

真空アークイオンプレーティングによる硬質DLC膜形成技術の開発

Development of hard DLC films prepared by vacuum arc ion plating

石井 孝也*
T. Ishii
村上 浩*
H. Murakami

古川 展己*
H. Furukawa

概要

真空アークイオンプレーティング法で、DLC（ダイヤモンドライクカーボン）膜の開発を行い、非常に密度、硬度の高い、低摩擦特性を示す、密着性に優れた薄膜を形成することができた。今回、開発したDLC膜の膜硬度・膜構造・摩擦摩耗特性や切削加工性能などの相関について、最近の知見と合わせて報告するものである。

Synopsis

DLC (Diamond-like carbon) film coatings were prepared by vacuum arc ion plating. We have developed DLC films have acquired a low-hydrogenated, high density, high hardness and good adhesion between films and substrate. Influences of the bias voltage on properties of the DLC films were investigated. The results showed that DLC films are high hardness and low friction coefficient and especially DLC coated tools were obtained good performance compared an uncoated tool.

1. まえがき

DLC(ダイヤモンドライクカーボン)は、アモルファス構造を持ったカーボン系薄膜であり、摩擦係数が低く耐摩耗性に優れた特性を示す材料である。その優れた特性から自動車部品を始め、情報機械、家電製品、産業機械などの低摩擦を要求される分野に広く応用されている。さらに、低摩擦で耐摩耗性の優れたDLC膜は、切削工具、金型分野でもドライ加工や加工性能向上のために応用が広がってきている。¹⁾²⁾³⁾このように産業界にDLC膜の需要が増加してきているが、今後はさらに厳しい環境(高面圧、高回転数、高温、無潤滑下など)での使用に耐え得るDLC膜の開発が求められている。

真空アークイオンプレーティング法は、固体材料をアーク放電によって蒸発させて基材に薄膜を形成させる方法であり、このような厳しい用途に耐え得るような高硬度で耐摩耗性に優れたDLC膜を形成できる手法として期待されていた。しかし、従来のアーク法では、原材料をプラズマ化する時に発生する数~数十ミクロン程度のマク

ロパーティクルもしくはドロップレットと呼ばれる巨大粒子が、薄膜中に取込まれて性能に影響を与える問題があった。当社では数多くの検討を重ね、切削工具や金型用への窒化チタンや窒化クロムに代表される非常に表面粗度の良い硬質セラミックス薄膜の合成に適した蒸発源を開発し、マルチアークPVD装置として商品化している。⁴⁾本開発においてもこの知見を応用し、ドロップレットを低減させることにより、切削工具に応用できるDLC膜の成膜技術を開発した。

高硬度なDLC膜形成は膜中の圧縮応力の増加をもたらすため、基材への密着力も低くなってしまいが、本開発において、母材との密着性の高い金属を下地層に形成することでこの課題をクリアした。

本稿では、真空アークイオンプレーティング法による高硬度DLC薄膜の合成方法と、その薄膜評価方法の説明、ならびに成膜方法と膜硬度・膜構造・摩擦摩耗特性や切削加工性能などの相関について明らかになった結果について最近の知見と合わせて報告する。

*ファインコーティング事業部

表1 各種成膜法によるDLC膜の比較

| 手法 | 原料 | 膜中水素 | 密度 (g/cm ³) | 硬度 (Hv) |
|--------|-------------------------------|------|-------------------------|---------|
| P-CVD | CH ₄ | 多 | ~2.2 | ~1000 |
| イオン化蒸着 | C ₆ H ₆ | ↓ | ↓ | ↓ |
| スパッタ | グラファイト | | | |
| 真空アーク | グラファイト | | | |

2. アークDLCの特長

DLC薄膜の形成方法には、表1に示すようにプラズマCVD法・イオン化蒸着法・真空アーク法・スパッタ法など各種の方法で形成されている。量産性を生かして炭化水素ガスを用いたプラズマCVD法、イオン化蒸着法が多く検討されている。これらの方法では水素を含有したDLC膜が形成される。また、PVD法のスパッタリング、アークイオンプレーティングなどでは固体のカーボン源から物理的に蒸発させ膜を形成するので、水素含有量の少ない密度の高いDLC膜が得られる。²⁾³⁾

特にアークイオンプレーティングでは、他法に比べカーボンのイオン化率が高いこともあり高硬度なDLC膜が得られ、さらに高速成膜が可能で、量産性があることから自動車用部品、切削工具の用途への適用が拡大している。

3. DLC薄膜の合成と評価方法

3.1 DLC膜成膜方法

DLC薄膜の成膜にはマルチアークPVD装置を用いた。図1に装置および蒸発源の配置構成を示す。蒸発源ユニットは、蒸発材料であるグラファイト陰極と金属地下層を形成するために使用する金属陰極によって構成される。

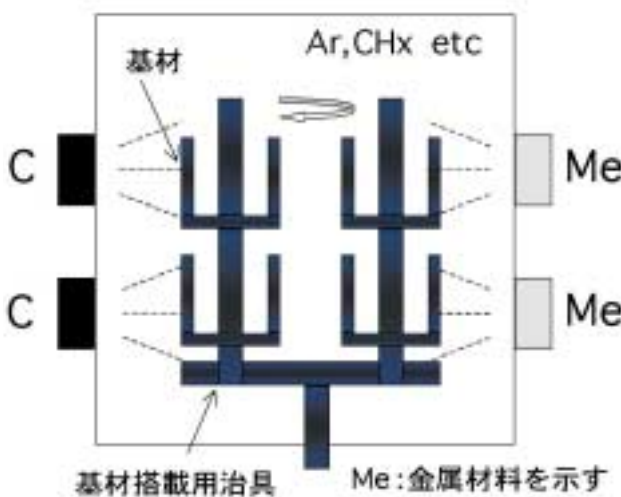


図1 DLCコーティング装置の構成

金属地下層としては主としてチタンやクロムなどの材料を選定するが、コーティングされる基材の材質に応じて変えることができる。

ArガスもしくはCH_x(炭化水素系ガス)中でアーク放電を発生させて、基材上にDLC薄膜を形成した。この時基材に印加する負のバイアス電圧をDC0~200Vの範囲で変化させた。成膜には鏡面研磨した超合金K10基材およびSCM415基材(20mm×20mm×3mm)を使用した。なお、カソードと基材間の距離は200mmとした。

3.2 評価方法

3.2.1 硬度測定

DLC膜の硬度計測には微小硬さ試験機を用いて、荷重25gにおけるマイクロビッカース硬度を測定した。

3.2.2 密着性評価

DLC膜の密着性は図2に示すようにCスケールのロックウェル硬度試験を行い、その圧痕周りの膜はく離の状況から判断した。

[評価方法]

- ロックウェル試験機を用いて、圧痕付近のコーティング膜の剥離状態から密着力の良否を判定する
- ・ロックウェル押し付け荷重 150kg

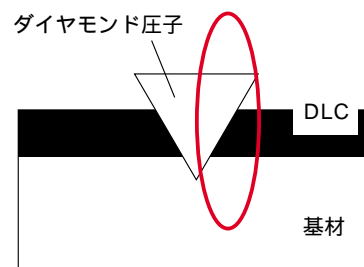


図2 DLC膜の密着性評価方法

3.2.3 膜構造評価

DLC薄膜の構造評価にはラマン分光法を用いた。波長514.6nmのArイオンレーザー光をDLC薄膜に照射して得られる波数800~2,000cm⁻¹までの範囲のラマンスペクトルについて評価解析を行った。

3・2・4 摩擦・摩耗評価方法

DLC薄膜のトライボロジー特性を評価するために、ピン・オン・ディスク型の摩擦摩耗試験機によって摩擦摩耗特性の比較を行った。鏡面研磨したSCM415基材の上にDLC膜をコーティングした基材表面上に、5mm球のSUS304ピンを相手材としてピン・オン・ディスク試験を常温大気中のドライ環境下で行った。なお、比較として、DLCコーティングされていないSCM415基材を用意し試験を行った。試験条件は、摺動半径6mmとし、荷重100g、周速度100mm/s、時間900secの条件で行った。

3・2・5 切削評価試験

耐凝着性の評価を行うため、アルミニウム合金に対する切削試験を行った。

超合金製のスローアウェイチップを用い、表2に示す条件で切削加工を行った。切削加工ではカッタにチップ1個を装着して1枚刃で切削試験を行った。被削材は工業的に広く用いられるアルミニウムA5052材を使用し、切削試験は立型マシニング機を用いドライ環境下での切削加工を行い評価した。

表2 アルミニウム合金の切削加工条件

| | |
|-------|------------------------|
| 被削材 | A5052 |
| 切削速度 | 3821 min ⁻¹ |
| 送り速度 | 571 mm/min |
| 切込み深さ | 5 mm |
| 切削長 | 6 m |
| 切削環境 | ドライ切削 |

4．結果および考察

4・1 DLC薄膜の表面性状

DLC薄膜表面を光学顕微鏡によって観察した結果を図3に示す。通常、アークイオンプレーティング法では、マクロパーティクルが多数存在し大きさも10μm以上のものが多く見受けられ、表面の粗い薄膜が形成されると言われている。³⁾これに対して、プロセスを改善し膜厚の最適化などを行って形成した薄膜の表面は、パーティクルはかなり低減されており切削工具等の用途への適用が可能となるレベルになっている。

4・2 DLC膜の密着力評価

DLC膜の基材との密着力の確保は重要な要素となる。高負荷や高速度など過酷な使用条件下でも剥離しない成膜技術が必要である。

真空アーク法により超硬基材上に成膜したDLC膜の密着力評価をロックウェル試験により実施した。その結果、圧痕を光学顕微鏡により観察したところ、図4

に示すように圧痕周辺に全くはく離が発生していないことから、密着力は十分確保できたものとみられる。アーク法はイオン化率の高い成膜方法であり、成膜中のイオン衝撃により高硬度のDLC膜を形成できる。耐摩耗性という観点から見ると、高硬度なDLC膜が望ましいのであるが、高硬度化させることによりDLC膜中の圧縮応力の増加をもたらすため、母材への密着力も低くなる。³⁾このため、本開発において、母材との密着力の高いTiやCrなどの金属を下地層として形成することでこの課題をクリアしている。

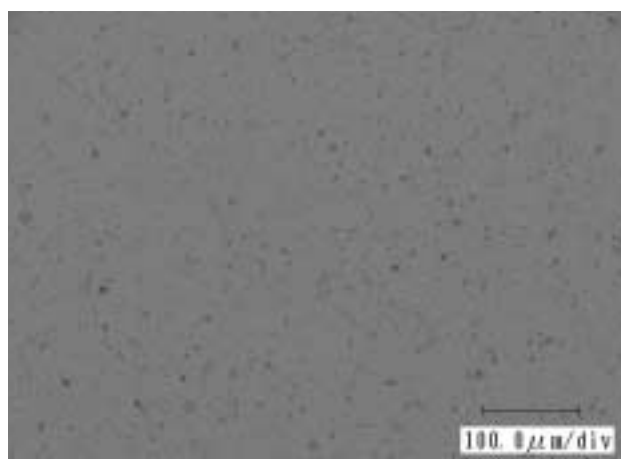


図3 DLC膜の表面観察

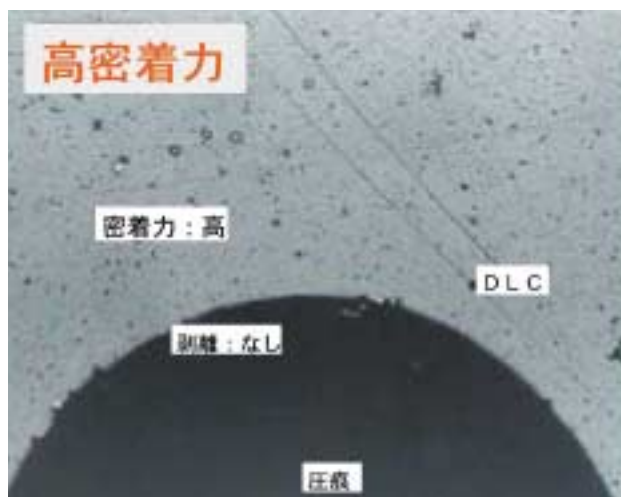


図4 バイアス電圧変化に伴うDLC膜硬度変化

4・3 硬度

図5にバイアス電圧の変化に伴う膜硬度の変化を示す。0Vからの電圧の増加とともに膜硬度が増加し、-100VにてHv3,500程度の非常に高硬度な膜が形成された。さらにバイアス電圧を増加させると、膜硬度は低下する傾向を示した。一般にプラズマCVD法やスパッタ法によって形成されたDLC薄膜の硬度は、

Hv1,000~2,500程度であると言われていることから、本方式を用いてバイアス電圧・100V付近で形成されたDLC薄膜は、他の方式に比べて非常に高硬度な膜が形成されることが判り、摺動性や耐摩耗性など膜性能に大きな効果をもたらすものと期待される。

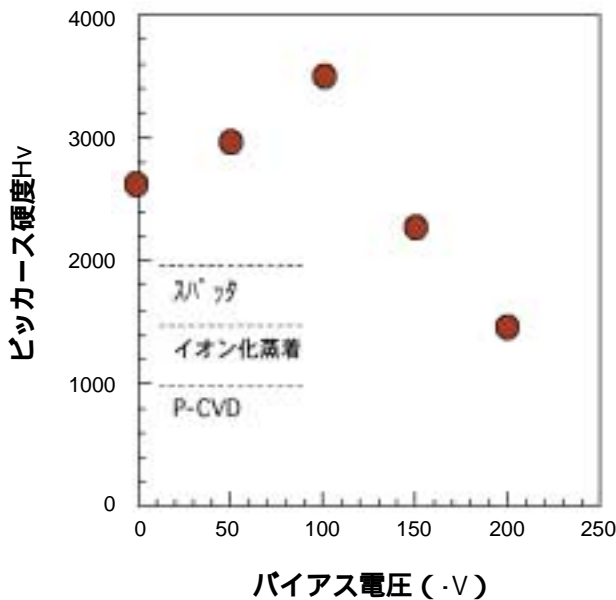


図5 バイアス電圧変化に伴うDLC膜硬度変化

4・4 膜構造

アーク法で形成したDLC薄膜の構造を調べるため、炭素の同定に用いられるラマン分光法により評価した。ラマン分光法は、固体にレーザー光を照射した場合に得られるラマン散乱光のピーク位置・半値幅や強度から、固体の構造や結晶状態に関する情報を得ることができる評価方法である。

アーク法で形成したDLC薄膜の場合、 $1,600\text{cm}^{-1}$ 付近を中心としたブロードなスペクトルが観察され、 $1,560\text{cm}^{-1}$ 付近の sp^2 結合に由来するGraphiteピーク(G-Peak)と、 $1,360\text{cm}^{-1}$ 付近のDisorder-Peak(D-Peak)から成り立っているとみなせる。D-Peakは、かつては 1332cm^{-1} のダイヤモンド結晶のラマン線のピーク位置に近いことから、非晶質な sp^3 クラスターに帰属するとされていたが、最近では sp^2 クラスターの無秩序性に由来する⁶⁾とされるようになった。

図6に示すように、 $1,000\sim 1,800\text{cm}^{-1}$ の範囲にアモルファス構造をもつ炭素特有のブロードなスペクトルが見られ、DLC薄膜が形成されていることが確認された。バイアス電圧が -150V 以下の領域で形成したDLC薄膜はG-Peakに比べてD-Peakが小さく、またバイアス電圧の増加させるとD-Peakが増加する傾向にあることから、バイアス電圧の増加に伴い構造の乱れ

が生じる傾向にあることが判った。

以上から、 -150V 以下の低いバイアス電圧領域において高硬度な膜が形成できることは、構造の乱れが少なく、また適度なエネルギーをもったイオンによって高密度な膜が形成されているものと推測される。一方、 -200V 以上の高いバイアス電圧領域で形成したDLC薄膜はD-Peakが増加傾向を示すことから、イオン衝撃の増加によって構造が乱れることが硬度低下の主要因であると考えられることができる。⁷⁾

DLC膜をカーボンの代表的な構造である sp^3 結合と sp^2 結合と膜中水素の含有率とでDLC膜の構造が評価される場合が多い。図7に sp^3 、 sp^2 と水素の3元系組成図を示す。³⁾一般的に水素を含まないアモルファスカーボン(a-C)膜、水素化アモルファスカーボン(a-CH)膜、四面体アモルファスカーボンta-C(tetrahedral amorphous carbon)膜および水素化四面体アモルファスカーボンta-CH膜に分類されている。アーク法で形成されるDLC膜は水素含有量も数%と少なく、密度の高い高硬度の薄膜であることからta-Cもしくはta-CH膜になっていると判断される。

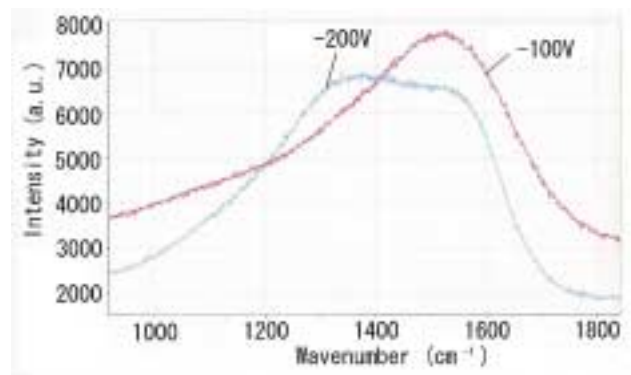


図6 DLC膜のラマンスペクトル

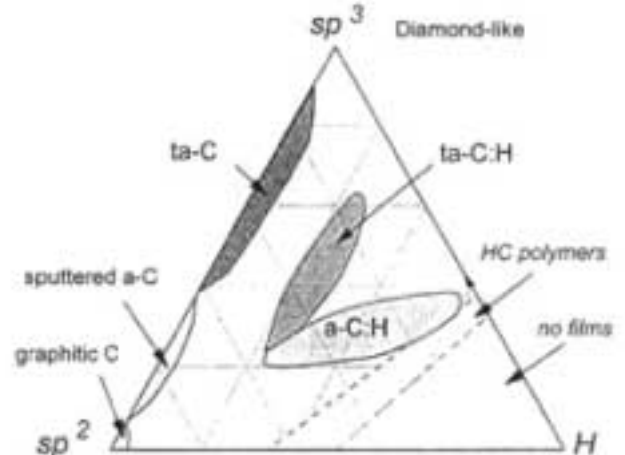


図7 sp^3 - sp^2 - 水素3成分の組成とアモルファスカーボンの分類

4・5 DLC薄膜の摩擦-摩耗特性

アーク法で形成したDLC薄膜について、ピン・オン・ディスク試験機による摩擦-摩耗評価を行った。SCM415基材上にバイアス電圧-100Vで形成したDLC薄膜をディスク材とし、相手材のピンには直径5mmのSUS304材を用いて、試験荷重100g、周速度100mm/s、室温、大気、無潤滑環境で試験を行った。未処理のSCM415基材についても試験を行い、比較した結果を図8に示す。未処理材の摩擦係数が0.7~0.8であるのに対して、DLC薄膜の摩擦係数は摺動初期に0.2程度を示すものの定常的には0.1程度の非常に低い値を示し、摺動性に優れていることが確認できた。アーク法で形成したDLC膜もCVD系DLC膜と無潤滑下で、ほぼ同等の摩擦係数を示すことが判った。

最近、DLC膜についてオイル系を用いた潤滑下での研究が進んでおり、製法によりDLC膜でも異なった特性を示すことが報告されている。水素を多く含んだDLC膜では、極性をもたない原料ガス成分のC-Hの結合が多くあり、表面エネルギーは低く、添加剤が十分に表面に吸着しない。これに対して水素を含まないDLC

膜は表面エネルギーが高く、添加剤が吸着しやすいことにより摩擦係数を低下させるものと推定されている。⁸⁾このように、アーク法で形成するDLC膜は水素含有量も少なく、潤滑、無潤滑どちらの環境下でも低摩擦化が可能であるが、更なるドロップレットの低減と実用条件に必要な密着性を確保するプロセスの開発が必要である。

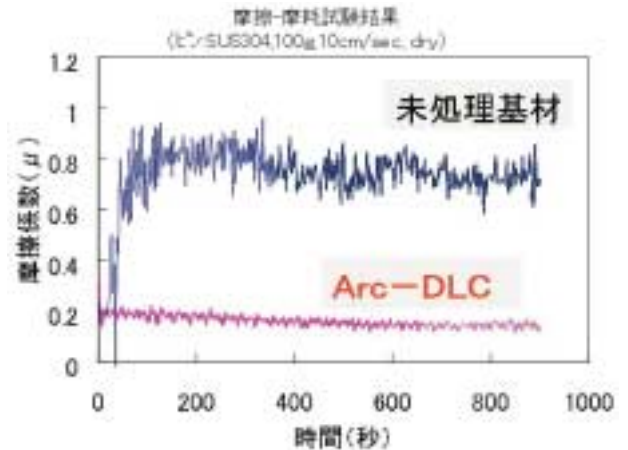


図8 DLC膜の摩擦摩耗試験

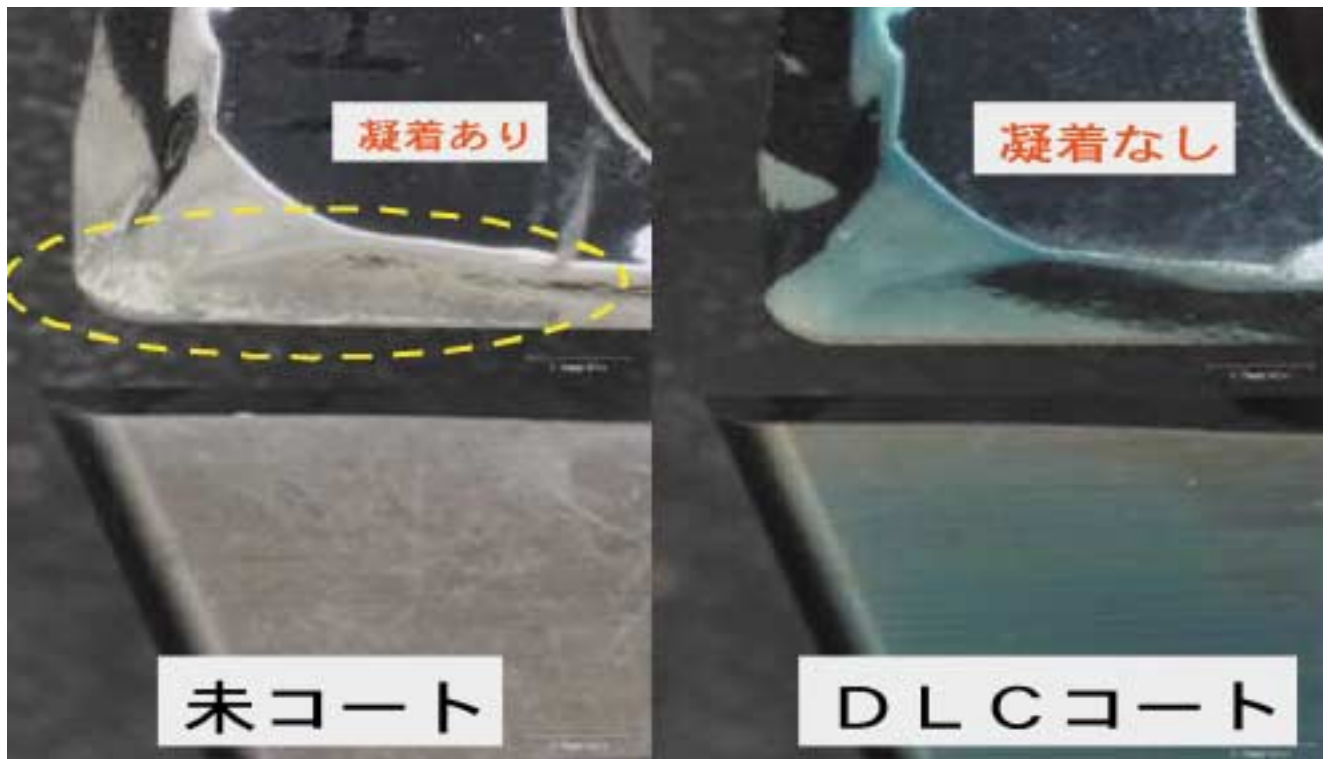


図9 アルミニウム合金切削加工後の刃先状況の比較

4・6 アルミ合金のドライ切削加工試験

アルミニウムの切削加工の分野では、切削中に被削材であるアルミニウムが刃先に凝着しやすいため、一般的なコーティング工具を用いたドライ加工は難しいと言われている。⁹⁾¹⁰⁾そこで切削加工評価をするため、超硬合金とDLCコーティングしたスローアウェイチップを用い、アルミニウム合金A5052に対する切削試験を行った。図9に比較するように切削試験後の超硬合金製チップ先端には、アルミニウム合金の凝着が見られた。一方、DLCコーティングしたチップはこのようなアルミニウム合金の凝着もほとんど認められない。このようにアーク法で形成したDLC膜はアルミニウム合金の耐凝着性という観点で非常に優れた特性を示す。実際の工具への適用に当たっては、DLC膜と基材との間に密着性を高める中間層を選定する必要がある。⁹⁾ 今後は、さらに難切削である高濃度Si含有されているアルミニウム合金に対しての切削性能を確保していくため、¹¹⁾最適な構造をもつDLC膜を探索していくこととしている。

4. あとがき

真空アークイオンプレーティング法により、高硬度でしかも平滑なDLC膜の形成を行うことができることが確認された。高硬度なDLC膜を形成しても、母材との密着性の高い金属を下地層に形成することで密着力の高い薄膜をつくることができた。このように、作製したDLC膜の機械的特性、構造、摩擦摩耗特性および切削特性について評価した結果以下のことが明らかになった。

- 1) 本開発においてプロセスを改善し形成したDLC膜の表面は、パーティクルはかなり低減されており、切削工具等の用途への適用が可能となるレベルになった。
- 2) 基板電圧・100VにてHv3,500程度の非常に高硬度な膜が形成された。このような高硬度な膜において密着力の確保を行うため、TiやCrなどの金属を下地層として形成した。
- 3) ピン・オン・ディスク法で摩擦特性を評価したところ、アーク法で形成したDLC膜は0.1程度の非常に低い値を示し、摺動性に優れていることが確認できた。
- 4) DLCコーティングしたスローアウェイチップを用い、アルミニウム合金に対するドライ切削試験による評価を行った。DLCコーティングチップは、アルミニウム合金の凝着もほとんど認められず良好な切削特性を示した。

参 考 文 献

- (1) 田中章浩：ダイヤモンドドライカーボン，工業材料，Vol.50, No.1 (2002)
- (2) 鈴木秀人、池永勝：事例で学ぶDLC成膜技術、日刊工業新聞社 (2003)
- (3) 三宅正二郎：DLC膜の最新動向と展望，真空ジャーナルVol.11, No.85 (2002)
- (4) 岡崎、緒方、入澤、平塚、宮崎、大谷：日新電機技報Vol.46, No.2 (2001)
- (5) 赤理孝一郎：DLC膜の密着性向上技術，トライボロジスト，第47巻第11号 (2002)
- (6) 吉川正信：ダイヤモンド状炭素膜のラマンスペクトル，NEW DIAMOND, Vol.4, No.2
- (7) 村上、岡崎、三上、緒方：日新電機技法Vol.47, No.1 (2002)
- (8) 保田芳輝：エンジン部品における低フリクションコーティング技術，機械設計，Vol.48, No.8 (2004)
- (9) 園部 勝：DLC膜の切削工具への適用，トライボロジスト，Vol.47, No.11 (2002)
- (10) 福井治世：真空アーク法で成膜したDLCコーティング工具のアルミニウム合金の切削性能，トライボロジスト，Vol.49, No.6 (2004)
- (11) 中東孝浩：DLCコーティングと工具への適用，機械と工具，Vol.48, No.3 (2004)

執筆者紹介



石井孝也 Takaya Ishii
ファインコーティング事業部
企画・技術部 主任



古川展己 Hiroki Hurokawa
ファインコーティング事業部
企画・技術部



村上 浩 Hiroshi Murakami
ファインコーティング事業部
企画・技術部 課長