

2005 年度 博士学位論文

プラズマイオン化プロセスによる高耐久性 DLC 薄膜  
の作製と医療分野への応用に関する研究

2006 年 2 月

真野 毅

名古屋大学大学院工学研究科  
マテリアル理工学専攻

# 概 要

本論文では、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)薄膜の密着性・機械的耐久性の改善に関する研究を取りまとめた。その主とする目的は、高硬度、低摩擦、化学的安定性等の優れた特性を維持しつつ、基材との高い密着性・耐久性を有する DLC を作製することのできるイオン化蒸着プロセスを確立することである。DC イオンプレーティング法と DC プラズマ CVD 法の特徴を兼ね備えた薄膜作製手法として DC プラズマイオン化蒸着法を提案し、従来の PVD プロセスでは通常困難であった構造・組成制御による硬質 DLC の密着性・耐久性の向上を図った。さらに、工業的応用に向けて、耐久性が求められる医療用鋼製手術器具への DLC の応用をも行ったものである。

第1章では、現状のプラズマおよびイオンを用いた薄膜作製プロセス、および DLC 薄膜の問題点を指摘し、本研究の背景と必要性を明確にした。

第2章では、薄膜の構造・組成制御および基材との界面制御を可能とする DC プラズマイオン化蒸着法の導入にあたり、この装置構成を決定した。次いで、実際に製作した装置により、シリコンウェハ基材上に単層 DLC の合成を行った。DC バイアス電圧、反応ガス圧力およびアノード電流の検討により、硬さ 34 GPa の硬質な単層 DLC が得られることを確認した。

第3章では、DLCの広範な基材への適用を目的として、DCプラズマイオン化蒸着法が傾斜組成薄膜の作製に適していることの検証を行なった。ヘキサメチルジシロキサンおよびベンゼンを蒸発原料として、この混合比率を変化させる簡便な手法により、新規な炭素/ケイ素傾斜組成薄膜をシリコンウェハ上に作製した。薄膜中には、3C-SiC結晶粒子の存在と、炭素/ケイ素比率に対応した“炭化ケイ素+グラファイト”から“グラファイト”への化学結合状態の変化が確認された。DCプラズマイオン化蒸着法は傾斜薄膜の作製に大きな利点をもつことを明らかにした。

第4章では、DLC の優れた特性を維持しつつ基材との密着性を向上させることを目的として、第2章で得られた硬質 DLC とシリコンウェハ・ステンレス基材の間に第3章で開発した傾斜組成薄膜を適用した。中間層を傾斜組成

化した DLC 系 2 層薄膜は、単層 DLC の 3 倍以上のはく離臨界荷重を示し、かつ、硬さの低下は認められなかった。この密着性の向上は、傾斜組成化による 2 層薄膜の低い内部応力によりもたらされることを確認した。DLC の高硬度を維持しつつ密着性を改善させる手段として、傾斜組成薄膜は優れた効果を発揮することを確認した。

第 5 章では、医用材料等への用途拡大が期待されている Ti-6Al-4V の耐摩耗性を向上させることを目的として、この上に第 4 章で作製に成功した DLC 系 2 層薄膜の適用を試みた。2 層薄膜の中間層は、Ti-6Al-4V 基材との界面で、“炭化ケイ素+グラファイト+炭化チタン”の混在した化学結合状態が確認された。この結合状態と傾斜的な組成変化が、2 層薄膜の内部応力を低減し、かつ基材との密着性を向上させ、2 層薄膜の耐摩耗性・機械的耐久性の向上に寄与したことを明確にした。

第 6 章では、医用材料としても用いられている炭素工具鋼上に作製した DLC 系 2 層薄膜の実用上の耐久性を検証するために、過酷な条件でのボールオンディスク試験を行った。2 層薄膜は、荷重 30 N、300,000 サイクルの長期高負荷試験においても、優れたトライボロジー特性と耐久性を示した。さらに、摩耗前後の特異な構造変化が、耐久性を向上させたことを究明した。DLC 系 2 層薄膜は、過酷な使用条件においても優れた機械的耐久性を備えていることを実証した。

第 7 章では、将来市場拡大が予想される医療関連分野に着目し、DLC 系 2 層薄膜の実用化のために最適な医療機器の一つと考えられる鋼製手術器具への応用展開を進めた。実使用状況に即して、2 層薄膜の生体適合性、メスの切れ味性、医療用ハサミの耐久性評価を行った。これにより、実際の医療現場において 2 層薄膜をコーティングした鋼製手術器具の利用を進めることができた。

結論として、DC プラズマイオン化蒸着法により、DLC と基材間の界面制御を活用した密着性・耐久性の改善手法、条件を解明することで、実用に供する密着性・耐久性を備えた DLC 薄膜の作製とプロセス技術の確立を達成した。さらに、医療器具への応用を進めたことで、DLC 薄膜の工業的応用、機械的用途への展開の可能性を示すことができた。

# 目 次

<b>第1章. 序 論</b> .....	1
1.1 本研究の背景 .....	1
1.2 これまでの研究および工業的応用 .....	3
1.2.1 プラズマおよびイオンを用いた薄膜の作製 .....	3
1.2.2 ダイヤモンドライクカーボン(DLC) .....	6
1.2.3 DLC の医療分野への応用 .....	10
1.3 DC プラズマイオン化蒸着法の提案 .....	14
1.4 本研究の目的 .....	17
1.5 本論文の構成 .....	18
参考文献 .....	21
<b>第2章. DC プラズマイオン化蒸着法による硬質 DLC 薄膜の作製と評価</b> .....	27
2.1 緒 言 .....	27
2.2 硬質 DLC 薄膜の作製に適した DC プラズマイオン化蒸着装置の製作 .....	28
2.2.1 イオン源および基板治具 .....	28
2.2.2 混合ガス源 .....	32
2.2.3 装置構成 .....	33
2.3 硬質 DLC 薄膜の作製と評価 .....	36
2.3.1 実験方法 .....	36
2.3.2 実験結果および考察 .....	39
2.4 結 言 .....	47
参考文献 .....	48
<b>第3章. DC プラズマイオン化蒸着法による炭素/ケイ素傾斜組成薄膜の作製と特性評価</b> .....	49
3.1 緒 言 .....	49
3.2 実験方法 .....	50
3.2.1 傾斜組成薄膜の作製 .....	50

3.2.2 傾斜組成薄膜の評価	52
3.3 実験結果および考察	52
3.3.1 傾斜組成薄膜の微細構造および組成	52
3.3.2 傾斜組成薄膜の表面構造	59
3.4 結言	62
参考文献	64
<b>第4章. DC プラズマイオン化蒸着法による炭素/ケイ素傾斜組成薄膜の DLC 中間層への適用</b>	<b>67</b>
4.1 緒言	67
4.2 実験方法	68
4.2.1 単一組成中間層、傾斜組成中間層および DLC 層の作製	68
4.2.2 単一組成中間層、傾斜組成中間層および DLC 層の評価	70
4.3 実験結果および考察	72
4.3.1 DLC 系 2 層薄膜の界面状態および構造	72
4.3.2 DLC 系 2 層薄膜の内部応力および密着性	75
4.3.3 中間層の化学結合状態および硬さ	82
4.4 結言	85
参考文献	87
<b>第5章. DC プラズマイオン化蒸着法によるチタン合金基材上への DLC 系 2 層薄膜の作製と特性評価</b>	<b>89</b>
5.1 緒言	89
5.2 実験方法	90
5.2.1 DLC 系 2 層薄膜の作製	90
5.2.2 DLC 系 2 層薄膜の評価	92
5.3 実験結果および考察	93
5.3.1 DLC 系 2 層薄膜の耐摩耗性および密着性	93
5.3.2 チタン合金基材上の傾斜組成薄膜の組成および化学結合状態	99
5.4 結言	105
参考文献	107

<b>第6章. DC プラズマイオン化蒸着法による DLC 系 2 層薄膜のトライボロジー特性</b>	109
6.1 緒言	109
6.2 実験方法	110
6.3 実験結果および考察	113
6.3.1 DLC 系 2 層薄膜のトライボロジー特性および耐久性	113
6.3.2 DLC 系 2 層薄膜の摩耗状態および微細構造	119
6.4 結言	124
参考文献	125
<b>第7章. DC プラズマイオン化蒸着法による DLC 系 2 層薄膜の医療器具への応用と特性評価</b>	127
7.1 緒言	127
7.2 実験方法	128
7.3 実験結果および考察	130
7.3.1 DLC 系 2 層薄膜の生体適合性	130
7.3.2 外科用鋼製器具への応用と評価	136
7.3.3 実際の外科手術への DLC 被覆医療器具の適用と医師の評価	142
7.4 結言	149
参考文献	150
<b>第8章. 総括</b>	153
本研究の内容に関連した論文発表	157
本研究の内容に関連した国際会議発表	159
その他の発表	160
本研究の内容に関連した特許	162
<b>謝辞</b>	163

# 第1章

## 序 論

### 1.1 本研究の背景

イオンプレーティング法に代表される物理的气相成長 (Physical Vapor Deposition; PVD) 成膜プロセスは、化学的气相成長 (Chemical Vapor Deposition; CVD) 等の熱化学反応による成膜プロセスに比べ、より低温で処理できる、固体原料が使用でき取扱いが容易である、多様な膜種に対応できる、環境負荷が低い等の点で優れており、切削工具や金型、光学部品、センサ、半導体デバイス等の広範な分野での工業的応用が進んでいる。多様な膜種の一例として、従来から硬質膜として広く用いられている窒化チタン (Titanium Nitride; TiN) や窒化クロム (Chromium Nitride; CrN) 薄膜に加え、イオンや荷電粒子のもつ運動エネルギーを利用することで立方晶窒化ホウ素 (Cubic Boron Nitride; c-BN) 等の非平衡物質の合成も可能である。しかし、PVD プロセスは、CVD と比較して基材との密着性が劣り、高荷重が要求される使用環境での耐久性は十分なものとはいえない。さらに、薄膜原料として固体蒸発源を使うため、ドロップレット (droplet) やピンホール等の欠陥が発生しやすく、これに起因する緻密性および機械的特性の低下が工業的応用上の問題となっている。

このような課題を克服できる技術の一つとして、直流 (Direct current; DC) プラズマイオン化蒸着法が挙げられる。DC プラズマイオン化蒸着法は、DC プラズマ中のイオンを積極的に利用する薄膜作製手法であり、プラズマ CVD 法と DC イオンプレーティング法の特徴を兼ね備えたものである。ガス体の蒸発源を使用するために、固体蒸発源に比べてドロップレットやピンホールが低減した緻密で良質な薄膜が得られる特徴がある。また、構造や化学結合状態を精密に制御することが可能であり、多層膜や傾斜膜が容易に作製でき

るという利点もある。すなわち、従来の PVD プロセスでは通常困難であった多層化や傾斜化等の構造・組成制御による機械的特性の向上が期待でき、DLC と基材との密着性を向上できる可能性を秘めた手法であるといえる。

一方、ダイヤモンドライクカーボン(Diamond-Like Carbon; DLC)薄膜は、高硬度、低摩擦および化学的に安定等の優れた特徴を持ち、従来の TiN や CrN 薄膜に替わる薄膜材料として期待されている。DLC の合成にはイオン衝撃が不可欠であるため[1.1-1.3]、イオン化蒸着法による DLC の研究も活発化している。イオン化蒸着法は、比較的硬質な DLC の合成が可能であり、大面積化にも対応しやすい。プラズマ CVD 法やスパッタリング法等の工業化が容易な他の成膜手法においても精力的に研究が行われている DLC であるが、切削工具や金型などの機械的用途への実用に関しては大幅な進展は見られていない。この理由は1.2.2項で詳述するが、DLC と基材との密着性の不足が一因として挙げられる。実用的には密着性のみでなく膜自身の低摩擦や耐摩耗性も向上させた“耐久性”に優れた DLC 薄膜の開発が急務となっている。なお、基材との付着性を表す表現として、本論文では実用的・工業的な立場から“密着性”を用いる。

他方、化学的に安定で生体適合性も備えている可能性がある DLC は、医療分野においても近年注目されつつある。医療分野は、将来高齢化社会を迎えるにあたり市場規模の拡大が予想される。また、静岡県は富士山麓をエリアとする東部地域を健康、医療産業の中核と位置付けており、産業界も医療、福祉産業に対する関心が高い[1.4]。DLC の医療分野への応用例として、欧州ではインプラント材やカテーテルへの臨床応用が検討され始めている[1.5,1.6]。国内では、1.2.3項で詳述する調査により、外科用鋼製器具において耐久性や高機能化が要求されていることが明確になった。DLC の実用化を進めるにあたり、医療分野は新たな応用展開の可能性が高い。本研究では、DLC への要求が高く、かつ切削工具や金型など機械的用途ほどには高負荷のかからない医療用途を最初のターゲットとし、DC プラズマイオン化蒸着法による作製手法を確立する。そして、これを土台に機械的用途への拡大へと繋いでいく。

これらの理由により、耐久性に優れた硬質な DLC 系薄膜の作製手法とし



て、工業化が容易な DC プラズマイオン化蒸着法を提案するものである。

## 1.2 これまでの研究および工業的応用

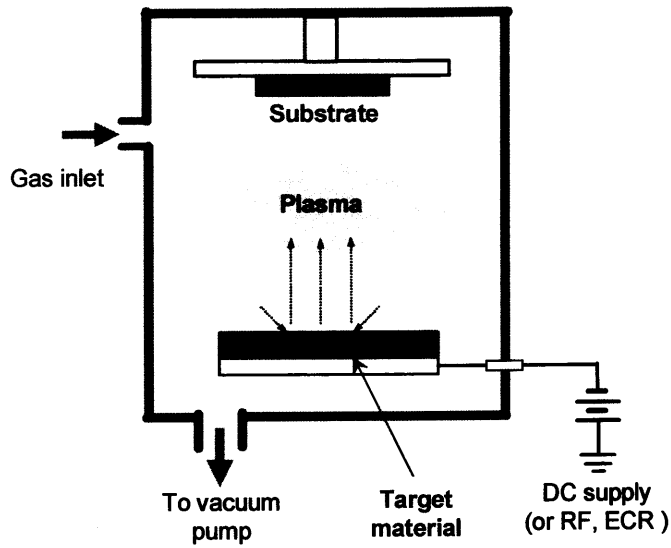
### 1.2.1 プラズマおよびイオンを用いた薄膜の作製

PVD プロセスの最も基本的な技術である真空蒸着法は、真空中で固体蒸発源を加熱蒸発させ、この蒸気を基材表面に凝縮（蒸着）させて薄膜を得る手法である。半導体分野への応用をきっかけとして、1950年代に抵抗加熱による真空蒸着法の工業化が進展した。加熱によって気化できる材料であれば、有機・無機を問わずに任意の材料を基材表面に堆積できる特徴があり、現在も電極膜の作製などに広く用いられている。しかし、気化した材料が基材表面で凝縮する過程が熱的に非平衡であるため、微視的に多くの欠陥を含んでいる[1.7]。さらに、薄膜が基材表面に単に物理的に付着しているに過ぎないため、基材との密着性が低いという欠点を持っている。

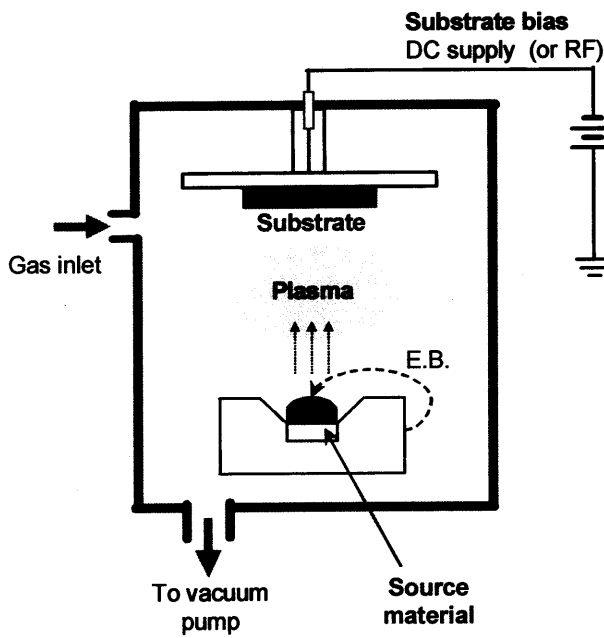
このような問題を解決する目的で、1960年代からプラズマおよびイオンを用いた薄膜作製法が発展してきた。これは通常の真空蒸着法とは異なり、プラズマのエネルギーもしくはプラズマ中のイオンを薄膜作製に利用する手法である。現在、工業的に広く利用されている手法としては、PVD プロセスではスパッタリング法およびイオンプレーティング法が、CVD プロセスではプラズマ CVD 法が挙げられる。これらは低ガス圧中のプラズマを薄膜合成に利用するため、高い真空度を必要としない。近年、これらを組み合わせた手法も開発されており、明確に区別できにくくなっている。

次に、工業的に広く利用されているスパッタリング法、イオンプレーティング法およびプラズマ CVD 法の特徴を述べる。Fig.1-1 に、これらの基本的な原理図をまとめた。スパッタリング法 (Fig. 1-1(a)) は、不活性ガス中のグロー放電によってプラズマを発生させ、薄膜素材となるターゲットにガスイオンを衝突させて素材をたたき出し（スパッタリング現象）、放出されたイオンや中性粒子が基材に堆積して薄膜を形成する手法である[1.8-1.18]。薄膜の種類や使用目的により、DC、高周波 (Radio frequency; RF)、電子サイクロトロン共鳴

(a) Sputtering



(b) Ion plating



(c) Plasma CVD

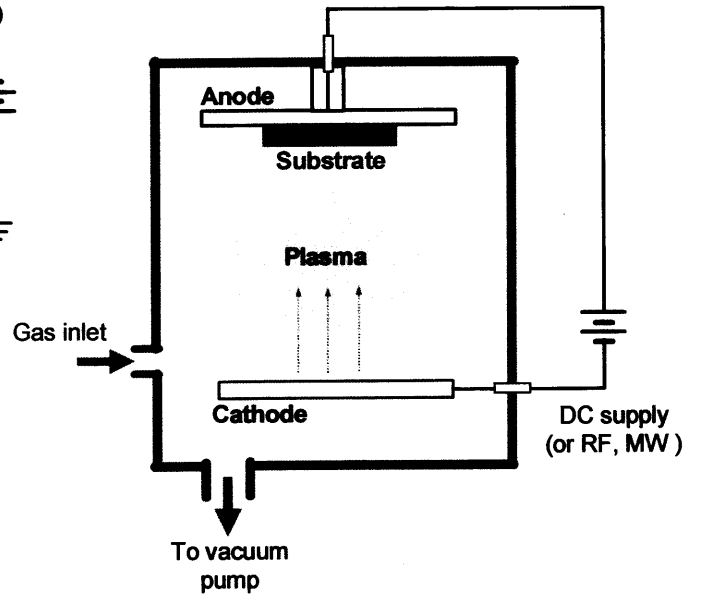


Fig. 1-1 Schematic diagrams of the plasma-assisted processes: (a) sputtering, (b) ion plating and (c) plasma CVD apparatuses.

(Electron Cyclotron Resonance; ECR)[1.19,1.20]等により発生したプラズマを使い分けることで、絶縁物を含め多様な薄膜の作製が可能である。イオンプレーティング法 (Fig. 1-1(b))は、固体蒸発源より蒸発した粒子をイオン化し、基材に DC や RF によるバイアス電圧を加えて、イオンを基材に向けて加速し、その運動エネルギーにより薄膜を堆積する手法である。[1.21-1.27]。基材に入射するイオンの運動エネルギーは、このバイアス電圧により制御することが可能である。真空蒸着法と比較して、結晶性が高く、密着性も高い薄膜を得ることができる。中でも、DC イオンプレーティング法 [1.28-1.30]はバイアスの制御が容易であり、一般的に 200°C以下のプロセス温度で成膜が可能である。また、プラズマ CVD 法 (Fig. 1-1(c))は、DC、RF もしくはマイクロ波等の放電により得られるプラズマ中のイオンやラジカルを積極的に利用して、基板表面で原料ガスの化学反応を促進し、薄膜を合成する手法である [1.31-1.40]。これも 200°C以下のプロセス温度での成膜が可能であり、基材の熱的ダメージや基材との拡散反応の低減が図られる。また、熱分解温度の異なる原料からの物質を種々の組成比で薄膜化することができる。近年、超親水・超はっ水性薄膜の作製に効果を挙げている[1.41,1.42]。

一方、1985年頃から、PVDプロセスの新しいバリエーションとして、イオンビーム蒸着法が関心を集めるようになってきた[1.43-1.49]。これは、高真空中に薄膜構成元素のイオンを引き出して基材上に堆積させる手法であり、蒸着粒子のエネルギーを正確に制御でき、かつ望みの原子のみを用いて成膜できる等の特徴がある。しかし、成膜プロセスにおいて  $10^{-4} \sim 10^{-8}$  Pa オーダーの高真空を用いることから、装置が複雑、高価となり、また大面積の薄膜作製も困難である。現在のところ、イオンビーム方式は工業的な応用までには時間を要すると考えられる。これに対して、低ガス圧領域のプラズマやイオンを利用するプラズマ方式、すなわち上述のスパッタリング法、イオンプレーティング法およびプラズマ CVD 法は、装置が簡単で大面積の薄膜作製にも適しており、環境負荷も低いプロセスとして今後もさらなる工業的応用が期待されている。

## 1.2.2 ダイヤモンドライクカーボン(DLC)

DLC は、Aisenberg と Chabot[1.50]によって 1970 年代初めに合成されたのが最初である。DLC はダイヤモンド構造に対応する  $sp^3$  混成軌道結合した炭素と、グラファイト構造に対応する  $sp^2$  混成軌道結合した炭素が不規則に混在した構造の薄膜であり、アモルファスな硬質の炭素系薄膜の総称である。Ferrari と Robertson[1.51]は、DLC の分類として、Fig.1-2 に示すような膜中の  $sp^3$ 、 $sp^2$  および水素の成分比による3元相図をまとめている。DLC のとりうる主な構造として、水素を含まないアモルファス炭素 (a-C)、水素化アモルファス炭素 (a-C:H)、 $sp^3$  の多い四面体アモルファス炭素 (ta-C; ta は tetrahedral amorphous の略) および水素化四面体アモルファス炭素 (ta-C:H) に分類される。水素を含まない ta-C はダイヤモンドに近い高硬度 (~80 GPa) が得られ、スパッタリング法やアークイオンプレーティング法により作製することが可能である。なお、工業的に最も多く利用されているプラズマ CVD 法で作製した DLC は水素を含有するため、一般的には a-C:H や ta-C:H に分類される。a-C:H、ta-C:H の膜色は一般に黒色である。このような DLC は、硬いという特徴のほかに、低摩擦である、耐摩耗性がある、化学的に不活性である、電気抵抗が大きい、赤外線を透過するなどの特徴を有している[1.52-1.54]。また、ダイヤモンド膜とは異なり、平滑な表面が得られるため、仕上げ加工を必要としないという工業的な利点もある[1.55]。

現在進んでいる DLC の実用化は、ごく薄い膜でも機能向上が図られる用途に限られている。特に、磁気ディスク用の保護膜や飲料容器のガスバリア保護膜としての応用が進んでいる。磁気ディスクの保護膜では、平滑性が重要視されることから、PVD プロセスの一種であるカソードイオンプレーティング法にドロップレットを防止するフィルターを併用することで、膜厚が 5 nm 以下に制御されている[1.56,1.57]。また、DLC の飲料容器への応用際には、膜の柔軟性、均一性、ガスバリア性が要求される[1.58,1.59]が、RF プラズマ CVD 法により作製した 10 nm 程度の DLC はこれらの条件を満たし、現在では量産技術として、一分間に 18,000 本の処理能力を達成している。さらに、2002 年には FDA (Food and Drug Administration; 米国連邦

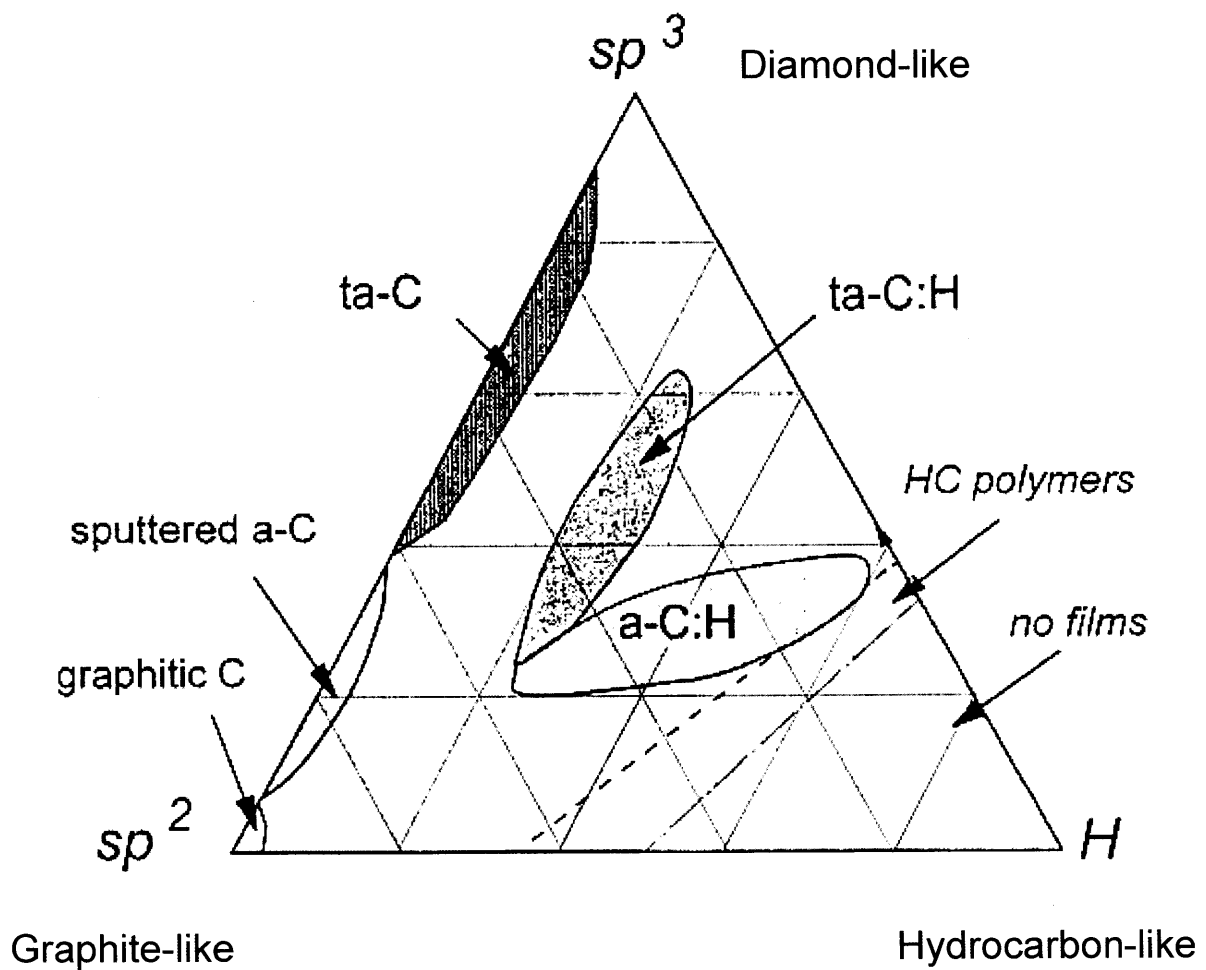


Fig. 1-2 Ternary phase diagram of diamond-like carbons [1.51]. The three corners,  $sp^3$ ,  $sp^2$  and  $H$ , correspond to diamond, graphite and hydrocarbons, respectively.

食品医薬品局)の食品容器としての認可も取得し、容器構成材料としての DLC の安全性も確認されている[1.60]。また近年では、DLC の生体適合性も認められつつあり[1.6,1.61]、医療関連分野への応用も期待されている。医療分野への DLC の応用については1.2.3項で詳述する。

ところで、前述のように低摩擦であり耐摩耗性が良いという、トライボロジー的な観点からみて魅力的な性質を備えた DLC を、切削・加工工具、金型、軸受などの機械的用途に適用する場合に問題となるのは、基材との密着力不足とそれに起因する DLC の耐久性である[1.52,1.62-1.64]。硬質な DLC はその内部応力が数 GPa 程度と高く、応力の増加が弾性ひずみエネルギーを増大させ基材界面ではく離を助長し、結果として密着性の低下をもたらす。さらに、薄膜の全応力は膜厚とともに増大するため[1.65]、一般的に 1  $\mu\text{m}$  以上の厚膜化が要求される機械的用途においては、密着性の低下が顕著にあらわれる。機械的用途に用いられる DLC においては、満足のいく密着性と耐久性は得られていないのが現状である。

現在までに、DLC の耐久性を向上させるための数多くの研究が行われている。耐久性向上の設計指針として、①内部応力の低減と密着性の向上、②耐摩耗性と耐衝撃性の改善、③厚膜化の3つの方向性が検討されており、それぞれ解決すべき問題点が残されている。以下に、それぞれについて簡潔にまとめる。

① 内部応力の低減と密着性の向上を目的とした第1の手法として、DLC 中へのケイ素 [1.66-1.69]、チタン[1.70]、タングステン[1.71]などの金属元素の添加、およびフッ素などのハロゲン元素の添加 [1.72-1.74]が挙げられる。Grill[1.75]は、異種元素を添加した DLC の特性に関する研究例を系統的に調査し、DLC への異種元素の添加により、一般的に硬さは低下すると結論付けている。第2の手法として、DLC と基材間へのケイ素、チタンおよび炭化ケイ素などの中間層の挿入 [1.76-1.78]が行われており、これにより 1 GPa 程度の内部応力を減少させることが可能である。特に基材が鉄鋼材料の場合にはケイ素の中間層が有効との報告 [1.79]もあるが、大幅な密着性の向上には至っていない。第3の手法として、DLC 層とケイ素やチタンなどの層を交互に多層化して内部応力の低減 [1.80-1.83]を図った報告例もある。多

層化によって、異種元素添加の場合と同様に硬さは低下する傾向にある[1.52,1.76]。第4の手法として、成膜プロセスの側面から、イオンビームによるイオン注入[1.84-1.86]やイオン注入とプラズマ CVD の複合成膜[1.87]が有効な手段であり、これにより大幅な密着性の改善が図られている。ただし、イオン注入技術や複合成膜技術は装置が複雑化、大型化する傾向にあり、より安価で単純なプロセスの開発が望まれている。

② 耐摩耗性や耐衝撃性の改善策としては、以下の手法が試みられている。第1の手法として、ケイ素およびフッ素の添加が耐摩耗性の向上に効果的である[1.5,1.88]。特に、DLC 中へのケイ素の添加は、トライボケミカル反応により酸化ケイ素が生成するため[1.79]摩耗低減に有効であるが、10 at%程度を超えるケイ素元素の添加は耐摩耗性の低下をもたらすとの報告がある[1.69]。これに関連した第2の手法として、DLC と酸化ケイ素の複合化[1.89,1.90]、炭化タングステン[1.91,1.92]との複合化が耐摩耗性や耐衝撃性を向上させるという研究例もある。第3の手法として、表面層への二硫化モリブデンの形成[1.93]や同じく表面層への窒素のイオン注入[1.72]も耐摩耗性向上の手法として報告されている。DLCの水素含有量を45 at%以上に増加させると、真空中での摩擦係数が大幅に低下するとの報告もある[1.80]。水素含有量を増加させた他の例として、鈴木ら[1.94]は、トルエン( $C_7H_8$ )およびメタン( $CH_4$ )を用いてプラズマイオン化蒸着法により DLC 成膜を行い、水中でのトライボロジー特性の向上を図っている。

③ DLC の厚膜化に関しては、パルスと DC バイアスの重畳方式によるイオン注入[1.95]の報告例があるのみで、厚膜 DLC の作製は現在でも難しい課題の一つといえる。厚膜化は、DLC の摩耗による消失を遅延させ長寿命化を図るために有効な手段であり、今後も継続した研究が望まれる。また、同一の DLC に対して、摩耗相手材や速度、荷重を変化させることにより、摩擦摩耗特性は変化し[1.96,1.97]、さらに耐摩耗性の評価法の相違によっても得られる特性は大きく異なっている。

以上のように、DLC の耐久性を向上させるための画期的な手法はいまだに見出されておらず、また密着性や耐摩耗性の評価方法も統一されていないのが現状である。特に DLC への異種元素の添加は、硬く、化学的に安定

な DLC の特性を損なう可能性もあり、純粋な DLC の優れた特性をそのままに、DLC と基材との界面制御を利用して耐久性を向上するような研究が期待される。なお、イオン注入や複合成膜プロセス等の高価なプロセスを用いることで耐久性の向上は現状でも可能ではあるが、工業的応用のためには、簡便で安価、かつ保守管理が容易で、大面積化が可能なプロセスの開発が望まれる。さらに、実用化を考慮した場合には、製品や部品の使用状況に応じた評価方法の開発も必要になると考えられる。DLC の耐久性を向上させるためには、膜自体の高機能化技術に加えてプロセス開発も含めた詳細な研究の継続が必要である。

### 1.2.3 DLC の医療分野への応用

2005 年現在、日本の総人口の約 5 人に 1 人が 65 歳以上の高齢者となっている。医療関連産業分野は、将来さらなる高齢化社会を迎えるにあたり今後も市場規模の拡大が予想される。中でも、この分野における材料工学は目覚ましい発達を遂げている。金属材料ではチタン合金やステンレス合金が、高分子材料ではテフロンやポリカーボネート、その他の無機材料ではハイドロキシアパタイト、グラッシーカーボン等が実際に使用されている。使用目的にもよるが、このような医用材料には、耐久性、安定性、非毒性などの厳しい基準が要求される[1.98-1.100]。また、これらの不可欠要素に加え、必ずしも必須ではないが生体適合性が求められる場合が多い。なお、生体適合性は使用環境によって定義が異なる[1.101,1.102]が、本論文では、“生体組織と人工材料(DLC)の接触面が、使用されている期間内で物理的、化学的に安定していること”と定義する。

現在までに、医用材料表面へのコーティング技術の応用実績は限られている。これは、耐久性、安全性および生体適合性の高いコーティング材料の開発とそのプロセッシング技術が未成熟であることが一因として考えられる。その中でも、DLC は化学的に安定で、生体適合性を備えている可能性があることから、欧州を中心として医療機器への検討が始まっている[1.103]。例えば、カテーテルへの応用と臨床検討[1.5,1.103]に加え、人工心臓、人工弁、



金属ステント(血流を改善・治療する金属製の網状筒の器具)などの心臓血管領域への応用[1.5,1.100,1.104]、歯科口腔外科および整形外科領域のインプラント材への応用[1.6,1.105]が注目されつつある。欧州以外の諸外国におけるDLCの医療分野への検討は、現在のところ多くは確認されていないが、米国では、従来は炭化ケイ素コーティングを施していた人工股関節への利用が検討され、FDAの認可が待たれている[1.106]。

国内では、後述する薬事法上の規制によりDLCの応用が相当遅れているが、金属ステントやガイドワイヤー(カテーテルを目的部位に誘導するためのワイヤー器具)への応用が研究され始めている。上條ら[1.100]は、生体内に埋め込む金属ステントへのDLCの適用可能性を検討している。さらに、ポリカーボネート基材を対象に、フッ素を添加したDLCに着目した研究も進められており[1.107,1.108]、DLCの医療応用においては血小板とDLCとの相互作用を把握することが重要であるとの見解が示されている。また別の研究例として、DLCは生理食塩水中の境界潤滑で0.05以下のごく低い摩擦係数を示すとした報告[1.109]もあり、血液のつまりを防ぐ抗血栓性用途としてのチューブ内面や人工血管内面へのコーティングの可能性など、医療関連分野におけるDLCの期待は、今後もさらに高まるもの予想される。

一方、DLCを医療分野に応用するにあたっては、いくつかの解決すべき課題が残されている。以下に、主な3つの課題についてまとめる。

第1の課題は、DLCにおける生体適合性の評価方法および基準の統一化の必要性である[1.100,1.101]。例えば、DLCを血液中で使用する場合であれば、血液細胞が接触しないことが生体適合性の要件である場合と、早期に内皮細胞の接着と増殖が必要である場合の相反する特性のいずれもが、生体適合性の要件となる場合もある[1.101]。生体適合性の評価法・試験法については状況に応じたものを選択する必要があり、統一化が望まれる。DLCの生体適合性については、今後さらに活発な研究が行われると予想される。

第2の課題は、DLCが使用期間内で安定して存在しうること、すなわち耐久性の問題である。1.2.2項で述べたように、DLCの耐久性を向上させる多くの研究が行われているが、特に過酷な使用条件が要求される機械的用途

において、満足のいく耐久性は得られていないのが現状である。高い信頼性が要求される医療関連分野においても、今後も継続して取り組むべき技術的課題であるといえる。さらに、外科用医療器具に DLC を応用するにあたっては、使用後の洗浄および滅菌における耐久性の問題も挙げられる。医療現場における使用済みの医療器具に対する洗浄・滅菌は、院内感染防止など危機管理の点から、その重要性が近年見直されてきている。現在、医療現場ではさまざまな消毒剤や洗浄装置が用いられており、再利用が可能な医療器具にとって、化学的に過酷な条件下における耐久性が求められている。実際に医療現場では、鋼製器具類のアルカリ性洗浄剤による錆の発生や、ヨウ素系消毒剤による孔食の発生、固着した血液による孔食の発生が問題視されており[1.110]、化学的に安定な DLC においても消毒剤や洗浄・滅菌条件における安定性と耐久性の検証が必要である。

第3の課題は、日本国内における薬事法上の規制である。医療機器は、例えばピンセットからペースメーカーに至るまで、その種類によりリスクや使用形態が大きく異なる。2005年4月に施行された改正薬事法では、医療機器の国際的な名称を基に細分化し、この名称に応じたクラス分類の見直しが行われた[1.111]。クラス分類はリスクに応じて、人の生命や健康に影響を与える恐れが極めて低い「一般医療機器」、影響を与える恐れが比較的低い「管理医療機器」、重大な影響を与える「高度管理医療機器」に分けられる。改正薬事法上のリスクに応じた医療機器のクラス分類指標を Table 1-1 に示す[1.112,1.113]。なお、人体に影響を及ぼす可能性が高いクラスⅢ、Ⅳの医療機器（高度管理医療機器）にコーティング等の改良を施す場合には、製造販売に係る厚生労働大臣の承認に加えて、多くの費用と時間を投じて臨床試験（治験）を行う必要がある。治験は、場合によっては15年以上もの期間が必要とされる。国外において DLC の利用が検討されている人工心臓弁、ステント、カテーテルは、日本の薬事法上ではリスクが高い高度管理医療機器（クラスⅢ、Ⅳ）に分類される。これは、国内において国外のものと同様な医療機器に DLC を導入するにあたって障害となる。将来の高齢化社会や危機管理の点からも、国内において安全性と性能の高い医療機器を開発することが最も重要であるといえる。

Table 1-1 The classification of the medical equipment according to the risk on the Pharmaceutical Affairs Law in Japan (in Japanese)

リスクに応じた医療機器の分類			規制内容
クラス I	<b>不具合が生じた場合でも、人体へのリスクが極めて低いと考えられるもの</b> (例) X線フィルム、体外診断用機器、歯科技工用用品、鋼製器具類、救急絆創膏	一般医療機器	製造販売承認不要
クラス II	<b>不具合が生じた場合でも、人体へのリスクが比較的低いと考えられるもの</b> (例) 画像診断機器、電子式血圧計、消化器用カテーテル、コンドーム、歯科用合金	管理医療機器	販売届出 (登録機関による認証)
クラス III	<b>不具合が生じた場合、人体へのリスクが比較的高いと考えられるもの</b> (例) 人工呼吸器、透析器、放射線治療器、整形インプラント、バルーンカテーテル	高度管理医療機器	製造販売に係る大臣承認
クラス IV	<b>患者への侵襲性が高く、不具合が生じた場合、生命の危険に直結する恐れがあるもの。</b> (例) ペースメーカー、人工心臓弁、人工血管、ステント		

このような状況の中、特に第3の課題における取り組み易い解決策は、一般医療機器(クラスI)へのコーティングである。外科手術等で使用する鋼製器具類は、厚生労働省による医薬品・医療機器産業実態調査[1.114]によれば、2003年度で年間300億以上の売上高を有しており、その金額は2002年度に比較して年8%以上の増加傾向を示している。さらに、その品目数は1万点を越え、医療機器全体における品目数の20%以上を占めている。Fig.1-3に、各種の鋼製器具の例を示す。このような鋼製器具は、将来高齢化社会を迎えるにあたって市場規模の拡大が予想される。さらに近年、オープンMRIの手術においてチタン合金等による非磁性の器具が求められるなど、手術器具の多様化、高機能化が要求されている。このような観点から、鋼製器具はDLCの実用化のために最適な医療機器の一つであると考えられる。DLCの医療分野への応用は途についたばかりであるが、その進展は確実に広がっていくものと予想される。

### 1.3 DCプラズマイオン化蒸着法の提案

1.2節で述べてきたように、プラズマおよびイオンを用いた薄膜の作製手法の特徴を比較評価すると、プラズマ方式の簡便さや大面積化及び低コスト性に、イオンビーム方式の成膜制御性を備えた成膜手法が工業的に望まれていることが明らかとなった。また、DLCに関しては、工業的には一部実用化されているものの、基材との密着性や摩擦耐久性の観点から、切削・加工工具などの機械的用途に利用する場合においては必ずしも満足のいくものとはなっていない。機械的用途のための耐久性向上の技術は、新たな展開となる医療用鋼製器具へのDLCの応用においても重要な開発要素となる。DLCの高硬度、化学的安定性等の優れた特徴を生かしつつ、耐久性を向上させることが可能となれば、医療器具の保護膜としての利用が進展するものと考えられる。なお、本研究では、一般医療機器(クラスI)および管理医療機器(クラスII)をDLCコーティング応用のターゲットとした。とりわけ、その多くがクラスIに分類される鋼製器具類に着目してDLCの応用展開を検討していく。

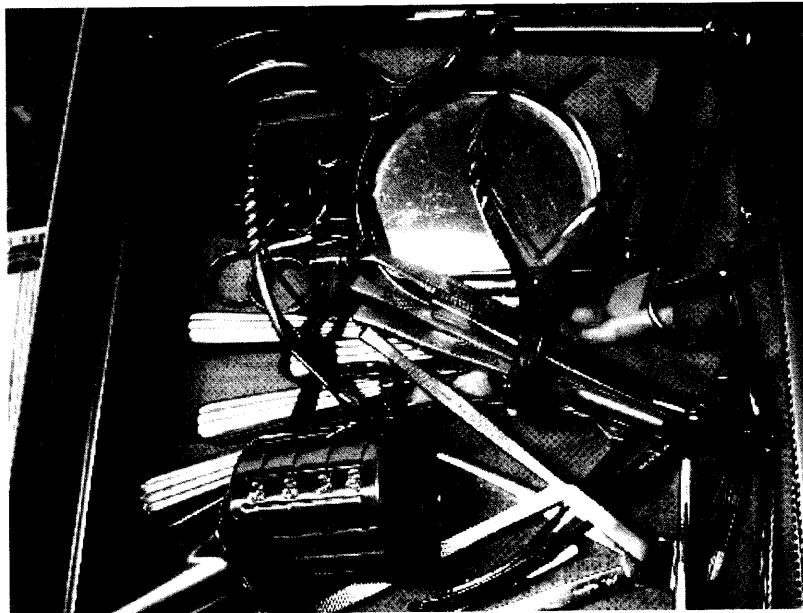
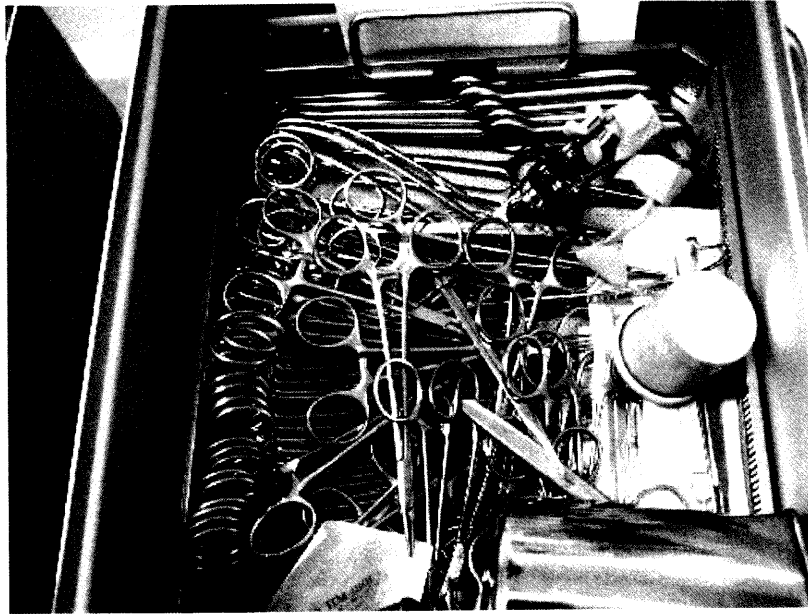


Fig. 1-3 Various surgical instruments.

以上のことを達成するための手法として、本研究では DC プラズマイオン化蒸着法を採用した。DC プラズマイオン化蒸着法は、工業的なプロセスとして確立している DC イオンプレーティング法を原理として、これに DC プラズマ CVD 法に基づいたイオン源を付加してプラズマの制御を可能にしている。これにより、成膜プロセスの制御性および安定性の向上が達成される。また、構造や化学結合状態、表面性状を精密に制御することが可能であり、多層膜や傾斜膜が容易に作製できるという利点もある。すなわち、従来の PVD プロセスでは通常困難であった多層化や傾斜化等の構造・組成制御による機械的特性の向上が期待できる手法である。また、数 100 eV 程度の比較的 low エネルギーのイオンを利用する DC プラズマイオン化蒸着法は、蒸着現象のみならず、スパッタリングやイオン注入現象をも活用することが可能であり、DLC と基材との密着性を向上できる可能性を秘めた手法であるともいえる。

このような DC プラズマイオン化蒸着法は、成膜条件をコントロールすることで比較的容易に硬質な DLC を合成できる可能性がある。イオン源の原料として用いられる炭化水素ガスは、工業化の観点から、ガスの相違による成膜速度の違いや安全性、環境への影響を考慮して選定する必要がある[1.115]。なお、炭化水素を原料とするために膜中には水素が混入するが、DC バイアス電圧を最適な条件に選ぶことで、膜中の水素原子を排除しつつ炭素原子の  $sp^3$  結合をより多く構成させることが可能である。これは得られる DLC の高硬度化に寄与する。また、成膜前に、原料ガスにアルゴンを用いて、イオンプレーティング法と同様のイオンボンバード効果による基材表面の汚染除去を図ることができる。これは、基材との密着性向上と膜の均一化に効果を発揮する。

さらに、工業的応用のためには、簡便で安価、大面積化が可能な手法であることが必要である。本法ではイオン源以外の装置の基本構造が DC イオンプレーティング法と同一であり、基本的には、真空容器(チャンバー)、DC バイアス印加電源にイオン源を備えていればよい。この単純な装置構成により、装置の作製費用をイオン注入装置の 5 分の 1 程度にまで抑えることが可能である。さらに、スケールアップが可能で保守管理が容易であり、工業的にも優

れたプロセスとなり得る。ただし、基材にDCバイアスを印加することが必要であり、絶縁物への薄膜作製は困難である。

当然のことながら、DCプラズマイオン化蒸着ではイオン照射の特性（イオン密度、強度、イオンの種類）が膜質に大きな影響を及ぼす。イオンが基材表面に衝突すると、イオンの入射エネルギーは表面原子のマイグレーションエネルギーに変換され、エネルギーの小さい、すなわち安定な格子位置までマイグレートして薄膜を形成していく。また、イオンの衝突によって格子位置にいた原子が動いて格子間に入り形成される欠陥は、凝縮核の形成を促進し、核形成密度が増大する。さらに、付着原子の合体や化合物合成の促進効果、あるいは付着した不純物原子の脱離促進効果も起こりうる。これらのイオン照射効果を考慮して、作製する薄膜や基材に応じた成膜条件を決定することが重要である。

以上のように、低エネルギーのイオンを利用するDCプラズマイオン化蒸着法は、硬質で耐久性の高いDLC作製に有効な手法と考えられ、工業化に寄与する表面高機能化プロセスとしての活用を提案する。

## 1.4 本研究の目的

本研究は、DLC 薄膜の密着性・機械的耐久性の改善を行なったものである。その主とする目的は、高硬度、低摩擦、化学的安定性等の優れた特性を維持しつつ、基材との高い密着性・耐久性を有するDLCを作製することのできるイオン化蒸着プロセスを確立することである。DC イオンプレーティング法とDCプラズマCVD法の特徴を兼ね備えた薄膜作製手法としてDCプラズマイオン化蒸着法を提案し、従来のPVDプロセスでは通常困難であった構造・組成制御による硬質DLCの密着性・耐久性の向上を図った。さらに、工業的応用に向けて、耐久性が求められる医療用鋼製手術器具へのDLCの応用をも目指した。

実際の研究内容としては、DLCの密着性・耐久性を改善するために、DCプラズマイオン化蒸着法にDLCと基材間の界面制御技術を組み合わせ、新しい炭素/ケイ素傾斜組成薄膜を創製し、この薄膜をDLCと基材との中

間層に適用した。成膜条件と構造・組成、ならびに機械的特性との相関関係を把握し、工業化に寄与する簡素な制御手法の開発を目指した。最終的に実用化に向けて、従来よりも耐久性が改善された DLC 系薄膜を一般医療機器(クラス I)に分類される鋼製手術器具に応用して、医療現場での利用を進めたものである。

以上のように、本研究は、DC プラズマイオン化蒸着法により、DLC と基材間の界面制御を活用した密着性・耐久性の改善手法、条件を解明することで、実用に供する密着性・耐久性を備えた DLC 薄膜の作製を行なうものである。さらに、DLC の医療器具への利用を進めることで、DLC 薄膜の工業的応用、機械的用途への展開の可能性を示すことを目指した。

## 1.5 本論文の構成

本論文は、成膜プロセスとして DC プラズマイオン化蒸着法を採用し、炭素/ケイ素傾斜組成薄膜を中間層に用いることで密着性・機械的耐久性に優れた DLC の作製に成功したものである。さらにこれの、医療用の鋼製器具への応用展開をも図った。具体的には、以下に説明する8章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景について述べた。さらに、これまでの研究と工業的応用として、プラズマおよびイオンを用いた薄膜の作製、DLC 薄膜、DLC の医療分野への応用についても述べ、本論文の位置付けを明確にした。このような背景およびこれまでの研究開発のもとで、本研究の目的ならびに意義を明らかにした。

第2章では、硬質な DLC 薄膜の作製に適した DC プラズマイオン化蒸着法の導入にあたり、その構成要素であるイオン源、基板治具、混合ガス源の仕様について詳細な検討を行い、それをもとに装置構成を決定した。次いで、製作した装置により、シリコンウェハ上に硬質な単層 DLC 薄膜を得ることを目的として成膜条件の検討を行った。DC バイアス電圧、反応ガス圧力、アノー



ド電流の条件が、DLC 薄膜硬さと結合構造に及ぼす影響について検討した。

第3章では、DLC の広範な基材への適用を目的として、DC プラズマイオン化蒸着法が傾斜組成薄膜の作製に適していることの検証を行なった。低コストで安全性の高いヘキサメチルジシロキサンおよびベンゼンを蒸発原料として、この混合比率を変化させるのみの簡便な手法により、新規な炭素/ケイ素 (C/Si) 傾斜組成薄膜の作製を試みた。作製した薄膜の微細構造を透過型電子顕微鏡および電子線回折により評価し、その組成および化学結合状態の深さ方向の変化を X 線光電子分光分析により解析した。さらに、傾斜薄膜の最表面構造についても調べ、DLC と基材の間の中間層としての傾斜組成薄膜の可能性を確認した。

第4章では、DLC の優れた特性を維持しつつ基材との密着性を向上させることを目的として、第2章で得られた DLC とシリコンウェハ、ステンレス基材の間に第3章で開発した傾斜組成薄膜を適用した。さらに、単層 DLC のみの場合および傾斜化のない単一組成の中間層を備えた DLC の場合との微構造や機械的特性に関する比較を行った。傾斜組成薄膜の硬さおよび化学結合状態の分析、積層化した DLC 系 2 層薄膜の硬さと構造評価、スクラッチ試験による密着性の検討を行い、傾斜組成薄膜の中間層としての有効性を検証した。

第5章では、医用材料等への用途拡大が期待されているチタン合金 Ti-6Al-4V の耐摩耗性を向上させることを目的として、この上に第4章でシリコンウェハやステンレス基材表面に作製した DLC 系 2 層薄膜の適用を試みた。ボールオンディスク試験およびスクラッチ試験により、得られた薄膜の耐摩耗性と密着性を評価し、さらに、2 層薄膜下層の傾斜組成層における組成変化および化学結合状態を調べ、耐摩耗性や密着性との因果関係を考察した。

第6章では、医療用器具の素材としても利用されている炭素工具鋼上に DLC 系 2 層薄膜を作製し、荷重 30 N、摺動サイクル数 300,000 サイクル以上の長期高負荷条件におけるボールオンディスク試験により、そのトライボロジー特性を評価した。さらに、ボールオンディスク試験後の DLC 系 2 層薄膜および摩耗相手材の摩耗痕における各生成物の構造を顕微ラマン分光分析により解析し、摩耗前後の膜構造変化の観点から 2 層薄膜の優れたトライボロジー特性と耐久性の要因を考察した。これにより、DLC 系 2 層薄膜の実用化に向けた展開への可能性を確認した。

第7章では、将来市場拡大が予想される医療関連分野に着目し、DLC 系 2 層薄膜の実用化のために最適な医療機器の一つと考えられる鋼製器具への応用展開を検討した。前章までに検討した構造・組成を傾斜的に変化させる成膜技術により DLC 系 2 層薄膜を作製し、その生体適合性を検討した。さらに、実際の医療現場における医師のニーズを把握し、手術用メス、手術用ハサミ(せん刀)および耳鼻科用器具等の鋼製器具に対して DLC 系 2 層薄膜のコーティングを行った。器具の切れ味性、耐久性の評価を行い、実際の医療現場での利用を進めた。

第8章は得られた主要な研究成果を総括する。本研究の成果は、DC プラズマイオン化蒸着法により、DLC と基材間の界面制御を活用した密着性・耐久性の改善手法、条件を解明することで、実用に供する密着性・耐久性を備えた DLC 薄膜の作製を達成したことである。さらに、DLC の医療器具への活用を進めたことで、DLC 薄膜の工業的応用、機械的用途への展開の可能性をも示すことができた。

## 参考文献

- [1.1] C. Weissmantel, K. Bewilogua, K. Breuer, D. Dietrich, U. Ebersbach, H. J. Erler, B. Rau and G. Reisse: *Thin Solid Films*, **96** (1982) 31.
- [1.2] R. Wei, P. J. Wilbur, A. Erdemir and F. M. Kustas: *Surf. Coat. Technol.*, **51** (1992) 139.
- [1.3] X. He, W. Wenzhi and H. Li: *J. Vac. Sci. Technol.* **A11** (1993) 2964.
- [1.4] 渋谷佳男, 杉山治, 真野毅, 中山洋: 静岡県プロジェクト研究中間報告書 (2004).
- [1.5] R. Hauert and U. Müller: *Diam. Relat. Mater.*, **12** (2003) 171.
- [1.6] A. Grill: *Diam. Relat. Mater.*, **12** (2003) 166.
- [1.7] 臼井博明: 材料の科学と工学, **42**, 1 (2005) 31.
- [1.8] P. Sigmund: *Phys. Rev.*, **184** (1969) 383.
- [1.9] R. V. Stuart and G. K. Wehner: *J. Appl. Phys.*, **35** (1964) 1819.
- [1.10] 和佐清孝: 薄膜化技術, 共立出版 (1992).
- [1.11] T. Hata, J. Kawahara and K. Toriyama: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22** (1983) 505.
- [1.12] T. Hata, H. Matsuda and S. Horita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994) 455.
- [1.13] T. Ono, C. Takahashi and S. Matsuo: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) 534.
- [1.14] P. J. Kelly and R. D. Arnell: *Vacuum*, **56** (2000) 159.
- [1.15] A. Matthews, K. S. Francey, A. S. James and A. Leyland: *Surf. Coat. Technol.*, **61** (1993) 121.
- [1.16] M. Zlatanovic, R. Belsevac and A. Kunosic: *Surf. Coat. Technol.*, **90** (1997) 143.
- [1.17] I. Safi: *Surf. Coat. Technol.*, **127** (2000) 203.
- [1.18] T. Ohwaki and T. Taga: *Appl. Phys. Lett.*, **54** (1989) 1664.
- [1.19] M. Matsuoka, K. Hoshino and K. Ono: *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 1768.
- [1.20] K. Deenamma Vargheese, G. M. Rao, T. V. Balasubramanian and S. Kumar: *Mater. Sci. Eng. B*, **83** (2001) 242.
- [1.21] D. M. Mattox: *Electrochem. Technol.*, **2** (1964) 295.
- [1.22] D. M. Mattox: *Thin Solid Films*, **53** (1978) 81.

- [1.23] Y. Murayama, K. Kashiwagi and M. Matsumoto: J. Phys. Soc. Japan, **31** (1971) 303.
- [1.24] Y. Murayama: J. Vac. Sci. Technol., **12** (1975) 818.
- [1.25] R. F. Bunshah, A. C. Raghuram: J. Vac. Sci. Technol., **9** (1972) 1385.
- [1.26] D. J. Sharp, J. K. G. Panitz and D. M. Mattox: J. Vac. Sci. Technol., **16** (1979) 1879.
- [1.27] I. Aoki, R. Fukutome and Y. Enomoto: Thin Solid Films, **130** (1985) 253.
- [1.28] 大竹輝徳, 真野毅, 桑野三郎, 沖猛雄:表面技術, **42**, 5 (1991) 535.
- [1.29] 桑野三郎, 真野毅, 沖猛雄:表面技術, **43**, 9 (1992) 852.
- [1.30] 桑野三郎, 真野毅, 沖猛雄:表面技術, **45**, 7 (1994) 700.
- [1.31] S. W. Ing Jr. and W. Davern: J. Electrochem. Soc., **112** (1985) 284.
- [1.32] S. Matsuo and M. Kiuchi: Jpn. J. Appl. Phys., **11** (1982) 726.
- [1.33] A. J. Perry, D. Vender and R. W. Boswell: J. Vac. Sci. Technol. **B9** (1991) 310.
- [1.34] K. Endo and T. Tatsumi: Appl. Phys. Lett., **68** (1996) 2864.
- [1.35] 三宅正司:応用物理, **70** (2001) 460.
- [1.36] 藤山寛:応用物理, **70** (2001) 572.
- [1.37] 白谷正治, 渡辺征夫:応用物理, **68** (1999) 533.
- [1.38] N. Sato: Bull. Ameri. Phys. Soc., **44** (1999) 75.
- [1.39] O. Takai and H. Sugimura: Proc. 1st Int. Conf. on Processing Materials for Properties, (1993) 1181.
- [1.40] Y. Y. Wu, Y. Inoue, H. Sugimura and O. Takai: Chem. Vap. Deposition, **8** (2002) 47.
- [1.41] 井上泰志, 齋藤永宏, 高井治:表面技術, **56**, 7 (2005) 379.
- [1.42] K. Teshima, Y. Inoue, H. Sugimura, O. Takai and A. Takano: Chem. Vap. Deposition, **10** (2004) 295.
- [1.43] S. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys., **24** (1985) 1130.
- [1.44] M. Yamashita: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) 721.
- [1.45] K. Miyake and K. Ohashi: Jpn. J. Appl. Phys., **32** (1993) 120.
- [1.46] S. Nagamachi: Appl. Phys. Lett., **62** (1993) 2143.

- [1.47] S. M. Rossmagel and J. J. Cuomo: *Thin Solid Films*, **171** (1989) 143.
- [1.48] G. Takaoka: *Thin Solid Films*, **157** (1988) 143.
- [1.49] H. Kitamura and Y. Masaki: *Proc. BEAMS 1992*, (1992) 375.
- [1.50] S. Aisenberg and Chabot: *J. Appl. Phys.*, **42** (1971) 2953.
- [1.51] A. C. Ferrari and J. Robertson: *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 14095.
- [1.52] J. Robertson: *Diam. Relat. Mater.*, **12** (2003) 79.
- [1.53] B. Bhushan: *Modern Tribology Handbook Vol. 2*, (2001) 891.
- [1.54] A. Grill: *Thin Solid Films*, **355-356** (1999) 189.
- [1.55] 三好和寿: 月間トライボロジー, **3** (2002) 46.
- [1.56] 山本尚之: ニューダイヤモンドフォーラム平成16年度第2回研究会講演要旨集 (2005) 12.
- [1.57] M. K. Fung, K. H. Lai, C. Y. Chan, I. Bello, C. S. Lee, S. T. Lee, D. S. Mao and X. Wang: *Thin Solid Films*, **368** (2000) 198.
- [1.58] 中谷正樹: ニューダイヤモンドフォーラム平成16年度第2回研究会講演要旨集 (2005) 3.
- [1.59] T. Tanaka, M. Yoshida, M. Shinohara and T. Takagi: *J. Vac. Sci. Technol.* **A20** (2002) 625.
- [1.60] 上田敦士, 中地正明, 後藤征司, 山越英男, 白倉昌: 三菱重工技報, **42**, 1 (2005) 42.
- [1.61] 木村加奈子, 島田厚, 池下正敏, 山手昇: *人工臓器*, **29** (2000) 127.
- [1.62] 田中章浩: *ニューダイヤモンド*, **12**, 4 (1996) 12.
- [1.63] 田中章浩: *真空*, **47**, 12 (2004) 820.
- [1.64] B. K. Tay, D. Sheeja, L. J. Yu: *Diam. Relat. Mater.*, **12** (2003) 185.
- [1.65] 稲川幸之助, 権田俊一監修: 薄膜作製応用ハンドブック, エヌ・ティー・エス (2003) 174.
- [1.66] X. Zhang, W. H. Weber, W. C. Vassell, T. J. Potter and M. A. Tamoe: *J. Appl. Phys.*, **83** (1998) 2820.
- [1.67] S. S. Camargoo Jr, R. A. Santos and W. Beyer, *Diam. Relat. Mater.*, **9** (2000) 658.
- [1.68] H. Mori and H. Tachikawa: *Surf. Coat. Technol.*, **149** (2002) 225.

- [1.69] M. Ban, M. Ryoji, S. Fujii and J. Fujioka: *Wear*, **253** (2002) 331.
- [1.70] B. Feng, D. M. Cao, W. J. Meng, J. Xu, R. C. Tittsworth, L. E. Rehn, P. M. Baldo and G. L. Doll: *Surf. Coat. Technol.*, **148** (2001) 153.
- [1.71] Rusli, S. F. Yoon, Q. F. Huang, J. Ahn, Q. Zhang, H. Yang, Y. S. Wu, E. J. Teo, T. Osipowicz and F. Watt: *Diam. Relat. Mater.*, **10** (2001) 132.
- [1.72] 三宅正二郎: *精密工学会誌*, **66**, 4 (2000) 539.
- [1.73] M. Hakovirta, R. Verda, X. M. He and M. Nastasi: *Diam. Relat. Mater.*, **10** (2001) 1486.
- [1.74] F. M. Freire Jr., M. E. H. Maia da Costa, L. G. Jacobson and D. F. Franceschini: *Diam. Relat. Mater.*, **10** (2001) 125.
- [1.75] A. Grill: *Surf. Coat. Technol.*, **94-95** (1997) 507.
- [1.76] C. Donnet: *Surf. Coat. Technol.*, **100-101** (1998) 180.
- [1.77] K. Baba and R. Hatada: *Surf. Coat. Technol.*, **103-104** (1998) 235.
- [1.78] K. Wazumi, Y. Koga and A. Tanaka: *Diam. Relat. Mater.*, **12** (2003) 1018.
- [1.79] K. Ogri and T. Arai: *Surf. Coat. Technol.*, **47** (1991) 710.
- [1.80] C. Donnet, J. Fontaine, T. Le. Mogne, M. Belin, C. Heau, J. P. Terrat, F. Vaux and G. Point: *Surf. Coat. Technol.*, **120-121** (1999) 548.
- [1.81] A. A. Voevodin, J. P. O'Neill and J. S. Zabinski: *Surf. Coat. Technol.*, **116-119** (1999) 36.
- [1.82] K. Miyosi, M. Murakawa, S. Watanabe, S. Takeuchi, S. Miyake and R. L. C. Wu: *Tribology Lett.*, **5** (1998) 123.
- [1.83] K. Miyosi, B. Pohlchuck, K. W. Street, J. S. Zabinski, J. H. Sanders, A. A. Voevodin and R. L. C. Wu: *Wear*, **225-229** (1999) 65.
- [1.84] L. Knoblauch-Meyer and R. Hauert: *Thin Solid Films*, **338** (1999) 172.
- [1.85] 鈴木泰雄: *精密工学会誌*, **66**, 4 (2000) 523.
- [1.86] 行村建: *表面技術*, **52**, 6 (2001) 438.
- [1.87] 瀧上健児, 和住光一郎, 上松和夫, 佐々正: *石川島播磨技報*, **43**, 4 (2003) 109.
- [1.88] A. Tanaka, M. Suzuki and T. Ohana: *Tribology Lett.*, **17** (2004) 917.
- [1.89] D. Neerinck, P. Persoone, M. Sercu, A. Goel, D. Kester and D. Bray: *Diam.*

- Relat. Mater., **7** (1998) 468.
- [1.90] D. Neerincx, P. Persoone, M. Sercu, A. Goel, C. Venkatraman, D. Kester, C. Halter, P. Swab and D. Bray: *Thin Solid Films*, **317** (1998) 402.
- [1.91] O. Wanstrand, R. Fella and N. Axen: *Surf. Coat. Technol.*, **94-95** (1997) 469.
- [1.92] C. Rincon, G. Zambrano, A. Carvajal, P. Prieto, H. Galindo, E. Martinez, A. Lousa and J. Esteve: *Surf. Coat. Technol.*, **148** (2001) 277.
- [1.93] D. Y. Wang, C. L. Chang and W. Y. Ho: *Surf. Coat. Technol.*, **111** (1999) 123.
- [1.94] M. Suzuki, T. Ohana and A. Tanaka: *Diam. Relat. Mater.*, **13** (2004) 2216.
- [1.95] 馬場恒明, 畑田留理子: *表面技術*, **52**, 6 (2001) 449.
- [1.96] K. Jia, Y. Q. Li, T. E. Fischer and B. Gallois: *J. Mater. Res.*, **10** (1995) 1403.
- [1.97] H. Ronkainen, J. Likonen, J. Koskinen and S. Varjus: *Surf. Coat. Technol.*, **79** (1996) 87.
- [1.98] 筏義人: *生体材料学*, 産業図書 (1994).
- [1.99] 筏義人, 水町浩監修: *表面処理技術ハンドブック*, エヌ・ティー・エス (2000) 870.
- [1.100] 上條亜紀, 長谷部光泉, 斎藤俊哉, 饒平名智士, 高橋孝喜, 鈴木哲也: *ニューダイヤモンドフォーラム平成16年度第2回研究会講演要旨集* (2005) 9.
- [1.101] 岸田晶夫: *材料の科学と工学*, **42**, 4 (2005) 194.
- [1.102] J. H. Boss, D. L. Weiss (Ed.): *Biomaterials and Bioengineering Handbook*, Marcel Dekker, Inc. (2000).
- [1.103] 中東孝浩, 權田俊一監修: *薄膜作製応用ハンドブック*, エヌ・ティー・エス (2003) 1330.
- [1.104] A. Schroeder, G. Francz, A. Bruinink, R. Hauert, J. Mayer and E. Wintermantel: *Biomaterials*, **21** (2000) 449.
- [1.105] D. P. Dowling, P. V. Kola, K. Donnelly, T. C. Kelly, K. Brumitt, L. Lloyd, R. Eloy, M. Therin and N. Weill: *Diam. Relat. Mater.*, **6** (1997) 390.
- [1.106] A. Grill: *Diam. Relat. Mater.*, **12** (2003) 170.
- [1.107] 斎藤俊哉, 長谷部光泉, 松岡義明, 饒平名智士, 上條亜紀, 高橋孝喜, 鈴木哲也: *NDF 第18回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集* (2004) 32.

- [1.108] 饒平名智士, 長谷部光泉, 斎藤俊哉, 松岡義明, 上條亜紀, 高橋孝喜, 鈴木哲也: NDF 第 18 回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集 (2004) 128.
- [1.109] S.Miyake: Proc. 26th LEED-LYON Synp. on Tribology, (2000) 559.
- [1.110] 佐藤達明: 医科器械学, **73**, 10 (2003) 659.
- [1.111] 厚生労働省編: 平成 17 年度版厚生労働白書 (2005) 353.
- [1.112] 厚生労働省医薬管理局提供資料: 改正薬事法のポイント —承認・認証制度及び販売規制— (2005).
- [1.113] 宇佐美光司: 第 6 回富士山麓医療関連機器製造者等交流会講演資料 (2004).
- [1.114] 厚生労働省編: 平成 15 年度医薬品・医療機器産業実態調査 (2003)
- [1.115] T. Ohana, T. Nakamura, M. Suzuki, A. Tanaka and Y. Koga: Diam. Relat. Mater., **13** (2004) 1500.



## 第2章

# DCプラズマイオン化蒸着法による 硬質DLC薄膜の作製と評価

### 2.1 緒言

序論で述べてきたように、イオンプレーティングに代表されるプラズマ方式の簡便さと低コスト性に加え、イオンビーム方式の成膜制御性を備えた成膜プロセスの開発が工業的に望まれている。DCプラズマイオン化蒸着法は、DCイオンプレーティング法を原理としているが、これにプラズマCVD法に用いられるようなイオン源を付加することで、成膜制御性を向上できる可能性がある。装置の基本構造がイオン供給部以外はDCイオンプレーティング法と同一となるため、装置構成も単純である。基本的には、真空チャンバー内にDCバイアスを印加する基材治具と簡素なイオン源を備えていればよく、この単純な構成は基材治具の大面積化や保守管理を容易にし、工業的にも優れたプロセスである。

一方、DLC薄膜は、序論でも述べたように高硬度、低摩擦等の優れた特性を備え、その実用化が進みつつある[2.1,2.2]。しかし、硬質であるがゆえに密着性・耐久性に劣る欠点を持っている。この改善策としてDLC中への異種元素の添加等が試みられているが、硬質、低摩擦等のDLCの優れた機械的特性の低下が懸念される[2.3-2.5]。DLCの工業的応用のためには、DLCの機械的特性を低下させることなく耐久性を向上させる技術開発が求められている。

本章では、硬質なDLCの作製を可能とする成膜制御性に優れたDCプラズマイオン化蒸着装置の製作にあたり、その構成要素であるイオン源、基材治具、混合ガス源の仕様について詳細な検討を行い、それをもとに装置構

成を決定した。次いで、この装置により、硬質な単層 DLC 薄膜を得ることを目指して成膜条件の検討を行った。成膜条件の最適化においては、筆者らが行ってきた DC イオンプレーティングに関する研究成果 [2.6, 2.7] を活用し、DC バイアス電圧、反応ガス圧力、イオン源のアノード電流の条件が、DLC 薄膜硬さと結合構造に及ぼす影響を明らかにした。

## 2.2 硬質 DLC 薄膜の作製に適した DC プラズマイオン化 蒸着装置の製作

### 2.2.1 イオン源および基材冶具

#### 1) イオン源

成膜制御性に優れたイオン化蒸着装置の製作には、プラズマの制御が容易なイオン源が要求される。本装置のイオン源は、アノードとカソード(フィラメント)により構成され、アノード電極とフィラメントの形状、位置関係の最適化により [2.8]、発生するプラズマとイオンの制御性・安定性を向上させている。熱フィラメントから放出される熱電子を励起に用い、カソードとアノード電極間で原料ガスと電子の衝突によりアーク放電プラズマを発生させ、原料ガス分子をイオン化する。このときのプラズマ密度は約  $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  であり、通常のグロー放電による成膜プロセスよりも5桁以上も高いプラズマ密度である。これにより、本イオン源はプラズマ中の中性粒子のほとんどをイオン化することができる。同時に、イオン源で発生したイオンおよび熱電子により、真空チャンバー内のイオン源と基材の間に DC プラズマ放電(イオンビーム)の発生を誘起する。このチャンバー内でのプラズマ密度は約  $10^{11} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  である。Fig. 2-1 にイオン源の概念図および実際の外観写真(保護カバーを外した状態)を示す。本図により、イオン源は基本的にアノードとフィラメントのみで構成される単純な構成であることが理解される。イオン源に DC 放電を採用した理由は、RF 放電に比べてプラズマエネルギーの分布関数が鋭くなり、目的とする炭素の  $sp^3$  および  $sp^2$  結合を生成するためのエネルギーをより多く発生させることが

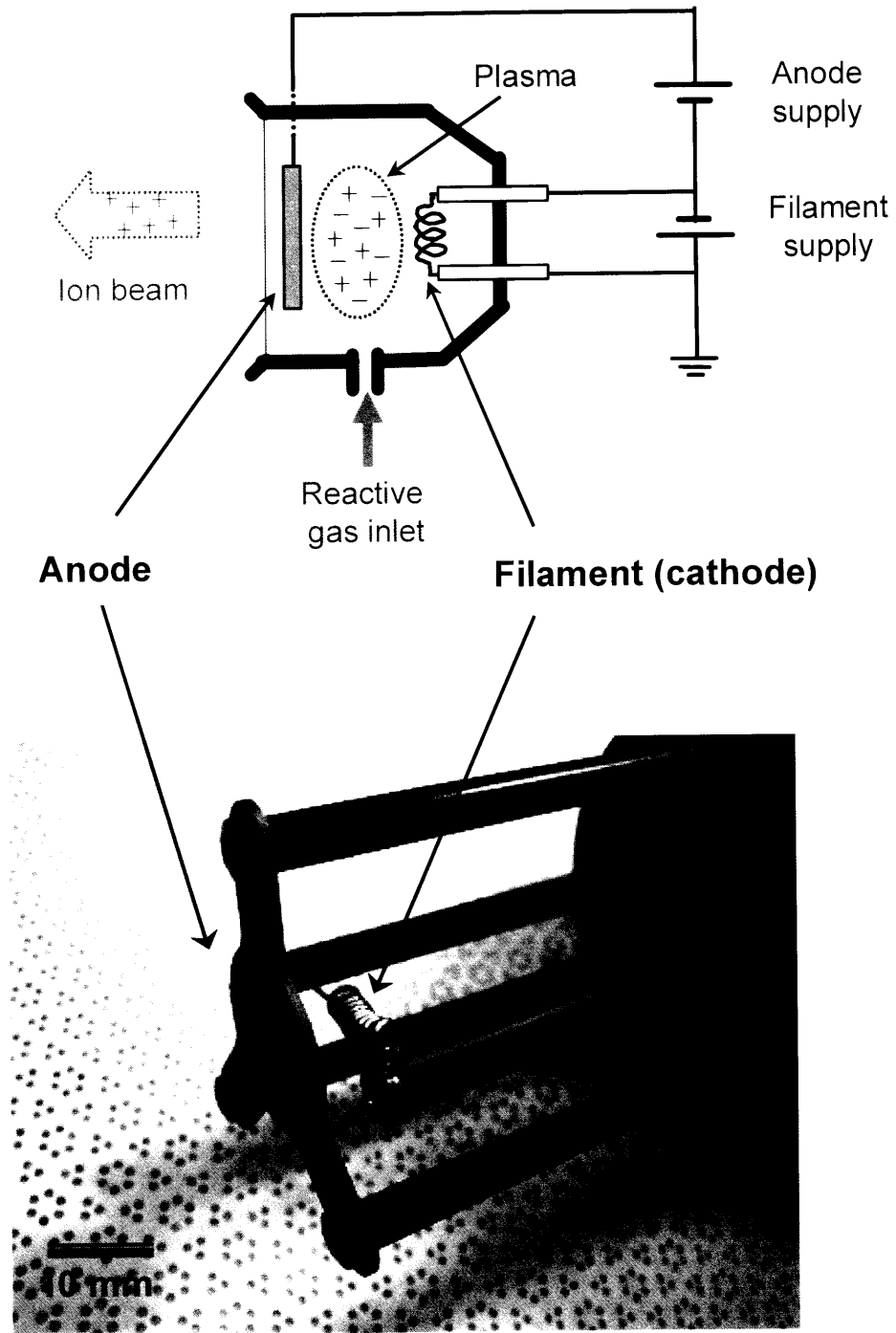


Fig. 2-1 Schematic illustration and a photo of the ion generation chamber.

期待できる点である。また、本イオン源は気体原料を利用するために、ドロップレットやピンホール等が低減した良質な薄膜が得られる特徴を備える。なお、本イオン源で発生したイオンは質量分離をしていないため、数種類の混合イオンが基材に供給される。

## 2) 基材治具

上述したように、イオン源はDCプラズマCVD法に類似しているが、イオンを基材側へ加速すること(イオン照射)により膜質に影響を及ぼす点がプラズマCVD法とは異なり、これがイオンプレーティングを基本とするDCプラズマイオン化蒸着法の大きな特徴でもある。このイオン照射効果を最大限に発揮させるために、基材治具はイオン源に垂直に対向して配置する平板型とした。基材治具は可能な限り成膜範囲を大きく取れるように設計し、その有効成膜範囲は200 mm × 200 mmとした。この結果、第7章で成膜を検討する各種医療器具や機械用途としての切削工具など、実製品にも適用できるサイズとなっている。また膜厚の均一性を図るため、治具は基材面に対し水平に往復運動(揺動)させる機構を採用した。これにより、200 mm × 200 mmの有効範囲内における膜厚精度は2 μmの膜厚で±10%以内となっている。

基材治具には、0～-3000 Vまでの負のバイアス電圧が印加できるように設計した。この負バイアスは、イオン源、あるいはチャンバー内のDCプラズマ中で発生したイオンを基材側に引き込む役目をする。この基材に引き込まれるイオンは、基材上で分解・再結合を繰り返しながら構造と組成が制御された薄膜を堆積する。Fig. 2-2は、治具に印加される基材電流がDLCの成膜速度に及ぼす影響を調べた結果である。反応ガスには後述するベンゼンを用いた。基材電流と成膜速度は明らかな相関が示されており、本装置が成膜制御性に優れていることを裏付けている。本装置では、平板型の治具配置により、イオン源で発生したイオンは、ほぼ直線的に基材治具に入射すると考えられるので、基材電流は治具の全面積に入射するイオンの総量を表すことになる。すなわち、成膜プロセス中の基材電流値から、基材に入射するイオンの量を把握することができる。

さらに、イオンプレーティング法を原理とするDCプラズマイオン化蒸着法は

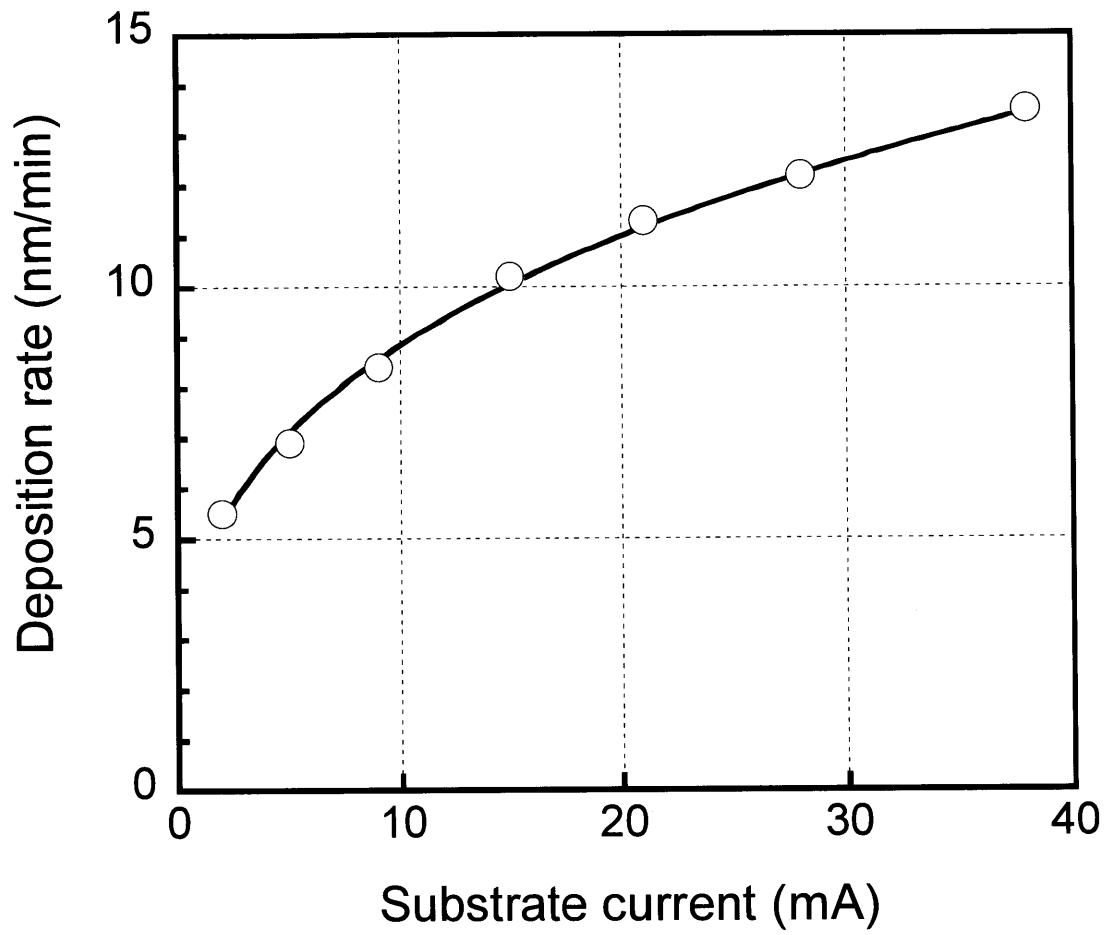


Fig. 2-2 Influence of the substrate current on the deposition rate.

プロセス温度の低温化が図られ、基材の温度上昇を200℃以下に抑制することができる。鉄鋼材料、チタン合金など実用金属の強度低下や熱変形は抑えられ、高精度な成膜が可能である。

## 2.2.2 混合ガス源

ガス源は単層のDLC薄膜を作製する場合には1種類のみでよいが、構造と組成が制御された多層・傾斜薄膜等を作製するためには2種類以上のガスの混合が必要となる。本項では、まずDLCを作製するためのガス源の選定について述べ、次に傾斜組成薄膜等を作製するための混合ガス源の選定と構成について述べる。

DLCを作製するためのガス源は工業的応用の観点から、安価で取り扱いが容易な炭化水素系原料であることが求められる。一般的にDCあるいはRFプラズマCVD法でDLCを作製する場合には、主としてメタン( $\text{CH}_4$ )が原料として用いられている[2.9-2.11]。イオンの照射効果を積極的に利用するDCプラズマイオン化蒸着法では、メタンよりもイオン化エネルギーが低い炭化水素系の蒸発原料の選定が重要である。炭化水素原料の中でも、ベンゼン( $\text{C}_6\text{H}_6$ )およびアセチレン( $\text{C}_2\text{H}_2$ )のイオン化エネルギーは各々9.24 eV、9.30 eV [2.12,2.13]であり、メタンのイオン化エネルギー(13.0 eV)[2.12]と比較して低く、DLC作製のガス源の候補として挙げられる。このうち筆者は、ベンゼン原料がアセチレンの2倍程度の成膜速度を備えていることを予備実験により確認している。この理由としては、 $\text{C}_6\text{H}_6$ および $\text{C}_2\text{H}_2$ の分子量の差によるものと考えている。また、ベンゼンは常温では液体として存在するため取り扱いも容易である。結果として、本研究では生産性と取り扱いの容易さを考慮して、ベンゼンをガス源に採用した。ベンゼンは密閉容器内で気化後、気化したガスの流量をマスフローコントローラー(MFC)により精密に制御して真空チャンバーへ導入できるような仕様とした。

次に、第3章で試みる傾斜組成薄膜を作製するためのガス源を検討した。1.2.2項で述べたように、鉄鋼等の実用金属材料とDLCとの密着性向上のためには、ケイ素や炭化ケイ素、チタン等の中間層の挿入が有効である

[2.14-2.16]。本研究では、これらの物質を含め傾斜組成化の候補となるガス源を調査した。広範な工業的応用の観点から、半導体用特殊ガスのような毒性・危険性を伴わないこと(除害設備が不要なこと)、保管が容易なこと、イオン化エネルギーが低いこと、望ましくは常温で液体であることの条件を重視した。その結果、以下の3種類のケイ素化合物系原料を選定した。

- ・ヘキサメチルジシロキサン( $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ : HMDSO)
- ・ヘキサメチルジシラザン( $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{NH}$ : HMDSN)
- ・ヘキサメチルジシラン( $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2$ : HMDS)

これらの原料はいずれも第四類第一石油類の危険物区分に該当するが、ベンゼンと同様に密閉容器を用いることで使用中に大気放出することはなく安全性に問題はないと考えられる。この中でも、ヘキサメチルジシロキサンは他の2つの原料に比較して製品価格が5分の1以下でコスト的に有利であり、また他のガスが有するとされる感作性(皮膚・気管等を刺激し、アレルギー様症状を起こす性質)も認められない。結果として、本研究では処理コストが抑えられ、かつ安全性の高いヘキサメチルジシロキサンを混合ガス源に採用した。なお、ヘキサメチルジシロキサンにはシロキサン結合に由来する酸素が含まれるが、膜中への酸素混入の影響については第4章で考察する。ヘキサメチルジシロキサンは常温では液体であるため、チャンバーへの供給方法はベンゼンと同様とし、その流量はMFCにより精密に制御した。Fig. 2-3に、ヘキサメチルジシロキサンおよびベンゼン供給源の外観写真を示す。第3章で試みる傾斜組成薄膜の作製においては、各々の供給源に備えられたMFCにより流量を調整することで、混合比率が制御されたガスがチャンバーに供給される仕様とした。

### 2.2.3 装置構成

以上のように、イオン源、基材治具および混合ガス源の検討によって、最終の装置構成を決定した。Fig. 2-4は、イオン源、基材治具および混合ガス供給口の各構成要素を組み込んだ真空チャンバーの最終構成図である。図中のイオン源はDCプラズマ放電の発生を誘起し、原料ガスをイオン化する

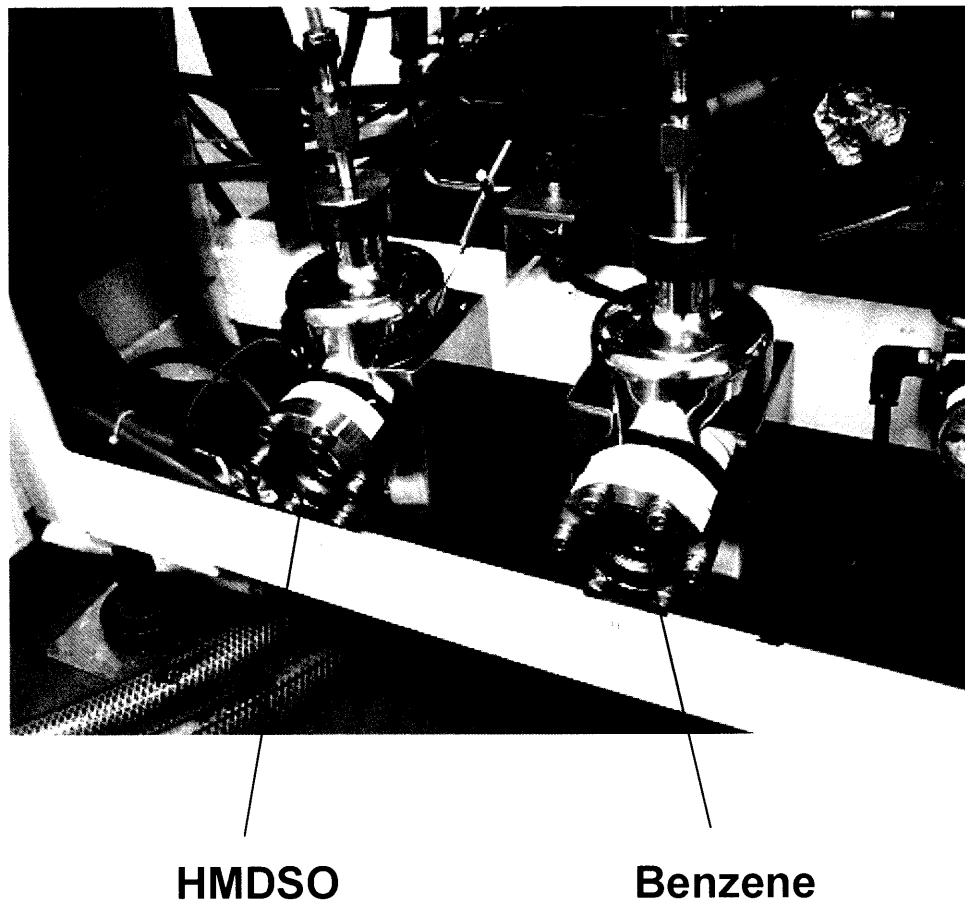


Fig. 2-3 Source material bottles of hexamethyldisiloxane and benzene.



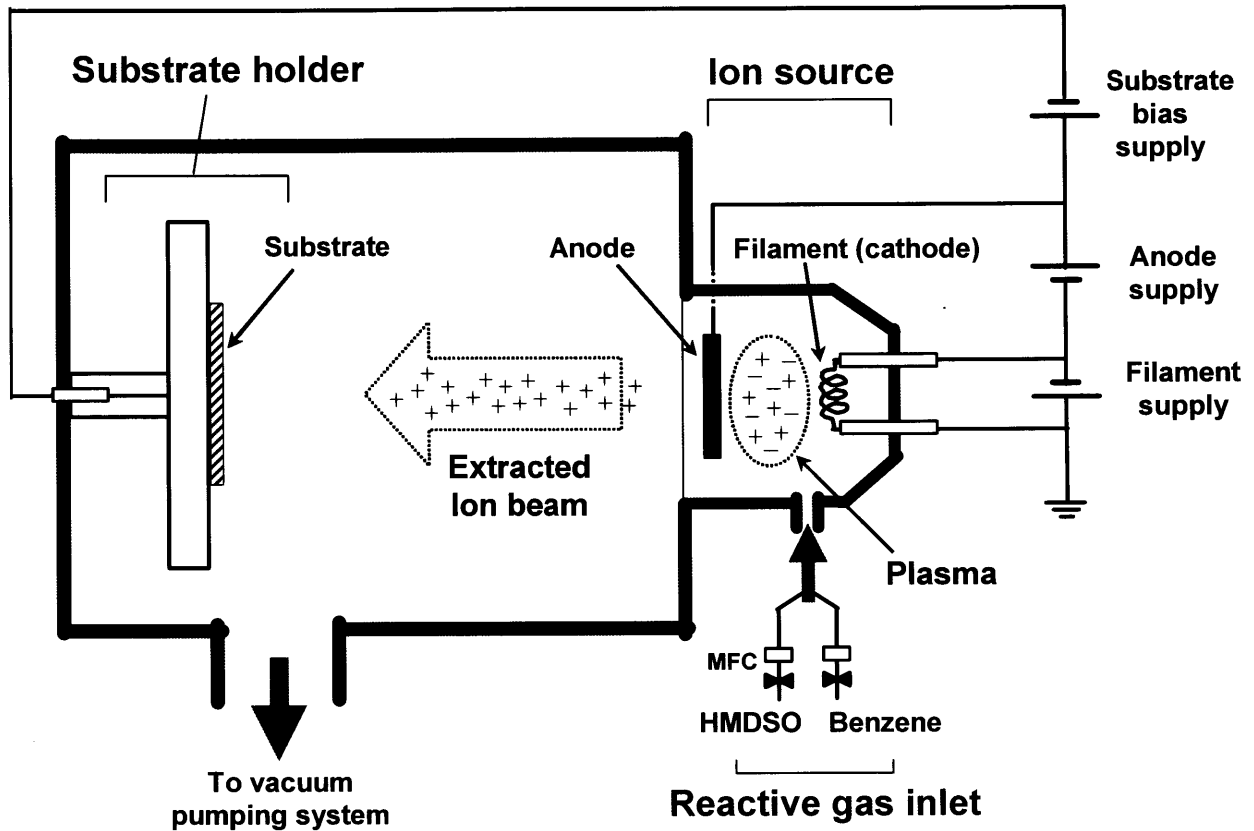


Fig.2-4 Schematic illustration of the process chamber of the DC plasma-induced ionization deposition apparatus.

る。図左側の基材治具に負バイアスを印加することで、イオンはイオン源から引き出されて基材側へ加速される。基材に到達するイオンは、表面上で反応・再結合して、DLC薄膜や構造・組成が変化した多層膜・傾斜組成膜を堆積することができる。

Table 2-1 に製作した装置の主な仕様をまとめた。基材治具は、実際の製品にも適用できるサイズであり、さらに基材面に対し水平方向に揺動することで膜厚の均一化を図っている。また、比較的大容量の真空チャンバーのため、排気ポンプにはロータリーポンプおよび排気速度 1800 L/sec のターボ分子ポンプを用いている。DCプラズマイオン化蒸着装置全体の外観およびチャンバー内の様子を Fig. 2-5 示す。主としてイオン源と基材治具により構成され、装置が簡素化されていることがわかる。以上のように、DCプラズマイオン化蒸着法は、DCイオンプレーティング法を原理としているため装置構成も単純であり、基材治具の大面積化が可能となっている。次節に、この装置により、硬質な単層DLC薄膜の作製と成膜条件の検討を行った結果を示す。

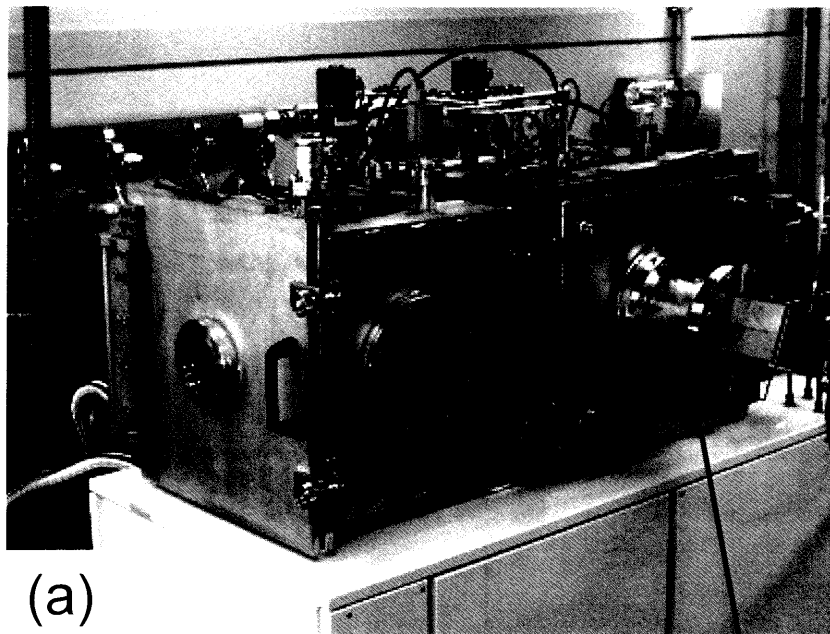
## 2.3 硬質DLC薄膜の作製と評価

### 2.3.1 実験方法

ガス源には、2.2.2項で述べたようにベンゼン(純度99.9%以上)を用いた。本章では、基材として実用金属材料を適用する前に、品質が安定しDLCとの密着性も保持できるシリコンウェハ(n型;(100)面;34 mm×34 mm×0.5 mm)を用いた。真空チャンバー内を $10^{-5}$  Paオーダーの圧力まで真空排気した後、基材表面をアルゴン(Ar)イオンのボンバードメントにより20分間クリーニングした。DLC成膜は、基材に印加するDCバイアス電圧、イオン源のアノード電流および反応ガス圧力の条件を変化させて実験を行った。フィラメント電流は30 Aに固定した。成膜速度は接触式表面粗さ計(Taylor Hobson社製 Talysurf-S4C)で測定した膜厚を成膜時間で除することで算出した。成膜時間を120 minから240 minの間で制御して、得られるDLCの膜厚を $1.5 \pm 0.1 \mu\text{m}$ となるようにした。

Table 2-1 Specification of the DC plasma-induced ionization  
deposition apparatus for DLC-based films

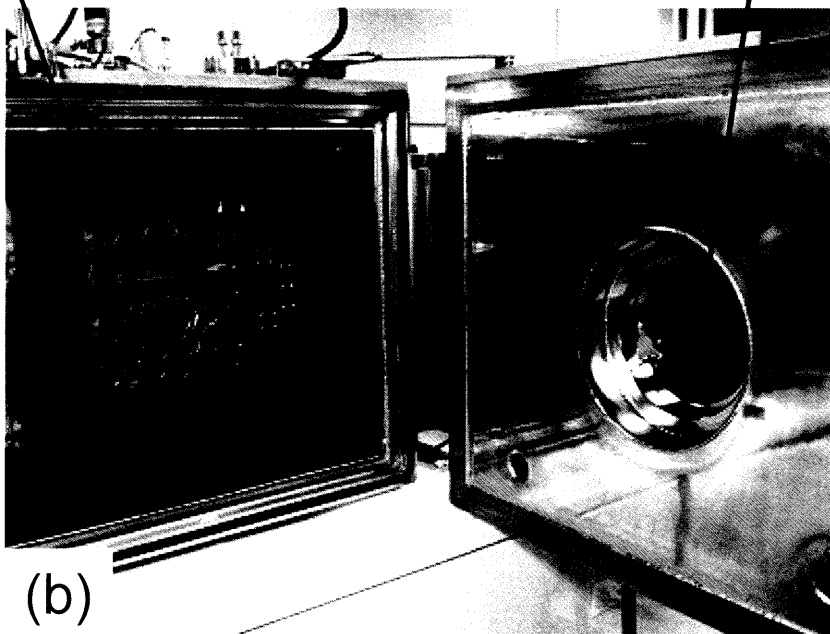
Process chamber area (mm)	540 × 450 × H450
Deposition area (mm)	200 × 200
Anode-substrate distance (mm)	180
Source gasses	Benzene and HMDSO
Ultimate pressure (Pa)	$5.6 \times 10^{-5}$
Working pressure (Pa)	$6.7 \times 10^{-2} \sim 6.7$
Vacuum pumping system	Turbo molecular pump + Rotary pump
Optional Units	RF sputtering unit



(a)

**Substrate holder**

**Ion source**



(b)

Fig. 2-5 Appearances of the (a) DC plasma-induced ionization deposition apparatus and (b) its process chamber.

DLCの表面硬さは、ナノインデンテーション硬さ試験機(CSM社製NHT)により、ビッカース型のダイヤモンド圧子を用いて、最大荷重5.0 mN、負荷・除荷速度10 mN/minの条件で測定した。膜断面は、走査型電子顕微鏡(SEM:日本電子(株)製JSM-6300)により観察した。また、得られたDLCの構造は、ラマン分光分析装置(Renishaw社製JRS-SYSTEM3000)を用いて解析した。

### 2.3.2 実験結果および考察

DCプラズマイオン化蒸着では、基材のDCバイアス電圧を最適な条件に選ぶことで、膜中の水素原子を排除しつつ $sp^3$ 結合を構成させることができ、DLCの高硬度化を図れる可能性がある。なお、本実験では実用金属であるステンレス基材(SUS420J2)を用いた成膜も試みたが、試験に耐え得る十分な密着性が得られなかった。Fig. 2-6に、ナノインデンテーション硬さおよび成膜速度に及ぼすDCバイアス電圧の影響を示す。アノード電流は0.30 Aとした。この結果から、DLCの硬さはバイアス電圧の増加にともなって上昇する傾向にあり、バイアス電圧が-1500 Vで硬さは33 GPaに達している。なお、ここでのバイアス電圧値はプロセス上のパラメーターであり、実際に堆積した薄膜に印加される電圧とは異なる。イオン化蒸着法により得られる実用上のDLCの硬さは15~30 GPa程度であるとされ[2.2,2.17]、本研究におけるDCプラズマイオン化蒸着ではこれを上回る硬質な単層DLCを作製できることが確認された。この要因として、2.2.1項で示したような平板型の治具配置が考えられ、これがイオンの照射効果を向上させたものと推察する。なお、バイアス電圧を-2500 Vまで上昇させると硬さは28 GPa程度にまで低下している。Fig. 2-7はバイアス電圧が(a)-1500 Vと(b)-2500 Vの条件で作製したDLCの断面SEM観察結果である。-2500 Vでは、-1500 Vと比較してDLCと基材界面付近の膜質が非常に粗くなっている様子がわかる。杉村、高井[2.18]は、アークイオンプレーティング法によるアモルファスカーボン(a-C)薄膜の作製において、適度なバイアスによるイオン衝撃は薄膜の硬さ向上に寄与するが、必要以上のバイアス増加は過剰なイオン衝撃により、a-C薄膜の硬さ低下を

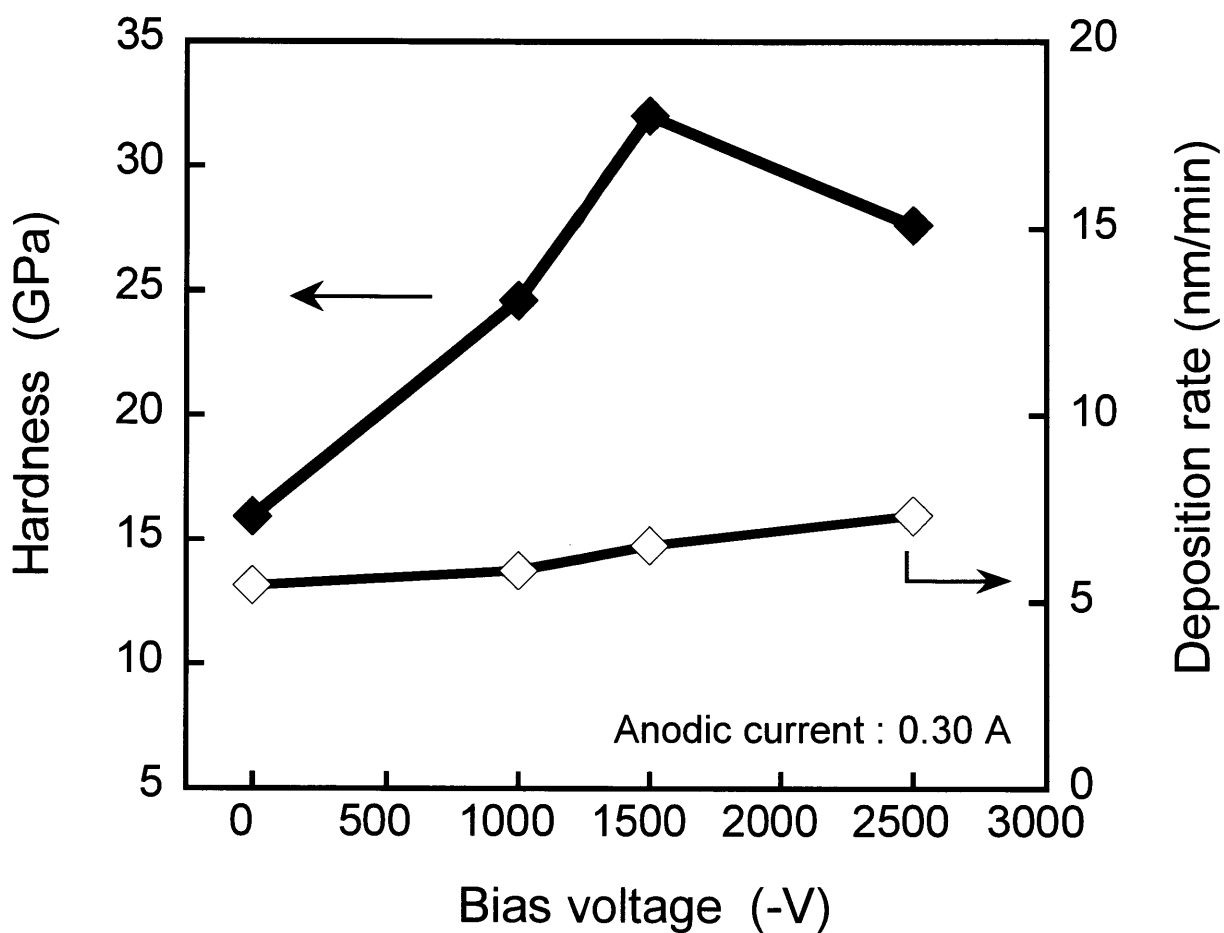
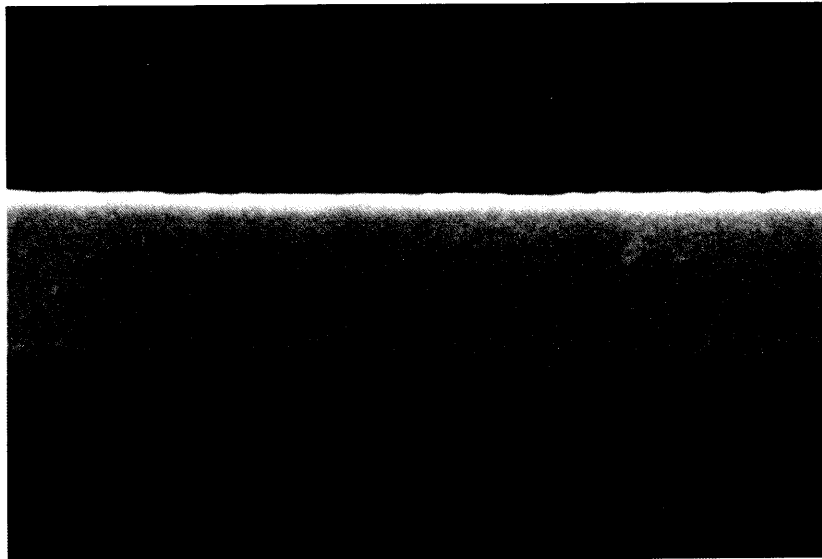


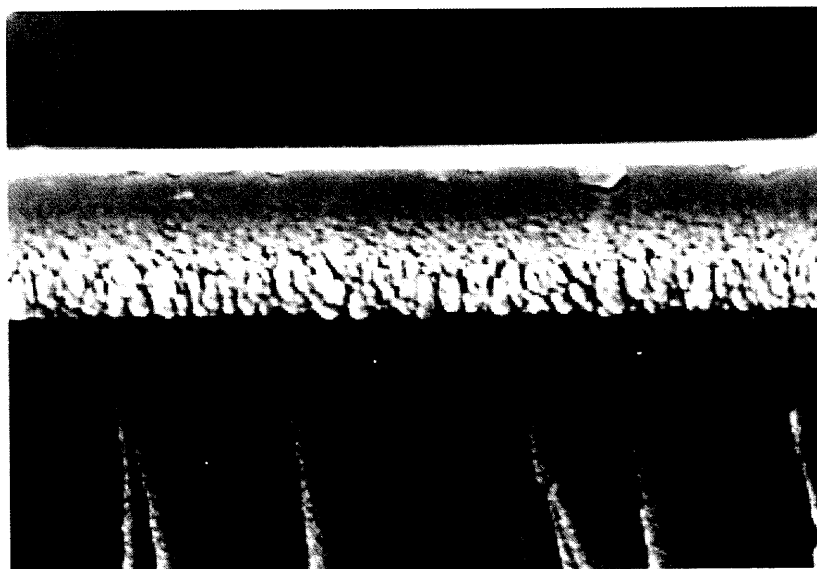
Fig. 2-6 Influence of the bias voltage on the nanoindentation hardness and the deposition rate of the DLC films.

**(a) -1500 V**



1 μm

**(b) -2500 V**



1 μm

Fig. 2-7 Cross-sectional SEM images of the DLC films deposited when the bias voltages were (a) -1500 V and (b) -2500 V.

もたらすとしている。本研究においても-2500 V のバイアス電圧による過度なイオン衝撃が膜質を劣化させ、結果として硬さの減少をもたらしたものとする。以上の結果から、本研究において硬質な DLC を作製するための DC バイアス電圧は-1500 V が適切であると考えられる。

次に、硬さおよび成膜速度に及ぼす反応ガス圧力の影響を調べた。Fig. 2-8 に、この結果を示す。アノード電流は 0.30 A、バイアス電圧は-1500 V とした。硬さは 0.15 Pa で 32 GPa に達し、その後はガス圧力の増加にともなって硬さは低下する傾向にある。また、成膜速度は反応ガス圧力にともない上昇している。反応ガス圧力の増加は、チャンバー内のイオンやラジカル量の増加につながることから、成膜速度が上昇したものと考察する。

次いで、アノード電流が硬さおよび成膜速度に与える影響を調べた。Fig. 2-9 にこの結果を示す。バイアス電圧および反応ガス圧力は、Fig. 2-6 および Fig. 2-8 で最も高い硬さを示した-1500 V、0.15 Pa とした。アノード電流が 0.35 A において DLC の硬さは 34 GPa と極めて高い値を示したが、アノード電流がさらに上昇すると硬さは低下する傾向にある。また、成膜速度は 0.35 A の 6.0 nm/min から、0.80 A での 13 nm/min 程度へと倍増している。この要因を調べるために、アノード電流による DLC 構造の変化をラマン分光分析により解析した。Fig. 2-10 にこの結果を示す。図(a)の 0.35 A および図(b)の 0.80 A の条件で得られたラマンスペクトルは、 $1500\text{ cm}^{-1}$  から  $1600\text{ cm}^{-1}$  付近を頂点とする左右非対称な硬質 DLC 特有のピークを示している。これを2成分のガウス関数を用いて波形分離した結果 [2.19]、 $1550\text{ cm}^{-1}$  付近の G-peak と、 $1390\text{ cm}^{-1}$  付近の D-peak が得られた。G-peak については、(b)は(a)よりも高波数側にシフトした。一般に  $\text{sp}^2$  クラスタサイズが増加すると、G-peak は高波数側にシフトすることが知られており [2.19-2.21]、この結果は、(b)は(a)よりも  $\text{sp}^2$  性の高い DLC であることを示している。すなわち、Fig. 2-9 で確認されたアノード電流の上昇による硬さの低下は、薄膜の  $\text{sp}^2$  性の増加によるものといえる。また、アノード電流上昇による成膜速度の増加は、DC プラズマイオン化蒸着の成膜過程におけるプラズマ密度の増加に起因するものとする。過度なアノード電流の上昇は原料ガスの分解反応を促進させ、結果として作製した DLC 薄膜の  $\text{sp}^2$  性を増加させたものと考えられる。



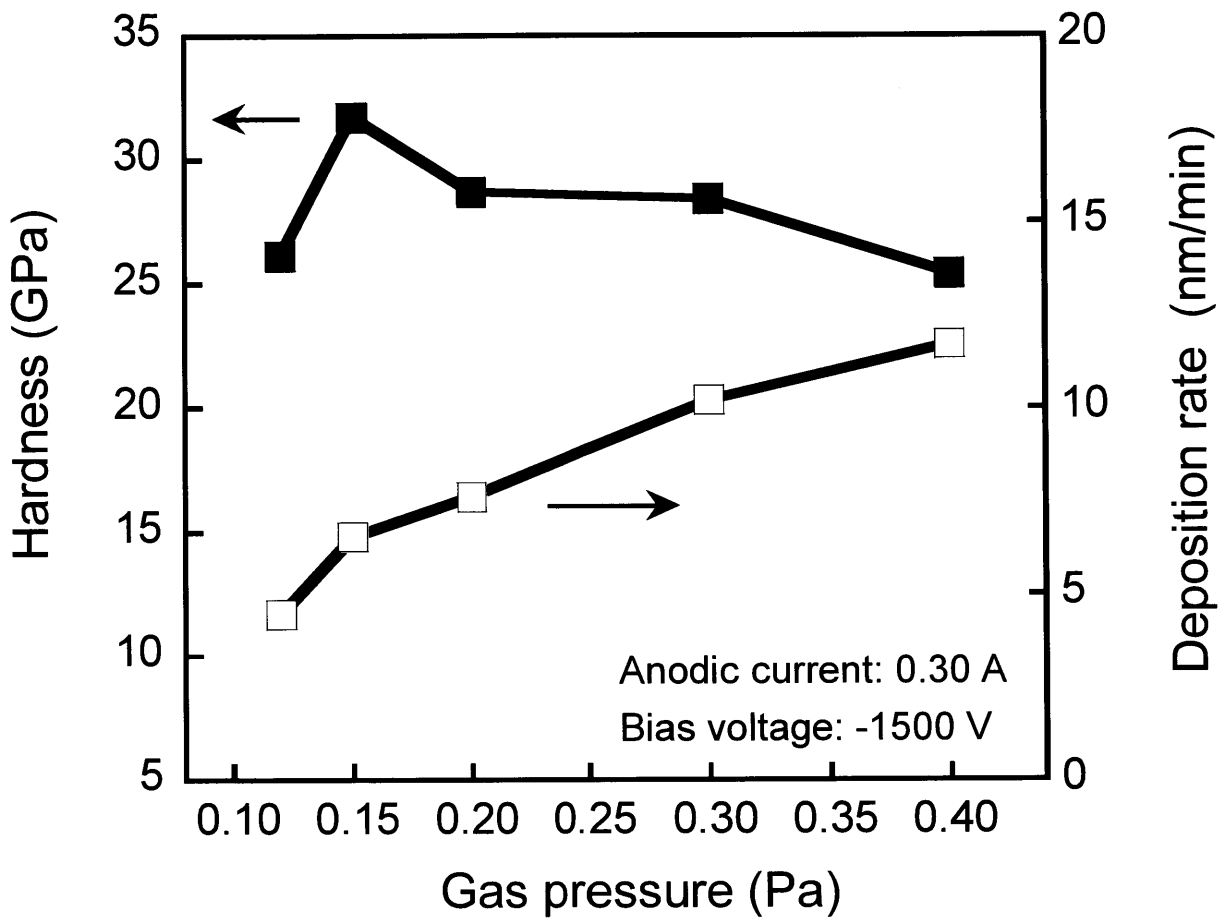


Fig. 2-8 Influence of the gas pressure on the nanoindentation hardness and the deposition rate of the DLC films.

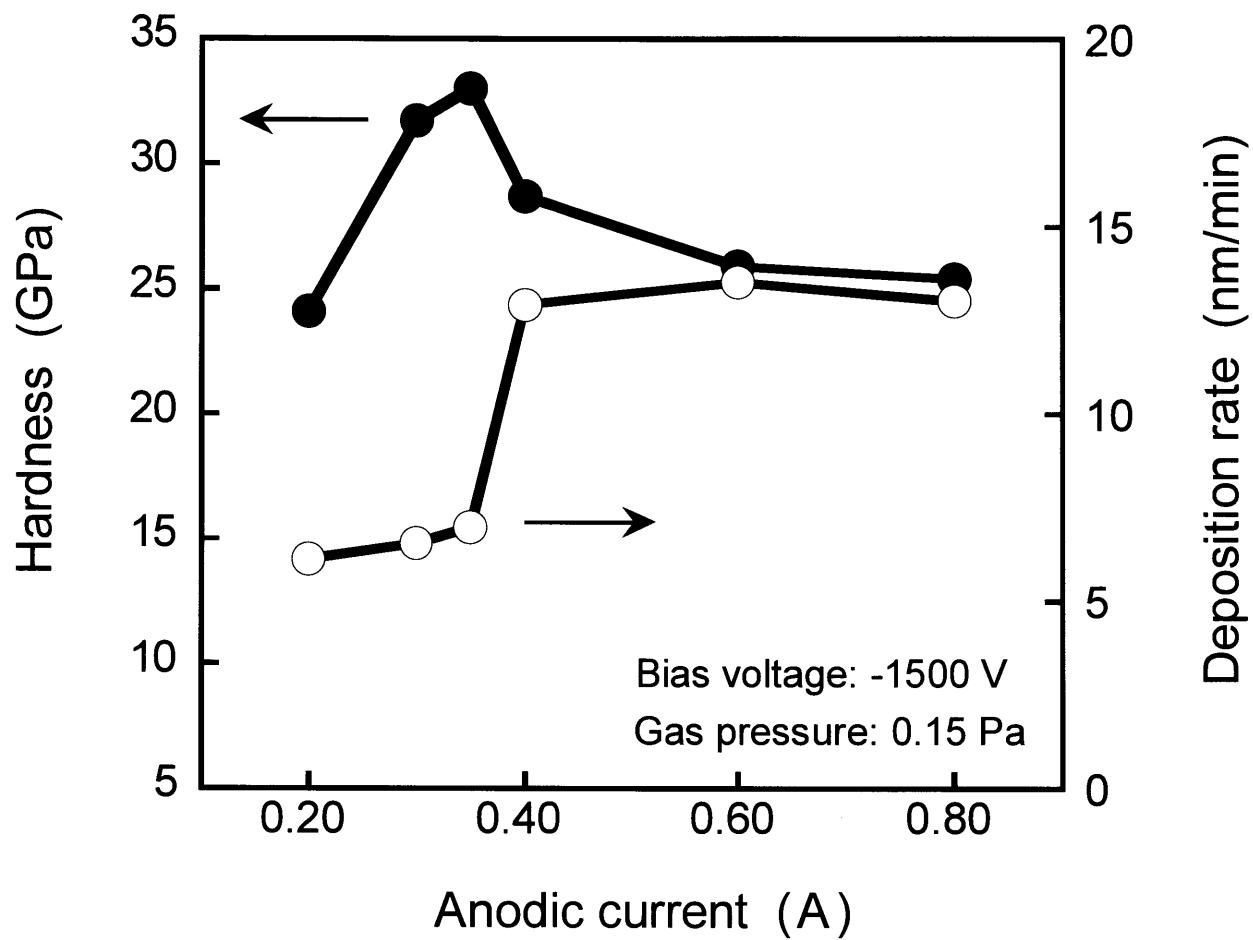


Fig. 2-9 Influence of the anodic current on the nanoindentation hardness and the deposition rate of the DLC films.

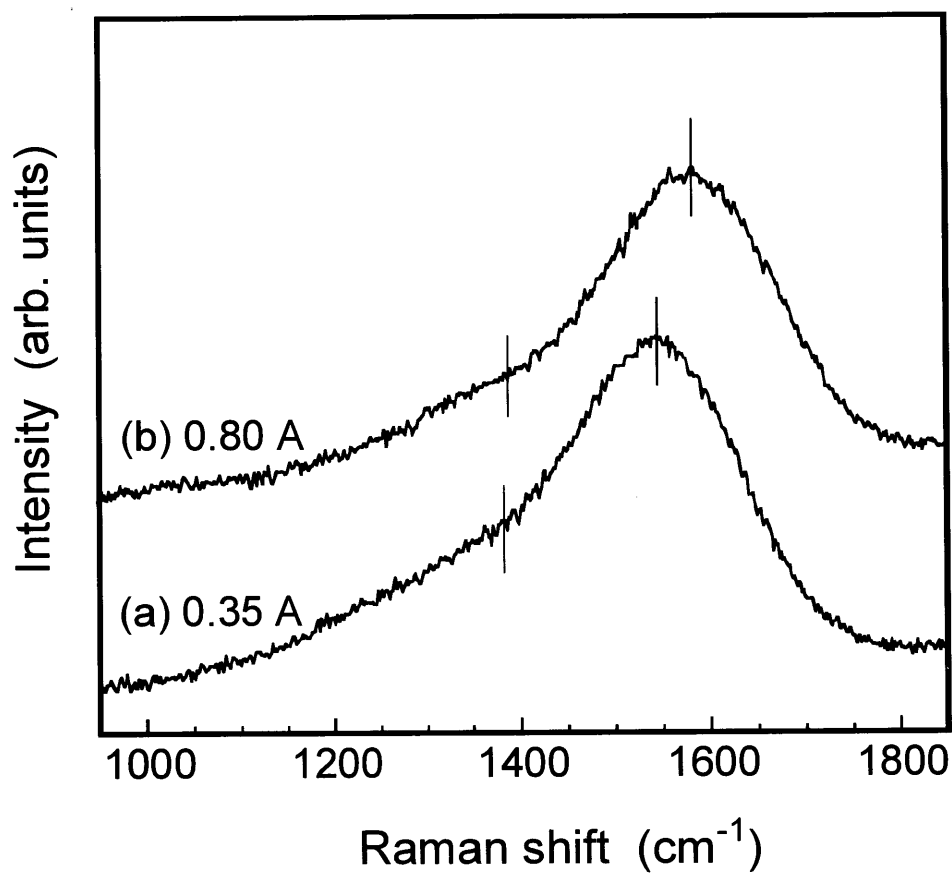


Fig. 2-10 Raman spectra of the DLC films deposited when the anodic currents were (a) 0.35 A and (b) 0.80 A.

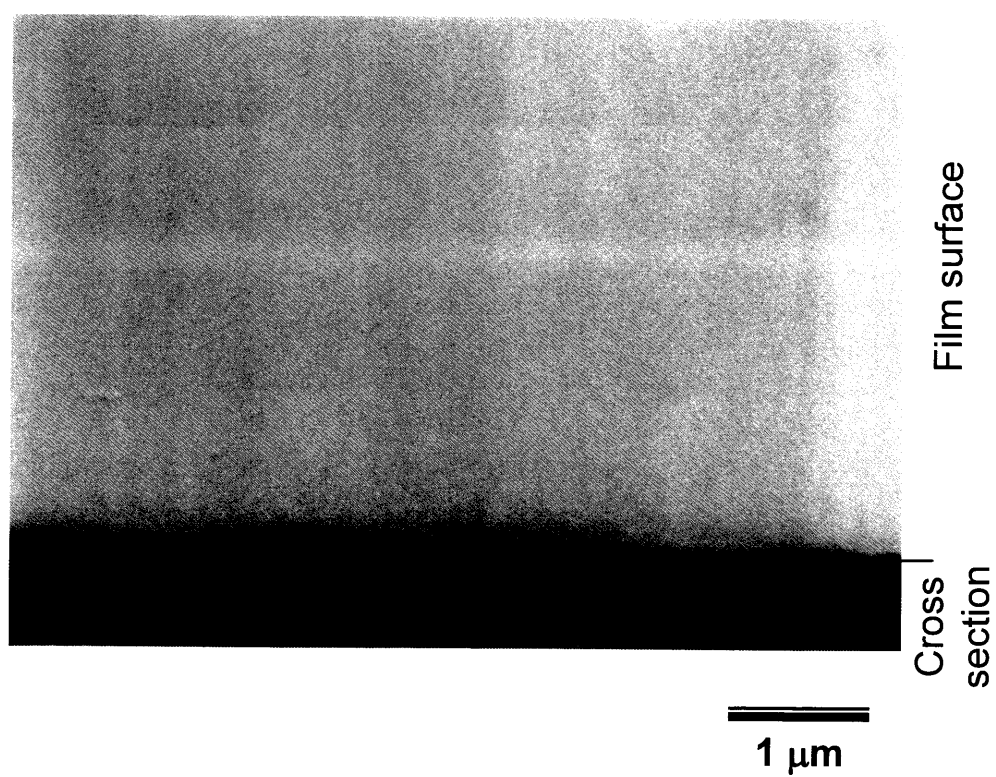


Fig. 2-11 Inclined SEM image of the DLC film surface deposited in this study.

Fig. 2-11 に、34 GPa の硬さを示した DLC 薄膜表面の SEM 観察結果を示す。ドロップレットやクラック等の欠陥がない良質な DLC 得られていることがわかる。

以上の結果から、DC バイアス電圧：-1500 V、反応ガス圧力：0.15 Pa、アノード電流：0.35 A の作製条件で 34 GPa 硬質な単層 DLC 薄膜が得られることが確認された。しかしながら、本研究で鉄系素材やチタン合金の上に作製した硬質 DLC は成膜後にはく離する現象が確認されており、以降の研究では、本章で作製した硬質な DLC 薄膜の密着性・耐久性を向上させることを検討する。これが本研究の主眼でもある。

## 2.4 結 言

硬質な DLC の作製と成膜制御に適した DC プラズマイオン化蒸着装置を製作した。次いで、実際に製作した装置により、硬質な単層 DLC 薄膜を得ることを目的として成膜条件の検討を行った。本章の結果をまとめると以下のとおりである。

プラズマの制御性が高く構造が簡素なイオン源、イオンプレーティングとしての機能を引き出し、かつ大面積化に寄与する基材治具、ガス流量の精密な制御ができる混合ガス源の仕様と構成を確定した。この構成要素を組み合わせ最終の装置構成を確定し、硬質なDLCの作製と成膜制御に適したDCプラズマイオン化蒸着装置を製作した。さらに、製作した装置により単層DLC薄膜の作製を行い、硬質なDLCが得られる成膜条件をDCバイアス電圧 -1500 V、反応ガス圧力 0.15 Pa、アノード電流 0.35 A に決定した。この条件でシリコンウェハ上に成膜した結果、実用上のDLCを越える34 GPaの硬質なDLC薄膜を得ることができた。なお、ステンレス基材 (SUS420J2) 上に作製した単層DLCは、成膜後にはく離する現象がみられており密着性は確保できていない。次章以降、この問題の解決策について論ずる。

## 参考文献

- [2.1] 斎藤秀俊:表面技術, **53**, 11 (2002) 706.
- [2.2] 熊谷泰:表面技術, **52**, 8 (2001) 549.
- [2.3] A. Grill: Surf. Coat. Technol., **94-95** (1997) 507.
- [2.4] C. Donnet: Surf. Coat. Technol., **100-101** (1998) 180.
- [2.5] J. Robertson: Diam. Relat. Mater., **12** (2003) 79.
- [2.6] 桑野三郎, 真野毅, 沖猛雄:表面技術, **43**, 9 (1992) 852.
- [2.7] 桑野三郎, 真野毅, 沖猛雄:表面技術, **45**, 7 (1994) 700.
- [2.8] 角谷透:平成11年度中小企業創造基盤技術研究事業研究成果報告書  
(2000) 16.
- [2.9] M. Ban, M. Ryoji, T. Hasegawa, Y. Mori, S. Fujii and J. Fujioka: Diam.  
Relat. Mater., **11** (2002) 1353.
- [2.10] J. C. Sanchez-Lopez, C. Donnet, J. Fontaune, M. Belin, A. Grill, V. Patel  
and C. Jahnes: Diam. Relat. Mater., **9** (2000) 638.
- [2.11] A. Erdemir, O. L. Eryilmaz and G. R. Fenske: J. Vac. Sci. Technol. **A18**, 4  
(2000) 1987.
- [2.12] 本田侃士:気体放電現象, 東京電機大学出版局 (1984) 32.
- [2.13] 堤井信力:プラズマ基礎工学増補版, 内田老鶴圃 (1997) 9.
- [2.14] C. Donnet: Surf. Coat. Technol., **100-101** (1998) 180.
- [2.15] K. Baba and R. Hatada: Surf. Coat. Technol., **103-104** (1998) 235.
- [2.16] K. Wazumi, Y. Koga and A. Tanaka: Diam. Relat. Mater., **12** (2003) 1018.
- [2.17] 角谷透;表面技術, **53**, 8 (2002) 729.
- [2.18] 杉村博之, 高井治:表面技術, **51**, 3 (2000) 272.
- [2.19] 吉川正信, 岩上景子, 表面技術, **49**, 7 (1998) 750.
- [2.20] 山本尚之:トライボロジスト, **41** (1996) 760.
- [2.21] 神山道也:トライボロジスト, **45** (2000) 194.

## 第3章

# DC プラズマイオン化蒸着法による

## 炭素/ケイ素傾斜組成薄膜の作製と特性評価

### 3.1 緒言

序論(第1章)で述べたように、イオンプレーティング法に代表されるPVDプロセスは基材への熱影響を抑え多様な薄膜を合成することができる等の点で優れ、切削工具や摺動部品に広く応用されている。膜種としてTiN、CrN、AlN等の窒化物薄膜、TiC、SiC等の炭化物薄膜が実用化され、DLC薄膜の応用展開も期待されている[3.1-3.5]。近年、これら膜種の積層化や複合化技術の研究も盛んであり、一例としてTiN/AlN[3.6]、Ti添加SiN[3.7]、金属添加DLC[3.8-3.11]などが作製されている。このような多層化・複合化技術の多くは固体蒸発源を用いるイオンプレーティングやスパッタリング法により行われている。しかし、このような手法による多層・複合膜の作製においては、膜構造と組成の厳密な制御が困難であり、またドロップレットやピンホール等の欠陥が発生しやすい等の問題もある。

第2章では、プラズマ制御性に優れたイオン源、基材治具および混合ガス源を備えたDCプラズマイオン化蒸着装置を製作し、シリコンウェハ上に実用上のDLCを上回る34 GPaの硬さを有する単層DLCを作製することに成功した。この実験の中で、DCバイアス電圧や反応ガス圧力、アノード電流の成膜条件を適切に選定することでDLCの硬さや成膜速度、構造を制御でき、ドロップレット等の欠陥も少ないことが見出された。この、薄膜の構造と組成の制御が可能なDCプラズマイオン化蒸着法は、さらに、多層膜や傾斜組成膜の作製に有効な手段になると考えられる。また、予想されたように、このような硬質DLCはステンレス鋼のような基材との密着性の確保に難点があることも

確認された。

本章では、DLC 薄膜の広範な基材への適用を目的として、DC プラズマイオン化蒸着法が傾斜組成薄膜の作製に適していることの実証を行なった。低コストで安全性の高いヘキサメチルジシロキサンおよびベンゼンを蒸発原料として、この混合比率を変化させるのみの簡便な手法により、新規な炭素/ケイ素(C/Si)傾斜組成薄膜の作製を試みた。作製した薄膜の微細構造を透過型電子顕微鏡および電子線回折により評価し、その組成および化学結合状態の深さ方向の変化を X 線光電子分光分析により解析した。さらに、傾斜薄膜の最表面構造についても調べ、DLC と基材間の中間層としての C/Si 傾斜組成薄膜の可能性を検証した。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 傾斜組成薄膜の作製

C/Si 傾斜組成薄膜(以下、傾斜薄膜と記す)を作製するための蒸発原料として、ヘキサメチルジシロキサン( $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ 、純度 99.0%以上;以下 HMDSO と略記) およびベンゼン( $\text{C}_6\text{H}_6$ 、純度 99.9%以上)を用いた。基材にはシリコンウェハ(n型;(100)面;34 mm×34 mm×0.5 mm)を使用し、第5章で用いる Ti-6Al-4V 基材への成膜も行った。真空チャンバー内を  $10^{-5}$  Pa オーダーの圧力まで真空排気した後、基材には Ar イオンによる 20 min のボンバードクリーニングを行った。成膜条件は、第2章で硬質な DLC が得られた条件を傾斜薄膜にも採用し、アノード電流 0.35 A、反応ガス圧力 0.15 Pa、DC バイアス電圧 -1500 V とした。

傾斜薄膜は HMDSO とベンゼンのガス流量比( $[\text{HMDSO}]/[\text{benzene}]$ )を時間とともに段階的に変化させる簡素な手法により作製した。すなわち、成膜開始時の  $[\text{HMDSO}]/[\text{benzene}]$  を 1.0 (成膜時間 0~5 min)、以下、0.75 (5~10 min)、0.50 (10~15 min)、0.25 (15~20 min) とし、この4段階で流量比率が減少するように HMDSO とベンゼンのマスフローコントローラーの設定値を制御した。傾斜薄膜の作製条件を Table 3-1 にまとめた。得られた傾斜



Table 3-1 Deposition conditions of the compositionally graded films

Source gasses	HMDSO and benzene
Anodic current (A)	0.35
Gas pressure (Pa)	0.15
DC bias voltage (V)	-1500
Deposition time (min)	20 (5 min × 4 steps)
Adding volume ratio, [HMDSO]/[benzene] (Step No.)	1.0 → 0.75 → 0.50 → 0.25 (1)      (2)      (3)      (4)

薄膜の膜厚は約 200 nm となるように制御した。成膜中はイオン源の放電および DC バイアスは停止することのない連続処理となっている。

### 3.2.2 傾斜組成薄膜の評価

作製した傾斜薄膜は収束イオンビーム加工装置(FIB: 株式会社日立製作所製 FB-2100)により断面を薄片化した後、高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM: 株式会社日立製作所製 HF-2000)により加速電圧 200 kV の条件で断面観察した。断面の構造は電子ビーム径 50 nm による制限視野電子線回折により解析した。またエネルギー分散型 X 線分光分析(EDX: 株式会社堀場製作所製 5770W)により、電子ビーム径  $\phi$  10 nm による傾斜薄膜断面の元素分析を行った。

傾斜薄膜の深さ方向の組成および化学結合状態は、X 線光電子分光分析装置(XPS: 株式会社島津製作所製 ESCA-K1)により、X 線源 MgK $\alpha$ 、出力 12 kV-20 mA、分析領域 5.0 mm $\times$ 5.0 mm の条件で分析した。深さ方向分析のために 0~250 min の Ar イオンエッチングを 10 min の分析間隔で行った。得られたスペクトルの結合エネルギーは、O-Si 結合における O<sub>1s</sub> を 531.51 eV[3.12]として補正した。

薄膜表面のモルフォロジーは、原子間力顕微鏡(AFM: 日本電子(株)製 JSPM-5200)により評価し、算術平均粗さ Ra も求めた。さらに、薄膜の構造はラマン分光分析装置(Renishaw 社製 JRS-SYSTEM 3000)により、励起レーザー Ar<sup>+</sup> (波長 514.5 nm)、照射出力 1.0 mW、分析領域  $\phi$  10mm の条件で解析した。

## 3.3 実験結果および考察

### 3.3.1 傾斜組成薄膜の微細構造および組成

Fig. 3-1 は、傾斜薄膜の TEM による断面観察結果である。薄膜中には 40~50 nm 程度の4つの均質なサブレイヤーが観察される。これらは、図中

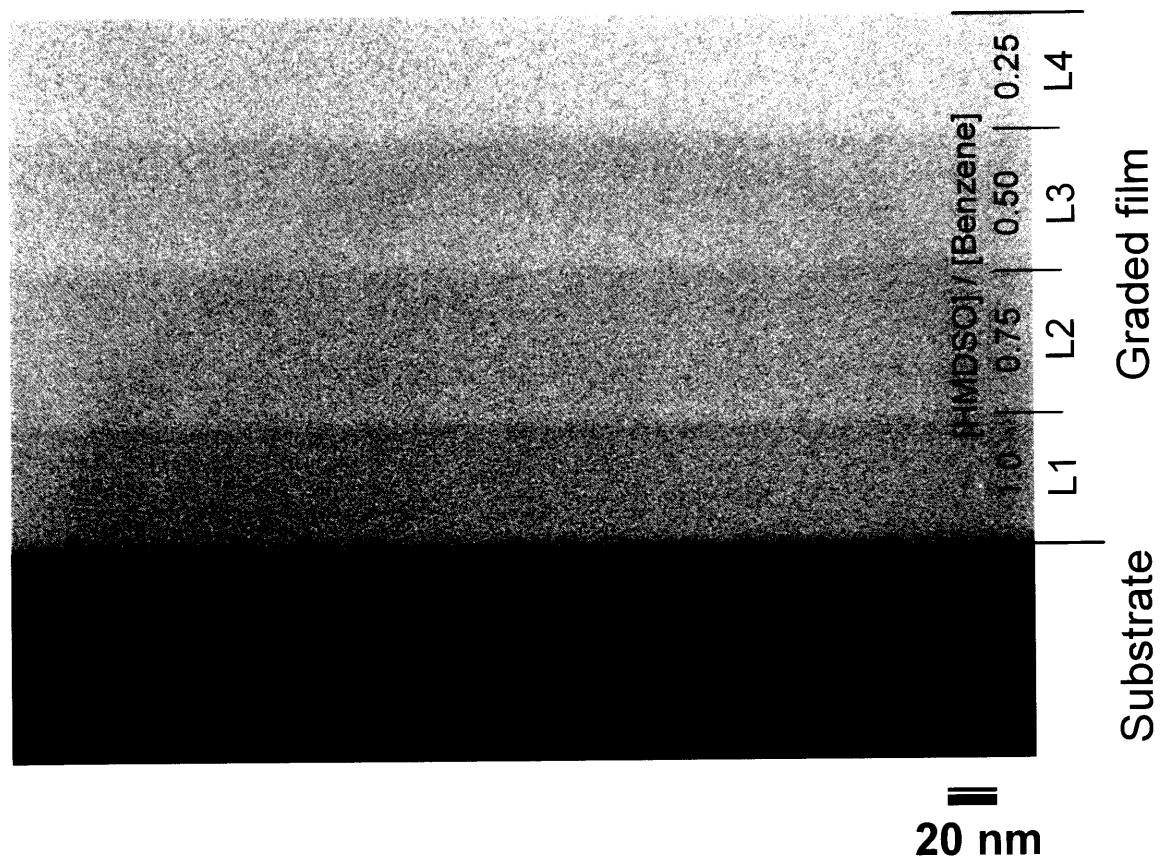


Fig. 3-1 Cross-sectional TEM image of the compositionally graded film.

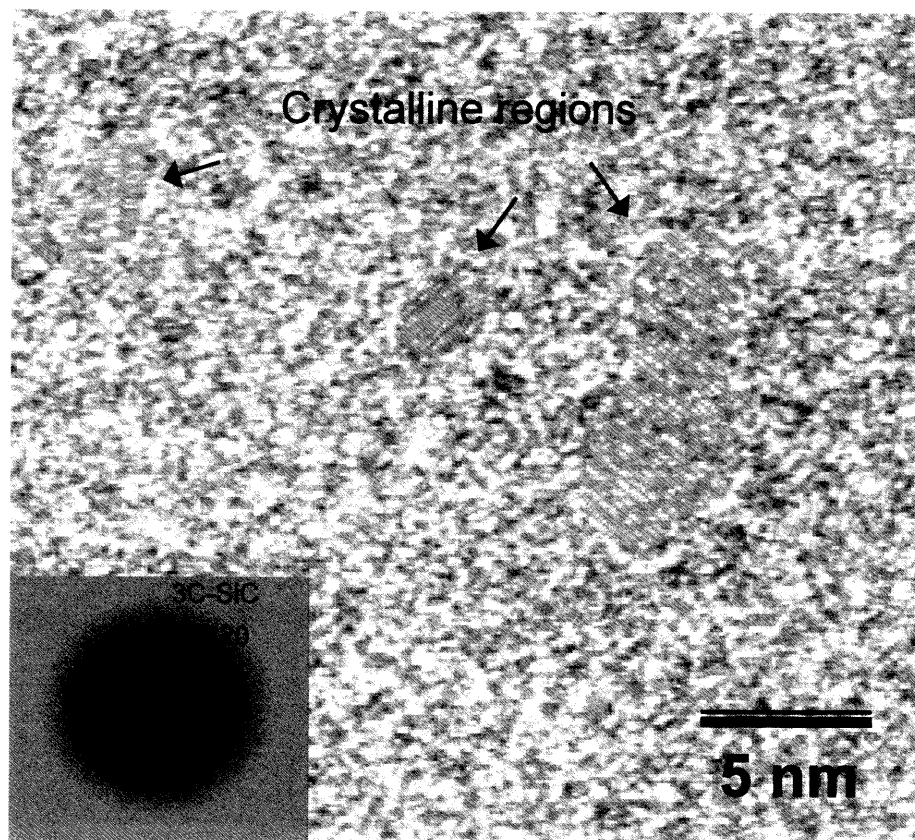


Fig. 3-2 HRTEM image of the graded film. The electron diffraction pattern at the crystalline region is shown in the inset.

に L1～L4 として示した。サブレイヤーは成膜時に段階的に変化させた [HMDSO]/[benzene] ガス流量比に明確に対応しており、本手法における優れた成膜制御性を裏付けている。さらに、各サブレイヤー間の界面および L1 層と基材間の界面は極めて平滑である。

Fig. 3-2 は、Fig. 3-1 におけるサブレイヤー L1 を HRTEM により拡大観察したものである。緻密質のマトリックス中に数ナノメートル径のマトリックスとは異なったテクスチャーの領域がいくつか観察される。これらの領域は、同図内に示す電子線回折像から解析した結果、3C-SiC 構造であることが判明した。SiC の結晶粒子は、蒸発原料である HMDSO とベンゼンがイオン化された後、基材上でのイオン衝突によって化合物合成が促進された結果、生成したものと考えられる。なお、これらの結晶粒子は基材に近い L1 層と L2 層内のみで観察され、L3 層と L4 層内では確認されなかった。この理由については後述する。次に、EDX により L1 層から L4 層内の元素分析を行った結果を Fig. 3-3 に示す。L1 層で最も多く見られたケイ素のピークが、上層の L4 層に向かうに従い徐々に減少し、入れ替わって炭素のピークが高くなっている。L1 層から L4 層における元素濃度の変化は薄膜の傾斜組成を示唆するものと考えられる。なお、L1 層～L2 層には酸素も含まれていることが確認された。

さらに詳細な組成変化を確認するために、XPS による深さ方向分析を行った結果を Fig. 3-4 に示す。本図では Ar イオンエッチング時間の増加に伴う薄膜表面から基材までの元素濃度の相対的な変化を示している。EDX 分析の結果を裏付けるように、XPS 分析においても炭素、ケイ素および酸素の存在が認められた。エッチング時間の増加に伴って炭素量が段階的に減少し、これに替わってケイ素が約 200 min まで徐々に増加している。200 min 以降のケイ素の上昇は基材のシリコンウェハに起因するものである。さらに、炭素およびケイ素は、傾斜薄膜中の L4 層～L1 層に対応して段階的に変化していることが分かる。

Fig. 3-5 は、エッチング時間 10 min(a) および 140 min(b) における傾斜薄膜中の  $C_{1s}$  光電子ペクトルの変化を示したものである。なお、(a) はサブレイヤー L4 層の、(b) はサブレイヤー L1～L2 層の深さ位置に対応している。各スペクトルは 1.5 eV の半値幅をもつ複数のガウス関数によるピーク分離を行った。

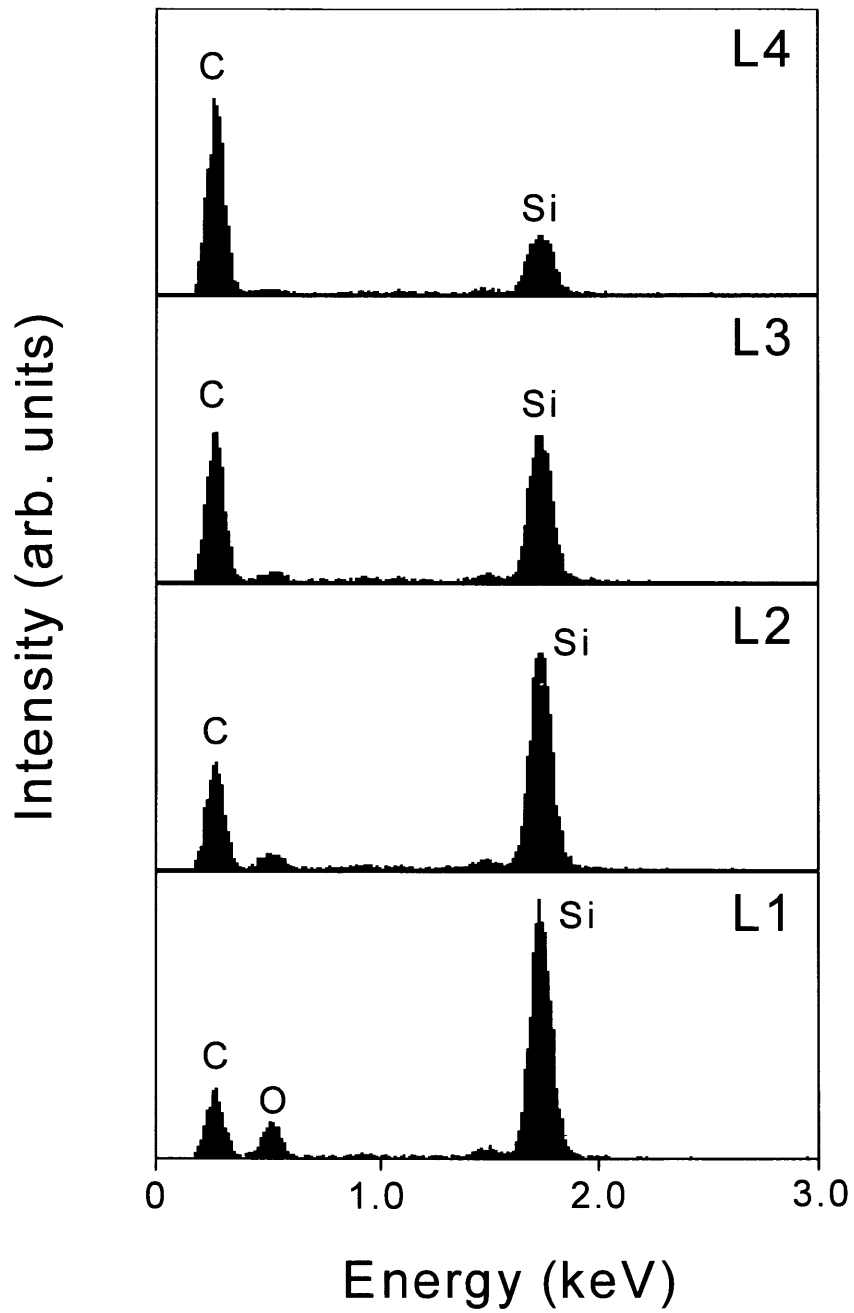


Fig. 3-3 EDX spectra of the sublayers L1 to L4 in the graded film.

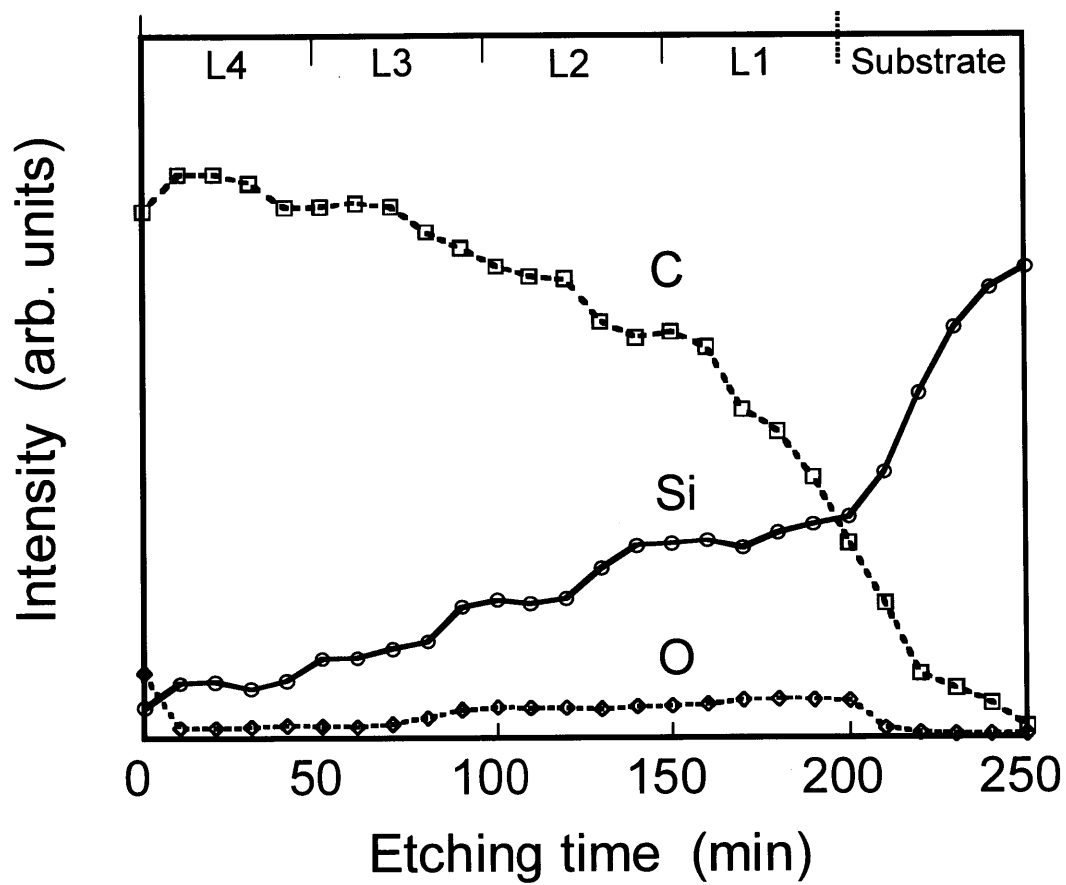


Fig. 3-4 Compositional change along the depth direction from the graded film surface to the substrate obtained by Ar ion etching from 0 min to 250 min.

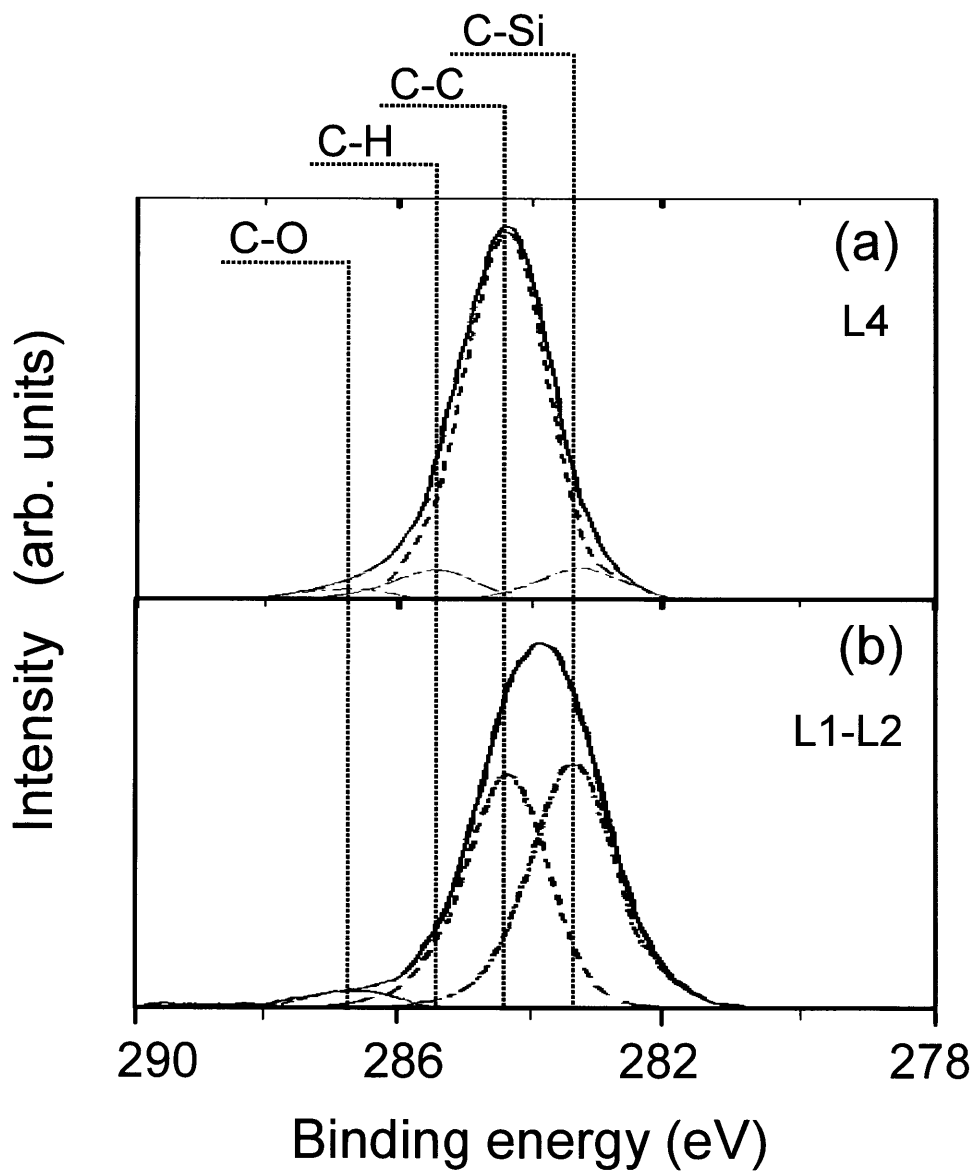


Fig. 3-5 C<sub>1s</sub> XPS spectra of the graded film at the etching time of (a) 10 min and (b) 140 min. The spectra are decomposed using Gaussian functions indicated by broken lines.



(a)における波形分離前スペクトルの結合エネルギーは 284.5 eV であり、C-C 結合の文献値 284.4 eV[3.12]に近接している。波形分離によって、さらに C-Si 結合の 283.3 eV[3.12]、C-H 結合の 285.5 eV[3.12]および C-O 結合 286.7 eV[3.12]の微小なピークが確認された。すなわち、傾斜薄膜表面の L4 層の炭素は主として C-C 結合の状態が存在していると判断される。次項のラマン分光分析の結果と併せて、この C-C 結合はグラファイトであると考えられる。(b)では C-Si 結合と C-C 結合の 2 つの高いピーク、および C-O 結合の 1 つの低いピークに分離された。これは、傾斜薄膜中の L1~L2 層の炭素が C-Si 結合(炭化ケイ素)と C-C 結合(グラファイト)の混合状態で存在していることを示している。なお、傾斜薄膜中に存在が確認された酸素の影響については次章で詳述する。以上の結果、作製した傾斜薄膜は基材界面から表面近傍に近づくにつれて、“炭化ケイ素+グラファイト”から“グラファイト”への化学結合状態の変化が確認された。この変化は、L1~L2 層において 3C-SiC 結晶粒子が認められた Fig. 3-2 の HRTEM 観察結果を裏付ける有益な結果である。なお、XPS 分析上の Ar エッチングにおける選択スパッタおよび結合状態の変化を考慮し、今後さらに詳細な解析が必要である。

以上のような微細構造と組成・化学結合状態の解析結果から判断して、DC プラズマイオン化蒸着法は傾斜薄膜や多層薄膜の作製に有効な手法であることが検証された。

### 3.3.2 傾斜組成薄膜の表面構造

傾斜薄膜を DLC と基材の中間層に適用する場合、DLC と傾斜薄膜との間の界面状態を把握することが重要となる。そこで本項では、傾斜薄膜における表面構造を調べた。Fig. 3-6 は、傾斜薄膜表面(a)およびシリコンウェハ表面(b)のモルフォロジーを AFM により観察した結果である。(a)における平均表面粗さ Ra は 0.105 nm であり、傾斜薄膜表面は極めて平滑であることが確認された。なお、(b)のウェハ基材の表面粗さは Ra=0.139 nm であることから、傾斜薄膜はシリコンウェハ表面と同等以上の平滑性を備えていることが明らかとなった。

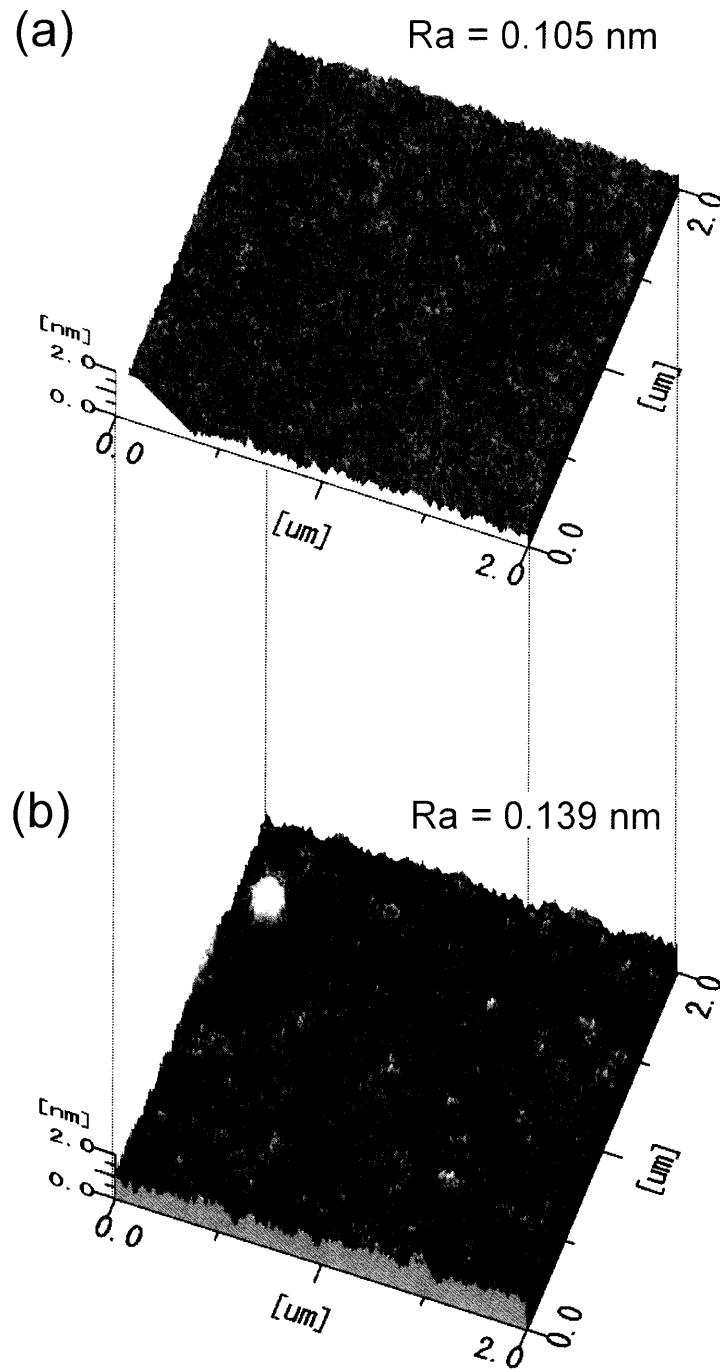


Fig. 3-6 AFM topographic images in the areas of  $2.0 \mu\text{m} \times 2.0 \mu\text{m}$ ; (a) the surface of the graded film and (b) Si-wafer substrate.

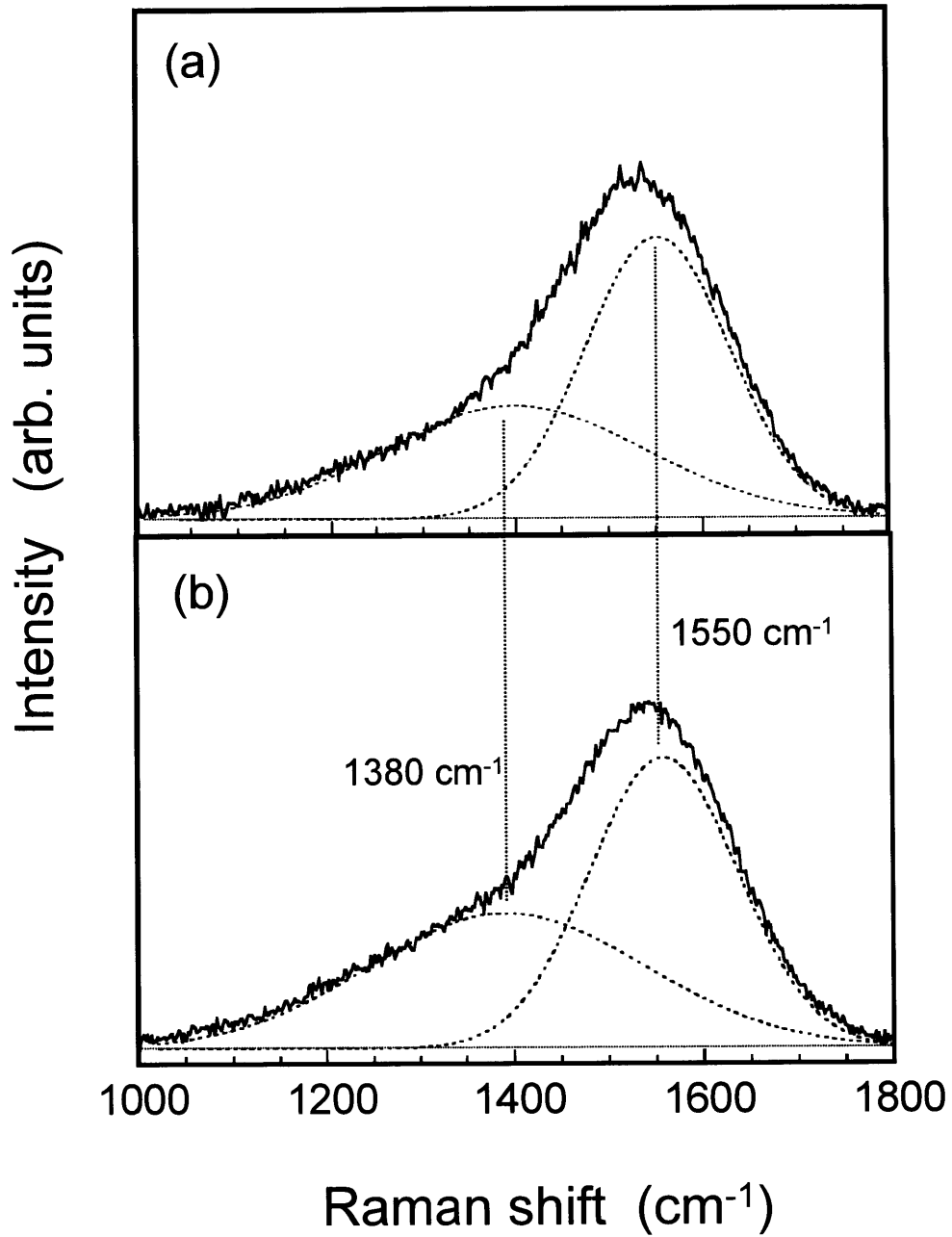


Fig. 3-7 Raman spectra of (a) the surface of the graded film and (b) the surface of the monolithic hard-DLC film (in Chapter 2). Each spectrum was decomposed into two Raman bands using Gaussian functions as broken line.

Fig. 3-7は、傾斜薄膜(a)および第2章で作製した硬質DLC薄膜(b)の各表面のラマンスペクトルを比較したものである。本実験におけるラマン分光分析の検出深さは、標準試料の分析結果から10 nm程度と見積もられており、傾斜薄膜においては最表面のL4層のみを分析していることになる。各スペクトルはガウス関数により、2本のラマンバンドに分離した。単層DLCのラマンスペクトルは第2章でも述べたように、メインピークとして約 $1550\text{ cm}^{-1}$ を中心とした $\text{sp}^2$ -Cの伸縮振動によるG-peak、ショルダーバンドとして約 $1380\text{ cm}^{-1}$ を中心とした $\text{sp}^2$ -Cの欠陥に起因した無秩序性によるD-peakの2つのバンドで特徴づけることができる。D-peakとG-peakの強度比 $I(D)/I(G)$ はグラファイト結晶粒のサイズに、また、高波数側へのG-peakのシフトは $\text{sp}^2$ サイトの増加に関係する[3.13-3.17]。したがって、強度比 $I(D)/I(G)$ によりDLCの $\text{sp}^3$ 性を間接的に評価することができる[3.18-3.20]。本研究で作製した傾斜薄膜の $I(D)/I(G)$ は約0.80、G-peak位置は $1550\text{ cm}^{-1}$ であり、硬質DLCの $I(D)/I(G)$ (約0.85)、G-peak位置( $1550\text{ cm}^{-1}$ )に極めて近いものであった。すなわち、傾斜薄膜の最表面であるL4層はDLCに極めて類似した構造を備えていることが明らかとなった。

以上の結果から、傾斜薄膜表面が極めて平滑であり、結合構造もDLCに酷似していることが判明し、DLCとの良好な界面状態が得られるものと推定された。

## 3.4 結 言

DLCの広範な基材への適用を目的として、DCプラズマイオン化蒸着法におけるHMDSOとベンゼンのガス流量比のみを変化させるという簡便な手法によって、ケイ素と炭素からなる炭素/ケイ素傾斜組成薄膜を作製した。深さ方向の微細構造および組成、化学結合状態の変化と表面構造を解析した。本章で得られた結果は以下のとおりである。

傾斜薄膜は基材近傍(L1層～L2層)において、数ナノメートル径の3C-SiC結晶粒子が認められた。また、傾斜薄膜中の炭素/ケイ素比率に対応して、L1～L2層における“炭化ケイ素+グラファイト”から、L4層における“グ

ラファイト”への化学結合状態の変化が確認された。これは、3C-SiC結晶粒子の存在を裏付けるものであった。微細構造と組成の解析結果から、DCプラズマイオン化蒸着法が傾斜薄膜や多層薄膜の作製に大きな利点をもつことが判明した。

さらに、傾斜薄膜表面は極めて平滑であり、結合構造もDLCに酷似していることが判明し、DLCとの良好な界面状態が得られるものと推定された。炭素/ケイ素傾斜組成薄膜は、密着性を向上させるDLCの中間層として広範な基材への適用が期待される。

## 参考文献

- [3.1] Aisenberg and R. Chabot: *J. Appl. Phys.*, **42** (1971) 2953.
- [3.2] A. Erdemir, O. L. Eryilmaz and G. Fenske: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A18** (2000) 1987.
- [3.3] T. Watanabe, K. Yamamoto, Y. Koga and A. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) 4684.
- [3.4] J. Fontaine, C. Donnet, A. Grill and T. LeMogne: *Surf. Coat. Technol.*, **146-147** (2001) 286.
- [3.5] T. Watanabe, K. Yamamoto, O. Tsuda, A. Tanaka, Y. Koga and O. Takai: *Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B*, **206** (2003) 726.
- [3.6] J.-W. Lim, S. H. Lee and J.-J. Lee: *Surf. Coat. Technol.*, **169-170** (2003) 460.
- [3.7] H. Watanabe, Y. Sato, C. Nie, A. Ando, S. Ohtani and N. Iwamoto: *Surf. Coat. Technol.*, **169-170** (2003) 452.
- [3.8] A. Grill: *Surf. Coat. Technol.*, **94-95** (1997) 507.
- [3.9] B. Feng, D. M. Cao, W. J. Meng, J. Xu, R. C. Tittsworth, L. E. Rehn, P. M. Baldo and G. L. Doll: *Surf. Coat. Technol.*, **148** (2001) 153.
- [3.10] M. Ban, M. Ryoji, S. Fujii and J. Fujioka: *Wear*, **253** (2002) 331.
- [3.11] Rusli, S. F. Yoon, Q. F. Huang, J. Ahn, Q. Zhang, H. Yang, Y. S. Wu, E. J. Teo, T. Osipowicz and F. Watt: *Diam. Relat. Mater.*, **10** (2001) 132.
- [3.12] D. Briggs and M.P. Seah: *Practical Surface Analysis*, 2nd. ed., John Wiley & Sons (1990) 599.
- [3.13] M. Yoshikawa, N. Nagai, M. Matsui, H. Fukuda, G. Kanagiri, H. Ishida and A. Ishitani: *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 7169.
- [3.14] M. A. Tamor and W. C. Vassell: *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 3823.
- [3.15] T. Watanabe, K. Yamamoto, O. Tsuda, A. Tanaka, Y. Koga and O. Takai: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) 6165.
- [3.16] 吉川正信, 岩上景子, *表面技術*, **49**, 7 (1998) 750.
- [3.17] 神山道也: *トライボロジスト*, **45** (2000) 194.

- [3.18] C. J. Lu, D. B. Bogy, S. S. Rosenblum and G. J. Tessmer: *Thin Solid Films*,  
**268** (1995) 83.
- [3.19] 山本 尚之 : トライボロジスト, **41** (1996) 760.
- [3.20] A. C. Ferrari and J. Robertson: *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 14095.





## 第4章

### DCプラズマイオン化蒸着法による

### 炭素/ケイ素傾斜組成薄膜のDLC中間層への適用

#### 4.1 緒言

第2章においては、蒸発源としてベンゼンを用いた成膜条件の最適化により34 GPaの硬さを備えた硬質なDLC薄膜を得ることができた。ただし、ステンレス基材上に作製した単層DLCは、硬質化に伴って成膜後にはく離する現象がみられた。序論でも述べたように、硬質なDLCはその高い内部応力から基材との密着性確保が難しく、これが工業的応用に向けた課題となっている[4.1-4.5]。このようなDLCの現状をもとに、第3章では、DLCの広範な基材への利用を目的として、新規な傾斜組成薄膜を開発した。ガス流量比のみを変化させる簡素な手法によってケイ素と炭素からなる傾斜薄膜を作製し、微細構造と組成の解析結果からDCプラズマイオン化蒸着法が傾斜薄膜の作製に大きな利点をもつことを検証した。

本章では、DLCの高硬度、低摩擦性等の機械的特性を維持しつつ基材との密着性を向上させることを目的として、第2章で得られたDLCと基材の間に第3章で開発した傾斜組成薄膜を適用した。すなわち、硬質な単層DLC薄膜を上層とし、傾斜組成薄膜を中間層として、積層化を試みたものである。この手法によれば、イオン源の放電を停止することなく中間層からDLC層への連続成膜が可能であり、反応ガス流量比の可変のみで積層化が達成できる。なお、DLCの中間層を傾斜組成化する試みはパルスレーザ法などで一部報告されているが[4.6]、他の手法で試みた報告は見られない。

具体的には、傾斜組成薄膜を中間層とした硬質なDLC、傾斜化のない単一組成の中間層を備えたDLC、DLCのみの3種類の薄膜を作製し、微

細構造や機械的特性に関する比較を行った。また、単一組成中間層および傾斜組成中間層単独の薄膜を作製し、化学結合状態と硬さを比較した。以上から、傾斜組成薄膜の中間層としての有効性を明らかにした。

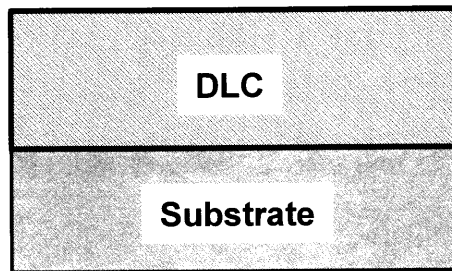
## 4.2 実験方法

### 4.2.1 単一組成中間層、傾斜組成中間層および DLC層の作製

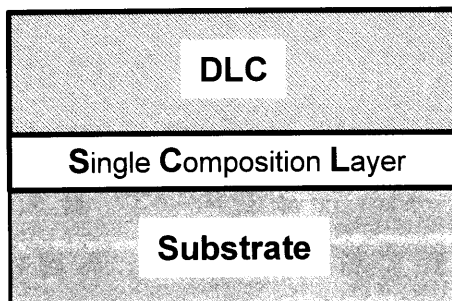
蒸発原料には、第3章と同様に HMDSO およびベンゼンを用いた。基材は、シリコンウェハ (n型;(100)面;34 mm×34 mm×0.5 mm) およびスクラッチ試験用としてステンレス鋼 SUS420J2 (Ra<0.1μm、34 mm×34 mm×1.5 mm)を使用した。チャンバー内を $5.0 \times 10^{-5}$  Pa以下の圧力まで真空排気した後、Arイオンにより基材のボンバードクリーニングを20min行った。

本研究で作製したDLC系薄膜の概念図をFig. 4-1に示す。作製した薄膜は、(a)基材上に直接DLCを堆積した単層DLC薄膜 (sl-DLCと略記)、(b)単一組成の中間層 (SCL: Single Composition Layer)の上にDLCを堆積した2層薄膜 (DLC/SCLと略記)、(c)傾斜組成を備えた中間層 (GCL: Graded Composition Layer)の上にDLCを堆積した2層薄膜 (DLC/GCLと略記)の3種類である。蒸発原料として、(a)のsl-DLCおよび(b)、(c)における表面のDLC層の作製にはベンゼンのみを用い、(b)の中間層SCLの作製にはHMDSOのみを用いた。(c)の中間層GCLは第3章で作製した傾斜組成薄膜と同一の手法で作製した。すなわち、HMDSOとベンゼンの混合ガスを用い、このガス流量比 ([HMDSO]/[benzene])を段階的に変化させた。なお、蒸着時間の制御によって、各DLC系薄膜の全膜厚は、いずれも1.6 μmとなるようにした。このうち、SCLの膜厚は0.22 μm、GCLの膜厚は0.21 μmである。なお、各成膜速度は、DLC層が9.3 nm/min、SCLが15 nm/minおよびGCLが11 nm/minである。なお、中間層 (SCLとGCL)の結晶構造と化学結合状態の評価を行うために、DLC層を積層する前の状態のサンプルも別途、作製し

**(a) si-DLC**



**(b) DLC / SCL**



**(c) DLC / GCL**

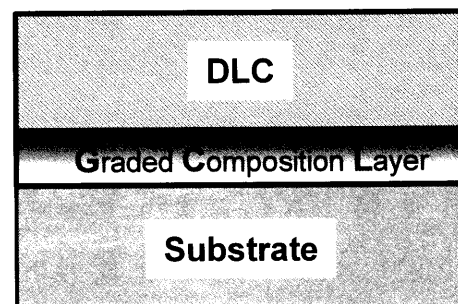


Fig. 4-1 Layers-structures of DLC-based films deposited in this study:  
(a) si-DLC, (b) DLC/SCL and (c) DLC/GCL.

た。

Table 4-1に、中間層SCL、GCLおよびこれらの上に積層するDLC層の成膜条件をまとめた。アノード電流、反応ガス圧力およびDCバイアス電圧の条件は、工業的応用を目指したプロセス簡素化の観点から、SCL、GCLおよびDLC層で同一とし、第2章で硬質なDLCが得られた条件を採用した。基材バイアス電流は、SCL、GCLの成膜時においては5 mA、DLC層成膜時では11 mA程度であった。

## 4.2.2 単一組成中間層、傾斜組成中間層および

### DLC層の評価

2層薄膜DLC/GCLは、収束イオンビーム加工装置(FIB: 株式会社日立製作所製FB-2100)により断面を薄片化した後、高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM: 株式会社日立製作所製HF-2000)により加速電圧200 kVの条件で断面観察した。

DLC層および中間層の表面硬さは、ナノインデンテーション硬さ試験機(CSM社製NHT)により、ビッカース型のダイヤモンド圧子を用いて、最大荷重5.0mN、負荷・除荷速度10 mN/minの条件で測定した。DLC系薄膜の表面構造は、ラマン分光分析装置(Renishaw社製JRS-SYSTEM 3000)を用いて、励起レーザーAr<sup>+</sup>、照射出力1.0 mW、分析領域φ20 μmの条件で測定した。

シリコンウェハ上に作製した薄膜の内部応力は、基材の曲率から、以下のStoneyの式[4.7]により算出した。

$$S = \delta Es ds^2 / 3r^2 (1-\nu)df \quad (4-1)$$

ここで、Sは内部応力、 $\delta$ は歪み、 $Es$ はヤング率、 $ds$ は基材の厚さ、 $r$ は曲率半径、 $\nu$ はポアソン比、 $df$ は膜厚である。内部応力の算出にあたっては、シリコンウェハの物性値として、 $Es = 1.13 \times 10^5$  MPa、 $\nu = 0.42$ を用いた [4.8]。

Table 4-1 Deposition conditions of the single composition layer (SCL), the graded composition layer (GCL) and the DLC layers

Parameter	Intermediate layer		DLC layer
	SCL	GCL	
Source gasses	HMDSO	HMDSO + Benzene	Benzene
Anode current (A)	0.35		
Gas pressure (Pa)	0.15		
DC bias voltage (V)	-1500		
Thickness ( $\mu\text{m}$ )	0.22	0.21	1.4
Deposition time (min)	15	20 (5 min $\times$ 4)	150
[HMDSO]/[benzene]	1.0	1.0 $\rightarrow$ 0.75 $\rightarrow$ 0.50 $\rightarrow$ 0.25	—

各DLC系薄膜と基材との密着性は、連続荷重型スクラッチ試験機(CSM社製Revetest)により評価した。先端半径200  $\mu\text{m}$ のダイヤモンド圧子を用い、負荷速度100 N/min、無潤滑状態で測定し、摩擦力が急激に上昇し始める時の荷重をはく離臨界荷重とした。また、試験後のスクラッチ痕の表面を、CCD型光学顕微鏡(櫛キーエンス製VHX-100)を用いて観察した。

中間層として用いるSCLとGCLの結晶性は、X線回折装置(XRD:理学電機(株)製RINT-1100)により、X線源CuK $\alpha$ 、X線出力40 kV-40 mAの条件で評価した。SCLとGCLの化学結合状態は、X線光電子分光分析装置(XPS:櫛島津製作所製ESCA-K1)により、X線源MgK $\alpha$ 、X線出力12 kV-20 mA、分析領域5.0 mm $\times$ 5.0 mmの条件で分析した。この時、試料表面をArイオンで5  $\mu\text{m}$ のエッチングを行った後に測定を行い、得られたスペクトルの結合エネルギーは、O-Si結合のO<sub>1s</sub>を531.5 eV[4.9]として補正した。

## 4.3 実験結果および考察

### 4.3.1 DLC系2層薄膜の界面状態および構造

Fig. 4-2は、DLC/GCLの断面TEM像である。イオン源の放電を停止することなく中間層(GCL)からDLC層への成膜を行う連続堆積の効果により、DLCと中間層間の界面は明確に観察されない。また、クラック等の欠陥のない緻密な薄膜が得られていることが確認できる。以降の研究では、DLC系2層薄膜の硬さおよび構造の比較評価とともに、実用上重要な密着性の評価検討を進める。

Fig. 4-3に、DLC系薄膜のナノインデンテーション硬さを比較した結果を示す。硬さは各5回測定し、図中のカラムにはその平均値を、エラーバーは最大値と最小値を示している。第2章で述べたように、イオン化蒸着法により得られる実用的な単層DLCの硬さは15~30GPa程度であるが[4.10,4.11]、本研究で得られた薄膜の硬さは、s1-DLCで34 GPa、DLC/GCLにおいても30 GPaを超える硬さを備えている。なお、DLC/SCLでは26 GPaに低下した。以上の結果から、DLCの中間層として傾斜組成層GCLを採用することで、単層

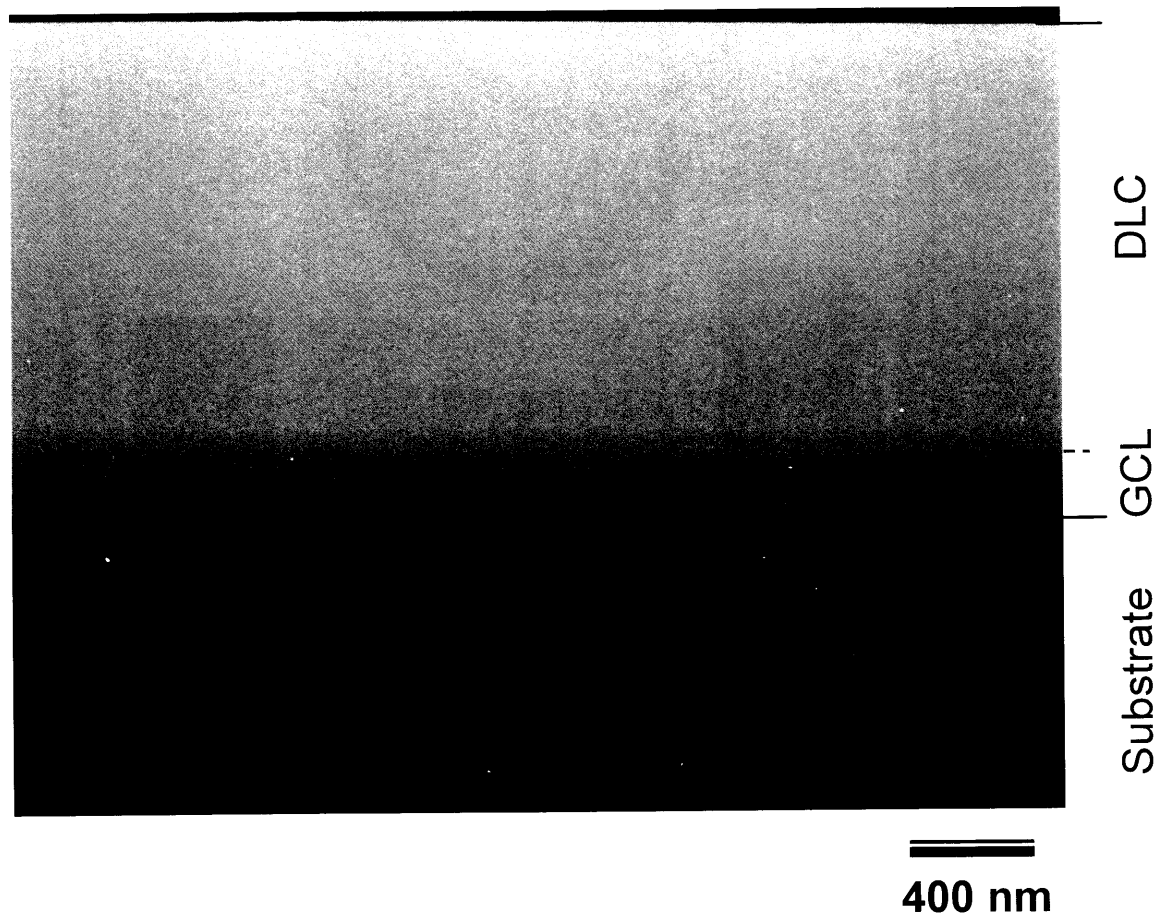


Fig. 4-2 Cross-sectional TEM image of the DLC/GCL on the silicon wafer substrate.

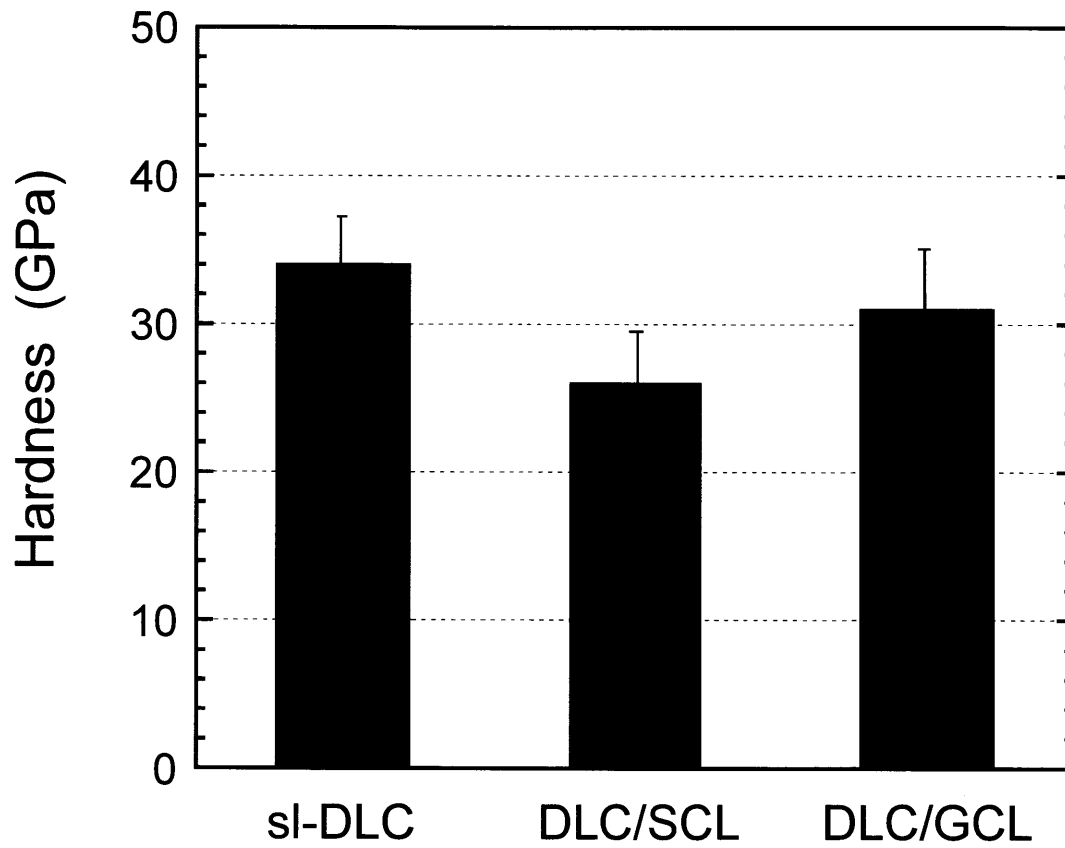


Fig. 4-3 Nanoindentation hardness of the DLC-based films of various layers structure.



DLC並みの硬質な硬さが得られることが示された。

Fig. 4-4に、DLC系薄膜のラマン分光分析の結果を示す。sl-DLC、DLC/SCL、DLC/GCLのすべてにおいて、 $1550\text{cm}^{-1}$ 付近で最大ピークを示し、 $1390\text{cm}^{-1}$ 付近にブロードなショルダーバンドをもつ硬質DLC特有のスペクトルを示した。なお、2成分のガウス関数を用いたピーク分離により、 $1550\text{cm}^{-1}$  (G-peak)付近のラマンバンドに対する  $1380\text{cm}^{-1}$  (D-peak)付近のラマンバンドの相対強度比を算出した結果 [4.12]、各薄膜における相対強度比は、0.85程度と大きな差異はみられなかった。このことから、SCLとGCLは、その上に積層したDLCの構造に大きな影響を及ぼしていないものと判断できる。

ラマン分光分析において、DLCの構造に相違がないにもかかわらず各DLC薄膜 (膜厚  $1.6\ \mu\text{m}$ ) の硬さに違いが認められたのは、中間層単独の硬さが影響している可能性が高い [4.13]。これについては4.3.3項で述べる。また、後述するスクラッチ試験で各DLC系薄膜の破壊形態に変化がみられたことから、DLC系薄膜の内部応力の違いもその硬さに影響を与えていると考えられる。

### 4.3.2 DLC系2層薄膜の内部応力および密着性

3種類のDLC系薄膜を堆積したウェハ基板の変位量から算出したそれぞれの内部応力を Fig. 4-5 に示す。この結果、DLC/GCL が最も低い内部応力を有することが確認された。硬質なDLCは、その高い内部応力が基材との密着力を低下させる要因の一つとなっていることが知られている [4.1, 4.14-4.17]。これは、内部応力の増加が弾性ひずみエネルギーを増大させ、結果として基材界面でのはく離を助長するためである [4.18]。さらに、薄膜の全応力は膜厚とともに増大するため、厚膜化にともなって密着性の低下は顕著にあらわれる。本研究で作製したDLC系薄膜は、いずれも  $1.6\ \mu\text{m}$  であり、標準的なDLCの膜厚 ( $1.0\ \mu\text{m}$  程度) に比べて厚く、内部応力が基材との密着性に及ぼす影響は大きいものと推察される。

それぞれのDLC系薄膜について、スクラッチ試験により基材との密着性の比較を行った [4.19-4.23]。Fig. 4-6は、荷重を一定速度で増加させた時の

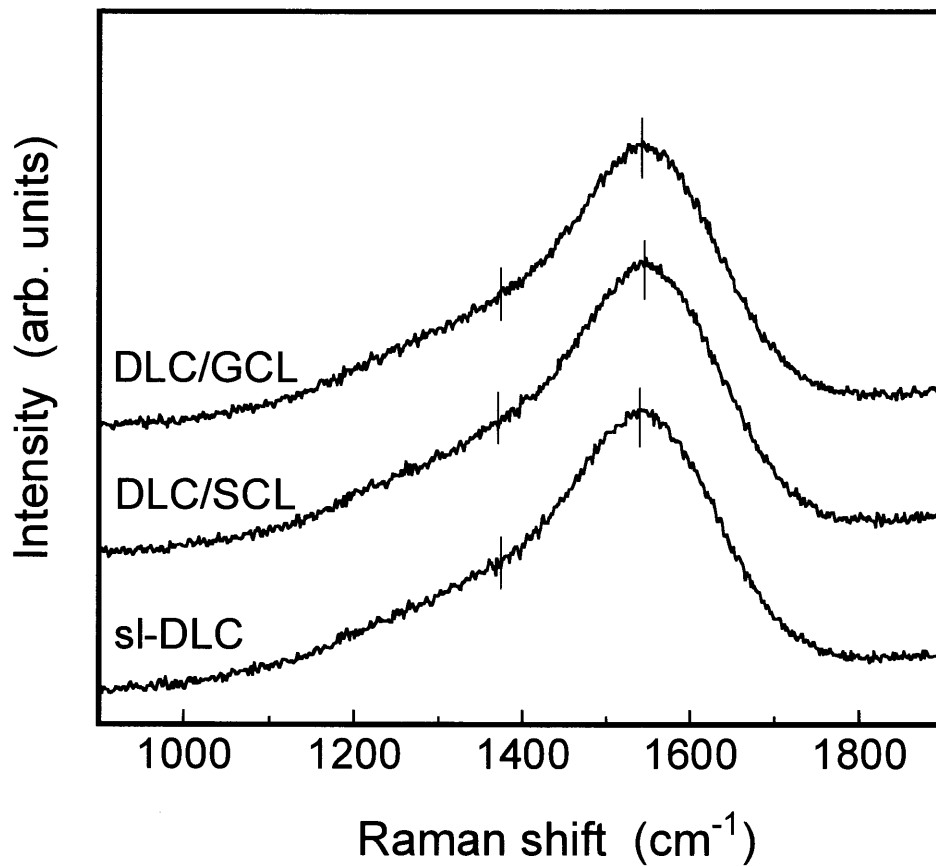


Fig. 4-4 Raman spectra of the DLC-based films of various layers structure.

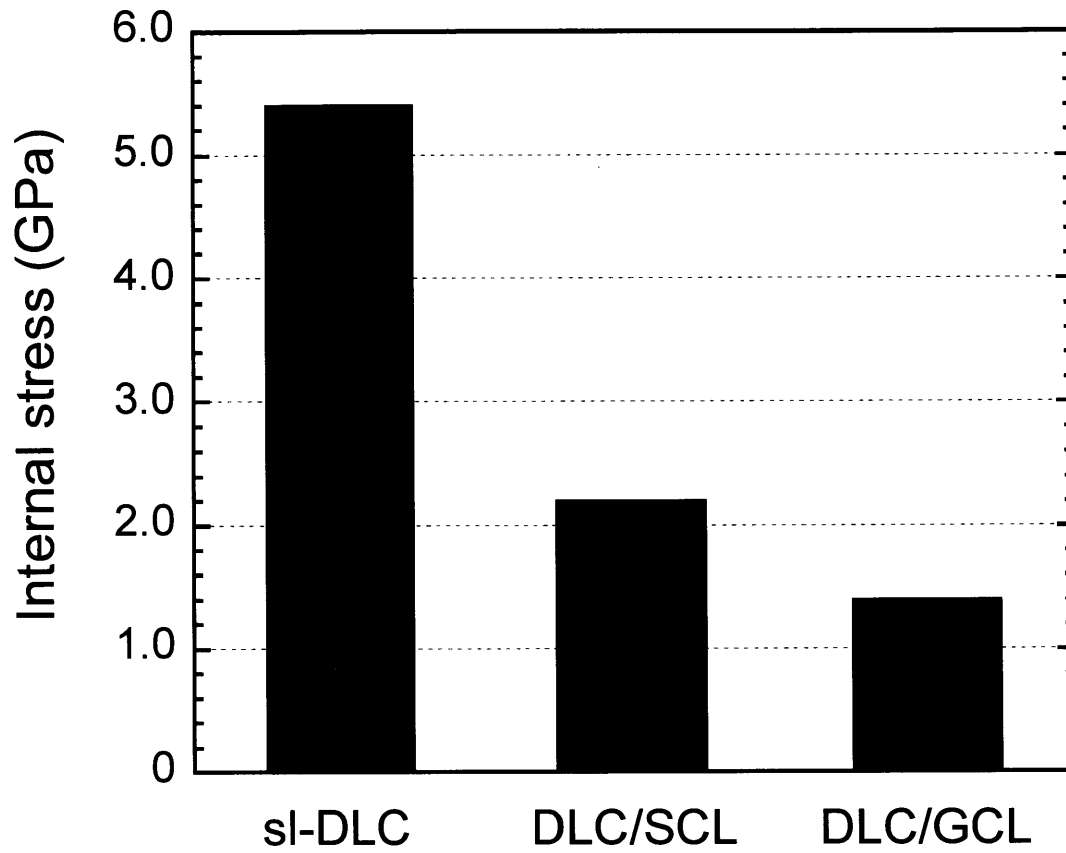


Fig. 4-5 Internal stresses of the DLC-based films of various layers structure.

摩擦力の変化である。低荷重域においては各薄膜ともに摩擦力の変動は少なく、表面のDLC層の特性が発現しているものと推察される。しかし、荷重の増加に伴い、各薄膜の摩擦力に顕著な相違が認められた。特にDLC/GCLでは、約40 N以上で摩擦力の変動が大きいことがわかる。これは、後述するように、小さなチッピングを繰り返しているために現れた現象である。

Fig. 4-7は、摩擦力が急激に上昇したときの荷重をはく離臨界荷重として、各DLC系薄膜の臨界荷重値を比較した結果である。スクラッチ試験は各3回行い、図中のカラムにはその平均値を、エラーバーは最大・最小値を示している。sI-DLCの臨界荷重値は13 N程度であるのに対して、DLC/SCLでは約30 Nに向上しており、特にDLC/GCLにおいては、sI-DLCの3倍以上の約41 Nの臨界荷重値を示した。SCLとGCLはDLC層と基材のはく離を抑制し、特にGCLでその効果が極めて大きいことがわかる。なお、SUS304基材上のDLC薄膜（成膜プロセス:RFプラズマCVD、硬さ:25 GPa程度、中間層:Siスパッタ膜）のはく離臨界荷重値は、7~30 N程度であり[4.24]、40 Nを超える臨界荷重を示したDLC/GCLは、一般的なDLCと比較して優れた密着性を備えていることが示された。

Fig. 4-8は、スクラッチ試験によって得られたDLC系薄膜の破壊形態を、光学顕微鏡で観察した結果である。いずれも臨界荷重時における破壊箇所を観察している。sI-DLCでは、スクラッチ圧子のトレースに沿った広い面積で薄膜の破壊がみられている。sI-DLCでは基材と薄膜との密着力が弱く、はく離臨界荷重が低くなったことを裏付ける結果が示されたといえる。DLC/SCLにおいては、薄膜の破壊した面積はsI-DLCに比べて小さく、密着力が高くなっていることがわかる。さらに、DLC/GCLについては、圧子のトレースに沿って小さなチッピングが連続して発生しており、sI-DLCでみられた基材界面での破壊形態は観察されない。Fig. 4-6において摩擦力の変動が大きく現れたのも、この破壊形態に起因するものと推察される。なお、このようなチッピングによる破壊形態は、基材との密着力が薄膜の強度よりも高い場合に生じやすく、チッピングの面積は密着力が高いほど小さくなると考えられている[4.25]。

以上のように、3種類のDLC系薄膜の破壊形態に差異が認められた要因として、前述の内部応力の低減効果に加えて、基材およびDLC層との界面

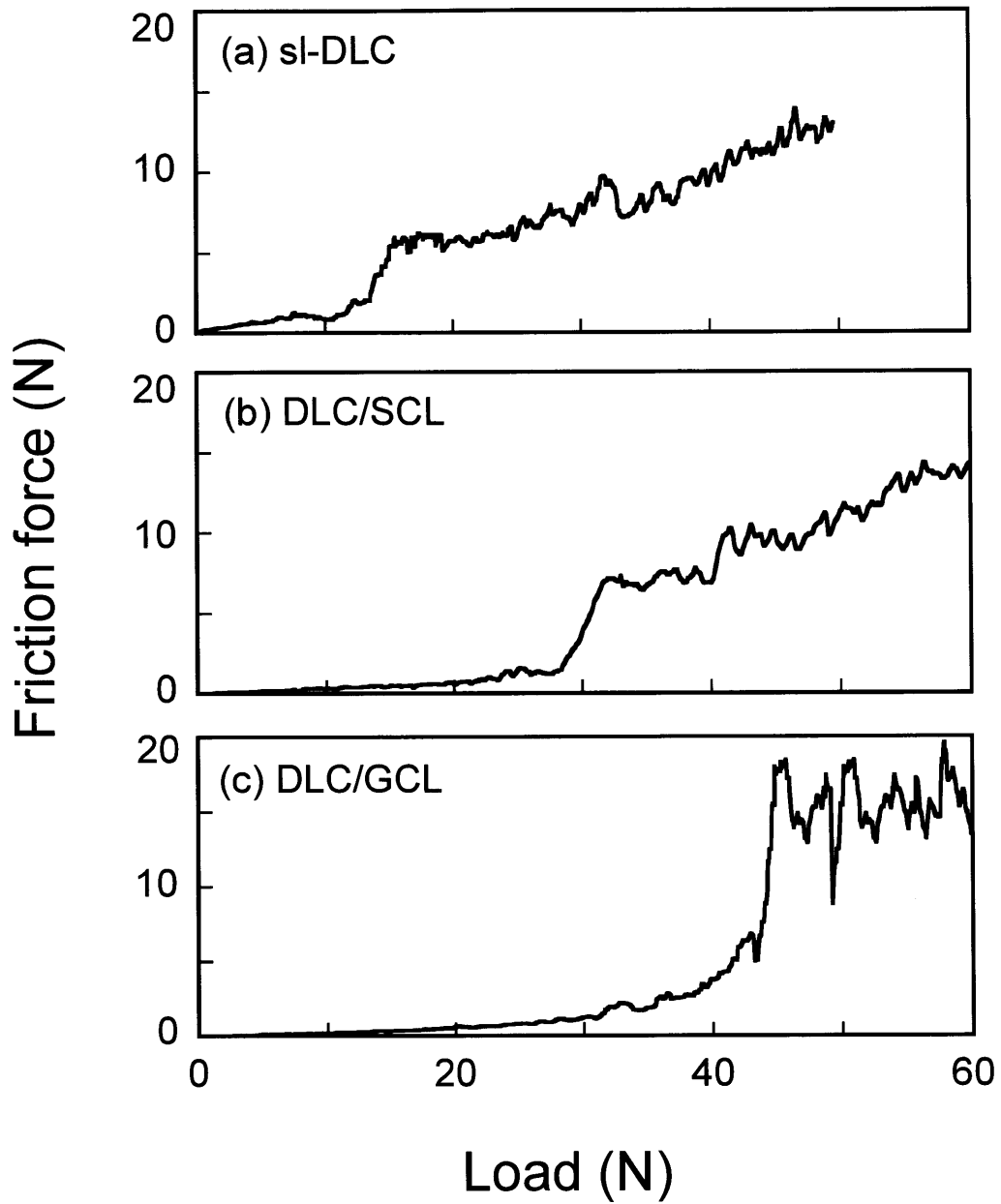


Fig. 4-6 Friction force vs. load curves of the DLC-based films of various layers structure.

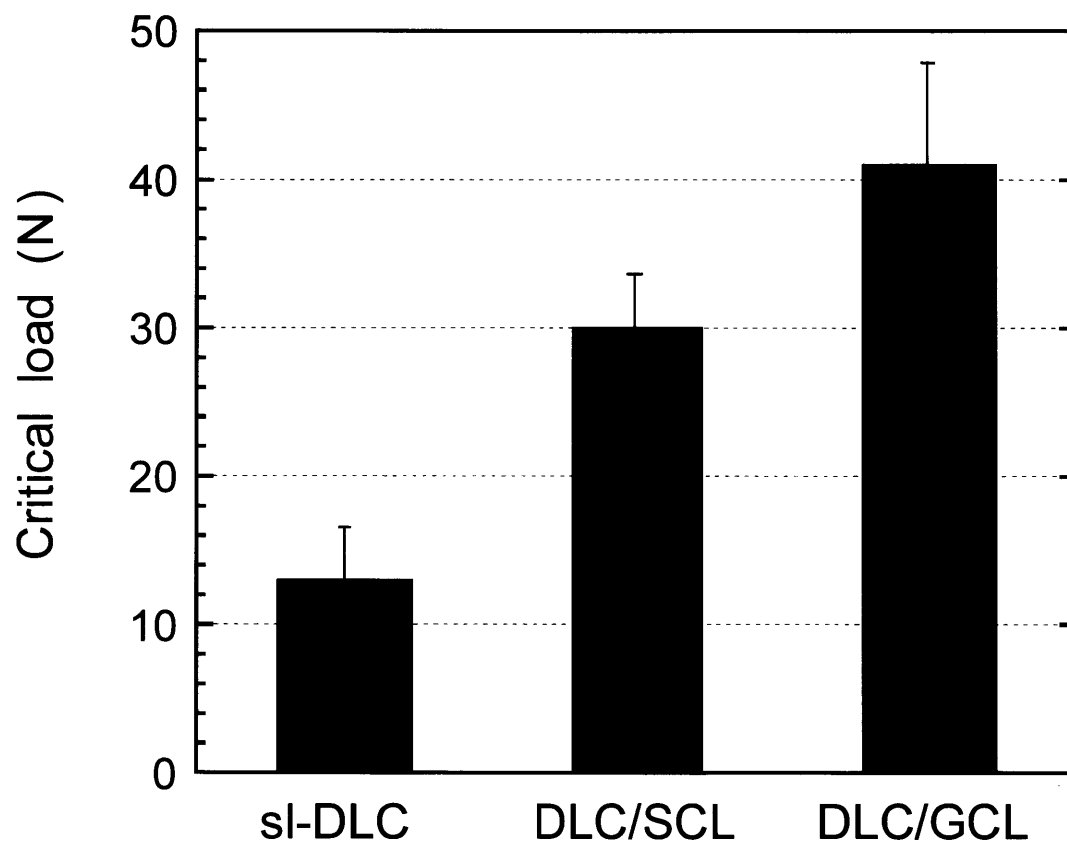


Fig. 4-7 Critical loads of the DLC-based films of various layers structure.

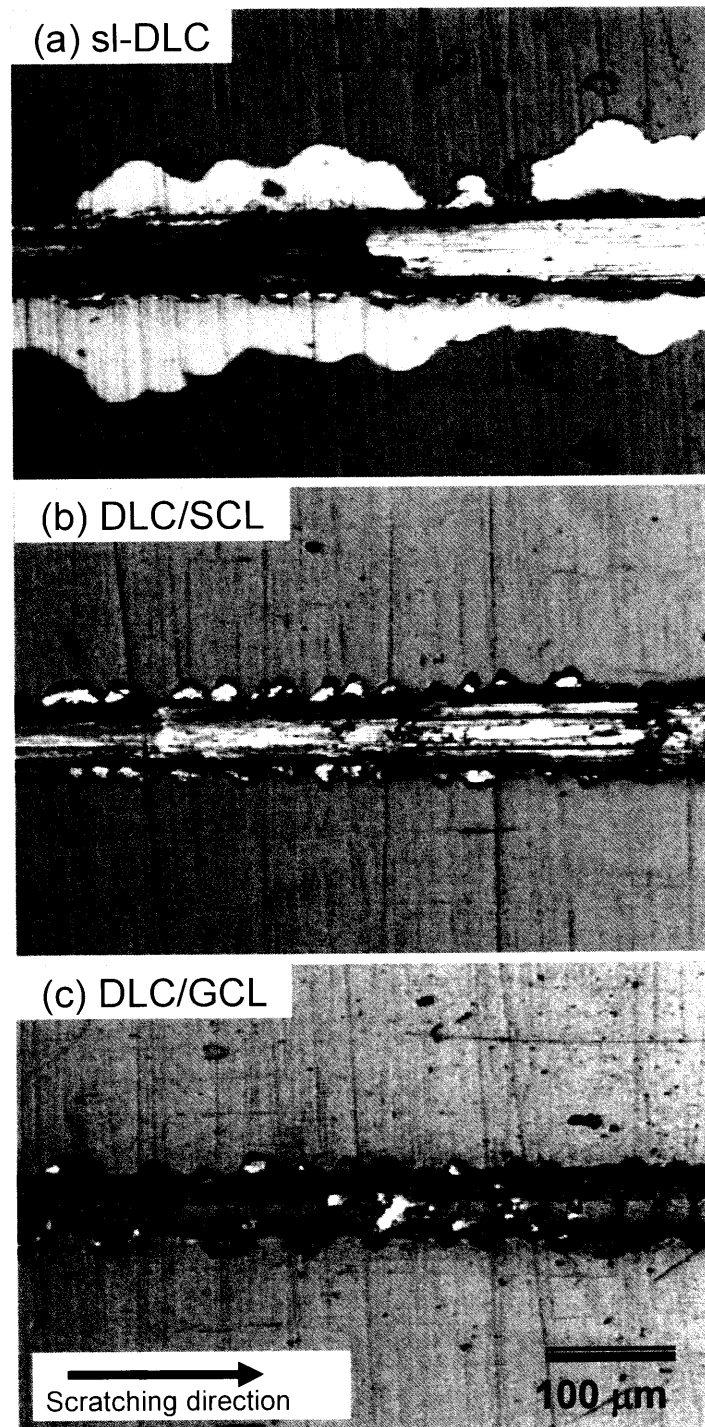


Fig. 4-8 Optical micrographs of the scratched trace surfaces of the DLC-based films of various layers structure.

における結合力が寄与しているものと考察する。すなわち、DLC/SCLおよび DLC/GCLでは、各基材とSCL層またはGCL層との界面の結合力がsl-DLCに比べて増強され、その結果として圧子のトレース周囲まではく離が進行しなかったものと推察する。さらに、DLC/GCLではFig. 4-2で示したようにDLC層とGCL層との間の明確な界面がみられないことから、DLC層とGCL層の境界より生じる破壊が抑制されたものと考えられる。以上の結果、DLC/GCLについては、内部応力の低減に加えて、基材およびDLC層との界面における結合力が密着性に寄与していることが示唆された。

### 4.3.3 中間層の化学結合状態および硬さ

内部応力が低減した DLC/GCL は、ステンレス基材上において sl-DLC の 3倍以上のはく離臨界荷重を示し、一般的な DLC 薄膜を上回る密着性を得ることができた。本研究では、中間層 SCL と GCL 単独の薄膜を作製し、化学結合状態と硬さを比較した。基材はシリコンウェハを用いた。各中間層の XRD による分析を行った結果、SCL と GCL ともに基材に起因するピーク以外は観察されなかった。すなわち、SCL、GCL はアモルファスあるいは微結晶構造を呈していると考えられる。次いで、XPS により各中間層の化学結合状態を分析した。SCL と GCL 表面近傍（すなわち、DLC 層を積層した場合の界面になる部分）における  $\text{Si}_{2p}$ 、 $\text{C}_{1s}$  および  $\text{O}_{1s}$  の光電子スペクトルを Fig. 4-9 に示す。SCL における  $\text{Si}_{2p}$  の結合エネルギーは 100.6 eV であり、文献値の SiC (100.4 eV [4.26]) と Si-O (102.2 eV [4.26]) との間の値である。このことから、Si は、Si-C 結合（炭化ケイ素）および Si-O 結合の混在状態で存在していると推察される。このスペクトルの波形分離の結果、Si-C 結合 : Si-O 結合の割合は、約 5 : 1 と推定された。なお、Si-C 結合は主として蒸発原料である HMDSO のケイ素とメチル基の結合 (Si-CH<sub>3</sub>) に、また、Si-O 結合は HMDSO のシロキサン結合 (Si-O-Si) に由来するものと考えられる。

一方、GCL については第 3 章において  $\text{C}_{1s}$  スペクトルの波形分離による解析を既に行っており、その表面近傍においては多量な C-C 結合に僅かな C-Si



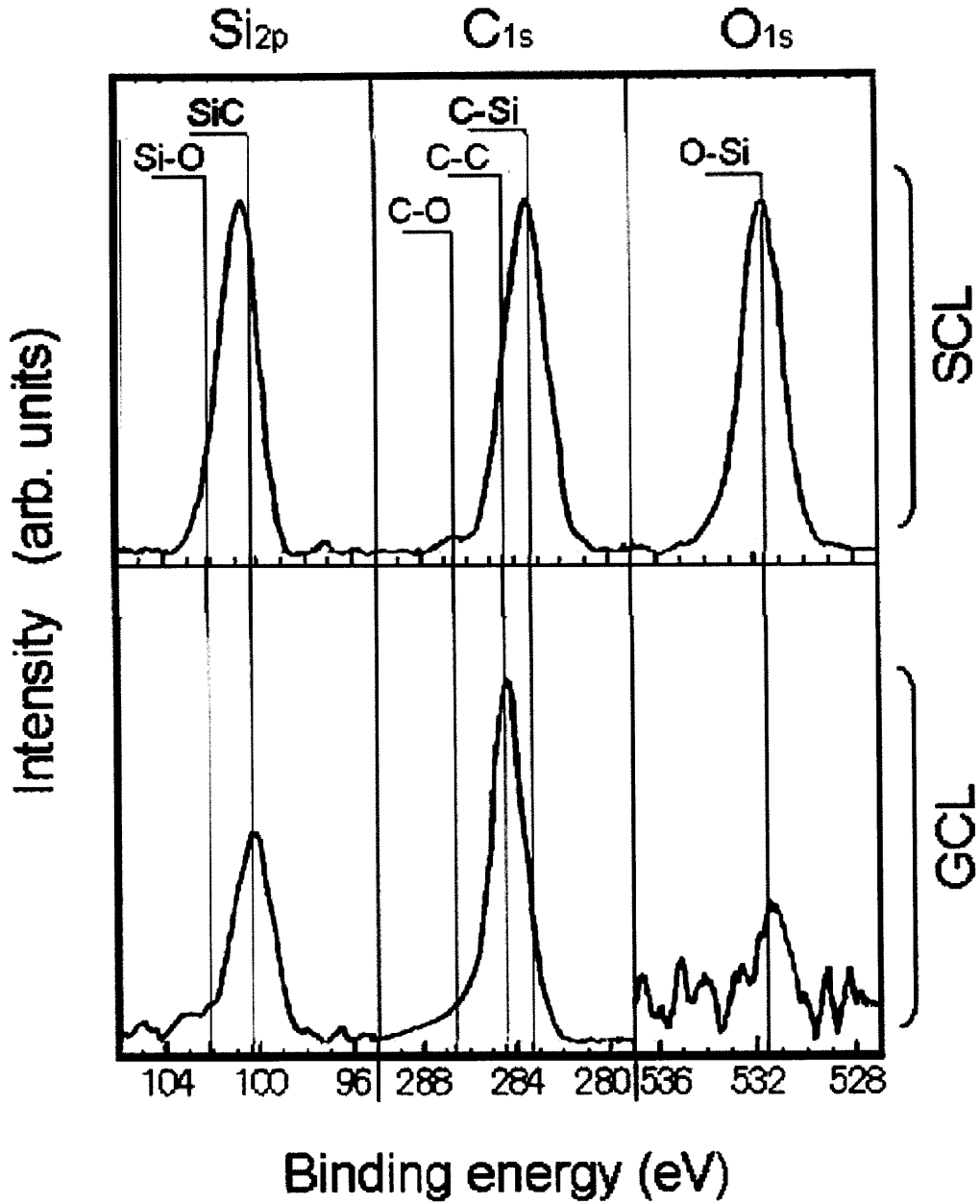


Fig. 4-9 XPS spectra of the single composition layer (SCL) and the graded composition layer (GCL). Both spectra were obtained after 5 minutes of Ar<sup>+</sup> etching.

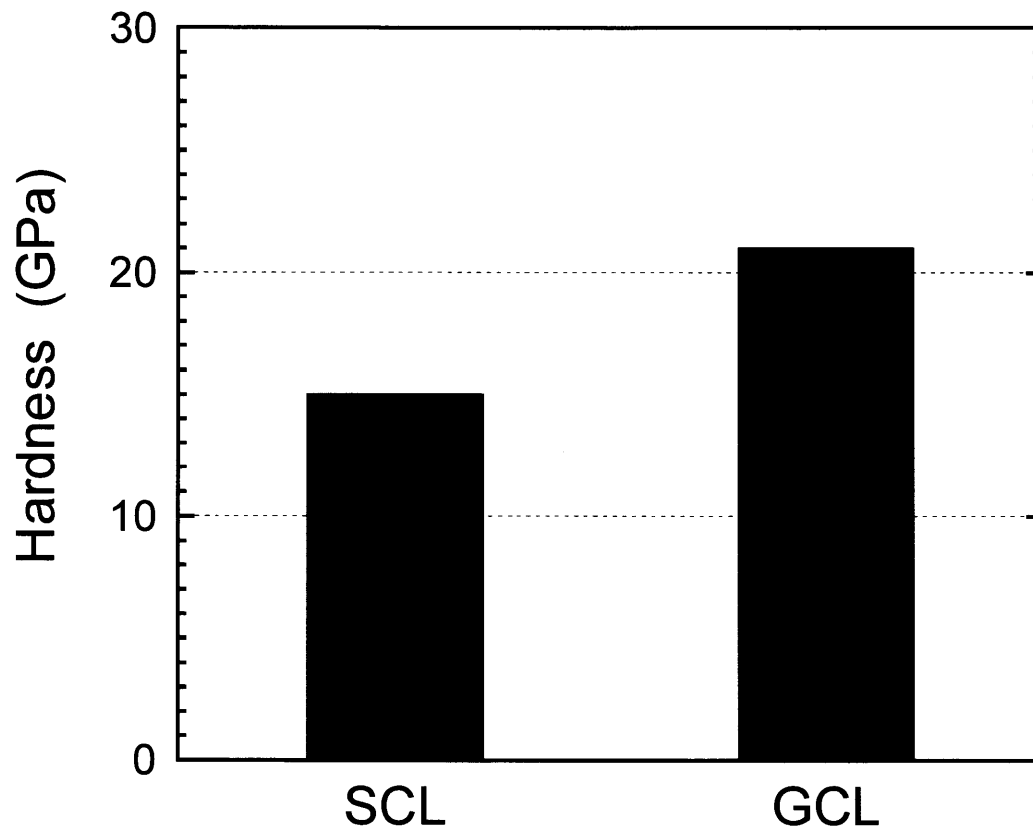


Fig. 4-10 Nanoindentation hardness of the single composition layer (SCL) and the graded composition layer (GCL).

結合、C-H結合およびC-O結合の存在が認められている。本項では、GCL表面のSi<sub>2p</sub>スペクトルに着目して、特に酸素に起因する影響について検討した。GCL中のSi<sub>2p</sub>の結合エネルギーは100.3 eVであり、文献値のSiC(100.4 eV [4.26])に近接している。また、Si<sub>2p</sub>ピークの半価幅(1.71 eV)がSCLにおける半価幅(2.08 eV)に比べて狭いことから、Si-O結合(102.2 eV [4.26])の割合は1%程度と見積もられた。さらに、Si<sub>2p</sub>の結合エネルギーはSi(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>の文献値(105.9 eV [4.26])とは明らかに異なり、Siはメチル基と結合している可能性も極めて低い。これにより、GCL中には少量のSi-C種の中に微量のSi-O種が存在しているものと判断できる。以上の結果から、酸素の存在がGCL表面の多量のC-C結合状態と少量のSi-C結合状態に与える影響は少ないものと考えられる。本研究では、工業的な応用の観点から安全かつ安価なHMDSOを利用した。第2章において膜中への酸素混入の影響を懸念したが、HMDSO中の酸素に起因するGCL層への悪影響は少ないものと考えられる。

Fig. 4-10に、中間層SCLとGCL表面のナノインデンテーション硬さを示す。SCLとGCLの硬さは、それぞれ15 GPa、21 GPaであり、GCLはSCLの1.4倍程度の硬さを有していた。このようにGCLが比較的硬質であった理由としては、上述したXPS分析によりSCLで認められた膜中のSi-O結合の減少に加え、GCL表面が備えたDLCに類似した結合構造によるものと推察される。

以上の化学結合状態と硬さの結果により、硬質なDLCの高硬度を維持しつつ密着性を改善させる中間層として、傾斜組成薄膜GCLは極めて有効であることが明らかとなった。

## 4.4 結 言

傾斜化した中間層を備えたDLC(DLC/GCL)、傾斜化のない単一な中間層を備えたDLC(DLC/SCL)、単層DLC(s1-DLC)の比較検討を行い、硬質なDLCの中間層としての有効性を調べた。検討項目は、3種類のDLC系薄膜の硬さと構造評価、内部応力とスクラッチ試験による密着性、傾斜組成薄膜の化学結合状態と硬さである。その結果、次のような知見が得られた。

2層薄膜のうち、DLC/GCLは、単層DLC並みの30 GPaを超える硬さを有

していた。また、それぞれのDLC系薄膜で得られたラマンスペクトルに大きな差異はみられず、それぞれの中間層が表面のDLCの構造には大きな影響を及ぼしていないことが判明した。スクラッチ試験により、DLC/GCLはs1-DLCの3倍以上のはく離臨界荷重値を示し、中間層の傾斜組成化によって基材との密着性が大幅に向上していることがわかった。この理由がDLC/GCLの内部応力の低減によることを明らかにした。さらに、基材およびDLC層との界面における結合力がDLC/GCLの密着性に寄与していることが示唆された。中間層単独の性質として、GCL中のSi-O結合の割合はSCLに比べて極めて少なく、酸素に起因するGCLへの悪影響は少ないことが判明した。さらに、GCLは、SCLに比べて、1.4倍程度の硬さを有していることが明らかとなった。

以上から、硬質なDLCの高硬度を維持しつつ密着性を改善させる手段として、傾斜組成薄膜GCLは優れた効果を発揮することを確認した。

## 参考文献

- [4.1] J. Robertson: *Diam. Relat. Mater.*, **12** (2003) 79.
- [4.2] 田中章浩: *ニューダイヤモンド*, **12**, 4 (1996) 12.
- [4.3] 田中章浩: *真空*, **47**, 12 (2004) 820.
- [4.4] B. K. Tay, D. Sheeja, L. J. Yu: *Diam. Relat. Mater.*, **12** (2003) 185.
- [4.5] (社)表面技術協会編: *材料機能ドライプロセス部会第50回例会資料* (2002) 23.
- [4.6] Q.R.Hou, and J.Gao: *Applied Physics A*, Berlin, Springer-Verlag, **68** (1999) 343.
- [4.7] G. G. Stoney: *Proc. R. Soc. London Ser.*, **A82** (1909) 172.
- [4.8] J. W. Zou, K. Schmidt, K. Reichelt and B. Stritzker: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6** (1988) 3103.
- [4.9] 榊島津製作所技術資料: *ESCA スペクトル集* (1999) 63.
- [4.10] 熊谷泰: *表面技術*, **52**, 8 (2001) 549.
- [4.11] 角谷透: *表面技術*, **53**, 8 (2002) 729.
- [4.12] 吉川正信, 岩上景子: *表面技術*, **49**, 7 (1998) 750.
- [4.13] 杉村博之, 高井治: *表面技術*, **51**, 3 (2000) 272.
- [4.14] H. Fukui and H. Ohara: *Surf. Coat. Technol.*, **146-147** (2001) 378-382.
- [4.15] D. F. Franceschini, C. A. Achete and F. L. Freire Jr: *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) 3229.
- [4.16] K. J. Clay, S. P. Speakman, N. A. Morrison, N. Tomozeiu, W. I. Milne and A. Kapoor: *Diamond. Relat. Mater.*, **7** (1998) 1100.
- [4.17] R. G. Lacerda and F. C. Marques: *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 617.
- [4.18] 稲川幸之助, 権田俊一監修: *薄膜作製応用ハンドブック*, エヌ・ティー・エス (2003) 174.
- [4.19] P.A. Steinmann, Y. Tardy and H.E. Hintermann: *Thin Solid Films*, **154** (1987) 333.
- [4.20] 桑野三郎, 真野毅, 沖猛雄: *表面技術*, **45** (1994) 700.
- [4.21] 斉藤喬士, 三宅正二郎, 渡部修一: *表面技術*, **53** (2002) 606.

- [4.22] 渋谷佳男, 高谷松文: トライボロジスト, **44** (1999) 629.
- [4.23] D.H. Kim, H.E. Kim, K.R. Lee, C.N. Whang and I.S. Lee: Mater. Sci. Eng. C, **9** (2002) 22.
- [4.24] (社)日本溶接協会表面改質技術研究会編: 硬質皮膜の密着性評価に関するデータ集 (1997) 88.
- [4.25] 鴨志田武: 茨城県工業技術センター研究報告, **43** (1993) 21.
- [4.26] D. Briggs and M. P. Seah: Practical Surface Analysis, 2nd. Ed., John Wiley & Sons (1990) 598.

## 第5章

# DCプラズマイオン化蒸着法によるチタン合金 基材上へのDLC系2層薄膜の作製と特性評価

### 5.1 緒言

第4章においては、炭素/ケイ素傾斜組成薄膜を中間層としたDLC系2層薄膜を作製し、単層DLCの高硬度を維持しつつ基材との密着性の高いDLCを得ることができた。本章では、このDLC系2層薄膜をチタン合金Ti-6Al-4V表面へ応用することを検討した。Ti-6Al-4Vは、高い比強度と延性、優れた耐食性を有することから、航空機、建築材料等の構造部材、スポーツ用品等の民生用途に利用され、人工骨材料、人工歯根材料など医療分野への適用も近年拡大している[5.1,5.2]。しかし、鉄鋼材料に比較して耐摩耗性が低いために、摺動部材等への応用には克服すべき技術的課題が残されている[5.3-5.4]。Ti-6Al-4V合金の耐摩耗性を向上させる技術としては、窒素や炭素のイオン注入、TiNの物理蒸着によるコーティング等の表面改質が試みられている[5.5-5.8]。しかし、イオン注入による改質層は薄く、TiNコーティングも無潤滑における摩擦係数が高いという問題が指摘されており[5.9-5.11]、Ti-6Al-4V合金の耐摩耗性を向上させる新たな表面改質技術の開発が望まれている。

DLCは、序論でも述べたように、高硬度、低摩擦、耐食性コーティングとして期待されており[5.12-5.15]、Ti-6Al-4V合金に対しても、その耐摩耗性を向上させる手法として有望である。しかし、硬質なDLCは内部応力が高く(数GPa程度)、合金表面からはく離が生じやすいために[5.16-5.19]、膜自身の低摩擦性や耐摩耗性も十分に発揮されていないのが現状である。現在までに、DLCとの密着性が確保できる基材は、超硬合金などの一部に限

定されており、Ti-6Al-4V合金表面へのDLCコーティングに関する報告[5.20]も極めて少ない。

本章では、医用材料等への用途拡大が期待されているTi-6Al-4Vの耐摩耗性を向上させることを目的として、この上に第4章でシリコンウェハやSUS基材表面への作製に成功したDLC系2層薄膜の適用を試みた。ボールオンディスク試験およびスクラッチ試験により、得られた薄膜の耐摩耗性と密着性を評価し、さらに、2層薄膜下層の傾斜組成層における組成変化および化学結合状態を調べ、耐摩耗性や密着性との因果関係を考察した。

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 DLC系2層薄膜の作製

基材は、 $\alpha$ - $\beta$ 型チタン合金Ti-6Al-4V ( $R_a=0.05\ \mu\text{m}$ 以下、 $34\ \text{mm}\times 34\ \text{mm}\times 3.2\ \text{mm}$ 、(株)神戸製鋼製KS6-4)を用いた。基材には、真空チャンバーに収納後、Arイオンにより20 minのボンバードクリーニングを行った。薄膜作製の蒸発原料には、HMDSO (純度99.0%以上)およびベンゼン(純度99.9%以上)を使用した。作製条件は、アノード電流0.35 A、反応ガス圧力0.15 Pa、DCバイアス電圧-1500 Vとした。この条件は、成膜プロセスにおける簡便さを考慮して、各DLC系薄膜において同一とした。

作製したDLC系薄膜は、第4章と同様な3種類の層構造とした。すなわち、(a)単層DLC (sl-DLC)、(b)単一組成の中間層の上にDLCを堆積した2層薄膜 (DLC/SCL) および(c)傾斜組成を備えた中間層の上にDLCを堆積した2層薄膜 (DLC/GCL) の3種類である。(c)の中間層GCLは第3章で述べたように([HMDSO]/[benzene])の流量比を段階的に変化させることで作製した。GCLおよびSCLからDLC層への堆積は、イオン源の放電を停止することのない連続処理とした。なお、蒸着時間の制御によって、各薄膜の全膜厚は、いずれも約 $1.5\ \mu\text{m}$ となるようにした。このうち、2層薄膜下層のSCLとGCLの膜厚は、約 $0.2\ \mu\text{m}$ である。Fig. 5-1に、Ti-6Al-4V上に作製したDLC/GCLの断面TEM観察結果を示す。シリコンウェハ基材の場合と同様に、クラック等の欠



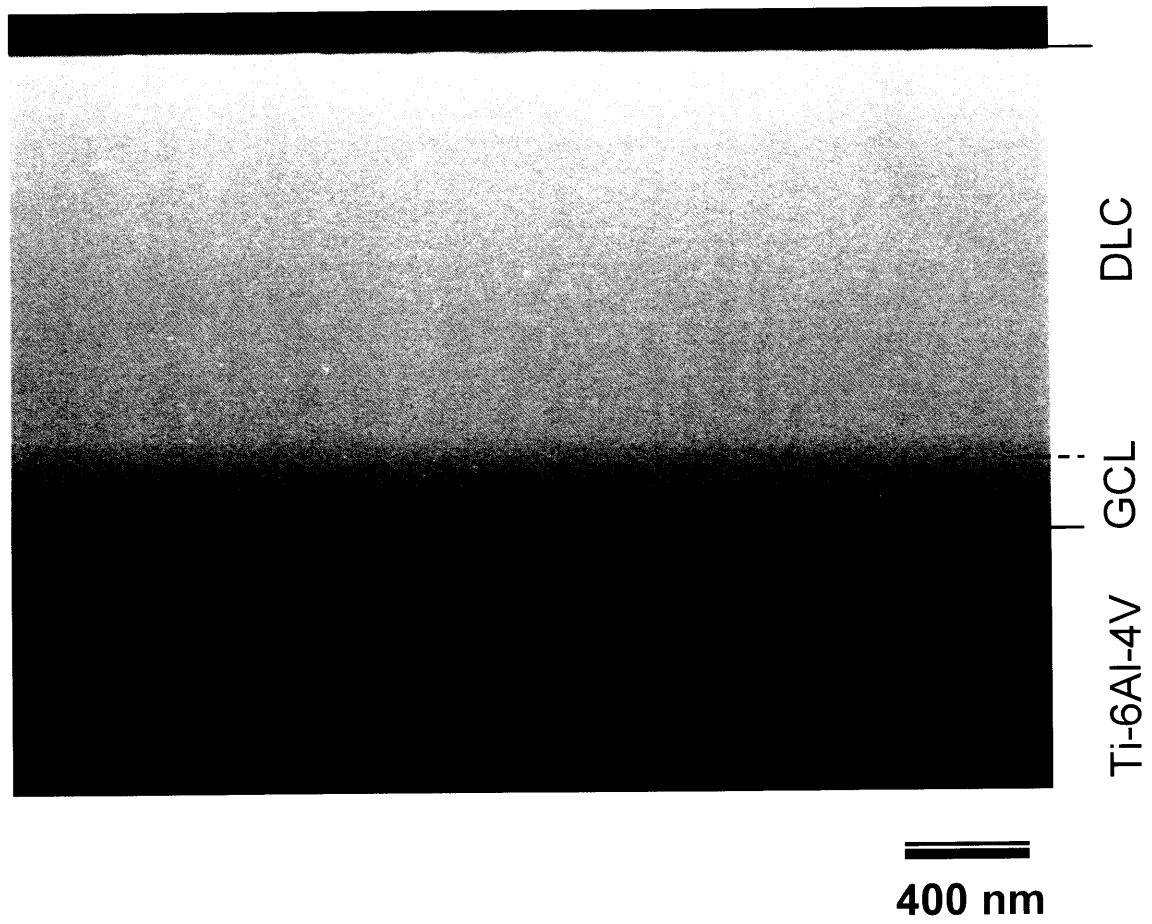


Fig. 5-1 Cross-sectional TEM image of the DLC/GCL on the Ti-6Al-4V substrate.

陥のない良質な薄膜が得られていることがわかる。

## 5.2.2 DLC系2層薄膜の評価

各DLC系薄膜の表面硬さは、ナノインデンテーション硬さ試験機(CSM社製NHT)により、最大荷重5.0 mN、負荷速度10 mN/minで測定した。薄膜の摩擦摩耗特性および耐久性の評価には、ボールオンディスク型摩擦摩耗試験機(CSM社製Tribometer)を用いた。摩耗相手材は、アルミナボール( $\phi$  3.18 mm、ビッカース硬さ14 GPa)とした。試験条件は、室温大気中、無潤滑下で、垂直荷重20 N、摺動速度12 m/minとして、摺動サイクル数が1000および60,000サイクル(摩耗距離31.4および1884 m)に到達するまで試験を行い、その間の摩擦係数の変化を測定した。その後、各摩耗痕の摩耗断面積を各4ヶ所ずつ測定し、その平均値から摩耗量を算出した。摩耗痕および摩耗片はCCD型光学顕微鏡(㈱キーエンス製VHX-100)により観察し、電子線マイクロアナライザ(EPMA: ㈱島津製作所製EPMA-1600)によりそれらの化学成分を分析した。その後、それぞれの薄膜の耐久性を評価するために、100,000サイクルまで摩擦摩耗試験を継続した。

薄膜の密着性は、連続荷重型スクラッチ試験機(CSM社製Revetest)により評価した。先端半径200  $\mu$ mのダイヤモンド圧子を用い、無潤滑、負荷速度100 N/minの条件で、摩擦力の急激な上昇時の荷重をはく離臨界荷重値として測定した[5.21]。

傾斜組成層GCLの深さ方向の元素分布は、高周波グロー放電発光分析装置(GD-OES: JOBIN YVON社製JY-5000RF)により、RF出力75 W、分析領域 $\phi$  5.0 mmの条件で分析した。さらに、GCLの深さ方向の組成および化学結合状態分布を、X線光電子分光分析装置(XPS: ㈱島津製作所製ESCA-K1)により、X線源MgK $\alpha$ 、出力12 kV-20 mA、分析領域5.0 mm $\times$ 5.0 mmの条件で分析した。10~250 minのArイオンエッチングを10 minの分析間隔で行い、得られたスペクトルの結合エネルギーは、O-Si結合におけるO<sub>1s</sub>を531.5 eV[5.22]として補正した。

## 5.3 実験結果および考察

### 5.3.1 DLC系2層薄膜の耐摩耗性および密着性

Ti-6Al-4V基材上のsI-DLC、DLC/SCLおよびDLC/GCL表面のナノインデントーション硬さは、それぞれ32、27および30 GPaであった。第4章におけるシリコンウェハ上のDLC系薄膜の場合と同様の傾向であり、sI-DLC、DLC/SCLおよびDLC/GCLともに、比較的硬質なDLCがTi-6Al-4V基材上に作製されたことが確認された。

それぞれの薄膜および未処理のTi-6Al-4V基材について、ボールオンディスクによる摩擦摩耗試験を実施した。Fig. 5-2は、1000サイクルまでの摺動サイクル数の増加に伴う各摩擦係数の変化である。Ti-6Al-4V基材は、試験の初期段階から0.40以上の高い摩擦係数を示している。sI-DLCは、700サイクル付近まで0.10程度の摩擦係数を示しているが、その後は急激に上昇している。この急激な摩擦係数の上昇は、DLC薄膜が消失して基材との直接的な接触が起きたためであり、後述する光学顕微鏡による摩耗痕観察で明らかとなる。DLC/SCLおよびDLC/GCLは、いずれも低く安定した摩擦係数を維持している。最終的に、DLC/SCLの耐久性、すなわち薄膜が消失するまでのサイクル数は70,700サイクルであったが、DLC/GCLは100,000サイクルにおいても薄膜の消失は見られなかった。DLC/GCLは、長期の摩擦摩耗試験に対して優れた耐久性を備えていることが確認された。

Fig. 5-3は、1000および60,000サイクルにおけるそれぞれのDLC系薄膜およびTi-6Al-4V基材の摩耗量を比較した結果である。sI-DLCおよび基材は、1000サイクルで $0.3 \text{ mm}^3$ を超える高い摩耗量を示している。なお、この2種類の供試材は摩耗が激しく、60,000サイクルにおける摩耗量の測定は不可能であった。DLC/SCLおよびDLC/GCLは、1000サイクルでsI-DLCおよびTi-6Al-4V基材よりも1桁以上低い摩耗量を示した。ただし、DLC/SCLの60,000サイクルにおける摩耗量( $0.0035 \text{ mm}^3$ )は、同1000サイクルにおける摩耗量( $0.0025 \text{ mm}^3$ )に比べて1.5倍程度高く、長期の負荷によりDLC/SCLの耐摩耗性が低下したことを示している。これに対してDLC/GCLは、1000およ

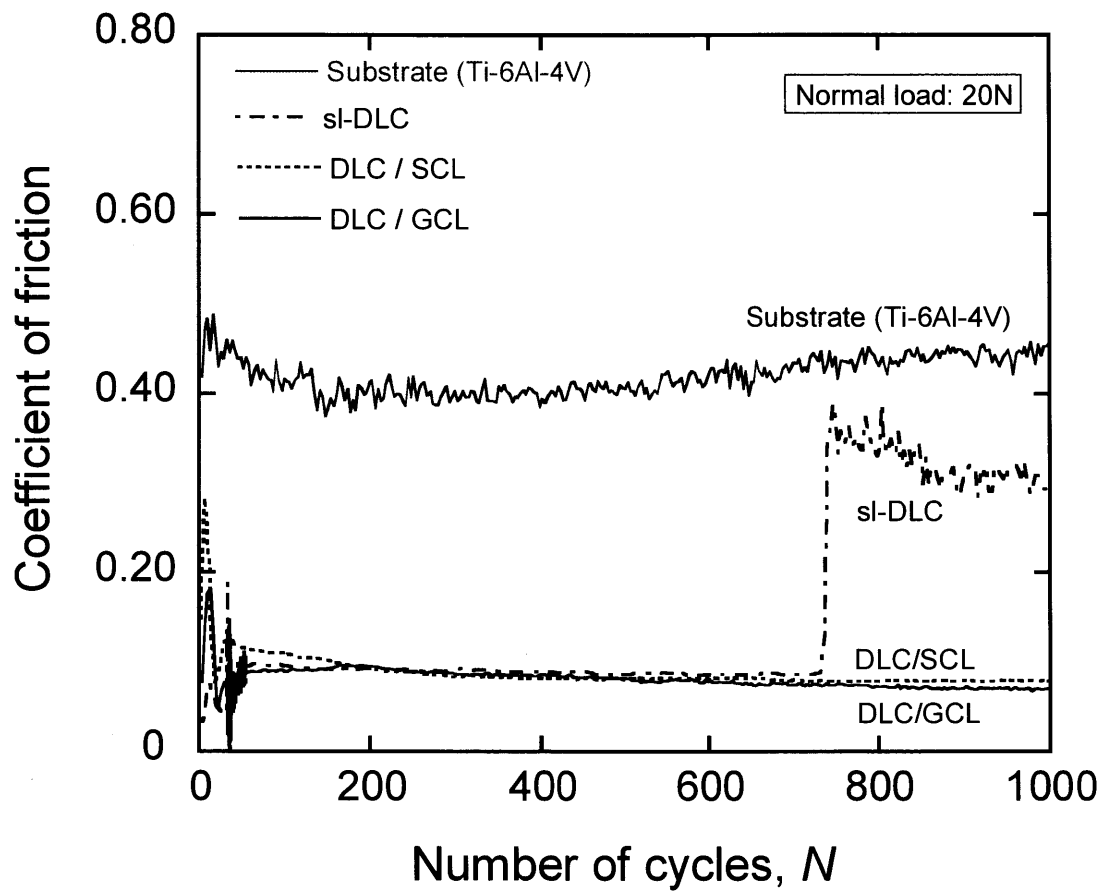


Fig. 5-2 Variations of the coefficients of friction with increasing number of cycles in the ball-on-disk test for three types of DLC-based films and the Ti-6Al-4V substrate.

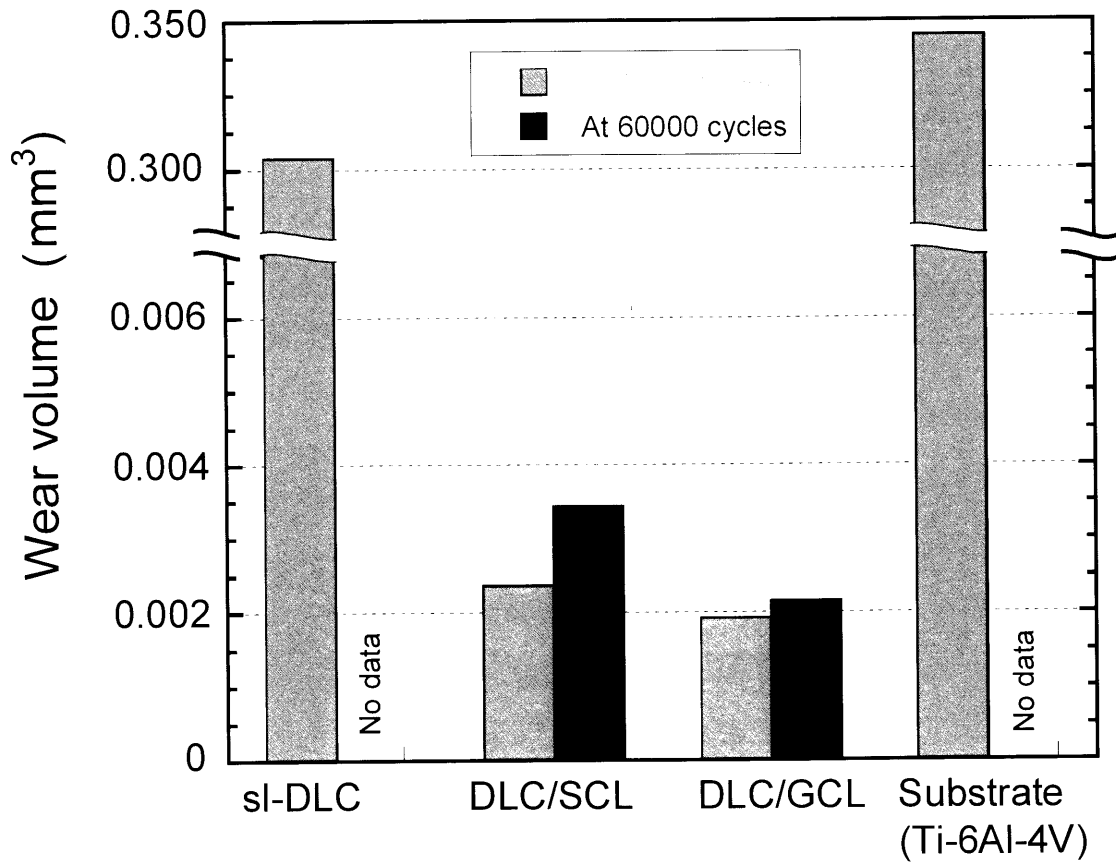


Fig. 5-3 Wear volumes of three types of DLC-based films and the Ti-6Al-4V substrate measured after 1000 and 60,000 cycles of the ball-on-disk test.

び60,000サイクルともに $0.0020 \text{ mm}^3$ 程度の低い摩耗量を維持しており、DLC/SCLよりも優れた耐摩耗性を備えていることが示された。DLC/GCLが低い摩耗量を維持した理由としては、後述する内部応力の低下により、微小な破壊に伴う摩耗が抑制されたものと推察する。

Fig. 5-4は、CCD光学顕微鏡により、s1-DLC、DLC/SCLおよびDLC/GCLの摩耗痕表面を観察した結果である。図(a)で示すs1-DLCは、既に1000サイクルの時点で激しい摩耗が生じ、Ti-6Al-4V基材が露出した状態となっている。また、摩耗痕中には数 $\mu\text{m}$ ～数10 $\mu\text{m}$ の摩耗片が多数観察される。EPMA分析から、この摩耗片の主成分は炭素であり、摩耗片は、はく離したs1-DLCの残片と考えられる。s1-DLCが基材からはく離して離脱した後に、このDLCの残片が摩耗を促進したことが推察される。図(b)で示す60,000サイクルにおけるDLC/SCLの摩耗痕は、(a)のような激しい摩耗は生じていないが、摩耗痕中に断続的な線状の部分が観察される。EPMA分析より、この線状部の主成分はケイ素と炭素であった、さらに、この線状部の薄膜表面から深さがDLC層の膜厚よりも幾分深い $1.4 \mu\text{m}$ 程度であったことから判断して、SCLが摩耗痕中に露出したものと考察される。図(c)で示す60,000サイクル後のDLC/GCLの摩耗痕は、(a)、(b)に比べて浅薄であり、摩耗片や線状部は観察されない。

前述の表面硬さの結果と併せて、3種類のDLC系薄膜のラマンスペクトルには相違が認められなかったことから、各薄膜表面のDLC層の構造に顕著な差異はないものと考えられる。すなわち、DLC/GCLの優れた耐摩耗性と耐久性は、SUS基材の場合と同様に、表面のDLC層よりも中間層に依存していると考えられる。これを確認するために、s1-DLC、DLC/SCLおよびDLC/GCLと、Ti-6Al-4V基材との間の密着性をスクラッチ試験により比較評価した。Fig. 5-5は、各DLC系薄膜のはく離臨界荷重値を比較した結果である。なお、スクラッチ試験は各3回行い、図中のカラムはその平均値を、エラーバーは最大値と最小値を示している。DLC/SCLおよびDLC/GCLの平均臨界荷重値は、27および34 Nであった。特にDLC/GCLは、s1-DLCの臨界荷重値(11 N)の3倍以上を示し、GCLはTi-6Al-4V基材と最表面のDLC層との間の密着性を高めていることが判明した。なお、第4章においてもSUS基材によるスクラッチ

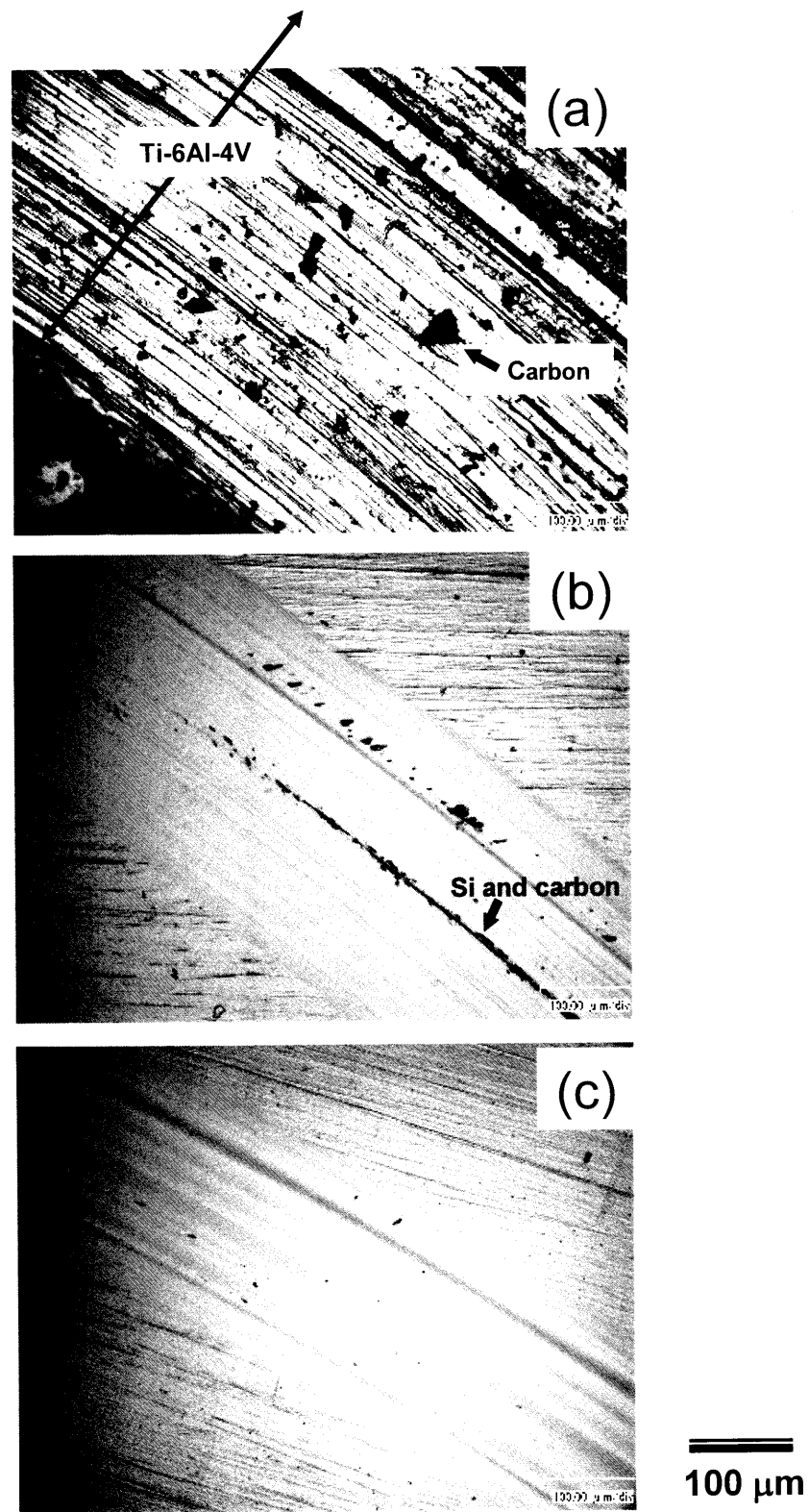


Fig. 5-4 Optical micrographs of the wear track surfaces of three types of DLC-based films: (a) the sI-DLC after 1000 cycles, (b) the DLC/SCL after 60,000 cycles and (c) the DLC/GCL after 60,000 cycles of the ball-on-disk test.

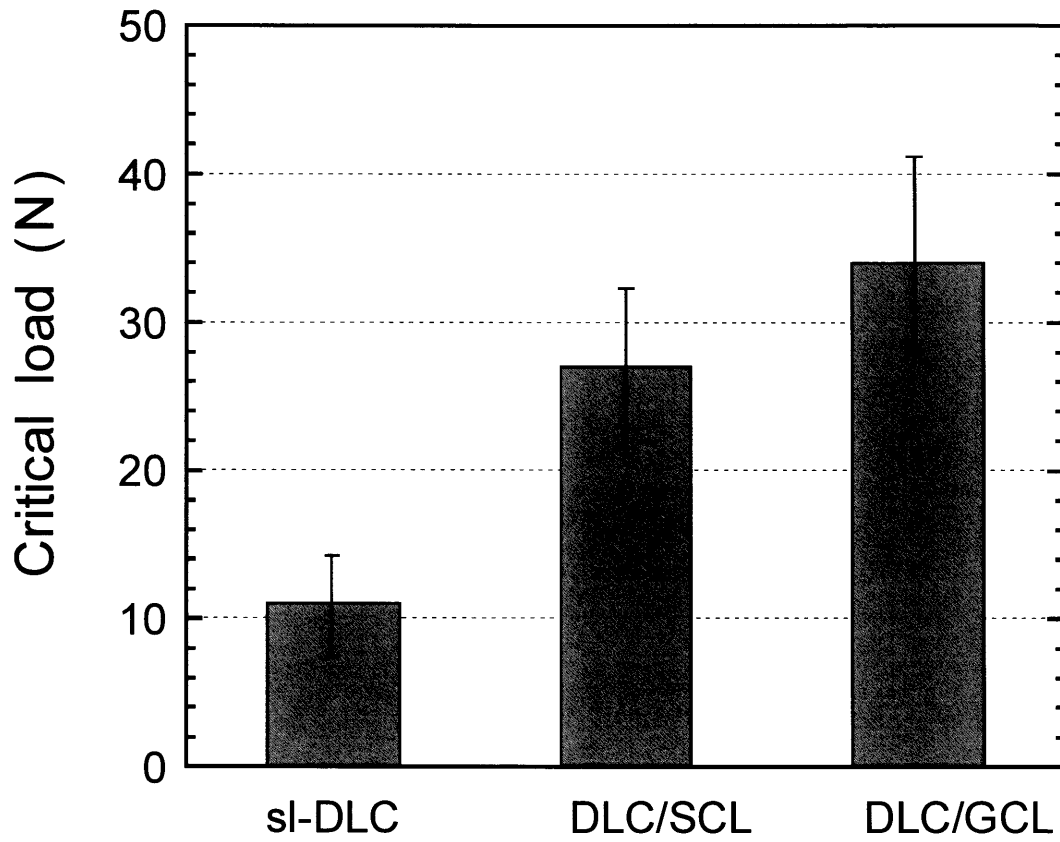


Fig. 5-5 Critical loads for three types of DLC-based films on the Ti-6Al-4V substrates.



試験を行っており、本実験結果と同様のGCLの効果が得られている。すなわち、GCLによる密着力向上の効果は基材に依存したものではないと推察される。

DLC系2層薄膜の密着性に差異が認められた要因の一つとして、各薄膜に存在する内部応力の影響が考えられる。第4章で示したように、シリコンウェハ上のs1-DLC、DLC/SCLおよびDLC/GCLの内部応力は、それぞれ約5.4、2.2および1.4 GPaであり、DLC/GCLが最も低い。このDLC/GCLにおける内部応力の低下は、Ti-6Al-4V基材との密着性向上に寄与したものと考えられる。他方、単層のs1-DLCが荷重20 Nのボールオンディスク試験で早期に消失したのは、硬質なDLCが備えている高い内部応力により[5.18,5.19]、基材との密着力が低下したためと解される。以上の結果から、DLC/GCLでは中間層であるGCLの傾斜構造がこの2層薄膜の内部応力を低減させることでTi-6Al-4V基材との密着力を増大させ、ボールオンディスク試験における優れた耐久性をもたらしたものと結論できる。

### 5.3.2 チタン合金基材上の傾斜組成薄膜の組成 および化学結合状態

DLC系2層薄膜の下層となるGCLの組成および化学結合状態を解析した。第4章までに検討したシリコンウェハ基材上のGCLは、ケイ素濃度が高いGCLの基材側とシリコンウェハとの界面における親和性が高く、結果として密着性の向上に一部寄与したものと考えられる。本項では、基材をTi-6Al-4Vとした場合の傾斜組成化の確認に加えて、ケイ素を含まないTi-6Al-4Vにおいても良好な密着力が得られた要因を調べた。なお、第4章の結果と同様、GCLのX線回折測定では基材に由来する回折ピーク以外は確認されなかったことから、中間層GCLはアモルファスあるいは微結晶構造であると考えられる。

Fig. 5-6 はGD-OES分析により、GCL中に存在する元素の相対的な深さ方向分布を調べた結果である。GCL表面からTi-6Al-4V基材までの深さ変

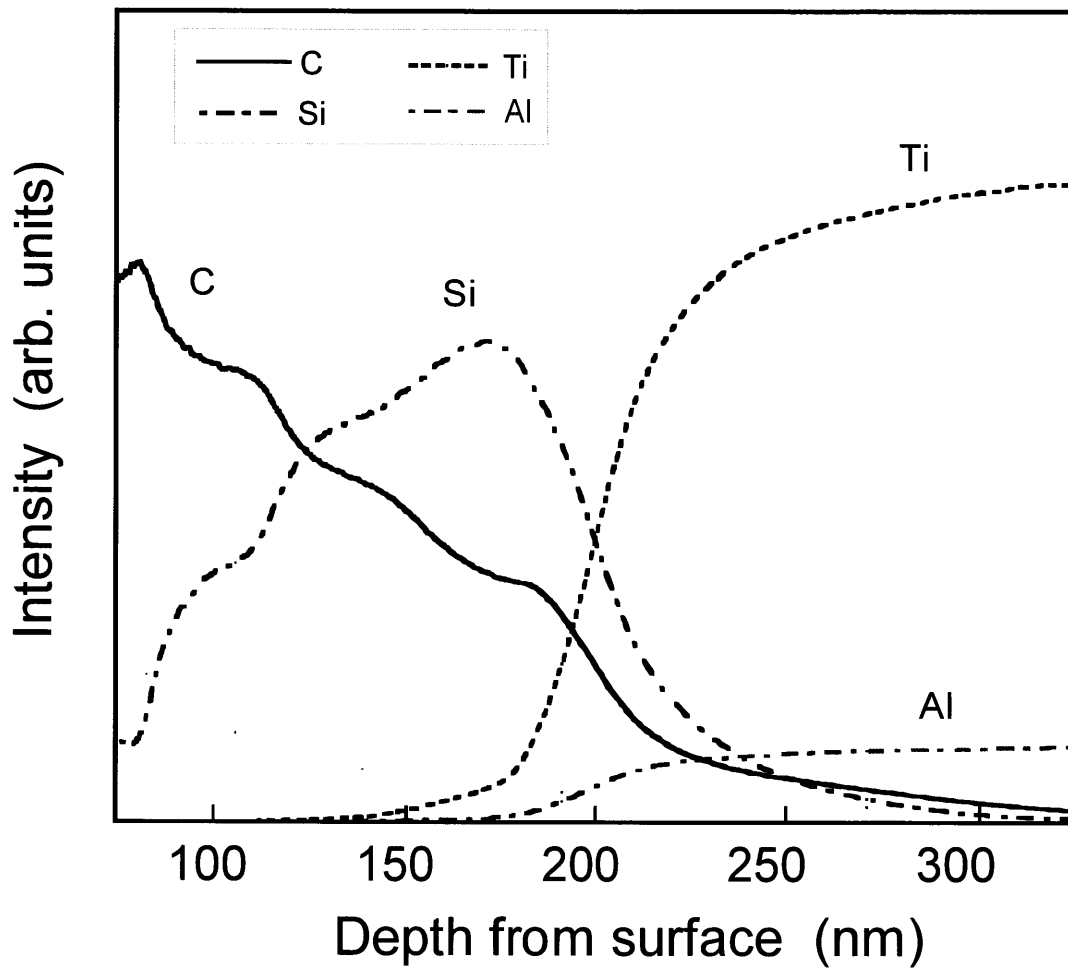


Fig. 5-6 Depth profiles of elements in the GCL film analyzed by GD-OES.

化に伴って、炭素が傾斜的に減少し、入れ替わってケイ素が徐々に上昇しており、成膜プロセスにおけるガス流量比の変化に対応している。GCLの緩やかな組成変化は、DLC層と基材との間の内部応力の緩和に寄与しているものと考えられる。Fig. 5-7 に、XPSにより深さ方向分析を行った結果を示す。シリコンウェハ基材の場合と同様に炭素/ケイ素の段階的な組成変化が認められ、さらに、微量の酸素の存在も確認された。

Fig. 5-8 は、GCL中の $O_{1s}$ 、 $Ti_{2p}$ 、 $C_{1s}$ および $Si_{2p}$ の光電子スペクトルを、エッチング時間の変化に沿って図示した結果である。GCLの表面近傍（エッチング時間 10 min）では、 $C_{1s}$ のピーク強度が高くなっている。その後、エッチング時間の増加に伴い $C_{1s}$ ピーク強度は徐々に減少する。この減少傾向は、Fig. 5-7の組成変化に対応している。また、 $Si_{2p}$ のピーク強度が、 $C_{1s}$ に入れ替わるように 180 min程度まで増加している。この $Si_{2p}$ スペクトルの結合エネルギーは、Si-Cの文献値 100.4 eV[5.22]に近い値を示しており、有意なシフトは認められない。また同時に、弱い $O_{1s}$ ピークが $Si_{2p}$ ピークと共に確認されるが、これは第4章で詳述したように、ごく僅かなSi-O種が多量のSi-C種の中に存在しているためと解される。

Fig. 5-9 は、Fig. 5-8 中の $C_{1s}$ に着目し、エッチング時間 20、150 および 200 minにおける $C_{1s}$ スペクトルの変化を拡大して示したものである。各スペクトルは、2本ないしは4本のガウス関数によるフィッティングを行った[5.23,5.24]。図(a)で示すように、20 minのエッチング時間での $C_{1s}$ のピーク分離前の結合エネルギーは 284.5 eVであり、グラファイト結合の 284.4 eV[5.22](C3)に極めて近い。このグラファイトが多量に含まれたGCLの最表面層は、GCLとDLC層との密着力の向上に寄与していると考えられる。また(a)のピーク中には、C-O結合の 286.7eV[5.22](C1)、C-H結合の 285.5 eV[5.22](C2)およびC-Si結合の 283.3eV[5.22](C4)が、いずれも僅かではあるが認められる。図(b)のエッチング時間 150 minにおいては、グラファイト結合(C3)およびC-Si結合(C4)の2つの高いピークと、C-O結合(C1)の低いピークに分離することができる。すなわち、(b)ではグラファイトと炭化ケイ素が混合した状態で存在している。以上の、(a)、(b)における化学結合状態の変化は、シリコンウェハ基材上のXPS分析でも確認されており、基材によらず中間層として有益な化学結合状態の変

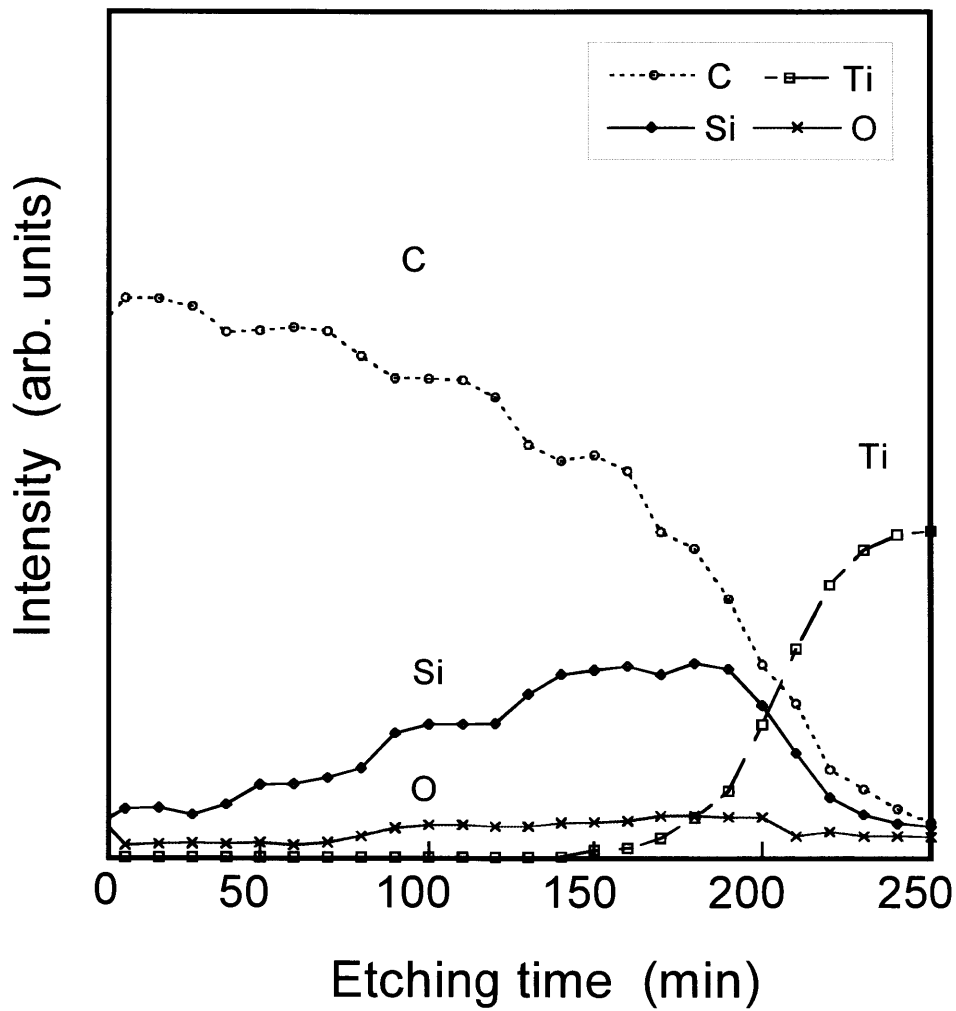


Fig. 5-7 XPS compositional change along the depth direction from the GCL surface to the Ti-6Al-4V substrate obtained by Ar ion etching from 0 min to 250 min.

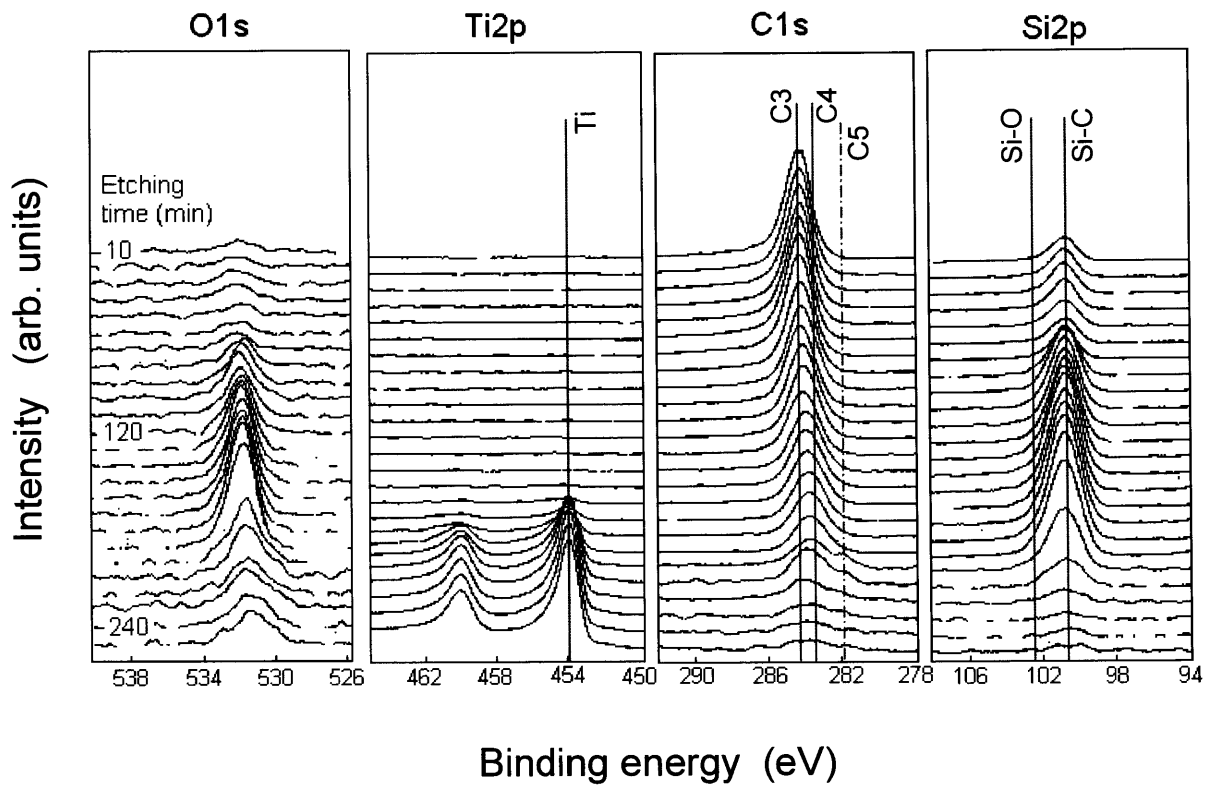


Fig. 5-8 Variation of O<sub>1s</sub>, Ti<sub>2p</sub>, C<sub>1s</sub> and Si<sub>2p</sub> photoelectron spectra of the GCL with the etching time.

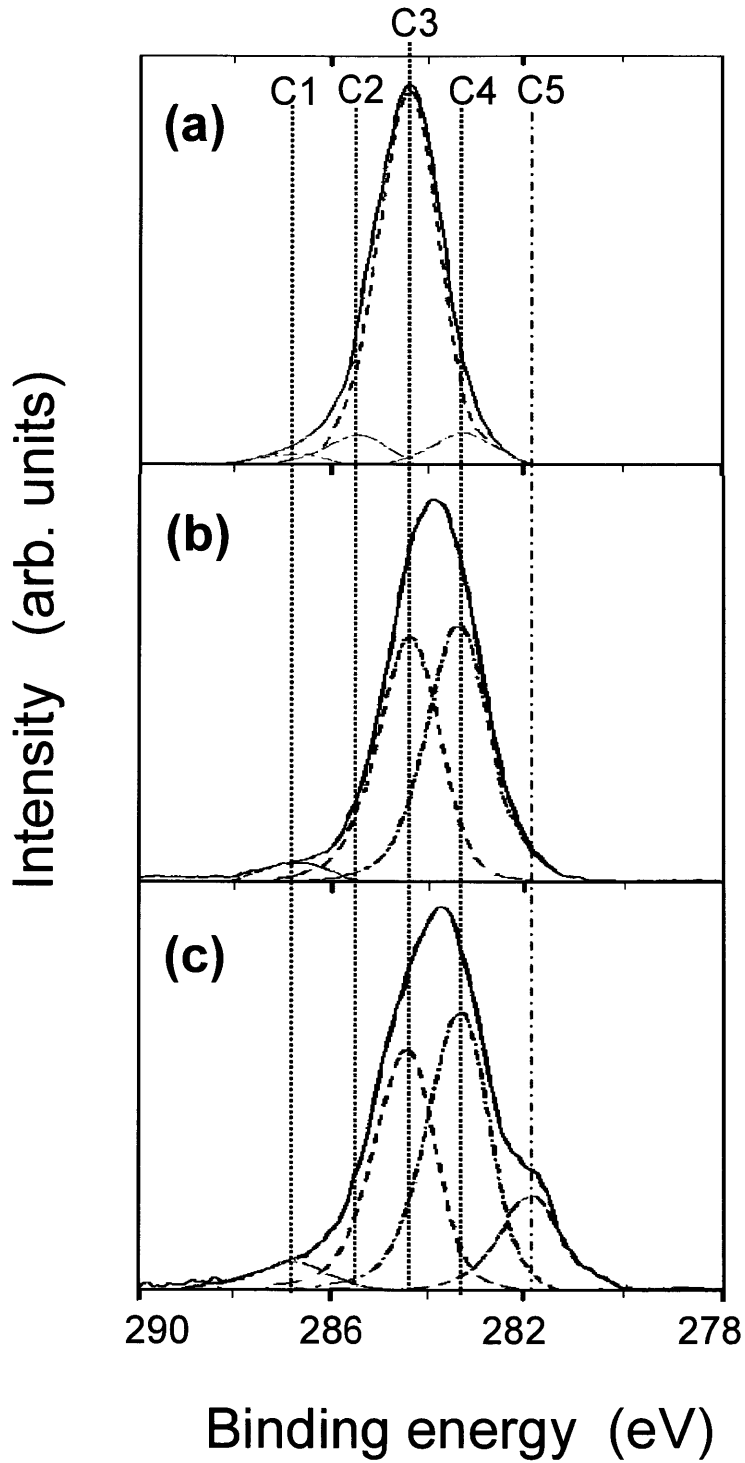


Fig. 5-9 C<sub>1s</sub> XPS spectra of the GCL at various etching time:  
(a) 20 min, (b) 150 min and (c) 200 min.

化が起きていることが確認された。なお、Oの結合はFig. 5-8における $O_{1s}$ のピーク位置(531.5 eV)から判断して、C-O結合よりもSi-O結合が支配的であると考えられる。次に、Ti-6Al-4V基材との界面近傍まで200 minのエッチングを行った。この結果を示す図(c)では、C3、C4 およびC1に加えて、新たに281.8 eV[5.22](C5)としてC-Ti結合のピークが確認された。なお、 $Ti_{2p}$ スペクトルのピーク分離の結果からも、Ti-C結合(454.6 eV[5.22])が確認されている。これらは、堆積したGCLと基材との界面で化学的な結合反応が生じたことを示しており、DCプラズマイオン化蒸着におけるイオン注入効果によるものと考えている。シリコンウェハ基材の場合では認められなかったC-Ti結合の存在が、GCLとTi-6Al-4V基材間の密着力に寄与していると考察される。

以上のGD-OES分析およびXPS分析によって、シリコンウェハ基材の場合と同様に炭素からケイ素への傾斜的な組成変化が確認された。また、XPSによる化学結合状態の解析により、Ti-6Al-4V 基材との界面で、“炭化ケイ素+グラファイト+炭化チタン”の混在した化学結合状態が認められた。特に、この炭素とチタンの化学結合の存在が、DLC/GCLとTi-6Al-4V 基材との結合力を増強させ、これによる密着性の向上がボールオンディスク試験におけるDLC系2層薄膜の耐摩耗性・耐久性の向上にも寄与したものと結論づけられる。

## 5.4 結 言

医用材料等への用途拡大が期待されるTi-6Al-4Vの耐摩耗性を向上させることを目的として、DCプラズマイオン化蒸着法により耐久性に優れたDLC系2層薄膜の作製を行った。本章で得られた結果を以下に示す。

Ti-6Al-4V基材上のDLC/GCLは、sl-DLCおよびDLC/SCLと比較して、SUS基材の場合と同様な、高い密着性と耐摩耗性を示した。さらに、下層となるGCLのXPS深さ方向分析により、炭素/ケイ素の傾斜的な組成変化に加えて、Ti-6Al-4V基材との界面で、“炭化ケイ素+グラファイト+炭化チタン”の混在した化学結合状態が確認された。この組成変化および化学結合状態が、2層薄膜の内部応力を低減し、かつ基材との密着性を向上させ、結果と

して、DLC系2層薄膜の耐摩耗性・耐久性の向上に寄与したと考察された。本章で作製したDLC系2層薄膜は、摺動用途や医療・生体分野におけるTi-6Al-4Vの適用拡大への貢献が期待される。



## 参考文献

- [5.1] K. Takahashi and Y. Marui: *Kinzoku (Materials Science & Technology)* **73** (2003) 435.
- [5.2] 里卓郎: *神戸製鋼技報*, **49**, 3 (1999) 2.
- [5.3] Y. J. Kim, H. S. Chung and S. J. L. Kang, *Mater. Sci. Eng. A*, **333** (2002) 343.
- [5.4] M. Long and H.J. Rack: *Biomaterials*, **19** (1998) 1621.
- [5.5] S. Saritas, R. P. M. Procter and W. A. Grant: *Mater. Sci. Eng.*, **90** (1987) 297.
- [5.6] R. A. Buchanan, E. D. Rigney and J. M. Williams: *J. Biomed. Mater. Res.*, **21** (1987) 367.
- [5.7] M. Ueda, M. M. Silva, C. Otani, H. Reuther, M. Yatsuzuka, C. M. Lepienski and L. A. Berni: *Surf. Coat. Technol.*, **169-170** (2003) 408.
- [5.8] E. Leitaó, C. Sa, R. A. Silva, M.A. Barbosa and H. Ali: *Corr. Sci.*, **37** (1995) 1861.
- [5.9] A. Mitsuo and T. Aizawa: *Mater. Trans.*, **40** (1999) 1361.
- [5.10] A. Mitsuo, T. Akhadejdamrong and T. Aizawa: *Mater. Trans.*, **44** (2003) 1295.
- [5.11] A. Kagiya, K. Terakado and R. Urao: *Surf. Coat. Technol.*, **169-170** (2003) 397.
- [5.12] D. Drees, J. P. Celis, E. Dekempeneer and J. Meneve: *Surf. Coat. Technol.*, **86-87** (1996) 575.
- [5.13] D. Y. Wang, C. L. Chang and W. Y. Ho: *Surf. Coat. Technol.*, **111** (1999) 123.
- [5.14] C. Donnet, J. Fontaine, T. L. Mogne, M. Belin, C. Heau, J. P. Terrat, F. Vaux and G. Pont: *Surf. Coat. Technol.*, **120-121** (1999) 548.
- [5.15] H. Liu, A. Tanaka and K. Umeda: *Thin Solid Films*, **346** (1999) 162.
- [5.16] H. Fukui and H. Ohara: *Surf. Coat. Technol.*, **146-147** (2001) 378.
- [5.17] M. M. Morshed, D. C. Cameron, B. P. McNamara and M. S. J. Hashimi:

Surf. Coat. Technol., **169-170** (2003) 254.

- [5.18] D. F. Franceschini, C. A. Achete and F. L. Freire Jr: Appl. Phys. Lett., **60** (1992) 3229.
- [5.19] R. G. Lacerda and F. C. Marques: Appl. Phys. Lett., **73** (1998) 617.
- [5.20] D. H. Kim, H. E. Kim, K. R. Lee, C. N. Whang and I. S. Lee: Mater. Sci. Eng. C, **22** (2002) 9.
- [5.21] P. A. Steinmann, Y. Tardy, and H. E. Hintermann: Thin Solid Films, **154** (1987) 333.
- [5.22] D. Briggs and M. P. Seah: Practical Surface Analysis, 2nd. ed., John Wiley & Sons (1990) 598.
- [5.23] Y. Inoue, T. Komoguchi, H. Nakata and O. Takai: Journal of Korean Institute of Surface Engineering, **29** (1996) 519.
- [5.24] K. H. Lee, Y. Inoue, H. Sugimura and O. Takai: Surf. Coat. Technol., **169-170** (2003) 336.

## 第6章

# DCプラズマイオン化蒸着法による DLC系2層薄膜のトライボロジー特性

### 6.1 緒言

前章までに、DCプラズマイオン化蒸着法の界面制御を活用した中間層の傾斜組成化技術によって、硬質なDLCの密着性・耐久性の向上を図ってきた。第4章では、傾斜組成化した中間層を備えたDLC系2層薄膜のスクラッチ試験を行い、SUS基材との密着性向上の効果を検証した。さらに第5章では、Ti-6Al-4V基材上にDLC系2層薄膜を作製し、荷重20 N、摺動サイクル数100,000サイクルのボールオンディスク試験において、Ti-6Al-4Vに優れた耐摩耗性を付与できることを確認した。しかしながら、DLC系2層薄膜の工業的応用を進めていく上では、さらに高負荷条件における耐久性が要求される。本研究では、第7章で述べるような各種医療器具へのDLC系2層薄膜の適用を検討しているが、切削・加工工具等の機械的用途への展開の可能性も期待できる。この場合の実用的な耐久性の検証として、高負荷条件における2層薄膜のトライボロジー特性を把握することが重要となる。

一方、序論で述べたように、DLCは高硬度、低摩擦、化学的安定性を備え[6.1-6.4]、優れたトライボロジー特性に寄与する要素を多数有している。しかし、高荷重、長期間の過酷な実用環境においては、DLCが持つ高い内部応力[6.5-6.8]に起因する基材とのはく離や耐久性の問題によって、優れたトライボロジー特性が十分に発揮されない場合も多い。

本章では、医療用の鋼製器具や切削、加工工具の素材として多用されている炭素工具鋼上にDLC系2層薄膜を作製し、荷重30 N、摺動サイクル数300,000サイクル以上の長期高負荷条件におけるボールオンディスク試

験により、そのトライボロジー特性を評価した。さらに、ボールオンディスク試験後のDLC系2層薄膜の摩耗痕および摩耗相手材の摩耗痕における各生成物の構造を顕微ラマン分光分析により解析し、摩耗前後の膜構造変化の観点から2層薄膜の優れたトライボロジー特性と耐久性の要因を考察した。これにより、DLC系2層薄膜の医療器具への応用や機械的用途への展開に向けた実用的な耐久性を検討した。

## 6.2 実験方法

基材は、炭素工具鋼 JIS-SK5 ( $Ra=0.10 \mu\text{m}$  以下、 $10 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 、HRC59)を使用した。内部応力は、第4章と同様に薄膜を堆積したシリコンウエハの曲率から算出した。SK5は刃物・工具用の高炭素鋼であり、一般的な切削、加工工具として、また第7章で検討する医療用メス、ハサミの素材としても利用されている[6.9-6.10]。なお、予備試験として20 Nの荷重によるボールオンディスク試験を行った結果、SK5基材においてもTi-6Al-4Vと同等のトライボロジー特性が得られたため、今回はSK5を基材として用いた。成膜前の基材には、Arイオンによる20 minのボンバードクリーニングを行った。

DLC系2層薄膜は、前章までの作製手法に準じて、2種類を作製した。すなわち、(a)単一組成の中間層(SCL: Single Composition Layer)の上にDLCを堆積した2層薄膜(DLC/SCL)、(b)傾斜組成を備えた中間層(GCL: Graded Composition Layer)の上にDLCを堆積した2層薄膜(DLC/GCL)の2種類である。なお、成膜直後に多くがはく離した単層DLC薄膜は、本実験の比較には用いていない。蒸発原料として、(a)、(b)における表面のDLC層の作製にはベンゼンを用い、(a)の中間層SCLの作製にはHMDSOのみを用いた。(b)の中間層GCLはHMDSOとベンゼンの混合ガスを用い、この流量比( $[\text{HMDSO}]/[\text{benzene}]$ )を段階的に変化させる簡易的な手法で作製した。すなわち、成膜開始時の $[\text{HMDSO}]/[\text{benzene}]$ を1.0(成膜時間0~1.75 min)、以下、0.75(1.75~3.5 min)、0.50(3.5~5.25 min)、0.25(5.25~7 min)とし、この流量比率が4段階で減少するようにHMDSOとベンゼンの各マスフローコントローラーの設定値を制御した。なお、蒸着時間の制御によっ

て、DLC/SCL および DLC/GCL の全膜厚は、いずれも 500 nm となるようにした。このうち、SCL と GCL の膜厚は 70 nm である。Table 6-1 に、中間層 SCL、GCL およびその上に積層する DLC 層の成膜条件をまとめた。SCL、GCL 層から DLC 層の積層化は、イオン源の放電と DC バイアスを停止することのない連続処理とした。成膜条件は、アノード電流 0.35 A、反応ガス圧力 0.15 Pa、DC バイアス電圧 -1500 V とし、作製した DLC 系薄膜で同一とした。

本実験における DLC 系 2 層薄膜は、前章までの薄膜に比べて膜厚が薄いため、再度、内部応力および硬さの測定を行なった。DLC/SCL および DLC/GCL の内部応力は、4.2.2 項で示した Stony の式 [6.11] により、シリコンウェハ基板の曲率から算出した。シリコンウェハの物性値として、ヤング率  $E_s = 1.13 \times 10^5$  MPa、ポアソン比  $\nu = 0.42$  の値を用いた [6.12]。表面硬さは、ナノインデンテーション硬さ試験機 (CSM 社製 NHT) により、ビッカース型のダイヤモンド圧子を用いて、最大荷重 5.0 mN、負荷・除荷速度 10 mN/min の条件で測定した。

DLC 系 2 層薄膜のトライボロジー特性と耐久性の評価には、ボールオンディスク型摩擦摩耗試験機 (CSM 社製 Tribometer) を用いた。摩耗相手材は、ベアリング鋼 JIS-SUJ2 ボール ( $\phi$  3.18 mm) を使用した。試験条件は、室温大気中 (35~45%RH) における無潤滑、摺動速度 4.8 m/min として、垂直荷重および摺動サイクル数の条件を変化させた。すなわち、荷重を 10、20 および 30 N、摺動サイクル数を 100,000 および 300,000 サイクル (摩耗距離 943 および 2830 m) として、この間の摩擦係数の変化を測定した。各試験片数 N は 2 個とし、一方は 100,000 サイクルの時点で試験機から取り出して摩耗痕を解析し、さらにもう一方の試験片で 300,000 サイクルまで連続してボールオンディスク試験を継続した。各試験片における 100,000 サイクルまでの再現性は保たれていた。摩耗量は、摩耗痕の摩耗断面積を各 4ヶ所ずつ測定し、その平均値から算出した。DLC/GCL およびこの摩耗相手材の摩耗痕は、走査型電子顕微鏡 (SEM: 日本電子 (株) 製 JSM-6300) により観察し、電子線マイクロアナライザ (EPMA: 株式会社島津製作所製 EPMA-1600) によりそれらの化学成分を分析した。

DLC/GCL および摩耗相手材の摩耗痕の構造変化は、ラマン分光分析

Table 6-1 Deposition conditions of the single composition layer (SCL), the graded composition layer (GCL) and the DLC layers

Parameter	Intermediate layer		DLC layer
	SCL	GCL	
Source gasses	HMDSO	HMDSO + Benzene	Benzene
Anode current (A)	0.35		
Gas pressure (Pa)	0.15		
DC bias voltage (V)	-1500		
Thickness (nm)	70	70	430
Deposition time (min)	7	7 (1.75 min × 4)	46
[HMDSO]/[benzene]	1.0	1.0 → 0.75 → 0.50 → 0.25	—

装置 (Renishaw社製 JRS-SYSTEM 3000) を用いて、励起レーザー  $\text{Ar}^+$ 、照射出力 1.0 mW、顕微分析領域  $\phi 10 \mu\text{m}$  の条件で解析評価した。

## 6.3 実験結果および考察

### 6.3.1 DLC系2層薄膜のトライボロジー特性および耐久性

ボールオンディスク試験に先立ってDLC/SCLおよびDLC/GCLのナノインデントーション硬さと内部応力を測定した。Ti-6Al-4V基材の場合と同様に各表面硬さに顕著な差異はなく、いずれも25 GPa程度であった。本実験では膜厚が薄いために硬さは幾分低下しているが、ラマンスペクトルにおいて、前章までの結果と相違は認められなかったことから判断して、いずれも硬質なDLC層がSCL、GCL上に形成されていると考えられる。一方、それらの内部応力の値は、DLC/SCLが1.9 GPa、DLC/GCLが1.3 GPaであり、これもTi-6Al-4Vの場合と同様、DLC/GCLはDLC/SCLよりも内部応力が小さいことが確認された。なお、第4章で測定した内部応力値 (DLC/SCL: 2.2、DLC/GCL: 1.4) に比べてそれぞれの値が小さくなっているのは、硬さと同じく膜厚の影響によるものと考えられる。

DLC/SCL、DLC/GCLおよびSK5基材について、試験荷重30 Nの高負荷条件でのボールオンディスク試験を行った。Fig. 6-1に、300,000サイクルまでの摺動数の増加に伴うそれぞれの摩擦係数の変化を示す。SK5基材は、摩擦試験の初期から0.80以上の高い摩擦係数を示している。DLC/SCLは、60,000サイクル程度までは0.20程度の低い摩擦係数で推移しているが、その後は摩擦係数が急激に上昇している。摩擦係数の上昇はその後も継続していることから、DLC/SCLが完全に破壊され、この破片によるアブレッシブ摩耗が発生したものと推察される。なお、DLC/SCLの100,000サイクル後のSEM観察によって、膜の消失と基材の露出を確認している。一方、DLC/GCLは長期にわたり0.2程度の低い摩擦係数で推移しており、DLC/SCLでみられた摩擦係数の急激な上昇は確認されない。なお、摩擦係数は250,000サイクル以降から緩やかに上昇する傾向を示している。以上の結果から、DLC/SCLより

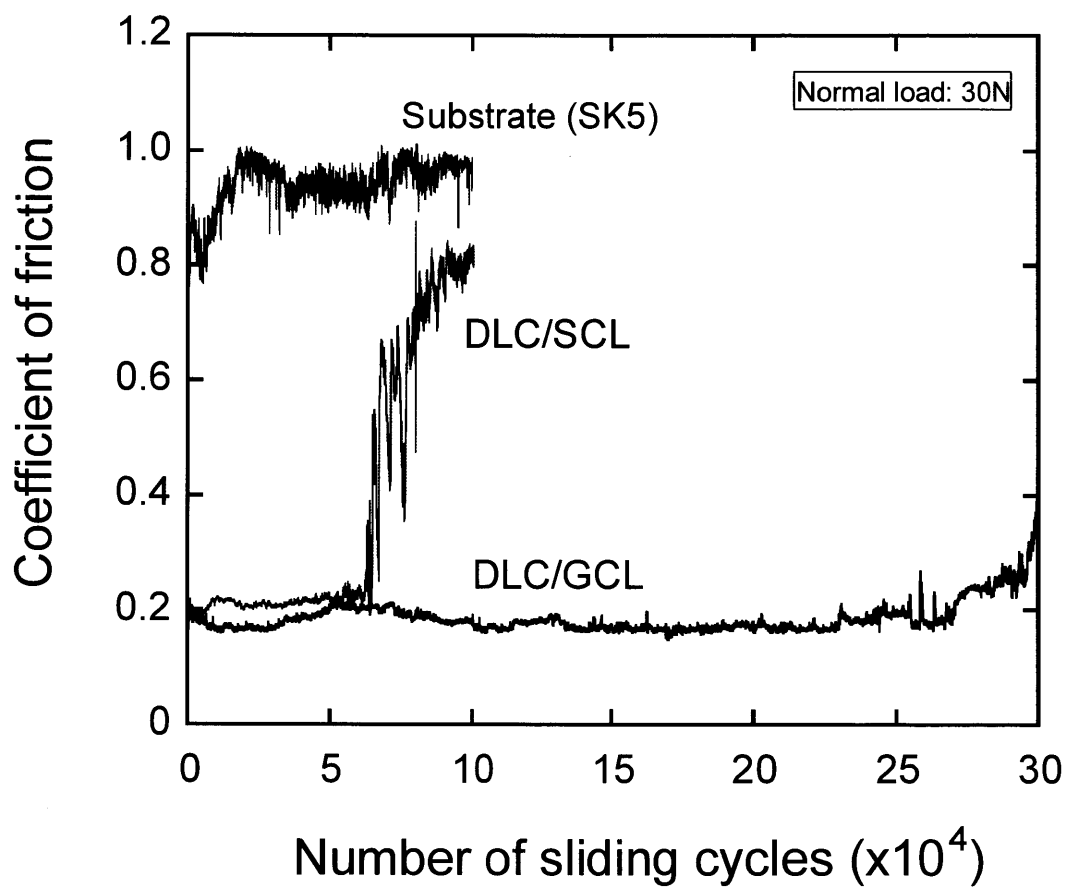


Fig. 6-1 Variations of the coefficients of friction with increasing number of sliding cycles in the long-duration ball-on-disk test for the DLC/SCL, the DLC/GCL and the SK5 steel substrate.



も内部応力が小さいDLC/GCLは、長期高負荷条件においても優れたトライボロジー特性を示すことが確認された。

次いで、ボールオンディスク試験の異なった荷重下における摩擦係数と摩耗量を調べた。Fig. 6-2は、100,000サイクルの時点での各サンプルの摩擦係数と摩耗量を示したものである。荷重は10、20および30 Nの3種類である。DLC/SCLおよびSK5基材の摩擦係数と摩耗量は、荷重の増加に伴って大幅に増加する傾向にある。DLC/SCLの摩耗量は、20 Nから30 Nの荷重増加で基材の摩耗量に近づいており、DLC/SCLが耐摩耗性を維持できる荷重は20 N以下の条件と考えられる。これに対して、DLC/GCLは10~30 Nのいずれの荷重においても低く安定した摩擦係数と低い摩耗量を示しており、30 Nの高荷重でもトライボロジー特性の低下は認められない。Fig. 6-3は、長期(300,000サイクル)のDLC/SCL、DLC/GCLの摩擦係数と摩耗量を評価したものである。SK5基材は、全ての荷重条件で極めて高い摩耗量であったためデータは図示していない。DLC/SCLは、10~30 Nのいずれの荷重においても0.80以上の高い摩擦係数と $0.6 \text{ mm}^3$ 程度の高い摩耗量を示している。SEM観察によりDLC/SCLがはく離して基材の露出が生じていることを確認している。対して、DLC/GCLは20 Nの荷重において摩擦係数と摩耗量が幾分上昇するものの、30 Nでは摩擦係数と摩耗量が減少する傾向がみられた。この理由については次項で考察する。なお、40 N以上の測定条件では、基材自体が破壊される現象が起きたために、摩耗量の測定は不可能であった。Fig. 6-4は、Fig. 6-3と同じ300,000サイクルのボールオンディスク試験で使用した摩耗相手材(ボール)の摩耗量を示したものである。DLC/GCLの相手材の摩耗量は、Fig. 6-3の結果と同様な傾向を示し、30 Nの試験荷重において20 Nよりも摩耗量が減少していることが確認された。

以上の結果から、DLC/GCLにおいては30N、300,000サイクルの長期高負荷条件においても優れたトライボロジー特性を示す摩耗形態の変化が起きているものと推察される。そこで次項では、この条件下でのDLC/GCLの摩耗形態と構造変化について調べた。

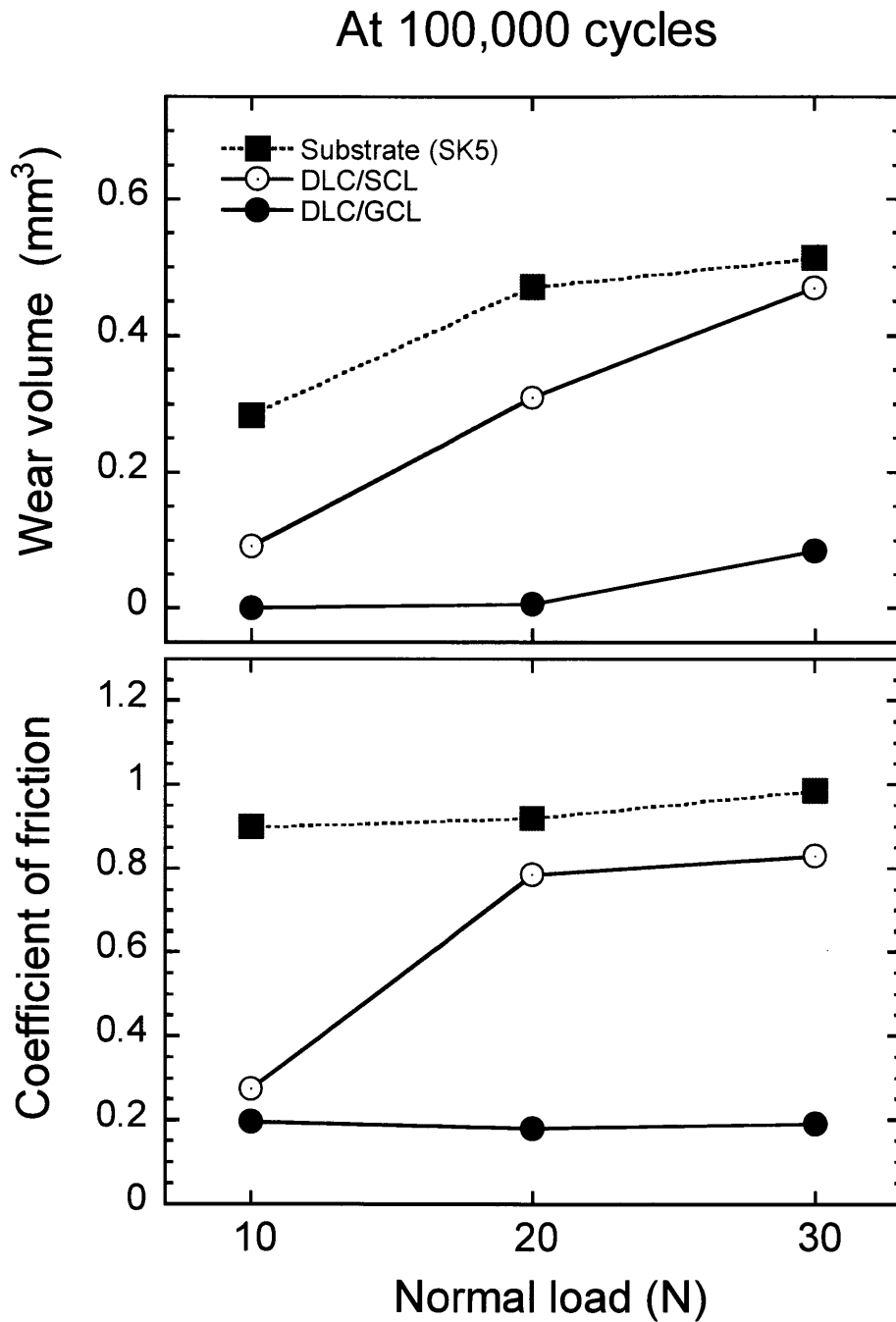


Fig. 6-2 Comparison on the wear volumes and the coefficients of friction among the DLC/SCL, the DLC/GCL and the SK5 steel substrate at 100,000 cycles under different normal loads.

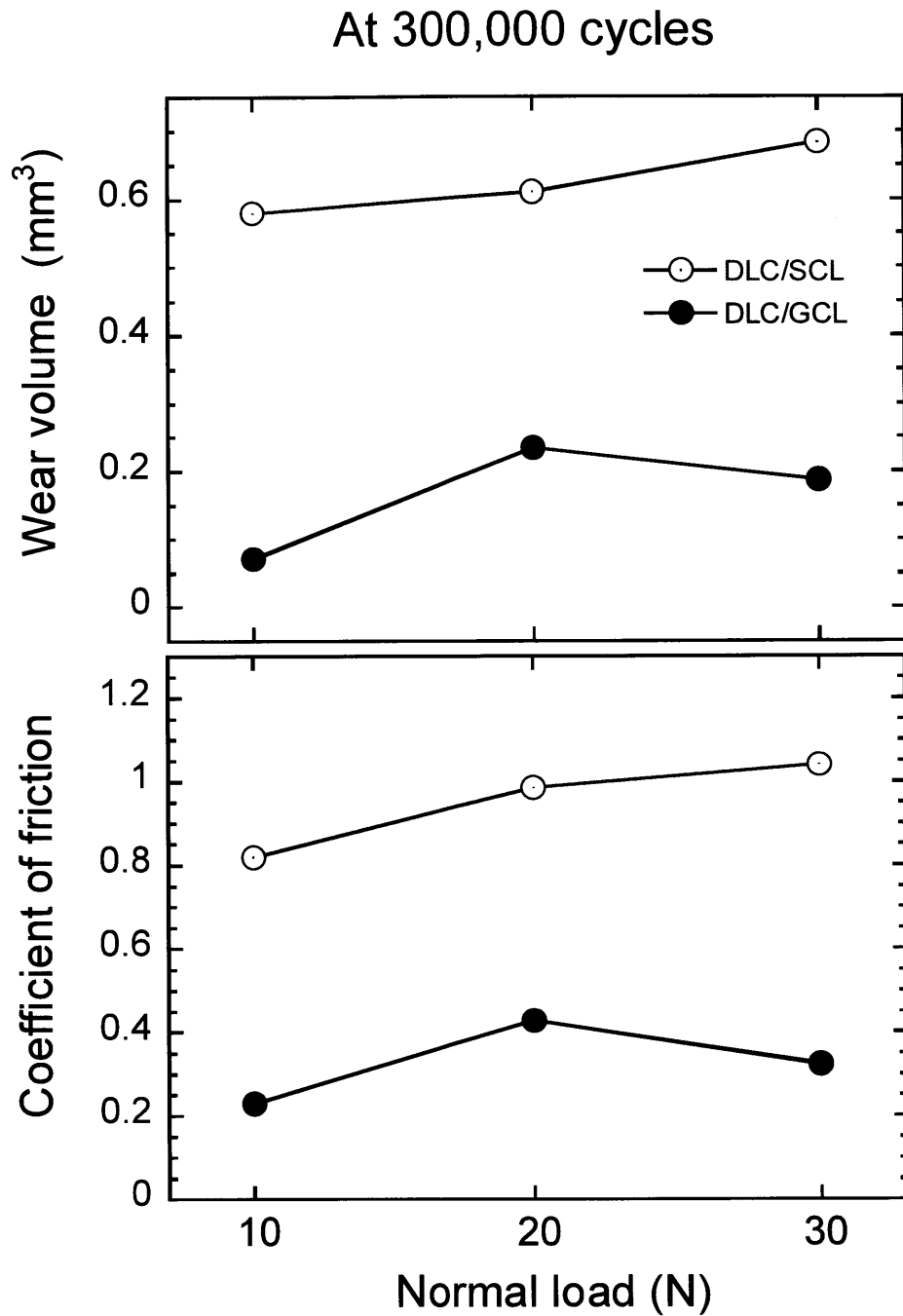


Fig. 6-3 Comparison on the wear volumes and the coefficients of friction among the DLC/SCL and the DLC/GCL at 300,000 cycles under different normal loads.

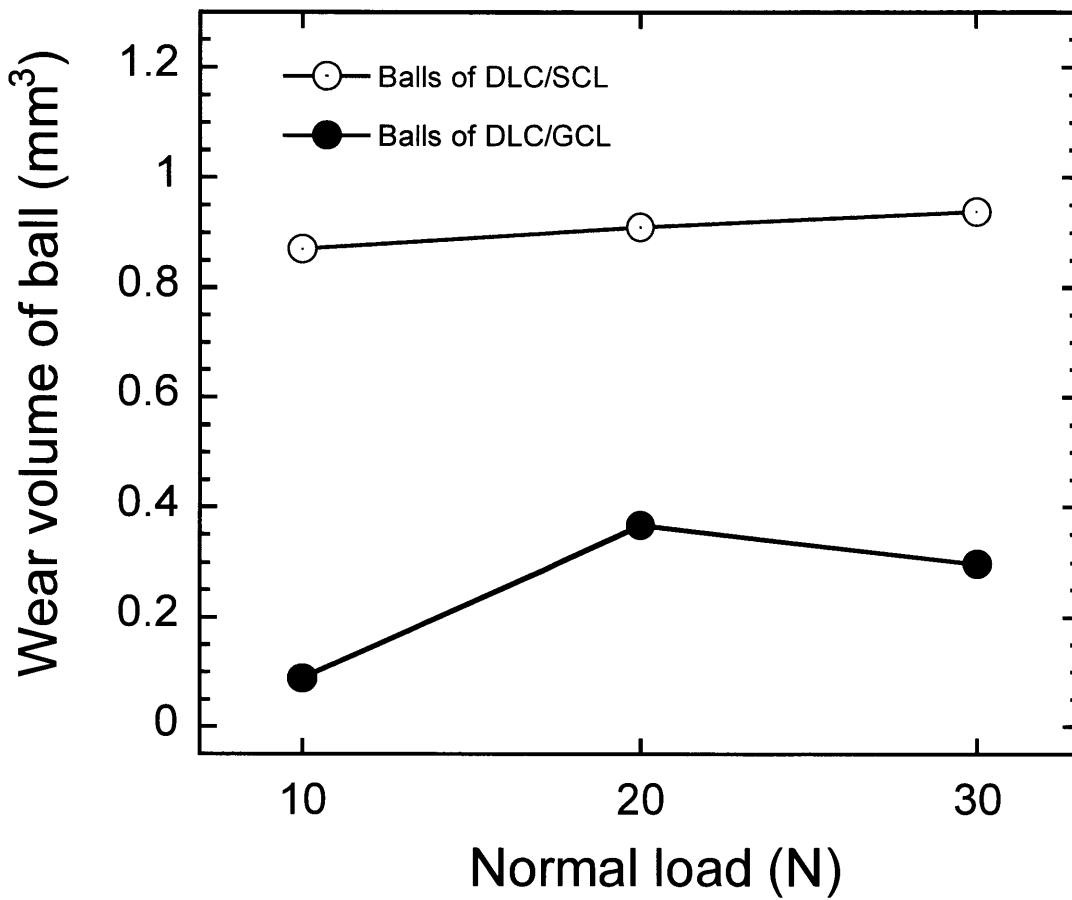


Fig. 6-4 Comparison on the wear volumes of the counterpart balls in the ball-on-disk test for the DLC/SCL and the DLC/GCL at 300,000 cycles under different normal loads.

### 6.3.2 DLC系2層薄膜の摩耗形態および微細構造

DLC/GCL は長期高負荷条件でも、優れたトライボロジー特性を維持していることが検証された。この特性向上の効果を調べるために、DLC/GCL の摩耗痕および摩耗相手材の摩耗痕の形態と構造を解析した。Fig. 6-5 は、30N, 300,000 サイクルにおけるボールオンディスク試験後の摩耗形態をSEMにより観察したものである。Fig.6-5(a) は摩耗相手材の摩耗痕、(b) はDLC/GCL に形成された摩耗痕を示しており、これらの相対する位置は同一である。摩耗相手材の摩耗痕(a)には、各所に黒色化した部分が観察され、これらは摩耗痕の周辺部や溝内部に多くみられた。さらに、(b)では摩耗痕に沿ったスジ状の部分が上部付近に観察される。次に、Fig.6-5 中の領域(c)で示す黒色化部分および領域(d)で示す摩耗痕の相対する位置をそれぞれ拡大観察した。この結果を Fig.6-6 に示す。摩耗相手材の摩耗痕(c)からはAで示すような黒色の部分が観察された。さらに DLC/GCL 上の摩耗痕(d)からはBのような特徴的な形態がみられた。EPMAによる元素分析からAの主元素は炭素であり、すなわち、AはDLC/GCLの相手材への移動により形成された移着層であることが確認された。さらにBの主元素も炭素であったことから判断して、Bは移着せずに基材上に残ったDLC/GCLの残存層であると考えられる。なお、DLC/GCLの100,000サイクルにおけるSEM観察からは、各摩耗痕中にAやBのような特異な形態は観察されず、DLC/SCLではすべての試験条件において観察されなかった。すなわち、A、Bの形態変化は30N、300,000サイクルの長期高負荷試験後のDLC/GCLのみに出現していることが明らかとなった。

Fig. 6-7に、移着層A、残存層Bを顕微ラマン分光分析により解析した結果を示す。参照として、DLC/GCLの摩耗前のスペクトルを示した。Aの分析により得られたスペクトルには、 $1585\text{ cm}^{-1}$ および $1340\text{ cm}^{-1}$ 付近に二つのピークが確認された。このピークは、特徴的なグラファイトのピーク位置( $1580\text{ cm}^{-1}$ および $1340\text{ cm}^{-1}$ )に近接しており、移着層はグラファイトに極めて近い構造を備えていることが判明した。また、Bには $1350\text{ cm}^{-1}$ 付近のショルダーピークの拡大が特徴的な非対称なスペクトルがみられる。Bのメインピークは、DLC/GCLのメ

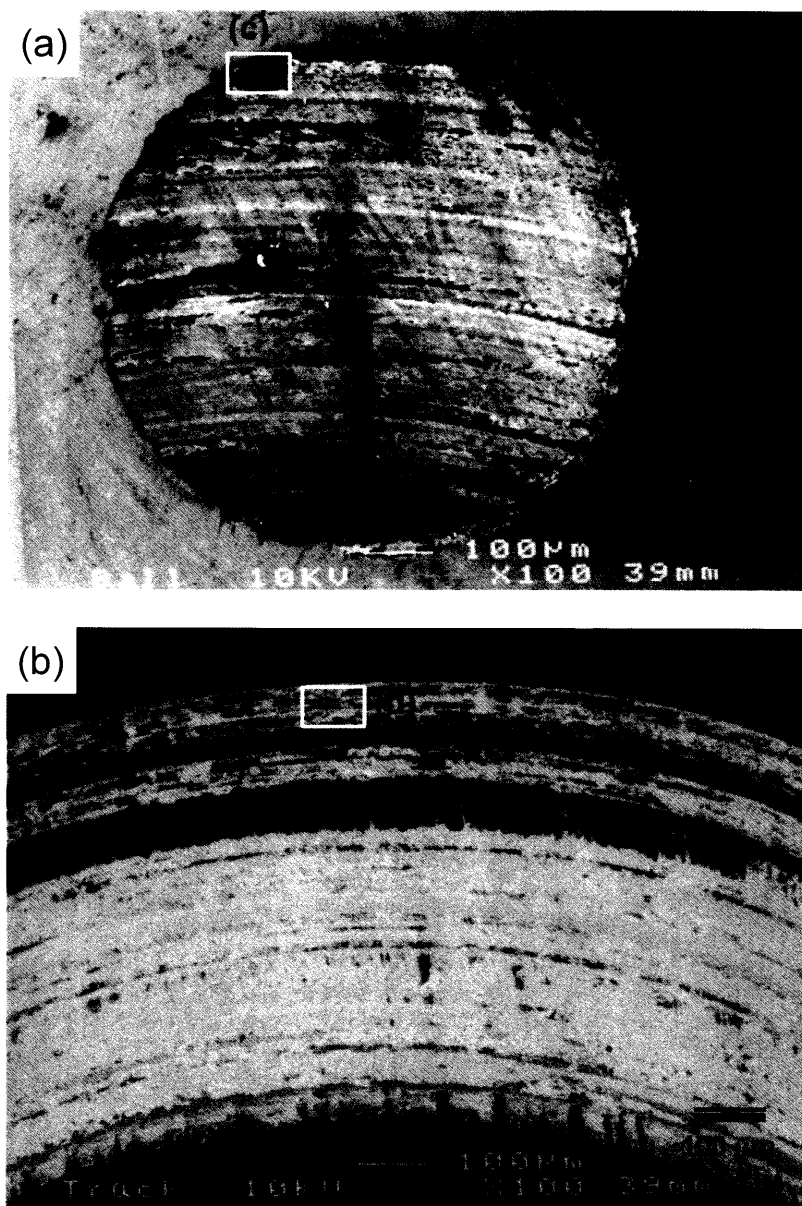


Fig. 6-5 SEM images of contacting regions after 300,000 cycles in the long-duration ball-on-disk test:  
(a) is wear scars on counterpart ball; (b) is wear track on the DLC/GCL.

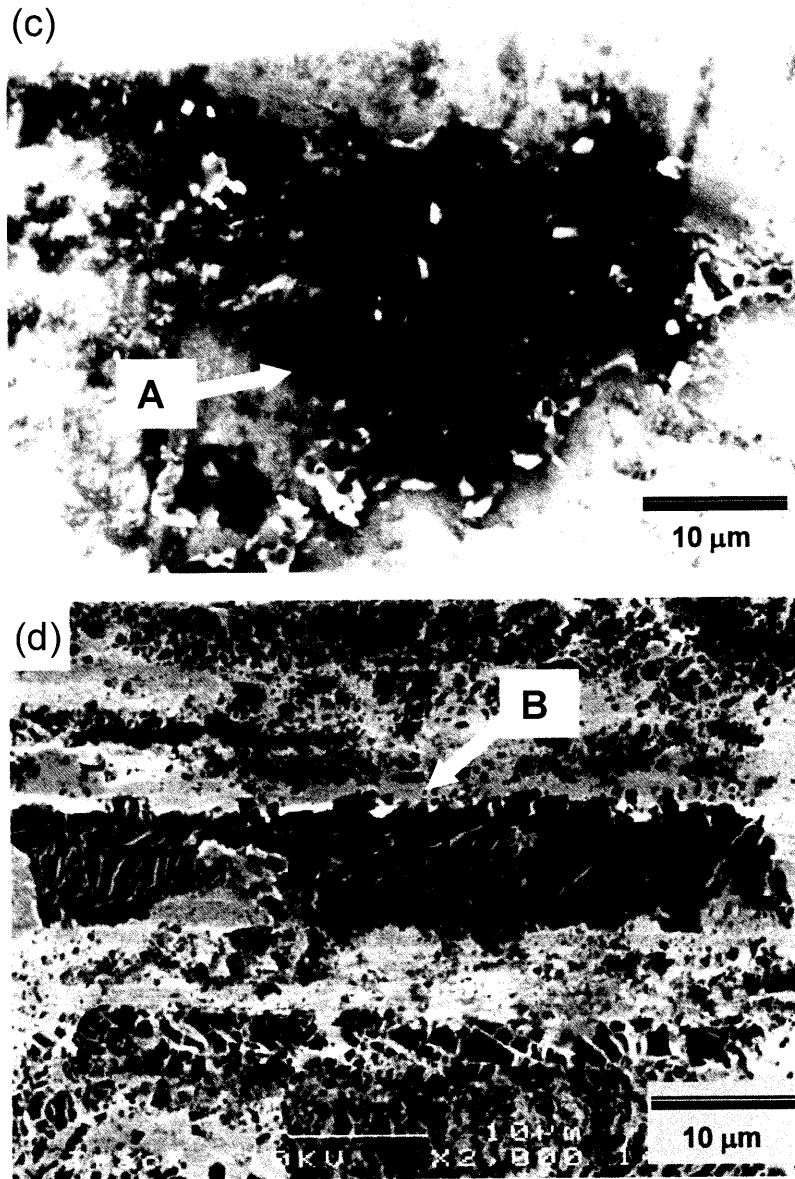


Fig. 6-6 SEM images of wear scars on the counterpart ball and wear track formed on the DLC/GCL after 300,000 cycles in the long-duration ball-on-disk test: (c) is enlarged images of Fig. 6-5(a); (d) is enlarged images of Fig. 6-5(b).

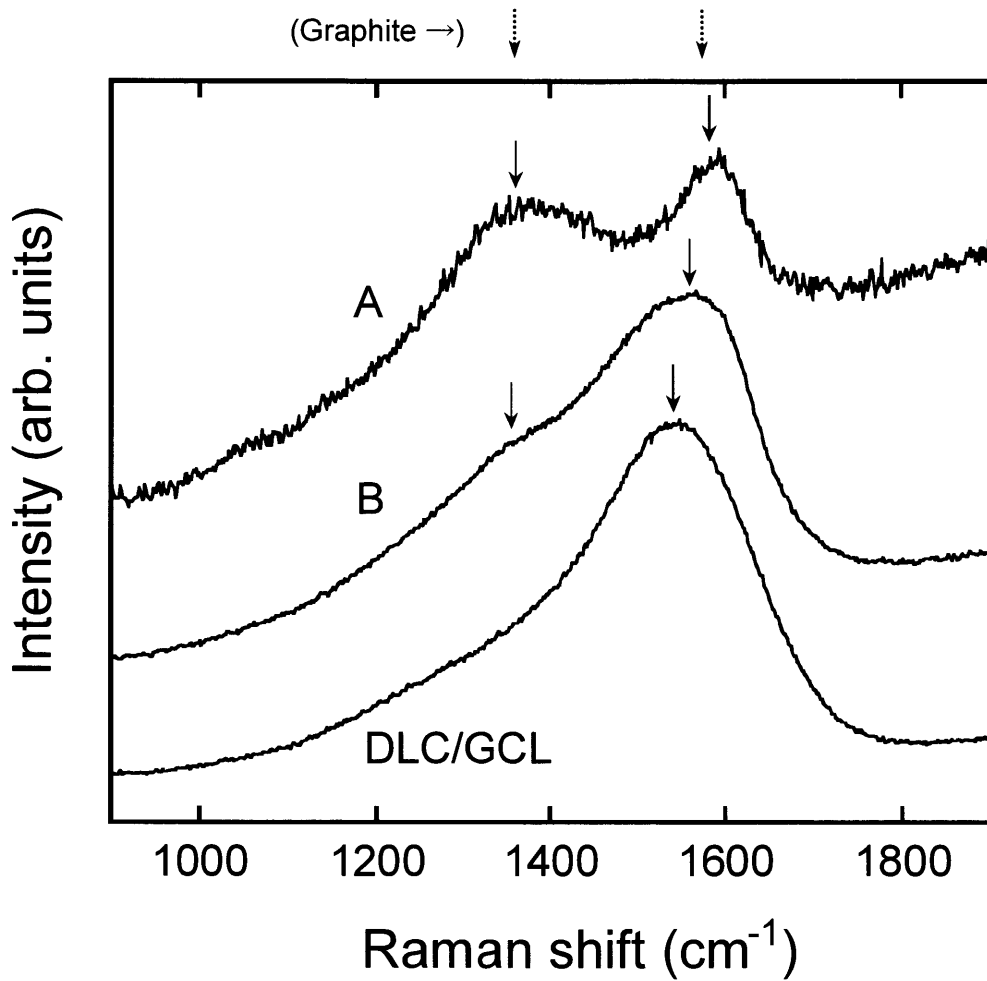


Fig. 6-7 Raman spectra of the transfer layer at the position A in Fig. 6-6(c) and the film remnant at B in Fig. 6-6(d). A spectrum of as-prepared DLC/GCL film is also provided as a reference.



インピークに比べて、全体的に高波数側にシフトしている。すなわち、BではDLC/GCLに比べて $sp^2$ 性の高い炭素膜が摩耗痕上に残っているものと推察される[6.13,6.14]。DLCは熱処理によって $sp^2$ 性が高くなることが知られており[6.15-6.17]、長期高負荷条件による摩擦熱によって、基材上に残ったDLC/GCLの $sp^2$ 性が高くなったものと考えられる。結果として、この高い $sp^2$ 性により生成したグラファイト状の構造がボールオンディスク試験における潤滑の効果をもたらしたと推察する。

Erdemirら[6.18]は、試験荷重5N(ヘルツ接触応力0.54GPa)、摺動数250,000サイクルの条件で、a-C:H薄膜のボールオンディスク試験を行い、摩耗相手材(AISI-M50)に形成される移着層の効果について検討している。彼らは、グラファイト構造を備えた移着層が長期サイクル試験後期の摩擦係数の減少(0.07→0.03)に寄与していると報告している。本研究においては、試験後期の300,000サイクル近傍で摩擦係数が緩やかに上昇しており、Erdemirらの報告とは相反する摩擦係数の変化を示している。これは、本研究における荷重30N(ヘルツ接触応力2.0GPa)という長期高負荷条件下での特異な現象と考えている。膜構造変化の観点から、摩擦係数が緩やかに上昇した要因を以下のように考察する。まず、中間層を傾斜化しないDLC/SCLは、前述のFig.6-1において摩擦係数の急激な上昇が認められた。これは、高い内部応力や基材との結合力の低下によりDLC/SCLが破壊し、基材から離脱した破片によるアブレッシブ摩耗に起因するものと考えられる。対して、第4章でも述べたように内部応力が低減し基材およびDLC界面での結合力が向上したDLC/GCLでは、局所的な微小破壊に伴い生じた一時的な摩擦係数の上昇は継続せずに、マクロな破壊のプロセスには進展しなかったものと推察する。このようにして、基材上に膜が残存したものと考えられる。さらに、長期高負荷条件による摩擦熱によって残存した膜の $sp^2$ 性が高くなり、これがグラファイト状構造の生成と摩耗相手材への移着を生じさせた。このグラファイト状構造が潤滑剤の役目をしたことで摩擦係数の急激な上昇が抑制され、DLC/GCLのトライボロジー特性と耐久性が向上したものと結論づけられる。

トライボロジー特性と耐久性に優れたDLC系2層薄膜は、次章で示す医

療器具、さらには高負荷が要求される機械的用途へのDLCの応用展開に寄与するものと考えている。

## 6.4 結 言

炭素工具鋼SK5上に作製したDLC系2層薄膜の実用的な耐久性を検証するために、長期高負荷条件でのボールオンディスク試験を行った。本章で得られた結果は以下のとおりである。

中間層を傾斜化したDLC/GCLは、荷重30N、300,000サイクルの長期高負荷条件でのボールオンディスク試験においても基材からはく離することはなく、優れたトライボロジー特性と摩擦耐久性を維持することが明らかとなった。

ボールオンディスク試験後に基板上に残存したDLC/GCLからは、 $sp^2$ 性の高い構造への変化が認められた。さらに、摩耗相手材の摩耗痕からはグラファイト状構造の存在が確認された。内部応力が低く、密着性に優れたDLC/GCLにおけるこの特異な構造変化は、摩擦係数の急激な上昇を抑制し、結果としてトライボロジー特性と耐久性を向上させたことが判明した。本章の成果により、DLC系2層薄膜の実用化に向けた展開への可能性を示すことができた。

## 参考文献

- [6.1] D. R. McKenzie: Rep. Prog. Phys., **59** (1996) 1611.
- [6.2] J. Robertson: Prog. Solid. Chem., **21** (1991) 199.
- [6.3] H. Liu, A. Tanaka, K. Umeda: Thin Solid Films, **346** (1999) 162.
- [6.4] S. Mitura, P. Niedzielski, D. Jachowicz: Diamond Relat. Mater., **5** (1996) 1185.
- [6.5] J. Robertson: Diamond Relat. Mater. **2** (1993) 984.
- [6.6] K. J. Clay, S. P. Speakman, N. A. Morrison, N. Tomozeiu, W. I. Milne, A. Kapoor: Diamond. Relat. Mater., **7** (1998) 1100.
- [6.7] R. G. Lacerda, F. C. Marques: Appl. Phys. Lett., **73** (1998) 617.
- [6.8] D. F. Franceschini, C. A. Achete, F. L. Freire Jr: Appl. Phys. Lett., **60** (1992) 3229.
- [6.9] A. Grill: Diam. Relat. Mater., **12** (2003) 166.
- [6.10] 佐藤達明: 医科器械学, **73**, 10 (2003) 659.
- [6.11] G. G. Stony, Proc. R. Soc. Lond., **A82** (1909) 172.
- [6.12] J. W. Zou, K. Schmidt, K. Reichelt, B. Stritzker, J. Vac. Sci. Technol., **A6** (1988) 3103.
- [6.13] 吉川正信, 岩上景子, 表面技術, **49**, 7 (1998) 750.
- [6.14] 神山道也: トライボロジスト, **45** (2000) 194.
- [6.15] M. N. Gardos, B. L. Soriano, J. Mater. Res., **5** (1990) 2599.
- [6.16] A. Grill: Diam. Relat. Mater., **12** (2003) 170.
- [6.17] J. Robertson, Adv. Phys., **35** (1986) 317.
- [6.18] A. Erdemir, C. Bindal, J. Pagen, P. Wilbur, Surf. Coat. Technol., **76-77** (1995) 559.



## 第7章

### DCプラズマイオン化蒸着法による

### DLC系2層薄膜の医療器具への応用と特性評価

#### 7.1 緒言

本論文では、前章までにDCプラズマイオン化蒸着法によるDLC系2層薄膜の作製とその機械的特性の向上について検討してきた。その結果、医用材料として利用されているステンレス鋼、チタン合金および炭素工具鋼の各基材上においてもDLCの密着性・耐久性の改善を図ることが可能となった。

第1章で述べたように、欧州では、大きな市場である医療分野へのDLCの展開が始まりつつあり、ステント、カテーテルおよび人工心臓弁への臨床応用が検討され始めているが[7.1-7.5]、国内においては薬事法上の規制により、これらの実用化までには課題が残されている。他方、手術用メス、鉗子、ピンセット等の鋼製器具は、薬事法ではリスクが最も低い一般医療機器(クラスI)に分類され、厳しい医療承認は不要となっている。これらの鋼製器具は、医療機器全体における品目数の20%以上を占めており、今後も市場規模の拡大が期待されている。また、鋼製器具は、生体内あるいは洗浄・滅菌等の厳しい環境下において、長期にわたり機能性、耐久性の保持が要求される[7.6]。しかし現在までに、医療現場で多用されているステンレス鋼や炭素工具鋼を用いた鋼製器具は、物理的な強度、耐食性および衛生管理などの点で問題が指摘されている。このような観点から、鋼製器具はDLCを被覆して高付加価値化を図る目的には最適な医療機器の一つであると考えられる。

本章では、DLC系2層薄膜の実際の医療応用として、鋼製器具への応

用展開を検討したものである。前章までに検討した構造・組成を傾斜的に変化させる成膜技術によりDLC系2層薄膜を作製し、その生体適合性を評価した。さらに、実際の医療現場における医師のニーズを把握し、手術用メス、手術用ハサミ(せん刀)および耳鼻科用器具等の鋼製器具に対してDLC系2層薄膜のコーティングを行った。器具の切れ味性および耐久性の評価を行い、医療現場での利用および実用化の可能性を検討した。

## 7.2 実験方法

基材には、医療用素材としてステンレス鋼 SUS420J2、チタン合金 Ti-6Al-4V および炭素工具鋼 SK5 を用いた。各基材上には、DLC系2層薄膜(DLC/GCL)をコーティングし、その膜厚は1.5  $\mu\text{m}$ とした。なお、手術用メスおよびハサミについては、切れ味性を考慮して0.5  $\mu\text{m}$ とした[7.7]。このうち、中間層GCLの膜厚は70 nmである。

DLC/GCLおよびTi-6Al-4V、SUS420J2基材のぬれ性は、接触角測定により評価した。健常成人男性の新鮮全血を液滴として、Sessile法に準じて、各サンプル5点の測定を行い、結果は平均値±標準偏差で示した。

血小板付着性の評価には、健常成人女性の新鮮末梢血9mlあたり3.8%(w/v)クエン酸ナトリウム1mlを添加して遠心分離により調製した血小板濃厚液(血小板濃度、35万個/ $\mu\text{L}$ )を用いた。この血小板濃厚液にヘパリンを加えて10単位/mLとした後、 $\text{Ca}^{2+}$ を添加して、 $\text{Ca}^{2+}$ 再添加血小板とした。 $\text{Ca}^{2+}$ 再添加血小板を、各サンプル上に滴下して、37 $^{\circ}\text{C}$ 、5%  $\text{CO}_2$ の条件で1時間培養した後、PBS(リン酸緩衝塩剤)にて洗浄し、サンプルに付着した血小板を固定・脱水処理した。その後、付着血小板の形態および個数を電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM: 株式会社日立製作所製 S-4700)で観察・評価した。

ここで、DLC/GCLを被覆した手術用メスの切れ味性評価のために独自の装置を考案・試作した。試作した切れ味性評価装置の外観をFig. 7-1に示す。手術用メスで切断する対象物として、オブラートシート(厚さ20 $\mu\text{m}$ )を用いた。重ね合わせたオブラートシート(20枚)の上に2.0 Nの一定荷重を掛けた

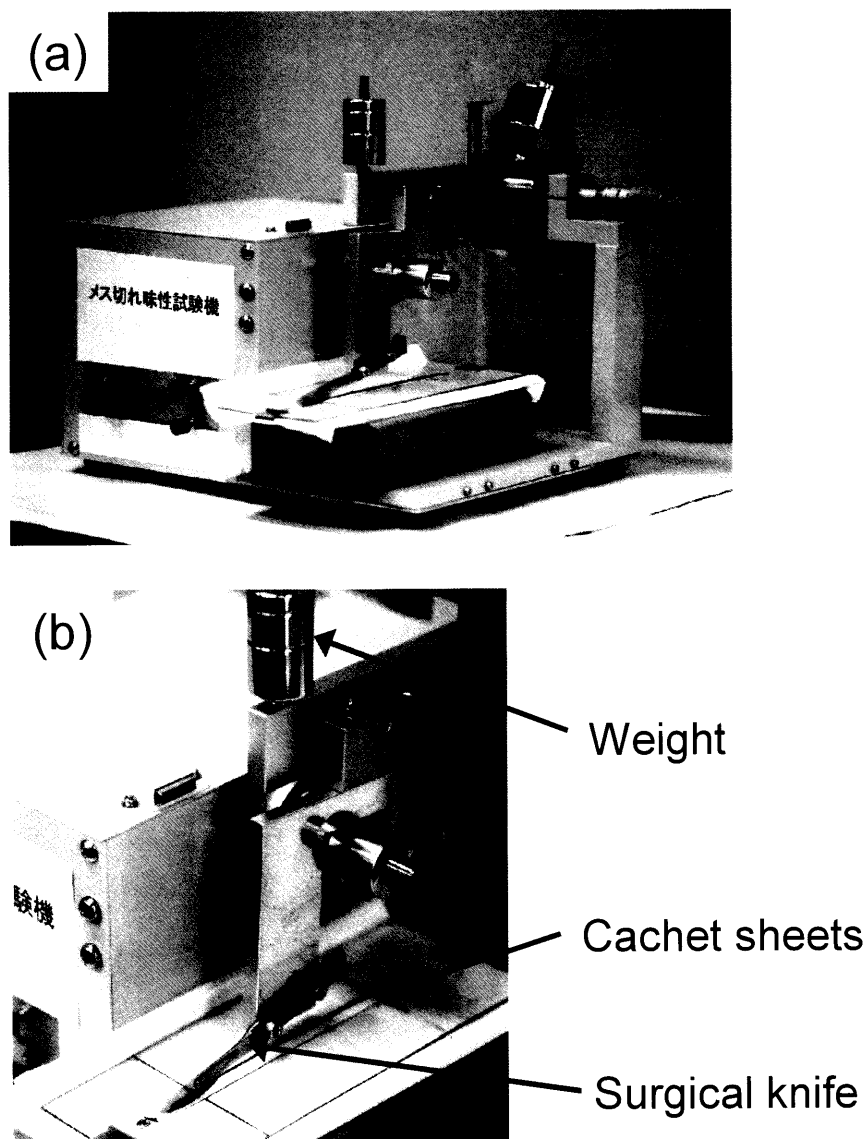


Fig. 7-1 Photographs of the cutting-performance testing machine.

メスの刃をスライドさせ、その時に切断されたシート枚数を計測した。シートを交換して、さらにこの測定を繰り返すことで切れ味の低下具合を評価した。

実際に外科手術に使用した手術用ハサミは、手術使用前および手術使用後(オートクレーブ滅菌処理後)に、CCD型光学顕微鏡(株キーエンス製VHX-100)により観察評価し、電子線マイクロアナライザ(EPMA:株島津製作所製EPMA-1600)により化学成分を分析した。

## 7.3 実験結果および考察

### 7.3.1 DLC系2層薄膜の生体適合性

DLC/GCLの生体適合性の評価においては、コーティング前後のぬれ性の相違が評価結果に影響を及ぼすものと考えられる[7.8-7.10]。Ikada[7.8]は、細胞の接着とぬれ性の関係について調査し、極度にぬれ性が高い、もしくは低い(接触角で約 $30^{\circ}$ 以下、もしくは約 $90^{\circ}$ 以上)場合には、細胞の接着率が減少するとしている。本研究においても、血小板付着性を評価する前に、人の全血を用いた接触角測定を実施した。その結果、各サンプルの接触角は、DLC/GCLが $72.3 \pm 1.8^{\circ}$ 、SUS420J2基材は $81.1 \pm 3.1^{\circ}$ 、Ti-6Al-4V基材は $84.3 \pm 2.2^{\circ}$ であった。DLC/GCLの接触角は各基材単体の場合に比べて幾分低くなる傾向にあるが、各サンプル間での有意な差はないものと考えられる。以上より、生体適合性の評価にぬれ性の相違が及ぼす影響は少ないものと考えられる。なお、基材の違いによるDLC/GCLの接触角の相違はみられなかった。

次に、DLC/GCLを被覆した器具が外科手術等により血液と接触する使用状況を想定して、実際の人血を用いた血小板付着性の評価を行った。人工材料が血液と接触して最初に起こる現象が血液中に存在するタンパク質の吸着である。それに引き続きおこる血小板の付着および活性化が血栓を形成する主要原因となることが知られており、これが人工材料の生体適合性を低下させる要因になると考えられている[7.11-7.15]。本研究では、実際に医療器具の素材として利用されているSUS420J2およびTi-6Al-4V基材と、



DLC/GCLとの血小板付着性を比較評価した。Fig. 7-2は、DLC/GCLの表面に付着した血小板の形態をFE-SEMにより観察した結果である。なお、基材はTi-6Al-4Vとした。図(a)の低倍における観察結果より、数ミクロン以下の血小板が分散して存在していることがわかる。(a)を拡大観察した(b)では、付着した血小板が単独で、かつ球状を保ちDLC/GCL表面に存在している様子がみられる。Fig. 7-3に示すTi-6Al-4V基材表面においては、血小板の存在形態はDLC/GCLと明らかに異なっている。血小板は凝集して存在しており、その存在する個数もDLC/GCLに比べて多い。凝集した血小板は活性化信号が伝わりやすいために、容易に活性化されて形態を大きく変化させることが知られている[7.13,7.16]。実際に、(b)の拡大観察において血小板は形態を変化させ、活性化していることがわかる。Fig. 7-4に示すSUS420J2基材表面においても、Ti-6Al-4Vと同様に血小板の凝集が確認される。さらに、(b)の拡大観察により、もとの球状から大きく形態を崩していることがわかる。すなわち、活性化の度合いはTi-6Al-4Vよりも大きいことが明らかとなった。

Fig. 7-5に各サンプルにおける付着血小板個数(単位面積 $11,000\ \mu\text{m}^2$ 当たり)の変化を示す。SUS420J2基材においては、三次元的な凝集と形態の崩れにより計数不可能な血小板が多く含まれたため、見かけ上の個数は少なく示されている。DLC/GCLの付着血小板個数は、Ti-6Al-4VおよびSUS420J2と比較して、有意に減少していることがわかる。

以上の結果から、DLC/GCL表面は血小板の付着および凝集が起こりにくく、付着した血小板においても形状は保たれていることが判明した。加えて、付着する血小板の個数もTi-6Al-4VおよびSUS420J2に比べて少ないことが示された。すなわち、DLC/GCLは医用材料であるTi-6Al-4VおよびSUS420J2基材と比較して血栓を形成しにくい、すなわち抗血栓性に優れた材料であると考えられる。

一般的に血液の凝固に関しては、前述したタンパク質の吸着に加えて金属イオンの関与が必要とされている[7.17]。金属イオンは生体分子と結合しやすく、免疫反応を促進する[7.18]。一方、Ti-6Al-4VおよびSUS420J2表面に存在する不動態膜は、生体環境中において部分的な溶解と再析出を繰返し、CaやPが不動態膜中に取り込まれると考えられている[7.19,7.20]。

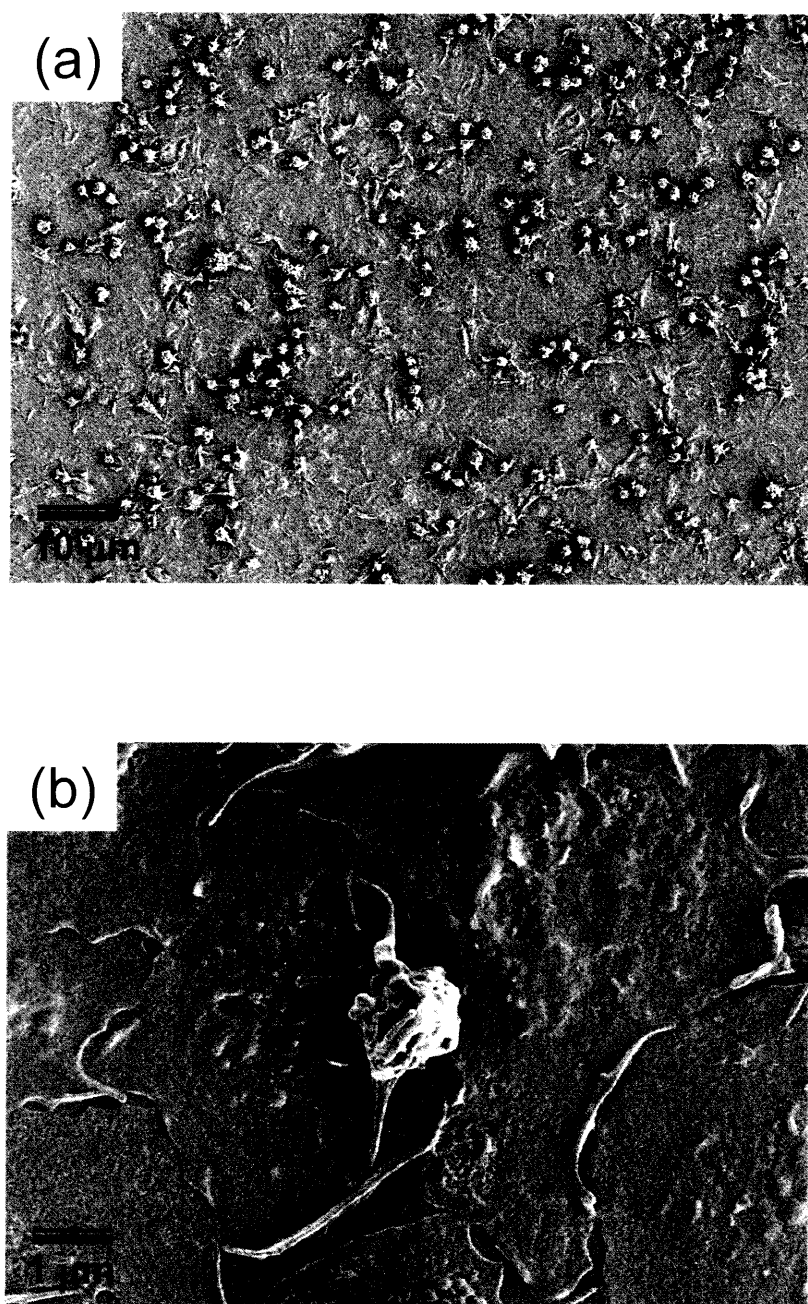


Fig. 7-2 FE-SEM images of the blood platelets on the DLC-based double layers film (DLC/GCL). (b) is enlarged image of (a).

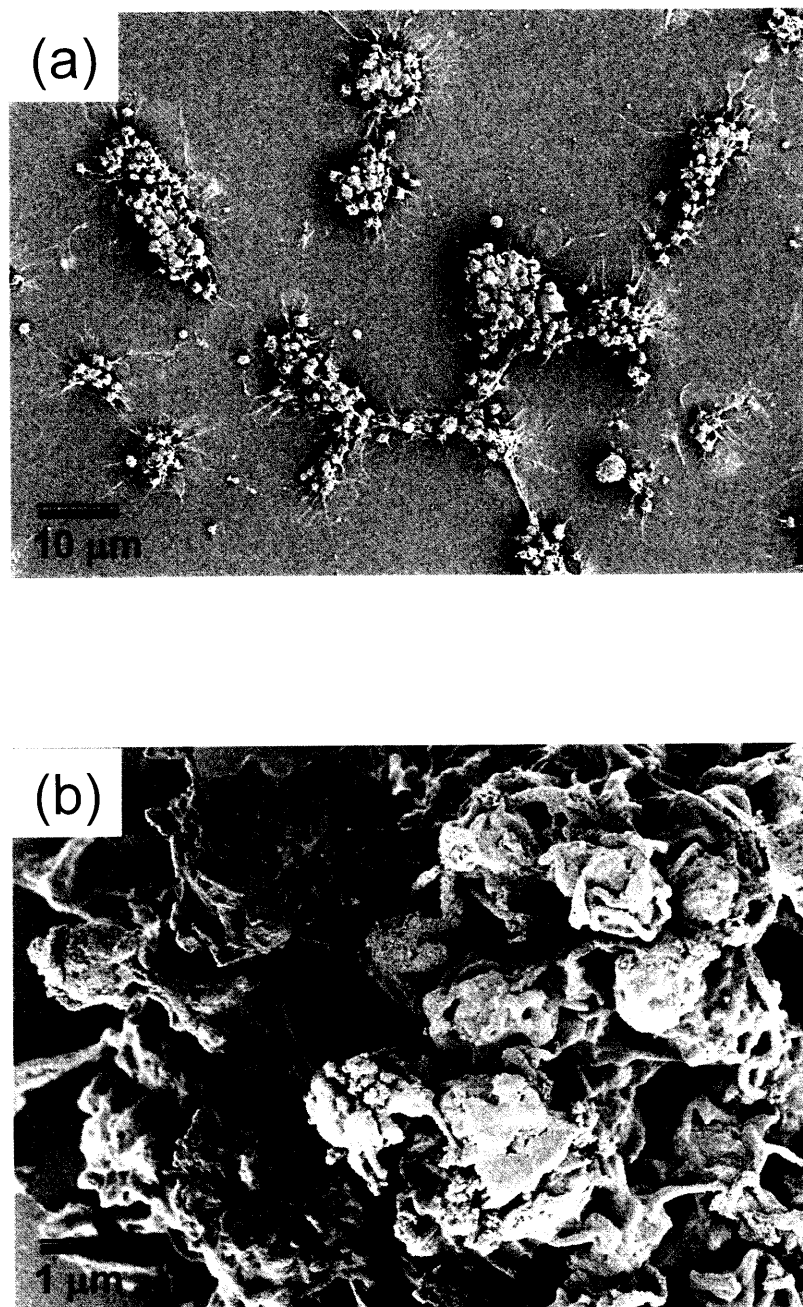


Fig.7-3 FE-SEM images of the blood platelets on the Ti-6Al-4V substrate.  
(b) is enlarged image of (a).

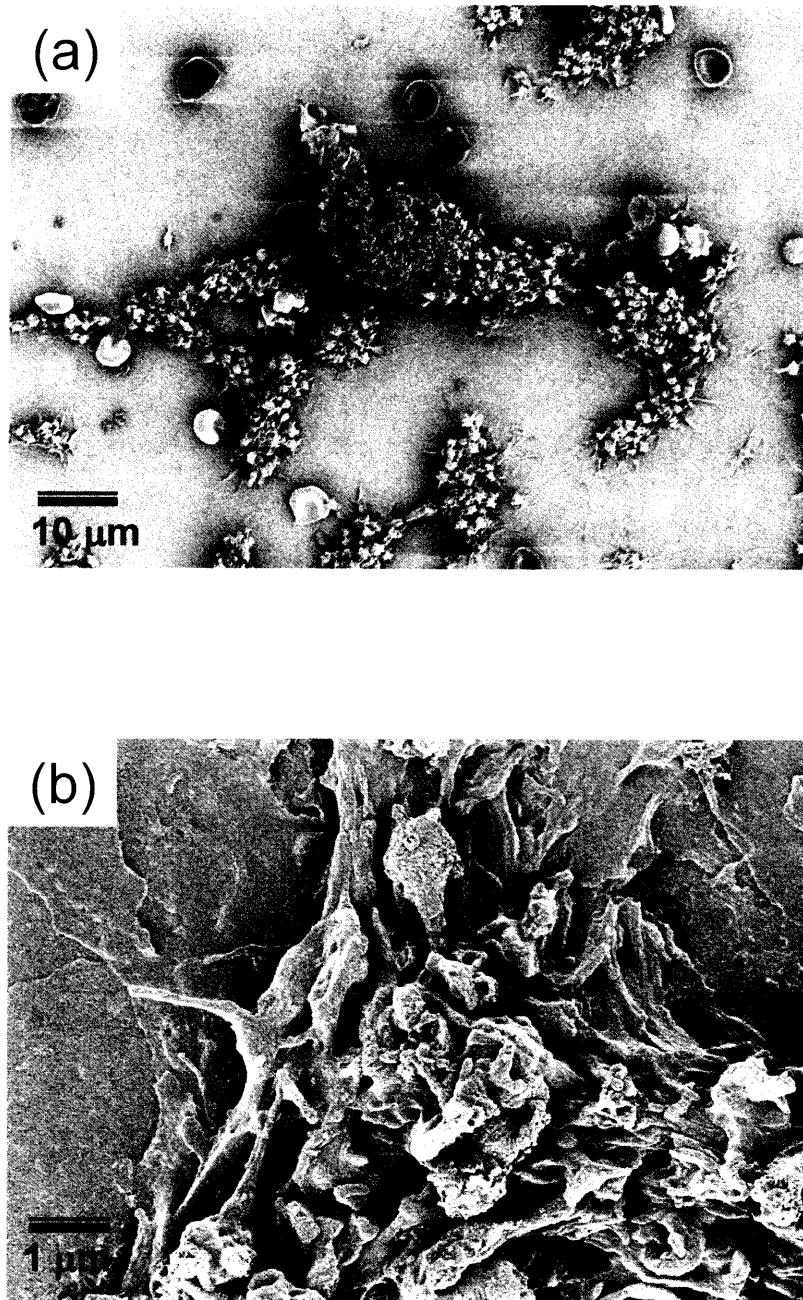


Fig. 7-4 FE-SEM images of the blood platelets on the SUS420J2 substrate.  
(b) is enlarged image of (a).

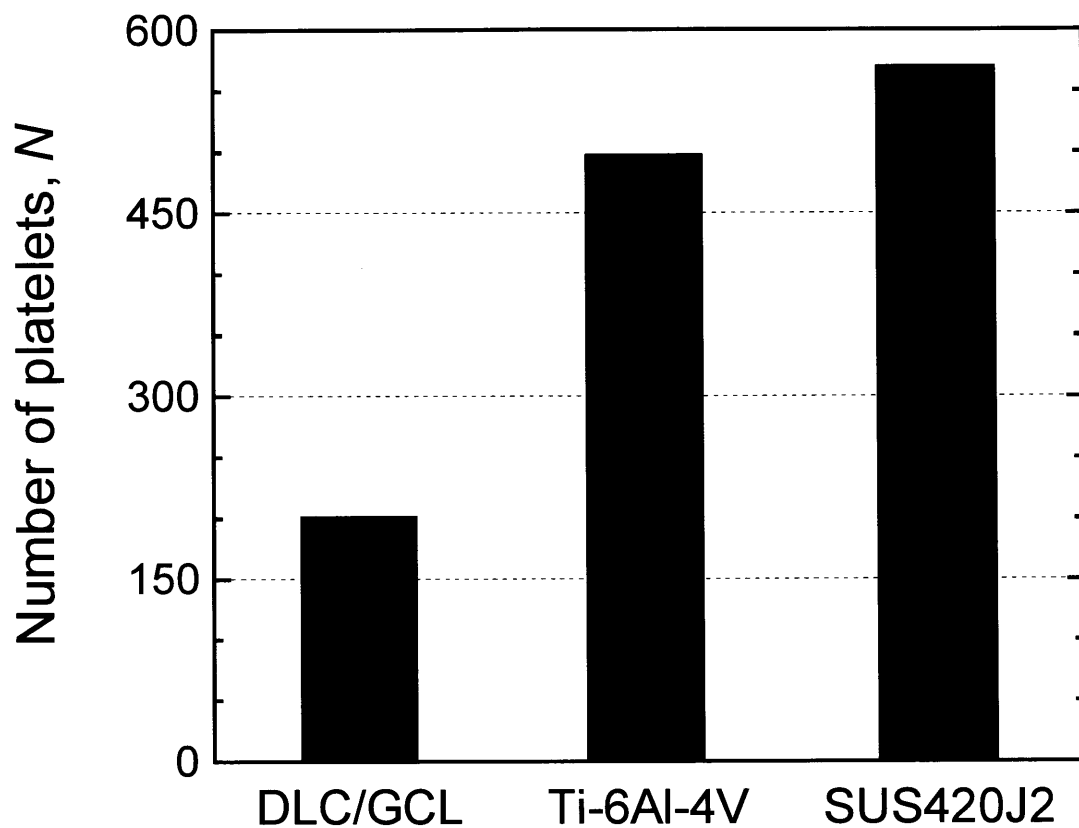


Fig.7-5 Number of blood platelets of the DLC/GCL, the Ti-6Al-4V and the SUS420J2 surfaces in the unit area of  $11,000 \mu\text{m}^2$ .

本研究で用いたTi-6Al-4VおよびSUS420J2基材においても、試験中の腐食環境による金属イオンの溶出や不動態膜の組成変化により、血小板の活性化が促進された可能性がある。すなわち、DLC/GCLがTi-6Al-4VおよびSUS420J2基材と比較して優れた抗血栓性を示した一因として、耐久性に優れたDLC/GCLを被覆することにより金属イオンの溶出等が抑制されたためと推察される。さらに、DLC本来の抗血栓性の評価に関して、DLCへのタンパク質の吸着と血小板の付着・活性化に注目した研究が近年進められている[7.2,7.21,7.22]。タンパク質のうち、一般的にフィブリノーゲンは血小板の付着・活性化を促進し、一方、アルブミンはこれを抑制するといわれている。アルブミン/フィブリノーゲンの質量比を比較した報告[7.23-7.25]では、DLCのアルブミン/フィブリノーゲン比が金属系医用材料に比べて高くなる傾向が示されており、DLCの優れた抗血栓性が明らかになりつつある。本研究においても、DLC/GCLにおけるタンパク質の吸着機構について解明していく必要がある。DLC/GCLの生体適合性として良好な抗血栓性が確認されたことは、外科用手術器具にDLC/GCLを被覆する意義を高める有益な結果である。

### 7.3.2 外科用鋼製器具への応用と評価

#### 1) 手術用メスへの応用と切れ味・耐久性の定性的評価[7.7]

手術用メスを実際に使用する上で重要となるのが切れ味とその持続性(耐久性)であり、DLC/GCLを被覆することで、この特性がどのように変化するかを検討した。ここでは、新たに考案した切れ味の評価試験装置を用いた。DLC/GCLはメスの両面および片面に被覆し、未処理のメスと比較検討した。Fig. 7-6は、横軸に切れ味試験の回数、縦軸が切れたオブラートシートの枚数を示しており、各メスの切れ味の低下具合をあらわしたものである。すなわち、負の傾きが大きいほど切れ味が早く劣化することを示している。未処理のメスは50回目の試験において4枚のシートしか切断できなかったのに対して、両面被覆メスは7枚の切断が可能であった。片面被覆メスは初期の切れ味が両面被覆と未処理メスの中間程度の切れ味を示し、50回目においては、両面被覆メスには及ばないが6枚の切断を可能にしている。Fig. 7-7は、

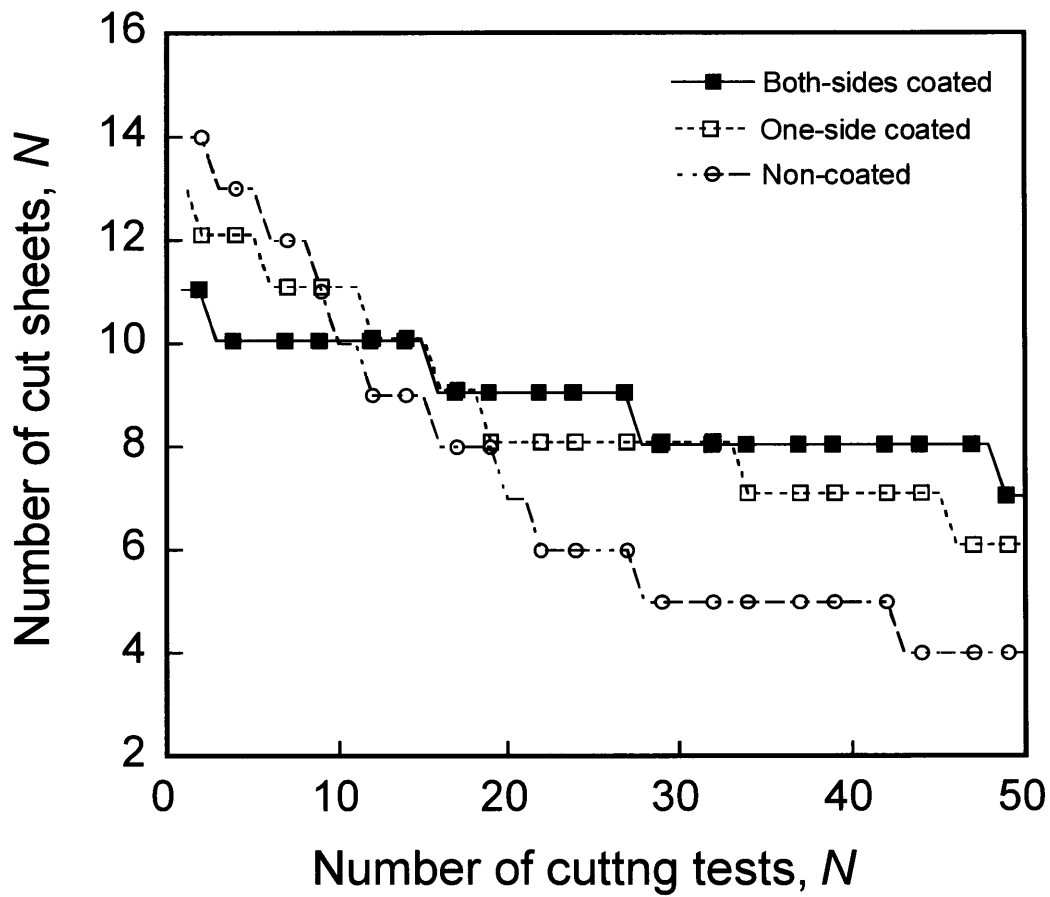


Fig. 7-6 Relations between the number of cutting tests and the number of cut sheets for the surgical knives with and without coatings.

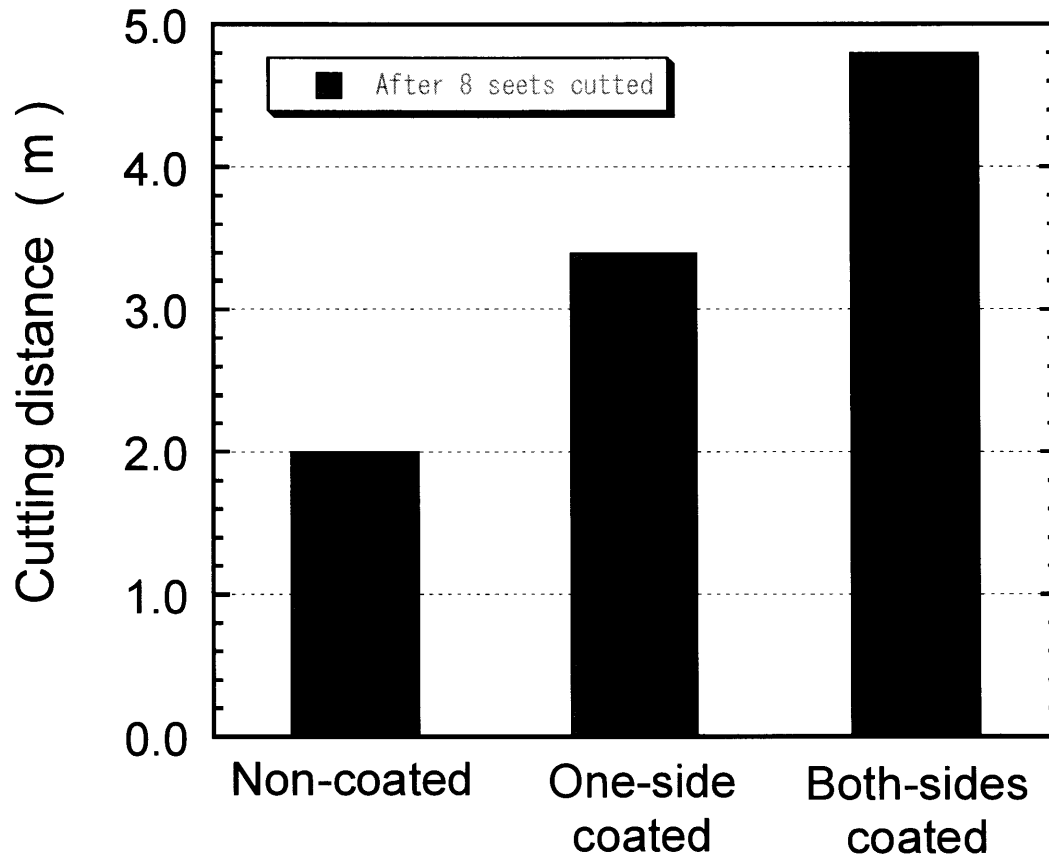


Fig.7-7 Cutting distance for surgical knives with and without coatings.



Fig. 7-6 において、未処理、片面および両面被覆した各メスが 8 枚のシートを切断することができた時点の切断距離を示したものである。DLC/GCL を被覆することにより、同一枚数が切断可能な距離、すなわち耐久性が大幅に向上していることがわかる。この結果から、両面被覆メスは未処理メスの 2.5 倍以上の耐久性を備えていることが確認された。さらに、片面のみを被覆した場合でも 1.5 倍以上の耐久性を備えており、初期の切れ味が要求される用途においては片面被覆でも十分効果を発揮すると考えられる。以上の結果から、手術用メスに DLC/GCL をコーティングすることで、切れ味が長期に持続することが定性的に確認された。

## 2) 手術用ハサミ(せん刀)への応用

手術用メスによる切れ味とその耐久性向上の結果を受け、同様な効果が期待される手術用ハサミの刃部に DLC/GCL を被覆した。Fig. 7-8 にその外観を示す。DLC/GCL 被覆により黒色化している様子がわかる。ハサミの構造上、メスと同一の切れ味性評価装置による切れ味性・耐久性の評価は困難であった。今後、評価装置に改良を加え、切れ味性等を確認する必要がある。なお、DLC/GCL を被覆したハサミは光学顕微鏡観察により、はく離等の欠陥がないことを確認した後、実際に外科手術に使用した。ハサミを実際の手術に使用した検討結果は、7.3.3項において述べる。

## 3) 鼻鏡の内面への応用

鼻鏡は耳鼻科用鋼製器具の一種で、鼻腔内を前方から観察する際に使用する。先端部の内面は鏡面となっており、ここに反射した鼻腔内の鏡像を観察する。本研究では、器具を分解した後、内面部に DLC/GCL をコーティングした。Fig. 7-9 にコーティングした鼻鏡の外観を示す。DLC/GCL の被覆によって鏡面の極度な反射が抑えられ、観察が容易になる効果が期待される。DLC の平滑な特性により、鏡面が失われることは無く、かつ洗浄も容易で衛生的である。現在、反射率の測定とともに実際の医療現場での利用を進めている。

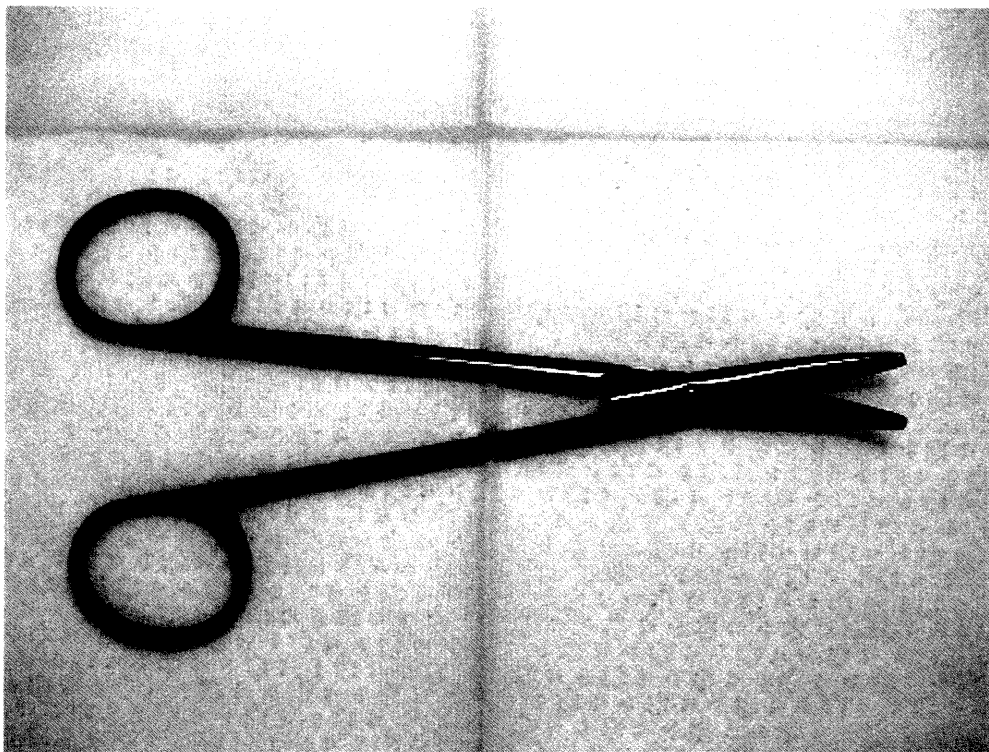


Fig.7-8 Surgical scissors coated by the DLC-based double layers film (DLC/GCL).

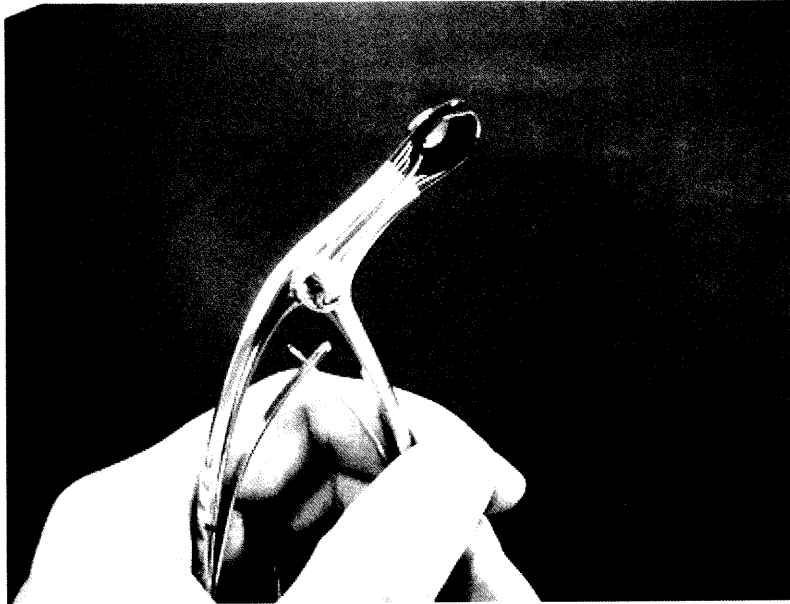


Fig.7-9 Rhinoscope coated by the DLC-based double layers film (DLC/GCL).

### 7.3.3 実際の外科手術への DLC 被覆医療器具の 適用と医師の評価

静岡県内の医療機関の協力により、実際の外科手術への DLC 被覆医療器具の適用を検討した。この医療機関では、主として整形外科および頭頸(とうけい)科の外科手術において鋼製器具が使用されている。Fig. 7-10 に整形外科および頭頸科医師と打合せの様子を示す。鋼製手術器具に DLC/GCL を被覆するにあたっては、実際に器具を使用する医師の意見を伺いながら、成膜に反映させた。医師との討論の結果、外科手術中に最も使用頻度が高い手術用ハサミを実際の使用対象に選定した。

実際の外科手術の様子を Fig. 7-11 に示す。頸部リンパ節郭清術といわれる頭頸科の手術であり、3 時間以上にも及ぶ外科手術である。本手術に、DLC/GCL を被覆した手術用ハサミを使用している様子を Fig. 7-12 に示す。DLC/GCL を被覆したハサミは内頸静脈の周囲の組織切除および縫合用絹糸の切除に用いた。内頸静脈の周囲の軟らかい組織を切除するには、特に切れ味性に優れた器具が要求される。手術直後の医師の所感では、DLC/GCL 被覆ハサミは手術中において十分な切れ味性と耐久性を備えていたとのことであった。

その後、最初の手術使用から2ヶ月間が経過した時点で、DLC/GCL を被覆したハサミの状態を評価した。その間の手術頻度は、週1回3時間程度であり、回数にして全10回の手術を行っている。この約30時間の総手術時間のうち、DLC/GCL 被覆器具の実使用時間は約6時間である。手術使用前後の刃先部の光学顕微鏡観察結果を Fig. 7-13 に示す。顕微鏡観察からは、手術使用前(a)と10回の手術使用後(b)のコーティングの状態に大きな変化は認められなかった。Fig. 7-14 は、手術使用前および使用後の刃先部を EPMA によりマッピング分析した結果である。使用前(a)の刃先部の主元素は炭素であり、全面にわたって基材に起因する鉄元素も確認された。この鉄元素は、膜厚の薄い DLC/GCL(500 nm)を透過して検出されたものと考えられる。手術使用後(b)においても、主元素は炭素であり、膜のはく離を示



Fig.7-10 Appearance of the meeting with the medical profession.



Fig.7-11 Scene of the surgical operation.

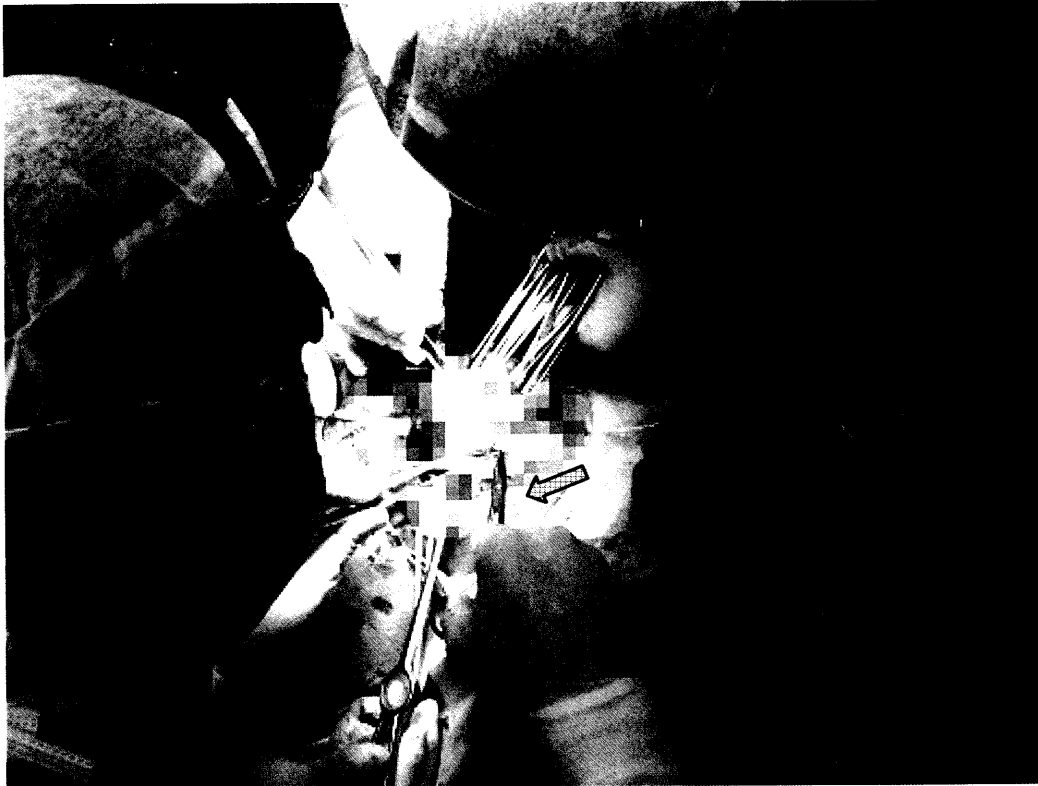
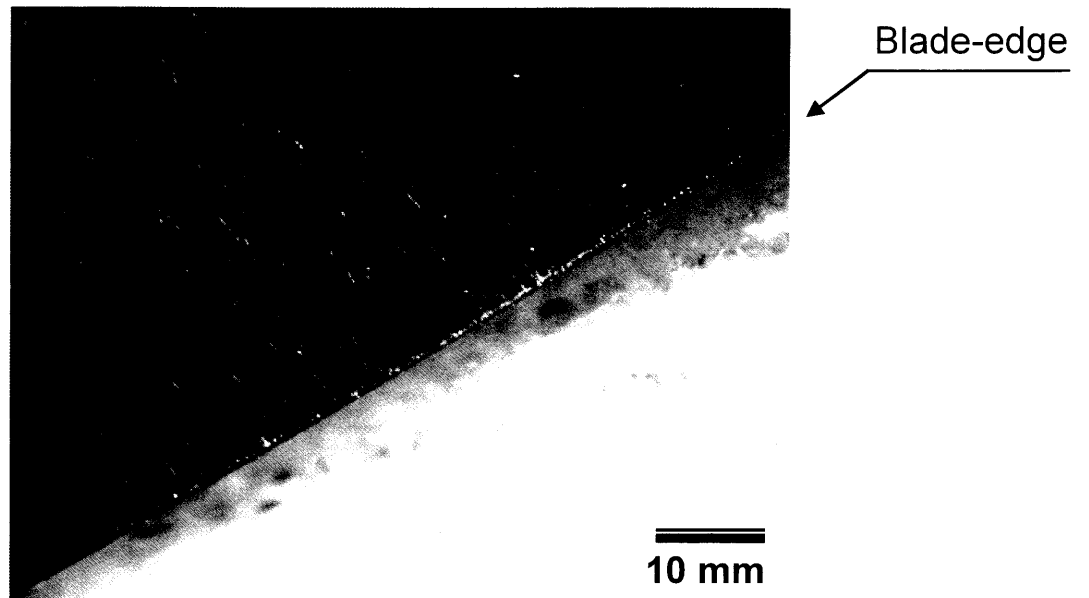
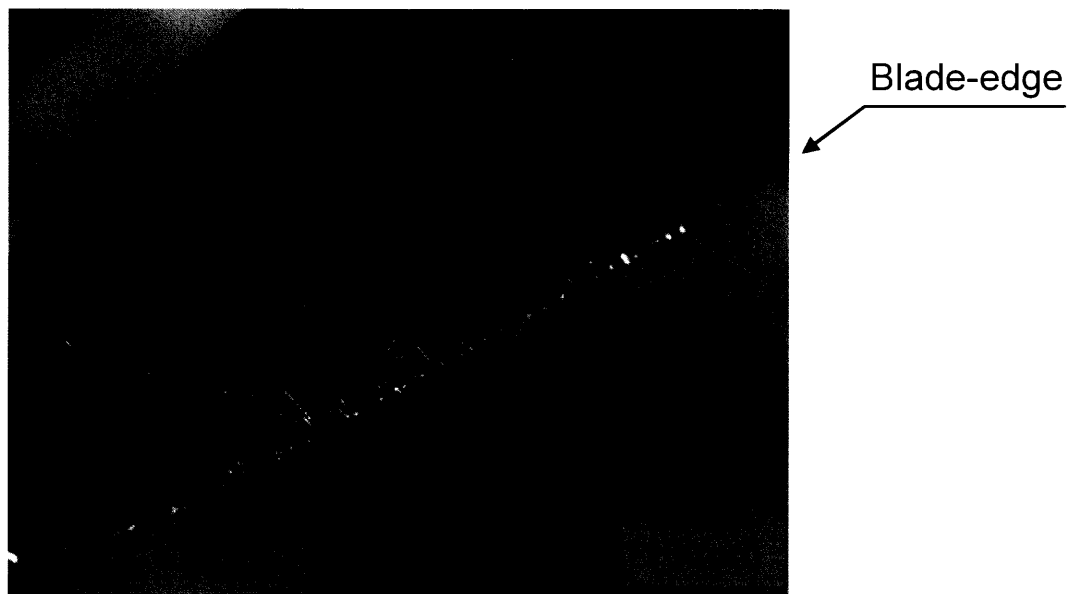


Fig.7-12 The surgical operation using the scissors coated by DLC-based double layers film (DLC/GCL).



Before operation



After 10 times of operations

Fig.7-13 Optical micrographs of the edges of surgical scissors coated by DLC/GCL before and after 10 times of surgical operations (6 hours of use).



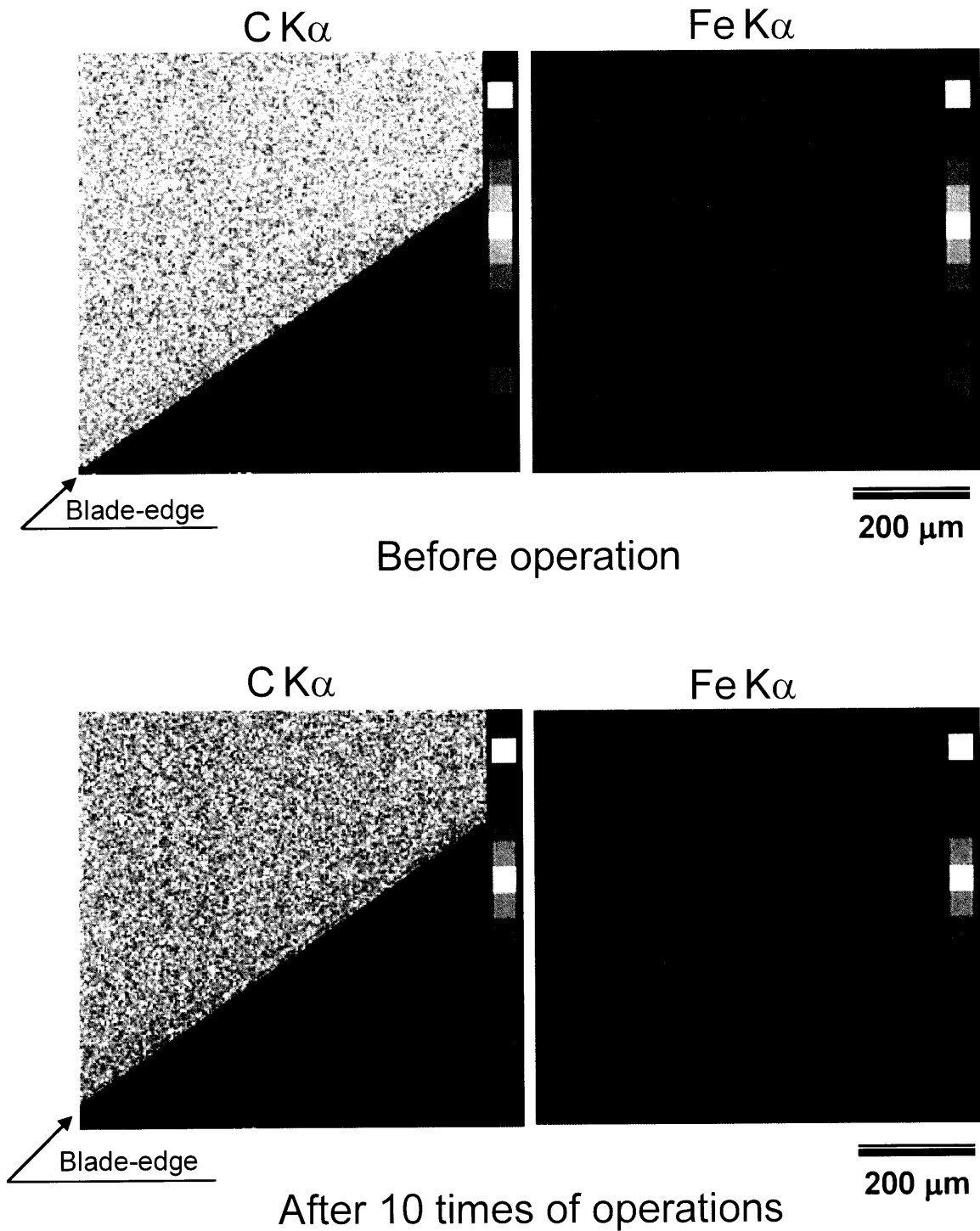


Fig.7-14 Elements distribution at the edges of surgical scissors coated by DLC/GCL before and after 10 times of surgical operations measured by EPMA.

す顕著な鉄元素の検出は認められない。以上の光学顕微鏡および EPMA 分析の結果から、手術使用後においても薄膜のはく離や基材の露出はないものと考えられ、ハサミ上の DLC/GCL は実際の手術において十分な耐久性を備えていることが確認された。

以下に、DLC/GCL を被覆した器具を2ヶ月間使用した医師の総合的な所感を示す。

1. 未処理の手術用ハサミと比較して、切れ味が鋭くなっている。
2. 切れ味が長期(2ヶ月間のうち全10回の手術、実使用时间:約6時間)にわたって持続している。
3. 手術中のライト(光源)が反射せず刃先が見やすくなり、目が疲れにくい。
4. 手術後の洗浄・滅菌作業において、付着物が落ちやすい。

これらの所感から判断して、手術用ハサミへの DLC/GCL 被覆の効果について以下のように考察した。従来のハサミは、3 時間程度の手術の後半において軟組織が凝着し、切れ味性が低下するが、DLC/GCL を被覆したハサミは手術終了時まで優れた切れ味性を維持していた。これは、DLC/GCL による耐久性の向上に加えて、表面の DLC が軟組織の凝着を抑制したためと解される。工業的な側面でも凝着を抑える DLC の特性が有意に示された結果である。また、手術中の光源の反射が抑えられた点は、既存の鼻鏡内面へのコーティングと同様に DLC の黒色が効果を示したものと考えられる。手術中の医師の疲労低減や医療事故の防止に役立つものと期待される。洗浄作業における付着物が除きやすい点は、DLC/GCL の凝着抑制効果と抗血栓性が効果的に作用したものと推察される。近年、医療現場では、鋼製器具における洗浄時の付着物の取り残しが問題視されている中で[7.6]、この付着物除去の効果は有益な結果である。現在、医師からの長期に使用したいとの申し出を受け、再度手術への利用を開始し、長期の性能評価を継続している。

以上の結果より、高付加価値化と信頼性が求められる医療分野への DLC/GCL の実用化の可能性が見出された。DLC の新たな適用分野の拡大につながるものと予想される。

## 7.4 結 言

将来市場拡大が予想される医療関連分野に着目し、DLC系2層薄膜の実用化のために最適な医療機器の一つと考えられる鋼製器具への応用展開を検討した。前章までの構造・組成を傾斜的に変化させる成膜技術を活用して、手術用メス、ハサミおよび耳鼻科用器具等の鋼製器具に対してDLC系2層薄膜を適用し、各器具の特性評価および医療現場での実用化の可能性を検討した。本章の結果をまとめると以下のとおりである。

- 1) DLC系2層薄膜は血小板の付着および凝集が起こりにくいことが明らかとなった。すなわち、医用材料であるTi-6Al-4VおよびSUS420J基材と比較して抗血栓性が高く、生体適合性を備えていることが確認された。
- 2) 手術用メスにDLC系2層薄膜を適用し、新たに考案した切れ味性評価試験機を用いた切れ味と耐久性の評価法を確立した。
- 3) DLC系2層薄膜を被覆することでメスの切れ味の持続性が向上した。両面被覆メスは、未処理メスの2.5倍以上の耐久性を備えていることが確認された。さらに、片面被覆においても1.5倍以上の耐久性を備えており、初期の切れ味が要求される用途においては片面被覆でも十分効果を発揮する。さらに、メスにおける耐久性向上の結果を踏まえて、手術用ハサミ、鼻鏡へのDLC系2層薄膜の応用を行った。
- 4) 医療機関との連携のもとで、DLC系2層薄膜をコーティングした手術用ハサミを実際の外科手術に利用した。この結果、医師より良好な所感を得ることができ、医療分野へのDLC系2層薄膜の実用化の可能性が見出された。

高付加価値化と信頼性が求められる医療分野へのDLCの応用は、密着性・耐久性の点で利用が制限されていたDLCの新たな適用分野の拡大につながるものと考えている。

## 参考文献

- [7.1] R. Hauert and U. Müller: *Diam. Relat. Mater.*, **12** (2003) 171.
- [7.2] A. Grill: *Diam. Relat. Mater.*, **12** (2003) 166.
- [7.3] 上條亜紀, 長谷部光泉, 斎藤俊哉, 饒平名智士, 高橋孝喜, 鈴木哲也: ニューダイヤモンドフォーラム平成16年度第2回研究会講演要旨集 (2005) 9.
- [7.4] A. Schroeder, G. Francz, A. Bruinink, R. Hauert, J. Mayer and E. Wintermantel: *Biomaterials*, **21** (2000) 449.
- [7.5] D. P. Dowling, P. V. Kola, K. Donnelly, T. C. Kelly, K. Brumitt, L. Lloyd, R. Eloy, M. Therin and N. Weill: *Diam. Relat. Mater.*, **6** (1997) 390.
- [7.6] 佐藤達明: *医科器械学*, **73**, 10 (2003) 659.
- [7.7] 渋谷佳男, 真野毅, 杉山治, 中山洋: 特開 2005-270163 (2005).
- [7.8] Y. Ikada: *Polymer in Medicine 2*, Plenum Press (1981) 101.
- [7.9] 木村加奈子, 島田厚, 池下正敏, 山手昇: *人工臓器*, **29** (2000) 127.
- [7.10] 小島宏司, 島田厚, 長田博昭: *人工臓器*, **28** (1999) 514.
- [7.11] 饒平名智士, 長谷部光泉, 斎藤俊哉, 松岡義明, 上條亜紀, 高橋孝喜, 鈴木哲也: *NDF 第18回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集* (2004) 128.
- [7.12] 上條亜紀, 長谷部光泉, 斎藤俊哉, 饒平名智士, 高橋孝喜, 鈴木哲也: ニューダイヤモンドフォーラム平成16年度第2回研究会講演要旨集 (2005) 9.
- [7.13] 筏義人, 水町浩監修: *表面処理技術ハンドブック*, エヌ・ティー・エス (2000) 870.
- [7.14] 後藤信哉: *現代医療*, **30** (1998) 1659.
- [7.15] E. Kulik and Y. Ikada: *J. Biomed. Mater. Res.*, **30** (1996) 553.
- [7.16] M. Nomura: private communication.
- [7.17] 塙隆夫: *材料と環境*, **49** (2000) 463.
- [7.18] K. Merritt, S. A. Brown and N. A. Sharkey: *J. Biomed. Mater. Res.*, **18** (1984) 1005.
- [7.19] M. Esposito, J. Lausmaa, J.-M. Hirsch and P. Thomsen: *J. Biomed. Mater. Res. Appl. Biomater.*, **48** (1999) 559.
- [7.20] J. L. Sundgren, P. Bodo, I. Lundstrom, A. Berggren and S. Hellem: *J.*

Biomed. Mater. Res., **19** (1985) 663.

[7.21] R. Hauert: Diam. Relat. Mater., **12** (2003) 583.

[7.22] K. Gutensohn, C. Beythien and J. Bau: Thrombosis Res., **99** (2000) 577.

[7.23] M. I. Jones, I. R. McColl, D. M. Grant, K. G. Parker and T. L. Parker: J.  
Biomed. Mater. Res., **52** (2000) 413.

[7.24] I. Dion, X. Roques, C. Baquey, E. Baudet, B. Basse Cathalinat and N. More:  
Bio-Med. Mater. Eng. **3** (1993) 51.

[7.25] F. Z. Cui and D. J. Li: Surf. Coat. Technol., **131** (2000) 481.



## 第8章

### 総括

本論文は、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)薄膜の密着性・機械的耐久性の改善に関する研究を取りまとめた。その主とする目的は、高硬度、低摩擦、化学的安定性等の優れた特性を維持しつつ、基材との高い密着性・耐久性を有するDLCを作製することのできるイオン化蒸着プロセスを確立することである。DCイオンプレーティング法とDCプラズマCVD法の特徴を兼ね備えた薄膜作製手法としてDCプラズマイオン化蒸着法を提案し、従来のPVDプロセスでは通常困難であった構造・組成制御による硬質DLCの密着性・耐久性の向上を図った。さらに、工業的応用に向けて、耐久性が求められる医療用鋼製手術器具へのDLCの応用をも行ったものである。

第1章は序論であり、本研究の背景について述べた。さらに、これまでの研究と工業的応用として、プラズマおよびイオンを用いた薄膜の作製、DLC薄膜、DLCの医療分野への応用についても述べ、本論文の位置付けを明確にした。このような背景およびこれまでの研究開発のもとで、本研究の目的ならびに意義を明らかにした。

第2章では、硬質なDLCの作製と成膜制御に適したDCプラズマイオン化蒸着装置を製作した。次いで、実際に製作した装置により、硬質な単層DLC薄膜を得ることを目的として成膜条件の検討を行った。その結果、プラズマの制御性が高く構造が簡素なイオン源、イオンプレーティングとしての機能を引き出し、かつ大面積化に寄与する基材治具、ガス流量の精密な制御ができる混合ガス源の仕様と構成を確定した。この構成要素を組み合わせ最終の装置構成を確定し、硬質なDLCの作製と成膜制御に適したDCプラズマイオン化蒸着装置を製作した。さらに、製作した装置により単層DLC薄

膜の作製を行い、硬質な DLC が得られる成膜条件を DC バイアス電圧 -1500 V、反応ガス圧力 0.15 Pa、アノード電流 0.35 A に決定した。この条件でシリコンウェハ上に成膜した場合、実用上の DLC を越える 34 GPa の硬質な DLC 薄膜を得ることができた。

第3章では、DLCの広範な基材への適用を目的として、DCプラズマイオン化蒸着法におけるHMDSOとベンゼンのガス流量比のみを変化させるという簡便な手法によって、ケイ素と炭素からなる炭素/ケイ素傾斜組成薄膜を作製した。深さ方向の微細構造および組成、化学結合状態の変化と表面構造を解析した。その結果、傾斜薄膜は基材近傍(L1層～L2層)において、数ナノメートル径の3C-SiC結晶粒子が認められた。また、傾斜薄膜中の炭素/ケイ素比率に対応して、L1～L2層における“炭化ケイ素+グラファイト”からL4層における“グラファイト”への化学結合状態の変化が確認された。これは、3C-SiC結晶粒子の存在を裏付けるものであった。微細構造と組成の解析結果から、DCプラズマイオン化蒸着法が傾斜薄膜や多層薄膜の作製に大きな利点をもつことが判明した。さらに、傾斜薄膜表面は極めて平滑であり、結合構造もDLCに酷似していることが判明し、DLCとの良好な界面状態が得られるものと推定された。炭素/ケイ素傾斜組成薄膜は、密着性を向上させるDLCの中間層として広範な基材への適用が期待できる。

第4章では、DLCの優れた特性を維持しつつ基材との密着性を向上させることを目的として、第2章で得られた硬質DLCとステンレス・シリコンウェハ基材の間に第3章で開発した傾斜組成薄膜を適用した。この傾斜化した中間層を備えたDLC(DLC/GCL)、傾斜化のない単一な中間層を備えたDLC(DLC/SCL)および単層DLC(s1-DLC)の比較検討を行い、硬質なDLCの中間層としての有効性を検証した。その結果、DLC/GCLは単層DLC並みの30 GPaを超える硬さを有していた。また、それぞれのDLC系薄膜で得られたラマンスペクトルに大きな差異はみられず、それぞれの中間層が表面のDLCの構造には大きな影響を及ぼしていないことが判明した。スクラッチ試験により、DLC/GCLはs1-DLCの3倍以上のはく離臨界荷重値を示し、中間層の傾斜



組成化によって基材との密着性が大幅に向上していることがわかった。この理由がDLC/GCLの内部応力の低減によることを明らかにした。中間層単独の性質として、GCL中のSi-O結合の割合はSCLに比べて極めて少なく、酸素に起因するGCLへの悪影響は少ないことが判明した。さらに、GCLは、SCLに比べて、1.4倍程度の硬さを有していることが明らかとなった。以上から、硬質なDLCの高硬度を維持しつつ密着性を改善させる手段として、傾斜組成薄膜GCLは優れた効果を発揮することを確認した。

第5章では、医用材料等への用途拡大が期待されるTi-6Al-4Vの耐摩耗性を向上させることを目的として、この上に第4章で作製に成功したDLC系2層薄膜の適用を試みた。その結果、Ti-6Al-4V基材上のDLC/GCLは、sl-DLCおよびDLC/SCLと比較して、SUS基材の場合と同様な、高い密着性と耐摩耗性を示した。さらに、下層となるGCLのXPS深さ方向分析により、炭素/ケイ素の傾斜的な組成変化に加えて、Ti-6Al-4V基材との界面で、“炭化ケイ素+グラファイト+炭化チタン”の混在した化学結合状態が確認された。この組成変化および化学結合状態が、2層薄膜の内部応力を低減し、かつ基材との密着性を向上させ、結果として、DLC系2層薄膜の耐摩耗性・耐久性の向上に寄与したと考察された。作製したDLC系2層薄膜は、摺動用途や医療・生体分野におけるTi-6Al-4Vの適用拡大への貢献が期待できる。

第6章では、医療用器具の素材としても利用されている炭素工具鋼SK5上に作製したDLC系2層薄膜の実用的な耐久性を検証するために、長期高負荷条件でのボールオンディスク試験を行った。その結果、中間層を傾斜化したDLC/GCLは、荷重30N、300,000サイクルの長期高負荷条件でのボールオンディスク試験においても基材からはく離することはなく、優れたトライボロジー特性と摩擦耐久性を維持することが明らかとなった。ボールオンディスク試験後に基板上に残存したDLC/GCLからは、 $sp^2$ 性の高い構造への変化が認められた。さらに、摩耗相手材の摩耗痕からはグラファイト状構造の存在が確認された。内部応力が低く、密着性に優れたDLC/GCLにおけるこの

特異な構造変化は、摩擦係数の急激な上昇を抑制し、結果としてトライボロジー特性と耐久性を向上させたことが判明した。以上より、DLC系2層薄膜の実用化に向けた展開への可能性を示すことができた。

第7章では、将来市場拡大が予想される医療関連分野に着目し、DLC系2層薄膜の実用化のために最適な医療機器の一つと考えられる鋼製手術器具への応用展開を進めた。実使用状況に即して、2層薄膜の生体適合性、メスの切れ味性、医療用ハサミの耐久性評価を行った。その結果、DLC系2層薄膜は血小板の付着および凝集が起こりにくいことが明らかとなった。すなわち、医用材料であるTi-6Al-4VおよびSUS420J基材と比較して抗血栓性が高く、優れた生体適合性を備えていることが確認された。また、手術用メスにDLC系2層薄膜を適用し、新たに考案した切れ味性評価試験機を用いた切れ味と耐久性の評価法を確立した。DLC系2層薄膜を被覆することでメスの切れ味の持続性が向上し、両面被覆メスは、未処理メスの2.5倍以上の耐久性を備えていることが確認された。さらに、メスにおける耐久性向上の結果を踏まえて、手術用ハサミ、鼻鏡へのDLC系2層薄膜の応用を行った。最終的に、医療機関との連携のもとで、DLC系2層薄膜をコーティングした手術用ハサミを実際の外科手術に利用した。この結果、医師より良好な所感を得ることができ、医療分野へのDLC系2層薄膜の実用化の可能性が見出された。

以上の結果として、DCプラズマイオン化蒸着法により、DLCと基材間の界面制御を活用した密着性・耐久性の改善手法、条件を解明することで、実用に供する密着性・耐久性を備えたDLC薄膜の作製とプロセス技術の確立を達成した。さらに、医療器具への応用を進めたことで、DLC薄膜の工業的応用、機械的用途への展開の可能性を示すことができた。

## 本研究の内容に関連した論文発表

1. 論文名 : イオン化蒸着法による Ti-6Al-4V 基板上へのダイヤモンドライクカーボン系二層膜の作製  
著 者 : 真野毅, 渋谷佳男, 杉山治, 中山洋, 高井治  
論文誌 : 日本金属学会誌, **69**, 8 (2005) 787.
  
2. 論文名 : Nanostructure and Composition of Carbon/Silicon Graded Film Produced by Ionization-Assisted Deposition  
著 者 : Tsuyoshi Mano, Osamu Sugiyama, Yoshio Shibuya, Hiroshi Nakayama and Osamu Takai  
論文誌 : Jpn. J. Appl. Phys., **44**, 7B (2005) 5807.
  
3. 論文名 : Compositionally Graded Layer Produced by Low-Energy Ionization Deposition Technique  
著 者 : Tsuyoshi Mano, Osamu Sugiyama, Yoshio Shibuya, Hiroshi Nakayama and Osamu Takai  
論文誌 : Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, **232** (2005) 223.
  
4. 論文名 : Formation of Diamond-Like Carbon Based Double-Layer Film on Ti-6Al-4V Substrate by Ionization Deposition  
著 者 : Tsuyoshi Mano, Osamu Sugiyama, Yoshio Shibuya, Hiroshi Nakayama and Osamu Takai  
論文誌 : Mater. Trans., **45**, 5 (2004) 1601.
  
5. 論文名 : Preparation of Compositionally Graded Intermediate Layer between Diamond-Like Carbon Films and Substrate by Ionization Deposition  
著 者 : Tsuyoshi Mano, Osamu Sugiyama, Yoshio Shibuya, Hiroshi Nakayama and Osamu Takai  
論文誌 : J. Ceram. Soc. Japan, **112-1** (2004) 1517.

6. 論文名：イオン化蒸着法によるシリコン化合物系傾斜組成薄膜の形成と  
DLC 中間層への適用  
著 者：真野毅，杉山治，渋谷佳男，高井治  
論文誌：表面技術， **54**, 9 (2003) 605.
7. 論文名：イオン化蒸着法により作製した DLC 薄膜のナノインデンテー  
ション硬さと構造に及ぼす成膜条件の影響  
著 者：真野毅，渋谷佳男，杉山治，中山洋，高井治  
論文誌：表面技術， **54**, 8 (2003) 545.
8. 論文名：Ni-Cr 系酸化物薄膜の微細構造に及ぼす酸素添加の影響  
著 者：真野毅，杉山治，高井治  
論文誌：表面技術， **54**, 5 (2003) 367.

## 本研究の内容に関連した国際会議発表

- 1 . “Effect of a Compositionally Graded Layer on the Tribological Properties of Diamond-Like Carbon Films”
  - ・Tsuyoshi Mano, Yoshio Shibuya, Osamu Sugiyama, Hiroshi Nakayama and Osamu Takai
  - ・International Tribology Conference Kobe 2005, Kobe, Japan, May 30, (2005).
  
- 2 . “Composition and Nanostructure of Carbon/Silicon Graded Film Produced by Ionization-Assisted Deposition”
  - ・Tsuyoshi Mano, Osamu Sugiyama, Yoshio Shibuya, Hiroshi Nakayama and Osamu Takai
  - ・2004 International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2004), Osaka, Japan, October 28, (2004).
  
- 3 . “Compositionally Graded Layer Produced by Low Energy Acceleration of Ionized Molecules”
  - ・Tsuyoshi Mano, Osamu Sugiyama, Yoshio Shibuya, Hiroshi Nakayama and Osamu Takai
  - ・15th International Workshop on Inelastic Ion- Surface Collisions (IISC-15), Ise-Shima, Mie, Japan, October 19, (2004).
  
- 4 . “Preparation of Compositionally Graded Film as Interlayer for Diamond-Like Carbon Films by Ionization Deposition”
  - ・Tsuyoshi Mano, Osamu Sugiyama, Yoshio Shibuya and Osamu Takai
  - ・The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (Pac Rim 5), Nagoya, Japan, October 1, (2003).
  
- 5 . “Synthesis of TiN/Ti Composite Layer by Reactive Low Pressure Plasma Spray”
  - ・Saburou Kuwano, Tsuyoshi Mano and Shouzou Murata
  - ・First International Conference on Processing Materials for Properties (ICPMP-1), Hawaii, USA, November 10, (1993).

## その他の発表

1. 論文名 : DLC 薄膜の密着性・耐久性の改善と医療応用  
著 者 : 真野毅  
論文誌 : 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会第 73 回研究会資料, **73** (2005) 24.
2. 論文名 : Fabrication and Electrical Properties of  $(\text{Bi,Lu})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Thin Films Deposited with Electric-Field-Assisted Annealing  
著 者 : Hiroshi Nakayama, Osamu Sugiyama, Tsuyoshi Mano, Yoshio Shibuya and Yusuke Hoshi and Hisao Suzuki  
論文誌 : Jpn. J. Appl. Phys., **44**, 9B (2005) 6947.
3. 論文名 : Surface Modification of CaO-  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  Glass by Dissolution of Aluminum and Silicon Components into Alkali Hydrothermal Medium  
著 者 : Osamu Sugiyama, Takao Ando, Masato Saito, Tsuyoshi Mano, Kimio Hiyoshi, Yoshio Shibuya and Shoji Kaneko  
論文誌 : Solid State Ionics, **172** (2004) 271.
4. 論文名 : 反応性イオンプレーティングによる積層皮膜の形成とその評価  
著 者 : 桑野三郎, 真野毅, 沖猛雄  
論文誌 : 表面技術, **45**, 7 (1994) 700.
5. 論文名 : 反応性イオンプレーティングによる  $\text{Ti}(\text{C,N})$ 複合皮膜の形成  
著 者 : 桑野三郎, 真野毅, 沖猛雄  
論文誌 : 表面技術, **43**, 9 (1992) 852.
6. 論文名 : 反応性イオンプレーティングによる配向性窒化アルミニウム薄膜の形成  
著 者 : 大竹輝徳, 真野毅, 桑野三郎, 沖猛雄  
論文誌 : 表面技術, **42**, 5 (1991) 535.

7. 論文名 : Synthesis of TiN/Ti Composite Layer by Reactive Low Pressure Plasma Spray

著 者 : Saburou Kuwano, Tsuyoshi Mano and Shouzou Murata

論文誌 : Proc. 1st Int. Conf. on Processing Materials for Properties, (1993) 1201.

## 本研究の内容に関連した特許

1. 発明の名称：医療用メス

発明者：渋谷佳男，真野毅，杉山治，中山洋

公開番号：特開 2005-270163

公開日：2005年10月6日



## 謝 辞

本研究は、名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻高井研究室において、高井治教授の御指導の下に行われたものです。

本論文をまとめるにあたり、終始懇切なる御指導そして御鞭撻を賜りました高井治教授に謹んで深く感謝の意を表します。

また、本論文の審査ならびに有益な御教示、御助言を賜りました、本学興戸正純教授、伊藤秀章教授、井上泰志助教授、齋藤永宏助教授に深く感謝致します。

本研究の機会を与えて頂き、また、御助言、御鞭撻を賜りました静岡県富士工業技術センター所長 曾布川正氏に深く感謝の意を表します。また、研究当初から現在に至るまで、終始御指導と御配慮を頂きました静岡県富士工業技術センター高機能薄膜プロジェクトスタッフの渋谷佳男博士、杉山治博士、中山洋氏に深く感謝致します。また、御協力、御相談にのって頂いた富士工業技術センター全職員の皆様に御礼申し上げます。さらに、XPS分析に御協力頂いた吉岡正行氏をはじめ、静岡県工業技術センターの皆様のご協力に改めて感謝致します。

学位取得を勧めて頂いた常葉学園短期大学教授 桑野三郎博士に心より感謝致します。また、DLCの医療応用に御協力を賜りました静岡県立がんセンター頭頸科部長 鬼塚哲郎医師に深く感謝致します。

最後に、本研究を進めるにあたり、心から応援してくれた妻 雅美と、娘 結奈、両親にこの場を借りて感謝します。

2006年2月