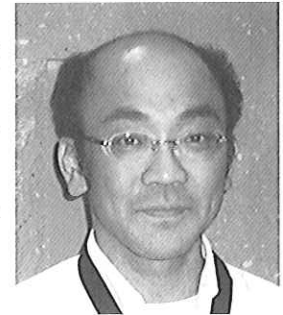


透過型電子顕微鏡を用いた材料解析

Characterization of Materials by Transmission Electron Microscopy

九州大学大学院工学研究院
材料工学部門
准教授理学博士 金子 賢治
Kenji Kaneko

1. はじめに

日常的に我々は、多くの金属・無機材料に囲まれています。生活基盤を支える鉄やアルミニウムといった金属材料や半導体や集積回路といった無機材料をはじめ、様々な結晶性材料なくして我々の生活は成り立ちません。これら多くの結晶性材料の特性に影響を与える因子として、結晶構造、元素組成、結合状態、粒子サイズや形態などがあげられます。これらの因子を制御することにより、期待される特性を持つ材料を創製することや特性を改善することが可能となります。また、不純物や添加物、それに伴う析出物の微細構造や形態も材料のマクロ的的特性を大きく左右します。つまり、材料解析によるこれらの因子の解明が、新材料の開発や特性の発現メカニズムを解明するために、重要な役割を担うこととなります(図1)。特に「材料解析の4W1H」、つまり、いつ(When)、どうして(Why)、どの元素が(Which)、どこに(Where)、どのように(How)存在しているか等の情報を、材料解析により解明することが重要となります。

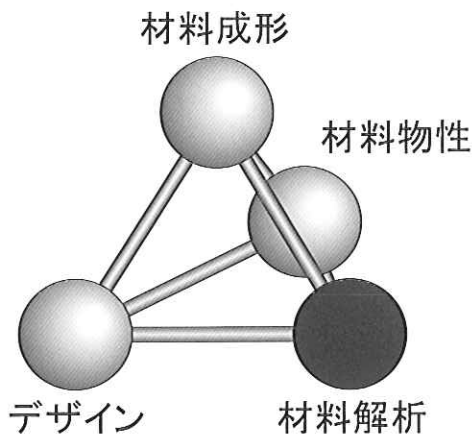


図1 材料工学の四面体

新規材料開発や特性改善もさることながら、安価で安定して材料を供給するためにも、製造過程や添加元素の制御が重要な因子として効いてきます。新規材料を的確にデザインし、原料の成形を行い、理想的な材料物性を出現させるためには、材料解析を原子スケールやナノスケールで行う必要があります。

2. 材料におけるTEMの役割 「ナノスケールへの近道」

透過型電子顕微鏡(TEM)は高電圧(100~3000kV)で加速した電子を直径3mmに加工した厚さ1 μ m以下の薄膜試料に照射し、電子と試料の相互作用により発生した信号を観察・分析することにより、試料中の構造や組成を解析する装置です。電子線の波長($\sim 10^{-3}$ nm)は物体中の原子間距離より短くなるため、透過電子顕微鏡は原子の大きさ程度の空間分解能($\sim 10^{-1}$ nm)を有していますし、当然のことながら光学顕微鏡よりも、さらに微視的な構造についての知見が得られます。最近では、空間分解能で0.1nmに近い高分解能のTEM像が比較的容易に観察可能となり、さらに電子ビームの直径もまた、0.5nmまで絞ることが可能となり、まさに原子的な尺度で、構造解析や元素分析が可能となってきています。

TEMの最大の特徴は単に高性能な拡大鏡(顕微鏡)であるだけでなく、電子回折が可能な解析装置でもあることです。対物絞りによって透過波を散乱角に応じて選別し、特定の散乱角の電子波のみを用いて結像することが可能です。この結果、電子線と試料との相互作用の大きさを可視化し(明視野像

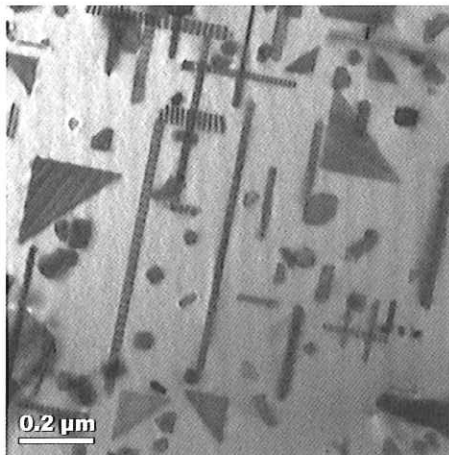
観察)、特定の回折波のみから結像する(暗視野像観察)ことが可能となります。また、TEMは分光装置であることも挙げられます。入射電子線と試料と相互作用の結果、エネルギー損失電子や特性X線が発生しますので、これらを計測することにより、試料中の原子種や化学結合種の定性・定量分析が可能となります。

一般にTEMにより以下の情報を得ることが可能となります。

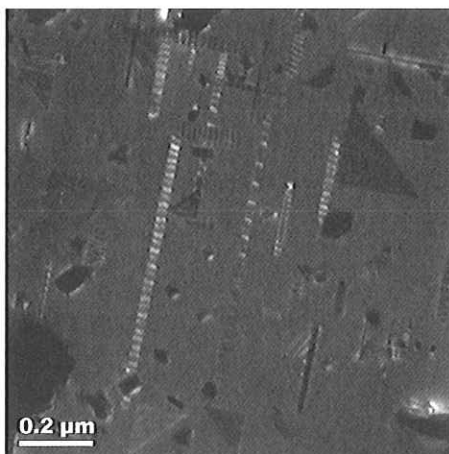
(1) 試料の大きさ、形状がわかる。

試料の晶癖、粒径分布、凝集の度合などが明らかになります。

(2) 結晶中の析出物、格子欠陥、転位とそれらの種類、性質、方向などがわかる(図2)。



(a)明視野像



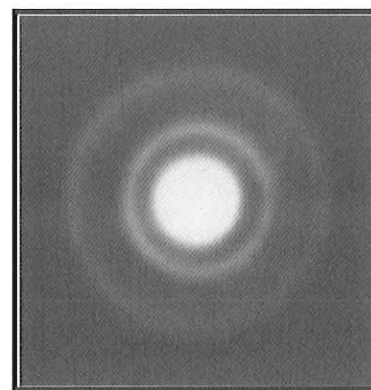
(b)暗視野像

図2 Al-Ge合金中の析出物

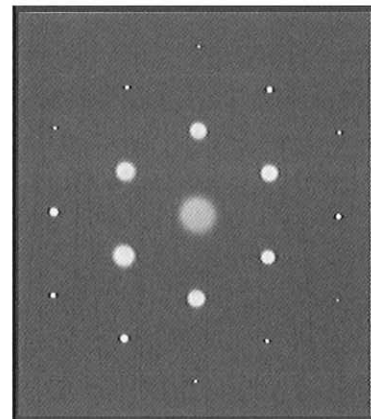
(3) 電子線回折像が得られる(図3)。

制限視野回折図形と呼ばれる限られた視野か

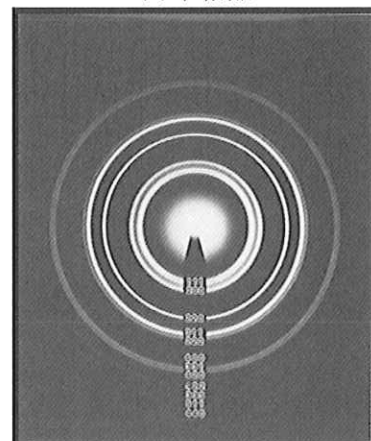
ら得られる回折図形から、非晶質試料では原子の短距離秩序的な配列に依存したぼやけた円状のパターン(ハローパターン)が、単結晶では透過波を中心にした二次元の点の規則正しい配列のパターンが、多結晶では単結晶から得られる回折パターンを透過波を中心に回転させた同心円のパターンが得られます。結晶性試料の場合、電子顕微鏡の加速電圧値とカメラ長から結晶の単位格子の大きさを決定することが可能ですし、また各面間隔の測定から試料の同定も可能です。



(a)非晶質材料



(b)単結晶



(c)多結晶

図3. 電子線回折像

(4) 結晶の配向方位、反応前後の方位関係などがわかります (図4)。

高分解能電子顕微鏡像や高分解能原子番号コントラスト像から、結晶内の原子配列とその乱れなどが明らかになります。

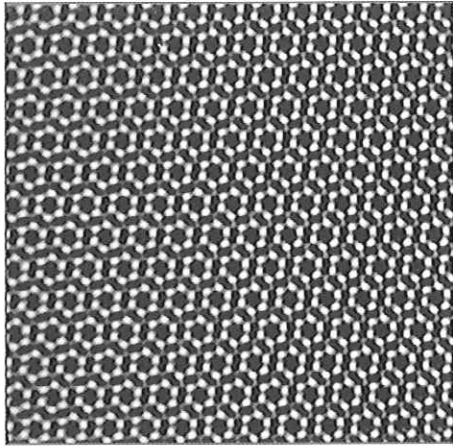
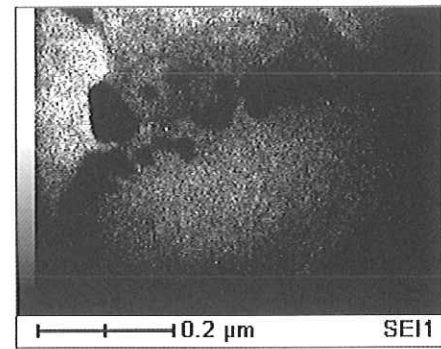


図4 β 型窒化ケイ素の高分解能TEM像

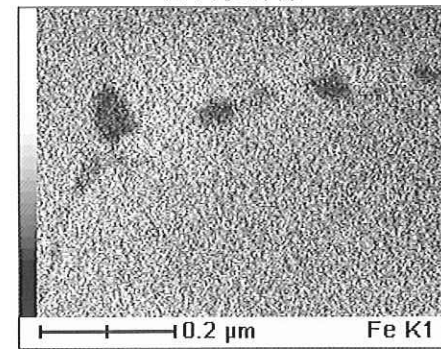
(5) 極微小領域の元素分析ができます (図5)。試料から出る特性X線のエネルギー分析によって、構成元素の定性、定量分析あるいは試料中の特定元素分布の判別が可能となります。また、入射電子が試料内を通過するとき、電子線のエネルギーの一部が試料によって失われますので、このエネルギーを分析すれば同様の分析が可能となります。

(6) ナノスケールの分解能で立体的な情報がわかる。

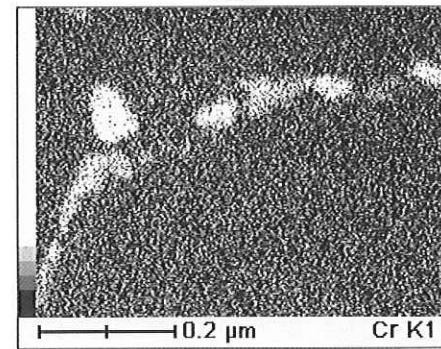
(1)から(5)まで述べた材料解析法を用いる場合、試料内部の様々な情報を、原子スケールやナノスケールの空間分解能で得ることが可能となります。しかし、実際には2次元TEM像や電子線回折パターン、元素マップなどからは、真の3次元形態を正確に把握することは、非常に困難ですし、異方性を持つ材料の3次元的な特性と関連付けることは、殆ど不可能です。また、殆どの実用材料は多元素からなる多層膜や多結晶といった複雑な形態や構造を有していますので、ナノスケールの空間分解能で内部の複雑な立体的情報を解析する手法が望まれました。



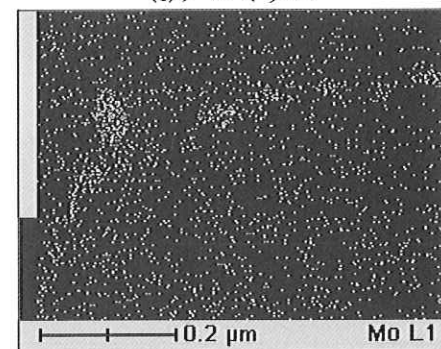
(a)明視野像



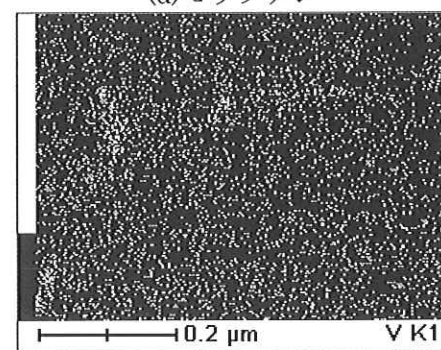
(b)鉄



(c)クロミウム



(d)モリブデン

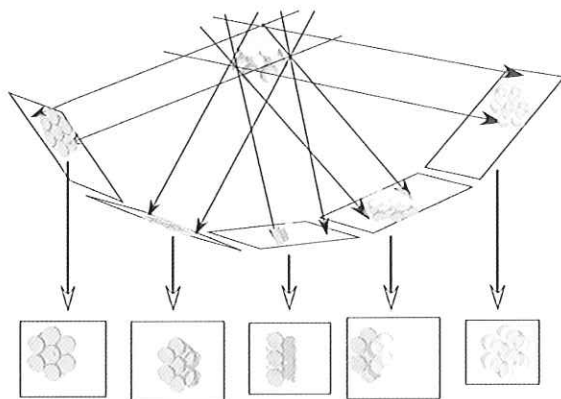


(e)バナジウム

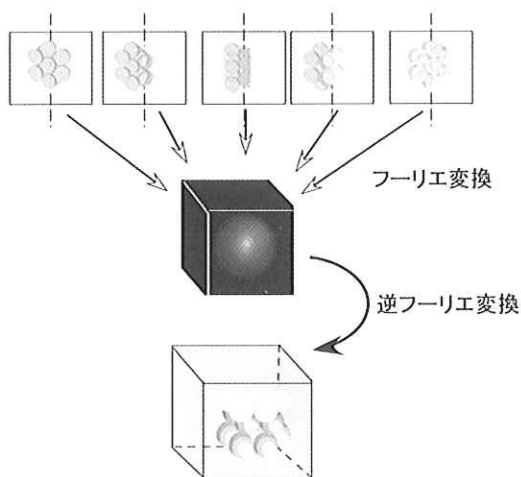
図5 低炭素鋼から得られた元素マップ

最近では、TEM とトモグラフィ法を組み合わせた 3 次元電子線トモグラフィ (3D-ET) 法により、実現可能となってきました (図 6、図 7)。

TEM を用いて立体的な情報を得るためには、試料を高角度($60^{\circ}\sim 80^{\circ}$)に傾斜させながら、連続的に 2 次元 TEM 像を取得し、得られた一連の連続傾斜像から、その切片の 3 次元情報を再構築する必要があります。最近では、ソフトウェアの発達とともに、様々な補正をしながら、連続傾斜像の取得がほぼ自動化されつつあります。また、コンピューターの発達と共に、比較的短時間で再構築像を得ることが可能となりつつあります。



(a)連続傾斜像の取得



(b)位置合わせと軸合わせ

図 6 連続傾斜像の取得と、取得画像～画像補整～3次元再構築像を得るまでの流れ

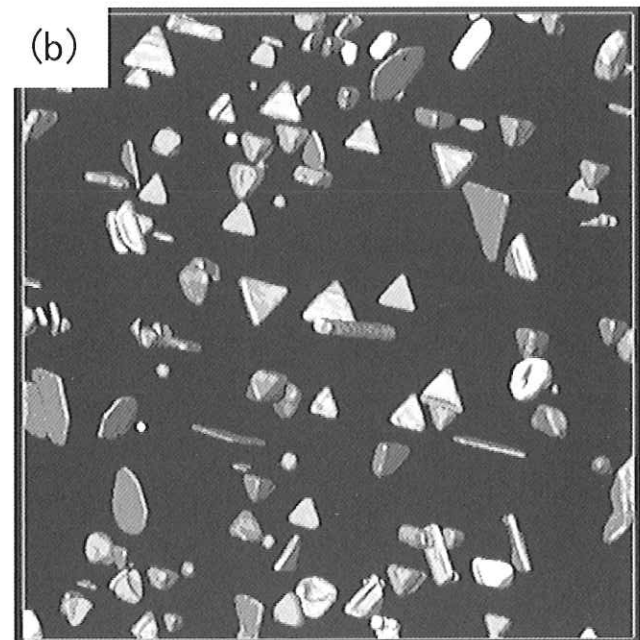
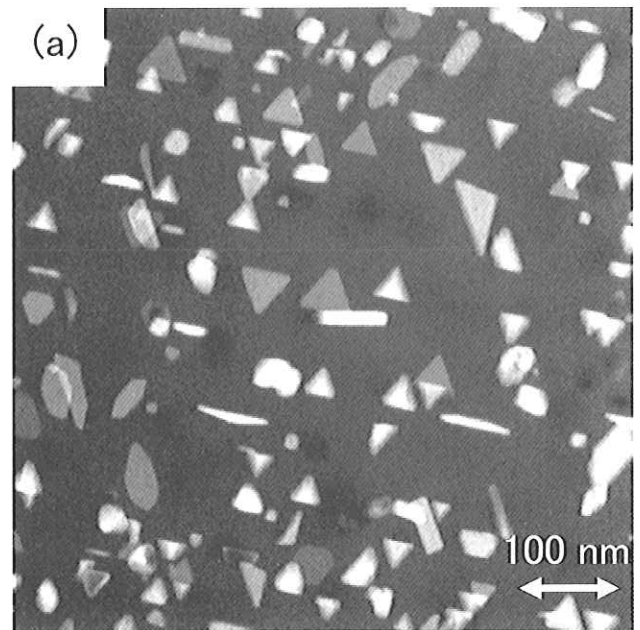


図 7. Al-Ge 合金中の原子番号コントラスト像 (a) とほぼ同一視野の析出物の 3 次元再構築像 (b)

3. まとめ

以上、TEM を用いた材料解析例について紹介させて頂きました。「構造は?」、「サイズは?」、「組成は?」、「形態は?」といった材料物性を制御している様々な因子を TEM を用いて解析することが次世代材料の開発への一助になると信じています。