調査・報告

微細構造分析による結晶材料の高機能化に関する調査研究

中川　昌幸[*]　森田　渉[*]　石井　治彦[*]　林　成実[**]　渋谷　恵太[***]　近　正道[****]　岡田　英樹[*****]

Report of Technology Trends of Microscopic Structural Analysis of Polycrystalline Material

NAKAGAWA Masayuki[*], MORITA Wataru[*], ISHII Haruhiko[*], HAYASHI Narumi[**], SHIBUYA Keita[***], CHIKA Masamichi[****] and OKADA Hideki[*****]

1. 緒　言

低コスト化，高品質化による国際競争力向上の必要性から，接合，組立の工程を削減し，複雑な成形加工に置き換える加工技術の開発が求められている。材料内部の結晶粒内ひずみ，ナノ・マイクロスケールの結晶相変態，結晶方位変化，またそれらの分布により材料全体の機能性に与える影響を理解し，活用することが，製品の付加価値機能向上に寄与すると考えられる。

そのような微細構造分析のひとつとして，EBSD（電子線後方散乱回折法）による結晶解析がある。結晶相分布，結晶方位解析，ひずみ分布解析により，さまざまな加工履歴により形成された微視組織（微細構造）の状態を評価することができる。

EBSD は電子線照射により生ずる回折情報を検出し，結晶解析を行う装置である。電界放出形電子銃の高性能化や解析の高速化により，結晶方位分布だけでなく，微小ひずみ分布の評価などアプリケーションも広がりを見せている。このことは従来 EBSD 解析の活用範囲が主に大手材料メーカーや大学をはじめとした研究機関などにとどまっていた状況から，材料のユーザーにも広がることが予見される。地域における中小製造業が材料の高機能化を検討し，製品の高付加価値化を目指す取り組みを支援するため，このような EBSD 測定技術の調査と活用分野についての啓蒙を目的として，調査研究を実施した。

*　下越技術支援センター
**　中越技術支援センター
***　素材応用技術支援センター
****　上越技術支援センター
*****　研究開発センター

2. 活動概要

2.1 セミナーの開催

EBSD による結晶材料解析は，現状では未だ一般的な解析技術とは言い難い。そこで，EBSD とはどのような原理で何が分かるのか，という基礎を紹介するために「EBSD の基礎」と題して平成 29 年 10 月 17 日にセミナーを開催した。2 名の講師をお招きし，解説いただいた。

(1)「EBSD の基礎　（EBSD の原理とその解析事例）」
　オックスフォード・インストゥルメンツ
　(株)プロダクトマーケティンググループ
　森田　博文　氏

(2)「EBSD 法による組織解析」
　富山大学　工学部　材料機能工学科　教授
　柴柳　敏哉 氏

企業からの参加は 10 社 16 名であり，アンケートの回答では，12 名は EBSD について聞いたことはあるがデータの見方は知らない，また 2 名は知らなかったということで，ほとんどの参加者が EBSD にはなじみがなく，今回基礎から学びたいという意図での参加であった。内容については，EBSD が結晶解析ということで，結晶構造や方位について少々専門的な部分があり，内容の難易度が高いのではないかと心配されたが，全体的な感想についてのアンケートでは，分かり易かった，勉強になった，など概ね好評をいただいたようである。

2.2 技術調査

2.2.1 FE-SEM/EDS/EBSD による微細構造分析

エネルギー分散形元素分析（EDS）や EBSD による分析を行う場合，単位時間当たりの検出感度を得るためには，より高エネルギーの電子ビームを用いることが有利となるが，反面ビーム径が大きくなるため分解能が低下する。このため電子銃のタイプとしては，高分解能な電界放出形で，数百 nA という大電流を流せるショットキー電界放出形電子銃が適していると考えられる。

2.2.2 EBSD 測定

EBSD 測定におけるいわゆる菊池パターン [1] は照射された電子ビームがブラッグの条件により反射された回折像である。そのパターンをある結晶構造として解析し，結晶方位を同定するのが EBSD 測定である。図 1 に EBSD 測定における電子ビーム，試料，検出器の位置関係の模式図を示す。電子ビームが円錐状に回折しスクリーンには帯状のバンドとして投影される。実際には複数の結晶格子面で同様なバンドが生じるため，検出器のスクリーンには複数のバンドが重なり合ったパターンとして投影される。図 2 に菊池パターンの一例を示す。このパターンを指数付けすることにより結晶方位が同定される。このような測定を矩形のエリアでマッピン

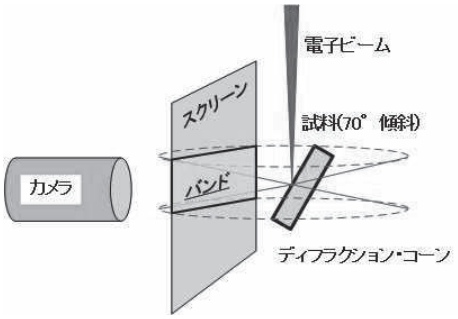


図 1　EBSD 測定の模式図

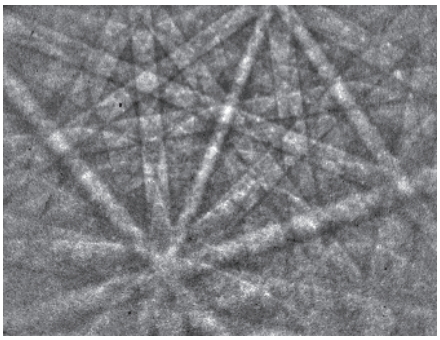
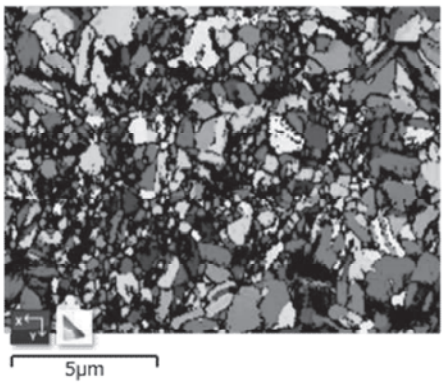
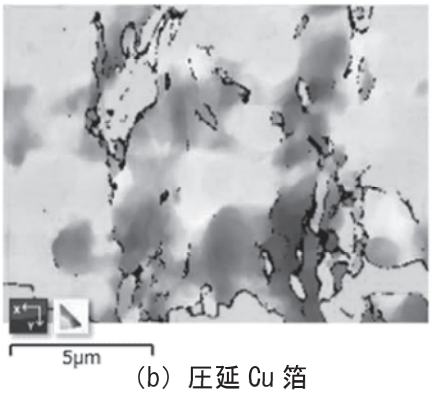


図 2　菊池パターンの例



（a）電解 Cu 箔



（b）圧延 Cu 箔

図 3　Cu 箔の EBSD 測定（IPF-Z 方位マップ）

グ測定を行うことにより，結晶方位分布を取得することができる。図 3(a)，(b)に圧延 Cu 箔，電解 Cu 箔の EBSD 測定による結晶方位分布（IPF-Z）をそれぞれ示す。電解 Cu 箔は粒径 5μm 未満の細かい結晶からなっており，結晶配向はあまり見られない構造となっているのに対し，圧延 Cu 箔では，結晶粒界が不明瞭で方位マップの変化がグラデーション状となっており，微視的な塑性ひずみが導入されていると考えられる。このように EBSD 測定では同じ Cu 箔であっても製造プロセスによる微細結晶構造の違いを評価することができる。

2.2.3　結晶方位差によるひずみの解析

完全結晶内においては，原子は規則的に配列しその方位は同一となる。しかし，実際の結晶内には不純物や転位などにより局所的に結晶格子が歪み，わずかな方位差を生じる。さらに塑性変形が加わると転位が増殖し，転位密度が大きくなるため，同一結晶内における局所方位差が大きくなる。図 3(b)の圧延 Cu 箔においては方位マップのグラデーション状の変化がこれに相当する。このことを利用し，EBSD 測定における局所方位差測定により，加工による塑性ひずみ領域 [2] や疲労，クリープなどの材料損傷評価への適用 [3] が試みられている。

2.2.4　EBSD 測定の前処理

EBSD 測定では個々の測定点において，正確な結晶の指数付けを行うために明瞭な菊池パターンを取得することが必要である。そのためには測定表面を平坦に仕上げるだけでなく，研磨などよる加工変質層を取り除く必要がある。EBSD 測定における菊池パターンはせいぜい深さ 40nm までの情報であると言われている。そのため機械研磨の最終仕上げには，例えばコロイダルシリカの粒径 50nm のものが推奨されている。また，最終仕上げには，加工時に物理的な力がほとんど作用しない電解研磨やイオンミリング加工が有効である。電解研磨では材質により電解液が必要であり，処理が不均一になりやすいのに対し，イオンミリングでは単一材料であれば，ミリングレートに応じた条件により比較的均一な加工が可能である。

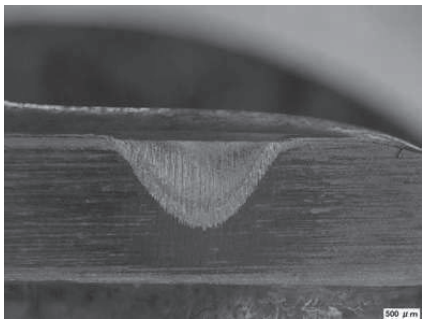


図 4　断面イオンミリングのマクロ観察

3.　工業技術総合研究所の取り組み

3.1　イオンミリング加工

EBSD 測定の前処理技術であるイオンミリング加工を検討した。本報告では，一例として表面薄膜の断面ミリング加工の事例を示す。供試材は金属基材上に製膜した Y_2O_3 の薄膜であり，膜厚は 100～200nm 程度である。図 4 に供試材の断面をイオンミリング加工したマクロ観察像を示す。薄膜の表面側からイオンビームを照射したが，表面と断面のエッジをイオンビームのダメージから保護するため，薄膜表面にはエポキシ接着剤を塗布した。

図 5 にイオンミリング加工後の薄膜断面の SEM 観察結果を示す。100nm～200nm 程度の皮膜が基材上に形成しているのを確認できる。

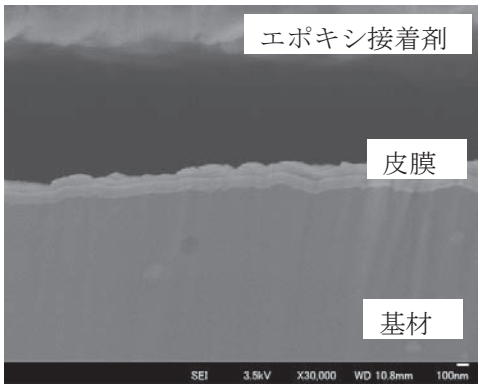


図 5　薄膜断面の SEM 観察

このような薄膜の断面ミリング加工においては，エポキシ接着剤などで表面を保護し，薄膜側から断面ミリング加工を行うことにより，ダレの少ない断面を得ることができる。

3.2 EBSD による皮膜の方位マッピング

物理蒸着法（PVD）による製膜において堆積する皮膜の優先配向により，硬さなどの特性が変化する。EBSD では皮膜の結晶方位，結晶サイズを測定できるため，製膜条件の最適化や皮膜の品質評価に有効に活用することが可能である。図 6 に超硬チップ上にコートされた TiN 皮膜の方位マップを，図 7 に方位マップから求めた極点図を示す。表面の法線方向に向かって（110）面が配向していることが確認できる。

3.3 EBSD 測定による 2 相金属の相マッピング

EBSD 測定では，複数の結晶相で構成される材料において，結晶相マップを取得することができる。図 8 はブラスト処理したオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の表面を，平坦に研磨した後，イオンミリング加工し，EBSD で

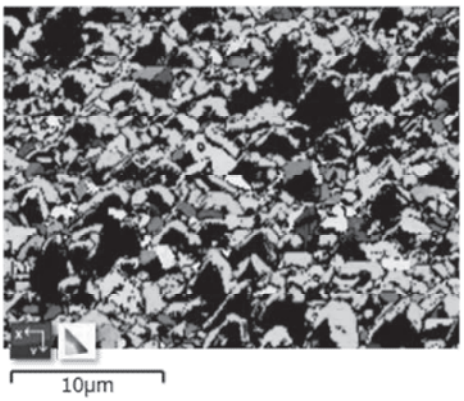


図 6　TiN 表面の EBSD 測定（IPF-Z 方位マップ）

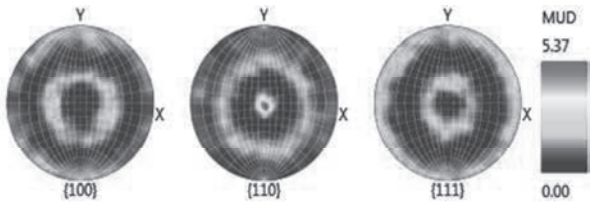


図 7　TiN 表面の EBSD 測定（極点図）

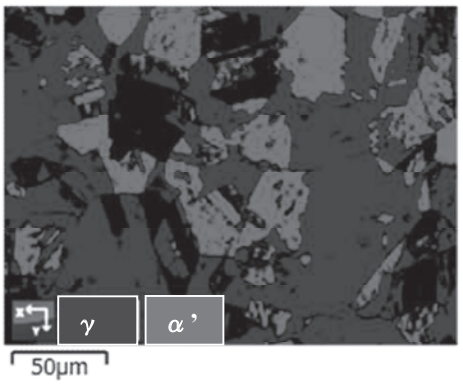


図 8 ブラスト処理された SUS304 表面の EBSD 測定（γ/α’相マップ）

測定した γ 相と α’相のマッピング結果である。このように EBSD 測定では，顕微鏡のスケールで相変態を評価することが可能である。

4. 結　　言

（1）「EBSD の基礎」セミナーを開催した。今後の EBSD 測定の活用促進の第一歩として，基本原理と測定事例を分かり易く紹介し，概ね好評を得た。

（2）EBSD 測定の前処理として，特にイオンミリング加工について技術調査を行い，さまざまな試料に対する加工条件を検討した。

（3）EBSD 測定による微細構造解析手法の一例として，TiN 皮膜の結晶方位マップ，SUS304 における γ/α’の相分布マップを評価した。

参考文献

1) 大槻，“帰ってきた「菊池パターン」”日本物理学会誌, No.30，1975，pp. 321-329.
2) 中川，林，“超音波キャビテーション処理により形成される表面加工層の評価法に関する研究”工業技術研究報告書, No.42，2013，pp.79-82.
3) 日本材料学会　高温強度部門委員会，“第一回 EBSD 法による損傷評価講習会　講習会資料”, 2017.