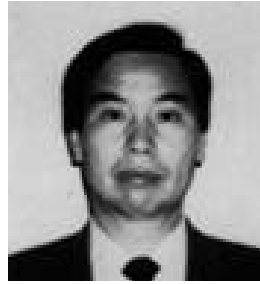


極微の世界を探る 電子顕微鏡研究の最前線

科学技術庁 無機材質研究所 超微細構造解析ステーション総合研究官 板東義雄

1 はじめに

電子顕微鏡 (TEM) は 1932年にドイツのルスカ (1986年度のノーベル物理学賞) により



世界で最初に開発されて以来、約半世紀をへた今日、分解能は飛躍的に向上し、原子の配列を1個1個観察することができるようになってきました。例えば、最新の高分解能電子顕微鏡 (加速電圧200KV) の分解能は約0.2nmを切り、ほぼ装置の極限の分解能値にまで到達しています。また、TEM本体に分析付属装置を組み込んだいわゆる分析電子顕微鏡も広く普及し、原子の配列の観察機能に加えて、組成や電子状態の測定もまた可能となっています。とりわけ近年になり、高輝度な電子ビーム発生源として電界放射型電子銃を搭載した電子顕微鏡も開発され、高電流の電子ビームを約1nm径以下にまで細く収束し、ビーム径程度の極微な領域での元素分析や構造解析ができるようになってきました。ますます完成度を高めた最近の電子顕微鏡は、セラミックス、金属、半導体、有機材料など様々な材料開発研究にとり必要不可欠な装置として幅広く利用されています^{1)~6)}。

ここでは、電子顕微鏡の最近の技術的な進歩として電界放射型電子顕微鏡の開発とその特徴を紹介、また新材料探索研究のホットな話題として、我々のグループで進めているB-C-N系の新規なフラレンの研究成果について紹介します。

2 電子顕微鏡の最近の進歩

2.1 300KV電界放射型電子顕微鏡の開発と主な特徴

電界放射型電子銃 (FEG) はタング

ステン針の先端に強い電場をかけて、電子を強引に引き出す方式で、ホウ化ランタン (LaB₆) エミッターを用いた従来型の熱電子放射銃に比べて、
1) 約1,000倍以上高輝度である、
2) 入射電子ビームのエネルギー分布が小さく、そのため電子線の干渉性が高い、などの優れた利点をもっています。しかし、FEGをTEMの鏡体に搭載するには約 10^{-8} Pa程度の超高真空を要するため、これまでTEMの電子銃として利用することが困難でした。しかし、1990年代に入るとTEMの超高真空技術の急速な進展により、汎用型のTEMの電子銃としてFEGが積極的に利用されるようになってきました。無機材質研究所は最近、日本電子と共同で加速電圧300KVの電界放射型電子顕微鏡 (JEM-3000F) を開発しました⁷⁾⁸⁾。

本装置は高分解能観察機能と分析機能を可能な限り高めようと意図して開発したもので、現在世界最高レベルの性能を持っています。電子ビームを最小で径約0.4nm以下にまで絞り込むことができ、その際の電子ビーム強度を約0.1nA (ナノアンペア) と言った大電流を流すことができます。また、X線の取り出し角度も0.2ステラジアン (str) と大きく、微弱なX線信号を高感度に検出できるように設計されています。さらに、パラレル検出型の電子エネルギーアナライザーも取り付けられ、軽元素の分析を高精度に行なえます。

本装置は原子の配列を直視しながら、ビーム径程度の極微な領域の元素分析を同時測定することができる優れた観察機能を持っています。以下に、その実例を紹介します。

2.2 サブナノ領域レベルの構造解析

1) 窒化アルミニウム (AlN) の多形の構造

板東 義雄 先生のご紹介

理学博士
1975年 大阪大学大学院理学研究科博士課程終了
科学技術庁無機材質研究所入所
1979年から2年間米国アリゾナ州立大学留学
1996年 同研究所超微細構造解析ステーション総合研究官
1993年 筑波大学連携大学院物質工学教授を併任
ご専門 電子顕微鏡によるセラミックス材料の構造解析
受 賞 日本電子顕微鏡学会賞
日本セラミックス協会学術賞
科学技術庁長官賞
など

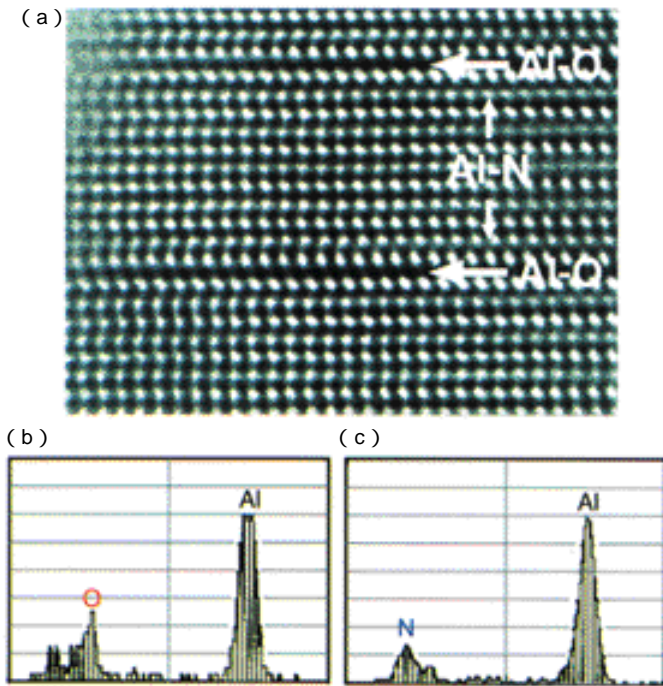


図1 AlN多形 ($9\text{AlN} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) の格子像 (a) と対応したAl-O層 (b)、Al-N層 (c) からの特性X線スペクトル。単原子層レベルの元素分析を実現。

AlNは高熱伝導性の電子材料として注目され、アルミナに代わるLSI基板としての用途が期待されています。不純物の酸素が固溶すると、多形と呼ばれる長周期構造が出現します。その時、窒素の一部を置換した酸素がどのように分布しているのか未だ良く分かりません。

図1 (a) は $9\text{AlN} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (六方晶, 格子定数 $a=0.32\text{nm}$, $c=8.6\text{nm}$) の格子像です。金属であるAl原子が黒い点として明瞭に観察されていますが、酸素や窒素の軽い原子は像には直接には反映されていません。従って、格子像からは軽元素がどこに位置しているのかは判定できないわけです。(b) と (c) は径約0.5nmの電子ビームを試料の一点に照射 (約30秒間) し、観測した特性X線 (EDS) スペクトルです。(b) は格子像中のAl-Oと記された原子層の領域から、(c) はAl-N層の領域から観測した特性X線です。(b) ではAlの特性X線の他に酸素のX線も観測され、窒素はほとんど検出されてい

ません。一方、(c) ではAlと窒素のX線が同時に観測されています。もし、酸素が窒素の一部を統計的に置換しているなら (b) と (c) のスペクトルは同じように観測されるはずですが、実際はそうでなく、酸素原子が特定の原子列に局在化して配位していることがわかります⁸⁾。

2) ダイヤモンド状BC₂Nの構造

炭素 (C) と窒化ホウ素 (BN) は構造や性質が非常に似ていることから、両者の間に固溶体が生成すると考えられています。低压相 (グラファイト状) の場合、乱層構造をもつBC₂Nが存在する事が知られています。一方、高压相については最近無機材質研究所の中野らが低压相のBC₂Nをベルト型高压装置を用いて、7.7GPaの高压、2300°Cの高温で、約15分間処理し、高压相のBC₂Nの合成を試みましたが、その構造を正確に評価するまでには至

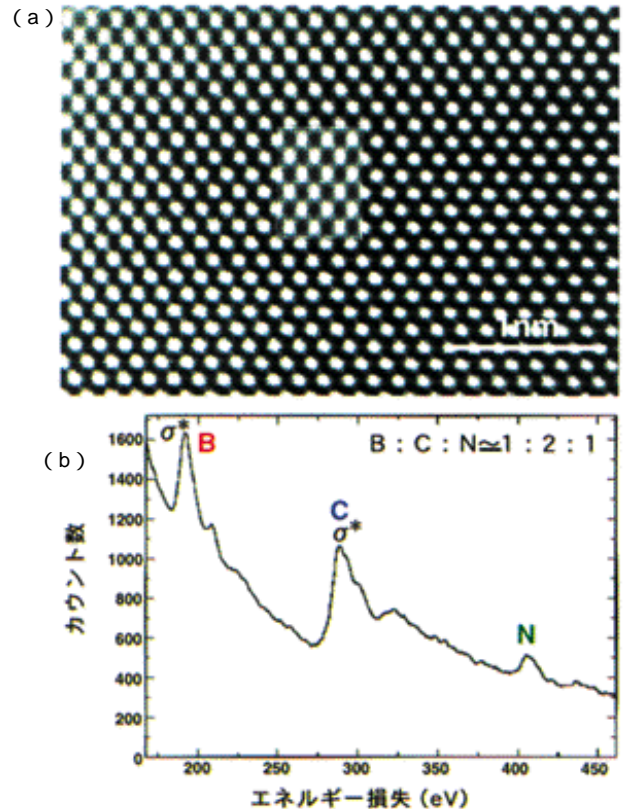


図2 ダイヤモンド状BC₂Nの格子像とその計算像 (図中に挿入) (a) とその電子エネルギー損失 (EELS) スペクトル (b) 新物質はダイヤモンド型の原子構造をし、化学組成はBC₂Nであることが判明。

りませんでした⁹⁾。

図2 (a) はダイヤモンド状BC₂Nの格子像です。格子像にみられる黒い点の配列はダイヤモンド構造を示唆するものです。

図2 (b) は格子像を観察したのと同じ試料領域に径約1nmの電子ビームを照射して観測した電子エネルギー損失 (EELS) スペクトルです。B, C, Nの3元素が明瞭に観察されています。特に、ダイヤモンド型構造に特有の *ピークと呼ばれる微細なピークが現れています。スペクトルの定量分析を行うと、組成はおおよそBC₂N (測定誤差は約20%以内) と求められました。このように、格子像観察とEELS測定を併用することにより、ダイヤモンド構造を持つ高压相BC₂Nの構造を世界で最初に解析することに成功しました¹⁰⁾¹¹⁾。

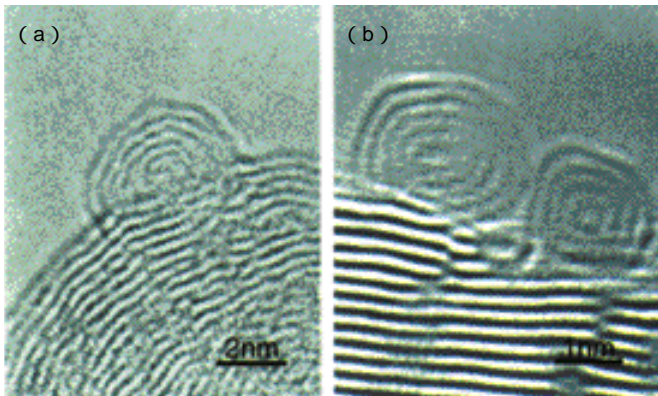


図3 電子線照射による方法で作製した BC_2N フラーレン (a) とBNフラーレン (b)。 BC_2N フラーレンでは玉ねぎ状の形をした球状の微粒子 (直径は約3nm, コア大きさは約0.7nmで5層のグラファイト面) BNフラーレンでは四角いサイコロ状の微粒子 (左が約3.2nmで5層のグラファイト面, 右が約2.5nmで4層のグラファイト面, コアの大きさは共に0.3~0.4nm)。

3 新規なフラーレンの発見

カーボン (炭素) のフラーレンは1985年に英国サセックス大のクロトーらにより発見され, 世界的に大きな反響を呼びました (1996年度のノーベル化学賞)。フラーレンは化学式「 C_{60} 」で代表され, 炭素原子が60個集まって, サッカーボールの形をしており, 世界で多数の研究者がこの分野の研究を行っています。しかしながら, 炭素以外の元素からなる新規なフラーレンは今日まで発見されませんでした。我々は, B-C-N系において, 新規なフラーレンが存在するのではないかと予測のもとその合成を試みました。

B-C-N系においては炭素と同様のグラファイト構造を持つ物質として, 窒化ホウ素 (BN), 炭窒化ホウ素 (BC_2N) や炭化ホウ素 (BC_3) などが知られています。これらの層状物質は, 炭素に比べて耐熱性, 強度や化学的な安定性などに優れており, もしカーボンと同様のフラーレンができれば, 触媒や半導体としての新規な特性の発見が期待されます。

3.1 電子ビーム照射によるフラーレン創製

出発試料はBNや BC_2N の薄膜で, グラファイトと同じ六方晶の層状構造をしています。結晶性が悪く, 層間が互いに乱れて積層した乱層構造と呼ばれる欠陥構造をしています。電子ビームの径を試料により約1nmから約10nm程度に制御し, 約5~30分間程度試料表面付近を集中的に照射しました。照射

する際の電子ビームの強度は単位平方センチメートル当たり約100アンペアと, 通常の電子顕微鏡観察の約100倍の大電流を用いました。集中的な電子ビームの照射により, 結晶表面近傍のグラファイト状の網目が1層から数層の範囲で剥離し, それらが徐々に丸みをおびていき, ついには玉ねぎ状の形をした微粒子 (オニオンと呼ばれています) が生成します。これがフラーレン粒子です。

図3はこのようにして作製した BC_2N フラーレン¹³⁾ (a) とBNフラーレン¹⁴⁾ (b) です。 BC_2N フラーレン粒子の直径は約3nmで, 球状の形をし, 5層のグラファイト層面が玉ねぎ状に巻きあがってできています。一方,

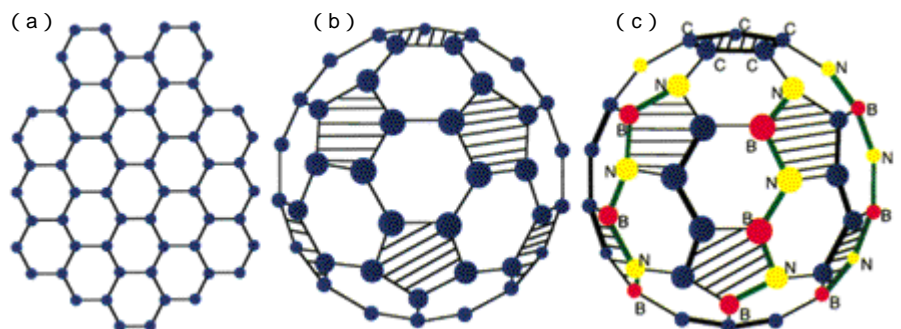


図4 グラファイトの構造を持つ炭素原子の配列 (6員環) (a) と C_{60} フラーレン (b) および BC_2N フラーレン (c) の構造モデル。

BNフラーレンは球形ではなく, サイコロ状の四角い形をしています。左の大きい粒子 (約3.2nm) は5層のグラファイト層面が, 右の小さい粒子 (約2.5nm) で4層のグラファイト層面が巻きあがってできています。両者の形態は BC_2N フラーレンが球状, BNフラーレンがサイコロ状と大きく異なっている点が注目されます。

3.2 新規フラーレンの構造

グラファイト構造を持つ炭素原子は図4 (a) のように6員環状に配置しています。この1枚のグラファイト層面が球状に閉じるには, 6員環 (ヘキサゴン) の一部に欠陥が生じ, 5員環 (ペンタゴン) が生成する必要があります。すなわち, 12個のペンタゴンと20個のヘキサゴンが (b) の様に配置することにより, サッカーボールの形をした C_{60} の構造が出来上がります。

一方, B-C-N系の多元素物質においては, B-BやN-Nと言った同種元素同士の結合はエネルギー的に不安定で起こりにくいと考えられています。従って, BC_2N , BNなどの新規フラーレンの構造は C_{60} の場合とは大きく異なることが予想されます。

図4 (c) に BC_2N フラーレンの構造モデルを示します。図3 (a) で観察された BC_2N フラーレン粒子のコアの大きさ (1層) は約0.7nmです。この大きさは C_{60} のそれと同じです。従って,

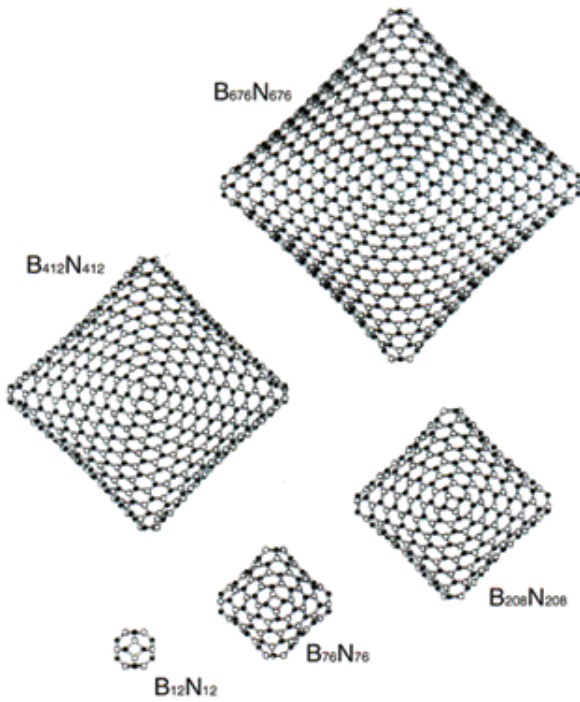


図5 BNフラーレンの構造モデル。最小分子は $B_{12}N_{12}$ でグラファイト層面の数が増えるにつれて $B_{76}N_{76}$ (2層)、 $B_{208}N_{208}$ (3層)、 $B_{412}N_{412}$ (4層)、 $B_{676}N_{676}$ (5層)と分子数が巨大化してゆきます。これらの分子が入れ子状に詰まってきた玉ねぎ状のフラーレンが実際に観察される。

BC_2N フラーレンはB,C,Nの3元素が60個集まって、 $B_{15}C_{30}N_{15}$ の分子を構成していると考えられます。B-BやN-Nの同種同士の結合を除外して、C-C, B-N, C-N, C-Bの結合の組み合わせを考慮すると、図4(c)のような構造を導くことができます。すなわち、 BC_2N フラーレンは12個のペンタゴンと20個のヘキサゴンの組み合わせで、 C_{60} と非常に似た構造をしていることがわかります。

図5はBNフラーレンの構造モデルです¹⁵⁾。 BC_2N では図4の様にペンタゴンの形成が可能ですが、2元素からなるBNではペンタゴンは形成できず、4員環(スクエアー)のみしか構造欠陥が起こりません。図3(b)に観察されたフラーレン粒子のコアの大きさは約0.3~0.4nmで、これはBNフラーレンの最小分子の $B_{12}N_{12}$ または $B_{16}N_{16}$ に対応します。ここでは、BNフラーレンの最小分子を $B_{12}N_{12}$ として構造を考

えていきます。 $B_{12}N_{12}$ では6個のスクエアーと6個のヘキサゴンから構成されます。

一方、図3(b)の観察された玉ねぎ状のフラーレンはグラファイト面が2層、3層、4層、5層と巻き込んで成長しており、それに対応してフラーレン分子も巨大化していきます。図5に示された様に巨大分子フラーレンはグラファイト層面の数に対応して、 $B_{12}N_{12}$ (1層)、 $B_{76}N_{76}$ (2層)、 $B_{208}N_{208}$ (3層)、 $B_{412}N_{412}$ (4層)、 $B_{676}N_{676}$ (5層)とグラファイト層面の増加につれて巨大化していきます。

そして、これらのフラーレン分子が入れ子状になって詰まると、玉ねぎ状のフラーレンができあがります。その結果、BNフラーレンは8面体型のかご構造をし、その外形は4角形になります。構造モデルは実際に観察されたフラーレンの外形とも良く一致しています。

最近我々は、 B_xC_{1-x} ($x=0.1$) で表される新規フラーレンも同様の方法を用いて発見し、その構造を解析しています¹⁶⁾¹⁷⁾。

4 まとめ

最近の電子顕微鏡研究の最前線と言うことで、300KVの電界放射型分析電子顕微鏡の開発とそれを用いた新規フラーレンの探索研究結果について紹介してきました。

電子顕微鏡は今後もますます新機能を有した新しい装置の開発が必要です。特に、特性X線や非弾性散乱電子を単にEDSやEELSとしてのスペクト

ルとして観測するだけでなく、それらを高分解能で画像化するマッピング技術の開発が不可欠です。とりわけ、EELSを活用したエネルギーフィルター法は構成素の画像化に加えて、結合状態の違いをも画像化することが原理的に可能です。もし、格子像と同じような高い分解能でエネルギーフィルター像が得られれば、原子種や結合状態を原子レベルで直視でき、新材料の開発研究には極めて重要な知見をもたらします。我々のグループは2000年3月までにはこのような究極の機能を有した電子顕微鏡を開発したいと考えています。

文献

- 1) Y. Bando : J. Electron Microsc., 38, 81 (1989).
- 2) Y. Bando : Mater. Trans. JIM, 31, 538 (1990).
- 3) 板東義雄 : セラミックス, 27, 1183 (1992).
- 4) 板東義雄 : ぶんせき, 1993, 809.
- 5) 板東義雄 : 材料科学, 31, 205 (1994).
- 6) 板東義雄 : ぶんせき, 1996, 690.
- 7) Y. Bando et al. : Jpn. J. Appl. Phys. 32, L1704 (1993).
- 8) Y. Bando et al. : Microbeam Analysis, 3, 279 (1994).
- 9) S. Nakano et al. : Chem. Mater. 6, 2246 (1994).
- 10) Y. Bando et al. : J. European Ceramic Soc., 16, 379 (1996).
- 11) Y. Bando et al. : J. Electron Microsc., 45, 135 (1996).
- 12) H. W. Kroto et al. : Nature, 318, 162 (1985).
- 13) O. Stephan & Y. Bando et al. : Appl. Phys. Lett. 70, 2383 (1997).
- 14) O. Stephan & Y. Bando et al. : Appl. Phys. A 67, 107 (1998).
- 15) 板東義雄 : Isotope News, 5, 7 (1998).
- 16) D. Golberg & Y. Bando et al. : Appl. Phys. Lett., 72, 2108 (1998).
- 17) D. Golberg & Y. Bando et al. : J. Carbon (1998) (in press).