走査型透過電子顕微鏡によるセラミックス 微細組織の解析

小 林 茂 樹*

1. ま え が き

従来、主として絶縁材料、断熱材料等として使われてきたセラミックス材料は、最近その高強度、耐熱性の観点から金属材料の代替材料として注目を集めている。セラミックス材料の機械的、電磁気的特性は、微細組織と密接な関係があり、これらの特性を理解するには微細組織に関する知識が不可欠である。ところが、セラミックスの組織は単一相である場合が少なく、結晶構造も単純なものは少ない。また、焼結を促進するために添加する焼結助剤は通常粒界にガラス相を形成し、組織を一層複雑なものにしている。

透過電子顕微鏡(TEM)に走査電子顕微鏡(SEM)の機能を取り入れた走査型透過電子顕微鏡(STEM)の出現は、微細組織の解析技術を飛躍的に発展させた⁽¹⁾⁽²⁾。STEMの最大の特徴は、微小領域の電子回折および元素分析が可能なことであり、今後セラミックスの微細組織解析に大いにその威力を発揮するものと思われる。本報では、STEMを用いた ZrO_2 、 Si_3N_4 焼結体の微細組織の解析例を紹介し、あわせてX線エネルギー分散法(EDX)による元素分析の定量化についても議論する。

2. ZrO_2 焼 結 体

ジルコニアは図1⁽³⁾に示すように立方晶→正方晶→単斜晶と相変態するが、その際に大きな体積膨張を起す。この体積変化の抑制および特性の向上の点から、 Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 等を添加した部分安定化ジルコニア(Partially Stabilized Zirconia: PSZ)として使用される場合が多い。このPSZ焼結体は、高温相である立方晶、低温相である単斜晶および少量ではあるが中間相である正方晶が混在した組織を持っている。

TEMによる組織観察の結果、立方晶は数 μm 程度のサイズで内部に正方晶と思われる非常に微細な析出物を含んでいること、また単斜晶は0.2~2 μm 程度のサイズで集合体として存在することが明らかとなった。この単斜晶粒の内部には、図2に示すような層状の組織がみられた。単斜晶粒そのもののサイズが小さく、また層状組織の幅が0.1 μm 以下であるので、単斜晶粒よりの制限視野回折像の解析は困難である場合が多かった。そこで、STEMモードによるマイクロディフラクション(スポットサイズ: ~50 nm)により隣接する層AおよびBからの電子回折像をとった(図2)。パターンAおよびBの方位関係を解析した結果、両者は(001)面を鏡面とした鏡像関係になっており、単斜晶中の黒白の層状組織は双晶であることが明らかとなった。この双晶は正方晶→単斜晶のマルテンサイト変態の結果生じたものと思われる⁽⁴⁾。STEMモードのマイクロディフラクションは比較的手軽に数十nmの領域からの電子回折像が得られる。さらに微小な領域(数nm)の電子回折像を得る方法にはビームロッキング法⁽⁵⁾⁽⁶⁾がある。この方法は、手軽さの点では劣るがビームを絞込まないのでコンタミネーションが少ない点で優れている。

図1 ZrO_2 - Y_2O_3 系の状態図⁽³⁾。
(C: Cubic, T: Tetragonal, M: Monoclinic)

* 株式会社豊田中央研究所研究員
Application of STEM to Microstructure Analysis in
Ceramics; Shigeki Kobayashi (Toyota Central Research
and Development Laboratories, Inc., Aichi-ken)
Keywords: scanning transmission electron microscope, micro-
structure of ceramic materials, X-ray microanalysis, microdif-
fraction, quantitative analysis, zirconia, silicon nitride
1983年2月1日受理

図2 ZrO₂ 単斜晶中の双晶およびそのマイクロディフラクション. 図3 ZrO₂ 焼結体の粒界相(白色部).

図4 粒界相のEDX スペクトル.

セラミックス焼結体は通常図3に示すようなガラス質の粒界相でセラミックス粒子同志が接着された構造を持っている. この粒界相の軟化は高温強度を支配する重要な要素であり, 粒界相の組成を知ることが高温挙動を理解する上で重要である. STEM のスポットモードを用いて行った粒界相の元素分析のX線スペクトルを図4に示す. 図中左から, $\text{AlK}\alpha$, $\text{SiK}\alpha$, $\text{ZrL}\alpha$, $\text{CaK}\alpha$ に対応する

ピークがみられ, さらに高エネルギー領域に $\text{YK}\alpha$, $\text{ZrK}\alpha$ のピークがみられた. Si, Al, Ca は焼結助剤に含まれている成分で, ZrO_2 結晶中には検出されず, 粒界に濃縮された形になっている. また, 粒界のガラス相には, 回りの結晶から Zr, Y がかなり溶け込んでいることがわかる. 一方, ZrO_2 結晶中の Y 固溶量は結晶構造により異なり, 図1の状態図からもわかるように, 立方晶中の固溶量が高い. Y/Zr の強度比は立方晶中で ~ 0.15 , 単斜晶中では ~ 0.05 であった.

3. Si_3N_4 焼結体

高強度耐熱材料として最近注目されている窒化ケイ素は, 難焼結性物質であるため, Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 等の焼結助剤を加えて焼結される. 焼結体の組織は, これらの添加剤の種類, 量, 焼結方法等により大きく変化する.

典型的な Si_3N_4 焼結体の内部組織を図5に示す. 多くの結晶粒は六角形状で, 一部は針状に伸びている. 結晶粒径が小さいので, マイクロディフラクションを用いて方位解析を行った結果, 比較的等軸な六角形状の結晶粒の試料面は六方晶の底面(0001)面に近く, また針状晶の長手方向はc軸[0001]方向の投影方向に一致していることが明らかとなった. このことより, 多くの結晶粒はc軸方向に伸びた六角柱状粒になっていると結論される. このような針状晶の成長は原料粉の種類や焼結条件により変化し, それに伴って強度や靱性も変化する⁽⁷⁾. 焼結体内部には時として図6に示すような黒いコントラストをもった介在物がみられた. この介在物のEDXスペクトルを図7に示すが, 主としてSi, Feが含まれておりFe-Si系の介在物と予想される. この介在物は厚さが比較的厚く, また内部がいくつかの結晶粒に分かれているため, 制限視野回折像が得られなかったり, あるいは非常に複雑で解析不可能であった. そのため, 比較的小さな介在物の薄い領域を選んでマイクロディフラクションをとった. Fe-Si化合物としては, Fe_5Si_3 , Fe_3Si ,

図 5 Si_3N_4 焼結体の組織. 図 6 Si_3N_4 焼結体中の Fe-Si 系介在物.

図 7 Fe-Si 系介在物の EDX スペクトル.

FeSi_2 , FeSi , Fe_2Si があり, また鉄シリケートである可能性もあるが, 解析できた回折像はすべて立方晶構造の

図 8 Si_3N_4 焼結体の粒界相の EDX スペクトル.

FeSi ($a=0.446 \text{ nm}$) のものに一致した. このような介在物が観察される頻度は, 原料粉中の Fe 含有量と相関があり, 原料粉碎工程で混入した Fe がこの介在物生成の原因であると思われる. 上の例のように, 未知の物質を電子回折で同定する場合, その構成元素が分かっていると予想される物質が絞れ, 同定に要する時間が非常に短縮できる.

図 5 において $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 結晶の回りの縁取りのように黒くみえる部分がガラス質の粒界相である. 粒界相のコントラストは当然その構成元素により異なるが, この場合, 図 8 に示すように比較的原子番号の大きい Y が含まれているため, 黒いコントラストを呈している. 先にも述べたように粒界相の組成が高温強度に及ぼす影響は大きく, 特に Si_3N_4 の場合, 粒界相の O/N の比を知ることが重要である. EDX では, Ne 以下の軽元素は分析できないが, EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy)⁽⁸⁾ を用いるか, EDX でも検出器の Be 窓が非常に薄い検出器⁽⁹⁾ を用いれば, N, O 等の軽元素も含めた粒界の組成が決定できる.

4. EDX の定量分析

上に述べた EDX の例では, EDX の定性分析データを利用した. 透過電子顕微鏡における EDX の定量分析は, 試料が薄いので比較的簡単に行える場合が多い. 定量分析の方法はいわゆる比較法と呼ばれるもので, 元素 A, B に対する強度比 I_A/I_B と組成比 (質量%) C_A/C_B の間の関係式

$$C_A/C_B = k_{AB} (I_A/I_B) \quad (1)$$

を用いる. ここで k_{AB} は薄膜近似が成り立つ限り組成, 厚さに依存しない定数で, 実験⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾あるいは計算^{(12)~(14)}で求められる. Zaluzec⁽¹³⁾の方法により我々の実験条

図9 Zaluzec⁽¹³⁾の方法により計算した $k_{A, Si}$ の値.

件 (200 keV†) に合った k_{AB} の値を計算した結果を図9に示す. 全体的な傾向は, これまでに加速電圧 100 keV の場合に求められているもの^{(10)~(14)}と一致するが, 個々の k_{AB} の値は 200 keV の場合の方が小さい. また Schreiber ら⁽¹⁴⁾の 200 keV の場合の計算結果とは比較的良好に一致するが, 軽元素側で彼らのデータはやや大きく, 重元素側でやや小さい傾向にあった. 図9の結果を用いると k_{YZr} は 0.91 となり, ZrO_2 中の Y_2O_3 の固溶量が立方晶中で 13.7 質量% (8.0 モル%), 単斜晶中で 4.6 質量% (2.6 モル%) と計算される. これらの値は図1の状態図からみて妥当な値である.

上に述べたように式(1)を使えるのは薄膜近似が成り立つ場合(吸収, けい光の影響が無視可能な場合)である. もし試料が厚くなり, 吸収の効果が無視できない場合は

$$C_A/C_B = k_{AB} (I_A/I_B) \exp(-D) \quad (2)$$

なる補正が必要である. ここに D は

$$D = (\rho t/2) [(\mu/\rho)_{sp}^B - (\mu/\rho)_{sp}^A] \cdot \text{cosec } \alpha \quad (3)$$

で表わされ, $(\mu/\rho)_{sp}^i$ は元素 i の特性X線の試料中の質量吸収係数で, α はX線の取り出し角である. 一般に薄膜近似の限界を $D < 0.1$ においており⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾, その値が 0.1 より大きい場合は吸収の効果を補正する必要がある. 例として, Si_3N_4 中の FeSi 介在物を考えてみる. Heinrich⁽¹⁶⁾が報告している $(\mu/\rho)_{sp}^i$ の値を用いて計算すると, $t = 200$ nm で $D = 0.11$ となり, 200 nm 程度の比較的薄い領域でも約 12% 程度, 吸収の補正が必要となる. これは, $SiK\alpha$ が Fe に強く吸収されるためである. このような吸収の問題は特に軽元素が含まれている材料の定量分析をする場合, 常に頭に置いておく必要がある.

† 1 eV $\approx 1.6 \times 10^{-19}$ J

図10 Cu の (220) CBED 像.

ところで, 上の吸収補正を実際に行う場合, 分析をしている部分の厚さ t を知る必要がある. よく使われる方法は, スポットモードで分析した際に試料上下面にできるコンタミネーションマークを利用するものである⁽¹¹⁾⁽¹⁷⁾. この方法は簡便でかなり広範囲な厚さ領域に適用できるが, 精度の点で問題を含んでいる⁽¹⁷⁾. 図10に示すような集束電子回折像 (CBED) の縞の間隔からその場所の厚さを求めることができる⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾. 図10の場合, 解析の結果, 厚さは 105 nm と求まった†. この方法の問題は, 2-beam 条件になるように試料を傾け, さらに菊池線ができる限りディスク内の縞を乱さないような条件を見つける必要があること, および試料が非常に薄い場合, あるいは厚い場合には不適であることである.

EDX による定量分析では, 上に述べた吸収効果の外に, けい光発生⁽¹²⁾, 試料中でのビームの拡がり⁽²⁰⁾⁽²¹⁾, 表面のコンタミネーションによる吸収⁽¹²⁾等の問題がある. また, セラミックスの場合, EDX では検出されないが主構成元素である O, N, C 等による吸収も無視できない場合⁽²²⁾もあるので注意を要する. 定量分析を行う場合は, 補正を必要としない限り薄い領域で行うことが好ましいことは言うまでもない.

終りに, 本研究を行うにあたり有益な討論をいただいた上垣外修己, 土井晴夫両博士に, また, STEM 観察

† 000 ディスクと hkl ディスクの距離, および hkl ディスク内の縞の間隔より求まる偏差パラメーター s_i と縞の次数 n_k との間には $(s_i/n_k)^2 = -(1/\xi_g)^2 (1/n_k)^2 + (1/t)^2$ なる関係があり $(s_i/n_k)^2$ と $(1/n_k)^2$ のプロットの切片より厚さ t が求まる⁽¹⁸⁾.

に関し種々ご助言をいただいた石黒友乙, 鈴木教友, 則竹達夫各氏に感謝いたします。

文 献

- (1) *Developments in Electron Microscopy and Analysis*, Ed. by J.A. Venables, Academic Press, London, (1976).
- (2) J.M. Rigsbee : J. Metals, **33** (1981), 13.
- (3) H.G. Scott : J. Mater. Sci., **10** (1975), 1527.
- (4) J.E. Bailey : Proc. Roy. Soc. A, **279** (1964), 395.
- (5) M.N. Thompson : Bulletin EM, **110** (1977), 31.
- (6) R.H. Geiss : 文献 (1), 61.
- (7) F.F. Lange : J. Am. Ceram. Soc., **62** (1979), 428.
- (8) D.R. Clarke, N.J. Zaluzec and R.W. Carpenter : J. Am. Ceram. Soc., **64** (1981), 601.
- (9) Y. Tajima and W.D. Kingery : J. Mater. Sci., **17** (1982), 2289.
- (10) G. Cliff and G.W. Lorimer : J. Microscopy, **103** (1975), 203.
- (11) G.W. Lorimer, G. Cliff and J.N. Clark : 文献 (1), 153.
- (12) J.I. Goldstein : *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, Ed. by J.J. Hren et al., Plenum Press, New York, (1979), 83.
- (13) N.J. Zaluzec : ibid., 121.
- (14) T.P. Schreiber and A.M. Wims : Ultramicroscopy, **6** (1981), 323.
- (15) J.I. Goldstein, J.L. Costley, G.W. Lorimer and S. J. B. Reed : *SEM/1977*, IITRI, Chicago, (1977), 315.
- (16) K.F.J. Heinrich : *The Electron Microprobe*, Ed. by T.D. McKinley et al., John Wiley and Sons, Inc., New York, (1966), 296.
- (17) Y.M. Kouh and E.L. Hall : GE Report No. 82 CRD156 (June, 1982).
- (18) P.M. Kelly, A. Jostsons, R.G. Blake and J.G. Napier : Phys. Status Solidi (a), **31** (1975), 771.
- (19) S.M. Allen : Phil. Mag. A, **43** (1981), 325.
- (20) B. Bender, D.B. Williams and M.R. Notis : J. Am. Ceram. Soc., **63** (1980), 542.
- (21) E.L. Hall, D. Imeson and J.B. Vander Sande : Phil. Mag. A, **43** (1981), 1569.
- (22) B.A. Bender, D.B. Williams and M.R. Notis : J. Am. Ceram. Soc., **63** (1980), 149.

<新刊案内>

電子顕微鏡, 実験物理学講座 23

上 田 良 二 責任編集

電子顕微鏡の教科書として, その原理から応用にわたり, 各分野の専門家が分担執筆している。

内容は下記のとおりである。

I. 概 説	上田良二
電子光学機器, 透過電子顕微鏡
像と回折図形, 電子顕微鏡像の解釈	
II. 透過型電子顕微鏡の構造と機能	丸勢 進
電子レンズ, 照射系
試料装置と観察装置, 電源装置	
III. 試料技術と操作法	美浜和弘
一般的事項と試料支持膜, 膜状試料
粉末試料およびレプリカ
厚い材料からの薄片試料作成
電子顕微鏡の操作と諸量の検定	
IV. 電子顕微鏡像の解釈	神谷芳弘
非晶質物体のコントラスト, 電子回折の理論
格子欠陥のコントラスト, 周期構造の電子顕微
鏡像, 非弾性散乱電子による結像	

V. 走査型電子顕微鏡(SEM)と関連装置

市ノ川竹男

基本的事項, 試料作成法と各種の信号による像
透過型走査電子顕微鏡, X線微量分析計

以上の各項目をごらんになれば, その内容をあらためて述べる必要もないが, Iは電子顕微鏡の非専門家にもわかり易く, 基礎的な事項が解説されている。IIは電子顕微鏡のハードな構造と技術の解説, IIIは実際の試料作りに役立つ実験指導である。IV電子顕微鏡像, とくに格子欠陥と格子像のコントラストについての理論と解説, VはSEMによる表面からの後方散乱像, 吸収電子像, オージェ電子像, あるいはSTEMによるEDX, EELSなどに関する総合報告である。材料関係で電子顕微鏡を扱う者にとって理論を学び, 実際の技法を習得する上に非常に役立つ書である。巻末には逆格子と回折図形や, 電解研磨液などの付録がある。
(M.H.)

[A5判 445頁 1982年 9,500円 共立出版(株)]