

平成 23 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「軽金属材料及びプラスチックへの水素フリーDLC 低温成膜技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成 24 年 3 月

委託者 関東経済産業局

委託先 JFE テクノリサーチ株式会社

目 次

第1章 研究開発の概要.....	1
1.1 研究開発の背景・研究目的及び目標.....	1
1.2 研究体制.....	2
1.3 成果概要.....	6
1.4 プロジェクト連絡窓口.....	6
第2章 本論.....	7
2.1 機能性水素フリーDLC 成膜装置フィルム巻取り機構の開発試作.....	7
2.2 機能性水素フリーDLC による高機能フィルムの作製と実製品を想定した実機評価試験.....	12
第3章 全体総括.....	17
3.1 初年度の研究開発成果について.....	17
3.2 本年度の研究開発成果について.....	17
3.3 研究開発後の課題・事業化展開.....	17

第1章 研究開発の概要

1.1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1.1.1 研究背景

川下製造業者からは、一般機械、電気機械、輸送機械、精密機械、金属製品等の高度化に伴い非熱処理部材である軽金属材料やプラスチックを利用した部品軽量化の要求が高い。今後積極的な活用が期待される非熱処理部材である軽金属材料及びプラスチックにおいては、耐久性等を向上させるための環境配慮がなされた表面処理技術が重要となる。処理温度を下げるとともに、耐久性能を向上させた DLC 成膜技術により、これらの材料の高機能化を達成するための新たな技術を開発する。これにより環境に配慮した低温処理技術による新しい DLC 成膜を施した非熱処理材による軽量・高強度・高耐久な部品を開発する。

耐久性の向上に効果がある DLC 薄膜も、高硬度の DLC は、高温で成膜するため基材との密着性が十分でなく、低温で高硬度の DLC 成膜技術の開発が望まれていた。新たに開発する技術では、処理温度が低いことから、耐熱性に劣る軽金属材料やプラスチックへの成膜が可能であると同時に、低温処理により熱応力が抑えられることから優れた密着性が得られるところが特長である。本研究開発では、高密度プラズマを用いたパルススパッタリング法による高機能性水素フリー DLC 成膜技術を確立する。また、その機能を評価し新たなアプリケーションの探索も行う。

1.1.2 研究目的および目標

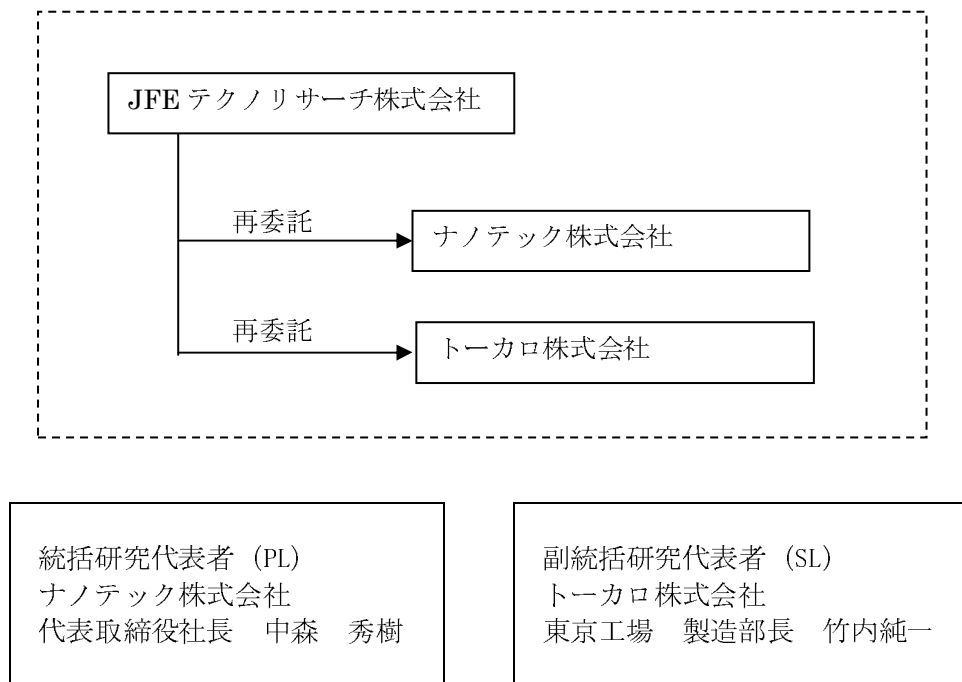
軽金属材料やプラスチックは、地球環境保全の観点から各種部材の軽量化のために積極的な活用が期待されているものの、従来技術では熱による変形・劣化等の問題から耐久性を向上させることが困難で、用途が限られている。本研究開発は、耐久性能を飛躍的に向上させる水素を含有しない強固な DLC 薄膜を低温プロセスにより形成する技術を開発し、軽量・高強度・高耐久性部材の製造技術高度化を達成することを目的とする。

研究の目標として、幅 100 mm 以上の巻取り機構の付いた機能性水素フリーDLC 成膜技術の開発を行う。また、実製品と同材料に機能性水素フリーDLC を成膜し、各種試験を行うことで、事業化に向けたアプリケーション開発を行う。主な目標は次の通り。①機能性水素フリーDLC が耐腐食性を有する、②機能性水素フリーDLC が変色、膜抜け剥離がない、③従来 DLC と比較して 80%以上スクラッチ押し込み深さの低減が可能、④透過率 80%以上、⑤1,000℃の高温で変色、膜抜け剥離がない。

1.2 研究体制

1.2.1 研究組織及び管理体制（役職等は、平成 24 年 3 月 1 日現在）

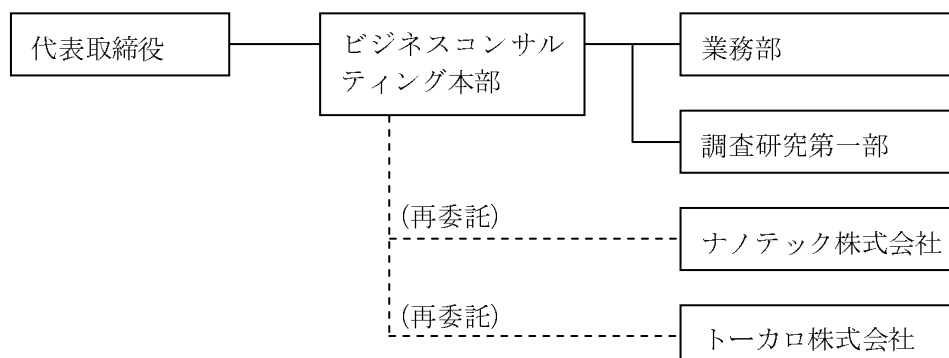
1) 研究組織（全体）



2) 管理体制

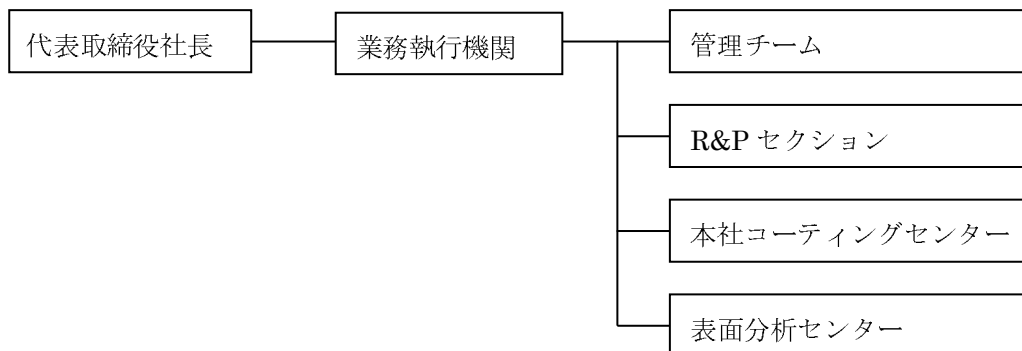
①事業管理者

[JFE テクノリサーチ株式会社]

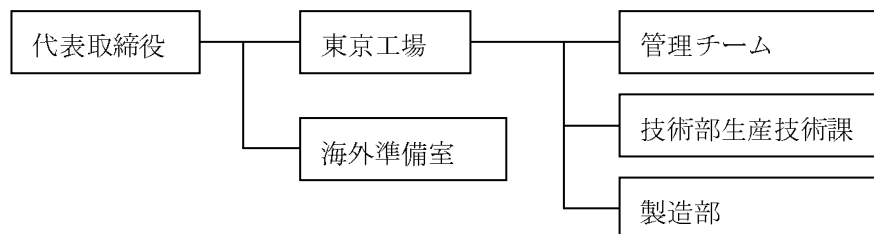


② 再委託先

[ナノテック株式会社]



[トーカロ株式会社]



3) 管理員及び研究員

【事業管理者】

JFE テクノリサーチ株式会社

(管理員)

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
小川 厚	ビジネスコンサルティング本部 調査研究第一部 主査	③
高嶋 わか菜	ビジネスコンサルティング本部 調査研究第一部 担当	③
湯元 範子	ビジネスコンサルティング本部 調査研究第一部 担当	③
三浦 琴絵	ビジネスコンサルティング本部 調査研究第一部 担当	③
松山 隼也	ビジネスコンサルティング本部 調査研究第一部 委託研究員	③
中山 寿夫	ビジネスコンサルティング本部 業務部 主査	③
石黒 美穂	ビジネスコンサルティング本部 業務部 担当	③

【再委託先】

ナノテック株式会社

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
中森 秀樹	代表取締役社長	①②
行村 建	R&P セクション	①②
平塚 傑工	R&P セクション 次長補佐	①②
東 晃由	R&P セクション 課員	①②
瀬戸 博文	R&P セクション 課長代理	①②
篠塚 剛	R&P セクション 主任	①②
横田 達也	R&P セクション 課長代理	①②
森垣 史人	表面分析センター 課員	①②
西浜 孝	本社コーティングセンター 課員	①②
谷川 武	本社コーティングセンター 課員	①②

トーカロ株式会社

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
竹内 純一	東京工場 製造部長	②
小林 啓悟	東京工場 技術部 生産技術課 課長	②
永井 正也	東京工場 技術部 生産技術課 主任	②
緒方 俊秀	東京工場 技術部 生産技術課 課員	②
黒木 信之	海外準備室長	②

4) 経理担当社及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

JFE テクノリサーチ株式会社

(経理担当者) ビジネスコンサルティング本部 業務部 主査 中山 寿夫
(業務管理者) 取締役 ビジネスコンサルティング本部長 田中 靖

(再委託先)

ナノテック株式会社

(経理担当者) 管理チーム課長 小川 真司
(業務管理者) 業務執行機関取締役 三浦 周二

トーカロ株式会社

(経理担当者) 東京工場 管理チームリーダー 大田 真慈
(業務管理者) 東京工場 製造部長 竹内 純一

5) 他からの指導・協力者

【開発推進委員会委員】

氏名	所属・役職	備考
中森 秀樹	ナノテック株式会社 代表取締役社長	PL
竹内 純一	トーカロ株式会社 東京工場 製造部長	SL
行村 建	ナノテック株式会社 R&P セクション	
平塚 傑工	ナノテック株式会社 R&P セクション 次長補佐	
小林 啓悟	トーカロ株式会社 技術部 生産技術課 課長	
小川 厚	JFE テクノリサーチ株式会社 ビジネスコンサルティング本部 調査研究第一部 主査	
松山 隼也	JFE テクノリサーチ株式会社 ビジネスコンサルティング本部 調査研究第一部 委託研究員	
時末 光	学校法人日本大学 名誉教授	アドバイザー
浅見 重則	一般社団法人軽金属溶接協会 副会長	アドバイザー
鈴木 薫	学校法人日本大学 理工学部電気子工学科 教授	アドバイザー
高橋 秀雄	独立行政法人国立高等専門学校機構 木更津工業高等専門学校 教授	アドバイザー
小木曽 久人	独立行政法人産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門 集積加工研究グループ 主任研究員	アドバイザー

【オブザーバー】

氏名	所属・役職	備考
片岡 秀一	経済産業省関東経済産業局 産業部 製造産業課 ものづくり基盤技術専門官	平成 23 年 6 月まで
古川 貴重	経済産業省関東経済産業局 産業部 製造産業課 ものづくり基盤技術専門官	平成 23 年 7 月から

1.3 成果概要

新しく開発した大電力高圧パルス電源により超高密度カーボンプラズマ生成技術を確立し、この高密度プラズマ生成技術を用いることで、表面が滑らかで格段に優れた耐久性を有する、水素を含有しない高硬度 DLC を 80 ℃ 以下の低温で生成させることが可能になった。これにより、高温での処理が難しい軽金属材料やプラスチックに、高機能水素フリーDLC を成膜することができるようになった。

また、この低温成膜技術を用いたフィルム巻取りスパッタリング装置を設計・開発し、PET（ポリエチレンテレフタレート）を始めとするプラスチックフィルム上に $10^{-2} [\Omega \cdot \text{cm}]$ の導電性を持った DLC や、従来の DLC と比較してガスバリア性の高い DLC を連続的に成膜することが可能になった。

1.4 プロジェクト連絡窓口

JFE テクノリサーチ株式会社

ビジネスコンサルティング本部 調査研究第一部 主査 小川 厚

電話 03-3510-3438、電子メール ogawa@jfe-tec.co.jp

第2章 本論

2.1 機能性水素フリーDLC 成膜装置フィルム巻取り機構の開発試作

2.1.1 フィルム巻取り機構の設計

幅 200 mm までのフィルムの巻取り機構を備えたフィルム巻取り式スパッタリング装置の設計及び組立を行った。

フィルム巻取りは、付与するテンション（張力）が機能性水素フリーDLC に変形をもたらさないよう、調整機構を取り付け、一定のテンションで巻出し真空槽から引き出すことが可能である。

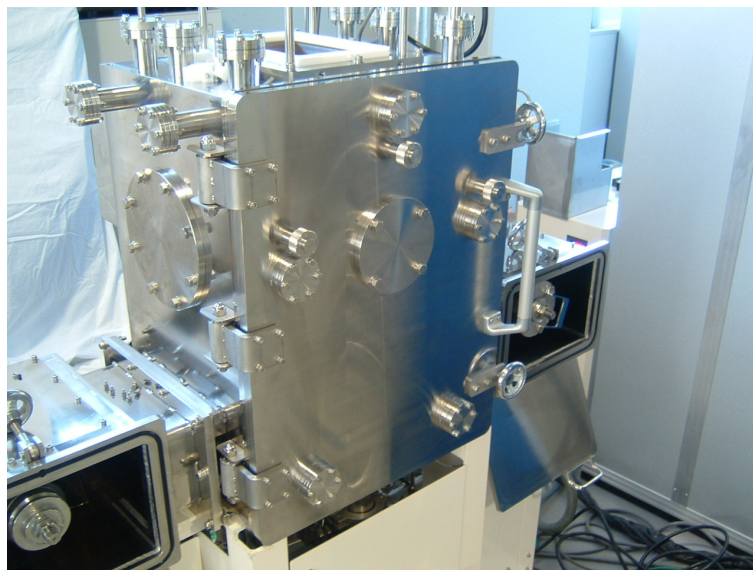


図 1 フィルム巻取り式スパッタリング装置外観

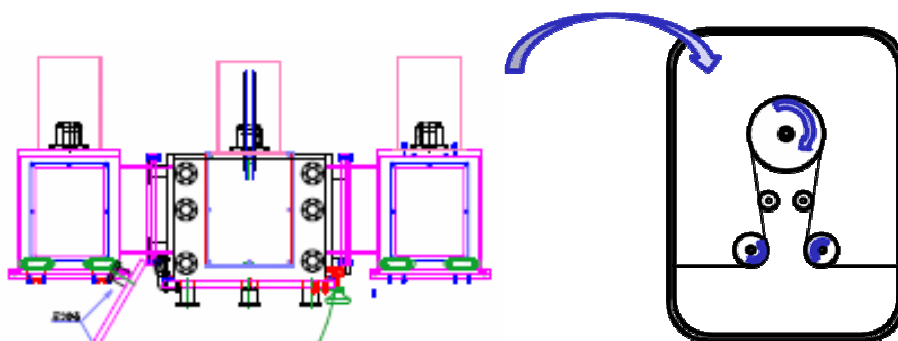


図 2 フィルム巻取り式スパッタリング装置内部概略

2.1.2 巻取り成膜実験

上記フィルム巻取り式スパッタリング装置で幅 100 mm 以上のフィルムで膜厚分布が 25%以内となるように成膜条件を設定するため成膜実験を行った。

膜厚測定は分光エリプソメトリにより行った。

使用装置：堀場製作所製分光エリプソメータ AUTO-SE

波長範囲：450～1000 nm

光源：ハロゲンランプ及び青色 LED

検出器：高感度 CCD

各位置に設置した Si ウェハの膜厚測定結果を図 3に示す。

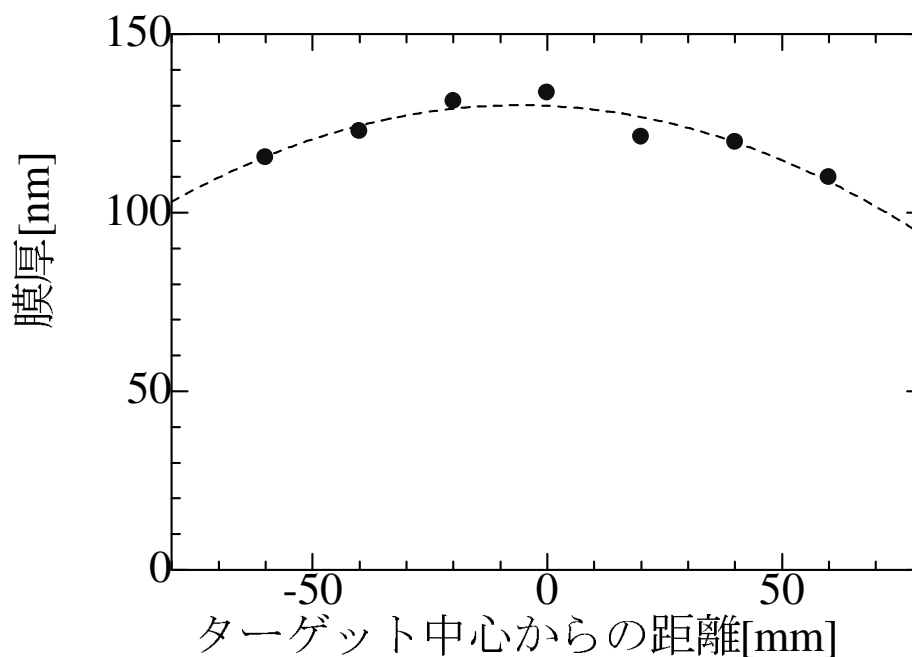


図 3 成膜された DLC の膜厚分布

表 1 DLC の膜厚分布

中心からの距離 [mm]	膜厚分布 [%]
60	82.2
40	89.6
20	90.7
0	100.0
-20	98.1
-40	91.8
-60	86.4

成膜された DLC の膜厚は+60mm 地点で 110 nm、-60mm の地点で 115 nm となり、膜厚の分布は

ターゲット中心での膜厚と比較して幅 100 mm で 20%以内に収まっていることを確認した。

これにより、本技術を用いることで幅 100 mm のフィルムに対して膜厚分布が 25%以内の一様な成膜ができることが明らかになった。

2.1.3 適正放電条件の検討

最適な放電条件を求めるため、各実験条件での水素フリーDLC の成膜を行った。試作に用いられた装置を図 4に示す。

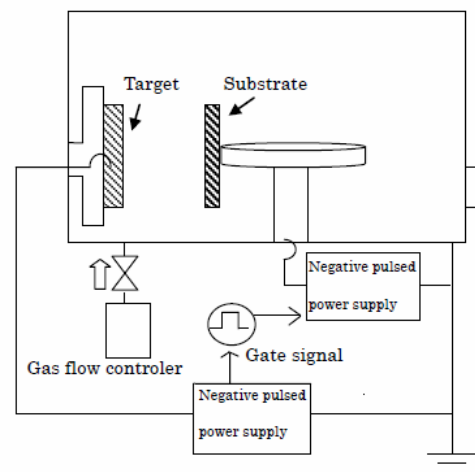


図 4 水素フリーDLC 試作用実験機模式図

表 2 水素フリーDLC 成膜条件表

実験条件	硬度[GPa]	成膜速度[nm/min]
1	12.8	5
2	12.3	6.7
3	10.7	15
4	10.7	30
5	6.5	75

それぞれの条件により成膜された DLC に対して、ナノインデンテーション法による硬さ試験を行った。圧子は改変型ベルコビッチ圧子を用いた。

薄膜の硬さ試験においては、従来法であるマイクロビッカースやヌーブ試験を適用した場合、膜厚からある臨界値を超えると基材の影響が大きくなり薄膜自身の硬さがわからない。このため一般的に押し込み深さを膜厚の 10%以内（数値については膜質と基材の特性による）にする必要があるといわれている。そのためナノインデンテーション（Nanoindentation）法が開発され、薄膜の硬度測定が可能となった。そして 2002 年には、ISO 14577 としてナノインデンテーション法のドラフトが作成されている。

試験条件を以下に示す。

Max Load : 0.5 mN
Loading Rate : 10 mN/min
Unloading Rate : 10 mN/min

硬さの値は ISO 14577 規格のインデンテーションハードネスを用いた。硬さの計算式は以下の通りである。インデンテーションハードネスは投影接触面積 A と最大荷重 $P_{\max}$ から以下の式で表すことができる。

$$Hit = \frac{P_{\max}}{A}$$

Hit: Indentation Hardness
 $P_{\max}$: Max Load
 A : Contact project area

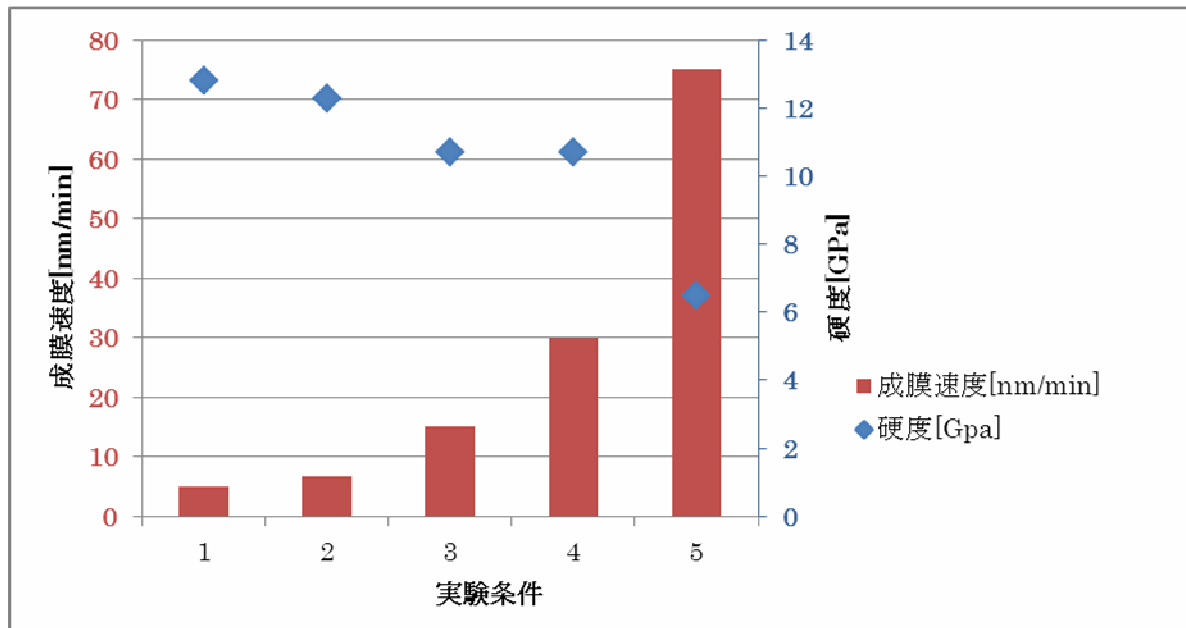


図 5 水素フリーDLC の硬度制御

図 5に示す通り放電条件の適切な制御を行うことによって、成膜される水素フリーDLC は硬度、成膜速度を大きく変えることが出来る。

実験条件 5 では硬度が下がっているという傾向から、炭素ターゲットからグラファイトの塊がドロップレットとして飛ぶことで硬度が下がり、中性粒子であるドロップレットの量が増加するため、基板電圧をかけた場合にも硬度の上昇が見られないのではないかと推測した。

実験条件 2 と実験条件 5 の体積抵抗率を比較すると DLC の体積抵抗率は減少する（表 3）という傾向からも、放電電圧を上昇させることでグラファイトのクラスターが飛んでいる可能性が示唆される。

表 3 水素フリーDLC の体積抵抗率比較

	従来 DLC	実験条件②	実験条件⑤
体積抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	10^7	10^1	10^{-1}

そこで、実験条件 2、実験条件 5 の各 DLC 成膜試料の断面を TEM により観察し、ドロップレットの有無を確認した。

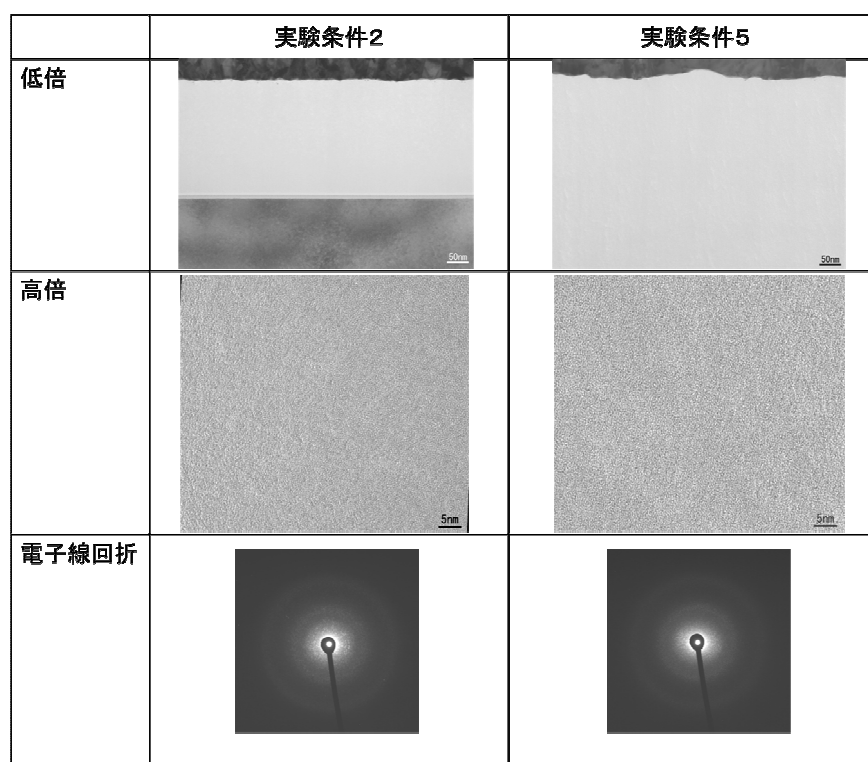


図 6 水素フリーDLC の断面 TEM 画像と電子線回折像

TEM による断面撮像からは、実験条件 2、実験条件 5 いずれの場合もドロップレットは見られず、高倍率にしてもカーボンのクラスターは発見できなかった。

電子線回折像でもハローパターンが見られていないことから、成膜された DLC はアモルファスであり、ターゲットへ高電力を投入した場合であってもターゲットからグラファイト結晶がクラスターとなって飛んでいるわけではないことが明らかになった。

以上より、本技術による DLC 成膜技術では、ドロップレットフリーのまま放電条件によりグラファイトに近い体積抵抗率の低い DLC から、比較的高硬度の DLC まで作り分けることが可能である。

2.2 機能性水素フリーDLC による高機能フィルムの作製と実製品を想定した実機評価試験

2.2.1 表面状態評価

実製品と同材料で表面状態の観察を行い、成膜された機能性水素フリーDLC が変色、膜抜け剥離がないことを確認する。

実験方法を以下に記す。

基材 : Si ウェハ

膜厚 : 300nm

評価方法 : 各試料片を純水にて超音波洗浄した後、DLC 表面をレーザー顕微鏡にて、任意の 3 点を観察し、異物付着、剥離などの表面異常を評価した。

使用装置 : OLYMPUS 製 レーザー顕微鏡 OLS3100

倍率 : 1200 倍

図 7は DLC 薄膜表面の SEM 写真である。レーザー顕微鏡による測定の結果、画面の黒色部分は DLC 薄膜に対して凸であり、DLC への付着物であると考えられる。一方、画像上の白色部は凹であり 200 nm ほどの段差になっている。これは DLC の剥離箇所と考えられる。

図 7より、水素フリーDLC の表面状態は条件により異なるが、最適な放電条件の選択により膜抜けのない様な膜を成膜可能である。

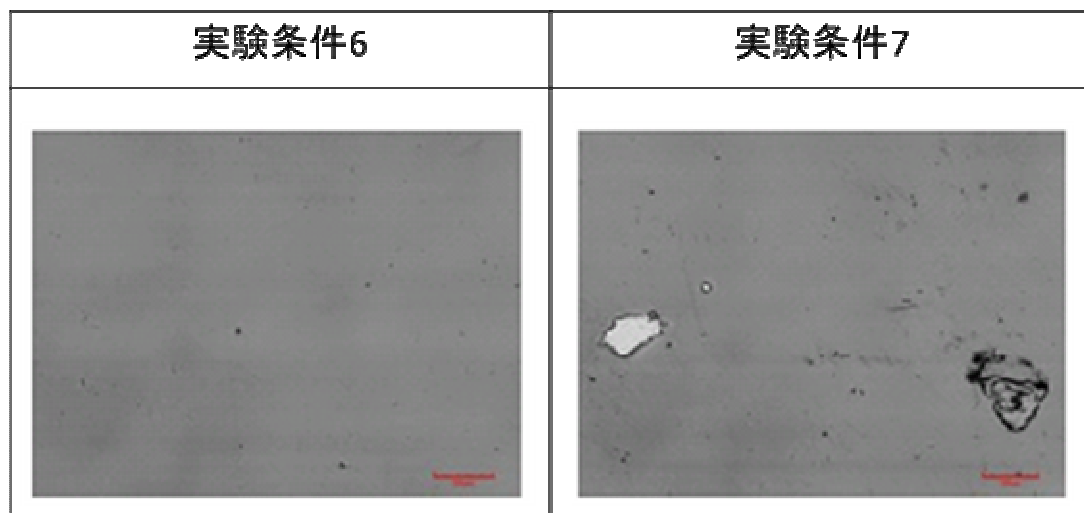


図 7 各放電条件での表面状態

2.2.2 透過率測定

成膜された機能性水素フリーDLC の透過率を測定する。透過率 80%以上の薄膜形成を行えるようにする。

基材 : Si ウェハ
使用装置 : 堀場製作所製分光エリプソメータ AUTO-SE
波長範囲 : 450～1000 nm
光源 : ハロゲンランプ及び青色 LED
検出器 : 高感度 CCD
入射角度 : 70°

サンプルへ直線偏光の光を入射させると、そのサンプル中の光は膜厚、光学定数に従って偏光状態が楕円偏光へと変化する。エリプソメトリとは、この偏光状態の変化量を測定することでサンプルの膜厚、光学定数を求める手法である。

S 偏光と P 偏光の位相差 : Δ
S 偏光と P 偏光の反射振幅比 : Ψ

Δ 、 Ψ より膜厚 d 、屈折率 n 、消衰係数 k を求めることができ、消衰係数 k と透過率 T の間には、

$$T = e^{-\frac{4\pi k}{\lambda}d}$$

という関係があることから、分光エリプソメータにより消衰係数 k 、膜厚 d を求めることで DLC の透過率 T を求めることが出来る。以下に屈折率及び消衰係数の測定結果を示す。

表 4 分光エリプソ測定結果

膜厚[nm]	19.3
消衰係数(550 nm)	0.74
屈折率(550 nm)	2.40

以上より水素フリーDLC の 550 nm の光に対する透過率を計算すると

$$T = e^{-\frac{4\pi k}{\lambda}d} = 0.72$$

本技術の水素フリーDLC の条件を適切に制御することで透過率 72%の DLC を成膜することが出来る。

2.2.3 高温実機環境試験

実製品と同材料で窒素雰囲気中 1000℃まで加熱し、成膜された機能性水素フリーDLC が 1000℃で変色、膜抜け剥離がないことを確認する。加熱は、光洋サーモシステム社製大気炉を用い、炉内に窒素ガスを流しながら行った。

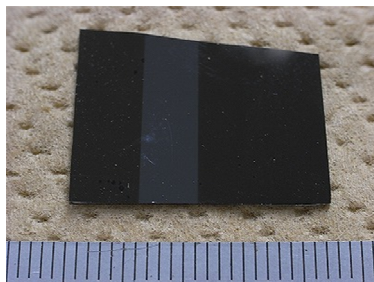
表 5 DLC 加熱試験条件

基材	シリコン
皮膜	水素フリーDLC
保持温度 / 雰囲気	700℃、900℃、1100℃ / 窒素雰囲気
保持時間	30 min
冷却方法	炉冷 (室温まで)

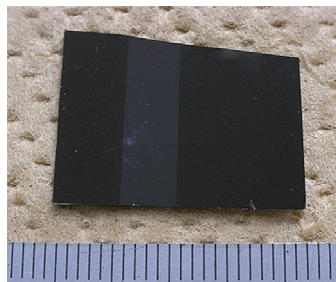
レーザー顕微鏡の結果から、水素フリーDLC は 700℃、900℃の耐熱試験に対して表面の変色及び膜抜け等が無いことが明らかになった。

水素フリーDLC

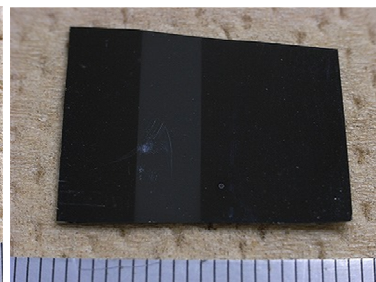
試験前



900℃試験後



1100℃(窒素雰囲気・30分保持)



700℃試験後



従来DLCの加熱例

図 8 DLC 加熱試験結果

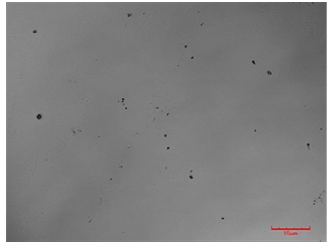
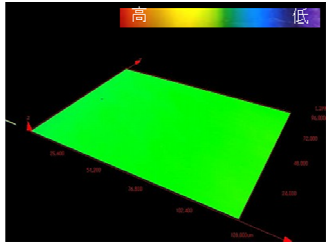
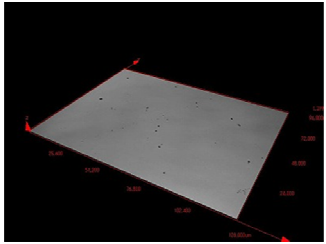
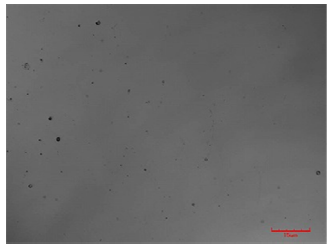
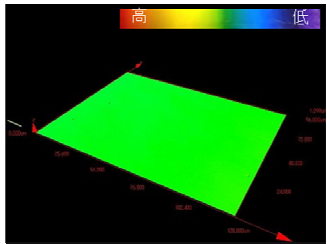
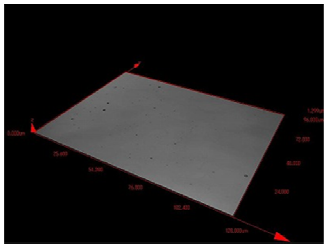
	レーザー顕微鏡写真	レーザー顕微鏡 高さ情報	レーザー顕微鏡写真(3D)
耐熱試験 前			
面粗さ	Ra 0.0047		
700℃・900℃ 耐熱試験 後			
面粗さ	Ra 0.0051		

図 9 DLC 加熱試験後のレーザー顕微鏡写真

2.2.4 酸素透過度測定試験

実製品と同材料で酸素透過度測定試験を実施し、成膜された水素フリーDLC が基材に比べ酸素透過度が低減されることを確認する。

今回使用する基材には、食品用のパッケージフィルム、医療用輸液バッグなどに多く利用される PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルムを用いた。

測定するサンプルは、PET フィルムの基材のみのもの、既存技術であるプラズマ CVD 法による DLC がコーティングされたもの、水素フリーDLC がコーティングされたものを用意し、酸素透過量の測定はカップ法により成膜面を密閉側に静置し 24 時間後の酸素検出量により行った。



図 10 水素フリーDLC によるコーティングが施された PET フィルム

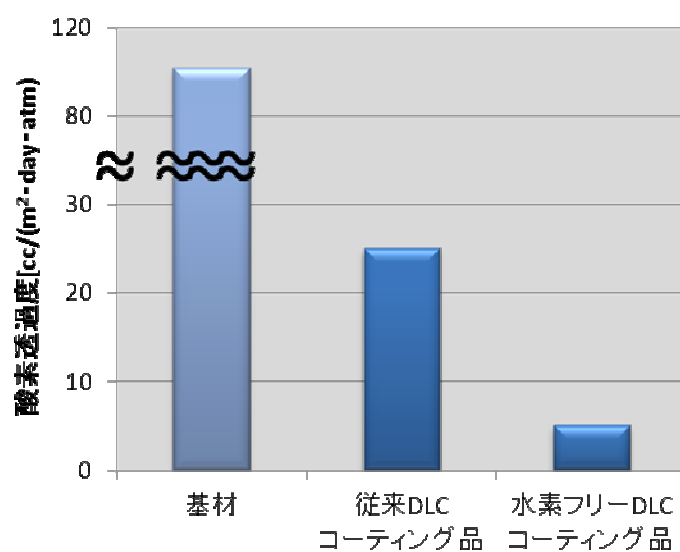


図 11 DLCの酸素透過度測定

酸素透過度測定結果を図 11に示す。水素フリーDLC によるコーティングを施すことにより、基材のみの場合と比較して酸素透過度が 36 分の 1 に低減でき、これは従来プラスチックフィルムなどに行われてきたプラズマ CVD 法による DLC コーティングより良好な結果であることが明らかになった。

第3章 全体総括

3.1 初年度の研究開発成果について

新たに開発した高密度プラズマを用いたパルススパッタリング技術を基に、放電条件の最適化を行い、ポリエステル上に DLC を成膜することに成功した。この新たな高密度プラズマ生成技術により、耐久性能を飛躍的に向上させることができる水素を含有しない DLC を 80 °C 以下の低温で形成する技術を開発した。

またスパッタリングに用いるガスを変化させることで機能性を付与できることを示した。さらにスパッタリング装置である特長を活かし、各種ドーピング元素を混ぜた DLC を成膜し、特に Si のドーピングにより耐熱性の向上といった機能性の付与にも成功した。また、Si のドーピング量を変化させると耐熱性が変化することを確認した。

3.2 本年度の研究開発成果について

この低温成膜技術を用いたフィルム巻取りスパッタリング装置によって幅 200 mm の PET を始めとするプラスチックフィルム上に $10^{-1}[\Omega \cdot \text{cm}]$ の導電性を持った DLC や、従来 DLC と比較してガスバリア性の高い DLC を成膜することが可能になった。

さらに放電条件の制御により導電性や硬度を制御することが可能であり、二次電池の電極保護膜や帯電防止膜としての用途が期待される。

3.3 研究開発後の課題・事業化展開

装置販売については、一般機械、電気機械、輸送機械、精密機械、金属製品等の大手企業を中心に市場の開拓を行っている。受託加工については、ナノテック（株）のネットワークを活かした金型や摺動部品の市場を初め、共同研究実施者であるトーカロ（株）の顧客ネットワークを活かし電極保護膜や帯電防止膜の用途でも市場を広げていく予定である。

高機能性フィルム市場での事業化検討については、まず耐蝕性を活かした食品用包装や医療包装向けフィルムを検討しており、今後はさらに生産性を向上させる必要があると考えている。研究実施期間のプラズマ制御に関する基礎データを基に高速成膜については既にある程度の知見があるが、こうした高機能フィルム向け DLC の市場を開拓するためには各種実製品に適合するコーティング条件の制定を進めていく必要がある。

今後、平成 24 年の前半を目途に順次評価用の試作を行っていき、平成 24 年末を目途に委託成膜の量産案件へと繋げていくことを目標としている。