

## 炭素系硬質被膜の開発の動向

日本アイ・ティ・エフ株式会社 (正) 中東孝浩

### 1. はじめに

炭素系硬質炭素膜として、DLC (Diamond Like Carbon) は、各種セラミックスコーティング材料の中で、最も低い摩擦係数を有し、高硬度であり、また、相手攻撃性も小さいことから、摺動用途への実用化が進められている。しかし、ここに来て、1980年代に定義されたDLCの定義である「水素を含む硬質炭素膜であり、アモルファスの構造を有する膜」とは異なる膜もDLCと呼び出された。

本稿では、最近のDLC膜の製法と各種用途への技術動向について報告する。

### 2. DLCの特徴・製法

DLCは、ダイヤモンドの自立膜を開発されていた際の副産物として生まれたといわれている。最初にDLCを形成したのは、1970代のはじめにAisenbergらによってイオンビーム蒸着法により合成されたのが最初である<sup>1)</sup>。その後、Voraらにより、プラズマ分解蒸着法により形成が試みられた<sup>2)</sup>。代表的なDLC製法を図1に示す。

製法	日本アイ・ティ・エフ株式会社 高周波(13.56MHz)プラズマCVD法	イオン化蒸着法	アークイオン プレーティング 法
成膜原理			
成膜原料	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (メタン)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (メタン)	グラファイト
成膜温度	<200	<200	<200
水素含有量	30 ~ 40 at%	~15 at%	0 ~ 5 at%
ヌーブ 硬度	Hk = 1,500 ~ 2,000	Hk = 2,000 ~ 2,500	Hk = 2,500 ~ 4,000
密着性	(導体 - 絶縁体)	(導体)	(導体)
摩擦摩耗特性	0.05-0.2	0.1-0.2	0.1-0.5
平面平滑性	0.002 ~ 0.01 μm	0.01 ~ 0.1 μm	× 0.05 ~ 0.1 μm
量産性			×
絶縁物基材			
ITP対応	量産可能	× (RFイオン加速法は可)	試作可能

図1 代表的なDLCの形成方法

現在生産では、高周波プラズマ法とイオン化蒸着法が主に用いられている。この両者の違いは、高周波プラズマ法は、メタンガスを原料に使い、容量結合型のプラズマ電極を用いて成膜が行われる。

膜質は、膜中水素が多いため、平滑性に優れ、摩擦係数も小さいが、若干硬度が低いと言われている。一方、イオン化蒸着法は、原料にベンゼンを用い、イオン化した炭化水素を直流で加速するため、膜中から水素がたたき出され、膜が硬くなるが、若干面粗度が悪くなるといわれている。このため、高周波プラズマ法は、摺動用途に向き、イオン化蒸着法は、金型や刃物等に用いられている。しかし、用途によっては、これらの欠点と思われる点は大きな問題とはされず、すでに量産で用いられている製品も少なくない。しかし、これらの製法を用いた膜の高性能化として、高硬度化・高密着化が求められている。

高硬度化・高安定化は、最近、DLCがアルミ切削用工具に用いられたことによる。アルミ部品の切削用として用いられているTiN, TiAlN工具へのアルミ凝着が問題視されだし、アルミとの固着がおきにくいDLCに注目が集まった。しかし、工具用としての要求を満たすためには、従来のヌーブ硬度で2000程度では寿命を考える上で物足りなく、もう少し硬度を上げたいとのニーズが出てきた。そのため、従来の高周波プラズマ法・イオン化蒸着法とは原理的に異なるアークイオンプレーティング法の検討が始まった。この方式は、従来より、TiN, CrN, TiAlN等の切削工具・金型用コーティングとして用いられている成膜方法である。このカソードに炭素を用いてアークによる炭素原子の蒸発を行い、コーティングを行う。このアーク法で形成した膜のヌーブ硬度は、2000-5000程度が得られる。

次に、高密着化にも大きく寄与する膜中内部応力の低減が進められている。C, Hから構成されるDLC膜中の水素濃度の増加、異種元素を添加することで内部応力低減の検討が進められている。特に、これらの膜の用途は広く、コートする対象が有機物から金属まで多種多様となっている。用途については後述する。

### 3. DLCの用途開発

DLCの特徴と用途を図2に示す。

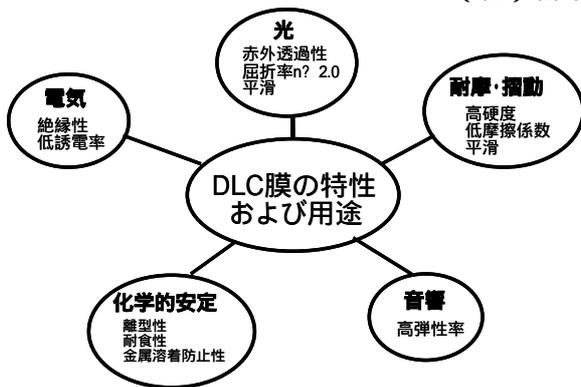


図2 DLCの特徴と用途

1980年代、最初に実用化されたのは、携帯型カセットプレーヤーのイヤーフोनに搭載された。これは、DLCの表面弾性波伝達特性が非常によく、低周波から高周波までの音の伝達が可能なことから採用された。しかし、材料開発のスピードは速く、すぐにDLCを用いなくてもよい金属箔等が開発され、この製品は大幅に減少した。その後、AV機器のシャフト関連に実用化が進んだが、94年の湯水混合栓までは大きなヒットが見られなかった。しかし、この混合栓は、グリースレスというエコへの注目も手伝い、現在までに500万ユニットが生産された怪物製品にまで成長した<sup>3)</sup>。この採用がDLCの用途開拓に火をつけた。

DLCの用途は、図2に示す特徴から、  
電気特性：LSIの層間絶縁膜、パッシベーション、PDP用電子放出デバイス  
光特性：赤外線透過保護膜、バーコードスキャナ等の光学膜、  
耐摩・摺動特性：AV機器シャフト、織機部品、工作機械用ガイドブッシュ、金型、湯水混合栓、ノズル、  
音響特性：スピーカ振動板  
化学的安定性：アルミ製罐金型、ICリードフレーム曲げ金型、  
高血栓性：ステント(血管拡張用金網)等が生産されている。

また、環境問題に関連して、摺動によるエネルギーロスの低減は重要な課題となっており、特に自動車会社が精力的に開発を進めている。

一方、新しい用途として、DLCを有機物の上

にコートした製品が検討されている。ゴム・樹脂等の有機物上へのコーティング技術が開発され、用途開拓が開始された。従来、テフロンコートがなされたパッキンは、基材が大きく伸縮するところのテフロンが剥がれしまう問題があったが、追従可能なDLC(フレキシブルDLC™)をコートすることでこの問題が解決された<sup>4)</sup>。また、ダイオキシンの発生からポリ塩化ビニルが使えなくなり、代替材料としてポリエチレンが用いられているが、ガスバリア性が非常に悪いため、多層コートの検討が始まっている。

また、缶、ピンの代わりに用いるPETのリサイクルの問題から、PET容器の内面汚れ防止・ガスバリア性改善から、内面にDLCコートの実用化が始まっている<sup>5)</sup>。このプロセスは、容器内にアセチレンを導入し、マイクロ波を用いて内面にDLC膜を成膜する方式を取っている。膜質は、ピンセットで引っかけて膜が破壊することからDLCと呼んでよいかはいささか疑問が残るが、炭素膜の新しいアプローチとして注目されている。

#### 4. まとめ

炭素系硬質薄膜として、DLCが開発されて四半世紀を経過した。そして、一般摺動以外のエコを見据えた新しい用途も見出されつつある。特に、欧州ではメディカルへの展開も始まり、今後のコーティング技術の更なる技術開発の必要性が高まるものと思われる。

#### 5. 文献

- 1) S. Aisenberg and R. Chabot: J. Appl. Phys., 42 (1971) 2953
- 2) H. Vora and T. J. Moravia: J. Appl. Phys., 52 (1981) 6151
- 3) 桑山健太: トライボロジスト, 42,6(1997)436
- 4) 中東、村上、竹内、緒方、浅儀、今井: トライボロジー学会 春季講演会予稿 (1998) 366
- 5) ニューダイヤモンドフォーラム平成12年度第2回研究会講演要旨集 (2001) 18