

九州大学中央分析センター

42

センター
ニュース

平成 5 年 9 月

目 次

分析機器解説シリーズ(41) 2
超音波顕微鏡

お知らせ 8

分析機器解説シリーズ(41)

超音波顕微鏡

総合理工学研究科 武部博倫

1. はじめに

機械走査型超音波顕微鏡(Scanning Acoustic Microscope : SAM)は音響レンズによって集束された超音波と試料とを相対的に二次元機械走査させ、顕微鏡画像を得ようとするものである。SAMを単に画像観察の装置としてとらえた場合には、従来の光学顕微鏡と同程度の方角分解能が達成されているにすぎない。SAMが顕微鏡としてユニークであるのは、物体の表面近傍であるが、物体の内部を透かして見ることができる点にある。さらに、超音波画像に対する音響学的な考察が進められるに従い、SAMは単に画像観察の手段としてだけでなく、定量計測の手段としても有望視されている¹⁾。本稿では、SAMを用いた定量計測の原理とセラミックスの表面変質層への適用例を紹介する。

2. 原理

(1) 反射型超音波顕微鏡の基本構成

図1には測定に用いた反射型超音波顕微鏡(福岡工業大学電子機械工学科仙波研究室所有)の主要部分を示す。装置は超音波の送受ならびに集束を行うセンサ部、試料を保持する試料台とそれを3次元走査させるための機械走査部、RF信号の送受やラスタ走査を行うための電気制御部及びCRTなどから構成されている。音響レンズの端面にスパッタされた圧電薄膜により励起された平面超音波は、音響レンズにより集中され、音響媒体である水を介して試料の表面に入射する。一方、試料の表面で反射された超音波は、同じ球面レンズにより集音・整相され、入射波と逆の経路を伝播した後、圧電薄膜により再びRF電気信号に変換される。また、このRF信号はA/D変換され、CRT上の輝度信号として用いられている。

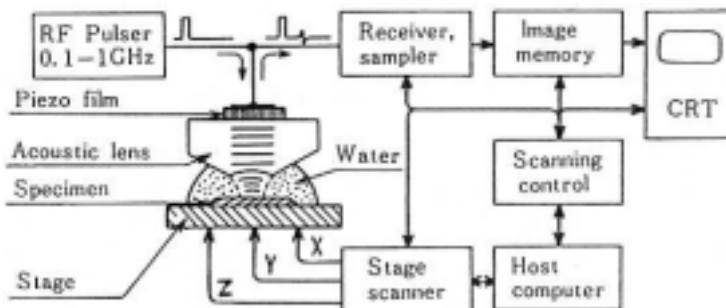


図1 反射型超音波顕微鏡の基本構成

(2) (Z)曲線^{2),3)}

音響レンズと試料とを相対的に近接させた場合に (Z)曲線と呼ばれる出力電圧Vとセンサ移動距離Zとの関係を得る¹⁾。この (Z)曲線の周期や振幅は、試料表面近傍の巨視的な弾性的性質に依存して変化する、弾性表面波の音速や減衰に対応している。

単斜晶ジルコニアの含有量が0と70%のY-TZP(イットリア添加正方晶ジルコニア多結晶体)について測定した (Z)曲線の交流波成分を図2(a)に、その周波数特性を図2(b)に示す。

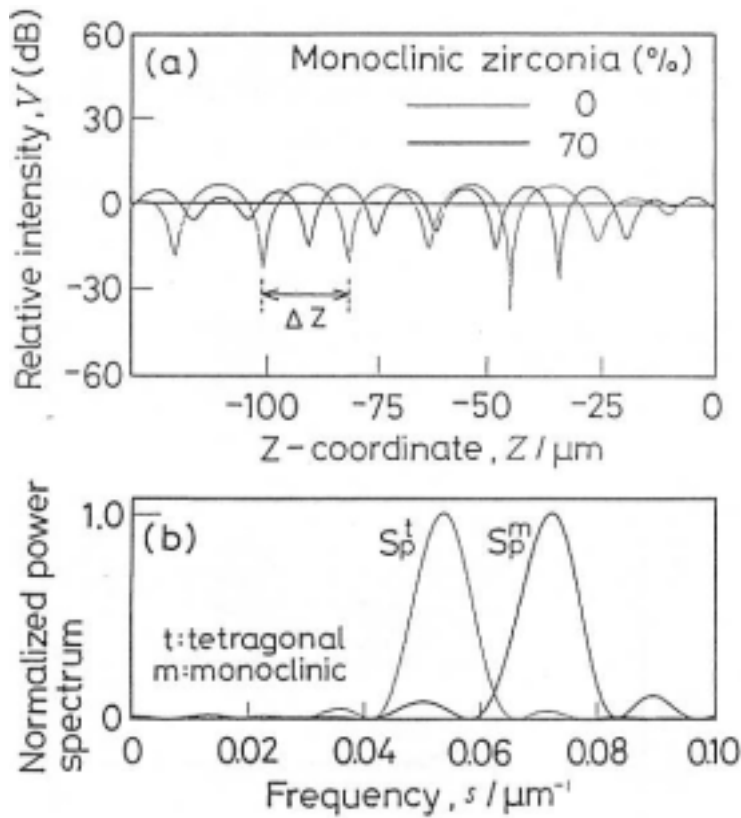


図2 V(Z)曲線の周波数分析
(a)交流波成分、(b)周波数特性

ここで単斜晶ジルコニアの含有量はバルク試料の表面について 線回折を行い、Garvie-Nicholson の式²⁾ に従って算出している。図2(b)に示される卓越空間周波数 Sp は図2(a)に示される (Z)曲線の周期 Z の逆数である。図2(a)より単斜晶ジルコニアの含有量70%のY-TZPより得られた (Z)曲線の周期 Z は含有量が0%の試料について求めた Z に比べ短くなっていることが明らかである。さらに、図2(b)に示す卓越空間周波数 Sp より

$$V_R = (f \cdot V_W / S_p)^{1/2} \quad (1)$$

と計算される弾性表面波速度 V_R ³⁾ を算出すると、 V_R は含有量が 0% の Y - T Z P では 3341m/s、含有量が 70% Y - T Z P では 2878m/s となる。ここで f は使用周波数(400MHz)、 V_W は水の音速 (20 において 1500m/s) である。

以上のように単斜晶ジルコニア含有量に依存して試料表面近傍の弾性率や密度が異なるため、結果として弾性表面波速度 V_R の変化を SAM により検出することができる。

3. 適用例⁵⁾

高靱性 Y - T Z P セラミックスでは、373~673K の低温域でアニールすることで強度劣化の原因となる正方晶から単斜晶への相変態が起こる⁴⁾。この相変態については、主に線回折法によって検討されており、表面から内部へ進行し、水蒸気存在により著しく加速されることが知られている。この相変態についてはここでは SAM を用いて変態層の存在とその厚さを検出した結果を示す。

(1) 変態深さに伴う V_R の変化

変態が表面から内部へ進行する場合にアニール時間の増加とともに変態深さ d が徐々に増加すると考えれば、試料表面で測定される V_R と d との関係は図 3 に示すようになる。縦軸には弾性表面波速度 V_R 、横軸には弾性表面波の波長 λ_R で無次元化した d の値を用いている。

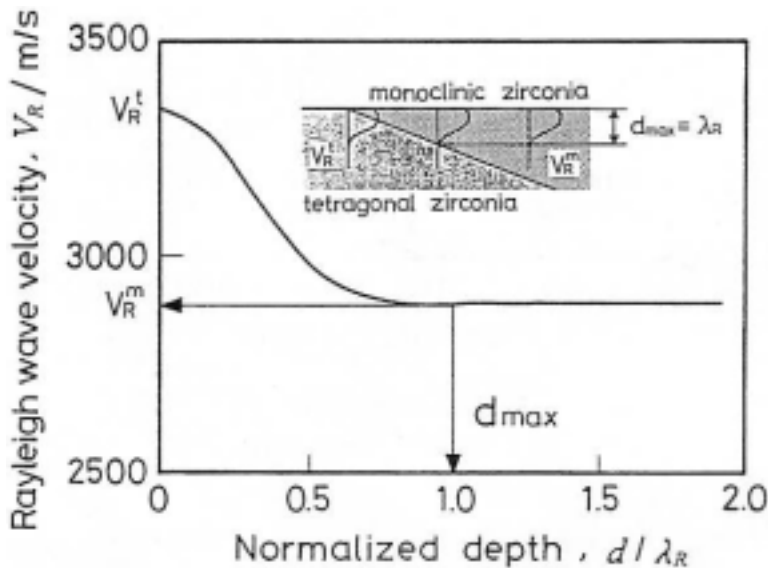


図 3 弾性表面波速度と変態深さの関係

縦軸は弾性表面波の波長 λ_R で規格している。

図3において V_R^t は d の範囲で非線形的に減少した後、 $d = d_r$ で変態層を伝播する弾性表面波速度 V^m に収束する。 V_R^m が非線形に減少しているのは、弾性表面波の波動が球面波であるため d が薄いほど母材の影響を、厚いほど変態層の影響を強く受けるためである¹⁾。また V_R が一定値に収束しているのは測定可能深度 d_{max} よりも深くまで変態が進行するためである。

このように弾性表面波が励起される変態層が試料表面に形成された場合、その弾性表面速度 V_R は変態深さが変わることによって変化する。したがってこの d_r の範囲で V_R と d の間に成立する一義的な関係をあらかじめ求めておけば、任意の時間アニールした試料について測定した V_R を変態深さ d に変換することが可能である。

(2) 低温アニールに伴う変態深さの変化

弾性表面波速度 V_R と変態深さ d との関係をもとに、測定した弾性表面波速度 V_R を d に変換すると、図4に示す変態深さ d とアニール時間 t との関係を得る。本条件では変態深さ $6.0 \mu\text{m}$ までの領域で最低でも $0.08 \mu\text{m}$ の深度分解能で変態深さを検出することが可能である。図中でアニール時間 612.0 ks 以上で d が一定であるのは、図3で V_R が一定値の 2878 m/s に収束したことに対応している。すなわち、変態深さが測定可能深度を超えているためである。

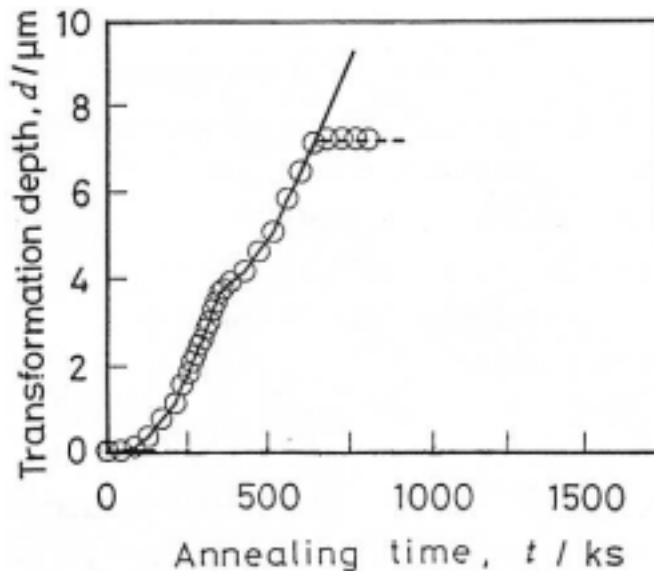


図4 イットリア添加正方晶ジルコニア多結晶(Y - T Z P)における正方晶 単斜晶変態深さとアニール時間の関係。
アニールは 100°C の沸騰水中で行っている。

(3) 低温アニールに伴うSAM画像の変化

図5はアニール前とアニールを 313.2 ks 行った後でのY - T Z P表面SAM画像である。SAM

画像では微小な領域における弾性表面波速度 V_R の差を画像コントラストとして検出することができる。方位分解能は周波数 400MHz の場合約 $5.3\mu\text{m}$ である。

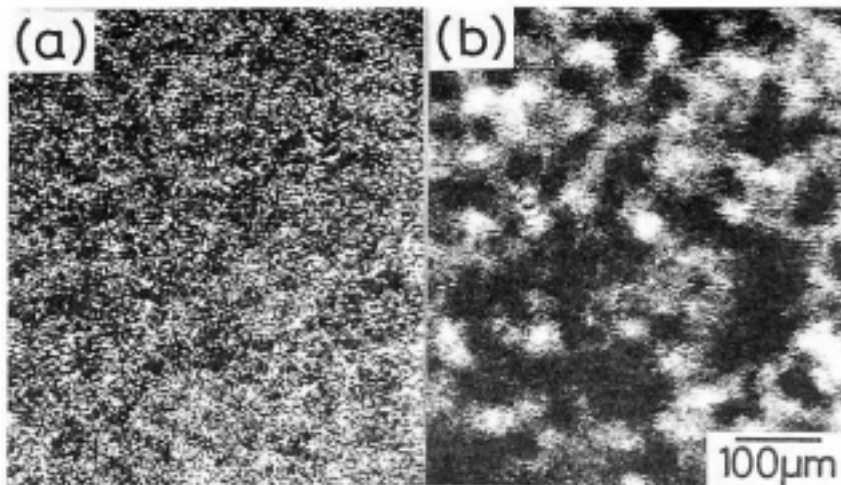


図5 (a)アニール前と(b)アニール 313.2ks 後の
Y - T Z P 表面の SAM 画像

アニールを 313.2ks 間行った後の試料では SAM 画像に濃淡部から成る明確なコントラストが存在している。この濃部は、淡部に比べ相対的に弾性表面波速度 V_R が低く、換言すれば変態がより深くまで進行している場所を表している。

この 313.2ks 間アニールした試料表面の SAM 画像と図 3 の V_R と d の関係から解析した変態深さの 3 次元分布を図 6 に示す。図より場所による変態深さの差は最大でも正方晶ジルコニア粒径⁵⁾ に相当する $1.0\mu\text{m}$ 程度であり、変態は局所的に生じているが、深さ方向に対してはほぼ均一に進行していると判断される。

4. おわりに

超音波顕微鏡(SAM)の適用例として、上記以外にも鋼の研削時熱影響層の深さ計測¹⁾、セラミックス・金属接合部の残留応力の測定⁷⁾、ピッカーズ圧子の押し込みによる SiC セラミックス表面下のラテラルクラックの観察⁸⁾、蒸着膜の膜厚測定⁹⁾ などが報告されている。SAM を用いれば非破壊で物体の内部情報を抽出・定量化することができる。しかしながら、水などの超音波媒体の必要性、試料平面の平滑性、検出深さの限界(物質の弾性的性質の使用周波数に依存するが高々数十 μm 程度)などの問題があることも事実である。SAM を適用する対象を適切に選ぶことによって、その用途は広がるものと考えられる。

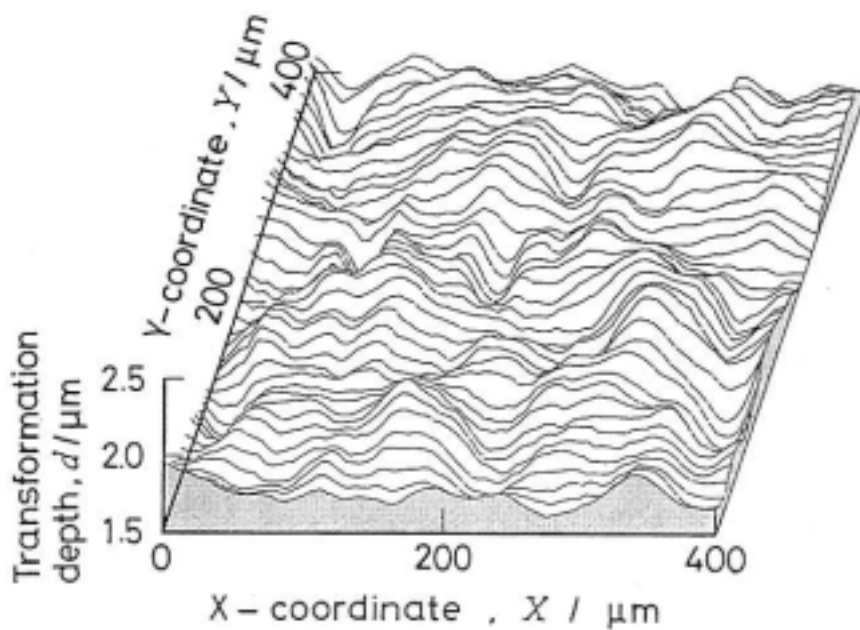


図6 313.2ks 間アニーリングした Y - TZP の表面近傍についての変態深さの 3 次元分布

参 考 文 献

- 1) 仙波卓弥、佐久間敬三、谷泰弘、佐藤寺芳、山田典男、日本機械学会論文集 (C 編) 55, 188 (1989).
- 2) A. Atelar, J. Appl. phys., 49, 5130 (1978).
- 3) R. D. Weglein, Appl. Phys. Lett., 34, 179 (1979).
- 4) R. C. Garvie and P. S. Nicholson, J. Am. Ceram. Soc., 55, 303 (1972).
- 5) 武部博倫、岡野恒也、仙波卓弥、森永健次、日本金属学会誌、54, 1358 (1990).
- 6) K. Kobayashi, H. Kuwajima and T. Masaki, Solid State Ionics, 3/4, 489 (1981).
- 7) 成田敏夫、石川潔、ハウンドリー-8月号、P32 (1989).
- 8) 石川潔、神田浩、片倉景義、セラミックス、20, 894 (1985).
- 9) J. Kushibiki and N. Chubachi, Electron Lett., 23, 652 (1987).

お 知 ら せ

新規登録装置

- 1.(1) 装置名 : 分光蛍光光度計
(2) 型式 : 日本分光 FP - 770
(3) 管理講座 : 応用物質化学科 応用分析化学講座
(4) 装置管理者 : 今坂 藤太郎
(5) 装置責任者 : 今坂 藤太郎
(6) 装置オペレーター : 川畑 祐司 (内線 5622)
(7) 利用料金 : オペレーター依頼 1 件当り 700 円
依頼者が利用 1 時間当り 300 円
(8) 装置の性能 : 感度 水のラマン光で S/N60 以上
光源 150W キセノンランプ
測定波長範囲 220 ~ 750nm
付属装置
偏光付属装置、ペルチェ恒温装置、フロッピーディスクユニット
(9) 登録開始時期 : 平成 5 年 9 月 1 日
装置の性能等については、直接管理講座 (内線 5622) にお問い合わせ下さい。

- 2.(1) 装置名 : 高速比表面積・細孔分布測定装置
(2) 型式 : 島津製作所 ASAP - 2000 型
(3) 管理講座 : 応用物質化学科 機能物質工学講座
(4) 装置管理者 : 諸岡 成治
(5) 装置責任者 : 諸岡 成治
(6) 担当オペレーター : 前田 英明 (内線 5607)
(7) 利用料金 : 1,000 円 / 1 時間 (依頼者利用のみ)
(8) 装置の性能 : 測定原理
定容法による低温ガス吸着法
測定・解析法
吸脱着等温線
比表面積 (BET) 点法、多点法、Langmuir 法)
マイクロポア容積・比表面積
メソポア容積分布・比表面積分布

全細孔容積・平均細孔径

BET 比表面積測定範囲

$N_2 = 1\text{m}^2/\text{g}$ 以上

$K_r = 0.01\text{m}^2/\text{g}$ 以上

細孔分布解析範囲

直径 10 ~ 10,000

(9) 登録開始時期 : 平成 5 年 9 月 1 日

センターニュース 41 号(平成 5 年 6 月)の 7 ページに「機能物質工学」、「機能材料化学」とすべき箇所に誤りがありました。おわび申し上げます。