

浴室鏡の水垢汚れを抑止する DLCコーティング技術と性能評価技術

TOTO (株) 総合研究所 素材研究部 主席研究員 園川 沙織 氏に聞く



1. DLCコート浴室鏡の開発の背景

浴室にはボディチェックや空間演出のために図1のような大判の鏡が設置されているが、鏡表面にシャワーなどの水がかかると水垢が徐々に堆積して鏡本来の像を映す機能（写像機能）が低下していく。水垢の主成分は水道水由来のシリカで、水道水中のシリカと鏡の材質であるシリカが強固に化学結合することで、界面が判別できないほどに一体化してしまう（図2）。このため通常の中性洗剤では水垢を落とし切れず、白いうろこ状となって鏡表面を覆い、いよいよ写像機能が悪化する。水垢を落とすには研磨剤でゴシゴシと擦る方法があるが、これは清掃者の負担が大きい。一方で酸・アルカリ系洗

浄剤で水垢を溶解する方法は、環境に負荷を与える懸念がある。

そこでTOTOでは、清掃者の負担を減らしつつ環境への負荷を低減する、水垢固着抑止の浴室鏡の開発にチャレンジした。水垢と鏡表面の結合を遮断する、炭素系材料であり高密度で硬いダイヤモンドライクカーボン（DLC）の極薄バリア膜（膜厚：約10nm）を鏡表面に成膜することで、鏡の写像機能を損なうことなく水垢抑止機能を付加する浴室鏡の開発を目指した（図3）。

2. 浴室環境で水垢抑止機能を発揮するDLC膜の仕様検討

浴室鏡用 DLC 膜の要求性能としては、①水垢の容易な除去性、②浴室環境の暖色照明において鏡としての視認性を損なわない色合い、③紫外線により膜が損耗しない耐候性、④ガラスよりも高い耐傷付き性（高硬度）、などが挙げられる。

TOTO において水垢除去性と DLC の水素含有量の関係を調査した結果、水素含有率を 25atm% 以上とすることによって、水道水に触れ続けても水垢除去性を維持できることが分かった。

しかしながら、耐候性と DLC の水素含有量の関係を調査した結果では、DLC の水素含有率を高めすぎると紫外線によって DLC 膜が損耗し耐久性に問題が生じることが分かった。

浴室鏡の水垢除去性を長期にわたって維持させるには、DLC の水素含有量を最適値（30～40atm%）に制御する必要があった。

3. 浴室鏡の水垢抑止機能を付与するDLC成膜方法

水垢固着を抑止する DLC コート浴室鏡を商品化する上では、上述の水素含有率に加え、同じく DLC 膜の耐久性に影響する膜硬度や、生産性向上につながる成膜速度も重要で、膜硬度や成膜速度を制御するための DLC 成膜方法においても、工夫が必要とされた。

そこでTOTOでは、炭化水素ガスを原料とするプラズマCVD（化学蒸着）方式を採用しつつ、高周波電源による高密度プラズマ生成（誘導結合プラズマ：ICP）と、直流電源による高電圧印加を組み合わせた装置（図4）を開発した。

高密度プラズマ中には、DLC の前駆

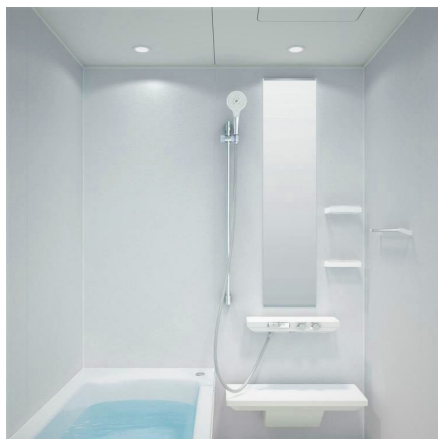


図1 浴室に設置された鏡（縦1200mm×横300mm）

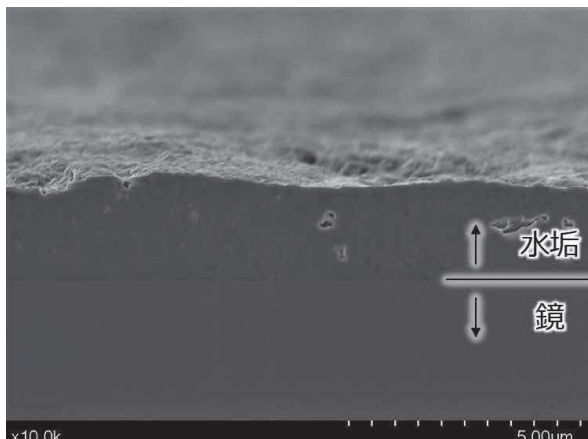


図2 通常の浴室鏡に付着した水垢の断面図

体となる炭化水素イオンと炭化水素ラジカルが多量にバランスよく生成される。この状態で直流電源につないだ鏡表面に電圧をかけると、炭化水素イオンが鏡表面に打ち込まれるとともに多量の炭化水素ラジカルも混ざりこんで、DLC が成膜される。

これらの制御により、水素含有率が適切な範囲（30～40atm%）のアモルファスでポリマーライクな透明色寄りの色合いのDLC膜を成膜しつつ、膜硬度をある程度高めるとともに、一般的なプラズマCVDによるDLC成膜よりもはるかに高速の成膜を達成している（図5）。

浴室鏡の量産DLC成膜システムとしては、金属プレート治具上への大判鏡（図1）セットこそ人手に頼っているものの、成膜室への搬送や成膜室から

の搬送はロボットが行う自動化ライン（図6）としており、成膜速度30秒/枚という高い生産性を実現している。

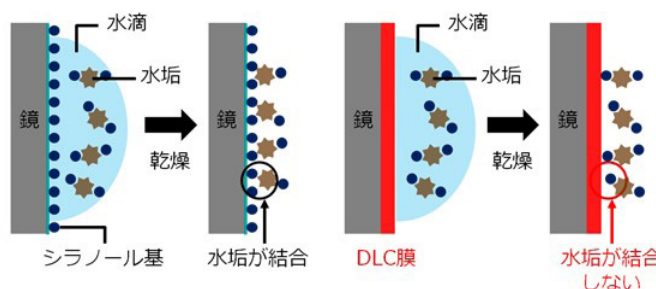
4. 浴室鏡向けDLC膜の特性評価技術

研究開発段階ではTEM-EELS（電子エネルギー損失分光法）によってDLC膜の組成を見る sp^2/sp^3 比測定を、また、ERDA（反跳散乱分析）法によるDLC膜中の水素濃度の評価を、さらには、X線反射率法（XRR）によるDLC薄膜の評価・解析などを行っていたが、実際の生産・品質管理はコニカミノルタ製の分光測色計を用いた膜厚管理によって実施している（図7、図8）。

分光測色計は、色の見え方について外光の影響を受けずに色の定量化（数値化）ができる。物の色を数値や記号

で表現する方法を「表色系」と言い、「 L^* ＝明るさ（明度）」、「色合い（色相）」と「鮮やかさ（彩度）」（ a^*b^* の二つの数値が揃って色相と彩度を表現）という、色を表現する三つの要素で示される空間を「色空間」と言うが、分光測色計を用いることで、物体の色を表すのに最もポピュラーに使用されている表色系「 $L^*a^*b^*$ （エルスター・エースター・ビースター）色空間」で数値化できる。

DLC含め色が扱われる現場で最も問題になるのは微妙な色の違い（色差）だが、測色計があれば色と色との微妙な違いである「色差」も数値で表せる。 $L^*a^*b^*$ 色空間の場合、 ΔE^*ab （デルタ・イースター・エー・ビー）の数値で色差を表す（図9参照）。 ΔE^*ab は基準の色合いと測定試料の色合いの差とな



左: 通常の浴室鏡 右: DLCコート浴室鏡
図3 DLCコートによる浴室鏡への水垢固着の抑止

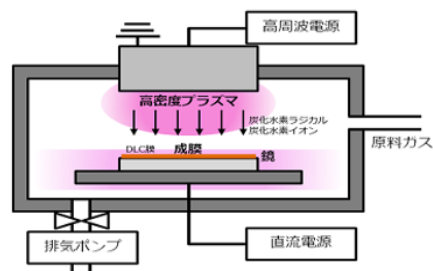


図4 プラズマCVD成膜装置の概要

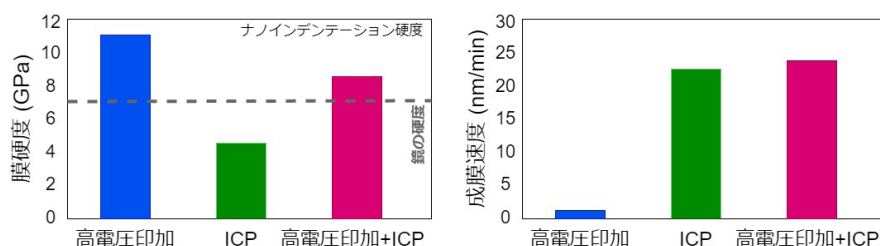


図5 高電圧印加/ICP併用による膜硬度と成膜速度の制御



図6 浴室鏡用DLC成膜ライン

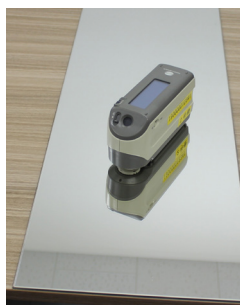


図7 コニカミノルタ製分光測色計とDLCコート浴室鏡



図8 分光測色計によるDLCコート浴室鏡の色差測定（膜厚測定）の様子

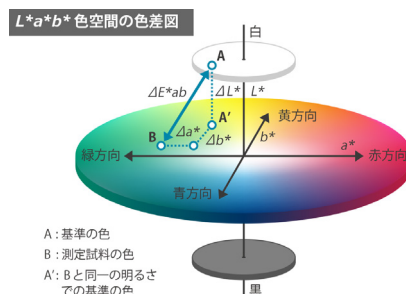


図9（参考） $L^*a^*b^*$ 色空間の色差図（提供：コニカミノルタジャパン）

る。この場合はつまり、基準となる膜厚 10nm の DLC 膜の色合いと、測定ポイントの膜厚を有する DLC 膜の色合いの差となる。

ところで、DLC と一口に言っても種類は多様で、薄膜にすれば透明にもなり厚膜にすれば黒っぽくなる。密度が高いと色が濃くなり、水素含有量が低いと黄色っぽくなる。つまり、ダイヤモンド成分 (sp^3) が多い膜とグラファイト成分 (sp^2) が多い膜とでは、色合いも硬さも違う。即ち基準の膜厚を設定すれば、基準となる色合いも分光測色計で数値化できる。

この原理に則って TOTO では、基準の膜厚 10nm での DLC 膜の色合いを設定・数値化し、色差 ΔE^*ab によって浴室鏡表面の DLC 膜厚の均一化（平滑性＝写像性）を管理している。なお、色差測定では、対象物の鏡面反射光を含めて測定するため対象物の光沢を含む全体的な色を反映できる「SCI モード」と、鏡面反射光を除外し、拡散反射光に対応する色のみを測定する「SCE モード」があるが、ここでは鏡面である鏡の反射光を測定しているため、SCI モードを採用し色差を測定している。

DLC 膜質のパラメータである水素量と密度が保持され成膜室内の状態（真空度など）が一定に保たれていれば、膜厚＝色合いは一定に保持できる道理となる。膜厚のばらつきが確認された場合は、成膜パラメータと装置の状態を確認する必要があるが、TOTO では浴室鏡の生産ロット単位で、DLC 成膜の経験上、膜厚がばらつく可能性のある鏡表面のポイントを分光測色計によって測定し、基準色＝基準膜厚と色差 ΔE^*ab によって徹底して比較評価しており、ほぼ均一な膜厚にて成膜されていることを確認した上で、DLC コート浴室鏡を出荷している。

5. DLCコート浴室鏡の機能評価

家庭の浴室で 9 カ月間使用した DLC コート浴室鏡のサンプル写真を図 10 に示すが、DLC コート浴室鏡は中性洗剤を含ませたスポンジで軽く擦る日常の手入れで簡単に水垢を落として、鏡の映り込み機能を維持できていることが分かる。

また、通常鏡面と DLC コート浴室鏡表面に対する摺動試験後の、コニカミルタ製分光測色計による明度差 ΔL^*

が示すとおり、DLC コート浴室鏡は通常のガラス製鏡よりも傷つきにくく、わずかに 10nm の DLC 薄膜でも浴室環境での使用に十分な耐傷つき性が得られることが分かる（図 11）。

6. DLCコート浴室鏡「お掃除ラクラク鏡」の商品化

DLC を水垢固着抑止コートとして適用した浴室鏡「お掃除ラクラク鏡」は、2016 年から TOTO のシステムバス商品に標準搭載されていて（図 12）、発売以来 200 万枚超が出荷されている。

浴室鏡の水垢落としとして、従来の研磨剤を使ってゴシゴシ擦る掃除から中性洗剤とスポンジを用いた軽く擦るだけの掃除へと置き換えることができ、清掃者の負担を軽減できている。また、環境負荷が懸念される酸・アルカリ系洗浄剤による洗浄をなくすことで、環境にやさしい水垢落とし対策が可能になっている。

水垢固着を抑止する DLC コート浴室鏡の商品化によって、人に快適で、環境にやさしく、美しい美観の浴室環境の実現・保持がなされている。

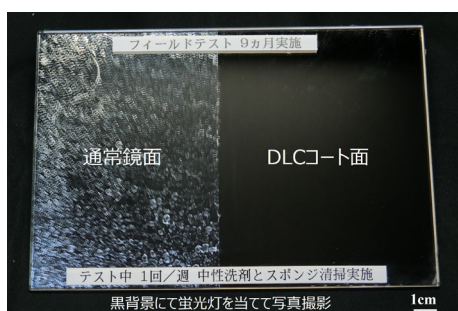


図 10 DLC コート浴室鏡の水垢清掃効果

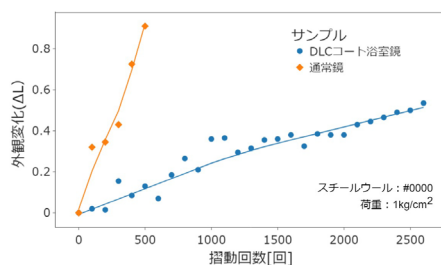


図 11 スチールウール摺動による外観（明度差 ΔL^* ）の変化



図 12 TOTO のシステムバス商品に標準搭載されている DLC コート浴室鏡「お掃除ラクラク鏡」

ガラス表面へのDLCなどに適用される表面改質技術と色合い・膜厚管理に有用な分光測色計

コニカミノルタジャパン (株) センシング事業部 販売推進部 マーケティンググループリーダー 西本 昌弘 氏 × 編集部

1. 色を数値化する分光測色計

編集部 TOTO の浴室鏡の DLC コーティングの膜厚管理に使われているという分光測色計について、より詳細な解説をいただきたい。

西本 色の見え方に影響する要因としては、照明光源の種類や色味、照明する方向、観察する方向、大きさ、背景、観察者などの違いがあり、これらの条件によって色の見え方は変わってしまう。また、色を正確に伝えるにも曖昧な表現でしか伝えることができない。

これに対し、コニカミノルタの分光測色計は、試料から反射された光を回折格子等で分光し、これを多数のセンサーで受光して、各波長での反射率を算出し、色の数値化を行う。外光の影響を受

けず、色の数値化（数値化）ができるため、自動車や建材の内外装の色管理や塗料の研究開発、製造工程、調色センター等における色合わせや出荷色判定、あらゆる形状の食品や医薬化粧品、肌、髪色等の色評価に幅広く使われている。

物の色を数値や記号で表現した体系を「表色系」と言い、現在あらゆる分野で最もポピュラーに使用されている表色系、「 $L^*a^*b^*$ （エルスター・エースター・ビースター）色空間」（図1）で数値化できる。分光測色計を用いることで、色を表現する三つの要素「明るさ（明度）」（ L^* ）、「色合い（色相）」と「鮮やかさ（彩度）」（ a^*b^* の二つの数値が揃って色相と彩度を表現）で示すことができる。

d:8°（拡散照明 8° 受光）光学系を持つ分光測色計では、全ての反射光を測定する SCI（正反射光込み）と拡散反射光だけを測定する SCE（正反射光除去）の2種類の方式で測定可能であり、一般に素材の管理用に

は SCI 方式が、目視に近い測定結果が望まれる場合には SCE 方式が利用されている（図2）。

2. DLCなどガラス向け機能性表面改質技術の適用例

2.1 赤外線カメラ用高耐久反射防止膜（AR膜）

編集部 光学分野において反射防止膜は反射率を低減し透過率を高める役割を果たす。赤外線分野においても反射防止膜は重要で、特に屋外で使われる監視カメラ・車載カメラなどの赤外線カメラのガラス基材（赤外線窓）では、より耐久性（耐摩耗性）が高い DLC コーティングが最表層に採用されている。図3に、AGC グループ企業の日本真空光学が実施した、従来の反射防止コーティング（上）と DLC 反射防止膜の擦り耐性評価の比較を示すが、従来の反射防止膜を被覆した Si 基板や Ge 基板には明確に傷が認められるのに対し、DLC 膜をコートした基板では傷が

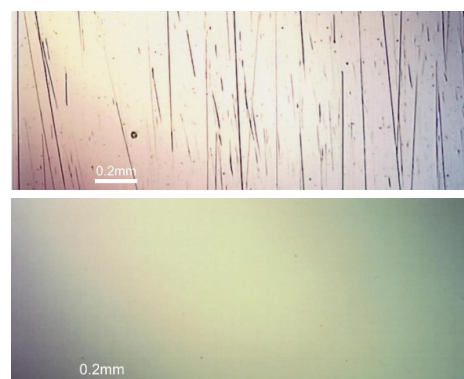


図3 擦り試験後の従来反射防止コーティング（上）と DLC 反射防止コーティング（下）（資料提供：日本真空光学）¹⁾

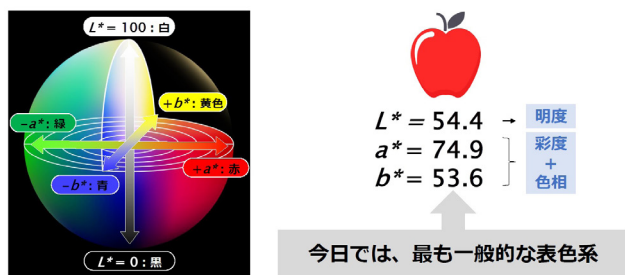


図1 $L^*a^*b^*$ 色空間 (CIE1976) : JIS Z 8781-4 測色 第4部

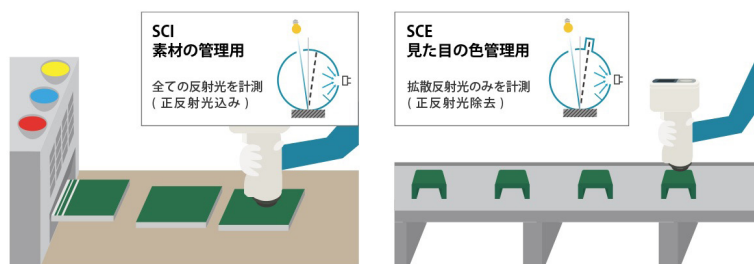


図2 SCI 方式と SCE 方式

なく、DLC コーティングによって高い耐摩耗性が付与されていることが分かる。DLC コート赤外線カメラにおいて、膜厚が薄いと反射防止効果が短波長側に、膜厚が厚いと反射防止効果が長波長側にずれるといった課題があり、基板上の膜厚を均一にかつ目標膜厚どおりに成膜することが重要となる。

西本 こうしたアプリケーションにおいては、分光測色計を用いて、基準となる目標膜厚の色合いを設定することで、浴室鏡の DLC 事例と同様に、膜厚均一化の管理が可能と思われる。

2.2 自動防眩ルームミラー／ドアミラー（ECミラー）用電極膜

編集部 自動防眩ルームミラー／ドアミラー（EC ミラー）は、後続車のヘッドライトから照射される強い光を検知した際に、鏡面を、光の眩しさを軽減する色味に自動で着色できる。ドライバーの眩しさを軽減し、後方視界をしっかりと確保できるようにすることで、安全・快適なドライブに貢献できる。

電圧をかけると色が変わるエレクトロクロミック（EC）材料を使い、光をセンサーで検出してミラーを着色する

ことで、自動で眩しさを和らげる調光ミラーとして利用されている。透明電極膜と金属電極膜に EC 層をはさんだ膜構造となっている（図 4）。

西本 ドアミラーのような凹面部位を測定するアプリケーションに対しては、後述する CM-17d / CM-16d のような縦型ポータブル測色計での測定が可能と見られる。

2.3 冷蔵庫ガラスドア用表面改質

編集部 近年の冷蔵庫では、収納性や冷却性能といった「機能的」だけでなく、見た目の美しさや心地よさを叶える「デザイン性」も求められるようになってきている。デザイン性を高めるために、パナソニックでは一部の機種では扉表面に強化ガラスを採用。光を美しく反射し、空間を広く見せるミラー調の光沢デザインと、空間になじむマットな質感で、触感の心地よさと手入れのしやすさを実現するフロストデザインを、くらしやインテリアに合わせて選べるようになっている。ガラス表面に凹凸を付ける処理と、滑らかにする処理の 2 段階の化学処理を行う「フロスト加工」は、指紋や汚れが付きにくく、

使い心地も追求された処理となっている（図 5）。

西本 こうした大面積のガラスの表面の測色等においては、膜厚のムラなど表面の情報が面で得られる、後述するハイパースペクトルカメラによる高速・高精度測定が適用できると見られる。

3. コニカミノルタの分光測色計のラインアップ

3.1 色彩と光沢の同時測定を備えた積分球 d:8° タイプの分光測色計 CM-26dG

西本 DLC コート浴室鏡の生産管理で活用されているポータブル分光測色計の横型の最新モデルとなる「CM-26dG」（図 6）は、主に樹脂部品、自動車内装部品、塗料、ガラスなどの色管理の用途で活用されている。ポータブル測色計最高レベルの器差と繰返し性を実現、かつ色と光沢が 1 台で高精度に同時に測定できる。

3.2 小型・曲面サンプルの測定に最適な縦型ポータブル測色計 CM-17d / CM-16d

西本 小型・曲面サンプルの測定にも対応できる縦型ポータブル測色計「CM-17d / CM-16d」（図 7）は、主に樹脂部品、自動車内装部品、塗料、食品、医薬／化粧品、住宅建材などの色管理の用途で活用されている。縦型タイプなので、小物部品や、ドアミラーなど曲面部品などの測定にも適した測定器



図 4 EC ミラー（左）と EC ミラー用電極膜の構造（右）（資料提供：ジオマテック）

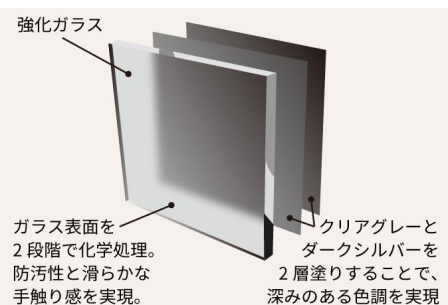


図 5 冷蔵庫扉表面と強化ガラス構造（資料提供：パナソニック）



図 6 CM-26dG

となっている。しっかりと手にフィットする形状で、正確に測定位置が分かる電子ビューファインダーを搭載。旧機種である縦型ポータブル測色計「CM-700d／CM-600d」との互換性を有する。

3.3 面で高速・高精度測定が可能なハイパースペクトルカメラ

西本 分光測色計ではないが、コーティング／薄膜の膜厚を面で高速・高精度に分光測定・識別できる装置として、ハイパースペクトルカメラがある。

ハイパースペクトルカメラは、測定点ごとに、各々の物質に特有の吸収や反射の分光スペクトルパターン（スペクトルは光の各波長での強度で表される）のデータを得ることができ、高度な分析、精度の高い検出、正確な識別を実現できる。また、測定対象物を面で測定でき、三次元情報（二次元のスペクトルデータ）を取得、この三次元

情報によって測定箇所ごとの分析や材料の識別・特定ができる（**図8**）。

ハイパースペクトルカメラを用いることで、分光測色計のような点での測定ではなく、面で色味を二次元で測定して膜厚管理を行うことができる。例えば、フィルムの膜厚と膜厚のムラはその品質保持において重要なパラメーターとなるが、ハイパースペクトルカメラを生産ラインに設置することによって、フィルム全面の膜厚および膜厚ムラのインライン検査を実施することが可能になる（**図9**）。

4. 分光測色計のさらなる用途拡大へ

編集部 こうして見てくると、分光測色計がDLCなどコーティング分野で適用できそうな事例は、まだまだ多いように思われる。コニカミノルタの分光測色計によるコーティングの色合いと

膜厚の管理は、TOTOの浴室鏡の事例に留まらず、例えば浴室タイルの色合いの管理などにも適用されていると聞いている（**図10**）。そのほか、装飾用途の事例として、外観品質（上質な黒色と傷つきにくさ）や金属アレルギー防止などを付与する目的でシチズン時計の腕時計（基材：チタンなど）に採用されているDLCコーティングの色合いと膜厚の管理などにも活用されている（**図11**）。

西本 分光測色計はつまり、ガラス基材に限らず、セラミック基材や金属基材、さらには樹脂基材へのコーティングの色合いや膜厚の評価にも幅広く適用が可能と見られる。非破壊で、簡易に定量的な色合いや膜厚の評価が可能な分光測色計で測りたいアプリケーションがあれば、コニカミノルタジャパンまで、ぜひご相談いただきたい。



図7 CM-17d／CM-16d

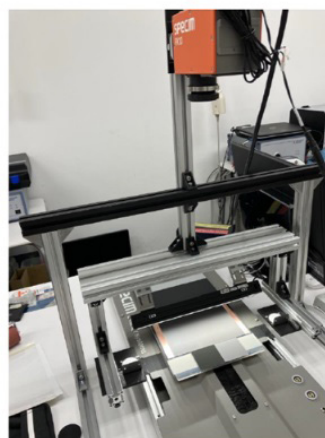


図8 ハイパースペクトルカメラ「SPECIM FX シリーズ」を用いた均一性検査

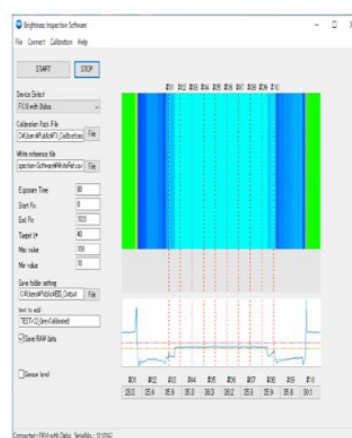


図9 インライン膜厚検査のイメージ



図10 浴室タイルの測定の様子



図11 DLCコート腕時計（提供：シチズン時計）²⁾

参考文献

- 1) 和田賢憲、延与知紀：光学分野におけるDLCの技術と適用、メカニカル・サーフェス・テック、No.41、12、p39-41、2017。
- 2) 吉田陸人：腕時計におけるDLCコーティングの適用と受託加工への展開、メカニカル・サーフェス・テック主催講演会「DLCコーティングの特長と産業応用」、2024年9月27日。