広がる炭素膜の用途

中 東 孝 浩

日本アイ・ティ・エフ株式会社技術部 ☎ 601-8205 京都府京都市南区久世殿城町 575

(2003 年 11 月 27 日受理)

Usage of Extending Carbon Films Including DLC

Takahiro NAKAHIGASHI

Nippon ITF Inc.

575 Kuze Tonoshiro-cyo, Minami-ku, Kyoto 601-8205

(Received November 27, 2003)

DLC (Diamond-Like Carbon), a kind of the hard carbon film, has such features as the lowest friction coefficient among various ceramic coating materials, high hardness, and less damage in the counterparts. Because of these features, many developments regarding the application for various kinds of sliding parts are in progress. However, people now call other films DLC, too, even though they are different from those defined in '80 s. Moreover, new manufacturing methods such as sputtering and cathodic arc ion-plating are now used in addition to the conventional ones such as the radio frequency (rf) plasma assisted chemical vapor deposition (PACVD) and the ion beam deposition. It is required to use these DLCs properly for each usage. Another topic in these days is a flexible DLC film that uses rubber as the substrate material instead of the generally used ones such as metals and ceramics. This new DLC film is applied to the rubber seal ring (O-ring) for zoom lens system of 35 mm compact cameras.

1. は じ め に

最近注目を集める材料に炭素がある。テレビや雑誌で、フラーレンやカーボンナノチューブという言葉を目にされることが多いと思う。炭素系材料の歴史は意外に古く、皆さんが最も身近にお世話になったのが鉛筆の芯だろう。女性の方なら、真っ先に思いつくのは、ダイヤモンドかもしれない。しかし、約 20 年前から私たちの身の回りで、この炭素が形を変えていろいろな用途に使われている。この炭素を膜状にして用いられている物のひとつに DLC (ダイヤモンドライクカーボン) がある。この膜の用途が、我々の身の回りで着実に広がっている。本稿では、この DLC とその実用例、今後の可能性について述べる。

2. DLC とは

最初に DLC を形成したのは、1970 代のはじめにイオ

ンビーム蒸着法を用いて Aisenberg らが合成されたのが最初であるといわれている¹⁾。その後、Vora らにより、プラズマ分解蒸着法による形成が試みられた²⁾。このころ、炭素系材料は、摩擦係数が低いことから、摺動材料として注目されており、特にダイヤモンド薄膜の形成には多くの研究所や企業が精力を注いでいた。DLC は、その際の副産物として形成されたといわれている。当時、DLC はいろいろな名前と呼ばれていた。DLC に名前が落ち着いたのは、2000 年ころである。炭素原子から構成されている材料として、ダイヤモンド、グラファイト、DLC が上げられる。これらの構造を Fig. 1 に示す。炭素原子は、四配位の結合を持っており、ダイヤモンドは、ダイヤモンド構造 (sp^3) から構成される。一方、グラファイトは、グラファイト構造 (sp^2) から構成され、層状構造を有している。この層状構造は、皆さんがよくご存じのフッ素樹脂である PTFE (ポリ・テトラ・フルオロ・エチレン) も同じ構造を有している。しかし、このバンド構造は、大きな面圧がかかると層状に剥離していくため、ここから発生した摩耗粉が凝着を引き起こす

E-mail: nakahigashi@nippon-itf.co.jp

	DIAMOND	DLC (Diamond Like Carbon)	GRAPHITE
STRUCTURE	 Crystalline (sp^3 Bondings)	 Amorphous (sp^3 and sp^2 Bondings)	 Crystalline (sp^2 Bondings)
CONSTITUTIVE ELEMENT	C	C · H	C
PROCESS	Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition(CVD) (Nonequilibrium Plasma)	Plasma-Assisted CVD Ion Plating etc. (Nonequilibrium Plasma)	CVD (Equilibrium Plasma)
REACTIVE GAS	C_nH_m and H_2 $CH_4:H_2 = 1:100$	C_nH_m or C Vapor CH_4, C_2H_2, C_6H_6 , etc.	C_nH_m
PROCESSING TEMPERATURE	$\sim 700^\circ C$	RT $\sim 300^\circ C$	$> 1500^\circ C$

Fig. 1. Comparison of DLC's structures.

ことになる。DLCは、これらのダイヤモンド構造とグラファイト構造の両方から構成されており、部分的には、水素との結合を含んだアモルファス構造になっている。このような様々な構造の違いは、成膜環境に起因していると考えられる。すなわち、ダイヤモンドとグラファイトは、高温下で形成されるが、DLC膜は、 $250^\circ C$ 以下の比較的低温でしかも真空中で形成される場合が多い。DLC膜の性質は、ダイヤモンドとグラファイトの中間的な性質を持っている。

DLCの摩擦係数は、膜中の水素量と比例するといわれている。現在、生産工程では、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。高周波プラズマ法は、メタンガスを原料に用い、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。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。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、すでに量産工程で用いられている製品も少なくない。最近、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。高硬度化の手法として、アーク法が開発されているが密着力に乏しい。また、密着力の改善方法として、DLC膜中にメタルドーブを行うことで、膜の内部応力を低減

する検討が行われている。

3. DLC膜の用途開発

DLC膜の特性と用途をFig. 2に示す。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ホンへの搭載である。これは、DLCが非常に硬く、表面弾性波伝達特性が非常によいため、低周波から高周波までの音の伝達が可能なことがわかり採用された。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積層箔等が開発され、この製品は大幅に減少した。現在では、膜厚制御により色合いを制御できることから、一部の輸出向けとして生産が行われている。その後、耐磨耗性、低摩擦を目的に、AV機器の磁性テープと摺動するシャフト関連に実用化が進んだが、1994年の湯水混合栓までは大きなヒットが見られなかった。1980年代に、シリコングリースを多用するマーケットとして、混合栓・医療機器（注射針、注射器内ゴム栓）があったが、このシリコングリースに発ガン性があるとの報道から、米国の会社が供給を取りやめることになった。医療関連メーカーは、安全なシリコングリースを自前で生産し、このピンチを乗り切った。これは、グリースがないと注射を受ける患者の苦痛がなくせないことがわかったからである。一方、一部の水洗機器メーカーは、グリースレスに動き出した。その結果、DLCが採用された混合栓は、グリースレスというエコロジーへの注目も手伝い、現在までに600万ユニットが生産された怪物製品となった³⁾。この採用がDLCの用

Fig. 2. Characteristics and applications of DLC.

途開拓に火をつけた。最近、このグリースレスという言葉は、廃棄物処理法や環境問題も絡み各界から聞かれる。

これらの特徴から、DLC 膜の応用例は、

- ・離型性向上を目的に、IC リード曲げ金型、製缶金型、PET ボトル金型等の金型部品
- ・滑り性、耐摩耗性向上を目的に、ビデオテープのガイドシャフト、回転軸部品、混合温水栓、ハードディスクの回転盤、磁気ヘッド等の機械部品
- ・滑り性、耐摩耗性、発塵防止向上を目的に、搬送レール、シリコンウェハ搬送用アーム、ガイド等の搬送機器部品

に用いられていることが知られているが、それ以外の家電、飲料、メディカル等の分野でも幅広く用いられている。例えば、プラズマディスプレイパネルの電子放出電極、バーコードリーダー用硝子への耐摩耗性膜、LSI の層間絶縁膜等である。特に、従来の金属やセラミックス等の材料以外に樹脂・ゴム等の高分子基材への適用が広がっている⁴⁾。

4. すべるゴム

DLC は、硬くもろいため、硬く変形しにくい材料のみにコートできるとされていたが、ある時、ゴムなどの変形を伴う基材にコーティングすることが試みられた。これは、当時の摺動材料として主流であった PTFE の焼付け温度が 200℃ 以上と高く、耐熱性の低い基材へのコートは困難であり、しかも密着性が悪いためよく剥がれたからである。真空装置へ高分子材料を持ち込むのは、

通常アウトガスが出るため不可とされていた。その常識にとらわれず、低温でコートが可能なプラズマ気相蒸着装置の中に、耐熱性の高いシリコンゴムを持ち込み、コーティングを試みたのが、高分子向け DLC のスタートだった。現在では、基材温度は 60 度以下で成膜ができる。シリコンゴム上に形成した膜の表面形態を Fig. 3 に示す。膜厚が約 0.01 μm の時は、膜がタイル状に並んでいるのがわかる。これが、ゴム上で剥がれないメカニズムである。厚膜にするとこの割れ目がわからなくなる。すべるゴムのマーケットがあるのか、実用に耐えうるのか等の実際の適用品での性能調査が始まり、現在では、固着防止のパッキン、35 mm ズームカメラ用 O リング等が数十万個/月で生産されている⁵⁾。

5. PET ボトル入りビール

塩化ビニルが燃焼すると、ダイオキシンが発生するため、使用が禁止され、身の回りの樹脂容器やフィルムのほとんどが、ポリエチレンに移行したのはご存じのとおり。特に、病院で見慣れた注射器、点滴の容器が樹脂化している。これは、硝子容器から発生する硝子破片が、注射液内に混入する問題からどんどんなくなっている。また、レトルト食品、スナック菓子の包装も、ポリエチレン、ポリプロピレン等のリサイクル可能な材料に移行している。ここで問題は、これらの樹脂は思ったほど酸素ガス等の遮断性が良くないことである。つまり、薬品や食品の寿命が短くなる。そのため、リサイクルもできてこのガス遮断性を改善する方法の一つとして、DLC

Fig. 3. Surface morphology of a DLC films determined by scanning electron microscopy: (a) Thickness is 0.01 μm ; (b) 1 μm .

Fig. 4. O_2 and the N_2 gas barrier of a flexible DLC film that deposited to polyethylene.

が検討されている。酸化ケイ素のコートは、昔から用いられているが、真空蒸着法のため、アウトガスの多い樹脂やゴムにはコートができない、コストが高い等の課題があった。そこで、DLCがガス遮断膜として使えないかと検討が始まった。特に、日本はお茶の消費が多く、緑茶は酸素を嫌がることから、加熱型の容器内面にDLCコートが採用された⁶⁾。Fig. 4にDLCコートされたポリエチレンの酸素、窒素の透過率を示す。酸素の透過率は、0.8 μm のDLC膜のコートによって1/4にまで低下することがわかる。この用途は、樹脂から漏洩する環境ホルモンのバリアとしても注目されている。近い将来、アルミ缶がなくなり、PET容器入りのビールが大勢を占め

る日も近いと予想される⁷⁾。

6. 医療分野への適用

DLCは、炭素と水素から構成され、生体適合性の良いことは早くから知られていた。最近、高分子にコートできる技術や基材変形に対して剥がれにくい膜が開発され、体内に埋め込む医療器具への応用が注目されている。埋め込む医療器具は、金属部品が多く、重金属の溶け出し等を防止する検討が進められている。今後、大きなマーケットに成長すると予想される医療向け材料として、カテーテル等のシリコンエラストマーにDLCをコートしたものが注目されている。この材料を用いた血管との摩擦・磨耗の低減、抗血栓性を狙った開発⁸⁾や人工関節⁹⁾への検討が始まっている。

7. ま と め

低摩擦材料として注目されるDLC膜は、従来高硬度基材にしかコーティングできないとされていたが、膜形態や膜質を制御することで、基材変形を伴うゴムや樹脂にもコーティングが可能になった。従来考えられていた摺動用途以外に、ガスバリア性やメディカル等のいろいろな用途検討が始まり、我々の身の回りの製品に使われだした。環境に優しいコーティング材料として、さらに用途が広がるものと思われる。

文 献

- 1) S. Aisenberg and R. Chabot: J. Appl. Phys. **42**, 2953 (1971).
- 2) H. Vora and T.J. Moravia: J. Appl. Phys. **52**, 6151

- (1981).
- 3) 桑山健太：トライボロジスト **42**, 436 (1997).
  - 4) 中東孝浩, 村上泰夫, 竹内 上, 緒方 潔, 浅儀典生, 今井 修：トライボロジー学会 春季講演会予稿 (1998) p. 366.
  - 5) 中東孝浩, 井浦重美, 駒村秀幸, 石橋義行：トライボロジー学会 春季講演会予稿 (2002) p. 109.
  - 6) 山下裕二：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) p. 18.
  - 7) 中東孝浩：表面技術 **53**, 715 (2002).
  - 8) 小島宏司, 島田 厚, 長田博昭：人工臓器 **28**, 541 (1999).
  - 9) Y. Takeichi, T. Nakahigashi, Y. Tanaka, T. Yamane and M. Uemura: Fukuoka International Forum: Biotribology 2003, Proceedings of the 4th International Biotribology Forum and the 24th Biotribology Symposium (2004) p. 33.

Bookstand

表面物理学

村田好正著

(発行 朝倉書店 (2003 年 3 月) A 5 判, 305 ページ (本体価格 6,200 円+税))

本書は朝倉物理学体系の第 17 巻であり, 大学院生と研究者を読者対象としている。目次は以下の通りである: 1. はじめに, 2. 表面の構造, 3. 表面の電子構造, 4. 表面の振動状態, 5. 表面の相転移, 6. 表面の動的現象, 7. おわりに。学習院大学, 東京大学物性研究所, 電気通信大学などで表面科学の基礎研究を推進されてきた村田先生が, 長年蓄積されてきた知識と表面科学への思いを退官後一気呵成に書き上げられたとの印象を受けた。章の構成は教科書風であるが総花的ではなく, 著者が重要だと考えている概念, 現象, 手法について深く掘り下げて書かれている。2 章では, 固体内の電子散乱と関連して低速電子回折 (LEED) について詳述されているが, その他の手法についてはほとんど記述がない。表面再構成, 表面格子緩和, 表面欠陥, 吸着構造について具体例をあげて記述される。3 章は, 表面電子状態の理論を述べた後, 基礎概念を構築するために不可欠な実験結果を詳しく解説している。本の後半は表面ダイナミクスについて述べられる。4 章では, 表面フォノン, 吸着分子の振動, 表面における電子格子相互作用などについて最近の結果も含めて記述されている。5 章は村田先生を含めて日本の研究グループが大きく貢献した半導体表面の相転移, 長年論争があった W (001), Mo (001) の相転移など選ばれたトピックスについて詳述されている。6 章は, 吸着・拡散・脱離・反応など, 最近の実験手法の進歩によりあらためて開拓されつつある領域について具体例をあげて紹介されている。全体的に評者の研究領域とのオーバーラップが大きく, 時折村田先生の私見が折り込まれており, 大変興味深く読ませていただいた。表面物理の入門的教科書というよりも, 博士課程大学院生以上の研究者向けの参考書といえよう。ただ, 所々に記述の誤りがあるのが惜しい (例えば, まえがきで, Surface Science 誌の発刊が 1970 年とあるが 1964 年である)。

(吉信 淳)