

ナノ粒子分散薄膜標準物質に関する調査研究

林田美咲*
(平成21年1月6日受理)

A survey on nanoparticle standards dispersed in thin films

Misa HAYASHIDA

1. はじめに

ナノ粒子とは、三次元方向のすべてがナノスケール(およそ1から100 nmの範囲)である物体(粒子)のことである¹⁾(図1)。粒子の粒径が100 nm以下にまで減少すると、表面物性の顕在化や量子サイズ効果が発現し、バルクとは異なった物理的、化学的性質・機能を示すようになる。したがって、ナノ粒子化することにより既存の材料からこれまでになかった全く新しい材料を作り出すことが期待できる。ステンドグラスが金属ナノ粒子の表面プラズモン光吸収により着色していることは古くから有名であるが、他にも、比表面積の増加による融点降下を利用した導電ペーストや原子数の減少によるバンドギャップの離散化が引き起こす半導体ナノ粒子の発色、単磁区構造を示す鉄白金のナノ粒子の磁気記録材料への応用、皮膚の吸収性を高めるため角質層バリアーの間隔(70 nm)より小さい粒径の粒子を用いた化粧品などはよく知られている。

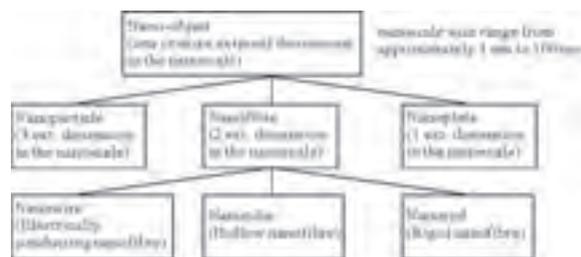
ナノ粒子の性質や機能を示す代表的な指標は粒径である。ナノ粒子を材料として用いた製品は、粒径と粒径分布により性能と品質が変わるために、正確な測定が求められる。粒径測定法には、電子顕微鏡などの顕微鏡法の

他、小角X線散乱法、動的光散乱法、微分型電気移動度分析法などがある。これらの技術を用いて、粒径を正確に測定するためには、標準物質を用いて装置の校正を行う必要がある。粒径数10 nmから数100 nmのナノ粒子の標準物質はアメリカのInterfacial Dynamics²⁾、Bangs Laboratories³⁾、Polysciences⁴⁾、Duke Scientific⁵⁾、日本のJSR⁶⁾などから供給されており、これらはNational Institute for Standards and Technology (NIST)⁷⁾や産業技術総合研究所の計量標準総合センター(NMIJ)へのトレーサビリティを持っている。これらの標準物質はポリスチレンやガラスビーズが材質として用いられており、液中に分散されている状態で販売されている。

研究開発において、金属や半導体のナノ粒子が材料として用いられる場合や、ナノ粒子を固体中に分散させたり、複合化させたりする場合も多く見られる。装置の校正に用いるナノ粒子の標準物質の測定環境、材質、粒径は、測定対象となるナノ粒子に近い方が測定結果を信頼できる。したがって、現在頒布されている材質以外のナノ粒子の標準物質や、固体中にナノ粒子を埋め込んだ状態の標準物質の需要も今後増えていくと考えられる。そこで、材料評価研究室では固体中にナノ粒子を分散させた新たな標準物質の開発を目指し、その開発に必要な測定技術である透過型電子顕微鏡法と小角X線散乱法の高度化を進めていく予定である。

本調査研究では、ナノ粒子の特性、計測技術、標準物質の開発動向について調査を行い、新たな標準物質を開発するにあたって必要な指針を得ることを目的とした。第2章では、ナノ粒子の定義について述べ、第3章では、ナノ粒子が示すバルクと異なる特性とそれを生かしたナノ粒子の特性と研究開発事例について述べ、第4章ではナノ粒子の製造方法と分散制御について、第5章で代表的なナノ粒子の測定法について、第6章でナノ粒子分散薄膜標準物質の開発手順について述べる。

図1 ナノスケールの物体の定義¹⁾



* 計測標準研究部門 先端材料科 材料評価研究室

2. 粒径の定義

粒径とは、本来3次元である粒子の大きさを代表して1次元の数値で表現しているものである。球形の粒子では直径が粒径になるが、粒子表面に穴があったり、形状が扁平であったりする場合は、定義された方法で粒径を表す必要がある。粒径を表すためには主に、幾何学的代表径を用いる場合と有効径を用いる場合がある⁸⁾。幾何学的代表径は、粒子の3次元測定（短軸形、長軸形、厚さの測定）に基づいて代表径を求めるのが基本であるが、実際にはあまり用いられない。実用的には、顕微鏡像に写っている粒子の投影面積と等しい面積をもつ円の直径を計算して得られる円相当径や、ランダムに配向したいろいろな粒子の幅を、長軸、短軸などの区別をせずに一定方向についてだけ測定して得られる定方向径がよく用いられている。有効径は粒子径測定法に関連した実用的代表径のことである。例えば、ふるい分け法による有効径はふるい径、流体中での粒子の沈殿速度から粒子を球と仮定して求めた沈降径、光散乱法で求められる光散乱径などがある。粒子が球形である場合のみ幾何学的代表径と有効径は一致する。

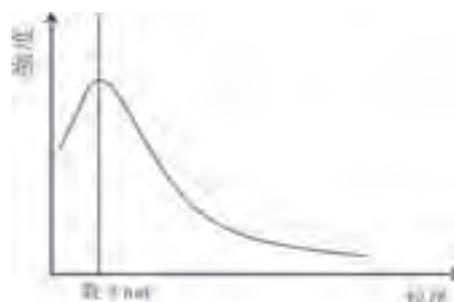


図2 金属材料の強度と結晶粒径の関係

面に現れる原子の割合が急増することを意味する。1辺の原子数が10個の粒子では、ほぼ半数の原子が粒子の表面に存在することになる。原子の中で最も小さな水素の原子の直径は0.074 nm、比較的大きな鉛で0.35 nmであるので、例えば直径2 nmの粒子はほんの数から数千の原子で構成されており、表面原子の割合が非常に大きいことになる。また、原子間距離が例えば0.2 nmであるとすると、直径20 nm（1辺の原子数100）から2 nm（1辺の原子数10）の間で表面積の割合が数%から50%近くへと急激に増加することになる。

3. ナノ粒子の特性と研究開発事例

3.1 全表面原子の比率の増大

固体表面にある原子や分子は、自由な結合の手を持っているため、内部のものに比べてエネルギーが高く、容易に周囲の物質と結合するという特徴がある。ナノ粒子は全表面原子の比率（全体の原子数に対する粒子表面に存在する原子数の割合）がバルクに比べて圧倒的に多く、この表面の影響が無視できない。従って、蒸気圧、融解度、融点などにおいて、バルクとは大きく異なった特性を持つようになる。

表1⁹⁾に、粒子が、原子が単純立方充填した立方体であると仮定した場合の、粒子の1辺の大きさと全表面原子の関係を示した。1辺がn個の原子からなるとすると、この立方体粒子の表面にある原子数は、 $6n^2-12n+8$ 個である。これを全原子数 n^3 で割ると、 $8/n^3-12/n^2+6/n$ となる。これはnが少なくなる、すなわち粒子が小さくなると表

表1 粒子の大きさと粒子表面の原子数の割合⁹⁾

1辺の原子数	表面の原子数	全体の原子数	表面の原子数の全体に対する割合	原子間距離が0.2nmと仮定した場合の粒径
1000	60×10^3	1×10^9	0.6	200 nm
100	58800	1×10^6	5.9	20 nm
10	488	1000	48.8	2 nm
2	8	8	100	

3.2 機械的特性

多結晶材料は、結晶粒が小さくなるほどすべりに対して抵抗となる箇所が増加し、結果として強度が上昇することが知られている¹⁰⁾。図2に金属材料の強度（降伏応力）と結晶粒径の関係を示した。結晶粒径が μm 程度以上の場合には、強度は、粒径の $-1/2$ 乗に比例して増加し（ホール・ペッチ効果）、さらに粒径が小さくなり結晶粒がnmのサイズになると、粒界すべりによる変形が顕著となり、強度は粒径の減少とともに減少する（逆ホールペッチ効果）。また、粒子が母材中に分散した系においても、粒子が転移運動の障害となることにより母材を硬化させる現象が見られる。これは分散硬化と呼ばれている¹¹⁾。

この特性を生かして、自動車、航空機、鉄道などの輸送機械用の材料の軽量化をはかり、二酸化炭素の排出量を軽減することが期待されている。例えば、非晶質相($\text{Al}_{88}\text{Ge}_2\text{Ni}_9\text{Fe}_1$)中に粒径3から10 nmのアルミニウムのナノ粒子を分散させると、通常、航空機の外板や構造部などに広く用いられている合金の3倍の引っ張り強度に達するという報告がある¹²⁾。また、カーボンブラック、シリカのナノ粒子などを充填剤としてゴムやプラスチック中に分散させることにより強度が向上する。これらはすでにタイヤやスポーツ用品の材料として実用化されている。近年は、カーボンナノチューブを樹脂などの中に

表2 金属の微粒子とバルクの融点¹³⁾

	超微粒子(粒径)	バルク金属
融点	Au(3nm): 900K	1300K
	In(3nm): 370K	430K

分散させた高強度材料の研究も行われている。カーボンナノチューブは非常に凝集しやすく、その状態では機能を最大限に発揮できないため、分散技術の開発が課題となっている。

3.3 熱的特性

粒子径が数nmのオーダーになると表面エネルギーの寄与が大きくなるために、ナノ粒子はバルクの固体よりも低い温度で原子や分子の移動が起こり、融点や焼結温度の低下が起こる。表2¹³⁾に金属の微粒子とバルクの融点を示した。直径3nmの金のナノ粒子はバルクに比べて400Kも融点が低くなっている。

この特性を利用して、金属のナノ粒子を主成分とする金属ナノ粒子ペースト¹⁴⁾を電子回路の微細配線に用いる試みがなされている。通常の導電ペーストを用いる場合は基板の材料はガラス、セラミクスに限られてきたが、ナノ粒子を用いると数100℃以下で粒子間の焼結が起こるためプラスチック製基板への回路形成も可能となると考えられている。

3.4 磁気的特性

強磁性を示す粒子の粒径が1μmより小さくなっていくと、多重磁区構造の粒子が単磁区構造を示すようになり、さらに小さくなると超常磁性という不安定な状態をとるようになる¹⁵⁾。図3はナノ粒子の粒径と保磁力の関係を示したものである。磁性粒子が多重磁区を持つ大きさであるときは、磁壁の移動を通しての磁化の反転が比較的簡単に起こるため、多重磁区粒子の保磁力は低い。そして、粒径が特定の臨界値より小さくなると、粒子は単一の磁区しか持たなくなる。その臨界値は材料によって異なり、例えば鉄の粒子の場合は14nmである。単磁区粒子における磁化方向の反転は、磁気モーメントが同期して回転するときだけである。粒径がさらに小さくなると、熱的揺らぎの効果が大きくなるため保磁力が低下して、ついには超常磁性体になって保磁力は0になる。したがって、粒径と保磁力の関係は図3のようにピークを持つ。このピークは粒子が多重磁区から単一磁区へ移行する臨界値のところで観測される。

この特性を利用して、1つのナノ粒子に1ビットを記

録する磁気記録媒体の研究がなされている^{16), 17)}。NEDO技術戦略マップによれば、2016年には面密度が4.8 Tb/in²に達成すると示されている¹⁸⁾。これは粒子間の間隔、約12nmに相当する。それを実現するために、ナノ粒子を規則正しく基板上に配列する技術や基板に対する粒子の結晶の向きを制御する技術^{19), 20)}などの開発が進められている。

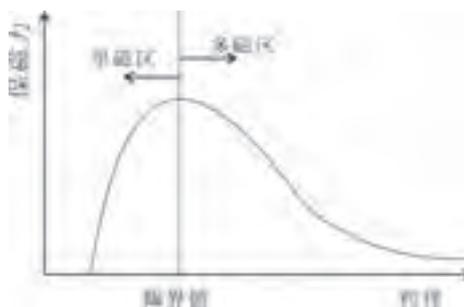


図3 ナノ粒子の粒径と保磁力の関係

3.5 光学的特性

金属の粒子の粒径がナノスケールになると粒子表面の電子のプラズマ振動に起因したプラズモン吸収により特定の波長の光を吸収し、種類や粒径によって異なる色の透過光が得られる。この特性を利用して、ナノ粒子は蛍光体材料、塗料、化粧品などにも応用されている。例えば、金や銀のナノ粒子は、粒径がサブミクロンの塗料用顔料に比較して、着色力、彩度、透明性に優れた発色現象を示し、銀ナノ粒子の単位体積当たりの着色力は有機顔料の100倍程度も大きくなる。さらに、粒径が可視光の波長より小さく、粒子による光の散乱が無視できるために、従来の顔料より透明度が高くなるという特徴もある。また、銀ナノ粒子からの局在表面プラズモン光を用いて、二酸化チタン薄膜の触媒反応を増大させる表面プラズモン光触媒²¹⁾の研究もなされている。

また、シリコンやゲルマニウムなどの間接遷移型の半導体はバルクでは発光しないが、ナノ粒子になると量子サイズ効果により発光するという特徴もある。したがってナノ粒子を用いた発光デバイスの研究も多くなされている。

4. ナノ粒子の製造方法と分散制御

粒子の製造方法は、バルクを小さく粉砕して粒子を得る細分化法 (breaking-down process) と金属塩や錯体から金属を取り出し成長させる成長法 (building-up process) の2種類に大別される。細分化法はサブミクロ



図4 ナノ粒子の製造方法²²⁾

ン程度の粒径が限界であるのに対し、原子やイオンから粒子を成長させる気相法、液相法などの成長法では粒径数 nm のナノ粒子を調整できる。図4²²⁾に気相法、液相法によるナノ粒子の製造方法を示している。多くの研究機関や大学の研究の成果により、近年ナノ粒子の製造方法はめざましく発展している。そして、顔料、トナー、インク、化粧品など低濃度の状態、または粉の状態を用いる分野ではナノ粒子を用いた材料の製品化が進んでいる。

一方、ナノ粒子を回路の配線パターンに用いるデバイス、ナノ粒子を規則正しく配列して作成する記録媒体、ナノ粒子を高密度に充填する複合材料などは、実用化に至っていないものが多い。その原因のひとつに、ナノ粒子は小さくなるほど凝集しやすい傾向にあることが挙げられる。凝集を防ぐためには、粒子を保護剤で被覆する必要がある。粒子を成長法で作製する場合は、クラスター生成過程から保護剤を添加することで粒子の凝集を阻止し、保護剤の種類や添加量などにより粒径や粒径分布を制御できる。表3²³⁾に気相法と液相法により調整された金属ナノ粒子と保護剤の例を示した。

さらに、作製したナノ粒子を基板上に配列させる、もしくは樹脂などに分散させる際にも困難が伴う。ナノ粒子の配列方法としては、粒子の自己組織化²⁴⁾⁻²⁶⁾を用いる方法と人為的に操作する方法^{20), 27)}の2種類が代表的である。前者においては液中にナノ粒子を懸濁させた溶

液を基板に塗布する方法と気相中にナノ粒子を分散させて基板上に堆積させる方法がある。また、ナノ粒子の樹脂などの高分子への分散方法は、ナノ粒子を高分子中に直接練りこむ方法と、高分子重合過程でマトリックス中にナノ粒子を析出させる方法の2種類が代表的である。前者は、古くからサブミクロンの粒径の粒子を用いて行われてきた方法である。この方法で無機系の親水性粒子を複合化する場合は、事前に表面の疎水化処理を行う必要がある。さらに、ナノ粒子表面の酸化反応を防ぐ目的で、シリカを表面に被覆させる場合もある。そして、表面処理、表面被覆をした粒子を有機溶媒や油に分散させた状態で樹脂などのマトリックス中に混練装置を用いて練りこむことにより、複合材料が作製される。後者の方法は、ナノ粒子を覆う高分子の耐熱温度が低いため、析出したナノ粒子を結晶化するために加熱処理を行う必要のない場合に用いられる。

現在、ナノ粒子の凝集防止、配列、分散技術はどれも研究開発段階であり、確立されたものではない。しかし、2章で述べたような新規な特性を持った材料の実用化を可能にするためには、これらの技術は必須であり、今後の発展が非常に望まれている。

表3 金属ナノ粒子と保護剤の例²³⁾

(a) 気相法により調整された金属ナノ粒子と保護剤の例

保護剤	金属
ナイロン 11	Au, Cu
ビスフェノールトリメチルシクロヘキサノールポリカーボネート	Au, Cu
ポリエチレンオキサライド末端 NH ₂	Au
ポリエチレングリコール末端 NH ₂	Au

(b) 液相還元法により調整された金属ナノ粒子と保護剤の例

保護剤	金属	溶媒
(水系)		
ポリメルカプトメチルスチレン-ビニルピロリドン	Au	プロパノール
ポリアクリロニトリル	Au	プロパノール
ポリビニルピロリドン	Au	プロパノール
ポリエチレングリコール	Au, Ag, Pd	プロパノール
ポリビニルアルコール	Au, Ag, Pd	プロパノール
ポリスルホン酸	Au	プロパノール
ポリスルホネート	Au	プロパノール
ヘキシルチオレート末端 OH	Ag	メタノール
ヘキシルチオレート末端 NH ₂	Ag	メタノール
ヘキシルチオレート末端 COOH	Ag	メタノール
(溶媒系)		
ドデカンチオール	Cu	トルエン
トリデシルアミン	Cu	トルエン
ラウリン酸	Cu	トルエン
ヘキシルチオレート末端 CH ₃	Ag	—
ドデカンチオール	Au	トルエン
トリオクチルホスフィン酸	Au	トルエン

5. ナノ粒子の計測手法

2章で述べたように、ナノ粒子を用いた材料の性質には粒径が大きく影響する。したがって、粒径を正確に測定する技術は材料開発において必須である。表4に代表的なナノ粒子の粒径評価手法を挙げる。大別すると、上3つが粒径分布測定法であり、下3つが顕微鏡法である。それぞれの方法には一長一短があり、測定の目的や粒子の存在する環境に応じて使い分ける必要がある。前者の手法は比較的簡単に多数の粒子の平均粒径と粒径分布を知ることができるが、個々の粒子の形状を知ることができない。後者の手法はその逆であり、個々の粒子の形状を画像として捕らえる直感的な方法であるが、1回の観察視野は非常に狭いため、前者の方法と同等の数の粒子の情報を得るには多数枚の像を撮影する必要があり非常に時間がかかるという欠点がある。

上記の手法のうち固体中のナノ粒子の粒径と粒径分布の測定に用いることができる小角X線散乱法について以下に述べる。また、粒径だけでなく、粒子の形状や空間的な分散状態も評価することができる電子線トモグラフィーと3次元アトムプローブについても説明する。最後に、NMIJで開発されている粒径測定技術について述べる。

表4 主なナノ粒子の粒径分布測定法

測定手法	測定環境	得られる粒径	測定範囲
動的光散乱法(DLS: Dynamic Light Scattering)	液中, 気中	有効径	1 nm - 1 μm
微分型電気移動度測定法(DMA: Differential Mobility Analysis)	気中	有効径	1 nm - 1 μm
小角X線散乱法(SAXS: Small-Angle X-ray Scattering)	液中, 気中, 固体中	有効径	1 nm - 100nm
原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscopy)	真空中, 大気中	幾何学的代表径	1 nm -
走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscopy)	真空中	幾何学的代表径	1 nm -
透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscopy)	真空中	幾何学的代表径	1 nm -

5.1 小角X線散乱法

小角X線散乱 (SAXS: Small-Angle X-ray Scattering)^{28), 29)} は、およそ1から100 nmの大きさの粒子、またはその程度の大きさの電子密度不均一領域が存在する物質中をX線が透過する際に、入射X線に対して極めて小さい角度領域 (0.1度から5度程度) に生じる散漫な散乱である。散乱角度に対するX線強度のパターンを解析することにより、試料の構造情報を得ることができる。この手法は、試料の形態が薄膜状態でも、粉末や液体の中に分散している状態でも、試料を非破壊でかつ数分内に測定できる。また、広角X線回折とは異なり、試料が結晶である必要はなく、アモルファス粒子や高分子の測定もできる。試料が薄膜の場合は反射法、粉末の場合は透過法を用いて測定される。試料が液体の場合は、キャピラリーに入れて透過法で測定される。以下に測定で得られる散乱曲線から粒径を求める方法について簡単に述べる。

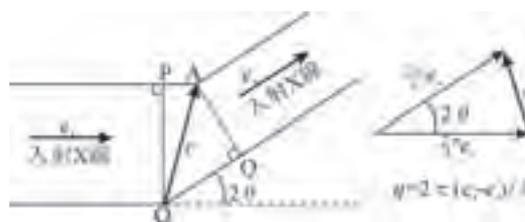


図5 2つの散乱点からのX線の散乱の模式図

5.1.1 散乱強度

ここで、図5³⁰⁾に示したように、2つの散乱点からのX線の散乱について考えることにする。入射X線および散乱X線の方向を表す単位ベクトルをそれぞれ e_i , e_s と置き、O点から点Aへの位置ベクトルを r と表すことにする。A点で散乱された波とO点で散乱された波の行路差 d は、

$$d = (r \cdot e_i - r \cdot e_s) = -r(e_s - e_i) \quad (1)$$

位相差は

$$\phi = 2\pi d/\lambda = -2\pi r \cdot (e_s - e_i) / \lambda = -r \cdot q \quad (2)$$

q は散乱ベクトルと呼ばれ、

$$q = 2\pi(e_s - e_i) / \lambda = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad (3)$$

で表される。 q を用いると位相差 ϕ は、

$$\phi = q \times r \quad (4)$$

となる。 r_n にある原子にある原子の散乱振幅を $\rho(r_n)$ とし、球状の粒子内の全ての原子により散乱された波を足し合わせると、

$$\sum_{n=1}^N \rho(r_n) \exp\{-iq \cdot r_n\} \quad (5)$$

となる。ここで体積 V の球内の積分に置き換えて、

$$F(q) = \int_V \rho(r) \exp\{-iq \cdot r\} dr \quad (6)$$

となる。これが粒子の形状因子 $F(q)$ であり、単に電子密度 $\rho(r)$ のフーリエ変換で与えられる。そして、散乱強度は

$$I(q) = |F(q)|^2 \quad (7)$$

で与えられる。散乱ベクトル q と $|F(q)|^2$ の関係を示したものが、測定の際に得られる散乱曲線である。

5.1.2 散乱曲線

散乱ベクトル q の大きさは、実空間での大きさの逆数に対応している。図6に散乱曲線の模式図を示した。散

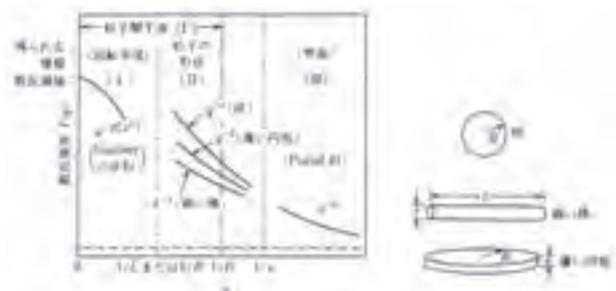


図6 各散乱領域と得られる情報²⁸⁾

乱曲線の散乱ベクトルの大きさに応じて得られる情報は3つに大別することができる。散乱曲線の q の小さい方からI, II, IIIとして、それぞれから以下の情報を得ることができる。 q が大きいほど細かい形状の情報を含んでいる。

I 散乱体の大きさ (平均的大きさ, 慣性半径)

II 散乱体の形状

III 散乱体表面の構造 (平滑度, 表面フラクタル次元)

領域Iと領域IIとの境界は、おおよそ $1/(\text{慣性半径})$ に対応する。慣性半径とは $\rho(r)$ の重みの2次のモーメントの平方根である。慣性半径 R_g は、 $\rho(r)$ を一定としてよい均一粒子系では、

$$R_g^2 = \frac{\rho \int r^2 dV}{n} \quad (8)$$

である。領域IIは粒子の形状を表わしている。粒子の形が球形の場合は q^{-4} に、薄い円板の場合は q^{-2} 、棒状であれば q^{-1} に比例して減衰する。さらに領域IIIからは粒子表面の凹凸の情報が得られる。滑らかな表面であれば、散乱曲線は q^{-4} に比例して減衰する。

散乱体が球状である場合の散乱曲線は、図7 (縦軸は対数表示) が示すように極大が表れる。それぞれの次数の極大位置 q_{\max} と粒子半径 R の間には表5で表す関係があるので、極大位置により球の半径を求めることができる。粒子の大きさに分布があると、異なった極大位置をもつ曲線の重ね合わせになるため、図7に示すように曲線の形状が鈍ってくる。実際は、式(9),(10)のように多分散系からの平均の散乱強度を計算し、実験で得られた散乱曲線とフィッティングを行って粒径分布を評価する。

$$\langle I(q) \rangle = \int_0^{\infty} I(q,a)P(a)da \quad (9)$$

$$P(a) = \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_r} \right] \exp \left\{ -\frac{(a-\bar{a})^2}{2\sigma_r^2} \right\} \quad (10)$$

a は球の半径、 \bar{a} は平均半径である。 $P(a)$ は標準偏差 σ_r

のGaussianである。

散乱曲線はあくまで粒子の平均情報を示しており、個々の粒子の詳細な構造情報を反映していない。式(9)と(10)は粒子が真球であると仮定した場合に用いる。アスペクト比の異なる粒子や、複雑な形状の粒子を測定する際には顕微鏡等で得られた構造情報を元にモデルを立ててから実験で得られた散乱曲線を解析する必要がある。

5.2 電子線トモグラフィ

前述の小角X線散乱法では平均粒径と粒径分布を測定することはできるが、個々の粒子の形状や粒子の空間的な分散状態を測定することはできない。粒子の形状は主に透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscopy) を用いて測定されることが多い。しかし、TEMで得られる像は電子線入射方向の二次元積算投影像であり、試料の厚み方向の空間的な位置関係を像から評価することはできない。例えば、図8のように像には円の形が写っているとしても、その粒子が実際は球形なのか、もしくは電子線入射方向に伸びたラグビーボールのような形状をしているのかなどは評価することができない。しかし、電子線トモグラフィ (TEM Tomography)³¹⁾ という手法を用いることにより試料の三

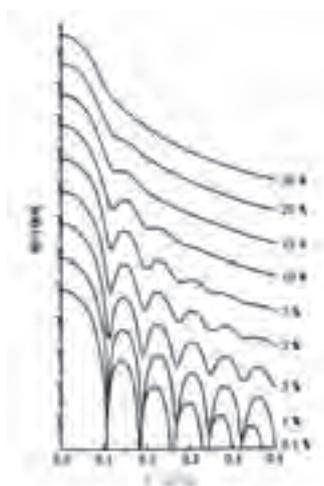


図7 粒径に分布がある時の球の散乱曲線²⁸⁾

表5 極大位置 q_{\max} と粒子半径 R の関係^{28), 30)}

次数	$q_{\max}R$
1	0.0
2	5.76
3	9.10
4	12.33
5	15.52
6	18.69

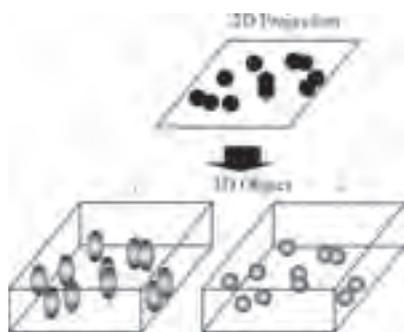


図8 3次元構造と2次元投影像

次元立体構造を取得することができる。TEMは、TEMで試料を数度ステップずつ回転させ、その都度像を撮影し、撮影した一連の像（以後連続回転シリーズと呼ぶ）数十枚～百数十枚に対して、CT（Computer Tomography）法を用いて画像処理を行うことにより三次元再構成像を得る手法である。病院などで人体の断面写真を得るために広く用いられているX線CT（Computer Tomography）と原理は同じであるが、TEMはX線CTに比べてはるかに小さいナノメートルスケールの構造の再構成像を得ることを目的としており、実現するには様々な障壁があった。X線CTは測定対象を中心として光源と検出器を回転させて、様々な方向の投影像を撮影するのに対し、TEMでは電子銃を試料に対して回転させることは物理的に不可能であり、測定対象（試料）の方を回転させる（図9）。

従来TEMは2次元像を観察するための装置として用いられてきた。薄膜上に加工した試料、もしくはカーボンなどの薄膜上に微粒子などの観察対象物を載せた物の観察に用いられてきた。それらの試料は回転角度が大きくなるにつれ、電子線入射方向に対する試料の厚みが増えるため非弾性散乱電子が増加し像質が悪化する。例えば回転角0度の時に比べて60度では厚みは約2倍、70度では約3倍、80度では約6倍になる。また、TEM試料は試料ホルダーの先端に固定されており、その試料ホルダーを高角度に回転すると、試料固定支具が電子線を遮ってカメラに像が投影されないという問題があった。したがって、数年前までは試料をおおよそ-60度から+60度までの範囲で回転して連続回転シリーズを撮影するのが主流であった。+60度以上、-60度以下の角度での像が存在しないため、CT処理をして得られた3次元再構成像には再現不可能な領域（Missing Wedge）が現われ、分解能に異方性が見られていた。例えば本来球形形状のものが光軸方向に伸びた形状になってしまう。これを画像処理によって補正する手法の開発も行われているが、

根本的な解決になっていない。数年前から試料ホルダーの改良³²⁾ や収束イオンビーム（FIB: Focused Ion Beam）の試料加工技術の向上により-90度から+90度までの全方位投影が可能になり、等方的な分解能（0.5 nm以下）の三次元像が得られるようになった³³⁾。FIBで加工した針状の試料を試料ホルダーの先端部に取り付けることにより、回転角度によらず電子線の入射方向に対する試料の厚みがほぼ一定になった。ただ、この方法の適用はFIB加工によりダメージを受けない金属や半導体の試料に限られるが、Missing Wedgeのない三次元像を得るための最良の方法である。

連続回転シリーズの撮影からCT処理の一連の操作は現在においてもマニュアル操作を要する部分が多い。試料の中心軸を試料ホルダーの回転軸上と一致させることは不可能であり、さらに試料ホルダーの回転軸自体のブレもあるために、試料を数度傾斜させるだけで像のシフトとフォーカスのずれが起これ、その都度、試料駆動機構の制御や偏向コイルや対物レンズの設定値の変更を行わなければならない。電子顕微鏡メーカーからは連続回転シリーズの自動撮影ソフトウェアが販売されているが、それらは低倍率での観察に対応しているものである。1 nm以下の分解能の像が得られる高倍率での観察の場合は、試料を回転する度に精密な調整を行わなければならない、自動化は困難と考えられている。したがって、像撮影の操作は手動で行われ、ユーザーの技量にもよるが、連続回転シリーズの撮影には数時間をも要する。その間の電子線照射により試料の損傷が進行する可能性がある。また、目標とする分解能に応じて露光時間や傾斜角度のステップなどの撮影条件を最適化する必要がある。さらに、連続回転シリーズ撮影時の試料位置調整の精度は不十分であるため、撮影後そのままCT処理に持ち込むことはできない。アライメントと呼ばれている精密な補正を行った後、CT処理を行う。アライメントとは、連続



図9 TEMの構成

回転シリーズの各像の位置ずれ補正量と、試料の回転軸の位置と方向とを算出し、各像の平行移動と回転を行う操作のことである。これにより、試料の回転軸と像の中心軸が一致するようになる。試料表面に目印として載せた金微粒子を使うマーカー法と、再構成を行う物体自体の位置を目印にして行う相関法が代表的なアライメントの手法である。マーカー法は像中の複数個の金微粒子を目印として選択し、それぞれの目印の軌道から回転軸の方向と各像の位置ずれ補正量の最適値を求める方法である。相関法は再構成の対象となる物体自体を目印として補正量を求める方法である。アライメントは市販のソフトである程度自動的に行うことができるが、最終的な調整はマニュアル操作を要する部分が多く、現在も顕微鏡メーカーや大学で新たな方法の開発が進められている。

以上のようにTEMは現在も開発段階の技術であり、使用するためには高度な専門知識と技術を必要とする。しかし、三次元構造をナノメートルスケール、またはそれ以下で観察できる強力な手法であり、今後ソフト、ハード面での改良が加わり自動化が進めば、この手法のニーズは高まっていくと考えられる。

5.3.3 次元アトムプローブ

3次元アトムプローブ (3D AP : Three dimensional Atom Probe)^{34), 35)} は、電界イオン顕微鏡 (FIM: Field Ion Microscope) に位置敏感型検出器付きの質量分析機を取り付けたものである (図10)。先端の直径が100 nm程度の針状の試料に5から15 kVの高電圧を加えて、電界蒸発によりイオン化され放射状に加速された試料の最先端の原子の位置と種類を決定する手法である。高電圧パルスを試料に加えて電界蒸発させると、原子がイオン化されてから検出器に到達されるまでの時間の測定が可能であり、それによって質量分析を行い原子の種類を同定すると同時に、位置敏感型検出器で原子位置を決定する。さらに試料表面からイオン化される原子の二次元マップを連続的に収集すると、もともとの試料の原子レベルの3次元マップを得ることができる。したがって、媒

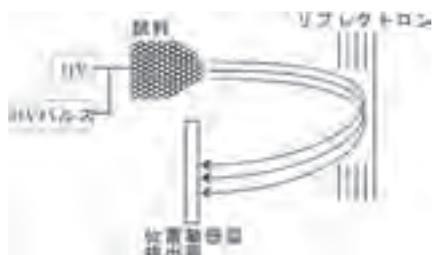


図10 3次元アトムプローブの模式図

質中に粒子が埋め込まれている試料の場合、これは粒子の3次元形状が求まったことに対応するので、その情報から幾何学的代表径を求めることができる。

パルス電圧によって電界蒸発するイオンのエネルギーは一定ではないので、イオン化された原子が検出器に到達するまでの時間からは正確に質量を測定することはできない。そのためリフレクトロンという円環状の多段電極から構成された静電反射板を用いて、イオンのエネルギーによらず質量が一定ならば飛行時間が一定になるように補償している³⁶⁾。リフレクトロンが装備された3DAPでは300以上の質量分解能が達成され、原理的にはすべての元素の同定が可能である。窒素、酸素、炭素などの軽元素の分析も可能である。しかし、3DAPは高電圧をかけるため試料はそれに耐えるものである必要がある。また、表面原子の電界蒸発を利用しているため、試料には導電性がなければならない。したがって、この手法の適用は金属材料に限られているが、半導体やセラミクス材料への適用するために、装置側の工夫や試料に伝導パスを取り付ける工夫などもなされつつある^{37), 38)}。

この手法も電子線トモグラフィと同じく、広範囲の材料から微小領域を抜き出し、さらにそれを加工して測定試料を作製する必要がある。近年、各種装置メーカーからFIBと走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) が一体型になった試料加工装置が販売されており、SEMで試料の形状を観察しながらFIBで試料を加工することができるようになり、直径数百nmの針状の試料を従来に比べて非常に容易に加工することが可能になった。このような試料加工装置の発展も3DAPやTEMの普及に大きく貢献している。

5.4 NMIJの粒径測定技術

NMIJの粒径標準は世界的に最も高い測定技術の元に供給されている。2001年から2007年度にかけて行われた独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構プロジェクト「ナノ計測基盤技術」のサブテーマ「微小要素サイズ校正技術とサイズ標準物質の開発」³⁹⁾において、液中に分散する30-100 nmのサイズを有するポリスチレンラテックス単分散試料をDLSにより粒径計測を行う技術が確立された。NMIJでは標準物質の直接供給は行っていないが、その技術を使ってJSRから提出された単分散粒子に対して値付けをすることで供給を行っている。1-30 nmのサイズ領域でのナノ粒子 (ポリスチレンラテックスと dendrimer) に対してはDLSとパルス磁場勾配核磁気共鳴とを組み合わせた粒径計測技術がほぼ確立され、将来の標準物質供給のために、高精度化が

進められている。また、気体中の粒子質量を測定する方法として計数ミリカン法および粒子質量分析器が開発されている⁴⁰⁾。その成果に基づき、粒子質量と別途測定した粒子密度から粒径を求めることによる粒径標準の供給も行われている。

6. 今後の課題

6.1 ナノ粒子分散薄膜標準物質の開発

現在、粒径数nmのナノ粒子を用いた材料の多くは研究開発段階であり、実用化には至っていない。しかし、経済産業省製造産業局ナノテクノロジー・材料戦略室の事業報告書では、ナノ粒子の市場規模は、2010年には400億円、2020年には1000億年に拡大し、2030年には3000億年にまで達すると予測されており（図11）⁴¹⁾、数nm粒径のナノ粒子の使用は増えていくと考えられる。研究成果を実用化へと結びつけるためには、生産する材料の品質を保証する計測、評価手法の確立が必須である。それには標準物質を用いた装置の検定、校正が不可欠であることから、今後粒径数nmのナノ粒子の標準物質の需要が増えるのは確実であると予測される。

第3章で述べたように、粒子は粒径が小さくなるほど凝集しやすくなるという理由により、現在頒布されている粒子の標準物質は水溶液中に分散されている。近年ナノ粒子を薄膜上に配列する研究や、固体中に分散する研究が多くなされている。測定環境が液中、気中、固体中などの環境により測定結果が異なる可能性があるため、それらを測定対象とする場合は用いる標準物質も同様の環境にあることが望まれる。したがって、材料評価研究室では固体中にナノ粒子が分散した標準物質の開発を進めていく予定である。その前段階として高精度な計測手法の確立を行っていく必要がある。ナノ粒子の評価に限らず、ナノテクノロジーの進展と共に材料の三次元観察の需要が今後増えるのは確実である。したがって、急務であると考えられるTEMの自動化を進める。TEMで観察できる領域は局所的であり、生産ラインでの評価に使うことは現実的でないため、広範囲の面積に存在する粒子を短時間で測定できるSAXSで粒径を評価することを考えている。そして、TEMの結果とSAXSスペクトル形状を比較することにより、SAXSでの評価の高度化を進める予定である。

6.2 開発手順と技術課題

以下に今後の開発手順を示す。

(1) 形状や分散状態を三次元的に評価するためのTEM



図11 ナノ粒子の市場規模予測⁴¹⁾

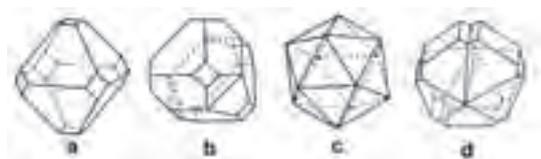
の高度化

第5章でも述べたように、TEMは容易い技術ではなく、ハード、ソフトの両面において克服すべき問題が多くある。一連の像撮影には数時間かかるため、その間の電子線照射により試料が損傷を受ける可能性がある。したがって、それを防ぐために試料温度を冷やしたり、像撮影を自動化してトータルの撮影時間を短縮したり、電子線を極力当てないような工夫を制御ソフトに組み込んだりする⁴²⁾必要がある。電子線照射量は倍率の二乗に比例して増えるため、高倍率での観察ではそれらの工夫は必須である。さらに、TEMの磁界型レンズのヒステリシス、試料駆動機構の機械的なバックラッシュや試料のドリフトなど影響は高倍率になるほど顕著になる。それらの影響をすべて考慮した上で制御を行う必要があるため、市販のソフトウェアを用いて高倍率での連続回転シリーズの自動取得を行うことは難しい。

本研究に使用するTEMの試料駆動機構は三次元像観察用に作られていないため、まずはその改良を行う。そして高倍率に対応できる制御方法の検討を行いつつ、ソフトウェアの開発を進める。カーボンなどの軽元素からなる針状形状の物体の中または外に金の微粒子が存在する試料を作製し、ソフトウェアの性能評価に用いる。同時に連続回転シリーズのアライメントの方法の開発を進める。そして、得られた三次元画像から粒子の体積や形状を正確に決定するための画像処理方法などの開発も行っていく。

(2) 粒子を媒質中に一様に分散する手法の開発（保護剤の選択、分散手法の選択など）

粒径数nmのナノ粒子は非常に凝集しやすく、それを防ぐには粒子を保護剤でコーティングし、さらに媒質中で一様に分散させる技術が必要である。媒質やナノ粒子の大きさや種類によっても保護剤の種類や分散方法が異なると考えられる。ナノ粒子の粒径や材料に合わせて最適な方法を見出さなければならない。ナノ粒子の製造、分散技術の開発に関しては、独自に行うのは困難であるため、ナノ粒子調製の専門家との緊密な連携が必要である。材料評価研究室では、TEMでナノ粒子の形状を調べる部分を担当し、真球度の高い粒子の製造方法の検討



a 面取り八面体, b 双晶面取り八面体,
c 五角二十面多重双晶粒子, d 面取り五角十面

図12 いろいろな形の金属ナノ粒子⁴⁴⁾

を行い、その上で標準物質に用いるナノ粒子の材質を選定する。

(3) SAXS スペクトルと TEMT で測定した構造情報との対応付け

第3章でも述べたように、粒子が球形である場合のみ幾何学的代表径と有効径は一致するため、標準物質に用いるナノ粒子は球形であることが理想である。しかし、多くても数千個の原子からなる粒径数 nm のナノ粒子では、原子の配列の影響が表面に顕著に現れるため、球形をとることは不可能である。例として、代表的な金属ナノ粒子の形状を図12に示した。図12a, b, c, dはそれぞれ、面取り八面体、双晶面取り八面体、五角二十面体多重双晶粒子、面取り五角十面体多重双晶粒子を示している⁴³⁾。粒子径 10 nm 以下の面心立方格子構造の金属粒子においては、比較的球形に近い五角二十面体多重双晶粒子の安定性が一番高いと報告されている⁴⁴⁾。このような球形でない粒子を標準物質として用いるためには、TEMT で得られた構造情報と SAXS で得られたスペクトル形状の詳細な対応付けが必要である。将来的には、カーボンナノチューブなど異方性の極めて高い形状を有する材料の評価技術の確立を行うことも視野に入れている。

7. まとめ

本調査研究は、ナノ粒子分散薄膜標準物質の開発を目指し、ナノ粒子の特性、計測技術、標準物質の開発動向について調査を行い、新たな標準物質を開発するにあたって必要な指針を得ることを目的として行った。第2章では粒径の定義について述べ、第3章ではナノ粒子の特性と応用例について述べ、第4章ではナノ粒子の作製法と分散技術について、第5章では代表的なナノ粒子の測定法について、第6章では現在計画しているナノ粒子分散薄膜標準物質の開発手順について述べた。今後、本調査研究で調べた内容を元に、計測技術の高度化と標準物質の開発を進めていく予定である。

謝辞

本調査研究を行うにあたり、ご指導頂いた小島勇夫 先端材料科長、藤本俊幸 材料評価研究前室長に厚くお礼を申し上げます。また、ナノ粒子を用いた研究事例について有益な情報を提供して頂きました研究産業協会 松井功氏、船津貞二郎氏、産業技術総合研究所 近接場光応用工学研究センター 粟津浩一氏、藤巻真氏に深く感謝いたします。最後に、材料評価研究室の皆様には有益なご指導やご助言を頂きました。ここに感謝致します。

参考文献

- 1) ISO/TS 27687 TECHNICAL SPECIFICATION.
- 2) <http://www.idclatex.com>
- 3) <http://www.bangslabs.com>
- 4) <http://www.polysciences.com>
- 5) <http://www.dukescientific.com>
- 6) <http://www.jsr.co.jp>
- 7) <https://srms.nist.gov>
- 8) 奥山喜久夫: 微粒子工学 (オーム社, 1992).
- 9) 細川益男: ナノパーティクルテクノロジー (日刊工業新聞社 2006) 5
- 10) 9) 303
- 11) 木村宏: 材料強度の考え方 (東京アグネ技術センター 2002).
- 12) Y. H. Kim, A. Inoue and T. Matsumoto: 軽金属 42 (1991) 217.
- 13) 加藤昭夫, 荒井弘道, 超微粒子: その化学と機能 朝倉書店 (1993) 4
- 14) 小田正明: エレクトロニクス実装学会誌 5, No6 (2002) 523.
- 15) 岩村秀: ナノ粒子科学-基本原理から応用まで 株式会社エヌ・ティー・エス (2007).
- 16) I.Matsui: Japanese Journal of Applied Physics 45 (2006) 8302
- 17) S. Okamoto, O. Kitakami, N. Kikuchi, T. Miyazaki and Y. Shimada: Physical Review B 67 (2003) 094422.
- 18) 技術戦略マップ2008 ストレージメモリ分野 <http://www.nedo.go.jp/roadmap/index.html>
- 19) J. Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, H. I. Smith, R. G. H. Lammertink, G. J. Vancso: IEEE Transaction on magazine 38 No5 (2002) 2541.
- 20) Dieter Weller: Intermag (2003), April 1, paper CC03
- 21) Koichi Awazu, Makoto Fujimaki, Carsten Rockstuhl,

- Junji Tominaga, Hirotaka Murakami, Yoshimichi Ohki, Naoya Yoshida, and Toshiya Watanabe: *Journal of the American Chemical Society* 130, No5 (2008) 1676.
- 22) エレクトロニクス・光学材料用途における ナノ粒子の表面処理, 分散凝集制御と活用術 (技術情報協会, 2008)
- 23) 谷口 彰敏: 分散技術大全集 (情報機構, 2007) 260
- 24) S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folk and A. Moser: *SCIENCE*, 287 (2000) 1989.
- 25) X. M. Lin, H. M. Jaeger, C. M. Sorensen, and K. J. Klabunde: *The journal of physical chemistry B*. 105 (2001) 3353
- 26) I. Matsui: *Japanese Journal of Applied Physics*, 45 (2006) 8302.
- 27) Mikrajuddin, F. Iskandar, K. Okuyama: *Advanced Materials* 14 (2002) 930.
- 28) 日本化学会編: コロイド科学IV コロイド科学実験法 (東京化学同人, 1996).
- 29) 高分子学会編: ポリマーアロイ 基礎と応用 (東京化学同人, 1981).
- 30) 松岡秀樹: *日本結晶学会誌* 41 (1999) 312.
- 31) J. Frank edit: *Electron Tomography - Three-Dimensional Imaging with the Transmission Electron Microscope* (Plenum, New York, 1992).
- 32) T. Yaguchi, Y. Kuroda, M. Konno, T. Kamino, K. Kaji and M. Watanabe: *Microscopy Microanalysis*, 12 (Suppl .2) (2006) 528.
- 33) N. Kawase, M. Kato, H. Nishioka, and H. Jinnai: *Ultramicroscopy*, 107 (2007) 8.
- 34) A. Cerezo, T. J. Godfrey, and G. D. W. Smith: *Review of Scientific Instruments*, 59 (1988) 862.
- 35) M. K. Miller: *ATOM PROBE TOMOGRAPHY Analysis at the Atomic Level*, Plenum Publishers, New York, (2000)
- 36) S. J. Sijbrandij, A. Cerezo, T. J. Godfrey, G. D. W. Smith: *Applied Surface Science*, 94-95, (1996) 428.
- 37) T. Furubayashi,¹ K. Kodama,² H. Sukegawa, Y. K. Takahashi, K. Inomata, and K. Hono: *Applied Physics Letters* 93 (2008) 122507.
- 38) 第29回表面科学セミナー 3次元情報可視化技術の現状と展望 (2008) 39.
- 39) <http://www.nedo.go.jp/iinkai/kenkyuu/bunkakai/20h/jigo/8/1/index.html>
- 40) K. Ehara and H. Sakurai: *Metrologia* 47 (2010) 83.
- 41) 平成17年度超微細技術開発産業発掘戦略調査「ナノテク関連市場規模動向調査」 p167.
- 42) M. Hayashida, T. Nomaguchi, Y. Kimura, Y. Takai: *Micron* 38 (2007) 505.
- 43) 林主税, 上田良二, 田崎明: *超微粒子 創造科学技術* (三田出版会, 1988).
- 44) S. Ino, S. Ogawa: *Journal of the Physical Society of Japan*, 22, No.6 (1967) 1365.