高温高分解能材料解析技術の開発

日高貴志夫^{*1)} 上野 武夫^{**1)}
浮穴基英^{**2)} 富田正弘^{*}

1. はじめに

電子顕微鏡は各種先端材料の微細構造解析と局所領域の組成の解明に広く用いられている。その電子顕微鏡内で高温加熱した材料の構造変化を直接観察しようという試みはすでに約40年前に始められた⁽¹⁾。当時の電子顕微鏡はその真空度や加速電圧、分解能などに制限があったため、観察出来る現象には限界があった。1970年代に入り、超高圧電子顕微鏡が実用化されるようになると本格的な試料加熱装置の開発と、その金属試料中の転位挙動や析出現象などの動的観察への応用が行われるようになり、多くの画期的な成果が示された⁽²⁾⁽³⁾。1980年代には汎用電子顕微鏡を用いた高温観察も始められるようになり、セラミックスなどの高温における構造変化などが解明された⁽⁴⁾。しかし、従来の試料加熱装置では高温加熱時の試料ステージ自体の熱ドリフトや、加熱電流によって発生する磁界に起因する像障害など、種々の問題があり、高い分解能での観察は困難であり、その応用は大きく拡大されることはなかった。熱プロセスによる材料内部微細構造の変化を正確に把握することはより特性の優れた材料を開発する上で極めて有用である。我々はその点を重視し、汎用分析電子顕微鏡を用いた高温高分解能観察技術の開発に着手した。その結果、最高温度約1800°Cで原子レベルの高分

解能観察が可能な試料加熱装置の開発に成功した⁽⁵⁾。また、開発技術の応用においては従来の装置では不可能であった1500°Cの高温におけるセラミックスの焼結過程における原子の挙動の動的観察⁽⁶⁾や、1800°Cにおけるセラミックスの相変態過程の高分解能観察⁽⁷⁾などの観察に成功した。

2. 開発技術の内容

開発した汎用分析電子顕微鏡用試料加熱装置は粉体用およびバルク用の二種類に大別されるが、どちらの場合も高温における原子挙動の観察が出来るようその結晶格子像の分解能を0.18 nm以上とした。また、熱プロセスによる試料の組成の変化も解明出来るようEDX(エネルギー分散型X線分析装置)による元素分析も可能な構造とした。以下にそれぞれの装置の基本構成、特長および応用例について述べる。

(1) 粉体用試料加熱装置

粉体用試料加熱装置は電子顕微鏡内で試料を加熱する為の加熱ホルダ、その電源、加熱温度を制御するコントローラおよび加熱電流を測定するための電流計で構成される。試料加熱ホルダの外観を図1に示す。本ホルダーは高分解能対物レンズを備えた分析電子顕微鏡内で使用出来るようその厚さを

図1 粉体試料用試料加熱ホルダ外観。

* 株式会社日立製作所

1) 日立研究所主任研究員

2) 計測器事業部主任技師

** 株式会社日立サイエンスシステムズ

1) 副技師長 2) 主任技師

Development of New Method for Materials Characterization at Elevated Temperatures by Transmission Electron Microscopy; Kishio Hidaka*, Takeo Kamino**, Motohide Ukiana**, Masahiro Tomita* (*Hitachi, Ltd. **Hitachi Science Systems, Ltd.)

1998年10月30日受理

図2 粉体試料用試料加熱ホルダの温度特性。

約 2 mm としてある。ヒーターとしては螺旋状に整形した直径約 25 μm 、長さ約 5 mm の高融点金属細線(通常, W 線)を使用している。ヒーターを螺旋状とした理由は加熱時のヒーターの膨張による変形を出来るだけ押さえるためと小スペースで効率よく高温を得るためである。

この方式では試料はヒーターに直接付着させて加熱する。そのため試料とヒーターの温度は一致する。また、この形状のヒーターは容量が小さいため比較的小電力で高温が得られる。実際、図 2 の加熱温度特性曲線に示されているように 1800°C の高温加熱に必要な電力はわずか 2 W である。ヒーターの小容量化は加熱電流の変化に対するヒーター温度の追従性の向上と加熱時の試料ドリフトの低減をもたらした。このため高温観察時の像の安定性は従来に比べ大幅に改善された。また、ヒーターが小容量のため試料ホルダー周辺の構造物の温度上昇は低く押さえられている。これは高温観察中の周辺構造物からのガス放出を少なくし、放出ガスに起因する試料汚染低減に効果がある。電子顕微鏡の場合、試料室は対物レンズの中にあり、試料が位置する領域には電子線と平行な方向、すなわち垂直方向に強い磁場が存在する。

このような環境でヒーターに電流が流れると、ヒーターに

図3 加熱時にヒーターに働くローレンツ力。

図4 バルク試料用加熱ホルダー外観。

図5 バルク試料加熱ホルダー用ヒータ。

は磁場とヒーターのどちらにも直角の方向にローレンツ力が働く(図 3)。電子顕微鏡の場合、この力の方向は透過像の焦点がずれない水平方向であるため、加熱中ヒーターが膨張、ドリフトしても透過像は常に鮮明に観察されることになる。これは高温加熱によって激しく変化する試料を原子レベルの高い分解能で観察する上で極めて重要な要素である。

(2) バルク試料加熱装置

次に、一般的な構造材料や機能材料の高温高分解能観察を目的とし、二軸傾斜機構を備えたバルク試料用加熱ホルダーを開発した。その外観を図 4 に示す。ホルダーはヒーターを内蔵した試料加熱ステージ、試料加熱ステージを傾斜するための傾斜軸などにより構成される。傾斜軸は外部電源からヒーターに加熱電流を伝える媒体でもある。観察出来る試料の最大形状を長さ 3 mm、幅 1 mm、厚さ 0.2 mm とした。従来、バルク用試料加熱ホルダーはミニチュア加熱炉を備えた傍熱型のため試料が加熱炉と同等の温度に到達するまでには長時間を要したが本方式のヒーターは二段の渦巻型となっており(図 5)、試料は二段のヒーターの間に挿入する仕組みになっているため、加熱効率が良く、試料とヒーターの温度差は最小限に押さえられている。また、従来の機構では加熱炉や試料台の交換、修理に多額の費用を要したが、本ホルダーはヒーター内蔵の加熱ステージをユーザーが簡単に交換出来る機構としてある。

3. 開発技術の応用

図 6 に本開発技術のセラミックス焼結過程における原子挙動観察への応用例を示す。試料は電子顕微鏡内で Si と C の

図6 1500°Cで焼結中のSiC結晶成長の高分解能観察。

混合粉末を1500°Cに加熱することによって合成したSiC結晶である。合成直後は立方晶であったSiC結晶は、焼結中、六方晶を含んだいわゆる多形構造をとりながら徐々に成長する。写真はその多形構造が構築される過程を観察した例である。(111)面における結晶成長時の原子の動きが鮮明に捕らえられている。図7は約1800°Cで観察した β 型 Si_3N_4 の高分解能観察例とその分子構造計算像である。加熱前 α 型であった Si_3N_4 が1800°C加熱によってその構造を変えている様子が鮮明に観察されており、その微細構造は計算像とよい一致を見せている。なお、本観察実験中、 Si_3N_4 結晶は α 型から直接 β 型にその構造を変えるのではなく、変態途中で液相と思われる不定形構造を示すという興味深い現象も確認されている。なお、写真中、試料表面に見られる雲状の物質は粒子表面に残存する液相の Si_3N_4 と考えられる。

4. む す び

汎用分析電子顕微鏡用の試料加熱装置を開発し、1500°CにおけるSiC結晶成長や、1800°Cにおける Si_3N_4 の相変態の原子レベルの動的高分解能観察に成功した。本技術は21世紀の新機能電子デバイスのプロセス開発や、地球環境対応

図7 1800°Cにおける Si_3N_4 相変態の高分解能観察。

の高効率パワープラント実用化を目標としたFe基、Ni基合金などの金属材料の開発に関する研究への応用が期待できる。また、最近新しい材料の電子顕微鏡観察用薄膜試料作製技術として注目を集めているFIB (Focused Ion Beam)加工技術とのシステム化によって新たな材料熱プロセス評価技術が確立された⁽⁸⁾。このシステム技術は従来にない方法で、例えばGMRなどの高性能磁気デバイス、GaAs/GaAlAsなどの発光素子、さらに地球環境に多大な影響をもたらすと言われている触媒技術など、多くの分野に利用される先端材料、新機能材料の開発研究への貢献が期待出来る。

5. 特 許

特願平 4-161146など出願 5 件

文 献

- (1) M. J. Whelan: Proc 4th Int. Congr. Electron Microscopy, Berlin 1. **96**(1958).
- (2) H. Fujita: J. Phys. Soc. Japan, **26**(1969), 1437.
- (3) T. Imura: J. Appl. Phys., **8**(1969), 405.
- (4) 楠 美智子, 米光恭子, 佐々木優吉, 久保幸雄: 日本電子顕微鏡学会第48回学術講演会予稿集, (1992), 194.
- (5) T. Kamino and H. Saka: Micros. Microanal. Microstruct., **4**(1993), 127.
- (6) T. Kamino, T. Yaguchi and H. Saka: J. Electron Microsc., **43**(1994), 104.
- (7) K. Hidaka, T. Fujiwara and T. Kamino: J. Surface Analysis, **3**, No. 2(1997).
- (8) 日高貴志夫: まてりあ, **36**(1997), 759.