ダイヤモンド・ライク・カーボン (DLC) 膜とその応用展開*

三 宅 浩 二^{*1}

Characteristics and Applications of Diamond Like Carbon (DLC) Films

Koji MIYAKE^{*1}

^{*1}New Product Development Group, Nippon ITF Inc., 47 Umezu-Takase-cho, Ukyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 615-8686, Japan

(Received May 30, 2017, Accepted September 19, 2017)

Diamond Like Carbon (DLC) films have several unique characteristics, high-hardness, wear resistances, low friction, and good chemical stability. Thus, their applications are widely spread, for example, automotive and mechanical sliding parts, cutting tools, and molding dies.

In this paper, we describe their deposition processes, film structures, characteristics and mechanical properties, and their applications. Finally, we mention some recent developments and possibilities.

1. はじめに

DLC (Diamond Like Carbon) 膜が1971年に Aisenberg らによって発見¹⁾されてから半世紀近く経とうとしているが、現在では摺動部品や機械加工などの表面処理として欠くことができない候補の1つとして広く認知され、多くの分野・製品で適用されるに至っている。DLCは非晶質(アモルファス)構造のカーボン膜であるが、高硬度で耐摩耗性が高いと同時に低摩擦であり、化学的にも安定で低凝着であることから、特に摺動部品の表面処理として優れた特徴を有する。このため、環境問題や省エネの機運の高まりと共に、摩擦損失の低減や長寿命化を目的として、自動車や機械などの様々な摺動部品に広く使用されている。

一方で、非晶質であるためにダイヤモンドに近い構造、グラファイトに近い構造、また水素を含んでいるか、さらにはケイ素や金属など第3元素を含んでいるかなどにより特性が大きく異なり、またこれらの特徴を出すために多くの製法が提案され、実用されている。同じ DLC と言っても用途や摺動環境によって適する構造、適さない構造があり、注意を要する。

本稿では、まず DLC の構造・物性や製法について概説した後、適用分野や製品事例を紹介する。そして最後に、最近の装置・プロセスの開発事例と、将来の応用について展望する。

2. DLC 膜の膜構造・物性と製法

2.1 DLC の膜構造・物性

DLC はダイヤモンドやグラファイトのような結晶構造ではなく、非晶質の構造であるが、微視的にみるとグラファイトの骨格構造 (sp^2 結合) とダイヤモンドの骨格構造 (sp^3 結合) が混在した構造となっている。また一部の炭素同士の結合が切れたり (ダングリングボンド)、後述する製法によってはカーボン以外に水素がカーボンの結合手を終端してい

る。この模式図を **Fig. 1** に示す²⁾。

DLC は主にこの sp^2 結合と sp^3 結合の比率や欠陥密度、水素量によって特性が大きく変わる。2007年に Robertson らによって提唱された、疑似三元系状態図を **Fig. 2** に示す³⁾。図に示される通り、DLC は大きく4つに分類される。ta-C (tetrahedral amorphous- Carbon) は sp^3 比が非常に高く、水素を基本的に含まない。このため、緻密で密度が非常に高く ($\sim 3.0 \text{ g/cm}^3$)、高硬度で絶縁性、半透明でダイヤモンドに近い膜となる。a-C (amorphous- Carbon) も水素を基本的に含まないが sp^2 比率が高いため、グラファイト寄りの性質を持ち、導電性で比較的低硬度、黒色の膜となる。a-C:H (Hydrogenated amorphous- Carbon) は膜中に多くの

Fig. 1 Schematic diagram of DLC carbon structures, compared with Diamond and Graphite.

Fig. 2 Ternary phase diagram of amorphous carbons. The three corners correspond to Diamond, Graphite and Hydrogens, respectively³⁾.

* 平成29年1月20日 日本真空学会関西支部第9回実用技術セミナーで一部発表

^{*1} 日本アイ・ティ・エフ株式会社 新製品開発室 (〒615-8686 京都府京都市右京区梅津高畠町47番地)

Table 1 Typical characteristics of four types of DLC.

	ta-C	ta-C:H	a-C	a-C:H
$sp^3/(sp^3+sp^2)$ (%)	$50 \leq sp^3 \leq 90$	$50 \leq sp^3 \leq 100$	$20 < sp^3 < 50$	$20 < sp^3 < 50$
Hydrogen contents (%)	$H \leq 5$	$5 < H < 50$	$H \leq 5$	$5 < H < 50$
Density ρ (g/cm ³)	$2.6 < \rho < 3.5$	$2.0 < \rho < 2.6$	$1.4 < \rho < 1.7$	$1.4 < \rho < 2.0$
Indentation Hardness (GPa)	25-90	9-35	10-35	10-25
Young's modulus (GPa)	200-900	120-300	100-400	100-220
Index of redraction	2.5-3.0	2.0-2.5	1.8-2.5	1.7-2.4

水素を含むため密度は低くなり (~ 2.0 g/cm³), 比較的低硬度で黒色の膜となる. 水素によってカーボンの結合手が終端されることから, 電気的特性は絶縁性を示す. ta-C:H (Hydrogenated tetrahedral amorphous- Carbon) は ta-C と a-C:H の中間的性質であるが, 水素含有量10数%程度であれば sp^3 比率を高く維持し, ta-C の硬度とそん色ないことがわかっている. 4 つの DLC の代表的特性を **Table 1** に示す.

また近年は ta-C, a-C, a-C:H, ta-C:H の 4 分類を sp^3 比 ($sp^3/(sp^3+sp^2)$) および水素量で定量的に分類し, DLC の国際標準を定めようとする検討が日本およびドイツを中心に推進されている. より詳細に物性については, この活動の中で整理・検討されているので, 参照いただきたい⁴⁾.

2.2 DLC の製法

代表的な DLC の製法例を **Fig. 3** に示す. 大きくは, CH₄ や C₂H₂, C₆H₆ などの炭化水素ガスを放電してプラズマを生成し, ガスを分解・イオン化させて蒸着する CVD (Chemical Vapor Deposition) 法と, グラファイトなどの固形原料表面で放電させプラズマを生成し, カーボンをイオン化させて蒸着する PVD (Physical Vapor Deposition) 法に分けられる.

CVD 法は概ね 0.1-10 Pa 程度の圧力域で制御しながら, 高周波や直流, パルス電圧を印加することによって放電を開

始・維持している. 最も基本的な方式としては図中の高周波放電のような方式で, 成膜する基材自体に電圧を印加する (直接放電型) ことによってプラズマを生成し, 成膜する方式である. 非常に簡便であるが, イオンの照射エネルギーを決めるセルフバイアスと, イオンやラジカルの密度・比率を決めるプラズマ密度や電子温度が連動してしまうために膜の特性制御範囲が非常に小さいこと, また投入量が増えて基材の面積が大きくなるとマッチングが難しくなることから, 大量生産には不向きである.

これに対して, プラズマ生成部を成膜領域から切り分ける (間接放電型) ことで, 膜の特性制御範囲を拡大し, さらに膜厚分布を改善したり大量生産を可能にする方式が考案され, 適用されてきた⁵⁾. 図中の PIG 方式 (熱陰極直流放電方式) は上部のプラズマ生成室 (PIG-plasma source) 内で熱陰極直流放電によりプラズマを生成し, プラズマを電磁コイルによって成膜室内に輸送して, ここに原料ガスを導入することで解離・イオン化させている. 基材にパルス電圧を印加することでイオンが印加電圧に応じたエネルギーで照射され, 膜として形成される. このような構造にすることで, プラズマの制御と照射エネルギーを切り分けることができている. この他にも, 直接放電型では直流パルスやマイクロ波を用いる方式, 間接放電型ではマイクロ波や高周波を用いる方式がある. CVD 法は炭化水素ガスを原料としているので, a-C:H 膜が形成されるのが一般的である.

一方で PVD 法には, 主としてアーク式イオンプレーティング法⁶⁾やスパッタ法がある. アーク式イオンプレーティング法は, トリガーによる起爆を起点として, グラファイト表面で直流アーク放電を生成し, グラファイトを直接イオン化する方式である. アーク放電は極めてイオン化率が高く ($\sim 80\%$ 以上), このため適切なバイアス電圧を印加し照射エネルギーを付与することで, 非常に緻密な ta-C 膜を形成することができる. またアーク放電は < 0.1 Pa の比較的高真空でも放電を維持できるため, イオンのエネルギーロスが少なく, 全体に均質な膜を形成することができる. 一方で,

Fig. 3 Typical DLC formation processes of CVD (Chemical Vapor Deposition method) and PVD (Physical Vapor Deposition method).

アーク放電時に数～数十 μm 以上のグラファイトの塊が飛散し、一部が膜中に取り込まれて成長し、硬質の突起（ドロップレット）になることで摺動などの特性に大きな影響を及ぼす。ドロップレットの課題と対策については後述する。スパッタ法は同じくグラファイトターゲットの表面で Ar などの希ガスでグロー放電させ、カーボンイオンや粒子を弾き飛ばし（sputter）、蒸着する方法であり、ターゲット背面で磁石を交互に配列してプラズマを閉じ込める MS（Magnetron Sputter）法や、一部磁石配置を変えることでプラズマを基材方向に拡散させる工夫を取り入れた UBMS（Unbalanced Magnetron Sputter）法⁷⁾が一般的である。アーク式イオンプレーティング法との大きな相違点は、グロー放電であるため、カーボンのイオン化率が非常に低く（～5%）、一般的には $a\text{-C}$ 膜が形成される。またアーク式イオンプレーティング法との比較という点では、ドロップレットが生じにくいいため平滑であること、カーボンのスパッタ率が低いため成膜速度は遅いことが長所短所として挙げられる。スパッタ法は DLC の成膜方法として現在主流の 1 つであるが、ここで注意しておくことがある。スパッタ法は純粋な分類では PVD 法に属するが、DLC の成膜においては成膜速度が遅い欠点を補うために CH_4 や C_2H_2 などの炭化水素ガスを補助的に導入するのが主流であり、形成される膜も水素を多量に含んだ $a\text{-C:H}$ 膜になっている。この場合、スパッタ源は炭化水素ガスを分解するためのプラズマ源として見ることができ、上述の PIG 方式と同じような CVD 法に分類すべきである。一方、スパッタ法においてもターゲット表面で直流パルスアーク放電を生じさせることによりイオン化率を高め、平滑な $ta\text{-C}$ 膜を形成（HIPIMS 法）⁸⁾する研究開発が進められている。

PVD 法としてはこの他にも、レーザーアーク蒸着法や、イオンビーム蒸着法などがある。DLC4 分類のうち残る $ta\text{-C:H}$ 膜であるが、アーク式イオンプレーティング法におい

て CH_4 や C_2H_2 を適切に導入することで、形成することができる。

Table 2 に、日本アイ・ティ・エフ㈱における DLC の成膜方法と分類を示す。

3. DLC の応用

3.1 DLC の摺動特性と応用

3.1.1 ドライ環境における摺動特性とその応用

DLC は無潤滑環境下で摩擦係数が大きく低下することが知られている。3 球ボールオンディスク試験（ボール材質：SUJ2）の摺動試験結果の一例を Fig. 4 に示す。未コート鋼材同士の摩擦係数が 0.5 以上であるのに対し、 $a\text{-C:H}$ は 0.1 前後あるいはそれ以下であることがわかる。無潤滑環境下でこのように摩擦係数が大きく下がる要因は、摺動によって DLC 最表層数 nm のごく浅い範囲でせん断抵抗の低いグラファイト寄りの膜質に変化していることや、相手ボール表面にもグラファイト寄りに変質した DLC の一部が移着しているという分析結果により説明されている⁹⁾。

ドライ環境での用途としては、半導体用途でウエハの移載やチャック用部品などがある。

3.1.2 エンジンオイル中における摺動特性とその応用

四輪あるいは二輪のレース部品への DLC 適用は比較的早く、1990 年代前半から様々な部品に適用され、現在に至っている。18,000 rpm 以上の高回転となる最高峰のレースカテゴリーのエンジンでは、動弁系をはじめとして十分な油膜を確保できずに焼き付きに至るため、焼き付き対策として欠くことができない表面処理として広く採用されてきた。

また DLC の膜種によってエンジンオイル中でも摩擦係数が下がることが発見されたことで、摩擦損失低減による燃費向上を重要課題とする自動車分野において 2000 年代前半から DLC の適用が一気に広がった¹⁰⁻¹²⁾。

Fig. 5 に $a\text{-C:H}$ や $ta\text{-C}$ などコーティング材のエンジンオ

Table 2 DLC series of Nippon-ITF.

TYPE	ITF Product Series	sp^3 (%)	H contents (atom%)	Hardness (Hv)	Thickness (μm)	note
$ta\text{-C}$	Geniuscoat HA (HA-DLC)	60-70	$\cong 0$	>3000	0.05-1.5	Arc ion plating
	Geniuscoat HAX (HAX-DLC)	50-80	$\cong 0$	>3000	0.05-0.5	Filtered arc ion plating
$ta\text{-C:H}$	Geniuscoat HC (HC-DLC)	50-70	5-20	>3000	0.05-1.5	
$a\text{-C:H}$	Geniuscoat H (H-DLC)	20-30	15-30	800-1200	0.5-1.0	
	Geniuscoat HR (HR-DLC)	20-30	15-30	800-1700	1.0-2.0	
	Geniuscoat HS (HS-DLC)	20-30	15-30	1200-2000	0.8-3.0	
	Geniuscoat HT (HT-DLC)	20-30	20-40	300-2000	1.0-20.0	
	Geniuscoat HP (HP-DLC)	20-30	15-40	800-1700	1.0-10.0	DLC for inner surfaces tubes
	Geniuscoat F (F-DLC)	10-30	20-40	60-1200	0.3-2.0	DLC for rubbers and resins

Fig. 4 Coefficients vs. sliding time with ball on disk sliding test. Plates are Carburized SCM415 (hardness is HRC58, roughness $R_a < 0.1 \mu\text{m}$), non-coated or $a\text{-C:H}$ coated. Three balls, SUJ2 (HRC60 $R_a < 0.1$) are circularly sliding (not rolling) on the plate. Load of total three balls is 50N, sliding speed is 47 mm/sec.

Fig. 5 Pin-on-Disk test conditions, and friction coefficients of non-coating and several coating materials¹³⁾.

イル中での摩擦係数測定結果を示す。表面処理無しと比較して、 $ta\text{-C}$ ではエンジンオイル中でも摩擦係数が0.12から0.07に大幅に低下していることがわかる。摩擦係数低下の原因については、様々な分析により $ta\text{-C}$ 表面の末端カーボン原子に OH 基を有する油性剤が吸着し、これがせん断抵抗の低いトライボ膜として働くためであることが示されている¹³⁾。

エンジンオイル中には様々な添加剤が含まれているが、単純な基油 (PAO) + エステル系添加剤 (GMO) や、カルボキシル (COOH) 基を有するオレイン酸などのような、余計な添加剤を含まない単純な潤滑環境では、0.01以下という驚くほど低い摩擦係数が得られることが示されている¹⁴⁾。

Fig. 6 Pictures of $ta\text{-C}$ (HA-DLC) coated engine valve-lifter.

この $ta\text{-C}$ のエンジンオイル中での摩擦低減効果を応用してエンジン部品に適用 (Table 2 中の HA-DLC) されたのが、動弁系部品であるバルブリフターである (Fig. 6)¹⁵⁾。

エンジンオイル中の油性剤を DLC 表面に吸着させることで、せん断力の低いトライボ膜を DLC 表面に形成しようという試みは、C と H 以外の第 3 元素を添加することでも広く検討されており、Si, Ti, Cr, W などの金属元素を添加することで一定の効果が確認されている。ロッカームなどのエンジン部品や、電磁クラッチやウォーターポンプなどの自動車部品に適用例がある。

エンジンオイル中で DLC を活用するに際しては、もう 1 つ注意すべきことがある。エンジンオイルは鉱油や化学合成油などの基油をベースとして、耐摩耗剤、酸化防止剤 (ZnDTP 等)、清浄剤、分散剤など様々な物質が添加されている。近年、特に日本国内においては、エンジン中の様々な摺動部位における摩擦損失を低減するため、摩擦調整剤 (FM (Friction Modifier)) として MoDTC (モリブデンジチオカーバメイト) を添加することが一般的になってきている。この MoDTC が添加されたエンジンオイル中において

	ta-C (HA-DLC) 1 μm	a-C:H (HT-DLC) 3 μm
ILSAC GF-4 engine oil Without MoDTC	no wear	no wear
ILSAC GF-4 engine oil With MoDTC 700ppm	no wear	severe wear

Fig. 7 SRV test conditions, and pictures of ta-C (HA-DLC) and a-C:H (HT-DLC) after sliding tests in ILSAC GF-4 with/without MoDTC engine oil, respectively.

は、a-C:H 膜が摺動時に異常に摩耗することが各所から報告されている¹⁶⁾。Fig. 7 に SRV 往復摺動試験による各種 DLC の摺動試験結果を示す。a-C:H は MoDTC 未添加オイルでは軽微な摩耗にとどまるのに対し、MoDTC を添加したエンジンオイルでは完全に摩滅してしまっていることがわかる。この異常摩耗現象の理由については現在も各所で研究されているが、MoDTC が分解して MoS_2 状トライボ膜になる過程で生じる MoO_3 による酸化還元反応や、 Mo_2C によるアブレーション摩耗などが議論されている。DLC 構造内の不完全な sp^2 結合に作用しているようであり、このため Fig. 7 に示すように、 sp^3 比率が高い ta-C では異常摩耗が発生しない。

エンジンオイル中での DLC 適用例としては、前述のバルブリフターやロッカームのような動弁系部品のほか、ピストンピンやピストンリングなど多くの部品に適用が広がっている¹⁷⁾。

3.1.3 エンジン以外の自動車潤滑環境における DLC 応用例

摺動部品の塊である自動車部品にはエンジンオイル以外にも様々な潤滑環境下で摺動する部品があり、様々な特性を改善するために DLC が適用・検討されている。

Fig. 8 に、二輪燃料ポンプへの適用事例を示す¹⁸⁾。回転するインペラーと摺動するケース表面は、摩耗防止のためアルマイト処理が施されているが、燃料としてバイオエタノールのようなアルコールを使用すると、摩耗が大幅に進行してしまい、インペラーとケース間の隙間が大きくなって燃料吐出量が徐々に減少し、ついには燃焼できなくなってしまうことが分かった。この対策のため、アルマイトの表面上に a-

Fig. 8 Structure of Flex Fuel Pump (FFP), and wear volume of the anodized aluminum C/P (Cover Pump) and H/P (Housing Pump) after wear test. C/P and H/P are coated/ or without coated a-C:H (HT-DLC)¹⁸⁾.

Fig. 9 Clutch performance positioning of DLC clutch plates. Wet type friction materials are aramid-cellulose type and aramid-carbon type, respectively²⁰⁾.

C:H を処理した結果、Fig. 8 に示すように摩耗がほとんど進行せず、燃料吐出量を維持できるようになった。燃料系ではコモンレールなどの燃料噴射系にも、耐摩耗・耐久性確保のために a-C:H が広く採用されている。自動車への DLC 適用例としては最も早い部類であり、燃料圧がどんどん高まっている直噴システムにおいて欠かせない重要な技術となっている¹⁹⁾。

摩擦低減や耐摩耗・耐焼き付き性向上だけではなく、「摩擦を制御する」用途にも DLC が検討されている。クラッチのようなトランスミッション部品は滑りすぎても抵抗が高すぎてもだめで、摺動速度に対する適切な摩擦抵抗値と変化が求められる。Fig. 9 に、a-C:H である HP-DLC (Table 2 参照) で、原料ガスや添加元素、処理条件を変化させた時の、クラッチ性能の代表的指標である μ_s の μ_0/μ_d に対する変化を示す。図中で右上の方向がクラッチ性能の高い方向であるが、DLC なし (Trendline) と比較して性能向上できていることがわかる。純粋な a-C:H では DLC 表面にトライボ膜がほとんど形成されないために摩擦係数が高く、Si を添加す

Fig. 10 Tribological model test configuration: DLC-coated ball sliding against POM plate (ball-on-disk test)²¹⁾.

るとトライボ膜が形成されて摩擦係数が下がるため、適切な成膜条件にすることで最適なクラッチ性能を得ることができる²⁰⁾。

またステアリング用ボールジョイントへの適用例を示す²¹⁾。ボールジョイントはグリース中で樹脂と摺動する部品であるが、フリクショントルクが低すぎるとハンドルが「軽すぎる」し、フリクショントルクが高すぎるとハンドルが「重すぎる」ことになる。Fig. 10にa-C:HであるHT-DLC (Table 2 参照) の原料ガスや処理条件を変えた時のラマン分光分析におけるGピーク位置とフリクショントルクの関係を示している。ラマン分光分析はDLCの構造を分析する代表的な手法であり、a-C:HにおいてはGピーク位置が高いほどグラファイト構造 (sp²) 比率が高いことを示す。図からわかるようにグラファイト比率が高いほどフリクショントルクが低く、ガス種によっても変わることがわかる。また成膜条件を調整して表面を粗面化することによって、フリクショントルクが上昇することがわかる。この結果は、複雑なトルク調整機構を使用することなく、車のコンセプトやドライバーの好みに応じて最適な操舵性を成膜条件1つで簡単に制御・提供できることを示している。

3.2 DLCの工具・金型への応用

DLCは高硬度でかつ化学的に安定・低凝着という特徴をもつため、アルミ合金用切削工具や軟質金属の成型金型などに幅広く使用されており、加工精度の向上や長寿命化に貢献している²²⁾。

Fig. 11はアルミ合金 (ADC12) を、未コート超硬工具とHA-DLC (ta-C) をコートした超硬工具で切削評価した結果であるが、未コートではアルミの凝着が激しいのに対して、HA-DLCコート工具ではほとんど凝着が見られないことがわかる。その結果、非常に面粗度の良い加工仕上がりが得られる。

3.3 DLCのゴム・樹脂への応用

DLCはビッカース硬度で1000を超える被膜なので、ゴムや樹脂などにはコーティングできないと思われるが、我々はゴム・樹脂にコート可能なDLCプロセスを開発した²³⁾。通常のDLCでは、基材の大きな弾性変形に追従できずクラッ

Fig. 11 Pictures of cutting tools after machining test (conditions: V = 300 m.min, Fz = 0.15 mm/t, Ad = Rd = 5 mm, L = 9 m).

Fig. 12 Scanning Electron Microscope (SEM) image of a-C:H (FDLC) on rubber.

クが入り剥離してしまうが、高周波放電を利用して適切な条件にすることにより、Fig. 12に示すように成長段階で微細なクラックを導入することで、基材の変形に対する追従を可能にしている。特にゴムにコートすることで、摩擦係数が大幅に低下することから、摺動抵抗低減や貼り付き防止目的でOリングなどのゴム部品に広く使用されている。

3.4 DLCの光学特性と応用

DLCは波長10 μm 前後の赤外域で吸収帯を持たず、かつ硬質であるため、赤外カメラ、赤外センサー、レーザー加工機など様々な赤外光部品の反射防止膜及び保護膜として利用されている。

Fig. 13に代表的な赤外透過基板であるGeにa-C:Hを形成したときの、赤外領域の透過特性を示す。反射防止によって、10 μm 波長域では透過率が50%以下から90%以上に増加していることがわかる。最適な透過率を得るためには、基材の屈折率に応じて最適な屈折率の反射防止膜を形成する必要があるが、DLCはアモルファスであるため高密度なta-Cから低密度なa-C:Hまで幅広い範囲で密度を調整することができ、結果として広い範囲で屈折率を調整することができる。日本アイ・ティ・エフのDLC例では約1.5から2.5まで屈折率を制御することができる。

4. DLCの最近の開発事例

最後に、DLCの最近の開発事例としてアーキイオンブレーティング方式によるドロップレットフリーta-C開発事例と、内径処理や高速・高タクトタイムを目指すa-C:H開

発事例を紹介する。

4.1 ドロップレットフリー *ta*-C 開発事例

2.2項で解説した通り、アーク式イオンプレーティング法は最も効率的に *ta*-C を形成するプロセスであり、エンジンオイル中などで摩擦抵抗を下げるができるため幅広く採用されているが、ドロップレットが膜中に取り込まれるため、as-depo では表面に多量の突起が残り、相手材を過度に摩耗させたり、ドロップレットの脱落によってクラック・剥離や摩耗の促進など様々な悪影響を及ぼす場合がある。このため、パルブリフターなど多くの摺動部品では、コーティング後に研磨を行い、ドロップレットを除去して膜表面粗さを一定以下にしておく必要がある。

このドロップレットの問題を解決するため、**Fig. 14**に示すような蒸発源から発生したドロップレットの核となるグラファイトの塊を物理的に捕獲し、プラズマのみを変更磁場に

Fig. 13 infra-red transparency properties of *a*-C:H coated Ge window.

よって成膜領域に輸送させ、カーボンイオンを照射して成膜するフィルタードアーク式イオンプレーティング法 (Filtered Vacuum Arc: FVA) が開発・実用化されている²⁴⁾。ただこの方法では偏向磁場を用いるためコーティング領域が狭くなり、成膜レートも低く、装置も複雑になるという欠点がある。

そこで我々は、ドロップレットそのものを発生させないアーク蒸発源の開発に取り組んでいる。詳細は省略するが、蒸発源の構造等を工夫することにより、ドロップレットをほ

Fig. 15 Pictures of conventional cathodic arc and "Spark-Less Arc (SLA)" discharges, and microscope images of their films.

Fig. 14 Schematic structures of Filtered Cathodic Vacuum Arc (FCVA or FVA) system.

Fig. 16 Picture of HP-DLC discharge. Hollow discharge is formed in every hole, and thus, *a*-C:H (HP-DLC) is uniformly formed on the inside wall of every hole. The graph shows available dimension (aspect ratio) of HP-DLC for pipe shaped inner tube.

とんど発生させない蒸発源 (Spark-Less Arc: SLA) が可能となった²⁵⁾。Fig. 15に放電状態と膜表面状態の従来の蒸発源 (Multi-Arc Vacuum: MAV) との比較を示す。フィルタードアーク方式と比較して極めて平滑性が高い *ta*-C の成膜が可能であり、フィルタード式のようにプラズマ輸送用の L 型ダクトや偏向コイルが不要で、設備がコンパクトにできる利点がある。

4.2 内径処理および高速・高タクトタイム *a*-C:H プロセス開発事例

PVD にしろ CVD にしろ、プラズマを利用して成膜している以上、プラズマシースにより成膜範囲が制限される。一般的な DLC 成膜は 0.1–10 Pa 程度の圧力範囲のグロー放電であることから、シース距離は概ね 1 cm 前後となる。アーク式イオンプレーティングの場合も、蒸発源から離れた基材表面ではほぼ同等と考えられる。このため、数 mm～数 cm の凹みや穴の内径にはイオンが十分届かず、膜ができたとしても電的に中性なラジカルによって形成された低硬度な被膜しか、通常は成膜することができない。

この問題を解決するため、100 Pa 以上の圧力としてホロー放電を利用することにより、凹みや穴の中で放電させ、均一で高速に成膜する技術が開発された²⁶⁾。我々はさらに安定的に量産する技術開発を推し進め、内径約 $\phi 10 \times L30$ 程度の自動車部品の量産化に成功した²⁷⁾。Fig. 16に放電状態と、内面コート可能なサイズを示す。

またこの技術は低真空であることと高密度プラズマによる高速成膜であること、回転機構も不要で多充填可能なことか

ら、高速・高タクトタイムの成膜プロセスとしてさらに開発を進めている。

5. まとめと今後の展望

DLC の応用事例を中心に概説したが、ここに挙げている以外にも非常に多くの摺動部品等に DLC の採用が広がっており、重要な表面処理技術の 1 つとしてすでに認知されている。

ただし、DLC はアモルファス構造であるためにダイヤモンドに近いものからグラファイトに近いものまで様々であり、水素を含めた第 3 元素の有無によっても特性が大きく変わる。3 項で様々な応用事例を示したが、DLC の構造や摺動のメカニズムなどを理解することが非常に重要であることがわかる。またそれ故に、まだまだ DLC が活躍できる範囲は広がっていくと考えている。

さらには DLC が「普通に使用できる」表面処理であると認知され始めていることにより、低コストや高タクトタイムなどの要求が高まっている。4 項で開発事例を紹介したが、真空技術・プラズマ技術に基づくさらなる革新的なプロセス技術の登場が待たれる。

〔文 献〕

- 1) S. Aisenberg and R. Chabot: J. Appl. Phys., **42** (1971) 2953.
- 2) M. Tsujioka, H. Moriguchi, K. Miyake and H. Ishizuka: J. Soc. Aut. Engnr. Jpn., **69** (2015) 50.
- 3) C. Casiraghi, J. Robertson and A.C. Ferrari: Materials Today, **10** (2007) 44.

- 4) N. Otake, M. Hiratsuka and H. Saito: J. Jpn. Soc. Tribologis., **58** (2013) 538.
- 5) N. Terayama: J. Plasma Fusion Res., **87** (2011) 548.
- 6) D. M. Mattox: Electrochem. Technol., **2** (1964) 295.
- 7) H. Ito: J. Plasma Fusion Res., **92** (2016) 454.
- 8) V. Kouznetsov, K. Macak, J. M. Schneider, U. Helmersson and I. Petrov: Surf. Coat. Technol., **122** (1999) 290.
- 9) T. Tokoroyama and N. Umehara: J. Jpn. Soc. Tribologis., **58** (2013) 532.
- 10) Y. Mabuchi, T. Hamada, H. Izumi, Y. Yasuda and M. Kano: SAE Paper 2007-01-1752.
- 11) S. Okuda, T. Dewa and T. Sagawa: JSAE 20077162, SAE 2007-01-1979.
- 12) M. Kano: J. Jpn. Soc. Tribologis., **52** (2007) 186.
- 13) M. Kano, Y. Yasuda, Y. Okamoto, Y. Mabuchi, T. Hamada, T. Ueno, J. Ye, S. Konishi, S. Takeshima, J.M. Martin, M.I. De Barros Bouchet and T. Le Mognee: Tribol. Lett., **18** (2005) 2.
- 14) M. Kano: J. Jpn. Soc. Tribologis., **58** (2013) 773.
- 15) H. Ohara, Y. Utsumi, T. Saito, Y. Fujinami and Y. Tano: The Nissin Electric Review, **53** (2008) 46.
- 16) T. Shinyoshi, Y. Fuwa and Y. Ozaki: *Proceeding of JAST Tribology Conference*, Saga, 2007, p.429.
- 17) Y. Mabuchi: J. Jpn. Soc. Tribologis., **58** (2013) 557.
- 18) F. Kaneko, K. Tsunota, T. Shiraishi and K. Miyake: Keihin Technical Review, **1** (2012) 13.
- 19) C. Treutler: Surf. Coat. Tech., **200** (2005) 1969.
- 20) S. Yoshida, K. Ogawa, A. Takahashi, K. Miyake and R. Nishiumi: *Proceeding of JAST Tribology Conference*, Tokyo, 2011, p.145.
- 21) K. Komori and T. Nagataki: SAE Int. Passeng. Cars-Mech. Syst., Vol. 8, Issue 2 (July 2015).
- 22) H. Fukui, J. Okida, H. Moriguchi and H. Iyori: J. Jpn. Soc. Tribologis., **49** (2004) 509.
- 23) T. Nakahigashi, Y. Tanaka and K. Miyake: The Nissin Electric Review, **58** (2013) 27.
- 24) H. Ishizuka, T. Takachi, H. Ozaki, T. Mikami, M. Tsujioka, M. Takahashi and K. Ogata: The Nissin Electric Review, **53** (2008) 9.
- 25) M. Takahashi, K. Kato, S. Kotera and T. Mikami: The Nissin Electric Review, **61** (2016) 41.
- 26) N. Terayama and N. Shimizu: *Proceedings of The Surface Finishing Soc. of Japan Conference*, **113** (2006) 255.
- 27) K. Miyake, R. Nishiumi and M. Tsujioka: The Nissin Electric Review, **55** (2010) 32.