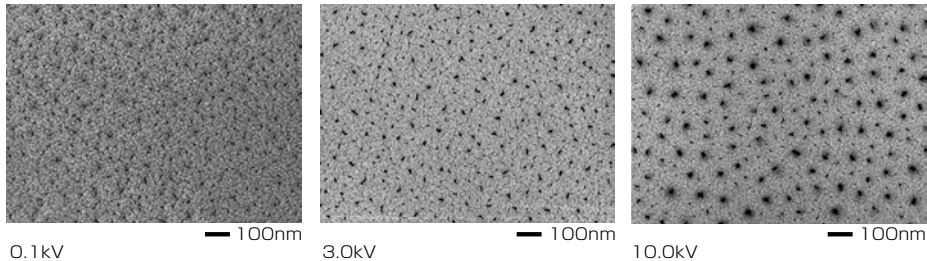


## アルマイトの表面はどのような構造ですか？



### 微細な孔が無数に開いています

陽極酸化ポーラス皮膜には、表面に数 nm ~ 数十 nm 程度の微小な孔が開いています。下の図はシュウ酸溶液中で作製した Al の陽極酸化皮膜の表面を FE-SEM(8 頁参照) で観察した表面です。表面には無数の孔が開いている様子がわかります。下の三つの図は同じ試料を異なる条件(加速電圧)で観察した結果です。



最新の FE-SEM (8 頁参照) は数百ボルトという低加速電圧でも、数 10 kV の場合と遜色ない高空間分解能での測定ができます。高い加速電圧ではより深いところの情報が得られ、低い加速電圧ではより浅いところの情報が得られます。そのため、加速電圧を変えて陽極酸化皮膜を観察することで、立体的な構造をもつ細孔中の表面と内部の構造の違いを観察することができます。



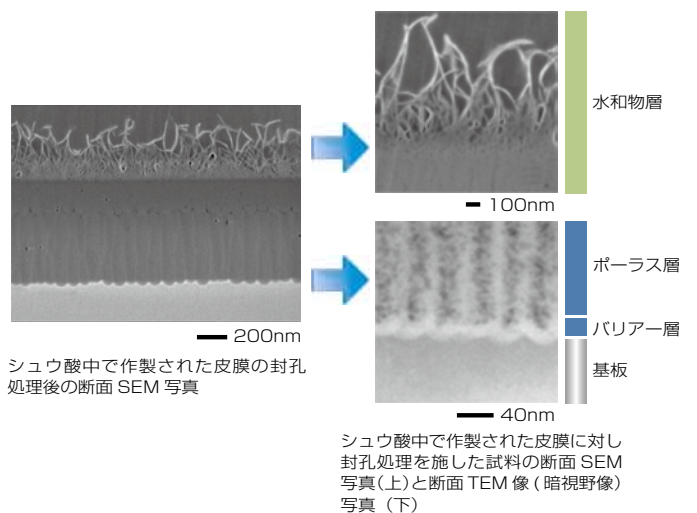
## 封孔処理後の皮膜は、どのような構造になりますか？



### 封孔処理後の陽極酸化皮膜は複数の積層構造からできています。

封孔処理前のアルマイトは、無数の孔を持つポーラスな酸化皮膜/バリアー層/基板といった 3 層で構成されています。酸化皮膜中の孔の大きさや形状は陽極酸化皮膜作製時に用いる溶液の種類や電圧、電流、時間に強く依存することが知られています。

封孔処理を行うと、ポーラス皮膜層の内部と表面にアルミニウムの水和物が形成されて、孔を塞いでしまいます。右の図はシュウ酸中で作製した皮膜に封孔処理を施した皮膜の断面を SEM(8 頁参照) および TEM(7 頁参照) で観察した結果です。これらの結果を見ると、バリアー層、ポーラス酸化皮膜中に形成されている孔の構造や、薄片状に成長した水和物層を明瞭に確認することができます。



シュウ酸中で作製された皮膜に対し封孔処理を施した試料の断面 SEM 写真(上)と断面 TEM 像(暗視野像)写真(下)



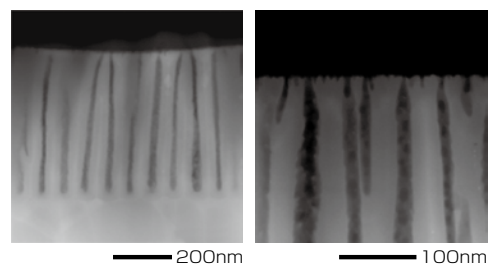
## 金属のアルミニウムをどのように着色する？



### 酸化皮膜中の孔に着色のための金属などを析出させて色をつけます。また孔を利用して、染色も可能です。

右の写真にあるように、陽極酸化皮膜中には数十 nm の大きさの細孔が高密度に存在しています。また、作製された陽極酸化皮膜の細孔中に金属原子を析出させると、皮膜を着色することができます。主にブロンズ色に着色することができますが、析出する金属元素の大きさやその厚みを制御することによって、皮膜中で散乱する光の波長を選択することができ、その結果原色系の着色も可能となります。これは、酸化皮膜を直接着色する方法なので、ペンキなどの塗装とは異なり、剥がれたり、経年変化で劣化することがありません。耐食・耐候性が高く、傷にも強い着色が可能となります。

TEM (7 頁参照) や SEM (8 頁参照) を利用することで細孔の様子や析出させた金属の形態を観察することができ、XPS (11 頁参照) や AES (12 頁参照) を用いることで析出金属の酸化数などを測定することができます。



シュウ酸中で作製された陽極酸化皮膜断面の TEM(暗視野像)写真

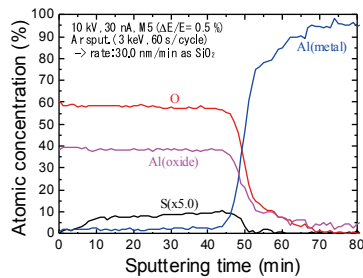
Q

## アルミニウムの防食性が高いのはなぜ？

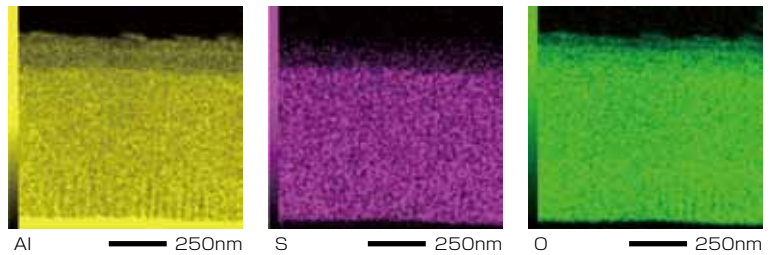
A

### 封孔処理された厚い酸化皮膜が化学的に金属基板を保護しているから

アルミニウムを硝酸につけても、不動態皮膜が形成されて、それ以上酸化が進行しないということはよく知られています。ただし、そのような不動態膜は非常に薄いため、傷に弱く防食性が十分とは言えません。それに対し陽極酸化皮膜は膜厚を数  $\mu\text{m}$  以上に厚く作製することが簡単にできます。これにより、多少の傷が入っても酸化膜自体が厚いため金属の露出を避けることができます。一方で、酸化皮膜中の細孔の中に酸などが入ってしまうと、皮膜が溶けてしまうため、耐薬品性が悪くなってしまいます。その対策として、例えば封孔処理で、皮膜表面および孔内部に水和物を析出させ孔を完全に塞いでしまうことができます。このようにすることで、何も処理しないアルミニウムよりも物理的・化学的に非常に安定な膜をつくることのできるため、防食性が高くなります。



硫酸中で作製した酸化皮膜を封孔後、AES(12 頁参照)を用いてデプスプロファイル測定を行った結果



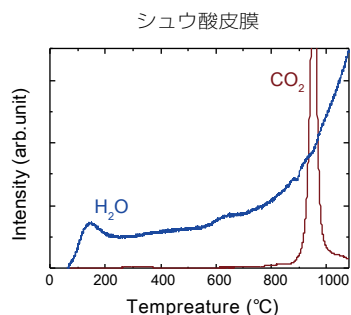
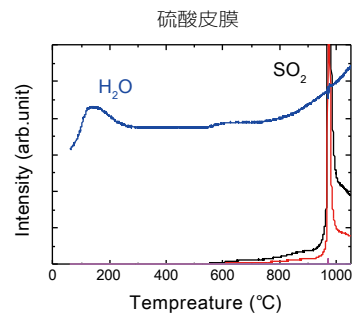
封孔処理した酸化皮膜（電解液：硫酸）の断面での TEM 面分析結果

Q

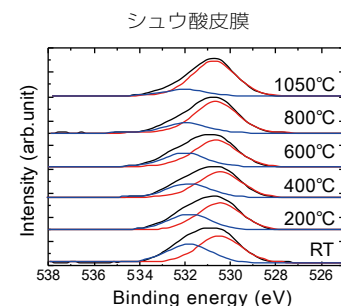
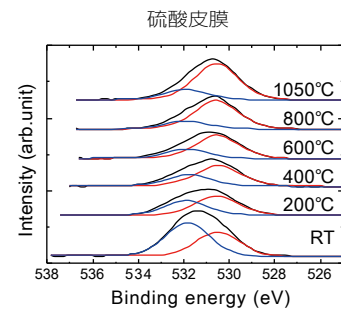
## アルミニウムの酸化皮膜中には何が含まれていますか？

A

### アルミナのほかには、電解液由来のアニオンと水分があります



陽極酸化皮膜を加熱するとガスが放出されます。これは陽極酸化皮膜を作製する際に膜中に取り込まれた電解液の成分と水分になります。加熱により放出されたガスを TG-MS (14 頁参照) を用いて分析することにより、 $\text{H}_2\text{O}$  と硫酸が分解された  $\text{SO}_2$  やシュウ酸が分解された  $\text{CO}_2$  が放出されていることがわかります。



陽極酸化皮膜を加熱し、ガスが放出される際、皮膜内ではどのような変化が生じているか XPS を用いて分析を行いました。その結果、加熱することにより、熱重量・質量分析法のデータとも一致する水を示す成分が減少している様子が見られました。

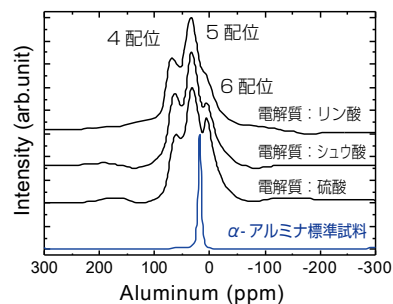
Q

## アルミニウムの酸化皮膜はどのような結晶構造ですか？

A

### 非晶質のアルミナです

アルミナの結晶構造を観察するためにはX線回折や電子回折がよく用いられますが、この酸化膜は回折スポットがなく、アモルファスであるという結論が導かれます。しかし固体NMR（13頁参照）を用いることにより、アモルファスをさらに細かく解析し酸化膜の質を評価することが可能となります。シュウ酸、硫酸やリン酸中で作製した皮膜をNMRで分析すると4,5,6配位のアルミニウムが存在していること、電解液の種類や加熱温度により配位数が異なることがわかりました。



固体NMRを用いた酸化皮膜中のAlの配位数解析結果

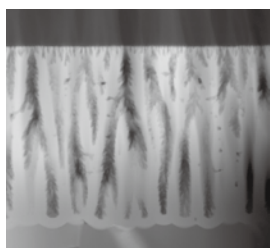
Q

## 陽極酸化皮膜技術はどのように応用できますか？

A

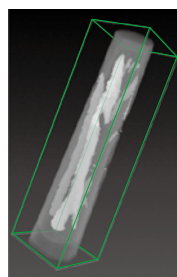
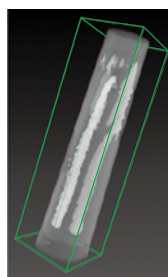
### ナノ構造を生かした機能性薄膜としても用いられています

陽極酸化皮膜は皮膜作製時の条件（電解液、電圧、電流など）により、さまざまな形態をとることが知られています。このようにしてコントロールされた形状を簡単に作製できるため、陽極酸化は光学デバイス、電子デバイスなどを作製するナノ・マイクロファブリケーションに応用することができます。また数10nmの規則的な孔を利用することで、触媒の担体やフィルター、センサーなどへの応用も期待されています。



500nm

クロム酸中で作製された陽極酸化皮膜の断面TEM写真（暗視野像）



クロム酸中で作製された陽極酸化皮膜の3次元再構築されたTEM画像

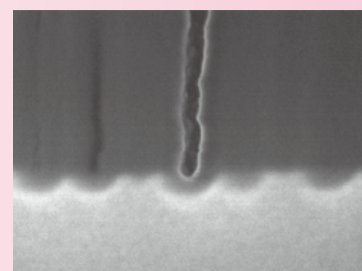
## (参考) 知っていますか？ 最新の試料前処理法

### CP (Cross section Polisher) とは

ブロードなアルゴンイオンビームを用いて試料の断面を作製する装置です（10頁参照）。陽極酸化皮膜のような試料でナノポラス構造を壊さずに断面試料の作製が可能となります。



IB-19510CP



SEM 像

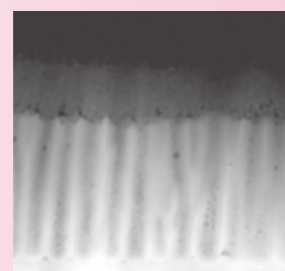
100nm

### IS (Ion Slicer) とは

ブロードなアルゴンイオンビームを用いてTEM用の薄膜試料を作製する装置です（10頁参照）。封孔処理により形成された薄片状水和物層の構造もTEMにより容易に観察することができます。



EM-09100IS



TEM 像  
(暗視野像)

200nm



# JEM-2800



## Automation All-in-one Quick Turn Around Time

### ▶▶ 特徴

明るい部屋ですべての観察が可能  
ユーザビリティと高性能の両立  
焦点・非点・試料高さ・方位・明るさの自動調整機能付き  
外乱の影響を緩和するBOX内に本体全て格納  
海外からも遠隔操作可能な操作パネルとGUI  
ユーザビリティを追求したGUIと操作パネル

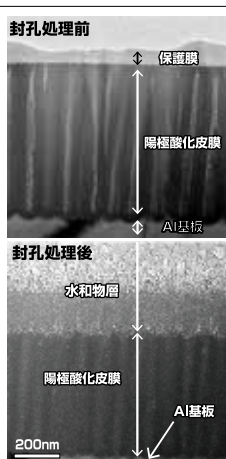
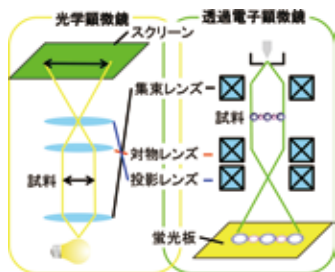
### ▶▶ 主な仕様

加速電圧:	200 kV
電子銃:	熱電界放出型電子銃
分解能:	TEM格子像 0.1 nm
	STEM明視野 / 暗視野格子像 0.2 nm
	二次電子像 ≤0.5 nm

## 透過電子顕微鏡を使った応用事例

### TEM(透過電子顕微鏡法)

電子線を試料に照射し、透過した電子を検出することにより、試料を原子レベルまで拡大した像を得ることが出来ます。また、透過型電子顕微鏡は光学顕微鏡と非常に構造がよく似ています。

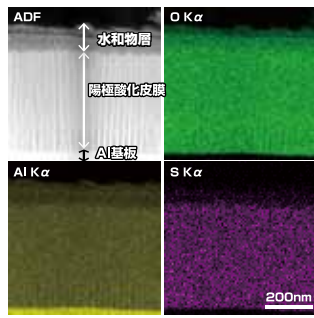
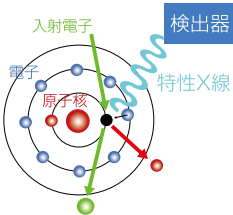


陽極酸化皮膜の封孔処理前後のTEM像(明視野像)

TEM像では封孔処理前の細孔の構造や封孔処理により形成された水和層の構造が明確に観察されます。

### EDS(エネルギー分散形X線分光法)

電子線を試料に照射することにより発生する特性X線を分光することにより、試料の元素分析や組成分析が行えます。

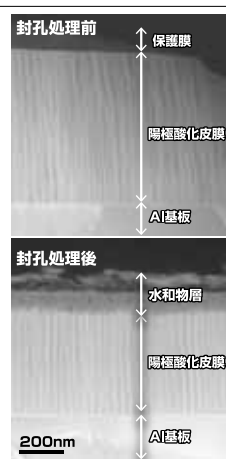
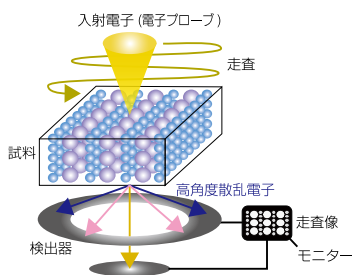


封孔処理後の陽極酸化皮膜の元素分析結果

EDSでは封孔処理により形成された陽極酸化皮膜表面の水和層において、アルミニウムや硫黄の強度が減少したことがわかります。

### STEM(走査透過電子顕微鏡法)

電子プローブを試料上に走査して、透過した電子を検出し、試料の走査像を得ることが出来ます。高角度に散乱した電子による走査像は重い元素、または密度が高いほど明るく見えます。

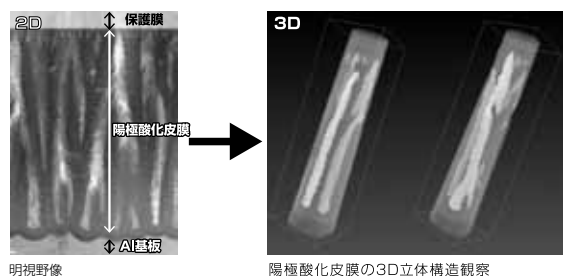


陽極酸化皮膜の封孔処理前後のSTEM像(暗視野像)

STEM像では封孔処理により変化した陽極酸化皮膜表面の水和層において封孔処理前よりも密度が低くなった様子が観察されます。

### Tomography(トモグラフィー)

透過電子顕微鏡で得られる像(TEM, STEM)は平面像しか得られませんが、傾斜して得られた多数のTEM像を三次元再構成することにより、3D像が得られます。



明視野像

陽極酸化皮膜の3D立体構造観察

平面では分からなかった構造が3Dにすることにより陽極酸化皮膜の孔のツリー形状や分布状態を一目で把握出来ます。



# JSM-7800F PRIME

進化した **JSM-7800F Prime** は  
世界最高クラスの空間分解能と汎用性を両立します。



▶▶ **GBSH 機能**

超高分解能(0.7 nm@1 kV)

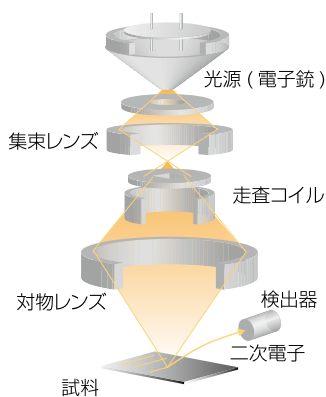
▶▶ **インレンズショットキー Plus**

最大電流 20 nA @ 2 kV / 500 nA @ 30 kV  
長時間安定、長寿命(エミッター3年保証)

▶▶ **スーパーハイブリッドレンズ: SHL**

磁性材料観察、EBSD解析に最適(試料への磁場漏れを抑制)

## SEMの原理

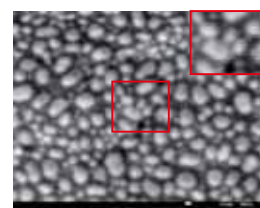
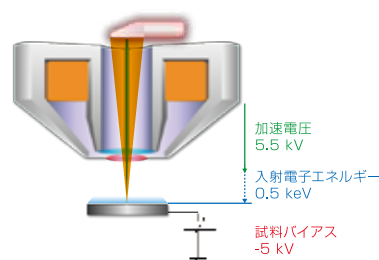


SEM(Scanning Electron Microscope)は、細く絞った電子線を試料表面に2次元的に走査した際に試料から発生した電子を検出することにより、試料の形状や組成の違いを観察することができます。

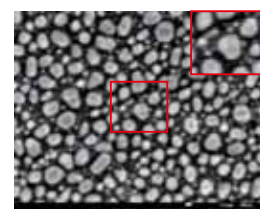
## GBSH(Gentle Beam Super High resolution)

電子を試料バイアスにより減速させることにより、低加速電圧でも高空間分解能が得られます

※入射電子のエネルギー0.5 keV、  
試料バイアス-5 kVの場合



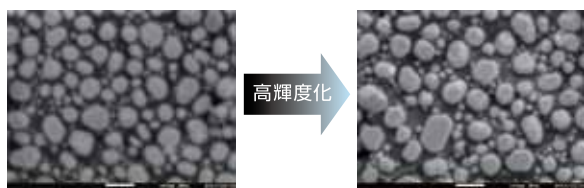
0.5kV(試料バイアス0V)



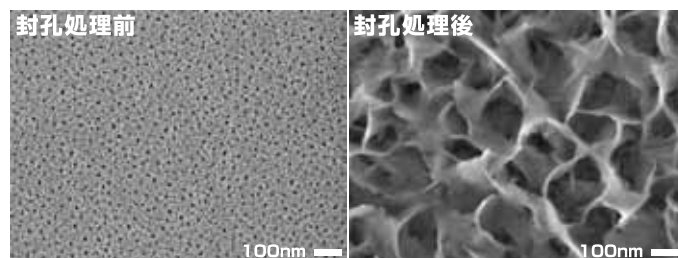
0.5keV(試料バイアス-5kV)

## インレンズショットキーPlus電界放出形電子銃

インレンズショットキーPlus 電界放出形電子銃は、電子銃と低収差コンデンサーレンズを最適化することにより、高輝度化を実現します。低加速電圧時でも電子銃から発生する電子を効率よく集めることができ、さらに照射電流増加時の分解能の低下を抑制します。加速電圧2kVでも20nAという大電流を得ることができるため、低加速電圧でも試料の観察から分析まで行うことができます。



## アルミニウムの陽極酸化皮膜の表面観察例



0.5 keV  
GBSH 試料バイアス-5 kV  
観察倍率 x100,000

0.5 keV  
GBSH 試料バイアス-5 kV  
観察倍率 x100,000

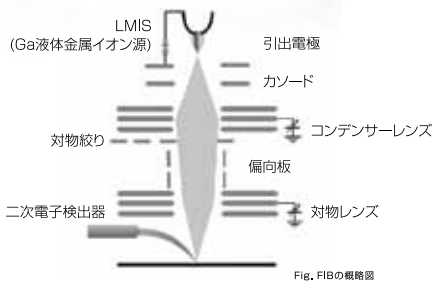
# JIB-4000



## High Throughput FIB

- ▶▶ **高精度微細加工**  
断面加工、薄膜作製、デポジションによる成膜。
- ▶▶ **簡単操作**  
ユーザーフレンドリーな設計。
- ▶▶ **コンパクトサイズ**  
狭い部屋でも設置できます。
- ▶▶ **ツインステージ\*による容易なTEM薄膜試料作製**  
TEMとの共通のサイドエントリーゴニオメーターステージ\*を取り付ける事が出来ます。TEMとの共通のホルダーが使用できるので、FIB加工とTEM観察の繰り返しが容易に行えます。\*オプション

## FIBの原理



FIB装置は、加工精度の高さと加工スピードの速さから断面加工・観察だけでなく、SEM・TEM用試料作製、微細加工など幅広く活用されています。FIB装置は、イオン源より発生したイオンビームを試料表面上で集束・走査させることにより、観察及び加工を行う装置です。対物絞りの絞り径の選択により照射するビーム電流を調整できるので、目的に応じた最適の電流量で試料の加工及び観察を行う事が出来ます。

## 陽極酸化皮膜の観察例

### FIBによるピラー状試料作製と観察

クロム酸中で作製された陽極酸化皮膜の孔の形状は、その性能に関わっていますが、断面を観察しただけではその様子を知らることができません。そこでFIBにより、陽極酸化皮膜部分から直径200nmのピラー状試料を作製しました。

作製したピラー状試料をTEMによる電子線トモグラフィー法により3次元再構築しました(下図)。着色部分(赤、青、黄)が皮膜中の孔です。3次元再構築像より、孔内の連続的な凹凸情報や孔間のつながり等の状況を一目で把握することができます。

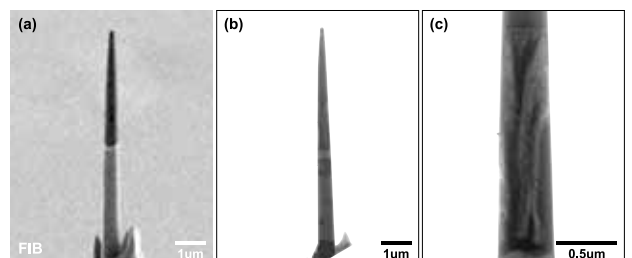


Fig. 作製したピラー状試料のFIB像(a)及びTEM像(b:低倍、c:高倍)

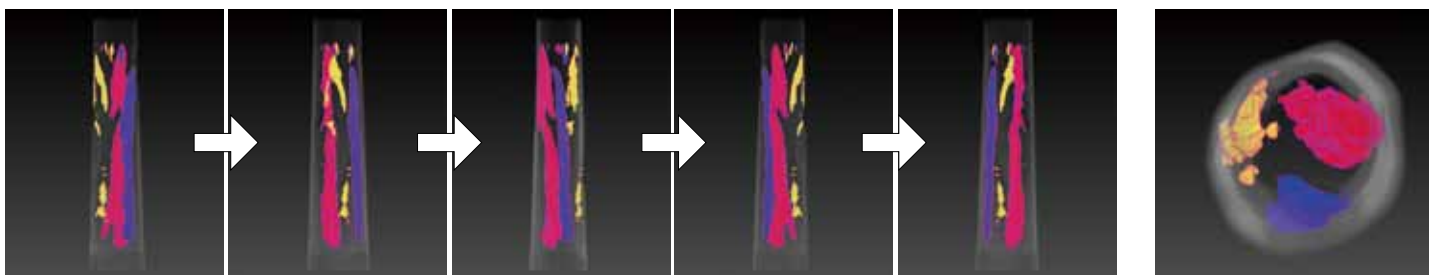


Fig. クロム酸中で作製された陽極酸化皮膜の3次元再構築像 (60° 毎に取得時及び上から見た図、着色部分が孔)

# IB-19510CP EM-09100IS

SEM用断面作製装置 CP(Cross Section Polisher)

TEM用薄膜作製装置 IS(Ion Slicer)



CP(Cross Section Polisher)



IS(Ion Slicer)

## ▶▶ 大面積の試料加工

500 $\mu$ m以上の幅で加工が可能です。

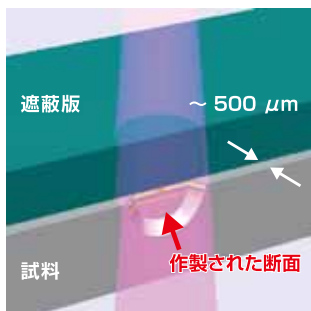
## ▶▶ 複合材料の試料作製も簡単

柔らかい材料、硬い材料、脆い材料やこれらの複合材料でも損傷の少ない断面加工が可能です。

## ▶▶ 明瞭な結晶コントラスト

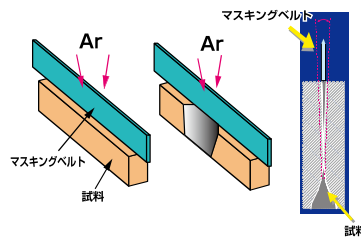
加工時に歪が入りにくいため、結晶に起因するコントラスト(チャンネルングコントラストなど)を明瞭に観察することができます。

## CPの原理



CPはスパッタされにくい材質の遮蔽版を試料の上面に設置し、遮蔽版上部からアルゴンイオンを照射します。遮蔽版から突き出た部分だけが加工されるため平坦な断面を作製することができます。

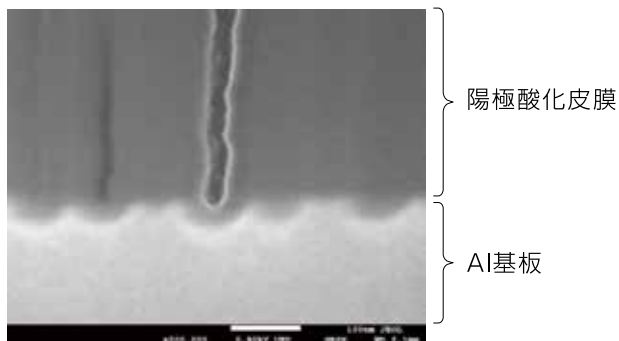
## ISの原理



イオンスライザによる薄膜試料作製の概念図

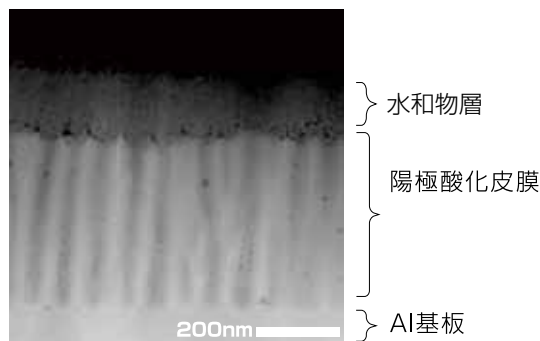
ISは100  $\mu$ m程度の厚さに研磨された試料片に対して、マスクングベルト越しにアルゴンイオンを連続的に角度を変えながら照射することで、TEM用の薄膜試料を作製することができます。

## アルミニウムの陽極酸化皮膜断面観察例



### CPを用いて加工した陽極酸化皮膜のSEM観察結果

微細な構造をもつ酸化皮膜部分とAl基板といった硬さの異なる複合界面を詳細に断面方向から観察する際に、切断や研磨などといった物理的な方法での断面作製が難しい場合があります。CPを用いれば、そのような複合界面を持つ試料であっても加工歪のない断面試料が作製できるため、酸化皮膜中の細孔構造もAl基板部分も、そのままSEMなどで詳細な構造観察が可能となります。



TEM像(暗視野像)

### ISを用いて加工した封孔処理を施した陽極酸化皮膜のTEM観察結果

封孔処理により形成された水和アルミナのように硬くて複雑な形状を持つ薄層であっても、ISを用いることにより、その構造を壊すことなくTEM用の薄片試料を作製できます。ISで作製した断面試料には加工歪が生じないため、そのままTEMで観察・分析が可能です。



# JPS-9200

## Multi area chemical analysis XPS

### ▶▶ ツインアノードによるマクロ + マイクロ分析

加速型インプットレンズによる高感度レンズシステム  
磁場レンズによる微小領域での高感度化  
アイリス絞りにより分析領域が連続可変

### ▶▶ 大面積光電子イメージング

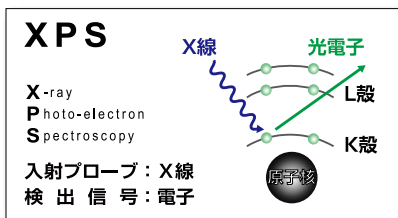
ゆがみのない大面積イメージ  
イメージング結果から分析点の再設定

### ▶▶ 多彩な拡張性

LiBの分析に→トランスファーベッセル  
触媒の分析に→加熱やガス反応のチャンパー  
半導体や太陽電池分析に→UPS(紫外光光電子分光)

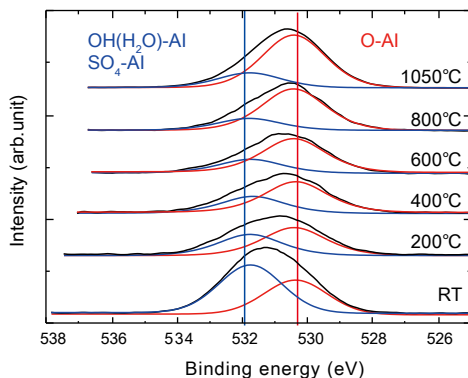


## XPSの原理

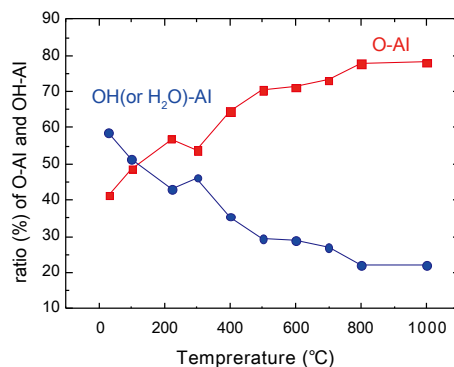


XPSは試料にX線を照射したときに発生する光電子を分析することにより、物質表面の定性分析、定量分析、化学結合状態分析を行うことができる手法です。電子は物質中を移動できる距離が短いため、検出深さは約6nmとなります。XPSにイオン銃を搭載することにより、表面のクリーニングを行ったり、測定とエッチングを繰り返すことにより表面だけでなく、試料の内部情報を得ることもできます。

## XPSによる硫酸中で作製されたアルミニウムの陽極酸化皮膜の測定結果



硫酸中で作製されたアルミニウムの陽極酸化皮膜のO1sピーク形状の温度依存性



硫酸中で作製されたアルミニウムの陽極酸化皮膜における酸素の化学状態の温度依存性

XPSを用いて陽極酸化皮膜に含まれる酸素のスペクトルを測定したところアルミニウムと結合している酸素とOH(または水)を示す酸素の2種のピークが得られます。陽極酸化皮膜を加熱することにより、OH(または水)を示す酸素が減少している様子が得られました。これはTG-MSの結果で加熱により水が脱離している結果とよく対応していることがわかります。

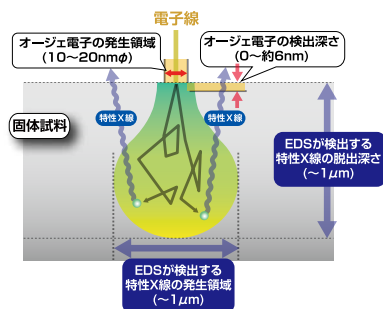
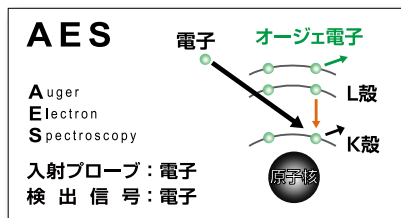
# JAMP-9510F



## Nano-probe chemical visualizer

- ▶▶ **高感度・高分解能マッピング**  
 ショットキー電界放出形電子銃  
 二次電子像分解能 3 nm (25kV, 10 pA)  
 オージェ分析時分解能 8nm (25kV, 1nA)
- ▶▶ **化学結合状態分析が可能**  
 静電半球形分光器  
 波形分離ソフト  
 標準スペクトルライブラリ
- ▶▶ **絶縁物試料の分析**  
 高傾斜ユーセントリックステージ  
 低加速大電流中和銃

## オージェ電子分光とは

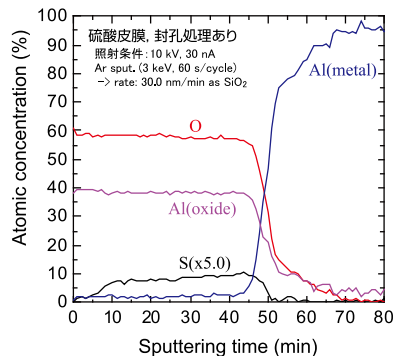
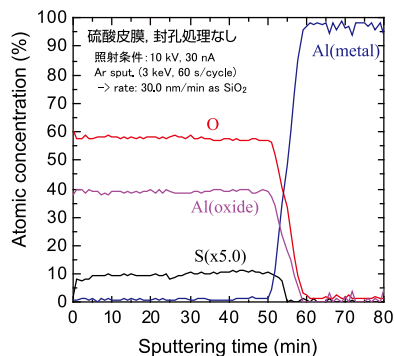


オージェ電子分光法とは、数10kVに加速した電子を固体試料表面に入射することによって、試料表面で発生する「オージェ電子」の運動エネルギーを分光分析することで、元素分析やその化学結合状態分析を行う方法です。

オージェ電子の分析領域は非常に小さく、横方向は入射電子線のビーム径よりやや大きい直径10~20nmの領域で、深さ方向は表面から約6nm程度に限られています。バルク表面を分析する手法としては、最も小さな領域を分析できる手法の一つです。

## 硫酸溶液中で作製したAl基板上的陽極酸化皮膜に対するデプスプロファイル分析

オージェ電子分光装置には、表面エッチングを行うためのArイオンガンが搭載されていて、エッチングと元素分析を交互に行うことで、深さ方向の元素濃度プロファイルを測定することができます。下記の例では、硫酸溶液中で形成した陽極酸化皮膜試料で、封孔処理前後での深さ方向の元素濃度プロファイルの違いを示しています。沸騰水で加熱封孔処理を行うことで、最表面に硫黄の濃度が低い層が存在していることがわかります。



# JNM-ECZR series



## ▶▶ NMRでできること

- 分子構造の解析
- 未知の化学物質の同定
- 定量分析 化学反応速度
- 分子運動 分子拡散
- 結晶構造解析
- ほとんど全ての核種の測定が可能

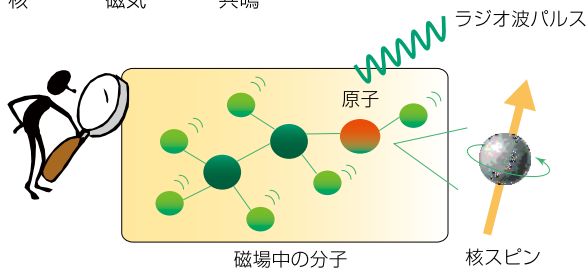
## ▶▶ 固体試料のNMR

- 非破壊分析
- 結晶、非晶を問わず分析可能
- 高速かつ安定な試料回転
- 大容量で高感度な8mm試料管から毎秒11万回転(世界最高回転速度)可能な0.75mm試料管まで用途に合わせた試料管ラインナップ
- 便利なサンプリングツール

## NMRの測定原理

### Nuclear Magnetic Resonance

核 磁気 共鳴

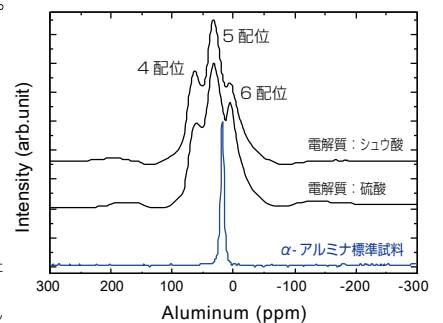
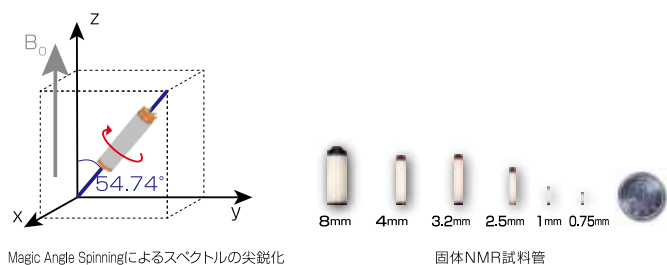


強磁場中におかれた試料に対して、ラジオ波を照射すると特定の周波数で共鳴を生じ、エネルギーが吸収されます。この共鳴周波数は原子核の歳差運動の周期に対応するため、物質の組成や構造といった原子核が置かれた環境に強く依存します。そのためNMRでは物質の分子構造や結晶構造を原子レベルで解析する手法として広く用いられています。

## 固体NMRによる陽極酸化膜の分析例

NMRによる固体試料の分析では、スペクトルを尖鋭化させてより詳細な情報を得るために試料をMagic Angle下で高速回転して測定を行います。回転速度、試料量、磁場強度、核種などを考慮し、適切な試料管を選んで試料を導入し、測定を行います。

下図は金属素地から剥離した陽極酸化皮膜のみを測定したNMRの測定結果です。陽極酸化皮膜を構成するアルミナはX線回折などの計測結果からアモルファスであることがわかっています。固体NMRでは構造に周期性を持たない同じアモルファスであっても配位数の違いを検出し、分析することが可能となります。



硫酸中、シュウ酸中で作製されたアルミニウム、およびα-アルミナ標準試料の<sup>27</sup>Al MASスペクトル



# JMS-Q1500GC Master Quad GC-MS

GC-MSは、気体・液体・固体を測定対象試料とし、その試料に含まれるもしくはその試料から発生する揮発性化合物の分析に優れた分析計です。気体中に含まれる無機ガス分析や溶液に含まれる有機化合物の分析、樹脂中に含まれる添加剤分析など、アプリケーションは多岐に亘ります。

## 革新的なGC-MSシステム

### ▶▶ 使いやすさを追求した 新しいユーザーインターフェイス

新開発のソフトウェアを搭載  
測定に関わる機能を集約した“msPrimo”  
使いやすい総合解析ソフトウェア“Escrime”

### ▶▶ 選択イオンモニタリング(SIM)測定時の 煩わしいグルーピングを自動設定

新機能“Peak Dependent SIM”を用いれば、  
誰でも簡単に最適化したSIM条件で測定が可能

### ▶▶ 磨き上げられた技術による高感度化

高感度なスペクトル測定が可能  
OFN 1pg測定時でS/N $\geq$ 1000(Scanモード)  
微量定量分析が可能  
装置検出限界10fg以下を達成(SIMモード)

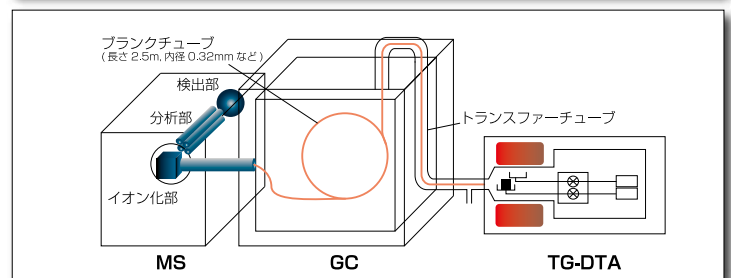
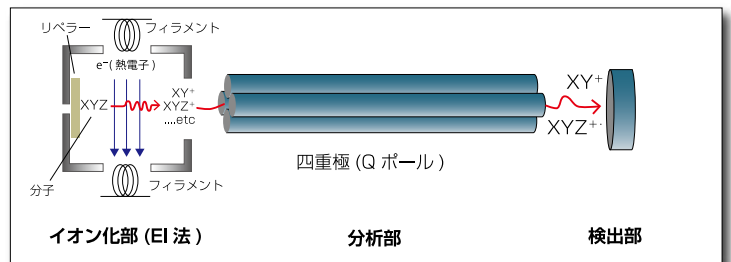
### ▶▶ 多彩なオプション構成による分析の広がり

選べるイオン化法  
:電子イオン化(EI)、化学イオン化(CI)、光イオン化(PI)  
熱分析への展開  
TG-DTA同時分析装置 + JMS-Q1500GC  
パイロライザー + JMS-Q1500GC… ..etc.



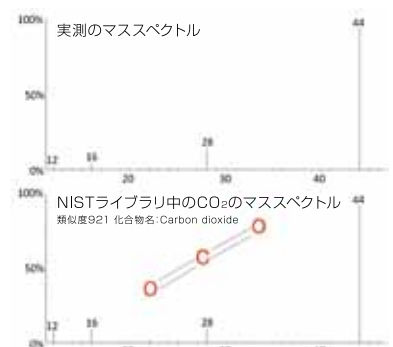
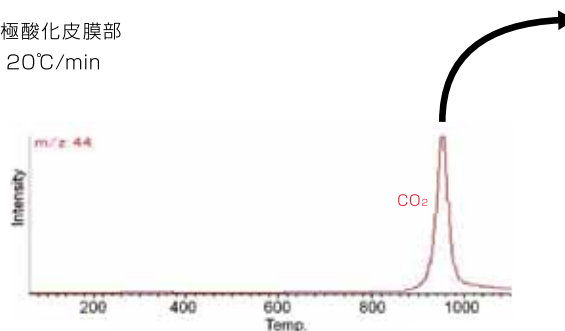
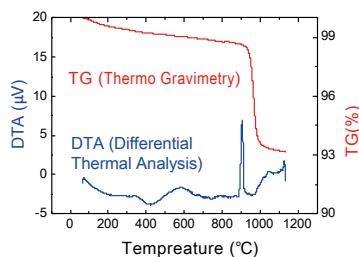
## TG-DTA/MSの測定原理

GC-MSを用いた分析は、GCの注入口で試料を気化し、分離カラム(キャピラリーカラムなど)で成分分離を行います。分離された成分を、イオン化部でイオン化し、分析部で各m/z値のイオン毎に分離して、検出することで、その成分を同定することができます。TG-DTAを用いた分析は、加熱炉で試料を加熱した際の吸熱・発熱反応に伴う重量変化が観測できます。TG-DTA/MSを用いた分析は、TG-DTAで観測した重量減少に伴う発生ガスをリアルタイムにMSで成分の検出及び同定ができます。この時、GCで使用するカラムは分離カラムではなく、液相のないブランクチューブを用います。



## TG-DTA/MSを用いた陽極酸化皮膜の分析

測定試料: シュウ酸中で作製されたアルミニウムの陽極酸化皮膜部  
TG-DTAの昇温プログラム: 60°C $\rightarrow$ 1100°C(5min)、20°C/min



およそ920°Cで結晶化に伴う急激な重量減少を示しました。

NISTライブラリサーチの結果、結晶化に伴う発生ガスは二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)である事がわかりました。



**本社・昭島製作所**

〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号  
TEL: 042-543-1111 (大代表) FAX: 042-546-3353  
www.jeol.co.jp ISO9001・ISO14001 認証取得

<b>東京事務所 営業企画室</b>	〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル13階 TEL: 03-6262-3560 FAX: 03-6262-3577
電子光学機器営業推進室	TEL: 03-6262-3567
分析機器営業推進室	TEL: 03-6262-3568
産業機器営業部	TEL: 03-6262-3570
医用機器ソリューション販促室	TEL: 03-6262-3571
<b>東京支店</b>	〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル18階 TEL: 03-6262-3580 (代表) FAX: 03-6262-3588 電子光学機器営業グループ TEL: 03-6262-3581 分析機器営業グループ TEL: 03-6262-3582 医用機器営業グループ TEL: 03-6262-3583
<b>東京第二事務所</b>	〒190-0012 東京都立川市曙町2丁目8番3号 新鈴春ビル9階 半導体機器営業室 TEL: 042-528-3491 ソリューションビジネス部 TEL: 042-526-5098
<b>横浜事務所</b>	〒222-0033 神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目6番4号 新横浜千歳観光ビル6階 TEL: 045-474-2181 FAX: 045-474-2180
<b>札幌支店</b>	〒060-0809 北海道札幌市北区北9条西3丁目19番地 ノルテプラザ5階 TEL: 011-726-9680 FAX: 011-717-7305
<b>仙台支店</b>	〒980-0021 宮城県仙台市青葉区中央2丁目2番1号 仙台三菱ビル6階 TEL: 022-222-3324 FAX: 022-265-0202
<b>筑波支店</b>	〒305-0033 茨城県つくば市東新井18番1号 TEL: 029-856-3220 FAX: 029-856-1639
<b>名古屋支店</b>	〒450-0001 愛知県名古屋市中村区那古野1丁目47番1号 名古屋国際センタービル14階 TEL: 052-581-1406 FAX: 052-581-2887
<b>大阪支店</b>	〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル11階 TEL: 06-6304-3941 FAX: 06-6304-7377
<b>西日本ソリューションセンター</b>	〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル1階 TEL: 06-6305-0121 FAX: 06-6305-0105
<b>広島支店</b>	〒730-0015 広島県広島市中区橋本町10番6号 広島NSビル5階 TEL: 082-221-2500 FAX: 082-221-3611
<b>高松支店</b>	〒760-0023 香川県高松市寿町1-1-12 パシフィックシティ高松5階 TEL: 087-821-0053 FAX: 087-822-0709
<b>福岡支店</b>	〒812-0011 福岡市博多区博多駅前2丁目1番1号 福岡朝日ビル5階 TEL: 092-411-2381 FAX: 092-473-1649
<b>海外事業所・営業所</b>	Boston, Paris, London, Amsterdam, Stockholm, Sydney, Milan, Singapore, Munich, Beijing, Moscow, Sao Paulo ほか

このカタログに記載の情報は、説明、製品仕様などは改良のため、予告なく変更されることがあります。

このカタログに記載した製品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出入管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出または日本国外へ持ち出すときは当社までお問い合わせ下さい。