

技術論文

エレガード®を用いた絶縁性試料の SEM-EDX 分析

澤 龍¹, 今宿 晋^{®1}, 河合 潤¹

絶縁性試料を走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析で観察するためには、観察前に金属や炭素などの導電性の薄膜を真空蒸着あるいはイオンスパッタリングして、帯電を防ぐ必要がある。試料の準備には時間がかかり、煩雑な操作が必要となる。本論文では、エレガード®を絶縁性試料上にごく少量スプレーすると帯電防止剤として、マイクロメートルオーダーの空間分解能で走査型電子顕微鏡二次電子像観察及びエネルギー分散型 X 線分析による組成分析ができることを示した。また、エレガード®による金属腐食性についても論じた。

1 はじめに

イオン液体を絶縁体試料に塗布して走査型電子顕微鏡 (SEM) の帯電防止に用いるという報告が桑畑ら¹⁾によって報告されたのを契機として様々な応用例が報告されたが^{2)~7)}、イオン液体は粘度が高く、マイクロメートルオーダーの微細孔には浸入しないため、SEM で 10 マイクロメートル以下の微細組織を観察した例は報告されていなかったが、澤ら⁸⁾は希釈したイオン液体を塗布することによって 1 マイクロメートル以下の化石や鉱物⁹⁾の微細組織を観察することに成功した。またイオン液体は通常、硫黄を含んでいるため、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析 (SEM-EDX) 分析を行うと、硫黄の特性 X 線が強く観測されるため、硫黄を含んだ試料の分析には向かないが、澤ら^{9)~11)}は硫黄を含まないイオン液体を用いることによって、F 以上の原子番号の SEM-EDX 分析も可能とした。著者らはこれらの報告を様々な学会で報告したが、その際に、講演後のコメントとして、「いわゆるエレガード®を用いてもイオン液体と同様の効果がある」という指摘を多くの方からいただいた。これらのコメントは実際にエレガード®を SEM-EDX 観察の際の帯電防止に用いた経験からコメントしていただいたものであり、早速実験してみるとイオン液体以上に使いやすいたことが分かった。(i) スプレー状であるため、吹き飛ばことがない試料の場合にはそのままスプレーすれば帯電防止処理ができること、(ii)すでに希釈されて粘度が低いため、液滴を滴下しても 1 マイクロメートル以下の微細孔が明瞭に観察できること、(iii)イオン液体に比べて安価で入手が容易であること、(iv)家庭用に開発されたものであるため人体に有害な成分を含ん

でいないと考えられること、(v) SEM-EDX の真空中に入れても真空を損なわないこと、(vi) イオン液体を SEM の帯電防止に用いる場合には桑畑らの特許¹²⁾があるため利用に制限が生じるが、エレガード®の場合にはそのような制限がない、などの特徴を有している。桑畑らの特許は 100 % のイオン液体の塗布のみを想定した特許と思われるが、特許の中には濃度範囲が一切記述されていないため、無限希釈も含めたあらゆる濃度のイオン液体に対して効力を持つ可能性があり、特許としても問題があることは指摘しておきたい。著者らの研究では 1 % ~ 10⁻² wt. % の範囲が使いやすいことを明らかにしたが、桑畑らの報告は 100 % 近い濃いイオン液体の利用がほとんどである。

公的なあるいは企業の分析室などでは、非公式にあるいは簡易分析目的でエレガード®が広く用いられていると思われるが、正式の論文発表も学会発表もなされていない。

エレガード®はライオンの製品で 1979 年に発売され、2004 年に成分の改良、2007 年に容器が改良され現在に至っている¹³⁾。

ホームページ¹³⁾によると「陽イオン界面活性剤と特殊非イオン成分の組み合わせで、スプレーすると、瞬時に繊維表面に『電気を通しやすい特殊な水の層』を形成。その水の層が電気の通り道となり、衣類に溜まった静電気を空気中に放電します」という。スプレーすることによって、(i)スカートなどの衣類のまとわりつきや静電気を防止する、(ii)車のシートに噴霧して下車時の静電気放電を防ぐ、(iii)カーテンや布製ソファの埃の吸いつき・黒ずみを防止する、(iv)衣類への花粉の付着を防止する、などの効果があると言われている。ホームページ¹⁴⁾によると、エレガード®の成分は安定剤としてエチルアルコール、バランス剤として水、噴射剤としてジメチルエーテルと液化石油ガス、帯電防止剤としてポリエチレングリコール、界面活性剤/帯電防止剤としてジアルキルジメチルアンモニウム

® E-mail: imashuku.susumu.2m@kyoto-u.ac.jp

¹ 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻: 606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

塩、その他香料などを含む。

2 実 験

2.1 試 料

観察に用いた試料は有孔虫〔バシュロジプシナ的一种: *Baculogypsina* sp., 沖縄のおみやげで俗にいう“星の砂”(以下、星の砂と呼ぶ)〕であり、炭酸カルシウムを主成分とし、体長は数百 μm ～数 mm であり、直径 1 μm 程度の穴を有する⁸⁾。導電性のカーボン両面テープで試料台にとりつけた。試料にエレガード®をスプレーした後、SEMの二次電子像観察を行った。比較のために、試料にイオン液体を1マイクロリットル滴下した後、SEMの二次電子像観察を行った。用いたイオン液体は、1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (以後 EMI-CH₃COO と略す) で、このイオン液体をエタノールで 1 wt. % に希釈した。

2.2 試料観察及び分析

試料の観察は走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子製, JSM-5610LV) を用い、加速電圧を 15 kV に設定して、ビーム電流 85 pA, 真空度 10^{-3} Pa で二次電子像を観察した。元

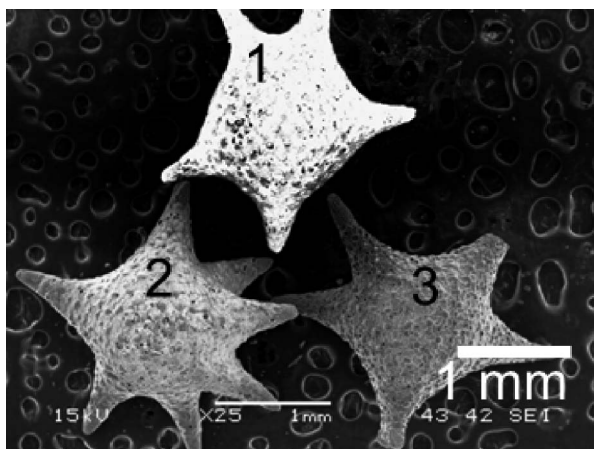


Fig. 1 Comparison among (1) electric insulating sample measured without electric conductive treatment, (2) with diluted ionic liquid deposited on the sample, and (3) with an anti-static spray deposited on the sample

素分析用エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) は、シリコンドリフト検出器 (Ourstex, SDD system) を用い、当研究室でこれを前述の走査型電子顕微鏡に付加した¹⁵⁾。EDX の測定時間は 600 秒とした。

3 結果と考察

3.1 星の砂に対するエレガード®の帯電防止効果

エレガード®をスプレーした星の砂、希釈したイオン液体を滴下した星の砂及び処理を行ってない星の砂の二次電子像を Fig. 1 及び Fig. 2 に示す。Fig. 1 に示すようにミリメートルオーダーの領域を観察した際、エレガード®を用いた星の砂は希釈イオン液体を用いた場合と同様の画像を得ることができた。処理を行ってない星の砂については、帯電のため他の 2 つの画像より白くなったが、コントラストを調整することで他の 2 つと同じような画像が得られた。マイクロメートルオーダーの領域を観察した際もエレガード®を用いた星の砂は Fig. 2 (a) に示すような帯電による像の流れは発生せず、希釈イオン液体を用いた場合と同様に鮮明な画像が得られた。

以上より、エレガード®を SEM 観察における帯電防止剤として用いても、イオン液体を用いた場合と同様にマイクロメートルオーダーの領域でも鮮明な画像が得られることが分かった。

3.2 SEM-EDX による組成分析

3.1 の結果より、エレガード®をスプレーした試料については鮮明な SEM の二次電子像を得ることができたため、表面処理を行っていない試料、希釈したイオン液体を滴下した試料及びエレガード®をスプレーした試料について EDX 分析を行った。分析結果を Fig. 3 に示す。表面処理を行っていない試料 (スペクトル a)、希釈したイオン液体を滴下した試料 (スペクトル b) 及びエレガード®をスプレーした試料 (スペクトル c) で星の砂由来の Mg, Al, P, Ca の特性 X 線のピークが現れた。

以上の結果より、エレガード®をスプレーした絶縁性試料でも、硫黄元素を含まない希釈したイオン液体 EMI-CH₃COO を滴下した絶縁性試料 (星の砂) と同様に EDX

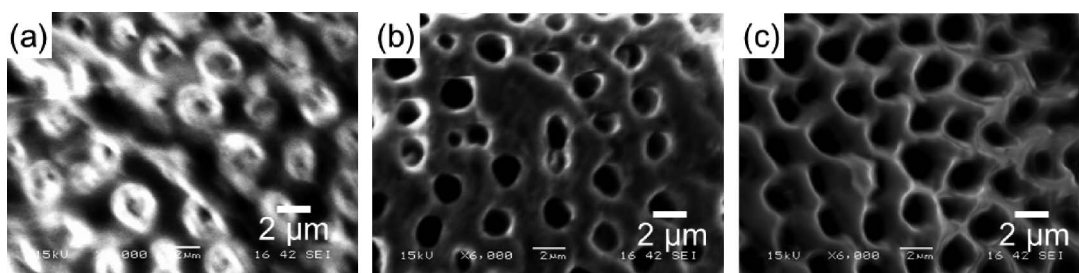


Fig. 2 Same as Fig. 1 but 6000 times magnification (a) without electric conductive pretreatment, (b) with 1 % diluted ionic liquid EMI-CH₃COO diluted by ethanol, and (c) with anti-static spray

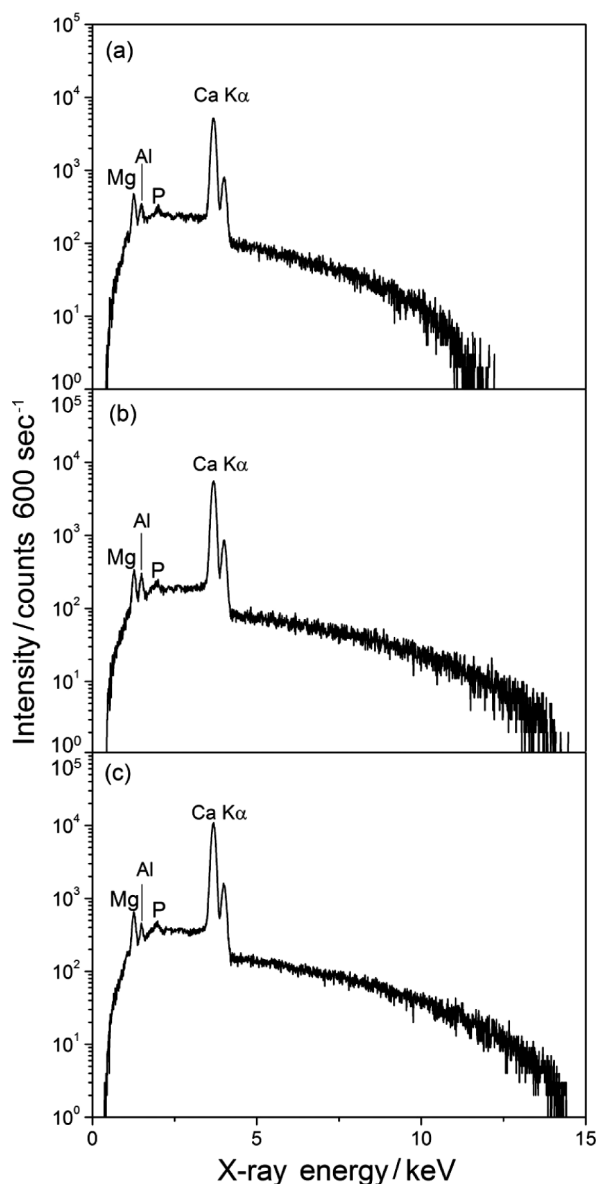


Fig. 3 SEM-EDX spectra of *Baculogypsina* sp. (a) as received, (b) with 1 % diluted ionic liquid EMI-CH₃COO by ethanol, (c) with anti-static spray

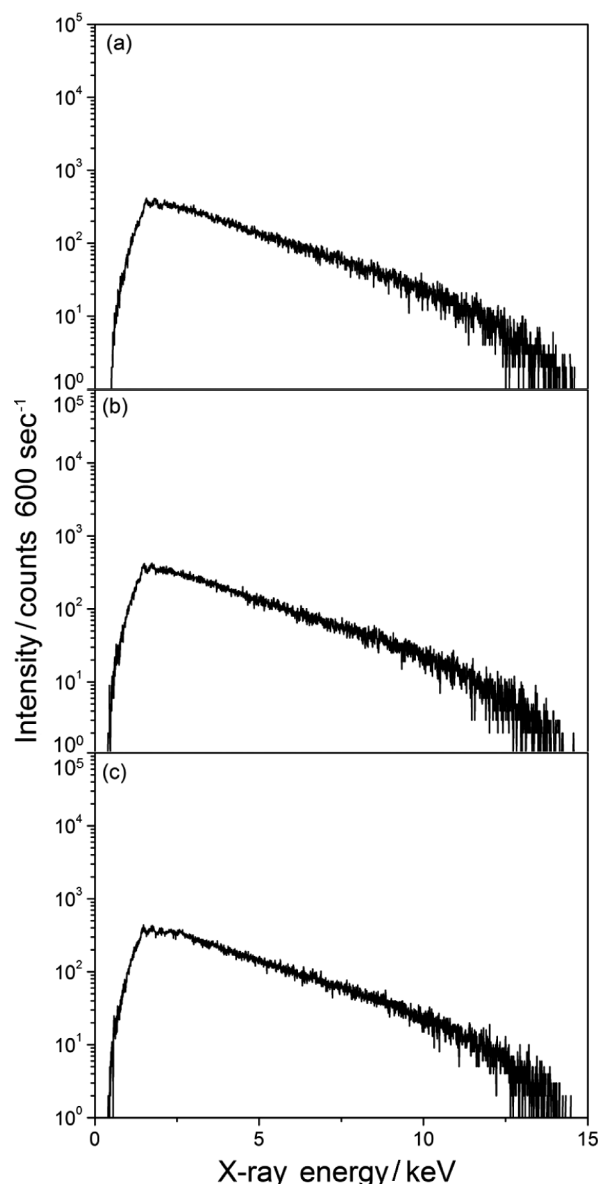


Fig. 4 SEM-EDX spectra of carbon tape (a) without treatment, (b) with 1 % diluted ionic liquid EMI-CH₃COO by ethanol, (c) with anti-static spray

分析できることが分かった。

試料である星の砂で表面処理を行っていない場合 (Fig. 3 a), 希釈したイオン液体を滴下した場合 (Fig. 3 b) とエレガード®をスプレーした場合 (Fig. 3 c) におけるEDXスペクトルから, 同じ特性X線が現れた。導電処理を行った試料では, X線最高エネルギーは14.5 keVであり, 連続X線の最大エネルギー値が加速電圧と等しいことから, 試料表面の帯電はない。また, スペクトルaはスペクトルb, cに比べて, X線の最高エネルギーが12.2 keVと低いことから, 試料表面が帯電していることが分かる。エレガード®をスプレーした場合と希釈したイオン液体を滴下した場合とは, ともに試料表面が帯電しない。

次に, エレガード®に含まれる元素を調べるために試料

台 (カーボンテープ) の上に表面処理を行っていない場合 (Fig. 4 a) と希釈したイオン液体を滴下した場合 (Fig. 4 b) 及びエレガード®をスプレーした場合 (Fig. 4 c) のEDXスペクトルを測定した。これらはブランクスペクトルである。これらのスペクトルには特性X線はあらわれなかった。

エレガード®の腐食性をチェックするため, Fig. 5に示すように10 mm²のFe板とSUS304板試料の上にエレガード®をスプレーした後, 12時間空气中に放置すると, 鉄板は表面に錆を生じることから, 金属腐食性があるため, SEM内部の金属部品が劣化しないよう注意する必要がある。これに対してイオン液体では金属腐食性は特に見られなかった。

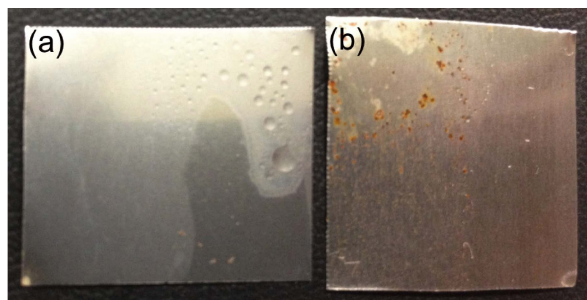


Fig. 5 Photos of (a) SUS304 and (b) iron plates 12 hours after depositing anti-static spray

4 おわりに

エレガード®を星の砂に数マイクロリットルスプレーすると、希釈したイオン液体を滴下した場合と同様の鮮明な二次電子像を得ることができた。エレガード®をスプレーした星の砂をEDXで組成分析したところ、星の砂の成分元素であるMg, Al, P, Caの成分元素が検出され、イオン液体EMI-CH₃COOをエタノールで1 wt.%に希釈した溶液と同様に元素分析できることが分かった。ただし、エレガード®は金属腐食性があるため、使用に当たっては、十分な注意が必要である。

謝 辞

希釈イオン液体による導電処理の学会発表後にエレガード®にも同様の効果があることを御教授いただいた多くの方に感謝します。

文 献

- 1) S. Kuwabata, A. Kongkanand, D. Oyamatsu, T. Torimoto : *Chem. Lett.*, **35**, 600 (2006).
- 2) 桑畑 進, 鳥本 司 : 表面科学, **28**, 322 (2007).
- 3) S. Arimoto, M. Sugimura, H. Kageyama, T. Torimoto, S. Kuwabata : *Electrochim. Acta.*, **53**, 6228 (2008).
- 4) 桑畑 進, 鳥本 司 : 表面技術, **59**, 801 (2008).
- 5) Y. Ishigaki, Y. Nakamura, T. Takehara, N. Nemoto, T. Kurihara, H. Koga, H. Nakagawa, T. Takegami, N. Tomosugi, S. Miyazawa, S. Kuwabata : *Microsc. Res. Tech.*, **74**, 415 (2011).
- 6) Y. Ishigaki, Y. Nakamura, T. Takehara, T. Shimasaki, T. Tatsuno, F. Takano, Y. Ueda, Y. Motoo, T. Takegami, H. Nakagawa, S. Kuwabata, N. Nemoto, N. Tomosugi, S. Miyazawa : *Microsc. Res. Tech.*, **74**, 1024 (2011).
- 7) 奥山誠義, 佐藤昌憲, 赤田昌倫 : 繊維学会誌, **67**, 47 (2011).
- 8) 澤 龍, 今宿 晋, 一田昌宏, 河合 潤 : 表面科学, **32**, 659 (2011).
- 9) 澤 龍, 今宿 晋, 河合 潤, 味喜大介, 東野達 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **61**, 947 (2012).
- 10) S. Imashuku, T. Kawakami, L. Ze, J. Kawai : *Microsc. Microanal.*, **18**, 365 (2012).
- 11) 澤 龍, 河合 潤 : X線分析の進歩, **42**, 471 (2012).
- 12) 桑畑 進, 鳥本 司 : 特許第4581100号, 2010-11-17 (2010).
- 13) スプレーするだけで、衣類の静電気を防止する「エレガード」改良新発売<<http://www.lion.co.jp/press/2007061.htm>>.
- 14) 成分情報エレガード<<http://www.lion.co.jp/ja/seihin/shared/ingredients/007/01.html>>.
- 15) 石井秀司, 河合 潤 : X線分析の進歩, **37**, 281 (2006).

SEM-EDX Analysis of Insulator Specimen by Using Garment Antistatic Spray

Long ZE¹, Susumu IMASHUKU^{®1} and Jun KAWAI¹

[®] E-mail : imashuku.susumu.2m@kyoto-u.ac.jp

¹ Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8501

(Received August 5, 2012; Accepted October 24, 2012)

SEM-EDX analyses of insulator samples are usually believed to be difficult because of charge-up effect, and thus carbon or gold evaporation was performed prior to the SEM observation. However, such an electric conductive thin film will emit characteristic X-rays, interfering the EDX analysis. In the present study, we report that using an anti-static spray is an easier and more effective way than using an ionic liquid. Possibility of metal corrosion by the anti-static spray should be noted.

Keywords: SEM-EDX; insulator; diluted ionic liquid; antistatic agent.