

# 顕微レーザーラマン分光法による ダイヤモンドライクカーボン膜 (DLC) の測定

## キーワード

顕微レーザーラマン、DLC、共鳴効果、ピーク分離

## はじめに

磁気ディスク記憶メディアは、記録密度を上げるためにRead/Writeヘッドとディスクの間隔が非常に近いので、ディスクメディアの接触ダメージを最小限にするために保護膜が塗布されています。材質として、薄膜加工が容易で耐摩耗性が高い、摩擦力が小さい、化学的に不活性などの特長からダイヤモンドライクカーボン (DLC) が頻りに使用されています。

DLCフィルムの成膜方法として、一般的にプラズマ蒸着が用いられています。しかしDLCフィルムの保護特性をつかさどる構造は蒸着条件によって変化してしまうため、より薄いフィルムから最大の保護特性を得るためにその構造をモニターする必要があります。DLCフィルムを1種類の方法で、完全に評価できる装置はありません。これまで固体高分解能NMRが使用されてきましたが、フィルムの構造が得られない欠点がありました。オージェ分析装置、X線電子分光法二次イオン質量分析装置、中性子分散型および電子エネルギー損失分光装置は、構造情報を得ることができますが、超真空などの特殊条件が必要です。また、赤外分光装置は必要なバンドの活性が非常に弱いため使用できませんでした。

これらに対し、ラマン分光法はサンプリングのたやすさと有用な化学情報を両立しており、DLCフィルムの構造に特に敏感に感応し、非破壊・非接触で測定が行えます。さらに室温で、高い空間分解能 (<math><1 \mu\text{m}</math>) が得られます。ラマンスペクトルから完全なフィルム構造を解析することは難しいものの、ラマン強度およびバンド位置の相関関係よりDLC膜の構造について推察できます。

## フィルム処理の研究

イオンビーム蒸着および炭化水素ガスプラズマ蒸着によってDLCフィルムは成膜されます。高品質なフィルムは、イオンビームからスパッタ蒸着によって形成されます。カーボンには、2つの同素体が存在し、1つは各カーボンが結晶領域にある他の4つのカーボン原子と結合している形状で、 $sp^3$ 混成軌道で四面体のダイヤモンドの形状になります。図1で示されるように、ダイヤモンドは $1,332 \text{ cm}^{-1}$ に非常に強く鋭い三重縮重のフォノンラマンバンドを生じます。もう1つの形状は、各カーボンがグラファイトの六方構造で生じている同一平面上で $120^\circ$ ごとに離れた3つの隣接したカーボン原子で結合している形状で、 $sp^2$ 混成軌道でグラファイトの三角形の形状になります。非常に規則的かつ単一結晶の $sp^2$ 混成軌道のグラファイトは、特にGバンドと呼ばれる $1,580 \text{ cm}^{-1}$ に1種類の鋭い二重縮重の $E_{2g}$ ラマン活性バンドを生じさせます。

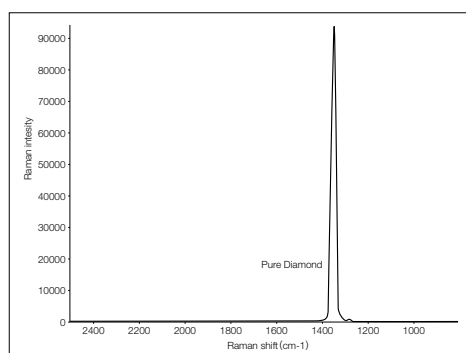


図1. ダイヤモンドのフィルムの分散型ラマンスペクトル (励起レーザー: 633 nm [He-Ne])。

フィルムがアモルファスの状態になるとともに、 $1,580 \text{ cm}^{-1}$ のピーク位置はわずかに変化してピーク幅が著しく広がります。アモルファスグラファイトの結晶構造中の歪みは、 $sp^3$ 混成軌道のカーボンの増加に関係します。これは特にDバンドと呼ばれ、 $1,360 \text{ cm}^{-1}$ にラマン活性バンド ( $A_{1g}$ モード) が生じます。アモルファスフィルムのスペクトルは、GおよびDラマンバンドの両方が明確に現れます (図2)。

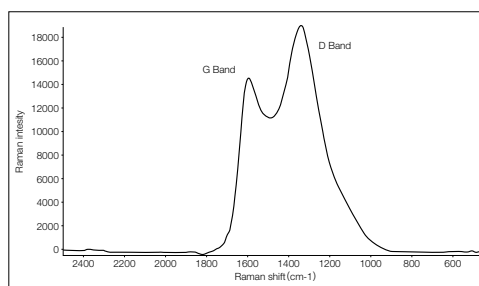


図2. DLCフィルムの分散型ラマンスペクトル (励起レーザー: 633 nm [He-Ne])。

蒸着条件の変化は原子構造を変化させるため、DLCの物性に影響を与えます。実験として、異なるプラズマ条件で数種類のフィルムを蒸着し、ラマンスペクトルを測定しました。前述のように、ラマンスペクトル単独では完全にフィルムを評価することはできませんが、関連する多くの研究からラマンスペクトルとDLCのフィルム特性の関係が示されます。DおよびGバンドの相対強度、Gバンドのピーク位置からsp<sup>3</sup>混成軌道の含有量、およびフィルム硬度を読み取ることができます。よってラマン測定により、良質なフィルムを成膜する上で重要なsp<sup>3</sup>混成軌道が最大となる蒸着条件の最適化を図ることができます。

実験のフィルムは、プラズマ電流およびガス分圧の両方の設定を変え、プラズマ条件が異なるように成膜しました。

プラズマ電流あるいはガス分圧の変更によって、sp<sup>3</sup>混成軌道含有量の異なったカーボンが作られるはずですが、実験の蒸着条件の組み合わせを表1に示します（数値による正確な蒸着条件は公表不可）。表1中の「Low」、「High」、および「Medium」は、プラズマ電流およびガス分圧を3段階に分けて行い、その組み合わせを変えることで比較を行いました。例えばSample AとBは両者とも低いプラズマ電流ですが、Sample Aは低いガス分圧、Sample Bは高いガス分圧で蒸着していることを意味しています。

表1. DLCフィルムの蒸着のためのプラズマ条件 (High, Lowは工程で一般的に使用される量で特殊な数値ではない)

SAMPLE DESIGNATION	PLASMA CURRENT	PLASMA GAS PARTIAL PRESSURE
A	Low	Low
B	Low	High
C	Low	Medium
D	High	Medium
E	High	Low

ラマンスペクトルは励起光源として633 nmのHe-Neレーザーを使用しました。このレーザーにより、sp<sup>2</sup>混成軌道の電子配置のπ→π\*転位が生じ、共鳴効果を引き起こします。共鳴効果の度合いによりピークの絶対値が変化するため、それぞれのピーク比による比較を行いました。図3に、さまざまな蒸着条件下における5つのサンプルのラマンスペクトルを示します。DおよびGバンドの比率に、明確な違いがあることが分かります。ピーク強度の変化は成膜されたフィルムの厚さに起因すると思われる。

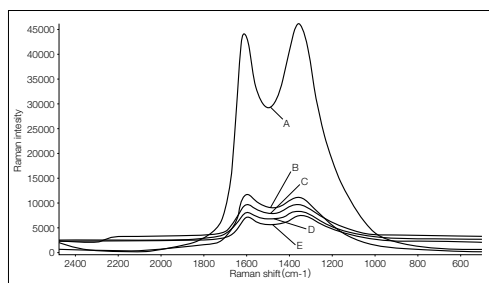


図3. 表1で示した条件下で蒸着されたDLCフィルムのラマンスペクトル。

顕微レーザーラマンによるグラファイトフィルム中への最大のサンプル潜り込み深さは、およそ50 μmです。また、このフィルムは厚さ30~50 μmであると推定されます。DおよびGバンドの強度比の計算のため、それぞれのピークが2本のガウス関数バンドになるようカーブフィッティング法でピーク分離を行いました。結果を図4に示します。カーブフィットによって得られたDおよびGバンドの面積をそれぞれIDおよびIGとし、2本のバンド強度比をID/IGと表しました。表2に、図3の中で示されたスペクトルのID/IG値を示します。プラズマ電流およびガス分圧の値により、ID/IG値が変化することが分かります。表1および表2の値を並べ替えることによって、一定の傾向を見ることが出来ます。並べ替えた結果を表3に示します。

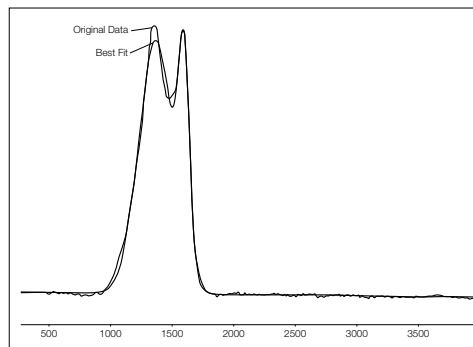


図4. Sample Cのラマンスペクトルから得られたガウス関数のフィットデータ。

表2. 表1の中で略述され、図3の中のスペクトルに対応した条件下で蒸着された5つのフィルムに対するID/IG値

SAMPLE DESIGNATION	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
A	3.26
B	3.82
C	3.59
D	4.15
E	3.26

表3. 傾向を検証するために表1および2を並べ替えた値

SAMPLE DESIGNATION	PLASMA CURRENT	PLASMA GAS PARTIAL PRESSURE	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
E	High	Lo w	3.26
D	High	Medium	4.15
A	Low	Lo w	3.06
B	Low	Medium	3.59
C	Low	High	3.82

プラズマ電流をLowで固定し、ガス分圧を変化させたSample A, BおよびCを見ると、ガス分圧が高くなるごとにID/IG値が増加しており、Lowに比べるとHighは0.76増加しています。またプラズマ電流をHighで固定し、ガス分圧を変化させたSample D, Eにも同じ傾向が見られます。また、ガス分圧をLowで固定し、プラズマ電流を変化させたSample A, Eを見ると、プラズマ電圧が高くなるとID/IG値が増加しており、Lowに比べるとHighは0.20の増加が見られました。プラズマ電流とガス分圧はどちらもより値が高いほど硬いフィルムを成膜でき、プラズマ電流よりガス分圧の変化に対し、ID/IG値に大きな変化が起こることが分かりました。今回の結果は、他の文献と比較してもよい一致を示しています。

## まとめ

ラマン分光法がさまざまなプラズマ条件におけるDLCフィルム分析に有用であることが分かりました。成膜されるフィルムの構造は、フィルムの蒸着条件に強く影響を受け、より硬くより不活性なフィルムが、高いプラズマ電流および高いガス分圧に起因することが分かりました。ラマン分光法はDLC膜の特性をモニターするための有効なテクニックで、蒸着したフィルムの物理的性質を推察するために用いることができます。

研究用にもみ使用できます。診断用には使用いただけません。  
© 2022 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.  
All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.  
実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。  
価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。  
標準販売条件はこちらをご覧ください。thermofisher.com/jp-tc FTIR143-A2209CE

## サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com