UACJ Technical Reports, Vol.11 (2024), pp. 106-119

技術展望・技術解説

アルミニウムの物理分析法 *

佐々木 勝寛 **, 冨野 麻衣 ***

Physical Analysis Method of Aluminum*

Katsuhiro Sasaki ** and Mai Tomino ***

1. はじめに

アルミニウムの材料特性を最大限に引き出し制御するためには，二次加工後も含め，その金属組織や結晶粒内・粒界の晶出物・析出物に関する情報が必要となる。これらの評価には，各種粒子線を用いた物理的分析方法が多く用いられる。物理的分析方法の中で最も一般的な手法として電子線を用いた走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：SEM），透過電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope：TEM），電子線により誘起される特性X線を用いたエネルギー分散型X線分光器（Energy Dispersive Spectrometer：EDS）が用いられる。本稿では，透過電子顕微鏡・走査電子顕微鏡の基本構造を概観し，電子・物質相互作用を概観する。その後走査電子顕微鏡・透過電子顕微鏡を使用する上で重要な装置の構造や動作原理に関して概観する。走査電子顕微鏡・エネルギー分散型X線分光を用いた試料断面での金属組織評価法，透過電子顕微鏡を用いた薄片試料による金属組織評価法の理解の一助としていただければ幸いである。また，溶接部金属組織の形成過程では，高温での金属結晶組織の変化や，溶融金属の凝固過程における固・液界面の挙動が重要となる。透過電子顕微鏡を用いた高温での組織変化や固・液界面の動的挙動の研究手法の例を示す。

1.1 電子顕微鏡の歴史

現在，最も普及している電子顕微鏡は走査電子顕微鏡であり，透過電子顕微鏡は使用法に高度な技術が要求され，装置価格も高いため特殊なものであるという認識が一般である。しかし，開発史を見ると透過電子顕微鏡の方が歴史は長く[1]，特に日本においてはドイツにおいて発明されてすぐに開発が始まっている[2]。走査電子顕微鏡はその原理の提唱[3]はほぼ同時期であるが，実用化は高効率二次電子検出器であるEverhart-Thornley（ET）検出器[4]の発明される1960年代に入ってからである。

透過電子顕微鏡および走査電子顕微鏡の構造を模式的に**Fig. 1**（a），（b）に示す。電子顕微鏡は，光を用いる光学顕微鏡に対し，電子を用いて顕微鏡を構成したものである。特に透過電子顕微鏡の構造は，一般的な光学顕微鏡を上下逆に倒立させた形（Fig. 1（a）左）で置いたものに対応させて説明することが出来る。Fig. 1（a）右図に示される中央の筒型の鏡筒の最上部に位置する電子銃（electron gun）より発生させた電子を，加速管を用いて高速に加速し，電磁石で構成された収束レンズ（condenser lens）で収束させて，鏡筒中央部に挿入された試料ホルダー（specimen holder）に固定された試料に照射する。透過した電子は，同じく電磁石で構成された対物レンズ（objective lens）および，中間レンズと投影レンズ系（projector lens system）（光学顕微鏡では接眼レンズ（eyepiece）に対応）により，鏡筒下部に投影・結像される。結像された像は蛍光板（fluorescent screen）で光に変換され，観察窓から直接人間の目で見ることも出来，また，蛍光板の上下に設置されるCCD（charge coupled device）あるいはCMOS（complementary metal-oxide-semiconductor）カメラで撮像される。電子と物質の相互作用は，一般に光と物質の相互作用よりも激しいので，試料は電子

* 本報の主要部は軽金属溶接 **61**（2023）97-109 に掲載。
The main part of this paper has been published in Journal of Light Metal Welding **61** (2023) 97-109.
** 株式会社UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 基盤研究部，工学博士
Fundamental Research Department, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.
*** 株式会社UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 基盤研究部
Fundamental Research Department, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation.

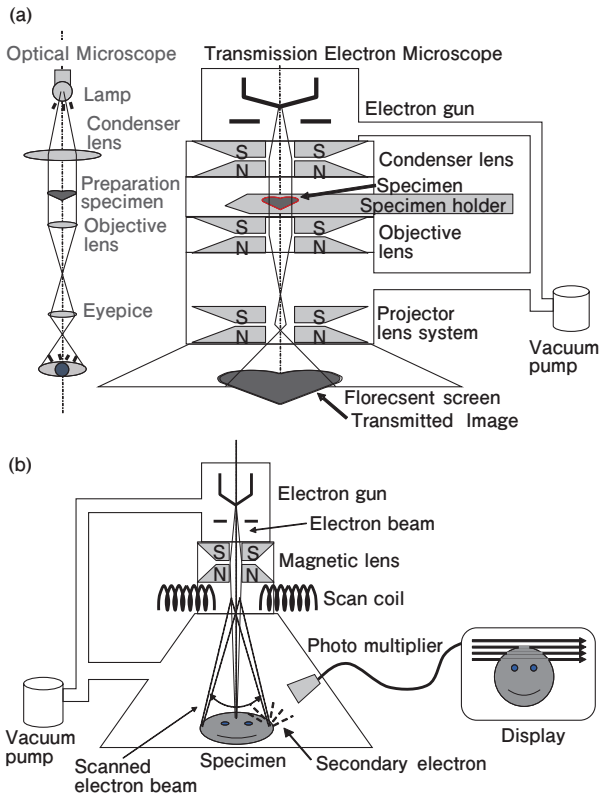

Fig. 1　Schematic drawing of the structure of (a) transmission electron microscope (TEM, right side) and corresponding optical microscope (OM, left side) and (b)scanning electron microscope (SEM).

線を透過できるように数100 nm以下の薄膜状に加工されている。

対してFig. 1 (b) に示されるように走査電子顕微鏡は透過電子顕微鏡の試料よりも上の部分だけで構成されている。電子線は透過電子顕微鏡では緩やかに収束され，観察領域に均等に照射されるが，走査電子顕微鏡では強力な電磁レンズ (magnetic lens) で一点に収束し，発生した二次電子 (secondary electron：SE) や後方散乱電子 (back scattered electron：BSE) を検出する。収束した電子線を試料面上で走査し，収束位置を二次電子や後方散乱電子の強度を対応させて，電子的に画像を形成する。

2．電子・物質相互作用

電子顕微鏡においてどのような像が形成されるかは，電子と物質の相互作用によって決まる。電子と物質の相互作用の概要を理解しておくことは，電子顕微鏡像のみならず，電子を用いた材料評価技術を理解する上で重要である。一般的な電子物質相互作用を**Fig. 2**に模式的に示す。

走査電子顕微鏡においては試料上方へ放出される二

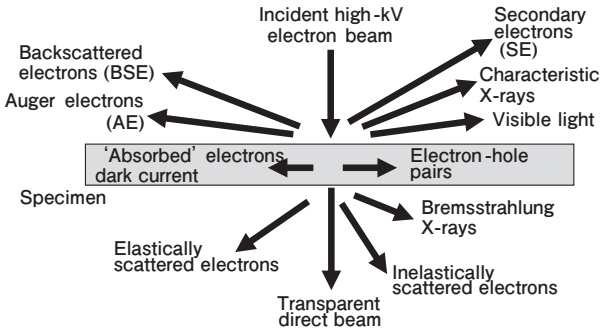

Fig. 2　Electron-specimen interaction.

次電子，後方散乱電子，オージェ電子 (Auger electron :AE) などによって像が形成される。一方，透過電子顕微鏡においては試料を透過した弾性散乱電子 (elastically scattered electron)，非弾性散乱電子 (inelastically scattered electron) に分類される電子により特徴的な像が形成される。電子顕微鏡における像を理解するにはこれらの形成に関わる，電子と物質の相互作用を理解していることが重要となる。

物質による電子などの荷電粒子の散乱は，ラザフォード散乱式[5]で近似的に表現される。散乱された荷電粒子の強度は，入射粒子の強度aと散乱断面積σの積となり，散乱断面積σは散乱角θの関数となる。散乱角θ以上の電子のσは

$$\sigma = \pi \left(Ze/V\theta\right)^2 \qquad (2.1)$$

となり，一回の散乱でθ >90° 以上の後方に散乱する電子は極僅かである。ここでVは入射電子線のエネルギー，Zは物質を構成する原子の原子番号，eは電子の電荷である。電子と物質中の原子は複数回相互作用 (多重散乱) することにより様々な現象を引き起こす。電子の散乱過程は走査電子顕微鏡，透過電子顕微鏡の場合に関わらず，おおよそ非弾性散乱 (inelastic scattering) と弾性散乱 (elastic scattering) に分類される。

非弾性散乱には様々な物理過程があり，原子核に強く結合した内核電子や弱く結合した価電子との相互作用で，試料中の原子へエネルギーを転移させ徐々に電子の運動エネルギーを減衰させる。このエネルギー損失プロセスは，弱く結合した外殻電子 (結合エネルギー数eV) を放出させ二次電子を生成したり，強く結合した内核電子を励起し特性X線 (Characteristic X-ray) を放出させる。また，原子の電場中での電子の減速は，数eVから電子の入射エネルギーE_0までに広がる連続X線 (制動放射：Bremsstrahlung X-ray) を生成し，また，導電金属固体中に広がる自由電子ガス中の振動 (プラズモン) を生成し，試料を加熱 (フォノン生成) する。非

弾性散乱によるエネルギー損失は，電子がすべてのエネルギーを失い試料に吸収されるまで繰り返される。入射電子がどれくらい遠くまで伝搬できるかは，試料中における伝搬距離ds（nm）当たりのエネルギー損失dE（eV）率により求められる。様々な物理的過程の総合的効果として連続的なエネルギー損失として近似的にまとめると次式のようになる[6]。

$$\frac{dE}{ds}\left(\frac{\mathrm{eV}}{\mathrm{nm}}\right) = -7.85\left(\frac{Z\rho}{AE}\right)\ln\left(\frac{1.166E}{J}\right) \quad (2.2)$$

ここでEはビームのエネルギー（keV），Zは原子番号，ρは密度（g/cm^3），Aは原子量（g/mol），Jは平均イオン化ポテンシャルで，

$$J(\mathrm{keV}) = (9.76Z + 58.5Z^{-0.19}) \times 10^{-3} \quad (2.3)$$

と近似される。式2.2を積分することにより電子の試料中の伝搬距離である全飛程（Bethe域）が求まる。例えばAuの場合20 keVの電子は，おおよそ10 eV/nmでエネルギーを失い，試料中の全飛程は，おおよそ2 μmとなる。

2.1　二次電子（SE）および後方散乱電子（BSE）の特徴

走査電子顕微鏡像形成に関与の深い二次電子および後方散乱電子の生成と検出における注意点について述べる。

2.1.1　二次電子（SE）

二次電子は，入射電子が非弾性散乱で原子に弱く結合した価電子あるいは伝導帯電子（金属の場合）を弾き飛ばした場合作られ，そのエネルギーは1から15 eVである。二次電子は試料中を非弾性散乱下で進み，急激に運動エネルギーを失う。このため表面のエネルギー障壁を超え脱出する二次電子は極僅かとなる。例えば，銅ターゲットで，入射電子のエネルギーが1 keVの場合，二次電子の67%は4 eV以下，90%は8.4 eV以下のエネルギーを持つ[7]。このように二次電子の運動エネルギーは非常に低いので，脱出深さは数nmに制限される。

材料の評価で，現在最も多く用いられている走査電子顕微鏡は主に二次電子により像形成を行うので，二次電子生成の過程は走査電子顕微鏡像の理解のためには重要である。電子ビームが試料表面に入ると，収束ビームのサイズの円柱状の体積で二次電子の生成が始まる。二次電子の脱出深さ範囲で入射面二次電子（SE_1）を放出する。入射電子は固体中さらに深く入り二次電子を生成し続けるが，運動エネルギーの小さい二次電子は非常に短い範囲で完全に吸収されてしまう。入射電子は，その後も散乱を繰り返し，後述する後方散乱電子として入射面に戻ってきて再度表面から脱出する。この時に，追加の二次電子（SE_2）生成を行う。

二次電子の生成効率は二次電子数N_{SE}と，入射（一次）電子数N_Bの比δで評価される。

$$\delta = N_{SE} / N_B \quad (2.4)$$

δの値は大体0.4から1.2であるが，安定した値の測定は困難である。表面への付着酸化物や汚れ（例えば，吸着水，化学修飾水，炭化水素など）は，δ値を理想的な純物質や化合物と異なったものとする。一般的な走査電子顕微鏡の真空（鏡体圧～ 10^{-4} Pa）ではイオンビーム洗浄したとしても，表面はほとんど不可避的に再吸着した酸化物，炭水素化物と化学吸着水分子の複雑な混合物となる。二次電子による組成依存コントラストを得るのは非常に困難である[8]。

また，二次電子効率は試料傾斜角θの関数となる。一次電子が試料へ入ると，浅い二次電子脱出深さにおいては，経路に沿っての二次電子生成率は一定である。一次電子の経路の距離は脱出深さ内では，傾斜角θの正割（secant）で増加し，それに伴い二次電子生成量は増加する。一方，表面への最小脱出経路は，局所表面垂直である。このため脱出してくる二次電子の数は表面近傍では生成数に比例すると同時に，傾斜角θの正割（secant）で増加する。このような二次電子数の局所表面の傾きに対する単調な依存性は，物体の形状を示す幾何学的コントラスト形成に重要な役割をはたす。

2.1.2　後方散乱電子（BSE）

試料へ入射した一次電子の内，再び表面から脱出するものを後方散乱電子という。二次電子を生成する元となった入射電子は，物質中を散乱し続け，特定の比率で適度な散乱の後，試料へ入射した時の初期の向きと全く反対になり，結果としてこれらの電子は入射面に戻り，試料から出て行く。これらの後方散乱電子は走査電子顕微鏡像の信号の重要な成分を構成し，試料の特性の情報に富んでいる。後方散乱電子信号は試料組成，形状，質量厚さ，結晶構造の情報を含んでおり，その散乱深さは数百から数千nmに及ぶ。

試料を離れる後方散乱電子はエネルギーを持っており，試料室中をミリからセンチ飛行し，ほかの金属表面（対物レンズ極片，試料室壁，試料ステージ部品など）

をたたき，SE_3といわれる三種類目の二次電子を生成する。走査電子顕微鏡の二次電子像はSE_1，SE_2，SE_3の総和として像を形成している。SE_3は，しばしば走査電子顕微鏡像の質を低下させる原因となる。

一方，後方散乱電子を意識的に用いて走査電子顕微像を形成することは，有用である。後方散乱電子発生は後方散乱電子係数ηで定量化され，

$$\eta = N_{BSE} / N_B \tag{2.5}$$

と定義される。ここでN_Bは試料に入射された電子の数，N_{BSE}は後方散乱電子の数である。現代では，後方散乱電子の評価には，一般的にモンテカルロシミュレーションを用いる。繰り返し計算の結果の統計的なばらつきはηの関数であるpで評価され，$p = (\eta N)^{1/2}/\eta N$となる。一例として入射エネルギー$E_0 = 20$ keVと表面傾斜角0度（つまり表面に垂直なビーム）において最低10000電子軌跡をシミュレートすると，$N = 10000$軌跡では$\eta \sim 0.15$（Si）で$p = 2.5\%$と見積もられる[8]。

原子番号Zの関数として後方散乱電子係数の実験的な詳細な測定結果は，純物質の高度に研磨された平面で行われ，Zの増加に伴いηは単調に増加することが確認されている。入射エネルギー20 keVでの古典的な測定[9]によると，Zに対するηの傾きは，$Z = 14$（Si）までの低原子番号のターゲットで最も大きく，遷移元素領域（$Z = 26$（Fe）以上）に入ると傾きはだんだん小さくなり，高Z（$Z = 79$（Au）以上）では，隣の元素間でほとんど変化しなくなる。Reuter[10]による20 keVの結果の数学的フィッティング式がよく参照される。

$$\eta = -0.0254 + 0.016Z - 1.86 \times 10^{-4} Z^2 + 8.3 \times 10^{-3} Z^3 \tag{2.6}$$

このフィッティングは，測定データの無い元素のηの推定に有用である。また，後方散乱電子係数は，均一な原子混合において，例えば，化学量論的化合物，ガラス，特定の合金において，構成元素の質量組成とそれぞれの純元素のη値から正確に求めることが出来る[9]。

$$\eta_{\text{mixture}} = \Sigma \eta_i C_i \tag{2.7}$$

ここでCは質量（重量）比で，iは含まれる元素を示すインデックスである。ηとZの関係の測定を異なった入射エネルギーで行うと，5から49 keV間の入射エネルギーで僅かな依存性しかなく，20 keVのカーブでほぼ代替できる[11]。このため後方散乱電子を用いると，入射電子のエネルギーに関係なく組成を反映した走査電子顕微鏡像を得ることが出来る。

2.1.3　特性X線

非弾性散乱において，内核電子を弾き飛ばした場合，電子を弾き飛ばされた原子が，核外電子構造を回復する際に発生するのが特性X線である。**Fig. 3**に示すようにK核の電子が，入射電子により原子外部へ弾き飛ばされると，原子はイオン化し不安定となる。安定化するために欠けた内核軌道へ，より外殻のL核から電子が遷移すると，軌道間のエネルギー差に相当するX線が発生する。これが特性X線である。非弾性散乱で弾き飛ばされた電子軌道がK核の場合はK線，L核の場合はL線と呼ばれる。特性X線の持つエネルギーは**Table 1**に示すように元素毎に特徴的なエネルギーを示すため，試料に含まれる元素を特定することが出来る。

2.2　透過電子および電子の回折現象

透過電子顕微鏡は入射電子の方向からそれほど変化していない透過電子に注目する。透過電子顕微鏡の試料は非常に薄いので，入射電子のほとんどが透過する。走査電子顕微鏡においてはほとんど全ての電子は非弾性散乱し，物質とエネルギーを交換するが，透過電子顕微鏡の場合は大部分の電子は物質とエネルギーを交

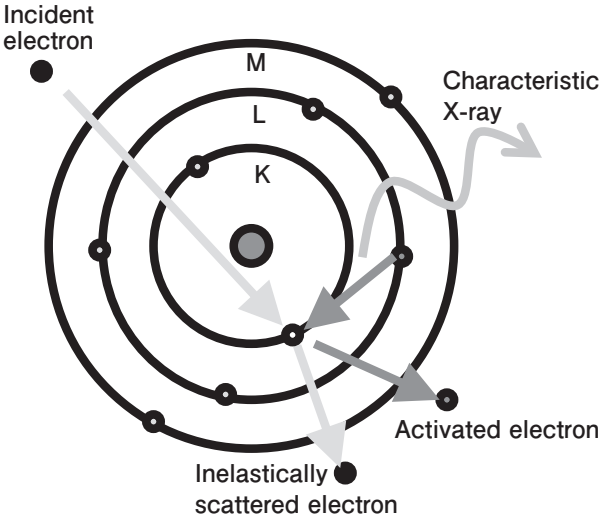

Fig. 3　Schematic drawing of the generation process of characteristic X-ray and the energies for some element.

Table 1　Energy of Characteristic X-ray (keV).

Element	K	L
Mg	1.25	0.09
Al	1.49	0.12
Si	1.74	0.15
Fe	6.4	0.71
Cu	8.05	0.94

換しない弾性散乱電子である。弾性散乱された電子は，電子波としての相互の位相関係を維持した弾性散乱をするため互いに干渉しあい，物質が結晶であるならば構造を反映する電子線回折パターンを形成する[12]。

物質に入射する電子の波数ベクトルをk，弾性散乱後の波数ベクトルをk'とすると，散乱後の電子線の強度Fは，電子を散乱させる原子の散乱因子$f(k\text{-}k')$で決まる。複数の原子が存在すると

$$F = \Sigma_j f(K) \exp(2\pi i r_j \cdot K) \tag{2.8}$$

となる。ここでKは散乱ベクトル$(k\text{-}k')$，iは虚数，r_jは，各原子の位置ベクトルである。物質が結晶の場合r_jは結晶格子点に対応し，Kが結晶格子の逆格子ベクトルGと一致すると$\Sigma_j \exp(2\pi i r_j \cdot K)$は1となり強い干渉を起し回折がおきるが，$G$から少しでもずれると1から−1の間を循環することになり，電子波は互いに打ち消し合い回折は起きない。また，結晶格子中に複数種の原子が配置される場合式2.8は

$$F = \Sigma_j \exp(2\pi i r_j \cdot K) \Sigma_l f_l(K) \exp(2\pi i \Delta r_l \cdot K) \tag{2.9}$$

となる。ここで，f_lは単位格子中の1番目の原子の散乱因子，Δr_lは格子点からの相対位置ベクトルである。$K = G$の場合$\Sigma_l f_l(G) \exp(2\pi i \Delta r_l \cdot G)$は結晶構造を反映した値を取り，各回折の強度比に反映される。回折した電子線は入射電子線の波数ベクトルkを関数とし特定のGのグループで大きなFの値を持ち，スポット状の点（回折点）の配列の電子線回折パターンを形成する（**Fig. 4** (a)）。Fは電子波の位相項を含むので，実際に観測される回折点の強度は，Fの複素共役F^*との積の平方根$|F|$となる。

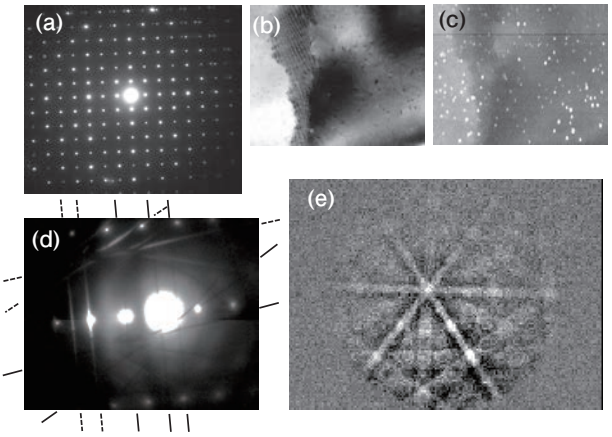

Fig. 4　(a)Electron diffraction pattern, (b) bright field and (c) dark field images obtained by selecting a particular spot in (a). (d) Kikuchi pattern and (e) electron back scattering diffraction (EBSD).

このような電子線回折パターンは透過電子顕微鏡の場合，Fig. 1 (a) の対物レンズの後焦点面に形成される。電子線回折パターンが形成される面上に絞りを挿入することにより，試料中で散乱されることなく透過した電子のみを通過させて像（明視野像Fig. 4 (b)）を形成したり，一部の回折を起こした電子のみを通過させて像（暗視野像Fig. 4 (c)）を形成することが出来る。明視野像は，試料による電子線の吸収や，すべての電子線回折の影響を含んだ像となるため解釈が複雑となる場合がある。一方，特定の回折電子線のみを選択した暗視野像は，Fig. 4 (c) 中の輝点のように析出物などの特定の相を強調して観察しやすいという特徴がある。また，多数の回折した電子線の強度$|F|$比と逆格子ベクトルGから逆方向に式2.9を解くことにより結晶構造を求めることが出来る。

非弾性散乱を起こした電子間でも干渉現象は起きる。非弾性散乱電子では入射電子の位相関係は維持されない。そのため，あたかも物質中に電子源が存在し，特定の結晶面の垂線方向に軸を持つ円錐面に沿って回折が起き，弾性散乱電子による電子線回折パターン中に菊池線（Kikuchi line）と呼ばれる筋状のコントラストが形成される（Fig. 4 (d)）。複数の結晶面よりの菊池線が重なり合うと結晶構造を反映した菊池パターン（Kikuchi pattern）が形成される。この現象は透過電子のみに起きるものではなく，二次電子を生成する軽微な非弾性散乱を起こし，僅かにエネルギーを損失した後方散乱電子にも起きる。後方散乱電子に形成される菊池パターンを電子線後方散乱回折（Electron Back Scattering Diffraction : EBSD）と呼ぶ（Fig. 4 (e)）。実用的には測定に十分な信号量を稼ぐために，表面に低角度で入射した電子による後方散乱電子が形成するEBSDを利用する。

3．検出器の構造と近年の発展

走査電子顕微鏡や透過電子顕微鏡は，上記のような様々な電子・物質相互作用を経た電子を，様々な検出器や検出法で検出・測定することにより，像観察や分析を行い，材料評価に用いられる。検出器に関する理解は，測定結果の正しい理解のためには重要である。まず，走査電子顕微鏡に用いられる検出器について概観する。

3.1　Everhart-Thornley（ET）検出器

走査電子顕微鏡で用いられる二次電子検出器の代表

的なものは，Everhart-Thornley（ET）検出器である[4]。ET検出器は**Fig. 5**に示すように10 kVあるいはそれ以上の正電位を掛けた薄い金属被覆を付けた蛍光体（Scintillator）を用い，非常に低いエネルギーの二次電子を引付け，蛍光が起きるのに十分な運動エネルギーまで加速させて検出する。蛍光材料は一般的に光学的に活性な化合物を拡散させたプラスチックかガラスである。絶縁性の蛍光体は，そのままでは帯電してしまうため，薄い金属層を蒸着してある。電子はこの金属膜を通過後に蛍光を発する。高い電圧に印加された蛍光体は，そのままでは一次電子をも引付け蛍光体の劣化を早める。そこで蛍光体は，電気的に分離され中程度の数百Vの正電位を印加されたFaraday cageで囲まれる。非常に低いエネルギーの二次電子は，Faraday cageの弱い電位でも非常に高い効率で集めることが出来，より高い電位を印加された蛍光体へ加速され，高い効率で蛍光を発し，蛍光体にライトガイド（Light guide）で接続された光電子増倍管により増幅され，高い感度で電気信号として検出される。

3.2　Through-the-Lens（TTL）二次電子検出器[8]

通常，二次電子検出器は対物レンズより下の試料近傍に設置されるが，後方散乱電子が表面から脱出する際に生成するSE_2や，装置内壁を照射することにより生じるSE_3も同時に検出してしまう。ET検出器を**Fig. 6**のように対物レンズより上に設置するThrough-the -Lens（TTL）二次電子検出器によりSE_3の検出を抑制することが出来る。光軸に近いSE_1とSE_2はレンズの磁場に捉えられて，レンズ中をらせん状に上昇し検出器に到達するが，光軸から遠い表面で作られたSE_3はレンズ中を上昇出来ず，効果的にとらえることが出来ない。このためSE_3成分を取り除くことが出来，SE_1成分の像感度を向上させることが出来る。

3.3　後方散乱電子（BSE）検出器[8]

一次電子のエネルギーE_0がE_0>5 kVでは，試料から放出される後方散乱電子は入射エネルギーの50%あるいはそれ以上を維持しており，後方散乱電子へ試料脱出後に加速電圧を加えずに検出器で検出できる。蛍光体検出器では，高信号応答性で早く減衰し，広帯域動作が出来る蛍光体が用いられ，放出された光は全反射ライトガイドで集められ，光電子増倍管へ伝えられる。蛍光体検出器の感度は立体角にも影響を受け，幾何学的な設計によっても性能が変わる。

近年は，半導体検出器がよく用いられる。半導体検出器では高エネルギー電子をデバイスの活性領域に侵

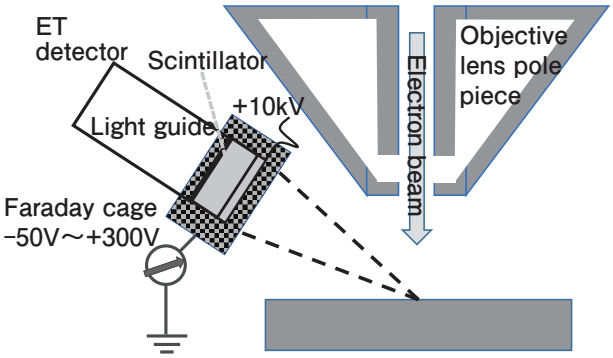

Fig. 5　Schematic drawing of ET detector at lower detector position.

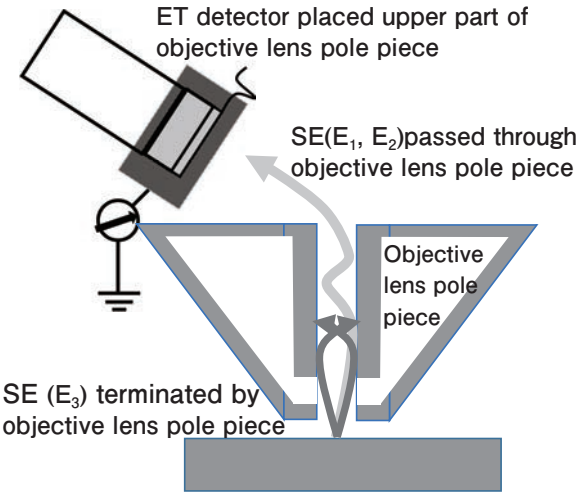

Fig. 6　Schematic drawing of through the lens (TTL) detector at upper detector position.

入させることにより非弾性散乱を起こさせ，半導体中にゆるく結合した価電子帯の電子を空の伝導帯へ押し上げ，電子−ホール対を形成させる。適切な電位を与えることにより，これらの電子−ホール対を分離させ，表面の電極に集め測定することが出来る。一つの電子−ホール対生成により3.6 eVのエネルギー損失が起きるため，例えば，15 keVの後方散乱電子は4000個の電子−ホール対を生成し，1 nAの後方散乱電子は4 μAの捕集電流に変換される。半導体後方散乱電子検出器は，**Fig. 7**に示すようにシリコンウェハを用いて作製され，薄いという利点があり，他の検出器と競合しない様に対物レンズ下に配置できる。大きなサイズと試料近傍に置くことが出来るため，大きな立体角を得やすい。また，分割配置が出来，それぞれを別々の検出器として使え，それぞれの検出器からの信号の和や差分を取ることにより，傾斜照明のような像を作ることが出来る。半導体後方散乱電子検出器は入射面電極を後方散乱電子が通り抜けるときに，エネルギー損失があるため1 keVから3 keVの臨界エネルギーを持ち，電子−ホール対生成の原理のため，高エネルギー部分に高い利

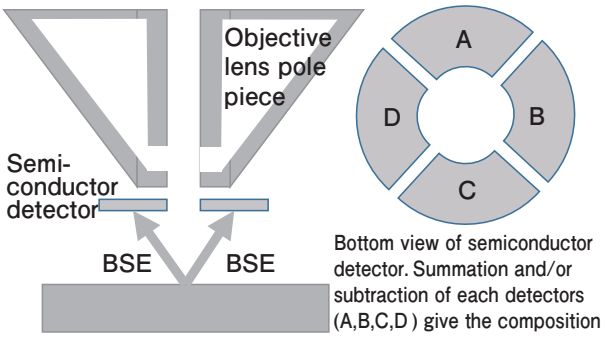

Fig. 7　Schematic drawing of Semiconductor BSE detector.

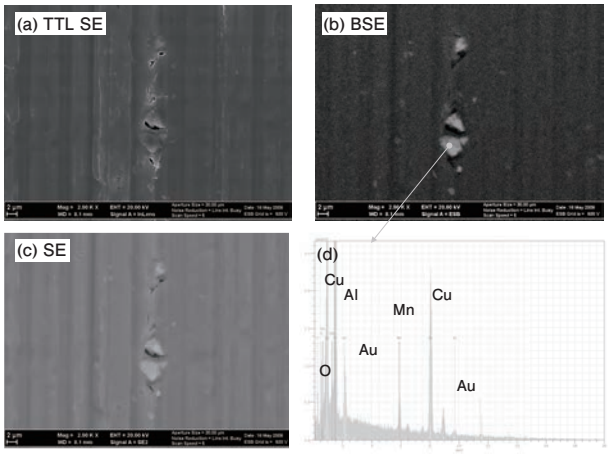

Fig. 8　Comparison among (a) TTL SE, (b) BSE and ordinarily (c) SE images obtained from corresponding area with (d) X-ray energy dispersive spectrum of precipitation.

得を持つ特性がある。

上記のような検出器を，複数同時に用いて同一視野で走査電子顕微鏡像を得ると，それぞれ特徴的な走査電子顕微鏡像を得ることが出来る。**Fig. 8**に，同一領域から得たTTL 二次電子像と後方散乱電子像および通常の二次電子像を示す。(a) のTTL 二次電子像は高い分解能を持ち，(b) の後方散乱電子像や (c) の通常の二次電子像では解像出来ていない細孔が観察できている。一方，(c) の通常の二次電子像は，検出器が試料表面に近く非対称な位置にあるため，表面の凹凸が他の像に比べて明確に観察されている。(b) の後方散乱電子像では，組成の異なる領域が明瞭なコントラストで観察できている。(b) の後方散乱電子像で特異なコントラストを示した領域は，(a) のTTL 二次電子像や，(c) の通常の二次電子像ではコントラストを持って観察されないが，後述する特性X線を用いた分析により (d) に示すX線スペクトルが得られ，Alマトリックスと異なり高い濃度のCuを含んでいることが分かった。

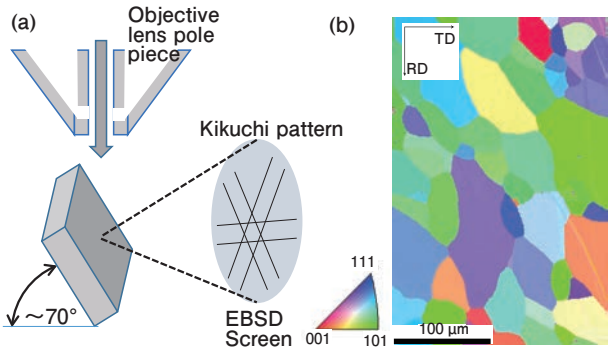

Fig. 9　(a) Geometrical relation of sample and image detector obtaining electron back scattering diffraction (EBSD) in SEM, and (b) an example of EBSD mapping of 1000 series aluminum foil surface.

3.4　電子線後方散乱回折 (EBSD) パターン

電子線回折は，上述したように試料の後方へ散乱した電子にも起きる。ただ，後方へは一回散乱電子はほとんどなく，多重散乱電子により回折パターンが形成されるため，菊池パターンのみが観察される。市販されているEBSD検出器は，散乱効率を上げるためと二次元検出器を配置しやすいように，**Fig. 9** (a) に示すように，電子線を試料表面に対して傾斜させて入射し，形成されたEBSDパターンをCCDカメラなどの画像検出器で撮影する構造となっている。得られたEBSDパターンは画像解析され，Fig. 9 (b) に示すようなEBSDマップが得られる。図は，1000系Al箔のマッピングを示す。挿図に示すように下方向が圧延方向RD，直行した方向が圧延面横方向TDである。色は，Fig. 9 (b) 左下のステレオ投影図等価三角形内で，表面垂直方向が向いている結晶方位を表している。結晶粒ごとに特定の色が示され，圧延方向に対して結晶が伸びている様子が分かる。

3.5　電子線励起特性X線による組成分析

試料中に入射された電子は，原子の内核電子も励起する。結果として元素特有のエネルギーを持った特性X線を発生する。この元素特有の特性X線のエネルギーと強度を同時に測定する装置がエネルギー分散型分光器 (Energy Dispersive Spectrometer) である，この技術は走査電子顕微鏡，透過電子顕微鏡共通で利用される技術である。従来は**Fig. 10** (a) に示すようなSiのp型層とn型層の間にLiを拡散させ，厚い真性半導体層を形成したSi (Li) 検出器により測定していた[13),14)]。真性半導体層中を通過したX線が非弾性散乱をして3.6 eVエネルギーを失うごとに生成する電子−ホール対を，p−n層間にかけた逆バイアス電圧により分離捕集し，X線のエネルギーを電流として測定する。後方散

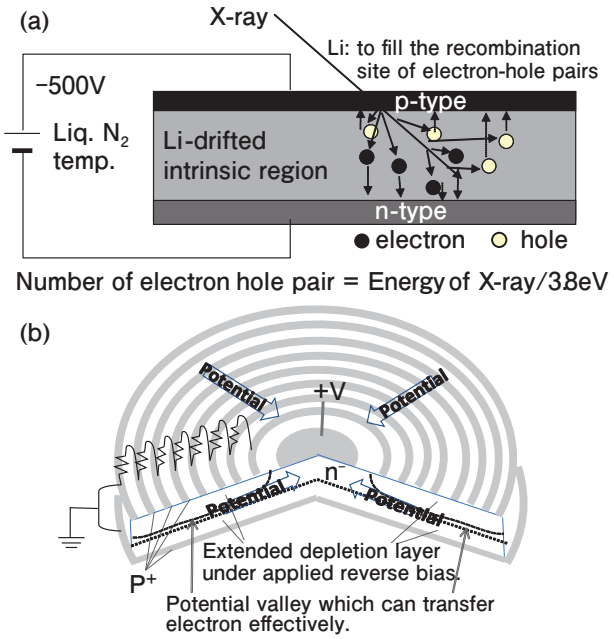

Fig. 10　Schematic drawing of structure and X-ray detection mechanism of (a) Si(Li) detector and (b) Silicon drift detector (SDD) for energy dispersive spectroscopy.

乱電子検出器と原理は同じだが，X線の一光子毎に電流を測定するために，非常に速い応答性が求められ，検出器には500 V程度の高電圧を印加する。耐圧の維持とノイズの発生を抑えるため検出器は液体窒素で極低温に冷却して使用する必要があった。近年，Fig. 10 (b) に示すような電子−ホール対を分離捕集するための電圧を，シリコンの板状の検出器の厚さ方向ではなく，同心円状に配した電極により横方向にかけ，捕集した電荷を検出器のウェハ内に組み込んだ電界効果トランジスタ（FET）で直接増幅することにより，高いエネルギー分解能を維持できるSDD（Silicon Drift Detector）が用いられるようになってきた[15),16)]。検出器内に印加する電位勾配が緩やかであるため，ペルチェ素子などで実現できる−30℃程度の低温で動作させることが出来るため，取り扱いが容易となってきている。

4．電子レンズの技術進歩と分解能

近年，電子顕微鏡に用いられるレンズの性能が向上し，電子顕微鏡の空間分解能が向上してきている。高分解能走査電子顕微鏡や透過電子顕微鏡用のレンズの構造を概観する。

4.1　高分解能走査電子顕微鏡用レンズ

近年の走査電子顕微鏡は低加速電圧での分解能の向上が著しい。また，低エネルギーでの走査電子顕微鏡利用が過去20年で進んでいる。非電導物質の表面の非帯電観察や，極表面性状の観察が主な目的である。従来の走査電子顕微鏡は1 keVまでの低加速電圧で用いることが出来るが，対物レンズの収差を抑えることが出来ず十分な分解能を得ることが出来ない。このため更に低電圧の，数100 eV台までの観察は減速電圧付の複合対物レンズが必要となる。

最初の低電圧走査電子顕微鏡はPeaseの原理[17)]に基づいて1968年に作られた。試料前面の減速性電場を配置することにより純粋な磁界レンズの光学性能を増強する構造を取った。電子は初め高電圧で加速され試料直前の静電場で所望のエネルギーに減速される[18)]。磁界レンズと試料後ろの浸漬静電レンズを組み合わせた複合レンズ構成のGemini対物レンズ（**Fig. 11**）と呼ばれるものが1989年に実用化され[19)]，その後，様々な改良[20)]が加えられた。このような複合デザインでは収差係数は電圧を下げるに伴って減少する。

今日，多くの走査電子顕微鏡メーカは低電圧200-500 eVで高分解能（数nm）を実現している[21)]。例えばCarl Zeissの高性能走査電子顕微鏡ではICT GmbHのライセンスの元，DSM 982 Gemini SEMにおいて20 keVで1.2 nm，5 keVで2.5 nm，1 keVで4 nm，LEO 982 FESEMにおいては0.2 kVから30 kVの加速電圧範囲で，1 kVで4 nm，30 kVで1 nmの分解能を達成している[22)]。

4.2　球面収差補正（C_S corrector）を用いたピコメータ分解能透過電子顕微鏡

磁界レンズは大きな収差を持っているため，電子顕微鏡の空間分解能は理論値に到達していない。磁力線と電子線がほぼ平行となる双極レンズでは必ず軸外電

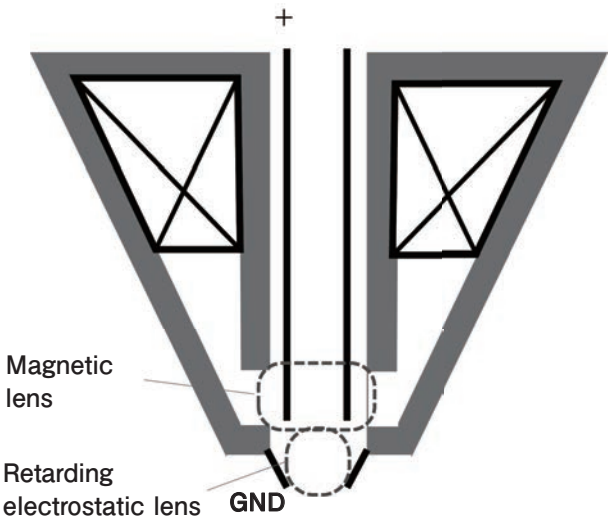

Fig. 11　Schematic drawing of compound magnetic and electrostatic lenses (Jemini Lens) for low voltage and high resolution SEM.

子線の位相は遅れ，正の収差係数を持つ。これに対して，電子線に対して磁力線が直交する多極レンズは，負の収差係数を持たせることが出来る[23]。Haiderらにより，**Fig. 12**に示すように多極磁界レンズと，双極のTransferレンズを組み合わせ，収差係数の正と負のレンズを電子光学的に等価な位置に配置し[5]，それらのレンズシステムをコンピュータ制御することにより，磁界レンズの球面収差を補正することに成功し，電子顕微鏡の空間分解能が飛躍的に改善された[24]。2000年以降，収差補正装置の進歩は著しく，透過電子顕微鏡の分解能向上のみならず，特に，走査型透過電子顕微鏡（STEM）の性能向上に大きく寄与した。収差補正されたレンズを用いて，高い集束角で扇状の電子線を形成することにより，走査型透過電子顕微鏡（STEM）は，物質中の原子一つ一つを三次元的に可視化[25]することが可能になった。現在は，単に原子を可視化するだけではなく，個々の原子の電子状態，周囲の原子との結合状態，磁化の状態などを同時に測定する手法の開発が進んでいる[26]。

5．高温における材料内部の微細組織動的変化の観察例

走査電子顕微鏡は試料表面の情報を得ることが出来るが，内部組織の情報を得るためには透過電子顕微鏡が用いられる。一般的な透過電子顕微鏡についての解説は，高名な教科書[5),12),27)]が出版されているので，そちらに譲る。

溶接等の高温加熱状態における金属組織形成のメカニズムを理解するためには，高温における金属組織の変化や，溶融金属と凝固金属界面の微細組織形成の理解が重要となる。本稿では，透過電子顕微鏡の新奇な応用例として，筆者らが開発した集束イオンビーム（Focused Ion Beam：FIB）加工法と直熱型試料加熱ホルダー（Kamino-Saka Holder）[28]を用いた固・液界面を含む材料組織の変化のその場観察技法について紹介する[29),30)]。

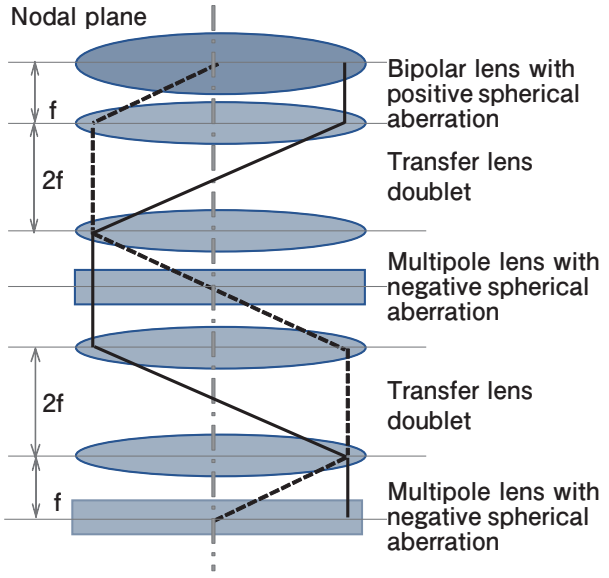

Fig. 12　Schematic drawing of spherical aberration (*Cs*) corrector for high resolution TEM.

5.1　観察手法

透過電子顕微鏡中の試料加熱においては，試料そのものや，試料ホルダーの熱膨張による試料ドリフトの問題を局限まで低下させることのできる上野−坂ホルダー[28]を用いた。固・固界面，固・液界面を断面方向から観察するために，上野−坂ホルダーに最適な薄膜試料を，集束イオンビーム加工機（FIB）を用いて作製した。断面その場透過電子顕微鏡観察用試料は，マイクロサンプリング機能を有する集束イオンビーム加工装置（HITACHI FB-2000）を用いて作製した。**Fig. 13**(a)に示すように，集束イオンビーム加工装置で薄片状に加工した試料を，マイクロサンプリング用針にWデポジションにより接着し，試料本来の表面側を上方に維持しながら取り上げた。W製加熱フィラメントをU字形銅プレート上に固定したもの（フィラメントカセット）[31]を，集束イオンビーム加工装置用フィラメントカセット専用試料ホルダー（Enomoto A&V FIB Holder：以下，専用試料ホルダーとする）に，加熱フィラメントが上側になるように取り付け，集束イオンビーム加工装置中に挿入した。マイクロサンプリングされた薄片状試料を，フィラメントカセットの加熱フィラメント上に，試料本来の表面側を上方に維持しながらWデポジションにより固定した後，サンプリング針を切り離し，電子線透過可能な厚さまで加工した。試

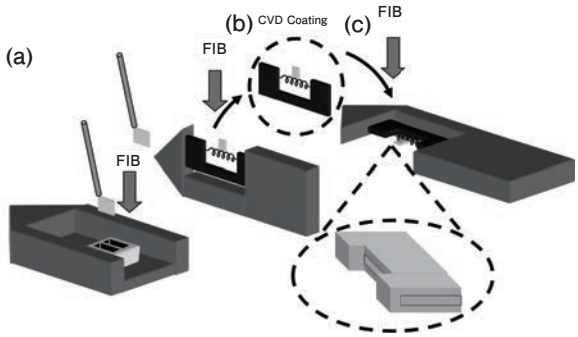

Fig. 13　The method of cross-sectional TEM sample preparation for in-situ heating experiment including melting process. (a) Micro-sampling onto filament cassette, (b) CVD protection film coating by removing and transferring of the filament cassette to CVD apparatus, (c) partial removal of protection film by reinstallation of the filament cassette into FIB apparatus.

料を固定したフィラメントカセットは，Fig. 13 (b) に示すように，専用試料ホルダーより取りはずし，DC Plasma化学気相蒸着（CVD）コーティング装置に移し，CH_4：C_2H_4比1：3，ガス圧3Paの条件で，全面をプラズマ重合膜でコートした。これによりコーティング膜で堅固にコートされ，高温で融解しても透過電子顕微鏡の真空中へ液相が蒸発することのない試料を作製することが出来た。

環境に露出した表面近傍の挙動を調べるためには，その後再度，専用試料ホルダーに試料を固定したフィラメントカセットを取り付け，試料薄膜を水平にした状態で，試料本来の表面側のエッジに存在するプラズマ重合膜を集束イオンビーム加工により取り除き，試料本来の表面を露出させた(Fig. 13(c))。上記の手順により，薄膜化された断面試料の側面はプラズマ重合膜に覆われ，試料本来の表面のみが真空中に露出した試料を作製した。加工の終わったフィラメントカセットの両側の電極を，二電極式上野－坂ホルダー上のそれぞれの電極にねじ止めした後，U字形銅プレートの底部をマイクロニッパーを用いて切り離し，加熱フィラメントのみに電流が流れるようにした。このような手法で試料を作製し，金属膜組織の高温変化やAl固・液界を名古屋大学反応科学超高圧電子顕微鏡JEOL JEM-1000K RSを用い加速電圧1000 kVで観察した例[29),31)]を紹介する。

5.2　Pd被覆Nb基水素透過膜微細組織の高温その場観察

近年，従来のPd基合金水素透過膜に代わる，より安価な金属水素透過膜の開発が求められている[32)~35)]。最も有望な候補として，V，Nb，Taなどのより安価な5族金属の表面にPdを被覆した，複合金属膜が検討されている[36)]。しかし，使用時の高温における透過能の劣化という問題がある[37)~39)]。Pd被覆Nb水素透過膜の微細構造の変化過程を，断面透過電子顕微鏡その場観察法を用いて観察し，高温における金属組織の変化をその場観察した例を示す。[40)]

Fig. 14に，Pd被覆Nb水素透過膜の断面透過電子顕微鏡像を示す。図上方が，透過膜本来の表面側である。表面から約200 nm程度の厚さのPd層が観察される。Pd層には，膜面垂直方向に伸びた結晶が多く存在する，不完全な柱状晶構造をしている。Pd層の下には，膜面に平行方向に伸びた200 ～ 300 nmの粒サイズを持つNbの細粒層が存在し，さらにその下には，μmサイズの粒サイズを持つNb層が存在することが分かる。

フィラメントカセットの加熱フィラメント上に固定された，Fig. 14に示されたような断面試料を，プラズマ重合膜でコートし，試料本来の表面側，つまり図上方の試料エッジ部分のプラズマ重合膜を取り除いたものを，透過電子顕微鏡中でその場加熱観察した結果を**Fig. 15**に示す。Fig. 15 (a) に示した加熱前の断面試料の明視野像には，Fig. 14と同様な柱状晶様のPd層が観察される。加熱フィラメントに電流を流し500 ℃まで加熱すると，Fig. 15 (b) に示されるように，表面およびPd/Nb界面近傍の粒界からボイドが形成され始め，ボイドは粒界に接する一方の結晶粒側へ拡大していった。このことから，ボイド形成および成長には，粒界をはさんだ二つの結晶の方位関係が関連しているのではないかと考えられる。試料を500 ℃に保ち続けると，結晶粒ごとに抜け落ちるようにボイドは拡大し(Fig. 15 (c))，ほとんどのボイドは最終的に表面からPd/Nb界面に至った (Fig. 15 (d))。得られた形態は，バルク試料の加熱時に見られる多数の表面穿孔に対応する構造となった。ボイドの形成は，試料温度が500 ℃に達する直前から始まり，500 ℃に達した後，初めの10分間で進展がほぼ停止し，その後大きな変化は見られなかった。バルク試料においても，同様な傾向が見られることが指摘されており[41)]，観察された現象はバルク試料での表面穿孔形成過程に対応していると考えられる。ボイド形成時に，Pd/Nb界面においては，金属間化合物などの形成を示唆する大きな組織変化は観察さ

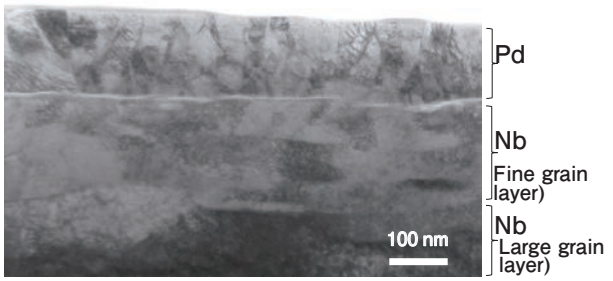

Fig. 14　Cross-sectional view of Pd coated Nb membrane.

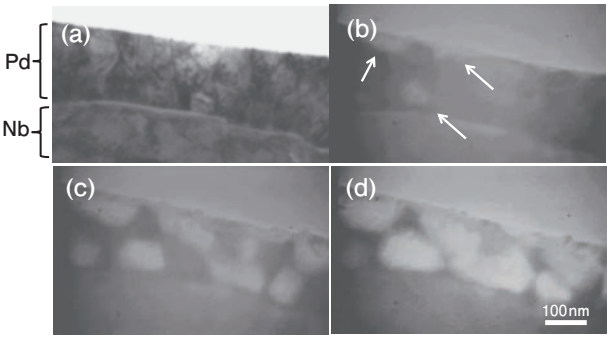

Fig. 15　Microstructural change during in-situ heating of Pd layer on Nb base layer. (a) The cross-sectional bright field image before heating. The bight field images at 500 ℃ after (b) 2 min, (c) 7 min and (d) 9 min 30 sec of initial void formation. The arrows in (b) indicate the initially formed voids.

れず，また，試料側面はプラズマ重合膜で覆われているので，大きな体積変化を伴う物質移動は考えにくい。ボイド形成時に移動したPdは，大部分が表面へ向かって移動したのではないかと考えられる。

そこで，表面での物質移動を抑制するために，試料表面に，集束イオンビーム加工装置のWデポジション機能を用いて，Wをコートした後に側面には何もコートせずに作製した試料を同様に観察した（**Fig. 16**）。加熱前の試料断面像（Fig. 16 (a)）に示すように，試料表面には厚くW層が形成されている。Fig. 16の試料では，回折コントラストからは柱状晶様の組織は観察されないが，Fig. 14および15と同じ試料からサンプリングされているので，基本的には同様の組織を有すると考えられる。400 ℃まで加熱する（Fig. 16 (b)）と，Pd/Nb界面に微細な黒いコントラストの形成が始まった。さらに500 ℃まで加熱する（Fig. 16 (c)）と，黒いコントラスト部分がNb側へ拡大してゆく様子が観察されると同時に，Pd/Nb界面近傍およびPd層内で，Pd粒界に沿ってボイドの形成が始まった。500 ℃に1時間維持した後，550 ℃まで加熱すると，Pd層内のボイドはさらに拡大・合体し，クラック様の形態を示した。しかし，Pd層表面近傍，つまりW/Pd界面近傍では，ボイドの形成は観察されず，Pd層を貫通するようなボイドは形成されなかった。Pd/Nb界面に形成された黒いコントラストは，冷却後，エネルギー分散型X線分光分析を行ったところ，Pd/Nbが3：1となり，また，制限視野回折パターンから得られた面間隔が$NbPd_3$のものと一致したことから，$NbPd_3$金属間化合物[42]が形成されていると考えられる。金属間化合物の形成はバルク試料でも報告されているが，Nb側への金属間化合物の成長は報告されていない[36]。Fig. 16で使用した試料は，側面へのプラズマ重合膜のコーティングを行わなかったため，側面上での拡散がFig. 15で使用した試料より激しく起こっていると思われる。この結果，側面上への金属間化合物の析出が起きたのではないかと考えられる。一方，ボイドの形成形態は，Fig. 15で使用した試料と同様な傾向を示したため，ボイド形成メカニズムはPd層内の粒界近傍での拡散などによる物質移動に起因していると考えられる。しかし，Wをコートした Pd表面近傍からのボイド形成や，Pd層を貫通するボイドの形成が観察されなかったことから，バルク試料で観察される表面穿孔の形成には，表面に沿った物質移動が不可欠なのではないかと考えられる。

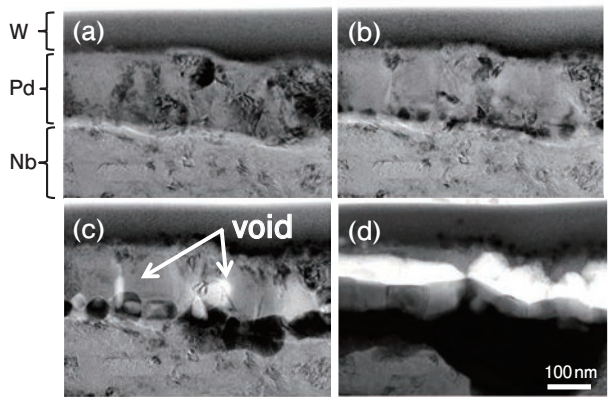

Fig. 16　Microstructural change during in-situ heating of Pd layer with W coating. The bright field images (a) before heating, (b) at 400 ℃, (c) at 500 ℃ and (d) at 550 ℃ after heating.

5.3　透過電子顕微鏡による金属固・液界面のその場観察

溶接過程において，金属の融解・凝固過程に関する知識は重要である。融解・凝固過程は，その過程で形成される金属の固・液界面の挙動に左右される。金属，特にAlの固・液界面の挙動を透過電子顕微鏡中で，ナノレベルで観察・評価する手法を開発した[30),31)]。

Fig. 17の断面を刃状形態に加工した1000系Al試料はプラズマ重合膜で全面を覆われており，融解しても形状を維持できるようになっている。融点近傍まで加熱し，部分融解していく様子をFig. 17 (a)，(b)，(c) に示す。図中の上側がAlで，破線がAlとプラズマ重合膜の界面で，刃状形態をした試料の最も薄くなった部分である。界面に沿って存在する黒点は，プラズマ重合膜を収束イオンビーム加工中に，重合膜中に打ち込まれたGaが加熱により凝集したもので，Al試料には触れていない。部分溶解したAl中の固・液界面は図の両サイドの灰色と白の矢印のペアで示されている。Fig. 17 (a)，(b)，(c) に示すように，固・液界面の試料縁よりの位置xは再現性良く観察され，**Fig. 18**に示すように，加熱ヒーターへ流す電流値Iと位置xの逆数は線形関係となった。観察されている試料の温度とバルクの融点T_0との差ΔTはプラズマ重合膜と固体及び液体Al間の界面エネルギー，それぞれσ_{sc}及びσ_{lc}と，Alの固・液界面エネルギーσ_{sl}，固・液界面の位置xより式5.1のように求められる[43]。

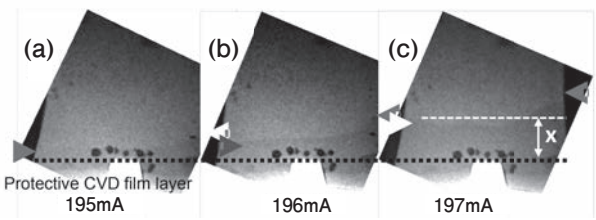

Fig. 17　Solid-liquid interface of Al. Heating current (a) 195 mA, (b) 196 mA and (c) 197 mA.

$$\Delta T/T_0 = 2/L\rho x \left\{ \frac{\sigma_{sc} - \sigma_{sl}}{sin(\alpha/2)} - \sigma_{sl} \right\} \qquad (5.1)$$

ここで，試料縁の角度α，Alの融解熱L，固・液体Alの平均密度ρである。式5.1より融点T_0との差ΔTと試料縁よりの位置xは逆比例することが分かり，測定範囲で加熱ヒータへ流す電流値Iとヒータ温度変化ΔTが比例するとすると，$\Delta T = k \cdot I$（$k = -0.61$ K/mA）となり，加熱電流により非常に精密な温度制御が可能であることが示唆される。電流により，固・液界面位置をナノレベルで制御できるため，任意の位置で固・液界面を止めたり，一定速度で移動させたりしながら，界面周囲での物質分布を調べることが出来る。

溶接過程においては，溶融Alの凝固過程における固・液界面の形態，構造，組成が重要である。凝固過程における約5at%Mgの5000系Al合金の固・液界面（**Fig. 19**）でのMgの濃化の様子を，電子線エネルギー損失スペクトル（Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS）を用いて捉えた例を示す[44]。Al-Mg状態図から，Al初晶ではMgは1at%以下だが，全凝固時には液相のMgは14.5at%まで上昇する。Fig. 19 (a) に示されるように，試料縁近くまで凝固した状態では固相中のMg濃度は5at%以下に抑えられているのに対し，液相中のMgにはかなりの濃化が起こるはずである。特に凝固中の固・液界面上では高い濃化現象が起こりえることが指摘されている[45]。固・液界面を挟んで，Fig. 19 (b) に示すように液相側にMgのプラズモンロスの明確なピークが見られているのに対し，固相側のFig. 19 (c) ではAlの1stと2ndプラズモンピークが明確に見えているのに対しMgのピークがほぼ消失している。このことから，固相側でのMg濃度は1at%以下の検出限界程度であるのに対し，液相中では明確に検出できる10at%を大幅に超えていることが分かる。この結果は，固・液界面でのMg濃化の様子を捉えていると考えられる。

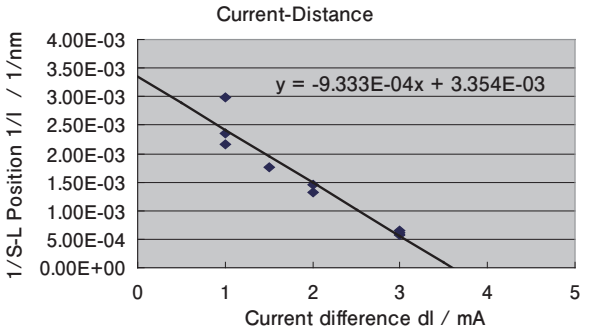

Fig. 18　Liner relation between reciprocal value of S-L interface position and heating current.

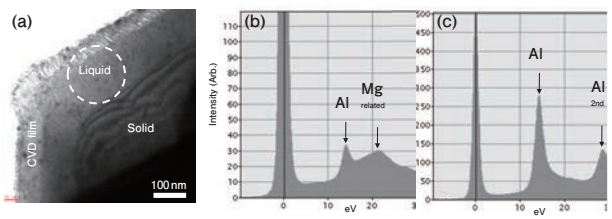

Fig. 19　Partially molten Al-5at%Mg. (a)TEM image of coexisting solid and liquid of the alloy. Low loss EELS spectra from the area marked by the circle of white broken line (b) during partial melting and (c) after solidification.

5.4　Al融液中の化学反応と，金属間化合物の形成

溶融Alと固相W間の反応による金属間化合物の形成過程を，その場観察することが出来た[44]。Alを融点近傍まで加熱，保持すると，緩やかにAlとWは反応し金属間化合物の形成を始める（**Fig. 20** (a)，(b)）。更に温度を上げ液相が形成されると，金属間化合物は急激に結晶成長をはじめ（Fig. 20 (c)），短時間で晶癖を持った大きな結晶を形成する（Fig. 20 (d)）。晶出した結晶粒の点線の円で囲んだ領域の組成をFig. 20 (e) のようにエネルギー分散型X線分光法を用いて測定したところ，**Table 2**に示すようにAl/Wが約6となった。Al-W系の状態図[42]（**Fig. 21** (a)）中の，太い水平線で示したAl融点直上で液相から晶出し，近い組成を持つ相は，ハッチングし矢印で示すAl_5Wが考えられる。Fig 20 (d) の結晶から得られた電子線回折パターン（Fig. 21 (b)）と，単位胞と単位胞内の原子座標（**Table 3**のAl_5W結晶構造[46]）を用いて求めた電子線回折パターン（図中黒線丸）を比較したところ良い一致が得られた。

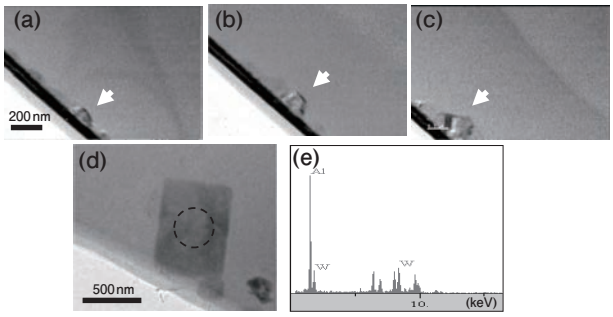

Fig. 20　Progress of solid W and liquid Al interaction. Growth of metallic compound (a), (b) and (c) has been observed during liquid Al covering the interface. After colling, (d) facetted crystalloid of Al-W compound showing (e) EDS spectrum is observed.

Table 2　The quantified Al/W ratio from the EDS spectrum in Fig. 20 (e).

Component	Mole Conc.
Al	86.5
W	13.5
Total	100

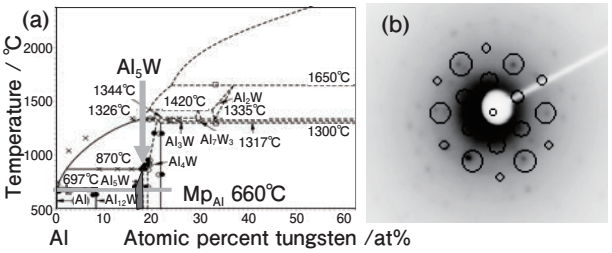

Fig. 21　(a) Phase diagram of Al-W system [40] and (b) electron diffraction pattern obtained from the crystallite in Fig. 20 (d) over wrapped with the calculated pattern of Al_5W.

Table 3　Crystal structure of Al_5W [40].

Cell Type		Hexagonal
Cell Parameters		a=4.902 Å , c=8.857 Å
Element	Relative atomic positions (u, v, w)	
W	1/3, 2/3, 1/2	2/3, 1/3, 0
Al	1/3, 2/3, 0	2/3, 1/3, 1/2
Al	0, 0, 0	0, 0, 1/2
Al	1/3, 1/3, 1/4	2/3, 0, 1/4
Al	0, 2/3, 1/4	2/3, 2/3, 3/4
Al	1/3, 0, 3/4	0, 1/3, 3/4

形成された相はAl_5Wと推定される。上記のような手法を用いると，Alの融解・凝固過程で形成される様々な金属間化合物の形成・成長過程をナノレベルで観察出来る。

このように，最新の透過電子顕微鏡機器を用いると，溶融金属凝固過程における固・液界面の情報をナノレベルで得ることが出来，溶接部での凝固組織の形成過程を理解する上で重要な情報を得ることが出来るようになってきている。

6．まとめ

本稿では，電子線と物質の相互作用に関して概観し，電子顕微鏡に使われる電子の検出器や，最新の電子レンズ構造に関して概観し，Al材料の物理的性質を，主に電子線を用いて，表面及び内部に関して，ミクロンレベルからナノレベルまで様々な視点で評価する手法を概観した。本稿の最後では，移動し変化するAlの固・液界面でのナノレベルでの評価法の最新研究について紹介した。著者らの限られた知識範囲であるが，これらの情報が，Al溶接部等，溶融・凝固した金属組織の物理的性質評価の一助になれば幸いである。

参考文献

1）M. Knoll and E. Ruska: Zeitschrift für Physik **78** (1932) 318-339.
2）K. Kanaya, Ed. H. Fujita: Commercial Exhibition Committee of 11th International Congress on Electron Microscopy, Kyoto Japan (1986) 36-42.
3）M. Knoll, Körper: Zeitschrift für Technische Physik. **16** (1935) 467-475.
4）T.E. Everhart and R.F.M. Thornley: J. Sci. Inst., **37** (1960) 246-248.
5）D.B. Williams and C.B. Carter: Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, New York, USA (1996).
6）H. Bethe: Annalen der Physik **397**, 3 (1930) 325-400.
7）T. Koshikawa and R. Shimizu: J. Phys. D **6** (1973) 1369-1380.
8）J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J. R Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott and D.C. Joy: Scanning Electron Microscopy and X-Ray Analysis, Fourth Edition, Springer, New York, USA (2018).
9）K.F.J. Heinrich, Ed. R. Castaing, P. Deschamps, J. Philibert: Proceeding of 4th International Conference on X-ray optics and microanalysis, Hermann, Paris. (1966) 159-167.
10）W. Reute, Ed. G. Shinoda, K. Kohra, T. Icinokawa: Proceeding 6th International Congress X-ray Optics and maicroanalysis, University of Tokyo Press, Tokyo, Japan (1972) 121-130.
11）H. Bishop, Ed. R. Castaing, P. Deschamps, J. Philibert: Proceeding 4th International Conference on X-ray optics and microanalysis, Hermann, Paris, France (1966) 153-158.
12）上田良二: 電子顕微鏡　共立出版　東京 (1982).
13）K.G. McKay and K.B. McAfee: Phys. Rev., **91** (1953) 1079-1084.
14）K.G. McKay: Phys. Rev., **84** (1951) 829-832.
15）E. Gatti and P. Rehak: Nucl. Instr. and Meth. A, **225** (1984) 608-614.
16）P. Lechner, S. Eckbauer, R. Hartmann, S. Krisch, D. Hauff, R. Richter, H. Soltau, L. Struder, C. Fiorini, E. Gatti, A. Longoni and M. Sampietro: Nucl. Instr. and Meth. A, **377** (1996) 346-351.
17）R.S. Paden and W.C. Nixon: J. Phys. E (J. Sci. Instrum.), **1**, 11, (1968) 1073-1080.
18）E. Meyer and H.G. Braun: Electron Microscopy and Analysis Group Conference (EMAG 2007), Journal of Physics: Conference Series **126** (2008) 012074-1-4.
19）J. Frosien, E. Plies and K. Anger: J. Vac. Sci. Technol., **B7**, 6, (1989) 1874-1877.
20）A. Yonezawa, M. Maruo, T. Takeuchi, S. Morita, A. Noguchi, O. Takaoka, M. Sato, and B. Wannberg: Journal of Electron Microscopy, **51** (2002) 149-156.
21）T. Nagatani, M. Sato and M. Osumi: Proc. XIIth ICEM Seattle (1990) 388-389.
22）M.A. Al-Khashab and N.S. Hujazie: Dirasat, Pure Sciences, **38**, 1 (2011) 52-60.
23）O. Scherze: Optik **2** (1947) 114-132.
24）J. Zach and M. Haider: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, **363** (1995) 316-325.
25）K. Benthem and S. J. Pennycook: Applied Physics A, **96** (2009) 161-169.
26）N. Shibata, S.D. Findlay, T. Matsumoto, Y. Kohno, T. Seki, G. Sánchez-Santolino and Y. Ikuhara: Acc. Chem. Res. **50** (2017) 1502-1512.
27）P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley and M.J. Whelan: Electron Microscopy of Thin Crystals, Krieger Pub Co, UK, (1977).
28）T. Kamino and H. Saka: Microscopy Microanalysis Mircrostructure, **4** (1993) 127-135.
29）佐々木勝寛，服部雅史，湯川　宏，徳永智春，山本剛久，荒

井重勇：電子光学研究のあゆみ，名古屋大学，**24**（2012）21-24.
30）佐々木勝寛，荒井重勇，着本　享，坂　公恭：軽金属，**64**（2014）489-498.
31）K. Sasaki, M. Hattori, S. Arai, K. Kuroda and N. Tanaka: Microscopy and Microanalysis **17**, Supplement 2 (2011) 478-479.
32）K. Hashi, K. Ishikawa, T. Matsuda and K. Aoki: J. Alloys Compd. **368** (2004) 215-220.
33）C. Nishimura, M. Komaki and M. Amano: Mater. Trans. JIM. **32** (1991) 501-507.
34）S. Yamaura, Y. Shimpo, H. Okouchi, M. Nishida, O. Kajita, S. Yamaura, H. Kimura and A. Inoue: Mater. Trans. **44** (2003) 1885-1890.
35）K. Komiya, Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga and I. Yasuda: J. Alloys Compd. **404-406** (2005) 257-260.
36）D.J. Edlund and J. McCarthy: J. Memb. Sci. **107** (1995) 147-153.
37）P.L. Andrew and A.A. Haasz: J. Appl. Phys. **70** (1991) 3600-3604.
38）V.M. Gryaznov, O.S. Serebryannikova, Y.M. Serov, M.M. Ermilova, A.N. Karavanov, A.P. Mischenko and N.V. Orekhova: Appl. Catal. A, **96** (1993) 15-23.
39）D. Edlund, D. Friesen, B. Johnson and W. Pledger: Gas Sep. Purif. **8** (1994) 131-136.
40）K. Sasaki, M. Hattori, K. Tsuchimoto, H. Yukawa, S. Arai, T. Tokunaga, Y. Murata and T. Yamamoto: Journal of Alloys and Compounds **573** (2013) 192-197.
41）A.O. Busnyuk, M.E. Notkin, I.P. Grigoriadi, V.N. Alimov and A.I. Lifshitz: Technical Physics **55** (2010) 117-124.
42）T.B. Massalski (Eds): Binary alloy phase diagrams, American Society of Metals, Metals Park, Ohio, USA (1986).
43）Y. Senda, K. Sasaki H. Saka: Philos. Mag. **84** (2004) 2635-2649.
44）K. Sasaki, H. Saka, M. Hattori, S. Arai, N. Tanaka and T. Yamamoto: Microsc. Microanal. **18** (Suppl 2), (2012) 1168-1169.
45）T. Kobayashi, N. Kawabe and T. Imura: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) 1823-1829.
46）P. Villars, L.D. Calvert: Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 1-4, ASM, Materials Park Ohio, USA (1991) 7-68.

佐々木 勝寛（Katsuhiro Sasaki）
株式会社 UACJ　マーケティング・技術本部
R&D センター　基盤研究部 , 工学博士

冨野 麻衣（Mai Tomino）
株式会社 UACJ　マーケティング・技術本部
R&D センター　基盤研究部