イオンエッチング法による電子顕微鏡用酸化物薄膜試料の作製

芝原 寛泰・山口 幸雄・高岡 敏雄*・前田 繁男

Preparation of Thin Foils of Oxides Made for Electron Microscopy by Ion-beam Etching

Hiroyasu SHIBAHARA, Yukio YAMAGUCHI, Toshio TAKAOKA, and Shigeo MAEDA

Received April 30, 1985

抄録 イオンビームエッチング法による電子顕微鏡用薄膜試料の作製条件について検討した。特に複合酸化物であるチタン酸バリウムとチタン酸ストロンチウムを対象にして，イオンビーム照射時間とエッチングレートとの関係について調べた。試料の薄膜化の状態については，光学顕微鏡及び電子顕微鏡を用いて観察した。また，高分解能電子顕微鏡を用いてイオンビーム照射による試料の損傷の様子についても調べた。その結果，イオンビームエッチング法は，低損傷化の条件下においては，絶縁物試料に対しても非常に有効な薄膜試料作製方法であることがわかった。

索引語 イオンビームエッチング，電子顕微鏡，酸化物

Abstract. Established techniques of making thin foils of complexed oxide by ion-beam etching are described. Data are also presented on the relationship between the time of the ion bombardment and the etch rate of barium titanate. Single crystals such as strontium titanate and barium titanate have been satisfactorily etched by ion bombardment for subsequent optical and electron microscope study. Especially, from the observed structual features in the image by high resolution electron microscope, it is concluded that ion-beam etching is a valuable thinning technique for insulating materials.

Key Words. ion-beam etching, electron microscopy, oxide

1. はじめに

最近の透過型電子顕微鏡（以下，電顕と略す）は，高分解能化に代表される性能向上が極めて著しく，それに伴って電顕のもつ応用範囲も広くなってきている。特に新素材開発の要請からセラミクス材料を対象とした物性面での基礎的研究に透過型電顕は重要な役割を果している。しかし，セラミクス材料は，そのほとんどが絶縁体であるため，金属・合金材料に対して従来

* 京都市向島東中学校

から用いられてきた電解研磨法などの試料作製方法が適用できない。さらに，高分解能電顕では得られる電顕像と試料の結晶構造との対応関係から，より多くの正確な情報を得るために均一で清浄な薄膜試料を作製しなければならない。そこで，最近普及しているイオンビームによるスパッタリング現象を利用したイオンエッチング法を用いて，バルク試料を薄膜化する方法について検討した。特に，強誘電性などの電気的特性をもつ場合が多いペロブスカイト型構造の複合酸化物を対象にして検討を行った。

2. イオンエッチングについて

イオンエッチング法とは，固体表面を数 10eV 以上のエネルギーを持ったイオンで衝撃を加えると原子がたたき出されることを利用したものである。現象的には放電管・真空管のカソード材料の損傷原因として古くから知られていた。

本実験で用いたイオンエッチング装置（コムテック製イオンミーリング装置 CIM-101）の試料室付近の模式図を図1[1]に，装置全体を図2に示す。用いたイオンガンはホローアノード型で空洞（ホロー）内を $1.3\sim13\times10^{-3}$Pa の圧力で正電位に保ち，負電位に保ったカソードを通じて小さい穴から Ar イオンをビーム状に取り出すことができる。Ar イオンビームは直径約1mm に絞られ試料に照射される。また，試料に対する照射角度を任意に設定でき，必要に応じて試料回転もできる。

2.1 バルク試料の作製

イオンエッチング法による薄膜化の最適条件の検討は，単結晶及び多結晶体の試料を対象として行った。

多結晶体である $CaZrO_3$ 焼結体は $CaCO_3$（99.99%）とZrO_2（99.9%）を等モル調合し，約24時間湿式混合した後，直径 1.5cm のペレットに成型（成型圧 1000kg/cm²）し，1200°C で6時間加熱して得た。粉末X線回折法により $CaZrO_3$（orthorhombic）であることを同定した。

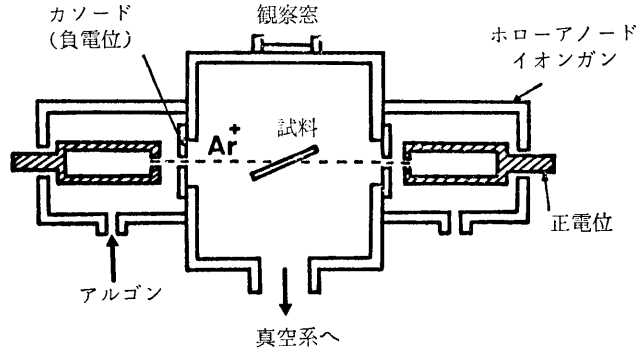


図1 ホローアノードガンによるイオンエッチング装置

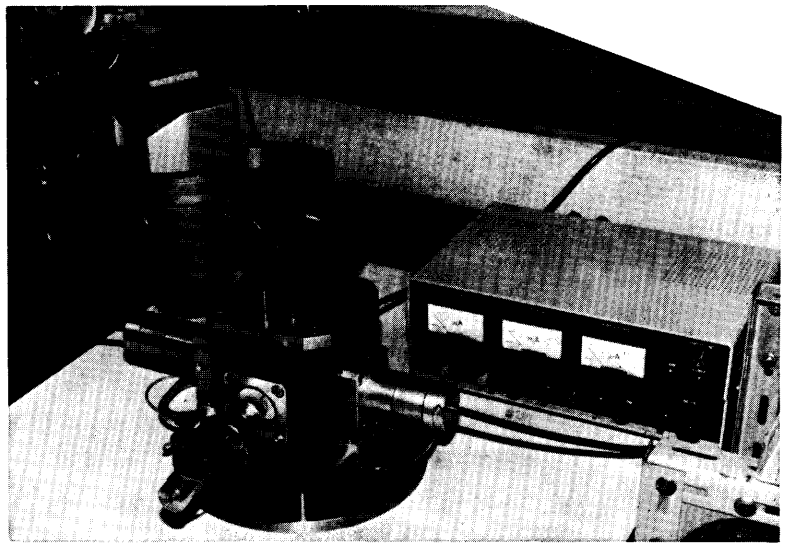


図2　イオンエッチング装置の全体の様子を示す

チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）単結晶は，以下に記すフラックス法により作製した。[2)3)] $BaCl_2$ をフラックス（融剤）として $BaCl_2 : BaCO_3 : TiO_2 = 2 : 2 : 1$ の割合で調合し，1200°C で5時間加熱の後，24時間かけて室温まで徐冷した。得られた試料は六角板状で，X線回折法により $BaTiO_3$ の正方晶の111面を膜面とする単結晶であることを確かめた。また，チタン酸ストロンチウム（$SrTiO_3$）単結晶は FZ 法により作製したものを用いた。

3.　薄膜試料の作製方法

3.1　機械的研磨による前処理

試料をイオンエッチング法により薄膜化するためには，あらかじめサウンドペーパーによる機械的研磨を行い，後で述べるイオンビーム照射の時間を短縮する必要がある。特に，透過型電顕用の観察試料を作製する場合には，直径 3 mm のリングに試料を固定しておくと便利である。一連の作製手順を図3に示す。適当な大きさ（25～100mm^2）にカットした試料のなるべく平坦な面を下にしてガラス板にのせる。ガラス板全体を 40～50°C に加熱しながら松脂

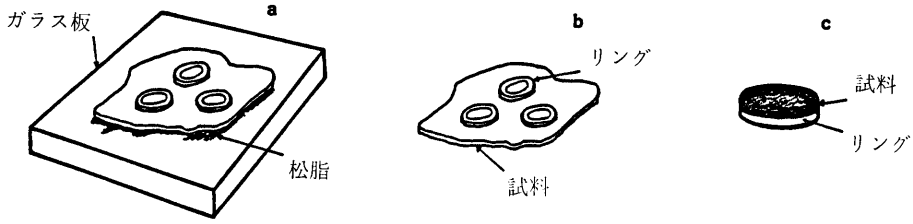


図3　透過型電顕用の薄膜試料の作製手順を示す

(turpenture) 等で試料を固定する。サウンドペーパー (#1000) で研磨した後，平らになった面を下にして，同様にガラス板に試料を固定し反対側の面を研磨する (図 3 (a))。厚さが数 10μm に達するまで両面を均一に研磨し超音波洗浄する。試料面上に直径 3 mm，厚さ0.1 mm のステンレス製リングをエポキシ系接着剤で固定する (図 3 (b))。完全に接着した後，ガラス板と共に試料を無水アルコール中に浸し松脂を溶かす。試料をガラス板から剝離し，さらにリングの外側部分の余分な試料切片をピンセット等を使って削り落とす (図 3 (c))。周囲をステンレス製リングで固定された薄膜試料は，衝撃にも強く電顕による観察の際，取り扱いが容易となる。

3.2 イオンエッチング法による試料の薄膜化

3.1 の方法により得られた試料をイオンエッチング装置のサンプルホルダーに固定する。試料室の真空度が1.3×10^{-3}Pa に達した時，ニードルバルブで流量を調節しながら Ar ガスを導入する。適量の Ar ガスを流すと真空度は約1.3×10^{-1}Pa まで低下する。イオンガンを所定の加速電圧で動作させ，さらに Ar イオンビームが試料の中心を照射する様に試料位置を調整する。また，イオンビームの試料面に対する照射角度の設定も行う。試料室の上面にある観察窓から光学顕微鏡 (10倍) を用いて，イオンエッチング中の様子を追跡することができる。薄膜化した試料を試料室から取り出し，必要に応じて光学顕微鏡，走査型電顕，透過型電顕により観察を行った。

4. 薄膜作製のための最適条件

イオン照射による損傷を出来るだけ少なく，かつ迅速に薄膜を得るための条件を検討した。

4.1 エッチングレートの時間的変化

$BaTiO_3$ 単結晶を使ってエッチングレートの時間的変化を検討した。Ar イオンビームの試料に対する照射角度θは，図 4 の様に定義する。イオンガンの加速電圧 (7 kV) 及び試料吸収電流 (1.8μA) を一定に，また試料を回転せずにイオンビームを照射した。試料がイオンビームによってエッチングされる量は，試料表面上の特定の部分に注目して，光学顕微鏡による焦点はずれ量から換算した。照射角度θは30°，及びエッチングレートの最大を示す 60° に設定して実験を行った。[4] イオンビームが照射されている中心部分，及び中心から約 500μm 離れた部分の 2 ケ所についてもとめたエッチングレートと照射時間との関係を各々，図 5 (a)，(b)に示す。中心部分での照射角度 30° の場合を除いて，いずれもエッチングレートの時間的変化に周期性がみられる。特に，図 5 (a) の中心部分では，その傾向が著しい。図 6 (a)，(b) の光学顕微鏡写真は，$BaTiO_3$ 結晶の表面がイオンビームによってエッチングされていく様子を示している。(a)は照射前，(b)は10時間照射後の状態である。また，図 7 は $SrTiO_3$ 単結晶のイオンビーム照射による試料表

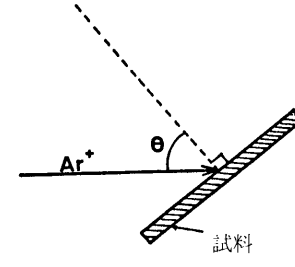


図 4 試料とイオンビーム照射角度との関係を示す

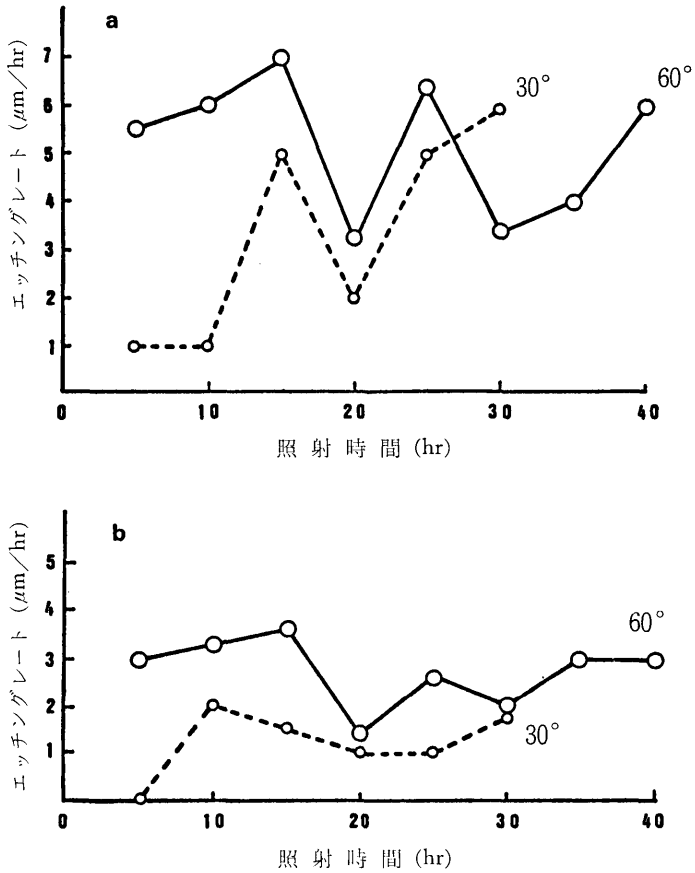


図5　エッチングレートと照射時間との関係を示す
a：イオンビーム照射の中心部分での変化
b：中心部分から約500μm離れた部分での変化

面の変化を示す走査型電顕像である。いずれもイオンビームの照射方向に対応した凹凸が，試料表面上に観察されている（イオンビーム源方向を矢印で示す)。図5にみられるエッチングレートの時間的変化における周期性は，図6，7の様な凹凸の形成により，イオンビームの試料に対する照射角度が刻々変化することに対応している。すなわち，エッチングレートの最大を示す照射角度60°に設定した場合も，エッチングの進行により照射角度も周期的に変化することに対応している。また，本実験で用いたイオンエッチング装置では，加速電圧8kVで多結晶試料に対して約5μm/hr，単結晶試料に対して約5～8μm/hrのエッチングレートが得られることがわかった。

4.2　多結晶と単結晶試料におけるイオンエッチングの違い

図8は$CaZrO_3$焼結体（多結晶）の試料を，加速電圧8kVで約10時間イオンビーム照射した場合のエッチングの様子を示す走査型電顕像である。多結晶体特有の多孔性を示し，また矢

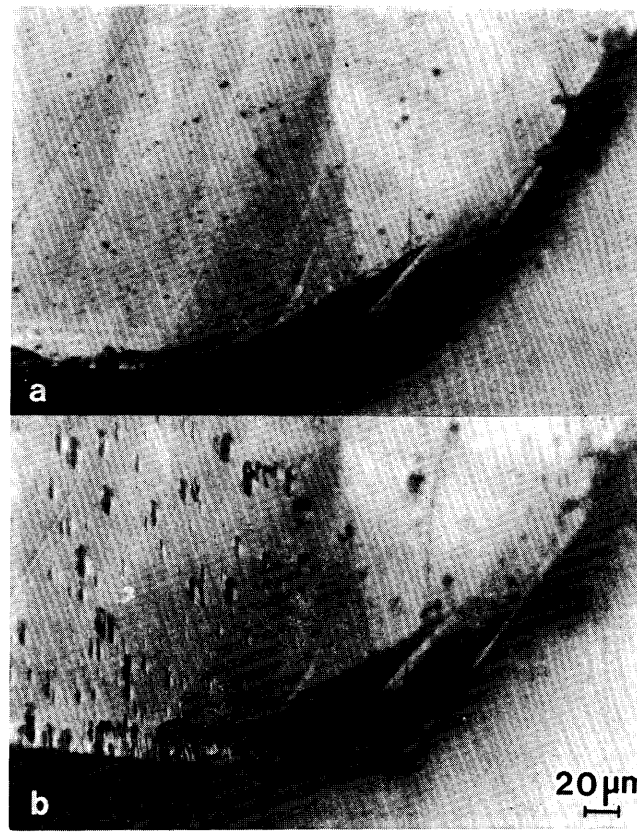


図6 チタン酸バリウム単結晶の表面でのエッチングの跡を示す光学顕微鏡像
a：イオンビーム照射前
b：10時間照射後

印部分では粒界（grain boundary）に沿って形成されたエッチングによる穴も観察されている。図9(a), (b)は同試料の透過型電顕像と電子回折像である。粒界に沿ってのエッチングの結果を示すと同時に，(b)の電子回折像中には，矢印で示す様な超格子反射もみられる。この様な超格子反射はイオンエッチングを行う前では観察されず，イオンビーム照射による格子欠陥の形成が原因と考えられる。しかし，X線マイクロアナライザーによる分析の結果，Ar イオンの結晶格子中への侵入は認められなかった。従って，イオンビーム照射により周期的に原子欠損が生じた可能性がある。

4.3 低加速電圧による照射損傷の低減

加速電圧8kV で薄膜化すると図9に示す様に照射損傷がみられる。これを低減する目的で仕上げのイオンエッチングを低加速電圧（2kV）で行った。低加速電圧で照射を行うとエッチングレートは極端に小さくなるので，イオンエッチングの初期の段階では6～8kV，仕上げの段階では2kV の加速電圧でイオンエッチングを行った。また，広い領域にわたって薄膜化



図7　チタン酸ストロンチウム単結晶の表面でのエッチングの跡を示す走査型電顕像

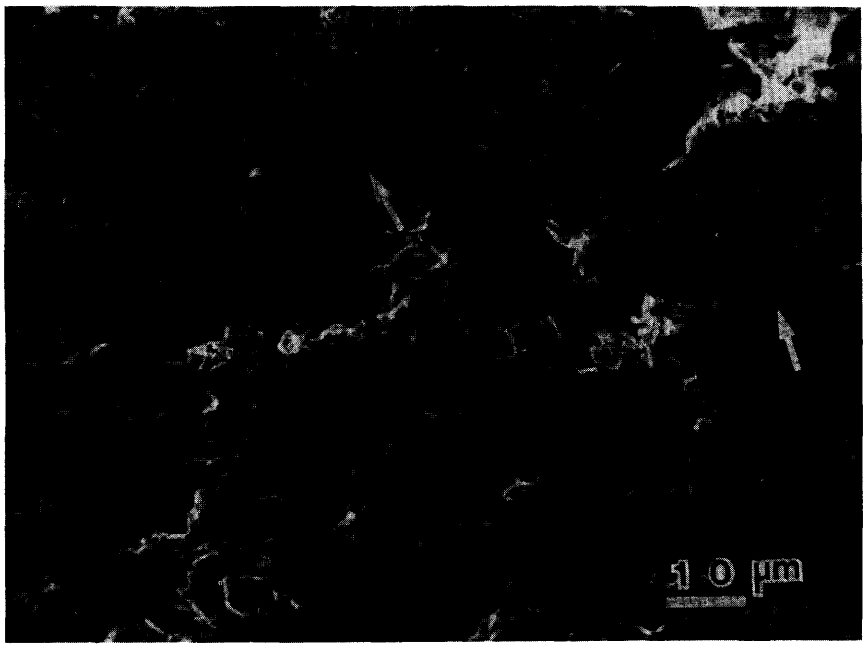


図8　$CaZrO_3$ 焼結体でのエッチングによるホールの形成を示す

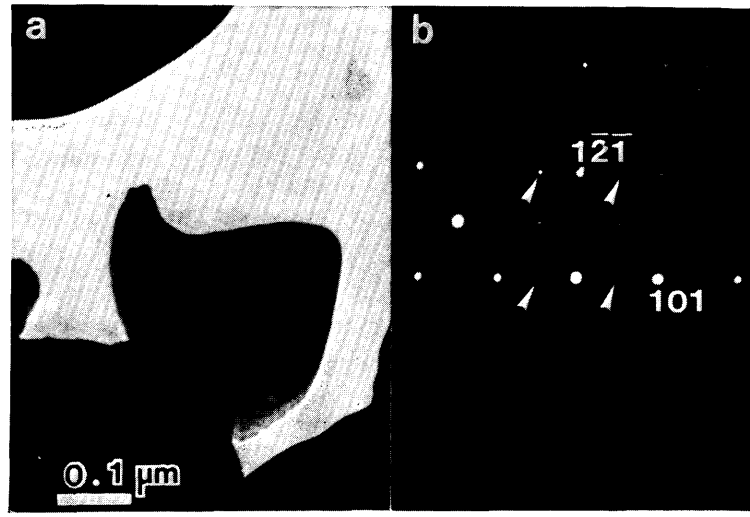


図9 図8と同試料の透過型電顕像及び電子回折像

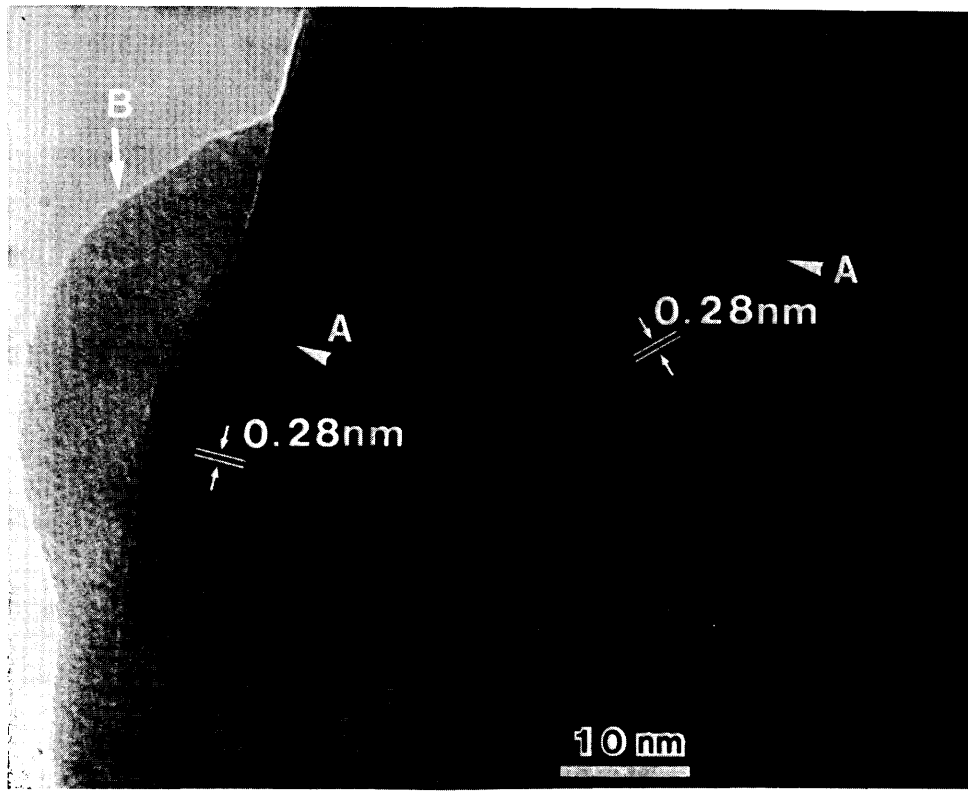


図10 チタン酸ストロンチウム単結晶のイオンエッチング法により作製された薄膜試料の高分解能電顕像

した部分を得るため，仕上げのイオンエッチングの際には照射角度を約80° に設定した。

図10に $SrTiO_3$ 単結晶を用いて，加速電圧 8 kV でエッチングの後，さらに 2 kV で 5 時間仕上げのエッチングを行った場合の高分解能電顕像を示す。$SrTiO_3$（cubic）の110面（格子面間隔0. 28 nm）による格子縞が広い領域にわたって観察できる。さらに全体的に電子線が透過し50 nm 以下程度には薄膜化していることを示している（電顕の加速電圧は200 kV)。しかし，結晶格子の乱れも観察されている。図10の矢印Aで示す部分はモアレ干渉縞で，イオンビーム照射により試料表面がわずかに損傷をうけ，下地とは異なる結晶方位をとっていることがわかる。矢印Bは，特に均一に薄膜化しており，高分解能電顕による結晶格子像及び結晶構造像の撮影には最適な部分を示している。

5. ま と め

イオンエッチング法による透過型電顕用薄膜試料の作製条件を検討した結果を以下にまとめる。

1) 薄膜試料の機械的強度を保つために，リングで試料を固定することは極めて有効である。
2) イオンエッチングの際の加速電圧を初期の段階では 6 ～ 8 kV, 仕上げの段階で 2 kV に設定し，照射角度も60° から80° に変える。これにより比較的，照射損傷の少ない均一な薄膜が得られる。
3) 多結晶に比べて単結晶試料の方が，均一で広い面積をもつ薄膜部分が得やすい。

試料作製法については，（株）応用技術研究所の四本晴夫氏から貴重な助言を頂いた。また，無機材質研究所主任研究官　板東義雄氏には本研究で用いた単結晶のいくつかを提供して頂いた。ここに感謝の意を表します。

尚，本研究で用いた実験設備の一部（イオンエッチング装置）は昭和56年度「特別設備費」により設置されたことを付記します。

参 考 文 献

1) 麻蒔立男：薄膜作成の基礎（日刊工業新聞社）
2) H. F. Kay: Acta Cryst. *1* (1948) 229
3) B. Matthias: Phys. Rev. *73* (1948) 808
4) R. E. Chapman: J. Mater. Sci. *12* (1977) 1125