

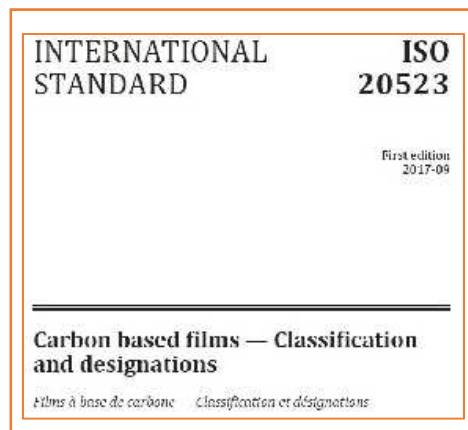
DLC 膜に関する ISO 規格の活用ガイド
(その 1)

「DLC 膜の分類に関わる ISO 規格とその利用について」

ISO 20523:2017

Carbon based films — Classification and designation

炭素膜—分類と名称



2023年11月

一般社団法人 DLC 工業会

「DLC 膜の分類に関わる ISO 規格とその利用について」

[1] はじめに

DLC 膜を含む炭素膜の分類と定義に関する ISO 規格が、2017 年 9 月に発行になりました。この規格は、DLC 膜の分類法などを規定しているものですが、DLC 膜の利用や普及等に役立つものであると考えられます。以下に、この規格がどのようなものなのかやその有用性等について述べることにします。

[2] ISO 20523:2017 での炭素膜の分類

ISO 20523:2017 (Carbon based films — Classification and designation) は、炭素膜の分類と定義に関する規格です。本規格は、1.規格の範囲、2.基盤的な文献、3.用語と定義、4.略語、5.作製法、6.分類、7.高分子状炭素膜、8.アモルファス炭素膜、9.ダイヤモンド膜、10.グラファイト膜、11.付録 (作製法と評価法)、12.参考文献から構成されています。

この規格の中核は炭素膜の分類ですが、それは表 1 のように分類されます。炭素膜は、まず高分子状炭素膜、アモルファス炭素膜、結晶性炭素膜の 3 つに分類されます。さらに、アモルファス炭素膜は、水素のあるなしや金属のような添加物があるなしにより 7 つに分類されます。このアモルファス炭素膜は、我が国で広く使われているダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜という名称も付けられています。結晶性炭素膜は、ダイヤモンド膜とグラファイト膜に分類されます。

このように分類される各種の炭素膜の中で、ここではアモルファス炭素(DLC)膜に視点を絞ります。

表 1 炭素膜の分類

[I] 高分子状炭素膜

[II] アモルファス炭素膜:DLC 膜

- (1)水素フリーアモルファス炭素膜 : a-C
- (2)テトラヘドラル水素フリーアモルファス炭素膜 : ta-C
- (3)金属含有アモルファス炭素膜 : a-C:Me
- (4)水素化アモルファス炭素膜 : a-C:H
- (5)テトラヘドラル水素化アモルファス炭素膜 : ta-C:H
- (6)金属元素含有水素化アモルファス炭素膜 : a-C:H:Me
- (7)非金属含有水素化アモルファス炭素膜 : a-C:H:X

[III] 結晶性炭素膜

- (1)ダイヤモンド膜
 - (a) 無添加ダイヤモンド膜
 - (a-1) ナノ結晶ダイヤモンド膜
 - (a-2) マイクロ結晶ダイヤモンド膜
 - (b) 添加物入りダイヤモンド膜
- (2)グラファイト膜

[3] アモルファス炭素膜である DLC 膜等の分類表

上記のようにアモルファス炭素膜である DLC 膜は 7 つに分類されますが、これらの一部についてその中身が分かる形で表にしたものが表 2 です。なお、表 2 は、「潤滑経済」誌に掲載された大竹尚登氏らの解説記事中の表を引用したもので、ISO 20523:2017 を作成するに先立って、我が国で検討を行っていたものです¹⁾。この段階では、高分子状炭素膜やグラファイト状炭素膜が含まれており、添加物入りの DLC 膜は含まれていません。

この表は、炭素の配置の指標となる $sp^3/(sp^3+sp^2)$ と水素の含有量を基にした分類です。なお、ISO 20523:2017 における分類では、 $sp^3/(sp^3+sp^2)$ と水素の含有量の数値的なごく一部を除き表示はされていません。表記されているのは高分子状炭素膜の水素量のみで、その値は表 2 とは少し異なっています。さらに表 2 で名称に”水素フリー”がついているものがありますが、厳密に水素が含まれていないということではなく、膜作製に水素を含む原料を用いていない場合を意味します。なお、ISO 20523:2017 でのアモルファス炭素膜には、高分子状炭素膜やグラファイト状炭素膜が含まれておらず、グラファイト状炭素膜についてはその用語もありません。

表 2 アモルファス炭素膜の分類¹⁾

タイプ	名称, 略称	$sp^3/(sp^3+sp^2)$, %	H 含有量, at. %
I	DLC, ta-C テトラヘドラル水素フリーアモルファス炭素膜	$50 \leq sp^3 \leq 90$	$H \leq 5$
II	DLC, ta-C:H テトラヘドラル水素化アモルファス炭素膜	$50 \leq sp^3 \leq 100$	$5 < H < 50$
III	DLC, a-C 水素フリーアモルファス炭素膜	$20 < sp^3 < 50$	$H \leq 5$
IV	DLC, a-C:H 水素化アモルファス炭素膜	$20 < sp^3 < 50$	$5 < H < 50$
V	Graphite-like グラファイト状炭素膜	$0 < sp^3 \leq 20$	$0 \leq H \leq 5$
VI	Polymer-like 高分子状炭素膜	-	$50 \leq H \leq 70$ ($sp^3 < 20$ の時 $5 \leq H$)
VII	膜無し		$70 \leq H$

表 2 に示した DLC 膜のそれぞれについてさらに述べると、以下のようになります。

(1) 水素フリーアモルファス炭素膜 (Hydrogen-free amorphous carbon film)

sp^2 の割合が 50%以上、水素含有量が 5%以下の DLC 膜で、a-C と表記します。

(2) テトラヘドラル水素フリーアモルファス炭素膜 (Tetrahedral hydrogen-free amorphous

carbon film)

sp^3 の割合が50%以上、水素含有量が5%以下のDLC膜で、ta-Cと表記します。

(3) 水素化アモルファス炭素膜 (Hydrogenated amorphous carbon film)

sp^2 の割合が50%以上、水素含有量が5%~50%のDLC膜で、a-C:Hと表記します。

(4) テトラヘドラル水素化アモルファス炭素膜 (Tetrahedral hydrogenated amorphous carbon film)

sp^3 の割合が50%以上、水素含有量が5%~50%のDLC膜で、ta-C:Hと表記します。

[3] DLC膜等の分類図

これまでに述べたDLC膜等の炭素膜の分類を、縦軸 sp^3 比、横軸水素含有量(対数表示)により図式化すると、図1のようになります。この図は、前述の表2に示したアモルファス炭素膜の分類に対応するもので、繰り返しになりますが、ISO 20523:2017を作成するに先立って我が国で検討を行っていたものです¹⁾。ちなみに、このような分類図は、ISO 20523:2017には示されていません。なお、この分類図には個々のアモルファス炭素膜の測定データは示されていませんが、各タイプの境界の設定は、数多くの各種のアモルファス炭素膜の測定データをプロットした結果を基にしています。

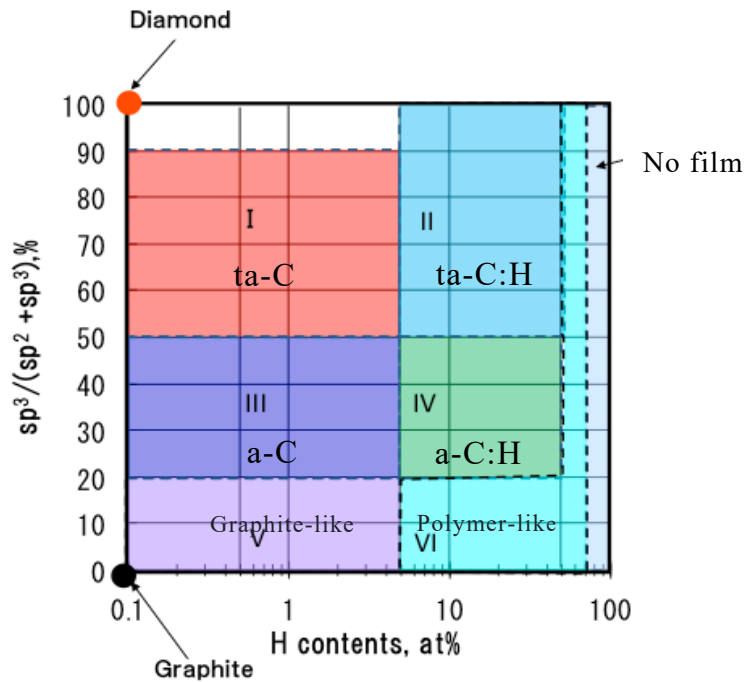


図1 DLC膜等のアモルファス炭素膜の分類図¹⁾

図1に関しては留意すべき点があります、それは、図1に示した各タイプの境界は確定されたものとはいえないことです。今後のさらなるデータの集積や解析の深化等によりある程度変化する可能性があります。しかしながら、アモルファス炭素膜の分類を分かり易くするという点で、実用の観点から、この図は中々に有用なものであるといえます。

[4] DLC膜等のタイプ、製法、特性

DLC膜等のタイプと製法との関係を整理したものが、表3です。この表には、参考のためにいくつかの特性についても記載してあります。なお、この表は、色々な解説記事やインターネット上に公開されているデータを基にしたものです。

表3 DLC膜等のタイプと製法との関係およびいくつかの性質

タイプ、略称	製法	密度 ρ g/cm ³ (参考)	硬さ GPa	色 (膜厚 500nm 程度)

I , ta-C	PVD ・アーキオンプレーティング ・T字型フィルタードアーク蒸着 ・大電力パルススパッタリング (HiPIMS)	3.5> ρ >2.6	25-90	透明 (干渉色あり)
II , ta-C:H	PVD, CVD, PVD+CVD ・プラズマ CVD ・イオン化蒸着 ・アーキオンプレーティングやスパッタとプラズマ CVD の複合	2.6> ρ >2.0	9-35	茶色
III , a-C	PVD ・スパッタ ・レーザーアブレーション ・大電力パルススパッタリング (HiPIMS)	1.7> ρ >1.4	9-25	黒色
IV , a-C:H	CVD, PVD+CVD ・プラズマ CVD, ・イオン化蒸着 ・アーキオンプレーティングやスパッタとプラズマ CVD の複合 ・アンバランスドマグネトロンスパッタリング (UBMS)	2.0> ρ >1.4	9-25	薄茶色
V , Graphite-like	—	—	—	—
VI , Polymer-like	CVD ・プラズマ CVD	1.4> ρ	0.5-9	透明

製法と成膜される膜のタイプの間には関連があることが分かります。膜の原料として固体グラファイトを用いるスパッタ法やイオンプレーティング法等では、基本的に水素を含まないタイプ I (ta-C) やタイプ III (a-C) ができるのに対し、原料として炭化水素を用いるプラズマ CVD などの CVD 法では、水素を多く含むタイプ II (ta-C:H) やタイプ IV (a-C:H) 及びタイプ VI ((Polymer-like) ができます。ちなみに、最近では製法が多様化しており、例えば PVD と CVD の複合によりタイプの異なるアモルファス炭素膜を作ることができます。

この表から分かるように、製法が決まれば、どのタイプの炭素膜が得られるのかが予測されます。すなわち、所有する成膜装置がどの製法によるものかにより、得られる炭素膜のタイプが自ずと決まることとなります。逆の見方をすれば、どのタイプの炭素膜が欲しいかがはっきりすれば、それに見合った製法を選択できることとなります。

[5] DLC 膜等の各種分野での適用例

DLC 膜等は、現在色々の分野で実用に供されていますが、具体的な適用例をまとめたものが表 4 です。なお、この表は、色々な解説記事やインターネット上に公開されている適用例

をピックアップしたものです。また、一部に適用が期待されているものも含まれています。

表 4 DLC 膜等のタイプと適用例との関係

タイプ, 呼称	適用例
I, ta-C	<ul style="list-style-type: none"> * 機械部品 軸受部, 工業用ミシン針 * 自動車部品 エンジン部品, EV 車モーター軸受 * 工具 Al 合金切削工具, ドリル * 金型 Al 合金打ち抜き用, ガラスレンズ成形用 * 半導体製造 ウエハチャック * ハードディスク ヘッド, ディスク * 光学部品 赤外線透過膜, * 絶縁材料 * 装飾 時計ベゼル
II, ta-C:H	<ul style="list-style-type: none"> * 機械部品 * 自動車部品 駆動系部品, ギヤ, ミッション系部品, 燃料供給系部品 * 金型 * ハードディスク, 磁気テープ * 光学部品 * 理容品 鋏
III, a-C	<ul style="list-style-type: none"> * 自動車部品 * 電池電極 * 医療機器
IV, a-C:H	<ul style="list-style-type: none"> * 機械部品 軸受部, 軸受ころ, 機械のガイド・スライダ, 工業用ミシン針, ゴム・樹脂部品, カメラ部品 (O-リング), シール * 自動車用部品 駆動系部品, ミッション系部品, 燃料供給系部品, シリンダヘッド, ガasket, 吸排気バルブ, シール, ホース, コネクタ, * 衛生機器 湯水混合栓, 鏡 * 工具

	AI 深絞り用, おさ刃, 理容鋏 * 金型(プラスチック・ゴム用) * 半導体製造 グラビアロール, ウエハチャック * 光学部品 赤外透過窓, サングラス, レンズ * 電気・電子部品 電極, セパレータ, 絶縁膜 * 生体・医療材料 ステント, カテーテル, 人工骨, 人工血管, * ガスバリア用途 PET ボトル * 化学用部品 フィルタ * 食器, * エネルギー機器部品 風車軸受 * 宇宙航空用部品
V, Graphite-like	—
VI, Polymer-like	* ガスバリア用 PET ボトル(茶, 清涼飲料, ビール, ワイン, 日本酒, 調味料, 化粧品, コーヒー)

各種のタイプの炭素膜が実用に供されていますが、中でもタイプ I (ta-C) とタイプ IV (a-C:H) が多く実用に供されています。タイプ I は硬さが大きく、潤滑油との相性が良いため、トライボロジー部品への適用が多く行われています。特に、エンジンバルブの駆動部への適用はよく知られており、さらにその部品の量が大きいことから、DLC 膜の有用性という点で非常に大きなインパクトになっています。タイプ IV (a-C:H) については、色々な製法で成膜が可能であることもあり、様々の分野での各種機械部品、医療関係、日用品等で幅広く利用されています。製法に多様性があり、また成膜条件を変えることで膜の特性を幅広く変えることができることが、用途に多様性につながっていると思われます。

表 4 を見れば、DLC 膜等は既に極めて多様な用途に実用化されているか、または実用化が期待されていることが分かります。今後ある特定の用途に DLC 膜等を用いたいと考える場合には、表 4 のような用途例は役に立つといえます。すなわち、似た用途に使用されている炭素膜のタイプを選択し、その膜が成膜可能な製法を選択すれば、期待に沿った膜を得ることができると考えられます。このように、用途に適正な DLC 膜の選択が可能になるということは、膜の分類が ISO 規格というようなオーソライズされた形で示されたことのメリットであるといえるでしょう。

[6] 分類の ISO 規格はどのように有用か

本章では、DLC 膜等のアモルファス炭素膜の分類について規定した ISO 20523:2017 が、

DLC 膜等の活用やこれからの発展にどのように有用であるかについて、いくつかの具体例を挙げて示すことにします。なお、一部については、前章までにすでに述べたことと重複しますが、ご了承ください。

(1) 用途に適した DLC 膜の選択が可能

DLC のある優れた特性に着目して部品等に DLC 膜を適用しようと考えた時に、DLC 膜の分類ができていることは有用です。すでに実用化されている類似の用途を探し、用いられている DLC 膜のタイプを特定すれば、それを作り出す製法が絞られます。その製法を選択することにより、適切な DLC 膜が得られると思われれます。つまり、トライアンドエラー的に数多くの成膜を行って無駄な時間や経費を費やすことをせずに、用途に適した DLC を得ることができるといえます。これを図示したものが図 2 です。

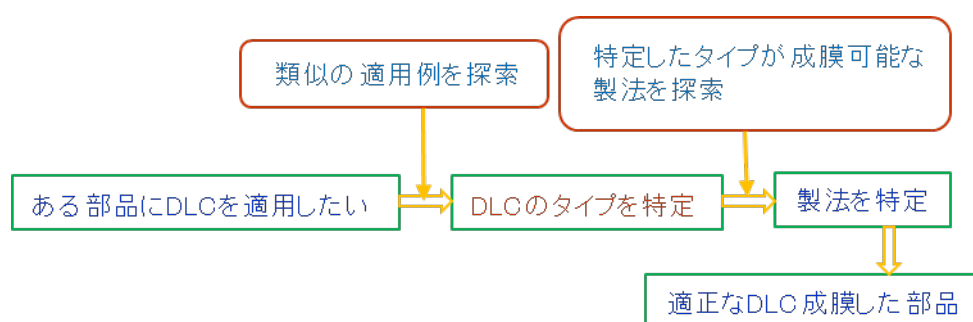


図 2 製品への適正な DLC 適用のフロー

(2) 製品への適正な DLC 適用の明示

用途によりどのタイプの DLC 膜が適しているかは、これまでの数多くの実績から推測することができます。従って、製品へ適切な DLC 膜を成膜していることを示したい場合に、DLC 膜のタイプを明示することによりそれが可能になります。

(3) 国際市場での DLC 膜の差別化

一般論として、日本の DLC 膜は国際的にみて優れた性質を持っているといえるでしょう。しかしながら、近年、アジアのいくつかの国で DLC 膜の開発や商品化が行われて、安価な DLC 膜の供給が行われるようになり、日本の DLC 産業は少なからず影響を受けています。このような状況に対し、日本の DLC 製品を海外に販売する場合に、ISO 規格でオーソライズされた分類のどこに位置付けられるのか、さらにそれが用途に適した DLC 膜であることを示すために DLC 膜のタイプを明示すれば、日本の DLC 膜の差別化をもたらすことができるでしょう。

(4) ISO 規格があることは DLC 膜が普及していることの証

標準化・規格化が必要になるのは、当該技術等が世の中に普及している、あるいは普及の見通しがある場合であると言えます。すなわち、DLC 膜の分類等に関わる ISO 規格が作成されたということは、DLC 技術の各種産業での有用性の認知度が高まっていることの証と考えられます。有用性の認知度が高まれば、DLC 膜を使ってみようという分野が広まり、DLC 膜の普及が促進されることとなります。

(5) 特許の取得や自己技術の保全が容易

DLC 膜はその構造、組成や特性が様々で、材料としての統一された基準がありませんでした。そのため、特許を取得したくても特許申請の対象である DLC 膜を明瞭に特定することが難しい状況でした。また、優れた DLC 技術の保有者は、その独自性を示すことが難しくその技術を守ることが難しい状況でした。しかしながら、DLC 膜の分類が規格化された現在では、自己の DLC 膜の当該分野での位置付けをはっきりさせることができ、特許の申請がしやすくなったといえます。また、同様に、自己の DLC 技術の保全もしやすくなったといえます。

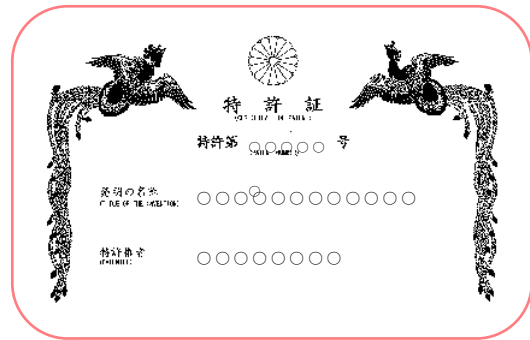


図 4 特許証の例

参考文献

- 1) 大竹尚登, 平塚傑工, 斎藤秀俊: 潤滑経済, 555(2011)36-43