

電気学会誌

2003
Vol. 123

10

The Journal of The Institute of Electrical Engineers of Japan

特集 ■ プラズマ応用の新しい展開

解説 ■ IP電話の普及と緊急通報

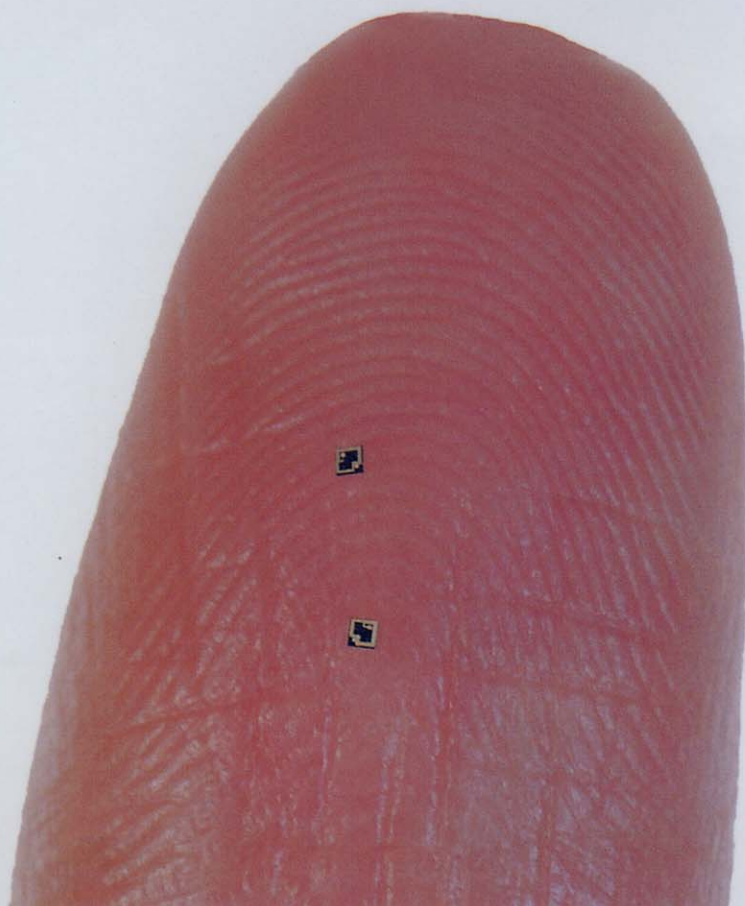
■ 新しい時代に入る東海道新幹線(上)

講演 ■ 脳を知り, 脳を守り, 脳を育む

技術探索 ■ コンピュータ言語の過去から未来へ(II)

学生のページ ■ ブロードバンド時代の高信頼度電源供給

本会ホームページ <http://www.iee.or.jp>



曲がるダイヤモンド様薄膜



滝川 浩史



真空アーク蒸着, T-FAD, ダイヤモンドライクカーボン
ゴム基板

1. はじめに

ダイヤモンド様薄膜とは、ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-Like Carbon) の薄膜のことで、最近では DLC 膜と略して呼ばれることが多い。最初の DLC 膜合成の報告は、イオンビーム蒸着法を用いた 1971 年の Aisenberg らによるものである⁽¹⁾。その後、1981 年に Vora らによりプラズマ分解蒸着法による合成例が報告された⁽²⁾。後で述べる DLC の特徴に興味を持たれ、以後、多くの研究機関および民間企業において活発な研究開発や応用研究が進められてきている^{(3)~(7)}。

DLC は、ダイヤモンド構造 (sp^3) とグラファイト構造 (sp^2) の両方を含むが、長距離秩序的にはアモルファス構造である。また、部分的に水素 (H) を含む場合が多い。Ferrari らは、 sp^3 , sp^2 および H を頂点とした三角図により、組成から見た DLC の状態図をまとめている⁽⁸⁾。DLC 膜の物性的特徴は、その構造に起因して、ダイヤモンドとグラファイトの中間的なものである。工業的には、硬度、耐磨耗性、耐食性、低摩擦係数、平滑性、離型性、ガスバリア性などが興味を引かれる特徴である。特に、大気中から真空中において低い摩擦係数を呈することから、摺動部材へのコーティング膜として期待されている。従来は、金属やセラミックス表面へ摺動性を付与する研究開発が多かったが、最近では樹脂・ゴムなどの高分子材料のオイルレス摩擦磨耗特性改善への適用が検討され始めている⁽⁹⁾。

ゴムや高分子材料は変形可能であることが一つの特徴であり、そのため、その表面に薄膜を形成しても、それらの

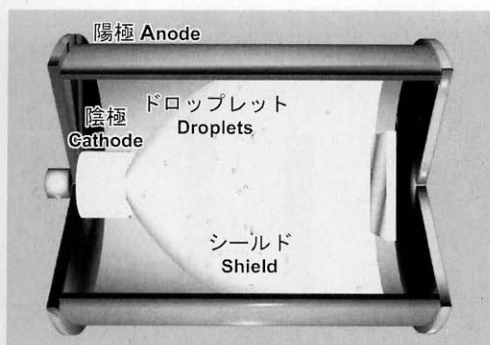
基材の変形時に薄膜が剥離^{はくり}しては意味がない。DLC 膜の形成方法にはさまざまなものがあるが、近年、日新電機/日本アイ・ティー・エフにより、基材が変形しても剥離しない DLC 膜が高周波プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition: 化学気相蒸着) 法を用いて実現された⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。これは、メタン (CH_4) ガスを原料にしたプラズマ支援 CVD 法の一種である。現在、コンパクトカメラのズーム用 Oリング表面の DLC コーティングとして実用化されている。彼らは、この DLC をフレキシブル DLC (商標登録済み) と呼んでいる。一方、筆者らは、真空アーク蒸着法によっても DLC 膜をゴム・樹脂基板へ成膜することが可能であることを近年明らかにした。本稿では、真空アーク蒸着法を用いた柔軟性 DLC 膜について述べる。

2. 真空アーク蒸着法

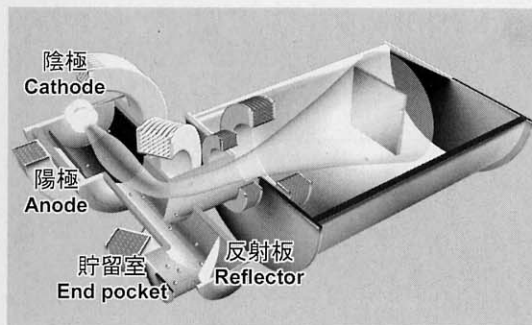
真空アーク蒸着法は、真空中のアーク放電の陰極を蒸発源とした PVD (Physical Vapor Deposition: 物理気相蒸着) 法である。陰極表面には激しい蒸発を伴う陰極点^{カソードスポット}が形成され、そこから陰極物質のイオンがプラズマ空間に供給される。このイオンによって、プラズマ空間に配置した基板表面に薄膜が形成されるため、アークイオンプレーティングとも呼ばれる。真空アーク蒸着法は、これまで、切削治具などへ耐磨耗性材料である TiN や CrN などのコーティングに利用されてきた。しかしながら、真空アーク蒸着法は、陰極点からドロップレットと呼ばれる陰極材料の微粒子を放出し、このドロップレットが膜質を低下させるため、そのほかの応用はなかなか進んでいない。黒鉛陰極を用いた同法によって DLC 膜の合成も可能であることが知られているものの⁽¹¹⁾、黒鉛陰極から無数のドロップレットが放出されるため、実用化レベルの DLC 成膜が実現されなかった。

真空アーク蒸着法において生成膜へのドロップレットの付着を抑制する手法にはさまざまなものがある。その一つがシールド法がある⁽¹²⁾。これは、蒸発源である陰極と基板との間にシールド板を配置する方法である。これを図

たきかわ・ひろふみ (正員) 1986 年豊橋技術科学大学大学院電気・電子工学専攻修士課程修了。以後、カナダ・シャープルック大学応用化学工学科研究員、豊橋技術科学大学電気・電子工学系助手、釧路工業高等専門学校電気工学科助教授、豊橋技術科学大学電気・電子工学系助教授などを経て、現在、同学技術開発センター専任助教授。真空アーク蒸着、機能性薄膜合成、プラズマ表面処理、カーボンナノチューブやナノコイルの合成と応用に関する研究に従事。工学博士。



(a) シールド型

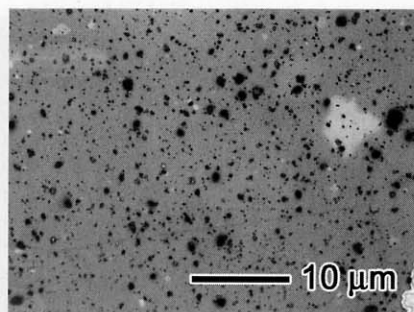


(b) T字状フィルタードアーク型 (T-FAD)

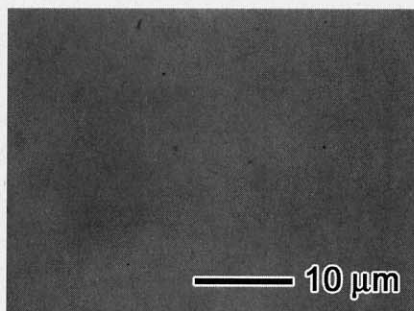
図1 ドロップレット抑制の工夫を施した真空アーク蒸着装置

1(a)に示す。確かに、陰極材料によってはドロップレットの付着抑制が十分に行えるものもあるが⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、黒鉛や銅陰極の場合は困難である。これは、これらの陰極材料の場合、ドロップレットが固体状であるため、装置内壁に反射してシールド板を回り込み、基板まで到達してしまうからである。

ドロップレットを除去する有効な手法として、磁気フィルタ法⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾がある。これは、アークプラズマ発生室と成膜室とを湾曲した磁気輸送プラズマダクトで結ぶものである。磁界の作用を受ける電子とイオンはダクト内を輸送されるが、磁界の作用を受けないドロップレットはダクト内壁に衝突することでフィルタリングされる。しかしながら、固体状のドロップレットを発生する黒鉛陰極の場合、ダクト内壁で衝突を繰り返し、ダクトから出てきてしまうため、フィルタリングが効率的ではない。そこで筆者らが考案したものが、図1(b)に示すT字状フィルタードアーク蒸着装置(T-FAD)である⁽¹⁷⁾。T字状ダクトを採用することにより、プラズマとドロップレットとの十分な分離を実現した。図2に、シールド型とT-FADでSi基板上に成膜したDLC膜を示す。シールド型の場合には、非常に多くのドロップレットが存在することがわかる。T-FADの場合、シールド型に比べ、ドロップレット数を約1/300に減少できる。

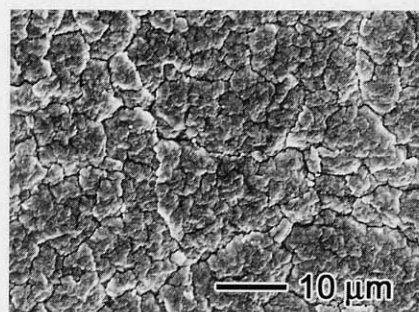


(a) シールド型

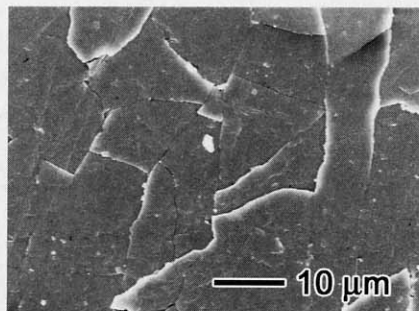


(b) T字状フィルタードアーク型 (T-FAD)

図2 Si基板上に成膜したDLC膜



(a) ガス導入なし



(b) アセチレンガス導入

図3 T-FADで成膜したEPDM上DLC膜

3. 柔軟性DLC膜⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾

T-FADを用いてエチレンプロピレンゴム(略号EPDM)上に成膜したDLC膜の平常時の表面様相を図3に示す。EPDM基板は水洗いだけで、特別な前処理は行っていない。同図の(a)および(b)は、それぞれ、プロセス時にガス導入なしおよびアセチレンガス導入の場合

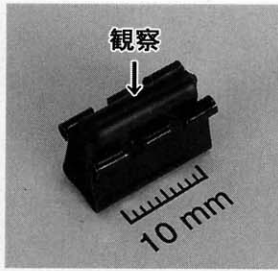
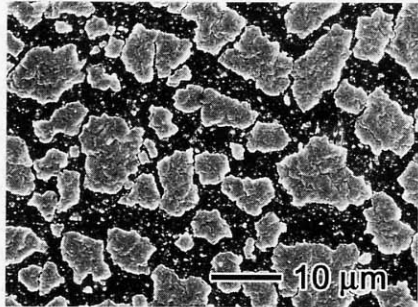
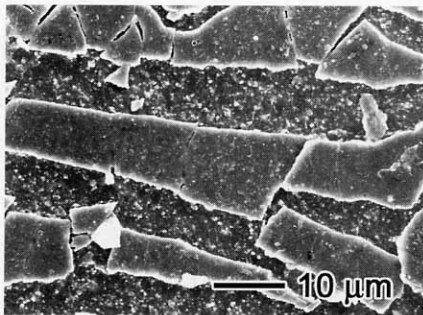


図4 DLCを成膜したEPDMを曲げた様子



(a) ガス導入なし



(b) アセチレンガス導入

図5 曲げ伸ばしたEPDM上のDLC膜の様相

のものである。いずれの場合も、生成膜は網目状に亀裂の入った様相を呈している。ガスなしの場合には亀裂の目が細かい。これに対し、アセチレンガスを導入した場合は亀裂の目が粗いが、表面は比較的平坦であることがわかる。

ゴム上に成膜したDLC膜は、ゴムを変形しても剥れなかった。この理由を探るため、図4のように曲げた状態でその表面を観察した。その結果を図5に示す。曲げ方向は図の上下方向である。同図から、膜の亀裂は基板まで到達しており、基板が伸びると、亀裂間が広がり、膜は島状に基板に付着していることがわかる。これが自在に曲がるDLC膜の正体である。

種々のゴム基板に、ガスなしの場合と水素ガス導入の場合とでDLC膜を合成した。ここで、ガスなしの場合のDLCをa-C、水素ガス導入時のそれをa-C:Hと示すことにする。ガスなしの場合には、理想的には水素が含まれず、水素ガス導入時には膜内に水素ガスが取り込まれる。基板には、EPDMのほか、一般タイプフッ素ゴム（略号

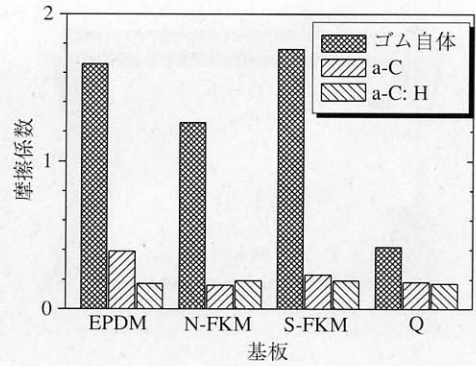


図6 T-FADで成膜したゴム上DLC膜の摩擦係数

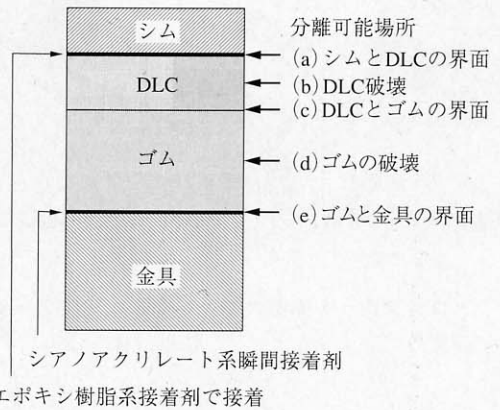


図7 剝離強さ試験のための仕込みと分離可能箇所

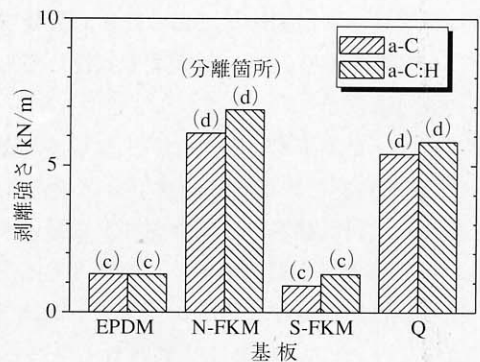


図8 T-FADで成膜したゴム上DLC膜の剝離強さ

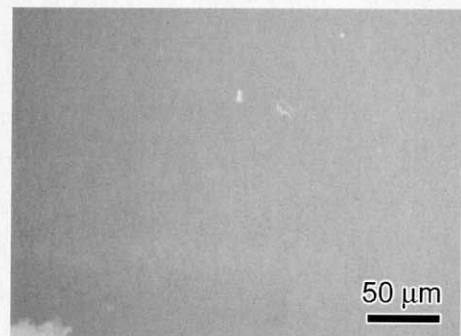


図9 T-FADで成膜したポリウレタン上DLC膜

N-FKM), 特殊タイプフッ素ゴム (略号 S-FKM: 耐低温性および耐薬品性を強化したもの), シリコンゴム (略号 Q) を用いた。

図 6 に, ゴム自体の摩擦係数と, 種々のゴム基板に成膜した DLC 膜の摩擦係数を示す。EPDM の場合, 摩擦係数は a-C で約 0.4, a-C:H で約 0.2 と, 水素を含有させた DLC の方が低い摩擦係数を呈する。しかしながら, そのほかのゴム基板上 DLC の場合, 摩擦係数は約 0.2 であり, 水素含有の有無にかかわらない。

剝離強さの評価試験を, JIS K 6256-1999 (加硫ゴムおよび熱可塑性ゴムの接着試験方法; 6. 剛板と加硫ゴムの 90 度剝離試験) に従って行った。この試験は, 図 7 に示すように, ゴム基板および DLC 膜表面に接着剤で治具を固定し, 両方を引っ張り分離することによって, 分離箇所と剝離強さを求めるものである。分離する可能性がある箇所は図 7 に示すとおりである。試験結果を図 8 に示す。図 8 中の括弧内の記号は, 図 7 の剝離箇所に対応している。同図から以下のことがわかる。N-FKM と Q の場合, ゴム自体が破壊した。したがって, 図 8 の剝離強さはゴム自体の強度を示しており, DLC 膜の密着力はゴム自体の強度よりも高いことがわかる。一方, EPDM と S-FKM の場合, DLC 膜がゴム基板から剝離した。しかし, 剝離強度は 1~2 kN/m であり, 実用的レベルである。

以上はゴム基板の例を示したが, 樹脂への DLC 成膜も可能である。図 9 にバルーンカテーテル用のポリウレタンに DLC 膜を成膜した例を示す。同図からも, 真空アーク蒸着法の欠点であるドロップレットは付着していないことが分かる。なお, ポリウレタンに DLC 膜をコートすることにより, 摩擦係数を 1/8 に減少できることを確認している。

4. おわりに

ゴムや樹脂は, シューズソール, 防振, パッキン, グリップなどの生活用品を初め, スポーツ用品や工業用品として幅広い分野で利用されている。そもそも, 一般的にはゴムは高い摩擦係数を呈するため, ノンスリップ部材として利用されることが多い。しかし, すでに実用化された Oリングのほか, ワイパや昇降ガラス窓のシール用ゴムなどは摺動性が要求される部材である。その他の自動車部品を初め, 機械部品, OA 部品, 家電部品, モバイル電子機器部品などにおけるゴム製や樹脂製の可動部品も高い摺動性が求められている。このように, ゴムや樹脂への DLC コーティングの潜在需要はかなり大きく, 今後のビジネス展開が期待できよう。

本研究の大部分は, 修士 2 年宮川伸秀君と修士 1 年南澤

伸司君および株式会社フコク竹村恵子氏によって行われた。ここに謝意を表す。本研究は, 株式会社フコク, 伊藤光学工業株式会社, 新明和工業株式会社, スズキ財団および東海産業技術振興財団研究助成, 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」の支援を受けて行われた。

(平成 15 年 7 月 1 日受付)

文 献

- (1) S. Aisenberg, R. Chabot: "Physics of ion plating and ion beam deposition", *J. Appl. Phys.*, Vol. 42, p. 2953 (1971)
- (2) H. Vora and T. J. Moravia: "Structural investigation of thin films of diamondlike carbon", *J. Appl. Phys.*, Vol. 52, 6151 (1981)
- (3) A. Grill: "Diamond-like carbon: state of the art", *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 8, 428 (1999)
- (4) J. Robertson: "Diamond-like amorphous carbon", *Mater. Sci. Eng. R*, Vol. 37, 129 (2002)
- (5) A. H. Lettington: "Application of diamond-like carbon thin films", *Carbon*, Vol. 36, 555 (1998)
- (6) F. Z. Cui and D. J. Li: "A review of investigations on biocompatibility of diamond-like carbon and carbon nitride films", *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 131, 481 (2000)
- (7) 鈴木秀人・池永勝 編著: 事例で学ぶ DLC 成膜技術, 日刊工業新聞社(2003)
- (8) A. C. Ferrari and J. Robertson: "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", *Phys. Rev. B*, Vol. 61, 14095 (2000)
- (9) 中東孝浩: 「高分子材料へのフレキシブル DLC 膜の開発」, 事例で学ぶ DLC 成膜技術 第 9 章 pp. 111-124, 日刊工業新聞社 (2003)
- (10) 中東孝浩・三宅浩二・村上泰夫: 「DLC 膜のゴム・高分子材料への適用」, トライボロジスト, 47, 833 (2002)
- (11) 滝川浩史・武富浩一・榊原建樹: 「真空アーク蒸着を用いたダイヤモンドドライカーボン膜の生成とその表面形状」, 電学論 A, 113, 654 (1993)
- (12) Y. Taki, T. Kitagawa, and O. Takai: "Preparation of diamond-like carbon thin films by shielded arc ion plating", *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 16, 553 (1997)
- (13) H. Takikawa, K. Shinsako, and T. Sakakibara: "TiN/Ti film formation by vacuum arc deposition with droplet shield plate", *Thin Solid Films*, Vol. 316, 73 (1998)
- (14) R. Miyano, K. Kimura, K. Izumi, H. Takikawa, and T. Sakakibara: "Preparation of metal nitride and oxide thin films using shielded reactive vacuum arc deposition", *Vacuum*, Vol. 59, 159 (2000)
- (15) R. L. Boxman, D. M. Sanders, and P. J. Martin (Eds.): *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology: Fundamentals and Applications*, Noyes Publications, New Jersey (1995)
- (16) P. J. Martin, A. Bendavid, and H. Takikawa: "Ionized plasma vapor deposition and filtered arc deposition; processes, properties and applications", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 17, 2351 (1999)
- (17) H. Takikawa, K. Izumi, R. Miyano, and T. Sakakibara: "DLC thin film preparation by cathodic arc deposition with a super droplet-free system", *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 163-164, 368 (2003)
- (18) 滝川浩史・宮川伸秀・年藤淳吾・南澤伸司・松下卓史・竹村恵子・榊原建樹: 「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, 123, pp. 783-743 (2003)
- (19) H. Takikawa, N. Miyakawa, S. Minamisawa, and T. Sakakibara: "Fabrication of diamond-like carbon film on rubber by T-shape filtered-arc-deposition under the influence of various ambient gases", submitted to *Thin Solid Films*.