その場加熱実験と環境電子顕微鏡法

In-situ heating experiments and environmental electron microscopy

佐々木 勝寛*・荒井 重勇**・着本 享***・坂 公恭****

Katsuhiro SASAKI*, Shigeo ARAI**, Susumu TSUKIMOTO*** and Hiroyasu SAKA****

1. はじめに

その場観察法は、透過電子顕微鏡内で材料の環境変化に対する応答を調べることができる、非常にユニークで強力な実験手法である。その場観察法では、加熱・冷却、引張・圧縮などの応力印加など、試料への状態を制御可能でかつ測定可能な状況で変更することができるように設計された特別な試料ステージを使用する。透過電子顕微鏡を用いるこの手法では、材料の変化過程のメカニズムを理解することができる直接的な情報を十分に高い空間分解能で得ることができ、材料学者を魅了してきた。この高い空間分解能は、他の手法が材料中の変化過程の平均的な情報のみを与えるのに対して、非常に大きな優位点となる。特に最新の透過電子顕微鏡を用いると、材料微細構造の変化を定性的に捉えるのみならず、材料中のさまざまな物理的・化学的な変化の動的過程、例えば、結晶欠陥の動的役割などに関する結晶学的情報や組織学的情報を定量的に取得することができる。また、複数の一連の試料をそれぞれ条件を変えながら実験を行った後にその結果を測定し、反応過程を推測するという従来の手法では、試料処理過程などの事後の外的な力による、測定しようとしている現象への影響を絶えず考慮しなければならないが、その場観察法は同一の試料の微細構造を連続して観察するため、このような影響を回避できる。その場観察法は、材料の性質を示す、微細構造変化と温度、応力、環境などの関係の直接的な理解を可能とする。このようなその場観察法のうち、ガスあるいは水雰囲気中で行う手法が環境電子顕微鏡法である。

本稿では、著者らが関わったその場観察法のうち、真空中加熱を主体としたその場観察（その場加熱実験）の成果の紹介と、近年、名古屋大学反応科学超高压電子顕微鏡において取り組んでいる環境電子顕微鏡法の一つである、ガス雰囲気中その場加熱実験に関する結果を取上げる。

2. 装置的な発展過程とその分類

透過電子顕微鏡は、1930年代初頭にKnollの研究室でRuskaらにより完成された^{1),2)}。Ruskaらは、1942年には試

料室へガスを導入する機構の開発を行い、気体による電子顕微鏡像の鮮明度の変化を観察している³⁾。これは、試料加熱装置の開発に先立つもので、この事実は、環境電子顕微鏡の開発が、その場加熱実験に先立っていたという興味深い歴史を示す。

その後、1950年代に試料加熱装置の開発が行われ、日本では高橋らによる伝熱型^{4),5)}や、橋本らによる⁶⁾タングステンフィラメントによる直熱型加熱ホルダの開発が行われた。これらはガスを試料室へリークさせる機構と組合されており、環境セルのさきがけの装置でもある。その後、世界的にさまざまな構造の加熱装置が作られた^{7),8)}。直熱型ホルダは、試料に直接接触させた加熱体、あるいは試料そのものに電流を流し加熱する構造を持つ。このため、迅速な加熱冷却が可能で高温までの加熱が容易である。極初期のものでも、2000°C超を達成している⁶⁾。その一方で、電子ビーム近傍を加熱電流が流れるため、加熱電流による像への影響を避けることができないという問題がある。伝熱型加熱ホルダは、試料ステージ周囲に加熱体を配し加熱炉を形成し、発熱体からの熱伝導により試料を加熱する。このため、加熱ヒータを二重巻きにすることにより、加熱電流による像のシフトを避けることができ、しかも試料傾斜機構を組みやすいという構造的利点がある。現在では、ほとんどすべての加熱ホルダが伝熱型である。しかし、加熱体積が大きくなることにより熱ドリフトが安定するまでに長い時間が必要となり、また、炉からの輻射による鏡体の加熱の問題などにより最高加熱温度が1000°C前後に制限されている。

1980年代になり、電子顕微鏡の分解能が原子レベルに到達すると、伝熱型の加熱ホルダの熱ドリフトの大きさや加熱温度の制限が問題となり、再び直熱型の加熱ホルダが注目され、上野らによる⁹⁾Wフィラメントによる直接加熱ホルダ（上野-坂ホルダ）が開発された。このホルダは後述するように高温での熱安定性が非常に高く、我々は、このホルダを用いてさまざまな界面現象の観察を行った。

ガス雰囲気中でその場加熱実験を行う環境電子顕微鏡法では、顕微鏡の真空を乱さないで試料周囲にガス雰囲気を保つ環境セルを用いる。加熱装置と環境セルを組合せたその場実

*名古屋大学工学研究科量子工学専攻（〒464-8603 愛知県名古屋市不老町）。Quantum Engineering, Nagoya University (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603).

**名古屋大学 エコトピア科学研究所（名古屋市）。EcoTopia Science Institute, Nagoya University (Nagoya-shi, Aichi).

***東北大学 原子分子材料科学高等研究機構（仙台市）。Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University (Sendai-shi, Miyagi).

****名古屋大学名誉教授 Emeritus Professor, Nagoya University.

受付日：平成25年9月8日 受理日：平成25年10月20日

図1 (a) Window型および (b) 絞制限型環境セルの概念図

図2 差動排気型環境セルの概念図。二次絞が (a) 対称配置, (b) 非対称配置の場合

験装置は、1960年代後半から、1970年代に開発された⁷⁾。環境セルは、図1に概念的に示すようにWindow型と絞制限型に分類される。この分類の名称には、Window型に対してクローズドタイプ、壁膜型、隔膜型、絞制限型に対してはオープンタイプ、ダイナミックバキュームタイプ、開放型などさまざまな呼び方があるが、本稿では参考文献7)に従う。

2.1 Window型環境セル

Window型とは、試料上下に電子線を透過できる薄い膜でできたWindowを置き、その間にガス雰囲気を閉じ込めるタイプである。このため、ガスはWindowによって完全にシールされ、顕微鏡の真空を乱さない。一方、Windowの材質には、鏡体中の真空と環境セル内の雰囲気ガスとの圧力差に耐える強度と同時に、十分な電子線を透過させる薄さが要求される。試料加熱や電子線誘起化学反応は、膜を破壊する危険性がある。

膜の作製方法にはさまざまな工夫が行われており、現在もよく使用されているものとしては、カーボン/コロジオン/シリカの三層膜¹⁰⁾や、蒸着分子速度を制御したカーボン膜¹¹⁾などがある。特殊なものではイオンミリングしたアルミナ単結晶膜を使って3atmまで耐えられる膜が作製された例がある¹²⁾。特に、近年ではMEMS技術を用いてSiチップ上に窒化けい素膜を形成したもの^{13), 14)}が高い膜の安定性を示している。特に試料を完全に封じ込め、観察中にガスを供給しないタイプのものは商品化¹⁵⁾されており、顕微鏡本体をまったく改造せずに済むため普及しつつある。

2.2 絞制限型環境セル

絞制限型環境セルは、試料上下にひとつ、あるいは複数の穴の開いた絞りを置き、試料周辺から鏡体中へのガスのリークを制限する。このため、絞りの径がセルの能力を決める上で非常に重要である。Window型と異なり、精密な真空系の設計が要求されるが、より高い分解能および自由度が得られる。

絞りを通してのガス流の性質は、セル中の圧力により分子流あるいは粘性流となる。分子流領域となる数100Pa以下の圧力においては、ガス分子の平均自由行程は、セルや絞り径と比べて十分大きく、分子間の衝突はまれなのでお互いの運動を邪魔しない。分子流領域の上限近傍の圧力において、例えば20℃の空気では、セル圧が130Paの場合、平均自由行程は約50μmであり、絞りサイズと同程度でセルの大きさより十分小さい。セル中の圧力が増すと、分子間の衝突の平均自由行程は減少し、分子流から粘性流への変化が起きる。この変化が起きるセル圧は明確ではなく、2つの圧力範囲の間に中間領域が存在する。さらに高い圧力では、絞りを通り抜けるガスの速度は音速となり、ガス流量はガス分子の最大速度（つまり温度）によってのみ制限される。

上記のような気体の特性を考慮して実際の環境セルの特性を検討すると、単一絞りをを用いると圧力範囲が非常に制限される。ある程度の余裕を持って実用的なセル内の圧力を得るには、とてつもなく小さく、結果として軸合せが困難で、厳しい視野制限をもたらす絞りが必要となる。そこで、一次絞りに直列に二次絞を入れ、一次絞と二次絞の間に補助的な真空系を接続し排気する差動排気システムが考案された¹⁶⁾。

このシステムでは、顕微鏡の鏡体と差動排気された容器間の圧力差があまり大きくないため、一次絞を許容可能なサイズ（通常100μm程度）にし、二次絞をさらに大きくすることができ。この構造を模式的に示すと図2aのようになり、二次絞を通じての最終リークレートは、 P_1 （環境セルチャンバ圧）、 P_3 （差動排気チャンバ圧）、 d_1 （一次絞径）、 d_2 （二次絞径）、 D （一次・二次絞間隔）および絞近傍の差動排気速度と顕微鏡の有効排気速度で決まる。一次と二次の絞間隔 D は、ボールピースのギャップ間隔が上限となる。また、あまり大きな D 値は、電子線の散乱の視点からも、正確な軸合せの点からも好ましくない。一方、 D の下限は一次絞からのガス流が二次絞を直接通り抜け、差動排気チャンバが有効

図3 一次絞と同サイズの二次絞の D と鏡体圧の関係

でなくなる値である。計算によって求められたこれらの変数を用いて、特別に設計されたリグ中で様々な構造のセルについて検証が行われた結果¹⁷⁾、 D と鏡体圧 P_2 の関係は一般的に図3のようになり、 D には鏡体圧 P_2 が最小になる D_1 と D_2 があることがわかった。最初に P_2 が最小となる D_1 は、一次絞からのガス流が二次絞でさえぎられるために起きる。 D_2 で P_2 の最小値は、差動排気チャンバが大きくなるため、排気のコダクタンスが大きくなることによる。 D_1 と D_1 における P_2 の最小圧は一次絞サイズ d_1 に依存するが、二次絞サイズ d_2 には依存しない。一方、絞サイズを一定に保ち、差動排気チャンバの圧力 P_3 を高くすると、 D_1 での P_2 の最小圧は増加し、 D_1 は小さくなるという性質がある。

鏡体の真空度を最小にする D が2つ存在するということは、一方を D_2 とする非対称な高さのセルとすることにより、作動排気チャンバ中でのガスによる電子の散乱をそれほど大きくせず作動排気のコダクタンスを増加させ、空間的余裕を持たせることができる(図2b)ことを示す。

デュボン社のGai^{18)~21)}とFEI社²²⁾(当時フィリップス社)は、対物レンズポールピースに差動排気のための排気ラインの穴を開け、一次および二次絞をポールピース内に取付けることにより試料室全体を環境セルとし、さまざまなタイプの試料ホルダが使用できる絞制限型環境電子顕微鏡を開発した。このタイプの環境電子顕微鏡を用いて、大阪大学の竹田らはカーボンナノチューブの成長過程を原子レベルで観察し、非常に美しい成果を発表している^{23)~27)}。

Window型環境セル、絞制限型環境セルのどちらも、近年、最新型の高分解能透過電子顕微鏡で使用可能なタイプのものが市販化されてきており、さまざまなレベルのユーザーが、さまざまな対象へ応用する機運が高まってきている。今後、その場観察や環境電子顕微鏡による研究を検討している方々の一助となればと思い、以下に筆者らが関わったその場観察のいくつかの例を紹介する。

3. 真空中その場加熱実験²⁸⁾

一般的に、透過電子顕微鏡用試料は3mmのディスク状に加工される。市販されている伝熱型試料加熱ホルダは、この3mmの試料を取付けることができる小型炉を持ち、特に800°C以上に加熱される場合は、周辺の部品の過熱やドリフ

図4 液体急冷法で作製したAl-In合金の典型的な組織。(a) $\langle 110 \rangle$ および (b) $\langle 100 \rangle$ より観察した透過電子顕微鏡像。それぞれの挿図は、対応する電子線回折パターンを示す²⁹⁾

トを低減するために炉の周囲が水冷される。しかし、このようなタイプのホルダは、設定した温度で安定させるためには1~2時間を要し、加熱温度の上限も1000~1300°Cに限定される。

3.1 Inの固・液界面

試料の熱ドリフトの問題を回避するために、我々は、試料の変化が観察される温度範囲が狭い融解現象を選択した。また、変化に伴う試料形状の変化によるドリフトを抑えるために、対象試料を熱的に安定なマトリックス中に埋込む工夫を行ったところ、これまで非常に不安定で捉えることが困難であった固・液界面を原子レベルで観察することに成功した。試料加熱過程において、まず試料を融点直下2~3°Cまで加熱し、熱ドリフトが止まるまで待つ。その後、ごくわずかの温度上昇を電子線の照射密度を上げ、ビームヒーティングにより行い、融解現象を開始させるという手法を用いた。このような工夫のもと、Alマトリックスに埋込まれたIn粒子の融解過程をH-1250ST超高压電子顕微鏡を用い連続的にその場観察した^{29), 30)}。

この系ではAlとInの固溶度は非常に小さい³¹⁾。このため液体急冷法で作製したAl-In合金試料は図4に示すように、In粒子がAlマトリックス中に均一に分散している典型的な組織を示す。In粒子の形状はAlマトリックスとInの格子間のモアレ縞により、容易に判別できる。結晶性のIn粒子は接頭八面体をしており、8つの $\{111\}_{\text{Al,In}}$ と6つの $\{100\}_{\text{Al,In}}$ 晶癖面で囲まれている。

融解は、いずれかの $\{100\}$ 面から始まり、In粒子内部へ向かって進む。図5は、In粒子中の固・液界面の高分解能観察例を示す。Inの固・液界面と固体Alと液体In間の固・液界面間の接触角を、図中点線で示すように直接測定することができ、ナノサイズの粒子の熱力学を論じることが可能となった^{30), 32)}。融解過程で、部分融解したIn粒子中に形成された $\{110\}$ と $\{100\}$ 固・液界面を、図6aおよびbにそれぞれ示すように、エッジオン方向から観察することができた。固・液界面は原子レベルではシャープではないことがわかる。モアレ縞の強度変化から決定した固・液界面の厚さは、Temikinの理論³³⁾から求められる結果によく対応していた。

図5 In粒子中の固・液界面高分解能観察例²⁹⁾

図6 In粒子中に形成された(a) $\{110\}$ と(b) $\{100\}$ 固・液界面。挿図は、それぞれの固・液界面が観察されたIn粒子の全体像を示す

我々の結果に続き、Bi-Al³⁴⁾、Pb-Al^{35)~38)}、Pb-Sn-Al³⁹⁾ 合金に関する結果が報告され、熱力学的解析も報告されている^{30), 40), 41)}。

3.2 より高温・高分解能での観察²⁸⁾

触媒研究者やその他からの要求に沿うため、従来型透過電子顕微鏡で利用できる粉末試料用加熱ホルダが開発された⁹⁾。耐熱金属、例えばWのワイヤ ($\sim \phi 25 \mu\text{m}$) を螺旋状に巻いたものを加熱体に用い、加熱ヒータの電源としては、電池からの電流を用いている。電池からの電流は、透過電子顕微鏡像を乱すいかなる変動や不安定性を持たないため大変有

図7 液滴の下から成長したアルミナのウイスカ。挿図はウイスカ部分から得られた電子線回折パターン⁴²⁾

効であり、2個のUM-1 (1.5 V) の電池で、 $\phi 25 \mu\text{m}$ のWヒータを1500°Cに10時間も保つことができる。粉末試料は加熱体に直接載せて使用される。

この試料ホルダの大きな利点は、非常に小さい熱容量である。これはその場加熱実験にはとても有利な点である。第一に、加熱時に試料ドリフトが非常に小さいということである。この結果、1000°Cを超える温度で従来型透過電子顕微鏡のフィルムに高分解能像を記録できるようになった。第二に、水冷機構が必要ではない点である。第三に、試料ホルダの厚さは2 mm程度で、高分解の対物レンズのポールピース間に挿入できる点である。

その他の利点は、加熱体が容易に交換でき、交換コストが従来の加熱ホルダに対して非常に低い点である。これは、超高温のその場加熱実験をしばしば行う者にとって、非常に重要である。加熱温度と加熱電流の関係は、赤外線温度計による測定でおおよそ補正された後、サイズ効果により融点が変わらない程度に十分大きい金属箔の融解を観察することにより、より精密に校正される。下記は、このホルダを用いて行われた結果である。観察には、H-9000NARを加速電圧300 kVで用いた。

3.2.1 固・液反応

より高温での一般的な観察例として、アルミナの固・液界面の観察を簡単に示す⁴²⁾。2000°Cにおいて半球状の液滴が、表面に形成される。これらの液滴は直径を増し、50 nmに達するとそれぞれの液滴の下からアルミナのウイスカが成長し始める(図7)。固・液界面は分子的に平坦で、 $(10\bar{1}2)$ 、 $(2\bar{1}\bar{1}0)$ および $(1\bar{1}02)$ 晶癖面を持つ。

図8はアルミナウイスカと液滴間の固・液界面での核生成

図8 アルミナウィスカと液滴間の固・液界面での核生成を示す一連のビデオ画像⁴²⁾

を示す一連のビデオ画像である。図中上部の格子縞が見られる部分がアルミナ結晶相で下部が液相である。図8aに示すように固・液界面は初め平坦で、線1~2が示す格子が固相の最上層であったが、この固・液界面に図8bの二重矢印で示す範囲に分子層の雲のようなコントラストが形成され始める。これは新しいアルミナ結晶の分子層の核に相当すると思われる。この層は図8cの線2~3に示すように、線1~2に示す本来の格子間隔より幅が広いことがわかる。その後、固・液界面上で図8c, d中の矢印の範囲に示すように横方向への伸展を伴う。図8dでは、すでに新たに形成された最上層の右端は視野外に移動してしまっている。伸展過程に、この最上層の厚さは本来の格子間隔に等しくなり、固・液界面に垂直にアルミナウィスカ側の格子に対応した格子縞の形成が見られた。核は両サイドに新しい格子を加えながら進展を続け、固・液界面全体を新しい一分子層で覆った(図8e, f)。さらに詳細なアルミナ固・液界面の挙動は参考文献43)を参照してもらいたい。

3.2.2 Al-Si合金中の固・液界面

固体Siと液体Al間の固・液界面とSiの表面での再構成を観察した。図9に示すようにAlとSi粉末を混合したものを、加熱実験中に融合させた。この試料を再加熱し、融解・凝固過程における、Al-Si固・液界面の原子構造と挙動を図10のように観察した^{44), 45)}。固体Siの[110]方向から観察した固・液界面は、{111}面に明確な晶癖面を持っており、最上層の原子層は、マトリックス中の60%のコントラストを持っていた。マルチスライス法を用いた界面のイメージシミュレーション⁴⁶⁾と実験像のマッチングは、結晶表面と液体間に、一または二層のSiが部分的に凝固した遷移層があることを示した⁴⁵⁾。また、Alが660°Cで融解すると、固体Siと液体Al界面は原子的に平坦になり(図11a)、Alが凝固すると固

図9 AlとSi粉末を混合したものを、加熱実験中に融合させたもの⁴⁴⁾

図10 Al-Si固・液界面の高分解能像

体Alと固体Si界面は図11bに示すようにラフになる。このAl/Si界面の変化には、明確な再現性があった。

一方、図11cは図11a, bとは別の領域の像であるが、厚いAl液相に覆われていないSi表面も原子レベルで非常に平坦で晶癖面を示している。このような平坦なSi表面は、融解したAlの液相が1ML程度Si表面をぬらしたの場合のみに見られた^{47), 48)}。この差は、図11aと比較すると明瞭である。図11aではAl液相はSiの右側面のみ覆っており、図上側に向いているSi表面は薄い表面層(おそらく酸化層)が覆っており、晶癖面が見られない。しかし、図11cではAl液相が右側面からはみ出し、図上側を向いたSi表面の一部を覆っており、それ以外の部分では高分解能電子顕微鏡像上では明確な表面層が観察されない。図11cのようなSi表面も、その後Alが再凝固すると、酸化層と思われる表面層で覆われて平坦な晶癖面を消失し図11b同様なラフな表面を示した。このような現象は、薄いAl液相で覆われたSi表面で再構成が起きているためと考えられる。Si表面の再構成は超高真空中でよく観察されるが、このようにAl液相でぬれた後に起きる特徴的なSi表面再構成が、通常の鏡体中の真空度である 10^{-5} Paという真空度でも起きることが示された。同様な現象

12

図11 Al/Si界面の変化。(a) 原子的に平坦な固体Siと液体Al界面, (b) ラフな形状を示す固体Alと固体Si界面, (c) Alが融解すると, 原子的に明確な晶癖面を示すSiの表面⁴⁸⁾

がSi上にAuを蒸着した試料でも観察されている⁴⁹⁾。

4. 反応科学超高压電子顕微鏡

上記のように, われわれは真空中での高分解能その場加熱実験を試みてきたが, 同様な現象あるいは触媒反応のような積極的なガス雰囲気での現象を, 高温その場観察したいという要求が増えてきた。上記の上野-坂ホルダにガス導入機構を追加したホルダによる, 超高温におけるその場観察実験の報告⁵⁰⁾や, すでに紹介したFEI社の環境電子顕微鏡を用いた竹田らのCNTに関する研究^{23)~27)}があるが, いずれの装置も環境セル特有のさまざまな制限が課せられた条件下での研究である。そこで, 我々を含む名古屋大学の電子顕微鏡グループでは, 従来の電子顕微鏡の高度な機能を制限することなく, 大気圧に近いレベルのガス雰囲気下でのその場実験ができる装置を実現するために, 新規開発超高压電子顕微鏡のために, 観察中に電子線通路に絞制限型環境セルを出し入れできる機構を開発した⁵¹⁾。これにより, ガス雰囲気下での観察前後では完全に環境セルを取り除き, 視野や回折角の制限なく観察することができ, 詳細な観察後に, 試料を大気に曝すことなくガス雰囲気中観察を行うことができるようになった。また, さらにガス交換中にある程度排気した後, わずかに可動式環境セルを後退させることで, 残留ガスを鏡体側の大容量の真空系へ開放することにより短時間で排気し, 10分程度の短時間で環境ガスを入れ替えることができる能力を持たせることができるようになった。

われわれは, 上記の環境セル中で, 上野-坂ホルダの試料固定法に次のような改良を加えることにより, より応用範囲を広げる研究を行っている。

4.1 断面その場観察

材料とガス雰囲気との反応は, 表面で起きる。反応生成物が固体である場合は, 表面に蓄積する。表面に蓄積した反応生成物は層状構造を作り, 材料表面の性質を変えたり, その後の表面反応の進展を左右したりする。ほとんどの場合, このような表面層の構造は, 反応を停止させた後に断面試料を作製し解析されている。このような手法は, 反応停止過程でさまざまな本来の反応過程を乱す現象が入り込む余地を作ってしまう。試料処理過程などによる測定しようとしている現象への事後の外的な力による緩和の影響を回避できるその場観察手法は, この問題の解決には打って付けの方法である。し

図12 断面その場透過電子顕微鏡観察用試料作製手順。(a) フィラメントカセットへのマイクロサンプリング, (b) フィラメントカセットを取出しプラズマCVD重合膜コーティングを行う, (c) 再度, 集束イオンビーム加工機に入れ, 表面保護膜の一部を取り除く

かし, 従来の方法では, 変化している表面現象を断面方向からその場観察することができなかった。そこで, 断面透過電子顕微鏡試料の側面のみを, ガス雰囲気に不活性で, ガスの侵入を効果的に抑制でき, しかも電子線透過能の高い保護膜で覆い, 表面反応を断面方向から観察する手法を以下のように開発した⁵²⁾。この手法を用いた観察例をいくつか示す。

断面その場透過電子顕微鏡観察用試料は, マイクロサンプリング機能を有する, 集束イオンビーム加工装置 (HITACHI FB-2000) を用いて作製した。図12aに示すように, 集束イオンビーム加工装置で薄片状に加工した試料を, マイクロサンプリング用針にWデポジションにより接着し, 試料本来の表面側を上方に維持しながら取り上げた。W製加熱フィラメントをU字形銅プレート上に固定したもの (フィラメントカセット)⁵³⁾を, 集束イオンビーム加工装置用フィラメントカセット専用試料ホルダ (Enomoto A&V FIB Holder: 以下, 専用ホルダとする) に, 加熱フィラメントが上側になるように取り付け, 集束イオンビーム加工装置中に挿入した。マイクロサンプリングされた薄片状試料を, フィラメントカセットの加熱フィラメント上に, 試料本来の表面側を上方に維持しながらWデポジションにより固定した後, サンプリング針を切り離し, 電子線透過可能な厚さまで加工した。試料を

図13 銅表面の断面観察像。(a) 加熱前、(b) 800°C、(c) 980°Cにおける断面構造の変化。図中の最上層はプラズマCVD重合膜、中間の黒い層は集束イオンビーム加工時の表面保護W層、最下層が銅に対応する。(c)の点線で囲まれた部分は新たに形成された酸化物質

固定したフィラメントカセットは、図12bに示すように、専用試料ホルダより取りはずし、CVDコーティング装置に移し、 $\text{CH}_4:\text{C}_2\text{H}_4$ 比1:3、ガス圧3Paの条件で、全面をプラズマCVD重合膜でコートし、表面保護層とした。その後、専用ホルダに、試料を固定したフィラメントカセットを再度取付け、試料薄膜を水平にした状態で、試料本来の表面側のエッジに存在するプラズマCVD重合膜を集束イオンビーム加工により取り除き、試料本来の表面を露出させた(図12c)。上記の手順により、薄膜化された断面試料の側面はプラズマCVD重合膜に覆われ、試料本来の表面のみが真空中に露出した試料を作製した。加工の終わったフィラメントカセットの両側の電極を、二電極式上野-坂ホルダ上のそれぞれの電極にねじ止めした後、U字形銅プレートの底部をマイクロニッパを用いて切り離し、加熱フィラメントのみに電流が流れるようにした。このような手法で試料を作製し、銅表面の酸化過程およびNb-Pd系水素透過膜の劣化過程を名古屋大学反応科学超高压電子顕微鏡で観察した例を紹介する。

4.1.1 銅表面

材料、特に金属材料の表面の酸化過程は、材料の加工および使用に大きな影響を及ぼす。一般的な金属の代表として銅表面の酸化雰囲気中での高温挙動を観察した⁵⁴⁾。

酸素ガスを導入しながら電子顕微鏡中の雰囲気を 3×10^{-4} Paに保ち観察を行った。観察した試料部分は、全体が1つの結晶で構成されていた。図13aに示すように、集束イオンビーム加工機で切り取られた表面には常温では何も存在しないが、試料を800°Cまで加熱すると、図13bに示すように酸素雰囲気に暴露された試料表面に酸化物と思われる微細な結晶が形成された。温度を上げるに従ってごくわずかに厚みを増したが、試料内部への進展はわずかであった。試料が980°Cまで加熱されると、図13cに示されるように酸化膜と考えられる層の左右からCavityが形成され、急激に進展していった。Cu部分では等厚干渉縞が観察され、融解してないことが確認されるため、この現象は表面酸化膜と考えられる層の薄い部分が破壊され、Cuが昇華していつているのではないかと考えられる。同様の現象は、炭化したゼラチン膜で覆われたCu粒子でもほぼ同じ温度で観察されている⁵⁵⁾。保護膜に覆われた試料は徐々になくなると同時に、新たに現

れた表面で酸化と思われる現象が進行し、図13cの点線の枠で示されるような酸化物と思われる結晶が成長した。また、加熱温度980°Cにおいても、表面保護層はほとんどダメージを受けず試料を覆っていることがわかり、プラズマCVD重合膜が酸素ガスに対して1000°C近い温度でも有効であることがわかる。

4.1.2 Pd-Nb水素透過膜

近年、従来のPd基合金水素透過膜に代わる、より安価な金属水素透過膜の開発が求められている⁵⁶⁾。最も有望な候補として、V, Nb, Taなどのより安価な5族金属の表面にPdを被覆した、複合金膜が検討されている⁵⁷⁾。しかし、使用時の高温における透過能の劣化という問題がある⁵⁸⁾。透過能の劣化は高温ほど激しく起こることから、金属層間の相互拡散を指摘する報告があるが^{58), 59)}、一方で、基材の5族金属の酸化を引き起こすと考えられる、Pd膜表面の穿孔劣化現象を指摘する報告がある⁶⁰⁾。しかし、表面Pd膜の構造変化や、基材金属との内部拡散に関する、詳細な解析は行われていない。もし、透過能の劣化の原因が内部拡散だとしても、主な原因が透過能の低い金属間化合物層の形成なのか、界面への非金属不純物の析出によるのかは、明らかになっていない⁵⁸⁾。そこで、Pd被覆Nb水素透過膜の微細構造の変化過程を、断面その場透過電子顕微鏡観察法を用いて観察し、Pd膜表面の穿孔形成過程の解析を試みた^{61), 62)}。

試料には、99.96mass%の純Nb試料を12mm径0.5mm厚さのディスク状に整形した物を用いた。整形した試料の表面を機械研磨した後、両表面に200nm厚さのPdを参考文献63)に示す方法でコーティングした。準備した試料を、上記4.1節で述べた断面その場観察用試料⁵³⁾に加工した。

図14に、Pd被覆Nb水素透過膜の断面透過電子顕微鏡像を示す。図上方が、透過膜本来の表面側である。表面から約200nm程度の厚さのPd層が観察される。Pd層は、膜面垂直方向に伸びた結晶が多く存在する、不完全な柱状晶構造をしている。Pd層の下には、膜面に平行方向に伸びた200~300nmの粒サイズを持つNbの細粒層が存在し、さらにその下には、 μm 台の粒サイズを持つNb層が存在することがわかる。

フィラメントカセットの加熱フィラメント上に固定され

た、図14に示したような断面試料を、プラズマCVD重合膜でコートし、試料本来の表面側、つまり、図上方の試料エッジ部分のプラズマCVD重合膜を取り除いたものを、透過電子顕微鏡中でその場加熱観察した結果を、図15に示す。

図15aに加熱前の断面試料の明視野像を示す。図14と同様な、柱状晶様のPd層が観察されている。加熱フィラメントに電流を流し、500°Cまで加熱すると、図15bの矢印に示すように、表面およびPd/Nb界面近傍の粒界からボイドが形成され始め、ボイドは、粒界に接する一方の結晶粒側へ拡大していった。このことから、ボイド形成および成長には、粒界をはさんだ2つの結晶の方位関係が関連しているのではないかと考えられる。試料を500°Cに保ち続けると、結晶粒ごとに抜け落ちるようにボイドは拡大し（図15c）、ほとんどのボイドは、最終的に表面からPd/Nb界面に至った（図15d）。得られた形態は、バルク試料の加熱時に見られる多数の表面穿孔に対応する構造となった。ボイドの形成は、試料温度が500°Cに達する直前から始まり、500°Cに達した後、初めの10分間で進展がほぼ停止し、その後大きな変化は見られなかった。バルク試料においても、同様な傾向が見られることが指摘されており⁶⁰⁾、観察された現象はバルク試料での表面穿孔形成過程に対応していると考えられる。ボイド形成時に、Pd/Nb界面においては、金属間化合物などの形成を示唆する大きな組織変化は観察されず、また、試料側面はプラズ

マCVD重合膜で覆われているので、大きな体積変化を伴う物質移動は考えにくい。ボイド形成時に移動したPdは、大部分が表面へ向かって移動したのではないかと考えられる。さらに長時間のその場観察の結果と、従来の熱処理試料の断面観察法を組合せることにより、Pd被覆Nb水素透過膜の劣化過程の詳細が明らかになっている⁶¹⁾。

5. ま と め

その場加熱実験法、Window型および絞制限型環境セルの構造を概観した。加熱ホルダにおいては上野-坂ホルダは超高温・高分解能での観察に可能性を開いた。また、伝熱型の加熱ホルダも、いくつかのメーカーによる改良の努力により、熱安定性・加熱特性が大幅に向上し、高温でも高い分解能が得られるようになってきている。環境セルにおいては、絞制限型環境セルが最新鋭の収差補正型超高分解能走査透過型電子顕微鏡にも取付けられるようになったことから、多くの成果が発表され始めている。また、Window型環境セルにおいては、2012年以降MEMS加工された窒化けい素膜を用いたものが市販されるようになり、多くの研究者が新しい研究を試みようとしている。

このようなその場観察、とくに環境セルを用いた研究が新しい局面を迎えようとしている時期に、我々のこれまでの観察例を振り返ってみた。真空中その場加熱実験においては、対象試料や観察領域を安定したマトリックス中に埋込むことにより、従来不安定で観察困難であるとされていた固・液界面を原子レベルで観察した例を示した。また、新規に開発した可動式環境セルを用いた実験では、従来考えられてこなかった表面反応現象の断面よりの観察手法を提案し、銅表面の酸化挙動、水素透過膜表面劣化過程の観察例を示した。特に、4.1節で紹介したような手法を用いた観察は、更に様々な材料への応用の可能性があり、名古屋大学超高压電子顕微鏡施設⁶⁴⁾を通じて、試料作製および観察のサービス（有料）を受けることができる。本稿が、透過電子顕微鏡によるガス環境中での表面反応の研究に興味をもたれる方々の参考にな

図14 Pd被覆Nb水素透過膜の断面透過電子顕微鏡像

図15 加熱中のNb基層上のPd層の微細構造変化。(a) 加熱前、(b) 500°C加熱2分後、(c) 7分後、(d) 9分30秒後のボイド形成過程。(b) 中の矢印は初期ボイド形成箇所を示す

れば幸いだ。

参考文献

- 1) 上田良二：電子顕微鏡，共立出版社，(1982)，15.
- 2) K. Kanaya: History of Electron Microscopes, ed. by H. Fujita, Commercial Exhibition Committee of 11th International Congress on Electron Microscopy, Kyoto, Japan, (1986), 36–42.
- 3) E. Ruska: Kolloid-Zeitschrift, **100** (1942), 212–219.
- 4) N. Takahashi, T. Takeyama, K. Ito, T. Ito, K. Mihama and M. Watanabe: J. Electron Microsc. (Tokyo), **4** (1956), 16–23.
- 5) T. Ito and K. Hiziya: J. Electron Microsc. (Tokyo), **6** (1958), 4–8.
- 6) H. Hashimoto, K. Tanaka and E. Yoda: J. Electron Microsc. (Tokyo), **6** (1958), 8–11.
- 7) E. P. Butler and K. F. Hale: Dynamic experiments in the electron microscope, in Practical Methods in Electron Microscopy, ed. by A. M. Glauret, Elsevier, New York, USA, (1981).
- 8) H. M. Flower: J. Microsc., **97** (1973), 171–190.
- 9) T. Kamino and H. Saka: Microsc. Microanal. Microstruct., **4** (1993), 127–135.
- 10) A. Fukami and S. Murakami: J. Electron Microsc. (Tokyo), **28** (Suppl.) (1979), 41–48.
- 11) K. Ueda, T. Kawasaki, H. Hasegawa, T. Tanji and M. Ichihashi: Surf. Interface Anal., **40** (2008), 1725–1727.
- 12) D. L. Allinson: Proc. 7th Int. Congr. Electron Microsc., **1** (1970), 169–170.
- 13) M. Williamson, R. Trop, P. Vereecken, R. Hull and F. Ross: Nat. Mater., **2** (2003), 532–535.
- 14) A. Radisic, P. M. Vereecken, P. C. Searson and F. M. Ross: Surf. Sci., **600** (2006), 1817–1826.
- 15) <http://www.protochips.com/> ProtoChips社のホームページ
- 16) P. R. Swan and N. Tighe: Proc. 5th Eur. Congr. Electron Microsc., (1972), 432.
- 17) J. C. Lacaze, A. Sequela, B. Jouffrey and J. Trinquier: Proc. 5th Conf. High Voltage Electron Microsc., (1977), 145.
- 18) E. D. Boyes and P. L. Gai: Ultramicroscopy, **67** (1997), 219–232.
- 19) P. L. Gai: Philos. Mag. A, **43** (1981), 841–855.
- 20) P. L. Gai, E. D. Boyesa and J. C. J. Bartb: Philos. Mag. A, **45** (1982), 531–547.
- 21) P. L. Gai, B. C. Smith and G. Owen: Nature, **348** (1990), 430–432.
- 22) <http://www.fei.com/products/tem/titan/> FEI社Titan™ ETEMのホームページ
- 23) H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno and Y. Homma: Nano Lett., **8** (2008), 2082–2086.
- 24) H. Yoshida, T. Shimizu, T. Uchiyama, H. Kohno, Y. Homma and S. Takeda: Nano Lett., **9** (2009), 3810–3815.
- 25) H. Yoshida, H. Kohno and S. Takeda: Micron, **42** (2012), 1176–1180.
- 26) H. Yoshida and S. Takeda: Phys. Rev. B, **72** (2005), 195428–1–7.
- 27) H. Yoshida, T. Uchiyama and S. Takeda: Jpn. J. Appl. Phys., **46** (2007), L917–L919.
- 28) H. Saka, T. Kamino, S. Arai and K. Sasaki: MRS Bull., **33** (2008), 93–100.
- 29) K. Sasaki and H. Saka: Philos. Mag. A, **63** (1991), 1207–1220.
- 30) K. Sasaki and H. Saka: Microsc. Microanal. Microstruct., **4** (1993), 287–296.
- 31) T. B. Massalski (Eds): Binary Alloy Phase Diagrams, American Society of Metals, Metals Park, Ohio, USA, (1986).
- 32) H. Saka, Y. Nishikawa and T. Imura: Philos. Mag. A, **57** (1988), 895–906.
- 33) D. E. Temkin: Crystallization Process, Consultant Bureau, New York, USA, (1966), 15.
- 34) N. B. Thoft, J. Bohr, B. Buras, E. Johnson, A. Johansen, H. H. Andersen and L. Sarholt-Kristensen: J. Phys. D, **28** (1995), 539–548.
- 35) K. K. Bourdelle, A. Johansen and E. Johnson: Nucl. Instrum. Meth., **B118** (1996), 478–482.
- 36) H. Gabrisch, L. Kjeldgaard, E. Johnson and U. Dahmen: Acta Mater., **49** (2001), 4259–4269.
- 37) U. Dahmen, S. Hagège, F. Faudot, T. Radetic and E. Johnson: Philos. Mag., **84** (2004), 2651–2662.
- 38) E. Johnson, M. T. Levinsen, S. Steenstrup, S. Prokofjev, V. Zhilin, U. Dahmen and T. Radetic: Philos. Mag., **84** (2004), 2663–2673.
- 39) E. Johnson, A. Johansen, C. Nelson and U. Dahmen: J. Electron Microsc. (Tokyo), **51** (2002), S201–S209.
- 40) J. Chang and E. Johnson: Philos. Mag., **85** (2005), 3617–3627.
- 41) E. Siem and E. Johnson: J. Mater. Sci., **41** (2006), 2703–2710.
- 42) K. Sasaki and H. Saka: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **466** (1997), 185–190.
- 43) H. Saka, K. Sasaki, S. Tsukimoto and S. Arai: J. Mater. Res., **20** (2005), 1629–1640.
- 44) S. Arai, S. Tsukimoto, H. Miyai and H. Saka: J. Electron Microsc. (Tokyo), **48** (1999), 317–321.
- 45) S. Arai, S. Tsukimoto, S. Muto and H. Saka: Microsc. Microanal., **6** (2000), 358–361.
- 46) L. W. Zhong: Elastic and Inelastic Scattering in Electron Diffraction and Imaging, Plenum Press, New York, USA, (1995), 70.
- 47) S. Tsukimoto, S. Arai and H. Saka: Philos. Mag. Lett., **79** (1999), 913–918.
- 48) H. Saka, S. Tsukimoto and K. Sasaki: Mater. Sci. Forum, **294–296** (1999), 617–620.
- 49) T. Kamino, T. Yaguchi, M. Tomita and H. Saka: Philos. Mag. A, **75** (1997), 105–114.
- 50) T. Kamino, T. Yaguchi, M. Konno, A. Watabe, T. Marukawa, T. Mima, K. Kuroda, H. Saka, S. Arai, H. Makino, Y. Suzuki and K. Kishita: J. Electron Microsc. (Tokyo), **54** (2005), 497–503.
- 51) N. Tanaka, J. Usukura, M. Kusunoki, Y. Saito, K. Sasaki, T. Tanji, S. Muto and S. Arai: Microscopy, **62** (2013), 205–215.
- 52) K. Sasaki, K. Kuroda, T. Tokunaga, S. Arai and C. Morita: Proc. 17th Int. Microsc. Cong., (2010), 19.16.
- 53) K. Sasaki, M. Hattori, S. Arai, K. Kuroda and N. Tanaka: Microsc. Microanal., **17** (2011), 478–479.
- 54) 佐々木勝寛，服部雅史，黒井重夫，黒田光太郎：名古屋大学電子光学研究のあゆみ **22**, (2010), 76–77.
- 55) K. Ida, Y. Sugiyama, Y. Chuiyo, M. Tomonari, T. Tokunaga, K. Sasaki and K. Kuroda: J. Electron Microsc. (Tokyo), **59** (2010), S75–S80.
- 56) K. Komiya, Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga and I. Yasuda: J. Alloy. Comp., **404–406** (2005), 257–260.
- 57) D. J. Edlund and J. McCarthy: J. Membr. Sci., **107** (1995), 147–153.
- 58) D. J. Edlund, D. T. Friesen, B. M. Johnson and W. A. Pledger: Gas Sep. Purif., **8** (1994), 131–136.
- 59) R. E. Buxbaum and T. L. Marker: J. Membr. Sci., **85** (1993), 29–38.
- 60) A. O. Busnyuk, M. E. Notkin, I. P. Grigoriadi, V. N. Alimov and A. I. Lifshitz: Tech. Phys., **55** (2010), 117–124.
- 61) K. Sasaki, M. Hattori, K. Tsuchimoto, H. Yukawa, S. Arai, T. Tokunaga, Y. Murata and T. Yamamoto: J. Alloy. Comp., **573** (2013), 192–197.
- 62) 佐々木勝寛，服部雅史，湯川 宏，徳永智春，山本剛久，荒井重勇：名古屋大学 電子光学研究のあゆみ **24**, (2012), 21–24.
- 63) H. Yukawa, T. Nambu and Y. Matsumoto: J. Alloy. Comp., **509S** (2011), S881–S884.
- 64) <http://hvem.nagoya-microscopy.jp/> 名古屋大学エコトピア科学研究 所超高压電子顕微鏡施設のホームページ