

脆弱な試料の HRTEM 観察用試料製作

技術センター 理学部等部門

機器・試料製作技術班 石佐古 早実
大学院理学研究科

宮原 正明

1. はじめに

高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) は、層状珪酸塩鉱物の結晶構造の解明に非常に大きな能力を発揮している。HRTEM観察を行う場合には、観察する試料を厚さ 100 nm以下の超薄膜とする必要があり、様々な手法が提案されている^{1,2,3)}。超薄膜を製作するためには、まず試料の岩石薄片を製作し、その薄片から剥がした試料を超薄膜化する。しかし、一般に層状珪酸塩鉱物は加水や加熱の影響によりその結晶構造が変化しやすく、これらを含む試料は脆弱である。従って、層状珪酸塩鉱物を含む試料の薄片を製作し、それを超薄膜化することは容易ではない。

そこで、我々は従来の手法を改良した新たなより簡単かつ有効な超薄膜製作手法を提案する。なお、この製作手法は 2004 年に公表した⁴⁾。

2. 実験試料と材料

我々の提案する手法は、2 つの異なる脆弱試料で試した。ひとつ目の試料は、風化した緑色岩で、この試料を水に浸すと次第に崩壊した。ふたつ目の試料は、熱水変質した泥質片岩で、この試料はひとつ目の試料よりも硬いが、水を垂らしてしばらくすると断片化した。

我々の手法では、市販のエポキシ系樹脂、ワックス及びエポキシ系接着剤を用いた。エポキシ系樹脂は常温硬化型のエポセット (株マルト一) である。ワックスはスカイワックス 415 (株マルト一) で、その融点及び接着力は、それぞれ 76°C及び 40 kg/cm²である。エポキシ系接着剤はスタンダード・アララルダイト (株ニチバン) である。

3. 従来の手法

最初に、乾燥した試料をエポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂或いはシアノアクリレート系接着剤 (瞬間接着剤) で含浸強化する。強化した試料をダイヤモンドカッターで切断し、岩石薄片製作用の試料を得る。その試料を研磨剤 (カーボラダム) で研磨し、さらに 3µm・1µm のダイヤモンドペーストで鏡面研磨する。鏡面研磨した試料とスライドガラスを 110~120°Cに加熱し、バルサムで両者を接着する。接着した試料を研磨剤で研磨して薄くし、さらに鏡面研磨することにより岩石薄片が製作される。

製作した薄片を用いて偏光顕微鏡観察及び EPMA 分析を行い、その試料中に含まれている層状珪酸塩鉱物の産状、微組織及び化学組成を調べ、HRTEM 観察を行う領域を選ぶ。その後、その薄片を再び 110~120°Cに加熱し、試料をスライドガラスから引き剥がす。引き剥がした試料の目的の領域にグリッドをエポキシ系接着剤で接着し、試料から切り出す。最終的に、これをイオンミリングにより超薄膜化する。従来の手法では、このようにして HRTEM 観察用の超薄膜が製作されている。

4. 結果と議論

図 1 において、我々と従来の手法による HRTEM 観察用の超薄膜の製作手順を比較した。最初に、風化した緑色岩と熱水変質した泥質片岩を恒温装置内で 1 週間程度乾燥した (30°C)。従来の手法では、その乾燥した試料を樹脂で満たしたカップに沈める。その樹脂は粘性度を下げするために、少し温めてある。さらに、樹脂の浸透を容易にするために、そのカップを真空中

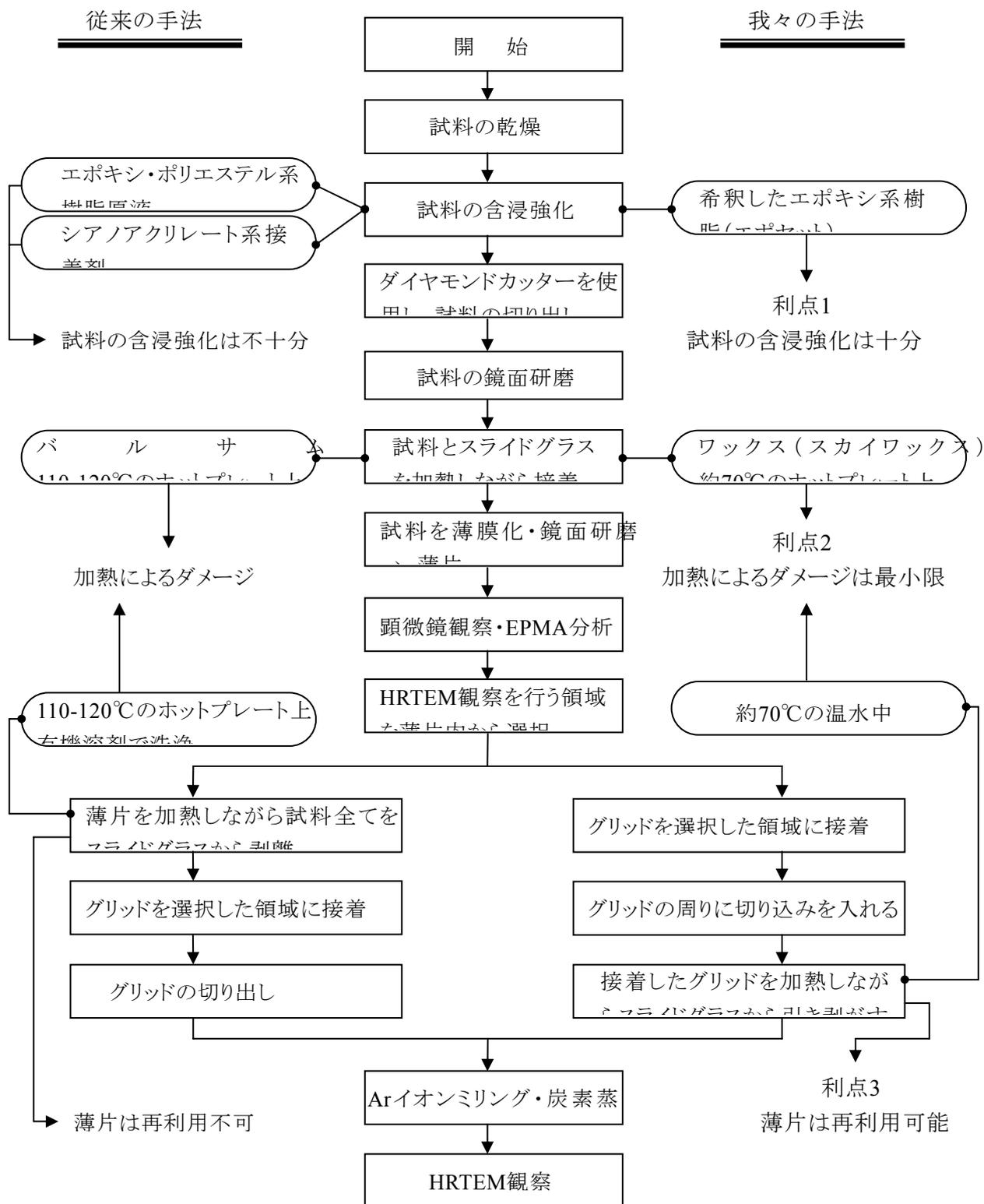


図1 HRTEM観察用試料製作のフローチャート

に置く。しかし、その手順では試料の十分な含浸強化は行われぬ。何故なら、樹脂の粘性度は十分に低くなく、試料の内部にまで樹脂が浸透しないからである。

低粘性度の瞬間接着剤を用いて試料の含浸強化を行った場合でも、試料の十分な含浸強化は達成されない。瞬間接着剤は試料に含まれる水と反応し直ぐに硬化してしまい、試料表面から1mm程度の深さまでしか浸透しない。

我々の手法では、粘性度を低下させるために、エポキシ系樹脂（エポセット）をエタノールで希釈する（エポキシ系樹脂：エタノール=1:2）。粘性度が低下したエポキシ系樹脂を、試料が吸収しなくなるまで滴下する。試料には希釈した低粘性度のエポキシ系樹脂が十分に浸透する。エタノールは直ぐに蒸発するので、試料の崩壊は起きない。最終的に、試料中の微細な隙間がエポキシ系樹脂により埋められ、製作するに十分な試料の含浸強化が達成される。

次に、ダイヤモンドカッターで含浸強化した試料から岩石薄片製作用試料を切り出し、鏡面研磨する。従来の手法では、鏡面研磨した試料とスライドガラスを接着するためにバルサムを利用した。しかし、我々の手法ではワックス（スカイワックス 415）を利用した。鏡面研磨した試料とスライドガラスを約70℃に加熱し、両者をワックスで接着した。我々の手法では試料を100℃以上に加熱する必要はなく、加熱による層状珪酸塩鉱物の結晶構造の変化を最小限に抑え

ることができる。

接着した試料を研磨して薄くし、さらに鏡面研磨することにより岩石薄片を製作することができた。ワックスの接着力はバルサムより弱いが、薄片の製作には十分な強度である。その薄片を用いて偏光顕微鏡観察とEPMA分析を行い、HRTEM観察を行う領域を選んだ。そして、グリッドを薄片内の目的の領域にエポキシ系接着剤（スタンダード・アラルダイト）で接着した。

従来の手法では、薄片を110~120℃に再び加熱し、試料全てをスライドガラスから引き剥がす。引き剥がした試料は、場合によっては加熱による収縮により変形してしまう。さらに、余分なバルサムをキシレン或いはエタノールといった有機溶剤で洗い流す必要がある。

我々の手法では、薄片にグリッドを接着した後、カッターナイフでグリッドの周りに切り込みを入れる。その薄片を約70℃の温水で満たした容器に沈めると、数秒後に目的の領域とグリッドのみをスライドガラスから引き剥がすことができる。グリッドに付着した余分なワックスは、温水の中で洗い流すことができる。我々の手法では、図2に示すように必要な部分のみを引き剥がせるので、その薄片を用いて再び顕微鏡観察やHRTEM観察用試料の取り出しができる。最後に、取り出したグリッドをArイオンミリング装置にセットし、超薄膜化することに成功した。

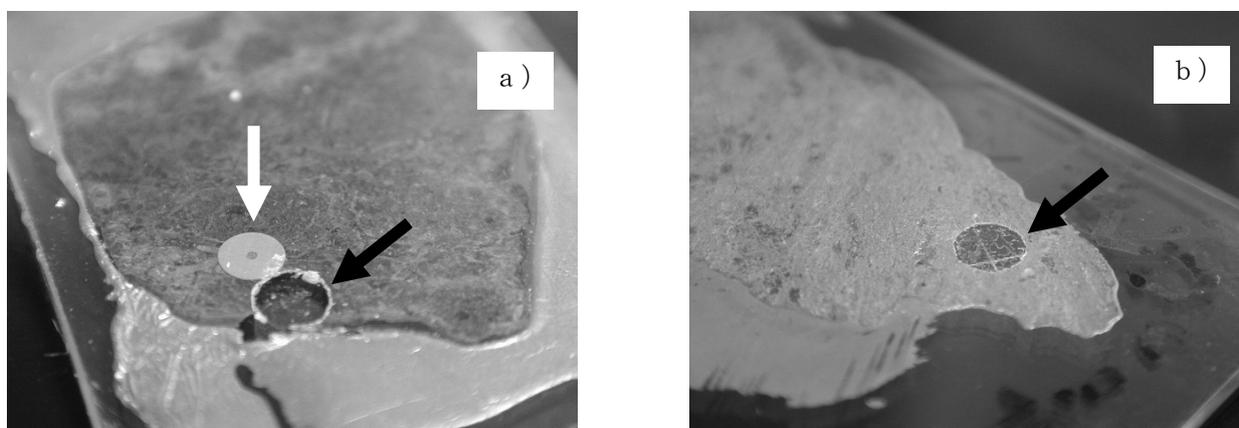


図2 a) 風化した緑色岩 b) 熱水変質した泥質片岩 白い矢印は、薄片中の観察対象に貼り付けたグリッド。黒い矢印は、観察対象ごとグリッドを引き剥がした跡。

5. まとめ

希釈したエポキシ系樹脂及びワックスを用いる手法により、脆弱な試料の薄片を製作し、その薄片から HRTEM 観察用の超薄膜を得ることができた。我々の手法の利点は以下の3点である：(1)脆弱試料の十分な含浸強化が行える、(2)加熱による試料へのダメージを最小限に抑えることができる、(3)必要な部分のみを薄片から取り出せるため、再利用することができる。

謝 辞

広島大学大学院理学研究科の安東淳一助手には、HRTEM 観察の際お世話になった。広島大学技術センターの柴田恭宏技術職員には、EPMA 分析の際に有益な助言を頂いた。ここに全ての方に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Kogure, T. (1996) Investigation of alteration processes of biotite by high resolution electron microscopy. Doctoral thesis, The University of Tokyo, 100p.
- 2) Vicente, M. A., Elsass, F., Molina, E. and Robert, M. (1997) Palaeoweathering in slates from the Iberian Hercynian Massif (Spain): investigation by TEM of clay mineral signature. *Clay Minerals*, **32**, 435–451.
- 3) Amouric, M. and Olives, J. (1998) Transformation mechanisms and interstratification in conversion of smectite to kaolinite: an HRTEM study. *Clays and Clay Minerals*, **46**, 521–527.
- 4) Miyahara, M. and Ishisako, H. (2004) The simple preparation technique of a fragile specimen for HRTEM observation. *Clay Science*, **12**, 271–275