技術情報誌 テクノリッジ

Industrial Technology Center of Wakayama Prefecture

TECHNORIDGE 2022 329



特集 断面観察・分析





Industrial Technology Center of Wakayama Prefecture

TECHNORIDGE 2022 329



断

面 を 見

割って、

掘って、

削

って

日八	
巻頭言	2
比較的柔らかい試料の断面観察	3
激細構造薄膜の断面観察	4
集束イオンビームを利用した断面作製と観察事例	5
新面イオンミリングを用いた表面処理品の断面作製、観察と分析	7

身の回りの製品を構成する材料は、樹脂、金属、セラミックス、繊維など多種多様 であるだけでなく、複合化されているものもあります。したがって、製品の品質保証 や不具合解析を行うためには、それぞれの材料に適した分析手法を選択する必要があ ります。これまで、テクノリッジでは様々な材料分析について特集を組んできました(表 1)。成分分析から物性試験まで、多くの装置や分析手法を用いることで試料の詳細を 明らかにすることができます。一方で、日々進化する材料に合わせて、分析技術の高 度化も求められています。中でも近年、製品そのものや材料加工の微細化、微小化が 加速してきていることから、「微小領域の詳細な分析」に対する要望が増えてきていま す。単に対象試料を見るだけなら、304号で特集した「顕微鏡」を用いることでマイ クロからナノメートルレベルの構造まで確認できます。しかし、さらにその中身を詳 しく調べたいときはどうしたらいいでしょうか。材料の内部を調べるためには、対象 試料を非破壊で分析する方法があります。316 号で特集したように、赤外線や X 線な ど物質を透過しやすい電磁波を使用することで製品や構成材料を壊さずに中身を分析 することができます。しかしながら、マイクロからナノメートルレベルの微細構造、 多層薄膜さらに複合材料などの内部の精密な成分分析や観察を行うためには、非破壊 分析だけでは十分な情報が得られない場合があります。この場合、内部を露出させる 断面加工を行い、その面を直接的に分析する方法が適しています。そこで本号では、 これまで特集した形状観察や成分分析にひと手間加えた、断面試料の作製及びその分 析の利点や手法について紹介したいと思います。マイクロメートルのサイズの断面を 作製するためには高度な装置が必要なのではと思われるかもしれませんが、実は意外 と単純な方法でも実現可能です。

なぜ断面を見るべきなのか、どうやって断面を作ればいいのか、に焦点を当てた事 例をご覧いただき、今後の材料分析の際に、「切ってみるか」ということを選択肢に加 えていただければ、今まで見えてこなかったものが見えてくるかもしれません。

297&298号	各種成分分析
304 号	各種顕微鏡観察
313号	破損解析(破面解析)
316号	非破壞試験
317号	表面分析
326 号	力学物性試験
329 号	断面(微小領域)

表1	これまでテクノ	ノリッジ	で紹介した主な材料分析につい	7
----	---------	------	----------------	---

2 WINTEC TECHNORIDGE 329 (2022)

編集担当 森岳志

比較的柔らかい試料の断面観察

ものづくり支援部 竿本 仁志

はじめに

中空糸膜は、内径数百 µm のストロー状の繊維(合 成樹脂)に濾過機能を持たせたもので(図1)、家庭用 浄水器から新型コロナウイルス感染症の治療にも用い られる体外式膜型人工肺(ECMO)まで様々な製品に 利用されています。

中空糸膜の濾過性能は、ストロー状の合成樹脂の壁 面にある無数の微細孔や、合成樹脂内部の形状等に影 響されます。中空糸膜の開発では、これらの形状観察 が非常に重要になりますが、中空糸膜は比較的柔らか い材料でできているため、樹脂内部の微小領域を観察 するための断面加工には、少しテクニックが必要です。

本稿では、家庭用浄水器に使われているポリエチレン製の中空糸膜を題材に、断面の作製方法の違いによっ て断面がどのようになるかについて紹介します。

中空糸膜を刃物で切断する

断面作製で真っ先に思い付く方法は、ハサミや刃物 による試料の切断で、試験や研究活動でも良く利用さ れます。中空糸膜は比較的柔らかく中空という点が曲 者ですが、試料表面を顕微鏡で観察しながら、よく切 れる刃物を使い、刺身を切るように刃を若干斜めに引 きながら(又は押しながら)入れるとつぶさずに切断 できます。切断した試料の電解放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)観察画像が図2です。図2を見ると、刃物 が通った切削痕とツルツルした表面が観察されました。 中空糸膜の壁部分は本来、液体やガスが通る流路があ るため、ツルツルした表面が観察されることはないは ずであり、刃物が試料を切断した際に、断面をつぶし ていったことが予想されます。刃物による加工は、目 視や実体顕微鏡の観察では問題は少ないと思いますが、 レーザ顕微鏡や電子顕微鏡を使う微小構造の観察では 注意が必要です。

中空糸膜を凍らせて折る

刃物での加工ができないため、物理的に折って断面 を出す方法を試みました。柔らかいものを折るには、 試料を固める必要があります。試料を固める方法とし ては、樹脂で固める方法が一般的ですが、煩雑な作業 が必要なため、もっと単純な方法を用いました。それは、 濡れた試料を液体窒素で凍らせて折るという方法で、 テレビなどで薔薇を液体窒素に入れて花びらを粉々に していた方法と同じです。

具体的には、試料を一昼夜水に浸し、濡れた試料を 液体窒素で凍らせ、液体窒素中でピンセットを用い試 料を折りました。折った後、試料を 50℃で 30 分間真 空下におくことで乾燥させました。加工後の FE-SEM 観察画像が図3です。図3を見ると、刃物で切った場 合とは全く異なり、特徴的なスポンジ状の形状を確認 することができました。液体窒素による加工は単純な 方法ですが、比較的柔らかい試料を観察するには、大 きな武器になることがわかりました。

おわりに

比較的柔らかい試料である中空糸膜について、2つ の加工方法による断面比較を行いました。加工方法に より、得られる断面が全く異なることをおわかりいた だけたかと思います。

断面加工は、試料の一つ一つに試行錯誤が必要とな りますが、きっと最適な加工方法は存在すると思いま す。研究開発や品質管理で柔らかい素材の断面を観察 したいケースがありましたら、当センターまでお問合 せください。



図1 中空糸膜



図2 刃物で加工した断面の FE-SEM 像



図3 液体窒素で加工した断面の FE-SEM 像

はじめに

光学部品や電子部品などに使用される材料の中には、 薄い膜が積み重なった多層構造になっているものがあ ります。多層化することで各層の素材の種類、厚み、 そして微細構造が複合化され、製品に必要な機能性を 持たせることができます。層の作製方法は、基材や製 品形状によって様々で、異なる種類の材料を精密に重 ねなければいけません。したがって、品質の保持のた めには層と層の界面が設計通り作製されているか確認 することが重要になってきます。

そこで本稿では、異なった方法で作製した複数のナ ノ構造薄膜について上面と断面から形状観察し、違い を明らかにした事例を紹介します。

上からの観察

ここでは、基板上で結晶を成長させる方法で作製し た酸化亜鉛薄膜の観察について紹介します(図 1)。酸 化亜鉛自体は様々な用途で利用されていますが、ナノ 構造に由来する機能性と半導体的性質を合わせ持つ薄 膜材料の開発も盛んに行われています。図 2(a) に、電 気化学的な手法により透明導電膜上に酸化亜鉛の結晶 を成長させた膜を、上面から観察した走査電子顕微鏡 (SEM) 像を示します。 膜全体に幅約 200 ~ 300 nm の多角形の柱が敷き詰められているのが確認できます。 仮に、この薄膜の目指すべき性能が柱の形状に由来す るのであれば、上面からの SEM 像だけで十分な情報を 得ることができます。しかしそうでない場合は、界面 の様子を見るために、断面を作製して観察することが 必要になってきます。

薄膜を切る

断面観察の場合、ここが悩むポイントかもしれませ ん。今回用いた試料は厚さ 2 ~ 3mm のガラス上に透



明導電膜を蒸着させたものを基板として用いています (図 1)。したがって、ハサミやカッターで簡単に切る ことはできません。ただし、基材として用いたガラス は硬いですが、傷をつけて少し力を加えることできれ いに割ることができます。そこで今回は、単純に割っ て断面を観察してみました(図 2(d))。上面(図 2(a)) からは酸化亜鉛の柱状の結晶が生い茂った芝生のよう に見えましたが、断面を観察すると根元に広い空間が あることがわかります。同じ電気化学的な手法で、条 件を少し変えて作製した薄膜が図 2(b), (e) になります。 上面からは判断が難しいですが、断面を確認すると柱 状の結晶が半分程度短くなって、少し密に成長してい ることがわかります。さらに電気化学的な手法を使わ ずに、溶液中で結晶成長させたときの薄膜が図 2(c), (f) になります。上面からの観察でも、明らかに結晶が細 くなっていることがわかります。そして断面からの観 察では、導電膜との界面に柱の元となる種結晶の層が 見られます。これら界面状態の違いが把握できたこと で、電子デバイスとして利用したときの特性の違いに 関連付けて評価することができます。

おわりに

薄い膜は上からの観察、分析に頼りがちです。しか しながら断面から得られる情報は大きく、品質保証だ けでなく研究開発にも非常に役立ちます。今回のよう にとりあえず割ってみるだけでも、十分観察できます ので、一度トライされてみてはいかがでしょうか。



集束イオンビームを利用した断面作製と観察事例

化学技術部 森 智博

はじめに

電子部品の小型化や高密度化に伴い、これまでは問題にならなかったような微小な異物や異種材料積層体間の界面剥離などの分析が必要となっています。こうした先端材料の課題を解決すべく、当センターでは地方創生先行型交付金において、集束イオンビーム加工観察システムを導入しました。集束イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)装置は、細く絞ったイオンビームによって、ナノからマイクロメートルレベルの非常に小さい領域において、観察、加工、蒸着という三つのことができる評価加工装置です。通常の機械加工では潰れてしまうような微細で脆く柔らかい材料の断面作製が可能であり、様々な製品の内部欠陥解析に利用できます。本稿では、FIBを用いて、電子部品用積層めっき製品に発生した微小異物を含んだ凹み欠陥の断面観察事例について紹介します。

FIB の原理と装置構成

FIB のイオン源は、液体金属を利用するのが一般的で、 Ga を保持したタングステン針に強電界を印加すること で、先端形状数十 nm の Ga の微小突起が形成されます。 その結果、電界は微小突起先端に集中するため、突起 から Ga が電界蒸発し、電界によって加速されたイオン ビームが発生します¹⁾。高エネルギーの Ga イオンビー ムを試料表面に衝突させ、試料を構成する原子をはじ き出すことにより試料の加工を行います。イオンビー ムを使った観察も可能で、Ga イオンで得られる観察画 像 の こ と を、走 査 イ オ ン 顕 微 鏡(Scanning Ion Microscope: SIM)像と呼び、イオンビームの照射量を 小さくすることで、結晶粒の識別など、一般的な SEM 像では得られない表面情報に富んだ画像が得られます。 当センターに導入した FIB 装置(FEI 製 Quanta 3D



200i Dual Beam) は、図1に示すように SEM を併設 していますので、シームレスな加工観察が可能です。 FIB で加工を行う際は、試料を FIB と正対する 52°(図 1 (a))に固定します。さらに、加工時間を短縮するた めに斜めに加工するのが一般的です。なお、加工後の SIM 観察時には図1 (b) のように FIB から加工断面が見 えるように傾斜を戻します。

断面加工観察の手順

観察試料には、金属種 A/ 金属種 B/ 金属種 C と 3 層 からなるめっき製品(図 2 (a))を用いました。初めに、 図 2 (b)の装置構成で、加工観察を行いたい断面にイオ ンビームの影響がないように、観察断面直上に Pt の保 護層を蒸着します(図 2 (c))。次に、図 2 (d)-(f) に示す ように、粗加工(加速電圧 30kV 照射電流 30nA)、精 密加工(加速電圧 30kV 照射電流 5nA)、仕上げ加工(加 速電圧 30kV 照射電流 3nA)の順に加工を実施します。 イオンビームの照射電流を小さくしていくことで、ビー ム径を細くすることができ、精密な加工を行うことが



集束イオンビームを利用した断面作製と観察事例

できます。なお、図2の観察像(SIM 像)を取得する ために用いた照射電流は、仕上げ加工の 1/100 と低い 値(照射電流 30pA)を採用しています。こうするこ とで試料へのダメージを抑え、高精細な観察像を得る ことができます。

微小異物の断面観察事例

先程の3層めっき製品上に生じた「凹み欠陥」を評価するために、正常部分と凹み欠陥部分の断面を比較しました。図3に、凹み欠陥周辺の表面SEM像(加工前、図1(a)の装置構成)を示します。中央の黒く見える辺りが凹み欠陥部分であり、そこから離れた部分が正常部分となります。それぞれの部位をFIBで断面を作製した後、各断面のSIM像(加速電圧 30kV、照射電流30pA)を観察しました。

まず、正常部分を斜めから観察した断面 SIM 像を図 4 に示します。ここから、金属種 A 層、B 層、C 層が それぞれきれいに積層している様子が確認できます。



図3 欠陥部分の表面 SEM 像(加工前)



図4 正常部分の断面 SIM 像(加工後)

なお、FIB を使った SIM 像では、結晶方位の違いによ るコントラスト(チャネリングコントラスト)が顕著 に現れます。これは電子線を使った SEM 像からは得ら れにくい情報で、各層の結晶成長の具合が鮮明に確認 できます。このように、めっき製品などの金属材料の 断面観察には、FIB による断面加工観察が非常に有用 となります。

次に、凹み欠陥部分の断面 SIM 像を図 5 に示します。 この結果から、凹み欠陥中心部には微小異物が存在し ており、さらにこの異物は B 層(約 1µm)上にあるこ とが確認できました。ここから、B 層作製後になんら かの理由で異物が付着し、その異物を中心とした場所 で C 層の成長が阻害されたことで凹み欠陥が生じたと 推察されます。

おわりに

電子部品用積層めっき製品に発生した微小異物の断 面加工観察に関して、加工手順と観察事例を紹介しま した。FIB を用いた断面 SIM 像は、通常の表面観察に 比べて情報量が多く、今後様々な内部欠陥解析への利 用が期待できます。本稿では触れませんでしたが、X線 分析装置付き SEM で微小異物を分析すれば、異物の同 定など、発生原因について、さらに踏み込んだ考察を 加えることができます。皆様の製品開発、品質管理な どでお困りのことがありましたら、お役に立てること があるかと思います。ご興味を持たれた方は、是非ご 利用いただければ幸いです。

参考文献

 平板雅男・朝倉健太郎 FIB・イオンミリング技法 Q&A ア グネ承風社,2002



図 5 欠陥部分の断面 SIM 像(加工後)

断面イオンミリングを用いた表面処理品の断面作製、観察と分析

地域資源活用部 時枝 健太郎

はじめに

めっきや塗装を施した表面処理品は、素地から表面 に向かって異なる材料の皮膜を積層していくことで多 層構造を形成しています。こうした表面処理品の不具 合には、「ふくれ」、「はがれ」、「ざらつき」、「割れ」といっ た表面に凸状や凹状の欠陥が生じたものがあります。 これらの発生原因を推定しようとする場合には、やは り断面の観察と分析が有効な方法の一つになります。 具体的には、欠陥を横切る断面を作製し、欠陥の直下 にある多層構造の中に、異常な形態の組織、異物や空 隙が存在しないか、正常部では認められない元素が検 出されないかを調べていきます。

このような観察と分析を行うためには、組織の変形 や欠落がなく、研磨剤等の残留を生じない、イオンビー ムを用いた断面作製が適しています。本稿では、比較 的大きな欠陥(幅:数+μm~1mm)の断面を作製す る際に有用な「断面イオンミリング」について紹介し ます。なお、より微小な欠陥(幅:数μm~数+μm) の断面作製には、5ページで紹介した FIB を用いる方 法の方が適しています。

断面イオンミリング

図1は断面イオンミリングの概略です。試料の上に 遮蔽版を設置し、遮蔽版から試料を数十 µm 突き出し ます。そこに集束させない Ar イオンビームを垂直に照 射することで、遮蔽版からはみ出た部分が遮蔽版に沿っ て削られ、幅 1mm 程度の平滑な断面ができます。当 センターの装置(JEOL 製 IB-19500CP)では、断面加 工の前に、試料の厚さを 2mm 以下に薄くする必要が あります。また、欠陥のような特定の箇所を横切る断 面をつくるには、その箇所の上に遮蔽版を置いた際に、 遮蔽版からの試料の突き出しが数十 μm になるように、 試料の形状を調整する必要があります。

図2に、鋼/亜鉛めっき/塗膜の多層構造を例として、 従来からよく用いられている機械研磨で作製した断面 と、断面イオンミリングで作製した断面の違いを示し ます。機械研磨では、亜鉛めっき層が深く削れている だけでなく、鋼と亜鉛めっき層の間に段差が、また亜 鉛めっき層と塗膜の間には溝が生じ、層間の状態がよ くわからなくなっています。さらに、亜鉛めっき層は、 砥粒や研磨屑がめり込んで潰れていることがわかりま す。それに対し、断面イオンミリングでは、これらの 問題がないきれいな断面が得られています。このよう に断面イオンミリングでは、材質差の影響をあまり受 けず、多層構造でも凹凸や損傷が少なく、かつ異物混 入がない、微小領域の観察と分析に適した断面を作製 できます。

表面欠陥の断面観察と分析

断面イオンミリングを活用して表面処理品の不具合 を解析した事例を紹介します。成形した鋼材に電気亜 鉛めっきと電着塗装を施した製品において、図 3(a) に 示すようなブツブツした凸状の欠陥が発生していまし た。凸状欠陥の一つを拡大すると、塗膜が直径約 400µm の円形に膨らみ、その中央部の塗膜に直径約 100µm の穴が開いています(図 3(b))。この不具合の 原因を探索するため、断面イオンミリングにより、こ の穴を横切る破線部の位置で断面を作製しました。

図4に断面の SEM 像を示します。画像の下方に灰色 の鋼素地、上方に黒い塗膜、鋼素地と塗膜の間の一部 に白い亜鉛めっき層がみえます。この断面から次の特 徴が読みとれます。





多層構造(塗膜 / 亜鉛めっき / 鋼)断面 (a) 機械研磨、(b) 断面イオンミリング



図 3 電着塗装品にみられた欠陥 (a) 外観写真、(b) 凸状欠陥部の拡大像

断面イオンミリングを用いた表面処理品の断面作製、観察と分析

- ① 塗膜に開いた穴の底、鋼素地の表面に開口した空 隙欠陥が存在
- ② この空隙欠陥を中心とする約 300µm 幅の範囲で は、亜鉛めっき層が存在しない
- ③ 亜鉛めっき層と塗膜の間及び鋼素地と塗膜の間に、 針状の物質が厚さ数 µm の薄い層を形成。また、 塗膜の穴を囲うように帯状に集まった針状物質が 存在

直感的に、①の空隙欠陥が不具合の主な原因ではないかと推察されます。もう少し詳しく調べるために、 この空隙欠陥近傍の元素マッピングを行いました (図 5)。

- ④ 空隙欠陥の内部の大半には、亜鉛と酸素が重なっ て存在
- ⑤空隙欠陥の内部に、塩素が偏在
- ⑥ 空隙欠陥の開口部を覆う薄い層に、亜鉛、リン、 酸素が重なって存在

これらの結果を踏まえ、表面処理の各工程に沿っ て、凸状欠陥の発生過程についての仮説を立てるこ とにしました。なお、この仮説の前提として、鋼素 地表面の空隙欠陥(①)は、鋼材の成形時に生じた ものとしています。

成形後の脱脂工程で、空隙欠陥内に加工油や洗浄 剤が残留(⑤の塩素はこの残留物に由来)。次のめっ き工程で、この残留物が表面に染み出し、その部分 でのめっき層の形成を阻害(②)。空隙欠陥内に、めっ き液が浸潤し、その後の洗浄工程において、水酸化 亜鉛や酸化亜鉛が生じ(④)、若干の洗浄液も残留。 化成処理工程で、表面に広くリン酸亜鉛の薄い皮膜 が形成され(③、⑥)、その上に電着塗装で塗膜が形成。 焼付工程で、空隙欠陥内の洗浄液やコロイド状の水 酸化亜鉛から蒸気が発生し、昇温により圧力が上昇 した蒸気が塗膜を突き破り蒸発することで、塗膜表 面に凸状の欠陥が発生。なお、③で挙げた針状物質の 帯は、固化前の塗料の流動にリン酸亜鉛が巻き込ま れた痕跡であると考えています。

この仮説が正しいとすれば、鋼材の成形工程の見 直しや後加工により鋼素地表面の空隙欠陥を減らす ことで、今回の不具合を解消することがきることに なります。

おわりに

表面処理品の不具合等の問題を解決するためには、 観察・分析結果から得られる断片的な情報から仮説 を立て、現場でその仮説を検証することが重要です。 このような仮説立案の一助として断面イオンミリン グをご活用ください。



和歌山市小倉60番地編集・発行/和歌山県工業技術センタ技術情報誌 テクノリッジ

ECHNORIDGE 329 (2022



図5 鋼素地表面の空隙欠陥近傍の元素マッピング

1