

## 論文内容の要旨

論文題目 近接場光学を用いた高空間分解能応力測定法の開発

氏名 富松 透

本論文は、~100 nmの空間分解能で $\text{Al}_2\text{O}_3$ 内部の応力測定を行うために、近接場光学を導入した応力測定手法を確立することを目的としたものである。この目的のために、近接場光学の適用条件下において(1)応力測定時の測定領域、(2) $\text{Al}_2\text{O}_3$ から発生する蛍光のスペクトル特性、(3) $\text{Al}_2\text{O}_3$ の応力と蛍光スペクトルシフトの関係を明らかにし、得られた知見を基に~100 nmの空間分解能で $\text{Al}_2\text{O}_3$ の応力測定を行い、近接場光学を用いた蛍光分光の微小部応力測定の有効性について検討した。

### 第1章

構造用セラミックス材料は、脆性破壊を示すことが知られている。脆性破壊は材料中で局所的に働く応力集中を起点として生じる。セラミックスの中で工業的に用途の多い $\text{Al}_2\text{O}_3$ は、破壊靱性の低い材料であり、微視破壊と密接に関係する応力の分布状態を~100 nmの空間分解能で評価することが必要である。

第1章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 内部の~100 nmオーダーの微小領域の応力測定を検討する上で、従来用いられているセラミックスの応力測定法の適用の限界を示した。ついで光の回折限界に左右されない近接場光を導入した蛍光分光法の、高空間分解能応力測定への適用の可能性について示した。更に、従来の応力測定に用いられているレーザー照射系と近接場光照射系の違いを示し、近接場光学手法を $\text{Al}_2\text{O}_3$ の応力測定に適用するための検討すべき課題を整理し、本研究の目的を明確にした。

### 第2章

第2章では、近接場光学顕微鏡を用いて多結晶 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の蛍光測定時の、蛍光強度と測定条件との関係を明らかにし、この関係から空間分解能を定量的に評価した。

まず、近接場プローブの先端と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 試料の位置関係が、蛍光強度に及ぼす影響を調べた。蛍光強度はプローブと試料間の距離により指数関数的に減少し、近接場プローブの開口径によりこの減衰挙動は変化することが確かめられた。この蛍光強度と測定条件の関係は、近接場プローブ先端 - 試料間距離が開口径に対し小さい場合に、近接場光と試料の相互作用を考慮した双極子間相互作用モデルと一致することが明らかになった。上記の条件を満たさない場合は、近接場光よりも光の伝播光によって発生する蛍光が支配的になると考えられた。

次に、多結晶 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の試料の表面に部分的にAuを蒸着し、Au膜端部の近傍で近接場光プローブを走査し、蛍光強度の変化を測定した。この $\text{Al}_2\text{O}_3$ の照射面積の変化に伴う蛍光強度の変化から、近接場光の測定における面内方向の測定領域を評価した。この結果、測定領域は、近接場プローブの開口径に比例することが分かった。これによって、最小で~150 nmの空間分解能での応力測定が可能であることを実証した。

### 第3章

第2章で行った一連の測定により、近接場光を用いた測定の空間分解能を定量的に評価できた。しかし、これらの検討法では、試料内部の深さ方向の測定領域を評価することができない。第3章では、蛍光の検出深さ領域を把握するため、試料厚さが蛍光強度に及ぼす影響を検討した。

単結晶 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 試料をくさび形に加工した試料の表面上で、試料厚さの厚い方向から薄い方向に向かって近接場プローブを走査しながら蛍光測定を行った。プローブ先端の励起電場方向を変えて蛍光測定を行った結果、試料厚さの減少に伴い、蛍光の強度も減少することが分かった。しかし、くさび先端部では、プローブの励起電場が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 先端の微小表面に垂直な時に、急激な蛍光強度の上昇が認められた。励起電場が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 先端の微小表面に平行な時は、この現象は認められなかったことから、この現象は、試料端面での反電界の発生に起因する近接場光の特有の現象であると考えられた。この現象を無視できる領域で、深さ方向の測定領域を検討した結果、測定領域は近接場プローブの開口径程度の大きさであることを明らかにした。

#### 第4章

第4章では、近接場光照射下で単結晶 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の蛍光スペクトル形状の変化に及ぼす $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中のCr濃度の影響を調べた。近接場照射時の蛍光の強度は、Cr濃度及び測定面の結晶方位によって変化することが明らかになった。また、蛍光スペクトルの $R_1$ 、 $R_2$ ピークの強度比についてCr濃度との関係を調べた結果、 $R$ ピーク強度比は0.2 mass%までは濃度依存性を示さず、結晶方位のみに依存することが分かった。これにより、この濃度範囲で $R$ ピークの強度比を用いて、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶方位面の評価ができる可能性があることを示した。Cr濃度が1.05 mass%以上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ のスペクトルは、Cr濃度が0.5 mass%以下の低Cr濃度のものとはスペクトル形状が大きく異なることが分かった。これにより、1 mass%以下の低Cr濃度の範囲で、蛍光スペクトルによる応力算出が可能であることが分かった。更に、蛍光の $R$ ピークの波数も、Cr濃度によって変化することが分かった。これによって、蛍光ピークのシフト量から応力を算出する際、Cr濃度0.1 mass%の変動が15 MPaの応力値の誤差に対応することが明らかになった。

#### 第5章

第5章では、第4章で示唆した結晶方位同定法の可能性を詳細に検討するため、近接場光の電場と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 試料の結晶方位との関係が、蛍光スペクトル形状の変化に及ぼす影響を調べた。単結晶 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を異なる結晶方位面で切断し、切断面の研磨を行い、この研磨面を測定面として近接場光照射下での蛍光測定を行った。この結果、蛍光スペクトルは $\text{Al}_2\text{O}_3$ の[0001]方向と励起電場方向との角度に強く依存することが明らかになった。更に、結晶方位と蛍光発光特性との関係は、従来のレーザー光照射系で得られている関係とほぼ等しいことを明らかになった。これらの結果から、 $R$ ピークの強度比( $I_{R2}/I_{R1}$ )の値を用いて、近接場偏光電場を変えて照射を行うことにより、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の[0001]方位を決定できることが分かった。この方法により、任意の結晶方位の $\text{Al}_2\text{O}_3$ の応力測定と結晶方位の同定が可能となり、応力成分を分離して求めることができる可能性が示された。

#### 第6章

第2章~第5章で、近接場光照射下で得られる $\text{Al}_2\text{O}_3$ の蛍光スペクトルに及ぼす試料のCr濃度、結晶の異方性、近接場光照射条件の影響を明らかにした。しかし、実際に近接場光照射下での $\text{Al}_2\text{O}_3$ の応力算出法を定めるためには、応力と蛍光ピーク波数シフト量との関係を明らかにする必要がある。

この関係を求めるため第6章では、単結晶 $\text{Al}_2\text{O}_3$ にガラスを接合し $\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面の熱応力を利用すること

によって、近接場光照射時の応力と蛍光のピーク波数シフトの関係を明らかにした。まず、有限要素法によりこの接合体の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面部の熱応力分布を求め、接合体上で、応力とピーク波数シフトの比較が可能な $\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面領域を決定した。この領域で近接場光による蛍光測定を行うと同時に、応力弛緩法によって表面の応力を求めることにより、応力と蛍光ピーク波数シフトとの関係を調べた。この結果、接合体の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面には圧縮応力が働いており、蛍光のピークは、応力が働いていない場合のピークに対し低波数側に現れることが分かった。また、応力が  $-250\sim 0$  MPaの範囲ではピーク波数シフトと応力の関係は、線形関係にあり、レーザー照射系で得られた関係と一致していることが分かった。従って、近接場光を用いた応力測定の際、レーザー照射系で求められている応力と蛍光ピーク波数シフトとの関係を直接利用できると考えられた。

## 第7章

第7章では、第2~6章で得られた知見を基に、近接場光を用いた応力測定法の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料への応用について検討した。

まず、平均粒径  $5\ \mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 多結晶を試料とし、試料表面で近接場光を用いた蛍光測定を行った。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 多結晶表面において、ピークの強度比は結晶粒内部では大きな差がなく、異なる結晶粒で違いがあることが分かった。この結果から、それぞれの結晶粒の結晶方位の違いを検出できる可能性が示された。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 多結晶表面のピーク波数シフト分布は、結晶粒界の形状を反映した分布となることが明らかになった。ピークシフト量から応力を概算した結果、応力のばらつきの幅は $\sim 300$  MPa程度であることが明らかになった。

また、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Glass}$ 接合体を作製し、接合界面に垂直に亀裂を導入することにより、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 部で局所的に応力の特異性が形成されている試料を作製した。この試料の応力の特異性を示す部分を含む微小領域で、近接場光を用いた蛍光測定を行った結果、ピークシフトは従来報告されている応力特異性の分布と類似した分布となった。ピークシフト量から応力を概算した結果、 $\sim 5\ \mu\text{m}$ の領域で $\sim 700$ MPa以上の応力の変動があることが明らかになった。これらの測定から、近接場光を用いた微小領域の応力測定法の有効性を実証することができた。

## 第8章

本論文の結果を総括し、以下の結論を得た。

- (1) 近接場光学手法を用いることによって、 $\sim 150$  nmの空間分解能で $\text{Al}_2\text{O}_3$ 内部の応力測定が可能であることが分かった。
- (2) 近接場光適用条件下で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中Cr濃度、結晶方位、応力が蛍光スペクトル形状に及ぼす影響を明らかにした。
- (3) この方法を用いて、 $10\ \mu\text{m}$ 以下の領域で応力の変動がある $\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料内の応力分布を明らかにすることができた。

以上のように、本論文は近接場光学手法の $\text{Al}_2\text{O}_3$ の応力測定への適用可能条件を検討することにより、近接場光学を用いた、 $\sim 100$  nmの空間分解能の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 内部応力測定法を確立し、この手法の有効性を実証したものである。