

平成 30 年度

戦略的基盤技術高度化・連携支援事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「高速成膜と密着性を両立した低コスト DLC 成膜技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成 31 年 3 月

担当局 関東経済産業局

補助事業者 一般社団法人産学金連携推進機構

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

1－2 研究体制

（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

1－3 成果概要

1－4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論（実施内容及び成果）

最終章 全体総括（成果の総括と今後の事業展開）

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 研究開発の背景

自動車をはじめとする輸送部門においては燃費向上のため、車両の軽量化やエネルギー効率の向上が喫緊の課題である。軽量化のためアルミ等の軽量材料の利用拡大が必要で、アルミ素材の弱点である表面強度や硬度の向上のため低コストの DLC コーティングが要請されている。一方摺動部品については DLC コーティングによる摺動摩擦低減により燃費向上効果が期待され、このため摩擦係数の小さい DLC コーティングをバルブリフタ、カムシャフト、各種ギヤに施すケースが増大している。

その他、環境、航空宇宙や情報家電を始めとする電子機器分野や医療器具でも表面の各種特性向上（バリア性、耐久性、硬度）のため、低コストの DLC コーティングへの期待が高まっている。DLC は高い表面硬度や低摩擦、高耐久性等の特性から、金型、治工具、切削工具等を中心に普及が進んできたが、最近では部品への応用が注目されている。特に自動車関連摺動部品への DLC コーティング適用技術は進歩し、様々な部品に用いられているが、さらに応用を進めるためには DLC コーティングの低コスト化が必須の課題である。医療器具（はさみ、ナイフ、カテーテル）に関し器具や部品関連の DLC コーティングのニーズはさらに高くなっており、本技術の適用が期待できる。



バイク用フロントフォーク



自動車用バルブリフター



各種ギヤ

図 1-1 DLC コーティング例

DLC コーティング技術の課題

ダイヤモンドライクカーボン（Diamond-Like Carbon : DLC）は、炭化水素あるいは炭素の同素体からなる非晶質（アモルファス）の硬質膜で、高耐久性、高硬度、低摩擦、高バリア性等の特長を有している。製法については、PCVD 法や PVD 法で成膜される。

大気圧プラズマ法を除き、いずれの方法もバッチ処理で、チャンバー内の真空排気を行った後にコーティングを実施するため、その都度、被加工材の洗浄、乾燥、治具へのセッティングなどの前工程に時間がかかる。前処理工程も含めた 1 バッチ処理時間は 6 時間程度となり、低生産性のため大量生産が困難でコスト削減が難しい状況にある。DLC 成膜工程には、前処理ボンバード、中間層成膜が含まれる。

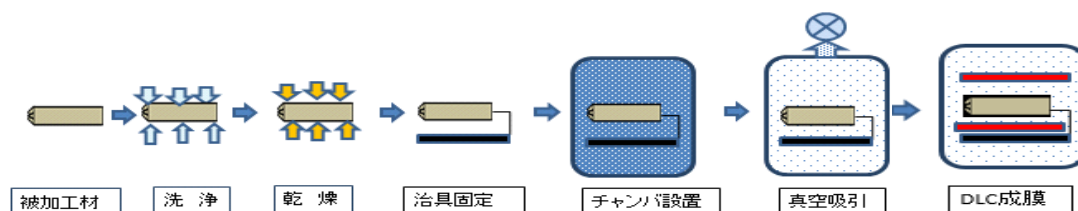


図 1-2 DLC コーティング工程

真空環境実現のために 2 時間程度の時間を要してはいるが、真空引きを短縮すれば DLC コーティングプロセスのタクトタイムの大幅削減が可能である。

慶應義塾大学、神奈川産業総合研究所で進められている大気圧による成膜法は真空維持のプロセスは不要なので、設備コストが低く成膜速度も極めて早い。しかし、プラズマが不安定でアーク放電に移行しないための複雑な機構が必要となる。大気圧法では成膜速度が速すぎて均質な高性能 DLC 成膜は困難、膜の機械的特性が弱いという課題があり、また大気による抵抗により電極間距離（1～3mm）が大きく取れず、フィルム状のものへのコーティングが主体である。

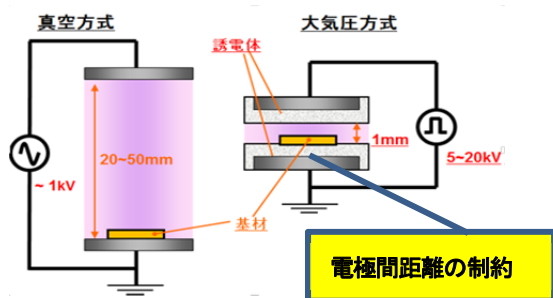


図 1-3 真空法と大気圧法の電極間距離の比較



図 1-4 大気圧プラズマ DLC 装置の例

低コスト高機能な DLC コーティング技術

こうした大気圧プラズマ法の技術進歩を活用し、安定的なプラズマ条件を真空引きを短縮した環境において実現できれば、真空環境を実現するための真空引きの工程が不要で、大幅な時間短縮が可能となり、DLC コーティングのタクトタイムが短縮でき、コスト削減が可能となる。

実際の DLC コーティングは、DLC 膜と機材との密着性を向上させるため、①チャンバー内でアルゴン（Ar）をプラズマ状態にして機材に負の電圧を付加し、機材表面にイオンを照射し、表面の清浄度を上げ、②チタン（Ti）、クロム（Cr）、タングステン（W）等の金属やシリコン（Si）による中間層を作製し、③その上に DLC を成膜する。このため、高速成膜が可能で、かつ強度と密着性を有する DLC コーティングを行うためには、準大気圧下でそれぞれのプロセスが円滑に行える条件設定が必要となる。これらにより厚みを持った様々な形状有する部品も対象にして高生産性、低コストの DLC コーティングプロセスを実現できる。

新規成膜法による DLC コーティングが対象とする領域はこれまで実現できなかった自動車部品等の大量生産部材に対して低コストの DLC コーティングを行い、摺動摩擦低減、表面硬度向上等、部材・部品の付加価値を増大させることを意図している。

ナノテックでの DLC コーティング技術の開発

ナノテックは DLC コーティングの専門企業として、CVD、PVD 法を問わず様々な DLC 技術に取り組み、ナノレベルでの膜厚制御をパルス印加条件で制御し、高い安定性のある DLC コーティング技術の開発を進めてきた。



図 1-5 ナノテックがこれまで開発した真空 DLC 装置の例

しかし、これまでの方法はいずれも真空中での成膜であるため、タクトタイムが長く、設備コストがかさみ、低コストでの成膜が困難という問題を抱えている。DLC の特徴をより多くの需要業界に向けて発信し需要を拡大するため、これまでの発想にない準大気圧で大量生産部品への低コスト DLC コーティング技術を開発する。

新規 DLC コーティング技術の課題

真空吸引時間は従来プロセスより短縮可能で、バッチ処理の律速条件である真空吸引時間の短縮化を図る。また、成膜速度も高真空環境に比べて増大することから成膜時間の短縮化も図れる。これらにより成膜タクトタイムが大幅に短縮する。

この中核プロセスが実現した後、前処理の洗浄やセッティング工程、後処理の剥離、検査工程などにも改良を加え、律速プロセスの短縮化を図り、これにより、1 バッチ処理に有するプロセス時間を短縮し、自動車部品をはじめとする大量生産部品を対象に低コストで高機能な DLC コーティング技術の実用化を目指す。

1-1-2 研究目標

【1-1】パルス大電力化の実現

- ・パルスでの大電力を実現するため、大電流でも利用可能な IGBT による制御を行い大電力化を図る。

【1-2】安定プラズマを実現する電源機構の開発

- ・ハイパワーのバイポーラ電源（電圧、パルス幅、周波数、電流波形とプラズマの安定性の相関から安定化条件を探索）
- ・アークの発生しないグロー大電力パルス形成

【2-1】過電流防止装置、距離可変機構の付いた電極機構を設計・試作

- ・過電流防止装置、距離可変機構の付いた電極機構を設計・試作

【2-2】最適な誘電体の種類・厚さの開発

- ・誘電体としてプラスチック、ガラス、セラミック等の検討
- ・電極間距離の検討

【3-1】密着性を確保するための前処理プロセスの確立

- ・プラズマによるクリーニングを行い、マイクロ波放電による Ar、窒素（N₂）ボンバード処理での安定したプロセス条件を確立。

【3-2】密着性を確保するための中間層の成膜

- ・中間膜としては目的とする DLC 膜に対応する最適な元素として Ti、Cr、W 等の金属又は Si を想定し、スパッタリングによる成膜を図り、プロセス条件を確立。

【4-1】マルチチャンバーの試作

- ・マルチチャンバーを試作し、成膜タクトタイム短縮のためセッティング・真空引き・搬送・成膜の最適なタイミングも検討。

【4-2】DLC 成膜運転条件

- ・開発した電源装置、電極装置により、準大気環境で定常プラズマを確保し、DLC 成膜運転条件を確立。
- ・開発装置に適合する最適なパルス電圧、duty 比、周波数、成膜圧力等の検討
- ・基板温度の制御を行い適正基板温度（100℃程度）を検討する。
- ・炭化水素ガス及び Ar 等のキャリアガスの流出量、混合比のプラズマ安定化効果を定量的に確認。

【4-3】前処理、中間膜生成も含めた成膜プロセス条件

- ・マイクロ波による Ar 又は N₂ ボンバード前処理、金属又は Si スパッタリングによる中間膜生成、誘電体バリア放電による DLC 成膜の一連の成膜プロセスの最適プロセス条件を確立。
- ・成膜によるチャンバー内部の汚染状況を観察、チャンバー構造、容量の最適化を検討。

【5-1】構造と物性の関連性評価

- ・DLC 膜層の構造を解析し物性値との関連性を把握。

【5-2】機械的強度解析

- ・密着性評価がスクラッチ試験で 10N 以上のはく離臨界荷重
- ・硬度 HV 400～2000
- ・摩擦試験機による摩擦係数確認：0.2 以下
- ・被加工物の設置位置による成膜状況の確認：部位による膜厚の分布：20%以下

【5-3】ユーザー評価

- ・技術商社を通じて自動車部品、医療器具について DLC 成膜を行い、ユーザーの求めるスペックに対する評価の実施

【5-4】ユーザー評価結果のフィードバック

- ・生産性向上、コスト低減確認として、バッチ処理時間を 30 分（現在の 10%）程度と生産性を 10 倍に向上、コスト削減により、幅広い DLC 成膜需要を開拓する。
- ・ユーザー・スペックを満たすよう、結果をフィードバックしプロセス条件を改善。

1-1-3 実施結果

【1-1】パルス大電力化の実現

- ・IGBT を用いたパルス電源を用いて安定放電条件の最適化を行い、放電を確認でき電源の安定性も確認した。
- ・各種電力制御が可能な放電用電源を実現できた。

【1-2】安定プラズマを実現する電源機構の開発

- ・中心電極の放電状態が安定し、さらに基板電源のタイミングを下記範囲で同期化することで最も安定的な条件となった。

【2-1】 過電流防止装置、距離可変機構の付いた電極機構を設計・試作

- ・過電流防止装置、距離可変機構の付いた電極機構を設計・試作した。電極サイズ、電極基板間距離を最適化できた。

【2-2】 最適な誘電体の種類・厚さの開発

- ・電極の材質及び厚さを変化させ検討した。結果、磁場でプラズマを制御し、高電力のプラズマを発生させる電極機構の開発ができ電極の最適化を実施した。

【3-1】 密着性を確保するための前処理プロセスの確立

- ・プラズマクリーニングの最適化実験を実施した。プラズマによるクリーニングを行い、Ar、N₂、酸素（O₂）放電による高速レートエッチング処理条件を得た。特に N₂ でボンバードすると密着性が大きく改善できた。

【3-2】 密着性を確保するための中間層の成膜

- ・Ti、Cr、W、Si 系中間層を成膜し、プロセス条件を確立した。また、2 種の中間層を組み合わせでさらなる改善も図った。

【4-1】 マルチチャンバーの試作

- ・最適なタイミングプロファイル（セッティング・真空引き・搬送・成膜の最適なタイミング）の検証を実施した。

【4-2】 DLC 成膜運転条件

- ・各真空度での DLC 成膜を実施し、最適化（基板温度と成膜速度の関係、炭素源であるメタン（CH₄）、アセチレン（C₂H₂）、エチレン（C₂H₄）及び Ar 等のキャリアガスの流出量、混合比のプラズマ安定化効果の定量化）を検討した結果、成膜速度が電極上の成膜レート 413 nm/min を達成した。

【4-3】 前処理、中間膜生成も含めた成膜プロセス条件

- ・マイクロ波による Ar 又は N₂ ボンバード前処理プロセス、スパッタによる中間層成膜、中心電極による DLC 成膜を実施した。
- ・評価試験を行い成膜実験条件に結果をフィードバックし最適条件を検討した。真空引き 5 分⇒ブレスパッタ 5 分⇒ボンバード 10 分⇒中間層 10 分⇒DLC 成膜 30 分の 1 時間/バッチに最適化した。

【5-1】 構造と物性の関連性評価

- ・水素含有量 38%、ラマン分光による I_D/I_G ピーク比で 0.4~0.6、分光エリプソメトリーで屈折率 1.8~2.4 となった。基板電圧と構造（屈折率、ラマン結果）に相関が得られた。

【5-2】 機械的強度解析

- ・成膜した DLC 膜の評価試験を行い以下の結果を得た。
 - ①密着性評価：スクラッチ試験で 28 N となった。
 - ②硬度試験は、最大 HV 1600 を到達できた。
 - ③摩擦試験機による摩擦係数が 0.2 であった
 - ④被加工物膜厚の分布は、6 %以下となった。

【5-3】 ユーザー評価

- ・ユーザー評価は、実製品と同じ材料への成膜を行い、DLC コーティングを行った部品をナノテックのビジネス・パートナーの協力を得て、自動車部品、各種部品や医療器具について DLC 成膜を

行い、ユーザーの求めるスペックに対する調査し以下の評価を得た。

- ① 医療器具（はさみ、ナイフ、カテーテル）に関し、材質 SUS304、プラスチック等の器具や部品関連の DLC コーティングのニーズはさらに高くなっており、本技術に期待がある。再洗浄して利用される安価な医療器具にも応用が可能である。
- ② 自動車関係のしゅう動部材、EV 関連でのモーター駆動部品、材料アルミ系部品では量産計画があり、低コストで高速で成膜できる技術が必要である。自動車部品大手メーカーおよび自動車技術協会推奨の CCT 試験を実施(複合サイクル試験)し、 サイクル条件 JASO M610 (8h/サイクル) アルミ合金の DLC 膜 0.6 μ m で耐久性を確認した。
- ③ めっき代替に関し、楽器部品におけるメッキ代替装飾部品として、受託加工と装置販売の可能性を調査した。楽器大手部品メーカーとコンタクト済みで試作サンプル成膜加工を実施した。顧客からは成膜の付きまわりに関して良好と判断があり、色に関しては黒色側に制御をしてほしいとの要望が寄せられた。

【5-4】ユーザー評価結果のフィードバック

- ・バッチ処理 30 分で 0.5 μ m の成膜を達成可能ならば、生産性 10 倍以上である。膜厚 1 μ m で 1 時間で生産性 6 倍程度である。顧客へのヒアリング調査から得られた情報をフィードバックして以下の検討を行った。
- ① 医療器具に関して、再生利用可能な医療用器具が求められており、はさみ、ナイフ、カテーテルの耐久性、リサイクル性の評価が必要とのことで塩水噴霧試験を実施した。
- ② 自動車しゅう動部材に求められる摩擦係数は、さらに低い方がよいとの要望があり、摩擦係数がさらに低減可能かを評価検討した。
- ③ めっき代替に関し、楽器部品に求める意匠性と耐久性評価を求めた。黒色をさらに深くすること、青色の希望もあり、成膜条件と色味の関係を検討した。

1－2 研究体制

（研究組織・管理体制）

研究体制を以下の図に示す。

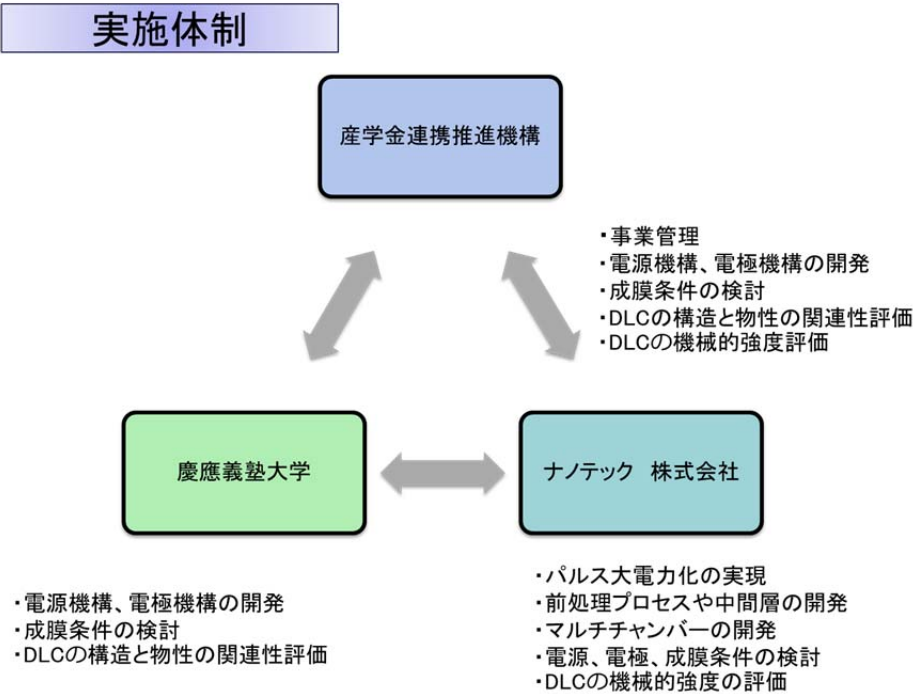


図 1-6 体制図

本プロジェクトに関係した研究者及び協力者を以下の表に示す。

表 1-1 研究者氏名・協力者

	氏 名	所属・役職
統括研究代表者（PL）	中森 秀樹	ナノテック株式会社・代表取締役社長
副統括研究代表者（SL）	鈴木 哲也	学校法人慶應義塾大学理工学部機械工学科・教授
事業管理者	小島 彰	一般社団法人産学金連携推進機構・会長
アドバイザー	真田 博幸	リックス株式会社 事業企画部部長
主席研究員	箕浦 忠行	一般社団法人産学金連携推進機構・部長
研究員	平塚 傑工	ナノテック株式会社・取締役
研究員	坪井 仁美	ナノテック株式会社
研究管理員	浜田 ちひろ	一般社団法人産学金連携推進機構

1－3 成果概要

研究開発においては、当初策定した計画に沿って事業を着実に進めていき、各種工程において以下の改良を行うといった手順で進めることで、効率的な開発を行うことができた。

改良した工程部分は、真空度、ガス流量、放電電圧、基板電圧、バイポーラパルス幅等のプロセス条件である。成膜装置としては、新たな放電電極を試作し、最適な基板機構の大きさや距離を検討し、各要素試験から得られた知見および真空、大気圧下での DLC 成膜技術をベースに最適化した。成膜装置のチャンバーはナノテック内の既存設備を活用することで、開発コストを削減できた。

当初計画で設定した成膜特性である膜の硬さ、剥離強度、摩擦係数は目標を達成できた。これにより真空引き、前処理、中間層、DLC 成膜の速度（コスト）と性能の両立を達成する条件が得られた。

1－4 当該研究開発の連絡窓口

所属・氏名：ナノテック株式会社 ・平塚傑工

E-mail : hiratsuka@nanotec-jp.com

電話 : 04-7135-6111

FAX : 04-7135-6126

第2章 本論（実施内容及び成果）

【1】電源装置の設計、開発

【1-1】パルス大電力化の実現

パルス電源によるプラズマ CVD 法で安定的なプラズマを生成し、大電力化することで成膜速度との両立を図った。実際に大電力が出力可能な電源を用いることで、安定したグロー放電を維持することができ、高速での DLC 成膜を行うことが確認できた。また、新規開発のバイポーラパルス放電電極と同期型パルス基板電源を用いることで放電波形を安定化させ、実用化可能なプラズマ生成と電源の出力を確認できた。



図 2-1-1 新規開発の電源

【1-2】安定プラズマを実現する電源機構の開発

バイポーラパルス放電電極電源や同期型基板電源を使用し、アーキングのない安定したグロー放電の条件を模索した。非常に安定なパルスプラズマを得ることができた。パルス波形の立ち上がり立下りも急峻であり、Ar、N₂において非常に安定なプラズマを得ることができた。

パルス電源	新規開発電源
	

図 2-1-2 電源の違いによる電極のプラズマ放電の比較

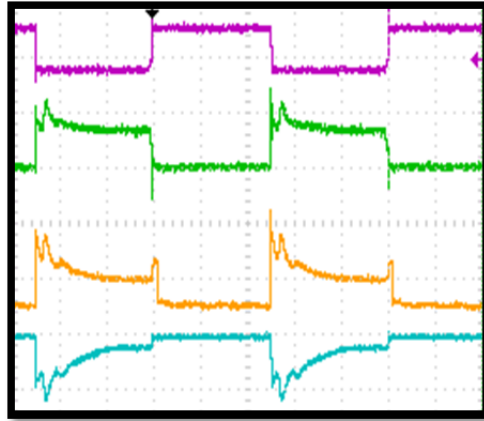


図 2-1-3 パルス波形の事例



図 2-1-4 安定したプラズマ生成時の写真



図 2-1-5 電圧変化に伴う電極内パルス放電の変化

【2】電極機構開発

【2-1】過電流防止装置、距離可変機構付電極機構の設計試作

新規装置の中央に円板状電極を設置した。電極間距離は、上下駆動で可動式である。電極材は基本的に SUS304 を用い、平行平板部分に他材料を挟み込む機構を付けた。

電極間距離とガス種とガス圧を変え、設定電極電圧に対するオシロスコープでの計測電流値の最大ピークと最小ピークの差(以下 A_p と表記：peak to peak) をプロットしたものを図 2-2-1 に示す。これにより電極間距離が小さく、圧力が大きい方が電流値が上昇しプラズマ密度が上がる傾向が明確になった。電

極間距離とガス圧と放電電流値には相関があり、制御が可能であることが示された。

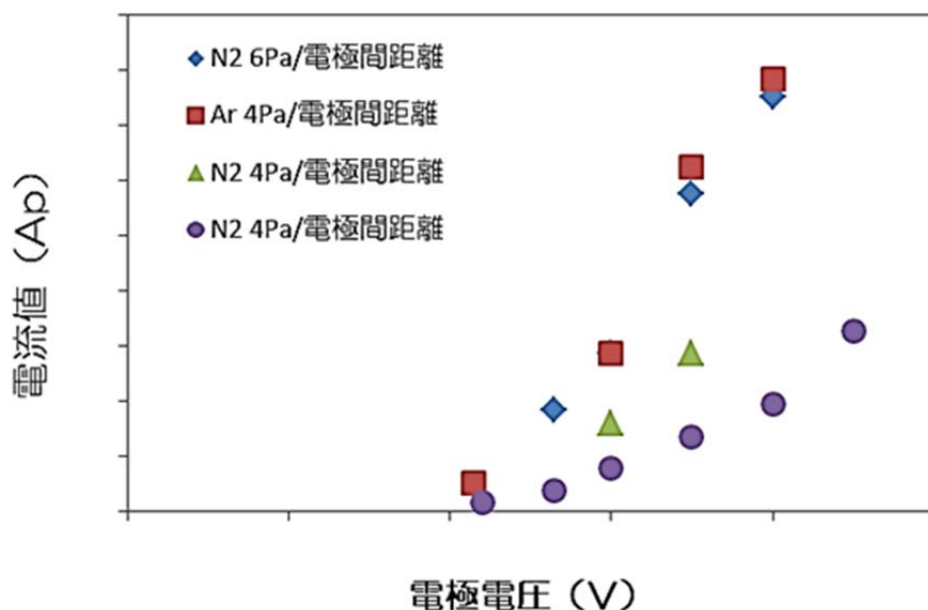


図 2-2-1 電極電圧と電流値の関係

図 2-2-2 では電極でバイポーラパルスによる電圧の印加方法の違いがプラズマの変化に影響することを確認した。これによりプラズマ制御が可能となった。

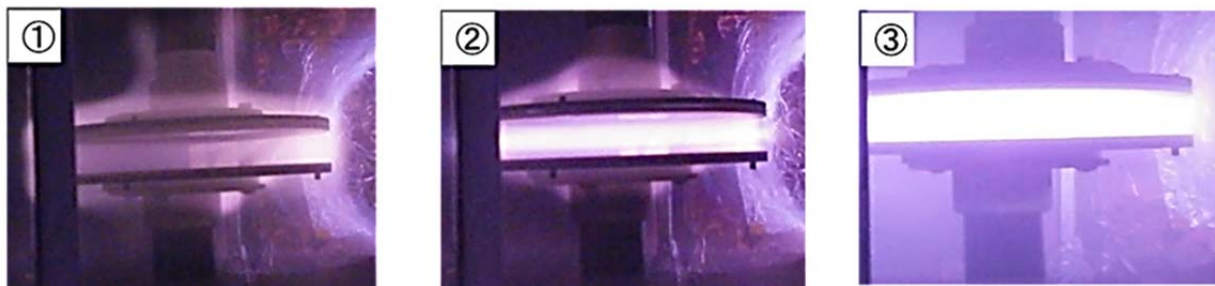


図 2-2-2 電圧コントロールの違いによるプラズマの変化

DLC成膜速度向上の目標を達成するために、圧力が高くてより高密度なプラズマを発生させる機構が必要と考え実験を行った。成膜速度を向上させるためには、成膜に寄与するイオンとラジカルの量を放電電極により制御し、基板電圧を用いて被成膜物へDLC成膜を効率よく行うことが重要である。

最終的に電極の機構は、基板との距離が一定になるように設計し磁場を用いて高密度なプラズマ生成を可能にして、図 2-2-3に示すような高輝度なプラズマが観察できた。放電電極に近いほど、プラズマ密度

が高くなるため要求される仕様や製品形状により電極と基板間距離を制御することで、達成可能であることが分かった。

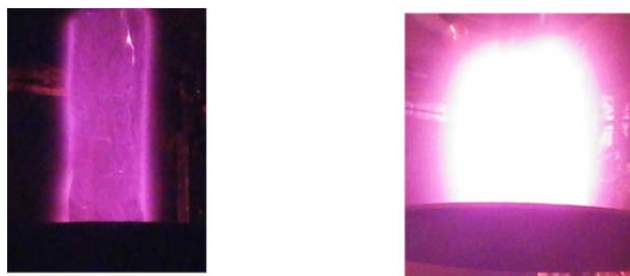


図 2-2-3 プラズマ放電状態

【2-2】最適な誘電体の種類・厚さの開発

実験結果からプラズマ発光の様子では、誘電体を設置した電極のほうが濃くはっきりとしていることが分かった。誘電体で挟むことによりプラズマ密度の濃い安定した状態になることが推測された。電極間距離を変えたものを比較した。電極間距離が短くなるとチャンバー内のガスの導入の方向や電極間距離の傾きなどで電極内のプラズマの状態が均一にならないこともあることが分かった。効率的な前処理ボンバード、中間層成膜、DLC 成膜が対応可能なマルチチャンバーでの試作時に、ガス導入位置や平行電極距離などは重要であり、これらの結果をフィードバックし試作した。

誘電体の種類のDLCの成膜速度に対する影響を検証するために、SUS円板電極上に各種誘電体などを設置し、メタン（ CH_4 ）300 sccmでDLC成膜を行った。

誘電体バリア放電では、金属電極を絶縁物（誘電体）で覆うことによって過電流が流れるのを防止し、安定した放電を維持できる利点がある。誘電体の効果を観察する目的で、放電時の電極部材料の比較実験を行った。電極でプラス電圧をかけたときにも偏ったプラズマ状態が観察された。以降、電極間距離を広げても顕著な変化はなく、さらに電圧を加えていくと電極支柱まで偏ったプラズマ発光が観察され、そのほかの絶縁体でも同様な傾向が得られた。

【3】 DLC 成膜環境に対応する前処理、中間膜生成のプロセス開発

【3-1】 密着性を確保するための前処理プロセスの実現

プラズマクリーニングの最適化実験を実施した。基板電圧とオシロ測定電流値 A_p を図 2-3-1 に示す。電圧と電流はきれいに比例していることが分かった。また、基板電圧とエッチングレートを図 2-3-2 に示す。

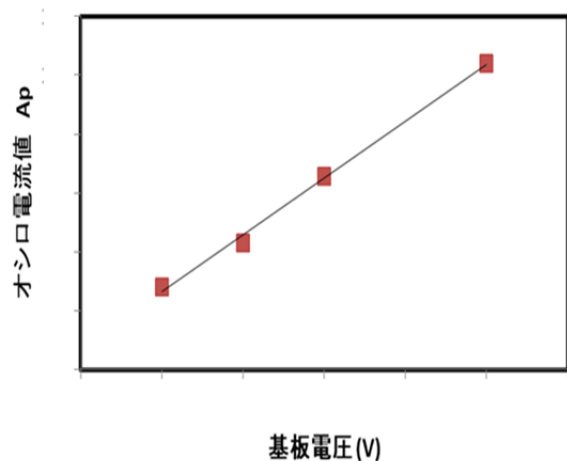


図 2-3-1 基板電圧とオシロ測定電流値

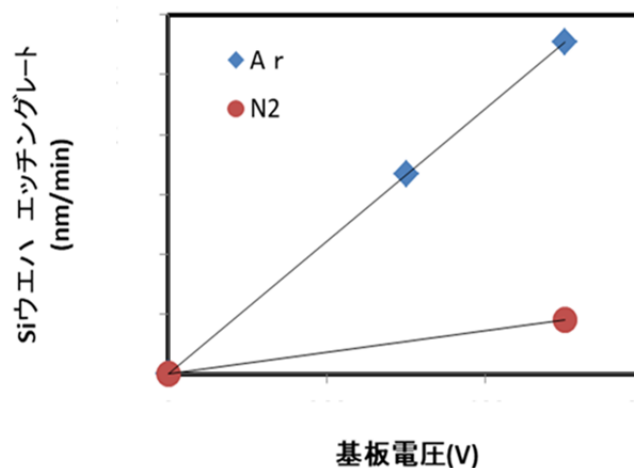


図 2-3-2 基板電圧とエッチングレート

【3-2】 密着性を確保するため中間層の成膜

各種中間層成膜を様々な条件で行い、その後DLC成膜を行った。以下に成膜後の写真を示す。密着性はTiが最も高かった。

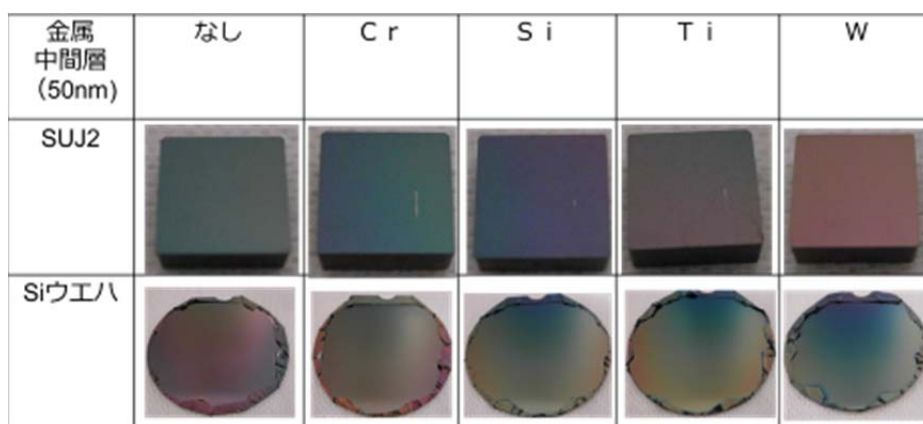


図 2-3-3 中間層の密着性比較用成膜試験片

【4】チャンバーでの高速成膜と密着性が両立できる成膜条件の確立

【4-1】マルチチャンバー試作

各種成膜が対応可能なマルチチャンバー装置を開発した。

大気圧から高真空まで計測可能なコールドカソードピラニーゲージで測定を行った。図2-4-1に示したように約10分で0.1 Torr に達していることが分かった。

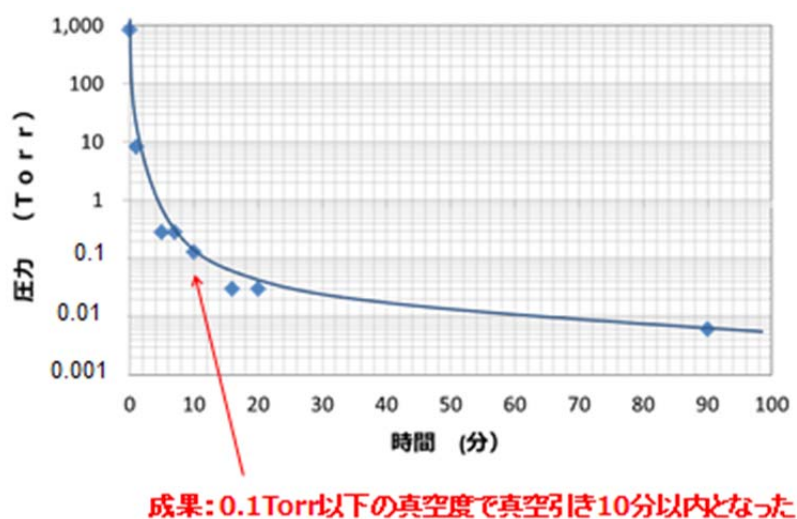


図 2-4-1 時間とチャンバー内圧力

プロセスガスモニターは、チャンバー内の水分や酸素量を把握することにより、安定した膜特性や密着性を維持するための指標となるデータを蓄積できる。準大気下でのマルチチャンバー内圧力による水分や酸素や N_2 の分圧変動を図 2-4-2に示す。

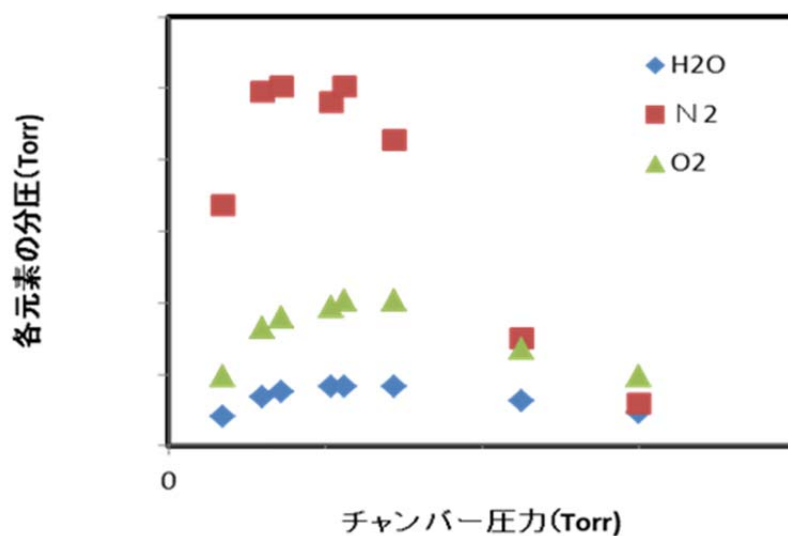


図 2-4-2 マルチチャンバー内の各元素分圧

【4-2】DLC 成膜運転条件

開発装置に適合する最適なパルス電圧、duty、周波数、成膜圧力等の検討を目的として、現行装置での準大気圧に成膜条件を近づけて様々な DLC 成膜手法での円柱基板による予備実験を行った。成膜レート（合成速度）は非常に遅く大気圧成膜などと比較すると 1/10 となった。プラズマ CVD を使用した Ar 希釈プラズマは CH₄ ガス分解も促進され安定な成膜が可能になることが確認された。



図 2-4-3 DLC 成膜条件検討の例

マルチチャンバーを使用し自公転基板と電極の組み合わせによる DLC 成膜条件を模索した。成膜時写真を図 2-4-4 にまとめた。基板電圧はアーク放電に移行する直前の状態で維持を試みたが、プラズマが基板カバー下部に若干立っていることも観察された。同じ基板パルス幅の①と②を比べると電極を使用したことで②の基板電流 A_p 値は上昇したが、DLC 成膜速度には影響がなかった。電流値は基板全体のプラズマ量に反映するので、電流値の上昇が成膜したい機材上の DLC 成膜速度に比例しているわけではない。③は成膜速度が上昇したが、電極の影響というより基板パルス幅を 3 倍広げたことが一番の要因と考えている。しかし、安易にパルス幅を広げるとグロー放電からアーク放電に移行しやすく安定したプラズマを維持することが難しくなる。基板電圧が③が一番低いのもこのためである。このように自公転基板を使用した DLC 成膜は、電極の効果もあるが基板カバー下部へのプラズマの集中割合が非常に多く、現状の成膜機構では、これ以上成膜速度を上げることは非常に困難であった。

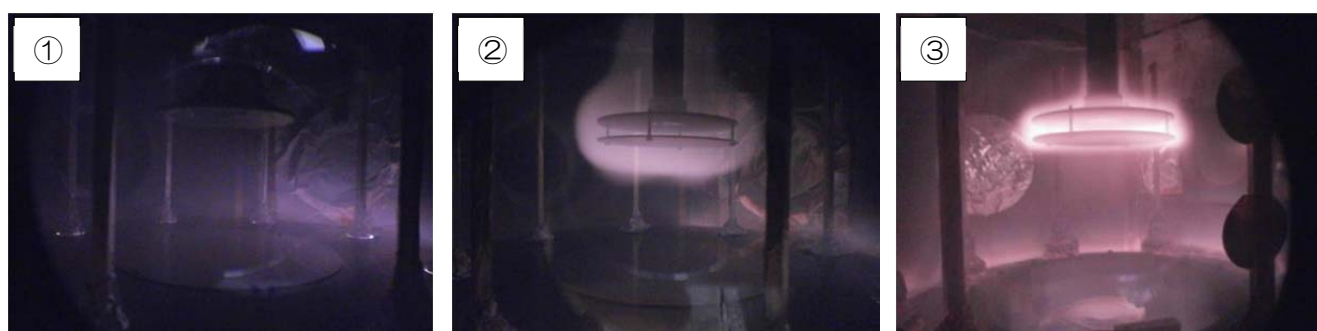


図 2-4-4 DLC 成膜条件の違いによるプラズマの様子

成膜速度向上を目的として、磁力を利用した DLC 成膜の最適条件を検討した。最初に電極のみの放電で DLC 作製を試みた。C₂H₂ 100 sccm 又は 200 sccm を流し 5 分間 DLC 成膜を行った。基板は自公転を行わず、ES 距離を変えて実験を行った。ES 距離（基板棒からの距離）は 5 条件とした。図 2-4-5

に示したようにガス流量が多く、ES 距離の小さい方が成膜速度が速くなった。この条件に、基板電圧、 C_2H_2 流量、電極+電圧等の条件を変えた実験を複数行った。

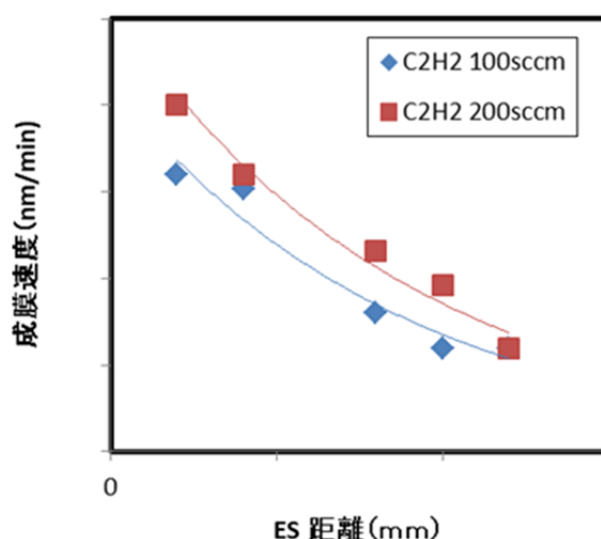


図 2-4-5 成膜速度と ES 間距離の関係

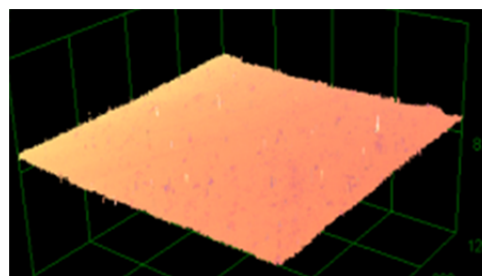
【4-3】前処理、中間膜生成も含めた成膜プロセス条件

Ar 又は N_2 ボンバード前処理、金属又は Si スパッタリングによる中間膜生成、DLC 成膜の一連の成膜プロセスを視野に入れた成膜条件を検討し、マルチチャンバーでの DLC 成膜実験を行った。

成膜速度を向上させるために電極の直近の位置で DLC 成膜実験を行った。4 分間成膜を行い、1652nm の DLC 成膜に成功した。成膜速度は 400 nm / min 以上 となった。



C_2H_2 のプラズマ発光



DLC 膜の表面観察:10倍 $Sa=0.16$ (μm)

図 2-4-6 C_2H_2 を用いた DLC 成膜の様子

ボンバード前処理工程後、スパッタ等による金属 (Ti, Cr, W) 中間層を成膜し、鋼材 (SUJ2 や SKD) や SUS304、Al 5052 等のテストピース、動物実験用のハサミ、自動車用のバルブリフターやメッキ代替部品に DLC 成膜を実施した。自公転基板を使用する際に安定したプラズマを維持するための注意点

は、電極と成膜機材が常に一定距離を保つようにすることである。この工程により 1 時間で約 $1\mu\text{m}$ の DLC 膜を作製することが可能となった。

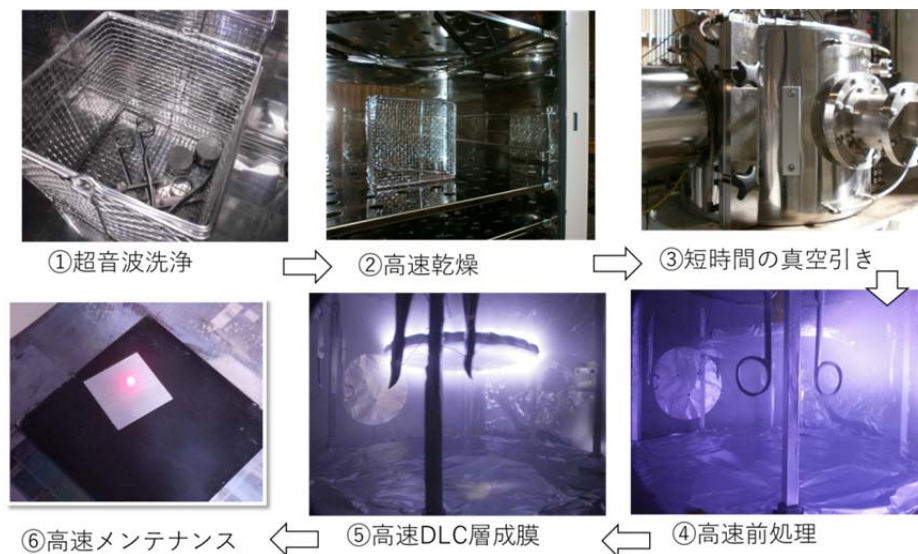


図 2-4-7 新規開発した高速成膜によるタクトタイム短縮

【5】物性評価、実製品への成膜のユーザー評価と評価結果のフィードバック

【5-1】構造と物性の関連評価

標準的なアモルファスカーボンの特性評価の手法であるラマン分光分析によって sp^2 混成軌道と sp^3 混成軌道に関連するグラファイト結合に起因する G-band (1550 cm^{-1} 付近)、及び乱れたグラファイト結合に起因する D-band (1380 cm^{-1} 付近) のピークを計測した。測定は励起波長 532 nm の YAG レーザーを用いて出力 50 mW とし、波長 $800\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ で行った。サンプルは、プラズマ CVD で作成した DLC 膜と大気圧グロー放電法と大気圧ストリーマ放電法のものを比較した。その結果、図 2-5-1 に示した通りプラズマ CVD サンプルは G-band と D-band のピークが測定され、DLC 成膜ができていることを確認できた。レーザー顕微鏡の 3D

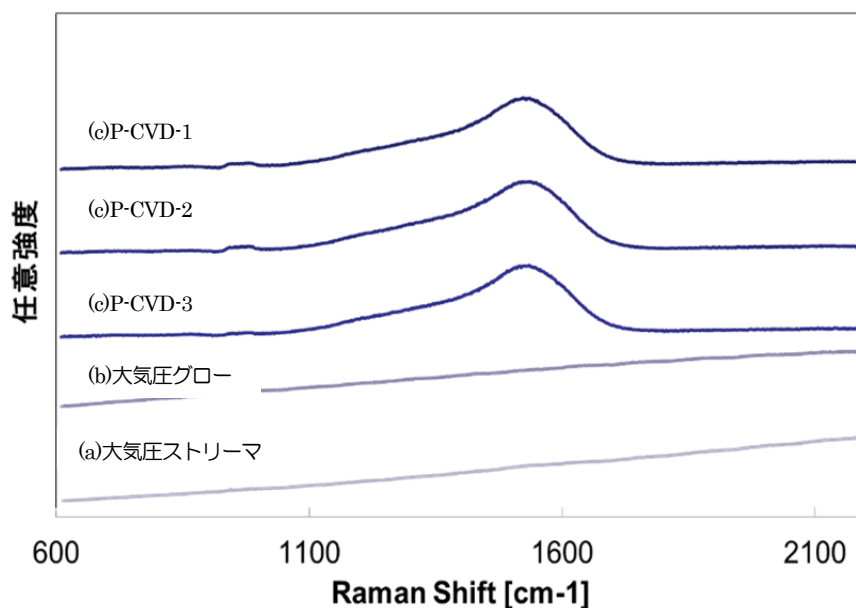


図 2-5-1 各成膜法のDLCのラマンシフト

解析結果を図 2-5-2 に示す。膜の平滑さは、大気圧法に比べてプラズマ CVD 法で作製した DLC が優れていた。

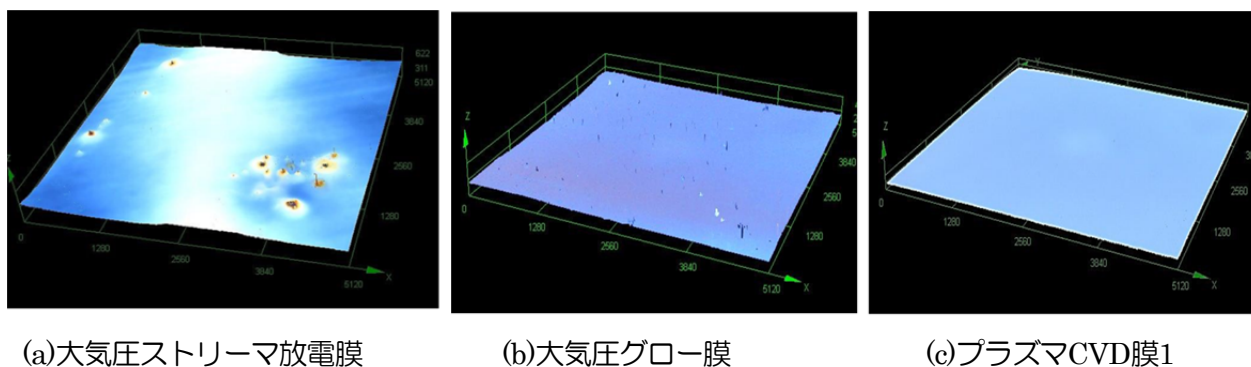


図 2-5-2 レーザー顕微鏡によるDLC膜の3D解析結果

様々な成膜条件、成膜法で作製したDLCのラマン分光及び分光エリブソメトリーで構造解析をした。結果、図2-5-3 に示した通りAr 希釈プラズマでの準大気成膜においても従来と同様の膜構造が実現可能であることが分かった。また、HiPIMS成膜では、 I_D/I_G の増加から sp^2 結合の増加を示唆できた。この構造変化によって密着性や摺動特性の向上が期待できることが分かった。

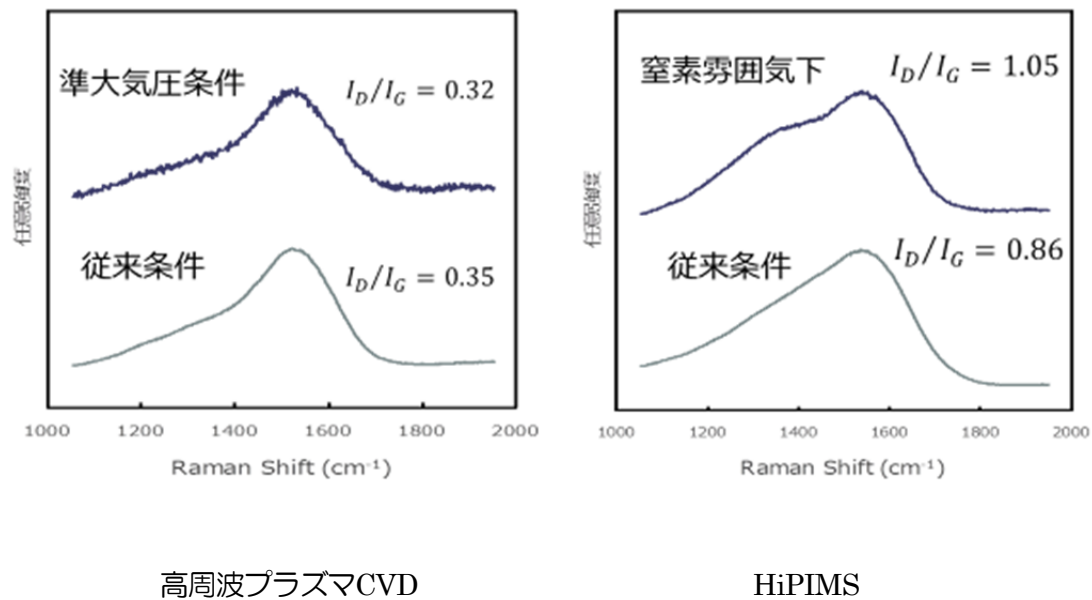


図 2-5-3 各成膜法のDLCのラマンシフト

マルチチャンバーの成膜実験で作製したDLC膜を評価した。分光エリブソメトリー法で測定した結果を表2-5-1に示す。このDLC膜は、屈折率と消衰係数の値からポリマーライクカーボンに分類される。ES条件1の場合、フィッティングにおける確からしさの尺度となる平均二乗誤差 (χ^2) が非常に大きくなっ

た理由は、図 2-5-4 のレーザー顕微鏡写真で観察されたように電極内の汚れが成膜時に混入し膜が不均一になったためと考えている。

表 2-5-1 ES条件と各種評価結果

	ES 条件1	ES 条件2
触針段差実測値(nm)	480	150
膜厚 L1(nm)	437	160
平均二乗誤差 x^2	28.39	0.988
屈折率 n	1.87	1.73
消衰係数 k	0.04	0.02

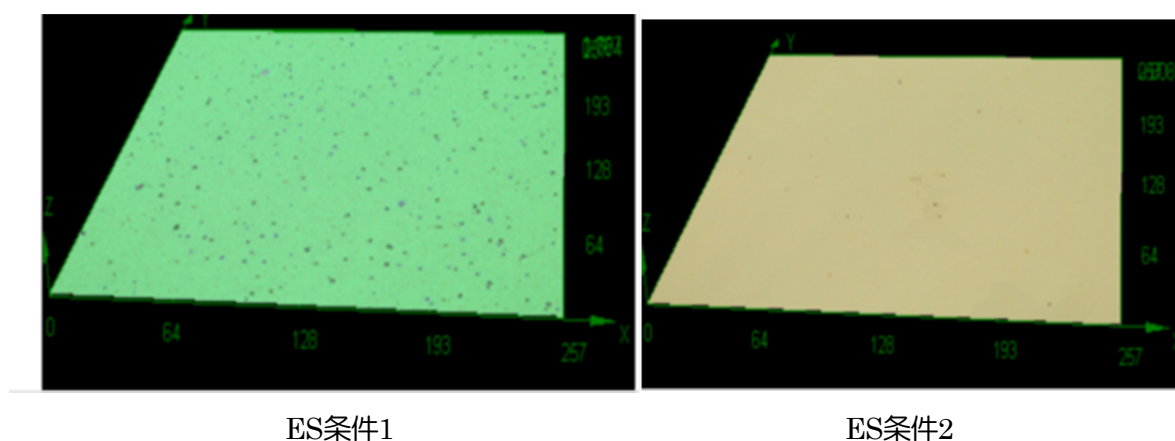


図2-5-4 レーザー顕微鏡写真 50倍

電極と自公転基板を用いて作製した DLC のラマン分光測定を行った。参考としてラマン分光測定の研究事例を図 2-5-5 に示す。G ピーク位置に対して水素量と G ピークの全半値幅 (FWHM(G) : Full Width at Half Maximum と以下は表記) の相関をとっている。G ピークは、 1540cm^{-1} 付近に極大をもち、それより低周波域は水素含有量の多いポリマーであることを示し、それより高周波域はグラファイトクラスター化が進行し水素量が減る。また、FWHM(G) が小さいほどグラファイト結晶化が進み低硬度になり大きいほど非晶質化が進み高硬度になる。分子量の小さいガスを使用した場合よりグラファイトライクな膜が生成される傾向にあると考えられている。

参考文献

- 1) Junho CHOI et al. ラマン分光法による DLC 膜の機械特性評価および予測 (第 2 報)、トライボロジスト第 62 巻 第 3 号 (2017) 228~235)

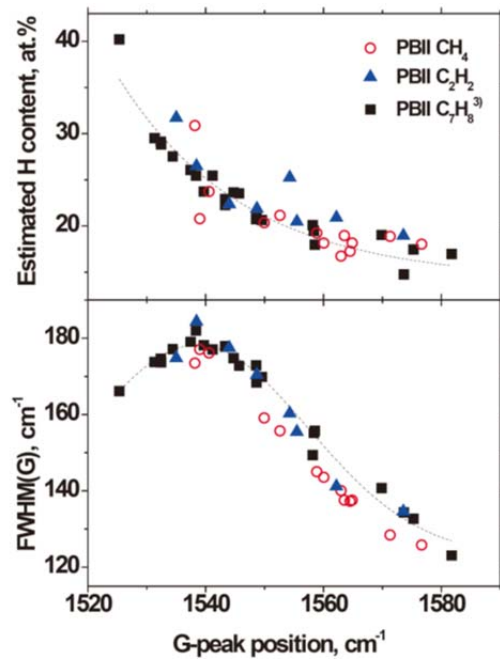


図 2-5-5 DLC 研究事例のラマン分光測定結果¹⁾

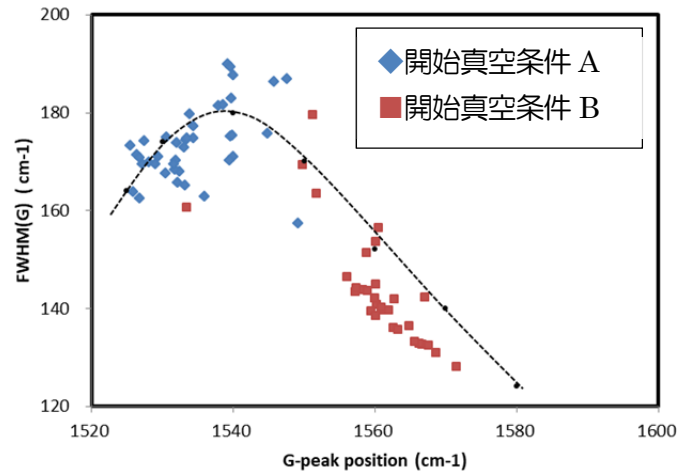


図 2-5-6 ラマン分光測定結果

この相関関係を本評価に当てはめると図 2-5-6 のようになる。図内の点線は 図 2-5-5 のデータを読み取ったものである。開始真空度条件 A で成膜した DLC は、ポリマーライクカーボン、非晶質である。開始真空度条件 B で成膜した DLC はグラファイト成分が多いことが推測される。開始真空度や排気状態は DLC 構造に大きな影響を与えることが分かる。

分光エリプソメトリー測定 of 550 nm での屈折率 (n) と消衰係数 (k) は、DLC 膜の分類に用いられ密度や硬さの指標としても活用されている。屈折率は、膜の密度と相関があり屈折率が大きくなると膜密度が上昇する。密度が上がるということはダイヤモンドに類似した構造をとるので sp^3 結合量の増加を示唆する。消衰係数はグラファイト構造に起因する π 電子量と相関があり π 電子の増加に伴い黒色が増し数値が上昇する。グラファイトの増加は sp^2 結合の増加を意味する。DLC の分類の中でも非常に硬い Hit 30 ± 5 GPa (HV 2800 ± 500) のテトラヘドラルアモルファスカーボン (ta-C) は n 2.66 ± 0.06 、 k 0.24 ± 0.12 、非常に柔らかい Hit 0.82 GPa (HV 76) のポリマーライクカーボン (polymer-like C) は、 n 1.57 、 k 0 となる。このポリマーライクカーボンの水素含有量は約 46 at%、膜密度は 1.28 g/cm^3 であった。この n と k を用い DLC を図 2-5-7 のように分類することができる。

参考文献

2) M. HIRATSUKA, et al., Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, (2013) Vol7, No.2, 187-198

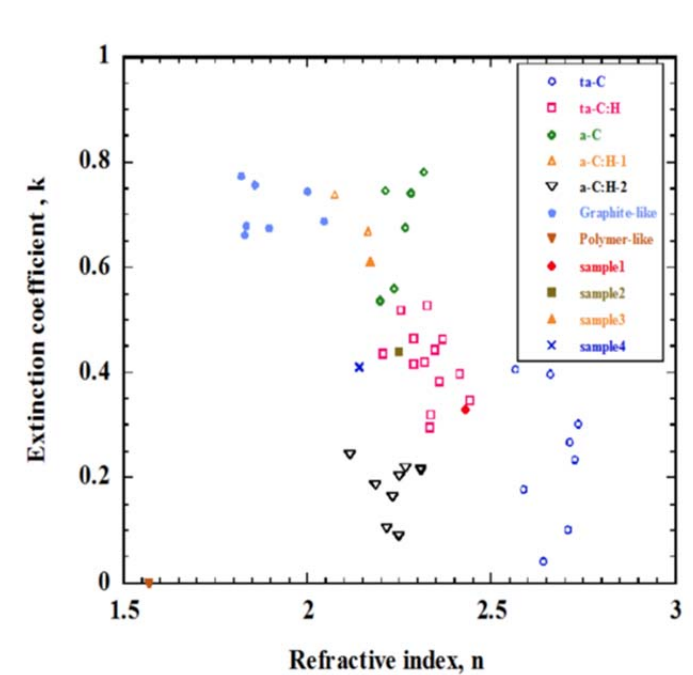


図 2-5-7 分光エリプソメトリー測定 of 屈折率と消衰係数を用いた DLC 分類²⁾

本研究で作製した成膜開始真空度高真空側と低真空側のデータを表すと図 2-5-8 のようになる。ポリマーライクカーボンと従来の P-CVD で作製した水素化アモルファスカーボン(a-CH₂)の間の DLC 構造であった。

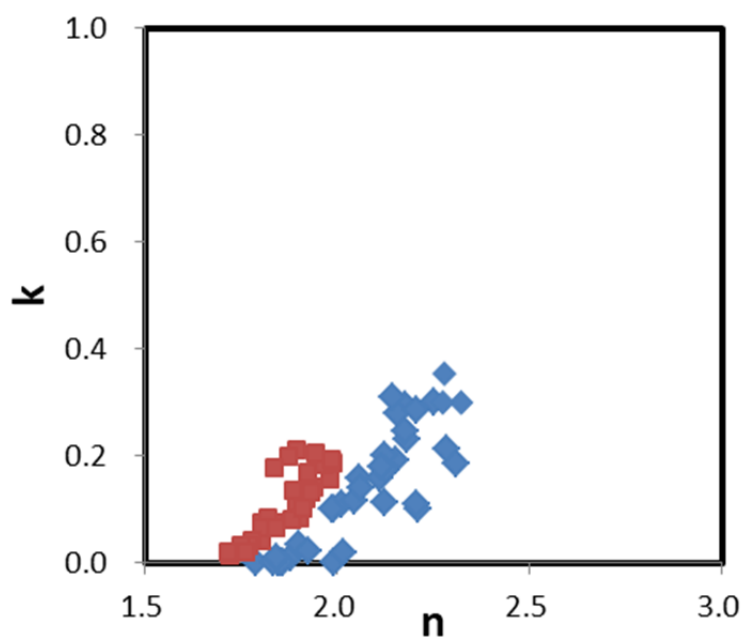


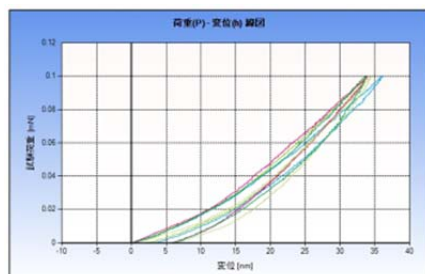
図 2-5-8 屈折率と消衰係数

【5-2】機械的強度解析

新規成膜法で作製した DLC 膜の機械的特性を測定した。

初期の DLC 膜は、図 2-5-9 に示したようにナノインデンテーション試験で評価した負荷-除荷試験の結果、膜の硬さは HV422 となり、従来品の DLC 膜よりも硬度が低かった。

表面粗さについてはレーザー顕微鏡（2.5 倍）で計測した Sa 値を図 2-5-10 に示す。



Indentation [GPa]		Indentation Young's [GPa]		HV 換算値	
平均値	標準偏差	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差
4.8	0.5	31.1	2.0	442	42
ポアソン比0.3仮定					

図 2-5-9 ナノインデンテーション試験による硬さ結果

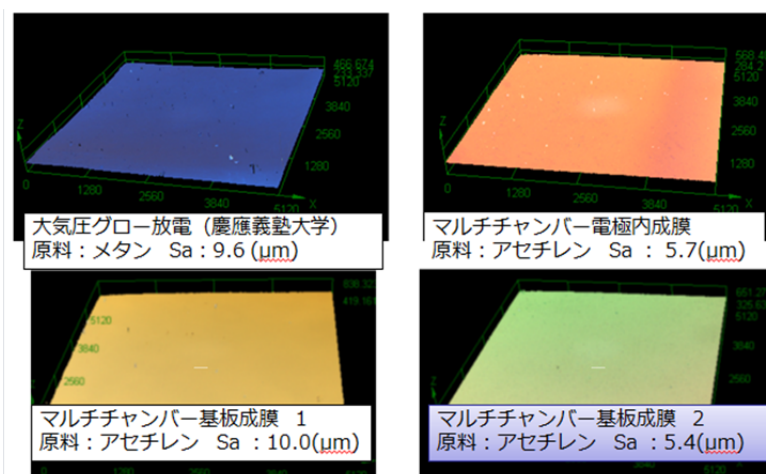
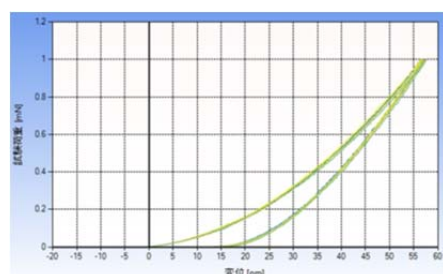


図 2-5-10 成膜法によるDLC膜表面粗さの比較

成膜条件の最適化を行いナノインデンテーション試験により硬度測定を行った結果、17.48 GPa (HV 1615)となる DLC 膜を成膜できた。結果を図 2-5-11 に示す。



Indentation [GPa]		Indentation Young's [GPa]		HV 換算値	
平均値	標準偏差	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差
17.48	0.26	152.9	3.1	1615	24
ポアソン比0.3仮定					

図 2-5-11 ナノインデンテーション試験による硬さ結果

摩擦摩耗試験の測定条件は、垂直荷重 3 N、ボール半径 3 mm、回転速度 5 [cm/s] である。測定平均摩擦係数は 0.155 となった。測定プロファイルを図 2-5-12 に示す。

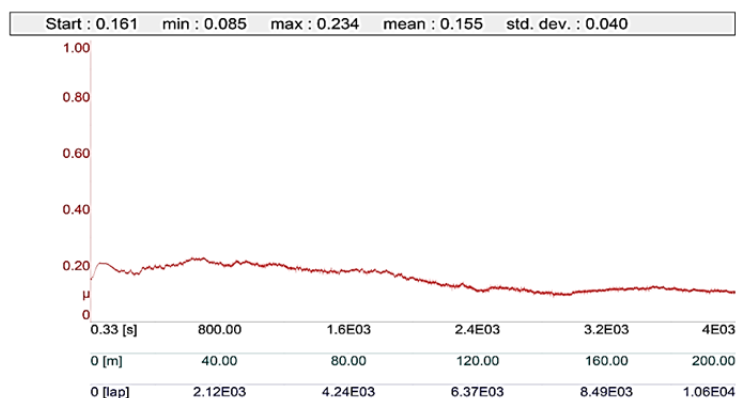
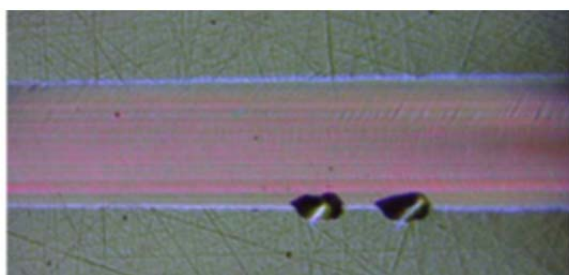
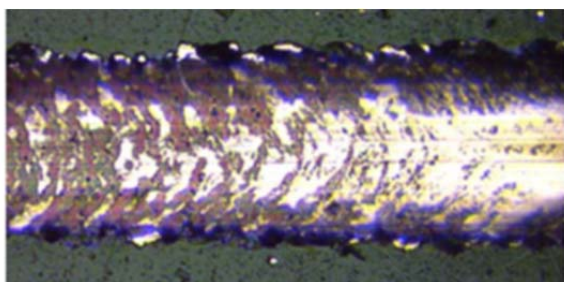


図 2-5-12 摩擦摩耗試験結果

スクラッチ試験では、図 2-5-13 に示したようにチップングが 13.72 N で始まり、はく離臨界荷重が 28.08N となり目標以上となった。



チップング 13.72N



はく離臨界荷重 28.08N

図 2-5-13 スクラッチ試験結果

これらの結果から、通常の DLC 膜とほぼ同等機械的特性の DLC 膜の作製に成功した。この膜は、各種用途で利用可能であると考えている。

【5-3】ユーザー評価

ユーザー評価は、実製品と同じ材料への成膜を行い、DLC コーティングを行った部品をナノテックのビジネス・パートナー及び川下企業の協力を得て、自動車部品、各種部品や医療器具について DLC 成膜を行い、ユーザーの求めるスペックに対する調査し以下の評価を得た。

① 医療器具メーカー

医療器具（はさみ、ナイフ、カテーテル）に関し、材質 SUS304、プラスチック等の器具や部品関連への DLC コーティングのニーズはさらに高くなっており、本技術に期待がある。再洗浄して利用される安価な医療器具にも応用が可能である。リサイクル可能な手術器具を想定しており、再利用のための繰り返し洗浄に対して、耐久性を維持することが必要である。そのため、塩水噴霧試験（JISZ2371 準拠）を実施し DLC 膜 1 μ m で耐久性を確認した。



図 2-5-14 医療器具部品事例

② 自動車部品メーカー

自動車部品メーカーA へ本技術のヒアリングも実施した。特に自動車関係のしゅう動部材、量産計画があり、低コストで高速で成膜できる技術が必要である。ヒアリングから、DLC 膜の量産において現状コストと生産性がネックになっている。本技術で解決できる期待がある。



図 2-5-15 自動車部品事例

③ メッキ代替装飾部品

メッキ代替に関し、部品における装飾用として、受託加工と装置販売の可能性を調査した。部品メーカーとコンタクト済みで試作サンプル成膜加工を実施した。顧客からは成膜の付きまわりに関して良好と判断があり、色に関しては黒色側に制御をしてほしいとの要望が寄せられた。塩水噴霧試験に対して腐食防止できる DLC コーティングが必要される。

ユーザー評価まとめとして自動車部品、機械部品に関しては、高速成膜により従来の DLC の価値を維持して短時間、低コストを実現できることは顧客の要望に答えられており素晴らしいと考えられる。今後の課題、前処理の短時間化がネックにならない開発が重要であるとの意見があった。

【5-4】ユーザー評価結果のフィードバック

顧客へのヒアリング調査を元に成膜条件にフィードバックを行った。

- ① 医療器具に関して、再生利用可能な医療用器具が求められており、はさみ、ナイフ、カテーテルの耐久性、リサイクル性の評価が必要とのことで塩水噴霧試験を実施した。SUS 上の塩水噴霧試験の結果を図 2-5-16 に示す。

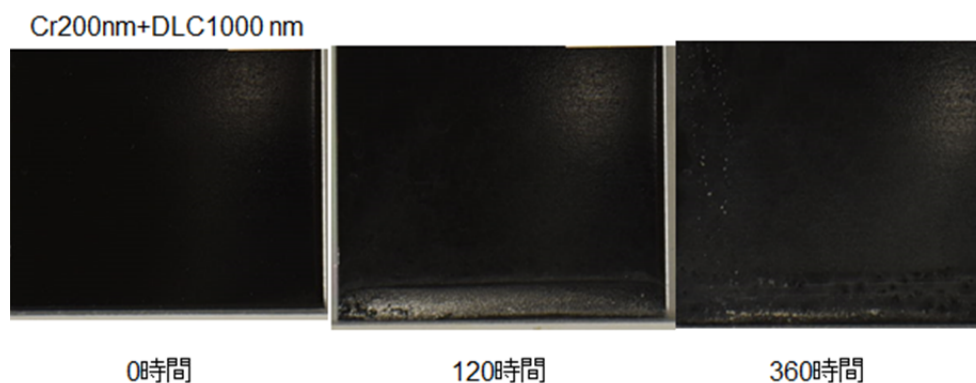


図 2-5-16 塩水噴霧試験 結果

- ② 自動車しゅう動部材に求められる摩擦係数は、さらに低い方が良いとの要望があり、摩擦係数がさらに低減可能かを評価検討した。自動車部品大手メーカーおよび自動車技術協会推奨の塩水噴霧試験（JISZ2371 準拠）を実施した。試験条件は、塩水（5 % 塩水（ 50 ± 5 g/L） 35°C を噴霧量 1.5 ± 0.5 mL / 80 cm^2 / 1 h で 360 時間とした。アルミ合金の DLC 膜 $1\text{ }\mu\text{m}$ で耐久性を確認した。
- ③ めっき代替に関し、部品に求める意匠性と耐久性評価を求めた。黒色をさらに深くすること、青色の希望もあり、成膜条件と色味の関係を検討した。

最終章 全体総括（成果の総括と今後の事業展開）

成果の総括

準大気で開始するプロセスで、安定なプラズマを維持することが可能になり、DLC成膜が可能となった。そのため、タクトタイムを1/5に短縮し高速化を実現できた。様々な形状を有する部品に、HV換算値1600、摩擦係数 0.2 以下という高品質なDLCを短時間で成膜することができた。このように成膜プロセス全体の処理時間を短縮し、設備稼働率を高めDLCコスト削減が図られるので、これまで対象とは想定できなかった大量生産部品という新たな需要を作り出すことが可能となった。それは、DLCコーティングの需要領域とは考えられなかった幅広い領域でのDLC成膜部品の高品質性と大量生産を両立させ、広範な川下産業の競争力強化につながると考えている。

補助事業の成果に係る事業化展開について

まず受託加工ビジネスから始め、プロセスが安定化した段階で成膜装置の外販ビジネスにも進出する予定である。ナノテックの技術をこれまで外部に広く PR してきたビジネス・パートナーのネットワークを活用し、新プロセスでは高品質高価格の部品加工ではなく、より低コストの受託加工分野を中心に需要を掘り起こす。具体的な自動車部品メーカーからは不完全であっても成膜ができたところでユーザー評価の希望も出ている。

【各分野における計画】

①医療器具関連

金属系材。受託加工に関して、代理店営業により367件の企業へのアプローチを計画。既存顧客大手医療機器メーカーへの技術紹介。国立がん研究センターへ千葉県産業振興センターを通じてコンタクトを計画している。

- ・医療ロボット部品への応用（洗浄溶剤用耐腐食用途）。
- ・IoT化のための各種センサー保護膜。現在米世界最大手メーカーは体内埋め込み機器9割にセンサー付属。
- ・低侵襲医療機器（DLCによる摩擦低減）。

②自動車部品大手メーカー

量産希望あり低コストと生産性の高い製造装置が必要と考えている。

③メッキ代替

金属部品。受託加工と成膜装置の二ーズ。耐腐食性と意匠性。メッキ代替用途。本分野の知見から他メッキ代替用途へ展開予定である。

④その他 期待される効果

DLCコーティング市場のデータは適当なものが少なく、DLCコーティングについては以下の点を指摘し、今後の有望な領域としている。

- (1) 新たな膜種や成膜技術の開発で、韓国や中国等の新興国に対し日本が優位性をアピールできる。
- (2) 大学、工業技術センター、企業など関連機関が研究開発を推進し、日本の成長戦略分野となる。
- (3) 普及発展には加工コストの低減が必須である。その中でも装置のコストダウンが有効。
- (4) 使用目的や用途が拡大する中で膜の特性とコストのバランスから、適切な膜種が選択される。

自動車産業は我が国をリードする戦略産業であるが、国際競争の中でコスト削減、高付加価値化を求められている。DLCコーティングによる部品の摺動抵抗の減少や材料の軽量化等を通じて燃費改善、CO₂排出削減等地球環境問題に貢献し、競争力向上にも資する。