



講座 プラズマを用いた炭素材料合成の実際と産業利用における課題

2. DLC 成膜プロセス研究の最前線

2. Frontier of the Research in Diamond-Like Carbon Coating Processes

上坂 裕之

KOUSAKA Hiroyuki

名古屋大学 大学院工学研究科 機械理工学専攻

(原稿受付：2013年8月10日)

DLC (Diamond-Like Carbon) は、特にその優れたしゅう動特性により表面コーティングとしての応用が拡大してきた。DLC 成膜プロセスはプラズマ・イオンプロセスである。従来幅広く使われてきた成膜手法は、多くの良書において詳しく解説されている。本章では、そのような確立された手法への言及を必要最小限にとどめ、従来の成膜手法が現在直面している課題、およびそれらを克服しようとする最先端の取り組みやそこで開発が進む最新の成膜手法を可能な限り紹介した。

Keywords:

Diamond-Like Carbon (DLC), low-friction, anti-wear, coating, plasma CVD, PVD, sputtering, hardness

2.1 はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC; Diamond-Like Carbon) は炭素のアモルファス構造を主骨格とする材料のうち比較的高硬度なものの総称である。世に出ている DLC の硬度は鉄鋼材料の熱処理で得られる程度の硬度 (~ 10 GPa) を超えることがほとんどであり、その値を用いて DLC の定義としようという動きもある。比較的軟らかいカーボン膜など、DLC の定義に適合しているかが明白でない膜については、アモルファスカーボン (a-C)、水素化アモルファスカーボン (a-C:H) などとよぶのが無難である。私自身は、Si を含有する自称 DLC に関する研究成果を論文投稿したところ、査読者から「あなたの膜を DLC とよんでいいかどうかかわからないので、Si 含有 a-C:H とよばさい」と要求されたことがある。その原稿で取り扱った膜の硬度は 20 GPa を超えていたので、“Si 含有” が査読者にとって引っかかったようである。いずれにせよ DLC という言葉は、学術用語ではなく総称である以上、人によって解釈が異なり誤解を呼びやすいものである。とはいえダイヤモンドという言葉が入っている以上、DLC はある程度硬いことが期待されているといって間違いない。DLC の硬度を高めるには、成膜時に前駆体（典型的には炭素を含むイオン）が数十 eV 以上の運動エネルギーをもって成膜面に飛び込むことが必要とされている。そのような高エネルギーを与える手段であって、工業的にも成立しうる唯一の手段は、いまのところプラズマやイオンを使うプロセスしかない。したがって一般に DLC 成膜はプラズマ・イオンプロセスである。

このたびの講座では、DLC 成膜のプラズマ・イオンプロセスという側面に関する解説が求められた。しかしながら

従来幅広く使われてきた手法に関しては、すでに多くの良書において詳しく解説されている[1-4]。また、各種炭素材料における DLC の位置づけは文献[5]などによくまとめられている。したがって本章では、それらに関する言及は必要最小限にとどめ、従来の成膜手法が近年直面している課題、およびそれらを克服するための取り組みについてできる限り、最新の情報を紹介することとした。

2.2 DLC 成膜

2.2.1 従来の DLC 成膜手法

DLC 膜の前駆体を高エネルギーで成膜面に飛び込ませることができる手段は、主として PVD (Physical Vapor Deposition) とプラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) に大別される[2]。PVD では前駆体の原料が固体ターゲット（主としてグラファイト）であり、希ガスプラズマや自己放電プラズマを用いて、それを気化することで、水素を含有しない DLC が成膜される。一方で、プラズマ CVD では前駆体の原料が水素を含んだ炭化水素ガス（例：メタン、アセチレン、ベンゼン）であり、必然的に水素を含有する DLC が成膜される。

PVD の代表例がスパッタリングであり、マグネトロンスパッタリング (MS; Magnetron Sputtering)、ECR スパッタリング[6]、イオンビームスパッタリング[7]など様々な方式が用いられてきた。アークイオンプレーティング (AIP; Arc Ion Plating)[8-10]、電子ビーム蒸着、レーザーアブレーション[11]なども幅広く用いられてきた。DLC の起源とされる Aisenberg と Chabot の研究では Ar によるイオンビームスパッタリングが用いられた[7]。一方でプラズマ CVD においては、DC 放電プラズマ[12-14]、CCP

(Capacitively-Coupled Plasma) [15], ICP (Inductively-Coupled Plasma) [16], 表面波励起プラズマ [17-20], ECR プラズマ [21] など多種多様なプラズマ生成法が用いられる。熱陰極 PIG (Penning Ion Gauge) 型プラズマ CVD [22], PBIID (Plasma Based Ion Implantation and Deposition) [23] などの手法も、原料ガスをプラズマ化するという観点ではプラズマ CVD の一種である。PVD の短所は、複雑形状や内面形状への成膜が困難なことである。これはターゲットから気化した前駆体が直線軌道で基板面に輸送されるためである。一方プラズマ CVD では前駆体の原料ガスが基板面を覆うように分布するため、基板面近傍で前駆体が生成される。それゆえプラズマ CVD は PVD と比べて複雑形状や内面形状への成膜に向いている。

DLC の機能面では水素非含有 DLC と水素含有 DLC のそれぞれに一長一短があるが、高硬度をめざす場合には炭素原子を終端する水素が介在しない水素非含有 DLC が有利であり、ダイヤモンドの硬度 (100 GPa) に近い硬度 (90-95 GPa) を有する DLC [9] は水素非含有である。プラズマ CVD による水素含有 DLC は、水素による炭素原子の終端の影響によって高い硬度になりにくく、典型的には硬度 20-30 GPa のものが多い。しかしながら炭化水素を原料としながらも、質量とエネルギーが制御されたイオンビームを用いた場合に、60 GPa の膜が成膜された例もある [24]。したがってプラズマ CVD においても、成膜を制御して低水素含有量・高 sp^3 結合割合とすることで 50-90 GPa のゾーンに属する膜を形成可能ではないかと期待される。水素含有 DLC において含有水素量を増加させていくと膜構造がポリマーに近づくため軟らかくなる。表 1 に CVD および PVD によって得られる DLC 膜の特徴をまとめる。

2.2.2 膜硬度の制御

DLC 成膜において、膜硬度の制御は最も重要な問題の一つである。プラズマ研究者が DLC 成膜にあたる場合には、課題を根源的に解決しようとして成膜パラメータを大きく変更したり、それに飽きたらずに装置を根本的に改造してしまうことも多いと思う。そういった場合、グラファイト化、ポリマー化などの形で硬度の足りない DLC 膜になってしまうという問題がよくおきる (他者の組み上げた装置を使って決められたレシピの範囲で成膜を行う方には実感がわかないかもしれないが)。そういうことを踏まえて、DLC 成膜における膜硬度制御の基本的なことを説明しておきたい。

Robertson らが提唱するサブプランテーション・緩和メカニズムでは (図 1)、炭素イオンが膜表面に入射してある位置にとどまり、最終的にエネルギー緩和するまでの過程で生じる局所・瞬間的な高密度・高温状態が炭素原子間結合の sp^3 結合への変態を誘発するとしている [25]。またその説において、入射イオンが -100 V の場合に sp^3 変態の確率が最大化し、成膜される DLC 膜中の sp^3 炭素含有比が最大値 (8 割程度) になることを理論的に示している [25]。実験的には図 2 に示すように質量分離型のイオンビーム成膜装置を用いて、 C^+ イオンによって成膜された DLC 膜における、イオンエネルギーと DLC 膜中の sp^3 炭素

含有率の関係が示されている [26]。図から明らかなようにイオンエネルギーが -100 V 程度の場合に sp^3 結合割合が最大となる [26, 27]。この結果は Robertson らの理論的な予測 [25] とも一致している。

次に AIP で作成された DLC 膜の硬度に及ぼす基板バイアスの影響を示す (図 3)。明らかに -100 V で最大硬度を示しており [28], PVD による DLC 膜硬度の制御においてイオンエネルギーの影響は支配的であるといえる。スパッタによる水素非含有 DLC 膜において膜硬度を最大化したい場合にも同様の指針に沿えばよい。ただし、AIP でイオンエネルギーを 100 eV に制御した場合に、硬度が 90 GPa 以上にも達しうる [9] のに対し、スパッタリングでは 20-30 GPa 程度にしかならないことも多い。これは前者ではイオン化率が 100% に近く、成膜面に入射する粒子の主成分が 100 eV の炭素イオンであるため、炭素間結合に占める sp^3 結合の割合が 80-90% に達する一方で、後者ではイオン化率が低く、成膜面に入射する粒子の主成分が低エネルギー

表 1 プラズマ CVD および PVD によって成膜される DLC 膜の特徴。

	プラズマ CVD	PVD
水素	含有	非含有
基材形状	複雑形状も可	複雑形状は不可
硬度	あまり高くない 20-30 GPa	高硬度が可能 20-90 GPa

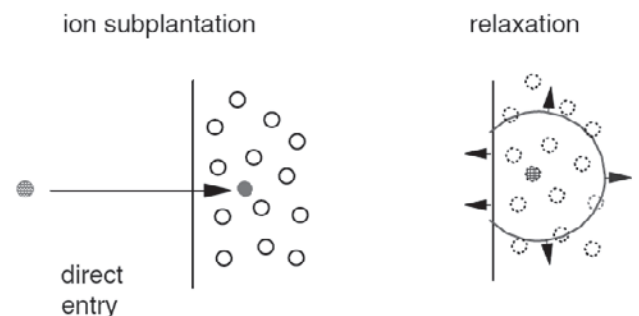


図 1 Robertson らによって提案されているサブプランテーション・緩和メカニズムの模式図 (出典: 文献 [25])。

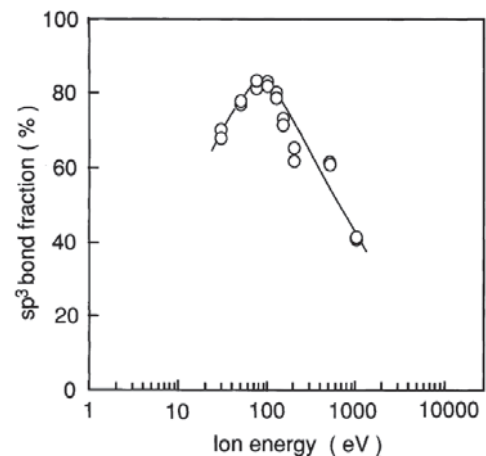


図 2 炭素イオンの入射エネルギーと水素非含有 DLC 膜の sp^3 結合比の関係 (出典: 文献 [26])。

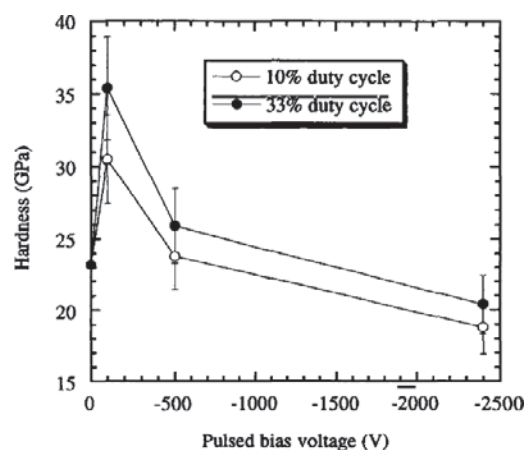


図3 アークイオンプレーティングにおいてパルス化された基板バイアス量が水素非含有 DLC 膜の硬度に及ぼす影響 (出典: 文献[28]).

ギーの被スパッタ炭素原子であるため, sp^3 結合の割合をあまり高くすることができないことによる。

水素含有 DLC 膜の硬度のイオンエネルギーへの依存性は少し異なる。メタン, アセチレン, ベンゼンを原料ガスとしてプラズマ CVD により DLC 成膜を行った場合において, 入射イオンを構成する炭素原子 1 個あたりの運動エネルギーと DLC 膜の密度との関係は図 4 のようになる [1]。ここで主たるイオンは一価の正イオンでありかつその炭素数は原料ガスの炭素数と同じであるとの仮定に基づき, 横軸は基板バイアスを原料ガスの炭素数で除した値となっている。密度は硬度と強い相関 (高密度なほど硬い [29]) があるため, 図の縦軸はほぼ膜の硬度を意味すると思えばよい。本図より, 水素非含有 DLC 膜の硬度を増加するためには, 入射イオンを構成する炭素原子 1 個あたりの運動エネルギーを 200–300 eV にするのがよいといえる。最適なエネルギーの値が水素非含有 DLC 膜の場合よりも大きいことは次のように説明される。まず水素非含有 DLC 膜の場合と同様に, sp^3 結合の割合は入射イオンの炭素原子 1 個あたりのエネルギーが 100 eV 程度となる場合に最大となる。ただし水素含有 DLC 膜の場合にはイオンエネルギー

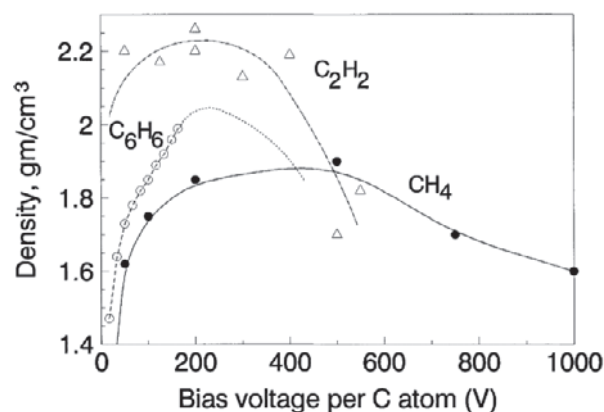


図4 メタン, アセチレン, ベンゼンを原料ガスとしてプラズマ CVD 法により DLC 成膜を行った場合における, 入射イオンを構成する炭素原子 1 個あたりの運動エネルギーと DLC 膜の密度の関係 (出典: 文献[1]).

ギーの増加とともに水素含有量が単調減少する [29, 30] ために, 100 eV を超えても膜の密度が増え続けることとなり硬度は減少に転じない。しかしさらに高エネルギーでは水素含有量の低下率が鈍化し, その結果 PVD の場合と同様に sp^3 結合の割合の減少が支配的になって膜密度が減少に転じる。以上のように水素含有 DLC 膜の硬度増加の指針は, 水素非含有 DLC 膜における入射イオンエネルギーと sp^3 含有量の関係をベースとして, 水素含有量の影響を加味したものとなる。

2.3 大量生産されるしゅう動部材用の表面加工技術として従来の DLC 成膜手法が抱える問題点と課題

DLC は高硬度の他にも, 低摩擦, 耐摩耗, 化学的安定性といった優れた機械・材料特性を有しており, しゅう動部品を中心に着実に応用範囲が広がってきた。摩擦・摩耗の学問であるトライボロジーやその周辺分野が DLC の研究開発を先導してきたと言っても過言ではない。加納らは GMO (Glycerol Mono-Oleate) を添加剤として含んだエンジン油中でテトラヘドラル構造の水素非含有 DLC 膜 (tta-C) を浸炭鋼に対してしゅう動させると, 0.01 未満の超低摩擦係数が発現することを示した [31]。同じ試験条件下での水素含有 DLC 膜 (a-C:H) の摩擦係数は 0.015 程度であった [31]。また, 梅原らは, 窒素を含むアモルファス炭素膜 (a-CN_x) の超低摩擦現象を発見し, その現象解明を進めてきた [32, 33]。さらに近年加納らは, ドロップレットフリーの ta-C 膜同士を環境にやさしいオレイン酸中でしゅう動させると 0.005 の超低摩擦係数が発現することを示した [34]。仮に 0.005 の超低摩擦係数が世界中のあらゆるガソリン原動機のあらゆるしゅう動部位にもたらされれば, ガソリン換算で日本の一年分の消費量が節約されると試算される。このようなエネルギー面での大きなインパクトを期待して DLC の実車適用が進んだ [35, 36]。しかしながら, DLC をあらゆる車種のあらゆるしゅう動部材に適用できるわけではない。その要因として DLC の成膜コストが高いこと, 基材種によっては膜がうまく密着しないこと, 成膜温度による基材へのダメージ (例: SCM415 などの低温焼き戻し鋼が 200℃ 以上の温度で軟化してしまう), 形状の制約 (例: 内面でうまくプラズマが生成されない), などがある。いずれの問題もトライボロジーの問題ではなく, 製造技術としてのプラズマ・イオンプロセスの問題である。これらによって適用範囲が制限されるのは自動車部品に限ったことではない。つまり現状では, DLC の摩擦係数や比摩耗量がトライボロジー面での努力によって十分に魅力的なレベルに達している一方で, プロセス技術面での課題がネックとなって DLC の潜在的な市場の一部しか顕在化していないといえる。したがって DLC 膜をさらに実用展開するための最重要課題は「如何にして広範な部品・部材に適用するのか?」である。この課題を要素課題に分解すると, 1. 高速成膜や装置の省スペース化による低コスト化, 2. 耐荷重能の向上 (あらゆる材種への高密着化), 3. 低温処理化, 4. 内面形状・複雑形状への対応, な

どとなる。機械システム（例えば自動車用ガソリンエンジン）は多くのしゅう動部で構成されるので、一つのしゅう動部だけの摩擦係数を徹底的に下げるよりも、いくつかの比較的作用荷重の大きいしゅう動部の摩擦係数を適度に下げの方がトータルでの省エネルギー効果が高くなる。よって DLC 膜を広範な部材に適用可能にするための研究開発は、実機レベルで省エネルギー効果を追求するうえで欠かすことができない。

2.4 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ を超える超高速成膜への取り組み

従来の PVD やプラズマ CVD による DLC 成膜の典型的な成膜速度は数 100 nm/h ~ 数 $\mu\text{m}/\text{h}$ である。成膜速度を上げればバッチ処理の回転数が上がることによって低コスト化が期待できるが、そのような開発はあまり行われていない。それよりもむしろ 1 バッチあたりの処理数を増やす方向で低コスト化が進められてきた。しかしながら 1 バッチあたりの処理数の増加は装置の大型化を伴う。近年ではすでに装置はかなり大型化しており、これ以上の大型化（バッチ処理数の増加）による低コスト化メリットはそれほど大きくはないと見込まれる。そこで新たに期待され始めているのが、小型・省スペースの成膜装置による 1 品（ないしは数品）の短時間処理である。ただし大量バッチ処理と変わらないスループットを得るためには、従来の 100-1000 倍の成膜速度が求められる。もしスループットが同じになれば、自動化が容易、仕掛品がない（ジャストインタイム）、省スペースといったコストメリットがある省スペース・一品・短時間処理のほうが、大型・大量・長時間処理にトータルで勝るであろう。DLC 成膜速度の高速化は今後このような産業ニーズに沿って急進していくものと思われる。PVD であろうとプラズマ CVD であろうと存在するプラズマの密度を高めることは、必要とされる高速化に大きく寄与することが期待される。そこで上坂らは、マイクロ波のエネルギーを基材面近傍に集中して局所的にプラズマ密度を激増させる技術を用いて 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ を超える超高速 DLC 成膜を実証し[37]、それを応用した独自の 1 品処理向け・超高速 DLC 成膜プロセスを提唱している（図 5.）。以下の 4.1 節および 4.2 節でその詳細を紹介する。

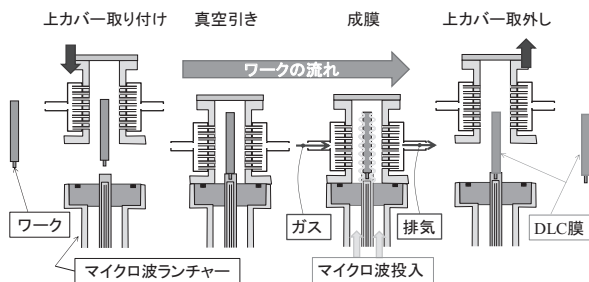


図 5 超高速 DLC 成膜技術を用いた省スペース・一品・短時間処理型 DLC 成膜装置のコンセプト。 <http://www.iblc.co.jp/nedo2012/contents/18.html>

2.4.1 マイクロ波励起・高密度・基材近接プラズマの生成原理と特徴

上坂らが基材面近傍のプラズマ密度を増加させるために用いる手法の原理を簡単に説明する。図 6 (c) に示すように、同手法ではプラズマ - イオンシース境界に沿って伝搬する表面波モードのマイクロ波によってプラズマが生成維持され、金属基板近傍で $n_e \sim 10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ を超える高い電子密度のプラズマが得られる[38-40]。ここで基材は外部からの電圧印可手段によってチャンバーに対して負にバイアスされており、基材面と接するイオンシースにおいてバイアス量と同程度の電圧降下が生じる。バイアス量を増やしてシース電圧を増大するとシース幅が拡大し、その結果表面波の伝搬方向（プラズマ - イオンシース境界に平行な方向）の減衰定数が小さくなり、プラズマが金属面に沿って広がるように生成される[40]。ガス圧力にもよるが、シース電圧が数 10 V 程度以上にならないと、表面波は波長程度の距離を超えて伝搬することができないため、実質的に基材面の処理に用いることが出来ない。したがって DLC 成膜をはじめとする金属部材面の処理に応用するという技術的な観点からは、マイクロ波の投入と基材への 100 V 程度を超えるバイアスの印加が共に必須である。このように本プラズマ生成現象（図 7）は、マイクロ波とシース電圧の協働効果によって発現するため、したがって得られるプラズマを MVP (Microwave-sheath Voltage combination Plasma) と呼んでいる。なお、従来法である基板に電圧を印加する方法（DC 放電プラズマや CCP）に

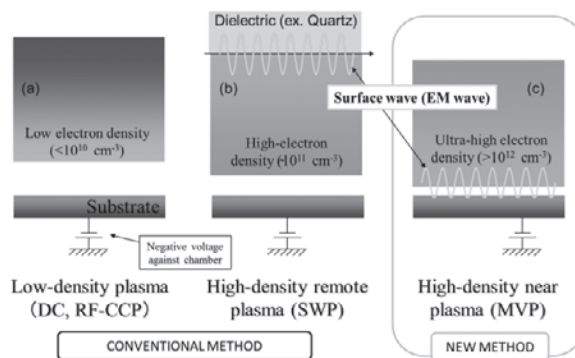


図 6 プラズマ生成法の模式図：(a) DC プラズマ，(b) SWP（リモート型高密度プラズマの一例），(c) MVP（基材近接型高密度プラズマ）。

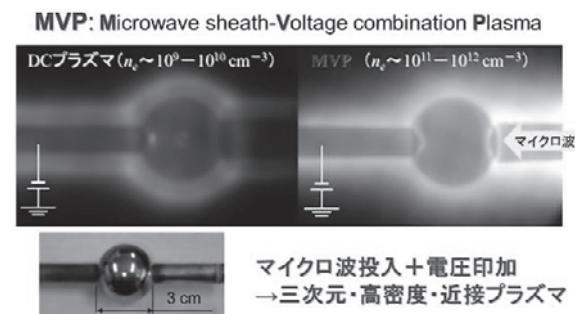


図 7 立体形状を有する金属基材に沿って生成される DC 放電による低密度プラズマおよび MVP 法によるマイクロ波励起・高密度・基材近接プラズマ。

においてもプラズマ密度は基板近傍で最も高くなるが (図 6 (a)), 電子密度の絶対値は $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 程度にしかならない[39]. 図 6 (b) のようなリモートタイプの高密度プラズマ源では, 共鳴的に高密度プラズマが得られる領域と非処理面とが離れており, 非処理面近傍でのプラズマ密度は生成領域ほど高くない. MVP 法によるマイクロ波励起・高密度・基材近接プラズマは DC 放電プラズマや CCP などと同様に, 基材面を取り囲むように生成される (図 7 右). MVP 法は金属部材の三次元形状面に沿って $n_e \sim 10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ の高密度プラズマを得ることができる唯一の手法といえる.

2.4.2 マイクロ波励起・高密度・基材近接プラズマによる超高速 DLC 成膜[41]

MVP 法をプラズマ CVD タイプの DLC 成膜に活用することで, 従来法による $\sim 1 \mu\text{m/h}$ 程度の成膜レートを大幅に超えることが期待された. そこで図 8 に示す小型チャンバーを用い, 表 2 に示す成膜条件 (DC+MW 欄の列) で MVP 法による DLC 成膜を行った. また従来法である DC 放電プラズマとの比較のために, MVP 法による DLC 成膜条件からマイクロ波投入だけをなくした条件 (DC 欄の列) での成膜を行った. 膜厚の影響をさけるために膜厚が $500 \sim 550 \text{ nm}$ 程度となるように成膜時間を調整した. DC 放電プラズマおよび MVP による DLC 成膜時間中の最終的な基材温度はそれぞれ 80°C および 270°C となった. さらに DC 放電プラズマと MVP 法とを基材温度の影響を排して比較

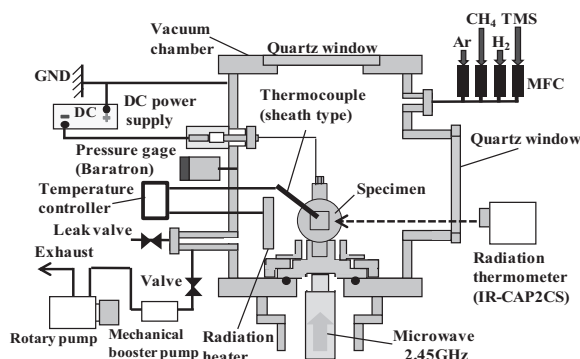


図 8 MVP 法を用いた超高速 DLC 成膜装置の模式図.

表 2 成膜条件 (出典: 文献[41]).

		DC	DC+Heater	DC+MW
Gas flow, sccm	Ar		40	
	CH ₄		200	
	TMS		20	
Total gas flow Q_{total} , sccm			260	
Pressure P , Pa			75	
Deposition time t , sec.		750	1200	12
Microwave (2.45 GHz)	Peak power			1 kW
	Pulse frequency			500 Hz
	Duty ratio			50%
Bias	Voltage		-500 V	
	Pulse frequency		500 Hz	
	Duty ratio		50%	
Temperature T , $^\circ\text{C}$		80	270	270

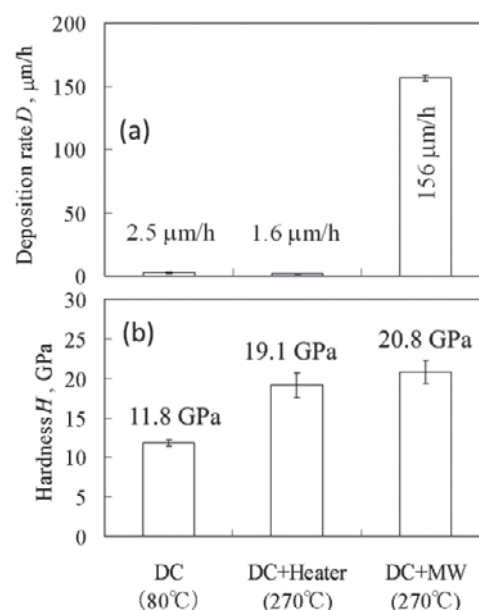


図 9 DC 放電と MVP 法による DLC 成膜結果. (a) 成膜速度と (b) 膜の硬度 (出典: 文献[41]).

するために, DC 放電プラズマによる成膜中にヒーターで最終的な基材温度が 270°C になるように制御する実験 (DC+Heater 欄の列) も行った.

図 9 に示されるように DC 放電プラズマによる成膜レートと膜硬度はそれぞれ $2.5 \mu\text{m/h}$ および 11.8 GPa であった. 一方 MVP 法による成膜レートと膜硬度はそれぞれ $156 \mu\text{m/h}$ および 20.8 GPa であった. 基板温度を制御した DC 放電プラズマによる成膜の場合には, 成膜レートと膜硬度はそれぞれが $1.6 \mu\text{m/h}$ および 19.1 GPa となった. DC 放電プラズマによる 2 つの結果を比較することで, 基板温度が成膜結果を大きく左右していることがわかる. 基板温度の増加に伴い, 硬度は増加するものの, レートは減少すると考えられる. 膜硬度は密度と強く相関しており, 軟らかい膜は低密度な分だけ膜厚で見た際のレートが大きくなる. より高い温度におけるレートの低下分には膜密度の増加の影響も含まれる. そのような影響があるため, DC 放電と MVP 法の成膜レート面での能力比較を行うには, 基板温度の差がないことによって硬度の値が比較的近くになっている 2 つのケース, すなわち DC+Heater 欄の列および DC+MW 欄の列の条件下での成膜結果を比較するのが良い. 両結果を比較すると MVP 法を用いて 1000 W のマイクロ波を付加した結果, DC 放電プラズマを用いる従来法と比べて 100 倍程度の成膜レートが達成されたといえる. 本実験では実用上の最低限の硬度 (20 GPa) を満たしながら, $156 \mu\text{m/h}$ もの成膜速度が実現されている. MVP 法は次世代の省スペース・一品・短時間処理型 DLC 成膜プロセスのための有力なコア技術候補といえよう.

2.4.3 省スペース・一品・短時間処理型 DLC 成膜プロセスに向けたプラズマ研究・技術への要請

上坂らの MVP 法による実験結果はプラズマ CVD を用いた水素含有 DLC 膜における成果である. PVD を用いた水素非含有 DLC 膜においては, MVP 法と同様の超高速成膜

が可能なシーズはいまだ現れていない。「機械部品のプラズマプロセスは省スペース・一品・短時間処理があたりまえ」という時代を迎えるべく、MVP法の進化のみならず革新的なPVD手法の登場がまたれている。特に後者にはプラズマ屋の力が必要であろう。

水素含有DLC膜の超高速成膜技術シーズがないかと思われる。MVP法ではなく大気圧プラズマ技術と回答される方も多いと思う。大気圧プラズマ技術は、真空装置がいらないことにより本質的に省スペースであり、プラズマ密度も高い。それらの特徴はこれまで述べてきた省スペース・一品・短時間処理型DLC成膜プロセスが求めるものである。昨今の大気圧プラズマ研究の隆盛[42]に伴って、大気圧プラズマ技術をDLC成膜へ適用しようとする試みが少なからずあった[43]。しかしながらイオンと中性粒子の平均自由行程があまりにも短く、シース電界によってDLC成膜の硬質化に必要な高エネルギー（数100 eV）イオンを得ることが困難なため、硬度が20 GPa以上の硬質DLC膜を得る手段としてはいまだ確立していないようである。高エネルギー（数100 eV）イオンの作用に代わる何らかの作用による硬質化のめどが立てば、大気圧プラズマは、省スペース・一品・短時間処理型DLC成膜プロセスのための重要な技術シーズとなろう。そのためには従来の低圧DLC成膜における硬質化メカニズムにとらわれずに、大気圧プラズマにおいて有効な硬質化メカニズムを新しく提案するような研究が求められる。

今後、DLC成膜装置の省スペース・一品・短時間処理化の潮流に乗って、PVDかプラズマCVDか、低圧か大気圧かに関わらず革新的な手法がゴールドラッシュのよう続々と登場することが強く望まれる。それらの新規手法を高度に理解・制御して基盤的な生産技術として確立するためには、半導体デバイスのプラズマプロセスで駆使されてきたようなプラズマ気相・表面反応の計測、分析、数値解析手法のフル活用が必要となるであろう。

2.5 内面DLC成膜への取り組み

アスペクト比（長さ／内径）が1を超える内面へのDLC成膜においてはプラズマを内面で直接生成する必要がある[44-46]。その場合、イオンシース幅の2倍程度が成膜できる内径の下限界となる[45, 46]。内径が1 cmを下回るような細穴内面へのDLC成膜では、硬質化のために数100 eVのシース電圧が必要となることを考慮すると電子密度が 10^{11} cm^{-3} を超える高密度プラズマの生成が必要となる[45, 46]。そのため細穴内面へのDLC成膜には、ホローカソードプラズマ、ECRプラズマ[47]、MVP法などの高密度プラズマ生成技術が用いられる。MVP法は細穴内面の有用なプラズマ生成手段であると判断された後[48]、長さ50 mmの1/4インチ（内径4.4 mm）ステンレス鋼管内面へのDLC成膜に用いられた[49]。そこではDLCが全面に成膜されるものの長手方向の分布が不均一になる（軸方向の膜厚分布のばらつきが $\pm 35\%$ ）という問題が生じた。SegnerらによればプラズマCVDを用いた内面への成膜では原料ガスの枯渇が膜厚の軸方向分布に大きく影響する

[50, 51]。原料ガス枯渇は、拡散による原料ガス濃度の回復よりも消費の方が速い場合に起きる。そこで松井らは、 C_2 発光を利用した原料ガスの枯渇挙動観察を提案・実行し、MVP法による長さ50 mmの1/4インチ（内径4.4 mm）ステンレス鋼管内面へのDLC成膜において、1.6 ms程度で原料ガスが枯渇することを示した[52]。さらに、DLC成膜時のプラズマON時間を原料ガスの枯渇時間と同じにし、プラズマOFF時間中に原料ガス濃度が均一になるまで待つことにより、膜厚分布が $\pm 2\%$ まで均一化できることを示した[53]。原料ガスの枯渇は高密度プラズマが必要となる細穴内面へのDLC成膜では生じやすいのはもちろんのこと、高速成膜を狙った高プラズマ密度化や、極端な長尺配管への成膜でも生じうる。しかしながら内面DLC成膜においては、1991年のSegnerらによる研究の後、2013年の松井らの仕事で着目されるまで、原料ガスの枯渇が考慮された事例はないようである。原料ガスの枯渇は内面DLC成膜の結果に非常に大きな影響を持つので、内面DLC成膜を行う際には原料ガスの枯渇挙動観察をお勧めしたい。幸いにも松井らによって提案された観察手法[52, 53]はMVP法による内面DLC成膜のみならずプラズマCVDによるあらゆる内面DLC成膜手法に適用可能である。

2.6 DLC成膜に関するその他の先進的取り組み

DLC膜の基材への密着性の向上は、耐荷重能を上げたり厚膜化したりするうえで重要な課題である[54]。残留応力の低減は最も有効な手段の一つであり、PBIIDによる低残留応力化の研究[55]や、正負の残留応力をもったDLC膜の積層による残留応力の打消し[56]などが提案されている。後者では50 μm を超えるSi含有DLC膜の成膜が報告されている。

ナノインプリント用モールドへのDLC適用による離型性向上を目的としてマイクロ・ナノサイズのトレンチ内面へのPBIIDによるDLC成膜が試み始められた[57]。イオンシース幅よりも形状寸法が小さいため、硬質化をめざすにあたってはトレンチ側壁への高エネルギーイオン衝撃の確保が課題とされている。またその課題に取り組むにあたってイオンの入射エネルギーや角度分布を知る必要があり、PIC（Particle In Cell）タイプのプラズマシミュレーションが活用されている[58]。

ドロップレットを除去したta-C膜の優れた摩擦特性に注目が集まっているが[34]、現時点でそれを製造可能な唯一の手法であるフィルタータイプのAIPには、フィルターに伴うイオン密度低下、有効成膜面積の減少などの問題があり[3, 59]、金型など高コストが許されるものへの適用に留まっている。自動車部品のしゅう動部などへの幅広い適用には製造技術の抜本的な革新による低コスト化が求められる。スパッタリングは原理的にドロップレットフリーで大面積化が容易である。またハイパワーインパルス型のマグネトロンスパッタリング（HIPIMS; High Power Impulse Magnetron Sputtering）をTi系の成膜に用いた場合、100%に近いイオン化率が得られる[60]。そこでHIPIMSによってCのイオン化率をAIPの場合と同程度に高めることでドロップ

プレットがないta-C膜を低コストで製造可能ではないかと期待された[59]。しかしながら現在までにHIPIMSによってAIP並みの硬度80–90 GPaに達するta-C膜が成膜されたという報告はない。ターゲットをTiからグラファイトに変えた場合には、Arに比べてCのイオン化確率が極端に低いために、Cのイオン化率が従来のMSとあまり変わらないことがその要因とされている[59]。しかしながらドロッププレットフリーta-C膜の優れた摩擦特性はあまりに魅力的であり、原理的にドロッププレットが生じず、高イオン化率で大面積化が容易なPVD技術の登場が強く望まれている。

2.7 まとめ

DLC成膜のプラズマ・イオンプロセスという側面に関する解説を行った。従来の手法が直面している問題、およびそれを克服するための最新の取り組みについて紹介した。それぞれの取り組みは「一長」があつて遂行されているが、その裏にある「一短」についてもできるだけ言及したつもりである。他者が研究開発を進める先進手法について私ごとときがその短所に触れることへの抵抗があつたが、すべては本分野においてプラズマ研究者が取り組む価値のある課題を明確にするためとご理解いただきたい。DLCの応用展開にはまだまだ大きな伸び代があり、その伸び代を活かせるかどうかは製造技術としてのプラズマ・イオンプロセスの進化にかかっていることを理解いただければ幸いである。

謝 辞

本研究の一部は、NEDO 平成23年度先導的産業技術創出事業 (No.11B06004d) の助成を受けて遂行された。

参 考 文 献

- [1] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* **37**, 129 (2002).
- [2] 池永 勝：高機能化のためのDLC成膜技術 (日刊工業新聞社, 2007)。
- [3] 大原久典：トライボロジスト **58**, 545 (2013).
- [4] 鈴木雅弘：トライボロジスト **58**, 566 (2013).
- [5] 須田善行 他：プラズマ・核融合学会誌 **88**, 629 (2012).
- [6] E. Kamijo *et al.*, *Nuclear Instrum. Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **121**, 110 (1997).
- [7] S. Aisenber and R. Chabot, *J. Appl. Phys.* **42**, 2953 (1971).
- [8] P.J. Martin *et al.*, *J. Mater. Sci. Lett.* **7**, 410 (1988).
- [9] R. Lossy *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 171 (1992).
- [10] H. Takikawa, H. Tanoue, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **35**, 992 (2007).
- [11] H.J. Scheibe and B. Schultrich, *Thin Solid Films* **246**, 92 (1994).
- [12] T. Michler *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **7**, 459 (1998).
- [13] H. Mori and H. Tachikawa, *Surf. Coatings Technol.* **149**, 224 (2002).
- [14] 森広行 他：表面技術 **50**, 401 (2008).
- [15] H. Ronkainen *et al.*, *Wear* **222**, 120 (1998).
- [16] A. Vanhulsel *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **8**, 1193 (1999).
- [17] M. Tuda and K. Ono, *J. Vac. Sci. Technol. a-Vacuum Sur-*

- faces and Films* **16**, 2832 (1998).
- [18] Y.M. Aliev *et al.*, *Guided-Wave-Produced Plasmas* (Springer, Berlin, 2000).
- [19] H. Kousaka and K. Ono, *Jpn J. Appl. Physics Part 141*, 2199 (2002).
- [20] 岸根翔 他：プラズマ応用科学 **14**, 73 (2006).
- [21] S.F. Yoon *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **7**, 70 (1998).
- [22] 寺山暢之：プラズマ・核融合学会誌 **87**, 548 (2011).
- [23] K.C. Walter *et al.*, *Surface Coatings Technol.* **93**, 287 (1997).
- [24] M. Weiler *et al.*, *Phys. Rev. B* **53**, 1594 (1996).
- [25] J. Robertson, *Diamond Relat. Mater.* **2**, 984 (1993).
- [26] K. Yamamoto *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **10**, 895 (2001).
- [27] P.J. Fallon *et al.*, *Phys. Rev. B* **48** (1993).
- [28] S. Anders *et al.*, *Surface Coatings Technol.* **68**, 388 (1994).
- [29] M.A. Tamor and W.C. Vassell, *J. Appl. Phys.* **76**, 3823 (1994).
- [30] J. Robertson, *Diamond Relat. Mater.* **3**, 361 (1994).
- [31] M. Kano *et al.*, *Tribology Letters* **18**, 245 (2005).
- [32] N. Umehara *et al.*, *Int. Tribology Conference*, Nagasaki, Japan, 2000, p. 1007.
- [33] K. Kato *et al.*, *Wear* **254**, 1062 (2003).
- [34] M. Kano and K. Yoshida, *J. Phys. Conf. Series* **258**, 012009 (2010).
- [35] 太刀川英男：表面技術 **59**, 437 (2008).
- [36] 加納 眞：トライボロジスト **58**, 524 (2013).
- [37] H. Kousaka *et al.*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **41**, 1830 (2013).
- [38] H. Kousaka *et al.*, *Jpn J. Appl. Phys. Part 2* **44**, L1154 (2005).
- [39] H. Kousaka and N. Umehara, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* **31**, 487 (2006).
- [40] H. Kousaka *et al.*, *Vacuum* **80**, 1154 (2006).
- [41] Y. Takaoka *et al.*, *13rd Int. conf. Plasma Surface engineering*, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2012, p. OR1807.
- [42] J.S. Chang, *プラズマ・核融合学会誌* **82**, 682 (2006).
- [43] M. Noborisaka *et al.*, *Thin Solid Films* **527**, 114 (2013).
- [44] 電気学会・プラズマイオン高度利用プロセス調査専門委員会, *プラズマイオンプロセスとその応用* (オーム社, 2005)。
- [45] 上坂裕之：トライボロジスト **554**, 790 (2010).
- [46] 上坂裕之：砥粒加工学会誌 **56**, 90 (2012).
- [47] K. Baba, R. Hatada, *Surface Coatings Technol.* **128**, 112 (2000).
- [48] 上坂裕之 他：真空 **49**, 183 (2006).
- [49] H. Kousaka *et al.*, *Surface Coatings Technol.* **229**, 65 (2013).
- [50] J. Segner, *Mater. Sci. Eng.: A* **140**, 733 (1991).
- [51] F. Jansen and S. Krommenhoek, *Thin Solid Films* **252**, 32 (1994).
- [52] R. Matsui *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **31**, 72 (2013).
- [53] R. Matsui *et al.*, *Jpn J. Appl. Phys.* **52**, 11NA01 (2013).
- [54] 崔竣豪 他：トライボロジスト **54**, 138 (2009).
- [55] Y. Oka *et al.*, *Surface Coatings Technol.* **186**, 141 (2004).
- [56] J. Wang *et al.*, *ACS Appl Mater Interfaces* **5**, 5015 (2013).
- [57] 崔竣豪 他：トライボロジー会議 2013 春東京 2013, p. E17.
- [58] 朴元淳 他：トライボロジー会議 2013 春東京 2013, p. E10.
- [59] K. Sarakinos *et al.*, *Surface Coatings Technol.* **206**, 2706 (2012).
- [60] J. Bohlmark *et al.*, *J. Vacuum Sci. Technol. A: Vacuum, Surf. Films* **23**, 18 (2005).

第1章



やま だ ひで あき
山田 英明

(独)産業技術総合研究所(以下、産総研)、主任研究員、博士(理学)。新潟大学大学院修了。京都大学大学院産学連携研究員を経て、産総研入所、現在に至る。関西センター(大阪府池田市)勤務。高温プラズマの平衡・安定性理論(主に2002年迄)、シミュレーションを用いた表面反応解析(主に2004年迄)等を経て、現在は主に単結晶ダイヤモンドウェハの合成技術開発に従事(2004年から)。反応性プラズマの解析と、ダイヤモンド合成・加工手法、およびその新規用途に興味がある。

第2章



こう さか ひろ ゆき
上坂 裕之

名古屋大学大学院工学研究科機械理工学専攻、准教授、専門はプラズマ工学とトライボロジー。工学博士。機械分野向けのプラズマプロセスには、生産・製造技術として幾重ものイノベーションの必要がある(その余地がある)と確信している。工学者として、着実に工学的課題の解決に向かっていくことへの喜びを感じる一方で、工学の追求によって決して解決できないように思えることへの意識が日に日に増大している。答えはまだまだ見えずであるが、工学そのものに対してではなく、グローバル経済と二人三脚の(より正確にはその下僕である)工学には、おぼろげながら限界を感じている。