



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	超ミクロトームによる断面出しと低加速・高分解能反射電子像観察
Author(s)	清水, 健一; 立花, 繁明; 三谷, 智明 他
Citation	顕微鏡, 42(1), 45-49 https://doi.org/10.11410/kenbikyo2004.42.45
Issue Date	2007-03-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/72913
Type	journal article
File Information	kenbikyo.42-59.pdf



超ミクロトームによる断面出しと低加速・高分解能反射電子像観察

清水 健一^{a*}, 立花 繁明^b, 三谷 智明^c, 幅崎 浩樹^d^a慶應義塾大学経済学部, ^bエスアイアイ・ナノテクノロジー (株)^c慶應義塾大学中央試験所, ^d北海道大学大学院工学研究科

キーワード: FE-SEM, Sample preparation, Ultramicrotomy, BSE imaging

1. はじめに

エネルギーおよび角度選択性を有する in-column 型の反射電子検出器 (ESB) を搭載した低加速・高分解能 FE-SEM の登場により¹⁾, 電子顕微鏡による断面・界面の観察およびナノ表面分析の世界は今, 大きく変わろうとしている. 加速電圧を 1.0 ~ 1.5kV と低くすることで組成情報を持つ弾性後方散乱電子の放出領域をできるだけ小さくし, 同時に入射ビームに対してわずか 15° の立体角の中に弾性後方散乱されてくる電子 (high angle BSE) のみを選択的に検出することで, 分解能および組成コントラスト敏感性が非常に高い反射電子像 (組成像) を容易に撮ることができるようになったためである. 今回使用した Carl Zeiss Ultra 55 の場合, 加速電圧が 1.0 ~ 1.5kV での反射電子像の分解能は 1.5 ~ 2.0nm と, in-lens SE 像に匹敵する分解能が得られている²⁾. 試料を 10 万倍で観察した場合, 1.5nm は画像ではわずか 0.15mm にすぎないので, これだけの分解能があれば 10 ~ 30 万倍の高倍率でも鮮明な反射電子像が得られる. つまり, これまでは FIB により薄片化した断面試料を TEM/EDX/EELS で観察・分析しなければ得られなかった 10 万倍を越える高倍率での断面の組成像が, “表面” を反射電子像観察するだけで誰にでも簡単に, しかも極めて短時間で得られるという新たな時代が到来した^{1~7)}.

しかしながら, ただ単に断面を観察すれば, 高分解能反射電子像が観察できるわけではない. 加速電圧が 1.0 ~ 1.5kV で高分解能反射電子像観察する場合, 組成情報を持つ high angle BSE は表面から ~ 2nm までの深さから放出されるの

で²⁾, AES 分析で要求されるような “きれいで損傷がなく, しかも組成に変化もない断面” が必要である. 機械研磨や FIB などにより断面出しした試料を観察しても良い結果は期待できない. 幸いなことに, 鉄鋼などの金属^{3,4)}, プリント基板のはんだ接合界面⁵⁾, 樹脂めっき⁶⁾, リードフレームおよび印刷紙⁷⁾ などについては, 超ミクロトームとダイヤモンドナイフを用いれば高分解能反射電子像観察に適した “きれいで損傷が少なく, しかも組成に変化がない断面” を “誰にでも容易に短時間” で作成することができる. 本解説では超ミクロトームによる断面出しの詳細と代表的な観察例を 2 つ紹介する.

2. 超ミクロトームとダイヤモンドナイフによる断面出し

超ミクロトームという言葉を聞くと, “面倒で難しい, 高価なダイヤモンドナイフの刃を傷めたら大変だ” と思われ, おもわずしり込みされる方が多いのではないかと思う. しかし, 超ミクロトームとダイヤモンドナイフによる SEM 観察のための断面出しは “非常に簡単でコストもかからず, 観察できる範囲が非常に広い” という他の手法にはない大きな利点がある.

亜鉛めっき鋼板や塗装鋼板などのように板状の試料の断面を観察する場合には, まず試料を超ミクロトームのサンプルホルダーに取り付けられるよう, 10×15mm の大きさに切断する. つぎに, その片方をニッパーなどで V 字形になるよう切断し尖らせ, 切断時に損傷・変形した箇所と不要な素地の部分を研磨で丁寧に取り除き, 先端部に長さ 2 ~ 3mm, 幅 ~ 20μm の短冊状の断面を出す (図 1-a). このとき 800 ~ 2,000 番の研磨紙を用い, できるだけ観察箇所に損傷を与えないように注意する. このようにして形を整えたら, 試料をミクロトームのサンプルホルダーに取り付け, ガラスナイフや使い古したダイヤモンドナイフの刃先が損傷していない箇所を選びトリミングし, できるだけ平滑な断面を出す. このとき, 切断方向は表面皮膜と素地が剥離しないよう, 断面に出ている皮膜/素地界面に対してほぼ平行になるようにする. こうして平滑な断面を出したら, 最後に新しいダイヤモンドナイフで薄い切片を 3 ~ 5 回程

Kenichi Shimizu, Sigeaki Tachibana, Tomoaki Mitani and Hiroki Habazaki: Low voltage and ultra-high resolution BSE imaging of ultramicrotomed, cross-sectional surfaces

^a 〒223-8521 神奈川県横浜市港北区日吉 4-1-1

^b 〒104-0041 東京都中央区新富 2-15-5

^c 〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1

^d 〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

* E-mail: shimizuk@econ.keio.ac.jp

2006 年 10 月 13 日受付

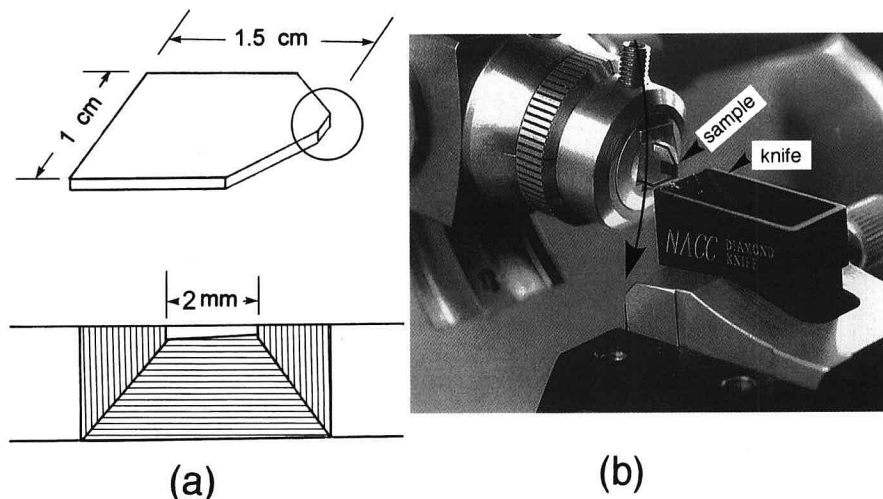


図1 超ミクロトームによる断面出しの様子。

度切り出せばよい(図1-b)。このとき、ダイヤモンドナイフのポートに水は張らない。さらに、 $\sim 20\text{nm}$ の薄い切片を切断し、試料の表面に与える損傷をできるだけ小さくすることが最も重要なポイントである。切断速度も重要で、著者らの経験では $0.3 \sim 0.5\text{mm/s}$ が最適である。

リードフレーム、ICタグ、あるいは印刷紙のような薄いシート状の試料や、小さな試料の場合には、試料を直接サンプルホルダーに取り付けることができないので、少し工夫が必要である。図1-aの形のAl板を支持台に用いると便利である。試料を適当な大きさに切り出し、観察したい箇所が支持台の先端から少しはみ出すようにアロンアルファなどの瞬間接着剤で固定すればよい。安易に試料を樹脂などで包埋してはいけない。“要はきれいな断面さえ出せばよい”ので、できるだけ“そのまま切る”ようにすることが重要である。このとき、接着剤を塗りすぎないように注意する。つまよう枝などを用いて、試料を固定する支持台の先端部だけに接着剤をできるだけ薄く塗るようにするとうまくいく。試料を支持台に取り付けるときには、超ミクロトームについている実体顕微鏡を用いると試料の位置の微調整がうまくできる。接着剤が乾燥し支持台に試料が固定されたら、後はすでに述べたようにトリミングし、新しいダイヤモンドナイフで最終仕上げすればよい。

試料が鉄鋼やAl合金などの場合には、最終仕上げしたら直ちにSEMの試料室に入れ観察することが非常に重要である。著者らは遅くとも2分以内に試料室に入れている。最終仕上げした試料を長時間大気中に放置すると表面には酸化皮膜が成長し、同時にカーボン系の汚れも付着するので、きれいな高分解能反射電子像を観察することはできない。すでに述べたように、加速電圧が $1.0 \sim 1.5\text{kV}$ で高分解能反射電子像を観察する場合、像形成に関与するhigh angle BSEは表面から $\sim 2\text{nm}$ までの深さから放出されるものがほとんどである。したがって、像質は表面の汚染に非常に敏感である点に留意する必要がある。

3. SnめっきしたCuリードフレーム断面の観察

図2はSnめっきしたCuリードフレームの断面をin-lens SEおよびBSE(反射電子)モードで撮影した写真である。加速電圧は 1.30kV 、BSEモードで観察時のfiltering grid bias voltageは 1.20kV である。全く同じ箇所を観察しているにもかかわらず、異なる情報を持った電子を選択的に検出することで全く異なる像が得られている。

In-lens SEモードでは、主に表面の凹凸と電位を反映した像が得られており、ダイヤモンドナイフで断面出ししたときの損傷の程度が良く分かる。図2-aの写真の倍率は約3万倍と高く、さらにSnめっき膜とCu基板の界面には硬くて脆い金属間化合物相が存在するにもかかわらず、ナイフマーク以外にはそれほど目立った損傷のようなものは見られない。当然のことながら、面出しした部分全体が写真のようにきれいに切れているわけではない。金属間化合物が部分的に脱落した箇所も多い。しかし、超ミクロトームで断面出しした試料では観察できる領域が界面に沿って $\sim 2\text{mm}$ にも及ぶので、写真のようにきれいに切れている箇所は一つの試料にたくさんあり、めっき/基板界面を実際に観察・評価する上でなんら問題はない。

BSE(反射電子)モードで観察すると組成(厳密には原子番号 $\times$ 密度: $Z \times \rho$)とチャネルリングコントラストを反映した像が得られる。図2-bでは $1.20 \sim 1.30\text{kV}$ のエネルギーを持ったhigh angle BSEのみで結像しているので、分解能と組成コントラスト敏感性が非常に高い反射電子像(組成像)が得られている。最も暗く見える写真の下部は原子番号が一番小さなCu基板で、最も明るく見える写真上部は原子番号が一番大きなSnめっき膜である。Cu基板とSnめっき膜の間には両者が反応してできた Cu_3Sn および Cu_6Sn_5 金属間化合物の層が観察できる。平均原子番号が小さな Cu_3Sn は平均原子番号が大きな Cu_6Sn_5 に比べ暗く見える。さらにチャネルリングコントラストにより、Cu基板表面に生成し

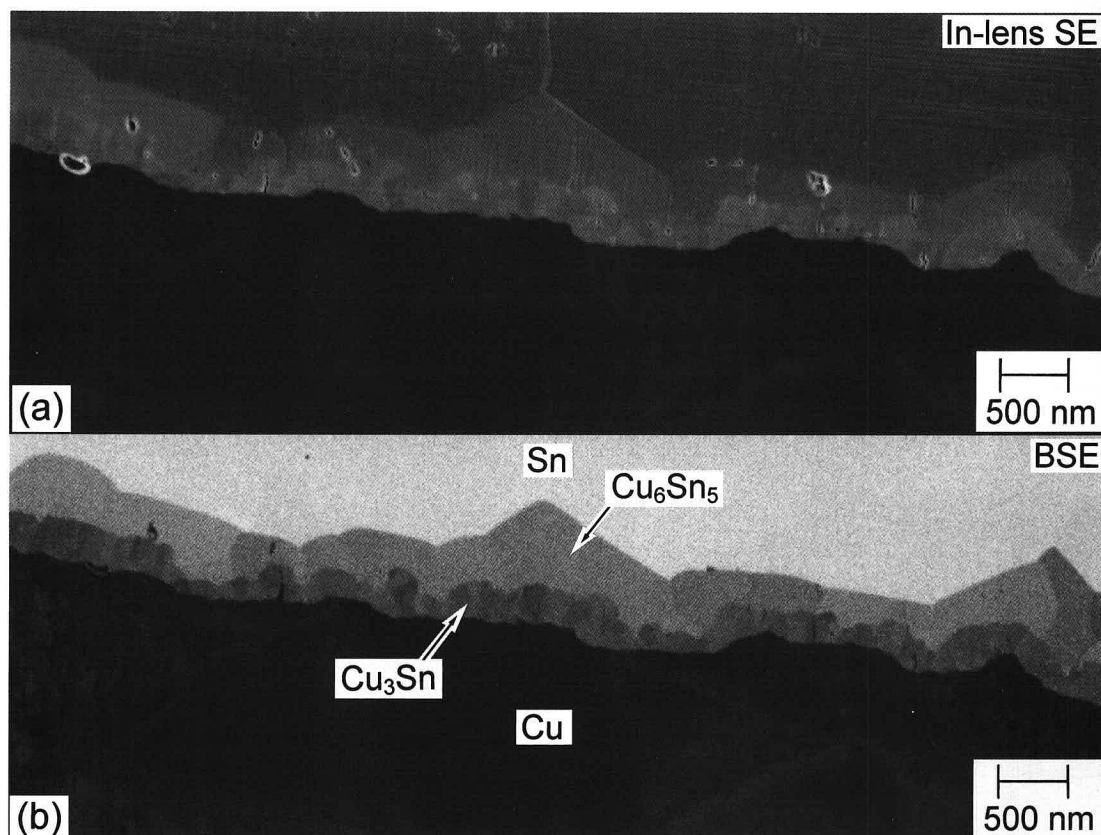


図2 SnめっきしたCuリードフレーム断面のin-lens SE (a) およびBSE像 (b).

た Cu_3Sn 層が微細な柱状の結晶粒の集まりであることもよく分かる。なお、金属間化合物の組成はSEM-EDS分析により決定した。このとき、EDS分析の空間分解能を高めるため、加速電圧は5kVとした。

図3-bはリードフレーム断面のEBSP方位マッピング像である。倍率は約2,000倍で図2に比べてかなり低い。Snめっき膜およびCu基板双方について非常にきれいなマッピング像が得られている。図3-aのSE像では切断時に入ったchattering mark (写真矢印) がCu素地に観察される。図3-aはEBSP測定のため試料を電子線に対して 70° 傾斜させて観察しているので、chattering markはより鮮明に観察できる。しかし、図3-bを見る限りchattering markはEBSP測定結果に全く影響を与えていない。超ミクロトームとダイヤモンドナイフを用いて断面出しするときに $\sim 20\text{nm}$ の薄い切片を切断し、断面への損傷をできるだけ軽減することでEBSP測定に十分耐えうる“きれいで平滑で、しかも加工歪が少ない”表面が得られていることが良く分かる。EBSP測定での分析深さは $\sim$ 数十nmと最表面層であるため、表面に汚染や酸化皮膜、さらに加工歪などのダメージ層などがあるときれいな回折パターンを得ることができない⁸⁾。

4. 亜鉛めっき鋼板断面の観察

図4は溶融亜鉛めっき鋼板断面の高分解能反射電子像である。観察条件はSn/Cuリードフレームの場合と同じであ

る。亜鉛めっきの組成はZn-5mass% Alで、低倍率の写真にはZn-Al共晶に特徴的な層状構造やコロニー構造が観察できる。写真で黒く見えるところは原子番号が小さなAlで、その周りの明るく見えるところがZnである。チャンネルリングコントラストにより、Znマトリックスに数 μm の大きさのサブグレインも観察できる。

図5-aは亜鉛めっき／鋼板界面を約8万倍で撮影した写真で、界面の様子が良く分かる。写真では3つのAlドメインが鋼板と接しているが、Alドメインと鋼板の界面にはAlよりも少し明るく、Feよりは少し暗く見える微粒子($<30\text{nm}$)が観察できる(写真矢印の箇所)。これらの粒子はAlとFeが反応してできたFe-Al金属間化合物粒子である。また、Alドメインとそれらを取り巻くZnマトリックスとの境界には、Znよりも少し暗く見える $\sim 20\text{nm}$ ほどの厚さの境界層も観察できる。この層はZnにAlが混じった中間相で、その存在はX線回折などの結果からこれまで指摘されていたが、電子顕微鏡ではっきりと観察されたのは今回が初めてである。Alが混じった中間相はFeの表面に生成した薄いFe-Al金属間化合物の層をくまなく濡らすように覆っており、これによりFeの表面に切れ目のないFe-Al金属間化合物相の形成が促され、溶融亜鉛と素地のFeが直接反応してできる厚く脆い Γ 相の生成が抑止されたことが良く分かる。

High angle BSE像のもう1つの特徴は、コントラストの組成敏感性が非常に高いことである。しかしながら、人間の目

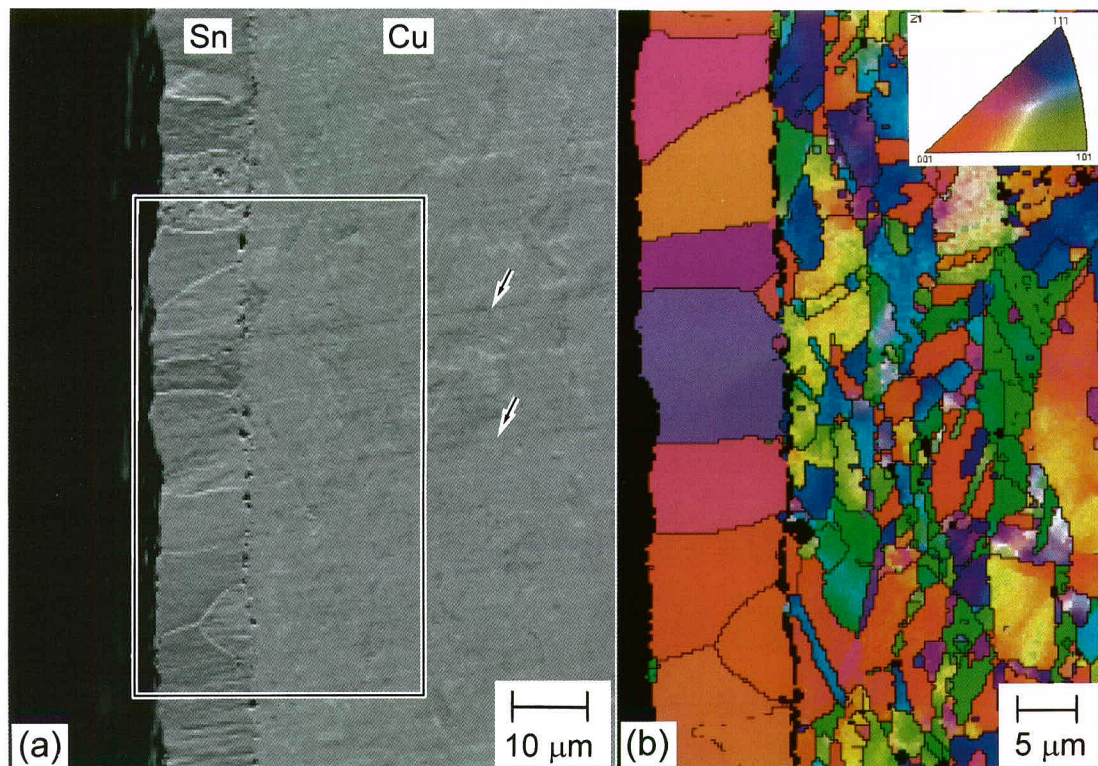


図3 SnめっきしたCuリードフレーム断面のSE像 (a) およびEBSP方位マップ (b).

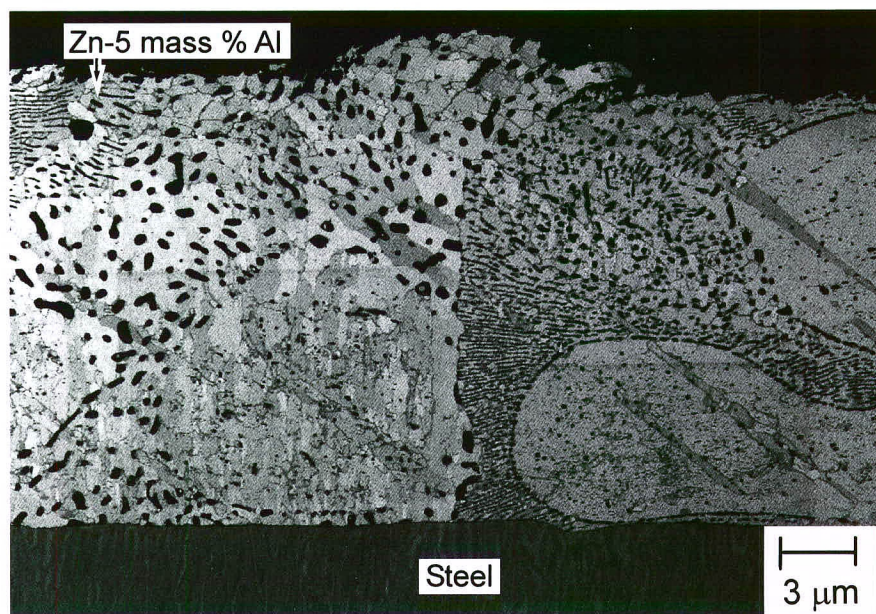


図4 亜鉛めっき鋼板断面のBSE像 (低倍率像).

が灰色の微妙な濃さの差を見分ける能力はそれほど高くないので、図5-aの画像に含まれている組成情報を十分に引き出すことはできない。そこで図5-aをDigital micrographなどの市販のソフトを用いてカラー画像に変換し、画像に埋もれている組成情報を最大限引き出そうとしたものが図5-bである。著者らはこれをZ x p mapとよんでいる⁹⁾。カラーに変換した後はZn, Al, Fe-Al, および中間相がより鮮明に識別で

きる。さらに、中間相とAlドメインとの境界にわずか～5nmの厚さの組成が異なる層が存在することまでもがはっきりと示されている。カラー化する前の画像ではこの層を識別することはできない。カラー画像に変換することは、組成コントラスト敏感性が非常に高い低加速・高分解能反射電子像に埋もれている組成情報を引き出すのに非常に有効である。

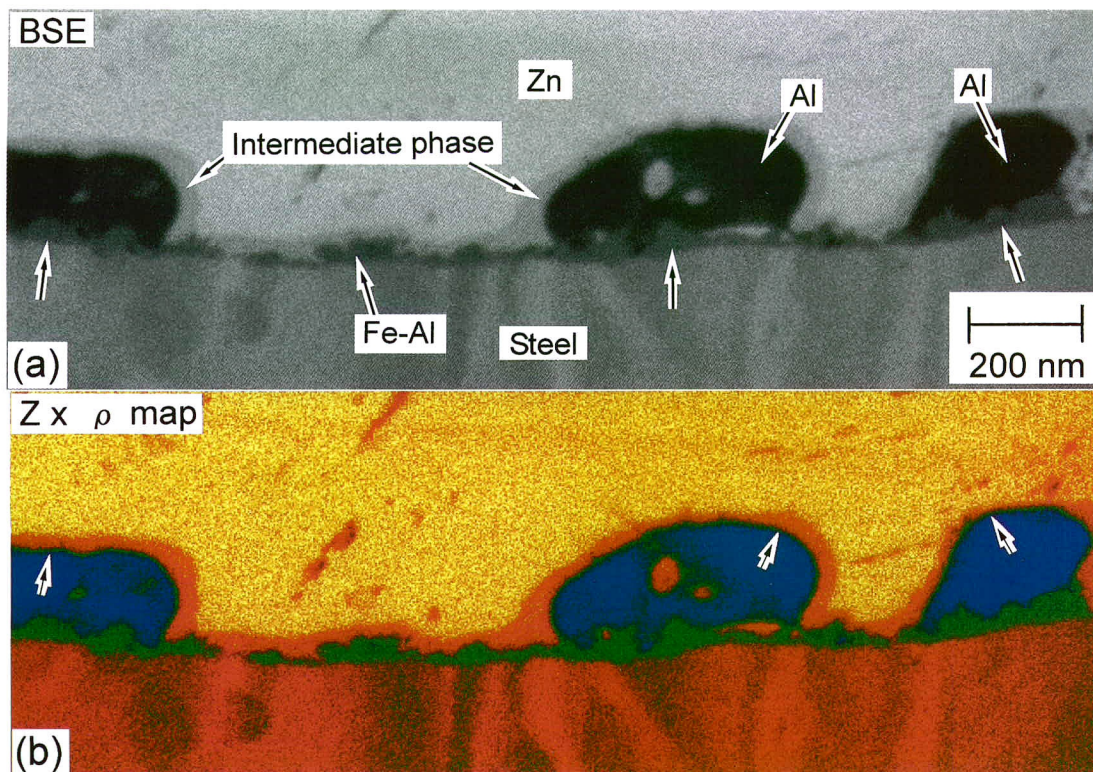


図5 亜鉛めっき／鋼板界面の高分解能 BSE 像 (a) および (a) をカラー画像に変換したもの (b)。

5. まとめ

In-column 型の ESB 検出器を搭載した低加速・高分解能 FE-SEM の登場により高分解能反射電子像（組成像）が撮れるようになったのを契機に，“誰にでも簡単に短時間で，しかも低コストで断面観察できる方法はないか”との視点から，電子顕微鏡による断面観察についてもう一度見直してみた結果の一部が本稿で紹介した内容である。固定概念に縛られず発想を変え，少し工夫すれば FIB/TEM を用いなくとも断面観察できる場合が非常に多い。しかし，今回紹介した手法にも限界がある。Si などの半導体材料やセラミックス，ガラス，さらに宇宙航空関連で重要な厚くて硬い溶射皮膜や耐熱皮膜などは超ミクロトームとダイヤモンドナイフでは断面出しできない。無理に断面出ししようとしても，ダイヤモンドナイフの刃を損傷するだけである。さまざまな前処理方法があるので，決して1つの手法に固執してはいけない。このような試料については，著者が最近開発した rf-GD plasma を用いた試料作成法^{7,10-13)}を用いれば，高分解能反射電子像観察に適した“きれいで損傷がない”断面を～4mm もの非常に広い範囲にわたって，誰にでも簡単にわずか～20秒で作成することができる。この手法を用いた観察例については参考文献を参照していただきたい。

最後に本稿が企業の研究所などで電子顕微鏡による断面観察に従事されている方々にとって参考になれば幸いである。

文 献

- 1) Jaksch, H.: Materials World, October, 1996
- 2) 清水健一，立花繁明，H. Jaksch，幅崎浩樹，高田幸路：工業材料，53，No. 1，97-103 (2005)
- 3) Tachibana, S., Shimizu, K., Habazaki, H., Skeldon, P. and Thompson, G.E.: Proc. 8 APEM, Paper No. 51004, June 7-11, Kanazawa, Japan, 2004
- 4) 清水健一，立花繁明，H. Jaksch，幅崎浩樹：工業材料，52，No. 11，102-106 (2004)
- 5) 清水健一，立花繁明，H. Jaksch，幅崎浩樹：工業材料，53，No. 5，74-80 (2005)
- 6) 清水健一，立花繁明，花田 剛，笠原暢順，H. Jaksch，幅崎浩樹：工業材料，53，No. 10，67-73 (2005)
- 7) 清水健一，立花繁明，三谷智明，幅崎浩樹：表面技術，57，662-670 (2006)
- 8) 林富美男：表面技術，56，385-392 (2005)
- 9) Mitani, T., Shimizu, K. and Habazaki, H.: Proc. IMC 16, Paper No. 1939, Sapporo, Japan, 2006
- 10) Shimizu, K., Tachibana, S., Taniyama, A., Takada, K., Hirano, A. and Habazaki, H.: Proc. IMC 16, Paper No. 932, Sapporo, Japan, 2006
- 11) 清水健一，三谷智明，立花繁明，幅崎浩樹：軽金属，56，454-458 (2006)
- 12) 清水健一，谷山 明，平野彰弘，立花繁明，幅崎浩樹：工業材料，54，No. 5，82-89 (2006)
- 13) 清水健一，高田幸路，立花繁明，三谷智明，平野彰弘，幅崎浩樹：工業材料，54，No. 8，77-83 (2006)