

水素フリー-DLC膜の膜密度評価

利用者 安井治之、鷹合滋樹
所属 石川県工業試場

1. はじめに（背景、目的等）

金属材料が過酷な条件で摺動し合う自動車部品、工具部品等は低摩擦係数、耐剥離性、表面平滑性、高寿命化が要求される。また、低摩擦によるエネルギーの低減、油不要のドライ加工など環境への配慮を考慮したモノづくりが不可欠となっている。これに対応するには、これまでのDLC膜のさらなる高密度化と高硬度化を追求した膜の開発が要求される。我々はこのような課題に対し、アーキオンプレートング装置による高密度DLC膜の試作を行ってきた。しかし、DLC表面の密度の評価については、膜表面の硬さやラマン分光による間接的な定性的手法に頼らざるを得なかった。これに対し中性子を利用した反射率の分析密度の定量評価ができ、一般的なX線に比べ水素への感度が高いことから、本開発膜の評価において威力を発揮すると考え、DLC密度の評価への有効性を検討することを目的とした。

2. 実験方法

試験片はSiウェーハ上に密度の異なるDLCを成膜した4種類の試験片とした。反射率の測定には日本原子力研究開発機構東海研究所JRR-3内のSUIRENを使用した。装置の外観を図1に示す。実験は膜表面の反射率が測定できるように図2の光学系とし、臨界角付近の中性子回折強度を計測した。

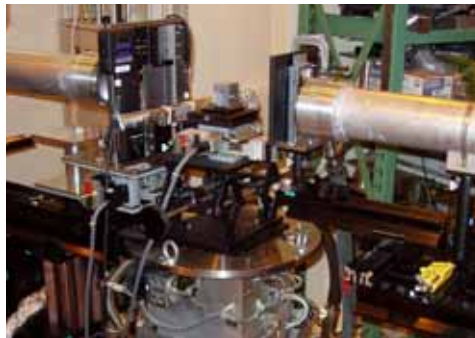


図1 反射率系SUIRENの外観

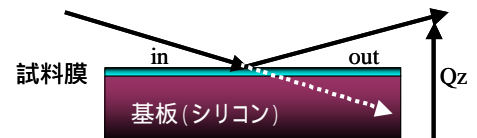


図2 DLC膜の中性子経路

3. 実験結果（図表を含めて）

DLC膜および水素フリーDLC膜の反射率の測定結果を図3に示す。図中の反射率の減少開始点（臨界角）は、水素フリーの場合、回折角度が大きくなっていることがわかる。また、臨界角よりも右の領域では、正弦波状の形状となり、それぞれ異なっていた。これはDLC膜の厚みが各材料とも異なっており、それぞれの膜厚に対応した結果となった。これらの波形に対し解析を行い、密度を計算した結果を表1に示す。その結果、水素フリーDLC膜は通常のDLC膜の密度を上回る 3.0g/cm^3 以上の高密度が得られ、本開発膜の有効性を検証することができた。今後の開発膜の評価技術として中性子の反射率計が有効であることが認められた。

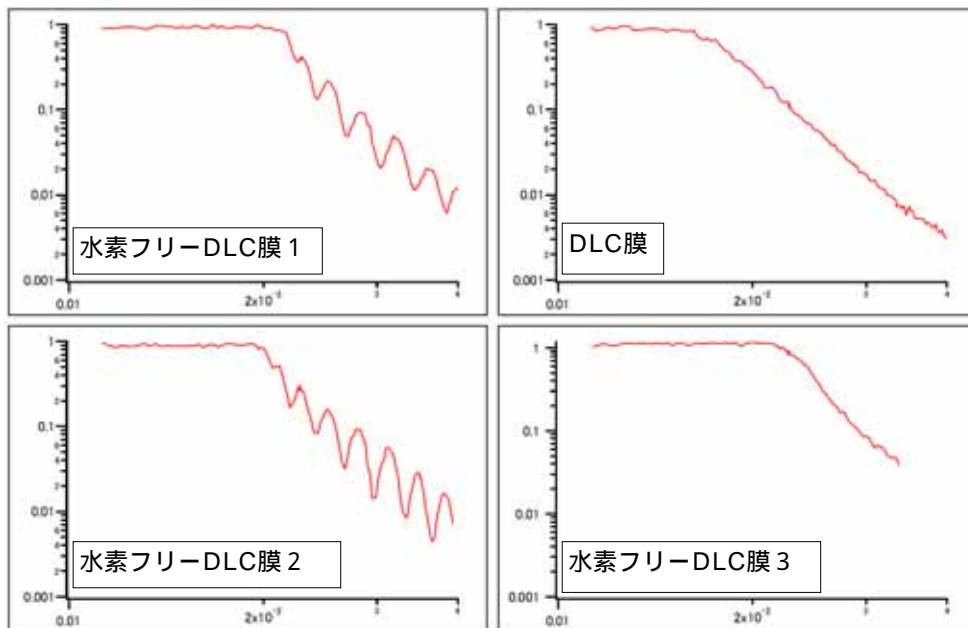


図3 DLC膜における反射率の測定結果（縦軸：反射率、横軸：走査角度[Q]）

表1 中性子反射率によるDLC膜の全反射、密度測定結果

試料	膜密度(g/cm^3)
DLC膜	1.95
水素フリーDLC膜1	2.85
水素フリーDLC膜2	2.45
水素フリーDLC膜3	3.19

4. まとめ

原子炉から発生する中性子を利用した反射率計により、薄膜の構造解析（臨界角度、密度等）を行うことができた。その結果、一般に多く利用されているDLC膜に対して水素フリーDLC膜は密度が高いことが確認できた。今後のDLC密度測定に対し、中性子反射率計が活用できると考えられる。

水素フリーDLC膜の膜密度評価技術の確立

利用者 安井 治之、鷹合 滋樹

所属 石川県工業試験場

1. 目的

表面処理のひとつであるDLC膜は摩擦係数が小さく、機械部品の摺動部に利用されている。その成膜方法の大半はCVD（化学的蒸着法）に代表されるようにCH系のガスを利用するため、必然的に、水素を含有する。この結果、ダイヤモンドなどの炭素膜に比べると密度が小さく、軟らかくなり、膜としての耐摩耗性、耐久性が劣ると言われている。そこで、我々はPVD（物理的手法）により水素フリーDLC膜を成膜した。本事業では、成膜条件と膜密度の関係について検討した。

2. 方法

実験ではJRR-3ビームホール内の中性子反射率計SUIRENを使用した。反射率計の外観を図1に示す。試料は全てシリコンウェハ上に膜厚100～500nmの膜を作製した。試料形状は中性子ビーム強度を稼ぐために高さ30mm×幅20mm以上になるようカットした。予めビーム調整を行い、反射率のスペクトルを得た。測定時間は1試料あたり約10時間であった。



図1 中性子反射率計の外観（左：入射スリット、中央：試料、右：検出器）

3. 実験結果

得られた反射率スペクトルの一例を図2に示す。水素フリーDLC膜と従来DLC膜の比較であるが、強度が減衰し始める点（臨界角度）がいずれも得られている。この臨界角は水素フリー膜の方が大きくなっている。これらの波形に対し、フィッティングを行い、膜密度を計算した結果を表1に示す。今回開発した膜は従来のDLC膜に対し、密度が約1.5～2倍になっていることが本実験により確認することができた。

表1 各試料の膜密度の解析結果

試料記号		密度 (g/cm ³)
水素フリーDLC	成膜条件A	3.10
	成膜条件B	3.02
	成膜条件C	3.01
	成膜条件D	3.02
従来DLC		1.50

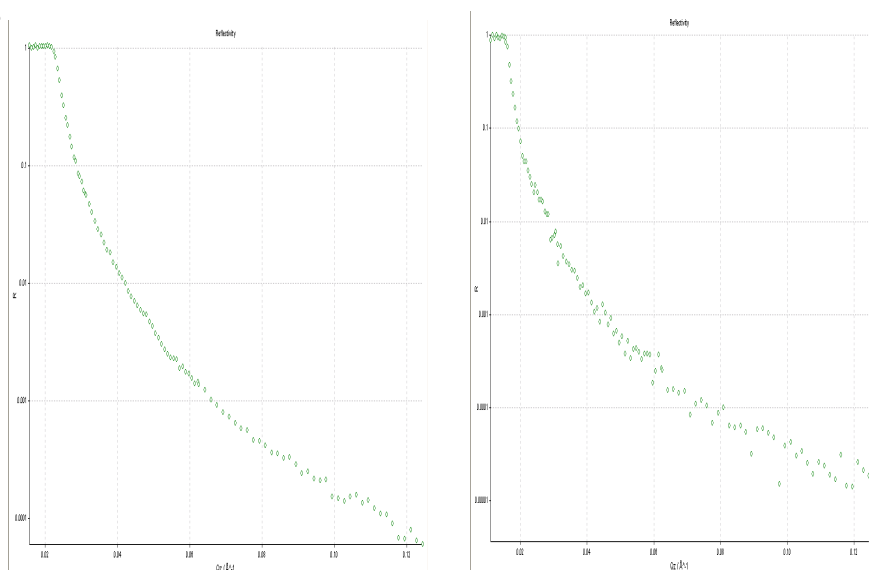


図2 中性子反射率スペクトル（左：成製膜条件Aの水素フリーDLC、右：従来DLC）

4. 結論・考察

本開発膜のDLC膜は、従来膜に対し、密度の向上が確認できた。その原因は製造方法に際し、水素の混入がないためと考えられる。今後、ラマン分光やX線光電子分光法などの評価結果と組み合わせることが今後の課題と思われる。今回得られた中性子反射率法の再現性・精度等は膜の製造方法との関係を鑑みると、信頼性も高く、今後の開発膜の定量評価方法として、活用することが期待される

DLC膜の膜密度に及ぼす添加元素の影響評価

利用者 安井 治之、鷹合 滋樹

所属 石川県工業試験場

1. はじめに

DLC（ダイヤモンドライクカーボン）膜は、摺動特性に優れるため、機械部品などの表面処理として多く利用されている。我々は耐熱性等の性能を向上させるために様々な添加元素を加える検討を行っているが、その製造プロセス上の理由から水素ガスの混入により密度が低下し、結果的には膜の硬度を阻害する要因となっている。そこで本課題では添加元素を有するDLC膜に対し、反射率法を利用した臨界角の測定を行い、膜密度に及ぼす製造条件の影響について検討を行った。

2. 実験目的

本課題では中性子反射率計を用いて、DLC膜の密度に及ぼす添加元素の影響を定量的に評価し、開発膜の品質向上に役立てることを目的とする。DLC膜の場合、耐熱性や撥水性などの付加機能を向上させるため、いくつかの添加元素が必要となるが、それに伴う密度変化への影響については不明な点が多い。そこで、代表的な元素を添加したサンプルの膜密度を測定することで、これらの影響を検証し、成膜条件へフィードバックさせる。また、従来の成膜装置により作製したサンプルと比較を行うことで装置改良の効果についても検討した。

3. 実験方法

実験ではJRR-3ビームホール内の中性子反射率計SUIRENを使用した。反射率計の外観を図1に示す。試料は開発膜（添加元素有、膜厚50nm）、開発膜（添加元素無し、膜厚51nm）、従来膜（膜厚230nm）の3種類とした。基板は全てシリコンの単結晶であり、試料形状は中性子ビーム強度を稼ぐために高さ30mm×幅20mm以上になるようカットした。予め試料高さ、あおり角度等の調整を行い、反射率のスペクトルを得た。測定時間は1試料あたり約7時間であった。



図1 中性子反射率計の外観（左手前：反射側検出器、中央：試料、右奥：入射側検出器）

4. 研究成果

得られた反射率プロファイルを図2に示す。いずれも臨界角が Q_z ($Q_z = 4 \sin \theta / \lambda = 2 \sin(2\theta) / \lambda$) で0.02以上と密度の高い膜が得られている。(a)の開発膜のみフリンジが観察された。このフリンジは膜厚あるいは面粗さに依存する。(a)と(b)の膜厚は同じであるため表面・界面の粗さや、密度の均一性が影響していると考えられる。添加元素の存在により、層間における不均一性が発生したことを示唆している。これらの波形に対し、各種パラメータ（粗さ、密度）の最適化を行ったシミュレーション結果と比較し、膜密度を計算した値を表1に示す。シミュレーションではフリープログラムのparrat32を用いた。添加元素の影響については、有無それぞれを比較すると密度の差で 0.07 g/cm^3 とほとんど変化がない。また、従来膜との比較をすると、今回開発した膜は従来の膜に比べると密度が約10%増加し、添加元素による密度の低下も見られないことがわかった。

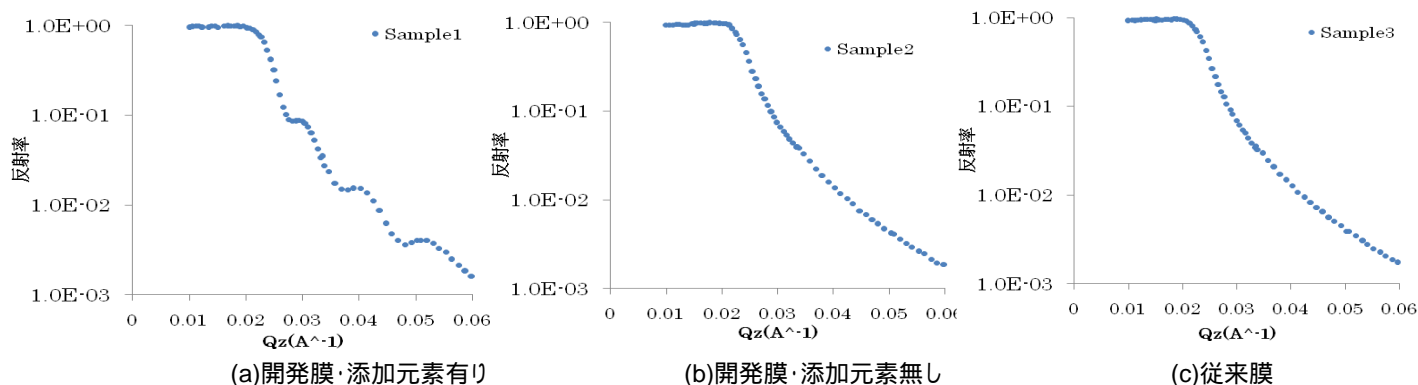


図2 Si基板上に成膜した各種DLC膜の中性子反射率プロファイル

5. 結論・考察

本開発膜のDLC膜は、従来膜に対し、密度の向上が確認できた。解析において添加元素の含有量を加味する必要があるが今回は数%程度と小さく、炭素単体の計算値を利用した。添加元素を考慮した場合、さらに密度は上がる方向になるため、密度への影響は小さいことが確認できた。中性子反射率法を利用したDLC膜の密度測定では、臨界角が明瞭であり、比較的容易に密度を評価することができた。本膜は炭素成分が主であるため特に有効と考えられる。今後も中性子による密度評価が炭素系薄膜の貴重な方法として、活用することが期待される。

表1 各試料の膜密度の解析結果

試料記号		密度(g/cm ³)
開発高密度DLC	添加元素有り	3.33
	添加元素無し	3.40
従来高密度DLC		3.14

6. 引用（参照）文献等

なし