

## 4.1

### Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>界面微小領域での応力分布と結晶方位の分光学的解析

界面物性グループ 本多克也

主に構造材料として知られるSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスの微小領域での応力分布測定に顕微ラマンおよび顕微赤外分光法を適用した。同物質の格子振動数の応力依存性を求め、これを基にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスと金属を接合した際に発生する特異点近傍での残留応力分布測定を行った。さらに1 μmの空間分解能での結晶配向性の解析を行うことを目的とし、顕微ラマン分光法によるSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のラマン活性モードの帰属を行った。

#### 1. はじめに

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスは耐熱性、耐薬品性に優れ、また高強度および高抵抗率を有するため、金属材料に変わりうる構造材料として広く利用され、最近では半導体産業における絶縁体材料として利用されはじめた。このような用途にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスが供される場合には、金属などの異種材料と接合して使用される場合が多く、発生する残留応力が材料強度に大きく影響を及ぼす。また、セラミックス自体の強度が焼結後の結晶粒形状に強く依存することも知られている<sup>1)</sup>。したがってセラミックス内に発生する応力分布、とくに応力特異点近傍での詳細な応力分布評価や、焼結後の結晶粒の配向性の解析は、このセラミックスを実用にする上で不可欠な情報である。

セラミックス材料の応力測定や結晶配向性の解析には、X線回折手法が主に用いられてきた。しかしながらX線回折では、装置上の制約からビーム直径を50 μm以下に絞ることはかなり困難であり、それ以上の空間分解能は期待できない。そこで本研究ではX線回折法よりも集光が容易なラマン散乱および赤外吸収分光法といった分光学的手法に着目した。これらの手法によってセラミックスの応力や結晶配向性を解析する場合、観測される格子振動の周波数シフトや強度変化をパラメータとする。測定原理は類似しているが、選択率や装置的な違いによって両手法は異なった特徴を有している。本研究では、この両手法を用いSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の微小領域での応力依存性を調べることを目的とし、各活性モードの応力依存性を調べ、また実際の接合体の残留応力測定に応用した。さらに顕微ラマン散乱では、このセラミックスの粒径と同等な1 μmオーダーでの測定が可能であることから、結晶配向性評価への応用も可能と考え、これに不可欠な情報であるラマン活性モードの帰属も試みた。

#### 2. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の赤外およびラマン活性モードの応力依存性

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>は空間群C<sub>2</sub><sup>6h</sup>に属し、光学活性モードはWadaら<sup>2)</sup>によって赤外およびラマンについて次のように報告されている。

$$\Gamma_{IR} = 2A_u + 4E_{1u} \quad (\text{赤外活性}) \quad (1)$$

$$\Gamma_{Raman} = 4A_g + 2E_{1g} + 5E_{2g} \quad (\text{ラマン活性}) \quad (2)$$

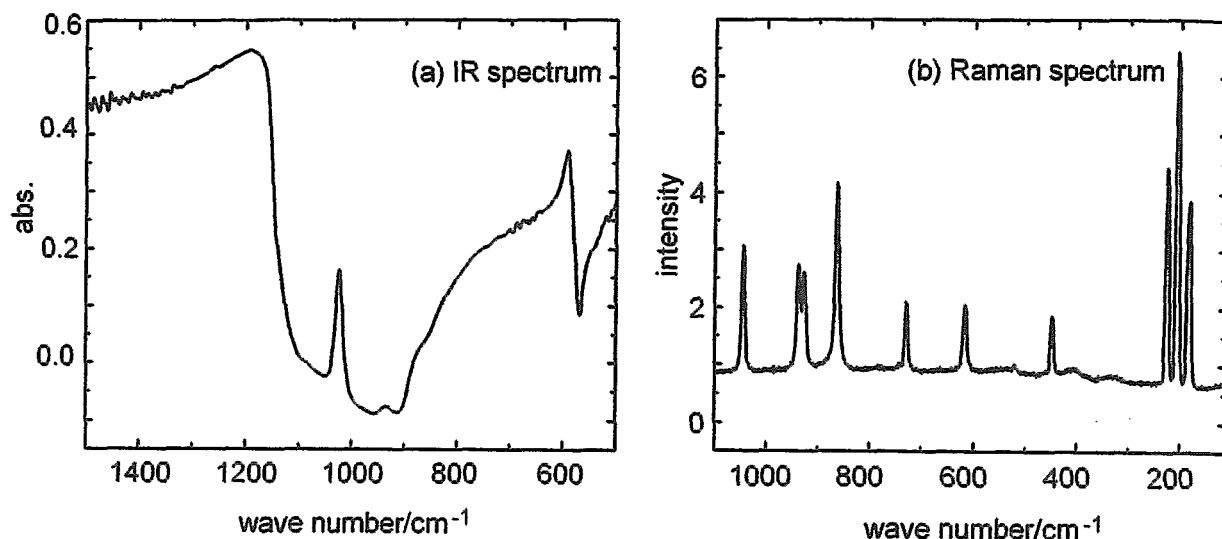


Fig. 1. Typical (a) IR and (b) Raman spectra.

したがって赤外では6本の吸収、ラマンでは11本の散乱線が現れる。実測した $\text{Si}_3\text{N}_4$ の赤外スペクトルをFig. 1(a)に、ラマンスペクトルをFig. 1(b)にそれぞれ示す。赤外スペクトルでは装置上の制約から $500\text{ cm}^{-1}$ 以下の波数は測定できない。またラマンスペクトルでは報告されている $145\text{ cm}^{-1}$ のピーク<sup>2)</sup>が消失している。図に見られる各ピークの内から、赤外については $1020\text{ cm}^{-1}$ の吸収に、ラマンについてはSergoら<sup>3)</sup>によって応力依存性が大きいとされている $860\text{ cm}^{-1}$ の散乱線に着目して4点曲げ装置<sup>4)</sup>を用いて応力依存性を求めた。顕微赤外では測定に38倍のカセグレン鏡を用い、 $40 \times 10\ \mu\text{m}$ の領域を分解能 $2\text{ cm}^{-1}$ にて測定した。また顕微ラマンではレーザーパワーを $300\text{ mW}$ とし、ビーム径はランダム配向系の仮定できるサイズである $8\ \mu\text{m}$ を採用した。両者とも測定時の偏光面が引っ張り応力方向に平行になるようにして測定を行った。その結果を赤外についてFig. 2(a)に、ラマンについてFig. 2(b)にそれぞれ示す。赤外活性モードである $1020\text{ cm}^{-1}$ のバンドの応力依存性は、ホットプレス

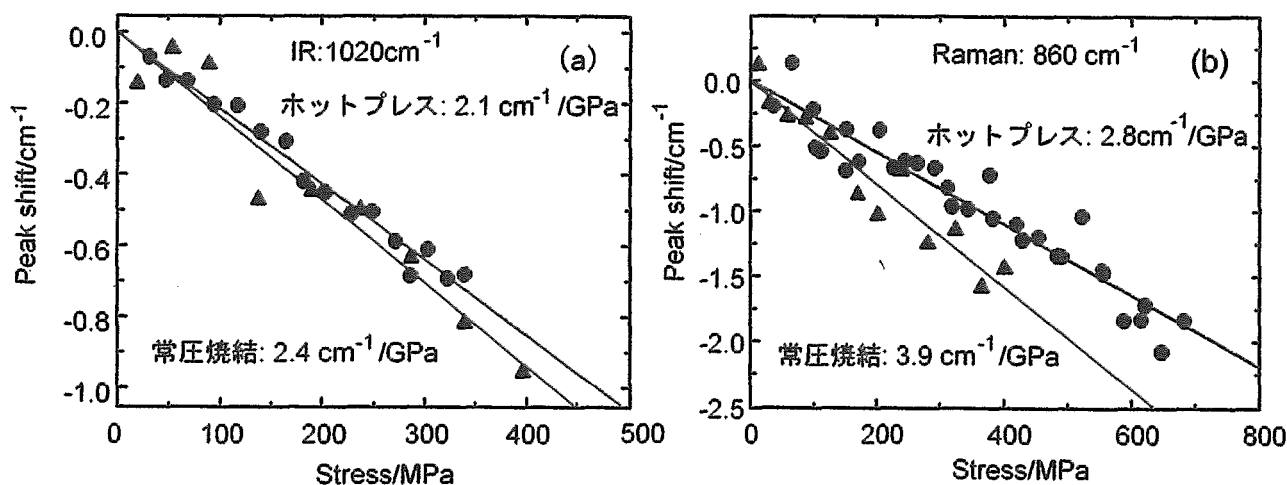


Fig. 2. Stress dependence of IR and Raman active bands.

試料で  $2.1 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ 、常圧焼結試料で  $2.4 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  であった<sup>5)</sup>。一方、ラマン活性モードである  $860 \text{ cm}^{-1}$  のバンドの応力依存性は、ホットプレス試料で  $2.8 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ 、常圧焼結試料で  $3.9 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  であった。ラマン活性モードに比較して赤外活性モードの応力依存性は低い値となったが、赤外分光法は波数精度および再現性が高いので、同手法は応力測定に十分応用可能であることが分かった。

### 3. $\text{Si}_3\text{N}_4$ /金属接合体の残留応力分布

銅をバッファ層として用い  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と S45C 鋼を接合すると、熱膨張係数の差によって残留応力が発生する。有限要素法によるモデル計算<sup>5)</sup>では、接合界面から約  $20 \mu\text{m}$  離れた領域に応力極大が生じるという結果が得られた。これを実材料の場合と比較するため Fig. 3 に示した試料について顕微赤外および顕微ラマン分光法を用いて残留応力測定を行った。顕微赤外では  $20 \times 20 \mu\text{m}$  の検出領域で ZY 面内の偏光について測定を行った。顕微ラマンではビーム径を  $3 \mu\text{m}$  とし、 $Z(\text{YY})\bar{Z}$  の光学配置にて測定を行った。顕微赤外によって得た試料のエッジから約  $10 \mu\text{m}$  内側の Y 方向に加わる応力の測定結果を Fig. 4(a) に、顕微ラマンによって得た試料エッジから  $3 \mu\text{m}$  内側の結果<sup>6)</sup>を Fig. 4(b) に示す。顕微赤外による測定結果では接合界面近傍で高い応力を示した後、一度低下し、 $60 \mu\text{m}$  程度離れたところで極大値を示している。顕微ラマンによる測定結果も定性的にほぼ一致している。この結果、実材料では有限要素法で予測される応力分布 (Fig. 4(b) 破線) よりも接合界面から離れた所に極大が生じることが明らかとなった。

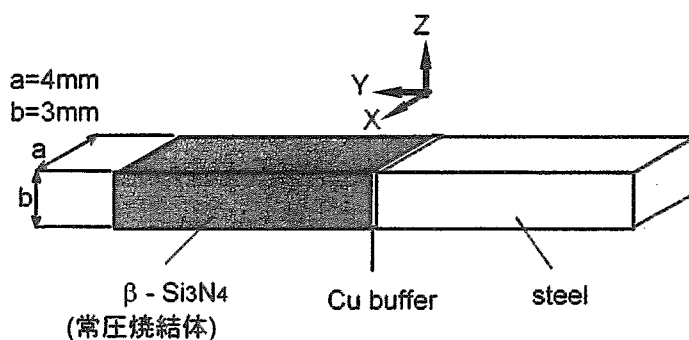


Fig. 3. Schematic drawing of the sample.

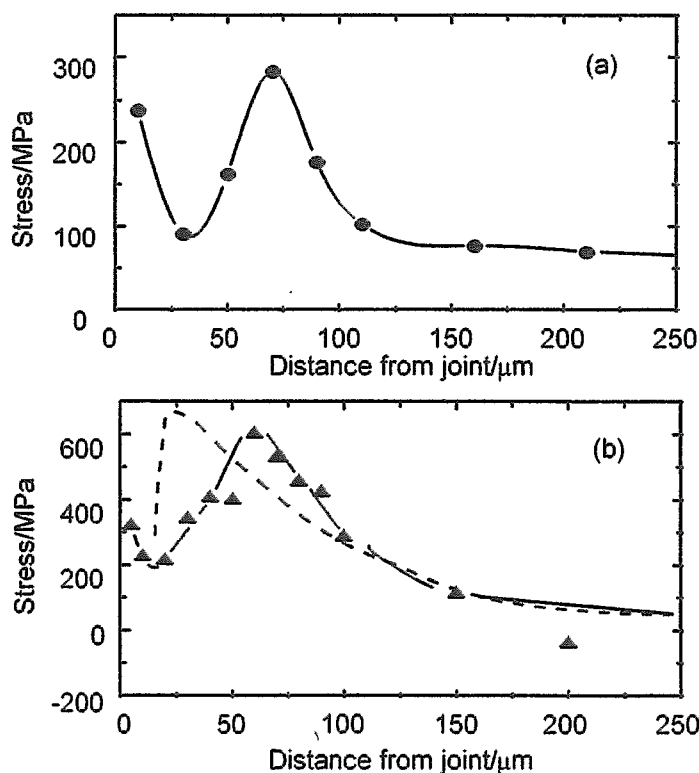


Fig. 4. Stress distribution measured by (a) micro-FTIR and (b) micro-Raman.

### 4. $\text{Si}_3\text{N}_4$ のラマン活性振動モードの帰属と結晶配向性

ラマン散乱は2光子過程であるので、入射電場と誘起双極子モーメントの関係は空間群および対称性に固有なラマンテンソルで決定される。したがって各ピークの既約表現への帰属が分かれば、焼結体1つ1つの粒の結晶配向性の解析が可能となるし、応力解析でも3節の

ようにランダム配向系を仮定する必要がなくなるため、さらに微小な領域での解析が可能となる。

$\text{Si}_3\text{N}_4$ は空間群 $C_{6h}^2$ に帰属され、(2)式で示される3種類11個のラマン活性モードがあることが報告されているが、どの散乱ピークがどのモードに帰属されるかを実験的に明らかにした報告はまだない。そこで本研究では顕微ラマン分光光度計を用いて各ピークの振動モードへの帰属を行った。顕微ラマンの場合、装置上の制約から後方散乱配置による測定しかできない。そこで、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ が焼結時に六角柱状に成長しやすいことに着目し、Fig. 5(a)、(b)に示すような形状の粒を見つけ、これについて $Z(\overline{XX})\overline{Z}$ 、 $Z(\overline{XY})\overline{Z}$ 、 $Z(\overline{YY})\overline{Z}$ および $Z(\overline{YX})\overline{Z}$ の光学配置にて偏光解消度実験を行った。(a)は $c$ 軸に垂直な断面、(b)は $c$ 軸に平行に近い断面を持つ結晶と考えられる。レーザーパワー100 mW、ビーム径 $1\ \mu\text{m}$ で行った実験結果をFig. 6(a)および(b)に示す。ラマンスペクトルには10本の散乱線が認められるが、報告されている $145\ \text{cm}^{-1}$ のバンド<sup>2)</sup>は消失している。得られたスペクトルではおおよそ次のような特徴が認められる。

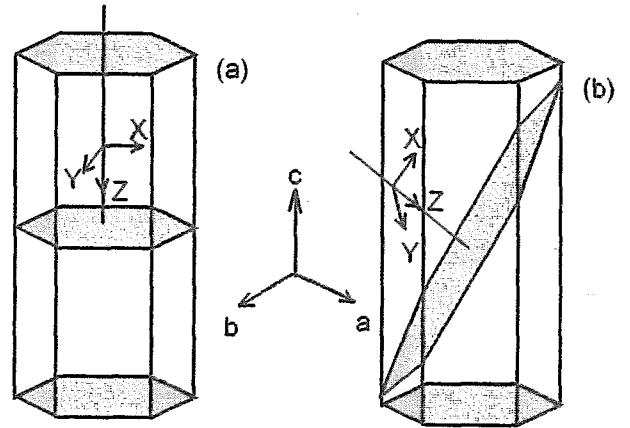


Fig. 5. Samples for attribution of the modes.

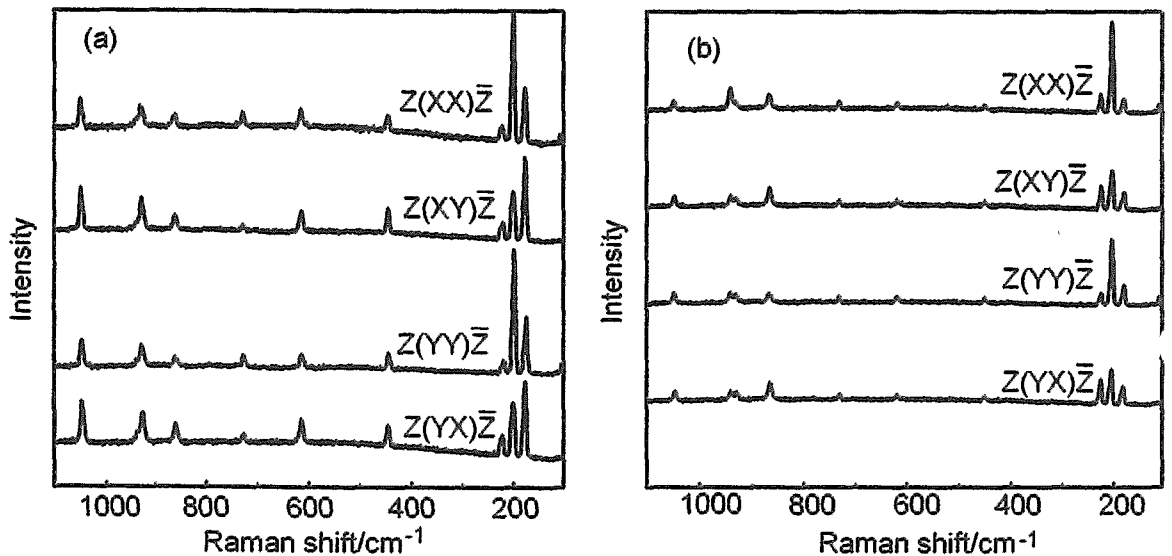


Fig. 6. Spectral variation due to the orientation and optical alignment.

- I. (a)において、 $180, 220, 450, 620, 860, 920, 940, 1040\ \text{cm}^{-1}$ のピークは入射電場と散乱偏光が平行の場合に強度が大。
- II. (b)において $205, 730, 940\ \text{cm}^{-1}$ のピークは $Z(\overline{XX})\overline{Z}$ の場合に強度が大。
- III. (b)において $180, 450, 620, 920, 1040\ \text{cm}^{-1}$ のピークは入射電場がY方向の場合に強度が大。
- IV.  $180, 205, 450, 620, 730, 920, 1040\ \text{cm}^{-1}$ のピークは(a)からの強度が(b)からよりもいずれの配置でも大。

また、 $C_{6h}^2$ の $A_g$ ,  $E_{1g}$ および $E_{2g}$ モードはそれぞれ次のようなテンソルを持つ。

$$A_g = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} \quad E_{1g} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{bmatrix} \quad E_{2g} = \begin{bmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3)$$

ラマンテンソルおよび対称性から予測される振動モードの特性と今回の測定結果を照らし合わせることで、次の表に示す帰属が得られた。

Table 1. Attribution of Raman active vibration modes.

position	180	205	220	450	620	730	860	920	940	1040	cm <sup>-1</sup>
assignment	$E_{2g}$	$A_g$	$E_{1g}$	$E_{2g}$	$E_{2g}$	$A_g$	$E_{1g}$	$E_{2g}$	$A_g$	$E_{2g}$	

また本研究で見られなかった145 cm<sup>-1</sup>の吸収は、したがって $A_g$ モードに帰属されるであろう。また、本研究で得られたラマン活性モードの帰属を用いれば、Siなどの半導体で行われている解析<sup>7)</sup>と同様の手段、すなわちオイラー角だけ傾いた結晶に対するラマンテンソルより計算される強度変化と実験結果をフィッティングすることで、1 μm領域での結晶配向性の解析が可能と考えられる。

## 5. 今後の展望

本研究は構造材料および電子材料として利用されているSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の微小領域での物性評価を目的とし、分光学的手段による微小領域での応力測定ならびに結晶配向性の解析のために必要なラマン活性モードの既約表現への帰属を行った。顕微赤外分光法の測定限界である10 μmφは、セラミックスを多結晶体として取り扱うサイズであり、ラマン同様、微小領域での応力測定に適した手法であると考えており、広く活用されることが望まれる。また顕微ラマン分光法では1 μmφ程度以下の測定領域も可能であり、セラミックスを多結晶体としてではなく配向した結晶と粒界とに分けて取り扱うことも可能であると考えられる。この場合、これまでマクロスコピックに定義されてきた熱膨張率やヤング率などの定数を見直すことで、さらに詳細な情報が得られるであろう。

## 参考文献

- 1) H. Björklund, J. Wasen and L.K.L. Falk, J. Am. Ceram. Soc. **80** 3061(1997).
- 2) N. Wada, S.A. Solin, J. Wong and S. Prochazka, J. Non-crystalline Solids **43** 7(1981).
- 3) V. Sergo, G. Pezzotti, G. Katagiri, N. Muraki and T. Nishida, J. Am. Ceram. Soc. **79** 781(1996).
- 4) K. Honda, S. Yokoyama and S.-I. Tanaka, Appl. Spectrosc. in press.
- 5) S.-I. Tanaka, Proc. The Fifth Inter. Conf. Resid. Stress vol. 1 145(1998).
- 6) K. Honda and S.-I. Tanaka, *ibid* vol. 1 326(1998)
- 7) K. Mizoguchi and S. Nakashima, J. Appl. Phys. **65** 2583(1989).

## Abstract

# Spectroscopic Evaluations of Stress and Crystallographic Orientation of $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramic within Microscopic Region

Katsuya Honda

The spectroscopic methods, micro-IR and -Raman techniques, were applied for evaluation of stress distribution and crystallographic orientation of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> within microscopic regions.

The stress dependencies of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> IR and Raman active bands were evaluated using the four-point-bending jig. The stress dependence parameter of IR-active 1020 cm<sup>-1</sup> band was evaluated as about 2 cm<sup>-1</sup>/GPa. The Raman-active 860 cm<sup>-1</sup> band showed stress dependence of 4 cm<sup>-1</sup>/GPa. The microarea residual stress distribution in the  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic brazed to a steel bar via a copper buffer layer was measured by using those parameters. We found that the tensile stress maximum appeared at about 60  $\mu$ m far from the joint, which was more distant than that expected from FEM calculation.

The vibration modes of the  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Raman-active bands appearing at wave number region between 110 and 1100 cm<sup>-1</sup> were determined by the depolarization experiments using micro-Raman spectroscopy to evaluate the crystallographic orientation. The three intense bands appearing at about 180, 205 and 220 cm<sup>-1</sup> were attributed to the vibration modes of E<sub>2g</sub>, A<sub>g</sub> and E<sub>1g</sub>, respectively. All the remaining peaks were also assigned to individual vibration modes.