

平成 22 年 5 月 13 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007 ～ 2009

課題番号：19360317

研究課題名（和文） 電子線トモグラフィによる実用材料の立体ナノ構造解析

研究課題名（英文） Three-dimensional nanostructural characterization of materials by electron tomography

研究代表者 金子賢治（Kaneko Kenji）
九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：30336002

研究成果の概要（和文）：

電子線トモグラフィ法を金属材料（合金）、無機材料や複合材料など多岐にわたる実用材料に応用することにより、従来不可能であった 3 次元ナノ構造・形態を解明することに成功した。

研究成果の概要（英文）：

Various materials, including metallic alloys, ceramics and composite materials have been characterized by three-dimensional electron microscopy; such as aluminum alloys and ceramics.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2008 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
総計	9,800,000	2,940,000	12,740,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

透過型電子顕微鏡（TEM）とトモグラフィ法（CT）を組み合わせた電子線トモグラフィ（TEM-CT）法を用いて結晶質材料の 3 次元ナノ構造解析を行う場合、傾斜角度によって電子回折現象が生じてしまうことから、密度や分子量の変化とは無関係な回折コントラストが発生し、3 次元ナノ情報を得ることはほとんど不可能であった。

2. 研究の目的

回折コントラストの影響が少ない 2 次元 TEM 観察法（高角環状暗視野（STEM-HAADF）法やエネルギーフィルター（EFTEM）法）と CT 法を組み合わせることにより、結晶性材料の 3 次元解析を行い、結晶性材料中の析出物の形態やその分散状態、添加元素等の分布状態の 3 次元解析を行い、特に結晶組織の変化（格子欠陥、析出物、転位や結晶欠陥の量、時効効果）や、触媒能力を制御している触媒の面方位や形態など、マクロ物性を左右している因子を、ナノスケ-

ルで立体的に可視化し、組織制御に反映することを目的とした。

3. 研究の方法

3.1 連続傾斜像と3次元再構築の取得

TEM-CT法では、試料を高角度に傾斜しながら、連続的にTEM像や走査TEM像(STEM像)を撮影し、得られた一連の連続傾斜像からその切片の3次元情報を再構築する。実験の具体的なプロセスは、連続傾斜像の撮影と3次元像の再構築に二分される。最近では、ソフトウェアの発達とともに、(S-)TEMによる連続傾斜像の撮影がほぼ自動化されつつあり、傾斜時の位置ずれや焦点ずれを観察時に補正しながら、約2時間程度で100枚以上の画像が撮影可能となりつつある。

このようにして得られた連続傾斜像の再構築は、「実際に得られた3次元物体の2次元投影像」と「再構築した3次元物体の2次元断面像」が等しくなるように代数的反復法(SIRT)法を用いて補正した。反復回数は30回行った。

3.2 回折コントラストの低減

生体材料や高分子材料のような非晶質材料であれば、2次元像のコントラストは吸収・厚みコントラストのみとなる。この場合、試料傾斜とそれに伴う厚みの増加、ならびに2次元像に出現するコントラストとの間に一義的な相関が存在し、投影像のコントラストは吸収・厚みコントラストの考え方で解釈できる。例えば、透過波の見かけ上の吸収は、試料厚みを t としたとき、

$$\frac{N_0 \sigma_{atom}}{M} \rho t \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 N_0 はアボガドロ数、 M は分子量、 σ は散乱断面積を対物絞りの大きさから高角側へ積分したものであり、 ρ は密度に相当する。このため、試料膜厚が既知であれば、傾斜角と試料厚みの関係から密度や分子量などに応じた3次元情報を得ることが可能となる。

これに対し、結晶性材料の場合、連続傾斜像撮影時に、吸収・厚みコントラストだけでなく、傾斜角度によってはBragg条件を満たし、回折コントラストが発生する。この回折コントラストは、吸収・厚みコントラストとは異なり、密度や分子量の変化とは無関係ですので、傾斜角度と2次元像とのコントラストが一義的ではなくなり、回折コントラストを示す入射方位(傾斜角度)においてのみ信号強度が変化し再構築像に線状の偽像が発生することになる。このため、STEM-HAADF法やエネルギーフィルター法と組み合わせ、高角度に散乱した電子やゼロ・ロス電子を用いて

2次元像を結像することにより、2次元TEM像への回折コントラストの寄与を低減した手法を併用する。

当然ながら、それぞれの手法の組み合わせにより、観察対象のコントラストが連続傾斜像中に必ず反映するようにTEMやSTEM観察を行う必要がある。

4. 研究成果

4.1 分散強化合金 Al-Ge合金

分散強化合金では析出物の形状やサイズ、分布が特性に重要な役割を果たす。またそれらを制御することは合金を作製する上で非常に重要になる。それらの合金の中でも特にAl-Ge合金は、固体中の核生成や析出反応の原理といった基礎的な研究要素を含んでいるので、非常に注目されている材料である。Al-Ge合金は単純な共晶合金であり、中間の準安定相を形成せずに過飽和固溶体から純Ge粒子が直接析出する系である。母相と析出相はcubic(面心立方格子)-cubic(ダイヤモンド格子)の関係があるが、過飽和Al-Ge合金を時効すると準安定中間相の形成なしにさまざまな形状や方位関係を持った純Geが形成する。これらの析出物は熱処理によって様々な形態を有することが報告され、例えばHugoとMuddleによるTEM像と電子線回折の結果から、母相と析出相の方位関係が解明されている。

析出相の方位関係と形状について、STEM-HAADF-CT法による3次元像解析を試みた。試料傾斜は可能な限り高傾斜、この場合、 $\pm 70^\circ$ の傾斜で 2° 毎に連続傾斜像の取得を行い、SIRT法を用いて再構築を行った。

各析出相を比較すると、棒状のGe析出物はAl-Ge合金中の $\langle 100 \rangle_{Al}$ 方向に伸び、三角形板状析出物は $\{111\}$ 面上に存在し、四面体と八面体状の析出物は $\{111\}_{Al}$ 面に囲まれ、最密方向である $\langle 110 \rangle_{Al}$ に平行にエッジが存在することがわかる。また、 $\langle 111 \rangle_{Al}$ 方向に投影したときに四面体状析出物と三角形板状析出物の区別をすることは困難であるが、TEM-CT法によりそれらの析出物の形態の違いを直接的に判別することが可能となる。

2次元STEM-HAADF像(図1a)と3次元再構築像(図1b)を比較すると、3次元解析の結果、奥行き方向の情報を取得することが可能となり、析出物が様々な形態をしていることや、析出物におけるファセットの存在を確認することも可能となった。今回の観察結果からは棒状、三角形板状と六角形板状、四面体、八面体、識別不可能の析出物が確認できる。特に三角形板状、六角形板状、四面体、八面体はそれぞれ $\{111\}_{Al}$ 面上にファセットを

有し，棒状析出物は $\langle 110 \rangle_{Al}$ 方向へ成長しているという方位関係が存在する．

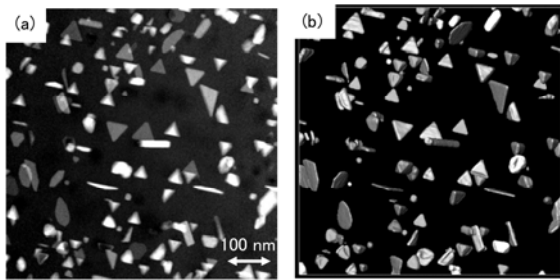


図1 Al-Ge合金中の析出物のSTEM-HAADF像(a)と3次元再構築像(b)

様々な形態の析出物が報告されているAl-Ge系合金に対して，HAADF法を用いTEM-CT法を用い，析出物の形態や分布を解明した．形態や分散状態の判別は2次元STEM-HAADF像では困難であるが，STEM-CT法を用いることにより，容易となった．さらにはTEM-CT法の利点として，コンピュータ上で3次元再構築像を傾け，様々な方位から観察することが可能となった．

4.2 窒化チタニウム複合粒子

アークプラズマ法とは，金属をガス中でアーク溶解させ，金属の蒸発が促進される特性を利用し，ナノ粒子を生成する方法である．この手法により，合金を原料とすると複合ナノ粒子を生成することが可能となる．生成された複合ナノ粒子は，原料に用いる金属と雰囲気中の気体との親和力などの違いから構造が変化することが期待される．窒素との親和力が大きいTiAg合金を出発原料とし，雰囲気中に N_2 を含む H_2 -Arを用い，生成されたセラミックス(TiN)と異種金属(Ag)からなる複合ナノ粒子の構造を解析することを目的とした．

出発原料には，TiとAgからなる二元合金を用いている．各合金は， N_2 を含む H_2 -Ar雰囲気中で直流アーク溶解させ，蒸発及び凝縮させることにより複合ナノ粒子を生成しTEM-CT法により解析を行った．

母相と付着物の位置関係や母相の形状について，TEM-CT法ならびにSTEM-CT法による3次元像観察を試みた．試料傾斜は可能な限り高傾斜，この場合， $\pm 75^\circ$ の傾斜で 2° 毎に連続傾斜像の取得を行い，SIRT法を用いて再構築を行った．

図2は80at%Ti-Agの2次元TEM像である．立方体状と思われるナノ粒子の表面に微細な粒子が付着している様子が伺える．

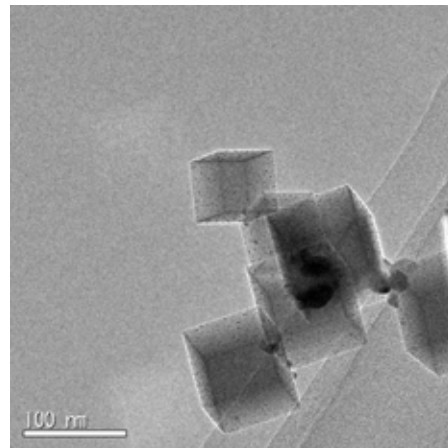


図2 アークプラズマ法により作製したTiN-Ag複合ナノ粒子の2次元TEM像

3次元像を取得した結果，立体状のTiNナノ粒子の表面にAgナノ粒子がほぼ均一に分散している様子がうかがえた．



図3 TiN-Agナノ粒子の3次元再構築像．

これらの結果から図4に示すようなナノ複合粒子の形成メカニズムが予測可能となった．

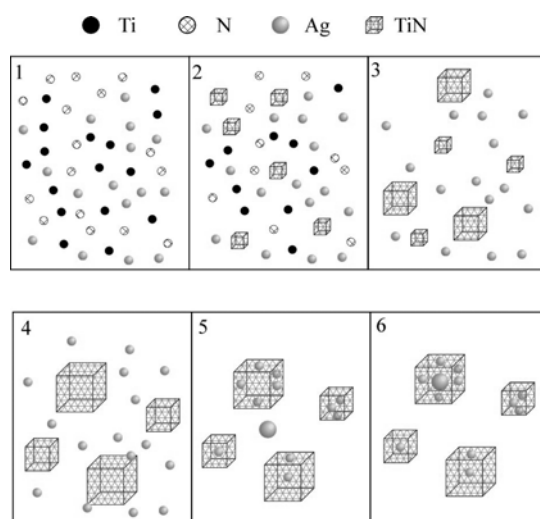


図4 TiN-Agナノ複合粒子の形成メカニズム．

従来、アークプラズマ法を用いる場合、複合ナノ粒子が形成される温度領域が、高温であることから反応時にどのような過程を経て最終形状に達するか不明であった。TEM-CT法による解析の結果、各温度領域における複合ナノ粒子の形成メカニズムを解明することが可能となった。

4.3 最後に

材料の特性と構造には密接な関係がある。TEM-CT法によるナノスケールでの立体的な材料解析はナノテクノロジーやナノサイエンスの分野で極めて重要な役割を果たすことが期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計8件)

K. Kaneko, K. Kitawaki, S. Sadayama, H. Razavi, J.-C. Hernandez-Garrido, P. A. Midgley, H. Okuyama, M. Uda, Y. Sakka., *Journal of Alloys and Compounds*, 492 (2010) 685-690

K. Yamada, M. Mitsuhara, S. Hata, Y. Miyanaga, R. Teranishi, N. Mori, M. Mukaida, K. Kaneko, *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 469[15-20] (2009) 1446-1449

K. Kaneko, K. Furuya, T. Onodera, H. Kasai, Y. Yaguchi, H. Oikawa, Y. Nomura, H. Harada, T. Ishihara, A. B. Hungria, J.-C. Hernandez-Garrido, P. A. Midgley, *Journal of Electron Microscopy*, 58[5] (2009) 289-294

K. Kitawaki, K. Kaneko, K. Inoke, J. C. Hernandez, P. A. Midgley, H. Okuyama, M. Uda and Y. Sakka, *Micron*, 40 (2009) 308-312

J. H. Sharp, J. S. Barnard, K. Kaneko, K. Higashida and P. A. Midgley, *J. Phys.: Conf. Ser.*, Vol. 126 (2008) 012013

M. Tanaka, K. Higashida, K. Kaneko, S. Hata, M. Mitsuhara, *Scripta Materialia*, 59 (2008) 901-904

K. Kaneko, K. Inoke, K. Sato, K. Kitawaki, H. Higashida, I. Arslan and P. A. Midgley, *Ultramicroscopy*, 108[3] (2008) 210-220

K. Kaneko, K. Sato, Z. Horita and K. Inoke, *Material Science Forum*, 561-565, (2007) 2009-2012

[学会発表](計17件)

K. Kaneko, Multi-dimensional characterizations of materials by TEM (招待講演), The Twelfth Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science, 2009年10月2日, 長崎県佐世保市ハウステンボス

金子賢治, 電子線トモグラフィ法による結晶性材料の解析 (招待講演), 2009年度NIMSナノ計測センターシンポジウム, 2010年2月5日, 茨城県つくば市 物材機構

金子賢治, 電子線トモグラフィ法による金属材料の3D解析 (招待講演), 学振・製鉄第54委員会・第175回研究会, 2009年12月2日, 東京都目黒区 東京大学

金子賢治, 電子線トモグラフィ法による結晶性材料の解析とその応用例・・・異方性と特性・・・ (招待講演), 日本顕微鏡学会・第3回電子線トモグラフィ法チュートリアル, 2009年11月28日, 東京都新宿区 工学院大学

金子賢治, 材料系3D-TEMの現状とこれから (招待講演), 日本鉄鋼協会秋季(第158回)大会, 2009年9月16日, 京都府京都市 京都大学

金子賢治, 北脇高太郎, 奥山秀男, 宇田雅広, 目義雄, アークプラズマ法により生成したTiN系複合ナノ粒子の構造解析 (招待講演), 第65回日本顕微鏡学会, 2009年5月27日, 宮城県仙台市 国際会議場

金子賢治, 電子線トモグラフィによる様々な結晶性材料の解析 (招待講演), 日本顕微鏡学会・関東支部会, 2009年3月7日, 工学院大学

Kenji Kaneko, Characterization of various crystalline materials by three-dimensional electron tomography (招待講演), Asia-Pacific Congress on Electron Tomography, 2009年2月2日, Brisbane University

金子賢治, 電子線トモグラフィによる様々な材料の解析 (招待講演), 日本顕微鏡学会・生体構造解析分科会, 2009年1月8日, 大分県別府市

Kenji Kaneko, Three-dimensional nano characterization of catalytic materials by TEM (招待講演), 9th Asia-Pacific Microscopy Conference, 2008年11月6日, 韓国済州島

金子賢治, 3次元電子線トモグラフィ法による Al 合金中の析出物の評価 (招待講演), 湯川記念講演会・討論会, 2008年9月19日, 熊本大学

金子賢治, 北脇高太郎, 張静, 大原智, 阿尻雅文, アンナ・ハンガリア, ポール・ミッジレー, 3次元電子線トモグラフィ法による触媒ナノ粒子の微細構造評価 (招待講演), 日本セラミックス協会, 2008年9月17日, 北九州市国際会議場

金子賢治, 透過型電子顕微鏡で3次元を観る (招待講演), 日本分析化学会, 2008年9月10日, 福岡大学

金子賢治, 3D トモグラフィの基礎と応用 (招待講演), 日本顕微鏡学会・分析電子顕微鏡討論会, 2008年9月2日, 幕張メッセ

金子賢治, 3次元電子線トモグラフィの金属への応用 (招待講演), 日本顕微鏡学会・電子線トモグラフィ研究部会, 2008年5月21日, 京都国際会議場

Kenji KANEKO, Three-dimensional nano characterization of materials by TEM (招待講演), 第38回韓国電子顕微鏡学会, 2007年11月, 韓国大田市

金子賢治, ナノ粒子の三次元構造評価の新展開 (招待講演), 粉体接合プロセス研究会, 2007年10月, 大阪大学接合科学研究所

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

<http://zaiko13.zaiko.kyushu-u.ac.jp/kaneko-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金子賢治 (Kaneko Kenji)
九州大学・工学研究院・准教授
研究者番号: 30336002

(2) 研究分担者

中島邦彦 (Nakashima Kunihiko)
九州大学・工学研究院・教授
研究者番号: 10207764

齊藤敬高 (Saito Noritaka)
九州大学・工学研究院・教授
研究者番号: 80432855

堀田善治 (Horita Zenji)
九州大学・工学研究院・教授
研究者番号: 20173642

(H20 H21: 連携研究者)