

## ラマン分光法による DLC 膜中の水素濃度分析

キーワード：DLC、水素、定性分析、ラマン分光法、グロー放電発光分光法

### はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜はトライボロジー特性に優れるだけでなく、高いガスバリア性や生体適合性を有しています。このことから、工具や金型、機械部品などの他、食品容器や医療用器具など幅広い分野で実用化研究が進められています。しかし、DLC膜は作製方法や成膜条件によって膜質が大きく変化するため、用途に応じて「作り分け」をしなければ優れた特性を生かせない場合がしばしばあります。中でもDLC膜の諸特性に大きな影響を及ぼす水素濃度の把握は「作り分け」の際に必要な不可欠となります。しかし、現状、水素濃度を分析する手段としては弾性反跳散乱分析 (ERDA) 法のような特殊な分析法しかありません。ここでは、非破壊分析が可能で、DLC膜の構造解析に広く用いられているラマン分光法による水素濃度定性分析の有効性を、グロー放電発光分光法 (GDS) による分析結果と比較することにより検討した結果を紹介します<sup>1)</sup>。

### ラマン分光法による分析

ラマン分光法は物質に照射した光の散乱光 (ラマン散乱光) を分光測定する分析法で、物質の組成や構造を解析できます。図1にDLC膜のラマンスペクトルの一例を示します。典型的なDLC膜のラマンスペクトルは $1500\text{cm}^{-1}$ 付近のGバンドと $1300\text{cm}^{-1}$ 付近のDバンドで構成されます。これらの強度比からグラファイトクラスター化度や間接的に $sp^3/sp^2$ 結合成分比を求めることができますが、水素濃度が高くなるとバックグラウンド (蛍光成分) 強度が大きくなることも知られています。

そこで、図1に示すようにGバンドのピーク位置におけるラマン散乱光強度を $S$ 、蛍光成分強度を $N$ としたとき、水素濃度定性分析

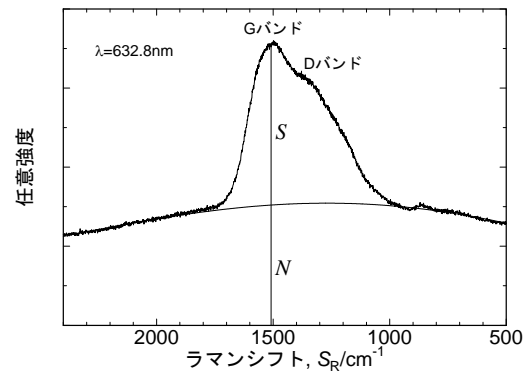


図1 DLC膜のラマンスペクトルの一例

値になり得るパラメーターとして $\log(N/S)$ および $N/(N+S)$ を定義しました。

### GDSによる分析

GDSはグロー放電プラズマを利用する分析法で、連続的に試料表面をスパッタリングしてスパッタ原子の発光を分光測定することにより、深さ方向の組成分布を迅速に測定できます。水素の分析も可能で、その発光強度は濃度情報を反映しています。ただ、発光強度から濃度に依存した定性分析値を求めるには、まず、装置特有の発光強度の経時変化を制御する必要があります。種々検討した結果、水素の発光強度は分析室内の残留水素などの影響を強く受けるため、分析の繰返し間隔や分析室の大気開放時間などをそれぞれ一定にする必要があることがわかりました。

図2にこのような一定条件下でSKD11基板上に形成したCr/C中間層を含むDLC膜について、水素などの含有元素を分析した結果の一例を示します。なお、 $I_x/I_T$ は元素 $x$ の発光強度の全発光強度に対する比を表します。図2のようにGDSでは通常スパッタ時間に対する発光強度の変化が測定されます。発光強度から濃度に依存した定性分析値を算出するには、

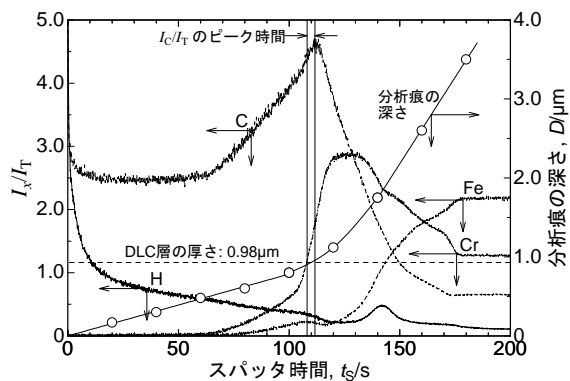


図2 GDSによる分析結果の一例

さらに、分析時のスパッタ率を求めて発光強度を分析深さに対して規格化する必要があります。図2には同一試料におけるスパッタ時間に対する分析痕の深さも示しました。分析痕の深さは約110sまではほぼ直線的に増加し、その後スパッタ率が增大しています。このスパッタ率が変化する時間はCの発光強度が最大となる時間に対応し、その深さはDLC層の厚さと一致しています。したがって、スパッタ率はCの発光強度が最大となる時間とDLC層の厚さから算出できることがわかります。

### ラマン分光法およびGDSにより得られた水素濃度定性分析値の比較

図3にUBMスパッタ法により各種成膜条件で形成したDLC膜のラマン分光法およびGDSにより得られた水素濃度定性分析値を比較し

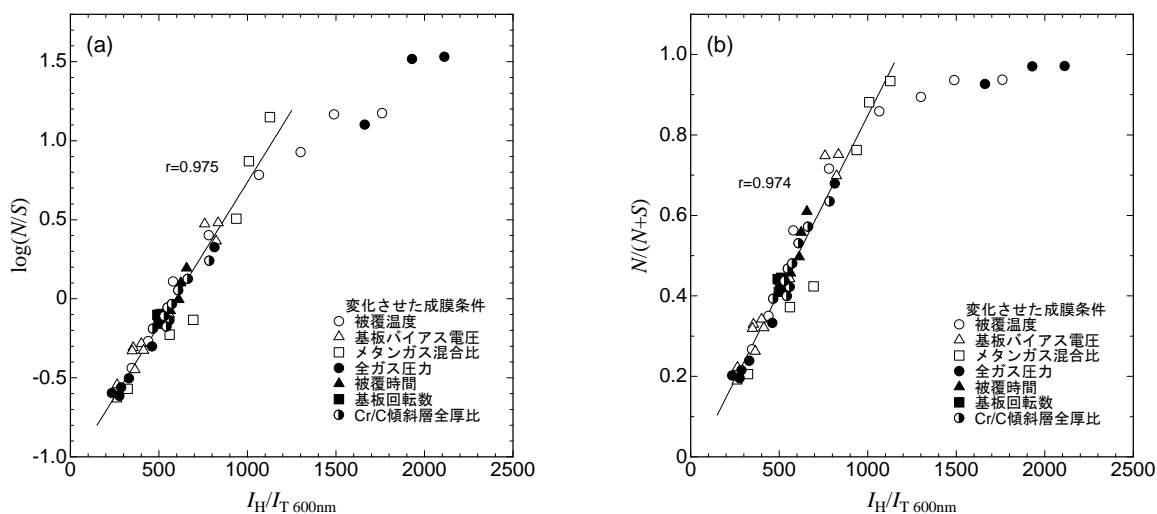


図3 ラマン分光法およびGDSにより得られた水素濃度定性分析値の比較

た結果を示します。ラマン分光法による分析値は我々が定義したパラメーター $\log(N/S)$ および $N/(N+S)$ であり、GDSによる分析値は膜表面から深さ600nmまでの水素の発光強度 $I_H/I_T 600nm$ です。 $\log(N/S)$ および $N/(N+S)$ ともにそれぞれ約1.1以下および約0.9以下の範囲で $I_H/I_T 600nm$ との間に明瞭な直線関係が認められます。 $I_H/I_T 600nm$ が水素濃度を反映した値であることを考慮すると、ラマン分光法により得られる $\log(N/S)$ または $N/(N+S)$ によりDLC膜中の水素濃度を定性的に推定できることがわかります。ただ、 $I_H/I_T 600nm$ が高い領域では直線関係から外れる試料が存在します。 $\log(N/S)$ および $N/(N+S)$ はともに蛍光成分強度に着目した値であり、蛍光がC-H結合に由来することを考慮すると、これらの試料には非結合水素が多く存在している可能性があります。

### おわりに

DLC膜のラマンスペクトルから水素濃度を定性的に推定できるパラメーターを見出しました。今後はERDA法による水素の定量分析を実施して、ラマン分光法による水素濃度定量測定のための検量線を作成する予定です。

### 文献

- 1) 三浦健一, 中村守正: 表面技術, **59** (2008) p.203.