

## 研究論文

## 真空アーク蒸着法によるゴム表面への DLC 膜形成

豊橋技術科学大学 宮川伸秀, 南澤伸司  
岩崎康浩, 滝川浩史  
榊原建樹  
株式会社フコク 竹村恵子, 松下卓史

## Preparation of DLC Film on Rubber Surface by Vacuum Arc Deposition

Nobuhide MIYAKAWA, Shinji MINAMISAWA, Yasuhiro IWASAKI,  
Hirofumi TAKIKAWA, Tateki SAKAKIBARA,  
Keiko TAKEMURA\*, Takushi MATSUSHITA\*

Toyohashi University of Technology, \*Fukoku Co., Ltd.

## Abstract

Diamond-like carbon (DLC) films were deposited on various kinds of rubber substrates by different types of cathodic vacuum arc deposition; normal cathodic arc deposition (CAD), shielded cathodic arc deposition (SCAD), and T-shape filtered arc deposition (T-FAD) systems. SCAD and T-FAD has a function to prevent the adhesion of macrodroplets emitted from the graphite cathode spot. A large number of the droplets existed on the film prepared by CAD, although little droplets existed on that prepared by T-FAD. Several scorched spots due to hot droplet collision were observed on the film prepared by SCAD as well as considerable amount of the droplets. The deposition rate of CAD was the highest and those of SCAD and T-FAD were similar. The coefficients of friction of prepared DLC films were 0.15-0.23 and the films were adhered well to the rubber with high separation load. Pretreatment of argon ion irradiation and applying pulse bias to the substrate did not bring any recognizable advantages.

**Keywords:** Vacuum arc deposition, Diamond-like carbon (DLC), Rubber, Cathode macrodroplet, Tribology

## 1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は、各種のコーティング膜材料の中でも平滑性に優れ、低い摩擦係数を持つ、大変魅力的な摺動機能膜である。また、耐食性・耐摩耗性などにも優れていることから様々な分野への応用が盛んになってきている<sup>1-3)</sup>。最近では、ゴムや樹脂表面への DLC コーティングに興味を持たれている。ゴム表面に摺動性や耐摩耗特性を付与するためである。コンパクトカメラのズーム部の O リングがその具体例の一つである。

DLC 膜の形成法には様々な方法<sup>3-4)</sup>があるが、ゴム基板上への DLC 膜形成は、これまで、プラズマ CVD 法<sup>5)</sup>、および真空アーク蒸着法<sup>6)</sup>が報告されている。前者は、炭素原料にメタンガス (CH<sub>4</sub>) を用い、容量結合型変調 RF プラズマを用いて成膜を行うものである。後者は、陰極アーク蒸着法 (Cathodic Arc Deposition; CAD) とも呼ばれ、蒸着物質の原料に固体カーボンを用いるのが特徴の一つである。真空中におけるアーク放電の陰極点は極めて活性であり、この陰極点は放電を維持するための電子を放出すると

ともに、陰極材料の高エネルギーイオンを放出する。真空（陰極）アーク蒸着法はこのイオンを用いて膜形成を行うものである。しかしながら、この手法特有の問題として、固体蒸発源である陰極から陰極材料のドロップレットが放出されることがある。ドロップレットが生成膜に付着すれば、生成膜の膜質を低下させることになる。ドロップレットを簡単に除去する方法として、シールド（Shielded CAD; SCAD）法がある。また筆者らは、黒鉛ドロップレットを効率的に除去する T 字状フィルタードアーク蒸着（T-shape Filtered Arc Deposition; T-FAD）装置を開発している<sup>7)</sup>。

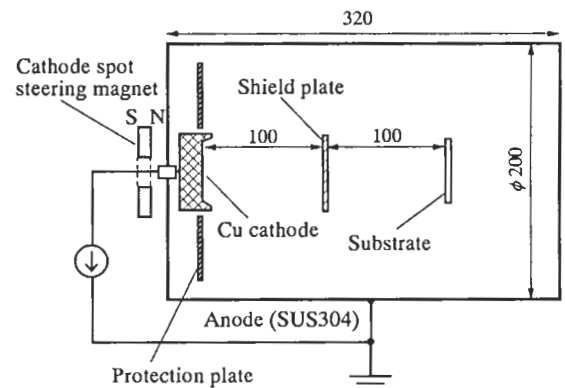
本研究ではまず、ドロップレットを除去しない従来型の真空アーク蒸着法（CAD）、SCAD および T-FAD を用いて種々のゴム基板へカーボン膜を生成し、表面様相、成膜速度、および表面粗さを比較した。

DLC 膜は、密着力が弱いため、アルゴン（Ar）スパッタクリーニングや水素プラズマクリーニングなどの前処理を施したり<sup>5)</sup>、パルスバイアスを印加することによって、密着力を改善している<sup>8)</sup>。そこで、T-FAD 法において、Ar スパッタクリーニングによる前処理や基板バイアス印加を行った場合と行わなかった場合について、それらがゴム基板上の生成膜に及ぼす影響を調べた。

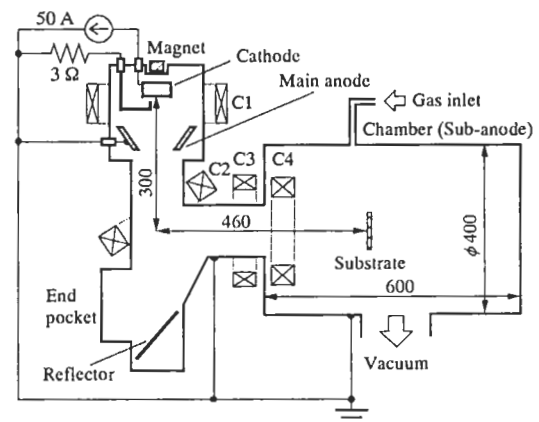
## 2. 実験方法

実験に用いた真空アーク蒸着装置の概要を Fig.1 に示す。Fig.1(a)の SCAD 法は、陰極と基板の間に一枚のシールド板を設け、陰極からプラズマと一緒に直線的に進んでくるドロップレットを遮断するものである。CAD 法は、Fig.1(a)において、シールド板を取り除いたものである。

Fig.1(b)の T-FAD 法は、陰極と主陽極とを配置したアークプラズマ発生室と成膜プロセス室とを、T 字形のダクトで接続したものである。アークプラズマ発生室で生成したプラズマは、



(a) Shielded cathodic arc deposition (SCAD)



(b) T-shape filtered arc deposition (T-FAD)

Fig.1 Various types of cathodic vacuum arc deposition systems.

磁界に沿って成膜プロセス室へ輸送される。一方、電気的に中性であるドロップレットは、ダクト内を直線的に進み、ダクト端に配置した反射板へ衝突し、エンドポケットで捕集される。

実験条件は、アーク電流：直流 50 A、プロセス圧力：0.02 Pa とした。ゴム基板には、エチレンプロピレンゴム (ethylene-propylene rubber; 略号 EPDM：オイル無添加、厚さ 2 mm)、一般タイプフッ素ゴム (normal type fluoro-rubber; 略号 N-FKM：厚さ 2.5 mm)、特殊タイプフッ素ゴム (special type fluoro-rubber; 略号 S-FKM：耐低温性および耐薬品性を強化したもの、厚さ 2 mm)、シリコーンゴム (silicone rubber; 略号 Q：厚さ 2 mm) を用いた。基板には外部熱源による基板加熱は施さなかった。成膜時間は、CAD および SCAD 法は 5 min、T-FAD 法は 20 min と

した。

基板をチャンバ内に配置した後、次のように Ar イオン照射による前処理を行った。Ar ガスを 20 ml/min で導入し、圧力を 3 Pa とし、電力 200 W の RF プラズマを基板固定台 (SUS304 製, 100 mmφ, 背面絶縁) と装置内壁との間に 5 min 発生させた。また、基板バイアスはパルスバイアス (-500 V, 10 kHz, Duty 比:10 %) を印加した。




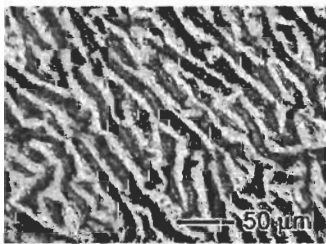
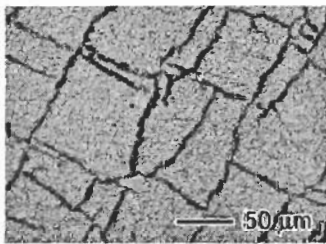
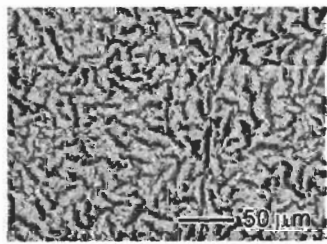
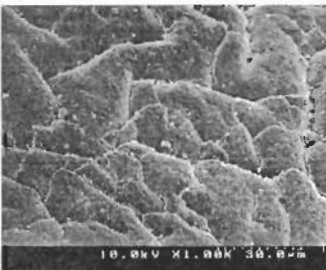
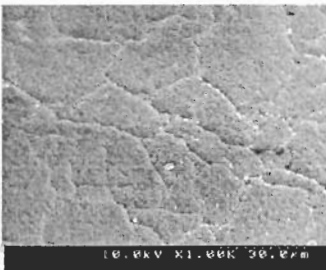
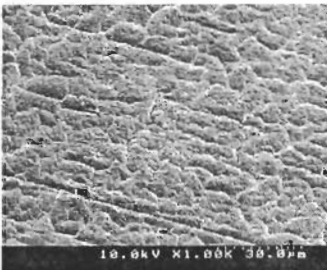
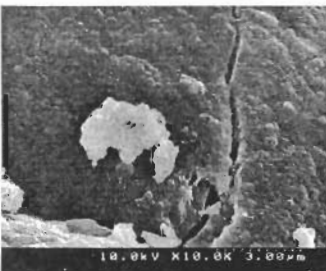
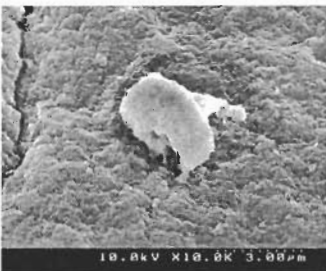
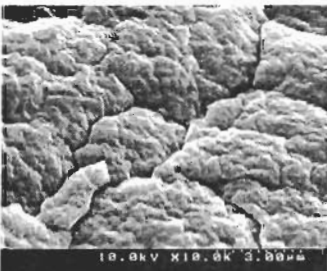
### 3. 結果および考察

#### 3.1 種々の手法による DLC 成膜

ゴム基板上に成膜した DLC 膜は、どの方法を用いた場合も、ゴム基板を曲げたり伸ばしたりしても剥離することはなかった。

各手法で生成した EPDM 基板上的の DLC 膜の表面様相を、デジタルビデオカメラ (SONY, DCR-TRV950), 光学顕微鏡 (ニコン, ECLIPSE ME600), および FE-SEM (Hitachi, S-4500II) で観察した。その結果を **Table 1** に示す。この結果から以下のことがわかる。ゴム基板上的の DLC 膜は、成膜手法の違いによって多少違いがあるが、不規則な網目状に亀裂が入ったテクスチャ構造を呈している<sup>9)</sup>。また、FE-SEM 写真から、CAD 法の膜表面には大量のドロップレットが付着しており、SCAD 法の膜にも多くのドロップレットが存在することがわかる。SCAD 法は、低融点陰極材料の場合のような液体状ドロップレットの除去効率が高いが、黒鉛陰極の

Table 1 Photographs and micrographs of DLC film surface prepared on EPDM by various deposition systems.

	CAD	SCAD	T-FAD
Photograph			
Optical micrograph			
FE-SEM micrograph (Tilt angle: 45 degrees)			
FE-SEM micrograph (Tilt angle: 45 degrees)			

ように固体状のドロップレットの除去効率が低いことを示している。つまり、固体状ドロップレットは、装置内壁で反射して基板に到達してしまうということである。なお、T-FAD法の膜には、ドロップレットがほとんど存在しなかった。

SCAD法のDLC膜表面には、Fig.2に示すような灼熱した高温のドロップレットの衝突による焦げ痕が幾つか肉眼で観察された。焦げ痕は、大きなものでは直径約1mmであった。しかしながら、より多くのドロップレットが衝突するCAD法の場合には、このような焦げ痕は見出されなかった。これは、後で示すように、CAD法の成膜速度が高いため、厚い膜によって焦げ痕が覆われてしまうためと考えている。

ゴム上DLC膜の膜厚、および表面粗さ(算術平均粗さ $R_a$ )をレーザ顕微鏡(KEYENCE, VK-8500)で計測した。膜厚の測定結果から、膜厚を成膜時間で除して成膜速度を得た。

成膜速度の結果をFig.3に示す。CAD法の成膜速度が最も高い。これに比べ、SCAD法およびT-FAD法の成膜速度は1/4~1/6程度である。SCAD法とT-FAD法の成膜速度はほぼ同程度である。このようにCAD法の成膜速度はかなり高い。しかしながら、先に考察したように、成膜速度が速すぎ、高温ドロップレットの衝突による損傷が隠されてしまったり、同様な理由から、一部のドロップレットは膜内に取り込まれ隠れてしまったりしていると推定できる。膜内に取り込まれたドロップレットは膜剥離を誘起

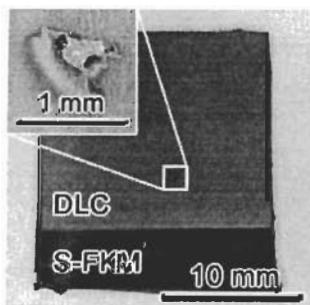


Fig. 2 Photograph of scorched spot of DLC film on S-FKM prepared by SCAD.

するとともに、いずれ膜が離脱しダストになってしまう、摺動相手材を傷つけてしまうことになる。従って、CAD法の実用的利用は困難であると判断する。

表面粗さの結果をFig.4に示す。DLC膜の表面粗さは未処理基板の表面粗さよりも粗い。これはDLC膜の表面がテクスチャ構造を呈していることに起因する。手法別にみると、CAD法のDLC膜の表面が最も粗く、SCAD法の場合はその1/2~1/4、T-FAD法の場合は1/4~1/7である。なお、膜厚は、CAD法、SCAD法、およびT-FAD法で、それぞれ、約1,000 nm、200 nm、および1,000 nmである。従って、手法による表面粗さの差は、膜厚に依存しているのではなく、ドロップレットの付着量の違いが最も強く関与している、つまり、ドロップレットの数が多い

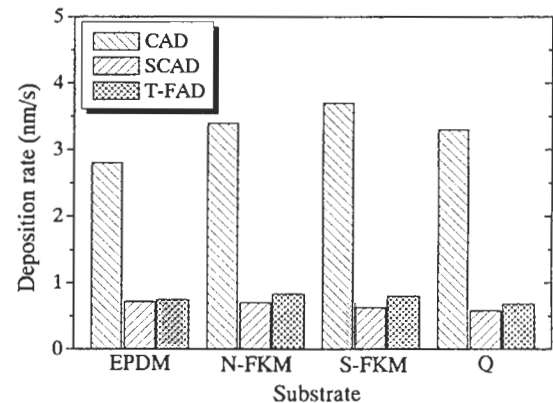


Fig.3 Deposition rate of DLC films on rubber substrates deposited by various deposition systems.

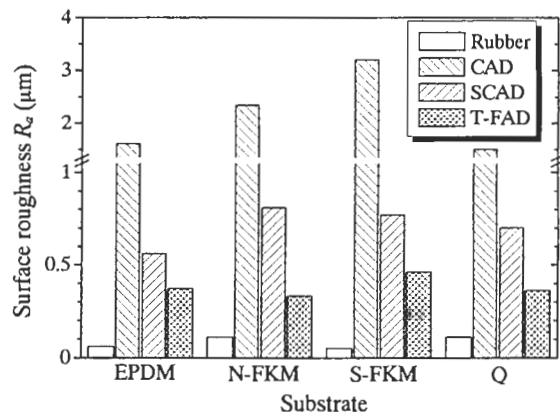


Fig.4 Surface roughness of DLC films on rubber substrates deposited by various deposition systems.

膜ほど表面が粗い。

### 3.2 T-FAD法生成DLC膜のトライボロジー特性

T-FAD 法で生成したゴム基板上 DLC 膜の摩擦係数と剥離強さの結果を **Table 2** に示す。これらの成膜時にはプラズマ前処理を行ったが、基板バイアスは印加しなかった。

摩擦係数は往復動摩擦磨耗試験機(新東科学, HEIDON-14DR) を用いて計測した。DLC 膜を生成すると、未処理のゴム基板に比べて、摩擦係数は低くなった。また、DLC 膜の摩擦係数は、0.15~0.23 の値となり、基板の種類によって大きな差はなかった。

剥離強さの評価試験は JIS K 6256-1999 (加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの接着試験方法; 6. 剛板と加硫ゴムの 90 度剥離試験) に従って行った。具体的には以下のとおりである。引張試験機で剥離強さを算定するため、**Fig.5** に示すように、DLC 膜を生成したゴム基板を金属支持体とシムで挟むように接着した。引張試験機でシムを上部に引っ張り、分離する際の荷重を計測した。試験条件は、引張速度: 20 mm/min, セル: 1 kN とした。引張試験で分離する可能性のある個所は、**Fig.5** に示すような 5 つの個所であるが、実際に分離したのは、(c)と(d)だけであった。

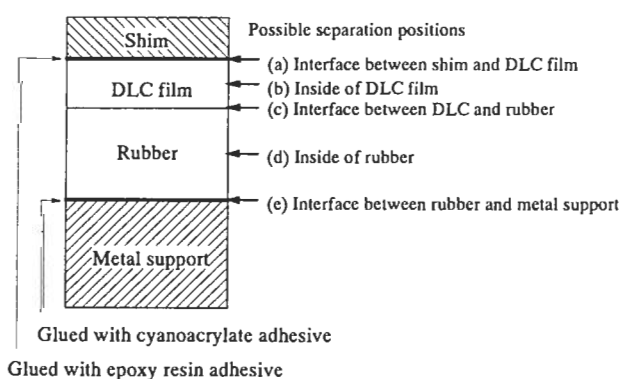
**Table 2** には、**Fig.5** に対応した分離個所と分離した際の荷重も示した。EPDM および S-FKM の場合、剥離箇所は(c)であり、つまりゴム基板と膜との境界で剥離した。これらの DLC 膜の剥離強さは 0.9~1.3 kN/m であった。一方、N-FKM および Q の場合、分離箇所は(d)であった。これは、DLC 膜の剥離強さはゴム自体の強度より高いことを意味している。すなわち、剥離強さの数値としては十分に 5 kN/m 以上であると推定

できる。

### 3.3 T-FAD 法における前処理・バイアス印加効果

Ar イオン照射による前処理を行った場合と行わない場合の摩擦係数および剥離強さの結果を **Fig.6** に示す。なお、パルスバイアスは印加していない。同図に示すように、前処理の有無によって、摩擦係数と剥離強さはほとんど変わらない。剥離試験による分離箇所も変わらなかった。すなわち、前処理を行わなくて高い剥離強さが得られることがわかった。

N-FKM および Q の場合、バイアスなしでも高い剥離強さがある。しかし、EPDM および S-FKM の場合については、更に強い剥離強さを実現したい。そこで、パルスバイアスを印加して、剥離強さが改善されるかどうかを試験した。なお、前処理は行わなかった。その結果を **Fig.7** に示すが、パルスバイアスの有無による摩擦係数や剥離強さの違いは見られなかった。従って、更に強い剥離強さを望む場合には、他の工夫を検討する必要がある。



**Fig.5** Schematic structure of test sample and possible separation position in pulling test.

**Table 2** Coefficient of friction and adherence of DLC film on various rubbers prepared by T-FAD.

Substrate		EPDM	N-FKM	S-FKM	Q
Coefficient of friction	Rubber	1.66	1.26	1.76	0.42
	DLC on rubber	0.16	0.15	0.23	0.17
Adherence	Peel-strength (Separation load) (kN/m)	1.3	6.1	0.9	5.4
	Separation position (see Fig.5)	(c)	(d)	(c)	(d)

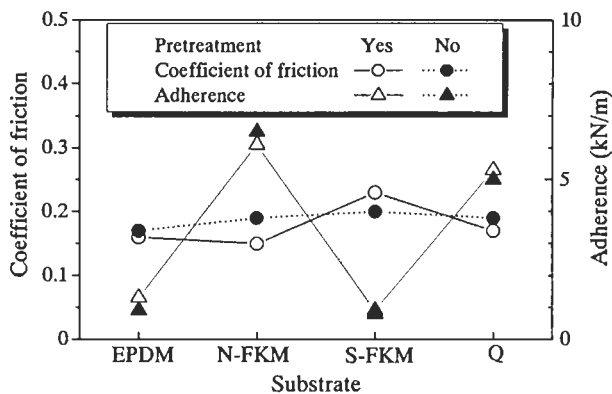


Fig.6 Coefficient of friction and adherence of DLC films prepared with/without pretreatment of Ar ion irradiation.

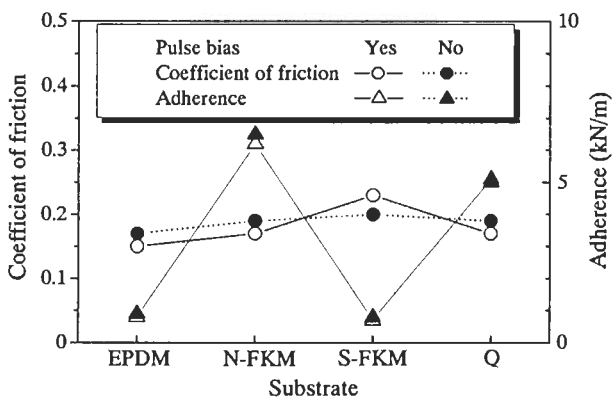


Fig.7 Coefficient of friction and adherence of DLC films prepared with/without pulse bias.

#### 4. まとめ

本研究では、CAD, SCAD, T-FAD 法の 3 種類の真空アーク蒸着装置を用いて、種々のゴム基板上に DLC 膜を生成した。生成膜について、表面様相、成膜速度、および表面粗さの分析および評価を行った。また、T-FAD 法で生成した膜について、摩擦係数および剥離強さを計測した。得られた主な結果を以下に示す。

- (1) CAD 法では大量のドロップレットが膜に付着している。SCAD 法でもドロップレットが付着しており、また、高温ドロップレットの衝突に起因すると考えられる焦げ痕も存在した。T-FAD 法では、ドロップレットをほとんど除去できた。
- (2) CAD 法の成膜速度と比べ、SCAD 法および T-FAD 法の成膜速度は低い。SCAD 法と

T-FAD 法とでは、成膜速度は同程度である。

- (3) T-FAD 法によって生成した DLC 膜の摩擦係数は 0.15~0.23 であり、剥離強さは高い値が得られたが、ゴム基板の種類によって大きな違いがある。
- (4) 真空アーク蒸着によるゴム基板上への DLC 成膜の場合、Ar イオン照射による前処理やパルスバイアス印加はあまり意味がない。

#### 謝辞

本研究の一部は、伊藤光学工業株式会社、新明和工業株式会社、東海産業技術財団、豊橋技術科学大学未来技術流動研究センター重点研究プロジェクト助成、ベンチャービジネスラボラトリプロジェクト研究、および文部科学省 21 世紀 COE プログラム「インテリジェントヒューマンセンシング」の援助を受けて行われた。

#### 参考文献

- 1) A. Grill: "Diamond-like carbon: state of the arc", *Diam. Relat. Mater.*, **Vol.8** (1999) pp.428-434
- 2) A.H. Lettington: "Application of diamond-like carbon thin films", *Carbon*, **Vol.36** (1998) pp.555-560
- 3) J. Robertson: "Diamond-like amorphous carbon", *Mater. Sci. Eng. R*, **Vol.37** (2002) pp.129-281
- 4) M. Suzuki, T. Watanabe, A. Tanaka, Y. Koga: "Tribological properties of diamond-like carbon films produced by different deposition techniques", *Diam. Relat. Mater.*, (in press)
- 5) 中東, 三宅, 村上: 「DLC 膜のゴム・高分子材料への適用」, *トライボロジスト*, **Vol.47-11** (2002) pp.833-839
- 6) 滝川, 宮川, 年藤, 南澤, 松下, 竹村, 榊原: 「T 字状フィルタードアーク蒸着装置によるゴム表面への柔軟性 DLC 膜形成」, *電学論 A*, **Vol.123-8** (2003) pp.738-743
- 7) 滝川, 泉, 榊原: 「磁気フィルタ型陰極アークプラズマによるダイヤモンドライクカーボン薄膜の合成」, *プラズマ応用科学*, **Vol.9** (2001) pp.49-56
- 8) R.F. Huang, C.Y. Chan, C.H. Lee, J. Gong, K.H. Lai, C.S. Lee, K.Y. Li, L.S. Wen, C. Sun: "Wear-resistant multilayered diamond-like carbon coating prepared by pulse biased arc ion plating", *Diam. Relat. Mater.*, **Vol.10** (2001) pp.1850-1854