

TEM 観察用金属試料作製のための、 電解研磨装置エコポールを用いた加工技術の取得

山本悠太、樋口公孝
工学系技術支援室 分析・物質技術系

概要

透過電子顕微鏡により金属試料を観察するために、最もよく使われる試料加工方法は、電解研磨法である。電解研磨法は、装置の設計などに応じて何種類かに分類され、それぞれの手法において、材料ごとに適した加工条件が存在する。近年開発された、電解研磨装置の一つであるエコポールは、他の手法と比較して、極めて少量の電解液により研磨することが可能な装置である。しかし一方で、新型装置であるために、加工条件の蓄積が不十分である。そこで本研修では、エコポールを用いた金属試料の加工技術の取得を試みた。

1. 背景

TEM(Transmission Electron Microscopy:透過電子顕微鏡)は、加速電子と試料を干渉させて、透過電子や散乱電子、発生する電磁波などを、検出器により捉えて様々な手段で可視化する装置であり、材料解析において非常に有益なツールである。TEM で観察する試料は、電子線の入射方向に対して 100nm 以下の厚みであることが望ましい。金属試料を TEM 観察に適した形状に加工するために、最もよく使われる試料加工方法は、電解研磨法である。電解研磨法のうち、最も古典的な方法は、Bollmann 法^[1]である。Bollmann 法は、電解液の中に、試料薄板の一部が露出しており周辺を絶縁性ラッカーで保護したものを陽極として配置し、先端が尖っていて周辺を絶縁性ラッカーで保護した金属針を陰極として薄板の表裏それぞれに接近させて配置し、研磨する方法である。まず、陰極を試料面から数 mm の距離に配置して、試料に小さな穴が開くまで研磨を続ける。次に、陰極を 1cm 以上離して研磨をすると、最初に開いた穴の他にもう 1 つ穴が開く。そこから更に研磨を継続すると、2 つの穴が連結するので、そこで研磨を終了する。そして、穴の連結箇所の付近をカミソリなどで切断すると、TEM 観察に適した厚みの金属試料が出来上がる。この方法は、材料に応じて電解液など研磨条件を変えることで、様々な金属試料に応用が可能であり、実用性が高い。例えば、ステンレス鋼を過塩素酸 35%、酢酸 62%、水 3% の電解液で研磨し、マルテンサイト構造中の転位を観察した報告^[2]や、クロムやクロム-レニウム合金、クロム-鉄合金を過塩素酸 5%、酢酸 95% の電解液で研磨し転位を観察した報告^[3]、モリブデンを塩酸 25%、硫酸 10%、メタノール 75% の電解液で研磨し結晶構造の欠陥を観察した報告^[4]、アルミニウムを過塩素酸 20%、エタノール 80% の電解液で研磨し、X 線小角散乱を取った報告^[5]など、応用例は枚挙に暇がない。また、他の手法としては、Bollmann 法の最初の穴あけプロセスを省略した窓あけ法^[6]や、あらかじめ 3mm φ の大きさに打ち抜いた試料に電解液を吹き付けることで、短時間での研磨が可能なジェット研磨法^[7]などがある。これらの電解研磨法は、これまでに多くの研究者により用いられているため、加工したい試料のおおよその組成などが分かっているならば、過去の文献やまとめた資料^{[8][9][10][11]}など

を調べることで、適切な加工条件を見つけることが可能である。

電解研磨装置エコポールは、名古屋大学と株式会社ケミカル山本によって 2009 年に共同開発された、新型の電解研磨装置である^{[12][13]}。エコポールは、それまでのどのような電解研磨法でも、1 試料の作製ごとに大量(500~1000ml)の電解液を消費していたのに対して、極少量(1~2ml)の電解液により 1 試料を加工できるように設計された、画期的で実用的な装置である(図 1)。しかし一方で、新型装置であるために、加工条件の蓄積が不十分である。

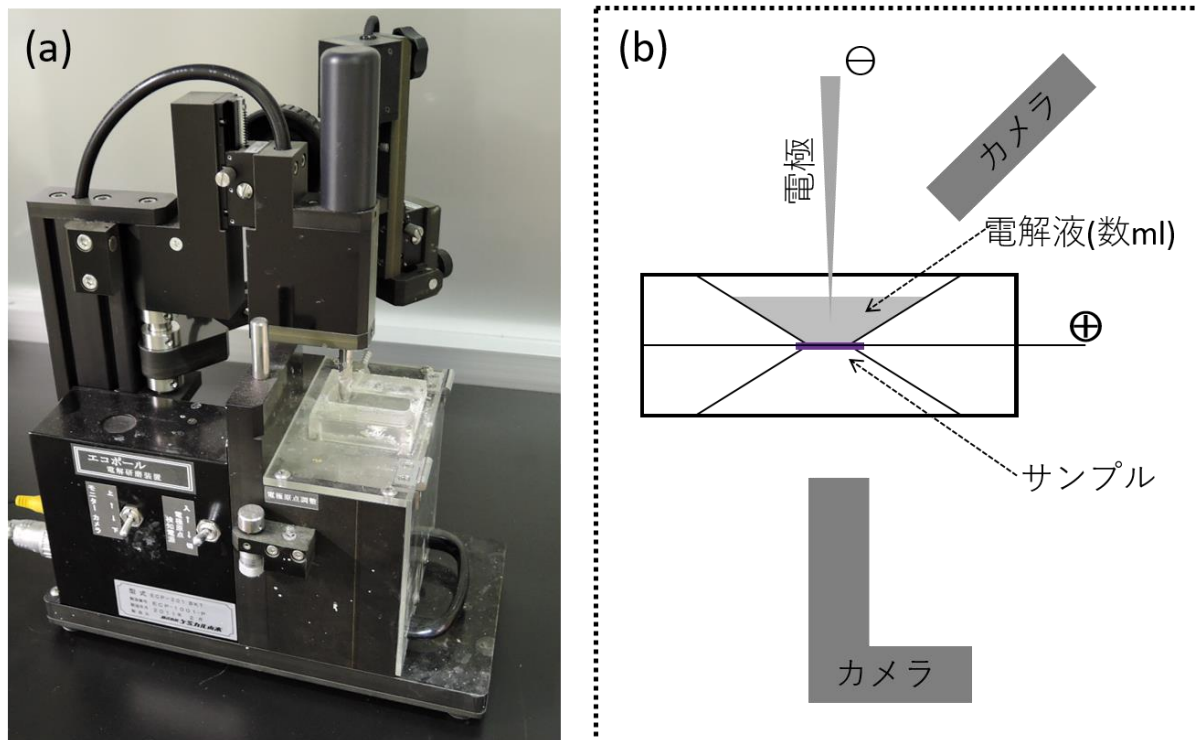


図 1 (a)電解研磨装置エコポールの全体像、(b)エコポールの試料付近の模式図

そこで本研修では、モデルの金属試料としてステンレス鋼材(SUS304)を用い、エコポールによる電解研磨技術の取得を試みた。まず、電解研磨の過程の可視観察と電流値の変動から、研磨のプロセスをいくつかのステップに分け、ステップごとの研磨効率を評価した。次に、試料に穴が開くまでの、研磨に所要する時間と電解液の交換回数から、研磨に適した電圧と電解液の量を評価した。最後に、電解研磨により加工した試料の厚みを、EELS(Electron Energy Loss Spectrum: 損失エネルギー分光法)により計測し、研磨に最適な加工条件を評価した。

2. 実験方法

電解研磨には、エコポールを用いた。

研磨には、SUS304(厚み 300 μ m)の平板を、ディスクパンチにより 3mm ϕ の形状に打ち抜いた、金属片試料を用いた。

電解研磨の過程のステップ分けは、電解液の色や性状の可視観察、および研磨に伴う電流値と電圧値の変化の様子から、判断した。ステップごとの研磨効率は、最終ステップまで研磨をした際に穴が開くまでの時間と、途中のステップで研磨を終了した場合に穴が開くまでの時間を比較することで、評価した。研磨は、試料の同じ面のみを研磨する片面研磨で行い、電圧 20V、液量 1.5ml、針-試料面間の距離 1.0mm の条件で行った。

研磨に適した加工条件の評価では、電圧 10V、電解液 0.5ml の条件で、針—試料間の距離を 0.1mm、1.0mm、2.0mm とし、研磨の様子や仕上がった試料の光学顕微鏡観察から針—試料間の距離の条件を評価した。また、針—試料面間の距離 1.0mm の条件で、一回の電解液交換に係る時間を 30sec として計算した、研磨により穴が開くまでに所要した作業時間と、電解液の交換回数から、研磨に適した電圧と電解液の量を評価した。試料の研磨は、片面研磨で行った。

研磨に最適な加工条件の評価では、試料の両面研磨により開いた穴の法線方向の $1\mu\text{m}$ について、10nm ステップで EELS を計測し、ゼロロススペクトルの面積 (I_0) とプラズモンロススペクトルの面積 (I_t) から、(1) 式に従い試料の厚みを計算し、評価した。

$$t/\lambda = \ln(I_t/I_0) \quad \dots (1)$$

(t: 試料厚み、 λ : 平均自由工程)

EELS は、チャンネル 2048pixel、0.05eV/ch. で取得した。 I_0 は、-5eV~5eV 間でスペクトルの面積とし、 I_t は、5eV~80eV 間のスペクトルの面積とした。

3. 結果と考察

図 2(a) に、電解研磨に伴う電流値と電圧値の経時変化を示す。研磨開始直後は、電流値はほぼ安定しており、しばらくすると下がり始める。電流値が、開始直後の 60% ほどまで下がったあたりから、再度ほぼ安定する時間があり、そこを過ぎると再度下がり、最終的にはかなり低い値で安定する。研磨開始直後の安定期では、電解液の色は、研磨開始前とほぼ同じ色合いで

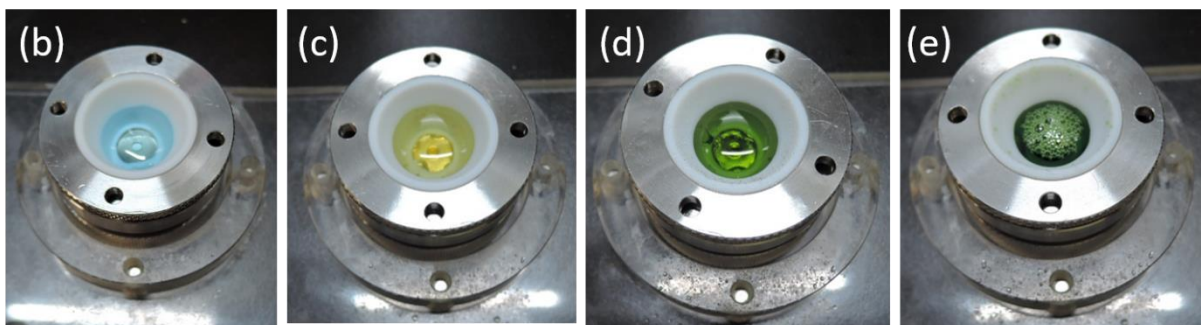
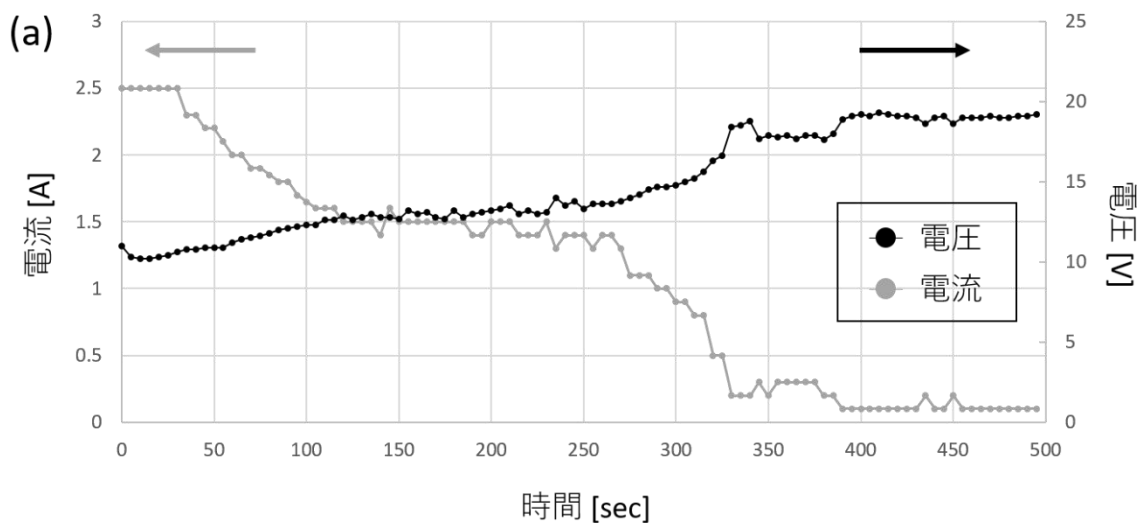


図 2 (a)電解研磨に伴う電流値と電圧値の経時変化、
(b)-(e)それぞれ、ステップ①②③④での電解液の様子

あり、青色をしている(図 2(b))。そこから電流値が下がるあたりでは、電解液の色は黄色味がかってくる(図 2(c))。2 度目の電流値の安定期では、電解液の色は緑色になっており(図 2(d))、そこから電流値が下がるあたりでは、電解液の色は濃い緑色になり、泡が立ってくる(図 2(e))。さらに研磨を継続すると、電解液の粘性が上がってくる。こうした電流値の変化および電解液の色や性状の変化から、電解研磨の過程を 5 つのステップに分類した。研磨開始直後の安定期をステップ①、電流値が下がっていくプロセスをステップ②、その後に電流値が安定するプロセスをステップ③、ステップ③から電流値が下がり低い電流値で安定するプロセスをステップ④、電解液の粘性が上がってくるプロセスをステップ⑤とした。試料に穴が開くまで、ステップ①→⑤で繰り返し研磨をした場合と、①→④で繰り返し研磨をした場合、①→③で繰り返し研磨をした場合で、それぞれのステップでかかった時間を計測した。すると、どのケースでも、試料に穴が開くまでに①～③に要した時間の合計は 20 分ほどであった。すなわち、ステップ④やステップ⑤は、ほぼ試料が削れず、研磨効率が非常に悪いプロセスであることが分かった。また、試料に穴が開くタイミングは、ステップ①～③のいずれかであり、その事からも、ステップ④、⑤の研磨効率が悪いこと、およびステップ①～③は、一定の研磨効率であることが分かる。そこで、以降の検討における試料研磨では、研磨のプロセスがステップ④に入った段階ですぐに研磨を終え、電解液を交換し、再度研磨を行うようにして、加工した。

針一試料間の距離 2.0mm の条件で加工すると、電圧 10V では何も起きず、電圧を高くすると針と試料の間で火花が散り、穴を開けるまでに至らなかったため、適した条件ではないと考えた。距離 0.1mm、1.0mm では、それぞれ穴を開けることに成功したが、距離 0.1mm の研磨条件で穴が開いた試料は、穴のすぐ周りが非常に厚くなっており、TEM 観察に適した領域が明らかに狭いことが分かった。そのため、針一試料間の距離は、1.0mm が適していると考えた。表 1 に、電圧と電解液の量に対する、研磨に係る作業時間と電解液交換作業の回数を示す。電圧 20V で液量 0.5ml と 1.5ml の結果を比較すると、液量が多い方が、作業時間が短く、液の交換回数が少ないことが分かる。また、液量 1.5ml で、電圧 10V、20V、30V の結果を比較すると、電圧が低い方が、作業時間が短く、液の交換回数が少ないことが分かる。よって、この検討から、SUS304 の電解研磨には、液量が多めで電圧が低めの加工条件が適していることが分かった。

表 1 電解研磨により試料に穴があくまでの所要時間
(カッコ内は、電解液の交換回数)

		電圧 [V]		
		10	20	30
液量 [ml]	0.5	-	1830sec. (19回)	-
	1.5	1200sec. (2回)	1240sec. (6回)	1550sec. (7回)

そこで、針一試料面間の距離 1.0mm、液量 1.5ml、電圧 10V と 20V の条件で、両面研磨で加工した試料について、試料の厚みの評価を行った。図 3 に、試料に開いた穴のふちの、それぞれ 3 か所から、法線方向に厚みを計測した結果を示す。電圧 10V の結果のうち、10-1、10-2 は、穴から 0.9 μ m 以上離れても薄い領域が広がっていることが分かる。一方で、電圧 10V の残り 1 か所である 10-3、および、電圧 20V の 3 か所は、スキャンした全域において、全体的に前者よりも厚いことが明らかである。よって、電圧が低い条件での研磨の方が、試料を薄

く広く加工できることが分かった。

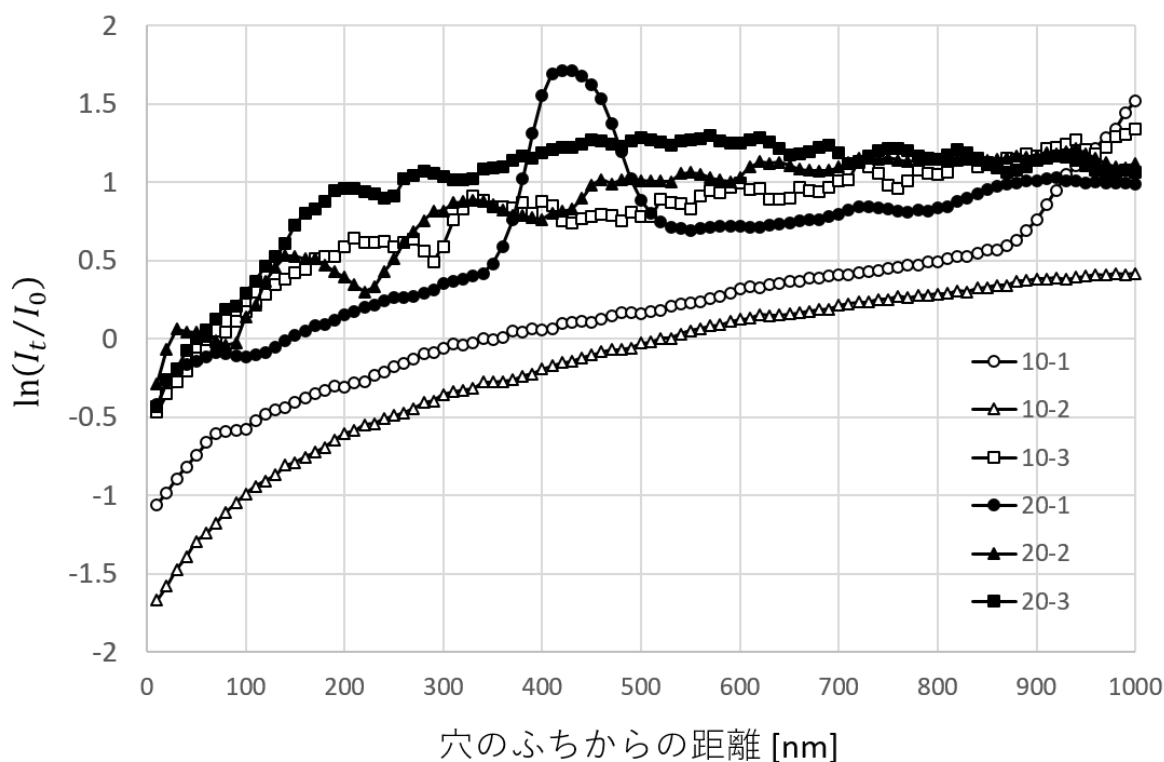


図 3 試料に開いた穴から法線方向の試料厚み

4. 結論

エコポールを用いた金属試料の加工技術を取得した。

電解研磨の過程をステップ分けし、ステップごとでの研磨効率を評価することで、電解研磨プロセスの終盤ではほぼ試料が削れていないことが分かった。

針—試料面間の距離を評価することで、1.0mm の距離が研磨に適していることが分かった。また、研磨により穴が開くまでに所要した作業時間と、電解液の交換回数を評価することで、電解液の量は多めで、電圧は低めの加工条件の方が、効率よく試料を研磨できることが分かった。

試料の厚みを EELS から評価することで、SUS304 をエコポールにより電解研磨する最適な加工条件を発見した。

5. 謝辞

このような研修の機会を与えて頂きまして、工学研究科・工学部技術部の皆様に感謝しております。特に、分析・物質系の皆様には厚くお礼申し上げます。

6. 参考文献

- [1] Bollmann W., “Interference Effects in the Electron Microscopy of Thin Crystal Foils”
Phys. Rev., 103 (1956) 1588-1589

- [2] Langneborg R., "The Martensite Transformation in 18%Cr-8%Ni Steels" *Acta Metallurgica*, 12 (1964) 823-843
- [3] Reid C. N., Gilbert A., "Dislocation Structure in Chromium, Chromium-Rhenium, and Chromium-Iron Alloys" *Journal of the Less-Common Metals*, 10 (1965) 77-90
- [4] Mastel B., Brimhall J. L., "The Combined Effect of Carbon and Neutron Radiation on Molybdenum" *Acta Metallurgica*, 13 (1965) 1109-1116
- [5] Parker B. A., "On the enhanced small-angle X-ray scattering from polished surfaces of aluminum" *Journal of Applied Crystallography*, 5 (1972) 372-373
- [6] Takeyama T., Hachinohe M., Sato Y., "A Rapid Technique for Preparing Thin Foils for Electron Microscopy (Improved Jet-Polishing Method)" *Journal of Microscopy*, 15 (1966) 269-278
- [7] Bay B., "A Quick Method for Producing Thin Foils of Aluminum for Electron Microscopy" *Review of Scientific Instruments*, 41 (1970) 1668-1669
- [8] 電子顕微鏡試料技術集, 日本顕微鏡学会関東支部編, 1970
- [9] 先端材料評価のための電子顕微鏡法, 日本顕微鏡学会関東支部編, 1991
- [10] 電子顕微鏡法の実践と応用写真集, 日本鉄鋼協会・日本金属学会共同編集, 2002
- [11] 材料開発のための顕微鏡法と応用写真集, 社団法人日本金属学会, 2006
- [12] 環境にやさしい究極の電子顕微鏡用試料電解研磨装置を開発(http://www.nagoya-u.ac.jp/about-nu/public-relations/researchinfo/upload_images/20091218_esi.pdf)
- [13] 透過電子顕微鏡(TEM)試料用電解研磨装置を名古屋大学と共同開発。(<http://www.chemical-y.co.jp/pickup/2009/12/tfm.html>)