

特別講演

□第177回春季講演大会浅田賞受賞記念特別講演
(2019年3月21日)

電子顕微鏡による組織解析の精度向上 を目指した解析技術の高度化

—組成分析と三次元的観察の技法改良—

Development of Microstructure Evaluation Techniques
Based on Electron Microscopy

— Compositional Analysis and 3D Observation —



*脚注に略歴

原 徹 国立研究開発法人 物質・材料研究機構
Toru Hara 構造材料研究拠点
プラットフォーム長

1 はじめに

金属材料の組織解析には、電子顕微鏡による観察が重要な位置を占める。特に鉄鋼材料は複雑な階層組織を持つため、透過型電子顕微鏡 (TEM) や走査型電子顕微鏡 (SEM)、さらには光学顕微鏡も含めて種々の観察ツールを最大限に活用して、ナノからマクロまでのマルチスケールな組織解析を行っている。

TEMによって転位を観察する手法が1950年代に確立して以降、TEMにより拡大像と電子回折を併用して組織を解析する手法は、金属材料の組織を直接的に理解する手段として多用されている。さらに1980年代にはエネルギー分散型X線分光 (EDS) や電子線エネルギー損失分光 (EELS) といった分析装置を装備し、単なる拡大・回折像観察装置から総合的な組織解析装置として利用されるようになった。その後にレンズの球面収差補正技術の実用化が転機となり、より高い原子レベルの空間分解能と高精度な分析が実現している。一方SEMについては、1980年代ごろまでにはトポグラフィックな(凹凸の)像を観察する目的で、主にエッチングした組織や破面解析等に利用されていた。1990年代以降は後方散乱電子回折 (EBSD) を応用して方位解析ができるようになったこと、低加速電圧で多彩なコントラストが撮れるようになったこと等から、SEMの応用範囲が劇的に拡大している。その結果、例えば転位の観察やキャラクタリゼーションなど

の電子回折を利用した解析のように、以前はTEMでしかできなかった組織解析の一部分をSEMがカバーできるようになった。それとともにTEMの守備範囲は高空間分解能にシフトし、より精緻な分析・解析が行われるようになった。これらの電子顕微鏡技術の発展に加えて、SEM,TEMを用いた組織解析に大きく影響を及ぼしたものは集束イオンビーム (FIB) 装置である。それまで電解研磨に頼っていた金属材料のTEM試料作製は、FIBを用いて必要な局所領域のTEM試料を作製することが可能になった。その後にSEMとの複合機FIB-SEMとして観察・分析と同時にFIB加工が行えるようになってきている。

上述したような装置・手法の進展に伴い、観察手法も多様化した。その流れの中で我々は、基本的な組織観察技術の向上だけでなく、「TEMでの局所領域分析技術」と「SEMを用いた三次元的観察技術」の開発と応用を、検出器の専門家や装置メーカーとともに進めてきた。ここからはそのような技術開発が必要となった背景と、それらの技術の紹介を行いたい。

2 鉄鋼材料の組織解析のための 我々の取り組み

2.1 背景 一何の情報を得たいか

図1は、鉄鋼材料の組織を走査型透過電子顕微鏡 (STEM) で2004年ごろに観察した例である。この試料はFe-12Crに

* 1990年に筑波大学大学院修士課程を修了後、古河電気工業研究員、帝京大学助手を経て1997年に博士(工学)を取得した。1998年に金属材料技術研究所(現 物質・材料研究機構)に入所した。超鉄鋼研究センター、ナノ計測センター等を経て、現在、構造材料研究拠点に所属している。

種々の元素を添加した、耐熱鋼の実験のためのサンプルである。 δ フェライトと焼戻しマルテンサイトから成っており、さらにCr主体の $M_{23}C_6$ 析出物とV主体のMX析出物が異相界面や各種境界、粒内に多数存在している。この観察は析出物の種類（組成）とそれぞれの分布を知る目的であった。しかし、当時のこのような組織観察においては、その目的の観察に対する課題が2つあった。一つはEDSによる組成分析に関わるもので、もう一つは析出物粒子の空間分布の把握に関わるものである。

まず、第一の課題であるEDS分析については、検出器のエネルギー分解能 (ΔE) が低く、複数の元素からのX線ピークが重なり、精度の高い分析が困難だという点である。 ΔE は典型的には $\Delta E = 120 \sim 130 \text{ eV}$ (@MnK α) である。そのため鉄鋼材料の添加元素として重要な元素の多くにおいて、図2の白枠に示したように異なる元素からのピーク同士が重なってしまう。現行の半導体検出器では $\Delta E \sim 110 \text{ eV}$ 程度が原理的限界なので、ピークを分離した高精度な解析はできない。

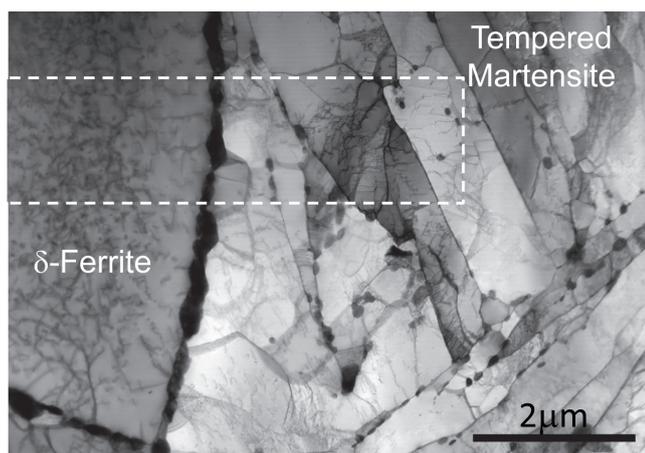


図1 鉄鋼材料のSTEMによる観察事例

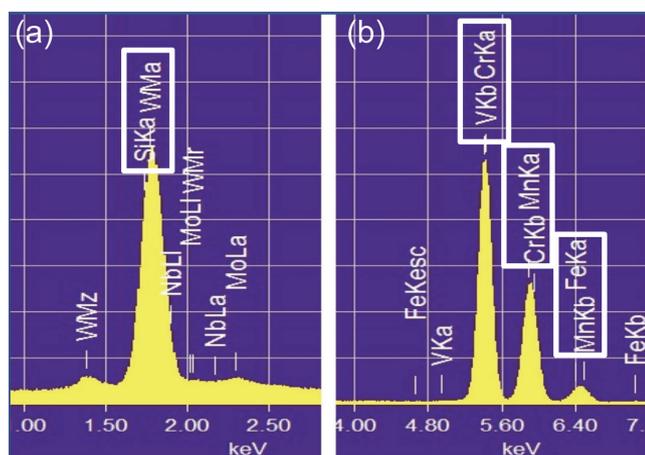


図2 EDS分析におけるピークオーバーラップの例：(a) SiとW、(b) V, Cr, Mn, Feのピークオーバーラップ

い。高精度分析の実現のためには、現行とは異なる原理によるX線検出器が必要となる。

二番目の課題は、析出物の空間分布の把握についてである。図3は、図1の白破線枠内、異相界面付近をSTEMでEDSマップを取得したものである。上段がSTEM-明視野像、下段がEDSマップである。青がCr、緑がVを表している。このEDSマップを見ると、界面上にはCr主体の $M_{23}C_6$ だけでなく、V主体の微小なMXも重なって分布していることがわかる。この界面上にはこれら二種類の析出物はどう分布しているかという問いに対しては、三次元的な観察手法が必要となる。SEM観察では表面にある析出物しか観察できないし、STEM観察では図1や図3のように投影した状態しか観察できないからである。

2.2 高いエネルギー分解能を持つEDS検出器の開発¹⁻³⁾

第一の課題に対しては、我々は超伝導遷移端センサ (TES) をSTEMでのX線分析に応用して高いエネルギー分解能を実現することを試みている。この検出器の特長は、エネルギー分解能が数eVと従来の半導体検出器 (130eV) より一桁以上高く、かつ、10keV以上の広いエネルギー範囲を一度に分光できることである。STEMにこの検出器を搭載するために、文科省リーディングプロジェクト、JST先端計測プロジェクト等で、産官学の共同研究として開発を実施した。この検出器の高いエネルギー分解能により、ほぼすべての元素からのX線ピークを分離して測定することが可能になると同時に、高いピークバックグラウンド比 (P/B) により微量添加元素の検出限界が向上することが期待できる。

TESによるX線検出の原理を図4に示す。検出器素子は試料から発生したX線を吸収するための吸収体、温度計としてのTES、吸収した熱を逃がすための熱浴からなっている。

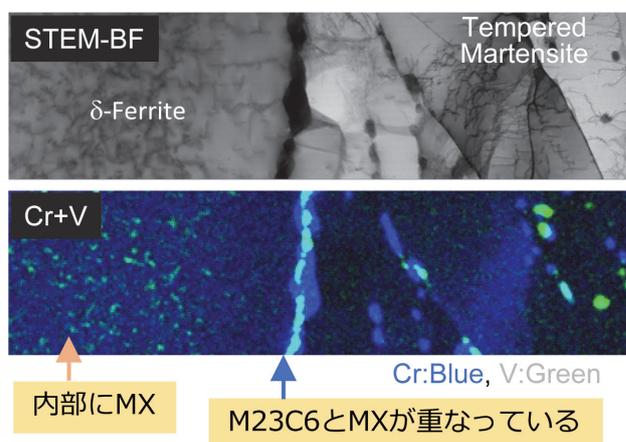


図3 図1の白破線部分の(a) 拡大像および(b) EDSマップ。青がCr、緑がVを示す

TESは遷移温度 T_c に保持されている。試料で発生したX線のエネルギーを吸収したことによる吸収体のわずかな温度変化を、 T_c に保持した温度計が大きな抵抗変化として検知する。TESには定電圧のバイアスがかけられているため、抵抗増加に対応して電流が減少する。この変化を超伝導量子干渉素子で増幅してX線パルスのシグナルとして取り出す。この検出器は、動作温度(超伝導体の T_c)が低いほどエネルギー分解能が向上する。従来比一桁アップの $\Delta E = 10\text{eV}$ 以下の高いエネルギー分解能を実現するには、 100mK 程度の極低温で検出器を動作させる必要がある。STEMにこの検出器を搭載するには種々の技術的課題があるが、最終的にはX線スペクトルを検出できるようになった。この検出器の応用例として鉄鋼中のCoの分析例を図5に示す。Co K_α はFe K_β と近いためCoが微量の場合は通常のEDS (a) では認識できないが、TES (b) では分離して測定できる。図5は近接ピークの分離の例であるが、鉄鋼中の微量元素の検出感度(下限値)の向上についても現在検討を行っている。

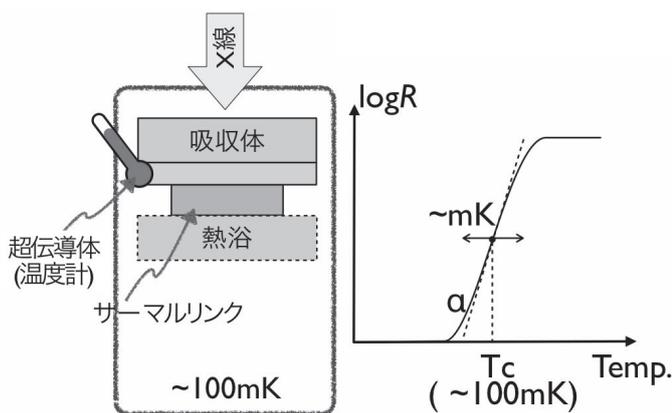


図4 超伝導遷移端センサ(TES)によるX線検出の原理図

2.3 材料組織の三次元的観察手法の構築^{4,5)}

第二の三次元的観察に関する課題については、FIBとSEMを直交に配置させシリアルセクションングに最適化した装置を利用して技法開発を行っている⁵⁾。以下にこの装置のコンセプトを簡単に示す。

一般的なFIB-SEMでは、図6 (a) に示すようにFIBとSEMが $50\sim 60$ 度程度の角度を持って配置されている。この場合FIBとSEMとで同じ場所を観察できるので、TEM試料作製のような、大きなサンプルからSEMで対象とする場所を探してFIBで加工するという目的ではこの配置が適している。しかし、この配置でのシリアルセクションングの場合は、図6 (b) のように観察視野がSEMに対して垂直ではなく、切削が進むと視野がずれるという問題が出てくる。図7 (a) に直交配置型の機器配置を示しているが、(b) でわかるようにこの場合は上記2点が解消される。この配置に関しては装置メーカー(日立ハイテクサイエンス)にシーズ技術があった。我々は2009年頃からメーカーと共同で、特に材料の三次元的組織解析に適したツールとしてさらに検討を行った。さらに、この装置の特長である高分解能・高コントラストは

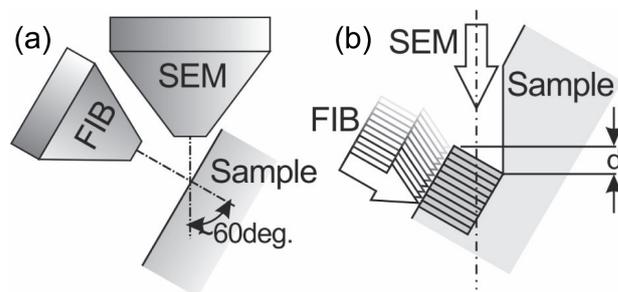


図6 (a) 一般的なFIB-SEMの機器配置。(b) 一般的なFIB-SEMによるシリアルセクションングの模式図(文献5)より転載)

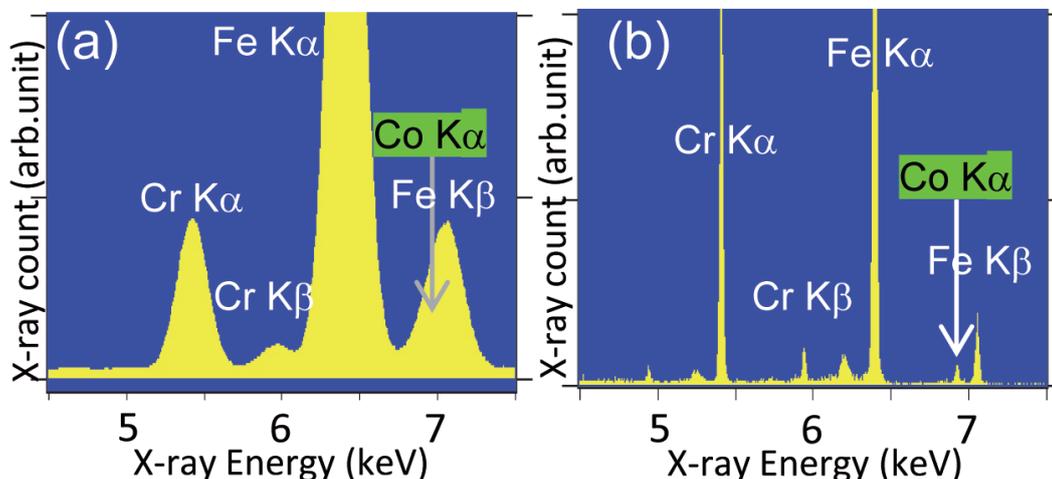


図5 TES検出器による鉄鋼中のCoの検出。(a) 通常型検出器、(b) TES型検出器。(該当エネルギー部分を拡大)

SEMの検出器の多様化と加速電圧の低電圧化というSEMの基本機能の進展があって実現した。我々の場合は加速電圧を300Vから1kV程度を常用し、スライスのピッチを10nmまたはそれ以下に設定している。

直交配置型FIB-SEMによって、前述した異相界面上の析出物分布の観察を行った例を示す。図8 (a) はFIBで表面を平滑にした試料のSEM像である。矢印で示した部分が対象とする界面であり、この界面上の析出物分布を三次元的に取り出して解析することが目的である。図8 (b) は (a) の破線部分を拡大したものである。異相界面上の析出物の種類、

MX析出物 (黒) と $M_{23}C_6$ 析出物 (灰色)、がコントラストの違いとして観察できる。また、MX析出物は δ フェライト中にも観察できる。この像は、加速電圧1kVでSEM光軸上に配置した環状の二次電子検出器を用いて取得したものである。この図の紙面に平行な面を上方に配置したFIBで10nmピッチで切削しSEM観察を繰り返して、シリアルセクションングの像のセットを取得した。SEM像は $10\mu\text{m}$ 四方を $1000\times 1000\text{pixel}$ で取得しているので、1voxelが10nm立方となる。

これらの像から三次元再構築を行ったものを図9 (a) に示す。この図は析出物のみを抽出したものである。さらに着目していた異相界面を取り出したものが (b) である。粒界上の析出物分布は不均一であり、粒界三重線に向かって析出物が小さく疎になっていくことがわかる。また、 δ フェライト中の微細なMXは、厚さ10nm程度のプレート状のものが互いに垂直に三つのバリエーションとして析出する。その観察のために図9 (a) から δ フェライト部分を取り出して拡大したものが図10である。(a) と (b) は見る方向を変えたもので、(b) では一つのバリエーションについて、プレート状の析出物の板面に平行に表示している。このように、直交配置型FIB-SEMによるシリアルセクションング観察では、三次元再構築後も、高い空間分解能が維持されていると言える。

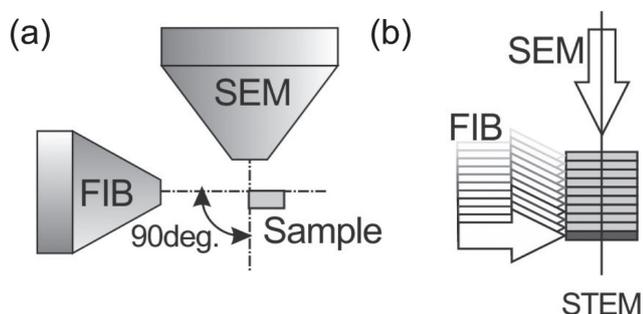


図7 (a) 直交配置型FIB-SEMの機器配置。(b) 直交配置型FIB-SEMによるシリアルセクションングの模式図(文献5)より転載)

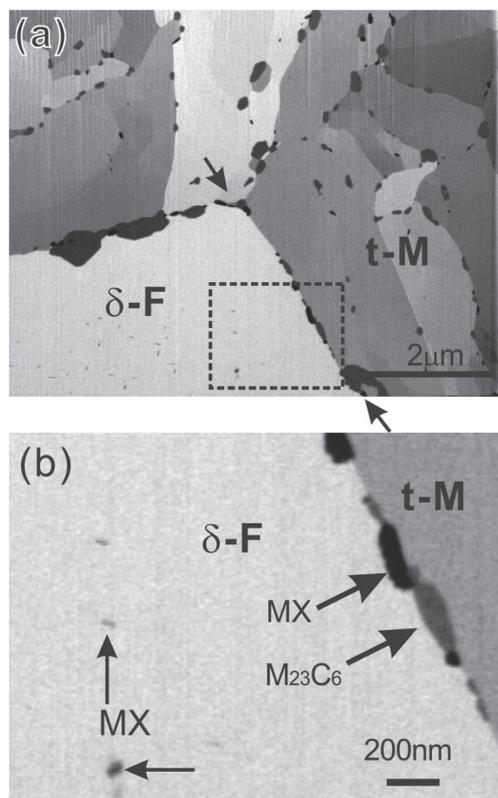


図8 (a) 直交配置型FIB-SEMでのFIB切断面の鉄鋼材料の組織観察事例。(b) (a) の枠内の拡大図(文献5)より転載)

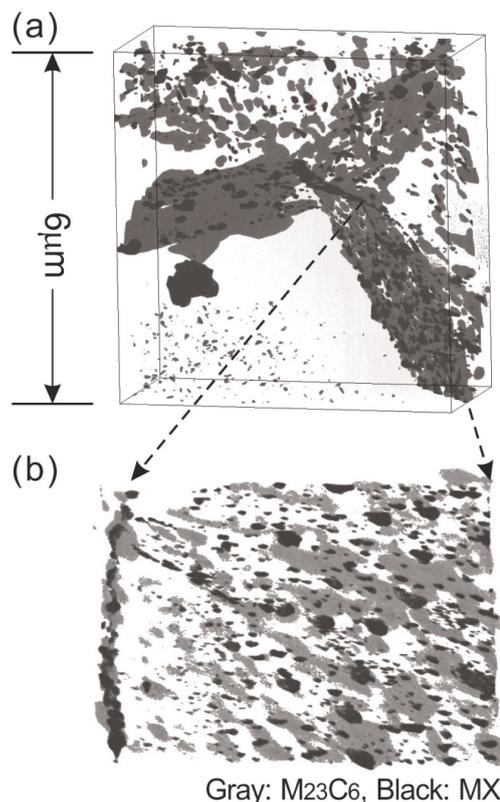


図9 (a) 図8に続くシリアルセクションング観察結果からの三次元再構築像。(b) (a) より異相界面上の析出物を抽出したものの

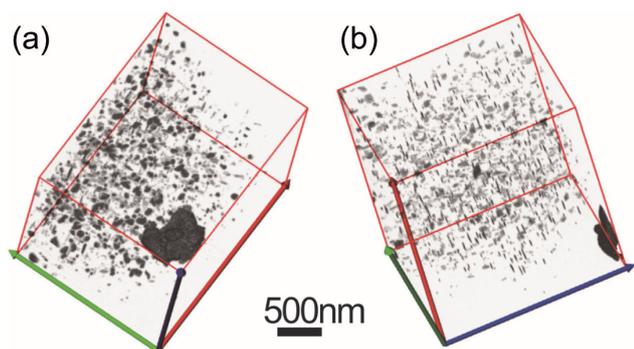


図10 図9の δ フェライト領域を抽出したもの。異なるバリエーションのMX析出物の形状が区別できる。(a), (b) は見る向きが異なる。(文献5)より転載)

3 おわりに

本稿では、電子顕微鏡による鉄鋼材料の組織観察をさらに高度化させるために我々が取り組んでいる2つの課題について紹介した。一つは電子顕微鏡での組成分析の精度・感度を向上させるための検出器開発に関わるもので、もう一つは、三次元的な組織の把握を目指した、直交配置型FIB-SEMに関するものである。どちらも現在は応用研究を実施しながら技法のブラッシュアップをしている段階である。新たな応用研究課題を実施するたびに、多くの場合、装置の機能や性能についての新たな要求が生じるため、紹介した2つの技術についても今後実施すべき改良が多く残されている。解析手法の追求は終わりがなく、ますます対象が広がっていると感じている。

謝 辞

本稿に記した開発研究を実施するために、多くの共同研究者およびオペレータの皆様にご協力いただきました。また、超伝導X線検出器を搭載したSTEMの開発においては、JST 先端計測分析技術・機器開発プログラム(要素技術・機器開発)によって日立ハイテクサイエンス、九州大学、宇宙航空研究開発機構、大陽日酸、日立ハイテクノロジーズ、産業技術総合研究所との共同研究として実施しました。直交配置型FIB-SEMについては、JSTナノテクノロジープラットフォームのユーザーの方々とも多くの議論をしました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) T.Hara, K.Tanaka, K.Maehata, K.Mitsuda, N.Y.Yamasaki, M.Ohsaki, K.Watanabe, X.Yu, T.Ito and Y.Yamanaka : J. Electron Microscopy, 59 (2010) 1, 17, doi : 10.1093/jmicro/dfp043
- 2) 原徹, 田中啓一, 前畑京介, 満田和久 : 応用物理, 81 (2012) 2, 139.
- 3) K.Maehata, T.Hara, K.Mitsuda, M.Hidaka, K.Tanaka and Y.Yamanaka : J. Low Temp. Phys., 184 (2016) 1-2, 5, doi : 10.1007/s10909-015-1361-3
- 4) T.Hara, K.Tsuchiya, K.Tsuzaki, X.Man, T.Asahata and A.Uemoto : J. Alloys and Compounds, 577S (2013), 717, doi : 10.1016/j.jallcom.2012.02.019
- 5) 原徹 : 顕微鏡, 49 (2014) 1, 53.

(2019年4月11日受付)