

研究論文

ラマン分光法による応力の可視化

清水 彰子^{*1}、村松 圭介^{*2}、村上 英司^{*3}、山田 圭二^{*1}、船越 吾郎^{*1}

Visualization of Stress State by Raman Spectroscopy

Akiko SHIMIZU^{*1}, Keisuke MURAMATSU^{*2}, Eiji MURAKAMI^{*3}, Keiji YAMADA^{*1}
and Goro FUNAKOSHI^{*1}Research Support Department^{*1} Industrial Research Center^{*2}
Industry and Science Technology Division^{*3}

非破壊で微小部位の測定が可能なラマン分光法で得られるスペクトルには、材料の応力状態も反映されている。本研究では、シリコン（Si）ウェハーとタンタル酸リチウム（LiTaO₃）結晶に、ビッカース硬度計により圧痕を付与して、ラマン分光法を用いた波数マッピングによる応力の可視化を試みた。その結果、両試料ともに圧痕の中心部ほど圧縮応力が大きく、Si ウェハーでは圧痕の亀裂による応力の緩和を可視化でき、LiTaO₃ 結晶では応力の方向性も含める可視化を確認することができた。

1. はじめに

種々の材料には、残留応力が存在する 경우가多く、この残留応力が材料の変形や破損、製品品質に及ぼす影響は大きい。そのため、非破壊で材料表面の極めて浅い層の残留応力を測定できる方法として、日本材料学会 X 線材料強度部門委員会により、X 線回折現象を利用した X 線応力測定法の普及がなされてきた¹⁾。しかしながら、単結晶材料においては、X 線回折法を用いて、その回折線を検出するためには、あらゆる方向で回折線を検出できる粉末材料や多結晶材料と異なり、格子面との位置関係から厳密な位置での試料の設置が求められ、測定条件を見出すまでに多くの時間を費やす必要がある、などの欠点がある。

一方で、ラマン分光法は、結晶方位に関わらず、顕微鏡で画像を観察しながら測定部位を定めて、レーザー光を照射するのみで簡便にスペクトルが得られ、このラマンスペクトルには、結合状態のみならず、結晶性や応力の状態が敏感に反映される（図 1）。また、ラマン分光法は、低波数領域の分子振動が検出できることから、有機物や無機物を測定対象とすることができ、非破壊でサブ μm 程度の微小領域の情報を得ることができる優れた分析手法である。

そこで、単結晶材料として、シリコン（Si）ウェハーとタンタル酸リチウム（LiTaO₃）を選択し、ビッカース硬度計により圧子を押付け、荷重を除荷した後の圧痕周辺の残留応力について、ラマン分光法による応力状態の可視化を試みた。なお、Si ウェハーは、半導体用途

で広く用いられており、LiTaO₃ 単結晶は、スマートフォンなどの通信端末における音声やデータ通信において、雑音や混信を防ぐための弾性表面波（SAW）デバイスとして広く用いられている。

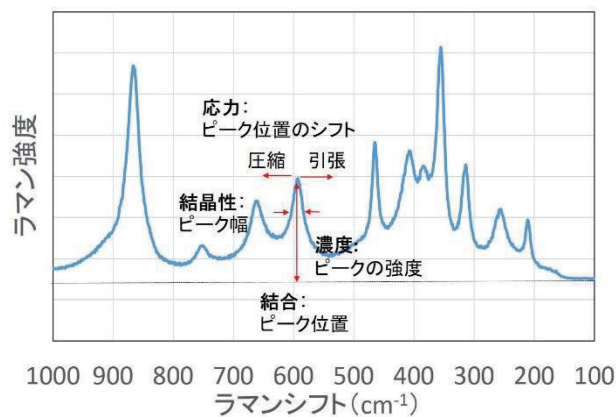


図 1 ラマンスペクトルからわかること

2. 実験方法

2.1 供試材

Si ウェハーは(株)ニラコ製の（100）結晶面の試料を供試材とした。LiTaO₃ は、（有）クリスタルベース製で大きさが 10mm×10mm、厚さ 0.5mm の Z-Cut（0001）、2 コーナーカドスリした方向が X 方向の単結晶を供試材とした。

2.2 ビッカース硬度計による圧痕付与

ビッカース硬度計（(株)明石製作所製 MVK-E）を用いて、JIS Z 2244 に準じて荷重 0.245N で圧痕を付与した。

2.3 ラマン分光法の測定条件

顕微ラマン分光測定装置（日本分光(株)製 NRS-5100）を用いて測定を行った。初めに供試材のラマンスペクトルを取得し、応力測定に使用する波数を選択した。引張、圧縮の応力の存在により、ピーク波数は、それぞれ、低波数側、高波数側にシフトする。そこで、圧痕領域において、選択したピークの波数のマッピングを行った。表 1 にマッピング条件を示す。

表 1 マッピング条件

	Si ウェハ	LiTaO ₃
励起波長	531.90nm	531.90nm
レーザ強度	5.4mW	0.6mW
対物レンズ	×100	×100
回折格子	1800 本/mm	1800 本/mm
スリット幅	10×1000 μm	10×1000 μm
アパーチャ	φ 20 μm	φ 20 μm
露光時間	1 秒	2 秒
積算回数	2 回	2 回
マッピング領域	16×16 μm	24×24 μm
マッピング間隔	0.2 μm	0.2 μm

3. 実験結果及び考察

3.1 圧痕の形状

金属顕微鏡を用いて観察した Si ウェハ及び LiTaO₃ の圧痕形状を図 2 に示す。

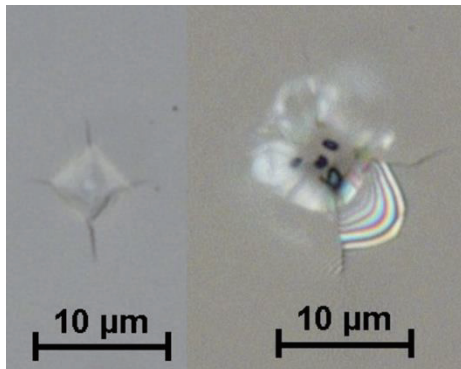


図 2 Si ウェハ（左）及び LiTaO₃（右）の圧痕形状

これらの圧痕から見積もった硬さ値は、Si ウェハでおよそ 1200HV0.025 程度、LiTaO₃ 単結晶で 1100HV0.025 程度であり、相対的に Si ウェハの方が硬く、また、圧痕形状から、ともに脆性破壊をしているものの LiTaO₃ 単結晶の方が脆い材料であることが読み取れる。LiTaO₃ にはへき開面が存在²⁾することが知られており、これも圧痕形状に影響を及ぼしているものと考えられる。

3.2 ラマンスペクトル

Si 結晶の構造は、ダイヤモンド型構造を持ち、立方晶系に属する²⁾。LiTaO₃ の結晶構造を図 3 に示す。

図 4 に Si ウェハのラマンスペクトルを、図 5 に LiTaO₃ について、サンプルの設置方向とそれぞれのラマンスペクトルを示す。Si ウェハは、520.5cm⁻¹ 付近に 1 本の鋭いピークが認められた。また、LiTaO₃ は、サンプルの設置方向でラマンスペクトルが異なり、特に Z 方向からのスペクトルが、X、Y 方向からのスペクトルと大きく異なり、200cm⁻¹ 付近、592cm⁻¹ 付近のピークが小さくなり、逆に 875cm⁻¹ 付近のピークが大きくなっていることが認められた。

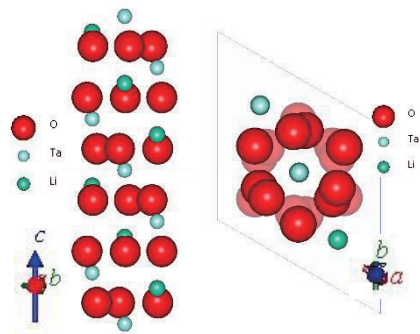


図 3 LiTaO₃ の結晶構造

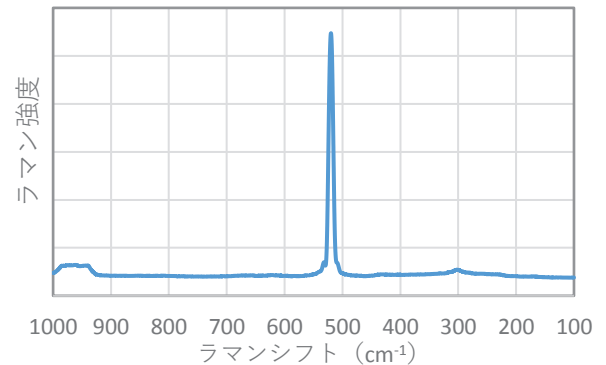


図 4 Si ウェハのラマンスペクトル

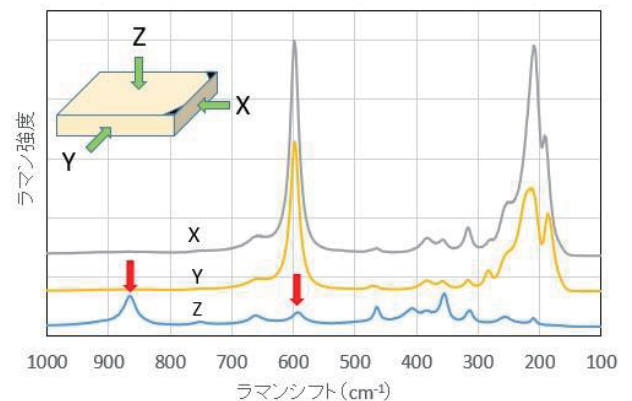


図 5 LiTaO₃ 単結晶のラマンスペクトル

LiTaO₃ 単結晶において、各方向からのスペクトルが異なることから、各カット面方向からの既知のスペクトルをデータベースとして蓄積することで、ラマンスペクトルから、LiTaO₃ 単結晶における結晶面を同定することが可能となることがわかった。

3.3 波数マッピング

ラマン分光法においては、そのピーク波数が圧縮応力により高波数側に、引張応力により低波数側にシフトすることが知られている²⁾。そこで、Si ウェハ―についてはSi結晶の格子振動に由来するとされる520.5cm⁻¹付近のピーク³⁾に、LiTaO₃ については、[TaO₆]八面体がLiの存在場の影響を受けた場合のTa-O結合に基づく散乱ピークと考えられる592cm⁻¹付近のピーク⁴⁾及びZ方向からのスペクトルのみに現れる865 cm⁻¹付近のピーク(図5矢印)に着目し、その波数のシフトを用いた圧痕形状周辺の残留応力の可視化を試みた。

図6にSiウェハ―のマッピング結果を、図7にLiTaO₃のマッピング結果を示す。

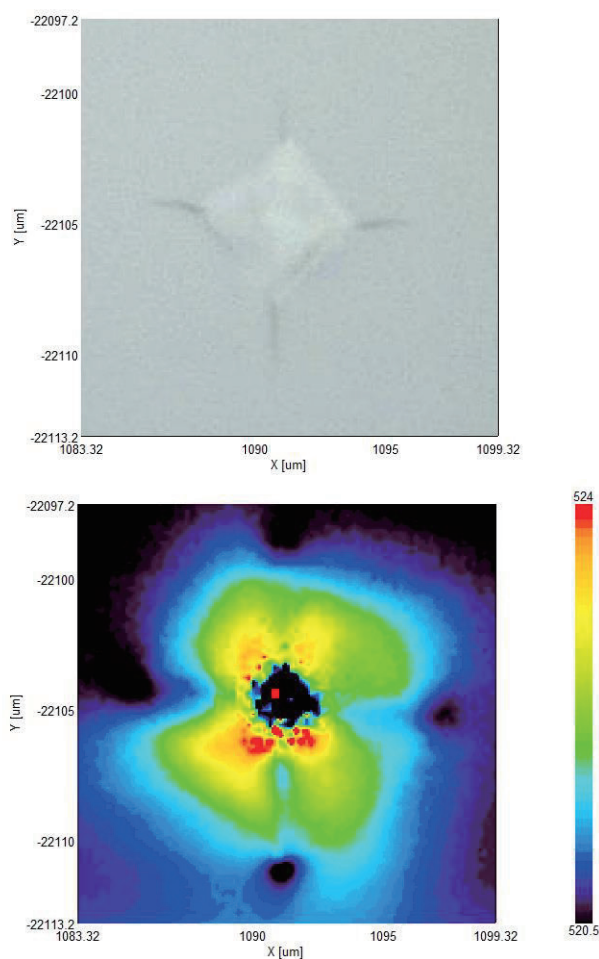


図6 Si ウェハ―圧痕のマッピング結果
(上: マッピング領域、下: 波数マッピング)

圧痕中心において、図6のSiウェハ―圧痕のマッピング結果では、黒くなっている。この条件における深さの空間分解能は1μmであるため、この分解能を超える大きな凹みが存在し、焦点位置に供試体がなく、供試体からの情報が検出できていないものと考えられる。

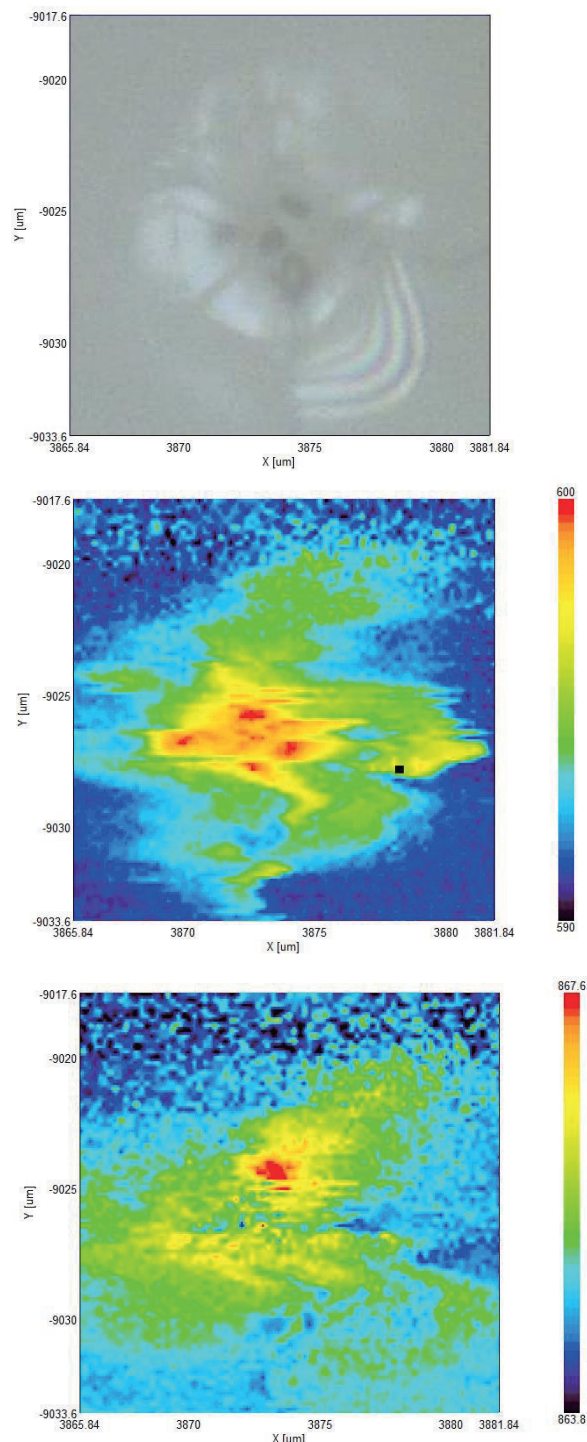


図7 LiTaO₃のマッピング結果
(上: マッピング領域、
中、下: 592cm⁻¹、865cm⁻¹付近のピーク
での波数マッピング)

一方、図 7 の LiTaO_3 のマッピング結果においては、黒くならず情報が検出されていることから、Si ウェハーほど凹んでおらず、圧痕の深さ方向の形状が異なっていることがわかった。

また、圧痕周辺部において、Si ウェハー、 LiTaO_3 ともに、ピークが高波数側にシフトし、相対的に圧縮の応力が残っていることを確認できた。

Si ウェハーについては、図 6 上の画像には、圧痕の頂点から上下左右に十字の亀裂が入っており、この亀裂の間に圧縮の応力が残っていることが可視化されており、この亀裂により、応力が緩和されていることがわかった。

LiTaO_3 について、 592cm^{-1} と 865cm^{-1} 付近のピークで異なる波数マッピングの結果となった。ラマン分光分析の光源として用いられるレーザ光は偏光特性が優れている。本実験で用いた日本分光（株）製 NRS-5100 のレーザ偏光は、装置上の Y 方向であり、ラマン散乱の効率には入射光による誘起双極子モーメントと対象分子の振動モードの原子変位の方向が影響する⁹⁾ため、 592cm^{-1} 付近のピークは、 LiTaO_3 の Z 軸方向の原子変位が、 865cm^{-1} 付近のピークは、XY 平面上の原子変位が反映されていると考えられる。このことから、 592cm^{-1} 付近のピーク波数のシフトは Z 軸方向の応力を、 865cm^{-1} 付近のピーク波数のシフトは XY 平面の応力を反映しているものと考えられる。

4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

(1) LiTaO_3 単結晶の各方向からのスペクトルが異なるこ

とから、各カット面方向からの既知のスペクトルをデータベースとして蓄積することで、ラマンスペクトルから、 LiTaO_3 単結晶における結晶面を同定することが可能となることがわかった。

(2)Si ウェハー、 LiTaO_3 単結晶において、ビッカース圧痕領域の波数マッピングを行うことで、応力状態の可視化が可能であることが分かった。

(3) LiTaO_3 単結晶において、 592cm^{-1} 付近のピークと 865cm^{-1} 付近のピークでの波数マッピングの結果の様相が異なっていた。これは、それぞれ応力の方向を反映しているものと考えられる。

謝辞

本研究の実施に当たって、測定に関するご助言をいただいた日本分光株式会社の樋口様にお礼申し上げます。

文献

- 1) 後藤徹, 大谷眞一: 材料, **47**(11), 1188-1194(1998)
- 2) 濱口宏夫, 岩田耕一: ラマン分光法, 136(2017), 講談社
- 3) 河西敏雄, 野田寿一, 鈴木淳平: 精密機械, **44**(11), 62(1978)
- 4) 濱口宏夫, 岩田耕一: ラマン分光法, 89(2017), 講談社
- 5) 井本文夫, 七滝努, 塩崎克幸, 岩本仁志, 山本達夫: 窯業協会誌, **95**(5), 520(1987)
- 6) 西岡利勝: 高分子赤外・ラマン分光法, 140(2016), 講談社