機器性能向上を目的とする表面・界面の高機能化に関する調査研究

桂澤　豊[*]　永井　直人[*]　諸橋　春夫[**]　笠原　勝次[**]　山田　昭博[**]　小林　泰則[***]

Research on the Surface and an Interface Technology to Improving the Instrument Performances

KATSURAZAWA Yutaka[*], NAGAI Naoto[*], MOROHASHI Haruo[**], KASAHARA Katsuji[**]
YAMADA Akihiro[**] and KOBAYASHI Yasunori[***]

抄　　録

本報告書は，材料の表面と界面に注目し，今日話題となっている成膜技術や界面制御技術，そしてこれらの技術を支える分析評価技術について，本県産業との関わりを踏まえて調査研究を行ったものである。今後新潟県が取り組むべき研究開発の方向性について検討した。

1．緒　　言

従来，材料開発は主にバルク材そのものの開発を意味することが多かったが，材料に新しい表面形成を行い，材料のバルクにおける性質を生かした上で，さらに表面に新しい機能を付与する表面技術（Surface technology）が注目されるようになってきた[1)]。

また，表面処理技術とともに，界面制御技術やナノレベル（10 億分の 1 m）での制御技術を利用した材料開発もナノテク技術の基で行われるようになってきている。

これらの技術的進展を支えているのが，最近特に，高度化してきた分析・評価技術である。

本調査研究は，材料表面に機能性薄膜を生成し，表面・界面における高機能化を図る技術，およびそれを支える分析・評価技術に関し，県内産業を視野に入れて平成 17 年度に行った調査研究についてとりまとめたものである。

*　下越技術支援センター
**　研究開発センター
***　中越技術支援センター

2．技術動向

表面処理技術や界面制御技術の発展と，分析機器や観察機器などを用いた分析評価技術の発展とは，車輪の両輪のごとき深い関係がある。

2.1　表面処理技術

新しい表面改質技術の開発が進み，速度を増しつつある。これらには，電子ビーム，イオンビーム，電磁波，プラズマ，レーザなどを用いて，材料の表面改質法や従来の表面処理を大きく発展させる方法のものなど，種々試みられている。

摩擦，摩耗，潤滑，固体接触などトライボロジー性向上のための表面改質は常温，常圧下のみならず，高圧，真空，高温，高速，長寿命など極限状態での使用を含め，機能性や材料経済性からも極めて重要である。これら構造用材料と，また電子材料としての機能を求める表面の新素材化が進んでいる。

表 1 には，操業性，環境調和性，高品質，高機能化，低価格という観点では，今後，最も期待できるプラズマエネルギーを利用した代表的

な表面改質法とその特性を示した。それぞれの処理法によって各種のプロセスの使い分けがなされている。これからの処理方法は，プラズマ浸炭を除き 600℃以下という比較的低温側で処理が可能で，基材の相変態を伴わない寸法精度の維持が可能で，後加工を必要としないことも大きな特徴である。

2.2　界面制御技術

界面制御技術のなかでも，材料の高機能化を図るため，極微小（ナノレベル，ナノサイズ）の機能性材料をナノレベルで材料制御を行い，複合材料を生成する技術が盛んに研究されている [3)]。例えば，カーボンナノチューブ（ナノカーボン），ナノメタル・ナノ合金，ナノガラス，ナノコンポジット等がある。

薄膜成長技術についても，ナノレベルでの制御が可能になりつつある。薄膜成長技術については，特に半導体材料において，単結晶化が重要なテーマとなっている。今まで，多結晶やアモルファスであった薄膜材料を単結晶化することにより，機械的・電気的・光学的特性を向上することが知られている [4)]。また，磁気ディスク（ハードディスク）においては，ディスクおよびヘッドの表面へ炭素系の保護膜がついているが，記憶容量の向上のため薄膜化が求められている。最近までは，ハードディスクの炭素保護膜の作成にはマグネトロンスパッタリングが用いられてきたが，マグネトロンスパッタリングによる炭素保護膜は，薄膜化により耐食性，耐摺動性が低下するため，5nm 以下の極薄保護膜には CVD による DLC 保護膜が必須となっている [5)]。

2.3　分析・評価技術

1970 年代後半より，RBS（Rutherford Back Scattering），NRA（Nuclear Reaction Analysis），XPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy），AES（Auger Electron Spectroscopy）などが表面および深さ方向分析法として発展してきた。RBS や NRA は加速させた He イオンのエネルギー損失や核反応断面積相関などを理論的計算と比較することで非破壊的に表面・界面分析する手法である。しかしながら，これらは加速器などの大規模な装置が必要である。一方，同じく 1970 年代には機械的研磨，化学的溶解，電解研磨し

表 1　プラズマエネルギーを利用した種々の表面改質処理法とその特性 [2)]

処理法	表面生成法または膜種	処理温度（℃）	処理特性	備　考
プラズマ窒化	Fe_3N，Fe_4N	400～570	耐摩耗性 耐疲労性	他の軟窒化プロセスよりプラズマ窒化へ移行
ラジカル窒化	Fe_4N（拡散層のみ）	400～570	耐摩耗性 耐疲労性	表面光沢維持可能，PVD との複合処理に最適
プラズマ浸硫窒化	FeS，Fe_3N，Fe_4N	400～570	耐摩耗性 耐疲労性	機械部品，金型など耐かじり性を必要とする対象品に適用
プラズマ浸炭	マルテンサイト層，炭化物	800～1100	耐摩耗性 耐疲労性	オーステナイト系ステンレス鋼および Ti 含有量の表面硬化に適用
PVD（AIP，HCD，UBMS 法など）	TiN，TiCN，TiAlN CrN，DLC	200～600	耐摩耗性 低摩擦係数	高寸法精度維持
プラズマ CVD	TiN，TiCN，DLC	～600	耐摩耗性 低摩擦係数	操作条件のコントロール維持

た表面層を種々の化学分析・分光分析で評価することが考えられた。これは破壊分析であるが，一定の成果があり，現在でも使われている。1980 年代にイオンスパッターによる表面研磨技術が開発され，これを AES，XPS，SIMS（Secondary Ion Mass Spectroscopy）と組み合わせて，金属・ポリマー・半導体に適用することで，大きな成功を収めた。これらの分析手法は現在でも表面・界面分析手法の中心であり，個々に感度など要素技術は進歩している。

一方，表面の形態観察としては SEM（Scanning Electron Microscopy）が一般的に利用されているが，1980 年代に開発された AFM（Atomic Force Microscopy）の登場によって表面を原子レベルで観察できるようになってきた。

さらに，これらの観察技術と分光技術を組み合わせて，原子・分子レベルの構造と形態を対応させる試みが盛んになっている。原子・分子のサイズオーダーは通常の分光方法では使っている光の波長よりはるかに小さいため，物理的回折限界を越えておりその情報を得ることができない。そこでエバネッセント波を使ったことによって nm サイズオーダーの構造情報が得られるようになってきている。

これまで，元素，化学構造情報などが表面・界面あるいは微小な領域で取得できるようになってきている。近年，物質が構成されるにあたって，化学構造とともに重要なもう一つの要素である分子間相互作用はバイオ関連材料の評価で注目されている。これまで分子間相互作用の評価は NMR（Nuclear Magnetic Resonance）で行われていたが，NMR は基本的にバルク分析で試料量が必要なことから，薄膜の層界面，接合面など特定領域の分子間相互作用解析は不可能である。今後，特定領域の分子間相互作用解析ができる手法が望まれる。

3．調査研究内容と結果

3.1　表面処理技術に関する調査結果

表面処理技術は，大きく湿式めっき法と乾式めっき法に大別される。現在はプラズマ窒化，ラジカル窒化，プラズマ浸硫窒化，プラズマ浸炭，PVD（AIP 法，HCD 法，UBMS 法など），プラズマ CVD などの乾式めっき法が伸びている。

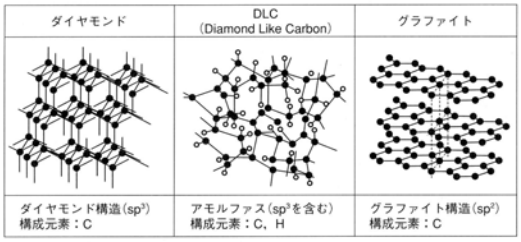
これらの乾式メッキ法は湿式めっき法に比べ環境規制対応の点で有利とされ，乾式への移行や新機能薄膜の開発により，今後も伸びて行くと言われている。

3.1.1　湿式めっきに関する調査結果

業種や取引先によって RoHS 規制対応が早急に求められている企業と，そうではない企業がある。ヨーロッパに輸出している電機機器やその部品を作っているメーカーでは特に早急な対応を求められている。しかしながら，現時点において取引先から分析値を示せという要請をされている企業はごく一部である。今早急に対応を進めているメーカーは取引先の要請の先を読む形で独自に動いているものと考えられる。RoHS 規制は 6 価クロムでのクロメート処理を行っている業者にとっては非常に致命的な規制であるため，多くの業者ではすでに 3 価への置き換えが進んでいる。クロムめっき皮膜への処理液残留についても試験研究機関に分析を依頼するなど，一部の企業ではしっかりとした対応を取っている。

表 2　RoHS 規制対象物質の分析方法

規制物質	スクリーニング分析法	詳細分析法
鉛	蛍光 X 線分析法	ICP 発光分光法 ICP 質量分析法 原子吸光法
カドミウム		
水銀		
6 価クロム	蛍光 X 線分析法（全クロム分析） 吸光光度法	吸光光度法
PBB	蛍光 X 線分析法（全臭素分析） FT-IR 法（%オーダー）	GC-MS 法
PBDE		



このように，環境規制強化に伴い企業負担は増加しているものの，製法の改善で対応している。また，RoHS 規制対象物質の分析方法をまとめたものを表 2 に示す。

3.1.2　乾式めっきに関する調査研究と結果

ここでは最近特に注目されているプラズマを使用した成膜技術の中でも DLC を中心に調査した。DLC 皮膜とは，ダイヤモンドライクカーボン（Diamond-Like-Carbon）膜の略称であり，高硬度などのダイヤモンドと似た物性を持つ，水素を含むアモルファスなカーボン膜のことである。DLC 膜はダイヤモンドやグラファイトと異なり，定まった結晶構造を持たないが，これまでの解析などにより，図 1[6]のような構造を持つと考えられている。DLC 成膜法では，水素化された無定形炭素膜（a-C:H）と，水素をほとんど含まない無定形炭素膜（a-C）に分類することが出来る。

代表的な成膜原理と成膜の性質は表 3[6]のとおりである。

市場規模予測は，2001 年度の DLC 市場は内製加工および受託加工を合わせた，いわゆる賃加工ベースで 26 億 3000 万円となっている。成長率は約 20%／年で，2010 年度には 65 億円／年になると予想されている。今後の開発課題としては成膜技術においては基材との密着性の向上，前処理プロセス，厚膜，多層，複合膜および複合処理（スーパー高機能 DLC の開発）などがあり，これらの課題が解決されるにつれ，新たな用途開発が可能になることと思われる。

特に，多層膜，複合膜および複合処理における製造方法の組み合わせは無限で，また，界面制御技術を使った密着性向上のための応力緩和技術や機能性発現のための分子間相互作用の研究が，今後の利用拡大に寄与するものと考えられる。

また，製造コストの低減については DLC の最近の研究では，セグメント方式の DLC や準大気下での DLC 膜の成膜が試みられており[7]，注目されるところである。

3.2　界面制御技術（ナノレベルでの材料制御技術）に関する調査結果

3.2.1　ナノカーボン材料

フラーレンやカーボンナノチューブを代表とする新しいナノカーボン材料は，様々な分野での応用が期待されている。県内企業におけるナノカーボン材料の応用は，ほとんどがナノカーボン材料をプラスチックや金属との複合体とする方法であり，複合体とすることで機械的，電気的特性をそのマトリックスより向上させることを目指している。

ナノカーボン材料の複合材料化において一番大きな問題は，凝集が強いためマトリックス（プラスチックや金属）中への分散性が著しく悪いという点であり，この凝集を防ぐ方法として，分散剤や界面活性剤の添加，あるいは粒子表面のζ電位制御，グラフト処理などがある。

3.2.2　自己組織化現象の応用制御技術

自己組織化現象は材料となる分子や原子，あるいは，もっと大きな微粒子が一定の秩序をもって集合，集積して，決まった形状を形成する現象である。この技術を使うと，従来では，切削や研磨，プレスのような機械加工やそれらの微細加工技術を応用したリソグラフなどを用いて，何工程も経て作成していた微細構造物が自動的に 1 工程のみで形成できることや，誘電異方性材料を，あらかじめ，使用時と直交する電界をかけて歪ませた状態で成型することで，高効率の電界駆動型ポリマーアクチュエータなど

の新規機能性材料への応用も考えられている。

現状では，この現象は，条件を整えれば均一な処理を行うことができるレベルから，繊維表面を樹脂フィルムがモザイク状に覆うレベルまで制御できることがわかっているため，県内産地の「スペック染色」の応用展開に利用できる可能性がある。

3.3　分析評価技術各法

3.3.1　表面分析技術

光学顕微鏡や SEM を用いて表面の観察を行う。また，表面の異物や変色の解析には EPMA，SIMS，TOF-SIMS，AES による元素分析が必要であり，表面構造のほか，劣化構造の変化解析などで FTIR，ESCA を使用する場合もある。

3.3.2　界面分析技術

元素分析としては RBS，SIMS，AMS，TEM-EDX，GDMS など，構造解析には FTIR，ESCA，TEM-EELS などが使用され，界面相互作用分析には NMR，テラヘルツ波などが用いられる。

この界面分析技術分野に対する機器の性能は十分ではなく，今後の発展が期待される。

本調査研究では，現在テラヘルツ波に関する応用化の研究が盛んに行われているため，後段に詳しく述べることにする。

3.3.3　精密切削法による薄膜の密着性評価

材料のトラブルの種類で，薄膜の密着性が問題になるケースが多い。密着性を評価する手法は JIS にもあるピール試験が代表的ではあるが，

表 3 各種 DLC 成膜法の特徴比較 [6)]

成膜原理 / 比較項目	イオン化蒸着法	陰極アーク法	プラズマ CVD 法	アンバランスドマグネトロンスパッタ法
成膜原料	C_2H_2	固体カーボン	C_2H_2 または CH_4	固体カーボン
成膜温度(℃)	～300	～200	～200	～250
膜組成	水素含有	水素フリーも可能	水素含有	水素フリーも可能
摩擦係数(μ)	0.1～0.2	0.1～0.2	0.1～0.2	0.1～0.2
硬さ*(GPa)	20～50	20～90	30～50	20～80
表面粗さ	○	△	○	○
密着力	○	○	△	○
その他・特徴			プラスチック・ゴム上にも成膜可能	メタルドープDLC，導電性 DLC 可能

※ナノインデンターによる塑性変形硬度

ダイプラ・ウィンテスが製造している SAICAS（Surface And Interfacial Cutting Analytical System)もいくつか問題があるものの，微小領域分析が可能なことから知名度は比較的高い。この装置は密着性だけでなく分析用前処理用としても使用することができ，切削した面や切削によって露出した界面を分析することで従来の手法では得られない情報を取得できる。

3.4　テラヘルツ波に関する調査

近年登場してきたテラヘルツ波技術は，界面制御技術にも関係する分子間相互作用の解明やテラヘルツ波のセンシング応用への実用化など，今後さまざまな応用技術開発が期待されている分野である。

3.4.1　県内関連企業調査

テラヘルツ波関連技術の県内企業は存在しないが，テラヘルツ波を使った研究は長岡技術科学大学で行われており，主に，情報通信の観点から特定周波数のテラヘルツ波の遠隔伝搬の研究が行われている。

3.4.2　テラヘルツ波に関する調査

以下に述べるように，分子間相互作用解析やセンシング応用でテラヘルツ波の調査を行った。分子間相互作用解析のための実証測定は（株）東レリサーチセンター（滋賀県大津市）にて行った。

センシング応用のための基礎データ取得は（株）栃木ニコンにて行った。この分野の研究は世界的には米国および欧州で進んでいる。欧州は主にバイオへの応用研究がなされ TeraVision と TeraBridge という数十億円規模の国際共同プログラムが行われた。米国は軍事利用が行われているらしく，研究成果の公表はあまり行われていない。

3.4.3　テラヘルツ分光法の材料分析応用

テラヘルツ分光法は分子間相互作用解析に期

待されると言われてはいるものの，本領域には分子の回転振動などの分子内振動も共存することから，その両者を区別し，本周波数帯の有効性を主張している文献は少なく，今後の研究が待ち望まれる。本先導研究では，その有効性をいくつかの生体関連物質で確認し，将来の応用研究への基礎資料とした。

3.4.3.1　分子間相互作用シグナルの確認

図 2 にはグルタミン酸に対してアセトンと水を滴下した場合を示した。この場合には，アセトン滴下で 0.6THz に新たなピークが発生することがわかった。一方，水に対しては最初水のバックグラウンドが見られるが，時間が経過して水がなくなると全体のスペクトルはほぼ元に戻ることが分かる。このアセトン滴下では多くのアミノ酸に共通でこの 0.6THz のシグナルが現れることが判明した。赤外スペクトル測定より，本実験で使用したアミノ酸はカルボン酸とアミンで分子内塩を形成している構造をとっており，そこへアセトン分子が攻撃することで，アセトン分子とアミノ酸との間で新たな相互作用振動が現れたものではないかと考えられるが，詳細な構造解析のためにはもっと多くの実験が必要であろう。その他，コロネンやサリチル酸ナトリウムで溶媒との相互作用シグナルが現れることが確認できた。

3.4.3.2　テラヘルツ波まとめ

今回の調査によって，テラヘルツ波分光は従来の分析法で困難であった分子間相互作用に関する情報が得られることが分かった。特に，バイオ・医薬品の分野への応用が期待でき，分子間相互作用解析装置の開発などへの応用提案ができる。

4．結　　言

(1) 今回の調査研究で，表面・界面に注目した高機能化材料の開発や製品開発が，今後ますます盛んになると考えられ，県内産業においても重要戦略の一つになるということが分かった。DLC を始めとする表面硬質皮膜の研究開発やナノ材料を使用した複合材料の高度化などは，県内でも徐々に始まっていて，それらの企業から開発に絡む分析評価法に関する問い合わせや要望も来ている。

(2) 総研においてもこれら企業の要望に応えるべく，ナノレベルや分子間相互作用に係る分析評価技術に対する備えを進めていく必要がある。

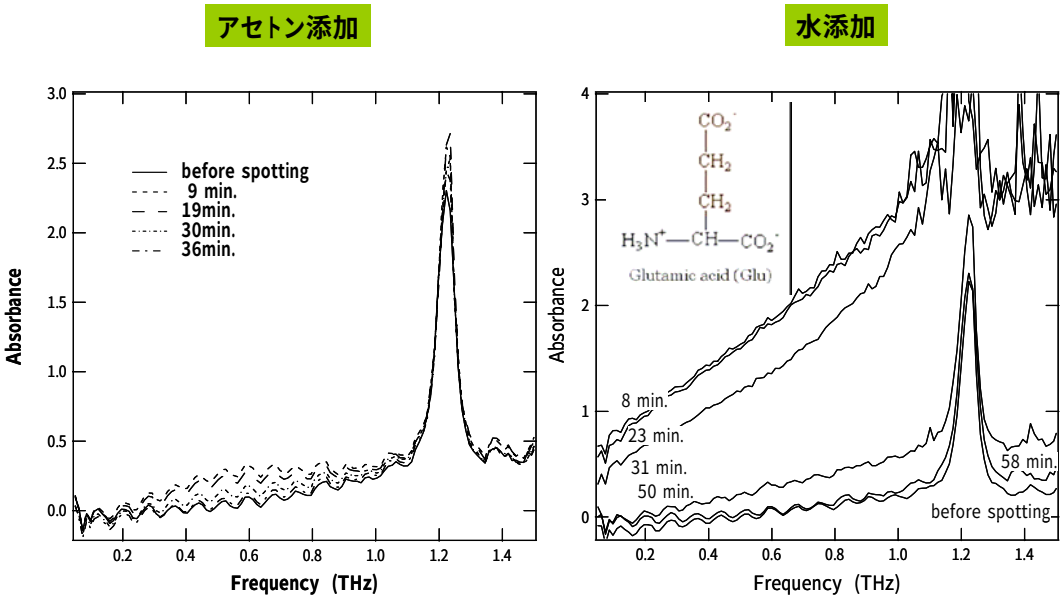


図 2　グルタミン酸にアセトンと水を滴下した場合のテラヘルツスペクトル経時変化

参考文献

1) （社）表面技術協会編，表面技術便覧，1998，p5.
2) 鈴木秀人・池永　勝，事例で学ぶ DLC 成膜技術，日刊工業新聞社，2003，p6.
3) 工業材料　キーワード 30，日刊工業新聞社，2004，p9～79.
4) 麻蒔　立男，”最近の薄膜材料・形成技術の動向と用途展開・課題”，工業材料，日刊工業新聞社，Vol.52，NO.3，2004，p20.
5) 藤巻成彦，小角雄一，“ナノ単位の高記録密度化に対応する極薄の炭素保護膜を作製”，日刊工業新聞社，工業材料，Vol.52，NO.3，2004，p37.
6) 鈴木秀人・池永　勝，“事例で学ぶ DLC 成膜技術”，日刊工業新聞社，2003，p2～18.
7) 大竹尚登，“DLC 膜の合成に関するいくつかの試み”，表面技術，Vol.56，No.10，2005，p31.