

## 技術報告

# 試料加熱によるSEM観察時における帯電防止。 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の観察

吉田公一・荻原俊弥・田沼繁夫

(株)ジャパンエナジー分析センター 〒335 埼玉県戸田市新曾南3-17-35

試料加熱法を用いて非導電性試料であるTiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のSEM観察を行った。その結果、400℃に試料を加熱すると20万倍の高倍率でも、帯電を防止して鮮明な像観察を行うことができた。

### 1. はじめに

非導電性試料のSEM観察を行うと帯電効果により像観察が困難であることは良く知られている。すなわちSEMではコントラストが異常に強く出たり、像がゆがんだりする現象がみられる。この現象は、導電性試料では入射電子が試料中から2次電子と反射電子を放出させ、その残りがアースに流れるが、試料が非導電性の場合に入射点近傍にそれに相当する電流が蓄積されるために起こる。そこで、非導電性試料ではPt-Pdなどの金属を試料表面にコーティングする方法や加速電圧をチャージがなくなるまで低くして観察する方法が広く用いられている。しかし、高倍率観察を行う場合、金属コーティングでは金属粒がみえたり、コーティングが表面形状に与える影響がわからないため、試料本来の形状を観察していない可能性がある。さらに、加速電圧を低くすると分解能が犠牲になり、高倍率での像観察ができない。しかし、現在ではSEMは40-50万倍での像観察が可能になり、この能力を生かした観察が望まれている。したがって、先にのべた方法はいずれも高倍率の観察を阻む要因であり、他の帯電防止法の開発が望まれている。最近、小倉により試料加熱によりSEM観察の帯電防止が可能であることが報告された[1]。そこで、この方法をTiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒に適用し、SEM像観察を行ったのでこれを報告する。

SEM観察に用いた試料はTiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒(脱硫触媒)である。この試料のSEM観察では、TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の1次粒子の形状やそれらから構成される孔の大きさとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中のTiO<sub>2</sub>の分散状況を知ることが重要である。その粒子の大きさは、通常は数nm~数百nm程度である。そのために、数十万倍の高倍率で観察しなくてはならない。また、TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は非導電性であるため、チャージアップを引き起こす。したがって、チャージアップを回避することが観察をするうえで最も重要なポイントになる。

### 2. 実験

#### 2.1 試料

試料は、TiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の複合酸化物で、三つ葉形の円柱状に成型したものである。

#### 2.2 測定

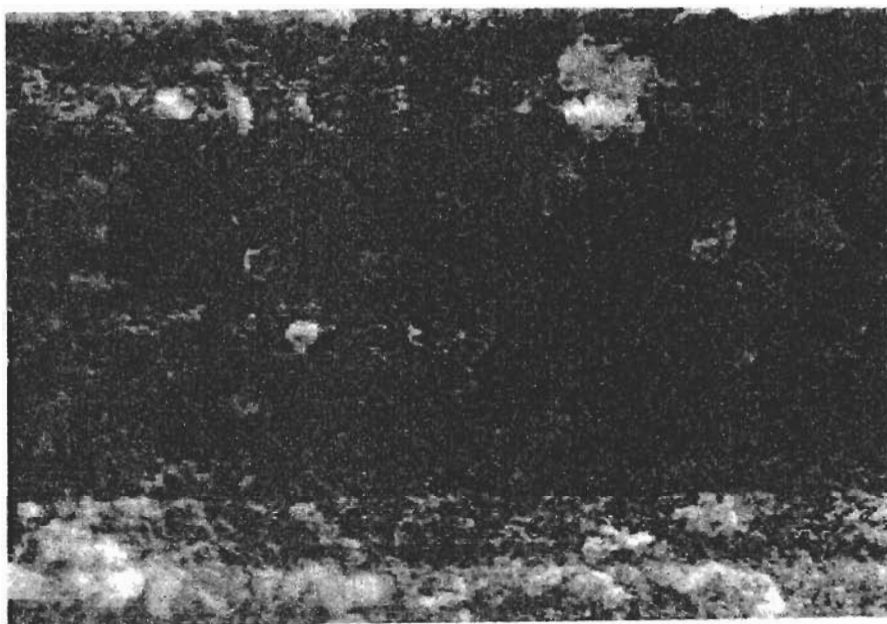
測定に用いた装置は、試料加熱ホルダーを備えた日立製作所製モデルS-5000型のSEMである。観察条件は加速電圧が15kV、撮影倍率が20万倍である。試料は、円柱を破断して破断面を観察した。試料加熱は常温から約800℃まで、約200℃ごとに観察した。また、同時にPt-Pdを約10nmコーティング(真空蒸着法)したものを観察した。

### 3. 結果および考察

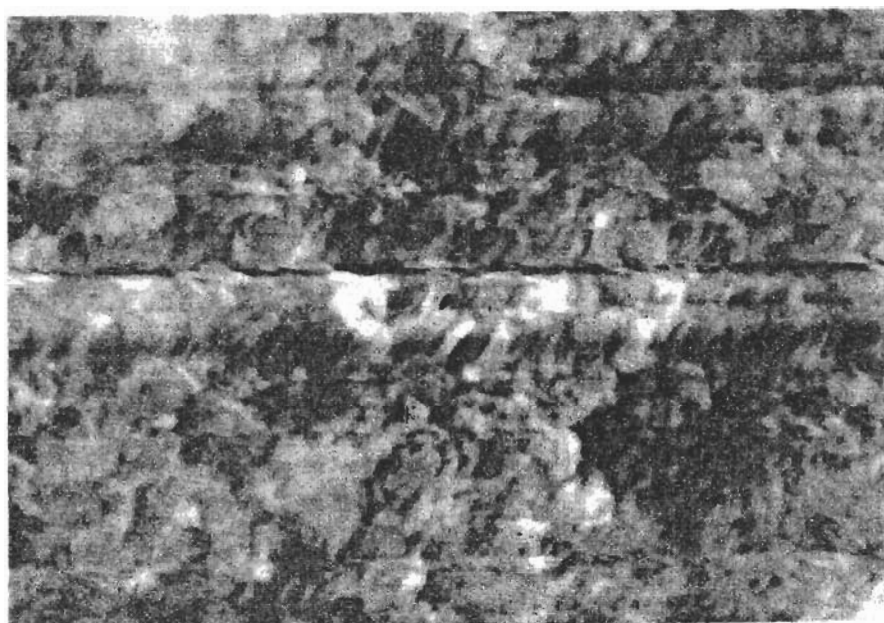
常温でこの触媒試料の観察を行うと20万倍では像がみだれ、1次粒子の観察は不可能であった。結果をFig.1に示す。一方、試料加熱法では5万倍程度の観察では200℃からチャージアップは見られず、SEM観察は可能であった(Fig.2)。しかし、本来の目的である1次粒子を観察できる20万倍程度での観察はチャージアップが起こり不可能であった。しかし、400℃以上では試料加熱により帯電防止がほぼ完全に行われ、数nmといわれる粒子やその粒子からなる微細な構造をとらえられた(Fig.3)。

一方、通常良く用いられるPt-Pdコーティング(約10nm)をして観察したSEM像をFig.4に示す。この場合もチャージアップのない鮮明な像が得られている。しかし、大きな丸い形状をしたものが観察され、Fig.3の結果とは大きく異なっている。これはコーティングによってつくられた構造をとらえたものである。したがって、TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の1次粒子を観察するためには試料を加熱により帯電を防止し、高加速電圧の電子ビームを用いて分解能を損なうことなく観察を行うことが必要である。

この試料加熱による帯電防止のメカニズムは明らかではないが、実用的な方法であり、その応用範囲は広いと考えられる。また、SEMの帯電現象

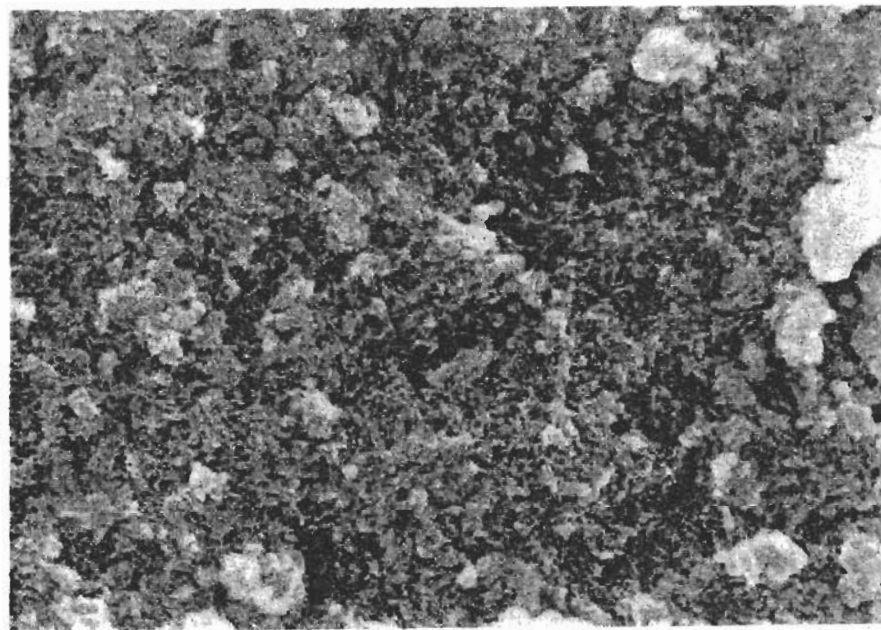


5 万 倍      ————— 4 0 0 n m

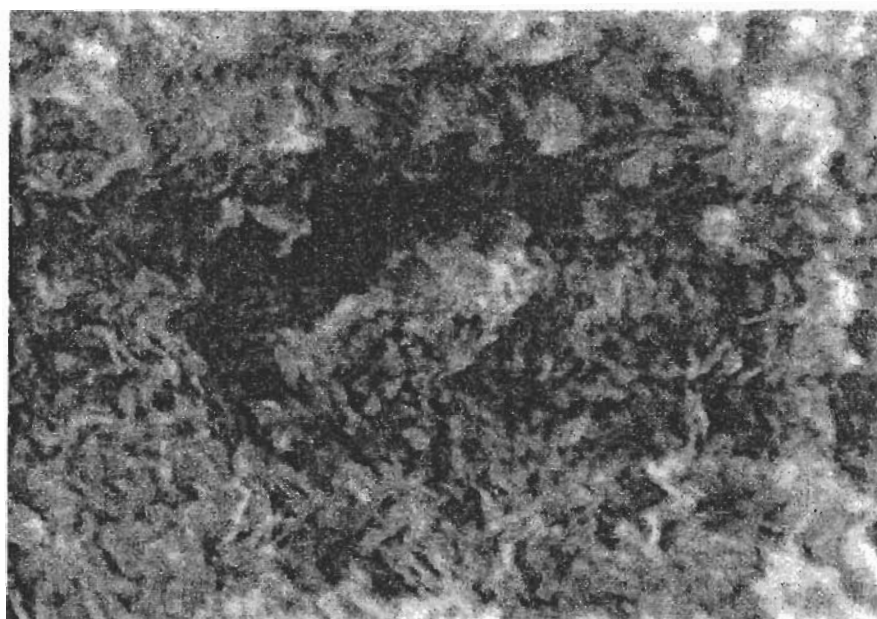


2 0 万 倍      ————— 1 0 0 n m

Fig.1 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を常温で観察したSEM像  
上；5万倍 下；20万倍

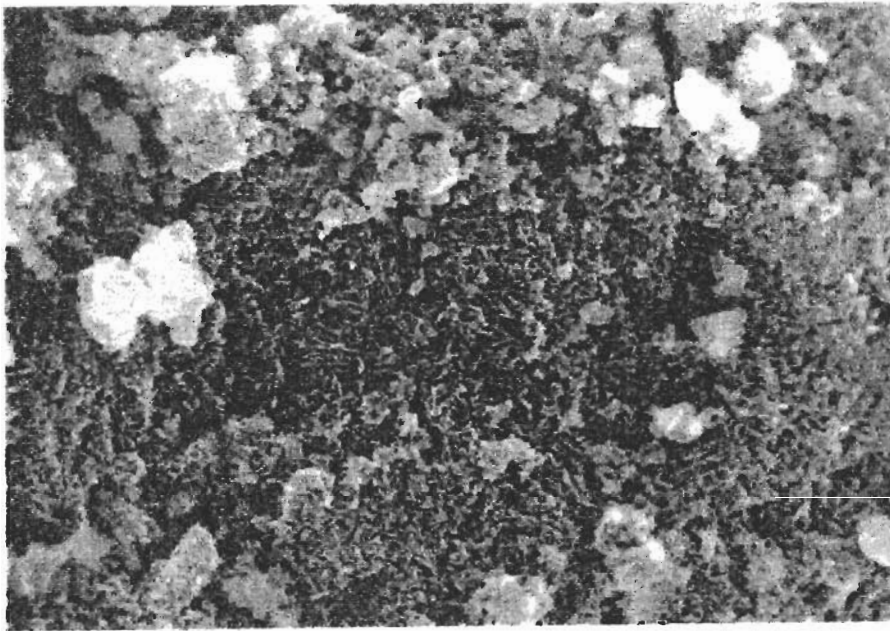


5万倍      ————— 400 nm



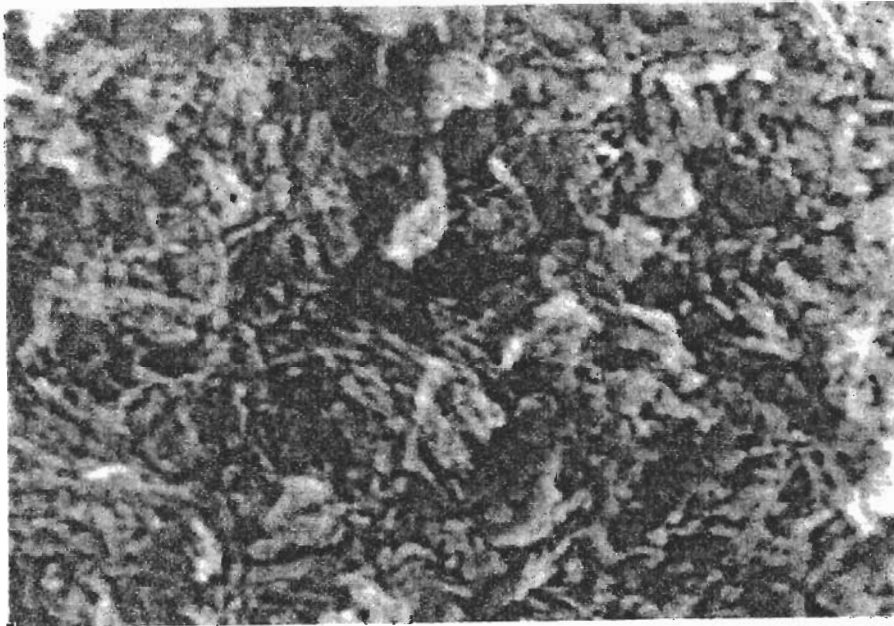
20万倍      ————— 100 nm

Fig.2 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を約200℃で観察したSEM像  
上；5万倍 下；20万倍



5万倍

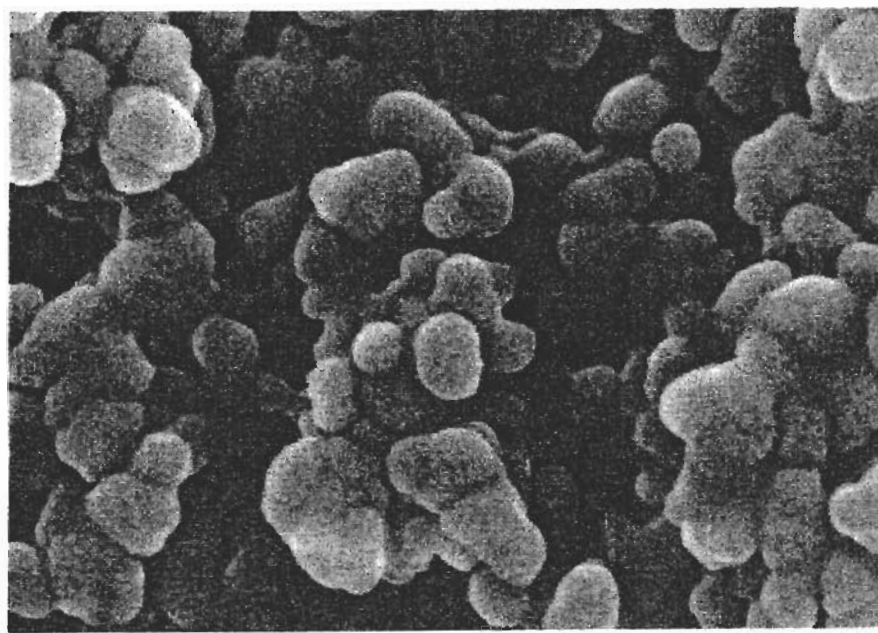
————— 400 nm



20万倍

————— 100 nm

Fig.3 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を約400℃で観察したSEM像  
上；5万倍 下；20万倍



20万倍      ————— 100nm

Fig.4 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒にPt-Pdを約10nmコーティングして観察したSEM像

は非常に狭い範囲で起こることから他のAESやEPMA等の帯電現象と比較検討する事は興味深いと考えられる.

5. 文献

- 1) 小倉一道: SCAN TECH'95 予稿集P.33

**Charge Compensation on the SEM  
Observation with Specimen Heating  
Method.  
SEM observation of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Catalyst.**

K. Yoshida, T. Ogiwara, and S. Tanuma  
Japan Energy ARC. Co. Ltd.  
3-17-35 Niizo-Minami, Toda, Saitama 335

We have carried out the SEM observation of non-conductive TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with specimen heating method. Then, we obtained the excellent SEM images of x200,000 magnification at 400°C because the sample heating method prevented the charging effect of the non-conductive catalyst.