先端実験技術
シリーズ

超音波顕微鏡による材料評価法

小倉幸夫* 石川 潔**

1. はじめに

超音波を使って物質を計測する研究は非破壊検査や医用撮像装置などで盛んに行われているが，さらに高い周波数の超音波を用いて物質の微細構造を観察しようとする研究も，最近になって活発に行われるようになってきた．その代表的なものとして，1973年C. F. Quateによって開発された機械走査型超音波顕微鏡の実現が上げられる(1)．これは構造が簡単なうえに取り扱いも容易で，原理的には0.1 μmの分解能の実現を可能としたものである．

超音波顕微鏡が利用されている分野は多方面にわたっており，工学分野では材料表面の評価(2)(3)，内部の欠陥検出(4)，半導体デバイスの不良解析(5)，加工表面の評価などの観察を主体とした微小領域非破壊検査に利用されている．医学・生物学分野では，生きたままの細胞組織を観察して正常・異常の組織鑑別や超音波診断装置の画像コントラストに対する新しいデータの蓄積に利用されている．また，超音波の反射強度や位相などを解析すると物質の弾性的性質の変化を反映した情報が得られることが明らかとなり，超音波顕微鏡が単に画像観察のみならず材料の表面性状評価装置としても，その利用分野は徐々に拡大されようとしている．

2. 原　理

細く収束した超音波ビームを試料に照射すると，試料の表面や内部の弾性的性質の変化によって散乱波や透過波に変化が生じる．超音波顕微鏡は微小領域のそれらの変化を計測したり画像表示できるようにした装置である．

その構成には音響レンズの配置により透過型と反射型に分類される．現在使用されている装置のほとんどは反射型であるが，その主な理由として試料の厚さに制限がない，音響レンズが1個なのでレンズの軸調整の必要がなく取り扱いが容易である，$V(z)$曲線法により弾性表面波の速度が求められる，などがあげられる．

図1に反射型超音波顕微鏡の全体構成を示す．センサ部の主要構成部である音響レンズは，円柱状のサファイヤや溶融石英の結晶が用いられており，その一端には圧電薄膜(酸化亜鉛；ZnO)が取り付けてある．また，結晶の他端面には，使用する超音波の周波数によって異なるが直径ϕ100 μm～ϕ300 μmの大きさの凹状の半球穴が設けてある．電圧薄膜に高圧パルスを印加すると結晶内に超音波が放出される．この超音波は半球穴でレンズ作用により収束して，試料面上に波長オーダの超音波ビームを形成する．音響レンズと試料との間には超音波の伝搬媒質として減衰の少ない液体(一般には蒸留水)が用いられている．試料から反射された超音波は同じ経路を逆にたどり圧電薄膜で受信されて，CRTモニターの輝度信号として表示される．この構成において1回の超音波の送受信ごとに1画素が形成される．この操作を試料の二次元機械走査と同期して繰り返すと1枚の超音波顕微鏡像が得られる．

超音波顕微鏡では高分解能を実現しようとするために周波数を高めると，試料の内部での音波の散乱や減衰が急激に増大するので観察もしくは測定できる深さは表面層へ移行して

* 日立建機株式会社FA事業部部長(〒113 東京都文京区湯島3-19-11 イトーピア湯島ビル7F)
** 日立建機株式会社FA事業部主任研究員
Materials Evaluation by Acoustic Microscope; Yukio Ogura, Isao Ishikawa (Hitachi Construction Machinery Co, Ltd., Tokyo)
Keywords: *acoustic microscope, nondestrutive testing, ultrasonic wave, anisotropy, residual thermal stress, damaged layer, corrosiion*
1996年4月3日受理

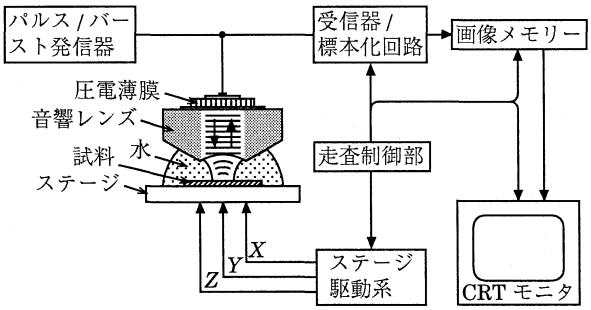


図1　反射型超音波顕微鏡の構成.

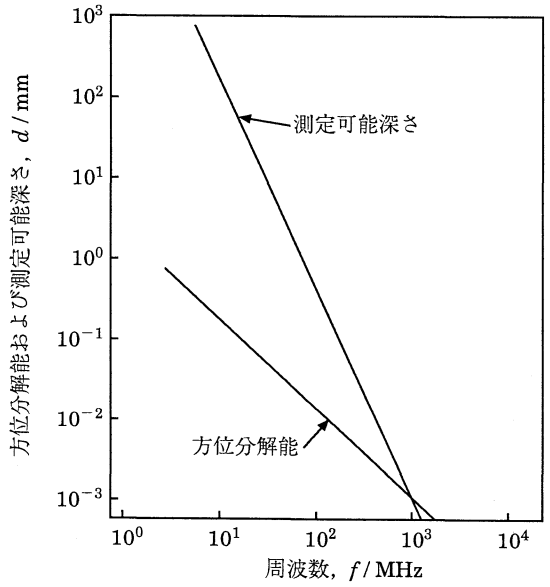


図2　周波数に伴う方位分解能および測定可能深さ.

くる.

超音波顕微鏡から得られる分解能は超音波の波長 λ_w と音響レンズの F ナンバを用いて，方位分解能 $\Delta r=\lambda_w \cdot F$，深度分解能 $\Delta L=2\lambda_w \cdot F^2$ によって表すことができる．音響レンズの場合には F ナンバ＝0.7の値が一般的であり，例えば 1 GHz の超音波を用いた場合，水中での波長 λ_w は約 1.5 μm であるから方位分解能 1 μm，深度分解能 1.5 μm が実現される.

鋼やアルミニウムなどの金属に対して，周波数に伴う測定可能深さおよび方位分解能を実験的に求めた例を**図 2** に示す.

超音波顕微鏡では，物質のわずかな性質の差によってコントラストに大きな変化を示すが，このコントラストは試料表面からの平面波の反射率だけでは，説明できない場合がある．これは試料表面に斜め入射した超音波によって励起された弾性表面波と試料表面で直接反射された超音波が互いに干渉するためである.

図 3 に，超音波顕微鏡における音響レンズと試料との相対的な位置関係を示す．反射波の振幅 V を音響レンズの焦点と試料表面の距離 z の関数として，記録したものを $V(z)$ 曲線と呼んでいる.

図 4 に，$V(z)$ 曲線の一例を示す．音響レンズの z 方向の移動に伴って，反射波の振幅に極大と極小が周期的に現れる．これは収束超音波ビームのうち，試料に垂直入射して鏡面反射する成分(図 3 の経路 EOE)と，臨界角近傍から入射した超音波が試料表面で弾性表面波にモード変換されて伝搬するときに漏洩して圧電薄膜に戻る成分(経路 ABCD)との干渉によって生じるものである．$V(z)$ 曲線の周期 Δz が，これらの干渉により生ずると考えると，干渉条件から式(1)によって弾性表面波の音速(VR)を求めることができる[6].

$$VR=V_w/[1-(1-V_w/2f\Delta z)^2]^{1/2} \qquad (1)$$

ここで，V_w は媒質の音速，f は周波数である.

この式は弾性表面波の音速が変化すると，$V(z)$ 曲線の周期 Δz が変化することを示しており，超音波顕微鏡のコントラストは，この変化によって説明できる．また，周期 Δz が求められると式(1)より，弾性表面波の音速 VR が求められるので，$V(z)$ 曲線法による音速測定法が広く利用されている．しかしながら，一般に画像観察用として用いられてい

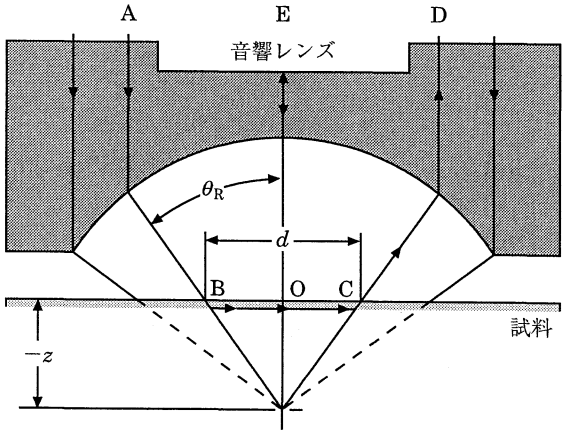


図3　デフォーカス時の超音波の経路.

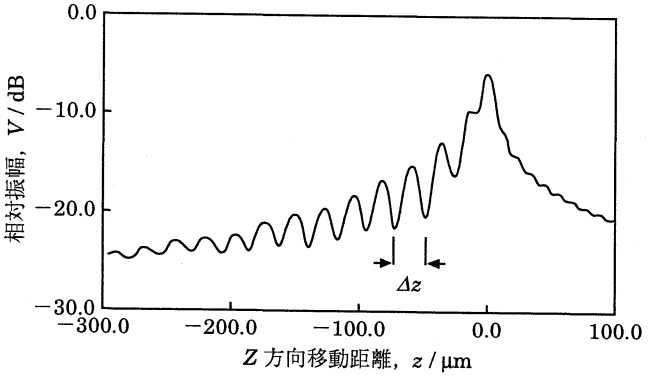


図4　$V(z)$ 曲線の例(GaAs).

る点収束型音響レンズでは，材料の音響異方性は測定できない．それは超音波ビームがレンズ中心軸に対して回転対称であるので，測定される音速 VR は照射領域の平均的な値になってしまうからである．

音響異方性の測定を可能にするには，超音波ビームを非対称に収束させて，一軸方向の弾性表面波の音速が測定できるようにする必要がある．そのために，超音波ビームを直線状に収束できる直線収束ビーム(LFB)型音響レンズが考案され，音響異方性の測定が可能になっている[7]．この結果，超音波顕微鏡の機能は一段と充実し，材料の特性評価への応用が広まってきた．しかし，このLFB型音響レンズでは非収束方向の分解能が乏しいので，局所領域での音響異方性の測定や画像観察には適さないことが多い．局所領域の音響異方性の測定を可能にするには，収束された超音波ビームに方向性を持たせることが必要である．この要望に対しては，点収束型音響レンズの前面に**図5**に示すような特定方向から入射する超音波を遮る形のスリットを設けた音響レンズを用いることにより実現できる[8]．

3. 装　　置

超音波顕微鏡の装置の例を**図6**に示す．最近の装置は以下のようなインテリジェント機能を有する．

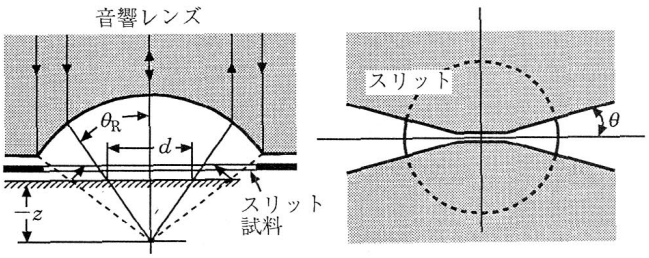


図5　スリット型異方性音響レンズの構造．

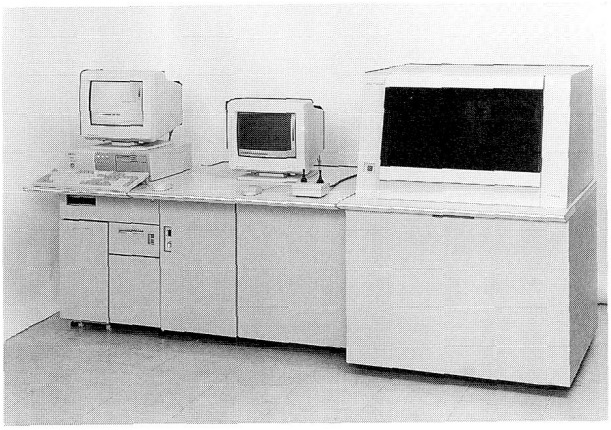


図6　超音波顕微鏡の装置例．

(1)　広帯域周波数(通常1～300 MHz)で適用可能であり，しかも周波数は可変できる．

(2)　パルス波とバースト波のいずれか，または両方を用いることができる．

(3)　パルサおよびレシーバは低ノイズで構成され，ゲインやゲートなどはすべてコンピュータコントロールできる．

(4)　試料の傾斜を自動的に補正する機能を有する．

(5)　最大300 mmの大型試料を倍率1～500倍で観察可能であり，またマクロ観察とミクロ観察の切り換えが容易にできる．

4. 操　　作

最新の装置では，操作ステップがCRTモニターにウインドウ型対話形式で表示されるので容易な測定が可能である．スキャナの操作範囲，ピッチ，スピードや測定時の波形，周波数，ゲイン，ゲートなどの条件の入力や設定および画像の表示方法やデータ収録方法などはジョイステックやマウスを用いて簡単に行うことができる．また，測定値はすべてデジタル化されているので，種々の画像処理ができると同時に，結果も記憶できるし，諸測定条件を記憶させておけば，次の測定時には諸条件をいちいち設定することなしに容易にかつ短時間で測定が可能である．

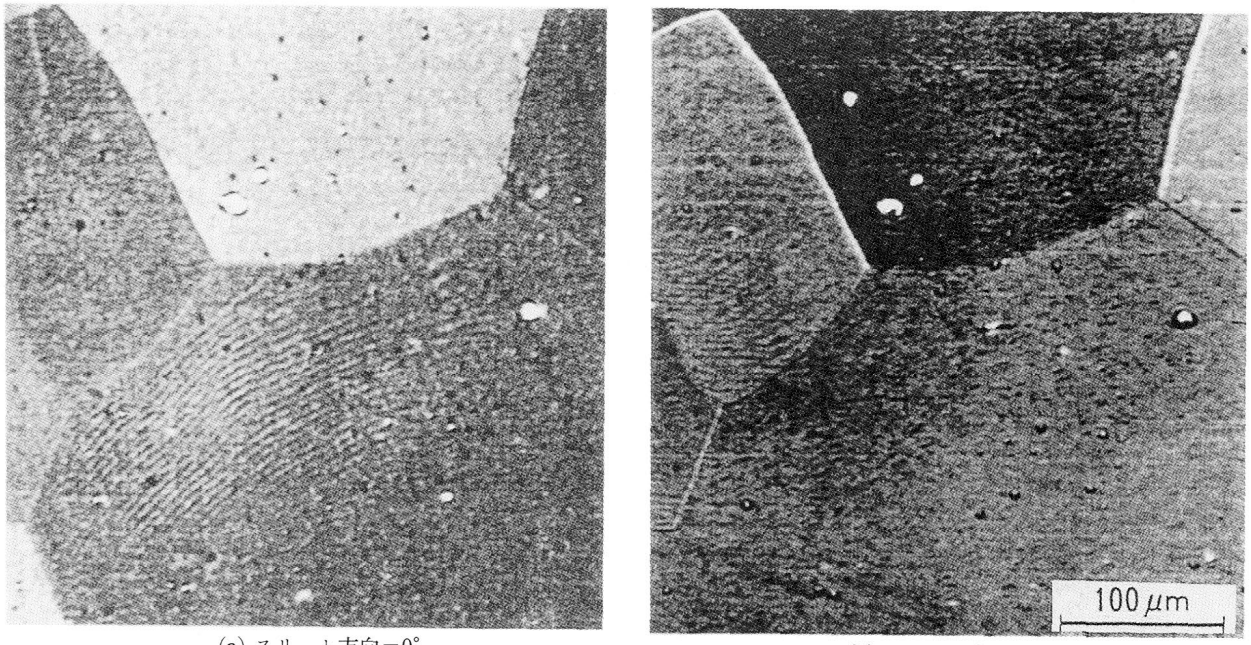
5. 測　定　例

(1)　組織異方性の観察[9]

材料における音響的変化は組織異方性と残留応力による音響異方性に依存するが，ここでは材料の組織異方性が画像コントラストにどのような影響を及ぼすかについて調べた例を述べる．

実験に用いた試験片はJIS 1号の規格により作製した．材料はケイ素鋼板(Fe3%Si)である．機械加工の後に真空中1223 Kで約3.6 ksで焼鈍した．通常の音響レンズを用いて6.5%の単純引張変形を与えた試料の結晶粒内の塑性変形領域を観察した結果では，結晶粒内のコントラストが一様ではない部分が観察された．そこで特定の結晶粒を選んで粒内の弾性表面波の速度 VR を求めてみると，場所によっては数%も速度の異なっているのが確認できた．この音速の違いは塑性変形したことによって生じた組織異方性の影響が大半を占めているものと考えられる．

図7にスリット型異方性音響レンズを用いて組織異方性を観察した結果を示す．試料は6.5%の単純引張変形を与えたケイ素鋼板である．(a)はスリットの方向を走査方向と並行にした場合であり，(b)は90°回転させた場合である．二つの画像を比較してみると結晶粒のコントラストの変化しているのが分かる．さらに結晶粒内の局部的なコントラストに着目してみると，スリット方向によってコントラストも変化し



(a) スリット方向＝0°.　　(b) スリット方向＝90°.

図7　スリット型異方性音響レンズによる結晶粒内の組織異方性の観察(400 MHz).

ている．これは弾性表面波の速度が伝搬方向によって差のあることを示しているものであり，この粒内のコントラストの変化は塑性変形によって生じた組織異方性の領域を観察していると考えている．

(2) セラミックス・金属接合界面付近の熱残留応力の測定[10]

セラミックス・金属の接合体における強度は，熱膨張係数や弾性率の違いによって生ずる残留熱応力と外力を加えたときに生ずる応力集中の効果との相乗効果によって支配されると考えられている．超音波顕微鏡は微小領域の音速変化を容易に計測できる特長があるので，これを利用して接合界面の周辺に存在する残留熱応力の大きさと分布を測定した．

接合体はSi_3N_4(EC141)/Ni(t=0～2 mm)/W(1 mm)/Ni(1 mm)/Fe-30Crから構成され，長さ20 mm，外形ϕ20 mmである．接合は真空雰囲気で1423 Kに0.6 ks，続いて1373 Kで3.6 ks保持した後に0.082 K/sで冷却した．

図8にNi中間材の厚さと4点曲げ破断強度との関係を示す．接合強度はNi中間材の厚さにより変化し，その値はNi＝1.25で最大値(約220 MPa)を示したが，それ以上の厚さになると徐々に減少する傾向が見られた．

接合体の音速測定は，Ni中間材の厚さを0.5, 1.25，および2 mmについて行った．**図9**に接合体の応力分布を示した．これは接合体の作製と同じ熱履歴を与えたセラミックスから得られた音速と応力の関係を用いて，接合体の音速測定結果を応力に変換したものである．

この結果から明らかなように，接合体Cではセラミックス全体に引張応力が存在し，接合界面付近では600 MPaになっている．接合体Aでは接合界面付近では引張応力であるが界面より離れるにしたがって減少して圧縮応力になり，その後に再び引張応力となって，徐々に低下している．また，接合体Bの応力分布の形態は接合体Aに似ているが，応力値は200 MPa以下の値となっている．

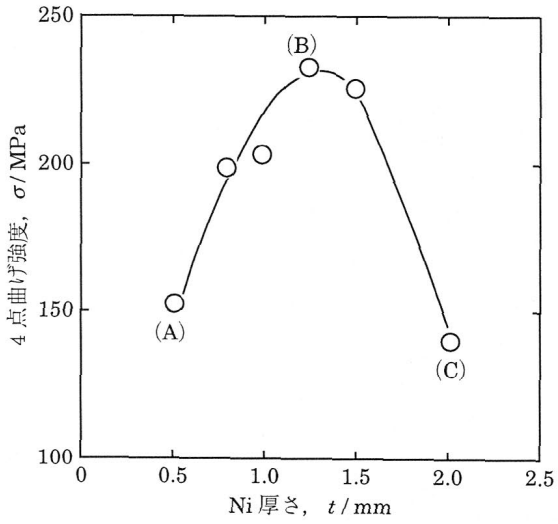


図8　接合体の中間材の厚さと曲げ強度との関係.

以上の結果から，金属と接合したセラミックスの残留熱応力は，いずれの中間材の厚さでも引張応力が支配的である．

(3) 加工変質層の厚さ計測[11]

セラミックス材料を機械部品として使用する場合，焼結体であるので必要とする寸法精度はなかなか得られないので，

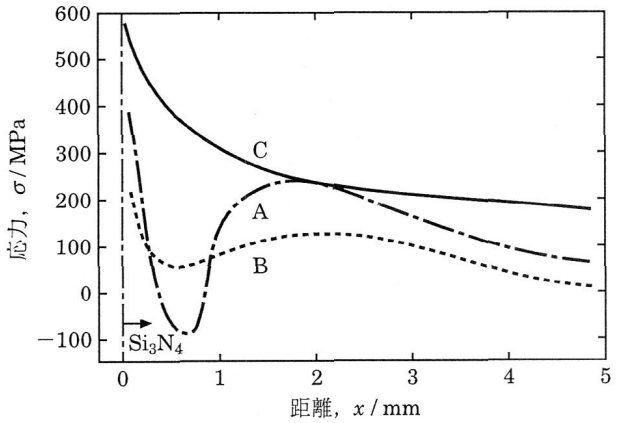


図9　セラミック・金属接合界面付近の応力分布.

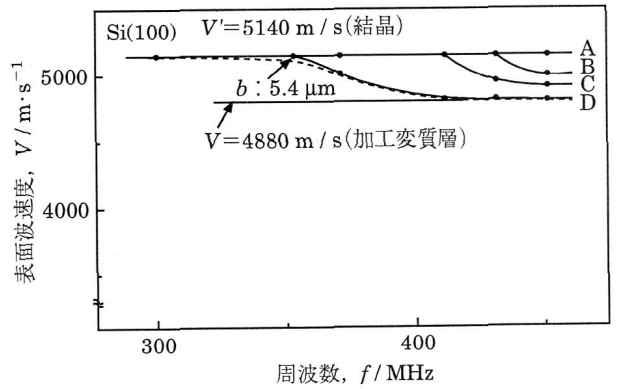


図10　弾性表面波の周波数分散曲線.

必ず仕上げ加工を行っているのが現状である．この加工時に生じる加工変質層は材料強度に影響を与えるので，加工した面の性状を的確に評価する方法の確立が望まれている．

シリコン・ウエハにA：無加工，B：バフ研磨，C：1 μmダイヤモンド砥粒，D：#2000砥粒によるラッピングなど，条件の異なった表面加工を施した試験片を作製して，加工面の性状を調べた．

図10に弾性表面波の周波数分散曲線を示す．周波数を300～450 MHzまで変化させて弾性表面波の速度を測定した結果である．ここで弾性表面波の速度が図に示すような周波数分散曲線を示す現象について考察してみる．低周波数領域では波長が長く比較的に深い領域まで伝搬するので，このときには結晶の音速が支配的となり，表面層に存在する加工変質層の音速が弾性表面波の速度に影響を及ぼす程度は相対的に小さいものになる．したがって，この周波数領域における弾性表面波の速度は結晶の音速に近似される．周波数を徐々に高めて高周波数領域に移行してくると，波長も短くなり伝搬する深さも表面層になる．このときの弾性表面波の速度は表面の損傷の程度で決まる速度になるので，図に示すような速度分散曲線が得られる．

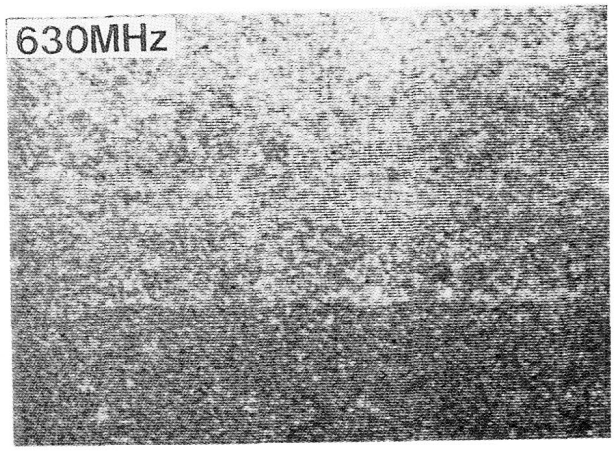
また，この曲線から明らかなように弾性表面波の波長λRが加工変質層の厚さbの2倍のときには，結晶の音速と加工変質層の音速が同程度に影響し合い，周波数分散曲線はここで変曲点になり，加工変質層の厚さbは周波数分散曲線の変曲点から求められる波長λRの1/2で近似できることが分かった．

つぎに，加工変質層が材料の内部にどのように分布しているか画像観察してみた．

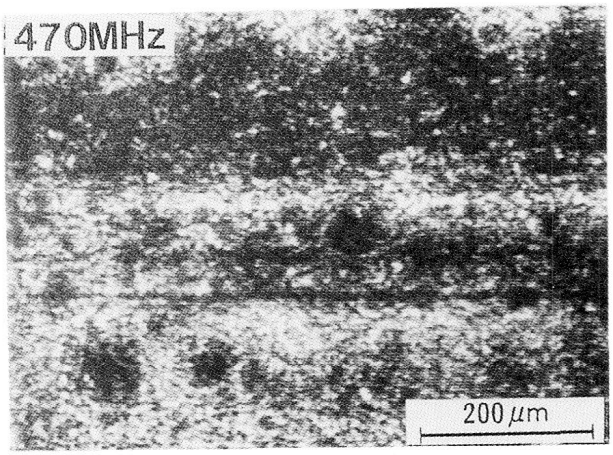
弾性表面波が伝搬するときの深さは約1波長程度を考慮すればよいので，音響レンズの焦点を弾性表面波の励起される条件に設定しておいて周波数を変えながら画像を観察すると，それぞれの波長に対応した深さ情報が得られる．

試料は粗研削をした表面をダイヤモンド砥粒により研磨して平坦に仕上げたものであるが，内部には粗研削をしたときに生じた加工変質層がまだ残っているような2層構造の加工変質層を持ったものである．

図11に2層構造の加工変質層を持った試料の観察結果を示す．デフォーカス量を−15 μmに固定し，周波数を630 MHzから290 MHzまで変化させながら観察した結果から代表的なものを選んで示した．



(a) 630 MHz.



(b) 470 MHz.

図11　加工変質層の観察結果.

(a)は630 MHzで撮影した結果である．画像コントラストから，ダイヤモンド砥粒により研磨したときの表面の損傷は一様であることが分かる．(b)は周波数470 MHzにおける画像である．この画像における研磨面の下部に存在する加工変質層の分布の様子を観察できた．この時の周波数で決まる波長を用いて加工変質層の深さを見積もると約8 μmであった．

(4) 腐食の *in-situ* 観察[12]

材料のプロセスの高度化に伴い材料の微小部の損傷および変性を *in-situ* 検出して評価する方法の開発が望まれている．腐食の分野でも腐食現象を非破壊でかつ *in-situ* で観察する技術がプラントの安全性の向上や機能性材料の品質検査のために必要となってきている．この要望に対処するために腐食現象を *in-situ* での観察が試みられるようになってきた．

図12に腐食現象を超音波顕微鏡で *in-situ* 観察するための装置構成を示した．試料台上に腐食溶液がためられるアクリル製のセルを設けて，このセル内で酸化や腐食を行いながら，その進行の様子を超音波顕微鏡で直接観察できるようにした．腐食溶液がそのまま超音波の伝搬媒質として利用しているので，酸化や腐食の進行の様子が連続して観察できるようになった．

このセルを用いて純度が99.5%のアルミニウムを293 Kの20%硫酸溶液中で電流密度100～400 A/m^{2}でアノード酸化を行った．

図13は表面に酸化皮膜が形成された試料の弾性表面波速度の周波数分散曲線である．この曲線から酸化皮膜の厚さを求めてみると120 s処理の場合約5.5 μmと算出できた．この値は質量法で求めた皮膜の計測結果である厚さ5 μmとほぼ一致した．

また，アルミニウム板をリン酸，硫酸，クロム酸の混合液中で電流密度100 A/m^{2}にて孔食溶解の処理を行って，表面に発生した孔食を深さ方向に焦点を移動させながら観察した．この結果の画像に処理を加えて観察しやすくしたのち孔食の深さを求めると約4 μmと計測できた．

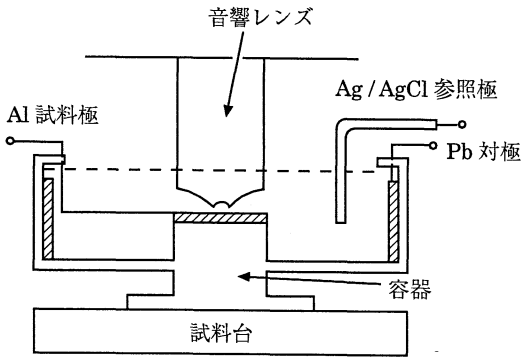


図12　腐食の *in-situ* 観察装置．

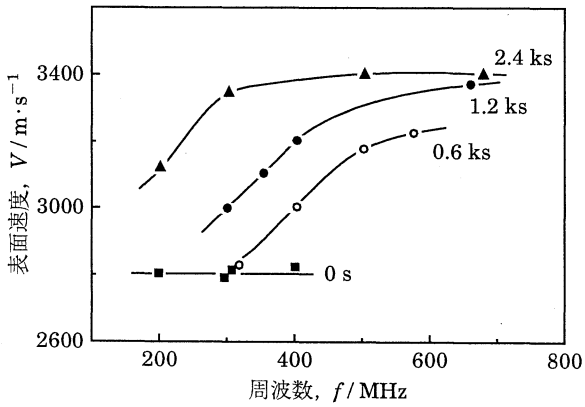


図13　酸化皮膜の周波数分散曲線．

6. おわりに

超音波顕微鏡は形態観察のみならず音速の定量測定できる装置として工業材料の分野から生物の分野に至るまで広く利用されるようになってきた．そして超音波顕微鏡で何が分かるかという課題も段々と解明されている．

画像観察では材料の中の介在物や欠陥の検出，半導体デバイスの内部観察，塗膜・メッキ界面の観察，高分子射出成形材の流動，フィラーの配向および分散の観察など微小領域非破壊検査に有用性が認められて，この分野の利用は今後ますます幅広く展開していくものと思われる．

計測分野では微小領域での応力計測やその定量化が確立され，計測装置としての発展が予想される．さらに，従来の振幅モードに加えて干渉モード，位相差モード，暗視野モード，非線型画像モードなどが検討されているので，これらの機能を備えた多機能計測装置への発展も考えられる．

文　献

(1) C. F. Quate, A. Atalar and Wickramasinghe: Proc. IEEE, **67**(1979), 1092.
(2) J. Kushibiki and N. Chubachi: IEEE Trans. Sonics and Ultrason., **32**(1985), 189.
(3) K. Yamanaka, Y. Enomoto and Y. Tsuta: IEEE Trans. Sonics and Ultrason., SU-32, 331-1, (1985), 184.
(4) 菅沼幹裕：セラミックス，**24**(1980), 213.
(5) I. Ishikawa, H. Kanda and K. Katakura: IEEE Trans. Sonics. and Ultrason., **32**(1985), 325.
(6) R. D. Weglein: Appl. Phys. Lett., **32**(1979), 3.
(7) J. Kushibiki and N. Chubachi: Material characterization by line focus beam acoustic microscope, IEEE Trans, sonics and ultrasonics, **32**(1985), 189.
(8) 石川　潔，小倉幸夫，富田和夫，A. Atalar:非破壊検査，**45**(1996), 531.
(9) I. Ishikawa, T. Senda, H. Kanda, K. Katakura, Y. Tani and H. Sato: IEEE Trans. Ultrason. Feroelec. Freq. Contr., **36**(1989), 274.
(10) 成田敏夫，三浦一真，石川　潔，石川達三：日本金属学会誌，**54**(1990), 1143.
(11) Kura: IEEE Trans. Ultrason. Feroelec. Freq. Contr., **36**(1989), 578.
(12) T. Honda and K. Ohashi: 11th International Corrosion Congress, **4**(1990), 367.