

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350036

研究課題名(和文)高空間分解能陽電子顕微鏡開発と原子空孔マップ計測

研究課題名(英文)Development of positron microscope with high lateral resolution and its applications

研究代表者

藤浪 眞紀(Fujinami, Masanori)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50311436

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：陽電子は、空孔型欠陥に関して平均情報に関して多くの知見を提供してきたが、局所欠陥については未解明部分が多い。我々は、陽電子をミクロンオーダーで収束する技術を独自開発することにより、微小領域の格子欠陥情報を入手できるようになった。その応用対象として水素関与欠陥に取り組んだ。水素は空孔形成エネルギーを低下するため、さまざまな材料に関して水素が関与した物性変化が指摘されている。ここでは、純鉄における水素脆化と電気銅めっき中の水素関与欠陥に関して研究し、空孔クラスター形成が物性に大きく寄与していることを実証した。

研究成果の概要(英文)：Positron annihilation technique affords us a lot of information on open-volume type defects in bulk, but the locally induced defects in materials are far from equilibrium and have never been clarified yet. We have been developed positron probe microanalyzer (PPMA) to measure the local area with several tens micron meter. PPMA has been applied to detection of hydrogen-related defects in metals since hydrogen reduces a formation energy of defects and affects their properties. As a result, it has been found that vacancy clusters extend in wider area, compared with usual in pure ion subjected to hydrogen embrittlement and are involved in the electrodeposited Cu film. A formation of vacancy clusters is influenced with the mechanical properties.

研究分野：分析化学、量子ビーム

キーワード：格子欠陥 二次元分布分析 水素 水素脆化 電気めっき 量子ビーム 放射線 陽電子

1. 研究開始当初の背景

格子欠陥の研究は様々なアプローチがあるが、空孔型欠陥の直接プローブは陽電子のみである。陽電子は、金属・半導体中において単空孔から数十空孔クラスターサイズの空孔型欠陥(転位を含む)を 10^{-7} から 10^{-3} というダイナミックレンジで高感度に検出する。平衡欠陥ばかりでなく非平衡欠陥に関してバルク材料の平均情報に関して多くの知見を提供してきたが、局所欠陥については未解明部分が多い。その理由は、陽電子をマイクロビーム化して試料に照射する方法論が確立されていなかったことによる。我々は、陽電子をミクロンオーダーで収束する技術を独自開発することにより、微小領域の格子欠陥情報を入手できるようになった。

そして次の課題として、その方法論によりどのような新しい科学・技術が開拓されるのかという点である。その応用対象が水素関与欠陥である。水素は空孔形成エネルギーを低下するため、さまざまな材料に関して水素が関与した物性変化が指摘されている。これは現象論としては認識されているが、その物性変化と水素、格子欠陥の関係は明らかになっていない。ここでは、水素が存在することにより延性低下をもたらす水素脆化を純鉄を対象にして研究する。もう一つの対象として電気めっき中の水素関与欠陥に関して取り扱う。両者とも古い研究課題であるが、いまだ基礎的問題にすら明確な実証はされておらず、また材料としての応用範囲も広いことから、本研究によって得られる新規知見はインパクトがある。

2. 研究の目的

(1) 近年、水素エネルギーの利用が期待され、容器等の候補材としてオーステナイト(γ)系ステンレス鋼が検討されているが、水素脆化が大きな問題となっている。水素脆化は水素の存在により早期の破断を引き起こす現象であり、純鉄におけるその破壊機構として水素が歪み誘起空孔の生成およびその高密度化を促進し、塑性不安定化を引き起こすというモデルが提唱されている。そのため、空孔欠陥の生成助長およびその高密度化の検証が必要となる。空孔型欠陥の高感度プローブである陽電子を利用した陽電子消滅法は、その実証に極めて有効な手法であり、これまでに bcc 構造の α 鉄で空孔型欠陥の生成とその高密度化が実証された。また、fcc 構造をもつ γ 系ステンレス鋼の SUS304 においても、水素による空孔クラスターの形成助長を実証した。しかしながら、その結果は試料の平均情報であり、破断という局所現象においては欠陥の空間分布が重要である。そこで本研究では、非破壊で空孔型欠陥の局所分析が可能である陽電子プローブマイクロアナライザー(Positron probe microanalyzer, PPMA) を応用した。本研究の目的は、代表的なステンレス鋼である SUS304 において同

一試料での変形に伴う空孔分布変化を PPMA で測定し、水素有無による差を比較することとした。

(2) 電解銅めっき膜は高い電気伝導率やエレクトロマイグレーション耐性を有することから、微細化が進む LSI の配線に用いられている。これまでの研究から、電解銅めっき膜には成膜時に水素が混入しており、添加剤を用いた場合、融点近傍の平衡空孔濃度と同程度まで増加することが明らかとなっている。水素は空孔形成エネルギーを低下させる ($\text{Cu}: 1.27\text{eV} \rightarrow 1.04\text{eV}$) ことから膜中には多量の空孔が導入されると予想されている。空孔の存在は電気伝導率に影響を及ぼし、室温再結晶やストレス誘起ボイド(stress induced voiding: SIV)などの諸現象の原因となる。空孔分析法である陽電子を用いた研究例はいくつかあり、室温再結晶と欠陥挙動に相関があることや欠陥の熱的安定性が SIV に影響を及ぼすことなどが報告されている。一方で、空孔導入の原因とされている水素の分析と電解銅めっき膜の性質に影響を及ぼす空孔の分析を組み合わせた研究例はこれまで報告されておらず、空孔の導入については未解明なままである。そこで本研究では、水素分析法である昇温脱離分析法と空孔分析法であるパルス化陽電子ビーム法を用い、電解銅めっき膜に生成した空孔型欠陥挙動を明らかにし、含有水素や添加有機化合物と空孔の関係を調べることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 試料には SUS304 (18Cr-8Ni-Fe) を用い、ノッチを入れたダンベル形状の試験片(図1)を作製した。900 で5分間熱処理し初期欠陥を除き、生成した表面酸化膜を除去した。その後、電解水素チャージを36時間行った。電解液は硫酸酸性の 0.06 wt% NH_4SCNaq (pH 2.5) を用いて、液温 90、電流密度 50 A/m^2 とした。その後大気中、室温、歪み速度 $5.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で引張試験を行った。水素なしの試料も同様の条件で引張試験を実施した。

同一試料で引張、徐荷、PPMA による測定を繰り返し行った。PPMA では 24.5 keV の陽電子ビームを $50 \mu\text{m}$ 以下に収束させ、試料中心部から $\pm 4 \text{ mm}$ の範囲に照射した。欠陥の評価には S parameter を用いた。S parameter は対消滅 γ 線の中心部分 ($511 \pm 1.1 \text{ keV}$) の面積をピーク全面積で割った値として定義される。対消滅した電子の運動量により 511 keV 全吸収ピークプロファイルは変化する。空孔型欠陥に陽電子が捕獲されると運動量の低い電子と対消滅する確率が大きくなるためピークが先鋭化し、S 値は増加する。よって S 値の増加は、空孔欠陥のサイズ・量の増加を示している。本研究では、S 値をバルクの値で規格化し、その値やアニールによる変化から空孔欠陥を評価した。なお、破断材は SEM により破面を観察した。

(2) めっき液組成は、硫酸銅0.26 Mと硫酸2.0 Mの混合液とし、形成時の電流密度依存性および添加有機化合物依存性を調べた。添加有機化合物は、塩化物イオン50 ppm、ポリエチレングリコール(PEG)100 ppm、ビス(3-スルホプロピル)ジスルフィド(SPS)10 ppmである。基板を銅板、白金メッシュを対極として、めっき液温度は25℃、厚さ10 μmになるよう銅めっきした。水素分析には自作した昇温脱離分析装置を用いた。昇温速度3 K/minで測定を行った。陽電子寿命測定は、パルス化陽電子ビーム装置(陽電子エネルギー：5keV、平均侵入深さ：60nm)により行った。Na-22から発生した陽電子を直接試料に入射する測定法では、陽電子エネルギーが高いため、金属では100 μm程度侵入してしまう。それに対しパルス化陽電子ビームでは、入射陽電子を低速化することで本研究のような薄膜試料の測定を可能にしている。時間分解能は250 ps、総計数値は 2×10^6 countsとした。

4. 研究成果

(1) 応力歪み曲線は図1のようになり、水素チャージ試料で延性低下がみられた。

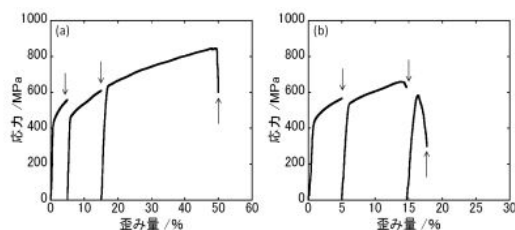


図1 SUS304の応力 - 歪曲線
左：水素なし試料，右：水素チャージ試料

破面観察(図2)において、水素なし試料は塑性変形を示す微細なディンプル状破面が観察されたが、水素チャージ試料では一部に脆化破面である擬へき開状破面が観察され、水素による脆化が生じていることが確認された。

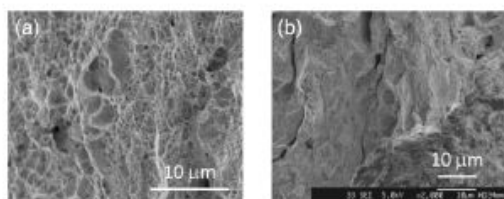


図2 SUS304の破断面のSEM結果
左：水素なし試料，右：水素チャージ試料

図3は図1の矢印の歪み量で徐荷し、PPMAで測定した試料のS値のラインスキャン結果である。図3(a)の水素なし試料では歪み量の増加によりS値がゲージ部全体で一様に増加しており、破断材で初めて破断部から100 μmの範囲でのみS値の大きな増大がみられた。一方、図3(b)の水素チャージ試料では低歪み領域から試料中心部の数百μmでS値の大きな増加がみられた。また、試料中心から1mm以上離れた領域

のS値は水素なし試料と同等であった。S値増加の起因を調べるため破断材をアニール処理して欠陥種の判別を行った。400℃でアニールした結果、両試料でS値の大きな減少がみられ、水素チャージ材の破断部近傍の値はゲージ部平均値と同等となった。空孔クラスターは400℃程度で回復することから、両試料でのS値の増加は空孔クラスターによると帰属された。また、バルク試料において、歪み量が増加するにつれ空孔クラスター成分の強度が増加することがわかっており、高歪み領域である破断部近傍では両試料で空孔クラスターの高密度化が起こっていると考えられる。

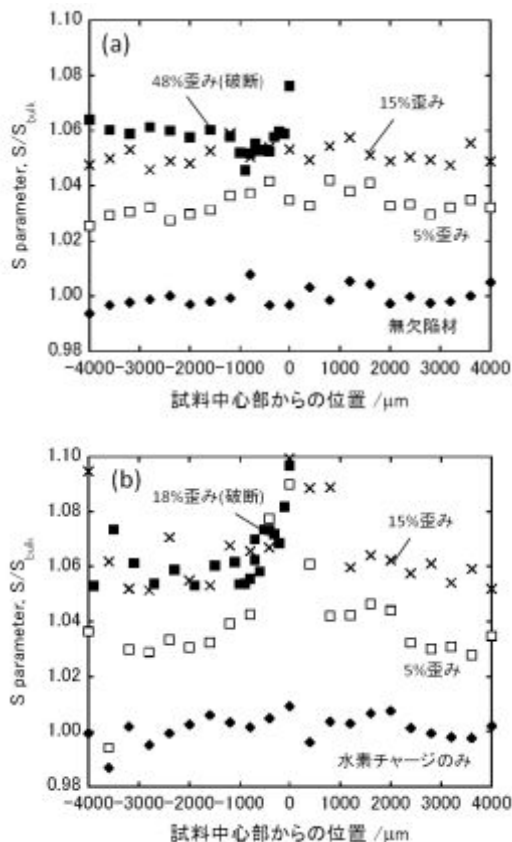


図3 SUS304延伸試料のPPMA結果
(a)水素なし試料，(b)水素チャージ試料

水素なし試料では、塑性変形により試料中心100 μmの高歪み領域でのみ空孔クラスターが高密度化しポイドを形成後、破断しディンプル状破面が現れると考えられる。一方、水素チャージ試料では、低歪み領域から試料中心の数百μmで空孔クラスターの高密度化が生じた。高密度化した空孔クラスターが核となって局所的な高歪み領域を形成し、ポイド形成やき裂の進展を誘起し破断、擬へき開状破面を呈したと考察される。上記の結果はbcc鉄の場合と同様であり、fccでもbccと同様の水素脆化機構が働くことを示唆している。

以上、PPMAによりSUS304において歪み量を増加させたときの空孔分布変化を追跡し水素有無での挙動を比較した。水素により低歪み領域から広範囲で空孔クラスターの高密度化が生じることを確認した。以上の結果は水素

脆化機構解明に向けた重要な知見であり、fcc鉄の水素脆化機構としてこれまで加工誘起マルテンサイト相の関与が定説であったが、 γ 相でも α 相と同様の機構で水素脆化することを明らかにした。

(2) 図4に銅めっき膜の陽電子平均寿命の電流密度依存性を示す。低電流密度ほど長い寿命が得られ、欠陥量が増加することが示唆された。また、三種類の電流密度においても添加有機化合物を用いた場合には、さらに長い寿命を示した。

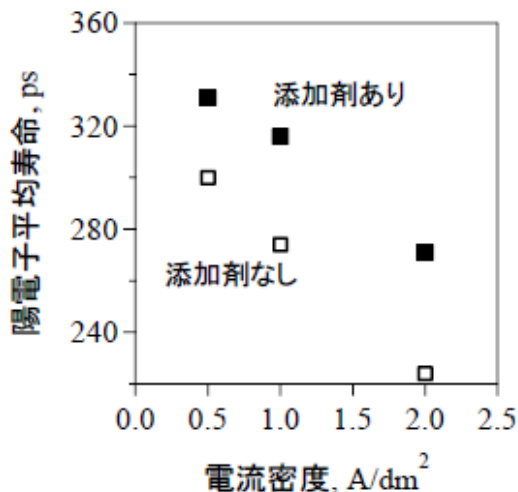


図4 銅めっき膜における陽電子平均寿命の電流密度依存性と添加剤有無依存性

図5に添加剤の有無による水素脱離スペクトルの違いを示す。電流密度は1A/dm²である。ピーク面積の違いから、添加有機化合物の使用により水素量が増加したことがわかる。また、低電流密度ほど水素量が多いという報告例もあり、水素量が欠陥量に影響を及ぼしていることが明らかとなった。

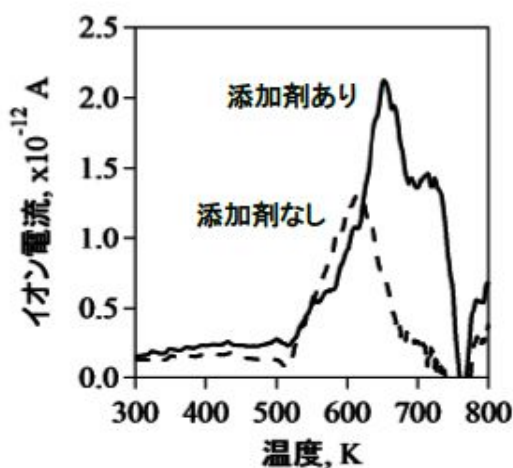


図5 銅めっき膜における水素昇温脱離スペクトル。添加剤有無の差を示す。

陽電子寿命の二成分解析の結果、180 ps ~

230 ps の成分、350 ps ~ 380 ps の成分が検出され、理論計算による陽電子寿命と空孔サイズとの関係から、それぞれ単空孔から複空孔程度の空孔成分とおよそ 15 原子空孔分の空孔クラスター成分であると帰属された。空孔クラスター成分の相対強度は低電流密度ほど増加しており、また添加有機化合物を用いた場合にはさらに大きな値となった。以上の結果から、導入水素量が空孔クラスターの生成に大きく寄与することが示唆された。

図6に添加有機化合物による陽電子平均寿命の変化を示す。添加剤なし、塩化物イオン+PEG、SPS、塩化物イオン+PEG+SPSの順に寿命が長くなった。銅めっき膜における添加有機化合物はめっき面の平滑化を目的として使用され、塩化物イオン+PEGは抑制剤として働くことが知られており、不純物としてClやCを供給する。また、SPSは促進剤として働くことが知られており、不純物としてSを供給する。この結果より、導入された欠陥量は水素以外の不純物にも依存することが示唆された。

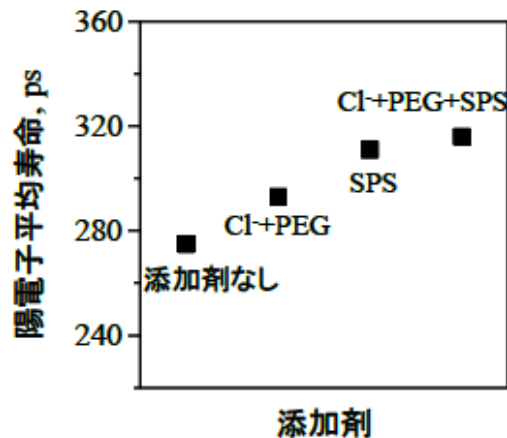


図6 銅めっき膜における陽電子平均寿命の添加剤依存性

以上、本研究により電解銅めっき膜中の空孔クラスター生成量が水素量によって大きく影響を受けることを初めて実証した。ただし、欠陥量は水素だけでなく、添加有機化合物にも依存しており、それらを考慮する必要がある。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計9件)

“Hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels revealed by deformation microstructure and strain-induced creation of vacancies”, Masaharu Hatano, Masanori Fujinami, Kasumi Arai, Hideju Fujii, Michihiko Nagumo, Acta Materialia, 2014, 67, 342-353. 査読有

10.1016/j.actamat.2013.12.039

“The positron microscopy studies of the wear tracks on the copper surface”, Jerzy

Dryzek, Shigehiro Nojiri, Masanori Fujinami, Tribology, 2014, 56, 101-106. 査読有
10.1007_s11249-014-0389-x
“Application of a Novel Near Infrared-Fluorescence Giant Vesicle- and Polymerosome-Based Tissue Marker for Endoscopic and Laparoscopic Navigation”, Hirotsuke Hatayama, Taro Toyota, Hideki Hayashi, Tomonori Nomoto, Masanori Fujinami, Analytical Sciences, 2014, 30, 225-230. 査読有
10.2116/analsci.30.225
“Surface Tension Gradient around an Alcohol Droplet Moving Spontaneously on Water Surface”, Shogo Oshima, Tomonori Nomoto, Taro Toyota, Masanori Fujinami, Analytical Sciences, 2014, 30, 441-444. 査読有
10.2116/analsci.30.441
“Spontaneous Oscillation Mechanism by Simultaneous Time-resolved Measurements of Interfacial Tensions of Both the Donor/Membrane and Membrane/Acceptor Phases”, Tomonori Nomoto, Kazuma Goto, Koyo Uchiyama, Taro Toyota, Masanori Fujinami, Analytical Sciences, 2014, 30, 463-469. 査読有
10.2116/analsci.30.463
“Quasi-elastic Laser Scattering for Measuring Inhomogeneous Interfacial Tension in Non-equilibrium Phenomena with Convective Flows”, Tomonori Nomoto, Taro Toyota, Masanori Fujinami, Analytical Sciences, 2014, 30, 707-716. 査読有
10.2116/analsci.30.707
“Simultaneous Measurement of Surface Tension and its Gradient around a Moving Camphor Boat on a Water Surface”, Yuichiro Karasawa, Shogo Oshima, Tomonori Nomoto, Taro Toyota, Masanori Fujinami, Chemistry Letters, 2014, 43, 1002-1004. 査読有
10.1246/cl.140201
“Giant vesicle functionally expressing membrane receptors for insect pheromone”, Satoshi Hamada, Masashi Tabuchi, Taro Toyota, Takeshi Sakurai, Tomohiro Hosoi, Tomonori Nomoto, Kei Nakatani, Masanori Fujinami, Ryohei Kanzaki, Chemical Communications, 2014, 50, 2958-2961. 査読有
10.1039/c3cc48216b
“Near-infrared-fluorescence imaging of lymph nodes by using liposomally formulated indocyanine green derivatives”, Taro Toyota, Hiromichi Fujito, Akiko Suganami, Tomoki Ouchi, Aki

Ooishi, Akira Aoki, Kazutaka Onoue, Yutaka Muraki, Tomoyuki Madono, Masanori Fujinami, Yutaka Tamura, Hideki Hayashi, Bioorganic & Medical Chemistry, 2014, 22, 721-727. 査読有
10.1016/j.bmc.2013.12.026

〔学会発表〕(計8件)

藤浪真紀, “陽電子消滅法による水素誘起欠陥の直接観察”, 日本金属学会第156回春期講演大会, 東京大学, 東京, 2015年3月20日

藤浪真紀, “陽電子をプローブとした水素脆化鉄系試料の原子空孔挙動”, 日本鉄鋼協会, 名古屋大学, 名古屋, 2014年9月25日

Masanori FUJINAMI, “Positron annihilation spectroscopy in the hydrogen-related defects in metals”, The International Workshop on Positron Studies of Defects 2014, Kyoto, Japan, 14-19 SEP 2014

藤浪真紀, 青山周平, 小野円佳, 伊藤節郎, “熱間等方加圧法で作製したシリカガラスのポジトロニウムによる空隙検出”, 第51回アイソトープ・放射線研究発表会, 東京大学, 東京, 2014年7月8日

藤浪真紀, 久保祐介, 新井香純, “水素脆化した純鉄およびステンレス鋼の破断部局所の原子空孔分布”, 日本鉄鋼協会 第167回春季講演大会, 東京工業大学, 東京, 2014年3月22日

Masanori FUJINAMI, “Defect distribution in the near-fracture area of the hydrogen-charged iron and stainless steel by positron probe microanalyzer(PPMA)”, 13th International Workshop on Slow Positron Beam Techniques and Application, Munich, Germany 16 Sep. 2013

Masanori FUJINAMI, “Positron probe microanalyzer in the hydrogen-related defects of pure iron and stainless steel”, 41th Polish Seminar on Positron Annihilation, Lublin, Poland, 9-13 Sep. 2013

池田景虎, 坂本純一, 藤浪真紀, “銅めっき膜中の水素誘起超多量空孔分析”, 第50回アイソトープ・放射線研究発表会, 東京大学, 東京, 2013年7月4日

〔その他〕

ホームページ

<http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb11/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤浪 真紀 (FUJINAMI, Masanori)
千葉大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 50311436