

透過電子顕微鏡によるセラミックス合成とその原子像観察

In-situ Observation of Ceramics Formation at Atomic Resolution

上野武夫*

Takeo Kamino

浮穴基英**

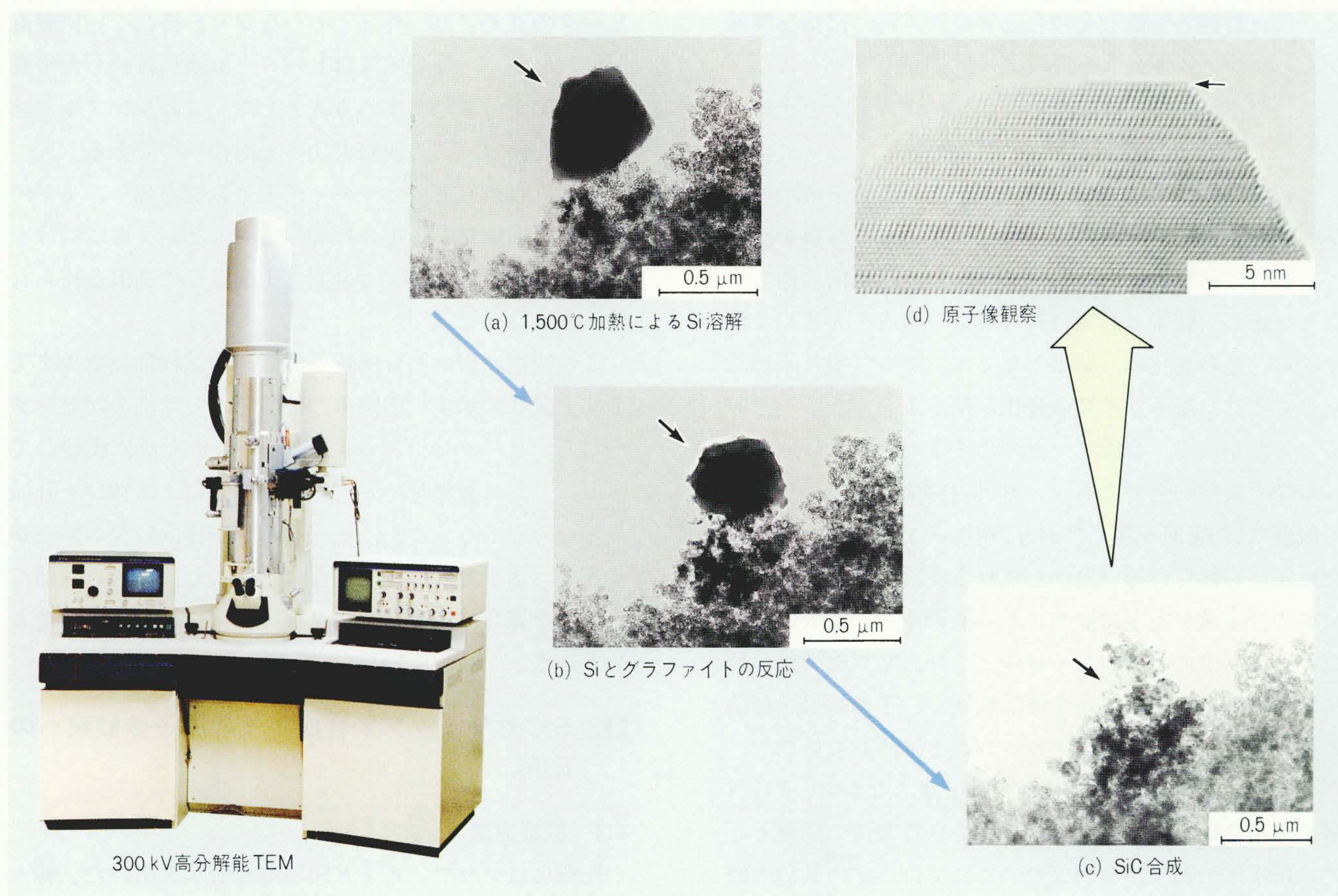
Motohide Ukiana

矢口紀恵*

Toshie Yaguchi

安富義幸***

Yoshiyuki Yasutomi



先端材料の構造解析や組成分析に活躍する300 kV高分解能TEM(透過電子顕微鏡)

このTEMを用いて1,500℃の高温での材料合成とその原子像の観察技術確立した。これにより、材料合成のメカニズムを原子スケールで解明することが可能になった。

最近のTEM(透過電子顕微鏡)は高分解能化が進むとともに、X線分光器のような元素分析機能が標準的に付加されるようになり、材料内部の構造を原子レベルで直接観察しながら、ナノメートルオーダーの局所領域の組成を知ることができるようになった。このため、先端材料をはじめとする各種新素材の研究に広く利用されている。

従来、TEMで調べられる材料は、プロセス後の、しかも薄膜化などの前処理を施したものに限られて

いた。最近、各種新素材の高機能化が進むにしたがって、製造プロセスと材料の構造や組成との関係を正確に把握したいというニーズが高まってきた。そのようなニーズにこたえる手段として、TEM試料室内で材料合成を行い、その構造変化を原子レベルで観察する試料加熱装置を開発した。開発した装置をSiC(炭化けい素)セラミックスの合成に応用し、1,500℃の高温でSiCの結晶が成長する様子を原子レベルで直接観察することに成功した。

* 日立計測エンジニアリング株式会社

**日立製作所 計測器事業部

*** 日立製作所 日立研究所

1 はじめに

金属やセラミックスなどの機能材料の分野では、高性能—低価格材料の開発が急務とされている。材料の機能はその構造と組成によって大きく左右される。また、材料の構造と組成は、合成プロセスによって決まる。このように、材料の機能とその合成プロセスには密接な関係があり、材料の開発にあたっては、まず、プロセスによって材料の構造や組成がどのように変化するかを正確に把握する必要がある。

材料合成プロセスのなかで最も重要な部分を占めるのが、高温での熱処理である。熱処理によって材料を構成する物質は活性化し、材料内部または雰囲気内の他の物質と反応し、結果として材料の構造や組成を大きく変化させる。その変化は、結果としてはマクロに現れるが、もともとは、原子サイズの変化が積み重なったものである。したがって、合成プロセスの正確な解明には原子レベルでの観察が必要である。材料内部構造の原子レベルの観察にはTEMが適しており、現在さまざまな材料の研究に用いられている。しかしこれまでは、高温加熱した材料の原子像を安定に観察できる装置や手法が欠けていたため、高温での観察は不可能とされ、プロセス後の材料の微細構造を常温で高分解能観察し、その結果を理論と比較しながら構造変化メカニズムを推測していた。

今回、約1,500℃の高温で材料を合成しながら、その材料の構造変化を原子レベルで観察できる装置の開発とその応用手法の確立に成功した。ここでは、その装置の概要およびSiCセラミックス合成とその原子像観察について述べる。

2 従来の装置とその問題点

TEM内で試料を加熱しながらその構造変化を観察する高温顕微鏡法は、商用の電子顕微鏡が誕生して間もない1950年代にすでに始められている¹⁾。その後、世界各国で種々の構造の加熱装置が開発され、金属を中心とした材料の高温挙動観察例が報告された^{2)~4)}。しかし、それらのほとんどは加熱炉タイプの間接加熱方式のもので、加熱中の試料ドリフトや加熱炉からのフラックスの影響が大きく、原子レベルの観察は不可能であった。また、加熱温度も1,000℃以下のものが多く、その応用範囲は限られていた。最近では材料研究への応用例も少なく、超高压電子顕微鏡のような特殊装置での実験例がわずかに報告されているに過ぎない⁵⁾。

3 装置の構成とその特長

今回の観察に用いた試料加熱装置の基本原理を図1に示す。観察する試料はヒータに直接付着させて加熱する。ヒータには小電流で高温が得られるように、直径数十マイクロメートルの高融点金属細線を用いている。また、ヒータの加熱には、外部とのつながりを持たない内蔵直流電源を用い、加熱電流はヒータと直列に接続した可変抵抗器によって制御する方式とした。このシンプルで独立した回路は、この観察成功の要因の一つである。

ヒータに直径25μmのタングステン線を用い、6Vの直流電圧で加熱した場合の加熱電流—ヒータ温度特性を図2に示す。250mAの小電流で1,500℃の高温が得られている。

この観察に用いた分析電子顕微鏡用試料加熱ホルダ先端部を図3に示す。同図中、矢印で示した部分がヒータである。ヒータは直径約0.2mmのらせん状に成型してある。これは加熱時のヒータの熱膨張による伸びを軽減するためである。また、ヒータの伸び方向は像の焦点がずれない水平方向に保たれるように、ヒータの取付部にくふうを施している。ヒータは容易に交換できる構造としている。

4 SiCセラミックス合成とその原子像観察への応用

4.1 観察方法

原料にはグラファイトとSiの混合粉末を用いた。粉末は分散媒(アルコール)とともにヒータ表面に塗布し、付

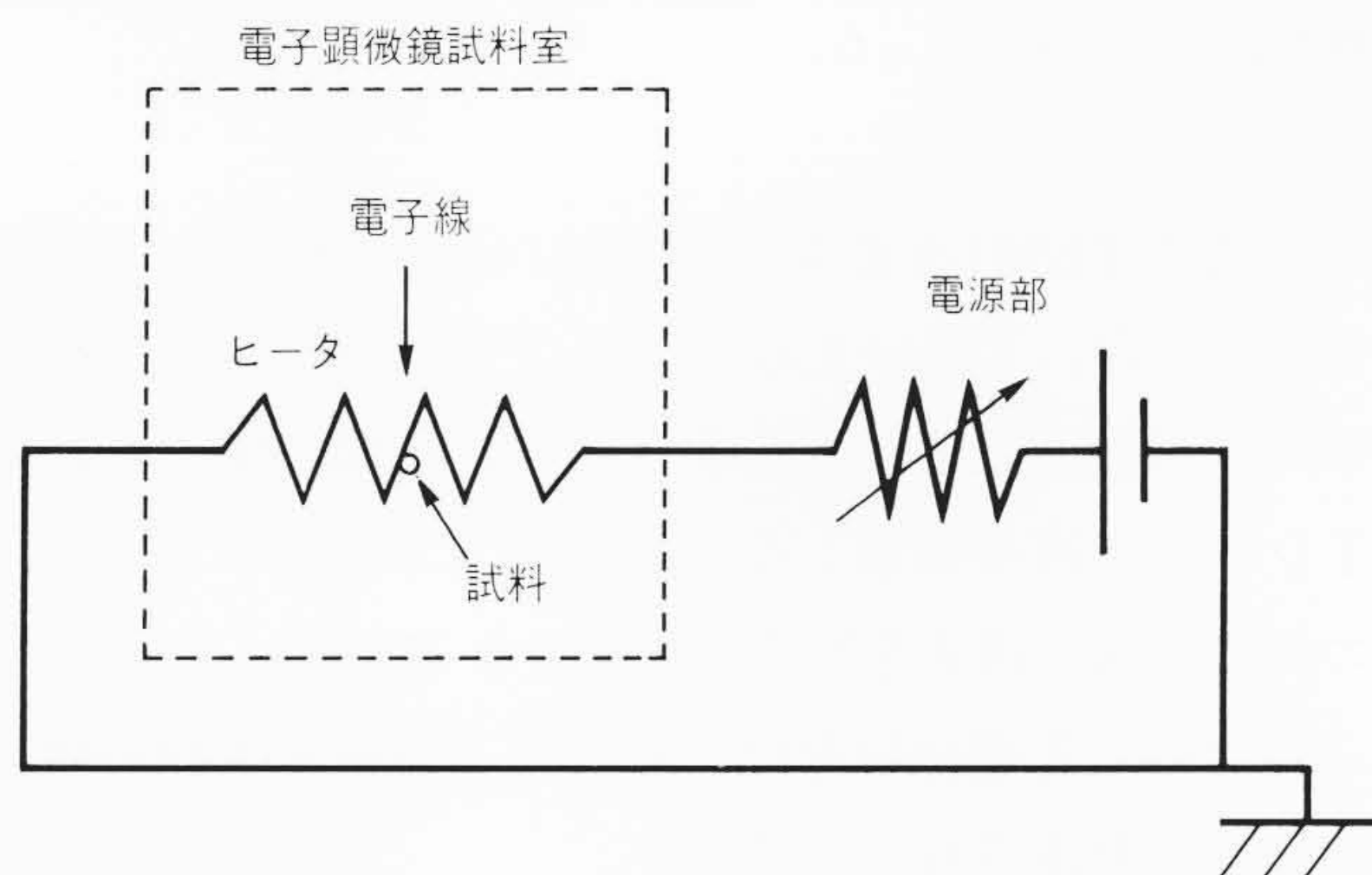


図1 1,000℃以上の高温における材料の合成と、合成材料の構造変化を原子レベルで観察することを目的として開発した試料加熱装置の動作原理

小容量でシンプルな構造と、加熱電流が独立したループになっており、原子像観察の障害となる外部電気設備からの誘導がないことが特長である。

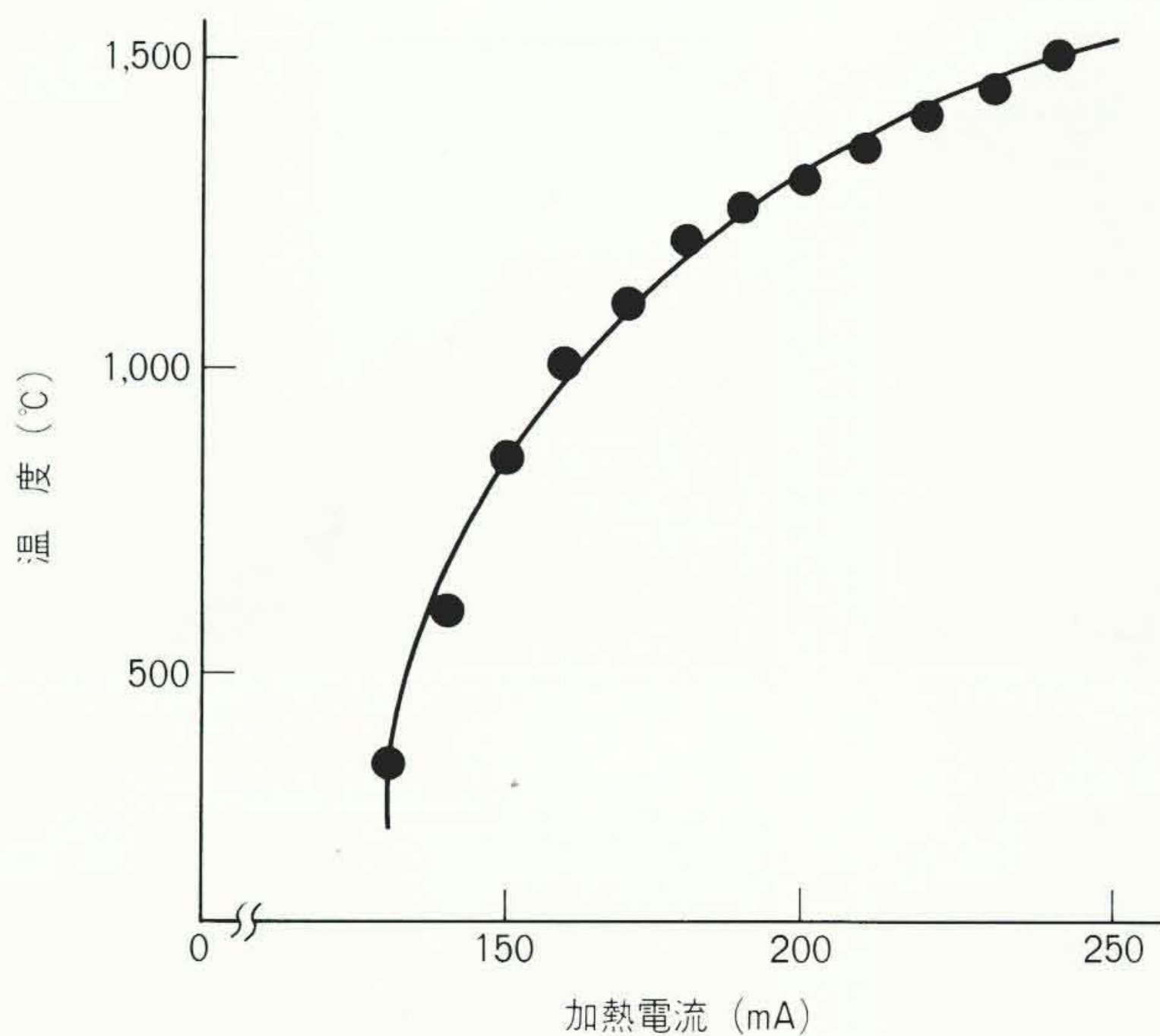


図2 試料加熱装置の加熱電流－温度特性

約250 mAの小電流で1,500 °Cの高温が得られることが特長である。

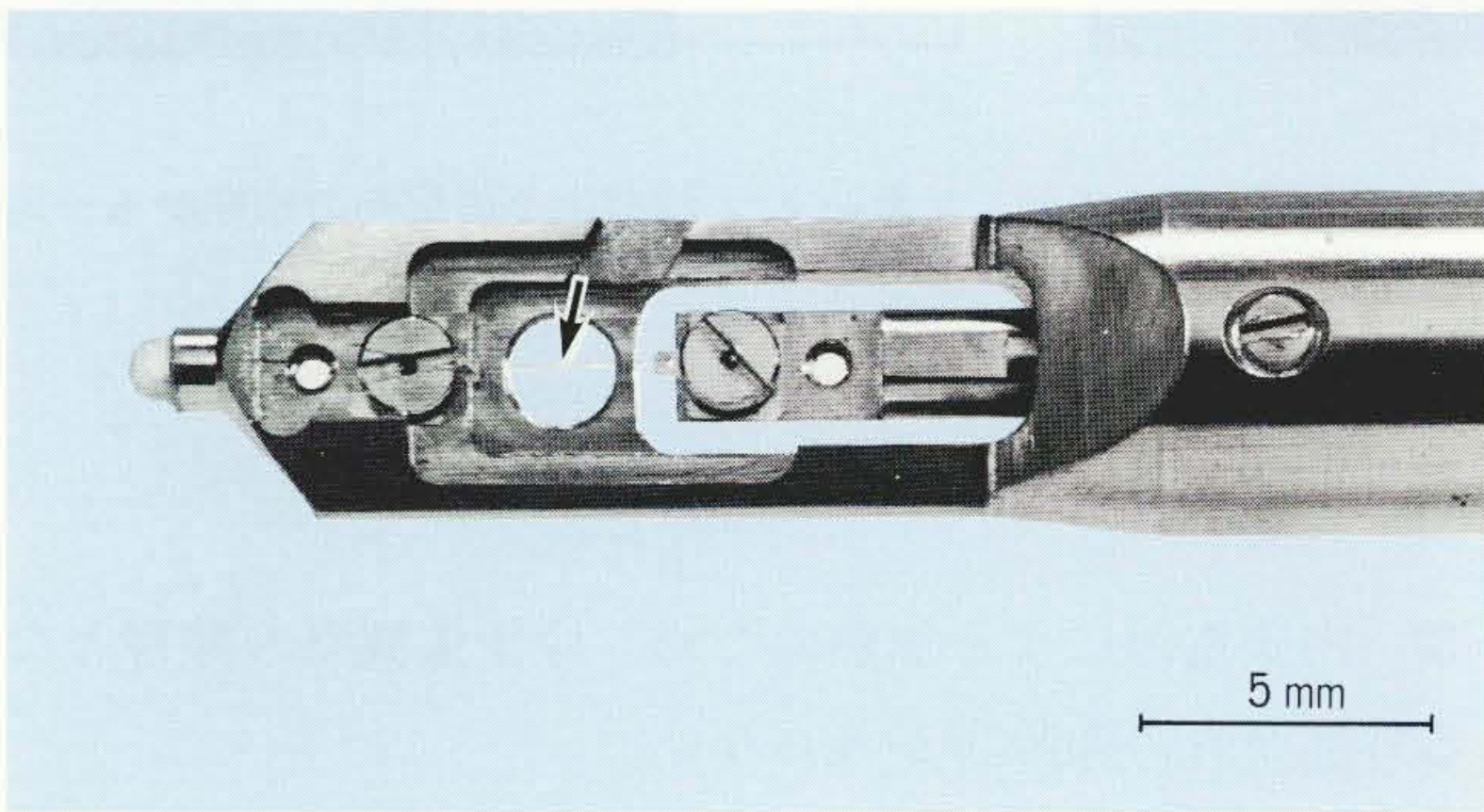


図3 試料加熱ホルダ

矢印で示した部分がらせん状に成形したヒータであり、試料はこのヒータに直接付着させて加熱する。

着させた。乾燥後、ホルダに振動を与え、不安定な粉末を除去した後、電子顕微鏡内に挿入し、約1,500 °Cに加熱しながらその構造変化を透過像によって観察した。観察には、“H-9000NAR”300 kV高分解能分析電子顕微鏡を用いた。また、像の記録には通常の電子顕微鏡フィルムとテレビシステムを用いた。

4.2 観察結果

加熱前および加熱後のグラファイトとSi粒子の透過像観察例を図4に示す。小さな粒子の集まりがグラファイトで、その上の大きな黒い粒子がSiである。この場合の加熱温度は約1,500 °Cである。加熱によってSiは溶解してグラファイトと反応し、SiC結晶〔同図(b)の矢印参照〕を生成している。合成後も加熱温度を1,500 °Cに保つと、SiC結晶は成長し続け、しだいにセラミックスの塊を形

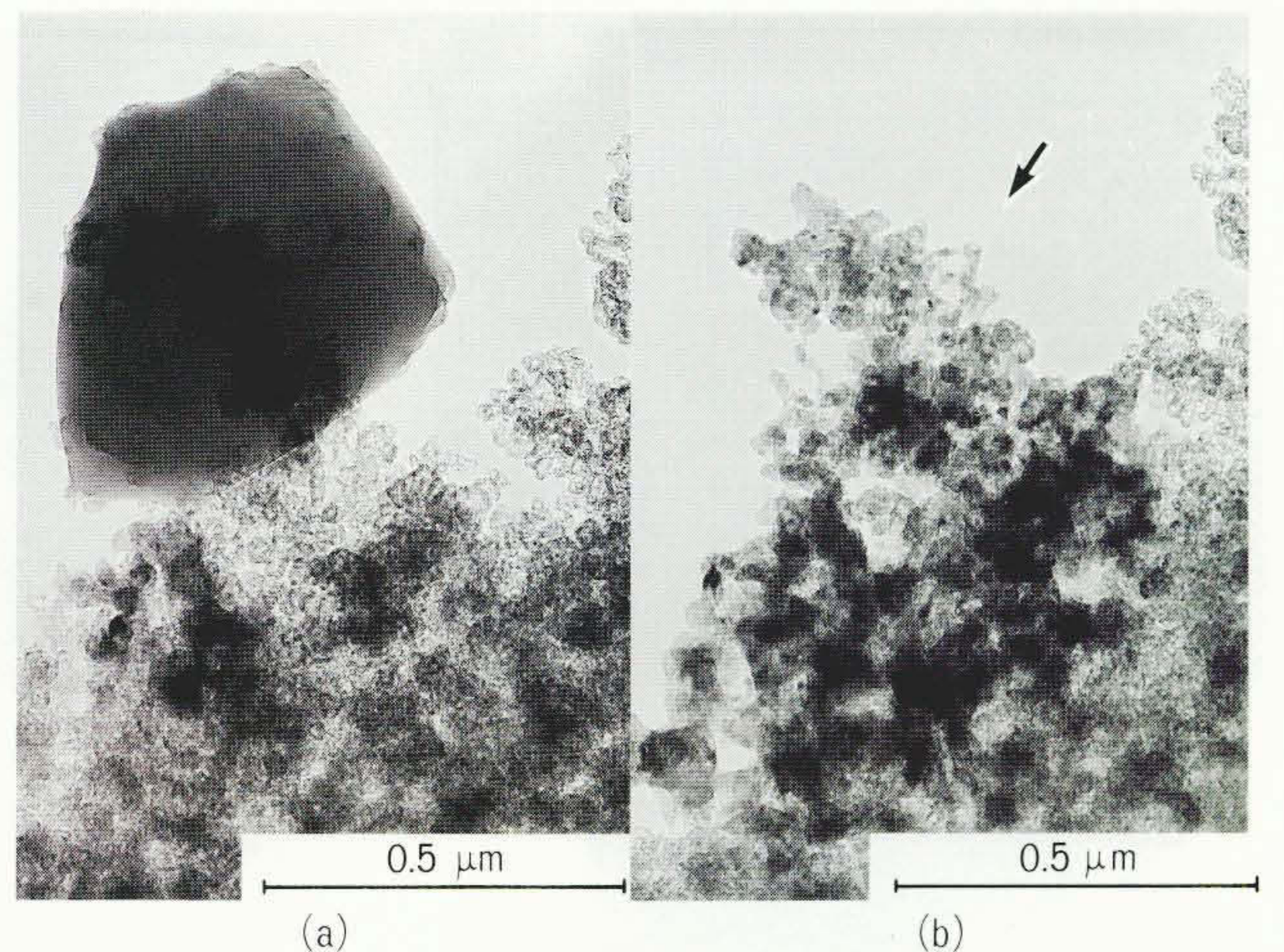


図4 加熱前後のグラファイトとSi粒子の透過像観察例

加熱前のSi粒子とグラファイト(a)、および加熱によってその場に生成したSiC結晶粒子(b)を示す。(a)と(b)は同一視野である。

成していく。

成長中のSiC結晶の高倍率像観察例を図5に示す。結晶は、工業的に合成された材料にみられる多形構造(断層のように見えるしま状の構造)を示しながら成長している。

成長中の結晶をさらに倍率を上げて観察すると、結晶表面での原子の動きを捕らえることができる。その1例を図6に示す。この場合、(111)面の成長が観察できる。SiとCが対になって1原子層を形成し、隣の層と0.252 nmの間隔で積み重なっている〔同図(a)参照〕。原子の規則的な配列は、結晶のエッジから始まっている〔同図(b)の矢印部参照〕。新たな原子層は、その形成初期から下地の結晶面のそれと同じ原子間距離を持っている。結晶成長速度はその条件に左右されるが、この粒子の場合、およそ1 nm/sの速度での成長が観察できた。

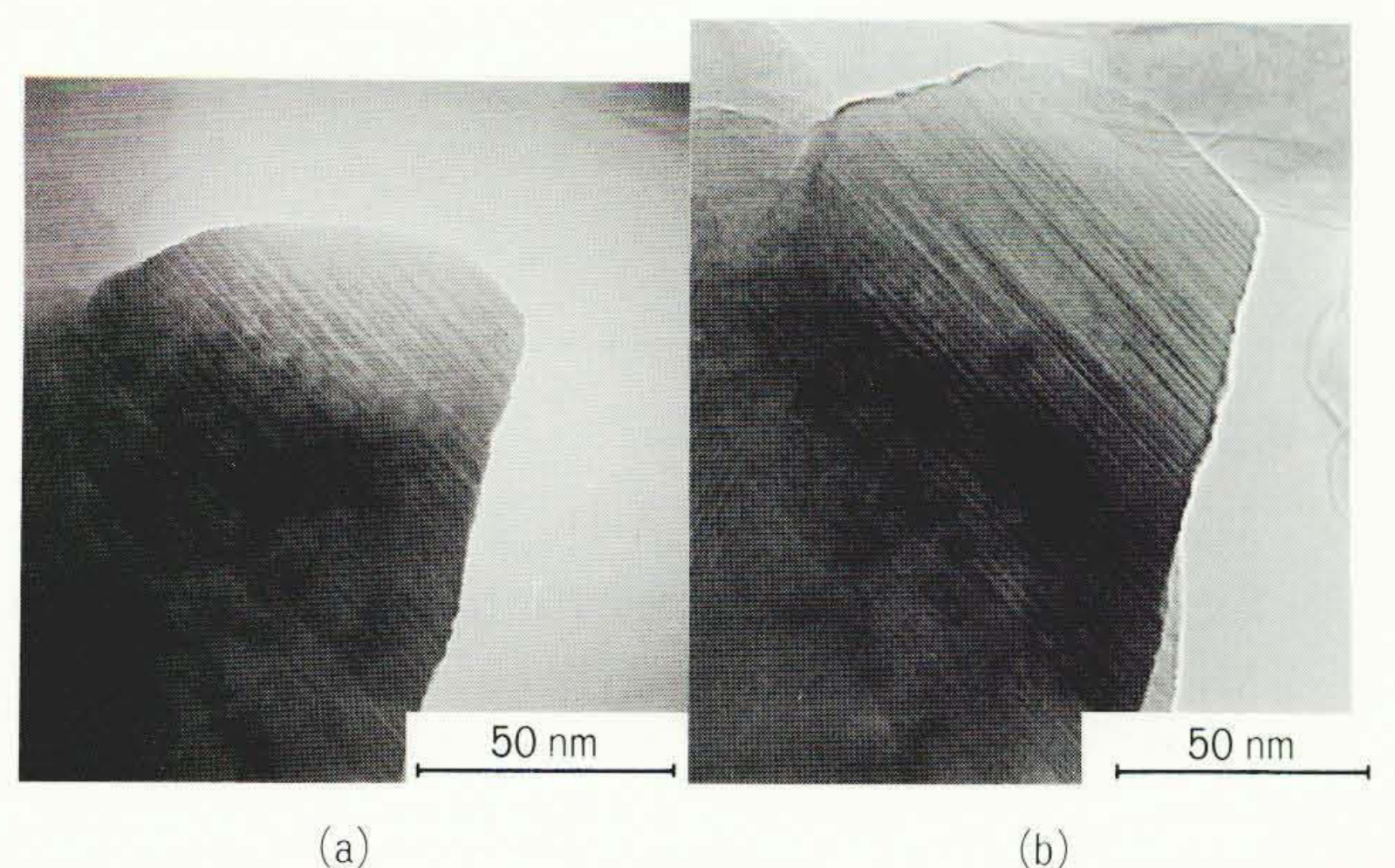


図5 合成後の加熱(1,500 °C)によって成長するSiC結晶粒子
結晶は多形構造をとりながら成長を続けている。(a)と(b)には約5分の時間差がある。

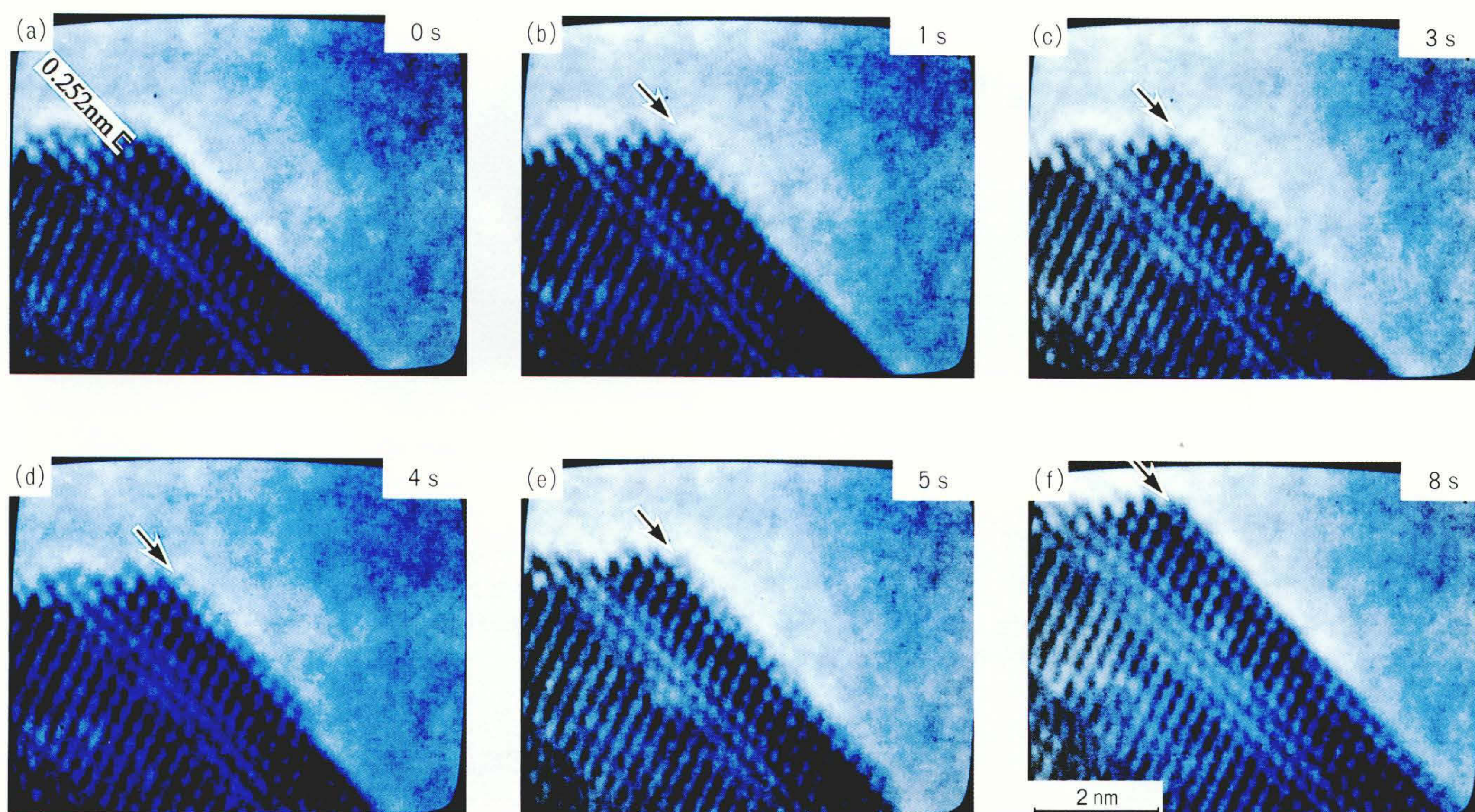


図6 1,500 °Cの高温で成長中のSiC結晶表面における原子の動的観察例

間隔0.252 nmの(111)結晶面が観察できる。粒子のエッジに現れたSiとCのペアの原子(矢印で示した黒いドット)は、その配列の初期から一定の間隔で並んでいる。新たな原子層は約1 nm/sの速度で成長を続けている。

5 おわりに

ここでは、TEM用試料加熱装置を用いた1,500 °Cの高温でのセラミックス合成と、その原子像観察について述べた。

装置の特長をまとめると次のようになる。

- (1) ヒータの加熱容量が小さく、加熱時の電子顕微鏡鏡体汚染や、試料汚染が少ない。
- (2) ヒータがらせん状で、加熱時のヒータの伸びによる変位量が小さい。

- (3) 内蔵電源による加熱のため、原子像観察の弊害となる外部からの像障害が入らない。

従来、電子顕微鏡を用いた高温観察は形状観察にとどまっていたが、この装置によってその分解能は大幅に向上した。また、汎(はん)用の分析電子顕微鏡との併用が可能なので、高温での原子レベルの構造解析とナノメートルオーダの局所領域の組成分析が同時に行えるようになった。原子レベルの構造と組成の制御が必要な、先端材料の研究開発での活用が期待できる。

参考文献

- 1) M. J. Whelan, et al. : A High Temperature Stage for the Elmiskop 1, Proc. 4th Int. Congr. Electron Microscopy, 1, 96, Berlin(1958)
- 2) P. R. Swan : Specimen Devices for in situ Experiments, Proc. 9th Int. Congr. Electron Microscopy, 3, 319, Toronto(1978)
- 3) H. Fujita, et al. : Continuous Observation of Annealing Processes in Cold Worked Aluminium by High Voltage Electron Microscopy, Journal of Physical Society, Japan, 26, 1437(1969)
- 4) Y. Aoki, et al. : High Resolution Hot Stage, Journal of Electron Microscopy, 24, 125(1975)
- 5) 森, 外 : 超高压電子顕微鏡用高温雰囲気カプセルの改良とその2, 3の応用, 日本電子顕微鏡学会第50回学術講演会予稿集, 65(1994)