化学機械研磨 (CMP) 処理を利用した中炭素鋼焼もどしマルテンサイトの微細組織観察法の開発

早川 正夫¹ 松岡 三郎¹ 古谷 佳之¹ 小野 嘉則¹
鈴木 功² 鴻巣 喬²

¹物質・材料研究機構 材料基盤情報ステーション

²横浜サイエンス有限会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 10 (2004), pp. 899–903

© 2004 The Japan Institute of Metals

Development of Observation Method using Chemical Mechanical Polishing Technique for a Tempered Martensite Microstructure

Masao Hayakawa¹, Saburo Matsuoka¹, Yoshiyuki Furuya¹, Yoshinori Ono¹,
Isao Suzuki² and Takashi Konosu²

¹Materials Information Technology Station, National Institute for Materials Science (MITS/NIMS), Tsukuba 305-0047

²Yokohama Science International, Ltd., Yokohama 221-0052

A new observation method was developed for visualizing microstructure on a chemical-mechanically polished (CMP) surface for tempered martensite of a medium-carbon steel (JIS-SCM440).

The CMP and an electropolished (EP) surfaces were observed using an atomic force microscope (AFM) and a field emission type-scanning electron microscope (FE-SEM), respectively. AFM images, FE-secondary and backscattering electron images and electron backscattering patterns (EBSP) were obtained for the CMP and EP surfaces.

The AFM and FE-secondary electron images of the EP surface clearly visualized blocks and cementite particles, since the unevenness corresponding to blocks and cementite particles were formed by the electropolishing.

On the other hand, the AFM image of the CMP surface revealed that the CMP process produced a very smooth surface with unevenness not exceeding 10 nm. The FE-backscattering electron images of the CMP surface only visualized the crystal-misorientation of the martensite matrix microstructure clearly, since the images are not influenced by the surface unevenness.

The CMP surface is more appropriate than the EP surface for the EBSP measurement, since the unevenness of the CMP surface is smoother than that of the EP surface. Blocks with high-angle boundary beyond 15° could be recognized by EBSP mapping, but laths with low-angle boundary below 3° could not be done.

(Received March 24, 2004; Accepted August 26, 2004)

Keywords: tempered martensite, medium-carbon steel, chemical mechanical polishing, electropolishing, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, electron backscattering patterns

1. 緒 言

焼もどしラスマルテンサイト組織は、大きい順から旧オーステナイト(γ)粒、パケット、ブロック、ラス、析出物から構成される多階層構造である^{1,2)}。旧 γ 粒界、パケット境界、ブロック境界は大角粒界・境界で、ラス境界は小角境界である。また、鋼の含有炭素量が高くなると、ブロックが微細になるため^{2,3)}、化学腐食面の光学顕微鏡(光顕)観察や走査電子顕微鏡(SEM)観察ではブロックより小さい組織の判別が困難になる。

これまで著者らは、低合金中炭素鋼 JIS-SCM440 の焼もどしマルテンサイト組織の電解研磨面(EP 面)を原子間力顕微鏡(AFM)で観察することによって、ブロックや析出物を簡便に映像化できることを示した⁴⁾。この理由は、試料表面の結晶方位あるいは結晶相の電解研磨速度依存性によって、

ブロック間あるいは析出物と母地間に生じる 10 nm 程度の微小な段差を垂直分解能の高い AFM で映像化できるためである。また、EP 面の AFM 像に、同じ場所で取得した旧 γ 粒界エッチング面の AFM 像を重ね合わせることによって、EP 面上で旧 γ 粒界をパケット境界と区別して識別することが可能になった⁵⁻⁷⁾。

本研究では、前報までの EP 処理を利用した観察手法に加え、化学機械研磨(CMP)処理を利用した新しい焼もどしマルテンサイトの組織観察手法を報告する。CMP 処理は、通常シリコンウェハー等の半導体材料の表面平滑処理に用いられる⁸⁾。研磨によるひずみを表面に導入することなく、シリコン表面を原子レベルまで平滑化できる技術として広く知られている。この CMP 技術を、セメンタイト粒子に覆われた中炭素鋼焼もどしマルテンサイト組織の表面処理に応用した。その有効性を明らかにするため、EP 面と CMP 面に対して、それぞれ AFM 観察を行った。さらに、電界放射型走

査電子顕微鏡(FE-SEM)による二次電子像と反射電子像の取得, 背面電子散乱パターン(EBSP)の計測を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は, 前報^{4,5)}と全く同じ化学成分, 熱処理条件の低合金中炭素鋼 JIS-SCM440 (mass %: 0.40 % C, 0.24 % Si, 0.81 % Mn, 1.03 % Cr, 0.16 % Mo) である。熱処理に用いた試料形状は, 直径 12 mm, 長さ 80 mm の丸棒であった。γ 化処理を 1153 K, 2.7 ks で行った後, 油焼入れを行い室温まで急冷した。この後セメントサイトを十分に析出させるために, 723 K, 5.4 ks の条件で焼もどしを行った。

3%ナイトールとピクリン酸水溶液によるエッチング面の光顕像⁴⁾を Fig. 1 (a) と (b) にそれぞれに示す。(a) のナイトール腐食によるコントラストは各種粒界・境界に対応するものであるが, ブロック以下の組織因子を明瞭に識別するのは困難である。一方, (b) では旧 γ 粒界のみが選択腐食されている。旧 γ 粒の公称粒径は 17 μm である。また, 透過電子顕微鏡(TEM)像⁴⁾を Fig. 2 に示す。ラスマルテンサイト組織が得られていることがわかる。

引張強度は 1400 MPa, ビッカース硬度 H_V (荷重 490 N) は 430 である。

2.2 観察用試験片の表面処理

観察用の試験片として, 丸棒の長さ方向に沿った面が観察

面となるように長さ 7 mm, 幅 5 mm, 厚さ 2 mm の長方形の板を切出した。その観察面を粒径 1 μm のダイヤモンド粒子で研磨し鏡面仕上げした後, 以下の表面処理をそれぞれ施した。

(1) 電解研磨(EP)処理

電解研磨用の溶液の組成は 8 vol% 過塩素酸, 10 vol% ブトキシエタノール, 70 vol% エタノール, 12 vol% 蒸留水である。液温 273 K, 電圧 40 V, 通電時間 10 s の条件下で電解研磨を施した。

(2) 化学機械研磨(CMP)処理

研磨布が底に付いた容器中にシリカの微粉末 200 g を添加した 500 cm³ の水溶液を溜め, 試験片を溶液中に浸漬した。試験片と研磨盤との圧力を 10 kPa 程度に設定し, 研磨盤を 1 rps の遅い速度で回転させた。最適な研磨時間は 1.8 ks である。これより短いと表面に凹凸が残った。一方, 半導体等の単結晶材料に対しては, 時間に依存して平滑化が進行するので, 所定の平滑度に達するまで処理時間を長くすれば良かった。しかし, 焼もどしマルテンサイト鋼に対しては, 研磨時間が長すぎると表面が腐食された。

上記の(1)あるいは(2)の処理後に, それぞれ試験片をエタノール中で超音波洗浄した。

2.3 観察方法

(1) AFM 観察

AFM は原子レベルの垂直分解能を有すると共に, 高さ情報を数値化して得ることができる⁹⁻¹¹⁾。

本実験における AFM 観察は, 共振周波数 300 kHz の振動モード(タッピングモード), 0.3 Hz の走査速度の下で大気中において行った。用いたスキャナーの最大走査範囲は縦横方向で 90 μm, 高さ方向で 5 μm であった。用いたカンチレバーはシリコン製で, バネ定数は 20 N/m, 共振周波数は 300 kHz, 探針先端径は 5-10 nm であることが保証されている。

(2) FE-SEM による二次電子像と反射電子像の取得

二次電子像は, 主として試料表面形状によってコントラストが形成されるために, 表面形状の凹凸を解析するのに用いられる¹²⁾。一方, 反射電子像は, 試料の組成, 結晶性, 表

Fig. 1 Optical microscope images of the 3%-nital- and picric-acid-etched surfaces in (a) and (b), respectively⁴⁾.

Fig. 2 TEM image of the tempered lath-martensite⁴⁾.

面凹凸などによりコントラストが形成されるが、主に化学組成や結晶性の違いによるコントラストの差を強調する場合に用いられる¹²⁾。

FE-SEM による二次電子像および反射電子像は、ワーキングディスタンス 7 mm の下で取得した。入射電子の侵入領域を浅くすることで、試料表面の微細構造がより鮮明に映像化されるように¹²⁾、加速電圧は 5 kV の低い値に設定した。

(3) EBSP 計測

EBSP は反射電子によって得られる菊池線パターンを解析することによって、結晶方位を同定している¹³⁾。そのため観察表面には、研磨によるひずみが無いことならびに平滑であることが求められる。また、通常 EBSP 計測では、検出器中へ入射する散乱反射電子の収率を上げるために、入射電子に対して観察面を 70° 傾けている。

本実験では FE 型電子銃を用いた。計測範囲は 20 μm $\times$ 20 μm 、計測間隔は 0.04 μm 間隔とした。

3. 実験結果および考察

3.1 AFM による組織観察

EP 面の AFM 像と断面プロファイル(高さ表示: ± 50 nm)を Fig. 3 に示す。前報^{4,5)}と同じ結果が得られており、要約すると以下ようになる。

母地の黒白のコントラストは結晶方位の違いによる表面高低差を反映している。したがって、同じコントラストの明度を持つ帯状の領域が、大角境界を有する最小のマルテンサイ

トブロックに相当する。セメンタイト粒子は母地から突き出ているために白い点で判別される。この AFM 像には旧 γ 粒界、パケット・ブロック境界が存在すると考えられるが、それらの粒界・境界上ではセメンタイト粒子が点列状に並んでおり、粒子密度が高いことがわかる。また、断面プロファイルから判るように、表面高低差は最大でも高々 50 nm 程度である。したがって、垂直分解能が高い AFM は、表面段差が小さい EP 面において、セメンタイト粒子と大角のブロック境界の識別に適している。

CMP 面の AFM 像と断面プロファイル(高さ表示: ± 50 nm)を Fig. 4 に示す。CMP 処理によって表面高低差 10 nm 以下の極めて平滑な表面が得られている。研磨残滓が白い粒子として認められるが、それらを除くと、CMP 面の最大表面段差は EP 面の 50 nm に対して 1/5 である。AFM 像のコントラストは CMP 処理による平滑面の不完全性を示しているだけで、それからは凹凸による組織を判別することができない。しかしながら、このような CMP 面の高い平滑性は、次に述べる FE-SEM による反射電子像観察と EBSP 計測でその特長を発揮する。

3.2 FE-SEM による組織観察

EP 面の FE-SEM による二次電子像と反射電子像を Fig. 5 と 6 に示す。Fig. 5 と 6 は同一場所である。二次電子像では、ブロックに対応するコントラストの明度が同じ帯状の領域が観察されている。さらに、母地から突出しているセメンタイト粒子が白い輝点として判別できる。粒界・境界上には高

Fig. 3 AFM image of the electropolished surface and the cross-sectional profile through line AB in the AFM image.

Fig. 4 AFM image of the chemical-mechanically polished surface and the cross-sectional profile through line AB in the AFM image.

Fig. 5 FE-secondary electron image of the electropolished surface.

Fig. 7 FE-secondary electron image of the chemical mechanically polished surface.

Fig. 6 FE-backscattering electron image of the electropolished surface.

密度でセメンタイト粒子が分布しており、繋がって見えている。したがって、FE-SEMによる二次電子像はAFM像とほぼ同じ組織情報を有していると言える。換言すると、EP面の表面凹凸を観察することによる組織解析は、二次電子観察のFE-SEMとAFMの間でほとんど差がない。

一方、EP面の反射電子像では結晶性の違いによるコントラストと表面凹凸によるコントラストが重なっている。そのため、EP面の反射電子像では結晶性と形状の二つの情報を分離できず、有益な情報が得られていないように見える。

CMP面のFE-SEMによる二次電子像と反射電子像をFig. 7と8にそれぞれ示す。Fig. 7と8は同一場所である。CMP面は平滑であるため、その反射電子像は結晶性の違いのみの情報が得られると期待できる。期待される通り、Fig. 8の像はFig. 6の凹凸を有するEP面の反射電子像と大きく異なり、むしろFig. 2のTEM像に見られるラス様相と良く似ている。したがって、CMP面の反射電子像ではラスが観察できる。これは薄膜を作成するTEMより簡便であり、試験片の取扱いが容易である。さらに、TEMより観察可能な領域が広いという利点もある。

一方、二次電子像が表面形状のみを反映するのであれば、Fig. 4のAFM像と同様に見えるはずである。実際、平均的なコントラストの強さに設定した二次電子像はAFM像とほぼ同じである。しかし、コントラストの強さを最大にすると(つまりFig. 7では)、反射電子像とほぼ同じになる。この

原因は、表面がほとんど平滑であるために、二次電子像に混じっている結晶方位に依存する反射電子成分のみが強調されることによると考えられる。

3.3 EBSP計測

EP面とCMP面のEBSPマッピングをFig. 9と10にそれぞれ示す。カラーで着色された領域において結晶方位が得られている。EBSP計測でも、CMP面の高い平滑性が特長を発揮し、EP面よりCMP面の方が多くの領域で方位解析が可能になっている。この理由は、観察面を70°傾けているため、セメンタイト粒子やブロックの段差によって遮られる入射電子の割合がCMP面の方が小さいためと考えられる。マッピングでは方位差15°以上の大角境界を有する同一色調の領域すなわちブロックを判別することができる。しかしながら、ブロック内にはセメンタイト粒子の影響と考えられるパターンが頻繁に見られる。そのため、ブロック内部の小角境界(3°以下)を有するラスの判別はできなかった。中高炭素鋼の焼もどしマルテンサイト組織のEBSP計測の今後の課題としては、より平滑なCMP面を作成し、計測可能な領域を広げ、且つラスを判別できるようにすることである。

最後に、EP面とCMP面を組合せることの利点を述べたい。EP面のAFM像に加えてFE-SEMの二次電子像ではブロックとセメンタイト粒子が判別できる。新たに平滑なCMP面を追加すると、EBSPの方位解析によりブロックの判断がより確実になる。さらに、CMP面のFE-SEMの反射電子像ではラスが映像化できる。これまで述べた観察手段と表面処理ならびに観察対象をまとめてTable 1に示す。適切な組合せを選択することで、FE-SEMのみでも焼もどしマルテンサイトの多階層構造の組織解析を展開できることが期待される。

4. 結 論

低合金中炭素鋼JIS-SCM440の723 K焼もどしマルテンサイト組織のEP面とCMP面に対して、AFM像、FE-SEMによる二次電子像と反射電子像、EBSPマッピングを取得した。それらの観察結果を基に以下の結論が得られた。

(1) 形状を反映するAFM像とFE-SEMの二次電子像で

Fig. 8 Low- and high-magnification FE-backscattering electron images of the chemical-mechanically polished surface in (a) and (b), respectively.

Fig. 9 EBSD mapping of the electropolished surface as the same area of the AFM image in Fig. 3. (0.04 μm = 1 step)

は、EP 面上においてセメンタイト粒子とブロックの判別に適していた。一方、結晶性と形状を反映する反射電子像では、EP 面上において有益な情報が得られなかった。

(2) CMP 処理によって、高低差 10 nm 以下の平滑な表面を得た。CMP 面の AFM 像では、凹凸による組織を判別できなかった。

(3) 平滑な CMP 面の反射電子像では、セメンタイト粒子などによる表面凹凸の影響を受けることなく、母地の結晶性の違いのみを明瞭に映像化することができた。それは TEM 像で見られるラス様相と似ていた。

Fig. 10 EBSD mapping of the chemical-mechanically polished surface. (0.04 μm = 1 step)

Table 1 Summary of combinations with surface-polishing techniques and microscopes for the tempered martensite micro-structure.

		Surface	
		EP	: CMP
		Uneven (Non-flat)	: Even (Flat)
Secondary electron (SEM)	Topography	Block, Carbide	X
Backscattering electron (SEM)	Crystal-misorientation	X	Lath
EBSP	Orientation	X	Block
AFM	Topography	Block, Carbide	X

(X; Inappropriate)

(4) CMP 面では EP 面より多くの領域で EBSD マッピングが得られた。方位差 15°以上の大角境界を有するブロックを識別することができた。しかし、ブロック内における 3°以下の小角境界を有するラスの判別はできなかった。

文 献

- 1) A. R. Marder and G. Krauss: Trans. ASM **60**(1967) 651-660.
- 2) T. Maki, K. Tsuzaki and I. Tamura: Trans. ISIJ **20**(1980) 207-214.
- 3) T. Maki and I. Tamura: Tetsu-to-Hagane **67**(1981) 852-866.
- 4) M. Hayakawa, T. Hara, S. Matsuoka and K. Tsuzaki: J. Japan Inst. Metals **64**(2000) 460-466.
- 5) M. Hayakawa, S. Matsuoka and K. Tsuzaki: J. Japan Inst. Metals **65**(2001) 741-748.
- 6) M. Hayakawa, S. Terasaki, K. Tsuzaki and S. Matsuoka: J. Japan Inst. Metals **66**(2002) 745-753.
- 7) M. Hayakawa, S. Matsuoka and Y. Furuya: J. Japan Inst. Metals **67**(2003) 354-361.
- 8) R. Schmolke, R. Deters, P. Thieme, R. Pech, H. Schwenk and G. Diakourakis: J. Electrochem. Soc. **149**(2002) G257-G265.
- 9) G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber: Phy. Rev. Let. **56**(1986) 930-933.
- 10) T. R. Albrecht and C. F. Quate: J. Appl. Phys. **62**(1987) 2599-2602.
- 11) S. Alexander, L. Hellemans, O. Marti, J. Schneir, V. Elings and P. K. Hansma: J. Appl. Phys. **65**(1989) 164-167.
- 12) Y. Tanabe *et al.*: *Basic and Application of Scanning Electron Microscopy*, ed. by The Kanto Branch of The Japanese Society of Microscopy, (Kyoritsu Shuppan Co. Ltd., Tokyo, 1983) pp. 53-63.
- 13) J. A. Venables and C. J. Harland: Philos. Mag. **27**(1973) 1193-1200.