接合界面の TEM 試料作製の方法*

高 橋

誠**

Preparation of TEM Specimens of Joint Interfaces*

by Makoto TAKAHASHI**

キーワード：透過型電子顕微鏡，接合界面，イオンミリング，ディンプリング，
トライボッド・ポリッシャー，FIB，ミクロトーム，摩擦圧接

1. は じ め に

透過型電子顕微鏡 (TEM) とは、その名の通り観察試料に電場で加速した高速の電子ビームを入射し、試料を透過して来たビームを用いて試料の拡大像を得る装置である。走査型電子顕微鏡 (SEM) が細く絞った電子ビームで試料表面を逐次走査し、試料の拡大像を CRT 上で電氣的に再構成するのに対し、TEM は光学顕微鏡が光学レンズで光を屈折し結像するのと同様に、電磁石によって構成される電子レンズによって電子線を集束し蛍光板上に試料の拡大像を得る。TEM の特徴を SEM との比較の形で表 1 に示す^{1,2)}。

本来 TEM の材料解析手段としての最大の特徴は、試料の拡大像と共に制限視野電子回折 (SAED) を用いるこ

とによって像中で選択した任意の位置からの結晶学的情報を得られることであり、また電子回折像と拡大像を連携して用いることによって試料中の特定の相の分布や結晶中の歪みを直接に観察できることである。しかしながら、そのような観察を行うには研究者本人が専門的な知識を持ち、自ら TEM の操作を行うかオペレータと緊密な意思疎通をもてる環境で継続的な観察を行うことが必要であり、実際には容易でないことも多い。

しかし、それ以外にも TEM には、高い空間分解能とエネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 等の手段による極めて小さな範囲での元素分析が可能であるという優れた特徴があり、これを応用することでほかの手段では容易に手の届かない接合界面の微細な組織を観察することが可能である。

(薄膜試料を用いる TEM の EDS では、SEM と比べてはるかに小さな領域の定量的な分析が可能である。)

TEM 観察においては常に試料の作製が問題になる。電子線が透過できる厚さの薄膜を、加工による材料の歪みや変質を極力残さない方法で作出さなくてはならない。殊に接合界面の試料では、観察したい接合部位で 2 つ以上の性質の異なった領域を同時に薄膜化することが求められるため、全体がほぼ均質な材料とは異なった試料作成のノウハウが必要となることが多い。本稿では、そのような場合に应用可能な手段をいくつか解説し、最後に Cu-SiC 摩擦圧接界面の TEM 試料の作製と観察の実例を紹介する。

表 1 TEM と SEM の比較

	TEM	SEM
電子線の加速電圧	100 kV~400 kV (UHVEM: ~3.5 MeV)	<50 kV
分解能	~0.2 nm (点分解能)	数 nm
結像原理	光学的	電氣的
観察部位	試料内部	試料表面
得られる情報	明視野像、暗視野像、 高分解能像、電子線回折、 EDS、EELS...	二次電子像、反射電子像、 STEM、吸収電子像、 カソードルミネッセンス、 EDS、Auger 電子像...

2. TEM 試料の作製

2.1 基礎知識

通常の TEM の試料ホルダーは直径 3 mm の円盤状の試料を装填するように作られている。そこでこの形の

*原稿受付 平成 10 年 2 月 1 日

**正 員 大阪大学 Member, Osaka University

試料を作るためによく用いられる方法は、予め試料をこの大きさの円盤に切り出しその中央部を薄膜に加工するか、加工した試料から薄膜になった部分を切り出し、グリッドメッシュと呼ばれる直径3 mmの通常銅製の網に固定するか二通りである。また薄膜試料と言っても、全体が一様に薄膜になった試料を用いるよりは、膜の縁の部分が楔形の断面を持ち端に行くにしたがってだんだん薄くなるような試料（ナイフエッジ）を用いることが多い。一様な薄膜は製作も取り扱いも困難であるし、TEM観察においてはしばしば試料の厚さの違いによる像の変化が解析の重要な手がかりになる。

また、絶縁体と磁性体の試料はその作製と観察に特別な注意を要する。絶縁体の試料はSEMの場合と同様観察中に電子ビームによって生じた帯電が像に強く影響する。これの対策としては、試料表面にカーボン进行を薄く蒸着する。磁性体の試料は、TEMの対物レンズが試料位置に作り出す強い磁場のためにそれ自体が磁石となって磁場を乱し像質に影響する。試料の磁化を防ぐような根本的な対策は存在しないが、熟練したオペレータならこの効果は補正することができる。しかし、この効果を減らすために磁性体の試料はなるべくその体積を小さくするようにしたほうがよい。

TEM観察においてもSEM同様、場合によっては電子ビームによる試料の変性が生じる。ビームによる試料の加熱によるもののほか、大きな加速電圧を使用する場合高エネルギーの電子の衝突による試料原子の弾き出しで生じる点欠陥が問題になることもある。

2.2 薄膜作製の方法

荷電粒子である電子は物質と強く相互作用するため、電子線の固体中での透過能はごく小さい。そのためTEMで観察できる試料の観察部位の厚さは、使用する電子線の加速電圧や試料の密度にも依存するが通常高々数百nm程度までである。加速電圧の大きな装置ではより厚い試料の観察が可能であるが、像質や像解釈の容易さから、特別の理由がない限りTEM用の試料は厚さ100nmかそれ以下のものが望ましい。殊に、高分解能電顕法(HREM)で構造像(像のコントラストが結晶中の原子位置に対応するような像)を得るためには、観察部位の厚さはわずか5nm以下に抑えなくてはならない³⁾と言われており、試料の作製には特別の工夫が必要になる。

通常の金属や半導体の試料では、この要求を満たす薄膜試料を作製するために電解研磨や化学研磨等の手段が多く用いられる。これは、機械的切断、研磨等の手段によって厚さ100 μ mないしそれ以下に加工した試料の薄片を表面から適切な研磨液で溶解して、うまく薄くなった部分を薄膜試料として使用するものである。使用する研磨液については、多くの材料について実績のある配合がいろいろな文献にまとめられている^{4,5)}。接合界面の試料においても、同

種の材料同士の接合の場合は、界面近傍を選択的に薄膜化させるための工夫が必要になるが同様の手法が利用可能である。しかし、これらの手法は試料の化学的性質に強く依存するため、異種の材料同士が接する異材接合界面やろう付の試料ではうまく行かない可能性がある。

そのような場合に適用可能ないくつかの方法について次に解説する。

a) イオンミリング

イオンミリングは、数kVの電位差で加速されたアルゴンイオンのビームを試料の表面に照射して、スパッタリングによって薄膜化を行う方法である。ほとんどの材料はこの方法で研磨が可能であり、電解研磨や化学研磨が困難な材料の薄膜化の手段として最も一般的に用いられる。

TEM用に円形に打ち抜いた試料をステージに載せ、均一に研磨されるように回転させながら、二つのイオンガンを用いて試料の両面に同時にイオンを照射する。

広く使用されているイオンミリングではあるが、欠点もいくつかある。まず一つは、研磨速度が遅いことである。また材料による研磨速度の差も大きく、このことは特に異種材料の接合界面の試料の作製では大きな問題になる。そこでイオンミリングに先立って後述する「ディンプリング」という処理を行い試料中央部に薄い部分(数 μ m厚)を作る。

イオンミリングで研磨した面には荒れが生じることが多く、また表面近くの試料中では照射損傷による格子欠陥や非晶質の形成などの材料の変質が生じる。これらの障害は試料へのイオンビームの入射角を小さくしてやることによってある程度低減できる⁶⁾。また研磨中の試料の温度上昇も無視できないので、高温による変質が予想される試料ではステージを冷却するなどの対策をとる必要がある。

イオンミリングから派生した研磨法に、イオンビームを電子で中和して中性原子ビームとして使用するアトムミリングがある。アトムミリングは研磨中のチャージアップが問題になるセラミックスなどの試料の研磨に有効である。

b) ディンプリング

ディンプリングとは、イオンミリングのための予備研磨として、ディンブルグラインダと呼ばれる装置を用いてTEM観察用の試料片に浅いくぼみ(ディンプル)をつける処理である。試料片を、円形のディンプルを得るためにゆっくりと回転するターンテーブルの回転軸の上に接着し、その回転軸を真上から押しつける形で垂直に立てたホイールを回転させて研磨を行う。ディンプリングを行うことで、イオンミリングによる仕上げ研磨にかかる時間の大幅な短縮と試料上の最終的に薄膜化する位置の制御が可能になる。また、バフ付きのホイールで試料面を光沢仕上げしてやることでイオンミリングの結果がさらに改善される。

この方法はイオンミリングだけでなく化学研磨等の前処理にも応用できる。また、シリコン等の試料ではディ

ンプリングのみで直接 TEM 観察可能な試料を仕上げることも行われている⁹⁾。

c) トライポッド・ポリッシャー

トライポッド・ポリッシャーと呼ばれる器具を平面研磨機といっしょに用いて、バルク試料から厚さ $1\mu\text{m}$ 以下の薄膜試料を精度良く仕上げるができる。これはその名の通り、マイクロメーターによって伸び縮みする 2 本(もしくは 3 本)の足と研磨する試料を固定するもう一本の足で研磨盤の上に立てて使用する器具であり、マイクロメーター付きの足の長さを加減してやることで試料が研磨盤に当たる角度を微妙に調節できる。この器具を用いて光学顕微鏡で研磨の進行状況を観察しながら作業を進めることで、試料上の観察したい場所を正確にしかも広い範囲にわたって薄膜化できる。

シリコンやその他のセラミックスの試料ではこれによる研磨のみか、あるいはごく短時間のイオンミリングを併用するだけで TEM 試料を作製することができる⁶⁾。金属試料の場合は研磨面の加工層の厚さが相当のものになるため、まずこの方法でエッジの部分の厚さが $5\mu\text{m}$ 程度になるように試料片を研磨した後、イオンミリング等で仕上げ研磨を行うことで良い結果が得られるとされている⁷⁾。

この方法や前述のディンプリングのような機械的研磨法で直接 TEM 試料を仕上げることの利点には、迅速な試料の作製が可能であることや薄膜化する位置の制御が容易であるということのほか、イオンミリングで生じる試料表面の荒れや表面変質層の形成を避けられるということがある⁷⁾。

d) FIB (Focused Ion Beam) 加工

FIB 加工は、前述のイオンミリング同様イオンビームで試料の研磨を行う方法であるが、大きく違うのは静電レンズを用いてビームをサブミクロンのビーム径にまで集束してやることである。このためイオン源にはアルゴンではなくガリウムを用い、ビームの加速電圧も約 30 kV とイオンミリングと比べて相当大きい。集束したビームで加工したい領域を走査してやることで、その領域のみを選択的に研磨することができる。また、イオンの衝撃で生じる 2 次電子を観測することで同じ装置が走査型イオン顕微鏡としても働くので、FIB では試料の加工中の部分を随時観察しながら研磨を進めることができる⁸⁾。

微小領域の選択的加工が可能な FIB では材料による研磨速度の違いはあまり問題にならず、また弱い接合界面でも薄膜化の範囲を限定することで試料の破損を防げるので、異材接合界面の試料の作製には極めて有効な手段となる⁹⁾。しかし研磨速度は極めて遅いので(Si の場合約 $1000\mu\text{m}^3/\text{h}$)、FIB による加工に入る前に機械加工やイオンエッチング等の手段で薄膜化したい部分の周囲をできるだけ削り落として FIB による作業量を減らしてやる必要がある。また、加速電圧の大きなイオンビーム

を用いる FIB では普通のイオンミリングと比較して、照射損傷による試料表面の変質がかなり激しくなる。

e) ミクロトーム法

鋭利なナイフを用いて、樹脂に包埋した塊状の試料から TEM 観察可能な試料の薄片を切りだすミクロトーム法は、もともと生物系の試料作成法として開発された。その後、ダイヤモンドナイフの発達によって金属等の切断が可能になると材料研究にも応用されるようになった^{10,11)}。

機械的切断であるから試料片全体に大きな歪みが入ることは避けられないが、原子レベルの微視的構造は比較的良く保存され、また容易に広い観察領域が得られる。

金属同士の接合界面で、元素分析が観察の主な目的であったりあるいはイオンミリングによる照射損傷が強く問題になるような試料では検討の価値のある方法である。

3. SiC/Cu 摩擦圧接界面の TEM 観察

常圧焼結炭化ケイ素 (SiC) と無酸素銅 (Cu) の摩擦圧接継手の接合界面の断面 TEM 試料のアトムミリングによる作製と観察の実例を示す。SiC と Cu の摩擦圧接継手の性能は、Ti や Nb 等の活性金属のインサート材を用いることによって著しく向上する。ここにあげる例では、これらの活性金属が接合に果たす役割を解明するため、Ti インサート材を用いた摩擦圧接継手の接合界面の組織観察を行った¹²⁾。

試料の作製は次のように行われた (図 1)。

図 1 SiC/Cu 接合界面 TEM 試料の作製

図2 SiC/Cu 接合界面 TEM 試料 試料全体 (a)と孔周辺 (b) の光顕像および界面の TEM 像 (c)

まず、継手試料から、マイクロカッターを用いて接合界面を含む試片を厚さ 0.5 mm に切り出し (a) (b)、次にこの試片を平面研磨機で厚さ約 0.1 mm になるまで研磨した (c)、打ち抜きドリルを用いて接合界面をまたぐように直径 3 mm の円板を切り出し (d)、ディンプルグラインダで予備研磨を行った。予備研磨は、まず片側の面をバフ研磨で鏡面に仕上げ (e)、次に反対側の面に中央部の厚さが約 30 μm となるまでディンプルングを施し、ディンプルの内側にもバフ研磨を行って鏡面とした (f)。

アトムミリングは、加速電圧 5 kV のアルゴン原子ビームを用いて行った。初めに試料面へのビームの入射角 25° で粗研磨を行い (g)、試料に小孔が開いた段階で入射角を 5° に下げて、孔が観察すべき接合界面に達するまで仕上げ研磨を行った (h)¹³⁾。同様の方法で作製された試料の写真を図 2 (a), (b) に示す。いずれの写真とも試料上半分が Cu、下半分が SiC である。孔が Cu の側で大きく広がっているのは、アトムミリングでは Cu のほうが SiC より速く研磨されるためである。以上の処理に要した時間は、試片の切り出し、予備研磨とアトムミリングを合わせて 20 時間強である。

こうして作製された試料から撮影された接合界面の TEM 写真が図 2 (c) である。摩擦圧接による接合界面を光学顕微鏡や SEM で観察しても反応層らしきものはほとんど観察されないが、この写真では Cu (1) と SiC (5) の間に厚さ約 30 nm, 10 nm, 5 nm の 3 層の反応層がはっきりと確認できる。さらに TEM の EDS とナノビーム回折によって、これらの反応層はそれぞれ Ti_5Si_3 (2), TiC (3), Cu (4) であることが確認された¹²⁾。

4. 終わりに

接合界面の TEM 試料の作製に応用できるいくつかの方法について簡単に解説した。もちろん使える方法はこれだけではない。大事なものは観察の目的に合わせて適切な方法を選ぶことである。

最後に、最近出た透過電子顕微鏡法の参考書をひとつ紹介する。

結晶電子顕微鏡学 —材料研究者のための—
坂 公恭著 内田老鶴圖

種々の TEM 観察の方法と像解釈について、結晶学や量子力学の予備知識のない初心者にもわかりやすくまとめられた良書である。

参 考 文 献

- 1) 上田良二編：電子顕微鏡，共立出版，(1982)
- 2) 日本電子顕微鏡学会関東支部編：走査電子顕微鏡の基礎と応用，共立出版，(1983)
- 3) 堀内繁雄著：高分解能電子顕微鏡法，共立出版，(1988)
- 4) 日本金属学会編：金属データブック（改訂 3 版），丸善，(1993)
- 5) P. J. Goodhew: Thin Foil Preparation for Electron Microscopy, Elsevier, (1985)
- 6) 黒田光太郎，坂 公恭：まてりあ，**34** (1995), 769
- 7) J. Ayache, P. H. Albarède: Ultramicroscopy, **60** (1995), 195
- 8) 多留谷政良：大阪大学学位論文，(1995)
- 9) M. Tarutani et al: Technol. Rep. Osaka Univ., **43** (1993), 167
- 10) P. K. Kadaba, W. Debbs: J. Mat. Sci. Lett., **1** (1982), 203
- 11) 猪子富久治，梶原恵蔵：日本金属学会誌，**56** (1992), 361
- 12) 西本明生他：本会講概，**61** (1997), 266
- 13) 西本明生：大阪大学修士論文，(1996)