

## 技術紹介



# (株)大同分析リサーチ ラマン分光装置の紹介

## 1. はじめに

構造解析に用いられる手法として、ラマン分光法や赤外分光法、X線回折法がよく知られている。これらの手法はいずれもスペクトルパターンから化学種の同定や定量などのさまざまな解析が行われる。各手法は相互補完の関係にあり、研究者はその用途に合った適切な手法を選択する知識が求められる。

ラマン分光法は他の構造解析に用いられる手法とは異なり、金属を除く無機化合物や有機物、また固体・液体・気体などの状態に関わらず、身の回りにあるほとんどのものを特別な前処理をせずに非破壊で測定することができ、特に炭素材料の分析に有効な手法である。

## 2. ラマン分光法

### 2.1 概要

物質に紫外・可視領域のレーザー光を照射すると、その一部は散乱される。この散乱光の大部分は入射光と同じ波長だが、極わずかに入射光とは異なる波長の光が含まれている。この光をラマン散乱光と呼ぶ。

ラマン散乱光は物質が持つ分子振動のエネルギーに依存するため、分子構造の異なる物質では、異なる波数を持ったラマンスペクトルが得られる。そのスペクトルを解析することで、さまざまな評価を行うことができる。ラマンスペクトルが意味する各種情報を図1に示す。

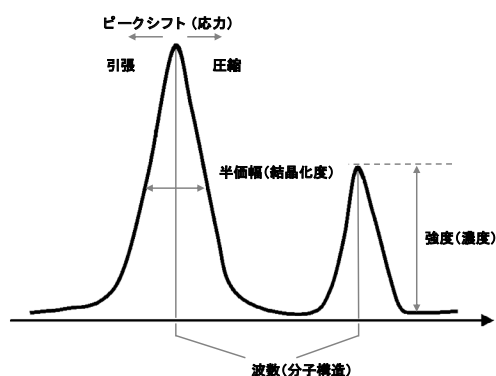


図1. ラマンスペクトルパターン。

スペクトル全体のピーク位置からは分子構造、ピークの半価幅からは結晶性の違い、ピーク位置のシフトからは応力といった情報を得ることができる。

近年のラマン分光法は、レーザー光を光学顕微鏡用対物レンズによりステージ上の試料に照射することから、微小対象物を確認しながらの測定が可能である。また、マッピング機能を活用することで、誰にでも一目で分かるデータの採取が可能となっている。

### 2.2 導入装置

今回は(株)大同分析リサーチ(以下、当社という)所有のラマン分光装置と、その解析事例について紹介する。

当社所有の装置は日本分光(株)製NRS-7500である。装置の仕様を表1に、各項目の内容を下記に示す。

#### (1) 光源

測定対象物からの蛍光による干渉を避けるため、波長の異なるレーザーを4台搭載している。これによりさまざまな物質の評価が可能となる。

#### (2) 対物レンズ

対物レンズを切替えることで、照射されるレーザーの照射径を数 $\mu\text{m}$ ～0.7 $\mu\text{m}$ まで変更させることができる。

#### (3) 回折格子

ピークシフト量や半価幅などの極わずかな波数差を評価する場合には2400本/mm、広い波数範囲のスペクトルにて分子構造を確認したい場合には150本/mmと、用途により選択が可能である。

#### (4) 最大試料寸法

他の構造解析に使用される装置に比べ、一回り以上大きな試料が測定可能である。またステージはZ軸方向への可動もできるため、レーザー光を透過する試料であれば、深さ方向(Z軸)への分析を非破壊で行うことができる。

表1. 装置仕様。

装置名	NRS-7500
光源 (nm)	457, 532, 633, 785
対物レンズ (倍率)	5, 20, 100
回折格子 (本/mm)	150, 400, 900, 2400
最大試料寸法 (mm)	X : 85, Y : 32, Z : 30

### 3. 事例紹介

#### 3. 1 半導体ウエハにおける応力マッピング

近年、パワーデバイス材料の一つとして使用されるSiC半導体は電力損失が少なく、耐熱性に優れた材料ではあるが、製造時に発生する欠陥により品質が劣化し、本来の性能が発揮できない問題がある。

その品質評価の一環でラマンを用いて応力を測定する事例が数多く報告されていることから、今回は模擬試料を作製し、その応力の評価を実施した。

#### 3. 2 実験内容

4H-SiCを対象材とし、ピッカース硬度計(株)フューチュアテック製FM-ARS)を用いて、荷重500gfにて応力を付与した模擬試料を作製した。

ラマンによる測定は、圧痕を中心とした下記表2の条件とし、解析には文献<sup>1)</sup>を参考に776 cm<sup>-1</sup>のピークシフト量に着目した。

表2. 測定条件.

項目	条件
光源 (nm)	532
回折格子 (本/mm)	2400
ステップ間隔 (μm)	1
測定範囲 (μm)	30×60

#### 3. 3 測定結果

ピークシフト量におけるラマンマッピング結果を図2に、ラマンスペクトルを抜粋したものを図3に示す。高波数側にピーク位置がシフト(圧縮)している場合には赤色へ、低波数側にシフト(引張)している場合には青色で示されている。

測定結果から以下のことが判明した。

- (1) 無応力下の基準ピーク①と比較すると、圧痕近傍のピーク②の形状(強度及び半価幅)に変化はなく、ピーク位置のみが大きくずれている。これらのことから測定は正常に行われたと考えられる。
- (2) 圧痕中心部③では半価幅が広がっていることから、ピークシフト量を評価できなかった。しかし、このことから、圧痕中心部では結晶性が損なわれていたと推定される。
- (3) 圧痕近傍には最大約 3 cm<sup>-1</sup>程度の圧縮によるピークシフトが発生していることが判明した。一般的な応力によるシフト量は 1 cm<sup>-1</sup>以下とされていることから、非常に強い応力が残っていることが分かる。

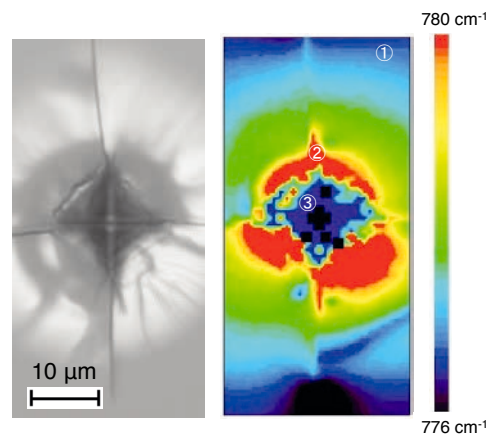


図2. ラマンマッピング結果.

(左: マッピング領域 右: 波数マッピング)

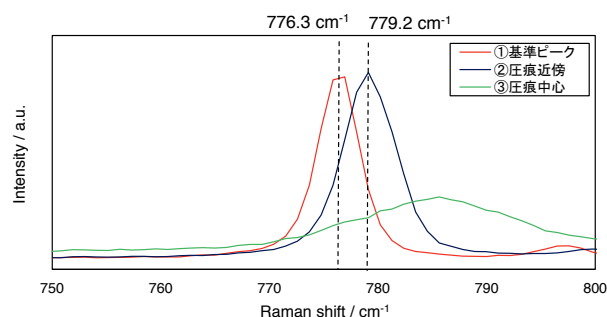


図3. ラマンにおけるピークシフト.

## 4. おわりに

ラマンではビーム径が数 μm 程度のレーザー光を使用するため、このように高い空間分解能で局所的な分析が可能である。また、ピークシフト量と応力との関係が判明している物質であれば、応力値の算出も可能である。今回は応力測定について紹介をしたが、その他にも化合物層の同定や配向性評価といったさまざまな分析が可能な手法である。

今回の事例を含め、構造解析に関心がございましたら、ラマンにおける評価や、他の評価も合わせてご相談ください。

(文献, 引用)

- 1) S. Nakashima, T. Mitani, M. Tomobe, T. Kato and H. Okumura: AIP Advances, 6(2016), 015207.

(問合せ先)

(株)大同分析リサーチ 物理解析室  
高橋幸祐  
TEL: 052-611-9434  
FAX: 052-611-9948  
e-mail: ktakahashi@dbd.daido.co.jp

