

ナノ応力顕微鏡の開発 - I

— 高波長分解能力ソードルミネッセンス分光法を用いた応力解析 —

Giuseppe Pezzotti, 西方健太郎, 柿沼 繁

要旨

本稿では、まず最初にナノ応力顕微鏡の基盤であるカソードルミネッセンス (CL) 分光法と、CL 分光スペクトルを用いた応力測定について解説する。次に、ナノ応力顕微鏡のシステム構成並びに校正法、データ処理法について述べる。ナノ応力顕微鏡による測定例としては、ルビー中の固有不純物 (Cr^{3+}) からの発光ピークが応力により波長シフトする量の測定、並びに石英ガラスの酸素欠陥からの発光を用いた応力分布測定について論議する。最後に、ナノ応力顕微鏡による応力測定についてまとめ、今後の課題と将来性、そして新材料やデバイスの開発に与える影響について簡潔な見通しを述べる。

1

はじめに

著者らは最近、ナノ領域の応力解析にカソードルミネッセンス (CL) 分光法が適用可能であることを見出し報告した^{[1][2]}。今後、測定精度や解析方法の一層の向上により、この新しい計測技術がナノ材料やナノデバイスの応力分布の解明に有効なツールになるものと期待されている。

本稿では、京都工芸繊維大学、及びHORIBAの光フロンティアプロジェクト (PFP) 研究チームによってなされたこれまでの研究成果に基づき、CL 分光スペクトルを用いたナノスケールの応力解析の研究開発状況を紹介する。

2

カソードルミネッセンス分光法

電子線照射による物質からの発光をカソードルミネッセンス (CL) という。CL 分光計測システムは、電子顕微鏡と分光装置とを一体化したもので、前者はサンプル中の微小領域における形態学的観察と CL 励起用電子源として、後者は発生したルミネッセンスの分光計測に用いられる。

CL 法は、材料の化学組成や物理的構造の極めて有効な分析・解析手段である。CL 法を使うと、半導体材料の粒界、p-n 接合部などの欠陥や、結晶の内部の不純物濃度、エネルギーバンドギャップの状態、更にはキャリア拡散長といった重要な情報を得ることができる。また、近年では二次元マッピング技術が導入され、ナノ領域の形態学的データと分光学的データを組み合わせた分析ツールとして注目されている。

3

カソードルミネッセンス 分光スペクトルを用いた応力測定

我々が開発した CL 分光スペクトルを用いた応力測定法では、CL 分光スペクトルに含まれる発光ピーク波長が応力によりシフトする現象を利用している。応力により発光ピーク波長がシフトする現象はピエゾ*1 分光効果^[3]として知られている。

従って測定対象としては、材料またはデバイス自身が発光性物質である、もしくは発光機構 (不純物や欠陥など) を含んでいることが要求される。もしこれらの条件を満たしていない時には、材料の原子構造の中に周囲環境の中で蓄積された応力に敏感に反応するような発光性イオン (例えば希土類元素イオン) を強制的に導入し、原子スケールの応力センサを構成する場合もある。

応力により発光ピーク波長がシフトするメカニズムの概念を図1に示す。発光バンドシフトと応力の関係は、式(1)のようにリニアな関係式で表される。

$$\Delta v = \Pi_{ij} \sigma_{ij} \dots\dots(1)$$

ここで Δv は発光バンドのスペクトルシフト量、 σ_{ij} は応力テンソル、 Π_{ij} はピエゾ分光係数の対称マトリックスである。

*1 「ピエゾ」という言葉は「押す」ことを意味する古代ギリシャ語の“πιεζειν”から来ている。

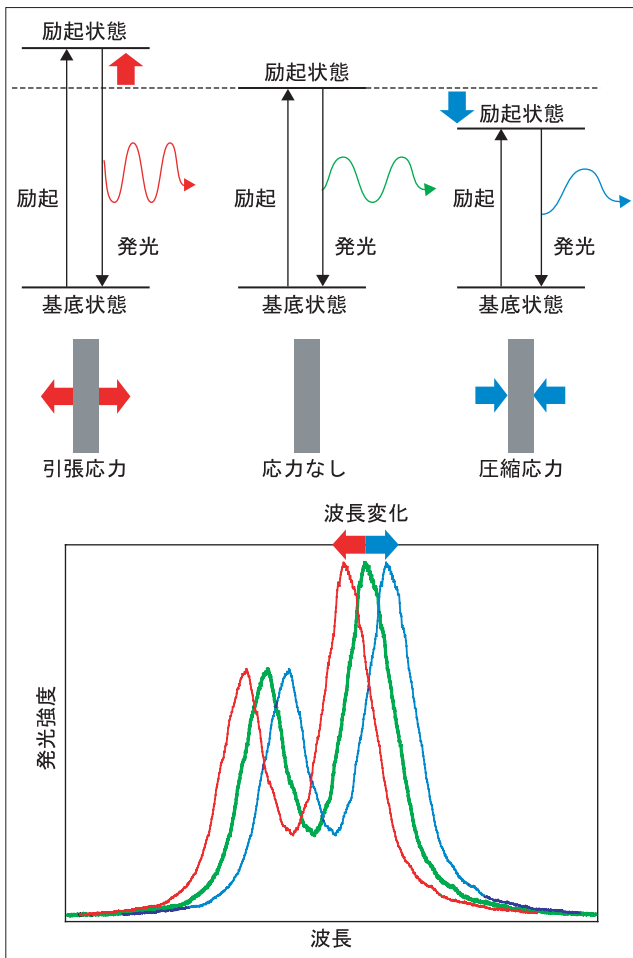


図1 応力による波長シフトの概念図

4

ナノ応力顕微鏡

4.1 計測システム

筆者らが作製したナノ応力顕微鏡システムを図2に示す。本システムは、熱電界放出型走査電子顕微鏡と高感度カソードルミネッセンス測定システム(ジョバンイボン社製 MP-32FE)がベースとなっている。

本システムの特徴としては、

- ・ 熱電界放出型電子銃により、試料にナノメートルサイズに集束した電子ビームを照射することが可能である。
- ・ 高感度高波長分解能分光器により、微弱なCLスペクトルの波長シフトを高精度に測定することが可能である。
- ・ 応力測定に必要な大量のスペクトルデータを、専用ソフト(HORIBA製 LabSpec)を用いて自動解析することが可能である。

などが挙げられる。

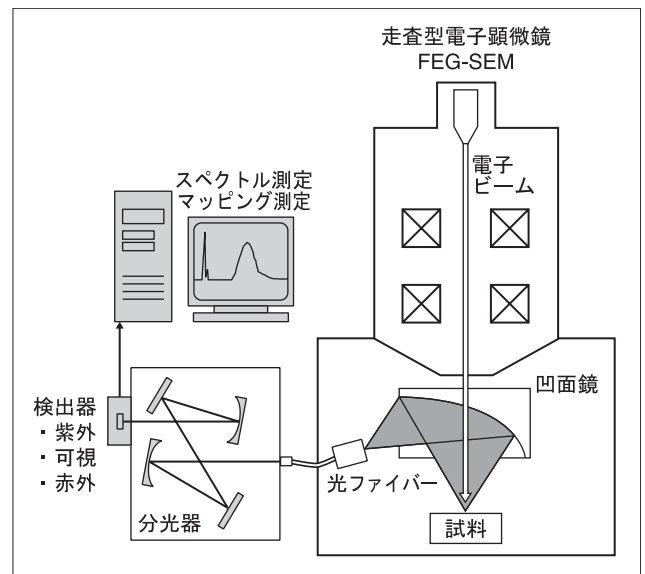


図2 ナノ応力顕微鏡システム

4.2 既知応力による校正

発光ピークの波長シフト量から応力を算出する際には、「応力ー波長シフト量」の検量線が必要となる。この検量線を作成する方法の一つとして、我々は図3に示す4点曲げジグを用いる。このジグにより試料上に圧縮と引張りの両方の一軸応力を発生させることが可能となる。試料に発生する最大応力は、試料サイズ、荷重点間の距離、加重の大きさから見積もることが可能であり、荷重点間中央の直線(図3の点線)上では、試料端を最大として圧縮から引張りに応力の大きさが直線的に変化する。また、この線上の中心に存在するニュートラル軸では印加応力が0になる。我々は、このようにして求めた応力とCL分光スペクトルから「応力ー波長シフト量」の検量線を作成する。

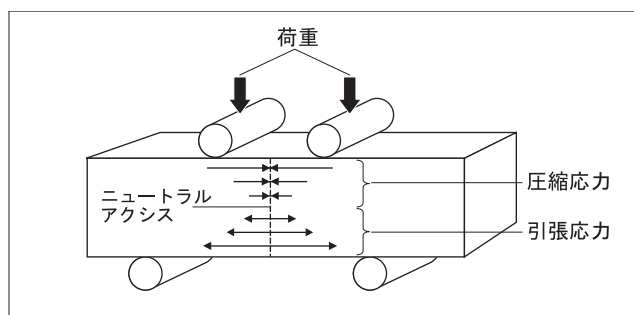


図3 4点曲げジグ

4.3 フィッティング・アルゴリズム

応力解析を行う時に重要になるのが、得られたスペクトルデータのフィッティング処理である。応力解析において扱うCL分光スペクトルには、ブロードな形状や非対称な形状の多種多様なスペクトルが存在する。一般的な分布関数(Gauss関数やLorentz関数)をフィッティングするだけではスペクトルのピーク波長を高精度かつ再現性よく求めることができないこともある。我々はこのような場合においてもフィッティングを行うために、さまざまな分布関数の適用や微分を用いたピーク波長の決定法を導入し対応している。個々の具体的なフィッティング手法については5章の測定例に記述する。

5

ナノ応力顕微鏡の測定例

5.1 ルビー中の固有不純物(Cr³⁺)発光の「応力ー発光波長シフト量」検量線

ルビーはコランダム型構造を持つ六方晶系の結晶で、八面体の格子点に位置するAl³⁺イオンの一部がCr³⁺イオンで置換されており、このため歪みを生じている^[4]。図4にルビーのCL分光スペクトルを示す。図中のR₁とR₂は、Cr³⁺の基底状態の真上にある2つのエネルギー状態(2Eレベル)に対応している。これらの発光スペクトルは、波長分解能が1 nm程度の通常のCL装置では明確に区別できず、1本のスペクトルとして観測される^[4]。ルビーに非常に大きな応力が加えられると酸素イオンがCr³⁺イオンに対してずれて、R₁とR₂のエネルギー(2E)レベルにずれが生じる。2Eレベルから基底状態へ落ち込む電子は、ホスト結晶内に蓄えられた応力の方向と大きさに依存し、様々なエネルギーのフォトン放出する(発光波長がシフトする)。

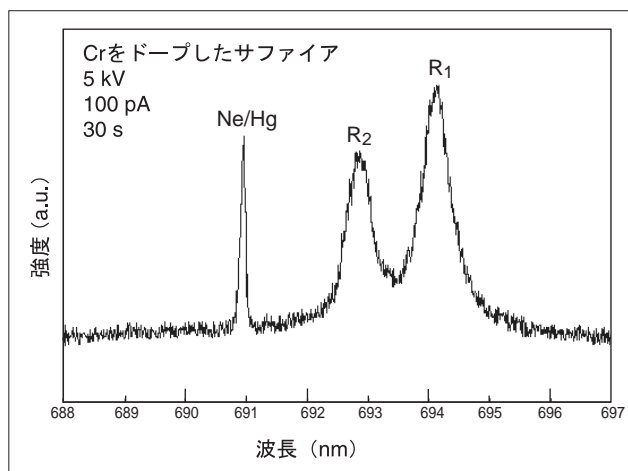


図4 ルビーのCL分光スペクトル

R₁とR₂のエネルギー(2E)レベルからの発光(Rバンド)のピーク位置は、2つのベル型の分布関数曲線にフィッティングさせることによって正確な値が得られる。一般的には、この分布関数として、Gaussian関数($G(v-v_0; w)$)とLorentzian関数($L(v-v_0; w)$)が用いられているが、Rバンドの解析にはうまくフィットしない。

そこで、我々は、Rバンドの形状をより高精度にフィッティングできる表現形としてPV(Pseudo-Voigtian)の式(2)があることを発見した。

$$V(v-v_0) = G(v-v_0; w_1) [L(v-v_0; w_2)]^\beta \dots\dots\dots(2)$$

ここでGは幅w₁に関するGaussian分布関数であり、Lは幅w₂に関するLorentzian分布関数、βは定数の指数(>0)である。Rバンドの典型的なフィッティング結果を図5に示す。

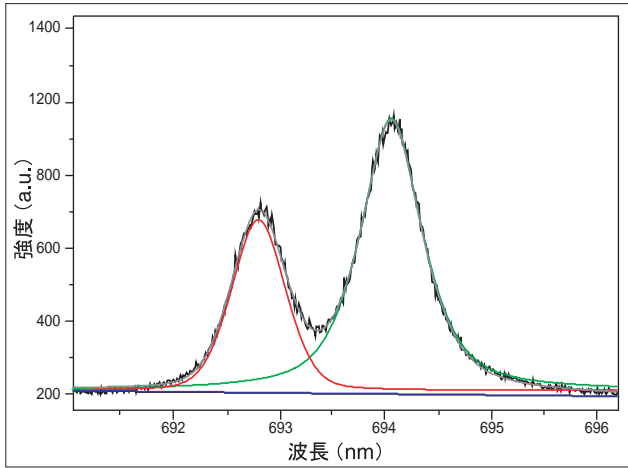


図5 Rバンドのフィッティング結果

図6に、Crが0.05 質量% ドープされたサファイア(つまり、ルビー)の3つの主結晶軸に沿って一軸圧力を加えた場合の、応力と波長シフトの関係を示す。応力と波長シフトの間に非常に良い直線関係が確認できる。図6中の直線はそれぞれの実験データに対して最小二乗法により求めた検量線である。

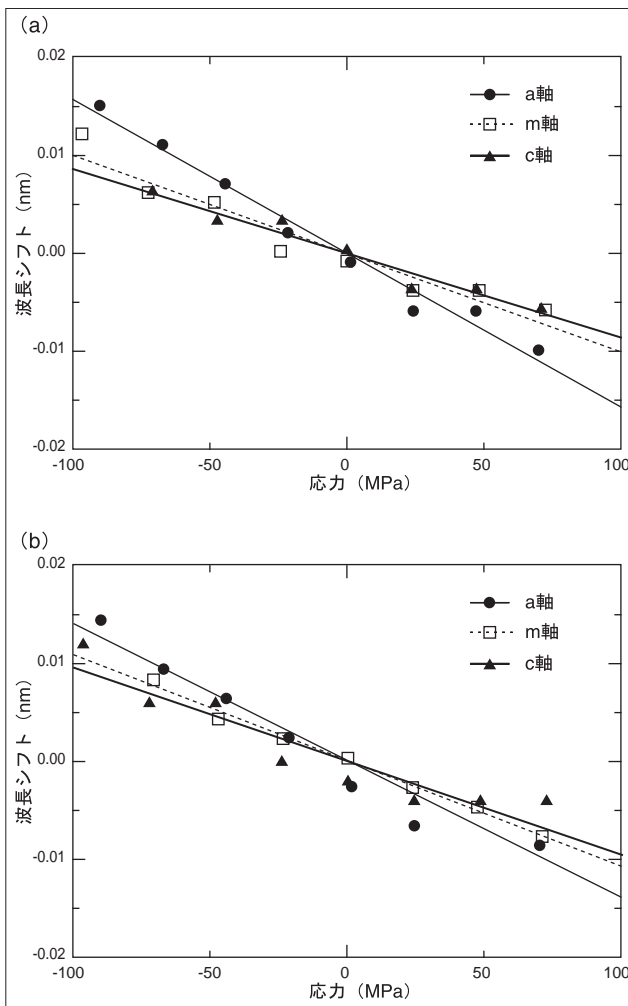


図6 ルビーの3つの主結晶軸に沿って一軸圧力を加えた場合の
 応力と波長シフト
 (a) R₁
 (b) R₂

5.2 石英ガラスの酸素欠陥から発生する発光を用いた応力分布測定

石英の結晶構造における酸素の欠如と過剰に対応して、2つの比較的広い波長帯域の発光(中心波長はそれぞれ460 nm及び630 nm(図7)が生じることが報告されている^[5]。特に、酸素の欠如や過剰に基づく内在的な欠陥によって発生する石英ガラスの発光スペクトルにおける可視光部分は、ガラス質の状態においてのみ特異的に現れると報告されている。実際にこの発光は、石英ガラス結晶構造の内部に非晶質のマイクロ領域やマイクロボイド(微小空隙)を発生させる高速粒子(一般的にはニュートロン)を照射した後にのみ観察される^[5]。

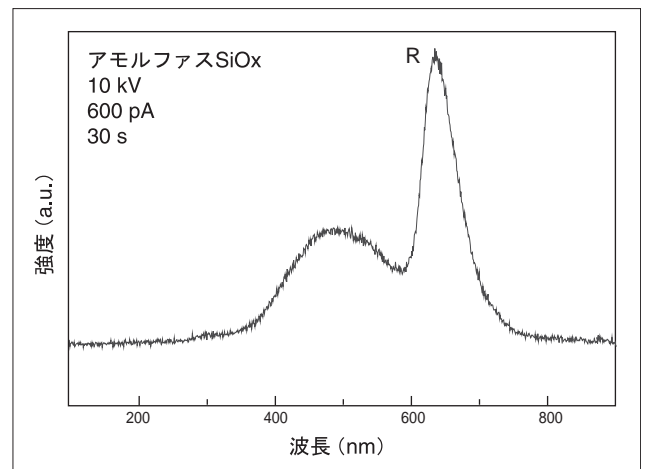


図7 石英ガラスの酸素欠陥からの発光スペクトル

結晶欠陥からの発光バンドは非常に幅が広く、不規則である。これは発光サイトの局所的分布に規則性がなく、大きくばらついていることが原因である。そのため、このような不規則なスペクトル形状に対する適切なフィッティング・アルゴリズムを見出すことはほとんど不可能と言ってよい。代替手段として、まずSavitzky-Golay (SG) アルゴリズムを用いたスムージング処理を行い、次にエネルギーでスペクトルを一次微分する。最後にスペクトル曲線を微分して得られた派生カーブの横軸(波長)とのゼロ交差点から発光ピーク点の波長を比較的高い精度で求めることができる。石英ガラスの酸素過剰サイトからのルミネッセンス・スペクトルに関するスムージングと微分の処理の例を図8に示す。

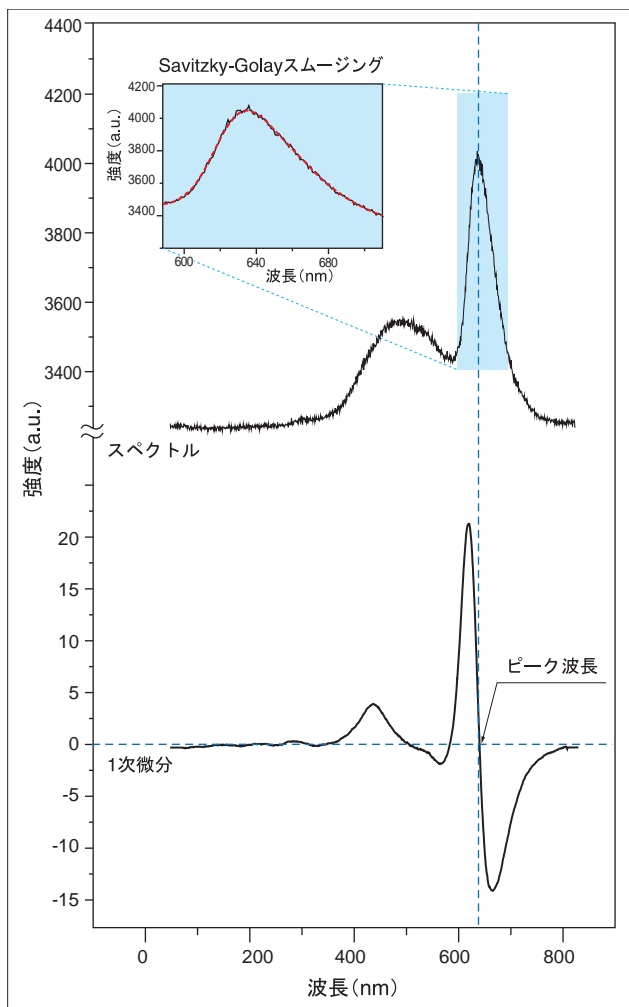


図8 スムージングと微分の処理例

我々はこの新たに開発したピーク波長算出手法を用いて、イギリスのサザンプトン大学から提供された最新の光デバイス用の楕円コア型SiO₂ファイバーの残留応力を測定した。図9(a)に二次電子像を、図9(b)に残留応力マップを示す。測定結果からファイバーのコアにはかなりの量の圧縮応力が残留していることが確認された。

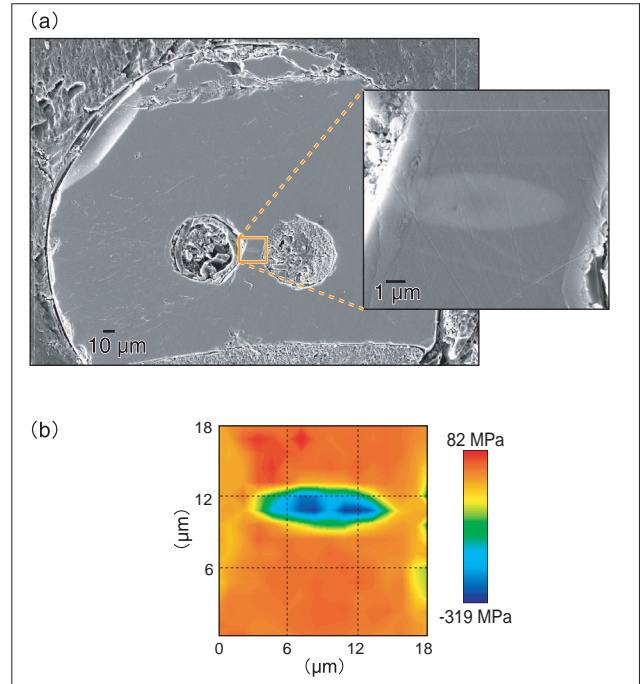


図9 光デバイス用楕円コア型SiO₂ファイバーの残留応力測定
(a) 二次電子像
(b) 残留応力マップ

6

おわりに

本稿では、電子励起による発光バンドのシフト現象を利用する新しいピエゾ分光技術が、材料に蓄積されたマイクロ及びナノスケールの残留応力の計測・評価に有効であることを紹介した。

ルビー中の固有不純物(Cr³⁺)からのカソードルミネッセンスは各結晶軸において応力と波長シフト量の間非常に良い直線性があることを確認した。また、石英中の酸素に関連する格子欠陥に特有のカソードルミネッセンスは、応力に対して高い感度を示し、光ファイバー中の残留応力の評価に適していることがわかった。また、新たに開発したピーク波長算出法を使い、ガラス材料においても圧力と発光スペクトルとの間に高い相関関係が得られることを確認した。具体的な応用例として、コア内及びコアとクラッドの境界付近における残留応力を測定した。

一方、今後の発展に向けていくつかの課題も残されている。①空間分解能の更なる向上, ②GPaレベルの圧力印加による詳細かつ精密な校正方法の改良, ③機械的な歪みと化学組成とに起因するスペクトルのシフトを分離して評価するための新しい方法の開発などである。

電子励起によるピエゾ分光法は、光励起によるピエゾ分光や光弾性を利用した測定法など他の計測方法ではできない、極めて高い空間分解能を達成できる可能性を備えている。我々PFP研究チームでは更なる研究開発を進め、順次報告する予定である。

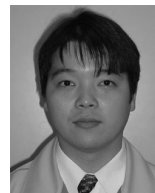
参考文献

- [1] Pezzotti, G., 応力測定方法および応力測定装置, 国際公開番号 WO 03/076888 A1
- [2] Pezzotti, G., The scanning electron microscope as a tool for experimental nanomechanics. JEOL News 38E, 13-19 (2003)
- [3] Mc Clure, D. S., Electronic structure and spectra of impurities; pp. 1-132 in Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 2. Edited by N. B. Hannay. Plenum Press, New York, 1988
- [4] Ostertag, C. P., Robins, L. H., and Cook, L. P., Cathodoluminescence measurement of strained alumina single crystals. J. Eur. Ceram. Soc. 7, 109-116 (1991)
- [5] McKnight, S. W. and Palik, E. D., Cathodoluminescence of SiO₂ films. J. Non-Crystal. Solids 40, 595-603 (1980)



Dr. Giuseppe Pezzotti

京都工芸繊維大学
工芸学部物質工学科
セラミック物理学研究室
教授



西方 健太郎
Kentaro Nishikata

開発センター
光フロンティアプロジェクト



柿沼 繁
Shigeru Kakinuma

開発センター
光フロンティアプロジェクト