

第1部 (33) Me-DLCによる自動車摺動機構の高機能化

High performance Me-DLC for Automobile parts

○赤理孝一郎 (神戸製鋼所機械カンパニー) 大元誠一郎 (神戸製鋼所材料研)

Koichiro AKARI, Machiary Company, Kobe Steel, Ltd., 2-3-1 Shinhamma, Arai-cho, Takasago

Seiichiro OMOTO, Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-5-5 Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe

The film properties needed in the field of automobile parts and mechanical parts were examined in DLC (diamond-like carbon) coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering. The adhesion strength of DLC coatings was sufficiently improved by the optimized interlayer. It was found that multilayered DLC coatings with high / low hardness could achieve the wear resistance and low friction coefficient simultaneously. And it was confirmed that friction coefficient in the engine oil was improved by the Ti-doped DLC coatings.

Key words: DLC, Diamond-like Carbon, Unbalanced magnetron sputtering, Adhesion, Hardness, Friction coefficient

1. 緒言

摩擦摩耗現象は非常に身近な物理現象であり、幅広い範囲で重要な技術課題を抱えている。我々の身の回りの品々には何らかの形で表面保護が施されており、表面改質における硬質コーティングは防食コーティングと並んで極めて重要で基本的な技術領域として取り扱われてきた。近年、多くの産業で様々な環境対応が優先度の高い課題となっている中、従来の長寿命化や省エネの観点とは別に、硬質コーティングに対して環境面からのアプローチがクローズアップされている。特に自動車分野では地球温暖化と大気環境保護の観点から燃費向上と排ガス規制が至上命令となり、また機械加工分野では切削油などの環境汚染が問題視されドライ化が進行している。このような動向はコーティング技術開発を更に推進する大きな駆動力となっている。

各種皮膜が検討される中、切り札的な材料と目され、普及が期待されているのがダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜である。DLC 膜は高硬度、低摩擦係数を有し、表面平滑性に優れるとともに、化学的安定性、可視光や赤外線に対する透過性、電気抵抗の制御性といった多くの特徴を持つことから、切削工具、金型、摺動機械部品用の耐摩耗保護膜から、電子機器、光学部品までの幅広い分野での利用が期待され、実用化も加速している。しかし、膜応力が非常に大きいことにより皮膜の密着性に起因した耐久性に根本的な問題を有するため、これまで自動車部品や機械部品分野では期待ほど実用化が進んでいない。

本稿では、アンバランスドマグネトロン ((Unbalanced Magnetron, 以下 UBM) スパッタ法により形成した DLC 膜について、自動車部品や機械部品への適用に必要な特性を中心に検討した結果を報告する。

2. UBM スパッタ法による DLC 膜の形成

2.1 UBM スパッタ法

スパッタ法は、原理的に非常に多様な皮膜を形成可能であり、半導体・電子機能部品分野から装飾用コーティングまで広範囲の産業分野で応用されているコーティング法である。スパッタ法のほとんどでは、ターゲット裏面に配置した磁石による磁場を利用して、ターゲット前面に高密度プラズマを生成可能なマグネトロンスパッタ源が採用されている。

UBM スパッタ法は、この従来のマグネトロンスパッタ源の磁場バランスを意図的に崩すことで、薄膜へのイオン照射量を増やし、薄膜の特性改善を目指した新しいスパッタ技術である。

図1に従来のマグネトロン型及び UBM 型スパッタ源の構成の違いを示す。図1(a)の従来のマグネトロン型スパッタ源では磁場を形成する外側磁極と内側磁極の磁石強度がほぼ同じため、外側磁極と内側磁極の間に閉じた平衡磁場となり、発生したプラズマのほとんどはターゲット近傍のみに存在します。これは半導体等ワークへのイオン照射を抑えたい用途では望ましい状態で、従来はプラズマをよりターゲット表面に閉じ込める方向が志向されていた。

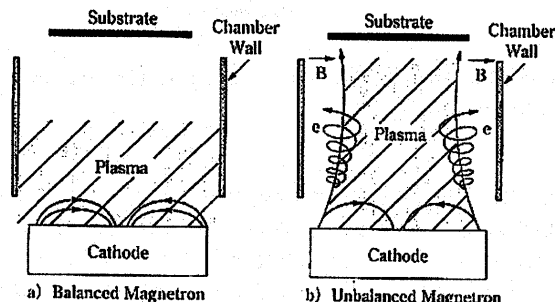


Fig.1 Model of magnetron sputtering source

一方、工具等のハードコーティング分野においては、より高エネルギーのイオンを用いて皮膜を形成するイオンプレーティング法の適用が盛んであることから、マグネトロンスパッタ法においてもより積極的にイオン照射を導入する試みがなされ、その一つとして UBM スパッタ法が提案された。UBM スパッタ源では、図1(b)に示すように、外側磁極と内側磁極のバランスを意図的に崩す (非平衡磁場) ことで、外側磁極からの磁力線の一部がワーク側まで伸び、プラズマの一部が磁力線に沿ってワーク近傍まで拡散しやすくなり、皮膜形成中にワークに照射される Ar イオン量を増大させることができる。UBM スパッタ源の特性の一例として、6インチ径スパッタ源 (ターゲット: カ

ーボン)において、従来マグネトロン型(BM)とUBM型での基材に流入するイオン電流密度を測定した結果を第2図に示す。UBM型スパッタ源では、BM型の3倍近い $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 程度の高いイオン電流密度がえられた。皮膜形成中のイオンアシスト効果を増大させる、すなわち、従来のマグネトロンスパッタ法にイオンプレーティング法の特性を持たせることで、皮膜の各種特性(組成、構造、表面性状など)を制御可能となり、用途に応じた高品質皮膜を形成できる他、皮膜生成初期のイオン照射効果による密着性向上といった効果が得られる。

UBMスパッタ法に関しては1980年代後半からスパッタ源の開発^{1)~3)}と、イオン照射による薄膜特性の改善、いわゆるイオンアシスト効果が盛んに検討されてきたが、硬質保護膜の分野では薄膜の緻密化による薄膜硬度の改善を意図して、DLC膜や金属窒化膜への適用が検討されてきた^{4)~9)}。

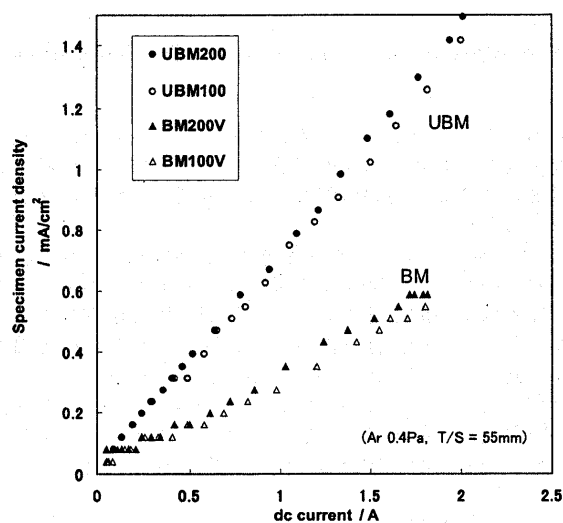


Fig.2 Ion current density of substrate for magnet configurations

2.2 DLC 皮膜の形成及び評価方法

UBM型スパッタ源をもちい、Ar ガス又は Ar ガスに10%の CH_4 ガスを混合した雰囲気中で、C(グラファイト)ターゲットをスパッタして、厚さ $0.3\sim 5\mu\text{m}$ のDLC膜を作製した。基材には超硬合金、工具鋼(SKH51)、Siウエハーなどを特性評価内容に応じてもちいた。スパッタ時のガス圧力は約 0.4Pa 、スパッタ源への投入電力は約 $5.7\text{W}/\text{cm}^2$ で行った。基板バイアス電圧は $0\sim 200\text{V}$ の範囲で印加し、膜質を制御した。また密着度を高める中間層形成及び金属ドーブしたMe-DLC膜の形成時は別なスパッタ源に金属ターゲットを搭載し、Cターゲットとの間で投入電力を制御することで組成を制御した。

膜質の評価として、TEM、RBS分析により微細構造、密度を調べた。DLC膜の硬度は、超硬基板上に成膜した膜厚 $3\mu\text{m}$ 以上のDLCに対してピッカース硬度測定(荷重 10g)及びナノインデンターによる組成変形硬度測定(荷重 500mg 、負荷速度 $50\text{mg}/\text{sec}$)をおこなった。密着性はLEVETESTスクラッチ試験機をもちい、工具鋼基材上に形成した膜厚 $1\mu\text{m}$ 以上のDLC膜を評価し、臨界荷重は光学顕微鏡観察により決定した。摺動特性は無潤滑条件下でのボールオンディスク往復摺動試験及びエンジンオイル

中でのベーンオンディスク試験を実施した。試験条件の詳細は後で述べる。

3. 自動車部品・機械部品への適用に必要なDLC膜特性

3.1 密着性と厚膜化

自動車部品へのDLC膜適用には膜の信頼性が重要となるが、DLC膜の基材との密着性の低さが大きな壁となっており、この分野での適用を阻んできた。DLC膜の密着性が悪いことは、DLC膜の持つ大きな内部応力と炭素結合の安定性という2つの本質的な要因によると考えられる。まず、高硬度のDLC膜の形成は膜中の圧縮応力の増加を伴い、圧縮応力は使用時に膜に作用する外力にプラスされて、膜の破壊をもたらす。よってDLC膜のように内部応力の高い皮膜では本質的に密着性が得にくくなるのである。更にDLC膜の場合は、炭素原子間の結合力が強く、化学的にも安定であることから基材となる異種物質との間で密着させる結合力が生まれにくい点も影響している。このようにDLC膜の密着性はDLC膜が硬いことや異種材料と凝着しにくいという長所とトレードオフの関係にあり、本質的な課題であった。

DLC膜の密着性改善策としては、界面の強化や内部応力の低減、基材剛性の改善等をベースに各種検討がなされてきたが、各種基材に対してDLC膜のダイレクトな形成は信頼性の確保が難しいため、中間層を形成する方法が最も一般化している。但し、中間層の形成は皮膜構造中に新たな界面を増やすことにもなり、慎重な膜設計を行わないと狙った密着性改善効果が得られない場合もある。筆者らは図3に示す皮膜構成を採用し、基材上に金属材料による第1層形成後、金属/炭素の混合傾斜組成層を形成してDLC層に繋げることで、急激な材質変化に起因した異種材料界面の形成や応力集中を避ける構成としている。

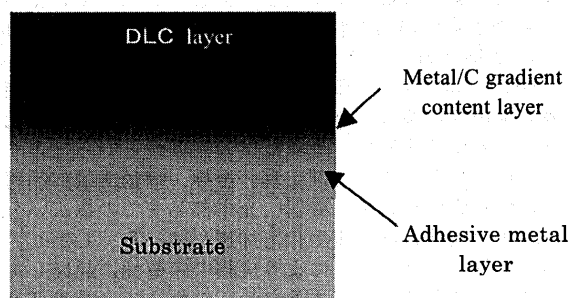


Fig.3 Multilayered DLC structure for improved adhesion

金属元素としてはワーク材質との相性及び炭素との混合層において脆性化合物層をできるだけ形成せずに非晶質構造をとるものという観点から最適なものを選択する必要がある。スパッタ法では多様な皮膜形成が可能であることから、中間層材質選択の自由度を広げることが可能であるが、これまでの検討から、自動車部品等に用いられる鉄系基材に対してはCr系中間層をベースとしている。結果、高速度工具鋼や合金鋼に対して、スクラッチテストにおける臨界荷重 $40\sim 60\text{N}$ と従来の窒化物系硬質皮膜と同等のレベルまで改善されている。

また、密着性の問題からこれまでDLC膜の厚膜化は難しく、実用化された例でも $1\sim 2\mu\text{m}$ の膜厚が利用されるケ

ースが多かったが、UBM スパッタ法による DLC 膜では密着性の向上により、5~10 μ m 程度の厚膜形成も可能となっている。図 4 には厚膜 DLC の断面 SEM 像の例を示す。

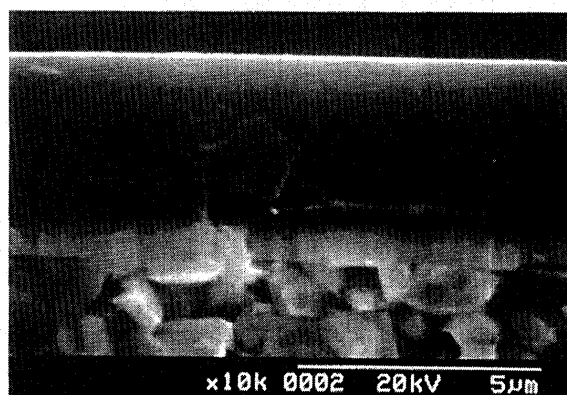


Fig.4 SEM micrograph of cross section of thick DLC films

これにより、自動車部品等過酷な条件下で皮膜性能の耐久性が要求される用途でも信頼性を高めることが可能となりつつある。

3.2 硬度と摺動特性のバランス

自動車部品・機械部品の摺動部分では耐摩耗性と摺動特性の両面で優れていることが望まれる。まず、DLC 膜の耐摩耗性に最も影響する皮膜硬度について、UBM スパッタ法により形成する際の基板バイアス電圧との相関を図 5 に示す。

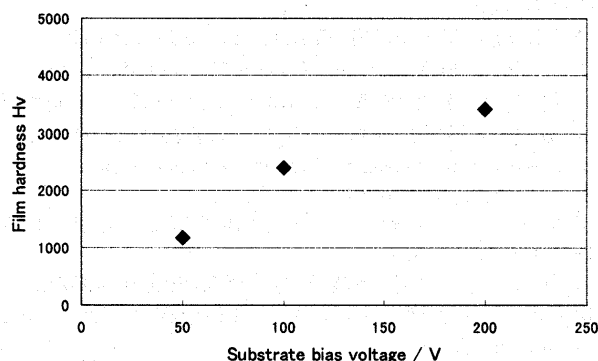


Fig.5 Film hardness as a function of bias voltage

硬質皮膜としての DLC 膜の形成には基板へのイオン衝撃が必要であることが報告されているが¹⁰⁾、図 5 よりバイアス電圧の増加 (Ar イオンのアシスト効果の増大) に伴い、DLC 膜硬度が増加することが確認された。この DLC 膜の高硬度化の要因については、RBS 分析を用いた膜密度測定及び高分解能 TEM 観察を行った結果から、Ar イオン照射効果によるグラファイトクラスタの微細化という構造的変化により密度が増加するためと考えられる¹¹⁾。このように UBM スパッタ法による DLC 膜形成ではイオンアシスト効果を利用して DLC 膜硬度を制御し、かつ高硬度 DLC 膜の形成が可能である。

一方、DLC 膜のもう 1 つの大きな特長は低摩擦係数であ

り、無潤滑雰囲気においても各種相手材に対し 0.1~0.2 程度の低摩擦係数を示す。これより DLC 膜は耐摩耗性と摺動性を兼ね備えた硬質摺動膜と称されるが、厳密には高硬度と低摩擦係数を高い次元で併せ持つ DLC 膜はなく、ある程度トレードオフの関係にある。DLC 膜の低摩擦係数の発現は摺動面におけるグラファイト構造の形成をベースとしたモデルが一般的に支持され、また DLC 膜中のグラファイト的構造の存在もまた低摩擦化に寄与していると考えられる。一方、グラファイト構造では膜密度と硬度の低下をもたらす。よって低密度膜では高密度膜に比べより低摩擦係数が得られるが耐摩耗性が劣り、高密度膜ではその逆となるためである。すなわち、非常に高度なレベルで低摩擦特性と耐摩耗性が要求される場合、単層 DLC 膜では極めて難しいことになる。この問題に対する解決策の一つとして、筆者らは UBM スパッタ法における皮膜特性の制御性を生かした積層膜化を提案している¹²⁾。図 6 及び図 7 に高硬度及び低硬度の単層 DLC 膜及び高硬度/低硬度をナノオーダーで積層した DLC 膜のボールオンディスク試験における摩擦係数と比摩耗量を示す。試験条件は相手材ボール材質 SUJ2、荷重 4.9N、速度 20mm/s である。積層膜では各単層膜以上の低摩擦係数と耐摩耗性が確認された。本構造の皮膜は高面圧が印加される軸受等の機械部品への適用が検討されている。

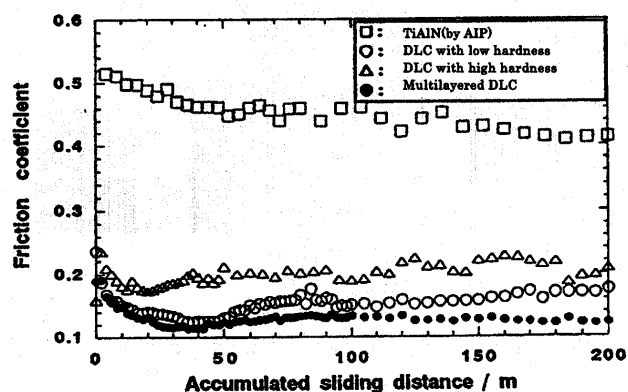


Fig.6 Friction coefficient for DLC films

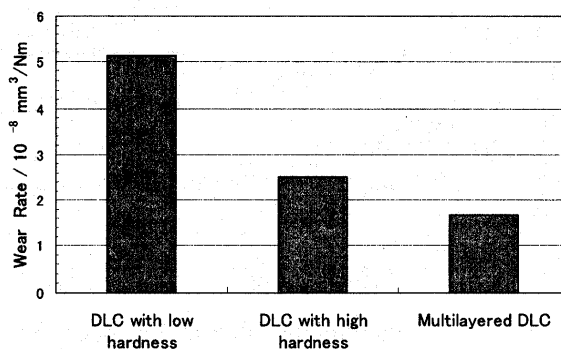


Fig.7 Wear rate for DLC films

3.3 油中の摺動特性

自動車における燃費向上の要請に対しては、特にエンジン各部の摩擦損失低減が必要であり、動弁系 (カム/フォロウ) やピストン系への DLC 適用が以前から研究されている。これらエンジン部品の摺動環境は基本的にエンジン

オイル中の流体潤滑～境界潤滑条件下になる。前項で示したように無潤滑条件下では基材のみや窒化物系膜等の他の表面処理に対して DLC 膜は非常に優位性のある低摩擦係数を示すが、エンジンオイル中では摩擦係数は主にオイルの特性に依存し、DLC 膜の優位性が得られなかった。特に低摩擦下のために極圧添加剤を含有したオイルに対しては、DLC 膜の表面に添加剤由来のトライボフィルムが形成されにくいという問題点も指摘され¹³⁾、DLC 膜は主に油切れ等潤滑条件の悪化した際のリスクヘッジ的役割と考えられていた。しかし、その後の検討により各種金属元素を添加した、いわゆる Me-DLC 膜においてオイル中でも DLC の優位性が確認されつつある^{14,15)}。

筆者らも各種金属元素を C と同時にスパッタすることで容易に Me-DLC 膜が形成できる UBM スパッタ法の特長を生かして、各種 Me-DLC 膜のエンジンオイル中での摺動特性を図 8 に示すベーンオンディスク型摺動試験機を用いて評価した。試験条件は相手材ベーン材質 SUJ2、荷重 300N、摺動速度 0.3m/s でエンジンオイルとしては SAE 分類 5W-30 を使用した。図 9 に摩擦係数の変化を示す。

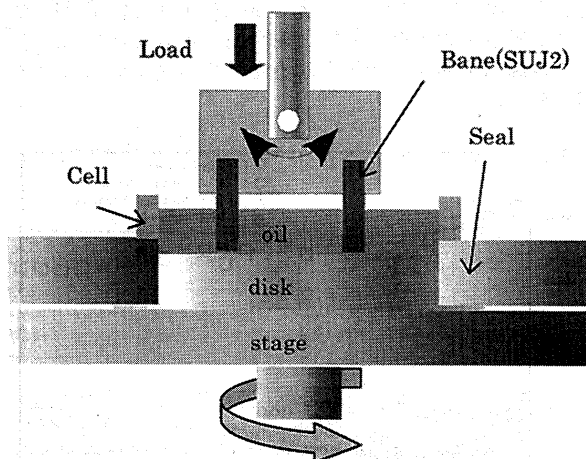


Fig. 8 Schematic drawing of bane-on-disk test

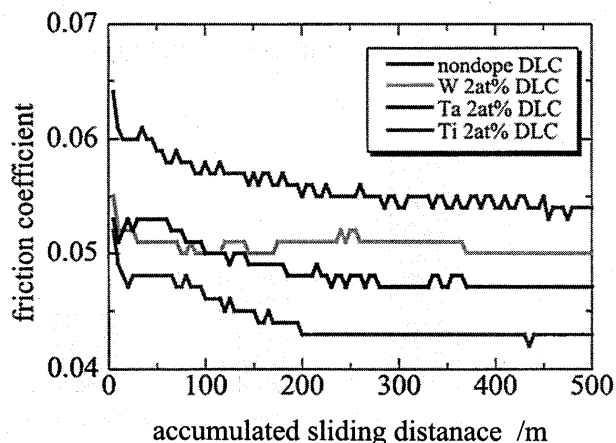


Fig.9 Friction coefficient for DLC films

この結果から W 及び Ta をドーピングした DLC 膜では逆に標準 DLC 膜に対して、摩擦係数は増加したが、Ti-DLC 膜では摩擦係数の低下が確認された。また、相手材の摩耗量を測定した結果でも Ti-DLC が最も良い結果を示した。この要因としては、Ti ドーピングによるエンジンオイル中の添加

剤成分の保持効果が考えられる。

ここでは Me-DLC 膜による油中の低摩擦化の可能性の一端を示したが、Me-DLC 膜についてはオイル成分を考慮した最適元素の選択や、耐摩耗性（硬度）を考慮したドーピング量、膜構造の検討が今後の課題である。

4. 結言

本稿では自動車部品・機械部品に適用する上での DLC 膜の特性について、密着性、耐摩耗性と摺動特性のバランス、エンジンオイル中の摺動特性について、従来よりかなり改善されつつある状況を報告した。DLC 膜はこれまで着実にその用途を広げてきており、環境問題の解決という社会的な要請もあって、自動車部品や機械部品での実用化は大きな発展のための一つのキープポイントと考えられる。この分野では品質管理まで含めた DLC 膜のトータルシステムとしての確立の他、最大の課題である処理コストの低減が達成されなければならないが、今後も DLC 膜のアプリケーション拡大に向けて、装置及び材料/プロセス/評価の総合的立場からソリューションの提案を行いたい。

参考文献

- 1) B. Window et al.: J. Vac. Sci. Technol., A4(1986), p.196.
- 2) B. Window et al.: J. Vac. Sci. Technol., A4(1986), p.453.
- 3) B. Window et al.: J. Vac. Sci. Technol., A4(1986), p.504.
- 4) B. Window et al.: J. Vac. Sci. Technol., A8(1990), p.1277.
- 5) K. Nakashima et al.: Proc. of Dry Process Symposium, (1989), p.158.
- 6) S. Kadlec et al.: Surface and Coatings Technol., 39/40 (1989), p.487.
- 7) S-D Seo et al.: J. Vac. Sci. Technol., A13 (1995), p.2856.
- 8) A.A. Voevodin et al.: Surface and Coatings Technol., 73 (1995), p.185.
- 9) X.T. Zeng: J. Vac. Sci. Technol., A17(1999), p.1991.
- 10) P. Koidl et al.: Mater. Sci. Forum, 52/53(1989), p.41.
- 11) 岩村栄治、赤理孝一郎：日本機械学会 No.00-3 材料力学部門分科会・研究会合同シンポジウム資料 A-43 (2000)
- 12) E. Iwamura: Processing Mater. for Properties, (San Francisco, 2000) p.263
- 13) 加納他：トライボロジー会議予稿集 東京 1999-5(1999), p.11
- 14) 斎藤他：トライボロジー会議予稿集 東京 2000-5(2002), p.63
- 15) 宮永（入江）他：トライボロジー会議予稿集 仙台 2002-10(2002), p.179