高分子材料へのフレキシブル DLC 膜の開発

中 東 孝 浩*

*日本アイ・ティ・エフ(株) (〒601-8205 京都府京都市南区久世殿城町 575)

Developments of Flexible DLC for Polymer Materials

Takahiro NAKAHIGASHI*

*NIPPON ITF, INC., (575, Kuzetonoshiro-cho, Minami-ku, Kyoto-shi, Kyoto 601-8205)

Key Words : DLC, Flexible DLC, Polymer

1. はじめに

DLC(Diamond Like Carbon)は、各種コーティング材料の中で、最も低い摩擦係数を有し、相手攻撃性も小さいことから、摺動部品などで実用化が進められている。しかしながら、これまで開発された対象製品は、DLC 膜特有の大きな内部応力のため、基材が、金属・セラミックスなどの高硬度を有する基材に限定されていた。一方、昨今の環境問題から、樹脂・ゴムなどの高分子基材の摩擦・摩耗改善をオイル・パウダーレスで実現してほしいとの要請が高まってきた。

本稿では、ゴム・高分子などの変形が可能な高分子基材に基材変形時においても膜剥れを生じにくいフレキシブル DLC 薄膜が開発されており、その諸特性、応用分野および量産事例について紹介する。

2. DLC の特徴

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いる。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 が挙げられる。これらの構造を図 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、グラファイトは、グラファイト構造(sp^2)から構成され、バンド構造を有している。このバンド構造は、皆さんがよくご存知の PTFE 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はく離していくため、ここから発生した摩耗粉が凝着を引き起こすことになる。DLC は、これらの sp^3 , sp^2 両方から構成され、また、部分的には、水素との結合を含み、アモルファス構造になっている。これらの違いをまず成膜環境から考えると、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°C 以下で形成される場合が多い。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。

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¹⁾。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²⁾。代表的な DLC の形成方法を図 2 に示す。

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。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言われている。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、金型や刃物などに用いられている。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。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 膜中にメタルドープを行うことで、膜の内部応力を低減する検討が行われている³⁾。

	ダイヤモンド	DLC膜	グラファイト
構造	ダイヤモンド構造 (sp^3) 元素:C	アモルファス構造 (sp^3 含) 元素:C,H	グラファイト構造 (sp^2) 元素:C
製法	p-CVD	p-CVD,IP	熱CVD
原料	C_nH_m と H_2	C_nH_m C蒸気	C_nH_m
温度	$\sim 700^{\circ}\text{C}$	RT $\sim 300^{\circ}\text{C}$	$>1500^{\circ}\text{C}$

図 1 DLC の構造・製法比較

3. DLC 膜の用途開発

DLC 膜の特性と用途を図 3 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積層箔などが開発され、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 600 万ユニットが生産さ

れた怪物製品にまで成長した⁴⁾。この採用が DLC の用途開拓に火をつけた。

DLC 膜の特徴は、

- ・耐摩耗性(ビッカース硬度が、1500～2500)
- ・低摩擦係数(無潤滑で μ が、0.05～0.2)
- ・低相手攻撃性(相手基材の損傷を抑える)
- ・離型性(軟質金属の凝着・焼付きが低減)
- ・超平滑膜(基材の平滑性を損なわない)
- ・使用温度として、定常状態で 250℃程度まで使用可能などが挙げられる。

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、製缶金型など

製法	高周波プラズマCVD法	イオン化蒸着法
成膜原理
成膜原理	CH ₄ (メタン)	C ₆ H ₆ (ベンゼン)
成膜温度	<200℃	<200℃
水素含有量	30～40atm%	～15atm%
スラブ硬度	Hk=1,500～2,000	Hk2,000～2,500
密着性	良(導体～絶縁体)	良(導体)
摩擦摩耗特性	0.05-0.2	0.1-0.2
平面平滑性	0.002～0.01μm	0.01～0.1μm
量産性	優れる	ビームの方向性あり
絶縁物基材	可能	チャージアップの問題あり
ゴムの対応	量産可能	不可

図 2 代表的な DLC の形成方法

図 3 DLC の特性と用途

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、混合温水栓などの機械部品
- ・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、ガイドなどの搬送機器部品に用いられている。

そこで、DLC 膜の持つ特徴と応用分野から、樹脂・ゴムなどの高分子基材の摩擦・摩耗改善ができないかと考えられた。

4. 高分子材料へのフレキシブル DLC 膜の開発

ゴム・樹脂といった高分子材料の表面潤滑性を改善するには、従来、油脂を塗布・添加している。当然、油脂がきれると、次第に摩擦係数が大きくなるなどの弊害が出てくる。たとえば、自動車のワイパーブレードは、ハロゲン処理を行い、表面を硬化させて、摩擦係数を低減しているが、この層がなくなると不快な音が出ることはあまり知られていない。また、一般のゴム部品・製品で油脂が切れると、相手材と固着する。そのため、こうした弊害を起こす元になる油脂などの添加剤をなくせないかとの要請が出てきた。

DLC の持つ特徴を生かしながら、ゴム・樹脂といった高分子材料へのコーティング開発が進められた。問題になるのは、ゴムや樹脂といった高分子基材の耐熱性が低いことと、基材表面が油脂、離型材や酸化防止剤などで汚染されていること、基材が変形することの 3 点が考えられた。

第 1 点を解決するために、低温 (60℃以下) でコーティングができる変調プラズマ化学気相蒸着法により、処理温度の上がない処理法が開発された。変調プラズマとは、プラズマの発生状態を時間的にコントロールする方法である。第 2 点を解決するために、基材の表面を洗浄する必要がある。ところが、ゴム基材には、カーボンブラックを混練するための油脂が含まれており、溶剤で長時間洗浄すると、これらの油脂が溶けだしてしまう。一方、洗浄時間が短いと表面が十分に洗浄できない。このため基材をプラズマで洗浄する。第 3 点を解決するために、DLC 膜を柔らかくし、基材の変形に追従できるようにする必要がある。このために、DLC 膜でありながら膜の形態を変え、基材の伸縮を許す構造が用いられた。通常の DLC 膜 (ピッカース硬度：1500 以上) に比べ、膜の硬度は低く、薄いことも手伝って膜の剛性は低い。また、基材が外圧で変形しても十分に追従する。

以上の特性を踏まえ、フレキシブル DLC と名づけられた^{5),6)}。

5. 成膜装置および処理方法

本開発では、プラズマ CVD 装置を用いた。この装置は、ガス供給部、処理室、高周波電極部、真空排気部から構成されている。プラズマ発生用電源としては、変調プラズマの発生が可能な変調高周波電源を用いた。変調プロセスを用いることにより、パーティクルの低減が可能になる^{7),8)}。通常基材は、プラズマに暴露されたままだと温度がどんどん上昇する。しかし、高分子の耐熱性は非常に低く、処理温度を下げる必要がある。そのため、高周波電力の On/Off を繰り返すことで、基板温度の上昇を 60℃程度に抑えることができる。

高周波電力の周波数は、13.56 MHz が用いられる。真空排気系は、ベース排気用のターボモレキュラーポンプ (TMP) とプロセス用のロータリーポンプ (RP) から構成されている。基板は、高周波電極上に設置されるが、この高周波電極は、基材の温度上昇を抑えるため水冷が行われている。

プロセス工程は、ベース真空中に引いた後、H₂ プラズマクリーニングにより表面のコンタミネーションを除去後、CH₄ プラズマにより DLC 膜の成膜が行われる。

プラズマクリーニングは、表面の油脂や離型材を除く際に有効である。しかしながら、プラズマクリーニングが、基材に及ぼすダメージも十分考慮した上で、使用ガスや条件を決定する必要がある。これは、プラズマクリーニングとして一般的に用いられる Ar などを用いたスパッタクリーニングと F, O, H などの活性ガスを用いたケミカルエッチングを、基材の特性に合わせて使い分ける必要がある。一般的に、樹脂、ゴムなどの高分子材料は、エネルギーの大きなイオンで叩かれた場合、表面が変質しやすい。そのため、これらの材料が持っている特性の劣化を招く場合がある。そのため、我々は、基材のダメージレスを目的に、ケミカルエッチングの効果が大きい H₂ プラズマクリーニングを採用した。

高分子基材の表面状態は、大気中の OH、O などが吸着しており、また、金型からの離型材や練る際に混ぜられたオイルなど、酸化防止剤に覆われている。DLC をコーティングする際、これらのコンタミネーションが大きな問題になる。そこで、活性化が高く、またエッチング効果も見込める水素ラジカルで基材表面を暴露する。この際、基材表面の OH、O、C_mH_nO は、水素ラジカルと反応し、基材表面から脱離し、基材炭素のフリーボンドが確保され、この部分が H でターミネートされる。このターミネートにより、炭素のフリーボンドにほかの元素が反応するのを抑制している。その後、メチル基で暴露すると、最表面の水素は、メタンとなって脱離し、基材炭素のフリーボンドにメチル基が反応し、炭素-炭素の結合が形成される。この繰り返しで DLC が形成される。

6. 評価項目および方法

膜厚の測定は、基材表面にマスキングを行い、表面段差計で測定した。摩擦係数の測定は、往復摺動型摩擦摩耗試験機を、摩耗量の測定は、ピンオンディスク型摩擦摩耗試験器を用いた。絶縁特性は、耐圧試験法 (JIS K 6911) を、撥水性評価には、純水を用いた接触角測定装置により評価した。

7. 実験結果

7. 1 成膜速度

一般的な DLC の成膜速度は、シリコンなどの金属基板上で 0.5～1 μm/時間に対して、高分子基材にフレキシブル成膜を成膜した場合、成膜速度は、約 2～3 倍程度の速度が得られる。また、金属上への DLC で 1 μm 以上の厚膜化は、膜応力が大きいためにはく離しやすいが、高分子基材にフレキシブル成膜を成膜した場合、内部応力が小さいため、5～10 μm 程度の厚膜化が可能であることが分かった。

7. 2 摩擦係数

ゴム基材上における摩擦係数の基材依存性を図 4 に示す。

図4 ゴム上での摩擦係数の基材依存性

図6 PTFE 基材とフレキシブル DLC 膜の摩擦特性

図5 プラスチック上での摩擦係数の基材依存性

ゴム・樹脂などの柔らかい高分子基材表面の摩擦係数を測定することは難しい。ここでは、10gの低荷重で基材を大きく変形させないように測定した。一般的な摩擦係数と比較するため、低摺動基材では有名なPTFE基材も測定された。その結果、今回用いた縦軸の約4程度が、一般に用いられる摩擦係数の1に相当することが分かった。未処理の高分子基材の摩擦係数は、基材により1から6の値を示した。これに対して、コーティング後の摩擦係数を測定したところ、すべての基材で摩擦係数が1を下回り、ほとんど同じ数値を示した。この数値は、前段の一般的な摩擦係数に換算すると、約0.25になり、低摩擦基材としてよく用いられるPTFEと同じレベルにあることがわかった。

次に、樹脂基材上における摩擦係数の基材依存性を図5に示す。樹脂は、本来摩擦係数が低いことで知られている。今回のデータからはこの傾向は見られ、フレキシブルDLC

コートした樹脂は、塩化ビニル、フェノール樹脂で摩擦係数が低下した。一方、軟質ナイロン、ポリイミド樹脂では、逆に摩擦係数は大きくなった。PTFEについては、PTFE繊維と垂直に摺動した場合は、摩擦係数が増加したが、平行に摺動した場合は、若干低下した。以上の結果から、樹脂基材の硬度が高いほうが、摩擦係数が低下する傾向になった。

7.3 摩耗特性

PTFEは、摩擦係数が約0.2と非常に低い材料であることから、摺動部品の摩擦係数を低減する目的で利用されている。また、同様の目的で、耐熱性のあるシリコン・フッ素ゴムには、焼付コーティングが行われている。しかし、PTFEは、グラファイトと同じバンド構造のため摩耗が激しい。図6には、PTFE基材とフレキシブルDLC膜をコーティングしたPTFE基材の摩耗特性を示す。測定条件は、SJ-2のボールを用いて、荷重50gf、摩耗速度0.1m/sで摩耗距離を1kmとした。その結果、未処理のPTFE基材では、摩耗体積が9mm³であったのに対して、フレキシブルDLCをコーティングしたPTFE基材では、摩耗体積が1mm³と約1/9の摩耗体積を示した。

7.4 電気抵抗

シリコンゴムシートを基材とし、フレキシブルDLC膜の表面抵抗を測定した。その結果、膜厚約1μmで、印加電圧500Vの場合、表面抵抗は、約 $1 \sim 2 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ と良好な絶縁特性を示した。

7.5 撥水性

未処理のウレタンゴムシート基材とフレキシブルDLC膜をコーティングした基材の撥水性を測定した。その結果、未処理の基材では、接触角が約80°であったのに対して、フレキシブルDLC膜をコートした基材では、約90°とより高い撥水特性を示した。

7.6 膜硬度

ゴム・樹脂など高分子上の薄膜の硬度測定は、かなり難しい。基材の弾性係数を十分加味した測定が必要になり、今回は、超微小硬度計を用いて測定を行った。その結果、通常のヌープ硬度で示されるHk=100程度であることがわかった。

図7 フレキシブル DLC の表面形態

図8 フレキシブル DLC の O₂, N₂ ガスバリア性

これはかなり膜が硬いことを示している⁹⁾。

7. 7 膜の表面形態

高分子基材が変形してもはがれない DLC をどのように形成するかが大きな問題であった。我々は、膜自身の形態をコントロールすることでこの問題の解決を試みた。高分子基材の伸縮率が大きな用途では、DLC 膜自身を伸ばすことは難しいと考えたため、DLC を前もって分割する方法を採用した。この方法は、高分子基材と DLC の熱膨張係数の違いを使い、成膜初期からわれが発生する成膜条件で成膜を行った。膜厚が約 0.01 μm と 1 μm の DLC を成膜したシリコンゴム基材上の表面 SEM 写真を図 7 に示す。この膜厚が、0.01 μm の写真から、断片サイズは、20–50 μm 程度であることがわかる。このことにより、基材がせん断する寸前まで伸ばされても膜のはく離を防止できた。この膜は、できるだけ硬くした膜であり、摺動用と位置づけた。基材が伸びたときに、基材が露出しないように膜厚を約 1 μm にした表面 SEM 写真からは、膜厚が増加したことで、膜側からは、基材が引き伸ばされても基材が見えなくなった。また、DLC の割れ目は、基材との境界で止っていることが確認されている。基材

として、PTFE 熱収縮基材を用い、横方向に約 1/2 に収縮させた場合、断片が基材の収縮方向でさらに分割されている状態が確認されたがはく離は見られなかった。これは、DLC 自身が割れを増やすことで応力開放を行ったものと推測される。

7. 8 ガスバリア性

摺動用途のグレイ状膜に対して、成膜条件をコントロールすることで、DLC 膜の硬度を大幅に低下させることで連続膜を得ることができる。この膜の O₂, N₂ ガスバリア性を図 8 に示す。O₂ のガスバリア性は、未コートの 30 μm 厚の PE フィルムに対して、1/5 に改善できることがわかる。今後、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などが用いられているが、ガスバリア性が悪いため、多層コートなどにより回避している。また、缶、ビ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・ガスバリア性改善が求められており、内面に DLC を成膜した加熱可能なお茶用 PET ボトルの実用が始まっている¹⁰⁾。廃棄物処理法が施行され、MSDS の添付が必須となり、由来の分かりにくいもののリサイクル方法が確立していない材料は、今後使用を見合わせる動きが出てきている。この中で、DLC は、炭素と水素から構成されており、リサイクルが非常に簡便であることから注目されている。

7. 9 量産事例

以上の低摩擦、低摩耗の特徴から、35 mm カメラのズーム用 O リング向けフレキシブル DLC コートとして、量産が開始された¹¹⁾。この用途は、低摩擦、低摩耗、撥水性が要求され、フレキシブル DLC の特性が合致し採用された。フレキシブル DLC が適用された 35 mm フィルムカメラは、2001 年 3 月の発売からすでに約 40 万台 (O リング総数 120 万個) が出荷されているが、組立て時、出荷後の本技術に起因する歩留まりは、100% を実現している。この実績が認められ、次期新製品への採用も決定されており、今後更なる拡大が期待される。

8. ま と め

ゴム・高分子などの変形が可能な高分子基材に、基材変形

時においても膜剥れを生じにくい DLC 膜として、フレキシブル DLC 膜が開発された。このフレキシブル DLC 膜は、①摩擦が少ない(摩擦係数 0.25 以下)、②摩耗が少ない(PTFE の 1/9)、③撥水性が高い(純水の接触角 90°)、④絶縁特性が良い(表面抵抗 $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 台)、⑤基材伸縮による膜剥れがおきにくい、⑥成膜温度は 60°C 以下の低温で成膜が可能などの特徴を持つことが分かった。

現在、自動車部品、機械部品、OA 部品などへの応用が進められている。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、カテーテルなどのポリマーにこの膜をコートすることで、血管との摩擦・摩耗の低減、抗血栓性を狙った開発が始まっている^{12),13)}。さらに、食品関連の低摩擦・低摩耗コートにも広がることが考えられ、食品衛生法に準ずる Cd, Pb の分析を行ったが、規定値以下であり十分使用できることが分かった。

今後、この環境にやさしいフレキシブル DLC 膜が、いろいろな分野で使われることを期待する。

謝 辞

本研究開発の遂行にあたり、産業技術総合研究所の佐々木信也先生には、貴重な助言と超微小硬度の測定で大変お世話になりました。また、実験・開発などの協力を頂いた日新電機(株)村上氏、竹内氏と当社三宅氏、SEM 分析で協力頂いた日新電機(株)物性評価センターの方々に感謝の意を表します。

(2002-8-28 受理)

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) K. Bewilogua, M. Grischke, J. Schroder, C. Specht, T. Michler, G. J. van der Kolk, T. Trinh, T. Hurkmans and W. Fleischer ; 41 st Annual Technical Conference Proceedings, p. 75 (1998)
- 4) 桑山健太 ; トライボロジスト, **42**, 436 (1997)
- 5) 日新電機(株)商標第 4153494 号
- 6) 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, p. 366 (1998)
- 7) H. Kirimura, H. Maeda, H. Murakami, T. Nakahigashi, S. Ohtani, T. Tabata, T. Hayashi, M. Kobayashi, Y. Mitsuda, N. Nakamura, H. Kuwahara and A. Doi ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 4389 (1994)
- 8) T. Nakahigashi, T. Hayashi, Y. Izumi, M. Kobayashi, H. Kuwahara and M. Nakabayashi ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 328 (1997)
- 9) S. Sasaki and T. Nakahigashi ; Synopses of International Tribology Conference, Nagasaki, p. 435 (2000)
- 10) 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, p. 18 (2001)
- 11) 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, p. 109 (2002)
- 12) 小島宏司, 島田 厚, 長田博昭 ; 人工臓器, **28**, 541 (1999)
- 13) 木村加奈子, 島田 厚, 池下正敏, 山手 昇 ; 人工臓器, **29**, 127 (2000)