

DLC 膜中含有水素の測定と DLC 膜特性の評価

藤巻 康人*¹⁾ 中尾 節男*²⁾ 上田 志津代*³⁾ 寺山 暢之*⁴⁾ 笹倉 大督*⁵⁾ 基 昭夫*⁶⁾

Measurement of the hydrogen content in DLC coating and evaluation of the film property

Yasuto Fujimaki*¹⁾, Setsuo Nakao*²⁾, Sizuyo Ueda*³⁾, Nobuyuki Terayama*⁴⁾, Daisuke Sasakura*⁵⁾, Akio Motoi*⁶⁾

キーワード: DLC, 含有水素量, 膜特性, 弾性反跳検出法, フーリエ変換型赤外分光分析, ボール研磨法膜厚測定

Keywords: DLC, Hydrogen content, Film property, ERDA, FT-IR, Calotest

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) は、低摩擦・低摩耗といった特性から、摺動部品や工具、金型等に用いられているが、含有水素量によって硬度や内部応力等膜の特性が変わることが知られている。従来から水素量測定に用いられている弾性反跳検出 (ERDA) 法は高価であるため、通常は膜の硬さ測定によって間接的に大まかな水素量の推定を行っているが、製品用途に応じた適切なコーティング条件を設定するために、DLC 膜を迅速・非破壊に評価できる手法が求められている。一方、フーリエ変換型赤外分光分析 (FT-IR) 法は結合水素量しか観測できないが、容易に非破壊で測定できることから、含有水素量の簡易評価法としての適用が期待できる。そこで PVD 法, PBII 法および CVD 法を用いて含有水素量の異なる DLC 膜を作製し、ERDA 法と FT-IR 法における測定結果の相関性を調べた。また、含有水素量と DLC 膜特性の関係について、摩擦試験による耐剥離性を比較検討した。

2. 供試材および試験方法

2.1 供試材 供試材の一覧を表 1 に示す。含有水素量測定試料は Si 基盤に 100nm 厚で DLC を直接コーティングし、膜厚および耐久性測定試料は超硬鏡面ディスク上に中間層と DLC を約 1 μ m 厚でコーティングした。

表 1. 供試材の成膜方法

成膜手法	試料番号	成膜ガス	基板バイアス (V)
PVD	1	Ar+C ₂ H ₂	-100
	2	Ar+C ₂ H ₂ +H ₂	-100
	3	Ar+CH ₄	-100
	4	Ar(水素フリー)	-100
PBII	5	C ₆ H ₅ CH ₃	-15,000
	6	C ₆ H ₅ CH ₃	-10,000
	7	C ₆ H ₅ CH ₃	-5,000
CVD	8	Ar+C ₂ H ₂	-600
	11	Ar+C ₂ H ₂	-500
	9	Ar+C ₂ H ₂	-400
	10	Ar+C ₂ H ₂	-300

2.2 試験方法および評価法 含有水素量の測定には ERDA 法を用い、結合水素量の測定には FT-IR 法を用いた。FT-IR 法は、高真空下で透過法により測定した。コーティング皮膜の膜厚はカロテスト法、硬度はナノインデントを用いて測定した。摩擦試験はボールオンディスク型摩擦摩耗試験機を用い、 Φ 6mm SUJ2 ボール 3 個を大気中 (28 $^{\circ}$ C, 62%RH)・無潤滑・摩擦速度 31mm/s で摺動させた。負荷荷重は摩擦距離 10m ごとに 100N から 1000N まで段階的に増加させ、摩擦係数が急激に上昇した荷重を耐久荷重とした。また、摺動面は金属顕微鏡による表面観察を行った。

3. 結果と考察

3.1 ERDA 法と FT-IR 法の相関性 表 2 に ERDA 法による含有水素量の測定結果を示す。ERDA 法によって得られた含有水素量を真値、FT-IR 法によって得られた C-H 基吸収帯の相対ピーク面積値を結合水素量として比較したとき、両者の間に $R^2=0.83$ の高い相関性が認められた (図 1)。これは、DLC 膜中含有水素量の定量に FT-IR 法が適用可能であることを示唆している。

表 2. 含有水素量の測定結果

成膜手法	成膜番号	含有水素量(at%)	
		ERDA	FT-IR
PVD	1	24.8	23.9
	2	25.4	27.6
	3	33.3	31.3
	4	4.8	—
PBII	5	19.0	—
	6	19.7	—
	7	21.3	—
CVD	8	24.0	24.1
	11	24.8	—
	9	32.7	33.6
	10	34.4	34.3

3.2 含有水素量と硬度の相関性 含有水素量と硬度の関係を図 2 に示す。PVD-DLC, CVD-DLC ともに、水素量が少ない皮膜ほど硬度が高くなっており、最大硬度は PVD-DLC で 41GPa, CVD-DLC で 26GPa であった。また、同じ水素量であっても CVD-DLC よりも PVD-DLC の方が約

*1) 城東支所

*2) 独立行政法人 産業技術総合研究所

*3) 株式会社 不二越

*4) 神港精機 株式会社

*5) プルカー・オブティクス株式会社

*6) パナテック

15GPaほど硬度が高かった。

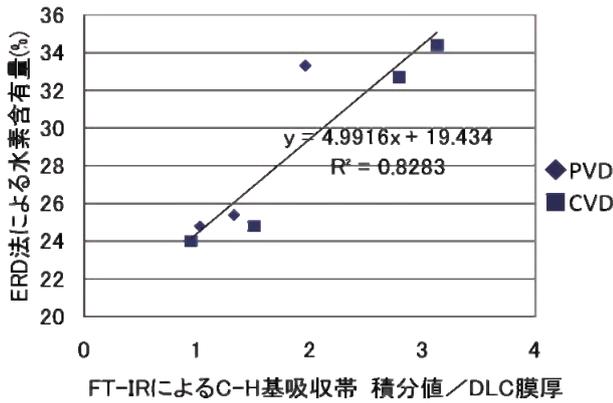


図1. ERDA 法と FT-IR 法による水素含有量の関係

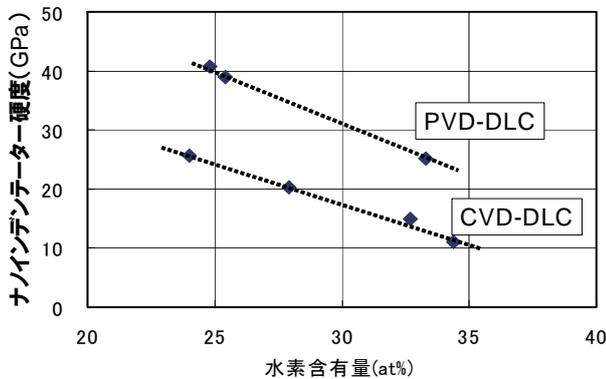


図2. 含有水素量と硬度の関係

3.3 膜厚測定結果 カロテスト法による膜厚測定を行った結果を図3に示す。DLCの膜厚はPVD法で0.8~1.1μm, CVD法で1.3~1.7μmだった。試験後の膜表面に膜厚による明確な差異は見られず、本実験で用いた膜厚のばらつき(～20%)程度では機械的性質や耐久性に大きな影響は与えないと推察された。

3.4 含有水素量とDLC皮膜の耐久性 各DLCのボールオンディスク試験結果を図4に示す。

PVD-DLCにおいては、含有水素量が24.8at%, 25.4at%および水素フリーDLCの耐久荷重は400~600N, 摩擦係数は0.14~0.2である一方、水素量が33.3at%のDLCの耐久荷重は1000N以上と高く、摩擦係数も0.06と低かった。高耐久皮膜を形成するには、中間層の最適化に加えて、皮膜の含有水素量をおおよそ30at%以上に制御することが望ましいと考えられる。

CVD-DLCにおいては、水素量24.8at%のDLCは耐久荷重が600N, 水素量33.6at%, 34.3at%のDLCでは1000N以上の耐久荷重を示した。摩擦係数も約0.1と低い値で安定しており、含有水素量が多いほど硬度が低く、耐久荷重が高くなる傾向があることがわかった。これは軟らかい皮膜ほど内部応力が小さく、高い耐久力を有しているためと考えられる。またCVD-DLCよりもPVD-DLCの方が、硬い皮膜であっても耐久荷重が高くなる傾向も認められた。

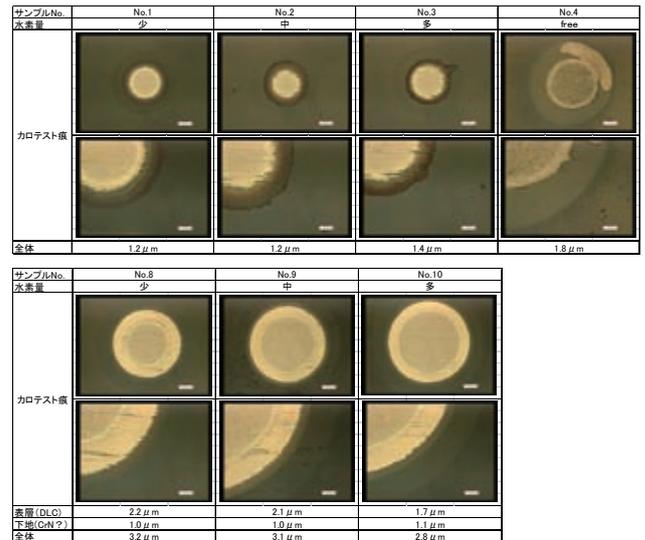


図3. カロテスト法による膜厚測定後のDLC膜表面

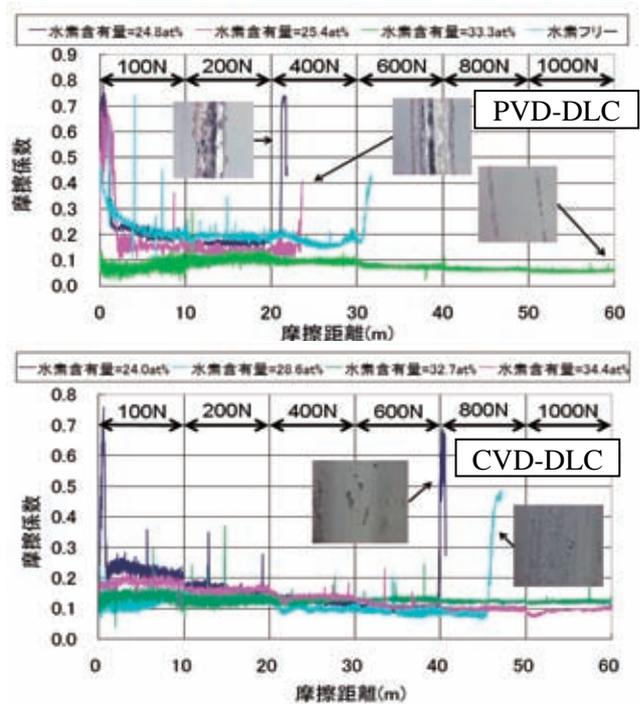


図4. ボールオンディスク試験結果

4. まとめ

- ①ERDA法による含有水素量とFT-IR法による結合水素量の間、 $R^2=0.83$ の高い相関性が認められた。
- ②DLC膜中含有水素量の増加に伴い、硬度と摩擦係数の低下および耐久性の向上が認められた。
- ③本研究での摩擦試験において高耐久皮膜を形成するには、含有水素量をおおよそ30at%以上に制御することが望ましいと考えられる。

(平成22年7月20日受付,平成22年10月20日再受付)

文 献

- (1) 斉藤秀俊 ほか: DLC膜ハンドブック, NTS, p.80-91(2006)
- (2) 基 昭夫 ほか: トライボロジー会議予稿集, p.405-406(2009)
- (3) 池永 勝: 高機能化のためのDLC成膜技術, p.126-138(2007)