

## 実環境下でのプロセス・特性評価のための 収差補正・環境制御型透過電子顕微鏡とその応用

### A Cs-Corrected Environmental Transmission Electron Microscope for Characterizing the Processes and Characteristics of Nanomaterials in Real Environments

竹田 精治<sup>a</sup>, 吉田 秀人<sup>a</sup>, 桑内 康文<sup>b</sup>, Stephan Kujawa<sup>c</sup>

Seiji Takeda, Hideto Yoshida, Yasufumi Kuwauchi and Stephan Kujawa

<sup>a</sup>大阪大学・産業科学研究所

<sup>b</sup>大阪大学・大学院理学研究科

<sup>c</sup>FEI Company

**要旨** 高分解能・高圧力タイプの環境セルと対物レンズの収差補正を組み合わせ、気体中の固体の振る舞いを原子スケールで観察できる収差補正・環境制御型透過電子顕微鏡 (ETEM) を紹介する。本 ETEM は従来よりも高圧力で高分解能観察が可能である。さらに、各種気体の切り替えを高速化させて、再現性のある安定した気体雰囲気下で試料を観察できる。本 ETEM は、気体中で機能中の金属ナノ粒子触媒の観察に代表される 1) 原子スケールでの機能の評価、およびカーボンナノチューブの気相成長などに代表される 2) 物質合成プロセスの評価、などの「実環境下でのプロセス・特性評価への応用」が期待されている。また、本 ETEM では ETEM 観察と通常の透過電子顕微鏡 (TEM) / 走査透過電子顕微鏡 (STEM) 観察の切り替えが容易であり、ETEM 観察の前後に対物レンズの球面収差が補正された高性能分析 STEM/TEM としての利用も可能である。

**キーワード**：環境制御型透過電子顕微鏡、収差補正、触媒、カーボンナノチューブ、白金触媒

#### 1. はじめに

環境制御型透過電子顕微鏡 (ETEM) は気体や液体中の試料を観察できる。現在、ETEM は透過電子顕微鏡 (TEM) による観察対象を格段に広げる可能性があることから注目を浴びている。著者らの研究グループでは、ETEM 法を気体や液体中の試料の単なる形態や格子縞の観察から学術レベルを一段引き上げて、試料の構造解析を可能とさせるために、ETEM 像形成の理論的考察<sup>1,2)</sup> から始めて、実際に高分解能・高 (気体) 圧力タイプの環境セルを 200 kV 電界放射型 TEM に装備させて観察を進めてきた。この ETEM を利用して、カーボンナノチューブが成長する起点となる金属ナノ触媒粒子のその場観察を行い、時間とともに変動する触媒内部の動的な構造解析に成功した<sup>3,4)</sup>。一方、TEM の軸対称磁場レンズの球面収差を補正できる球面収差補正子 (Cs コレクター) が近年、実用化され、対物レンズに Cs コレクターを装着すれば試料を正焦点付近で観察することが可能となり、固体の表面や界面を、より鮮明に観察できるようになった。Cs コレクターを装填した ETEM の可能性は既に著者らによって

指摘されていたが<sup>1)</sup>、本稿では、従来開発された高分解能・高圧力タイプの環境セルを、対物レンズの球面収差が補正された高性能 TEM に組み込んだ収差補正 ETEM を紹介する。2010 年 3 月に大阪大学で稼働を開始した本収差補正 ETEM の概要と応用例の一部を紹介しながら、今後の ETEM 法の応用を考えてみることにしたい。

#### 2. 収差補正 ETEM の概要

図 1 に本収差補正 ETEM を示す。従来、200 kV 電界放射型 TEM (FEI 社 Tecnai F20) に組み込まれていた差動排気方式の高分解能・高圧力タイプの環境セル (図 2 (a))<sup>5,6)</sup> が、対物レンズの球面収差が補正された 300 kV 電界放射型の高性能 TEM (FEI 社 Titan 80-300) に移植されており (図 2 (b))、高性能 TEM の基本性能を損なうことなく ETEM 観察が可能となっている。図 3 (a) に本 ETEM を利用して真空中で観察した MgO 結晶の像を示す。対物レンズの球面収差が補正されているために、表面が鮮明に観察できる。図 3 (b) には比較のために、球面収差が未補正の 200 kV-ETEM で撮影した像を示すが、試料表面に Fresnel 効果によるじみが生じており、表面や界面の正確な観察が不可能であったことが分かる。

図 4 (a) に窒素ガス (圧力 : 1000 Pa) 中での金薄膜標準試料の収差補正 ETEM 像を示す。金結晶の鮮明な格子縞が観

<sup>a</sup> 〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8 番 1 号  
TEL: 06-6879-8430; FAX: 06-6879-8434  
E-mail: takeda@sanken.osaka-u.ac.jp  
2011 年 2 月 15 日受付

察できる。分解能（情報伝達限界）を示すフーリエ変換（図4(b))において、Young フリンジは、ほぼ 0.12 nm にまで広がっており、球面収差補正と相まって本収差補正 ETEM では、気体中で高い点分解能が得られることを示している。

ガス供給システムによって、ETEM に導入する気体の流量はマスフローメーター等で制御できる。ETEM 内の気体圧力は、ETEM に装着してある絶対圧力計（バラトロンゲージ）によって測定し、気体の成分分析は、同じく ETEM に装着してある四重極質量分析計で行うことができる。ETEM



図1 対物レンズの球面収差が補正された高性能 TEM (FEI Titan 80-300) をベースにした ETEM.

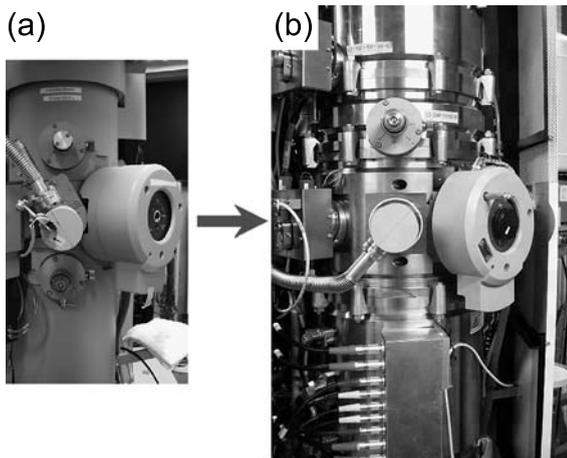


図2 高分解能・高（気体）圧力タイプの環境セルの外観。(a) 200 kV 電界放射型 TEM に装填された環境セル（2005年12月に大阪大学で稼働開始）が、(b) 球面収差が補正された高性能 TEM に移植されている（2010年3月に大阪大学で稼働開始）。

に導入する気体のうちで、可燃性、支燃性および毒性のある気体のポンペは常時減圧されたシリンダーキャビネットに納めてある。気体センサーによって、キャビネット内と ETEM 室内は常時監視されており、万一、気体が漏れた際には自動的に気体の供給が遮断されるように設計されている。観察用の試料は通常の TEM 用試料ホルダーに装填して観察することができる。試料温度は、室温から高温まで設定可能であるが、真空中と異なり、ETEM での高温観察には技術的に多少の知識と経験が必要な場合もある。この他に、電子エネルギー損失分光器等が装備されており、気体中の試料の元素分析および電子状態解析が可能である。

さらに、本 ETEM の特徴として、ガスを導入しない場合には、対物レンズの球面収差がなされた高性能分析 STEM/TEM として利用できる。真空中の試料については、高分解 TEM 観察に加えて、電子エネルギー損失分光、電子エネルギーフィルター像観察、High-angle annular dark field (HAADF) STEM 像観察、X 線元素分析を行うことができる。

### 3. 収差補正 ETEM の応用例：金属ナノ粒子触媒の観察

白金ナノ粒子などの、担体に担持された実用触媒の気体中での挙動を直接観察することは、触媒機構の解明や、さらには新規触媒の開発につながる可能性もあり注目されている。なかでも卑金属酸化物上に担持させた白金ナノ粒子は、さまざまな化学反応に優れた触媒特性を示す。例えば、Pt/CeO<sub>2</sub> 触媒は、低温での CO 酸化反応や水性ガスシフト反応に高い

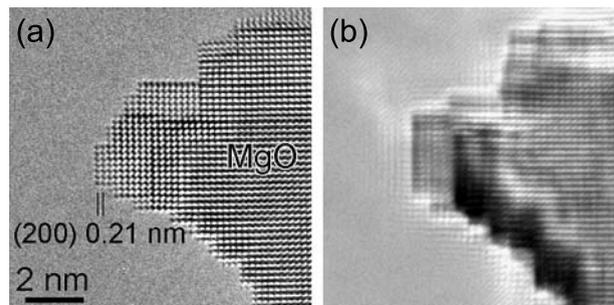


図3 MgO の TEM 像。(a) 球面収差補正あり、および (b) 球面収差補正なし。加速電圧は 200 kV.

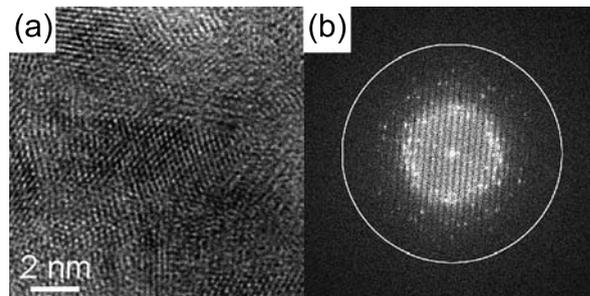


図4 金薄膜標準試料の ETEM 像 (a) および情報伝達限界を示す Young フリンジ (b)。情報伝達限界は 0.12 nm に到達している。円は情報伝達限界 0.10 nm に対応する。（窒素ガス 1000 Pa, 加速電圧 200 kV)。

触媒活性を示す。この触媒について収差補正されていない ETEM を利用して、真空中、 $N_2$  ガス中、CO/air（一酸化炭素と空気の混合気体）ガス中での白金ナノ粒子の挙動と構造についての初期的な報告が既になされているが<sup>7)</sup>、その結果、白金ナノ粒子は真空中では、低指数ファセット面に囲まれた形状であり、 $N_2$  ガスを導入しても形状に変化は見られないのだが、CO/air ガス中では、丸みを帯びた形状に変化することを見いだしている。この形状変化は、表面での CO 酸化反応と関連する動的な現象が生じていることを示している。

収差補正 ETEM の応用例として、ここでは MgO 担体に担持された白金ナノ粒子の観察例を紹介する。白金ナノ粒子は、MgO(100) 基板 ( $10 \times 10 \times 0.5 \text{ nm}^3$  片面研磨、純度：99.98%：Dalian Keri Optoelectronic Technology Co., Ltd. (China)) を TEM 観察用基板に加工したあとで、その表面に白金（純度：99.98%，The Nilaco Corporation）を真空蒸着（平均膜厚 4.5 nm）して作成した。観察中に導入した気体は、 $N_2$ 、 $O_2$ 、CO/air であり、不純物濃度は公称値で 0.0005 vol% 以下である。収差補正 ETEM 観察は、加速電圧 200–300 kV において、CCD カメラを利用して  $1024 \times 1024$  画素の像を 1 フレームあたり 1s のレートで行なった。電子線照射損傷を避けるため像記録時以外には試料に電子線は照射しなかった。

図 5 に、MgO(100) 基板に担持した白金ナノ粒子を本収差補正 ETEM により観察した結果を示す。真空中（図 5 (a)）では白金の {111} および {200} ファセットが鮮明に観察できる。CO/air 中では、表面の一部が丸みを帯びてマルチファセットに形態が変化している。CO/air の圧力が 500 Pa においても基板の MgO の {220} 格子縞に加えて、白金の表面が鮮明に観察可能である。さらに、2000 Pa においても白金

の格子縞は観察可能であり、低圧下と同じ形態となっていることを明瞭に示している。従来、触媒科学の分野では、高い圧力で機能する触媒を、主にプローブ顕微法によって希薄な気体中で観察する研究が多数行なわれているが、本 ETEM では、大気圧の数%の気体雰囲気下で原子スケールでの観察が可能となっており、実際的には、触媒科学分野で議論されてきた圧力ギャップを克服できたのでは、と考えている。

金属ナノ粒子の触媒活性はその形状、表面構造、および担体に依存することが知られている。本収差補正 ETEM では、ガスの吸着により誘起される Pt ナノ粒子の表面構造の変化が明瞭に観察できたと考えている。平らなバルク白金表面では、CO や O ( $O_2$  から解離した) の吸着によって表面構造が再構成することが良く知られており、本収差補正 ETEM で観察されたナノ粒子表面での現象と触媒活性との関連が非常に興味深い。さらに、春田が発見した金ナノ粒子の低温での CO 酸化反応については、その機構自体が未解明であり、本収差補正 ETEM による気体中での原子スケールその場観察が進められている。

#### 4. 収差補正 ETEM の展望

収差補正 ETEM の応用分野としては前節で紹介した気体中で機能中の金属ナノ粒子触媒の観察や、ナノ構造の気相成長の観察がまず挙げられる。しかしながら、ETEM 法が本質的に物質の科学・技術および産業に寄与するためには、さまざまな気体雰囲気を安定に再現し、ETEM 観察データを蓄積して、解析することが必須と考えている。例えば、実用触媒においては、金属ナノ粒子のサイズ、構造、さらに担体との界面構造が、原子スケールでは不均一となっており、単一粒子の ETEM 観察の結果と触媒活性を結びつけることは

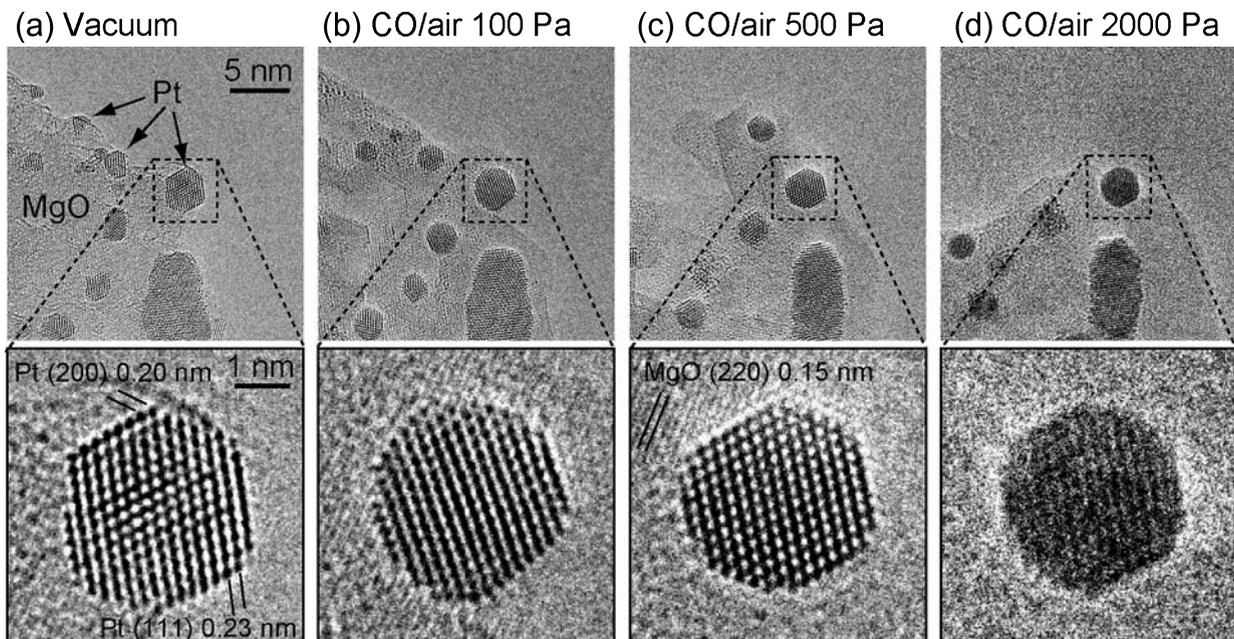


図 5 球面収差補正した ETEM による CO/air 中での Pt/MgO における Pt ナノ粒子の形態。  
(a) Vacuum, (b) 100 Pa, (c) 500 Pa, (d) 2000 Pa.

再現性、信頼性の点で大きな問題であった。同一の環境下で得た大量の金属ナノ粒子についての観察結果を定量的に処理をすることも必要となっている。本収差補正 ETEM においては、真空排気系などが最適化されており、再現性のある気体雰囲気において多数の金属ナノ粒子触媒を安定して観察することが可能となっている。単なる観察を超えた「実環境下でのプロセス・特性評価」が本収差補正 ETEM によって今後、可能となることを期待している。

最後に触れておきたいのは、収差補正の有無にかかわらず、ETEM 観察中に試料は強い電子線の照射にさらされることである。例えば、図 6 に示すように、金属ナノ粒子触媒の担体として頻繁に利用される  $\text{TiO}_2$  では、高倍率で高分解能観察を行うと 200 keV 程度のエネルギーの電子照射によっても著しい構造変化が生じることがある。このような構造変化は触媒活性と直接関係はない。電子の加速電圧が 300 kV を越えれば、ETEM 観察は実質的には試料の電子照射効果のその場観察となる場合も多いであろう。また、低加速電圧では、イオン化による試料損傷が顕在化してくる。対象とする試料や現象に合わせて、最適な観察条件を探索することも ETEM 観察では重要と考えられる。また、隔膜を試料ホルダーに貼付けてガスを封じ込める ETEM 方式も試されているが、この方式では ETEM 観察中に隔膜の一部が電子照射によって脱離して試料に付着することが避け難い。少し専門的にはなるのだが、触媒の原子スケールでの観察においては、

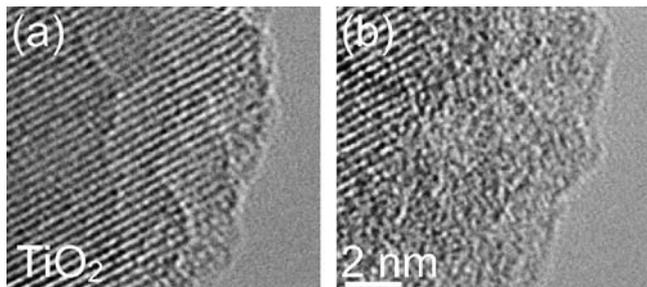


図 6  $\text{TiO}_2$  の電子照射誘起の損傷過程。(a) 電子線照射前、(b) 電子線照射後。(加速電圧 200 kV の ETEM で真空中で観察。電子線量  $26.2 \text{ A/cm}^2$ 、照射時間 390 s)

観察結果における不純物の影響を排除することに困難がつきまとう。上記の問題も考慮して本稿の収差補正 ETEM の機能は検討されているが、今後の ETEM 法の広がりとともに、新たな技術的な課題に挑戦する段階が訪れるかもしれない。

## 5. おわりに

ETEM を利用すれば、できあがった物質やデバイスを評価するだけではなく、物質やデバイスができあがるプロセスや、機能中の触媒やデバイスを原子スケールで観察することが可能となる。別の言い方をすれば、自分のレシピで試料を作り、観察して、機能を調べる一連の実験が全て ETEM の中で行なえることになる。従来の物質の科学・技術や産業における TEM の位置づけを ETEM は大きく変えるかもしれない。収差補正の有無にかかわらず、今後の ETEM 法の発展に大いに期待したい。

## 謝 辞

ここで紹介した収差補正 ETEM (図 1) は、科学研究費補助金・特別推進研究「金属ナノ触媒粒子による気体反応メカニズムの原子・電子構造的解析」(2007–2011 年度、課題番号: 19001005) のために開発された。春田正毅先生(首都大学東京)を始め、秋田知樹、田中真悟、香山正憲(産総研)、河野日出夫、市川聡(大阪大学)各先生ほかの共同研究者および、本プロジェクトにご理解とご支援を下さった関係各位に深く感謝する。最後に東京理科大・本間芳和教授に感謝する。

## 文 献

- 1) Takeda, S. and Yoshida, H.: *Microsc. Microanal.*, 10 (Suppl 3), 18 (2004)
- 2) Yoshida, H. and Takeda, S.: *Phys. Rev.*, B, 72, 195428 (2005)
- 3) Yoshida, H. et al.: *Nano Lett.*, 8, 2082 (2008)
- 4) Yoshida, H. et al.: *Nano Lett.*, 9, 3810 (2009)
- 5) 竹田精治: 顕微鏡, 43(1), 3–4 (2008)
- 6) 吉田秀人, 竹田精治: 顕微鏡, 43(1), 20–23 (2008)
- 7) 吉田秀人, 竹田精治, 内山徹也, 栗内康文, 河野日出夫, 秋田知樹, 田中真悟, 香山正憲, 島田悟史, 春田正毅: 触媒, 52(2), 74–76 (2010)