

ノート

DLC 膜の水素含有量に及ぼす熱処理の影響

清水 綾*¹⁾ 川口 雅弘*²⁾

The effect of heat treatment on the hydrogen content of DLC films

Aya Shimizu*¹⁾, Masahiro Kawaguchi*²⁾

キーワード : DLC, PBII & D, 水素含有量

Keywords : Diamond like carbon, Plasma based ion implantation and deposition, Hydrogen content

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (diamond like carbon; DLC) 膜は炭素と水素を主成分とし、黒鉛構造に代表される sp^2 構造とダイヤモンド構造に代表される sp^3 構造の炭素で構成された非晶質構造である。DLC 膜は高硬度、高耐摩耗、低摩擦性や耐熱性などの特性を有し、自動車摺動部品、金型、切削工具などの表面特性の向上に適用されている。また、 sp^2 と sp^3 構造の組成比を変化させると、絶縁性から導電性まで幅広い電気特性を設計できることが明らかになっている⁽¹⁾。本研究では、水素含有量の定量評価手法を確立することを目的として、炭素含有量が同一の DLC 膜に加熱処理を施し、その sp^2 と sp^3 構造の組成比の変化を調べた。

2. 実験概要

DLC 成膜手法の一つである PBII&D (プラズマイオン注入成膜; Plasma Based Ion Implantation and Deposition) 法は、試料表面へのイオン注入効果を付与するほか、低温処理、複雑形状物に対する均一処理など、他の手法には無い利点を持つ⁽²⁾。更に PBII&D 法は、使用する炭化水素系ガス種や成膜条件から、DLC 膜中の sp^2 と sp^3 構造の組成比を変化させることも可能である。

本研究では PBII&D 法により、原料ガスとして CH_4 , C_2H_2 , 及び $C_6H_5CH_3$ を用いて、Si 基板上に DLC 成膜を行った。成膜品はマッフル炉を用いて大気雰囲気下で 200, 250, 300, 350, 400°C で 1 時間加熱した。

未加熱品と加熱品について、顕微レーザーラマン分光分析法、X 線光電子分光分析 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) 及びラザフォード後方散乱分析 (Rutherford Back Scattering; RBS) / 弾性反跳検出分析 (Elastic Recoil Detection Analysis; ERDA) 法を用いて DLC 膜の元素分析及び化学状態を観察した。

3. 結果と考察

成膜品の顕微レーザーラマン分光分析結果の概略を図 1 に示す。1550 cm^{-1} 付近は、典型的な DLC 膜由来のピークである。未加熱品及び加熱温度が 200°C と 250°C の 2 試料に関しては、DLC 膜由来のピークが明確に現れていることが分かる。一方、加熱温度が 300°C を超えると、1350 cm^{-1} 付近にピークが現れ始めると同時に DLC 膜由来のピークの形が変わり始め、350°C と 400°C の試料に関しては DLC 膜由来のピークが明確には現れない。これは、加熱に伴い DLC 膜が構造変化を起こしていることを示している。

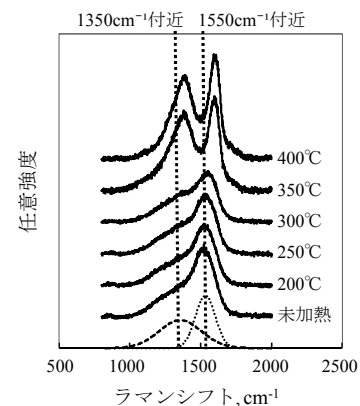


図 1. ラマン分光分析による測定結果

加熱による影響について、ナノインデンテーション法による DLC 膜の強度評価を行った結果を図 2 に示す。得られた結果は、300°C 以上で加熱した試料の強度が下がる傾向を示している。その原因について、XPS による未加熱試料と 400°C 加熱試料の DLC 膜表面の元素分析から確認を行った。

XPS ワイドスキャンによる簡易定量分析結果を図 3 と図 4 に示す。この結果より、未加熱試料に比べて 400°C 加熱試料の方が、表面における酸素存在量が多いことが分かる。また、XPS ナローズキャンにより sp^3/sp^2 存在比の確認を行ったところ、未加熱試料は 0.71 であったのに対し、400°C 加熱

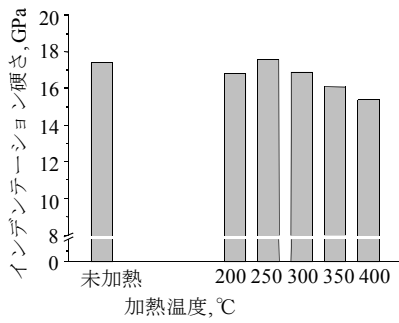


図2. ナノインデンテーション法による DLC 膜の強度評価

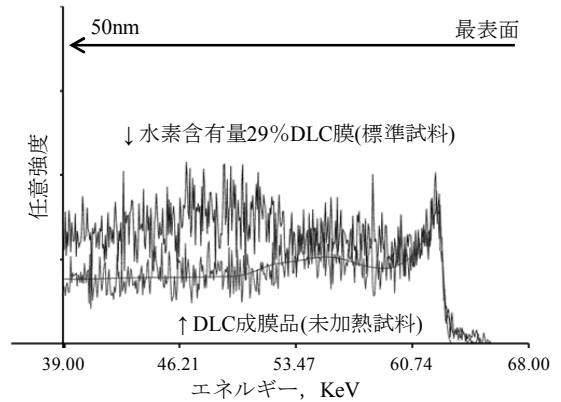


図5. RBS/ERDAによる測定結果のスペクトル例

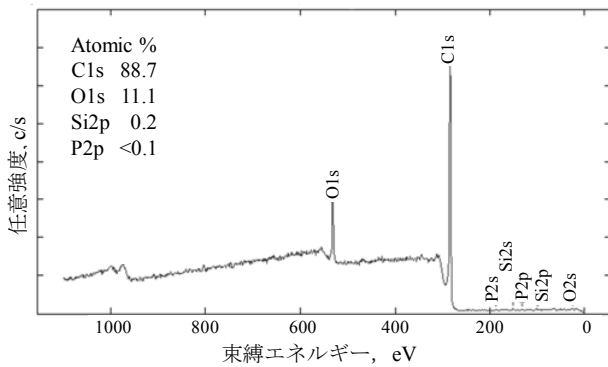


図3. XPSによる未加熱試料表面の元素分析

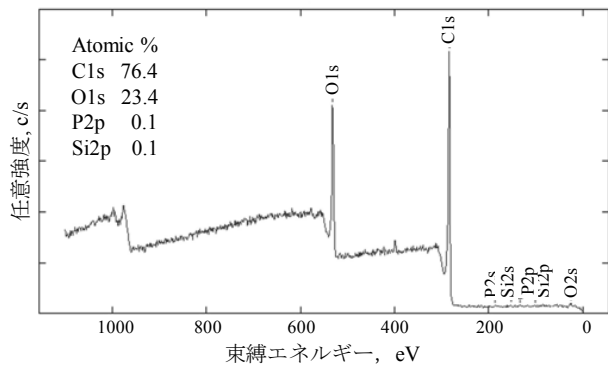


図4. XPSによる400°C加熱試料表面の元素分析

試料では 0.50 まで変化していた。これは、加熱の影響により DLC 膜の sp^2 構造が増加した、つまりグラファイト化が起きたことを示唆する。

DLC 膜の sp^2 構造の増加量をより定量的に測るために、RBS/ERDA による炭素及び水素含有量の定量を行った。本研究では、水素含有量が 29at%と明らかになっている DLC 膜を標準試料として図 5 のような比較測定を行い、スペクトル解析を行った。

得られたスペクトルから、水素と炭素の含有量の合計を 100%として算出した結果、未加熱試料の DLC 膜に含まれる水素と炭素の量はそれぞれ、18.1 at%と 81.9 at%であり、400°C加熱試料ではそれぞれ、12.9 at%と 87.1 at%であった。

この結果は、加熱後の水素含有量が約 30%減少したことを示している。

XPS 分析では加熱後の DLC 膜表面の sp^2 構造が増加したことを確認したが、RBS/ERDA による水素含有量結果も踏まえると、DLC 膜内の sp^3 構造中の C-H 結合は加熱により切断され、水素が脱離したと考えられる。一方、 sp^2 構造の増加に伴い、DLC 膜表面/膜内のダングリングボンド (不対電子) が増加する。一般に水素含有 DLC 膜は膜表面/膜内に C-H 結合が形成されているため化学的/構造的に安定である (ダングリングボンドはほとんどない)。しかし、加熱時は水素の脱離が顕著であることから、不安定な状態であると考えられる。したがって加熱後は、大気中の酸素や水が膜表面のダングリングボンドに化学吸着し、C-H だけでなく -C-O-C-や C-OH などを形成していると考えられる。また、膜内部は水素の脱離⇒ダングリングボンド形成⇒ sp^2 構造増加、という構造変化が起こっていると考えられる。加熱による酸素存在量の増加 (図 3, 図 4) や、RBS/ERDA より得られた最表面の高い水素強度 (図 5) は、ダングリングボンド増加と加熱後の化学吸着を支持する結果である。

4. まとめ

XPS 分析や RBS/ERDA 分析、顕微レーザーラマン分光分析法などの薄膜評価手法を併用することで、DLC 膜中の sp^2 と sp^3 構造の組成比の確認及び水素含有量の定量化が行えるようになった。薄膜評価から得られる DLC 膜の情報を蓄積することで、任意の sp^2 と sp^3 構造の組成比を持つ DLC の成膜が可能であると考えられる。

(平成 26 年 7 月 14 日受付, 平成 26 年 8 月 13 日再受付)

文 献

- (1) S. Miyagawa, S. Nakano, J. Choi, M. Ikeyama and Y. Miyagawa : "Effects of target bias voltage on the electrical conductivity of DLC films deposited by PBII/D with a bipolar pulse", Nucl. Instrum. Meth. B, Vol.242, pp.346-348 (2006)
- (2) 川口雅弘 : 「プラズマイオン注入法による表面改質技術」, Journal of the JSTP, Vol.50, No.582, pp.639-642 (2009)