電子顕微鏡法の応用

菅野 幹宏*

Application of electron microscopy

Motohiro KANNO*

1. はじめに

前号の講座で述べられたように、光学顕微鏡による組織観察によつて、我々は多くの情報を得ることができる。しかし例えば凹凸のはげしい試料は光顕では十分な観察ができず、また平滑な試料でも光顕では倍率に限界がある。このような場合に走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM) が有用となる。今日の SEM には拡大機能だけでなく、観察している試料表面の微小領域の組成分析や試料方位の解析機能などを有するものもある。したがつて SEM をうまく応用することにより、これまで得られなかつた情報が得られるようになるであろう。

一方、試料の内部状態、すなわち試料に含まれる微細な晶出相や析出相などの形態や分布状況などを知りたい場合に偉力を発揮するのが透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM) である。TEM も一昔前の機種では試料内部を数万倍に拡大観察できるだけであつたが、今日では直視で数 10 万倍 (場合によっては 100 万倍程度まで) の拡大が可能となり、微小析出相などの観察・構造解析がより容易となつてきている。加えて、極微小領域の X 線分析ができる機種や、透過電子線のエネルギーを分析することによつて、特性 X 線の分析では不可能な軽元素の分析などが可能となる装置を備えた機種も出現してきている。

SEM, TEM とともに最近の性能向上はめざましいが、それと共にその操作性が著しく改善されてきている。その結果、かつての電子顕微鏡は熟練した研究者や専任のオペレータのみが扱えるといつた観があつたが、今日では“素人”の研究者がたやすく扱えるものへと変貌を遂げてきている。それ故これから電子顕微鏡はますます広く応用されるものと考えられる。ここではこれから新たに電顕を使用しようとする人を念頭におきながら、電顕を用いてどのようなことが判るかを解説する。

2. SEM による観察および分析¹⁾

2.1 SEM の構成

第 1 図には SEM の原理図¹⁾を示した。SEM では電子線源から放出された電子線をレンズによつて約 100 Å 程度に絞り、これを走査用コイルを用いて試料表面上を走査し、(b)に示すような各種量子信号を捕捉し、これを処理している。例えば二次電子線像は、試料表面から放出される 2 次電子によつて輝度を変調し、図中の CRT (Cathod Ray Tube) と記したブラウン管上に写すものであり、倍率は数 10 倍～10 万倍程度まで大きく変えることができる。試料から反射してきた電子線を用いるのが反射電子線像であり、その他吸収電子線像¹⁾もあるが、ここでは省略する。これまで像の観察はふつう走査線による残像を利用して行われていたが、明るい静止画像による観察も可能となつてきている。また 2 台の CRT で同一場所の低倍・高倍観察が同時に観察できる機種やピント合せも自動的にできる機種も登場している。なおオージェ電子を用いる分析については後の号で詳しく解説される予定である。

2.2 2 次電子線像 (Secondary Electron Image, SE 像)

通常 SEM 像といえはこの SE 像を指すほど、SE 像は広く用いられている。2 次電子は入射電子、反射電子などに比べてエネルギーが低いので、試料内部で放出されたものは試料内部で吸収されてしまうため、表面のごく近くで放出されたものしか 2 次電子線像の形成にあずからない。したがつて SE 像は試料の表面状態の観察に適したものとなり、その分解能は一般に反射電子線像などより優れるといわれる¹⁾。試料内部での吸収を少くし、SE 像に寄与する 2 次電子の量を増やすためには、入射電子線に対して試料を傾斜させるとよい。これによつて極めて明るい SE 像が得られるようになる。

写真 1 には SE 像の例として 7075 合金の破面写真²⁾を

* 東京大学工学部 (東京都) Faculty of Engineering, The University of Tokyo (Tokyo)

3

第1図 SEMの原理図¹⁾及び試料に電子線が入射したとき発生する各種の信号

示したが、このように凹凸のはげしい破面も鮮明に捉えることができるほど、SE像の焦点深度は深い。焦点深度 l は次式で与えられる¹⁾。

$$l = \pm [r/M - d]/2\alpha \quad (1)$$

ここで α ：対物レンズの半開口角、 d ：電子ビーム径、 M ：倍率、 r ：ブラウン管上で識別できる最小距離である。この式から α を小さくし、ビーム径を小さくすると焦点深度はより大となることが判る。なお写真1において試料の凹凸が大であるのにSE像に陰ができないのは、2次電子の検出器に正の電位をかけて2次電子を集めているからである。このようにSE像の焦点深度が深いことから、入射電子線に対する試料の傾斜角度を変化させて同一場所を撮影し立体鏡を用いて観察すると、立体像観察も可能となる。これはステレオ観察法³⁾と知られるが、写真2⁴⁾にステレオ写真の例を示した。

SE像などの観察を行う際の試料寸法はSEMの機種によつて変化し、直径2.5 cm (1インチ)が普通のものであるが、10 cmを起す大形試料の観察が可能なものもある。ふつうのアルミニウム合金試料の場合、所定寸法の試料をそのままホルダーにネジ止めすればSEM観察が可能であるが、酸化膜の観察などの場合のように導電

写真1 7075合金の引裂き破面写真²⁾

写真2 7075合金 (T73) の破面のステレオ写真⁴⁾

性の良くない試料を観察する場合には、チャージアップなどによる像障害を防ぐため、予め金や炭素などを試料に蒸着する必要がある。この場合、金蒸着の方が2次電子の放出量が多くSE像はきれいであるが、後述のX線分析を行う場合にはX線の吸収がより少なくなるように炭素蒸着がよい。光顕観察用に樹脂に埋込んだ試料では銀ペーストなどを塗布して導通をよくする。

2.3 反射電子線像

試料で反射されて来た電子を捕捉して像を作るもので、反射電子のエネルギーが2次電子に比べて高いため、この場合には検出器に電位をかけず直進してきた反射電子のみを捕捉して像形成を行うのが普通であり、SE像と似た像が得られる。反射電子線像では、試料を構成する物質の原子番号差によるコントラストがSE像より強く現れること、エネルギーが高いためより深い場所(加速電圧にもよるが数 μm 程度)からの情報が得られること、などから最近反射電子線像の利用が増加しようとしている。そのために反射電子の検出器を別に設けて、試

第2図 EDS のブロックダイアグラム¹⁾

料にできるだけ近づけて観察できるようにし、分解能を向上させた機種も市販されている。

2.4 特性 X 線による組成分析

電子ビームを試料に入射した場合に放出される特性 X 線を、回折結晶を用いて分光し検出器にかける方法（通常これは波長分散型の分光という）を採用している分析装置は EPMA, XMA としてこれまでよく知られており⁵⁾、本講座でも別に解説されると思う。そこでここでは近年 SEM に付属してとくに利用が盛んとなってきたエネルギー分散型の X 線分光 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS) について述べる。

EDS では、シリコン単結晶に Li をドリフトした Si (Li) 検出器を X 線分光器として用いている。この検出器に X 線が入射すると、そのエネルギーに比例した数の電子-正孔が形成され、これを利用して特性 X 線を分光することから EDS と称される。第2図に EDS のブロックダイアグラムを示した。写真3に示したのは、写真1に認められる晶出相の分析例²⁾であり、この晶出相が Al-Fe-Cu 系の化合物であることが分る。EPMAとEDSとの比較を表1に示す。EDS では多数の元素の分析が一度に行える（分析時間は普通 30秒～100秒）ので、元素数の多い試料における定性分析にはとくに便利である。最近試料中での吸収その他の補正計算を組込んだ EDS システムが市販されるようになり、定量分析機器としても性能が波長分散形の EPMA に近づきつつあるといわれる。しかし今日なおスペクトル分解能は、表1に示されるように波長分散型の方が良い（例えば Al 中の Ti と V を分析したい場合、Ti の K_{β} と V の K_{α} のエネルギーがほぼ重なるため、EDS では通常分離できない）ので、用途によって使い分けののがよいと思われる。

ここで X 線分析上考慮すべき点について述べる。まず X 線分析を行う場合、ビーム径を大として特性 X 線の強度を大とすると共に、検出器を試料にできるだけ近づけて、X 線の捕捉効率を高めることが肝要である。それと同時に、分析領域から妥当な分析結果が得られているかどうかを検討することも重要となる。試料に電子ビーム

写真3 写真1に見られる分散相（晶出相）の EDS 分析例²⁾表1 波長分散型分光法とエネルギー分散型の分光法の比較¹⁾

	波長分散法	エネルギー分散法
元素範囲	Be～U	Na～U
X線強度	$10^2 \sim 10^3$ cps/ 10^{-9} A ($10 \sim 10^2$ cps/ 10^{-9} A)	$\sim 1 \times 10^3$ cps/ 10^{-9} A
P/B 比*	$\sim 10^3$ ($\sim 10^2$)	$3 \sim 10 \times 10^1$
スペクトル分解能**	$1 \sim 5 \times 10^{-3}$ ($1 \sim 5 \times 10^{-2}$)	$2 \sim 10 \times 10^{-2}$
照射電流範囲	$10^{-9} \sim 10^{-7}$ A	$10^{-10} \sim 10^{-11}$ A
検出感度	0.002～0.02% (0.02～0.2%)	0.3～1%
同時分析可能元素数	分光器数と同じ	任意

()内 Be～F の軽元素に対する値

* スペクトルのピーク/バックグラウンド比

** スペクトルの半値幅/波長（エネルギー）比

が入射した場合に、特性 X 線の発生領域は第3図のように涙滴状になるといわれる⁵⁾。この X 線の発生領域の深さ t は加速電圧に依存するが、Birks の結果に基づく^{6),7)}と、20 kV の加速電圧を用いた場合、Al では約 $3.4 \mu\text{m}$ となる。一方幅 W はビーム径 d にも依存し

$$W = d + 2t \quad (2)$$

で与えられる。ビーム径を $1 \mu\text{m}$ とすると、アルミニウムでは 20 kV で W は $7.8 \mu\text{m}$ の値となる。すなわちビーム径は $1 \mu\text{m}$ 以下と絞って分析していても、X 線の発生領域はこのビーム径よりはるかに大きくなるので、組成分析の場合には金属組織、X 線発生領域との対応関係を考慮すべきである。例えば第4図にその例を示すように、 α 相中の β 相の分析を行う場合、 β 相の存在形態によつては、SE 像や光顕像から予想される結果が得られ

2

第3図 試料に電子ビームを照射した時のX線発生領域の模式図

写真4 アルミニウムのチャンネルングパターン⁹⁾の例⁹⁾

第4図 α 相中の β 相の存在形態とX線発生領域との関係の模式図

ないことも生じる。(a)は分析上最も好ましい形の組織となっており、SE像とも対応して定量的な結果も期待できる。しかし(b), (c), (d)の場合には、組織とX線強度とが対応しない。最も極端な場合は(d)で、SE像では β 相が見えないので α 母相を分析しているつもりで、実は β 相からのX線を計測する場合を示した。このようなトラブルを避けるためには、試料の組織をよく把握しておくことが必要(断面の組織観察でチェック)となるが、前記の反射電子線像とSE像とを比較するのも一法であろう。

2.5 エレクトロチャンネルングパターン (Electro Channeling Pattern; ECP)⁹⁾

これは開口角の小さな電子ビームを試料の一点に入射し、その入射角度を連続的に変化(角度走査)させて、

その時検出される反射電子線(2次電子線などでも同様の像が得られる)を信号としてブラウン管の輝度を変調させるものである。写真4⁹⁾にアルミニウムの(110)のECPの例を示す。このECPはCoatesによつてはじめて観察されたことから、Coates像とも呼ばれる。ECPの応用はまだそれほど広く行なわれてはいないようであり、組織解析の手段として確固たる位置を占めるに至っていないが、試料の方位や格子定数の測定、表面での歪状態の検定に有効であるとされ、破面の分析や相変態、超塑性の研究などに用いられつつあるという⁸⁾。Princeら¹⁰⁾は時効したAl-Mg-Si合金におけるクラック周辺の塑性域の寸法の測定に用いた結果を報告している。このECPに関係するのは表面の数100Åの原子であるために表面状態の影響を強く受けるので、試料の研磨法などについては十分考慮しなければならないとされる⁸⁾。

3. TEMによる観察および分析

3.1 TEMの構成

TEMの場合には金属薄膜を透過法で観察するというこで、加速電圧はSEMの20~30 kVより高く、100~200 kVのものが通常用いられる。加速電圧が高いほど電子線の透過能はよくなるので、より厚い試料でも観察可能となる。500~3000 kVの加速電圧をもついわゆる超高電圧顕微鏡では、値段も高く保守も大変であるが、それと共に電子線照射による損傷の結果観察中に組織変化を生じるという問題もあるので、アルミニウム合金のふつうの観察には100~200 kVのTEMが使い易い。TEMの場合には数10万倍までの拡大を行うためにレン

第5図 TEMにおける電子線経路の模式図¹¹⁾

(a) 像観察の場合

(b) 電子線回折の場合

でも SEM より多くなっており 3 ~ 4 段のレンズ系（ごく最近では 5 段のレンズ系もある）を有している。第 5 図に TEM 観察の場合の電子線の経路図¹¹⁾を概念的に示した。レンズ系や電子回路の詳細な説明は他の解説書^{11), 12)}を参照願うとして、ここでは直接観察に関係する事項だけについて述べる。

図の上方にある電子線源から生じ、陽極との間で加速された電子ビームはコンデンサーレンズで集光されて試料に入射され、対物レンズの後焦点面の位置に透過回折図形を形成する。この場合、透過波あるいは特定の回折波を用いて第 5 図(a)のように結像させるのが明視野像 (B.F.I.) および暗視野像 (D.F.I.) であり、これらとはレンズ条件を変えて、焦点面上に生じた回折図形を第 5 図(b)のように拡大して示すのが、電子線回折である。像と回折図形とは、ボタン操作によって簡単に切換えて観察することができる。

試料を TEM 内に挿入する場合、鏡筒内の真空度 ($10^{-5} \sim 10^{-7}$ torr) を低下させないため、予備排気室を経てから鏡筒内に入れるのが普通である。試料のホルダには、鏡筒内のステージに上方から挿入するタイプ（トップエントリー型）と鏡筒の横からそのまま所定位置までさし込むタイプ（サイドエントリー型）とがある。前者は取扱いがやや面倒であるが、震動等の影響が入りにくいので、格子像をはじめとする高倍率観察に適してい

写真 5 Al-Mg-Si 合金において最近見出された立方体状析出相の明視野像¹³⁾。入射電子線 $//[100]_{Al}$

る。一方、操作性のよいサイドエントリータイプのホルダは、通常の観察の他、X線分析、加熱、引張、などの付属装置を使用する場合にも用いられている。明・暗視野像および回折図形は蛍光板上で観察するが、写真撮影時にはこの蛍光板を手前に倒し、シャッターを開いて下方のフィルムに感光させる。引張や加熱を行って試料内に生じる高速の組織変化を捉えたい場合には、通常のシートフィルムの代りに 16 mm フィルムを鏡筒内に組込むことも可能である。

3.2 明視野像

各種の微細な析出相や晶出相、あるいは転位線などの格子欠陥を観察する場合に、最も普通に用いられるのがこの明視野像である。微小径の穴を開けた Mo 薄板（対物絞り）を電頭内に挿入し、この対物絞りの穴を透過波だけ通して結像させるが、各種の回折波は対物絞りによってカットされるので、明視野像では薄膜の各部で強い回折波を生じたところ（ブラッグ条件を満足するところ）は暗く、その他のところは明るく観察される¹³⁾。写真 5 には明視野像の例として、Al-Mg-Si 合金における立方体状相の組織¹³⁾を示したが、ブラッグ条件を満たしている析出相が母相に比べやや黒く観察され、各析出相の周りには歪場が黒く観察されている。転位線が TEM で観察できるのは、転位の周りの格子が歪んで母相と回折条件が異なるためである。転位のバーガース・ベクトルを $\mathbf{b}$ 、回折を生じている格子面の逆格子ベクトルを $\mathbf{g}$ とすると、 $\mathbf{b} \cdot \mathbf{g} = 0$ を満たす場合に転位線の像は消滅するので、この原理を応用して転位のバーガース・ベクトルの決定が行なわれる¹¹⁾。

このように、TEM 観察ではふつう回折コントラストを利用しているので、注目した視野がブラッグ条件から大きくはずれている場合には、そこに転位や析出相が存在していても、それらを認めることができないことがあ

写真6 像観察時の倍率と回転角度の関係。(a): 3万倍; (b): 6万倍; (c): 10万倍; (d): 15万倍
実際の回転角度はTEMの機種によつて異なる。これはH-700 (200 kV) の場合の例。
入射電子線 $// [110]_{Al}$ (Al-4%Cu-0.065% Sn 合金の時効組織)

る。これが、光顕やSEMと大きく異なる点であり、観察時に注意しなければならない点である。そこでTEM観察の場合には、試料を傾斜(X, Y 2軸傾斜または傾斜+回転)させながら、その回折条件を種々変化させることが必要となる。アルミニウム合金の組織観察を行うには、生物試料などの場合と異り、試料の傾斜装置が不可欠である。傾斜装置の傾斜角度は前記トップエントリー型のものでは $\pm 10 \sim 30^\circ$ のものが多く、サイドエントリー型では $45 \sim 60^\circ$ となっている。晶出相や析出相の構造解析を行う場合には、傾斜角度が大となるサイドエントリー型のものが便利である。

さて電顕内で加速され、磁界レンズで集光、発散させられる電子は磁界によつて回転力を受けるため、拡大倍率に応じて像は回転して蛍光板上に写し出される。この像回転現象のため、倍率を大きく変えたとき、しばしば元の場所を見失うことがある。後述の電子線回折図形と合せて析出相の方位決定などを行うために、予め所定の倍率における像の回転角度を知る必要がある。筆者らはAl-Cu系合金に生じる板状 θ' 相が $\langle 100 \rangle$ に垂直であることを利用し、写真6のような組織写真を各倍率で撮影して、倍率-回転角度図を作製・使用している。なおごく最近の機種(例えばH-800)などでは、この像回転を補償する装置がついており、1000倍から数10万倍まで倍率を変えても、そのままの位置で無回転のまま観察できるようになっており、操作性が非常によくなっている。今後はこの像無回転型のTEMが普及しよう。

写真7 7050系合金におけるZr系分散相上に生じたモアレ縞¹⁴⁾

明視野像の観察時にモアレ像^{11), 12)}と呼ばれる縞が観察されることがある。写真7¹⁴⁾には7050系合金における Al_3Zr 粒子上に生じたモアレ像を例示した。モアレ縞は、対物絞りが比較的大きい場合、これを通して透過波だけでなく特定の回折波が結像にあずかつたため生じたものであり、後述の格子像と同様な原理で生じているので、間接格子像とも呼ばれている。写真7の場合には、母相と分散相とで二重回折^{11), 12)}を生じた結果モアレ像を生じている。このようにモアレ縞を生じたとき、その縞の間隔から回折にあずかつた格子面の間隔が計算できるので、析出相などの構造解析の一助とすることができる。

明視野像を鮮明なものとするためには、①試料の回折条件を合せること、②照射系や結像系レンズの軸合せを行うこと(取扱説明書に従つて容易に行える)が必要である。Fe基合金などの強磁性体を観察する場合には、視野を動かした後必ず軸合せが必要となるので面倒であるが、ふつうのアルミニウム合金では、一度軸合せをすれば、フィラメント交換などで鏡体を開けないかぎり、ほとんどそのままよい。数万倍までの観察の場合にはとくに問題とならないが、それ以上の倍率で観察する場合には、対物レンズの非点補正を行わねばならない。これはTEM内に組込まれた補償装置を用いて、像が流れず鮮明に見えるように補正するものであり、撮影倍率より上の倍率で合せるのが原則となっている。取扱説明書に従えば数分で完了する。

3.3 暗視野像

特定の回折波のみを対物絞りを通して結像させるもので、この回折波を生じていない場所は視野内ですでに暗く見えることから、暗視野像と呼ばれる。2種類以上の析出相や晶出相を含む試料を観察する場合、それぞれの析出相によつて生じた回折波を用いて暗視野像をとることによつて、明視野像で観察される析出相を分別するこ

写真 8 Al-4.2% Cu-1.3% Li 合金の時効組織。(a) : 暗視野像; (b) : 明視野像¹⁵⁾

とが可能となる。後述の制限視野回折と併用して、積極的に活用するとよい。かつては対物絞りを光軸からはずし、各回折斑点の位置までずらして結像させる簡便法が用いられたことがあった¹¹⁾が、これでは光軸からずれているために、数万倍の観察でも鮮明な像は得られなかった。入射ビームを 2θ だけ傾斜して、回折波を光軸を通すようにすればよいのであるが、機械的にこれを行うのは大変面倒であるので、暗視野像はこれまであまり利用されなかつたきらいがある。最近の TEM は皆偏光コイルを備えた暗視野モードが付いているので、これを用いてやれば 10 万倍以上でも鮮明な像が得られるだけでなく、スイッチの切換で、明視野像と比較しながら観察できる。なおこの場合、入射ビームを 2θ 傾けると当然回折条件が変化するので、注目する回折斑点が消滅しないように試料も 2θ だけ傾斜するとよい。写真 8¹⁵⁾はこのようにして撮影した暗視野像を明視野像と対比して示したものである。

暗視野像の応用の 1 つにウィーク・ビーム (Weak beam) 法がある。これは例えば Al-Cu 合金の G.P. ゾーンを観察する場合に、(400)や(600)がブラッグ条件を満たすようにして 200 回折波を用いて、暗視野像で観察する場合が相当する。(200)がブラッグ条件を満たしていないので、200 回折波は弱クピント合せ等にやや熟練が必要となる。しかしこのようにすると G.P. ゾーンの厚みの測定や転位線の広がり幅の測定が、明視野像や暗視野像によるよりも正確に評価できるといわれる^{17), 18)}。

暗視野像や明視野像によつて析出相や転位ループなどを観察してその密度を求めたい場合には、薄膜の厚さを知ることが必要となる。これには等厚干渉縞を利用する方法とトレース解析法とがある。等厚干渉縞とは、回折波がそれぞれ結晶内である特定の周期(消費距離と呼ばれる)ごとに強弱を繰返すことによつて、厚さの変化している薄膜ではこの周期に対応して厚さの等しいところを通る縞を生じるものを指す。各格子面の消費距離(ξ)は表 2 に示す通りであるが、膜厚を t とすると明視野では $t/\xi = 0, 1, 2$ のところで明るくなり、 $t/\xi = 1/2, 3/2, 5/2$ のところで暗くなるので、この明暗の数を数え

表 2 アルミニウム中の消費距離, ξ (Å) と加速電圧の関係¹¹⁾

	111	200	220	311	222	400	331
100 kV	556	673	1057	1300	1377	1672	1877
200 kV	705	853	1340	1648	1746	2120	2380

ることによつて、膜厚の評価が可能となる。しかし試料がブラッグ条件からはずれている場合には、次式に従つて実際の消費距離 ξ_g に補正しなければならない¹¹⁾。

$$\xi_g = \xi / \sqrt{1 + \omega^2} \quad (3)$$

ここで ω はブラッグ角からのずれである。電子線の非弾性散乱の結果回折図形上に現れる菊地線を利用してブラッグ条件に合せたり、 ω の見積りをすることができれば、この方法でも膜厚はかなり精度よく求められる。一方、トレース解析法とは、晶癖面の分つた析出相や双晶、転位線の走つた跡などを利用して膜厚を測定するものであるが、電子線が膜に垂直であれば、 ω が判らない場合に等厚干渉縞を利用して算出するよりも、膜厚は精度よく計算できるとされる¹¹⁾。

3.4 格子像

対物絞りの中に透過波と特定の回折波の 2 波(あるいはそれ以上の多波)を入れて結像させるもので、回折にあづかつた格子面の面間隔に対応する縞が位相コントラストによつて生じる^{11), 12), 19)}。TEM の分解能が向上し、1.4 Å 保証の TEM が出回るようになって、格子像が極微細構造の解析に応用されるようになってきた²⁰⁾。写真 9 には G.P. ゾーンの格子像の例を示す。このように格子像を用いて Al-Cu 合金の G.P. ゾーンの構造解析^{21), 22)}、Cu-Ni 系合金のスピンノーグル分解時の濃度波の測定²³⁾、その他結晶粒界の構造解析²⁴⁾なども行われている。このように格子像の利用により原子オーダーの極微細構造の解析が可能となりつつあるが、定量的な結果を得るには、計算機によるシミュレーションなどの結果などと併せて、詳細な検討が必要となる。

3.5 電子線回折

TEM で行える電子線回折には制限視野回折の他に高分解回折などがあるが、ここでは最も普通に行なわれている前者について述べる。これは第 5 図に示されているように、絞りを挿入して視野を制限し、試料の特定領域の電子線回折図形を得るものである。電子線には回り込み現象があるので、極端に小さい絞りをを用いても視野外の情報が入る場合があり、注意を要する。構造解析などに際しては、前記の暗視野像を用いて確認するとよい。

電子線回折は前記の像観察と並んで電子顕微鏡法に重要な位置を占めるが、これには同じ単結晶を用いても、

3

写真9 Al-Cu 系合金の GP ゾーンの格子像²⁰⁾

X線のラウエ図形などより回折図形がはるかに判り易い事が寄与していると考えられる。そこでこの点について簡単に述べる。回折現象はよく知られているように、空間格子の逆格子と反射球（エバルト球）との関係で語ることができる^{11), 12), 19)}ので、まず第6図にはアルミニウムなど面心立方金属の空間格とその逆格子との関係を示した。面心立方では消滅則により偶・奇混合指数面からの回折は生じないのでこれを除くと、その逆格子は図に一部示されているように体心立方格子となる。この逆格子と反射球の関係を第7図に示した。反射球上に逆格子点があるのと、図のように回折波を生じるが、単結晶に特性X線を入射しても反射球上に逆格子点があることは希であるので、ラウエ法では連続X線を用いて反射球の半径を連続的に変化させている。この場合、球面上の逆格子点が、平面のフィルム上に投影される形となるので、当然のことながら逆格子空間における距離および角度関係は、フィルム上では保たれない（その結果ステレオ投影など一連の解析処理が必要となる）。一方電子線回折の場合には電子線の波長が著しく短い¹¹⁾（100 kV で0.037 Å, 200 kV で0.025 Å）ので、反射球の半径はX線回折の場合より著しく大となり、その結果反射球の球面が平面で近似できるようになる。また試料の薄膜効果（薄いこと、曲りやすいこと）のために逆格子点は伸長する。これらの結果、アルミニウム合金の電子線回折図形としては、体心立方格子のある面の点の配列が得られ、回折図形を見ることにより、簡単に方位解析等が行えるのである。なお薄膜効果などによつてブラッグ条件から多少はずれていても回折斑点を生じるので、回折条件を厳密に合せるには、前記の菊地線を用いるとよい^{11), 12)}。

第8図¹³⁾は写真5に示した立方体状相から得られた電子線回折図形の解析例であるが、この析出相がf.c.c構造を有し、{100}析出相//{100}Alの方位関係を有することが示されている。図にも示されているが、電子線回折では2重回折（例えば母相の回折波が析出相へ入射波として作用して2重の回折を起こす結果、新たな回折斑

第6図 アルミニウム（面心立方）の空間格子(a)とその逆格子(b)。但し●は消滅則により回折に関係しない点で逆格子には現れない。○のみが現れる。

第7図 逆格子と反射球：So 入射波，S：回折波を示すλは波長，gはhkl面の逆格子ベクトルである。

点を生じる)，3重回折を生じることがよくあるので、解析に当つては注意を要する。原点から各回折斑点までの距離から面間隔が算出できるが、この場合一緒にフィルムに写っている母相の回折斑点の距離からカメラ長を求めて計算する方が容易である。

3.5 TEMによる組成分析

TEMによる分析の構成図を第9図に示す。試料から生じる特性X線を分析する場合、対物レンズ上方の検出器でX線を捕捉し、SEMと同様にブラウン管上に表示する。X線分析が可能なTEMではスポットを走査させて点、線、面分析を行う必要上、SEMの機能も有しているのが普通である。透過電子線のエネルギー分析は図のように蛍光板より下に設けられたマグネット分光器にかけられ、ブラウン管上に表示される。

3.5.1 EDS分析

SEMにおけるEDSとはほぼ同様であるが、TEMでは薄膜を用いて分析するためにSEMとは若干異なつた点を生じる。すなわち第10図に示すように、TEMとSEM

第 8 図 電子線回折図形の解析例¹⁴⁾。写真 5 の析出・相の回折図形。(a)：電子線 $//[100]_{A1}$ (b)：電子線 $//[110]_{A1}$

とではX線の発生領域の体積が著しく異なっており、TEMにおけるEDSの空間分解能は極めてすぐれたものとなる。写真10は、Al-4%Cu-0.064%Sn合金において θ' が黒点状の微小Snリッチ相から不均一析出することを示す組織例である。この黒点状の微小析出相の分析が可能であることを示したのが写真11の結果であり、(a)に示すように100Å以下の析出相からSnが検出され、すこし離れた母相からはSnが検出されないことを示す。このようにTEMのEDS分析の空間分解能の良いことを応用すれば、極微小な析出相の同定やPFZ内などの極微小領域の組成分析も可能となる。SEMとは異なり、内部を観察しながら分析できるのが強みである。薄膜分析の場合には試料内での蛍光X線の発生の影響も少なく、今後定量分析も充分可能になると考える。

第9図 TEMによる組成分析の構成図

第10図 SEM (a) および TEM (b) でそれぞれ分析する場合のX線発生領域の大きさ比較

3.5.2 透過電子線のエネルギー分析¹⁹⁾

薄膜試料に入射した電子線は透過するまでに、薄膜中の各種原子と相互作用するが、その相互作用に対応してエネルギー吸収を生じるので、この“エネルギー損失”を解析 (Energy Loss Spectroscopy; ELS) することによって微小領域での元素分析や、各元素の状態分析が可能にな

3

写真10 Al-4% Cu-0.064% Sn 合金の 200°C 時効組織例²⁶⁾ (a) : 10秒, (b) : 1分, (c) : 10分, (d) : 30分時効

写真11 写真10に示された組織の EDS 分析例²⁶⁾。左は写真10(a)の“黒点”の分析結果で、右は“黒点”から離れた母相の分析例なお写真10(d)の A, C からは左の分析例と同様 Sn が検出され、B, D からは右の分析例と同様、Sn が検出されない。

る。ELS の分光には種々の方法があるが、第9図に示されているのは磁界偏光型の例である。ELS によると EDS では不可能な B, C, N などの軽元素の分析が可能となるが、その他、元素の結合状態に関する情報も得られようとしている。これについては、ごく最近の吉田の解説²⁶⁾が詳しい。ELS ではごく薄い試料 (~100 Å 以下) が必要とされる点が一般に広く用いられるに際しての難点になると思われる。

3.6 その他

3.6.1 TEM 試料の作製法

TEM 観察が成功するかどうかの鍵は、試料の作製法が握っている場合が多い。今日の TEM は性能、操作法も改良されてきているので、目的に応じた適切な試料が用意できれば、それから期待した結果を得るのは比較的容易であろう。通常の薄膜作製法とそれに伴う問題点については、既報²⁷⁾で述べたのでここでは略す。格子像

や ELS による分析では薄い試料が要求され、一方転位組織や粗大な晶出相の観察には厚めの試料が良いことになる。一方粉末の分析や酸化膜の同定などには蒸着などの手法も必要となろうし、晶出相の同定などに際して、抽出レプリカという方法もある。文献等を参照し、最も適切な試料作製法を採用するのが望ましい。

3.6.2 各種付属装置の応用

TEM には加熱、冷却、引張などの付属装置があるのでそれを用いると、それぞれ加熱時、冷却時の組織変化や引張時の変形組織などを直接観察することができる。しかしこの場合、薄膜による“表面効果”のために、bulk 試料ではふつつ生じない現象が観察されることが多いので注意が必要となる。例えば、加熱装置を用いて析出現象を調べる場合、表面上析出が支配的となっていれば、bulk 試料内部での組織とは大幅に異なるものを見ることになる。相変態や変形等のように表面の影響を大きく受ける現象の観察には、超高圧電顕などを用いないと妥当な結果をうるのは難しいと思われる。

3.6.3 超高圧電顕 (HVEM)

HVEM として通常は 1,000 kV タイプのものが多く用いられているが、阪大やフランスのツールズでは 3,000 kV の HVEM が使用され、各種の実績を上げているという。HVEM の特徴としてよく挙げられる¹⁹⁾のは、①透過度が増し、より厚い試料でも観察できること、②像の解像度が良くなること、③回り込み現象が少なくなり、制限視野回折像と暗視野像などとの対応関係が良くなる、などである。既述のように、アルミニウム合金では 100~200 kV でも十分観察できるので、①、②によるメリットは少ない。しかし Bulk に近い状態で相変態や変形挙動の連続観察をする場合や、照射損傷の研究に適しているのは言うまでもない。その他最近の応用例などについては、藤田²⁸⁾の解説を参照されたい。

4. おわりに

電子顕微鏡法の応用についてやさしい解説を試み、SEM や TEM を用いるとどのような情報が得られるのかについて一応述べた。舌たらずのところや、内容に片寄った点があつたことをお許し願いたい。

これまでも述べてきたように、SEM, TEM とともに性能は近年著しく向上してきており、従つて電子顕微鏡法の応用によつて、従来考えられなかつたほど多くの情報が得られる時代になっている。加えてそれらの操作性の改良も著しいものがあり、利用者層も大きく広がりをうる時代となつた。それ故、難しい理屈は抜きにして、実際に使つてみることである。理論面での勉強はそれからで

もよいのではないかと思っている。

本稿をまとめるに当り、鈴木寿教授から種々御教示をいただきました。ここに深甚の謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 日本電子顕微鏡学会編：走査電子顕微鏡—基礎と応用—，共立出版（1976）。
- 2) 著者ら：軽金属，**33**（1983），投稿中。
- 3) 北川，小寺沢：フラクトグラフィ，培風館，（1976）。
- 4) 斉藤，志村，田中：軽金属，**31**（1981），455。
- 5) 内山，渡辺，紀本：X線マイクロアナライザ，日刊工業新聞社，（1972）。
- 6) L. S. Birks: J. Appl. Phys. **33**（1962），233。
- 7) L. S. Birks: *Electron Probe Microanalysis*, 2nd. ed. Wiley, New York（1971）。
- 8) 例えば E. M. Schulson: J. Mat. Sci., **12**（1977），1071。
- 9) Hitachi technical data>SEM, シート No. 24。
- 10) K. C. Prince and J. W. Matin: *Metallography* **10**（1977），107。
- 11) 例えば P. B. Hirsch et al.: *Electron Microscopy of Thin Crystal*（Butterworth）（1965）；諸住ら訳（監修幸田）：透過電子顕微鏡法，コロナ社（1974）。
- 12) 田辺良美他：電子顕微鏡利用の基礎，共立出版（1975）。
- 13) 菅野，鈴木，白石：金属学会誌，**43**（1979），81。
- 14) 著者ら：軽金属，**33**（1983），投稿中。
- 15) 鈴木，菅野，林：軽金属，**32**（1982），577。
- 16) 例えば，吉田：金属学会報：**13**（1974），873。
- 17) D. J. H. Cockayne, I. L. F. Ray and M. J. Whelan: *Phil. Mag.*, **20**（1969），1265。
- 18) 吉田：金属学会誌，**40**（1976），1216。
- 19) V. A. Phillips: *Modern Metallographic Techniques and Their Applications* Wiley-Interscience,（1971）。
- 20) 小島，高橋：軽金属，**30**（1980），161。
- 21) V. A. Phillips: *Acta Met.*, **21**（1973），219。
- 22) 高橋，小島，美浜，安藤：金属学会誌，**38**（1974），545。
- 23) C. K. Wu, R. Sinclair and G. Thomas: *Met. Trans.*, **9A**（1978），381。
- 24) 市野瀬，石田，森：金属学会報：**43**（1979），1056。
- 25) 菅野，鈴木，叶野：軽金属，**29**（1979），223。
- 26) 吉田：金属学会報，**21**（1982），923。
- 27) 菅野，鈴木：軽金属，**21**（1981），653。
- 28) 藤田：金属学会報，**30**（1982），915。