

# プラズマイオン注入・成膜(PBIID)法によって作製した DLC 膜の残留応力測定

三木靖浩<sup>\*1)</sup>、足立茂寛<sup>\*2)</sup>、西村芳実<sup>\*3)</sup>、杉原雅彦<sup>\*3)</sup>、堀野裕治<sup>\*4)</sup>

## Residual Stress Measurement in DLC Films Prepared by Plasma-based Ion Implantation and Deposition (PBIID) Method

MIKI Yasuhiro<sup>\*1)</sup>, ADACHI Shigehiro<sup>\*2)</sup>, NISHIMURA Yoshimi<sup>\*3)</sup>, SUGIHARA Masahiko<sup>\*3)</sup> and HORINO Yuji<sup>\*4)</sup>

Diamond-like-carbon (DLC) films were deposited on glass substrates by plasma-based ion implantation and deposition (PBIID) method using CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> as reactant gas. The Young's modulus and the hardness of DLC films were measured by the indentation test, and residual stresses in DLC films were measured by the substrate curvature. The Young's modulus and the hardness of DLC films decreased from about 260GPa to 220GPa and about 27GPa to 10GPa respectively, as pulsed bias voltage and cycle frequency increase. The residual stresses in the DLC films were compressive, the compressive residual stresses in DLC films decreased from about -1.0GPa to -0.2GPa, as pulsed bias voltage and cycle frequency increase. On the other hand, excellent line relation was admitted between hardness and the residual stress in the DLC films.

### 1. 緒言

現在、材料表面に種々の機械的特性もしくは物理的特性を付与するために、PVD(Physical Vapor Deposition)法やCVD(Chemical Vapor Deposition)法などの表面処理技術を利用して盛んに薄膜形成が行われている。これらの方法を用いて作製した皮膜の中でも、c-BN 膜、CN<sub>x</sub> 膜およびDLC(Diamond-Like-Carbon)膜といったダイヤモンド膜に匹敵する皮膜が注目されている<sup>1), 2)</sup>。とくに、DLC 膜は非晶質炭素膜であるため、ダイヤモンド膜では困難とされている表面平滑性に優れており、高硬度であり、かつ電気的特性および化学的特性にも優れている。そのため、低摩擦、低摩耗を目的とした摺動部材のみならず、塑性加工工具、磁気記録材等への高機能性膜として応用されている<sup>3), 4)</sup>。

しかしながら、DLC 膜は基板との密着性に劣っているため、基板の上に Si および SiC などを中間層に用いることによって密着性の向上を図っている。通常、皮膜と基板との密着性は皮膜に存在する残留応力と密接に関係しているが、DLC 膜は非晶質炭素膜であるため、X 線による残留応力測定ができず、薄板の反りから DLC 膜に存在する残留応力を求めなければならない。本研究では、イオン注入法とプラズマ CVD 法とを複合したプラズマイオン注入・成膜(Plasma-based ion implantation and deposition ; PBIID)法を用いてガラス薄板上に DLC 膜を成膜し、片持ち梁法により成膜した基板の反りから DLC 膜中に存在する残留応力を測定するとともに、押し込み荷重負荷・除荷試験によるヤン

グ率・硬さ測定、ならびにラマン分光光度計を用いて DLC 膜の分光測定を行い、これら測定値と残留応力との相関について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 基板およびDLC膜の作製

基板には、コーニング #0211 のアルカリ亜鉛ホウ珪酸塩ガラス(50×15×0.22mm)薄板を使用した。また、DLC 膜の成膜には、Fig.1 の概要図に示したような PBIID 装置<sup>5)</sup>を用いた。真空チャンバは内寸が 650×L450mm のステンレス鋼板製であり、排気装置はロータリーポンプ、メカニカルブースターポンプおよびターボ分子ポンプの3系統から構成されている。13.56MHz の高周波(RF)パルス電源を用いてプラズマを生成し、高電圧パルス電源を用いてイオン注入および DLC 膜の成膜を行った。主な成膜条件を Table 1 に示す。反応ガスには、CH<sub>4</sub>(純度 99.9%)および C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(純度 99.0%)を使用した。なお、耐熱テープ(カプトンテープ)を用いてガラス基板をホルダに固定し、ジंकセレン(ZeSe)製窓を通じ外部から赤外線放射温度計を用いて成膜時の基板温度を測定した。

本研究では、RF パルス幅を 0.5 μs , RF 出力を 300W とし、繰り返し周波数およびバイアスパルス電圧をそれぞれ 1kHz ~ 4kHz および -20 ~ -1kV の範囲で変化させ、成膜時間を変えることによって薄板ガラス基板上にそれぞれ膜厚約 1.0 μm の DLC 膜を成膜した。

<sup>\*1)</sup>機械・材料技術チーム <sup>\*2)</sup>繊維・高分子技術チーム <sup>\*3)</sup>株式会社栗田製作所

<sup>\*4)</sup>独立行政法人産業技術総合研究所ダイヤモンド研究センター

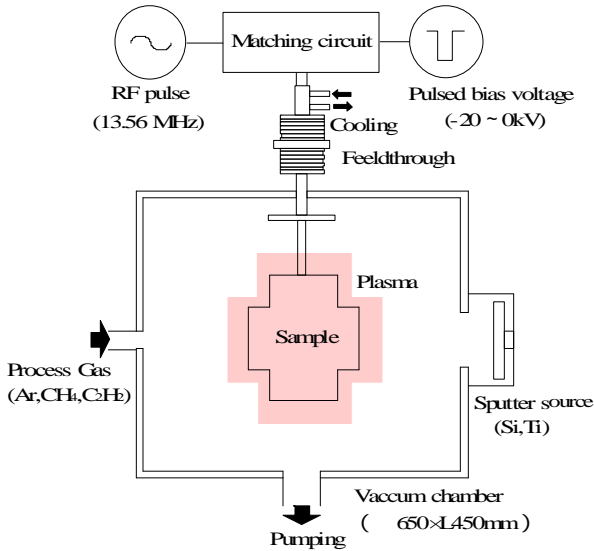


Fig. 1 Schematic illustration of the apparatus for PBIID method.

Table 1 The condition of DLC coating.

	Step1	Step2	Step3
Flow rate (ccm)	50	50	50
Time (min)	30	30	130 ~ 790
Pressure (Pa)	0.5	0.5	0.5
Pulsed voltage (kV)	-10	-20	0 ~ -20
Pulse width ( $\mu$ s)	10	5	5
Cycle frequency (kHz)	2	1	1, 2, 3, 4

## 2.2 DLC膜の膜厚測定、ヤング率・硬さ測定およびラマン分光測定

ガラス基板の一端を固定した耐熱テープを剥がし、テラホブソン(株)製フォームタリサーフS4C型三次元表面形状測定装置を用いて、触針法により DLC 膜の膜厚を測定した。DLC 膜の硬さおよびヤング率の測定には(株)島津製作所製 DUH-200 型ダイナミック超微小硬度計を用い、ダイヤモンド三角錐圧子を 4.9mN の荷重になるまで押し込んだ際の荷重・除荷曲線から、下記の(1)~(4)式に基づいて DLC 膜のヤング率 E および硬さ H を算出した。

$$A = 23.97 \cdot \{h_{\max} - 0.75(h_{\max} - h_r)\}^2 \quad (1)$$

A : 弾性接触投影面積 ( $m^2$ )  
 $h_{\max}$  : 押し込み最大深さ (m)  
 $h_r$  : 除荷開始時の近似直線と深さ軸との交点 (m)

$$E_r = \frac{S}{2} \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (2)$$

$$\frac{E}{1 - \nu^2} = \frac{1}{(1/E_r) - (1 - \nu_i^2)/E_i} \quad (3)$$

$E_r$  : 系の実効ヤング率 ( $N/m^2$ )  
 S : 除荷開始時の傾き ( $N/m$ )  
 E : DLC 膜のヤング率 ( $N/m^2 = \times 10^{-6}$  GPa)  
 $E_i$  : 圧子のヤング率 ( $1.14 \times 10^{12}$   $N/m^2$ )  
 $\nu_i$  : 圧子のポアソン比 (0.07)  
 $\nu$  : DLC 膜のポアソン比<sup>2)</sup> (0.2)

$$H = 3.71 \times 10^{-11} \cdot \frac{P_{\max}}{(h_{\max})^2} \quad (4)$$

H : DLC 膜の硬さ ( $N/m^2 = \times 10^{-6}$  GPa)  
 $P_{\max}$  : 押し込み最大荷重 (N)

一方、日本分光(株)製 NRS-2100 型レーザーラマン分光測定装置(励起波長: 532nm)を用いて、後方散乱法により波数範囲 900 ~ 1900 $cm^{-1}$  において DLC 膜のラマンスペクトルを測定した。得られたラマンスペクトルをガウス関数により G ピークおよび D ピークに波形分離し、G ピークのラマンシフト、G ピークと D ピークとの積分強度比( $I_D / I_G$ )、ならびに G ピークの半価幅(FWHM)を算出した。

## 2.3 DLC膜の残留応力測定

DLC 膜を成膜した基板の反りから DLC 膜に存在する残留応力  $c$  を(5)式を用いて求めるとともに、熱残留応力  $c_{th}$  を(6)式を用いて算出した。

$$c = \frac{E_s \cdot d^2}{3(1 - \nu_s) \cdot t \cdot l^2} \quad (5)$$

$c$  : DLC 膜の残留応力 (GPa)  
 $E_s$  : 基板のヤング率 (70GPa)  
 $\nu_s$  : 基板のポアソン比 (0.22)  
 d : 基板の厚さ (0.22mm)  
 t : DLC 膜の厚さ (mm)  
 l : 基板の長さ (50mm)  
 $\Delta$  : 自由端の変位量 (mm)

$$c_{th} = \frac{E}{1 - \nu} \cdot (\alpha_f - \alpha_s) \cdot T \quad (6)$$

$c_{th}$  : DLC 膜の熱残留応力 (GPa)  
 E : DLC 膜のヤング率 (GPa)  
 $\nu$  : DLC 膜のポアソン比<sup>2)</sup> (0.2)  
 $\alpha_f$  : DLC 膜の熱膨張係数<sup>3)</sup> ( $2 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$ )  
 $\alpha_s$  : 基板の熱膨張係数 ( $7.4 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$ )  
 T : 成膜時と室温との温度差 ( )

### 3. 結果および考察

#### 3.1 DLC 膜の成膜速度および成膜時の基板温度

各繰り返し周波数におけるバイアス電圧と DLC 膜の成膜速度との関係を、Fig.2 に示す。いずれの繰り返し周波数においても-5kV よりも大きな印加電圧では、バイアス電圧の増加にともない成膜速度は直線的に増加しているのがわかる。また、繰り返し周波数の値に比例して成膜速度も大きくなっている。一方、各繰り返し周波数におけるバイアス電圧と DLC 膜の成膜温度との関係を、Fig.3 に示す。Fig.2 の結果と同様、いずれの繰り返し周波数においてもバイアス電圧の増加にともない成膜温度も増加しており、繰り返し周波数の値に比例して成膜温度も大きくなっている。繰り返し周波数およびバイアス電圧の増加により、基板表面に到達するイオンの電流密度も増加するため、成膜速度や基板温度が増加するものと考えられる。

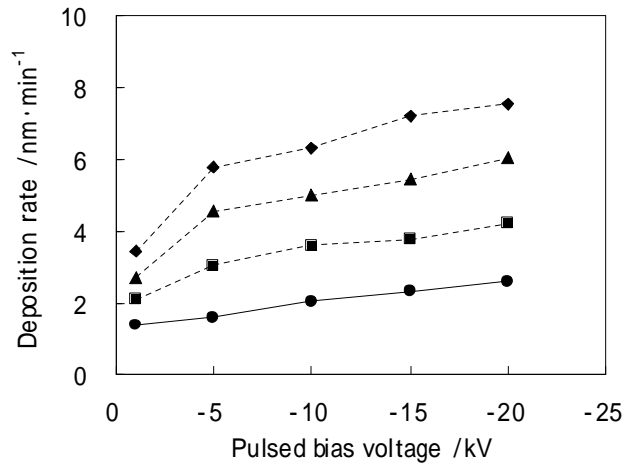


Fig. 2 Relationship between pulsed bias voltage and deposition rate.  
(Cycle frequency : 1kHz, 2kHz, 3kHz, 4kHz)

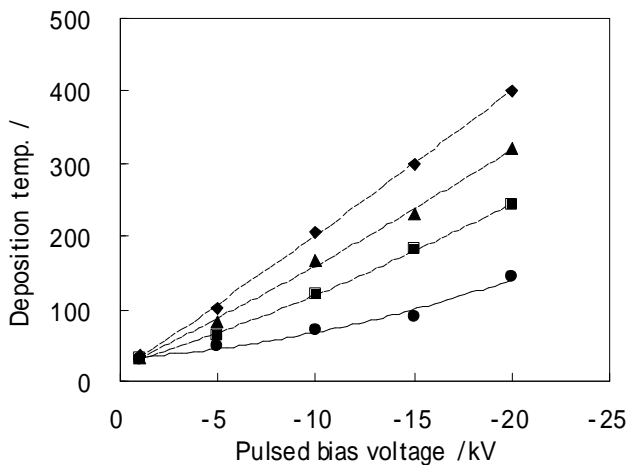


Fig. 3 Relationship between pulsed bias voltage and deposition temperature.  
(Cycle frequency : 1kHz, 2kHz, 3kHz, 4kHz)

#### 3.2 DLC 膜のヤング率および硬さ

各繰り返し周波数におけるバイアスパルス電圧と DLC 膜のヤング率との関係ならびにバイアスパルス電圧と DLC 膜の硬さとの関係をそれぞれFig.4 およびFig.5 に示す。いずれの繰り返し周波数においてもバイアスパルス電圧の増加にともない DLC 膜のヤング率および硬さは、双方ともに小さくなっていることがわかる。また、バイアス電圧が一定でも繰り返し周波数が増加すると、DLC 膜のヤング率および硬さは減少している。DLC 膜は  $sp^2$  結合を主体とした炭素のアモルファス体であるが、本研究の場合、プロセスガスとして  $C_2H_2$  を用いているため、バイアス電圧や繰り返し周波数を増加させると膜中への水素含有量も増加するものと考えられる。したがって、炭素原子間の共有結合が減少し、その分だけ DLC 膜のヤング率や硬さが低下するものと考えられる。

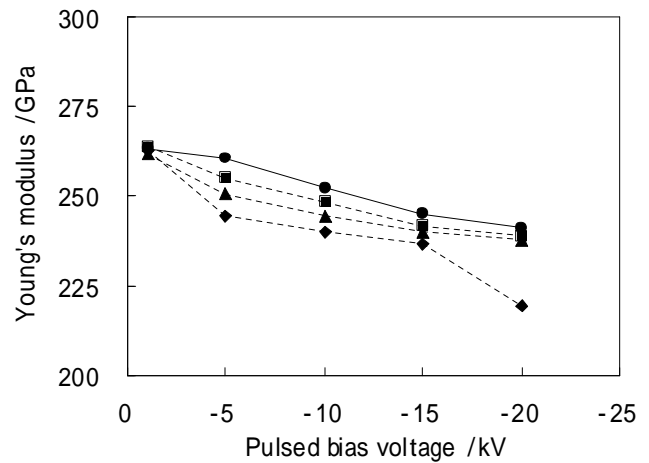


Fig. 4 Relationship between pulsed bias voltage and Young's modulus of DLC film.  
(Cycle frequency : 1kHz, 2kHz, 3kHz, 4kHz)

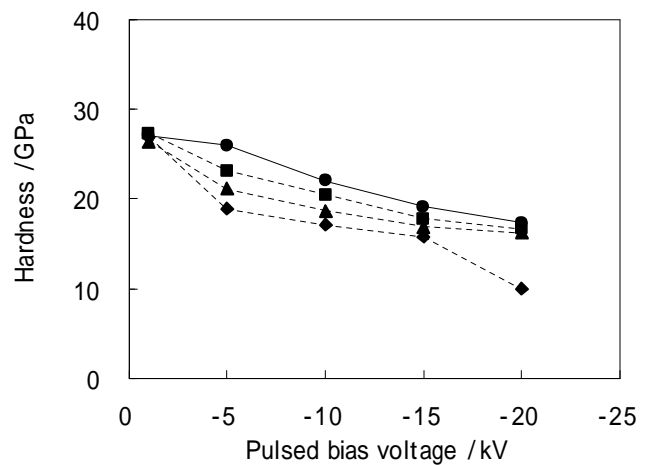


Fig. 5 Relationship between pulsed bias voltage and hardness of DLC film.  
(Cycle frequency : 1kHz, 2kHz, 3kHz, 4kHz)

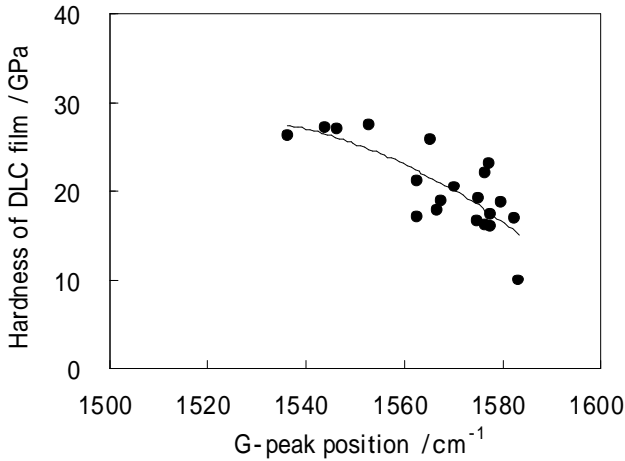


Fig. 6 Hardness of DLC film as a function of the G-peak position.

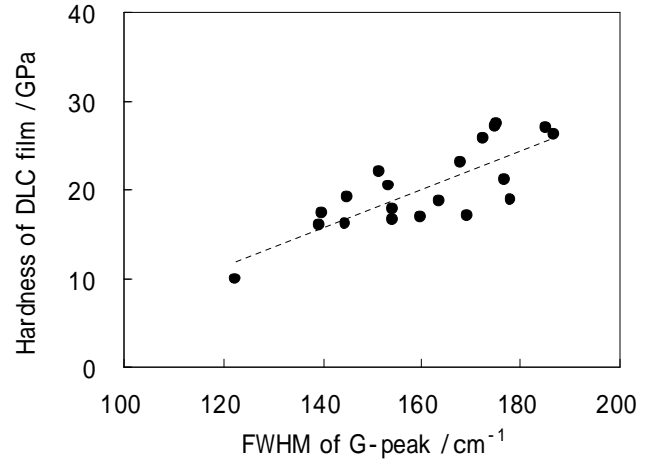


Fig. 8 Hardness of DLC film as a function of the full width of the half maximum intensity of G-peak.

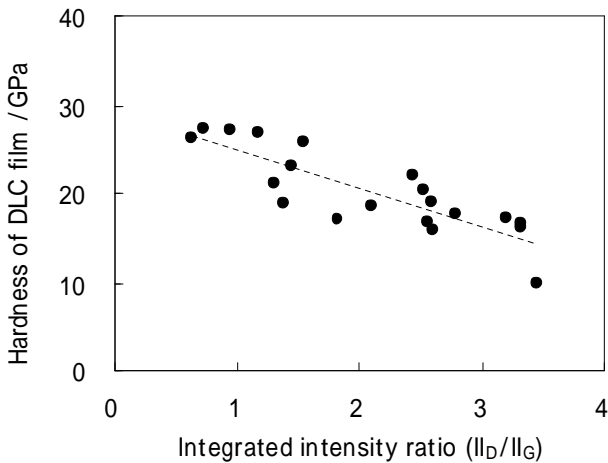


Fig. 7 Hardness of DLC film as a function of the ratio of the integrated intensity of D-peak and G-peak.

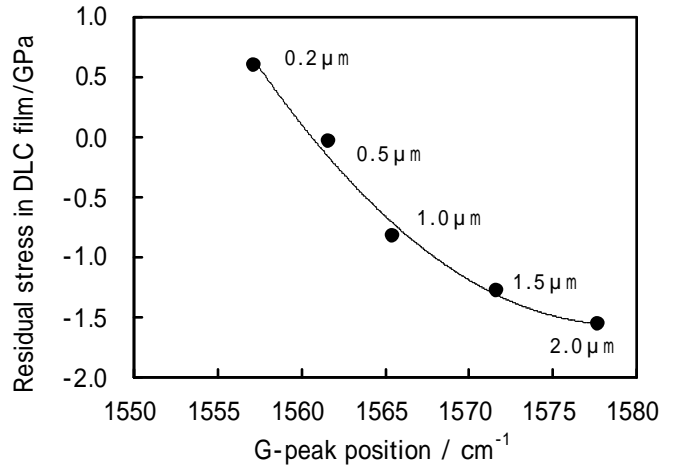


Fig. 9 Residual stress in DLC film as a function of the G-peak position. (-5kV, 1kHz)

### 3.3 DLC 膜のラマン分光測定、硬さおよび残留応力

G ピークのラマンシフトと DLC 膜の硬さとの関係、G ピークと D ピークとの積分強度比( $I_D / I_G$ )と DLC 膜の硬さとの関係、ならびに G ピークの半価幅(FWHM)と DLC 膜の硬さとの関係を、それぞれ Fig.6 ~ Fig.8 に示す。G ピークのラマンシフトおよび G ピークと D ピークとの積分強度比( $I_D / I_G$ )が増加するにつれて、DLC 膜の硬さは逆に減少する傾向になっていることがわかる。一方、G ピークの半価幅が増加するにつれて、DLC 膜の硬さも増加する傾向になっている。M.A.Tamor ら<sup>6, 7)</sup>は、D ピーク強度の増加は DLC 膜中の  $sp^2$  結合の割合を増加させ、グラファイトにより近い構造となり、G ピークの半価幅が増加するにつれてアモルファスカarbon膜の密度や硬さは増加すると指摘している。本研究により得られた結果も彼らの結果と同様な傾向を示しており、プロセスガスとして  $C_2H_2$  を用いた場合、バイアス電圧や繰り返し周波数の増加が DLC 膜中のグラファイト化を促進させているものと考えられる。

筆者らは以前、高周波プラズマ CVD 法によって作製した DLC 膜のラマン分光測定を行い、G ピークのラマンシフトと膜中に存在する残留応力との関係について検討した<sup>8)</sup>。その結果、同一の成膜条件で膜厚のみを変えて作製した DLC 膜では G ピークのラマンシフトが高波数側に移行するにつれて圧縮残留応力値が大きくなっていった。そこで、本 PBIID 法を用いてバイアス電圧-5kV、繰り返し周波数 1kHz の成膜条件で、膜厚 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0  $\mu m$  の DLC 膜を成膜した。このときの G ピークのラマンシフトと DLC 膜の残留応力との関係を、Fig.9 に示す。膜厚が増加するにつれて DLC 膜中の残留応力は引張から圧縮に移行し、G ピークのラマンシフトが増加するにつれて膜中の圧縮残留応力が増加している。また、G ピークと D ピークとの積分強度比( $I_D / I_G$ )は、DLC 膜の膜厚が変化しても 1.5 ~ 1.6 のほぼ一定値を示していたことから、同一の膜構造を有するものと考えられる。したがって、同一の膜構造を有する DLC 膜では、圧縮残留応力や硬さ等の機械的特性値が大きくな

ると、G ピークのラマンシフトは高波数側に移行する傾向を示すものと考えられる。

各繰り返し周波数におけるバイアス電圧と DLC 膜中の残留応力との関係を、Fig.10 に示す。いずれの繰り返し周波数においても、DLC 膜には圧縮残留応力が存在しており、バイアス電圧の増加とともに圧縮残留応力は減少しているのがわかる。また、繰り返し周波数が大きくなるにつれて DLC 膜中の圧縮残留応力は減少している。上述したように、バイアス電圧および繰り返し周波数を大きくすることによって DLC 膜中の水素含有量も増加しているとする、水素含有量の増加が DLC 膜中の圧縮残留応力の緩和を引き起こしているものと考えられる。また、バイアス電圧および繰り返し周波数の増加は成膜時の温度上昇を引き起こし、イオンによる熱スパイク効果も大きくなる<sup>9)</sup>。したがって、皮膜中の水素含有量の増加、ならびに熱スパイ

ク効果によっても DLC 膜中の圧縮残留応力の緩和が引き起こされているものと考えられる。各繰り返し周波数におけるバイアス電圧と成膜時に生じる DLC 膜の熱残留応力との関係を、Fig.11 に示す。DLC 膜には圧縮の熱残留応力が存在しており、バイアス電圧および繰り返し周波数の増加とともに成膜温度も大きくなるため、DLC 膜中の圧縮熱残留応力も大きくなっている。

通常、皮膜中に存在する残留応力は、成膜時の熱履歴によって生じる熱残留応力と成膜時に生じる皮膜自身の内部応力とで構成されているものと考えられる。本研究においても DLC 膜中の残留応力が熱残留応力と内部応力とで構成されているものとした。各繰り返し周波数におけるバイアス電圧と、Fig.10 および Fig.11 の結果を基に算出した DLC 膜中の内部応力との関係を、Fig.12 に示す。繰り返し周波数 4kHz で-10kV よりも大きなバイアス電圧を印加し

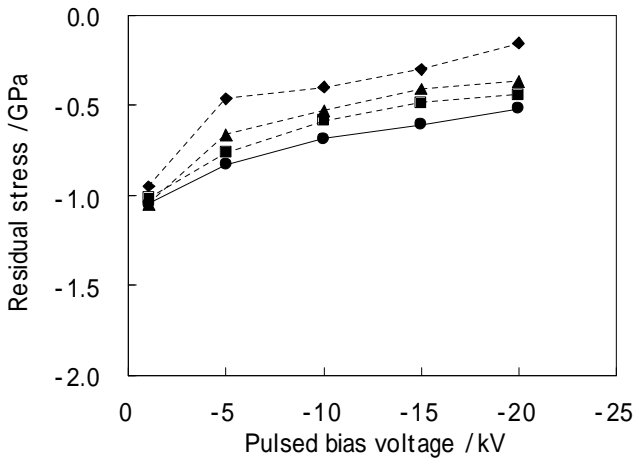


Fig. 10 Relationship between pulsed bias voltage and residual stress in DLC film. (Cycle frequency : 1kHz, 2kHz, 3kHz, 4kHz)

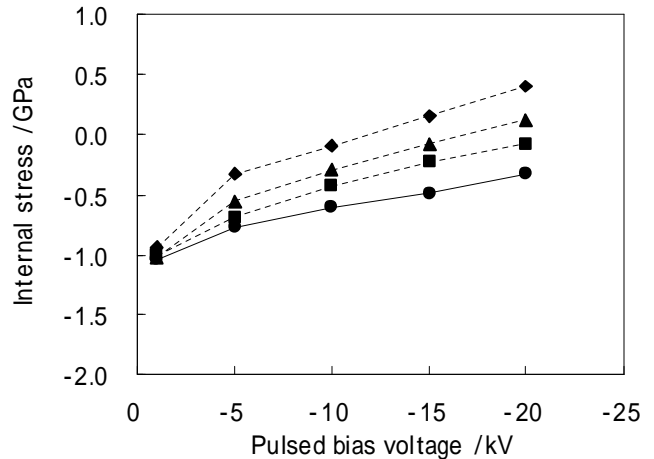


Fig. 12 Relationship between pulsed bias voltage and internal stress in DLC film. (Cycle frequency : 1kHz, 2kHz, 3kHz, 4kHz)

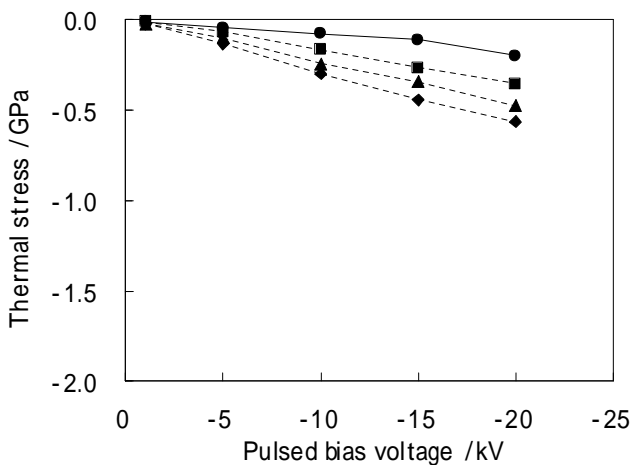


Fig. 11 Relationship between pulsed bias voltage and thermal stress in DLC film. (Cycle frequency : 1kHz, 2kHz, 3kHz, 4kHz)

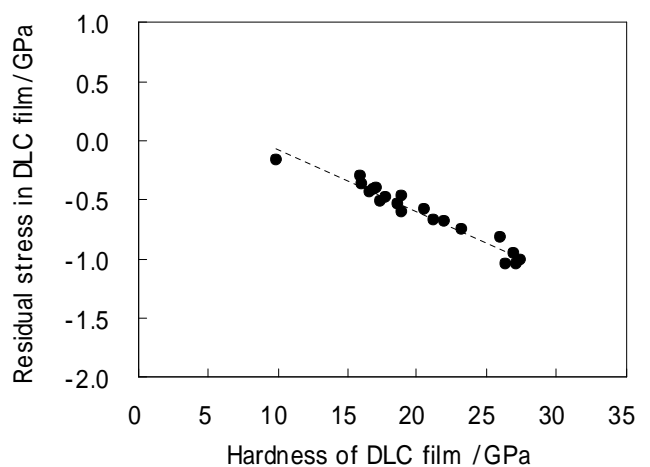


Fig. 13 Residual stress in DLC film as a function of hardness of DLC film.

た場合、DLC 膜中の内部応力は圧縮から引張へと移行していることがわかる。DLC 膜の内部応力は構造不整の非緩和に基づくひずみエネルギーが蓄積されて生じ、その発生は DLC 膜の形成過程に起因しているはずである。ほとんどの膜中に圧縮残留応力が存在していることは、DLC 膜が体積膨張を引き起こしているものと仮定できる。したがって、バイアス電圧および繰り返し周波数の増加とともに DLC 膜中の圧縮残留応力が大きく減少するのは、体積膨張した DLC 膜に取り込まれる水素が炭素の結合手の切断を引き起こし、結合を終端させている結果、残留応力の緩和が生じているためであると考えられる。

田邊ら<sup>10)</sup>は、マグネトロンスパッタ法を用いて作製した TiN 薄膜の機械的特性について検討し、TiN 薄膜の残留応力と硬さとの間には良好な対応があることを示している。Fig.13 は、PBIID 法によって作製した DLC 膜の硬さと残留応力との関係を示したものである。上記 TiN 薄膜の場合<sup>10)</sup>と同様、DLC 膜の硬さと残留応力との間には非常に良好な直線関係を認めることができる。したがって、DLC 膜中の圧縮残留応力の増加が DLC 膜の硬さを増加させている大きな要因であると考えられる。

#### 4. 結言

イオン注入法とプラズマ CVD 法とを複合したプラズマイオン注入・成膜 (Plasma-based ion implantation and deposition ; PBIID)法を用い、種々のバイアス電圧および繰り返し周波数でガラス薄板上に DLC 膜を成膜した。成膜した基板の反りから DLC 膜中に存在する残留応力を測定するとともに、押し込み荷重負荷・除荷試験によるヤング率・硬さ測定、ならびにラマン分光光度計を用いて DLC 膜の分光測定を行い、これら測定値と残留応力との相関について検討した。その結果は以下のとおりである。

- (1) バイアス電圧および繰り返し周波数の増加にともない成膜速度および成膜温度も増加していた。
- (2) バイアス電圧および繰り返し周波数の増加にともない DLC 膜のヤング率および硬さは、ともに減少していた。
- (3) G ピークのラマンシフトおよび G ピークと D ピークとの積分強度比(IID / IIG)が増加するにつれて、DLC 膜の硬さは減少する傾向を示した。一方、G ピークの半価幅が増加するにつれて DLC 膜の硬さも増加する傾向を示した。

(4) 成膜時間のみを変えて膜厚の異なる DLC 膜を作製した場合、G ピークのラマンシフトの増加にともない DLC 膜の圧縮残留応力値も増加し、DLC 膜の膜厚が大きくなるにつれて圧縮残留応力値は大きくなっていった。

(5) バイアス電圧および繰り返し周波数の増加にともない DLC 膜中の圧縮残留応力は、約-1.0GPa から-0.2GPa まで減少した。

(6) バイアス電圧および繰り返し周波数の増加にともない DLC 膜中の熱圧縮残留応力は、0GPa から-0.6GPa まで増加した。

(7) DLC 膜の硬さと残留応力との間には非常に良好な直線関係が認められた。

なお、本研究において DLC 膜の成膜に使用した装置は、社団法人日本自転車振興会から競輪収益の一部である機械振興資金の補助金により設置したものである。



#### 参考文献

- 1) 三宅正二郎, トライボロジスト, **41**, 9, 754 (1996).
- 2) M.T.Laugier, J. Mater. Sci., **21**, 2269 (1986).
- 3) B.Oral, K.H.Ernst and C.J.Schmutz, Diamond Relat. Mater., **5**, 932 (1996).
- 4) 河東田隆, レーザラマン分光法による半導体の評価 (1989) 東京大学出版会.
- 5) Y.Nishimura, A.Chayahara, Y.Horino and M.Yatsuzuka, Surf. Coat. Technol., **156**,50 (2002).
- 6) M.A.Tamor, J.A.Haire, C.H.Wu and K.C.Hass, Appl. Phys. Lett. **54**, 123 (1989).
- 7) M.A.Tamor and W.C.Vassell, J. Appl. Phys., **76**, 3823 (1994).
- 8) 三木靖浩, 谷口正, 山内尚彦, 曾根匠, 第 36 回 X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, 180 (2000).
- 9) P.J.Fallon, V.S.Veerasingam, C.A.Davis, J.Robertson, G.A.J.Amaratunga, W.I.Milne and J.Koskinen, Phys. Rev. B, **48**, 4777 (1993).
- 10) 田邊裕貴, 三好良夫, 高松徹, 杉原英行, 材料, **51**, 694 (2002).