

FIB (集束イオンビーム) を利用した 材料表層のピンポイント高分解能解析技術

Pinpoint High Spatial Resolution Analysis Technique on Material Surfaces Using Focused Ion Beam Technique

河野 崇史 KAWANO Takashi JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員(副課長)・博士(工学)
濱田 悦男 HAMADA Etsuo JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員(副課長)・博士(工学)
佐藤 馨 SATO Kaoru JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部長・Ph.D.

要旨

集束イオンビーム (FIB) は、試料表面の特定の部分を対象にした加工ができるため、ナノレベルで局所的な形態を解析するために有効な技術である。本報では、鉄鋼材料表層の解析における FIB 技術の解析事例を紹介する。チオ尿素水溶液処理による P 添加鋼のめっき性の向上は、焼鈍時に形成される (Mn,Fe)S の粒界ピンニングによる母材表層細粒化のためであることを、FIB を利用した断面観察により明らかにした。Si 含有鋼では、溶融亜鉛めっき時に特異な初期合金が形成されることを、マイクロサンプリング法によるピンポイント解析によって見出し、このような初期合金が Si 含有鋼の合金化遅延の要因であると推定した。

Abstract:

Focused ion beam (FIB) is a powerful technique for nano-level analysis on local structures of material surfaces, because it allows us to make a sample of the specific point on sample surfaces. In this paper, the results of cross-sectional analysis of steel surfaces using FIB are presented. It is revealed that the promotion in galvannealing reaction on the thiourea treated P-added steel is due to the formation of fine grain structures in surface region caused by a pinning effect of (Mn,Fe)S particles formed during annealing. It is found that initial alloys formed in the galvanizing processes on Si-added steel have partly peculiar shape and phase. It is suggested that these initial alloys prevent the following galvannealing reaction.

1. はじめに

鉄鋼材料の表面は、巨視的に見れば均一な表面でも、数マイクロメートルかそれ以下のオーダーでは、組織、形状、表面物質などに分布があることが多い。表面とそれに係わる諸特性との関係を議論する場合には、そのような微視的な不均一性を含めて表面の実態を把握する必要がある。また、一概に表面と言っても、表面に現れている物だけではなく、表層組織や内部酸化物のように、ある程度の深さ領域も含めた議論が必要となることが多く、表面からだけではなく表層の断面方向からの観察が不可欠である。

昨今では、表面物質や形状の制御対象が数 10 nm もしくはそれ以下のオーダーの厚さ、大きさにまで微小化するケースが多くなっており、透過電子顕微鏡 (TEM) による

表層の断面観察や分析が重要性を増している。しかしながら、先に述べたように、鉄鋼材料表面は微視的に見ると必ずしも均一とは言えず、表面のどの位置を見るかにより観察結果が大きく異なることがある。もし、視野の狭い TEM でランダムな位置を観察したのでは、「木を見て森を見ず」である。したがって、比較的低い倍率から全体を把握した上で、特定の着目すべき領域を対象にした解析を進めなければならない。

断面観察用の試料作製方法としては、機械研磨法、イオン研磨法、ウルトラマイクロトム法などが上げられるが、これに対し、本報で取り上げる FIB 法は、試料表面の特定の位置を対象にした加工、サンプル採取に好適であることが最大の特長である。本報では、鉄鋼材料表層の解析における、FIB 技術の活用方法について概説し、実際の材料解析に適用した例を紹介する。

2. FIB 技術

2.1 材料表面解析のための FIB 加工

FIB 技術は、当初は半導体部品の不良解析のための微細加工法として用いられるものであったが、その後、TEM 試料作製法としての応用が材料研究の分野で広まった。JFE スチールでは、鉄鋼材料表面の解析に FIB 技術を活用している。FIB 技術を利用することで、表面の着目する特定の部位に対して、走査イオン顕微鏡 (SIM) や走査電子顕微鏡 (SEM) での表面断面観察のための試料加工、および断面 TEM 観察用の試料を作製することが可能である。

FIB 技術を利用して SIM や SEM で表面断面観察を行う際は、BOX 加工を行う。Photo 1 に BOX 加工の一例を示す。写真は 45° 断面の加工例であり、左側から表面に対して 45° の角度でイオンビームを照射し、たとえば試料上方から観察を行う。加工方向は、目的、試料に応じて表面垂直方向や任意の角度で行う場合もある。以上の方法により、目的によっては、TEM 試料まで作製しなくても十分に表面の断面観察を行うことができる。

2.2 マイクロサンプリング法

BOX 加工断面の SEM 観察では空間分解能が不十分で、より微細な構造や組織の観察、分析、もしくは電子線回折による結晶構造解析が必要な場合には、断面 TEM による解析を行う。FIB 加工で TEM 試料を作製する場合、初期の装置では FIB 加工に先立って試料をある程度まで小さくする前加工が必要であったが、マイクロサンプリング法の登場により、前加工なしでサンプルを装置に導入し、着目する箇所から直接サンプリングを行うことができるようになった。マイクロサンプリング法については、すでに多くの解説があるため¹⁾、ここでは詳細な説明は割愛し、以下に加工工程の概要のみを示す。

- (1) 着目する部分（サンプリング領域）にカーボン保護層を蒸着する。
- (2) サンプル支持の一点を残してサンプリング領域の周囲

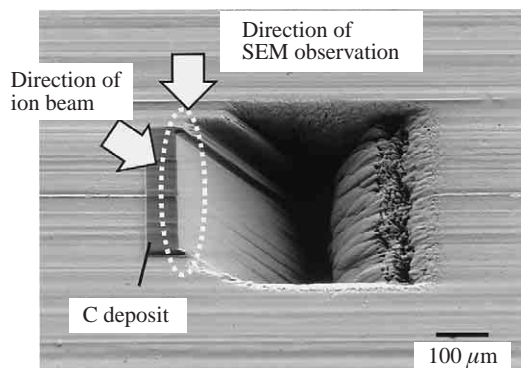


Photo 1 Example of micro-fabrication with FIB for cross sectional observation

- を削る。
- (3) マニピュレータのプロープを試料に固定した上で、サンプルを母材から切り離す。
- (4) 採取したサンプルを TEM 試料用メッシュ (3 mmφ) へ移動し、固定する。
- (5) TEM 観察に適した厚さ (~ 100 nm 程度) まで仕上げ加工を施す。

3. 鉄鋼材料の解析例

3.1 薬剤処理によるめっき原板表面改質材の解析

FIB を活用した鉄鋼材料の表面断面解析の例として、P 添加鋼を原板とする合金化溶融亜鉛めっき (GA) の合金化反応促進を目的に、薬剤処理により表面改質した高強度鋼板の解析例^{2,3)}を紹介する。

Photo 2 は、チオ尿素水溶液を表面に塗布した上で焼鈍した高強度鋼板表面の二次電子像である。この材料では、

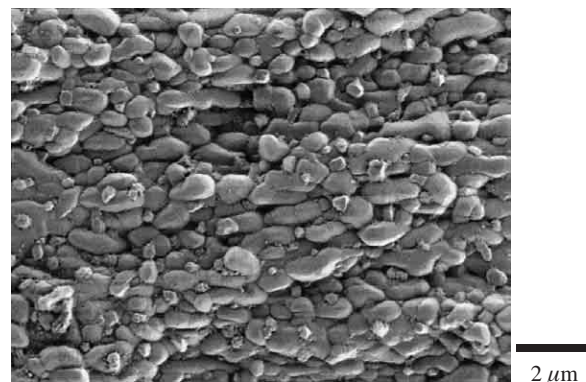


Photo 2 SEM image of surface of thiourea treated steel showing the presence of fine-grain at the surface

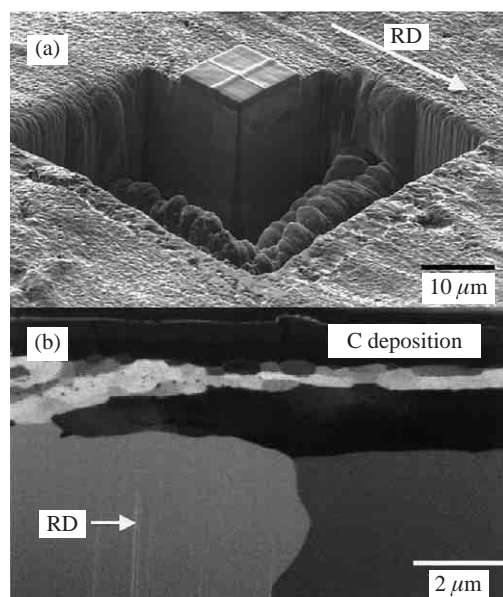


Photo 3 Cross-sectional scanning ion microscopy image of thiourea treated steel²⁾ (RD: Rolling direction)

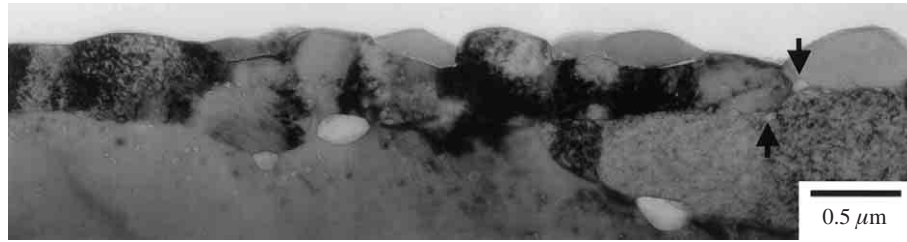


Photo 4 Cross-sectional TEM image of surface of thiourea treated steel showing the presence of fine-grained region at the surface²⁾ (Arrows show the fine particles in grain boundaries.)

チオ尿素水溶液を塗布しない場合には見られなかった微細粒組織が観察された。Photo 3(a)に同材料の表層組織を断面観察するため、FIBによりBOX加工を施した様子を示す。Photo 3(b)に、BOX加工サンプルより得られた圧延方向に平行な断面のSIM像を示す。SIM像より、細粒化の領域は深さ1μm程度であり、その下は焼鈍時の再結晶で成長したと考えられる大きな結晶粒となっていることが分かる。

上記の観察の後、同領域よりマイクロサンプリング法によりTEM観察用の薄片試料を作製した。作製した試料をFE-TEM（Philips Electron Optics CM20ST-FEG）を用いて観察した。TEM像をPhoto 4に示す。TEM観察により、細粒化領域では転位が高密度で存在することが明らかとなった。さらに、微細粒の界面に粒径100nm未満の微粒子が多数存在する様子が見られ、エネルギー分散型X線分光法（EDS）によりこれらの粒子は(Mn,Fe)Sと同定された。これら一連の解析結果より、チオ尿素水溶液を表面に塗布した材料では、焼鈍時に(Mn,Fe)Sが形成しその粒界ピンニング効果で表層組織が細粒化したと考えられ、結果としてFeとZnの拡散が起りやすくなり、めっき時のFe-Zn合金化反応が促進されると推定された。

3.2 溶融亜鉛めっきの初期合金の解析

次に、Si添加鋼におけるGAの合金化遅延の要因解明を目的として、初期合金化挙動を調査した結果⁴⁾について紹介する。

Si添加鋼（0.5%Si-1.5%Mn）に型押し装置で溶融Znめっきを施した後、η相を溶解除去し、めっき/母材界面のFe-Zn初期合金相を観察した。試料表面のSEM像をPhoto 5に示す。粗大な柱状結晶と大きさ数マイクロメートル程度の粒状の結晶が表面全体を覆っていることが分かる。これに対し、Si無添加鋼を原板とした場合には、同じめっき条件では粒状の結晶は形成されず柱状結晶のみが形成されており、Photo 5に見られる粒状結晶はSi添加鋼特有のものであることが分かった。

マイクロサンプリング法により、柱状結晶と粒状結晶を含むように断面TEM観察用試料を作製した。Photo 6(a)に実際にサンプリングした部分、Photo 6(b)に断面TEM像を示す。TEMによる解析の結果、柱状結晶はζ相、粒状

結晶はδ₁相とΓ₁相であることが明らかになった。ζ相は合金化温度で溶融するのに対し、δ₁、Γ₁相は合金化温度でも固相のままであるため合金化反応時のZnもしくはFeの拡散障壁になると考えられる。このことから、Si添加鋼では、粒状のδ₁相とΓ₁相が形成されることで合金化反応が遅延すると推定された。

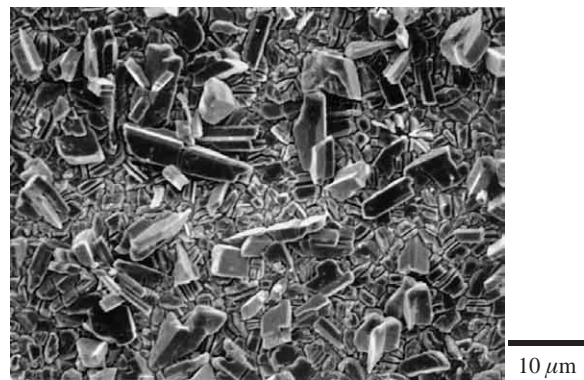


Photo 5 SEM image of initial alloy of Si-added steel

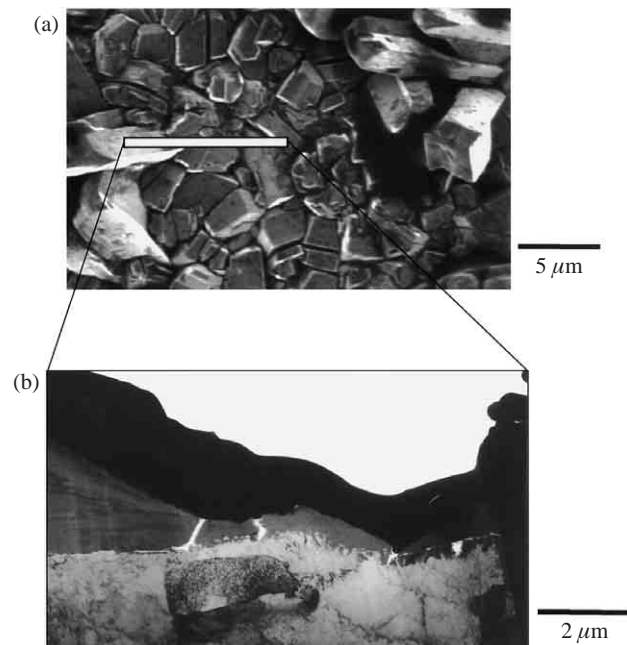


Photo 6 (a) SEM image of initial alloy (White line shows the region for micro-sampling with FIB for TEM observation.) and (b) Cross-sectional TEM image of initial alloys

4. FIB の活用方法

以上述べたように、FIB の最大の利点は、表面の着目する特定の領域からサンプリングできることである。これは、鉄鋼材料のような微視的な不均一を有する表面の解析を行う上では、不可欠な要素である。この場合、加工に先立って、表面の実態をいかに把握し、サンプリング位置を選定するかが重要である。

著者は、材料表面の不均一性評価に極低加速 SEM を活用している^{5,6)}。極低加速領域での SEM 観察を利用すれば、通常の加速電圧 (>10 kV) では得られない、材料表面の数 10 nm もしくはそれ以下のオーダーの物質分布、微細構造を把握することができる。極表面の断面 TEM 観察を意図した場合、通常の SEM では十分に表面の形態を把握できず、サンプリング位置を的確に選定するのは困難であり、極低加速 SEM 観察が必要になる。さらに、極低加速 SEM 観察では、TEM による高分解能断面観察と対応させて議論できるに足る詳細な情報が得られるため、材料表面の全体感からナノレベルの構造までを切れ目なく連続的に把握することが可能となる。

また、FIB 装置に SEM 観察用の電子銃が組み込まれたもの (SEM 本体に FIB 鏡体が組み込まれたもの) が盛んに用いられている。このような装置を活用すれば、本論文で紹介した材料表面の解析がより効率的に実施でき、三次元的な解析へと発展できると考えている。

以上のように、FIB は他の観察手法と密接に組み合わせた使い方により、その機能を最大限に活用できる。FIB は単なる加工方法ではなく、材料観察の一部という位置付けとして捉えるべきである。

5. おわりに

本報では、鉄鋼材料表面の解析における FIB 技術の活用方法について概説し、実材料解析に適用した例として、以下の 2 件について得られた知見を紹介した。

- (1) めっき原板のチオ尿素水溶液処理により、めっき時の Fe-Zn 合金化反応が促進されるが、これは (Mn,Fe)S の粒界ピンニングによる表面細粒化が要因であることを、FIB を利用した断面観察により明らかにした。
- (2) マイクロサンプリング法によるピンポイント解析により、Si 含有鋼では溶融亜鉛めっき時に特異な初期合金が形成されることを見出し、このような初期合金が Si 含有鋼の合金化遅延の要因であると推定した。

参考文献

- 1) 小池英巳ほか、第 15 回分析電子顕微鏡討論会予稿集、1999、p. 37.
- 2) 佐藤馨、金属、vol. 75、2005、p. 428.
- 3) Sato, K. et al. J. Electro. Microsc. vol. 53, 2004, p. 553.
- 4) 濱田悦男ほか、材料とプロセス、vol. 18、2005、p. 1504.
- 5) 佐藤馨、名越正泰、河野崇史、本間芳和、応用物理、vol. 73、2004、p. 1328.
- 6) 名越正泰、河野崇史、佐藤馨、表面技術、vol. 54、2003、p. 31.



河野 崇史



濱田 悦男



佐藤 馨