



入門講座

物理分析入門—初めて使う人のために—5

透過電子顕微鏡の原理と得られる情報

Principles of TEM and Its Useful Information

山田克美

Katsumi Yamada

JFEスチール(株) スチール研究所
分析・物性研究部
主任研究員

1 はじめに

19世紀後半、光学顕微鏡の性能が限界に達し、医学分野でのウィルス特定が大きな課題であった。これに対して、光学顕微鏡の分解能を凌駕する最初の電子顕微鏡が1932年ドイツのルスカによって試作された。この時の電子顕微鏡は、現在でも主流である磁界型レンズを用い、試料を透過してきた電子によって像を得る透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, 以下TEM) であり、その歴史は80年を超える。走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, 以下SEM) が1950年代に開発されたのに対して、TEMの装置開発は、日本においても国家戦略的に早い段階で着手され、現在で言うところの産学共同によって、いち早く世界をリードするレベルに到達した^{1,2)}。TEM開発の最初のきっかけは医学分野であったものの、その優れた分解能を金属材料に応用することは自然の流れであり、P.B.HirshらによるAlなど金属中の転位線観察などで、一気に材料科学分野への門戸が開かれた³⁾。鉄鋼分野においては、本シリーズの1に記載されているように、1960年代には日本鉄鋼業において、TEMはEPMAとともに重要な解析ツールとして導入がなされ、1970～1980年代における鉄鋼材料開発に大きな寄与を果たしてきた⁴⁾。本講座では、材料組織解析にTEMを初めて使おうとする読者に対して、材料研究者の視点でTEMの装置概要と原理を概説するとともに、その原理に基づいて得られる情報について事例を交えて記述した。また、実際の適用時の代表的課題について具体的に示すとともに、本分野における近年の目覚ましい進歩と将来への展望についても簡単に触れようと思う。

2 TEMの装置概要

2.1 照射系

図1に、TEMにおける光学系を簡略化して示した。TEMあるいはSEMは光学顕微鏡における光源に対応するものとして電子源を用いている。電子源から発生した電子は、加速管で一定の速度に加速されるとともに、コンデンサーレンズによって電子線束として観察試料に照射される。この電子源からコンデンサーレンズまでの部分は、一般的に照射系と言われている。電子源を含む電子発生部は通常電子銃と呼ばれ、古くはヘアピン型のWフィラメントを用いていた。1980年代頃からは、電子放出率の高いLaB₆単結晶が広く用いられるようになり、さらに局所分析能力やエネルギー分解能のニーズに応じて、1990年代には陰極極型の電界放出型電子銃

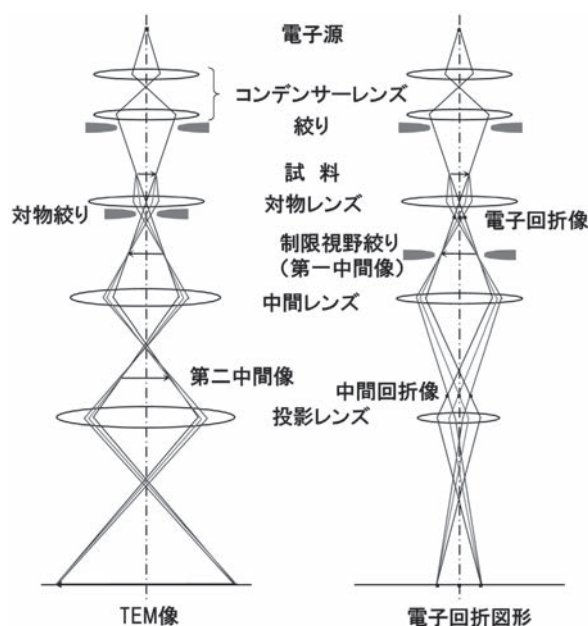


図1 TEM像および電子回折図形に対応する光路線図⁵⁾

(Cold-FEG) や、Schottky型 (Thermal-FE) が搭載されるようになっている。電子銃における技術進展は主として分解能を支配する点光源としての輝度追及によるものであり、2000年代の一般的なFEGでは、1nm ϕ の電子プローブで1nA以上の電流値が得られるようになった。表1に代表的な電子銃の特性を比較して示す⁵⁾。

TEMにおいては対象試料を透過像として観察するため、加速電圧 (入射電子のエネルギー) が重要である。冒頭に述べたTEM開発の黎明期には、主として細胞等を対象としたため、その加速電圧は数10kV～100kV程度であったが、加速電圧は、後述する分解能に直結すること、金属などの重元素からなる試料には高い電子透過能が必要であることから、現在、汎用的に用いられるTEMの加速電圧は200～300kVが一般的である。表2には、加速電圧と電子波長の関係を示した。結晶構造解析に広く用いられているX線回折 (XRD) で使用する代表的なX線、Cu-K α 線の波長も併せて示してある。電子線は数10kVの加速電圧でも波長が圧倒的に小さいことが明らかである。

加速された高エネルギー電子に指向性を与え、電子線束として試料に照射するための機構がコンデンサーレンズである。現在の標準的照射系で用いられるダブルコンデンサーシステムは、ドイツのシーメンスが最初に商品化したもので、その後、分析機能を高めるためのコンデンサーミニレンズなどの導入もなされている。照射系は、十分な明るさのもとで観察および分析を実施する意味において重要である。

2.2 結像系と収差

TEMにおいて試料表面に照射された電子線束は、試料内部との相互作用を経て試料下部より透過電子として出射される。ここでいう試料内部との相互作用は、電子のエネルギー損失を伴わない弾性散乱とエネルギー損失を伴う非弾性散乱に大別される。前者は、結晶性試料における回折現象に対応し、試料が薄い場合は透過電子の大半を占める。後者は、試

料を構成する元素の励起によるX線やオージェ電子発生を伴うものである。これらの透過電子は、試料の上下面に設置されたポールピースと呼ばれる磁極を含む対物レンズによって拡大された後、中間レンズ、投影レンズを経て観察像を形成する。最も重要なことは、試料の各位置で散乱された電子が、磁場レンズを介して正しい位置に焦点を結ぶことであり、このことがTEMの分解能を大きく支配するため、対物レンズは心臓部分と言える。ここで透過電子が正しい位置に焦点を結ばない場合、収差があるという。収差は、光学顕微鏡と同じくSeidelが定義した5種類があるが、ここでは、このうちの非点収差、球面収差に加え、色収差に言及する。色収差は、2.1の照射系に大きく影響される他、非弾性散乱現象によって電子エネルギーに分散が生じることで、透過電子のエネルギーが幅を持つことによって生じる。色収差による像のボケは、対物レンズで結像される電子の開き角 (α)、入射電子エネルギーの変動に依存し、 $\delta_c = C_c \alpha (\Delta E/E)$ と表されるが、近年の安定化高圧電源やFEGの採用により、入射の初期エネルギー幅 (ΔE) は1eV以下となっており、一般的な観察では問題にならない。

非点収差は、顕微鏡内の電磁レンズが完全に光軸対称でないことに起因するものである。一般的にはX、Yの二方向の非点補正コイルによって取り除くことが可能である。但し、鉄鋼材料などの強磁性試料観察においては、試料自身が有する内部磁場によって電子が曲げられるために、正しい補正が出来ない場合がある。最後に、対物レンズの設計に大きく

表2 電子波長の加速電圧依存性⁵⁾

加速電圧(kV)	波長(Å)
50	0.05360
100	0.03700
200	0.02510
300	0.01970
1000	0.00872
Cu-K α	1.54142

表1 代表的電子源の諸特性⁵⁾

	TE(熱電子放出)		Thermal-FE	Cold-FE
	ヘアピン型W	LaB ₆ 単結晶チップ	W単結晶チップ	
輝度 (A /cm ² /str)	5 x 10 ⁵	5 x 10 ⁶	5 x 10 ⁸	5 x 10 ⁸
クロスオーバー径(μm)	20	5	0.02	0.005
寿命 (hr)	40	500	300	1000
加熱温度 (K)	2600	1500~1900	2000	R.T.
真空度 (Torr)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁸	10 ⁻¹⁰
エネルギー幅 (eV)	3	2	1	0.2
電流密度 (A/cm ²)	3	20	5 x 10 ⁴	5 x 10 ³

TE: Thermal Emission
FE: Field Emission

影響されるのが球面収差と呼ばれるものである。電子源が完全な点光源ではないこと、凹レンズが作れないとされてきたTEMにおいては回避困難な収差である。光学顕微鏡においては、球面ガラスレンズの光軸に近い光のみで結像する事で収差を低減した像が得られる(近軸光線近似が成り立つ)うえ、光量不足を補うために口径の大きなレンズを用いた場合においても、凹レンズとの組合せによってほぼ収差を消すことが可能である。TEMでも近軸光線近似は成り立つものの、使用する対物レンズの球面収差係数(C_s)と開き角(α)に依存した $\delta_s = C_s \alpha^3$ の像ボケが発生する。 δ_s は対物絞りによる α の制限により小さく出来るが、後述する多波格子像取得のために大きな対物絞りを使用する場合には、回避することが難しい。このため C_s の小さな対物レンズはTEMの像質を決定する重要なポイントであり、高分解能仕様の装置では、ポールピースギャップを小さくしたレンズの構成が一般的である。

中間レンズは、その焦点を変えることで、対物レンズの後焦点面に形成している電子回折図形を観察像として得ることが出来る。加えて、図1に示すように、対物レンズの後段には、対物絞り、制限視野絞りが配置され、前者は結像に寄与する回折・散乱電子の選択、後者は回折像を取り込む視野の選択を行えるようになっている。

2.2 分解能

前節でTEM像の像質が、収差に影響されることを述べたが、顕微鏡の性能を測る指標としては、二点間を区別して観察できる点分解能と特定の格子面間隔を区別できる線分解能の2つが広く知られている。1956年にシーメンスが商品化したElmiskop Iでは、100kVの加速電圧で、1nmの点分解能が達成されていたが、その後、急速に技術進展を遂げた日本の電子顕微鏡メーカーが分解能向上をリードし、1960年代には日本電子が点分解能0.2nmを保証する装置を市販化するとともに、日立や日本電子が線分解能0.15nm未満の実現に成功している²⁾。これらの高分解能は、安定的な高圧電源、 C_s の小さな対物レンズ設計に加え、振動の影響を極小化する顕微鏡コラムや設置環境の整備など、様々な技術が結集されてなし得たと言える。但し、注意すべきは、メーカーが保証する分解能は、AuやSiといった標準的な試料を用いて理想的な設置環境で得られたものであり、各ユーザーが導入した装置で常時実現するものではないことである。装置設置室における磁場環境、温度環境、建屋の地盤などの外的影響が非常に大きい。超高分解能の追求は、特に日本では対物レンズ設計に加え、高電圧化による流れが大きかったが、2005年以降には後述する球面収差補正TEMの出現により、加速電圧200kVクラスでも0.1nmを切る点分解能が得られるまでに

なっている²⁾。

2.3 記録系

TEM像もしくは電子回折図形は、顕微鏡コラムの観察室に設置された蛍光板上に結像される。この蛍光板を上げることで、ホルダーに装填されたフィルムが蛍光板直下に送られ、撮影することが可能である。銀塩フィルムは粒子が非常に細かく、初期のCCDカメラに比して拡大しても分解能低下がないため、愛好者は依然として多い。しかし、収束電子回折図形のような広いダイナミックレンジが要求される場合に対して、1990年代にはイメージングプレートが開発された他、2000年代にはCCDカメラの発達と、装置のPC制御が急速に進み、現在では4k×4kといった大面積のCCDカメラによるデジタル取り込みも可能になっている。

※フィルムメーカー Kodakの撤退により、フィルム供給が至近で停止することが決まっており、今後の記録系はCCDカメラが標準になると推定される。

2.4 試料ホルダー、ゴニオステージ

TEMでは電子が十分に透過するための薄膜状の試料や、メッシュ上に載せた粉末などを観察対象とするが、これらは多くの場合、3mmφの円板状試料として専用のホルダーにセットし、差動排気システムにより対物レンズのポールピース間に導入する(サイドエントリー)。2.2で述べた C_s の小さな対物レンズ設計では、ポールピース間のギャップを小さくするため、高分解能仕様では、ポールピースに挿入できる薄い試料ホルダーを用いるか、試料を鏡体内にあらかじめセットするトップエントリー方式がある。しかし、ポールピースギャップが小さいと、試料傾斜の制約が大きく、次章で述べる電子回折実験が困難になること、特性X線を利用する元素分析時のX線検出効率が低くなるなど短所が多い。電子源の性能や顕微鏡本体の堅牢性向上に伴って分解能が向上してきたこともあり、現在市販されているTEMのほとんどが、サイドエントリー方式のゴニオステージを採用している。ゴニオステージは様々な改良がなされ、至近の装置ではモータードライブ方式やピエゾ素子によって試料のX,YおよびZ移動、傾斜などが高精度に制御されている。

また、日本においては装置開発当初より、TEM内での様々なその場観察を想定した試料ホルダーの開発も進められ、加熱や引張りなど特殊ホルダーが使える場合が多い。2.3で述べた記録系の進歩もあり、温度や応力など外的負荷をかけた状態での実験も可能である。

3 TEMで得られる様々な情報

3.1 BF・DF法による試料内部構造

TEMの観察対象は、試料の内部構造である。コンデンサーレンズによって試料に入射した電子線束は、試料がよほど厚い場合を除き、その殆どが透過電子として試料下面に出射される。但し、電子は良く知られているように波としての性質を有するため、光と同様に物質によって散乱され、強度が種々の方向に分散する。特に結晶性の試料では次節で述べる電子回折現象によって、特定の角度方向に強い散乱強度を持ち、TEM像における主要なコントラスト要因となる。なお、TEM像は主として以下のコントラストによって支配される。

(1) 吸収・散乱コントラスト—試料の厚みや物質の密度に依存

(2) 回折コントラスト—結晶の向きや結晶の完全性に依存

(3) 位相コントラスト—回折電子と透過電子の干渉に依存

ここで、鉄鋼材料研究において最も有効な回折コントラストの成因について、図2の光路図を用いて簡単に述べる。なお、以下では電子を波として表記する。図2 (a) は、光軸上の透過波のみを対物絞りで選択して結像する場合で、一般に透過波の比率が大きく相対的に明るい像となるため明視野像 (Bright Field : 以下BF像) と呼ぶ。一方、図2 (b) は光軸から外れた回折波の一部を用いた結像で、相対的に暗い像となるため暗視野像 (Dark Field : 以下DF像) と呼ぶ。但し、DF像を取得する場合においても、実際には回折波が光軸上になるよう、あらかじめ入射波を傾斜させる調整を行う。このよ

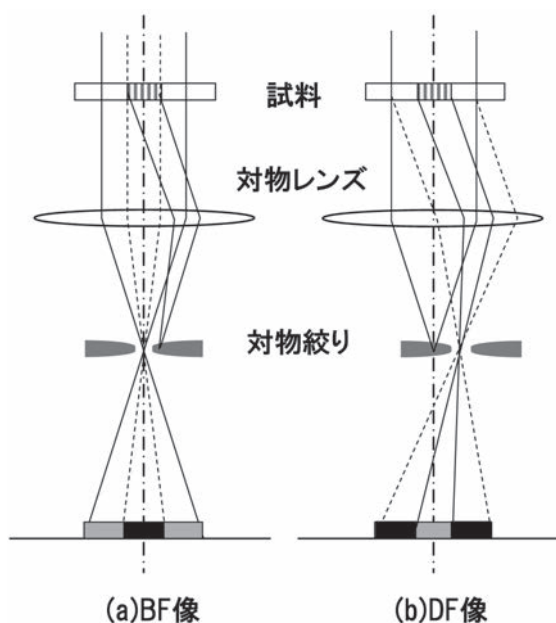


図2 明視野 (a) および暗視野 (b) モードでの光路模式図

うに、TEMの結像においては、対物絞りにより結像に寄与する波を選択することで試料内における散乱・回折現象を反映したコントラストを得ることができる。絞りをを用いずに像を得ることもできるが、一般的に多結晶体からなる鉄鋼材料の結晶粒組織や転位構造、様々な介在物や析出物の存在は、回折コントラストに大きく依存するため、BF, DF法の併用が有効である。

以下では具体的な事例を見ていこう。図3 (a) および (b) には、 α -Feおよびオーステナイトステンレス鋼 (SUS304) のBF像を示した。図3 (a) の広い視野には数 μm のフェライト結晶粒組織が確認されるほか、転位や析出物など場所による回折現象の違いに起因する微細構造が現れている。図3 (b) は、右下に結晶粒界を含む視野で、左側の粒内にはFCC構造に特有な積層欠陥が多数観測されている。図4には粒界に M_3C 型の炭化物が析出した焼戻しマルテンサイト組織のBFおよびDF像を示した。マルテンサイト組織のラス境界に析出した炭化物は、BF像において暗い回折コントラストを呈しているが、炭化物に起因する回折電子を結像に用いたDF像では、炭化物の一部を選択的に可視化できている。TEM像におけるコントラストが回折現象に起因するか否かは、試料傾斜によって相対的に電子の入射条件を変えることで確認できる。結晶性領域では個々の結晶方位や粒内欠陥構造の電子

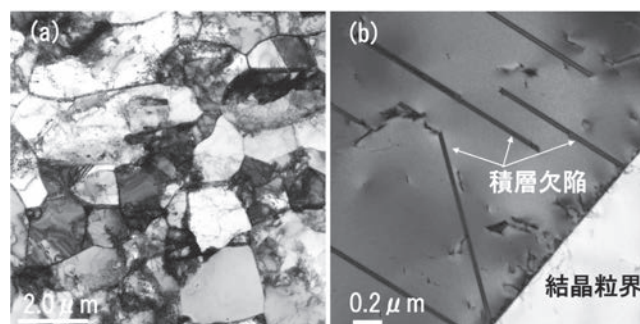


図3 (a) α -Fe薄膜試料の結晶組織および (b) 304 ステンレス鋼の粒内積層欠陥を示す典型的TEM-BF像

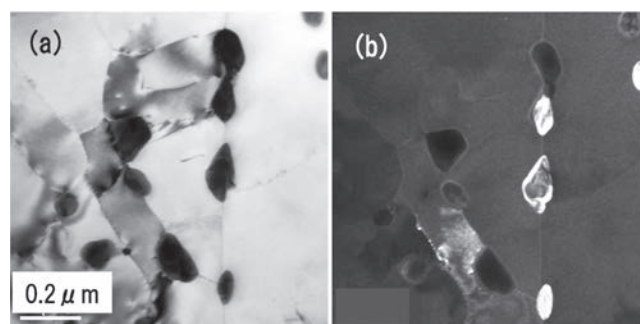


図4 (a) 1%Cr焼戻しマルテンサイト組織のBF像および (b) 粒界 Fe_3C を強調するDF像

線に対する向きによってコントラストが大きく変化するのに対し、例えば、鋼中にしばしば存在する非晶質の SiO_2 などは、試料傾斜によってコントラストがほとんど変化しない。

BF・DF法には、回折条件を選択することで結晶性試料の微細構造をより定量的に決定する方法（例えば、試料の厚みや転位のバーガスベクトル決定など）があるが、それらはより専門的な他書に譲り^{5,6)}、次節ではTEM像の本質とも言える電子回折について述べる。

3.2 電子回折による試料の結晶性、結晶構造情報

TEMにおける電子回折の特徴は、知りたい領域からの結晶構造情報が得られる点に尽きる。汎用的に用いられるXRDが一般的にはミリ単位の表面からの情報であるのに対し、電子回折では、明確に情報取得領域が特定でき、なおかつその領域は数nmのバルク領域からでさえ取得可能である。代表的な電子回折図形の取得方法は、回折図形を取得する領域を対物レンズの後方に配置した制限視野絞りで限定する制限視野電子回折 (Selected Area Electron Diffraction, SAED) と、試料面に電子線を集束させる収束電子線回折 (Convergent Beam Electron Diffraction, CBED) に大別される。前者は、ほぼ理想的な平行ビーム照射となるため回折像としての角度分解能は高い反面、視野中に複数の結晶相が存在する場合には、重畳した回折図形の分離に、熟練が必要である。しかし、隣り合う結晶粒や粒内の析出物と母相との方位関係を知ることができる。後者は、電子線を大きな収束角で一点に絞っているため、ビームの平行性が失われ回折像はディスク状に拡がり、角度分解能は低下する。一方、回折ディスク内に現れる高次ラウエゾーン (Higher Order Laue Zone) 起因の鮮明なHOLZ線や強度分布の観測によって、加速電圧や格子定数の精密測定さらには結晶構造の対称性の決定が可能である⁷⁾。なお、最近では、平行性の良いナノメートルサイズの電子線照射によるナノ電子ビーム回折も実現できるようになっている。

図1、2の光路図に示したように、TEMでは対物絞りの後焦点面上に電子回折図形が現れている。図1に示すように、電子回折モードでは中間レンズの強さを変えることで回折図形を蛍光板上に投影している。実際の装置では、TEMと電子回折のモード切り替えは、ボタン一つで行えるようになっている。

図5には代表的な電子回折図形の例を3つ示した。図5 (a) は、鋼板上に形成したNi-P非晶質合金めっき⁸⁾から得られたSAEDである。結晶性試料とは異なり、明確な回折点は認められず、中心の透過波の周りに弱いリング状の散乱強度が観測される。この図形は、XRDにおけるハローパターンと同様に、近接原子分布状況を反映するものである。TEMでは、試

料観察中に堆積する炭化水素系のコンタミネーションも、このような非晶質リングを呈する。図5 (b) は、図3のFe薄膜からのSAEDである。十分なビーム平行性が得られているため、内側からBCC構造に由来する $\{110\}$ 、 $\{200\}$ および $\{211\}$ 等の結晶格子面間隔に対応する同心円状のシャープな多結晶回折リングが得られている。これより、XRD法と同様、組織を構成する多結晶体の結晶構造を決定することが可能である。図5 (c) は、図5 (a) の非晶質めっきを焼鈍して得られる金属間化合物 Ni_3P 結晶からの回折図形である。透過波の周りに、規則正しい正方状のネットパターンが観測される。また、電子ビームを収束ぎみに照射しているため、回折スポットは少しディスク状となっている。実際にこうした対称性の良い図形を得るには、電子線に対する結晶粒方位を正確にあわせる試料傾斜が必要である。ここでは、正方晶である Ni_3P の $[001]$ 方位から電子が入射する条件となっている。現在のほとんどの装置で採用されるサイドエントリー型の試料ホルダーは、こうした回折データ取得にも適している。

電子回折図形には、結晶のマクロな構造のみならず、一部の合金における規則・不規則化や高強度Al合金で知られるG.P.Zoneといった母相中の元素濃度の揺らぎ、さらには析出物の形状異方性などが強度分布として現れ⁹⁾、それがTEM像に反映されることから、TEMの独自性は電子回折にあるといっても過言ではない。一方で、この電子回折現象は、100nm程度の薄い試料を用いても試料中における多重散乱の回避は困難である。これは、XRDが一回散乱を前提としているのに対して大きな違いであり、回折現象の解釈にはある程度の熟練が必要である。

3.3 格子像・多波格子像

ここでは、2.2で記述したTEMの高い分解能を体現できる格子像あるいは多波格子像について概説する。BF・DF像では透過波あるいは特定の回折波を絞りで選択することで、TEM像に回折コントラストを意図的に付与していた。一方で、対物レンズの後焦点面には、図5で示したように様々な散乱電子が電子回折図形として現れている。本来、物質中の

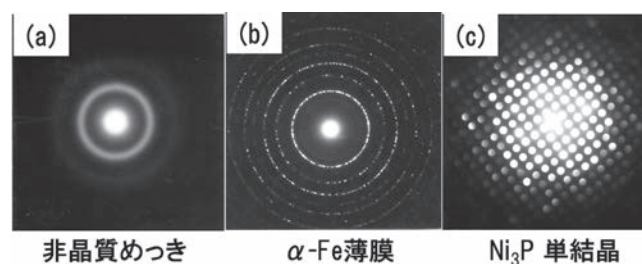


図5 様々な電子回折図形の例 (a) Ni-P非晶質めっき皮膜 (b) α -Fe薄膜および (c) Ni_3P 単結晶

構造を忠実に再現するには、これらの散乱電子をできるだけ多く取り込んで結像することが望ましい。但し、前述のようにTEM像は近軸光線近似が成り立つため、収差の小さな像を得るには、透過波に加え光軸に近い限られた回折波を絞り取り込んで結像することが望ましい。BF・DF像では、透過波あるいは回折波の振幅の強弱が像に反映されるのに対し、複数の回折波を用いる格子像もしくは多波格子像は、透過波と回折波の干渉の度合いが像に反映される。図6には、数nm高強度未満の板状析出を含む熱延鋼板の試料に対して $[001]_{\text{bcc}}$ 方位から電子を入射した際の電子回折図形と対物絞

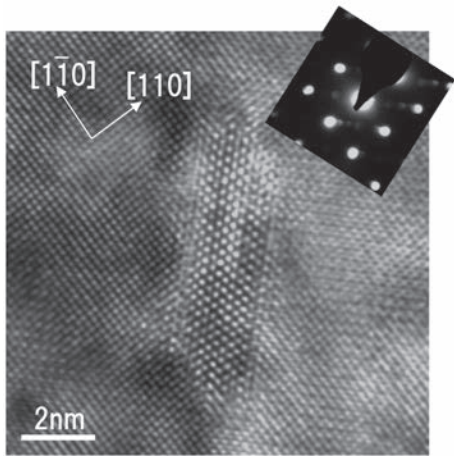


図6 高強度熱延鋼板における $[001]_{\text{bcc}}$ 晶帯軸入射の電子回折図形と、多波格子像の観察例

りによって $|200|_{\text{bcc}}$ までの回折波を取り込んだ時の多波格子像を示した⁹⁾。視野中心にNaCl型の炭化物が埋まっていることが周囲の格子との不連続性から明らかである。この像では、3.1で述べた位相コントラストが像コントラストを支配するようになる。2.2で述べたTEMの線分解能は、この位相コントラストによって識別される最小格子面間隔で定義される。ここで是非知っておくべきことは、位相コントラストが、焦点外れ量によって大きく変動するという事実である。すなわち、フォーカスによって像のコントラストは大きく変化してしまう。格子像は、あくまでも結晶格子面の周期性を反映するものである。正確な試料厚み情報や焦点外れ量を把握し、マルチスライス法などの計算機シミュレーションの併用によって、初めて結晶格子内の原子位置などを特定できる結晶構造像を正しく解析することができる⁵⁾。

4 TEM適用時の問題

4.1 試料調整

材料研究者にとってTEM利用の最大の障害は薄い試料の準備である。汎用的に用いられている加速電圧200～300kVのTEMでも、100nm以下の薄い試料を調整することが必須である。表3に、TEM試料調整法の代表的な手法とこれらの原理概要およびその特徴をまとめて示した。この中でも、鉄鋼材料に対しては古くより電界研磨法や抽出レプリカ法などが主として用いられている。さいわい、金属材料分野にお

表3 種々のTEM用試料調整法の概要と特徴

手法名	概要	利点、欠点
レプリカ法	炭素蒸着膜等に試料表面形状や析出物を抽出転写。 一段法：直接転写 二段法：セルロースフィルム等を介する間接転写	・析出物の分散状態把握に適する。母相の影響なく、電子回折や元素情報が得られる。 ・母相との方位関係、析出位置の情報が失われる。
電界研磨法	試料両面に電解液を噴流として吹き付けるツインジェット研磨が主流。(試料を陽極とする電気分解に基づく) 電解液、印加電圧、研磨温度、電解液流速などを試料毎に最適化。	・多くの金属材料に適用可能。広域観察に適する。 ・表面に腐食生成物や酸化皮膜が残存しやすい。選択研磨により厚みの不均一性が発生しやすい。
イオンミリング法	加速Arイオン等でのスパッタリングによる物理的な研磨。 導電性が乏しい半導体やセラミックスなどの難加工試料の薄膜化法として発達。	・複合材料でも広い視野が得られる。共有結合性物質に適する。 ・金属は、一般にスパッタレートが小さく、薄片化に長時間を有する。予備研磨が必要で工程が煩雑。
FIB (Focused Ion Beam)	断面試料作製法として発展。集束した金属Gaイオンを用い、観察と微細加工を繰り返すことで、極薄薄片を試料内から切り出す。	・SIM、SEM像観察機能*との併用で、任意の場所からの試料採取が可能。 ・観察領域が狭い。試料へのイオン照射損傷の回避が困難。
マイクローム	主に医学・生物もしくは高分子材料分野で多用される。ガラスあるいはダイヤモンドナイフを用い、試料から削り出した薄片をメッシュ上に載せて試料とする。	・軽元素主体のソフトマテリアルに好適。均一厚みの広域観察が可能。 ・異なる硬度を有する複合材には不適。金属ではせん断加工歪が導入される。
粉末法、破砕法	微粒子をアルコール等に分散させ、これをコロジオン膜等を貼ったメッシュ上に滴下して観察。 脆性破壊するバルク試料については、乳鉢等で破砕した後、同様にメッシュ上に載せて観察。	・物理的手法のため、高分解能観察に適した清浄試料が得られる。 ・脆性破壊しない試料には不適。視野限定が大きく広い領域の組織観察には不向き。

* 初期のFIB装置では、イオンビーム誘起による二次電子像観察機能(SIM)を用いていた。最近では、別個に電子銃を装備し、通常SEM観察が可能な装置も多い。

いては、先人の膨大な研究成果として、化学研磨や電解研磨法が考案され、種々の材料に対しての適用条件のデータベースが充実している¹⁰⁾。但し、各種素材に対応するノウハウがあり、例えば電解研磨においては、最適な電解研磨液、電解時の温度、印加電圧などの条件に関して経験者のアドバイスが欠かせない。一方、解析レベルが高度化するに伴い、従来問題にならなかった試料の汚れ、表面酸化、局所的試料厚みの不均一性などが無視できなくなっており、試料に求められる品質も極めて高度化しているのが事実である。近年では銅板表層の断面観察などに対して、Focused Ion Beam法（以下FIB）の適用も積極的に行われている。図7はステンレス銅板上の数nm未満の不動態皮膜に対してFIBによる断面試料調整を行って元素分析を実施した例である¹¹⁾。従来ではAuger Electron Spectroscopy, AESやX-ray Photoelectron Spectroscopy, XPSといった表面分析手法によって推定されてきた皮膜構造も、サブナノメートルの分解能で構造直視と組成変動評価が可能となってきた。

4.2 電子線照射損傷

TEMでは電子透過能を高める目的で、高いエネルギー（加速電圧）の電子線束を試料に照射するため、高エネルギー電子線による試料損傷が問題となる。特に電子線照射に弱い生物試料や、有機材料においては、損傷回避のため、観察時間

の短縮や試料冷却などが必須である。無機材料においても、加速電圧が500kVを超えるような超高压TEMにおいては、電子の高い運動エネルギーによるKnock on効果を主体とした照射損傷の回避が困難であったが、最近では2.1で述べた照射系の技術開発により、特にFEGによる投入電流密度が高まったことで、200～300kVのTEMにおいても電子照射領域の温度上昇による損傷が無視できない。とりわけTEMの高分解能化により、観察中の損傷はより明瞭に見えるようになった。このため、例えば炭素系試料においては、加速電圧を100kV以下にする必要があることも指摘されている。この低加速電圧化による損傷回避のトレンドと高分解能観察の両立は、次節でのべる収差補正技術によってほぼ解決されつつある。

5 最新TEMの技術の流れと鉄鋼分野における今後の展望

1930年代に産声を上げたTEM技術は、主として材料科学分野におけるニーズに対応する形で、欧州および日本を中心に様々な進展を遂げてきた。本稿では触れなかったが、特にTEMにおけるナノおよびサブナノメートルレベルの局所分析技術は、1980年代より分析電顕の分野として大きな研究分野となっている。さらに、1990年代には高輝度電子銃やPC制御におけるGraphic User Interface (GUI)の適用により、分析性能や操作性は格段に高まっている。一方で、2.2で述べたTEMの分解能に大きく影響する対物レンズの球面収差を補正する技術は、1990年代後期にドイツのRose, Haiderらによって開発され¹²⁾、2005年には商用機に搭載されている。既に球面収差補正技術はTEMおよびSTEMの分野で大きな成果を挙げており¹³⁾、これまで超高压電子顕微鏡で実現していた0.1nmを切る分解能が、200～300kVクラスのTEMで容易に実現している。また、加速電圧を高めることなく高分解能を達成できる本技術は、TEMにおいて致命的であった高エネルギー電子利用による照射損傷の問題も同時に解決できるため、電子線照射に弱い材料分野へのTEMの適用が更に進むものと考えられる。

鉄鋼分野においては、TEMは1960年代より組織観察、合金鋼におけるマイクロアロイ元素の役割解明などバルク組織評価に多用され、1990年代から現在に至るまでには、合金Znめっき鋼板などの表処理鋼板の解析や¹⁴⁾、ナノ析出解析などに必須なツールとして認知されている¹⁵⁾。その一方で、比較的簡便に利用できるSEMの高機能化により、電子回折を基本原理とするTEMが、材料研究者によって数居の高い装置となっている感が否めない。それでも、結晶粒界や、材料最表面の数nmの領域評価に対しては、TEMの情報が必須であ

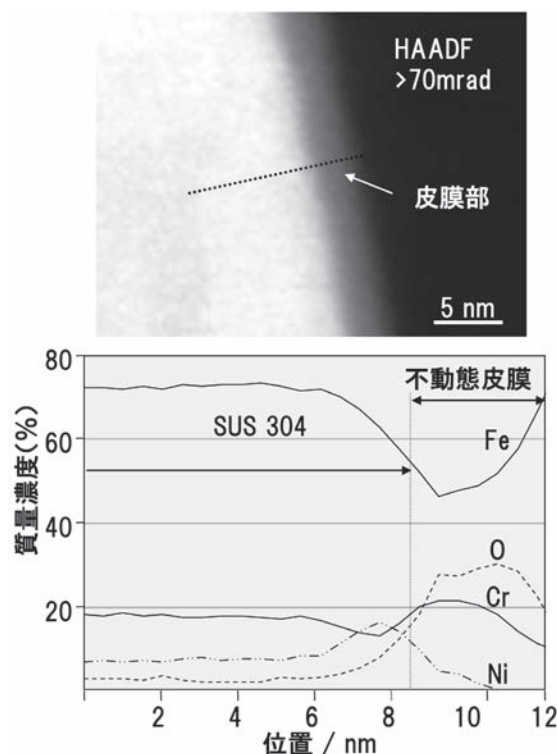


図7 304 ステンレス銅板上に形成された不動態皮膜の断面STEM暗視野像と、対応するEDS線分析例¹¹⁾

ることにかわりは無い。これらは、材質や表面機能の本質を知る上で今後も重要な研究課題であり、進歩する試料調整技術を効果的に活用することで、TEMならではの情報が取得できるものと考え。そのような観点から、若い鉄鋼研究者には、TEMを単なる高分解能観察装置として利用するだけでなく、その本質を理解した上で、効果的に自らの研究に生かしていただくことを切に願いたい。

参考文献

- 1) 小島建治：国立科学博物館技術の系統化調査報告, 11, (2008) March.
- 2) 原田嘉晏, 富田正弘：顕微鏡, 46, (2011) Suppl.3, 3.
- 3) 小岩昌宏：金属学プロムナード, アグネ技術センター, (2004)
- 4) 佐藤馨：ふえらむ, 18, (2013) 4, 1.
- 5) 堀内繁雄：高分解能電子顕微鏡－原理と利用法 共立出版, (1988)
- 6) P.B.Hirsh, A.Howie, R.B.Nicholson, D.W.Pashley and M.J.Wheelan：Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworths, London, (1965)
- 7) 津田健治：顕微鏡, 44, (2009) 4, 280.
- 8) 来間清志, 山田克美, 佐藤馨, 影近博：表面技術, 42, (1991) 10, 1013.
- 9) 山田克美, 佐藤馨：ふえらむ, 12, (2007) 12, 771.
- 10) 電子顕微鏡試料技術集, 日本電子顕微鏡学会関東支部編 誠文堂新光社, (1970), 134.
- 11) E.Hamada, K.Yamada, M.Nagoshi, K.Sato, T.Ishii, K.Fukuda, S.Ishikawa and T.Ujiro：Corrosion Science, 52, (2010) 12, 3851.
- 12) M.Haider and H.Rose：Nature, 392 (1998), 768.
- 13) 田中信夫：顕微鏡, 46, (2011) 3, 175.
- 14) 坂公恭：表面技術, 51, (2000) 6, 568.
- 15) 佐藤馨：顕微鏡, 40, (2005) 3, 183.

その他の参考図書

- (1) 透過電子顕微鏡 表面分析技術選書, 日本表面科学会編, 丸善, (2009)
- (2) 坂公恭：結晶電子顕微鏡学, 材料研究者のための(材料学シリーズ), 内田老鶴圃, (1997)
- (3) 副島啓義：電子線マイクロアナリシス, 日刊工業新聞社, (1987)
- (4) 多目的電子顕微鏡, 多目的電子顕微鏡編集委員会, 共立出版, (1991)
- (5) 進藤大輔, 及川哲夫：材料評価のための分析電子顕微鏡法, 共立出版, (1994)

(2013年5月2日受付)