

電子顕微鏡による結晶化ガラスの微細組織観察

東北大学大学院工学研究科¹⁾、京都大学化学研究所²⁾

宮崎孝道¹⁾・高橋儀宏¹⁾・藤原 巧¹⁾・正井博和²⁾

Microstructures of Glass-Ceramics by Electron Microscopy

Takamichi Miyazaki¹⁾, Yoshihiro Takahashi¹⁾, Takumi Fujiwara¹⁾, Hirokazu Masai²⁾

Graduate School of Engineering, Tohoku University¹⁾

Institute for Chemical Research, Kyoto University²⁾

1. はじめに

酸化ガラスを原料とした結晶化ガラスは、原料の仕込み組成や熱処理プロセスなどを調整することにより析出結晶の多様な形態制御が可能であることから、革新的な機能性を有する光・電子制御デバイスなどへの応用が期待されている。結晶化ガラスの機能性は微細組織と密接に関連している。微細組織の構成要素としてはナノメートルからマイクロメートルのサイズの結晶子や残存ガラス相などであり、結晶化ガラスはそれらの複相組織である。ガラス相から結晶相への変態過程は多様かつ複雑で未解決な部分が多く、結晶化ガラスの微細組織の特徴を明らかにすることは、結晶化ガラスの相変態過程と機能性発現メカニズムの解明に極めて重要であり、更に、新たな機能材料創製に向けた結

晶化ガラスの組織制御法の開発に必要不可欠である。

微細組織を評価する方法として、X線回折法やラマン分光法が用いられている。これらの手法は非破壊で特別な試料準備を必要としない、ヒーターや真空容器との組み合わせにより様々なガス雰囲気、温度環境下でのその場観測が可能といった特徴があるものの、析出した結晶相の分布情報を得ることが難しいといった欠点がある。一方で、電子顕微鏡はミリメートルから原子レベルまでの領域の拡大像を連続的に観察することができ、さらに、析出結晶相の形態・方位、元素構成などの評価が可能であるため、材料中の微細組織を評価する上では最適な手段として用いられている。本稿では電子顕微鏡による結晶化ガラスの微細組織観察について、著者が最近おこなった実例を用いて紹介する。

2. 電子顕微鏡観察の特徴と試料加工

電子顕微鏡には、大きく分けて走査型電子顕微鏡 (SEM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) の

〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11
東北大学 工学部 総合研究棟 B 01
TEL 022-795-4848
E-mail: miyataka@tech.eng.tohoku.ac.jp

二種類がある。いずれも加速した電子線を観察・分析対象の試料に照射することに共通点がある。物質に加速した電子線を照射すると電子と物質の相互作用により二次電子・反射電子（後方散乱電子）、透過電子（前方散乱電子）、特性X線などが発生し、それらの信号を検出することにより、拡大像の観察だけでなく、元素分布や結晶方位などの組織情報を得ることができる。TEMでは、拡大像や電子回折パターンに基づく結晶構造解析に加えて、エネルギー分散型X線分光器（EDS）や電子エネルギー損失分光器（EELS）によるナノスケールでの元素分析や結合状態解析が可能である。また、

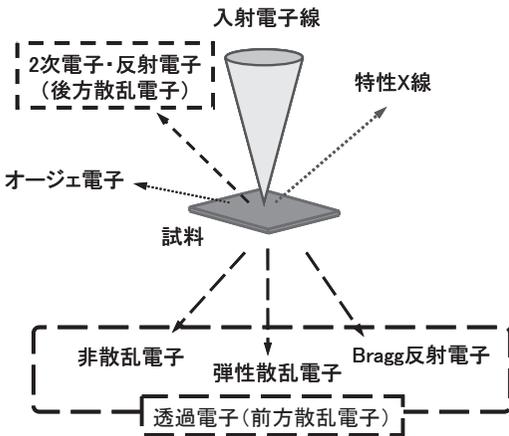


図1 入射電子線と物質の相互作用。

SEMでは表面の形態観察のほかに波長分散型X線分光器（WDS）やEDSによるミクロンスケールでの元素分析や、後方散乱電子線回折装置（EBSD）による結晶解析が可能である。図1に電子線と物質の相互作用により放出される各種信号、表1に電子顕微鏡により得られる組織情報の概要をまとめて示す^[1]。

電子顕微鏡を用いると結晶化ガラスの様々な組織情報を取り出すことができる。しかし、結晶化ガラスをそのままTEMで観察しても、何らかの信号を検出することはほぼ不可能であり、SEMを用いても試料表面の凹凸情報くらいしか得られない。そのため、結晶化ガラスの内部組織や断面構造を観察する場合には、先ず「どの方向から、どの程度の深さまでを観察しようとするか」、そして「変質・変形を与えずに本来の組織を保持できているか」ということに注意しながら試料を加工する必要がある。加工方法としては、切断法、化学研磨法、機械研磨法、イオンミリング法などがあり、それぞれ適用範囲が限定される。特に、TEM観察では試料を電子線が透過可能な0.1マイクロメートル以下に薄片化する必要があるため、観察目的により加工方法を使い分けなければならない。

図2には、筆者らが結晶化ガラスの電子顕微

表1 電子顕微鏡から得られる結晶化ガラスの組織情報。

透過型電子顕微鏡	弾性散乱電子 Bragg反射電子 (前方散乱電子)	(電子回折) 結晶相の同定、結晶方位・配向、格子欠陥・歪み
		(明視野像、暗視野像) ガラス・結晶相の分布・形態、転位・積層欠陥、変調構造
走査型電子顕微鏡	2次電子・反射電子 (後方散乱電子)	(二次電子、反射電子) 表面の凹凸形態、組成分布、空孔
		(EBSD) 結晶方位、粒径、歪み
付帯設備	特性X線	(EDS、WDS) 構成元素の定性・定量分析、組成分布
		(EELS) 構成元素の定性、化学状態分析

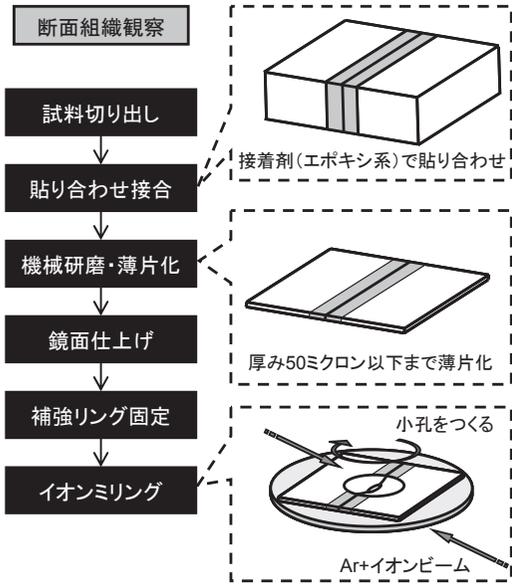


図2 イオンミリング法による試料加工手順。

鏡観察用に採り入れているイオンミリング法の加工手順を示す。この方法は最終仕上げに化学的に不活性な Ar+イオンビームを用いたドライエッチング法であり、ガラスから硬質材料それから多孔質まで幅広い試料について研磨痕を残さずに平滑な鏡面を有する薄片試料を得ることができる有効な加工方法である。他の加工法に比べて材質ごとのエッチング速度比が小さいため、複相組織である結晶化ガラスの最終仕上げに最適である。良質な薄片試料を得るためのポイントとして、研磨工程毎に試料に付着している砥粒や汚れを除去する、断面試料の表面近傍部（貼り合わせ部）を観察する場合は観察したい面と研磨方向が平行になるように研磨し、表面近傍部の研磨ダレを防ぐなどが挙げられる。また、最終仕上げのイオンミリングの工程では観察領域周辺に小孔を開けるが、この小孔はできるだけ小さいことが望ましく、エッチング速度を考慮しながらイオンの入射角と加速電圧を低く設定する。完成した薄片試料はとても薄く脆いので取り扱いには真空ピンセットを用いるなど注意することが大切である。

その他、結晶化ガラスは主成分が酸化物のた

め絶縁性が高く、電子線照射による電荷の帯電現象が原因で観察像が歪んだり異状コントラストが現れることがある。帯電防止策として観察表面に導電性の薄膜のコーティングをおこなう。コーティングは照射電子の試料内への拡散を抑え、表面近傍からの二次電子の発生効率を上げ鮮明な観察像が得られる利点もある。

3. 組織観察例

(1) 反射電子を利用した組織評価

SEM による組織観察で二次電子とならんで比較的好く利用されるのが反射電子である。反射電子のエネルギーは入射電子線の近傍に極大値をもつため、二次電子に比べて試料の深い部分からの情報を持っていること、放出される電子の直進性が良いなどエネルギーの低い二次電子とは異なる性質をもっている。特に、放出率つまり像コントラストに原子番号効果があるのが特徴である。二次電子の放出率にも原子番号効果がみられるがその効果は小さく、また専ら凹凸部や相境界部から影響を受ける。反射電子の放出率は原子番号（電子密度）の増加に伴って一様に増加することから、複相形成に伴う組成の違いを知り、また像のコントラストから原子番号(電子密度)の大小を判断したい場合は、反射電子を利用するほうが有効である。なお、構成元素の定性分析に関してはEDSのほうが優れているが、空間分解能は反射電子像のほうが高い。これは試料に照射された電子線がサンプル中で散乱することでX線の発生領域が球状に広がることに起因している。図3(a)は、結晶化ガラスの表面近傍断面の反射電子像の例である^[2]。試料はCaZnSiAl-Oを含む結晶化ガラスであり、それぞれ表層断面と試料内部で熱処理により異なる相分離が確認できる。EDSによる元素マッピング(図3(b))と比較して各相の形態が高い分解能で識別できることがわかる。

(2) 結晶組織のTEM像と電子回折パターン

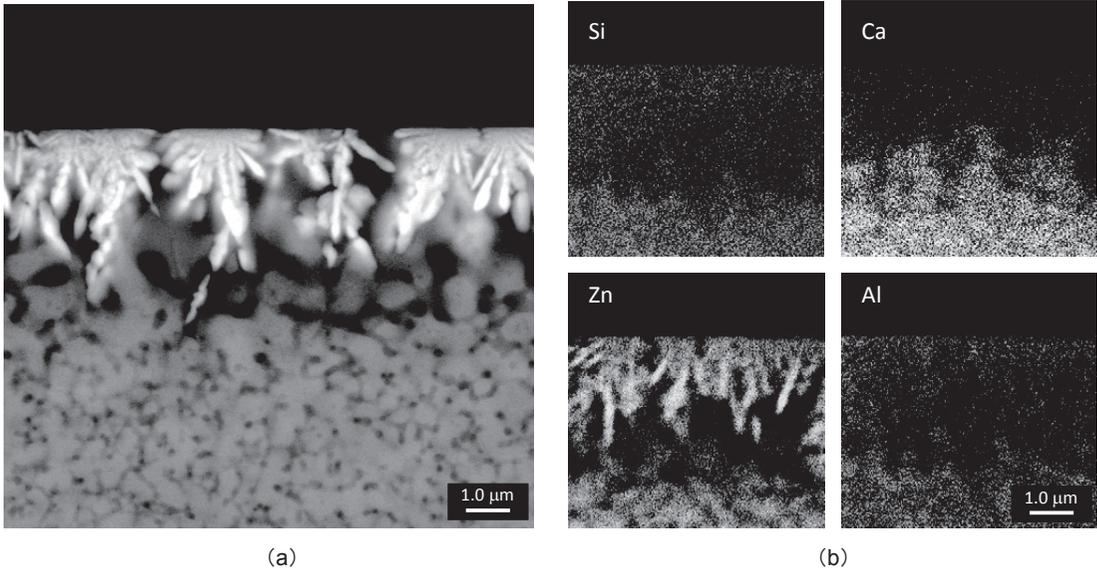


図3 CaZnSiAl-O 結晶化ガラスの表面近傍部の (a) 断面反射電子像と (b) EDX マッピング。

TEM 像と電子回折パターンを正確に解釈するにはそれらの発生原理を理解することが重要になる。TEM 像のコントラストは、散乱コントラスト、回折コントラスト、位相コントラストに大きく分けることができる。散乱コントラストと回折コントラストは比較的低倍で観察し

た場合に現れるコントラストであり、非晶質であれば散乱コントラストは原子番号（電子密度）と厚みに単調に比例する。そして、試料が結晶性の場合には、回折条件を反映した回折コントラストとなり、その強さには結晶方位に依存がある。明視野像では回折コントラストは散乱

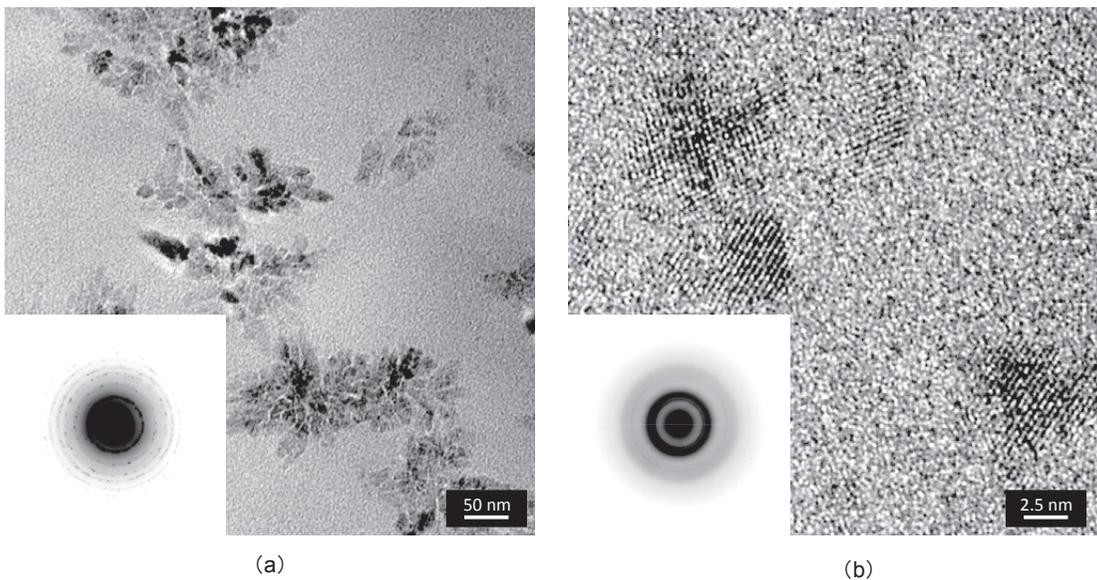


図4 (a) TiZnBAI-O と (b) BaNaPNb 結晶化ガラスの TEM 像。

コントラストよりも強いいため、ナノサイズでもガラス中の結晶子の形成を視認することができる^[3]。(図4 (a)) 一方、位相コントラストは散乱した電子線の位相変化に起因するコントラストであり、高分解能像といわれる結晶子の格子・原子像、アモルファスの粒子像の観察、そしてアモルファスと結晶相の境界部の識別に利用される。図4 (b) は BaNaPNb の高分解能像である^[4]。

結晶化ガラスのように微細な結晶子がガラス中に析出すると、析出の結晶構造、形状あるいは配列等に関連して電子回折パターンには様々な散乱効果が見られる。析出結晶の電子回折パターンを撮影すると、析出結晶はマトリックスであるガラスとは異なり結晶性を有するため、電子回折パターンには回折斑点が現れる。この場合、微小領域から得た電子回折パターンを解析することによって結晶相と方位を決定することができる。また、TEM 像との位置関係からその結晶の成長方位を知ることができる。このほか、電子線の多重散乱によって生ずるストリークや衛星反射など様々な散乱効果から積層欠陥や極性などさらに詳細な原子配列の局在情

報を得ることができる。図5 は BaSi-O の結晶化ガラス中における析出結晶の TEM 像と電子回折パターンである^[5,6]。この結晶相の特徴は析出結晶の形状が植物の葉のように葉柄と葉身と複数の組織で形成されていること、そして、ある特定の回折斑点から伸びるストリークが観察され、ストリークが葉柄の法線方向と一致することである。これは一種の積層欠陥によるものである。更に電子回折パターンを精査すると、葉柄と葉身が異なる結晶相を有していること、ふたつの結晶相間の結晶整合関係や結晶成長方位などがわかった。このように、TEM 像と電子回折パターンを組み合わせることによりナノスケールでの結晶の析出形態の観察が可能で、ガラス相から結晶相への複雑な変態挙動を解析する上で重要な役割を果たす。

(3) EBSD による析出結晶の結晶方位解析

上述のように、TEM では結晶情報と内部組織を同時に調べることができるが、電子回折パターンはスポット撮影で、結晶子ごとに晶帯軸入射の条件設定をおこなうため、広い範囲で結晶相の二次元方位マップを構築することは難し

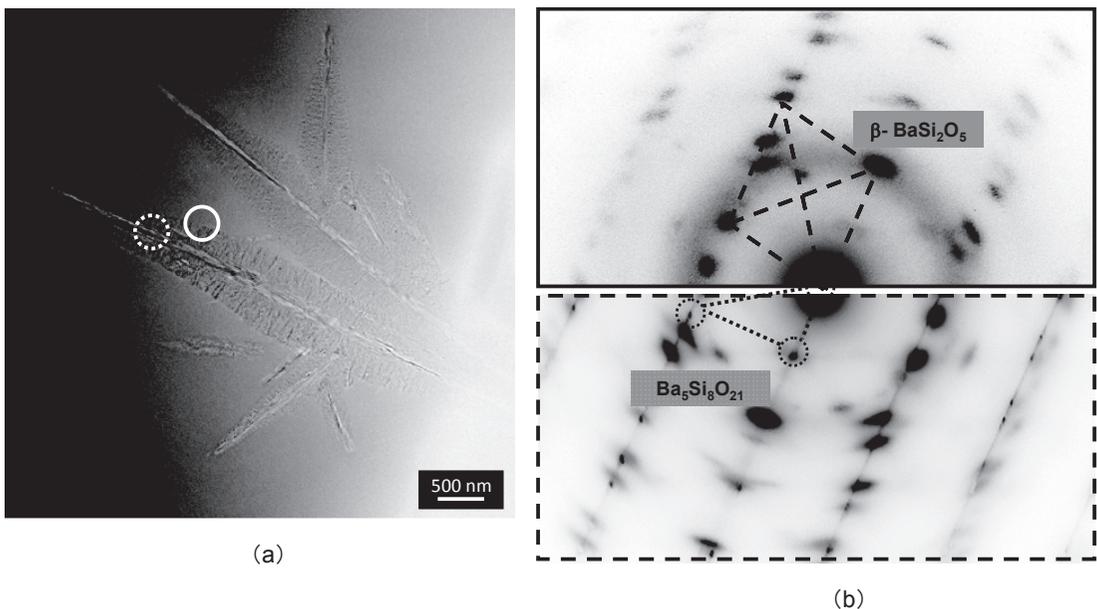


図5 BaSi-O 結晶化ガラス中における析出結晶の (a)TEM 像と (b)電子回折パターン。

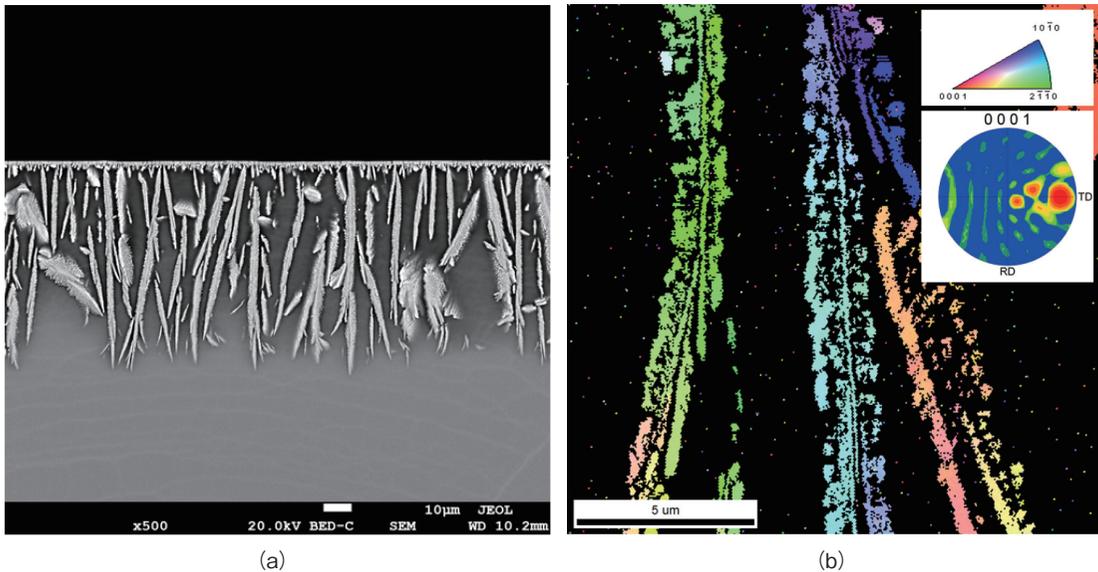


図6 CaZnSiAl-O 結晶化ガラスの表面近傍部の(a)断面反射電子像と(b)EBSD 方位マップ。

い。これを補う方法がEBSD法である。EBSDでは、SEM内に蛍光スクリーンを適切な位置に置くことで、試料表面で生じる電子後方散乱回折により菊池線回折図形すなわちEBSDパターンが観測され、試料の結晶相や結晶方位に関する情報が得られる。電子線を走査しながらEBSDパターンをソフトウェアによる自動式の観測・解析をすることで、TEMの電子回折よりはるかに短時間で結晶の二次元方位マップが得られる。EBSDの空間分解能は、電界放出型の電子銃と薄片試料を組み合わせることによって5 nm以下である。筆者らが最近おこなった結晶化ガラスのEBSD測定結果を図6に示す。試料はイオンミリング法により断面加工し、観測面には帯電防止のために極薄のカーボン膜を成膜した。このEBSD測定により“海ぶどう”のような形状の析出結晶がa軸を結晶成長方位としたひとつの酸化亜鉛結晶子であることが明らかとなった。このようにEBSDを用いると結晶子の形態・形状を反映した二次元方位マップを構築できる。また、この他に測定点間の方位差を調べることによって材料中の応力、歪みの情報も与えてくれる。

4. おわりに

以上、紙面の都合上ごく一部であったが、電子顕微鏡を用いた結晶化ガラスの微細組織観察の実例について紹介した。すべてが正確な記述であるかについては疑問が残るが、本稿が多様かつ複雑な結晶化ガラスの微細組織の理解の一助になれば幸いである。

参考文献

- [1] 例えば、物質からの回折と結像, 今野豊彦 著, 共立出版.
- [2] H. Masai et al: Optical Materials, 33 (2011) 1980-1983.
- [3] H. Masai et al: Journal of the American Ceramic Society, 95 (2012) 3138-3148.
- [4] Y. Takahashi et al: Scientific Reports, 2 (2012) 714-1-714-6.
- [5] Y. Takahashi et al: Applied Physics Letters, 108 (2010) 063507-1-063507-5.
- [6] Y. Takahashi et al: Applied Physics Letters, 95 (2009) 071904-1-071904-3.