

インデンテーションとラマン分光法の統合



ナノインデンテーション測定に inVia™ の機能を応用し、機械特性およびトライボロジー特性と、結晶化度、結晶多形性、位相、応力/歪みなどの化学情報を直接関連させます。

ラマン分光は、物質の組成、均一性、歪み、応力、秩序の乱れを調べるために広く使われている高機能な技術です。しかし、物理特性、機械特性、トライボロジー特性を直接評価できるわけではありません。

レニショーと Hysitron 社は、inVia コンフォーカルラマンマイクロスコープと TI 950 TriboIndenter を組み合わせることで、包括的な化学解析と機械特性を直接 in situ で相関測定するシステムを開発しました。

サンプルから高度な相関データを取得

- ・ ナノスケールのくぼみ、傷、摩耗の解析
- ・ 局所的特性、機械特性、トライボロジー特性の判断
- ・ 表面形状イメージングのための in situ SPM
- ・ ラマン分光による化学特性と構造特性の解析

1 台の複合システムで複数の役割

inVia には、レニショーの光ファイバーテクノロジーが採用されており、Hysitron 社の TI 950 TriboIndenter® などの各種ナノインデンテーションシステムを連結して使用することができます。このように装置を統合して使用することにより、特性評価能力を大幅に強化することができます。

装置間でサンプルを移動して位置合わせを行わなくても、サンプルの同じ場所をインデンテーションとラマン分光の両方により解析することができるため、効率が大幅に向上します。また、inVia とナノインデンテーションシステムを個別に同時使用することも可能です。個々の性能には影響しません。



光ファイバープローブで inVia コンフォーカルラマンマイクロスコープに連結した TI 950 TriboIndenter (Hysitron 社製、アメリカ合衆国ミネソタ州ミネアポリス、www.hysitron.com)

機械特性と変形挙動に関するナノスケール、ミクロンスケールの詳細データを取得

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) とは、魅力的な機械特性、化学特性、トライボロジー特性、光学特性、電気特性を数多く備えた準安定非晶質です。これらの特性は、構造内に見られる sp^3 結合と sp^2 結合の相対量によって変化します。DLC フィルムは、高耐摩耗性、超低摩擦係数、高硬度、高弾性率など、機械特性の点においてダイヤモンドに匹敵します。

以降に述べる DLC フィルムの研究は、このようなラマン/インデンテーション統合システムの能力を立証しています。

ラマンとナノインデンテーションを使用した 3 種類の DLC フィルムの研究

3 種類の DLC フィルム (a, b, c) についての研究です。すべて異なる溶着方法でシリコンウェハ上に溶着しています。各フィルムからラマンのポイントスペクトルを取得した後、ナノインデンテーションを加えて押し込み曲線を作成し、各フィルムの高度と係数を調べました。その結果、3 種類の DLC コーティングの押し込み曲線の違いと、各ラマンスペクトルで観察された差の間には相関関係が認められました (図 1 と 2)。

インデンテーションでは硬質の DLC フィルムに加えて、ソフトなシリコン基板もサンプリングしており、サンプル c が 3 種類の中で最も薄く (40nm)、最もソフトな DLC フィルムでした。また、押し込み (図 2) のアンローディング部分で急な曲線が認められました。サンプル c のコーティングの薄さは、ラマンスペクトルにシリコン特有の特徴が現れていることにも示されています。これは基板からのもので、サンプル c の薄い DLC コーティングを光が通過できるために現れています。他はコーティングが厚いため、他のスペクトルにこの特徴は認められません。

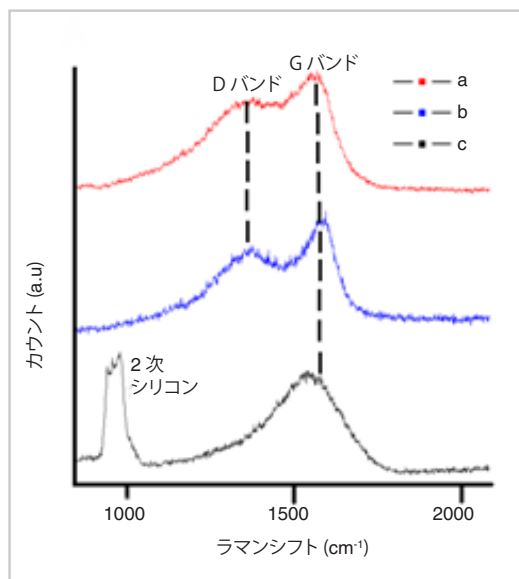


図 1 DLC サンプル a, b, c のラマンスペクトル

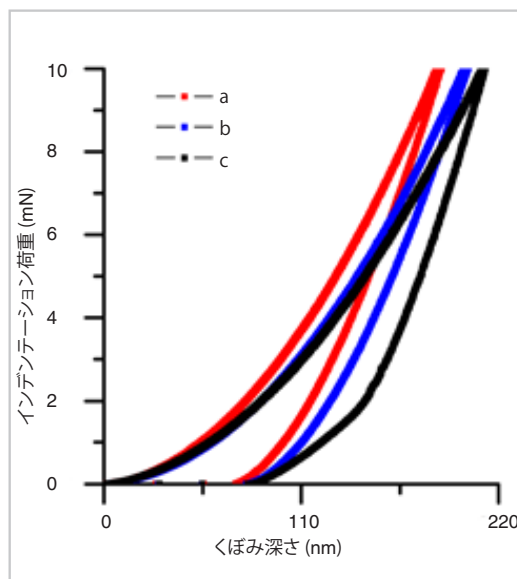


図 2 サンプル a, b, c の押し込み。各サンプルへの最大垂直抗力は 10mN

摩耗穴のラマンイメージと SPM 像

サンプル c に摩耗試験を実施して、コーティングの性質を調べました (図 3)。バーコピッチ型圧子を速度 1Hz、垂直抗力 500 μ N で表面上を 5 回移動させて摩耗穴を作成。この摩耗形状は、光学像 (図 3A)、スキャニングプローブ顕微鏡 (SPM) 像 (図 3B)、ラマンイメージ (図 3C) で確認できます。また、摩耗穴内、摩耗穴の縁、摩耗穴外側の未処理部分のサンプルの主要位置 3 点でのラマンスペクトルを示しています。

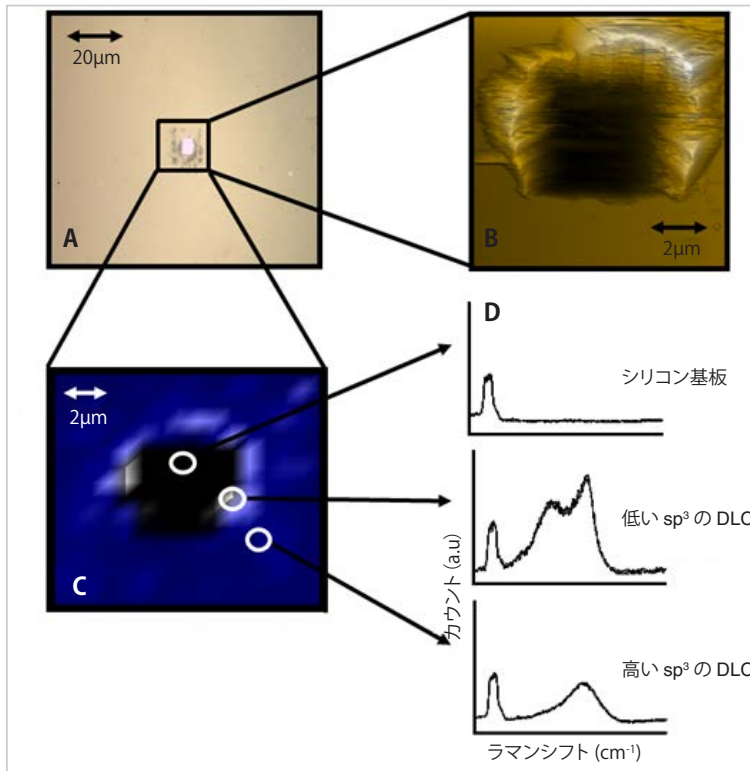


図 3(A) サンプル c の摩耗穴の光学白色光像と (B) スキャニングプローブ顕微鏡 (SPM) 像。(C) 乱れたカーボンバンド領域 (1360cm^{-1} のバンド D) およびグラファイトカーボンバンド領域 (1580cm^{-1} のバンド G) と、二次シリコンバンド領域 (960cm^{-1}) の分布を示す *in situ* ラマンイメージ。色分け: 1360cm^{-1} のバンド D (白)、 1580cm^{-1} のバンド G (青)、 960cm^{-1} の二次シリコンバンド。(D) 3 ヶ所 (ラマンイメージに記載) から取得した各ラマンスペクトル。

光学像 (A) の中央が白いことと SPM 像 (B) の高さの変化から、フィルムがはがれ、穴の部分のシリコン基板が露出していることが窺えます。この点は、カーボンではなくシリコンの特徴を示すラマンスペクトル (D) にも表れています。

穴の縁には破片が認められ、SPM 像ではその部分の高さが増していることがわかります。穴の縁と未処理部分のラマンスペクトルを比較すると、破片部分のスペクトルにはカーボンの乱れに伴うピークが認められます。このことは、摩耗によりコーティング剤が摩耗穴の端によっただけでなく、変形に伴い、それが sp^3 主体の構造から異常なグラファイトの sp^2 構造に変化したことを示しています。

実験条件

Hysitron 社の TI 950 TriboIndenter とレニショーの inVia コンフォーカルラマンマイクロスコープを、レニショーの光ファイバープローブで連結しました。そして、これらの装置を、安定性を確保するために Hysitron 社の花崗岩製ブリッジに直接固定しました。この構成では装置間でサンプルを移動せずに、サンプルから光学白色光像、SPM 像、ラマンのポイントスペクトル、ラマンイメージ、ナノインデンテーションデータ、マイクロインデンテーションデータをすべて取得できます。

ラマン分光: 514nm の励起レーザー (Ar^+ イオンレーザー) と 50 倍の超長作動距離対物レンズを使用してラマン測定を実施。また、各 DLC フィルムからラマンのポイントスペクトルを取得。摩耗穴のイメージはポイントマッピングにより作成。

ナノインデンテーション: 最大インデンテーション荷重 10mN で連続測定法 (CMX) のインデンテーションを実施。DLC フィルムの貯蔵弾性率のとぼみの強度の深度プロファイルを作成。摩耗穴については、サンプル c の 40nm の DLC フィルムに対して、一定垂直抗力 500 μ N で nanoWear™ による試験を実施。バーコピッチ型プローブを 1Hz の往復速度で表面上を 5 回通過させ、その後、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) モードで *in situ* で $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$ のトポグラフィイメージを取得。

レニショー株式会社

東京オフィス
〒160-0004
東京都新宿区四谷4-29-8
レニショービル
T 03-5366-5316

名古屋オフィス
〒461-0005
愛知県名古屋市東区東桜1-4-3
大信ビル
T 052-961-9511

E japan@renishaw.com
www.renishaw.jp

RENISHAW 
apply innovation™

結論

これらの実験からは、インデンテーションとラマン分光により DLC フィルムの理解を深められるような、それぞれを補う機械情報と化学情報が得られることが示されています。レニショーと Hysitron 社の統合装置を使用するで、同じ位置で *in situ* 測定を行えるため、コーティング特性の空間的变化だけでなく、摩耗穴などの微細な形状にみられる変化についても調べられます。さらに、この統合装置により、装置間でサンプルを移動して位置合わせを行う必要性がなくなるため、時間を短縮できます。

謝辞

コロラド大学ボルダー校に弊社エンジニアをお迎えいただき、装置を使用させていただいた Virginia Lea Ferguson 教授に御礼を申し上げます。

サンプル提供: 台湾 NCCU, Yeau-Ren Jeng 教授および Mehdi Rouhani 博士

詳細については、レニショーオフィスまたは代理店までお問い合わせください。inVia 製品の詳細については、www.renishaw.jp/invia からダウンロードできます。

inVia: ラマン/インデンテーション分析に理想的なツール

- inVia にナノインデンテーション測定を統合
- ナノスケールのくぼみ、傷、摩耗の解析
- 局所的特性、機械特性、トライボロジー特性の判断
- 表面形状イメージングのための *in situ* SPM
- ラマン分光による化学特性と構造特性の解析

レーザー光の安全性について

Class 3B レーザー製品です。可視レーザーと不可視レーザーを照射します。光線を浴びないよう注意してください。



レニショー inVia コンフォーカルラマンマイクロスコプ

レニショー: ラマンのイノベーター

レニショーは、エンドユーザー向けおよび OEM 製品として、高速化学イメージングテクノロジーを搭載した共焦点ラマンマイクロスコプ、小型プロセスモニター用ラマン分光装置、走査型電子顕微鏡用分子・化学構造アナライザ、分光用固体レーザー、そして最先端冷却 CCD 検出器などさまざまな高性能分光関連製品を製造しています。

広範な領域とアプリケーションにおいて最高レベルのフレキシビリティ、感度、そして信頼性を提供するレニショーの製品は、お客様のニーズに合わせて製作できるため、非常に難しい分析でも自信を持って行っていただくことができます。

世界各国のレニショー現地法人および販売代理店のネットワークを通して、優れたサービスとサポートをお客様に提供いたします。

詳細については、www.renishaw.jp/nanoindentation をご覧ください。

レニショーでは、本書作成にあたり細心の注意を払っておりますが、誤記等により発生するいかなる損害の責任を負うものではありません。

© 2016 Renishaw plc. 無断転用禁止。
仕様は予告無く変更される場合があります。

RENISHAW および RENISHAW ロゴに使用されているブローピンボロは、英国およびその他の国における Renishaw plc の登録商標です。apply innovation およびレニショー製品およびテクノロジーの商品名および名称は、Renishaw plc およびその子会社の商標です。本文書内で使用されているその他のブランド名、製品名はすべて各々のオーナーの商品名、商標、または登録商標です。