

PBII 法で成膜した DLC 皮膜の浮沈法による密度測定

服 部 悟*¹
 坂 之 上 悦 典*²
 松 延 剛*³
 茶 谷 原 昭 義*⁴

[要 旨]

DLC 皮膜構造を評価するパラメータのうち皮膜密度に注目し、特別な装置を用いずに測定する方法として浮沈法による密度測定を行い、X線反射率法による密度と比較し検討した。PBII 法により成膜条件を変えた DLC 皮膜を成膜し浮沈法で測定したところ、0.01g/cm³程度の分解能での評価が可能であり、またX線反射率法で求めた密度とも良い相関を示した。

1 はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) は高硬度かつ低摩擦係数であることから摺動部品を中心に適用が進み、さらに化学的安定性や生体適合性、ガスバリア性などの優れた特性を利用して用途が拡大している。その中で DLC 皮膜は成膜方式・装置が多様で、また成膜条件により膜構造が大きく変化し、硬さをはじめとする特性値が変化する。生産レベルでは硬さ試験や摩擦特性試験などを行い評価しているが、試験方法・条件が変われば異なった結果が得られ膜構造を正確に評価することが難しい。DLC 皮膜構造は、SP²/SP³比、結合水素量、遊離水素量、密度などからトータル的に評価されているが、その測定には高価な設備・装置を必要とし、手軽に測定することができない。そこで評価指標のなかで、SP²/SP³の炭素ネットワーク構造や水素含有量、自由空間体積などを反映すると考えられる密度に注目し、特別な設備を使用せずに

簡易に測定する方法として、密度を調整した液体中での DLC 皮膜の浮上/沈降により密度を判定する「浮沈法」による密度評価について検討した。

2 実験方法

2. 1 試験サンプル作製

DLC の成膜には PBII 方式成膜装置 (PIAD-CCP (株)プラズマイオンアシスト) を使用し、成膜条件は表 1 に示すように、皮膜構造・組成の異なる皮膜を得ることを目的に原料ガス種・負高圧パルス電圧を選択した。DLC 薄片採取用基材として市販のアルミ箔 (厚さ 20 μm) を用い平面電極上に貼り付け各条件で成膜した。DLC 成膜したアルミ箔はアセトンで超音波洗浄した後、塩酸 : 硝酸 : 蒸留水を 1:1:2 で混合した溶解液に投入し完全にアルミ箔を溶解し濾過後、蒸留水で洗浄し 130℃の恒温槽中で乾燥させ DLC 薄片を採取した。成膜時には同時にシリコンウェハを貼り付け、X 線反射率測定用サンプルとした。

表 1 成膜条件

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
成膜ガス	C ₂ H ₂			C ₇ H ₈		CH ₄	
パルス電圧 kV	5	3	1	5		5	
RF出力 W	100			100		100	300
成膜時間 h	4			4	1	8	

- * 1 基盤技術課 副主査
 * 2 基盤技術課 主任研究員
 * 3 応用技術課 主任研究員
 * 4 (独)産業技術総合研究所 ダイヤモンド研究ラボ

2. 2 浮沈法による密度測定

浸せき液の密度測定にはハンドヘルド型密度計 (DMA35 (株)アントンパール・ジャパン) を使用した。浸せき液には重液としてブロロホルム (和光純薬工業 (株)) を用い、エタノール (99.5% 含有 上野化学工業 (株)) と混合し必要な密度範囲の浸せき液を調製した。浸せき液の密度測定および DLC 薄片の不沈状態の確認は、 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の温度環境下で行った。得られた DLC 皮膜密度の比較参照として、同時に成膜したシリコンウェハ上の DLC 皮膜を X 線回折装置 (smartLab (株)リガク) を使用し X 線反射率法 (XRR 法) により測定した。

3 結果及び考察

3. 1 DLC 薄片の採取

今回の各成膜条件で作製した皮膜からは、図 1 に一例を示すように、DLC に特徴的なラマンスペクトルが得られた。

DLC 薄片を採取するため、DLC を成膜したアルミ箔基材を塩酸・硝酸混合溶液で溶解後、ろ過・洗浄し図 2 に示すような DLC 薄片を採取することができた。DLC 薄片は、成膜条件の違いによる膜応力や膜厚によって色調や形状が異なっている

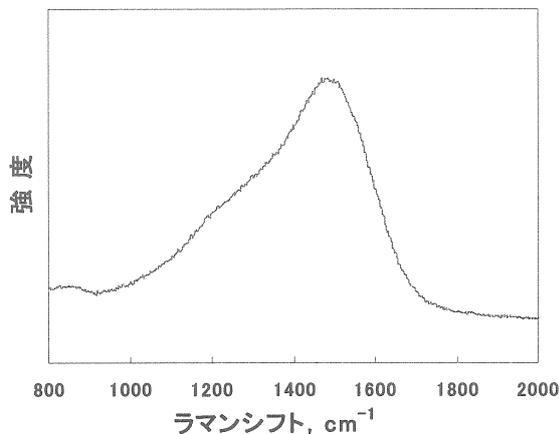


図 1 成膜した DLC 膜のラマンスペクトルの一例 (成膜条件①)

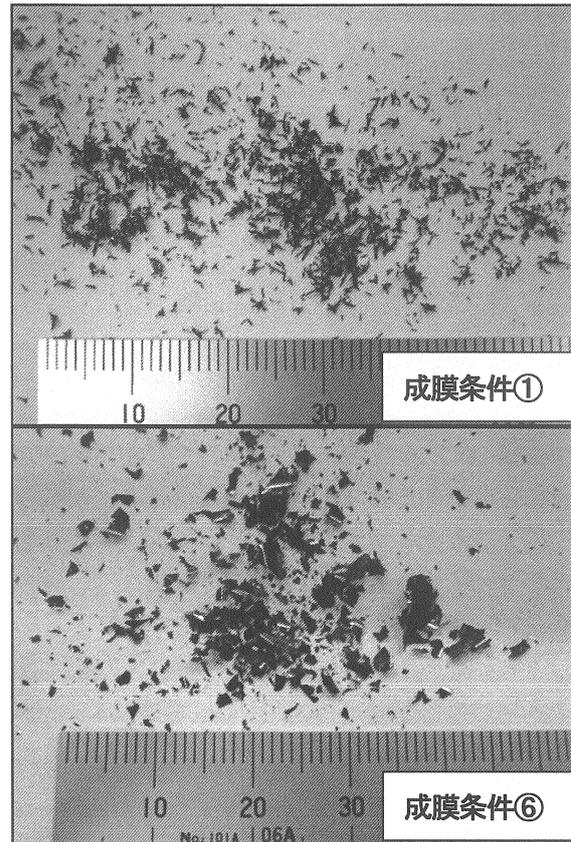


図 2 採取した DLC 薄片

3. 2 浸せき液の調製

DLC 皮膜密度の温度依存性は、同じ炭素素材である黒鉛やダイヤモンド等の熱膨張率から推察すると室内環境の温度変化程度では、ほぼ無視できる程度だと考えられるが、液体の比重は温度に敏感であるので浸せき液密度の温度による変化を調べた。実験で使用したブロロホルムは安定剤として 10~20vol% のエタノールを含有しているものであるが、熱膨張係数等は示されていないので各温度での密度測定の実測値から、密度変化量は室温付近では 1°C あたり約 0.006 g/cm^3 であった。同様にエタノールについても実測値から約 0.001 g/cm^3 であった。これらを混合した浸せき液密度の温度による変化量は、その混合割合によって変わると思われるが今回調製した密度 $1.3 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ の混合液では 1°C あたり約 0.002 g/cm^3 であり、 0.01 g/cm^3 台の密度を判定するうえでは一定温度

下で測定するか、事前に使用する浸せき液密度の温度変化量を把握しておく必要がある。

3. 3 浮沈法による密度測定

この得られた DLC 薄片をまず大まかに 0.1g/cm^3 刻みで調製した浸せき液中に投入し静置したところ、数分～1時間の間に比較的スムーズに浮上もしくは沈降した。続いて浮上と沈降を示した密度間を適宜 0.01g/cm^3 単位で調製し DLC 薄片を投入し静置したが、浸せき液と DLC 薄片の密度差が小さくなってくると浮上/沈降の分離に時間がかかる。そこで遠心分離機を使用して浮上/沈降分離を試みたが、効果が無かった。回転動作中の振動や遠心分離機槽内の温度変化による浸せき液の対流が原因と思われる。そこで試料の静置は空気の対流による温度変化を軽減するため空調で温度を保った室内に設置したデシケータ中に保管し、浮上/沈降を待って密度を判定した。成膜条件の異なる皮膜によって分離の遅速はあるが、数時間から半日程度で図3のように浮上/沈降分離した。DLC 皮膜密度に近い 1.72g/cm^3 、 1.73g/cm^3 の浸せき液中では、沈降もしくは浮上している薄片と浮遊している薄片が共存している。平面電極上の端部付近と中央部では成膜レートに差があることや、PBII 方式で成膜した DLC 皮膜の水素量を弾性反跳法 (ERDA) で測定した結果から膜厚方向に水素量の変動があることが報告されており¹⁾、成膜過程で

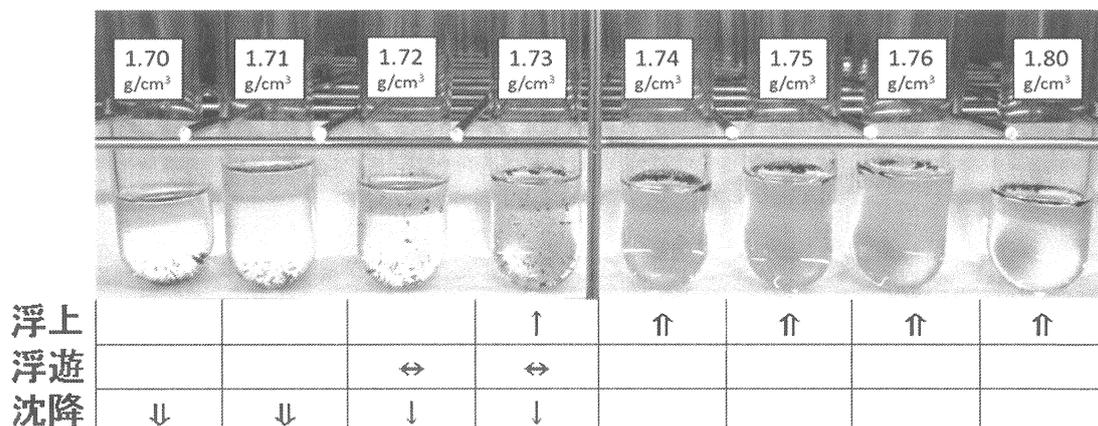
表2 浮沈法で求めた各成膜条件の DLC 密度

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
成膜ガス	C ₂ H ₂			C ₇ H ₈		CH ₄	
パルス電圧 kV	5	3	1	5		5	
RF出力 W	100			100		100	300
成膜時間 h	4			4	1	8	
膜厚 μm	1.21	0.73	0.23	3.69	1.32	0.28	
密度 (g/cm ³)	1.73	1.59	1.36	1.54	1.54	1.61	1.59

のプラズマ密度の変動や平面電極面内でのパルス電圧印可による電界・電流密度分布などにより皮膜構造に変化があり密度差が生じていることが推察される。図3の写真の下に、DLC 皮膜の浮沈状態を矢印で示したが、浮遊している薄片の割合がもっと多いものを DLC の密度と判定し、成膜条件①のサンプルでは 1.73g/cm^3 とした。いくらか主観的判断が入る余地はあるが、この方法では 0.01g/cm^3 単位での密度の判定が可能である。他の成膜条件のものについても同様に判定し表2に示す。ガス種の違い (①C₂H₂, ④C₇H₈, ⑥CH₄) やパルス電圧の変化 (①5kV, ②3kV, ③1kV) による密度変化が求められた。また、成膜条件④と⑤では、膜厚がそれぞれ $3.7\mu\text{m}$ 、 $1.3\mu\text{m}$ と異なるが、同じ密度が得られており摺動部材等に用いられる実用的な $1\mu\text{m}$ 前後の皮膜では膜厚の影響はないことが分かった。

次にこの浮沈法で求められた密度の妥当性を判断するために、DLC など薄膜の密度評価に用いら

図3 浸せき液中での DLC 薄片の浮沈状態 (成膜条件①)



れているX線反射率法により求めた密度との比較を図4に示す。X線反射率法での密度評価は、測定チャートのX線反射強度が急激に減少する入射角から計算により求めることができるが²⁾、計算式には皮膜の組成が必要となる。PBIID法で成膜したDLC皮膜は炭素と水素で構成されており水素量を知る必要があるが、水素量の測定には弾性反跳散乱分析法(ERDA)という特殊かつ高価な装置を使用しなければならないため、今回は測定を行っていないが、PBIID法で成膜したDLC皮膜の水素量を測定した報告¹⁾³⁾から今回成膜したDLC皮膜は20~35at%の範囲の水素量であると仮定し、図4ではその範囲で計算した密度を幅で示し、その幅は0.03 g/cm³程度であった。また、X線反射率法で求めた成膜条件の違いによる皮膜密度の変化は、浮沈法で求めたものと同じ傾向を示したが、数値としてはすべて低い値を示しその差は最大で0.1 g/cm³となった。浮沈法での値が高くなった理由として浸せき液の影響が考えられたため、有機化合物溶媒であったプロロホルム-エタノール溶液に替え、塩化亜鉛水溶液で浸せき液を調整し同様に測定を行った。PBIID法によるDLC皮膜はC-H結合を含み疎水性があることから塩化亜鉛水溶液には非イオン界面活性剤を微量加えた。その結果は、プロモホルム-エタノール溶液とほぼ同じ値が得られたことから、浸せき液の影響は少ないと考えられる。その他の要因として、DLCを成膜した基材がアルミ箔とSiウエハーとで異なることが膜構造に違いを生じている可能性も考えられるので、今後検討を行いたい。

4 まとめ

PBIID法で成膜したDLC皮膜の膜構造を評価する指標の一つとして密度に注目し、簡易に測定する方法として浮沈法による密度測定を検討したところ、以下の知見が得られた。

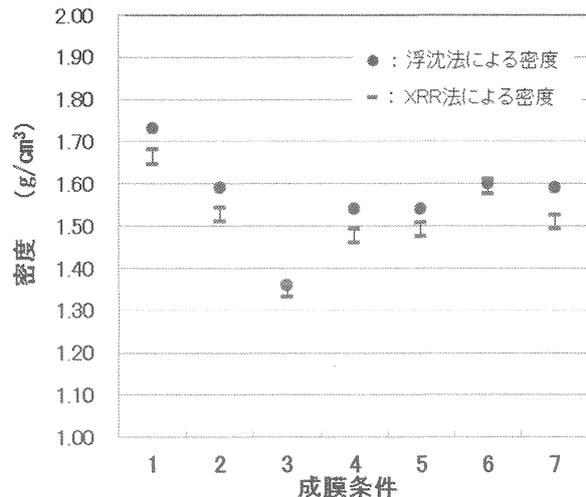


図4 浮沈法により求めた密度とX線反射率法による密度との比較

- 1) アルミ箔を基材としDLCを成膜後、酸で基材を溶解することで用意にDLC薄片を得ることができた。
- 2) プロモホルム-エタノール溶液および塩化亜鉛水溶液を用いた浸せき液で0.01 g/cm³単位での密度判定が可能であった。
- 3) 今回検討した浮沈法で得られた密度は、X線反射率法で得られた密度と良い相関を示したが、最大0.1 g/cm³程度高い値であった。

謝辞

本研究を行うにあたり、X線反射率法のご指導をいただきました兵庫県立工業技術センター材料技術部 石原嗣生 様に感謝いたします。

(参考文献)

- 1) 安井浩之, 栗津薫, 檜本洋: 石川県工業試験場 平成14年度研究報告, vol.52
- 2) 斉藤秀俊ほか: DLC膜ハンドブック, NTS, p291-296, (2006)
- 3) 藤巻 康人, 他: 東京都立産業技術研究センター研究報告, 第5号, P112-113 (2010)

低融機能性フリット絵画用無鉛絵具製造法の改善研究 —高速昇温溶融法によるトルコ青無鉛岩絵具の特性について—

矢野 秀樹*¹

森 秀次*²

中川 晴雄*³

大田 陸夫*⁴

[要 旨]

今回の研究では、既製品のトルコ青岩絵具に用いるトルコ青顔料と6種類の組成の異なる低融点無鉛フリットを用い昇温速度を従来の10倍以上アップした20°C/minの高速昇温、溶融温度を通常の800°Cから100°C低下した700°Cまでの範囲でトルコ青岩絵具溶融塊を作成し、それを岩絵具化して描画試料を作成し、トルコ青岩絵具の各種特性について検討した。以上の結果、高速昇温溶融法で作成したトルコ青無鉛岩絵具では、今回のフリット組成変動範囲ではその発色に殆ど影響が無いこと、溶融温度800°C~700°Cの溶融塊の溶融状態は温度が高い程良くなり、熔けの優れない溶融温度700°Cの溶融塊においても充分融結し、粉碎分級による岩絵具化が可能な状態であった。また何れの高速昇温溶融法トルコ青岩絵具の加飾状況も良好であり、環境汚染混合ガス処理試験においても、何れも良好な耐ガス特性を示した。この高速昇温溶融法により無鉛岩絵具製造時間の短縮等の大幅な省エネ効果が期待できる。

1 はじめに

日本画絵画用絵具においては、現用岩絵具が有鉛であることから環境汚染ガスによる変質、廃棄物の環境汚染等の問題があり、無鉛化が急務となっている^{1~3)}。昨年度は、これまでの研究により量産化技術が確立できた絵画用無鉛岩絵具(研究中絵具の一部)について、6色系統色60件の製品化に成功した。通常、無鉛岩絵具は、低融点機能性無鉛フリット及び顔料の混合物を加熱して絵具の母体となる溶融塊を作成し、それを粉碎分級して

製造されるが、この研究では、対象を製品化絵具の内トルコ青顔料の無鉛岩絵具に特定し、その溶融塊について、主要原料の低融点機能性フリット組成を変え、加熱速度を通常の10倍に高速化した場合に形成する溶融温度800~700°Cの溶融塊及び粉碎分級後の無鉛岩絵具及び描画試料の性状、特性について検討した。

2 目的

低融点機能性無鉛ガラス及び顔料から作成される絵画用無鉛岩絵具の母体となる溶融塊は、使用する低融点機能性無鉛フリットの熱特性や溶融炉の関係から、通常、昇温速度約2°C/min、溶融温度800°Cで作成しており、

*1 基盤技術課 副主査(再任用)

*2 酒井硝子株式会社

*3 ナカガワ胡粉絵具株式会社

*4 京都府特別技術指導員