

最先端ナノマテリアル計測共用拠点 (物質・材料研究機構)

竹口雅樹¹⁾ 中山佳子²⁾ 根本善弘²⁾

1. NIMS 微細構造解析プラットフォームについて

NIMS 微細構造解析プラットフォームは、「最先端ナノマテリアル計測拠点」としてつくば市3地区(桜, 千現, 並木)と西播磨地区(SPring-8)に位置している⁽¹⁾。NIMSの最先端ナノ計測設備群と計測解析ノウハウを融合し、国内外の物質・材料に関する研究者や技術者を支援している。設備としては、高性能の透過電子顕微鏡(TEM)や走査透過電子顕微鏡(STEM)群を中心として、走査型ヘリウムイオン顕微鏡や極低温高磁場STM, 先端SPM, TOF-SIMS等による表面ナノ解析, 高輝度放射光によるX線構造解析や光電子分光計測, 強磁場固体NMR等の最先端計測装置群の相補的活用により, 表面からバルクに至る先端ナノ計測による研究支

援を提供している。ナノテク・材料分野から技術立国日本を下支えするために, アカデミアのみならず, 産業界との交流と連携を積極的に推進し, 産業界が有する技術的課題を解決することも重要なミッションである。

設備としては, TEMが最も多く, 様々な種類の材料のTEM試料作製(薄片化)に対応し得る試料作製装置群と豊富な作製ノウハウを有していることもNIMS微細構造解析プラットフォームの大きな特徴である。表1はNIMS微細構造解析プラットフォームのTEM支援担当である電子顕微鏡ステーションが有する主な試料作製技術を示している⁽²⁾。集束イオンビームや楔形研磨で薄片化した後, 仕上げに低加速Arビームを組み合わせるなど, 高品質な薄片試料を得るには, 様々な工夫が必要である。また, 薄片試料作製のプロセスには, TEMによる予備観察は必須であり, 図1に示すよ

表1 NIMS 微細構造解析プラットフォームで提供する主な TEM 試料作製方法。

試料作製法	備考
アルゴン・イオンミリング ディンプル・グラインダー+精密イオン研磨装置: PIPS (クライオ対応)	直径 3 mm および 2 mm 四方に整形した試料中央部分に機械研磨で窪みをつけ, その後 Ar イオンで研磨する。あらゆる材料に適する。標準的な TEM 試料作製方法。
イオンスライサー (冷却ステージ無し)	対角 3 mm の短冊形に整形した試料を 100 μm まで機械研磨をし, その後 Ar イオンで研磨する。機械研磨に弱い材料に適する。広い領域を薄く出来る。
集束イオンビーム+大気中ピックアップ	集束 Ga イオンビームで任意の場所を薄片化後, 大気中に取り出し, 光学顕微鏡観察しながらガラスプローブを用いて薄片をグリッドに固定する。
デュアルビーム+マイクロサンプリング (SEM-EDS 有り)	SEM で観察をしながら集束 Ga イオンビームで任意の場所を薄片化する。リフトアウトからグリッド固定までの一連の作業が装置内で実現可能。
楔形研磨	楔形に機械研磨した後, 通常, 化学機械研磨 (CMP) 研磨で仕上げを行う。広い領域で薄い試料が作れ, 最小厚さ 10 nm 以下も可能。試料ダメージが少ない。
ウルトラマイクローム (クライオ対応)	バイオや有機材料などソフトマテリアルのための試料作製方法。

* 物質・材料研究機構 技術開発・共用部門電子顕微鏡ステーション; 1)ステーション長 2)NIMS エンジニア
 (〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

Advanced Nanomaterial Characterization Platform (National Institute for Materials Science); Masaki Takeguchi, Yoshiko Nakayama and Yoshihiro Nemoto (Transmission Electron Microscopy Station, Research Network and Facility Services Division, NIMS, Tsukuba)

Keywords: *in-situ TEM, heating, MEMS, FIB, sample preparation*

2019年9月9日受理[doi:10.2320/materia.58.722]

TEM観察とFIB薄片加工の繰り返し

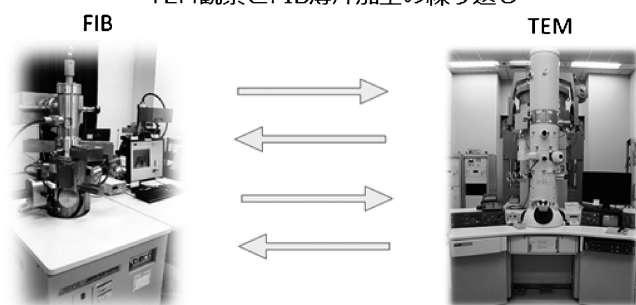


図1 TEM観察とFIB加工の繰り返し作業。

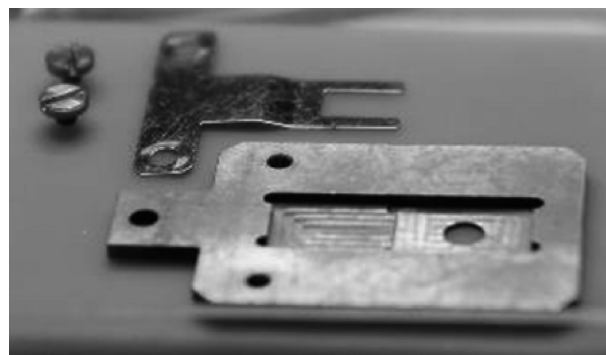


図2 MEMSチップ搭載試料予備観察専用の試料ホルダー。

うに、試料加工とTEM観察を繰り返してTEM本番実験に適した試料に仕上げなければならない。

電子顕微鏡ステーションでは、日進月歩で登場する新しい材料や技術に対応するよう心掛けている。材料や構造、目的に応じて作製条件は異なり、試行錯誤が求められる。本稿では最近普及し始めたMEMS技術を用いたMEMSチップによる加熱*in-situ* TEM観察に関して我々が手掛けた支援事例を紹介する。

2. FIB加工薄片のMEMSチップ搭載と*in-situ* TEM観察

ここではMEMS技術を用いた微細加工により加熱やバイアス印可ができる機能を付した微小チップをMEMSチップと呼ぶことにする。それらの多くはSi上 Si_3N_4 膜をベースに多層セラミックス膜および金属電極のパターンが微細加工により製造されている。 Si_3N_4 膜/Si基板のマイクロな領域に対し、Siをエッチングして、電子ビームが透過可能な Si_3N_4 膜を残し、試料を保持可能とする構造である。 Si_3N_4 膜には微小な穴が開いており、完全な貫通穴となっているタイプやカーボン膜が貼られているタイプなどが存在する。市販品として最初に普及したものは局所加熱が出来るホルダーであったが、その後、バイアス印可あるいは加熱しながらのバイアス印可が出来るものが登場した。さらに最近ではこれらのチップを貼り合わせるなどして製造されたガスセルや液体セルのホルダーの市販化も始まっている。ここでは我々がこれまで取り扱ってきた加熱のTEM試料作製および*in-situ* TEM観察の事例について紹介する。

これらのMEMS加工チップを用いた*in-situ* TEM観察を行うためには、適切に試料保持を行う必要がある。今やTEM試料準備は、FIB加工が一般的となっているが、FIB加工薄片をMEMSチップ上に適切に配置し、固定するには、工夫が必要である。また、前述の様に*in-situ* TEM観察までにFIB加工とTEM予備観察を繰り返す作業を実施するため、我々は予備観察のためのMEMSチップ専用TEMホルダーを保有している(図2)。

我々のグループでは、これまでイオン照射超高压電子顕微

鏡JEM-ARM1000や超高真空透過型電子顕微鏡JEM-2000VFなどによる様々な*in-situ* TEM技術の開発を行ってきた⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。その後、文部科学省の低炭素研究ネットワーク事業(2010年度~2014年度)において、これら*in-situ* TEM観察技術を共用利用する研究者に広く提供するために実動環境対応透過型電子顕微鏡法(TEM)の開発とその公開を実施し、現在は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(2012年度~2022年度)に引き継がれている。実動環境とは、材料が実際に動作する状態もしくはそれに近い状態を意味する我々の造語である。そのような背景の中、我々は2010年にProtochips社の加熱ホルダーAduroを導入し、以降、FIB加工薄片による実動環境TEM実験に取り組んできた。

初期に取り組んだテーマは、燃料電池のアノード電極の酸化還元反応*ex-situ* TEM観察であった。燃料電池のアノード電極の酸化還元反応は化学的変化と構造変化を伴い、酸化還元反応の繰り返しによるアノード電極材料の熱膨張率差を伴う体積変化によって電極/電解質界面のポイド形成や剥離などの劣化現象が生じる。このような酸化還元反応のナノスケール評価のため、TEM試料ホルダーへ試料を装着したまま別チャンバーで酸化還元反応が行える*ex-situ* ガス反応実験システムを自作した。図3(a)はガス反応チャンバーの外観である。このチャンバーでは 10^{-5} Paから大気圧まで様々なガス種の雰囲気制御が可能である。図3(b), (c)はProtochips社の初期のAduro型ホルダーおよびMEMS加熱チップを装着した時の先端部の写真である。このホルダーをガス反応チャンバーに挿入し、ガス雰囲気にして、 1200°C までの高温に加熱することができる。試料ホルダーはそのままTEMに挿入することができるので、反応前後の同一試料部分を観察することができる。図3(d)-(f)はFIB加工されたNi/ Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 (YSZ)の<011>方位試料をMEMS加熱チップの薄膜部に装着した時の低倍率から高倍率のTEM像であり、カーボン膜穴に見たい試料の薄い部分がセットされていることが分かる。

図4はこのNi/YSZ試料を 700°C で酸素ガス中加熱した前後のTEM像である。酸素ガス圧はおおよそ10 Paとした。場

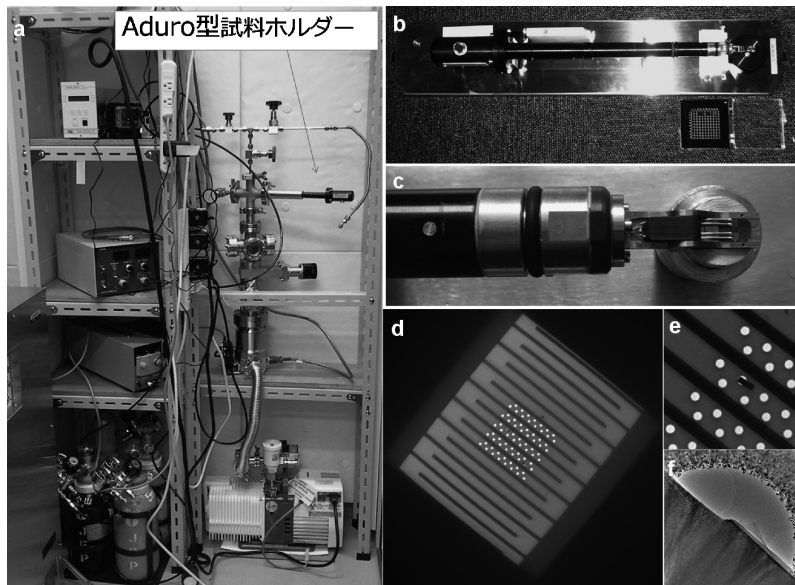


図3 (a) *Ex-situ* ガス反応実験システム. (b) Protochips 社製 Aduro 型試料ホルダー. (c) Aduro 型試料ホルダーの先端部. (d) MEMS-chip 薄膜部の TEM 像. (e) FIB 加工試料を搭載した部分の TEM 像. (f) 観察対象部の TEM 像.

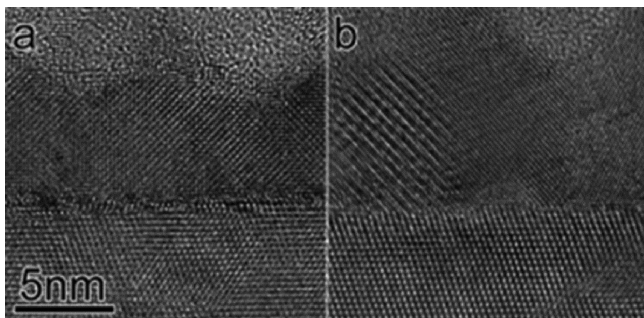


図4 (a) 酸素ガス反応前および(b) 酸素ガス反応後の Ni/YSZ 試料の TEM 像.

所はほぼ同一場所であり、Ni が NiO に変化していることがわかる。Ni 酸化の過程では界面の破壊が見られず密着した界面を維持しながら Ni 酸化が進んでいた。 *Ex-situ* 酸化還元反応を繰り返しても結果は同様であった。このことから、Ni/YSZ 試料などの燃料電池のアノード電極材料の巨視的な TEM 試料の場合では電極/電解質界面のポイド形成や剥離が観察されるのに対し、本実験では FIB で作製した単純な Ni/YSZ 単結晶試料では密着界面が維持されることが確認された。

この実験では、試料はただ MEMS チップ膜上に置いただけである。加熱により試料の方位および高さが変化したが、試料位置が大きくずれることはなかった。しかしながら MEMS チップの保管・運搬時や TEM 内実験の際の試料の脱落のリスクには細心の注意を払わなければならない。我々は共用利用研究者への提供のためには、MEMS チップ上での試料固定方法の確立が必要であると判断し、その検討を行

った。次に加熱実験のための試料固定の検証実験の例を紹介する。

3. FIB 加工薄片の MEMS 加熱チップへの搭載について

FIB 加工において一般に用いられるのはイオンビームによるカーボンやメタルのデポジションである。メタルデポジションは加熱によりメタル原子が表面を拡散してしまわないような工夫が必要であり、加熱実験での試料固定には注意が必要である。また、デポジションによる試料の固定では、試料の熱膨張により、しばしばデポジション部分の剥がれや試料の破損が生じる。そこで我々は FIB 加工においてカーボンデポジションと G-2 エポキシによる加熱用実験のための固定法の比較を行った。試料には樹脂を熱固化させ、FIB加工によって薄片化したものを用いた。まずマイクロプローブを用いてごくごく微量のアラルダイトを Si_3N_4 膜につけてその上に FIB 加工試料を仮固定したものを用意し、それぞれに対し、低加速イオンビーム照射カーボンデポジション固定および G-2 エポキシ固定を行い、加熱による変化の違いを調べた。

図5はカーボンデポジション固定試料の加熱前後の様子である。カーボンデポジション接着部のところは 180°C あたりから 300°C にかけてゆっくり Si_3N_4 膜から剥がれ、また、ガリウムの液滴の析出が見られた。更なる加熱によりガリウムの液滴は蒸発し、また、試料は約 $2\ \mu\text{m}$ ほど動いたが 850°C あたりで移動は止まり、そこから 1200°C まで試料位置に変化はなかった。カーボンデポジション接着部は MEMS チップ Si_3N_4 膜から剥がれはしたものの、カーボンデポジション

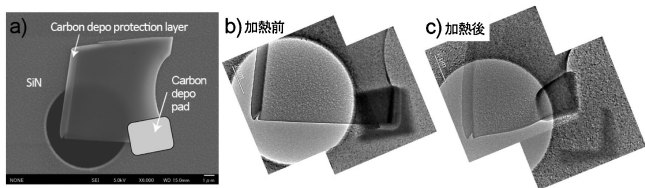


図5 カーボンデポジション保持の加熱効果.

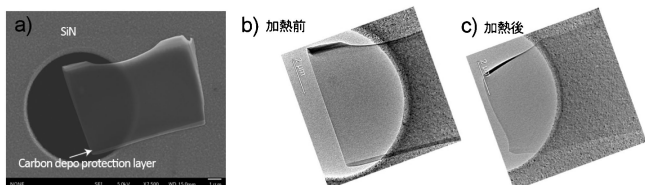


図6 G-2 エポキシ保持の加熱効果について.

接着部およびカーボンデポジション保護膜も分解する様子にはなかった。

図6はG-2エポキシによって固定した場合の試料の加熱前後の様子である。この試料はまずG-2エポキシを1滴マイクロプローブでつけ、120°C 40分間ホットプレートで焼き固めた。焼いた後のG-2エポキシ滴は試料とSi₃N₄の間に浸透し固まったと推測している。図3の試料より薄いため、加熱により試料の一部はカールしたが、試料は1200°C加熱でも安定に固定されていた。

4. FIB加工薄片MEMS加熱チップによるその場加熱TEM観察例

現在、我々はFIB加工試料の加熱実験の場合には、材料や試料形状、実験目的に応じてカーボンデポジションとG-2エポキシを使い分けているが、原則としてG-2エポキシを使用して試料片を固定するようにしている。これにより運搬中の脱落以外にも、加熱により試料の移動がない。もう一点注意すべきことは、試料の2か所を固定すると加熱による試料の熱膨張によって試料に応力がかかり、しばしば試料破損が生じてしまう事である。したがって固定は1か所とするのが良い。

図7は、固体酸化物燃料電池に用いられる中間層Gadolinium-doped ceria (GDC)と電解質yttria-stabilized zirconia (YSZ)界面の焼結プロセスにおける変化の様子をその場TEM観察した結果である⁽⁷⁾。この時は固定にはカーボンデポジションを用いている。図7(a)(b)はFIB加工試料の2か所を固定した場合の加熱前後、図7(c)(d)は1か所のみ固定した場合の加熱前後のTEM像である。加熱実験には、DENSolutions社製のWildfire型試料ホルダーを用い、1200°Cまでは100°C/minの昇温速度、1200°Cから1300°Cまでは50°C/minの昇温速度で加熱し、1300°Cで1.5時間保持した。2か所を固定した試料の場合には、加熱の初期の段階で

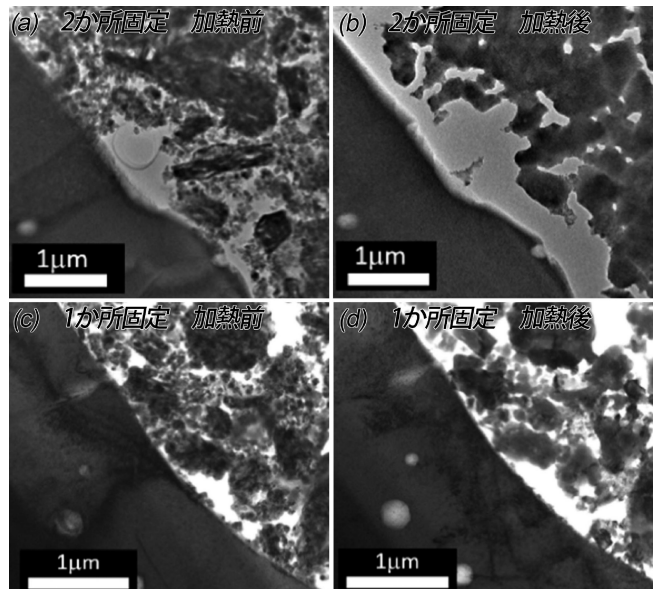


図7 Gadolinium-doped ceria (GDC)と電解質yttria-stabilized zirconia (YSZ)界面の焼結プロセスのその場TEM結果。右上側がGDC、左下側がYSZである。(a)(b)は2か所固定試料の加熱前後、(c)(d)は1か所固定試料の加熱前後の様子を表している⁽⁷⁾。

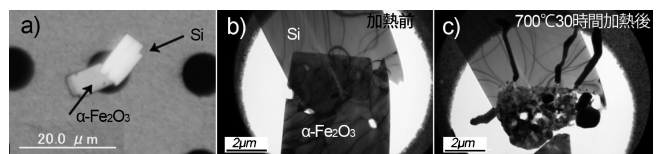


図8 Fe₂O₃とSiの薄片重ね合わせ試料の加熱実験の様子⁽⁸⁾。(a)は薄片重ね合わせた試料をMEMS加熱チップの上に配置した様子を示す光学顕微鏡写真。(b)は加熱前のTEM像。(c)は700°C 30時間加熱後のTEM像。

GDCとYSZの界面での剥離が生じたのに対し、1か所のみ固定した場合は剥離なく焼結による構造の変化が観察することができた。このように加熱実験ではMEMSチップへの固定には注意が必要である。

図8は、酸化鉄(Fe₂O₃)のSiによる還元過程を観察するため、2種類の酸化鉄(Si₃N₄)とSiの2種類のFIB加工薄片を接触させて加熱実験した例である⁽⁸⁾。製鉄で行われる鉄鉱石(酸化鉄)の石炭による還元プロセスでは、大量の炭酸ガスが生じてしまうため、炭酸ガスを発生しないSi系化合物による酸化鉄の還元プロセスは興味深い。図8(a)はFIBによって作製されたFe₂O₃とSiの薄片を重ね合わせた試料をMEMS加熱チップの上に配置した様子を示す光学顕微鏡写真である。高温によって試料位置が変化すると両者の接触がなくなる可能性があるため、G-2エポキシによって2つの試料片の固定を行った。図8(b)は接触部分のTEM像である。首尾よく2枚のFIB加工薄片が重なり合っている様子

が分かる．図 8(c)に 700°Cで30時間加熱した結果を示す．最終的には酸化鉄が溶けて破壊されているが，Fe 析出物(黒いコントラストのもの)が形成されていることが分かる．組成は特性 X 線分光(EDS)でも確かめられ，確かに Si が Si₃N₄ を還元することが分かった．なお，Si を SiO₂ 置き換えても同様の結果が得られている．

4. ま と め

MEMS 加熱チップの登場により，1300°Cまで加熱が可能，高温でも高分解能観察が可能，温度を変えても熱ドリフトはすぐに収まる，などの特徴から，加熱 *in-situ* TEM 観察が広く一般ユーザーでも実施可能となり，ナノテクノロジープラットフォーム事業でも多くのユーザーから利用希望がなされるようになった．

これまで我々は共用支援や共同研究などですでに多くの MEMS チップを用いた加熱実験を手掛けてきたが，我々の試料固定方法により試料を郵送しても問題なく実験が出来るため，一部の支援については，試料作製と MEMS チップへの搭載までを NIMS で実施し，それを他の機関へ郵送して加熱実験を行うという，複数機関での連携支援の実績も出始めている．固定方法については G-2 エポキシによる固定がベストとは思っておらず，より良い方法を探索中である．メーカーによる MEMS チップの進化もまた日進月歩であり，我々としては，今後も引き続きノウハウを蓄積し，ナノテクノロジープラットフォーム事業などを通じて外部に共有していきたい．

FIB 加工薄片の MEMS チップ搭載のノウハウ構築とユーザー支援への展開は，物質・材料研究機構電子顕微鏡ステーションの技術スタッフの中山佳子氏，西宮ゆき氏，古川晃士氏，松尾明子氏，石井千恵氏，宮崎吉宣氏(現住化分析センター)，根本善弘氏らの日々の努力の成果である．GDC-YSZ 加熱実験のデータは東京農工大学工学府機械システム工学専攻志村敬彬氏にご提供頂いた．酸化鉄(Fe₂O₃)の Si による還元のデータは物質・材料研究機構実働環境計測技術開

発グループ石川信博氏にご提供頂いた．その他，文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業を含む電子顕微鏡ステーション利用者や共同研究者の協力が我々の技術向上に大きく寄与していることは間違いない．ここに感謝申し上げる．

文 献

- (1) NIMS 微細構造解析プラットフォーム；
<https://www.nims.go.jp/nmcp/>
- (2) NIMS 電子顕微鏡ステーション；
<https://www.nims.go.jp/tem/>
- (3) S. E. Donnelly, R. C. Birtcher, C. W. Allen, I. Morrison, K. Furuya, M. Song, K. Mitsuishi and U. Dahmen: *Science*, **296** (2002), 507-510.
- (4) C. W. Allen, R. C. Birtcher, S. E. Donnelly, M. Song, K. Mitsuishi, K. Furura and U. Dahmen: *Philos. Mag. Lett.*, **83** (2003), 57-64.
- (5) M. Takeguchi, M. Tanaka, H. Yasuda and K. Furuya: *Sur. Sci.*, **493** (2001), 414-419.
- (6) M. Takeguchi, K. Mitsuishi, M. Tanaka and K. Furuya: *Microscopy and Microanalysis*, **10** (2004), 134-138.
- (7) T. Shimura, Y. Miyazaki, Y. Nakayama, M. Takeguchi and N. Shikazono: *Solid State Ionics*, **342** (2019), 115058.
- (8) 石川信博, 三井 正, 竹口雅樹, 三石和貴: 日本顕微鏡学会第73回学術講演会発表要旨集(2017).

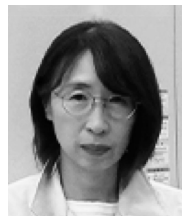
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
竹口雅樹

1993年 大阪大学大学院工学研究科後期課程応用物理学コース専攻 修了
主な略歴
1993年 4月-1998年 3月 日本電子株式会社 EOD 技術本部
1998年 4月-2001年 3月 科学技術庁金属材料技術研究所
2001年 4月-現在 物質・材料研究機構
専門分野: 透過型電子顕微鏡
◎透過型電子顕微鏡によるその場観察と3次元観察に関する技術開発と応用研究に従事.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



竹口雅樹



中山佳子



根本善弘