

日立グループは、リチウムイオン電池や触媒など大気と反応しやす い高活性な材料の微細構造解析を目的に、雰囲気遮断ホルダー、 ローディングチャンバ装備のグローブボックス、集束イオンビーム加 工装置および電子顕微鏡から構成される雰囲気遮断システムとそれ を用いた解析技術を開発した。このシステムでは前処理、加工、観 察・分析の全工程において、大気曝(ばく)露による変質なく試料 搬送が可能である。この技術をJAXA小惑星探査機「はやぶさ」が 採取した小惑星「イトカワ」の微粒子の構造解析に適用し、宇宙風 化で表面に形成した1~2 nm径鉄ナノ粒子と硫黄およびマグネシウ ム元素の偏析を検出することができた。

### 1. はじめに

LIB (Lithium-ion Battery:リチウムイオン電池)や燃料 電池を高性能化するための課題の一つとして,電極材料の 充放電に伴う劣化メカニズムの解明が挙げられる。劣化は ナノ領域における結晶構造や元素分布の変化に起因するた め,高分解能な電子顕微鏡は有力な解析ツールである。し かし、リチウムなどの高活性な元素を含む材料の場合,通 常の顕微鏡観察工程では前処理や解析装置間搬送の際に大 気にさらされるため,酸素や水分との反応による構造変化 が問題であった。このような問題を解決するため,不活性 雰囲気下でのナノ構造解析を可能とした雰囲気遮断システ ムと,それを用いた解析技術を開発した。

ここでは,雰囲気遮断システムの概要と特徴,および JAXA (Japan Aerospace Exploration Agency:独立行政法人 宇宙航空研究開発機構)小惑星探査機「はやぶさ」が採取 した小惑星「イトカワ」の微粒子の構造解析への応用例に ついて述べる<sup>1)</sup>。

#### 2. 雰囲気遮断FIB/STEMシステムの構成と特徴

雰囲気遮断システムの構成例を図1に示す<sup>2)</sup>。このシス テムは、雰囲気遮断ホルダー[同図(b),(d)]、ホルダー および試料用ローディングチャンバを装備したグローブ ボックス [同図(a)]、「NB5000」 FIB (Focused Ion Beam:



注:略語説明 FIB (Focused Ion Beam:集束イオンビーム), SEM (Scanning Electron Microscope:走査電子顕微鏡), STEM (Scanning Transmission Electron Microscope:走査透過電子顕微鏡) 図1 | FIB/STEM雰囲気遮断システムとその解析フロー

雰囲気遮断ホルダーを用いて,試料を不活性ガスあるいは真空雰囲気に保持することにより,装置間の試料搬送中における大気曝露による変質を防止できる。

集束イオンビーム)-SEM (Scanning Electron Microscope: 走査電子顕微鏡) 複合装置 [同図 (c)],「HD-2700」STEM (Scanning Transmission Electron Microscope: 走査透過電 子顕微鏡) [同図 (e)] から構成されている。実験目的に合 わせて, SEM, TEM (Transmission Electron Microscope: 透過電子顕微鏡), FIB装置なども構成に追加できる。

# 2.1 雰囲気遮断ホルダー

雰囲気遮断ホルダーは、試料の形状や解析目的に応じて バルク用と薄膜用の2種類を開発した。バルク試料搭載用 雰囲気遮断ホルダーの外観を図2に示す。このホルダー は、キャップおよびホルダーから構成されている。試料は、 試料搭載部に固定される。キャップ内側にはOリングシー ルドがあり、キャップをホルダーにかぶせて真空または不 活性ガス雰囲気を保持できる。

薄膜試料搭載用雰囲気遮断ホルダー全体〔図1(d)参照〕 のうちの先端部の模式図を図3に示す。このホルダーは、 FIB装置とSTEMやTEMに共用可能なサイドエントリー 型試料ホルダーである。試料をSTEMやTEMへ搬送する 際には、薄膜加工後の試料を試料搭載部に固定し、Oリン グシールドされたシリンダをスライドさせてシリンダ内を 不活性ガス雰囲気または真空状態に保持する。これによっ て、断面加工や薄片化加工して露出した活性な試料表面を 変質させることなくSTEM観察や元素分析などができる。



図2 バルク試料搭載用雰囲気遮断ホルダーの形状 バルク試料搭載用雰囲気遮断ホルダーは、グローブボックスからFIB-SEMあ るいはSEMへの試料搬送に使用する。遮断キャップを被せることにより、不 活性ガスあるいは真空雰囲気を保持できる。



図3 | 薄膜試料搭載用雰囲気遮断ホルダーの形状 薄膜試料搭載用雰囲気遮断ホルダーは、FIB-SEMからSTEMへの試料搬送に使 用する。試料ホルダー先端の遮断シリンダをスライドさせることにより,試 料搭載部を不活性ガスあるいは真空雰囲気に保持できる。

# 2.2 グローブボックスおよび解析装置

ローディングチャンバを装備したグローブボックスで は、窒素やアルゴンなど不活性ガスを充満させ、その雰囲 気中で試料の開封および試料ホルダーへの脱着作業を行 う。チャンバ内は、真空排気や不活性ガスを充塡すること ができる。あらかじめ、チャンバ内部を不活性ガスで充満 しておくことで、グローブボックス内部の不活性ガス濃度 を低下させずにホルダーや試料の出し入れができる。

FIB-SEMは、薄膜試料作製に用いられる。この装置の 試料交換室(バルク試料用および薄膜試料用)では、不活 性ガスパージを行うことができる。バルク試料用の試料交 換室で不活性ガスパージと真空引きを数回繰り返すこと で、より純度の高い不活性ガス雰囲気中でキャップを開封 することができる。また、この装置は、薄膜試料作製用に バルク試料から特定箇所を摘出可能な「マイクロサンプリ ング」ユニットを備えている。摘出した試料は、薄膜試料 搭載用雰囲気遮断ホルダーに固定する。薄膜試料用の試料 交換室で不活性ガスパージを行うことで、シリンダ内部を 不活性ガスで保持できる。

「HD-2700」STEMは、薄膜化加工した試料の高分解能 STEM像観察および分析に用いられる。この装置には、像 観察用の検出器として、SE (Secondary Electron:二次電子) 検出器、BF (Bright Field:明視野)-STEM検出器、ADF (Annular Dark Field:円環状暗視野)-STEM検出器が装備 されている。

## 2.3 雰囲気遮断システムによる試料搬送プロセス

雰囲気遮断システムを用いた全行程の流れを説明する。 グローブボックス内を,不活性ガス濃度がほぼ100%に近い状態に満たし,露点温度が−55℃以下になるまで待つ。 ケースや袋などに密閉保存されていた試料をグローブボッ クス内で開封し,バルク試料搭載用雰囲気遮断ホルダーに 固定する。ホルダーにキャップをかぶせた後,不活性ガス で満たされたローディングチャンバを経て,グローブボッ



図4 FIBマイクロサンプリング手順

FIBマイクロサンプリングは、試料の特定微小領域からサンプリングすることが可能である。サンプリングできる微小試料片の標準的な大きさは、10  $\mu$ m (横) ×3  $\mu$ m (縦) ×10  $\mu$ m (高さ)である。この操作は、約1×10<sup>-4</sup>Paの真空に保持されたFIB-SEM試料室内で行う。

クスからFIBへと搬送する。試料交換室にホルダーを取り 付け,真空排気と不活性ガスパージを数回繰り返した後, キャップを外し,ホルダーを試料室内部に挿入する。薄膜 試料作製には,FIBマイクロサンプリング法を用いる<sup>4)</sup>。 FIBマイクロサンプリング法の加工手順を図**4**に示す。

40 kV FIBにより,摘出する試料片周囲を溝加工する[同 図(a)]。試料片をタングステン製のメカニカルプローブ を用いて摘出[同図(b)]する。薄膜用試料ホルダーにあ らかじめ載せておいたサンプルキャリア上に試料片を搬送 した後,デポジション機能を用いて固定する[同図(c)]。 薄膜加工は40 kV FIBを用いて行い,最後に5 kV FIBで 仕上げ加工を行う。FIB加工終了後,不活性ガスでパージ した FIBの試料交換室にてホルダーのシリンダをスライド させて内部に格納し,不活性ガスを保持したまま STEM に搬送する。STEM 試料交換室にホルダーを挿入し,真空 排気後,シリンダをスライドさせて試料搭載部を解放し, STEM 試料室内へ挿入する。

# 2.4 雰囲気遮断システムの有効性検証

LIB 負極材試料を例にして,このホルダーの有効性を検 証した。雰囲気遮断下で搬送した薄膜試料のSTEM 像観 察後,同一試料を外に取り出して大気曝露(約10分間)し, 再度 STEM 観察して内部構造の変化を比較した。図5は, LIB 負極材薄膜試料の BF-STEM 観察結果である。雰囲気 遮断下〔同図(a)〕では、グラファイトの層状構造や周囲 の微細構造が鮮明に観察されている。一方、大気曝露した 後〔同図(b)〕の試料は、グラファイトやその周囲の構造 が明らかに変質している<sup>3)</sup>。

以上の結果,大気下で搬送した負極材は大気との接触に



図5 リチウムイオン電池負極材の雰囲気遮断下 (a) と大気暴露 (b) のBF-STEM像

雰囲気遮断下のグラファイトでは層状構造が確認できるが,大気暴露後は構 造が変質し,不鮮明であることがわかる。

よって変質するが、雰囲気遮断ホルダーを使用することで、グローブボックスとFIB-SEM間、FIB-SEMとSTEM間を試料変質させず、本来の構造を保持したまま搬送可能であることが示された。

# 3. 「イトカワ」表面微粒子のナノ構造解析

この技術をJAXA「はやぶさ」が採取した小惑星「イト カワ」微粒子の構造解析に適用した。目標は,隕石と小惑 星から得られる天文学データ(反射スペクトル)が,なぜ 異なるか(天文学における永年の疑問)の解明であった。 これには,隕石では大気圏突入時に失われている表面構造 が,イトカワ微粒子で検出できるか否かにかかっていた。

図6(a)はイトカワ微粒子のSEM像,(b)は微粒子の表 面近傍を薄片化し観察した断面ADF-STEM像である。 ADF-STEM像は表面から内部にかけて白色破線で示す I 層, II層, II層に分けられ, I層, II層には1~2 nm直 径の微粒子が検出された。宇宙風化層は,微粒子を含む極 薄い非晶質の最表層(領域 I)と,その下の微粒子が多数 存在する結晶層(領域 I)の2層であることがわかる。イ トカワ微粒子表面近傍の元素分布像を図7に示す。領域 I には鉄,硫黄およびマグネシウムが多く含まれている様子



図6 |「イトカワ」 微粒子のSEM像 (a) と 微粒子表面近傍の断面ADF-STEM像 (b)

「はやぶさ」が採取した「イトカワ」微粒子とFIBマイクロサンプリングした断 面試料の観察結果を示す。断面ADF-STEM像(b)から,表面から内部にかけ て特徴的な2領域に分けられ,各領域には宇宙風化で形成した1~2 nm径の 鉄ナノ粒子が分布していることがわかる。



図7 | 「イトカワ」 微粒子表面近傍の元素分布像

断面試料における各元素の分布分析結果を示す。微粒子表面に,鉄,硫黄およびマグネシウム元素の偏析が確認できる。

がわかる。これらはいろいろな鉱物から放出された物質が 最表面に凝縮した蒸発凝縮物だと考えられる。蒸発凝縮物 は、微小隕石の高速衝突による局所的な加熱、蒸発、凝縮 による可能性と、太陽風により鉱物表面からイオンがたた き出された際 (Sputtering)の元素の凝縮物である可能性の 二つがある。一方、領域 II は、太陽風中の重イオンや太陽 エネルギー粒子中の陽子などがイオン注入 (Implantation) されたことにより、 $Fe^{2+}$ イオンの還元と金属微粒子の形成 が起きた可能性がある。

# 4. おわりに

ここでは、雰囲気遮断システムの概要と特徴、および JAXA小惑星探査機「はやぶさ」が採取した小惑星「イト カワ」の微粒子の構造解析への応用例について述べた。

冒頭で述べたように、雰囲気遮断システムは高活性材料 の解析を主目的に開発され、LIB正負極材におけるリチウ ム分布の可視化や化学結合状態解析に威力を発揮してい る。ここで示したイトカワ微粒子への適用例は、新材料や グリーン材料などとは異なる分野であるが、このシステム の宇宙科学分野に対する有用性も示せたと言える。

## 参考文献

- T. Noguchi, et al. : Incipient Space Weathering Observed on the Surface of Itokawa Dust Particles, Science 333, 1121-1125 (2011)
- 佐藤,外:高活性材料の構造解析のための雰囲気遮断システム,顕微鏡, Vol.46, No.4, 日本顕微鏡学会 (2011)
- T. Sato, et al. : Effectiveness of environmental control for the ultrastructural study of buttery materials using air protection holder and NB5000/HD-2700 system, Proc. Microscopy & Microanalysis, 212-213 (2010)

 T. Ohnishi, et al. : A new focused-ion-beam micro sampling technique for TEM observation of site-specific area's, Proc.25th Int. Symp. for Testing and Failure Analysis, 449-501 (1999)

## 執筆者紹介



1993年日立計測エンジニアリング株式会社入社,株式会社日立ハイ テクノロジーズ モノづくり統括本部 グローバルアプリケーションセ ンタ 所属

現在,TEM/STEM/FIB装置のアプリケーション開発に従事 日本顕微鏡学会会員

#### 佐藤 高広

2000年日立サイエンスシステムズ株式会社入社,株式会社日立ハイ テクノロジーズ モノづくり統括本部 グローバルアプリケーションセ ンタ 所属

現在,TEM/STEM/FIB装置のアプリケーション開発に従事 日本顕微鏡学会会員,応用物理学会会員,日本物理学会会員

#### 鈴木 裕也



現在,TEM/STEM/FIB装置のアプリケーション開発に従事 日本顕微鏡学会会員,応用物理学会会員

#### 橋本 隆仁



1987年日立製作所入社,株式会社日立ハイテクノロジーズ 科学・ 医用システム事業統括本部 先端解析システム第二設計部 所属 現在,透過型,走査透過電子顕微鏡の設計・開発に従事 日本物理学会会員,日本顕微鏡学会会員

#### **野口 高明** 茨城大学理学部 教授

地球外物質の鉱物科学,特に,透過電子顕微鏡を使った研究に従事 日本鉱物科学会会員,日本顕微鏡学会会員,日本惑星科学会会員, Meteoritical Society会員, Mineralogical Society of America会員