

ナノレベル解析技術の高度化とその技術展望

Advance in Nano-Level Materials Characterization Technology

橋 本 操^{*(1)}
Misao HASHIMOTO

抄 録

三次元アトム・プローブなどナノレベル解析技術の最近の進展についてまとめた。また、動的観察技術の重要性、そしてそれらの技術展望について述べた。

Abstract

The recent development of nano-level materials characterization technology such as three-dimensional atom probe was reviewed. The importance of the technique that enables the dynamical observation was also described, combined with its future scope in nano-level characterization.

1. 緒 言

社会を取り巻く環境が急激に変化する時代にあり、また価値観が多様化していくなかで、社会ニーズにマッチした素材をタイムリーに提供していくためには、材料の特性を知り、そしてその特性の制御因子をしっかりと把握し、材料の持つ本質を最大限に引き出すことが重要である。材料科学がサイエンスとしての物質科学に立脚している以上、物質をあるがままの姿で理解することが重要な技術ベースとなる。そのためには、まず材料そのものを見るという意味で材料解析技術が極めて重要な要素基盤技術である。

物を見ること、そして理解するという知覚の流れは素材に限らず、最も基本的な認識ステップの一つである。日常生活のなかでも例えば生物の理解には、まずは外観の観察、そしてより細かくは虫眼鏡で観察すること、そしてさらに生体として生きている状態での環境からの刺激に対する生体の応答を見ることなどを行っている。材料の特性もその必要とする機能により、見る目の視点を変えていくことが必要となる。ここでは特にナノレベル解析技術の最近の進展を述べるとともに、動的観察技術の重要性、そしてナノテクノロジーの視点から見たときの技術展望について考えてみたい。

2. 材料開発と解析技術からの視点

鉄鋼材料の多くは多結晶体であり、数十 μm 程度の結晶粒よりなる。その組織を把握し、鉄鋼材料の各種特性との関係を理解するには、その内部構造を理解することが必要である。材料の特性として鍵となる組織因子には各種階層があるが、一例としては下記の表のようにまとめられる¹⁾。

材料特性のキイファクター¹⁾

- (1) マクロ内部組織
 - ・ 集合組織
 - ・ 変態形態
 - ・ 結晶粒径
 - ・ 異相(第二相)など
- (2) 粒内の微細構造
 - ・ 転位
 - ・ 析出物
 - ・ 積層欠陥
 - ・ 双晶
- (3) 粒界の構造
 - ・ 元素偏析
 - ・ 粒界析出物
 - ・ 界面の原子配列
- (4) 原子レベルの微細構造
 - ・ nmサイズ析出物
 - ・ 局部歪
 - ・ 複合点欠陥(クラスター等)

材料の特性はどのレベルの物性に基づいて発現しているのかに依存し、その見るべきサイズファクターが異なってくると同時に、因子同士の絡み合いが鍵となるケースもあり、その相互連関をしっかりと押さえておく事も重要となる。

一方、上記キイファクターに対応し、様々な角度からの解析手法論が必要になるが、その一例として、主に見るべき対象のサイズの視点から顕微鏡を例にまとめたものを下表に示す。

^{*(1)} 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 部長 Ph.D.
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL:(0439)80-2160

解析技術のサイズファクターの階層例

- ・物理構造(相, 結晶構造, 組織, 異相, 析出物など)
- ・化学状態(結合状態, 偏析など)

解析サイズファクター(顕微鏡の例)

- ・mm ~ 光学顕微鏡
- ・ μm ~ nm 電子顕微鏡(走査電子顕微鏡, 透過電子顕微鏡)
- ・nm ~ フィールド・イオン顕微鏡, アトム・プローブ

例えば鉄鋼材料の塑性変形を考えると、マクロ的には連続体としての弾塑性変形の様式に従い変形を記述することはできるものの、わずかな組成の違い、例えば炭素量と熱処理の違いで機械特性が大きく異なるなどの冶金学的な現象理解にはどうしても第三元素と転位の相互作用など、原子レベルでの現象理解が必須となる。従来、金属物理学の教科書などには転位論的な視点からの変形挙動の考え方が示されており、電子顕微鏡などにより転位観察がなされているが、実際に転位と炭素が相互作用している様子を直接観察した例は最近になるまで非常に稀有であった。その意味で、教科書に書いてある理論は現象を記述する重要な道しるべではあるが、実際にその観察を通して材料を設計するまでには至っていない。

一方、特に最近になりナノテクノロジーの進展も相まって、原子レベルでの三次元構造を直接観察するようなアトム・プローブ技術が実用材料系へ展開できるほどの進歩を示し、従来は多く教科書のなかだけの話であったものが、直接に観察できるような時代になりつつある。その意味で、従来我々が理論的背景をベースに材料設計・開発を行ってきたなかで、より実証的にその理論的仮説の正しさを検証できる時代になりつつあると思われる。

3. 鉄鋼材料におけるナノレベル解析技術の有効性

3.1 高強度スチールワイヤーの開発例

ナノテクノロジーの進展が鉄鋼材料開発へも大きな貢献をしてきているが、その一例としてここでは明石海峡大橋で実際に用いられている高強度ワイヤーの解析事例を取り上げる。明石海峡大橋では、従来の1600MPaクラスのワイヤーでは2km近くの橋脚間を片側一本で支えるには不十分で、1800, 2000MPaクラスのワイヤーが必要であった。鍵となる治金的制御因子としてパーライトのラメラ構造をより細かくする必要があると同時に、めっき時の熱履歴においてもこのパーライト構造を維持することが必要であった。

従来鋼種ではめっき処理の熱履歴によりラメラ構造が一部壊れてしまうが、新規に明石海峡大橋向けに開発した鋼種では、同様な熱履歴においても正確にラメラ構造を維持し、1800, 2000MPaという高強度を実使用条件で維持できている(図1²⁾)。新規鋼種開発において鍵となったのは、このラメラ構造を維持しえる方法論として、従来鋼よりもSi添加量を増加させた点、さらにはCrやMnの元素分配挙動を制御した点にある。

Si添加の役割に関しては当時種々の仮説があったものの、ナノレベルでの解析技術を駆使し、はじめてその役割が明らかとなった。

図1は、セメントタイト/フェライト界面の各種元素の分布を示したものであるが、界面数nm幅でSi元素が高濃度に濃縮している様子がわかる。すなわち、ラメラ界面へのSi濃縮により、界面移動のドラッグ効果による抑制効果が働き、結果としてラメラ構造が維持できており、高い強度レベルが達成できていることが分かる。このように数nm領域の元素濃縮を検出できるナノレベル解析技術によりは

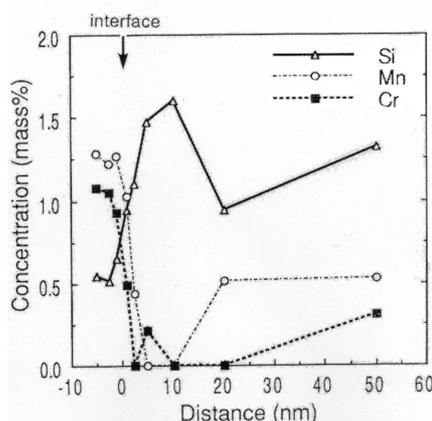
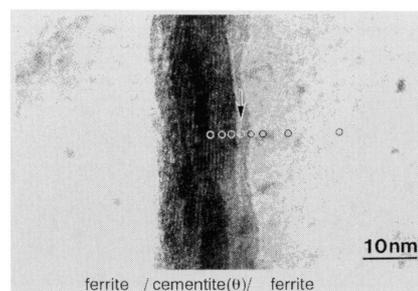


図1 セメントタイト/フェライト界面における各種元素の偏析²⁾
Segregation of various elements at the interface between cementite and ferrite²⁾

じめて本機構の解明が可能となった。

鉄鋼材料には粒界、積層欠陥、析出物などの各種構造欠陥があり、その結果、それら欠陥と母相との境界面として各種の界面構造が出現する。界面構造の厚みは場合により異なるが、粒界の場合には数nm程度の幅の構造も持つものであり、界面での現象理解にはこのnmレベルでの観察技術と現象記述が必須である。逆に言えば、ナノレベル観察技術があって、はじめて界面での現象解明が実証レベルで可能になることを示している。

以上、界面への元素偏析を中心にナノレベル解析の例を述べてきたが、一方、微小の析出物は析出強化としての役割のほか、組織微細化のための変態起点としての活用、粒界移動のピンギング効果など、組織面で重要な役割を果たしている。最近ではナノレベルの析出物も重要な組織制御のためのファクターであり、その解析技術の重要性が増している。この分野では、ナノ析出物のEELS(Electron Energy Loss Spectroscopy)を用いた可視化技術が最近進展してきており、Tiなど特定元素の析出物(例TiNなど)の形状、分布などを解析する手法が開発されており、電子顕微鏡分野での強力なツールとなり得るものである³⁾。

3.2 ナノレベル解析技術の最先端 - 三次元アトム・プローブ技術の進展 -

先にも述べたとおり、材料中の欠陥の一つとしての各種界面構造での現象理解のためには、必ずnmレベルの各種元素の挙動を知る必要がある。従来、表面原子構造を観察する手段としてフィールド・イオン顕微鏡(FIM)が使われているが、最近とくに原子の三次元位置情報をそのまま計測していく三次元アトム・プローブ法の進展がある。原理的な概要を図2⁴⁾に示した。

技術進歩のなかでは特に三次元位置情報を検出することができること、さらに鉄鋼材料応用としてはエネルギー補償機構がついたこ

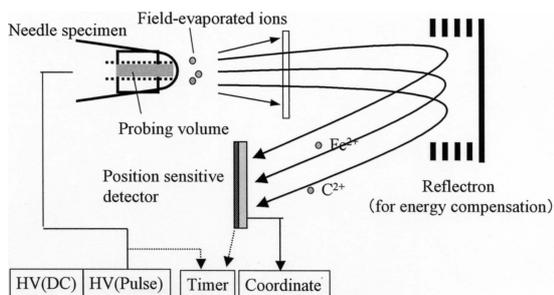


図2 三次元アトム・プローブ法の原理図⁴⁾
Schematic illustration of 3D-AP⁴⁾

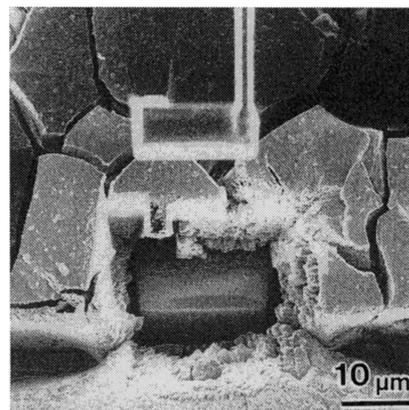


図4 鉄鋼材料系でのマイクロサンプリング技術の開発例⁶⁾
Development of micro-sampling technique applied for steels⁶⁾

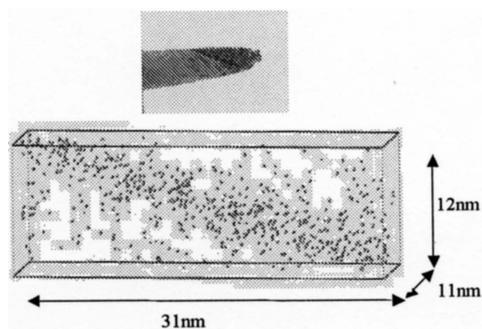


図3 三次元アトム・プローブによる粒界炭素偏析の三次元位置情報観察例⁵⁾
Carbon segregation at grain boundary measured by 3D-AP⁵⁾

とが重要な点である。鉄鋼材料の場合、質量分析するにあたり、主要成分であるFeの質量数の近いところにCr, Mn, Niなどの重要な添加元素があるため、質量分解能を高め、少量の添加元素の三次元位置情報をノイズから正確に分離し、計測することが必要である。

図3は、鉄鋼中の粒界近傍に炭素原子が偏析している様子を捉えた三次元アトム・プローブの観察例である。明石海峡大橋でのSi元素の界面偏析と同様な現象がこの場合にもおきているが、さらに炭素原子の三次元位置情報として観察できていることが分かる。本特集号でも議論されているように⁵⁾、現在では、粒界偏析している炭素の定量的な観察までできるようになっており、今後より実用材料系での各種解析手法の強力な方法論の一つとして期待される。

3.3 ナノレベル観察技術を支える周辺技術 - ピンポイント観察技術 -

ナノレベル観察技術は現象・機構解明における強力な手段ではあるが、一方で観察できる範囲が極めて限られていることが弱点でもある。観察すべき場所が材料中の平均的なものであれば、どの箇所からのサンプリングでも問題はないが、先ほどの明石海峡大橋でのワイヤー解析事例のように、観察すべき部分が界面、あるいは粒界のような場合、狙った場所を確実に観察ポイントとして準備するサンプル準備技術が実用的には極めて重要な要素技術となる。

ピンポイントのサンプリング技術としては既に半導体デバイス分野での故障解析手法として主に使われてきているが、新日本製鐵では早期から本技術に注目、ピンポイント観察技術の一貫として本技術の鉄鋼材料系への展開を進めてきた⁶⁾。図4には、本技術の手法論をまとめた。

光学顕微鏡などから順次観察すべき箇所を追い込み、最終的には集束イオンビーム(FIB: Focused Ion Beam)による像観察を行いつつ、必要となる場所をイオンビームにより加工、必要な微小サン

ルを切り出してくる技術である。本技術により、例えば粒界を三次元アトム・プローブの観察領域(数10nm範囲)へ持ってくるようになることができるようになった。

実用材料系では、問題となる箇所を的確かつ迅速に観察領域へと持ってくるのがサンプル準備の効率化の視点からも重要であるが、ピンポイントで観察すべき箇所を観察できる技術により、サンプル準備の成功確率を上げるという量的なメリットのみならず、観察データの質を飛躍的に高めることに貢献しており、その意味で重要な周辺要素技術である。ナノレベルでの観察がより頻繁に行われていくに伴い、サンプリング技術がより重要な周辺技術となっていくと思われる。

4. 材料の変化を捉える解析手法

材料の特性は、外界からの各種ストレス(応力などの力学変位、腐食など化学変位など)に対する応答として見る事ができる。その意味で、材料特性を真に理解するためには材料が各種外部ストレスに対してどのように変化していくのか、その変化の過程を捉えることが重要である。材料が変化していく様子が予測できれば、その特性を正しく理解し設計することができるとともに、材料製造時の材料変化を知り、より最適な材料製造のプロセスへと展開していく基礎ともなる。

鉄鋼材料系での外界ストレスとしては、まずは応力、歪などの機械的因子、また腐食などで問題となる化学的因子、さらには特に製造時に問題となる高温状態での冶金的因子などがあり、またそれらが絡まりあって材料が変化していくことがある。いずれにせよ、観察する段階において、出来る限りこれらの外界変動要因を取り込み、その結果としての材料の時間的な変化を実時間レベルで捉えていくことが重要である。三次元アトム・プローブなどの最新鋭手法は、原子レベルでの観察技術として極めて有力な手法ではあるが、超高真空内にてはじめて観察が可能であり、その意味で外界からの影響因子を負荷することが難しい技術でもある。いずれ本分野でも動的観察技術が開発される可能性はあるものの、現状では他手法に頼らざるを得ない。

高温での材料変化を捉える手法の一つとして、新日本製鐵ではFIB技術の一つの利用形態として、動的SIM(Scanning Ion Microscope)観察技術を確立した⁶⁾。詳しくは本特集号でも取り上げられているので割愛するが、Gaイオンパターニング時に発生する

二次電子の結晶方位依存性を巧みに使い、各結晶粒からの高いコントラスト像を観察しつつ、高温ステージを組み込むことにより、鋼材の結晶粒微細化技術で重要な析出物からのフェライト変態が、粒界からの変態に優先して起きている様子を捉えることに成功した⁷⁾。図5に代表的な観察例を示す。粒内の析出物から優先的にフェライト変態(黒い部分)が進行する様子を示した走査イオン顕微鏡像である。本技術により、高温での製造段階途中の様子や、あるいは溶接後の凝固組織などの高温ストレスを受ける環境下での材料組織変化を直接に観察していくことができるようになった。従来のピンギング理論のより高精度化への展開、そしてより精緻な材料製造方法論への展開など、今後の重要なその場観察技術の一つである。

本手法での空間分解能はおよそサブ μm 程度であるが、最近ではさらなる高分解能のLEEM(Low Energy Electron Microscope)手法の鉄鋼材料への適用研究も行い、新日本製鐵ではその原理的な有効性を実証した⁸⁾。LEEM像の空間分解能は数nm程度まで可能であり、時間分解能がビデオモードのため非常に高いことから、高温領域におけるナノレベル高速現象観察技術として、鉄鋼材料のような実用系でも十分に使える手法論としての進展が期待される。

一方、鋼材が大気環境などの実使用条件下に置かれた場合、腐食等などの材料劣化を起こす。環境劣化を防ぐ方法としてはめっき、塗装、耐候性鋼など各種製品が開発されているが、水分の存在する腐食環境下で、材料表面がどのように変化していくのかを知ることが、実使用環境で優れた使用特性を維持する材料設計の面でも重要な解析技術である。湿式環境下において材料の変化していく様子を捉える場合、観察に用いるプローブに制約を受ける。電子ビームあるいはイオンビームの生成と検出が真空系を必要とすることが多く、その意味で例えば湿式環境下での観察には困難を伴う。一方、光学プローブは一定の条件下では水中を透過する能力があり、その意味で湿式環境下での材料変化を捉える可能性ある方法論である。

その一例としては、X線構造解析による湿式環境下での錆び解析が挙げられる。本特集号でもその詳細が議論されているが、耐候性鋼の緻密な錆び構造が時間とともにどのように形成されていくのかの時間変化を直接的に捉えることに成功している⁹⁾。三次元アトム・プローブとは異なり、実空間での位置情報の直接観察ではないが、原子配列の変化や、クラスターサイズの変化を動的に捉える手法として、時間変化を予測するという視点からも有力な方法論である。

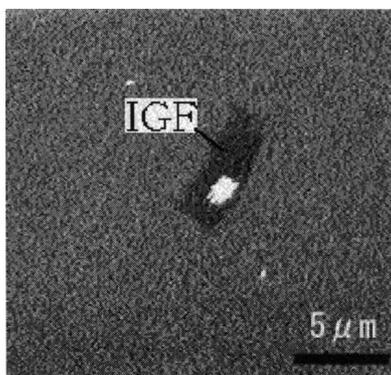


図5 高温動的SIM観察技術による粒内フェライト変態のその場観察⁷⁾
In situ SIM observation of the phase transformation around an inclusion at high temperature⁷⁾

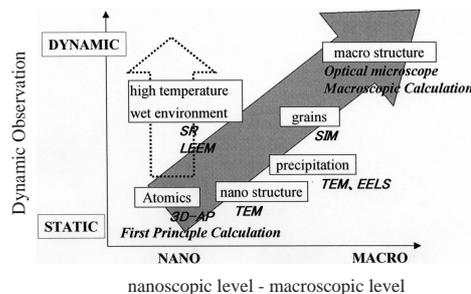


図6 ナノレベル解析技術の高度化への展開
Future trend of nano-level materials characterization techniques

5. 結言 - 鉄鋼材料におけるナノレベル観察技術の将来展望 -

これまでナノレベル観察技術の一つの極限としての三次元アトム・プローブ技術を取り上げ、また変化を捉える手法としての高温あるいは湿式環境下での動的観察技術の最近の進展を概説した。以上の流れを図6にまとめた。

最近のナノテクノロジーの進展により、鉄鋼材料系においても原子レベルでの現象解明を直接議論できるだけの解析手法が得られつつあること、また、使用環境下あるいは製造条件下での材料の変化を捉え、実使用環境での優れた特性の維持を目指し、更に優れた材料特性を作り込むための指針作りとしての動的観察技術をもう一つの軸として捉えた。

ナノレベル解析技術は材料の原理的な側面を掘り越し、現象の正しい理解、材料設計の指針作りとして有効な視点ではあるが、一方で最終的な製品がマクロなレベルで機能発現する以上、ナノレベル~マクロレベルまでの連続した要素技術群の構築と、総合的な意味での各手法論の組み合わせが重要となる。その意味で、ナノレベル観察技術の材料開発への取り込みと同時に、ナノレベルで実現した現象理解をマクロレベルまで展開していく力量が従来以上に重要となっている。

本特集号では取り扱っていないが、実験結果と現実には起きている現象との隙間を埋める手法として、計算科学手法も重要なナノレベル解析手法の一分野である。第一原理計算によれば、任意性あるパラメータを用いることなく最終解を得ることができる。取り扱える原子数には限りがあり、その意味ではナノレベルまでではあるが、実験手法がナノレベルまで進展してきた現在、第一原理計算と実験データとの垣根はかなり低くなったと思われる。また、点欠陥、転位、拡散、粒界移動、変態、組織変化、歪状態、変形、加工などの多くの物性、特性の直接的な計算モデルがあり、その進展により真の意味でナノレベルからマクロレベルまでの統一した、かつ動的な変化を捉えた材料理解へと進化していくものと思われる。

参考文献

- 1) 杉山昌章:新日本製鐵技報 359, 1 (1996)
- 2) 丸山直紀 植森龍治 森川博文:新日本製鐵技報 359, 6 (1996)
- 3) 池松陽一 重里元一 杉山昌章:新日本製鐵技報 381, 16 (2004)
- 4) 高橋 淳 川崎 薫 川上和人 杉山昌章:新日本製鐵技報 381, 22 (2004)
- 5) 高橋 淳 杉山昌章 丸山直紀:新日本製鐵技報 381, 26 (2004)
- 6) 杉山昌章:電子顕微鏡 37(3), 167 (2002)
- 7) Shigesato, G., Sugiyama, M.:J. Electron Microscopy. 51(6), 359(2002)
- 8) 林俊一 藤岡政昭 安江常夫 越川孝範 Bauer, E.: ナノテクノロジー - 研究におけるPEEM/LEEMと放射光利用 平成15年度 第3回ナノテク支援ワ-クショップ. 2003-8-8 (財)高輝度光科学研究センター(JASRI)
- 9) 木村正雄 紀平 寛:新日本製鐵技報 381, 77 (2004)