

新素材開発と工程制御・品質管理に向けた分析・解析技術

研究代表者名

東北大学・金属材料研究所・佐藤 成男

研究分担者名

東北大学・多元物質科学研究所・鈴木 茂

東北大学・金属材料研究所・我妻 和明

1. はじめに

金属材料をはじめとする多くの素材産業において、新素材開発、工程制御や品質管理、さらには循環型社会に向けた分析・解析技術の進展が要求されている。背景には、

1) 材料開発プロセスの高度化による材料機能向上のメカニズムを従来の材料分析技術では十分に追求できないこと

2) 素材生産の場においては各工程における分析効率化による消費エネルギー・コスト削減が要求されていること

3) 元素戦略に対応するリサイクルに向けた分析法の開発が要求されていること

がある。例えば鉄鋼製造においては、アジア諸国の急速な経済成長に支えられて粗鋼は空前の需要拡大が続いているが、大量生産鋼の生産に関しては早晩激しい国際競争にさらされることも予想されている。このような環境を克服するには生産効率の向上が望まれるが、各工程での分析プロセスがネックとなっているのが現状である。この問題に対しては、新しいオンライン分析手法の開発、同時に分析精度向上も同時に念頭に入れることがコスト削減の鍵となる。また、近年ではレアメタルのみならず、ベースメタルにおいても、その確保は困難となることが予測されており、効率的なリサイクル技術の確立が要求されている。そのためには、不定型なリサイクル品をオンラインで高精度に分析する新しい手法の確立が必要となる。今後、素材開発における国際競争優位を保つには、このような社会情勢を踏まえた分析技術の開発を積極的に推進していく必要がある。

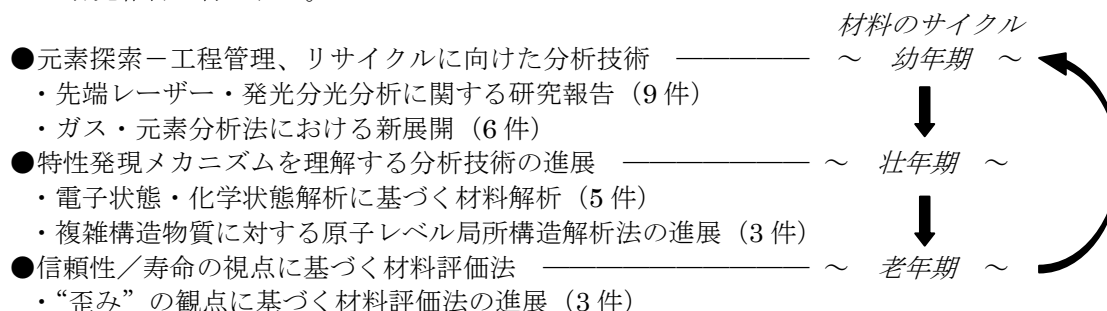
本申請課題は、金属材料研究所研究部共同研究の場を最大限活用して、“金属素材産業に資する分析・解析法の研究”に携わっている研究者が一同に会する機会を提供し、研究討論ができるワークショップを開催することを目的とする。ワークショップ開催を通じて研究者コミュニティの維持拡大を図ると共に、国内の素材産業において日常分析を担当している分析技術者に対して有益な情報発信を行う。

2. 研究経過

平成20年12月21－22日にわたり、ワークショップを金研講堂にて開催した。講演件数26件からなり、工程管理の効率化とリサイクル技術向上を目指したオンライン・オンサイト分析（プラズマ分光・レーザ発光分析）に関する研究を中心に、化学分析、ガス分析、さらには素材特性の発現メカニズムの理解につながる最新のX線、電子線を利用した表面分析・構造解析に関する研究報告がなされた。参加者は総数が120名であり、大学および研究機関以外に、素材開発に立ち会う企業から15名の参加があった。

3. 研究成果

来るべき循環型社会の構築に向け、材料の「ゆりかごから墓場まで。再び、ゆりかごへ」の視点に基づく分析法の研究開発を図る必要がある。それぞれのフィールドで要求される分析テーマを別に次のセッションで研究報告が行われた。



3. 1 先端レーザー・発光分光分析に関する研究報告

1) 北川 邦行（名古屋大・エコトピア研）“高温場と材料劣化の二次元分光分析”

高温プラズマ中で起こる耐熱材料の劣化現象をその場測定するための分光測定装置の開発と、炭素繊維強化炭素複合材料の解析に応用した研究が紹介された。炭素複合材料は、スペースシャトル等の保護タイルに用いられている素材であり、耐熱実用材料として期待されているが、700K 以上の酸化性雰囲気下で劣化していく欠点がある。このため、その表面を炭化ケイ素や窒化ケイ素等の耐火物で保護しているが、このような材料を高温場中でその場計測を行った研究例は少ない。本報告では、高温場として ICP プラズマを用い、その中で起こる炭素複合材料の劣化現象を、spectroCCD カメラを用いて測定された研究成果が示された。分光像を用いて試料周辺部の温度変化を 2 次元イメージにて計測したところ、燃焼熱により試料の特定部位が高温となることがわかり、温度の空間分解計測法が試料劣化について有用な情報を与えることを明らかにした。

2) 沖野 晃俊（東京工業大・総合理工学研究科）“大気圧マイクロプラズマを用いたガスクロマトグラフ用高感度検出器の開発”

ガスクロマトグラフ法の検出器として新たに開発された、小型直流放電ヘリウムプラズマ励起源の装置開発および分析応用に関する研究が報告された。市販ガスクロマトグラフ装置の検出器としては、熱伝導度検出器のように元素選択性がないものが一般的に使用されているが、これは分析元素に依存して検出感度の大小があり分析感度を制限する要因となっていた。一方、ICP や MIIP 等のプラズマ励起源を検出器として使用するガスクロマトグラフ装置も市販されているが、こちらは装置の大型化が避けられず、汎用型のガスクロマトグラフ分析装置には採用が難しいものとされてきた。このような、検出器の問題点を克服するため、新たに、直流放電ヘリウムプラズマ励起源を開発した。このプラズマ励起源は、ハロゲン元素等の高いイオン化エネルギーを有する元素を含めて高感度で検出することができた。また、直流放電を用いることにより、時間的に揺らぎの少ない安定プラズマを長時間維持することができた。

3) 若井田 育夫（日本原子力研究開発機構・遠隔・分光分析研究グループ）“レーザー遠隔分析法を用いた次世代核燃料物質の迅速分析法の開発”

非接触リモートセンシング測定ができるレーザ誘起プラズマ発光法を用いて、核燃料物質の組成や同位体濃縮度を評価するため研究が報告された。レーザアブレーションを試料サンプリング手段として用い、同時に生起するプラズマでの発光分析は多元素同時定量法として有用である。また、特定の同位体のみが吸収する波長のレーザ光を追加して照射し、得られる原子蛍光を測定するレーザ励起共鳴蛍光法は、核燃料物質の同位体構成を明らかにするために有用である。

4) 赤岡 克昭（日本原子力研究開発機構・遠隔・分光分析研究グループ）“レーザーブレイクダウン発光の自己吸収特性”

レーザ誘起プラズマ発光法を用いて、核燃料物質の組成決定の信頼性を高めるため、測定時に分析精度低下の要因となり得る、発光線の自己吸収について系統的な検討を行った。レーザ照射の焦点位置やプラズマの観測部位、測定に係る遅延時間等の実験因子により、自己吸収の程度は大きく異なり、実際分析においては、これらのパラメータの最適化は不可欠であることが明らかとなった。

5) 吉川 典彦（名古屋大・工学研究科）“LIBS による粉体中微量元素の濃度計測とステンレス鋼の識別”

レーザ誘起発光分析法を用いた実際試料への分析応用についての研究が紹介された。土壌試料中の Cd, Pb, B, Cr は汚染物質に認定されている元素群であり、環境基準に適合することを示すためには、レーザ誘起プラズマ発光分析法における分析精度の改善が必要とされる。このための試料処理法、測定条件の最適化等の実験結果が報告された。また、ステンレス鋼の鋼種判定では、合金元素の含有量の差異から判断する方法についての信頼性について示された。

6) 葛谷 幹夫（中部大・工学部）“レーザマイクロプローブアナライザの表面分析への応用”

レーザプローブマイクロアナライザの装置特性、測定条件の最適化、および実際分析への応用例について報告が行われた。レーザプローブマイクロアナライザはレーザ誘導プラズマ発光分析法の 1 形態であり、試料が導体・絶縁体を問わず前処理を殆ど必要としない固体試料の直接分析ほうである。レーザの照射径を絞ることにより局所分析ができ、レーザのラスタリングにより面方向分析も可能である。実際分析への応用例として、Ni メッキ中の含有元素の定量結果が示された。

7) 吉川 孝三（北海道大・工学研究科）“深海熱水鉱床探査に係る LIBS の適用性について”

レーザ誘起プラズマ発光分析法のリモートセンシング計測の応用例が報告された。深海海洋資源の分布状態や資源生成メカニズムの解明に関しては、有価金属元素を高精度で検出分析できる測定装置が不可欠であり、この分析装置は現場で簡便に運用できるものであるものが必要とされる。レーザ誘起プラズマ発光分析法はこのような特性要求を満たすものであり、レーザ等の進歩がより実用的な装置開発を促進していることが示された。

8) 岡本 幸雄 (東洋大・理工学部) “He-MIP AES 微粒子分析法の開発”

ヘリウム大気圧マイクロ波誘導プラズマを励起源とした発光分光分析法を用いて、微粒子の直接導入法による測定装置の開発とその分析応用に関する研究が紹介された。Okamoto-cavity を用いたマイクロ波誘導プラズマは、水溶液試料の直接導入による発光分析の励起源として使用することができる。この特性を利用して微粒子を懸濁させた試料を導入し、粒子毎の化学組成や粒径分布を発光パルスの波高分析より行うことができる。本法は、微粒子の物性をリアルタイムで解析することができ、電子材料、医薬品、化粧品等の分野の工業分析への応用が期待できる。

9) 我妻 和明 (東北大・金研) “アルゴン減圧レーザー発光分析法において 2 元合金試料について得られる検量線の金相学的考察”

レーザー誘起プラズマ発光分析法を用いて合金試料を定量分析する際に用いられる検量線に関して、試料の金相学的特徴より解釈を行った研究が紹介された。Ni-Zn 二元系合金を試料とした場合のサンプリング挙動、発光強度の時間分解測定、および定量分析を行う場合の検量線について検討を行った。Ni と Zn では熱的性質 (融点、蒸気圧等) が大きく異なるが、その合金相ではいくつかの安定な金属間化合物が生成する。このような合金試料に対してレーザーを照射した場合に起こるサンプリングが、構成元素の熱物性に支配されるのか、あるいは合金化により新たに生成する金属間化合物の特性により決まるのかを考察した。

3. 2 ガス・元素分析法における新展開

1) 津越 敬寿 (産業技術総合研究所・計測標準研究部門) “新コンセプトの発生気体分析ー質量分析装置の開発とその応用”

発生気体分析に用いられる、新設計の質量分析装置の装置構成および性能が紹介された。加熱に伴う材料の変性過程のモニタリングは、材料設計や特性解明に有用な情報をもたらす。従来の分析法では発生気体が気体の導入ラインでトラップされる等、分析感度・精度の劣化させる問題が指摘されていた。このような欠点を克服するために、吸着や変性の少ないスキマーインターフェースを用い、検出部にソフトイオン化質量分析を採用した分析装置を開発した。本装置を用いて得られた PVA/PMMA の熱分解過程のモニタリング等の研究例が報告された。

2) 大畑 昌輝 (産業技術総合研究所・計測標準研究部門) “Gas-converter/ICP-TOFMS による気体試料の直接多元素同時分析”

ICP 質量分析法により大気中浮遊粒子状物質を直接導入して定量分析するために開発された、ガス交換器によるサンプリングシステムに関する研究が報告された。大気中浮遊粒子状物質は人体影響が大きく様々な疾病の原因となるものであり、その排出規制が行われている。この分析を高感度で行うため ICP 質量分析法は有効な手段であるが、プラズマガスとしては Ar を用いることが不可欠で大気試料の直接導入は難しいため、大気をアルゴンに置換するための装置改良が必要となる。本研究では、ガス交換器を用いることにより大気試料を直接導入できる ICP 質量分析装置を製作して、生活環境大気や燃焼煙の多元素同時定量を行った。

3) 上原 伸夫 (宇都宮大・工学研究科) “鉄鋼分解液中の微量元素の分離濃縮と高感度測定 ー溶かしてから測る事例紹介ー”

高純度鉄等に含まれる微量合金元素や不純物元素の高感度・高精度定量を行うための化学分析法の研究が紹介された。鉄鋼試料においては、鉄マトリックスの除去が不可欠であり、環境負荷が低く迅速かつ簡便な分離法として、イオン交換吸着ーイオン対溶離法を用いた、新たな化学処理方法を開発し鉄鋼中のビスマスの定量分析に適用した。この方法では、鉄鋼中の微量ビスマスを定量的に回収することが可能であり、かつ 99.99% 以上の鉄を分離除去することができた。

4) 石黒 三岐雄 (東北大・金研) “Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ 金属ガラス中に分散させた ZrC の抽出分離定量”

金属ガラス母相に分散させた微粒子析出物を分離定量する分析方法が報告された。一般に金属ガラスは弾性が小さく圧縮・引張り変形に対して可塑性を示さない。この欠点を改善するために、金属ガラス複合材料として、母相中にさまざまな強化物を分散させる素材の研究開発が進められている。ZrAlNiCu 系金属ガラスでは ZrC 微粒子を分散させることにより、材料強度の向上を実現している。このような特性発現のメカニズムを解明するためには、分散粒子の存在量を高精度で定量することが必要とされ、母相の Zr と識別するため、ZrC のみを抽出して定量する分析手法の開発が求められてきた。本研究では、新たに考案された化学分離法を用いて ZrC の抽出および定量を実現した。

5) 渡辺 充 (株式会社リガク・応用技術センター) “蛍光 X 線分析法による金属材料 (銅合金/Al 合金/Ni メッキ) 中の Pb, Cd 分析等の分析例”

蛍光 X 線分析は素材、原料のスクリーニングに対し、簡便かつ強力なツールとなる。この一方、定量性、マトリックス効果、表面感度には課題が残されており、その解決が望まれている。本講演では、定

量性を向上するための各種補正法の提案、さらに、一般的に用いられる K 線、L 線などの高エネルギー X 線の代わりに低エネルギーの M 線利用にて、表面感度を飛躍的に向上し、表面選択蛍光 X 線分析が実用できることを立証するデータが報告された。

6) 辻 幸一（大阪市立大・大学院工学研究科）“微小部（3 D）蛍光 X 線分析装置の開発”

ポリキャピラリー X 線レンズを用いた共焦点型三次元蛍光 X 線分析装置を新規に開発した。この装置の特徴は、実験室系装置としては世界トップレベルの空間分解能：15 μm を有していること、同時に三次元での評価が可能であることにある。また、測定例としてプラスチック表面の塗装について、環境負荷物質である Pb, Cr 等の高感度分析に成功した事例が報告された。さらに今後の装置開発に対するロードマップが示された。

3. 3 電子状態・化学状態解析に基づく材料解析

1) 佐藤 真直（JASRI・産業利用推進室）“硬 X 線光電子分光による高温高压水中で生成するステンレス鋼不動態皮膜分析”

SPRING-8 の高輝度 X 線により可能となった硬 X 線光電子分光法（HAX-PES）の紹介とその応用による材料解析について報告がなされた。従来の軟 X 線を用いた XPS 測定が数 nm 以下であるが、HAX-PES は数十 nm の深部からの XPS 測定が可能となる。この手法により、スパッタなどの表面処理なしで材料本来の化学組成情報（元素分布、価数等）を得ることができる。測定事例として、ステンレス鋼不動態皮膜の解析が紹介された。ステンレス鋼に対し、高温高压水処理を行うことで不動態皮膜が約 10nm ままで成長させることが明らかとされた。ステンレス鋼の表面状態について、非破壊に化学状態の情報も加え評価した事例は世界初の結果である。

2) 大津 直史（北見工業大・機器分析センター）“その場処理 XPS を利用した光触媒 TiO_2 表面の UV 照射反応の解析”

二酸化チタンの紫外線照射による光触媒の酸化還元分解作用のメカニズムを探るため、その場処理 XPS による現象解析を行った。この現象は触媒（ TiO_2 ）表面で起きる現象であるが、大気中にさらされた試料には hidrocarbon が吸着するため触媒作用の素過程を観察することは困難となる。一方、高真空中での試料前処理～触媒反応を生じさせ、XPS 測定を行うことにより清浄表面での解析が可能となる。この報告から、UV 照射に伴う吸着元素の分解を明確に捉えることに成功し、あわせて、この試料の超親水性が発現するメカニズムについても考察することに成功した。

3) 藤岡 裕二（新日本製鐵株式会社・先端研）“高温赤外分光法による製鐵原材料の解析”

製鐵プロセスにおける高温プロセスにおいて、その化学状態をその場観察することを目的として、顕微赤外分光計に高温ステージを取り付けた赤外分光分析装置を新たに開発した。この分析装置を用い、製鐵用コークス製造に供される石炭の溶融時の化学挙動を解析した事例について報告がなされた。この結果から、石炭種の違いによる有機化合物の熱分解・縮重合の過程を解析することが可能となった。今後、鉄鉱石、石炭中の粘土鉱物の構造変化の解析への展開、さらに圧延時の潤滑油の変質など、高温下の挙動解析への展開が示唆された。

4) 大野 智也（北見工業大・マテリアル工学科）“ラマン分光法による強誘電体ナノ粒子の量子サイズ効果の評価”

薄膜・ナノ粒子材料のサイズ効果による諸特性への影響をラマン分析より評価した。事例として $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ （以下 PZT30）のナノ粒子について評価した事例が報告された。PZT30 ナノ粒子のラマンスペクトルには、粒子サイズの変化に伴う各ピーク強度の変化が観測された。フォノンモードの分離と帰属から粒子サイズの変化に伴う格子振動モードの変化を解析し、誘電率を予測した。この結果、ラマンスペクトルから解析される誘電率は実測とおおよそ一致した。つまり、サイズ効果に伴うフォノンモードの変化が誘電率変化につながったことが明らかとされた。

5) 篠田 弘造（東北大・多元研）“出射角分解蛍光収量 XAFS を利用した金属表面酸化層の化学状態分析”

XAFS 分析は元素種毎の構造・化学状態に関する情報を得る手法として現在の産業・研究開発には必須のツールとなっている。この手法の進展が今後の材料開発の飛躍には必要不可欠と言って差し支えない。この背景に基づき、新しい XAFS 分析法として出射角分解蛍光収量 XAFS を考案、開発した。この新しい XAFS 測定法は XAFS シグナルとなる蛍光 X 線を試料表面に対する取り出し角をその全反射臨界角近傍のいくつかの角度で測定することにより、nm～数百 nm の深さ方向情報を選択的に抽出する手法である。本発表では、鉄鋼材料の表面腐食に関する評価事例が報告され、表面腐食に伴う元素種毎の深さ方向分布と化学状態の変化について報告がなされた。

3. 4 複雑構造物質に対する原子レベル局所構造解析法の進展

1) 杉山 和正 (東北大・金研) “環境構造 RMC 法によるランダム系物質の構造解析”

材料素材の研究は、多成分系あるいは複雑構造を持つ領域へと拡大している。この分野における一つの例として金属ガラスに代表されるランダム系物質が挙げられる。この構造を正確に理解するには着目する元素周囲の環境動径分布関数を導出し、さらにリバースモンテカルロ (RMC) 法などによる 3 次元構造の視覚化が有効である。本講演では ZrCu 系、ZrNi 系、さらに ZrPt 系などの金属ガラスに対し、X 線異常散乱 (AXS) 法により解析し、得られた構造モデルを RMC 法により復元した結果について報告がなされた。この解析より、これら合金系においては shell による優先元素分布と優先クラスター構造の存在が指摘され、中距離領域における構造化学的特性が初めて明らかにされた。

2) 金橋 康二 (新日本製鐵株式会社・先端研) “ ^{27}Al NMR による高温ガラス融体の構造とダイナミクス解析”

アルミノシリケートは鉄鋼業におけるスラグの主要成分であり、粘性等の高温物性の発現メカニズムを明らかにすることが要求されている。この場合、高温下で局所的な構造、ダイナミクスの情報を得る必要があるが容易ではない。この背景に対し、高温 in-situ 固体 NMR を開発し、本材料に適用した。その結果、T_g 温度点以上の低粘性は Al-O 結合および開裂を伴った Si⁴⁺あるいは Al³⁺イオンとの交換反応によって、粘性流動が発現していることが明らかとなった。また、温度上昇に伴い、この結合・開裂の頻度増加、さらに 5 配位 Al の割合の増加も確認された。以上のように高温 in-situ NMR は固体～融体にかけての分子レベルの化学構造・ダイナミクス変化を捉えるのに有効であることが示された。

3) 上口 憲陽 (株式会社日産アーク・研究部) “X 線散乱法および PFG-NMR 法を用いた水-イオン液体混合系の局所構造と分子拡散挙動の研究”

固体高分子燃料電池用電解質として期待されるイオン液体は電池駆動時に発生する水がイオン液体に混入することで物性が大きく変容する。このメカニズムを理解するため、X 線散乱法による局所構造解析と磁場勾配 NMR 法を用いて水-イオン液体 (EI-HSO₄) 混合系における局所構造とイオン液体分子の拡散挙動について解析を行った。X 線散乱法から、水混合に伴いイオン液体クラスター間の中距離ネットワーク構造に乱れが生じることが明らかにされた。また、NMR よりそのネットワーク構造の乱れが HSO₄⁻基に対する H₂O 分子の配位が原因となっていることが明らかとされた。以上のように X 線散乱法と NMR のカップリングがイオン液体の短中長距離構造の変化を追跡することに極めて有効なツールとなりうることが立証された。

3. 5 “歪み”の観点に基づく材料評価法の進展

1) 菖蒲 敬久 (日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門) “高エネルギー放射光を用いた鉄鋼材料内部残留応力／ひずみ分布測定”

材料の寿命を計る上で、材料内部の応力分布状態を知ることは不可欠となる。これは破断、クラック、疲労といった現象が使用環境に基づく残留応力分布の変化が密接に関わるためである。本講演では SPring-8 の高輝度-高エネルギー X 線を用い、金属材料内部の 3 次元組織イメージングとそれに対応する 3 次元応力分布について評価した結果が報告された。また、海外の放射光施設で先端的に進められている X 線応力測定システムでの測定事例についてもあわせて報告がなされ、今後 SPring-8 等を活かした新しい応力解析システムの構築の必要性について講演がなされた。

2) 柴野 純一 (北見工業大・機械工学科) “放射光白色 X 線による材料強度特性評価の可能性と適用例”

材料の破壊、寿命予測手法の一つとして放射光白色 X 線による高輝度、高エネルギー X 線による歪み解析を行った事例について報告がなされた。白色 X 線による X 線回折法では回折角のスキャニングが必要ないため、ゲージボリュームの変化がない利点がある。この手法を亀裂が発生した鋼棒に適用し、亀裂に対する材料内部の応力分布を解析した。亀裂先端に沿って大きな引張応力の分布を捉えることに成功した。あわせて回折プロファイルの広がりから、転位による結晶の歪み分布に関する情報を得ることも成功した。今後、材料損傷評価法として、多様な材料への展開の可能性が示唆された。

3) 佐藤 成男 (東北大・金研) “高エネルギー X 線散乱法を用いた金属ガラスの歪み解析”

金属ガラスの実用化を狙う上で、その変形挙動とそのメカニズムの理解は必須である。特に金属ガラスは多元系からなるため、その変形メカニズムの理解は元素毎の特徴を得る必要がある。本講演では引張負荷下で高エネルギーを利用した X 線散乱測定を行い、それより導かれた動径分布解析から元素ペア毎に異なる歪みを捉えた事例について報告がなされた。また、マクロ歪みに対し、ナノ領域で生じる歪み、さらに最近接原子レベルで生じる歪みの違いが存在することが示唆され、そのメカニズムに free volume の役割、さらには weakly-bonded region での優先変形など、多様な変形様式が金属ガラスの変形に関わることが示唆された。

4. ま と め

本ワークショップは素材開発・製造技術の高度化に対応する新たな分析・解析を主題とした最新の研究について、意見の交換と情報発信を目的としました。講演は、資源探索から工程管理に至るオンライン・オンサイト分析（プラズマ分光・レーザ発光分析）に関する研究、化学分析、さらには素材特性の発現メカニズムの理解のための電子線、X 線等を利用した先端的な表面分析・構造解析に関する研究報告がなされました。参加者（120 名）は大学および研究機関以外に、素材開発に関わる企業からも多数の参加をいただきました。広範な分析分野の研究者が集うことで従来とは異なる視点から質疑応答がなされました。今後、この討論を活かし、それぞれの研究分野の新展開が図られることを期待しております。

研 究 課 題 名

中性子粉末回折研究会「中性子回折による構造物性研究最前線」

研究代表者名

東北大学・金属材料研究所・大山研司

1. はじめに

本研究会は、J-PARCの本格稼働をうけ、材料科学を飛躍させる研究テーマ、斬新な実験手法を検討することを目的とする。2007年より同じ目的の研究会を継続しており、今回は通算で5回目に相当する。

中性子散乱は、X線と並び物質科学にとって不可欠の測定手法であり、軽元素の観測、金属ガラスの構造決定、原子核とスピンのダイナミクス観測などが容易・正確という重要な利点がある。従って、金研が世界的競争力をもつ先端的材料科学や高温超伝導に代表される強相関電子系の研究において重要な役割をはたす。実際、金研は2台の特徴ある中性子散乱装置を所有しており、中性子は金研のひとつの重要な特徴となっている。さらに、金研の得意とするパルス磁場技術との組み合わせによる超強磁場下でのスピンの物性研究もすすめられている。

2008年5月に稼働を開始したJ-PARC/MLF（右写真）では、現在110kW出力の中性子線が安定に発生しており、稼働1何班にしてすでに世界トップの施設と肩を並べている。また、多数の独創的な中性子散乱装置が稼働を開始しており、昨年度から一般ユーザー実験もはじまっている。しかも、数年後には世界最強強度の1MW施設となることが確実であり、ごく近い将来、世界を圧倒する成果がJ-PARCから生まれることが期待できる。すなわち、J-PARCと三号炉の両方が安定して運転されるようになったことから、中性子による物質科学研究は飛躍の時を迎えつつあるといえる。この物質科学のターニングポイントにあたり、東北大中性子グループは、すでに三号炉に所有する既存装置に加え、J-PARCに東北大での物質科学の飛躍につながる装置の建設をめざしている。このような状況のなか、金研と東北大の物質科学研究を飛躍させ、その国際的競争力を強化するためには、今後中性子をいかに活用していくかの集中的議論が必要であると考えている。とくにJ-APRCの完成により、これまでとは質的に異なるまったく新しい研究が展開できるかもしれない。これまで、金研が原子炉JRR3に所有する構造解析装置を用いた物質科学研究の現状討論に軸をおいた比較的小規模の研究会シリーズを4回おこなってきたが、J-PARC強度の順調な増強をみすえて、視点を未来志向に広げることにした。すなわち、研究シーズを見つけ新しいサイエンスを切開くためには、J-PARCをどのようにもちいていくべきか、という視点での集中的な議論の場が必要と考え、本研究会シリーズを開催した。



2. 概要

研究会は、11月8日、および2月8、9日の二回、金研インテグレーション棟において開催した。二回にわたったのは、新しいサイエンスのシーズ探しは一朝一夕にゴールに到達できるものではなく、継続して議論する必要があると考えたためである。申請時には、金研所有の構造解析装置の成果を軸とした研究会を想定したが、上述したように視点をJ-PARC時代にふさわしい未来志向に拡大し、研究会テーマを「中性子を用いた新しいマテリアルサイエンスの検討」― J-PARC時代のマテリアルサイエンス―とした。2回とも、学内外から約40人の参加者をむかえ、合計25人の方の講演をもとに、中性子によるマテリアルサイエンスの未来の展開について活発な議論が行われた。以下にプログラムをしめす。



11月11日(水)

講演：20分+議論10分

10:00-10:10 大山研司(金研) 「趣旨説明」

10:10-10:30 大山研司(金研) 「東北大 J-PARC 装置計画説明」

10:30-11:00 小坂昌史(埼玉大学)

「2次元三角格子を持つ YbAl_3C_3 におけるスピンドイマー形成の可能性」

11:00-11:30 伊賀文俊「多段プラトール系 RB_4 の複雑な磁気構造」

11:30-12:00 陰山 洋(京都大学)「直交ダイマー系：3d-4f の比較の視点から」

13:30-14:00 藤田全基(金研)「中性子散乱による高温超伝導研究の今とこれから(仮)」

14:00-14:30 工藤一貴(金研)

「STM/STS による Bi 系高温超伝導体の局所電子状態と周期構造の観察」

14:30-15:00 西島 元(金研)「超伝導線での残留応力、歪み測定(仮)」

15:00-15:30 林 好一(金研)「中性子線ホログラフィーによる磁気構造イメージング」

15:50-16:15 富安啓輔(東北大院理)「幾何学的フラストレーション(仮)」

16:15-16:40 廣井善二(物性研)「ラットリング気体-液体相転移」

16:40-17:05 古府麻衣子(物性研)「中性子でみた β パイロクロア酸化物の新奇相転移」

17:05-17:30 全体討論、Closing

第2回プログラム

2月8日

講演：20分+議論10分

13:30-13:35 opening

座長：小池洋二(東北大院工)

13:35-14:05 大山研司(金研)「40T 級パルス磁場での中性子回折」

14:05-14:35 長壁豊隆(JAEA)「原子力機構における高圧力下中性子散乱の現状と計画」

14:35-15:05 水木純一郎(JAEA)「中性子線と放射光 X 線の相補利用による動的電荷相関関数の観測」

15:05-15:35 遠藤康夫(KEK)「金属磁性の本質に迫る中性子散乱実験を考える」

座長：松田雅昌(JAEA)

15:50-16:20 有馬孝尚(東北大多元研)「電気分極を伴うカイラルなスピン励起」

16:20-16:50 篠原武尚(JAEA)「偏極イメージング」

16:50-17:05 山田和芳(東北大 WPI)「偏極イメージングへの期待」

17:05-17:35 岩佐和晃(東北大理)「電子多極子自由度と偏極中性子」

17:35-18:00 全体議論

2月9日

講演：20分+議論10分

座長：大山研司(金研)

9:00-9:30 鈴谷 賢太郎(JAEA)「J-PARC 高強度全散乱装置 NOVA の現状」

9:30-10:00 折茂慎一(東北大金研)「水素機能材料における新物質探索」

10:00-10:30 佐藤豊人(東北大 WPI)「水素化合物の構造とダイナミクス」

10:45-11:15 横山嘉彦(東北大金研)「高延性バルク金属ガラスの開発」

11:15-11:45 福原幹夫(東北大金研)「Ni-Nb-Zr-H系金属ガラスのミリサイズ常温量子ドット現象-常温3極トランジスタと常温弾道伝導-」

11:45-12:00 議論、Closing

3. 成果

11月の研究会では、まずスピンドイマーの視点から 4f-3d 系の磁性の統一的理解の可能性について、両者のスピンドイナミクスを軸に、4f 系ダイマーの意味と、3d 系との類似について議論をおこなった。続いて、金研での先端物質科学での中性子の役割についてのセッションをもち、主に高温超伝導を中心に議論した。とくに基礎的な視点だけでなく、超伝導線の開発での中性子のはたす役割について、最新の J-PARC データをもとに議論をおこなった。第3セッションは要のセッションで、今は研究が困難でも J-PARC フルパワー時代には可能になるエポックメイキングな研究テーマを複数の方から提案いただいた。例えば偏極中性子ホログラフィーは、中性子 n おもつ特賞を最大限

に生かした実験手法であり、J-PARC 時代の新しい測定法として、磁性体だけでなく、ひろく物質科学全体でもおもしろい研究が期待できることが指摘された。

2月の研究会では、まず高圧、超高磁場など極端条件下での物性現象研究についての最近の結果やこれからの可能性について議論をおこなった。これらの特殊極端条件は、その重要性和おもしろさにもかかわらず強度の絶対的不足のため適応範囲が限定されていたが、J-PARC 稼働によりいよいよ研究が実現できるようになる期待のジャンルである。次に、散乱実験として中性子と双璧をなす放射光との相補利用の可能性について、最近の SPring-8 の成果をもとに議論をおこなった。とくに放射光でのスピン励起測定の場合は衝撃的であり、今後中性子の役割について重大な指摘となった。続いて偏極中性子の新しい使い方について様々な角度から議論した。偏極中性子を用いた散乱実験では、日偏極ビームでの散乱強度測定だけでは本質的に失われてしまうスピンの向きの情報を正確に、場合によってはモデルなしに得られることから、中性子の究極の実験手法である。しかしこれも強度の不足から国内ではあまり成功例がなく、J-PARC の完成がまたれていた。様々な視点での偏極の利用が検討され、まずマルチフェロイクス系での磁気励起はどのようなものがあるかについての議論と、それを観測するには偏極中性子が必須であることが議論された。しかし、それには偏極非弾性散乱が必要で、これは現在の J-PARC 装置でも困難で、J-PARC に専用装置をつける必要がある。このセッションではとくに J-PARC で行われた偏極中性子での物質中磁場分布イメージング実験について活発な議論が行われた。偏極中性子は物質内部の磁場を関知するので、物質内部の磁場の強さの分布を測定できる画期的な技術で、これをいかに使うかの議論を通じて、材料科学の分野 J-PARC 時代ならではの新しい可能性がみえてきたのが重要であった。第3セッションでは世界最大強度をもつ回折装置 NOVA の可能性について講演をいただいた上で、水素化合物、金属ガラスの物性研究について議論をおこなった。NOVA は金属ガラス、水素化合物、液体などの構造研究において世界トップの性能をもつ装置であり、J-PARC の中でもとくに材料科学の視点から重要となる装置である。金研での金属ガラス、水素化合物の研究成果の報告をもとに、中性子によりどんな新しい展開が期待できるかが議論された。特に、物質中での水素の物性を理解するには、静的な構造の理解では不十分であり、水素のダイナミクスを理解が不可欠であるとの重要な指摘があった。これは中性子のもっとも得意とする方向性であり、NOVA のような回折装置だけでなく、J-PARC や三号炉の分光器を複眼的に用いることが、新しいサイエンスを切開くきっかけとなることが示された。

4. ま と め

本研究会の大きな成果として、以下のことがあげられる。まず第1に、J-PARC の大強度ビームにより、これまでとは質的に異なる物質科学研究が可能になること、偏極ホログラフィー、偏極イメージングなど具体的な提案をベースに議論できた点である。J-PARC を利用したエポックメイキングな研究提案も多数あり、未来志向の議論ができたことも重要であった。第2に、金研での物質科学研究に視点をおき、いかに中性子を役立てるか、という議論を行うことができた。ここでは、マテリアル研究者と中性子研究者とが議論した点が重要であり、この点に金研で開催する意味があった。第3に、東北大学が中心となって建設をめざしている J-PARC 装置がめざすべき方向について、様々な視点から議論ができた。ここでの議論は、J-PARC での装置建設申請の内容に生かされている。

J-PARC の大強度ビーム実験で試料が小さくできる、測定時間が圧倒的に短くなる、といった量的なグレードアップも現実には重要だが、研究の質的变化により、これまで開かれることのなかった扉の向こう側をみる事ができるようになれば、我が国の物質科学はより豊かなものになっていくに違いない。これこそ J-PARC のような大型施設を作る意義である。

巨額を投じて建設した J-PARC を最大限生かすにはなにをすべきなのか、J-PARC で質的に異なる研究を生みだすにはどうしたらいいのか、といった議論は、単発で終わらせることはできず、継続した議論が必要である。幸い平成 22 年度にも金研ワークショップの開催を認められたので、本研究会をより大規模にした形で開催したいと考えている。

イオンビームを用いた高機能材料の創製

研究代表者名

東北大学・金属材料研究所 永田 晋二

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所 土屋 文、四竈 樹男

1. はじめに

イオンビームによる材料改質は、原子衝突によるエネルギー付与と異種原子の埋め込み効果によって、電氣的・機械的特性に変化が起ることを利用する。半導体素子へのドーピングと工作機械金属の表面処理を2本の柱として発展してきたイオンビーム応用技術も、他の表面プロセス技術同様、近年その対象となる材料が多様化するとともに、微小な空間領域における制御が要求されている。本ワークショップは、ナノ粒子生成に代表される微細構造・微細組織の制御をはじめとして、絶縁材料、高分子、生体材料、発光体への応用、多価・クラスティオンの利用など、イオンビームと固体の相互作用を活用した機能材料創製に関する研究について、第一線で活躍する若手研究者を中心に最先端の研究成果の発表と討論をおこなうものである。これまでに同タイトルのワークショップを2回（2004年、2006年）開き、イオンビームと固体の相互作用を活用した機能材料創製に関する最先端の研究成果を報告するとともに、研究者同士のコミュニケーションを図る場として成功を収めている。本年は第3回目として、これまでの参加者を中心とした継続的な研究の進展状況を把握するとともに、とくに今回は最新のマイクロビーム技術の進展と材料研究への応用をトピックとしてとりあげ、イオンビーム用いた材料研究の新しい方向を探ることを目的とした。

2. 研究経過

ワークショップを12月24、25の二日間にわたり東北大学金属材料研究所2号館講堂および会議室において開催し、全国15の大学および研究機関の研究者による23件の口頭発表を行った。以下にプログラム概要を記す。

1. Modification of the surface morphology and electrical properties of Pd film by low energy ion irradiation Zhao Ming (東北大金研)
2. イオン照射による SiO₂ 基板上的 Ag ナノ粒子の形態変化 川口 和弘 (京都工繊大)
3. Zn および ZnO ナノ粒子への 200 MeV 重イオン照射効果 雨倉 宏 (物材機構ナノマテリアル研)
4. TIARA におけるイオンマイクロビーム技術とその応用 神谷富裕 (原子力機構ビーム技術開発)
5. イオンマイクロビームによる酸化物の 3 次元加工を目指した SiO₂ におけるイオンハンマリング挙動に関する研究 井上 愛知 (原子力機構ビーム技術開発)
6. TIARA におけるイオンビームリソグラフィー技術の開発 高野 勝昌 (原子力機構放射線高度利用)
7. 軽イオンマイクロビームを用いた微小試料の三次元微量元素分析 佐藤 隆博 (原子力機構放射線高度利用)
8. LHD ヘリウムおよび水素プラズマ暴露後のタングステンにおける微細構造変化と粒子捕捉特性 時谷 政行 (核融合研)
9. RBS によるイオン液体表面構造の研究 大野敦史 (京大工マイクロエンジニアリング)
10. イオンビームを用いた Au/Cu 膜中の原子拡散への遠心力印加効果の評価 Hao Ting (原子力機構先端基礎研)
11. ダイヤモンド状カーボン膜への窒素イオン注入 中尾 節男 (産総研中部センター)
12. ガラスキャピラリー集束イオンビームの生成とその応用 小林 知洋 (理研基幹研究所)

13. スパッタ蒸着で作製した Au ナノ粒子の X 線光電子分光 高廣 克己 (京都繊維大)
14. イオンビームによる光デバイス創製への基礎検討 三浦 健太 (群馬大工)
15. PET および PEN 高分子膜の MeV イオンおよび UV レーザー誘起発光 永田 晋二 (東北大金研)
16. ゲルマニウム負イオン注入による酸化シリコン薄膜からの低電圧青色発光 辻 博司 (京大工電子)
17. IBSD- β -FeSi₂ 薄膜内に生成した規則性を持つ欠陥 笹瀬 雅人 (若狭湾研究センター)
18. 斜め蒸着-イオンビームエッチング法による薄膜のナノ形態制御 森若大貴 (京大工マイクロエンジニアリング)
19. ヘリウムイオン照射によるタングステン表面における繊維状ナノ構造の創製 徳永和俊 (九大応力研)
20. 集束イオンビームによるガラス基板上へのマイクロ流路形成 柳沢 淳一 (滋賀県立工学)
21. 液相析出法/陽極酸化によるアルミニウム上への高誘電体酸化物形成の試み 坂入正敏 (北大工)
22. 量子ビームを駆使したポリカルボシランへの機能性付与 吉村公男 (原子力機構量子ビーム応用)
23. マイクロ燃料電池用フッ素樹脂系イオン交換高分子電解質膜のプロトン伝導機構の改良 土屋 文 (東北大金研)

3. 研究成果

本ワークショップで扱う研究はイオンビームを用いたさまざまな材料に結びついているため内容は多岐にわたり単純な分類は意味を成さないが、以下に (A) ナノ粒子形成 (B) 表面微細組織・表面形態の改質および膜形成 (C) マイクロビーム形成とその応用 (D) イオンビーム分析、の4つにわけてその概要を紹介する。

(A) 固体内ナノ粒子形成 (2, 3, 13, 6)

固体媒質中に分散させたナノ粒子は元のバルク材料とは異なる性質を示すことから、イオン注入による光学的、磁氣的、電氣的材料・素子への応用可能性が検討されている。これまでは球形のナノ粒子に対する研究が主流であったが、むしろ球形なナノ粒子よりもより対称性の低い楕円形やロッド状の粒子を用いることで、現状以上の機能やこれまで報告されていない機能の発現が期待される。物材機構ではシリカ中の Zn ナノ粒子、高速重イオン照射を用いた楕円変形により誘起される非等方性を評価し、明瞭な偏光面角度依存性がを観測することに成功している。

金属ナノ粒子ではその量子効果によりプラズモンと光子が結合して光吸収を誘発する局在プラズモン共鳴 (LSPR) が起こる。京都工繊大では金属ナノ粒子近傍に水素化物が存在すると LSPR の共鳴吸収ピークが変化する現象を利用し、光学的に水素化物を検知するナノ材料の創製を目指しており、とくに MeV 領域のイオンビーム照射による Ag ナノ粒子の形態制御の可能性を検討している。また、固体内の埋め込みではなく、ナノ粒子が基板上に生成される場合、その成長過程は基板表面の欠陥に大きく影響される。したがって、表面の欠陥密度は、ナノ粒子のサイズや形状を制御するためのパラメータとなり得る。グラファイト表面の欠陥密度とナノ粒子サイズとの関係、さらにスパッタ蒸着により作製した広いサイズ範囲の Au ナノ粒子に対する XPS 内殻準位結合エネルギーと価電子帯幅の関係から、Au ナノ粒子サイズに対する価電子帯幅の経験式を求め、絶縁体中に埋め込まれた Au ナノ粒子のサイズ評価が可能であることが示された。

ナノ粒子などのナノ構造を有する材料では、ナノサイズ効果や酸素欠陥による発光が見られる。ゲルマニウム添加二酸化シリコンの発光では、紫外から青色領域のカソードルミネッセンス CL やホトルミネッセンス PL がこれまでに多く報告されているが EL 印加電圧も数 100V と高く、低電圧での EL 発光が求められている。京都大では絶縁物でも深さ制御が良い負イオン注入法により、二酸化シリコン薄膜にゲルマニウムを導入して、これまで 400 nm の波長領域で CL や PL 発光を観測しており、さらに極薄酸化シリコン膜への Ge 注入と各種の熱処理による注入 Ge 原子の酸化状態制御により、AC20V での EL 発光に成功した。

我々の身近にある紙や衣類には増白剤として蛍光物質が含まれている場合があるが、我々の身近にある飲料容器や電子部品用の絶縁フィルムとして広範に用いられているポリエチレンテレフタレート (PET) やポリエチレンナフタレート (PEN) も光誘起発光特性を有する。東北大では近年セラミックス材料における放射線誘起発光やプロトン伝導性高分子膜の照射効果に関する

る研究を進めてきたが、PET や PEN のイオン誘起発光強度は照射量に対し指数関数的に減少し、また、室温での発光強度の回復はほとんど起こらないことを見出している。現在、このような高分子膜の光誘起発光および光吸収特性の放射線照射による変化を利用した安価な二次元放射線イメージングシステムへの応用を模索中である。

(B) 表面微細組織・表面改質 (1, 11, 15, 17, 18, 22, 23)

特異なナノ形態を有する薄膜がさまざまな光学特性を持つことが期待されるが、配向配列した金属扁平ナノ粒子は近赤外領域でプラズマ共鳴や表面増強ラマン散乱 (SERS) を起こす。京都大では局所表面プラズモン共鳴 (LSPR) を利用したバイオセンサや、偏光板への応用を目的として、蒸着薄膜のイオンビームを斜め方向から照射することで、ばらつきの小さな、表面形態の整った構造の作製に取り組んでいる。また、パラジウムは触媒をはじめさまざまな分野で活躍する金属であるが、水素暴露による電気伝導度の変化から水素センサになりうることが知られている。原子力機構と東北大では蒸着されたパラジウムの形態を低エネルギーイオン照射によって制御することで感度のよい表面層を得ることが可能である結果を得ている。ところで、蒸着薄膜の結晶成長においては、イオンビームによる基板の表面処理が薄膜の質に大きく影響する。もっとも良い条件では原子層レベルで急峻な界面が得られる。若狭湾エネルギー研究センターでは高分解能透過型電子顕微鏡による微細構造観察を通して欠陥種の同定や基板の処理条件との関係について詳細に検討した結果、これまで良質だと思われていた薄膜内において界面に平行にならんだ規則性のあるパターンが観察された。また、欠陥が現れる位置および欠陥サイズについてはイオンのエネルギーに伴って変化する傾向が認められた。

マイクロビームを用いた微細加工については (C) で述べるが、実はマイクロオーダーに収束したビームを形成しなくとも、入射イオン 1 個 1 個の飛跡 (トラック) を用いることでナノ構造を作り出すことができる。ポリカルボシラン (PCS) は焼成によって炭化ケイ素 (SiC) セラミックスへと無機転換可能なユニークな高分子であり、これまでに高強度、高耐熱の SiC 繊維やコンポジット材料などが実用化されている。原子力機構ではいわゆる単一粒子ナノ加工技術を用いることによって優れた耐熱性、耐酸化性を有する SiC ナノファイバーを作成することに成功している。このように高分子膜はイオンビームによって容易に改質されるが、東北大ではイオンをはじめとする放射線照射による化学反応 (ホットアトム反応) を利用してフッ素樹脂系イオン交換高分子膜の材料改質を行い、放射線との相互作用による相分離構造の改良、またはスルホン酸基以外の新しい水素イオン交換基の作成を試み、イオン交換膜のプロトン伝導度を増加させることに成功するとともに、改良されたイオン交換膜のプロトン伝導機構を明らかにしつつある。

我々の身近にある紙や衣類には増粘剤として蛍光物質が含まれている場合があるが、我々の身近にある飲料容器や電子部品用の絶縁フィルムとして広範に用いられているポリエチレンテレフタレート (PET) やポリエチレンナフタレート (PEN) も光誘起発光特性を有する。東北大では近年セラミックス材料における放射線誘起発光やプロトン伝導性高分子膜の照射効果に関する研究を進めてきたが、PET や PEN のイオン誘起発光強度は照射量に対し指数関数的に減少し、また、室温での発光強度の回復はほとんど起こらないことを見出している。現在、このような高分子膜の光誘起発光および光吸収特性の放射線照射による変化を利用した安価な二次元放射線イメージングシステムへの応用を進めている。

(C) マイクロビーム形成とその応用 (4, 5, 6, 7, 12, 14, 20)

バイオあるいは医療の分野、イオンビーム育種、粒子線治療技術などの分野では、核子当たり MeV 以上の高エネルギーイオンビームがすでに利用されている。一方、材料あるいはデバイス等の新奇な「ものづくり」という領域では、実用的な放射線プロセス技術が確立した電子線やガンマ線利用のように、本格的なモノづくりに利用できるレベルにはまだ到達しているとは言えない。高エネルギーイオンの物質との相互作用における LET の高さ、飛跡の直進性、入射エネルギーによる加工深さの制御性といった大きな特徴を最大限に活かした新しいツールとなりうるのではないかという期待は大きい。原子力機構ではマイクロビームの形成技術の向上と

ともに材料加工プロセスとしてのイオンビーム応用についても意欲的に研究を進めている。たとえば、イオンビームリソグラフィーによる高分子膜の高アスペクト比 3 次元微細加工技術の研究開発を行っており、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度のサイズに集束したプロトンビームを用いてすでに橋脚構造や自由に回転が可能な歯車構造をつくる技術を確立している。このようなプロトンビーム描画 (Proton Beam Writing: PBW) は、次世代の微細加工技術として注目されているが、新たな光導波路描画技術としても知られている。例えば、PMMA へのプロトン照射による屈折率向上効果を利用することによって、マスクレスで PMMA 導波路を直接描画する試みが行われており、可視波長でシングルモードとなるチャネル導波路も試作されている。群馬大では PMMA 薄膜への PBW による直接描画による、波長 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 帯用の光導波路デバイスの実現を目指し長さ 10mm 程度の直線導波路を作製し波長 $1.55\text{ }\mu\text{m}$ の光伝搬 (シングルモード) を確認することができた。

比較的加工の容易な高分子材料に対し、機能性酸化物材料の三次元微細加工法へ応用するためには比較的照射量でかつ物質中の特異な深さで顕著に現れる荷電粒子誘起構造収縮現象 (イオンハンマリング) に着目した研究も行われている。 SiO_2 ガラスに対するイオンハンマリング過程では構造収縮ははじき出しによる欠陥生成とは異なる構造変化過程に起因していることをつきとめている。

マイクロビームは微少領域分析の分野でも期待されており、近年、大気マイクロ PIXE (Particle Induced X-ray Emission) システムは培養細胞だけでなく組織切片内の微量元素分布測定にも応用されつつあるが、このためには $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の空間分解能を持つ三次元元素分析法が必要とされている。原子力機構ではマイクロ PIXE で得られる二次元元素分布を FBP (Filtered Back-Projection) や ML-EM (Maximum Likelihood-Expectation Maximization) といった解析技術を用いて画像再構成を行い、三次元元素分布を得ることに成功している。

ところで、このようなマイクロビーム形成のためには一般に複雑かつ高価なビーム収束装置が必要となるが、近年、巧妙な手法によって比較的簡便にマイクロビームの取出しが可能であることがわかってきた。先端を $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 程度に絞ったガラスキャピラリーにビームを通すことで集束イオンビームを生成する方法で、ガラスキャピラリー内壁の帯電による反発力によって、ガラス壁との衝突によるエネルギーなしにマイクロビームを得ることができる。理研ではキャピラリー先端に薄いガラス窓を作製する技術を開発し、キャピラリーを直接液相中に挿入して照射実験を開始しており、培養液中の任意の単一細胞へのイオン照射効果、液相中における高分子の表面改質、液相中 PIXE に関する研究などの応用研究を進めている。

超微細加工技術としては低エネルギー重イオンを使った集束イオンビーム (FIB) 装置がすでに加工プロセスとして多くの分野で取り入れられている。微量の試料・試薬で分析や反応等を可能にするバイオチップ・化学チップは、フォトリソグラフィ技術を用いて大量生産されるが、マスクを必要とせずに直接加工できる FIB は、研究・開発段階において、任意の大きさ、形状を持ったマイクロ流路を、実験室で簡単に作製する唯一の方法と考えられている。滋賀県立大では FIB による微細な流路を合流部分に導入することで逆流が防げることや、その合流部でのチャンネル幅を変えることで、合流後の 2 液の層流の流量比が変化することを見出している。

(D) イオンビーム分析 (8, 9, 10, 19, 21)

イオンビーム分析を材料開発に役立てることも重要なポイントの一つである。アルミニウム電解コンデンサは、安価で良好な周波数特性を持つことから、今日の電子機器に欠かせない素子である。さらに小型で大容量なアルミニウム電解コンデンサを得るためには、高い誘電率の酸化物皮膜をアルミニウム基板上に形成する必要がある、その新たな方法の一つが液相析出 (LPD) 法と陽極酸化の複合プロセスがある。北大と東北大はイオンビームによる非破壊組成分析によって LPD 法と陽極酸化複合プロセス化のための最適条件を検討するとともに、その酸化膜形成機構の解明を行っている。このような液相-固相界面の反応を調べるためにも、イオンビームは強力な手段となりうる。普通の液体を真空装置内に持ち込むことは難しいが、蒸気圧が非常に低いイオン液体ではそれが可能である。京都大では超高真空散乱槽にそのままイオン液体で満たした容器を設置し高分解能 RBS 測定を行い、イミダゾリウムカチオンを持つイオン液体の表面構造を観察し、表面近傍での陽イオン、陰イオンの配向、配列を調べている。

イオンビーム分析を用いた拡散現象の研究は古くから行われている。外部場による物質移動の研究として強遠心力($\sim 106G$: 超重力場、 $G=9.8 \text{ m/s}^2$)を利用すると、合金内部の構成原子の原子量の差によって生じる原子の再配列が実現できることが見出されている。原子力機構では、超重力場による物質移動過程を原子レベルで評価するため、物質系として相互拡散係数が大きいAu/Cu ナノ拡散対を取上げ、Au/Cu 薄膜間の原子拡散への超重力場影響について検討を行っている。

原子力分野に目を向けると、とくに水素ヘリウムなどの軽元素の分析にイオンビームは大きな役割を果たしている。核融合炉のダイバータ・第一壁の表面は、プラズマからの水素同位体や核融合反応で発生するHeの照射を受けると共に、さらに壁からプラズマ中に混入した不純物の再堆積が起こる。これらは、トリチウムのインベントリや拡散挙動及び材料の損耗・寿命等に大きな影響を及ぼしており、そのメカニズムについての理解が急務である。たとえば、核融合科学研究所の大型ヘリカル装置(LHD)ではタングステンダイバータを使用した場合の微細構造変化と粒子捕捉の関係について研究を進めており、水素およびヘリウムプラズマによるタングステン表面の微細構造変化と粒子捕捉特性が明らかになりつつある。また九大では直線型プラズマ発生装置を用い、D-He 混合プラズマをタングステン材料に照射した結果、ヘリウムイオンの入射エネルギーが原子のはじき出しを起こさないほど低いにもかかわらず、繊維状のナノ構造が現れることを見出した。この特異な構造は、He照射によるバブル形成・合体・移動に関連し形成されたものと予想されるが、タングステンのナノワイヤー形成、光吸収材料、表面での熱伝達率の向上等の表面改質に利用できることが考えられ、形成機構の解明と共に、その応用にも興味をもたれる。

4. まとめ

材料研究にイオンビームを活用するためのワークショップとして金属学会、応用物理学会、物理学会、原子力学会にまたがる広い分野の研究者にご参集頂き、イオンビームを駆使した研究について基礎から応用まで、多方面から検討することができたことは大変有意義であった。国内学会のコミュニティではそれぞれ別な分野で活躍されているため初対面の方々も多く、基本事項の確認から細部にわたる議論まで、活発な意見交換の場にすることができたことは幸いである。今回は多くのトピックスの中でもとくにマイクロビームに着目し微細構造・組織の制御・分析に関する知識を得るとともに独特なアイディアに触れる機会が得られた点でも満足の行くものであった。お互いの研究領域をこえてイオンビーム利用研究の発展に役立つワークショップとして次の開催にも期待したい。

