

イオンミリング装置を活用した3つの分析事例

近藤 千尋^{*1)}

Three Analyses using Ion Milling System

KONDO Chihiro^{*1)}

走査電子顕微鏡 (SEM) を用いた形態観察やエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) による元素分析に際して、試料を微細加工する手法の 1 つにイオンミリング法がある。当所では、平成 26 年度にイオンミリング装置 (IM4000) を導入して以来、ミリング加工技術の蓄積を図っている。

本資料では、イオンミリング装置の概要および汎用性の高い断面ミリング法による 3 つの加工事例について紹介するとともに、当所の開放機器を用いた加工面における分析結果を報告する。

1. 緒言

材料開発や不具合解析を行う際に、走査電子顕微鏡 (SEM) による形態観察や元素分析は有用な手段となる。特に、材料内部の構造や異常箇所を確認する場合には、割断やマイクロトムによる切断、樹脂包埋後の機械研磨など、試料に応じて適切な前処理方法を選択する必要がある。例えば、割断法やマイクロトム法は、金属など硬い試料には不向きであり、機械研磨法は、研磨剤や晒される水の影響で観察や分析に支障が出るために採用できない場合がある。

今回紹介するイオンミリング法は、試料に不純物が混入することなく、物理的な応力をかけずに切削する手法である。硬い試料だけでなく脆弱な試料の加工にも適しており、試料本来の状態を把握する手段として利用価値が高い。

2. 原理

2.1 イオンミリング法¹⁾

イオンミリング法は、真空中で加速したアルゴンイオンビームを試料に衝突させて、試料表面の原子や分子をはじき飛ばすスパッタリング現象を利用して試料を削る加工方法である。イオンミリング法には、平面ミリング法と断面ミリング法の 2 種類があり、以下それぞれの特徴を述べる。

2.1.1 平面ミリング法

平面ミリング法は、試料表面に対してイオンビームを斜めから照射して切削する方法で (図 1)、イオンビームの中心と試料の回転中心をずらすことにより、直径 5 mm 程度の範囲を均一な平滑面に仕上げられる。結晶方位や組成の違いなどによるスパッタ速度の違いを利用して凹凸のコントラスト (結晶コントラスト) をつけ、構造を浮き出させた試料断面の作製も可能とされている。

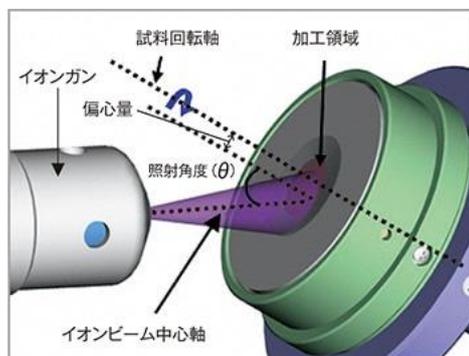


図 1 平面ミリング法の加工原理²⁾

2.1.2 断面ミリング法

断面ミリング法は、試料のイオンビーム照射面側にマスク (遮蔽板) を配置し、試料に対してイオンビームを垂直に照射して切削する方法である (図 2)。マスク端面より数十 μm から 100 μm はみ出すように試料を設置することで、マスク端面から突出した試料部分がマスク端面に沿って削り取られ、平坦な加工面を作製できる。試料内部の積層形状や膜厚評価、内部異物や亀裂、ポイドなどの解析用の断面作製が可能である。

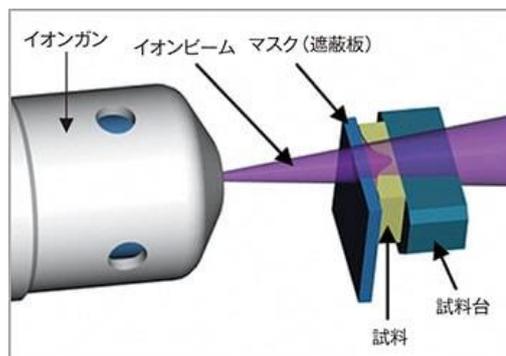


図 2 断面ミリング法の加工原理²⁾

^{*1)} 機械・電気・材料グループ

2.2 イオンミリング装置

当所保有のイオンミリング装置（(株)日立ハイテク製 IM4000）は、主にイオンガン、試料室、操作部から構成されている。断面ミリング前に行う加工位置合わせ用の光学顕微鏡（倍率40倍）が付属されており、これを用いて、図2のようにマスク、試料および試料台が隙間なく密着しているかを確認し、2.1.2で述べたマスクに対する試料の突出量を推奨範囲内に合わせておくことが加工の出来栄を左右する。装置の外観を図3に、装置の仕様を表1に示す。



図3 イオンミリング装置（IM4000）と専用光学顕微鏡

表1 イオンミリング装置（IM4000）の主な仕様

| 項目 | 平面ミリング | 断面ミリング |
|-----------|------------|------------------|
| 使用ガス | アルゴンガス | |
| 加速電圧 | 0~6 kV | |
| 最大ミリングレート | 2 μm/h | 300 μm/h |
| 最大試料サイズ | φ50×H25 mm | W20×D12×H7 mm |
| 照射角度 | 0~90° | 90° |
| スイング | ±60°, ±90° | ±15°, ±30°, ±40° |
| 加工範囲 | 約φ5 mm | 約800 μm |
| 加工時間 | 短時間 | 長時間 |
| 前処理 | 鏡面研磨 | 粗研磨 |

2.3 冷却イオンミリング加工

イオンミリング加工の問題として、イオンビームにより切削面の温度が上昇し、試料が熱ダメージを受ける点が挙げられる。一般に、硬い試料である程、切削に高い加速電圧を要し、それに伴い試料温度も上昇する。過去の報告によれば、試料温度が100℃を超える場合もあるため³⁾、有機系材料や低融点金属などの加工時には注意を要する。

上記対策として、放熱性を高めるために試料サイズを小さくしたり、イオンビームを間欠照射させる方法の他に、本装置では、試料の温度上昇を遅らせる目的で、冷却ブロックをミリングホルダに搭載し（図4）、予め冷凍庫で冷却したものを装置に装着して加工する方法が推奨されている。



図4 冷却ブロックを搭載した断面ミリングホルダ

3. 加工事例および分析結果

3.1 対象試料と方法

本研究では、金属材料（陽極酸化により被膜形成したチタン板）、半導体材料（ペロブスカイト太陽電池の試作セル）、高分子材料（市販の写真用紙）の3種類の試料を対象とした。それぞれ適当な方法で切り出した断面を断面ミリング法により加工し、得られた加工面をSEMで観察した後に、各種機器を用いて分析を行った。

3.2 実施例

3.2.1 金属材料

陽極酸化処理したチタン（Ti）板の結果を示す。電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）（(株)日立ハイテク製 SU8200 TYPE II）で断面を観察すると、未加工部分は凹凸が激しく、表層付近を拡大しても被膜の存在が確認できなかったのに対し、加工部分には平滑な加工痕が形成され、約12 μmの酸化チタン（TiO₂）被膜が認められた（図5）。

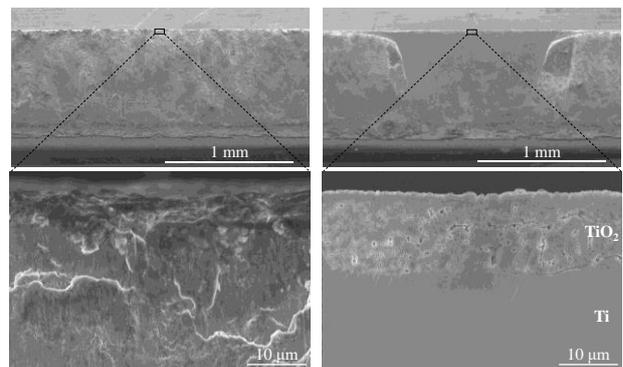


図5 陽極酸化処理したチタン板の断面画像
未加工部分（左図）および加工部分（右図）
加工条件 加速電圧:6 kV, 加工時間:5時間
観察条件 加速電圧:10 kV, 高真空, 二次電子像

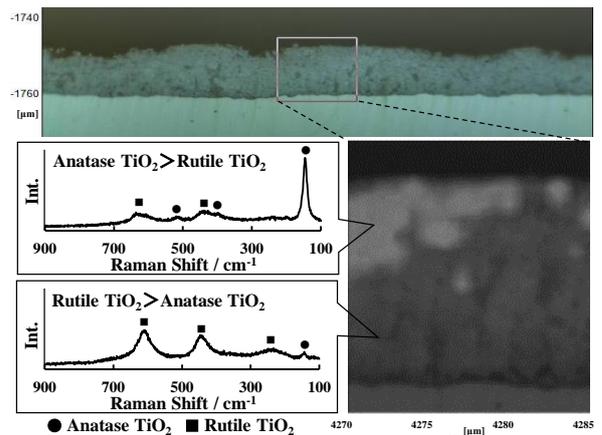


図6 ラマン分光法によるイメージング分析結果
顕微画像（上図）、ラマンスペクトル（左下図）
およびイメージング画像（右下図）
測定条件 レーザ励起波長:532 nm, 回折格子:
1800本/mm, スリット:φ25 μm,
対物レンズ:100倍, レーザ強度:
5.3 kW, 露光時間:1秒, 積算回数:1回,
測定点数:324(18×18), 測定間隔:1 μm

続いて、顕微レーザーラマン分光測定装置（日本分光(株)製 NRS-7500）のマッピング測定により、この被膜のアナターゼ TiO_2 とルチル TiO_2 の分布を解析したところ、表層に近づく程アナターゼ TiO_2 の割合が高く、深層に向かってルチル TiO_2 の割合が増えていることが明らかとなった（図 6）。

3.2.2 半導体材料

ペロブスカイト太陽電池（試作セル）の結果を示す。FE-SEM 付属の EDX による元素分析から、チタン基板の上に総膜厚が約 800 nm の電子輸送層、発電層、正孔輸送層、対極が成膜できていると判断した（図 7, 図 8）。なお、最表面の膜は試料由来の膜ではなく、加工時に形成されたマスク由来のリデポジションであると考察している。

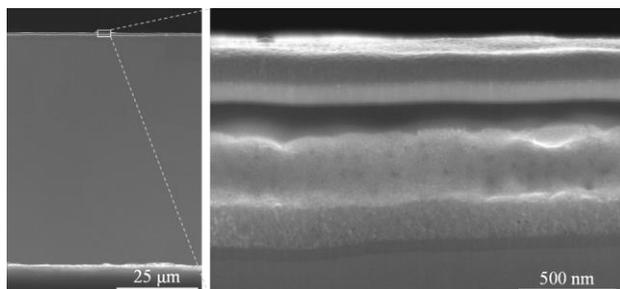


図 7 ペロブスカイト太陽電池の断面画像（加工部分）
断面全体（左図）および成膜部分拡大（右図）
加工条件 加速電圧:5 kV, 加工時間:5 時間
観察条件 加速電圧:10 kV, 高真空, 二次電子像

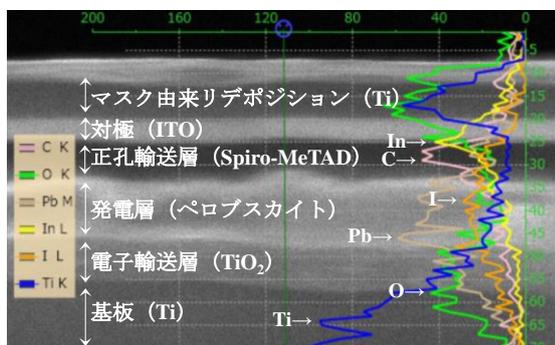


図 8 FE-SEM-EDX による元素分析（線分析）結果

3.2.3 高分子材料

写真用紙の結果を示す。本試料は熱に強くはないため、カミソリで切り出した断面を低めの加速電圧で短時間加工した。SEM (株)日立ハイテック製 SU3500) で観察すると、未加工部分においてもある程度平滑な面が得られているが、加工部分の方が細かい傷やダレが減少し、厚さ約 300 μm の主に 4 層から成る積層構造であることがわかった（図 9）。

次に、各層の構成材料を調べるために、総合分光光度計（日本分光(株)製 FT/IR6600）を用いて赤外スペクトルを測定したところ、表面のインク受容層と、基材である紙層を挟むようにレジンコート層が存在しており、インク受容層は主にシリカ系、紙層はセルロース、レジンコート層はポリエチレン系の素材であることが示唆された（図 10）。

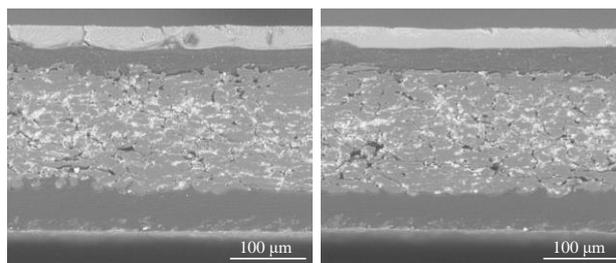


図 9 写真用紙の断面画像
未加工部分（左図）および加工部分（右図）
加工条件 加速電圧:4 kV, 加工時間:2 時間
観察条件 加速電圧:10 kV, 低真空, 反射電子像

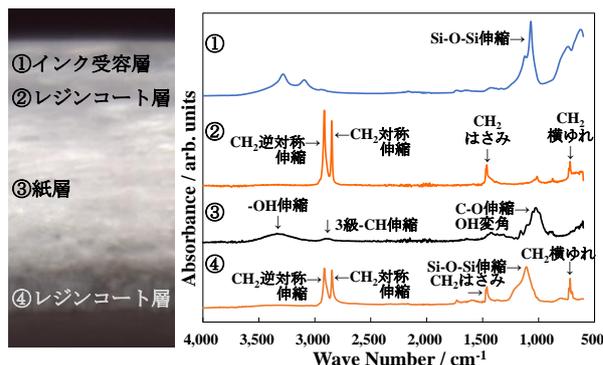


図 10 赤外分光法による定性分析結果
顕微画像（左図）および赤外スペクトル（右図）
測定方法 ①と④は一回反射 ATR 法, ②と③は
顕微 ATR 法 ※一部帰属困難なピークあり

4. 結言

イオンミリング装置を用いた分析事例を 3 例紹介した。本装置は様々な材料に適用可能であり、また、機械研磨と異なり人のスキルに左右されにくいいため、再現性良く平滑な面を作製できる利点がある。なお、加工にあたっては、試料の材質や熱への強さに応じて加速電圧や加工時間の検討が必要であるため、加工事例を増やしながら知見を深め、今後の研究や技術支援の中で活用していきたい。

なお、本研究で使用したイオンミリング装置、顕微レーザーラマン分光測定装置、SEM および総合分光光度計は、公益財団法人 JKA の「機械工業振興補助事業」により導入、設置したものである。



参考文献

- 金子朝子, 高須久幸, 表面技術, Vol.66, No.12, 581-585, 2015
- 伊藤寛征, 稲木由紀, 株式会社日立ハイテック技術機関紙 SI NEWS, Vol.60, No.2, 5308-5315, 2017
- 神野貴昭, 都築賢太郎, 高田昇治, 名古屋大学工学研究科・工学部技術部技報, Vol.18, 60-61, 2016