322

ラマン分光法による DLC 膜の残留応力測定

奈良県工業技術センター 〇三木靖浩 谷口正 大阪府産業技術総合研究所 曽根 匠

1. はじめに

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、しかも高硬度で、優れた耐摩耗性を示すこと から、種々の機械部品および金型部品への応用がな されている"。しかし、DLC 膜は基板との密着性に 劣るため、Si および SiC などを中間層に用いること で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ているにすぎない。

そこで、本研究ではラマン分光光度計を用いて DLC 膜の分光測定を行い、グラファイトに帰属さ れるラマンピーク(G ピーク)シフトの変化量から DLC 膜に存在する残留応力を求める技術およびそ の可能性について検討した。

2. 実験方法

基板にはコーニング#0211 ガラス(50×16× 0.22mm)を使用し、DLC 膜のコーティングには高 周波プラズマ CVD 装置を用いた。反応ガスには CH₄(4N)とH₂(5N)の混合ガスを使用し、CH₄ガスの 混合割合を変えることによって基板上に膜厚 0.5 μ mおよび 1.5 μ mのDLC膜をコーティングした。

DLC 膜をコーティングした上記の短冊型のガラ ス板に4点曲げにより引張応力を負荷した。曲げ治 具の支点間距離は20mm であり、逆側の距離は 45mm である。また、DLC 膜の下側から負荷を与 え、基板側の中央部にひずみゲージを貼り付けた。 DLC 膜のラマン分光測定には日本分光(株)製の MRS-2100型マルチラマン分光システムを用い、レ ーザ光(波長530nm)のビーム径を20 μ m とし、引 張応力を負荷したときのDLC 膜のラマンスペクト ルを測定した。一方、コーティング基板の反りから DLC 膜に存在する残留応力σを(1)式を用いて求め、 熱残留応力σ mを(2)式を用いて算出した。

$$\sigma = \frac{E_{s} \cdot d^{2} \cdot \delta}{3(1 - \nu_{s}) \cdot t \cdot \ell}$$
(1)
$$\sigma : DLC 膜の残留応力 (GPa)$$

$$E_{s} : 基板のヤング率 (70GPa)$$

$$\nu_{s} : 基板のポアッソン比 (0.22)$$

$$d : 基板の厚さ (0.22mm)$$

$$t : DLC 膜の厚さ (mm)$$

耒校州総石研究所 首松 四

ℓ : 基板の長さ (50mm)

δ :自由端の変位量 (mm)

$$\sigma_{\rm th} = \frac{E_{\rm f}}{1 - v_{\rm f}} \cdot (\alpha_{\rm f} - \alpha_{\rm s}) \cdot \Delta T \qquad (2)$$

σ_{th}: DLC 膜の熱残留応力 (GPa)
 E_f: DLC 膜のヤング率^a (267GPa)
 ν_f: DLC 膜のポアッソン比^a (0.2)
 α_f: DLC 膜の熱膨張係数^a (2×10⁶K⁴)
 α_s: 基板の熱膨張係数 (7.4×10⁶K⁴)
 ΔT: コーティング時と応力測定時
 との温度差 (107K)

3.実験結果および考察

3.1 基板の反りから求めた DLC膜の残留応力 一般に、皮膜の残留応力σは、皮膜自身の形成 過程に基づく真応力 σ_{in}と熱残留応力 σ_{th}との和と して表わすことができる。表1は、(1)式および(2) 式から DLC 膜に存在する残留応力を算出した結果 である。膜厚 0.5 μ m の DLC 膜(試料 A)および膜 厚1.5 μmのDLC 膜(試料 B)に対するコーティン グ時の温度はいずれも 400K であったことから、両 者の DLC 膜にはほぼ同じ熱残留応力 σ w が存在す るものと考えられ、-0.19Gpaの圧縮の熱残留応力 がDLC膜に存在していることがわかる。基板の反 りから求めた試料Aおよび試料BのDLC膜には、 それぞれ-0.48GPa および-1.61GPa の大きな圧縮 残留応力が認められたことから、各 DLC 膜にはそ れぞれ熱残留応力を超える-0.29GPa および -1.42GPaの圧縮の真応力σ in が存在していること がわかった。

Table 1. Residual stress in DLC film measuredby substrate curvature.

Sample	Residual	Intrinsic	Thermal
	stress	stress	stress
	o	^{σ in}	^O th
	(GPa)	(GPa)	(GPa)
A	-0.48	-0.29	-0.19
B	-1.61	-1.42	-0.19

3.2 引張応力を負荷したときのDLC膜のラマ ンスペクトルおよびGピーク位置 図1は、試料AのDLC 膜に引張応力を負荷した ときのラマンスペクトルを示したものである。引張 の負荷応力が大きくなると、DLC 膜のG ピークの ラマンシフトが低波数側に移行していることがわ かる。ちなみに、ラマンシフトの波数は、原子間の 結合に圧縮の応力が加わっている場合には高波数 側へ移行し、引張の応力が加わっている場合には低 波数側へ移行することが確認されている。

一方、ダイヤモンド構造に帰属されるラマンピー ク(D ピーク)については明確な波数変化を認めるこ とができなかった。これらのラマンスペクトルをガ ウス関数とローレンツ関数とを用いて 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 フトを求めた。



Fig.1. Raman spectra of DLC films.

図2は、DLC 膜に引張応力を負荷したときのG ピークのラマンシフトを示したものである。各負荷 応力値において測定された G ピークのラマンシフ トにはバラツキはあるものの、試料A および試料 B のいずれにおいても引張応力値の増加にともない G ピークのラマンシフトは、ほぼ直線的に低波数側 に移行していることがわかる。この直線の勾配から、 試料A および試料 BのG ピークのラマンシフトに 対する負荷応力値は、それぞれ・0.45GPa/cm⁻¹およ び -0.52GPa/cm⁻¹であることがわかった。したが って、G ピークのラマンシフトの変化量から DLC

膜に存在する残留応力を見積もることができると 考えられる。また、試料 A および試料 B に引張応 力を負荷していないときの G ピークのラマンシフ トは、それぞれ 1565cm⁻¹および 1568cm⁻¹であり、 試料BのGピークの方が高波数側に認められるこ とから、試料BのDLC 膜に存在する残留応力は試 料AのDLC膜よりも圧縮側に傾いているものと考 えられる。しかしながら、DLC 膜中の sp³結合の存 在割合、すなわち[sp³/(sp²+sp³)]の値が大きくなる ほど、Gピークのラマンシフトも大きくなることが 知られている⁵。本研究では、H₂とCH₄との混合割 合を変えて DLC 膜をコーティングしたことから、 試料Aと試料BのDLC 膜中の sp³結合の存在割合 は異なっていると考えられる。したがって、無ひず みの DLC 膜における Gピークのラマンシフトを見 積もるためには、同一のコーティング条件で膜厚の みを変えた DLC 膜を調整する必要がある。それに ついては現在、検討中である。



Fig.2. Raman shift of G-peak in DLC films.

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).
- 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.
- K. W. R. Giikes, H. S. Sands, D. N. Batchelder, J. Robertson and W. I. Milne, Appl. Phys. Lett., 70, 15, 1980 (1997).