

電子顕微鏡による先進的ナノレベル構造評価技術の構築

大阪大学・超高压電子顕微鏡センター 森 博太郎

1. はじめに

本拠点では、材料科学の異なる専門分野の研究者が有機的に連携することによって、世界に類を見ない新しい構造・機能先進材料の開発・研究を行うとともに、そうした研究実践の中で優れた若手研究者の育成を図ることが焦点の一つとされている。この目的を達成するために、拠点内には、(1) 構造先進材料の設計・実用化と信頼性評価プロジェクト、(2) 知的人工物創成のための機能デバイス・システムインテグレーションプロジェクト、(3) 生体再建材料の設計開発プロジェクト、の三つのプロジェクトが立ち上げられ、具体的な教育研究が推進されている。当事業担当者は、このなかで主に(1)のプロジェクトに参画し、電子顕微鏡を用いる先進的なナノレベル構造評価技術の開発とその応用に独自の観点から取り組む一方で、(2)および(3)のプロジェクトに従事する研究者との共同研究・研究支援を意識的に推進し、拠点としての総合的な観点から、構造・機能の評価が先進材料の設計にたゆみなくフィードバックされるように努めている。

本稿では、このうち前者の独自の取り組みについて報告する。具体的には、(i) 孤立したナノ粒子の微視的構造を評価するための技術開発とその応用、および(ii) 超高压電子顕微鏡による電子照射効果を評価するための技術開発とその応用、について報告する。

2. 孤立したナノ粒子の微視的構造を評価するための技術開発とその応用[1-2]

粒径が数ナノメートル (nm) 程度の超微粒子 (以下、ナノ粒子) は、対応するバルク材料に比べて著しく異なる性質を示すことが知られている。このようなナノ粒子における特異物性発現の原因として、量子サイズ効果 (久保効果) や表面効果が考えられている。これまでに、これらに起因して、特異な原子構造、電子状態、格子振動、光物性、光化学特性等が出現することが明らかにされている。

このうち構造に関しては、これまでに次のような研究が報

告されている。高木はナノ粒子の融点はサイズの減少とともに低下することを 1954 年に報告している。このナノ粒子における融点降下はその後多くの物質で確かめられている。また、Yokozeki らは、約 5nm サイズ以下のインジウムナノ粒子においては、バルクの bct 構造とは異なり、fcc 構造が安定となることを報告している。しかしこれらはいずれも純物質を対象とした研究であり、基礎・応用両面で純物質と同程度もしくはそれ以上に重要な合金ナノ粒子における微視的構造の安定性を合金組成の函数として系統的に調べた研究はほとんどない[3]。その一つの理由は、孤立した合金ナノ粒子の形成と観察を同時に行うための技術開発が遅れていたことによる。すなわち、ナノ粒子においては表面原子の割合が相対的に大きいため、高い表面清浄度のもとでの観察が必須となる。このためには、合金ナノ粒子の形成と観察を同一の真空槽において行うことが必要となるが、そのための技術は未開拓であった。当事業担当者らはこのような観点から、電子顕微鏡の試料室内に直接セットできる双源蒸着装置を複数開発した。その詳細は原著論文[4] ゆずるが、基本的には、試料位置での排気抵抗に配慮して設計された、相互に独立に稼働させることの出来る 2 個以上のタングステンバスケットもしくはタングステンフィラメントから構成されている。これらの複数の方式による双源蒸着装置は、目的あるいは使用する電子顕微鏡の性能に応じて、3 MV 超高压電頭から 200kV 超高真空電頭にまで広く適用可能である。こうした電子顕微鏡用双源蒸着装置を用いることによって、孤立した合金ナノ粒子の形成と観察を同時に行うことが可能となり、その微視的構造を温度(T)、サイズ(D)、及び組成(C)の三つの実験パラメータの関数として調べるができるようになった。具体的な例を以下に示す。

この手法を用いて In - Sn 系ナノ粒子における合金相形成が調べられた[1]。インジウムナノ粒子中への錫原子の合金化の例を図 1 に示す。図 1(a)と(a')は、それぞれ支持膜上に生成されたままのインジウムナノ粒子の明視野像(BFI)と、それ

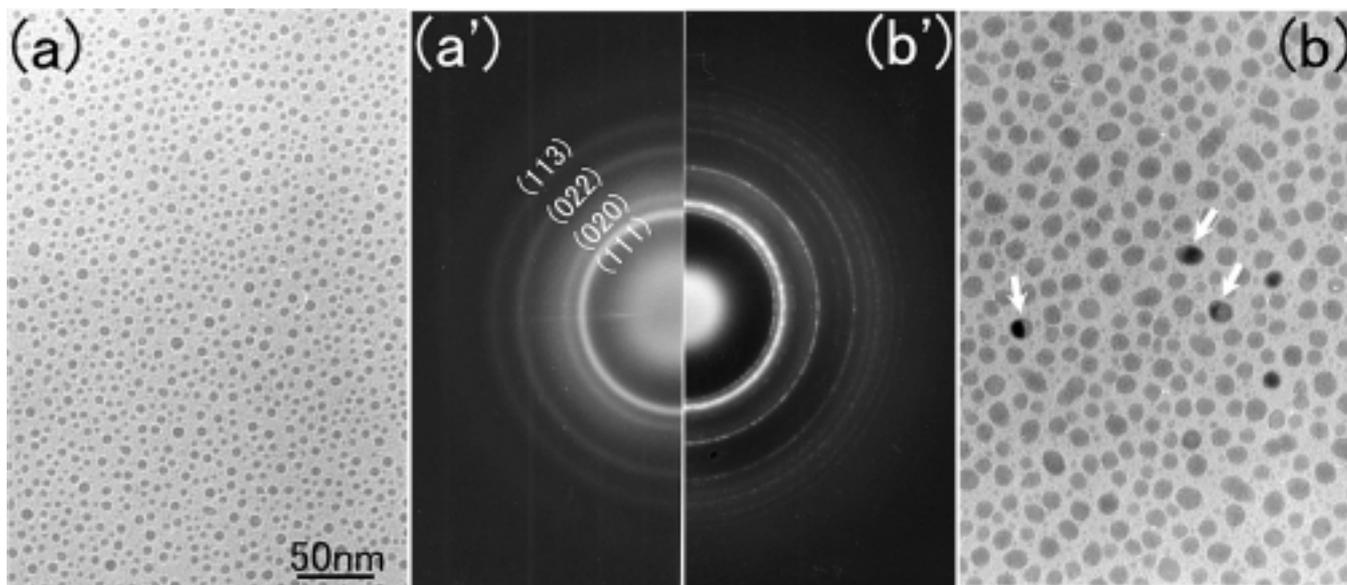


図1．室温におけるインジウム粒子への錫原子の合金化。(a)アモルファスカーボン上の形成されたままのインジウムナノ粒子のBFIと、(a')それに対応するSAED。(b)錫原子を蒸着した後のナノ粒子のBFIと(b')それに対応するSAED。(a)のナノ粒子の平均粒径は約7nm、(b)のナノ粒子の平均粒径は約16nm。(b)のナノ粒子の化学組成は約Sn-30at.% In。

に対応する制限視野電子回折図形(SAED)を示す。インジウム粒子の平均粒径は約7nmである。SAEDのデバイ-シェラーリングは、格子定数 $a=0.471\text{nm}$ の面心立方格子(fcc)(すなわち、純粋なインジウム)の結晶のものとして矛盾無く指数付けできる。図1(b)と(b')は、錫を蒸着した後のナノ粒子のそれぞれBFIとそれに対応するSAEDである。これらの写真は錫の蒸着後すぐに、すなわち錫の原子ビームを切ってから20秒以内で撮影された。ナノ粒子の平均粒径は、図1(a)と(b)に示すように約7nmから約16nmに大きくなっている。支持膜上の物質は、全体としては約70at.%の錫を含んでいることが、図1(b)に示した同じ試料の電子プローブ微小分析法(EPMA)により明らかになった。ここで注目する点は、明確な異相界面が個々のナノ粒子の中に存在するという事実である(図1(b)の矢印で示す)。この事実は個々のナノ粒子は二つの相から成っていることを示唆している。図1(b')に示すデバイ-シェラーリングは、 In_3Sn (空間群が $I4/mmm$ で格子定数が $a=0.346\text{nm}$ 、 $c=0.439\text{nm}$ の正方晶構造)と、 InSn_4 (空間群が $P6/mmm$ で格子定数が $a=0.320\text{nm}$ 、 $c=0.299\text{nm}$)が重ね合わさったのものとして矛盾無く指数付けできる。この2つの相は、バルクの平衡状態図から予想される共役相に他ならない。これらの観察は、約7nmサイズのインジウムナノ粒子に錫原子が気相蒸着されたとき、錫原子のインジウム粒子への急速な合金化がおきて、その結果、 In_3Sn と InSn_4 の2つ

相の混合物が個々のナノ粒子の中に形成されることを示している。個々のナノ粒子の中に2つの相の混合物が形成されることはバルクの相図からの予想と一致する。上記の観察は、粒子のサイズが約10nmより大きいときは基本的にバルクに類似した相平衡が観察されるというAu-Sn二元系での最近の結果と一致する[3]。よって、粒子のサイズが約10nm以上の時には、合金相形成における有限サイズ効果は小さいと考えるのが妥当である。

より小さなインジウムナノ粒子における錫の合金化挙動を図2に示す。図2(a)と(a')は、それぞれ形成されたままのインジウムナノ粒子のBFIと、それに対応するSAEDである。インジウム粒子の粒径は約5nmである。SAEDのデバイ-シェラーリングは、fccの純粋なインジウムとして指数付けができる。図2(b)と(b')は、錫を蒸着した後のそれぞれBFIと対応するSAEDである。図2(a)と(b)の比較から、粒子の平均粒径は約5nmから約10nmに大きくなっていることが分かる。ここで注目すべき点は、図1(b)に示されたものとは対照的に、図2(b)では個々の粒子の内部に異相界面は認められないことである。図2(b')のSAEDには、ハローが認められる。この事実は、気相蒸着された錫原子はインジウムナノ粒子中に溶け込み、アモルファスもしくは液体のIn-Sn合金ナノ粒子が形成されたことを示す。こうした非晶質相の形成は、個々の粒子内に界面が観察されないことと矛盾しない。図2(b)に

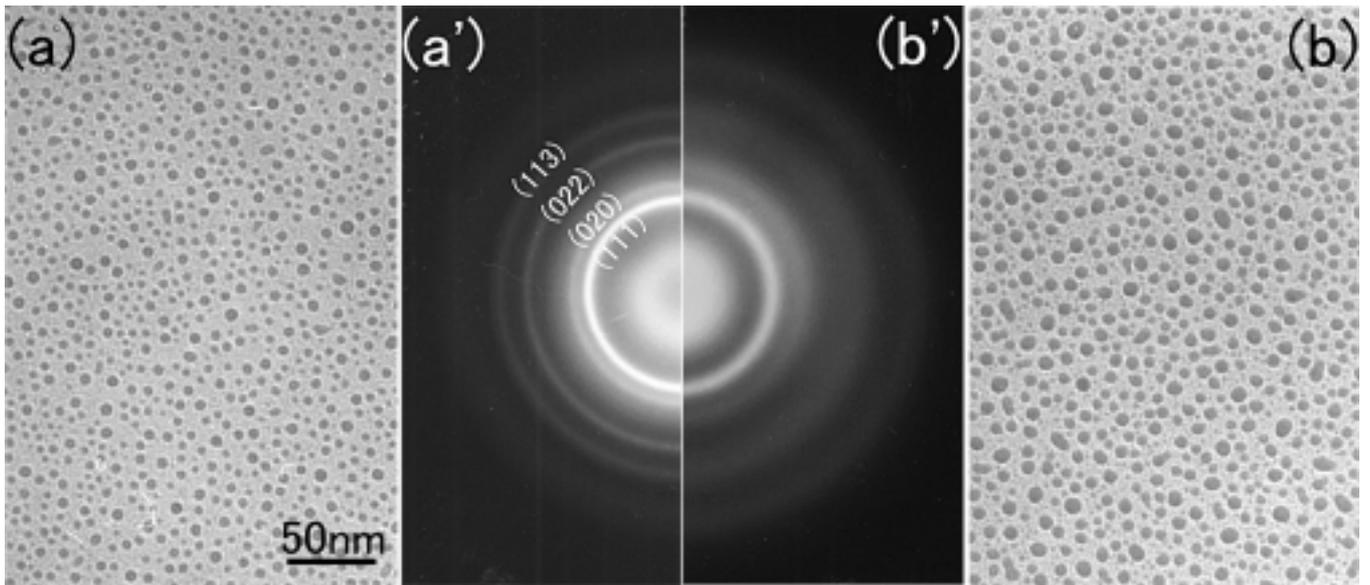


図2 . 室温におけるインジウム粒子への錫原子の合金化。(a)アモルファスカーボン上の形成されたままのインジウムナノ粒子のBFI と、(a')それに対応するSAED。(b)錫原子を蒸着した後のナノ粒子のBFI と(b')それに対応するSAED。(a)のナノ粒子の平均粒径は約5nm、(b)のナノ粒子の平均粒径は約10nm。(b)のナノ粒子の化学組成は約Sn-30at.% In。

示したものと同一試料のEPMAから、支持膜上の物質は全体として約70 at. %の錫を含むことが判った。先に述べたとおり、室温でのIn-70 at.% Snバルク合金の安定相は In_3Sn と InSn_4 である。したがって、平均粒径10nmのIn-70at.%Sn合金ナノ粒子においては、室温でバルク材料に対応する安定相は実現しないと言える。

図2(b)に示される合金ナノ粒子の構造がアモルファスなのか液体なのかを調べるために、一連のその場合合金化実験をHREMの中で行った。

図3に、粒径が約5.2nmの粒子の合金化過程を示す。図3(a)は、グラファイト基板(上部)の表面に形成されたままの純粋な錫ナノ粒子を示す。このナノ粒子の中に見られる0.29nm間隔のフリンジは -Sn の(020)格子縞である。イン

ジウム蒸着後の同じ粒子を図3(b)に示す。粒子は単結晶を保持しており、固溶体が形成されたことを示している。粒子の粒径はインジウム蒸着によって約5.2nmから約6.7nmに増大した。固溶体のインジウム濃度はサイズの増分から見積もると約53at.% Inであった。インジウムの蒸着を続けると、図3(c)および(d)に示すように粒子は結晶から液体(C L)へと遷移した。すなわち、ナノ粒子中の全ての格子縞は突然消失し、液体状態に特有の均一なコントラストのみが現れた。図3(b)から(d)の時間間隔は1/15秒であり、C L遷移が急速に起こることを示している。

図3(d)に示されるような粒子が固体のアモルファスではなく液相であることを確かめるために、一連の詳細なHREM観察を行った。結果を図4に示す。図4(a)は形成されたまま

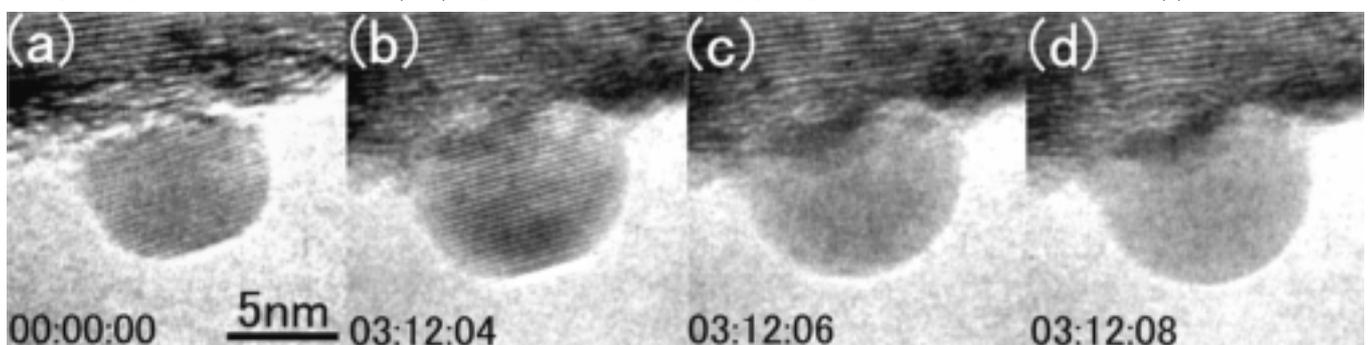


図3 . 粒径約5.2nmの錫ナノ粒子へのインジウム原子の合金化過程。TEM その場観察。室温に保持されたナノメートルサイズの錫粒子にインジウムを蒸着すると、結晶から液体への(C L)遷移が生じる(図(b)と図(d)を比較のこと)。各写真に挿入されている数字は分、秒、1/60秒を単位とした時間を示す。

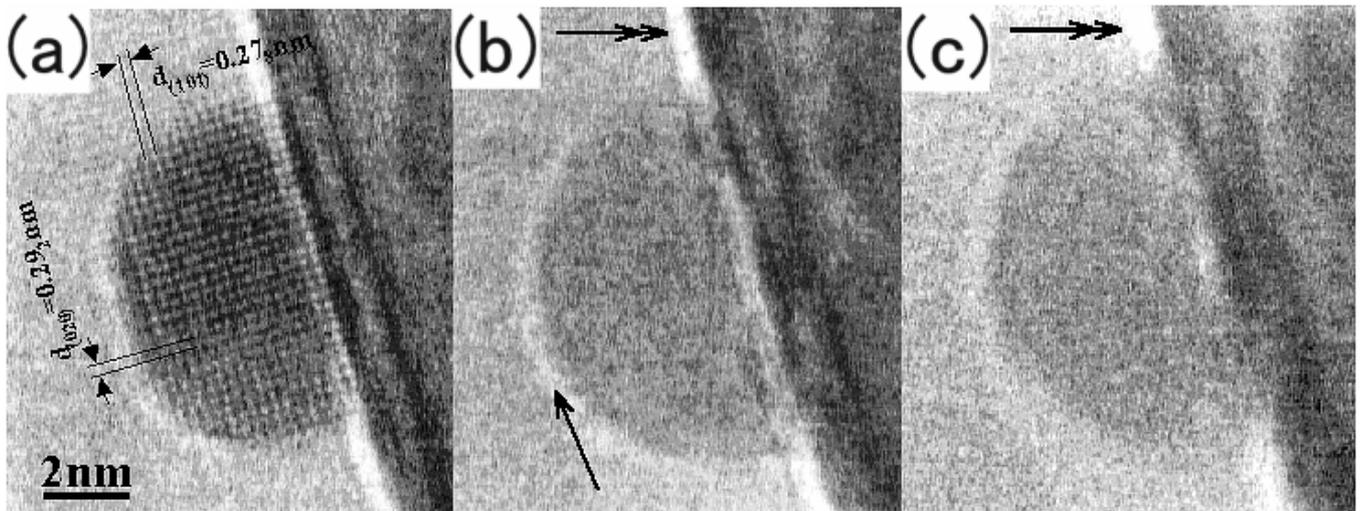


図4 .合金粒子における結晶 液体遷移のHREM 観察。(a)形成されたままの結晶性錫合金ナノ粒子。(b)インジウム蒸着による融解後の同じナノ粒子。(c) (b)と同じ視野において、さらに20nm アンダーフォーカスの条件で得られたHREM。いずれも室温。

のSn-In合金ナノ粒子を示す。粒子は結晶状態にあり、それゆえ固溶体状態にある。この粒子の中に見られる0.29nm間隔のフリンジは-Sn構造の固溶体の(020)格子縞として、0.27nm間隔のフリンジは(101)格子縞として矛盾無く表示される。ナノ粒子の表面にはファセットの形成が明らかに認められる。インジウムの蒸着を続けると、図4(b)に示すように全ての格子縞は突然消失し、同時に粒子の形状はファセットを有する多角形から丸い半球状の形状へと変化した。図4(b)のナノ粒子には固体のアモルファス相の特徴であるソルトペーパー・コントラストは現れていない。また、図4(b)ではフレネルリング(矢印で示す)がほとんど対称的にナノ粒子のまわりに現れており、それは非点収差が十分に取り除かれており、したがってコントラストの欠如は非点収差のような外来的要因によるものではなく本質的な性質の反映であることを示している。図4(c)は図4(b)と同じ視野であるがさらに20nmアンダーフォーカスで撮られたものである。図4(c)は図4(b)と比べてよりアンダーフォーカスの条件で取られたことは、グラファイト基板の端のフレネル縞の幅(2重矢印で示す明るい筋の幅)が、図4(c)において、図4(b)よりも広いことから確認できる。この異なるデフォーカス条件でもまたナノ粒子の中にソルトペーパーコントラストが観察できないことは明白である。これらの観察から、図4(b)および(c)に示す粒子は固体のアモルファス相ではなく液相であることが分かる。図4に示す結果は、図3(d)のような粒子は液相であ

ることを示している。図3(d)の液体粒子のインジウム濃度は、図3(a)と図3(d)の粒子の大きさの増分から見積もって、約55 at. % Inである。したがって、直径約5.2nmのSn-55 at. % In合金粒子の室温での安定相は液相であり、バルク物質の平衡相(すなわち、 In_3Sn と InSn_4 の2相混合物)とは対照的であるといえる。図3と図4のHREM観察を通して、図2(b)に示された合金ナノ粒子の構造はアモルファスではなく液体であることが立証された。ここで注目すべき点は、今回観察された液相の形成は、In-Sn系において粒子の粒径が約20nm以下のときにはアモルファス相が形成されるという過去のAllenらの結果[5]とは一致しないことである。この不一致の理由は現時点では明らかではないが、Allenらの報告ではアモルファス相の形成はSAEDが散漫なリングを示したことからのみ結論付けられており、HREMによる観察は行われていない。したがって、Allenらの報告で観察された散漫なリングはアモルファス相ではなく液相に由来するものである可能性が考えられる。

3. 超高压電子顕微鏡による電子照射効果を評価するための技術開発とその応用[6-9]

一般に電子顕微鏡の中で、電子の加速電圧が500kV以上のものは超高压電子顕微鏡と呼ばれている。加速電圧の増大に伴う応用上の特長は次の三点に集約される。第一に試料透過能が増大し、厚い試料が観察できることである。例えば、

3000kV 電子顕微鏡では 100kV 級汎用電子顕微鏡に比べて十数倍厚い試料が観察可能である。第二に電子の波長が短くなるので、分解能の向上が期待できることである。ただし、この場合、収差の小さな電子レンズの実現が前提となる。第三に試料構成原子の弾き出し（点欠陥の導入）と観察とを同時に行い得ることである。電子照射損傷として導入される結晶中の点欠陥の研究は、従来バンデグラフや線型加速器を用いておこなわれてきたが、超高压電顕によれば、() エネルギー幅の小さい ($E/E \sim 10^{-5}$ 以下)、平行度の優れたビームを $\sim 10^{24} \text{e/m}^2 \text{s}$ 程度の高強度(これは通常型バンデグラフの 1 万倍以上に相当)で照射することができる上に、() 試料の結晶方位や温度を精密に制御するための試料ステージを用いることができるので、きわめて高精度の実験が可能となる。従って、これを利用すると、高速電子と物質との相互作用を電子顕微鏡の中で効率よく、しかも、その場観察しながら調べることができるとともに、材料改質や微細加工の研究へも応用範囲を拡大することが可能である。これらの特長と、広い試料室空間が許されるために容積を必要とする複雑な試料処理装置を挿入することの出来る特長とを組み合わせると、種々の条件下で材料中に生じる現象を動的にしかも原子的な尺度で直接観察することが可能となる。このユニークな研究手法を活用して、新しい研究分野が拡がりつつある。ここではその例を紹介する。

3 - 1 超高压電子顕微鏡内電子照射による格子間原子流束場の形成 [9]

従来、金属・合金における相変態（特に拡散型と呼ばれる相変態）は、もっぱら空孔の濃度と移動度に基づいて議論されてきており、空孔の寄与が無視できるような条件下で、格子間原子がそうした相変態にどのように関与するのかを調べた研究は極めて少ない。この点を明らかにする目的で、超高压電子顕微鏡法を用いて、 $\text{M}_i\text{C}_i - \text{M}_v\text{C}_v$ となる場、すなわち格子間原子流束場を形成する研究が行われている。試料としては、913K から氷水中に焼き入れられた 99.999% 純度の Al が用いられた。この試料から作製した TEM サンプルには高密度の空孔型転位ループが形成されていた。このサンプルの一部にマスク（厚さ $\sim 500 \mu\text{m}$ の Si）を置いたうえで、超高压電顕内にて 2MeV 電子が照射された(室温)。照射の前後を 200kV

TEM で比較すると、マスクで隠された部分には、マスクのエッジに沿って、あらかじめ導入された空孔型転位ループが消滅した領域が帯状に形成されていることが明らかになった。図 5 に例を示す。こうした転位ループ消滅領域の形成は、2MeV 電子照射領域からの格子間原子の流入によるものと考えられる。このことから、マスクで隠された部分のエッジに沿う帯状の領域には格子間原子流束場が形成されていると考えられる[9]。

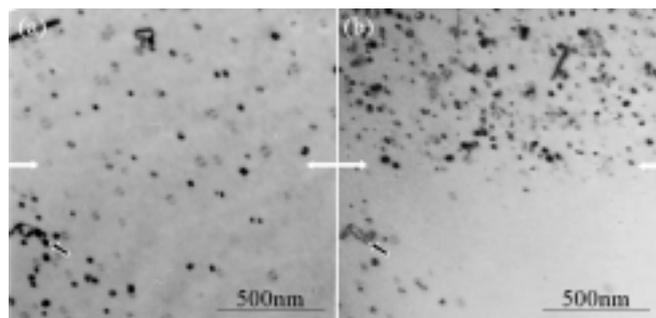


図 5 . マスク照射の前後における空孔型転位ループの変化。(a)照射前、(b)照射後の同一視野。白矢印より下がマスクでビームカットされていた部分。(b)に示すように、照射時にマスクで隠されていた部分では、予め導入された空孔型転位ループは消滅している。黒矢印同一個所。[文献 9]

3 - 2 電子照射効果を用いる原子インプランテーション [6]

超高压電子顕微鏡は、高エネルギー電子照射による原子の弾き出しとそれによって誘起される現象の観察を同時に行い得る特長を有している。この特長を活かすと、高エネルギー電子照射による母相中への異種原子の注入を調べることができる。本研究では質量差が大きい金とアルミニウムをそれぞれ標的原子と母相構成原子として選び、金原子の Al 母相への注入挙動を超高压電子顕微鏡法を用いて調べた[6]。

図 6 は、電子エネルギー 2MeV、温度 114K、時間 5.4ks の条件で電子照射したときのアルミニウム母相中に注入された金原子の例を示す。図 6 (a)は、標的とする Al_2Au 析出物 (target と示す) と固定場所を示すマーカーとなる Al_2Au 析出物 (marker と示す) を含む電子照射前の一つの視野を示す。図 6 (b)は電子照射後の同じ視野を示す。電子照射領域の外に置かれたマーカー析出物を基準に測定すると、母相と標的析出物との前方の境界はビームの方向に約 350nm 移動している (距離 A)。

さらに移動した標的の前方に約 150nm にも及ぶ範囲(B)で

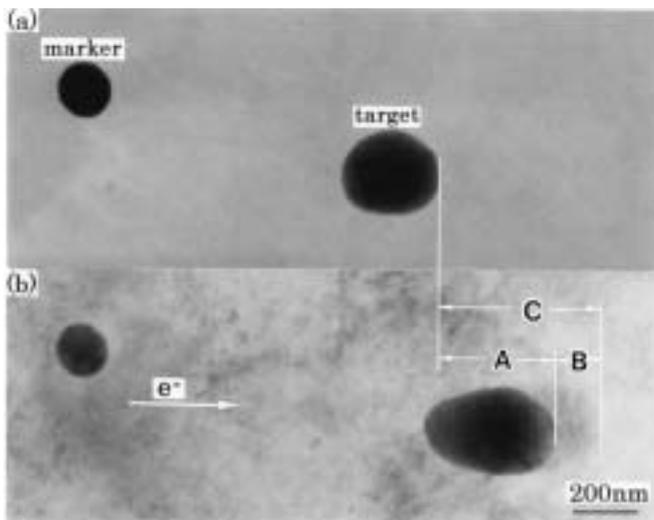


図6 .アルミニウム母相中への金原子の注入。Target と記された Al_2Au 化合物析出物から金原子が弾き出されアルミニウム母相中に注入される。これらの金原子は直ちに Al_2Au を形成するために、標的析出物が全体として電子ビームの進行方向へ移動したように観察される。電子照射の条件は電子エネルギー2MeV、温度 114K、時間 5.4ks。 (a)照射前、(b)照射後の同一視野[文献 6]。

高密度に小さな析出物が現れている。この小さな析出物は微小な Al_2Au 析出物（クラスター）と考えられる。

アルミニウム母相中への金原子の注入に対する原子尺度の考察は次の通りである。2MeV での電子照射下では Al_2Au 中の金原子は優先的に入射電子と衝突し、アルミニウム母相中に注入されるに十分なエネルギーを得る。結果として、標的析出物前方のアルミニウム母相中において金原子の濃度が電子照射量とともに増加する。一方、 Al_2Au は平衡状態図から分かるように、非常に狭い固溶限を持ち極端に高い安定性を示す。これらのことから、金濃度がある臨界値を超えたとき、アルミニウムの固溶体から非化学量論組成の Al_2Au (Al 過剰)へ構造変化することが容易に推察できる。標的析出物の前方領域でこのような構造変化が繰り返し起こると、電子ビームの方向に標的析出物は全体として移動するかのように観察される。

アルミニウム母相中へ注入された孤立した金原子は照射誘起拡散により室温においてもビーム進行方向に移動することが容易に推測できる。このようにして移動した金原子は標的析出物の前方において過飽和固溶体もしくは非常に小さな

Al_2Au の析出物を形成する。

4. おわりに

本稿では、当事業担当者が独自の観点から進めている、電子顕微鏡による先進的ナノレベル構造評価技術の開発とその応用について報告した。新しい研究分野が開拓されつつある。

本拠点内の他の事業担当者との連携としては、田中敏宏教授のグループ、小林紘二郎教授のグループ、および南埜宣俊教授のグループと共同研究を推進している。それらの内容については稿をあらためて報告する。

5. 文献

- [1] J.G.Lee, H.Mori and H.Yasuda, Phys. Rev. B65(2002) 132106.
- [2] J.G.Lee, H.Mori and H.Yasuda, Phys. Rev. B66(2002) 012105.
- [3] H.Yasuda, K.Mitsuishi and H.Mori, Phys. Rev. B64(2001) 094101.
- [4] J.G.Lee and H.Mori, J. Vac. Sci. Tech. A21(2003)32-36.
- [5] G.L.Allen and W.A.Jesser, J. Crystal Growth, 70(1984)546.
- [6] J.G.Lee, E.Taguchi and H.Mori, Journal of Electron Microscopy, 51(2002)S195-S200.
- [7] H.Mori, J.G.Lee, E.Taguchi and T.Yoshiie, Proc. 15th International Congress on Electron Microscopy (2002)159-160.
- [8] H.Mori, J.G.Lee, E.Taguchi and T.Yoshiie, Proc. 15th International Congress on Electron Microscopy (2002)157-158.
- [9] 森博太郎、網野岳文、桐谷道雄、電子顕微鏡、37, suppl. (2002)267.

