透過型電子顕微鏡による材料の組織解析 ——析出組織の観察・解析の手法と注意点

松田 健二*・里 達雄**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 52, No. 3 (2002), pp. 136-147

Microstructure analyses of materials by transmission electron microscopy ——Techniques and points of the observation and analyses of precipitate microstructures

Kenji MATSUDA* and Tatsuo SATO**

Keywords: transmission electron microscopy, high resolution images, analytical electron microscopy, aluminum alloys, precipitates

1. はじめに

1986年, Ruska はノーベル物理学賞を授与された。Ruska と Knoll が透過型電子顕微鏡(TEM) 1 号機を発明してから, 実に50余年後のことである。この間, TEM は飛躍的な進歩を遂げ, 化学組成分析はもちろん, 100万倍を超える倍率で原子配列を直接観察できるまでになった。TEM 本体の性能はもちろんのこと, 関連分野の理論ならびに周辺技術も大きく進歩してきた。そしてこれらが相互にリンクし, 一大分析装置として拡充した TEM は, 文字通りワンタッチで有用なデータが採れる時代に突入している。しかしながら, そのような多機能化と操作の便利さとは裏腹に, 直接得られるデータや各装置本来の基礎原理を十分に理解しておく必要性も生じている。また, 電子顕微鏡を用いる研究では, 「木を見て森を見ず」と言われることも多く, とくに TEM による研究ではそのような弊害が生じやすい。

材料の組織解析において TEM の果たす役割はきわめて重要であり, 材料研究に不可欠の装置となっている。ここでは最近の TEM を中心にして, 初めて TEM を扱う場合のことを念頭に置き, 特に, 析出組織を対象として観察・解析する際の基本事項と注意点について概説する。

2. 透過電顕装置の概略

2.1 基本構成

2.1.1 照射系

透過電顕の基本的な構成は図1に示すように大きく分けて照射系, 試料室, 結像系, 記録系, 排気系からなる。照射系は高圧発生のための高圧トランス, 電子銃, 集束レンズからなる。高い電圧で加速された電子の波長は(1)式に示すよう

図1 最近のサイドエントリータイプ透過型電子顕微鏡の構成

に, 与えられた電子の運動エネルギー, すなわち, 加速電圧 V に依存し, 加速電圧が高いほど波長は短くなり, また, (2)式に示すように分解能は向上する。

電子の波長:

$$\lambda = h/p = h/(2meV)^{1/2} \approx (150/V)^{1/2} \quad (1)$$

$$\text{理論分解能: } d_s = 0.65 C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (2)$$

ここで λ は電子の波長, h はプランク定数, p は電子の運動量, m は電子の質量, e は電荷, C_s は球面収差係数である。また, (2)式から明らかなように, 球面収差係数 C_s が小さい

* 富山大学工学部物質生命システム工学科 (〒930-8555 富山県富山市五福3190)。Toyama University (3190 Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930-8555)。

** 東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)。Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology (2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552)。

受理日: 平成14年 1 月17日

図2 サイドエントリータイプの TEM におけるポールピースと試料ホルダの位置関係

ほど分解能は向上する。なお、加速電圧が高くなり電子の速度が光速に近づくと、電子の質量は相対性理論に基づき重くなるため補正が必要になる。加速電圧が高くなると電子の透過能も増大するので、鮮明な画像が得られる。しかしながら、高い加速電圧で電子線を照射すると試料はダメージを受ける（照射損傷）ので注意を要する。電子銃には W や LaB₆ 単結晶を用いる熱電子タイプと、電界放射（Field emission）を用いるタイプがある。後者では輝度の高い、きわめて細い電子ビームを得ることができることから、最近の分析電顕の主流となりつつある。

2.1.2 試料室

試料室は試料交換、試料の移動傾斜などの機械的動作が行われる部位であり、試料挿入方法により、サイドエントリータイプとトップエントリータイプに分けられる。サイドエントリータイプは文字通り試料を光軸に対して垂直、すなわち横方向からポールピース内部に挿入する。なお、高分解能タイプのポールピースを有する場合には、図2に示すように試料ホルダの傾斜範囲に制約が生じる。また、試料ホルダ自体や試料ホルダの操作系ケーブルなどが外部とつながっているため、外部の振動を拾いやすい。一方、トップエントリータイプは、光軸上に試料を試料ホルダごとと平行に挿入する。機構的にサイドエントリータイプに比べやや複雑となるが、試料ホルダが外部と遮断されるため、外部の振動の影響を受けにくく、高い分解能が安定して得られる。

2.1.3 結像系

結像系は透過および回折した電子を結像して拡大するための機構で、主に対物レンズ、中間レンズ、投影レンズからなる。これらの電子レンズは電磁コイルでできており、電流量によって励起状態を変化させ、図3に示すように倍率を変化させ、また、後述のように明視野像や回折図形をスクリーン上に映し出す。最近の TEM ではこれらはすべてコンピュータ制御と連動している。

2.1.4 記録系

記録系はスクリーンの下に置かれることが多く、通常は写真フィルムに電顕像を露光して記録する。走査透過型電顕（STEM）の一部に、試料室に検出器を設置して試料表面の二次電子像を取り込むものもある。最近ではイメージングプレート（IP）に加え、CCD カメラ、さらにスロースキャンやマルチスキャンタイプの高い分解能の CCD カメラによる像の記録もできる。通常の電顕フィルムでは、フィルムの感

図3 TEM における電子線の行程

図4 最近の多機能 TEM の構成図

度が指数関数的であり、弱い強度の回折図形の撮影には長い露光時間が必要となるが、IP や CCD カメラなどでは弱い強度でも直線的に像強度が得られるので有利である。また、STEM の場合は環状検出器をここに設置して後述の HAADF 像観察に使用される。

2.2 最近の電顕の性能ならびに付属設備

サイドエントリータイプの電子顕微鏡の普及とともに、元素分析が並行して行える電顕が急速に進歩し、分析電子顕微鏡（Analytical TEM, AEM）と呼ばれている。エネルギー分散型 X 線分光法（Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDS）ならびに電子エネルギー損失分光法（Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS）が代表的な分析装置である。さらに、EELS の発展型として元素マッピングが可能なエネルギーフィルタ（Energy filter）、さらに最近では STEM を用いた高倍率での EDS マッピングや高角散乱した電子を高角

度環状検出器で捕らえる暗視野法, すなわち高角度環状暗視野 (High Angle Annular Dark Field, HAADF) 法が可能となっている。図4は, EDSと外付けタイプのエネルギーフィルタを装備した分析電顕の一例である。

3. 観察および解析法

3.1 試料の準備

TEMで試料を観察するにはTEMの試料ホルダに収まるサイズで, かつ電子線が透過しうる試料を準備する必要がある。試料準備での注意点は, ①試料の厚さ, ②試料表面の清浄性, ③試料表面の粗さなどである。微細な粉末試料の場合は, 粉末をそのまま市販のメッシュに載せて観察することができる。また, へき開性のある試料や延性の乏しい金属では, 破碎によって細かな薄片を得ることができる。これらを適当なメッシュ上に固定すればそのまま観察できる。また, 同じ薄膜でも観察する対象物によって作り分ける必要がある。通常のTEM観察では, 均一厚さで広い領域が観察できる試料が求められるのに対し, HRTEM観察では, 視野は狭くても, 薄くて試料表面に酸化膜のような汚染層が少ない試料が求められる。また, 収束電子回折 (CBED) 図形を得たい場合には, HRTEM観察用のような薄い試料では非弾性散乱の割合が少なく, CBEDディスク内に菊池バンドが現れないこともあり, 目的に応じた薄膜を作製する必要がある。一般的には目的とする部位から試料を採取して薄膜化する必要がある, その方法には①電解研磨法, ②レプリカ法, ③イオンミリング法, ④マイクロトーム法, ⑤集束イオンビーム加工 (Focused Ion Beam, FIB) 法のような手法がある。

3.1.1 電解研磨法

ボールマン法や窓枠法と呼ばれる方法が知られ, 試料を陽極として陰極板を入れた電解研磨液中にて電気化学的に試料を溶解し薄くする方法である。試料全面を薄くするというよりは, 電解研磨前の試料厚さの不均一あるいは局部腐食によって, 最初に孔の開く部分ができる。その孔の周りはいくさび状に厚さが変化しているので, 孔に近い部分は非常に薄い。適正な印加電圧, 電流, 研磨液の攪拌そして研磨液の温度の調整により, 鏡面状態の薄膜を得ることができる。アルミニウム合金の場合, 硝酸とメタノールの混合液 (1:3~1:4, 液温-30~-10°C, 電圧 $\leq$ 20 V) が有効であり, 6000系合金のように溶質濃度の低い合金では過塩素酸とエタノールの混合液 (~1:9, 液温-20~0°C, 電圧 $\leq$ 20 V) が使用される。水を含む研磨液では研磨時の温度が下げられないことと, 研磨後の洗浄と乾燥が困難な場合がある。その後, 洗浄, 乾燥そして保存となる。電解研磨後のこの過程は極めて重要であり, せっかくきれいに研磨できても, この段階で試料を汚染させてしまうことも多い。アルミニウム合金の場合, 洗浄と乾燥が適切であれば, シリカゲルのデシケータ程度で1年間程度は保存可能である。できた薄膜試料を, 陽極から取りはずす際や乾燥時に試料を曲げたり, 破損したりすることのないよう細心の注意が必要である。予備的な電解研磨のあとに, 試料の片面に電解研磨液をノズルから流して当ててくぼみをつけ, さらに通常の電解研磨をすると比較的短時間で目的の場所に針で突いたような孔が開く。急冷凝固リボンのような薄膜は最初から薄いので, そのまま電解研磨すれば簡単にTEM試料が得られる。市販の双ジェット装置を

使用すると, 初めての人でも簡単に試料作りができる。研磨液としてはアルコール系溶液と酸の混合液を使用するものが多く, 薬品の扱いには注意が必要である。また, 研磨条件によっては優先腐食が生じ, 試料にエッチピットが生じたり, 析出物や析出物と母相の界面が優先的に溶解したりするので, 研磨条件の調整には細心の注意を払わなくてはならない。このような「電解研磨むら」は試料の端のような厚さの薄い部分では顕著であり容易にそれと判別できるが, 厚い試料ではわかりにくいことがあり, 間違った組織を観察してしまうことがある。

3.1.2 レプリカ法

試料表面の起伏などの観察にはレプリカ法や析出物の観察には抽出レプリカ法といった方法も活用される。レプリカ法は試料表面に有機膜を形成して, それを剥ぎ取って試料表面の凹凸を観察する方法である。多段のレプリカ法もある。抽出レプリカ法は, 目的とする析出物のみを有機膜とともに剥ぎ取る方法である。SEMの分解能が低い時代には, レプリカ法による破断面形態の観察がよく行われた。また, 微細な析出物の電子回折図形など, 母相の影響が大きい場合には, 析出物を抽出してその回折図形を得る方法もとられるが, これによると母相との方位関係がわからなくなることから, 抽出レプリカ法によって母相の情報を残しつつ析出物を抽出するのが有効である。レプリカ膜は通常絶縁膜なので, 金属やカーボン等を蒸着あるいはイオンコーティングする。また, これらの導電性物質のコーティングは, シェドウイングとしてレプリカ膜に有効なコントラストを与える。

3.1.3 イオンミリング法 (あるいはアトムミリング法)

試料にアルゴンイオンなどを照射して試料表面をスパッタし薄膜を作製する方法である。通常の試料はもちろんのこと, 絶縁体を含むようなアルミニウム合金基複合材料, また, 半導体材料や積層膜などの断面観察によく使用される。前処理として試料を機械的に薄くした後, 超音波カッターなどで試料ホルダに収まる直径の試料を切り出し, 試料の中央にくぼみをつける (ディンプリング)。電解研磨と同様, 析出物など異種原子が材料中にある場合は, エッチング速度の違いによる研磨むらが生じることがあるので, 電圧や照射条件の調整に注意が必要である。

3.1.4 マイクロトーム法

本法はダイヤモンドやガラスなどの鋭利な刃で試料を機械的に切断する方法であり, 通常, 柔らかい試料に有効である。生物分野では試料作製に多用されている。

3.1.5 FIB法

試料の断面観察を行う半導体材料分野を主体として普及している手法である。観察したい部位を機械的に切り出して (ダイシング), 半割りにした銅単孔メッシュに固定した後, 細く絞ったガリウムイオンビームを試料に照射して, 試料をミクロンオーダーで局部的にスパッタして薄膜化するものである。最近ではダイシング過程をスキップして, 試料から断面観察試料を直接取り出す方法が考案され, リフトアップ法, マイクロサンプリング法あるいはピックアップ法と称されている。これらは試料を露天掘りして, サブミクロンの壁を作り, これをガラスプローブで取り出して, メッシュに固定するものである。図5はピックアップ法で作製したTiO₂/Al積層試料の断面TEM観察像である¹⁾。縦横約10 μ m, 厚さ

図5 FIB装置によって作製された光触媒 TiO_2/Al 機能薄膜。(a)光顕観察像と(b)断面 TEM 像

150～200 nm の試料が作製でき、界面の様子がよくわかる。

3.2 電子回折および明視野像・暗視野像

図6に TEM による観察視野を形成する電子線の行程を示す。図3にも示したように回折図形と明視野あるいは暗視野と呼ばれる像を得る際の最大の違いは、回折図形は後焦点面で形成された焦点をスクリーン上に拡大して投影するのに対して、いわゆる像では後焦点面以降に形成される像を拡大してスクリーン上に投影している点である。これはちょうど蛍光灯の下で虫眼鏡の高さを変化させるとき、虫眼鏡の下に紙をおいておくと、その紙上に明るい光の像（焦点）が現れたり、蛍光灯そのものの像が写ったりすることと同じ原理である。

3.2.1 観察方法

TEM 観察で良好な観察データを得るには光軸合せがすべてである。過去の装置では機械的に照射系から結像系までをかなり大掛かりに軸合せする必要があったが、最近の機種では、製造技術の向上からほとんど電気的な軸合せで十分である。

3.2.2 明視野像

図6において、透過電子を対物絞りで選択して結像させたものが明視野像であり、回折する条件にある物体が暗いコントラストとして現れる。回折の原因となる物体あるいは領域には格子ひずみ、転位、積層欠陥や結晶粒界などの母相内の欠陥のほか、析出物や介在物などの母相とは異なる結晶構造をもつもの、また、母相のたわみや厚さの変化も回折条件

を変化させてコントラストを生じる。これらは回折コントラストといわれる。HRTEM 像の場合は、回折波の干渉によって生じた位相差でコントラストを生じることから位相コントラストといわれる。明視野像において転位等の欠陥は回折条件によって見えなくなる。これはある回折条件を満たす反射が強い場合、その反射のベクトル $\mathbf{g}$ と転位のバーガースベクトル $\mathbf{b}$ のようなひずみに起因する方向が垂直の場合、すなわち、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ のとき、転位のコントラストは生じなくなる。図7はこの関係を利用して観察した Al-Li 合金における転位上に析出した δ' 相の例である²⁾。図7(a)の $\mathbf{g} = [02\bar{2}]$ では転位が観察されるが、(c)の $\mathbf{g} = [\bar{1}1\bar{1}]$ では観察されないことから、この転位のバーガースベクトルは $\mathbf{b} = [\bar{1}\bar{1}0]$ であることがわかる。

3.2.3 暗視野像

暗視野像は特定の回折条件を満たしている電子線を用いて結像するため、その回折条件に起因する場所だけが明るい像となる。また、回折条件を満たさない条件にある粒子は明視野像で観察されていても暗視野像で観察されない。図8(a)は Al-Mg-Si 合金における棒状 β' 相の明視野像であるが、(b)の暗視野像では粒状の組織が多く観察される。これは対物絞りを β' 相の主に $11\bar{2}0$ と $10\bar{1}0$ 系の回折斑点だけに挿入しているため、析出物の断面のみが明るく観察されているものである。析出物と母相の格子ミスフィットが小さく、回折コントラストもつきにくい場合、あるいは加工によって多数の転位が導入されたような試料の場合、明視野像で析出物を観察することは困難であるため、暗視野像で観察することが有効である。図9(a)は Al-Li 合金の δ' 相の暗視野像である。 δ' 相は母相と格子定数がほぼ同じであり、ミスフィットひずみも小さいため明視野像では観察しにくい。これに対し、 δ' 相の 100 規則格子反射 (図9(b)参照) を用いて暗視野像を観察すると図9(a)のように δ' 析出相が明瞭に観察される³⁾。図10(a)は Al_3Zr の周りに δ' - Al_3Li が複合析出した粒子である⁴⁾。核にある Al_3Zr の濃度変化によってその輝度が変わるという報告があったが⁵⁾、輝度は粒子の厚さの変化のみでも変化することが示されている。図10(b)はその計算結果であり、 δ' - Al_3Li 相の厚さが変化すると中心部の輝度が変わる。最近では後述の EDS 等の元素分析を併用することによ

図6 TEM における明視野、暗視野および傾斜暗視野の各像を形成する電子線の行程

図7 転位のバーガースペクトルを決定する例。転位上に析出した Al-Li 合金の δ' 相。(a) g_{022} , (b) g_{011} , (c) g_{111} (G. J. Shiflet 教授の好意による)

図8 Al-Mg-Si 合金における棒状析出物の明視野像と暗視野像。(b)の暗視野像では、主に誌面に対して垂直に配列した棒状析出物の断面が粒状の明るいコントラストで観察される

り、析出物などの暗視野像と化学組成の対応がより簡便に行えるようになった。

3.2.4 電子回折

(a) カメラ定数

すでに述べたように、電子回折は電子線が試料中で回折す

図9 Al-Li 合金の δ' 相。(a)暗視野像と(b)その制限視野回折図形。(c)は δ' 相の高分解能電顕像であり、母相の結晶格子とミスフィットがほとんどないことを示している

図10 (a) Al-Li-Zr 合金における複合析出粒子の暗視野像および(b)一定サイズの Al_3Zr 殻に対する Al_3Li/Al_3Zr 複合析出粒子全体の直径の比率を、0.75, 0.6, 0.35および0.2と変化させて、210および100反射に対する暗視野像を計算した結果を示す

ることにより生じる。Bragg の関係式として、

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

が知られている。ここで、 d =実格子の面間隔、 θ =回折角、 λ =電子線の波長、 n =反射の次数である。波長 λ は回折格子の面間隔 d よりもかなり小さいので

$$\sin \theta \approx \theta, \therefore 2\theta = n\lambda/d \quad (4)$$

となる。一方、回折図形における中心からある回折斑点までの距離（あるいは回折リングの半径） r と、試料から観察面までの距離 L （カメラ長）の幾何学的関係から

$$\tan 2\theta = r/L \quad (5)$$

の関係がある。 λ はまた、 d よりもかなり小さいので

$$\tan 2\theta \approx 2\theta, \therefore 2\theta = r/L \quad (6)$$

となり、式(4)、(6)より、次式が導かれる。

$$d = nL\lambda/r \quad (7)$$

実際には $n=1$ 、カメラ長 L と電子線の波長 λ は定数であり、(7)式は $d=D/r$ と表され、 D はカメラ定数と呼ばれる。よって r の回折斑点あるいは回折リングに対応した面間隔 d が求まる。

図11 同一格子定数をもつ結晶格子の回折図形。
(a)単純立方晶, (b)体心立方晶, (c)面心立方晶
および(d) Mg_2Si (逆 CaF_2 構造)

図12 Al-Mg-Si 合金における $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$ 相の SAED 図形。
(a)母相中に存在する場合と, (b)母相から抽出された β 相

(b) 結晶構造因子と禁制反射

結晶構造によって、回折斑点として現れる場合と現れない場合がある。これは結晶構造因子に依存する禁制反射の条件である。回折の強度は結晶構造因子の 2 乗に比例する。たとえば単純立方格子では、図11(a)のような回折図形を描くとすると、同じ格子定数をもつ体心立方格子では、図11(b)に示したように指数の総和が偶数となる指数の反射だけが現れる。一方、面心立方格子では図11(c)のようになり、偶数と奇数を混合する指数の反射は現れない（非混合）。これらは消滅則と呼ばれ、次式の結晶構造因子の式から計算できる。 N 個の原子からなる単位格子の hkl 反射に対する結晶構造因子は、

$$F_{hkl} = \sum_{m=1}^N f_m \exp \{2\pi i(hu_m + kv_m + lw_m)\} \quad (8)$$

で与えられる。ここで f_m は単位格子を構成する一つの原子 m の原子散乱因子、 (u_m, v_m, w_m) は単位格子に含まれる原子 m の位置座標である。回折斑点の強度 I はこの構造因子の 2 乗 F^2 に比例するので、上式で $F^2=0$ となる条件では、回折斑点は現れない。図11(d)は化合物相 Mg_2Si の $\langle 001 \rangle$ 入射に対する電子回折図形の計算結果である。図11(a)~(c)は図11(d)と同じ格子定数として描かれているので、そのまま重ねて比較すると、 Mg_2Si では240と420の回折斑点の強度が低くなっている。

図13 過剰 Si 型 Al-Mg-Si 合金における Si 相。
(a)母相中に析出している Si 相と (b)その SAED 図形。
(c)母相から抽出された Si 相と (d)その SAED 図形

(c) 多重回折

電子回折は X 線回折と異なり、試料中で一度回折した電子が試料から出るまでに何度も回折するという多重回折をおこすので注意が必要となる。図12(a)は母相の回折図形を含む Mg_2Si の制限視野回折 (SAED) 図形である。図12(b)は母相から抽出した Mg_2Si から得られた SAED 図形であり、(a), (b)を比較すると(a)には非常に多くの余分な斑点が含まれていることがわかる。これは母相で回折した電子により Mg_2Si が回折することによるものであり、多くの専門書でも Mg_2Si のこの回折図形は二重あるいは多重回折の説明に使われている。また、Si 等では結晶そのものの対称性から二重回折を生じる。したがって、母相中に存在する析出物から得られた回折図形の解析結果がシミュレーションなどの結果と一致しない場合には、このような多重回折を疑ってみる必要がある。図13は過剰 Si 型の Al-Mg-Si 合金に析出した Si 相とその SAED 図形であるが、図13(b)に示した SAED 図形は一見非常に複雑である。Si 相を母相から抽出すると、図13(c)に示したような正三角形の板状析出物であり、これから得られた SAED 図形は図13(d)に示すようにすっきりしている⁶⁾。図14はこの回折図形の解釈を示す。図14(a)の回折図形を基本として、その000透過斑点を母相の000および200回折斑点に重ね合わせていくと図14(c)が得られ、母相のすべての回折斑点に重ねると最終的に図14(d)が得られ、これは図13(b)と一致する。実際に回折図形から結晶格子を精度よく決める場合には、三つの主要な方向からの回折図形を得る必要がある。図15は過剰 Si 型の Al-Mg-Si 合金に存在する棒状の析出物 (Type-A と呼称) から得られた SAED 図形である⁷⁾。母相との二重回折を防ぐために回折図形 C 以外は母相から抽出した析出物から得られたものである。図15に示すように、回折図形 C は棒の長手方向に平行な方向から得られたものであり、回折図形 A, B, C はそれぞれ互いに90°関

図17 Al-Ag合金の γ' 相から得られたCBED図形。
(a) whole pattern, (b) 晶帯軸像, (c)と(d)はそれぞれ本来の光軸であった*印から結晶を傾けて撮影された $\pm g$ 像

が直接得られる本法は画期的なものであった。相変態や相分解の基本的な機構の解明に高分解能電顕法は有効に活用されている。

3.3.1 観察方法

いわゆる HRTEM と呼ばれる電顕を用いての観察方法そのものは最近はいたって簡単である。光軸の調整をきちんと行い、焦点を合せば観察できる。観察できない場合には以下の理由が考えられる。

- ① 試料自体が厚い、あるいは試料表面の酸化膜が厚い。
- ② 非点がずれている。
- ③ 結晶面方位に対する電子の入射方向がずれている。
- ④ 外部の振動を拾っている。
- ⑤ 電圧の微小な変動がある。
- ⑥ 観察しようとしている格子間隔が分解能を超えている。
- ⑦ 試料が磁性をもつ、あるいは帯電している。
- ⑧ 試料からのガス放出が多い、あるいは試料の固定が不十分で振動している。

CCD カメラが普及していない頃には格子縞を観察することは非点補正がむずかしく、一苦勞であったが、現在は CCD カメラを装備した TEM が多いため、初めての人でもモニターを見ながら非点補正が容易にできる。したがって、まったく HRTEM に触れたことのない人でも一か月もあれば格子縞が撮影できるようになる。ただし、これは上述のような不安定要素がない場合であり、アルミニウム合金の観察においては、試料の厚さ、試料の汚れと結晶面方位が不適切のため観察できないケースが多い。とくに初心者には「見えるまでは」と長時間粘ることがあるが、多くの場合は徒勞に終わるので、「厚い、汚い、方位がない」の三重苦の試料は即あきらめることが肝要である。とくに汚れた試料を長時間観察すると、試料からの脱ガスで汚れの成分が鏡体内を汚染し、真空度を落とすことになるので厳禁である。

3.3.2 高分解能電顕像（観察像、計算像など）

ところで、HRTEM 像は原子そのものの配列を直接見て

図18 Al-Cu-Mg合金の母相の結晶格子像。縞は{200}面に相当する。析出物はS'相

いるとは一概に言えないことに注意したい。入射電子線の方角に対して垂直な原子面ごとで散乱が生じるが、この散乱波は、入射した電子の波と位相に差ができる。散乱した電子は次の原子面でさらに散乱し、また次の原子面で散乱してと繰り返すと、それぞれの原子面で位相の異なる散乱波が生じる。これらが干渉して結像されることでコントラストが生じる。電子が散乱する要因としては各原子面に存在する原子の規則的な配列、結晶格子が挙げられる。また、干渉した波が結像されるということから、HRTEM 像では結像に寄与する電顕本体の因子として、球面収差係数と焦点はずれ量がある。また、HRTEM 像には虚像という大きな問題がある。これは観察条件によって実際には存在しない場所に結晶格子点のような像が現れてしまう。観察像の妥当性を確認するにはスルーフォーカスによる一連の写真が必要となる。HRTEM 像のシミュレーションには前述のマルチスライス法や Bethe 法が知られているが、マルチスライス法が広く使用されており、市販の解析ソフトも多数ある。求める結晶構造のパラメータと電顕側の観察条件を入れて計算し、試料厚さ、スルーフォーカス量に対して得られる計算像を観察像と比較して、両像のコントラストの対応関係から仮定した結晶構造の妥当性を判断する。図19にそのフローチャートを示す。観察像と計算像の比較で重要なことは、計算に使用した構造の原子の位置に、観察像で原子が現れることと、シェルフォーカスを境として、スルーフォーカス量の変化に対してコントラストが変化することである。HRTEM 像のシミュレーションではパソコンとプリンタの組合せや階調の設定によって微妙なコントラストがいくつも現れるので注意を要する。図20は Al-Mg-Si 合金における β' 中間相の長手方向に垂直な断面の HRTEM 像とその計算像を示す⁸⁾。

3.4 化学組成分析

3.4.1 分析方法

試料に電子線が照射されると、材料中に存在する原子との相互作用によって、図21に示すように X 線、光、2 次電子などの発生、あるいは照射した電子自体のエネルギー損失が生じる。これらを検出することにより、存在する原子の種類を識別する方法として、エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) と電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) がよく知られている。最近の TEM では照射する電子ビーム

図19 HRTEM 像計算のフローチャート。重要なことは実像との比較とそれに伴う入力データの修正

図20 Al-Mg-Si 合金の β' 中間相の HRTEM 像とその計算像。図中の□で囲った部分が計算対象。焦点外れ量 $\Delta f = -20$ nm で実像と計算像とにより対応が見られる

の直径は ~ 1 nm に絞ることができるので、ごく微小領域内の元素分析が可能である。

3.4.2 エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS)

電子の照射によって内殻電子がはじき出され、それによってより外側の軌道の電子がラング落ちする際に余剰のエネルギーを X 線として放出する。このエネルギーの値は各原子によって固有であるので (特性 X 線)、この X 線のエネルギー値から原子の種類がわかる。図22(a)は β -Mg₂Si から得られた EDS プロファイルである。縦軸は測定時間内に検出された特性 X 線の強度であり、横軸は X 線のエネルギーを示している。濃度への換算には Cliff-Lorimer の関係式が利用され、この式の比例定数 k は k 因子と呼ばれ、重要である。たとえば A, B, C および D の 4 種類の元素からなる合金の場合、

図21 電子線を試料に照射したときに起こる現象の模式図

図22 Al-Mg-Si 合金における β -Mg₂Si 相の元素分析結果。(a) EDS および(b) EELS による

$$C_A/C_B = k_{AB} \cdot (I_A/I_B) \quad (9)$$

$$C_A/C_C = k_{AC} \cdot (I_A/I_C) \quad (10)$$

$$C_A/C_D = k_{AD} \cdot (I_A/I_D) \quad (11)$$

$$C_A + C_B + C_C + C_D = 100\% \quad (12)$$

により、それぞれの元素の X 線強度 I_A , I_B , I_C および I_D を用いて濃度を決定する。 k_{AB} , k_{AC} , k_{AD} はあらかじめ標準試料や完全に溶体化処理した試料を使って求めておくことよい。この k 因子については経時変化すること、元素の組合せや試料厚さによっても変化するので¹⁴⁾、分析精度を上げるためには測定に応じて求める必要がある。

TEM における EDS 分析では、SEM と異なり試料厚さが薄いことから電子ビームは試料内では拡がらないと仮定しているが、試料厚さが厚くなるとその影響は無視できなくなる。試料厚さを測定して補正する方法や、母相の影響を削除して濃度を外挿する方法がある。図23は Al-Mg-Si 合金母相から試料の孔の部分に飛び出している Si 相に対して EDS 分析を行い、母相が重なっている部分と重なっていない部分の強度プロファイルである⁷⁾。母相が重なっている部分では Al ピークが高く、SAED 図形も複雑な二重回折を含むものにな

図23 過剰 Si 型 Al-Mg-Si 合金における Si 相に対する EDS 分析。(b)は(a)における A の部分から得たもので、母相と重なっている部分、(c)は(a)における B の部分から得たもので、母相の重なりがほとんどない部分

図24 EDS の結果から母相の影響を削除する方法。(a)母相の濃度(強度)を横軸にとって濃度 0% に外挿する方法と、(b)母相を優先的に溶解して析出物のみを抽出して分析する方法

っているが、重なりが少ない部分では Si ピークが高く現れている。図24(a)は過剰 Si 型 Al-Mg-Si 合金に存在する析出物 (Type-A) から得た EDS 分析の結果を、母相の濃度を横軸にとって y 軸に外挿したとき、すなわち、母相の影響がゼロと考えられるときの図である。この場合、Si 濃度が非常に高い析出物であることがわかる。図24(b)に示すように、母相から抽出した析出物に対して EDS 分析したときにも同じ結果が得られたことから、A 型析出物が Si 濃度の高い析出物であることがわかる。また、同一の析出物においても、観察場所を変えたり、取り込み角度や試料の裏表を変えると、同じ元素であっても得られる X 線強度が異なるので、実験に先立って純度の高い鉱物などの標準のサンプルを用いて最適の測定位置を決定しておく必要がある。

図25(a), (b)は Al-Ag 合金の GP ゾーンに対して電界放射銃を装備した STEM (FE-STEM) で撮影した明視野像および EDS の Ag 元素マッピング像である。10 nm 以下の GP ゾーンのマッピングが可能である。図25(c)は LaB₆ フィラメントを装備した TEM での 2 nm 径の電子プローブと、FE-STEM による 1 nm 径の電子プローブによる分析結果を比較したものである。測定条件によっては従来の熱電子銃でも十分な結果が得られる例である。本法の分析精度は波長分散型分光分析装置 (WDS) とよく比較され、EDS ではピークの分解能から濃度分析については 1% 以上、WDS では 0.1% 以上の分析精度と言われるが、最近では EDS も WDS と同様のピーク分離が可能なタイプも登場しており、分析精度は

図25 Al-Ag 合金における GP ゾーンの EDS 分析。(a) STEM による明視野像、(b) STEM-EDS による Ag の元素マッピングおよび (c) LaB₆ 電子銃と FE 電子銃による分析結果の比較

向上している¹⁵⁾。

3.4.3 電子エネルギー損失分光分析法 (EELS)

照射された電子が原子を通過する際に影響を受ける。たとえば図22(b)は、図22(a)と同一の β -Mg₂Si 相から得られた EELS プロファイル¹⁶⁾である。これは β 相中に存在する Mg と Si の両原子における内殻電子を励起したことによって、それぞれ 1305 eV および 1839 eV のエネルギーを損失した電子 (コアロス電子) が強度ピークとして現れたものである。ある原子を通過する際に、その原子の内殻電子を励起させるとその分、入射電子がもっていたエネルギーは原子種に応じて失われる。損失するエネルギーの値は原子により固有であるので、失われたエネルギーの値がわかればどの原子を通過してきたかが判別される。入射電子が試料内での相互作用によってエネルギーの変化が生じる場合の散乱を総括して非弾性散乱といい、エネルギーの損失を伴うものとしては、おもに格子振動によるフォノン励起、プラズモン励起、バンド間遷移、内殻電子の励起などがある。EELS では EDS で検出しにくい軽元素に対して検出感度が高いことも特徴である。しかし、試料が厚いとゼロロスピークに比較してバックグラウンドが増加するため、求める元素の吸収端を確認しにくくなり、明瞭なスペクトルを得るには試料が薄いことが重要である。

3.4.4 エネルギーフィルタ電顕像 (EFTEM)

この方法は前述の EELS 法が発展したものであり、特定のエネルギーをロスした電子のみで像を得る方法である。エネルギーフィルタ (EF) にはポストコラム型とインコラム型があり、一長一短がある。前者は既存の装置に取り付けて使用できるが、軸合せが煩雑である。後者は軸合せは精密であるが既存の装置には取り付けられない。吸収端前後の電子だけをスリットで選択し、それによって作られる像から、吸収端前の電子で作った像をバックグラウンドとして差し引くことにより、吸収端近傍の電子のみの画像を得ることができる。結像には、2 windows (Jump-Ratio) 法と 3 windows (Elemental map) 法が知られており、前者は 2 つの像の取り込みでよいので時間的に短いが、バックグラウンド処理の精度が悪い。3 windows 法は、3 つの像が必要で時間的に長く

図26 EFTEMによるAl-Mg-Si合金における β - Mg_2Si 相の元素マッピング。(a)ゼロロス像, (b)と(c)は3 windows法により得られたそれぞれMgとSiのマッピング結果を, (d)と(e)は2 windows法によって得られたそれぞれMgとSiのマッピング結果を示す

図27 EFTEMによるGPゾーンの元素マッピング。(a)ゼロロス像, (b)Ag元素マッピング像

なるが、より精度が高いとされる。図26は2 windows法と3 windows法を用いて、 β - Mg_2Si 相から得た元素マッピング像である。図26(b)と(c)の3 windows法を用いた画像に比較して、(d)と(e)の2 windows法を用いた画像のほうが明るい。しかしながら、図26(b)と(c)では板状試料の全体がほぼ均一な明るさになっているのに対し、(d)と(e)では析出物の下部で明るさに差があり、回折の影響が現れている。また、使用する吸収端のエネルギーについては、低ロスエネルギーの電子の方が強度が高いが、強度の強い回折電子などが結像に関与する可能性が高く、格子ひずみの大きい組織では元素の画像なのか格子ひずみの影響なのかの判別しにくくなるとされる。高いエネルギーロス電子は強度が弱いので像強度は低くなる。図27はAl-Ag合金のGPゾーンの観察に本法を応用した例であり、図27(b)はAl-Ag合金のGPゾーンから得られたAg元素マップである。(a)のゼロロス像と比較すると、平均粒径約8 nmのGPゾーンがほぼ反転していることから、局所の元素分布に対する応用が期待される。

3.4.5 高角環状暗視野 (HAADF) 法

電界放射銃と電子レンズの性能向上により、干渉性のよい極めて小さく明るい電子源が得られるようになって、HAADF-STEM法による原子レベルの観察が市販の電界放射型走査透過電子顕微鏡 (FE TEM/STEM) で可能になってきた。この方法では、対物レンズ (プローブ結像レンズともいう) によって原子間隔以下の径に収束させた電子プロー

図28 HAADF-STEM法のための環状検出器の模式図

図29 Al-Cu-Mg-Ag合金における Ω 相のHAADF観察。(a)STEM明視野像および(b)HAADF像 (G. J. Shiflet 教授の好意による)

ブを結晶試料表面に当て、そのときに散乱した電子を図28に示すような結晶の下に設けた環状型検出器で捕獲する。結晶は低次の晶帯軸が正確にプローブの軸と平行になるようにするので、原子柱に沿って進む入射電子が原子によって衝突して生じる散乱電子波が走査顕微鏡像を作る。干渉性弾性散乱 (ブラッグ反射) する電子の強度は、散乱角が大きくなると急激に下がるが、バックグラウンドと考えられていた各原子での格子振動による熱散漫散乱 (Thermal Diffuse Scattering, TDS) の強度は、高角側でも大きく低下しないので、相対的に優勢になる。前述のHRTEMは干渉性弾性散乱波を用いるので像は試料の厚さやレンズのフォーカスで大きく変わるが、HAADF-STEMでは、検出器の角度範囲を高角度側に設定するので干渉性弾性散乱波の寄与はほとんどなく、したがってこのような影響は小さい。HAADF-STEM像のコントラストを実際に決めるのはTDSであるが、TDSの散乱強度はその断面積 σ に比例し、 σ は原子番号 Z の2乗にほぼ比例することから、HAADF-STEM像のコントラストはビームの通る原子柱にある原子の数と Z に関係する。この意味でHAADF-STEM像は Z コントラストとも呼ばれている。HAADF-STEM像は構造像として結晶構造や粒界の構造の原子レベルでの解析に用いられており、一原子柱ごとに半導体中の不純物や粒界付近の不純物の組成を分析することも可能となった。しかし、電子プローブの形状 (レンズのフォーカスや絞りの大きさに依存する) や入射ビームの結晶中の振舞い (試料の厚さ、ひずみなどに依存する)、検出器の角度範囲などによってHAADF STEMの像は微妙に影響を受け、偽構造の出現する場合もある¹⁷⁾。したがって撮影され

た像の正確な解釈のためには、像シミュレーションやプローブの影響を除く処理が必要である。図29はAl-Cu-Mg-Ag合金の Ω 相から得たHAADF像である¹⁸⁾。Agが界面に偏析している(矢印で示す)様子がうかがえる。

4. おわりに

最近のTEMを用いた観察・解析の基礎および析出組織に関するいくつかの研究例を紹介した。紙面の制約からここに含めることのできなかった事項や説明不足の点があることをご諒解願いたい。TEMに関しては著名な図書が多いので、本文中では特に参考文献としての引用はせず、文末に一括した。詳細についてご興味のおありの読者はぜひ御一読いただきたい。とくに後半のEFTEM法やHAADF法は、今後、HRTEM法との併用によってアルミニウム合金におけるごく微小領域の解析研究にきわめて有効であると考えられる。本解説がこれからTEMを始めようとする読者や基礎事項をもう一度整理しようとする読者にいくらかでもお役に立てば幸いである。

本稿をまとめるにあたり、HAADF-STEM法について御教示いただいた京都工芸繊維大学名誉教授 塩尻 詢先生に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 川畑常真, 池野 進, 林 洋彰, 蓮覚寺聖一, 鈴木俊明, 田中克芳, 松田健二: 日本電子顕微鏡学会第57回学術講演会発表要旨集, (2001), p. 31.
- 2) W. A. Cassada, G. J. Shiflet and W. A. Jesser: Acta Met. Mater., **40** (1992), 2101.
- 3) T. Sato, N. Tanaka and T. Takahashi: Met. Trans. JIM, **29** (1988), 17.
- 4) T. Sato, Y. Kato, A. Kamio and T. Takahashi: Scripta Met., **23** (1989), 447.
- 5) F. W. Gayle and J. B. Vander Sande: Scripta Met., **18** (1984), 473.
- 6) 松田健二, 多々静夫, 池野 進: 日本金属学会誌, **58** (1994), 252.
- 7) K. Matsuda, S. Tada, S. Ikeno, T. Sato and A. Kamio: Scripta Met. Mater., **32** (1995), 1175.
- 8) K. Matsuda, Y. Sakaguchi, Y. Miyata, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio and S. Ikeno: J. Mater. Sci., **35** (2000), 179.
- 9) B. F. Buxton, J. A. Eades, J. W. Steeds and G. M. Rackham: Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A, 281 (1976), 171.
- 10) Y. Tomokiyo and S. Matsumura, eds, C. Kinoshita, Y. Tomokiyo and S. Matsumura: Proc. Asian Science Seminar on New Direction in Transmission Electron Microscopy and Nano-Characterization of Materials, Kyushu Univ. press, Fukuoka, Japan, (1997), 113.
- 11) J. W. Menter: Proc. Roy. Soc., A236 (1956), 119.

- 12) P. R. Buseck and S. Iijima: Am. Mineral, **59** (1974), 1.
- 13) P. R. Buseck, J. Cowley and L. Eyring: High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques, Oxford Univ. Press, USA, 1988.
- 14) 堀田善治, 佐野 毅, 根本 實: 日本金属学会会報, **28** (1989), 742.
- 15) D. E. Newbury and D. B. Williams: Acta Mater., **48** (2000), 323.
- 16) K. Matsuda, T. Naoi, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio and S. Ikeno: Scripta Mater., **41** (2000), 379.
- 17) 塩尻 詢, 渡辺和人: 電子顕微鏡, **36** (2001), 24.
- 18) C. R. Hutchinson, X. Fan, S. J. Pennycook and G. J. Shiflet: Acta Mater., **49** (2001), 2827.

参考テキスト

I. TEM全般

- P. B. Hirsch ほか著, 幸田成康監修, 諸住正太郎ほか訳: 透過電子顕微鏡法, コロナ社, (1974).
- 上田良二編集: 実験物理学講座23, 電子顕微鏡, 共立出版, (1986).
- 安達公一ほか著: 電子顕微鏡利用の基礎, 共立出版, (1983).
- 坂 公恭: 材料研究者のための結晶電子顕微鏡学, 内田老鶴圃, (1997).
- 日本電子顕微鏡学会関東支部編, 先端材料評価のための電子顕微鏡技法, 朝倉書店, (1991).
- B. Fultz and J. M. Howe: Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, Springer-Verlag, Berlin, Germany, (2001).
- D. B. Williams and C. B. Carter: Transmission Electron Microscopy, A text book for Materials Science, Plenum Press, New York, USA, (1996).

II. 電子回折

- 田中通義, 寺内正己, 津田健治: やさしい電子回折と初等結晶学, 共立出版, (1997).
- J. C. H. Spence and J. M. Zuo: Electron Microdiffraction, Plenum Press, New York, USA, (1992).

III. HRTEM法

- 堀内繁雄: 高分解能電子顕微鏡—原理と利用法—, 共立出版, (1988).
- 進藤大輔, 平賀賢二: 材料評価のための高分解能電子顕微鏡法, 共立出版, (1996).
- P. Buseck, J. Cowley and L. Eyring: High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques, Oxford Univ. Press, USA, (1988).

IV. EDS法, EELS法, エネルギーフィルタ法

- I. P. Jones: Chemical Microanalysis Using Electron Beams, The Institute of Materials, London, UK, (1992).
- 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, (1999).
- 合志陽一, 佐藤公隆編: エネルギー分散型X線分析, 半導体検出器の使い方, 学会出版センター, (1989).
- L. Reimer: Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy, Springer-Verlag, Berlin, Germany, (1994).
- R. F. Egerton: Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, Plenum Press, New York, USA, (1996).