

「DLC 成膜とその応用」HP 版 ver.1.1

名古屋大学 大竹 尚登

1. はじめに

ここでは、DLC について簡単に説明してゆきたいと思います。ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-Like Carbon, 以下 DLC) 膜は、ダイヤモンドの sp^3 結合とグラファイトの sp^2 結合の両者を炭素原子の骨格構造としたアモルファス炭素膜です。DLC を表 sp^2 結合と sp^3 結合及び水素の三元図を用いて表したのが図 1 である。あまり水素が多いと高分子材料になってしまうので、水素は多くとも 50 原子%までで、炭素 sp^3 結合比は 20~85% をとり、作り方によって大きく異なることがわかります¹⁾。これまでの機械的応用例からみると硬さ 10GPa は必要なことから、図中にはその 10GPa の線で DLC を定義しています。ですから、私の研究室では、ラマンのピークに関係なく 10GPa の硬さを持ってはじめて DLC と呼んでおり、10GPa 以下の膜についてはアモルファスカーボン膜として区別しています。

ダイヤモンドと DLC の物理的性質を比較して表 1 に示します²⁾。DLC はダイヤモンドの 1/10~1/2 の幅広い物性値をとっていることがわかります。このように DLC の物性値の幅が大きいのは、前述のように水素含有量及び sp^3/sp^2 比により物性値が大きく変化するためです。

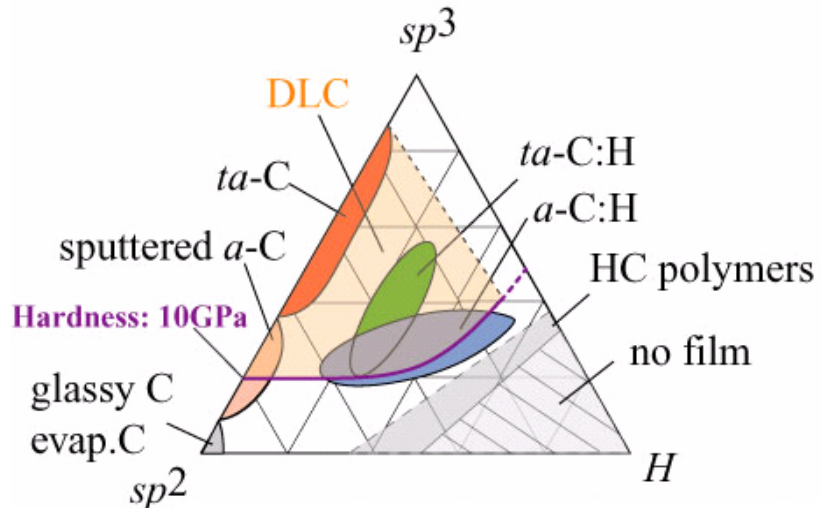


図1 アモルファス炭素膜の分類とDLCの定義
a-C:H: 水素化アモルファス炭素
ta-C: テトラヘドラル形アモルファス炭素
ta-C:H: 水素化テトラヘドラル形アモルファス炭素
sputtered a-C: スパッタアモルファス炭素膜
glassy C: グラッシーカーボン
HC polymer: 高分子状炭素
evap.C: 真空蒸着による炭素膜

さて表 1 の物性からも理解できるように、DLC 膜は高硬度、高耐摩耗性、低摩擦係数、高絶縁性、高化学安定性、高ガスバリア性、高耐焼き付き性、高生体親和性、高赤外線透過性などの特徴を持っていて、表面が平坦で 200°C 程度の低温で合成できるので、図 2 にまとめたように、電気・電子機器 (ハードディスク、ビデオテープ、集積回路など) や切削

表1 ダイヤモンドと DLC の物理的性質

	ダイヤモンド	DLC
結晶形態	立方晶	アモルファス
結合構造	sp^3	主に sp^3 , sp^2
表面形態	結晶面	平坦
密度[g/cm ³]	3.52	1.2~3.3
ヤング率[GPa]	1,050~1220	100~760
ポアソン比	0.2	0.12~0.3
硬さ [GPa]	90~100	10~80
電気伝導率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	$10^{13} \sim 10^{16}$	$10^4 \sim 10^{14}$
熱伝導率 [W/m · K]	1000	0.2~30
誘電率	5.6	8~12
光透過性	UV~IR (225nm~50 μm)	VIS~IR (約 600nm~50 μm)
光学バンドギャップ [eV]	5.47	0.8~3.0
屈折率	2.41~2.44	2.0~2.8
水素含有量 [at.%]	0	0~40

工具（ドリル，エンドミル，カミソリなど），金型（光学部品，射出成形など），自動車部品（ピストンリング，カム関連部品，クラッチ板，インジェクタなど），光学部品（レンズなど），PET ボトルの酸素バリア膜，衛生機器（水栓），レンズ・窓，装飾品など幅広く応用され始めています³⁴⁾。とりわけ，各種硬質膜の中でも 10GPa 以上の高い硬度を持っているので，優れた耐摩耗性と低い摩擦係数を示し，機械部品の保護膜として需要が加速度的に増大しています。

DLC の市場規模は 2003 年の統計で約 37.5 億円であり，年率 30%程度で伸びていると言われていますが，これらは表に出ている数字であって，実際にはこの数字よりかなり大きい規模と考えられています。DLC コーティングを内製で行っている企業が多いからです。さらに最近では，自動車用の量産部品としても実用化しています。インジェクタ等では以前から DLC が用いられていましたが，ここ 3 年間で適用範囲が大幅に拡大しています。代表例のひとつは電磁クラッチ板へのコーティングで⁵⁾，DLC をコーティングすることにより，油中での摩擦係数が DLC コーティングにより高くなること及び滑り速度の増加により摩擦係数が増加することを利用した点でユニークな応用です。またエンジン部品としては，カムフォロワへの応用があります。これは，DOHC エンジンのカムが吸排気バルブを押す極めて重要な摺動部であって，このような箇所に DLC が実用化されたことは注目です⁶⁾。さらにロータリーエンジンの部品にも DLC が採用されています⁷⁾。

以上のように，DLC 膜は既に実用材料で，機械部品の摩擦損失の低減と長寿命化の観点から環境調和形社会の実現へのひとつのキーテクノロジーになりつつあります。しかし，DLC のさらなる用途拡大と発展のためには，いくつかの課題を解決してゆく必要があります。具体的には，①付着力の強化と安定化，②残留応力の最適化，③三次元微細形状表面への合成，④厚膜化・薄膜

化, ⑤硬質化・高じん性化, ⑥軟質基体への合成, ⑦生体親和性の確認, ⑧大気圧合成, ⑨機能の複合化と新機能の発現でしょう。



図2 DLCの特徴と応用の概観図

2. DLCのつくりかた

2.1 成膜方法と分類

DLCは最初に述べたように、炭とダイヤモンドと水素が合わさったものです。DLC膜の製造法の概念図を図3に示します。固体原料の場合も気体原料の場合もこの図に含まれています。DLCはメタンなどの含炭素気体またはグラファイトなどの固体原料から合成されます。これらの原料に放電などでエネルギーを与えて炭素を含む正イオンを生成させ、このイオンを電界で加速して陰極基板上に供給することにより、基板上にDLC膜が生成します。従って、DLC膜の合成はイオンプロセスであると言って良いです。ダイヤモンドがCH₃, Hなどの中性ラジカルプロセスであるのと対照的で、ダイヤモンドの出来損ないがDLCの訳ではなくて、両者の合成条件は大きく異なっているのです。私自身もダイヤモンドの研究をやっていたときは、DLCはダイヤモンド合成に失敗したときに出来るものと思っていましたので、あまり大きなことは言えません。ダイヤモンド合成時の基板温度は800~1000℃ですが、DLC合成時の基板温度

は、DLC では通常は室温～200℃で高くても 500℃であり、ダイヤモンドと比較して低いのが特徴です。DLC はイオンが存在しないと生成しませんが、プラズマ CVD 法やスパッタリング法による DLC 成膜ではイオンのほかに中性ラジカルやクラスターも成膜に寄与していると考えられ、基板に到達するイオンとラジカルとの比が DLC の合成速度や膜質に影響を及ぼしています。

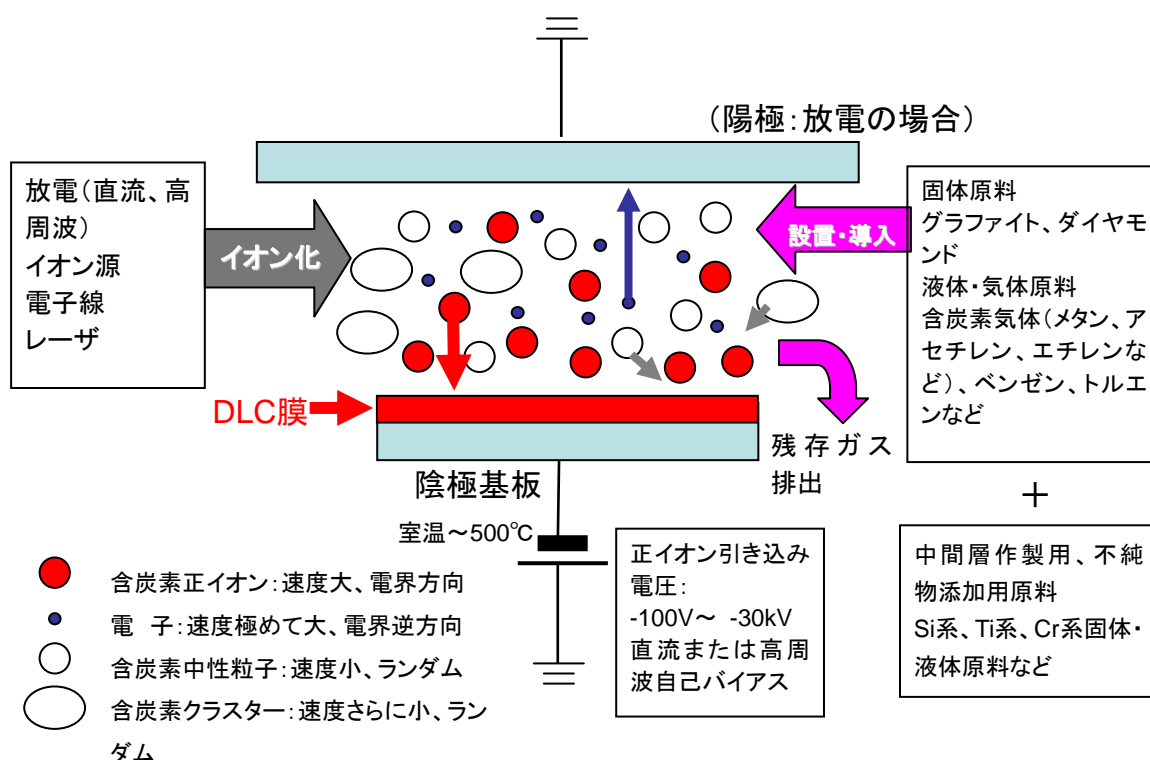


図3 DLC膜の合成法の概念図

DLC 成膜は、

- ① 室温付近の低温で合成できる。
- ② 合成する基板（被膜材料）の種類が多く、非耐熱性のプラスチックなどにもコーティングが可能である。
- ③ 大面積、また三次元的に複雑な形状に作製することが容易である。
- ④ コーティングしても表面粗さが変化しない。

などの工業化に有利な点があるために、さまざまな製品に応用展開されてきています。

また、DLC は、ほぼ全てが真空容器中で製造されており、炭素源の違いより大きく以下の二つの方式に類別されます。

- ① 高真空中で固体炭素源からスパッタリングや電子ビーム蒸着、陰極アーク放電、レーザーアブレーションを利用して合成する方法。
- ② 低真空中で炭化水素ガス(C₂H₂, CH₄, C₆H₆などを)プラズマ放電によりイオン化し、

炭化水素イオンを基板に印加した負バイアス電圧により加速衝突させることにより合成する方法。

①を物理気相合成法（PVD法）による合成，②を化学気相合成法（CVD法）による合成と分類します。PVD法では炭素のみからなる膜の合成が可能なのに対して，CVD法では必ず水素が膜中に含まれます。CVD法により合成されたDLC膜の水素量は合成方法により15～50at.%の範囲内で大きく異なり，DCプラズマCVD，RFプラズマCVDでは30～45at.%です。因みに名大でパルスプラズマで合成しているDLCは sp^3 結合比が約40%で，水素が20～25atm.%はいつているDLCです。

DLC膜の合成法にはPVD法，CVD法それぞれに種々の方法が存在し，さらに原料による違いも大きいことから，コーティングされるDLC膜は合成法により異なった特徴を有すると言えます。以下に代表的なDLC膜の合成法を述べます。

2.2 イオンビーム蒸着(Ion beam deposition)法

イオンビームの応用は様々な分野で積極的に行われており，使用されるイオンエネルギーの幅も広く，物質合成だけでなくイオン注入やナノ加工などに多く用いられています。DLC膜の合成の歴史ではS.Aisenbergの合成実験⁸⁾でも登場したように，古くからイオンビーム蒸着法は利用されており，成膜に利用されるイオンのエネルギーレベルはイオンビームとしては一般的に低く数百eV以下です。量産型の装置としては一般的ではありませんが，質量分離などが可能でイオン種を選択性があることから，研究レベルで用いられています。イオンビーム源としては，図4に示すKaufman型のイオン源が

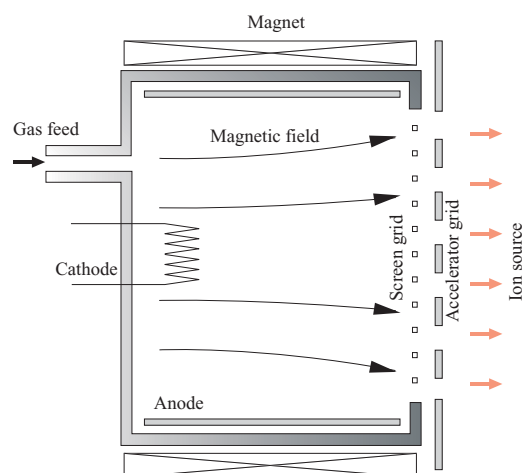


図4 イオンビーム蒸着法で用いられるKaufman型イオンビーム源

良く用いられます。AISTのYamamotoは，質量分離の可能なイオンビームを用いて炭素イオンのエネルギーと生成DLC膜の sp^3/sp^2 結合比との関係を調べ，図5に示すように，イオンエネルギーが80～100eVのときに sp^3 が84%と最も高い値を示すことを明らかにしています⁹⁾。またこのときのDLC膜の硬さは80GPaと報告されています。ダイヤモンドが100GPa程度ですので，極めて硬いアモルファス膜であることがわかります。

2. 3 アークイオンプレーティング(Arc Ion Plating)法

真空雰囲気中でカソードとアノードの間で真空アーク放電を起こし、原料となるグラファイトターゲット表面から材料を蒸発、イオン化して負のバイアスを印加した基板にイオンを衝突させる方法です。真空アーク放電では、カソード表面上にミクロン単位のアークスポットと呼ばれるアークの起点が発生します。このアークスポットの影響で、本方法ではドロップレット(数十原子以上が集まったクラスター)が生じやすく、これを低減する方策が必要となります。最

近では、ドロップレットを気にせずに後で研磨する方法もあるようです。合成される DLC 膜は、水素濃度が低く高硬度を有します。

ハードディスクなどへの応用では膜厚が 10nm を切

るので、やはりドロップレットは嫌われます。ドロップレットを低減させた装置として、フィルタードカソードティックバキュームアーク(Filtered Cathodic Vacuum Arc)^{10) 11)} 装置が広く知られています。アノードからグラファイトターゲット(カソード)に対しアーク放電が生じ、炭素プラズマを作り出します。この時に数~数十 μm のパーティクル、そして原子・分子・荷電粒子が発生しますが、ここから電磁氣的空間フィルターにより高エネルギーのイオン化された炭素のみを抽出する。イオン化された炭素をスキャニングし基材上に一様な DLC 膜を形成します。基板にバイアスをつけることによりイオン粒子のエネルギー

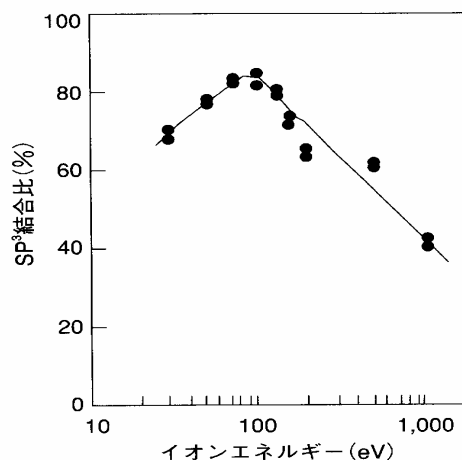


図5 DLC中のsp³結合比とイオンエネルギーの関係⁹⁾

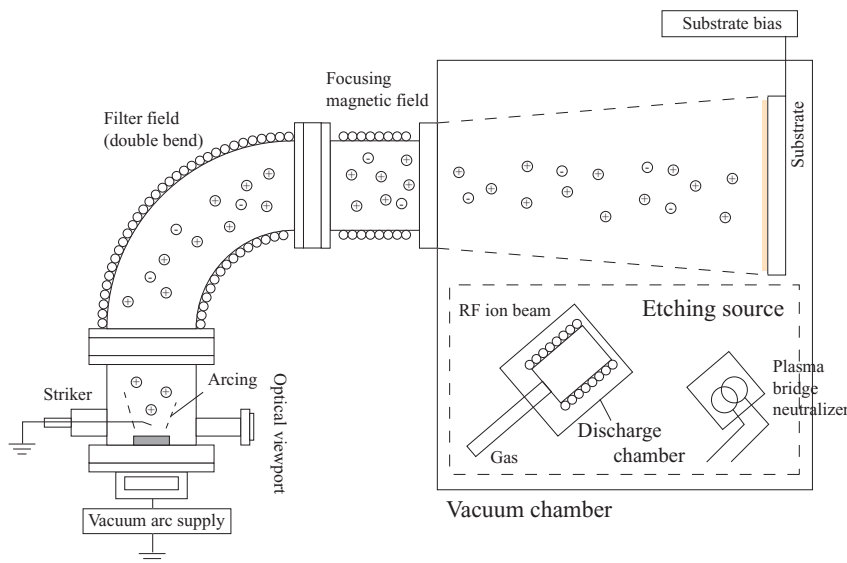


図6 フィルタードカソードティックアーク(FCA)法による DLC の合成

ーレベルを可変にすることができます。FCVA方式では固体である陰極の蒸発物質によってプラズマを形成するため、放電の発生及び維持のためのガスを導入する必要はなく、カソード材料から発生する数～数十 μm のパーティクル等の膜への付着が低減されるために、膜質が低下を防止することができます。さらに、パーティクルを排除する為の電磁氣的空間フィルターによるベンドをダブルベンド（2回曲げることです。図6では1回しか曲がっていないように見えますが、画面奥方向にもう1回曲がっています）にすることにより、膜中のドロップレットを大幅に低減した装置¹²⁾¹³⁾（図6）やTakikawaらのT字型のダクトを採用した装置¹⁴⁾など改良を加えられています。応用の代表的事例としては、非常に高硬度な膜が得られることから、前述したとおりハードディスクの保護膜コーティング装置として用いられています。

2. 4 スパッタリング(Sputtering)法

スパッタリング法では、原料をグラファイト固体ターゲットとしスパッタガスとしてArなどを用いてターゲットをスパッタリングし、この時にターゲットから放出されるスパッタ粒子を基材上に堆積させる方法です（スパッタ機構は熱蒸発機構か？運動量転移機構か？）。磁場を援用する場合が多く、ターゲットの電極にはマグネトロンが用いられることが多いです。これは、電子にサイクロイド運動をさせて、低圧力でも電子密度を高くするためです。また、これに類似した固体ターゲットを原料とした合成法に、レーザによりターゲットを蒸発させるレーザアブレーション(Laser ablation)法¹⁵⁾があります。アブレーションは爆着と訳されることもありますが、実際にはレーザの $h\nu$ で結合を切るのと熱蒸発の両方が関与しているようです。

スパッタリングでは、他のイオンプロセスとは異なり、基材に到達する炭素原子のエネルギーレベルは低く、このままでは比較的軟質な炭素膜となってしまうことが多いです。そこでさらにイオンによるボンバードメント効果を付与したのがアンバランスドマグネトロンスパッタリング(Unbalanced Magnetron Sputtering: UBM)法です¹⁶⁾。この方法については多くの説明が他のホームページにありますので、説明は譲ります。

2. 5 プラズマCVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)法

プラズマCVD法は、これまでに紹介してきたPVD法と異なり、炭化水素のガスからDLCを合成する方法です。これはイオンビーム蒸着法と同様に古くから利用されている方法です。真空容器内にDLC膜の原料となるメタンやアセチレンのような炭化水素ガスを導入して、カソードに電圧を印加してガスをプラズマ化させ、炭化水素ガスを分解します。さらに基板に負のバイアス電圧を印加することで、分解された炭素イオンにエネルギーを与えて基材に衝突させます。もしくは基板自体に電圧を印加することでプラズマ化しセルフバイアスで成膜します。原料ガスにはメタンやアセチレンなどが広く用いられ、一般的には基材温度200 $^{\circ}\text{C}$ 以下、膜中の水素濃度30-45%の比較的低硬度のDLC膜が合成されま

す。膜は平滑で絶縁物にも成膜が可能です。

特に電源に特徴がある場合が多く、一般的には直流¹⁷⁾、高周波(13.56MHz)¹⁸⁾¹⁹⁾、パルス電源が用いられます。このうち高周波やパルス電源を使用して基材をバイアスすることにより絶縁体基板にもコーティングが可能です。特に数 kV の高電圧パルス電源を用いた場合にはプラズマソースイオン注入(PBII)のような数十 kV と高電圧でなくとも、密着力の向上が期待できます。また、応用的な装置としては熱陰極 PIG (ペニング真空計の放電と同じ)プラズマガンを使用したプラズマ CVD 装置²⁰⁾が挙げられます。PIG ガンによりリモートでプラズマを発生させて、基板バイアスをパルス電源により印加することで、プラズマ密度の制御を PIG ガン出力で基板への入射イオンエネルギーを基板バイアスで独立にコントロールすることで膜質を制御できます。

さて、パルスプラズマ CVD 法は、大きく RF パルスプラズマ CVD 法と DC パルスプラズマ CVD 法に分類できる。RF パルスプラズマ CVD 法では、3次元形状への着き回り性を重視して、パルスプラズマ CVD にプラズマイオン注入技術²¹⁾²²⁾を導入した複合プロセス (Plasma Based Ion Implantation: PBII) によって DLC の合成例も報告されています。なお、このプロセスではパルスプラズマを発生する RF パルスとイオン注入を行う負の高電圧パルスとを重畳する方法をとっています。一方、DC パルスプラズマ CVD 法でもマイクロ秒オーダーでのパルスプラズマ CVD 法で、複雑形状の金型への応用例があります²³⁾。

2. 6 プラズマ CVD 法による大気圧 DLC 合成

プラズマ CVD 法により、準大気圧²⁴⁾²⁵⁾及び大気圧下²⁶⁾での DLC 合成も行われています。大気圧のような高圧下で DLC を合成するためには、①大気圧下で高密度にイオンを生成させる。②生成イオンを高電界で基板に引き込む。③しかもアーク放電を生じさせない必要があります。誘電体バリア放電では①及び②の条件が成立せず、アーク放電は③の条件が成立しません。合成の鍵は、極めて短いパルスを用いることです。すなわち、SI サイリスタ電源²⁷⁾により 1 μ s 以下の直流単パルスを高い

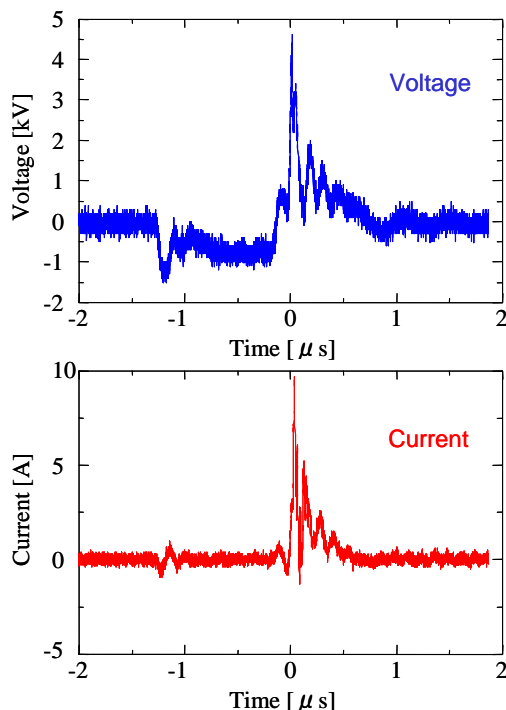


図7 ナノパルス電源を用いて 26.7kPa で生成された放電の電圧電流波形

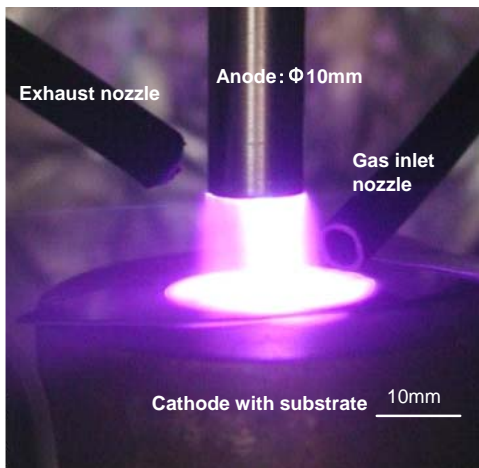


図8 26.7kPa (200Torr) で DLC 合成時のナノパルスプラズマの写真

立ち上がり時間で供給することで、上述の条件を満たすことが出来ます。この電源の、発振周波数1kHz、圧力26.7kPa(200Torr)での電圧電流波形を図7に示します。半値幅約90nsec、電圧立ち上がり速度は65.7V/nsecと非常に短く立ち上がりの急峻なパルスであることがわかります。DLC膜合成の様子を図8に示す。図の上方のステンレス棒が陽極で、+5kVの電圧が180ns程度の短時間印加されており、接地電位のシリコン基板上に膜が合成されていることがわかります。

マイクロパルスプラズマCVD法では、通常グロー放電が観察されますが、図のようにナノパルスプラズマCVD法では、電極間にストリーマ放電が発生していて、さらに陰極側の放電部の直径は約20mm程度であるのが観察できます。図9に生成された膜のラマンスペクトルを示します。1580cm⁻¹付近

のG (Graphitic) バンドと1350cm⁻¹付近のD (Disordered) バンドとからなる、2つのブロードなピークからなっていることから、合成された膜がDLC膜であることがわかります。合成した膜の外観および断面のSEM写真を図10に示します。合成されたDLC膜は少なくとも15mmの範囲に渡って干渉縞がなく、ほぼ均一な膜厚が得られています。ここでSiウエハ上に成膜されたDLC膜の直径は約20mmとストリーマ放電の生成領域とほぼ一致し

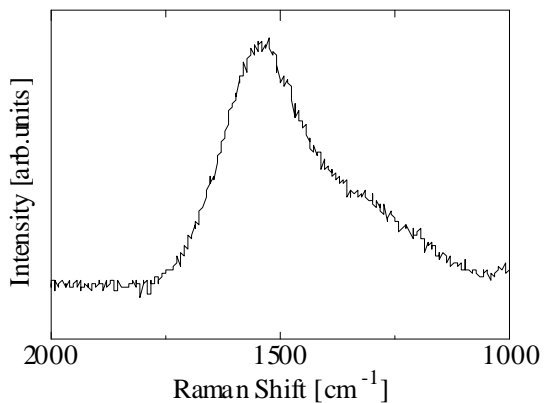
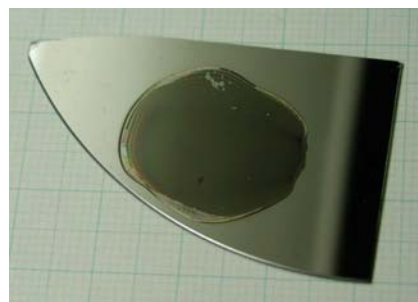
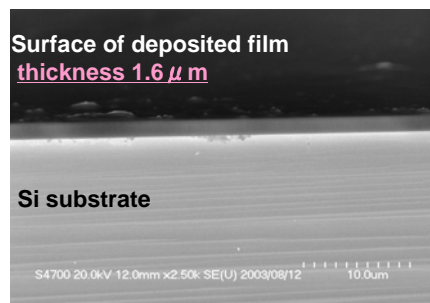


図9 26.7kPa (200Torr) でナノパルスプラズマCVD法により合成されたDLC膜のラマンスペクトル



(a) 外観写真 20 mm



(b) 断面のSEM写真

図10 26.7kPa (200Torr) でナノパルスプラズマCVD法により合成されたDLC膜の外観と断面写真

ています。また、SEM 観察及び段差計測より膜厚は約1.6 μm です。以上の結果より、準大気圧条件下でのDLC 成膜レートは1.6 $\mu\text{m}/\text{h}$ です。一方、低圧条件下¹⁰⁾でのナノパルスプラズマCVDによるDLCの合成速度は、同じ1kHzの周波数で0.21 $\mu\text{m}/\text{h}$ でしたので、準大気圧合成では約8倍の合成速度が得られていることがわかります。DLC 膜のAFM 観察の結果より、表面粗さは通常のDLC 膜と同等

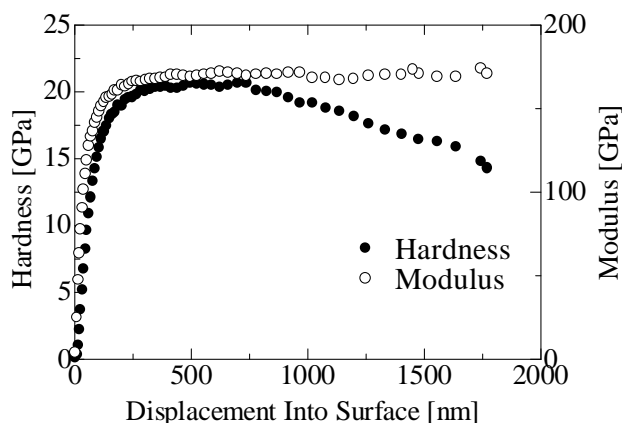


図1 1 26.7kPa (200Torr) でナノパルスプラズマ CVD 法により合成された DLC 膜の硬さ及びヤング率

の0.07nmRa であり、きわめて平滑な膜です。これはDLCの応用としては重要な点です。次にナノインデントによる硬さ及び弾性率の測定結果を図11に示します。図より、硬さは20.8GPaと高硬度であることがわかります。750nm より深い位置の硬度が低下しているのは徐々にSi 基板の硬度に近づいているためです。また、弾性率は170GPaであり、一般的なDLC 膜と同程度の値が得られていることがわかります。基板温度の上昇が心配されますが、このナノパルスプラズマCVD 法では、10min の成膜直後の基板温度は30 $^{\circ}\text{C}$ 以下と低温でした。温度の上昇しない理由として、ナパルスの半値幅が90nsec、発振周波数が1kHzの時、そのデューティ比が0.009%とマイクロパルスに比べて2桁小さいことや、大量のガスを吹き付けることによる冷却効果が考えられます。

現在ではすでに大気圧下での成膜や中間層を挟んだ合成なども出来るようになっていきます。研究成果については論文を御覧ください。

<http://jjap.ipap.jp/link?JJAP/44/L1573/pdf>

2. 7 イオン化蒸着(Ionized Evaporation)法²⁸⁾²⁹⁾

この方法は、高真空中のアーク放電プラズマで炭化水素ガスを分解し、プラズマ中イオンや励起分子を電氣的に加速し、基板に衝突させ成膜する方法です。イオンの量とエネルギーを自由にコントロールできるので、制御性良く薄膜を作ることができ、従来の真空蒸着法に比較し、

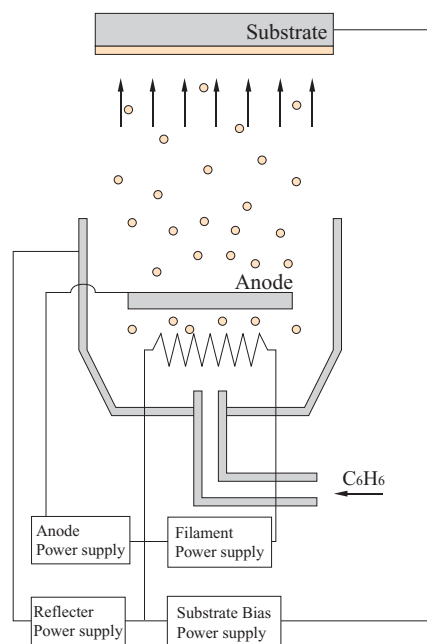


図1 2 イオン化蒸着法による DLC の合成

高エネルギーの粒子で成膜できます。代表的な方法を図 13 に示します。炭化水素ガスとして気化したベンゼンを用い、プラズマ源として熱フィラメントとアノードとリフレクターの 3 極構造からなっています。通常は-1kV 程度の直流バイアスを基板に印加し、成膜温度は 100-200°C です。水素含有量は、15atm% 程度で、CVD 法による DLC 膜としては低い値なのが特徴です。また、イオン源を並べることで大きい物にも成膜が出来ます。

2. 8 その他複合的合成法

ホローカソード放電 (Hollow Cathode Discharge: HCD) 法の概略図を図 13 に示します³⁰⁾。Ar を駆動ガスとしてホローカソードと下部のるつぼ間で放電を発生させ、イオンプレーティングで TiN 系の膜を形成させ、さらにその上に Ti-DLC, DLC を直流プラズマ CVD で堆積させることにより複合膜を形成されるものです。厚膜化が容易、じん性が高い等のハイブリッド膜の特徴を生かして工具等への応用が進んでいます。プラズマブースター法と呼ばれる方法もあります³¹⁾。磁界併用と思われる高密度プラズマによるスパッタリングにより HCD 法と同様に TiN, CrN 等の下地を形成して、その上に DLC を合成します。通常は中間層・傾斜層を挟む。DLC の厚さは 2 μ m 程度であり、ひげそりの刃等に应用されています。

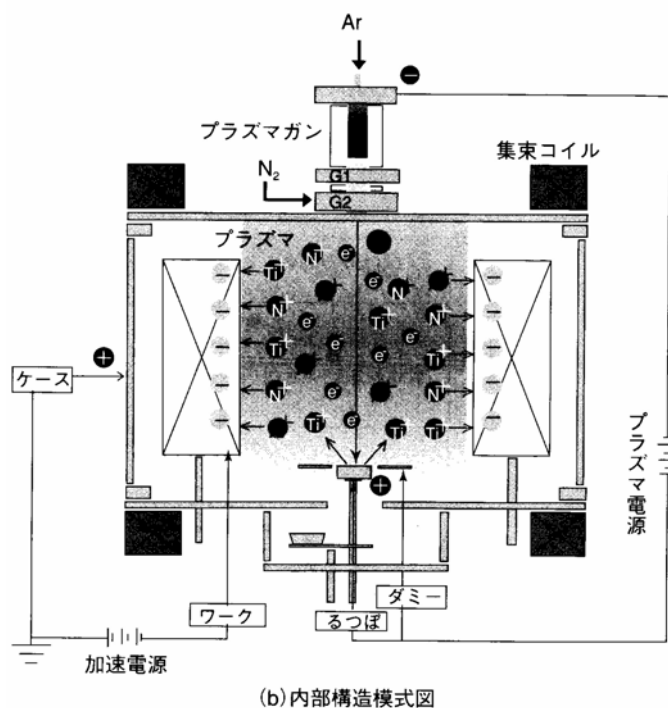


図 13 HCD 法による TiN/DLC 膜合成の概略図³⁰⁾

3. DLC の機能複合化

第 1 章で述べた通り、DLC 自身すでに多くの優れた特徴を有していますが、さらに DLC に他機能を付与できれば、表面処理材料として材の魅力はさらに増すこととなり、将来のマーケット拡大に寄与すると考えられます。DLC に機能を付与するためには他材料とハイブリッド化するプロセスが不可欠です。

ハイブリッド化のひとつの方法は、他元素・化合物を DLC 内に取り込ませる第三物質添

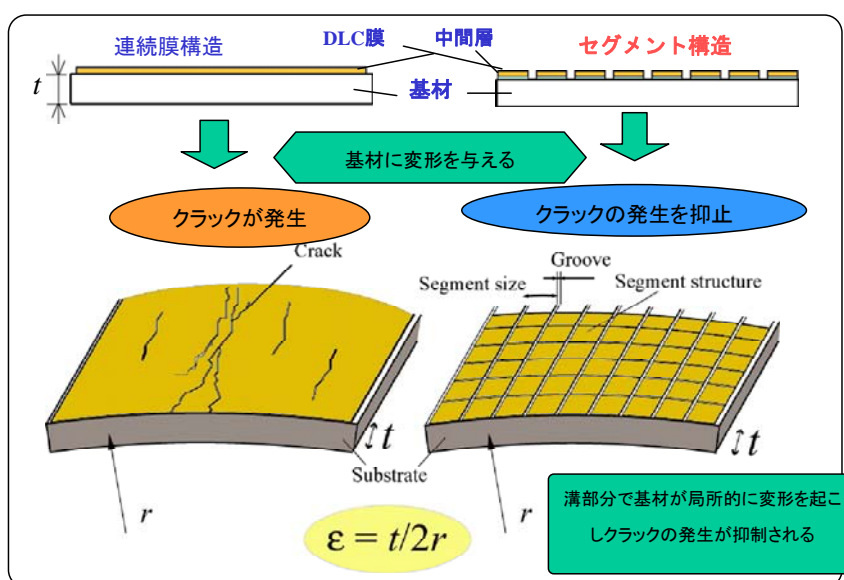
加法です。ここでは基材、DLC と異なる観点から第三物質と呼んでいます。この複合化の例としてはフッ素原子を膜中（主に膜表面）に導入することによって撥水性を発現させる方法が挙げられます³²⁾。また、主に金属原子を導入することで、通常 GPa オーダである DLC 内の圧縮の内部応力を低減させ、耐摩耗性能を向上させる方法も第三物質添加法に分類できると思います。多くの元素が DLC への添加元素として試みられていますが³³⁾、Si、W、Cr、Ti が最も良く用いられています。多くの例では中間層から組成を傾斜させて DLC 層に繋げています。例えば基板→WC-C→DLC や窒化処理基板→Si-C→DLC-Si といった具合です。また DLC 層中に厚さ方向にサイクリックに第三物質濃度を変化させる例もあります。

なお、基材と DLC の間に Si を入れることは、付着力の向上に役立ちます。Si を入れたときの界面については、以下の論文を御覧ください。

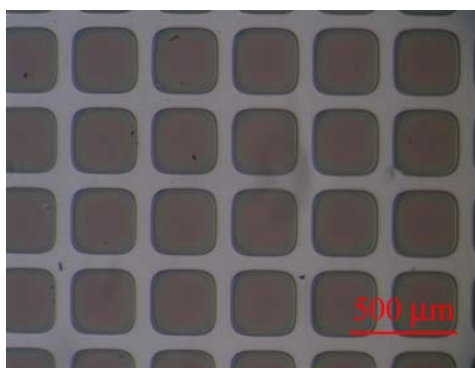
<http://apex.ipap.jp/link?APEX/1/035002/pdf>

ハイブリッド化の第2の方法は DLC と第三物質とを積層させる方法です。ナノダイヤモンドと DLC を積層させたり³⁴⁾、TiC と DLC を積層させたりする方法³⁵⁾等があります。積層の方向は膜厚方向のみとは限りません。私たちの開発したセグメント構造 DLC は、横方向に見て DLC と第三物質を積層させた構造である³⁶⁾³⁷⁾。この方法による機能の複合化の実例を簡単に紹介しましょう。

セグメント構造 DLC は、図 14 に示すように基盤の目のように DLC 膜を離散化したものです。これは、DLC 膜を合成する時にメッシュ



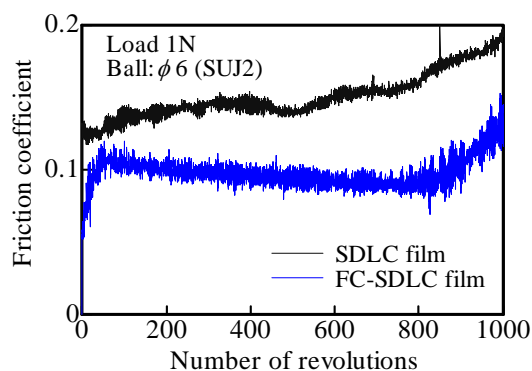
(a)セグメント構造 DLC の概念図



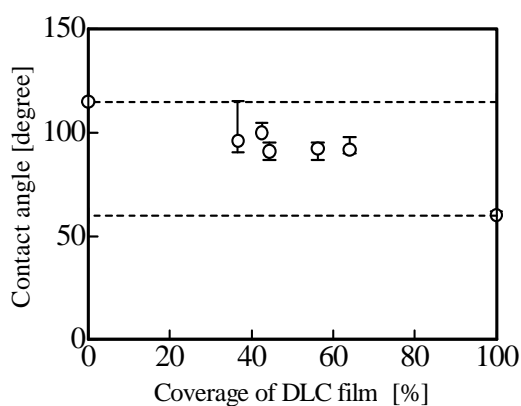
(b)セグメント構造 DLC の光学顕微鏡写真

図 14 セグメント構造 DLC 膜

のマスクを掛けておくことでつくりことができます。溝部を有するのが特徴で³⁶⁾、基材の変形時にひずみを吸収することで DLC 膜の破壊を抑制する効果があったり、溝部にデブリ（摩耗粉）をトラップすることでアブレシブ摩耗を抑制したりする効果があるのです。同時にこの溝部に第三物質を添加できます。市販のスプレーを用いてフッ素樹脂を添加すると³⁷⁾、**図 15**に示すように摩擦係数が DLC のみの場合と比較して顕著に低く、かつ静的水滴接触角が 100° 程度の撥水性を有するハイブリッド DLC 膜を簡単に形成することができます。低摩擦係数の状態は、セグメント溝のフッ素樹脂が徐々に海面に供給されてなくなるまで、長時間維持されます。フッ素樹脂に限らず、DLC と他材料との組み合わせは無制限である点がこのセグメント構造の特徴になっています。



(a) ボールオンディスク試験結果



(b) 静的水滴接触角測定結果

図 15 セグメント構造 DLC と溝部にフッ素樹脂を導入したハイブリッドセグメント構造 DLC のボールオンディスク試験結果及び静的水滴接触角測定結果

4. まとめ

最後までお読みいただきありがとうございます。

うございました。さて、DLC の今後の技術展開として期待されるのは、まずは前述のトライボ応用の拡大でしょう。環境調和型の製品を設計する際に DLC の低摩擦と炭素材料ならではの低環境負荷性能は重要な設計ファクターとなります。新たな展開として注目されるのは、合成法としては大気圧合成、低コスト合成、利用先としては化学・生体・医療機器への応用でしょう。大気圧成膜は大きいコストダウンとインラインコーティングを可能とする点が魅力であり、また高生体親和性と耐摩耗性を併せ持った DLC を生体内で利用する医療機器や人工関節等に利用するのは魅力的なアイデアです。また、機械的特性と化学的特性を併せ持った DLC 膜を安定につくことも近々のホットな話題です。

DLC は今後低環境負荷でかつ低摩擦、耐摩耗を実現する環境調和型材料としてますます発展するものと期待しています。

今後 DLC 特集第 2 弾、第 3 弾の掲載を予定しています。

謝辞

本 HP の執筆に際しご助言をいただいた元東工大の青木佑一博士及び足立雄介氏，日本ガイシ(株)の近藤好正博士及び齋藤隆雄博士，(株)iMott の松尾 誠氏及び岩本喜直氏に謝意を表します。

参考文献

- 1) A. C. Ferrari, J. Robertson: *Phys.Rev.***B61**(2000) 14095.
- 2) 大竹尚登. 青木佑一, 近藤好正: *ダイヤモンド技術総覧*, NGT出版(2007)125.
- 3) 齋藤秀俊: *DLC 膜ハンドブック*, NTS 出版(2006)
- 4) 大竹尚登: *DLC の応用技術*, シーエムシー出版(2007).
- 5) 太刀川英男, 森 広行, 中西和之, 長谷川英雄, 舟木義行: *まてりあ*, **44,3**(2005)245.
- 6) M. Kano, Y. Yasuda, Y.Mabuchi, J. Ye, S. Konishi: *Transient Processes in Tribology*, **43**,(2004) 689
- 7) 中谷達行, 岡本圭司, 安藤 悟, 鷺見智夫: *ニューダイヤモンド*, **79**(2005)36.
- 8) S. Aisenberg and R. Chabot: *J. Appl. Phys.* **42**, (1971) 2953.
- 9) K. Yamamoto, T. Watanabe, K. Wazumi, F. Kokai, Y. Koga and S. Fujiwara: *Diamond Relat. Mater.*, **10**(2001)895.
- 10) D.R.McKenzie, D.Muller, S.A.Pailthorpe, *Phys. Rev. Lett.*, **67**,(1991), 773
- 11) P.J.Fallon, V.S.Veerasingam, C.A.Davis, J.Robertson, G.Amaratunga, W.I.Milne, J.Koskinen, *Phys. Rev. B*,**48**, (1993), 4777
- 12) Nanofilm Technologies International Pte. Ltd.,
<http://www.nanofilm.com.sg/eng/index.htm>
- 13) Shi Xu, L.K.Cheah, B.K.Tay, *Thin Solid Films*, **312**, **1-2**, (1998), 160
- 14) H.Takikawa, N.Miyakawa, S.Minamisawa, T.Sakakibara, *Thin Solid Films*, **457**, (2004), 143
- 15) M.Okoshi, S.Higuchi, M.Hanabusa, *J. Appl. Phys.*, **86**, **3**, (1999), 1177
- 16) 赤理孝一郎: *DLC 膜ハンドブック*, NTS 出版(2006)63.
- 17) H. Mori, H. Tachikawa: *Surf. Coat. Technol.*,**149** (2002)225.
- 18) L.Martini,A.Raveh,D.Boutard,S.Houle,D.Poitras,N.Vella,M.R.Wertheimer:*Dia. Relat. Mater.*,**2**, (1993)673.
- 19) オンワード技研: <http://www.isico.or.jp/research/detail/013.html>
- 20) 神港精機株式会社 H.P., <http://www.shinko-seiki.com/>
- 21) Y. Nishimura, A. Chayahara, Y.Hirono and M. Yatsuzuka: *Surf. Coat. Technol.*, **156**, (2002)50.

- 22) S. Miyagawa, S. Nakao, K. Saitoh, K. Baba and Y. Miyagawa: *Surf. Coat. Technol.*, **128-129**, (2000)260.
- 23) X.D. Yang, T. Kuroda, Y. Nakamura, Y. Kondo, N. Ohtake: *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 12(2002) 145
- 24) N. Ohtake, T. Saito, Y. Kondo, S. Hosono, Y. Nakamura, Y. Imanishi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43,11A**, (2004). L1406
- 25) 近藤好正, 齊藤隆雄, 齊藤雅典, 寺澤達也, 大竹尚登, 精密工学会誌, **71, 12**, (2005), 1548.
- 26) Y. Kondo, T. Saito, T. Terazawa, M.Saito, N.Ohtake, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44, 52**, (2005), L1573.
- 27) J. Nishizawa, T. Terasaki, and J. Shibata: *IEEE Trans. ED-22*, April(1975)185.
- 28) C.Weissmantel:*J. Vac.Sci. Technol.*,**A3,6**, (1985)2384.
- 29) 西口 晃 : DLC 膜ハンドブック, NTS 出版(2006)49.
- 30) 安岡 学:プラズマ・イオンビーム応用とナノテクノロジー, CMC 出版, (2002)101.
- 31) 熊谷 泰 : 機械設計 48(2004)220.
- 32) T. Nakamura, T. Ohana, M. Suzuki, M. Ishihara, A. Tanaka, Y. Koga: *Diamond & Related Materials* **14** (2005) 1019.
- 33) 大竹尚登 : トライボロジスト **46,7** (2001) 534.
- 34) 栗津 薫, 安井治之, 池永訓昭, 川島丈志, 長谷川祐史, 作道訓之: ニューダイヤモンド, **76**(2005) 28
- 35) W. J. Yang, T. Sekino, J.-W. Yoon, K. B. Shim, K. Niihara and K. H. Auh: *Key Eng. Mater.*, **317-318**(2006) 385.
- 36) Y. Aoki and N. Ohtake: *Tribology International* **37** (2004) 941.
- 37) 青木佑一, 足立雄介, 村上碩哉, 大竹尚登 : 日本機械学会論文集 (C 編) **73, 728**(2007)1230

EOF

Since 2008, Naoto OHTAKE all rights reserved