

**技 術 解 説**

## ジニアスコートFの開発

Development of Genius Coat F

中 東 孝 浩\*      田 中 祥 和\*\*  
T. Nakahigashi      Y. Tanaka  
三 宅 浩 二\*\*  
K. Miyake

**概 要**

環境負荷物質の低減を目的として、環境規制の強化が進められている。このため、ユーザからは、樹脂・ゴム等の高分子基材の摩擦・摩耗改善を無潤滑で実現してほしいとの要請が高まっている。我々は、高分子基材にコートしても剥がれないDLC：ジニアスコートFを開発した。現在までに、カメラ用Oリング、自動車用シール、医療検査機器用シール等に適用された。本稿では、本技術の開発経緯について紹介する。

**Synopsis**

In order to reduce the environmental impact Substance, it has been promoted strengthening of environmental regulations. For this reason, our user is requested to achieve improvement in the non-lubricated friction and wear with respect to polymer-based material such as plastic and rubber. We have developed a technique that DLC does not peel off even if Genius coat F coated polymeric substrate. This technique has been applied an O-ring for cameras, automotive seals, seals for medical inspection equipment so far. This paper introduces the development of this technology.

**1. はじめに**

摺動部品には、一般的に耐摩耗、低摩擦を得るため、オイルやグリースが多用されている。しかし、近年、環境汚染問題から、摺動部品や切削時に使用されるオイルやグリースに含まれる局圧添加剤（MoS<sub>2</sub>、Zn等）、これらの部品を洗浄するときに用いる溶剤、Crメッキ廃液から発生する六価クロム等の汚染物質をなくす検討が進められている。しかし、これらの環境汚染物質をなくす、あるいは、究極のオイルレス化は、摺動部品および部品加工の刃物等に対してきわめて厳しい使用環境になることが予想される。また、耐摩耗、低摩擦、防食等を目的として機械部品に多用されているCrメッキは、安価な部品の寿命を大幅に伸ばしてきたが、このCrメッキで発生する環境汚染物質が、環境汚染を起こさないように廃液プラントを準備する必要からコスト増加が懸念され、こ

の回避としてCrに変わるメッキの検討がなされている。基材が樹脂・ゴム等の高分子基材の場合は、オイルを含有するまたはPTFE（Polytetrafluoroethylene）の焼付塗装で摩擦摩耗の改善を図っていた。また、離型材として用いられてきたPFOS（Perfluorooctanesulfonic acid）、PFOA（Perfluorooctanoic acid）が、体内に蓄積されることが判明し、各国で使用不可の指令が出ている。これらの問題を解決するため、DLC（Diamond Like-Carbon）が注目を集めている。DLCは、各種コーティング材料の中で、最も低い摩擦係数を有し、相手攻撃性も小さいことから、摺動部品で実用化が進められており、混合温水栓<sup>(1)</sup>はこれらの製品の中で最も生産数が多いDLCのアプリケーションに成長した。しかしながら、これまで開発された対象製品は、DLC特有の大きな内部応力のため、基材が、金属・セラミックス等の高硬度を有する基材に

\* 研究開発本部

\*\* 日本アイ・ティ・エフ(株)

表 1 有害化学物質に関連する主な規制

地域	規制名称	対象	規制名称	発効（施行）時期
日本	PRTR法	全般	有害性のある多種多様な化学物質が、どのような発生源から、どれくらい環境中に排出されたか、あるいは廃棄物に含まれて事業所の外に運び出されたかというデータを把握し、集計し、公表する仕組み	2001年4月1日
	MSDS制度	全般	対象化学物質を含有する製品を他の事業者に譲渡又は提供する際には、その化学物質の性状及び取扱いに関する情報を事前に提供する	2001年1月1日
欧州	WEEE指令	電気電子機器	10種類の指定適用対象製品の廃棄物につき、その量と有害性の低減を目的に回収リサイクルを義務付ける	2005年8月13日
	RoHS指令	電気電子機器	EU（欧州連合）が輸入するに含まれる有害6物質Pb,Cd,Hg,Cr6+,PBB,PBDEの使用禁止	2006年7月1日
	ELV指令	自動車	使用済車両のリサイクル及び環境負荷物質Pb,Cd,Hg,Cr6+の原則使用禁止	2003年7月1日
	REACH規則	全般：新化学品規制	3万物質中1400-3900物質が対象になる模様 自動車関連は、IMDS（MSDSの世界版）による独自管理が必要	2008年6月1日
	PFOS規制	化学物質規制	PFOSとその関連物質が、閾値として0.005wt%を超える濃度の製品のEU地域内への上市が禁止	2008年6月27日
米国	SB20	CRT付電子機器	「鉛を含むCRTを持つ有害電子機器」の回収・リサイクル強化、有害物質を使用禁止するカリフォルニア州法	2007年1月1日
	SUELVA規制	自動車	欧州ELV規制に、硫化物を加えさらに厳しくしたカリフォルニア州法	2006年 -
	Proposition65	約800種の危険物質	有害化学物質管理に関するカリフォルニア州法。発がん性や生殖障害などで詳細リスク評価を行う	毎年見直し実施
中国	電子情報産品生産汚染防治管理弁法	電気電子機器	WEEE&RoHS指令を参照して策定。2006年7月以降に販売する電子情報産品に有害6物質の含有を禁止	2007年3月1日

PRTR : Pollutant Release and Transfer Register : 化学物質排出把握管理促進法  
 MSDS : Material Safety Data Sheet  
 WEEE : Waste Electrical and Electric Equipment  
 RoHS : Restriction of the Use of Certain Hazardous Substance in Electrical and Electronic Equipment  
 ELV : End-of Life Vehicles  
 REACH : Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals  
 PBB : ポリ臭素化ビフェニル  
 PVDE : ポリ臭素化ジフェニルエーテル  
 PFOS : Perfluorooctanesulfonic acid

限定されていた。昨今の環境問題の中で、ユーザからは、樹脂・ゴム等の高分子基材の摩擦・摩耗改善をオイル・パウダーレスやPTFEを用いなくて実現してほしいとの要請が高まってきた。我々は、高分子基材にコーティングしても剥がれないジオアスコートF技術を開発した。現在までに、カメラ用Oリング、自動車用シール、医療検査機器用シール等に適用された。本稿では、本技術の開発経緯について解説する。

## 2. 有害化学物質に関連する主な規制とDLCの適用

表1に各国の有害化学物質に関連する主な規制を示す<sup>(1)</sup>。日本国内では、PRTR法が施行され、この法規制に抵触する材料については、MSDSを添付する義務がある。特に、大企業がグリーン調達を始めたため、納入業者に対して、部品納入時にMSDSを添付するように要請を出している。このこともあり、部品加工、摺動用途では、現在この規制対象に上がっている物質を含む油、油

中の重金属、メッキ廃液をどのように環境に優しいプロセス・材料に変えていくのかが、コストの低減も考慮しながら模索されている。これに対して、無潤滑摺動、無潤滑切削、脱クロムメッキの3つのキーワードを上げることができる。21世紀に入り、これらのキーワードとDLCコーティングがマッチし、DLCコーティングの市場は、年率約2割の勢いで増加している。部品同士の摺動には、従来オイルやグリースを用いることで低摩擦や低摩耗が達成されていた。しかし、80年代後半に、炊事場や洗面所で使う水洗金具内や注射器の針やシリンジ内のメディカル向けで用いていたシリコングリースの発ガン性が危惧され、米国の材料メーカーが生産を中止した。そのため、大手水洗機器メーカーは、グリースレスを達成するため、低摩擦セラミックスコートの代表であるDLCを採用した。この湯水混合栓は、1994年に発売され、既に700万台が出荷された<sup>(2)</sup>。90年代後半は、環境汚染物質のクローズアップ、オゾン層を破壊するフロンの使用規

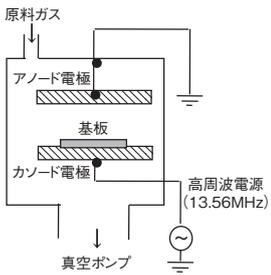
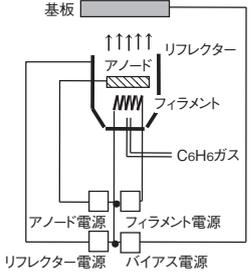
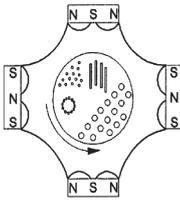
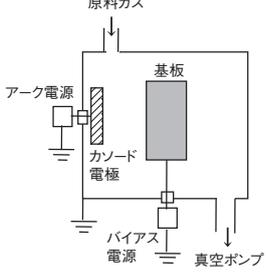
製法	高周波プラズマCVD法	イオン化蒸着法	スパッタ法	アークイオンプレーティング法
成膜原理				
成膜原料	CH <sub>4</sub> (メタン)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ベンゼン)	クラファイト、C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (アセチレン)	グラファイト
成膜温度	<200℃	<200℃	<200℃	<200℃
水素含有量	30~40atm%	~15atm%	0~30atm%	0~5atm%
ヌープ硬度	Hk=1,500~2,000	Hk=2,000~2,500	Hk=800~2,000	Hk=2,500~4,000
密着性	○ (導体~絶縁体)	○ (導体)	○ (導体)	○ (導体)
摩擦摩耗特性	◎0.05-0.2	○0.1-0.2	◎0.05-0.2	△0.1-0.5
平面平滑性	◎0.002~0.01μm	○0.01~0.1μm	○0.005~0.01μm	×0.05~0.1μm
量産性	◎	○	○	×
絶縁物基材	◎	△	○	△

図1 代表的なDLCの形成方法

制や機械の生産性・寿命を伸ばすメンテナンスフリーということばが業界を駆け回った。特に、低摺動材料としてもはやされたMo、S等が、ここに来て環境汚染物質として使用を見合わせる動きが出てきた。2000年代に入ると、PTFEの製造工程で発生するPFOSが含まれるとの懸念と、はがれやすい課題から、これに代わる表面処理が求められていた。

### 3. DLCの製法

DLCは、ダイヤモンドの自立膜を開発していた際の副産物として生まれたといわれている。DLCは、1970年代のはじめにAisenbergらによってイオンビーム蒸着法により合成されたのが最初である<sup>(3)</sup>。その後、Voraらにより、プラズマ分解蒸着法により形成が試みられた<sup>(4)</sup>。代表的なDLC製法を図1に示す。現在生産では、高周波プラズマCVD法、スパッタ法、アークイオンプレーティング法(以下、アーク法)が主に用いられている。高周波プラズマCVD法の場合は、原料ガスにメタンを用いて、容量結合型のプラズマ電極を用いて成膜が行われる。そのため、膜質は、膜中水素が多いため、平滑性に優れ、摩擦係数も小さいが、若干硬度が低いと言われている。一方、スパッタ法とアーク法は、原料にグラファイトを用いるため、水素を含まない高硬度の成膜が可能であるが、若干面粗度が悪くなると言われている。このため、高周波プラズマ法は、無潤滑の摺動部品に向いており、スパッタ法やアーク法は、金型・刃物・摺動部品等に用いられている。しかし、用途によっては、これらの欠点

と思われる点は大きな問題とはされず、すでに量産で用いられている製品も少なくない。特に、基材が絶縁物の場合は、高周波プラズマCVD法がチャージアップを起こしにくいため多用されている。

### 4. 高分子材料へのフレキシブルDLCの開発経緯と製品化

従来、ゴム・樹脂といった高分子材料の表面潤滑性を改善するには、油脂を塗布・添加していた。当然、油脂がきれると、次第に摩擦係数が大きくなるなどの弊害が出てくる。例えば、自動車の前面ワイパーは半年ほどで鳴き出す。ゴム部品・製品が、相手材と固着したりする。我々は、こうした弊害を起こす元になる油脂などの添加剤をなくせないかと考えた。当時、半導体用成膜装置の研究開発を進めていたが、会社方針でその開発が中止となり、1994年Si半導体用プラズマCVD装置にメタンガスを導入し、高分子向けDLCの開発を始めた。当時の半導体屋からすると、Si成膜装置に不純物の炭素を導入することは、装置を捨てるのと同じ覚悟が必要であったことから、思い出しただけでもよく決断したと思う。当時、日本アイ・ティ・エフ株式会社(以下「日本ITF」)は前述の温水栓用DLCで超多忙となっていた。

DLCの持つ特徴を生かしながら、ゴム・樹脂といった高分子材料へのDLCコーティングの開発を進めた。本技術は、昨今の環境問題の中で、樹脂・ゴム等の高分子基材の摩擦・摩耗改善をオイル・パウダーレスで実現する技術で、この技術を完成するため、3つの課題解決に取り組んだ。第1番目の低温処理を達成するために、変調プ

ラズマ化学気相蒸着法を用い60℃以下の処理を可能にした<sup>(5)</sup>。第2の溶剤洗浄レスを達成するために、膨潤や油脂の溶けだしを防ぐため、プラズマによる洗浄を採用した<sup>(5)</sup>。第3の基材変形への追従を達成するために、DLCでありながら結合の仕方を変え、基材変形を許す構造とした。このフレキシビリティを達成するため開発されたのが、フレキシブルDLCである<sup>(6,7)</sup>。図2にフレキシブルDLCの断絶化構造を示す。膜厚が0.01μmと薄い場合、フレキシブルDLCがタイル状に形成されていることがわかる。膜厚が1μmと厚い場合、きれいな割れ目は見えないが、断面を観察すると割れ目が膜の表面まで続いていることが観察できる。これが、基材が膨張や変形をおこしても、フレキシブルDLCが剥がれないメカニズムである。この割れ目は、プラズマによる前処理の際、基材表面の温度を少し上昇させることで膨張させておき、その直後、すぐに成膜を開始することで、割れ目を形成している。このサイズの調整は、前処理と成膜条件をコントロールすることで可能になる。

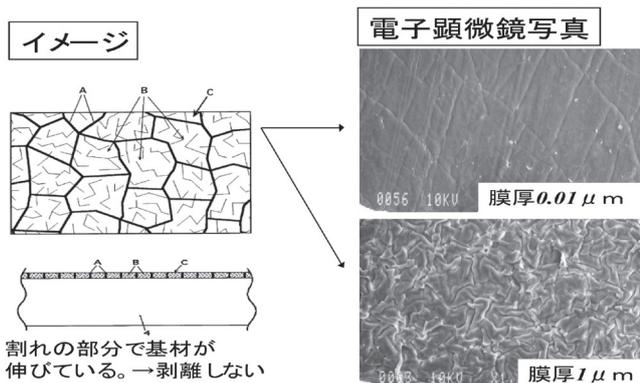


図2 フレキシブルDLCの断絶化構造（摺動用途向け）

フレキシブルDLCは、①摩擦が少ない（摩擦係数0.25以下）、②摩耗が少ない（PTFEより小さい）、③撥水性が高い（水の接触角90°）、④絶縁特性が良い（表面抵抗 $10^{14}\Omega/\text{cm}^2$ 台）、⑤基材伸縮による膜剥れがおきにくい、⑥成膜温度が、60℃以下の低温処理が可能等の特徴を持つことが分かった。日本ITFは、この技術の拡販を目指し、1997年からマーケティングサーベイを開始した。しかし、DLCとは硬いイメージが強く、樹脂・ゴム等の高分子基材の上にDLCは成膜できないのではとの先入観からなかなか適用条件が見出せなかった。

#### 4. 1 フレキシブルDLCの生活防水仕様ズームカメラ用Oリングへの検討

1997年の年末、光学機器メーカーの開発者が、ふと雑誌の記事に目を止めた<sup>(8)</sup>。この記事が本当なら、次世代の生活防水仕様ズームカメラ用Oリング向けコー

ティングとして使えるのではと考えた。ここから、共同開発が始まった。

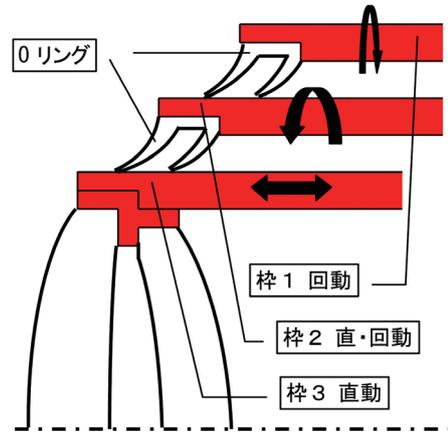


図3 鏡枠ズーム部の基本構造

Oリングは、特に光学ズーム機種における鏡枠部を構成する枠部品（2～3点）の隙間に配置され、枠に保持力を与え、①光の透過を防止し更に水の進入を防止（JIS保護等級4級 防まつ形）、②所定の力量にてスムーズな枠の繰り出し及び戻し動作（直動・回転）が求められる。図3に鏡枠ズーム部の基本構造を示す。名称は、Oリングだが、実際にはダブルリップシールであり、シールと摺動はこの内側のリップで行われる。

これらの機能をクリアするために、Oリング基材はゴム状の弾性体を使用しており、表面には摺動性を付加するための処理が必要となる。これと同時に、表面処理により基材の弾性力（枠との追従性）を損なわないことが必須条件となる。また、ズーム時の枠表面との摩擦力による表面処理（コート）の密着性・耐久性もカメラの信頼性上必要不可欠である。表面処理（コート）面は枠表面との追従（密閉）を損なうような異物・ゴミの付着は主機能である光漏れ防止に影響するため、安定した平滑面を得る表面処理法が最も有力となる。

従来のOリングへの表面処理は、スプレー方式による表面処理（コート）を採用していた。製品機能上（前項記述）、部品に求められる要求特性が非常に厳しいことより、部品加工工程での品質の維持管理が難しく後工程（組立）への不良品流出が問題となっていた。

主な不具合項目として ①塗装膜厚・範囲のバラツキによる摺動不具合、②塗装不可範囲（外周）への塗装回り込みによる接着不具合、③塗装時のゴミ・ケバ付着による鏡枠へのキズ不具合がある。これらの不具合は組立工程の機能チェックにて検出はされるものの、組立作業性への影響・組立再作業ロス等慢性的な課題として対策が求められていた。

これらの課題をクリアすべく、非常に安定した成膜を可能とする本技術（フレキシブルDLC）の採用により、組み立て工程での不具合発生は、2001年の生産開始から生産中止まで「ゼロ」を維持した。また、フレキシブルDLCが保有する性質より、従来を上回る耐摩耗性が確保され信頼性向上につながった。フレキシブルDLCが搭載された35mmズームカメラを図4に示す。これらの成果が評価され、2002年日本トライボロジー学会技術賞を受賞した<sup>(9)</sup>。



図4 フレキシブルDLCが搭載された35mmズームカメラ

#### 4. 2 フレキシブルDLCの医療検査機器・自動車向けシールへの展開

2000年に入り、医療検査機器分野は、院内感染による滅菌強化から剥離しやすいPTFEコーティングの代替え、自動車メーカーは、環境負荷低減の観点からアルコール添加ガソリン向けシールの対策を進めていた。DLCは、耐薬品性が高く、既に面圧の低い二輪車用摺動部品にDLCがつかわれて出していたことから、数社との共同開発が始まった。医療検査機器では、滅菌強化から、弾性率を損なわず耐薬品性を強化した高分子基材の選定が大きなポイントになり、この材料選定時にフレキシブルDLCとの相性も合わせて検討を進めて頂いた。この検討アプローチは、自動車メーカーと進めたアルコール添加ガソリン向けシールも同じであった。また、これらの製品開発において、自社でフレキシブルDLCの製造方法・装置PATに加え、アプリケーションPATを保有していたことが大きく寄与した<sup>(10)(11)</sup>。2008年以降、フレキシブルDLCは、日本ITFのブランド名：ジニアスコートFとして、ゴム・樹脂といった高分子材料の低摩擦・低摩耗を実現し、環境負荷物質の低減や製品性能の向上に貢献している。

#### 5. まとめ

1997年フレキシブルDLC技術を日新電機から日本ITFに移管し、15年が経過した。これまでに、日本ITFで多数の製品搭載の検討を行い、製品化に向けた品質保証・生産技術等の確立を進めた結果、オイル・パウダーレスやPTFEを用いずに、樹脂・ゴム等の高分子基材の低摩擦・低摩耗を可能にするジニアスコートFが処理された多数の製品を世の中に出すことが出来た。その結果、2012年第56回京府発明等功労者表彰優秀賞、平成24年度近畿地方発明表彰京都発明協会会長賞を頂くことが出来た。技術者として、歴史の1ページを飾れたことは大変光栄である。今後も新しい技術開発を精力的に進めたい。

#### 6. 謝辞

本稿の技術開発と製品化には、開発当時は日新電機研究所のメンバー、技術移管後は日本ITFと住友電気工業株式会社殿ハイブリッド製品事業部の営業・製造・技術の多くの方々の協力を必要とした。本稿執筆にあたり、開発から製品化までの苦労と上記表彰の喜びを、関与頂いた多くの方々と共著としたかったが、著者名だけで相当の紙面を割く必要があったため、本技術の企画・開発段階からかかわった3名が代表として執筆した。末文ながら、ジニアスコートFの技術開発と製品化にご協力頂いた方々にあらためて心より謝意を申し上げます。

#### 参考文献

- (1) 中東孝浩：表面技術, 58, 10(2007)582
- (2) 桑山健太：トライボロジスト, 42, 6(1997)436
- (3) S. Aisenberg and R. Chabot : J. Appl. Phys., 42 (1971)2953
- (4) H. Vora and T. J. Moravia : J. Appl. Phys., 52 (1981) 6151
- (5) 日本国特許第3119172号、「プラズマCVD法及び装置」
- (6) 中東孝浩、村上泰夫、竹内上、緒方潔、浅儀典生、今井修：日本トライボロジー学会 春季講演会 予稿(1998)366
- (7) Nakahigashi T, Tanaka Y, Miyake K, Oohara H : Tribology International, 37, 907(2004)
- (8) 日経メカニカル517, 10(1997)19
- (9) 中東孝浩、井浦重美、駒村秀幸、石橋義行：日本トライボロジー学会 春季講演会予稿(2002)109
- (10) 日本国特許第3355950号、「機械部品及びその製造方法」
- (11) 日本国特許第3637912号、「自動車用シール材の製造方法」

(注1) ジニアスコートは日本アイ・ティ・エフ(株)の登録商標です。

(注2) フレキシブルDLCは日本アイ・ティ・エフ(株)の登録商標です。

---

✎ 執筆者紹介

---



中東 孝浩 Takahiro Nakahigashi  
研究開発本部 主幹



田中 祥和 Yoshikazu Tanaka  
日本アイ・ティ・エフ(株)  
事業化推進センター  
新製品開発室 主任



三宅 浩二 Koji Miyake  
日本アイ・ティ・エフ(株)  
事業化推進センター  
新製品開発室長