解説

色材, 70 [10], 660-665 (1997)

透過電子顕微鏡による無機粉体の微構造観察 (1)

矢野豊彦*・秋吉優史*

1. はじめに

材料開発を進める上で、強度や靱性などの機械的性質、表面活性などの化学的性質、さらには超伝導体の電気的性質などの本質を知る上で、その材料の微構造を知ることが極めて重要なことであり、様々な観察装置が用いられてきた。

光学顕微鏡の拡大倍率は千倍程度が限界であるが、今日の高分解能電子顕微鏡では百万倍以上の拡大倍率が得られ、条件が整えば原子配列を直接示すことも可能である。十万倍程度の観察は簡単に行うことができ、サブミクロンサイズの粉末の一粒一粒の大きさ、外形、分布状態、表面形状、さらにはその内部構造が分かる。また、結晶構造中の積層不整や転位等の欠陥や、それによって導入された歪みの状態等も知ることができる。

光学顕微鏡では可視光 (380nm~780nm) を用いて結像するが、可視光の代わりに電子線 (加速電圧 300 kV の電子線の波長: 0.001968nm) を用いて像を結ぶ顕微鏡を、透過電子顕微鏡という。本稿では、透過電子顕微鏡の基本的特徴と、観察上の注意点等を紹介したい。また、続稿にて 2, 3 の無機顔料の観察例を示す。

2. 透過電子顕微鏡の特徴

透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) は、表面観察や粉末粒子の外形の観察に一般に用いられている走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) とは原理的に異なり、物質に高電圧で加速した電子ビームを入射し、物質中を

そのまま透過した透過波と、何らかの相互作用により回折された回折波を用いて結像するタイプの顕微鏡である。そのため、電子線が試料中を透過しなくてはならず、とくに高分解能観察を行う際には試料を極めて薄くする必要がある。また、入射する電子線の加速電圧は SEM の場合には数 kV~数 10kV であるのに対し、TEM の場合には 100kV~1 MV であり、比較的高エネルギーの電子線を用いる。加速管 (電子銃) や、電子レンズも大型化し、複雑になる。さらに加速電圧やコイル電流の変動も極力少なくする必要がある。また、電子線を効率よく導き、鏡筒内と試料の汚染、電子線照射による試料のダメージを防ぐために、鏡筒内を高真空 (1.0×10^{-7} Torr 以下) にする必要があるなど、SEM と比較して大がかりな設備になる。

しかし、この TEM によってしか得られない知見は数多く、材料開発には必要不可欠な強力な解析ツールになっている。図-1 に透過電子顕微鏡 (日立製作所製 H-

〔氏名〕 やの とよひこ
〔現職〕 東京工業大学原子炉工学研究所 助教授
〔趣味〕 山野を巡り、自然にひたること。スケッチ、日曜大工。
〔経歴〕 1980年東京工業大学大学院博士課程無機材料工学専攻修了、工学博士 1982年長岡技術科学大学助手、1985年東京工業大学原子炉工学研究所助手、1992年同助教授。専門は核融合炉材料工学、無機材料工学。

〔氏名〕 あきよし まさふみ
〔現職〕 東京工業大学大学院博士課程原子核工学専攻 1 年次在学
〔趣味〕 PC のカスタマイズ全般、競技ダンス
〔経歴〕 1995 年東京工業大学工学部無機材料工学科卒業、1997 年同大学院修士課程原子核工学専攻修了、工学修士。

平成 9.6.26 受理
Microstructural Observation of Inorganic Powders
by Transmission Electron Microscopy (1)
Toyohiko YANO, Masafumi AKIYOSHI

* 東京工業大学 原子炉工学研究所
東京都目黒区大岡山 2-12-1 (〒152)

図-1 鏡筒部の全景 (日立 H-9000)

9000 型) の鏡筒部を示す。

TEM の特徴として、第一に分解能の高さが挙げられる。低倍率の観察といえる状態でも数千から数万倍であり、高分解能観察時では数十万から百万倍程度の倍率である。分解能は各種条件にもよるが、高加速電圧の TEM ほど電子線の波長が短くなるため、一般的に分解能が高い。一方、その電子線照射による試料ダメージの可能性も大きくなる。本資料で紹介する写真の撮影に用いた TEM の加速電圧は 300kV であり、サイドエントリーホルダー使用の場合、二つの点を独立して認められる最小の間隔である点分解能は 0.20nm, また周期的な格子を判別できる格子分解能は 0.14nm である。

次に、TEM では透過像を観察するため、試料内部の状態が分かるということが挙げられる。たとえば、ある粒子の内部が詰まっているのか、中空なのか、内部に別の粒子が入っているか等を知ることができる。

さらに、TEM では電子線回折図形 (Electron Diffraction Pattern) 観察を行うことにより、観察している結晶の方位を知ることができる。この回折像には格子定数、空間群等の結晶の情報も入っている。このことから、電子線回折図形観察とある程度の分解能の明視野像の観察とを併せて、試料中の結晶粒の配向や、粒内の転位や積層欠陥、向きの違う結晶の分布の様子、粒子と粒子の間の状態、結晶質であるか非晶質であるかなど

を知ることができる。

3. 試料作製方法

透過電子顕微鏡観察においては、観察可能な状態に試料を薄く加工しなくてはならない。試料薄片の作製がしばしば観察全体の中で大きなウェイトを占める。無機系材料の代表的な試料作製方法として、

- ・粉砕法
- ・イオンミリング法
- ・集束イオンビーム (FIB) 加工法

がある。もっとも手軽でかつ高品質の試料が得られるのが粉砕法である。これは、乳鉢中でのメタノール、イソプロピルアルコールなどの溶媒とともに試料をすりつぶし、マイクログリッドに懸濁液を滴下するという手法である。最初から細かい粉末状の試料や、粒子の外形を観察したい場合には、粉砕せずにそのまますくい取る。この手法の欠点は、高分解能観察を行うことができる粒子を探すのがたいへんであるということである。微細な粉末のうち、くさび状になった周辺部のとくに薄い部分のみが観察に適し、ブロック状に割れる結晶や、球状の粒子などは高分解能観察に適さない。また、結晶粒界の様子などは観察することは難しい。これは、結晶粒界で試料が割れやすく、粉砕時に失われてしまうためである。

次に、イオンミリング (イオンシニング) 法について示す。まず、バルク試料を約 3 mm φ の薄板に切り出した後、100μm 程度に研磨し、ディンプラーによって中央部にくぼみをつけることにより、もっとも薄い部分を 30μm 程度の厚みにするか、試料全体を注意深く研磨することによりこの程度の厚さにし、試料の破損を防ぐガードリングを張り付ける等して保護する。つぎに、数 kV 程度に加速した Ar 等のイオンビームによるスパッタリングによって、試料中央部を観察に適する薄さにまで削る。このイオンミリング法は、一般的なセラミックス、半導体のバルク試料作製に用いられるほか、表面を背中合わせに貼り付けることにより、厚さ方向に積層構造を持つ試料などの断面観察用試料を作製することができる。しかし欠点としては、加速イオンビームの照射により表面がアモルファス化するなどの損傷が残る場合があること、スパッタ率の違いにより表面の選択スパッターや組成変化を起こす可能性があること、さらにはスパッタに用いたイオンが試料中に残る場合があることなどが挙げられる。

また、最近注目されている手法に集束イオンビーム加

工法がある。これはイオンビーム（通常ガリウムで 30 kV 程度）を狭い領域（数十 nm ϕ ）に絞って集中的に照射（約 10 A/cm²）し、そのスパッタリングによって試料にノミで穿ったような溝をあけるという手法である。この方法であけられた溝は観察方向に対して垂直であり、溝と溝との間に残した薄い壁の部分に均一な厚さの広い観察面が得られる。また、積層構造を観察する場合、イオンミリングの場合のように試料を貼り付ける必要がなく、崩れやすい界面や組成の異なる物質の界面の観察などに適している。欠点として、強力なイオンビームによる損傷が残る場合が多いこと、用いたイオンが試料中に残る可能性があること、他の装置に比べて高価であることなどがある。

4. 低倍率観察

比較的低倍率の観察により得られる知見には、試料の外形、サイズ、分布状態等が挙げられる。この場合難しい調整を行うことなく、比較的簡単に像を得ることができるが、対物絞りをとくに入れない透過電子顕微鏡像は、試料が薄い場合、フォーカスが試料に正確に合った状態（ジャストフォーカス）ではコントラストが弱く、見えにくい場合が多い。このため、ジャストフォーカスよりもややフォーカスをずらして（通常アンダーフォーカス側にずらす）、多少コントラストをつけて撮影すると良い。このコントラストは試料の電子線に対する吸収、散乱の違いを反映しており、吸収・散乱コントラストと呼ばれている。図-3 に雲母顔料の観察例を示す。

倍率を多少高くして、試料内部の構造を知りたい場合に用いるのが、明視野像／暗視野像観察である。明視野像とは、試料に照射した電子線のうち、試料によって回折されずにそのまま素通りした電子線を用いて結像させた像である。逆に、暗視野像とはある特定の回折波だけを用いて結像させた像である。具体的にはレンズの後焦点面に対物絞りを入れ、電子線回折図形を見ながら特定の回折波に絞りを合わせることで得られる。図-4 に電子線回折図形と、明視野像、暗視野像観察の際の絞りの位置を示す。

試料中で結晶の方位が変化した場合、ある方位の部分は電子線を回折し、他の部分は回折しないというような差が生じる。これによって試料中の歪みや、多結晶試料の粒子の配向の状態、さらには結晶中に存在する転位などの欠陥を浮き彫りにすることができる。このコントラストは、結晶の方位による回折の違いによるので、回折

図-2 レース状マイクログリッド（日新 EM 製）の低倍率写真。黒く見えている部分が銅のシートメッシュの部分で、丸く穴の空いた部分の中に網状のコロジオン膜と点在する試料が見られる。

図-3 低倍率の透過像。試料は雲母。試料の厚さは均一であるが、コントラストのうねりから薄膜が一部歪んでいることが分かる。また、表面に部分的に細かな粒子が付着している。粒子の下にはマイクログリッドが見える。

コントラストと呼ばれている。明視野像／暗視野像観察には欠陥の性質を解析するための種々のテクニックが知られているが、詳細は文末の参考文献を参照されたい。

5. 高分解能観察

高倍率の観察で原子配列の情報を得ようとする場合には、結晶の回折条件を正確に調整する必要がある。これには試料ホルダーの駆動機構を用いて電子線回折像を見ながら試料の結晶面を傾ける必要がある。たとえば、2 軸傾斜ホルダーの場合、試料ホルダーの軸方向である Tilt、軸方向に垂直な方向の傾斜である Azimuth の 2 方向に試料を傾けられるようになっている。

こうして得られた像には格子縞、格子像、構造像があり、後者になるほど多くの情報を含んでいるが、それに

図-4 雲母の(001)面の電子線回折図形。中央の強い回折斑点が透過波で、その周辺に絞りを入れた状態(B. F. で示した)で観察するのが明視野像、透過波以外の回折波を用いて(たとえばD. F. で示すような絞りを入れて)観察するのが暗視野像、絞りをとくに入れないか大きな絞りで多数の回折波で観察するのが多波像で、通常の透過像や高分解能観察で用いる。

ともなって高度な技術が必要となる。

格子縞：特定の回折条件は与えずにバラバラな方向の結晶がある際などに得られる像である。透過波と干渉するような方位にある格子が干渉縞を出すものであることから、結晶方位などの回折条件は規定できない。また、見える像のコントラストはフォーカスなどによって変化するが、格子の周期の情報が得られる。微結晶が多数存在するような試料などでは、その結晶のおおよその方位および方位の違う粒の境界などを知ることができる。もちろん、面間隔がその顕微鏡の格子分解能よりも小さい格子縞は観察できない。

格子像：透過波に原点対象となるように電子線回折像をきっちりと合わせたときに得られる像で、二次元の像が得られる。この像は比較的厚い膜(数10nm)でも観察することができる。これによって格子の配列に関する情報は得られるが、その格子内の原子の配列に関する情報は得られない。

構造像：格子像とはほぼ同様であるが、分解能の限界範囲で可能な限りの多くの情報を持った回折波を用いて結像することにより得られる像で、この像は非常に薄い膜(数nm以下)でのみ観察可能である。構造像では原子列一つ一つに対応する像が得られるため、構造決定などに非常に有力である。適切な条件下では原子のいないところは明るく、あるところは暗くなり、このコントラストは電子密度に近似的に比例する。したがって、重原子

ではコントラストが大きい、酸素などは一般に結像しにくい。構造像は、試料厚さやジャストフォーカスからのズレ(デフォーカス量)などの種々の撮影条件により変化する、その正確な解釈にはシミュレーションを併用することが必要である。

いずれにしても原子配列の周期的な構造があってこそ成り立つものであり、バラバラになっている原子一つ一つを見ることはできない。つまり、結晶中の原子が一つ抜けたり、逆に余計に入ったりしてもその直接的な像は得ることができないが、転位などの周期的な結晶構造のずれは観察できる。これはこの高分解能電子顕微鏡観察でしかできないことである。

6. よりよい観察のための注意点

高精度の高分解能像を撮影するために、いくつか気を付けなくてはならない点をつぎに示す。

- ・良い試料を準備すること
- ・電子顕微鏡のコンディションを整えること
- ・試料の軸合わせを正確に行うこと
- ・非点収差補正を正確に行うこと
- ・振動、ドリフトなどの影響を避けること
- ・できるだけ短時間に観察すること

等である。

最も重要なことは良い状態の試料を準備することである。これからすべて始まる。試料が厚過ぎたり、表面に非晶質膜が発達しては高分解能の観察は望めない。

イオンシニングなどにより試料を作製する場合は、各種の条件の最適化等の試料作製技術の向上が必要である。ArのかわりにIを用いると非晶質膜の厚さや欠陥が少なくなることがある。また、粉碎法による試料の場合、メッシュへの粒子の均一な分散が要求される。さらに、すりつぶさずに、軽くこつこつと叩くようにして割るなどの配慮や、溶媒の種類、超音波振動による分散なども検討して欲しい。

粉碎法による試料の場合には、どの粒子を観察するかという点が重要になる。できる限り薄いという点と、試料ホルダーの可動範囲で希望する方位に合わせられるかという点、また金属メッシュからの距離やコロジオン膜への載り方なども問題である。薄さは、低倍の観察でおおよそ見当がつくが、本当に薄い領域があるかどうかは拡大してみても初めて分かる。結晶の方位については、劈開性を示す試料の場合、粒子の外形に特徴がでる場合があり、それを手がかりに探すことができる。観察する試

料と金属メッシュとの距離は、あまり近いと観察時にそれが邪魔になることもあるが、振動が押さえられる場合がある。コロジオン膜への試料の載り方（接触の仕方）は重要で、せっかく薄い領域があってもその部分がコロジオン膜と重なっていると高分解能の観察は難しい。また、コロジオン膜に近い部分を観察すると試料がカーボンコロイドで汚染されやすい場合がある。それとは反対に、試料が絶縁体の場合にはコロジオン膜から遠い部分を観察すると、チャージアップ（帯電）のため振動が激しく起こる場合がある。コロジオン膜には導電性のカーボンがコーティングしてあるため、膜近くではチャージアップが和らぐ場合がある。それでも振動が収まらない場合は、粒子をメッシュに載せた後に全体を薄くカーボン蒸着する。

電子顕微鏡を注意深く調整することは高分解能観察の場合特に求められる。フィラメントの中央の明るい輝点を使っているか、収束レンズ絞りが中央に入っているか、加速電圧変動に対して像の変化が押さえられているか（電圧中心合わせ）等である。これらは個々の装置により異なるので、マニュアルを参照されたい。

次に、電子線の光軸と結晶の方位を正確に合わせることを求められる。低倍率で観察しながら試料の大まかな方位を合わせた後、倍率を上げて実際に観察したい部分に制限視野絞りを合わせて正確に方位を合わせる。この際、普通、試料が視野の中心から外れてしまうので、位置も微調整しながら行う。高分解能観察を行えるような極めて薄い部分は時として結晶が湾曲しており、部分的に方位が微妙にずれていることがある。これを見抜くことも良い像を得るノウハウである。

さらに対物レンズの非点収差の補正を行う。これはコロジオン膜のカーボン粒子や、試料周辺部の非晶質部分の、もやもやとしたアモルファス像の部分を用いて合わせる。フォーカスを動かしてみて、像が等方的に変化すれば合っているが、ある方向に流れるようであればずれており、流れが無くなるように補正していく。図-5に非点収差がある場合（a）とない場合（b）の例を示す。

観察しているものがオングストローム単位であるため、わずかな振動でも得られる像に影響を及ぼす。振動を防ぐためには、顕微鏡自体をできる限り振動の少ないところに設置し、エアダンパーなどで振動を吸収させる等の装置面での配慮も当然必要であるが、撮影時に声を出したり鏡筒に触れることは避ける。また、コンプレッ

図-5 カーボン膜の高倍率像
(a) 非点収差がある場合
(b) 非点収差が少ない場合

サーなどが作動し始めた場合も撮影を中断した方がよい。周囲の雑音なども、極力排除できるよう、静かな時間に観察する方がよい。また、試料を位置あわせした直後は、熱ドリフトにより試料が視野の中を流れていく場合がある。目視で分かるようなドリフトがあると、シャッタースピードの遅い高分解能の写真は撮影しても良い像は得られない。この場合、位置を微調整しながらドリフトが収まるのを待つ。また撮影はできるだけ短時間でを行う。

最後に、たとえ初めはよい条件の試料でも、長時間観察すると電子線による影響により次第に観察しにくくなったり、当初とは違う像になる場合がある。電子線による影響としては、加速電子が入射することによるはじき出しの効果、ビーム加熱（ビームを絞った場合、 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度）による熱的影響、帯電による雰囲気中のカーボン成分の付着による汚染（コンタミネーション）等がある。このうち、コンタミネーションはコールドフィンガーと呼ばれる液体窒素冷却トラップの使用によりかなり防ぐことができる。図-6にコンタミネーションされた試料の例を示す。はじき出しの効果は、高エネルギーの電子線で顕著に現れ、いわゆる電子線照射損傷

図-6 故意に液体窒素コールドフィンガーを用いず、長時間電子線を当てたことにより、コンタミネーションによる非晶質層が発達した試料。左側のもやもやとした部分だけでなく、右側の試料表面全体にも付着しており、高分解能の観察が不可能になっている。試料は α -Fe₂O₃。

を形成する。電子線照射による加熱により、水和物などが低温における脱水や分解反応を引き起こすことが心配されるが、一方、アニールの効果を生む場合があり、結晶中の欠陥などが消失してしまうこともありえる。

7. おわりに

透過電子顕微鏡を用いた試料観察のノウハウを簡単に記した。実際には煩雑な手順を踏む操作が色々あるが、装置によっても異なり、一概に論じることはいできない。最近では従来の写真フィルムを用いる記録法に代わり、CCDカメラとコンピューターによる画像処理装置の組み合わせにより、格段に電子線量を低くすることができるようになるなど、周辺装置の進歩は著しい。しかし、本質的に重要な、撮影に必要な知識はそれほど変わらない。ここで述べた事柄が、研究開発の一助となれば幸いである。なお、電子顕微鏡技術を解説した成書をいくつか挙げておいた。本稿では記さなかったが、元素分析を併用できる分析電子顕微鏡についても、解説書を参照されたい。

参考文献

- 1) 進藤 大輔, 平賀 賢治:「材料評価のための高分解能電子顕微鏡法」, 共立出版, 1996
- 2) 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
- 3) 多目的電子顕微鏡編集委員会編:「多目的電子顕微鏡 見る 測る 確かめる」, 共立出版, 1991
- 4) 上田 良二編:「電子顕微鏡」, 共立出版, 1982
- 5) 安達 公一, 石原 信一, 岡田 正和, 小野 昭成, 田辺 良美, 四本 晴夫:「電子顕微鏡利用の基礎」, 共立出版, 1975

用語解説

・電子線回折像

通常のX線回折は、あらゆる方向を向いた粉末結晶の回折の総和を対象とするが、電子線回折では微細な単結晶からの回折像を投影することができる。この回折図形を観察面上に結像させたのが電子線回折像である。通常、視野の結晶に絞りを入れてその部分の電子線回折像を観察する、制限視野電子線回折が行われる。これにより、観察している結晶がどのような単位格子を持ち、どの方向を向いているのかを知ることができる。比較的古い電子顕微鏡では、明視野像の方位と電子線回折図形の方位とが一致していないこともあるので、針状結晶などを用いて確認しておく必要がある。さらに、電子線回折図形の評価に必要なカメラ長は、表示と異なることが多いので、こちらも校正する必要がある。

・マイクログリッド

粉末試料を載せるためのマイクログリッドは、3 mmφ、厚さ10~200 μmの金属の円盤に、100 μm程度の細かい穴を多数開け、その穴にコロジオン（ニトロセルロースをエーテルとアルコールとの混合溶剤に溶解させたもの）の、厚さ10 μm程度で1~10 μmφ程度の開口が多いレース状の網目を張り、さらに導電性を持たせるためにカーボンコーティングしたもの。滑らかで、黒く見える面に試料を載せ、この面から電子線を入射する。市販されている。

・非点収差

電子顕微鏡ではレンズはコイルの磁界を用いて形成されているが、これにより屈折を行った際、中心に対して等方的な、真円のビームにならない場合がある。このズレを非点収差といい、電磁気的な方法により補正する。一般に、収束レンズと対物レンズに対して補正を行う。