

DLC 膜の成膜技術とその応用

Deposition Technology and Applications of DLC Films

鈴木雅裕 M. SUZUKI 山川和芳 K. YAMAKAWA 齊藤利幸 T. SAITO

Diamond-Like Carbon (DLC) films possess good properties such as low friction, high wear resistance, high hardness, smooth surfaces, and chemical stability. DLC films have been used widely in industrial applications as protective and lubricating films for sliding parts. However, the properties of DLC films are known to depend upon the deposition methods and conditions. The JTEKT Group supplies DLC films using a plasma enhanced chemical vapor deposition (PE-CVD) method, which has the advantage of being possible to deposit on three-dimensional surfaces. This report will introduce the deposition methods, properties, and some application examples of DLC films.

Key Words: diamond-like carbon (DLC), chemical vapor deposition (CVD), deposition method, application

1. はじめに

Diamond-like Carbon (DLC) 膜は、低摩擦係数、耐摩耗性、高硬度、表面平滑性、化学的安定性などの優れた特性を有し、地球資源の有効活用や環境対策においても有望な表面処理の一つである。たとえば、安価材の表面に処理することで材料表面の特性改善が可能であり、安価材の活用範囲の拡大による資源の有効活用が可能となる。また、DLC 膜は炭素と水素から構成され、膜自体も地球環境に優しい材料である。

近年の DLC 膜の研究開発は、大学・研究機関を中心とした基礎開発のフェーズから、企業を中心とした応用開発・展開のフェーズへと大きな転換期にある。応用展開においては重要な量産技術も確立されつつあり、品質のばらつきが少ない汎用 DLC 膜が市場投入されている。ジェイテクトグループでも量産性の優れたプラズマ CVD 法による DLC 膜を量産している。DLC 膜は、成膜技術および処理条件によってさまざまな特性を引き出すことができるが、DLC 膜を使いこなすにはその成膜技術および特性の把握が必要不可欠である。本報では、DLC 膜の成膜技術を紹介するとともに、その優れた膜特性および応用例を紹介する。

2. DLC膜成膜技術

Aisenberg らは、1970 年代初頭にイオンビーム法を用いてダイヤモンドに非常によく似た性質を示す炭素膜を成膜させ、DLC の名称を初めて用いた¹⁾。近年では、DLC 膜は、アモルファス炭素膜の総称として用いられており、プラズマを用いた物理気相析出 (PVD, Physical Vapor Deposition) 法または化学気相析出 (CVD, Chemical Vapor Deposition) 法により成膜される (図 1)。これらの成膜法および処理条件は、膜組成 (sp^3 結合成分, sp^2 結合成分および水素量など) を左右し、膜特性に著しい影響を与えるため、用途に応じた膜を得るためには、これら成膜技術 (成膜法や処理条件) の把握が重要である。

DLC 膜の成膜技術としては、多くの成膜方法が知られている²⁾。特に、量産ではプラズマ CVD 法、スパッタ法、イオン化蒸着法、およびアークイオンプレATING法が採用されていることが多い。ジェイテクトグループでは、量産性に優れたプラズマ CVD 法を採用しており、本方法の詳細は後述する。一方、プラズマ CVD 法以外のスパッタ法、イオン化蒸着法およびアークイオンプレATING法は PVD 法に分類される。これらの PVD 法では成膜に方向性があるため、処理物を自公転させる必要がある。以下に各 PVD 法の概略を述べる。

スパッタ法は、イオンを固体表面に高速で衝突させて起こるスパッタリング現象を利用した成膜技術である。

DLC 膜の場合、カーボンターゲットをカソード（陰極）とし、希ガス雰囲気中で陽極との間に電圧を印加することにより成膜が行われる（図2(a)）。このとき、金属ターゲットの併用およびメタン、アセチレン、水素などの反応性ガスの混合使用により元素添加 DLC 膜とすることもできる。また、多くの場合、イオンアシスト効果の増大、密着力の向上および反応性向上などの目的で非平衡磁場を併用したスパッタ装置を用いることが多い。

イオン化蒸着法は、イオン化源（フィラメントによる熱電子励起）により生成したイオンおよびラジカルを成膜に用いる方法である（図2(b)）。負のバイアス電圧を処理物に印加することで、生成したイオンおよびラジカルを処理物に加速して衝突させて膜が得られる。そのため、この方法では他の PVD 法とは異なり固体原料ではなく、ガスを原料として用いており、炭化水素系ガスを原料とすることで DLC 膜が得られる。

アークイオンプレーティング法は、イオンプレーティング法の一つであり、ターゲットをアーク放電により蒸発およびイオン化させて成膜を行う（図2(c)）。DLC 膜を成膜する場合、グラファイトをターゲットとして用いる。本方法ではドロップレットと呼ばれる原料の塊が膜に取り込まれることが問題になることがある。近年では、成膜後の研削および磁場を併用した成膜技術によりこの問題を解決している。

上述した以外にも、DLC 膜の成膜は、PVD/CVD 複合技術、イオン注入技術を用いた Plasma Based Ion Implantation (PBII) 技術、大気圧プラズマによる成膜技術などの新しい技術を用いて行われている。

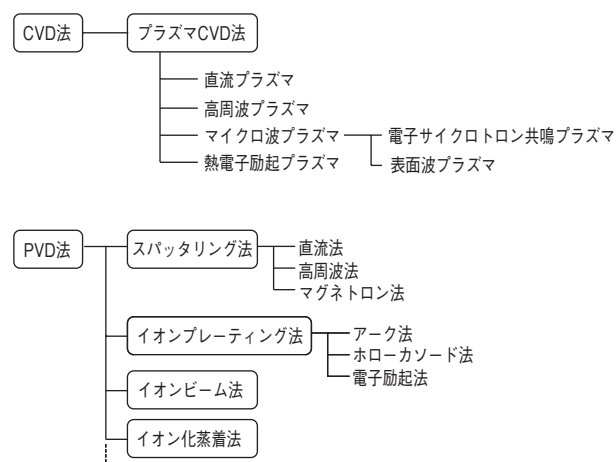


図1 プラズマを用いた成膜技術
Deposition methods using plasma technique

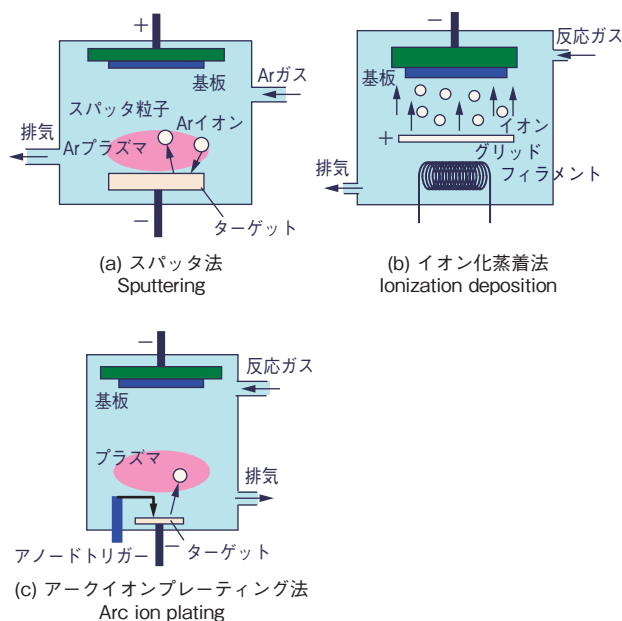


図2 成膜方法の概略図
Schematics of various deposition methods

3. プラズマCVD法による成膜

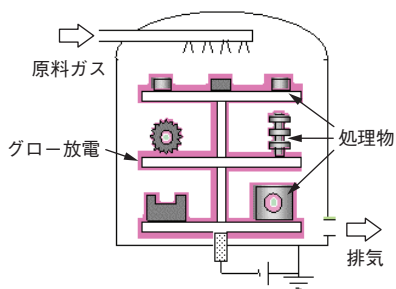
プラズマを用いるプラズマCVD法では、熱CVD法の処理温度（1000℃以上）と比較して低温条件（500℃以下）での処理が可能である。これは、プラズマ中に存在する種々の活性粒子を用いて成膜するためである。プラズマの生成には、真空下においてガスを供給した後に電極間で定期的な放電させる必要があり、プラズマCVD法は、放電のために用いる電源により直流プラズマ、高周波プラズマ、マイクロ波プラズマなどに分類される³⁾。ジェイテクトグループでは、装置構造が単純であり、つきまわり性に優れている直流プラズマCVD法を用いており、DLC膜にSiを添加したDLC-Si膜の量産展開をしている。

図3に直流プラズマCVD法の処理装置の外観および概略図を示す。直流プラズマCVD法では、陰極側で発生した電子が電界により加速され、陽極側に向かって移動中に気体原子や分子に衝突し、電離することでプラズマが生成する。一般に、直流電源により生成したプラズマは、DLC膜を処理する圧力下（数～数100Pa）では電子温度が～10⁴℃台と高温となる反面、ガス温度が数100℃程度と低温となる非平衡状態となる。この非平衡プラズマ状態では、電子が非常に高いエネルギーを有しており、電子が雰囲気中の原子や分子などに衝突し、励起（ラジカル化、イオン化）を促進することで多くの活性種が生成される。本装置では、処理物を電極に設置す

るため、処理物自体も陰極となる。プラズマの生成により、陰極側では形状に沿ってイオンが加速される領域(プラズマシース)が形成され、形状に沿って成膜が進行する。また、活性種が多く存在するため、数 $\mu\text{m}/\text{h}$ の比較的高速での成膜が可能となる。実際の量産では、膜厚および膜質の均一化、安定処理、ガスの流れ、電界分布、処理条件などに対して多くの工夫が必要となる。



(a) 外観
Apparatus

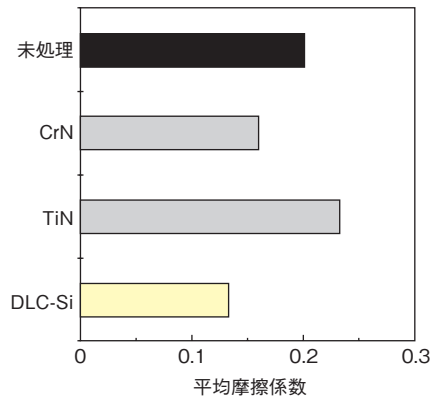


(b) 直流プラズマCVD法
Direct current plasma CVD

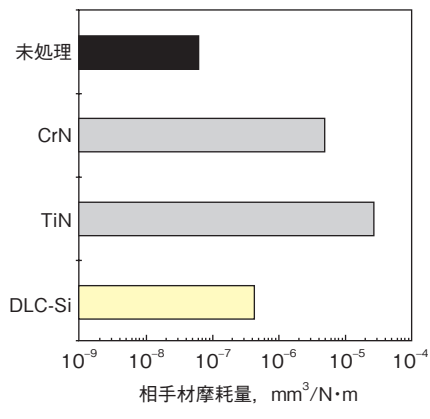
図3 直流プラズマ CVD 装置
Direct current plasma CVD apparatus

ジェイテクトグループにおいて量産展開をしている直流プラズマCVD法によるDLC-Si膜は、Siの添加による優れたトライボロジー特性を有し、高密着化技術の開発により非常に高い密着力が得られている⁴⁾。図4にボールオンプレート型回転動摩擦試験機を用いた油潤滑下における摩擦摩耗評価結果を示す。一般的な硬質膜であるCrNおよびTiNの摩擦係数は、0.2程度の未処理材と同等の値であったのに対し、DLC-Si膜の摩擦係数は0.1~0.13と低く、境界潤滑下においても優れた摩擦特性を示した(図4(a))。これら硬質膜の摩耗量は、測定限界以下であり、いずれも優れた耐摩耗性が得られたが、相手材の摩耗量は膜により異なる結果を示した。DLC-Si膜の場合、相手材の比摩耗量は $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$

$\text{N}\cdot\text{m}$ であり、相手材攻撃性が低いことが確認された(図4(b))。これに対して、CrNおよびTiNの場合、相手材の摩耗を促進し、相手材は $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ の大きな比摩耗量を示した。



(a) 平均摩擦係数
Average friction coefficient

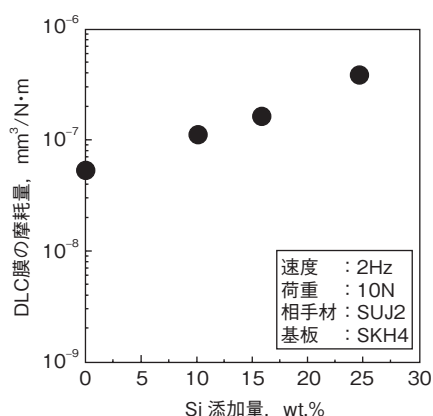


(b) 相手材の比摩耗量
Specific wear rate of mating materials

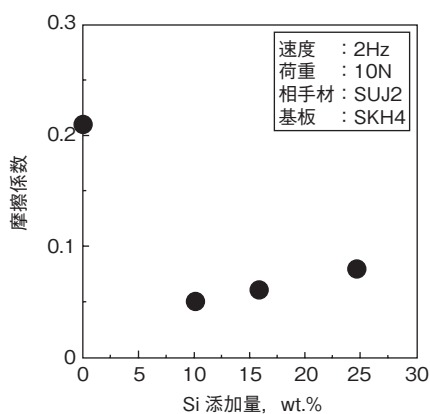
図4 DLC-Siと硬質膜のトライボロジー特性
Tribological properties of DLC-Si and hard coatings

直流プラズマCVD法によるDLC-Si膜は、膜特性および量産性ともに優れているものの、処理温度が $500 \sim 600^\circ\text{C}$ と高温処理となるため、適用材質や用途展開に制約がある。これらの課題を解決するため、ジェイテクトグループでは、プラズマCVD法の優れた量産性およびつきまわり性を確保しつつ、 200°C 以下で処理可能な成膜技術を開発してきた。プラズマ状態の制御、基板界面制御および新規中間層の開発により、低温でのプラズマCVD法によるDLC膜の成膜が可能となった。 200°C 処理で得られる膜は、膜組成を調整することにより、特性を制御することが可能である。たとえばHV1500以上の高硬度膜の場合、耐摩耗性に優れている(図5(a))⁵⁾。また、摩擦係数が0.05の潤滑用低摩擦膜など用途に応じた調整が可能である(図5(b))。現在、

次章に示す特性を活用した応用展開を推進中であるが、今後、さらなる特性改善も進めて行く。



(a) 耐摩耗性
Wear resistance



(b) 摩擦特性
Frictional property

図5 低温 DLC 膜のトライボロジー特性

Tribological properties of DLC films prepared under low temperature

表1 DLC 膜の特長
DLC film properties

特長	内容
低摩擦係数	大気中でも低摩擦係数
耐摩耗性	硬質で耐摩耗性が高い
耐食性	耐食、耐薬品性に優れる
耐凝着性	アルミ合金との凝着性が低い
撥水性	ぬれ性が低く、撥水性が高い
汚損防止性	汚れが付着しにくい
生体親和性	炭素系材料でアレルギー性がない
電気的特性	絶縁性を有する
光学特性	赤外線を透過
音響特性	弾性率が高く、音伝播性が良い
ガスバリア性	薄膜でもガス透過を防止

4. 応用例

DLC 膜は、優れたトライボロジー特性だけでなく、高硬度、化学的安定性などの多くの特性を有する(表1)⁶⁾。これらの特性は、アモルファス構造を有する DLC 膜の多様性に起因しており、成膜方法および処理条件に左右される。以下に DLC 膜特有の特性を活かした応用例について紹介する。

4.1 摩擦・摩耗特性

DLC 膜の最大の特長は、他の硬質膜では得られない低摩擦係数、耐摩耗性、相手材攻撃性の低さなどの優れたトライボロジー特性である。ジェイテクトの低温 DLC 膜も優れた摩擦・摩耗特性を示し、膜組成の調整により、目的に応じた摩擦・摩耗特性の最適化が可能である。

現在、DLC 膜は多くのしゅう動部品に適用が検討されており、自動車部品、ハードディスク部品、切断工具、刃具などに採用されている。さらに、潤滑効果が得られ難い水および海水環境下用部品においても DLC 膜の優れた特性が注目され、潤滑効果の乏しい環境下におけるしゅう動部および耐食用途への応用が期待されている。

4.2 耐食性

DLC 膜の組成は、炭素および水素から構成されているため、化学的に不活性であることが知られ、薬品などに対しても高い耐食性を有する。そのため、高価なステンレス材を DLC 処理した安価材で代替することが可能である。また、ジェイテクトの低温 DLC 膜では、ステンレスの鋭敏化以下での処理温度であるため、ステンレス材のさらなる高耐食表面化が可能である。水環境下の部品はもちろんのこと、医療、薬品関連機器、薬品配管部品などへの応用が考えられ、一部で実用化されている。ただし、成膜方法によってはピンホールが出来ることもあり、成膜方法の選定には注意が必要である。

4.3 耐凝着性

DLC 膜は、鉄系材料と比較して耐凝着性に優れており、特にアルミ材に対して凝着性が低い。この特性は DLC 膜の化学的安定性および表面平滑性が寄与しており、アルミ加工用の刃具に実用化され、潤滑が難しい深穴加工などに活用されている。また、しゅう動を伴う工

具、金型などでも低凝着性のため、洗浄サイクルを延長することが可能である（図6）⁷⁾。

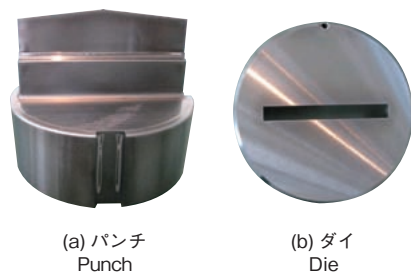


図6 切断工具
Cut-off tool

4.4 めれ性、汚損防止

DLC 膜の表面は、金属表面と比較して表面エネルギーが小さいため一般にめれ難く、汚れが付着しにくい。また、元素の添加および表面へのプラズマ暴露により表面のめれ性を制御することが可能であり、用途に応じた表面設計が可能である。特にジェイテクトの低温 DLC 膜は、膜組成を調整することにより、液体に対するめれ性を調整することが可能である。この特性は、DLC 膜の最表面の表面状態に起因しており、汚損対策および流体潤滑環境下における摩擦特性の制御など新しい用途展開が期待される。

4.5 生体親和性

DLC 膜を構成する炭素および水素は、生体親和性および抗血栓性（血小板が付着凝集しにくい）に優れているため、ステントなどの医療機器、人工血管、人工関節などの生体内部品への適用検討が進んでいる。DLC 膜の医療機器への展開は、生体内部品よりも進んでいる。たとえば、DLC 膜の生体親和性ととも到低摩擦であることから無痛注射針に適用され、また生体親和性ととも化学的安定性を有することから洗浄により再利用可能なメスフォルダの利用回数向上などに効果を発揮している。また、金属アレルギーの懸念もないことから、腕時計、ネックレスなど日用品の装飾目的にも実用化されている。

4.6 電気的特性

水素を含む DLC 膜は、高い絶縁性を有し、膜の電気抵抗値は水素量と関係することが知られている。そのため、導電性を得るために、水素量を減らすことによる抵抗値の低減、金属元素添加による導電性の付与などが検

討されている。近年では、次世代シリコン集積デバイス用の低誘電率膜として炭素系薄膜が検討されており、電子部品の使用拡大が進む中、今後の研究動向が注目される。

4.7 光学特性、放熱性

DLC 膜は、膜厚を調整することにより、可視領域から赤外領域までの光を透過することが可能であり、膜厚の増加にともない可視領域の透過性が低下する。このため、サングラス用レンズ、バーコードリーダ用ガラス、光学ガラスなどの保護膜として極薄膜の利用が検討されている。また、膜厚を数 μm 程度にすると黒色であり、熱伝導も比較的良いことから、放熱材料としての展開も期待される。

4.8 音響特性

DLC 膜は高弾性率で音伝播性が良いため、音響部品への応用も検討されている。イヤホン用スピーカ振動板は、DLC 膜が最初に実用化された例として知られている。

4.9 ガスバリア性

DLC 膜のガスバリア性では、水素原子を比較的多く含む sp^3 結合が少ない膜が有効であることが知られ、飲料用ペットボトル内面に採用されている。これは、ペットボトル内部への酸素透過を防止し、内容物の風味を長期間保持するのに寄与している。ペットボトル用の膜は、数 10 ~ 100nm 程度の膜厚であり高分子的な軟質膜である。

5. おわりに

本報では、ジェイテクトグループの DLC 膜成膜技術を中心に、膜特性および応用製品の一例を紹介した。用途ごとの要求特性を実現するためには成膜プロセスからの検討が必要であり、DLC 膜を調整することが重要である。DLC 膜の製品化において課題であったコストに関しては、成膜技術の進展や膜の普及により低下しつつある。特に信頼性および耐久性が必要とされる自動車部品に採用され始め、今後の急速な市場展開が予測される。本報が DLC 膜の製品展開の検討や用途に応じた DLC 膜の選定の参考となれば幸いである。

参考文献

- 1) S. Aisenberg and R. Chabot: Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon, J. Appl. Phys., 42, (1971)2953.
- 2) J. Robertson: Diamond-like amorphous carbon, Mat. Sci. & Eng., R37, (2002)129.
- 3) 行村 建 (編著): 放電プラズマ工学, オーム社(2008) 25.
- 4) 森 広行: NEW DIAMOND, 26, 1(2010)50.
- 5) 松尾和昭, 鈴木雅裕, 齊藤利幸: DLC 膜の摩擦摩耗特性におよぼす Si 添加量の影響, 日本トライボロジー学会予稿集 春季, (2010)93.
- 6) 齊藤秀俊, 大竹尚登, 中東孝浩: DLC ハンドブック, NTS(2006)80.
- 7) 齊藤利幸, 深見 肇, 伊関 崇, 太刀川英男: DLC-Si コーティングの板金打ち抜き工具寿命への影響, 日本トライボロジー学会予稿集 春季, (2004)299.

筆者



鈴木雅裕*
M. SUZUKI



山川和芳**
K. YAMAKAWA



齊藤利幸*
T. SAITO

* 研究開発センター 材料技術研究部 工学博士

** 研究開発センター 材料技術研究部