

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） 事例報告書

ta-Cを含むDLC膜中の結合状態のNEXAFSによる定量評価

株式会社 ウエキコーポレーション

事業実施体制

◇取組主体



株式会社ウエキコーポレーション

◇協力企業(試料作製協力・関連測定協力)



ナノコート・ティーエス 株式会社

◇分析委託会社 (放射光測定・分析評価・測定データ解析、作成)



株式会社 光エンジニアリングサービス(HES)

◇放射光測定・分析評価

大阪大学 蛋白質研究所 電子線構造生物学研究部門 特任准教授 西嶋雅彦様

◇アドバイザー

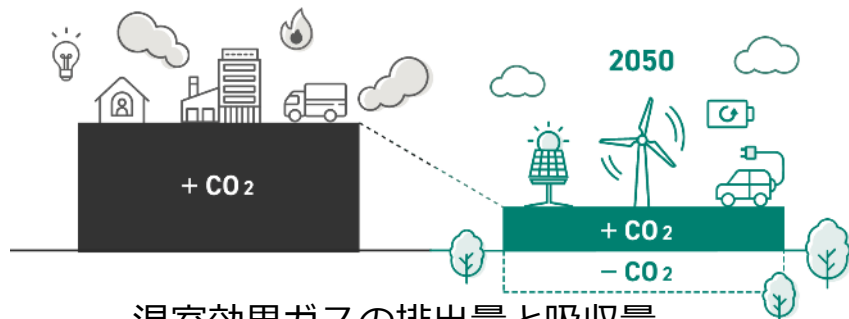
京都大学 低温物質科学研究センター 名誉教授 (HES学術顧問) 澤田安樹様

◇放射光測定施設



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ー

地球環境にとってカーボンニュートラルは、SDGs の複数目標につながる重要な事項である。



温室効果ガスの排出量と吸収量
出典：環境省ホームページ

自動車摺動部品のエネルギーロス低減のため、DLC等の低摩擦硬質膜による表面処理の更なる高品質化は極めて重要な技術課題である。

トライボロジー部品の表面処理と高品質化による省エネルギー化

DLC (Diamond-Like Carbon) 等の低摩擦硬質膜



自社製品の例

これまでの取組

水素化DLC(Hydrogenated amorphous carbon : a-C:H)と比較し、水素フリーDLC(Tetrahedral amorphous carbon : ta-C)はラマン分光法により、 sp^3 結合を多く有することが確認されているが、放射光NEXAFS法でのマッピング比較評価例はない

本取組の目的

- (1)従来のDLC (a-C:H) と新規に事業を開始する水素フリーDLC (ta-C) の被膜構造及び結合状態を比較する。
- (2)併せて、摩擦・摩耗特性に与える影響を評価し、今後の膜品質や被膜開発へ反映させる。

a-C:Hとta-Cの平面膜や曲面膜について、

- ・ミクロ的視点の情報・・・放射光測定 (NEXAFS法) により、結合状態を把握する。
- ・マクロ的視点の情報・・・被膜構造及び結合状態の2次元マッピング評価。

NEXAFS法によるDLC被膜評価への新たな検討指針及び確立検討を目的とした。

DLC (Diamond-like carbon)膜

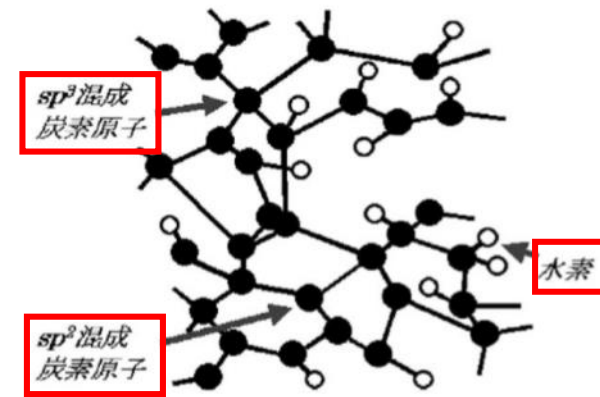
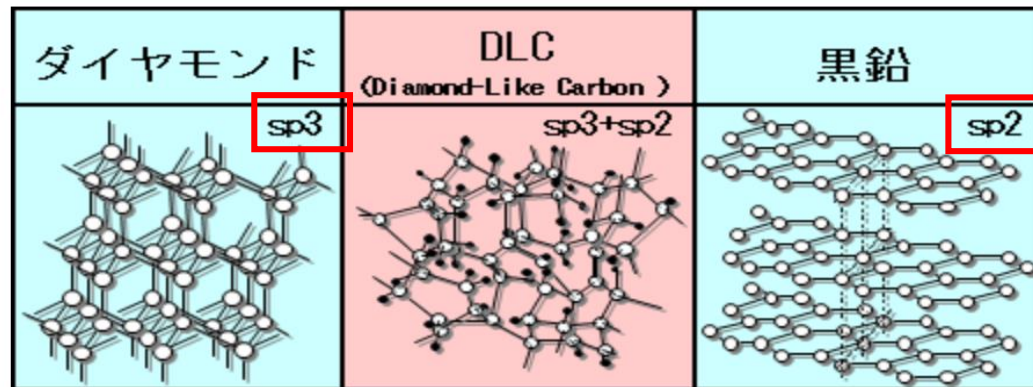
DLC膜：（CVD法やスパッタ法で**非晶質構造膜**になる）・・・XRDは無力となってしまう
【特長】

摩擦が低い、耐摩耗性が高い、硬い
耐食性が高い、ガスバリア性がある、生体親和性がある
光学的特性が良い等の性質を有する

【適用例】

「**自動車部品(摺動部品)**、刃物など加工工具」「電気・電子部品」
「生活用品、飲料容器、光学用品、医療器具等」の幅広い産業分野で実用に供している

- 摩擦係数： $\mu=0.1 \sim 0.2$ ●硬度：Hv3,000~5,000であり、ダイヤモンドに近い硬さ(Hv8,000~10,000)
- 薄い膜：膜厚1 μm 程度~数 μm (数十ナノの超薄膜も可能)厚膜対応可能



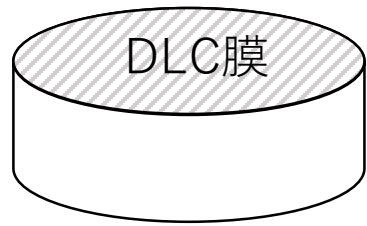
ダイヤモンドとDLCと黒鉛(グラファイト)の構造の比較

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, 2013117~121.

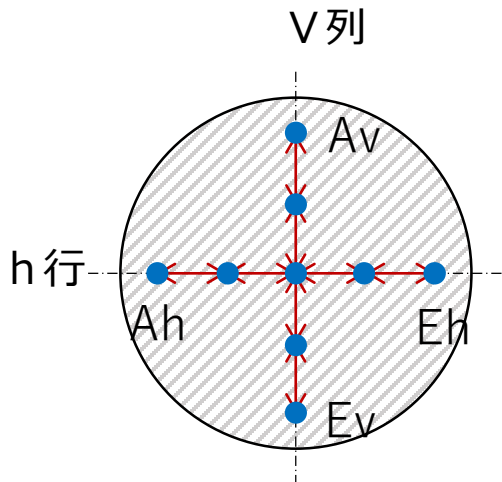
NEXAFSの特長：

- ① 化学状態の情報、
- ② 非晶質構造でも可能、
- ③ 配向状態の情報、
- ④ 低濃度で検出可、
- ⑤ 非破壊で測定可能

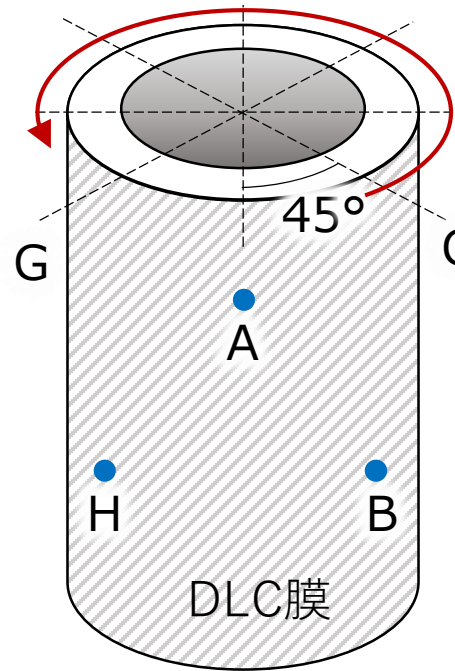
NEXAFS測定 本検討の試料概要



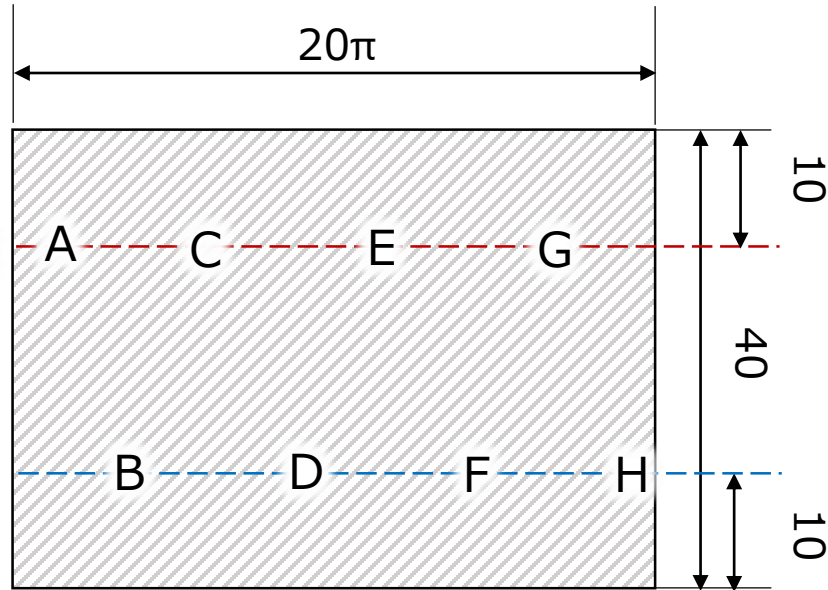
Φ20 t6 円板上平面膜
SKH51材+a-C:H, ta-C
平坦な表面を測定



赤矢印：4 mm間隔



Φ20 t40 円筒側面の曲面膜
SUS316材+a-C:H, ta-C
外周表面(曲面)を測定



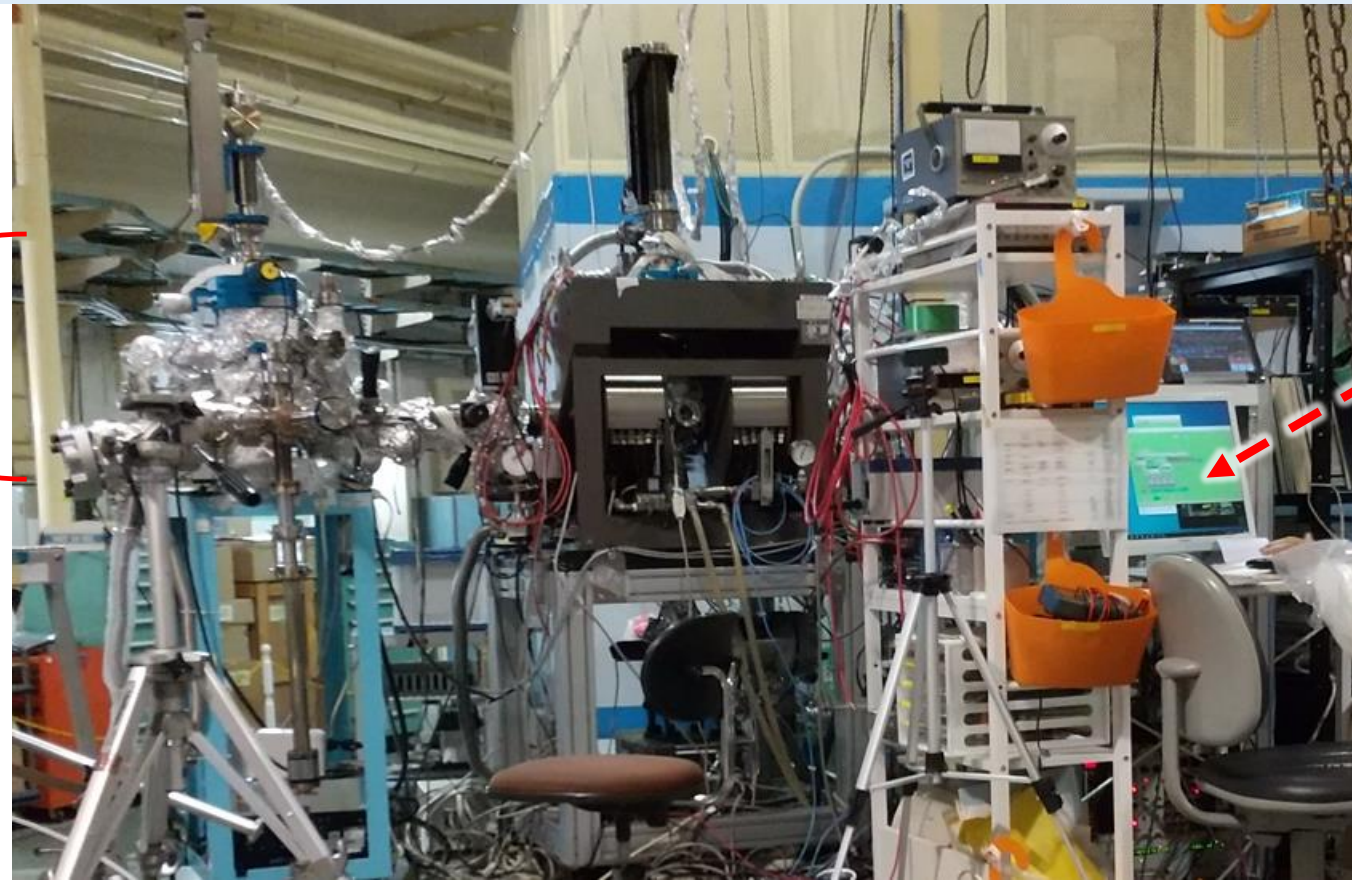
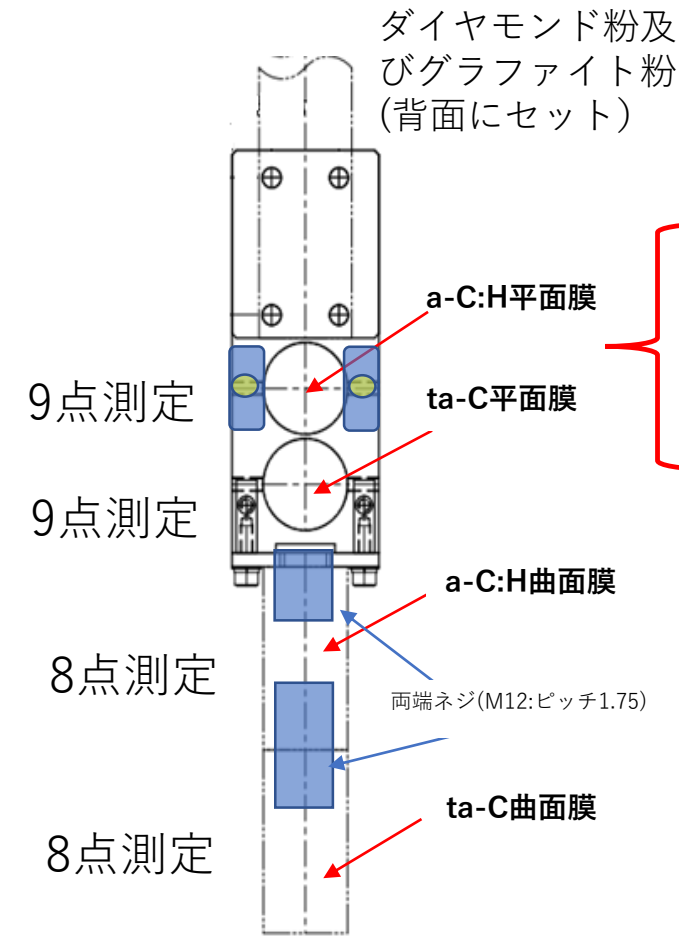
赤点線：A, C, E, G測定ライン
青点線：B, D, F, H測定ライン



試験片外観
上：a-C:H成膜試験片
下：ta-C成膜試験片

円板上の平面膜は9点、円筒上の曲面膜は8点の多点分析を実施
各形状における測定箇所の違いをNEXAFS測定によって評価
併せていくつかのポイントにおいて摩擦摩耗試験を実施

試料膜、評価箇所概要



測定条件設定
中のPC画面

試料セットの様子



KEKのフotonファクトリー ビームラインBL-7A

(東大・スペクトル：軟X線XAFS & XMCD測定用) (化学系の低炭素汚染ライン)

【測定時間】

標準試料測定：1.5 hours

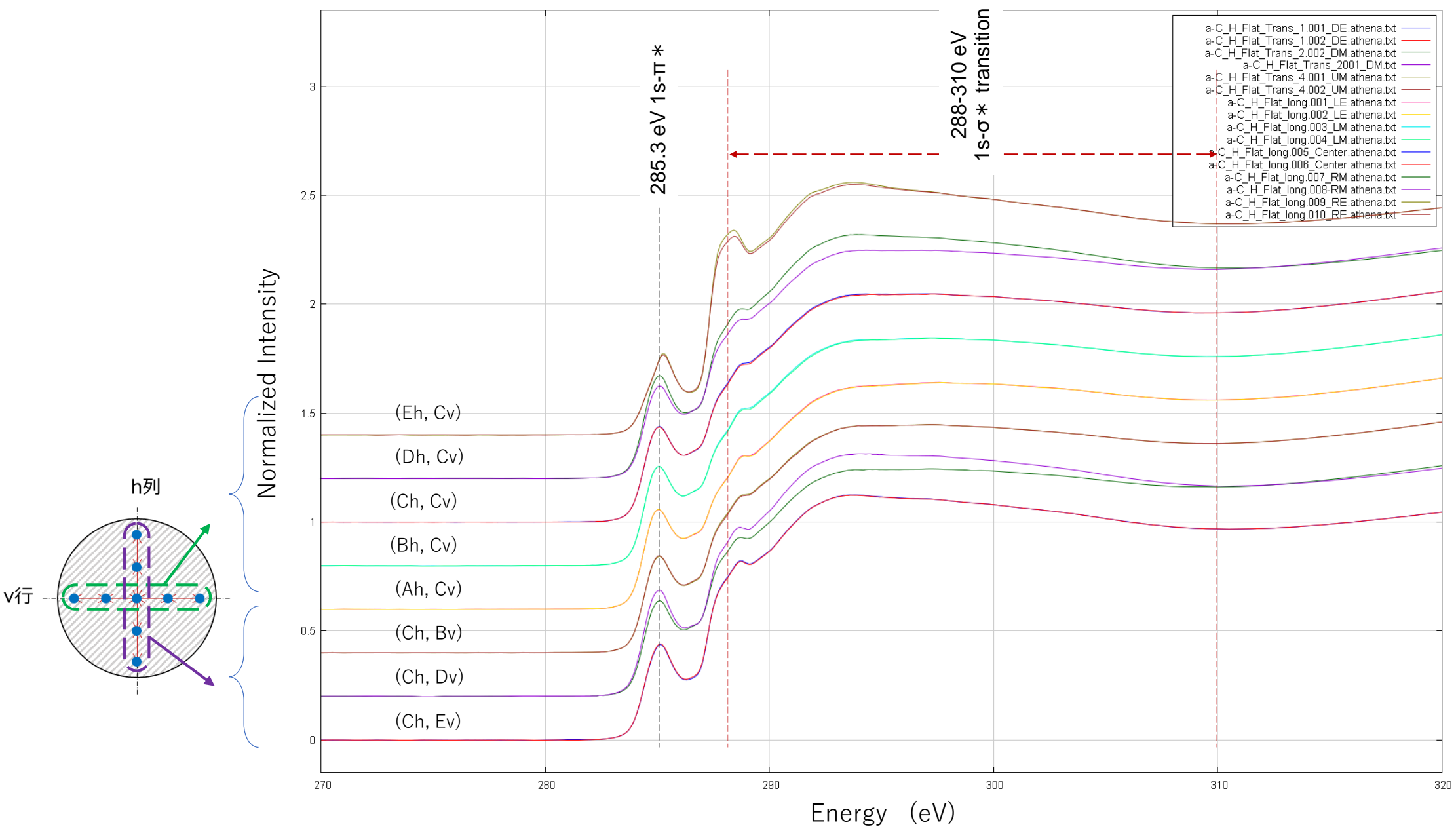
1測定点：30分 円板状試験片 × 9 (4.5 hours) × 2
円筒状試験片 × 8 (4.0 hours) × 2

+ 測定位置の変更 計24時間(2日間)

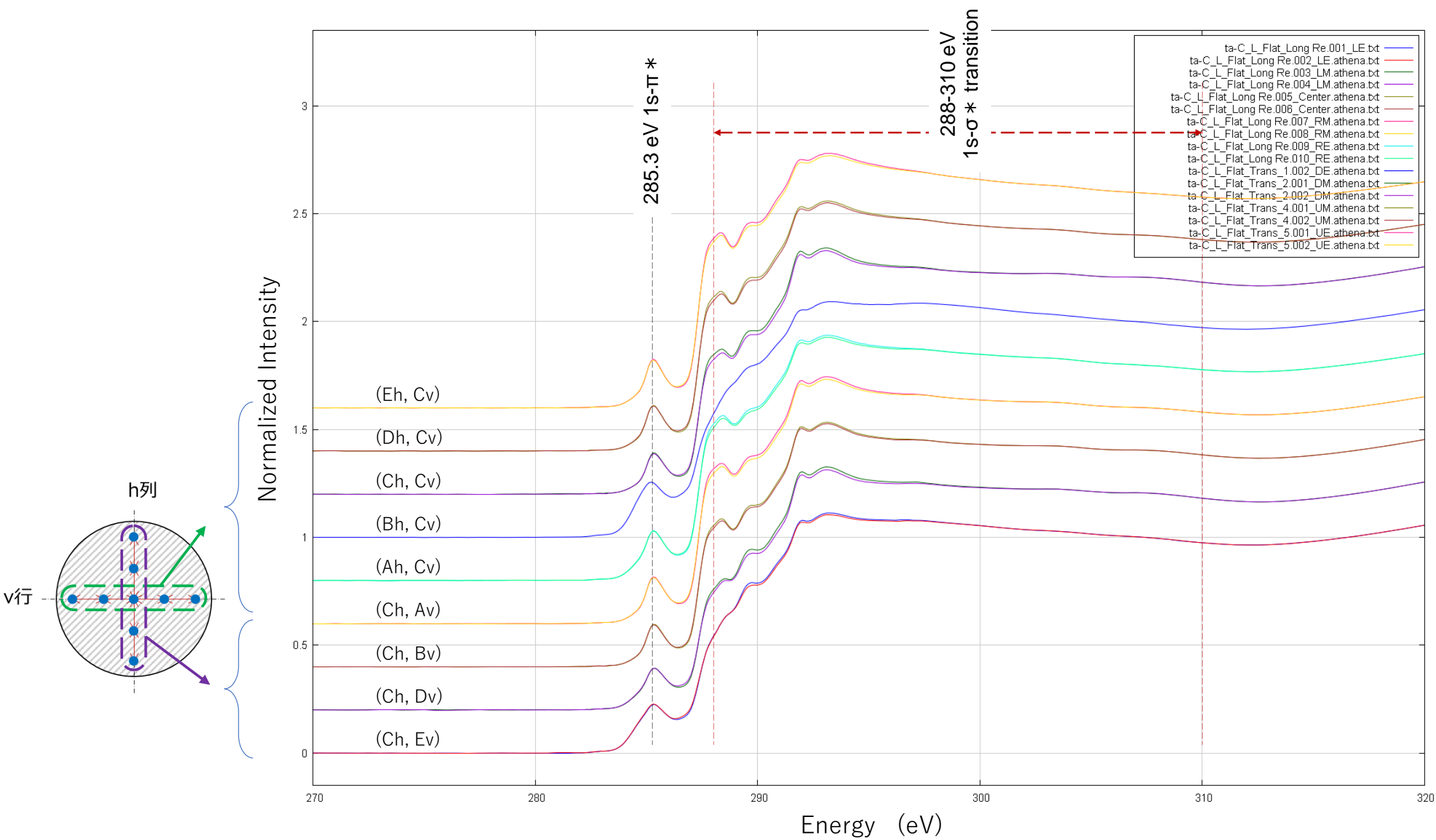
【試料支持体の作製効果 (測定毎の試料交換不要)】

・ 試料セット、測定空間真空排気、テスト測定：約 1 hour
⇒ 標準試料(2 hours) + 測定試料(4 hours) ÷ 6 hours
約 5 時間節約 + 位置決め精度の向上

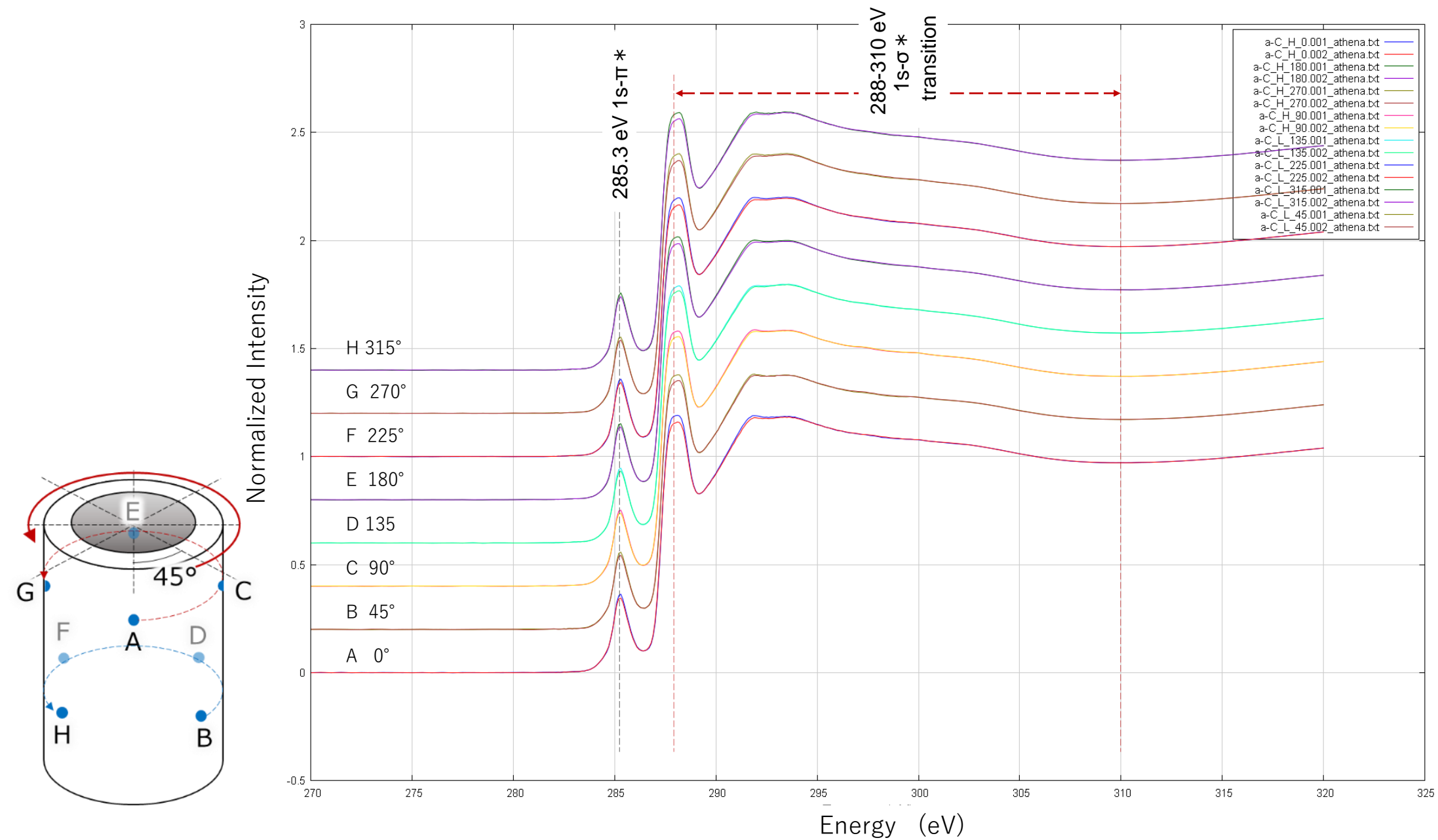
NEXAFS測定 a-C:H円板状試験片



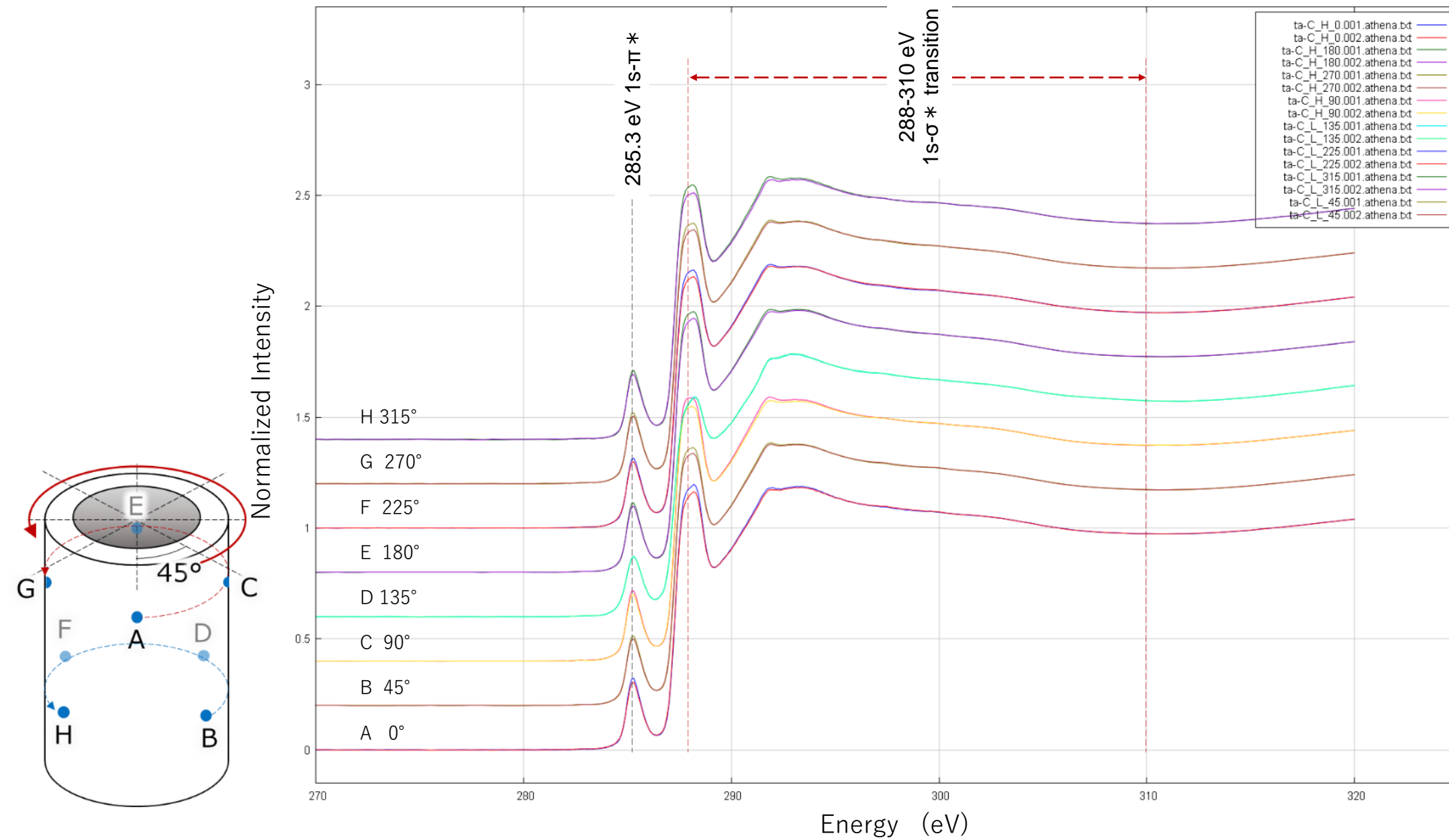
NEXAFS測定 ta-C円板状試験片



NEXAFS測定結果 円筒a-C:H曲面膜

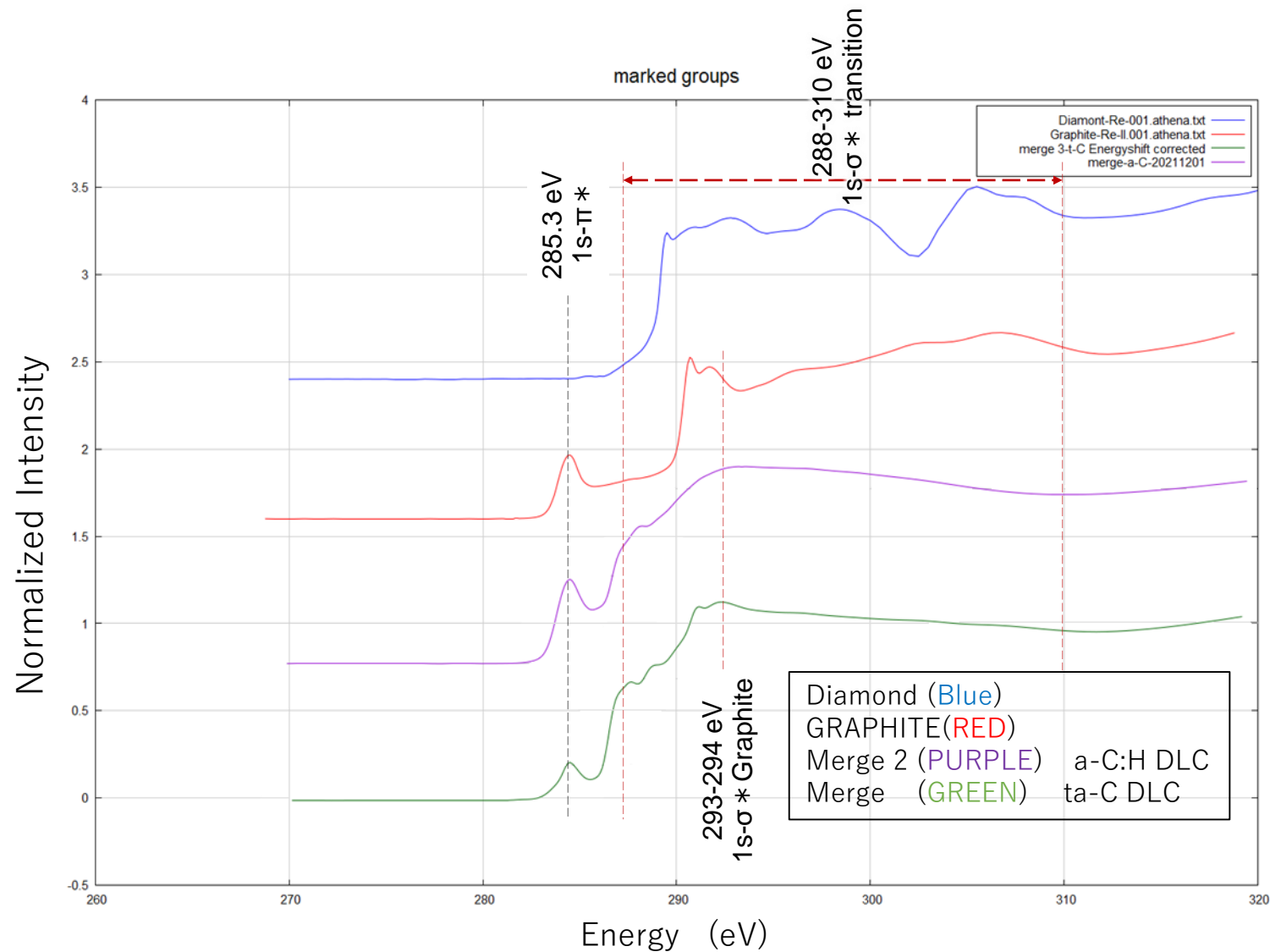


NEXAFS測定結果 円筒ta-C曲面膜



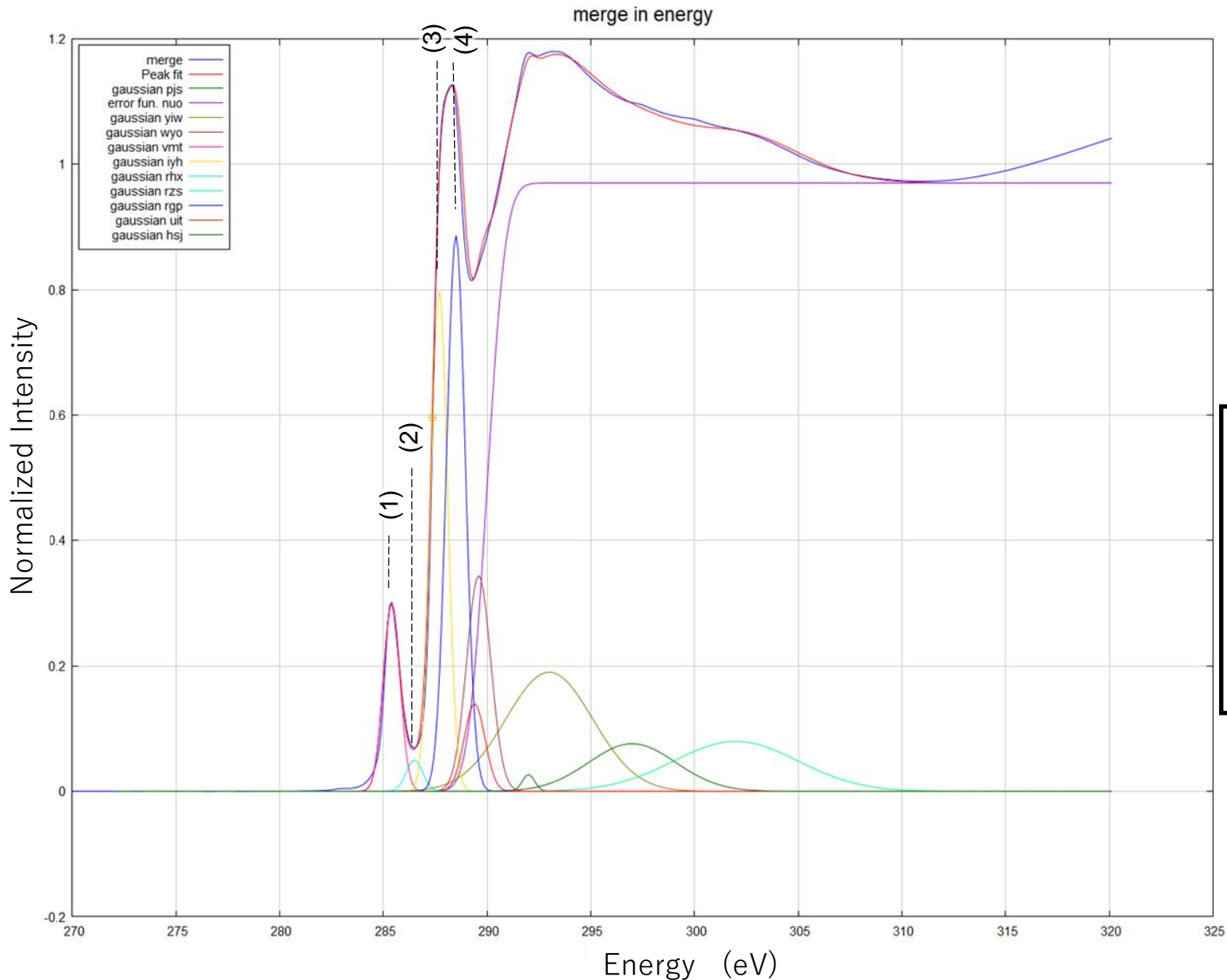
【NEXAFSスペクトル】

- ダイヤモンド微粒子 (参照試料)
- グラファイト微粒子 (参照試料)
- a-C:H DLC膜
- ta-C DLC膜



測定点をそれぞれ重畳したスペクトルの比較: ta-C DLCとa-C:H DLCの1s-σ*遷移の強度に大きな差はみられないがスペクトル形状はやや異なる。1s-π*遷移ピーク強度はa-C:H DLCに比較して明らかに低く、目的の成膜が出来ていると予想される。又293~294eV付近にGraphiteの1s-σ*遷移にみられるピーク構造が残っている。この傾向は曲面に形成したDLC膜ではa-C:Hとta-Cのスペクトルの差は極めて少ない。

NEXAFS測定 典型的なNEXAFSスペクトルフィッティングの例とsp³比の計算方法



【基本的な構成要素】

- (1) C=C 285.3 eV 1s → π^*
- (2) C=O 286.8 eV 1s → π^* induced by O₂
- (3) C-H 287.8 eV 1s → σ^* C-H
- (4) COOH 288.8 eV 1s → π^* COOH
- (5) 直接光イオン化 (階段状)

σ^* 結合に付随する要素は基本的にスペクトルの残差を利用している。

【sp³割合の算出について】

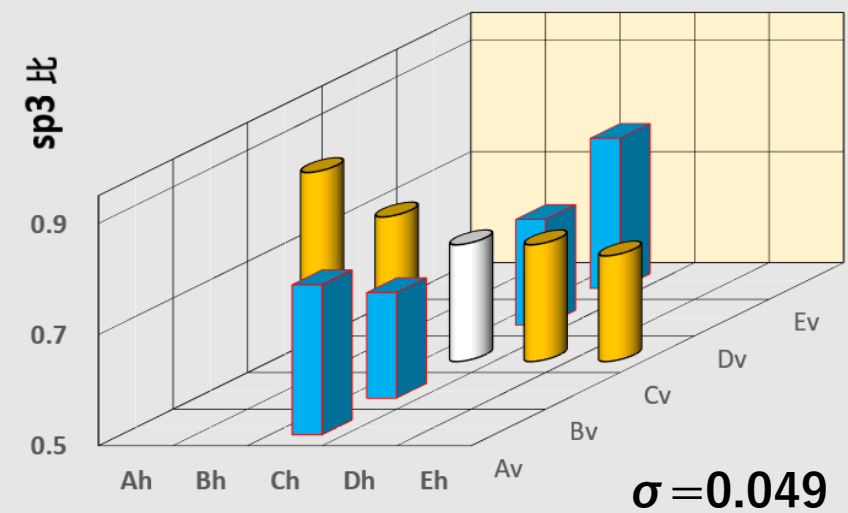
$$sp^3 = [\text{XANESスペクトル結果}] - [(1) + (2) + (3) + (4) + (5)]$$

sp² = 主に(1)のスペクトル成分

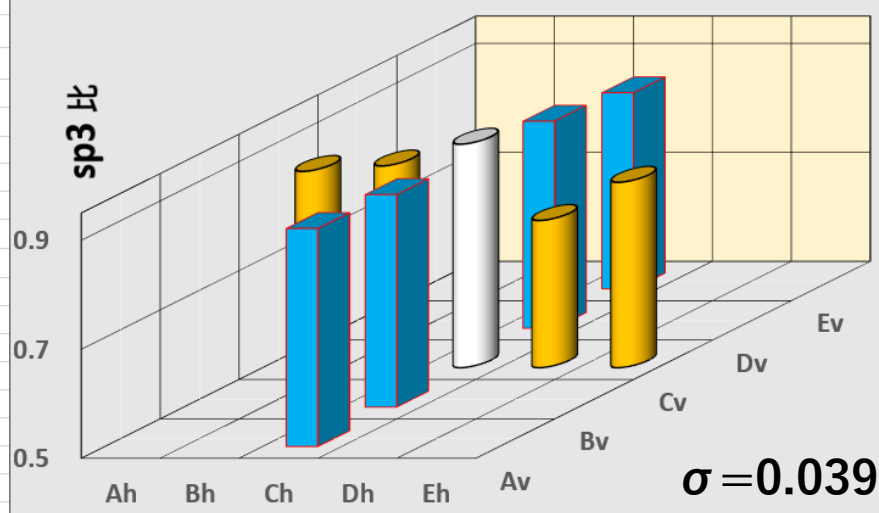
$$sp^3\text{比} = sp^3 / (sp^2 + sp^3)$$

NEXAFS測定 各被膜の結合比マップ(動画)

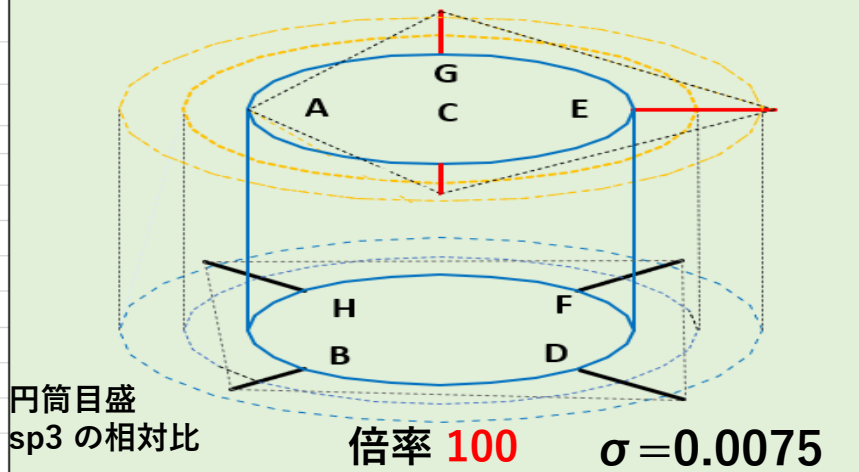
円板上のa-C:H 平面膜



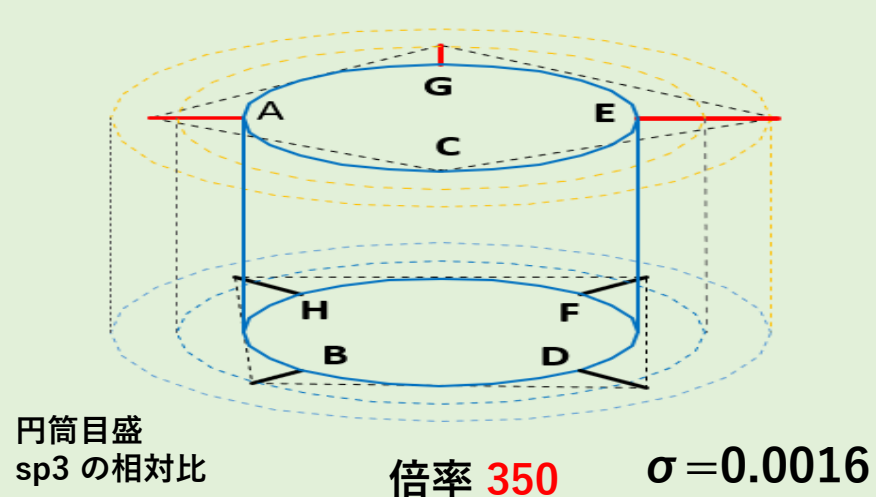
円板上のta-C 平面膜



円筒上の a-C:H 曲面膜



円筒上の ta-C 曲面膜



平面膜について

マップからa-C:Hは水平ライン(Ah~Eh)でAhから減少し、垂直ライン(Av~Ev)は中心で小さくなっている。一方、ta-Cは僅かな変動もあるが均一的である

表 結合比まとめ

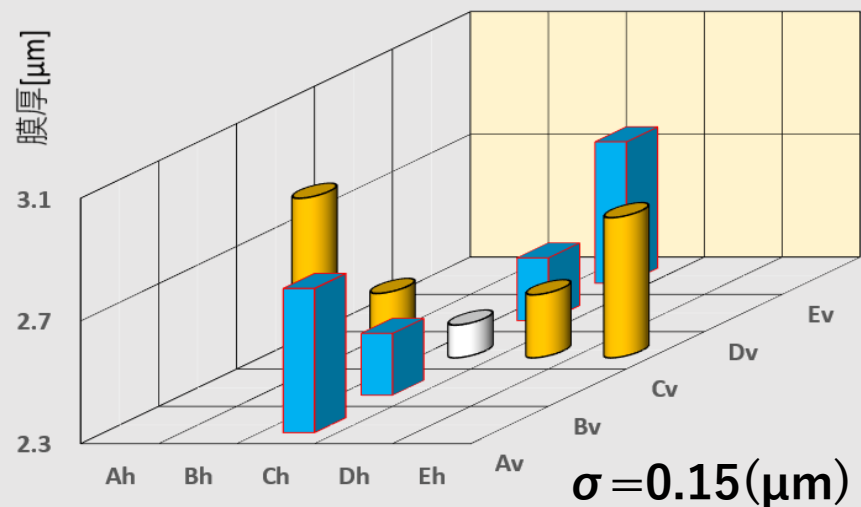
	a-C:H	ta-C
平面	0.69~0.84	0.77~0.91
曲面	0.88~0.91	0.90~0.91

曲面膜について

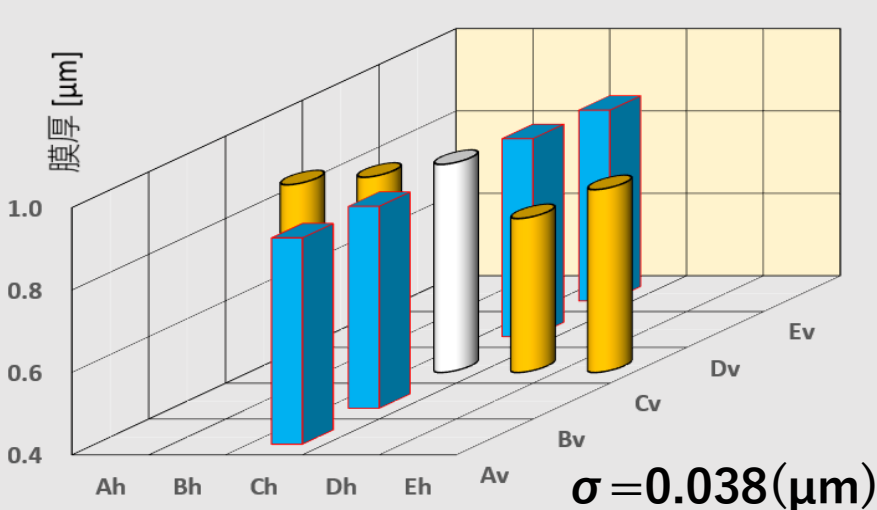
sp³比は曲面膜の方が大きい傾向があり、マップから曲面膜の結合比の値が変化が少なく均一に見てとれる

— & — の長さ：それぞれ上部点と下部点領域のsp3比の最低値からの大きさに相当

円板上のa-C:H平面膜



円板上のta-C平面膜



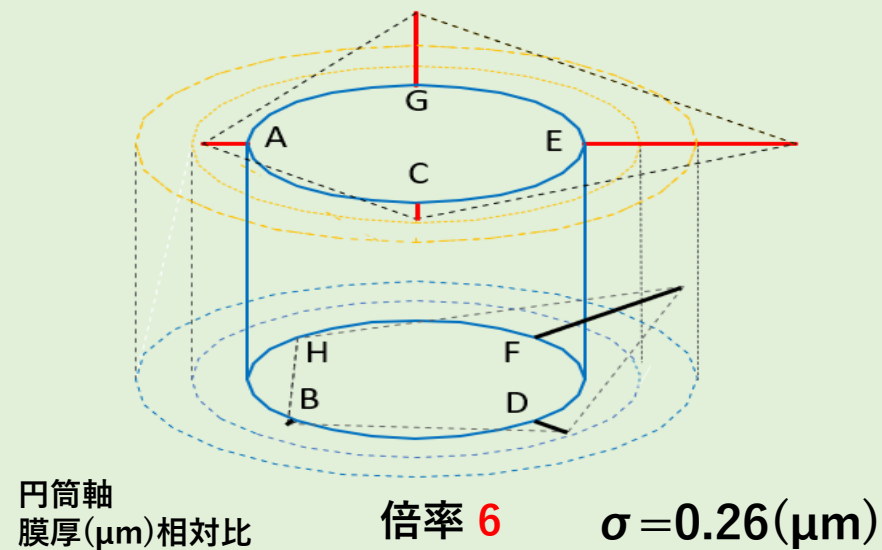
平面膜について

a-C:H膜、ta-C膜いずれにおいても比較的エッジ部が、中心部に対して大きい膜厚であった
結合比の僅かな増減の連動があり要調査・検討

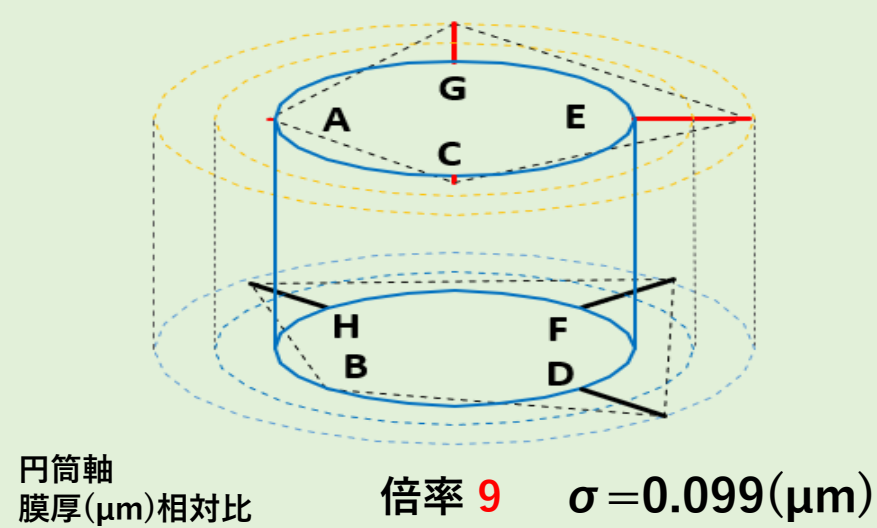
表 DLC膜厚まとめ(μm)

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

円筒上のa-C:H 曲面膜



円筒上のta-C 曲面膜



曲面膜について

膜厚と結合比の相関はないように見える

摩擦摩耗試験結果 例 a-C:Hとta-C円板の摩擦係数の推移 (SUJ2ボールとのBoD)

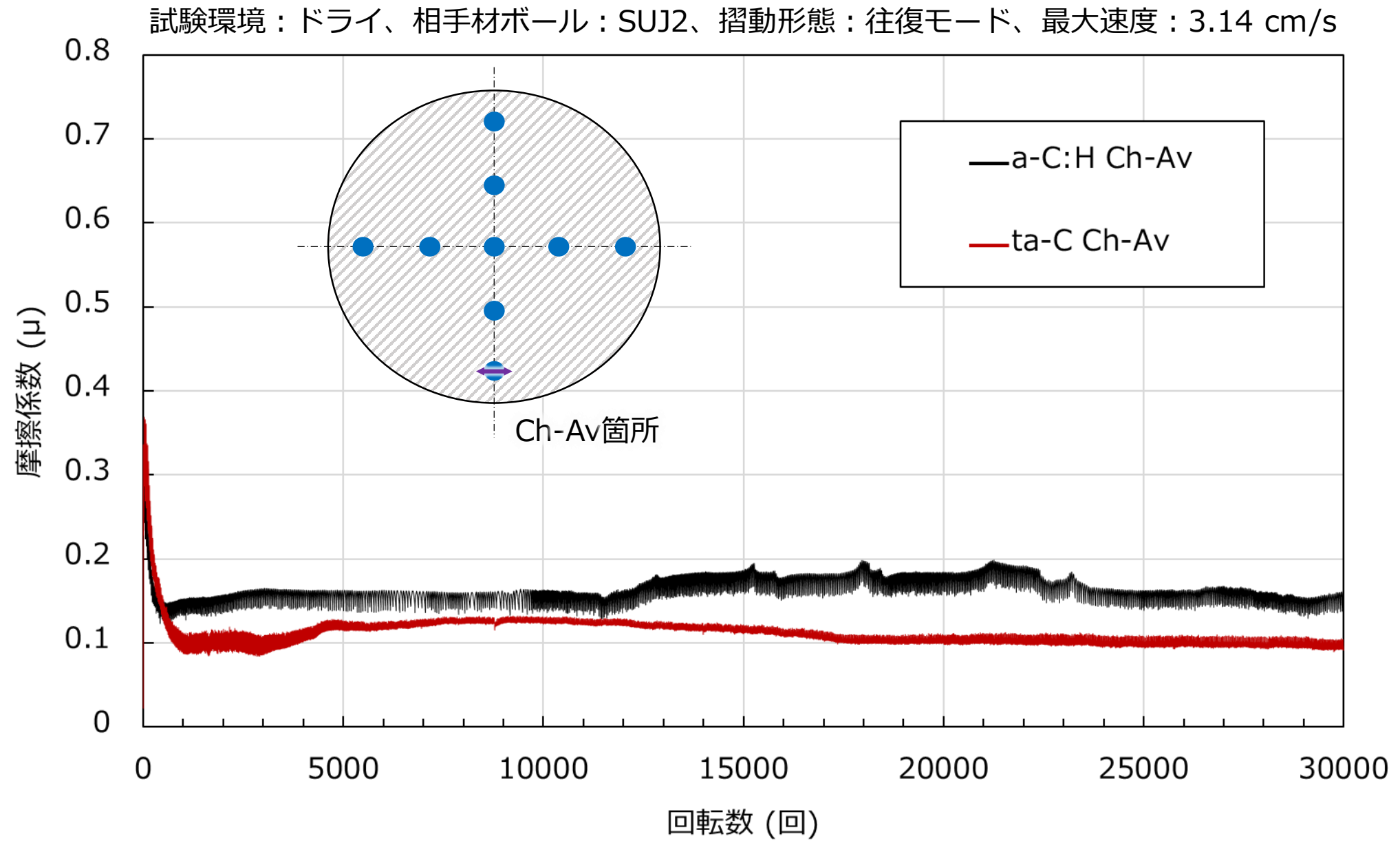

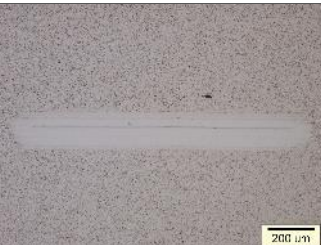
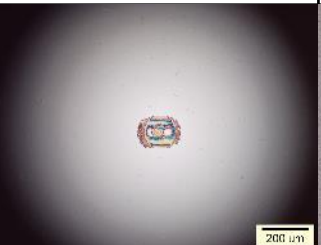
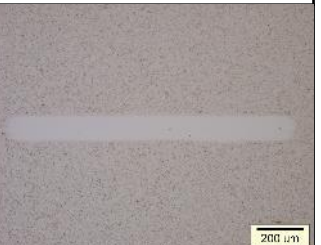
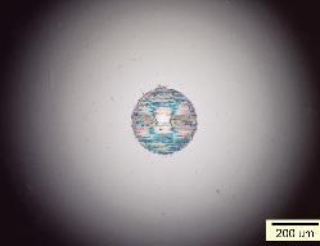
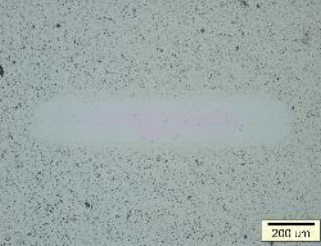
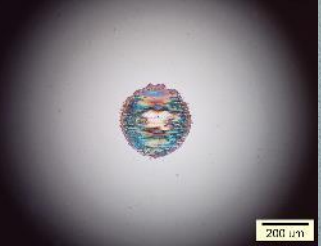

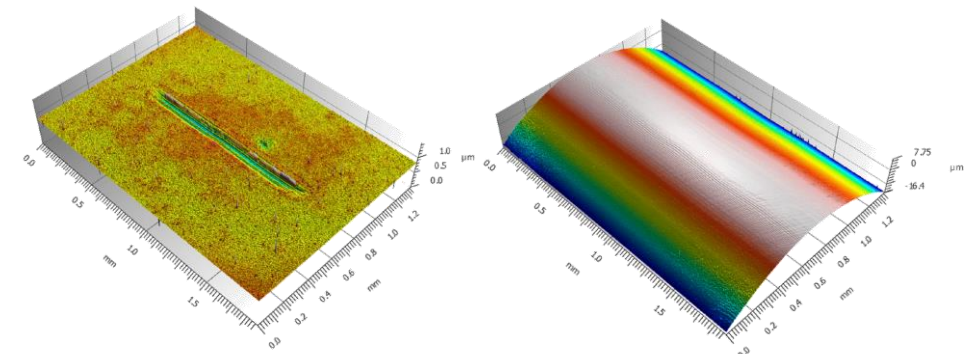


図 a-C:H膜、ta-C膜をディスクとしたSUJ2ボールとのボールオンディスク試験 (Ch-Av箇所)

摩擦摩耗試験結果 摩耗痕の観察 (SUJ2ボールとのBoD)

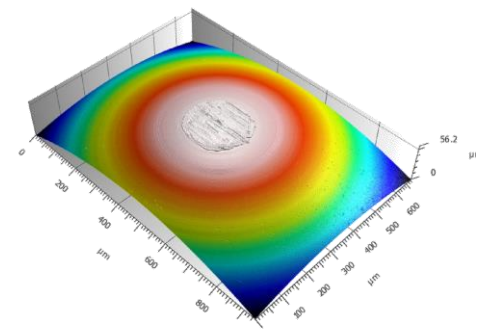
Disk	Ch-Av		Ch-Bv	
	Ball	Disk	Ball	Disk
a-C:H				
ta-C				

荷重：円板5 N, 円筒2 N



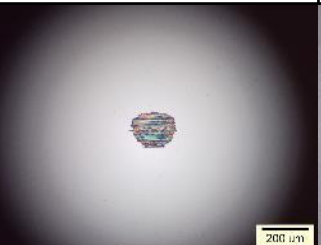

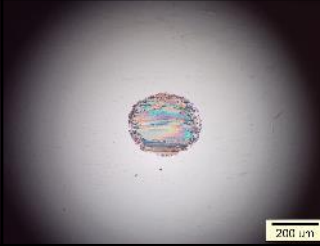

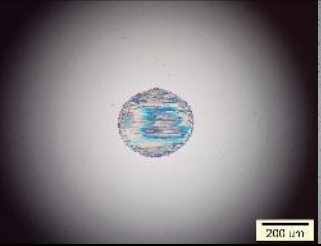



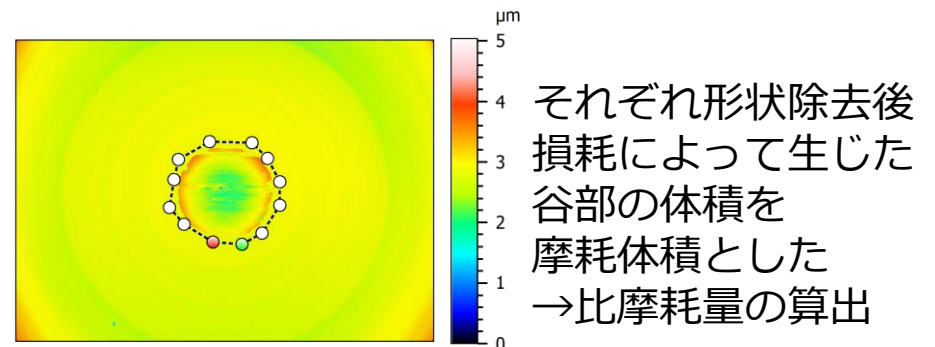
円板状試験片

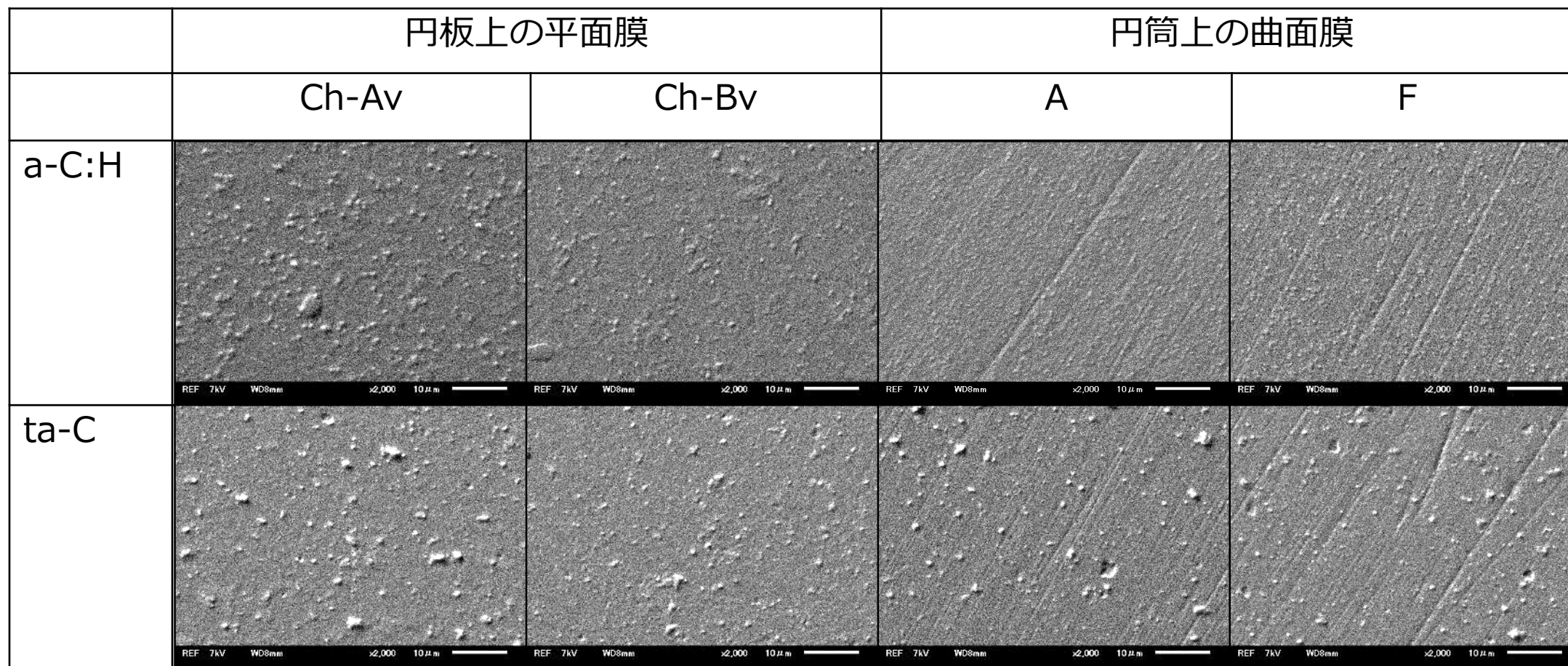
円筒状試験片



ボール

Cylinder	A		F	
	Ball	Cylinder	Ball	Cylinder
a-C:H				
ta-C				

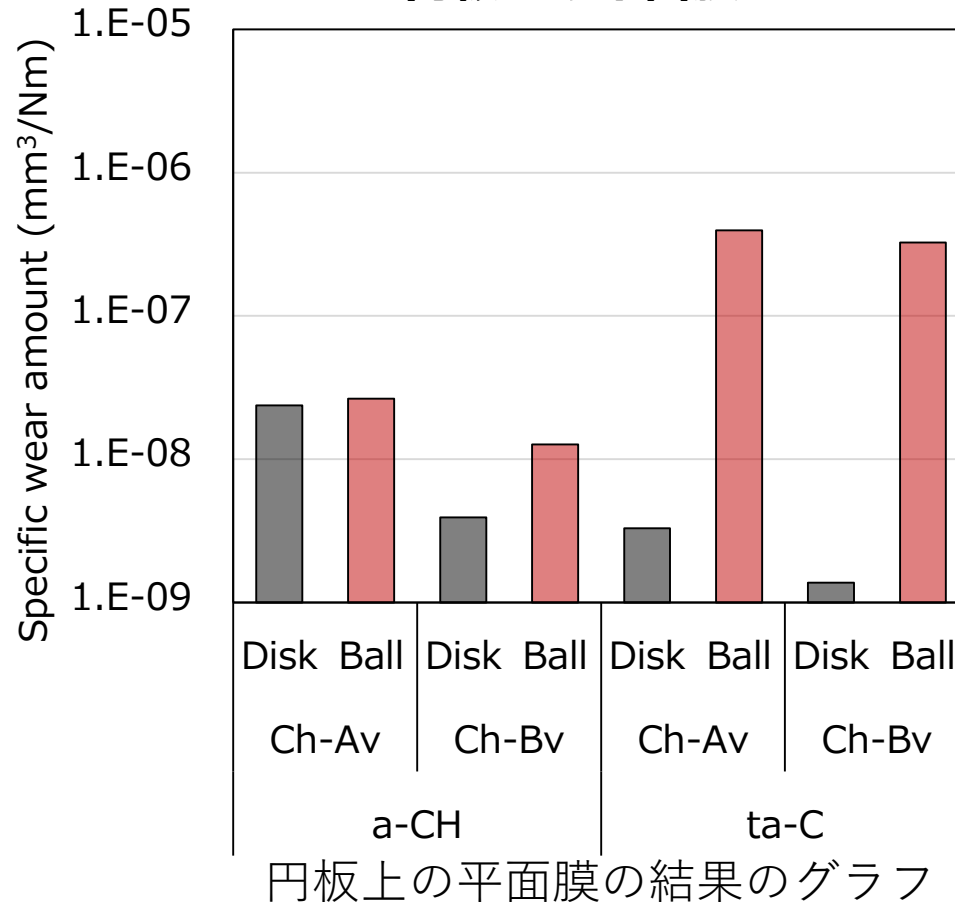
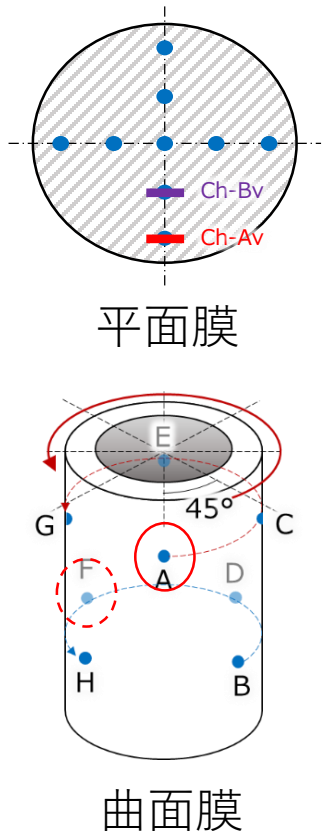




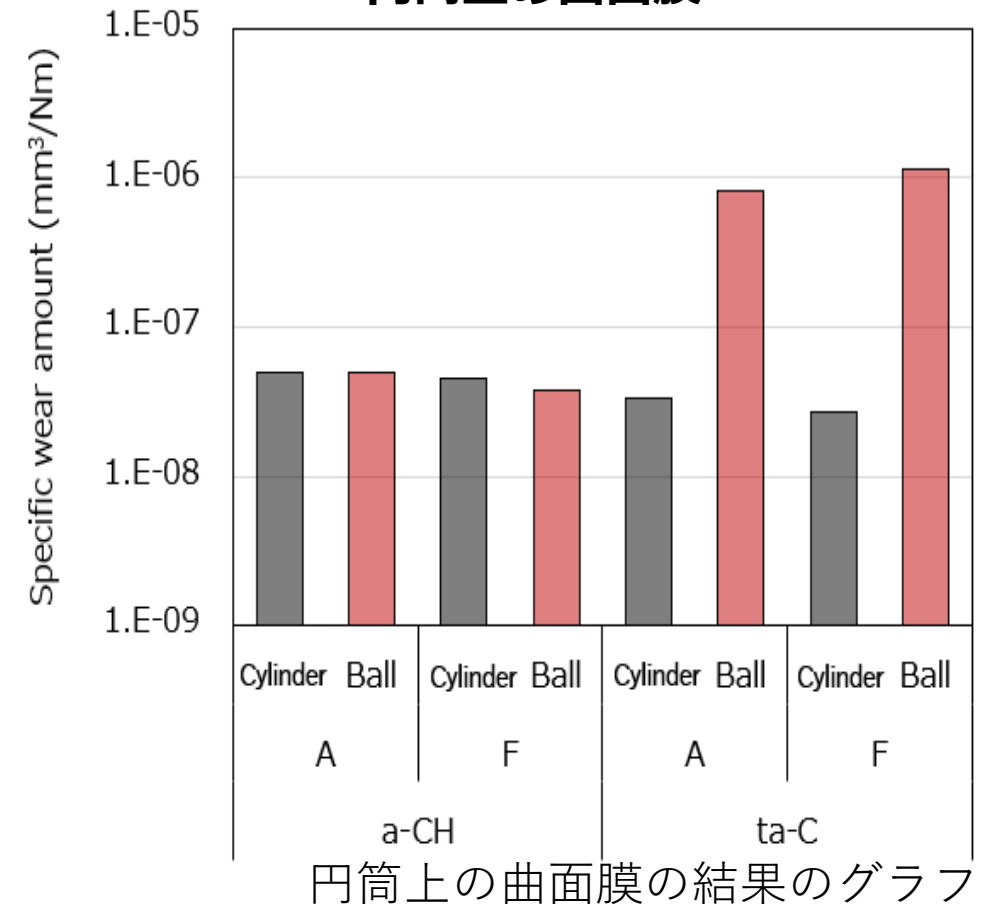
円板上の平面膜では：いずれの被膜種においてもCh-Bvと比較し、Ch-Avは表面粒子のサイズが大きい傾向がある
 円筒上の曲面膜では：膜厚の差異に関わらず、測定箇所において表面粒子に差異はない
 また、ta-Cと比較し、a-C:Hは基材粗さが表面粗さに影響されていると思われる

摩擦摩耗試験結果 SUJ2ボールを相手材とした比摩耗量 (SUJ2ボールとのBoD)

円板上の平面膜



円筒上の曲面膜



ta-Cの方がa-C:HよりDiskの比摩耗量は小さく、結合比(表参照)の増減と一致性があり、硬質性との関連性を裏付けてるように見える。また、ta-Cの方がBallの比摩耗量が大きくBallと比較しDiskが小さい事もDLC膜の硬質性を裏付けてるように見える。又、曲面膜の方が若干比摩耗量が大きいのは平坦で原子間力が大きく作用した為と推察される。

円板上の平面膜：Ch-Bv箇所と比較し、Ch-Av箇所はボールと被膜いずれも損耗が大きい
円筒上の曲面膜：測定箇所での大きな差異はなかった

Summary

トライボロジー部品上に成膜されるDLC膜について品質管理しつつ、自社開発への適応として、より良い品質をお客様に提供出来るようにするため、**ミクロな視点**の評価となる結合比の情報を精度良く評価できる「軟X線NEXAFS測定」結果を用いて**マクロ的な視点**を提供する「2次元マッピング手法の開発」を試みた。更にマクロ的特性の「膜厚及び摩擦摩耗」結果と表面のミクロ観察としての「SEM観察」結果と比較検討した。

定期的に実施される**品質管理**において、**迅速化と正確性の相反事項を適正化してDLC膜全体を評価するため『平面膜は直角交差する9点、円筒膜はジグザグ状に8点、多点測定しての2次元マッピング評価』**を実施した。試料としては、硬質膜としての活用事例が比較的多い**a-C:H膜（水素含有DLC）**と、 sp^3 結合の割合が多く硬質な**ta-C膜（水素フリーDLC）**について成膜し評価を行った。それらの結果は新規に導入した成膜装置の成膜パラメーターや被膜開発において貴重な情報となり得る。それらの結果は以下のものであった。

- (1) 平面膜と円筒膜共に2次元マッピングからta-C膜の結合比分布はa-C:H膜より均一であった。
- (2) 2次元マッピング、それらより得られる標準偏差から、測定箇所における結合比の差異の評価が比較的迅速に実施できた。

⇒放射光測定による結合比について、**2次元マッピング評価の有効性が確認できた。**

更に膜の特性に関連する**膜厚**にも**2次元マッピング手法**を応用し、成膜条件適正化につながる可能性を見出した。

結合比及び膜厚の2次元マッピング評価箇所と対応して**摩擦摩耗**と**SEM観察**を実施し、総合評価指標を得た。

平面膜9点と円筒膜8点の点数は適正な評価点の数かどうかは今後更なる検討を加えて行く必要がある。