

第1部 (36) DLCによる高機能化製品の開発

Development of high performance product by DLC film

○正 池永 勝 (茨城大学)

正 野村 博郎(松山技研)

正 土屋 文隆(南部化成)

正 東谷 仁志(矢野経済研究所)

Masaru IKENAGA, NDK Co., Ltd, Hirorou NOMURA, Matsuyama Giken Co., Ltd

Fumitaka TSUCHIYA, Nanbu Plastics Co., Ltd

Hitoshi HIGASHIYA, YANO RESEARCH INSTITUTE Ltd

A recent surface modification technology revolution is big. The reason for it is to have become an age when the superiority or inferiority of the product is decided by the level of making to high performance of obtaining by the surface modification. DLC is a hard thin with excellent abrasion resistance and low frictional properties. The material function can be greatly improve by giving it with these characteristics as the material. The feature of DLC film and the usage development in the future are described.

Key Word : DLC film , Duplex Treatment , Application

1. はじめに

DLC(Diamond-like Carbon)は、1970 年はじめに Aisenberg と Chabot¹⁾らによるイオンビーム蒸着法で合成された炭素膜に関する論文のタイトルに使われたのが最初であると言われている。その後ダイヤモンド合成の報告などに用語として使用されてきたこともあって、現在ではアモルファス状硬質炭素皮膜の総称として定着している。産業界においても国内で金型への実用化が始まっておよそ10年になるが、いまでは各種の金型へ広く使用されている。また切削工具への適応や、最近では自動車部品などにも需要が広がりつつある。図1には民間の調査機関による現在のDLC市場実績と、これからの予測を示した²⁾。これによれば今後もおおよそ年20%の成長率で市場は伸びるとされ、2010年には年間で65億円程度の規模になると予測されている。ここではDLC膜の特性を整理して、従来のハードコーティング皮膜とは異なる利用法や応用分野などについて述べる。

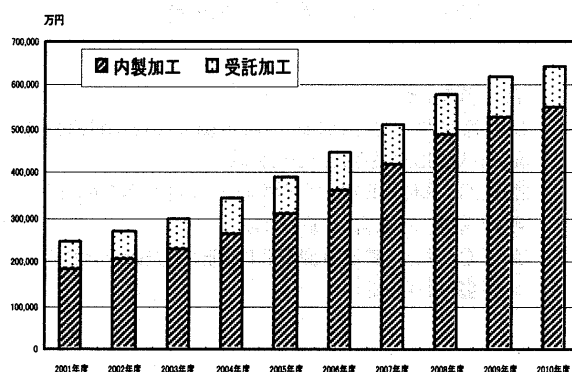


Fig.1 Market trend of DLC film

2. DLC膜の特性

ハードコーティングの代表であるTiN膜は、主にドリルやチップなどの切削工具に広く利用されている。その最大の効果はHV2000にもなる皮膜硬度から得られる耐摩耗性の向上=工具寿命が延びることである。しかし最近のハードコーティング膜に求められる品質は非常に複雑になって来ており、単に耐摩耗性ばかりではな

く潤滑性や耐焼き付き性、耐凝着性なども同時に兼ね備えた皮膜が必要とされている。DLCは各種硬質皮膜の中でもHV 3000程度の高い硬さによる優れた耐摩耗性と、炭素系皮膜由来の良好な摺動性を持つとされている。これ以外にも耐凝着性や耐酸化性、離型性や、また絶縁特性や光学特性、ガスバリアー性などが注目されている。したがって従来のハードコーティングの領域を超えて、ITやナノプロセス、食品分野などにも今後の用途展開が考えられている。

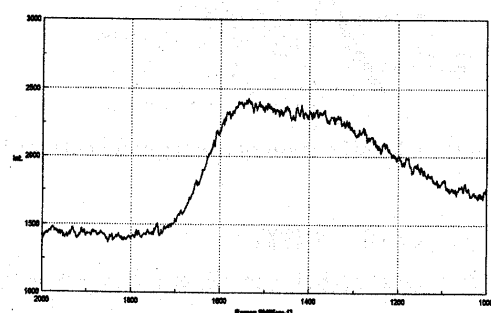


Fig.2 Raman spectra of DLC film

2-1 膜構造

DLCはいわゆる無定形無晶質であり、ダイヤモンド構造である SP^3 結合とグラファイト構造の SP^2 結合が含まれていると言われている。従来の可視光ラマン分光の分析例を図2に示すが、一時期 $I(D)/I(G)$ のピーク比を取ってDLCを規定しようとされたこともあった。しかしDピークはグラファイト構造の乱れに起因するdisorderバンドであることから、非晶質構造中のグラファイトド

メインの強度比を示すに留まる。従って最近ではより短波長である紫外光ラマンによる分析によって、DLC膜中の SP^3 結合比の評価が試みられている。図3には

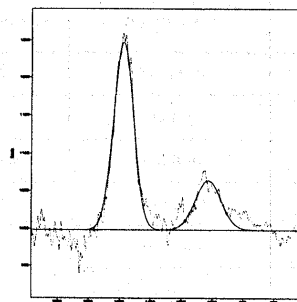


Fig.3 UV Raman spectra

He-Cd laser($\lambda=325nm$)によって比較的高硬度のDLCの分析を行った例を示すが、 $1050cm^{-1}$ 付近に SP^3 に起因すると思われるピークを確認することができる。一方非晶質構造の評価法の一つとして、RBSでDLCの膜密度を求めることも行われている³⁾。成膜法の違いによる膜中の水素含有量と膜密度から SP^3 結合比との関係が調べられている。

2.2 膜硬さ

DLCの硬さは成膜法や処理パラメーターなどによって、HV 1000程度からHV 5000位まで非常に幅広いことが特徴で、用途に応じた膜品質を設定することが可能である。例えば図4にはUBM・スパッタリング法における基板バイアス電圧と硬さの関係を示しているが、膜硬さをリニアに変化できることが分かる。このことは機械部品には重要で、一方の部材のみ硬質膜によって耐摩耗性を向上させても相手部材がそれによって摩滅してしまえば部品ユニット全体の寿命向上とはならない。組み合わせられる各部材の材質や形状などに考慮し、部品全体のバランスを考慮して適切な相対硬さとなる皮膜を設定する必要がある。

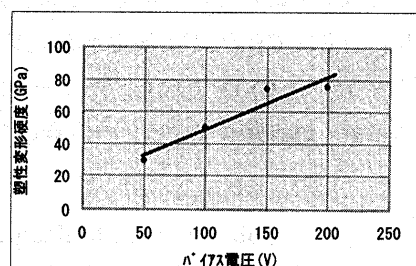


Fig.4 Hardness as a function of bias voltage

2-3 トライボロジー特性

耐摩耗性は硬さとの関係が深く、ハードコーティング膜も硬さの上昇とともに耐摩耗性は向上する。しかし硬い皮膜による高いせん断応力は摺動特性には寄与することは出来ず、硬さと摺動性にはトレードオフの関係が成り立っている。ボールオンディスク摩擦摩耗試験機で、DLC

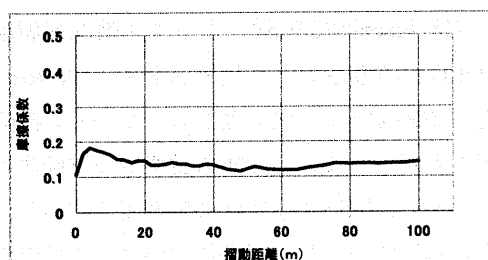


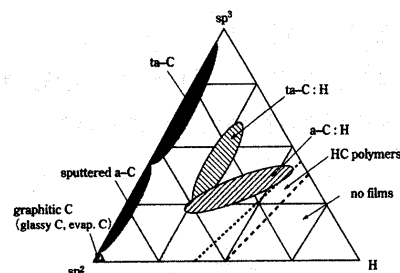
Fig.5 Friction coefficient DLC film

の摩擦係数の推移を見た結果を図5に示す。摩擦係数は、試験時の環境(=温度、湿度、雰囲気)や試験条件(=荷重、摩擦速度、摩擦距離)によって大きく影響を受ける。したがって複数の試験結果を単純に横並びで比較することは出来ないが、上図のように DLC 膜は無潤滑下においても低摩擦を安定して示すことが大きな特徴である。また TiN 膜と比べ同程度の硬さの DLC 膜のヤング率は明らかに小さく、硬さ(H)とヤング率(E)の比(=H/E)が大きくなることから耐摩耗性にも優れた特性を持っている。

3. DLC の成膜

DLC の成膜法として実用化されているものを表1にまとめた⁴⁾。イオン源方式は C_6H_6 ガスを用い国内では比較的早くから金型などに使用されており、同様に CH_4 などの炭化水素系ガスを使用するプラズマ CVD 方式もメーカーの内製設備として多くが稼動している。一方最近では

固体カーボン源を用いるアーク放電やスパッタ方式による DLC 膜が、機械部品などの比較的負荷の高い領域で使用される傾向がある。表に示したようにそれぞれの成膜法による DLC 膜には特徴があることから、用途や目的、使用環境に応じて使い分けがされる。

Fig.6 Classification of amorphous carbon⁵⁾

3.1 DLC の種類

現在の DLC 成膜法では、水素化された無定形炭素膜(a-C:H)と、水素をほとんど含まない無定形炭素膜(a-C)に分類することができる。これらの炭素系膜構造については Ferrari と Robertson らが図6に示すような SP^2 結合成分量と SP^3 結合量そして水素量の3元相図⁵⁾で整理しているが、それぞれの同定と定量は難しい。また水素化 DLC は大気中から真空領域まで摩擦係数が低い傾向を示すといわれているが、およそ $300^{\circ}C$ 以上になると水素の損失による炭化

Table. 1 Manufacturing method and feature of DLC film

比較項目 \ 成膜原理	イオン化蒸着法	陰極アーク法	プラズマCVD法	アンバランスマグネトロンスパッタ法
成膜原料	C_6H_6	固体カーボン	C_2H_2 または CH_4	固体カーボン
成膜温度(°C)	~300	~200	~200	~250
膜組成	水素含有	水素フリーも可能	水素含有	水素フリーも可能
摩擦係数(μ)	0.1~0.2	0.1~0.2	0.1~0.2	0.1~0.2
硬さ ^a (GPa)	20~50	20~90	30~50	20~80
表面粗さ	◎	△	◎	◎
密着力	○	○	△	◎
その他・特徴			プラスチック・ゴム上にも成膜可能	メタルドープDLC、導電性DLC可能

及び重合反応で膜が変質し、DLC 本来の膜特性は変化してしまう。しかしながら DLC の基本的な特性は表 1 の成膜法によらずダイヤモンドとグラファイトの中間的性質を広く持っている。したがって最近では目的に合わせた膜構造とする種々の DLC モデルが作られている。DLC を主に工業的に利用しようとする場合には、その低摩擦性と耐摩耗性のバランスを取る目的が多い。従ってこの相反する機能を満たすために、最近では DLC をベースとした複合プロセスや複合皮膜などが実用化されつつある。

3.2 複合プロセス

DLC の課題として挙げられる基板との密着力の向上対策として、窒化処理や浸炭処理と複合プロセスが行われている。図 7 にはラジカル窒化処理との複合プロセス⁶⁾による皮膜の剥離臨界荷重(Lc)への影響を調べた結果を示している。

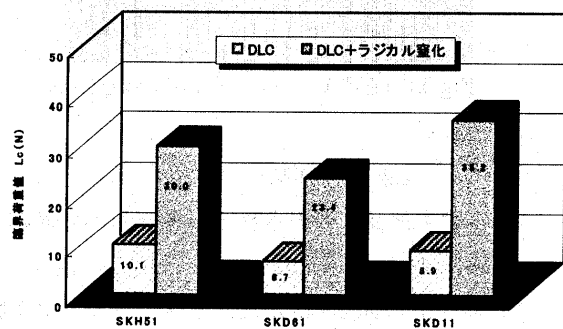


Fig.7 Critical load of specimens

スクラッチ試験機による AE 信号や摩擦力の変化や、スクラッチ痕の光学顕微鏡観察などの総合判断から Lc 値はかなり向上できることが分かる。自動車部品に多く使用されている窒化処理はコストパフォーマンスに優れており、容易に基板表面近傍の剛性を上げることが出来る。よって超硬と比べ軟質な鉄系材料に DLC 皮膜を被覆する場合には、密着力向上に有効な複合プロセスと考えられる。また膜構造に関するプロセスでも基板密着力を向上させるために、適切な中間膜を設定する複合処理が一般的である。

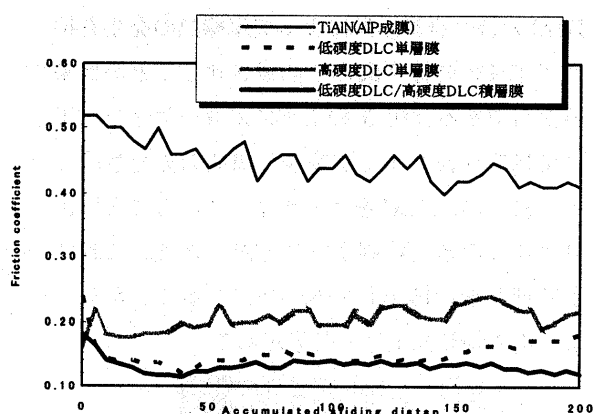


Fig.8 Friction coefficient of compound film

成膜法や基板材料、使用目的に応じて、Cr、Ti、W などの金属や Si などの中間膜が設定されている。またトライボロジーの向上を目的として、各種の積層コーティングも検討されている。図 8 には UBMS 法による DLC 膜をベースとして、高硬度/低硬度の膜を nm オーダーで積層した H/B・DLC 膜の摩擦係数の推移を示す⁷⁾。この成膜にはバイアス電圧をプラス/マイナス交互に印加することによって密度の異なる a-C 膜を積層している。これにより微小な膜の剥離が抑えられ、滑らかな摺動界面が形成されているものと思われる。表 2 には DLC を含む複合表面改質法の各種適応例と効果を示した⁸⁾。これらの実例を見ると、これからの新しい表面処理法のスタイルとして定着するものと思われる。

4. 工業的応用

以上のように DLC 膜も各種の成膜法によって多くのバリエーションが実用化されている。これらを基板材料の特性に合わせて処理することによって、従来のハードコーティング膜とは異なる特徴を持つ DLC 膜の用途について各分野の応用例を次項に示す。

4.1 工具への応用

最近アルミの切削加工に DLC コーティング被覆工具が使用されている。これはアルミのような軟質ではあるが粘性材加工の場合には、

DLCの持つ潤滑効果によって摩擦熱の発生を抑えて工具の軟化や酸化を低減させることが出来るからである。図9のように未コーティング工具では刃先にアルミが凝着し構成刃先を生成してしまうが、DLCをコーティングすることによりアルミ凝着を抑制することができる。これにより切り粉の排出もスムーズになることから、加工面の精度向上にも効果がある。

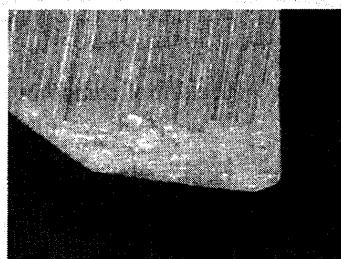


Fig.9 Surfacing of cutting tool

4.2 金型への応用

DLC膜の表面が非常に平滑であることは金型へのコーティングを考えると大きなメリットとなる。またアモルファス構造のため表面エネルギーが低く、樹脂成型型における離型効果にも期待が持てる。接触角による濡れ性試験では、DLCコーティングされた試験片では100℃以上に大きくなることが調べられている⁹⁾。さらに化学的に安定で酸・アルカリにも強いことは、プラスチック射出成形時に樹脂材料から発生するガスに対して

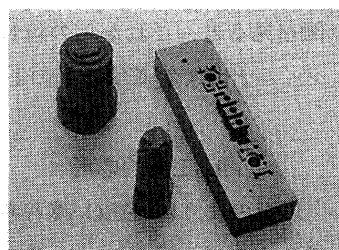


Fig.10 Plastic molding type

も耐食性が期待でき、図10のような精密金型に使用されている。また冷間塑性加工用の金型においても、ドライ環境下における高負荷に耐えられる潤滑性コーティングとしてもDLCが検討されている。この場合には窒化処理との複合処理が、皮膜の耐剥離性向上に効果があることが確かめられており、今年度はフィールド試験に移行する。

また高精度加工が施された精密金型では、DLCコーティングをして使用し、その後に[DLC除膜→再DLCコーティング]をする金型リサイクルシステムも確立されつつある。薬品に対する耐食性の高いDLCを除膜する機械的方法もあるが、精密金型では除膜直後の面粗度の維持が重要なファクターとなる。図11には国内メーカーによる除膜装置¹⁰⁾で処理をした直後の表面morphologyを示している。これによれば面粗度はRa 7.0(nm)で、当初の金型表面性状を保っていることが確かめられている。

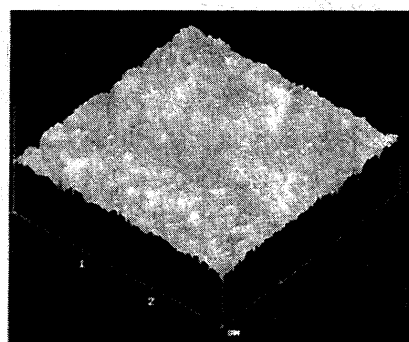


Fig.11 AFM image of removing film

4.3 機械部品への応用

自動車部品に代表される機械部品への適応も徐々に進行している。よく知られているインジェクション部品のほかに、ピストンリングや図12に示すようなカムフォロワーなどにも基礎的な品質評価は終わっているようである¹¹⁾。これらの部品には耐摩耗性と摺動性の高バランスが求められており、境界潤滑や混合潤滑の領域における信頼性確保のために、DLCの潤滑条件を選ばない低摩擦が有効とされている。自動車に

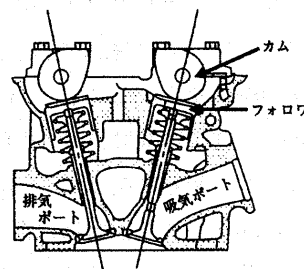


Fig.12 Mechanism of engine camshaft¹¹⁾

Table. 2 Practical use example of DLC duplex method

適用対象品		基 材	複合表面改質プロセス	効 果
金 型	アルミ板深絞り用パンチ	SKD11	ラジカル窒化+DLC	無潤滑で絞り加工可能 未処理と比較して150倍向上
	アルミ用打抜きパンチ	SKH51	Cr+DLC	無潤滑で寿命延長しかもかえり無し
	超硬粉末成形用パンチ	超硬合金	Cr+DLC	離形性 良好 未処理と比較して5倍向上
切削工具	アルミ又は鋼用スリットカッター	超硬合金	Cr/C+DLC	未処理と比較して8倍向上
	グラファイト切削用エンドミル	超硬合金(WC-Co)	Si+DLC	TiN層膜より5倍向上
刃物	アルミ箔用裁断刃	SKD11	ラジカル窒化+DLC	切断口の形状精度良好 未処理と比較して10倍、 DLC単独処理と比較して2倍向上
機械部品	コンプレッサー用レールガイド	SCM415	浸炭+Cr+DLC	耐久寿命アップおよびコストダウン
	特殊ベアリング	SUJ2	Cr/W+DLC	無潤滑で使用可能しかも低摩擦

関連する要素部品は非常に多く、最近ではその一つ一つにフリクションの低減が求められていることもあって DLC の検討領域は非常に広い。また最近の自動車部品にはステンレス系材料も多く使われている。この場合工具に使われる超硬材と比較して、硬さはかなり低いために密着性向上が大きな課題となる。したがって先に述べてきたように、皮膜構造の改善と共に各種の複合プロセスが検討されていくものと思われる。

5. まとめ

DLC 膜の工業化は急速に拡大している。各種の成膜法がほぼ出揃い、ハードもソフトも活発に研究・試行がされているからと思われる。まだ DLC の本質的な解明には不十分なところもあるが、従来のハードコーティングでは得られなかった複合特性が得られるからである。先に示した調査機関によれば、PVD 市場全体では約10%/年の伸びに対して、DLC に限定すると市場の拡大は遥かに大きいと予測されている。特にヨーロッパで先行している自動車部品への適応が、今後は国内メーカーでも進むと考えられる。種々の成膜法による DLC 膜を、使用目的や条件に合わせた膜特性を付与できるプロセ

スを検討することによって、今後の厳しい品質要求にも答えられるようになると考えられる。

また DLC のこれからの課題としては、(1)成膜技術(密着性向上、複合処理など)、(2)性能評価技術(皮膜の物性評価法)、(3)経済性(設備コスト、ランニングコスト)、(4)用途開拓(新規分野)、などが考えられる¹¹⁾。これらについてはユーザーと設備メーカーそして成膜担当者(社)がこれらの課題に対して共同で対応し、さらに大学等研究者らによる解析が進むことで解決できるものと期待される。

参考文献

- 1) S.Aisenberg, R.Chabot ; J. Appl. Phys., 42, 2953 (1971)
- 2) 憐矢野経済研究所 ; DLC コーティング市場 2002(2002)
- 3) 岩村 栄治, 赤理 孝一郎 ; 日本機械学会 材料力学部門合同シンポジウム, 155 (2000)
- 4) 池永 勝, 鈴木 秀人 ; 熱処理, 41, 305 (2001) 他
- 5) A.C.Ferrari, J.Robertson ; Phys.Rev.B, 61, 14095(2000)
- 6) 池永 薫 ; 日本機械学会 年次大会, 311 (2002) 他
- 7) 岩村 栄治 ; まてりあ, 41, 635 (2002)
- 8) 池永 勝 ; 表面技術, 53, 711 (2002)
- 9) 金 鍾得, 三宅 正二郎, 伴 雅人 ; 表面技術, 53, 933 (2002)
- 10) 神戸製鋼所(株)資料
- 11) 加納 眞 ; トライボロジスト, 47, 815 (2002)
- 12) 池永 勝 ; 表面技術, 53, 711 (2002)