

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

1 課題名

ta-C を含む DLC 膜中の結合状態の定量評価

2 測定にあたっての体制

【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

3 背景と測定目的

【背景】

地球環境保全のため脱炭素化社会の実現は SDGs の複数目標に繋がる重要事項である。自動車摺動部品や成形金型等を含むトライボロジー部品の表面処理、それらの高品質化によってもたらされる省エネルギー化は、これからの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社会になっても必要不可欠な技術分野である。特に自動車摺動部品のエネルギーロス低減のためには、DLC（Diamond-Like Carbon）等の硬質膜による表面処理は無くしてはならないものとなっており、被膜特性や結合状態を含む、被膜構造に関する知見は重要である。

これまで、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) はラマン分光において sp^3 結合を多く有することが分かっている。しかし、放射光の NEXAFS 法でのマッピング比較評価例はない。

【目的】

DLC 被膜の水素量及びその結合状態は摩擦係数や比摩耗量等の被膜特性に大きく影響することが明らかになっている。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、国内において弊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(マクロ的視点の情報)及び結合状態(ミクロ的視点の情報)を比較することで、それらが摩擦・摩耗特性に与える影響を評価し、今後の膜品質、膜開発へ反映させることを目的とする。その上で、詳細で厳密な比較が可能な放射光測定(NEXAFS)法によるデータとの比較が必要である。その比較をより有効にするため、作製条件と NEXAFS 測定で得られる平面膜や曲面膜の被膜構造(マクロ的視点の情報)及びそれらの膜の結合状態の二次元マッピング結果(ミクロ的視点の情報に基づくマクロ情報)との比較の手法の新たな試みの手がかりを掴むことを必要としている。このように軟 X 線 NEXAFS 法(次世代放射光施設使用を念頭)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。

4 測定方法

【試料・試料支持体の準備】

- ・ 4 種類の試料（基板：鋼材）

- (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
- (4) 円筒側面に形成した ta-C 曲面膜

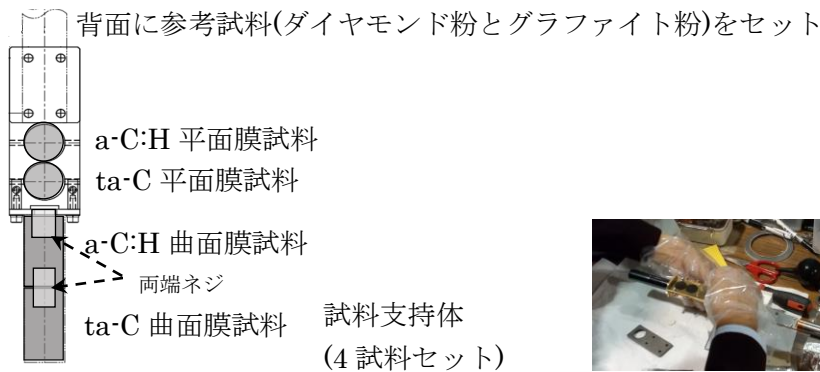


- ・ 試料支持体の製作

- (1) (2) (3) (4) の 4 試料と参考用試料のダイヤモンド粉とグラファイト粉をセットするための試料支持体(真鍮製)を製作した。

【試料のセットアップ】

- ・ 作製した試料支持体（下図）への試料セット



試料セットの様子

【測定手法の詳細】

- ・ 測定手法：軟 X 線 NEXAFS(TEY：全電子収量)法
- ・ エネルギー範囲(270[eV]~320[eV])
- ・ 測定領域点：平面膜は直角交差する 9 点, 円筒膜はジグザグ状に 8 点

【使用ビームライン】

ビームライン：BL-7A

【試料支持体の作製効果】

- ・ 標準試料測定 1.5 時間、試料測定時間 30 分/箇所
円板 9 点×2、円筒 8 点×2+測定位置変更=計 24 時間
標準試料のセット、測定 2 時間+(円板、円筒)4 試料÷6 時間
よって、約 5 時間の測定時間の短縮、位置決め精度向上



ビームライン：BL-7A

(東大・スペクトル：

軟 X 線 XAFS&XMCD 測定用)

5 結果及び考察

- ・ NEXAFS スペクトル

図 1 からわかるように、ta-C DLC と a-C:H DLC の $1s-\sigma^*$ 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。 $1s-\pi^*$ 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。293~294eV 付近に Graphite の $1s-\sigma^*$ 遷移が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。

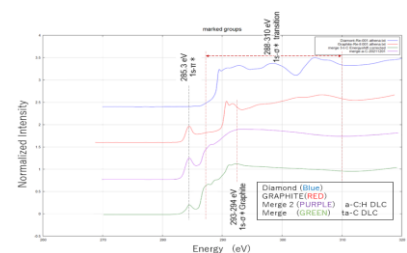


図 1 参照試料と DLC 膜の測定結果。

・結合比の2次元マッピング評価

ダイヤモンドは sp^3 混成軌道の三次元結晶であり、グラファイトは sp^2 混成軌道の二次元結晶である。一方で DLC 膜はこれらの sp^3 結合と sp^2 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。よって DLC 膜において、両結合の割合は下記で示される sp^3 比の「マイクロ視点の情報」は、膜特性がダイヤモンドに近いかグラファイトに近いかを示す指標となる。 sp^3 比は摺動部品にとって大切な摩耗摩擦特性に大きな影響を与えるため、特に重要な情報となっている。

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

この sp^3 比が膜全体でどのような分布になっているかどうか実用上重要な情報となる。そこで、マイクロ的情報を元にマクロ的な情報に加工された結合比の2次元マップで評価を実施した。品質管理においてコストパフォーマンスを良くするため迅速な測定が求められるが、より精度良く正確に把握するためには、測定点を出来るだけ多くする必要があり、これらは相反関係にある。それを適正化するための情報を得るため、今回は先ず下図の平面の9点領域と曲面の8点領域を測定点とし、2次元マッピング評価を行った。

表1 4試料の結合比まとめ

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

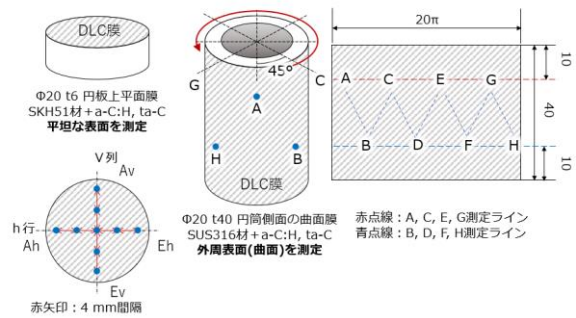
図2の平面膜の結合比マップから a-C:H は水平ライン(Ah~Eh)で Ah から比例的に減少し垂直ライン(Av~Ev)は中心で小さくなっている事が分る。一方、ta-C は僅かな変動があるが均一的になっていることが分った。表1から分るように sp^3 比の値は曲面膜の方が大きい傾向がある。また標準偏差 σ の値は平面膜の方が大きいので、局面膜の方が結合比のバラツキが少ないことを意味する。

・膜厚の2次元マッピング(簡易被膜構造情報)評価

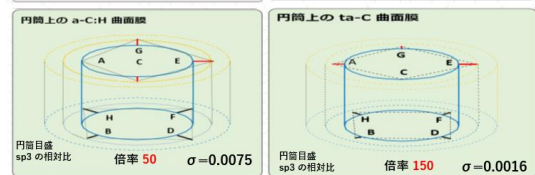
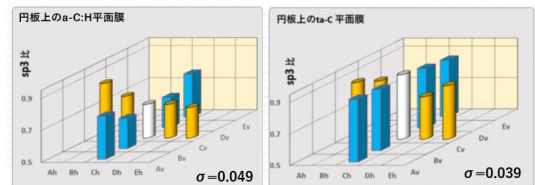
表2 DLC 膜厚まとめ(um).

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

図3の平面膜の膜厚マップから、いずれの DLC 被膜においてもエッジ部の膜厚の値は大きい傾向が確認された。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。膜厚と結合比の相関はないように見える。表2に示すように、ta-C 膜の膜厚は a-C:H より薄い。これらの結果は平面膜においては放電のエッジ効果、曲面膜においては試験片設置状況、成膜時のターゲット位置や回転状況に影響されるものであり、いずれのデータも成膜条件等に反映する上で有効な情報となる。

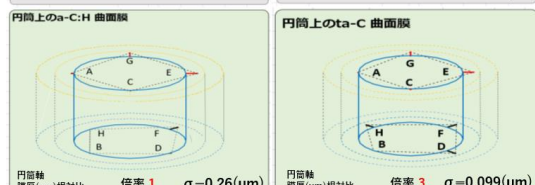
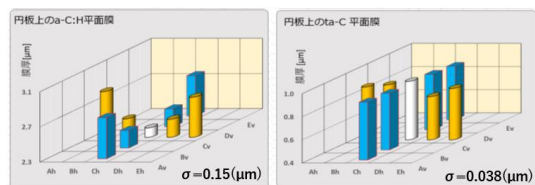


試料膜、評価箇所概要



— & — の長さ：それぞれ上部点と下部点領域の sp^3 比の最低値からの大きさに相当

図2 平面膜と曲面膜の sp^3 比の2次元マップ。



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

図3 平面膜と曲面膜の膜厚の2次元マップ。

・摩擦係数結果

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 4 に示す。試験箇所は Ch-Av(図 4) で実施した。a-C:H 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 膜は 0.10 程度に落ち着く結果となっており、ta-C 膜の方が小さく特性が良好な結果となっている。これらの値は、0.1~0.2 とされる DLC 膜の値と同じ結果であった。

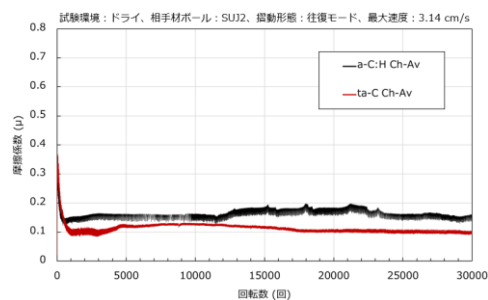


図 4 a-C:H 膜、ta-C 膜の摩擦係数試験結果。

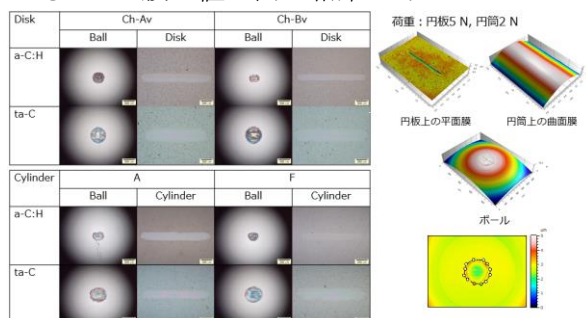


図 5 摩耗痕の観察結果(SUJ2 ボールと BoD)。

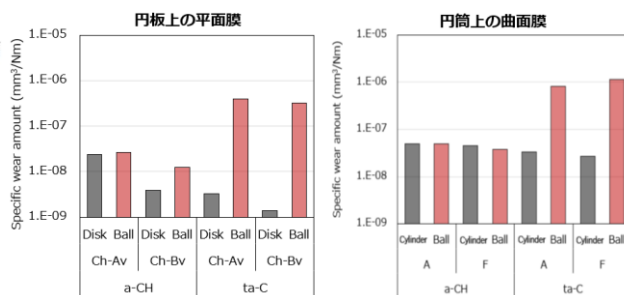


図 6 平面膜と曲面膜の比摩耗量。

・摩耗痕の観察結果

それぞれ各摩擦摩耗試験より得られた摩耗痕の観察を実施し、3D プロファイル形状除去後の摩耗によって生じた谷部の体積を摩耗体積とし、比摩耗量を算出した。図 5 より、ディスク摩耗痕はボールの摩耗痕に従いコントラストの異なる摩耗トラックが生じている。しかし高さ、深さの情報は得られないため、白色干渉顕微鏡により摩耗体積を求めた。

・比摩耗量の結果

図 6 から分るように、円板上の平面膜は Ch-Bv 箇所と比較し、Ch-Av 箇所はボールと被膜いずれも損耗が大きい。一方、円筒上の曲面膜は測定箇所での大きな差異はなかった。ta-C の方が a-C:H より Disk の摩耗量小さく、結合比(表 1 参照)の増減と相関があり、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 の摩耗量が大きく、Disk と Cylinder 共に小さい事も DLC 膜の硬質性が高いことを裏付けてるように見える。よって、品質向上の観点において、特に硬質膜においては表面状態に起因するアブレイブ性(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がなされるべきであることが推察される。

6 今後の課題

a-C:H と ta-C の平面膜 9 点と、それぞれの円筒膜 8 点の点数は適正な評価点の数かどうか、また測定位置の適正化についても、新規事業において試行を重ねて今後更なる検討を加えて行く必要がある。

7 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, 雀塚豪, 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.