

異なる成膜方法，成膜条件で作製された DLC 膜の 膜密度と膜硬度，ラマンスペクトルの関係

機械・材料技術部 材料物性チーム	堀 内 崇 弘
	吉 田 健太郎
機械・材料技術部 副部長	加 納 眞
電子技術部 電子材料チーム	金 子 智
化学技術部 材料化学チーム	加 藤 千 尋
株式会社不二 WPC	熊 谷 正 夫
慶應義塾大学 理工学研究科	鈴 木 哲 也

DLC 膜は、高硬度、低摩擦係数、化学的安定性などの様々な優れた特性をもち、幅広い分野に使用されているが、成膜方法や成膜条件により膜特性が大きく異なるため、適用する膜の選定が難しいという課題がある。本研究では、現在、DLC 膜の成膜で用いられている、代表的な成膜方法 (Arc 法, SP 法, CVD 法) にて作製した多種類の DLC 膜の膜密度と膜硬度、ラマンスペクトル (G バンドのピークシフト, ID/IG 比) との関連性を評価した。その結果、異なる成膜方法、成膜条件で作製した DLC 膜であるにも関わらず、各パラメータの間に明らかな相関があることが分かった。特に、DLC 膜を構成する炭素のネットワーク構造だけではなく、膜中に存在する水素の有無が、膜特性に大きく影響を与えていることが分かった。

キーワード：ダイヤモンドライクカーボン, DLC, 膜密度, 膜硬度, Raman

1 はじめに

近年、高硬度、低摩擦係数、化学的安定性、高ガスバリア性など様々な優れた特性を持つ炭素系硬質薄膜、いわゆるダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like Carbon: 以下, DLC) 膜は、加工用治具や、摺動部材など機械的部品、シール材、髭剃りなどの民生品に幅広く使用され、さらにカテーテル、ステントなどの医療用品への展開が目指されている¹⁻⁵⁾。

しかし、DLC膜の実用化が広がるとともに適用する際の課題も生じている。現在使用されているDLC膜においては、成膜方法や成膜条件が多く、それにともない膜特性が大きく異なるため、製品に適用する膜の選定が難しいという課題がある⁶⁾。これはDLC膜が不定形 (アモルファス) 材料であるため膜の構造解析が難しく、膜硬度などの機械的特性と膜構造との間に明確な関連性が分かっていないことに起因している。

そこで本研究では、現在、商業ベースで適用されている代表的な成膜方法で作製された DLC 膜を試験サンプルとし、異なる成膜方法、成膜条件における膜特性の違いについて評価を行った。今回評価したパラメータは、膜密度、膜硬度、ラマンスペクトルの G バンドのピークシフト、ラマンスペクトルの ID/IG 比である。

実験の結果、異なる成膜方法、成膜条件で作製した DLC 膜にも関わらず、各パラメータの間に明らかな相関があることが分かったので、その詳細について報告する。

2 試験方法

2. 1 試験サンプル

本試験では、鏡面仕上げした軸受け鋼 (SUJ2, 硬さ 60HRC, Ra 0.02 μ m 以下) を共通の基材として各コーティングメーカーに供試し、種々の成膜方法を用いて DLC 膜をコーティングした。試験サンプルに用いた DLC 膜の成膜方

法およびその略称(Arc 法, SP 法, CVD 法)を表 1 に示す. Arc 法, SP 法で作製した DLC 膜は, 膜中に水素がほとんど含有していない膜であるのに対し, CVD 法で作製した DLC 膜は, 膜中に多くの水素を含有した膜である. 本研究で評価した 18 種類の DLC 膜サンプルは, 表 2 に示すとおり, 種々のメーカー, 成膜方法⁷⁻⁹⁾, 成膜プロセスにより作製したものである.

2. 2 試験方法

本研究では, DLC 膜の膜密度, 膜硬度, ラマンスペクトルでの G バンドのピークシフト, ID/IG 比について測定・評価を行った. 膜密度は, X線回折装置にてX線全反射法(X-ray Reflectometer)を用いて測定した. 膜硬度は, バーコビッチ圧子を用いた押し込み式硬度計(通称, Nano Indenter)にて測定した. ラマンスペクトルの G バンドのピークシフトと ID/IG 比の評価は, アルゴンイオンレーザーを用いたラマン分光装置にて行った.

表 1 本研究に用いた成膜方法		
略称	成膜方法	原料
Arc	真空アーク法	黒鉛
SP	スパッタ法	黒鉛
CVD	化学的蒸着法 (プラズマ CVD 法)	炭化水素ガス

表 2 本研究で評価した DLC 膜サンプル

Sample No.	メーカー	成膜方法	成膜プロセス
1	A	CVD	
2	B	CVD	その1
3	B	CVD	その2
4	C	CVD	
5	C	Arc	
6	D	SP	その1
7	D	SP	その2
8	E	Arc	その1
9	E	Arc	その2
10	F	CVD	
11	G	Arc	
12	G	CVD	
13	H	CVD	
14	I	CVD	その1
15	I	CVD	その2
16	J	CVD	その1
17	J	CVD	その2
18	K	CVD	

3 試験結果および考察

3. 1 膜密度と膜硬度の関係

本試験サンプルの膜密度測定と膜硬度測定を行った結果

を図 1 に示す. この結果より, 膜密度が増加すると膜硬度も増加する関係があることが分かった. 気相合成で形成される(Arc 法, SP 法, CVD 法で作製される) DLC 膜においては, イオンの照射効果, ラジカルの反応や水素による終端などの効果を利用できるため, 非常に高密度・高硬度の膜から, 低密度・低硬度の膜まで幅広い特性を実現できることが特徴である.

図 1 の低膜密度の試験サンプルから高膜密度の試験サンプルまで, 1 本の直線を仮定して最小二乗法で近似したところ, 良い相関係数が得られた. すなわち, 異なる成膜方法, 成膜条件で作製した試験サンプルであるにも関わらず, 膜密度と膜硬度には直線的な関係性があることが分かった.

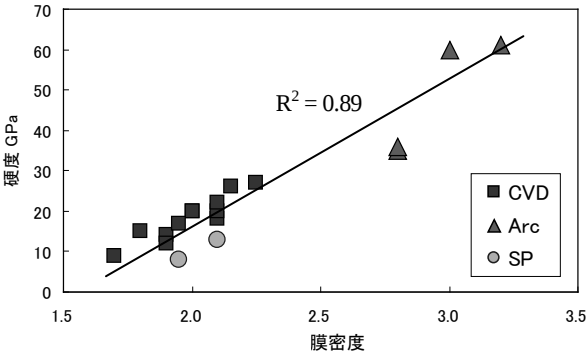


図 1 DLC 膜の膜密度と膜硬度の関係

3. 2 膜密度とラマン測定(Gバンドシフト)の関係

異なる成膜方法(Arc法, SP法, CVD法)で作製した DLC 膜の典型的なラマンスペクトルを図 2 に示す. SP法やCVD法で作製したDLC膜は文献等で示される典型的な, Gバンド, Dバンドを有するスペクトル形状⁹⁾を示したが, Arc法で作製したDLC膜では明瞭なDバンドを有さなかった.

全ての DLC 膜の G バンドのピーク位置と膜密度の関係を図 3 に示す. 全体的に, 膜密度が増加すると G バンドのピーク位置が高波数側にシフトする傾向が見られる. そこで, 低膜密度の試験サンプルから高膜密度の試験サンプルまで, 1 本の直線を仮定して最小二乗法で近似したところ, バラツキは大きい直線的な関係性があることが分かった.

この理由としては, 膜密度が高い試験サンプルでは DLC 膜を構成している炭素(C) ネットワークの結合が強いため, 振動モードがより高波数側にシフトするものと考えられる.

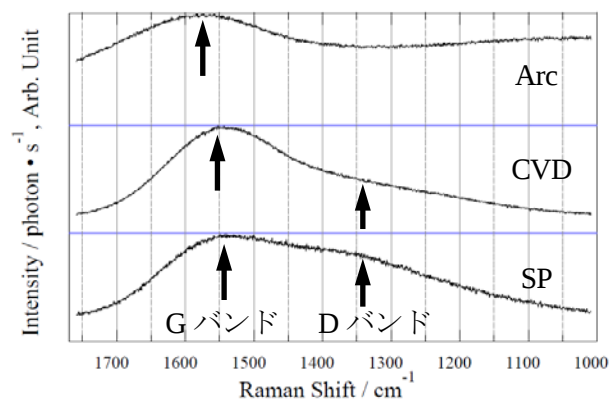


図2 DLC 膜のラマンスペクトル

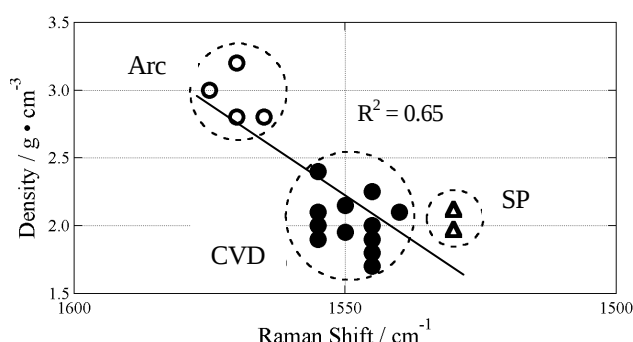


図3 DLC 膜の密度とラマン (G バンド) ピーク位置の関係

3. 3 膜密度とラマン測定 (ID/IG 比) の関係

次に、測定した各ラマンスペクトルより算出した D バンドと G バンドの強度比を示した ID/IG 比と膜密度の結果を図 4 に示す。その結果、膜密度が増加すると ID/IG 比は減少する関係があることが分かった。

まず、Arc 法で作製した DLC 膜グループの結果は右下がりの直線的な関係を示し、外挿すると SP 法で作製した DLC 膜グループと同じ 1 本の直線に乗った。一方、CVD 法で作製した DLC 膜グループの結果も同様に右下がりの直線的な関係を示したが、Arc 法と SP 法で作製した DLC 膜グループの直線とは一致しなかった。すなわち、これまでの 3.1) 膜密度と膜硬度の関係や、3.2) 膜密度とラマン測定 (G バンドシフト) の関係とは違い、水素を含有する DLC 膜を作製する成膜方法 (CVD 法) のグループと、水素を含有しない DLC 膜を作製する成膜方法 (Arc 法, SP 法) のグループでは、異なる傾向を示すことが明らかになった。

この理由としては、DLC 膜中の水素の有無によって膜構造に違いが生じたためであると推測できる。しかし、DLC 膜は不定形 (アモルファス) 材料であるため透過型電子顕微鏡 (TEM) や X 線を利用した構造解析が難しく、

水素の有無による膜構造の違いを観察・分析から直接明らかにすることは困難である。そこで今後は、膜硬度やラマンスペクトル以外の膜構造を間接的に説明できる試験結果を積み重ね、その結果から水素含有の有無の違いが機械的特性に与える影響について、より詳細な検討を行っていきたいと考えている。

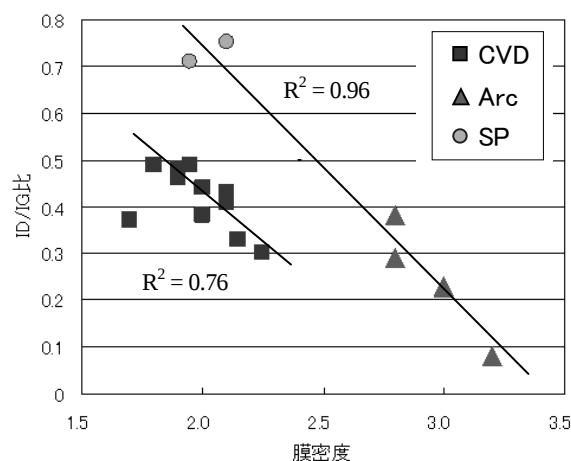


図4 DLC 膜の密度と ID/IG 比の関係

4 まとめ

DLC 膜の成膜に使用されている代表的な成膜方法 (Arc 法, SP 法, CVD 法) で作製した多種類の試験サンプルを用いて、DLC 膜の膜密度と膜硬度、ラマンスペクトルの G バンドのピーク位置、ラマンスペクトルの ID/IG 比について評価・解析を行った。

その結果、異なる成膜方法、成膜条件で作製した DLC 膜にも関わらず、各パラメータの間に明らかな相関があることが分かった。膜密度と膜硬度、および、膜密度とラマンスペクトルの G バンドのピークシフトの関係は、1 本の直線上に乗るのに対し、膜密度とラマンスペクトルの ID/IG 比の関係は、膜中の水素含有の有無によって異なる 2 本の直線に分かれることが分かった。DLC 膜を構成する炭素のネットワーク構造だけではなく、膜中に存在する水素の有無が、膜特性に大きく影響を与えているものと思われる。

今後は、DLC 膜の水素含有の有無による膜構造の違いが機械的特性に与える影響に関して、より詳細な検討を行っていくために、さらに他の解析、観察評価を進めていき、膜密度との関係性について検討していきたいと考えている。

謝辞

本試験を行うにあたり、試験サンプルの作製にご協力頂き

ましたコーティングメーカー様に感謝致します。

また本研究は、財団法人神奈川科学技術アカデミーによる「環境調和型機能性表面プロジェクト」(平成 18 ～ 22 年度) の一環として行われた研究である。

参考文献

- 1) Y. Yasuda, M. Kano Y. Mabuchi and S. Abou, SAE Paper, 2003-01-1101 (2003).
- 2) J. Ando, T. Saito, N. Sakai, T. Sakai, et al., SAE Paper, 2006-01-0820 (2006).
- 3) T. Hasebe, A. Shimada, T. Suzuki, et al., J. Biomed. Mater. Res. PartA, 76b A, 86 (2005).
- 4) A. Shirakura, M. Nakaya, Y. Koga, H. Kodama, T. Hasebe and T. Suzuki, Thin Solid Films, 494, 84 (2006).
- 5) 大竹尚登, NewDiamond, 26, 1, p9 - 15 (2010).
- 6) S. Kaneko, T. Horiuchi, K. Yoshida, S. Tanaka, C. Kato, M. Kano, M. Kumagai, et al., 2nd ISPlasma, (2010).
- 7) 熊谷泰, NewDiamond, 26, 1, p21 - 25 (2010).
- 8) 滝川浩史, 表面技術, 58, 10, p572 -577 (2007).
- 9) A. C. Ferrari and J. Robertson, Phys. Rev. B, 61, 20, 14095 (2000).

Relationship between mass density and hardness, Raman spectrum of DLC films deposited by different coating methods and conditions

Takahiro HORIUCHI, Kentaro YOSHIDA, Satoru KANEKO, Chihiro KATO, Makoto KANO, Masao KUMAGAI and Tetsuya SUZUKI

In this study, the relationship between mass density and hardness, Raman spectrum of DLC films deposited by different coating methods (Arc method, SP method, and CVD method) used in the manufacture process now was evaluated.

As the results, the relationship between the mass density and the hardness showed to have one straight line which the hardness increased as the mass density increased. The relationship which the peak shift of the G band of Raman spectrum decreased as the mass density increased was also shown.

On the other hand, the relationship between the mass density and the ID/IG ratio of Raman spectrum showed to have two different straight lines for the group of the hydrogenated DLC films and hydrogen free DLC films. The ID/IG ratio of Raman spectrum decreased as the mass density increased by the presence of the hydrogen content in the DLC film. It was shown that existing hydrogen or not in DLC film affected on the film properties strongly, as well as network structure of carbon which constituted DLC film.