

平成 21 年 5 月 23 日現在

研究種目：若手研究（A）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18681019
 研究課題名（和文）電子回折を利用した新規 3 次元電子顕微鏡法の開発と結晶性材料の
 ナノ組織評価
 研究課題名（英文）Development of a three-dimensional transmission electron microscopy
 method based on electron diffraction and its application to nanostructural
 characterization in crystalline materials

研究代表者
 波多 聡 (HATA SATOSHI)
 九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授
 研究者番号：60264107

研究成果の概要：透過電子顕微鏡を用いた 3 次元観察法として電子線トモグラフィーが注目されてきている。本研究では、結晶中での電子回折を積極的に利用するという、従来とは逆の発想に基づいた新しい電子線トモグラフィー技術を開発し、転位、合金ドメイン構造といった結晶材料の物性と深く関わる微細組織の 3 次元ナノスケール評価に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	19,800,000	5,940,000	25,740,000
2007年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	23,400,000	7,020,000	30,420,000

研究分野：電子顕微鏡、金属材料組織

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：ナノ材料評価、電子顕微鏡、電子線トモグラフィー、電子回折、結晶

1. 研究開始当初の背景

材料の組織やデバイス構造の微細化・複雑化に伴い、ナノスケールでの 3 次元構造評価技術が求められており、透過電子顕微鏡 TEM による電子線トモグラフィー（断層撮影法）が注目されている。

電子線トモグラフィーでは、TEM 内で試料を $\pm 60 \sim 80^\circ$ の範囲で傾斜させて種々の方向から像を撮影し、連続傾斜像（2 次元）から試料の立体画像（3 次元）を演算処理により構築する。このとき、結晶性試料の場合には、入射電子の一部が結晶内部でブラッグ回折を起し、TEM 像に強い回折コントラストを生じる。この回折コントラストは電子線入射

方向や試料厚さに強く依存する（図 1 上段）。したがって、像コントラストが試料の厚さや密度の単調関数であること（投影要件）を前提とするトモグラフィーは、結晶性試料の TEM 像には多くの場合適用困難と考えられている。

一方、投影要件を概ね満足する像が得られる HAADF-STEM（高角度環状暗視野走査透過電子顕微鏡法）の進歩と普及に伴い、これを電子線トモグラフィーに応用する試みがなされている。しかし、格子欠陥、結晶粒界、結晶ドメイン構造といった材料物性と深く関わる結晶材料組織の観察は HAADF-STEM ではほとんど不可能であり、トモグラフィー

の適用範囲は限られている。

このような状況の下、研究代表者らは、試料厚みの影響を受けにくいブラッグ反射を選んで結像に用い、かつ回折条件を一定に保つことで、試料傾斜に伴う急激なコントラスト変化の少ない TEM 暗視野像が撮影できることを提案した (図 1 下段)。これは、結晶中での電子回折を積極的に利用するという、従来と逆の発想に基づく新しい電子線トモグラフィー技術のさきがけとなった。

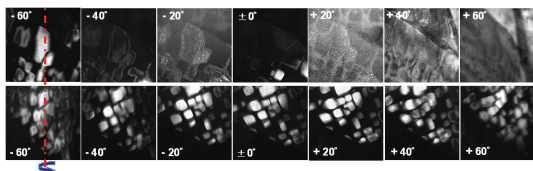


図 1. TEM 暗視野法により Ni₄Mo 正方晶規則格子ドメインのうち同一結晶方位バリエーションのみを可視化した連続傾斜像。各像の一边は約 500 nm に相当し、像中の数値は試料傾斜角度を表す。回折条件を精密調整した研究代表者の観察法 (下段) では、従来法 (上段) のような試料傾斜に伴う像強度の急激な変化がない。

2. 研究の目的

しかし、上記の TEM 回折コントラスト法による電子線トモグラフィーには問題がある。具体的には、動力学的回折 (多重回折) の影響を強く受ける回折コントラストで構築した 3 次元画像は実際のナノ構造を正しく可視化できているのか、入射電子ビーム傾斜を用いる現状の回折条件調整法では像にひずみが生じるので高分解能観察は困難、といった本質的な問題が未解決である。

本研究ではこれらの問題を解決し、結晶中での電子回折を積極的に利用する新しい電子線トモグラフィー技術を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

上記目的の達成のために、次の課題に取り組んだ。(1)回折条件の精密調整を可能にする高傾斜 3 軸試料ホルダーの開発。(2)回折コントラスト法の適用可能範囲の明確化および動力学的電子回折の影響の評価と低減。(3)回折コントラスト法による合金ドメイン構造および転位組織の 3 次元可視化。

4. 研究成果

(1)高傾斜 3 軸試料ホルダーの開発

TEM 回折コントラスト法による合金ドメイン構造や転位の 3 次元観察では回折条件の調整が重要であり、少なくとも 2 軸傾斜機能をもつ試料ホルダーが必要となる。しかし、 $\pm 60^\circ$ 以上の高角度傾斜を要するトモグラフィー用の試料ホルダーは、1 軸傾斜もしくはそれに試料ステージ回転機能が加わったもの

である。この場合、回折条件の調整範囲は著しく限定され、3 次元観察の成否は薄膜試料の結晶方位に強く依存する。

本研究では、結晶材料組織の 3 次元観察に利用可能な高傾斜 3 軸試料ホルダーを開発した。図 2 (a, b, c)に示すように、試料ホルダーの長軸に平行な X 軸において、汎用型 TEM (FEI Tecnai G2 Super Twin) で $\pm 80^\circ$ の 1 軸試料傾斜角度範囲を確保しつつ、試料中心位置で X 軸と直行する水平軸 Y と垂直軸 Z でそれぞれ $\pm 7^\circ$ 傾斜と $\pm 5^\circ$ 回転を実現した。これにより、試料傾斜軸や回折条件の調整を精密に行えることになり、多結晶試料の 3 次元観察にも対応可能となった。試料ステージは図 1 (d)のように脱着可能であり、TEM のポールピース形状、試料の材質、実験内容に応じて最適な素材や形状のものを選べるようにした。

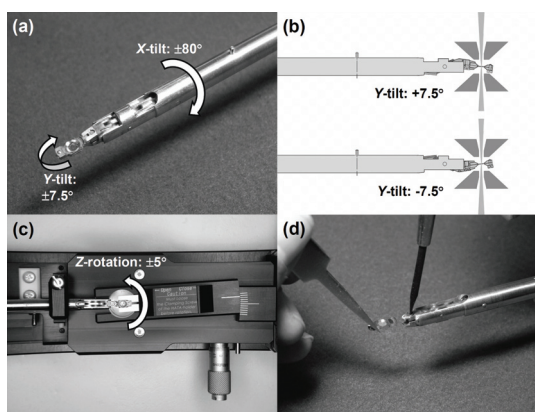


図 2. 本研究で開発した高傾斜 3 軸試料 (HATA: High-Angle Triple Axis) ホルダー。

(2)回折コントラスト法の妥当性評価と適用範囲の明確化

合金ドメイン構造の 3 次元観察の妥当性は、結晶構造やドメインサイズ等の違いで様々に異なってくるために、統一的に評価することは困難であった。そこで、本研究では以下の単純化した方法を採用し、これを基本的な妥当性評価基準とした。L1₂型規則格子反射 ($hkl=100$) を用いて、Al 合金中に析出した Al₃Sc 球状粒子の TEM 暗視野像 (図 2) を撮影した。これを複製することで、理想的な連続傾斜 TEM 暗視野像を取得したとみなした。この仮想的な連続傾斜像データに 3 次元再構成を行うことで、TEM 回折コントラスト法の妥当性と最適な 3 次元再構築条件を検討した。

その結果、以下の条件を満足すれば Al₃Sc 析出粒子の球形状を正しく 3 次元可視化できることがわかった。SIRT (Simultaneous Iterative Reconstruction Technique) アルゴリズムで反復演算 15 回以上、 $\pm 70^\circ$ 以上の試料傾斜角度範囲 (図 3)。試料傾斜ステップ 4° 以下。等厚干渉縞などの強い動力学的回折コント

ラストを含む像は傾斜像から除く。

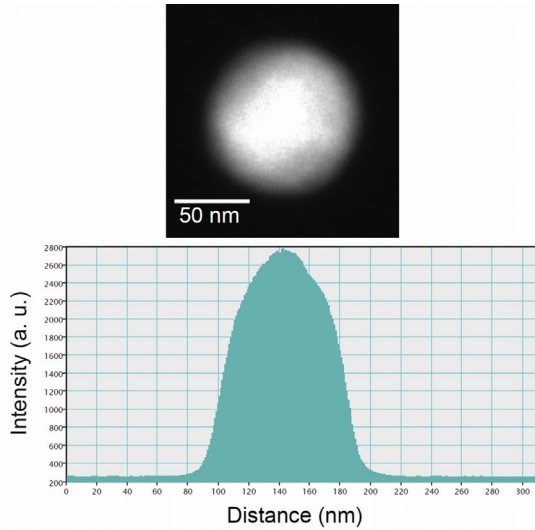


図3. Al合金中の Al_3Sc 球状析出粒子のTEM明視野像と像強度のラインプロファイル。

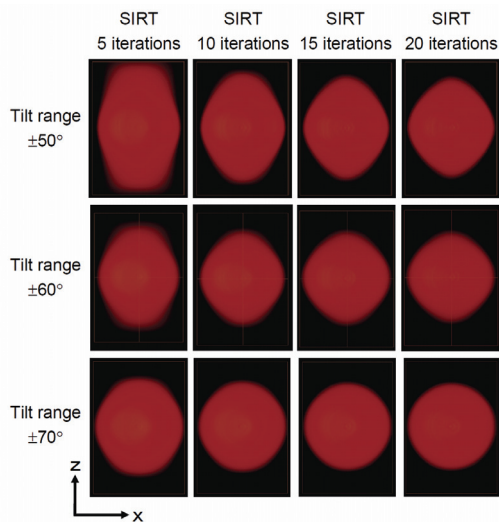


図4. TEM暗視野像(図3)から3次元再構成した Al_3Sc 球状析出粒子の形状に及ぼす試料傾斜角度範囲とSIRT演算反復回数の影響。

多波動的な回折理論計算によれば、投影要件を満足する試料厚みは、消衰距離の長い規則格子反射を用いても60 nm程度であることが示されたが、実際にはそれよりも大きな(厚い)図3のような場合でも、最終的な3次元再構成像は真の形状を再現し得ることが示唆された。この理由には、回折コントラスト形成に寄与する非弾性散乱電子の影響などが考えられる。

転位については、STEM(走査透過電子顕微鏡法)に注目した。平行電子線入射が基本のTEMに対して、10 mrad程度に収束した電子線を用いるSTEMでは、回折条件および試料厚みに特に敏感な等厚干渉縞や等傾角干渉縞が著しく低減されるために、特別な画像処理等を施すことなく明瞭な転位の連続傾

斜像が得られることを見出した(図5)。

STEMと前述の高傾斜3軸試料ホルダーを併用することで、3次元転位観察は格段に容易かつ短時間で行えるようになり、3次元データの精度も向上した。

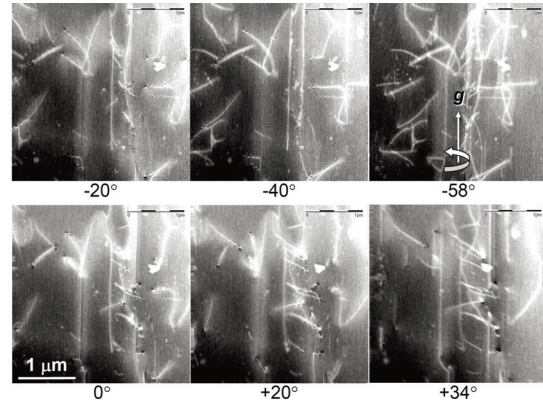


図5. Si中の転位のSTEM連続傾斜暗視野像。

(3)合金ドメイン構造および転位組織の3次元可視化

γ (fcc不規則相)母相に γ' (L_2 規則相)が析出したNi基Ni-Al-Ti合金に2段階時効処理を施すと、 γ' 粒子内部に γ が微細析出し、それらの粗大化により γ' 析出物が分断して組織の粗大化(図6)、ひいては材料強度の低下を遅らせる。本研究ではこの微細 γ 析出物の3次元形態を前述の回折コントラスト法により可視化した。 γ' 中の γ 粒子は等軸粒状から棒状、板状へと形態を変化させることがわかった。図7に示すように、板状析出物同士の配置には相関があり、 γ' と γ の格子定数差に起因する弾性ひずみによるエネルギー増分を低下させていることがわかった。

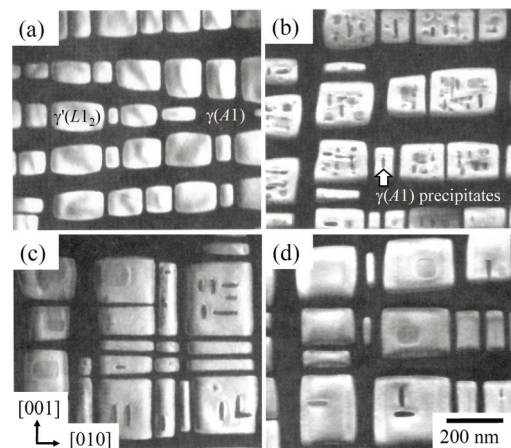


図6. Ni-Al-Ti合金(Ni-8.5 at.% Al-5.4 at.% Ti)の2段階時効過程のTEM暗視野像観察。图中的明るい領域が $\gamma'-L_2$ 規則相、暗い領域が $\gamma-A1$ (fcc)不規則相。 γ 単相域で溶体化処理を施した後、(a)は1213 Kで0.75 h時効処理、(b)、(c)、(d)はその後さらに1023 Kでそれぞれ12 h、48 h、192 hの時効材。

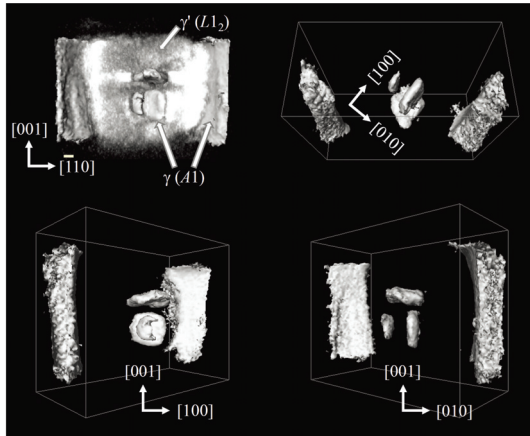


図7. 図6の連続傾斜 TEM 暗視野像による 3 次元再構成結果を 4 通りの方向から見たもの. 左上の図では、 γ' 規則相と γ/γ' 界面を、他の 3 つの図では γ/γ' 界面のみを明るく表示している. γ' 粒子中の微細 γ 粒子の 3 次元形態と配置関係が明瞭に可視化されている.

本研究ではこの他に、 Ni_4Mo 合金の正方晶 $D1_a$ ドメインの成長過程を調べ、バリエント選択化 (6 バリエント組織 \rightarrow 2 バリエント組織) に伴う逆位相ドメイン界面とバリエント界面の 3 次元形態変化 (ランダム形状 \rightarrow $\{310\}$ 、 $\{210\}$ ファセット形状 \rightarrow ランダム形状) を明らかにした。

次に、オーステナイト系ステンレス鋼中の転位の観察結果を図 8 に示す。 $\pm 70^\circ$ の試料傾斜角度範囲で低次の回折波が 2 波励起条件になるように試料をセットし (a)、その回折条件で STEM 連続傾斜像を撮影し (b)、3 次元再構成像を得た (c)。試料傾斜角度が $\pm 90^\circ$ に満たないことによる試料厚み方向のコントラスト低下以外のアーティファクトはほぼ取り除かれ、質の高い 3 次元転位組織の可視化に成功した。転位の全長や転位密度、また、それらの値に及ぼす試料厚みや薄膜化の影響などを正確に求めることができた。

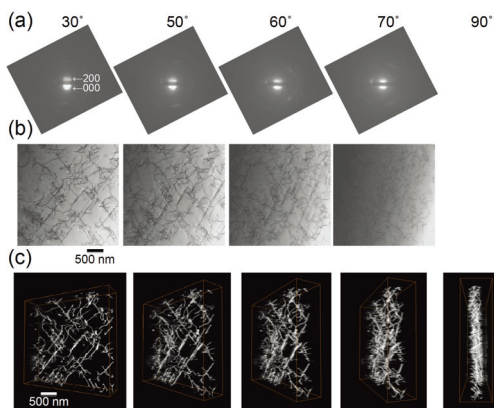


図 8. オーステナイト系ステンレス鋼中の転位の観察. (a) $g(hkl) = 200$ 反射を励起させながら撮影した連続傾斜収束電子回折図形. (b) 同回折条件で撮影した STEM 連続傾斜明視野像. (c) 3 次元再構成された転位組織.

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 S. Hata 他 9 名, Electron tomography imaging and analysis of γ' and γ domains in Ni-based superalloys, **Advanced Materials**, 20, 1905-1909, (2008), 査読有.
- ② M. Tanaka, K. Higashida, K. Kaneko, S. Hata 他 1 名, Crack tip dislocations revealed by electron tomography in silicon single crystal, **Scripta Materialia**, 59, 901-904, (2008), 査読有.
- ③ M. Tanaka, M. Honda, M. Mitsuhashi, S. Hata 他 2 名, Three-dimensional observation of dislocations by electron tomography in a silicon crystal, **Materials Transactions**, 13, 719-726, (2008), 査読有.
- ④ 波多聰 他 12 名, 電子線トモグラフィーによる結晶材料組織の 3 次元可視化, **ふえらむ**, 13, 719-726, (2008), 査読有.
- ⑤ 木村耕輔, 松山加苗, 波多聰 他 1 名, 透過電子顕微鏡暗視野トモグラフィーによる規則合金ドメインの三次元観察, **日本結晶学会誌**, 50, 314-319, (2008), 査読有.
- ⑥ 波多聰 他 5 名, 走査透過電子顕微鏡による鉄鋼材料の中・低倍率観察の有用性, **金属**, 79, 33-38, (2009), 査読有.

[学会発表] (計 47 件。以下には代表的な国際会議発表分のみ掲載)

- ① S. Hata 他 9 名, Tomographic dark-field and energy-filtering TEM observation of novel γ/γ' nanostructures in Ni-Al-Ti alloy, The 16th International Microscopy Congress, 3-8 September 2006, Sapporo, Japan.
- ② K. Kimura, S. Hata 他 2 名, Tomographic dark-field TEM observation of ordered domain boundaries in Ni_4Mo alloy, The 16th International Microscopy Congress, 3-8 September 2006, Sapporo, Japan.
- ③ S. Hata 他 5 名, Three-dimensional imaging of ordering alloys using DFTEM tomography, 2006 Fall Meeting of the Materials Research Society, 27 November - 1 December 2006, Boston, USA.
- ④ S. Hata, Nanostructure observation using diffraction-based electron tomography, 2007 U.S. - Japan Young Researchers Exchange Program in Nanotechnology, Co-sponsored by the U. S. National Science Foundation and the Japan Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Kick-off Symposium, 7 March 2007, Charlotte, USA.
- ⑤ S. Hata, Hybrid electron tomography imaging

- of crystalline nanostructures, 2007 U.S. - Japan Young Researchers Exchange Program in Nanotechnology, Co-sponsored by the U. S. National Science Foundation and the Japan Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, 30 May 2007, Sendai, Japan.
- ⑥ S. Hata 他 3 名, Alignment procedure of diffraction conditions for tomographic dark-field TEM observation, Electron Microscopy and Analysis Group Conference (EMAG 2007), 4-7 September 2007, Glasgow, UK.
- ⑦ K. Kimura, H. Gao, S. Hata 他 3 名, Three-dimensional shape of γ Particle formed in γ ' phase in a Ni-Al-Ti alloy, The Sixth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM6), 5-9 November 2007, Jeju, Korea.
- ⑧ S. Hata 他 6 名, High-angle triple-axis specimen holder designed for tomographic diffraction contrast imaging, Development of Advanced Instruments for New Electron Microscopy and Diffraction (The International Union of Crystallography 2008 Satellite Meeting), 1-3 September 2008, Nagoya, Japan.
- ⑨ M. Tanaka, M. Honda, M. Mitsuhashi, S. Hata 他 2 名, Three-dimensional analyses of crack tip dislocations observed by electron tomography, The 9th Asia-Pacific Microscopy Conference (APMC9) in conjunction with the 39th Annual Meeting of the Korean Society of Microscopy, 2-7 November 2008, Jeju, Korea.
- ⑩ M. Mitsuhashi, M. Tanaka, K. Ikeda, S. Hata 他 1 名, Three-dimensional imaging of dislocations in steel using STEM tomography, The 9th Asia-Pacific Microscopy Conference (APMC9) in conjunction with the 39th Annual Meeting of the Korean Society of Microscopy, 2-7 November 2008, Jeju, Korea.
- ⑪ S. Hata 他 1 名, Development of high-angle triple-axis specimen holder for electron tomography, The 9th Asia-Pacific Microscopy Conference (APMC9) in conjunction with the 39th Annual Meeting of the Korean Society of Microscopy, 2-7 November 2008, Jeju, Korea.
- ⑫ K. Kimura, K. Matsuyama, S. Hata 他 1 名, Tomographic dark-field TEM analysis of ordered variant morphology in Ni₄Mo alloy, The 9th Asia-Pacific Microscopy Conference (APMC9) in conjunction with the 39th Annual Meeting of the Korean Society of Microscopy, 2-7 November 2008, Jeju, Korea.

- ⑬ S. Hata, Three-dimensional imaging of nanostructure in crystals: development of advanced electron tomography for materials science, 10th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences, 13-14 November 2008, Fukuoka, Japan.

〔図書〕 (0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (0 件)

○取得状況 (0 件)

〔その他〕

高傾斜 3 軸試料ホルダー製品紹介ホームページ: <http://www.melbuild.com/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

波多聰 (HATA SATOSHI)

九州大学・大学院総合理工学研究院
・准教授

研究者番号: 6 0 2 6 4 1 0 7

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

木村耕輔 (KIMURA KOSUKE)

九州大学・大学院工学府・博士後期課程
松山加苗 (MATSUYAMA KANA)

九州大学・大学院工学府・博士前期過程
松村晶 (MATSUMURA SYO)

九州大学・大学院工学研究院・教授

光原昌寿 (MITSUHASHI MASATOSHI)

九州大学・大学院総合理工学研究院
・特任助教

池田賢一 (IKEDA KEN-ICHI)

九州大学・大学院総合理工学研究院・助教

中島英治 (NAKASHIMA HIDEHARU)

九州大学・大学院総合理工学研究院・教授

田中将己 (TANAKA MASAKI)

九州大学・大学院工学研究院・助教

東田賢二 (HIGASHIDA KENJI)

九州大学・大学院工学研究院・教授