BUNSEKI KAGAKU Vol. 51, No. 9, pp. 707–714 (2002) © 2002 The Japan Society for Analytical Chemistry



X線回折法による表面凹凸の解析方法の改良とその応用

中島美香子^{®*},小坂 雅夫*,門間 英毅*

Refinement and application of X-ray diffraction method as the surface roughness analysis

Mikako NAKASHIMA, Masao KOSAKA and Hideki MONMA*

Kogakuin University, 2665 - 1, Nakano-cho, Hachioji, Tokyo 192 - 0015 (Received 30 April 2002, Accepted 2 August 2002)

We had developed the method for measurement of surface roughness using X-ray diffractometer. This method uses the X-ray diffraction (XRD) profiles from the "surface-replicated film" instead of that from the sample itself, which is vaccum-metallized thin metal film on the surface of a sample to replicate surface roughness. Several peaks separated from this profile are calculated exactly to obtain diffraction angle 2θ , intensity I, integrated intensity S, full width at half maximum intensity w (F.W.H.M.), and some other parameters. Decentering distance x as the height of convexity (x > 0) or as the deepness of concavity (x < 0) is calculated by the deviation of diffraction angle $\Delta 2\theta$, and area of "rough" surface is calculated by the integrated intensity. Analytical result of the distance and area is described by these analyzed parameters like an irregular stairway. We studied for measurement to fix particularly appropriate conditions. Consequently, we designated these conditions to measure surface roughness as follows: surfacereplicated film is Au (gold), target is Cu (copper), divergence slit and scattering slit are 1° (X-ray exposed area: 16.2 mm × 10.0 mm), receiving slit is 0.3 mm. Then, we measured of electrodeposited hydroxyapatite samples using these compiled conditions. Analytical result of these samples was lead statistically and we were able to find rough surface of electrodeposited cathodes, particle size of deposited hydroxyapatite crystal on the cathodes, and convex area of electrodeposited samples by these data. Though the SEM micrograph gives figures and sizes of samples, it transcribes a fraction of the sample in a vacuum showed narrow than our X-ray diffraction method in air. If you know the surface of samples by SEM as wide as by our method, you will spend over twenty hours for only one or a few of sample. But we can need only $60 \sim 120$ minutes for measurement of one sample.

Keywords : X-ray diffraction method; surface roughness; peak-separation; surface-replicated film; SEM.

1 はじめに

X線回折による表面粗さ測定とは、回折線強度や P/B 比などを手がかりとし、得られたプロフィルを分離・解析 することによって求める方法である.しかし回折線強度は 物体表面の物理的・化学的性質に大きく左右される.ま た、測定試料と全く同一の組成を持つ均質な表面粗さ測定 用の標準物質の入手は非常に困難である.

そこで著者らは、小坂¹⁾²⁾らが推奨する方法、すなわち 物体表面に金属膜を蒸着し、この表面が複写(replica)さ れた膜(以下、表面レプリカ膜と呼ぶ)を測定し、得られ たプロフィルを解析することによって、これらの難点の解 決を試みた.但しこの場合、適切な測定波長(ターゲット) 及び適切な表面レプリカ膜の組み合わせを選択し、良好な プロフィルを得る必要がある.これまでのところこの方法 には以下のような改善すべき問題点がある.

^{*} 工学院大学大学院工学研究科化学応用学専攻: 192-0015 東 京都八王子市中野町 2665-1

BUNSEKI KAGAKU

① 物体表面を凸面と凹面にしか分離できていない,② 凹凸面積比が同じでも分布の異なる複数の試料があると き,それらを識別できるのかどうか分からない,③ 複雑 な解析を行う場合"ピークの積分強度比=面積比"と言え るのかどうか明らかでない,④ この測定法の有効範囲 (測定可能な凹凸深さ・高さや,X線照射面積)が明らか でない.

そこで本研究では,まずこれら①~④の問題点を解き 明かすため予備的実験を行い,測定条件を確定した.更に この条件を用いて様々な物質の表面凹凸解析を行った.

2 測定の理論¹⁾²⁾

X線回折(XRD)のプロフィルから直接得られる情報 として、ピークの回折角 2 θ 、回折強度 *I*、半価幅 *w*、半価 幅比 *r*(2 θ を境に高角度側と低角度側にピークを分割し、 高角度側の半価幅を *w*_h、低角度側の半価幅を *w*₁とし、 *r* = *w*_h/*w*₁を求めたもので、ピークの左右のゆがみ具合い を数値化したもの)、積分強度 *S*が挙げられる.本研究で はこれらから表面粗さを測定する実験を試みた.

ゴニオメータにおいて, Fig. 1 のように凹凸のある試料 によって回転中心軸にずれが生じると,回折角 2 θ にも変 化が現れる.この回折角 2 θ のわずかなずれ $\Delta 2\theta$ は,試料 の回転中心からのずれ=偏心量 xに比例する.なお,本研 究の場合,偏心量(基準面からのずれ)は,凸面(焦点円 の内側に有る面)ならば x > 0,凹面(焦点円の外側に有 る面)ならば x < 0 とする.

解析は Fig. 2の手順で行う. なお本研究では,分離固 定 2 θ 法¹⁾により Δ 2 θ を求めた. この方法ではまず測定し たい物体とガラス基板(表面が平滑なもの)の表面に同時 に金属を蒸着し,このガラス基板を x = 0,すなわち 2 θ_1 基準測定板とする.次に測定試料のプロフィルを解析する 際,基準板の 2 θ_1 値を固定値として使用する.そして分離 後のピークの 2 θ 値と固定値を比較することにより, Δ 2 θ を求める.引き続いて,① Δ 2 θ から偏心量 x ($x_1, x_2, ..., x_i$) を求める,② 強度 I,積分強度 S,あるいはその補正値か ら偏心量 x_i 部分の面積比率を求める,③ ①②の結果を踏 まえ,偏心量と面積比を関係付けると,更にこれらの解析 処理を行うことにより,表面の平均的情報を求めることが できる.

本研究において, X 線回折計は理学電機製 RINT-2100 を使用した. ピークの分離・数値的解釈には多重ピーク分 離プログラム³⁾を採用した.

3 条件決定のための予備的実験

3・1 測定に最適な管球と表面レプリカ膜の決定⁴⁾

一般的な測定を行う前に,測定に最適なターゲットと表面レプリカ膜の材質との組み合わせを求めることとした.





Fig. 1 Peak separation of convex-concave surface ①: diffraction peak of convex area; ②: diffraction peak of concave area; ①: diffraction peak of all surface (0=0+2)

まず,表面が平滑な,ゆがみや傷のないガラス基板3枚 を測定基準板とし,この表面に金属を蒸着して測定にあて た.蒸着する金属の条件として,蒸着膜が安定しているこ と,薄膜の状態でも安定したプロフィルが得られること, 入手が容易であること,などが挙げられる.本実験では Au, Sn, Al について比較を試みた. Au 膜はイオンコー ター(サンユー電子製 Quick Carbon Coater SC 701C)で 金を蒸着して作製し, Sn 及び Al 膜は真空蒸着装置(日本 電子製 JEE-4B)により各々の金属を蒸着して作製した.

試料測定の際に人工的な凹凸を作るため,測定試料と試 料回転軸との間に厚さが均一でゆがみのないプラスチック 基板を0~6枚挟み込むことにより,偏心量を加減した.

更に、プロフィル測定のための波長も検討した.本実験 では Mo ($K_{\alpha l}$ の波長 $\lambda = 0.7093$ Å)、Cu ($K_{\alpha l}$ の波長 $\lambda =$ 0.1.5405 Å)、Fe ($K_{\alpha l}$ の波長 $\lambda = 1.936$ Å)及び Cr ($K_{\alpha l}$ の波長 $\lambda = 2.290$ Å)管球を使用した.その上で管球電圧 と電流を 40 kV と 30 mA、走査速度を 4°/min、発散スリ ット (DS)と散乱スリット (SS)を共に 1°、受光スリッ ト (RS)を 0.3 mm と共通にして、各試料を測定した.



Fig. 2 Image for surface roughness analysis method of XRD peak-separation

0: sample; i: metal coating over the sample surface (surface-replica film); ii: X-ray diffraction, collect diffraction data from surface-replica film; iii: multi-peaks analysis using peak-separation program to inquire for deviation of diffraction angle ($\Delta 2\theta$), decentering distance (x), intensity (I), and integrated intensity (S) of separated peaks; iv: compiling a table of separated peaks; v: making a graph of the roughness surface; relation between area of "rough" surface and decentering distance

各々の回折プロフィルから,回折角 2 θ ,強度 I,積分強 度 S,半価幅 w,半価幅比 r を求めた.偏心量 x と回折角 のずれ $\Delta 2\theta$ との関係を調べ,検量線を作成した.この検 量線の傾きが最も大きく,かつ P/B 比が大きく,再現性 の良い表面レプリカ膜と管球の組み合わせを "最適条件" として次節以降の実験に適用した.

平坦な試料面を測定したところ, 偏心量0のとき, 金属レプリカ膜の膜厚が厚いほどピーク強度や半価幅は大き くなる傾向があるが, 各ピークの頂点は膜厚に関係なくほ ぽー致した. Fig. 3(a) に測定されたピークの例を示す.



Fig. 3 Relationship of and decentering distance and diffraction angle

(a): Au(111) profiles (thickness = 650 Å); (a)-(i): $x = 0.000 \text{ mm}, w = 0.5350^{\circ}, r = 1.002, I = 9744 \text{ cps},$ S = 8283; (a)-(ii): x = 0.083 mm, $w = 0.5347^{\circ}$, r =1.001, I = 9407cps, S = 8042; (a)-(iii): x = 0.166 mm, $w = 0.5352^{\circ}$, r = 1.003, I = 9037 cps, S = 7748; (a)-(iv): x = 0.249 mm, $w = 0.5356^{\circ}$, r = 1.000, I = 8615 cps, S = 7397; (a)-(v): x = 0.332 mm, $w = 0.5361^{\circ}$, r =1.002, I = 8197 cps, S = 7039; (a)-(vi): x = 0.415 mm, $w = 0.5353^{\circ}$, r = 1.004, I = 7763 cps, S = 6679; (a)-(vii): x = 0.498 mm, $w = 0.5357^{\circ}$, r = 1.001, I =7393cps, S = 6316. (b) and (c): calibration curve for surface decentering vs. deviation of diffraction angle; \bigcirc : film = Au (thickness = 650 Å), target = Cu, \overline{P}/B ratio = 20.8, 2θ of Au(111) = $38.216^{\circ}(x = 0)$; film = Au (thickness = 650 Å), target = Fe, P/B ratio = 19.1, 2θ of Au(111) = 48.568°(x = 0); \blacktriangle : film = Au (thickness = 650 Å), target = Mo, P/B ratio = 2.6, 2θ of $Au(111) = 17.340^{\circ}(x = 0); \Leftrightarrow : \text{ film = } Au \text{ (thickness = })$ 650 Å), target = Cr, P/B ratio = 20.3, 2θ of Au(111) = $58.216^{\circ}(x=0); \triangle$: film = Al (thickness = 3000 Å), target = Cu, P/B ratio = 1.5, 2θ of Al(111) = $38.456^{\circ}(x =$ 0); \Box : film = Sn (thickness = 1100 Å), target = Cu, P/B ratio = 41.0, 2θ of Sn(200) = 30.597°, 2θ of $Sn(101) = 30.737^{\circ}(x = 0)$

この図から偏心量 x が変化したときのみ, ピークの頂点は 移動したことが分かる. そこで,最も分かりやすい最大ピ ークの頂点のずれに着目し,このずれの大きさを Δ2θと して,偏心量 x との関係を調べた. 加えて、ピークの形そのものを検討した.同じ試料を測 定した場合、偏心量の変位が大きいほど強度は減少してい くが、半価幅は偏心量の増減に関係なくほとんどよく一致 していた.また、半価幅比はいずれの試料においても 1.001±0.015に収まっていた.これらのことから、平坦 面上の表面レプリカ膜から得られる回折ピークは、偏心量 の変位が大きくなるにつれて、ゆがみが少ないまま面積を 小さくしていくことが分かった.

表面レプリカ膜の回折ピークから, 偏心と Δ2θとの関 係を探ったのが Fig. 3(b)(c) である. グラフの直線は表 面レプリカ膜の材質と測定波長によって異なるが, レプリ カ膜の膜厚には左右されなかった. Braggの式より, 面間 隔 *d* が同じ場合, 波長 λ が短いほどより低角度に回折ピ ークが得られ, 偏心による回折線のずれが大きくなる. し かし波長が短いほど X 線のエネルギーは大きくなり, 試 料の奥深くまで入り込みやすくなるので, バックグラウン ド(BG) や妨害線の影響が大きくなる. だが, 高角度側 のピークを採用すると照射幅は狭く, Δ2θ は小さくなり, 正確さや再現性が損なわれる.

まず Fig. 3(b) に着目すると、必ずしも X 線の波長が 短いほど、検量線の傾きが大きいとは限らないことが分か る.Au 膜を測定した場合、検量線の傾きは Cu>Fe> Mo>Cr, P/B比はCu>Cr>Fe>Moであった. その理 由として、長波長では鏡面反射や空気散乱の影響が大きい ために、プロフィルの不均一性が見られ、ピーク位置の再 現性が乏しくなったこと、短波長では試料内部への X線 の入り込みがあるため, BG が上昇したことが考えられる. 次に, Fig. 3(c) に着目すると, Cu 管球で測定した場合 の検量線の傾きは、Au 膜>Sn 膜>Al 膜の順となり、X 線の質量吸収係数が小さい順番になることが分かる.この ときの P/B 比は Sn 膜が最も大きいが、この膜は x = 0の とき (200) 面のピークと (101) 面のピークが比較的近く $k = 30.597^{\circ}$, $Sn(101) = 30.737^{\circ}$, $Sn(101) = 30.737^{\circ}$, 両者の分離が必要であった.これに複雑な凹凸が加わると、 解析は困難とみられる. 一方 Au 膜と Al 膜では, (111)面 ピークが明りょうで,近くにほかのピークがないのだが, P/B 比は Au 膜のほうが大きいので, Au(111)面を使った ほうが容易に解析できる.

これらの測定・解析の結果, Cu 管球を用いて Au(111) 面のピークを測定すると,最も解析に適することが分かっ た.この最適条件(Cu 管球と Au 膜)のとき,回折角の ずれと偏心量(単位はこの場合,mm)との間に $\Delta 2\theta =$ 0.6016xの関係が成り立つので,以降はこの式を用いて, 分離されたピークの回折角から凹凸差を計算することとし た.



Fig. 4 (a) The typical variation of rough samples (convexity : concavity = 25 : 75), (b) Result of peak-separation analysis for profile of Au(111) covered on the one of sample (i) and (ii)

Profile (i): $\Delta 2\theta = 0.0926^{\circ} (x = 160 \ \mu\text{m}), I_{\odot} = 1019 \text{cps}, I_{\odot} = 3630 \text{cps}, I_{\odot} : I_{\odot} = 22 : 78, S_{\odot} = 686 \text{cps}, S_{\odot} = 2444 \text{cps}, S_{\odot} : S_{\odot} = 22 : 78; \text{Profile (ii): } \Delta 2\theta = 0.0926^{\circ} (x = 160 \ \mu\text{m}), I_{\odot} = 1010 \text{cps}, I_{\odot} = 3512 \text{cps}, I_{\odot} : I_{\odot} = 22 : 78, S_{\odot} = 598 \text{cps}, S_{\odot} = 1998 \text{cps}, S_{\odot} : S_{\odot} = 22 : 77 (S: integrated intensity)$

3・2 回折ピークの表面形態依存性

この解析法では、表面レプリカ膜の回折ピークの位相差 を基に表面凹凸を求めている.したがって見た目の形態が 異なっていても、凸面:凹面の比と凹凸深さが同じ試料の 場合、同じような回折プロフィルを得ることが予想され る.そこで、凸面:凹面=25:75、凹凸深さx=0.16 mm という条件は同じだが、Fig.4(a)のように明らかに見た 目の異なる試料を複数作製した.これらの表面に金を 1000 Å 蒸着した物について 3・1 節で確定した条件で測定 し、回折プロフィルの形態依存性を求めた.

各試料を同一条件で測定した結果,形状の違いにかかわ らず各試料表面上の金蒸着膜から得られたプロフィルは回 折角,強度ともほとんど同じであった.また,これらのプ ロフィルを、基準測定から $2\theta_1 = 38.380^\circ$, $w = 0.4983 \pm 0.0005$, $r = 1.002 \pm 0.012$, $\Delta 2\theta = 0.0926^\circ$ として二つのピ ークに分離した結果,分割後のピークにも大差はなかっ た. Fig. 4(b) にその一例を示す.したがって本実験の解 析法では、ピークの位相差と強度にのみ着目されるので、 同一の凹凸比と凹凸深さを持つ試料の場合、見た目の違い に関係なく"同じもの"として認識されることが分かっ た.

したがって、本解析法を"凹凸面積比と深さ"を知る手 段として一般の試料に適用する場合、特定個所を区別でき ないことに留意すべきである。一方この方法では表面の統 計的・平均的情報が得られるので、大きな繰り返し単位を 持つ試料、あるいは同じ条件で作った大量の試料について その一部を測定するだけで、試料の全体像をつかむことが できる.具体例として、次のような試料が挙げられる。

・カソード電解によって析出した結晶の平均的大きさ

- ・電解析出による結晶の付着した面積の平均
- ・粉体を圧縮成形したペレットの表面の滑らかさ

・多孔質繊維・プラスチックの平均孔径

また, Fig. 4(b) より二つのピークを比較すると,強度 Iの比よりも積分強度 Sの比のほうがより凹凸面積比に近 いことも分かった.したがって次節では,"ピークの積分 強度比=凹凸面積比"としてよいのか否かに着目した.

3・3 偏心量とピーク強度の関係

平坦な表面を持つ2枚のガラス板を重ねて,どちらか 一方のみを動かすと,凹凸深さが一定で凹凸面積比の異な る試料ができる.このような可動式の試料板を自作し,表 面に金を1000Å蒸着してレプリカ膜を作製した.これら について凹凸比を変えながら3・1節で確定した条件によ り測定し,回折プロフィルの分離解析を試みた.その上で 凹凸面積比と分離したピークの積分強度比とを比較し,補 正の必要があるか否かを検証した.

基準板の値より $2\theta_1 = 38.380^\circ$, $w = 0.4983 \pm 0.0005$, r = 1.002 ± 0.012, $\Delta 2\theta = 0.0926^\circ$ として二つのピークに 分離した結果, Fig. 5(a) のように凹凸面積比とピーク強 度の比が一致しないグラフができた. この図では凸面の減 少とともに全体の強度も減少傾向となり,実際の凹面:凸 面比よりも凹面が少なく認識されていると分かる. また, 前節 Fig. 4(b) の場合は凸面のほうが少なく認識されてい た. これらの事実から "ピークの積分強度比=凹凸面積比" とすることはできず, あらかじめピークの積分強度を補正 した上で, 凹凸面積を求めることが必要と言える.

偏心がない場合の積分強度を S_o, 分離解析されたピー ク成分の積分強度を S_iとすると, 補正後の積分強度と面 積は式(1) で表現できる.



Fig. 5 (a) Relationship of convex-concave area and integrated intensity (S) (\bigcirc : convexity \diamondsuit : concavity), (b) working curve of integrated intensity

$$S_0 = S_i/k$$
 (kは補正係数) (1)

凹凸深さ及び面積を変えて測定した結果, 偏心量 xの位置にある面が示すピークの積分強度比は, 極大値を 100% (x = 0 のとき)として Fig. 5(b)のようにまとめられた. 今後の測定・解析の際には, この値(k = 縦軸の値/100)を基に各ピークを補正することとした. Fig. 5(b)からも, 基準面(x = 0)から離れている場合,積分強度は凸面か 凹面かにかかわらず小さくなっていることが分かる.しか し偏心量が極端に大きい($x \ge 2$ mm)場合, Au 膜からの ほかの回折線が影響してしまい,このグラフに従わなかっ た.よって測定許容凹凸範囲は-2 mm < x < 2 mm と決 定した.

3・4 SEM 像との比較による測定の有効性

前項までの実験によって測定条件や解析条件は整えられ るが、実際に本実験による方法で表面解析を行うために は、既に確立された方法、例えば走査型電子顕微鏡 (SEM)などによる表面観察の結果との整合性や、再現性 を確認する必要がある.また,前項では触れていない,測 定の有効面積や分解能を検証する必要もある.

具体的な測定試料として発泡スチロールを用意し,まず 表面に金を蒸着し,膜厚 1000 Å の表面レプリカ膜を作製 した.これを X 線回折計で測定ごとにスリット幅の組み 合わせを変えながら測定した.DSと SS は常に同じ幅と し,それ以外の測定条件(波長,測定速度など)は 3・1 で確定した条件のままとした.SEM 像については 20×20 mmの範囲の写真を撮影し,断面からの凹面の深さ,及び その深さを示す面積を集計した.XRD プロフィルについ ては,分割された回折ピークの状態から再現性を評価する とともに,ピーク位置から凹面の深さ,補正した積分強度 から面積比を算出し,SEM 像からの集計結果と比較した.

この実験では集中法の光学系を採用しているので、試料 への X 線照射面積 A = hb は式(2),(3) から導くこと ができる.

水平方向: h=2Rtan(α/2) (2)
(R: ゴニオメーター半径, α: ソーラスリットの発散
角)

本実験では R = 185 mm, α = 5° であるから 16.2 mm

垂直方向: (
$$\theta$$
: Bragg 角 β : 発散角)
$$b = \left\{ \frac{1}{\sin(\theta + \beta/2)} + \frac{1}{\sin(\theta - \beta/2)} \right\} R \sin(\beta/2)$$
(3)

スリットの幅が広い場合,プロフィルは強度・幅が共に 大きいが,測定ごとに毎回違う特定のピークが強調される 傾向があり,再現性も悪かった.スリット幅が狭いほど分 解能は向上し,再現性も良好となった.解析結果の一例を Fig. 6に示す.SEM (b)による解析結果 (d) とよく一 致し,なおかつ解析可能な面積が最大となるよう組み合わ せを検討すると,DS = SS = 1°, RS = 0.3 mm と求められ た.これにより照射面積は 16.2 × 10.0 mm と決定した.

これらの結果から測定に最適な管球,表面レプリカ膜, 測定範囲,スリット幅の条件を Table 1 のように求める ことができた.

また, 測定・解析に要する時間を比較したところ, SEM では写真撮影+面積計算+集計=平均20時間, XRD では XRD+ピーク解析+強度補正+集計=平均2時間で あった. SEM では試料の正確な形状を観察できるが, そ の情報は局所的であり,より多くの面積を測るためには長 時間真空中に試料を置き,電子ビームを照射する必要があ る.一方 XRD の際には,常温常圧で同じ面積を測る場合, SEM の場合よりも短時間の測定が可能である.よって両 者を併用することにより,局所的な情報と全体の傾向の両



Fig. 6 Compared analytical result of styrene foam

(a): result of peak-separation analysis for profile of Au(111) covered on the cross section of styrene foam (DS = 1°, SS = 1°, RS = 0.3 mm); (b): SEM micrograph of the cross section of styrene foam; (c): analytical result of XRD peak-separation analysis; (d): analytical result of SEM micrographs

 Table 1
 Condition of X-ray diffractometer to apply of surface roughness analysis

	0 7
Coating metal	Au
Target	Cu
Voltage/Current	40 kV/30 mA
Slits	DS 1°, SS 1°, RS 0.3 mm
Start scanning	36.000°
Stop scanning	40.000°
Scan speed	0.5 degree/min
Scan step	0.004 degree

Equation for decentering distance and deviation of diffraction angle: $\Delta 2\theta = 0.6016x$; Exposed X-ray area: 16.2 mm (height) × 10.0 mm (width)





(a): result of peak-separation analysis for profile of Au(111) covered on the cross section of koya-dofu;
(b): SEM micrograph of the cross section of koya-dofu;
(c): analytical result of XRD peak-separation analysis;
(d): analytical result of SEM micrographs

方を知ることができる.次章はその測定例である.

なお, SEM 装置として日本電子製 JXA-8600MX を使用 し,凹凸解析は理学電機製 RINT-2100 付属解析ソフトウ ェア「多重ピーク分離」によった.

4 実際の測定と考察⁴⁾⁷⁾

4・1 高野豆腐の表面

食品の表面凹凸は,味の染み込みや食感等に影響する. 煮物などに使う高野豆腐は,SEM 写真 {Fig. 7(b)} から も明らかなように,内部に空気を含んでいる柔らかい素材 だが,凹凸が著しく偏るとは考えにくいので,本研究での 解析が可能である.

高野豆腐は 25×16 mm にカットし,この大きさの面に 短時間の蒸着を繰り返し行い,表面に 1000 Åの Au 膜を



Fig. 8 Compared analytical result of electrodeposited hydroxyapatite samples

(a): result of peak-separation analysis for profile of Au(111) covered on the surface of electrodeposited hydroxyapatite samples (pH of base electrolyte: 2.25);
(b): SEM micrograph of the surface of electrodeposited hydroxyapatite sample (pH of base electrolyte: 2.25);
(c): analytical result of XRD peak-separation analysis;
(d): analytical result of SEM micrographs

作製し,表面レプリカ膜とした.この表面を XRD 測定し, Fig. 7(a) のように Au(111)面の回折プロフィルを得た. 基準板から 2θ₁ = 38.204°, w = 0.5120 ± 0.0005, r = 1.002 ± 0.01 とし,演算処理した結果を Fig. 5(b) によっ て補正し,まとめたのが Fig. 7(c) である.

基準面の取り方に違いはあるが, Fig. 7(c) と(d), つ まり SEM による解析と XRD による解析の結果はほぼ一 致しており,本研究で確定した条件の XRD 法による表面 解析が,複雑な表面を持つ食品の分析にも応用できること が実証できた.

4・2 電着アパタイト層の表面凹凸測定 金属表面に生体親和性物質をコーティングし,生体材料

BUNSEKI KAGAKU

に応用しようという研究は数多い^{5)~7)}.中でもカソード電 解による方法では,装置が簡単で短時間に水溶液中で作製 できるという利点⁵⁾がある一方,カソード表面の水素発生 により表面が粗い⁵⁾⁷⁾という難点もある.本研究では, SEM だけでは判断しにくい電着層全体の表面凹凸⁷⁾の傾向 を,ピーク分離解析から求めることとした.

まず,所定の方法⁶⁾⁷⁾で電解し,乾燥して電着アパタイ ト層を得た.電解析出後の試料表面に金をコーティングし, 膜厚 800 Å の表面レプリカ膜を作製した.それから Table 1 の条件により X 線回折計による回折ピークを Fig. 8(a) のように求めた.更に SEM でも, Fig. 8(b) のような写 真を複数 10 × 10 mm の範囲で撮影し,統計調査方法を比 較した.

本解析法では、凸面の高さ=基板に垂直な方向の結晶の 大きさ、凹面の面積=水素発生による基板の空げき、とみ なすことができる. SEM と本解析法の結果は Fig. 8(c) と(d)のように表せる. XRDのほうが大雑把であるが、 凸面:凹面の比は両者ほぼ一致した.よってこのような試 料では、XRD と SEM の併用がより効果的と言える.

5 おわりに

本研究により X 線回折法による表面凹凸解析の測定条件を最適化できた.また,以下のことも分かった.

① 物体表面を単純化・平均化し、表面凹凸を階段状の グラフとして表すことができる。②本解析法では凹凸面 積比が同じで分布の異なる複数の試料を区別できないの で、改良の余地が残る。③"ピークの積分強度比=面積比" ではなく、偏心量に応じた積分強度の補正が必要。④ 測 定可能な凹凸と X 線照射面積を明確にできた。

なお,実際の試料を測定する場合,SEM 観察と比較す ると,外形を特定できない不便さはあるが,短時間でより 広い面積を解析できることが分かった.

文 献

- 1) 小坂雅夫: X線分析の進歩, 23, 111 (1992).
- 2) 小坂雅夫,小林偉男: X線分析の進歩, 18, 105 (1987).
- 3) 理学電機(株): "RINT2000 シリーズ アプリケーションソフトウェア 多重ピーク分離取扱説明書", pp. 1-2 (1995).
- 4) 中島美香子,大島洋晃,小坂雅夫,須藤儀一:日
 本分析化学会第47年会講演要旨集,p. 18 (1998).
- 5) H. Monma: J. Soc. Inorg. Mater. Japan, No.247, 19 (1993).
- 6) H. Monma, O. Nemoto, S. Takahashi, H. Kobayashi: J. Electronicsceramics, 4: S1, 135 (1999).
- 7) 中島美香子,門間英毅,高橋 聡,小坂雅夫:日本セラミックス協会第13回秋季シンポジウム講演 予稿集, p. 208 (2000).

要 旨

X線回折計により物体の表面粗さを測定する方法では,直接物体からの回折線を利用せず,物体表面に金 属薄膜を蒸着し,表面粗さを複写した膜(表面レプリカ膜)からの回折線を利用している.得られた回折プ ロフィルを分離し,各ピークの回折角20,回折強度*I*,積分強度*S*などを求め,回折角のずれΔ20から偏 心量 x,強度比から面積比を演算すると統計結果が偏心量-面積の階段状のグラフとして数値化できる.本 報ではより最適な測定条件(測定波長・金属膜・照射面積)の組み合わせを求めるため,凹凸が既知の試料 を作製し,実験・検討したところ,管球として Cu,表面レプリカ膜として Au が最適であり,スリットの 幅で決まる有効照射面積は16.2×10 mm²と確定できた.更にこれらの条件を用いた実用例として,電着水 酸アパタイトの表面凹凸測定結果を求めた.その結果,数種類の凸面の高さを持つ試料の凹凸面積比を統計 的に得ることができた.