

# Diamond Like Carbon 膜の成膜因子と ラマン分光分析によるラマンパラメータの関係性

## Relationship between Diamond-Like Carbon Film Deposition Factors and Raman Parameters by Raman Spectroscopy

土居 航介 村瀬 雄太 杉浦 敏昭

### 要旨

PIG (Penning Ionization Gauge) プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 方式<sup>[1]</sup>による Diamond Like Carbon 成膜装置にて、各種成膜因子を調整し、硬さの異なる 8 種類の膜を作成した。この膜について、膜硬さ、膜厚、ラマン分光分析、ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) 分析、EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) 分析を行い、各種成膜因子と、膜硬さ、膜厚、ラマンパラメータ、水素量、膜構造の相関性を確認した。ラマンパラメータは、基板電流値、膜硬さ、水素量、 $sp^3$  結合比と相関性があった。また EELS 分析値 (膜構造解析) は、ラマンパラメータの D 半値幅、水素量と相関性があった。ただし、硬さとは直接の相関性が見られなかった。これらの分析手法を用いて膜特性を最適化し、二輪車用エンジン部品へ量産適用を行った。

### Abstract

The various film deposition factors in a Diamond-Like Carbon deposition device utilizing the PIG (Penning Ionization Gauge) plasma CVD (Chemical Vapor Deposition) method<sup>[1]</sup> were adjusted to create eight types of film with differing hardness. These films were analyzed for hardness, thickness, Raman spectroscopy, ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis), and EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) to confirm the relationship between the various deposition factors and hardness, thickness, Raman parameters, hydrogen content, and film structure. A relationship was found between Raman parameters and substrate current value, hardness, hydrogen content, and  $sp^3$  bonding ratio. In addition, a relationship was found between the EELS analysis value (structure analysis) and the Raman parameter D half-value width and the hydrogen content. However, no direct relationship with hardness was observed. Film characteristics were optimized using this analysis method and applied to mass production of motorcycle engine parts.

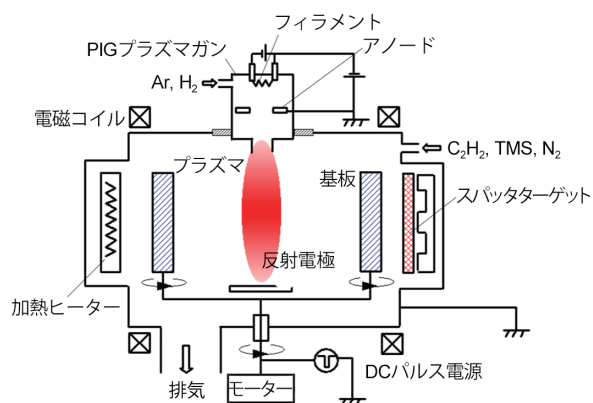
## 1 はじめに

Diamond Like Carbon 膜 (以下、DLC 膜) は、低い摩擦係数かつ高い耐摩耗性を有するため、自動車用エンジンの高回転・高出力化や燃費向上を目的に、動弁系やピストン周辺部品への量産適用が進んでいる<sup>[2][3]</sup>。適用部品が拡大するにつれて、DLC 膜の性能や耐久性が、コンポーネントシステム全体の性能や耐久性を支配する要素となりつつある。よって、量産展開するにあたっては、その成膜因子と膜特性の関係を十分理解し、膜特性を最適化すること、および適切な品質管理手法を検討することが重要である。DLC 膜は、 $sp^2$  結合と  $sp^3$  結合を含むアモルファス構造を持ち、その結合比によって膜特性が変化すること、また水素含有率によってもその特性が変化することが報告されている<sup>[4]</sup>。簡易的に膜構造や水素量を計測する手法として、ラマン分光分析による解析結果が報告されている<sup>[5]</sup>。本稿では、DLC 膜の成膜因子とその膜特性について、主にラマン分光分析によるラマンパラメータに着眼して調査した結果を報告する。

## 2 試験方法

### 2-1. DLC 成膜装置

PIG (Penning Ionization Gauge) プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 方式<sup>[1]</sup>による成膜装置を用いた。図 1 に装置の構成を示す。本装置は、中間層としてマグネトロンスパッタ法によりメタル層を形成後、プラズマ CVD 法により DLC 膜を連続的に成膜する複合装置となっている。成膜室 ( $\phi$  600mm × 高さ 660mm) 上部にプラズマガンを設置し、これに対向する位置にフローティング電位の反射電極を設けている。カソードフィラメントから放出された熱電子は、プラズマガンと反射電極との間で往復振動を行い、ガスを効率的にイオン化することができる。また、成膜室外周に一對の電磁コイルを設けている。これにより、プラズマガンと反射電極の間の軸方向に 1 ~ 10mT のミラー磁場を形成し、高密度プラズマを形成することができる。基板には、緻密な皮膜を得るために周波数 50 ~ 250kHz の非対称パルスバイアス電圧を印加している。

図1 PIGプラズマCVD装置の構成<sup>[1]</sup>

## 2-2. 試験片仕様

基板の形状は、板状で、幅 22mm、奥行き 26mm、厚さ 3.4mm とし、平面部を評価面とした。材質は、実部品を模擬し、SCM420 にガス浸炭焼入れ・焼戻し後、評価面の表面硬さが HRC60、浸炭深さが 0.7mm になるように、鏡面研磨処理を施した。

## 2-3. 成膜条件

図 1 の基板セット位置に脱脂洗浄した試験片を固定し、 $2 \times 10^{-3}$ Pa に減圧後、表 1 に示す条件にて前処理を行った。前処理は、Ar イオンによるボンバード処理にて基材表面をクリーニング後、密着性を確保するためにマグネトロンスパッタ法で Ti 膜を形成した。

成膜条件を表 2 に示す。標準条件に対して、放電電流、電磁コイル電流、成膜圧力、Ar ガス流量、H<sub>2</sub> ガス流量、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガス流量を変えて、I ~ VII の組成の異なる DLC 膜を試作した。

表1 前処理条件

	ボンバード処理	Ti 膜処理
Ar ガス流量 mL/min	25	100
基板バイアス電圧 V	600	100
圧力 Pa	0.2	0.4
アノード電圧 V	50	50
放電電流 A	10	2
電磁コイル電流 A	5	5
カソード DC 電力 kW	-	4
処理時間 min	10	40

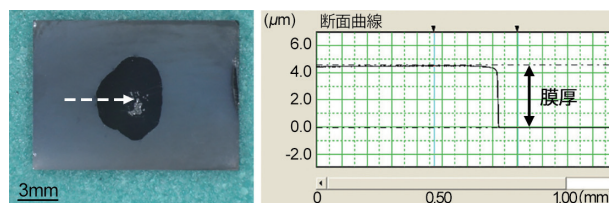
表2 成膜条件

	STD	I	II	III	IV	V	VI	VII
処理時間 min	45							
アノード電圧 V	50							
放電電流 A	30		2		30			
電磁コイル電流 A	14	5	20	14				
基板バイアス電圧 V	600							
圧力 Pa	1			2		1		
Ar ガス流量 mL/min	50							10
H <sub>2</sub> ガス流量 mL/min	0					50		0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ガス流量 mL/min	150			50	150	100	150	

## 2-4. 膜硬さ、膜厚

膜硬さは、ナノインデンテーション法により測定した。圧子形状はビッカース圧子（四角錐）、試験荷重は 10mN、荷重増加時間は 10sec とした。

膜厚は、同ロット処理の Si 基板にてマスクング法により測定した。試験片表面に銀ペーストを 1 滴塗布してマスクとし、成膜後に脱脂洗浄により銀ペーストを除去後、接触式粗度計により膜厚段差を計測した。計測例を図 2 に示す。



銀ペーストによるマスク部段差を計測

図2 膜厚計測の例

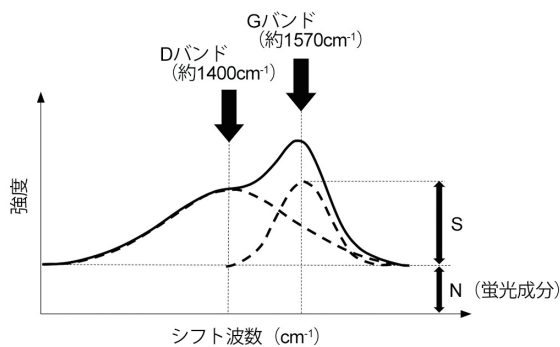
## 2-5. ラマン分光分析

RENISHAW 製の顕微レーザーラマン分光装置を用いて測定した。測定条件を表 3 に示す。得られた波形（図 3）を、 $1570\text{cm}^{-1}$  付近にピークを持つ G (Graphite) バンド、および  $1400\text{cm}^{-1}$  付近にピークを持つ D (Disorder) バンドに波形分離を行い、それぞれの波形のピーク強度 ( $I_d, I_g$ )、ピーク波数、半値幅を求めた。また、G バンド位置の N/S 比から、 $\text{Log}(N/S)$  を求めた。

G バンドは、鎖状、環状を含め全ての  $\text{sp}^2$  炭素結合に由来することが報告されており、D バンドは、 $\text{sp}^2$  配位の構造の乱れや欠陥に由来すること、六員環（グラファイトなど）の  $\text{sp}^2$  結合に由来することが報告されている<sup>[5]</sup>。 $\text{Log}(N/S)$  は、DLC 膜中の水素濃度と相関性があることが報告されている<sup>[6]</sup>。

**表3 ラマン分光分析の測定条件**

レーザー波長	532nm
レーザー形状	線形
露光時間	10 秒
積算回数	1 回
対物レンズ	20 倍
測定波数シフト域	100 ~ 3200 $\text{cm}^{-1}$
波形分離関数	ガウス関数



**図3 DLC膜のラマン分光分析**

## 2-6. ERDA 分析

分析条件を表 4 に示す。ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) 分析は、試料の水素含有量を定量分析する手法の一つであり、試料にイオンビームを照射し、反跳された水素粒子 (H, H<sup>+</sup>) を半導体検出器により検出する手法である。また、水素濃度を明らかにするために、RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) 分析により水素を除く元素の成分を分析した。RBS 分析は、ERDA 分析と同様に試料にイオンビームを照射し、試料後方にて弾性散乱によるエネルギー変化量を測定する手法である。

**表4 ERDA/RBS分析の測定条件**

入射イオンのエネルギー	2.3MeV
イオン種	He <sup>++</sup>
散乱角	ERDA :30°
	RBS:160°
試料電流	25nA
照射量	20 $\mu\text{C}$

## 2-7. EELS 分析

分析条件を表 5 に示す。EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) 分析は、試料に対して電子ビームを照射し、入射した電子が試料内の電子を励起する際に失ったエネルギーを測定することにより、試料の組成や元素の結合状態を

分析する手法である。本研究においては、反射電子を用いて EELS 分析を行った。また、sp<sup>2</sup> 結合、sp<sup>3</sup> 結合、非晶質成分をそれぞれグラファイト、ダイヤモンド、フラーレン (C<sub>60</sub>) の測定結果を元に分離し、その比率を分析した。

**表5 EELS分析の測定条件**

分析装置	Perkin-Elmer 社製 PHI4300 走査型オージェ電子分光装置 Omicron 社製 EA125 静電半球型検出器
加速電圧	1.2kV
照射電流	40nA
ビーム径	φ8 $\mu\text{m}$
分析面積	ビーム径に同じ
入射角	試料法線に対して 45°

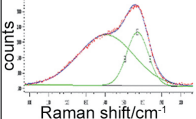
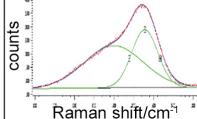
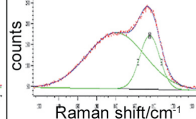
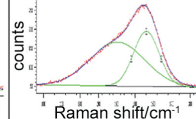
## 3 試験結果と考察

各成膜条件にて成膜した DLC 膜の分析結果と、膜厚、膜硬さ、成膜時の基板電流の値を表 6 に示す。基板電流は、成膜時にワークおよびワークのホルダーに流れる電流である。一般的に、成膜速度が速いほど電流値も大きくなる傾向があるため、成膜速度の目安となる。

次に、これらの値の相関性を確認するため、各項目の相関係数を計算した (表 7)。このうち、強い相関性がある項目の組み合わせ (相関係数の絶対値が 0.7 以上) について、グラフを図 4 に示す。

本実験より、ラマンパラメータは、基板電流値・膜硬さ・水素量 (ERDA 分析値)・sp<sup>3</sup> 結合比 (EELS 分析値) に対して強い相関性が確認された。詳細に見ると、相関性が強いパラメータは、基板電流値に対しては、Id/Ig・G 中央波数・G 半値幅である。また、膜硬さに対しては、G 半値幅、水素量に対しては D 中央波数、sp<sup>3</sup> 結合比に対しては D 半値幅である。相関係数が正の場合は正の相関、負の場合は負の相関を示す (図 5)。

表6 分析結果一覧表

成膜条件		STD	I	II	III
基板電流(A)		1.50	0.80	2.50	1.00
膜厚 (um)		4.00	3.88	4.48	2.24
膜硬さ (GPa)		21.2	18.0	15.6	23.0
分析結果	ラマンスペクトル				
	ラマン分光法				
	Id/Ig	0.94	0.73	1.00	0.82
	Dcenter (cm <sup>-1</sup> )	1402	1398	1405	1406
	Gcenter (cm <sup>-1</sup> )	1570	1555	1579	1562
	D半値幅 (cm <sup>-1</sup> )	344	350	356	350
	G半値幅 (cm <sup>-1</sup> )	135	155	124	162
	Log (N/S)at G pos.	-0.46	-0.45	-0.51	-0.47
	RBS/ERDA				
	H含有量 (at%)	24.2	26.1	23.0	21.4
EELS	sp <sup>3</sup> (%)	22.7	21.4	17.1	18.9
	sp <sup>2</sup> (%)	22.2	14.7	24.9	30.2
	C <sub>60</sub> (%)	55.1	63.9	58.0	50.9
	sp <sup>2</sup> /(sp <sup>2</sup> +sp <sup>3</sup> )	0.49	0.41	0.59	0.62

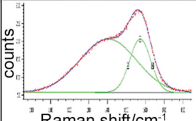
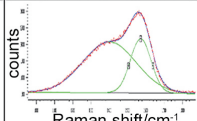
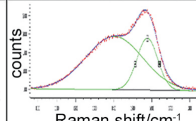
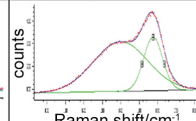
成膜条件		IV	V	VI	VII
基板電流(A)		1.50	1.60	1.90	1.80
膜厚 (um)		2.67	3.97	3.44	4.50
膜硬さ (GPa)		16.9	15.5	17.4	15.7
分析結果	ラマンスペクトル				
	ラマン分光法				
	Id/Ig	1.00	0.96	1.04	0.93
	Dcenter (cm <sup>-1</sup> )	1403	1402	1403	1399
	Gcenter (cm <sup>-1</sup> )	1573	1572	1576	1575
	D半値幅 (cm <sup>-1</sup> )	350	346	354	344
	G半値幅 (cm <sup>-1</sup> )	130	132	126	120
	Log (N/S)at G pos.	-0.44	-0.52	-0.45	-0.38
	RBS/ERDA				
	H含有量 (at%)	22.2	24.1	22.9	25.2
EELS	sp <sup>3</sup> (%)	17.1	23.3	18.9	20.6
	sp <sup>2</sup> (%)	25.9	24.3	28.7	31.6
	C <sub>60</sub> (%)	57.0	52.4	52.4	47.8
	sp <sup>2</sup> /(sp <sup>2</sup> +sp <sup>3</sup> )	0.60	0.51	0.60	0.61

表7 各パラメータの相関係数一覧表

	膜厚 (um)	膜硬さ (GPa)	ラマン Id/Ig	ラマン Dcenter (cm <sup>-1</sup> )	ラマン Gcenter (cm <sup>-1</sup> )	ラマン D半値幅 (cm <sup>-1</sup> )	ラマン G半値幅 (cm <sup>-1</sup> )	ラマン Log(N/S)at G pos.	ERDA 水素量 at%	EELS sp <sup>3</sup> %	EELS sp <sup>2</sup> %	EELS C <sub>60</sub> (%)	EELS sp <sup>2</sup> /(sp <sup>2</sup> +sp <sup>3</sup> )
基板電流 (A)	0.52	-0.59	0.82 ※図4-1	0.32	0.93 ※図4-2	0.40	-0.85 ※図4-3	-0.18	-0.18	-0.37	0.39	-0.24	0.51
膜厚 (um)		-0.60	0.14	-0.52	0.37	-0.17	-0.58	-0.02	0.71 ※図4-4	-0.37	-0.23	0.07	-0.32
膜硬さ (GPa)			-0.45	0.31	-0.55	-0.19	0.73 ※図4-5	0.01	-0.36	0.09	0.01	-0.05	-0.05
ラマン Id/Ig				0.47	0.94 ※図4-6	0.26	-0.83 ※図4-7	-0.13	-0.41	-0.41	0.49	-0.37	0.60
ラマン Dcenter (cm <sup>-1</sup> )					0.33	0.50	0.04	-0.51	-0.95 ※図4-8	-0.52	0.45	-0.24	0.62
ラマン Gcenter (cm <sup>-1</sup> )						0.18	-0.92 ※図4-9	-0.02	-0.26	-0.31	0.56	-0.45	0.63
ラマン D半値幅 (cm <sup>-1</sup> )							-0.03	-0.37	-0.46	-0.77 ※図4-10	0.01	0.35	0.32
ラマン G半値幅 (cm <sup>-1</sup> )								-0.15	-0.10	0.14	-0.35	0.31	-0.38
ラマン Log(N/S)at G pos.									0.26	-0.11	0.35	-0.32	0.24
ERDA 水素量 at%										0.63	-0.57	0.30	-0.73 ※図4-11
EELS sp <sup>3</sup> %											-0.37	-0.09	
EELS sp <sup>2</sup> %												-0.90 ※図4-12	



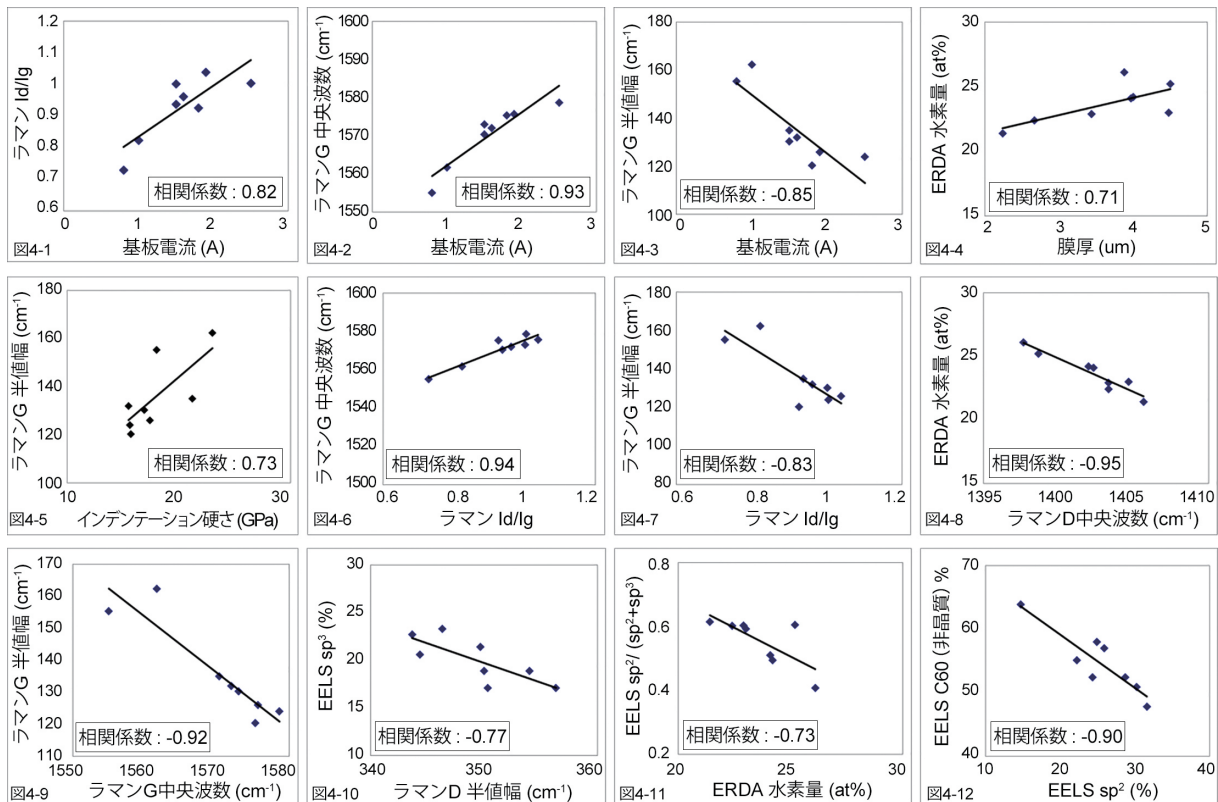


図4 相関係数が高いもの

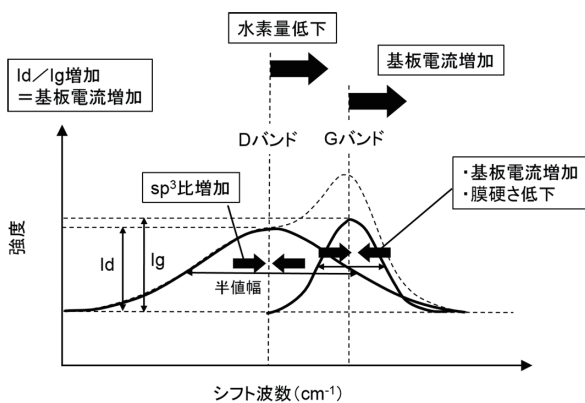


図5 ラマンパラメータ 相関図

また、EELS 分析（膜構造解析）値については、上述の通りラマンパラメータ（D 中央波数）に加え、 $sp^2/(sp^2+sp^3)$  も水素量に対して強い相関性が確認された。ただし、膜硬さとは直接の相関性が見られなかった。

$sp^3$  結合比と D 半値幅の相関性については、一般的な事象として報告されておらず、本実験において明らかとなった。ラマンスペクトルの D バンドは、前述の通り  $sp^2$  結合の構造の欠陥や六因環構造に由来するものであり<sup>[4]</sup>、D 半値幅の減少は構造の均一性（結晶性）を意味する。本実験により得られたデータは、 $sp^3$  と  $sp^2$  の結合比が相互の結合状態や

結晶性に関係していることを示唆するものである。

また、一般的に  $sp^3$  結合比が増加すると DLC 膜はダイヤモンドに近い結晶構造になり、逆に  $sp^2$  結合比が増加するとグラファイトに近い結晶構造になることが知られている。よって、EELS 分析による  $sp^2$  と  $sp^3$  結合比の分析値は、膜硬さとの直接的な相関があると予想されたが、本実験においては相関性が低い結果となった。この理由として、各成膜品の結合比の分析結果は、50% 以上が非晶質成分であることから、膜硬さに対しては非晶質成分の構造が支配的になったためと推定した。

また、一般的に水素量が増加すると、炭素の充填率が減少するため、膜硬さは減少する傾向にあることが知られている。しかし本実験においては、膜硬さと水素量の相関性は低い結果となった。この理由として、各成膜品の ERDA 分析による水素量の分析値が 21.4 ~ 26.1% に分布しており、大差が無いことが影響したと考えられる。本実験は CVD 法による DLC 膜のみ分析していることから、例えば水素含有量の少ない PVD（Physical Vapor Deposition）法により成膜した DLC 膜もあわせて分析すれば、相関性が確認できると考えられる。

## 4 おわりに

DLC 膜の成膜因子とその膜特性について、主にラマン分光分析によるラマンパラメータに着眼して調査した結果、以下の知見を得た。

- 1) ラマンパラメータは、基板電流値、膜硬さ、水素量、 $sp^3$  結合比と相関性があった。
- 2) EELS 分析値（膜構造解析）は、ラマンパラメータの D 半値幅、水素量と相関性があった。ただし、膜硬さとは直接の相関性が見られなかった。

これらの分析手法を用いて膜特性を最適化し、オフロード用モトクロス（図 6）のピストンピン外周部（図 7）へ生産適用した。

本技術は、2016 年から累計で 5 万本以上、内製による生産実績をあげており、商品魅力向上に寄与している。



図6 オフロード用モトクロス



図7 DLC処理されたピストンピン

## ■参考文献

- [1] 寺山暢之, “PIGプラズマCVD法によるDLCコーティング技術”, J. Plasma Fusion Res. Vol.87, No.8 (2011) P548-555
- [2] 馬淵豊, “DLC膜の自動車部品への適用”, トライボロジスト 第58巻 第8号(2013) P557-565
- [3] 土居航介, “チタン製動弁系部品へのDLC膜適用と密着性評価”, トライボロジー会議予稿集 9(2012) P423
- [4] A. C. Ferrari and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon”, PHYSICAL REVIEW B Vol.61(20) (2000) P14 095
- [5] 長田実ら, “ラマン分光法による炭素材料の評価”, TANSO 2007 No.228 P174-184
- [6] 三浦健一, “ラマン分光法によるDLC膜中の水素濃度分析”, TRI Technical Sheet No.08003(2008)

## ■著者



土居 航介

Kosuke Doi

パワートレインユニット  
コンポーネント統括部  
材料技術部



村瀬 雄太

Yuta Murase

パワートレインユニット  
コンポーネント統括部  
材料技術部



杉浦 敏昭

Toshiaki Sugiura

パワートレインユニット  
コンポーネント統括部  
材料技術部