

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は、炭素の sp^2 結合と sp^3 結合 (および水素) で構成される非晶質炭素膜である。DLC 膜は優れた特性を備えているため様々な用途でコーティング材料として使用されている。一方で、DLC 膜の表面改質を必要とする機械部品のほとんどは 3 次元的な複雑形状を有しているにも関わらず、均一な成膜の実現は困難を極める。こうした 3 次元成膜技術の開発への需要の高まりも相まって、これまで複雑形状物に対する DLC 膜への試みが数多くなされてきた。例えば、CVD 法の一種である Plasma Based Ion Implantation & Deposition (PBII&D) 法を用いた研究としては、球状型、円柱型あるいはくさび型といった単純な形状を有する被コーティング物をターゲットとした研究から、トレンチ型や管型といった複雑な形状を有する被コーティング物をターゲットとした研究まで多岐にわたるが、いまだ確立された技術は存在しない。3 次元成膜を困難とする CVD 法の特徴として、プラズマ気相中に生成されるイオン以外の非荷電粒子のラジカルの存在が挙げられる。イオンは電磁気力によって加速され、高いエネルギーで基板表面に入射するため、イオンが主たる成膜因子となるととき DLC 膜は高品質な膜特性を示すことが一般的であるとされる。その一方で、非荷電粒子であるラジカルは表面へ入射するエネルギーは非常に小さく、表面へのラジカルの入射量が増大すればするほど膜質は劣化してしまう。CVD 法の代替となる DLC 成膜の手法としては Physical vapor deposition (PVD) 法が多く用いられている。炭化水素系のガスを原料とする CVD 法とは異なり、PVD 法では固体原料のターゲットをイオン化し基板上に堆積させることで膜形成を行う。一般的に、PVD 法により成膜した DLC 膜は、水素フリーであるため非常に硬く、低摩擦係数や高耐摩耗性を示すとされているが、最大の弱点として、固体ターゲットをプラ

ズマ化させた際に生じるドロップレットが膜質の低下を招くことが指摘されてきた。この問題を解決する方法として Filtered cathodic vacuum arc (FCVA) 法 (本研究ではナノマイクロ空間内において炭素イオンの流れを原子レベルで制御して成膜することを強調し、「炭素イオン流蒸着法」と呼称する) が近年注目を浴びている。炭素イオン流蒸着法とは、アークプラズマによる炭素イオンの供給源と成膜チャンバーの間に幾何学的に曲げられた電磁フィルターが取り付けられており、イオンのみを電磁力でフィルターに沿って通過させることでドロップレットを選択的に除去し、成膜を行う手法である (図 1)。そのため、 sp^3 結合性が非常に高い膜を形成することが可能で、本方式によって形成される DLC 膜は Tetrahedral amorphous carbon (ta-C) と呼ばれ、密度、硬度、耐食性等の点で他の DLC 膜より優れている。炭素イオン流蒸着法を用いることで、これまで盛んに研究されてきた CVD 法による DLC 膜の 3 次元成膜プロセスの最大の欠点であった「側面へ入射するプラズマのイオン化率の減少」を克服することが期待されるため、次世代 3 次元成膜技術の最先鋒と考えられている。本研究では炭素イオン流蒸着法により複雑な 3 次元形状物上に DLC 膜を形成しその膜特性を評価した。さらに CVD 法により成膜した 3 次元膜との比較を行うことで、それぞれの手法による 3 次元成膜の優位性を検討した。

2. 目 的

本研究では、申請者が世界に先駆けて開発に成功した炭素イオン流蒸着法による革新的な 3 次元表面改質技術について、以下の課題に取り組み、産業応用に向けた実証段階への移行を目指した。

(1) 半導体産業への実用化を見据えた 3 次元ナノ成膜実験およびナノ表面改質の検討: ダイヤモンドに匹敵する硬度を有する超硬質 ta-C 膜を、石英ガラス製のナノインプリント用モールド (ピッチ 30 ~ 50 nm) 表面に成膜し、ナノパターンモールドの表面粗さおよび表面エネルギーの低減を可能とする成膜プロセスの設計を行った。本課題は、モールドの選定から性能評価試験に至るまで、キオクシア株式会社との共同研究により実施した。

(2) 次世代の環境調和型摺動システムの構築に向けた、建設機械用ギアへの 3 次元成膜実験および耐久性評価: 建設機械に搭載されているスパイラルベベルギアの歯面に超硬質 ta-C 膜を成膜し、実機に近い荷重・温度・摺動条件下での歯車試験を通じて、耐摩耗性および潤滑性の評価を行った。

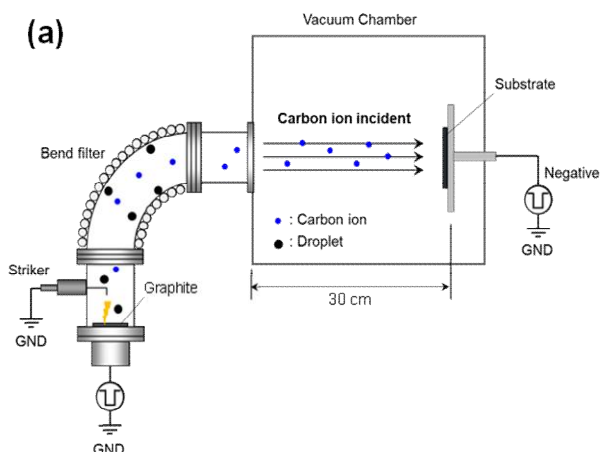


図 1 炭素イオン流蒸着装置の外観

本課題は、ギアの選定から実機試験に至るまで、株式会社小松製作所との共同研究として遂行した。

3. 実用的な価値、実用化の見込みなど

炭素イオン蒸着法は申請者が独自に開発したオリジナルな手法であり、世界に先駆ける成膜技術として高い学術的価値を有していると自負している。一方で、当初は産業応用に関する具体的な見通しは立っていなかった。しかし、本研究に対する貴財団からのご支援により、キオクシア株式会社および株式会社小松製作所との共同研究を推進することが可能となり、これは実用化に向けた大きな前進となった。これら企業との実機試験においても、本技術は高い性能を示しており、今後の実用化が現実味を帯びてきている。産業界への波及効果も含め、極めて高い実用的価値が期待される。

4. 研究内容の詳細

(1) 半導体産業への実用化を見据えた 3 次元ナノ成膜実験およびナノ表面改質の検討:

3 次元形状を模擬するため、ミリメートルスケールのトレンチ形状物(開口端幅 10mm:アスペクト比は 2)と 2 種類のナノメートルスケールのトレンチパターン(開口端幅 50nm、500nm:いずれもアスペクト比は 2)を用意して成膜を行った。ミリメートルスケールトレンチではアルミニウム合金製の治具の各面に石英基板を張り付けて成膜を行った。また側面基板の膜質はトレンチ深さ方向に沿って変質していくことが知られているため、トレンチ深さ方向に沿って評価軸を設定し、膜厚および膜質変化挙動の分析を行った。DLC 膜の成膜には炭素イオン流蒸着法とプラズマ CVD 法を用いた。膜の断面、表面観察には TEM と SEM をそれぞれ使用した。さらにミリメートルスケールのトレンチ上に成膜した DLC 膜については膜の構造と機械的特性評価を実施した。構造評価にはラマン分光分析法を使用した。DLC 膜にラマン散乱分光分析を行うと、G ピーク(Graphite-peak)が 1550 cm^{-1} 付近に、D ピーク(Disorder-peak)が 1350 cm^{-1} 付近にそれぞれ観測される。G ピークは鎖状・環状すべての sp^2 結合に由来しており、D ピークは六員環構造の伸縮に由来しているとされており、これらのピーク挙動から膜の構造を評価可能である。励起レーザーには強度 0.34mW、波長 532nm の YAG レーザーを使用した。

(1)ー1 膜厚の均一性評価

ミリメートルスケールトレンチ上に成膜した DLC 膜の TEM 断面図を図 2 に示す。CVD 法はバイアス電圧 4 kVp、FCVA 法はバイアス電圧 400V と設定し成膜したサンプルである。CVD 法により成膜した DLC 膜については、(a)の上面サンプルは表面が滑らかな膜が形成されている一方で、(b)の側面サンプルは非常に粗い表面の膜が形成されていることがうかがえる。炭素イオン流蒸着法により成膜した DLC 膜については、CVD 法とは異なり(c)の上面サンプルと(d)の側面サンプルともに滑らかで、両者には大きな違いは観察されなかった。また、CVD 法の場合には側面の膜厚が上面よりも大きくなったのに対し、炭素イオン流蒸着法では側面の膜厚が上面に比べて大幅に減少した。これは CVD 法の場合にはプラズマ気相中にイオンの他にラジカルが存在することが原因である。プラズマシミュレーションによると側面には上面に比べ多量のラジカルが入射する。ラジカルは入射エネルギーが小さいため、基板内部に注入されることなく、表面にクラスタリング状となって堆積し膜を成長させる。その結果、粗い膜が形成され、膜厚が増大してしまったものと考えられる。一方で FCVA 法の場合には、イオンのみによって成膜がなされるため、入射方向に対して斜影部となる側面での膜厚が小さくなってしまったと考えられる。また、XRR による密度分析によると、CVD 法で成膜した膜の密度は $1.5\sim 1.7\text{ g/cm}^3$ 程度に対し、炭素イオン流蒸着法により成膜した膜の密度は $2.0\sim 2.5\text{ g/cm}^3$ 、と高くなっており、入射エネルギーが高いイオンが主体となった成膜プロセスで合成された膜であることを示唆している。次にナノスケールトレンチ上に成膜した DLC 膜の TEM 断面図を図 3 に、成膜前後でのナノトレンチトップビューの SEM 画像を図 4 に示す。ミリメートルスケールトレンチ上に成膜した場合と同様に炭素イオン流蒸着法に比べ CVD 法では、各面高い成膜率であることがわかる。しかしながら図 4 に示すトレンチトップビューの SEM 画像によると、CVD 法では成膜後に溝間隔が狭まり、ナノパターンの形状を大きく変えてしまった一方で FCVA 法では成膜前後でサンプルの溝幅はほぼ一定であり、ナノパターンの溝幅・アスペクト比を一定に保っていることがうかがえる。また、CVD 法ではミクロトレンチの場合と異なり、側面での成膜率は上面に比べて小さくなっている。これはナノトレン

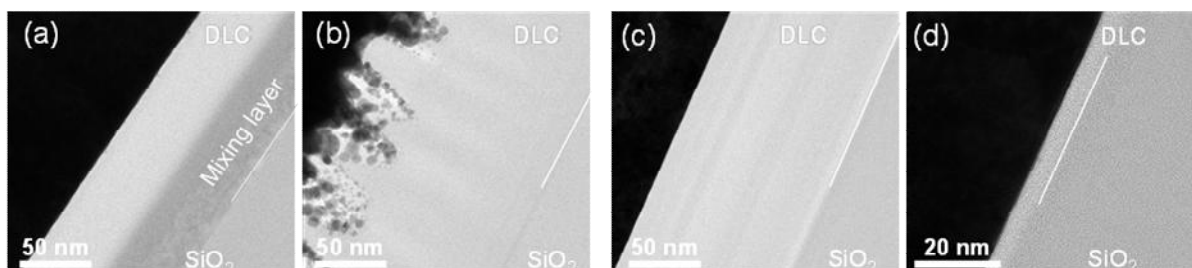


図 2 ミリトレンチ上の DLC 膜の断面 TEM 観察像。(a)と(b)は CVD 法による DLC 膜。それぞれ(a)上面と(b)側面。(c)と(d)はイオン流蒸着法による DLC 膜。それぞれ(c)上面と(d)側面

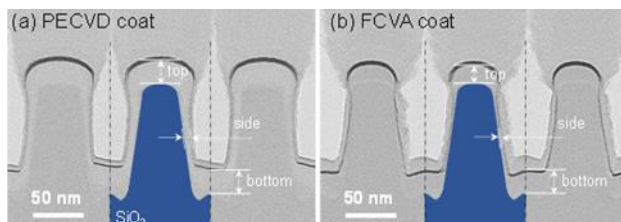


図 3 ピッチ 100nm のトレンチ形状物上に成膜した DLC 膜の TEM 断面図

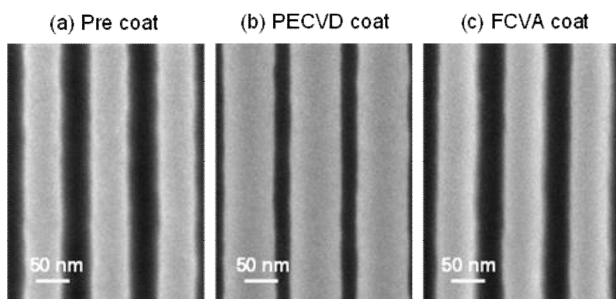


図 4 ピッチ 100nm のトレンチ形状物上への DLC 成膜前後でのパターントップビュー

チの局所的空間内では非荷電粒子であるラジカルが拡散しづらいためであると考えられる。実際、図 5 にトレンチ上面に対する側面の膜厚比の結果を示すが、ピッチ幅 20mm のトレンチサンプルに比べ、100nm のトレンチサンプルでは膜厚比が大幅に減少することが確認できる。さらに、CVD 法の場合には、たとえ同じ 20mm ピッチのトレンチサンプルであっても、成膜条件により膜厚比が大きく変化してしまうこともわかる。一方、FCVA 法による成膜の場合にはサンプルのスケールがミリメートルスケールからナノメートルスケールに縮小してもなお成膜条件によらず、ほぼ一定の膜厚比で成膜がなされている。

(1)ー2 膜質評価

20mm ピッチのトレンチ形状物上に成膜した膜の構造評価のためにラマン分光分析を行った。取得し

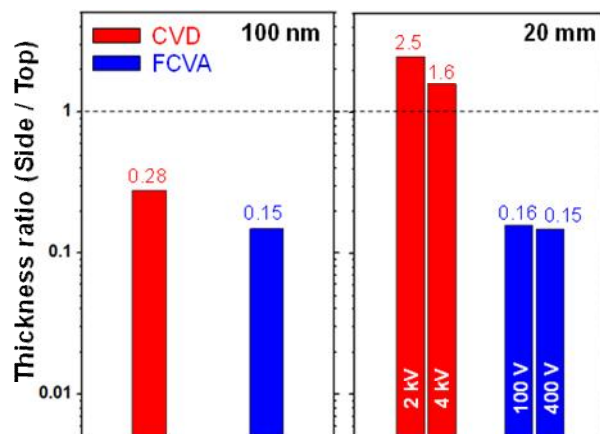


図 5 側面上 DLC 膜の上面膜厚に対する膜厚比

たラマンスペクトルを図 6 に示す。上面基板は任意の位置を、側面基板は深さ方向に 2 mm 間隔で測定を行った。上面基板上については CVD 法、FCVA 法いずれの膜についても 1550 cm^{-1} 付近に G ピーク、1350 cm^{-1} 付近の D ピークからなる DLC 膜特有のラマンスペクトルが得られた。FCVA 法の DLC 膜のスペクトル強度は CVD 法の強度に対して小さくなっており、膜中の sp^2 結合割合が小さく、より sp^3 結合割合が大きい ta-C 膜となっていることを示唆している。側面上の膜のラマンスペクトルについては、CVD 法による DLC 膜は上面から底面に向かって深い位置ほどスペクトル形状が変質していく様子が観察された。ラマンスペクトルの傾斜成分は膜の構造欠陥に由来し、またプラズマシミュレーションによるとトレンチ側面の上面側ほどラジカルの入射率が大きくイオン化率が小さくなることから、上端側の側面に成膜された膜は欠陥の多い構造となってしまうといえる。FCVA 法にて成膜した側面基板については府 k 笹方向の変質挙動は観察されず、全て DLC 特有のラマンスペクトルを示した。

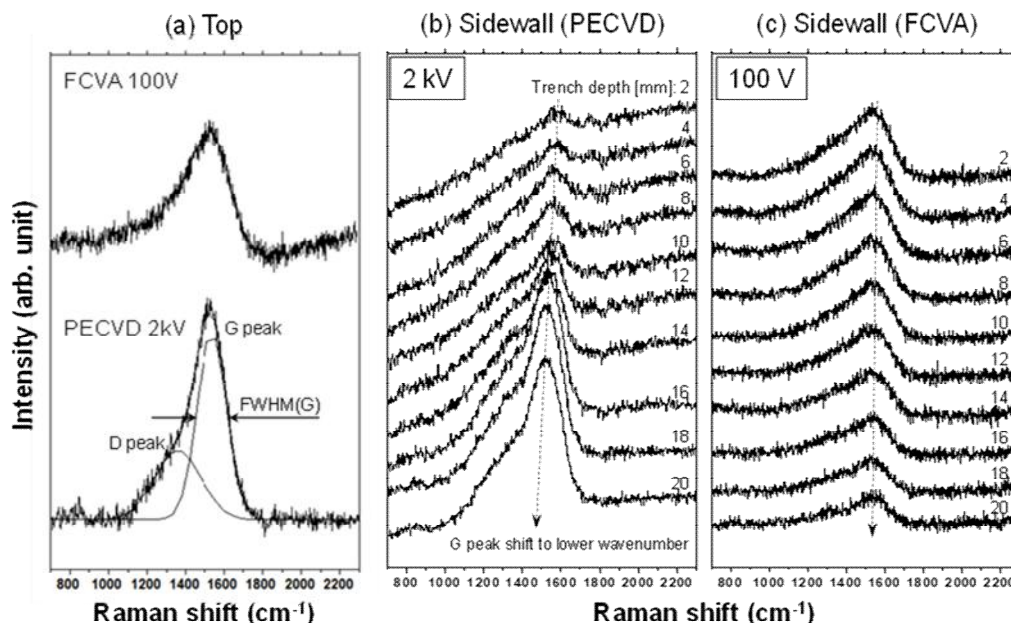


図 5 ラマンスペクトル形状

(2) 次世代環境調和型摺動システムの開発に向けた建設機械用ギア表面への 3 次元成膜実験および耐久性試験：

歯面への ta-C コーティングが歯車の摩擦・摩耗特性に与える影響を評価することを目的として、FZG 歯車試験を実施した。各歯車には、炭素イオン流蒸着法を用いて ta-C コーティングを施した。図 7 は、スパイラルベベルギアに対する ta-C 成膜前後の外観を示すものである。本歯車は軸対称形状を有するが、平歯車とは異なり、イオンの入射経路に対して陰影部となる non-line-of-sight 面を含む複雑な 3 次元形状を有している。そのような条件下においても、歯面全体に対して均一な成膜が達成されていることが確認できる。FZG 歯車試験については Strama-MPS 社製の歯車試験機を使用した。試験は慣らし運転 2 回と本試験 1 回の 3 段階から構成されており、徐々に負荷を上げていく。潤滑油には、添加剤として Zn が 0.09 mass% (ただし ZnDTP 由来)、P が 0.08 mass% (ただし ZnDTP 由来)、S が 0.85 mass% (ただし ZnDTP, ベースオイル由来)、Ca が 0.39 mass% (ただし清浄剤由来)を含む実機ベースのギアオイルを使用した。試験後に摩耗量を測定し、その歯面観察像を図 8 に示す。DLC コーティングを施していない歯車では歯面一面にスクーリングの発生が確認できる。一方 DLCC コーティングを施した歯車では、歯面表面のスクーリングは確認できず、疲労・焼き付きなどによる摩耗が見られなかった。

5. まとめ (結言)

半導体産業への実用化を目指し、ミリメートルスケールあるいはナノスケールのトレンチ形状物に対し、プラズマ CVD 法および炭素イオン流蒸着法により DLC 成膜を行い、膜厚の均一性と膜質評価を行った。プラズマ CVD 法で成膜した場合には、側面での膜厚比はサンプルスケールや成膜条件に大きく依存してしまう。特に、開口端近傍では電界が集中してしまうため膜厚が大きくなりパターンを閉塞させてしまう様子も確認された。これは CVD 法の場合には、プラズマ活性種としてイオンの他にラジカルをはじめとする中性粒子が存在しており、その存在割合や拡散挙動がサンプルのスケールや成膜条件に大きく依存してしまう結果である。一方で、炭素イオン流蒸着法による成膜では、スケールや成膜条件によらず、上面と側面の膜厚比が一定のまま成膜が可能であり、3 次元ナノ成膜に対して非常に優位であることが分かった。膜質についてはラマン分光分析の結果、プラズマ CVD 法で成膜した膜は、側面での膜質変質は非常に大きかったが、FCVA 法では極端な膜質の変質挙動は確認されなかった。FCVA 法ではイオンのみで成膜がなされるため、CVD 法のようなラジカルの入射比率の違いは生じず、側面においても比較的均一な成膜が実現されたといえる。さらに CVD 法の 3 次元成膜で問題であった、表面粗さの増大についても解消できることが



図 7 建設機械用スパイラルベベルギア歯面上に炭素イオン流蒸着法により DLC 膜を成膜した前後の外観写真。複雑な 3 次元形状を有しているにも関わらず DLC 膜は均一に成膜されている様子を確認できる

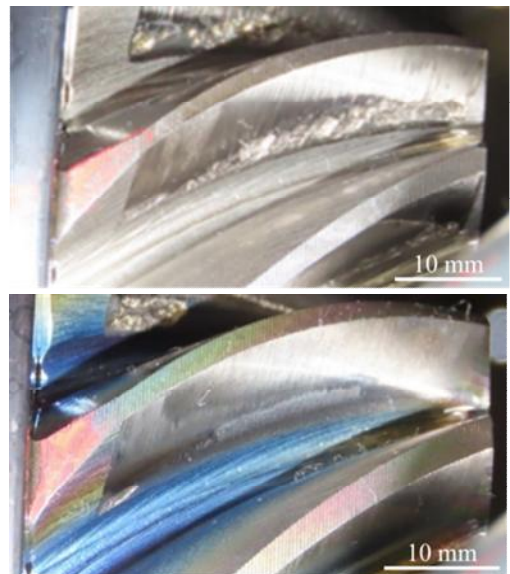


図 8 歯車耐久試験後の歯面の観察画像。DLC 成膜を施していないギア表面(上)ではスクーリングが確認できるが、DLC 成膜を施すことでスクーリングの発生を抑えて、歯車の長寿命化につながる(下)

分かり、ナノスケールでの成膜においてもその有用性が確認できた。

次世代の環境調和型摺動システムの開発を目指し、建設機械に用いられる実機歯車を用いて、実機に近い試験条件下で耐久性評価を実施した。その結果、ta-C コーティングは摩擦および摩耗の顕著な低減効果を示した。摺動試験後の歯面を目視観察したところ、ta-C 膜は一部摩滅していたが、EDX 分析により、歯元、ピッチ円近傍、および歯先において摩滅した炭素の残存が確認された。さらに、XPS 分析の結果、残存炭素は sp^3 結合の割合が高いグラファイトライクな構造を有していることが明らか

となった。このグラファイト構造は、層間のせん断力が低いという特性を持ち、固体潤滑材として機能することで、ギアの長寿命化に寄与したものと考えられる。また、歯元および歯先など、すべり率の高い摺動領域においては、相手歯車と接触する凸部の表面が平滑化されていることが確認され、これによりピッチングやスコアリングの抑制、さらには低摩擦化が実現されたと推察される。

以上の成果から、以上の成果から、炭素イオン流蒸着法(FCVA 法)は、半導体分野における三次元微細構造への均一かつ高品質な DLC 成膜を可能にする先進的手法であり、ナノスケールでの成膜制御性・膜質の均一性の両面において極めて優れた特性を有することが明らかとなった。さらに、ta-C 膜の優れた耐摩耗性と固体潤滑性を活かした歯車応用においても、建設機械実機条件下での高耐久性が実証されており、環境調和型摺動システムへの実装に向けた技術的基盤が構築された。本技術は、ナノスケールから実機スケールに至るまでの幅広い応用展開が期待され、今後の産業実装に向けて大きな可能性を有している。

6. 参考文献等

査読付き論文誌

1. Yuto Tameno, Yuki Hirata, Takumi Ishikawa, Hiroki Akasaka, Naoto Ohtake Hiroshige Matsuoka, Characterization of Structural and Mechanical Properties of DLC Films Deposited on the Surface of Minute-scale 3D Objects: Changes in the incident behavior of carbon ions, Surface and Coating Technology 490 (2024) 131193
2. Yuki Hirata, Kotaro Kawai, Toyohiro Kato, Hayata Fujimoto, Yuto Tameno, Takumi Ishikawa, Hiroshige Matsuoka, Hiroki Akasaka and Naoto Ohtake, Characterization of Structural and Mechanical Properties of DLC Films Deposited on the Surface of Minute-scale 3D Objects: Comparison of PECVD and FCVA Deposition Technique, Surface and Coating Technology 420 (2023) 129401

国際会議発表

1. Yusuke Kurosaki, Hiroki Akasaka, Naoto Ohtake, Yuki Hirata, Development of three-dimensional nano-coating technique for ta-C films with FCVA method, 34th International Conference on Diamond and Carbon Materials, Dresden, Germany, 2024. 9