

水素プラズマによる欠陥終端処理後の a-C:H 膜に対する 表面増強ラマン分光法による分析

Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of a-C:H film after defect termination with hydrogen plasma treatment

岐大院自然¹, 名大院工², 名大低温プラズマ³, 岐大工⁴, 富士電機⁵ ○(M2)古橋 未悠¹

野老山 貴行², 大橋 靖之², 近藤 博基³, 上坂 裕之⁴, 中島 悠也⁵, 古木 辰也⁴, 石川 健治³, 堀 勝³, 梅原 徳次²

Gifu Univ. Grad. Sch.¹, Nagoya Univ. Grad. Sch.², Nagoya Univ. cLPS³, Gifu Univ.⁴, Fuji Electric⁵

○Miyu Furuhashi¹, Takayuki Tokoroyama², Yasuyuki Ohashi², Hiroki Kondo³, Hiroyuki Kousaka⁴,

Yuya Nakashima⁵, Tatsuya Furuki⁴, Kenji Ishikawa³, Masaru Hori³, Noritsugu Umehara²

E-mail: x4524083@edu.gifu-u.ac.jp

水素化非晶質炭素(a-C:H)膜に対して水素プラズマを照射することで、膜表面の欠陥を水素ラジカルで終端することが可能である¹⁾。しかし、ESR (Electron Spin resonance) 測定では膜全体の欠陥密度の平均値を計測するため、水素プラズマの影響層の欠陥密度は未解明である。そこで本研究では、ESR 装置内で a-C:H 膜への水素プラズマ照射と欠陥密度の計測を行い、欠陥密度の減少を確認したのち、表面増強ラマン分光法 (SERS; Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) で水素プラズマ処理の影響層の深さを明らかにする。具体的には、膜に研磨痕を設け、研磨深さが異なる場所からラマンスペクトルを得ることで水素プラズマの影響層の深さを同定し、ESR 測定結果から影響層だけの欠陥密度を試算する。

水素プラズマを照射する a-C:H 膜は、PECVD を用いて、チャンバー内に Ar ガスを 12sccm, CH₄ ガスを 60sccm 導入し、真空度を 40Pa とし、パルス状の負電圧 700V を試験片に印加して成膜した。その時の成膜時間を 1 分と 15 分とし、それぞれの膜厚が 25nm と 700nm の a-C:H 膜を作製した。水素プラズマ処理では、ESR 装置内に H₂ ガスを 30sccm 導入し、真空度を 100Pa とし、マイクロ波 36.8W の投入を 15 分行った。図 1 に膜厚 25nm の a-C:H 膜への水素プラズマ処理前後に ESR 装置で計測した欠陥密度を示す。図より、水素プラズマを照射することで単位体積当たりの欠陥密度が $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度から $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度まで減少する結果が得られた。次に、膜厚が 700nm の a-C:H 膜に対して直径 30cm の鋼球とダイヤモンドスラリーを用いて鋼球の回転数を 100 rpm, 研磨時間を 1s とし、最大研磨深さ 70 nm 程度の円弧上研磨痕を作製した。膜構造の SERS 分析のために、研磨痕に金ナノ粒子を塗布し、532 nm のレーザーを入射してラマンスペクトルを得た。本手法は膜表面 1 nm 程度の膜構造分析が可能であるとされる²⁾。得られたラマンスペクトルをガウス関数により波形分離し、G ピークの強度とバックグラウンドを求めた。そこから崔らの手法³⁾に基づいて、膜中の水素含有率を推定した³⁾。その結果を図 2 に示す。図より 0~23nm にわたって膜中の水素含有量の増加がみられ、増加量は 23~64nm にかけて急激に減少する結果が得られた。そのため、膜厚 25nm の欠陥密度は均一に $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度になっていることが示唆された。(本研究の一部は、名古屋大学低温プラズマ科学研究センターにおける共同利用・共同研究として実施された。)

参考文献 1) Y. Ohashi, et al., Defect termination mechanism in amorphous carbon films by atomic hydrogen radicals, 41st International Symposium on Dry Process (DPS2019) 2) T. Tokoroyama, et al., The Measurement of DLC Topmost Surface by SERS, 3rd Czech-Japan Tribology Workshop, S-4, 2019 3) 崔峻豪, 石井啓資, 加藤孝久, 川口雅弘, ラマン分光法による DLC 膜の機械特性評価および予測 (第 1 報), トライボロジスト, Vol.58, No.8, 2011, pp596-602, 2013

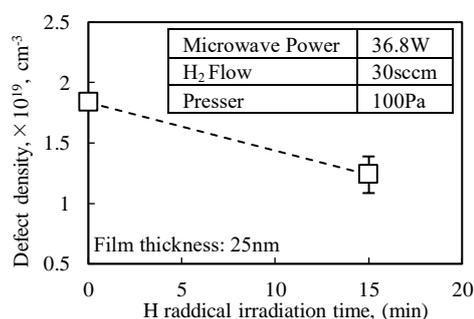


図 1 水素プラズマ照射時間に対する膜欠陥密度

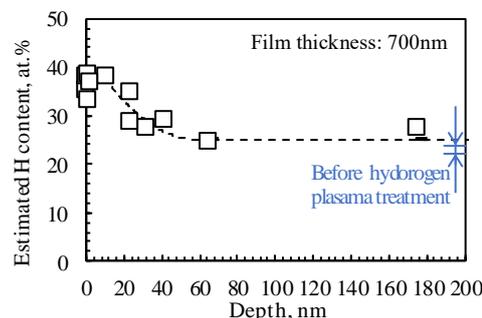


図 2 膜表面からの深さに対する膜中の水素含有量