

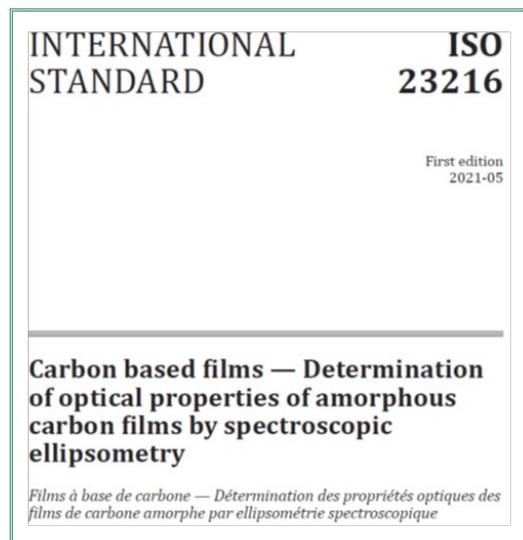
DLC 膜の ISO 規格の活用ガイド
(その 2)

「DLC 膜の光学特性評価に関わる ISO 規格とその利用について」

ISO 23216:2021

Carbon based films — Determination of optical properties
of amorphous carbon films by spectroscopic ellipsometry

炭素膜—分光エリプソメトリーによるアモルファス炭素膜の光学特性
の決定



2023 年 11 月

一般社団法人 DLC 工業会

「DLC 膜の光学特性評価に関わる ISO 規格 (ISO 23216:2021) とその利用について」

[1] はじめに

DLC 膜の光学特性評価に関する ISO 規格が、2021 年 5 月に発行になりました。この規格は、DLC 膜の屈折率や消衰係数を測定する方法についての規格ですが、DLC 膜の分類等においても利用できる中々有用なものです。以下に、この規格がどのように有用かということなどについて述べます。

[1] ISO 23216:2021

ISO 23216:2021 (Carbon based films — Determination of optical properties

of amorphous carbon films by spectroscopic ellipsometry (炭素膜—分光エリプソメトリーによるアモルファス炭素膜の光学特性の決定)) は、分光エリプソメトリー*¹⁾によるアモルファス炭素膜の光学特性 (屈折率と消衰係数) の決定法を規定したもので、さらにそれがアモルファス炭素膜の分類に適用できることを示している規格です。なお、消衰係数とは、物質による光の吸収の程度を表す指標といえるものです。

本規格は、1.規格の範囲、2.基盤的な文献、3.用語と定義、4.試料の作製、5.評価装置、6.評価方法、7.評価結果の分類、8.報告書の作成、9.付録 (光学特性による炭素膜の分類)、10.参考文献から構成されています。

[2] 光学特性による DLC 膜の分類

DLC 膜等の光学特性は、レンズ、光学測定機器、装飾品などの用途に膜を適用する際に直接的に関与する特性です。しかしながら、光学特性の中の屈折率と消衰係数は、DLC 膜等を分類する際の有力な武器となるのです。これは、10 年以上前から行われてきた我が国の国際標準化事業の中で培われた知見に基づくものです。

(1) DLC 膜の分類

DLC 膜を各種の用途に適用する場合には、膜の分類図が大変役に立ちます。分類図とは、図 1¹⁾のようなものです。これは、ISO 規格 (ISO 20523:2017 (Carbon based films - Classification and designation)) を作成するに先立って、我が国で検討を進めていたものです¹⁾。DLC 膜の sp^3 比率 ($sp^3/(sp^2+sp^3)$) と水素含有量により分類されています。この分類においては、 sp^3 比率は X 線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) 分光法*²⁾により測定されたもので、水素含有量は、弾性反跳検出分析 (ERDA) 法*³⁾により測定

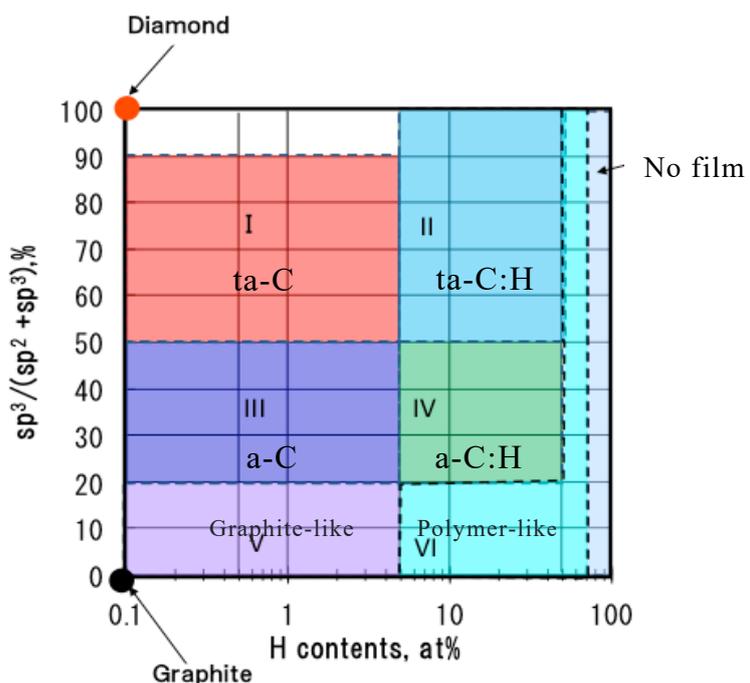


図 1 DLC 膜等のアモルファス炭素膜の分類図¹⁾

されています。なお、NEXAFS 分光法と ERDA 法については末尾の【参考】の項を参照してください。この NEXAFS や ERDA での測定は信頼性のある結果を得るには優れた方法ですが、装置が大掛かりで高価なことやデータの解析に専門的な知見が必要なことなど、測定の実施に当たっては敷居が高いという問題があります。分析の専門機関に測定を外注することも可能ですが、かなりの費用を要します。

(2) 屈折率と消衰係数による DLC 膜の分類

各種の DLC 膜等の屈折率 n と消衰係数 k から得られた DLC 膜の分類図を図 2²⁾ に示します。この図は、個々の DLC 膜に対し測定された k , n 値をプロットし、それらの集中状態から境界線を定めたものです。従って、今後のデータの蓄積により境界線が少し変わる可能性があります。このような分類ができることは間違いないと思われま。なお、この図中に示した DLC 膜の呼称 (タイプ) 等については図 1 に示されているものと同じです。なお、図 2 の k と n による分類図では、 a -C と a -C:H の一部の分類分けが

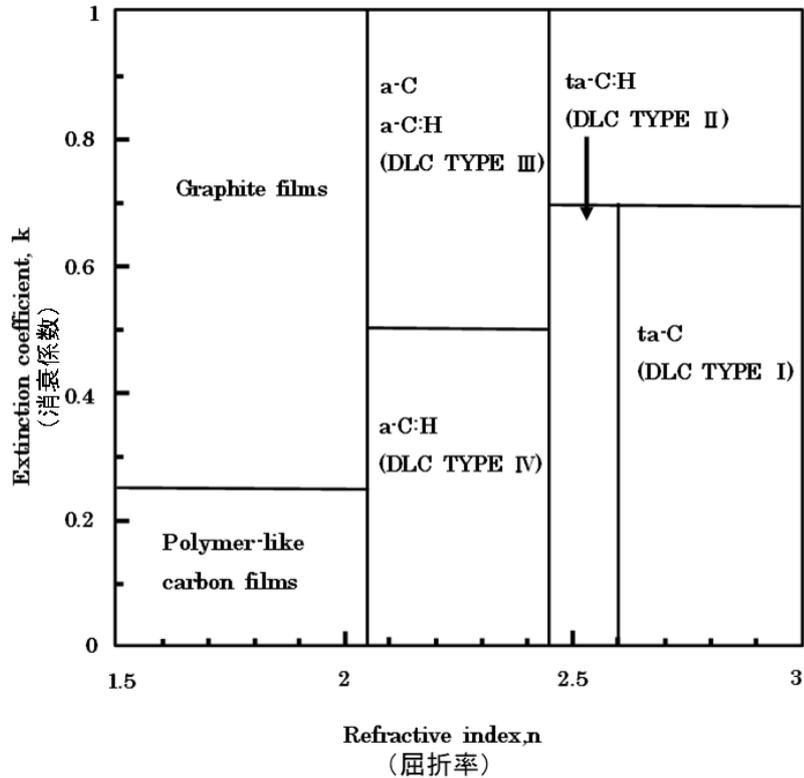


図 2 光学特性による DLC 膜等の分類図²⁾

できていませんが、これは光学特性による分類にはある程度の限界があることを意味していると思われま。ちなみに、この分類分けが不明確な問題については、膜作製時の原料が炭化水素ガスなのか、固体グラファイトなのかにより区別が付けられるようです。

このように、個々の DLC 膜の屈折率 n と消衰係数 k を測定することにより、その膜がどのタイプの DLC 膜であるかを知ることができます。すなわち、高価で専門的な知識が必要な機器による測定を行うことなく、比較的安価でポピュラーな測定装置である分光エリプソメーターを用いることで、DLC 膜の分類を行うことができます。

[3] DLC 膜の光学特性を知ることのメリット

(1) DLC 膜を簡便に分類できる

前述の図 1 のように DLC 膜を分類することにより、以下のようなメリットが得られます。なお、これらの詳細については、DLC 膜の ISO 規格の活用ガイド (その 1) 「DLC 膜の分類に関わる ISO 規格とその利用について」を参照してください。

- *用途に適した DLC 膜の選択が可能になる。
- *製品への適正な DLC 適用の証となる。

* 国際市場での DLC 膜の差別化ができる。

* 特許の取得や自己技術の保全が可能になる。

このようなメリットを得るためには、DLC 膜を分類することが必要ですが、 sp^3 比率や水素含有量を測定するには、前述のように高価な測定装置や高度の専門的な知見が必要です。一方で、分光エリプソメトリーはかなり普及している測定法で、その装置もそれ程高価ではありません。また測定法についても手順がマニュアル化され、必要なデータベースもあるので、データ取得やその解析はそれ程難しくはありません。従って、屈折率や消衰係数を測定できる分光エリプソメトリーは、DLC 膜の分類を簡便に行う大変有効な手法であるといえます。

(2) 製品の品質管理法として使える

分光エリプソメトリーは、試料の測定が非破壊かつ短時間でできる測定方法で、DLC 膜の開発段階はもちろん、図 3 に示すように、DLC 膜をコーティングした製品の品質管理に適用できる方法です。すなわち、製品の屈折率と消衰係数を測定し、その値が許容値の範囲から逸脱していれば不良品として除去することで、製品の品質や信頼性を維持できます。

(3) 光学特性測定により DLC 膜の硬さが推定できる

各種の DLC 膜の屈折率を測定した結果とインデンテーション硬さとの関係をプロットした図を、図 4³⁾ に示します。この図から分かるように、DLC 膜の硬さと屈折率の間には、ほぼニアは関係があるといえます。すなわち、インデンテーション硬さ測定器による測定を行わなくても、屈折率が分かれば DLC 膜の硬さが推定できるといえます。

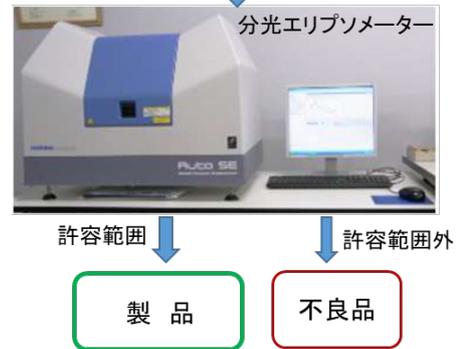


図 3 DLC コーティングした製品の品質管理

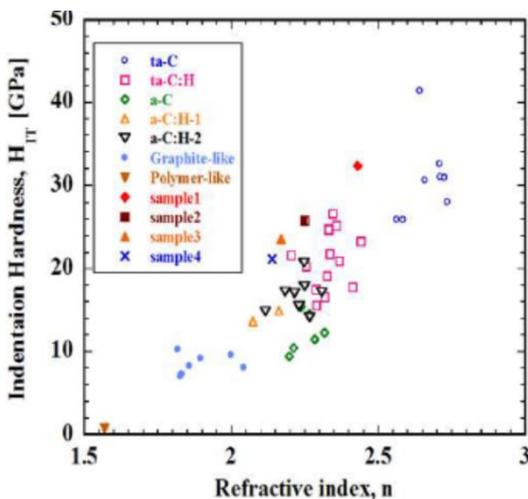


図 4 各種 DLC 膜の硬さと屈折率の関係³⁾

[4] 基準サンプル

分光エリプソメーターのような測定機器で光学特性を測定する場合に、その機器の信頼性、つまり機器がいつも同じ結果をアウトプットしているのかを確認することが重要です。この信頼性を確認するには、バラツキがわずかで何時も安定した結果を与えるサンプル、すなわち基準サンプルが必要になります。基準サンプルには、サンプルの作製ロット、サンプル内の測定個所、作製からの経過時間等によらず、わずかなバラツキの範囲内で再現性の良い結果をもた

らすことが求められます。

この基準サンプルを得るために、国の国際標準化事業等の中で、複数の機関でデータを取るラウンドロビン(RR)試験を行いました。その結果、イオン化蒸着法により Si 基板の上に作製された a-C:H 膜が、再現性の良い結果をもたらすサンプルであることが分かりました。30 個のサンプルを用いて測定を行った結果の平均と標準偏差を、表 1⁴⁾ に示します。非常にバラツキが少ないことが分かります。このサンプルを最終的に基準サンプルとするかについては、今後さらに検討される予定ですが、近い将来に測定機器の信頼性評価に使用されることが期待されます。

表 1 a-C:H 膜の基準片 30 サンプルの屈折率と消衰係数の平均と標準偏差⁴⁾

	屈折率	消衰係数	膜厚,nm
平均	2.37	0.4	124
標準偏差	0.01	0.02	11

[参考文献]

- 1) 大竹尚登, 平塚傑工, 斎藤秀俊 : 潤滑経済, 555(2011)36
- 2) ISO 23216:2021
- 3) M. HIRATSUKA, H. NAKAMORI, Y. KOGO, M. SAKURAI, N. OHTAKE, H. SAITOH, J. Solid Mechanics and Materials Engineering, 7, 2 (2013)187
- 4) 平塚傑工, MECHANICAL SURFACE TECH, 2021.12, 24

《参 考》

[*1] 分光エリプソメトリー

(1) 分光エリプソメトリーとは a)

分光エリプソメトリー(Spectroscopic Ellipsometry: SE)は、入射光と反射光の偏光の変化量を波長ごとに測定し、得られた測定データをもとに光学モデルを作成、フィッティング計算をすることにより薄膜の膜厚薄膜の膜厚(d)および光学定数(屈折率 n、消衰係数 k)を非破壊、非接触で求める分析手法です。詳細は、以下の(株)堀場製作所の HP を参照して下さい。

(2) 分光エリプソメトリーによる測定・解析^{b)}
測定と解析の概要は図 R1 の通りです。詳細は下記の(株)堀場製作所の HP を参照して下さい。

(3) DLC 膜の光学特性の測定例

ISO 23216:2021 に則り、DLC 膜の屈折率、消衰係数を測定した例を以下に示します。

- 1) 測定器：(株)堀場製作所製 Auto SE
- 2) サンプル：Si ウエハ上 DLC 膜
- 3) 測定条件：波長 450-900nm, 入射角度 70°
- 4) 光学モデル：Construct an optical model for data analysis

・光学モデル 1：光が Si 基板まで届く透明な DLC 膜に適用

基材: Si

1 層目: DLC 膜(Tauc-Lorentz 分散式)

2 層目: 表面粗さ層(EMA*)

(* EMA : Effective Medium Approximation (有効媒質近似))

・光学モデル 2：光が Si 基板まで届かない不透明な DLC 膜に適用

1 層目: DLC 膜(Tauc-Lorentz 分散式)

2 層目: 表面粗さ層(EMA)

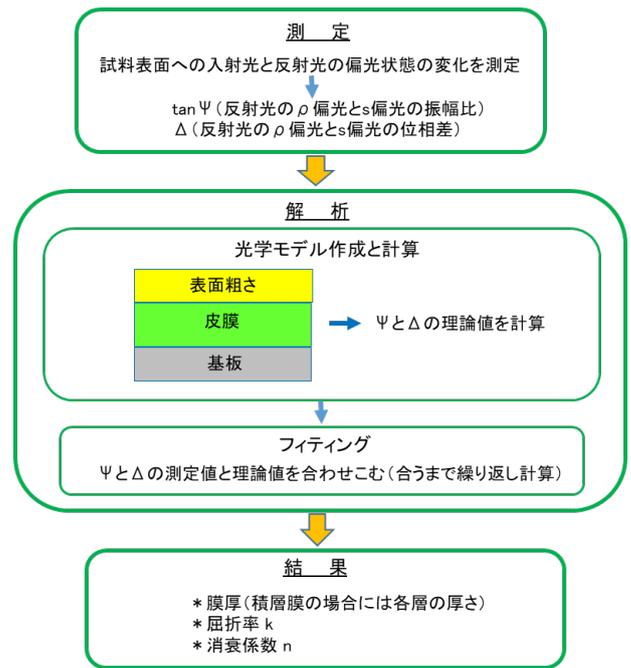


図 R1 分光エリプソメトリーによる測定と解析

DLC 50%	Void 50%
DLC	
Si substrate	

光学モデル 1

DLC 50%	Void 50%
DLC	

光学モデル 2

ta-C 膜及び a-C 膜の測定結果の例を、図 R2 に示します。DLC 膜を分類する場合には、波長 550 nm の値を用いています。

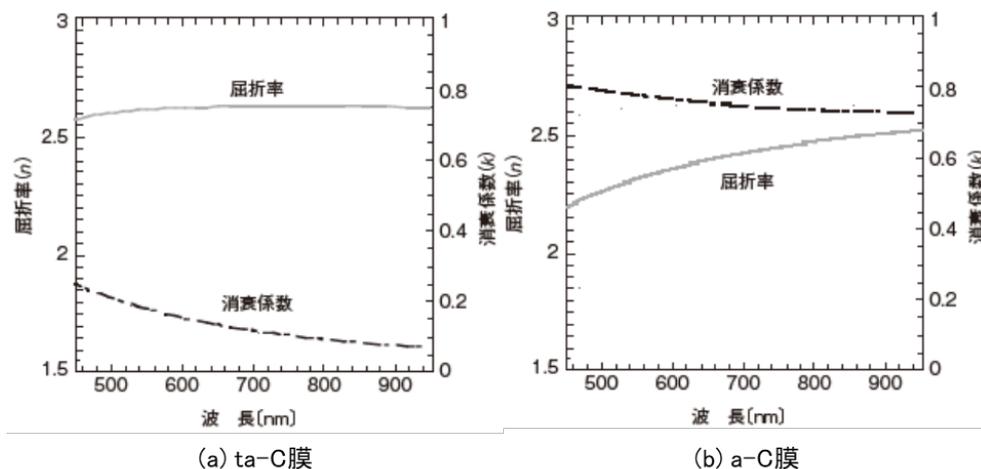


図 R2 分光エリプソメーターによる DLC 膜の屈折率、消衰係数の測定例^{c)}

a) <https://www.horiba.com/jpn/scientific/technologies/spectroscopic-ellipsometry/overview-of-spectroscopic-ellipsometry-jp/>

b) <https://www.horiba.com/jpn/scientific/technologies/spectroscopic-ellipsometry/principles-jp/>

c) NEW DIAMOND, 36,1(2020)1

[*2] X線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) 分光法

NEXAFS 分光法は、試料に X 線を照射して得られる吸収スペクトルを解析する手法の 1 つです。表面近傍の測定が可能です。

[*3] 弾性反跳検出分析 (ERDA) 法^{d)}

試料表面にヘリウムイオンなどを照射し、試料表面の構成元素の種類を同定する分析手法です。構成元素の原子量が、照射するイオンよりも小さい場合、構成元素の原子が前方にはじき出されます。これを検出するのが ERDA です。この分析によれば、水素含有量の定量化が可能です。詳細は、下記を参照して下さい。

d) <chrome-extension://efaidnbnmnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.iri-tokyo.jp/uploaded/attachment/1804.pdf>