

極低加速電圧 SEM による硝酸アンモニウムおよびアンモニウムジニトラミド 粒子の撮影および C₃F₆ コーティング層の観察

Observation of the C₃F₆ coated ammonium nitrate and ammonium dinitramide particle surface by the low energy SEM

和田英一¹, 羽生宏人², 藤里公司³, 田中邦翁⁴, 小駒益弘⁴

Eiichi Wada, Hiroto Habu, Kohji Fujisato, Kunihito Tanaka and Masuhiro Kogoma

概要

本研究会の研究対象である固体酸化剤粒子は、その特性上、電子顕微鏡観察環境下において強い電子線を照射すると分解しガス化するため、高倍率での表面観察は困難であった。また、本研究会の目的のひとつである薄膜コーティングを施した粒子の場合、表面帯電を逃がす目的で被観察物に施す金属蒸着も良好な観察を妨げる要因であった。今回、低い電子線加速電圧において良好な分解能を得られる極低加速電圧 SEM を用いて対象物を観察したところ、良好な観察結果を得たためここに報告する。

【極低加速電圧 SEM の特徴】

ナノオーダーの表面構造解析に適しており、絶縁物（セラミクス、ポリマ等）でも自然な状態で表面観察が可能である。（試料の導電コーティングが不要）

【極低加速電圧 SEM の仕様】

- 今回の観察では ZEISS 社製の ULTRA55 を使用した。
- 加速電圧：100V～30kV （※今回の観察では 700V を使用）
- 分解能：1.0nm(15kV), 1.7nm (1kV) , 4.0nm (100V)
- EDX^(*) 用の検出器を搭載

(*)エネルギー分散型 X 線分析：Energy Dispersive X-ray Spectrometry

【観察結果概要】

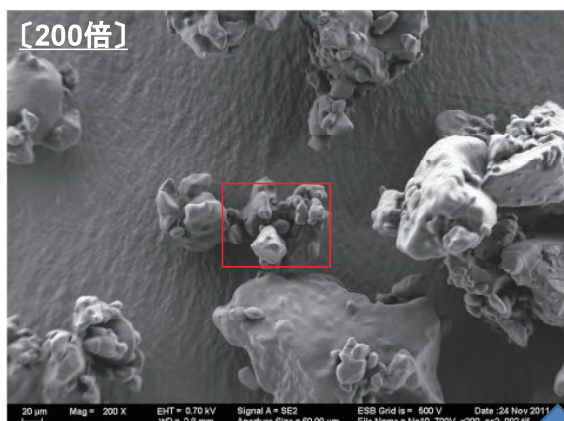
- 1000 倍程度まで良好な観察結果を得た。
- 高倍率では粒子素地の分解・ガス化が見られた。
- 粒子表面にテフロン様 (C₃F₆) の薄膜コーティングを施した粒子について、コーティング素材の付着状況を詳細に観察できた。
- コーティングを施した粒子に対して EDX を実施したところ、付着物が分布している箇所にフッ素の反応が見られ、付着物がコーティング素材であることが確認された。

¹ 宇宙航空研究開発機構 宇宙輸送ミッション本部

² 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所

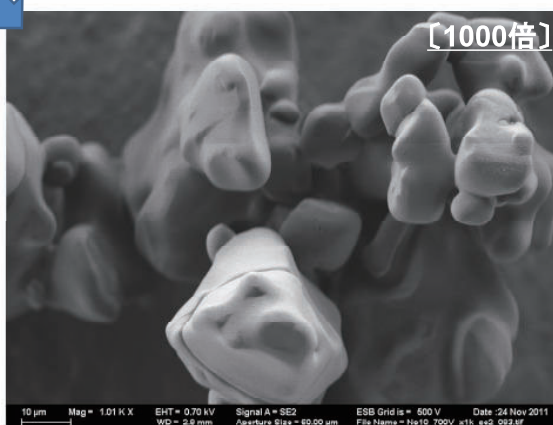
³ 東京大学大学院 工学系研究科 化学システム工学専攻

⁴ 上智大学 理工学部 物質生命理工学科

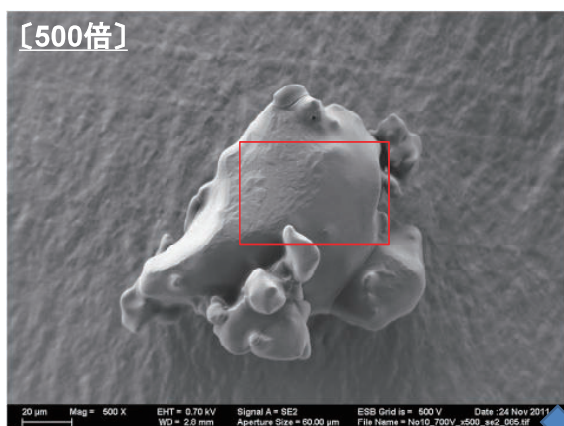


【硝酸アンモニウム (AN)】

- C₃F₆コーティング前
- 角張った岩石様の粒子が多く、球状の粒子は見られない。

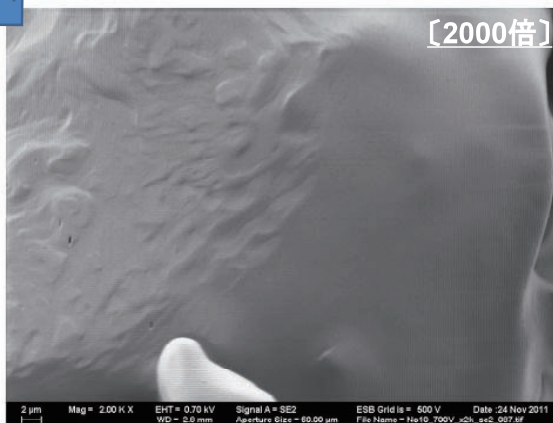


3

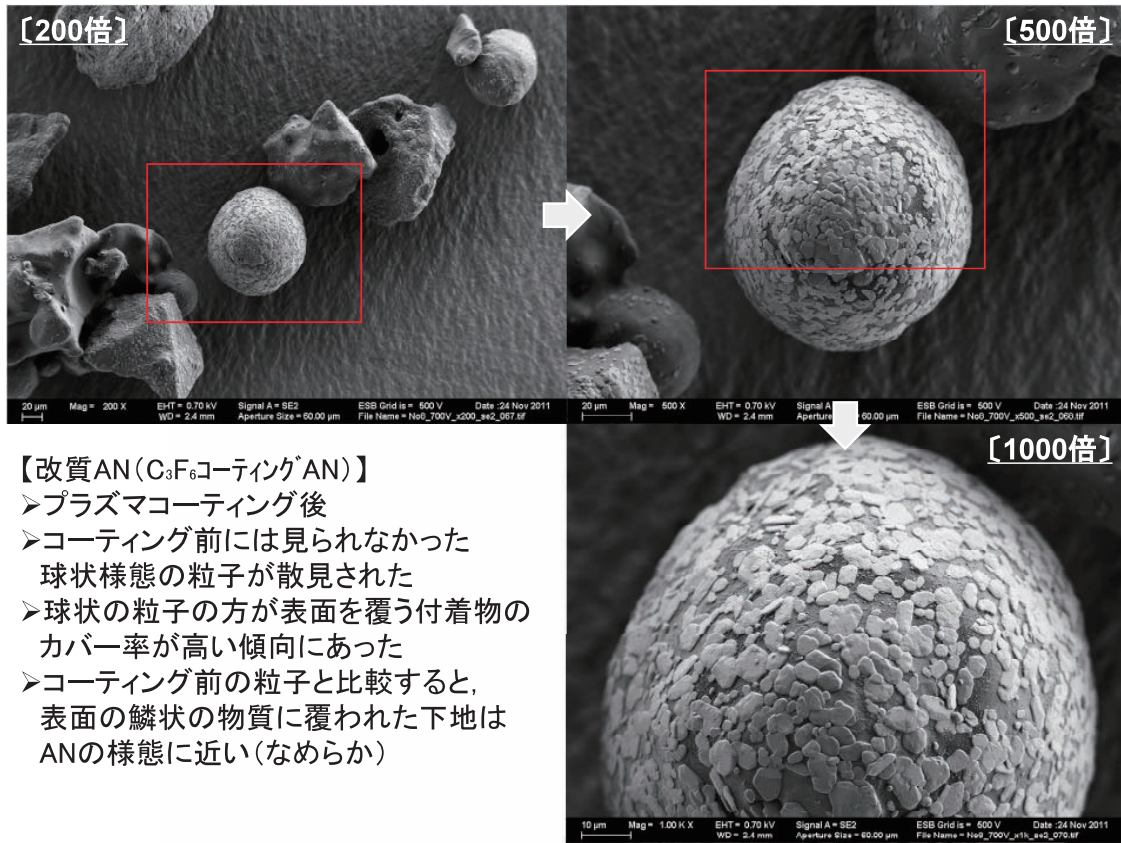


【硝酸アンモニウム (AN)】

- C₃F₆コーティング前
- 表面は非常になめらか
- 右写真以上に拡大すると電子線の集積密度増加により分解が見られた



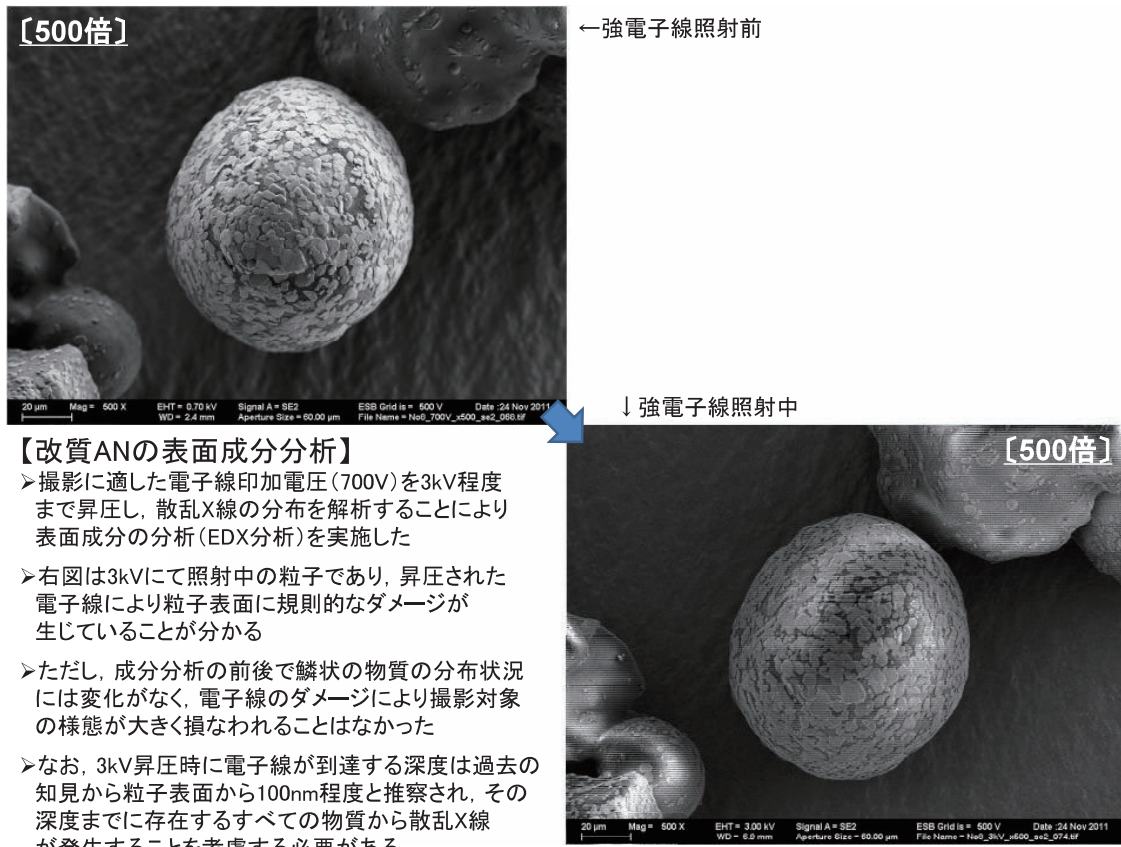
4



【改質AN(C₃F₆コーティングAN)】

- プラズマコーティング後
- コーティング前には見られなかった球状様態の粒子が散見された
- 球状の粒子の方が表面を覆う付着物のカバー率が高い傾向にあった
- コーティング前の粒子と比較すると、表面の鱗状の物質に覆われた下地はANの様態に近い(なめらか)

5

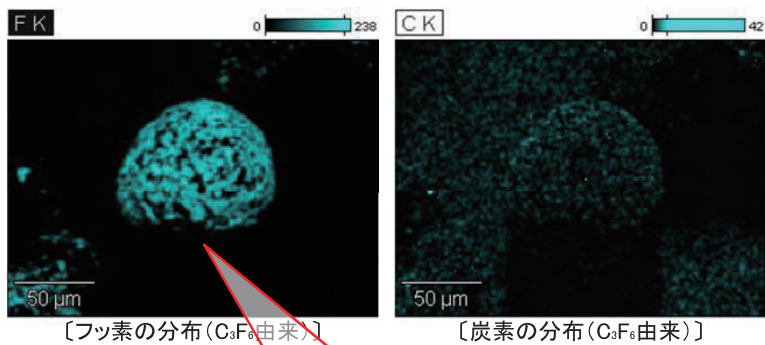
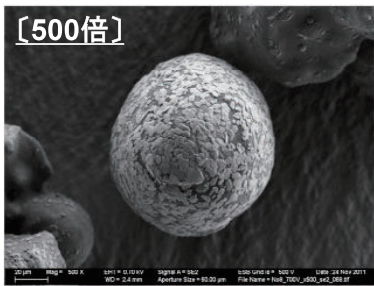


【改質ANの表面成分分析】

- 撮影に適した電子線印加電圧(700V)を3kV程度まで昇圧し、散乱X線の分布を解析することにより表面成分の分析(EDX分析)を実施した
- 右図は3kVにて照射中の粒子であり、昇圧された電子線により粒子表面に規則的なダメージが生じていることが分かる
- ただし、成分分析の前後で鱗状の物質の分布状況には変化がなく、電子線のダメージにより撮影対象の様態が大きく損なわれることはなかった
- なお、3kV昇圧時に電子線が到達する深度は過去の知見から粒子表面から100nm程度と推察され、その深度までに存在するすべての物質から散乱X線が発生することを考慮する必要がある

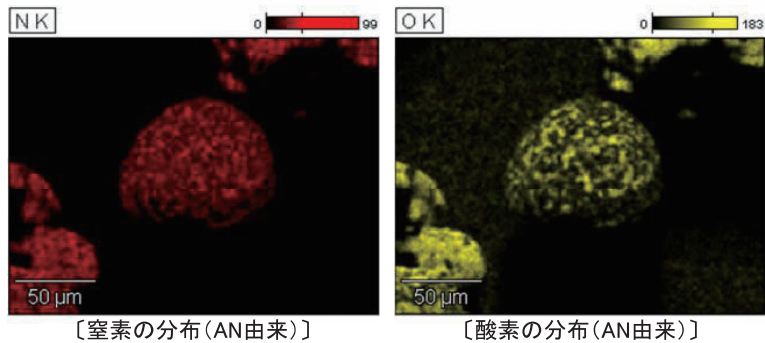
6

【改質ANの表面成分分析結果】



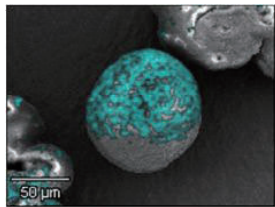
南半球の撮像結果が薄いのは、散乱X線の観測機器が北半球側から斜めの視角で観察しているため

- EDXにより表面分布解析を実施
- AN(H₄N₂O₃)およびテフロン様コーティング材(C₃F₆)の反応を示す分布が得られた(※水素原子は散乱X線の強度が弱いため検出されなかった)
- 鱗状の分布域に強いフッ素原子の反応が、下地に相当する分布域に強い酸素原子の反応がみられることから、鱗状の物質がC₃F₆コーティングに相当すると考えられる



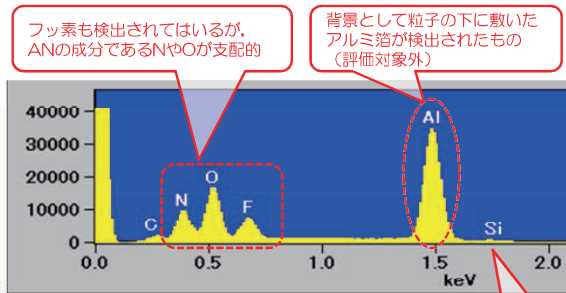
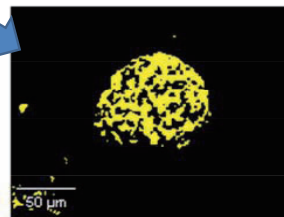
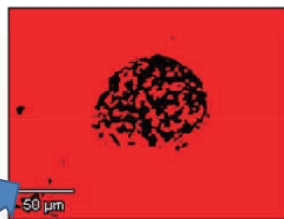
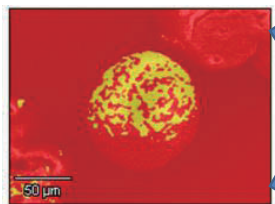
7

【改質ANの表面成分分析結果】

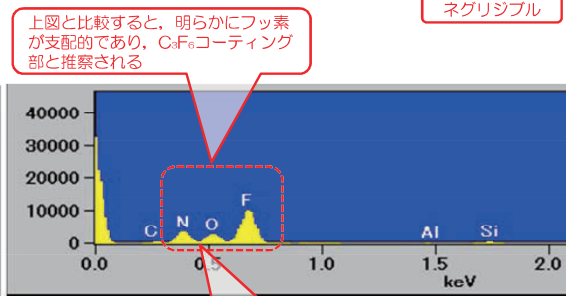


SEM撮影結果とフッ素分布を重ね合わせ

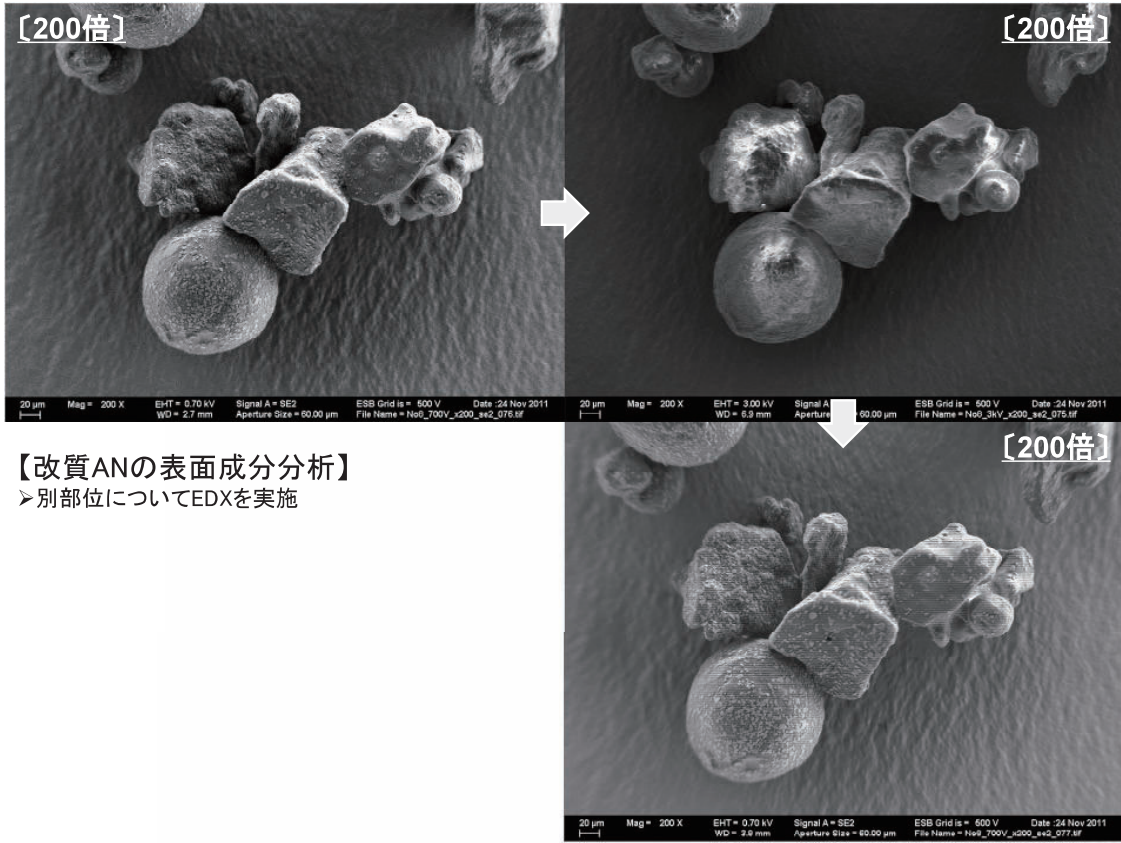
フッ素の反応が強い部分とそれ以外にマップを塗り分け



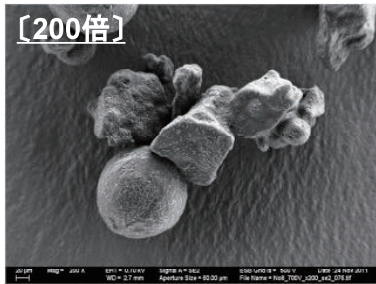
ネグリジブル



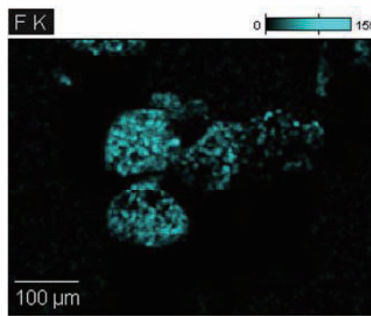
8



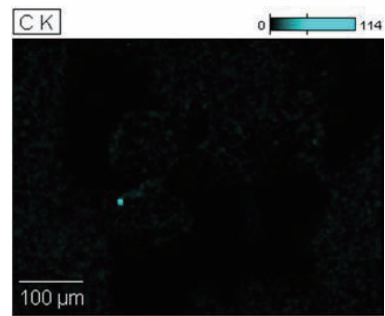
【改質ANの表面成分分析結果】



【SEM撮影結果】

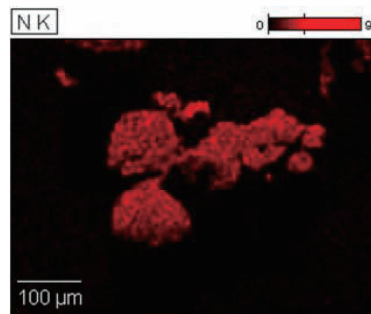


【フッ素の分布(C₆F₆由来)】

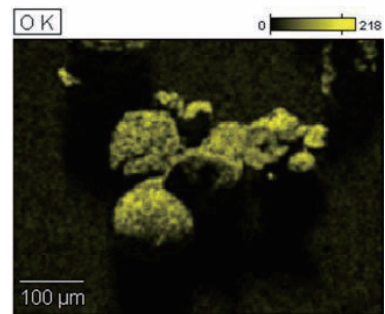


【炭素の分布(C₆F₆由来)】

- ▶EDXにより表面分布解析を実施
- ▶鱗状の分布域に沿ってフッ素原子の反応が見られた
- ▶ただし、エッジが少ない球状に近い粒子のほうが良好にコーティングが分布している傾向が見られる

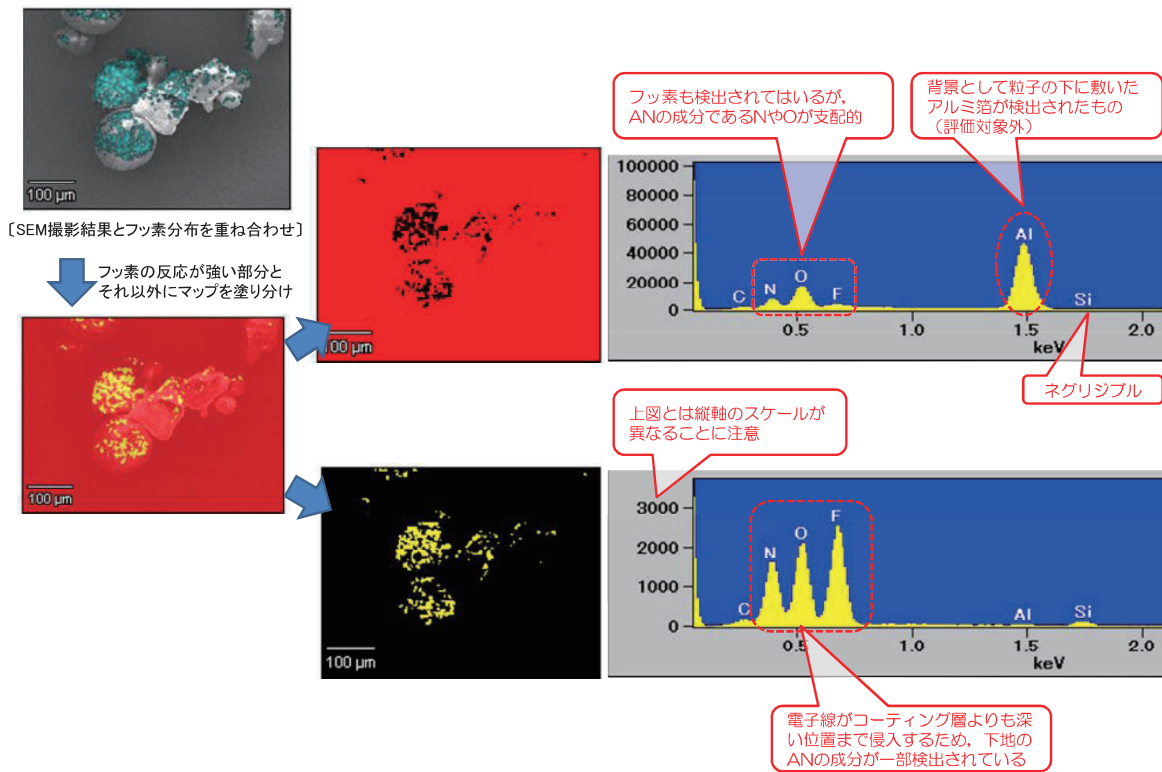


【窒素の分布(AN由来)】

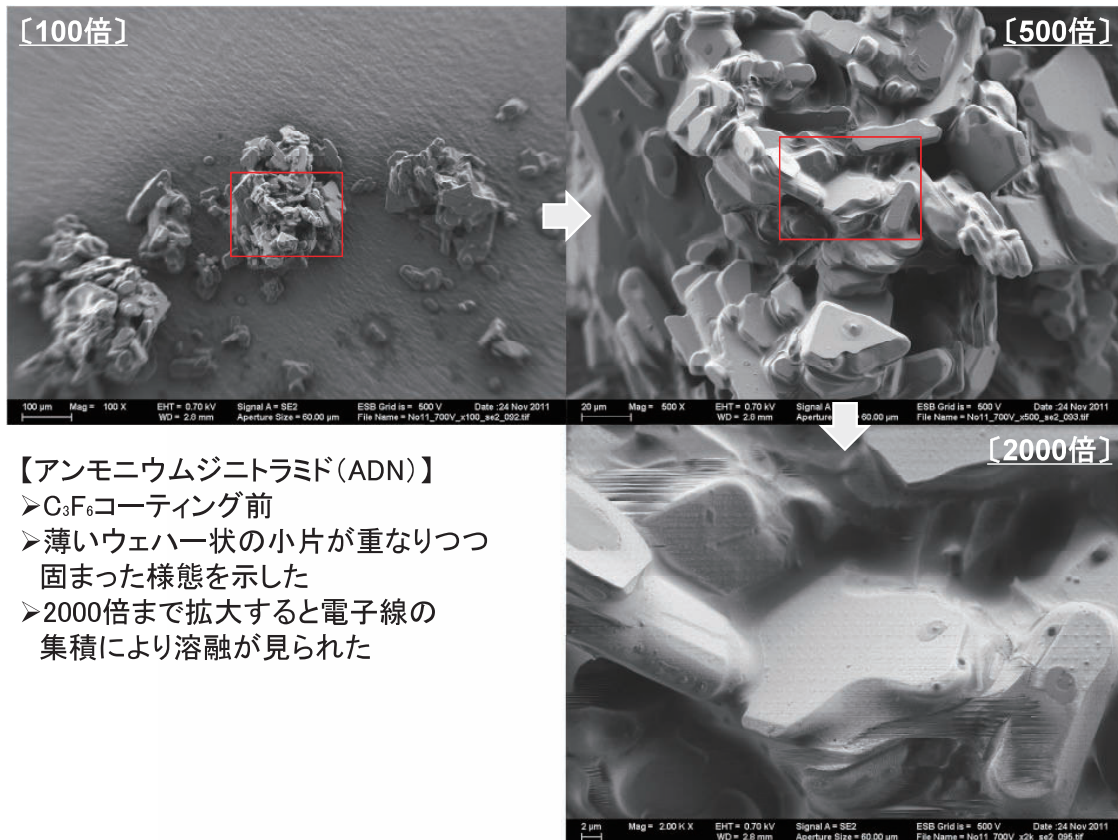


【酸素の分布(AN由来)】

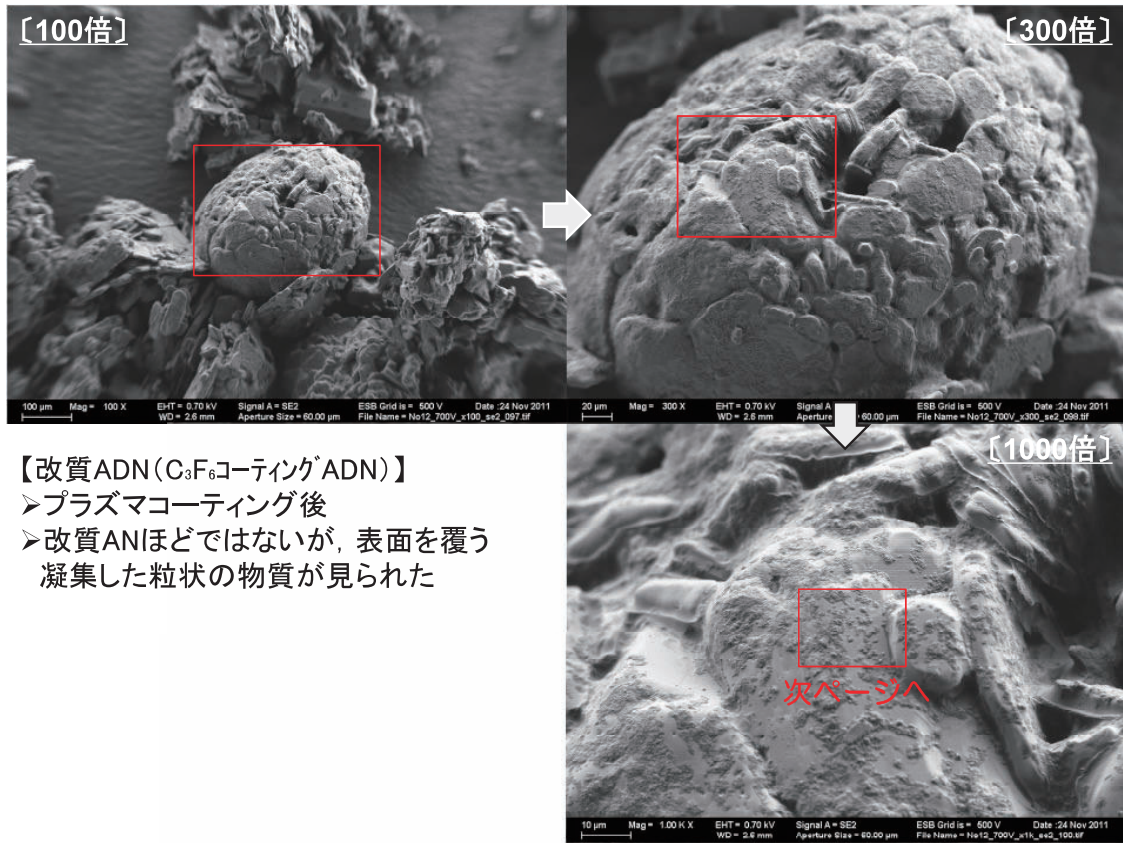
【改質ANの表面成分分析結果】



11

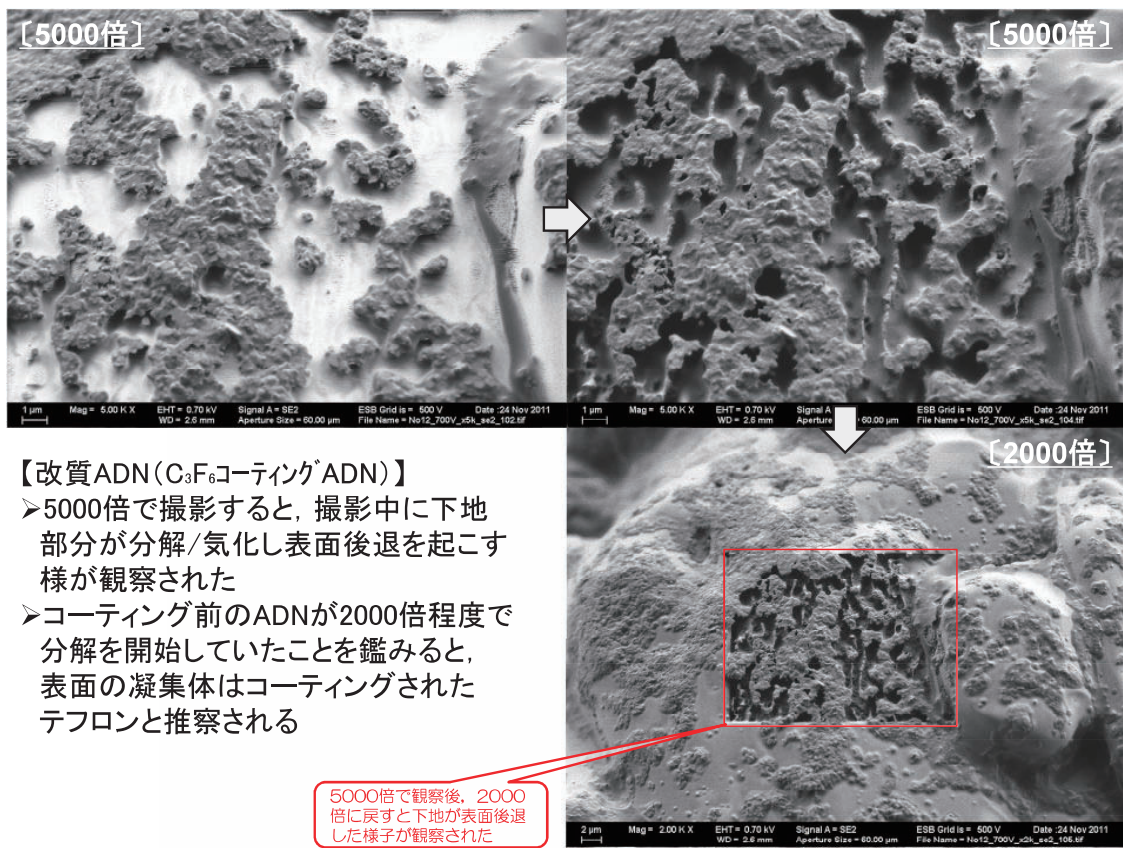


12



【改質ADN(C₃F₆コーティングADN)】
 >プラズマコーティング後
 >改質ANほどではないが、表面を覆う凝集した粒状の物質が見られた

13



【改質ADN(C₃F₆コーティングADN)】
 >5000倍で撮影すると、撮影中に下地部分が分解/気化し表面後退を起こす様子が観察された
 >コーティング前のADNが2000倍程度で分解を開始していたことを鑑みると、表面の凝集体はコーティングされたテフロンと推察される

14

