

KSK-GH22-2-2

平成22年度 製造業の基盤的技術の拡充強化に関する
研究等補助事業

計測技術高度化に関する研究

—微小表面領域の機械的特性評価の高度化に関する研究—

平成 23 年 3 月

財団法人 機械振興協会 技術研究所



この事業は、競輪の補助金を受けて実施したものです。

<http://ringring-keirin.jp>



計測技術高度化に関する研究

— 目 次 —

微小表面領域の機械的特性評価の高度化に関する研究……………藤塚将行, 山口 誠……………1	
1. はじめに……………1	
2. ラマン分光法による微小表面領域の機械的特性評価……………1	
2.1 顕微ラマン分光による Si 表面の微小損傷周辺部の応力成分評価 ……1	
2.1.1 はじめに……………1	
2.1.2 ラマン分光法による応力評価……………3	
2.1.3 実 験……………6	
2.1.4 結果および考察……………8	
2.2 単結晶 SiC における押込圧痕部の顕微ラマン分光 ……10	
2.2.1 はじめに ……10	
2.2.2 ラマン分光における深さ方向分解能 ……11	
2.2.3 実 験 ……12	
2.2.4 結果および考察 ……12	
3. ナノインデンテーション ……16	
3.1 研究の背景 ……16	
3.2 一般的なナノインデンテーション試験 ……17	
3.3 ナノインデンテーション試験の問題点 ……19	
3.4 三次元表面形状観察ナノインデンテーションテスター ……19	
3.4.1 共焦点・位相シフト干渉顕微鏡 ……20	
3.4.2 走査プローブ顕微鏡ユニット ……23	
3.5 顕微ラマン分光押込み試験システム ……26	
3.6 狭小域における機械的特性面分布測定 ……27	
4. 海外動向調査 ……28	
4.1 海外動向調査① (欧州) ……28	
4.1.1 XXII International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2010) ……28	
4.1.2 ドレクセル大学訪問 ……29	
4.2 海外動向調査② (アジア) ……29	
4.2.1 IMEKO Conference HARDMEKO 2010 ……29	
4.2.2 タイ国家計量標準機関 NIMT 訪問……………31	
5. おわりに ……31	
謝 辞 ……32	

< 研究 >

微小表面領域の機械的特性評価の高度化に関する研究

藤塚 将行*¹ 山口 誠*²

Characterization of mechanical properties in micro-scale material surface

Masayuki FUJITSUKA & Makoto YAMAGUCHI

1. はじめに

近年、微細加工技術、薄膜生成技術の進化に伴い、デバイスの微小化、極薄膜化がますます進んできている。このような薄膜化・微細構造化はデバイスに高次機能性を付与するための基幹要素として様々な産業分野で用いられてきている。このような薄膜、微細デバイスの信頼性向上・高機能化のために薄膜・極微小領域の機械的特性評価の必要性が高まってきている。そのため、評価手法の一つとして有力かつ実用的な手法の一つにナノインデンテーション試験が挙げられる。

ナノインデンテーション試験においては、複雑化された測定対象に対しての機械特性の面分布を把握することが要求されてきている。しかしながら、従来の硬さ試験と異なり狭小域において多点測定を行う場合、周辺構造物や周囲の圧痕の影響などが問題となることから課題が多い。

本研究では、高次機能を実現するために複雑化された対象物の狭小域における多点測定を行うために必要不可欠である、構造物などの境界条件、圧痕間相互作用に関して検討を行い、微小領域・表面層の機械的特性評価の高度化を目的とする。具体的には、狭小域の多点測定において重要となる構造物などとの境界条件、圧痕間相互作用に関する検討を行う。さらに、狭小域の機械特性面分布測定を実現する微小押し込み試験システムを構築、および顕微ラマン分光による応力評価の際に課題とされている応力成分の分離のためのシステムを構築し、その手法の確立を試みるとともに、圧痕周辺部の応力分布の成分分離測定を行った。

このような試験法の高度化は、特定の材料や現象のみならず、広く様々な産業分野への貢献が期待できるものと考えている。

本報告書の構成は以下の通りである。2章においてラマン分光法による微小表面領域の機械的特性評価、および圧子損傷部の性状評価について述べ、3章においてナノインデンテーション法についての技術的背景や原理、複合評価システムおよび超小型硬さ試験機の開発について述べる。さらに4章で海外動向調査について述べる。

2. ラマン分光法による微小表面領域の機械的特性評価

2.1 顕微ラマン分光によるSi表面の微小損傷周辺部の応力成分評価

2.1.1 はじめに 機械加工は、物質と物質の接触による局所的な高圧高温での弾塑性変形過程を経て生じる現象である。この過程は、物理的な現象に加えて時には化学的相互作用も考慮に入れる必要があるなど環境条件の複合的な効果によるものであることから、その理解は一般には難しい問題である。そのメカニズムの解明は重要な課題であると認識されつつも、個別の要素を評価、検討することは多くの時間と労力を費やすためにその取り組みは多くない。しかしながら、様々なブレークスルーを行うためには、そのメカニズムの解明は重要な項目であると考えられる。本研究では、より簡単な条件設定をし、事象を切り分けて考えることが重要であると考え、硬さ試験に用いられる鋭い先端を有する圧子による機械損傷についての知見を得る試みを行った。

*1 計量技術部 材料試験分析課

*2 計量技術部 精密計測課

圧子による機械損傷（圧子損傷）は、圧痕周辺の残留応力、転移、双晶、相転移、粒界亀裂などの微視的な構造変化が伴うことが電子顕微鏡による観察で明らかにされている（図 2.1.1）。しかし、これらの損傷に関する詳細は適当な評価手段がなかったこともあり、詳細には調べられていない。これまではセラミック圧子損傷における超音波顕微鏡を用いた研究^{1) 2)}、顕微発光分光³⁾、硬さ試験、また顕微ラマン分光⁴⁾によるものなど様々な手法によるアプローチがされている。

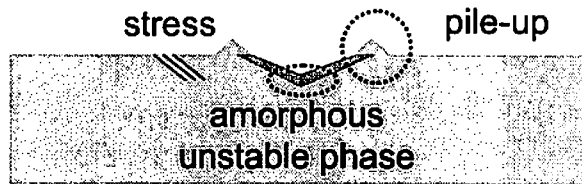


図 2.1.1 圧痕周辺損傷の模式図

圧子圧入の際、弾塑性変形、脆性破壊、クラック伸長、相転移、高密度化、残留応力生成などの微視的な変化が複合的に伴うことが知られている。

とくにシリコンでは、圧痕部の相転移に関連して注目を集めており、いくつかの研究報告されている⁵⁾⁶⁾。シリコンはその基礎物性とあわせて技術的にも非常に有用な材料である。近年、注目されている現象として押し込み最中の相転移現象が挙げられる。

図 2.1.2 にシリコンの押し込み試験における変位 - 荷重線を示す。最大荷重 500 mN、除荷速度 50 mN/s および最大荷重 10 mN、除荷速度 1 mN/s である。除荷の過程において、上図において不連続な変化 (pop-in)、下図において変曲点 (elbow) が観察される。それぞれ、結晶相転移、非晶質化と説明されている。このように常温常圧では観測されないような結晶層が押し込みによって出現することは、基礎的、および応用の面からも興味深い。この除荷の過程における相転移、非晶質化について図 2.2.3 に示す。

シリコンの結晶構造(表 2.1.1) および相図(図 2.1.4) をそれぞれ示す。インデンテーション試験における相転移は、除荷時における力-変位の断続点 (Pop-out) や傾斜変化 (Elbow) より知ることができる。Pop-out は β -tin 構造 (Si-II) から, R8

構造 (Si-XII), BC8 構造 (Si-III) への相転移によって生じる。Elbow はアモルファス構造 (a-Si) によって生じると報告されている。このような押し込み誘起相転移現象はそれ自体興味深い対象であり、光照射による可逆的相転移現象⁷⁾、相転移がナノインデンテーション試験に及ぼす影響⁸⁾、クラックに着目した残留応力場評価⁹⁾などの報告がある。

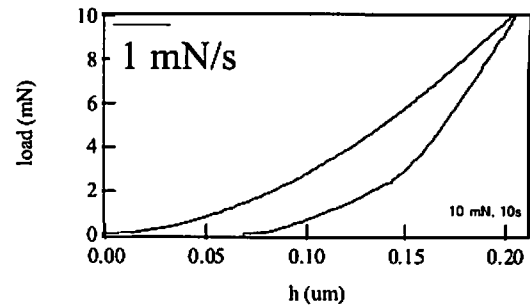
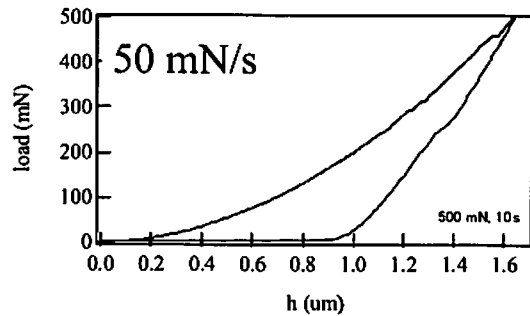


図 2.1.2 シリコンの押し込み試験における変位 - 荷重線。上：除荷速度 50 mN/s、下：除荷速度 1 mN/s

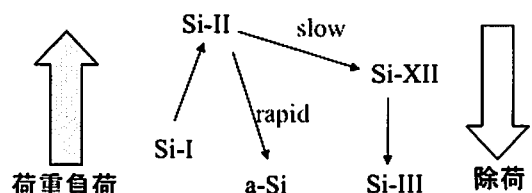


図 2.1.3 押し込みによる相転移模式図

表 2.1.1 シリコン結晶構造

	結晶系	空間群	圧力範囲
Si-I(1)	立方晶(cd)	Fd3m	0-12.5
Si-II(2)	正方晶(β -tin)	I4/amd(141)	8.8-16
Si-III(3)	体心立方晶(bc8)	Ia $\bar{3}$ (206)	2.1-0
Si-IV(4)	六方晶	P63mc(186)	--
Si-XII(12)	三方晶(r8)	R $\bar{3}$ (148)	12-2.0

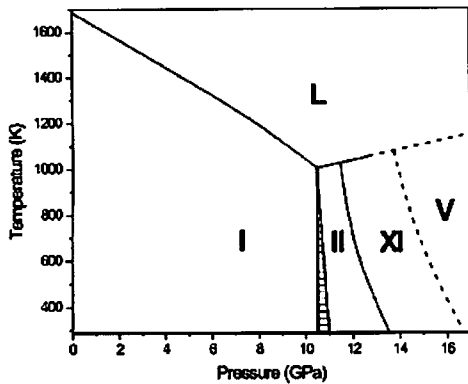


図 2.1.4 シリコンの相図¹⁰⁾

第 2.1.1 章 参考文献

- 1) までりあ, 第 34 巻, 第 6 号, (1995) 746, 菅沼 幹裕
- 2) 愛知県工業技術センター報告, (1993) 菅沼幹裕, 来川保紀, 古澤秀雄
- 3) G. K. Banini, M.M. Chaudhri, T. Smith and I. P. Hayward, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) L122
- 4) G. Lucazeau and L. Abello, J. Mater. Res. 12, 2262 (1997)
- 5) V. Domnich and Y. Gogotsi, Rev. Adv. Mater. Sci. 3, 1 (2002)
- 6) D. Ge, V. Domnich, Y. Gogotsi, J. Appl. Phys, 93 (2003) 2418
- 7) K. Wu, X. Q. Yan, and M. W. Chena, Appl. Physics Lett. 91, 101903, 2007
- 8) P. Puecha, F. Demangeot, S. Pizani, J. Mater. Res., Vol. 19, No. 4, Apr 2004
- 9) 横井昌夫, 辻裕—日本機械学会 2007 年度年次大会講演論文集 No7, p.89
- 10) G. A. Vornin, C. Pantea, T. W. Zerda, L. Wang, and Y. Zhao, Physical Review B, 68, 02102 (2003)

2.1.2 ラマン分光法による応力評価 結晶に振動数 ν_i の光をあてると, 格子振動との相互作用のため, 振動数 ν_i の光のほか, $\omega_i \pm \omega_R$ の光が散乱される現象がラマン散乱である。 ω_R はラマンシフトと呼ばれ, 格子振動の振動数に等しい(通常, ラマンシフトの単位は振動数のかわりに, 波数(cm^{-1})). 固体内素励起として, 例えば格子振動

を考えると, その基準モード振動 ω_R で原子が振動する。これより, 分極率は格子振動のないときの分極率を α_0 とすると,

$$\alpha = \alpha_0 + 2\alpha_1 \cos \omega_R t \quad (2.1)$$

と表される変調を受ける。 α_1 は定数である。ここに, 外部から電場

$$E = E_0 \cos \omega_0 t \quad (2.2)$$

の光が入射すると,

$$P = \alpha_0 E_0 \cos \omega_0 t + \alpha_1 E_0 [\cos(\omega_0 + \omega_R)t + \cos(\omega_0 - \omega_R)t] \quad (2.3)$$

という双極子モーメントが生じ, この双極子モーメントにより光が散乱される。第 1 項は振動数 ω_0 のレイリー散乱であり, 第 2 項がラマン散乱であり, 入射光振動数よりも大きなものがアンチストークス散乱, 小さなものがストークス散乱と呼ばれる。

構成原子の質量を m , 原子間のバネ定数を K とすると, ラマンシフトの一般的な関係は

$$\omega_R \propto \sqrt{K/m} \quad (2.4)$$

である。ラマンシフトを測定することによって, 結晶構造に関する情報を得ることができる。

ラマン散乱による測定例として, 単結晶シリコンとアモルファスシリコンのラマンスペクトルを図 2.2.5 に示す。単結晶シリコンは 520 cm^{-1} 付近にピークを示す。この周波数が式(2.3)からわかるように物質固有の値を持つことから物質の同定を行うことができる。また, アモルファスは結晶と比べて原子配置が乱れた状態になっている。これによりバネ定数 K が分布を持つため, 幅の広がったラマンスペクトルが観測される。このようにクオーツとシリカガラスのように組成が同じ物質でもラマンスペクトルは異なり, 区別をすることができる。

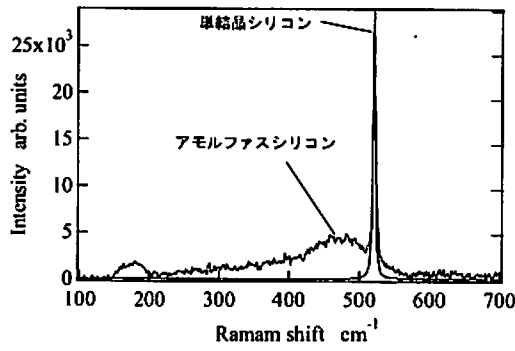


図 2.1.5 単結晶シリコンとアモルファスシリコンのラマンスペクトル

ラマン分光による応力測定について、半導体材料として代表的なシリコンを例として述べる。応力が加わって結晶にひずみが生じると、格子振動の非調和項によってバネ定数 K が変化する。そのため、ラマンピークは無応力のときのピーク位置からシフトした位置に現れる。一般には引張り応力が作用すると、バネ定数 K が小さくなるので、式(4)よりラマンピークは低波数側へシフトする。

ダイヤモンド型結晶における応力・ひずみのラマンスペクトルへの影響については、Ganesan¹⁾らによってモデルが提唱された後、いくつかの実験的検討が報告されている²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾。

ひずみが存在する場合、シリコン単結晶の $k=0$ 近傍の三重縮退光学フォノンモード (F_{2g} 対称性) を記述する運動方程式は以下のようになる。

$$\begin{aligned} m\ddot{u}_i &= -\sum_j K_{ij}u_j \\ &= -\left(K_{ij}^0u_i + \sum_{jk} \frac{\partial K_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \varepsilon_{kl}u_j \right) \end{aligned} \quad (2.5)$$

ここで、 u_i は単位格子内 2 原子の相対変位の i 方向成分であり、 m は 2 原子の換算質量、 $K_{ij}^0 = m\omega_0^2$ はひずみが存在しない場合のシリコンの 3 重縮退光学フォノン振動数である。また、

$$\frac{\partial K_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \varepsilon_{kl} = K_{ijml}^{(1)} \varepsilon_{kl} = K_{ijml}^{(1)} \varepsilon_{lk} \quad (2.6)$$

は加えられたひずみ ε によるばね定数の変化である。 ij, k, l は結晶座標 x, y, z によって示される。

一方、熱力学的考察から、

$$K_{ijkl}^{(1)} = K_{klij}^{(1)} = K_{klji}^{(1)} = K_{jikl}^{(1)} \quad (2.7)$$

の関係が成り立つ。さらに、立方晶の対称性から $K_{ijkl}^{(1)}$ は 3 つの独立した成分で表すことができる。すなわち、

$$\begin{aligned} K_{1111}^{(1)} &= K_{2222}^{(1)} = K_{3333}^{(1)} = mp \\ K_{1122}^{(1)} &= K_{2233}^{(1)} = K_{1133}^{(1)} = mq \\ K_{1212}^{(1)} &= K_{2323}^{(1)} = K_{1313}^{(1)} = mr \end{aligned} \quad (2.8)$$

表すことができる。ここで、 p, q, r は変形ポテンシャルと呼ばれ、ひずみによるバネ定数の変化を記述する定数である。式(2.5)~(2.8)から、 u_j が存在するための永年方程式は次のようになる。

$$\begin{aligned} &\begin{vmatrix} p\varepsilon_{xx} + q(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) - \lambda & 2r\varepsilon_{xy} \\ 2r\varepsilon_{yx} & p\varepsilon_{yy} + q(\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{xx}) - \lambda \\ 2r\varepsilon_{zx} & 2r\varepsilon_{zy} \end{vmatrix} \\ &\times \begin{vmatrix} 2r\varepsilon_{zz} \\ 2r\varepsilon_{yz} \\ p\varepsilon_{zz} + q(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \end{aligned} \quad (2.9)$$

$[\varepsilon]$ はフックの法則から弾性コンプライアンス定数 $[S]$ を用いて応力テンソルと結び付けられる。立方晶の場合、次のようになる。

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

表 2.1.2 シリコンの弾性コンプライアンス定数

@Si	[m ² /N]
S ₁₁	7.68 × 10 ⁻¹²
S ₁₂	-2.14 × 10 ⁻¹²
S ₄₄	1.26 × 10 ⁻¹²

式(2.9)と式(2.10)よりラマンシフト量と応力とを関連付けることができる。応力によるラマンピークのシフトの例を図 2.1.6 に示す。

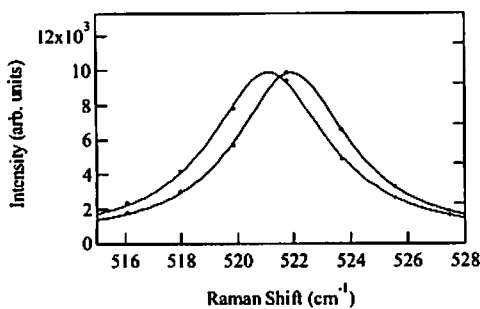


図 2.1.6 応力によるラマンピークのシフト

顕微光学配置の場合に後方散乱光のみを測定することになる。このとき励起・散乱方向に対して垂直な面内応力成分の 2 成分の和 ($\sigma_{xx} + \sigma_{yy}$) の場合、ラマンピークのシフトを $\Delta\omega$ とすると、

$$\sigma_{xx} + \sigma_{yy} [\text{MPa}] \approx -434 \times \Delta\omega [\text{cm}^{-1}] \quad (2.11)$$

となる⁶⁾。

アモルファスのラマン散乱について、より詳しく述べる⁷⁾。結晶のラマン散乱では格子振動によって光が散乱される過程の中で、いくつかの許される散乱過程に注目しているわけであるが、アモルファス体では結晶運動量が定義できなくなることから、選択則に破れが生じ、幅広い許容散乱過程が観測されるようになる。したがって、これらのラマンスペクトルの解析から振動準位と構造に関するより多くの情報が得られる。

アモルファス状態とは、長距離秩序はないが、短距離秩序は残っているようなものと考えられている。このような系のラマン散乱に関して、乱れ

により誘起された選択則の破れを振動状態密度と関連させ定量的に扱う方法が Shuker らにより提案されている⁸⁾。それは基準振動の空間的広がりを特徴付ける相関距離 A を考え、その局在化した振動モードを $\exp(iqr - r/A)$ で表した。これによって q が良い量子数とはならず、波数選択則が緩和される。

アモルファスシリコンの例を図 2.1.7 に示す。

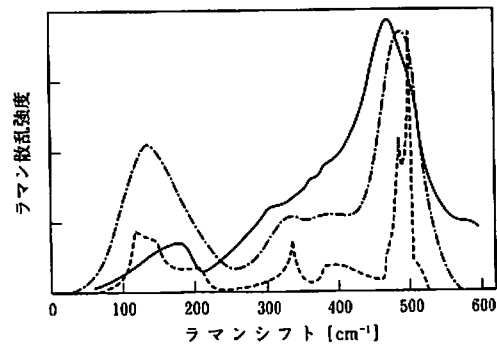


図 2.1.7 アモルファスシリコンのラマン散乱

(実線は実測、点線は結晶 Si の振動の状態密度、一点鎖線は点線の曲線を半値幅 25cm⁻¹ のガウス型関数でコンボリューションをして幅を持たせたもの。⁷⁾)

微結晶やナノ構造物質の大きさはラマンスペクトルの形状の変動から求めることができる。このことについて簡単に述べる⁹⁾。

$q=0$ 選択則について述べる。ラマン散乱における運動量の保存則 ($k_0 = k_s \pm q$) は、入射光と散乱光の波数ベクトルの絶対値にほぼ等しい ($|k_0| \approx |k_s| = 2\pi/\lambda_i$) ので、 λ_i を入射光の波長とすると、 $q = 4\pi/\lambda \sin(\theta/2)$ と書ける。通常のラマン散乱で使用される可視光の場合、 q の最大値は $q \leq 10^6 \text{ cm}^{-1}$ であり、これは典型的な結晶のブリルアンゾーン境界の大きさ π/a と比べて 2 桁以上も小さい。したがって、一次のラマン散乱で観測されるフォノンの波数ベクトルはブリルアンゾーン中心に限られる。この波数ベクトル選択則は、一般に $q = 0$ 選択則と呼ばれる。

結晶の格子欠陥などの周期性の乱れが導入されたり、あるいは微粒子やナノ構造物質の場合、フォノンは狭い空間に閉じ込められる。その結果、 $q =$

0 選択則が崩壊する。これは、波数ベクトルのより広い範囲に存在するフォノンがラマン散乱に寄与することを意味している。波数ベクトルの広がりは、フォノン閉じ込め長さ（フォノン相関長さ）を L とすると、 $\Delta q \sim 1/L$ 程度である。実験的には、これはラマン散乱スペクトル形の非対称性的変化となって現れる。

結晶性の崩壊に従いフォノンが大きき L の空間領域に閉じ込められると、フォノンの波は減衰する。ガウス関数 $\exp(-\alpha r^2/L^2)$ をフォノン閉じ込め関数として用いたとき、ラマン散乱強度は

$$I(\omega) \propto \int \frac{|C(0, q)|^2 d^3q}{(\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (2.12)$$

と表される⁹⁾。ここでは Γ_0 は完全結晶のスペクトル幅、 $\omega(q)$ はフォノン分散関係である。また、 $C(0, q)$ は $|C(0, q)|^2 \sim \exp(-q^2 L^2/2\alpha)$ で与えられる。 α は微結晶の形に関する係数といわれ、通常、Si や GaAs では 2、あるいは $8\pi^2$ が使用されることが多い。完全結晶のとき (L 無限大)、式は $\omega(0)$ にピークを持つローレンツ型となる。すなわち、フォノンラマンスペクトルは、単結晶でのすどい対称のピーク形状から、多結晶化する (L が小さくなる) につれて、非対称の幅の広いピーク形状になっていく。この線形の変化から微結晶の大きさ L (あるいは欠陥間の平均距離) を見積もることができる。

第 2.1.2 章 参考文献

- 1) S. Ganesan, "A lattice theory of morphic effect in crystal", Ann. Phys. 56, (1979), 556 - 594
- 2) E. Ansstassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F. H. Pollak and Cardona, "Effect of static uniaxial stress on the raman spectrum of silicon", Solid State Commun, Vol.8 (1970), 133-138
- 3) F. Cardeira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak, M. Cardona, "Stress induced shifts of first order raman frequencies of diamond and zinblend-type semiconductors", Phys, Rev. vol.B5, (1972), 580-593

- 4) I. D. Wolf "Stress measurements in silicon devices through raman spectroscopy: Bridging the gap between theory and experiment, J. Appl. Phys Vol.79 (9) (1996), 7148-7156
- 5) I. D. Wolf, H. E. Meas "Process-induced mechanical stress in isolation structures studied by micro-Raman spectroscopy, J. Appl. Phys, Vol.74(7), (1993), 4490-4500
- 6) I. De Wolf, "Stress Measurements in Si Microelectronics Devices using Raman Spectroscopy", J. Raman Spectrosc., 30, 877-883 (1999)
- 7) 固体スペクトロスコーピー, 大成誠之助, 裳華房, 1994
- 8) R. Shuker and R. Gamon, Phys. Rev. Lett. 25, (1970) 222
- 9) 重川秀実, 吉村雅満, 坂田亮, 河津璋, 走査プローブ顕微鏡と局所分光 (2005), 裳華堂

2.1.3 実験 本研究では当所が企業と共同開発した共焦点顕微鏡・ラマン分光複合装置¹⁰⁾を用いた。この装置は顕微鏡部分に一般的な光学顕微鏡に加えて、共焦点顕微鏡（レーザーテック社製 VL2000）を備えている。高倍率でも鮮鋭な画像が得られ、高さ方向の寸法測定も容易であるという特徴を持つ。共焦点顕微鏡とラマン分光分析機の双方の持つ利点(目的物の高分解能な観察, 化学的・構造的性質の分析)を同時に得ることが特徴である。その外観を図 2.1.8 に示す。

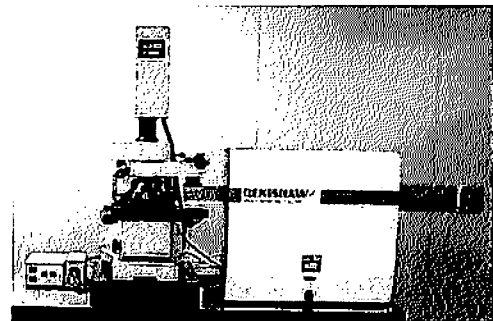


図 2.1.8 共焦点顕微鏡・ラマン分光複合装置外観

試料は市販されている 2 インチウエハ(001 面, Si)を使用した。押し込み荷重は 100 mN (10 g)~20 N (2 kg)である。ダイヤモンドピッカース圧子により押し込みを行った。圧痕周辺部を共焦点顕微ラマン分光装置にて測定した。一般的に顕微ラマン分光では、後方散乱配置での測定しか行えないため、応力成分の分離は通常難しい。本研究は、**図 2.1.9** のように励起光およびラマン信号光の偏光を選択するため偏光板、波長板を配置し、これによって励起光の偏光を任意に選択することが可能となる。さらに高 NA 対物レンズを用いた後方散乱配置において応力 2 成分方向の分離を行った [2-3]。高 NA の対物レンズを用いる事によって、**図 2.1.10** のように試料表面に対して垂直の電場成分を持つ光によって試料を励起および散乱光を観測することが可能となる。Si(001)面における後方散乱配置における選択則を表 2.1.3 に示す。通常は、 $z(x,y)z$ または $z(y,z)z$ 配置により z 方向の LO フォノンが観測され、面内方向へ伝播する TO フォノン観測されない。しかし、高 NA 対物レンズを用いることによって、 $z(x,x)z$ 、 $z(y,y)z$ 配置において、それぞれ y 方向、 x 方向へ伝播する TO フォノンを観測することができる。実際の測定では、 $z(y,z)z$ において観測される信号強度と比べて弱いことから測定には時間がかかる。 $z(x,x)z$ 配置における対物レンズの NA を変化させたときのピーク強度の変化を **図 2.1.11** に示した。two-phonon band によって規格化されており、NA が大きくなるに従い $z(x,x)z$ においても強度が強くなる事がわかる。

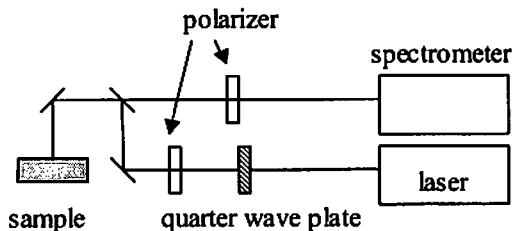


図 2.1.9 顕微ラマン分光装置概略図

図 2.1.12 は、ピッカース圧子(1 kg)損傷部近傍における同一箇所の $z(xx)z$ 、 $z(yy)z$ 配置のスペクトルである。このように励起配置によってピークのシフト量が異なることがわかる。それぞれの偏

光配置におけるピークシフト量を解析することにより、応力のテンソル解析が可能となる。

$$I(R) \propto \left| \int e_s(\Omega) \cdot R \cdot e_i(\Omega) d\Omega \right|^2$$

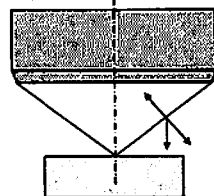


図 2.1.10 高 NA 対物レンズによる試料への光の入射の模式図

表 2.1.3 Si (001) 面における後方散乱配置の選択則

geometry	crystal vibration along	signal intensity
$z(x,y)z$	z	◎
$z(x,x)z$	y^*	△*
$z(y,y)z$	x^*	△*

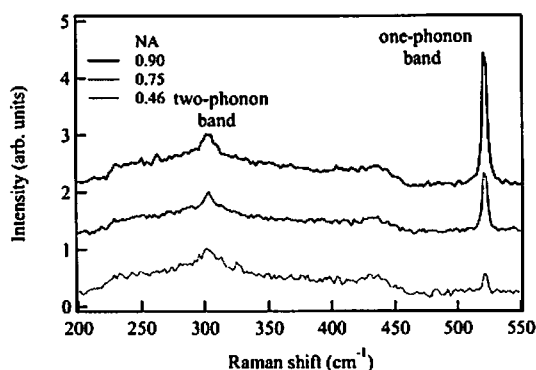


図 2.1.11 Si ピーク強度の対物レンズ NA 依存性

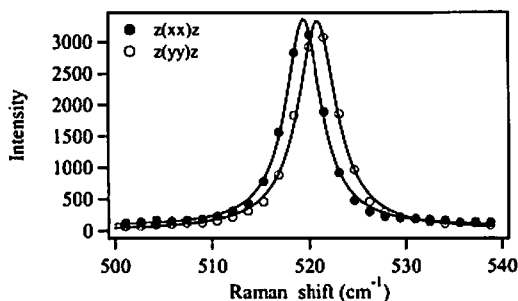


図 2.1.12 残留応力発生部位における $z(xx)z$ 、 $z(yy)z$ 配置におけるピークシフト

第 2.1.3 章 参考文献

- 1) <http://www.lasertec.co.jp/products/microscope/application/vl2000d-rm.html>
- 2) E. Bonera, M. Fanciulli and D. N. Batchlder, J. Appl. Phys. 94. 2729-2740 (2003)
- 3) E. Bonera et al, M. Fanciulli and D. N. Batchlder, Appl. Phys. Letters.81. 3377 - 3379 (2002)

2.1.4 結果および考察 単結晶シリコン表面における 10 N (1 kgf) ビッカース圧子による圧痕の顕微鏡像および圧痕の形状を評価するための模式図を図 2.1.13 に示す。

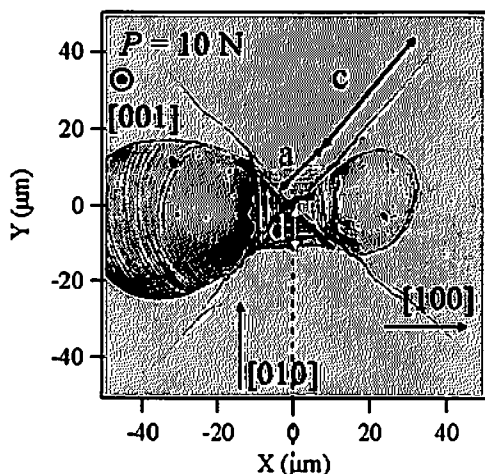


図 2.1.13 圧痕モデル

図 2.1.14 に圧痕部におけるラマンスペクトルを示す。a が圧痕中心頂点の位置で、a→g に 2 μm 毎に測定した結果である。中心部が非晶質化しており、周辺部に従い結晶層が存在していることがわかる。

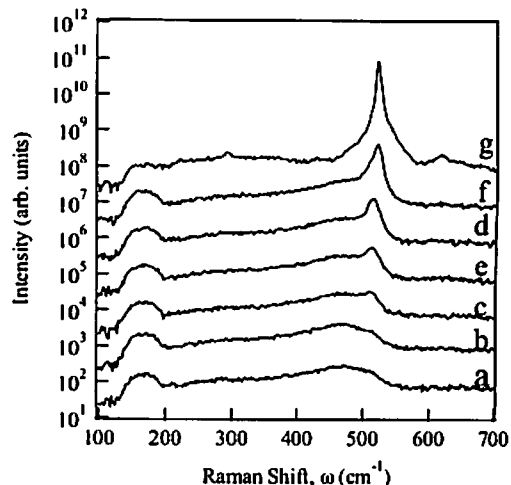


図 2.1.14 圧痕部におけるラマンスペクトル

圧痕像の $x = 0$ 上をラマン分光により測定した結果を図 2.1.15 に示す。横軸はさきほど同様に圧痕サイズ(d)で規格化されており、中心部からの距離(r/d)を示し、縦軸はラマンシフトから換算した応力値である。図は両対数で表示されている。圧痕周辺部数 10 μm にわたり大きな残留応力が存在する。100 mN では $(r/d)^3$, 0.5 mN~20 N では (r/c) の逆数に比例することがわかる。0.5 mN~20 N においては、 (r/d) からはずれる変曲点が存在することがわかる。この点を $(r/d)^*$ とする。

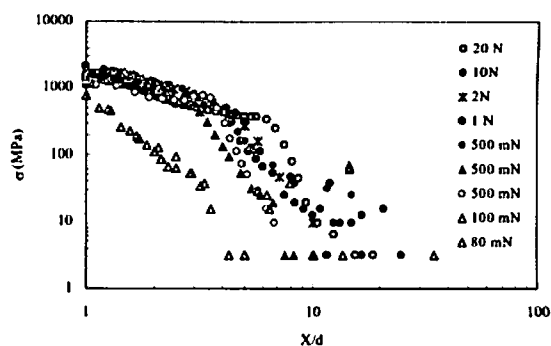


図 2.1.15 残留応力の荷重依存

図 2.1.16 に横軸に荷重をとり、縦軸にクラックの平均本数をとった図を示す。荷重が大きいところではビッカース圧子の四角推の四隅からクラックが発生しているため、平均クラック本数は 4 本、荷重が小さいところではクラックは発生しない。平均クラック本数が 2 本となる荷重はおおよそ

90 mN であることがわかる。クラックが発生する場合には、クラック発生により残留応力の緩和が考えられるため、クラックの発生時、未発生時で圧痕周辺部の応力場のメカニズムが異なることが予想される。

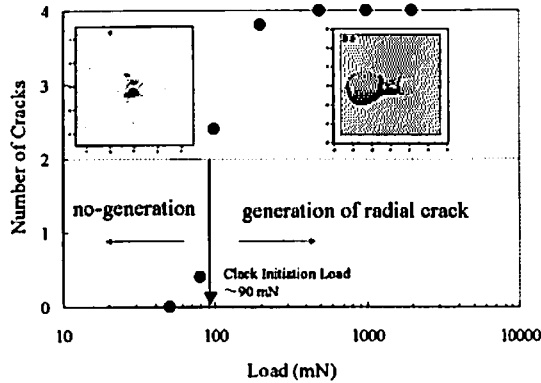


図 2.1.16 荷重とクラックの平均本数

脆性材料における圧痕に伴う塑性域周辺に発生する残留応力については、最も基本的なモデルに、Hill らによる膨張空孔モデル¹¹⁾がある。これは、弾性球殻の押し広げの弾塑性解析であり、弾性解、降伏条件、塑性解、弾性領域と塑性領域の境界条件を組み合わせた解析である。それを基本として発展させた Yoffe¹²⁾や Chinag^{13) 14)}の理論がある。

圧痕周辺部の応力場は、(1)押し込み荷重の応力場 (boussinesq field) と、(2)弾性体に取り囲まれ膨張する塑性変形域による応力場 (blister field) によってモデル化する (図 2.1.17)。ラマン分光で観測しているのは、表層約 500 μm であることから表面の情報を得ているものと考えてよく、さらに、動径方向と接線方向の和を観測していることになる。これより、応力分布は式(2.16)が求められる。これによると、(r/d)³の逆数に比例することになり、クラックのない 100 mN の場合を説明することができる。そして、クラックの長さや応力場の変曲点の位置が相関することから、クラックによる応力解放によって、(r/d)の逆数に比例する振る舞いをするのが推察される。

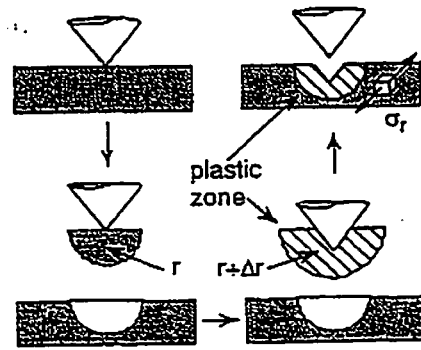


図 2.1.17 残留応力の荷重依存¹⁵⁾

$$\begin{aligned} \sigma_{Raman} &= \sigma_r + \sigma_\theta = -\frac{4Ehd^2}{\pi(1-2\nu)r^3} \\ &= -\frac{Ec^3}{\pi(1-2\nu)r^3} = -\frac{E}{\pi(1-2\nu)} \frac{1}{(r/d)^3} \\ \sigma_{Raman} &= -\frac{2}{3} \frac{E}{(r/d)^3} \quad (2.13) \end{aligned}$$

この考察を進めるために、面内の応力を分離して観測することを目的とし、応力のテンソル解析を行った。これまでは、z(xy)z 配置による z 方向に伝播する LO フォノンのみに着目してきたが、TO フォノンを観測するために z(xx)z, z(xy)z 配置におけるピークシフト量を観測した。z(yy)z, z(xx)z におけるシフト量をそれぞれ、 $\Delta\omega_x$, $\Delta\omega_y$ とする。

$$\begin{aligned} \sigma &= \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_y & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_z \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} u\Delta\omega_x + v\Delta\omega_y + v\Delta\omega & 0 & 0 \\ 0 & u\Delta\omega_x + v\Delta\omega_y + v\Delta\omega & 0 \\ 0 & 0 & u\Delta\omega_x + v\Delta\omega_y + v\Delta\omega \end{pmatrix} \quad (2.14) \end{aligned}$$

となる。ここで、u, v は

$$\begin{aligned} u &= pS_{11} + 2qS_{12} \\ v &= pS_{12} + q(S_{11} + S_{12}) \end{aligned} \quad (2.15)$$

である。

xy 面内の応力成分の分離を、クラック生成時として 10N の場合、クラック未生成時として 80 mN

の場合をそれぞれ、図 2.1.18, 図 2.1.19 に示す。それぞれの結果をまとめて対数プロットしたものが図 2.1.20 である。クラックの生成していない 80 mN の場合に、膨張空孔モデルで表される $(r/d)^3$ で表され、 (r/d) の振舞いはクラックの生成によって円周方向の応力が緩和し、動径方向の応力が主な原因であることがわかる。

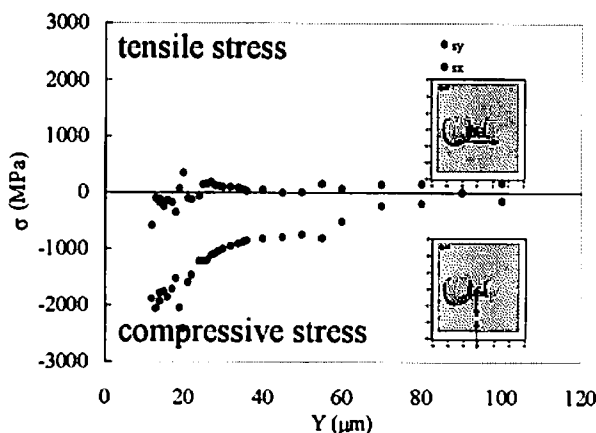


図 2.1.18 残留応力の荷重依 10N 結果

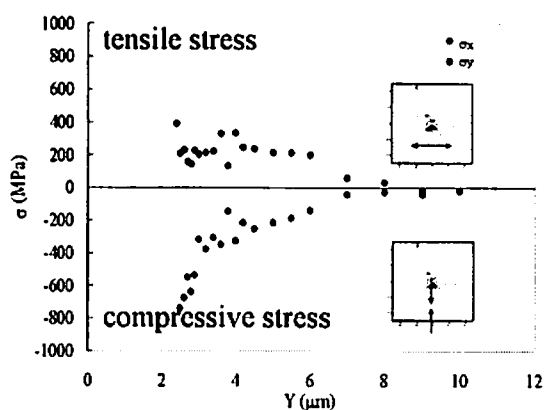


図 2.1.19 残留応力の荷重依 80mN 結果

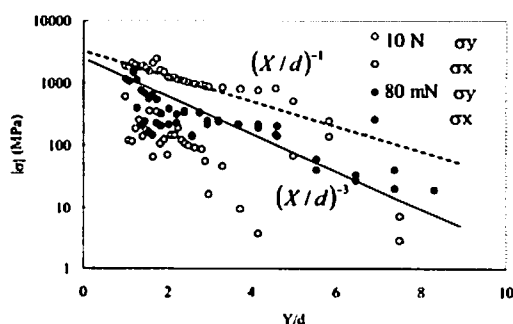


図 2.1.20 残留応力の応力成分

シリコンにおける残留応力場の荷重依存性についてラマン分光法により評価を行った。クラックの生成および応力場のテンソル解析を行うことによって、応力場がクラックの発生によって異なることがわかった。

第 2.1.4 章 参考文献

- 11) 塑性学, 鷲津久一郎, 山田義昭, 工藤英明, 倍風館
- 12) E. H. Yoffe, Phil. Mag. A 46, 617 (1982)
- 13) S. S. Chiang, D. B. Marshall and A. G. Evans, J. Appl. Phys. 53, 298 (1982)
- 14) S. S. Chiang, D. B. Marshall and A. G. Evans, J. Appl. Phys. 53, 312 (1982)
- 15) G.M. Pharr, D.S. Harding, W.C. Oliver, "Measurement of fracture toughness in thin Films and Small volumes using nano indentation methods" Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultra-Fine Microstructures

2.2 単結晶 SiC における押込圧痕部の顕微ラマン分光

2.2.1 はじめに シリコンカーバイドは (SiC) はバンドギャップがシリコンやガリウム砒素よりも大きなワイドギャップ物質として知られている。また、シリコンカーバイドは原子層の積層順序の違いにより 250 以上もの結晶多形が存在し、非常に規則正しい天然超格子としてもよく知られている。さらに、絶縁破壊電界強度、飽和電子速度や熱伝導度などが従来の半導体に使われる物質と比べて数倍もあり、化学的、熱的にも安定なことなどから従来の半導体の物性限界を大きく超えることのできる次世代半導体の有力な候補物質として注目されている。

本研究では、そのような近年注目を集めている SiC 単結晶における圧痕部周辺の物性変化、今回は特にひずみに加えて電子状態について調べた。SiC は結晶多系も多く存在することから圧痕部周辺では複雑な層変化が生じている可能性があるこ

と、また可視光に対して透明であるため内部のクラックなどの影響があることなどから、その解析が複雑になることが予想されるため、励起光に深紫外光を用いることにより最表面からの情報が得られるようにした。

2.2.2 ラマン分光における深さ方向分解能

励起光の波長に依存するラマン散乱の深さ方向分解能について述べる。吸収係数を α 、入射光強度を I_0 、ラマン散乱断面先を D とすると、表面から深さ d までの領域からのラマン散乱強度 I_s は、

$$I_s = I_0 D \int_0^d e^{(-2\alpha x)} dx = \frac{I_0 D}{2\alpha} (1 - e^{(-2\alpha d)}) \quad (2.16)$$

となる。同様に、深さ d より下の領域からのラマン強度は

$$I_d = I_0 D \int_d^{\infty} e^{(-2\alpha x)} dx = \frac{I_0 D}{2\alpha} e^{(-2\alpha d)} \quad (2.17)$$

深さ報方向の分解能の目安として 90% のシグナルが帰ってくる深さを d_p とし、 $I_s = 0.9 (I_s + I_d)$ を解くと、

$$d_p = -\frac{\ln(0.1)}{2\alpha} = \frac{2.3}{2\alpha} \quad (2.18)$$

となり、吸収係数 α から、その深さ方向の情報を知ることができる。一般的には波長が短いと浅い領域、波長が長いと深い領域から情報を含むことになる。例として表 2.2.1 に代表的なレーザ波長におけるシリコン単結晶の場合の吸収係数から求めた侵入長を示す。これより、励起レーザの波長を選択することによって深さ方向の情報を求めることも可能となるのがわかる。

当所の有するシステムでは、深さ方向の測定が可能となるよう複数のレーザ光原をシステムへの組み込みを行った。励起レーザは 632 nm (Ne-Ne, Research Electro-Optics 製), 532 nm (DPSS, SpectraPhysics 製), 488 nm (DPSS, Coherent

製), 441 nm (He-Cd, 金門光波製) を備えている。キネマティックマウントによって容易に波長を変換できるようにした。

表 2.2.1 単結晶シリコンの代表的レーザ波長における d_p

Laser Line [nm]	d_p [nm]
632	1980
532	880
488	570
441	320
266	5

波長が 300 nm 以下の紫外励起ラマンでは、一般的な物質、特に有機物などは紫外領域に電子吸収体を持つ物質が多いが、その電子吸収体と励起波長が一致すると、共鳴ラマン散乱という現象が起こり、通常の非共鳴ラマン散乱にくらべて、ラマン散乱強度が 10^6 倍大きくなることが知られている。また、一般の顕微ラマン分光においては、その空間分解能が波長の回折限界によって制限されているが、紫外光は波長が短い分空間分解能を向上させることのできる可能性がある。さらに、ラマン分光法においては、試料からの蛍光がしばしば問題になる。可視から近赤外にかけて蛍光を有する試料においては、紫外ラマン分光法を用いることにより、蛍光を回避することが可能となる。紫外ラマン分光法の特徴を表 2.2.2 にまとめた。

表 2.2.2 紫外ラマン分光法の特徴

紫外ラマン分光法の特徴		適用例
浅い侵入長さ	Si の場合 500 nm@488nm 5nm@266 nm	シリコン薄膜 ワイドギャップ半 導体評価
共鳴効果	選択的・高感度検出	ダイヤモンド、 たんぱく質
蛍光除去	可視から赤外にかけ てのブロードな発光	蛍石、ルビー
高温ラマン	黒体輻射除去	溶融状態、 高温物性

紫外ラマン分光は1950年代に、水銀灯の253nmの輝線を光源として、気体のラマン散乱測定が行われている。その後、多くの研究者によって試みが行われてきている¹⁻⁵⁾。しかしながら、通常用いられるアルゴンレーザの第二高調波は、初期コストは1,000~3,000万円かかり、10,000W以上の高電圧・高電流が必要とされ、大規模な水冷設備といった付帯設備も必要となる。さらに、数百時間での第二高調波生成のための結晶の劣化が生じる。また、ミラー、レンズなどの光学部品対物レンズ、CCD検出器など可視領域で用いられてきたものが使用できないなど、取扱いの面で今後の発展が期待される。

当所では、オキサイド社製連続波266nmレーザ⁶⁾を励起光源として用いている。特徴として、
 ・ > 10 mW 出力, 長期安定性 > 7000 h, 狭線幅 < 4 MHz, 超低ノイズ < 115 dBm/Hz, コンパクト, 電源設備: AC100-200V, 260W (max) などがあげられる。

第2.2.2章 参考文献

- 1) Asher SA, Bormett RW, Chen XG, Lemmond DH, Cho N, Peterson P, Arrigoni M, Spinelli L, Cannon J, Appl. Spectroscopy, 47 (1993) 628
- 2) S. Nakashima, H. Okumura, T. Yamamoto, R. Shimizu, Appl. Spectroscopy 58, 2, 2004
- 3) H.S.Sand, F. Demangeot, E. Bonera, S. Webster, R. Bennett, I.P. Hayward, F. Marchi, D.A. Smith and D.N. Batchelder, J. Raman Spectroscopy, 33 (2002) 730
- 4) L. Hecht, J. Clarkson, B. J. E. Smith, and R. Springett, J. Raman Spectroscopy, 37 (2006) 562
- 5) M. C. Sparrow, S. A. Asher, J. F. Jackovitz, C. H. Munro, W. F. Hug, Appl. Spectroscopy, 55, (2001) 66
- 6) LaserFocusWorld 2007.7

2.2.3 実験 試料は N-type, 4H-SiC 短結晶 (II-VI 社製) を用いた。仕様は次のとおりである。

- ・ 2.0" Dia. Development Grade, N-type, 370um TK, MPD < 50/cm²
- ・ Doule Side Polished (CMP polished silicon face,

optical backside)

- ・ 8° off axis

ラマン分光の測定装置、測定条件を以下に示す。

励起波長 : 266 nm
 空間分解能 : 1 μm
 レーザーパワー : 0.1 mW

2.2.4 結果および考察 図2.2.1に未加工部の266 nm 励起のスペクトルを示す。610 cm⁻¹がFLA(4/4), 776 cm⁻¹がTO(E_{2T}), 838 cm⁻¹がFLO(4/4)に帰属される¹⁾。破線は低電子密度 (~10¹⁶) の試料において観測されるLO(A_{1L})のピーク位置を示す。本スペクトルでは試料中のプラズモンと結合することによって高波数シフトとブロードニングをLOPC ピークが観測されている。図2.2.2はのx=0上, y方向に約1 μm 毎の測定を行った。圧痕中心部に近づくにしたがい、スペクトルに変化が生じていることがわかる。これは、欠陥生成、非晶質化、圧力誘起による異なる結晶系への転移などが予想される。図2.2.3にいくつかのスペクトルを拡大したものを表示する。顕著な変化として、TO ピークのシフト、およびLOPC ピークの圧痕の境界付近における先鋭化が観測される。

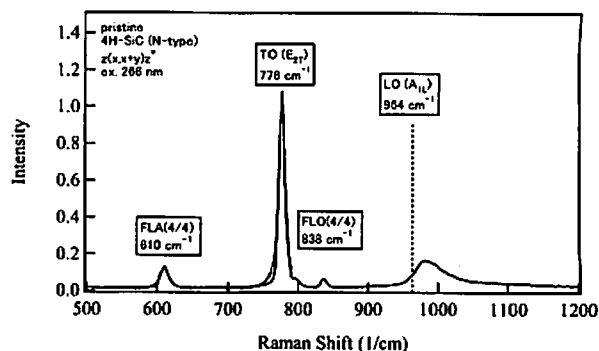


図2.2.1 N-Type 4H-SiC ラマンスペクトル

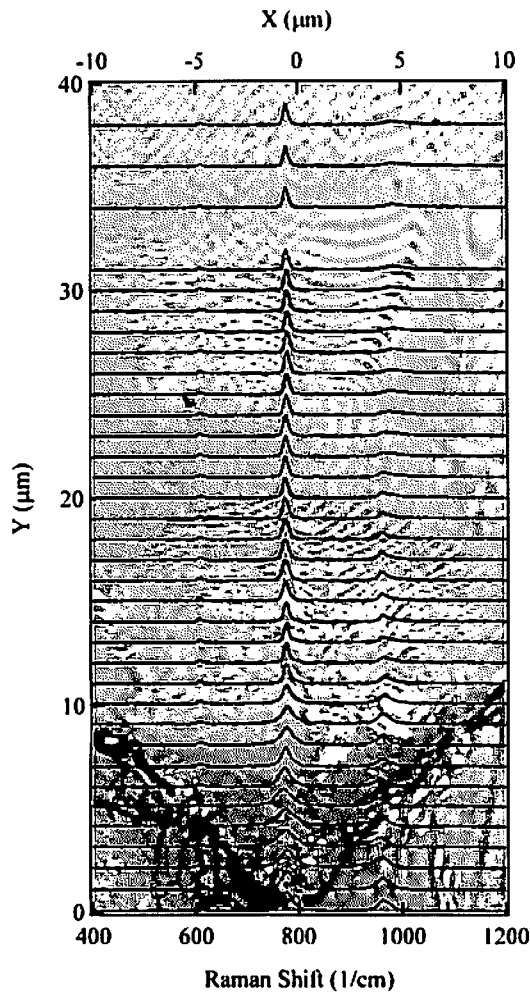


図 2.2.2 顕微鏡像とラマンスペクトル

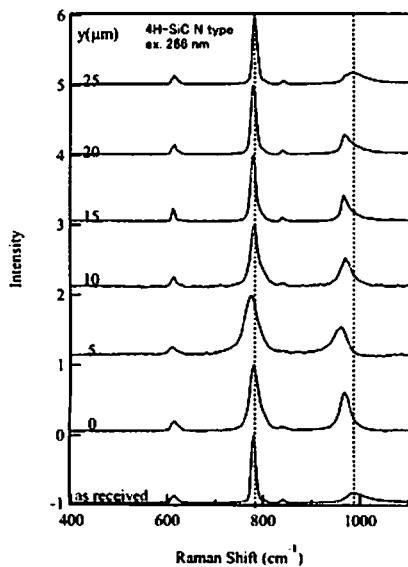


図 2.2.3 圧痕周辺部のラマンスペクトル拡大

圧痕周辺部の応力場について考察を行う。ラマンスペクトルの TO ピークと応力値の関係についての文献 (図 2.2.4) から、ラマンシフトを応力値に換算したものが図 2.2.5 である。シリコンの結果もあわせて載せてある。シリコンと同様に中心からの逆数に比例する振る舞いを示すことがわかる。

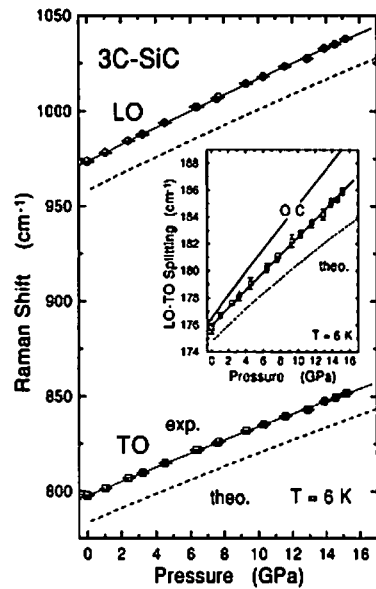


図 2.2.4 ラマンピークと応力値の関係²⁾

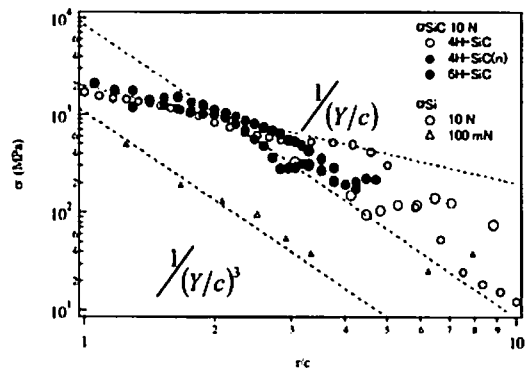


図 2.2.5 残留応力

次に、LOPC の振舞いに着目した解析を行う。ラマン散乱では、通常、格子振動を観測することになるが、電子や正孔などの自由キャリアが存在する場合、それらとの相互作用によって、その密度等について知ることができる。不純物をドーパした半導体中の自由キャリアはプラズマ振動と呼ばれる集団的運動をする。この状態はプラズモンと呼ばれており、GaAs, SiC, ZnSe などの極性半

導体では、プラズモンと(縦波光学フォノン (LO) の振動によって誘起される分極電場との相互作用によって2つの振動が結合した新しい振動モードを形成する。³⁾

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{\epsilon_\infty m}} \quad (2.23)$$

となる。

この式(2.18) ~ (2.23)を用いて行った未加工部のフィッティング結果を図2.2.7に示す。

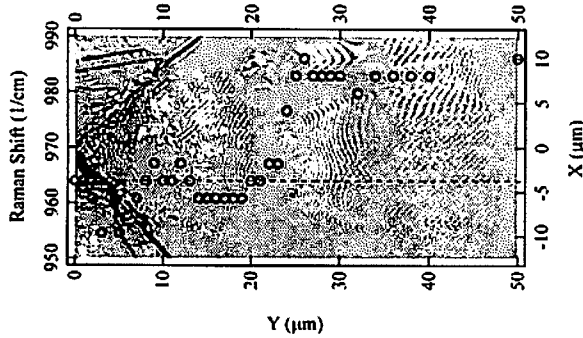


図 2.2.6 LOPC ピークシフト

図2.2.6にLOPCピークのシフトを顕微鏡像とあわせて示す。約20 μm付近から中心部に向かい急激に低波数側にシフトしているのがわかる。同様にスペクトル幅も減少する。

LOPCのスペクトルは、光電場、格子振動、プラズマ振動の相互作用を考慮すると次のように記述される。⁴⁾

$$I(\omega) = SA(\omega) \text{Im} \left[-\frac{1}{\epsilon(\omega)} \right] \quad (2.19)$$

ここで、

$$A(\omega) = 1 + \frac{2C\omega_L^2 \{ \omega_p^2 \gamma (\omega_L^2 - \omega^2) - \omega^2 \Gamma (\omega_L^2 - \omega^2) \}}{\Delta} + \frac{C^2 \omega_L^4 \{ \omega_p^2 \gamma (\omega_L^2 - \omega^2) + \Gamma (\omega_p^2 - 2\omega) + \omega^2 \Gamma (\omega^2 + \gamma^2) \}}{\Delta (\omega_L^2 - \omega^2)} \quad (2.20)$$

$$\Delta = \omega_p^2 \gamma \{ (\omega_L^2 - \omega^2)^2 + (\omega \Gamma)^2 \} + \omega^2 \Gamma (\omega_L^2 - \omega^2) (\omega^2 + \gamma^2) \quad (2.21)$$

誘電関数は次のように表される。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \left(1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega - i\omega\Gamma} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \right) \quad (2.22)$$

ここで、プラズマ周波数は、

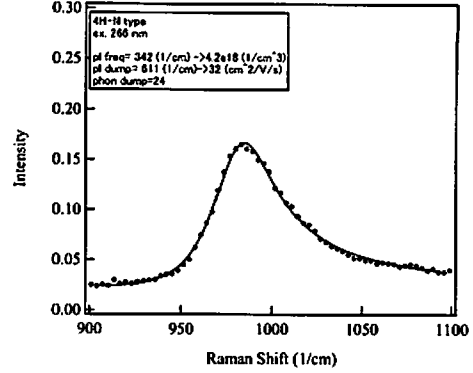


図 2.2.7 LOPC ピークフィッティング例

ここで、LOフォノンの周波数は964.2 cm⁻¹ (A_{1L})、TOフォノンの周波数帯788 cm⁻¹ (A_T)を用いている。フィッティングにより、電子濃度は4.2 × 10¹⁸ (cm³)、移動度は32 (cm²/V/s)と求められる。このようにLOPCピークを解析することにより、局所領域の電子濃度、移動度を日接触で求めることができ、半導体材料の電気的特性を知る上でラマンスペクトルが有用であることがわかる。図2.2.8に励起光のパワーを10%に弱めた結果を示す。スペクトル形状が励起パワーに依存しないことから、光励起によって生成した電子ではなく、固有に存在する電子濃度を観察していることがわかる。特に紫外線励起においては、バンドギャップに近いエネルギーを持つために測定においては注意が必要である。

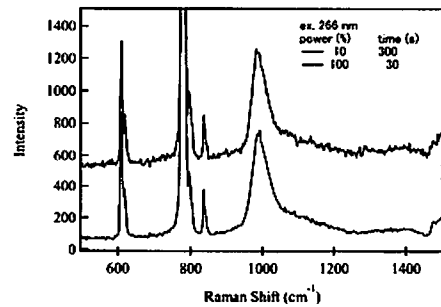
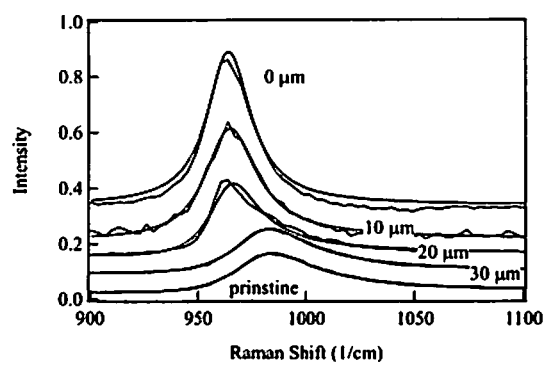


図 2.2.8 励起パワー依存性

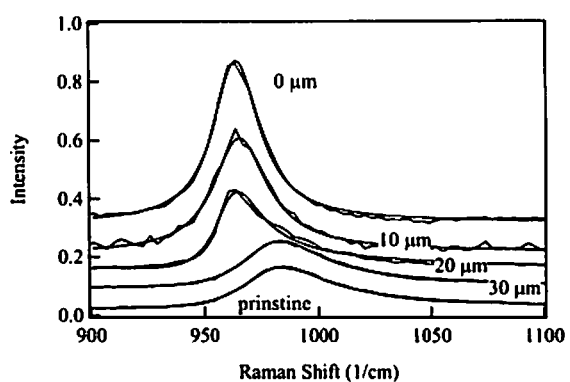
圧痕中心を $0\ \mu\text{m}$ とし、 $10\ \mu\text{m}$ 、 $20\ \mu\text{m}$ 、 $30\ \mu\text{m}$ のフィッティングを行った。その結果を図 2.2.9、図 2.2.10 に示す。フィッティングの際に、バルクのフォノン周波数を用いたものが図 2.2.9、フォノン周波数もパラメータとしたものが図 2.2.10 である。図 2.2.9 は、プラズマ周波数、減衰定数ともに、現実的ではない値になることから適切な解析になっていないと思われる。一方、図 2.2.10 のように、フォノン周波数も変数とすると自由度が増えることからより実験データを表現しているのは当然として、プラズマ周波数、減衰定数ともにより適当な値に収束しているように思われるただし、完全にフォノン周波数を独立変数として設定することには問題が残る。残留応力が発生していることから、その応力シフト分を加味した解析を今後、進めていく。

次世代半導体として重要な半導体材料である SiC における硬さ試験圧子の機械的損傷による結晶性の変化などについて紫外ラマン分光法により評価し、スペクトルのピークシフト、ブロードニングなどが観察された。今後は、残留応力との相関を含めて LOPC ピークの解析を進め機械的損傷部における電子状態についての詳細な検討を行って行きたい。



(1/cm)	pristine	30	20	10	0
ω_p	342	334	2473	6104	-709373
γ	614	603	215822	3770150	225611000000
Γ	24	23	18	25	24
S	1.9	2.1	5.3	8.5	10.0
	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
ω_L	964.2	964.2	964.2	964.2	964.2
ω_T	783	783	783	783	783

図 2.2.9 フィッティング結果 (ω_L , ω_T を固定)



(1/cm)	pristine	30	20	10	0
ω_p	371	381	342	379	334
γ	403	385	294	74	72
Γ	26	23	14	25	22
S	2.6	2.3	6.5	8.8	3.6
	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
ω_L	957.8	955.6	942.8	939.4	942.5
ω_T	789.2	785.0	785.4	785.6	766.7

図 2.2.10 フィッティング結果 (ω_L , ω_T は変数)

第 2.2.4 章 参考文献

- 1) S. Nakashima and H. Harima phys. stat. sol. (a) 162, 39 (1997)
- 2) Debenrudi et al, Phys. Rev. B 59 (1999) 6774
- 3) 中島信一, レーザー研究, 「レーザー分光の基礎 1: ラマン散乱分光」, p.856, 第 27 巻第 12 号 (1999)
- 4) H. Harima, S. Nakashima, T. Uemura, J. Appl. Phys. 78, 3, 1996 (1995)

3. ナノインデンテーション

3.1 研究の背景

硬さ試験は JIS 規格に記載されているブリネル、ロックウェル、ビッカース、ショアの4種の試験規格が一般的に知られており、反発硬さ試験であるショアを除く3種類が押し込み試験として品質管理や研究・開発用途に幅広く利用されている。JIS 規格に記載の硬さ試験の一覧を表 3.1 に示す。

硬さ試験は材料試験として代表的な引張・圧縮・曲げ試験などの試験法と異なり、試料表面にわずかな平面があれば試験片形状によることなく、測定が可能であることが特徴である。また、測定時間も数秒から数十秒と短時間であるため、簡便かつ迅速な材料特性評価法として利用されてきた。近年、MEMS に代表されるマイクロマシン、半導体デバイス、磁気ディスクなどにおいて、従来の材料試験、硬さ試験では測定が困難となるような微小な領域の硬さ、ヤング率などをはじめとする機械的特性を明らかにする必要性が高まってきている。また、化学的・物理的な手法による表面改質技術により、コーティング等の表面および表面層の機械的強度を高める技術が多用されてきており、その強度評価の重要性も高まってきている。このような微小材料、表面層の材料特性の評価法とし

て、硬さ試験はマイクロビッカースやロックウェル・スーパーフィシャルに代表される通常よりも低い荷重域で測定可能な試験規格を増やしてきた。しかしロックウェル・スーパーフィシャル硬さは通常のロックウェル硬さよりも試験力が低いものの初試験力 3kgf、試験荷重 15kgf であり、微小領域には対応できない。また、マイクロビッカースでは荷重の微小化に伴い圧痕が極めて小さくなるため、荷重が微小になるほど圧痕の読取り誤差が大きくなる、圧痕が確認できないという問題点があった。そこで圧痕の観察を行わずに押し込み中の荷重と変位を連続的に測定する方法が考え出された。これが 2002 年に ISO 14577¹⁾ に規格化された計装化押し込み試験法であり、マルテンス硬さと呼ばれる。かつて引掻き硬さ試験の呼称をマルテンス硬さとしていた時代があったが、ここで紹介するマルテンス硬さとは別のものである。この規格には荷重域と変位量によってマクロ、マイクロ、ナノの各レンジが決められており(表 3.2)、これまで圧痕観察が困難で実現できなかったナノ領域の硬さ試験が可能となった。このナノ領域の計装化押し込み試験を総じて超微小硬さ試験：ナノインデンテーション²⁾と呼んでいる。先にも述べたが近年の微細加工技術、表面改質技術、極薄膜の製造技術の飛躍的な進歩によって、旧来の試験によ

表 3.1 JIS に記載の硬さ試験法

試験法	ブリネル	ショア	ロックウェル	ビッカース
硬さ記号	HB	HS	HRC, HRB等	HV, HmV
年	(1900)	(1906)	(1919)	(1925)
圧子形状	球	球	球・円錐	四角錐
硬さ算出法	荷重/表面積	反発高さ	深さの差	荷重/表面積
測定領域	最大3tf		最大150kgf	最大50kgf

表 3.2 計装化押し込み試験法(左)と各レンジ(右)

試験法	計装化押し込み試験	レンジ	範囲
硬さ記号	Hm, Hir	マクロ	$30\text{kN} \geq F \geq 2\text{N}$
年	(2002)	マイクロ	$2\text{N} > F; h > 0.2 \mu\text{m}$
圧子形状	角錐・球など	ナノ	$0.2 \mu\text{m} \geq h$
硬さ算出法	押し込み深さ		

る機械的特性把握が困難な試料は増える一方である。ナノインデンテーションでは従来の硬さだけでなく、ヤング率やクリープをはじめとする複数の機械特性を導出することが可能であるため、総合的な材料特性評価法として期待が高まってきている。

以上のことから、規格発行の 2002 年前後を境に、装置の販売が開始されたこと、その利点に注目が集まったことをきっかけに、ナノインデンテーション試験が工業界において注目を集めるようになってきたのである。

3.2 一般的なナノインデンテーション試験

ここではナノインデンテーション試験について 1) 試験方法と試験装置, 2) 圧子, 3) 評価法の 3 項目に分けて紹介する。

1) 試験方法と試験装置

ナノインデンテーションでは押し込み荷重と圧子の押し込み深さとの関係を連続的に計測し、硬さや弾性係数などの材料特性値を求めている。このときに得られる荷重-押し込み深さ線図を図 3.1 に示す。

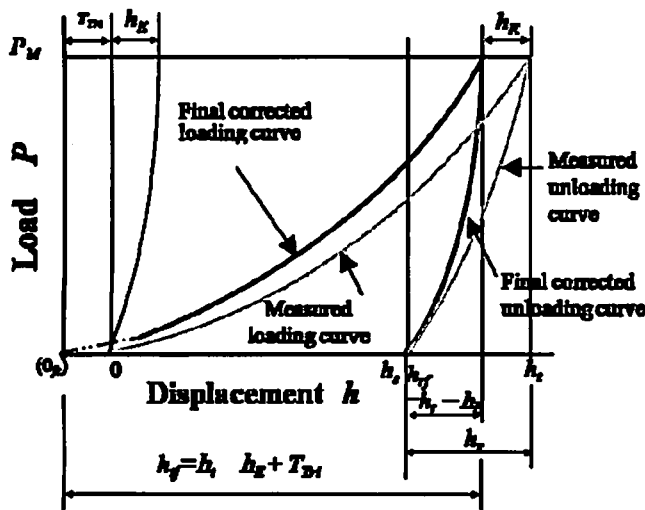


図 3.1 荷重と押し込み深さの関係

得られた灰色線の関係の中には圧子先端の理想形状との差分として知られるトランケーション量と試験装置の剛性に依存するたわみの 2 つが含ま

れている。そこでさまざまな手法を用いてそれらの影響を取り除いたものが黒線のグラフである。圧子先端の形状因子であるトランケーション量と試験機のとわみ量を把握し、取り除く方法として、利用されるのが圧子と試験片の接触投影面積による面積関数である。この面積関数は高次の多項式であり、圧子の幾何学的形状との関連性、物理的意味合いなどから、その検討と、さらなる高精度化を目指して補正法などの検討が進められている。

試験装置には他の硬度計と同様の圧子による荷重の負荷・除荷を行うための機構に圧子の進入深さを計測するための変位計と負荷した力の大きさを計測するための荷重計が必要となる。市販のナノインデンテーション装置では変位計に静電容量型の検出器、荷重計に圧子駆動に用いる電磁コイルにかかる駆動電流からの換算を行っている場合が多い。また、研究用途の開発機器が近年増加している。さらに、低荷重に対応した装置などでは光学変位計や圧電素子による圧子駆動、荷重換算を行っているものも存在する。

2) 圧子

圧子には修正バーコピッチ、もしくは修正ベルコピッチ圧子と呼ばれる稜間角度が 115.13 度のダイヤモンド三角錐圧子が主に利用される。

修正バーコピッチ圧子の模式図を図 3.2 に示す。この圧子はビッカース硬度試験に用いられる対面角 136 度の四角錐圧子のビッカース圧子と同じ表面積の時に同じ深さになるように作られてある圧子である。

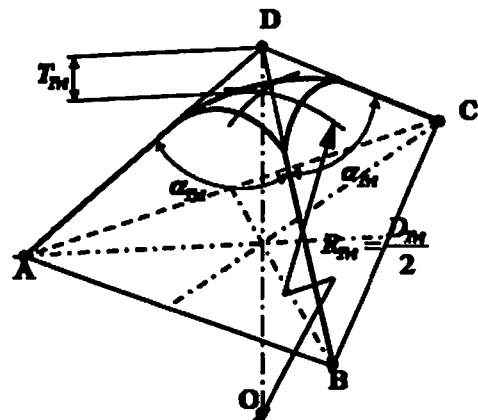


図 3.2 修正バーコピッチ圧子

ナノインデンテーションでこの修正バーコピッチ圧子が利用される理由は、ビッカース圧子ではその4面を圧子の先端において1点で合致させることが不可能に近く安定した形状の圧子の供給が難しいことと、その結果、生じる圧子先端のトランケーション量が増大してしまうことによる。なお、三角錐圧子は理論上1点で交わるよう作成することが可能である。特にナノレンジでの試験のように圧子の先端形状が結果に大きな誤差を与える可能性が高い場合には三角錐圧子を利用することが多い。またその一方で、計装化押込み試験規格上では平面パンチ、円錐圧子、球を含む回転体圧子、バーコピッチ圧子、ビッカース圧子のすべてを接触投影面積などのパラメータが把握できれば利用可能であるとされている。したがって、極めて浅い領域などを対象に測定する場合、荷重の割に押込み深さが浅い測定となる球圧子を利用するといった研究も行われている。

3) 評価法

ナノインデンテーションでは硬さとしてマルテンス硬さHMと押込み深さ硬さH_{IT}が導出される。マルテンス硬さ計算式を式に示す。

$$HM = \frac{F}{A_s(h)} = \frac{F}{26.43 \times h^2} \quad (3.1)$$

ここでなお、A_s(h)は圧子侵入時の表面積であり、ビッカース圧子、バーコピッチ圧子に対して、それぞれ以下の通りの関係となる。

ビッカース圧子に対して、

$$A_s(h) = \frac{4 \times \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{\cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \times h^2 \quad (3.2)$$

バーコピッチ圧子に対して、

$$A_s(h) = \frac{3 \times \sqrt{3} \times \tan \alpha}{\cos \alpha} \times h^2 \quad (3.3)$$

となる。なお、A_s(h)はその理論上、ビッカース、バーコピッチともに26.43となる。

次に押込み深さ硬さであるH_{IT}の計算式を示す。

$$H_{IT} = \frac{F_{\max}}{A_p} \quad (3.4)$$

このとき、F_{max}は最大荷重、A_pは接触投影面積である。A_pは圧子により異なり、ビッカース圧子に対して、

$$A_p = 24.50 \times h_c^2 \quad (3.5)$$

バーコピッチ圧子に対して、

$$A_p = 23.96 \times h_c^2 \quad (3.6)$$

また、修正バーコピッチ圧子に対してはその接触投影面積が等しくなるように定義されており

$$A_p = 24.50 \times h_c^2 \quad (3.7)$$

となる。なお、h_cは圧子と試験片の接触による深さであり、

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon(h_{\max} - h_r) \quad (3.8)$$

である。このときは圧子の幾何学的形状による補正值であり、表3.3のように定義される。

表 3.3 圧子形状による補正值

圧子形状	ε
平面パンチ	1
円錐	2(π - 2)/π = 0.73
球を含む回転体	3/4
ビッカース バーコピッチ	3/4

また、硬さの他にヤング率E_{IT}やクリープC_{IT}も求めることができる。ヤング率算出式は、

$$E_{IT} = \frac{1 - (\nu_s)^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - (\nu_i)^2}{E_i}} \quad (3.9)$$

このとき、ν_s、ν_iはそれぞれ試験片と圧子のポワソン比(ダイヤモンドの場合0.07)であり、E_r、E_sは押込みに接触時の複合ヤング率と圧子のヤング率(ダイヤモンドの場合1.14×10⁶N/mm²)で

ある。なお、複合ヤング率の定義は、

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p}} \quad (3.10)$$

で示されており、C は接触剛性に基づく荷重-押し込み深さ線図の除荷過程の曲線に接線を引くことにより求まる数値である。

クリープは、

$$C_{IT} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \times 100 \quad (3.11)$$

の式で求められ、試験荷重に達したときの押し込み深さと保持時間における押し込み深さの関係を示したものである。なお、このパラメータには温度によるサーマルドリフトの影響が現れることがよく知られている。このほかにも緩和試験をはじめとするいくつかの評価法が定義されており、その適用範囲は従来の硬さ試験に比べると、実に多彩であることがわかる。

3.3 ナノインデンテーション試験の問題点

ナノインデンテーションは押し込み荷重、変位量がわずかなため、圧子と試験片面の接触にあたり、従来の硬さ試験では影響が少なく無視できた要因についても十分な検討が必要となる。その具体例を表3.4にまとめる。すでに装置の剛性、圧子先端形状の把握、表面粗さ、温度などについては規格内において言及されており、また現在もその影響の把握、定量的な測定への試みが続けられているため、規格通りに試験する上での問題は少なくなっている。特に圧子の先端形状の把握と補正法、圧子軸の傾きについては非常に多くの検討が行われている³⁾⁴⁾。

表3.4 ナノインデンテーションに影響する要因

原因	具体例
試験機	装置の剛性、圧子先端形状 圧子軸の傾き
試験片	試験片表面の傾き、残留応力 表面粗さ、結晶性、結晶方位
環境条件	温度、振動、音や風

このように高精度な測定が求められるなか、他

の条件に比べて、その検討が行われてきていなかったのが、試験片表面の傾きや湾曲の補正といった表面形状に依存する要因と残留応力や結晶性、結晶方位といった表面性状に依存した要因である。

表面形状による要因についてはこれまでの研究内容において検討しているため詳細を次に紹介する。

3.4 三次元表面形状観察

ナノインデンテーションテスター

これまでの研究活動では当所が企業と共同開発して様々な試験システムを構築してきた。ここでは三次元形状観察ナノインデンテーションテスターを用い、その改良を行った結果を紹介する。ナノインデンテーション試験で定量的な測定を実現する指針となる規格 IS014577 では試験片の表面形状について言及されている箇所は傾きが1度以内でなければならないという表記だけである。ビッカース硬度試験の場合、傾きによる影響はマクロレベルの試験でも2度以上は問題を生じ、それ以下の傾きだけでなく球面や曲面について修正係数による補正を用いていると記載されている⁵⁾。なぜなら、ナノインデンテーションを行う測定対象は、良好な平面を有するものばかりでなく、様々な形状をしていることが予想されるから、この修正係数による補正は非常に現実的かつ実用的といえる。例えばエンドミルやなどの切削工具に性能向上のために付与された硬質皮膜が摩耗により減少していく様子を測定する場合などは、刃先の複雑な形状に対応する必要がある。また、微細加工技術により構築された微小な三次元構造物の一部に対して測定を行う場合も構造物内のわずかな平面をピンポイントで測定しなければならない。

以上のようなことから、ナノインデンテーション試験においては試験片表面をその測定前後に渡って三次元的に把握する機能を有したナノインデンテーション試験機の共同開発を行った。硬度計部分にフィッシャー・インストルメンツ社製のPICODENTOR HM500を採用した。この装置はビッカース圧子・パーコピッチ圧子をはじめとした様々な圧子に対応し、荷重を連続的に加えながら表層の硬さを測定する IS014577 に完全準拠した

ナノレンジの超微小硬さ試験システムである。1回の試験サイクルで、表層の硬さ、マルテンス硬さ、ビッカース硬さ、表層からの押し込み深さの関数としての連続的な硬さのプロフィール、弾性・塑性特性、押し込みヤング率、さらには材料のクリープ挙動等についてのデータが取得できる。最大荷重 500mN 以下の領域で荷重分解能 100nN、変位分解能 40pm 以下、測定変位量が最大で 150 μ m となっている。また、振動による外乱を除去するために HERZ 社製のアクティブ除振台 TS-140 を装置下に装備しており、約 0.7Hz~100Hz までの広い範囲の除振を実現している。

三次元形状観察装置では試料表面の観察と圧痕の観察の両方を視野に、一般的によく利用される原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM) や共焦点顕微鏡 (Confocal Scanning Microscope : CSM), 三次元 SEM (3-Dimensional Scanning Electron Microscope : 3-D SEM) について表 3.5 に示す比較検討を行った。

表 3.5 各種測定法比較

		AFM	CSM	3D-SEM
X-Y	広視野	×	◎	◎
	狭視野	◎	△	○
Z		◎	○	○
観察の簡便さ		△	◎	×
大気中での観察		○	◎	×

3.4.1 共焦点・位相シフト干渉顕微鏡 本システムの光学系に検討をもとにレーザーテック社製 3CCD リアルカラーコンフォーカル顕微鏡 H1200 を採用した。この顕微鏡は水銀キセノンランプを光源とし、分光した光の三原色それぞれを 3 ライン CCD イメージセンサーで受光することで、高画質で色分離のよい画像を得ることができる。この顕微鏡はコンフォーカル光学系を採用しているため、試料からの不要散乱光などの影響を受けることがなく、常に高いコントラストで高画質なカラー共焦点画像を観察することができる。本顕微鏡は 3600 \times 3600 μ m (対物レンズ倍率 5 倍時) と、他の観察手法に比べて非常に広い視野を有する。したがって、目的としていた広い面内の傾きや湾曲の

影響を把握する用途に適している。また垂直分解能は共焦点において 10nm, 100 倍のミラウ干渉対物レンズを利用することにより垂直分解能 100pm を実現しており、低荷重における圧痕観察も可能であった。ミラウ干渉は白色光源を利用して表面凹凸の測定ダイナミックレンジを拡大することにより表面形状を評価する技術として、近年、非常に多用されるようになった手法である⁶⁾。今回利用するミラウ干渉対物レンズは顕微鏡対物レンズ自体が干渉計になっているため、取り扱い易い仕様であり、等光路干渉計光路図からハーフミラーで分岐された被測定面、内部参照ミラーで反射し、再びハーフミラー上で結合する光路差が等しいときに干渉を生じる干渉計である。干渉縞 (干渉強度) の収集は干渉計を光軸 (高さ) 方向にピエゾ素子を用いて垂直駆動させることで行う。

本研究で使用したミラウ干渉対物レンズの概念図を図 3.3 に示す。

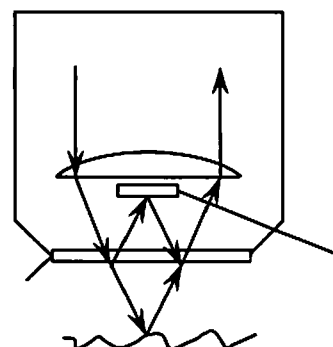


図 3.3 ミラウ干渉対物レンズ

平面分解能の点では他の観察手法に劣る面はあるが、垂直分解能は大気中で動作する AFM の性能に匹敵する性能である。また完全非接触である点も利点の一つと考えられる。なお、位相シフト干渉機能としては測定波長 546nm においてフレームメモリ 2048 \times 2048 \times 12bit において動作確認しており、この時の Z 測定範囲の概算は 0.1nm~273nm となっている。

開発した三次元表面形状観察ナノインデンテーションテスターの外観図を図 3.4 に示す。

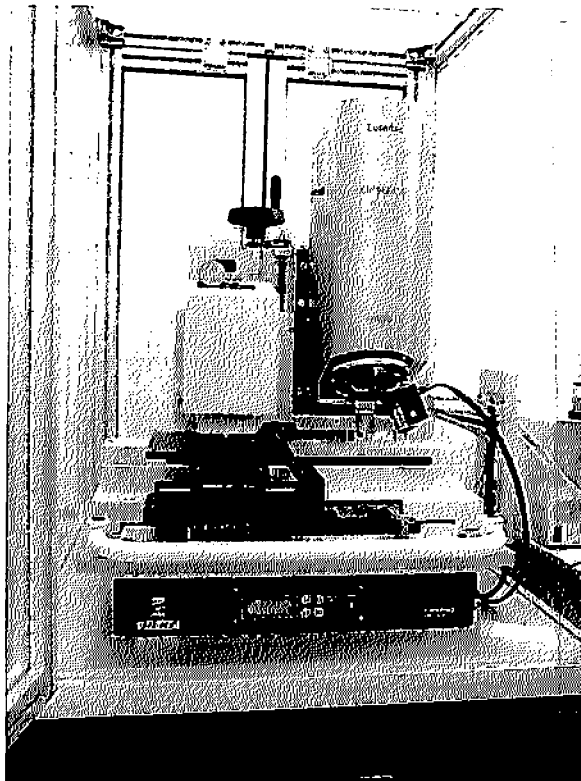


図 3.4 三次元表面形状観察
ナノインデンテーションテスター外観

また、本システムによる押し込み試験結果を図 3.5、図 3.6 に示す。この結果は試料にシリコンウェハを用い、最大荷重を 500mN から 0.05mN まで変化させ測定を行った結果である。なお、荷重域が広いためグラフを分けてある。図 3.5 には 500-50mN の結果が、図 3.6 には 50-5mN の結果が重ねられている。いずれの結果も押し込み過程において荷重の大小にかかわらず、きれいな重なりを見せている。また、除荷過程においては pop-out 現象と呼ばれる段差がグラフ中に確認できる。

次に本システムによる三次元表面形状観察の測定例を示す。図 3.7 は円筒表面に対しピッカース圧子により押し込み試験を行った試料表面の三次元観察像である。上に上面図、下に側面図を示す。中心にピッカース痕があり、右から左に向けて円筒の緩やかな傾斜が確認できる。このような共焦点の光学系を有する押し込み試験システムでは焦点位置から試料の頂点を探ることが容易となり、ベアリングの玉などへの試験をする際には正確に玉の頂点に押し込みを行うことが可能となる。また、

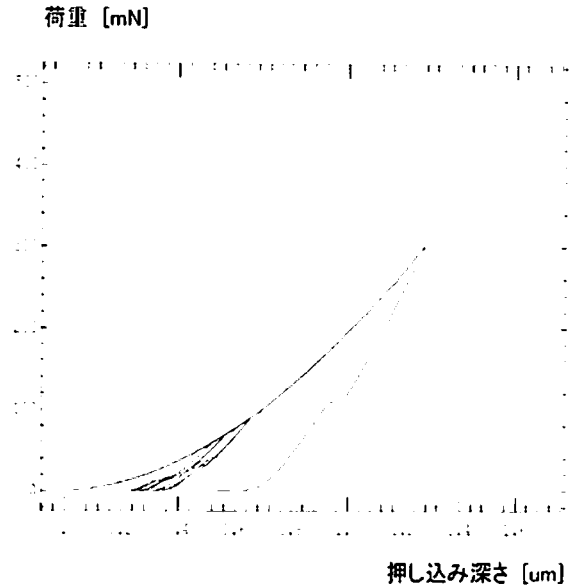


図 3.5 500-50mN の荷重-押し込み深さ線図

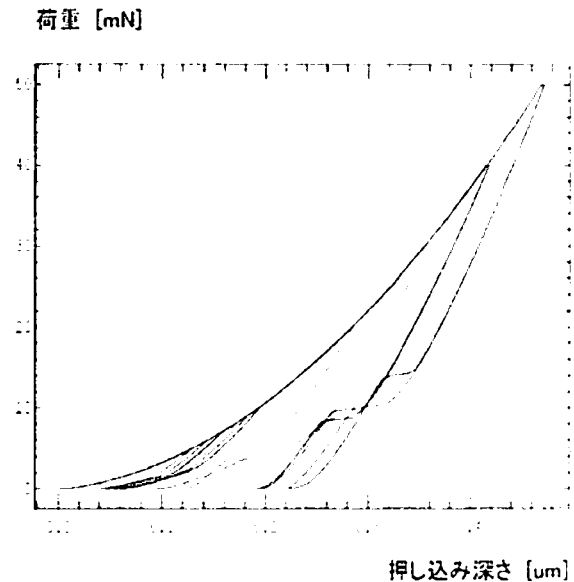


図 3.6 50-5mN の荷重-押し込み深さ線図

従来の試験法ではこのような傾きが大きな斜面への押し込みの場合、通常は圧痕の投影面積を読み取ることが困難であるが、このシステムを利用することにより、圧痕投影面積についての知見を得ることができる。それによってピッカース硬さなどの機械的特性値を算出することが可能となる。また、側面図からは圧痕の押し込み最大深さを視覚的に読み取ることが可能となっている。

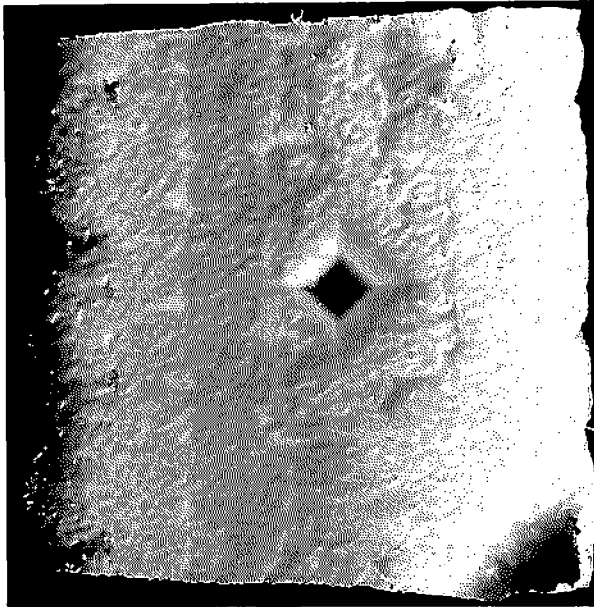


図 3.7 円筒表面上圧痕形状観察の例
(上：上面図，下：側面図)

図 3.8 はシリコンウェハ上の微小圧痕に対し、ミラウ干渉レンズを用いた位相シフト干渉観察を行った結果である。位相シフト干渉観察では視野範囲全てにおいて微小な凹凸の観察が実現できるため、100 倍の対物レンズを利用した場合はその視野範囲である $180\mu\text{m} \times 180\mu\text{m}$ の広い領域を一度に観察することが可能である。したがって、図中で確認できる 4 つの圧痕は一度の観察で計測されたものである。また、下部に断面形状測定結果をのせているが、すべての圧痕がほぼ同じ深さであることも一度に確認できている。

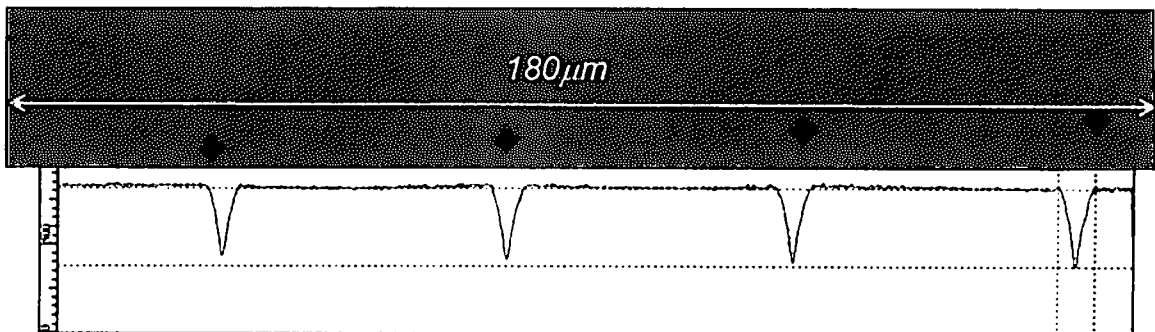


図 3.8 位相シフト干渉による複数圧痕の同時観察例
(上：試料表面写真，下：断面プロファイル)

3.4.2 走査プローブ顕微鏡ユニット 三次元形状観察ナノインデンテーションテスターは前節で述べたとおりマクロ、マイクロな領域における表面形状の評価を迅速かつシームレスに実現できる装置として開発・評価を行ってきた。近年のナノインデンテーションの動向を調査した結果、表面形状把握のニーズがさらに高まっており、その対象となる領域はさらに狭く浅いナノ領域であることがわかった。そのニーズの高まりは大きく分けて二つの理由で説明することができ、一つはISO14577の見直しによるもの、もう一つは硬さの連続性によるものである。

ISO14577は規格化された2002年から5年が経過し、その見直しについての議論が現在も活発に行なわれている。その目的は物理的意味との整合性をとることや工業規格としての利便性を高めること、そして標準の供給にあたって世界各国の計量に関する研究所間でのトレーサビリティを確保するといった多岐にわたるものである。中でも大きな見直しの一つとして予定されているのが圧子先端形状の評価法の変更である。これまでは標準試料としてBK7ガラスを用いて試験を行い、それにより得られた結果に面積関数を用いて算出していた²⁾が、物理的意味合いの薄い面積関数の使用をとりやめ、走査プローブ顕微鏡 (AFM) などによる圧子先端の直接計測を採用する方針で議論が進められている。実際に国際会議の場においても圧子先端の計測手法に関する発表は非常に増加しており、他の手法との組み合わせや走査の方向を変えて計測するといった様々な内容が報告されている。

硬さの連続性は本来いかなる荷重で押し込んでも圧子形状の相似則により同様の硬さ値が測定できることを意味する。しかし、近年の試験機開発技術の進歩によって極微小な押し込み深さの試験が可能となった結果、圧子の先端形状の相似則が成り立たないような領域で押し込む場合には硬さの連続性が損なわれてしまう。したがって、従来のマクロ、マイクロ硬さと同様にナノ領域の計装化押し込み試験においても硬さ値の連続性の確保が望まれている。そのような領域においては実際に負荷された荷重と試験片表面に残った圧

痕の投影面積から式(3.4)に基づき硬さを算出する必要があり、微細な圧痕の形状評価が重要なポイントとなる。

微小な圧痕の形状評価については前節でも述べたが顕微鏡技術によるものは位相シフト干渉法がz軸方向の空間分解能としては非常に有効であった。しかし、この技術は平面分解能において欠点があり、面内の凹凸はピクセルごとに平均化されてしまうため通常の実際の圧痕深さよりも浅く観測されてしまう傾向にある。またこの傾向は圧痕が小さくなるごとに顕著になるため硬さの連続性を検討する上では大きなデメリットとなってしまう。

そこで再び表3.5の各種測定法の比較について大気雰囲気中では観察できない3D-SEMを除いて検討を行い、三次元形状観察ナノインデンテーションテスターの弱点であった狭視野の観察やZ方向の空間分解能を補完する上で適切な手法として原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM) を用いて表3.6に示したとおり観察に重要となるポイントすべてを網羅可能な観察システムを構築した。

表 3.6 共焦点顕微鏡と走査プローブ顕微鏡の組合せによるメリット

		AFM	CSM	AFM+CSM
X-Y	広視野	×	◎	◎
	狭視野	◎	△	◎
Z		◎	○	◎
観察の簡便さ		△	◎	◎
大気中での観察		○	◎	◎

走査プローブ顕微鏡を三次元形状観察ナノインデンテーションテスターに導入する上で様々な装置の検討や動向調査を実施した。

これまで述べてきたとおりインデンターにはレーザーテック社の3CCDリアルカラーコンフォーカル顕微鏡H1200が採用されている。これまでもAFMを利用可能にする試みはHysitron社のTriboIndenterやAgilent Technology社のNanoindenter G200といった装置で試みられてきている。しかしながら、TriboIndenterでは最初

からAFMの設置スペースを設けており、本装置のように完成されたシステムへの組込には適さない。またNanoindenter G200の場合は圧子圧入で利用したダイヤモンド圧子の先端をAFMのカンチレバーとして観察を行うシステムであり、押し込み後に試験片表面が弾性回復してしまうと観察する圧痕が圧子の先端角度よりも狭いものとなってしまうことが予想されることから観察精度の点でデメリットを生じてしまう。本装置では顕微鏡の対物レンズの部分に装着可能なAFMシステムの導入をエスアイアイナノテクノロジー社との共同開発により実現した。

走査プローブ顕微鏡内蔵対物ユニットによる計測結果を示す。最初にカンチレバーの中心位置を同定する際に用いる標準サンプルの測定を試みた。この試料の様子の段差は100nmに作られている。共焦点顕微鏡を用いて試料平面の全体を撮影した結果を図3.9に示す。面内のマス目はそれぞれ10 μm □、中央に十字に見える線の幅は2.5 μm となっている。対物レンズ倍率が100倍時の観察可能範囲は180 μm □である。

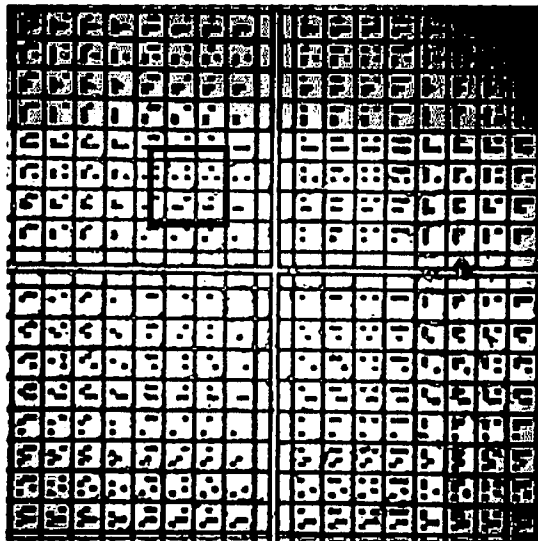


図3.9 共焦点顕微鏡による標準パターンの観察結果（対物レンズ：100倍）

図中の黒枠内を観察した結果を三次元描画したものが図3.10である。パターン上に付着している塵などの様子も細かに知ることができる。次に実際の圧痕評価を行う。試料はSiウェハに

100mNで押し込みを行った試料を用いた。図3.11に荷重-変位線図を載せる。グラフはシリコンでは典型的な形状であり、除荷時にはpop-out現象が確認できる。なお試験の結果から最大押し込み深さは695nm、除荷終了時から見積もられる圧痕の深さは352nmである。次にスキャン結果を図3.12に示す。イメージのほぼ中心に圧痕が確認できる。この圧痕観察結果をさらに拡大してスキャンした圧痕の断面測定結果を図3.13に示す。

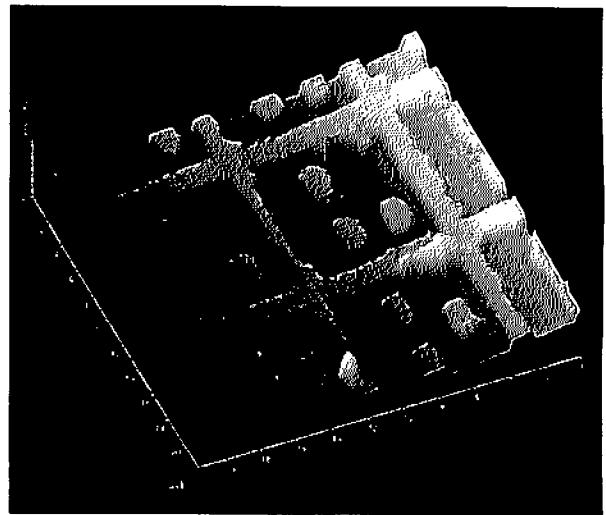


図3.10 観察結果の三次元描画（標準パターン）

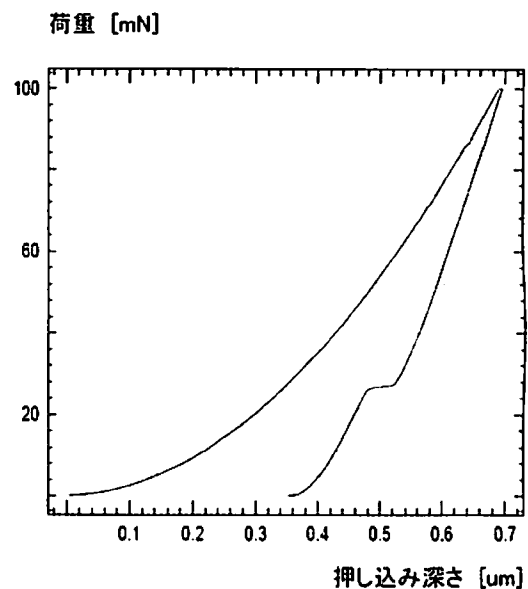


図3.11 荷重-変位線図(Siウェハ, 荷重100mN)

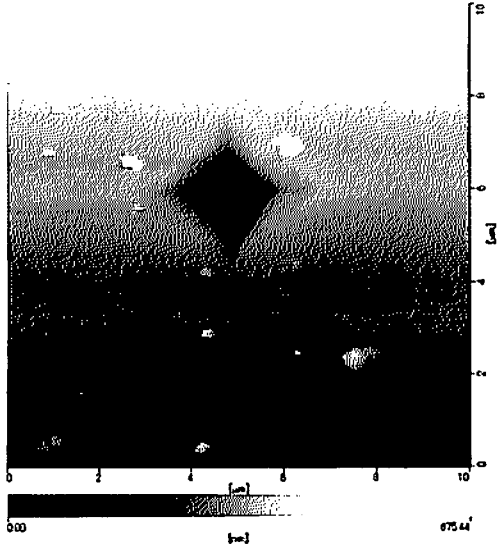


図 3.12 インデンテーション圧痕の観察結果

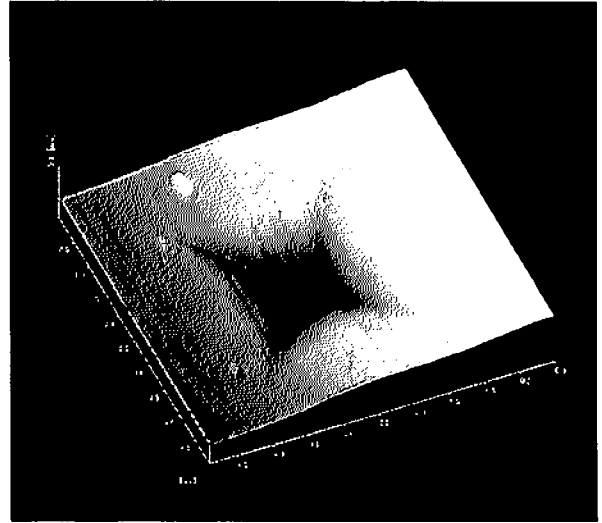


図 3.14 圧痕の三次元描画結果

測定の結果、圧痕の深さは347nm、圧痕の対角線長さは4,186nm程度と観察された。特に深さの結果は試験機から得られた圧痕深さと非常に良い一致をしている。前述のパターン測定の結果も含めて考慮すると観察結果はおおむね5nm前後の誤差範囲に収まると考えられ100nm以下の圧痕の評価も十分に可能であると考えられる。

圧痕の三次元描画の結果を図 3.14 に示す。この結果から圧痕周辺部の盛り上がりの様子や圧子先端が接触していた最深部の様子も把握できることがわかる。

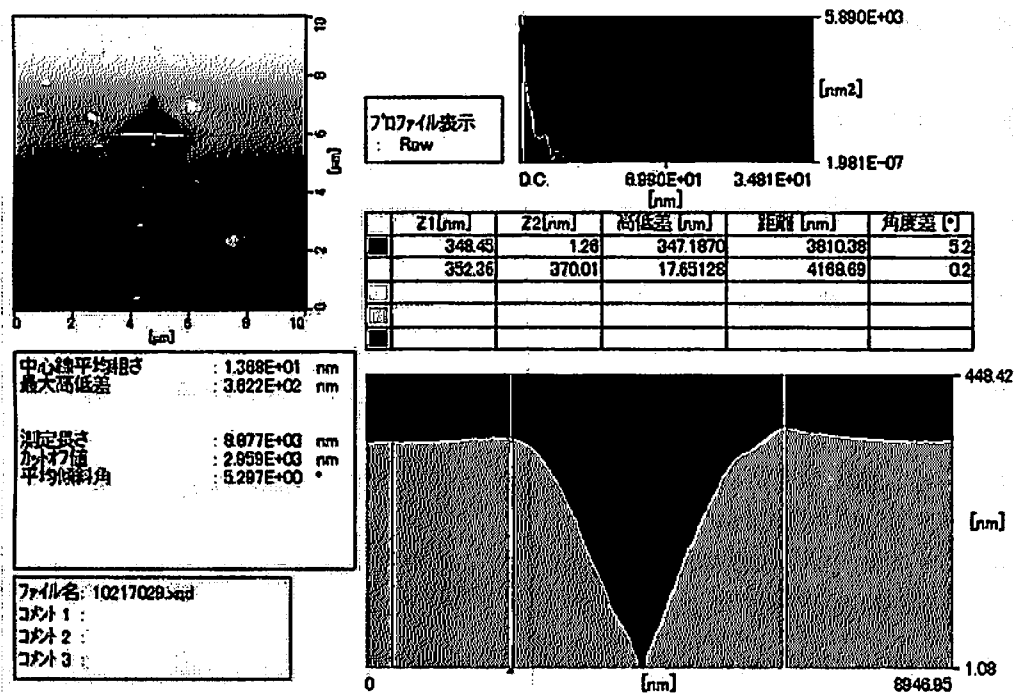


図 3.13 インデンテーション圧痕の三次元断面観察結果

3.5 顕微ラマン分光押し込み試験システム

前節では三次元表面形状観察ナノインデンテーションテスターについて評価と改良に関する紹介を行った。次にラマン散乱分光法を超微小硬さ試験に応用し、開発した硬さ試験機の光学観察範囲についてラマン散乱分光法によるマッピング測定が可能となるシステムの開発について紹介する。

近年、デバイスの微小化、極薄膜化に伴い、デバイスやシステムの設計・製造のために、極薄膜・極微小領域における硬さ、ヤング率などの機械的特性評価のための微小押し込み試験の必要性が増加している。特に材料の微小化、極薄膜化に伴いサンプルをそのまま測定する必要が生じており、測定箇所残留応力などの把握は試験精度の向上を検討する上で大変重要である。そこで残留応力をはじめとした周辺条件が押し込み試験に及ぼす影響を検討し、押し込み試験の精度向上と妥当性について検討を行うため、微小領域におけるラマン分光によるひずみ計測後の押し込み試験、および押し込み箇所のラマン分光測定が可能となる顕微ラマン分光・押し込み試験システムを構築した。

本システムは押し込み試験の前後で、試験箇所のラマン分光分析が可能な顕微ラマン分光・押し込み試験システムである。本装置は硬度測定部、ラマン分光分析部、マッピングシステム部の主に3つの部分で構成される。表面性状の押し込み試験結果への影響や押し込み試験による表面性状の変化は試料表面において複雑な分布を示すことが考えられる。そのため、本システムにおけるマッピングシステムの果たす役割は大きい。

図 3.15 に本システムの外観図を示す。ラマン分光の光学系をインデンターの顕微鏡部分に取り込み、インデンターの顕微鏡視野とラマン分光の視野が一致するように構成されている。また、ラマンによるマッピング観察だけでなくインデンテーションによるマッピング試験も行えるよう、インデンター用の X-Y ステージ上にラマンマッピング用の X-Y ステージを組み込まれたシステムとなっている。

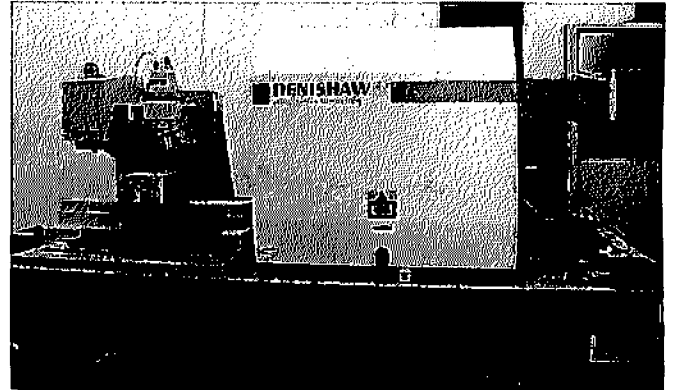


図 3.15 顕微ラマン分光押し込み試験システム
外観図

本装置には複数の機能を高い性能で満たすため、次のような構成で作られている。硬度測定部にはフィッシャーインスツルメンツ社製 HM2000 を、ラマン分光分析部にはレニショー社製 inVia ラマンマイクロスコープを、マッピングシステム部にはレニショー社製の X-Y マッピングステージをそれぞれ採用した。

本システムにより測定されたラマンのマッピング像を図 3.16 に示す。残留応力場の中心が圧痕であり、四角錐圧子を用いているにもかかわらずほぼ円形の応力場が観察できる。このようなシステムを利用することにより、可視化が困難であった試験片面上の残留応力を把握することができ、より高精度の材料評価が可能となった。

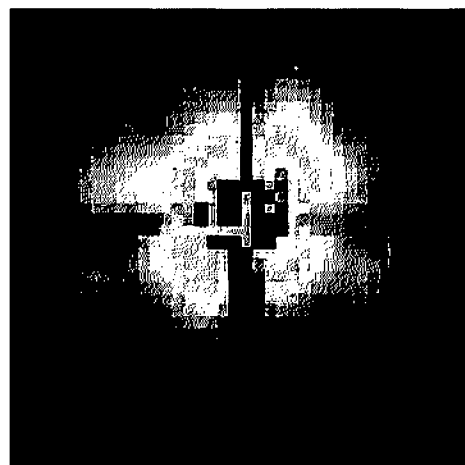


図 3.16 圧痕周辺の残留応力場測定結果
(シリコンウェハ試験片)

3.6 狭小域における機械的特性面分布測定

これまで紹介してきた装置により、各試験から得られる機械的特性は表面形状・表面性状のそれぞれによる影響を把握することが可能となった。しかし、個々の測定結果同士を関連付け、面としてその分布を評価することを考えたとき、さらなる検討項目が考えられる。具体的には圧痕間の適切な距離や既存の圧痕が次の硬さ試験結果に与える影響の把握などがあげられる。また結晶性材料などでは、結晶粒のサイズと試験による影響範囲の関係を考えなくてはならないような領域に差し掛かっており、それぞれの関係性についての検討も併せて必要になる。本報告ではそのような狭小域を測定する様々な場面で利用可能な小型押し込み試験装置についての仕様検討を行った。組込を中心に検討するとデッドウェイト型の試験機は寸法が大きくなってしまうため、ボイスコイルを利用した圧子駆動部が現実的な選択肢となる。圧痕の観察には顕微鏡が必要であることから、顕微鏡が無くても硬さの計測が可能な計装化押し込み試験方式を採用する必要がある。また、変位の計測においては測定対象の硬軟によりレンジが異なるが、差動トランスを中心に光干渉による変位計などの利用も検討していきたいと考えている。具体的にはこれまでに検討を行った顕微鏡用硬さ試験ステージ(図3.17)の周辺技術を利用することを念頭に置いており、関連企業との共同研究・共同開発を行っていきたい。このような試験装置を利用することで、これまで得られた基礎的知見を活用し、狭小域の機械的特性の面分布測定を発展させる予定である。

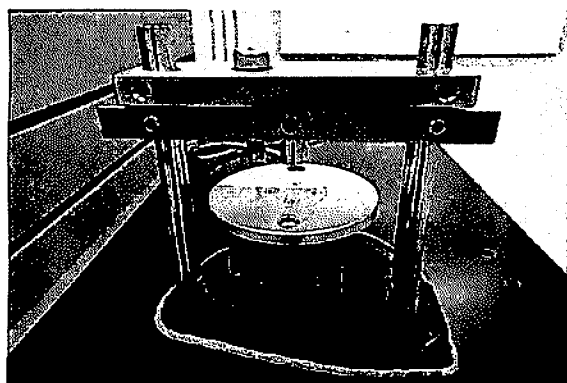


図3.17 顕微鏡用硬さ試験ステージ

第3章 参考文献

- 1) ISO 14577 part1-3: (2002)
- 2) A.C.Fischer-Cripps, "Nanoindentation", p.65, Springer (2002)
- 3) K. Hasche, K. Hermann, F. Pohlenz and K. Thiele, Meas. Sci. Technol. 9 (1998) 1082.
- 4) C. W. Shih, M. Young, C. J. M. Li, J. Mater. Res., 6, 12 (1991) 2623.
- 5) 財団法人日本産業技術振興協会編 "硬さ試験技術"技術基準No.4 (1977)
- 6) 佐藤 敦; 白色干渉法を利用した最新の表面形状評価技術 , 表面技術, Vol. 57, p.554 (2006).

4. 海外動向調査

4.1 海外動向調査① (欧州)

平成22年8月7日(土)～8月18日(水)の期間で、米国(ボストン、フィラデルフィア)を訪問し、XXII International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2010), Boston, MA, USA, August 8-13, 2010での研究成果の講演および最新研究動向の調査、Drexel Universityを訪問して関連技術・研究を調査した。

4.1.1 XXII International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2010) 平成22年8月8日～8月13日 XXII International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2010)が、米国のボストン(The historic Boston Park Plaza Hotel in the Back Bay area of Boston)にて行われた。口頭発表、ポスター発表、セミナーなどのプログラムで、6日間にわたって開催された。ICORSは2年おきに行われるラマン分光に関する国際会議で基礎から応用までラマン分光に関する研究について広く取り扱われている。今回の参加人数は約618名であり、本分野における存在感のある会議であることがわかる。

研究の成果として、「Tensorial analysis of strain field around indentation on silicon by using Raman spectroscopy」および「Development of Nanoindentation Tester with a Raman Spectroscopy Interface for Mechanical Properties of Micro Scale Materials」の発表を行った。シリコン単結晶の圧痕周辺部の応力評価において報告を行った。これは一般的な顕微ラマン分光においては、入射光と散乱光が同じパスを通る後方散乱配置のみが可能であることから、結晶面に対して平行な電場の光でのみ励起される。そのため、面内の応力方向について求めることができない。本発表では、高NA対物レンズを用いたテンソル解析を試み、クラックの有無によって面内方向分布が異なることを示したものである。さらに、ラマン分光装置とナノインデントを組み合わせ硬さと材料分析がシームレスに行うことのできる装置の開発についても報告を行った。ともに応力評価に関する報告はいくつかあることから重要な課題であることを改め

て認識した。さらに加工との観点からの質問を多く頂き、半導体加工などについて要望があるものとの印象を受けた。



図4.1.1 ICORS2010 会場外観

他の研究報告としては、炭素材料、特にグラフェンに関する報告が数多く見受けられた。本会議は8月に行われたものであるが、その数ヵ月後のノーベル賞の受賞対象がグラフェンであることも、その発表件数の多さからうかがい知ることができる。また、前回の会議において同様の傾向が見られたが、表面増強ラマン散乱についての講演は非常に多かった。単一粒子からのラマン散乱の観察もスタンダードな技術になりつつあるようで、ラマン分光分析の短所である微弱光の検出というもののような絶え間ない取り組みにより徐々に発展してきていることが実感できた。

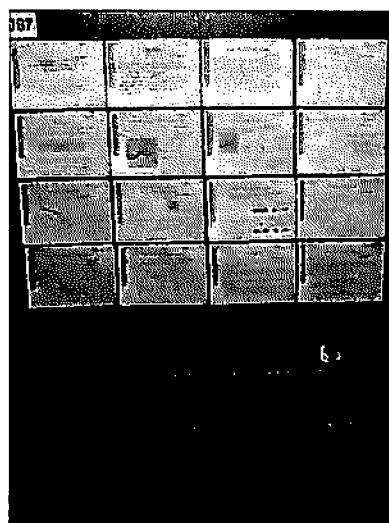


図4.1.2 研究成果の発表

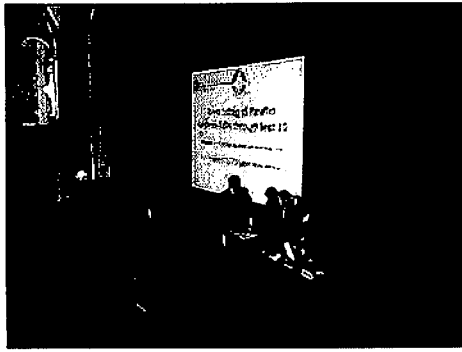


図4.1.3 口頭発表セッションの様子

4.1.2 ドレクセル大学訪問 アメリカ東海岸フィラデルフィアにあるドレクセル大学を訪問した。フィラデルフィアはアメリカ合衆国ペンシルベニア州南東部にある都市で、ペンシルベニア州最大の都市である。かつてはアメリカの首都でもあり、ボストン、ニューヨーク、ワシントンと並び東海岸有数の都市である。日本人にも比較的馴染みのある都市であろうと思われる。ペンシルベニア市域内の人口はおよそ12万人でアメリカ第5位である。全米でも最大の学生人口を持つ都市のひとつである。ドレクセル大学は同市の住宅街にあり、とくに工学系に強い特徴を有する。そのドレクセル大学の Nanotechnology Institute, Department of Material Science and Engineering の Gogotsi 教授のグループを訪問した。半導体材料の圧痕部観察の先駆的な研究をされており、Raman 分光を始め、透過電子顕微鏡などを用いた系統的な研究が行われている。現在は、その研究のみならず、ナノテクノロジー全般に取り組みを広げられており、学内で生物系との連携もされているとのことであった。関連する研究としては、ナノダイヤモンドの生成やその解析が興味深かった。ナノダイヤモンドのラマン散乱の研究では、粒径が小さくなることによるフォノンの閉じ込め効果を明確に示した非常に系統的な結果を報告されていた。また、機械的粉砕法によるナノダイヤモンドの生成にも成功しているとのことであった。先ほど述べた生物系との共同研究としては、ガラスチューブの内側に一層のカーボン層を堆積させた後にガラスを溶剤で除去することによってカーボンチューブをつくり、それにより薬剤の注入や電気

的な刺激が加えられることへ取り組まれており大変興味深かった。研究グループには海外からも多くの若手研究者がポストドクトラルフェローとして在籍しており、非常に活発な印象を受けた。研究員の Volker Presser 博士は、ドイツからきており、博士課程における研究を ICORS にて発表もされていた。機械的損傷現象にも興味をもたれており、ラマン分光のみならず、様々な解析手法とアイデアをもたれており、大変有益な議論をすることができた。

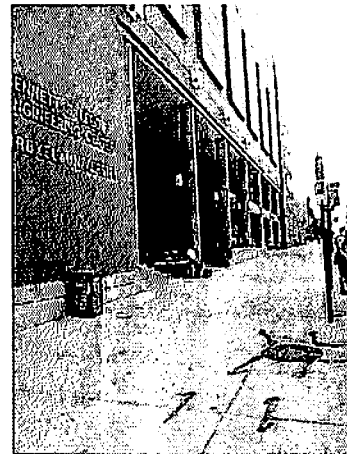


図4.1.4 ドレクセル大学

4.2 海外動向調査② (アジア)

平成22年11月20日(土)～11月30日(火)の期間でタイ王国のパタヤとバンコクを訪問し、IMEKO Conference HARDMEKO 2010での研究成果の発表と最新研究動向の調査、およびタイ国計量研究所 NIMT を訪問して関連技術・研究の調査を行った。以下にその詳細を示す。

4.2.1 IMEKO Conference HARDMEKO 2010 11月21日～11月25日までの5日間の開催期間で IMEKO Conference HARDMEKO 2010 (International Measurement Confederation HARDMEKO 2010 - Metrology in modern context) がバンコクの南方150kmに位置するパタヤで開催された。この会議は昨年リスボンで開催された全体会議とは異なり、力に関する TC3、硬さに関する TC5、振動に関する TC22 の3技術分科会の合同会議である。本会議は反政府デモによる影響による開催地変更や延期や中止も検討される状態であ

ったが、幸いにもデモの鎮静化と NIMT のメンバーの素晴らしい対応により無事に開催することができた。また会場には Dusit Thani Pataya という立派なホテルを利用し、欧米や日本で開催となら変わりのない快適な会議環境が用意されていた。今回の TC5 の分科会セッションでは 19 件の口頭発表、14 件のポスター発表と各 TC のミーティングや CCM-WGH ミーティングも開催され盛りだくさんの内容であった

研究の成果として「Development of Nanoindentation tester with a Raman spectroscopy for material characterization」というタイトルで口頭発表を行った。本研究はナノインデンテーション試験機に材料評価用の分析装置としてラマン分光分析を適用し、くぼみ周辺の残留応力測定による影響領域を明らかにしたものである。またシリコン試験片では圧力誘起の相転移現象など知られており、そのような現象についてもターゲットとしたシステムとなっている。押し込み後の圧痕周辺部の残留応力場について可視化した例は大変珍しく、発表に用いた圧痕周辺のラマンマッピング像について多くの興味を示された。質問はラマン分光分析についてもものが多く、どのような材料にどの程度の分解能で測れるのかといったような具体的な質問が多い印象を受けた。また、その他の口頭発表では、日本の山本氏らによる新しい硬さ試験法の提案やドイツのフィッシャー社の T. Haas 氏らによるナノインデンターによる負荷除荷繰り返しによる解析法などが興味深かった。

研究発表後に開かれた硬さ技術分科会である TC5 のミーティングでは韓国の KRISS (韓国計量研究所) の Bahng 氏がチェアマンとなり、日本、ドイツ、アメリカ、イタリア、タイ、ロシアなどから委員とオブザーバーを合わせて 30 名程度が出席した。昨年リスボンで開催された World Congress 2009 の総括報告や次回の全体会議の開催地が南アフリカ共和国に決定したとの案内があった。この他にも最近の硬さ試験についてイタリアの計量研究所 INRIM の Germak 氏やアメリカの NIST の Samuel Low から問題提起がされ、今後の硬さ試験のあり方についての議論がなされた。

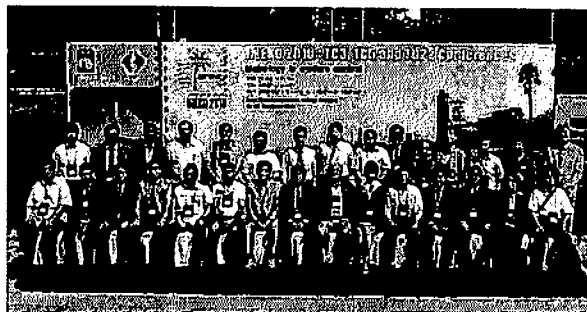


図 4.2.1 TC5 関係者による集合写真



図 4.2.2 シンポジウムの様子



図 4.2.3 TC5 ミーティングの様子

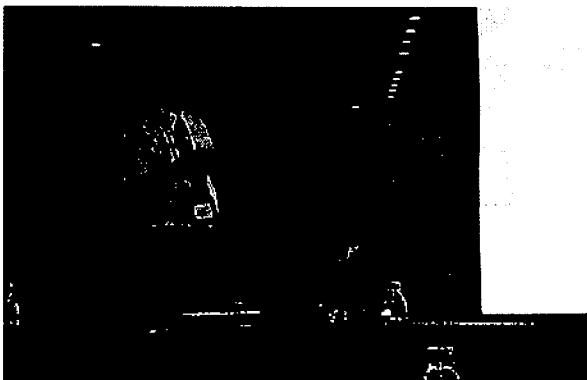


図 4.2.4 口頭発表の様子

4.2.2 タイ国家計量標準機関 NIMT 訪問 タイ王国のパトゥムターニーに位置する計量標準機関の歴史は比較的浅く、その整備においては日本の経済的、技術支援の役割が少なくない。また、人的交流も密に行われており、今回の会議や研究所訪問に関して尽力いただいた Kongkavitool 氏もかつて産総研に留学していた経験がある。また、所内の掲示された機関立ち上げのボードでも、我が国の産総研の石田氏やドイツの PTB の Herrman 氏などの顔が並び、計量標準の新たな仲間への期待の高さを感じることができた。硬さに関する研究室では SHT 型試験機によるロックウェル硬度とピッカース硬度の標準についての説明があった。技術面や標準の取り扱いという点においてはまだまだこれからの部分が多く、また硬さ試験機も日本から持ち込まれたものが大変多いため、機関が始動した後も継続的な日本の協力が必要であるように感じた。特に近年はものづくりの拠点が中国から他の東南アジアの国々にシフトしている状況や日本の自動車メーカーの生産拠点到タイが選ばれている状況を考えると、このような協力関係は我が国にとっても大変重要なものであると実感した。タイ国内には現役を退いた日本の重機も多く活躍しており、高度経済成長時の日本を思わせる風景も随所に見受けられることから、今後のさらなる成長を期待させるタイ訪問であった。何よりもタイの方々が大変いきいきと熱意をもって取り組んでいることを目にすることができ、日本も負けていられないと身を引き締める意味でも大変貴重な経験となった。



図 4.2.5 タイ国 計量標準機関 外観



図 4.2.6 ミットヨ製硬度計と説明担当者

5. おわりに

狭小域における多点測定による機械的特性評価の高度化を行うことを目的とし、構造物などの境界条件、圧痕間相互作用に関する検討、評価手法の開発・評価を行った。

顕微ラマン分光による応力評価の際に課題とされている応力成分の分離のため、励起レーザー光を波長板と偏光板を用いて試料結晶軸に対して任意の偏光方向を選択し、高NA対物を用いて試料面に対して垂直方向の電場をもつ光で励起するシステムを構築した。また、狭小域の機械特性面分布測定を実現する微小押込み試験システムの構築を行った。今後は、本試作装置の改良、それを用いた材料特性の評価を進め、さらに、本装置の普及に努めていきたい。

謝 辞

本研究は、(財) JKA の競輪補助金を受けて実施したものであり、ご支援いただいた関係各位に深く感謝いたします。

研究報告書

KSK-GH22-2-2

計測技術高度化に関する研究

— 微小表面領域の機械的特性評価の高度化に関する研究 —

平成 23 年 3 月 31 日発行

発行者 財団法人 機械振興協会 技術研究所
(〒203-0042) 東京都東久留米市八幡町一丁目 1 番 12 号
電話 042-475-1155(代表)

印刷所 有限会社 清和印刷
(〒162-0041) 東京都新宿区早稲田鶴巻町 574
電話 03-5225-7366

