

ta-C を含む DLC 膜中の結合状態の定量評価 Characterization for tetrahedral amorphous-Carbon DLC Films

西嶋 雅彦^{1,2,*}, 川本秀士⁴, 鈴木 勝彦^{2,3,*}

¹大阪大学 産業科学研究所フレキシブル 3D 実装共同研究所
〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1

²一般財団法人航空宇宙技術振興財団
〒980-0811 宮城県仙台市青葉区一番町 1-17-26

³株式会社 光エンジニアリングサービス 分析評価部
〒980-0811 宮城県仙台市青葉区一番町 1-17-26

⁴ナノコート・ティーエス株式会社 多摩テクノプラザ内ラボ 2
〒196-0033 東京都昭島市東町 3-6-1

Masahiko NISHIJIMA^{1,*}, Shuji Kawamoto⁴ and Katsuhiko SUZUKI²

¹Flexible 3D Laboratory, Sanken, Osaka University.
8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka, 567-0047, Japan

² Japan Aerospace Technology Foundation
1-17-26 Ichiban-cho, Sendai Aoba-ku, Miyagi, 980-0811, Japan

³ Analysis and Evaluation Department, Hikari Engineering Service Inc.
1-17-26 Ichiban-cho, Sendai Aoba-ku, Miyagi, 980-0811, Japan

⁴Laboratory 2 of Tama Techno-plaza TS Nanocoat Co., Ltd.
3-6-1 Azuma-cho, Akishima Tokyo, 196-0033

Abstract:

The chemical state of tetrahedral amorphous-Carbon DLC (ta-DLC) Films formed on products parts have been studied by X-ray absorption fine structure (XAFS) measurements for Carbon K-edge. The X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra have been measured at multi points 2-dimensionally. The sp^3 ratio ($sp^3/(sp^3+sp^2)$) was calculated from XANES spectra and compared as product quality control. It has been confirmed that qualities of film are basically unchanged and homogeneously deposited to the product parts. The ta-DLC films exhibit good properties with low friction co-efficient for the reduction of energy loss of automotive transport parts

キーワード: ダイヤモンドライクカーボン、表面被膜、摩擦低減、軟 X 線吸収微細構造

1 はじめに

世界的な温室効果ガス削減に関する動きが広がりを見せ、二酸化炭素(CO₂)排出量の削減への取り組みが以前にも増して求められている。更に近年世界中の国々において全ての企業に課せられた目標である SDGs (Sustainable Development Goals: 持続可能な開発目標)とこれに基づいた企業戦略から、これまで以上に環境保全, 持続可能な社会の構築に貢献していく事が期待されている。これに伴って今まで以上に省エネルギー化の推進は、SDGs の複数目標達成に必要な不可欠な動きとなっている。省エネルギー化の方法は数多くあるが、例えば、自動車等の摺動部品や成形金型等を含むトライボロジー部品表面処理による摩擦の低減、あるいは部品の軽量化等は、今後ガソリン車から電動車・燃料電池車・ハイブリッド車などが主流となる未来社会においても必要不可欠な省エネルギー技術である。これら自動車摺動部品の摩擦等によるエネルギー損失の低減を目的に、

様々な表面処理が行われており、近年ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-Like Carbon; DLC) 膜による表面処理、保護がよく用いられている。DLC 膜は基本的には非晶質構造である事から、等方性に優れ、結晶粒を含まない事から低摩擦であるが、共有結合性の物質である事から硬度は高いという極めて優れた保護膜である。

DLC 自体は炭素と水素しか含まない非晶質物質である事から、被膜構造及び物性は、水素含有量及び炭素の化学結合状態が重要な因子となる。したがってこれらの因子が摩擦係数や比摩耗量等の特性に大きく影響する事から、水素含有量と化学結合状態は成膜品質を管理していく上で極めて重要といえる。

本検討においては、構造中に水素を含有した従来の DLC (a-C:H) と、国内においてナノコート TS 社が新規に事業を開始する水素フリーDLC (ta-C) の被膜構造及び化学結合状態を軟 X 線 吸収微細構造 (s-XAFS) 測定により比較する。このような測定

と共に、摩擦・摩耗特性への影響を評価し、今後の膜品質、膜開発へ反映させることを目的とする。

2 実験

a-C:DLC, ta-C DLC の2種類の膜について以下に示す(1)~(4)の2種類の部品(製品)の試料(鋼材;円板・円筒(曲面への成膜))上に成膜し合計4種類の試料において s-XAFS 測定を行う。

- (1) 円板上に形成した a-C:H 平面膜
- (2) 円板上に形成した ta-C 平面膜
- (3) 円筒側面に形成した a-C:H 曲面膜

図2 ta-DLC 膜, a-C:H DLC 膜, グラファイト及びダイヤモンドの XANES スペクトル。

を固定保持し測定を行った。

<測定>

s-XAFS 測定 (軟 X 線吸収微細構造)

- ・ビームライン: BL-7a: C-K 吸収端
- ・高真空 室温測定
- ・全電子収量法 (260[eV]~320[eV])

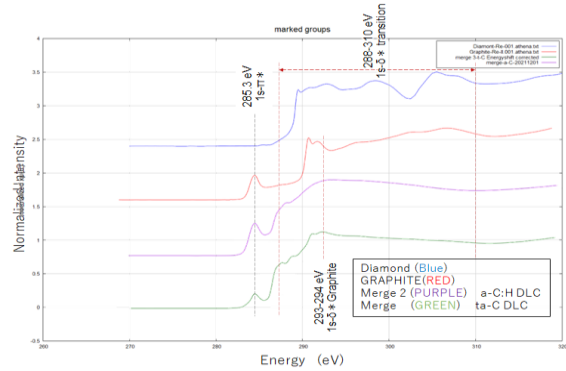


図1 (1) a-C:H (2) ta-C (3) a-C:H (2) ta-C.

3 結果および考察

XANES スペクトル

図2に今回成膜した ta-C DLC, a-C:H DLC 薄膜の典型的な XANES スペクトル, グラファイト及びダイヤモンドの参照スペクトルを示した。ta-C DLC 薄膜、a-C:H DLC 薄膜共に DLC 膜に見られる典型的な XANES スペクトル形状を示している。285 eV 付近にみられる 1s-π* 遷移以外のスペクトル構造は連続的であり、1s-σ 遷移等の強度に大きな差はみられないがスペクトル構造にやや違いがみられている。グラファイトに典型的にみられる 1s-π* 遷移ピーク強度は ta-C DLC 薄膜においては a-C:H DLC に比較して明らかに低く 1/3 程度であり、今回目的とした水素フリーに近い成膜が出来ていると考えられる。また 293~294eV 付近にはグラファイトの 1s-σ* 遷移由来とみられるピーク構造が残っている。この傾向は平面に DLC 膜を形成した試料に顕著であるが、一方で、曲面に形成した場合の DLC 膜では a-C:H と ta-C のスペクトルの差は僅かであった。



ダイヤモンドは sp³ 混成軌道の三次元結晶, グラファイトは sp² 混成軌道の二次元結晶であるが、DLC 膜はこれら二つの特徴が交じり合っており、sp³ 結合と sp² 結合との両方の結合を炭素原子の骨格構造とした非晶質炭素膜である。従って、DLC 膜において、両結合の割合は下記で示される sp³ 比を測定する事により膜特性がダイヤモンド的かグラファイト的であるか示す事から sp³ 比は摺動部品にとって大切な摩耗・摩擦特性を与える重要な情報である。

$$sp^3 \text{ 比} = sp^3 / (sp^3 + sp^2) \quad (1)$$

本実験では各測定により得られた XANES スペクトルから C-C, C=C, C≡C, 及び C-H の π*, σ* 結合に関する成分及び直接光イオン化による効果を入れてカーブフィッティングを行い、各成分からの寄与の割合を算出する。スペクトルには O との結合も現れる事から C=O, COOH 等の成分も考慮に入れた。

sp³ 結合比の 2 次元多点評価

この sp³ 比は DLC 膜の製品評価における重要な指標であるが、一般に製品に成膜される DLC 膜は面積も極めて広くまた形状も様々である。従って製品成膜プロセスから必ずしも一様均一な成膜になるとは限らない。従って成膜厚と共にこの sp³ 比の分布(膜質)を知る事は実用(製造)上必要である。

そこで、今回この sp³ 結合比の 2 次元多点分布による DLC 評価を実施した。本来多点測定により 2 次元マップを構成するためには本来、測定点を出来るだけ多くかつ測定領域を詳細分割する必要がある。しかし、生産効率も踏まえた品質管理を行う上では通常、迅速な膜質測定による判断が求められる。今回の製品評価においても、膜面積も広い事もあり、従来から半導体ウエハでのプロセスでの膜厚測定、管理等でよく使われる図3のような、平面の 9 点領域と曲面の 8 点領域測定点と限定し、2 次元多点評価を行った。成膜形状は円板状試料及び中空円筒状の仮想製品に対して表面に成膜を行った。

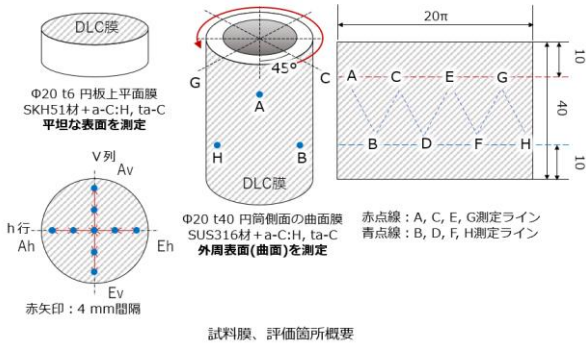


図3 試料形状と評価箇所の概要.

	a-C:H DLC 膜	ta-C DLC 膜
平面膜	0.69~0.84	0.77~0.91
曲面膜	0.88~0.91	0.90~0.91

表1 4試料の sp^3 結合比のまとめ.

図4にDLC膜の結合比分布を円板状試料(上)、円筒状試料(下)にそれぞれ示した。円板状試料表面において、a-C:H DLC膜においては水平ライン(Ah~Eh)でAh側から結合比は減少する傾向が見られるが、一方垂直ライン(Av~Ev)は中心付近でやや小さくなっている事が分る。この傾向はta-C DLC膜においてはやや異なり中心部付近ではむしろ大きい。ただしこの変動はごく僅かでありかつ結合比の大きな差異つまり膜質の差異は少ないと考えられる。この傾向は曲面に成膜したa-C:H DLC膜においても同様にみられる事から、新しく開発した水素フリーDLC (ta-C DLC) 膜は、従来のDLC膜に比較してばらつきが少なく均一に成膜されている事がわかる。また表1に示すように sp^3 結合比の値は曲面膜の方が大きい傾向があり、曲面膜の sp^3 結合比の値も従来のDLC膜に比べて全体についてばらつきを示す標準偏差 σ も小さく変化が少ない傾向はほぼ一致している。

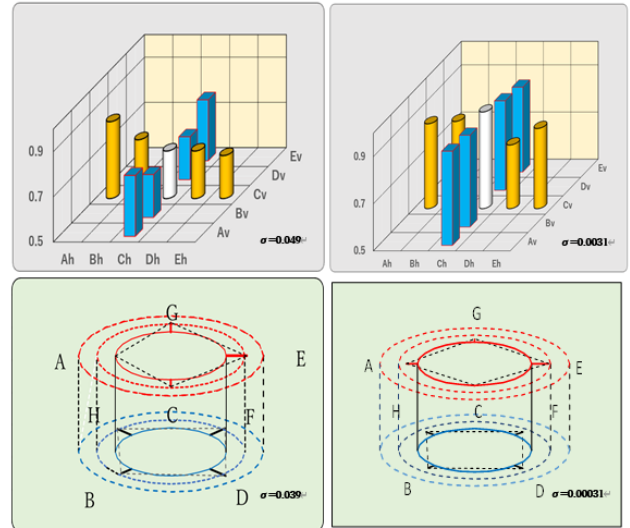


図4 ta-DLC, a-C:H DLC 膜の sp^3 結合比分布

膜厚の2次元分布評価

図5に本試料のDLC膜厚分布を示す。平面膜の膜厚マップから、いずれのDLC膜においても端部の膜厚の値は大きくなる(厚くなる)傾向が確認された。曲面膜においては外周膜厚に薄い箇所、厚い箇所が確認されたが、膜厚と結合比の間に強い相関は見られない。また表2に示したように、ta-C DLC膜の膜厚はa-C:H DLC膜に比較して薄く形成されていた。平面膜においては放電の端部効果、曲面膜においては試験片設置、成膜時のターゲット

位置や回転位置に影響されるものである事から、成膜条件等の検討に反映する必要がある。

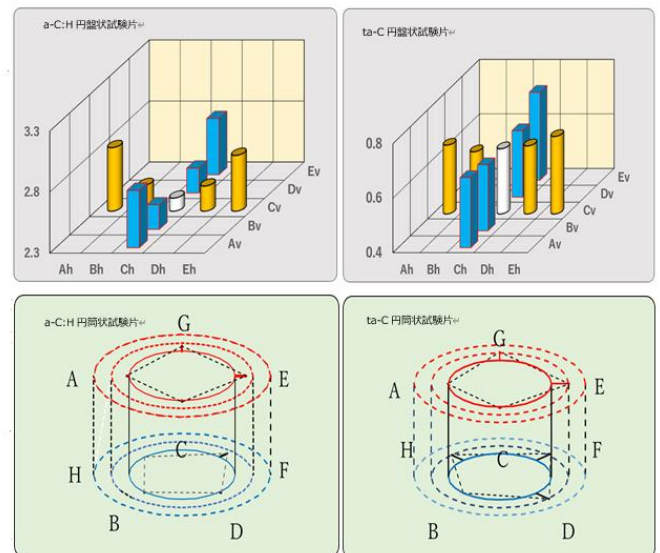


図5 平面膜と曲面膜の膜厚の2次元マップ

表2 4試料の膜厚のまとめ.

	a-C:H DLC 膜	ta-C DLC 膜
平面膜	2.41~2.82	0.77~0.90
曲面膜	1.81~2.44	0.42~0.66

大きな差異は見られなかった。これらの事から ta-C DLC 膜の方が a-C:H DLC 膜に比較して Disk の摩擦係数小さく、結合比(表 1 参照)の増減と相関が見られた。また ta-C DLC 膜の方が Ball の摩擦係数が大きく、Disk と Cylinder 共に小さい事から DLC 膜の硬質性が高く、特に硬質膜においては表面状態に起因するアブレシブ性(表面平滑性)も考慮し、成膜条件の最適化、追加研磨等の表面処理を行う事が必要と考えられる。

摩擦係数測定結果

Ch-Av 箇所における a-C:H 膜と ta-C 膜をディスクとした SUJ2 ボールとのボールオンディスク試験結果を図 6 に示す。試験箇所は Ch-Av(図 3)で実施した。a-C:H DLC 膜では回転数 2300 以上で安定的に摩擦係数は 0.15 程度の値となり、ta-C DLC 膜は 0.10 程度に落ち着く結果となった。ta-C DLC 膜の方が摩擦係数は小さく、良好な結果となっている。これらの値は、通常摩擦係数 0.1~0.2 とされる DLC 膜の値と同等の値を示しており、今回開発した ta-C DLC 膜はより省エネルギー化出来る低摩擦係数である。

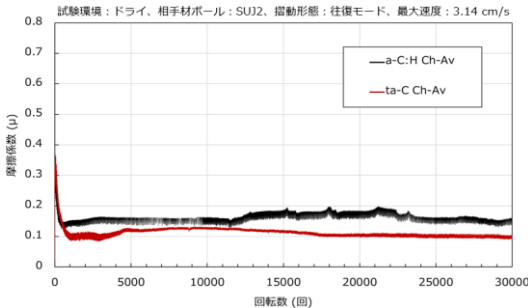


図 6 a-C:H DLC 膜、ta-C DLC 膜の摩擦係数試験。試験環境：ドライ、相手材ボール：SUJ2、揺動形態：往復モード、最大速度：3.14 cm/s

摩擦痕の観察結果
摩擦摩耗試験より得られた摩擦痕の観察を行い、3D プロファイリングにより形状除去後の、摩擦によって生じたと思われる谷の部分の体積を摩擦体積とし、比摩耗量を算出した。図 7 に示す観察結果より、ディスク摩擦痕はボールの摩擦痕に従いコントラストの異なる摩擦トラックが生じている。高さや深さの情報は得られない事から、白色干渉顕微鏡により、摩擦体積を求める。

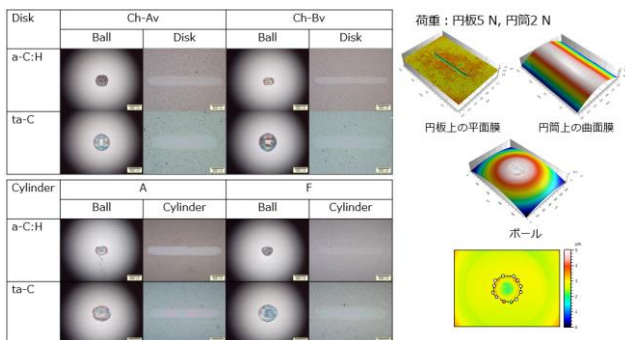


図 7 摩擦痕の観察結果(SUJ2 ボールと BoD)。

図 8 に示すように平面膜は Ch-Bv 箇所と比較し、Ch-Av 箇所はボールと被膜いずれにおいても損耗が大きい。他方、円筒上の曲面膜は測定箇所での

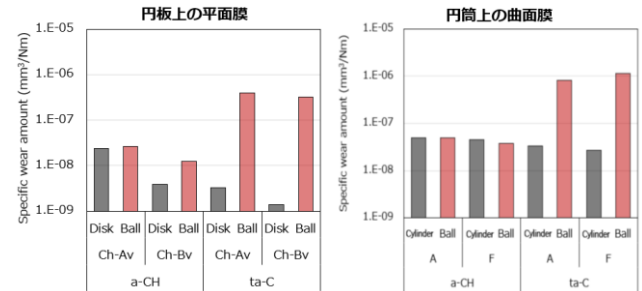


図 8 平面膜と曲面膜の比摩耗量。

4 まとめ

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 フォトンファクトリにおいて DLC 膜に対する軟 X 線吸収微細構造 (s-XAFS) 測定を BL7a にて行った。

C-K 吸収端における XANES の比較により DLC 成膜製品に対する膜質評価を行い、従来製品に用いていた水素化 DLC (a-C:H DLC) と比較し、新しく開発している水素フリー DLC (ta-C DLC) が sp³ 結合を多く有しており、製品ベースにおいて二次元多点評価 (簡易マッピング) により平面膜や曲面膜の被膜構造の比較に成功した。

謝辞

本研究は高エネルギー加速器研究機構の雨宮健太教授の多大なるご支援ご助力とご協力のもと実施されました。ここに感謝の意を表します。また、本実験は、令和 3 年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業 (トライアルユース) として実施された。

参考文献

- [1] 神田一浩：第 53 回真空に関する連合講演会論文集, Vol. 56, No.4, 2013117~2013121.
- [2] 澤井 周, 熊谷知久, 雀埃豪, 加藤孝久：トライボロジスト 第 59 巻 第 2 号 (2014) 110~117.
- [3] 橋本賢樹, 神田一隆：表面技術 Vol. 68 No. 1 (2017) 48~53.
- 4) 熊谷 泰：DLC 膜の特性と応用例, 表面技術, Vol. 52, N.8 (2001) 24~28.

成果発表状況

[1] 令和 3 年度仙台市既存放射光施設活用事例創出
事業事例報告.

m.y.nishijima@sanken.osaka-u.ac.jp

kawamoto@nanocoat-ts.com

katsuhiko.suzuki@hes-tohoku.com