

# 透過電子顕微鏡の活用事例

-Application of Transmission Electron Microscopy-

重里元一 Genichi Shigesato 新日鐵住金 (株) 先端技術研究所 主幹研究員

## し はじめに

透過電子顕微鏡法 (Transmission Electron Microscopy: TEM) は、材料の組織をサブマイクロメートル~原子分解能 で観察、解析することが可能な解析手法であり、材料研究に おいて極めて有用である。その原理、基本構造については、 前号 (本講座4) で説明したので、今回は、実際の材料研究へ の活用事例を紹介する。

2節では、TEMの最も基本的な使い方である明視野像、暗 視野像、電子回折図形を活用した事例を紹介する。3節では、 TEMのもう一つの重要な機能である元素分析機能を活用し た事例を紹介する。4節では、原子分解能での構造観察の事 例を紹介する。

#### 一 一 明視野像、暗視野像、 電子回折図形

TEMの基本的な使い方は、明視野像 (Bright Field image)、 暗視野像 (Dark Field image) とそれに対応する電子回折図形 を取得することである。この一連の実験により、組織形態情報 と結晶構造情報を得ることができる。図1は、低炭素鋼のマル テンサイト組織を観察した例である。明視野像 (図1 (a))を 見ると、ラス状組織の形態が明瞭にわかる。ラス境界を含む 領域からの電子回折図形が図1 (b) である。α相からの回折図 形に、残留γ相からの回折斑点が重畳していることがわかる。 残留γ相からの回折スポットの一つが入るように対物絞りの 位置を調節し、取得した暗視野像が図1 (c) である。ラス間に フィルム状にγ相が存在する様子がわかる。このように、明視 野像、暗視野像、電子回折図形を併用すると、組織形態、組織 を構成する各相の結晶構造、各相の分布形態などの情報を得 ることができる。

明視野像、暗視野像は格子欠陥の観察にも有効である。図

2はIF鋼をせん断変形させた試料を観察したものである。転 位を観察する場合、入射電子線方向によりコントラストが大 きく変化するので、注意が必要である。逆にこれを利用して、 バーガースベクトルを決定することができる。試料を傾斜さ せて、二波励起状態(ある一つの反射だけを強く励起した状 態)にした場合、励起ベクトルをg、転位のバーガースベクト ルをbとすると、g・b=0の条件で、その転位のコントラス トが消える。図2(a)~(c)は同一箇所を観察しているが、そ



図1 低炭素鋼のベイナイト組織、(a)明視野像、(b)電子回折図形(実線で繋いだ斑点:bcc鉄の[111]入射パターン、点線で繋いだ斑点:オーステナイトの[110]入射パターン)、(c)オーステナイトのスポット(図(b)中の丸)で結像した暗視野像



図2 15% せん断変形した IF 鋼の転位組織

れぞれ励起ベクトルを011、110、101とすることで、それら に直交するバーガースベクトル([111]、[111]、[111])を持 つ転位のコントラストが消えている。

図3は、5%Ni鋼の表面に生成したさびを観察した例であ る。観察試料は、FIB加工により、断面薄膜として作製して ある。明視野像からは、一様なコントラストを示す部分 (a) と、微細組織に対応したコントラストを示す部分 (b) の層状 構造になっているように見える。電子回折図形からは、(a) の部分では非晶質に由来するハローリングが見られており、 この部分が非晶質主体であることを示している。一方、(b) の部分は結晶に由来する回折リングが見られ、結晶質主体で あることがわかる。また、後述するエネルギー分散型X線分 光分析により、(a)の部分では、Fe、Cr、Oが検出されるのに 対し、(b)の部分では、Fe、Oのみが検出されることもわか る。このように、近年のTEMは、従来の明視野像、暗視野像、 電子回折図形を用いた観察・解析に加えて、観察した像の任 意の箇所の元素分析が可能となっている。このようなTEM は、特に分析電顕と呼ばれ、1980年台以降、TEM技術の大き な分野となっている。分析電顕の登場により、材料解析にお けるTEMの有用性はさらに高まった。次節では、TEMによ る元素分析の例を紹介する。

### 3、元素分析機能の活用例

一般的なTEMによる元素分析法としては、電子線を試料 に照射した際に発生する特性X線を測定する方法と、試料 を透過した電子のエネルギー損失を測定する方法 (Electron Energy Loss Spectroscopy : EELS) がある。特性X線の検 出は、エネルギー分散型X線分光 (Energy dispersive X-ray spectrometry : EDS) が広く用いられている。 EDSの特徴は、多くの元素を同時に検出できること(波長分 散型X線分光(Wavelength dispersive X-ray spectrometry: WDS)では原則1元素ずつ測定する)、軽元素の測定は苦手で あること(特に定量は難しい)、得られたスペクトルの解析が 比較的容易であること(現在では各装置メーカーが完成度の 高いソフトウエアを用意しており、簡便に組成計算が可能で ある)が挙げられる。一方、EELSは、軽元素に強く、重元素は 苦手である。また、EDSと比較すると、試料厚みを薄くするこ とが必要で、定量評価が難しい。

図4は、粒内フェライト変態起点となっている(Ti, Mn) 酸化物を観察した例である<sup>1)</sup>。EDSによる元素分析測定をお こなった結果、酸化物近傍で鋼中Mn濃度が明らかに低下し ていることがわかった(図4(b))。いわゆる'Mn欠乏層'の 存在を示しており、このことが酸化物を起点としたフェライ ト変態を促進させていると考えられる<sup>2,3</sup>。

EDS、EELSいずれを用いた場合でも、元素分析の空間分 解能は、TEMの電子銃の種類により大きく異なる。LaB<sub>6</sub>な どの熱電子銃を用いたTEMでは、電子線径を小さくし過ぎ るとビーム電流が極端に小さくなるため、実用的な分析空間 分解能は10nm程度が限界である。一方、電界放射型 (Filed Emission)電子銃を搭載したTEM (以下FE-TEM)を用いる と、電子線を1nm程度に集束させても、十分な輝度が得られ るため、局所領域の元素分析が可能である。ただし、入射電 子線径が細くても、試料中での散乱による電子線の広がりの 影響があり、通常の条件では、数nm程度の分解能となる(場 合によってはさらに悪くなるので注意が必要である)。図4 の例は、FE-TEMによる測定である。

FE-TEMを利用すると、比較的容易に局所領域の元素分析 が可能であり、広く材料研究に活用されている。例えば、ス テンレス鋼の表面被膜<sup>4</sup>、ステンレス鋼中のCr欠乏層<sup>5</sup>、鋼 中微細析出物<sup>6</sup>等の解析に活用されているので、参考にして 頂きたい。



図3 5Ni鋼の表面に形成されたさびの断面TEM観察(明視野像)

最近では、収差補正機能<sup>7)</sup>を搭載したTEMが開発され、分



図4 Ti脱酸鋼中の介在物を変態起点とした粒内フェライトの明視野 像(a)、および介在物近傍で測定した鋼中Mn濃度分布(b)<sup>1)</sup>

7

析の空間分解能はさらに向上している。照射系レンズの球面 収差を補正することで、電子線径を0.1nm以下に集束させる ことが可能である。このようなTEMは、収差補正STEMと 呼ばれる。収差補正STEMを利用して旧オーステナイト粒界 に偏析したボロンの濃度分布を測定した結果<sup>8,9)</sup>を図5に示 す。この測定では、高空間分解能での分析を実現するために、 様々な工夫を施してある<sup>9)</sup>。最も重要な点は、試料厚さを出 来るだけ薄く (20 ~ 30nm) したことである。極薄試料を用 いることにより、試料中での散乱による電子線の広がりを小 さくできる。



明視野像や暗視野像が一つの回折波(明視野像の場合は透 過波)で結像するのに対して、透過波と複数の回折波で結像 すると、結晶の原子配列を反映した像が得られる。この像は 多波干渉像と呼ばれる(詳細は本シリーズ4参照)。図6はこ の手法を用いて、鋼中のTiC析出物を観察した例である<sup>10)</sup>。 この像から、TiCは板状析出物で、板面がフェライト母相の [100] 面に平行であること、フェライト母相とTiCがBaker-Nuttingの方位関係((001) <sup>((001)</sup>Tic, [100] <sup>(()</sup>] [110]Tic) にあることなどがわかる。ただし、多波干渉像の解釈は注意



図5 旧オーステナイト粒界の明視野像 (a) および粒界近傍で測定したボロン濃度分布 (b)<sup>7,8)</sup>



図6 低炭素鋼中のTiC析出物の多波格子像<sup>9)</sup>

が必要である。この像は、透過波と回折波の干渉により形成 されており、必ずしも原子配列を正しく反映していない可能 性がある。干渉像の場合、試料厚さやデフォーカス量により、 像コントラストは大きく変化する<sup>11)</sup>。例えば、原子位置が黒 くなる場合もあれば、白くなる場合もある。通常、試料厚さ がかなり薄くないと、正しい構造の像とならない。特に、異 相界面、粒界、表面などでは、アーティファクトの影響が無 視できず、正確な界面位置、界面構造を決めることは容易で はない。そのため、多波干渉像の解釈には、通常、像シミュ レーションとの対比が必要である。

走查透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy) を利用して、高角度環状暗視野 (High Angle Annular Dark Field: HAADF) と呼ばれる手法に よっても原子構造を観察することができる12,13)。この手法で は、細く集束させた電子線を試料に照射し、試料の各点にお いて高角度に散乱された電子の強度を測定し、像を形成す る。HAADF像の場合、干渉像とは異なり、原子位置は常に 白くなる(散乱電子強度が大きい)。より直接的な像解釈が できるため、界面構造などを正確に観察したい場合には有 利である。最近では、収差補正STEMが開発され、容易に電 子線径を0.1nm以下に集束させることが可能となったため、 HAADF像の取得も以前より格段に容易になっている。図7 は、鋼中のTiC析出物をHAADF像で観察した例である<sup>14)</sup>。 板状析出物の端部は、{110} 。({111} Tic) に平行なファセット で構成され、ファセット部で母相と非整合になっている様子 がわかる。



図7 低炭素鋼中のTiC析出物のHAADF像<sup>12)</sup>

### 5 おわりに

透過電子顕微鏡は材料研究にとって必須であると言ってもいい。観察倍率のレンジが広く、数千倍から数百万倍の観察 が可能であるため、比較的広い領域の組織観察をしてから、 見るべき領域を特定し、その部分を原子レベルに拡大して見 ることができる。組織形態、格子欠陥、析出物、原子構造の観 察や、電子回折による結晶構造情報を得ることができ、同時 に、EDSやEELSといった分析手法により元素分布を調べる ことも容易である。特に、最近では収差補正機能を搭載した 装置も市販されるようになり、ナノレベル、原子レベルの観 察、分析が容易になってきている。また、本稿では紹介しな かったが、変形しながら転位のすべり挙動を見たり、加熱し て相変態挙動を見る"その場観察"も可能である。一般に市 販されているものではないが、超高圧電子顕微鏡を用いて、 電子線照射による欠陥導入、欠陥の挙動を調べたり、厚い試 料の評価にも利用されている<sup>15-18)</sup>。

このように、透過電子顕微鏡は、材料組織解析、材料研究 にとって、非常に有用な装置であるが、実際に利用するにあ たって、一つ注意しておくべきことがある。実用材料の観察、 解析では、多くの場合、試料作製技術が鍵となるということ である。試料作製が上手くいかないと、いくら高性能の透過 電子顕微鏡を持っていても、宝の持ち腐れになる可能性があ る。試料状態が悪いため、せっかくの透過電子顕微鏡の高性 能を活かせないという状況は、著者自身しばしば経験してき た。装置性能向上に伴って、試料作製技術も高度化すべきで ある。

電子顕微鏡自体は、ユーザーフレンドリー化が進み、どん どん使いやすくなっており、初心者でも比較的容易に良い データが取得できるようになってきた。一方で、試料作製技 術には、いまだに経験に依るところや、職人芸的な部分が多 少なりとも残っており、これから透過電子顕微鏡を利用する 方々にとって、最初にぶつかる問題となるかも知れない。本 稿では触れなかったが、試料作製技術も高度化してきてい る。試料作製技術は、対象とする材料によって用いる手法が 異なるが、最近では、多くの材料分野において、集束イオン ビーム (Focused Ion Beam: FIB) 加工装置が用いられるよ うになっている。FIBが開発されたことで、試料作製の労力 が随分と軽減されたように思われる。しかしながら、FIBは 決して万能ではなく、古くから用いられている電解研磨法や ミクロトームも依然重要である。試料作製技術の詳細につい ては、本稿の限られた紙面では説明できないので、他書を参 考にして頂きたい19.20)。あるいは、身近にいる経験者にノウ ハウを教えてもらうことが一番の近道かと思う。

#### 参考文献

- 1)重里元一,杉山昌章,児島明彦,篠原康浩,原卓也,粟飯 原周二,高濱敬子,山田淳一:CAMP-ISIJ, 16 (2003), 1532.
- 2) 児島明彦,田中洋一,粟飯原周二,植森龍治,寺田好男, 重里元一:CAMP-ISIJ,16 (2003),1530.
- 3) K.Yamamoto, S.Matsuda, T.Haze, R.Chijiiwa and H.Mimura : ASTM STP, 1042 (1989) , 266.
- E.Hamada, K.Yamada, M.Nagoshi, N.Makiishi, K.Sato, T.Ishii, K.Fukuda, S.Ishikawa and T.Ujiro : Corrosion Science, 52 (2010), 3851.
- 5) H.Nakamichi, K.Sato, Y.Miyata, M.Kimura and K.Masamura : Corrosion Science, 50 (2008) , 309.
- 6) 佐藤馨, 仲道治郎, 山田克美: 顕微鏡, 40 (2005), 183.
- 7) Haider, M. et al. : Nature., 392 (1998), 768.
- 8) 重里元一, 藤城泰志, 原卓也: CAMP-ISIJ, 23 (2010)
- 9) G.Shigesato, T.Fujishiro and T.Hara : Mater. Sci. Eng., A556 (2012), 358.
- 10) 韋富高, 津崎兼彰: ふぇらむ, 12 (2007), 766.
- 11) 堀内繁雄:高分解能電子顕微鏡-原理と利用法,共立出版, (1988)
- 12) 阿部英司, A.Lupini and S.J.Pennycook:電子顕微鏡, 38 (2003), 142.
- 13) 齋藤晃:日本結晶学会誌, 47 (2005), 9.
- 14) 谷口俊介, 重里元一:分析電子顕微鏡討論会予稿集, 28 (2012), 57.
- 15) 荒河一渡,小野興太郎,打越雅仁,森博太郎:まてりあ, 47 (2008),598.
- 16) 荒河一渡, 森博太郎:まてりあ, 48 (2009), 11.
- 17) 山田克美, 仲道治郎, 佐藤馨, 安永和史, 大尾岳史, 松村 晶:鉄と鋼, 98 (2012), 469.
- 18) 松村晶, 東田賢二:ふぇらむ, 13 (2008), 487.
- 19) 材料開発のための顕微鏡法と応用写真集,日本金属学会 編,日本金属学会,(2006)
- 20) 電子顕微鏡生物試料作製法,日本電子顕微鏡学会,丸善, (1975)

(2013年6月3日受付)