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 ()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り。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($50 \times 16 \times 0.22$ mm)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 $20~\mu$ 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 ε (1)式を用いて求め、熱残留応力 σ th ε (2)式を用いて算出した。

$$\sigma = \frac{\mathbf{E_s} \cdot \mathbf{d^2} \cdot \delta}{3(1 - \nu_s) \cdot \mathbf{t} \cdot \mathbf{0}} \tag{1}$$

σ: DLC 膜の残留応力 (GPa)
Es: 基板のヤング率 (70GPa)
νs: 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)

0 : 基板の長さ (50mm) δ : 自由端の変位量 (mm)

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \cdot (\alpha_f - \alpha_s) \cdot \Delta T \qquad (2)$$

σ_{th}: DLC 膜の熱残留応力 (GPa) E_f: DLC 膜のヤング率²⁰ (267GPa) ν_τ: DLC 膜のポアッソン比²⁰ (0.2) α_f: DLC 膜の熱膨張係数³⁰ (2×10⁶K⁻¹) α_s: 基板の熱膨張係数 (7.4×10⁻⁶K⁻¹) ΔΤ: 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、皮膜の残留応力のは、皮膜自身の形成 過程に基づく真応力σmと熱残留応力σm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 μ m 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σω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 measured by substrate curvature.

Sample	Residual stress o (GPa)	Intrinsic stress o in (GPa)	Thermal stress o _{th} (GPa)
Α	-0.48	-0.29	-0.19
В	-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。

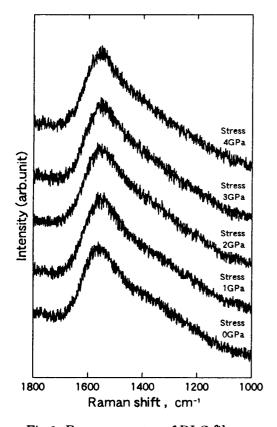


Fig.1. Raman spectra of DLC films.

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・0.45 GPa/cm・1 および・0.52 GPa/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 1565cm¹および 1568cm¹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 知られているり。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。

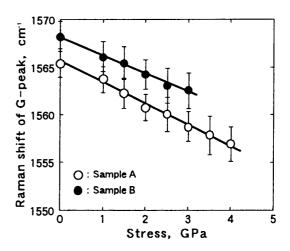


Fig.2. Raman shift of G-peak in DLC films.

参考文献

- 1) 三宅正二郎, トライポロジスト, 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.
- K. W. R. Giikes, H. S. Sands, D. N. Batchelder, J. Robertson and W. I. Milne, Appl. Phys. Lett., 70, 15, 1980 (1997).