

受験番号

令和元年 11月 30日

地方独立行政法人大阪産業技術研究所 研究員（表面工学分野）
採用選考 専門試験問題

（注意）

専門問題は8問7ページまであります。解答用紙は4ページまであります。

解答前に、ページが不足していないか、順序が正しくそろっているかを確かめてください。

解答は、別紙の解答用紙に記入してください。

問 1

多くの分析法や分析装置に当てはまる共通の原理として、試料に何らかの刺激である「プローブ」を照射し、その結果、試料から放出される信号「シグナル」を分析し、何らかの情報を得る。下記に示すア～オの固体の分析法や分析装置に関して、プローブとシグナルを選択肢から選び、a、b、cの記号で答えよ。

分析法・分析装置	プローブ	シグナル
ア： 電子顕微鏡に付属した蛍光 X 線分析装置 (SEM-EDX)		
イ： グロー放電発光分光分析法 (GD-OES)		
ウ： X 線回折装置		
エ： 波長分散型蛍光 X 線分析装置 (XRF)		
オ： 二次イオン質量分析法 (SIMS)		

< 選択肢 > a: 電磁波 b: イオンまたはプラズマ c: 電子

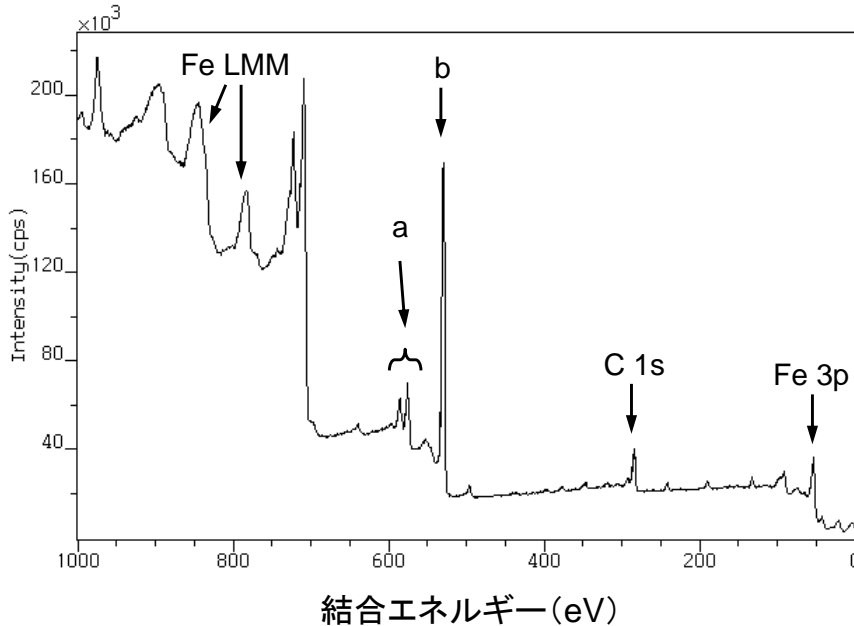
問 2

X 線光電子分光法 (XPS) に関する下記の文章の【ア】～【コ】内に、適当な語句、数字、式、記号等を入れよ。【オ】～【キ】、【ケ】、【コ】については、解答欄の選択肢のうち正しいほうを○で囲め。

XPS は、一定のエネルギーを持つ X 線を固体物質に照射し、表面から発生する二次電子の運動エネルギーを分光する。物質による X 線の吸収過程は、光電効果、コンプトン散乱、電子対生成の 3 つの過程に分けることができる。XPS は、これらのうち【ア】を利用している。

下図は SUS304 板の X 線光電子スペクトルである。横軸である電子の結合エネルギー (E_B) は、照射 X 線のエネルギー (E_X)、試料の仕事関数 (ϕ)、二次電子の運動エネルギー E_K を用いて次の式で表される。

$E_B =$ 【 イ 】

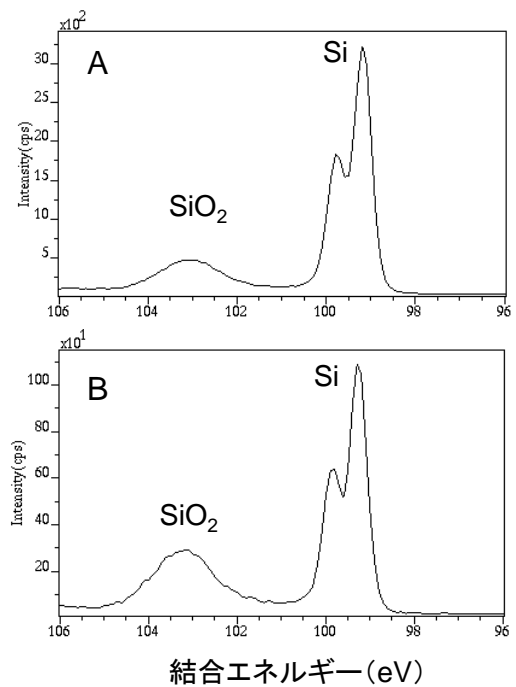


※X線源: 単色化したAl K α 線(エネルギー値: 1486eV)

SUSのスペクトル図において、ピーク a、bを、スペクトル中の他ピークの例に倣って、元素記号と軌道名で表すと、a: 【 ウ 】、b: 【 エ 】である。(aについては、2つのピークをまとめた表記)

この SUS のスペクトル図のように、比較的広いエネルギー範囲を測定するワイドスキャンと、元素ピーク近くの狭いエネルギー範囲を測定するナロースキャンがある。測定の際に設定するパスエネルギー値は、スペクトルの分解能と感度に影響する。一般にナロースキャンは元素の化学状態などを測定する場合に用いるため、ワイドスキャンに比べて、【 オ 】パスエネルギーを設定する。したがってナロースキャンスペクトルの感度は【 カ 】。また分解能は【 キ 】

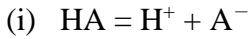
右図はシリコンウェハ試料の Si 2p エネルギー領域のナロースキャンスペクトルである。表面の自然酸化膜を示す SiO₂ と、その直下の Si の2つの状態に対応するピークが観測できる。このように、単体 Si に対して SiO₂ のピークがシフトすることを、【 ク 】シフトと呼ぶ。A、B 2つのスペクトルは、試料表面とアナライザー中心線との角度 (=take off angle) を 90° と 45° と変えて測定したもので、A の take off angle が【 ケ 】、B の take off angle が【 コ 】である。



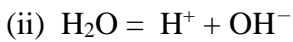
問 3

C mol/L の弱酸 HA の水溶液中の全水素イオン濃度 $[H^+]$ (mol/L) を求めるための方程式を導出する。HA の解離定数を K_a 、水のイオン積を K_w として、下記の空欄に適当な式または文字を入れよ。

まず、下記(i)~(iv)の式を準備する。



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{-----式 1}$$



$$K_w = [H^+][OH^-] \text{-----式 2}$$

(iii) 原子団 A に関する保存則から、

$$C = [HA] + \text{【 ア 】} \text{-----式 3}$$

(iv) 電荷保存則（正電荷の総量=負電荷の総量）から、

$$[H^+] = \text{【 イ 】} \text{-----式 4}$$

式 2 と式 4 から、 $[A^-]$ を $[H^+]$ と定数のみで表すと、

$$\text{【 ウ 】} \text{-----式 5}$$

式 5 から、 $[HA]$ も、 $[H^+]$ と定数のみで表せて、

$$\text{【 エ 】} \text{-----式 6}$$

式 5、6 を、式 1 に代入して整理すると、つぎのような $[H^+]$ に関する 3 次方程式が得られる。

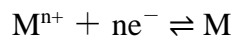
$$\text{【 オ 】} = 0 \quad (\text{分数を含まない形で答えよ})$$

-----問 3 おわり-----
(次頁につづく)

下表に、種々の系の標準電極電位 E° (25 °C) (単位 V vs. NHE) を示す。

$\text{Ag}^+ + \text{e}^-$	\rightleftharpoons	Ag	0.799
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	\rightleftharpoons	Al	-1.676
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightleftharpoons	Cu	0.337
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightleftharpoons	Fe	0.440
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	\rightleftharpoons	H_2	0.000
$\text{Li}^+ + \text{e}^-$	\rightleftharpoons	Li	-3.045
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightleftharpoons	Ni	-0.257
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	\rightleftharpoons	$2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightleftharpoons	Zn	-0.763

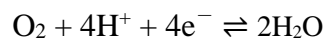
一般に金属(M)をそのイオン(M^{n+})の溶液に浸せきし、次のような平衡状態にあるとき、



25 °Cにおいて、Mの電極電位 E は、Nernst の式から近似的に

$$E = E^\circ + (0.0591 / n) \times \log a[\text{M}^{n+}]$$

で表わすことができる。 $a[\text{M}^{n+}]$ はイオンの活量である。また、気体成分と水素イオンが関係する反応、たとえば



については、 O_2 の活量を分圧 $p(\text{O}_2)$ 、水素イオンの活量は濃度 $[\text{H}^+]$ で代用して、近似的に

$$E = E^\circ + (0.0148) \times \log p(\text{O}_2) + 0.0591 \times \log[\text{H}^+]$$

と表せる。これらの表と式を参考にして、次の問4～問5に答えよ。

問 4

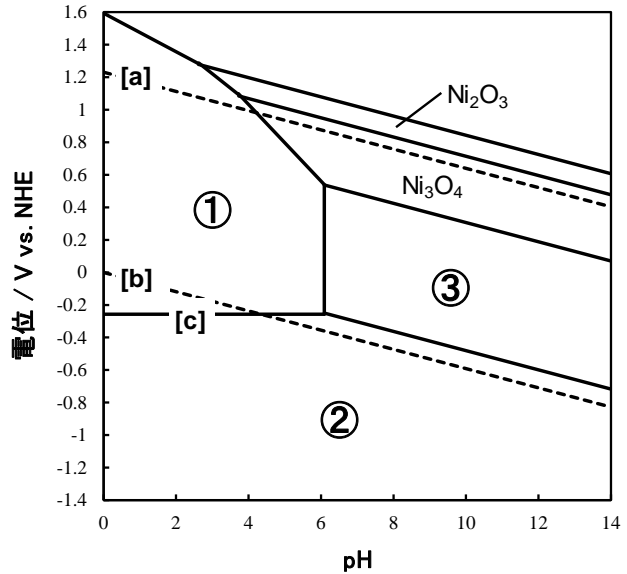
次の各反応式のうち、標準電極電位 E° から見て、矢印方向に進みやすいものは○印、進みにくいものは×印をつけよ。

- 1) $3\text{Zn} + 2\text{Al}^{3+} \rightarrow 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{Al}$
- 2) $\text{Fe}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}$
- 3) $\text{Ni} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{Ag}$

問 5

右図は、Ni-H₂O 系の電位-pH 図である。水素イオン以外の溶存化学種の活量を 1、気体成分の分圧を 1 atm としている。また、破線[a]、[b]は、それぞれ、水の分解（H₂O/O₂、H₂/H⁺）に関する電位と pH の関係に対応する。この図に関して、下記の問いに答えよ。

- 1) 図中の領域①、②、③に対応する化学種を答えよ。
- 2) 下記の文章の【ア】～【オ】に適切な語句、数字等を入れよ。



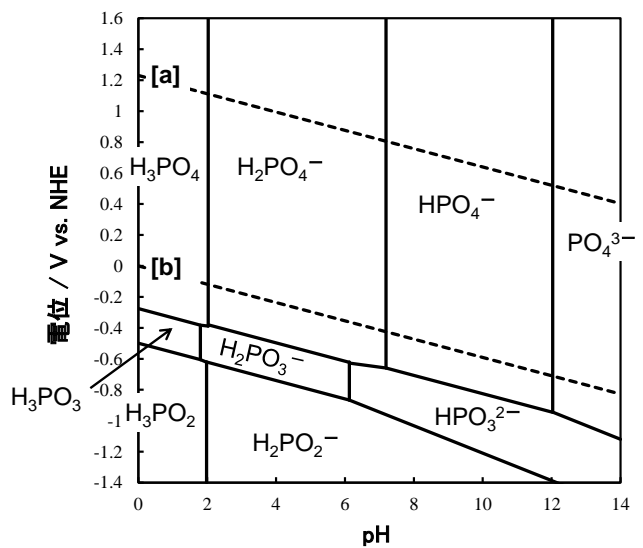
このような電位-pH 図は、この図を創案

したベルギーの化学者の名をとって、【ア】ダイアグラムとも呼ばれている。この図を用いて、電気ニッケルめっきについて熱力学的考察をおこなうとする。アノードに金属 Ni を用いるときは、アノード反応は境界線[c]を上向きに横切る反応に対応し、2つの電極間に少しでも電圧をかけると金属 Ni が析出することになる。ただし、pH 4 以下では、【イ】ガスが発生する反応も考えられる。いっぽう、不溶性アノードを用いる場合、アノード反応は破線[a]を上向きに横切る反応であり、金属 Ni が析出するには、仮に pH 0 の場合、電極間に【ウ】V 以上の電圧をかける必要がある。

つぎに、無電解ニッケル-リン (Ni-P) めっきについて考察する。一般に、無電解めっきは析出メカニズムから【エ】型と【オ】型に分類される。前者は浴中に還元剤を添加することが必要であるが、得られる金属膜の特性次第で析出を持続させることが可能で、比較的緻密な皮膜を得られやすい。無電解金めっきは、【オ】型をとる場合が多く、無電解 Ni-P めっきは、【エ】型である。

無電解 Ni-P めっきでは、ホスフィン酸塩が還元剤として用いられる。電位-pH 図で示される平衡論的には、ホスフィン酸またはホスフィン酸イオンの安定領域より高い電位域で Ni-P 無電解めっきが析出可能である。いっぽうニッケル塩として NiCl₂ などを用い、錯化剤を添加しない場合、pH によりニッケル溶液の安定性が変わってくる。

- 3) Ni-P 無電解めっきの考察に関して、新たに P-H₂O 系の電位-pH 図を右に示す。上の 2) で述べられていることをもとに、解答用紙に示した Ni-H₂O 系の電位-pH 図に P-H₂O 系（境界線を点線で示している）の電位-pH 図を重ねた図に、平衡論的に、めっき浴が安定で、かつ無電解 Ni-P めっきが析出可能な電位-pH 領域を塗りつぶせ。なお、めっき浴は錯化剤を添加していないとする。

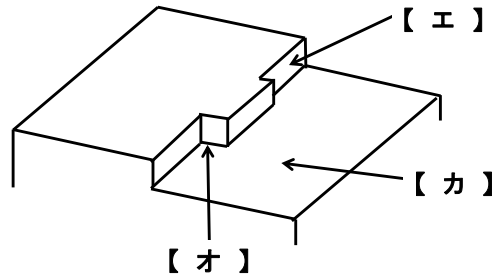


問 6

下記の文章【ア】～【キ】に適切な語句を入れよ。なお、【ウ】以外は、いずれも片仮名またはアルファベットで答えよ。

固体の表面にある原子には、固体内部（＝表面に対して【ア】とも呼ばれる）に存在する原子と異なり、【イ】ボンドと呼ばれる、結合相手の無い結合手が存在する。結合相手が不足した不安定な状態によって、表面は内部よりも高いエネルギー状態になっており、エネルギーを最小にするように表面近傍で原子の再配列が起こる。この再配列には、表面での原子配列が内部と異なる表面【ウ】と、結晶内の対称性・周期性は変わらず表面近傍の原子間距離が異なる表面緩和がある。

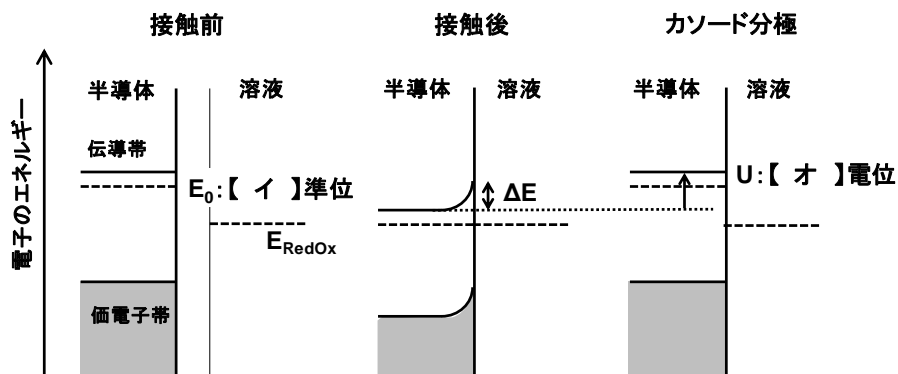
一般に表面の1原子から数原子の層の状態は、原子層の段差に相当する【エ】、その折れ曲がる点に相当する【オ】がある。また、それらの間の平らな面を【カ】と呼ぶ。【オ】などには、原子や分子が吸着しやすい。表面への吸着の様式は、物理吸着と化学吸着がある。前者は分散力とも呼ばれる【キ】力によって起こり、後者は化学結合に基づく。



問 7

半導体/溶液系の光電気化学特性についての下記の文章の【 】に適切な語句、数字、反応式を入れよ。ただし、【ア】、【イ】、【エ】、【オ】は片仮名またはアルファベットで答えよ。

下図は n 型半導体と電解液が接触した場合の電子エネルギー帯図を示す。



n 型半導体は、電子供与性の不純物である【ア】を添加した半導体で、伝導帯下端よりも少し低いエネルギー準位に【ア】準位が形成される。絶対零度 (0 K) において電子の入ったエネルギー準位のうちでもっとも高いエネルギー準位を半導体の【イ】準位 (E_0) と呼び、【ア】準位とほぼ同じ準位にある。

今、 E_0 は図に示すように電解液の酸化還元電位 (E_{RedOx}) よりもエネルギー的に高いとする。n 型半導体と電解液が接触すると、半導体の伝導帯にある電子の一部が電解液中の酸化体を還元する。こうした電荷移動の結果、半導体表面層に電位勾配（エネルギーバンドの曲がり）が生じ、【ウ】電荷層を形成することになる。これのできる、エネルギー障壁 ΔE を【エ】障壁と呼ぶ。n 型半導体をカソード分極すると、図の右に示すように、伝導帯や価電子帯も押し上げられて、【ウ】電荷層が存在しない状態になる。このときの半導体電極の電極電位を【オ】電位 (U) という。

さらに、電位 U よりもカソード分極していくと、自由電子は半導体内部から表面に移動し、電解液中の酸化体を還元するため、カソード電流が流れる。いっぽうアノード分極すると、 n 型半導体の電子 (e^-) と正孔 (h^+) のうち、【カ】は界面付近に移動するが、もともと極めて少ないため、還元体を酸化する電流はわずかしか流れない。

たとえば、バンドギャップが 3.0 eV の n 型半導体・酸化チタン (TiO_2) の場合、【キ】 nm 以下の波長の光を吸収して、価電子帯から伝導帯に電子励起が起きる。

(※【キ】は、光速を $3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ 、プランク定数を $4.1 \times 10^{-15} \text{ eV s}$ として、有効数字 2 桁で答えよ。)

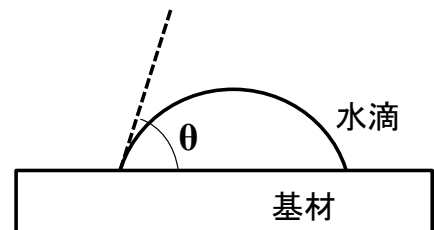
今、この TiO_2 電極を $\text{pH } 4.7$ の 0.5 mol/L KCl 溶液に入れ、対極を Pt などの不溶性電極として、 TiO_2 電極に【キ】 nm 以下の波長の光を照射してアノード分極をおこなうとする。 $\text{pH } 4.7$ において U は、 $-0.26 \text{ V (vs. NHE)}$ であるため、 TiO_2 の価電子帯上端の電位は【ク】 V (vs. NHE) である。この値は $\text{pH } 4.7$ における酸素電極電位 0.95 V (vs. NHE) よりも正であるため、下記の【ケ】に示す反応式のように、正孔による水の酸化分解反応により暗時には流れなかったアノード電流が流れる。

反応式：【ケ】

問 8

固体表面の水濡れ性についての下記の文章で、【ア】、【イ】、【ケ】、【コ】については解答欄の選択肢のうち正しいほうを○で囲め。その他の【 】に適切な語句や式を入れよ。【サ】は適切な片仮名で答えよ。

固体表面の濡れ性は接触角 θ で評価され、水との接触角 θ が【ア】いほど親水性、【イ】いほど撥水性（疎水性）である。表面の濡れ性は、化学的因子と微細構造因子で制御される。固体、液体の表面張力（それぞれ F_s 、 F_L ）、固体-液体の界面張力 (F_{SL}) を用いて、 θ は下記の Young の式で表される。



$$\cos \theta = \text{【ウ】}$$

テフロンのように、【エ】エネルギーが低い物質の場合、 F_s 、 F_L 、 F_{SL} のうち、【オ】が小さく、【カ】が大きいため、 θ は【イ】くなり、撥水性の表面となる。これは理想的に平滑な表面を仮定した、【キ】因子による撥水性である。

さらに、凹凸を持つ表面は、表面積が増加する。たとえば凹凸構造によって表面積が r 倍増加した場合、単位面積当たりの接触角 θ_F と θ の関係は、【ウ】からの変化で、

$$\cos \theta_F = \text{【ク】}$$

と表せるため、【ク】の値が 1 以下であるという条件下で、 $\cos \theta$ が正であれば θ_F はより【ケ】くなり、 $\cos \theta$ が負であれば $\cos \theta_F$ は負に【コ】くなるため、表面が粗くなると、濡れる表面はより濡れやすく、はじく表面はよりはじくようになる。近年、非常に大きな表面積を得るために、大きな凹凸の中に小さな凹凸、その凹凸の中にさらに小さな凹凸といった形で、凹凸構造が入れ子になっている、すなわち自己相似性を有する表面構造が研究されている。このような表面を【サ (片仮名)】表面、あるいは【サ (片仮名)】構造を持つ表面という。

受験番号

令和元年 11月30日

地方独立行政法人大阪産業技術研究所 研究員（表面工学分野）
採用選考 専門試験
解答用紙

問 1

分析法・分析装置	プローブ	シグナル
ア： 電子顕微鏡に付属した蛍光 X 線分析装置 (SEM-EDX)		
イ： グロー放電発光分光分析法 (GD-OES)		
ウ： X 線回折装置		
エ： 波長分散型蛍光 X 線分析装置 (XRF)		
オ： 二次イオン質量分析法 (SIMS)		

問 2

ア	イ

ウ	エ

オ	カ	キ
大きい 小さい	高い 低い	高い 低い

ク	ケ	コ
	90° 45°	90° 45°

問3

ア	
イ	
ウ	
エ	
オ	

問4

1)	2)	3)

問5

1)

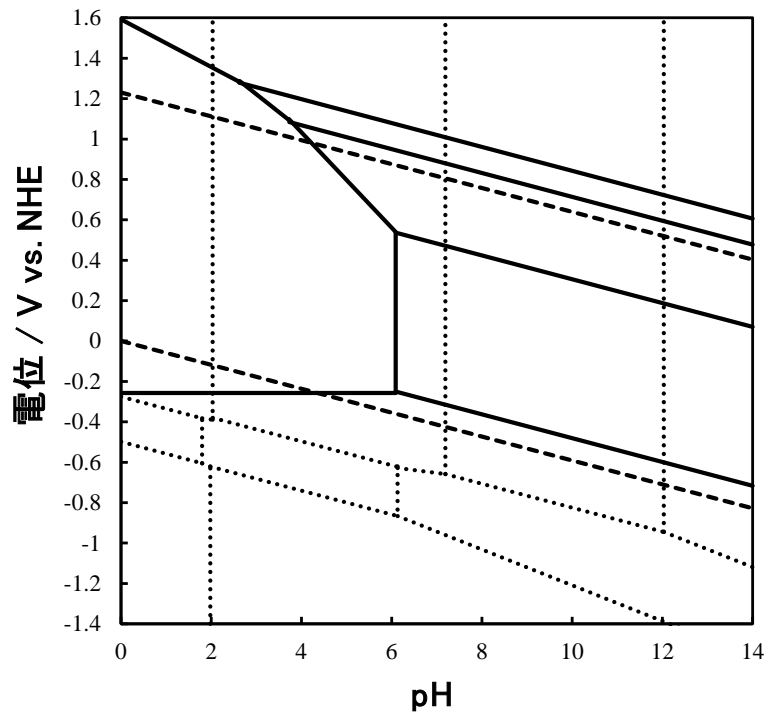
①	②	③

2)

ア	イ	ウ

エ	オ

3)



問6

ア	イ	ウ

エ	オ	カ

キ

問7

ア	イ	ウ

エ	オ	カ

キ	ク

ケ

問 8

ア	イ	ウ
大き 小	大き 小	

エ	オ	カ

キ	ク	ケ
		大き 小

コ	サ
大き 小	

<計算欄>