

プラズマイオン注入・成膜法(PBIID)法を用いて成膜した DLC 膜の顕微ラマン分光法による残留応力測定

三木 靖浩^{*1)}, 西本 明生^{*2)}, 曾根 匠^{*3)}, 杉山 誠一^{*4)}

Residual Stress Measurement in DLC Films Deposited by PBIID Method Using Raman Microprobe Spectroscopy

MIKI Yasuhiro^{*1)}, NISHIMOTO Akio^{*2)}, SONE Takumi^{*3)}, SUGUYAMA Seiichi^{*4)}

プラズマイオン注入・成膜 (PBIID) 法を用いて薄板ガラス基板上に種々のガス種で DLC 膜を成膜し、顕微ラマン分光法により DLC 膜に存在する残留応力を非破壊で求める方法について検討した。DLC 膜のラマンスペクトルを $1,150 \text{ cm}^{-1}$ での D'ピーク、グラファイト構造に起因する D ピークおよび G ピークの三つに分離し、G ピークのラマンシフトが DLC 膜の残留応力に与える影響について検討した。その結果、使用したいずれのガス種においても G ピークのラマンシフトと DLC 膜の残留応力には良好な直線関係があり、アセチレンガスよりもトルエンガスを用いた方が大きな応力定数 (単位: $\text{GPa}/\text{cm}^{-1}$) であることがわかった。

1. 緒言

DLC (Diamond-Like Carbon) 膜はダイヤモンドでは実現が困難とされている表面潤滑性に優れており、かつ高硬度で優れた耐摩耗性を有することから、種々の機械部品および金型部品への適用されている^{1,2)}。DLC 膜に限らず、一般的に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。しかし、DLC 膜は非晶質な皮膜であるため X 線による残留応力測定ができず、基板の反りから Stoney の式³⁾に基づき DLC 膜中に存在する残留応力を求めているに過ぎない。

本研究では、プラズマイオン注入成膜 (Plasma-Based Ion Implantation and Deposition: PBIID) 法で成膜した DLC 膜に存在する残留応力を顕微ラマン分光法により非破壊で評価することを目的とし、DLC 膜においてグラファイト構造に帰属される G (Graphite) ピークのラマンシフトと DLC 膜中に存在する残留応力との関係について検討した。

2. 実験方法

2.1 PBIID 法による DLC 膜の成膜

基板にはアルカリホウ珪酸塩ガラス (長さ 50 mm × 幅 15 mm × 厚さ 0.22 mm) の薄板を使用した。DLC 膜の成膜には榊原製作所製のプラズマイオン注入・成膜 (PBIID) 装置を使用し、13.56 MHz、300 W の高周波パルスを用いてプラズマを発生させた後、 $-5 \text{ kV} \sim -20 \text{ kV}$ の負の高電圧パルスを印加することによって基板上に膜厚約 $1.0 \mu\text{m}$ の DLC 膜を成膜した。成膜用の反応ガスには、アセチレン

(C_2H_2)、トルエン(C_7H_8)およびアセチレンとトルエンの混合ガスを用い、成膜圧力を 1.0 Pa とした。主な成膜条件を、表 1 に示す。

表 1 DLC 膜の主な成膜条件

工程	成膜ガス	流量 (cc/min)	圧力 (Pa)	電圧 (kV)	周波数 (kHz)
洗浄	Ar	50	0.5	-10	2
注入	$\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2$	25/25	0.5	-20	1
成膜	C_2H_2	50	1.0	-20~-5	1~4
	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_7\text{H}_8$	25/25	1.0	-20~-5	1~4
	C_7H_8	50	1.0	-20~-5	1~4

2.2 基板の反りによる DLC 膜の残留応力測定

DLC 膜を成膜した基板の反りから(1)式を用いて DLC 膜に存在する残留応力 σ_c を、算出した。

$$\sigma_c = (E_b \cdot d^2 \cdot \delta) / \{3(1 - \nu_b) \cdot t \cdot l^2\} \quad (1)$$

ここで、 E_b は基板の弾性率 ($=70 \text{ GPa}$)、 ν_b は基板のポアソン比 ($=0.22$)、 t は基板の厚さ ($=0.22 \text{ mm}$)、 d は DLC 膜の厚さ (mm)、 l は成膜した基板の長さ ($=47 \text{ mm}$) および δ は自由端の変位量 (mm) である。

2.3 DLC 膜のラマンスペクトルおよび G ピークのラマンシフトの測定

日本分光製の NRS-2100 型顕微レーザーラマン分光測定

*1) 基盤技術・ソリューショングループ (現 機械・計測・IT グループ) *2) 関西大学化学生命工学部

*3) 朝日熱処理工業株式会社 *4) 株式会社カイバラ

装置を用いて、垂直偏光した出力約 3 mW、波長 532 nm のレーザ光をガラス基板上に成膜した DLC 膜表面に照射し、後方散乱法により波数範囲 $\omega = 900 \sim 1,900 \text{ cm}^{-1}$ におけるラマンスペクトルを測定した。同一の DLC 膜に対し試料の中央部近傍で測定箇所を変えてラマン分光測定 (10 s 測定, 5 回積算, 空間分解能 $\phi 1 \mu\text{m}$) を 9 回行った。

測定したラマンスペクトルについて、ベース強度を差引き、ラマン散乱強度を最大強度値で規格化した。規格化したラマンスペクトルを、ガウス関数によりグラファイトの高密度フォノンに起因する $1,150 \text{ cm}^{-1}$ に帰属される D' ピーク⁴⁾、グラファイト構造に起因する G ピークによるラマンスペクトルおよび D (Disorder) ピークによるラマンスペクトルの三つに波形分離して、G ピークのラマンシフト ω_G を求めた。得られた代表的な DLC 膜のラマンスペクトルを、図 1 に示す。同一の DLC 膜に対し測定した G ピークのラマンシフトには約 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ のばらつきが生じていたため、G ピークのラマンシフト ω_G は、9 回の測定値を平均した。

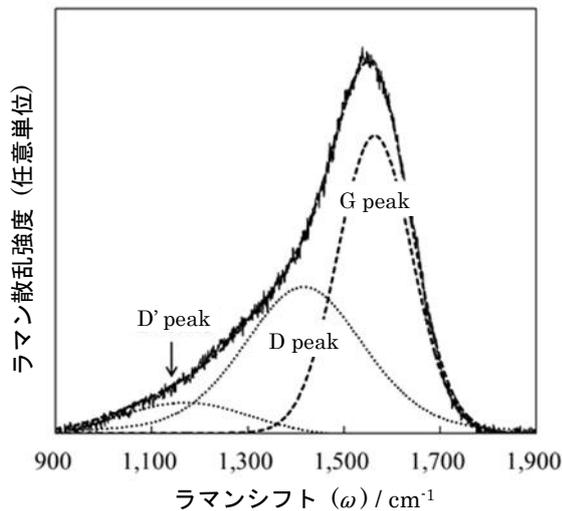


図 1 代表的な DLC 膜のラマンスペクトル

3. 結果および考察

3.1 無ひずみ G ピークのラマンシフト

図 2 は、DLC 膜を成膜した基板の反りから求めた DLC 膜に存在する残留応力 σ_c と G ピークのラマンシフト ω_G との関係を示す。いずれの反応ガスを用いた場合でも、DLC 膜に存在する圧縮の残留応力が增大するほど G ピークのラマンシフト ω_G は高波数側に移行している。また、 σ_c と G ピークのラマンシフト ω_G との間にはほぼ直線な関係が認められる。成膜時の各反応ガスにおいて得られたこの近似直線から無ひずみ G ピークのラマンシフト ω_{G0} を見積もることができ、この近似直線の傾きの逆数から PBIID 法で成膜した DLC 膜の応力定数 (単位: $\text{GPa}/\text{cm}^{-1}$) を見積もることができた。

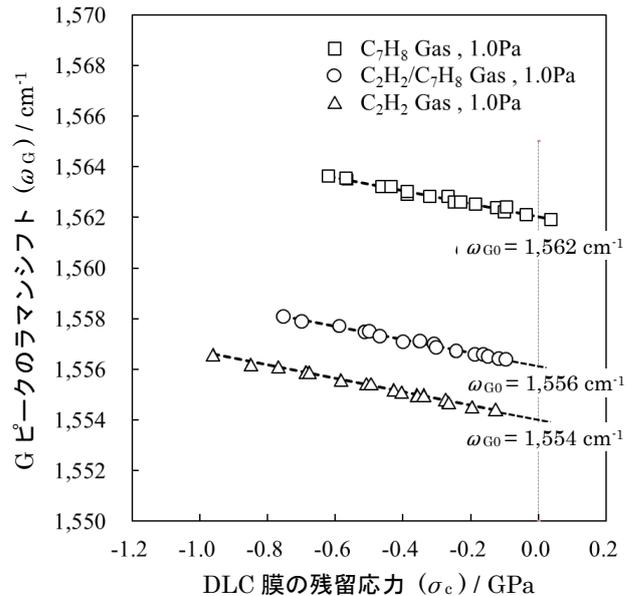


図 2 成膜基板の反りから求めた DLC 膜の残留応力と G ピークのラマンシフトとの関係

3.2 DLC 膜の残留応力と G ピークのラマンシフトとの関係

DLC 膜に存在する残留応力とラマンシフトとを一次元の関係に帰属させるため、DLC 膜が平面応力を有し、かつ DLC 膜中の炭素が sp^2 結合と sp^3 結合とを一定の割合で有しているものと仮定して、DLC 膜中のグラファイトに帰属される G バンドのラマンシフトと残留応力との関係について検討した。グラファイトのラマン活性光学フォノンは二重に縮退しており、 E_{2g} モードとして記述されている。皮膜に応力が負荷され、ひずみが生じると、原子間の結合力にも変化が生じるため、そのラマンシフトは無応力のラマンシフトの位置からずれた位置に移行すると考えられる。また、皮膜に圧縮残留応力が存在すると、見かけ上、原子間距離が小さくなり結合力が大きくなる。その結果、結合によるバネ定数 K が大きくなり、フォノン振動数も増大する。そのため、皮膜に圧縮残留応力が存在すると、そのラマンシフトは無応力のラマンシフトよりも高波数側に移行すると予想される。

グラファイト構造の二重縮退フォノンとひずみ量との間に線形な項を関係づける運動方程式は、(2)式で表すことができ、

$$\omega^2 \cdot U_i = \sum K_{ij} \cdot U_j \quad (2)$$

ω : 平面ひずみを有する場合のラマンシフト

K_{ij} : バネ定数テンソル

U_i : 結晶座標系における固有ベクトル

K_{ij} は、ひずみによって(3)式のように展開できる。

$$K_{ij} = K_0 + a \sum \epsilon_{ij} \quad (3)$$

a : グラファイトのフォノン変形ポテンシャル定数
フォノン変形ポテンシャル定数 p と q との総和

グラファイトのラマン散乱テンソルは二つのモードで記述されるが, ラマン活性なモードはモード 2 のみであるため, (4)式のように簡素化した関係を得ることができる.

$$\omega_G^2 - \omega_{G0}^2 = a (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) \cong 2\omega_{G0} (\omega_G - \omega_{G0}) \quad (4)$$

一方, グラファイトのような六方晶の対称線形弾性体における平面ひずみテンソルと平面応力テンソルとの関係は, (5)式で表わされる.

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = (S_{11} + S_{12}) \cdot \sigma \quad (5)$$

したがって, (4)式および(5)式から, グラファイトの残留応力 σ_r とラマンシフトの変化量との間には, (6)式の一次関係が成立すると考えられる.

$$\sigma_r = \{ a (S_{11} + S_{12}) \}^{-1} \cdot \omega_{G0} (\omega_G - \omega_{G0}) \quad (6)$$

DLC 膜中には一定の sp^3 結合を有するダイヤモンド構造が存在しているため, 本研究では DLC 膜中のグラファイトのフォノン変形ポテンシャルを, (7)式の加減則に従うものとして定義した.

$$a = (1 - \gamma_D) \cdot a_G + \gamma_D \cdot a_D \quad (7)$$

γ_D : DLC 膜中の sp^3 結合比

a_G : グラファイトのフォノン変形ポテンシャル定数

a_D : ダイヤモンドのフォノン変形ポテンシャル定数

本研究では, $a_G/\omega_0^2 = -1.32^5$, $a_D/\omega_0^2 = -2.84^6$, $S_{11} = 0.98 \times 10^{-3}/\text{GPa}^7$ および $S_{12} = -0.16 \times 10^{-3}/\text{GPa}^7$ を用いた. その結果, G ピークのラマンシフト (ω_G , ω_{G0}) および上記のフォノン変形ポテンシャル定数 a を用いて, 以下の(8)式により DLC 膜の残留応力 σ_r を見積もることができると考えられる.

$$\sigma_r = (8.2 \times 10^{-4} \cdot a)^{-1} \omega_{G0}^{-1} (\omega_G - \omega_{G0}) \quad (8)$$

3.3 G ピークのラマンシフトから求めた応力定数

表 2 は, X 線光電子分光法により測定した DLC 膜の γ_D 値を示す. 成膜時の反応ガスの炭素量が大きいトルエン (C_7H_8) ガスを用いた方が DLC 膜中の sp^3 結合比 γ_D 値が小さくなっていることがわかる. これらの結果および考察を基にして, 図 2 の実験結果から求めた応力定数と(8)式から求めた応力定数とを比較した. その結果を, 表 3 に示す.

成膜圧力 1.0 Pa で成膜した DLC 膜の場合, 無ひずみ DLC 膜の G ピークのラマンシフト ω_{G0} は, C_2H_2 ガス, C_2H_2/C_7H_8 混合ガス, C_7H_8 ガスの順に高波数側に移行している. G ピークのラマンシフトの高波数側への移行は, DLC 膜を構成している炭素 C のネットワークがクラスター化することによるものであると考えられ, J. Robertson⁸⁾ の報告と一致している. 表 3 の結果から, σ_r の算出式から求めた応力定数

は σ_c から求めた応力定数と一致しておらず, いずれの成膜ガスの場合も σ_r の算出式から求めた応力定数は σ_c から求めた応力定数よりも大きな絶対値を示していることがわかる. また, C_7H_8 ガスを用いた方が, DLC 膜に存在する残留応力の増加にともなう G ピークのラマンシフトの変動が小さくなっている. したがって, DLC 膜におけるフォノン変形ポテンシャル定数 a は(7)式の sp^3 結合比のみで記述することはできないと考えられる.

表 2 X 線光電子分光法より得られた DLC 膜の sp^3 結合比

成膜ガス	ω_{G0} (cm ⁻¹)	sp^3 結合比
C_2H_2	1,554	0.51~0.53 (Ave. 0.52)
C_2H_2/C_7H_8	1,556	0.49~0.51 (Ave. 0.50)
C_7H_8	1,562	0.47~0.50 (Ave. 0.48)

表 3 σ_c と σ_r から得られた DLC 膜の応力定数

成膜ガス	応力定数 (GPa/cm ⁻¹)	
	σ_c からの応力定数	σ_r からの応力定数
C_2H_2	-0.378	-0.372
C_2H_2/C_7H_8	-0.384	-0.377
C_7H_8	-0.391	-0.383

表 4 は, ラザフォード後方散乱 (RBS) 分析装置を用いて反跳粒子検出 (ERDA) 法により DLC 膜中の水素量を定量分析した結果を示す. 成膜時のガス種をアセチレン (C_2H_2) からトルエン (C_7H_8) に替えると DLC 膜中の水素含有量は大きくなる傾向にあり, 約 15~18 at% であることがわかる.

表 4 反跳粒子検出法より得られた DLC 膜の水素含有量

成膜ガス	水素含有量 (at%)
C_2H_2	15.4~16.2 (Ave. 15.8)
C_2H_2/C_7H_8	16.0~16.7 (Ave. 16.4)
C_7H_8	17.0~17.6 (Ave. 17.3)

DLC 膜中の水素は炭素原子に終端するため, 水素含有量の増加は硬さの低下を引き起こす. そのため, DLC 膜中の水素含有量は DLC 膜のフォノン変形ポテンシャル定数 a に影響を及ぼすと考えられる. そこで, 水素含有量を加味したフォノン変形ポテンシャル定数 a'' を(9)式として定義した.

$$a'' = (1 - \gamma_D) \cdot a_G + \gamma_D \cdot a_D \cdot \{1 - (\gamma_H)^2\} \quad (9)$$

γ_H : DLC 膜中の水素含有量(元素含有率)

図2の実験結果から求めた応力定数と(9)式から得られたフォノン変形ポテンシャル定数 a を(8)式に代入して算出した応力定数とを比較した結果を、表5に示す。 σ_r の算出式から求めた応力定数は σ_c から求めた応力定数と非常に良く一致している。したがって、DLC膜中の sp^3 結合比および水素含有量を求めることによって、水素含有DLC膜のフォノン変形ポテンシャル定数を見積もることができると考えられる。

表5 σ_c と σ_r から得られた DLC 膜の応力定数

成膜ガス	応力定数 (GPa/cm ⁻¹)	
	σ_c からの応力定数	σ_r からの応力定数
C ₂ H ₂	-0.378	-0.379
C ₂ H ₂ /C ₇ H ₈	-0.384	-0.384
C ₇ H ₈	-0.391	-0.391

一方、DピークのラマンシフトはDLC膜中に存在する残留応力に依存せず、ほぼ一定のラマンシフト値を示していた。アモルファスダイヤモンド膜における特徴的なDピークのラマンシフトは、約1,420 cm⁻¹であると報告されている⁹⁾。また、1,420 cm⁻¹からのDピークのラマンシフトのずれ量 $\Delta\omega_D$ は、1,560 cm⁻¹からの無ひずみGバンドのラマンシフト ω_{G0} のずれ量と良く一致していた。この結果を考慮すると、成膜後の薄板の反りから残留応力 σ_c を測定せずに、Dピークのラマンシフトのずれ量 $\Delta\omega_D$ から無ひずみGピークのラマンシフト ω_{G0} を見積もることができ、(10)式を用いてPBIID法で成膜したDLC膜中に存在する残留応力 σ_r を、顕微ラマン分光法により非破壊で見積もることが可能であると推察できる。

$$\sigma_r = (8.2 \times 10^{-4} a)^{-1} (\omega_D + 140)^{-1} (\omega_G - \omega_D - 140) \quad (10)$$

ω_D : Dピークのラマンシフト (cm⁻¹)

ω_G : Gピークのラマンシフト (cm⁻¹)

今後、10 at%未満の水素含有量を有するDLC膜に対しても σ_c と ω_G との関係に直線性が成立するかどうかについてさらに検討していく必要がある。

4. 結言

プラズマイオン注入・成膜(PBIID)法で成膜したDLC膜において、GピークのラマンシフトとDLC膜中に存在する残留応力との関係について検討した。その主な結果は、次のとおりである。

- (1) 基板の反りから求めた残留応力値とGピークのラマンシフト値との間には、非常に良い直線関係があることがわかった。
- (2) DLC膜中の sp^3 結合比および水素含有量を用いてフォノ

ン変形ポテンシャル定数を見積もることによって、DLC膜中のGピークのラマンシフトとDLC膜に存在する残留応力との関係式を見積もることができた。

- (3) 圧力1.0 Paで成膜したDLC膜の場合、無ひずみDLC膜のGピークのラマンシフトは、C₂H₂ガス、C₂H₂/C₇H₈混合ガス、C₇H₈ガスの順に高波数側に移行していた。
- (4) Gピークのラマンシフトから求めた応力定数は基板の反りから求めた応力定数と良く一致しており、圧力1.0 Paで成膜したDLC膜においてC₇H₈ガスを用いた場合の応力定数(単位:GPa/cm⁻¹)は、C₂H₂ガスを用いた場合の応力定数よりも大きくなっていることを確認した。
- (5) DピークのラマンシフトはDLC膜中に存在する残留応力に依存せず、ほぼ一定のラマンシフト値を示し、1,420 cm⁻¹からのDバンドのラマンシフトのずれ量は1,560 cm⁻¹からの無ひずみGバンドのラマンシフトのずれ量と良く一致していた。

なお、本研究におけるプラズマイオン注入・成膜

(PBIID)法によるDLC膜の成膜は、公益財団法人JKAの「機

械工業振興補助事業」により設置したプラズマコーティング装置を用いて実施したものである。



参考文献

- 1) 三宅庄二郎, “カーボン系薄膜への物質添加によるトライボロジー特性向上”, トライボロジスト, Vol.41, No.9, pp.754-759 (1996).
- 2) M.Kano, “DLC coating technology applied to sliding parts of automotive engine”, New Diamond Frontia carbon Technology, Vol.16, pp.201-210 (2006).
- 3) R. W. Hoffman, “Physics of thin films”, Physics of Thin Films, 3, Academic Press, New York, pp.219-253 (1966).
- 4) B. Oral, R. Hauert, U. Muller and K. H. Errunst, “Structural changes in doped a-C:H films during annealing”, Diamond Relative Materials, Vol.4, No.4, pp.482-487 (1995).
- 5) C. Thomsen and S. Reich, “Ab initio determination of the phonon deformation potentials of graphite”, Physical Review B, Vol.65, pp.403-405 (2002).
- 6) J. M. Calleja, J. Kuhl and M. Cardona, “Resonant Raman scattering in diamond”, Physical Review B, Vol.17, pp.876-883 (1978).
- 7) B. T. Kelly, “Physics of graphite”, Applied Science Publishers, London, pp.43-50 (1981).
- 8) J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon”, Material Science Engineering R, Vol.37, pp.129-281 (2002).
- 9) A. C. Ferrari and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon”, Physical Review B, Vol.61, No.20, pp.14095-14107 (2000).