

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560808

研究課題名(和文)パルスプラズマ化学気相成長法を用いた環境セル透過電子顕微鏡用隔膜の開発

研究課題名(英文)Development of Diaphragm for Environmental Cell Transmission Electron Microscope by Pulse Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

研究代表者

松谷 貴臣 (MATSUTANI, Takaomi)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：00411413

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：近年、透過電子顕微鏡を使用し、金属酸化物に担持された金ナノ粒子の触媒の反応機構や生体試料等を各雰囲気化で観察する試みがなされている。この方法は、試料ホルダーに環境セルと呼ばれる容器を取り付けで行われる。電子線の発生は、高真空で行われるため、電子顕微鏡鏡筒内と環境セルの間には、電子線を透過し、かつ雰囲気圧力に耐えうる隔膜が必要となる。本研究では、電子散乱が少なく、化学的安定で機械的強度が高いアモルファスの窒素炭化ホウ素や窒素炭化ケイ素を環境セル用隔膜として使用することを試み、パルスプラズマ化学気相成長法により作製した。その結果、耐圧性に富み、電子線に対して透明なアモルファス膜の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：Recently, it was reported that gold particles of less than 10 nm in diameter exhibit unique catalytic properties. Transmission electron microscopy (TEM) is useful for analyzing structures at the atomic level, but as specimens are conventionally placed under a strong vacuum, it is difficult to examine directly the relationship between the observed structures and catalytic behavior, which requires in situ observation of the catalyst under reaction gas conditions. The environmental-cell (E-cell) TEM system includes a specimen holder with a small chamber to isolate the vacuum around the TEM from the reaction gas atmosphere around the specimen by means of a diaphragm. The present study turns attention to the use of amorphous boron nitride and silicon nitride films in the diaphragm of the E-cell TEM. The films were prepared using pulse plasma enhanced chemical vapor deposition. The films which were high hardness, amorphous and transparent at 200 kV electron were successfully developed.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：化学気相成長法 隔膜 環境セル 透過型電子顕微鏡 プラズマ 触媒反応 アモルファス 金ナノ粒子

### 1. 研究開始当初の背景

近年、透過電子顕微鏡(TEM)を使用し、金属酸化物に担持された金ナノ粒子の触媒の反応機構や生体試料等を各雰囲気化で観察する試みがなされている。この方法は、試料ホルダーに環境セルと呼ばれる容器を取り付けで行われる。電子線の発生は、高真空中で行われるため、電子顕微鏡鏡筒内と環境セルの間には、電子線を透過し、かつ雰囲気圧力に耐えうる隔膜が必要となる。本研究では、電子散乱が少なく、化学的安定で機械的強度が高いアモルファスの窒素炭化ホウ素(BCN)や窒素炭化ケイ素(SiCN)等を環境セル用隔膜として使用することを試み、パルスプラズマ化学気相成長法により作製し、その基礎的研究を行うものである。

### 2. 研究の目的

金が化学的不活性であることは古くから自明のことであった。しかしながら、近年、ナノメートルサイズにした金微粒子を金属酸化物に担持させると高活性な触媒(以下、金ナノ触媒という)になることが、大阪工業技術研究所(現:首都大学東京)の春田らによって発見された。この活性化のメカニズムは金の量子サイズ効果であるといわれているが、実際のところまだ明らかにされていない。名古屋大学の川崎、上田らは、環境セル型透過電子顕微鏡を用いて、一酸化炭素と酸素雰囲気中に置かれた金ナノ触媒の振る舞いの観察に成功している。一般に透過電子顕微鏡の鏡筒内は高真空中で保たれており、環境セルとは試料をあるガス雰囲気に保つための容器であり、その容器内に試料を置き観察する。この時、真空と雰囲気を封じ、かつ電子線を透過する「隔膜」が最も重要な構成要素の一つである。従来、この隔膜にはアモルファスカーボン膜が使用されているが、酸素と反応し二酸化炭素として気化するため、長時間の試料観察には至っていないのが現状である。従って、隔膜には最低でも以下の条件が必要となる。

- (1) 雰囲気ガスの圧力下に耐えうる機械的強度
- (2) 電子線を十分透過する程度の薄膜
- (3) 電子線散乱の影響が少ない軽元素で構成
- (4) 電子線および雰囲気ガスに対して化学的安定な材質
- (5) 回折コントラストを抑えるためアモルファス膜
- (6) チャージアップの影響がない

本研究では、環境セル透過電子顕微鏡用隔膜に対して、機械的強度の高いホウ素(B)、ケイ素(Si)炭素(C)、窒素(N)で構成されるアモルファス BCN および SiCN(a-BCN, a-SiCN)薄膜に着目した。BCN および SiCN 膜の機械的強度の高さは、保障されており、ハードコーティングマテリアルとして各分野に応用されている。酸素による影響も少なく、酸化が

進行しても B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいは SiO<sub>2</sub> として安定に存在する可能性が高い。BCN, SiCN は半導体材料としても注目されており、チャージアップの影響も少なく、上記条件をクリアしているものと考えられる。a-BCN および a-SiCN 薄膜の作製方法として、ホウ素あるいはケイ素を含む液体有機物を前駆体に使用したパルスプラズマ化学気相成長法(pp-CVD 法)に着目した。pp-CVD 法の利点は、通常の真空蒸着に比べ、細部にわたり原料ガスが行きわたるため、膜の被覆度が高い製膜方法として知られている。またプラズマをパルス化することで膜に与えるダメージを極力おさえることができるものと考えられる。隔膜を作製するにあたり、被覆率は雰囲気ガスの漏れを防ぐために極めて重要なファクターであると考えられる。

### 3. 研究の方法

(1) パルスプラズマ CVD 法によって作製した a-BCN および a-SiCN 薄膜のキャラクタリゼーション

ここでは pp-CVD に用いる高圧パルス電源を開発するとともに、作製した a-BCN, a-SiCN 薄膜のキャラクタリゼーションを行った。高圧パルス電源は、任意波形を発生できるプログラマブル IC により発生させたパルスを IGBT およびイグニッションコイルで増幅することで高圧を得た。前駆体には窒素、アルゴン、トリメチルボレイト(TMB)あるいはヘキサメチルジシラザン(HMDSN)を使用し、プラズマ発生電圧、電源周波数、各種ガス流量をパラメータに作製した a-BCN, a-SiCN 薄膜を光電子分光法(XPS)、フーリエ変換赤外吸収分光分析(FT-IR)等によりその化学的特徴を、TEM を用いて分子構造を評価した。またビッカース硬度計および原子間力顕微鏡を使用し、作製した膜の形状を評価した。また、プラズマ中の前駆体の乖離および反応の状態を四重極型質量分析計(QMA)により測定し、反応メカニズムについて探究した。ここで特に得たい情報は、

1. プラズマ強度およびガス混合比による乖離、反応物質の挙動と薄膜形成との因果関係
2. 膜中の成分比による硬度の影響
3. 完全なアモルファス化
4. 平坦でピンホールフリーの被覆率 100% である。

(2) Cu メッシュ孔への a-BCN, a-SiCN 薄膜作製技術の開発

トリアセチルセルロース(TAC)を溶液にし、溶液中に Cu メッシュを浸漬させる。Cu メッシュを溶液から引き上げ、TAC 溶液を乾燥させ孔を封じる。その上から a-BCN あるいは a-SiCN 薄膜を pp-CVD にて作製する。TAC 膜をアセトンでエッチングし Cu メッシュ孔へ a-BCN 薄膜のみを残しテント張りする。Cu メッシュ状に堆積する TAC の膜厚や形状は、Cu メッシュの引張速度等の条件に起因して

いる。ここでは各条件で作製した TAC 膜の特徴を調べた。さらに、その上に a-BCN, a-SiCN 薄膜の作製を行い、被覆率や膜の形状等を光学顕微鏡(OM)、走査型電子顕微鏡(SEM)により評価する。結晶構造評価や電子線照射によるチャージアップの有無等を透過型電子顕微鏡により評価する。ここでは特に TAC 膜の均一性と膜厚の制御について検討し、Cu メッシュ孔を完全にふさぐ条件を探求した。Cu メッシュ孔は直径 50 $\mu$ m から 100 $\mu$ m のものを用いた。

(3) a-BCN, a-SiCN 隔膜の耐压および電子線照射効果

作製した隔膜の耐压試験を独自で開発した耐压試験測定装置により評価する。隔膜を介して真空容器と反応ガスに分け、真空側に QMA を設置しガスの漏れおよび耐压に対する評価試験を行う。また電子線照射により膜の物理的、化学的浸食がないかを確認する。照射後の a-BCN, a-SiCN 隔膜について、化学分析として XPS, 表面形状については SEM あるいは TEM により評価を行った。

(4) 環境セル型透過電子顕微鏡への応用  
得られた知見を基に、実際に環境セル型透過電子顕微鏡へ搭載しその有用性を調べた。また、金ナノ触媒の挙動や生体試料等のその場観察を行い、その動的メカニズムを探求した。

#### 4. 研究成果

(1) プラズマによる薄膜表面に生じるダメージの軽減を行うため、IGBT を用いた高圧パルス電源を開発した。本電源は、任意のパルス波形および周期を増幅することが可能な仕様になっている。通常の直流を用いたプラズマ CVD と比較した結果、グロー放電による基板へのダメージの影響を抑えることが可能となった。(図 1)

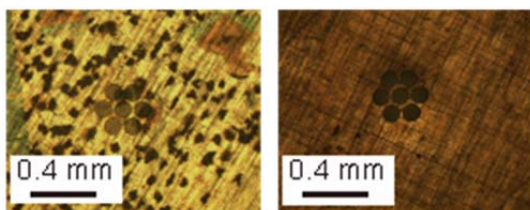


図 1 製膜した隔膜の表面の OM 像  
左：直流電源により作製した隔膜  
右：開発したパルス電源により作製した隔膜

プラズマ強度およびガス混合比を変化させて隔膜を作製し、それらの成分分析を行った結果、TMB および HMDSN とともに、成膜圧力を下げ(50Pa)、N<sub>2</sub> の混合比を増加し(HMDSN(TMB) : N<sub>2</sub> = 1:25)、高電圧(600V)にすることにより、膜中の N 成分が向上した(含有比 10 atm%)。耐压性を評価した結果、膜中の N 含有量の増加および水素結合の減少により、膜の硬化が確認できた。プラズマ電圧の変化によって発生した HMDSN 混合ガスを QMA により測定した結果、HMDSN (m/z = 161) から CH<sub>3</sub> が脱離した

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-NH-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (m/z = 146)に起因するスペクトルが減少するとともに、H<sub>2</sub> (m/z = 2)、CH<sub>3</sub>, NH (m/z = 15)、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, Si, N<sub>2</sub> (m/z = 28)等の HMDSN の分解種である質量数 50 以下の分子が増加し、30 以下では増加が顕著にみられた。さらに CN (m/z = 26)も増加していた。これらの結果より HMDSN は放電によって分解され、H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> 等が生成し、さらに高電圧を印加、雰囲気ガスの窒素の比率を向上することにより、N との反応が促進され CN が生成されるものと考えられる。

作製した膜を TEM より回折像を確認したところ、200 kV の電子線で透明であり、チャージアップの少ないアモルファス膜であることが確認できた(図 2)。

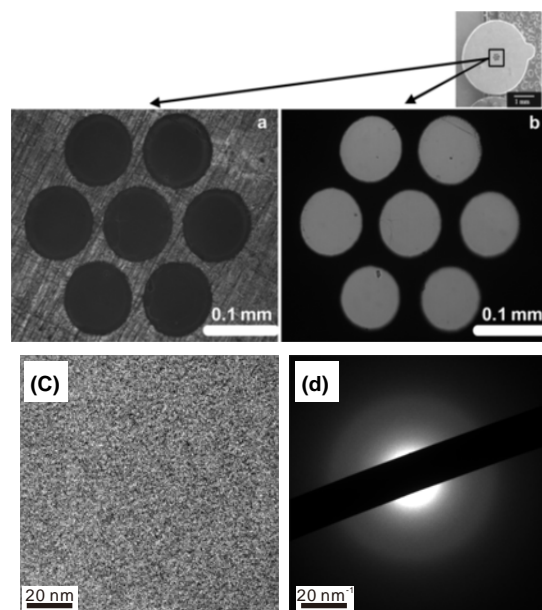


図 2 製膜した隔膜の OM 像および TEM 像  
(a) OM による隔膜の反射像  
(b) OM による透過像  
(c) TEM による透過像  
(d) ディフラクションパターン

隔膜を Cu 基板上に作製し、XPS により Cu2p シグナルを確認した結果、まったく感知されなかった。このことから、ピンホールフリーの隔膜が作製されているものと示唆された。

(2) 隔膜を Cu グリッドにテント張りを行うため、TAC 膜の作製およびその製造装置の開発を行った。TAC 0.595 g、ジクロロエタン 100 ml、及びメタノール 19 ml をビーカーにすべて入れ TAC が溶けるまで攪拌し、TAC の 0.5%溶液を作製し次に、その溶液にスライドガラスを浸し、引き上げることでスライドガラス上に TAC 膜を形成させる。ここでは、TAC の膜に厚さのムラができないよう等速でスライドガラスを引き上げるステッピングモーターとガイドレールを用いて、等速且つ垂直にスライドガラスを引き上げることが可能な装置を開発した。これは引き上げ速度を 0.02 mm/s から 30 mm/s まで可変でき、さ

らにプログラムすることで、上下一往復の時間、及び折り返し点が任意に設定可能である。本研究では引き上げ速度を 10 mm/s として膜厚 150 nm の均一な TAC 膜の開発に成功した。作製した TAC 膜上に a-BCN, a-SiCN 隔膜を作製し、その後、アセトンにより TAC 膜をエッチングすることで 100nm から 250nm 程度の隔膜を得ることに成功した。それらを OM および TEM により観察した結果、平坦な隔膜が作製できていることが確認できた。

(3) (1)のところでも触れたが、隔膜専用の耐圧試験器を独自に開発し、作製した隔膜の耐圧を測定した。片側に大気圧、逆側を真空とした。膜中の N が増加、CH 結合の減少に伴い、耐圧は向上した (真空-大気圧で損傷しない膜)。この原因として、膜中の無機成分が向上することによって機械的強度が増加したのに加え、CH 結合を有するものは Cu グリッドとの密着性の悪さが起因していることが確認できた。さらに、電子線照射効果も同様に向上が認められた。従来の C 膜では数分で破損していたが、開発した膜では 30 分以上の隔膜の仕様に耐えることに成功した。電子線による耐久性が向上した理由として、膜中に含まれている有機成分が電子線の影響により変質、乖離したものと考えられる。

(4) 開発した隔膜を実際に名古屋大学エコトピア研究所川崎忠寛氏が保有する環境セル型 TEM に搭載し金ナノ触媒の観察を行った。観察時の電子線は 200kV、環境セル内の圧力は 1 Pa から 0.1kPa の範囲で観察した。金微粒子と TiO<sub>2</sub> 粒子を確認できる程度の分解能を有した像を得る事に成功した (図 3)。隔膜の膜厚が厚い(200nm)ため、高分解能(原子レベル)の観察には至らなかった。今後、数ナノレベルの膜厚の制御法を開発していく。

これらの成果は、以下に示す学会および論文により既に発表、公開している。

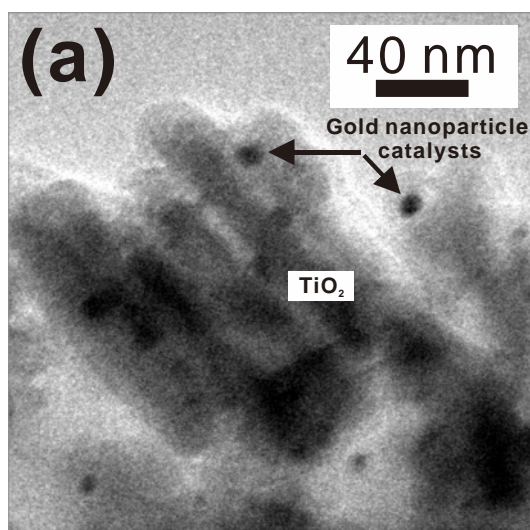


図 3 開発した隔膜を用いた環境セル型 TEM による Au/TiO<sub>2</sub> の観察像。電子線 200kV、環境セルの圧力は 1Pa とした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 5 件)

① Kayo YAMASAKI, Takaomi MATSUTANI, Hitoshi NAKANO, Tadahiro KAWASAKI

“Development of a-SiCN Diaphragm by Magnetic-Field and Pulse-Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition with Hexamethyldisiloxane”

Plasma Application and Hybrid Functionally Materials., 査読なし, Vol.21, (2013) 88.

② Kayo Yamasaki, Takaomi Matsutani, Hitoshi Nakano, Zipeng Cui, Tadahiro Kawasaki

“Characterization of Amorphous Nitride Diaphragm for Environmental-Cell Transmission Electron Microscopy Developed by Magnetic-Field and Pulse-Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition”

Adv. Appl. Plasma Sci, 査読あり, Vol.9, (2013) 59-60.

③ Takaomi Matsutani, Kayo Yamasaki, Hidenori Tsutsui, Takuya Miura, Tadahiro Kawasaki

“Amorphous SiCN diaphragm for transmission electron microscope with environmental-cell fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition”

Vacuum, 査読あり, 88 (2013) 83-87.

DOI: 10.1016/j.vacuum.2012.03.033

④ 松谷 貴臣, 山崎 佳代, 筒井 秀徳, 美浦 拓也, 川崎 忠寛

「パルスプラズマ援用化学気相成長法による環境セル型透過電子顕微鏡用 a-SiCN 隔膜の開発」

プラズマ応用科学, 査読あり, Vol.19 No.2 (2011) 159-164.

⑤ T. Matsutani, K. Yamasaki, H. Tsutsui, T. Kawasaki

“Diaphragm for Transmission Electron Microscope with Environmental-Cell System Developed by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition”

Adv. Appl. Plasma Sci. 査読あり, Vol.8, (2011) 159-160.

〔学会発表〕 (計 15 件)

① 今枝 紀裕, 村瀬 弘樹, 川崎 忠寛, 山崎 佳代, 松谷 貴臣, 丹司 敬義

「環境電子顕微鏡用の液体セルの開発」  
第 61 回応用物理学会春季学術講演会(2014/3 青山学院大学)

② Kayo YAMASAKI, Takaomi MATSUTANI, Hitoshi NAKANO, Tadahiro KAWASAKI

“Development of a-SiCN Diaphragm by Magnetic-Field and Pulse-Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition with Hexamethyldisiloxane”

The 21th Annual Meeting of IAPS International Workshop 2014 in Hongkong (March, 6, 2014, Hongkong, China)

③ T. Kawasaki, N. Imaeda, A. Ito, K. Yamasaki, T. Matsutani, T. Tanji  
 “Development of a-C/SiN hybrid diaphragms for in-situ observations of gas/liquid phases with E-cell transmission electron microscope”  
 International Symposium on EcoTopia Science 2013 (Dec, 13-15, 2013, Nagoya)

④ 山崎 佳代, 松谷 貴臣, 中野 人志  
 「触媒反応機構リアルタイム観察のための環境セル型透過電子顕微鏡開発」  
 近畿大学サイエンスネットワーク・院生サミット 2013(2013/11 近畿大学福岡キャンパス)

⑤ K. Yamasaki, T. Matsutani, H. Nakano, Z. Cui, T. Kawasaki  
 “Characterization of Amorphous Nitride Diaphragm for Environmental-Cell Transmission Electron Microscopy Developed by Magnetic-Field and Pulse-Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition”  
 The 9th International Symposium on Appl. Plasma Sci. 2013 (Sep. 21-28, 2013, Istanbul)

⑥ 山崎 佳代, 松谷 貴臣, 中野 人志, 崔子鵬, 川崎 忠寛  
 「磁場-パルスプラズマ援用 CVD を用いた環境セル型透過電子顕微鏡用アモルファス SiCN 隔膜の作製とその評価」  
 平成 25 年電気学会基礎・材料・共通部門大会(2013/9 横浜国立大学)

⑦ 山崎 佳代, 松谷 貴臣, 中野 人志, 崔子鵬, 川崎 忠寛  
 「HMDSN を用いた環境セル型透過電子顕微鏡用窒化膜の開発」  
 平成 24 年電気関係学会関西連合大会(2012/12 関西大学)(招待講演)

⑧ 山崎 佳代, 松谷 貴臣, 中野 人志, 崔子鵬, 川崎 忠寛  
 「HMDSN を用いた磁場-パルスプラズマ援用化学気相成長法による環境セル型透過電子顕微鏡用 a-SiCN 隔膜の特性評価」  
 第 14 回 IEEE 広島支部学生シンポジウム(2012/11 岡山県立大学)

⑨ 崔子鵬, 今枝 紀裕, 川崎 忠寛, 丹司 敬義, 山崎 佳代, 松谷 貴臣  
 「環境セル電子顕微鏡における SiN/C 隔膜の開発」  
 2012 年 秋季 第 73 回応用物理学学会学術講演会(2012/9 愛媛大学)

⑩ 山崎 佳代, 松谷 貴臣, 川崎 忠寛  
 「環境セル型透過電子顕微鏡用窒化物隔膜の開発」  
 平成 24 年度九州表面・真空研究会 2012 (兼第 17 回九州薄膜表面研究会) (2012/6 佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター)

⑪ Kayo YAMASAKI, Hidenori TSUTSUI, Takaomi MATSUTANI, Tadahiro KAWASAKI  
 “Development of Magnetic Field and Pulse Plasma Enhanced CVD for High-efficiency E-TEM Diaphragm Deposition”  
 The 19th Annual Meeting of IAPS International Workshop 2011 in Taipei (March, 10, 2012,

Taipei, Taiwan)

⑫ 崔子鵬, 美浦 拓也, 川崎 忠寛, 丹司 敬義, 松谷 貴臣  
 「環境セル電子顕微鏡における隔膜の膜厚最適化」  
 2012 年春季 第 59 回応用物理学関係連合講演会(2011/12 早稲田大学)

⑬ 山崎 佳代, 筒井 秀徳, 松谷 貴臣, 川崎 忠寛  
 「環境セル型透過電子顕微鏡用隔膜作製のための磁場援用パルスプラズマ化学気相成長法の開発」  
 第 13 回 IEEE 広島支部学生シンポジウム(2011/11 広島大学)

⑭ 山崎 佳代, 松谷 貴臣, 川崎 忠寛  
 「磁場援用パルスプラズマ化学気相成長法による環境セル型透過電子顕微鏡用隔膜の開発」  
 平成 23 年電気関係学会関西連合大会(2011/10 兵庫県立大学)(奨励賞受賞)

⑮ 崔子鵬, 美浦 拓也, 川崎 忠寛, 松谷 貴臣, 丹司 敬義  
 「環境セル電子顕微鏡における SiN コーティング隔膜の膜厚最適化」  
 日本顕微鏡学会第 55 回シンポジウム(2011/9 香川大学)

⑯ 山崎 佳代, 松谷 貴臣, 川崎 忠寛  
 「プラズマ援用化学気相成長法による環境セル型透過電子顕微鏡用隔膜の開発」  
 平成 23 年電気学会 電子・情報・システム部門大会(2011/9 富山大学)

⑰ T. Matsutani, K. Yamasaki, H. Tsutsui, T. Kawasaki  
 “Diaphragm for Transmission Electron Microscope with Environmental-Cell System Developed by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition”  
 International Symposium on Appl. Plasma Sci. 2011 (Sep. 26-30 2011, Hakone)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松谷 貴臣 (MATSUTANI, Takaomi)  
 近畿大学・理工学部・准教授  
 研究者番号: 00411413

### (3) 連携研究者

川崎 忠寛 (KAWASAKI, Tadahiro)  
 名古屋大学・工学部・助教  
 研究者番号: 10372533