研究 ノ ー ト

間接金蒸着法による走査型電子顕微鏡用試料の作製とそのエッチング過程観察への適用

畑野 東一*・佐藤 正雄*

The Preparation of Specimens for Scanning Electron-microscope by Indirect Gold Deposition Technique and Its Application for Observation of Etching Process

Toichi HATANO and Masao SATO

1. ま え が き

最近、電着膜や蒸着膜の表面観察に走査型電子顕微鏡が用いられることが多くなった¹⁾。走査型電子顕微鏡は光学顕微鏡と比較してはるかに高い解像力と深い焦点深度をもち、また高い倍率の像を得ることができる。そして従来の電子顕微鏡と比べても、広い視野の観察が可能で、より立体的な像が得られ、表面観察の手段として光学顕微鏡と従来の電子顕微鏡とが困難としていた領域を開拓するすぐれた特性をもっている²⁾。

走査型電子顕微鏡に用いる試料は電子線照射による電荷の蓄積を防ぐため、電気伝導度がよくなければならずこのために試料がセラミックスのように絶縁性や電気伝導度の良くない試料の場合には、あらかじめ金属の薄い蒸着膜で導体化処理を行なう。また試料が金属であっても、部分的に組成が変化しているような試料では各部分で二次電子放出率が異なり、このような試料を導体化処理をせずに直接観察すると得られる像は表面の凹凸に忠実でなくなるので、金属の表面観察においても、一般には金の蒸着により試料表面をあらかじめ処理するのが普通である。

しかしながら化学処理や熱処理の前後における変化あるいは段階的变化を同一試料の同じ部分について観察したい場合には、蒸着膜のハク離が困難なため、このような直接金蒸着法を適用することは一般にできない。そこで従来の電子顕微鏡に用いられているレプリカ法を一部応用したうゑ、走査型電子顕微鏡用試料を作製する間接

的金蒸着法ともいべき方法を考案した。一例としてこの方法を軟鋼板表面のエッチングにおけるエッチ像の経時過程の観察に適用し、直接金蒸着法や光学顕微鏡による像との比較から、操作が簡易にもかかわらず十分満足すべき結果が得られることを認めたので、ここに報告を行なう。

2. 実 験 方 法

エッチングの過程における軟鋼板表面の時間変化の観察を例にとりて、本報告の方法の妥協性を、従来の直接金蒸着法と比較しながら検討した。エッチングの途中で数段階に分けて軟鋼板を取り出して、その都度、以下に述べる方法で観察試料を作製し、これを日立製作所製、HSM—2型走査型電子顕微鏡を用いて観察、写真撮影した。比較観察における光学顕微鏡にはオリンパス光学製PME型万能金属顕微鏡を用いた。

2—1 レプリカ膜の作製

市販の軟鋼板を1200番の研摩紙で研摩後、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を200g/l、エタノールを400g/l、 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を0.02～0.03g/l含む液を用い液温20℃でエッチした。浸セキ時間は5, 10, 20, 40, 80sとした。各時間ごとに軟鋼板を取り出し水洗乾燥後レプリカ膜を作製した。(第1図のa)従来の電子顕微鏡によって金属表面などを観察するための試料作製法としては、メチルメタクリル法、高圧モルジング法など多くの方法があるが³⁾、種々検討を行なった結果、本報告の場合にもっとも適したものとしてアセチルセルローズ膜を用いる方法を採用した⁴⁾。

2—2 金蒸着膜と銅メッキ

レプリカ膜を試料面に上にしてシャドーが生じないようにレプリカ膜を回転しながら金蒸着を行なった。蒸着膜の厚さは膜の機械的強度を増すためにはできるだけ厚いほうがよいが、厚く蒸着するには長時間を要するので

* 東京工業大学工業材料研究所

(東京都目黒区大岡山 2—12—1)

Tokyo Institute of Technology Research Laboratory of Engineering Materials

第1図 走査型電子顕微鏡用レプリカ試料の作製順序

検討の結果、 $1000\text{\AA}$ 程度が適当であることがわかった。

蒸着終了後のレプリカ膜にリード線をつけて硫酸銅浴を用い浴温 20°C 、電流密度 $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ で銅メッキを行なった。(第1図のb)電着銅の厚さが 100μ 程度になったとき電着を終了し水洗乾燥後酢酸メチルに浸しレプリカ膜を溶解除去した。(第1図のc)

2-3 観察試料の固定

上で得た試料を試料固定台に銀ペーストを用いて接着これを走査型電子顕微鏡で観察した。得られた試料がきわめて平面的であるため試料を電子線に対して 45° 傾けて像を撮影した。

3. 実験結果

同一試料の同一場所におけるエッチ像がエッチングの進行により変化していく様子を写真1に示した。写真1のaはまったくエッチされていない軟鋼板の表面であり横の条コンは研磨のあとである。5sエッチ後にはこの条コンは所々切断され一本の線ではなく短い線の集まりとなる。そして10s後には粒界がみえはじめる。(写真1のd)20sたつとさらに粒界がはっきりし横の条コンは残っているが各結晶ごとに特定の方向のシマ模様が見われている。40s後になると粒界は明りょうとなり結晶粒による特定の方向がさらにはっきりする。エッチとしてはこの程度が最良と思われる。(写真1のc)80s後には粒界が深くなりすぎその幅も広がっている。この状態では初めにあった横の条コンはほとんど見えず結晶粒ごとに特定のシマ模様ができていく。(写真1のd)

写真1に示した像はすべてアセチルセルロース膜を用いた間接金蒸着法による像であるが、この像が軟鋼板本来の像と一致するかどうか比較吟味するため、30sエッチ後の軟鋼板に金を蒸着せずに走査型電子顕微鏡で観察した。またこの軟鋼板に直接金を蒸着したものとの観察結果との比較も行なった。普通、走査型電子顕微鏡用の試料は金を数 $100\text{\AA}$ 蒸着するが、本実験では蒸着膜の厚さを $550\text{\AA}$ と $1100\text{\AA}$ の2種行なって観察した。その結果、写真2のaとbからわかるように、金を蒸着しない試料の像はいくぶん明りょうさに欠ける。しかし蒸着膜の厚さはかなり厚くてもこの程度の倍率では試料面の凹凸を忠実に表わしている。(写真2のbとc)そして写真1のdと比較してレプリカ法を用いて作製した試料の像は元の試料の像とまったく同じであることがわかった。

比較のため80sエッチ後の軟鋼板の光学顕微鏡写真を

写真1 エッチ時間による軟鋼板の表面の変化

(試料は前後方向に 45° 傾けてある。したがって前後方向の倍率は左右方向の倍率の約0.7倍となっている)

写真2 金蒸着膜の厚さによる像の変化と光学顕微鏡像

(試料は前後方向に 45° 傾けてある。したがって前後方向の倍率は左右方向の倍率の約 0.7 倍となっている。ただし (d) は光軸に対して垂直である。)
(a) と (b) はエッチ時間 80 s

写真2のdに示した。これは金蒸着前の軟鋼板の表面である。光学顕微鏡は焦点深度が浅いため全体に焦点が合わずかなりぼんやりした写真となった。

以上まとめると、走査型電子顕微鏡用の試料作成に間接金蒸着法を用いることにより同一試料の同一個所のエッチング過程を段階的に観察することが可能となった。とくにレプリカ作製の操作が以後の金属試料表面特性に影響を与えるという証拠はみられなかった。他の方法で得られた像との比較検討によりこの方法で得た像は試料本来の像を走査型電子顕微鏡の解像力の範囲内で忠実に再現していることが確かめられた。本報告ではこの試料作製法の適用例として金属のエッチング過程を取り扱ったが、この他多くの金属、非金属材料の表面処理過程の

走査型電子顕微鏡観察に、試料を破壊することなく利用できるものと期待される。

文 献

- 1) T. J. O'keefe, K. G. Mayhan and C. L. McAlister, Plating, **58**, 603 (1971)
- 2) C. W. Oatley, W. C. Nixon and R. F. W. Pease, "Advances in Electronic and Electron Physics" **21**, Academic Press, (1965)
- 3) 只野文哉, 応用物理, **16**, 113 (1947)
土倉秀次, 赤堀宏, 電子顕微鏡, **2**, 127 (1952)
- 4) 深見 章, 電子顕微鏡, **4**, 36 (1955)

J. バーク 著 平野賢一, 堀 仁 訳

金属相変態速度論入門

共立出版株式会社, A 5 版218ページ, ¥1,800

金属および合金における拡散と相変態の速度論は、金属物理学の重要な部門をなしている。本書は、この分野を勉強しようとする学生を対象としている。原著は、リバプール大学の金属学科における Honours Degree Course の最終年次を対象とした講義から生み出されたものである。

内容は、①速度論の基礎、②実験的速度論、③金属における拡散、④金属および合金の相変態、⑤核生成、⑥拡散型成長過程の理論、⑦拡散型変態の速度論、⑧マル

テンサイト型変態 付録、索引からなっていて、金属学の諸反応過程に対して適用されている擬平衡の反応速度理論の基礎が十分に理解されるよう記述されている。活性化エネルギーの概念、および実験的に求められた活性化エネルギーの意義の説明にも重点をおいているのが特長である。

金属および固体物理専攻の学生のためのものであるが、相変態を利用する技術者、研究者にとってもよき参考となる。(上田重朋)