

STEMとEBSDを併用した 新しい多結晶界面構造解析技術

A New Analysis Technique for Polycrystalline Grain Boundaries Combining
STEM and EBSD

倉持 幸治*
Koji Kuramochi

関谷 貴志
Takashi Sekiya

山本 裕史
Hirofumi Yamamoto

高い空間分解能を有する走査型透過電子顕微鏡 (STEM) は、結晶材料の原子レベルの構造解析に不可欠のツールである。金属やセラミックスなど多結晶材料の場合、結晶粒子の界面が材料特性を左右することが多いが、粒子同士はランダムな方位で接合しており、STEMで解析可能な方位で接合している粒子ペアを効率よく抽出することは困難であった。この問題に対し、本研究では電子後方散乱回折法 (EBSD) を活用した新しい結晶方位解析技術の開発に取り組んだ。超硬合金の一種である炭化タングステン (WC) とコバルト (Co) の焼結体試料を反射と透過の2種類のEBSD法で観察し、特に透過EBSDにより実用的なスループットでSTEM分析可能な粒子界面の抽出が可能であることを確認した。更にSTEM分析も実施し、WC粒子界面のステップ構造や析出するCo分布の偏りを捉えることに成功した。今回開発したSTEMとEBSD法を組み合わせた分析は、多結晶材料の特性改善を図るための界面構造解析に極めて有効な手法と言える。

Scanning transmission electron microscopy (STEM), characterized by its high spatial resolution, is an indispensable tool for atomic-level structural analysis of crystalline materials. Particularly in polycrystalline materials such as metals and ceramics, grain boundaries often determine material properties. However, due to the randomness of grain orientations, efficient extraction of grain pairs for grain boundary analysis has been a challenge. In response, we have developed a new technique for crystal orientation analysis using electron backscatter diffraction (EBSD). By applying two types of EBSD methods, reflective and transmission, to sintered tungsten carbide (WC) and cobalt (Co), we confirmed that transmission EBSD can find suitable grain pairs with practical throughput. In addition, STEM analysis successfully detected step structures and Co segregation at WC grain boundaries. The integration of STEM and EBSD analysis developed in this study presents a highly effective approach to structural analysis of polycrystalline grain boundaries for material property improvement.

キーワード：結晶粒界、STEM、EBSD、超硬合金

1. 緒言

走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope, STEM) は、近年の球面収差補正技術^{*1}の進展により空間分解能が大幅に向上し、様々な結晶材料の構造解析への利用が広がっている。例えば、半導体デバイスではInGaAs/InPのような異種の単結晶の方位を揃えてエピタキシャル成長させた構造が多用されて、デバイス特性を左右する結晶界面における組成の急峻性などの評価にSTEMが威力を発揮している⁽¹⁾。一方、金属やセラミックスなど多結晶材料の場合、同種または異種の結晶粒子がランダムな方位で接合しており、接合界面の結晶方位、組成変化や特定元素の偏析、平坦性などが、材料特性に大きな影響を与える。特性向上を図るには、これらの「界面構造」を精密に評価できる解析技術が重要となる。

一般に、STEMによる界面構造解析では、界面を挟んだ2つの結晶に電子線照射して原子の列を投影し、その周期的な並びを観察する。手順としては、低指数の結晶方位から観察する必要がある。ところが、通常多結晶では、2つの結晶の方位に相関がなく、両者を同時に観察することができない場合が多い。例として、**図1**に炭化タングステン

(WC) の結晶界面のHAADF (High Angle Annular Dark Field) STEM像^{*2}を示す。**図1 (b)** 下側の結晶は [01-10] 方位から観察した結果であり、W原子の配列を周期的な白点で可視化できている。一方、上側の結晶は低指数方位からの観察が困難であったため、原子配列が確認できず、結果として界面構造の詳細な解析に至っていない。

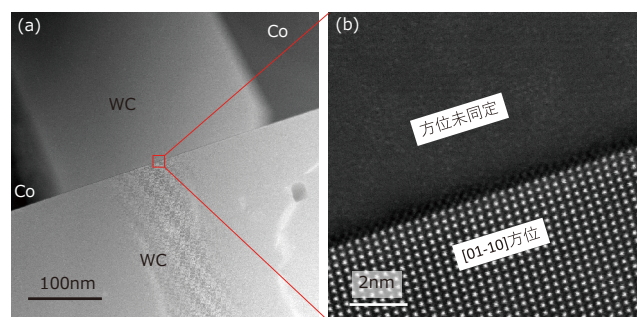


図1 WC結晶のHAADF STEM像の例
(a) 50万倍 (b) 200万倍

上記のような背景から、過去の報告例では結晶方位既知の“バイクリスタル”³⁾という特殊な試料を作製し、モデル的な界面構造について議論することが多かった^{(2), (3)}。しかし、産業界における材料開発では、少数のモデル試料の解析だけでは全く不十分である。製品特性の改善につながる知見を得るには、多数の試作品の多様な界面構造の解析データが必要となる。これに対し、STEMを用いて膨大な数の結晶界面の中から結晶方位の揃ったものを探索するという方式では、スループットの観点から実用的とは言えない。

上記課題を解決するため、本研究では一度の測定で分析領域内の全結晶粒子を分析できる電子後方散乱回折法 (Electron Back Scattered Diffraction, EBSD) に着目した。そして、これをSTEMと組み合わせることで、多結晶材料の界面構造を高精度で効率よく解析できる技術の確立を目指した。更に、当社の主力製品の1つである切削工具用の超硬合金に適用した事例を紹介する。

2. EBSDについて

EBSDは走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) に組み込まれた機能の一つであり、数nm程度のビーム径の電子線を結晶試料に照射し、得られる回折パターンを検出することで結晶方位を解析する手法である。EBSDは電子線/試料/検出器の配置に関して、**図2**に示すような「反射」と「透過」の2つに分類される。反射EBSDは試料に電子線を照射し、表面で反射された電子を検出する手法である。一方の透過EBSDは、試料を薄く加工し、透過した電子を検出する手法である⁽⁴⁾。どちらの手法においても、菊池バンド^{※4}と呼ばれる結晶からの回折パターン撮影し、それを解析することで結晶方位の情報が得られる。透過EBSDは試料を薄く加工する手間があるため、反射EBSDの方が広く利用されている。しかし**図2**に示すように透過EBSDでは試料内での電子線の広がりか抑えられるため、空間分解能は反射EBSDの100nm程度に対して20nm程度と高いという特徴を持つ。

本研究では、STEM分析可能な方位関係にある結晶界面を、効率よく抽出して結晶界面を解析する技術を構築することを目的として開発を進めた。そこで上述の2つの手法で、どちらが効率よく界面抽出できるか検証を進めた。

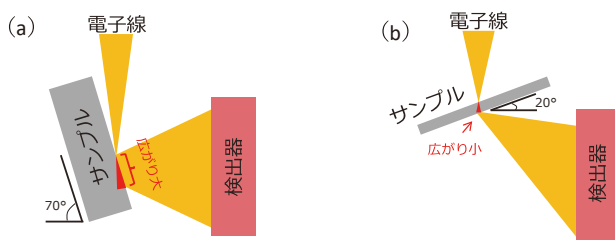


図2 (a) 反射EBSDと (b) 透過EBSDの模式図

2-1 反射EBSDと透過EBSDの比較

図3でそれぞれの手法を用いた場合の分析フローを比較した。どちらもEBSD測定の前処理加工が必要であるが、前述のように透過EBSDでは薄片加工となるため手間がかかる。しかしながらSTEM分析時には薄片加工が必要となるため、反射EBSDではSTEM分析前にFIB (Focused Ion Beam) による薄片加工の工程が入り、透過EBSDよりも工程が増える。さらにFIB加工は抽出した各界面での実施が必要となるため、分析する界面の数が増えるに従って工程数も増えてしまう。工程面においては透過EBSDの方が効率的と言える。

一方反射EBSDは、薄片試料のごく一部である厚さ50nm以下の領域しか分析できない透過EBSDよりも分析領域が広く、数多くの界面を抽出できることが予想される。しかし空間分解能の影響があるため、微細な結晶材料においては空間分解能に優れた透過EBSD、粗大な結晶材料においては反射EBSDが優れると考えられる。

本研究ではWCとコバルト (Co) を焼結した超硬合金のWC界面を分析対象とした。主成分であるWCの平均粒径は500nm程度となっている。これを反射EBSD及び透過EBSDの両方で解析し、どちらの手法が効率よくWC界面分析を進められるか比較検証した。

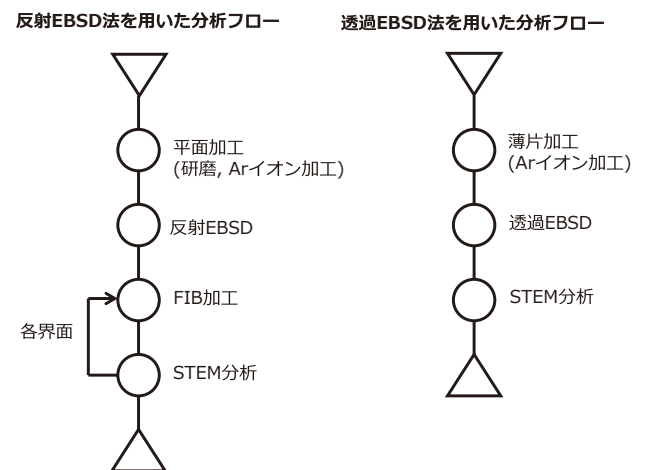


図3 反射及び透過EBSDを利用した分析フローの比較

2-2 反射EBSDによる解析

反射EBSD用サンプルはWC-Co焼結体を粗研磨した後、日本電子(株)製の「クロスセクションポリリッシャ」によるArイオン研磨で表面を平坦に加工したものを用いた。EBSD分析には、カールツァイス(株)製のSEM (GeminiSEM450) とオックスフォード・インストゥルメンツ(株)製「Symmetry」検出器を用いた。測定は加速電圧15kVで実施し、約120μm四方の領域を100nmステップで測定した。

得られた回折パターンをオックスフォード・インストゥルメンツ(株)製の解析ソフト「AZtecCrystal Version3.1」で解析し、約4万個のWC粒子の結晶方位データを得ることに成功した。STEMによる界面構造解析には隣接粒子の方位ずれが 1° 以内となる必要があるが、例えば $\langle 01-10 \rangle // \langle 0001 \rangle$ 等のように必ずしも同じ方位である必要はない。結晶方位は様々な組み合わせが想定されるが、ここでは原子配列の確認が比較的容易な $\langle 0001 \rangle$, $\langle 01-10 \rangle$, $\langle 11-20 \rangle$ の3方位の組み合わせを選択して方位解析を試みた。その結果4万個の結晶粒子を方位解析でき、そのデータから上記3方位のいずれかが 1° 以内で揃っている界面を探索し、結果として5箇所を抽出できた。

図4 (a) は、反射EBSDで得られた個々の結晶粒子の方位を色分けして示したものであり、逆極点図マップと呼ばれている。図4 (b) は、抽出した5つの界面の1つを拡大したもので、及び、対応するSEM像である。ここでは抽出した界面を黄色矢印で示している。

更に、この界面をSTEM観察するため、FIBを用いて断面薄片化の加工を実施した。FIB加工は、サーモフィッシュャーサイエンティフィック(株)製の「Quanta 3D」を用いて30kVで実施し、最終仕上げのみ加速電圧を8kVに下げ、加工ダメージ層を除去した。STEM観察は日本電子(株)

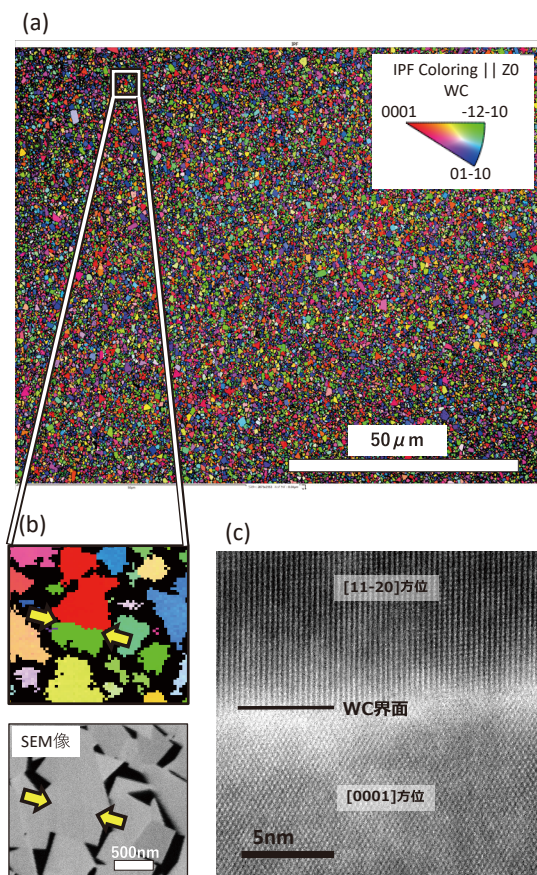


図4 (a) WC-Co合金の断面EBSD測定結果(逆極点図マップ)
(b) 逆極点図の一部拡大と対応するSEM像
(c) 抽出したWC界面のSTEM像

製の「GRAND ARM2」(JEM-ARM300F2)を用い、加速電圧200kVで実施した。結果を図4 (c)に示す。図中に黒線で界面位置を示しているが、上部の粒子は $[11-20]$ 方位、下部の粒子は $[0001]$ 方位からの観察となっており、界面近傍の原子配列の可視化に成功した。

2-3 透過EBSDによる解析

既に述べたように透過EBSDでは厚さ50nm程度の薄片化試料が必要となるが、FIBによる加工では、視野サイズが $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 程度に限定される。そこで、より広いエリアを加工できるArイオン加工の適用を試みた。ここでは、日本電子(株)製の「イオンスライサ」を用い、6kVで加工を実施したのち、よりソフトな2kVの条件でダメージ層を除去した。

図5に、本方式で得られた試料の広域SEM像を示す。なお、SEM像に黄で示したラインの断面模式図は、SEM像の右側に示してある。今回のサンプルの場合、断面形状は上部が尖った楔形形状となっている。図5のSEM像の青枠部に対し、透過EBSDで測定した結果を下側に示す。今回の場合、端部の楔形の極薄領域において電子線透過による回折パターンを取得でき、方位解析に成功した。この視野広さは $150\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 程度であり、同視野内で2か所の分析可能な界面(①と②)を抽出することに成功した。なお、抽出条件は前述の反射EBSDと同様に、主要3方位で隣接粒子の方位ずれが $\pm 1^\circ$ 以内としている。また本測定は加速電圧30kVで実施した。

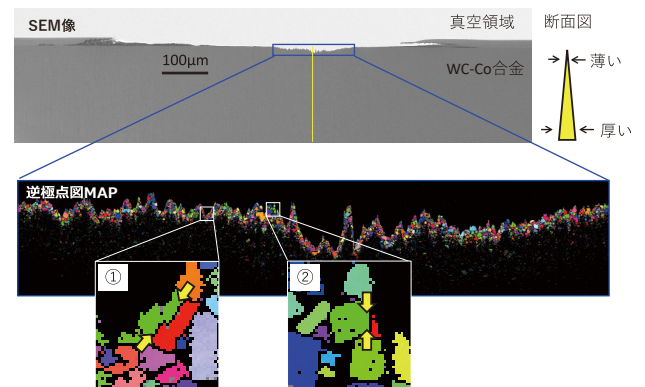


図5 透過EBSD分析試料の広域SEM像と青枠領域で透過EBSD測定した結果(逆極点図マップ)。黄色矢印が抽出したWC界面

図6は、抽出された2つの界面①及び②をSTEM観察した結果である。どちらの結果も界面を挟んで $[01-10]$ 方位と $[0001]$ 方位からの観察結果となっているが、接合している結晶面が異なる結果が得られた。以上のようにEBSDとSTEMを併用することで多結晶材料の界面の構造解析をすることを可能とした。

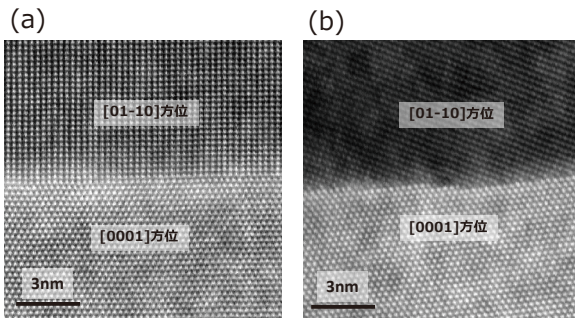


図6 (a) 図5の図中①に示したWC界面のHAADF STEM像
(b) 図5の②に示したWC界面のHAADF STEM像

2-4 方位解析精度の比較

表1に反射EBSDと透過EBSDで結晶方位解析した結果を比較した。測定面積と方位解析した粒子数は20~30倍程度反射EBSDの方が多くにも拘わらず、抽出できた界面の数は2倍程度にとどまり、面積あたりの抽出界面数は透過EBSDの方が1桁多い結果となっている。これは透過EBSDの方が空間分解能に優れ、分析の精度が向上したためである。図4(b)の反射EBSDの方位解析結果に注目すると、カラーで表された粒子間が黒くなっている領域が多く見られる。これはWC界面で方位解析できていない領域と、SEM像で黒く見えているCoの領域となっている。界面部分で方位解析ができていない場合は界面抽出時の対象から外れてしまうため、結果として多数の抽出漏れが生じている。このような解析データが欠落した領域を補完するクリーンアップ処理を実施しているが、Coの領域も強引に補完してしまうため誤抽出が生じてしまい、誤抽出を除外するためにSEM観察による確認作業が必要となってしまう。これはCoも方位解析することができれば解決できる問題だが、空間分解能に対してCo領域が狭いことや、結晶性の問題により、実施は困難である。

表1 反射EBSDと透過EBSDの界面抽出結果比較

	反射EBSD	透過EBSD
測定面積	15000 μm^2	750 μm^2
粒子数	40000	1400
抽出界面数	5	2
面積あたりの抽出界面数	0.0003 [個/ μm^2]	0.003 [個/ μm^2]

今回検討に用いたWCの平均粒径が500nm程度の超硬合金においては、空間分解能に起因する精度の問題のため透過EBSDの方が優れていると考えられる。一方で平均粒径が10 μm などの粗大な多結晶材料においては、空間分解能の重要性が低下するため、その優位性は逆転すると考えられる。

3. STEMによる界面構造解析

ここでは例として、図6(b)の結晶界面を詳細に構造解析した結果を述べる。図7(a)に高分解能HAADF STEM像を示す。この界面を局部的に観察すると、黒い破線で示したように下側の結晶と上側の結晶はそれぞれ(10-10)面と(10-12)面が接合しているが、黄色矢印で示したようなステップが存在するため、実際にはより高次の結晶面で接合していることが確認でき、2つの結晶の接合状態を原子レベルで可視化することに成功している。

図7(b)は同試料の界面でエネルギー分散型X線分光分析(Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX)^{※5}した結果であり、破線で界面の位置を示してある。下側の結晶においてWはSTEM像で白く見えている位置に分布していることがわかるが、上側の結晶ではWの分布は不明瞭な結果となっている。これは上下の結晶方位が僅かに傾いていて、分析時に下側の結晶の方位に沿って電子線を照射したことが原因であり、より方位が揃った界面を分析すれば上下でWの分布が明瞭に分析できると考える。今回の結果はEBSDで界面抽出時に主要方位差が $\pm 1^\circ$ 以内の界面を抽出したが、抽出条件を厳しくとればより明瞭に観察できる界面を選択することが可能となる。一方、界面での元素分布に着目すると、界面に僅か0.5nmの厚みでCoが偏析していることが明らかになった。Coの分布は黄色の破線で示した界面より上側に偏っており、かつ、WはCoが分布する領域で検出強度が低下している。WCの表面エネルギーは(10-10)面より(10-12)面のほうが高いため、接合部において不安定な(10-12)面の構造が乱れており、そこにCoが拡散することでより安定な構造となっていることが推測できる。今回は添加元素のないサンプルを評価しているが、今後は界面における添加元素の挙動を解析するこ

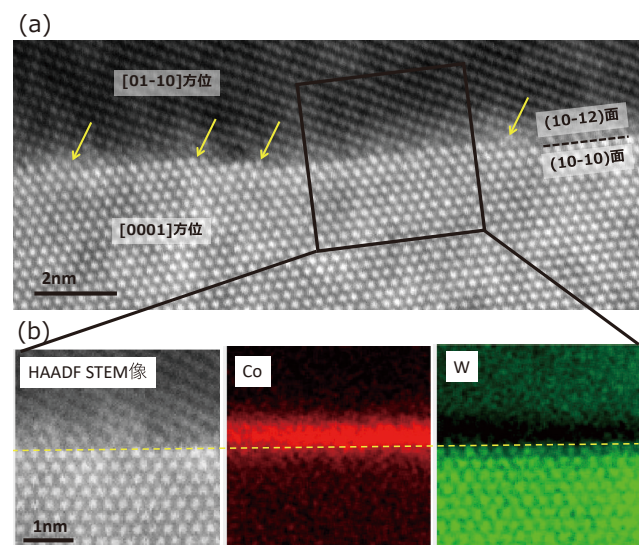


図7 (a) 図6(b)のWC界面を拡大したHAADF STEM像
(b) (a)の黒枠部のEDXマッピング結果

とで、界面構造の安定性や接合強度の解釈において有用な知見が得られると考えている。

4. 結 言

金属やセラミックスなど多結晶材料の特性に大きな影響を与える結晶粒子界面の構造解析技術を開発した。サンプルは切削工具用の超硬合金である WC-Co 焼結体を用い、まず、ランダムな方位で接合する無数の結晶界面の中から、STEM で解析可能な方位ずれ 1° 以下のものを効率的に抽出するため、2種類の EBSD 解析を試行した。反射 EBSD では界面分析可能という結果が得られたが、分解能の低さに起因する分析精度に問題があり、界面の抽出漏れが多いことが明らかになった。一方、透過 EBSD は界面の抽出漏れが少なく、より効率的に界面を抽出できることが判明した。また反射 EBSD は1つの界面ごとに STEM 分析のための FIB 加工が必要となるため、工程数の面においても透過 EBSD が効率的と言える。ただし、より粗大な結晶粒で構成される多結晶材料においては、空間分解能の重要性が低下するため、より広い面積を分析できる反射 EBSD が優位になると考えられる。また STEM 分析を抽出した WC 界面に適用し、ステップ構造の存在や、局所的に確認された WC (10-10)/WC (10-12) 界面において析出する Co の位置が (10-12) 面側に偏ることが確認できた。

今回は添加元素のないサンプルを評価しているが、今後界面における添加元素の挙動を解析することで、界面構造の安定性や接合強度の解釈において有用な知見が得られると期待される。

用語集

※1 球面収差補正技術

電子顕微鏡のコンデンサーレンズ及び磁界レンズの球面収差（理想的な結像からのずれ）を補正する技術。球面収差を補正する事で原子レベルの像観察及び元素分析が可能となる。

※2 HAADF STEM 像

高角度散乱電子を環状検出器で検出して得られる STEM 像。原子量に比例したコントラストが得られる。

※3 バイクリスタル

結晶方位が異なる2つの単結晶を接合した結晶。

※4 菊池バンド

入射電子が試料中で非弾性散乱を受けた後、結晶面で回折することによって形成されるバンド状の回折パターン。

※5 EDX

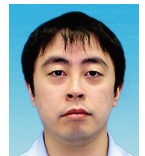
試料に電子線照射した際に発生する特性 X 線を検出して元素分析を行う手法。

参 考 文 献

- (1) 竹口雅樹、「先端透過型電子顕微鏡法を用いたⅢ属窒化物半導体ヘテロ界面評価」、表面技術59巻12号、pp783-788 (2008)
- (2) H. Nishimura, K. Matsunaga, T. Saito, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, J. Am. Ceram. Soc. Vol.84 Issue 4, pp574-580 (2003)
- (3) E. Tochigi, N. Shibata, A. Nakamura, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, Acta. Mater. Vol.58 Issue 1, pp208-215 (2010)
- (4) 鈴木清一、「透過 EBSD 法の評価と材料ミクロ組織観察への応用」、日本顕微鏡学会誌第77巻第7号、pp268-275 (2013)

執 筆 者

倉持 幸治* : 解析技術研究センター 主席
博士 (理学)



関谷 貴志 : アドバンスドマテリアル研究所 主査



山本 裕史 : 解析技術研究センター 主査



*主執筆者