

環境 TEM 周辺技術の開発と応用

上野 武夫^{a*}, 木下 圭介^b, 荒井 重勇^c, 坂 公恭^c^a株式会社日立ハイテクノロジーズ, ^bトヨタ自動車株式会社第2材料技術部, ^c名古屋大学

キーワード：ガス反応, 高分解能観察, 試料加熱ホルダ, 酸化, 触媒合成

1. はじめに

真空技術や電子光学技術などの進歩に支えられ, 種々の機能を持つ環境 TEM が開発され, 医学, 生物分野から半導体, ナノ材料分野の発展に貢献している. なかでも高温 TEM は相変態, 結晶成長, 析出現象など, 材料改質や製造プロセス改善に役立つ情報が得られる観察法として古くから注目され, いろいろな方式の試料加熱装置や観察法が開発, 応用されてきた¹⁾. 我々は 1000°C 以上の高温における試料構造変化を原子レベルの高い分解能で観察できる試料加熱ホルダにガス噴射機構を設けたガス反応観察用試料ホルダを開発し, いくつかの材料への応用を行っている. ここではその試料ホルダの機構, 特徴および応用例について述べる.

2. ガス導入機構付き試料加熱ホルダの機能, 構造および特性

試料を高温に加熱しながらその内部構造変化を高分解能で観察するためには加熱時の試料ドリフトを最小限に抑える必要がある. 従来の一般的な加熱炉タイプの試料加熱装置では加熱時の試料の動きや焦点変化が激しく, 試料微細構造変化を連続的に高い倍率で観察, 記録することは極めて困難であった. そこで, 我々は螺旋状に成形したヒータを採用した²⁾. 材料は直径約 25 μm のタングステン線である. このヒータで加熱できる試料は直径数 μm 以下の粉体や微粒子に限定されるが, 小電力でしかも短時間に 1500°C 以上の高温が得られる. また, ヒータに流れる電流と対物レンズ磁場の磁力線は直角に交わっているのでヒータには電流と直角の水平方向にローレンツ力が働く. このローレンツ力により, 加熱されたヒータの伸び方向は常に水平方向に保持される

(図 1). 加熱炉タイプの試料加熱装置を用いた観察では, 加熱温度の変化にともない試料位置と TEM 像の焦点の両方が同時に変化し, 折角の構造変化を十分な分解能で記録できないという問題がしばしば発生したが, この方式では 1000°C 以上の高温領域でも TEM 像の焦点が一定に保たれるので試料位置を補正するだけで試料の微細構造変化を原子レベルの高い分解能で連続的に観察することが可能である.

なお, この方式では, 試料をヒータに直接載せて観察するので加熱電流の安定度および外乱の程度が TEM 像の像質を大きく左右する. 従って, 直流電源の安定度はもちろん, その配線を介してヒータに流れ込むノイズ信号(外乱)も原子レベルの高分解能観察に支障のない程度まで低く抑える必要がある. 本研究では電源として乾電池を採用することにより加熱電流の高安定化と外乱の除去を図っている. 乾電池による試料加熱を高温で, しかも長時間, 安定して行うためには使用する乾電池の電圧および容量に合わせたヒータ容量の設定が必要である. 本研究では試料を連続 8 時間以上, 1500°C に加熱することを目安とし, 電源として単 1 乾電池 4 個(6 ボルト)を, ヒータとして螺旋状に成形した直径 25 μm のタングステン線を用いた. なお, この方式ではヒータに熱電対温度計を付加することは困難なので, ヒータ温度の測定

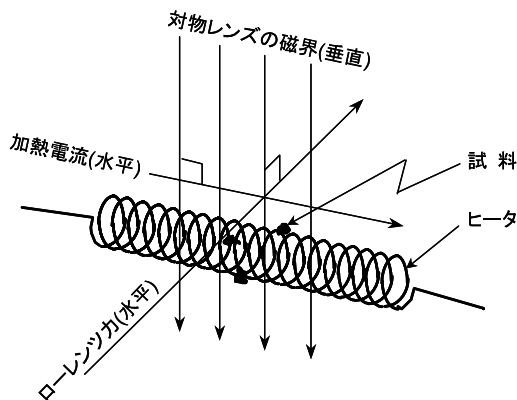


図 1 加熱電流, 対物レンズ磁界およびローレンツ力の方向.

Takeo Kamino, Keisuke Kishita, Shigeo Arai and Hiroyasu Saka:
Development of environmental TEM techniques and its application

〒 312-0057 ひたちなか市石川町 11-1

TEL: 029-354-1970; FAX: 029-354-1971

* E-mail: Kamino-takeo@naka.hitachi-hitec.com

2007 年 10 月 30 日受付

には放射温度計を用いる。ベルジャーを備えた真空装置内でヒータを加熱し、その温度を外から放射温度計を用いて測定する。これにより加熱電力ヒータ温度の関係が分かる。しかし、実際の TEM 像観察、特に、高倍率での原子レベルの高分解能観察では数 $10\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の高密度の電子線が照射されているのでそれによる試料温度上昇も把握しておく必要がある。電子線照射による温度上昇分の測定には融点の分かっていた材料を用いる。なお、ヒータ形状の簡素化にはもうひとつの目的がある。実験コストの削減とヒータ交換操作の簡易化である。螺旋状ヒータはそのままでは取り付け操作が困難なのでヒータはステンレス鋼製の薄板フレームに溶接してある。ヒータ交換はフレームごとに行ない、ヒータを試料ホルダの所定の位置に固定した後、フレームの不要部分を切除する。高温観察実験後、ヒータを清浄に戻すことは困難なので異種材料の実験に再使用することは好ましくないが、同一試料の観察であればヒータが弾性を失うまで繰り返し使用できる。

以上の方式の試料加熱ホルダをベースにガス反応観察用の試料ホルダを開発した³⁾。図2にその試料ホルダの外観を示す。試料ホルダには螺旋状のヒータとガス導入のためのノズルが近接して取り付けられている。ノズルとヒータ中心部の距離は約 1mm としてある。ノズルには内径 0.5mm のステンレス製パイプを使用している。

試料ホルダ内にガス導入ノズルを設けた理由は TEM 試料室全体の圧力をあまり上げずに試料近傍にできるだけ多くのガス分子を供給するためである⁴⁾。ガス反応観察には隔膜で試料環境を密閉した Window 方式と、試料室上下に多段の排気機構と固定絞りを設けた差動排気方式のふたつの方式がある。前者は高い圧力のガス雰囲気が得られること、後者は高い TEM 像分解能が得られることが知られている。本試料ホルダは、基本的アイデアは後者に近いが、汎用の TEM を用いて固体試料ガスとの反応過程を原子レベルの高い分解能で観察することを主目的に開発した。真空中に置かれたノズルからガスが放出された場合、放出ガスの圧力分布はノズルからの距離や角度に大きく依存するはずである。モンテカルロ法により希薄気体挙動のシミュレーションを行った結果を図3に示す⁴⁾。試料室の圧力が約 $2 \times 10^{-2}\text{Pa}$ に保たれている状態でノズルからガスを放出した場合を想定している。ノズル中心から横方向に数 mm 離れた場所では圧力の上昇は見られないが、ノズル孔中心の延長線上では約 2 桁高い 1Pa の圧力が得られることを示している。この圧力下で瞬間的に

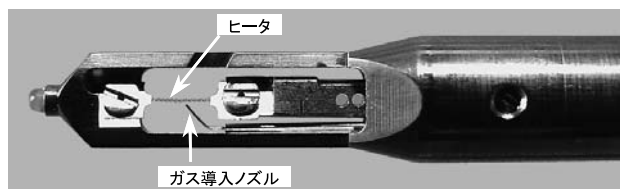


図2 ガス導入機構付き試料加熱ホルダ。

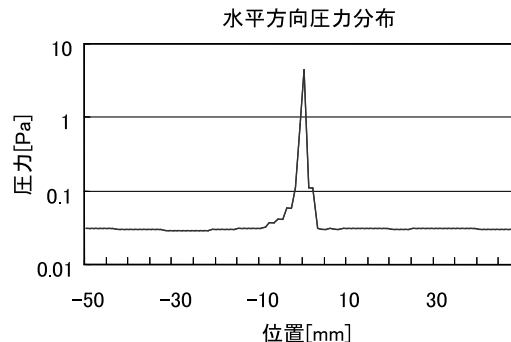


図3 モンテカルロ法によるガス導入ノズル近傍の圧力分布シミュレーション結果 (ノズル径: 0.5mm)。

存在するガス分子数は 1nm^3 当たり約 700 個である。ガスを流し続ければ試料は常にこの密度の新鮮なガス分子に曝されることになる。以上は大まかなシミュレーションの結果である。試料雰囲気の詳細な把握はガス反応を解析する上で重要であるので現在その詳細について検討している。

本試料加熱ホルダはレンズギャップの狭い高分解能対物レンズ内でも使えるようにその先端部 (ヒータとガス導入ノズルが取り付けられている部分) の厚さは約 2mm としてある。

3. ガス反応観察 TEM 本体の構成

本体としては H-9000NAR および H-9500 300kV 分析 TEM を用いた。どちらも比較的狭いギャップの高分解能対物レンズを搭載しており、球面収差係数 (Cs) および色収差係数 (Cc) はそれぞれ 0.6mm 、 1.4mm であり、 300kV における点分解能は 0.18nm である。

図4に装置構成の一例を示す。ガスはガス流量コントロールユニット、ガスパイプを経由し、試料加熱ホルダに供給される。ガス導入中の試料室および電子銃の圧力は電離真空計により測定、表示する。試料室部は 260l/s のターボ分子流ポンプで、電子銃部は 60l/s のイオンポンプでそれぞれ排気されている。収束レンズ部には直径 0.3mm の絞りを設

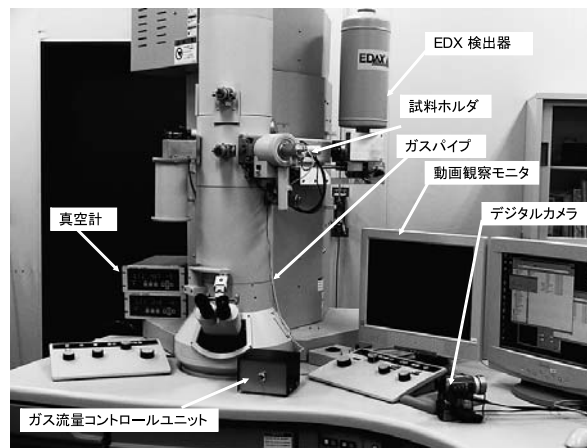


図4 その場観察 TEM とその構成。

け、ガス反応観察実験中における電子銃部の高真空保存を図っている。さらに、電子銃およびフィラメントの保護を目的とし、電子銃部と収束レンズ部の間に真空計に連動したセーフティバルブを設けた。セーフティバルブの動作圧力は $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ とした。これはLaB6単結晶フィラメント保護のためである。動画は液晶モニタ上で観察しながらデジタルカメラに記録する。また、反応前後の試料組成確認用としてEDX分析装置を装備してある。EDX検出器は熱線に弱く、高温加熱された試料の分析には不向きであるが約 600°C ぐらいまでは問題なく動作する。

4. 錫微粒子の生成とその酸化過程高分解能その場観察

ガス導入機構付試料加熱ホルダを用い、錫 (Sn) ナノ粒子の酸化過程高分解能その場観察を行った。Sn ナノ粒子は電子線蒸着法により作製した。直径数 $10 \mu\text{m}$ のSn粒子と SiO_2 粒子をヒータに載せ、ヒータを約 200°C に加熱しながらSn粒子に高密度電子線を照射し、その一部をスパッタした。スパッタされたSnナノ粒子は近傍の SiO_2 粒子表面に付着する。その後、ヒータ温度を 270°C に上げ、 SiO_2 粒子上のSnナノ粒子を液滴化した。その低倍率TEM像および高倍率TEM像を図5に示す。液滴化したSnナノ粒子が球状の SiO_2 粒子上に付着している。

Snナノ粒子を液滴化させたときの試料室圧力は約 $2 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ である。Snナノ粒子を液滴化させた状態で、酸素ガスを導入し、試料室圧力を $4 \sim 6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ とした。酸素導入によるSnナノ粒子表面構造変化の高分解能TEM像観察例を図6に示す。

酸素導入10分後、液滴化したSnナノ粒子表面に層状の固相酸化物が形成された(図6a)。30分後、酸素ガスのSn粒子内部への侵入がさらに進み、二層の酸化層が形成された(図6b)。引き続き、時間の経過とともに酸化層が一層ずつ増えていく様子が原子レベルの高い分解能で観察された(図6c-d)。

酸化物層の増加にともない、酸素ガス導入前には球状であった粒子の表面が徐々に平坦な面になって行く様子も捉えられている。観察された層構造が酸化物であることはEELS分析により確認した。図7に酸素ガス導入前後のSnナノ粒子のTEM像とそれらに対応するEELS分析例を示す。

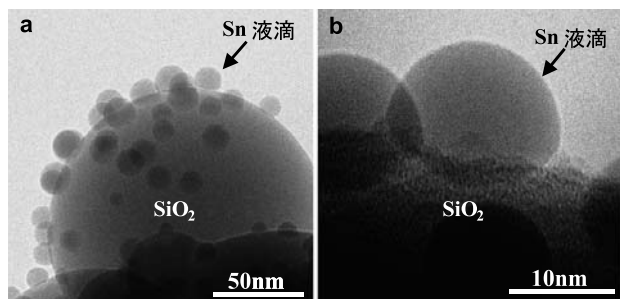


図5 液滴化した SiO_2 粒子上のSnナノ粒子,

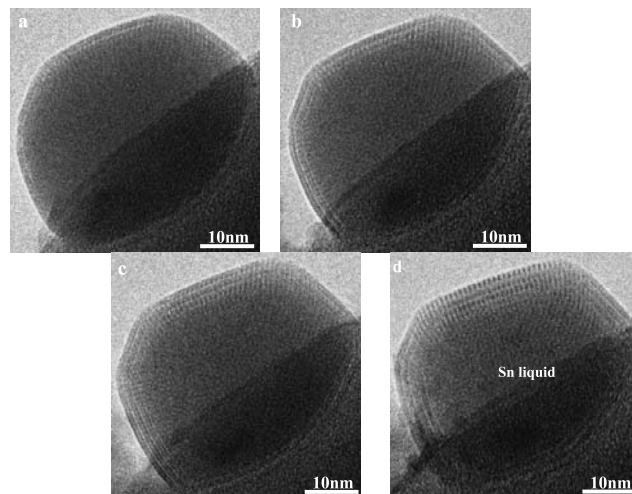


図6 Snナノ粒子の酸化過程高分解能その場観察.

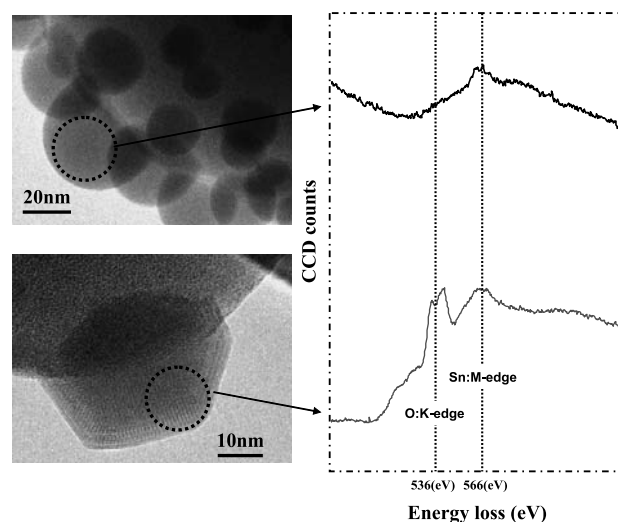


図7 酸素ガス導入前後のSnナノ粒子TEM像とそれらのEELS分析例.

す。EELS分析にはGATAN社製GIFシステムを用いた。酸素ガス導入前にはSn-M-edge (566 eV) しか現れていないのに対し、酸素導入後は鮮明なO-Kピーク (536 eV) が現れている。

5. ヒータ二個とガス導入ノズルを備えた試料加熱ホルダ

その場観察技術多様化の一環として二個のヒータとガス導入ノズルを組み込んだ試料加熱ホルダを開発した⁵⁾。試料ホルダの外観を図8に示す。二個のヒータのうち一個は従来の試料加熱ホルダ同様、試料ホルダ軸中心に取り付けてあり、通常、観察試料の加熱に用いる。もう一個は観察領域外に取り付けてあり、通常、金属の蒸着に用いる。試料ホルダ先端部の厚さは高分解能対物レンズ内でも使用できるよう約2mmとしてある。ヒータの材質形状は前者と同じである。

このホルダにはいろいろな応用が考えられる。一例としてガス反応による材料合成、金属蒸着およびガス雰囲気中

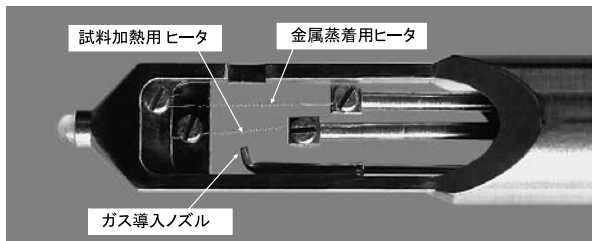


図8 ヒータ二個とガス導入ノズルを備えた試料加熱ホルダ。

におけるそれらの材料の高温挙動の観察手順を図9に示す。まず、試料加熱用ヒータに固体試料を載せてガスを導入しながら加熱し、試料とガスの反応による材料合成を行なう。材料合成後、試料室を高真空排気し、合成した材料の構造および組成解析を行なう。材料解析後、合成材料上に金属を蒸着する。金属蒸着は高倍率のTEM像を観察しながら行い、蒸着粒子が所望のサイズに成長したところで蒸着を止める。その後、再び試料室にガスを導入しながら高温における金属蒸着粒子およびガス反応生成物の構造変化を動的に観察、記録する。

6. AuPd/Al₂O₃ 触媒合成とその高温観察への応用

直径数 μm の Al 粒子をヒータに直接付着させて約 400°C に加熱しながら試料室に空気を導入することによりアルミナを合成した。次に、試料室を高真空排気し、合成したアルミナの上に AuPd 微粒子を蒸着しながらその成長過程を観察、最後にもう一度試料室に空気を導入しながら高温におけるアルミナと AuPd の挙動を高分解能その場観察した。

図10は酸化過程初期におけるAl粒子表面近傍の構造変化を観察した高分解能TEM像である。Al粒子は予め真空中で400°Cに加熱してからガス導入ノズルを用いて空気を導入し、試料室圧力を約 $2.5 \times 10^{-1} \text{Pa}$ とした約8分後 (a)、約40分後 (b) および約45分後 (c) の像である。空気導入8分後にはAl粒子内部に間隔0.23nmのAl(111)面の結晶格子像が観察されていたが、時間の経過とともにその格子像は消え、40分後には数層、45分後には約10層のアルミナ結晶面

が構築されている。その後、Alの酸化は加速度的に進み、約1時間後には直径数 μm の Al 粒子が完全にアルミナに変化するという興味深い現象が観察された。この反応速度の変化については別途検討する必要がある。アルミナ合成後、空気導入と加熱を止め、試料室を 10^{-5}Pa オーダーに排気し、反応生成物の構造と組成の確認を行なった。次に、高倍率像でアルミナ粒子を観察しながら AuPd 線を取り付けたもう一方のヒータを約 1100°C に加熱し、アルミナ上への AuPd 微粒子蒸着を行なった。

図11にAuPd蒸着前後のアルミナ粒子表面近傍のTEM像を示す。160秒間の蒸着で直径数nmのAuPd合金粒子がアルミナ上に成長している。この方法では蒸着の様子を高倍率でその場観察できるので蒸着粒子の大きさを精密に制御できる。この観察では粒子が直径3~4nmに成長したところで蒸着を中止し、その構造および組成の解析を行なった。構造解析には高分解能TEM法およびナノプローブ電子回折法を用い、組成の分析にはEDX分析法を用いた。これらの結果から蒸着粒子はAuとPdの組成比が約3:1のfcc構造を持つAuPd合金粒子であることが判明した。

一個の蒸着粒子から得たEDXスペクトルを図12に示す。アルミナからのO-KおよびAl-K、ヒータからのW-MピークとともにAu-MおよびPd-Lのピークが得られている。これらのスペクトル強度比から得られたAuとPdの組成比3:1は蒸着源として用いたAuPd合金線材の組成比とほぼ等しい。

AuPd微粒子の構造と組成を確認した後、試料室に再び空

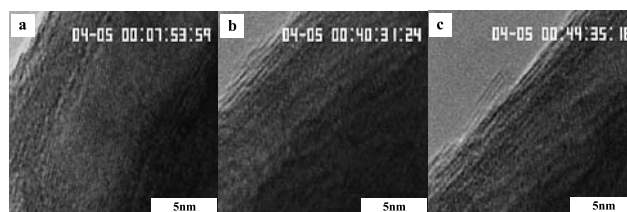


図10 Al粒子酸化過程の観察(温度400°C, 圧力 $2.5 \times 10^{-1} \text{Pa}$)。a: 空気導入約8分後, b: 約40分後, c: 約45分後。

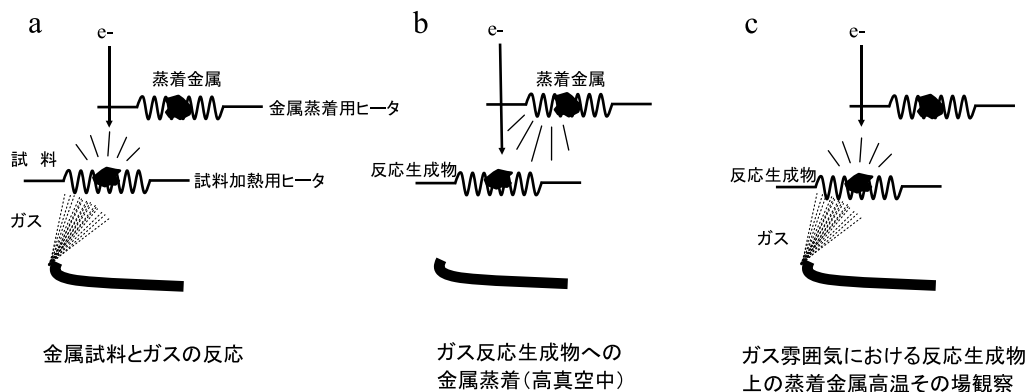


図9 ガス反応物合成、金属蒸着およびガス雰囲気中における高温観察の手順。

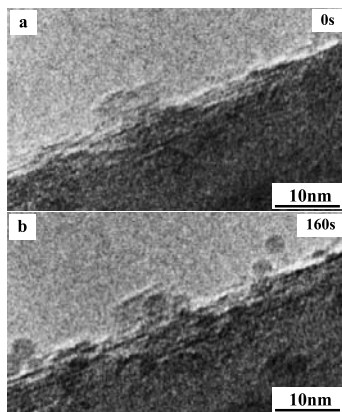


図 11 アルミナ上への AuPd 粒子の蒸着. a : 蒸着前, b : 160 秒間蒸着後.

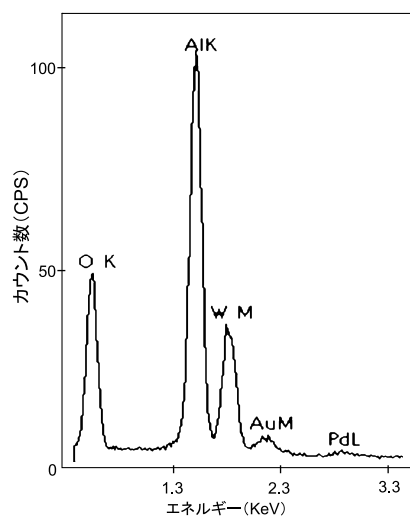


図 12 アルミナ上に蒸着した AuPd 粒子の EDX スペクトル.

気を導入しながら高温におけるアルミナ上 AuPd 合金微粒子のその場観察を行った. 高真空中では高温でも比較的安定であった AuPd 合金微粒子は圧力の上昇にともない様々な構造変化を示す. 合金粒子の代表的構造変化は粒子間の融合であるが, 中には特異な変化を示す粒子もある. その一例を図 13 に示す. 観察時の雰囲気は温度 420°C, 圧力 1.5×10^{-3} Pa である. 当初, 明瞭なファセットと結晶格子像が観察された粒子 (a) の一端が徐々に伸び (b), その先端が元の粒子から分離し (c), 最後にはアルミナ上に拡散している (d). また, AuPd 粒子が拡散した領域ではアルミナ担体の構造も変化している.

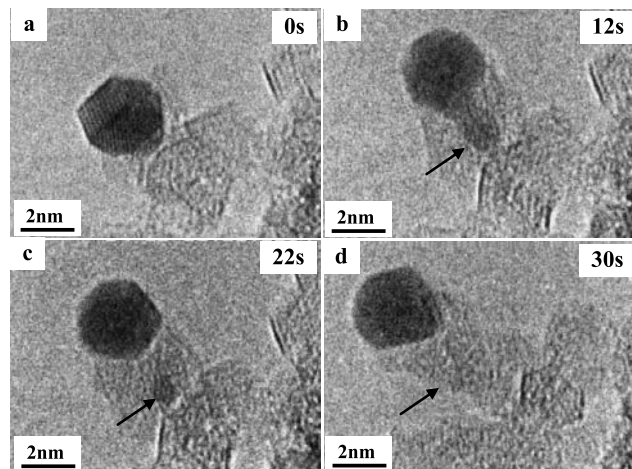


図 13 温度 420°C, 圧力 1.5×10^{-3} Pa の雰囲気中におけるアルミナ上の AuPd 合金微粒子挙動観察例.

6. おわりに

最近開発したガス導入機構付き試料加熱ホルダとその応用について紹介した. 従来, ガス反応の高分解能 TEM 観察はそれ専用に設計された装置以外では困難な観察とされていた. 本技術はそのような現状を打破することを目的として開発されたもので, 本技術の開発により特殊雰囲気における材料構造変化や, 固体試料とガスの反応などの諸現象を汎用 TEM を用いて, しかも原子レベルの分解能で観察できるようになった. 新材料開発や材料改質に有効活用されることを強く望む.

文 献

- 1) Butler, E.P. and Hale, Dynamic Experiments Amsterdam: North Holland, (1981)
- 2) Kamino, T. and Saka, H.: *Microsc. Microanal. Microstruct.*, 4, 127-135 (1993)
- 3) Kamino, T., Yaguchi, T., Konno, M., Watabe, A., Marukawa, T., Mima, T., Kuroda, K., Saka, H., Arai, S., Makino, H., Suzuki, Y. and Kishita, K.: *J. Electron Microsc.*, 54, 497-503 (2005)
- 4) 木下圭介, 上野武夫, 黒田光太郎, 坂 公恭: 電子顕微鏡, 42 (1), 62-64 (2007)
- 5) Kamino, T., Yaguchi, T., Konno, M., Watabe, A., Marukawa, T., Mima, T., Kuroda, K., Saka, H., Arai, S., Makino, H., Suzuki, Y. and Kishita, K.: *J. Electron Microsc.*, 54, 497-503 (2005)