

最新のDLC膜の評価技術

DLC膜は、ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-Like Carbon) の略で、ダイヤモンドの硬さとグラファイトの滑らかさを合わせ持つ材料として注目され、硬さ、耐磨耗性や耐食性などの特性の向上を目的として各種材料のコーティングに用いられている。目的になかった特性を求めて種々のDLC膜が作製されているが、得られた膜の評価方法はまだ十分に確立されておらず、特に10nmより薄い膜が使われるようになって、従来の評価方法の適用が難しくなっている。ここでは、電子エネルギー損失分光法や高分解能イオンビーム散乱法などを使った最新のDLC膜の評価技術を紹介する。

DLC膜の概略と評価方法

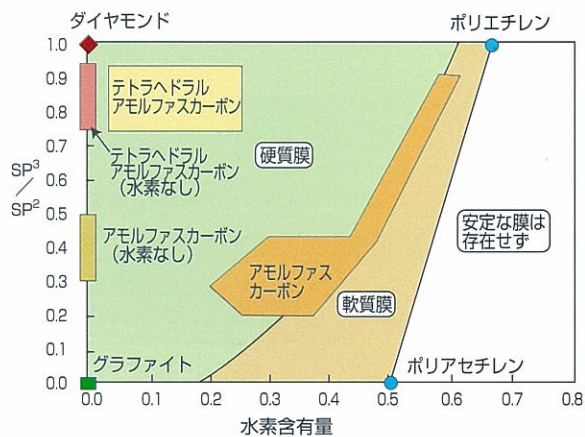
B-1

DLC膜はダイヤモンドに類似した膜と命名されているが、組成や特性に関して明確な定義はないようである。炭素と水素からなる材料を、水素含有量と、 SP^3/SP^2 比で分類したものを第1図に示す¹⁾。安定な膜として存在できるものは、四つの代表的な材料、すなわち、ダイヤモンド、グラファイト、ポリアセチレン、ポリエチレンに囲まれた領域の材料ということになる。

ダイヤモンド中の炭素間の結合は、 SP^3 混成軌道で表される σ 結合で3次元ネットワークを形成しており、硬さの原因となっている。グラファイト中の炭素間の結合は SP^2 混成軌道であらわされ、 σ 結合と π 結合からなり、本質的に2次元ネットワークをもつ層状構造で、層間の結合が弱いために、柔らかさの原因となっている。

3次元結晶構造のダイヤモンドから2次元層状構造のグラファイトまでの間では、 SP^3 結合が主体であるが、アモルファス構造をもつテトラヘドラルアモルファスカーボンや水素を含むアモルファスカーボン (アモルファスシリコンに相当する) などが、DLC膜はこれらの構造が複雑に入り混じったものと考えられる。水素を含むDLC膜の場合には、部分的あるいは局所的にはポリエチレンやポリアセチレンのような構造をもつ可能性もある。

これまでに報告されているDLC膜の評価方法をまとめて第1表に示す。



第1図 炭素系材料の分類

1) W.Kulisch, Deposition of Diamond-Like Superhard Materials, Springer,(1999)

第1表 DLC膜の評価方法

原子構造	TEM格子像 レーザーラマン (G、Dバンド) EELS (TEM、AES)
電子状態	レーザーラマン (SP^2 、 SP^3) ELNES (TEM、AES)
組成	RBS/ERDA (水素分析)
膜厚	TEM、SEM、段差計
密度	RBS/ERDAと膜厚
硬度	ナノインデンテーションテスター

TEM格子像による構造評価

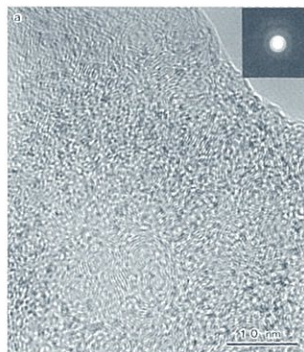
B-2

TEMの高分解能像から、DLC膜の構造を調べた例を紹介する。高分解能像は格子像とも呼ばれ、入射電子が規則的に配列した原子の集団により散乱されることによって生じる。

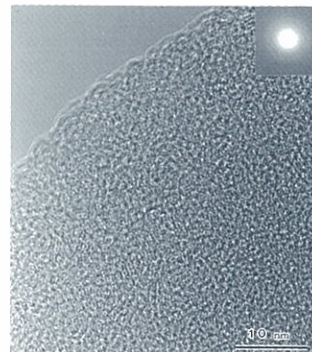
硬度の異なるDLC膜の高分解能TEM像を第2図に示す²⁾。

第2図(a)は硬度の低いDLC膜の格子像で、グラファイトのC面の格子像が数nm程度の領域で、玉ねぎの皮のような状態で存在しているのが観察されている。第2図(b)は硬度の高いDLC膜の格子像で、(a)のような層

状の格子像は認められず、アモルファス構造であることを示唆している。



(a)低硬度のDLC膜



(b)高硬度のDLC膜

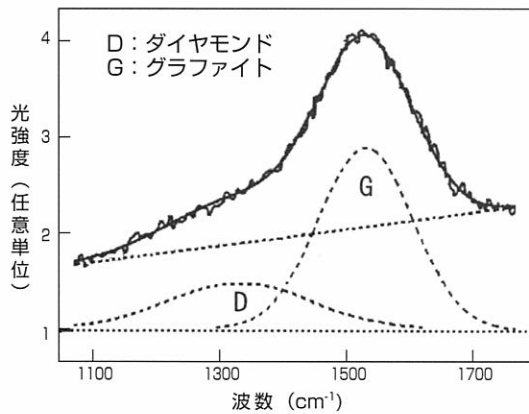
第2図 DLC膜の高分解能TEM像

2) 岩村ほか：日本機械学会材料力学部門分科会・研究会合同シンポジウム講演論文集、(東京、2000)、155

3) 島津製作所殿のホームページ, www.shimadzu.co.jp/products/hdd/hddata.html

レーザーラマン分光法は、炭素間の結合が SP^2 であるか SP^3 であるかが分かるということで、従来からDLC膜の評価に使われてきた。典型的なスペクトルの例を第3図に示す³⁾。

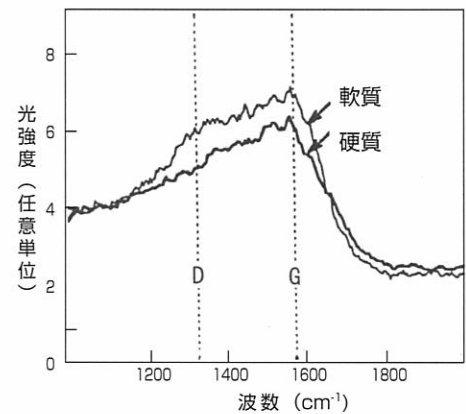
グラファイト単結晶は 1550cm^{-1} 付近にピークをもつため、このピークは SP^2 結合に由来し、ダイヤモンドは 1330cm^{-1} 付近にピークを持つため、こ



第3図 DLC膜のラマンスペクトル例

のピークは SP^3 結合に由来すると考えられてきた。現在ではそれぞれグラファイト構造 (Gバンド) と乱れたグラファイト構造 (Dバンド) と解釈されている。硬さの異なる2種類のDLC膜のスペクトルを第4図に示す²⁾。

硬さは4倍程度異なっているはずであるが、スペクトルの形状に大きな違いは認められない。



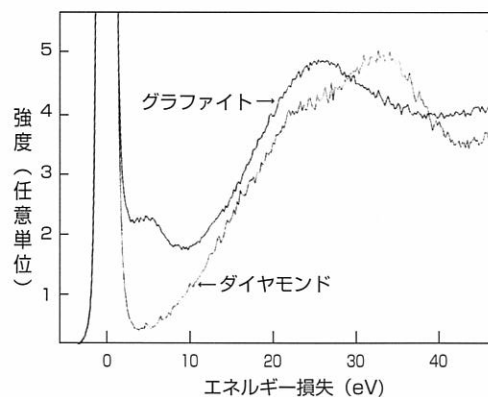
第4図 硬さが異なるDLC膜のラマンスペクトル

4) H.Hashimoto et al., Jpn. J. Phys. Vol. 38, (1999) p.4136

EELSはElectron Energy Loss Spectroscopyの略で、電子が物質中を透過する際に物質を励起してエネルギーを失うことによって生じる電子のエネルギースペクトルから、物質の組成、元素の化学状態や原子構造を調べる手法である。

ここでは、通常のTEM-EELSではなく、オージェ電子分光装置を使って反射電子のEELSスペクトル (反射EELSと略記する) を紹介する。

TEM-EELSは試料作製に手間がかかるが、反射EELSは目的とする物質が表面にさえあれば測定可能であり、オージェ電子分光法の信号深さである1~3nmの薄膜でも測定できることが特徴である。ダイヤモンドとグラファイトの反射EELSスペクトルの例を第5図に示す。



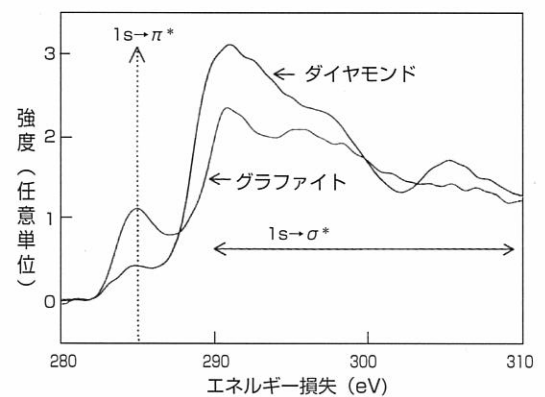
第5図 反射EELSによるプラズモンスペクトル

グラファイトにおける損失エネルギー5eV付近の小さなピークは π 電子プラズモンの励起によるものと考えられ⁴⁾、ダイヤモンドでは観測されない。20~30eV付近の大きなピークは σ 電子プラズモンの励起によるものと考えられている。

炭素の1s軌道の電子を励起することによって生じる反射EELSスペクトルの例を第6図に示す。

損失エネルギー285eV付近の小さなピークは1s軌道から π^* 軌道への励起によるもので、290eV付近の大きなピークは1s軌道から σ^* 軌道への励起によるものと考えられている。

290eVよりも高エネルギー側のスペクトルには振動構造が生じ、その周波数解析から炭素原子の近傍の原子構造を知ることも可能である。



第6図 反射EELSによるコアロススペクトル

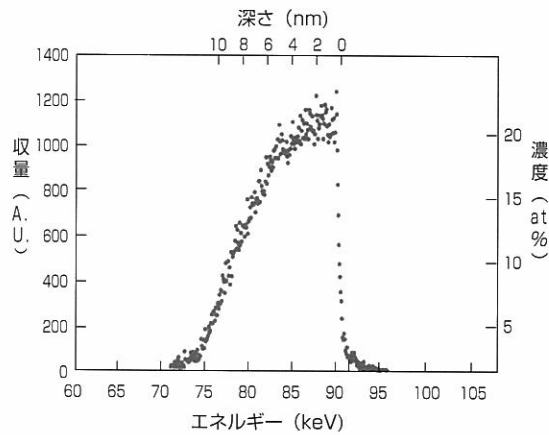
水素を含むDLC膜については、その特性が膜中の水素濃度と相関を示す場合があるため、膜中の水素濃度を調べることは重要である。

薄膜中の水素を定量する方法として、ERDA (Elastic Recoil Detection Analysisの略で反跳散乱分析法)がある。これは、数MeVのエネルギーをもつイオンを物質に当て、たたき出された水素を分析するという方法である。

ここでは、サブミクロンのDLC膜中の水素を定量する従来のERDA法ではなく、数nmしかない極薄DLC膜中の水素が定量できる、高分解能ERDA法による分析例を紹介する。

約7nmの厚さのDLC膜中の水素を定量した例を第7図に示す。

表面近傍では、1nm以下の深さ分解能で、水素が膜の厚さ方向にどのように分布しているかを知ることができる。



第7図 極薄DLC膜の高分解能ERDAスペクトル

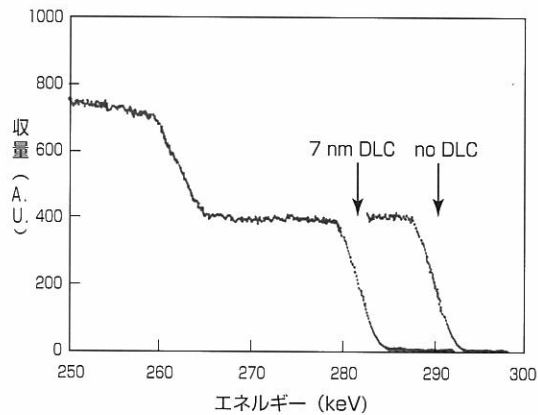
RBS/ERDAと膜厚測定による密度測定

RBS/ERDA測定によって、DLC膜の組成と面密度(g/cm^2)が測定できる。したがって、膜厚がわかれば、面密度を膜厚で割ることによって密度(g/cm^3)が求められる。

従来のRBS/ERDAでは数百nmのDLC膜の密度測定が可能であり、また高分解能タイプのRBS/ERDAを用いることによって、数nmの極薄膜でも密度測定が可能である。

厚さ約7nmの極薄DLC膜の高分解能RBSスペクトルを第8図に示す。

下地の金属からのスペクトルが8keVほど低エネルギー側にシフトしており、この値とERDAによる水素定量値から面密度がわかり、その面密度を断面TEMから求めた膜厚で割ることによって密度がわかる。



第8図 極薄DLC膜/記録膜の高分解能RBSスペクトル

DLC膜の硬さと密着力評価

最近、ナノメータースケールで、材料の硬さやヤング率測定が可能な装置が市販され、急速に広まりつつある。

材料の表面に圧子押し付けて負荷と変位、または圧痕の形状から硬度やヤング率を求めるのであるが、変位や圧痕の形状をナノメートルのスケールで計測できるようになり、数十nmの厚さの薄膜の硬さやヤング率の測定が可能となっている。また、同様のスケールでスクラッチテストも可能となり、数十nmの薄膜の密着性も評価できるようになってきている。

最近のDLC膜の評価方法を紹介したが、膜が薄くなるにしたがって評価が難しくなり、一つの

手法だけでは十分にその性質を把握することはできず、いくつかの評価方法を組み合わせる必要があるように思われる。

現在、保有している分析解析技術を駆使して、お客様の課題・問題解決に役立てるとともに、新規で高度な分析解析技術の習得にも積極的に取り組み、お客様の高度な要求に応えられるよう技術革新を図っていきたい。

[エレクトロニクス事業部 エレクトロニクス技術部
笹川 薫]