

FIB試料（ジルコニウム）のフラッシュ電解研磨による効果

島袋, 瞬
九州大学応用力学研究所

<https://doi.org/10.15017/6794443>

出版情報：九州大学応用力学研究所技術室 技術室報告. 5, pp.13-15, 2023-07. Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

バージョン：

権利関係：

FIB 試料（ジルコニウム）のフラッシュ電解研磨による効果

島袋 瞬

要 旨

透過型電子顕微鏡（TEM）の試料作製手法の一つである収束イオンビーム（FIB）は、加工によって試料内部にスパッタリングによるダメージ（欠陥）が形成され、観察対象の照射欠陥などとの区別が難しくなるという問題がある。FIB によるダメージの除去を目的に、フラッシュ電解研磨時間を最小 0.01 秒まで制御可能なタイマーリレーを作製し、純ジルコニウムおよびその合金の FIB 試料におけるフラッシュ電解研磨の効果を調べた。

キーワード

FIB TEM フラッシュ電解研磨 タイマーリレー ダメージ（欠陥）

1. はじめに

TEM の試料作製手法の一つである FIB は、ガリウムイオンによるスパッタリングによって任意の試料表面から試料を薄膜（約 200nm）に加工することができる。しかし、加工と同時に試料内にダメージが形成されるため、イオン照射した金属材料の照射欠陥を観察対象とする場合、これらの区別が難しくなるという問題が生じる。

FIB 加工後の試料は厚さが約 200nm であり、試料の両面には数十 nm の FIB によるダメージ領域が存在していると考えられる。このダメージを除去するため、フラッシュ電解研磨と呼ばれる短時間の電解研磨の効果を調査した。

2. フラッシュ電解研磨およびタイマーリレーについて

フラッシュ電解研磨とは、ボルマン法と同じ手法で短時間の電解研磨を行うことである。これによって、試料表層の数十 nm 部分を腐食させて FIB のダメージ領域を除去することが目的である（図 1）。

試料への通電はタイマーを用いて自動的に行う必要があるため、まずは市販のタイマー（最小 0.1 秒まで設定可能）を用いて確かめた。0.1 秒のフラッシュ電解研磨を行った所、試料の表面保護膜が消失してしまい、上手くいかなかった^[1]。この時の試料の腐食具合から、研磨時間をさらに短

くする必要があると考え、最小 0.01 秒まで設定可能なタイマーリレー（図 2）を作製した^[2]。

このタイマーリレーを用いたフラッシュ電解研磨の効果を確認するため、まずは、重イオンビームによる損傷のない未照射の純ジルコニウムおよびその合金を評価した。



図 1 フラッシュ電解研磨によるダメージの除去

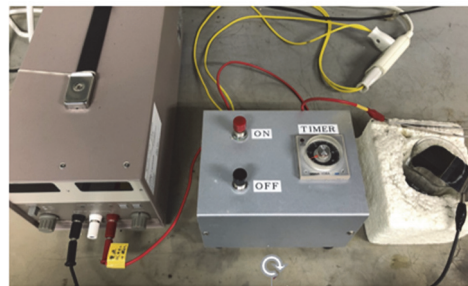


図 2 フラッシュ電解研磨システム
（中央：タイマーリレー）

3. ツインジェット試料の TEM 像

フラッシュ電解研磨前後における FIB 試料の変化を TEM 観察する前に、試料本来の構造を確認するため、加工によるダメージが存在しないツインジェット試料を TEM 観察した。ツインジェットとは、アノード側に試料をセットし、カソード電極に接続されたノズルに通電しながら、電解液を試料中心付近に噴射して研磨する方法である。そのため、FIB のような物理的なスパッタリングとは異なるので、試料にダメージが形成されない。

純ジルコニウム（図 3）において、試料全体に材料由来の欠陥が含まれていることが観察された。また、ジルコニウム合金（図 4）も同様に欠陥が含まれており、析出物も観察された。

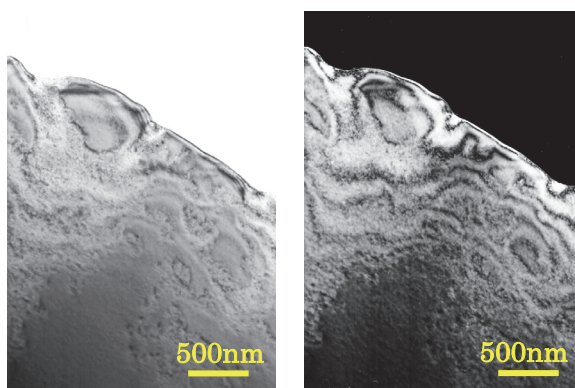


図 3 純ジルコニウムの TEM 像
(左：明視野、右：暗視野)

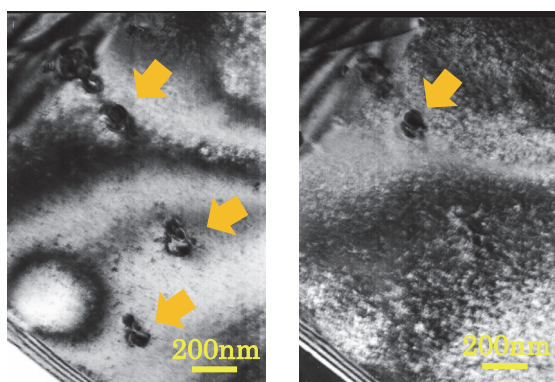


図 4 ジルコニウム合金の TEM 像
(左：明視野、右：暗視野)

4. フラッシュ電解研磨前後における FIB 試料の TEM 像

フラッシュ電解研磨の条件についていくつか

試した結果、次の条件で変化が見られた。

フラッシュ電解研磨の条件

- ・電解液：酢酸 90ml、過塩素酸 10ml、メタノール 10mL
- ・電圧：12V
- ・液温：6°C
- ・研磨時間：0.05 秒

純ジルコニウムのフラッシュ電解研磨前後の TEM 像（明視野）を図 5 に示す。フラッシュ電解研磨前は、FIB のダメージにより、試料の構造が分かりにくい像となっているが、フラッシュ電解研磨後は、試料上部の一部が消失したものの、試料の構造が観察できる像となっていることが分かる。ゆえに、フラッシュ電解研磨によってある程度ダメージ領域を除去できたと考えられる。

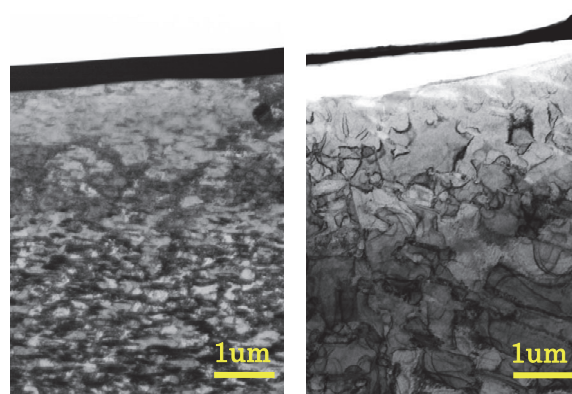


図 5 FIB（純ジルコニウム）の TEM 像
(左：研磨前、右：研磨後)

次に、ジルコニウム合金のフラッシュ電解研磨前後の TEM 像（明視野）を図 6 に示す。この試料は研磨後においても試料の構造が分かりにくく、ダメージ領域を十分に除去できていないと考えられるが、表面保護膜付近の一部でダメージが除去されたような領域が見られたため、重イオン照射による損傷領域の観察が可能かもしれない。

また、試料の至る所に丸い研磨痕が見られた。これは、図 7 に示すように、ジルコニウム合金に形成されている析出物がフラッシュ電解研磨によって消失したことを示唆している。この析出物は合金内で弱い構造になっていると考えられ、ダメージ領域を除去するために腐食をより進行させる条件で行うと、析出物がさらに消失する可能

性がある。したがって、析出物が存在する一般的な合金に対してフラッシュ電解研磨を行う場合は、研磨後にその構造が変化していないか注意する必要がある。

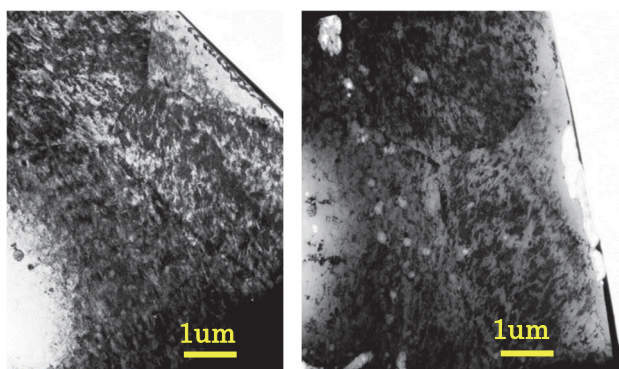


図6 FIB（ジルコニウム合金）のTEM像
（左：研磨前、右：研磨後）

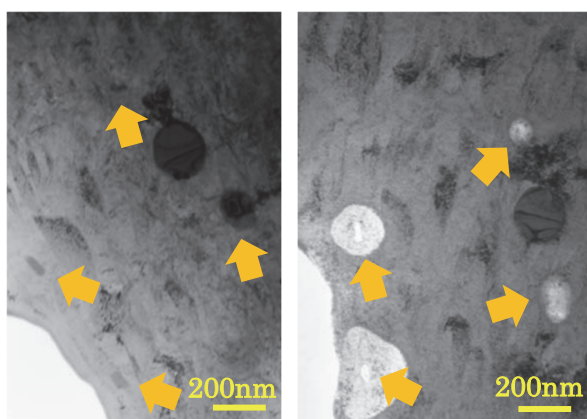


図7 フラッシュ電解研磨による析出物の消失
（左：研磨前、右：研磨後）

5. まとめ

製作したタイマーリレーを用いたフラッシュ電解研磨において、純ジルコニウムについては一定の効果を確認できた。しかし、ジルコニウム合金においては、ダメージ領域を十分に除去できないだけでなく、試料内の析出物の一部が消失する

ことを確認した。この析出物は合金内で弱い構造になっていると考えられるため、析出物に影響を与えず、ダメージ領域のみを除去することは困難と考えられる。

この結果から、フラッシュ電解研磨を行う際はその前後で試料の構造が変化する可能性があることを念頭に置く必要がある。その際、当該FIB試料と同種のツイングジェット試料を事前に確認しておくことでその変化に気づきやすくなる。今回の評価では、ジルコニウム合金の析出物の特徴（形、大きさ）をツイングジェット試料で確認していたため、フラッシュ電解研磨後の丸い研磨痕が析出物と関係していることに気づくことができた。

6. 今後の課題

今後は、重イオンビームによって照射欠陥が形成された試料に対してフラッシュ電解研磨を行い、照射欠陥を観察できるか確認する予定である。また、ジルコニウム合金においては、わずかではあるが、表面保護膜付近の一部でダメージ除去された領域があるため、その局所的な領域で得られる情報があるか確認したい。

参考文献

- [1] 島袋瞬：フラッシュ電解研磨を用いたFIB試料作製に係る評価と課題，九州大学応用力学研究所技術室 技術室報告, 3, 13-15, 2021.
- [2] 島袋瞬：フラッシュ電解研磨を用いたFIB試料作製，表面技術, 73, 546-548, 2022.

謝辞

先進炉材料分野の渡邊英雄准教授には、本評価を行う機会を与えて頂きました。また、タイマーリレーの製作にあたり、技術スタッフの川崎昌二氏には多くのアドバイスを頂きました。この場をお借りして御礼申し上げます。