

電子顕微鏡でできること・できないこと

・できることの技術的難易度

熊本大学 松川義孝

電子顕微鏡 (electron microscope) は大別すると透過型 (transmission - : TEM) と走査型 (scanning - : SEM) の2種類あり、前者は試料を薄く加工してそれに電子線を透過させることで観察するのに対し、後者は薄膜化が不要で試料表面を電子ビームでなぞることで観察する。昔は内部を調べるときにはTEMを使うのが常識だったが、今の常識はそうではない。今と昔を対比して、電子顕微鏡で何ができるか、どのような場合にどちらを使うのが最適解かを解説する。

KEYWORDS: *transmission electron microscope, scanning electron microscope, electron backscatter diffraction, microstructure, mechanical properties*

I. はじめに

日本は材料工学が強いと昔からよく言われるが、それは何故かと問われてすんなり答えられる人は案外そう多くないのではないだろうか。強い理由の一つは、日本が電子顕微鏡大国だからである。透過型電子顕微鏡の大手メーカーは世界に三社あるが、そのうち二つは日本の企業である。日本電子と日立ハイテク、もう一つは米国のサーモフィッシャーである。この三つ目の枠は、ほんの数年前まではFEI (米国)、その前はフィリップス (オランダ) だった。この三者の内訳は基本的に同じであり、買収を重ねて現在に至る。電子顕微鏡の黎明期であった1950年代は、シーメンス (ドイツ)・フィリップス・RCA (米国) が3強だったと言われている。それが日本電子・日立・フィリップスの3強に置き換わったのは、リアルタイムで変遷する様子を見ていた訳ではないので正確なところはよくわからないが、1990年前後だろうか。少なくとも筆者が学生だった頃 (1999年博士課程修了) は既にそのイメージだった。今から25~30年前の話である。その頃と今とは、電子顕微鏡でできることとできないこと、分析における電子顕微鏡の役割分担といったものが随分変わったと、研究の現場に居てそう感じる。そうした状況の変化を俯瞰して解説する読み物があれば、それは若い世代の方々や専門外の方々にも有益であると思うのだが、インターネットを検索しても中々見当たらない。

Electron microscopy: What we can and what we can't do, and technically how difficult it is. ; Yoshitaka Matsukawa
(2023年00月00日受理)

それが本稿を執筆するに至った動機である。

百聞は一見に如かずという諺があるように、見るためのツールである顕微鏡が材料工学に重要であることは、専門外の方々でも直感的に理解し易いと思う。電子顕微鏡の強みは、小さいものが見えることである。この金言は大変わかり易く、それを聞いただけで何となく全てが理解できた気になれてしまうのは素晴らしい。但し、それだけでは材料工学に電子顕微鏡がなぜ重要かという問いに対する答えとしては不十分である。分解能の話以上に強調すべきことは、電子顕微鏡では材料の中の組織 (の結晶構造と組成) を分析することができるということであり、それが意味最大の強みである。その強みは、分析する対象が金属材料の場合、遺憾なく発揮される。金属材料は他の材料よりも、内部の組織の状態が物性に大きく反映され易い。特に強度に関しては、プラスチックやセラミックスの複合材料では構成要素AとBの間に加算則が成立するのに対し、金属では第二相 (析出物) の体積分率が1%に満たない場合でも、第二相が微細で数が多いか粗大で数が少ないかの違いによって、強度が10倍や100倍異なることも往々にしてある。

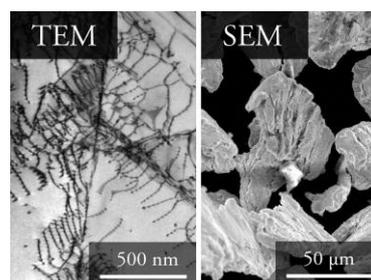


図1 TEM写真とSEM写真の比較 (左はステンレス中の転位, 右は金属の粉末)

II. 歴史的経緯

筆者が学生だった頃は、内部の組織を観察・分析するのは透過型電子顕微鏡 (TEM) の仕事であると相場が決まっており、走査型電子顕微鏡 (SEM) はあくまで外から見た様子を高い倍率で観察するためのツールでしかなかった (図1)。今はこの前提が崩れている。TEMでできなかった分析の多くが、2000年代中頃から電子線後方散乱回折法 (EBSD) が大いに普及したことによって、SEMでもできるようになった。TEMは習得するのに時間がかかるため、その意味では技術的なハードルが随分低くなったと言えるかもしれない。

もう一つのブレイクスルーは、2010年頃から台頭してきたアトムプローブの存在である。原子力業界は半導体業界と並び、アトムプローブが積極的に導入されてきた業界の一つである。これは電子顕微鏡ではない上に、本特集にはそれに特化した別の紹介記事が掲載されているため、原理の詳細は割愛するが、これもTEMでできなかった分析の多くをTEM以上の精度で分析できるツールである。アトムプローブはハイエンドのTEMと金額がほぼ同等 (>2億円) の装置であり、ランニングコストもTEMの比ではない。その意味では導入のハードルが非常に高いのだが、この装置の良いところは、一旦使い方をマスターしてしまえば、あとはルーチンワーク感覚でどんな材料にも対応できることである。勿論分析条件の最適化には多くの時間を要するのだが、手順自体は基本的にいつも同じであり、データを取得することに一旦成功してしまえばそれで取り敢えず実験は完了するという意味で、TEMとは決定的に異なる。TEMは何を観察するかを事前に考えて、それに応じたしかるべき観察条件で観察しないと、見えるものでも見えない。観察条件を間違えると、全て最初からやり直しである。この大原則があるために、TEMは大変というイメージは昔から変わっていない。

勿論TEMでしかできないことは今でも数多くある。特に2000年以降、レンズの収差補正機構が発明されたことによって分解能が飛躍的に向上したことや、STEM (走査型透過電子顕微鏡) Zコントラスト法といった観察手法のバリエーションが増えたこと、またシリンドリフト検出器が普及したことによって組成分析の性能 (S/N比) が劇的に向上したことなど、特筆すべき事項は数多くあるのだが、それらに関する解説記事はインターネットで探せば比較的簡単に見つかるため、そちらを参照していただければ幸いである。

本稿では、TEMとSEM-EBSD、アトムプローブの三者を比較することに軸足を置いて、残りの紙面で表題を掘り下げていきたい。一般的な解説記事では、分析する装置自体が話の主役であり、“この装置を使えばあれもできる、これもできる”といった話に終始するのが常だが、研究の現場においては、分析装置ではなく分析する対象・項目がまずありきで、どの装置を選択するのが最適解か、それを考える必要に迫られることの方がむしろ多い。その場合、できることの技術的難易度について情報があればそれに越したことはないのだが、そうした情報は中々表に出てこない。専門家としてのプライドが、難しいことを難しいと言うことを躊躇わせるのだろうか。筆者は元々TEM屋であったが^{2,3)}、最近は専らSEM-EBSDを愛用しており⁴⁾、アトムプローブも多少心得がある⁵⁾。これは研究テーマが変わる度に、それに応じて新しい手法を学ばねばならなかったためである。この経験に基づいて、現場の人間の目線から各手法の長所と短所を解説する。

III. 分析項目と最適な分析装置

分析の対象となる材料内部の組織を材料の物性 (主に機械的性質) に影響する因子に着目して分類すると、図2のようになる。上段の3項目 (a) 結晶方位関係 (b) 結

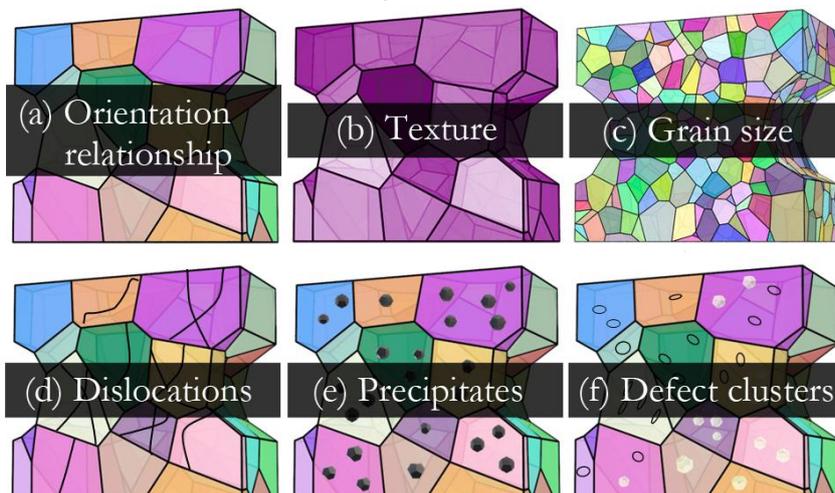


図2 電子顕微鏡で分析する項目 (上段はマトリックスの結晶粒に関する分析項目, 下段は結晶粒内部の微細組織に関連した分析項目)

晶配向性 (c) 結晶粒径は、マトリックスの結晶粒に関する分析項目であり、下段の3項目 (d) 転位 (e) 析出物 (f) 照射欠陥クラスターは、結晶粒の内部にある微細組織に関する分析項目である。

1. マトリックスの結晶粒に関する項目

図2の上段3項目 (a) (b) (c) のうち、機械的性質に影響する因子として有名なものは (c) の粒径である。結晶粒を微細化することによって材料の強度は著しく上昇する。結晶粒径と強度の増加量を定量的に結びつけるホール・ペッチの関係式⁶⁾は、材料強度学の試験によく出る問題の筆頭である。

(a) の方位関係は、腐食特性に影響する因子である。結晶粒界は、粒内よりも原子配列が乱れているため、そこを起点にして腐食が起こる。対称性が良い粒界 (いわゆる Σ 値が小さい粒界) では乱れが少ないため、腐食が起こり難い。また、腐食の話ほど有名ではないが、結晶方位関係は材料の機械的性質 (脆化) に影響する因子でもある。対称性が良い粒界は、原子配列の乱れに由来する歪が小さい。これを弾性歪み場の大きさが小さいと言い換えれば、その粒界はシンク強度が小さいということになる。シンク強度とは、不純物元素や照射で導入された点欠陥 (空孔と格子間原子) を引き寄せる力のことであり、シンク強度が小さければそれらの偏析が起こり難い。不純物の偏析は往々にして粒界割れの原因となる。

(b) の配向性については、延性に寄与する可能性がある因子という着眼点で、分析される場合が多い。但しこの件については、強度におけるホール・ペッチの関係や腐食における Σ 値のように、明確な尺度で議論できるほど理論が確立している訳ではないため、あくまで参考データという位置づけである。このように結晶の配向性は、一般的な材料の研究では、その位置づけが今一つ曖昧な分析項目であるが、その意味において原子力材料の業界は少し特殊で、分析するに足る明確な目的がある。ジル

コニウムの燃料被覆管では、照射成長 (寸法変化) の起こり易さが結晶の配向性と照射で導入される欠陥のクラスター (転位ループ) のバーガースベクトルの関係で決まる。

これら (a) (b) (c) の3項目の分析を原理的に全てこなせるのは、昔はTEMだけだったが、今はSEM-EBSDの独壇場である。TEMとSEM-EBSDは基本的に同じ原理 (電子線回折) で結晶の方位を解析するが、技術的な難易度はTEMの方が桁違いに高い。SEM-EBSDでは電子ビームを一点に当てただけで結晶方位が即座にわかるのに対し、TEMでは試料を低次の晶帯軸 (zone axis : 例えば $[001][110][111]$ など) まで傾けて、それらの方位に辿りつくまでに試料をx方向y方向にそれぞれ何度傾けたかという情報を元にして、初期状態の結晶方位を計算しなくてはならない (図3)。これは菊池マップの中で自分がどの位置に居るのかを探す作業に相当し、結晶粒が大きい場合は数10分、小さい場合は数時間を要する。結晶方位関係を導出するためには、知りたい結晶の数だけこの作業を繰り返さなくてはならない。SEM-EBSDでは菊池マップを広い範囲 (角度範囲) で撮影できるため、試料を一々傾ける必要がない。仮に結晶粒が100個あった場合でも、分析は数10分で完了する。

(b) の結晶配向性とは、結晶が特定の方位に偏っているか、どの程度偏っているかを表現する尺度であるため、(a)がわかれば当然(b)も即座にわかる。(c) の結晶粒径は、結晶を見てサイズを測ればそれでわかることなので、ものを見るためのツールである電子顕微鏡にとっては容易い作業である。粒径が極端に大きい場合、例えばミリメートル前後であれば、SEMでは観察視野に入りきらないため、光学顕微鏡で観察するのが今でも最善策である。

(b) の配向性に関しては、X線回折 (XRD) でも分析することが可能であり、EBSDが一般的になる前はこれで分析するのが常套手段だった。EBSDでは個々の結晶粒の方位のデータを積み重ねて、全体の配向性を評価す

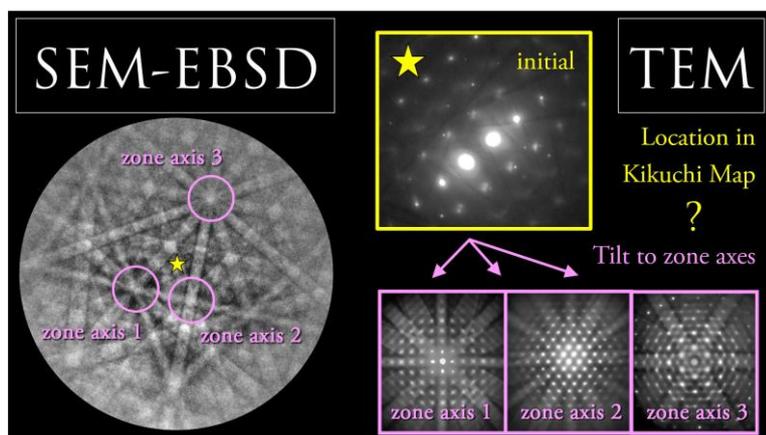


図3 SEM-EBSDとTEMによる結晶方位解析の実態 (SEM-EBSDで得られる菊池パターンでは、菊池マップの大部分が見渡せるため、マップの中で自分が居る位置が即座にわかるが、TEMで得られる回折図形では、マップの情報が断片的にしか含まれていないため、そのままでは自分の居場所がわからない)

るのに対し、XRDでは全体が理想的な状態（結晶がそれぞれ完全にランダムな方位を向いている状態）からどのぐらい逸脱しているかという観点から配向性を評価する。原理は若干異なるが、両者の分析結果はほぼ同じになる。XRDによる分析は今でも有効であり、SEM-EBSDよりも広い範囲（試料全体）の情報の平均値が得られるという特徴を生かして、場所によって組織の特徴が異なる場合はSEM-EBSD、場所による違いを無視した平均的な情報が必要な場合はXRDといった具合に使い分けることができる。XRDでは(c)の粒径も回折ピークの広がり（半値幅）から間接的に推定することが可能だが、今はSEM-EBSDがかなり普及しており、直接観察できるという安心感も相まって、そちらを使う場合の方が圧倒的に多い。

2. 結晶粒内部の微細組織に関する項目

図2の下段3項目(d)(e)(f)は全て、材料の強度に影響する因子であり、数が多いほど強度は上昇する。各項目による強度上昇と数密度の定量的な関係については、転位であればベリリー・ハーシュの関係式⁷⁾、析出物と照射欠陥クラスターであればオロワンの関係式⁸⁾で評価できる。析出物と照射欠陥クラスターは、压力容器の照射脆化の引き金となる因子であり、軽水炉の寿命予測という観点から関心が高い。

これら(d)(e)(f)の3項目の分析を全てこなせるのは、昔はTEMだけだったが、今はSEM-EBSDを活用できる場合が多い。

(e)の析出物の分析に関しては、特にサイズが極端に小さい場合(<2 nm)はアトムプローブの独壇場である。但しアトムプローブも万能という訳ではないため、データの解釈は要注意である。例えば、分析できるのは組成だ

けなので、その析出物が化合物なのか、或いは（結晶構造がマトリックスと同じ）溶質元素クラスターなのかを判別することはできない。結晶構造を同定するためには、TEMもしくはSEM-EBSDが必要であるが、サイズが極端に小さい析出物(TEMの場合は<1 nm)は見えないというジレンマがある。また、アトムプローブでは分析原理に由来するアーティファクトがあるため、析出物の組成の絶対値を評価することが難しい場合も多い⁹⁾。析出物とマトリックスの界面では、析出物の元素とマトリックスの元素が必ず混在してしまい、どこが真の界面であるのか見分けがつかない。これは電解蒸発の起こり易さが元素の種類によって異なるために生じるアーティファクトであり、元素の混在をゼロにすることは原理上不可能である。析出物のサイズが極端に小さい場合は、析出物全体が界面領域に覆われてしまっている状況に相当するため、析出物の組成データにはマトリックスの元素が必ず混在してしまうことになる。

析出物をSEM-EBSDで分析する場合の制約はサイズであり、ある程度大きいものしか分析できない。通常のEBSDであれば500 nm程度が限界であるが、薄膜試料を用いた所謂透過EBSDであれば数10 nmの析出物を分析することも可能である⁴⁾。透過EBSDという呼称は、それがどのような手法であるかを直感的に理解し易いという意味で便利な表現であるが、学術的な観点では不適切な表現である。この場合は、試料を透過した電子を使って分析することになるので、後方散乱ではなく前方散乱である。その問題に配慮して、最近TKD (transmission Kikuchi diffraction) という呼び方の方が一般的になってきた。TKDはTEM用に作製した薄膜試料があれば、既存の装置を使って誰でもできる。分析できる析出物のサイズは、薄膜試料に変えただけなら50 nm程度が限界だが、専用の検出器（試料の真下に挿入できるタイプ）を使用すれば、20 nm程度のものでも分析可能である。

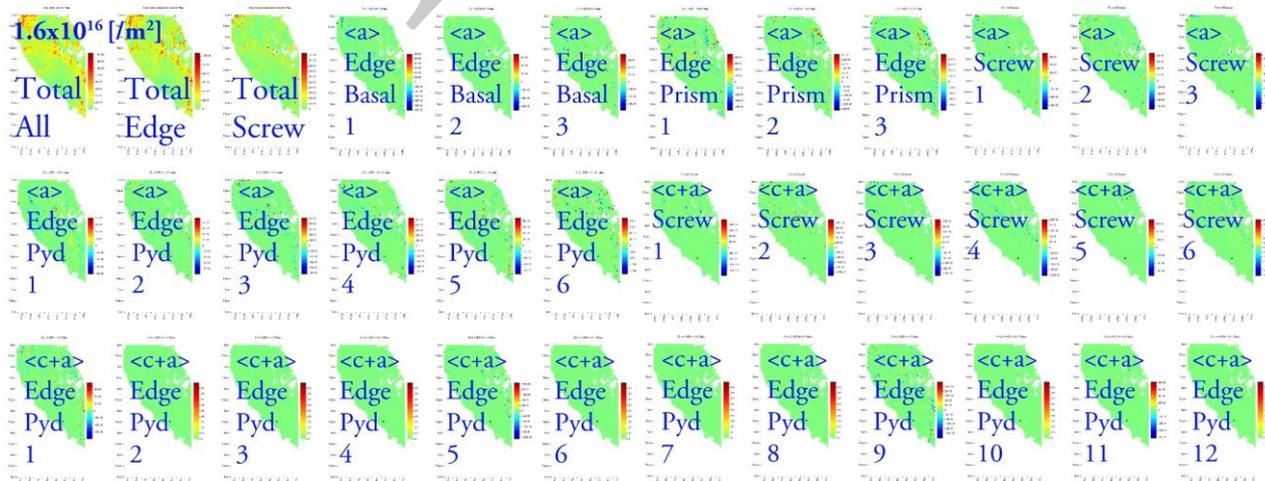


図4 SEM-EBSD-CrossCourtによる転位の解析例（試料は燃料被覆管材料のZr-Nb合金）

SEM-EBSDが使えるのであれば、析出物はTEMよりSEM-EBSDで分析の方が時間と労力を節約できる。TEMでは析出物1個の結晶構造を分析するだけでも数時間かかるが、SEM-EBSDでは数10個を同時に30分程度で分析できる。析出物とマトリックスの結晶方位関係を導出することが目的であれば、TEMではさらに数時間要するが、SEM-EBSDではそれも同時に分析可能である。分析時間に大きな差がある理由はIIIの1で述べた通りである。

(d) の転位をSEM-EBSDで分析する場合は、それ専用のソフトウェア (CrossCourt : クロスコート) を別途購入する必要がある。ソフトウェアは高額であるが、導入するメリットは大きい。この手法の良い点は、転位の数密度だけでなく、バーガースベクトルや転位の性格 (刃状転位とらせん転位の区別) まで、同時に全自動で同定できることである (図4)。TEMでは数密度を測定するのも手作業であり、バーガースベクトルの同定は1日で終わればいい方で、数日かかることも多い。TEM屋としては、やりたくない分析No.1である。

(f) の欠陥クラスターは大別すると、転位に関するもの (フランクグループやブリズマティックグループ等の転位ループや積層欠陥四面体) と転位に関係しないもの (ボイドやキャビティ) の2種類に分類されるが、前者は原理的にSEM-EBSD-CrossCourtでも分析可能である。但し種類を判別するためには実際にそれを観察する必要があり、それは今でもTEMの独壇場である。

このように良いこと尽くめのSEM-EBSD-CrossCourt⁹⁾であるが、難点はデータのサイズが異常に大きいことである。この手法では通常のSEM-EBSDとは異なり、ハフ変換していない菊池パターンの生データを画像として数万個保存することになるため、1つのデータセットが20GBぐらいになる。サイズがそれより大きい場合は、パソコンでエラーが出てしまうことも多い。EBSD用のパソコンが古い場合は、往々にしてハードディスクの空き容量が少ないため増設する必要があるが、外付けのハードディスクでは転送速度の問題でエラーが出てしまうため、内蔵型を使用しなければならない。これらは5年前の実体験に基づく話であり、新しい装置であればそんなことを気にせず気軽に分析できるのかもしれないが、分析装置はそうそう更新できるものでもないので、この話も参考になるかもしれない。

III. おわりに

紙面の都合上、TEMの良いところを紹介できなかったのは残念である。TEMは原子炉の寿命問題を語る上で無

くてはならない分析ツールであり、原子力業界では存在意義が特に大きいということを強調しておきたい。

— 参考資料および注釈 —

- 1) Y. Matsukawa, Crystallography of precipitates in metals and alloys: (2) Impact of crystallography on precipitation hardening. in: T. Akitsu (Eds), Crystallography, IntechOpen, open access (2019).
- 2) Y. Matsukawa and S.J. Zinkle, One-dimensional fast migration of vacancy clusters in metals. Science 318, 959–962 (2007).
- 3) Y. Matsukawa et al., Reassessment of oxidation-induced amorphization and dissolution of Nb precipitates in Zr–Nb nuclear fuel cladding tubes. Acta Materialia 127, 153–164 (2017).
- 4) Y. Matsukawa et al., Crystallographic analysis on atomic-plane parallelisms between bcc precipitates and hcp matrix in recrystallized Zr–2.5Nb alloys. Acta Materialia 126, 86–101 (2017).
- 5) Y. Matsukawa et al., The two-step nucleation of G-phase in ferrite. Acta Materialia 116, 104–113, (2016).
- 6) ホール・ペッチの関係式 ($\Delta\sigma = \frac{k}{\sqrt{d}}$) : $\Delta\sigma$ (強度の上昇量), k (定数), d (結晶粒径)
- 7) ベイリー・ハーシュの関係式 ($\Delta\sigma = \alpha\mu b\sqrt{\rho}$) : $\Delta\sigma$ (強度の上昇量), α (定数), μ (剛性率), b (転位のバーガースベクトル), ρ (転位の数密度)
- 8) オロワンの関係式 ($\Delta\sigma = \alpha\mu Mb\sqrt{Nd}$)²⁾ : $\Delta\sigma$ (強度の上昇量), α (定数), μ (剛性率), M (テイラー因子), b (転位のバーガースベクトル), N (析出物の数密度), d (析出物のサイズ)
- 9) SEM-EBSD-CrossCourtは高分解能EBSD (high resolution - : HR-EBSD) と呼ばれることが多い。これはCrossCourtがソフトウェアの商品名であるため、それを避けるための配慮だろう。但しここで言うところの高分解能とは、角度分解能のことを指し、空間分解能を向上させた透過EBSD (TKD) と些か紛らわしいのが難点である。

著者紹介

松川義孝 (まつかわ・よしたか)



(現職) 熊本大学 先端科学研究部 (工学系)
(専門分野/関心分野) 材料工学, 原子力材料, 電子顕微鏡, 原子炉の寿命