

日本 ITF における DLC の開発事例とその応用

Development and Application of DLC in Nippon ITF

辻岡 正憲*

Masanori TSUJIOKA

日本アイ・ティ・エフ株式会社 梅津工場

Nippon ITF Inc. Umezu Plant

1. はじめに

DLC(ダイヤモンドライクカーボン)は、優れた低摩擦、耐摩耗性、耐焼きつき性、耐食性という特徴を有しているため、自動車部品や機械部品などの摺動部の表面処理、工具や金型の表面処理として適用が急速に広がりつつある¹⁾⁵⁾。特に最近では、低摩擦による省エネ化、部品の延命による省資源化、潤滑油レスや有害物質を排出しないことによる汚染防止などの地球環境問題の解決策の一つとして大いに関心を集めている。このような背景の中、DLC 本来の摺動特性に加え、基材との相性、形状依存性、使用環境、生産性、コストといった様々な観点からの要求、要望も高まっており、それらに応えるために種々の DLC が考案され実用化されている。アークイオンプレーティング法を用いた水素フリーDLC による AI 加工用切削工具・金型や自動車エンジンバルブリフターへの適用、スパッタとプラズマ CVD の複合プロセスによるメタルドープ DLC によるギア部品への適用等がその代表例である。本報では、当社におけるプラズマ CVD による DLC の開発・応用事例について解説する。

2. プラズマ CVD プロセス

プラズマ CVD による DLC 成膜プロセスには、その励起法によって直流プラズマ CVD 法、高周波プラズマ CVD 法、ECR プラズマ CVD 法等種々の方法があるが、当社では PIG 放電プラズマ CVD 法を選択し、応用製品開発を行った。その装置の概要を図1に示す⁶⁾。この方式は、他方式に比べ基板に入射するイオンの量とイオンのエネルギーをそれぞれ独立

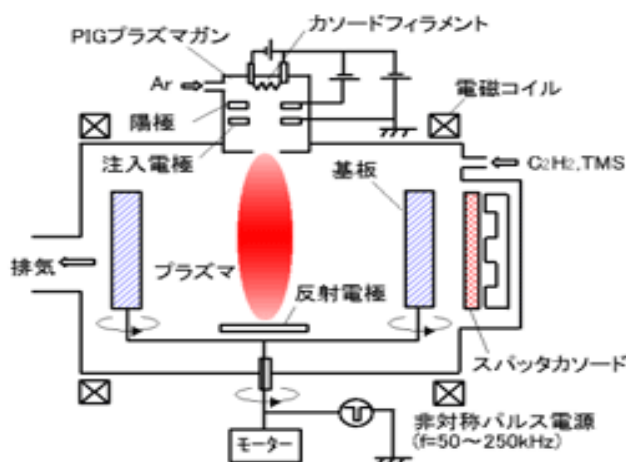


図 1. PIG 放電プラズマ CVD 装置概略図

して制御できるため、極めて広範な膜質の制御が可能で、かつ成膜範囲としてプラズマガンの正面ではなく、周囲方向全面の為、投入電力やガス量に対して、非常に効率的な成膜が行えるという特徴があり、硬度や厚み、膜組成の選択が可能で、色々な形状、色々な材質の部品に対する適応性が高いと判断し採用に至った。

3. PIG 法による DLC の特徴

PIG 法において PIG プラズマガンのフィラメント電流値やワーク側のバイアスパルス電源の電圧、周波数を制御することにより、当初考えていた通り、非常に広範囲な膜質を得ることができた。図2に各種プロセスによる対応可能膜厚と膜硬度の関係を、写真1に PIG による 60 μm の厚膜 DLC の断面 SEM 写真を示す。

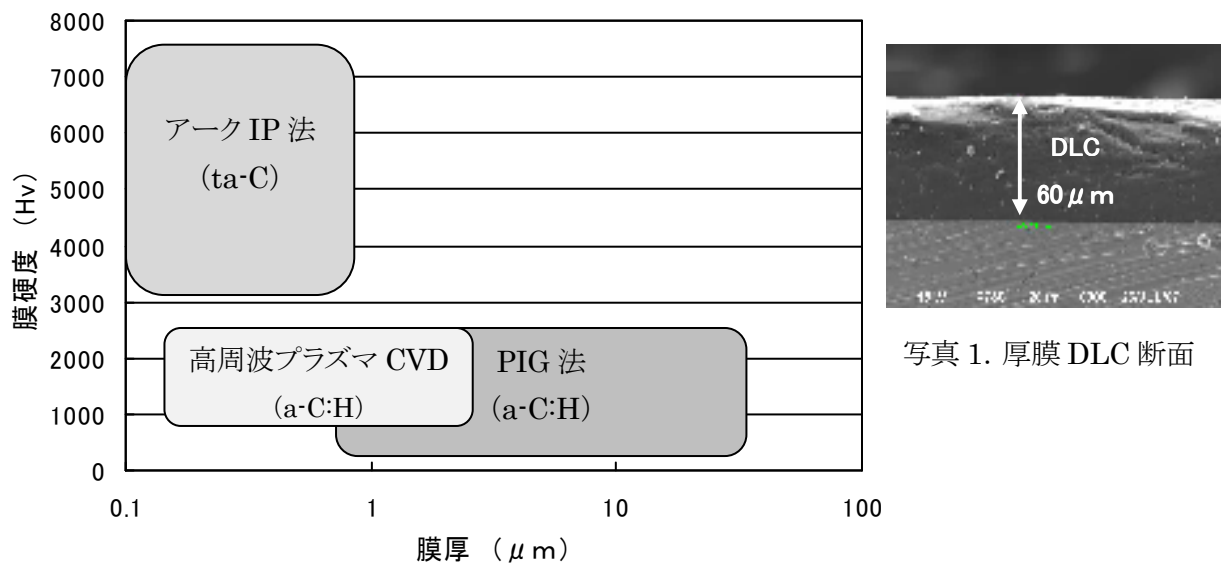


図 2. 各種手法による DLC の可能膜厚と硬度

図 2 に示すように PIG 法による DLC は、非常に広範囲に膜厚と膜硬度を制御できることがわかった。これは、厚膜化を阻害する最大の要因である DLC 膜自身の内部応力をパルスバイアス制御で抑えたことと膜硬度を決める因子である膜中の SP3/SP2 比および膜密度を炭素イオン量とイオンエネルギーで制御できた結果だと考えられる。

このように膜硬度(=ヤング率)と膜厚を自由に制御できることによって、PIG 法による DLC はアルミ基材のような軟質金属にも実用的なコーティングが可能である。従来、軟質金属にはコーティングが可能であっても、外部負荷がかかると軟質金属の変形に DLC が追従できず、膜にクラックが入り、それを始点として膜の剥離が生じたが、PIG 法を用いることによって、図 3 に示すように基材に近い硬度、ヤング率から傾斜的に

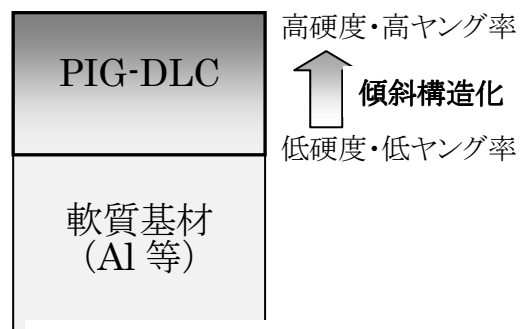


図 3. PIG 法による軟質基材への傾斜構造 DLC の例

硬度、ヤング率を上げていくことによって、軟質基材でも十分な追随性、変形能を有し、信頼性の高い DLC 構造を得ることができた。同様に、硬質 DLC の表面に硬質から軟質に傾斜させた DLC をコーティングすることによって、最表層になじみ層を形成し、相手材への攻撃性の低い DLC 構造を作製することも可能である。

現在、当社ではこの PIG 法による DLC を「ジニアスコート HT」として商品化している。

4. PIG 法による DLC の応用例

PIG 法による DLC は基材材質を選ばず、また様々な目的に応じて膜構造や特性を制御できることから各種の機械部品の摺動用途に適用されているが、その代表は自動車の摺動部品である。以下その一例について説明する。

4. 1. 駆動系部品への適用

自動車の駆動系部品は潤滑油やグリースを入れ摺動しているが、これらが劣化、枯渇するとスティックスリップや異音が発生し、ひどい場合は部品の焼き付きを引き起こす。また、外部からの砂塵等の硬質異物の侵入によって、部品が摩耗し摺動部のクリアランスが増大することによって、ガタツキ等を引き起こす危険性がある。従って、このような部品への DLC は、耐焼き付き性に優れること、硬質で耐摩耗性に優れることが望まれる。

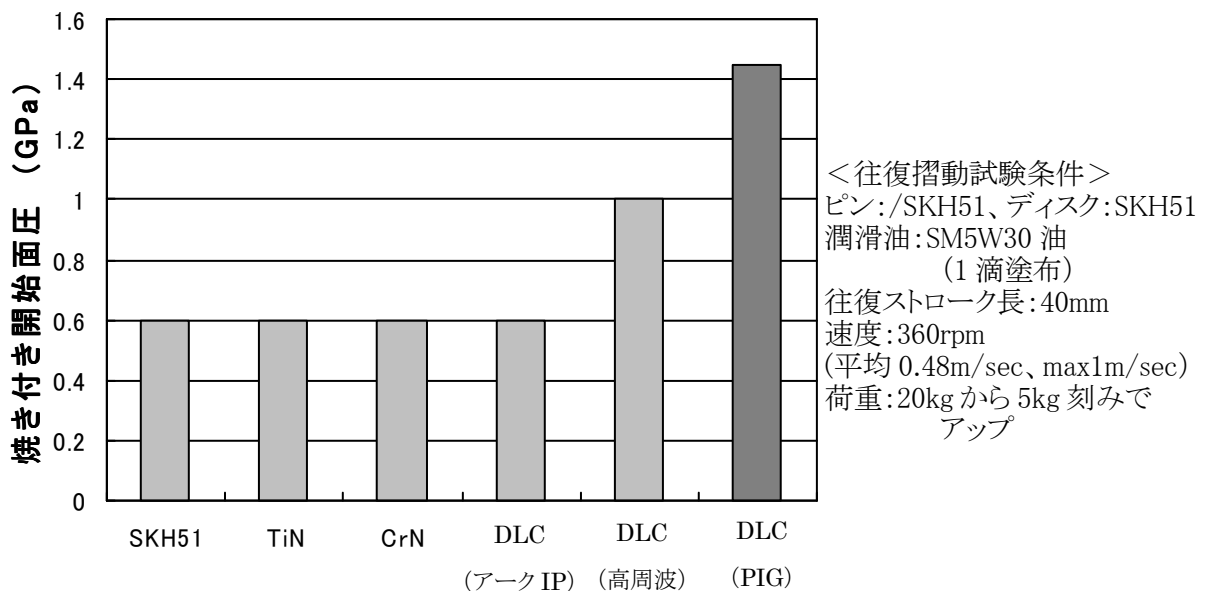


図 4. 各種コーティングの焼き付き評価結果

図 4 に各種コーティングの焼き付き評価を行った結果を示す。特に潤滑剤が不十分な場合を想定し、オイルを 1 滴のみ塗布し、往復摺動試験で荷重を変化させたときの焼き付きが始まった時の面圧をグラフ化した。DLC の中ではアークイオンプレーティング法、高周波プラズマ CVD 法、PIG 法の順に焼き付き開始時の面圧が高くなっており、PIG 法による DLC が駆動系部品に適することが判る。こ

これは、アークイオンプレーティング法ではコーティング時に粗大溶融粒子を膜中に取り込み、表面粗さが悪化した影響で焼き付きが起こり、高周波プラズマ CVD 法では基材との密着性が低く、面圧が高くなるにつれ、微小な剥離が起こり基材が露出し基材/相手材間で焼き付きが起こったものと考えられる。一方、PIG 法は基材の材質に合わせて膜構造を最適化し、基材の変形に対して十分な信頼性があるため、高面圧でも剥離が生じず、また、表面粗さも高周波プラズマ CVD 同様非常にフラットであるため、優れた耐焼き付き性を有するものと考えられる。

また、駆動系用途としての耐摩耗性については、最表面の膜硬度を Hv1400 以上、膜厚を 4 μ m 以上とすることにより、自動車としての信頼性(10 万km走行)をクリアし、採用に至っている。

4. 2. 燃料ポンプ部品への適用

燃料ポンプ部品は従来コーティングを行わず使用されていたが、近年バイオエタノール燃料が使用されるようになり、駆動系部品と同様、異物による摩耗が問題となりつつある。従来燃料中に混入した異物はポンプ前段のフィルターで除去されていたが、エタノールは親和性が高く、凝集していた異物が分散され、フィルターを通過してしまい、その結果、異物によりポンプ部品が摩耗し、圧力低下を引き起こし、燃料の吐出量が低下し、最終的にエンジンがかからなくなるという危険性がある。我々は、株式会社ケーヒン殿と共同で、DLC コートによりこの問題を解決することを試みた。

燃料ポンプ部品は、軽量、加工性の観点からアルマイト処理をしたアルミ鋳造品が用いられていた。種々の DLC を検討した結果、絶縁体でポーラスなアルマイト上に安定した DLC がコーティング可能なのは、PIG 法のみであった。さらにアルマイト上から下地層、傾斜層を介して最表層に至るまで、最適な膜設計を行うことによって、ポンプ部品として信頼性の高い DLC を作り上げることができた。このようにして得られた DLC コートポンプ部品と従来のアルマイト処理のみのポンプ部品の性能を加速試験で比較したところ、従来品は 400 時間で 10 μ m 以上の摩耗が見られ、吐出に必要な圧力が得られないのに対して、DLC コート品では、500 時間でも摩耗は全く見られず、圧力低下も生じないという結果が得られた。現在、この部品は二輪用のポンプ部品として量産採用されている。

4. 3. エンジン部品への適用

DLC のエンジン部品への適用としては、アークイオンプレーティング法を用いた水素フリーDLC (ta-C)によるエンジンオイル中での低摩擦現象およびそのバルブリフターへの適用が極めて有名である⁷⁻⁹⁾が、我々はプラズマ CVD 法による水素含有 DLC (a-C:H)でのエンジンオイル中での低摩擦化とそのエンジン部品への適用を検討している。オイル中での摩擦摩耗挙動は、DLC の構造、組成だけでなく、添加剤を含むオイルの組成とも複雑に絡み合っているため、開発は出光興産株式会社殿と共同で行っている。

図 5 に市販エンジンオイル中での DLC と鋼材との摩擦係数を示す。図から明らかなように、市販オイル中では、水素含有 DLC では、摩擦低減効果がなく、唯一水素フリーDLC のみがコーティングにより摩擦が大きく低減している。次に添加剤として、鉄系材料の摩擦低減効果で知られている Mo-DTC を市販オイルに添加したオイルで DLC への効果を調査した。Mo-DTC は摺動中に S と反

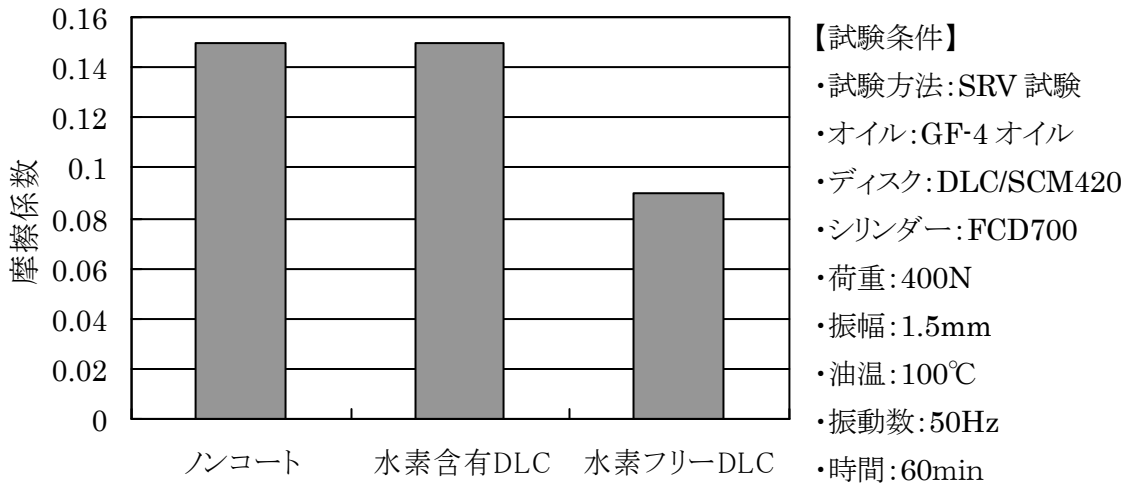


図 5. 市販オイル中での DLC の摩擦係数

応し、鉄材の表面に MoS_2 を形成し、これがトライボ膜としてはたらく、摩擦抵抗を低減させることが知られている。図6に Mo-DTC を添加した市販オイルでの摩擦係数と摩耗量を市販オイルのみの場合と比較して示す。Mo-DTC を添加することによって、DLC は水素含有 DLC も水素フリーDLC も摩擦係数は下がるが、鋼材(ノンコート)ほど大きな摩擦低減効果はなく、一方、摩耗量が増大するという結果となり、特に水素含有 DLC では Mo-DTC により極端に摩耗が加速されるという結果となった。これは、Mo-DTC 中の酸素が DLC 中の水素や炭素と反応し、 H_2O 、 CO_2 として膜中から離脱するためであると考えられる。

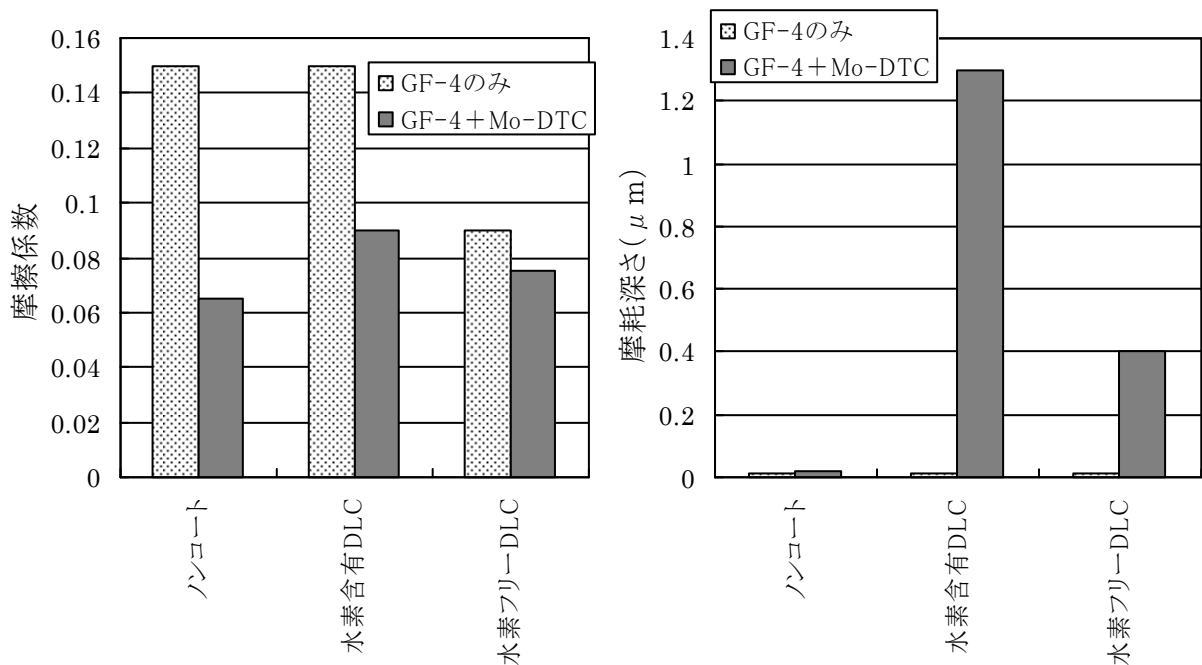


図 6. Mo-DTC 添加オイルでの DLC の摩擦係数と摩耗量

現在、低摩擦と耐摩耗を両立させる DLC とオイルの組み合わせはまだ見いだせていないが、添加剤の作用の解明を進めており、その作用を最大に発現できる組成、構造を PIG 法で作成することに注

力している。

5. 新しいプラズマ CVD 法による高速・高つき回り性 DLC の開発¹⁰⁾

PIG 法による DLC は、種々の優れた特性を有するが、処理速度は従来のプラズマ CVD の域を脱せず、また、パイプの内面や非常に複雑な形状の部品に均質なコーティングを行うことは困難であった。一方、DLC の用途が拡大され、様々な部品への適用が期待される中で、より安価で大量に処理できるプロセスや、軸受けなどに代表される穴形状や複雑形状の凹みなどにも均一・高品質な DLC をコーティングしたいというニーズが高まりつつある。これらの期待に応えるべく、我々は高速でつき回り性に優れた新しいプラズマ CVD プロセスを開発し、その膜特性を評価したので以下に説明する。

5. 1. プロセスの概要

図 7 に今回開発した処理装置に概念図を示す。穴内面や凹み部分に被膜を形成するため、ボンバード(物理的クリーニング)から中間層、DLC 処理まで一貫してガスを用いたプラズマ CVD 法を用いている。ただし通常の CVD プロセスは安定化のため 0.1-10Pa 程度のガス圧力範囲で処理を行うのが一般的だが、この圧力範囲ではシース厚みが数 10mm 以上となるため、図 8a のように数 10mm 以下の穴では穴の外でしか高密度プラズマが生

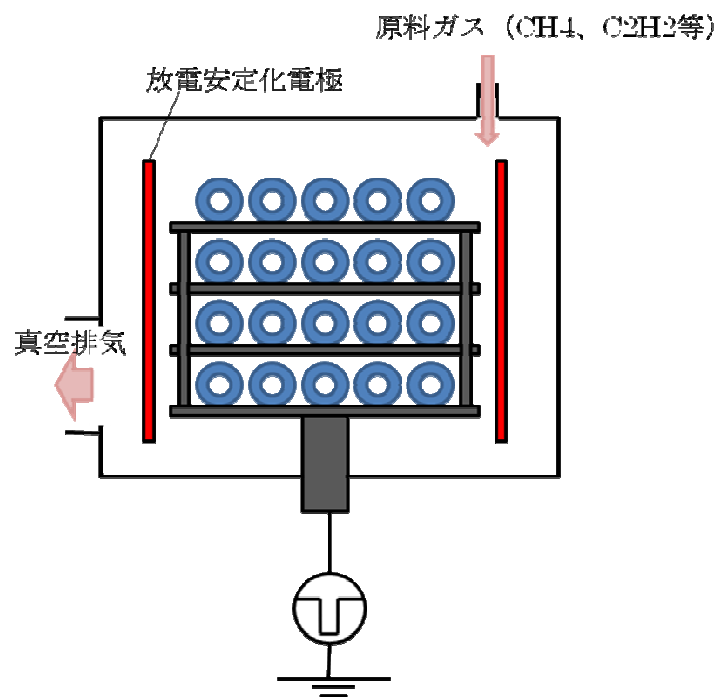


図 7. 高速・高つき回り性プラズマ CVD 装置概念図

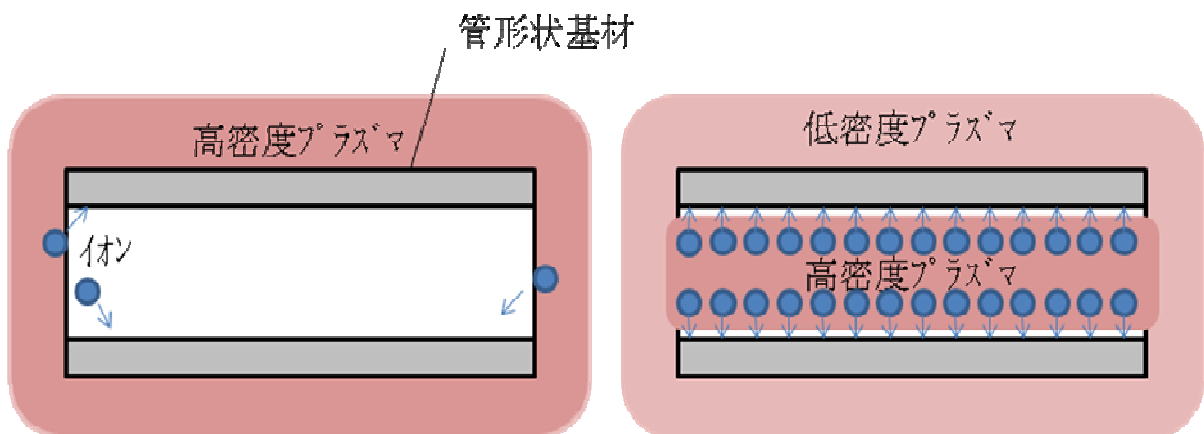


図 8a. 従来の CVD プロセスのプラズマ状態

図 8b. 本プロセスのプラズマ状態

成されず、穴の内部にイオンが十分侵入しないため、結果として低硬度、低密着、また穴内部に進むほど急激に膜厚が低下してしまう。本プロセスは図 8b のように穴内部でホロー放電を生成させ、ガス圧力を数 10Pa 以上に保つことにより、穴内部に均一な高密度プラズマを発生、維持させることが特徴である¹⁾。ガス圧力を高くすることにより穴内部にプラズマを生成し DLC 膜を形成する例は他にもあるが、処理品と真空容器壁面とのあいだでアーキングが発生しやすく、安定した放電が困難であった。本プロセスは接地電位あるいはプラスに直流バイアスした放電安定化電極を配置することにより、高いガス圧力でも安定した放電を可能にしている。写真 2a にパイプ形状物、写真 2b に複数の円盤形状物を狭ピッチで処理したときの放電状態を示す。穴内面や狭ピッチ間で優先的に強い放電状態になっていることが分かる。

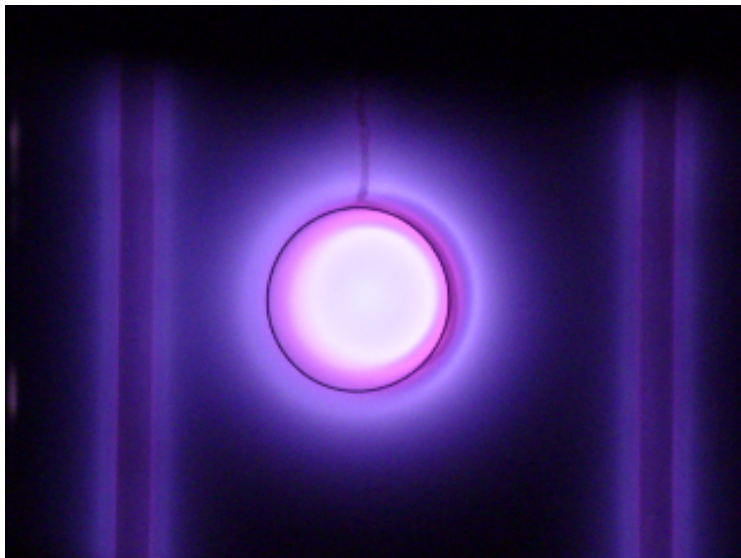


写真 2a. パイプ形状物処理時の放電状態



写真 2b. 円盤形状物狭ピッチ処理の放電状態



写真 3. パイプ内面への処理例

さらに写真 3 に、パイプ内面へ処理した例を、図 9 に成膜可能な形状範囲を示す。図 9 は凹み形状の場合の開口径と深さの相関プロットであり、両端が開いたパイプ形状では図の 2 倍までの長さの処理が可能である。従来の DLC 膜が膜厚・膜硬度などの品質を度外視しても開口径と同程度の深さまでしか処理できなかったことと比較すると、数倍以上の深さまで処理が可能となっている。

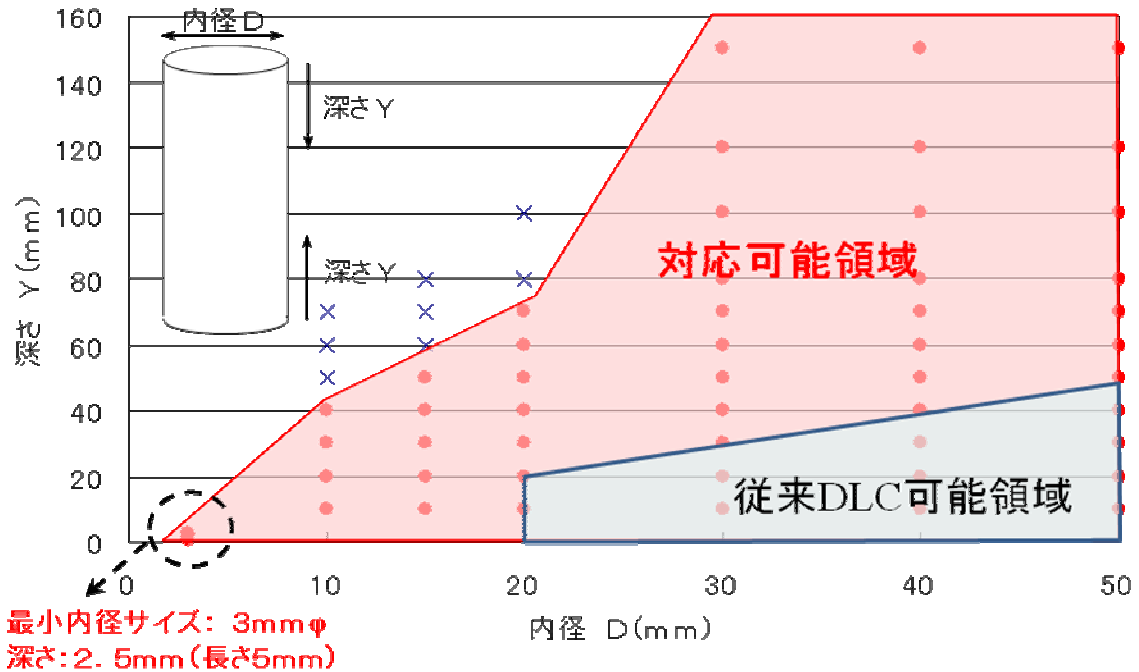


図 9. 内面コート時の成膜可能範囲

5. 2. 本プロセスによる DLC 膜の特性

図 10 にパイプ内径 $\phi 30 \times L100$ の SUS パイプ内面に本プロセスによる DLC をしたときの膜厚及び膜硬度の分布の一例を示す。全長にわたって $\pm 10\%$ 以内の均一な膜厚が得られており、摺動用途に適する従来と同等の膜硬度が、

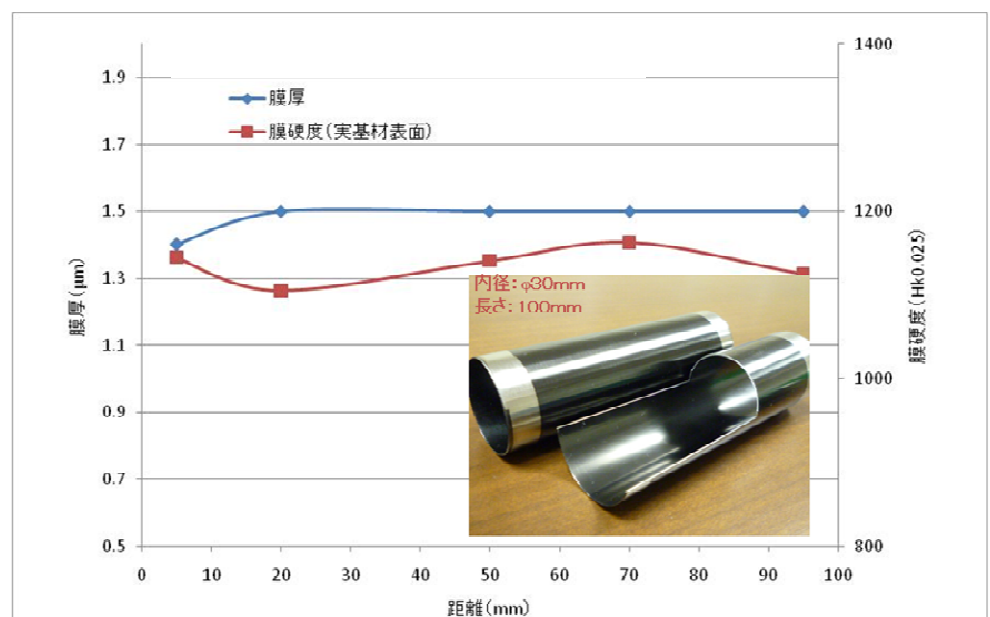


図 10. 本プロセスによる内面コート時の膜厚、膜硬度分布

これも±10%以内の均一性で得られている。

本プロセスによる DLC 膜と当社他種 DLC 膜及び未コートとの摺動特性の比較結果を図 11 に示す。試験材には SCM415 浸炭平板を用いたが、本プロセスの処理にあたっては間隔 30mm の平板の間に設置することで、内面処理同等の被膜を形成して評価している。DLC 膜は特にドライ(無潤滑)の環境下で摩擦係数が大きく下がることが最大の特徴の 1 つであるが、本プロセスによる DLC 膜も従来の DLC 膜と同様に 0.1 前後の摩擦係数が得られ、長時間の耐久性も有していることが分かる。

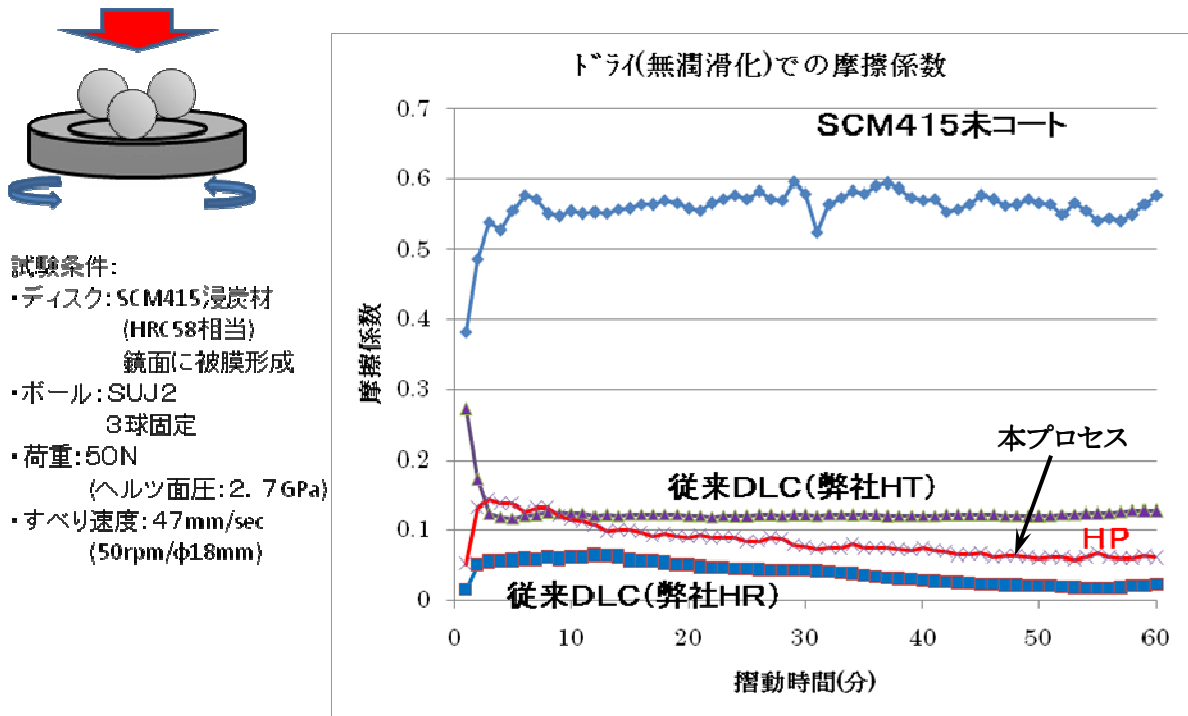


図 11. 本プロセスによる DLC と従来プロセスによる DLC の摺動特性比較

5. 3. 本プロセスによる DLC の現状

現在ガス流れの最適化や、放電安定化電極の配置・バイアス電圧の最適化などにより、600×600×L600 の空間内に、写真 2b のような φ130×t2 の円盤を 9 軸 50 段、計 450 枚を安定的に処理できるところまで量産技術を確立することができた。本技術は穴内径・複雑形状につきまわりよく DLC 膜を形成できることが特徴であるが、このように大量の処理品を狭いピッチで並べ、一度に処理することも可能である。また、成膜速度は従来のプラズマ CVD プロセスに比べて 3 倍程度速く、充填密度と成膜速度の相乗効果で従来プロセスに比較してはるかに高い生産性を有している。

また、コート可能な材質としては鋼材のほかに超硬(WC)、アルミ合金、チタン合金、銅までを確認している。プロセス原理上、基材には導電性が必要である。コート可能な最小穴径は φ3mm、また膜厚は最大 10 μm まで可能であることを確認している。

現在、当社では本プロセスによる DLC 膜を「ジニアスコート HP」として商品化し、製造販売を開始している。「ジニアスコート HP」は、従来の DLC 膜では適用困難であった、次のような様々な産業分野での活用を期待している。

- ① 自動車・機械分野では、軸受けやシリンダー形状物等への内面コート、ギア等の複雑形状物への均一コートによる耐摩耗性向上、摺動性向上
- ② 金型では、ダイ凹部へのコーティングによる長寿命化、焼き付き防止
- ③ 液体、ガスが流れるパイプ形状部品内面の耐食性向上、金属イオン溶出防止

6. まとめと今後の展開

DLC膜はそのユニークなトライボ特性を活かす摺動用途で発展し、それに伴い、プロセス、膜構造の開発が進められてきた。その結果、エコロジー対応表面処理技術としての地位を築きつつある。今後、自動車部品をはじめ様々な産業分野においてDLC膜にはさらに大きな潜在ニーズがあり、大きな成長が期待されている。これら産業分野の期待に応えるためには、一層の低コストプロセス、様々な材料、形状に適用できるプロセス、構造のフレキシビリティが望まれる。これらのハードルを乗り越え、一歩ずつ製品として具現化して行くことが、我々コーティングメーカーに与えられた使命だと考えている。また、部品への適用、実用化に当たっては、膜の開発だけでなく、部品基材との相性、使用環境(温度、面圧、速度等)を総合的に検討し、設計することが今後ますます重要になる。そういう観点から、コーティングを使うユーザー側の設計部門や製造部門と一体となり、コーティングに適した基材選定、形状設計を行うことも必要であり、今後そういった連携、共同作業がますます重要になると考えられる。

<参考文献>

- 1) 桑山健太, トライボロジスト, 42 巻 6 号(1997)pp436
- 2) 白倉昌, 表面技術, Vol.52, No.12(2001)pp57
- 3) 井浦重美, 山崎大, 駒村秀幸, 機械設計, 48 巻 8 号(2004 年)pp46
- 4) 加納眞, トライボロジスト, 52 巻 3 号(2007)pp186
- 5) 加納眞, 表面技術, Vol.58, No.10(2007)pp578
- 6) 神港精機株式会社ホームページより
- 7) Yutaka Mabuchi 他, SAE paper , 2007-01-1752 (2007)
- 8) 大原久典, トライボロジスト, 55 巻 8 号 (2010) pp563
- 9) 大原久典他, 日新電機技報 53 巻 2 号 (2008) pp46
- 10) 三宅浩二他, 日新電機技報 55 巻 2 号 (2010) pp32
- 11) 寺山暢之, トライボコーティングの現状と将来シンポジウム予稿集, Vol.8th Page.29