



DLC 薄膜及び金属含有 DLC 薄膜の硬さと XAFS による結合構造解析

大沼一平, 近藤恭二
日本電子工業株式会社 技術開発部

キーワード：DLC, 硬さ, XAFS

1. 概要

ダイヤモンドライクカーボン (以下、DLC) 薄膜及びシリコンまたはタングステンを含有した DLC (以下、金属含有 DLC) 薄膜を、X 線吸収微細構造 (以下、XAFS) 分析による結合構造解析とナノインデンテーション法による硬さ測定を行い、これら相関について調査した。その結果、DLC 薄膜では $\pi^*C=C$ 結合の減少に伴う硬さ増加の相関が認められたが、金属含有 DLC 薄膜では認められなかった。

2. 背景と研究目的

DLC 薄膜は高硬度で低摩擦特性を有することから、自動車、一般産業機械などの高い耐摩耗特性が要求される摺動部品、工具への適用が進んでいる^[1]。これら DLC 薄膜は現在、様々な製法により成膜され、各々の用途に応じて、主要元素である炭素の結合状態、あるいは任意の金属添加により、硬さ、粗さ等の諸特性を制御して用いられている。このように炭素の結合状態を正確に把握することは重要ではあるが、従来のラマン分光、XPS、個体 NMR などの分析技術では各々に課題を抱えている^{[1][2]}。そこで、本研究では近年産業利用の利便性が高くなってきた放射光を用いた XAFS 分析による炭素の結合状態の解析によって、DLC 薄膜の硬さとの相関について調査した。

3. 実験内容

DLC 薄膜は、表 1 に示すようにプラズマ CVD (以下、PACVD) 法、アンバランスドマグネトロンスパッタリング (UBMS) 法、カソードアーク (以下、CVA) 法により、大きさ 5 mm×5 mm×5 mm の SKH51 基材に成膜し、十分な洗浄を施したものを供した。また基準材として高配向性黒鉛 (以下、HOPG) も同時に供した。XAFS 分析は、X 線入射角度をサンプル表面に対して 54.7° とし、C-K エッジの吸収端を含む光電子エネルギー 270 eV-390 eV 範囲を測定した。解析には、検出深さが 10 nm 程度の全電子収量法で行い、C-C、C=C、C≡C 及び C-H の π^* と σ^* 結合^[3]に起因するピークをフィッティングした。評価には基準材として用いた HOPG に対する各ピークの面積比で行った。また、各々の供試サンプルは XAFS 測定後に、ナノインデンテーション法により硬さを測定した。

表 1 XAFS 分析に供試した DLC 薄膜サンプル

No.	Method	Category	No.	Method	Category*	No.	Method	Category*	No.	Method	Category
A	PACVD	DLC	E	CVA	DLC	I	PACVD	16at%Si-DLC	M	PACVD	DLC
B	UBMS	DLC	F	PACVD	12at%Si-DLC	J	PACVD	9at%Si-DLC	N	PACVD	DLC
C	CVA	DLC	G	UBMS	3at%W-DLC	K	CVA	5at%Si-DLC			
D	CVA	DLC	H	UBMS	13at%W-DLC	L	UBMS	DLC			

※ Si-DLC(シリコン含有 DLC),W-DLC(タングステン含有 DLC)、Si または W の前記の数字は各々の含有量

4. 結果および考察

図 1 に代表的な DLC 薄膜の XAFS スペクトル、図 2 に DLC 薄膜の $\pi^*C=C$ のピーク面積比と硬さの関係を示す。図 1 で示した DLC 薄膜の XAFS スペクトルは、CVA 法で作製したサンプル C の $\pi^*C=C$

ピークが PACVD 及び UBMS 法で成膜したサンプル A 及び B と相対して小さく、図 2 で示すように $\pi^*C=C$ ピークの減少に伴って、硬さが増加する関係を示した。一方で、文献^[3]等で帰属が確認できた 292 eV 近傍の $\sigma^*C=C$ ピークではこのような相関は示されなかった。これは、 $\sigma^*C=C$ ピーク近傍に帰属が不明のピークが重複しており、今回のピークフィッティングに課題を残していることが原因として挙げられる。

シリコン及びタングステンを含有した DLC 薄膜では、これらを含めない DLC 薄膜と比較して、図 3 で示すように各々 C-K エッジの吸収端の形状が大きく異なり、図 2 で示したように $\pi^*C=C$ ピークの減少に伴った硬さの増減は示さなかった。このことから、金属含有 DLC 薄膜の硬さには、 $\pi^*C=C$ 結合の存在比より大きい影響を及ぼす他の因子の存在が示唆された。

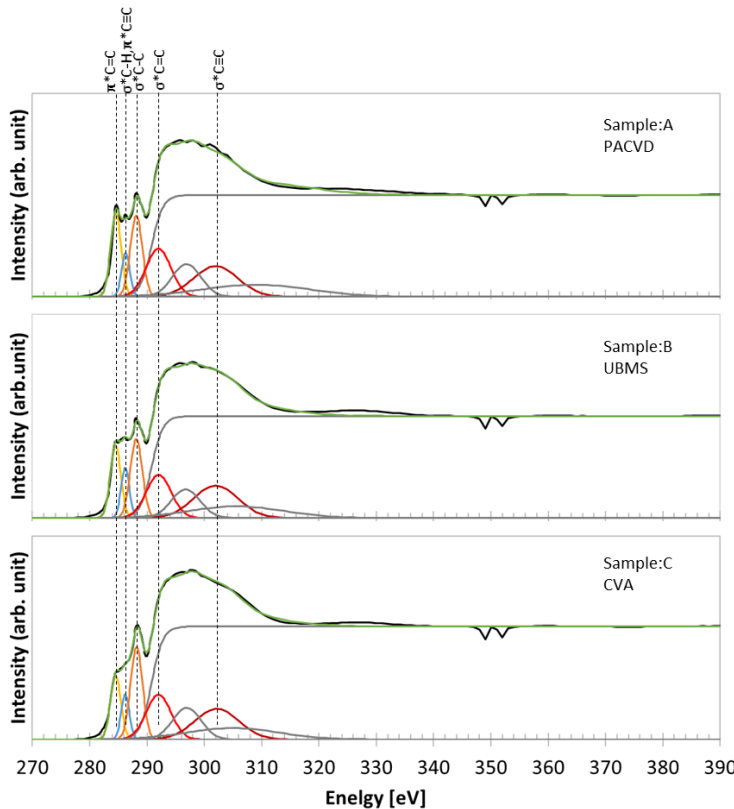


図 1 代表的な DLC 薄膜の XAFS スペクトル

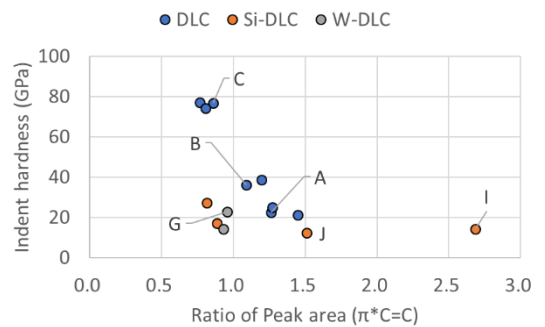


図 2 DLC 薄膜の $\pi^*C=C$ のピーク面積比と硬さの関係

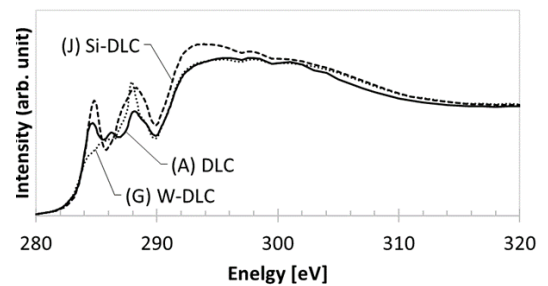


図 3 金属含有 DLC 薄膜の C-K エッジの吸収端

5. 今後の課題

本研究により、DLC 薄膜は、 $\pi^*C=C$ 結合が硬さに強く依存することが認められた。また、金属含有 DLC 薄膜では、 $\pi^*C=C$ 結合比の硬さへの依存度は小さく、他の因子による関与が示唆された。今後は、DLC 薄膜の炭素と同様に主要な構成元素である水素の含有量を調査するとともに、XAFS による解析を進めて、C-C 及び $C\equiv C$ 結合を含めた硬さとの相関を包括的に調査していきたい。

6. 参考文献

1. 斎藤秀俊監修:DLC 膜ハンドブック, エヌ・ティー・エス社 (2006)
2. 神田一浩: *J. Vac. Soc. Jpn.* Vol. 56, 4 (2013)
3. S.Ohmagari et al. : *J. NANOMAT.* 876561 (2009)