

# 深紫外表面増強ラマン散乱による表面微小欠陥の 評価技術の開発

秋田大学 山口 誠

Development of Surface Micro Defect Evaluation Technique  
by Deep Ultraviolet Surface Enhanced Raman Scattering

Makoto Yamaguchi  
Akita University

精密加工など行う際の加工によって生じる残留応力, 結晶性変化などの微小表面欠陥の評価が精密加工の高度化のために重要な課題となっている. 表面層の評価方法としてラマン散乱分光法に着目した. 表面層の評価方法として, 侵入長さの短い深紫外を用いたラマン散乱分光法と, 表面増強ラマン分光法(SERS)を組み合わせた深紫外表面増強ラマン散乱分光法の評価の試みを行った. シリコン基板上に約 50 nm の熱酸化膜を形成した後, 紫外領域にプラズモン共鳴をもつ Pt 微粒子を数 nm スパッタ法により蒸着し, 励起波長 266 nm のラマンスペクトルを測定し, Pt 微粒子製膜領域において SERS 効果により熱酸化膜のスペクトルが観測することができた.

Evaluation of affected layer such as residual stress and crystallinity change caused by machining is an important issue for the advancement of precision machining. We focused on Raman scattering spectroscopy as a method for evaluating the surface layer. We attempted to combine using deep ultraviolet excitation short penetration length and surface enhanced Raman spectroscopy (SERS). Pt fine particles having plasmon resonance in the ultraviolet region are deposited by a few nm sputtering method on thermal oxide film of about 50 nm on a silicon substrate. Raman spectrum at an excitation wavelength of 266 nm is measured. Spectra of the thermal oxide film was able to observed by the SERS effect.

## 1. はじめに

近年, マイクロ加工やナノテクノロジーの向上から部品, 材料全体に対する最表面の割合が増加している. そのため, これまで無視できていた最表面の残留応力, 微小欠陥などが無視できなくなり, 表面層の構造評価が求められるようになった.

表面構造を評価する方法として, ラマン散乱分光法に着目した. ラマン散乱分光法は, 非破壊・非接触, 大気中での測定が可能, 高分解能という利点を有する. しかし, 一般的なラマン散乱分光法には, 可視光の励起レーザーが用いられるため, 侵入長が長く, 最表面を測定, 評価することは困難である. この問題の解決方法として, 励起レーザーとして可視光より光の侵入長の短い紫外光を用いるという方法がある. 励起波長を 266 nm と深紫外光を用いることにより, 可視光では測定できなかった膜厚 60 nm の酸化膜の評価例が報告されている<sup>[1]</sup>.

また、表面増強ラマン散乱 (Surface Enhanced Raman Scattering : SERS) の表面層への試みも行われている<sup>[2,3]</sup>。表面増強ラマン散乱とは、金属表面に吸着した試料から散乱されるラマン散乱強度が通常よりも大きな強度を示す現象であり、固体試料に金属粒子を形成することにより、金属表面近傍のみが増強され、最表面の構造評価が可能になる。さらに、深紫外光と SERS を組み合わせた深紫外表面増強ラマン散乱が研究されている。先行研究として、深紫外領域におけるプラズモン金属として In 基板上に吸着したアデニンにおける SERS 効果の観測が報告されている<sup>[4]</sup>。

本研究では、侵入長の短い深紫外励起の特徴と表面増強ラマン散乱による局所領域の電場増強効果を組み合わせた深紫外光表面増強ラマン散乱による固体試料表面の測定、評価方法を提案する。固体試料に対し異なる膜厚の Pt 薄膜を蒸着して測定を行い、膜厚の変化に伴う表面層での表面増強効果の影響を検証する。深紫外表面増強ラマン散乱による固体表面の構造評価が可能になると、ラマン散乱分光法によって最表面の残留応力や微小欠陥の測定が可能となり、マイクロ加工やナノテクノロジーの発展につながることを期待される。

## 2. 実験試料, 実験装置および実験方法

本研究では、単結晶シリコン基板(111)を 1100 °C のドライ酸化させた膜厚 52.8 nm のシリコン熱酸化膜(SiO<sub>2</sub>)を試料として用いた。その基板板上に、深紫外領域にプラズモン共鳴をもつプラチナ(Pt)を、スパッタ法により薄膜を成膜した。Pt 薄膜の成膜には、直流電流マグネトロンスパッタリング装置を用いた。Pt 薄膜の成膜条件は、真空チャンバー内の圧力は 1.5 Pa, 成膜速度は 15 nm/min に設定した。また、装置にかける電圧を 0.6 kV, 電流を 25 mA とした。Pt 薄膜の膜厚は、水晶振動式膜厚計により製膜量をモニターし、膜厚計の値で 1, 2, 3, 5, 10 nm の 5 水準の成膜を行った。試料の模式図を Fig. 1 に示す。ラマン散乱測定は、ミラー、フィルターなどを深紫外領域対応するように改良した顕微鏡ラマン分光装置(レニショー)を用いて実験を行った。励起光源に波長 266 nm の固体レーザー(株オキサイド)を用いた。レーザー出力 1.2 mW, 露光時間 600 s, 測定範囲を 100~2000 cm<sup>-1</sup> にて実験を行った。また、Pt を成膜している領域と Pt を成膜していない領域の二か所を各膜厚に対して測定を行いスペクトルを比較した。

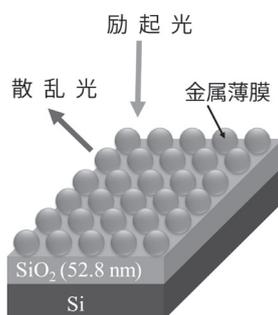


Fig. 1 Schematic diagram of experimental sample

## 3. 結果および考察

Pt 薄膜成膜後、顕微鏡ラマン散乱分光装置を用いて Pt 薄膜の成膜されている領域と成膜されていない領域をそれぞれ測定した。測定結果を Fig 2 に示す。Fig 2 (a) が Pt 薄膜の膜厚が 1 nm, Fig 2 (b) が Pt 薄膜の膜厚が 5 nm, Fig 2 (c) が Pt 薄膜の膜厚が 10 nm のラ

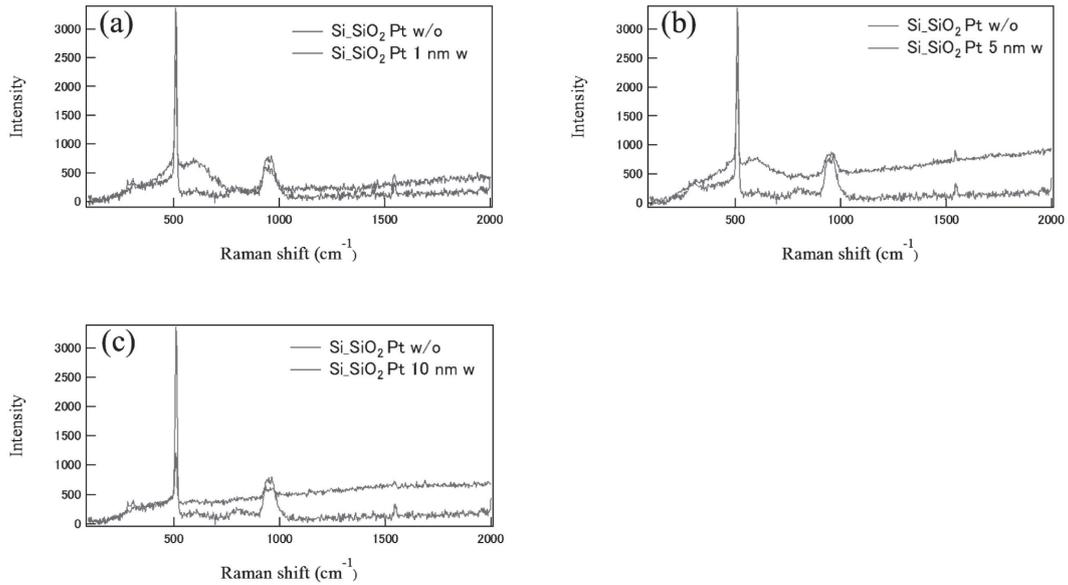


Fig. 2 Raman spectra of Si/SiO<sub>2</sub> substrate with and without Pt. (a) Pt 1 nm, (b) Pt 5 nm, (c) Pt 10 nm

マンスペクトルである. Fig 2 のスペクトルにおいて, 521 cm<sup>-1</sup> の鋭いピーク, 1000 cm<sup>-1</sup> 付近のピークは基板の Si のピークである. 200 – 400 cm<sup>-1</sup>, 600 cm<sup>-1</sup> 周りのピークは熱酸化膜 SiO<sub>2</sub> からのピークと考えられる. この結果から, Pt 薄膜の成膜領域と非成膜領域のラマンスペクトルを比較すると, スペクトル形状が変化していることが分かる. 特に, Pt 薄膜の膜厚が 1 および 5 nm の時のラマンスペクトルでは, 600 cm<sup>-1</sup> 周辺のピークが大きくなっていることが確認できる. これは, 表面層である SiO<sub>2</sub> の振動モードの Pt 薄膜による増強効果ではないかと考えている. また, Pt 薄膜の膜厚 1, 5, 10 nm すべてのスペクトルにおいて, 1000 cm<sup>-1</sup> 以降にベースラインの上昇が観測された.

次に, 600 cm<sup>-1</sup> 周りに現れるピークが Pt からのピークでないか確認するために, それぞれのスペクトルにバルクの Pt のスペクトルを重ね合わせた結果を Fig. 3 に示す. Fig. 3(a),

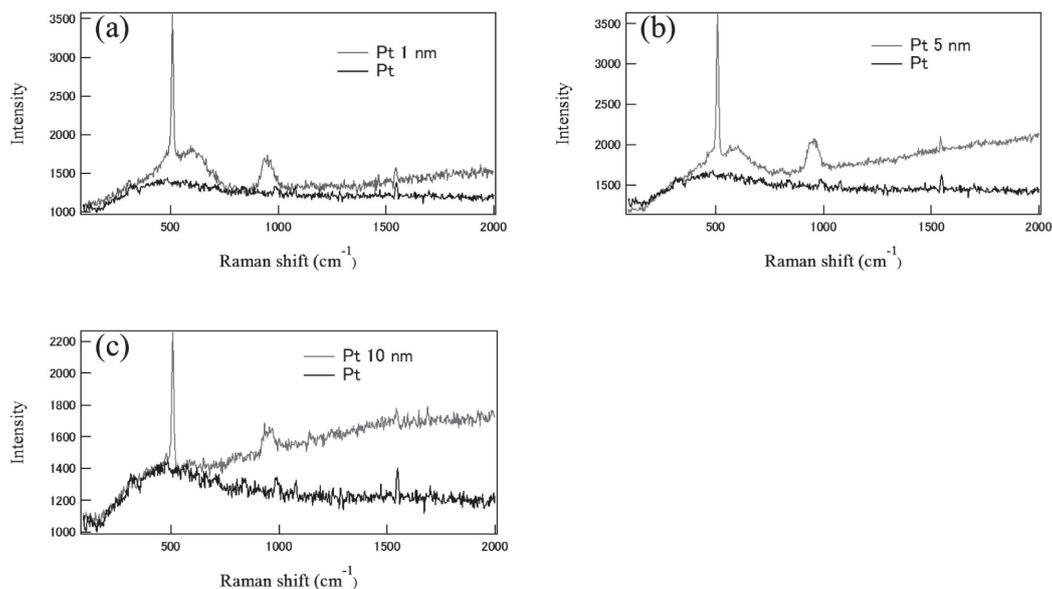


Fig. 3 Comparison of Raman spectra of Si/SiO<sub>2</sub> substrate with Pt and bulk Pt. (a) Pt 1 nm, (b) Pt 5 nm, (c) Pt 10 nm

(b)からPt薄膜の膜厚5 nmまではPtからのスペクトルではないと推察できる。一方、Pt薄膜の膜厚が10 nmになると、ベースラインを取り除くとPtのピークの形が重なる。この結果から、得られたスペクトルがSiO<sub>2</sub>の振動モードが増強された結果では可能性もある。膜厚による違いについては、今後の考察が必要であるが、蒸着による製膜にについては、はじめ島状に製膜され、その後連続膜になることが知られており、膜厚1 nm、5 nmでは島状のPt粒子が表面増強効果に寄与しており、膜厚が10 nmを超えると、島状ではなく、連続的な膜として表面増強効果が減少するためではないかと考えている。

Pt薄膜の膜厚によってラマンスペクトルの形が変化すると仮定し、ラマンスペクトルの形状を比較するため、200 cm<sup>-1</sup>~2000 cm<sup>-1</sup>の範囲でスペクトル強度の平均値を0、標準偏差を1にする標準正規化(SNV, Standard Normal Variate)を行ったラマンスペクトルをグラフにまとめた。結果をFig. 4に示す。600 cm<sup>-1</sup>付近のピークに着目するため拡大したものがFig. 4 (b)である。Fig. 4 (b)からわかるように、Pt薄膜の膜厚が1~5 nmまでは600 cm<sup>-1</sup>周りの山形のピーク形状は同じに見える。一方、Pt薄膜の膜厚が10 nmの時、600 cm<sup>-1</sup>周りの山形のピークは消えてしまっていることが確認できる。しかし、Pt薄膜を成膜したどの試料のラマンスペクトルもPt薄膜を成膜していない領域のラマンスペクトルの形状と異なる形状を形成することが確認できた。これは、Fig. 3の結果と合わせて考えても表面増強効果によるものであると推察している。

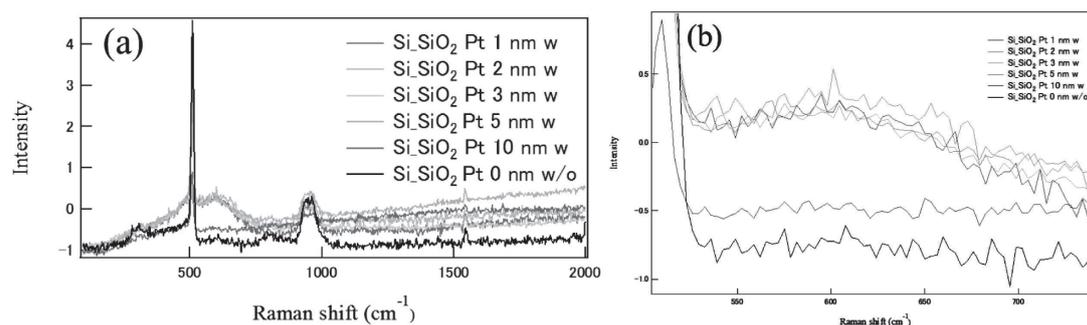


Fig. 4 Standard Normal Variate Raman spectra

#### 4. 結言

本研究では、Pt薄膜の成膜による深紫外表面増強ラマン散乱による表面層の評価について検証するため、SiO<sub>2</sub>に様々な膜厚のPt薄膜を成膜し、ラマン散乱分光法を用いて測定を行った。Pt薄膜を成膜することでラマンスペクトルに変化が生じることを確認することができた。この変化はPt由来ではなくSiO<sub>2</sub>からのシグナルであると判断する。また、Pt薄膜の膜厚が10 nmとなると、連続的な膜の形成が行われ、ラマンスペクトルの形状変化の割合が小さくなることが明らかとなった。

以上のことから、Pt薄膜の膜厚1~5 nmの結果より、深紫外表面増強ラマン散乱が表面層の評価法として期待できると考える。

#### 5. 謝辞

本研究は、平成29年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝申し上げます。

## 6. 参考文献

- [1] P. Borowicz, *Adv. Nat. Sci. Nanotechnol.* 3 045003 (2012)
- [2] H. Ishida, *Appl. Spectrosc.*, 40, 3, 322 (1986)
- [3] J. Martinez, *Phys. Rev. B*, 35, 9481 (1987)
- [4] Y. Kumamoto, *ACS Photonics*, Vol.1, No.7 (2014)