

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜の 非破壊分析

丹下 祥之

ユーザーベネフィット

- ◆ 赤外ラマン顕微鏡AIRsightは、赤外顕微鏡では分析できない炭素材料の分析が可能です。
- ◆ カーブフィット機能を使用することで、DLC膜の結晶性や水素濃度など、様々な視点から膜質を評価できます。

■はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は、炭素や炭化水素からなる非晶質 (アモルファス) 硬質膜であり、sp²結合を持つグラファイトとsp³結合を持つダイヤモンドの中間に位置した材料です。DLC膜は複数の優れた特長を持つため、身の回りのあらゆる製品に利用されています。例えば、優れた耐磨耗性、低摩擦特性から、切削工具の刃先や軸受の表面に成膜されています。また、ガスバリア性に優れることから、酸化しやすい飲料の容器内面にも使用されています。幅広く応用されているDLC膜は、使用用途に応じて、炭素の結合状態や膜中の水素濃度を調整し、膜質を変化させています。一方で、結合状態や水素濃度は膜質のばらつきの原因にもなるため、生産時や受入時にそれらを測定し、管理することが重要です。

ラマン分光法は、炭素材料の結合や構造を感度良くとらえることから、DLC膜の品質管理の手段として用いられます。他のDLC膜の分析手法であるX線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) と比較して、測定の準備も簡単で、試料を損傷する危険性も少なく非破壊で測定できる特長があります。XPSによるDLC膜の分析事例については、Application News No. K78をご覧ください¹⁾。

赤外顕微鏡とラマン顕微鏡が一体となった当社赤外ラマン顕微鏡AIRsightは、炭素材料を始めとする様々な部品・材料の分析に1台で対応できます。AIRsightの外観を図1に示します。AIRsightを使用することで、赤外分光法とラマン分光法それぞれの分析法における得手不得手を補い合うだけでなく、同一試料に対して両方の分析法で測定し、精度の高い定性分析を実現することも可能です²⁾。また、AIRsightは顕微システムであるため、外観の不良箇所や目的の部位に対して、微小部をピンポイント測定することができます。今回はシリコンウェハに成膜したDLC膜について、赤外ラマン顕微鏡AIRsightのラマン測定機能を用いて分析した事例をご紹介します。



図1 AIRsight™の外観

■DLC膜のラマンスペクトル評価項目

今回取り上げる評価項目および関係する特性をまとめたものを表1に示します。また、ここで扱う指標を図2に示します。Iは補正ベースラインからピークトップまでの強度、Nは強度ゼロから補正ベースラインまでの強度、FWHMは半値幅を表します。

表1 DLC膜のラマンスペクトル評価項目

| 項目 | 内容 | 特性 | 文献 |
|----------------|--|--|----|
| I(D)/I(G) | Dバンド (1350cm ⁻¹ 付近) と Gバンド (1550cm ⁻¹ 付近) の強度比 | 結晶構造の乱れ (sp ³ /sp ² 比) | 3) |
| FWHM(G) | Gバンドの半値幅 | 結晶性 (sp ² 結合)、ヤング率、密度 | 4) |
| log(N(G)/I(G)) | Gバンドの位置におけるベースラインと強度の比 | 水素濃度 | 5) |

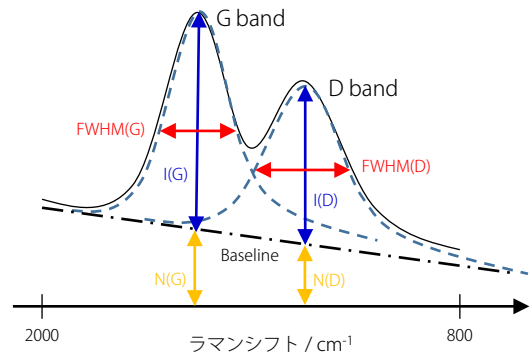


図2 DLC膜のラマンスペクトルの評価項目模式図

I(D)/I(G)は結晶構造の乱れを表す指標です。DLC膜のラマンスペクトルは、1550 cm⁻¹付近にG (Graphite) バンド、1350 cm⁻¹付近にD (Disorder) バンドが現れます。Gバンドは鎖状・環状すべてのsp²結合の振動に由来します。一方で、Dバンドは結晶構造の乱れによって生じたsp³結合の振動に由来します。DLC膜のラマンスペクトルを波形分離して得られたGバンドとDバンドの強度比を評価することで、結晶構造の乱れを定量的に評価できます。

Gバンドの半値幅 (FWHM(G)) はsp²結合の結晶性を表す指標であり、一般的に非晶質の度合いが高まると、FWHM(G)が広がることが知られています。よって、半値幅を確認することで、DLC膜の結晶性を評価することが可能となります。また、FWHM(G)は密度、ヤング率と正の相関があると報告されており、非接触で膜の機械特性を推定するための有効な指標とも言えます。

log(N(G)/I(G)) は水素濃度の指標です。ラマン分光法で水素を含むDLC膜を測定すると、蛍光の影響を受けて図2におけるN(G)値だけベースラインが上昇します。なお、蛍光強度は水素濃度以外にレーザー強度などの任意の条件も影響します。ラマン散乱強度I(G)と蛍光成分強度N(G)の比を取ることで、任意条件の影響を除いた水素濃度を評価できます。

■ 測定試料と測定条件

今回は、測定試料としてDLCを成膜したシリコンウェハを2種類用意しました。成膜はともにCVD（Chemical Vapor Deposition）法で行いました。2つの試料は、それぞれ原料ガスにCH₄、C₂H₂を用い成膜を行いました。また、膜質のばらつきを確認するため、それぞれの試料で中央付近（Center）と外縁付近（Periphery）の2カ所を測定しました。測定条件を表2に示します。

表2 測定条件

| | |
|----------------|---------------------------|
| 装置 | : IRTTracer™-100、AIRSight |
| ラマン分光測定 | |
| 積算回数 | : 100 |
| 露光時間 | : 1.0 sec |
| 対物レンズ | : 50倍 |
| 励起波長 | : 532 nm |
| 検出器 | : CCD |

■ カーブフィット機能を用いたデータ解析

AIRSightを制御するソフトウェアAMsolutionは、赤外スペクトルやラマンスペクトルの重なり合ったピークをソフトウェア上で分離するカーブフィット機能を標準装備しています。今回実施したカーブフィットの設定条件を表3に示します。条件を設定すればあとは自動で計算し、最大誤差内に収まる最適なピーク分離の結果を出力します。また、分離したピークに対して、位置や強度、半値幅、ピーク面積も算出することができるため、強度の比較などの解析が行えます。カーブフィット機能によりデータ解析したDLC膜のラマンスペクトルの一例を図3に示します。ここで、図3はCH₄ガスによって成膜したシリコンウェハについて、中央付近で測定したラマンスペクトルをデータ解析した結果です。図3を見ると、この機能を用いることで、DLC膜のDバンドとGバンドが簡単に分離できることがわかります。

なお、同様に外縁付近で測定したラマンスペクトル、およびC₂H₂ガスによって成膜したシリコンウェハの中心および外縁付近で測定したラマンスペクトルについては、紙面の関係上、ここでは省略させていただきます。

表3 カーブフィットの設定条件

| | |
|-----------|------------------------------|
| ピーク位置 | : 1350、1551 cm ⁻¹ |
| 半値幅 | : 100 cm ⁻¹ |
| パラメータ固定 | : 固定しない |
| 関数 | : Gaussian |
| ベースラインの次数 | : 1次 |
| 波数範囲 | : 900~1800 cm ⁻¹ |
| 最大誤差 | : 0.01 |

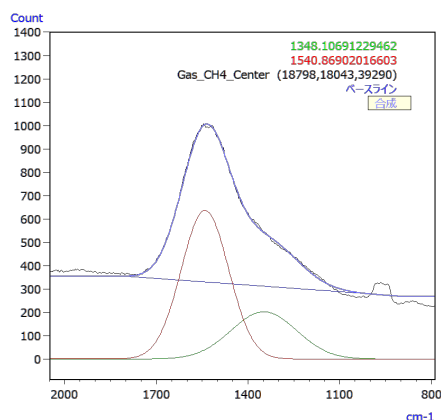


図3 カーブフィットの結果

■ 膜質の評価結果

測定したラマンスペクトルからカーブフィット機能を用いてラマンスペクトルを分離し、強度や半値幅など、得られた数値からDLC膜の膜質を評価した結果を表4に示します。今回用意した原料ガスCH₄とC₂H₂の試料ともに、それぞれの測定箇所各評価指標がよく一致していることがわかりました。したがって、場所による偏りはなく均質に成膜できていると考えられます。原料ガスの異なる試料の結果を比較すると、特にFWHM(G)とlog(N(G)/I(G))に差があることがわかりました。このことから、原料ガスCH₄を用いて成膜したシリコンウェハはC₂H₂ガスを用いた成膜と比較して結晶性に優れ、水素濃度が高いことが推測できます。

表4 膜質評価の結果

| | I(D)/I(G) | FWHM(G) | log(N(G)/I(G)) |
|--|-----------|---------|----------------|
| CH ₄ _center | 0.32 | 182.17 | -0.29 |
| CH ₄ _periphery | 0.32 | 181.40 | -0.28 |
| C ₂ H ₂ _center | 0.34 | 190.85 | -0.44 |
| C ₂ H ₂ _periphery | 0.34 | 190.25 | -0.44 |

■ まとめ

ラマン分光法が得意とする炭素材料の評価の例として、DLC膜の膜質評価を取り上げました。DLC膜は結晶構造の乱れや水素濃度によってその性質を変化させますが、当社赤外ラマン顕微鏡AIRSightの顕微ラマン測定機能を使って、定量的に膜質を評価することができました。測定においては、他の分析手法と比較して、試料損傷がなく、複雑な前処理や測定準備を必要とせず、炭素の結合状態や水素濃度に関する情報を取得することができました。解析においては、AMsolutionのカーブフィット機能により、DLC膜のDバンドとGバンドの重なり合ったピークを簡単に分離することができました。今回は、ラマン分光法が得意とするDLC膜の分析例を紹介しましたが、赤外ラマン顕微鏡AIRSightは、赤外/ラマン分光法を装置1台で実現できるため、様々な材料の品質評価にご活用いただけます。

<参考文献>

- 1) Application News No. K78 : XPS による DLC (Diamond Like Carbon) の分析
- 2) Application News No.01-00394-JP : 赤外ラマン顕微鏡を用いた医薬品錠剤上の異物分析
- 3) G. ADAMOPOULOS, J. ROBERTSON, N. A. MORRISON & C.GODET : Hydrogen Content Estimation of Hydrogenated Amorphous Carbon by Visible Raman Spectroscopy, J. Appl. Phys., 96 (2004) 6348.
- 4) C. CASIRAGHI, A. C. FERRARI & J. ROBERTSON : Raman Spectroscopy of Hydrogenated Amorphous Carbon, Phys. Rev. B, 72 (2005) 085401.
- 5) 三浦健一・中村守正 : ラマン分光法によるDLC 膜中水素濃度の分析, 表面技術, 59 (2008) 203.

AIRSight、IRTTracer は、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所

01-00397-JP 初版発行：2022年 11月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。
<https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm>

会員制情報サービス Shim-Solutions Club に登録いただけますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。新規登録は、<https://solutions.shimadzu.co.jp/> よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2022