

ラマン分光法は、励起光としてレーザーを物質に入射した際にわずかに生じる入射光と異なる振動数をもつ散乱光(ラマン散乱光)から、成分組成、結晶の応力・ひずみ、結晶化度、分子配向といった材料特性に関わるさまざまな情報をえることができる分析手法である¹⁾²⁾。また、近年では、レーザー光源や光学素子、検出器の進歩により、質の高いラマンスペクトルや高精細なイメージ像を再現性よく取得することが可能となっており、高度化が進む材料やデバイスの開発において、なくてはならない分析手法となっている。しかし、信頼性が高く、かつ精密な分析をおこなうためには、ラマン散乱理論の理解だけでなく、分析試料の特性を理解し、目的に合った適切な前処理や測定、解析技術を組み合わせることが重要である。本稿では、当社が保有する最新鋭のラマン顕微鏡と長年のノウハウ³⁾⁴⁾に基づく、いくつかの材料評価事例を紹介する。

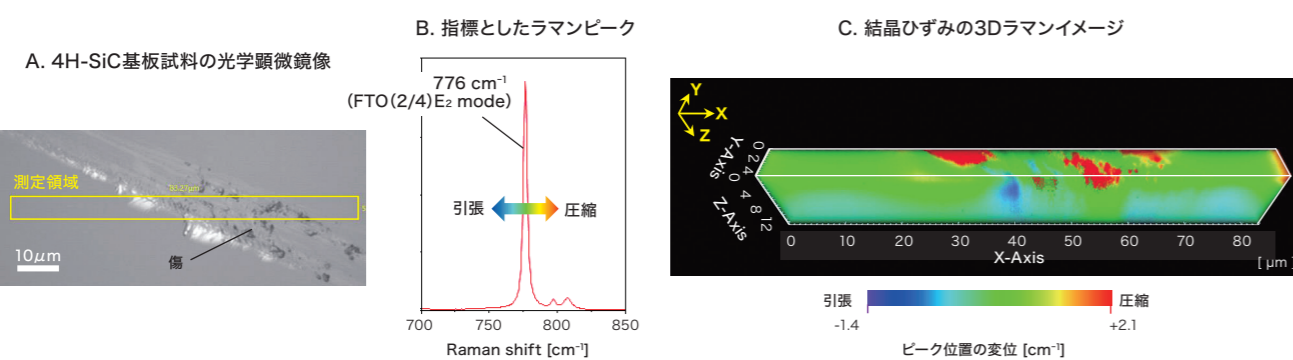


E-1 半導体基板のダメージ評価

半導体用SiC基板は、製造過程で、ウエハ表面のダメージ層の除去および表面粗さの低減のために機械研磨やCMP(chemical mechanical polishing)が施される。しかし、平滑に仕上げた表面であっても、基板に潜傷などのダメージや加工ひずみが残っていた場合、デバイス特性の劣化や剥離・クラックといった不具合の要因となる。一方、結晶基板にダメージなどが存在すると結晶構造にひずみが生じ、ラマンピークの位置が移動する。ラマン分光法では、このピーク位置の移動により結晶ひずみを精密に解析することで、基板に残るダメージの存在状態を分析することができる。最新鋭のラマン顕微鏡は、効率よく結晶ひずみを評価できるが、精度の高いひずみ評価のためには、高いピーク位置精度を担保する必要がある。そこで、当社では、測定環境や装置管理、測定条件・解析方法を最適化したうえで、ダメージ解析に適用した。

第1図に、パワーデバイスに多く使用される4H-SiC基板について、意図的に表面に施した傷周辺の結晶ひずみを非破壊で3D解析した結果を示す。4H-SiCのc面(0001)において、ひずみ解析の指標となるFTO(2/4)E₂モード(基準位置776cm⁻¹)のピークの変位から材料中のひずみを解析した⁵⁾⁶⁾。第1図に示すように、圧縮ひずみ(高波数側への移動)および引張ひずみ(低波数側への移動)が複雑に存在している様子を明確に可視化でき、それらのひずみが約5μmの深さにまで及んでいることがわかった。さらに、3Dラマンイメージから任意の位置の断面イメージを抽出することも可能であり、位置情報と照合して詳細に結晶ひずみを解析できる。なお、ラマン分光法では、結晶ひずみのみならず、結晶多形、不純物・欠陥などについても同様の分析が可能であり、半導体材料の特性評価に有用な手法といえる。

第1図 4H-SiC基板表面の傷周辺におけるダメージの3D解析



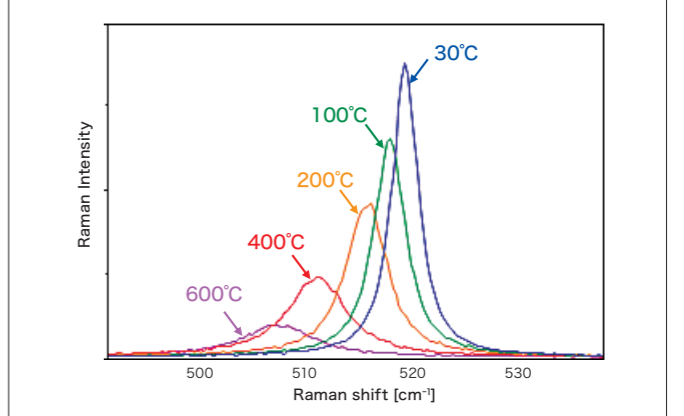
E-2 半導体基板にかかる応力の温度依存性評価

動作中のデバイスでは、基板や膜、電極などの熱膨張係数の違いによって複雑な応力が生じるため、試料温度を変えながら応力を実測することは、デバイス設計の指針に関わる重要な情報となりうる。しかし、第2図に示すように、一般にラマンスペクトルは、物質の温度が上昇すると、ピークが低波数側に移動する、ピーク幅が広がる、ピーク強度が減少するといった温度依存性がある。そこで、当社では、加熱時の応力解析においては、この温度によるスペクトル変化を数値解析により分離し、ひずみの項のみを取り出して解析した⁶⁾。

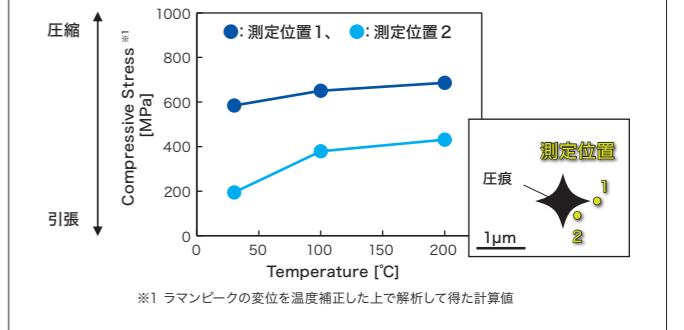
約1μmサイズの圧痕を付けた単結晶のシリコン基板を専用の加熱ステージに設置して、室温から段階的に加熱しながら、圧痕のごく近傍の2カ所を測定した。先述のように、加熱過程でラマンスペクトルが大きく変化するが、温度依存に関する変化を補正することで、第3図に示すように、圧痕に対する位置の違いによって応力の変化に差が生じていることが示された。

このように、ラマン分光法では、加熱環境などの実使用環境を模擬した条件下での状態解析も可能である。

第2図 シリコン基板を30~600℃で加熱した際のラマンピークの変化



第3図 シリコン基板表面に付けた圧痕近傍における応力の温度依存性の評価



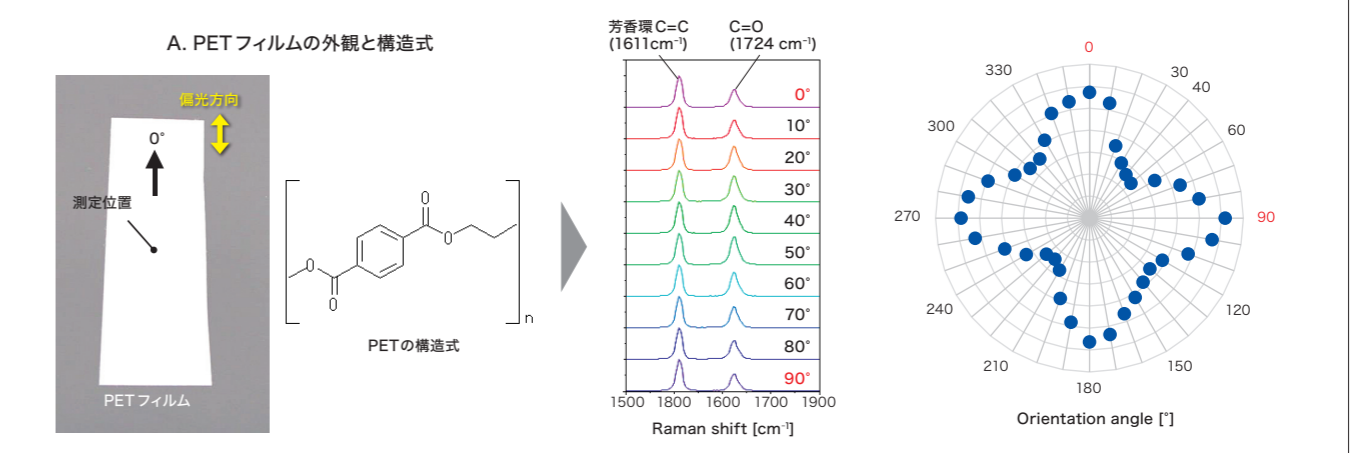
E-3 高分子材料の配向性評価

射出成型品では、樹脂の流れや冷却過程によって、分子が複雑な配向状態をもち、これが強度特性因子やクラックなどのトラブル因子となりうる。そのため、分子の配向状態を評価することは、射出速度や金型での冷却固化条件などを考察する上で重要な情報となる。

PET(polyethylene terephthalate)フィルムの分子配向を評価した例を第4図に示す。PETは1611cm⁻¹の芳香環C=C伸縮振動モードと、1724cm⁻¹のC=O伸縮振動モードの強度比

(I₁₆₁₁/I₁₇₂₄)によって分子配向を評価できる。入射光と散乱光の偏光方向を試料と平行にした位置を0°とし、試料を水平回転させて測定すると、ラマンピークの強度比(I₁₆₁₁/I₁₇₂₄)に角度依存が認められた。この強度比を動径方向に、試料の回転角を角度方向にプロットした極座標グラフから、0°と90°の二軸方向でC=C伸縮振動モードの強度が強くなっており、この方向に分子鎖が配向していることがわかる。また、分子配向の分布状態をラマンイメージとして視覚的に表示することもでき、詳細な材料特性の考察が可能である。

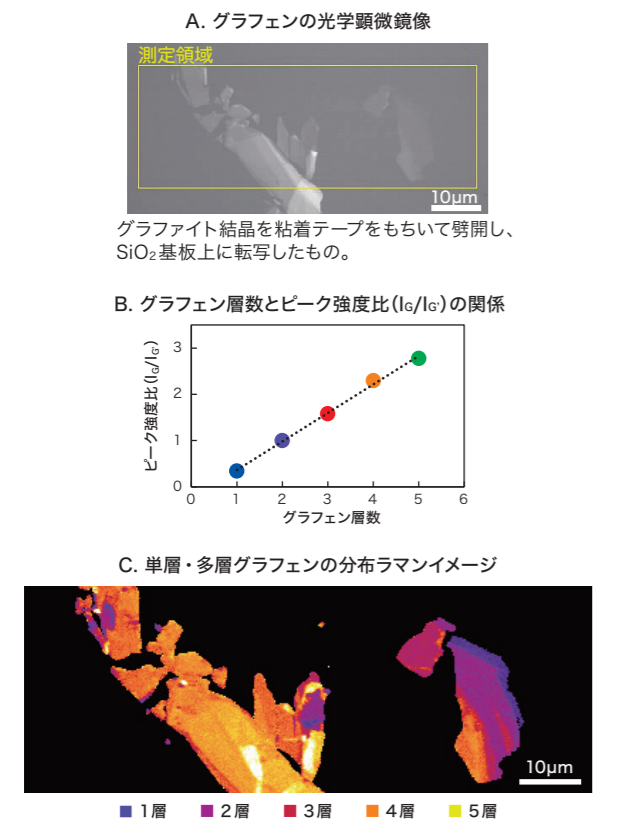
第4図 PETフィルムの配向性評価



E-4 ナノ炭素材料の構造解析

炭素材料は、炭素の結合状態と配列構造の違いによって、さまざまな物性を発現する。近年では、グラフェンやカーボンナノチューブ、フラーレンなどが最先端のナノ材料として注目を集めている。ラマン分光法は、炭素材料の構造を敏感に反映することから、これらの最先端ナノ炭素材料の構造解析にも有効である。ただし、炭素材料のラマン分光法に含まれる情報は複雑であり、各炭素材料の構造的な特徴を理解し、それぞれのラマン分光法を正確に解析することが求められる。

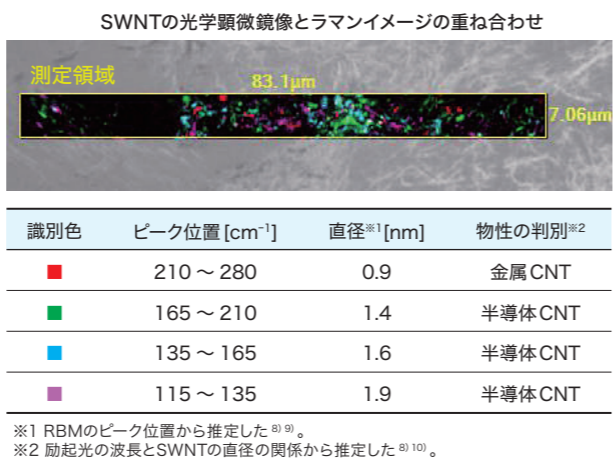
第5図 多層グラフェンの層数分布の評価



特徴的な炭素材料の評価事例として、多層グラフェンの層数を解析した結果を第5図に示す。グラフェンのラマン分光法では、1層から5層までは、1580cm⁻¹付近のGバンドと2680cm⁻¹付近のG'バンドの強度比(I_G/I_{G'})と、層数との間に比例関係がある⁷⁾。この指標によりラマン分光法を解析することで、層数の異なるグラフェンが複雑に分布している様子を明確にとらえることができた。

単層カーボンナノチューブ(SWNT)では、150~300cm⁻¹付近のRBM(Radial Breathing Mode)と呼ばれるピークの位置から直径を推定でき⁸⁾⁹⁾、励起光の波長とRBMのピーク位置の関係から物性(金属/半導体)を判別することも可能である⁸⁾¹⁰⁾。SWNT集合体について直径と物性を評価した例を第6図に示す。ラマン分光法の解析から複数種の直径の存在が推定され、さらに、それらの分布の様子を可視化できた。また、本分析で算出した推定直径は、別途実施した透過電子顕微鏡(TEM)による計測結果ともおおむね一致した。ラマン分光法は、TEMのような1本のSWNTの直径を評価するものではないが、平均的な直径情報を得るには有効な手法である。

第6図 単層カーボンナノチューブ(SWNT)の直径および物性のラマンイメージ評価



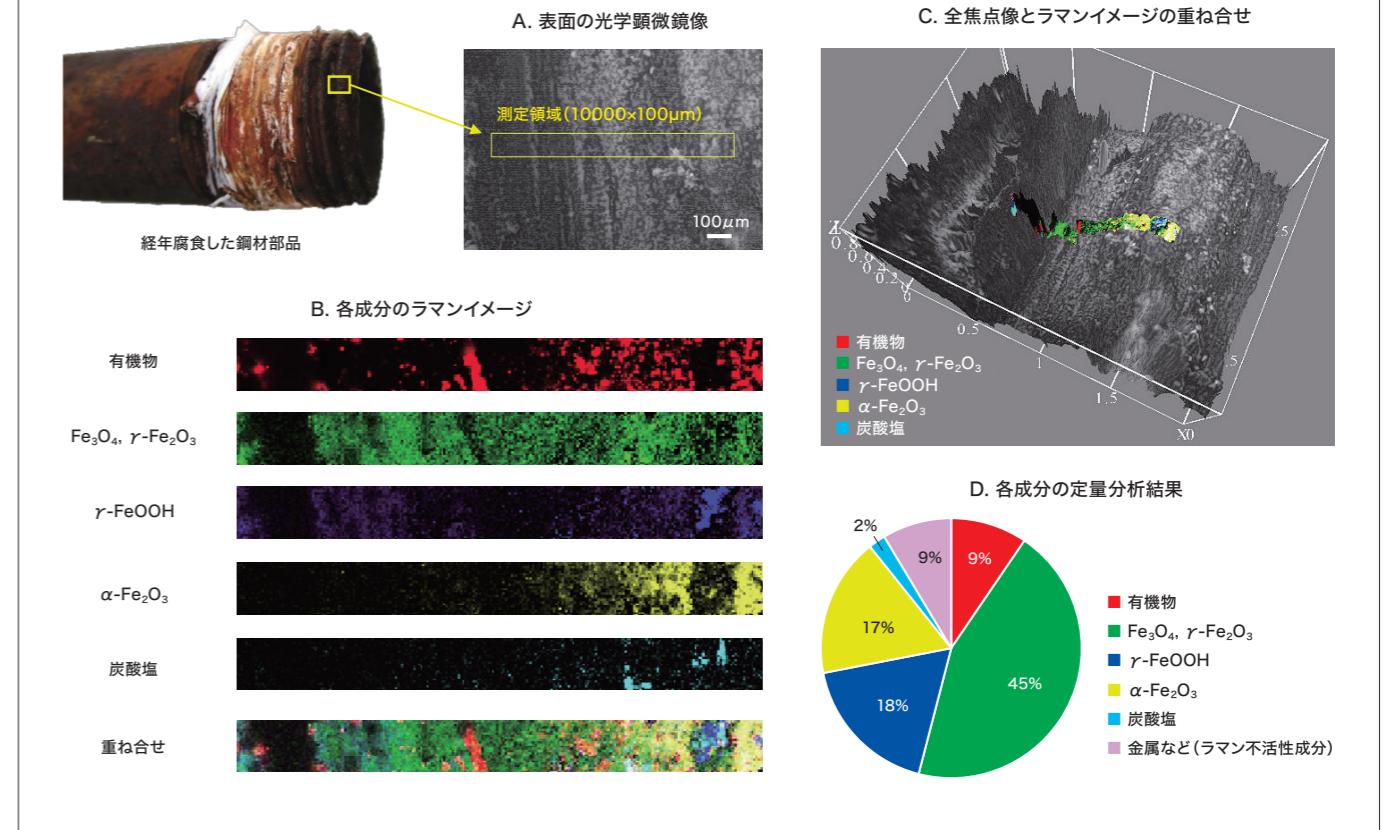
E-5 金属腐食生成物の成分調査

金属腐食は、材料としての寿命を左右する主要な因子であることから、腐食状態の評価や腐食プロセスを解明することは重要である。当社では、元素分析や電気化学的解析、再現試験などさまざまな手法を適用してきたが、ラマン分光法を適用することによって、解析の幅を広げることが期待される。

経年腐食した鉄製部品表面の腐食生成物の分析結果を第7図に示す。マッピング測定で取得した各測定点のラマン分光法を解析し、鉄の酸化物や水酸化物などの腐食生成物を同定した。これらを識別してラマンイメージを作成することで、複数の腐食生成物がそれぞれ特徴をもって分布している様子が見えた。なお、最新鋭のラマン顕微鏡では、本試料のように複雑な表面形状をも

つ試料でも、凹凸に追従したマッピング測定が可能であり、光学顕微鏡で取得した表面形状像とラマンイメージを重ね合わせることもできる。また、ラマンイメージを画像解析して、検出された成分の存在比率を算出した結果、Fe₃O₄、γ-Fe₂O₃がもっとも多く、次いでγ-FeOOHやα-Fe₂O₃が多く存在していることが推定された。また、適切な方法により試料を加工して断面を露出させることで、腐食生成物の深さ方向の分析も可能である。このように、ラマン分光法は、腐食生成物を化学形態の違いまで踏み込んで解析できるため、腐食プロセスの解明に必要な情報を取得することができると考えられる。

第7図 経年腐食した鉄製部品の腐食生成物分析



ラマン分光法は取得できる情報が多岐にわたり、さまざまな分野で強力な分析ツールになると考えられる。今後もさらなる応用展開を図り、お客さまの製品管理や研究開発に当社のラマン分光評価技術が寄与できれば幸いである。

参考文献

- *1) 濱口宏夫ほか：ラマン分光法、(2015)、p.13、講談社。
- *2) 西岡利勝ほか：高分子赤外・ラマン分光法、(2015)、講談社。
- *3) こべるにくす、Vol. 28(2020)、No. 50、p.33。
- *4) 磯尾賢太郎ほか：こべるにくす、Vo. 21(2013)、No. 40、p. 8。
- *5) N. Sugiyama et al. : MRS Proc., Vol. 1693 (2014)、p. 107。
- *6) 磯尾賢太郎：ラマン分光法による半導体解析のご紹介、第40回ナノテスティングシンポジウム(NANOTS2020)、C7。
- *7) D. Graf et al. : Nano Letters. 7, (2007)、p. 238。
- *8) 丸山 茂夫：日本機械学会論文集 B編. 69 巻(2003)682号 p. 1495。
- *9) A. Jorio et al. : Phys. Rev. Lett., 86 (2001)、p. 1118。
- *10) H. Kataura et al. : Shynthetic Metals. 103 (1999)、p. 2555。