

湿度制御環境での DLC 膜と撥水性 ICF の摩擦摩耗特性

ナノテック株式会社

1. はじめに

DLC (Diamond like Carbon : ダイヤモンドライクカーボン) は、炭素が主な原料のカーボン膜の一種で低摩擦性と高硬度を特徴とする。この DLC の低摩擦や低凝着性を利用することで産業活用が飛躍的に広がっている。たとえば、半導体製造ライン、自動車製造ラインへの導入、家電、IT 機器等への応用が挙げられる。近年は、さらに医療関連材料や半導体等への応用も広がっている。DLC 膜の構造は、長距離秩序を持たないアモルファス薄膜であり、短距離秩序として σ 結合 (sp^3 混成軌道) と π 結合 (sp^2 混成軌道) が混在し、水素や他元素が含有している場合もある。このような構造や水素含有量の違いによって、機械的・電氣的・光学的特性は大きく変化することが知られている⁴⁾。更なる工業的利用の発展のためには、構造制御とそれに対応した応用用途の開発が重要となる。DLC の従来用途事例としては、成形金型及び工具、電子部品搬送ガイド・実装機用吸着コレット、自動車部品、ハードディスク保護膜等があった。これらは、アルミニウム、半田、ガラス等の凝着摩耗や部材のしゅう動による焼き付きを防止させる効果がある。

DLC の応用用途が拡大するに伴い、単に硬質で摩擦係数が低い「ダイヤモンドライクカーボン」という呼称では、その機能を含め捉えきれなくなってきた。さらに第 3 添加元素として他元素を DLC へドーピングすることで、従来では困難であった特性付与を行いさらなる用途開発も行われてきている。機械的特性を活かした分野だけでなく、医療機器・器具等への応用が図られている。この用途・機能別の分類定義付けを明確にするために新たに DLC を大きな枠組みでとらえなおす概念として当社では、ICF (Intrinsic Carbon Film : 真性カーボン膜) を提唱している。使用される状況や機能の制御が重要となり、用途に適した膜設計が望まれる。

本稿では、DLC 及びフッ素を添加し撥水性を向上させた真性カーボン膜 (撥水性 ICF) に関して記載する。膜の最適設計と評価結果、用途事例を示す。

2. 従来 DLC 膜の成膜方法とその用途

2.1 成膜方法

DLC の成膜方法としては、原料として固体ターゲットを利用する方法としては、アーク法、フィルタードアーク法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法、炭化水素系ガスを使用するプラズマ CVD 法、イオン化蒸着法がある。各種生成法により成膜される DLC には違いがある。カーボン 1 原子当たりの基板への衝突エネルギーの差は、DLC の構造に影響するため原料や手法により大きな違いがある。これらは DLC 用途の使い分けにも関係しており、重要な要因である。

図1にイオン化蒸着法 DLC 成膜装置の生産機の外観写真を示す。

工業的には4mサイズのチャンバー（図2）もある。用途は、アルミ断裁刃の凝着防止や大型ロールの付着防止等の目的で広く用いられている。



図1 イオン化蒸着法による DLC 成膜生産装置

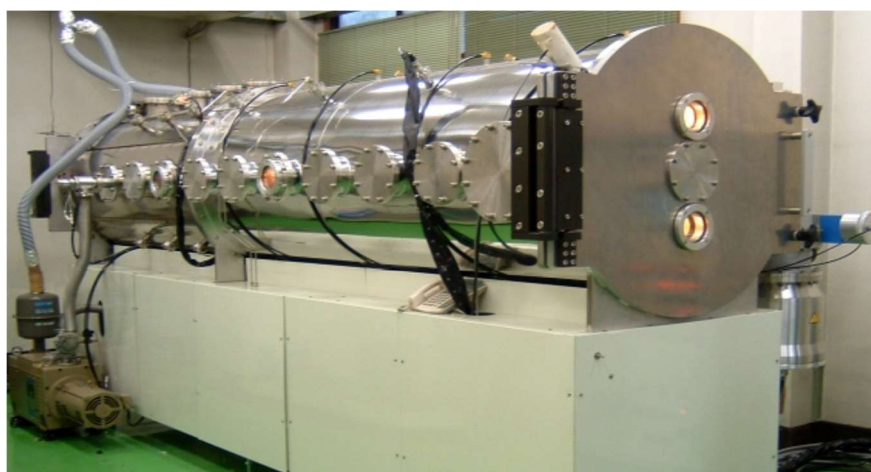


図2 4mのイオン化蒸着法による DLC 成膜生産装置

2. DLC から進化した高機能膜 ICF

DLC 薄膜の用途の拡大に伴い、単に硬質で摩擦係数が低い「ダイヤモンドライクカーボン」という呼称では、その機能を含めて捉えきれなくなってきた。当社では、イオン注入法から感

がられた概念を軸に、この定義付けを明確にすることを目的に新たに DLC を大きな枠組みでとらえなおした ICF (Intrinsic Carbon Film : 真性カーボン膜) を提唱している。ICF は、ダイヤモンドからグラファイト及び水素を含んだポリマーライクカーボンまでを含み、従来の DLC 薄膜も含まれる大きな枠組みである。DLC 薄膜の構造を定義するとき、平面的な概念図では DLC 薄膜に H 以外の元素がドーピングされた場合は考察できない。そこで図 3 に示すよう

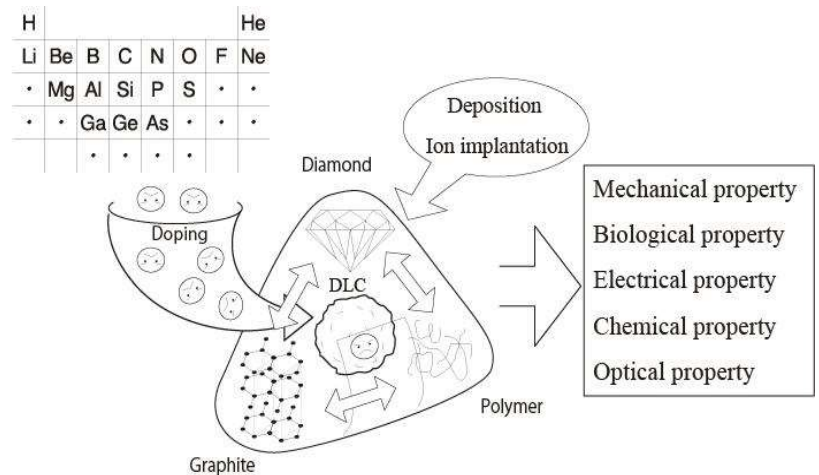


図 3 ICF 概念図

に、これらカーボン膜の概念図

をおむすび型（三角柱）構造とし、その厚み方向をドーピング元素量と仮定する。真性カーボン膜は、平面構造全体でありカーボンの構造を制御することや、ICF にドーピングを行うことで各種応用用途に合わせた機能性を付与できる。

3. 撥水性向上技術

3. 1 撥水性 ICF

DLC にフッ素 (F) をドーピング (以降、撥水性 ICF) することにより、膜に水を弾く撥水性を付与することが可能である。図 4 に接触角の比較写真を表 1 に F 含有量による接触角の変化を示す。各種 F 含有炭化水素ガスを用いて成膜を行うことで、F 含有量を制御できるためそれぞれの状態に適した撥水性の付与が可能である

プラスチックの離型性や水・油脂の弾きを良くする目的で、耐摩耗性の優れる四フッ化エチレン (PTFE) のような膜ができないか開発が行われた。フッ素が含有した炭化水素系ガスを用いて、DLC 膜へのフッ素含有率増加と撥水向上が目指された¹²⁾。

X 線光電子分光分析法 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) を用いて結合状態とフッ素含有量の測定を行った。

水の濡れ性の評価として接触角度計を用いて静的接触角が測定された。以下の図 8 に測定結果を示す。超硬合金 (成膜していない基材) では 50.1° となり、撥水性は最大で 90.5° の水に対する接触角となった。撥水性を従来 DLC より向上させ、さらに硬さを維持できる条件の検討を行った。膜の硬さは、ナノインデンテーション法を用いて測定した。測定結果

を表1に示す。押し込み荷重は、6 mN でベルコビッチ圧子を用いて測定した。

撥水性 ICF としては、各種耐久性を考慮しフッ素含有量が 30.08 atomic%の膜で撥水性と硬度の両立した膜を用いている。

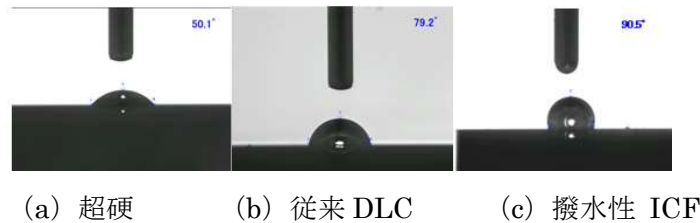


図4 超硬及び従来 DLC と撥水性 ICF の接触角の比較

表1 F含有量と接触角の関係

F含有率(atomic%)	接触角(°)	ナノインデンテーション硬さ H _{IT} (GPa)
0	79.2	—
1.91	85.4	28
6.62	85.7	28.4
15.97	89.6	24.2
25.73	85.7	16.7
30.08	87.1	11.4
33.73	90.5	7.1

3. 2 湿度環境を制御した摩擦摩耗試験

水素含有 DLC 膜を 3 種類(イオン化蒸着法でガス種を変更した 2 条件とプラズマ CVD 法)と撥水性を付与した DLC(以降撥水性 ICF)の 4 サンプルを準備した(表2)。本試料を用いて湿度環境を変えて摩擦摩耗試験を行った。環境要因として、湿度は大きく摩擦係数に影響することが知られており、撥水性との関係を考察するために比較検討を行った。

膜の硬さは、ナノインデンテーション法により測定した。測定条件は最大荷重 3mN, 荷重印荷速度 6mN/min, 圧子はベルコビッチ圧子を使用した。

摩擦摩耗試験は、ボールオンディスク型摩擦摩耗試験により測定を行った。湿度環境は、RH10%, 30%, 50%, 90%の4条件変化させ、測定中は±2%以内とした。表3に摩擦摩耗試験の条件を示す。

湿度 10%では、サンプルによって摩擦係数の変化が大きかった。これは、DLC 膜の摩擦には水分子の影響があることが推測できる。表面への OH 基の吸着があることは、多くの研究論文からも示されており、この結果も同様であると考えている。

撥水性 ICF は、その中でも湿度環境が変化しているにも関わらず、全てにおいて低い摩擦係数

を示している。これは、撥水性 ICF が、フッ素終端されていることで摩擦が安定化し、低湿度及び高湿度においても大きく変わらない低摩擦を示していると考えられる。撥水性では、初期の摩擦係数も低く安定している。そのため、相手材であるボールの摩耗に対しても他のコーティングでの結果よりも小さくなっている。

表2 サンプル名と膜厚・成膜方法

サンプル名	膜厚 (μm)	成膜方法
DLC-1	0.94	イオン化蒸着法
DLC-2	1.87	プラズマCVD
撥水性ICF	3.38	イオン化蒸着法
DLC-3	0.98	イオン化蒸着法



図5 摩擦摩耗試験機と温湿度コントローラー

表3 摩擦摩耗試験条件

荷重	10N
回転速度	1.0cm/s
半径	2mm
回転数	1000laps
ボール材質・サイズ WC ball (ϕ 6mm)	

表4 ナノインデンテーション法による硬さ試験の結果

サンプル名	インデンテーション硬さ H_{IT} (GPa)		ヤング率 E_{IT} (GPa)	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差
DLC-1	23.6	3	220	7
DLC-2	24.2	0.5	223	10
撥水性ICF	12.6	0.9	83	5
DLC-3	22	2.2	195	11

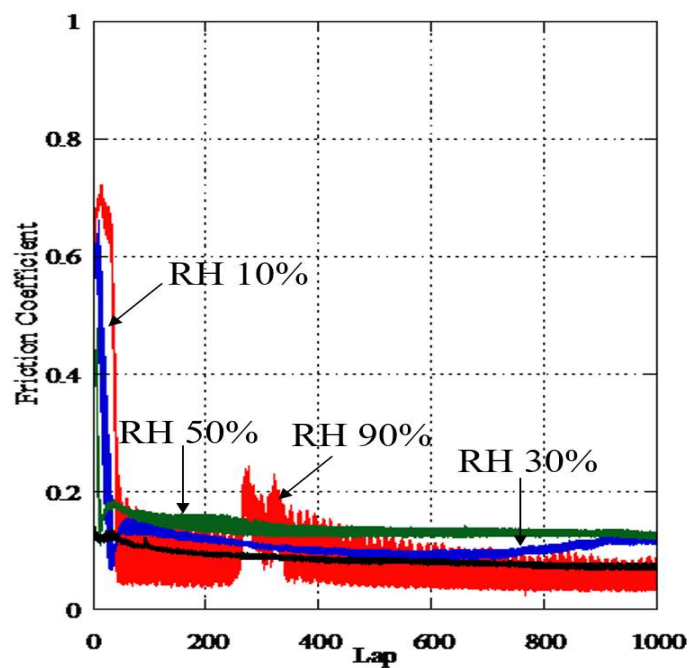


図6 湿度環境を変化させた DLC-1 の摩擦係数

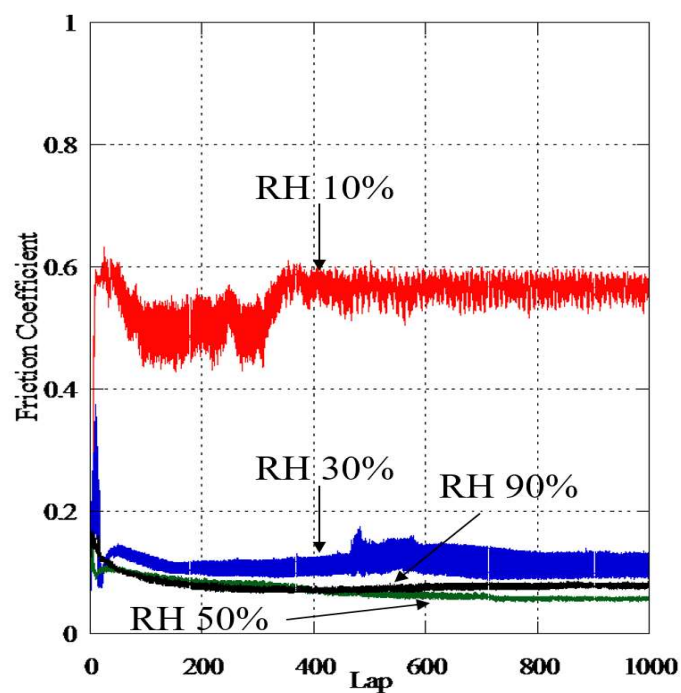


図7 湿度環境を変化させた DLC-2 の摩擦係数

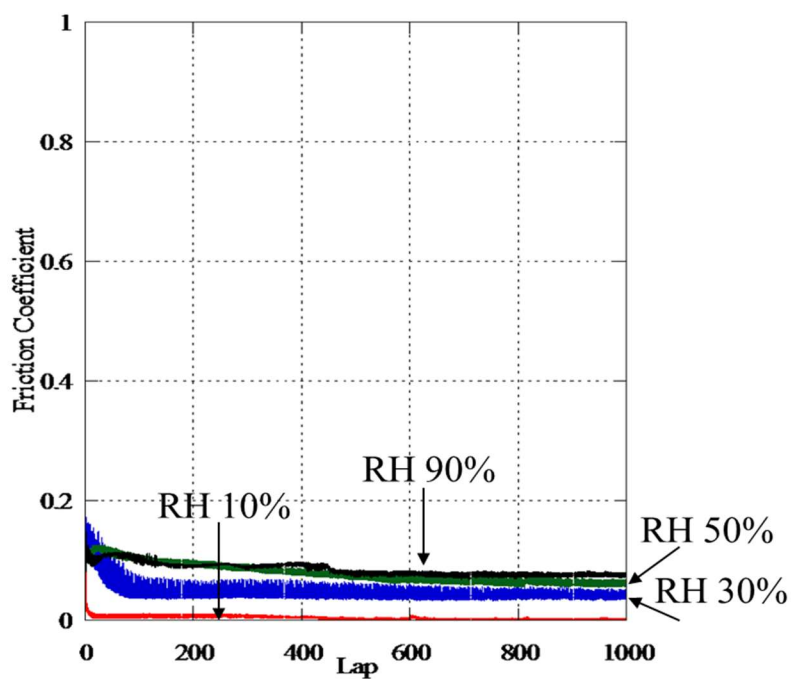


図8 湿度環境を変化させた撥水性 ICF の摩擦係数

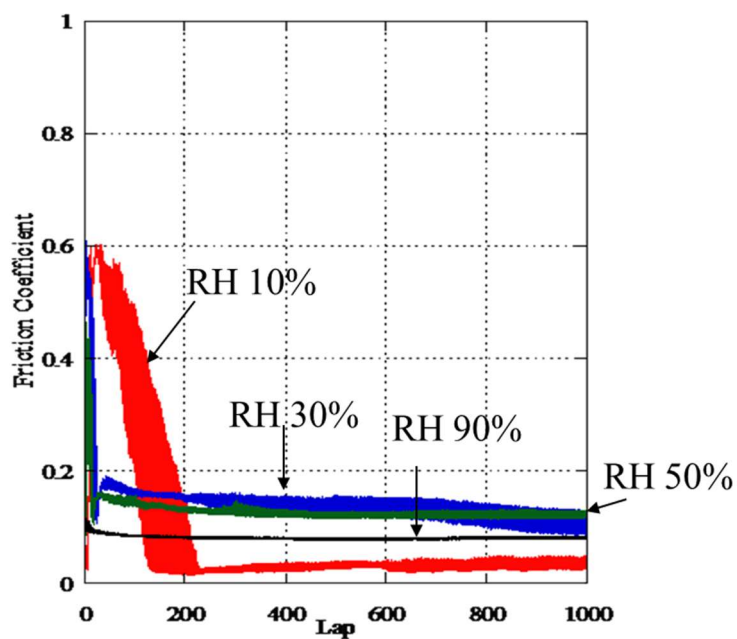


図9 湿度環境を変化させた DLC-3 の摩擦係数

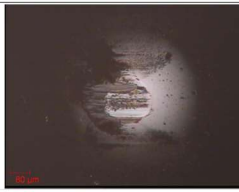
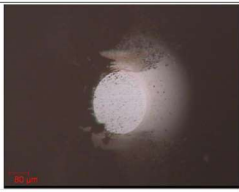












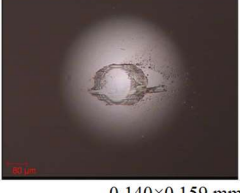

湿度	DLC-1	DLC-2	撥水性 ICF	DLC-3
10%	 0.195×0.193 mm	 0.221×0.254 mm	 0.119×0.111 mm	 0.160×0.160 mm
30%	 0.161×0.173 mm	 0.171×0.193 mm	 0.121×0.113 mm	 0.137×0.142 mm
50%	 0.116×0.163 mm	 0.138×0.154 mm	 0.131×0.114 mm	 0.155×0.150 mm
90%	 0.133×0.189 mm	 0.155×0.189 mm	 0.140×0.159 mm	 0.159×0.155 mm

図10 摩擦摩耗試験後のボール側摩耗状態の観察結果

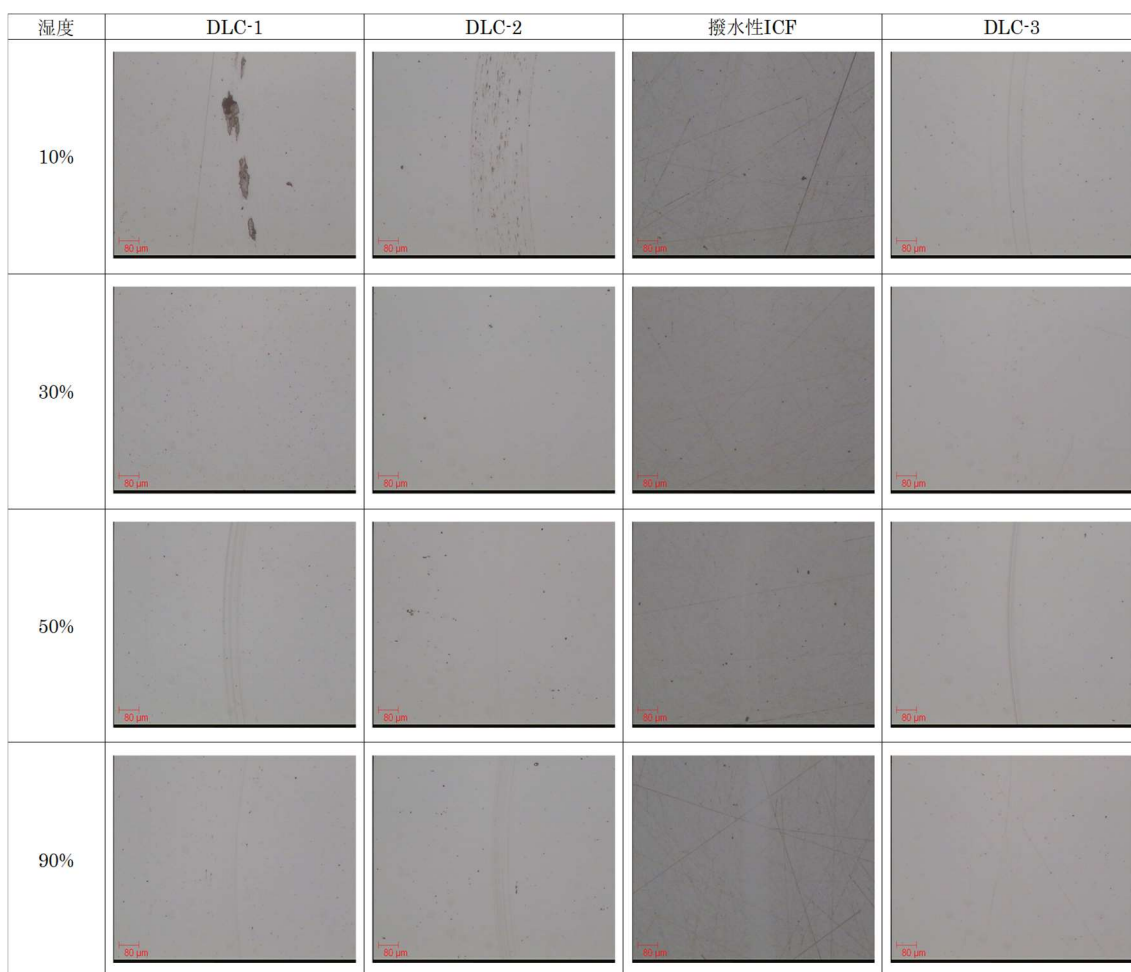


図 1 1 摩擦摩耗試験後の DLC 及び撥水性 ICF のディスク側摩耗状態

本技術資料の著作権はナノテック株式会社に帰属します。複写や配布ご希望の場合はかならず事前に弊社へご連絡ください。

参考文献

- 1) 中森秀樹：DLC 膜の成膜技術と課題,PETROTEC,28,3, p.152-155(2005)
- 2) 池永勝編：高機能化のための DLC 成膜技術,日刊工業新聞社, pp.37-60(2007)
- 3) 岩木正哉：NEW DIAMOND,No.54,1999,p. 6
- 4) 真野 毅：表面技術,No58,1, p. 18-22(2007) (2007)
- 5) 黒河内昭夫,和田健太朗,森田寛之,西口 晃：埼玉県産業技術総合センター研究報告, 第 5 巻