

MD 法による DLC 薄膜の機械的特性の評価*

— 圧子押込み特性の解析による硬さの評価 —

山田啓司** 上田隆司** 上野康晴*** 舟田義則† 栗津 薫†† 杉田忠彰**

Evaluation of Mechanical Properties of DLC Film with Molecular Dynamics Simulation
- Evaluation of Hardness by Analysis of Indentation Behavior -

Keiji YAMADA, Takashi UEDA, Yasuharu UENO, Yoshinori FUNADA, Kaoru AWAZU and Tadaaki SUGITA

In order to evaluate the mechanical properties of diamond-like carbon(DLC) thin films formed on the substrate of single crystal copper or aluminum by EBD, the indentation test using Vickers diamond is carried out both in an ultra-micro hardness tester and in a computer. Experimental results obtained are compared with those obtained by MD simulation. The natural vibration of carbon atoms in DLC model made by MD simulation using Tersoff potential energy coincides well with the Raman spectra of the DLC film which is measured to characterize the structure. MD simulation makes it possible to observe the mechanical phenomena occurred in the DLC film in the order of atomic scale during the indentation process, and to determine the raw hardness of DLC thin film by means of subtracting the influence of the substrate from the experimental result.

Key words: diamond-like carbon, DLC film, Molecular Dynamic Simulation, ultra-micro hardness, Vickers diamond, Raman spectra

1. 緒 言

近年の薄膜創製技術の進歩により硬質膜の形成が可能となり、より高度な表面機能が要求されるエレクトロニクス分野や光学分野、精密機械など多方面への応用が進められている。

その中でもアモルファス状炭素からなる DLC (Diamond-Like Carbon) 薄膜は低摩擦係数、耐摩耗性、耐薬品性に優れると共に、通常のダイヤモンド薄膜では不可能であった極めて平滑な面を容易に得ることができるなど、優れた機械的特性を数多く兼ね備えた膜として幅広い応用が期待されている。特に最近では、磁気記録機器や半導体装置などへの適用が試みられ、DLC 薄膜が一段と脚光を浴びるようになってきた。しかし、これらの最先端産業分野への適用に際し、マイクロマシンにおける摩擦や半導体製造装置での微細な粉塵など、原子オーダーでの現象が新たに問題となり、微視的な機械的特性の解明が重要な課題となっている。

そこで本論文は、DLC 薄膜の原子オーダーでの機械的特性の評価を目的とし、薄膜の動的な性質や構造を評価するために分子動力学 (Molecular Dynamics : MD) 法を用いたコンピュータシミュレーションでの解析を試みる。薄膜の評価法としては、変形特性を表わす指標として最もよく用いられている硬さを対象とし、実験結果とシミュレーション結果を比較することにより、マクロな性質とミクロな性質の両面から DLC 薄膜の特性を明らかにするとともに、MD 法の有効性を示すことにする。

2. 圧子押込み実験方法

試験材料としてブリッジマン法により作製された純度 99.9% の Cu と Al の単結晶基板、および基板上に電子ビーム蒸着

(Electron Beam Deposition : EBD) 法で DLC 膜を成膜した材料 (成膜材料) を用いた。各単結晶試料は、X 線背面反射ラウエ法によって結晶方位を測定し、Cu, Al のいずれも測定面が (001) であることを確認した。さらに、ワイヤカット放電加工機を用いて所定の方に切断し、電解研磨によって表面を仕上げた。

圧子押込み実験は、ピッカース圧子を取り付けた超微小硬度計 (島津製作所 DUH-50) を用いた。超微小硬度計は防振台上に設置し、測定の際には装置の時間安定性を考慮し、電源投入後 1 時間以上経過した後に試験を行った。また、空気中の対流などの影響を防ぐため、試験中は装置をカバーで覆い、さらに測定値は試験結果がばらつくことを考慮し、1 つの試料に対し 10 回の測定を行い、平均値を採用した。硬さ測定は結晶方位の影響を考慮して、図 1 に示すように圧子稜線を単結晶基板の [100] と [110] の 2 方向に合わせて試験を行った (以下、これらの試験条件をそれぞれ [100]、および [110] と呼ぶ)。

試料の硬さ評価は、圧子押込み過程を解析する手法りを用い、負荷速度が 1.2mN/s, 0.24mN/s, 0.12mN/s の 3 つの条件について行った。

3. MD 法による圧子押込みシミュレーション

3.1 シミュレーション方法

MD 法を用いた圧子押込みシミュレーションでは Cu 単結晶、Al 単結晶、およびそれらの基板上にアモルファスカーボンを積層した構造の DLC 3 次元モデルを試料とし、ピッカース圧子は完全剛体のダイヤモンドを想定した (図 2)。

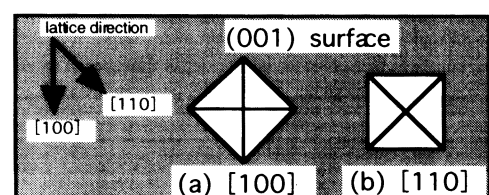


Fig. 1 The forms of indentation along (a) the [100] direction and the [110] direction

* 原稿受付 平成 9 年 6 月 9 日

** 正 会 員 金沢大学工学部 (金沢市小立野 2-40-20)

*** 学生会員 金沢大学大学院 (現, 松下電器産業(株); 門真市 1006)

† 正 会 員 石川県工業試験場 (金沢市戸水町 1)

†† 石川県工業試験場

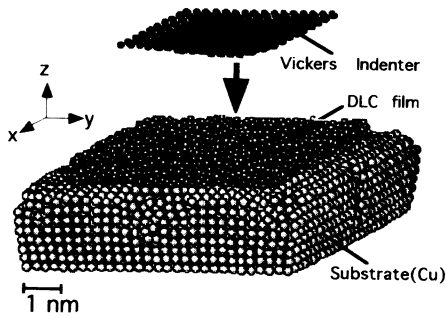


Fig. 2 Atomic location after relaxation of DLC film on Cu

Table 1 Potentials in indentation simulation

	Cu	Al	C (DLC)	C (indenter)
Cu	Morse		Morse	Morse
Al		Morse	Morse	Morse
C (DLC)	Morse	Morse	Tersoff	Morse
C (indenter)	Morse	Morse	Morse	

Table 2 MD simulation conditions

Time step	1.5 fs (Cu), 1.3 fs (Al)
Scaling temperature	293 K
The number of atoms in real cell (including image cells)	Cu : 3172 (12224) Al : 3172 (12224) DLC 0.31 nm film : 500 (2000) 0.43 nm film : 750 (3000)
The step for relaxation	Cu : 5000 step (7.6 ps) Al : 5000 step (6.6 ps) DLC : 18500 step (27.9 ps)
The step interval of scaling	4 step (relaxation) 12 step (indentation)

ピッカース型の圧子押し込みに対して試料が等方性の影響を受けると仮定し、試料全体の1/4を実セルとする境界条件を与え、原子間には表1に示すようなポテンシャル^{2)~4)}を採用した。表2にMDシミュレーションの試験条件を示す。

CuとAlのモデルはfcc構造に配置した原子に、293Kに相当する速度を与えて十分に緩和した。DLCモデルは、乱数を用いてランダムに初期配置した Tersoff ポテンシャルを有する炭素原子に5000Kに相当する速度を与え、1Mbarの圧力を加えながら1000Kまで冷却した後、圧力を除去してさらに293Kまで冷却することでアモルファス構造を得た。また、緩和後のCuもしくはAl上に若干離してDLCモデルを配置し、さらに緩和することで膜は基盤に吸着され、成膜試料モデルが作製される。

圧子押し込みシミュレーションは、293Kで熱平衡状態となった試料モデルを用いて132.6m/s, 66.32m/s, 26.53m/sの3つの圧子押し込み速度で行い、[100]および[110]の圧子押し込み特性を求め、実験と同様の方法で試料の硬さを評価した。試料モデルは最下層でz方向の原子移動を固定し、荷重はピッカース圧子のz方向に加わる力から算出した。

3.2 シミュレーションモデルの構造解析

各モデルの熱平衡状態は、原子の速度がMaxwellの速度分布に従うことで確認された。その結果を図3に示す。図において(a), (b), (c)は、それぞれCu, Al, DLCモデルの緩和後の速度分布を示したものであり、この図より各モデルの速度分布はMaxwellの理論値と一致し、熱平衡状態であることが分かる。

各モデルについて結晶構造上の妥当性を確認するために、293Kで熱平衡状態となっているモデルの動径分布(Radial Distribution Function: RDF)を調べた結果を図4に示す。図よ

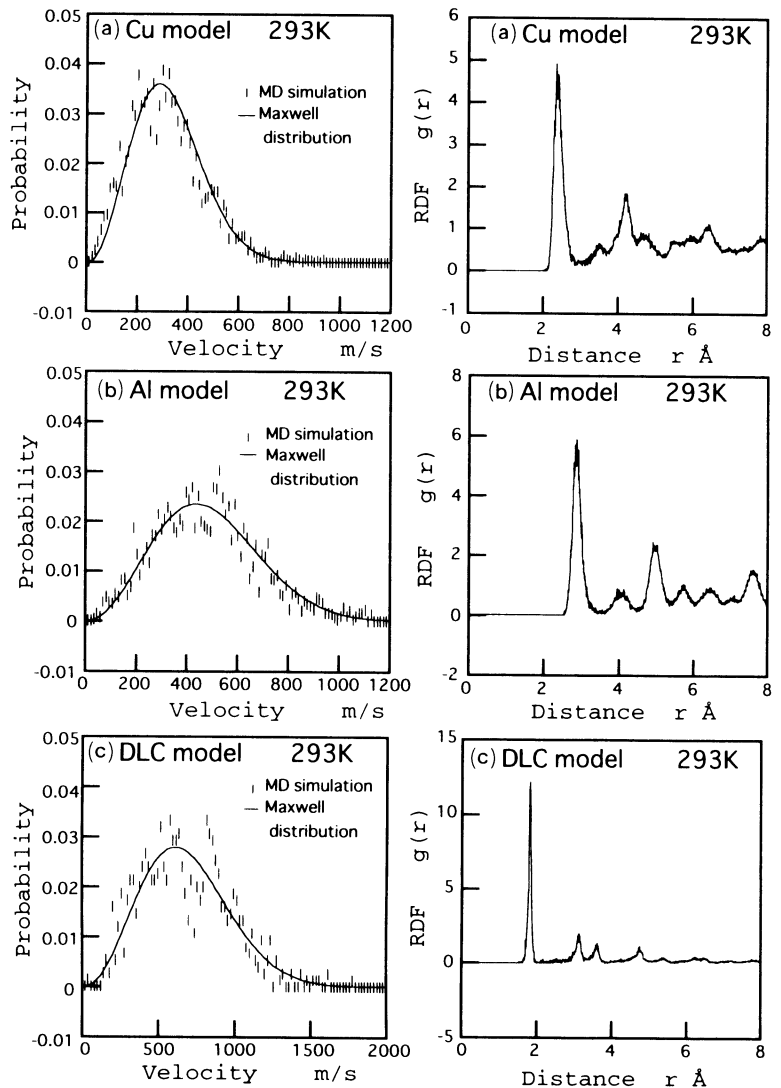


Fig. 3 Velocity distribution of atoms in models, which is in equilibrium state at 293K

Fig. 4 The radial distribution function (RDF) of the models, which is in equilibrium state at 293K

り、最短原子間距離の平均値は、Cuで約2.45 Å, Alで約2.95 Åとなり、一般的に知られているCuとAlの最短原子間距離2.55 Å, 3.11 Åにはほぼ等しいことが分かる。また、DLC薄膜は最初に乱数を用いて配置したにもかかわらず最短原子間距離1.80 Åでピークを持っている。これはダイヤモンドの結合長さ1.56 Åよりも若干長いだけである。原子間距離2 Å以上では、RDFに目立ったピークは見られず、アモルファス構造が得られている。以上より、各試料の結晶構造が妥当であるといえる。

さらに、薄膜を構成する原子の固有振動数を調べ、薄膜の構造を解析した。この操作はラマン分光法により散乱光を観察することに相当する。ラマン分光法はDLC薄膜の構造評価を目的として利用されている⁹⁾。実験で創製した薄膜の構造をラマン分光法により評価した結果を図5(a)に、MDシミュレーションにおいて薄膜を構成する原子の固有振動数に対応する波数の強度分布を求めた結果を図5(b)に示す。(a)より、EBD法で創製された薄膜は、ダイヤモンド(Raman shift=1581 cm⁻¹)とグラファイト(Raman shift=1333 cm⁻¹)のピークの間になだらかに分布しており、一般的なDLC膜のラマンスペクトル¹⁰⁾と同様の分布をしている。一方、(b)のMD法で得られた原子振動の波数分布は、実験結果に比べ

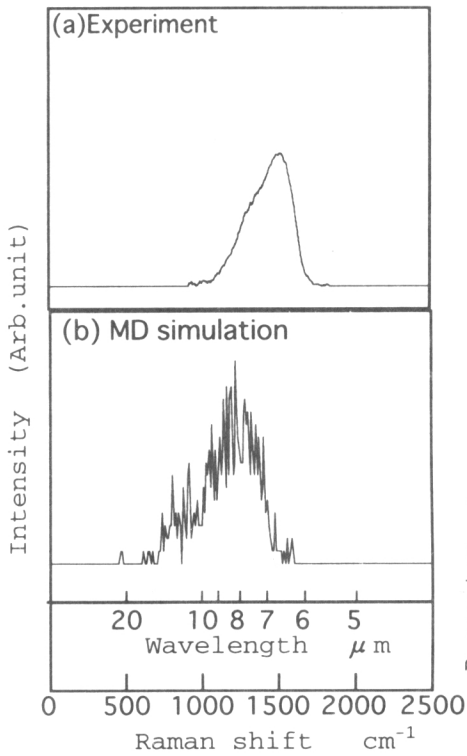


Fig. 5 Raman spectra of DLC film at 293 K

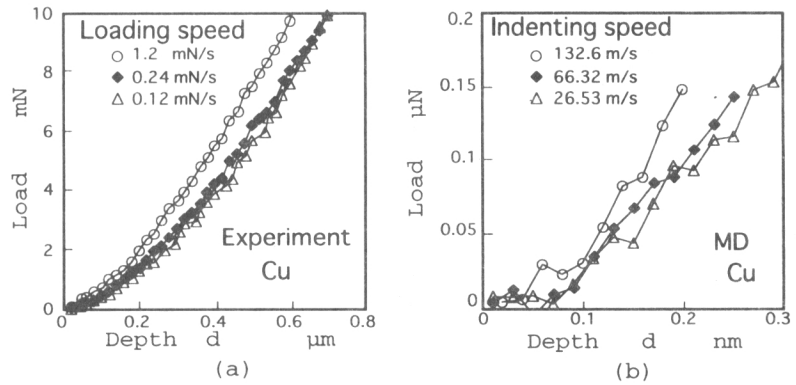


Fig. 6 Indentation load-depth curves for Cu single crystal

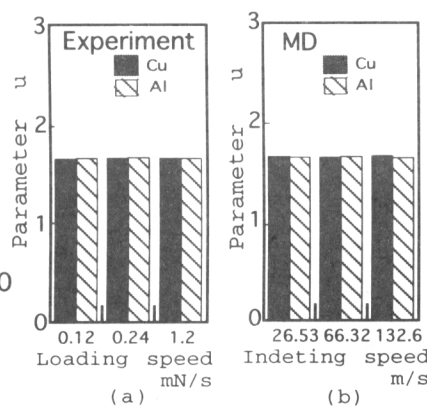


Fig. 7 Parameter u for Cu single crystal and Al single crystal in different loading speed

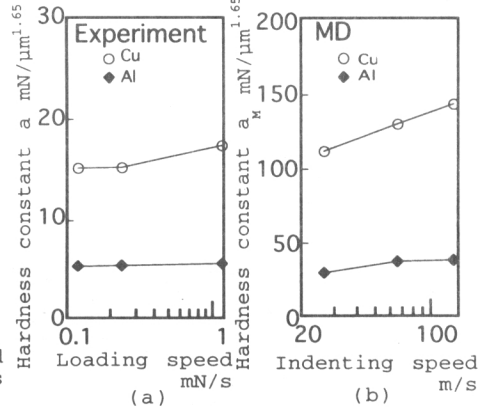


Fig. 8 Hardness constant a for Cu single crystal and Al single crystal in different loading speed

てピークの位置が若干スライドしているものの、その分布の形状はよく一致している。これより、MDシミュレーションで作成されたDLC薄膜モデルが実際のDLC薄膜とほぼ同一構造であることがわかる。

以上の検討より、緩和後の各モデルが熱平衡状態を示し、結晶構造上も妥当であることから、圧子押し込みシミュレーションにこれらのモデルを用いることにする。

4. 実験結果及びシミュレーション結果

4.1 単結晶試料の圧子押し込み試験

4.1.1 圧子押し込み速度の影響

基板に使う単結晶CuとAlの圧子押し込み試験を行った結果を図6に示す。(a)が実験結果、(b)がシミュレーション結果であり、圧子押し込み速度を変化している。これらの実験結果より荷重 p と圧子押し込み深さ d の間には、次の関係が成り立つ。

$$p = a d^u \quad (1)$$

ただし、 a 、 u は材料や測定条件で決まる定数である。

図6の結果に式(1)を当てはめ、定数 u 、 a を求めた結果が図7、8である。図7(a)より、定数 u は圧子押し込み速度や試験材料の種類に影響を受けず一定となり、 $u \approx 1.65$ となっている。一方、MDシミュレーションにおいても定数 u は押し込み速度に依存せず一定となり、その値も $u \approx 1.65$ と実験結果と一致している。これより、定数 u は圧子形状のみに依存すると考えられ、ピッカース圧子を用いた場合は常に $u=1.65$ であると推定できる。 u が一定の値をとることから、定数 a が材料の硬さを表すことになり、 a を硬さ定数と呼ぶことにする¹⁾。

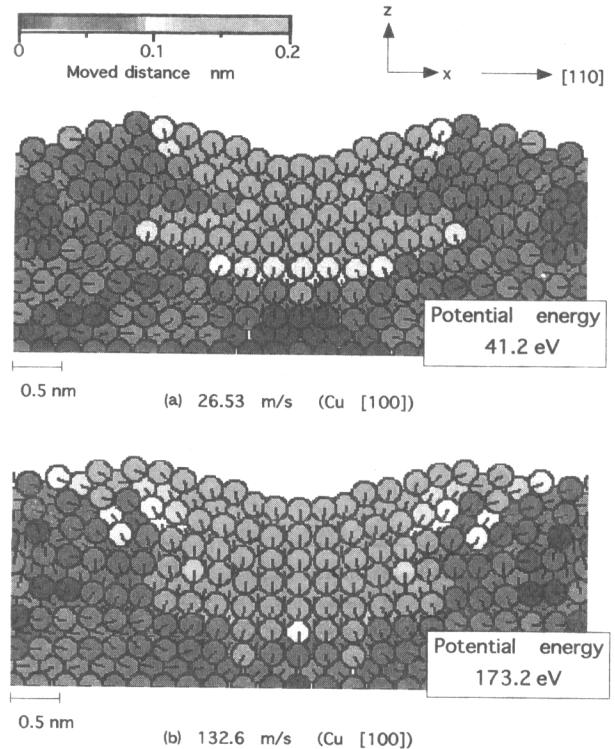


Fig. 9 Distribution of moved distance of atoms from depth 0 nm to 0.2 nm for Cu single crystal in different indenting speed

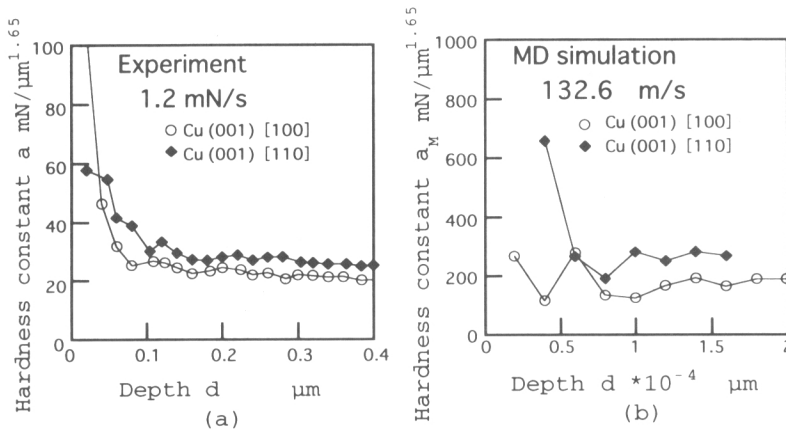


Fig. 10 Hardness constant a -depth d curves for Cu single crystal

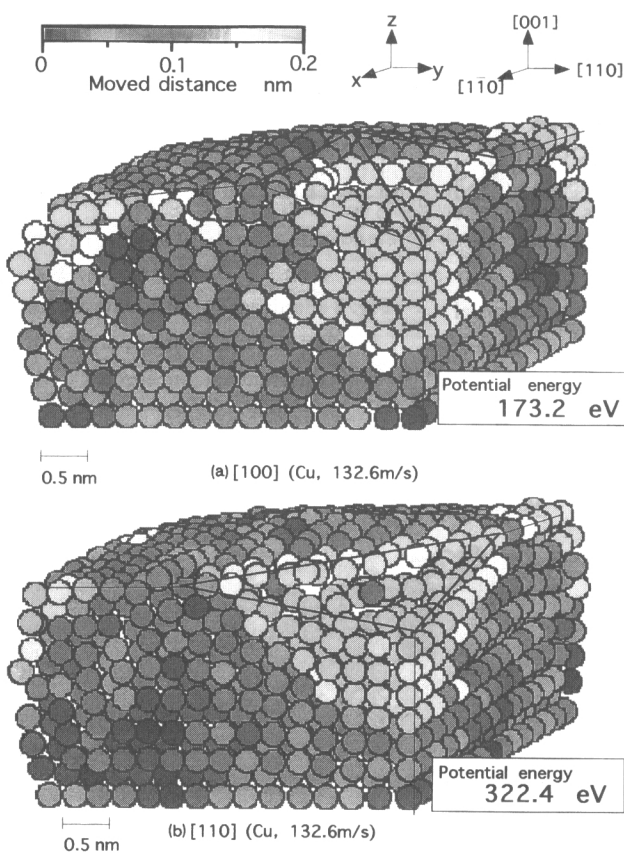


Fig. 11 Distribution of moved distance of atoms from depth 0 nm to 0.2 nm in indentation process

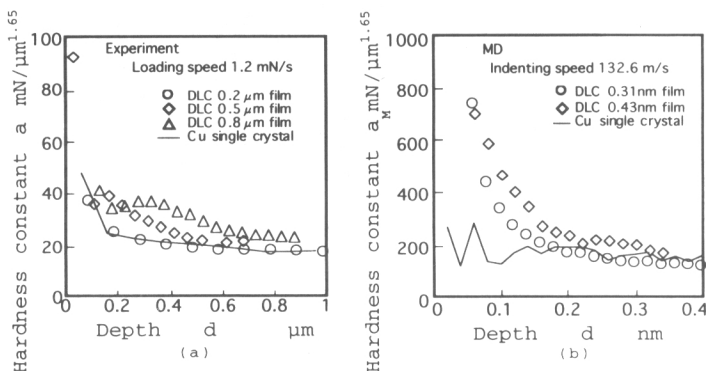


Fig. 12 a - d curves for DLC films on Cu single crystal

図8に圧子押し込み速度に対する硬さ定数 a の変化を示す。圧子押し込み速度が速くなるとともに硬さ定数 a が大きくなる傾向にあり、押し込み速度が速くなると材料が硬く作用することがわかる。この傾向は添字 M を付けて表わすシミュレーション結果 a_M でも観察される。

この現象を詳細に検討するため、MD法において、圧子を 0nm から 0.2nm まで基板に押し込む過程での原子移動量とポテンシャルの変化量を算出した。代表例として押し込み速度が (a) 26.53 m/s と (b) 132.6 m/s を比較した結果を図9に示す。図中の単線は移動方向を示す。図9より、押し込み速度が速い (b) において広い範囲でひずみが増大し、系のポテンシャルエネルギーの増加量も 173.2eV と (a) の 41.2eV よりはるかに大きくなっていることが分かる。材料内に蓄積するひずみエネルギーが、圧子が行った仕事量であることを考慮すると、エ

ネルギーの増加量は、その間圧子に加わる力の大きさを示すと考えることができる。したがって、押し込み速度が大きい場合、図9に示すように広範囲に大きなひずみを形成するためエネルギーの増加量が大きくなり、硬さを表す a が大きくなったと解釈できる。

4.1.2 圧子押し込み方位の影響

圧子押し込み方位の影響を調べるために [100] および [110] の圧子押し込み特性を求めた。得られた押し込み深さ d と硬さ定数 a の関係を図10に示す。(a) が実験結果、(b) が MD シミュレーション結果である。いずれの結果も同様の傾向を示しており、fcc 構造の銅単結晶 (001) 面では、[110] 方向に圧子稜線を合わせたときの方が硬さ定数 a が大きく、硬く作用していることが分かる。

この現象を考察するため、MD法を用いて、圧子を 0nm から 0.2nm まで基板に押し込む過程での原子移動量とポテンシャルの変化量を算出した。それらの結果を図11に示す。図は、圧子押し込み中心付近の断面図としてモデル全体の 1/4 のみを示したものである。(a) が [100]、(b) が [110] であるが、図に付したポテンシャルエネルギーの増加量より、[110] の押し込みの方が蓄積するひずみエネルギーが大きいことが分かる。また、[100] の押し込みは、圧子押し込み中心から深さ方向に円柱状にひずみが増大しているのに対し、[110] の押し込みでは、圧子接触面下において半球状にひずみが増大している。すなわち、圧子接触面の広い範囲で押し込みを支えていることになり、このため図10に見るように、[110] 方向で硬さ定数 a が大きくなったと考えることができる。このように、結晶方位の影響で圧子押し込みに対する材料の変形態が異なることがわかる。

以上のように、MD法による圧子押し込みシミュレーションにより、硬さ定数 a 、定数 u ともに実験結果と同様の傾向が得られ、結晶方位の影響も調べることができるところから、このモデルにより圧子押し込み現象を十分再現できることがわかった。

4.2 DLC 成膜材料の圧子押し込み試験

4.2.1 成膜材料の硬さ

薄膜の硬さ測定は、膜厚や基板材料の硬さに影響されるため、超微小硬度計を用いる従来の測定法では膜本来の硬さを評価することができない。そこで、DLC 成膜材料の測定硬さに MD シミュレーション結果を適用することにより、測定硬さから基板材料の影響を除いた膜本来の硬さを導出する手法を検討してみる。

Cu の単結晶板を基板に用いた DLC 成膜材料の硬さ試

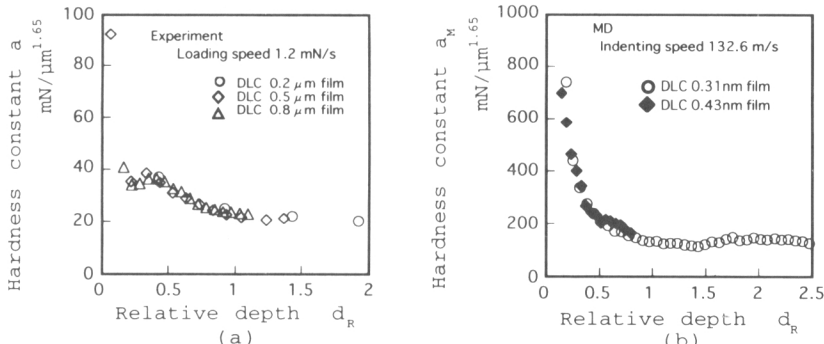


Fig. 13 a - d_R curves for DLC films on Cu single crystal

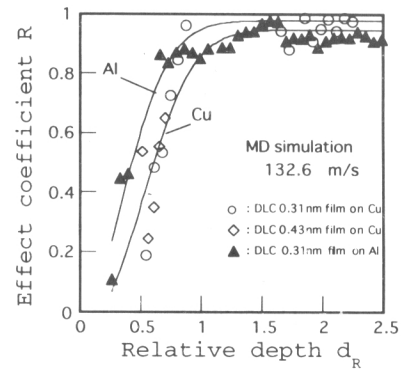


Fig. 15 The curves of effect coefficient of substrate hardness on relative depth d_R for DLC films on Cu single crystal and Al single crystal by MD simulation

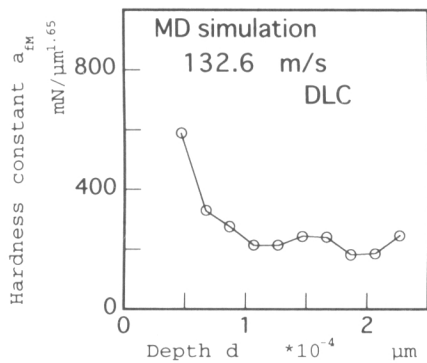


Fig. 14 a - d curves for DLC by MD simulation

験を行った。異なる膜厚の試料に対し、押し込み深さ d と硬さ定数 a の関係を調べた結果を図 12 に示す。図 12 (a) に示すように、実験において成膜材料の硬さは、押し込み深さが増すほど基板材料 Cu の硬さに近づき、膜厚が薄くなるほどその傾向はより小さな押し込み深さで現われている。ところが、圧子の押し込み深さ d を膜厚で除した圧子相対押し込み深さ d_R で図 12 を整理しなおした図 13 を見ると、膜厚に関係なく 1 本の曲線で表されることがわかる。

一方、MD 法によって押し込みシミュレーションを行った結果を図 12 (b)、図 13 (b) に示すが、実験結果と同様の傾向が得られている。

4.2.2 基板硬さの影響度

成膜試料の硬さ a は、基板材料の硬さを a_s 、膜本来の硬さを a_M 、基板硬さの影響度を R とすると、前報¹⁾より

$$a = R a_s + (1 - R) a_M \quad (2)$$

と表される。そこで、MD シミュレーションに対しても、式 (2) が成り立つと仮定し、添字 M を付けて表すと

$$a_M = R a_{sM} + (1 - R) a_{fM} \quad (3)$$

と書き直すことができる。MD シミュレーションでは DLC 薄膜単独のモデルに対して圧子押し込み試験ができ、DLC 薄膜本来の硬さ定数 a_{fM} を求めることができる。その結果を図 14 に示す。圧子押し込み深さ d が大きくなるに従い一定値に収束しており、 a_{fM} は約 $228.4 \text{ mN}/\mu \text{ m}^{1.65}$ であることが分かる。一方、 a_{sM} は図 10 (b)、 a_M は図 13 (b) より与えられることから、これらの値を式 (3) に代入して影響度 R を求めることができる。その結果を図 15 に示す。相対押し込み深さ d_R が大きくなるとともに影響度 R は大きくなり、 $d_R \cong 1$ 付近で 1 に近い値を持ち、薄膜の硬度の影響がほとんどなくなることが

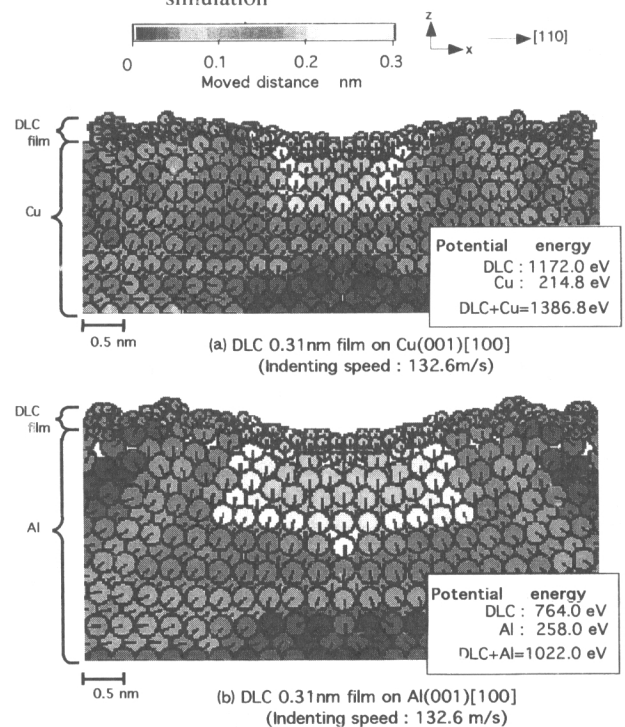


Fig. 16 Distribution of moved distance of atoms from starting position to depth 0.38 nm in indentation process

分かる。すなわち、圧子の押し込み深さが薄膜の厚さと同程度になると、薄膜の硬さは測定できないことになる。一方、軟らかい Al を基板に用いた場合、Cu 基板よりも R の値が大きくなっており基板硬さの影響が現われやすいことが分かる。

基板材料の影響を検討するため、DLC 成膜 Cu 試料と DLC 成膜 Al 試料の圧子押し込み過程における原子挙動を観察してみた。押し込み深さ $d=0.38 \text{ nm}$ での原子移動量の分布図を図 16 に示す。それぞれの図には、DLC 薄膜と基板のポテンシャルエネルギーの増加量を示した。図 16 より、Al を基板とした方が、基板内にひずみの増大する範囲が広く、Al 基板内に蓄積するひずみエネルギーも大きくなっている。また、モデル全体に対する基板材料のひずみエネルギーの占める割合は、DLC 成膜 Al 試料の方が大きくなっており、基板の影響をよりつよく受けていることがわかる。この結果より、基板材料は軟らかいほど大きく変形し、成膜材料としては、基板の影響をより受けやすいことを示しており、図 15 の結果をよく説明している。

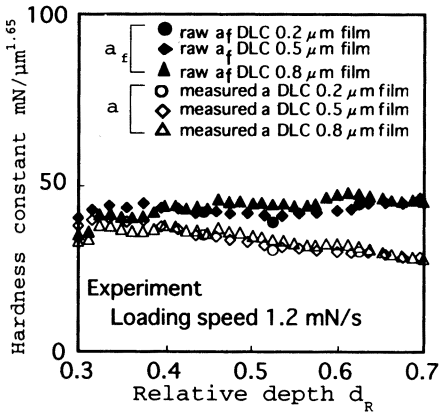


Fig. 17 Measured hardness constant a and raw hardness constant a_f for DLC films on Cu single crystal

Table 3 Raw hardness constant a_f for DLC films by experiment

Loading speed mN/s	Raw hardness constant a_f mN/ $\mu\text{m}^{1.65}$				
	on Cu			on Al	
	Thickness 0.2 μm	Thickness 0.5 μm	Thickness 0.8 μm	Thickness 0.2 μm	Thickness 0.8 μm
0.12	35.14	35.82	29.49	37.39	34.50
1.2	39.84	41.00	43.61	41.57	43.71

4.2.3 DLC 薄膜の硬さ

式 (2) において、Cu 基板の硬さ定数 a_f は図 10 (a) で与えられ、押し込み深さ d_r における成膜試料の硬さ定数 a 及び基板材料の影響度 R はそれぞれ図 13 (a) 及び図 15 で与えられることから、このときの DLC 薄膜の硬さ定数 a_f を求めることができる。得られた結果を図 17 に示す。実験による a は d_r が大きくなるとともに減少して基板の Cu の硬さに近づいていくが、導出した a_f は d_r に依存せず一定値をとっており、薄膜本来の硬さが求めたと考えることができる。

この方法を適用して、基板材料 Cu、および Al 上に異なる膜厚で成膜した DLC 薄膜の膜本来の硬さを、測定硬さから導出した結果を表 3 に示す。硬さ試験の押し込み速度も変えている。表 3 より、DLC 薄膜の硬さ定数 a_f は、すべての成膜材料において、押し込み速度の増加とともに硬く作用する傾向が見られ、同じ押し込み速度では DLC 薄膜の厚さにかかわらず、ほぼ同一の値が得られていることが分かる。したがって、MD 法で得られた影響度を用いることによって、押し込み深さや膜厚に関係無く、基板硬さの影響を受けない DLC 薄膜本来の硬さ a_f を算出できる。

この結果より、MD シミュレーションを微視的な分子レベルの解析だけでなく、実験結果からマクロ情報を引き出す手段としても利用できる可能性があることがわかる。

5. 結 言

DLC 薄膜の原子オーダーでの機械的特性的の評価を目的とし、薄膜の動的な性質や構造を MD 法を用いたコンピューターシミュレーションで解析した。得られた結果を要約すると以下ようになる。

- (1) 圧子押し込み特性の関係 $p = ad^u$ は、試料の種類だけでな

く圧子押し込み速度にも依存せず成立し、ピッカース圧子を用いた場合は $u \approx 1.65$ である。

- (2) 圧子押し込み速度の増加とともに、より広範囲にひずみを形成するため試料の硬さ定数 a は増す。
- (3) 薄膜材料における基板硬さの影響度 R は、薄膜の膜厚や圧子押し込み速度によらず 1 つの単調に増加する曲線で近似できる。
- (4) MD 法により、DLC 薄膜単独の試料の硬さ評価を行うことができる。それをもとに得られた基板硬さの影響度を用いることで DLC 成膜材料の測定値から膜本来の硬さを求めることができる。

終わりに、Cu と Al の単結晶試料を提供して頂いた金沢大学工学部金属材料研究室の北川和夫教授に感謝致します。

【付 録】

基板硬さの影響度 R を圧子押し込み深さ d で整理すると、膜厚や圧子押し込み速度によって変化する。ところが、 R を相対押し込み深さ d_r で整理すると、これらの量に関係なく 1 本の曲線で表すことができる。図はガラス基板に金薄膜を製膜したときの結果であるが、影響度曲線は圧子押し込み速度に依存しないことが分かる。

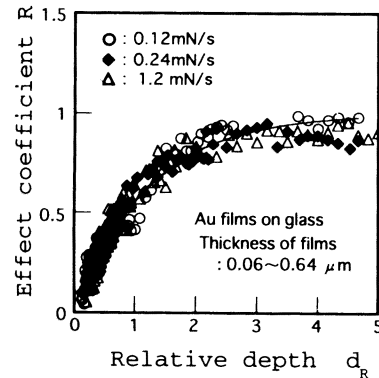


Fig. A The curves of effect coefficient of substrate hardness on relative indentation depth d_r to thickness of films

参 考 文 献

- 1) 舟田義則, 粟津 薫, 杉田忠彰, 西 誠, 加藤 昌: 圧子押し込み特性の解析による超硬質薄膜の硬さ評価, 精密工学会誌, 61, 9 (1995) 1290.
- 2) 稲村豊四郎, 鈴木裕幸, 武澤伸浩: 銅とダイヤモンドの原子配列モデルによる計算機内での切削実験, 精密工学会誌, 56, 8 (1990) 1480.
- 3) N.Ikawa, Sh.Shimada and H.Ohmori: An Atomistic Analysis of Nanometric Chip Removal as affected by Tool-Work Interaction in Diamond Turning, Ann CIRP, 40, 1 (1991) 551.
- 4) J.Tersoff: Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon, Phys. Rev. Letters, 61, 25 (1988) 2879.
- 5) ダイヤモンドに関する研究 (5. ラマン分光法によるダイヤモンドの特性づけ), 科学技術庁無機材質研究所報告書, 39 (1984) 50.
- 6) 吉川正信: ラマン分光法によるダイヤモンド (状) 膜の評価, The TRC News, 35 (1991) 16.