

フィルタードアーク蒸着で形成した ダイヤモンドライクカーボン膜の光学特性

豊橋技術科学大学

神谷雅男*、川口祐輔

田上英人、須田善行

滝川浩史

(*伊藤光学工業株式会社)

Optical Properties of Various Diamond-Like Carbon Films Fabricated by Filtered Arc Deposition

Masao KAMIYA*, Yusuke KAWAGUCHI, Hideto TANOUE,
Yoshiyuki SUDA, Hirofumi TAKIKAWA

Toyohashi University of Technology (*Itoh Optical Industrial Co., Ltd.)

Abstract

Various types of DLC films were fabricated under different conditions by T-shape filtered arc deposition (T-FAD) system and their optical properties were investigated. DLC films prepared were ta-C(hard), ta-C(soft), a-C, and a-C:H on well-polished substrate of tungsten carbide with cobalt binder. Film thickness was approximately from 30 nm to 1,400 nm. As a result, the color of all DLC films repeatedly changed in the cycle of yellow, red, purple, blue, and green from thinner to thicker film. This color change was numerically evaluated in CIE xyY color system. The optical constants (refractive index n , extinction coefficient k) were obtained from spectral reflectance and from ellipsometric method. As a result, harder or higher density hydrogen-free DLC has lower n and k , approaching to those of diamond.

Keywords: DLC film, T-shape filtered arc deposition (T-FAD), Color change, Optical constants

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (diamond-like carbon; DLC) 膜¹⁾は、高硬度、低摩擦性、化学的安定性、光透過性といった魅力的な特性を持つため、多様な産業機器への応用が検討されている。光学的応用に関しては、例えば、宝飾や時計などの装飾製品への加飾膜²⁾、赤外窓や赤外線レンズへの赤外線領域反射防止膜³⁾、太陽電池の発電効率向上を目的とした可視光領域反射防止膜などが検討されている⁴⁾。DLC膜のうち、炭素のみで構成され、 sp^3 結合が支配的なものはテトラヘドラルアモルファスカーボン

(tetrahedral amorphous carbon; ta-C)、 sp^2 結合を多く含むものは単にアモルファスカーボン (amorphous carbon; a-C) と呼ばれる。また、それぞれに水素を含むものは ta-C:H、a-C:H と区別される。中でも、ta-C膜は、他のDLCと比べ、高い硬度と密度を呈する。

DLC膜の形成法の一つに、フィルタードアーク蒸着法がある。これは、真空アーク蒸着法を機能化した方法であり、ta-C膜をも産業的に製造できる。筆者らは、これまでに、T字状フィルタードアーク蒸着 (T-FAD; T-shape filtered arc deposition) 装置を開発し、基板バイアスや雰囲気

気ガス種などを制御することにより、様々な DLC 膜をドロップレットフリーで高品質に形成できることを示している^{5,6)}。本論文では、DLC 膜の光学的応用を検討する前準備として、T-FAD で形成した様々な DLC 膜の色を視覚的に判断するとともに色の数値化を図り、光学定数を求め、色と膜厚との関係および膜種と光学定数との関係を追究した。

2. 実験

Fig.1 に成膜装置を示す。膜厚数十 nm~1,000 nm 超の範囲で連続的に傾斜変化させた DLC 膜を同一条件で一度に形成するため、成膜チャンバ内に小基板 18 枚を長さ約 230 mm 一列に配置して成膜を行った。基板には、鏡面研磨（表面粗さ $R_a < 3$ nm）後洗浄済みのコバルトバインダ 6 wt.% 含有炭化タングステン超硬基板 (WC-Co、12.7 mm × 12.7 mm、2 mm 厚) を用いた。交播磁界を印加したプラズマビームスキャナを用いてフィルタードアークプラズマビームを基板列と垂直方向にスキャンし、成膜中心の膜厚が極端に厚くなるのを防いだ。成膜前に RF プラズマを用い、前処理を行った。前処理条件は、導入ガス：アルゴン (Ar)、圧力：1.0 Pa、RF 電力：400 W、処理時間：10 min とした。

DLC 膜としては、水素フリー DLC を 3 種：ta-C(H) (硬めの ta-C)、ta-C(S) (柔らかめの ta-C)、および a-C、水素含有 DLC を 1 種：a-C:H の計 4 種類を作製した。それらの成膜条件はそれぞれ次のとおりとした。ta-C(H)、ta-C(S) および a-C は、ガス導入なしで、基板バイアスをそれぞれ DC -100 V、パルス -100 V、およびパルス -500 V とした。パルスバイアスの場合、パルス周波数：10 kHz、パルス幅：20% とした。その他の条件は、アーク電流：DC 30 A、ベース圧力：0.01 Pa 以下、プロセス圧力：0.02 Pa 以下、基板温度：100°C 以下とした。また、a-C:H の成膜条件は、導入ガス：アセチレン (C_2H_2)、プロセス圧力：0.2 Pa、基板バイアス：フローティング

とし、他は前記と同じ条件とした。

DLC 膜の幾何学的膜厚 d_{geo} の計測には、カロテスト (CSM、Calotest) を用いた。同装置は、硬質球で生成膜を研磨し、その研磨痕の周囲に観察される膜幅と硬質球の径との関係から膜厚を求めるものである⁷⁾。硬質球には、直径 30 mm の SUJ2 球を使用した。生成膜の光学特性（反射率 R_λ 、屈折率 n 、消衰係数 k 、色）の計測・分析には、分光反射率計測装置（オリンパス、レンズ反射率測定機 USPM-RU；有効計測波長範囲：380~780 nm）および分光エリプソメータ（大塚電子、FE-5000；有効計測波長範囲：250~800 nm）を用いた。なお、膜の密度と硬度は、ta-C(H)、ta-C(S)、a-C、a-C:H（H 含有量：約 30 at.%）に関し、それぞれ、3.0、2.9、2.5、および 1.6 g/cm³、約 60、50、30、および 10 GPa であった。

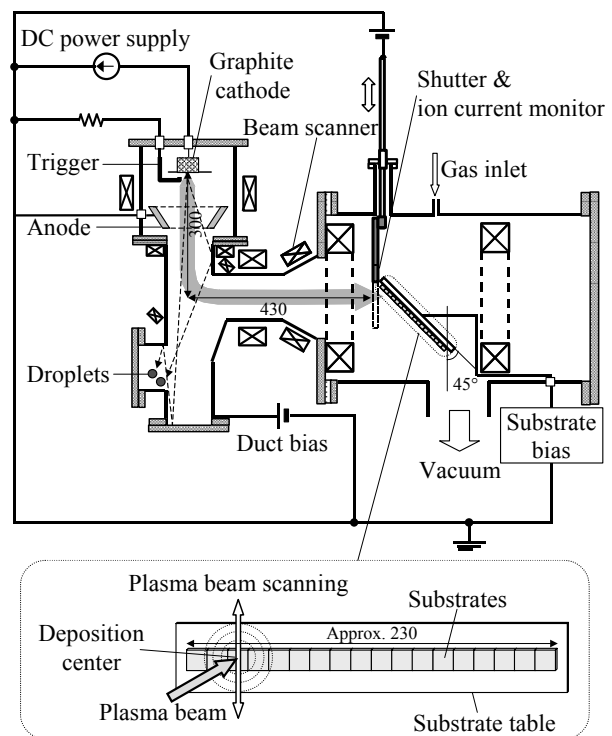


Fig. 1 Schematic diagram of T-shape filtered arc deposition (T-FAD) system.

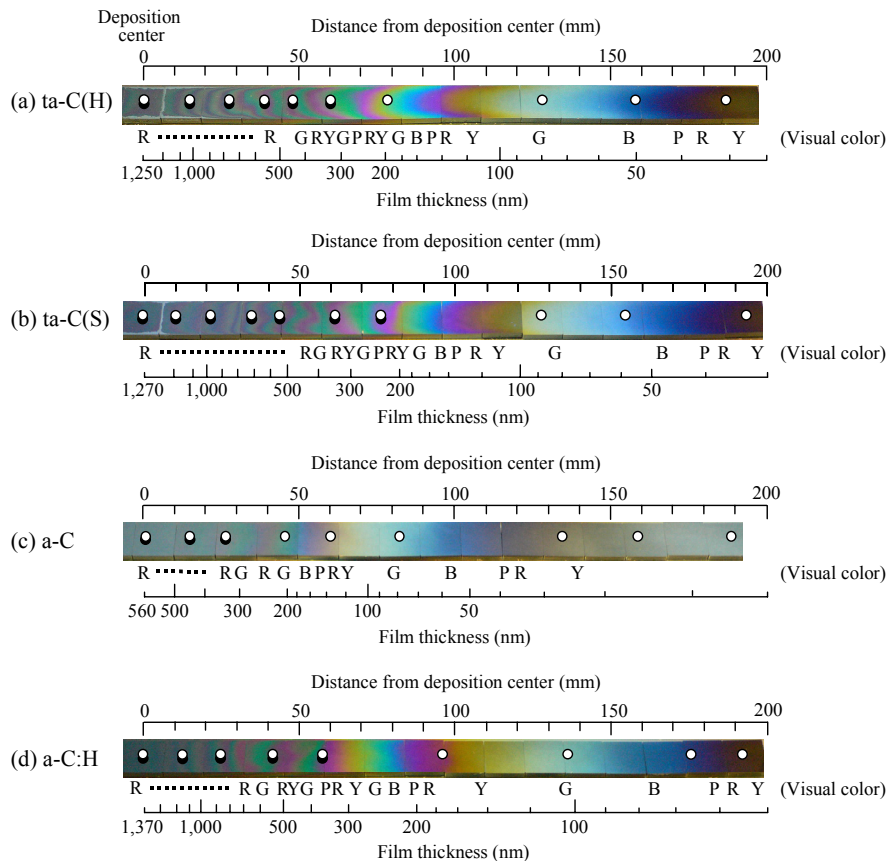


Fig. 2 Photographs of DLC films on WC-Co substrate with continuous distribution of film thicknesses. Y, yellow; R, red; P, purple; B, blue; G, green. Filled circle, measurement position of Calotest; open circle, measurement position of reflectance.

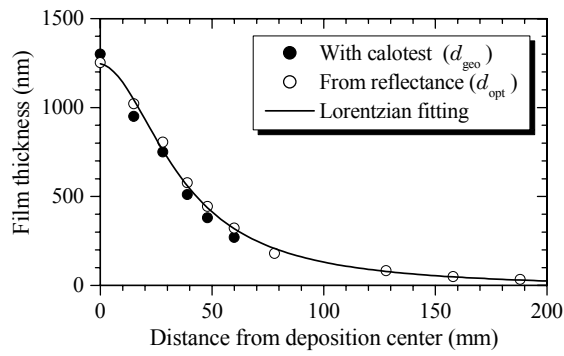
3. 実験結果

3.1. 各種 DLC 膜の膜厚と色

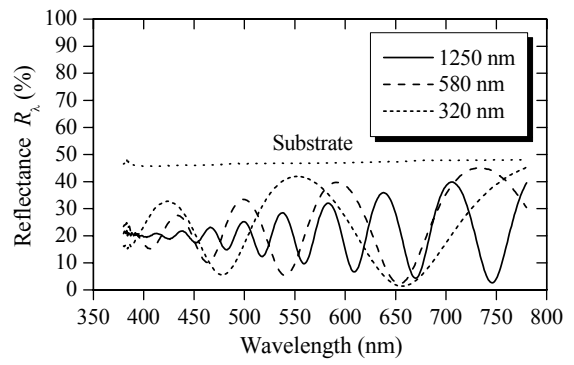
Fig.2 に生成膜の写真を示す。写真の上軸に成膜中心からの距離を示す。実験の仕込み上、当然、生成膜は成膜中心で最も厚く、中心から離れるほど薄い。また、写真の下には視覚的に感じる色を省略記号で示した。WC-Co 基板上の ta-C 膜の色は、膜厚の薄いほうから、黄 (Y)、赤 (R)、紫 (P)、青 (B)、緑 (G) の順を繰り返していることがわかる。膜が厚くなると、灰色または黒色を呈するようになる。他の膜の色変化もほぼ同様な傾向がある。なお、図中の●および○印は、それぞれ、カロテストを用いた幾何学的膜厚 d_{geo} の計測位置および分光反射率 R_{λ} の計測位置を示している。同図下軸の膜厚については以下のようにして求めた。

まず、**Fig.2** の写真中に●印で示す位置におい

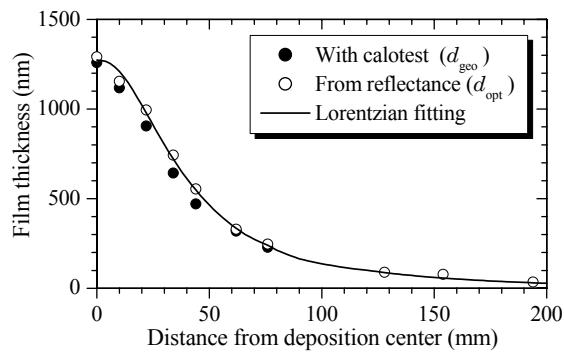
て d_{geo} を計測した。その結果を **Fig.3** に●印で示す。一方、**Fig.2** の写真中の○印で示す位置において分光反射率 R_{λ} を計測した。その結果の一例を **Fig.4** に示す。 R_{λ} をもとに、光学薄膜シミュレータ (FTG Software 社製、FilmStar) を使い、 d_{geo} を膜厚の初期値とし、 R_{λ} の実測値とシミュレート値とがほぼ一致する光学的膜厚 d_{opt} 、屈折率 n 、および消衰係数 k を算出した。**Fig.4** に記した膜厚は、この d_{opt} である。**Fig.3** に d_{opt} を○印で示す。 d_{geo} と d_{opt} とはほぼ一致していることがわかる。次に、 d_{opt} に対し、ローレンツ近似を行った。その近似曲線を **Fig.3** 中に実線で示した。 d_{opt} のプロット点と近似曲線とはほぼ一致していることがわかる。この近似曲線関数から読み取り値を、**Fig.2** の下軸の膜厚として示した。以上のことで、**Fig.2** に示すように視覚的な膜色と膜厚とを関係付けることができた。



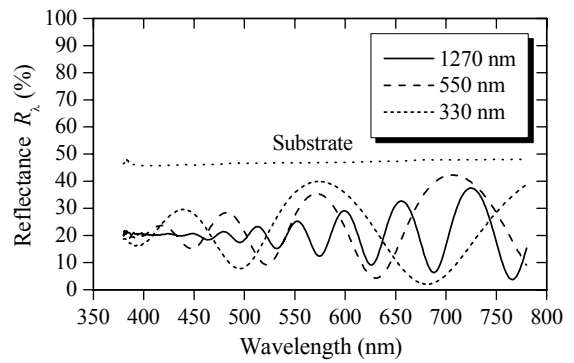
(a) ta-C(H)



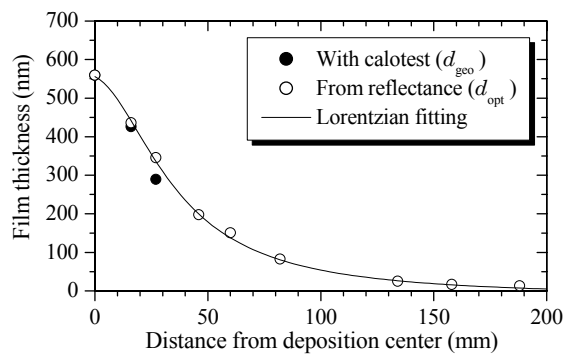
(a) ta-C(H)



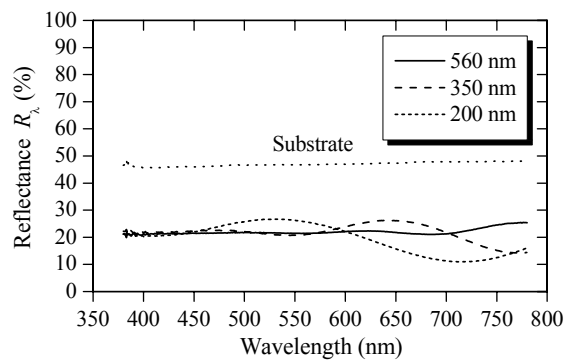
(b) ta-C(S)



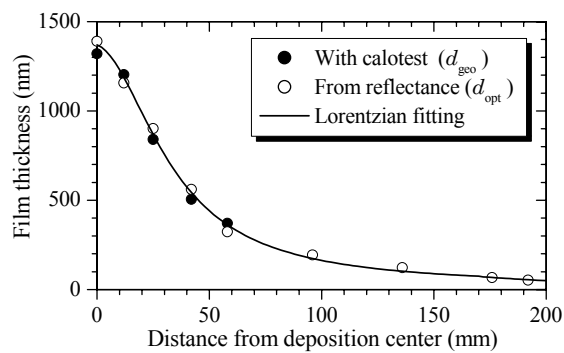
(b) ta-C(S)



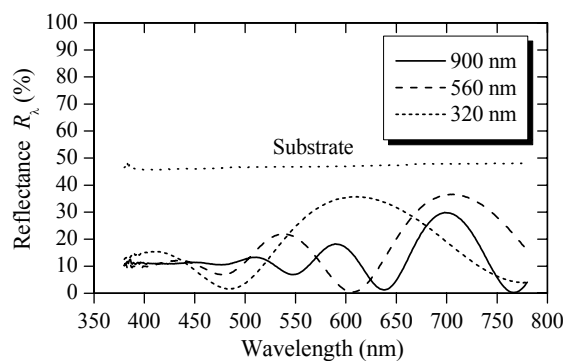
(c) a-C



(c) a-C



(d) a-C:H



(d) a-C:H

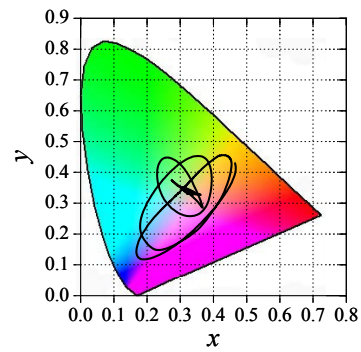
Fig. 3 Relation between a distance from deposition center and film thicknesses obtained with Calotest and from spectral reflectance. The curve line was fitted with Lorentz function from optically derived thickness.

Fig. 4 Spectral reflectance of various DLC films on WC-Co substrate with different optical thicknesses.

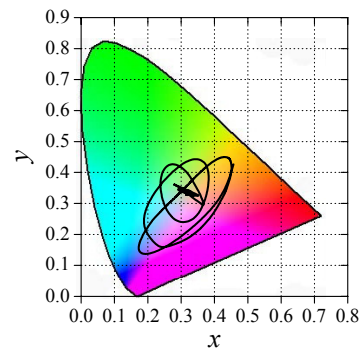
なお、Fig.4 の R_λ は基板の影響も含んでいる。また、一般に、基板上に透明な薄膜を形成した場合、反射率 R_λ は波長に対して周期的に変化し、一定の波長範囲でみた場合、周期変化の極大と極小をとる数は膜厚に比例する。同図においてそのような傾向が明確に確認でき、このことから膜が光学的に透明であることがわかる。詳細に見ると、ta-C(H)の反射率は振動の振幅が大きく、極大値は基板の反射率に最も近づいており、透明性が高いことがわかる。これに対し、a-Cの反射率は周期的振幅が小さく、基板の反射率の約半分程度の値であり、光学的透明性が低いことがわかる。つまり、a-C 膜は光吸収が大きいことから、光干渉性が弱く、その結果、振幅が小さいと言うことを示唆している。更に、Fig.2 において、a-C は他の DLC と比べて膜が薄いにも関わらず、成膜中心における色が黒っぽいことがわかる。これは a-C 膜の光吸収が大きいことを裏付けている。

3.2. DLC 膜の色変化

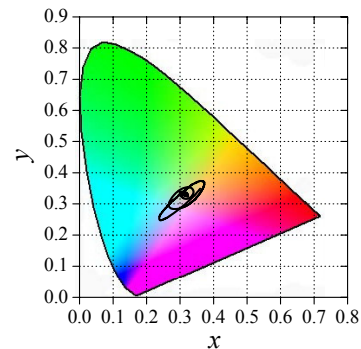
Fig.2 で示した色の変化を数値的に表現するため、国際照明委員会 (CIE: Commission internationale de l'éclairage) が定める色空間表現法の一つである CIE 1931 xyY 表色系を用いることにした。物体色 (色の見え) は、色相、彩度、および明度の三属性を持つが、 xyY 表色系においては、色相と彩度とを表現するのが色度図であり、 xy 座標のスペクトル軌跡と純紫軌跡 (色領域の外周) 内における位置で示される⁸⁾。彩度は無彩色 (白、黒、灰色) 点 (標準光源 D_{65} の場合、 $x=0.313$ 、 $y=0.329$) からの距離で示され、色相は無彩色点からの方向で示される。その色の明暗の度合いである明度は Y で示される。 xyY の値は分光反射率 R_λ から算術的に求められる。そこで、Fig.2 に示した DLC 膜に対し、 R_λ の測定を成膜中心からの距離の関数として更に短い間隔で行い、膜厚の関数として xy 色度および明度 Y を算出した。まず、膜厚の離散関数と



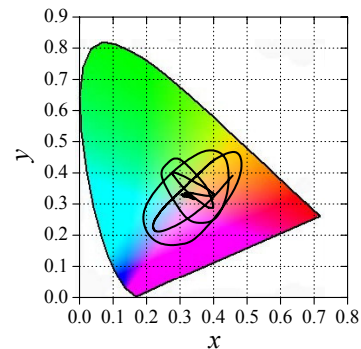
(a) ta-C(H)



(b) ta-C(S)



(c) a-C



(d) a-C:H

Fig. 5 Color change of various DLC films as a function of film thicknesses on CIE xy color chromaticity diagram.

して x および y の値を求め、最小二乗法で補間した後、 xy プロットした。そのプロットを B-スプラインでスムージングして色度図 Fig.5 を得た。また、明度を Fig.6 に示す。なお、計算において、膜には昼光色である標準光源 D₆₅ (色温度 6,500 K) を照射するとした。

まず、色度について見てみる。ta-C(H)の場合、色度図において、膜が薄いときは、色相が黄、赤、紫、青、緑の順で大きな半径、つまり高い彩度で楕円状に回転し、膜が厚くなるに従い、回転半径が小さくなり、やがて無彩色点に収束する傾向にあることがわかる。ta-C(S)の場合も、若干回転半径が小さいものの、同様な傾向にある。これに対し、a-C の場合、極めて小さな回転半径で白色点の周りを回転している。すなわち、彩度が低く、鮮やかでないことが数値的に表わされたことになる。また、a-C:H の場合、ta-C の傾向とほぼ同様であることがわかる。つまり、薄い膜厚領域で比較すると、ta-C と a-C:H は、a-C に比べ、彩度が高い、つまり鮮やかであると言える。

次に、明度について見てみる。明度は、どの膜の場合も、膜が薄い領域では膜厚の変化に伴って大きく振動し、膜が厚くなるにつれて振幅が小さくなり、やがてほぼ一定値となることがわかる。一方、ta-C(H)と ta-C(S)と比べ、a-C の場合の振動の極大と極小の値はやや小さく、収束する膜厚も薄い。これは、a-C の反射が少ない、つまり、吸収が多いことを意味している。また、a-C:H の膜が厚い領域の収束値は、他と比べて低い。これは、a-C:H の屈折率が他よりも低いことを示唆しており、また、膜が厚いと他の DLC よりも黒くなることを意味している。

3.3. 屈折率と消衰係数

前項までの光学特性は基板の反射率に依存するものであったが、基板に依存しない光学特性として、光学定数である屈折率 n と消衰係数 k を波長の関数として求めた。その結果を Fig.7

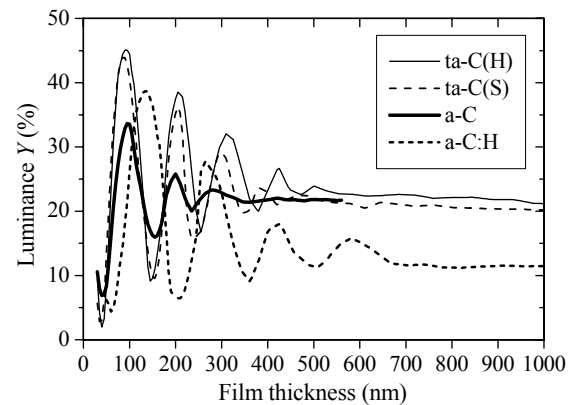


Fig. 6 Luminous Y of various DLC films on WC-Co substrate as a function of film thickness.

に示す。反射率から算出したものとエリプソメトリ分析から算定したものとである。膜厚 300 ~ 350 nm の DLC 膜を用いた。同図から、どの膜の場合も両者の結果はほぼ一致していることがわかる。ta-C(H)と ta-C(S)の場合、 n および k は波長に対し、やや減少傾向にある。この傾向は既報告⁹⁾と同様である。これに対し、a-C の場合、波長に対し、 n は増加し、 k は減少する傾向にある。a-C:H については、波長に対し、 n は一旦増加した後減少し、 k は単調減少傾向にある。膜による違いを検討するため、e 線 (546 nm) における屈折率 n_e と消衰係数 k_e について比較してみた。これを Fig.8 に示す。参考のため、ダイヤモンドおよびグラファイトの値も示す。なお、グラファイトに対しては、常光線 (等方性) と異常光線 (異方性) の定数を示したが、通常は常光線の定数について考えればよい。

同図から、以下のことがわかる。水素フリーの場合、屈折率は密度が高いほど低くなる傾向がある。消衰係数も密度が高いほど低い。つまり、水素フリーDLCの場合、密度が高いほどダイヤモンドの値に近づき、密度が低いほど、グラファイトの値に近づく。水素を含む a-C:H の場合、屈折率が低く、消衰係数も小さい。これは、a-C:H の場合、ポリマー成分を含むため、水素フリーDLC の傾向から外れていると解釈できる。なお、同じ密度でも水素含有量によっ

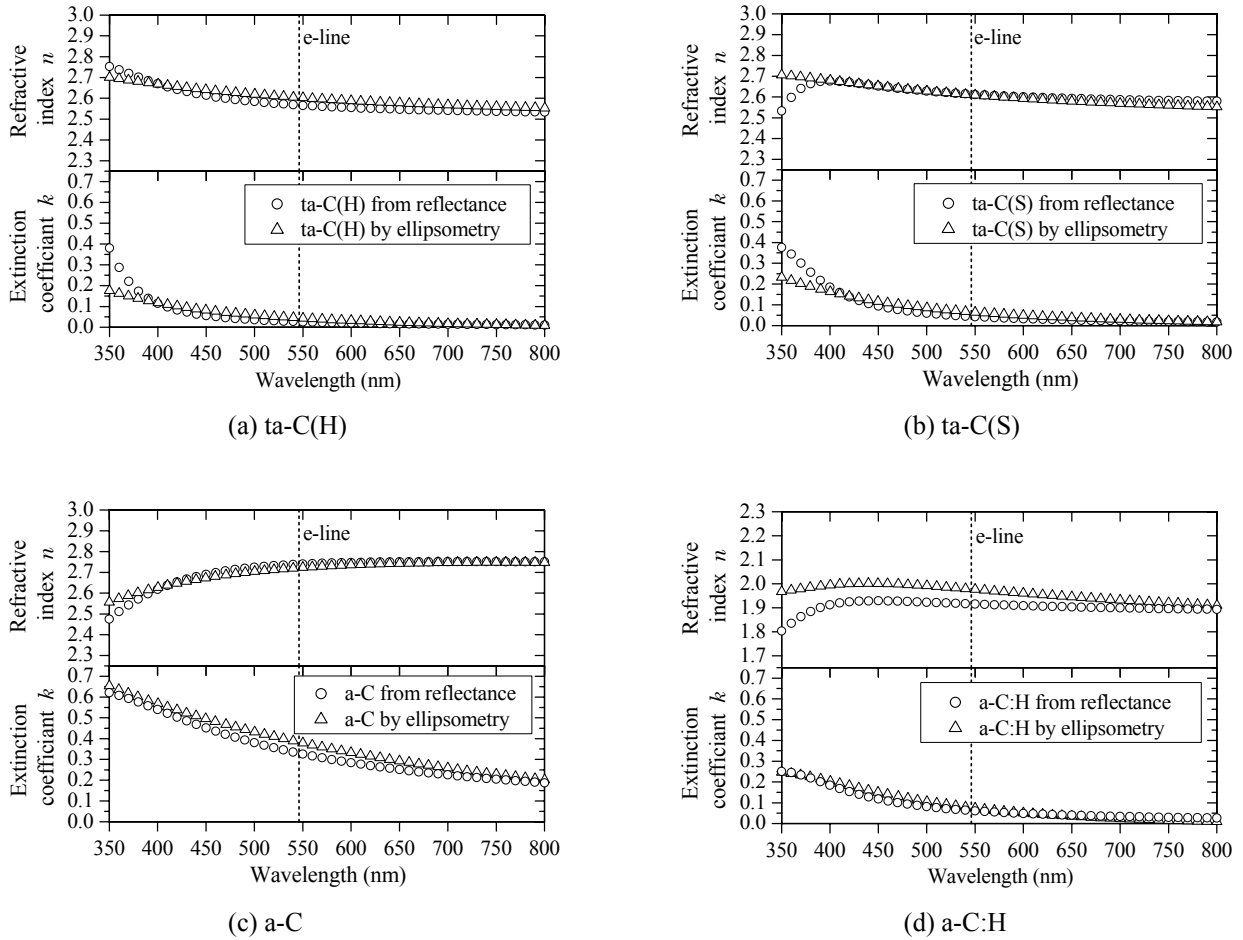


Fig. 7 Refractive index and extinction coefficient of various DLC films as a function of wavelength obtained from spectral reflectance and by ellipsometry.

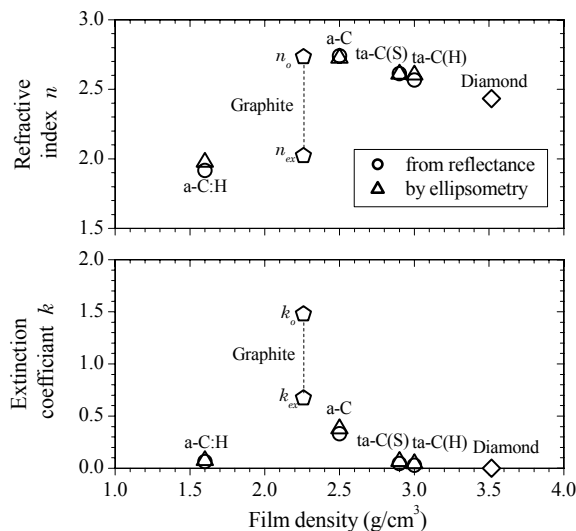


Fig. 8 Relation between film density and the optical constants at e-line (546.1 nm) of DLC films as well as those of graphite and diamond [10, 11]. In case of graphite, 'o' and 'ex' indicate for ordinary ray and extraordinary ray, respectively.

ではこの値は変化すると認識したほうがよい。また、消衰係数が小さいほど光学的に透明である。従って、ta-C と a-C:H は比較的透明であるが、a-C は比較的不透明であることがわかる。と言える。なお、ta-C の屈折率と消衰係数の値は既報告⁹⁾とほぼ同様であった。

4. まとめ

フィルタードアーク蒸着を用いて、WC-Co 基板上に ta-C(H)、ta-C(S)、a-C および a-C:H の 4 種の DLC 膜を作製し、カロテスト計測、反射率計測、エリプソメトリ計測を行い、成膜中心からの距離と膜厚との関係、物体色と膜厚との関係、光学定数と密度との関係を評価した。本論文で得られた結果を以下にまとめる。

DLC 膜の視覚的な色は、膜厚が薄い方から黄、赤、紫、青、緑の順で、繰り返し変化する。DLC

膜は、膜厚が薄いと彩度が高く、厚くなるに従って無彩色となり、灰色または黒色に近づく。水素フリーDLCの場合、膜密度が高いほど、すなわち、硬度が高いほど、光学的に透明で彩度が高く、屈折率が低く、消衰係数が小さい。今回作製の水素含有 DLC の場合、透明性や彩度は ta-C と同様であるが、明度が低く、屈折率が低い。これらの結果は、装飾や光学膜応用へ利用可能である。

なお、幾何学的膜厚と分光反射率から求めた光学的膜厚とはほぼ一致し、また、分光反射率から求めた光学定数と分光エリプソメトリにより求めたそれとはほぼ一致した。このことは、DLC 膜の光学的評価に当たって、比較的計測が容易な分光反射率計測が有用であることを示している。

謝辞

本研究の一部は、豊橋技術科学大学未来技術流動研究センター重点研究プロジェクト、ベンチャービジネスラボラトリプロジェクト研究、未来ビークルリサーチセンター連携融合プロジェクト、グローバル COE プログラム「インテリジェントセンシングのフロンティア」、大澤科学技術振興財団助成金、金型技術振興財団助成金、スズキ財団助成金、日本学術振興会 (JSPS) の拠点大学交流事業、東海広域ナノテクものづくりクラスター、科学技術振興機構 (JST) 「育成研究」の支援を受けて行われた。エリプソメトリ計測・分析に当たっては、大塚電子株式会社の協力を得た。

References

- 1) J. Robertson: Diamond-like amorphous carbon, *Mater. Sci. Eng. R*, **Vol.37** (2002) pp.129-281.
- 2) M. Clapa, S. Mitura, P. Niedzielski, A. Karczemska, J. Hassard: Colour carbon coatings, *Diam. Relat. Mater.* **Vol.10** (2001) pp.1121-1124.
- 3) J. Xu, H. Fana, W. Liu, L. Hang: Large-area uniform hydrogen-free diamond-like carbon films prepared by unbalanced magnetron sputtering for infrared anti-reflection coatings, *Diam. Relat. Mater.*, **Vol.17** (2008) pp.194-198.
- 4) W. S. Choi, K. Kim, J. Yi, B. Honga: Diamond-like carbon protective anti-reflection coating for Si solar cell, *Mater. Lett.*, **Vol.62** (2008) pp.577-580.
- 5) M. Kamiya, H. Tanoue, H. Takikawa, M. Taki, Y. Hasegawa, M. Kumagai: Preparation of various DLC films by T-shaped filtered arc deposition and the effect of heat treatment on film properties, *Vacuum*, **Vol.83** (2009) pp.510-514.
- 6) H. Takikawa, K. Izumi, R. Miyano, T. Sakakibara: DLC thin film preparation by cathodic arc deposition with a super droplet-free system, *Surf. Coat. Technol.*, **Vol.163** (2003) pp.368-373.
- 7) Y. Nishimura, K. Tsukamoto, Y. Oka, K. Azuma, E. Fujiwara, M. Yatsuzuka: DLC coating and preparation on a Zn-alloy of low melting point by the hybrid process of plasma-based ion implantation and deposition, *IEEJ Trans. FM*, **Vol.123-8** (2003) pp.744-749 (in Japanese)
- 8) N. Ohta: Shikisai Kougaku Dai2han, Tokyo Denki Daigaku Shuppankyoku, 2001 (in Japanese)
- 9) B.K. Tay, X. Shi, L.K. Cheah, D.I. Flynn: Optical properties of tetrahedral amorphous carbon films determined by spectroscopic ellipsometry, *Thin Solid Films*, **Vol.308-309** (1997) pp.268-272
- 10) D.F. Edwards, H.R. Philipp: Cubic Carbon (Diamond), in Handbook of Optical Constants of Solids (Ed: E.D. Palik), Academic Press, 1985, pp.665-673.
- 11) A. Borghesi, G. Guizzetti: Graphite (C), in Handbook of Optical Constants of Solids II (Ed.: E.D. Palik), Academic Press, 1991, pp.449-460.

プラズマ応用科学

Applied Plasma Science Vol.17
No.2 December 2009



プラズマ応用科学会

Institute of Applied Plasma Science