

学位論文題名

透過電子顕微鏡を用いた微細組織・構造の研究に
おける試料処理技術ならびに観察手法の開発

学位論文内容の要旨

現在、新材料や新しいエネルギー開発に関連して、材料の超高純度化や無欠陥化あるいは極限環境での使用の可能性が検討され、また材料を高度に利用したセンサー等の機能素子の高性能化、超小型・高精度化、高信頼性が追求されている。さらに人工物質やその量子効果の基礎研究および開発研究が盛んである。これら材料の基礎的ならびに開発研究では微細な組織や構造の解析による現象の解明が必要であり、一つの有効な手法として透過電子顕微鏡による観察が重要な役割を担っている。

本研究の目的は、この透過電子顕微鏡を現在の材料科学が推進する新エネルギーの開発に関連した材料の粒子線照射効果、また材料の高度利用に伴う微細加工の影響の研究さらには人工物質の物性の基礎および応用研究のために材料の微細組織・構造やその変化を解明する一つの手法として活用することにある。本論文は、この目的達成のための一連の試料処理技術ならびに観察手法の開発と、その観察結果から得られた材料の微細組織や構造に関する新しい知見について論述したものである。

本論文は8章により構成されており、その概要を以下に示す。

第1章では、緒言として本論文における研究の目的および基本的な考えと論文の構成について述べ、つづいて材料研究における電子顕微鏡の位置づけ、観察手法、基本的な試料作製法について述べた後、本研究開発の試料処理技術ならびに観察手法と組織・構造観察の新しい知見の要点を述べる。

第2章は、核分裂炉中性子による照射損傷組織の研究において、照射における試料温度制御技術の開発、電子顕微鏡観察用の薄膜試料の直接照射技術の開発とこれら材料処理技術を適用したNi、Ni合金の欠陥組織の観察が課題である。原子炉による照射の試料温度制御に関しては、従来の方式による原子炉の始動時および停止時の温度の不確かさを指摘し、この不確実な照射温度による照射損傷組織への影響を明らかにするため、新しい炉心照射装置を開発し、この方式の炉外試験を行い、この結果に基づいて設計された温度制御装置を用いた照射の実行とその結果およびこの技術を基にした処理技術の進展について述べる。薄膜試料の直接照射に関しては、電子顕微鏡観察のための薄膜試料の照射の必要性、中性子照射での条件の問題、真空ミニカプセルの開発、照射した実行例について述べる。また以上2つの開発した材料処理技術を利用し照射したNiとNi希薄合金の照射誘起欠陥に関して、薄膜試料とバルク試料における欠陥組織の比較、200℃、300℃、350℃、400℃照射における温度の影響および微量添加元素の効果について論じ今後の展開について

述べる。

第3章は、金属の精密加工された表面層の深さ方向の組織状態や歪、加工層の解析を課題としている。一般に除去加工した加工表面は組織が壊されていて表面を含む断面の透過電子顕微鏡観察は難しいとされこれまで観察された例は殆どない。したがってこの研究での主な課題は透過電子顕微鏡観察試料の作製法にある。この章は、観察目的と、本研究のために開発した断面および表面観察用の電子顕微鏡試料作製法、観察の結果から各加工における表面層の転位組織、加工層の深さ、歪の状態等について検討した結果について述べる。

第4章の課題は Mn-Znフェライト単結晶の超精密研磨面の加工変質層の評価である。この材料は主にビデオヘッドに用いられ、記録密度の高密度化に伴い0.1 μ mオーダーの寸法を正確に製作することが求められており10nmのオーダーで加工変質層の制御が課題である。加工表面を含む断面の電子顕微鏡観察の例は試料作製が困難で行われていないが、この章は、加工表面層のバックシンニングおよびへき開による電子顕微鏡観察のための試料作製手法の工夫を行い、観察された結果と他の測定法による結果と合わせて表面および加工変質層の評価、転位組織等について新しい知見を述べる。

第5章は、金属の薄板の繰り返し引張り-圧縮による疲労組織による内部での欠陥の蓄積状態、欠陥の構造を明らかにすることが課題である。一般に金属疲労試験はバルク試料で行い、その組織観察はこの試料から切り出して行うが、この研究では電子顕微鏡観察試料を容易に作製できる金属薄板の疲労試験法を開発した。また、疲労組織の発達過程の観察、転位集団の評価のための電子顕微鏡観察手法の開発ならびに転位密集部分の特徴を解析した新しい知見を述べる。

第6章は、パーマロイMR（磁気抵抗効果）素子のローレンツ法での動的磁区組織観察である。現在MR効果を用いパーマロイ素子は磁気記録読み出しヘッドとして使用されている。磁気記録の高密度化に伴い、磁区の発生、移動や消滅に伴うバルクハウゼンノイズが問題で、横バイアス磁界の印加でノイズを減らすいわゆる磁区制御技術が開発されている。この章の課題は、詳細な磁区構造の観察に適したローレンツ法を用いて、実際の磁気ヘッドに用いる微小薄膜試料に外部磁界を印加した場合の磁区変化の状態を直接観察することである。この磁区観察の目的のために、微小な薄膜試料の磁区観察試料作製法、磁区観察中の磁界の印加方法の開発、観察結果から磁化過程における磁区構造の変化、特に磁区制御技術の効果を観察で実証した。

第7章の課題は、超高真空中（ 1×10^{-10} Torr）で作られた一層の膜厚が数nmという金属の超薄膜人工格子の構造を直接観察することで、電子顕微鏡による表面および断面からの観察を試みたものである。厚さが数nmという極く薄い膜のため、観察試料の作製に工夫が必要である。この章の新しい知見は人工格子構造が電子顕微鏡によりの観察できるために人工格子膜の具備する条件を見出した点である。この章は、イオンシンニングによる断面観察用試料の作製法、Co/Mn、Co/Crの人工格子についての上記条件の考察と、GMR人工格子に関する構造とRKKY相互作用によるGMR（巨大磁気抵抗）効果の関係で論じた。

第8章は結言として本研究の全体の課題に対する結果と成果についてまとめた。

以上のように、本論文は将来の核融合炉材の基礎研究から新しい精密加工法ならびにエレクトロニクスデバイス用材料にわたり、透過電子顕微鏡を用いたそれぞれの材料研究に必要な材料処理技術と観察手法の開発および微細組織の観察結果と得られた新しい知見ならびに今後の展開について述べたものである。

学位論文審査の要旨

主査	教授	廣田	榮一
副査	教授	池田	正幸
副査	教授	武笠	幸一
副査	教授	高橋	平七郎
副査	助教授	岡田	亜紀良

学位論文題名

透過電子顕微鏡を用いた微細組織・構造の研究に おける試料処理技術ならびに観察手法の開発

現在、新しい材料やエネルギー開発に関連して、材料の極限環境での使用の可能性、超精密加工技術や原子層単位の積層多層膜などの人工物質研究などが検討され、材料物性を高度に利用する研究開発が盛んに行われている。これら材料の基礎的ならびに開発研究では微細な組織や構造の解析による現象の解明が必要であり、一つの有効な手法として透過電子顕微鏡による観察が重要な役割を担っている。

本研究の目的は、透過電子顕微鏡をこのような材料の基礎および開発研究のための手法として活用することにある。本論文は、この目的達成のための一連の試料処理技術ならびに観察手法の開発と、その観察結果から得られた材料の微細組織や構造に関する新しい知見について論述したものである。本論文は8章により構成されており、その概要を以下に示す。

第1章では、研究の目的および基本的な考えと論文の構成、材料研究における電子顕微鏡の位置づけ、観察手法、基本的な試料作製法について述べた後、本研究開発の試料処理技術ならびに観察手法とこれによる材料の組織・構造の新しい知見を要約している。

第2章では、核分裂炉中性子を用いた照射損傷の研究における、照射時の試料温度制御技術の開発、電子顕微鏡観察用薄膜試料の直接照射技術の開発とこれらを用いたNi、Ni合金の欠陥組織の観察を課題としている。試料の温度制御に関しては、従来の方式による問題点を指摘するとともに、正確な温度制御さらには多分割照射が可能な新しい炉心照射装置の開発のため、炉外試験および照射の実行に至る一連の技術を検討している。薄膜試料の直接照射に関しては、その必要性ならびに実行を可能とする真空ミニカプセルの開発を述べている。照射実行例については、NiとNi希薄合金の欠陥組織に関して薄膜試料とバルク試料の比較、照射温度の影響、微量添加元素の効果について論じた今後の研究の方向について述べている。

第3章は、金属の精密加工された加工表面層の解析を課題としている。一般に除去加工した加工表面は組織が壊されていて表面を含む断面の透過電子顕微鏡観察は難しいとされてきた。したがってここでの主な課題は透過電子顕微鏡観察試料の作製法にある。この章は、本研究課題のために開発した断面および表面観察用の電子顕微鏡試料作製法について述べ、ついで切削加工、ダイヤモンド砥粒加工、放電ならびにレーザー加工における転位組織、加工変質層の深さ、歪の状態等について検討した結果を述べている。

第4章の課題は Mn-Znフェライト単結晶の超精密研磨面の加工変質層の評価である。この材料は主にビデオヘッドに用いられ、記録密度の高密度化に伴い10nmのオーダーで加工変質層の制御が課題となっている。この章では、加工表面層観察のためのバックシンニング法およびへき開を用いた試料作製手法の工夫を行い、観察した結果と他の測定法による結果と合わせて表面および加工変質層の評価、転位組織等について新しい知見を述べている。

第5章は、金属の繰り返し引張り-圧縮を受ける際の疲労による材料内部での欠陥の蓄積状態、欠陥の構造を明らかにすることが課題である。一般に金属疲労試験はバルク試料で行うが、この研究では電子顕微鏡観察試料を容易に作製できる金属薄板の疲労試験法を開発し、また疲労組織の発達過程の観察や転位集団の評価のための電子顕微鏡観察手法として「±gステレオ法」の開発を行った。疲労組織について転位密集部分の特徴を解析し新しい知見を得ている。

第6章は、パーマロイMR（磁気抵抗効果）素子のローレンツ法での磁区組織観察である。現在MR効果を用いたパーマロイ素子は高密度磁気記録読み出しヘッドとして使用されている。使用時に磁区の発生、移動や消滅に伴うバルクハウゼンノイズが問題とされている。この章の課題は、高解像度での磁区構造の観察に適したローレンツ法を用いて、実際の磁気ヘッドに用いるミクロン単位の微小薄膜試料に外部磁界を印加した場合の磁区変化の状態を直接観察することである。この磁区観察の目的のために、微小な薄膜試料の磁区観察試料作製法、電磁レンズの残留磁界を利用した磁区観察中の磁界の印加方法を開発し、磁化過程における磁区構造の変化、特に磁区制御技術の効果を観察で実証している。

第7章の課題は、超高真空中（ 1×10^{-10} Torr）で作られた一層の膜厚がnmオーダーの異種金属からなる超薄膜人工格子の積層構造や組織に関するものである。この章は、イオンシンニングによる断面観察用試料の作製法を開発し、これによりCo/Mn、Co/Crの人工格子ならびに巨大磁気抵抗効果（GMR）用人工格子の積層構造を観察し、物性との関連を論じている。また人工格子の積層構造が電子顕微鏡によりの観察できるために人工格子膜の具備する条件を見出している。

第8章は結言として本研究の全体の課題に対する結果と成果についてまとめている。

これを要するに、著者は、新しい材料の開発ならびに利用分野における材料の微細組織・構造の研究に電子顕微鏡を活用するため必須な試料処理技術ならびに観察手法を開発したもので、またこれにより新たに材料に関する有益な知見を得ている。また本開発の試料処理技術および観察手法は、今後の材料の基礎および開発研究の推進に寄与するところが大きい。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。