

イオンシンニング装置の試作

早川 元造・澤田 友宏・清水 司*・岡 宗雄

生産機械工学科・*村田製作所

(1987年9月1日受理)

Manufacturing of an Ion Thinning Apparatus

by

Motozo HAYAKAWA, Tomohiro SAWADA, Tsukasa SHIMIZU*, Muneo OKA

Department of Mechanical Engineering

*Murata Co., Ltd.

(Received September 1, 1987)

Manufacturing of an ion thinning apparatus for making a thin foil specimen of ceramic materials for the transmission electron microscope is described. The assemblage of the ion guns and specimen holder is placed in a vacuum chamber of a commercially made vacuum system. The gun is of a simple structure and operated by DC at 5~6kV supplied through a neon-transformer and a diode. The thinning rate $\sim 0.5\mu\text{m}$ was achieved for yttria partially stabilized zirconia.

Key words : Ion thinning apparatus, Preparation of a transmission electron microscope specimen, Transmission electron microscope observation of ceramic materials

1. ま え が き

材料の組織、結晶学の研究には、透過電子顕微鏡（TEM）観察（電子線回折を含む）は重要な役割を果たす。TEM観察においては、試料を電子線が十分透過するように厚さ $0.1\mu\text{m}$ 以下まで薄くする必要がある[1]。金属・合金を含めた広い範囲の固体物質には、化学研磨法や電解研磨法が適用されるが、セラミックスやある種の合金など上述の研磨法が適用できない物質も数多く存在する。このような物質の研磨に適用されるのがイオンシンニング法である。このイオンシンニング法とは、スパッタリング現象を利用して、試料表面を原子、分子のオーダで除去し、薄くしていく研磨法であり、物理学的研磨法と呼ぶべきものである。そして、これはセラミックスに限らず、試料物質の構成元素を問わず、あらゆる固体材料に適用可能な研磨法である。

イオンシンニング法によって研磨を行うイオンシンニング装置は、市販のものでは数百万円と高価な装置である。しかし、装置の構造自体は比較的簡単なものであり、真空系に既存の真空蒸着装置を用いれば安価（数十万円以下）に自作可能である。なお、この装置において、イオンガンは前新日本製鉄株式会社中央研究所の坂田氏の設計によるものを用いた。

イオンシンニング法は、試料を原子、分子のオーダで少しずつ薄くする研磨法であるので、短時間で効率よく研磨を行うためには、あらかじめ試料を機械的研磨により $30\mu\text{m}$ 程度まで薄くしておく必要がある。また、イオンシンニング法による研磨の際、試料の中心から薄くなるように凹形球面状に研磨するための装置として、予備研磨装置を併せて製作した。

2. 原 理

Ar, Kr, Xeなどの不活性ガスを高周波放電や直流方電でイオン化し[1][2]、それを電氣的に $1\sim 50\text{kV}$ 程度の電圧で加速して、固体表面に衝突させるとき、この高エネルギーを持った入射イオンと固体原子とが、弾性あるいは非弾性衝突をする。そして、この衝突により結合エネルギー以上のエネルギーを与えられた固体原子が、固体表面よ

り弾き出される。この現象をスパッタリング現象という。

スパッタリングの特性の中で最も重要なものは、スパッタ率（S）であり、これは、入射イオン1個あたりにスパッタされた原子の数で表される。このスパッタ率Sに影響する要因として、

- (1) 入射イオンと固体材料の種類
- (2) 入射イオンのエネルギー
- (3) 入射イオンの入射角
- (4) 固体表面の結晶構造

のようなものがあげられる[3]。

(1)として、入射イオンと固体原子の質量が近い方がエネルギー伝達効率がよく、入射イオンと固体原子との衝突の確率などにも影響する[2]。(2)として、入射イオンのエネルギーが増加するとスパッタ率も増加するが、入射イオンのエネルギーが $10\sim 100\text{keV}$ になると、スパッタ率がそれ以上増加しなくなるというエネルギー値がある[2]。

(3)として、スパッタ率Sとイオン入射角 θ が 0° のときSは低く、 θ が増加するとSも増加する。そして、 θ が $60\sim 70^\circ$ でスパッタ率は最大となり、そこから 90° までは急激に減少する[2]。このスパッタ率の入射角依存性、つまり、斜入射の効果の程度は、固体物質の種類により異なり、一般に、スパッタ率の小さいものはその効果が大きく、逆に、スパッタ率の大きいものはその効果が小さい[3]。また単結晶の場合は、その結晶面への入射方向、結晶面の構造などによってスパッタ率が大きく変わる。(4)として、固体原子の電子配列で、“d殻”がつまりに従ってスパッタ率が増加していることが知られている[2]。

3. 装 置 の 構 造

3-1 予備研磨装置

イオンシンニング法は研磨速度が遅いので、効率よく薄片試料を作るのに予め機械研磨によってできるだけ薄くしておき、試料の中心から薄くなるように凹形球面状に研磨する装置を製作した。この装置はFig.1に示すように、互いに直交する回転軸を持ち、水平軸には半径 10mm の球面を持つ研磨子、垂直軸には試料をつける試料台を取り付け、両方を回転させることによって研磨を行う。

垂直軸はブッシュで支えられており軸方向に自由に動くので、この軸の歯車の上におもりを載せて研磨圧を変えら

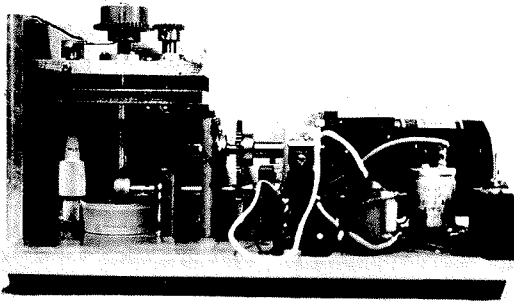
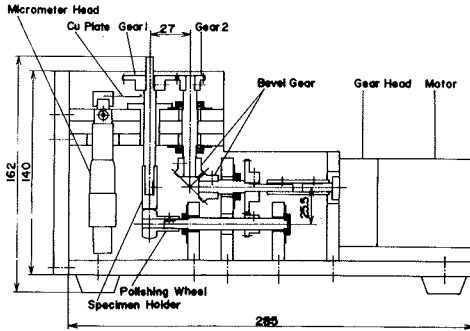


Fig.1 Pre-polishing apparatus

れる様になっている。また、研磨子は炭素鋼製で表面には、#800, #3000 (約 $30\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$)の2種類のダイヤモンド粉を電着してある。なお、よりよい球面が得られるように研磨子と試料台の回転を非整数倍にしている。またこの装置はマイクロメーターにより、設定した研磨深さに達すると自動的に停止するようになっている。

3-2 イオンシニング装置

イオンシニング装置は通常、真空室内 ($10^{-4}\sim 10^{-5}$ Torr)におかれたイオンガンより射出されるArイオンビームを試料に照射して、スパッタ現象により試料表面を削り取るようになっている。イオンガンにはイオン化方式によって直流型、高周波型、マグネロン型など種々の型があるが、ここではイオン化を直流放電によって行い、イオン化とイオン加速を同一電圧によって行う直流二極型イオンシニング装置を製作した。この型の特徴

は、加速電圧と放電電圧を独立に調節できないため制御はむずかしくなる可能性があるが、構造的には最も単純である。装置全体は、真空系、ガス導入系、高電圧系、イオンガン及び試料台から構成されている。

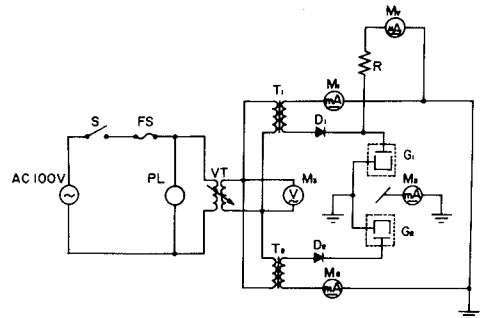


Fig.2 Circuit diagram for the ion gun

イオンシニングは真空中で行ない、しかも、Arガスを導入しながら作動させるので、真空ポンプは排気速度の大きいものがよいここでは既存の真空蒸着装置(日本電子株式会社, JEE-4C型)を利用した。この装置の排気速度は 400l/s で市販のイオンシニング装置と同程度である。

イオンガンへのArガス導入量によって放電電流は大きく影響を受ける。このため、ガス導入量の微量調節可能なニードルバルブ(最小流量 $\sim 5\text{cc/min}$)を購入して、イオンガン1ケにつき1ケ用いた。ガス流量はバルブ前後の圧力差にも依存するので、一次側圧力を一定(1気圧)に保つためニードルバルブと減圧弁の間にU字間をつけ、オイル(DPオイル)が毎秒1~3回泡として通過させるようにした。バルブからイオンガンにArガスを導入するためのパイプを差し込んだ中空のフランジとバルブを取り付ける台を一体にして、ガス導入系とした。なお、フランジは気密性を保つためにOリングを用いている。

イオンビーム発生用の電気回路図をFig.2に示す。高電圧電源として小型のネオントランスを用いた。ネオントランスの電圧電流特性より[4]、万一ベルジャー内放電等のトラブルが起きた場合、電圧降下が起こり安全である。なお、この装置の放電電流及び試料電流が測定できるようになっている。また、電源をベルジャー内へ導入する高圧リード線は絶縁と気密性を保持している。

イオンガンの構造をFig.3に示す。ガンの電極に数kVの直流電圧を加える。イオンビーム射出口と電極は平行

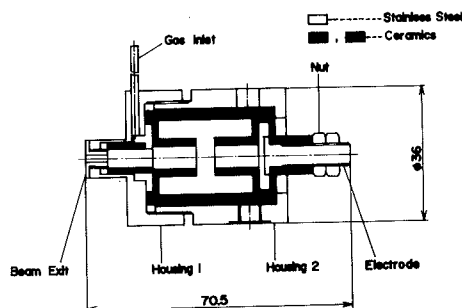


Fig.3 Crosssectional view of the ion gun

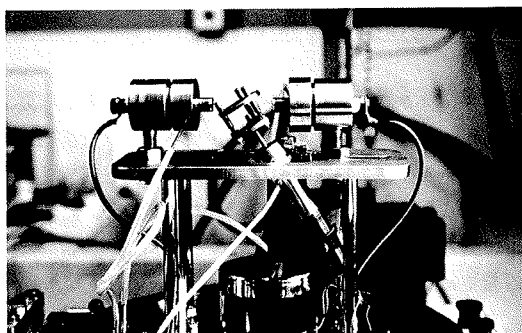


Fig.4 Assemblage of the ion guns and specimen holder

においており、射出口、本体1、本体2は真空蒸着装置の電極を通して接地している。これらの部品は、スパッタ率が低く、高温強さも強いステンレス鋼(SUS304)を用いている。セラミックスは両極の電気絶縁のためである。射出口ではガスのイオン化と加速が行われてスパッタされるので、長時間(1000時間程度)使用すると孔が大きくなると思われるので予備品を作っている。Arガス導入のため、本体1にステンレス管を差込み、射出部のセラミックスの一端を切り取っている。本体2のφ6mmの横孔は本体とセラミックス部のすきまの真空連絡孔であり、ガン内のガス圧はセラミックスと本体と一緒に締め付けることにより保つことができる。

スパッタ率は、入射イオンの入射角に大きく影響を受ける。また、試料を回転させて一定の入射角を保ちつつ

あらゆる方位角から試料表面を衝撃しなければ平滑な表面は得られないので[5]、試料台はこのことを考慮した。

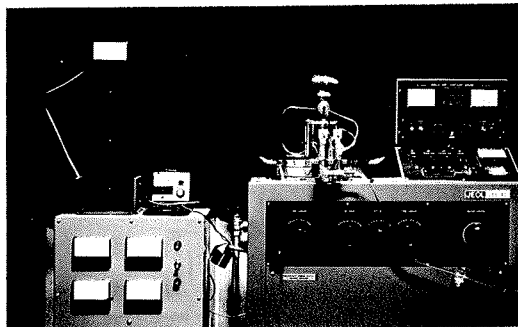


Fig.5 Overall view of the ion thinning apparatus

Fig.4に試料台とイオンガンの配置を示す。試料をのせる試料固定用の板は、スパッタ率の低いMo板を使っている。試料へ流れる電流を測定するため、リード線はモータ頭部から予備ターミナルを通して電源ボックスの電流計へとつながれており、モータ自身は絶縁体を介して支持されている。試料表面へのイオン入射角は、モータ取付台の角度を変えることによって調節できる。また、イオンガンと試料ホルダーの距離と高さも変えることができるように設計した。製作したイオンシニング装置の全体写真をFig.5に示す。

4. 装置の運転と評価

4-1 予備研磨装置

用いた試料は、ジルコニア系セラミックス $ZrO_2-3mol\%Y_2O_3(Zr-3Y)$ と $ZrO_2-8mol\%Y_2O_3(Zr-8Y)$ の焼結及びアークメルト試料をそれぞれ厚さ350~550 μm にダイヤモンドソーで切断したものである。

装置の操作手順を簡単に示す。

- (1) 試料台の中心に試料をアロンアルファで固定し、試料台を回転軸に取り付ける。
- (2) 研磨液(ルブリカントQ, リファインテック株式会社)を入れた容器を試料台の下に置き、研磨子を回転軸に取り付ける。この時、研磨子の下部が研磨液に浸かっていることを確認する。
- (3) 負荷荷重を決め負荷をかけた後装置を動かしな

がらストッパーの零点調節をする。そして、研磨量の設定を行ってから研磨を開始する。

- (4) アロンアルファをアセトンで溶解し、試料を取り出す。

予備研磨後の研磨面の状態を見るために、研磨子#800と#3000を用いて研磨面の走査電子顕微鏡(SEM)観察を行った。Fig.6にSEM写真を示す。この写真に示すように、研磨面に研磨傷がはっきり見えるものと見えないものがあった。この違いは、試料により研磨の機構が異なるためと考えられる。傷がはっきりと見える試料は、研磨子のダイヤモンド砥粒に表面が削り取られることにより研磨が進み、見えない試料は、主に結晶粒が

Table I Pre-polishing rate for various materials

Specimen		Time required to polish 30 μm
Zr-3Y	sintered	3 min
	arc melted	12 min
Zr-8Y	sintered	1 min
	arc melted	7 min

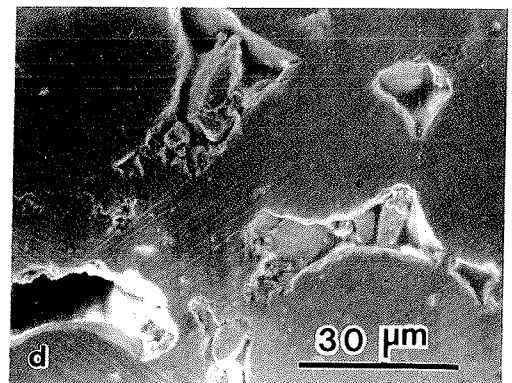
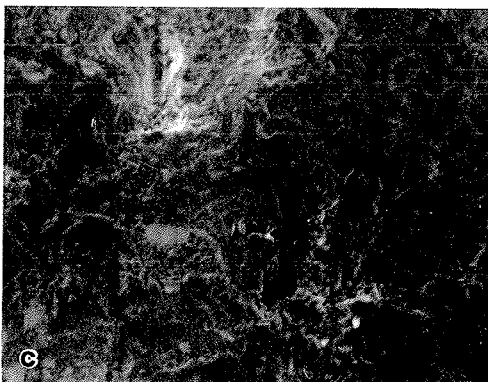
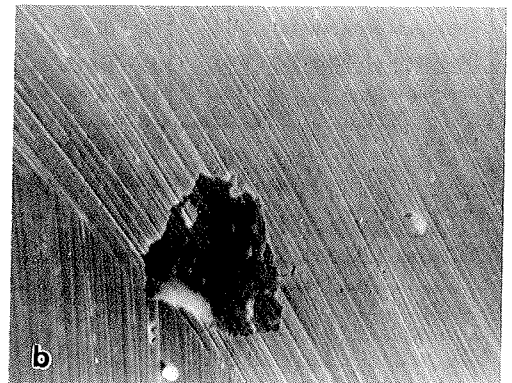


Fig.6 SEM micrographs of the pre-polished surface of various specimens: (a) arc-melted Zr-3Y (#800), (b) arc-melted Zr-8Y (#3000), (c) sintered Zr-8Y (#800), (d) sintered Zr-3Y (#3000)

こぼれおちることにより研磨が行われていると考えられる。そして、この違いは、粒径、焼結の程度、硬さの程度などの違いにより生じていると考えられる。さらに、

#800での傷の幅は2~3 μm 、#3000での傷の幅は0.5~1.0 μm であった(深さもこの程度と考えられる)。研磨傷の程度から、イオンシニングを施す前の面としては

#3000 で研磨した面が適当である。

次に、各試料で研磨子#3000を用いて、30 μ mの研磨に要する時間を測定した。その結果をTable I に示す。なお、負荷荷重は84g とした。しかし、ダイヤモンドディスク（粒径30, 9, 6 μ m）を用いて手研磨により厚さ30 μ m程

Table II Typical condition for the operation of the ion thinning apparatus

Primary Voltage	60~65 V
Secondary (High) Voltage	4~5 kV
Discharge Current	0.4~1.8 mA
Beam Current	20~60 μ A
Vacuum	$\sim 5 \times 10^{-4}$ Torr
Incident Beam Angle	60~70°
Diameter of Beam Exit	ϕ 2.0 mm
Specimen Beam Exit Distance	10~15 mm

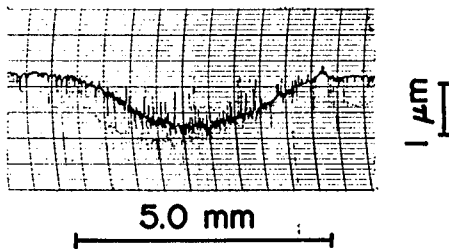


Fig.7 Profile of the polished surface by sputtering for 10h (Specimen:Zr-8Y)

度にした試料においては、予備研磨の際砕けてしまうことがしばしばあった。

これらの結果より、この予備研磨装置は、TEM観察用試料作製には研磨子#3000 が適当であり。その性能は満足できるものであるが、試料が薄くて脆い材料には不適である。

4-2 イオンシンニング装置

装置の運転は、まず、Arガス導入用のニードルバルブを閉じた状態でバルジャー内を真空引きし、その後、ネオトランスの一次側電圧を0Vから徐々に上げ60~70Vまで上げたところでニードルバルブを開きArガスをイオン

ガン内へ導入するとイオンビームが射出する。

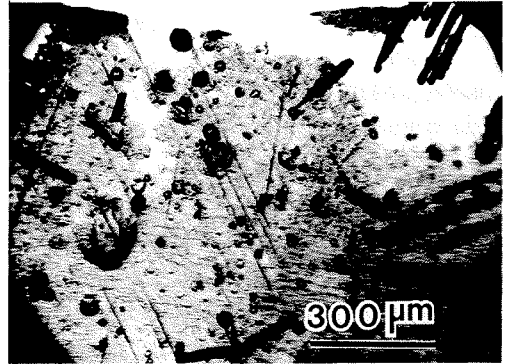


Fig.8 Optical micrograph of an ion sputtered specimen (Zr-2Y)

研磨速度の目安をたてるために、Zr-8Yの板状試料を用いて研磨終了後の研磨面のあらさ測定を行った。まず、試料を粒径1 μ mのダイヤモンドペーストを用いて鏡面に仕上げ、イオンガン片方のみを使用してTable IIのような操作条件で約10時間研磨を行った。研磨終了後、研磨面のあらさを測定したあらさ曲線をFig.7 に示す。これよりビームの発散角は約15°と見積られる。また研磨後の面、は研磨前の面と比較して荒れていたが、これは試料を入射ビームに対して回転しなかったためと考えられる[5]。Fig.7 の場合の研磨速度は0.1 μ m/h であり。この値は、市販の装置の研磨速度(1~3 μ m/h)と比べて一桁小さい。この原因は主に、イオンビームの安定性が良くなかったためと考えられる。即ち、放電電流が時間とともに低下したり、ふらついたり、ついには断続的にしか放電が起こらなくなる様な“不安定現象”が往々に生じた。この主な原因は高圧リード線と金属部品が接しているところで放電が起こるためと考えられるので、その部分の絶縁を改良した結果ビームの安定性はかなり改善された。

また、イオンビームが試料を照射することによって試料の温度が上がり、研磨中に試料がなんらかの変化を起こすことが考えられるので、研磨中の試料の温度を測定したが、試料の温度は約70 $^{\circ}$ Cと低かった。この結果より、試料が研磨によって影響を受けることはなく、ほとんどの材料について、TEM観察用試料の作製が可能である

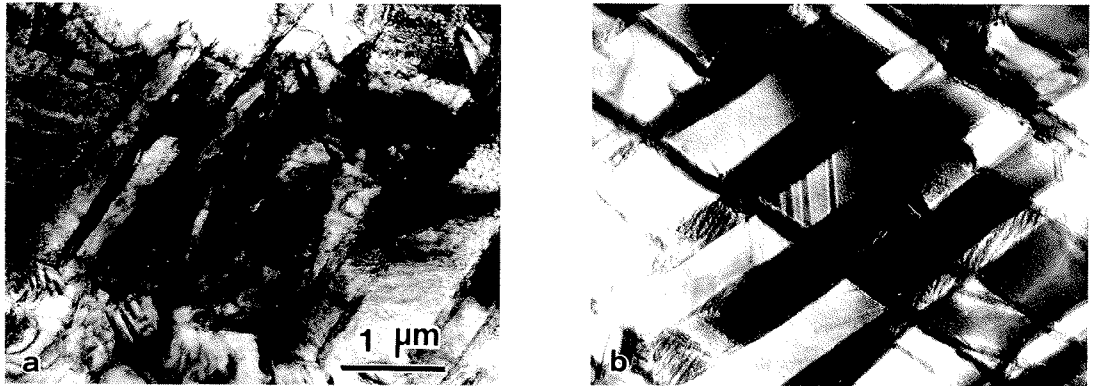


Fig.9 (a),(b) Electron micrographs of arc-melted Zr-2Y prepared by the present ion thinning apparatus

ことがわかった。

次に、電顕試料の作製を試みた。試料はアークメルトされたZr-2Yであり、 $300\mu\text{m}$ に切り出したものをダイヤモンドディスク(粒径30, 9, $6\mu\text{m}$)を用いた手研磨により厚さ $30\mu\text{m}$ 程度にしたものである。この薄片試料にイオンシンニング装置で約60時間の研磨を施した。操作条件は、ほぼTable IIに示す通りであるが、ビームの入射角は 70° とし試料は試料面内で回転させた。

Fig.8に研磨後、透過光で撮影した光学顕微鏡写真を示す。周囲の黒い部分は電顕用のMo単孔メッシュであるが、試料の上部には穴が開いている。他の部分も光の透過具合より比較的均一に薄くなっていることが分かる。この試料をTEM観察すると十分広い領域にわたって観察可能であった。Fig.9(a)(b)にTEM観察例を示す。この試料の Y_2O_3 濃度は丁度部分安定化ジルコニアの下限であり、室温冷却で部分的に正方晶から単斜晶に変態する。予測通り写真(a),(b)とも正方晶と単斜晶の二相混合組織になっている。写真(a)ではレンズ状の単斜晶が数個の晶癖面に生じており、それと共に試料自身がかなり歪んでいることがバンドコントラストからうかがえる。一方、写真(b)は板状の単斜晶が二方向に生成し互いに交差している。この組織は正方晶→単斜晶変態時に見られるバルク試料の表面起伏と対応しているように見える。回折斑点と併せて結晶学的な解析は興味深い。

5. まとめ

本研究では、セラミックスなど化学研磨法や電解研磨法が適用できない材料をイオンシンニング法で研磨を行うイオンシンニング装置を製作し、実際に、セラミックスを用いて研磨を行い、その装置の性能及び研磨方法を検討した。

まず、予備研磨装置については、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系セラミックスを用いて研磨子#800と#3000について研磨を行ったが、研磨後の研磨面の観察によって#3000が適当であった。また、研磨速度は満足できるものであった。しかし、薄く脆い材料について研磨を行うと、しばしば砕けてしまうので、このような材料には不適當である。

イオンシンニング装置については、厚さ $30\mu\text{m}$ のZr-2Y試料に対して60hの研磨で満足出来るTEM試料が得られた。この場合の研磨速度は $0.5\mu\text{m/h}$ で、市販の装置と比較してやや遅いが十分実用に耐える速さである。イオンビームを安定に保つことが研磨速度を上げるための必須条件であるが、そのためにArガス流量と放電電圧の微妙な調整が必要である。また、高圧リード線の配線には放電が生じないように注意する必要がある。(放電が起こるとネオントランスの特性より電圧が降下する)今回の実験においてもビームの出ている時間は運転時間の6~7割と見積られ、更に改良の余地があると思われる。また、ビームの射出口径の大きさや更に放電電圧を上げた場合のビームの安定性に及ぼす影響等は今後調べる必要があ

る。

最後に、イオンガンの図面及び部品を提供して頂いた前新日本製鉄中央研究所坂田茂雄氏に、また、有益な助言を頂きました姫路工業大学速水哲博教授、岩崎源助教授に深く感謝致します。また、装置の製作においては、本学機械系実習工場の皆様に御協力頂いたことを感謝いたします。

参 考 文 献

- [1] 吉田度太郎，山田隆：日本金属学会会報第25巻，(1986)，p.535.
- [2] 宮本岩男，谷口紀男：精密機械第47巻，(1981)5月
- [3] 早川茂，和佐清孝：薄膜化技術，共立出版株式会社，(1982)12月
- [4] 石黒美種：電気工学大意，産業図書株式会社，(1961)2月，p.143.
- [5] 吉田度太郎，小西照久，山田隆：IONICS Vol.3，(1977)4月，p.13.
- [6] 吉野満：姫路工業大学工学部卒業論文，(1985)