

# 顕微ラマン分光法を用いた DLC 膜の残留応力測定

三木 靖浩<sup>\*1)</sup>, 西本 明生<sup>\*2)</sup>, 曾根 匠<sup>\*3)</sup>, 荒木 淑司<sup>\*4)</sup>

## Residual Stress Measurement in DLC Films Using Raman Microprobe Spectroscopy

MIKI Yasuhiro<sup>\*1)</sup>, NISHIMOTO Akio<sup>\*2)</sup>, SONE Takumi<sup>\*3)</sup>, ARAKI Yoshiji<sup>\*4)</sup>

顕微ラマン分光法により DLC 膜中に存在する残留応力を非破壊で測定することを目的として、プラズマイオン注入成膜(PBIID)法を用いて薄板ガラス上にダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜を成膜し、DLC 膜においてグラファイト構造に帰属される G バンドのラマンシフトと平面残留応力値との関係について検討した。その結果、DLC 膜中の  $sp^3$  結合比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 バンドのラマンシフトと DLC 膜に存在する残留応力との関係式を得ることができた。また、基板の反りから求めた残留応力値と G バンドのラマンシフト値との間には、非常に良い直線関係があり、無ひずみ DLC 膜の G バンドのラマンシフトを  $1,564\text{cm}^{-1}$  と見積もることができ、DLC 膜における応力定数を約  $-0.35\text{GPa/cm}^{-1}$  と見積もることができた。顕微ラマン分光法を用いることによって、DLC 膜表面の微小領域における残留応力分布を、非破壊で容易に測定できる可能性を見出した。

### 1. 緒言

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)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、種々の機械部品及び金型部品への適用がなされている<sup>1,2)</sup>。DLC 膜に限らず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<sup>3)</sup>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。一方、微細化が進む LSI 技術においては、顕微ラマン分光法を用いて素子領域内に存在する残留応力が評価されている<sup>4,5)</sup>。本研究では、顕微ラマン分光法を用いて、DLC 膜に存在する残留応力を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)バンドのラマンシフトと平面残留応力値との関係について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 顕微ラマン分光法による DLC 膜に存在する残留応力と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ものと考えられる。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ため、その結果、結合によるバネ定数  $K$  が大きくなり、フォノン振動数も大きくなる。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ものと予想できる。

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、(1)式で表すことができ、

$$\omega^2 \cdot U_i = \Sigma K_{ij} \cdot U_j \quad (1)$$

$\omega$  : 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(2)式のように展開することができる。

$$K_{ij} = K_0 + a \Sigma \epsilon_{ij} \quad (2)$$

$a$  : 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、(3)式のように簡素化した関係を得ることができる。

$$\omega^2 - \omega_0^2 = a (\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \cong 2\omega_0(\omega - \omega_0) \quad (3)$$

\*1) 基盤技術・ソリューショングループ \*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

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、(4)式で表わされる。

$$\varepsilon_{11}=\varepsilon_{22}=(S_{11}+S_{12}) \cdot \sigma \quad (4)$$

したがって、(3)式及び(4)式から、グラファイトの残留応力  $\sigma$  とラマンシフトの変化量との間には、(5)式の一次関係が成立するものと考えられる。

$$\sigma=\{a(S_{11}+S_{12})\}^{-1} \cdot \omega_0(\omega-\omega_0) \quad (5)$$

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、(6)式の加成則に従うものとして定義した。

$$a=(1-\gamma_D) \cdot a_G+\gamma_D \cdot a_D \quad (6)$$

$\gamma_D$  : 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

筆者は、これまでにプラズマイオン注入・成膜(PBIID)法により作製した DLC 膜の  $\gamma_D$  値を、X 線光電子分光法で測定した結果、 $\gamma_D$  は約 0.55 であることがわかっている(未発表)。また、PBIID 法により作製した DLC 膜の  $\gamma_D$  値は、0.56 であると報告されている<sup>9)</sup>。DLC 膜中の G バンドのラマンシフト  $\omega$  と DLC 膜に存在する残留応力  $\sigma_r$  との関係式は、 $a_G/\omega_0^2=-1.32$ <sup>7)</sup>、 $a_D/\omega_0^2=(p+q)/\omega_0^2=-2.84$ <sup>8)</sup>を用い、グラファイト単結晶の弾性コンプライアンス定数<sup>9)</sup>として  $S_{11}=0.98 \times 10^{-3}/\text{GPa}$ 、 $S_{12}=-0.16 \times 10^{-3}/\text{GPa}$ を用いると、DLC 膜に存在する残留応力  $\sigma_r$  は、(7)式で求めることができる。

$$\sigma_r=-565.6 \cdot \omega_0^{-1} \cdot (\omega-\omega_0) \quad (\text{GPa}) \quad (7)$$

$\omega_0$  : 無ひずみ G バンドのラマンシフト( $\text{cm}^{-1}$ )

上記の(7)式を用いて PBIID 法で成膜した DLC 膜に存在する残留応力を求めるためには、無ひずみ状態の G バンドのラマンシフト( $\omega_0$ )を実験的に求める必要がある。

## 2.2 DLC 膜の調製及び基板の反りによる残留応力測定

基板にはコーニング#0211 のアルカリホウ珪酸塩ガラス( $50 \times 15 \times 0.22\text{mm}$ )の薄板を使用した。また、DLC 膜の成膜には榊原製作所製の PBIID 装置を使用し、13.56MHz、300W の高周波パルスを用いてプラズマを発生させた後、-1kV ~ -20kV 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。反応ガスには、 $\text{CH}_4$ (純度 99.9%)及び  $\text{C}_2\text{H}_2$ (純度 99.0%)を用いた。主な成膜条件を、表 1 に示す。

成膜時の基板温度は、カプトンテープを用いて基板の一

方の端部 3mm 幅を治具に貼付け、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測定した。

表 1 DLC 膜の主な成膜条件

	Step 1	Step 2	Step 3
Flow rate (cc/min)	50	50	50
Time (hr)	0.5	0.5	2.2~13.2
Pressure (Pa)	0.5	0.5	0.5
Pulsed voltage (kV)	-10	-20	-1~-20
Pulse width ( $\times 10^{-6}\text{s}$ )	10	5	5
Cycle frequency (kHz)	2	1	1~4

DLC 膜を成膜した基板の反りから(8)式を用いて DLC 膜に存在する残留応力  $\sigma_e$  を求めるとともに、(9)式を用いて DLC 膜に存在する熱残留応力  $\sigma_t$  を、算出した。

$$\sigma_e=(E_b \cdot d^2 \cdot \delta) / \{3(1-\nu_b) \cdot t \cdot l^2\} \quad (8)$$

$$\sigma_t=\{E_f / (1-\nu_f)\} \cdot (\alpha_f-\alpha_b) \cdot \Delta T \quad (9)$$

$E_b$  : 基板の弾性率 (=70GPa)

$\nu_b$  : 基板のポアソン比 (=0.22)

$t$  : 基板の厚さ (=0.22mm)

$d$  : DLC 膜の厚さ (mm)

$l$  : 成膜した基板の長さ (47mm)

$\delta$  : 自由端の変位量 (mm)

$E_f$  : DLC 膜の弾性率 (GPa)

$\nu_f$  : DLC 膜のポアソン比<sup>10)</sup> (=0.2)

$\alpha_f$  : DLC 膜の熱膨張係数<sup>11)</sup> ( $=2 \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$ )

$\alpha_b$  : 基板の熱膨張係数 ( $=7.4 \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$ )

$\Delta T$  : 成膜時と室温との温度差 ( $^{\circ}\text{C}$ )

DLC 膜の弾性率の測定には(株)エリオニクス製 ENT-2100 型ナノインデンテーションテスターを使用し、ダイヤモンド製三角錐圧子を 5mN の荷重になるまで押し込んだ際の荷重負荷・除荷測定を行い、(10)式から DLC 膜の弾性率を算出した。

$$E_f=(1-\nu_f) / \{E_r^{-1}-(1-\nu_f^2) / E_i\} \quad (10)$$

$E_r$  : 測定系の実効弾性率 ( $\text{N/m}^2$ )

$E_i$  : 圧子の弾性率 ( $=1.14 \times 10^{12} \text{N/m}^2$ )

$\nu_i$  : 圧子のポアソン比 (=0.07)

## 2.3 DLC 膜のラマンスペクトルと顕微ラマン分光法による DLC 膜の G バンドの測定

日本分光(株)製の NRS-2100 型顕微レーザーラマン分光測定装置を用いて、垂直偏光した出力約 3mW、波長 532nm のレーザー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  $\omega=900 \sim 1900\text{cm}^{-1}$  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(10sec 測定、5 回積算、空間分解能  $\phi$  1 $\mu$ m)を 9 回行った.

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. DLC 膜のラマンスペクトルは, 主として 1,560 $\text{cm}^{-1}$  付近に帰属される G バンドによるラマンスペクトル及び 1,360 $\text{cm}^{-1}$  付近に帰属される D(Disorder)バンドによるラマンスペクトルで構成されている<sup>12)</sup>.

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 1,150 $\text{cm}^{-1}$  に帰属されるナノダイヤモンド(C-C バンド)によるラマンスペクトル, G バンドによるラマンスペクトル及び D バンドによるラマンスペクトルの三つに波形分離して, G バンドのラマンシフトを求めた. 同一の DLC 膜に対し測定した G バンド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 バンドのラマンシフトは, 測定した 9 回の平均値を用いた.

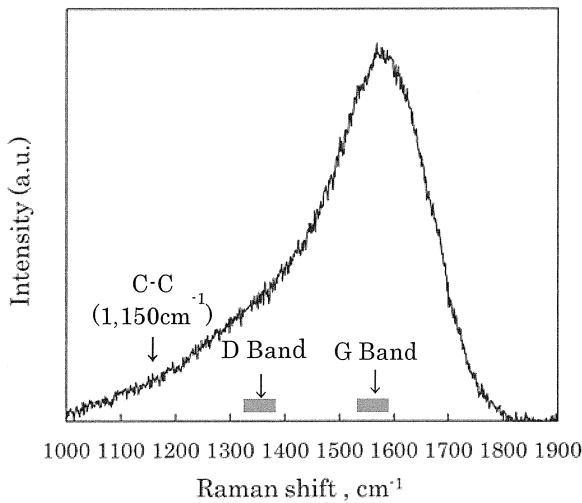


図 1 DLC 膜のラマンスペクトル

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 無ひずみ G バンドのラマンシフト

DLC 膜を成膜した基板の反りから(8)式を用いて算出した DLC 膜に存在する残留応力  $\sigma_c$  と G バンドのラマンシフト  $\omega$  との関係を示す. DLC 膜に存在する圧縮残留応力が增大するほど G バンドのラマンシフトも高波数側に移行している. また, 反りから求めた DLC 膜の残留応力と G バンドのラマンシフトとの間にはほぼ一次的な関係が認められる. そこで, 本研究ではこの近似直線から無ひずみ G バンドのラマンシフト  $\omega_0$  を, 1,564.0 $\text{cm}^{-1}$  として見積もった. また, この近似直線の傾きの逆数から, DLC 膜における応力定数は -0.349 GPa/ $\text{cm}^{-1}$  であることがわかった.

図 2 の近似直線から見積もった  $\omega_0=1,564.0\text{cm}^{-1}$  を(7)式に

代入することによって, DLC 膜中の G バンドのラマンシフト  $\omega$  と DLC 膜に存在する残留応力  $\sigma_r$  との関係式を次の(11)式のように得ることができる.

$$\sigma_r = -0.362 \cdot (\omega - 1,564) \quad (\text{GPa}) \quad (11)$$

(11)式における係数值(=-0.362)は, 図 2 に示した近似直線から求めた応力定数(=-0.349)と良く一致している. このことから, DLC 膜における  $\text{sp}^3$  結合比をより正確に知ることができれば, (4) 式, (5)式及び(6)式を用いて DLC 膜に存在する残留応力を, 非破壊で容易に測定することが可能になると考えられる. すなわち, 顕微レーザーラマン分光法を用いることによって, DLC 膜表面の微小領域における残留応力分布を非破壊で容易に測定することが可能となる. さらに, 図 2 の関係を求めることによって, その近似直線から求めた応力定数(=-0.349)から DLC 膜のフォノン変形ポテンシャルを算出すると  $a/\omega_0^2=-2.23$  が得られるため, (6)式から DLC 膜中の  $\text{sp}^3$  結合比を見積もることができ,  $\gamma_D=0.60$  を得ることができる.

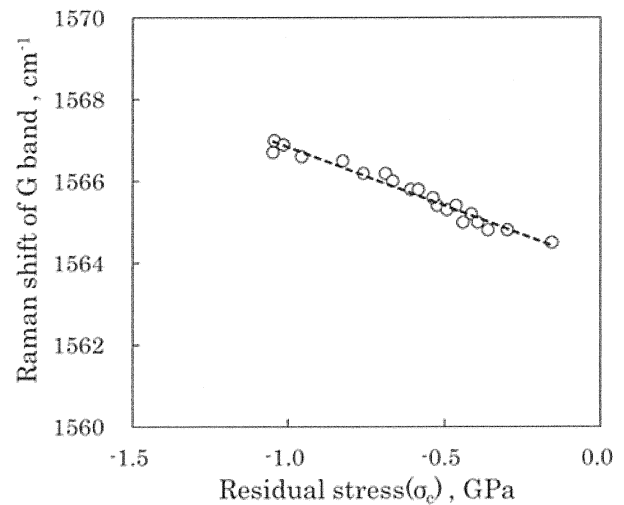


図 2 基板の反りから求めた DLC 膜の残留応力と G バンドのラマンシフトとの関係

#### 3.2 DLC 膜に存在する残留応力の比較

各繰返し周波数におけるバイアス電圧と DLC 膜を成膜した基板の反りから(8)式を用いて算出した DLC 膜に存在する残留応力  $\sigma_c$  との関係を示す. また, 各繰返し周波数におけるバイアス電圧と(9)式を用いて算出した DLC 膜に存在する熱残留応力  $\sigma_t$  との関係を示す. いずれの繰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にともない圧縮残留応力は減少していることがわかる. また, 繰返し周波数が大きくなるにつれて DLC 膜に存在する圧縮残留応力は減少するが, 成膜時の温度上昇によって DLC 膜中の水素含有量が増加する. これは, バイアス電圧および繰返し周波数を大きくすることによって, DLC 膜中の水素含有量が

加するとともに、成膜時の温度上昇によってイオン化された反応ガスによる熱スパイク効果が増大<sup>13)</sup>し、圧縮残留応力の緩和が引き起こされたためであると考えられる。

各繰返し周波数におけるバイアス電圧と DLC 膜の G バンドのラマンシフトから(11)式を用いて算出した DLC 膜に存在する残留応力  $\sigma_r$  との関係を示す。図 3 に示した基板の反りから求めた残留応力値  $\sigma_c$  と、図 5 に示した G バンドのラマンシフトから求めた残留応力値  $\sigma_r$  は、非常に良く類似していることがわかる。各試料における  $\sigma_r$  と  $\sigma_c$  との差は、 $\pm 0.08 \text{ GPa}$  以内であった。

#### 4. 結言

顕微ラマン分光法を用いて、DLC 膜に存在する残留応力を非破壊で評価することを目的とし、PBIID 法により成膜した DLC 膜においてグラファイト構造に帰属される G バンドのラマンシフトと平面残留応力値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) DLC 膜中の  $sp^3$  結合比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 バンド

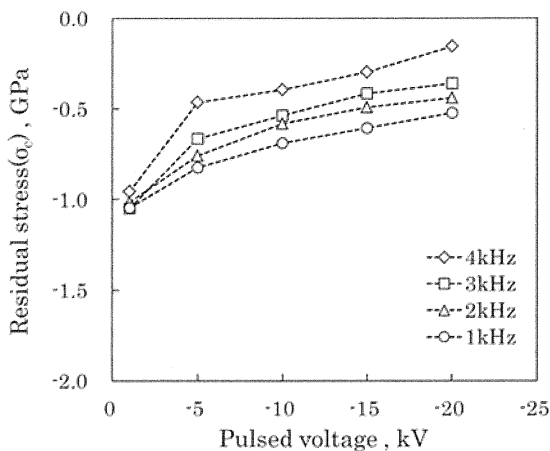


図 3 成膜時のパルスバイアス電圧と基板の反りから求めた DLC 膜の残留応力との関係

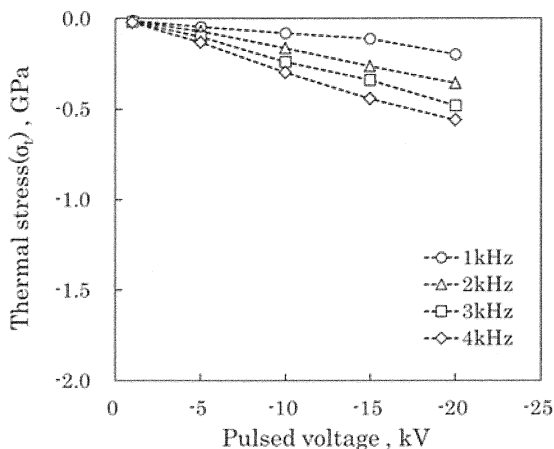


図 4 成膜時のパルスバイアス電圧と基板の反りから求めた DLC 膜の熱残留応力との関係

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得ることができ、基板の反りから求めた残留応力値と G バンド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) 無ひずみ DLC 膜の G バンドのラマンシフトを  $1,564 \text{ cm}^{-1}$  と見積もることができ、DLC 膜における応力定数を約  $-0.35 \text{ GPa/cm}^{-1}$  と見積もることができた。

(3) DLC 膜中の G バンドのラマンシフト  $\omega(\text{cm}^{-1})$  と DLC 膜に存在する残留応力  $\sigma(\text{GPa})$  との間には、 $\sigma = -0.362 \cdot (\omega - 1,564)$  の一次関係があり、G バンドのラマンシフトから求めた応力定数を約  $-0.36 \text{ GPa/cm}^{-1}$  と見積もることができた。

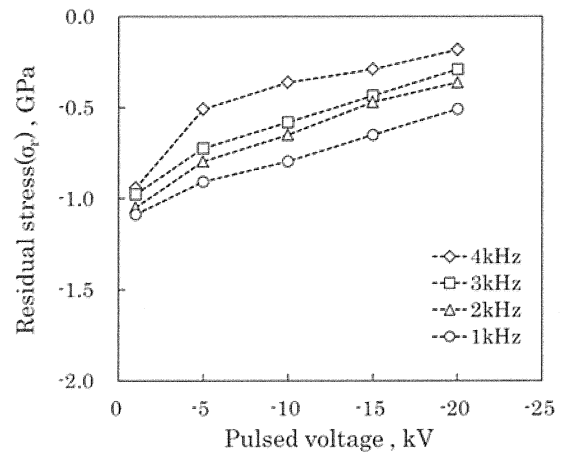


図 5 成膜時のパルスバイアス電圧と G バンドのラマンシフトから求めた DLC 膜の残留応力との関係

本研究で使用した PBIID 装置は、公益財団法人 JKA「機械工業振興補助事業」により平成 15 年度に導入、設置した装置である。



#### 参考文献

- 1) 三宅正二郎, トライボロジスト, 41, 9, 754 (1996).
- 2) M.Kano, New Diam.Front. Carbon Technol., 16, 201 (2006).
- 3) Hoffman D.W., Physics of thin films, 3, 211 (1966).
- 4) 伊藤忠, 東博純, 野田正治, 豊田中研 R&D レビュー, 29, 4, 43 (1994).
- 5) F.Cerdeira, C.J.Bachenauer, Fred H.Pollak and Manuel Cardona, Phys. Rev., 5, 2, 580 (1972).
- 6) Cheng Y, Zheng Y.F., J.Mat. Sci., 41, 13, 4179 (2006).
- 7) C.Thomsen and S.Reich, Phys. Rev. B65, 403 (2002).
- 8) J.M.Calleja, J.Kuhl and M.Cardona, Phys. Rev., B17, 876 (1978).
- 9) B.T.Kelly, Phys. of Graphite, Appl. Sci. Pub. (1981).
- 10) M.T.Laugier, J.Mater. Sci., 21, 2269 (1986).
- 11) B.Oral, K.H.Ernst and C.J.Schmutz, Diamond Relat. Mater., 5, 932 (1996).
- 12) B.S.Elman, M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, E.W.Maby and H.Mazurek, Phys. Rev., B24, 1027 (1981).
- 13) P.J.Fallon, V.S.Veerasingh, C.A.Davis, J.Robertson, G.A.J. Amaratunga, W.I.Milne and J.Koskinen, Phys. Rev., B48, 4777 (1993).