

# 金属レプリカの電子顕微鏡への應用研究 銅-シリカ法について\*

田 邊 良 美\*\*

Yoshimi Tanabe: Research on the Application of the Metalline Replica for the Electron Microscope. On the Cu-SiO<sub>2</sub> Method.

This method is applied to iron, steel, special steel, cast iron and cast steel. And this replica is made easily by two step processes, and it is very accurate at the displacement of the structure. In this method, we need not cut off the sample from the testing materials. This replica is made by the following order and method.

(1) Cu is plated by the electro chemical displacement on the surface of testing material. (2) Cu-replica is stripped off from testing material by the use of methylmetacrylate adhesive on the celluloid plate. (3) SiO<sub>2</sub> vapour is fixed on the Cu-replica. (4) Cu-SiO<sub>2</sub> replica is stripped off by chloroform-benzene sol. (1:1) from celluloid plate. (5) Cu-SiO<sub>2</sub> replica is cleansed by alcohol. (6) Cu is dissolved by dilute nitric acid (1:1.5). (7) SiO<sub>2</sub>-replica is cleansed by distilled water. (8) SiO<sub>2</sub>-replica is floated in distilled water and SiO<sub>2</sub>-replica is fixed on the sample holder. This replica method is named Cu-SiO<sub>2</sub> method and this method has advantages which will be shown in next item. (1) SiO<sub>2</sub>-replica need not cast shadow and SiO<sub>2</sub>-replica is in good contrast. (2) SiO<sub>2</sub>-replica has the shadowing effect which has very clear and short shadows. (3) Cu-replica can be immediatly examined by optical microscope.

(Received April 9, 1952)

## I. 緒 言

従来電子顕微鏡を使用して金属の表面を観察するにはレプリカ法を應用した。レプリカ法は大別して酸化被膜法<sup>(1)</sup>と合成被膜法<sup>(2)</sup>とに分けられる。酸化被膜法のレプリカの機構は化学的方法によつてなされるもので、レプリカの忠實度は非常に良いのであるがレプリカを得るに相當に面倒な手数と熟練した技術を必要とし仲々骨が折れる。また合成被膜法においてはそのレプリカの機構は機械的方法によつてなされるもので、その忠實度は酸化被膜法に比較すると劣るが、レプリカを得るに酸化被膜法の如き面倒な手数や装置を一般に必要としない。しかし一段目のレプリ

カを被検金属から剥離するには技術を要し、しばしば脱落(組織の一部)を起し被検金属から完全に全部が剥離出来ない傾向がある。特に組織が細かくなればこの傾向は著しく、それを手軽に光学顕微鏡で豫め調べ得ない。従つて二段目のレプリカにかゝる缺陷を多分に残したまま移る結果となる。

著者は先に金属レプリカの研究<sup>(3)</sup>を發表し、鐵鋼、特殊鋼、鑄鐵および鑄鋼などについて銅の鹽類を主體とするレプリカ溶液<sup>(4)</sup>を上記合金の研磨およびエッチングを行つた面にスポイトにて滴下し、合金との間に電気化学的置換を行わせ合金面上に銅の鍍金薄膜<sup>(5)</sup>を作りこの銅の薄膜をセルロイド板を裏付けとし接着劑としてセルロイド・醋酸アミール混液(電子顕微鏡に使用する際はメチルメタクリレート)を使用して剥離し、これを直ちに光学顕微鏡の試料として用い、また電子顕微鏡への應用を目的として研究をなした。

このようにして得た金属レプリカは被検金属から豫め試料を採取することなく、製品の状態で任意の場所から組織を容易にかつ簡単にしかも忠實にレプリカすることが出来また光学顕微鏡でこれを観察する場合には實體を檢鏡する際と同様な感覚が得られレプリカが行われる機構は化学的であるため非常に忠實度がよく、銅の薄膜の剥離は非常に容易でほとんど完全に行われ、脱落のおよぼす電子顕微鏡

\*\* 東京都立大學工學部

\* 1952年4月本會東京大會に“金属レプリカの研究”として發表

- (1) R. T. Phelps, E. A. Gulbransen, J. W. Hickmann, *Ind. Eng. Chem., (Analytical Ed.)*, **18** (1946), 391; F. M. Mahla, N. A. Nielsen, *J. Appl. Phys.*, **19** (1948), 378.
- (2) H. Mahl, *Z. tech. Physik*, **21** (1940), 17; *Z. Physik*, **22** (1941), 33; V. J. Schaefer, D. Harker, *J. Appl. Phys.*, **13** (1942), 427; R. D. Heidenreich, V. G. Peck, *J. Appl. Phys.*, **14** (1943), 23; V. J. Schaefer, *Science*, **97** (1942), 188; R. B. Barness, C. J. Burton, R. G. Scott, *J. Appl. Phys.*, **16** (1945), 730; 只野, *應用物理*, **16** (1947), 113; H. G. Gerould, *J. Appl. Phys.*, **18** (1947), 333; 谷, 深見, *電子顕微鏡總合研究委員會資料*, No. 57-D-7, (1951); No. 55-C-4; No. 56-C-11, (1950); 谷, 深見, *電子顕微鏡*, **2** (1951), 59; 只野, 土倉, *電子顕微鏡總合研究委員會資料*, No. 54-C-1, (1950); J. Hunger, R. Seeliger, *Metallforschung*, **2** (1947), 65; G. Hass, M. Mc. Farland, *J. Appl. Phys.*, **21** (1950), 435.

(3) 田邊, 本誌, **B-14** (1950), No. 11; **B-15** (1951), 126; **B-15** (1951), 348; **B-15** (1951), 351; 田邊, 1951年度秋期大會講演(第5, 6報), 田邊, 1952年度春期大會講演(第7, 8, 9, 10報)。

(4) レプリカを得るために使用する溶液をかく命名  
(5) 銅レプリカと呼稱した。

観察への不安は銅レプリカをたゞちに検鏡出来ることゝ相俟つて簡単に解消し得る。したがつてこの金屬レプリカを電子顕微鏡に應用するため次の諸事項について研究をなした。

(1) 銅レプリカをたゞちに電子顕微鏡の試料として使用する。いわゆる一段法の検討 (2) 銅レプリカの轉寫面にシリカ( $\text{SiO}_2$ )を蒸着しシリカを電子顕微鏡の試料として用いる。いわゆる二段法の検討 (3) 銅レプリカの轉寫面に酸化被膜を生成せしめこの酸化被膜を電子顕微鏡の試料とする。いわゆる三段方式による酸化被膜法の検討 (4) 銅レプリカの轉寫面にコロゲオンを流し、コロゲオンの薄膜を電子顕微鏡の試料とする。いわゆる二段法の検討。

しかして上記 4 項目について豫備實驗を進め検討の結果、第二項の方法にまつ好結果を得たので、この方法についての詳細な検討結果を報告する。

## II. 供試材料と操作および装置

實驗に使用した合金は普通市販の低炭素鋼でその化學組成を分析した結果は次の如くであつた。

| C      | Si     | Mn     | Fe  |
|--------|--------|--------|-----|
| 0.17 % | 0.22 % | 0.40 % | 殘 部 |

この材料は直径 10 mm の丸棒に仕上げたもので加工された状態のままで實驗に使用した。研磨はエメリーペーパーおよび琢磨機によるラシャ仕上げで研磨劑として酸化クロムを用いた。エッチングは 5 % 硝酸アルコール溶液で幾分弱めにエッチングを行つた。

銅レプリカを作るために用いる銅の鹽類は  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の何れでもよいが  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を使用した。また銅レプリカを剝離するにメチル・メタクリレートを接着劑として使い厚さ 1 mm のセルロイド板を保強のため裏付けとして用いた。組織をレプリカするに使用するレプリカ溶液組成は金屬レプリカの研究 (第 4 報)<sup>(6)</sup>の検討結果から次のレプリカ溶液を用いた。すなわち 3 %  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶液 100 cc に 37 % HCl を 1.4 cc 添加した銅鹽の鹽酸酸性水溶液を使用した。このレプリカ溶液をレプリカせんとする面にスポイトにて滴下せしめる。この際レプリカ溶液で面を速かに覆うことゝ液に氣泡を作らぬようにスポイトにて液を振動してやることが要領である。しかして被檢金屬面上に銅レプリカを得る。この面を水で洗滌後アルコールを滴下してブローワーにて良く乾燥する。次に電子顕微鏡の試料として使用するにはメチル・メタクリレートを接着劑として銅レプリカの上に塗布し、その上にセルロイド板をのせ、メチルメタクリレートが重合を完了して後セルロイド板を剝離すれば銅レプリカはセルロイド板とともに被檢金屬から完全かつ容易に剝離される。しかる後銅レプリカを以外

のセルロイド部分を切断し真空蒸着装置に挿入し  $\text{SiO}_2$  を蒸着させる。蒸着が終れば安全カミソリの刃の如きもので周囲の縁取りをなし  $\text{SiO}_2$  の蒸着面に基板目狀の條痕を (銅レプリカもこの際條痕が入る) 入れて後クロロホルムとベンゼルの混合溶液 (1:1) 中に  $\text{SiO}_2$  の蒸着面を上にして浸漬すると銅レプリカ上に  $\text{SiO}_2$  の蒸着された薄片はセルロイド板から剝離して来る。この薄片を徑 1.5 mm 程度のガラス棒の先を耳掻き狀に曲げたもので (他に適當な道具があればそれでもよいが耐酸性であることが必要) すくい上げアルコール中に移し洗滌後  $\text{SiO}_2$  面を上にして (銅の光澤面を上に向ければ可) すくい上げ靜かに稀硝酸 (1:1.5) 中に浮かせる。銅は溶解して  $\text{SiO}_2$  薄膜が残る。これをすくい上げ蒸留水中に移し洗滌後シャーレーに蒸留水を探りこれに  $\text{SiO}_2$  薄膜を浮べ電子顕微鏡用の試料支持臺に  $\text{SiO}_2$  薄膜を張る。しかして  $\text{SiO}_2$  薄膜が良く張れているかを光學顯微鏡にて検査して電子顕微鏡に挿入する。

## III. 實驗および検討

### 1. 銅の電氣化學的置換について (銅レプリカ法)

レプリカ溶液をレプリカせんとする金屬面に滴下するとレプリカ溶液中の  $\text{Cu}^{++}$  は電氣化學的に被檢金屬と置換をなしその際レプリカ溶液中の  $\text{H}^+$  および  $\text{Cl}^-$  は各々その特性および作用により置換を均一に促進し銅の鍍金薄膜をレプリカとして完全なものとする。この銅レプリカに  $\text{SiO}_2$  を蒸着して電子顕微鏡の試料を作るに實驗の結果によれば銅被膜の厚さを厚くすることが必要であつた。銅被膜を厚くすることにより被檢金屬からの剝離を容易かつ完全にし、被膜は龜裂變形および脱落などの忠實度を缺く原因が除去される。銅被膜の厚さを増すにはレプリカ溶液を作用せしめる時間を増せばよく材質により時間は多少異なるが大約 1 分未満である。

次に置換についての銅レプリカの信頼度であるが、レプリカ溶液と被檢金屬との間にはイオン反應が行われ組織がレプリカせられる。こゝにおいてイオンの大きさは  $10^{-8}\text{cm}$  程度で電子顕微鏡の最高解像能は  $20 \text{ \AA}$  程度であるから銅レプリカの信頼度は充分であろう。

Photo. 1 は 0.17 % 炭素鋼の銅レプリカを光學顯微鏡によつて倍率を 400 倍にして撮り擴大密着したものである。

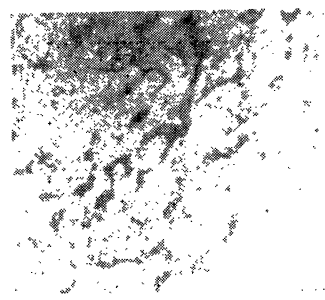


Photo. 1 Cu-Replica  
Photograph of 0.17 %  
Carbon Steel.  $\times 400$

Photo. 1 における微細なパーライト部分を本方法 (Cu- $\text{SiO}_2$  法と命名した)

によつて電子顕微鏡試料を得て電子顕微鏡により撮した寫

(6) 山邊, 本誌, B-15 (1951), 351.

(7) 金屬レプリカの研究において検討した。文獻(3)。

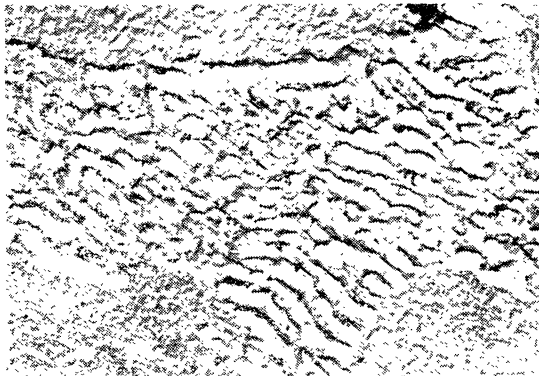
真が Photo. 2 で倍率は 16000 倍である。Photo. 3 はメチル・メタクリル-アルミニウム法(サンドウィッチ重合法)ニクロム・シャドウ法を併用した 0.17% 炭素鋼の微



×16000× $\frac{1}{2}$

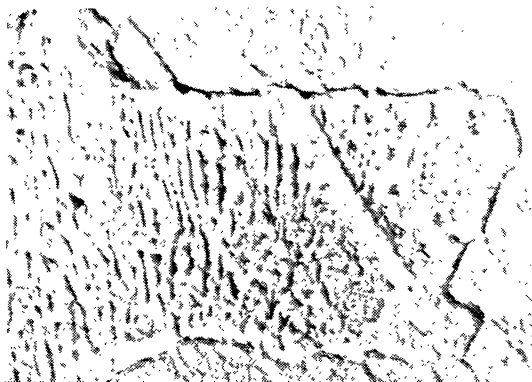
Photo. 2 Cu-SiO<sub>2</sub>-Method Replica 0.17%  
(Carbon Steel)

細なパーライト部分の電子顕微鏡写真で倍率は 15000 倍である。Photo. 2 および Photo. 3 において一段目におけるレプリカの忠實度を比較すると従来方法においては組



×15000× $\frac{1}{2}$

Photo. 3 Methylmetacrylate-Al-Method  
Replica Cr-Shadowing 0.17%  
Carbon Steel.



×15000× $\frac{1}{2}$

Photo. 4 Methylmetacrylate-Al-Method  
Replica Cr-Shadowing 0.17%  
Carbon Steel.

織の小さなディティールの脱落が相當に目立ち丁度壁を塗っている際鏝を壁面から垂直に剝がしたときの感がある。

Photo. 4 および Photo. 5 はメチル・メタクリル-アルミ



×14000× $\frac{1}{2}$

Photo. 5 Methylmetacrylate-Al-Method  
Replica Cr-Shadowing 0.17%  
Carbon Steel.

ニウム法(サンドウィッチ重合法)にクロムシャドウ法を併用したレプリカ法による組織の脱落を示す電子顕微鏡写真で倍率は 15000 倍および 14000 倍である。このように微細な組織をレプリカする際に脱落がなく忠實なレプリカを探ることは、従来方法では相當むづかしく多くの手数と技術を必要とする。Cu-SiO<sub>2</sub>法によれば簡単にかつ容易に忠實度の良いレプリカを作ることが出来た。すなわち一段目の銅レプリカは被検金属面上で短時間に機械的強度の大なしかも剝離し易い忠實度の良い薄膜となる。かつこの薄膜は剝離したときに光學顕微鏡にて被検金属と質感を同じくして検鏡出来るのでレプリカされた状態の良否の確認が容易である。

## 2. 銅レプリカの剝離について

銅レプリカを光學顕微鏡用の試料として使用する際は、銅被膜の被検金属からの剝離には接着劑としてセルロイドの醋酸アミール溶液でよいが、電子顕微鏡に使用する際は銅被膜を接着劑の溶媒中で容易に剝離せしめるためセルロイドの醋酸アミール溶液を使用すれば、セルロイド板も溶解し剝離し難いため、メチルメタクリレートに接着劑として使用すると都合が良い。メチルメタクリレートの重合には熱または光を作用せねばならぬ。放置しても重合は行われるが時間を相當必要とする。被検金属より試料を採取出来る場合には熱を加え早く重合せしめ得るが、被検金属から適當な試料を採取出来ない場合には赤外線電球を使用して重合を進めることも一方法であろう。またメチル・メタクリル酸エステルに過酸化ベンゾイルを加え、アセトン中で溶液重合(1:1)せしめたものは熱を加えずに使用して時間も比較的早く良好であった。また最近文献<sup>(8)</sup>に豫報された 20% ジメチルアエリンメチルメタクリル酸溶液とメチルメタクリレートを使用に際し混合して使用する

(8) 只野, 深見, 本誌, A-15 (1951), 401.

方法は常溫において時間も餘りかからず重合し接着劑として好都合である。

3. SiO<sub>2</sub> の蒸着について

銅レプリカの剝離が終れば銅被膜のある以外の unnecessary セルロイド部分は切り取り眞空蒸着装置に挿入し SiO<sub>2</sub> を蒸着するが、眞空度が悪いと SiO<sub>2</sub> 被膜は破れやすく、眞空度は 10<sup>-1</sup> 以上であることが必要である。銅レプリカの剝離せられたものは全般的に非常にゆるやかな碗曲面を呈しているため、SiO<sub>2</sub> を蒸着した場合 Photo. 2 で見る如くシャドウ効果が表われており、シャドウをする必要を認めず寧ろ普通のシャドウ法の影が大きく表われる缺點が除かれ、特に微細な組織に對してそのディテールの詳細を觀察するに好都合である。

4. SiO<sub>2</sub> 薄膜の剝離について

SiO<sub>2</sub> 薄膜を採取するには SiO<sub>2</sub> を蒸着した銅レプリカをクロロホルム・ベンゾール混合溶液 (1:1) 中に (II) 項の要領で浸漬すれば 20 分足らずで Cu-SiO<sub>2</sub> 膜はセルロイド板から外れる。この膜をアルコール中でクロロホルム・ベンゾール混合溶液をアルコールと置き換えて後すくい出し、吸収紙でアルコールを良く吸取り稀硝酸 (1:1.5) 中に浮かせ銅を溶かし去る。この際濃硝酸であれば溶解は電激的で僅か、1~2 秒で終るが Cu-SiO<sub>2</sub> 膜は液中を急速に運動し SiO<sub>2</sub> 薄膜は破れ易くなるため稀硝酸を使用する。稀硝酸 (1:1.5) によれば銅の溶解に 5~10 分を要する。しかし SiO<sub>2</sub> 薄膜は餘り衝撃を受けないので破れることは少ない。稀硝酸が 1:2 であれば銅の溶解にはかなり時間を要するが SiO<sub>2</sub> 薄膜が衝撃を受け破ぶことはほとんどない。硝酸による SiO<sub>2</sub> 薄膜のいたみを試験した結果ではその心配の要はない。Photo. 6 は稀硝酸 (1:1.5) 中に約

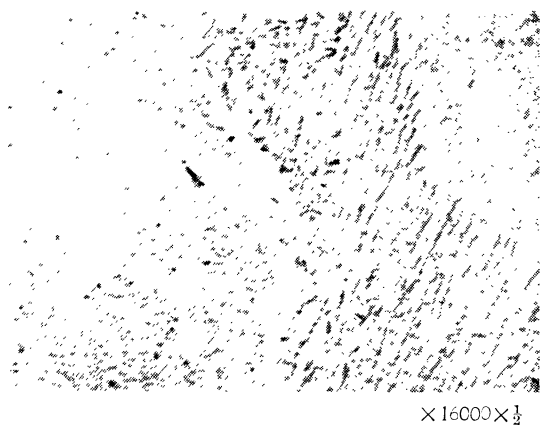


Photo. 6 Cu-SiO<sub>2</sub>-Method Replica 0.17% Carbon Steel.

100 時間放置した SiO<sub>2</sub> 薄膜を電子顯微鏡によつて見たものであるが、組織のくずれは全く表われておらない。Photo. 7 は稀硝酸 (1:2) を使用し銅の良く溶解し得なかつた状態を示したもので寫真中黒き小さな斑點は溶解しきらず残つた銅である。

かくして得た SiO<sub>2</sub> 薄膜を一旦蒸溜水に移し硝酸を除去

する。要すれば薄膜を裏返して反對の面も洗滌することが望ましい。それは試料支持臺を硝酸により腐蝕せしめることとなるからである。洗滌が終れば新たな蒸溜水中に SiO<sub>2</sub> 薄膜を浮かせ試料支持臺に膜を張る。

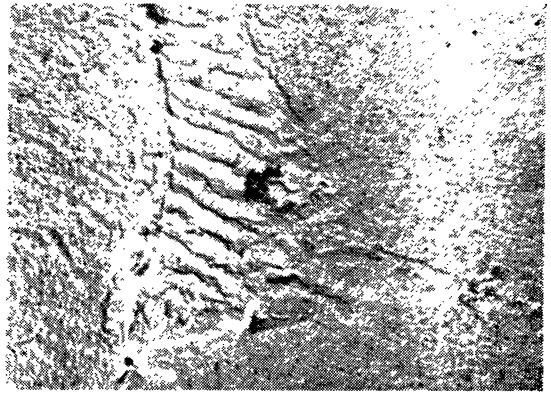


Photo. 7 Cu-SiO<sub>2</sub> Method 0.17% Carbon Steel.

IV. 總 括

本方法は鐵、鋼、特殊鋼、鑄鐵、鑄鋼などの各種につき被檢金屬から試料を切り取ることなく製品の任意の場所から簡単に忠實度良く二段法によりレプリカを得ることが出来る。實驗および檢討の結果からその方法および特徴を一括すれば次の如く示される。

- 一段レプリカ (銅レプリカ)
  - ① 銅の電気化學的置換により銅鍍金
  - ② メチルメタクリレートを接着劑として銅レプリカをセルロイド板に接着被檢金屬から剝離
- ↓
- 二段レプリカ (SiO<sub>2</sub>レプリカ)
  - ③ 銅レプリカ面に SiO<sub>2</sub> を眞空
  - ④ Cu-SiO<sub>2</sub> 膜をクロロホルム・ベンゾール混合溶液 (1:1) に浸漬し外す
  - ⑤ アルコールにて洗滌
  - ⑥ 稀硝酸 (1:1.5) 中に銅を溶解
  - ⑦ SiO<sub>2</sub> 薄膜を蒸溜水にて洗滌
  - ⑧ SiO<sub>2</sub> 薄膜を新たな蒸溜水に浮かせ試料支持臺に張る

この方法によりレプリカを得ることを Cu-SiO<sub>2</sub> 法と命名した。また本法は次の特徴を有した。

- (1) 一段目に得た銅レプリカは極めて短時間に機械的強度が大で剝離し易くしかも忠實度の良い薄膜となる。
- (2) 銅レプリカは廉價で溶媒に溶け易い。
- (3) 銅レプリカは溶媒中で膨潤性がない。
- (4) 銅レプリカはたとえ光學顯微鏡で被檢金屬を觀察すると同様な質感をもつて檢鏡出来る。
- (5) 銅レプリカには組織の脱落がほとんどない、したがつて二段目のレプリカには容易に忠實度の良いものが得られる。
- (6) SiO<sub>2</sub> 薄膜にはシャドウ効果が表われるコントラストが良く出ているため特にシャドウを施す必要がない。

(7)  $\text{SiO}_2$  薄膜のシャドウ効果は従来影の大きく表われる欠点を除かれ、組織の微細なディテールを詳細に観察出来る。

終りに臨み本研究実施に際し終始絶大なる御援助に預つた慶應大學工学部講師小野敏夫氏に厚く感謝致します。また同大學電子顕微鏡研究室の渡邊講師を始めレプリカ製作

に御骨折り下さつた串田氏、電子顕微鏡を擔當され種々御協力いただいた高橋氏ならびに寫眞を擔當された岩田氏に深く感謝いたします。本研究はほとんど慶應大學電子顕微鏡研究室の施設を利用して頂いたものであり、學校當局ならびに電子顕微鏡管理委員の方々から謝意を表します。