

# 放射光を用いたガラス・金属界面の非破壊分析

飯原 順次\*・山口 浩司

Non-destructive Analysis Method for Metal-Glass Interface by Synchrotron Radiation — by Junji Iihara and Koji Yamaguchi — We have developed a new technique to analyze an interface between metal and glass nondestructively. In specimen fabrication, we employed a precise thinning technique instead of the conventional exfoliating, so that the interface maintains its original state. In diffraction measurements, we combined a highly brilliant X-ray from synchrotron radiation and 2-dimensional detector. By optimizing the specimen configuration, X-ray beam shape and its alignment, we succeeded in detecting diffraction peaks from a very small quantity of oxides that existed in the metal-glass interface of 1  $\mu\text{m}$  thickness.

Keywords: hermetic seal, synchrotron radiation, SPring-8, X-ray diffraction, glass-metal interface

## 1. 緒言

電子部品では、耐環境性向上のため、金属リード線をガラス等で封止した気密端子が広く用いられている。リード線／ガラス界面の接合強化と気密性向上のためには、界面状態を的確に把握する必要がある。具体的には、界面の平坦性や界面遷移層の組成／構造などが、上記特性に大きく影響すると考えられている。

従来の界面状態分析法として、金属とガラスを界面で剥離し、露出した面を電子顕微鏡 (SEM) や X 線回折等で分析するというものがある。しかし、この方法では、分析すべき界面を剥離で確実に露出できるとは限らず、また、剥離された面が酸化され、状態が変化してしまう恐れがある。

図1は、本研究の対象である冷陰極管 (Cold Cathode Fluorescence Lamp、以下 CCFL) の電極端子に関し、断面研磨した試料の界面付近を SEM で撮影したものである。同端子では、コバルト<sup>\*1</sup> でできたリード線をシリカガラスで封止しているが、SEM 写真からコバルト線とガラスの界面に、厚さ 1  $\mu\text{m}$  以下の鉄酸化物からなる反応層が存在す

ることが分かる。

図2に、同端子を接合界面付近で剥離し、コバルト線側の露出面を SEM 及び EDX で分析した結果を示す。図2 (a) の SEM 写真から、露出面には細かい粒状の組織が存在することが分かる。図2 (b) は露出面の EDX 組成分析の結果であり、Si/O/Fe/Co/Ni の存在が確認できた。これは、コバルト線 (Fe/Co/Ni) の表面にガラス ( $\text{SiO}_2$ ) が付着した状態で剥離されていることを示している。即ち、図1の SEM 写真に現れた界面そのものを分析できている訳ではない。

図3は、剥離面の結晶構造を、X 線回折で調べた結果である。ここでは分析感度向上のため、複数の剥離試料を並べて測定している。本来なら、界面層の鉄酸化物が検出されるはずだが、予想される位置に酸化物起因の回折ピークは観測されなかった。なお、図3はコバルト側の結果であ

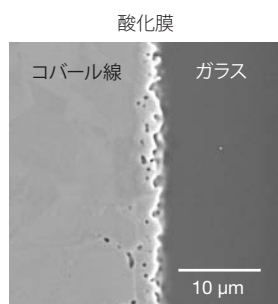


図1 断面研磨法により作製した金属・ガラス界面のSEM観察結果

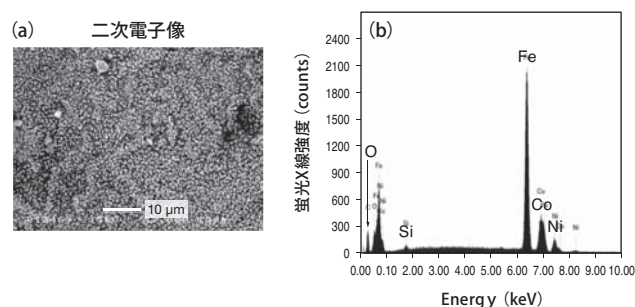


図2 コバルト線・ガラス界面で剥離したコバルト線側の剥離表面のSEM/EDX分析結果。  
(a) SEM観察結果、(b) EDXによる組成分析結果

るが、反対側のガラス面でも、同様に鉄酸化物のピークは認められていない。理由として推定されるのは、(1) 剥離面に主に存在するのはガラス領域の破断面であり、目的とする鉄酸化物を含む界面の露出が少ない (2) 図1に示すように界面層は1 μm以下の極薄であり、このような微量の鉄酸化物の検出には、実験室の回折装置のX線強度では不十分、の2点である。

以上の背景より、本研究では、剥離を用いずに金属/ガラス接合界面を高感度で分析する方法を検討した。

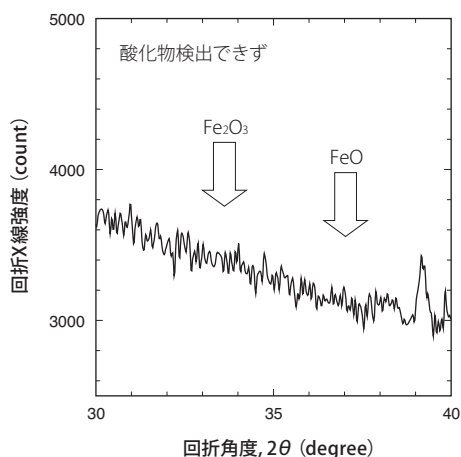


図3 実験室のX線回折装置を用いて測定したコバル線・ガラス剥離面のX線回折パターン

## 2. 実験方法

**2-1 試料前処理** 図4に分析試料の作製法を示す。最大の特徴は、ガラスによるリード線の封止界面が保持できるように、両側面から均等に研磨し、試料を薄片化する点にある。研磨では光学顕微鏡観察を適宜行い、封止界面が残っている領域を確認した。この観察は両サイドから行い、2つの界面が均等に残るように研磨を進めた。試料の仕上げ厚は、界面で回折されたX線のガラスによる吸収

(=それに伴う感度低下)を抑制できる程度に薄くする必要がある。かつ、後述のように二次元検出器を用いる際、回折線発生領域が点と見なせる程度に小さくしなければならない。以上の要件から、最終的な厚みを約200 μmとした。

**2-2 測定方法** 先に述べたように、実験室の回折装置ではX線強度と透過能力が不十分である。そこで本研究では、大型放射光施設Spring-8にて、高輝度放射光を使ったX線回折を試みた。測定は、BL16XU (サンビームID※2)にて、X線エネルギー25 keVで行った (cf. 高次光除去のためにRhコートミラーを1.5 mradで使用)。

本研究では極薄の界面を正確に測定するため、試料配置、ビームの整形とアライメント、回折X線の検出に独自の工夫を盛り込んだ。以下、各項目について、簡単に説明する。

図5に、測定のスキームを示す。図5(a)に示すように、細く絞ったX線ビームを、薄片試料の研磨面に対して垂直に入射する。そして、ガラス/コバル線の界面付近で回折されたX線を検出器で測定する。当然ながら、回折は目的とする界面だけでなく、(再酸化の可能性がある)研磨面でも生じる。しかし、後者は重金属からなるコバル線を通過中にほとんど吸収されるので、検出器には到達しない。一方、ガラス/コバル線界面からの回折X線は、吸収が少ないガラス中を通過するので、検出器に達することができる。

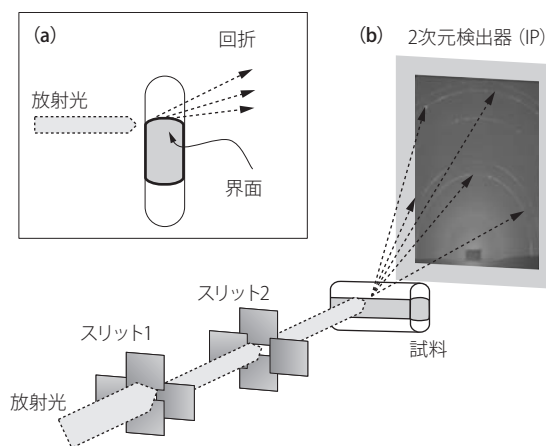


図5 放射光を用いた回折測定のスキーム  
(a) 試料断面での測定イメージ  
(b) 測定レイアウト外観

また、測定ではX線ビームのサイズが大きすぎると、感度低下をもたらすことが分かった。これは、コバル線領域にもX線が照射され、そこからの回折線により検出器の飽和が早くなるため、十分な信号の積算ができなくなるためである。対策として、ビームサイズの縦方向の幅を、スリットで制御可能な最小値である20 μmとした。この際、

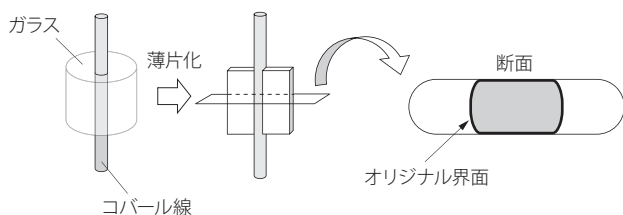


図4 分析試料の作製方法の模式図

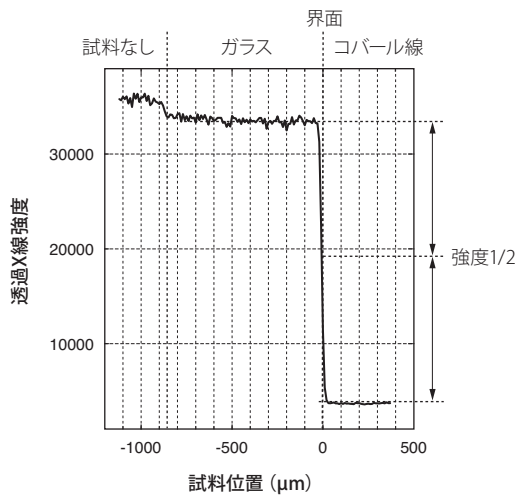


図6 試料のX線透過強度を用いた測定位置の決定方法

スリットによる寄生散乱が新たなノイズ源とならないように、スリットを2段で配置した (cf. 寄生散乱を完全にゼロにはできず、試料位置での強度の半値全幅は 30 μm となっている)。

目的とする界面を狙い撃ちで測定するには、X線ビームを精密にアライメントする必要がある。図6は、入射X線に対して試料を縦方向にスキャンしながら測定した透過X線強度の変化である。左から順に試料がない領域、ガラス領域、コバルト線領域となる。ガラス部からコバルト線部にかけて透過X線強度が半分になる位置をガラス/コバルト線の界面と規定した上で、界面および界面からガラス側に 20 μm シフトした位置でX線回折パターンを測定した。

最後に検出器について述べる。界面層の厚みは 1 μm 以下と非常に薄く、含まれる結晶粒が少ないため、完全な Debye 環<sup>3</sup>を得ることは困難である。このため、通常の0次元検出器のスキャンによる測定では、界面層成分を検出できない可能性があった。そこで今回、2次元検出器を用いた写真法により測定を行った。具体的には、富士フィルム製のイメージングプレート BAS-SR2040 (以下、IP) を使用した。試料と IP の距離および入射X線の光軸に対する IP の傾きは、標準試料である CeO<sub>2</sub> 粉末を用いて校正した。IP 露光時間は、最も強い回折ピークでも飽和しない5分間とし、得られたリング状の回折パターンを、フランスにある放射光施設 (ESRF) がリリースしている解析ソフト Fit2D<sup>(2)~(7)</sup>を用いて周方向に積分し、回折角度に対する回折強度の関係に変換した。

図7は、界面位置にビーム照射して測定したX線回折パターンの例である。概ねリング状のパターンとなっているのは、量の多いコバルトの回折線である。ただし、所々で明るい輝点が現れている。これは測定領域が幅 500 μm × 高さ 30 μm と狭いため、領域内の結晶粒分布の不均一性が現れたものと考えられる。界面酸化物では、コバルトより

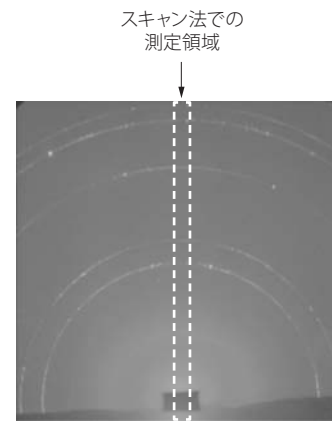


図7 二次元検出器 (IP) を用いて測定したX線回折パターン

更に粒子数が少ないはずであり、明瞭なリングになるとは考えにくい。図7には、0次元検出器のスキャン法で測定可能な領域を破線で示してあるが、同検出器では十分な感度が得られないと考えられる。今回の極薄界面のような微小部を対象とする場合、2次元検出器の利用が有効である。

### 3. 結果

図8は、界面およびガラス部で測定したX線回折パターンを、通常の回折スペクトル (強度 vs 回折角のプロット) に変換したものである。なお、分かり易くするため、横軸の回折角は、実験室の装置で良く用いられる Cu Kα 線での値に換算してある。特徴的なピークとしては、① 25° 付近の幅広ピーク (=ガラス起因)、② 44° 及び 51° 付近の鋭いピーク (=コバルト起因)、③ その他、いくつかの微小ピークが挙げられる。当然ながら、①/②の強度比は、ガラス部の方が界面よりも大きい。また、ガラス部でも②のコバルトのピーク強度はゼロにはなっておらず、これは入射X線の裾がコバルト領域を照射しているためと考えられる。図8の破線部を拡大したものを、図9に示す。この領域には界面層に存在する鉄の酸化物が現れる。結果として、

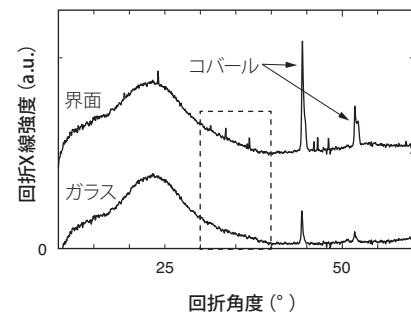


図8 薄片化試料を用いたガラス・金属界面近傍の放射光X線回折測定結果

界面のスペクトルのみFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とFeOのピークが現れ、ガラス部では全く検出されなかった。従って、これら酸化物は、ガラス/金属界面に存在していると判断できる。また、これら酸化物は、剥離法で作製した試料を実験室の回折装置を用いて測定した際には検出できなかったものである。即ち、今回開発した一連の技術が、極薄の界面酸化物の分析に極めて有効であることが明らかとなった。

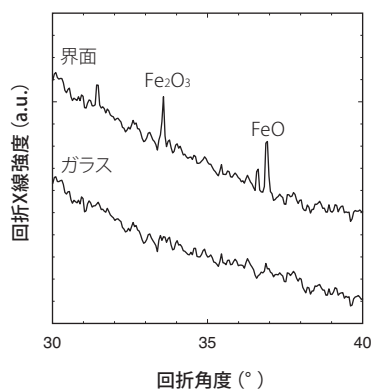


図9 薄片化試料を用いたガラス・金属界面近傍の放射光X線回折測定結果の鉄酸化物領域の拡大

#### 4. 結 言

ガラス/金属界面の極薄酸化物を正確に分析できる技術を開発した。試料作製では、従来の剥離法ではなく、精密研磨による薄片化を用い、目的とする界面を非破壊で保持することに成功した。X線回折測定では高輝度放射光を用い、また、試料配置、X線ビームの整形とアライメント、及び、検出法の工夫により、実験室のX線回折装置では不可能であった極薄界面からの回折ピークを高感度で検出できることを確認した。

今回開発した手法は、異種材料の界面接合メカニズムの解明に極めて有用と期待される。今後、CCFL以外の各種製品にも横展開し、界面密着性向上など機能向上を図っていく。

#### 5. 謝 辞

本研究はSPring-8課題2009A5031のもとで実施させて頂きました。

#### 用語集

##### ※1 コバルル

鉄、ニッケル、コバルトの合金であり、シリカガラスと熱膨張率が近い為、このような封止端子のリード線として良く用いられる材料である。Westinghouse Ele. Corp. 社の商標名。

##### ※2 サンビーム

以下の13企業団体に構成する任意団体。SPring-8にビームライン2本 (BL16XU, B2) を建設、利用している。  
(<http://sunbeam.spring8.or.jp/>)

川崎重工業(株)、(株)神戸製鋼所、住友電気工業(株)、ソニー(株)、電力グループ (関西電力(株)、(一財)電力中央研究所)、(株)東芝、(株)豊田中央研究所、日亜化学工業(株)、日産自動車(株)、パナソニック(株)、(株)日立製作所、(株)富士通研究所、三菱電機(株) (五十音順)

##### ※3 Debye環

多結晶体のX線回折スポットはX線の光軸を中心とした同心円上に現れる。多結晶体では結晶の向きがランダムであるため様々な方向に現れ、これらが連続して環状のパターンを形成することからDebye環と呼ばれる。

#### 参 考 文 献

- (1) 池田豊、鮫島幸治、材料、10 (1961) 792.
- (2) A P Hammersley, ESRF Internal Report, ESRF97HA02T (1997)
- (3) A P Hammersley, ESRF Internal Report, ESRF98HA01 (1998)
- (4) A P Hammersley, S O Svensson, and A Thompson, Nucl. Instr. Meth., A346, 312-321 (1994)
- (5) A P Hammersley, S O Svensson, and A Thompson, H Graafsma, Å Kvik, and J P Moy, Rev. Sci. Instr., (SRI-94), 66, 2729-2733 (1995)
- (6) A P Hammersley, K Brown, W Burmeister, L Claustre, A Gonzalez, S McSweeney, E Mitchell, J-P Moy, S O Svensson, A Thompson, J. Syn. Rad., 4, 67-77 (1997)
- (7) A P Hammersley, S O Svensson, M Hanfland, A N Fitch, and D Häusermann, High Pressure Research, 14, pp235-248 (1996)

#### 執 筆 者

飯原 順次\*: 解析技術研究センター 主幹  
博士 (理学)



山口 浩司: 解析技術研究センター 主幹  
博士 (工学)



\*主執筆