

Techno Scope

注目の表面改質技術

Diamond-like Carbon

DLC

近年、特にトライボロジー* (摩擦、摩耗、潤滑) 分野で注目されている材料がある。DLC (Diamond-like Carbon) と呼ばれる被膜材料である。その名のとおり、ダイヤモンドに物性が似た炭素を意味するが、現在では種々のアモルファス炭素も含めて、広義にDLCと呼ばれている。

特に摩擦摩耗の低減効果を持つことから注目され、金型や切削工具、機械部品、自動車部品等のしゅう動部品の被膜材料として急速に実用化が進んでいる。

*tribology: 摩擦、摩耗、潤滑を意味する学問の総称

写真提供: (株) 不二越

トライボロジー分野に注目されるDLC膜の特性

光輝くダイヤモンドと黒々としたグラファイト (黒鉛)、一方は硬く、一方は軟らかい。一方は絶縁体であり、一方は導電体である。まったく異なる二つの物質は同じ炭素からつくられている。炭素は原子間の結合形態によって様々な結晶構造をとり、多様な特性を発揮する。

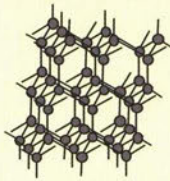
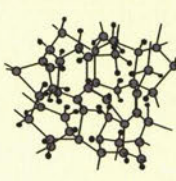
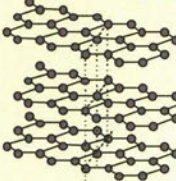
DLC (Diamond-like Carbon) の構造は、このダイヤモンド構造 (SP³*) の領域とグラファイト構造 (SP²*) の領域が混在し、さらに一部水素との結合を含み、全体として特定の結晶構造を持たないアモルファス構造となっている。

DLCはダイヤモンドの薄膜形成時に副産物として生まれたと言われている。1970年代初期にS.Aisenbergらが発表した論文からDLCという用語が使われるようになった。現在、DLCの定義は広くあいまいなため、分野によっては「DLC」と言ったり、「硬質アモルファス炭素」と言ったりさまざまであるが、この号では「DLC」を用いる。

DLC膜の特性は低摩擦係数、耐摩耗性、電気絶縁性、光透過性、化学的安定性、ガスバリア性、生体適合性など、数多くの特性がある。なかでも摩擦係数 (μ) は約0.1と、各種被膜材料のな

* SP², SP³: 原子が結合をつくる時の様式。関与する電子の数による。

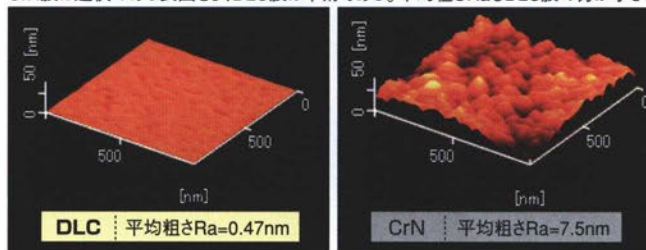
■DLCの構造

ダイヤモンド	DLC	グラファイト
		
ダイヤモンド構造 (sp ³) 構成元素: C	アモルファス (sp ³ を含む) 構成元素: C, H	グラファイト構造 (sp ²) 構成元素: C

参考: 中東孝浩 表面技術 Vol.58 No.10 (2007) p582

■AFMによる膜表面観察結果

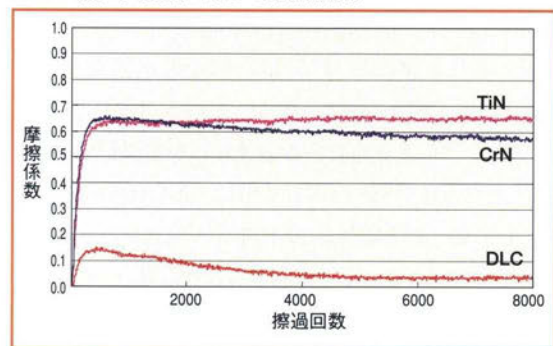
CrN膜は起伏のある表面をし、DLC膜は平滑である。平均粗さRaもDLC膜の方が小さい。



資料提供: (株) 神戸製鋼所

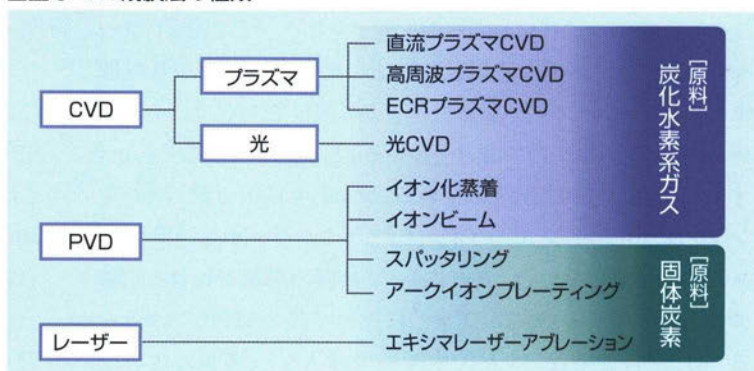
かで最も低い。上の写真は原子間力顕微鏡 (AFM) で観察したDLC膜の表面である。優れた摩擦摩耗特性を発揮する重要な要因の一つに表面平滑性がある。従来の硬質膜 (CrN) は起伏

■DLC膜の回転数に対する摩擦係数



資料提供: (株)不二越

■主なDLC成膜法の種類



のある表面形態を持つが、DLC膜は起伏のない平滑な表面をし、表面粗さも極めて小さい。このような性質を持つDLC膜は特にトライボロジー分野で注目され、積極的な開発が進められている。

従来から湿式めっきの代替としてTi、Cr系の窒化物や炭化物が耐摩耗被膜に使用されてきたが、Ti、Cr系の市場成長率が年率10%程度に対して、DLCは自動車部品への適用が始まってから、年率20%の成長率となっている。今後は医療・精密部品産業等への適用拡大が見込まれ、需要の増加が期待されている。

積極的な開発が進められるDLC成膜技術

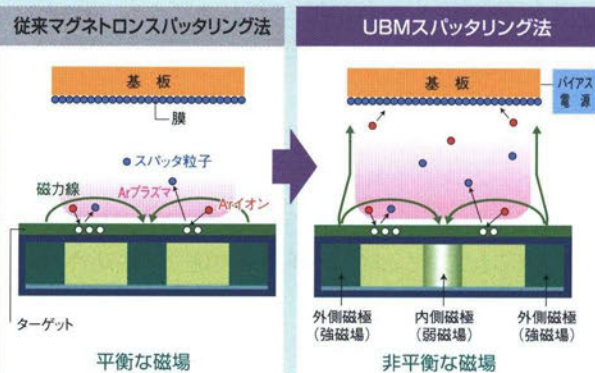
一般的に成膜法は大別すると化学的気相成長(CVD)法と物理的気相成長(PVD)法に分かれる。ただしDLCの成膜法に限って言えば、通常のCVD法、PVD法で分類するより、成膜原料がガスか固体かで分類した方がわかりやすい。原料による分類では、炭化水素系ガスを原料とし、高真空中で炭化水素系ガスをプラズマ放電によりイオン化し、これを基板にかけた負のバイアス電圧によって加速衝突させて成膜する方法と、固体炭素を原料とし、スパッタリングや電子ビーム蒸発、陰極アーク放電などを利用して成膜する方法に分かれる。炭化水素系ガスを原料とする方法では被膜は水素を含み、固体炭素を原料とする方法では水素を含まない被膜が形成できる(膜中の水素含有量については後述する)。

主に用いられている成膜法は、プラズマCVD法、イオン化蒸着法、スパッタリング法、アークイオンプレーティング法が挙げられ、用途に応じて使い分けられている。例えば工具向けをはじめとした耐摩耗被膜の形成においてはアークイオンプレーティング法が多用されている。この方法は原料である固体炭素を瞬間的に蒸気化・イオン化し、これを基板上に堆積して被膜を形成する。水素含有量が低く、比較的硬度の高いDLC膜が形成される。

DLCの成膜技術は積極的な開発が進められており、例えば近年開発されたUBM(Unbalanced Magnetron)スパッタリング法

■UBMスパッタリング法

●原理図



●密着性を確保する中間層の形成



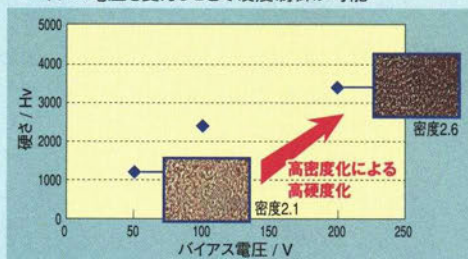
UBMスパッタリング法は中間層の形成が容易で、高密度性DLC膜をつくることができる



ロックウェル圧痕試験で膜の剥離が無かった(基材: S45C浸炭)

●硬度の制御

バイアス電圧を変えることで硬度制御が可能



は、従来のマグネトロンスパッタリング法の磁場バランスを崩すことでイオン照射量を増やし、膜の特性改善を目指した技術である。主に半導体分野で使用されてきたマグネトロンスパッタリング法は、磁場を利用してターゲット前面に高密度なArプラズマを生成するが、

磁極の磁石強度がほぼ同じであるため閉じた平行磁場となり、発生したArプラズマは基材方向への拡散が少ない。そこでUBMスパッタリング法では、非平衡磁場とすることで磁力線の一部が基材側まで伸び、Arプラズマが基材近傍まで拡散しやすくなった。この状態で基板に負のバイアス電圧をかけることで、スパッタ粒子をArイオンで叩きながら被膜が形成される。すなわち基板近傍のArイオン数を増加させることでArイオンによるエネルギー付与効果(イオンアシスト効果)が増大し、それによって被膜の構造や特性を制御することができるのである。従来法に比べて膜の制御が容易となるため、密着性確保のための中間層の導入など、多様な複合膜が形成できる。また膜の硬度や水素含有量が制御することができ、用途に合せた特性を持つ膜の形成が可能となっている。

DLC膜に要求される開発課題

DLCは未だ開発段階の技術であり課題も残っている。例えば密着性の確保、摩擦摩耗特性の向上、凹凸面にも均一に成膜できる付き回り性の確保、近年の適用範囲拡大に対応した厚膜化などが求められている。また、評価技術の確立や生産性の向上等も課題となっている。

なかでも密着性の確保は重要な課題である。DLC膜の膜厚は一般的に数 μm 以下である。DLCは膜構造やその物性など未だ解明されていない部分もあるが、一般に内部応力が高いため剥がれやすく、実用化されているTi、Cr系の窒化物や炭化物膜と比較すると、密着性は劣る。特に面圧が高い金型や切削工具において密着性は非常に重要である。そのためDLC膜への金属添

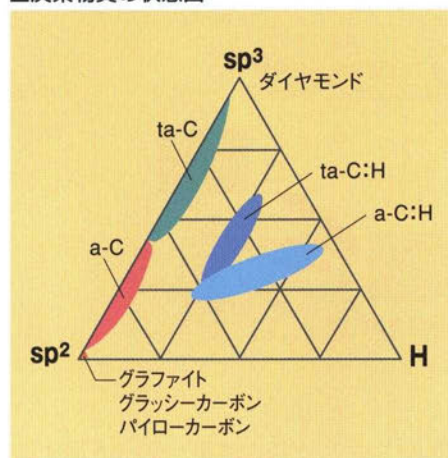
加や、中間層の導入、基材前処理や成膜方法を組合せる複合処理化等によって密着性向上が図られている。

またDLC膜の良好な摩擦摩耗特性は、膜中の水素含有量等によって特性が大きく異なることが知られている。DLCは SP^3 と SP^2 が多いか少ないか、水素を含むか含まないかで4種類に分類される。まず水素を含まず SP^3 が多いものは「ta-C (tetrahedral amorphous-carbon)」と呼ばれる。次に水素を含まず、 SP^2 を多く含むものが「a-C」である。それらに水素が含まれる場合、それぞれ「ta-C:H」、「a-C:H」と記す。一般に水素が少なく SP^3 が多いほど硬く、密度が向上すると考えられている。しかし水素を含まないta-C系、a-C系は内部応力が高く密着性に劣るため、現在使用されているものはほとんどがa-C:H系となっている。最近ではta-C系が最も高密度で硬く、耐摩耗性が高いことから摩擦摩耗の低減効果が大きいと注目されている。そのため水素フリーDLC膜の開発が活発化しており、自動車部品や金型、工具等で一部実用化が進んでいる。

ドライ加工を目指した工具への適用

近年、DLCは多分野において適用が検討されているが、特に機械加工分野において実用化が進展している。現在この分野では潤滑油の使用を極力抑えたセミドライ加工、あるいは潤滑油を全く使用しないドライ加工が進められている。ドライ加工の実現は有害物質の削減だけでなく大幅な省エネルギー効果が得られることから急速な広がりを見せている。特に切削工具の分野では歯切り工具をはじめとして、エンドミルやドリル、タップなどの一

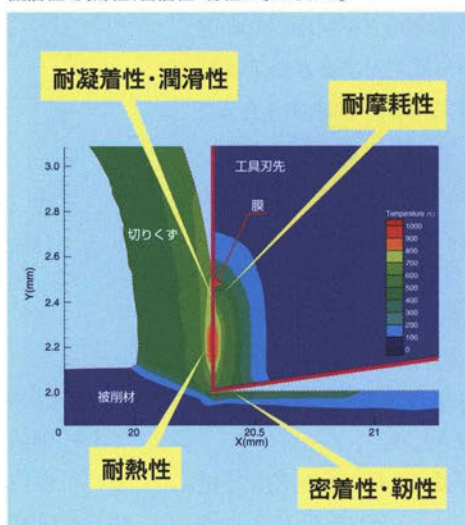
■炭素物質の状態図



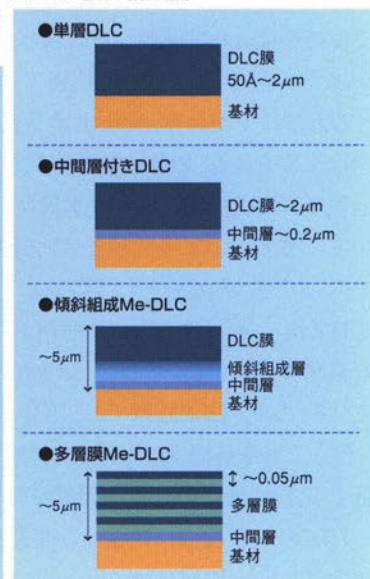
参考: A.C. Ferrari and J. Robertson :
Physical Review B, 61, 14095 (2000)

■工具に要求される膜の機能

ドライ加工では工具に被覆される膜は、耐熱性、耐摩耗性、耐凝着性・潤滑性、密着性・靱性が求められる。



■DLC膜の構成例



資料提供: (株)不二越

部でドライ加工が適用されている。

ドライ加工は冷却効果を併せ持つ潤滑油を一切使用しないため、実現するためには工具の耐熱性、耐摩耗性向上が必要となる。被削材が鉄鋼材料の場合、耐熱性に優れたTiAlN等を工具に被膜することで、ドライ加工を実現している。一方、融点が高く活性度が高いアルミニウムが被削材の場合、温度が上昇すると被削材が工具に凝着しやすくドライ加工は難しい。

課題となるアルミニウムのドライ加工に対して、注目されているのがDLCである。摩擦係数の低いDLCを被覆した工具鋼はアルミニウムが凝着しにくいことが確認されている。良好な切れ味が持続でき被削材の加工面品位、寸法精度が向上するとともに、切屑離れが良好で加工面の劣化を抑制できるという利点がある。

しかし実際の適用にあたっては、工具鋼に対する密着性が従来の硬質膜に比べて劣るため、密着性の確保が重要となる。そのためDLCにTiやCr、Siなどの金属を添加したMe-DLC (Metal included-DLC) 膜が開発され、多く適用されている。またDLC膜と基材との間に密着性を改善する中間層や傾斜組成層を導入するなど、さまざまな複合膜が開発されている。さらに窒化処理をはじめとした基材前処理による表面硬化や、幾つかの成膜法を組合せる複合処理化等、密着性の向上を図る研究が進められている。

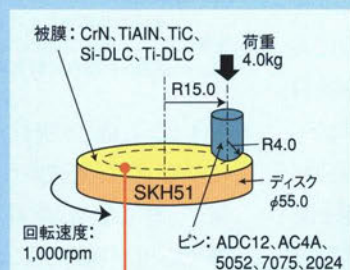
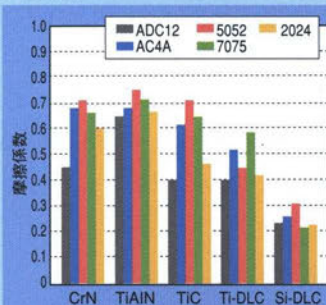
低フリクション化をめざした自動車部品への適用

最近、特にDLCが注目されるきっかけとなったのが自動車部品への適用が実現したことによる。

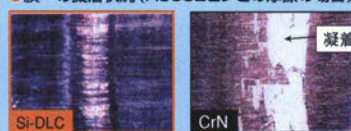
■工具鋼へのDLCの適用

●摩擦特性の比較試験【ピンオンディスク試験】
高速度工具鋼上に従来の硬質膜とMe-DLC膜を形成し、ピンオンディスク試験で摩擦係数を求めた。Me-DLC膜はTiおよびSiを下地とした傾斜組成DLC膜をPVD法により形成した。

●各種被膜とアルミニウム合金ピンとの摩擦係数



●膜への凝着状況 (A5052ピンとの摩擦の場合)



従来の硬質膜はいずれの膜にもアルミニウムの凝着がみられたが、Si-DLC、Ti-DLC膜にはほとんど確認されなかった。

●DLC被覆エンドミルによるアルミニウム (A5052)ドライ加工の結果



DLCを被覆したエンドミルで加工したワーク



無処理エンドミルで加工したワーク



エンドミル



4WDカップリングの
カットモデル

電磁クラッチへのDLC適用によって小型化、高容量化が可能となった。
(写真提供: (株)ジェイテクト)

自動車分野においては、エンジン性能の向上をめざしてこれまでも直噴化やハイブリッドシステム等によりパワートレインの効率向上が図られてきたが、いっそうの燃費向上を図るには、エンジン等のしゅう動部品の大幅なフリクション(摩擦)低減が課題の一つとなっている。そのため高価な基材を必要としないDLCによる表面改質技術には大きな期待が寄せられている。

すでにディーゼル燃料噴射ポンプ部品や二輪車エンジン用ピストンリングやギヤ歯面、4WD車用電子制御カップリングITCC (Intelligent Torque Controlled Coupling)の電磁クラッチ等に、摩擦摩耗特性に優れたDLCが適用されている。

なかでもDLCを適用した電磁クラッチは、安定した摩擦特性を長期間確保し、耐久性を大幅に向上させている。ITCCは車の走行状況に応じ、最適前後輪トルク配分を電子制御で行う駆動力伝達装置である。その動力伝達部には電磁クラッチが使用され、しゅう動してトルクを伝達する。大型車では通常、クラッチにかかる負荷も大きいのでクラッチ板の枚数が増え、カップリングも大型になっていた。そこで耐摩耗性に優れたシリコン含有DLCを電磁クラッチ

資料提供: (株)不二越

ガスバリア性を利用したPETボトルへの応用

最近、店頭などでオレンジ色のフタを持つホット専用PETボトルを見かけるようになったが、ここにもDLCが適用されている。

DLC膜は多様な特性を持つが、このうちのガスバリア性がPETボトルには活用されている。PETボトルはスチール缶やアルミ缶、ガラスびんと比較すると気体を透過する性質があり、飲料が充填されてから少しづつではあるが品質は劣化していく。そのため気体を透過させにくい性質、すなわちガスバリア性の向上が課題であった。

DLC膜は飲料、食品中での化学的安定性、生体適合性に加えて、ガスバリア性を備えている。DLCを内面に被覆したPETボトルは通常のPETボトルに比べ酸素、炭酸ガスに対するガス



写真は2007年秋冬販売商品（現在は終了）。08～09年販売商品で引き続きDLC技術を導入する予定。

バリア性が10倍以上確保できることがわかっている。

従来よりガスバリア性の向上には、ガス透過の低い材料をPET材料に挟み込む多層ボトルや、酸化鉄やナイロン系樹脂の酸素吸収能を応用した技術や異種樹脂によるブレンド技術などが採用されてきた。DLC膜は比較的新しい技術であるが、他の技術に比べガスバリア性が高く、被膜材料を少量しか使用しないためリサイクル性が確保できるという特長がある。現在、特に加熱保管される茶類が酸化しやすいため、ホット専用PETボトルなどにDLCが適用されている。

もともとこの技術はガスバリア性が最も高く要求されるビールをターゲットとして開発されてきたものだ。今後ビールにPETボトルを適用するには酸素透過率を1/10に抑える必要があるとされるが、既にこの性能はDLC膜によって確保できることが実証されている。

●DLCコーティングボトルのガスバリア性



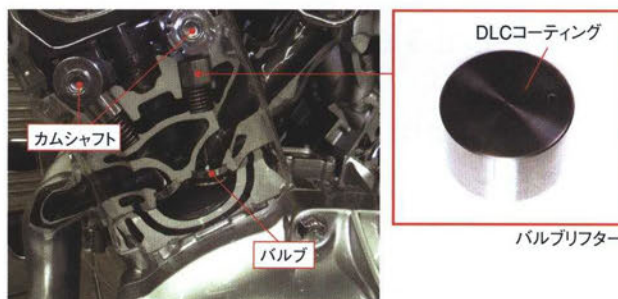
資料提供:キリンビール(株)

に被覆し、耐久性を8倍以上高めることで、クラッチ枚数を削減し、小型化、高容量化を達成している。

このような部品に適用されたDLCの多くは、水素を含むa-C:H系が一般的に用いられている。これに対して水素を含まず、高い耐摩耗性を持つta-C系がエンジンバルブリフターに適用され、注目を集めている。

バルブリフターは、バルブを直接カムで駆動する直動型動弁型のエンジンにおいて、吸気・排気バルブをカムと連動して開閉させるための伝達機構部品である。バルブリフターはカムシャフトとしゅう動し、最大面圧は約700MPaに達する。今回フリクション低減を目指して、特に摩擦係数が低い水素フリーDLCが着目された。ただし一般的にta-C系は内部応力が高いため、基材前処理を十分に行うことで密着性を確保し、さらにDLCに適した潤滑油添加剤を開発することで、フリクション低減効果を高めている。DLCの適用によって、エンジン回転数2000rpmの条件で約30%の動弁系フリクショントルク低減を達成している(本技術の詳細は595ページ参照)。

DLCは1990年代前半より注目され始めたが、当初は密着性の問題から実用化は進展しなかった。2000年以降、金属の添加や中間層の導入により密着性が著しく向上したことから、機械加工分野で実用化が進展し、特に最近では自動車部品への適用が実現したことが大きな話題を呼んでいる。またDLCは摩擦摩耗特性



エンジン常用回転数域における吸気・排気をおこなう動弁機構部のフリクションの比率はエンジン全体の20-30%を占め、カムシャフト/バルブリフター間で生じるフリクションの低減は自動車の燃費向上に大きく貢献する(写真提供:日産自動車(株))。

だけでなく、他にも優れた特性を持つ被膜材料である。電気絶縁性、化学安定性、光透過性等を生かした製品開発が動き出している。電子・電気部品、飲料容器や医療器具、スポーツ用品など、多分野で応用が進められ、コーティング基材は超硬合金や鉄鋼材料、非鉄、セラミックス、磁性体、ゴム、樹脂、プラスチックなど多岐にわたっている。開発段階の技術であるため課題も多いが、DLCの可能性が今後どのように広がっていくのか、楽しみである。

- 取材協力: 日本アイ・ティ・エフ(株)、(株)神戸製鋼所、(株)不二越、キリンビール(株)、(株)ジェイテクト、日産自動車(株)
- 文 藤井 美穂