

# Cr<sup>3+</sup> からの蛍光を利用した走査型高速微小部 応力測定装置の設計と試作

A new high-speed scanning local stress measurement system using Cr<sup>3+</sup> fluorescence

垣澤 英樹\*・川添 敏\*・香川 豊\*\*

Hideki KAKISAWA, Satoshi KAWAZOE and Yutaka KAGAWA

## 1. 緒 言

多結晶体セラミックスの内部には、構成する結晶粒の異方性や複合化による第2相の存在によって導入される熱応力、材料作製時や加工時に導入される残留応力など様々な内部応力が存在している。例えば、工業的に多く用いられている Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、結晶方位によって異なる熱膨張係数と弾性率を持っており、材料内部には熱膨張係数の異方性によって～400 MPa 程度の大きさを持った熱応力分布が生じるといわれている。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中のミクロな熱応力とマクロな力学特性は密接な関係を持っている。従って、材料中の局所的応力分布を結晶粒オーダーのディメンジョンで測定し、ミクロな不均一性が材料の特性に及ぼす影響を評価することは非常に重要である。

微小部分の応力測定方法として、ラマン分光法、蛍光分光法などの光学的手法は光学顕微鏡と組み合わせることににより優れた空間分解能を得ることが可能である。また、試料の準備が簡単であることや、測定温度や雰囲気制限が少ないことなど多くの利点を持っている。特に、顕微鏡蛍光分光法はスペクトル強度が強く検出が容易である。

この原理を利用した従来の測定方法は、一度の測定で一点の測定を行うものがほとんどで、クラック近傍の2次元応力分布を測定しようとすると長い時間をかけて膨大な数の点測定を繰り返さなければならない。この方法では測定の効率が悪い上に、クラック進展中に変化する動的な応力分布を測定することは不可能である。しかし、平面上を連続的に走査して二元応力測定を可能にした装置の開発例は非常に少なく、結晶粒径オーダーの空間分解能で、かつ動的な挙動を追跡できる速さで2次元応力分布の測定を行った報告はない。

ここでは、顕微鏡蛍光分光法を利用して材料中の結晶粒オ

ーダーの二次元応力分布を短時間で測定出来る装置の開発を行い、基本性能を調べた結果を報告する。

## 2. 測定原理

本研究で用いた装置では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中に含まれる Cr<sup>3+</sup> からの蛍光のピークシフトを利用して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に働く応力を測定することを前提とした。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に波長の短いレーザーを照射すると Al<sup>3+</sup> の置換原子として存在している Cr<sup>3+</sup> の 3d 電子軌道の3つの電子が励起され、それらが基底状態に戻る過程で2つのピークを持った蛍光スペクトル（ピーク波数：R 1=14400 cm<sup>-1</sup>, R 2=14430 cm<sup>-1</sup>）を発する。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に力が働く（ひずみが生じる）と、構成イオン間の距離が変化し電子状態や振動状態の遷移エネルギーが変化するため、この蛍光のピーク波数が変化する。蛍光のピーク波数のシフト量 ( $\Delta\nu$ ) と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に働いている応力 ( $\sigma_{ij}$ ) の関係は

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

で表される<sup>1)-5)</sup>。ここで、 $\Pi_{ij}$  はピエゾスペクトロスコピック定数である。この関係を用いて、Cr<sup>3+</sup> のピーク波数 (R 1=14400 cm<sup>-1</sup>, R 2=14430 cm<sup>-1</sup>) シフトから Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に働いている応力を計算することが可能である。

多結晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では、多数の結晶粒を含む領域からのピークシフトの平均値  $\Delta\bar{\nu}$  から測定領域の平均応力 ( $\bar{\sigma}$ ) を得ることができる。 $\Delta\bar{\nu}$  と  $\bar{\sigma}$  の間は

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{1}{3} (2\Pi_{11} + \Pi_{33}) \bar{\sigma} \dots\dots\dots (2)$$

の関係がある<sup>1)-5)</sup>。ここで、 $\Pi_{11}$ ,  $\Pi_{33}$  はそれぞれ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の a 軸および c 軸に沿った応力によるシフトに対応した定数であり、 $(2\Pi_{11} + \Pi_{33}) = 7.62 \text{ GPa}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  である<sup>6)</sup>。今回の測定では、レーザー光の密度関数の半値幅と結晶粒径はほぼ等

\*東京大学生産技術研究所

\*\*東京大学生産技術研究所 材料界面マイクロ工学研究センター

研 究 速 報

しいディメンジョンであり、この式を適用するのは適切でないが、結晶粒単位の領域内での有意なピークシフトを検出することが可能かどうかを判断する目安としてこの式を用いてシフト量を応力に換算した。

2. 装置の概要

設計・試作した装置は、レーザー光を2次元で試料上を走査させ、試料から発生した蛍光を分光し得られたスペクトルを2次元 CCD 素子で検出するものである。2次元 CCD 素子を用いることによって一水平方向走査ラインの蛍光の検出を一度に行うことが可能になる。検出された蛍光スペクトルから決定されたピークシフトを用いて試料上の各点の応力を計算し、応力マッピング図を表示することができる。

レーザー光源には最大出力 2 W (457.9-514.5 nm 全波長同時発信時) の Ar<sup>+</sup> レーザー発振器 (日本電気, GLS 3280) を用い、横方向単一モード (TEM<sub>00</sub>)、ビーム径 1.2 mm (1/e<sup>2</sup>強度)、ビーム拡がり角 0.5 mrad、波長 514.5 nm のレーザー光 (最大出力 0.8 W) を発振させる。このレーザー光を共焦点レーザー走査顕微鏡ヘッド (レーザーテック, 1 LM 21) 内に導入した。レーザー発振器からヘッドまでの光路は約 600 mm である。ヘッド内部の音響光学偏向 (AO) 素子で図1のように連続的に水平方向 (x 方向) の走査を行い、さらに水平方向に走査するレーザー光をガルバノミラー (振動ミラー) で垂直方向 (y 方向) に移動させる (最大 525 行) ことによって、試料上でレーザー光の 2 次元走査を行う。レーザー走査顕微鏡の走査速度は水平方向が 15.73 kHz、垂直方向が最高 60 Hz である\*。

\*本装置では垂直方向の移動速さは CCD コントローラから出される信号によって制御される

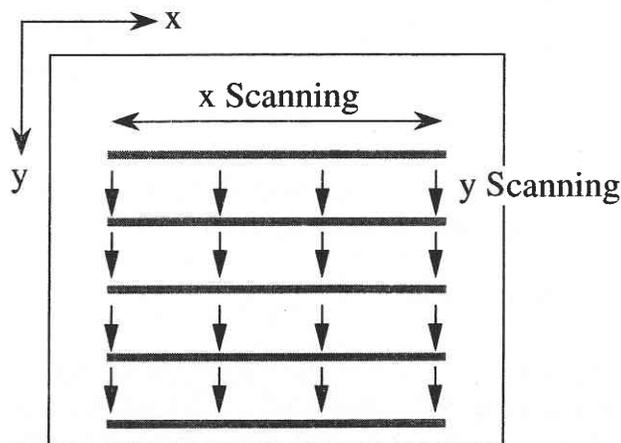


図1 音響光学偏向素子 (AO 素子) によるレーザーの走査方法

図2はレーザー光および蛍光の装置内の光路を示したものである。試料上を走査するレーザー光は、水平方向の走査速度が水平方向の走査速度よりもはるかに速いため、測定中には水平方向に伸びた帯状の光がガルバノミラーの角度の変化によって垂直方向に移動していくように見える。この帯状の光が照射された部分からの蛍光を再びガルバノミラーを経由して分光系へ導出する。したがって、レーザー走査顕微鏡ヘッドから導出される蛍光像は水平方向の一水平ライン分の帯状の像であり、垂直方向の移動によって異なる垂直方向位置のライン像が逐次得られることになる。

レーザー顕微鏡から導出された一水平方向走査ライン分の帯状の光を本装置のために特別に設計した小型分光器で分光し、分光した像を CCD 素子 (Princeton Instrument, Inc., LN/CCD-576-E/1) (縦 384×横 576 ピクセル) で検出する。このとき、2次元 CCD 素子を用いることによって一水平方向走査ラインの蛍光スペクトルを一度に測定することが可能である。CCD 素子は横方向が波数軸を、縦方向が水平方向の位置を表すように設置されている。従って、水平方向の空間分解能は CCD 素子の縦方向のピクセル数となる。得られた CCD イメージ (スペクトルデータ) をコンピュータに取り込む。一水平方向走査ラインの取り込みの完了と同時に TTL 信号をレーザー顕微鏡ヘッドに送りガルバノミラーを作動させ、水平方向走査ラインを垂直方向に一行分移動させる。この操作を繰り返し、二次元の

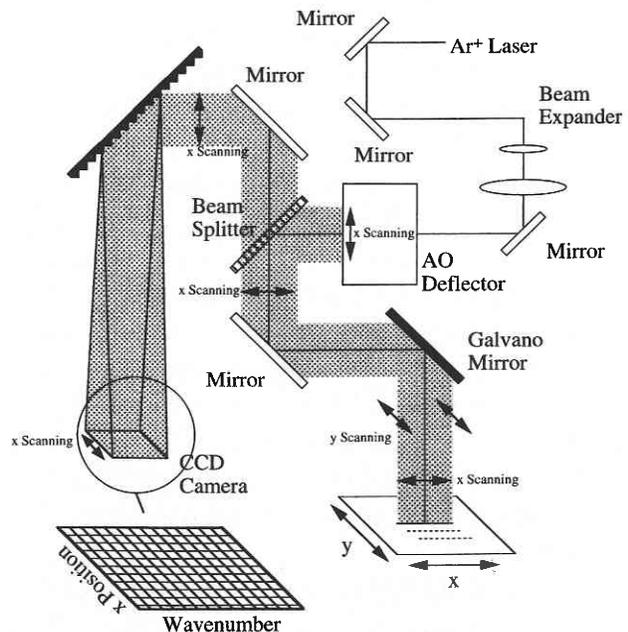


図2 試作した装置の構成図

蛍光分光を行うことができる。

コンピュータに取り込まれたスペクトルデータは特別に開発したピークシフト測定用ソフトによって解析する。このソフトではピークの初期値及び半値幅を与え、ローレンシアン、ガウシアンまたは両方を任意の割合で足し合わせたものでスペクトル曲線のフィッティングを行う。材料力が働いていないときの基準ピーク波数を与え、各位置ごとのシフト量を計算する。ソフトの解析から得られたシフト量を用いて応力を計算し、応力マッピング図を作成する。

### 3. 装置の性能

#### 3.1 走査範囲および走査時間

水平方向に伸びた帯状の光を垂直方向に移動させるガルバノミラーの動作確認を行った。一水平方向走査ラインの取り込みの完了と同時に TTL 信号がレーザー顕微鏡ヘッドに発信されガルバノミラーが作動し、水平方向走査ラインを垂直方向に一行分移動させることができた。この動作を連続して行うことにより、2次元走査を行うことができた。このとき、測定可能な視野は対物レンズを変えることにより、約  $270 \times 200 \mu\text{m}$  (水平方向 $\times$ 垂直方向) から約  $5.4 \times 4.0 \text{ mm}$  まで変化させられる。

#### 3.2 スペクトル分解能

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  を 0.5 wt % 含む  $\text{Al}_2\text{O}_3$  焼結体を研磨し、約 0.3 mW の  $\text{Ar}^+$  レーザー光 (波長 514.5 nm) で研磨面の走査を一次元 (水平方向) で行った。図 3 に発生した蛍光のスペクトルを 2次元 CCD 素子で検出した例を示す。CCD 素子の縦方向のピクセル数が分光前の水平方向スキャン幅を表しており、縦方向のピクセルを使用して x 方向の分解能を得る

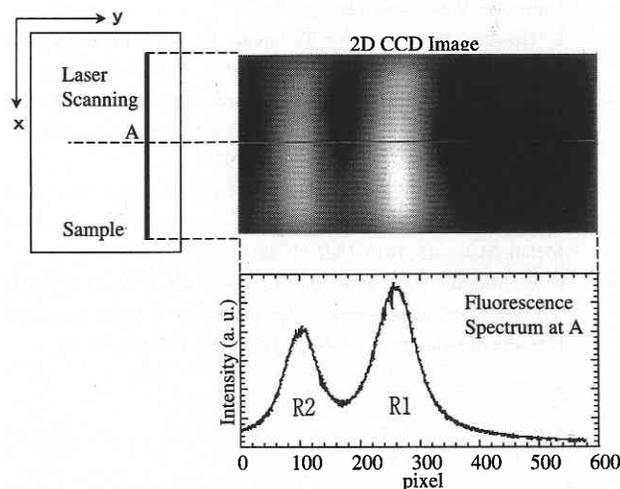


図3 CCDによるR1およびR2ピークの検出例

ことが可能であることが確認された。得られた2次元 CCD イメージの横方向の断面 (A 点から発生した蛍光のスペクトルを表す) からわかるように、横方向のピクセルを用いて  $\text{Cr}^{3+}$  の R1, R2 の 2つのピークを識別することができた。

#### 3.3 空間分解能

対物レンズによって集光された励起光を対象物に照射したとき、検出される蛍光は焦点および焦点のごく近傍から発生する蛍光を積算したものになる。すなわち、検出される蛍光の強度は、例えば x 方向では

$$I_x(X) = \int_{-x}^{L-x} g_x(u) du \quad \dots \dots \dots (2)$$

である。ここで、 $g_x(u)$  は与えられた測定系での蛍光強度の x 方向の密度関数を焦点からの距離  $u$  の関数として表したものである。装置の空間分解能を評価するため、x, y 方向の密度関数の測定を行った。x 方向に関しては、エッジが直角になっている厚さ  $\approx 1 \text{ mm}$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  板を走査光に対して図 4(a) のように置き、走査線上の各点での蛍光ピーク強度  $I_x(x)$  を得た。走査は 10-20 回行い、得られた  $I_x(x)$  の平均値  $\bar{I}_x(x)$  を微分することにより x 方向の密度関数

$$g_x(x) = \frac{d\bar{I}_x(x)}{dx} \quad \dots \dots \dots (3)$$

を得た。y 方向に関しては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  板を走査光に対して図 5(a) のように置き、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  板のない領域から走査を開始し走査光が完全に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  板の存在する領域に入るまで走査を行い、各走査線での蛍光ピーク強度の平均値を  $\bar{I}_y(y)$  とした。x 方向と同様にこれを微分することにより y 方向の密度関数  $g_y(y)$  を得た。

図 4(b) に測定された  $I_x(x)$  および得られた  $g_x(x)$  を示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  板が存在する場所では蛍光の強度は一定であるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  板の縁の近傍で強度は急激に減少し始め、端部から約  $15 \mu\text{m}$  の間にほぼゼロになっている。 $g_x(x)$  は最大値をとる位置を中心にほぼ対称な形をもっており、ガウス分布でよく近似できた。このときの半値幅は約  $5 \mu\text{m}$  であった。一方、y 方向では、図 5(b) のように  $\text{Al}_2\text{O}_3$  板の縁の近傍での  $I_y(y)$  の減少は x 方向のほぼ 1/2 の約  $10 \mu\text{m}$  の間に完了しており、x 方向と比較して空間分解能が優れていることがわかった。 $g_y(y)$  の形状は、最大強度をとる位置を中心にほぼ対称で中心部近傍の密度が高い台形型であった。

作製した装置の空間分解能は対物レンズの開口数、CCD 素子の解像度、スキャン幅によって決まる。スキャン機構および検出系の性能から空間分解能を考えると 50 倍の対

研 究 速 報

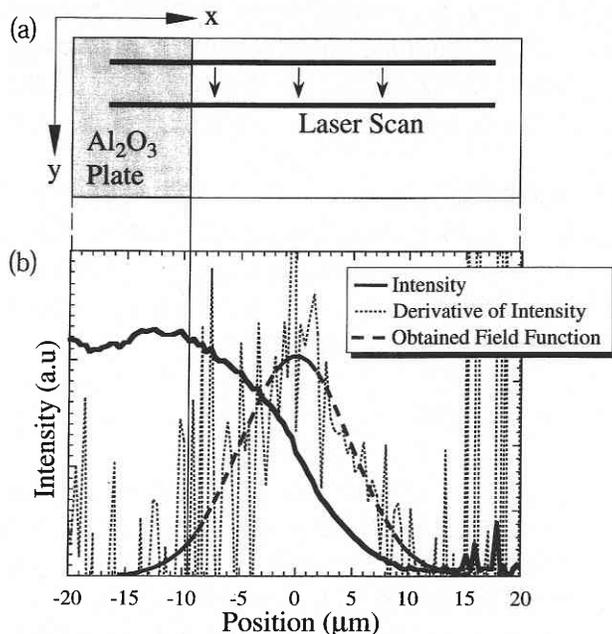


図 4 x 方向の分解能測定例

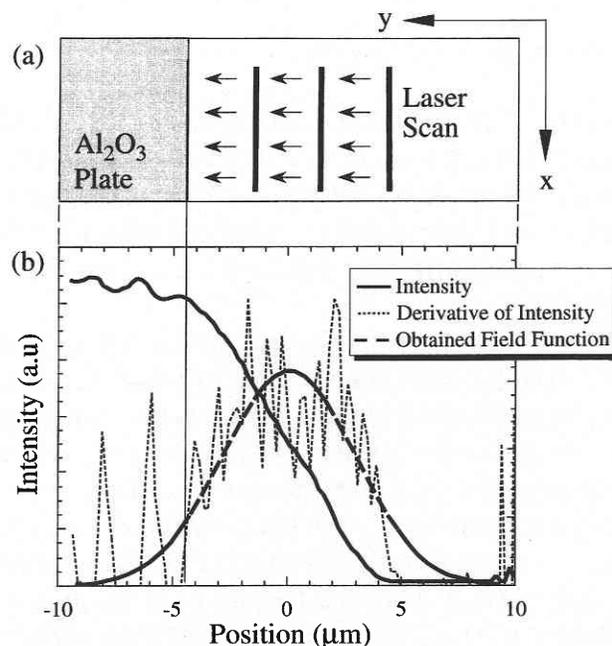


図 5 y 方向の分解能測定例

物レンズを用いた場合、水平方向 270 μm の範囲を CCD 素子の縦方向の 384 ピクセルで検出することになる。また、垂直方向に関しては 200 μm の範囲を 525 行の走査を行うことになる。したがって、結晶粒径オーダー (〜 μm) の分解能は十分に得られるはずであり、測定された空間分解能は、装置の性能を最大限に引き出しているとはいえない。原因としてはレーザー光のビームを試料上で集光していないことやレーザー光のビームサイズが大き過ぎることなどが考えられる。光学系を調整すれば μm オーダーまで向上させることは十分可能であると考えられるが、現状で得られた分解能は 10 μm オーダーであった。

5. 結 論

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中から発生する Cr<sup>3+</sup> 蛍光のピークシフトを用いた走査型顕微蛍光分光法を利用して材料中の結晶粒オーダーの二次元応力分布を短時間で測定出来る装置の開発を行った。本装置の空間分解能は、密度関数の反値幅 ≈ 10 μm 以下が達成されたが、スキャン機構および検出系の性能から考えると装置の性能を最大限に引き出しているとはいえず、今後の検討が必要である。なお、本装置により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 多結晶では 10 μm オーダーの応力場を測定することが可能であることが明らかになった。

(2000 年 10 月 18 日受理)

参 考 文 献

- 1) R. H. Reinhold and J. W. Ager, "Quantitative Stress Mapping in Alumina Composites by Optical Fluorescence Imaging," *Acta Mater.* 44, 625-641 (1996).
- 2) A. L. Schawlow, "Fine Structure and Properties of Chromium Fluorescence in Alumina and Magnesium Oxide" in *Advances in Quantum Electronics* ed. by J.R. Singer, pp. 50-64, Columbia University Press, New York (1961).
- 3) L. Grabner, "Spectroscopic Technique for the Measurement of Residual Stress in Sintered," *J. Appl. Phys.* 49, 580-583 (1978).
- 4) Q. MA and D. R. Clarke, "Stress Measurement in Single Crystal and Polycrystalline Ceramics Using Their Optical Fluorescence," *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 1433-1440 (1993).
- 5) Q. MA and D. R. Clarke, "Measurement of Residual Stresses in Sapphire Fiber Composites Using Optical Fluorescence," *Acta Metall. Mater.* 41, 1817-1823 (1993).
- 6) R. G. Munro, G. J. Piermarini, S. Block, and W. B. Holtzapfel, "Model Line-Shape Analysis for the Ruby R Lines Used for Pressure Measurement," *J. Appl. Phys.*, 57, 165-169 (1985).