

平成 21 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 22 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 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	4
1.4 プロジェクト連絡窓口	4
第2章 本論	
2.1 低温水素フリーDLC 成膜装置の開発試作	5
2.2 低温水素フリーDLC 成膜技術の開発	6
2.3 軽金属材料・プラスチックの摩擦特性の評価と最適成膜条件の検討	9
2.4 既存技術との複合化による実製品への成膜検討	14
第3章 まとめ	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

川下製造業者の抱える課題及び要請として、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う部品の軽量化があり、非熱処理材である軽金属材料やプラスチック等の積極的な活用が期待されている。そのためには、軽金属材料やプラスチックの耐久性等の向上に寄与する環境配慮がなされた表面処理技術が重要となる。耐久性の向上に効果があるとされる DLC 薄膜も、高硬度の DLC は高温で成膜する必要があるため、熱応力により基材との密着性が不十分で、またアルミニウム合金やプラスチック等の耐熱性に劣る材料への適用ができないことが課題で、低温で高硬度の DLC 成膜技術の開発が望まれていた。

本研究開発では、耐久性や密着性に優れた低温 DLC 成膜技術を確立することにより、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。具体的には、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水素フリーDLC 成膜技術を確立するとともに、プラズマ CVD 法と組み合わせた複合プロセスを開発する。複合プロセスでは、両皮膜間の密着性を向上させる中間層の開発を併せて行う。

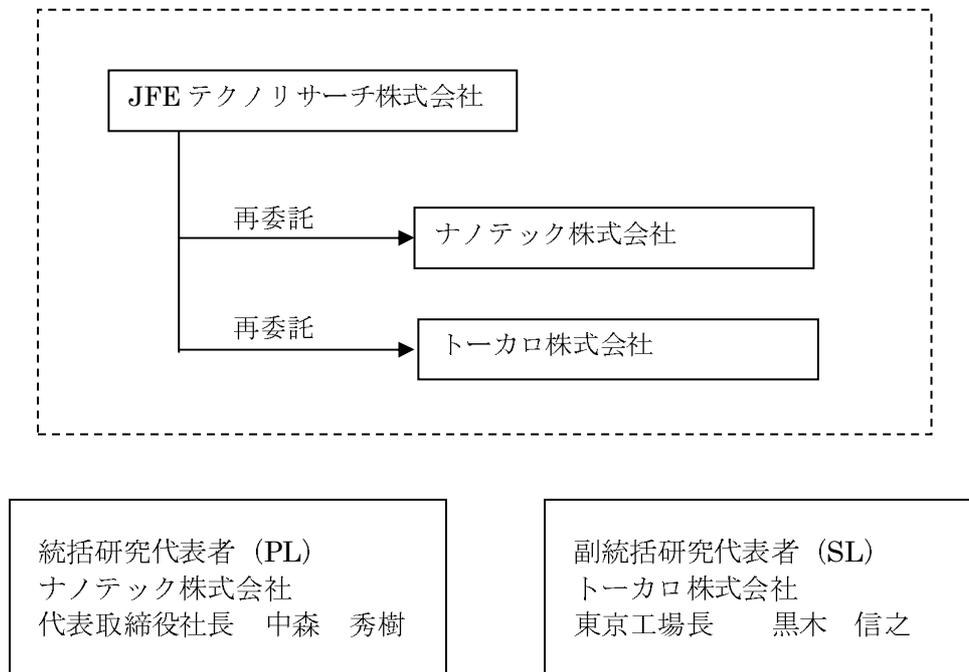
#### 1.1.2 研究目的および目標

地球環境保全の観点から各種部材の軽量化のために軽金属材料やプラスチックの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、用途が限られていた。そこで本研究の目的は、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。

本研究の目標は、超高密度プラズマスパッタ源を用いた機構ターゲットサイズを 6 インチ以上とし、低温水素フリーDLC 成膜技術開発で基板温度を 120 °C 以下の低温プロセスで、膜の硬度を 800 HV~3,000 HV に制御し、密着力を 5 N 以上とする。また、基板材料としてアルミニウム合金、プラスチックを使用し、摩擦摩耗試験における摩擦係数を 0.15 以下、耐久寿命を 1 km 以上、電気抵抗率を  $10^{-2}$ ~ $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$  内で制御可能にすることを目標とする。また、最終的に実製品への成膜技術として高低差 50 mm、膜厚差 30% 以内の成膜を可能にすることを確立することを目標とする。

## 1.2 研究体制

### 1) 研究組織



### 2) 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

大村 雅紀	常務取締役 技術情報事業部長
小川 厚	技術情報事業部 調査研究第二部 主査
田中 歳明	技術情報事業部 技術情報業務部長
中山 寿夫	技術情報事業部 技術情報業務部 主査
石黒 美穂	技術情報事業部 技術情報業務部 担当
植田 理砂	技術情報事業部 図書・情報センター京浜グループ 担当
佐々木美紀	技術情報事業部 図書・情報センター京浜グループ 担当
松山 隼也	営業本部 営業開発部 主査 (部長) 工学博士

#### 【再委託先】

##### ナノテック株式会社

中森 秀樹	代表取締役社長
時末 光	研究開発チーム 技術顧問
平塚 傑工	研究開発チーム 次長補佐
梶村 博	研究開発チーム 課長
瀬戸 博文	M&S セクション 課長代理

篠塚 剛	M&S セクション 副主任
熊谷 史人	表面分析センター 課員
日下部隆幸	本社コーティングセンター 課員
菅野 亮二	本社コーティングセンター 主任
谷川 武	本社コーティングセンター 課員
吉岡 正之	本社コーティングセンター 課員
西浜 孝	本社コーティングセンター 課員
橋本 誠	本社コーティングセンター副主任

トーカロ株式会社

黒木 信之	東京工場長
濱口 竜哉	東京工場 山梨営業所長
竹内 一浩	東京工場 営業部 チーフ
小林 啓悟	東京工場 技術部 チームリーダー
仁矢 鉄也	東京工場 技術部 担当

3) 開発推進委員会委員

中森 秀樹	ナノテック株式会社 代表取締役社長 (プロジェクトリーダー)
黒木 信之	トーカロ株式会社 東京工場長 (サブリーダー)
時末 光	ナノテック株式会社 研究開発チーム 技術顧問
平塚 傑工	ナノテック株式会社 研究開発チーム 次長補佐
小林 啓悟	トーカロ株式会社 東京工場 技術部 チームリーダー
小川 厚	JFE テクノリサーチ株式会社 調査研究第二部 主査
松山 隼也	JFE テクノリサーチ株式会社 営業本部 営業開発部 主査

(アドバイザー)

浅見 重則	古河スカイ株式会社 技術顧問
北澤 延浩	バキュームモールド工業株式会社 取締役業務部長
行村 建	学校法人同志社 同志社大学 理工学部電気工学科 元教授
加藤 数良	学校法人日本大学 生産工学部機械工学科 教授
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 副校長・教授

(オブザーバー)

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
-------	--

### 1.3 成果概要

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 薄膜を低温で形成する技術を開発した。従来法とは違い複雑な機構は必要なく、大電力の高圧パルス電源で従来では不可能であった超高密度カーボンプラズマ生成技術を確立した。本技術によりナノインデンテーション法によるビッカース換算値で 3000 HV 以上の高硬度を達成し、ドロップレットフリーな水素を含有しない DLC を 80 °C の低温で成膜することが可能となった。従来法では作製困難であった膜密度 2.5~2.6 g/cm<sup>3</sup> の水素フリーDLC が可能となった。

本成果により、従来は困難であった軽金属材料及びプラスチック材料への DLC 成膜が可能になる。シンプルな機構のため量産性に優れ、装置コストも低く抑えられ一般機械、電気機械、自動車部品、精密機械部品、金属製品等へ応用が可能となり各種機器類の軽量化・省エネルギー化に貢献できる。

### 1.4 プロジェクト連絡窓口

#### 【事業管理者】

JFE テクノリサーチ株式会社

技術情報事業部 調査研究第二部 主査 小川 厚

電話 03-3510-3438、電子メール [ogawa@jfe-tec.co.jp](mailto:ogawa@jfe-tec.co.jp)

#### 【主実施者】

ナノテック株式会社

研究開発チーム 次長補佐 平塚 傑工

電話 04-7135-6111、電子メール [hiratsuka@nanotec-jp.com](mailto:hiratsuka@nanotec-jp.com)

## 第2章 本論

### 2.1 低温水素フリーDLC 成膜装置の開発試作 [ナノテック株式会社]

#### 2.1.1 はじめに

良好な放電状態を維持できるように、最適なスパッタ機構を設計検討する。組み立てた基板機構とカソード機構を用いて、放電テストを実施し、超高密度プラズマ安定化のためのガス流量制御、放電電圧の検討等を行う。

#### 2.1.2 機構設計

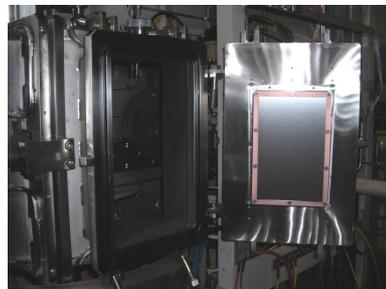
5インチ x 8インチのカソード機構の設計を行った。カソード機構は、マグネトロンカソードで水冷機構がありターゲット交換が行えるように設計されている。扉機構のため開閉してメンテナンスも行うことができる。

#### 2.1.3 機構組み立て

スパッタカソード機構を組み立てて、チャンバーに取り付けた。図 2.1.3-1 (a) に機構組み立て状況を示す。また、同図 (b) に左右の扉内側からの状況を示す。以上より 5インチ x 8インチのスパッタカソード機構を組み立て設置できた。これらのカソード機構に高圧パルス電源を接続し、基板には基板用電源を接続した。



(a)



(b)

図 2.1.3-1 のカソード機構組み立て状況

#### 2.1.4 放電電圧の検討

放電電圧を変化させ放電状態を検討した。図 2.1.7-1 に放電状況を示す。条件 5 程度から強い白色放電となり高い密度のカーボンプラズマが観察された。放電の確認ができた条件 4 以上では、放電が白色を帯びてきておりカーボンプラズマが生成できていることが示された。

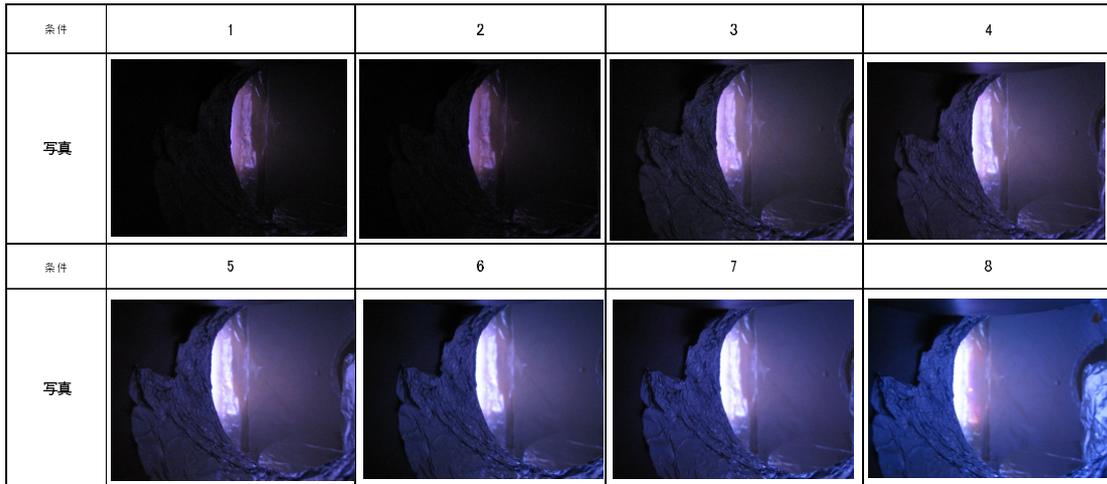


図 2.1.4-1 放電条件と放電状態

## 2.2 低温水素フリーDLC 成膜技術の開発 [ナノテック株式会社]

### 2.2.1 基板電圧と膜質

#### 2.2.1.1 はじめに

基板電圧の条件と各種膜質への影響を調査する。

また、以降の記述で通常 DLC とは従来の水素含有 DLC を指す。

#### 2.2.1.2 熱物性評価試験

熱物性測定の結果の例を図 2.2.1.2-1 に示す。

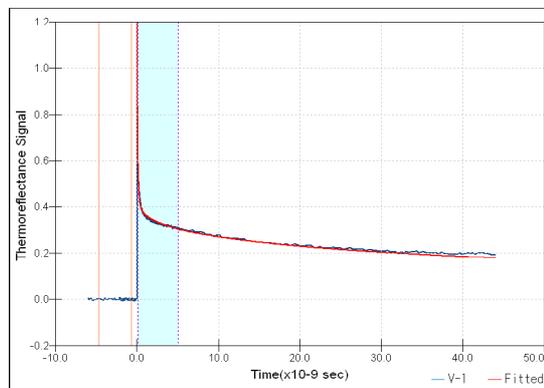


図 2.2.1.2-1 熱物性測定の例

表 2.2.1.2-1 熱物性測定のとまとめ

条件	換算 熱伝導率 $\lambda$ W/(m · K)
1	1.40
2	—
3	1.28
4	—
通常 DLC	0.84

### 2.2.1.3 膜密度測定

#### (1) 目的

X線反射率法（XRR法）により膜密度の測定を行う。

#### (2) 測定方法

測定方法：高分解能X線反射率測定（XRR）

X線発生部：対陰極 Cu

出力 50 kV 300 mA

入射側分光条件 Ge(111)非対称 ビーム圧縮結晶

#### (3) 結果

X線反射率法（XRR法）により膜密度の測定を行った結果の1例を図2.2.1.3-1に示す。表2.2.1.3-1に測定結果を示す。膜密度2.5~2.6 g/cm<sup>3</sup>となり従来のDLC薄膜（2.1 g/cm<sup>3</sup>）に比べて高密度のDLC薄膜を形成できた。

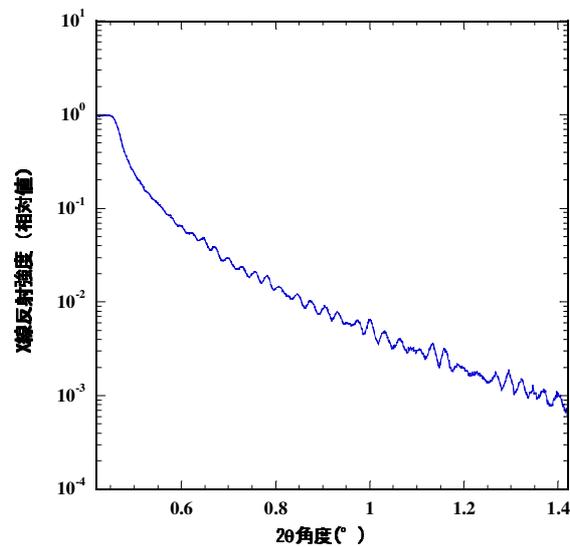


図 2.2.1.3-1 XRR 測定例

表 2.2.1.3-1 膜密度結果

条件	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
1	2.58
2	2.58
3	2.51
4	2.53
通常 DLC	2.16

### 2.2.1.4 XPS 分析

#### ・XPS

また、XPS の結果から、いずれのサンプルも Ar を 1.1~1.4 atomic%含有していることが分かった。

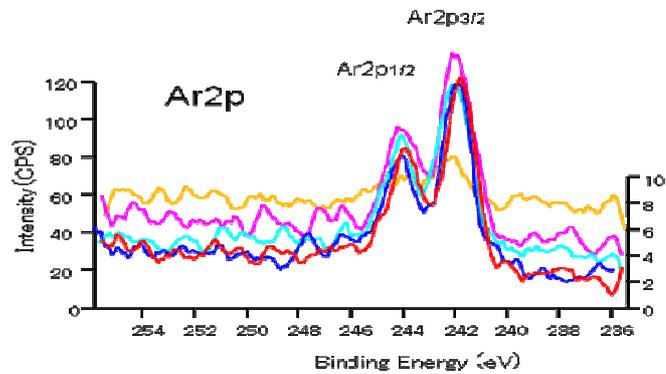


図 2.2.1.4-1 XPS 測定結果

表 2.2.1.4-2 XPS による Ar 含有量測定結果

条件	1	2	3	4	通常 DLC
C (atomic %)	97.63	98.51	98.58	98.84	99.63
Ar (atomic %)	1.47	1.49	1.42	1.16	0.37

### 2.2.2 成膜条件と成膜温度

成膜条件と温度の関係を以下に示す。目標とした 150℃以下の温度を達成できた。

表 2.2.2-1 成膜条件と温度の関係

条件	合成温度 (℃)
1	65
2	71
3	69
4	71
通常 DLC	250

### 2.2.3 HFS 評価試験

#### (1) 目的

膜の界面状況と水素含有量の測定を実施する。

#### (2) 測定条件

測定装置: NEC 社製3S-R10、CEA 社製RBS-400

測定手法: RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry)

## HFS (Hydrogen Forwardscattering Spectrometry)

入射イオン: 2.275 MeV 4He<sup>++</sup> (RBS, HFS)

ビーム径: 1~2 mmφ

RBS検出角度: Normal Angle 160°

HFS検出角度: Grazing Angle 30°

### (3) 結果

通常 DLC の水素含有量は、21 atomic%であるが、本開発の DLC では、すべて 1 atomic %未満と、目標の水素を含有しない高硬度水素フリーDLC が成膜可能となった。HFS(RBS)により各層の状況と水素含有量の分析を行った。ただし、表面の 200 Åは吸着水分等の影響から水素が検出されるため上記の値から除外した。

## 2.3 軽金属材料・プラスチックの摩擦特性の評価と最適成膜条件の検討 [ナノテック株式会社]

### 2.3.1 はじめに

中間層、プラズマ条件を制御し成膜実験を行い、接触角の測定、電気抵抗測定、試料のナノインデンテーション法を用いた硬さ測定、摩擦摩耗試験、高温摩耗試験を行う。

### 2.3.2 接触角測定

#### (1) 目的

低温水素フリーDLC 成膜条件を変化させた時のそれぞれの接触角度を測定する。それにより、試料表面の評価を行うとともに、各成膜条件と比較する。

#### (2) 測定原理

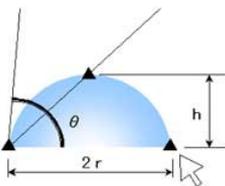


図 2.3.2-1 接触角測定原理図

$$\theta = 2 \tan^{-1}(h / r) \quad \theta : \text{contact angle}$$

接触角算出公式として多くの分野で国際的に最もよく用いられている接触角測定モデル ATAN1/20 法により水滴画像の座標解析から接触角を算出した。

#### (3) 測定方法とその試料

- ①接触角測定器の試料台に試料 Si をセットする。
- ②スポイト部から、H<sub>2</sub>O（純水）を試料 Si の上に滴下する。
- ③滴下した水滴をカメラ画像で PC ソフト内に取り込み、その接触角度を測定する。



図 2.3.2-2 接触角計

以下に測定条件等を示す。

表 2.3.2-1 測定条件

	測定条件等
測定試料	Si
測定機器	接触角測定器(右写真)
滴下する水量	5 $\mu$ l
測定箇所	3箇所

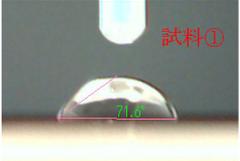
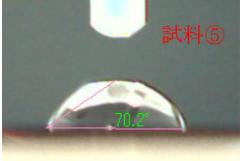
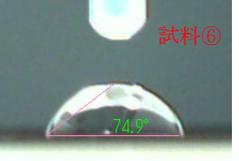
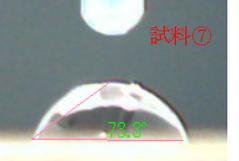
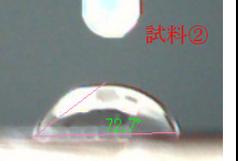
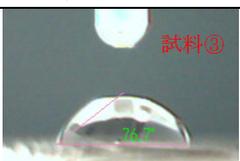
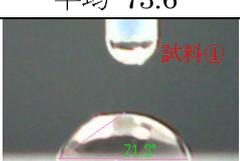
また、測定に使用する各試料の成膜条件を下記に示す。

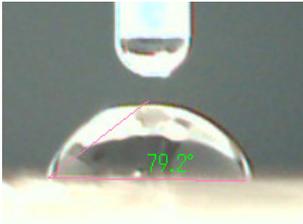
#### (4) 測定結果

今回の実験結果から試料①～⑦を比較してみると大きな変化はみられなかった。

また、通常 DLC と比較してみると若干ではあるが水素フリーDLC のほうが 7～10°程度角度が小さい結果となった。このことは、通常 DLC に比べ水素フリーDLC のほうが若干ではあるが接触角が低い。さらに、親油性もあると推察でき摩擦摩耗試験においてもその対応関係が表れている。また、計測ポイントの取り方により $\pm 2\sim 3^\circ$ 程度の誤差が生じる為、測定点数を多くとり平均値をとった。結果を考察し条件での影響は少ないが、水素含有量により影響があると推察できる。これは、表面エネルギーの違いや水素によるダングリングボンドの終端等の影響が考察される。今後さらなる検討が必要ではあるが、表面元素の修飾によりこれらをコントロールできると考えている。

表 2.3.2-1 接触角の測定結果

	A	B	C	D
1				 <p>試料① 平均 72.4°</p>
2	 <p>試料② 平均 70.1°</p>	 <p>試料② 平均 73.6°</p>	 <p>試料② 平均 72.3°</p>	 <p>試料② 平均 72.5°</p>
3				 <p>試料③ 平均 73.6°</p>
4				 <p>試料④ 平均 71.7°</p>



79.2°  
通常の水素含有 DLC

※ 平均は、各試料 Si の 3 箇所を測定したものの平均を表す。また、参考に通常の水素含有 DLC の接触角を示す。

### 2.3.3 電気抵抗率

#### (1) 目的

低温水素フリーDLC 成膜条件の基板電圧を変化させた時と Ar ガス流量を変化させた時のそれぞれの電気抵抗率を測定する。それにより、試料表面の評価を行うとともに、各成膜条件と比較する。

#### (2) 測定原理

抵抗の大きさは断面積に反比例し、長さに比例するので、寸法によらない指数として電気抵抗率という値を用いる。

#### (3) 結果

抵抗率の測定結果から水素フリーDLC が非常にガス原料による DLC 薄膜に比べて低抵抗率の  $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  オーダーであることが示された。

表 2.3.3-1 抵抗率の測定結果 (基板電圧)

条件	シート抵抗率 ( $\Omega/\square$ )	体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
1	$5.26 \times 10^4$	$1.84 \times 10^{-1}$

### 2.3.4 硬さ試験

#### (1) 目的

低温水素フリーDLC成膜条件と硬さの関係を比較する。

#### (2) 測定原理

薄膜の硬さ試験において、従来法であるマイクロビッカースやヌープ試験を適用した場合、膜厚からある臨界値を越えると基材の影響が大きく、薄膜自身の硬さがわからない。この影響を抑えるために、一般的に押し込み深さを膜厚の 10 %以下 (ただし、基材材質と膜特性による) にする必要があると言われている。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世界的に認知が広まっている。ISO 14577 に記載されている算出方法は、インデンテーションハードネス (Indentation Hardness) ( $H_{IT}$ ) があり、投影接触面積  $A_p$  と最大荷重  $F_{max}$  から下記式 (1) の様に示される。

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p} \dots (1)$$

改変型ベルコビッチ圧子を用いたビッカース換算値の計算方法を (2) 式に示す。

$$HV = 0.0926 \times H_{it} \dots (2)$$

#### ・分析条件

押し込み荷重 1 mN

荷重印加速度 2 mN/min

(通常 DLC は、押し込み荷重 3 mN にて測定)

#### (3) 結果

硬さ測定の結果を荷重と押し込み深さのグラフとして図 2.3.4-1 比較例を示す。硬さ測定結果のまとめを表 2.3.4-1 に示す。非常に高硬度の DLC 薄膜が成膜できた。目標としたビッカース換算硬さ値 HV3000 以上の WC 上では HV 3890 の達成値を示した。

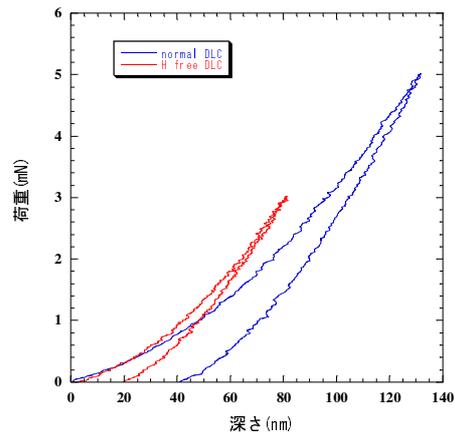


図 2.3.4-1 硬さ試験結果の比較例

### 2.3.5 摩擦摩耗試験

#### (1) 目的

低温水素フリーDLC と通常 DLC の油中での摩擦摩耗性を比較する。

#### (2) 測定条件

ボールオンディスク法による摩擦摩耗試験を行った。下記に測定条件を示す。

Radius: 1.50 [mm]

Lin. speed: 1.00 [cm/s]

Normal load: 2.00 [N]

LAP: 3000 [lap]

Ball: SUJ2 6.00 [mm]

Oil: オレイン酸 1  $\mu$ l

#### (3) 結果

油中での摩擦摩耗試験の結果を図 2.3.5-1 に示す。油中摩擦係数が通常 DLC が 0.09 に対して本開発の DLC 薄膜は 0.06 となった。

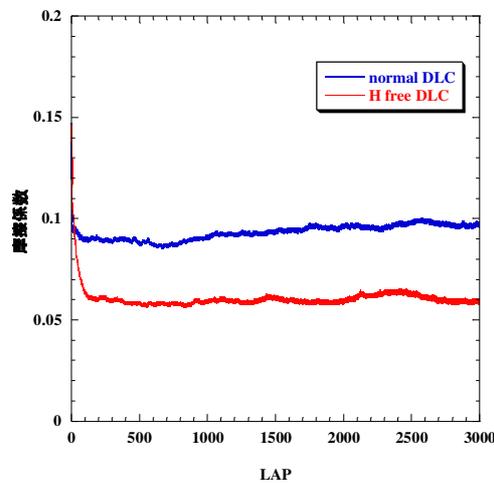


図 2.3.5-1 油中摩擦係数の比較

## 2.4 既存技術との複合化による実製品への成膜検討

### 2.4.1 はじめに [ナノテック株式会社、トーカロ株式会社]

水素フリーDLC を成膜することによる製品に基づいた検討を行う。形状起因の膜厚及び膜質変化の調査を行い、均質性を確認する。それにより加工部と非加工部の境界部が滑らかな繋がりを持つような施工技術を確認する。

### 2.4.2 膜厚分布 [ナノテック株式会社]

#### (1) 実験方法

膜厚分布の測定を行い、ターゲット中心を0としてその分布を比較した。

#### (2) 結果

表 2.4.2-1 に示すように 100 mm（中心から±50 mm）で 23%以内の膜厚分布であった。

表 2.4.2-1 基板サイズと膜厚分布

ターゲットエリア	80	50	30	15	0	-15	-30	-50	-80
膜厚	0.19	0.24	0.26	0.285	0.31	0.32	0.28	0.255	0.205
膜厚分布 (%)	-39	-23	-16	-8	0	3	-10	-18	-34

### 2.4.3 実機製品の加工 [トーカロ株式会社]

#### (1) 想定する実製品

対象の製品を下記に示す。

##### ①対象品：半導体製造装置

基材質：Al 等

問題点：従来型 DLC 膜・・・硬度不足、ドロプレット（異物付着）により平面性が損なう、導電性が不足、熱による変形等

##### ②対象品：搬送レール

基材質：Al 等

問題点：従来 DLC 膜・・・軟質金属への成膜不良、硬度不足、高温耐摩耗性不足、ドロプレット（異物付着）により平面性が損なう等

##### ③対象：フィルム製造装置

基材質：スチール材

問題点：溶射や硬質クロム（HCr）めっき膜・・・超平滑性、耐摩耗性で改善が必要  
従来 DLC 膜・・・硬度不足、ドロプレット（異物付着）により平滑性を損なう等

### 2.4.4 表面状態評価 [トーカロ株式会社]

#### 2.4.4.1 SEM 測定

##### (1) 目的

表面状態の観察

(2) 条件

日立ハイテクノロジーズ社製 S-5500 電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)

加速電圧: 2.0 kV

撮影方法: 二次電子像

(3) 結果

SEM 像を下記に示す。

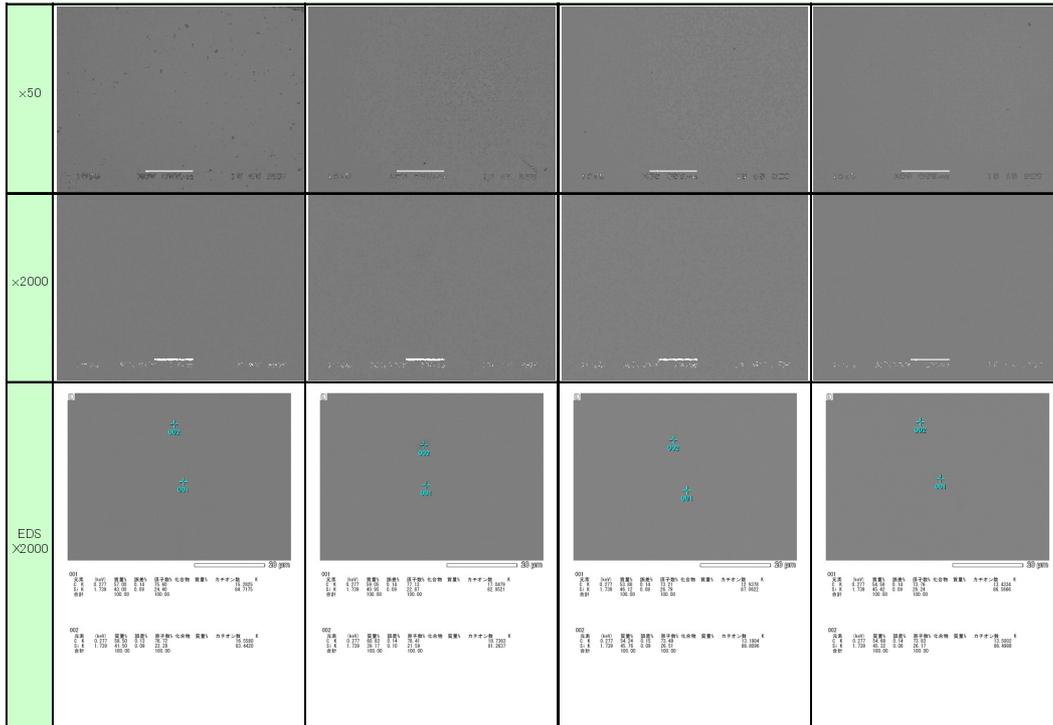


図 2.4.6-1 Si ウエハ上の水素フリーDLC の SEM 像

• EDX

イオン化蒸着法による DLC と水素フリーDLC 表面状態を示す。

通常 DLC	水素フリーDLC1	水素フリーDLC2																																																																																																																																				
<p>001</p> <table border="1"> <tr><td>元素</td><td>O</td><td>C</td></tr> <tr><td>原子%</td><td>51.15</td><td>48.85</td></tr> <tr><td>重量%</td><td>44.12</td><td>55.88</td></tr> <tr><td>原子数</td><td>1.00</td><td>1.00</td></tr> <tr><td>カチオン数</td><td>1.00</td><td>1.00</td></tr> <tr><td>合計</td><td>1.00</td><td>1.00</td></tr> </table> <p>002</p> <table border="1"> <tr><td>元素</td><td>O</td><td>C</td></tr> <tr><td>原子%</td><td>51.15</td><td>48.85</td></tr> <tr><td>重量%</td><td>44.12</td><td>55.88</td></tr> <tr><td>原子数</td><td>1.00</td><td>1.00</td></tr> <tr><td>カチオン数</td><td>1.00</td><td>1.00</td></tr> <tr><td>合計</td><td>1.00</td><td>1.00</td></tr> </table>	元素	O	C	原子%	51.15	48.85	重量%	44.12	55.88	原子数	1.00	1.00	カチオン数	1.00	1.00	合計	1.00	1.00	元素	O	C	原子%	51.15	48.85	重量%	44.12	55.88	原子数	1.00	1.00	カチオン数	1.00	1.00	合計	1.00	1.00	<p>001</p> <table border="1"> <tr><td>元素</td><td>O</td><td>C</td><td>Si</td></tr> <tr><td>原子%</td><td>51.15</td><td>48.85</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>重量%</td><td>44.12</td><td>55.88</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>原子数</td><td>1.00</td><td>1.00</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>カチオン数</td><td>1.00</td><td>1.00</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>合計</td><td>1.00</td><td>1.00</td><td>0.00</td></tr> </table> <p>002</p> <table border="1"> <tr><td>元素</td><td>O</td><td>C</td><td>Si</td></tr> <tr><td>原子%</td><td>51.15</td><td>48.85</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>重量%</td><td>44.12</td><td>55.88</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>原子数</td><td>1.00</td><td>1.00</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>カチオン数</td><td>1.00</td><td>1.00</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>合計</td><td>1.00</td><td>1.00</td><td>0.00</td></tr> </table>	元素	O	C	Si	原子%	51.15	48.85	0.00	重量%	44.12	55.88	0.00	原子数	1.00	1.00	0.00	カチオン数	1.00	1.00	0.00	合計	1.00	1.00	0.00	元素	O	C	Si	原子%	51.15	48.85	0.00	重量%	44.12	55.88	0.00	原子数	1.00	1.00	0.00	カチオン数	1.00	1.00	0.00	合計	1.00	1.00	0.00	<p>001</p> <table border="1"> <tr><td>元素</td><td>O</td><td>C</td><td>Si</td></tr> <tr><td>原子%</td><td>51.15</td><td>48.85</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>重量%</td><td>44.12</td><td>55.88</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>原子数</td><td>1.00</td><td>1.00</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>カチオン数</td><td>1.00</td><td>1.00</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>合計</td><td>1.00</td><td>1.00</td><td>0.00</td></tr> </table> <p>002</p> <table border="1"> <tr><td>元素</td><td>O</td><td>C</td><td>Si</td></tr> <tr><td>原子%</td><td>51.15</td><td>48.85</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>重量%</td><td>44.12</td><td>55.88</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>原子数</td><td>1.00</td><td>1.00</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>カチオン数</td><td>1.00</td><td>1.00</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>合計</td><td>1.00</td><td>1.00</td><td>0.00</td></tr> </table>	元素	O	C	Si	原子%	51.15	48.85	0.00	重量%	44.12	55.88	0.00	原子数	1.00	1.00	0.00	カチオン数	1.00	1.00	0.00	合計	1.00	1.00	0.00	元素	O	C	Si	原子%	51.15	48.85	0.00	重量%	44.12	55.88	0.00	原子数	1.00	1.00	0.00	カチオン数	1.00	1.00	0.00	合計	1.00	1.00	0.00
元素	O	C																																																																																																																																				
原子%	51.15	48.85																																																																																																																																				
重量%	44.12	55.88																																																																																																																																				
原子数	1.00	1.00																																																																																																																																				
カチオン数	1.00	1.00																																																																																																																																				
合計	1.00	1.00																																																																																																																																				
元素	O	C																																																																																																																																				
原子%	51.15	48.85																																																																																																																																				
重量%	44.12	55.88																																																																																																																																				
原子数	1.00	1.00																																																																																																																																				
カチオン数	1.00	1.00																																																																																																																																				
合計	1.00	1.00																																																																																																																																				
元素	O	C	Si																																																																																																																																			
原子%	51.15	48.85	0.00																																																																																																																																			
重量%	44.12	55.88	0.00																																																																																																																																			
原子数	1.00	1.00	0.00																																																																																																																																			
カチオン数	1.00	1.00	0.00																																																																																																																																			
合計	1.00	1.00	0.00																																																																																																																																			
元素	O	C	Si																																																																																																																																			
原子%	51.15	48.85	0.00																																																																																																																																			
重量%	44.12	55.88	0.00																																																																																																																																			
原子数	1.00	1.00	0.00																																																																																																																																			
カチオン数	1.00	1.00	0.00																																																																																																																																			
合計	1.00	1.00	0.00																																																																																																																																			
元素	O	C	Si																																																																																																																																			
原子%	51.15	48.85	0.00																																																																																																																																			
重量%	44.12	55.88	0.00																																																																																																																																			
原子数	1.00	1.00	0.00																																																																																																																																			
カチオン数	1.00	1.00	0.00																																																																																																																																			
合計	1.00	1.00	0.00																																																																																																																																			
元素	O	C	Si																																																																																																																																			
原子%	51.15	48.85	0.00																																																																																																																																			
重量%	44.12	55.88	0.00																																																																																																																																			
原子数	1.00	1.00	0.00																																																																																																																																			
カチオン数	1.00	1.00	0.00																																																																																																																																			
合計	1.00	1.00	0.00																																																																																																																																			

図 2.4.6-2 イオン化蒸着法による DLC と水素フリーDLC の EDX

#### (4) 考察

外観観察および SEM、EDS による表面観察を行った（図 2.4.6-2）。この結果、外観上、剥離やチッピングといった異常は観察されなかった。

#### 2.4.6.2 TEM 観察

##### (1) 目的

実製品を想定した断面状態の観察

##### (2) 測定条件

加工装置：日立製作所製 FB2000A

最終仕上げ加速電圧：30 kV

観察装置：日立製作所製 HF-2000 透過電子顕微鏡

加速電圧：200 kV

観察倍率：20,000 倍、100,000 倍

総合倍率：60,000 倍、300,000 倍

電子線回折測定領域：約 1 nm 径

##### (3) 結果

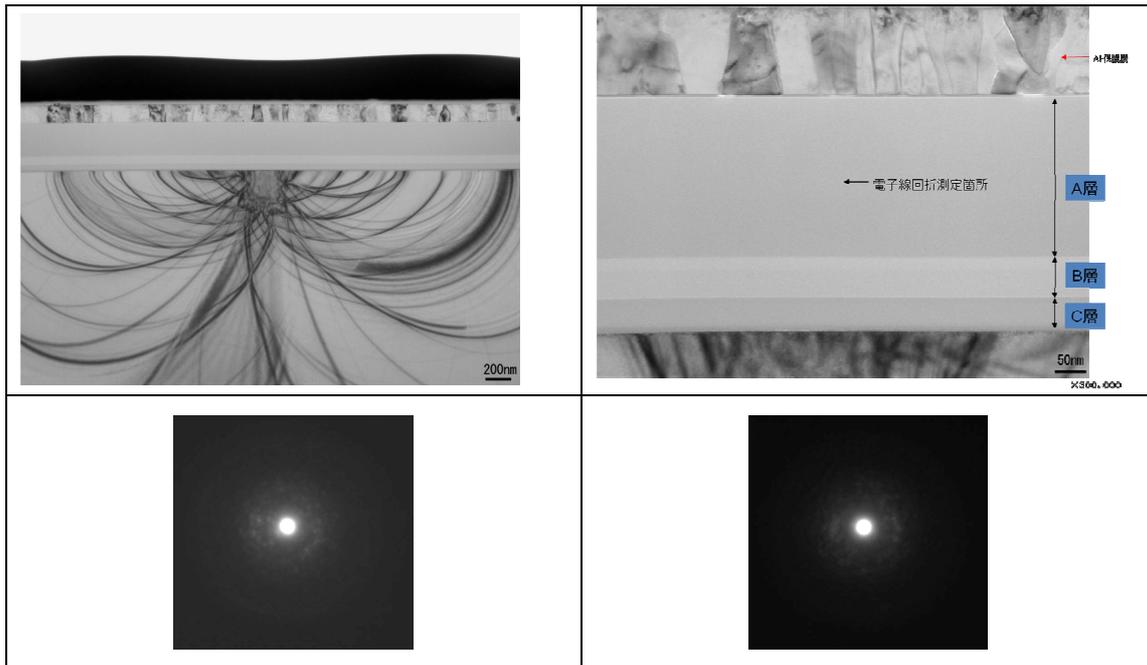


図 2.4.6.2-1 TEM 観察像

#### (4) 考察

測定結果から膜質は非常に均質であり、ドロップレット（異物付着）の傾向も見られないことから、炭素塊は施工後に付着したものと推測され、膜質には直接影響しないものと考えられる。また、電子線回折像からは、水素フリーDLC が結晶性を持たないアモルファス構造であることが確認された。

以上の結果から、本件の水素フリーDLC は膜質が均質であることが確認された。

### 第3章 まとめ [ナノテック株式会社]

本技術により成膜された水素を含有しない DLC 薄膜は、硬さ・電気抵抗率・熱伝導率・油中潤滑において従来の水素含有 DLC よりも良好な性質を示した。パルス条件を制御することで従来不可能であった高密度カーボンプラズマを生成でき、高品質な DLC 薄膜を生成できた。

スクラッチ試験による剥離臨界荷重は通常 DLC よりも低い、膜応力緩和、中間層、積層構造のさらなる検討により解決可能であると推察している。

従来法では、密度が  $2.4\sim 2.8 \text{ g/cm}^3$  の DLC 薄膜の作製が困難であると言われていた<sup>1)</sup>。しかし、本プロジェクトにおいて、従来にはなかった新たな領域である  $2.5\sim 2.6 \text{ g/cm}^3$  の DLC 薄膜の形成に成功した。80°C以下の低温プロセスにより高膜密度・高硬度・低抵抗を両立する水素を含有しない DLC 薄膜を作製できた。

#### 参考文献

- 1) 斎藤 秀俊 : DLC 膜に斬りこむ,表面技術, Vol. 58, p.562 (2007)