

## <記事>形態評価研究分野 (2000.1-2000.12)(研究活動報告)

著者	進藤 大輔, 村上 恭和, 池松 陽一, 李 昌祐, 朴 英吉, 大橋 嘉公, 立川 洋, 武蔵 貴之, 青山 佳敬, 垣花 聡子, 木津 静恵
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	56
号	1/2
ページ	136-137
発行年	2001-03-01
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/34358">http://hdl.handle.net/10097/34358</a>

**【研究活動報告】 形態評価研究分野 (2000. 1~2000. 12)**

教 授 : 進藤大輔  
助 手 : 村上恭和, 池松陽一  
研究留学生 : 李 昌 祐, 朴 英 吉  
大 学 院 生 : 大橋嘉公, 立川 洋, 武蔵貴之, 青山佳敬,  
垣花聡子, 木津静恵

本研究分野では、二つの大きなテーマを掲げて研究を展開している。一つは、形態・構造評価法に関する基礎研究及び新しい構造評価法の開発研究である。他の一つは、これらの評価法を用いて、各種素材や材料の形態・構造評価研究を実施することである。本年度の具体的な主な研究活動の内容は以下の通りである。

**1. 形態・構造評価法に関する基礎研究及び開発研究****1-1. ナノエリア解析システムの収差の評価と補正**

加速電圧300kVの電子顕微鏡を本体とするナノエリア解析システムは、各種素材の形態と構造評価研究に供されてきている。本システムを用いて、原子レベルでの高分解能電子顕微鏡像を高い精度で解析するためには、顕微鏡の種々の収差の影響を低減することが必須である。本研究では、特に3回非点収差の評価とコマ収差補正を実施した。3回非点収差の評価においては、Geの非晶質膜の高分解能電子顕微鏡像を入射ビームを傾斜させながら撮影し、3回非点収差の方向と非点収差量を求めた。非点収差量は $0.28\mu\text{m}$ で、これによる像の最大位相変化は $0.16\pi$ となり、十分小さな値であることが確認できた。コマ収差は、電子線が試料面に対して斜めに入射することによって発生し、同一フィルム内の像にフォーカスの僅かなずれを生じさせる。この収差を低減するため、収束角とビーム輝度の調整と最適化を行い、試料に対して平行ビームが得られる条件を決定した。

**1-2. エネルギーフィルター電子顕微鏡を用いた元素マッピング法の開発**

各種先端材料の評価では、元素の分布状態を二次元で可視化する技術の開発が必要とされている。そこで、エネルギー分光された電子を用いて結像可能なエネルギーフィルター電子顕微鏡と定量的な記録媒体であるイメージングプレートを用いて高精度の元素マッピング技術の開発を行った。具体的には、複数のフィルター像から特定元素のシグナルを抽出するための画像処理プログラムを作成するとともに、イメージングプレートを用いて適切に元素マッピングを行うための電顕画像の位置ずれの補正方法を考案した。現在、開発した元素マッピング技術を種々の先端材料の元素分布解析へ応用展開を図っている。

**1-3. Si と SiO<sub>2</sub> の非弾性散乱電子の平均自由行程の測定**

電子顕微鏡像および電子回折図形の解析に際しては、動力学的回折効果を評価することが重要であり、このためには試料厚さを正確に測定する必要がある。電子エネルギー損失分光法を用いて厚さ評価を行うためには、非弾性散乱平均自由行程を測定する必要がある。本研究ではSi結晶と非晶質SiO<sub>2</sub>粒子を用いて、この非弾性散乱平均自由行程を決定した。Si結晶については、収束電子回折法を用いて試料厚さを評価し、同一の領域でエネルギー損失スペクトルを測定することにより、100kVから300kVの加速電圧で、種々の散乱電子の取り込み角について非弾性散乱平均自由行程を決定した。一方、非晶質SiO<sub>2</sub>粒子については、粒子の形態が球形であることを利用して厚さの決定を行った。Siの場合と同様、100kVから300kVの加速電圧で、電子の取り込み角を変えながら、一連の非弾性散乱平均自由行程を決定した。これらの測定により、Si結晶と非晶質SiO<sub>2</sub>において、電子エネルギー損失分光スペクトルより、種々の加速電圧また異なる取り込み角で、容易に試料の厚さを決定することが可能となった。

#### I-4. 電子線ホログラフィーと電子エネルギー損失分光法による DLC 膜の厚さ評価精度の検討

磁気ディスクなどの保護膜として応用されている DLC (Diamond-Like Carbon, 膜厚 10~20nm) を用いて電子線ホログラフィーと電子エネルギー損失分光法(EELS)による厚さ評価の精度について検討を行った。DLC 膜の電子線ホログラムから位相シフト量を検討した結果、電子線ホログラフィーで計測可能な最小の試料厚みは約 5nm であることが分かった。一方、EELS では、10nm 以下の試料厚みでは表面プラズモンの影響を強く受け、高い精度での測定が困難であることが明らかとなった。従って、厚み 10nm 以下の DLC 膜の膜厚評価では電子線ホログラフィーが EELS に比べ精度が高いと結論できた。

### II. 素材及び材料の形態と構造評価

#### II-1. メカノケミカル処理によるインジウムの回収機構の解析

酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) は液晶パネルの薄膜電極などに利用される際、基盤の他、真空蒸着装置の内壁に堆積する。後者はスクラップとして大量に廃棄されることから、これらスクラップからのインジウムの効率的な回収が大きな研究課題となっている。最近、メカノケミカル処理法をアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の存在のもとで酸化インジウムに適応させると、極めて高い回収率でインジウムが得られることが明らかになっており、その回収機構の解明が待たれていた。アルミナと酸化インジウムの混合試料をボールミルを用いて粉砕し、その微細組織を観察することにより、酸化インジウムがアルミナの存在により、数ナノメートルの微細な結晶に粉砕されることが明らかとなった。これにより、酸化インジウムの表面積が著しく増大することになり、非加熱浸酸によるインジウムの回収率の向上がもたらされているものと理解できた。

#### II-2. Ti-Ni-Fe 合金の構造相変態の解析

$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$  合金は冷却に伴い母相(立方晶)→R 相(三方晶)変態を示すが、変態直前の母相が弱い散漫散乱を呈するなど、変態の前駆現象が観測される。しかし散漫散乱の強度は極めて弱く、通常の電子回折法では観察自体難しいため、その実体が明らかではなかった。エネルギーフィルターを利用して電子回折のバックグラウンド成分(非弾性散乱電子)を除去したところ、この弱い散漫散乱をこれまでになく鮮明に観察できた。そこで、散漫散乱の強度、ピーク位置、半値幅、消滅則等を、R 相が示す超格子反射と比較したところ、いずれの因子についても本質的な相違が認められた。またこの結果、母相の散漫散乱は[110][1-10]タイプの横波型格子変調により生じることが明らかとなった。さらに、散漫散乱を用いた暗視野像の観察から、母相が微細なドメイン状組織を示すことを見出し、前駆現象段階にある母相の組織的特徴を初めて明らかにすることができた。

#### II-3. 分析電子顕微鏡法による Co-CoO 斜方蒸着テープの微細構造評価

Co-CoO 斜方蒸着テープの内部構造を明らかにするために、電子エネルギー損失分光法を用いた元素マッピング法と高分解能電子顕微鏡像の画像解析法を併用し解析を行った。その結果、試料内にはコラム状の組織が存在し、それらは、Co 相と CoO 相からなることが分かった。磁性を担う Co 粒子の大きさは 5 から 20nm と微細であるが、結晶方位の近い数個の粒子が集まっている領域が数多く存在することも明らかとなった。これらの微細構造と磁気特性との対応についても考察を行っている。