

FIB加工技術の進歩とイオン顕微鏡としての応用

Progress on Focused Ion Beam Fabrication and Scanning Ion Microscopy

杉 山 昌 章* 重 里 元 一 池 松 陽 一
Masaaki SUGIYAMA Genichi SHIGESATO Yoichi IKEMATSU

抄 録

集束イオンビーム加工法の技術的進歩は、様々な新しい透過電子顕微鏡用の試料作製技術を生み出してきた。一方で、その高度化は走査イオン顕微鏡像における高分解能化を併せて実現し、組織観察中に、その目的領域の断面組織を立体視することで、三次元的な実態像を類推する走査イオン顕微鏡法の新しい世界を生み出しつつある。また最近では、FIBシリアルセクション法として、連続的な断面組織像をコンピュータ内で再構築して真に3Dイメージング像を得る技術が確立し、鉄鋼材料研究への活用が始まっている。別な走査イオン顕微鏡法の応用として、高温その場観察顕微鏡としての技術開発を続けている。金属粒子の融解現象を観察した例を紹介した。

Abstract

The progress on the focused ion beam fabrication method provides us several kinds of advanced techniques for the sample preparation of transmission electron microscopy. With improvement of the beam convergence and the increase of the ion accelerating voltage, the ability of its scanning ion microscope becomes glade up with a good image resolution. The scanning ion microscope is now powerful tool to investigate the three dimensional microstructure to cut and view in any places under the observation and recently the FIB serial sectioning method is developed to one of the method to reconstruct the 3D image in the computer using a series of sliced cross sectioning images, in the research filed of steel microstructure. As another application filed of the scanning ion microscopy, the high temperature in situ observation technique has been developed, and the melting behavior of metal particles have been observed.

1. 緒 言

透過電子顕微鏡 (TEM) 用の試料作製技術は、電解研磨法が基本技術であるが、断面組織を観察するニーズは強く、その目的で貼り合わせ法 (クロスセクション法) が開発され、その後、集束イオンビーム (Focused Ion Beam : FIB) 加工法が登場し、微細組織を二次電子像で観察しながら、ピンポイントで目的部位の断面組織をイオンビーム加工で切り出したり、また平面組織を切り出したりするマイクロサンプリング技術が主流となった。特に、鉄鋼材料のような磁性材料の場合は、TEM 内での強磁場による悪影響を避けるために試料をできる限り小さくする必要があり、その点でも FIB 加工法による TEM 試料作製技術は有用な手法の一つとなっている¹⁾。新日本製鐵では鉄鋼他社に先駆けてこのマイクロサンプリング技術²⁾を積極導入

し、そのピンポイント微細組織解析技術については、2004年の鉄鋼技術とナノテクノロジー特集にて報告した³⁾。また FIB 技術については、常にその技術進歩に注目している⁴⁾。

その後、FIB技術は時代と共に進化し、TEM用の試料作製時間を短縮するために、汎用型の加速電圧 30kV から 40kV の高加速電圧型が登場し、またイオンビームの細束化が進み、走査イオン顕微鏡 (Sanning Ion Microscope : SIM) 像の分解能や、加工領域の精度が飛躍的に向上している。その結果、走査イオン顕微鏡としての活用範囲も拡がり、最近の微細組織の三次元イメージング化技術と連動した新しい展開が生まれてきている。なお走査イオン顕微鏡法の原理であるが、イオンビームを金属材料に照射すると電子線の場合と同じように二次電子が発生するので、これを検出して走査イオン線と同期させることで映像化できる。

* 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 工博 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL:(0439)80-2238

走査イオン顕微鏡像の特徴は、Ga イオンが電子に比べて1万倍以上も重いいため、Fe試料では30nm程度しか侵入できないことにある。30kVの電子線でも3 μ m程度侵入するので、僅か百分の一である。それ故、イオン線も電子線もその侵入深さは当然ながら結晶方位によって僅かに異なるが、その相対的な方位差の影響が顕著に現れることになる。そこで走査イオン顕微鏡像の場合は、試料方位が0.1°ずれているだけでも、濃淡の異なるコントラストが得られる。そのため結晶粒界やベイナイトやマルテンサイトなどの僅かな方位差の異なる微細組織の観察には非常に適した方法である。電子線で同様なことをやろうと思うと、1kV以下の低加速度電子を利用しての観察法となる。

このように鉄鋼材料の微細組織を観察する点で優れた特徴を持つ走査イオン顕微鏡法に着目し、立体視的な観察法やFIB シリアルセクション法の開発について報告する。また継続的に開発を進めている高温でのその場観察手法の進展では、金属微粒子の融解現象の観察事例などを紹介する。

2. 走査イオン顕微鏡法による三次元的な組織解析

2.1 低炭素ラスベイナイト組織の立体観察

高品質で強度特性と延性特性に優れた鋼板の開発は、合金成分設計と最終的な微細組織をどのように設計するかが鍵である。しかもその微細組織は不均一であり、当然ながら大型の鉄鋼製品においては、厚み方向や端面の組織制御も重要である。これらの微細組織を定量解析するためには、その組織の形成機構と実態組織把握が必要であり、多方向からの組織観察が可能なFIB加工法と走査イオン顕微鏡観察の組み合わせが有効である。

写真1はベイナイト組織を立体的に観察した走査イオン顕微鏡像(SEM)である。通常のSEM観察では表面組織しか観察できないが、Gaイオンビーム加工によりその断面組織を写真1のように切り出し、多方向から観察することができる。写真1(a)のように斜めに二方向から観察す

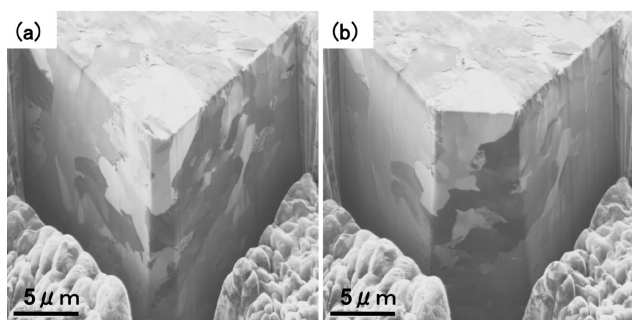


写真1 低炭素鋼のベイナイトラス組織をFIB装置内で多方向から観察した走査イオン顕微鏡像
(a)の端部手前を追加工したものが(b)

Cross section views of bainite lath microstructure using FIB
(b) is further fabricated at the front area from (a).

ることにより、ラス組織が板状であることが判る。同じコントラスト領域は方位が同じと考えられるが、その端面を何層か切り出した時の一例を写真1(b)に示す。中央部に黒白の板状部分が複雑に重なっていることが判る。これにより低炭素鋼の主組織であるラス状ベイナイトの三次元的な形態を推測することができる。

従来、ベイナイト組織の模式図は図1(a)のように記載される。しかし実際の形態はこれとは異なり、核生成サイトである旧 γ 粒界はその形態を残すが、成長した前面がぶつかる部分では、写真1のように互いにラスが入り組んだような組織形態となる。それ故、異なる方位のブロック群の境界と考えられるパケット界面は、一様な界面形態ではなく、模式的に書けば図1(b)のようになるのではないかと考えている。

これは低炭素鋼系のベイナイト変態を考えた場合、TEM組織でもラス状組織形態が観察されるが、それらのラス状単位の組織が連続的に形成されながら一つのブロックが形成されているので、その成長フロントがある一定の界面には成り難いことに対応する。もしあるブロック界面が新しいベイナイトラスの成長起点になるのであれば、一定の面になることが考えられるが、そのような場合は必ずしも多くない。これらは今後のベイナイト変態のその場観察の結果などを併せ、詳細に検討していく課題である。

さらにベイナイト変態の特徴として、炭素拡散を伴いながらの変態であり、変態前面領域の炭素濃度が増加し、オーステナイトが安定化してしまうと、変態が途中で止まる。その結果、このパケット界面近傍の複雑に入り組んだ部分にオーステナイト相が残留しているケースもあると予想する。これを確認するには、走査イオン顕微鏡法では結晶構造が判らないため、EBSD (Electron Back Scattering Diffraction: 後方反射電子回折) 法などによる解析が必要になる。将来的にはこのような複雑な組織領域の三次元形態を定量的に評価し、その界面近傍付近の強度や破壊特性を議論することになるであろう。

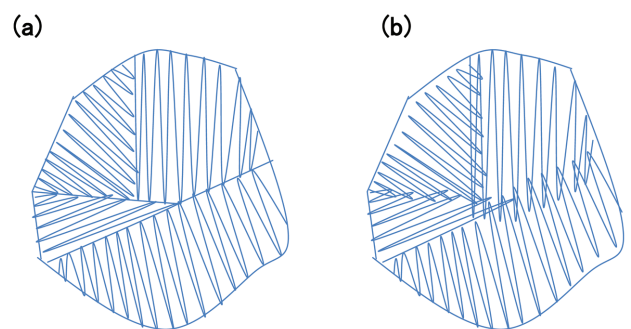


図1 低炭素鋼のベイナイトラス組織の模式図
(a)は従来のパケット概念、(b)は交差するパケット界面を強調した模式図

Schematic diagram of bainite lath microstructure
(a) is conventional aspect and (b) is a proposed microstructure aspect.

2.2 FIB シリアルセクションング法による三次元解析

FIB加工法との組み合わせで、任意に様々な部分を立体的に組織観察することで、観察者自身はかなり組織の立体的イメージをつかむことができる。しかし第三者的な知見の共有や、組織の定量化という意味では、やはり正確な三次元像を得る必要がある。

このような視点で、ナノレベルからマクロレベルまで、組織を三次元的に正確に評価しようとする動きは、近年、急速に技術進展している。これらは対象とする組織の小さい方から順番に、電子線トモグラフィ法、FIB法と走査電子顕微鏡像や走査イオン顕微鏡像、EBSD方位マッピング像を組み合わせたFIBシリアルセクションング法、また、機械研磨と光学顕微鏡観察を、試料を自動的に運ぶロボットを用いて繰り返す研磨シリアルセクションング法がある。

ここでは走査イオン顕微鏡法を活用したFIBシリアルセクションング法の一例を示す。低炭素鋼の溶接部では、先に述べたように、ベイナイト変態が途中で止まりオーステナイトが残留した状態でさらに冷却される場合があり、この場合そのオーステナイトがマルテンサイト変態して周囲のベイナイト組織よりも硬質層となり、しばしば低温靱性の劣化を引き起こすことが知られている。これらが破壊起点となる場合とならない場合の分類が要求されるが、そのためにはこの硬質層の三次元的な形態を把握する必要がある。

写真2には、マルテンサイト変態した硬質層を含むベイナイト組織の走査イオン顕微鏡像を示す。残留オーステナイト部分は0.4%以上の炭素濃化が起きている場合が多く、変態後のマルテンサイトは内部欠陥に双晶を持つ形態となる。その結果、走査イオン顕微鏡像では、白黒のコントラストが激しく変化する領域として同定することができる。このような領域を含む組織を残して、まず写真2(a)に示すように、表層組織とその断面組織を適宜観察しながら、目的とする領域を決める。その後その領域の最表層を保護するために、非晶質タングステン層を化学蒸着する。これはFIB装置内で可能である。次に、W蒸着層の周囲をBox状に写真2(b)のようにFIB加工する。三次元化イメージを得る部分を予めBox加工しておくことで、その後の位置決めや、FIBスライス加工時の視野ずれなどを防ぐことができる。

そして写真2(c)のように、45°に傾斜してその断面の走査イオン顕微鏡像を撮影し、再び試料表面をビームに対して直角に戻してFIBスライス加工を行い、再び45°に傾斜してその断面を走査イオン顕微鏡像として撮影する。この作業を連続的に繰り返すことで、百枚程度の断面組織スライス像を得る。この時のスライス間隔は、最小で30nm間隔が可能であるが、通常は50nmから100nm程度で行う。写真2(d)は各スライス像を三次元画像構築する際にトリ

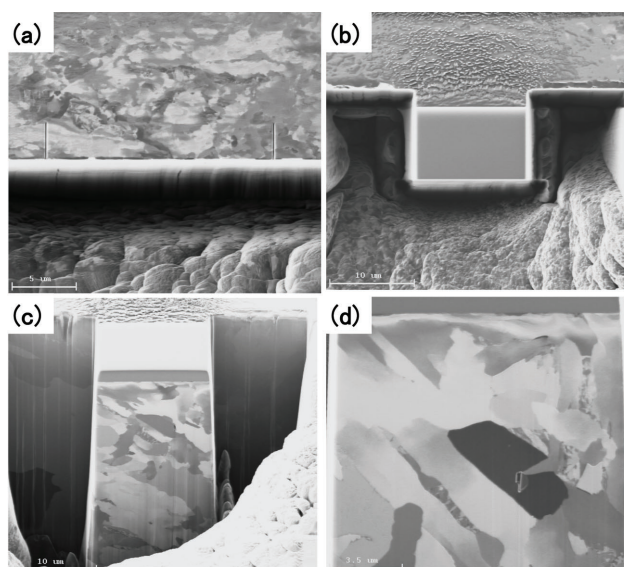


写真2 FIBシリアルセクションング法の手順
(a)組織観察、(b)観察部位周囲の事前加工、(c)スライス&観察、(d)スライス像のトリミング

Procedure of FIB serial sectioning method
(a) Observation, (b) Pre-fabrication around specific area, (c) Slice and view of cross section image, (d) Trimming of cross section image

ミングした一例である。XY面内を $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ととり、スライス間隔を100nm間隔で100枚撮影すれば、全体が $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の三次元立体像が再構築される。

2.3 マルテンサイト - オーステナイト (M-A) 硬質層の三次元化像の再構築

前項で示した方法で、100枚程度のM-A硬質層を含む断面組織の走査イオン顕微鏡像を得る。これらを別途、解析ソフトウェアを用いて各々のスライス像の位置合わせを行なう。この時、図2の点線円で示すように、スライス像の何か所かを決め、その位置で、前後に積層するスライス像の各ピクセル強度を積和し、その変化量から前後の相対位置の最小値を決める。このような方法で自動的にスライス

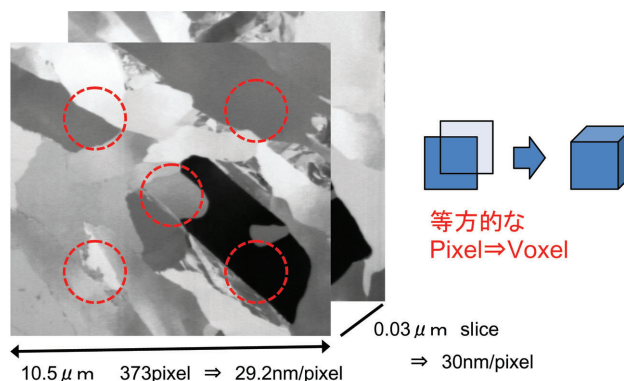


図2 スライス像の位置決め手順とデータサイズの一例
Alignment method of each slice imaging position and an example of data size dimension

像の前後の相対位置ぶれを最小にするが、実際には複雑に変化する場合が多く、この位置決めを向上させるためにはさらなる技術が必要である。

また三次元化した際に、二次元での面内ピクセルサイズと、スライスする厚み方向でのピクセルサイズを合わせておくことで、三次元化した時のVoxelを等方的なCubic Voxelとすることができる。この立方体化はその後の三次元イメージング像を解析する際の精度を飛躍的に向上させるので、重要である。図2では、平面内で $10.5\ \mu\text{m}$ 幅を373pixelで取るような倍率の場合、スライス方向の厚み感覚を $0.03\ \mu\text{m}$ とすれば、x, y, zの三方向に対して、30nm/pixel程度の立方体Voxelとすることができる例を示した。

次に三次元化像の再構築の際の最も難しい点は、目的とするエレメントの抽出作業（セグメンテーション）である。特にグレーコントラストの走査イオン顕微鏡像の場合、同一の階調を持つ領域が必ずしも意味のある領域とならないため、非常に困難を生じることが多い。そこでもっとも初歩的な手法として、一枚ずつのスライス像に対して、注目する領域をマニュアルで色づけする手法を採用した。写真3(a)で赤円をつけた部位が注目するM-A硬質相部分である。マルテンサイト組織特有の白黒の激しい変化を見せる領域であり、目視では容易に識別できるが、コンピューターではそう簡単ではない。このM-A領域を赤く着色し、100枚のスライス像を重ねて再構築したものが

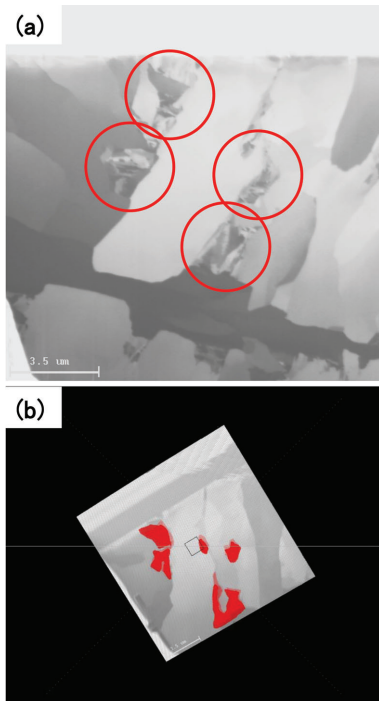


写真3 M-A組織を含む走査イオン顕微鏡像(a)と再構築された3Dイメージング像(b)

Scanning ion micrograph showing M-A distribution between lath boundary (a) and its reconstructed 3D image (b). M-A regions are painted by red areas in 3D image.

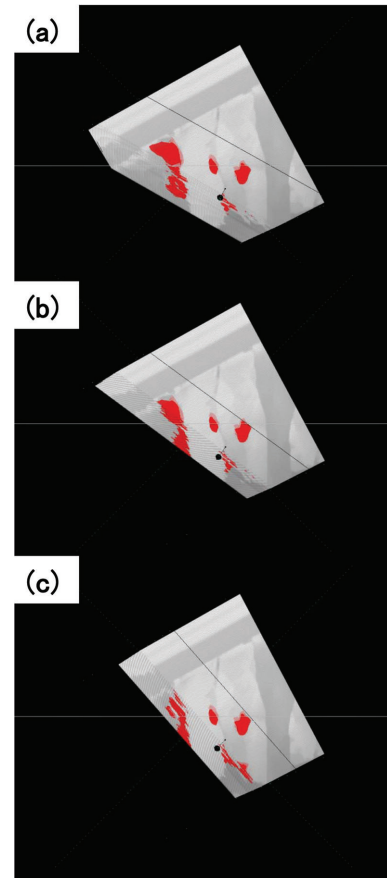


写真4 M-A組織の三次元的な分布を反映する再構築像シリーズ

A series of different cross section images of 3D imaging showing distribution of M-A by red areas

写真3(b)である。マニュアルで行っているのだから、大きさは概算になってしまうが、その形態を見極めるための組織の連続性は確保されている。

次にこの再構築された三次元化像を用いて、試料内部でのM-A相(赤色のセグメント)の形態を調べるために、写真4に示すように、任意の断面での切断作業を行った。特徴的な部分を写真4(a)から(c)に示す。実際にはコンピューター内にての連続作業で、様々な断面形状を見ることができるが、それらの一連の作業により、M-A組織が試料内部で連続的に接続している様子が判った。即ち、硬質相の形態は、ある断面組織で観察している二次元像と、実態の三次元結晶の中での形態分布とは大きく異なることが判明したのである。これらの結果をもとに、シミュレーションなどによりその硬質相と試料のマクロな変形との対応づけが、今後可能になるものと思われる。

3. 動的観察技術によるダイナミック組織観察

走査イオン顕微鏡法を用いた三次元化イメージング法と共に、その優れたチャネリング特性に注目した、高温でのその場観察手法として歴史がある。我々はそれに一早く注目して、粒内変態のその場観察を行ってきた⁵⁾。高温観察時の問題点の一つに、鉄試料自体の発光による二次電子検

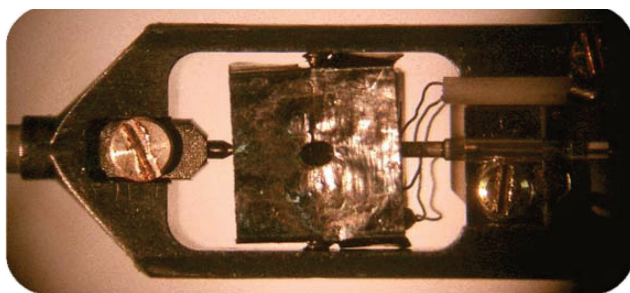


写真5 高温加熱ステージの先端部分の写真
Optical photograph showing top of heating stage using FIB system

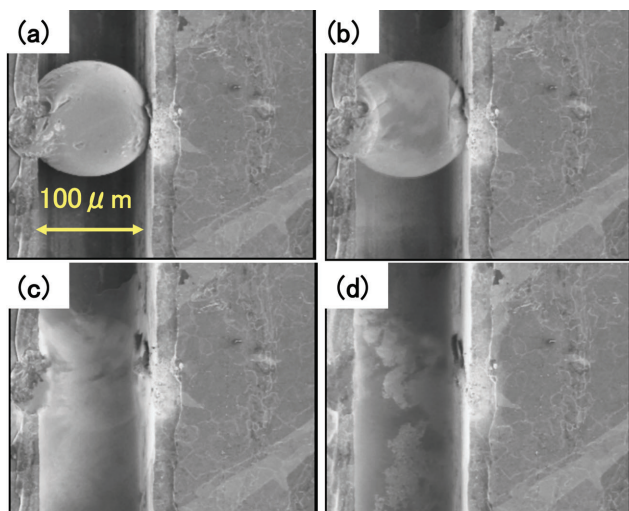


写真6 銅球状粒子の融解挙動のその場観察
In situ observation at high temperature showing melting behavior of Cu particle under sanning ion microscope observation

出器が影響を受ける点があった。これは試料が大きい場合に起こるので、写真5で示すように、試料部位にタンゲステン箔による窓カバーを作製し、目的とする周囲以外の領域からの発光を抑制することとした。これにより、1000℃以上で試料発光が問題となる場合も、その場観察には支障を与えないレベルにそのノイズ除去ができるようになった。

高温での相変態や反応現象をその場観察することで、常温に冷却してからの推測に過ぎなかった現象を実際に起きている温度で観察することができる。金属融解現象等もその一つである。直径100 μ mの銅粒子を用意して、これを100 μ m幅の溝加工したステンレス鋼製台座の上に載せる。即ち、写真6(a)のような状況を実現する。このまま試料をFIB装置内の加熱ステージにより加熱すると、銅の融点近傍で瞬間的に写真6(b)のように組織のまだら模様に変化したかと思うと、直ちに(c)のように消失する様子が観察された。実験は真空中で行っているため、融解した途端に、試料チャンバー内に昇華したのではないかと考えている。写真6(d)ではステンレス鋼溝に僅かに銅が付着して残ったような跡が見られる。

この融解実験には再現性があり、溝にしっかりと銅球を入れて、熱伝導がしっかりと確保できるようにすることで、ほぼ同じヒーター加熱電流値で、Cu微粒子の融解温度に達していることが判る。大気中での銅粒子の融点は1084℃であり、何度の融点降下が起きているかは定かではない。

4. 結 言

TEM用の試料作製方法として揺るぎない位置を獲得したFIB技術であるが、分解能や加工性の進歩により、Gaイオン照射による二次電子を利用した走査イオン顕微鏡法としての機能が、非常に有効な観察手法として定着してきている事を示した。特に、FIBシリアルセクショニング法として、ミクロンオーダーで注目した領域の断面組織のスライス像を撮影し、コンピュータ内にて再構築することで、微細組織の三次元化イメージングを得ることができる。

破壊起点となるような硬質相のM-Aの空間的な形態解析は、従来からの課題であったが、昨今のFIBシリアルセクショニング手法を用いれば、これらの破壊起点と予想される組織の三次元的な新しい解析が可能であることを示した。セグメンテーション技術などにまだ課題を残すものの、100 μ m程度の領域の三次元化が可能で新たな技術であり、EBSD法などとも組合せながら、今後の飛躍的な技術進展への期待が高まる。

一方、その走査イオン顕微鏡像の持つ高いコントラストに注目して、高温その場観察技術が有効であることを改めて述べた。本稿では、高温で発光する二次電子検出器への擾乱を試料近傍部位のカバーを取り付けることで解決し、1000℃以上の銅微粒子(～100nm)の融解挙動を観察できることを実例として示した。

参照文献

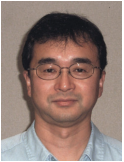
- 1) 杉山昌章, 岡田守弘, 高田良久, 末広正芳: 日本金属学会誌. 65(5), 297(2001)
- 2) Onishi, T., Koike, H., Ishitani, T., Tomimatsu, S., Umemura, K., Kamino, T.: Proc. of 25th Int. Symp. for Testing & Failure Analysis. Santa Carla, California, 14-18 November 1999, p.449
- 3) 杉山昌章, 重里元一, 池松陽一: 新日鉄技報. (381), 6(2004)
- 4) Sugiyama, M., Sigesato, G.: J. of Electron Microscopy. 53(5), 27(2004)
- 5) Shigesato, G., Sugiyama, M.: J of Electron Microscopy. 51, 359(2002)



杉山昌章 Masaaki SUGIYAMA
先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究
員 工博
千葉県富津市新富 20-1 〒 293-8511
TEL:(0439)80-2238



重里元一 Genichi SHIGESATO
先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究
員 Ph.D



池松陽一 Yoichi IKEMATSU
先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究
員 工博