

— 随 想 —

原子を視る—極微の世界の落とし穴

谷 野 満*

時代の流れが重厚長大から軽薄短小重視へと移り変わるのにもない、新素材と称される種々の材料が鉄鋼業界の中にも侵入してきた。その内のあるものは構造用部材として鉄鋼材料の肩代わりを狙っているが、大部分のものは機能材料である。これらの機能材料の解析においては物質内部、表面、あるいは異種物質との界面における原子配列まで踏み込んだ極微小領域の知見が必要とされることが多い。すなわち、X線回折や電子線回折で得られるマクロ的なしミクロ的な構造情報と並んで、局所領域の原子配列や原子の種類を解析する、いわゆる原子尺度のキャラクタリゼーションが要求されるようになり、高分解能電顕 (High Resolution Electron Microscope : HREM)、アトムプローブ電界イオン顕微鏡 (Atom Probe Field Ion Microscope : APFIM)、走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope : STM) などによる解析が盛んになってきた。

近年の電子顕微鏡の性能向上は著しく、点分解能で $1.8\text{\AA}$ 、格子分解能で $1\text{\AA}$ に達している。bcc-Fe の最稠密原子列の原子間隔が $2.48\text{\AA}$ であるから、個々の Fe 原子を分離観察することが可能である。このような性能向上はレンズ設計の改善による各種収差の減少、電圧安定度の向上、鏡体内の高真空化、防振対策などの技術の積み重ねによるものである。さらに、優秀な光増幅装置と高速度画像処理機能の採用により、結晶構造像のテレビ観察さえも可能になってきている。その結果、暗い蛍光板上での焦点合わせ、あるいは多数の写真を撮影した後、最適な写真を選び出す (スルーフォーカス) といった熟練と労力を要する作業が簡便化され、誰にでも HREM の撮影ができる時代になりつつある。極言すれば HREM のパカチョン化である。これはこれで結構なことではあるが、そこには危険な落とし穴が隠されていることに注意する必要がある。電顕像は本来物質中における透過波と回折波の間の複雑な相互作用によつて得られる干渉模様であり、原子そのものを視ているわけではない。原子配列が揃った適当な厚さを持つ領域において、適正な撮影条件下で得られた干渉模様が原子配列に対応する像となる。したがって、得られた HREM 像が妥当なものであることを確認するためには、物質の結晶構造、方位、厚さ、回折波の数、Defocus 量などを考慮して

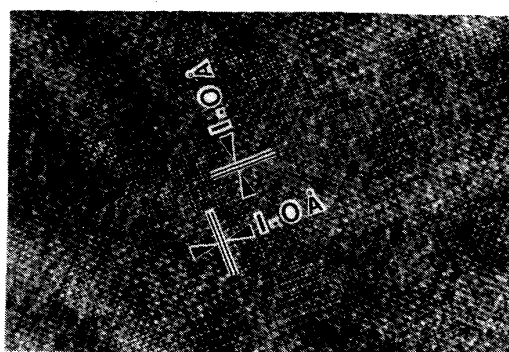


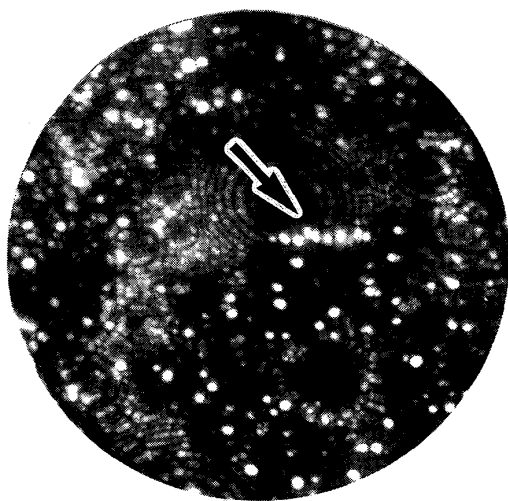
写真1 α -Fe の (100) 面の高分解能電子顕微鏡写真. 直交する $1.0\text{\AA}$ 幅の格子縞がみえるが、実際の α -Fe 結晶中にはこの間隔に対応する原子列は存在しない。

Computer simulation を行わなければならない。しかるに、装置の進歩とともに (あまりにも簡単に格子像が撮れるようになったがために) かえつてそのような努力がなおざりにされる傾向があるようにおもわれる。

HREM 像にまつわるもう一つの落とし穴は 存在しないものまで見えてしまう? ことである。たとえば写真1は某メーカーの高分解能電顕で撮った bcc-Fe の (100) 面の HREM 像であり、(220) の面の面間隔に相当する $1\text{\AA}$ 幅の直交する格子縞模様が明瞭に見られる。このような写真が撮れることは電顕の性能としては素晴らしいことである。しかしながら、この HREM 像は一体何を意味しているのであろうか? bcc-Fe において実際に存在するのは面間隔 $2.03\text{\AA}$ の $\{110\}$ 面の原子配列であり、 d_{220} に対応する場所には原子は存在しない。すなわち写真1では存在しない原子が見えていることになり、カタログデータとしていかに素晴らしいものであっても材料研究者としてはその物理的意義は認め難い。

電界イオン顕微鏡 (FIM) はかなり以前から利用されてきた装置であるが、最近では高性能の飛行時間型質量分析器と組み合わせた APFIM が普及してきた。比較的簡単に原子の並び方を視ることができる。しかも原理的には個々の原子の種類まで決定することができる点で APFIM は優れた装置である。しかしながら APFIM にも弱点がある。それは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の曲率半径になるように電解研磨で鋭く尖らせた試料の先端部分しか観察することができないことである。それゆえ、分布状態が粗い対象、たとえば結晶粒界などの観察は非常に難しい。また試料先端が曲率を有するため APFIM で得られる原子像は、写真2に示すように先端部の円形原子層に対応した同心円状になる。曲率半径が正確にはわからないので写真2のような像から本来の3次元的原子配列を再構築することはかなり難しい。このように、APFIM では原子配列のトポロジカルな特徴はわかるが、形の正確さという点では精度が悪い。

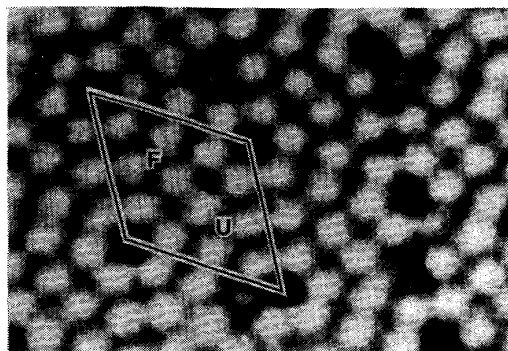
* 新日本製鉄(株) 分析研究センター 工博



(植森龍治, 谷野 満: 製鉄研究 (1986) 323, p. 46)

写真2 APFIMで観察した低合金鋼中の針状 Mo_2C 粒子(矢印) 試料先端部の曲率に対応して同心円状のFe原子の並びが観察される。

ここ数年の間に急速に発展した解析装置に走査型トンネル顕微鏡 (STM) がある。この装置ではシャープな針状電極に数十 mV のバイアス電圧をかけ、試料表面から 1 Å 以下の距離まで近付けた時に流れる微弱な電流 (トンネル電流) が一定になるように電極位置を制御しながら試料表面直上を2次元的に走査することにより、表面層の原子位置に対応した原子尺度の凹凸を検出することができる。写真3は Si (111)- 7×7 再配列構造を示す STM 像の例であり、東京工業大学高柳氏らの提案した DAS (Dimer-Adatom-Stacking fault) モデルが妥当であることが明らかにされた。また、STM の場合、電極位置を固定してバイアス電圧を変えることによりその場所における表面原子の電子状態に関する情報が得られる。両者の機能を組み合わせ、表面のトポグラフィと電子状態分布が同時に得られるよう工夫したものが CITS (Current-Imaging Tunneling Spectroscopy) である。STM の原理はそのほかにも表面の電位分布や原子間力分布の測定にも応用されており、近年もつとも注目されている解析技術の一つである。発明者の BINNIG および ROHLER の両氏は1986 年度ノーベル物理学賞受賞の荣誉に輝いた。しかしながら、STM の場合にもまだよく分からないことが多い。たとえば、電極先端の形状が変わったり、試料/電極間の距離を変えたりすると像の形が変化することから考えると、トンネル電流が本当に垂直方向だけに流れているかどうか、また、画像処理によって修正された像は真の形を再現しているのであろうかなどの疑問が湧いてくる。



(R. J. HAMERS, R. M. TROMP and J. E. DEMUTH: Phys. Rev. Lett., 56 (1986), p. 1972)

写真3 STM によつて観察された Si (111)- 7×7 再配列構造 白色の原子は最上層の adatom に対応する。

以上、原子を視るための三つの解析技術について触れたが、いずれの場合にも得られた像がそのまま正しい原子配列を表しているとは限らないということを念頭において、正しい解釈を行うようこころがける必要がある。加うるに、このような原子尺度の解析を行う際に忘れてはならないのは倍率の持つ意味である。いま仮に直径 12 cm (5 inch) のシリコンウェハーから試料を切り出し、上記の技術のいずれかを用いて原子像をみたとき、原子間距離 2 Å の二つの原子が 4 mm 離れて観察されたとすると倍率は 2×10^7 倍になる。もとのウェハーを 2×10^7 倍拡大すると直径 2400 km の巨大な円板になるが、これは東京を中心に置いた時、北は北海道から南は九州まですつぱり入ってしまうほどの大きさである。この倍率ではウェハーに付着した 0.2 mm のごみですら富士山よりも高くなってしまう。そして観察者はこの巨大な円板の中のたかだか 10 cm 四方の面積内の原子の並び方からウェハー全体の品質の良否を判断しようとしているのであるから、そこに内在する落とし穴、すなわち全体像を見誤る危険性は「木を見て森を見ず」の比ではない。解析対象が極微になればなるほどマクロからミクロへ、そして原子尺度へというステップを踏むことがますます重要になるにもかかわらず、光学顕微鏡組織すら見ることなく、いきなり原子尺度の解析を行おうとする風潮が一部の若い研究者にみられることは残念である。百聞は一見にしかずの諺のとおり原子配列を正しくみることは十の理論を勉強するよりも材料を理解するのに役に立つことが多いであろう。しかしながら、Seeing is believing blindly であつてはならないと思うしだいである。