

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21241025

研究課題名（和文）ナノ時空間ダイナミクスその場観察法による物質変換過程の解明

研究課題名（英文）Study of nano spatiotemporal dynamics on phase transformation in advanced materials by in situ observation technique

研究代表者

柴山 環樹（TAMAKI SHIBAYAMA）

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：10241564

研究成果の概要（和文）：本研究は、これまで透過電子顕微鏡で唯一の課題となっていた画像記録の高速化と長時間化についてピコ秒の現象であるレーザー核融合のターゲット計測に実績がある各種高速カメラを組み合わせたナノ時空間ダイナミクスその場観察システムの技術開発を行うことを目的として平成21年度から平成23年度まで3カ年計画で実施した。この新しく開発した装置を現有の透過電子顕微鏡に取り付けて、電子線やイオン照射下での接合界面における破壊の起点やマルチクラックの進展経路をこれまでは困難だったナノ時空間で記録しその場観察すると共に高速で発生し進展するマルチクラックとナノサイズ欠陥との相互作用を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In this study, we carried out the development of in-situ observation experimental apparatus on nano spatiotemporal dynamics to combine the streak camera which had many successful results of the measurements in pico second phenomena on the laser inertial confinement fusion reaction at the target region of the fuel pellets and the various high speed CCD cameras in order to find out a solution of the only remaining issues to improve the temporal resolution and extend the recording time in TEM for three years from FY2009 to FY2011. We installed the newly developed experimental apparatus to our present TEM and investigate the crack initiation point or the multi crack propagation at the interface of the joint under electron irradiation and ion irradiation by recording in nano spatiotemporal resolution where so far it has not been done by us, and revealed the interaction between the multi crack paths which grew in high speed and nano sized defects.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	18,300,000	5,490,000	23,790,000
2010年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2011年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
年度			
年度			
総計	27,500,000	8,250,000	35,750,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料解析・評価、TEM

1. 研究開始当初の背景

透過電子顕微鏡 (TEM) は、ナノメートルサイズの結晶構造解析や元素分析が出来ることから材料科学では非常に有効な研究ツールである。更に、変形の様子や相変態の様子をTEMホルダー内に応力印加機構や加熱機構を取り付けることによって動的な現象をその場観察できることから材料科学に多くの知見を提供してきた。本研究を着想に至るまでは、既存の高速シャッター機構を備えたCCDカメラと市販の30fpsのビデオレートの記録装置を利用して破壊挙動のその場観察を行っていた。

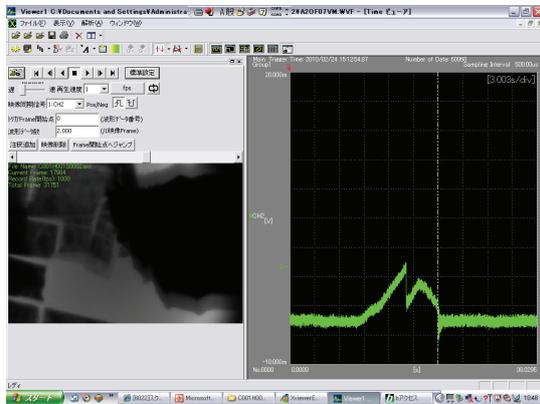


図1 ミニチュアDNS型のTEM試験片を用いたSiC/SiC複合材料のHVEM内破壊挙動その場観察、左の同期したTEM像に、蛍光体の残光による虚像が見える。

図1に研究開発当初行っていたミニチュアDNS型のTEM試験片を用いたSiC/SiC複合材料のTEM内破壊挙動その場観察の様子を示す。破壊の挙動がTEMの蛍光体より速いことから残光による虚像が記録されており本来の破壊によるクラックの伝播挙動を観察することが出来なかった。また、図2に示すように、アモルファスシリコンの薄膜をTEM内で等時焼鈍を行い、結晶化を示す回折コントラストを観察されたと同時に等温焼鈍に切り替え結晶化の様子をその場観察したが、結晶化が起きると同時にその結晶核の成長が非常に速いことから核形成サイトを観察することは困難であった。これらが明らかになれば半導体プロセ

スに対して多くの知見を提供することが出来ると考えられる。

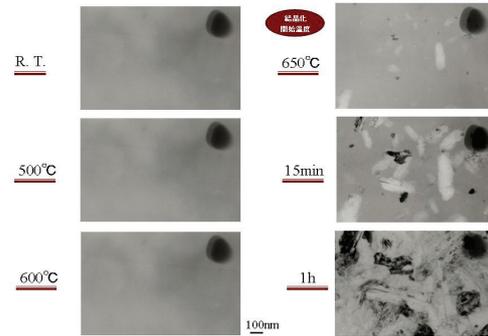


図2 アモルファスシリコンの結晶化その場観察

しかしながら、クラックの起点や相変態の核形成などのその場観察についてはこれまで困難であった。そこで、国内外の関連する研究の調査研究を行いグループ内で議論を進めてゆく中でストリークカメラとCCDカメラを組み合わせることで透過電子顕微鏡の画像記録の高速化と長時間を実現するシステムを着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、これまで透過電子顕微鏡で唯一の課題となっていた画像記録の高速化と長時間化についてピコ秒の現象であるレーザー核融合のターゲット計測に実績がある2次元画像サンプリング方式のストリークカメラとCCDカメラを組み合わせることでナノ時空間ダイナミクスその場観察システムの技術開発を行い、これを既存の透過電子顕微鏡に取り付けて、電子線やイオン照射下での接合界面における破壊の起点やマルチクラックの進展経路をこれまででは困難だったナノ時空間で記録しその場観察すると共に高速で発生し進展するマルチクラックとナノサイズ欠陥との相互作用を明らかにすることを目的とした。これによって得られた知見を材料製造プロセスにフィー

ドバックすることにより新たな材料システム開発へつながると共に高エネルギー量子ビームによる物質変換過程のごく初期の現象やその後の成長や組織化の素過程を捉えることが初めて可能となる。

3. 研究の方法

これまでの画像記録システムでは電子線や核変換による物質変換過程を模擬したイオン照射下で材料が破壊に至る初期と最後を捉えることは出来てもその素過程や多くのクラックが一度に発生するマルチクラックの進展は捉えることが出来なかった。一方、本研究に着手する当時、ドイツで開発されたパルスレーザーを金属ターゲットに照射し電子を発生させ高周波で加速するフォトカソード電子源に多くの研究者が注目し既存のTEMで使用されている安定な電子源を利用する応用研究は我々が知る限りなかった。そこで、私たちはピコ秒の現象であるレーザー核融合のターゲット計測に実績がある2次元画像サンプリング方式のストリークカメラとCCDカメラを組み合わせたナノ時空間ダイナミクスその場観察システムを着想するに至り本科学研究費補助金を得て開発に成功した。本研究で開発したナノ時空間ダイナミクスその場観察システムの模式図を図3示す。

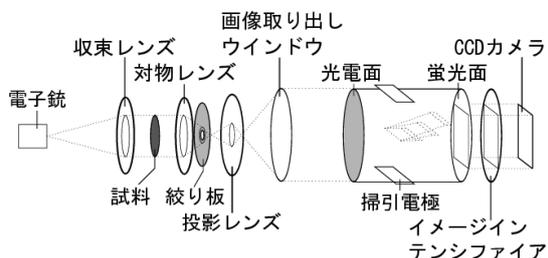


図3 本研究で開発したナノ時空間ダイナミクスその場観察システムの模式図

これまで、透過電子顕微鏡の画像は、試料を透過あるいは回折した電子を蛍光板に照射し、その可視光領域の発光をCCDで連続記録

あるいはクラシックな銀塩フィルムに記録していた。そのため、蛍光体の残光や発光効率により時間分解能を向上させることが難しかった。現有のTEMも、観察室の蛍光板を直接観察あるいは撮影する方法、観察室下部のフィルムに撮影する方法あるいは観察室下部に設けた蛍光スクリーンをCCDで撮影したり感度を上げるためにイメージンシファイヤーを取り付けたりして改善していたことから、本研究で開発したナノ時空間ダイナミクスその場観察システムにより格段の向上が期待できる。

本装置で重要な役割を担う蛍光体自身は、テレビで使用されることが多いことからその輝度や応答性を高めるための開発研究が盛んであったが、最近多くのテレビがブラウン管から液晶に移行したことから適当な蛍光体を入手することが難しかった。そこで、共同研究者の協力を得て輝度と減衰能が高い希土類系のP46-Y3相当の蛍光体を入手し、図1に示す「画像取り出しウインドウ」のTEM側に塗布し、表面の帯電を防止するために数10nmのAlを真空蒸着した。可視光の減衰を極力低減するために、可視光領域がゼロロスの光学ガラスを用いた。この段階でも従来のmsecの時間分解能に対して約0.1 μ secの分解能に向上することが期待できる。また、TEM像観察領域の空間分解能を向上させるために、分担研究者の弓削高専の伊藤准教授の円孔レンズアレイを使用し、図4に示す円孔の数とサイズを考慮して動作確認を行うと共にナノ時空間その場観察システムの評価を実施した。

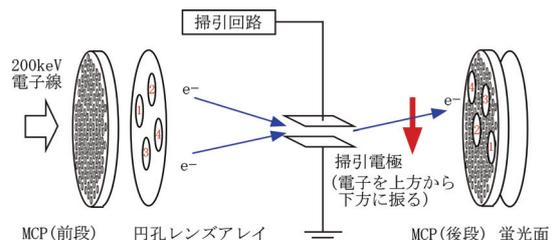


図4 本研究で考案した円孔レンズアレイの模式図



図5 ナノ時空間ダイナミクスその場観察システムにより期待される結晶のアモルファス化

次に、ストリークカメラの受光面にタンデム型のリレーレンズを設けて光電面に TEM 像が写るようにした。その後、ストリークカメラ内の相引電極により相引時間に相当する時間だけ下部の蛍光面に TEM 像が写りイメージインテンシファイヤーで増感した後、CCD カメラを通じて PC のハードディスクに記録した。TEM は、実像だけでなく結晶構造の情報を含む電子回折図形を取得することが出来る。そこで、本研究で開発したナノ時空間ダイナミクスその場観察システムを利用して電子回折図形を取得する時間内に結晶のアモルファス化が生じたとすると図5に示すような電子回折図形の取得が期待できる。

4. 研究成果

(1) ナノ時空間ダイナミクスその場観察システムの開発

図6に示すように、現有の熱電子銃を装着した 200keV の汎用型 TEM のカメラ室後段に本研究で開発したナノ時空間ダイナミクスその場観察システムを取り付けた。(赤い点線で囲んだ装置) 既存の TEM に取り付けられるように、浜松フォトニクス株式会社の協力を得てストリーク管の長さを決めると共にリレ

ーレンズを用いることにより十分な倍率を得られるように設計した。カメラ室底部に取り付けた「画像取り出しウインドウ」での倍率は本来のカメラ室の銀塩フィルム上での倍率に対して 1.6 倍の拡大率であった。

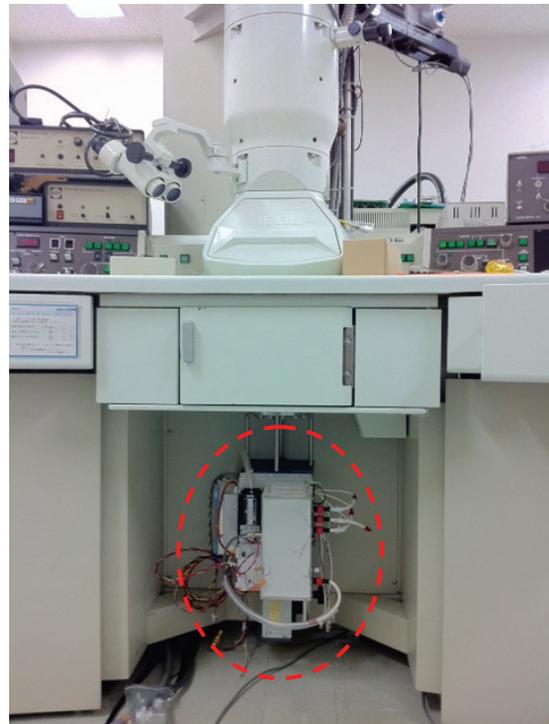


図6 現有の TEM に取り付けられたナノ時空間ダイナミクスその場観察システム

(2) ナノ時空間ダイナミクスその場観察システムの評価 (電子回折の場合)

本研究で開発したナノ時空間ダイナミクスその場観察システムの時間分解能を評価するために、ストリーク管内のゲート電極を開放する時間をパルスジェネレータで制御し、電子回折図形のスポットを1回掃引してCCDに記録された軌跡の長さをピクセル数で評価した。100ns毎にゲートを開放する時間を変化させ、それぞれ数回計測して評価した。その例を図7に示す。黒化度が50%及び100%のピクセルを計測し、平均すると300nsに対して589ピクセルであることが分かった、その結果、CCDの縦方向のピクセル数1024が521nsに対応することが明らかになった。

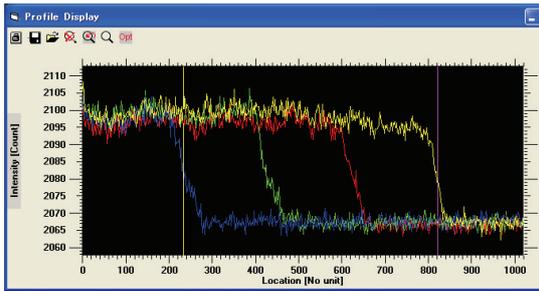


図7 ゲートオープン時間制御による時間分解能評価

(3) ナノ時空間ダイナミクスその場観察システムの開発 (明視野像の場合)

本装置を利用し、ゲートオープンの時間を短縮させて、掃引電極を作動させなければシングルモードでCCDにTEM像を撮影することが出来る。そこで、非晶質カーボン膜にInを真空蒸着し、ビームヒーティングによる加熱による溶融並びにその後の急冷による結晶化の過程を観察した結果を図8に示す。

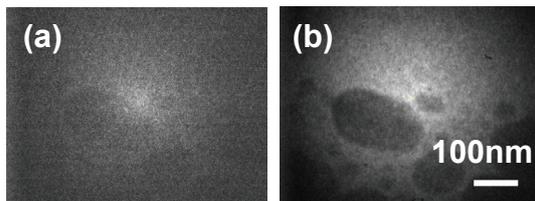


図8 ゲートオープンショット明視野像

(a)は6msec、(b)は30msecである。現状では、6msecが明視野像観察の最高時間分解能であることが分かった。今後は、本装置を利用してナノ時空間ダイナミクス研究を発展的に継続すると共に関連の研究者へも開放し材料科学の研究発展に寄与すべく計画している。

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6件)

① H. Kawaguchi and Y. Ito、Numerical Analysis of Sampling Streak Camera for Higher Temporal Resolution Operation、IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering、IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS、査読有、2012、Vol48、411-414、

10.1109/TMAG.2011.2174343

② Tamaki Shibayama、Genichiro Matsuo、Kouichi Hamada、Seiichi Watanabe and Hirotsu Kishimoto、In-situ Observation of Fracture Behavior on Nano Structure in NITE SiC/SiC Composite by HVEM、IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering、査読有、Vol. 18、2011、162013(1)-162013(4)、doi:10.1088/1757-899X/18/16/162013

③ Genichiro Matsuo、Tamaki Shibayama、Hirotsu Kishimoto、Kouichi Hamada、Seiichi Watanabe、Micro-chemical analysis of diffusion bonded W-SiC joint、Journal of Nuclear Materials、査読有、Vol. 417、2011、391-394、doi:10.1016/j.jnucmat.2011.02.005

④ H. Kawaguchi、Y. Ito、Numerical Analysis of Sampling Streak Camera for Higher Temporal Resolution Operation、Proceedings of the 18th International Conference on the Computation of Electromagnetic Fields (COMPUMAG 2011)、2011、July、Sydney、Australia、査読有、2011、PC4.7.、DOI 無

⑤ Y. Ito、H. Kawaguchi、T. Weiland、Numerical Analysis of the Amplification Process of the Micro Channel Plate (MCP) in the Framing Camera、Proceedings of the 18th International Conference on the Computation of Electromagnetic Fields (COMPUMAG 2011)、2011、July、Sydney、Australia、査読有、2011、PC4.8.、DOI 無

⑥ 川口秀樹、前田和憲、小舘翔平、伊藤芳浩、ストリークカメラの空間電荷効果を考慮した境界要素法解析に関する研究、電気学会電磁界理論研究会 EMT-11-158、査読無、2011、45-48、DOI 無

〔学会発表〕(計11件)

① 柴山環樹、谷津茂男、渡辺精一、伊藤芳浩、富岡智、西山修輔、ナノ時空間ダイナミクスのその場観察法による物質変換過程の解明、日本金属学会2012年春期講演大会、2012年3月28日、横浜国立大学

② Meng Xua、Tamaki Shibayama、Seiichi Watanabe、他2名、Single layered Au cluster formation in TiO₂ substrate by ion irradiation technique、International Symposium on Role of Electron Microscopy in Industry、2012年1月19日、名古屋大学野依記念学術交流会館

③Tamaki Shibayama、Seiichi Watanabe、他 1 名、In-situ observation of fracture behavior of nano structured composites in HVEM, International Symposium on Role of Electron Microscopy in Industry、2012 年 1 月 19 日、名古屋大学野依記念学術交流会館

④柴山環樹、谷津茂男、渡辺精一、他 4 名、拡散接合した SiC/SiC 複合材料と W の接合界面の微細構造と接合強度、日本金属学会 2011 年秋期講演大会、2011 年 11 月 9 日、沖縄コンベンションセンター

⑤ Tamaki Shibayama、Genichiro Matsuo、Seiichi Watanabe、他 4 名、In-situ measurements of interfacial shear strength of SiC/SiC composites in HVEM、International Conference on Fusion Reactor Materials 15、2011 年 10 月 21 日、Hilton Hotel、Charlston, U.S.A.

⑥Tamaki Shibayama、Seiichi Watanabe、他 3 名、In-situ Observation of Fracture Behavior on Nani Structure in NITE SiC/SiC Composite by HVEM、3rd International Congress on Ceramics (ICC3)、平成 22 年 10 月 16 日、大阪国際会議場

⑦柴山環樹、谷津茂男、渡辺精一、伊藤芳浩、富岡智、西山修輔、ナノ時空間ダイナミクスその場観察法による物質変換過程の解明、日本顕微鏡学会、2011 年 5 月 17 日、福岡国際会議場

⑧柴山環樹、谷津茂男、渡辺精一、他 4 名、CVD-SiC のデュアルビーム照射効果、日本金属学会 2010 年秋期講演大会、2010 年 9 月 27 日、北海道大学

⑨柴山環樹、渡辺精一、他 3 名、超高压電子顕微鏡による複合ナノ構造の破壊挙動その場観察、日本顕微鏡学会、2010 年 5 月 26 日、名古屋国際会議場

⑩Tamaki Shibayama、Seiichi Watanabe、他 3 名、Development of In-situ Fracture Observation Technique with Load and Displacement Measurement in HVEM、The Twelfth Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science(FEMMS 2009)、2009 年 9 月 28 日、ハウステンボス

⑪松尾元一郎、柴山環樹、渡辺精一、他 4 名、W/SiC 接合界面に形成した反応相の微細構造解析とクラック進展のその場観察 (優秀ポスター賞)、日本金属学会 2009 年秋期講演大会、2009 年 9 月 15 日、京都大学

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：ナノ粒子の製造方法及びナノ粒子分散液

発明者：鳥本司、他 3 名、柴山環樹

権利者：鳥本司、他 3 名、柴山環樹

種類：特許

番号：出願中

出願年月日：平成 22 年 11 月 30 日

国内外の別：国内

○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://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/ryoshi_carem/?page_id=21

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柴山 環樹 (TAMAKI SHIBAYAMA)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：10241564

(2) 研究分担者

渡辺 精一 (SEIICHI WATANABE)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：60241353

谷津 茂男 (SHIGEYO YATSU)

北海道大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：40111158

伊藤 芳浩 (YOSHIHIRO ITOH)

弓削商船高等専門学校・情報工学科・准教授

研究者番号：00435471

富岡 智 (SATOSHI TOMIOKA)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：40237110

西山 修輔 (SYUSUKE NISHIYAMA)

北海道大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：30333628

(3) 連携研究者

坂口 紀史 (NORIHITO SAKAGUCHI)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：70344489

(H21)