ラマン分光法による DLC 膜中水素濃度の分析

三 浦 健 一*, 中 村 守 正**

*大阪府立産業技術総合研究所(〒594-1157 大阪府和泉市あゆみ野 2-7-1)

**京都工芸繊維大学(〒606-8585 京都府京都市左京区松ヶ崎御所海道町)

Analysis of Hydrogen Concentration in DLC Films by Raman Spectroscopy

Ken-ichi MIURA* and Morimasa NAKAMURA**

*Technology Research Institute of Osaka Prefecture(2-7-1, Ayumino, Izumi, Osaka, 549-1157)

**Kyoto Institute of Technology(Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8585)

Keywords: Diamond-like Carbon, Hydrogen Concentration, Qualitative Analysis, Raman Spectroscopy, Glow Discharge Spectroscopy

1. 緒 言

最近, 各種方面でダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜の実用化研究が盛んに行われており, 各種工具¹⁾やしゅう動部品²⁾への適用によるトライボロジー特性の改善だけでなく, 飲料・食品分野におけるガスバリア膜³⁾や医療分野での生体適合材料⁴⁾としての応用などが盛んに進められている。ただ, DLC 膜はアモルファス材料であるために従来の TiN や CrN などのハードコーティング膜に比べて諸特性が非常に広範であり, 被覆技術の観点からすると要求性能に応じた膜質に制御することが重要となる。中でも DLC 膜中の水素濃度は摩擦特性や硬さなどに影響を及ぼすことが指摘⁵⁾されている重要な膜質制御因子の一つであり, その把握と管理は必要不可欠である。しかし, 水素濃度を分析する手法としては弾性反跳散乱分析(ERDA)法などの特殊な分析法しかなく⁶⁾, DLC 膜に関する研究報告が数多く存在する中で水素濃度まで詳細に検討された報告は少ない。そこで, より汎用的な水素濃度管理法の提案を目的として, DLC 膜の構造解析にしばしば用いられるラマン分光法を用いた DLC 膜中の水素濃度定性分析の有効性について検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 DLC 膜の形成

用いた装置は(株)神戸製鋼所製のアンバランスドマグネトロンスパッタ装置 UBMS 202 である。被覆面にラッピング加工を施した形状 30×60×6.5mm の合金工具鋼 SKD 11 基板上に Cr および Cr/C の傾斜組成中間層と DLC 層で構成される皮膜を形成した。被覆条件としては種々の DLC 膜を形成する目的から, 表 1 に示す 7 つのプロセスパラメーターをそれぞれ表 1 に示す実験範囲で変化させた。ある 1 つのパラメーターを変化させるとき他のパラメーターは標準値に固定した。なお, この実験範囲で形成された DLC 層の厚さは 0.62~2.64 μm であった。

2. 2 ラマン分光法による水素濃度定性分析値の算出

測定に用いた装置は日本電子(株)製顕微ラマン分光光度計 JRS-7000 N である。励起光源には He-Ne レーザー(波長 632.8nm)を用いた。なお, 励起光の照射強度については膜がダメージを受けないように最適化した。

神山⁷⁾は 1500 cm⁻¹ 付近に存在する G ピークのラマン散乱光の強度と蛍光成分(バックグラウンド)を含めた強度の比が DLC 膜中の水素濃度の指標となることを紹介している。そこで, 得られたラマンスペクトルに対して 1 次関数, 2 次関数およびガウス関数のいずれか適切なバックグラウンド関数を決定し, G ピーク位置におけるラマン散乱光強度 S および蛍光成分強度 N を求めた。そして, ラマン分光法による水素濃度定性分析値として神山⁷⁾が提案している $(N+S)/S$ と今回我々が提案する $\log(N/S)$ および $N/(N+S)$ を算出した。なお, 膜厚が 1 μm で水素量が 20~30 at% の DLC 膜における 600 nm の光の透過率として約 25% 程度の値が報告されている⁸⁾。透過率は水素濃度によって異なるが, 励起光および散乱光の吸収を考慮すると今回のラマン分光法による深さ方向の分析領域はおおむねサブ μm 程度と推察される。

Table 1 Parameters range for DLC deposition.

Parameter	Range	Standard
Deposition temperature*1 [K]	367~678	518
Substrate bias voltage [V]	0~-1000	-50
Gas mixture ratio*2 [-]	0~0.190	0.048
Total gas pressure*3 [Pa]	0.13~2.3	0.69
Deposition time [ks]	5.4~27	10.8
Substrate rotation speed [rpm]	0~10	5
Thickness ratio*4 [-]	0~0.794	0.467

*1 Substrate temperature at the beginning of deposition.

*2 $[CH_4]/[Ar+CH_4]$

*3 $P_{Ar}+P_{N_2}$

*4 Ratio of DLC layer thickness to total thickness.

2. 3 グロー放電発光分光法による水素濃度定性分析値の算出

ラマン分光法により得られた水素濃度定性分析値の有効性を検証するため、水素の分析が可能なグロー放電発光分光法(GDS)による分析を行った。用いた装置は理学電機工業㈱ System 3860 である。分析領域は $\phi 4\text{mm}$ で、分析時の Ar ガス流量は $200\text{cm}^3(\text{stp})/\text{min}$ 、高周波印加電圧は 40W とした。

図 1 に得られた各元素発光強度のスパッタ時間プロファイルの一例を示す。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である。 I_H/I_T はスパッタ時間とともに漸減しており、深さ方向に水素濃度が低下していることを示している。GDS では測定される発光強度が濃度情報を反映しているが⁹⁾、このような濃度変化が存在する試料の水素濃度定性分析値を算出するためには、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る。図 1 には、同一試料における種々の分析時間に対する分析痕の深さを示したが、分析痕の深さは約 110 s まではほぼ直線的に増加し、その後増加率が增大している。発光強度の時間プロファイルと比較すると、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相当しており、また、その深さは SEM 観察により決定した DLC 層の厚さに一致している。したがって、スパッタ率は DLC 層内ではほぼ一定であることがわかる。そこで、すべての試料について、C の発光強度が最大となる時間と DLC 層の厚さから DLC 層分析時のスパッタ率を求めて発光強度を規格化した。そして、ラマ

Fig. 1 Sputtering time profile of I_x/I_T and relationship between sputtering time and sputter depth of DLC film

Fig. 2 Relationships between index values of $(N+S)/S$, $\log(N/S)$ and $N/(N+S)$ by Raman spectroscopy and qualitative hydrogen concentration by GDS

ン分光法による分析領域との関係も考慮に入れ、今回分析に供した試料の中でもっとも薄い DLC 層の厚さに相当する膜表面から深さ 600 nm までの H の発光強度の全発光強度に対する面積強度比 $I_H/I_{T\ 600\text{ nm}}$ を GDS による水素濃度定性分析値として算出した。

3. 結果および考察

図 2 にラマン分光法および GDS により得られた各種 DLC 膜の水素濃度定性分析値を比較した結果を示す。まず、 $(N+S)/S$ については、神山⁷⁾による提案が Ar イオンレーザー(波長 514 nm)を用いた結果であるため、He-Ne レーザーによる本実験とでは蛍光成分強度などが異なると考えられることから絶対的な比較はできないが、今回得られた分析値の範囲内において $I_H/I_{T\ 600\text{ nm}}$ との間に正の相関は認められるが比例関係は全く存在しない(図 2 (a)参照)。一方、 $\log(N/S)$ および $N/(N+S)$ は、これらの値がそれぞれ約 1.1 以下および約 0.9 以下の範囲で $I_H/I_{T\ 600\text{ nm}}$ との間に明瞭な直線関係が認められる(図 2 (b)および(c)参照)。直線関係の理論的背景は不明であるが、GDS による $I_H/I_{T\ 600\text{ nm}}$ が濃度情報を反映してい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管理できることがわかる。ただ、 $I_H/I_{T\ 600\text{ nm}}$ が高い領域では直線関係から外れる試料が認められる。ラマン分光法による $\log(N/S)$ および $N/(N+S)$ はいずれも蛍光成分強度に着目した値であるが、蛍光は C-H 結合に由来すると考えられることから、直線関係から大きく外れる試料には非結合水素¹⁰⁾が多く存在している可能性が示唆される。今後、ERDA 法による水素濃度定量分析を実施し、今回取り上げた両分析法による結果を用いて検量線を作成した上でさらに検討を加える予定である。

4. 結 言

ラマン分光法による DLC 膜中水素濃度定性分析の有効性を、GDS による分析結果と比較することによって検証した。ラマンスペクトルにおける G ピークのラマン散乱強度を S 、蛍光成分強度を N としたとき、水素濃度の指標として神山⁷⁾が提案している $(N+S)/S$ は水素濃度との間に正の相関はあるものの比例関係は認められなかった。一方、今回我々が提案した $\log(N/S)$ および $N/(N+S)$ は水素濃度との間に比例関係が認められ、このいずれかの値で DLC 膜中の水素濃度を定性的に管理できることがわかった。

(Received January 7, 2008 ; Accepted February 7, 2008)

文 献

- 1) M. Taki, Y. Hasegawa, T. Ishikawa, H. Takikawa, H. Yasui ; *J. Surface Finish Soc. Jpn.*, **58**, 589 (2007) (in Japanese).
- 2) M. Kano ; *J. Surface Finish Soc. Jpn.*, **58**, 578 (2007) (in Japanese).
- 3) H. Saito ; *Handbook of Diamond-like Carbon*, p. 175 (NTS, 2006) (in Japanese).
- 4) H. Saito ; *Handbook of Diamond-like Carbon*, p. 224 (NTS, 2006) (in Japanese).
- 5) J. Robertson ; *Mater. Surf. Eng.*, **R 37**, 129 (2002).
- 6) H. Saito ; *J. Surface Finish Soc. Jpn.*, **58**, 562 (2007) (in Japanese).
- 7) M. Kamiyama ; *J. Jpn. Soc. Triborogists*, **45**, 191 (2000) (in Japanese).
- 8) H. Saito ; *Handbook of Diamond-like Carbon*, p. 43 (NTS, 2006) (in Japanese).
- 9) I. Fukui ; *Hyomen Gijutsu*, **40**, 255 (1989) (in Japanese).
- 10) M. Ban ; *J. Surface Finish Soc. Jpn.*, **58**, 23 (2007) (in Japanese).