

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：33919

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760088

研究課題名(和文) 角度分散型顕微ラマン分光法によるサブミクロン空間分解能の応力マッピング技術の開発

研究課題名(英文) Development of Stress-Mapping Technique with Sub-Microscale Spatial Resolution by Angular dispersive Micro-Raman spectroscopy

研究代表者

來海 博央 (Kimachi, Hirohisa)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：30324453

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、角度分散型顕微ラマン分光装置の開発を行った。本装置では、レーザー光の入射を $0^\circ$ 、 $50^\circ$ 、 $100^\circ$ の3方向から可能とし、検出を $0^\circ$ 方向で行う角度分散の光学系を構築した。そして角度分散を利用した結晶方位測定を行った。角度分散特性を利用することによってアルミナの全結晶方位の同定に成功した。特に、従来決定できなかったa軸ならびにc軸の方位を完全に決定できた。最後に、多結晶部分安定化ジルコニアを対象として、角度分散特性を利用した多結晶体の応力測定の可能性を検討した。入射角度に対してラマンシフトの変化割合が変化し、角度分散特性による応力測定の可能性を確認できた。

研究成果の概要(英文)：In this study, angular-dispersive-type micro-Raman spectroscopy was developed. In this instrument, the angular dispersive optical system that laser light was made incident from three directions ( $0$ ,  $50$ , and  $100$  degree) and detection was in the direction of  $0$  degree, was constructed. It was successful to determine the crystallographic orientation of Alumina by using angular dispersive properties. Especially, the directions of a-axis and c-axis were determined. Finally, for polycrystalline partially stabilized zirconia (PSZ), the possibility of stress measurement by angular dispersive properties was examined. The amount of Raman shift of PSZ under mechanical loading changed with the incidence angle, and the angular dispersion property was confirmed to be useful for stress measurement of polycrystalline material.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：顕微ラマン分光法 角度分散 結晶方位 応力マッピング測定 サブミクロン空間分解能

1. 研究開始当初の背景

近年、次世代トランジスタや遮熱コーティングなど、数ミクロン～ナノレベルで構造制御された材料開発が行われている。これらの製造プロセスや実環境下で発生する応力やひずみが、デバイスの特性や寿命、性能や機能に大きく影響を及ぼす。従って、これらの構造スケールで応力やひずみを定量的に評価し、材料開発へフィードバックすることは極めて重要である。その対象は半導体等に代表されるシリコンやサファイアの単結晶だけではなく、遮熱コーティング等の数10～数100nm程度の結晶粒で構成される多結晶体の場合も多くある。従って、これらの多結晶体の組織寸法に左右されることなく高空間分解能で応力/ひずみを定量的に評価できる技術の確立が急務である。

これら単結晶・多結晶の局所領域における応力・ひずみ測定に関する研究は国内外で数多く行われている。単結晶や多結晶の応力・ひずみ測定では、細束X線、放射光が中心である。これらの手法は単結晶・多結晶を問わず適用できる汎用性の高い手法であるが、測定領域は数10 $\mu$ mオーダーであり、ミクロンオーダー以下は未踏の領域である。一方、多結晶中の結晶内や単結晶では近接場光学法、EBSP付き電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、顕微ラマン分光法などが挙げられる。数 $\mu$ m以下の測定が可能ではあるもの、単結晶あるいは照射領域以上の結晶粒寸法を有する多結晶である事が前提となり、照射領域に複数の結晶が含まれる場合には適用外となる。また測定される応力が結晶座標系の応力であり、設計で必要となる空間座標系に対する応力やひずみを得るためには、結晶粒の結晶方位を逐次同定する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、単結晶の応力/ひずみ測定に限定的に適用されてきた顕微ラマン分光法を、レーザーの入射・検出方向を変えて測定する角度分散型顕微ラマン分光技術を開発する。これにより、単結晶から多結晶まで適用できる高空間分解能の応力/ひずみのマッピング技術の開発を目標としている。

3. 研究の方法

(1) 角度分散型顕微ラマン分光装置の開発

ラマン散乱光の角度分散特性に着目して、所有の偏光解析可能な共焦点型顕微ラマン分光装置に、入射レーザーならびに測定試料の角度を変えられるステージならびに光学系を組み込み、角度分散型顕微ラマン分光装置の製作を試みる。

(2) 角度分散型顕微ラマン分光法による結晶方位測定

従来の後方散乱型顕微ラマン分光法では同定不可能であった全結晶方位(オイラー角,  $\phi, \psi, \chi$ )を決定する。決定するために、入

射角, 検出角ならびに結晶方位に基づいた理論ラマン散乱強度式を導出する。さらにその理論式の検証を単結晶アルミナで行う。さらに、多結晶アルミナで結晶方位測定を実施する。

(3) 角度分散型顕微ラマン分光法によるひずみ測定

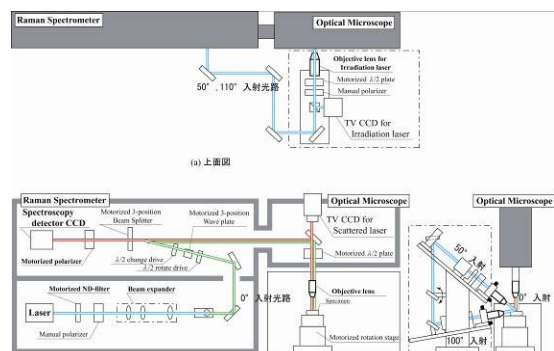
角度分散型顕微ラマン分光装置を用いたひずみ測定を行うために、入射レーザー光の入射角度を3段階で変化させ、一定のひずみを負荷した状態で、入射角度とラマンシフトの関係を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 角度分散型顕微ラマン分光装置の開発

図1に本研究で開発した角度分散型顕微ラマン分光装置を示す。この装置は、共焦点顕微ラマン分光装置と斜め入射機構を組み合わせた装置で構成されている。前者は、共焦点光学顕微鏡、冷却 CCD 検出器、イメージング分光器、レーザー出力装置、制御用コンピューター、ピエゾステージで構成されている。レーザーは中心波長 488nm, 532nm の2種類の固体レーザー(DPSS レーザー)である。

後者は、レーザー光を斜めに入射する機構で、その入射角度 $\psi$ は 50°, 100°である。さらに後方散乱型顕微ラマン分光法を加えることで、0°, 50°, 100°の3方向からレーザーの入射を可能とした。本装置では、1つのミラーを 90°回転させることで瞬時に入射角度を変えられ、焦点位置も入射ステージを xyz 方向へ移動させても光軸がずれない配置とした。後方散乱型顕微ラマン分光装置との切り替えは、レーザーの光路にミラーを1つ導



(a) 装置構成



(b) 装置概観

図1 角度分散型顕微ラマン分光装置

入することで行い、検出は後方散乱の  $0^\circ$  方向とした。入射側と検出側に回転制御が可能な  $\lambda/2$  板と偏光板を配置し、それぞれ独立して偏光測定が行える構造とした

(2) 角度分散型顕微ラマン分光法による結晶方位測定

単結晶アルミナの結晶方位測定

測定には単結晶アルミナを用い、図 2 に示す。その  $c$  軸の結晶方位を  $0^\circ$  から  $90^\circ$  まで  $5^\circ$  おきに変化させ、レーザー照射面は入射方向と垂直になる様にした。

アルミナの  $c$  軸方向 ( $\phi$ ,  $\psi$ ) の測定には、後方散乱型顕微ラマン分光法を用い、偏光測定した。  $A_{1g}$  振動モードである  $418\text{cm}^{-1}$  と  $645\text{cm}^{-1}$  のラマン散乱強度の偏光方向に対する変化を図 3 に示す。  $A_{1g}$  振動モードのラマン散乱強度は  $c$  軸の投影方向と一致した偏光状態で最大強度をとり、その方向から  $\phi$  の同定が可能であった。さらに、 $418\text{cm}^{-1}$  が最大強度をとる偏光状態 ( $\phi$  の方向) で  $A_{1g}$  振動モードのラマン散乱強度比 ( $I_{645}/I_{418}$ ) を取ると、図 4 に示す様に  $\psi$  に対して一価の関係が得られた。この

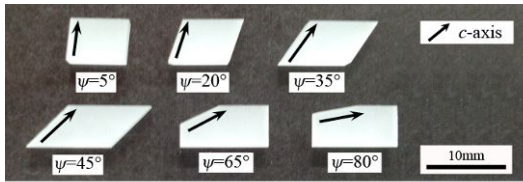


図 2 アルミナ単結晶試験片

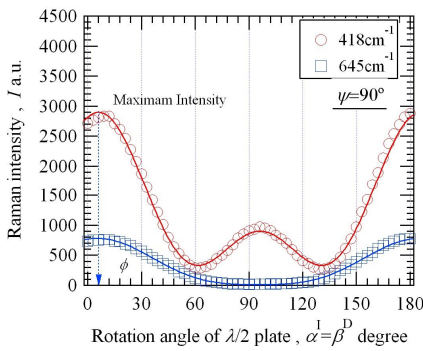


図 3 ラマン散乱強度 ( $I_{418}$ ,  $I_{645}$ ) の  $c$  軸方位 ( $\phi$ ) に対する変化

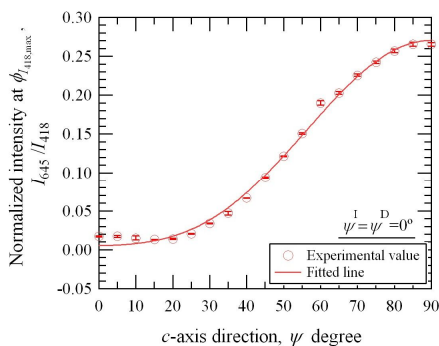


図 4 ラマン散乱強度比 ( $I_{645}/I_{418}$ ) の  $c$  軸方位 ( $\psi$ ) に対する変化

関係より、 $\psi$  の同定が可能であることが分かった。さらに、 $70^\circ$  傾斜台を用いて斜め入射・斜め検出 ( $\psi^I=70^\circ$ ,  $\psi^D=-70^\circ$ ) 測定を行い、その結果を図 5 に示す。  $c$  軸方位と同一面内の入射レーザーに対し、 $\psi=-90^\circ\sim 90^\circ$  の  $418\text{cm}^{-1}$  と  $645\text{cm}^{-1}$  のラマン散乱強度比 ( $I_{645}/I_{418}$ ) は、 $\psi=0^\circ$  に対して非対称の分布をとった。図 4 と図 5 により、 $\psi$  の正負の同定も可能となった。

一方、アルミナの  $a$  軸方向 ( $\chi$ ) の測定には (0001) 配向の単結晶を用い、 $c$  軸回りに  $a$  軸を回転させた場合の偏光測定を角度分散型顕微ラマン分光法で行った。  $c$  軸と検出方向、あるいは  $c$  軸と入射方向が一致する時、  $E_g$  振動モードのラマン散乱強度の周期に、  $a$  軸方向 ( $\chi$ ) に伴う位相のずれが確認できた。そこで  $E_g$  振動モードの最大・最小ラマン散乱強度の偏光方向と  $a$  軸方向 ( $\chi$ ) の関係を図 6 に示す。両者には一価の関係が得られ、  $a$  軸方向 ( $\chi$ ) の同定が可能であることが分かった。

多結晶アルミナの結晶方位測定

測定にはサーマルエッチング処理を施した多結晶アルミナを用いた。図 7 に EBSD 法で得られたアルミナ多結晶体の IPF map を示す。この中の結晶粒 A について、角度分散型顕微ラマン分光法で結晶方位を同定した。初めに、後方散乱型顕微ラマン分光法により結晶粒 A を偏光測定し、その結果を図 8, 図 9 に示す。図 8 より  $418\text{cm}^{-1}$  が最大ラマン散乱強度となる偏光角度から  $\phi$  を、図 9 から  $\psi$  を同定した。  $378\text{cm}^{-1}$  で最大ラマン散乱強度をとる偏光角度 (図 10) と  $\psi$  を用いて、図 11 から  $\chi$  を同定した。

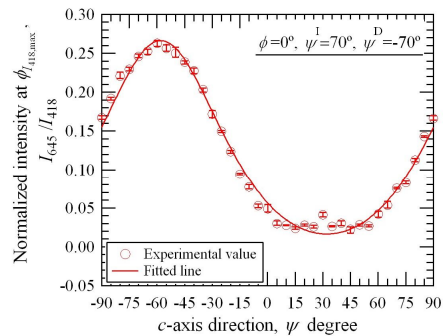


図 5 斜め入射によるラマン散乱強度比 ( $I_{645}/I_{418}$ ) の  $c$  軸方位 ( $\psi$ ) に対する変化

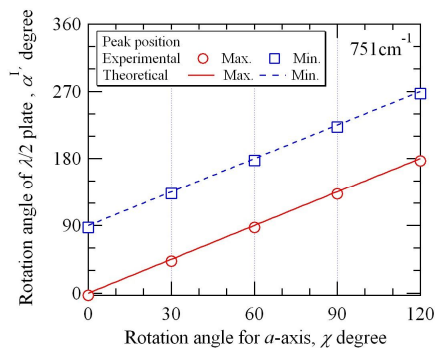


図 6  $751\text{cm}^{-1}$  の最大・最小ラマン散乱強度の偏光角度と  $a$  軸方位 ( $\chi$ ) との関係

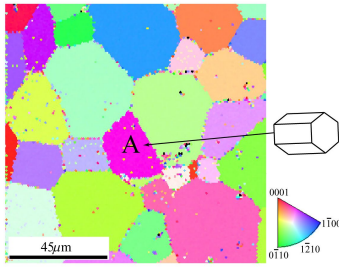


図7 多結晶アルミナの IPF マップ

以上の結果に、光学位置の初期ずれを補正した結果を表1に示す。また、EBSD法で得られたオイラー角も示す。 $\chi$ の同定精度は低いが、 $\phi$ 、 $\psi$ はEBSDと同程度の精度となった。これにより従来の後方散乱型顕微ラマン分光法では困難であったアルミナの結晶方位同定が、角度分散型顕微ラマン分光法により可能となることが分かった。

(3) 角度分散型顕微ラマン分光法による応力測定

応力測定理論の検討

X線回折による応力測定手法を拡張し、ラマンシフトに対する $-\sin^2\psi$ 法を検討した。ラマンスペクトルは原子間の振動数を表し、格子間隔の変化によりラマンピーク位置が変化する。そこでアルミナ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )の場

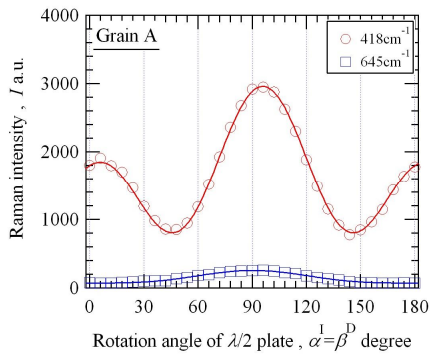


図8 ラマン散乱強度 ( $I_{418}$ ,  $I_{645}$ ) による結晶粒 A の c 軸方位 ( $\phi$ ) の決定

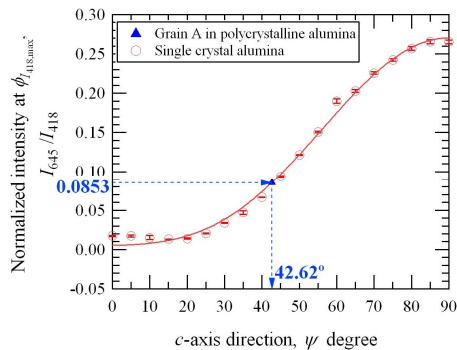


図9 ラマン散乱強度比 ( $I_{645}/I_{418}$ ) による結晶粒 A の c 軸方位 ( $\psi$ ) の決定

合について、ひずみとラマンシフトの関係が1次の関係である伸縮振動モードを利用して、応力とラマンシフトの関係を検討した。アルミナ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )は $D_{3d}$ 点群に属し、ラマン活性な振動モードは $A_{1g}$ 、 $E_g$ の2つである。 $A_{1g}$ 振動モードの $418\text{cm}^{-1}$ 、 $645\text{cm}^{-1}$ 、 $E_g$ 振動モードの $378\text{cm}^{-1}$ 、 $432\text{cm}^{-1}$ 、 $451\text{cm}^{-1}$ 、 $578\text{cm}^{-1}$ 、 $751\text{cm}^{-1}$ 、計7つのピークが測定できる。伸縮モードは $A_{1g}$ の $418\text{cm}^{-1}$ 、 $645\text{cm}^{-1}$ であり、多結晶体の応力算出式は次式のように導出できた。

$$\begin{aligned} \sigma_x &= K_{418} \frac{\partial \omega_{418}}{\partial (\sin^2 \psi)} + K_{645} \frac{\partial \omega_{645}}{\partial (\sin^2 \psi)} \\ &= K_{418} M_{418} + K_{645} M_{645} \end{aligned}$$

ここで $K_{418}$ 、 $K_{645}$ はラマン応力定数であり、単結晶のラマンシフトとひずみの関係式、多結晶体のヤング率とポアソン比から決定できる。

角度分散型顕微ラマン分光法による応力測定

角度分散型顕微ラマン分光法による応力測定

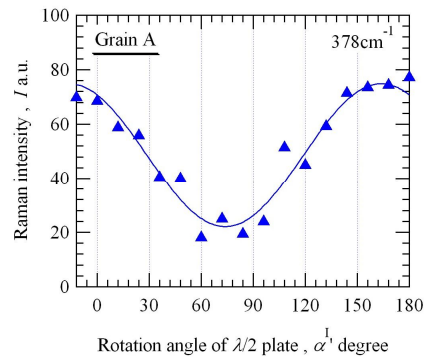


図10 a軸による $E_g$ 振動モード( $378\text{cm}^{-1}$ )のラマン散乱強度の変化

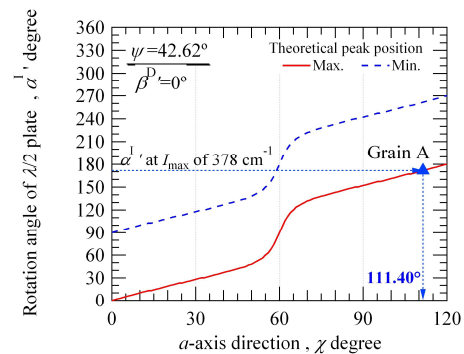


図11 結晶粒 A の a 軸方位 ( $\chi$ ) の決定

表1 角度分散型顕微ラマン分光法による結晶方位の同定結果.

Grain A	$\phi$	$\psi$	$\chi$
Raman	$89.88^\circ$	$42.62^\circ$	$111.40^\circ$
EBSD	$92.1^\circ$	$41.3^\circ$	$-0.1^\circ$
Error	$-2.22^\circ$	$1.32^\circ$	$-8.50^\circ$



図 12 角度分散型顕微ラマン分光法による部分安定化ジルコニアの応力測定

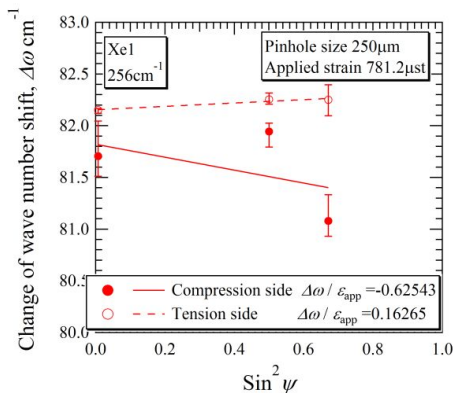


図 13 入射角度とラマンシフトの関係

定には、多結晶部分安定化ジルコニア (PSZ) を用いた。試験片寸法は 39mm×4mm×3mm とし、4 点曲げ治具 (内スパン 20mm, 外スパン 30mm) を用いて荷重を負荷した。負荷ひずみは圧縮・引張側の両面に貼り付けたひずみゲージにより検出した。

角度分散に用いたレーザー光の入射角度は、0°、50°、100°の 3 方向とし、検出は 0°方向とした。ラマンシフト測定には、照射領域に複数の結晶を含むように 2 倍と 5 倍の対物レンズを用い、ピンホールは 250μm と 500μm とした。測定時の概観を図 12 に示す。3 方向から入射した際のラマンシフト量を図 13 に示す。同じ負荷ひずみ量に対してラマンシフト量に変化し、引張と圧縮で異なる傾きが得られた。応力 (ひずみ) によって格子面間隔が変化し、検出されるスペクトルピークの位置が入射レーザーの角度に対して変化する角度分散特性が確認され、多結晶材の応力測定の可能性を示せた。しかし、より多くの測定を行い、実応力の測定精度の検討を行う必要がある。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 4 件)

角田恭兵・今泉潤哉・藤井琢士・來海博央，偏光顕微ラマン分光法を用いたアルミナの結晶方位測定，日本材料学会第 48 回 X 線材料強度に関するシンポジウム，2014 年 7 月 24 日，大阪・エル・おおさか

角田恭兵・今泉潤哉・藤井琢士・來海博央，顕微ラマン分光法を用いたアルミナの高精度結晶方位測定，日本機械学会東海支部第 63 期総会・講演会，2014 年 3 月 18 日，愛知・大同大学

今泉潤哉・市川拓人・鈴木隆浩・來海博央，偏光顕微ラマン分光法を用いた単結晶シリコンの応力成分評価，日本材料学会第 47 回 X 線材料強度に関するシンポジウム，2013 年 7 月 18 日，東京・国立オリンピック記念青少年総合センター

今泉潤哉・市川拓人・來海博央，角度分散型顕微ラマン分光法によるアルミナ単結晶の結晶方位測定，日本材料学会第 62 期通常総会・学術講演会，2013 年 5 月 18 日，東京・東京工業大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

來海 博央 (KIMACHI HIROHISA)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：30324453

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし