

FE-TEM を用いた微細構造解析事例のご紹介

はじめに

透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) は、試料に電子線を照射し、試料を透過した電子を結像させることで、微小領域を拡大して観察し、電子線の回折現象を用いて結晶構造を解析することが可能な装置です。また、装置に付属するエネルギー分散型 X 線分光装置 (EDS: Energy Dispersive X-Ray-Spectroscopy) を用いた微小部での元素分析も可能です。透過電子顕微鏡の最大の特徴は



図 1 FE-TEM装置写真

装置名：JEM-F200 (日本電子株式会社製)
電子銃：冷陰極電界放出型
加速電圧：200kV
分析装置：Dual EDS (SDD×2)

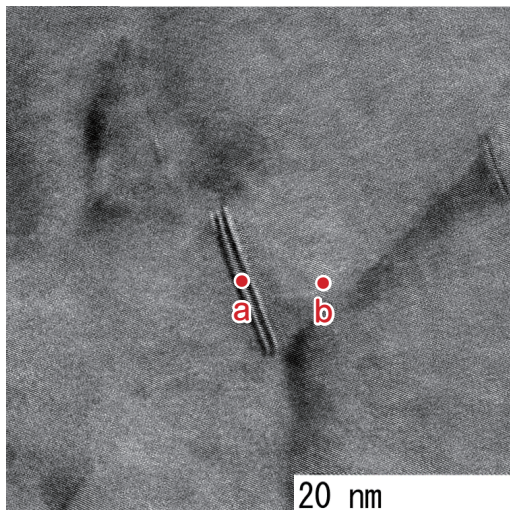
高い空間分解能にあります。サブミクロンの非常に微細な領域の組織や結晶構造、元素分布情報を得ることができるため、サブミクロン以下での組織制御が求められる材料の研究開発には欠かすことのできない装置として、これまでも幅広く用いられています。さらに、近年では、材料機能の高度化に伴い、組織の微細化が一層進み、ナノレベルの組織評価ができる装置が望まれるようになりました。そのため、弊社尼崎事業所では、最新の電界放出型透過電子顕微鏡 (FE-TEM: Field-Emission Transmission Electron Microscope 以下、FE-TEMと記載) (図 1) を導入しました。本稿では、新たに導入したFE-TEMでの分析事例をご紹介します。

微細析出物の結晶構造解析

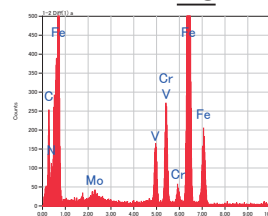
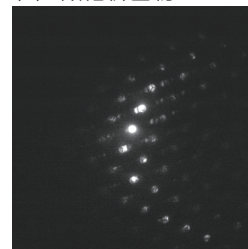
TEMによる結晶構造解析の最大の特徴は局所領域の結晶構造情報が得られることです。

従来のTEMで広く行われている制限視野電子回折法 (SAD: Selected Area Diffraction) は、直径250nmの微小領域の結晶構造情報を得ることができる手法です。この手法を用いて、金属中に析出した個々の炭化物や金属間化合物といった析出物の同定解析 (析出物が何であるかを結晶構造

から推定すること) や結晶方位解析を行ってきました。一方、Al合金の時効により析出する金属間化合物や鋼材の析出硬化を狙って析出させる炭窒化物などは数nmであり、これらの析出物の結晶構造を個々に解析することは、従来TEMでは困難でした。しかし、FE-TEMは数nm程度に絞った電子線を高輝度で照射することができるため、数nm領域の局所の結晶構造解析が可能となりました。一例として、耐熱鋼中に析出した微細析出物の解析事例をご紹介します。図 2 左のTEM像 (明視野像) を見ると、棒状の析出物が見られます。この析出物の長さは約10nmです。この析出物上の数nmの領域から得られた電子回折像 (図 2 (a)) と、この析出物のすぐ横の母相 (鉄) の部分から得られた電子回折像 (図 2 (b)) を見比べると、図 2 (a) では、図 2 (b) では見られない回折斑点がありました。これらの斑点が析出物からの回折であり、微細析出物はVC (V炭化物) と同定されました。さらに、1nm程度に絞った電子線を用いて、局所領域の元素分析を行うことも可能です。このように、nm領域の元素情報と電子回折を組み合わせることで、ナノレベルの析出物に対して同定解析や結晶方位解析を行うことができます。他にも表面皮



(a) 微細析出物



(b) 母相

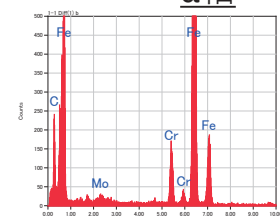
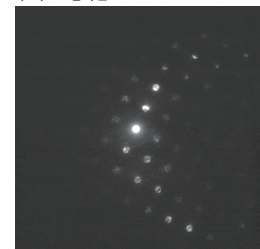


図 2 耐熱鋼に析出した微細析出物の結晶構造解析例 (微細析出物では母相と異なる回折斑点が観察され、Vが強く検知された)

膜や多層積層膜の分析などにも適用することが可能です。

微小領域の元素分析

FE-TEMは通常のTEMに比べて高輝度で細い電子線を照射することが可能であることから、ビームを絞って走査しながら像を得る走査透過電子顕微鏡像観察 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy) や、元素分析機能と組み合わせた線分析やマッピング分析において非常に有効です。その一例をご紹介します。

熱処理による元素分配がおきた結果、表面や界面に特定の元素が濃化したり、反対に特定元素が欠乏したりすることで、材料の靱性や腐食特性などの材料特性に大きな影響を及ぼすことはよく知られています。このような界面、表面での特定元素の濃化や欠乏はナノレベルの領域でおきていることが多々あり、これらの評価のためには高い空間分解能が要求されます。図3はオーステナイト系ステンレス鋼であるSUS316鋼の結晶粒界 (写真中央部の縦線) を挟んで水色の点線上で線分析を行った事例です。各元素の半定量値 (濃度) を写真下に示しますが、粒界の部分でCrの濃度が高くなっている様子が観察され、粒界でCrが濃化している様子を明瞭にとらえることができます。このように、FE-TEMはナノ領域で元素分析を行うことで、表面や界面の微小領域における特定元素の濃化や欠乏の特定に威力を発揮します。さらに、FE-TEMでは高い空間分解能 (高倍率) で元素マッピング分析を行うことが可能です。先ほどの電子回折像の事例でご紹介し

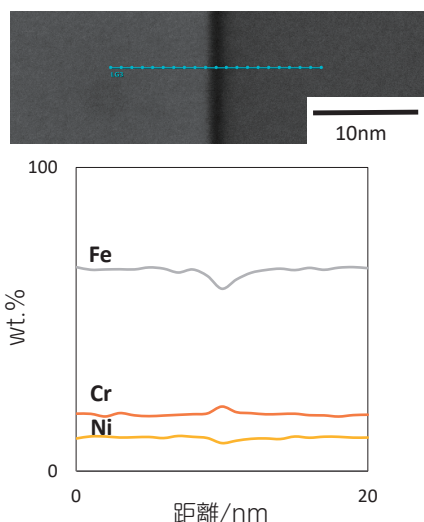


図3 オーステナイト系ステンレス鋼の粒界偏析の分析例 (粒界でCrが濃化していることが明瞭に確認された)

た耐熱鋼を対象に元素マッピング分析した事例を図4に示します。STEM像の視野中央付近の逆Y字型部分が結晶粒界 (旧オーステナイト粒界) です。粒界に対応する部分にCr (緑の点) が並んでいることから、粒界上にCrを主成分とする析出物 (Cr炭化物) が存在していることがわかります。さらに粒界上には赤色で示すVを主成分とする析出物 (V炭化物) も見えています。粒内にも同様にCrを主成分とする析出物 (Cr炭化物) やVを主成分とする析出物 (V炭化物) が分布していることがわかります。これらの析出物のサイズは数百nm程度であり、微細な析出物の元素分布状況を広範囲で把握することができ、ナノレベルの組織把握に有効です。マッピング機能は、元素の偏析や欠乏を線分析と違った形で可視化できるほか、積層膜の元素情報の可視化にも有効です。

おわりに

今回導入したFE-TEMは、ナノレベルでの微細組織観察、結晶構造解析、

元素分析 (線分析、マッピング) など多機能であり、幅広くご要望にお応えできる装置です。本稿では鉄鋼材料の分析事例を中心にご紹介しましたが、金属材料や半導体など各種デバイスの分析等、様々な分野の課題に対してお応えできます。

他にも、ピクセル毎の電子回折図形を取得する機能 (4D-STEM) を有しており、仮想の制限視野回折像の取得や仮想の暗視野像をデータ再処理解析により事後的に取得することができます (図5)。現在、この機能について評価技術の開発を進めており、営業可能になり次第、改めてご案内させていただきます。

みなさまの分析のご要望をお気軽ににご相談いただけますと幸いです。

お問い合わせ先

尼崎事業所
解析技術部 物理解析室

上山友幸

TEL : 06-6489-5777

FAX : 06-6489-5792

ueyama.tomoyuki.46b@nstec.nipponsteel.com

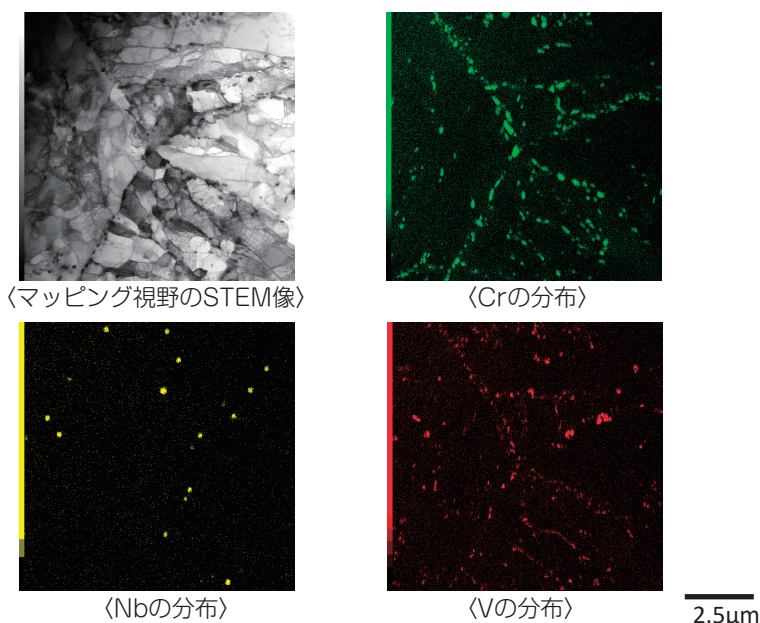


図4 耐熱鋼の結晶粒界での元素マッピング分析例 (析出物の分布状況と主要構成元素が可視化された)

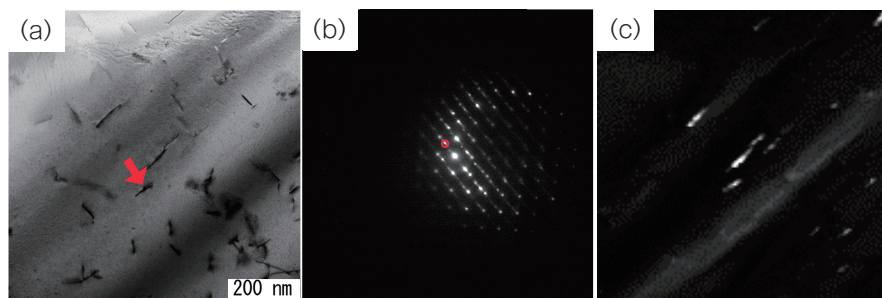


図5 4D-STEMを用いた微細析出物の仮想暗視野像観察例

(b) (a) の赤→位置から抽出した電子回折像

(c) (b) 中の赤○で示す回折斑点から再解析により得られた暗視野像

●お問合せはこちら