

# 走査型電子顕微鏡による液中試料観察

材料技術部門

走査型電子顕微鏡(SEM)は、濡れた状態の試料を観察することは困難ですが、専用の液中試料観察用セルを用いることで、ウェット試料の観察を行うことができます。セラミックススラリーなど濃厚な分散液について、液体中にある粒子の分散状態を直接観察した例を紹介します。

## ■ 液中試料観察用セル

通常、電子顕微鏡観察は真空チャンバ内で行うことから、溶媒等が残った状態では減圧中に気化し、試料の飛散や装置の汚染、所定の真空度に達しない等、観察に多くの支障が出てしまいます。そのため、十分に観察試料を乾燥する必要がありますが、溶媒が除去される過程で、凝集等の物理的な変形や化学的な変質により、本来の形状・形態と変わってしまう試料もあります。そのような試料について、濡れた状態のまま直接観察をしたいという要望に対応するため、液中試料観察用セルを導入しました。観察の要望が多い濃厚系のセラミックススラリーを中心に、液中試料観察を行った例を紹介します。

液中試料観察用セル((株)アライアンスバイオシステムズ製Liquid Cell for SEM)の概要を図1に示します。まず、分散液を観察窓が設置された「メンブレン」に滴下します。メンブレンは、窒化ケイ素膜を施したシリコンウェハの中央に窒化ケイ素膜だけを残した窪み(窓)がある構造となっています。この窓に分散液を数 $\mu\text{L}$ 程度滴下し、分散液を乗せたメンブレンを天地ひっくり返した状態で、ステンレスジャケットに組み込みます。この時、液滴はごく少量のため、表面張力により窓部に保持されます。ジャケット内は外気と遮断された密閉構造となっており、SEMの真空チャンバ中でもセル内部は大気圧が保たれ、液体の気化を防止することができます。像観察は、窒化ケイ素膜越しに試料へ電子線照射し、窒化ケイ素膜を透過してきた二次電子・反射電子を検出して行われます。今回の観察では、窓寸法 $500\mu\text{m}\times 500\mu\text{m}$ 、膜厚 $50\text{nm}$ 又は $100\text{nm}$ のメンブレンを使用しました。メンブレンは使い捨てで、観察毎に交換することになります。

## ■ スラリーの液中試料観察

観察に用いるSEMは、特殊なものではなく一般的な装置で観察可能です。今回は、二次電子像及び反射電子像が観察可能で、オプション機能としてエネルギー分散(EDS)元素分析検出器および低真空モード機能を搭載した日本電子(株)製JSM-IT500を用いました。液中観察用セルは、装置付属

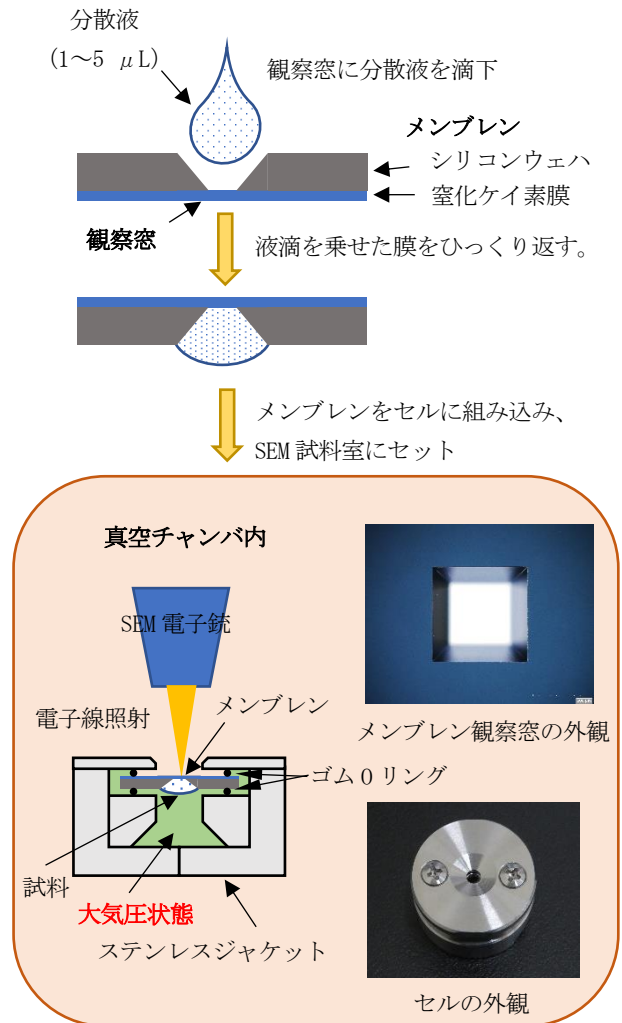


図1 液中試料観察用セル概要

の標準の試料ホルダにカーボンテープで固定して、真空チャンパ内に導入しました。観察条件は加速電圧 $15\text{kV}\sim 30\text{kV}$ 、作動距離 $10\text{mm}$ 、二次電子像及び反射電子組成像を観察しました。

観察試料として、ガラス研磨用の酸化セリウムのスラリー、高純度アルミナスラリー、市販の赤色絵具について、液中SEM観察した結果を紹介します。

図2にガラス研磨用の酸化セリウムスラリーの二次電子像を示します。数百 $\text{nm}$ の一次粒子が集まり、数 $\mu\text{m}$ の二次粒子を形成し、水中に均一に分散している様子が確認できます。

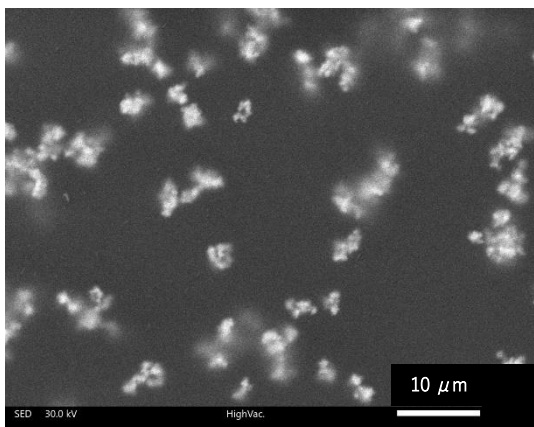
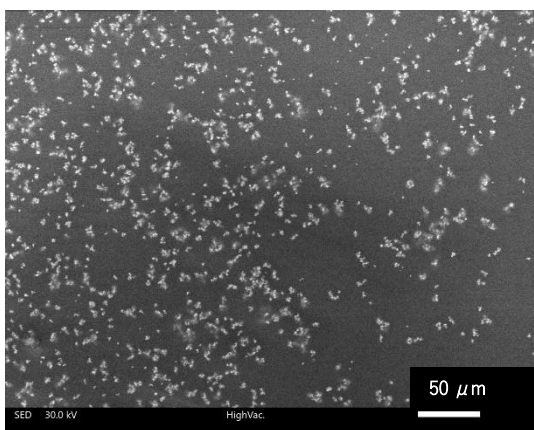


図2 酸化セリウムスラリーの二次電子像

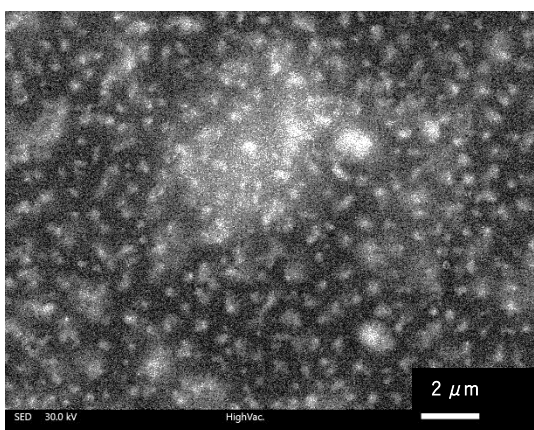
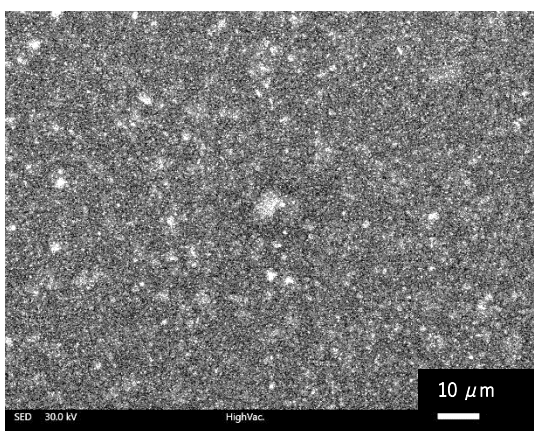


図3 アルミナスラリーの二次電子像

アルミナスラリーでは、数百 nm の一次粒子が集まり、数 μm の二次粒子を形成して分散していますが、所々に大きな凝集塊も散見されました(図3)。

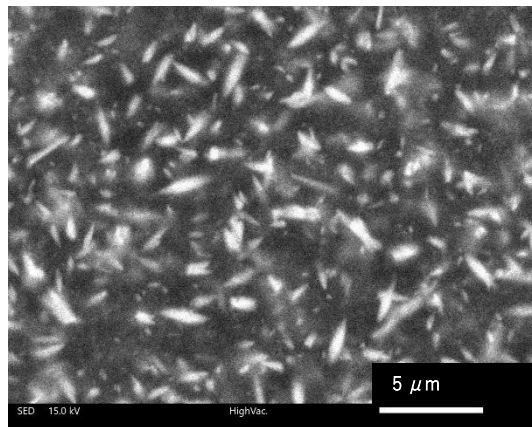
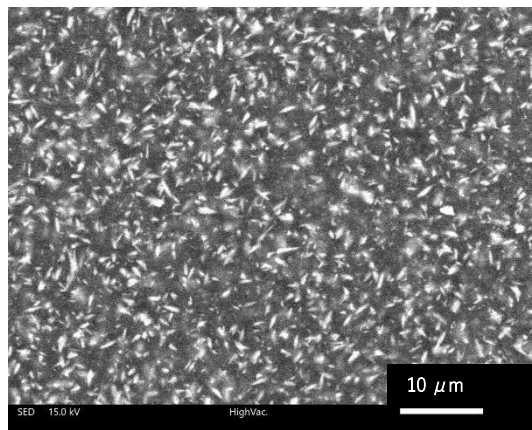


図4 赤色絵具の二次電子像

今回実施した超音波分散条件では、粒子の凝集塊を完全には解砕・分散できていないことが確認できました。このように、通常の乾燥試料の観察では判断不可能な、実際の液中での粒子の分散状態を直接観察することができ、分散方法の評価等にも有効です。

市販の赤色絵具では、数百 nm から数 μm の粒子が分散しており、また、粒子の凝集塊は見られず、均一に分散ができている様子が確認できました(図4)。像観察と同時に行った EDS による元素分析では、カルシウム、炭素、酸素、硫黄等が検出されており、体質顔料の炭酸カルシウム等の粒子が分散性良く配合されていることが分かりました。

一方で、液中試料観察では、液の流動や粒子の沈降等、液中特有の現象が起こり、写真を撮影できないこともあります。試料調製に注意が必要ですが、乾燥試料では確認できない「生」の状態を直接観察できることが、液中試料観察の大きな利点です。

#### ■ ご利用について

この技術について ご質問のある方は担当者までお気軽にお問い合わせください。

長野県工業技術総合センター  
 材料技術部門 材料化学部 小林  
 TEL:026-226-2005  
 E-Mail kogyoshiken@pref.nagano.lg.jp

(2024年9月作成)