

電解研磨法の基礎と実際

Fundamentals and Practice of Electropolishing

坂 公 恭

Hiroyasu Saka

名古屋大学名誉教授

名古屋大学エコトピア科学研究所特任教授

要 旨 電解研磨法による透過型電子顕微鏡試料の作製法について、最近の進展も含めて概観した。特に、最近多用されているイオンミリングや集束イオンビーム (FIB) 法との利害得失を比較した。

キーワード：電解研磨，透過型電子顕微鏡試料，超微量電解液研磨法

1. 歴史的背景

電解研磨による透過型電子顕微鏡 (TEM) 試料の作製は、古く 1956 年までさかのぼることができる。当時、転位 (dislocation) の直接観察をめぐる世界で激しい競争が繰り広げられていた。多くのグループのうち、①ケンブリッジ大学の Hirsch のグループが 1956 年 5 月 3 日に Al 中の転位 (ではないかと思っていた線状のコントラスト) が移動することを観察し、転位であると確信した^{1,2)}。ほぼ同時期にスイスの② Battelle Memorial Institute の W. Bollmann がステンレス鋼中の転位の観察に成功した³⁾。この 2 つが転位の世界最初の観察として認められている。ちなみにわが国では、③ 1952 年に雲母中の「格子欠陥 (imperfection in crystal)」を観察していたが、これが「転位」とは気付かず、Hirsch, Bollmann に名を成さしめた⁴⁾。

これらの 3 つの例での試料作製法は、①の Hirsch のグループでは Au または Al を叩いて伸ば (展延) して薄膜化した。③の雲母は癖開性が高いので癖開により薄膜化した。②の Bollmann は電解研磨というエレガントかつ普遍性の高い方法で薄膜を作製した。これが電解研磨による TEM 試料作製の草分けである。Bollmann が開発した方法は Bollmann 法と呼ばれている。他にも種々考案されている。個別の電解研磨液や条件については既に詳細な解説が出版されているのでそれらを参照されたい^{5,6)}。

2. 電解研磨法の長所・短所

電解研磨法の長所と短所をイオンミリング、集束イオンビーム (FIB) 法と比較すると以下ようになる。

	電解研磨	イオンミリング	FIB
位置の特定のしやすさ	×	×	◎
損傷の有無	◎	△	×
視野の広さ	◎	◎	×
コストパフォーマンス	◎	×	×
煩雑さ	× (○*)	◎	◎
断面観察の可能性	×	○	◎
所要時間の短さ	◎	×	×

* 超微量電解液研磨の場合

この中で、特に重要な長所が試料の損傷である。イオンミリング、FIB では物理的スパッタにより薄膜化するために損傷の導入は不可避である。FIB が多用されている半導体 (特に Si) では損傷は非晶質として発現するために、その有無は直ちに判定できる⁷⁾。ところが、金属材料の場合には損傷は結晶格子内での点欠陥、不純物原子としての Ga 原子の導入として発現するため、その有無の判定は必ずしも容易ではない。特に、放射線などで損傷を受けた金属材料内での微量欠陥の観察には、FIB によって導入される欠陥の問題は深刻である。観察される微量欠陥が本来の放射線損傷によるものか、FIB を用いた試料作製中に導入された artefact かの判断が難しいからである。また極端な場合には Ga イオンと試料が反応して元の組織とは全く異なる組織が現れる場合さえある。

一方、電解研磨の最大の短所は、site specificity や断面観察試料の作製が難しいという点のほかに、実際上の問題点としては、電解研磨液の処理の問題がある。特に、廃液の処理の煩雑さゆえに、電解研磨が敬遠される傾向があることは否めない。しかし、最近、極微量の電解研磨液での TEM 試料の作製法が開発された。本稿では、この新しい電解研磨法も含めて電解研磨法の紹介を行う⁸⁾。

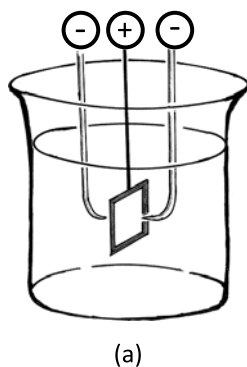
〒 464-8603 名古屋市千種区不老町
TEL & FAX: 052-789-3632
2010 年 5 月 19 日受付

3. Bollmann 法

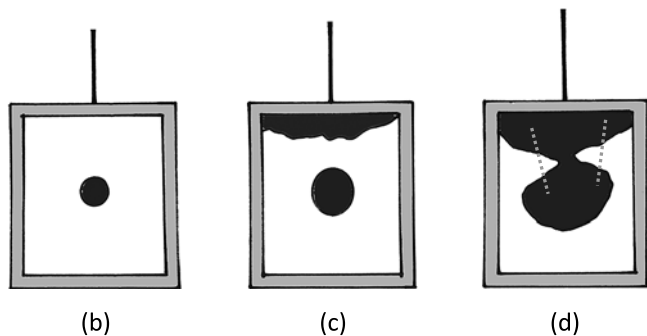
Bollmann 法の概要を図 1 に示す。試料をピンセットでつまむか、スポット溶接で試料を保持し、試料の周辺を絶縁性のラッカーで保護する。試料を陽極とし、(すなわち、直流電源の+極に接続し)、試料の表裏両面に先端の尖った陰極(すなわち、直流電源の-極に接続)を接近させて配置する。試料と陰極の先端間の距離を 1 mm 程度に設定して電解研磨すると、2つの陰極の先端を結ぶ線と試料が交差する場所が優先的に研磨され(dimpling)最終的には穴が開く。その後、陰極-試料の距離を 1 cm 程度に大きくするか陰極を平板状のものをを用いると、試料全体がほぼ均一に研磨されるが、試料の上部から優先的に研磨されるため、先に中央部にあいた中央部の穴と連結する。両側の半島部分をカミソリで切断して試料とする。

4. 窓開け(ウインドー)法

図 2 に概要を示す。この方法では、Bollmann 法の第 1 段階である dimpling を省略する。平板状、円筒状あるいはらせん状の陰極を用いて研磨する。研磨はほぼ均一に進行するが、試料の上部が優先的に研磨されるため、上部のラッカーとの境界から穴が開く(図 2 (b))。穴の形状を観察しながら、適当なところで研磨を中断する。このようにこの方法では、薄膜化する場所はある程度「出たところ勝負」の感があるが、試料全体がほぼ均一に薄膜化するために観察可能な領域は広い。



(a)



(b)

(c)

(d)

図 1 (a) Bollmann 法の原理。+極(陽極)はサンプル。
(b)-(d) 研磨の進行。

5. PTFE 法またはツインジェット法

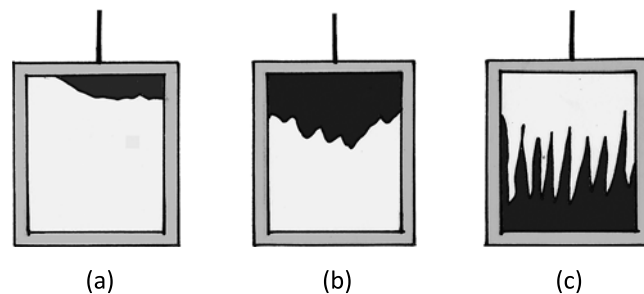
PTFE(テフロン)で構成されているホルダーに 3 mmφの円盤試料をサンドイッチ状に挟み(図 3)、試料の両面から電解研磨液をジェット状に吹き付けて薄膜化する。中央部に小穴があいた時点で、レーザによる自動検出か、あるいは望遠鏡を通しての目視で確認して研磨を終了する。市販品がいくつかある。

6. 超微量電解液研磨

以上述べてきた電解研磨法では大量(500-1000 ml)の電解研磨液を使用するため、使用後の廃液の処理等に多大の労力と費用を要する。これが電解研磨が敬遠される最大の理由である。この難点を克服するために、超微量の電解研磨液で研磨が可能な装置を開発した。

図 4 にその構成を示す。基本的には 3 mmφの円盤サンプルを盃状の 2つの容器(以下電解セルと呼ぶ)で挟み込み、上部の盃状のコーンに電解研磨液を極く少量(1~2 ml)入れる。電解セル自体を直流電源の+極につなぐ。一方、上部から針状の陰極を降下させ、電解研磨液中に浸す。陰極の先端とサンプルの間が接触しないように上部から TV カメラで監視できる。その距離はマイクロメータなどで微調整ができる。また、下部からも CCD カメラでサンプルの状態を監視できる。これは電解液が下部まで漏れないことを確認すること、研磨が進行して穴が開いた時点を確認するのに用いられる。

当然のことながらこの方法では片面しか研磨できないので、適当な時期に電解セルを上下ひっくり返して、未研磨(第 1 段階の研磨で下側)の面を研磨し、最終的には両面を



(a)

(b)

(c)

図 2 窓開け法における研磨の進行。

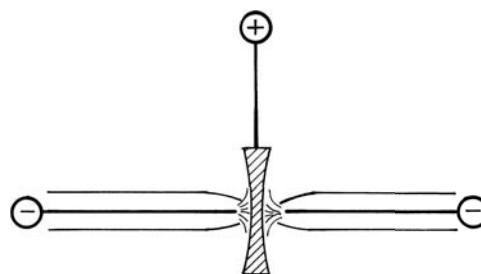


図 3 ツインジェット法の原理。+極(陽極)はサンプル。

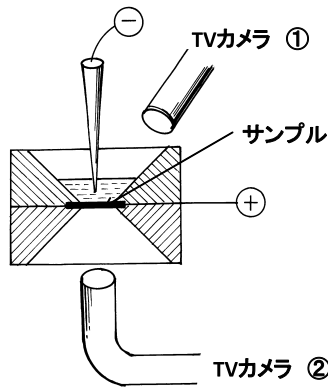


図4 極微量電解液研磨の原理

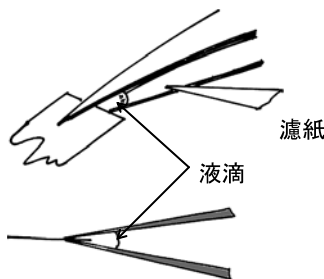


図5 研磨後の洗浄の際の注意. ピンセットの間の洗浄液を濾紙等で除去して次の洗浄ステップに移る.

研磨する. 陰極と試料間の距離 d が小さいほど dimpling の効果が顕著になるので, 研磨中に d を徐々に増加させることによって, dimpling, 均一研磨の間の調整が可能である.

7. その他

7.1 電解液の冷却法

- 1) 室温から 0°C : 2重ビーカーに氷を投入し冷却する.
- 2) 氷点下: ドライアイスまたは液体窒素を直接電解液に投入する.

ドライアイスの場合には泡が出るがこの泡のなかで最終研磨するとうまくいく場合がある (Cu). また, Al を window 法で研磨する場合には, この泡の軌跡に沿って優先的に研磨される結果, 短冊状の試料が得られる (図2(c)).

7.2 電解研磨後の洗浄

最終研磨後の試料の洗浄は極めて重要である. 基本的にはアルコールを入れた小さいビーカーを3, 4個用意しておき, 試料を順次, リンスして洗浄する*¹.

- 1) アルコールは液体窒素を投入して冷却しておく, 電解研磨後の望まない化学研磨が抑制されるので良好な試料が得られる.
- 2) ①→②→③→④と洗浄したのち, ①の洗浄用のアルコールは廃棄してよく拭き取った後, 最後尾に回し, ②→③→④→①とローテーションする.
- 3) Bollmann 法や窓開け法で作製した試料は全体が薄いので

*¹ 鉄の場合には, 1番目のビーカーは水酢酸で洗浄する.

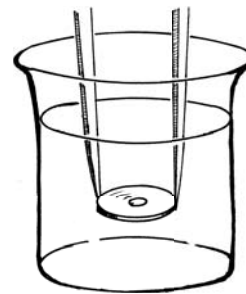


図6 サンプルが厚いときの洗浄法.

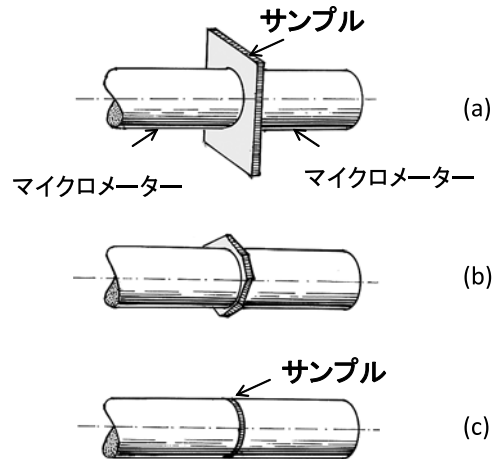


図7 サンプルを3 mmφに加工するための簡便な方法.

でピンセットで挟むと, そこにアルコールがたまる. 次の洗浄液に移す際に, この液を濾紙で吸い取り除去するとよい (図5).

- 4) PTFE 法等で作製した試料は周辺が太くて強いので, 図に示すように直径をさしわたし状にしてピンセットで挟むとよい (図6). もちろん, 力を入れすぎると試料が坐屈するので, 注意は必要である.

7.3 円盤状の切り抜き, 転位の導入

板状のサンプルから円盤状の試料を切り抜くためのポンチが市販されている. しかしよく切れるニッパーで丁寧に多角形に切断すれば十分間に合う. あるいは, 3 mmφのマイクロメータでサンプルを挟み, はみ出た部分をニッパーで切断したのち, やすりで3 mmφに仕上げれば充分である (図7).

また, 転位を観察するためには, バルク状のサンプルで変形したのち, 3 mmφの円板状に試料を切り出す方法が最も標準的であるが, あらかじめ3 mmφに切り出した円板を2, 3回折り曲げても充分観察に堪える転位が導入される. たとえば, (111) 面方位の円板をこの方法で変形すると, ウィークビーム法で積層欠陥エネルギーを測定するのに適当な膜面に平行な転位が導入される.

謝 辞

本稿で紹介した超微量電解液研磨法は文部科学省産業連携課の「先端施設共用イノベーション事業 (産業戦略)・先端

研究施設共用促進事業」の「高性能電子顕微鏡群によるナノバイオサイエンス支援事業」の一環として、(株)ケミカル山本（広島市 (<http://www.chemical-y.co.jp>)）と共同開発した成果である。開発に参画いただいた鈴木敏之、高橋知里、中野美恵子、山本正登、後藤卓弘、白石良弘、天野正幸の各氏に感謝する。

文 献

- 1) Hirsch, P.B., Horne, R.W. and Whelan, M.J.: *Phil. Mag.*, 1, 677 (1956)
- 2) Whelan, M.J.: in Humphreys, C.J. (Ed.), *Understanding Materials*, The Institute of Metals, London, 17–35 (2002)
- 3) Bollmann, W.: *Phys. Rev.*, 103, 1588 (1956)
- 4) 上田良二：雑文抄，(1982)；続雑文抄，(1998)
- 5) Hirsch, P.B., Howie, A., Nicholson, R.B., Pashley D.W. and Whelan, M.J.: *Electron Microscopy of Thin Crystals*, London, Butterworth, (1965)
- 6) 日本鉄鋼協会，日本金属学会（編），電子顕微鏡法の実践と応用写真集，日本金属学会，(2002)
- 7) Kato, N., *et al.*: “Side-wall damage in a transmission electron microscopy specimen of crystalline Si prepared by focused ion beam etching”, *J. Vac. Sci. Technol.*, A, 17, 1201–1204 (1999)
- 8) 坂 公恭，鈴木敏之，高橋知里，中野美恵子，山本正登，後藤卓弘，白石良弘，天野正幸：日本顕微鏡学会 第66回講演会予稿集，(2010)