③ 高分解能 TEM を利用した高温 in-situ 観察*

日 高 貴志夫**, 新 井 将 彦**

日高 貴志夫

新井 将彦

In-situ Observation at Elevated Temperatures by High Resolution TEM*

by Kishio HIDAKA**, Masahiko ARAI**

キーワード：高温 in-situ 観察，加熱ホルダ，高分解能 TEM

1. は じ め に

透過型電子顕微鏡（以下，TEM と略す）は，医療用レントゲンのように試料の内部組織の透過像を観察できる。結晶性材料の内部組織である転位，双晶，積層欠陥等の格子欠陥の観察や，格子定数測定，また，微小領域（～数十 nm）の元素分析等が可能であり，金属，セラミクス，半導体，生物などの広い分野で利用されている。

TEM 観察に用いる標準的な試料形状及び大きさは，直径 3mm の円板状ディスクを電子線が透過可能な厚さ（数十～数百 nm）まで薄膜化したものである。試料温度を制御した高温 in-situ 観察は，相変態，析出物等の新たな組織の形成過程を捉えられ，材料の製造プロセス，使用環境下における組織変化の予測に役立つ。TEM を用いた高温 in-situ 観察はさまざまな研究者によって行われている^{1,2,3,4)}。しかし，以下に箇条書で示すような問題点があった。

- ・加熱ホルダへの試料の溶着等による汚染
- ・ホルダ傾斜機能の不足による不完全な結像
- ・加熱中の試料ドリフトによる像の移動
- ・ヒータ熱容量の制約によりバルク材の高温観察が困難

結果として，高温 in-situ 観察は高価で複雑な実験であるという印象を受ける。そこで，上記の問題点を解決する TEM 用加熱ホルダを試作した⁵⁾。まず，加熱ホルダの汚染を防止するために，ホルダ本体と試料加熱部を分離独立させ，試料加熱部の使い捨て方式とした。試料の溶着等による汚染被害を試料加熱部のみとし，安価な試料加熱部の取り替えにより清浄な加熱環境の提供を可能にした。また，加熱ホルダに二軸傾斜機能を付加し，高

分解能像に必要な結晶性試料の晶帯軸合わせを可能にした。バルク試料作製方法に集束イオンビーム法（以下，FIB 法と略す）を導入して試料サイズを小型化することで，加熱に必要な熱容量が小さくなり，同時にホルダへの試料固定方法を改良でき，ドリフト防止およびバルク材の観察が可能となった。その結果として， Si_3N_4 の $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態を高温 in-situ 観察し，1800℃ で 0.18nm の分解能を得た。

2. 高温 in-situ 観察

高温 in-situ 観察には図 1 に示すような，冷陰極型（以下，cold-FE と略す）の電子銃を装備し，加速電圧が 200kV の HF-2000 を用いた。cold-FE の利点は，従来の熱陰極型電子銃と比較してビームの輝度が著しく高く（100～1000 倍程度），干渉性が良いことである。従って，撮像技術ではフィルム露光時間の短縮化や CCD カメラでの動画像検出などの鮮明な画像収集に有利となる。

2.1 加熱ホルダ

従来のセラミックヒータによる加熱ホルダは，ヒータが加熱ホルダ本体に埋め込まれているため，ヒータの取り外しが困難である。したがって，試料の加熱による汚染が生じた場合，加熱ホルダ本体の交換が必要であった。そこで，図 2 に示すようにホルダ本体と加熱部を分離独立させ，加熱部の使い捨て方式にした。この方式の特徴は，新しい加熱部を装着することで，常に清浄な加熱環境を提供でき，加熱ホルダ本体と比較して非常に安価な加熱部のみを取り替えればよいことである。

2.2 二軸傾斜機能

高分解能像観察には，結晶性試料の晶帯軸と透過電子線の入射方位を合わせる必要がある。図 3 に示すように異なる二軸に沿って試料を傾斜させ，結晶の晶帯軸を電子線の入射方位に合わせることができる。Tilt は，ゴニオメータを用いて外部からホルダ本体を回転させる傾斜

*原稿受付 平成 9 年 12 月 3 日

** (株)日立製作所 日立研究所 Hitachi, Ltd.
Hitachi Research Lab.

図1 透過型電子顕微鏡 (HF-2000) 外観

図2 加熱ホルダの構成
加熱部がホルダ本体から分離独立し、着脱可能になっている。

図3 2軸傾斜機能の構成
Tilt はホルダ本体が外側にあるゴニオメータにより回転し、Azimuth は加熱部がホルダ本体に挿入した機構により傾斜する。

図4 加熱部外観 (Azimuth 傾斜機構)。

図5 2重渦巻き状加熱フィラメントの形状
試料は上下ヒータの隙間に挿入され、電子線は中央の穴を透過する。

し、加熱部のテーパ面を支持棒が移動することで加熱部の Azimuth 方向への傾斜を可能とした。

2.3 試料ドリフト

従来のセラミックヒータによる加熱実験では、試料の熱膨張に起因するドリフトにより像が移動してしまうため、昇温中の in-situ 観察は困難であった。試料を加熱ホルダに固定する際の外周部からの拘束と、観察領域の薄膜位置を含めた寸法効果により観察領域が移動する。図5に示すように、本加熱ホルダの加熱部は一本の加熱用フィラメントを、上下二段に螺旋状に巻いた渦巻き状ヒータである。渦巻き状ヒータの中央部分の空隙が電子線の透過範囲である。観察用試料は上下二段のヒータ間に挿入し、一端のみヒータに固定し、他端を開放端とすることで加熱時の膨張収縮等の拘束を抑える。

2.4 試料作成

図6に標準的な試料寸法および FIB 法による試料作成法を示す。試料の標準寸法は横 2mm、縦 0.5mm、および厚さ 50 μ m であり、モリブデン製の切り欠きメッシュにセット後、ほぼ横 10 μ m および縦 10 μ m の範囲を FIB 法により 200nm 以下の厚さに薄膜化して観察位置とする。膜厚は目的とする観察によって異なるが、FIB 加工装置である FB-2000 は、TEM 観察装置である HF-2000

機能である。一方、Azimuth は、ホルダ本体に組み込まれた加熱部を傾斜させる機能である。Tilt と Azimuth は 90°交差した位置関係にあり、お互いに独立した機能として作動させなければならない。図4に Azimuth 傾斜機構を示す。加熱部をホルダ本体にピボットで支持

図6 試料作成手順と FIB 加工条件

図7 加熱前の α - Si_3N_4 の高分解能像

と試料ホルダ本体を共有出来るため、試料位置の再現性が非常に高く、目的とする領域が最適膜厚になるまで、FIB加工と TEM 観察を繰り返し行うことが可能である⁶⁾。

3. Si_3N_4 の $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態の高温 in-situ 観察

試作した加熱ホルダを用いて、 Si_3N_4 の $\alpha \rightarrow \beta$ 相変態を観察した。図7に加熱前の α - Si_3N_4 の高分解能像を示す。図8に 1800°C に加熱中の β - Si_3N_4 の高分解能像を、その拡大像およびシミュレーション結果と共に示す。 1800°C でも高分解能像が得られ、分解能は 0.18nm であった。シミュレーションは β - Si_3N_4 の空間群として P6_3 を用いてスーパーセルを作成し、マルチスライス法により c 軸に垂直な面を用いた。拡大像とシミュレーションは良く一致していた。

4. 謝 辞

本加熱ホルダの試作および評価に協力してくださった日立計測エンジニアリング株式会社の上野博士に感謝いたします。

参 考 文 献

1) T. Kamino et al.: J. of Electron Microscopy, Vol. 43 (1994) 104-110.

図8 1800°C に加熱中の β - Si_3N_4 の高分解能像
シミュレーション像と拡大像を比較し、良い一致が得られた。

- 2) K. Hidaka et al.: Material Transactions, JIM, Vol. 36 (1995) 251-257.
- 3) H. Tanaka et al.: J. of Appl. Phys. 78 (1995) 4982.
- 4) 田中 他: 信学技報 Tech. Report of IEICE, ED95-9, SDM95-9 (1995-4) 21.
- 5) K. Hidaka et al.: J. of Surface Analysis, JSA, Vol. 3 (1997) 431-434.
- 6) 日高貴志夫: まてりあ, 第36巻 No. 8 (1997) 759-760.