

環境制御・透過型電子顕微鏡の現状と展望

竹 田 精 治

^a大阪大学・大学院理学研究科

キーワード：環境制御，環境セル，その場観察，差動排気

1. はじめに

透過型電子顕微鏡 (TEM) を利用すれば、さまざまな物質の構造と特性を原子スケールで評価できる。この高い空間分解能に加えて、0.1 秒程度の時間分解能で、物質構造の動的な挙動を観察することも可能である。さらに、試料の温度を、高温あるいは低温にして観察することも困難ではない。この TEM の特徴を生かした観察方法が、その場 (in-situ) TEM 観察法である。最近では、気体雰囲気中の試料をその場観察できる環境制御 TEM (Environmental TEM, 略して ETEM) が注目されている。この特集では、ETEM の現状とその応用が国内外の 4 つのグループによって紹介されている。ここでは、ETEM の概略を説明しておきたい。

2. 環境制御 TEM によるその場観察の有用性

通常の TEM では試料を高真空の試料室において観察する。電子線の通路である電子銃、鏡筒、試料室、そしてカメラは高真空に排気しておく必要があるからである。結晶における格子欠陥 (転位) の動的挙動の観察、電子照射による格子欠陥 (2 次欠陥) の生成・消滅の観察、ナノ構造の動的挙動の観察など、その場 TEM 観察法ならではの研究成果が良く知られている。

しかし、物質の科学、工学および産業においては、真空中の物質の構造や特性に関心が払われることは必ずしも多くはない。むしろ、気体中や液体中にある物質の構造や特性を調べたりあるいは利用したり、また、気体中や液体中で物質を合成することが、より多く行われている。このような背景から、気体中や液体中の試料を、その場観察するための ETEM が開発されてきた。

通常の、その場 TEM 観察によって観察できる実験窓 (Experimental window) に比べて、ETEM によって観察できる

実験窓は格段に広い。試料周囲を通常の高真空から超高真空にする (超高真空 TEM) ことで、清浄な固体表面の構造研究が格段に進んだが、逆に、試料周囲の気体圧力を高めていくことで、通常の TEM では観察できない物質の動的な挙動、例えば、固体表面と気体の反応、原料気体の分解による固体生成プロセスの観察などが高い空間分解能と 0.1 秒程度の時間分解能で可能となる。最近では、触媒作用をもつ金属ナノ粒子の気体中での形状変化や、原料ガスが分解してカーボンナノファイバーやカーボンナノチューブが成長する様子が、ETEM により観察されている。その場 ETEM 観察は、ナノテクノロジー・材料分野、環境・エネルギー分野など様々な分野で今後の応用が期待できる。

3. 環境制御 TEM の方式

ETEM では、電子銃など鏡筒内部は高真空に保ったままで、試料周囲の気体圧力はできるだけ高くしたい。あるいは試料室に液体を閉じ込めたい。この相反する要求を充たすために開発されてきた方式は大別して以下の通りである (図 1)。気体や液体を閉じ込める試料室は環境セル (Environmental cell, 略して Ecell) と呼ばれることもある。

第一の方式は、薄い隔壁を利用して気体を試料周囲に閉じ込める方式 (隔壁方式) である。隔壁として、カーボン薄膜などが使用される。隔壁方式には、鏡筒内に隔壁を固定する方式に加えて、鏡筒は通常の TEM と同一として、サイドエントリーの試料ホルダーに隔壁を設け、試料周囲に気体を封じ込めたり、流し込む方式も開発されている。

第二の方式は、電子線通路に沿って試料室 (E-cell) の上下に一对のオリフィスを配置して、試料室からオリフィスを通して漏れ出る気体を強力な真空ポンプで排気する方式である。複数対のオリフィスを配置すれば、試料室から離れるにしたがって気体圧力を徐々に減少させることができ、試料室での気体圧力を高くしたままで電子銃は高真空に保つことが可能となる。この方式を差動排気方式と呼んでいる。

以上の 2 つの方式を比較すると、気体圧力を高めたい場合や液体を封じ込める場合には隔壁方式が圧倒的に有利である。さらに、試料ホルダーに隔壁が設けられている場合には、TEM 本体の真空排気系を大きく変更する必要がないた

Seiji Takeda: Introduction to environmental transmission electron microscopy

^a 〒560-0034 豊中市待兼山町 1-1

TEL/FAX: 06-6850-5751

E-mail: takeda@tem.phys.sci.osaka-u.ac.jp

2008 年 2 月 20 日受付

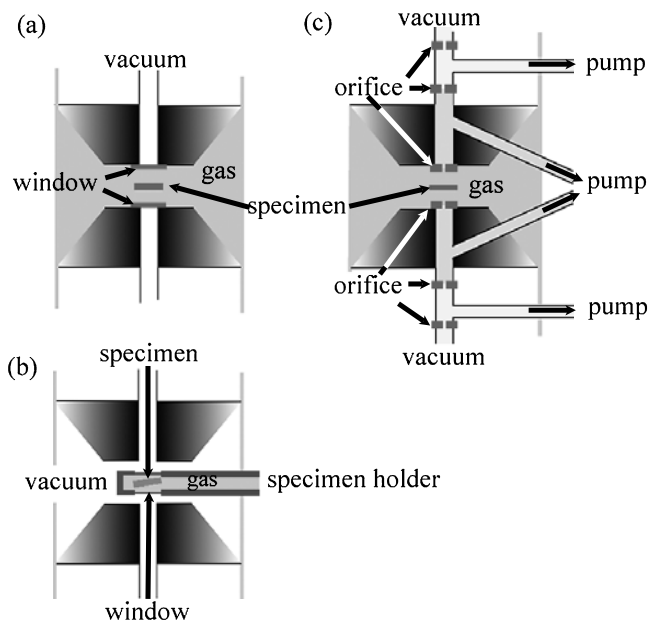


図1 環境制御 TEM の方式. 各方式を, 対物レンズの上極と下極に囲まれた領域について模式的に示した. (a)隔壁方式(鏡体), (b) 隔壁方式(試料ホルダー), (c) 差動排気方式.

めに, 比較的, 容易に ETEM 観察が開始できることは特筆に値する. しかし, 試料と気体に加えて, 隔壁によっても電子が散乱されるために, TEM の像質への影響が危惧される. また, 万一, 観察中に隔壁が破壊されたときに電子銃への気体の突入を防ぐ対策などを講じておく必要はある.

一方, 差動排気方式では, 隔壁による像質の低下はない. さらに, 試料周囲の空間は通常の TEM と同程度であるので, この広い空間を生かして, ETEM 観察に種々の特性測定などを組み併せることが比較的, 容易に行える利点がある. しかし, 環境セルと差動排気系を TEM に組み込むために, 比較的大規模な改造が必要となる. また, 試料周囲の圧力を高めることには構造上, 限界もある. 現時点で, 試料周囲に 2500 Pa 程度(窒素ガス)を満たしながら電界放射型の電子銃を動作させて ETEM 観察することは困難ではないが, 気体圧力をさらに一桁上げることは容易ではない.

よって現状では, 観察の対象に応じて, 2つの ETEM 方式のいずれかを選択することになる. さらに, 最近では, 試料にガスを噴射する方式のサイドエントリー試料ホルダーも開発されており, 目的に応じて選択の幅が広がってきている.

4. 環境制御 TEM の開発状況

これまでに開発されてきた ETEM を年代順に整理してみると, 1968 年において既に我が国において, 橋本初次郎(京

都工繊大, 当時)と江藤輝一(日本電子)が TEM 中に気体を導入して金属酸化物の結晶成長のその場観察を発表していることである. 現時点では, ETEM による研究は欧米が主導しているように見受けられるが, ETEM の源流の一つが我が国にあったことは記憶しておきたい.

その後, 前述のように, 鏡筒内に隔壁をおく方式, 差動排気方式, 試料ホルダーに隔壁を設ける方式などが試作されている. 1980 年代になり, 差動排気方式の ETEM が米国で開発され, その後, 欧米を中心にして発展した. 2000 年頃までは ETEM は特殊な TEM であり, 数年から 10 年間程度に一台ずつ試作される状況であったが, 2000 年前後から急激に増えつつある. これは, ETEM がナノテクノロジー・材料分野, 環境・エネルギー分野など現在, 関心の高い分野で有用であると認識されているためである.

5. 今後の環境制御 TEM について

物質の科学, 工学および産業に携わるものから見れば ETEM は多くの可能性を秘めた分析装置である. できあがった物質を評価するだけでなく, 物質ができあがるプロセスを原子スケールで評価できるユニークな分析装置とみなすこともできる. その魅力的な機能は本特集の解説記事から読み取っていただけたらと思うし, 今後も新しい機能を備えた ETEM が開発されるであろう. 環境制御・走査型電子顕微鏡(SEM)は既に普及している. 今後, ETEM のさらなる発展と, より多くの人たちが TEM と同様に ETEM を気軽に使えるように普及も期待したい.

近年開発された TEM の新技術, 例えば, 収差補正技術と環境セルの組み合わせによって, 今後, 文字通り原子スケールでのその場 ETEM 観察も現実味を帯びてきている. しかし, 一方で, ETEM の使いこなしには相応の技術と知識が必要である. また, 電子銃などを高真空に保ったままで, 一方では試料の周囲をできるだけ高い圧力のガスで充たさなくてはならないという困難な要求を両立させているために, ETEM では TEM 本体の性能を十分に発揮できないこともある. 単に良い ETEM 像を撮影するのではなく, 物質の科学, 工学および産業に寄与するためには, TEM 本体の備えている高い空間分解能と時間分解能を保ちながら, その場 ETEM 観察を安定して行うことが必須である. そのためには今後, 技術的に解決しなければならない問題も多い.

最後に, ETEM を利用する場合には, さまざまな気体を扱わなくてはならない. 可燃性, 支燃性, 有害な気体など取り扱いには注意が必要な場合もある. TEM の専門家は真空技術には長けているのだが, ETEM 使用に際しては, さらに気体を取り扱うための安全対策も十分に講じておきたいものである.