

転位組織解析のための SEM-ECCI 法の応用

Application of Electron Channeling Contrast Imaging in a Scanning Electron Microscope for Dislocation Analysis

杉山 昌章, 重里 元一

Masaaki Sugiyama and Genichi Shigesato

新日鐵住金株式会社 先端技術研究所

要旨 走査電子顕微鏡の反射電子像により、変形で導入された転位などの結晶欠陥に対し、条件が揃えば透過電子顕微鏡と同様な単一転位像が得られる。電子チャンネルング効果を利用したこれらの転位観察の簡単な技術的発展の経緯、また非弾性散乱波の挙動に基づくコントラスト解釈の現状、さらには電子線の試料への入射条件の制御の重要性などを解説し、今後の SEM の新しい利用法の一つとして発展することを期待する。

キーワード：SEM, ECCI, 反射電子, 転位, 鉄鋼材料

1. はじめに

金属材料の研究分野では転位や積層欠陥などの格子欠陥、また結晶構造に関する研究は透過電子顕微鏡 (TEM) の活用が一般的であったが、近年、走査電子顕微鏡 (SEM) の新しい利用技術分野の一つとして、結晶欠陥観察や結晶方位解析に関する応用技術が注目されつつある。SEM の圧倒的な魅力は数 μm から数 mm レンジの材料組織に対して、数十万倍の高分解能な組織観察ができることであり、不均一組織に強い。バルク試料を対象とした加熱や引張試験なども容易である。ナノテクノロジーの進歩は原子レベルの材料組織制御技術と計算科学技術の融合を可能としたが、マクロ特性とナノ組織を繋ぐメゾスコピック領域に対して、不均一な現象解明に対する制御因子の抽出が重要である。材料開発技術視点に変化しようとする中、この SEM の活用法においても大きな変革期を迎えている。

本稿ではそのような背景に立ち、結晶学的視点からの SEM の新しい利用法に関する動向について紹介する。特に最近の反射電子検出器の高分解能化と電子チャンネルング現

象の制御技術は、SEM による転位などの結晶欠陥の観察を部分的に可能としており、これらが汎用的に活用できることを期待しつつ、技術名称としても定着しつつある電子チャンネルングコントラスト像 (Electron Channeling Contrast Imaging: ECCI) について¹⁾、鉄鋼材料解析への応用例を紹介しながら論じる。

2. ECC 像の観察条件

SEM では電子線を試料表面上で走査しながら、そこで発生する二次電子や反射電子を走査線と同期させて検出して結像する。それ故、ある瞬間に得られている情報は電子線の直径とその加速電圧に応じて試料内部に広がったある微小体積からのものであり、それらが繰り返し積算される形で像として形成される。極最表層の観察等を目的とした低加速電圧 SEM 法を除けば、通常使われている電子線の加速電圧は 10 kV から 25 kV 程度であり、試料に入った入射電子は弾性散乱以外に、熱散漫散乱やその他の相互作用によりエネルギーを失う非弾性散乱を起こしながら試料中を進む。その定義から、非弾性散乱過程で試料中の電子が励起され真空中へ飛び出したものを二次電子と呼び、入射電子が各散乱過程を経つつ試料から再び真空中へ飛び出したものを反射電子と呼ぶ。一般に二次電子は 50 eV 以下のエネルギーであるのに対して、反射電子のエネルギーは、弾性散乱の場合は入射電子線と同じエネルギーであり、そこから減少して最小で二次電子のエネルギーまで幅広く分布することになる。実際は熱散漫散乱などで数十から数百 eV のエネルギーを失った反射電子を活用することが多く、後述する電子後方散乱回折 (Electron Back Scattering Diffraction: EBSD) 法に寄与する電子は、入射電子の加速電圧から 500 eV 程度のエネルギー損失を受けた反射電子が多く寄与していることが、実験と EBSD 図形のシミュレーション比較から報告されている²⁾。

反射電子検出器は主にロビンソン形や YAG 結晶を用いたシンチレータと半導体検出器があり、シンチレータの方が応答性は速いが、著者らの転位観察では分解能を重視して半導体型の反射電子検出器を用いている。図 1 に単純せん断変形試験を行った低炭素鋼で観察された転位の ECC 像を示す³⁾。中央の黒いコントラスト部分がチャンネルングを起こした領域であり、白い短い紐状のコントラストが転位である。図に挿入された点線はこの観察結晶方位では直交する $\{110\}$ 面のトレースを記載してあり、 $\{110\}$ 面に沿った転位セル壁とそれに囲まれた転位網が観察できていることを示している。観察に使用した SEM は、電場磁場重畳型のスーパーハイブリッドレンズを組合せた JSM-7001 型改良 FE-SEM を用いた。通常の SEM の試料と検出器の作動距離 (Working Distance: WD) は 5 ~ 15 mm であるが、試料からの反射電子を十分に捕獲するために開発された短距離 WD 型の反射電子検出器により、3 ~ 4 mm 程度の短 WD で観察している。

ところで電子チャンネルング現象を活用した ECC 像の撮影には、反射電子検出器の設置の仕方に二通りある。図 2 (a)

〒293-8511 千葉県富津市新富 20-1
TEL: 0439-80-2238; FAX: 0439-80-2746
E-mail: sugiyama.88p.masaaki@jp.nssmc.com
2013 年 10 月 16 日受付

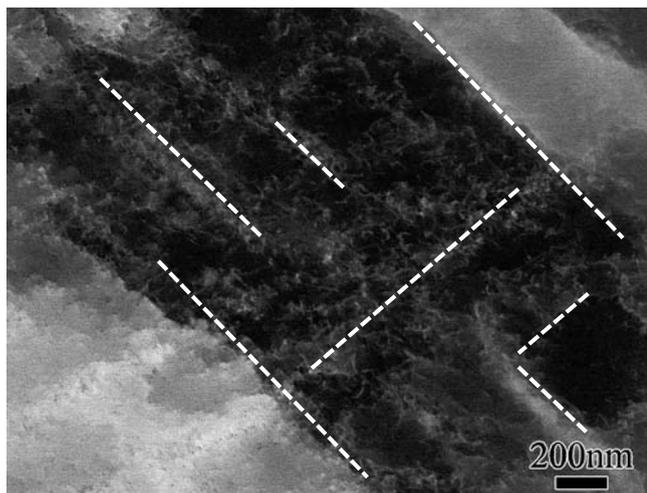


図1 せん断変形後のBCC鉄中の転位を観察したECC像（反射電子像）

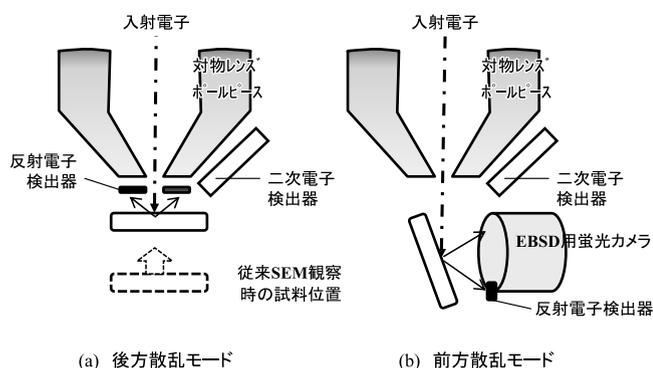


図2 SEMによるECCI観察のための2つの幾何学的モード

は対物ポールピースの直下に反射電子検出器を設置した場合であり、図2(b)は試料を入射電子線に対して60～70°傾斜させる方法である。その活用する反射電子の散乱方向から(a)を後方散乱モード、(b)を前方散乱モードと呼んでいる。図2(b)の構成はEBSD法と同じ配置であり、EBSD用の蛍光スクリーン下部に反射電子検出器が設置される。それぞれに長所短所があり、歴史的にも2つの方法が目的に併せて使い分けられているが、本研究では変形試験などを行いやすいなどの利点から、図2(a)の後方散乱モードを採用している。

3. ECCI法による転位観察の歴史

SEMにおける結晶方位情報の取得は、1967年のCoates⁴⁾による単結晶を使った疑似菊池パターン⁴⁾の観察に遡る。これらは低倍で観察されたが、後に電子チャネリングパターン(Electron Channeling Pattern: ECP)法に発展し、SEMによる結晶方位解析技術として活用された⁵⁾。ただ実際には電子線をロッキングさせて使うのでビーム径が拡がり、100 μm程度以上の大きな結晶粒径材料しか使えないため、現在ではEBSD法の出現によりほぼ代替されてしまったことは良く知

られる所である。しかしECP法の活用により、TEM同様に試料を伝播する電子線ブロッホ波の記述が論じられ、SEMにおいても二波近似や動力学的効果が議論された^{6,7)}。そして電子チャネリング現象の理解が進み、Bragg角度の前後で反射電子強度が大きく変化することを利用して、SEMでも転位などの結晶欠陥が観察ができると考えられた。最初の観察対象は、S/N比の観点も考慮され単結晶の薄膜材料が用いられた。前方散乱モードにて、Oxford大学のグループで、Si, Ni, Ge薄膜の表層近傍で転位コントラストの観察⁸⁾とTEM法同様に $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ の消滅則が確認された。またSi-Ge薄膜でのミスフィット転位の集合体の観察を通じ⁹⁾、表面端での歪み効果も含めた転位コントラストの理論的計算¹⁰⁾が行われた。

その後、電子線の輝度も向上し後方散乱モードでも転位観察¹¹⁾が報告されると、バルク試料での転位観察が精力的に行われるようになる。ただ当時は、高密度に集合した転位網に対するSEM観察が主流で、疲労組織に発展する転位セルなどの観測が金属系の研究では中心であった。非破壊で観察できるSEMの特性を生かして、我が国でも橋本ら¹²⁾を中心に活用された。さらに破断クラック近傍の転位観察なども試みられたが、SEMでの転位観察という視点では、転位セルや転位集団の観察が主流であった。当時の研究はCrimp¹³⁾によりまとめられているが、TEMにより展開された膨大な転位に関する研究と比べると、マクロな領域に関する情報が得られるという利点は有するものの、まだまだそこにはかなりの距離感があった。

これらの研究の歴史に対し、2007年にGa₂Nエピ膜に対して前方散乱モードで表面端に現れた一本一本の転位の観察が報告された¹⁴⁾。傾斜条件を変化させてチャネリング条件のコントラストに与える影響が詳細に調べられ、また反射電子検出器を試料表面に順次近づけることにより低角度に散乱した反射電子も計測し、フラットなGa₂N表面での転位近傍の原子ステップの観察が行われた。これを受け、Picardらも半導体材料の4H-SiC単結晶やGa₂N薄膜を用いて単一転位の観察やそのコントラストのシミュレーション結果を報告している^{14~16)}。鉄鋼などの多結晶材料への適用は、EBSD法による試料への入射電子線方向の精密な制御法などがZaeffererらにより開発されたことを踏まえ¹⁷⁾、試料の傾斜等の自由度が大きくとれる後方散乱モードを活用して、TWIP鋼の塑性変形挙動の解明等に積極的に使われるようになった。

4. 鉄鋼材料におけるECCI法の活用

鉄鋼材料への応用では、独マックスプランク鉄鋼研究所のグループが先行するが、著者らの観察例を踏まえてその技術を紹介する。図3に{111}集合組織の強いγ-フェイバー組織を主体とする低炭素鋼に対し、変形試験時に形成される典型的な転位セル構造を、TEMによる透過薄膜観察とSEMによるバルク表面観察結果と並べて示す。BCCフェライト結晶であるため主すべり面は{110}であり、同面に平行な

転位セルが形成されることが判っている。図3(a)はTEMの明視野像であり結晶粒界を点線で示したが、各結晶粒単位で互い違いに異なる方向に転位セルが導入されている。ほぼ同じ倍率で観察したSEMのECC像を図3(b)に示すが、TEMで観察される転位組織と遜色がないことが判る。TEMでは薄片化された領域しか観察できないが、SEMではより広い視野を容易に観察することができるので、結晶粒間を越えたマクロな転位セルの構成形態や、結晶方位に依存した転位セル構造の差異などの解釈に適している。

図4(a)(b)は、写真上の左右を回転軸として互いに1°傾斜させて撮影したECC像である。図4(a)では、転位セルA領域に1本1本の分散した転位が観察できている。黒いコントラストはチャンネルング条件を満足した入射電子が深く入り込んで結果として反射電子量が減っていることを示し、そのような条件で、より浅い所にある転位近傍の歪んだ格子面の所で反射電子の散乱強度が増して白く見える。但し次項で述べる多重散乱効果を考える必要がある。図4(b)では転位

セルBの領域がチャンネルング条件を満足し、白く1本1本の転位がよく見えるようになる。この加速電圧での{110}面のBragg角は約1.2°であり、AB領域の試料傾斜によるBragg角近傍での電子チャンネルング効果のわずかな違いを反映している。

次にこの1本1本の転位コントラストと試料への電子線入射条件について、より詳細に調べたものを図5(a)~(c)に示す。電子線の入射方向は $\langle 111 \rangle$ に近く、試料は単純せん断変形試験を施した後のBCC鉄多結晶で、 $\vec{b} = \langle 111 \rangle$ のらせん転位が導入されることは既に判っている材料である。図5(b)の条件が最もよく転位が観察でき、1°前後の傾斜でそのコントラストは変化する。写真中央部の矢印で示した白い紐状の転位は試料表層部に平行に走っている転位で、らせん転位特有のうねった形態をしている。図5(b)(c)の上部の矢印は、これらの転位の端部が表面に達している部分であり、析出物コントラストのように白黒のコントラスト対として観察される。表面に端部を出した転位のコントラストがこのような白黒対を示し、さらにバーガースベクトルの向きと関連することは、4H-SiC単結晶の転位に対する解析等からも指

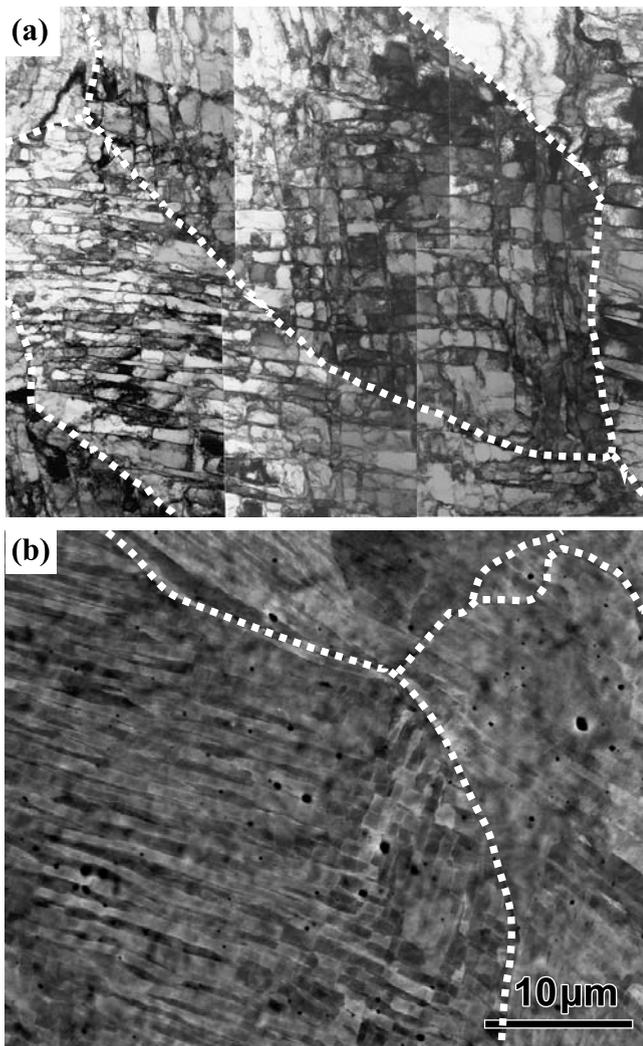


図3 BCC鉄多結晶変形時のND// $\langle 111 \rangle$ 方位粒の転位セル組織。点線は粒界位置を示す。(a) TEM明視野像 (b) SEM-ECC像

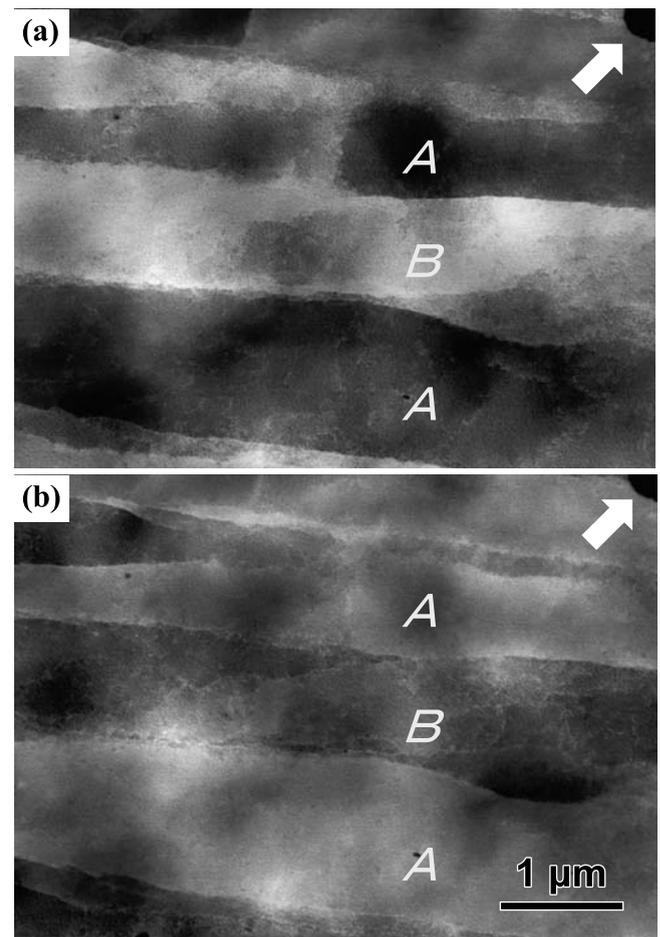


図4 チャンネリング現象に対応して傾斜した時のECC像のコントラスト変化。(a) 試料傾斜ゼロで入射電子線// $\langle 111 \rangle$ 方向を満足 (b) 試料を1°傾斜して、A領域からB領域がチャンネルング条件を満足。右上矢印は同一箇所を示す。

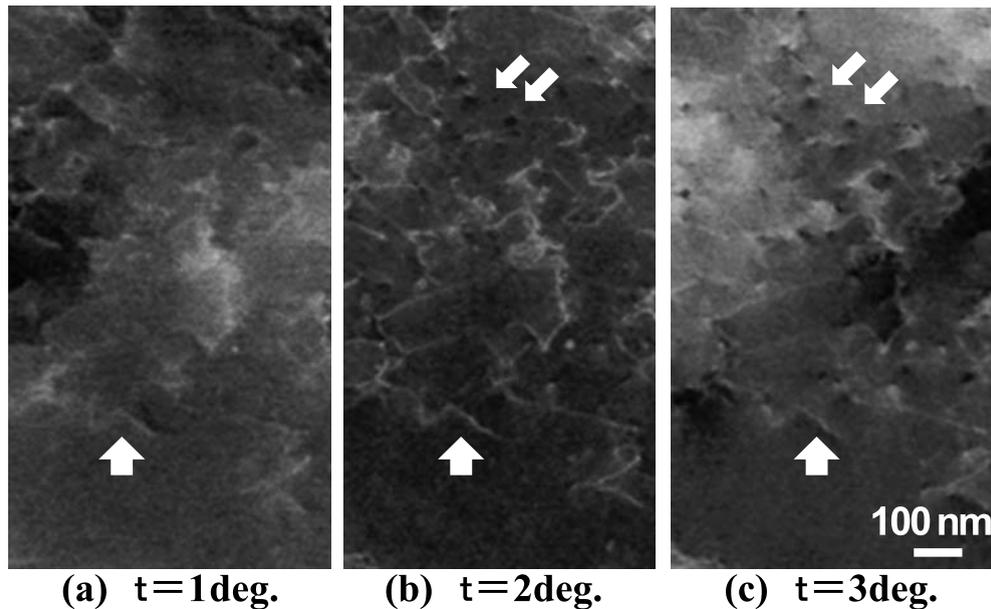


図5 単一転位分布を示すSEM-ECC像。電子線入射方向はほぼ $\langle 111 \rangle$ 方向。試料角度は、(a) 1° (b) 2° (c) 3° 。写真下部の矢印は水平に伸びる転位、写真上部の2つの矢印は表面にその一端が出た各々の転位コントラストを示す。

摘されている¹⁴⁾。

現在の汎用SEMでは、試料ステージや反射電子検出器の位置が固定された構造から、このような転位のバーガスベクトルを含む結晶学的情報を解析するには不十分であり、限定的である。従来の形態観察や元素分析主流のSEM利用から、TEM並みに結晶学的情報が得られるSEM技術として発展していく変革期にあり、その技術革新を含め今後の発展に期待したい。

5. 転位コントラストに対する現状の理解

TEMと同様にSEMで観察される転位コントラストにおいても、 $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ の消滅条件の成立や、Bragg角に応じたコントラスト反転などが見られる。しかしSEMの場合は薄膜近似の成り立つTEMとは異なり、入射電子は試料中での伝搬と共に非弾性散乱により急速にそのエネルギーを失うので、そのような動力学的効果を特に考慮した計算方法の確立が急務である。さらに電子線が走査線として絞られていることから、その収束角も考慮しないとイケない。この点は、STEM-BFとの類似性がある¹⁸⁾。現在、非弾性散乱波の動力学的取扱い計算も含め技術確立は途上であるが、簡単な考え方を以下にまとめる。

図2に示したECCIに対する2つの計測モードにおいて、(b)の前方散乱モードは熱散漫散乱の強度が増大し、試料からの反射電子の強度も強い。EBSD法において、 $60 \sim 70^\circ$ 傾斜条件が主に使われる理由である。この時のECCIの様子を図6(a)に示す¹⁵⁾。Bragg条件に近い角度で入射した電子線は、透過波と回折波に分かれそれぞれがその後非弾性散乱を起こす過程で試料から飛び出し、その後検出器の方向へ進んだ反射電子が検出される。他方、試料中を進む入射電子は、

非弾性散乱を起こした地点で新たな光源Pとして高角度に非弾性散乱波を発生し、それらが表層近傍の格子面に対応してBragg反射を引き起こす¹⁾。その様子を図6(b)に示す。いずれの場合もBragg回折を起こす格子面上に転位があれば、その近傍での僅かな試料傾斜で転位の変位部分がBragg条件を満足し、コントラストが検出される条件を見出せる。

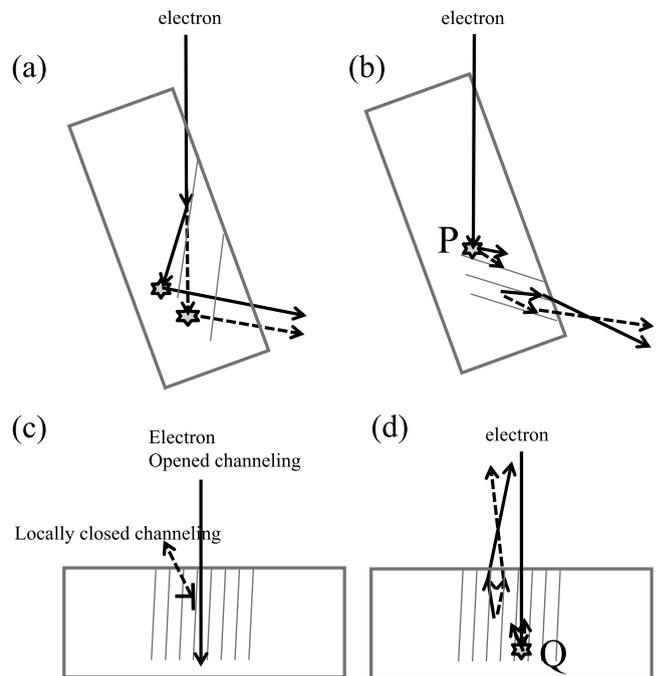


図6 ECCI法における入射電子線と反射電子の関係を示す模式図。

(a) (b)は前方散乱モードでの異なる非弾性散乱波の発生を示す。
(c) (d)は後方散乱モードでの異なる非弾性散乱波の発生を示す。

このような考え方は、後方散乱モードにおいても同じであるが、前方散乱モードに比べて後方へ散乱される非弾性散乱波強度は小さくなるため入射電子線の高輝度化が必要である¹⁹⁾。但し著者らの実験では、短WDの条件において1 nA程度の電流量で観察できている。ところで試料に垂直に電子線が照射された場合、チャンネルング条件では、結晶中を進むBloch波の強度が、原子位置に極大をとる波と原子間位置に極大をとる波に分かれることは良く知られている。この時、原子間位置に極大を持つBloch波は異常透過を示し、原子位置に極大を持つBloch波は強く非弾性散乱される。そして格子面に転位等の結晶欠陥があれば、僅かな試料傾斜で特定の方向に新たな強度分布を生じさせる別のBragg条件ができる。その様子を図6(c)に示す²⁰⁾。また後方散乱モードと同じように、試料内部での仮想光源Qからの非弾性散乱波が、表層近傍での転位部分でBragg回折を起こして反射電子として検出されることも考えられ、それを図6(d)に示す。それぞれのモードで2つの組み合わせによりECCIが得られていると考えているが、それ以外にも表層近傍の転位での弾性散乱により、真空中に戻った反射電子成分もあるし、入射電子線の収束角に応じてBragg角散乱を満たすケースもあろう。これらのそれぞれの寄与についてはまだ研究段階にあり、精度の良い実験データが待たれる所である。

最近、Zaeffererらは、結晶方位に依存した後方散乱波強度を与える式として、Picardらの提案したHowie-Whelan方程式に基づく二波近似¹⁶⁾ではなく、チャンネルング条件を満足する二つのBloch波に基づく強度式を提案している²¹⁾。後方散乱波の微分散乱断面積を σ_B とし、入射電子線に対する試料中での消衰距離 ξ_g とBragg条件からのずれを考慮した立式であり、積層欠陥や転位コントラストに観察される強度縞を、消衰距離 ξ の関数として検討している。加速電圧20 kVでのFCC鉄の $\xi_g = 13$ nmとして、ECCIで観察される積層欠陥の深さを $5\xi_g = 60 \sim 70$ nmと見積もっている。またECCI法で観察される転位の深さを凡その観察条件から見積もり、観察領域の転位密度を計測する試みも始まっている²²⁾。見ている転位コントラストの深さ領域に関する情報、また入射電子線と試料の結晶方位条件から分布が変わる非弾性散乱波や反射電子の強度等を含め、今後のさらなる理解が必要である。

6. おわりに

SEM法で、転位や積層欠陥などの結晶欠陥を観察する目的で、近年ECCI法が注目されている。試料中での非弾性散乱波の動力学的効果の取り扱いとなるため、コントラスト発現機構については様々な提案があり、その幾つかを紹介したが、著者らもより精緻な観察データを重ね正しい理解を求めている段階であり、本稿における記載事項で理解に誤りがあれば遠慮なくご指摘頂きたい。TEMと違ってSEMではバルク試料をそのまま持ち込めるため、多彩な変形試験、また加熱や冷却実験により、これまで提唱されてきた変形挙動や

相変態挙動に対しても、転位や積層欠陥のセミマクロな不均一挙動を含め、さらに理解を深めることができる。SEM装置自体の改良も必要であろう。

最近では、TEM法の低加速電圧化が進み40 kV-TEM等の開発も検討されている。また走査電子系を取り扱うSTEM法も同様に低加速化が進んでおり、もはやTEMとSEMという区別はあまり意味が無い時代へと入ってきているのかもしれない。それぞれに長い歴史があるので、研究者の間では自然に棲み分けができていたのかもしれないが、今後は大いに融合し、新しい顕微鏡学へと発展していくことを期待する。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、日本電子(株)の装置改良に関わる協力、並びに柴田昌照氏、朝比奈俊輔氏の技術協力に感謝いたします。また研究を進める上で、名古屋大学の武藤俊介教授、独マックスプランク鉄鋼研究所のS. Zaefferer教授らから貴重なアドバイスを頂きました。

文 献

- 1) Trager-Cowan, C., Sweeney, F., Trimby, P.W., Day, A.P., Gholinia, A., Schmidt, N.H., Parbrook, P.J., Wilkinson, A.J. and Watson, I.M.: *Phys. Rev. B*, **75**, 085301-8 (2007)
- 2) Winkelmann, A.: in Schwartz, A.J. *et al.* (Eds.), *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, Springer, Chapter 2, 21–33 (2009)
- 3) Sugiyama, M. and Sibata, M.: *JEOL News*, **46**, 11–16 (2011)
- 4) Coates, D.G.: *Phil. Mag.*, **16**, 1179–1185 (1967)
- 5) Joy, D.C., Newbury, D.E. and Davidson, D.L.: *J. of Applied Physics*, **53**, R81–R122 (1982)
- 6) Booker, G.R. *et al.*: *Phil. Mag.*, **16**, 1185–1191 (1967)
- 7) Clarke, D.R. and Howie, A.: *Phil. Mag.*, **24**, 959–971 (1971)
- 8) Czernuszka, J.T., Long, N.J., Boyes, E.D. and Hirsh, P.B.: *Phil. Mag. Lett.*, **62**, 227–232 (1990)
- 9) Wilkinson, A.J., Anstis, G.R., Czernuszka, J.T., Long, N.J. and Hirsh, P.B.: *Phil. Mag. A*, **68**, 59–80 (1993)
- 10) Wilkinson, A.J. and Hirsh, P.B.: *Phil. Mag. A*, **72**, 81–103 (1995)
- 11) Simkin, B.A. and Crimp, M.A.: *Ultramicroscopy*, **77**, 65–75 (1999)
- 12) 金子佳久, 橋本 敏: 金属学会誌, **66**, 1297–1303 (2002)
- 13) Crimp, M.A.: *Microscopy research and Tech.*, **69**, 374–381 (2006)
- 14) Picard, Y.N. and Twigg, M.E.: *J. Appl. Phys.*, **104**, 124906-6 (2008)
- 15) Twigg, M.E. and Picard, Y.N.: *J. Appl. Phys.*, **105**, 093520-8 (2009)
- 16) Picard, Y.N. *et al.*: *Scripta Materialia*, **61**, 773–776 (2009)
- 17) Gutierrez-Urrutia, I., Zaefferer, S. and Raabe, D.: *Scripta Mater.*, **61**, 737–740 (2009)
- 18) 今野豊彦: 顕微鏡, **43**, 50–59 (2008)
- 19) Gutierrez-Urrutia, I. and Raabe, D.: *Acta Mater.*, **59**, 6449–6462 (2011)
- 20) Kamaladasa, R.J. and Picard, Y.N.: in Mendez-Vilas, A. and Dias, J. (Eds.), *Microscopy, Science, Technology Applications and Education* (2010)
- 21) Gutierrez-Urrutia, I., Zaefferer, S. and Raabe, D.: *JOM, TMS*, **65**, 1229–1236 (2013)
- 22) Gutierrez-Urrutia, I. and Raabe, D.: *Scripta Mater.*, **66**, 343–346 (2012)