

金属ナノ粒子の形状変化の高温その場 TEM 観察

In-situ TEM Observation of Structural Changes of Metal Nanoparticles at High Temperature

成島 隆^a, 米澤 徹^{b*}

Takashi Narushima and Tetsu Yonezawa

^a首都大学東京 大学院都市環境科学研究科^b北海道大学 大学院工学研究院

要旨 透過電子顕微鏡 (TEM) による高温その場観察は、試料に熱を加えながら、鏡筒内にガスを導入するなど、実環境を模擬した雰囲気での材料の高分解観察が可能のために注目を集めている。特に、本手法では金属ナノ粒子の研究において、ナノメートルスケールの酸化、構造変化、相転移といった状態変化をリアルタイムで観察することが可能であるため、ナノ粒子を用いた様々なアプリケーションの評価法として期待される。本稿では金属ナノ粒子の高温その場観察を行うためのホルダー、装置の概要と、実例として筆者らが行った形状異方性金属ナノ粒子と導電性ペースト用 Cu 粒子の高温その場観察の研究結果を紹介する。

キーワード：その場 TEM 観察、銅微粒子、焼結、酸化、高分子

1. はじめに

1990 年代以降、金属ナノ粒子・微粒子に関する研究は数多く行われており、それらの作製法や分析・評価法そして応用について既に何冊もの解説書が出版されている¹⁾。評価法の中で透過電子顕微鏡 (TEM) 観察は、明視野でのナノ粒子の像観察によってそのサイズや形状に関する情報を得るだけでなく、制限視野電子線回折 (SAED) パターンや暗視野像によって結晶の面方位や配向、さらに特性 X 線スペクトル (EDS, EDX) や電子線のエネルギー損失スペクトル (EELS) を測定することにより、元素分析や結合状態の情報を得ることもでき、ナノ粒子の微細構造や組織の形状観察、詳細分析を行うために必要不可欠なツールとなっている。金属ナノ粒子は、バルク試料と異なり、FIB やイオンミリングといった薄片化加工を必要とせず、アルコールのような適当な溶媒に分散させて主にカーボンの支持膜付きグリッドに滴下乾燥させるだけで簡単に TEM 試料を作製し観察することができる。

TEM による試料の観察は通常真空下かつ常温で行われるので、温度や雰囲気といった周囲の環境による材料の変化を考察するためには、顕微鏡外で材料を変化させた前後の構造を比較して、そのメカニズムを推察するしかなかった。しかし、近年 TEM 内部で機械応力・電場・磁場・温度を加えたり、

ガスを導入して雰囲気を制御しながら試料の観察を行うための装置や試料ホルダーが開発され、実際に起きている変化をリアルタイムで観察する「その場 TEM 観察」が可能となった^{2~4)}。

その場 TEM 観察では、熱やガスによる材料の変化を的確に捉えることが可能であり、ナノ粒子・微粒子においてもそれらの焼結挙動や酸化・還元反応、結晶成長、表面原子配列の変化などを直接観察することで、材料開発に対して多くの有用な知見を得ることができる。本稿では、金属ナノ粒子・微粒子の高温その場 TEM 観察について、観察に用いる装置や実際の観察例について紹介する。

2. 高温その場 TEM 観察用試料ホルダーと装置

高温その場 TEM 観察は、加熱を行うためのヒーターを取り付けた試料ホルダーを用いて行うものが一般的である。加熱機構は大きく分けて 2 種類あり、ヒーターの上に試料を載せたグリッドを置き、ヒーターからグリッドへの熱伝導によって試料を加熱する間接加熱型と、フィラメントのような抵抗加熱体の上に直接試料を付着させて加熱する直接加熱型がある。

間接加熱型では、通常の常温観察で用いられる支持膜付きの金属メッシュ上に試料を載せて加熱を行うことも可能である^{5,6)}。しかし、カーボン支持膜を用いた場合、その耐熱性やカーボン膜由来のコンタミネーションの付着などが懸念される。さらに、酸素雰囲気での観察の場合はカーボン支持膜自身が酸化され分解してしまうので、高温での観察には向か

*〒 060-8628 札幌市北区北 13 条西 8

E-mail: tetsu@eng.hokudai.ac.jp

2014 年 3 月 21 日受付

ない。また、グリッドに用いる金属の選択も重要である。CuやNiを用いた場合は600°C以上でカーボン支持膜上にそれぞれのナノ粒子が析出することが報告されている⁷⁾。そこで、熱的・化学的に安定で、コンタミネーションの心配が無いSiN系の支持膜が高温観察ではよく利用される^{8,9)}。

もう一つの方法である直接加熱型で用いられる試料ホルダーの例を図1に示す。このホルダーではコイル状の金属フィラメントを用いており、そこに直接粉末状の試料を付着させ、フィラメントを直接通電して加熱する。このシステムであれば、加熱部位がフィラメントのみであることから熱容量が小さく、出力（電流）変化に対する温度の追従性が良好であるため、1500°Cを超える非常に高い温度まで短時間に加熱することができる。さらに、図1bに示すようにTEMのレンズ磁場（z軸方向）および加熱電流（x軸方向）から生じるローレンツ力によって、加熱によって熱膨張するフィラメントが弛むことなく水平方向（y軸方向）に引っ張られるため、z軸方向のドリフトが抑えられ、高分解能観察が可能となる¹⁰⁾。また、支持膜など試料以外に電子線の透過を遮るものが無いため、結晶格子像などの高分解能観察が可能である。このようなコイル状のフィラメントを用いて直接加熱を行うホルダーは開発者の名前を取って上野一坂ホルダーと呼ばれている。フィラメントには通常タングステンが用いられるが、酸素雰囲気中での加熱する場合はタングステン酸化物の生成を防ぐためにPt系のフィラメントが用いられる¹¹⁾。小さな試料の観察の場合は、このフィラメントにカーボン膜を貼り付けてもよい¹²⁾。

ガスの導入は図1aに示すようなガス導入ノズル付きのホ

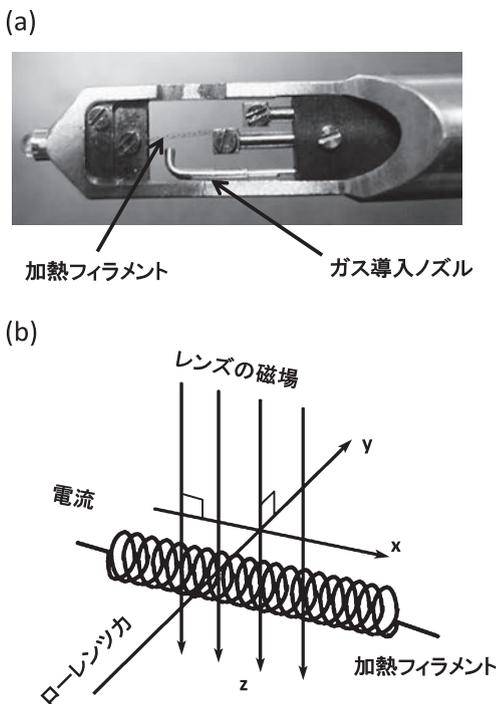


図1 (a) ガス導入ノズル付フィラメントタイプ加熱ホルダー（上野一坂ホルダー）¹¹⁾。(b) コイル状フィラメントの概要図¹⁰⁾。

ルダーやTEM鏡筒本体にガス導入ノズルをつけて、試料近傍のみにガスを吹き付けるような機構を用いて行うことができる。本稿で紹介する金属ナノ粒子高温その場TEM観察は汎用のLaB₆タイプのTEM(H-9500)にて、ガスを導入した場合もTEM鏡筒内は10⁻³ Pa台までしか圧力を上げていない。このとき、試料近傍は10⁻¹ Pa程度になっている¹³⁾。通常のTEM装置では鏡筒内のガス圧を上げることは難しく、~10⁻² Paが限界なので、より高い圧力で観察をする場合は、名古屋大学にある反応科学超高压走査透過電子顕微鏡(JEM-1000K RS)のような、ガス中の観察に特化したような超高压電子顕微鏡³⁾を用いるか、10 nm程度の厚さの隔膜でガスを試料近傍のみに閉じ込める環境セル型ホルダーを用いる必要がある^{14~16)}。

3. 金属ナノ粒子・微粒子の高温その場TEM観察例

3.1 形状異方性金属ナノ粒子の高温観察

金属ナノ粒子の中にはロッド（1次元）、プレート（2次元）やキューブ、八面体（3次元）といった形状異方性を持つものが知られている¹⁷⁾。これらの形状異方性粒子は化学還元法によって特定の面に優先的に吸着するポリマーや界面活性剤分子を鋳型として、緩やかな条件で金属イオンの還元を行うことで生成する。このようにして粒子の形状に異方性を持たせることで、例えばプラズモン吸収波長の変化¹⁸⁾や、特定の指数面のみで表面を形成することによる触媒活性の向上¹⁹⁾、アスペクト比を変えることで磁気異方性²⁰⁾や電磁波に対する周波数特性²¹⁾をコントロールすることもできる。

筆者らはポリアクリル酸Naを保護剤に持つ金平糖型Ptナノ粒子を合成し、その高温その場TEM観察を行った(図2)²²⁾。この観察はTEM鏡筒内にO₂などのガスの導入を

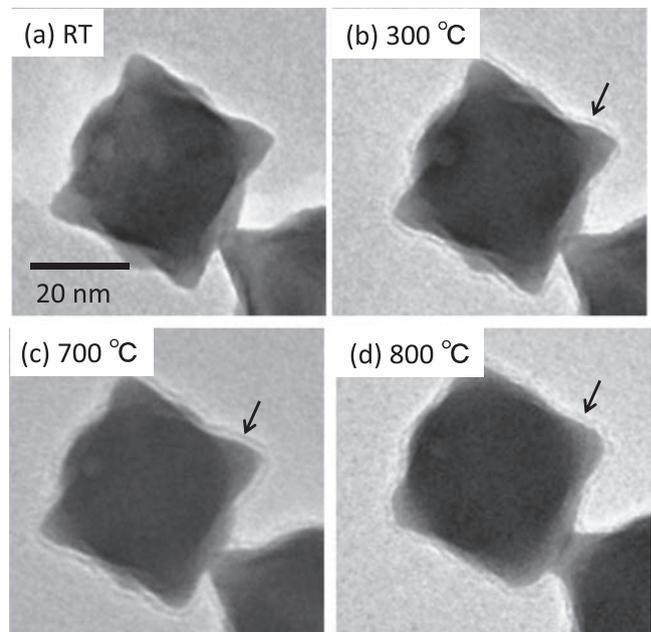


図2 金平糖型Ptナノ粒子の真空中(3 × 10⁻⁵ Pa)での高温その場TEM観察結果²²⁾。矢印は炭化皮膜。

行わず 10^{-5} Pa オーダーの真空度で加熱を行った。その結果、 300°C で粒子の表面が保護剤のポリアクリル酸 Na 由来と思われる炭化物皮膜に覆われ (図 2b) 700°C まで粒子の形状に変化は見られず (図 2c), 800°C になってようやく粒子の角の部分の変形や粒子同士が接している部位での融合が観察された (図 2d)。このように形状異方性ナノ粒子が有機物由来の炭化物皮膜によって覆われる現象はセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) を保護剤に用いた Au, および Ag ナノロッドでも報告されており²³⁾, ポリマーや界面活性剤など難揮発性有機物を保護剤 (鋳型) として形状異方性ナノ粒子を作製した場合は, 加熱によってナノ粒子表面にできる炭化物皮膜によって金属ナノ構造体そのもののが, 本来変化するはずの温度以上に形状が保持される傾向にある。

このような炭化物皮膜の形成は, TEM 鏡筒内に O_2 ガスを導入しながら加熱することによって防ぐことができる。Au や Pt といった酸化の影響を受けにくい貴金属元素の場合は O_2 ガスを導入することで炭化物皮膜による影響を受けずに金属ナノ粒子そのものの温度による微細構造変化の様子を観察できる²⁴⁾。しかし, 第 4 周期遷移金属元素のような酸化の影響を受けやすい元素では O_2 ガスを導入すると表面酸化が進行し, 金属状態そのものの微細構造変化を観察することは困難である。

そこで, 筆者らはポリマーや界面活性剤を用いることなく形状異方性を持つ有機物フリーウニ型 Ni ナノ粒子を合成し, その高温その場 TEM 観察を行った (図 3)²⁵⁾。TEM 鏡筒内に O_2 ガスを導入し, 鏡筒内真空度 4×10^{-3} Pa (試料近傍は $\sim 10^{-1}$ Pa) に調整して観察を行った場合, 350°C で Ni 粒子の表面に表面酸化による微細な凹凸が見え始めた (図 3c 矢印部分)。一方, O_2 ガスを導入せずに鏡筒内真空度 3.5×10^{-5} Pa で加熱を行った場合も, 350°C まで昇温しても粒子表面に炭化物皮膜は形成されず, 針状結晶部分の構造に変化が見られ始めた (図 3e 矢印部分)。このように有機物フリーな金属ナノ粒子を用いると, 高真空中で酸化を受けずに金属

ナノ構造体の高温変化をその場観察することが可能である。

3.2 金属 Cu 粒子の焼結挙動および表面酸化

近年, 金属ナノ粒子をインクやペーストにしてインクジェットのような印刷技術を用いて電子回路を作製するプリンテッドエレクトロニクスが注目されている²⁶⁾。こういった導電性インク・ペースト用金属ナノ粒子に対するナノメートルスケールでの微細領域の形状変化や焼結挙動の評価に高温その場 TEM 観察が利用できる。導電性インク・ペースト用金属ナノ粒子には, Ag や Cu といった金属が使用され, 有機溶剤やバインダー中への分散安定性を保つために表面をアミンやカルボン酸, ポリマーなどの有機保護剤が覆っている。しかしながら, 粒子間の焼結の際に有機保護剤が残存すると, 焼成後の配線の電気特性や信頼性の低下を招く。そのため, 有機保護剤の除去が非常に重要になってくる。Ag ナノ粒子高温その場 TEM 観察によって, 表面保護剤にオレイルアミンを使用した場合に比べて真空中でより脱離しやすい酢酸に置換することで, ナノ粒子間の融合開始温度が 200°C から 100°C へ低下することが報告されている²⁷⁾。しかし, Cu 粒子の場合は表面酸化を防ぐためにゼラチンのような有機ポリマーを保護剤に使用して抗酸化能を付与している。有機ポリマーは前項で述べたとおり真空中で加熱することで強固な炭化物皮膜を形成するので, 有機ポリマーを除去するために Cu 粒子を使用した導電性インクやペーストは, 通常酸化雰囲気下で加熱を行い, その後還元雰囲気下で焼成することで酸化層を還元し導電性を得る。筆者らは粒子径約 $1 \mu\text{m}$ の Cu-ゼラチンナノコンポジット粒子についてその場 TEM 観察を行った (図 4)¹¹⁾。その結果, 3.5×10^{-5} Pa の高真空中では保護剤のゼラチンが炭化して残ってしまい, 粒子同士の焼結が起ころらず Cu が昇華してしまうが (図 4b, c), 8×10^{-4} Pa の酸素雰囲気中では 330°C でゼラチンが焼失し粒子表面が滑らかになり (図 4e), 440°C では Cu 粒子間でネッキングが起こって 2 個の粒子が接合していく様子が観察された (図 4f)。また, この条件では粒子表面に酸化物の層を確認

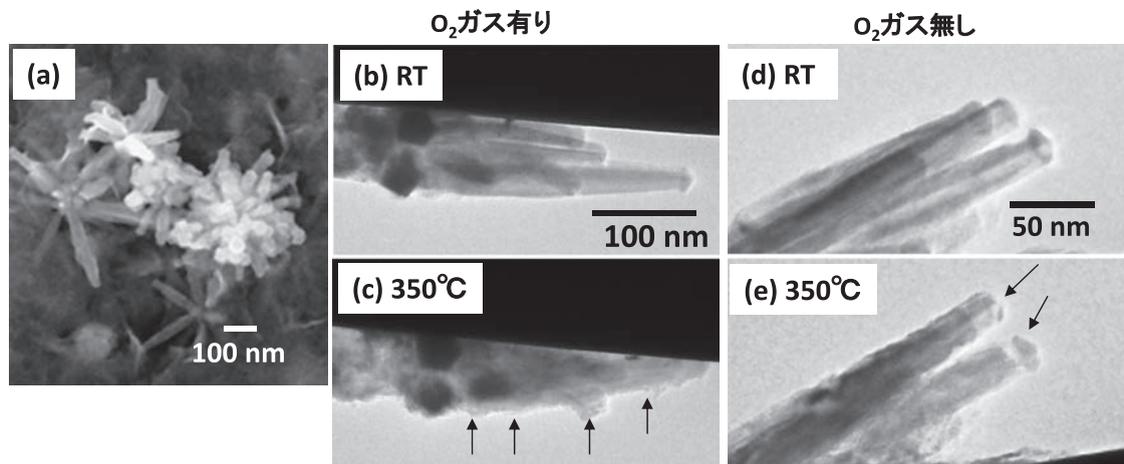
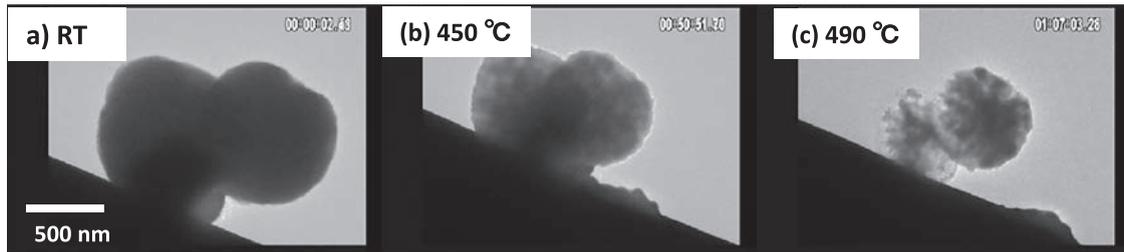


図 3 ウニ型 Ni ナノ粒子の (a) SEM 像および (b) ~ (e) 高温その場 TEM 観察結果。 (b), (c) は O_2 ガス雰囲気下 (4×10^{-3} Pa) 矢印は表面酸化が起こっている箇所。 (d), (e) は真空中 (3×10^{-5} Pa) での観察結果²⁵⁾ 矢印は形状変化が起こっている箇所。

O₂ガス無し



O₂ガス有り

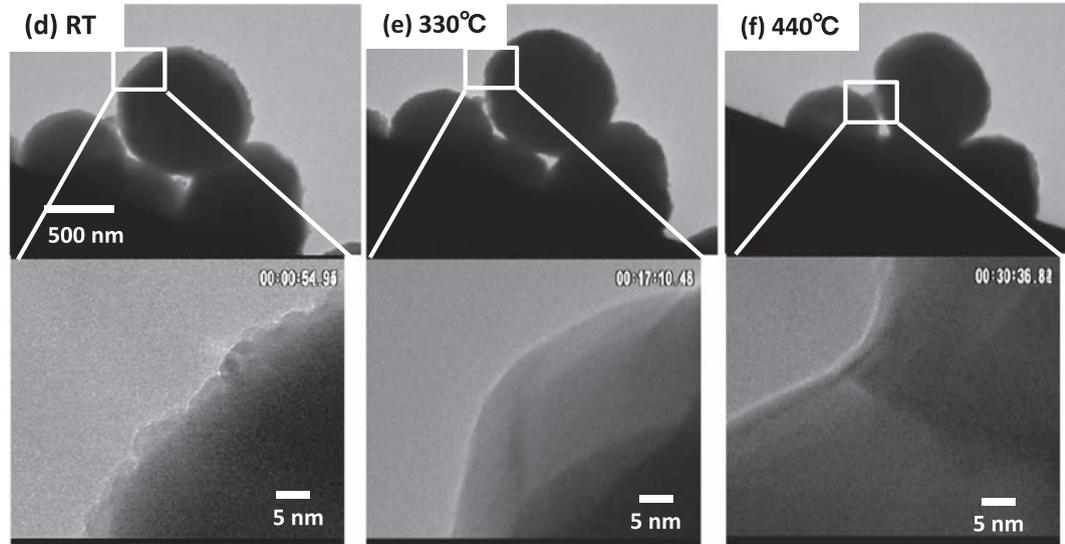


図4 Cu-ゼラチンナノコンポジット粒子の高温その場 TEM 観察結果. (a)~(c) は真空中 (3×10^{-5} Pa) (d)~(f) は O₂ ガス雰囲気下 (8×10^{-4} Pa) での観察結果¹¹⁾.

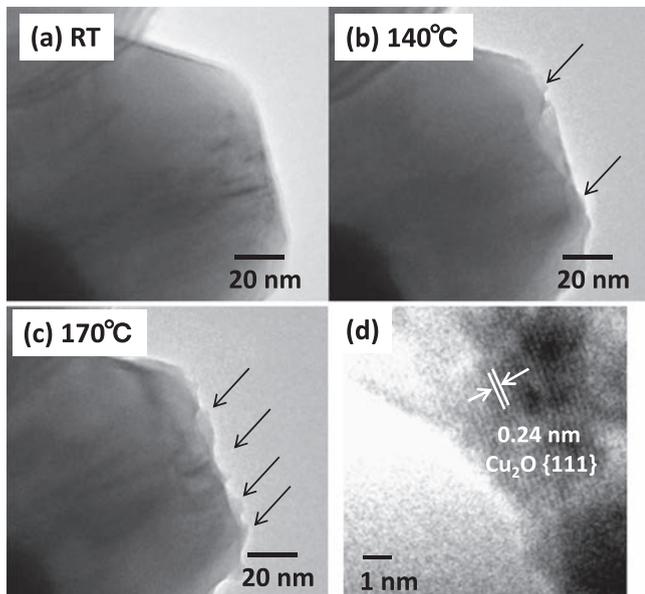


図5 (a)~(c) O₂ ガス雰囲気下 (4×10^{-3} Pa) での Cu 微粒子の高温その場 TEM 観察結果ならびに (d) 加熱後の粒子表面の高分解 TEM 像²⁸⁾. 矢印は表面酸化が起こっている箇所.

することができなかった. 一方で, 導入する酸素ガスの量を鏡筒内真空度 4×10^{-3} Pa (試料近傍は $\sim 10^{-1}$ Pa) まで酸素分圧を高めると 140°C 以上で粒子表面に Cu₂O 層が生成する様子を確認した (図5)²⁸⁾. エリンガム図からみると, 銅を酸化させるために必要な酸素分圧はさらに低いが, 表面でのゼラチンコート, さらにはその炭化体が観察時間内では Cu 粒子の酸化を抑制していると考えられる. 実際, 大気中でもこの粒子の酸化は 130°C を超えたところで始まることを TG-DTA で確認している. このように導入する酸素ガスの量をコントロールすることで, 保護剤のみを Cu 粒子の表面から除去し, Cu の酸化を防ぎつつ焼結を行うことが可能であることがわかった.

4. 終わりに

金属ナノ粒子・微粒子のその場 TEM 観察について使用するホルダー・装置の概要, ならびに筆者らがこれまで行った金属ナノ粒子に関する高温その場観察例について紹介した. 本稿では触ることができなかったが, 液体試料の観察が可能なホルダー²⁹⁾ も開発されており, さらに EELS や電子線回折といった分析と組み合わせることで, 酸化状態や相変化などの情報を得ることも可能である. これらを組み合わせて,

今後は、水素吸蔵合金や電池材料、触媒といった材料の評価手法としても期待される。

文 献

- 1) 米澤 徹 (監修) : 金属ナノ・マイクロ粒子の最新技術と応用, シーエムシー出版, 東京, (2013) など
- 2) Yaguchi, T., Kanemura, T., Shimizu, T., Imamura, D., Watabe, A. and Kamino, T.: *J. Electron Microsc.*, **61**, 199–206 (2012)
- 3) 田中信夫, 臼倉治郎, 楠美智子, 斎藤弥八, 佐々木勝寛, 丹司敬義, 武藤俊介, 荒井重勇 : 顕微鏡, **46**, 156–159 (2011)
- 4) 竹田精治 : 顕微鏡, **48**, 3–4 (2008)
- 5) Yamada, M. and Yonekura, S.: *J. Phys. Chem. C*, **113**, 21531–21537 (2009)
- 6) Yim, J.W.L., Xiang, B. and Wu, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 14526 (2009)
- 7) Zhang, Z. and Su, D.: *Ultramicroscopy*, **109**, 766–774 (2009)
- 8) Ristau, R., Tiruvalam, R., Clasen, P.L., Gorskowski, E.P., Harmer, M.P., Kiely, C.J., Hussain, I. and Brust, M.: *Gold Bull.*, **42**, 133–143 (2009)
- 9) van Huis, M.A., Kunneman, L.T., Overgaag, K., Xu, Q., Pandraud, G., Zandbergen, H.W. and Vanmaekelbergh, D.: *Nano Lett.*, **8**, 3959–3963 (2008)
- 10) Kishita, K., Sakai, H., Tanaka, H., Saka, H., Kuroda, K., Sakamoto, M., Watabe, A. and Kamino, T.: *J. Electron Microsc.*, **56**, 331–339 (2009)
- 11) Narushima, T., Hyono, A., Nishida, N. and Yonezawa, T.: *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 7764–7774 (2012)
- 12) Yonezawa, T.: *Bio-Med. Mater. Eng.*, **19**, 29–34 (2009)
- 13) Kishita, K. : 名古屋大学博士論文 (2010)
- 14) Kawasaki, T., Ueda, K., Ichihashi, M. and Tanji, T.: *Rev. Sci. Instrum.*, **80**, 113701 (2009)
- 15) Matsutani, T., Yamasaki, K., Tsutsui, H., Miura, T. and Kawasaki, T.: *Vacuum*, **88**, 83–87 (2013)
- 16) Yaguchi, T., Suzuki, M., Watabe, A., Nagakubo, Y., Ueda, K. and Kamino, T.: *J. Electron Microsc.*, **60**, 217–225 (2011)
- 17) Burda, C., Chen, X., Narayanan R. and El-Sayed, M.A.: *Chem. Rev.*, **105**, 1025–1102 (2005)
- 18) Rycenga, M., Cobley, C.M., Zeng, J., Li, W., Moran, C.H., Zhang, Q., Qin, D. and Xia, Y.: *Chem. Rev.*, **111**, 3669–3712 (2011)
- 19) Chen, J., Lim, B., Lee, E.P. and Xia, Y.: *Nano Today*, **4**, 81–95 (2009)
- 20) Jun, Y-W., Seo, J-W. and Cheon, J.: *Acc. Chem. Res.*, **41**, 179–189 (2008)
- 21) Ma, F., Qin, Y. and Li, Y-Z.: *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 202507 (2010)
- 22) Narushima, T., Makino, T., Tokunaga, T. and Yonezawa, T.: *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 2612–2616 (2012)
- 23) Khalavka, Y., Ohm, C., Sun, L., Banhart, F. and Sönnichsen, C.: *J. Phys. Chem. C*, **111**, 12886–12889 (2007)
- 24) 米澤 徹, 成島 隆, 平野広隆 : 日本顕微鏡学会第 68 学術公演会予稿集, 15Gam_M4-8 (2012)
- 25) 成島 隆, Ren, Lu, 米澤 徹 : 日本金属学会誌, **78**, 98–102 (2014) ; Narushima, T., Lu, R. and Yonezawa, T.: *Mater. Trans.*, DOI: 10.2320/matertrans.M2014176 (2014)
- 26) 菅沼克昭, 能木雅也 : 表面技術, **61**, 795–800 (2010)
- 27) Jung, I., Shin, K., Kim, N.R. and Lee, H.M.: *J. Mater. Chem.C*, **1**, 1855–1862 (2013)
- 28) Narushima, T., Tsukamoto, H. and Yonezawa, T.: *AIP Adv.*, **2**, 042113 (2012)
- 29) Zheng, H., Smith, R.K., Jun, Y., Kisielowski, C., Dahmen, U. and Alivisatos, A.P.: *Science*, **321**, 1309–1312 (2009)