

DLC技術資料

DLC膜の産業応用と課題

—DLC膜形成とWPC処理の複合技術に関して—



はじめに

DLC は、治工具をはじめしゅう動部材や医療機器など、その使用範囲は大きく広がっている。弊社(株式会社不二WPC)でも、WPC 処理との複合処理などを含め DLC 被覆の受託加工を行っており、DLC に関する問い合わせなども数多くある。しかし、DLC に関する理解という点においては、各ユーザーごとに千差万別といってよいほどの幅がある。学術的にも様々な議論があり、多くの課題が残っている。さらに種々の理論やモデルが提起され、実験的な事実と想定するモデル、あるいは相反する解釈やモデルがあたかも「現実」として流布している場合もあるように考えられる。

そうした観点から、弊社のこれまでの取り組みで得られた技術的取り組みならびに筆者のこの間の講演などで示してきた知見などを整理して、技術資料としてまとめ、DLC の工業応用に対する手助けとしたい。資料作成に関しては、出来るだけ実験的結果と提起するモデルを明確化するとともに、DLC の応用に関しては下地の改質が重要であることから、WPC 処理を中心とした基材の改質についても示した。



目次

はじめに	2
1 DLCとはなにか.....	4
1.1 概要	4
1.2 種類と成膜法	4
1.3 トラブル要因と課題	5
2 DLCの特性	6
2.1 構造と特徴	6
2.2 硬度測定	7
2.3 構造・疎密	9
2.4 凝着特性と密着性	11
3 DLC膜の産業応用とWPC処理との複合技術.....	12
3.1 産業応用の考え方	12
3.2 潤滑油と DLC	13
3.3 DLC 被覆の下地処理としての WPC 処理	14
3.4 基材の表面形状形成による DLC 膜のしゅう動特性と密着性	14
3.5 WPC 処理と DLC の複合技術	17
おわりに	18

1 DLC とはなにか

1.1 概要

DLC は、ダイヤモンドライクカーボン (Diamond - Like Carbon) の略称で、気相合成で作製される三次元構造のアモルファス状の炭素 (C) 系薄膜であり、高硬度かつ高潤滑性を特長としている。ただ現実には、第三元素を添加したものや低硬度のものまでを DLC と呼んでおり、産業応用の拡大と膜種選択の混乱の要因にもなっている。

DLC の実用化にあたっては、高硬度特性によるバイト、ドリルなどの加工用工具への適応が主であった

が、現在では潤滑特性を生かした乗用車など輸送機器や一般産業機器などのしゅう動部材への使用が急速に進んでいる。そればかりでなく、高耐摩耗性、低摩擦係数、高絶縁性、高化学安定性、高ガスバリア性、高耐焼付き性、高生体親和性、高赤外線透過性などの特徴から、電気・電子機器 (ハードディスク、集積回路など) や、金型、光学部品 (レンズなど)、PET ボトル、装飾品、医療機器 (ステントなど) への応用など適応範囲はますます拡大している。

1.2 種類と成膜法

DLC 膜は成膜プロセスや成膜条件により特性が異なる。基本的には、DLC 膜は使用される原材料により、大きく 2 種類に分けられる。グラファイトなどの固体を原料としたものは水素フリー DLC と呼ばれ、膜中に水素を含まない (あるいは微量である)。成膜法としては真空アーク蒸着 (Vacuum Arc Deposition : V.Arc) 法やスパッタリング (Sputtering Deposition : SP) 法などの PVD (Physical vapor deposition) 法が用いられる。また、アセチレンやベンゼンなど炭化水素系ガスを原料として用いる場合は、必然的に膜中に 30% 程度までの水素を含有しており、水素含有 DLC と呼ばれ、プラズマ CVD (Plasma Chemical Vapor Deposition : PCVD) 法が用いられている。ただ、現実には、固体原料と炭化水素ガスの併用など、目的に合わせた成膜条件・手法が用いられており、成膜プロセスと膜種の関連は曖昧である。

DLC 膜の形成には、成膜時に照射されるイオンの効果が大きいと考えられている。そのため、成膜時におけるイオン照射量 (ion flux) ならびにイオンのエネルギーの制御が膜生成にとって重要である。これを踏まえて DLC の分類を行うと 3 種類 (あるいは 4 種

類) に分類される。①高硬度、水素フリーの DLC 膜は ta-C (Tetrahedral Amorphous Carbon) と呼ばれ、100% 近いイオン照射量が可能な真空アーク蒸着法などで作製される②低硬度、水素フリーの DLC 膜は a-C (Amorphous Carbon) と呼ばれ、イオン照射量の少ないスパッタリング法などで作製される③水素を含有している DLC 膜は a-C:H (Hydrogenated Amorphous Carbon) と呼ばれ (a-C:H の中で、比較的高硬度のものを ta-C:H と表記する場合もあり、これを含めると 4 種類となる)、プラズマ CVD 法により作製される。上記分類に基づいた各特性 (硬度、密度、耐熱性など) を表 1 に示す。成膜プロセスに関しては、例えば、真空アーク蒸着法などでは照射エネルギーの制御や成膜中に炭化水素系ガスを導入することにより a-C、a-C:H などの作製も可能である。

表 1：DLC 膜の種類と特性

	水素フリー DLC		水素含有 DLC	
	ta-C	a-C	a-C:H	(ta-C:H)
特徴	高硬度 水素フリー	低硬度 水素フリー	水素含有	(比較的高硬度)
硬度 (GPa)	60 ~ 70	15 ~ 20	20 ~ 30	
密度	< 2.8	1.8 ~ 2.4	1.8 ~ 2.4	
水素量 (%)	< 1 ~ 2	< 1 ~ 2	15 ~ 30	
耐熱性 (°C)	500 ~ 600	300 ~ 400	300 ~ 400	
成膜法	V.Arc	SP	PCVD	

1.3 トラブル要因と課題

DLC のトラブルの要因としては、幅広い特性を有する DLC が一括りに DLC として扱われて各特性に適した応用範囲が明確でないこと、そもそも DLC 膜そのものも多くの表面処理、表面被覆と同様に万能でないにもかかわらず期待が大きすぎることがある。とりわけ大きな問題として、使用環境（潤滑の有無、負荷面圧、相手材など）に大きく依存するために、実際の使用状況や膜の損傷の解析などを通じて、膜種や下地処理などを最適化する必要があるにもかかわらず、従来のまま適応されていることなどが挙げられある。また、弊社も含めて DLC 被覆にかかわる企業の多くが比較的小規模の受託加工を行っており、下地や膜などを最適化するためのフィードバックのサイクルがうまく機能しにくいといった現実となっている。

実用上においては、成膜方法などにおいて様々な工夫がなされているにもかかわらず、密着性に関しては充分とは言い難い。また、プラスチック材料とのしゅう動、潤滑油中でのしゅう動や損傷などが明確になっていない課題も多い。これら課題の解決を阻害する要因の一つとして、DLC 膜が炭素主体のアモルファス構造で構成されていることから、解析評価も難しく、構造や反応性（安定性）などの解析や特性との関連など未解明な部分が数多く残っていることも指摘できる。DLC 膜の機械関連の適応に関しては、耐熱性なども

重要な物性であるが、DLC 膜が炭素系薄膜であることから、酸素の存在による分解反応は避けられず、耐熱温度は低密度の a-C:H で 300 ~ 400°C 程度、高密度の ta-C で 500 ~ 600°C 程度であり、より改善が求められている。現在では、DLC 膜中にケイ素 (Si)、タングステン (W)、窒素 (N)、フッ素 (F) などの第 3 元素を添加することにより、膜硬度、耐熱性、化学的反応性や生体適合性などの特性を制御すること、DLC 膜に表面修飾を施して化学的反応性や生体適合性などの機能を付与することや特性の異なる DLC 膜を積層するなどの様々な工夫がなされている。

こうした状況を踏まえ、次章では DLC の特性を示し、筆者が所属していた神奈川県産業技術センターならびに弊社で行った硬度や疎密の測定結果とその手法について、DLC の実用化において重要となる耐凝着性と密着性について述べる。また 3 章では、DLC 膜の産業応用を視野に入れ、潤滑油との関係や WPC 処理による下地処理、DLC とショットピーニング (WPC 処理) を併用した場合の各種データを示す。

2 DLC の特性

2.1 構造と特徴

DLC 膜の高硬度、潤滑性やガスバリア性などの諸特性は、主要構成元素である炭素が形成する結合（ネットワーク）の構造によると考えられる。炭素 - 炭素結合の特徴は、化学結合の中で最も強い結合である共有結合性が高いことと、原子半径が小さいことから様々な結合様式（混成軌道）を取れることである。炭素骨格によって構成される材料としては、高分子材料が良く知られている。高分子材料は、連鎖反応によって形成されるために基本的に線形構造となっている。線形構造は拘束が少ないために、自由な運動が可能であり、高分子材料は強度と同時に、柔軟性や可塑性といった特性をもつことができる。

一方、DLC 膜は気相合成法で直接形成されるため、3次元構造を持つことが可能となり、DLC 膜の高硬度特性が発現される。気相合成での3次元構造の形成は、プラズマやイオン源によって生成されるイオン、ラジカルや中性粒子が関与する複雑な過程であり、未だ明確になっているとは言い難い。その中で、イオンは基板バイアスなどでエネルギー、運動量を制御することが可能であり果たす役割は重要である。DLC 膜の特性は、成膜に用いられるイオンの量、エネルギーにより決定されると考えられる。即ち、イオン衝突のエネルギーによる膜密度の上昇や炭素の電子系の励起による様々な混成軌道の形成がなされると同時に、衝突による構造破壊や再構

成が発生する。イオン衝突により再構成される範囲は数原子オーダーであるために、長距離秩序が得られないため DLC 膜はアモルファス構造になると考えられる。

投射されたイオンはそのエネルギーにより種々の効果を示す。DLC 膜の生成では、真空アーク蒸着法などの 100% 近いイオンを利用可能なプロセスにより、イオンの照射効果が調べられており、100eV 程度のエネルギーで膜硬度が最大になるとの報告がされている。100eV 程度の炭素イオンの炭素膜に対する飛程 (Rp) はほぼ 1nm 程度であり、数原子層に対応する。数原子層の表面は表面緩和層あるいは sub-surface 層などと呼ばれている領域であり、DLC 膜の生成に関するイオン照射の効果に関して示唆を与える。

DLC の生成機構として、以下のようなモデルが推察される。100eV 以下のエネルギーではほぼ表面反応（自由空間）で構造形成が起きるため、膜密度の上昇が見込まれず、いわゆるポリマー（polymer）ライクな DLC が構成され、100eV 以上のエネルギーでは注入イオンによる照射損傷による構造の再構成が主となり、いわゆるグラファイト（graphite）ライクな DLC が構成される。100eV 程度のエネルギーは表面緩和により比較的原子の移動の容易な領域であり、3次元的な内部空間であるために電子系の励起による高密度 DLC が生成されやすいと推測される。図 1 に照

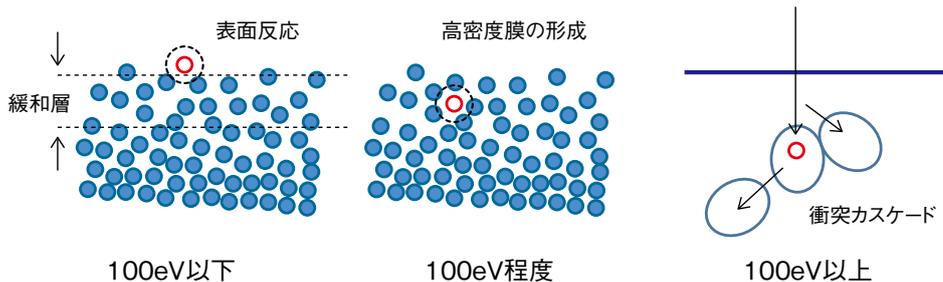


図 1：照射エネルギーによる DLC 膜形成の模式図

射エネルギーによる DLC 膜形成の模式図を示す。

一方、スパッタリング法やプラズマ CVD 法などでは数 % 程度のイオンしか用いられないため、数 keV のイオンによるノックオンなどを利用した衝突カスケードを利用せざるを得ないため、照射損傷によるグラファイトライクな DLC が構成され高硬度な膜形成は困難である。

DLC 膜の実用上の優れた特性は①共有結合で形成されていること②3次元構造を有していること③アモルファス構造であること、が重要な要素となっている。強固な共有結合で形成される3次元構造は変形抵抗が大きく、DLC 膜の高硬度をもたらす。また、形成されたネットワークの密度・構造を制御することにより硬度を選択することも可能となる。アモルファ

ス構造の DLC 膜はダイヤモンドと異なり結晶構造や粒界を持たないため、劈開性もなく平滑な表面を得ることが可能であり、共有結合は金属結合との相互作用が少ないため、金属に対する耐凝着性があり、優れたしゅう動特性（低摩擦）を得ることができる。また、高密度の3次元構造は酸素分子などの透過を阻害するため、優れたガスバリア性などをもたらす。

逆に、そうした DLC 膜の優れた特性は実用的な課題と裏腹の関係にもなっている。例えば、金属に対する耐凝着性は、基材との密着性確保の困難性をもたらす。アモルファス構造は結合を歪ませ、DLC 膜の内部応力（圧縮応力）を発生させ、剥離要因となり厚膜化を阻害する。

2.2 硬度測定

DLC 膜に限らず薄膜の産業応用は、工具などの加工用治具への適応から始まる例が通常であり、耐摩耗性を含めた高硬度特性が重要である。硬さ（硬度）は試験法により異なる定義となっているが、DLC 膜を含め薄膜の硬度測定には、押し込み式硬度計が用いられている。押し込み式硬度計で得られた DLC 膜の典型的な測定例を図 2 に示す。押し込み式硬度計による硬さは、負荷荷重に対する押し込み深さ（くぼみの表面積）の関係で求められているため、従来のピッカース硬度（塑性変形を測定）などと異なり、塑性変形と弾性変形の和であり、変形抵抗を測定している。

DLC 膜の硬さに影響を与える因子としては、水素量や sp^3 混成軌道と sp^2 混成軌道の割合 (sp^3/sp^2)

などが提起されているが、膜密度 (packing factor) が硬度を規定する主要な要因であると考えられる。実験データとして、異なる成膜プロセスにより作成した DLC 膜の押し込み硬度に対する水素量の関係を図 3 に、押し込み硬度に対する膜密度の関係を図 4 に示す。図から分かるように、膜硬度と膜密度は成膜法によらず広い範囲 (15GPa ~ 80GPa) で良い相関を示している。一方、水素量と膜硬度の相関性は低いことが分かる。ここでは、水素量は弾性反跳粒子検出法 (ERDA)、膜密度は X 線反射率測定法 (XRR) によって測定している。

sp^3/sp^2 に関しては、ダングリングボンドや C-H 結合の存在や評価法の確立など多くの課題が残ってい

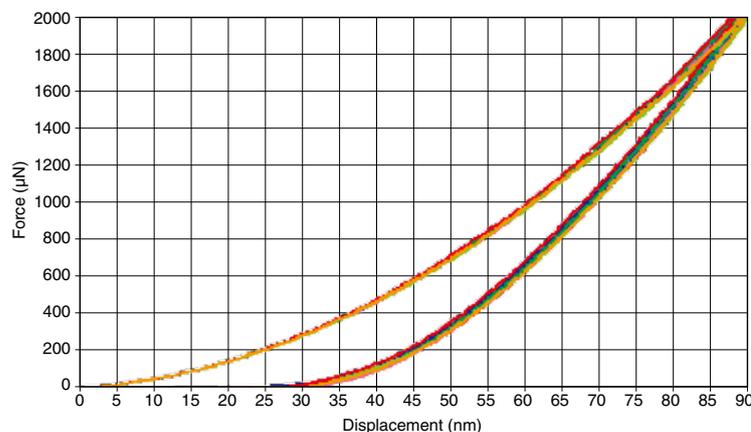


図 2：押し込み式硬度計による測定例

ると考えられる。即ち、 sp^2 混成軌道は π 結合があるために、電子分光法などで比較的容易に評価が可能であるが、 sp^3 混成軌道で形成される σ 結合には C-C 結合だけでなく C-H 結合やダングリングボンドなども含まれるため、ta-C ではダングリングボンドが、a-C:H では C-H 結合が存在し、必ずしもすべての σ 結合が炭素・炭素結合のネットワークに寄与しているとは限らない。とりわけ、a-C:H では 20% 程度の水素を含むため、 sp^3/sp^2 が必ずしも DLC 膜の硬度を反映するものとは言えない。

硬さが負荷に対する変形抵抗と考えれば、原子の結合強さならびに原子の詰まり具合（膜密度）が硬度と相関すると考えるのは自然であり、水素量と sp^3/sp^2 に関しては、水素は C-C 結合を終端することにより膜密度の上昇を妨げる要因となる。また、 π 結合（2 重結合）は平面的で回転不能なため高密度配置の形成を阻害すると考えられる。従って、水素や π 結合の存在はそれぞれ複合的に膜密度に関与する（膜密度を低下させる）ことで硬度に影響を与えると考えられる。

本節に関する膜密度や sp^3/sp^2 などに関係する評価法について簡単に記す。

1) 水素量の評価

高速（MeV）イオンを用いて水素量を直接測定する方法と分光的に間接的に測定する方法がある。高速イオンを用いる方法としては、水素を弾き飛ばし計測

する弾性反跳粒子検出法（ERDA）や核反応を起こし計測する核反応分析法（NRA）があり、直接に水素を計測するために高精度の測定が可能である。分光的方法としては赤外吸収法（FT-IR）やラマン分光による評価があるが、間接的な手法のため結合状態などの影響があり精度は落ちるが、汎用的な装置を用いることができる。その他、昇温脱離質量分析法（TDS）やグロー放電による発光分析法（GD-ES）、質量分析法（GD-MS）などが用いられる。

2) 膜密度の評価

各元素の単位面積当たりの存在量（面密度）と空間膜厚から計算する方法と光（X 線）の屈折率が密度に依存することから屈折率を測定する方法がよく使用される。面密度の測定には、ラザフォード後方散乱分光法（RBS）や蛍光 X 線分析法（XRF）などが使用される。RBS は精度が高く ERDA、NRA などと同時に測定が可能である。面密度の測定と走査型電子顕微鏡（SEM）などの空間膜厚測定と組み合わせて評価する。屈折率を測定する方法では X 線反射率測定（XRR）が良く使用されるが、試料の平坦性が必要である。

3) ラマン分光による評価

ラマン分光については、 $1550cm^{-1}$ 近傍の G-band と呼ばれるピークと 1350^{-1} 近傍の D-band と呼ばれるピーク位置、ピーク幅ならびにピーク強度などにより sp^3/sp^2 、水素量や残留応力などに関連付けられて評価

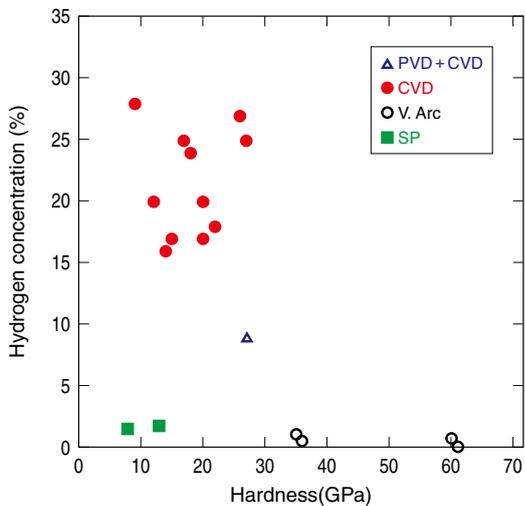


図 3：硬度と水素量の関係

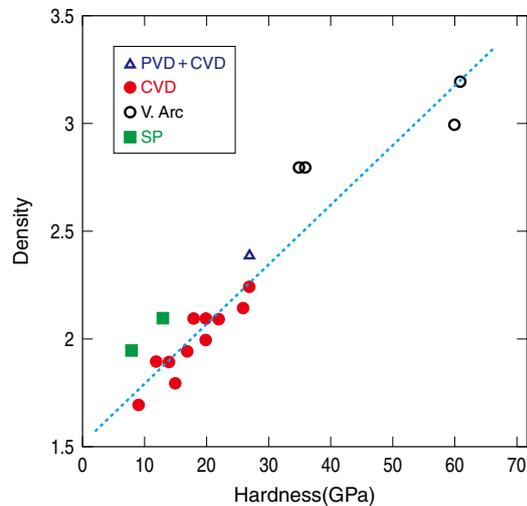


図 4：硬度と膜密度の関係

されている。G-band、D-band の比 (D/G 比) に関しては、以前は D-band と sp^3 混成とを関連付けて I_D/I_G 比が高いほど sp^3 混成が多く硬度も高いと言われており、それに基づいた論文などが数多く出されていた。現在では、G-band、D-band ともに 2 重結合の振動モードを示しており、 I_D/I_G 比が高いほどグラファイトライクで硬度も低いという説が主流となっている。また、ピーク位置、ピーク幅ならびにピーク強度などが sp^3/sp^2 に限ら

ず水素量や残留応力などと関連付けられるように DLC の種々の物性を反映していること、ピーク分離の課題や解釈上の議論もあることに留意が必要である。そもそも、G-band、D-band はグラファイトのラマン分光の解釈を前提に議論されており、高硬度の ta-C では殆どラマンピークが得られないという現実もある。そのためラマン活性の有無も含めた検討が必要と考えられる。

2.3 構造・疎密

DLC 膜の微細な構造については、様々なモデルの提案や議論がなされているが、未だ良くわかっていないのが現実であると考えられる。そうした微細構造に関するデータを以下に紹介する。押し込み硬さ測定 (図 2) における、全体の変形に対する塑性変形の比率 (塑性

変形率) は図 5 のように定義される。膜密度に対して塑性変形率ならびにラマン分光における I_D/I_G 比の関係はそれぞれ図 6 (塑性変形率)、図 7 (I_D/I_G 比) のように示される。膜密度と塑性変形率、 I_D/I_G 比は水素含有の有無に依存して二つのグループに分かれ、ほぼ同一の

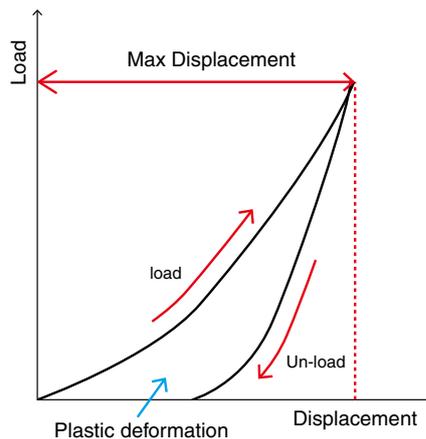


図 5：塑性変形率

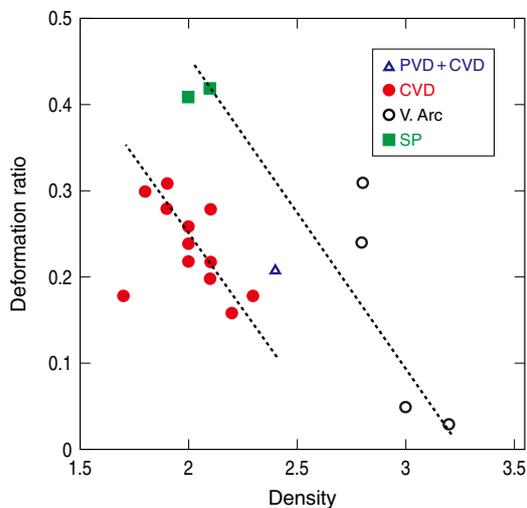


図 6：塑性変形率と密度の関係

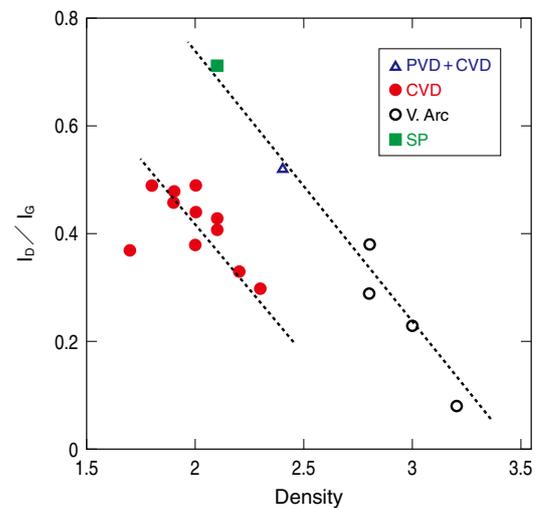


図 7： I_D/I_G 比と密度の関係

傾斜を有しており平行移動すれば一致する関係となっている。一方、膜密度と硬度の関係(図4)は、水素の有無にかかわらず相関している。このことは、DLC膜の構造が水素フリーDLC (ta-C、a-C) と水素含有DLC (a-C:H) で異なることを示唆している。

以上の評価結果は、水素フリーDLCが比較的均一な構造を有しており、水素含有DLCが疎密の構造を有すると考えれば、解釈が可能である。即ち、水素含有DLCは水素の終端が集中している箇所が存在し、**図8**のようにDLCの骨格部分と低密度な部分とで構成される。押し込み式硬度計による硬度は、負荷に対する変形であり、疎密も含めた全体の膜密度で決定される。そのため、水素の有無にかかわらず硬度と膜密度は相関する。一方、弾性的な変形の復元やラマン分光により評価されるネットワークの構造は主として骨格部分の密度に依存する。そのため、比較的均一な構造を有している水

素フリーDLCに対して、疎密の存在する水素含有DLCは低密度側にシフトすると考えられる。

以上のモデルを補完する実験結果として、DLC膜の耐熱性試験の例を示す。水素フリーDLC (ta-C)膜ならびに水素含有DLC (a-C:H)膜を大気中で加熱し、分解開始後の表面観察を行った結果を**図9**に示す。ta-Cでは表面からの分解が見られるが、a-C:Hでは局所的な分解反応となっており、上記のモデルを支持していると考えられる。

DLC膜の諸特性を考える場合、上記のような構造の違い(疎密や膜密度など)が重要な要素となっている可能性も高い。DLC膜の諸特性や構造については、種々の提案がなされているが、上記のモデルの妥当性も含め、ミクロスコピックな検討が今後ますます必要である。

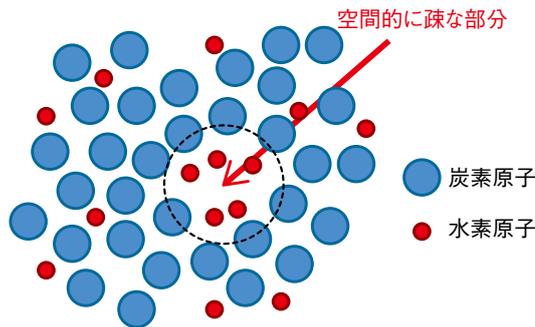


図8：DLCの疎密の模式図

	水素フリーDLC (ta-C)	水素含有DLC (a-C:H)
加熱前		
400°C加熱時		

図9：加熱前後のDLC膜のSEM観察

2.4 凝着特性と密着性

DLC 膜を工具類、金型ならびにしゅう動部材など機械構造用部品に使用する場合、DLC 膜の金属材料に対する凝着特性の良好性は重要な特性である。しゅう動部材の摩擦特性の低下や摩耗の主たる要因としてはしゅう動部材の凝着が挙げられる。また、工具や金型の性能劣化や寿命に対しても凝着が大きな要因となっているため、DLC 膜の産業応用の重要な分野である。

DLC 膜の良好な凝着特性は、共有結合で構成される DLC 膜と金属材料の金属結合において相互作用が少ないため、凝着が起きにくいと理解されている。

一方、DLC の金属材料に対する優れた凝着特性は、金属材料に DLC 被覆を行う場合、密着性の確保が難しいことを意味している。実際、DLC 膜に関して、他の Ti 系薄膜 (TiN など) 材料との比較でも密着性確保が困難であり、対策が急がれている。金属材料に対する DLC 膜の密着性に関して (一般的に、薄膜の基材に関する密着性に関して) も、未だ明瞭になっていないとは言い難い。DLC 膜と基材の密着に関しては、DLC 膜構成元素である炭素と基材との炭化物形成などが言われているが、例えば、DLC 被覆の主要な対象である鉄鋼 (遷移金属) 材料の炭化物は侵入型であり、鉄鋼基材・DLC 膜界面の炭化物形成などは考えにくい。また、炭化物生成を前提にするには、DLC 膜の密着性は不十分である。さらに、アルミニウム (Al) や銅 (Cu) など炭化物を生成しにくい材料 (元素) に対する密着性確保が困難なことも事実である。そうした点からは、DLC 膜の密着を考えるに当たっては、

表面準位や不純物準位の重なりによる化学吸着など、第一原理計算的なアプローチが必要と考えられる。

実践的に密着性を論ずる場合は、界面の密着 (接着) 性だけでなく、負荷に対する変形追随性が重要な要素となる。現実には、薄膜の密着性の評価法 (スクラッチ試験、ロックウェル試験など) は、密着 (接着) も含めた変形追随性を評価している。変形追随性は膜の弾性率、残留応力などにより大きく異なるため、密着性の議論においてはそれらの物性的な諸特性を含めた検討が必要である。

密着性向上のための取り組みでは、ケイ素やクロムなどの中間層の挿入などがなされている。中間層挿入は実用的に有効な方法であるが、①界面が増加するために剥離要因が増加する②真空プロセスでの中間層材料は膜密度のバルク材料との比較で低下する③膜に構造ができる、などの問題があり中間層自体の強度確保も課題になる。集束イオンビーム (FIB) による界面剥離の観察像を **図 10** に示す。本例では、剥離は基材直上での中間層内の破壊と考えられる。実際のプロセスでは、洗浄工程の緻密化、成膜前のプレスパッタなどが密着性は大きく影響する。同時に、中間層の形成、構造などは成膜各社のノウハウによってなされているため、その機構や効果などの統一的な理解はできてはいない。また、一般的に界面の接合状態の評価や薄い中間層の評価などは、解析・分析的に難しく評価法の検討も必要である。

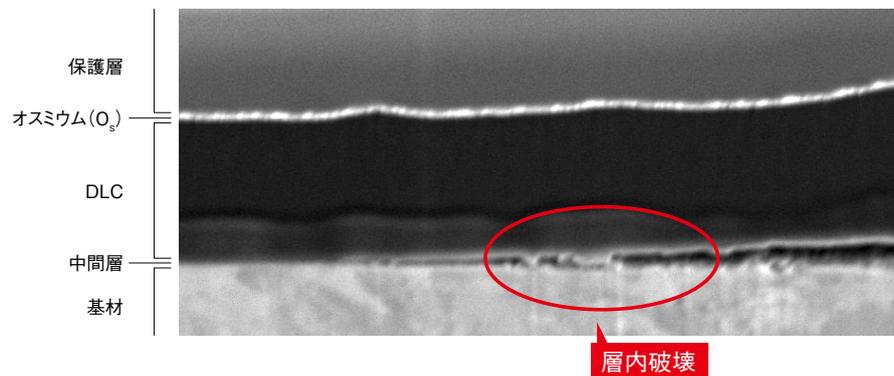


図 10: 基材と中間層の剥離例

3 DLC膜の産業応用と WPC処理との複合技術

3.1 産業応用の考え方

DLC 膜の産業応用にあたっては、使用目的や使用環境に合わせた膜特性の選択が重要である。実際、DLC 膜の産業応用は、高硬度という特性を生かしバイト、ドリルなどの切削工具への適応が始まり、打ち抜きパンチ、塑性加工用治具などの金型応用、さらには機構部品の潤滑部材へと広がってきている。

DLC 膜の諸特性から見ると工具、金型ならびにしゅう動部材に使用する場合、必要な特性はそれぞれ異なっている。具体的には、工具や金型への応用では硬度や耐摩耗性が主たる必要特性であるが、しゅう動部材に応用する場合、しゅう動抵抗や相手攻撃性の低減が主たる必要特性となってくる。DLC 膜の特性として、相手攻撃性の少なさが言われているが、膜種や表面形状によっては、相手攻撃性があるので十分な注意が必要である。また、DLC の密着性も高硬度膜ほど内部応力が高い、変形追従性が悪いなどの理由で低密着性であり、下地（基材）の選択や使用される面圧など適応範囲に制限が出てくる。

以上のことから、DLC の工業応用を考える場合、使用目的、使用条件に対してどのような特性の DLC を使用するのか、下地処理をどのようにするのかの二点が大きな課題となってきた。DLC の適応範囲の拡大や安定的な使用を確保するためには、被覆基材の表面改質、表面形状の制御など、使用する部材も含めた材料設計的な取り組みが必要である。また、使用する部材の使用状況（面圧、すべり率、潤滑油の有無や衝撃力など）に関する知見、経験が必須となっている。

既に示したように、DLC 膜の最大の課題は密着性であり、密着性は界面の接着強度と下地変形に対する追従性の二つの要素がある。DLC 膜の密着性向上には、膜硬度や内部応力を低下することにより変形追随

性を向上させる方法と下地処理により変形を押しさえる手法が考えられる。前者はプロセス的にスパッタリング法やプラズマイオン注入法（Plasma Based Ion Implantation : PBII 法）などによってなされる。基本的に、DLC 膜の硬度は成膜時のイオン照射による膜密度の向上と考えられるため、イオン照射の少ないスパッタリング法による DLC 膜は軟質となる。また、逆に比較的高電圧のイオン照射により生成した DLC 膜の結合を再構成する（グラファイト化する）ことが考えられる PBII 法などはこれにあたる。これらの手法は、密着性向上には有効であるが膜硬度の低下による DLC 膜の摩耗の促進という問題が生ずる。後者の下地処理により変形を押しさえる手法として下地に硬質薄膜を形成する、基材の熱処理により硬化層を形成する方法、あるいは両者の複合などがなされている。硬質薄膜形成には DLC 膜との密着性や膜の剥離・摩耗時の対応から硬質薄膜の中では比較的摩擦係数も低く、耐摩耗性の良好な Cr 系窒化物膜が使用される。熱処理では浸炭や窒化処理などがなされており有効な対策となっている。これらの手法の課題として、硬質薄膜形成に関しては Cr 系窒化物膜などだけでなく DLC 膜下地に最適化した膜開発が必要である。熱処理などでは、生成する化合物層の処理や硬化層形成による脆化、成膜温度による軟化などの課題が存在する。DLC 膜に限らず、薄膜材料の使用と下地処理の関係は重要であるが、これらも、有限要素法（FEM）解析を利用した材料設計や、企業・部署間連携も含めた検討が必要である。

3.2 潤滑油と DLC

DLC 膜の自動車部品への使用の拡大から、潤滑油中の使用が増加している。潤滑下での DLC 膜の特性として、膜種による添加剤との反応や摩擦特性の違いなどが報告されている。その多くは、ta-C と a-C:H の特性の違いを -H や -OH の終端の違いによるものとして解釈している。しかし、a-C:H の水素量がわずかに 20% 程度であることや生成プロセスを考えれば ta-C、a-C:H いずれにしても初期的には H 終端されていることなどから、-H や -OH などの終端が大きく影響するとは考えにくく、膜密度や疎密で表現される膜の表面構造が影響していると考えられる。潤滑油中で摩擦に寄与するトライボフィルムは、基本的に潤滑油成分や添加剤構成分子の吸着によるものと考えられる。トライボフィルムは元来、金属材料など緻密な表面に構成され吸着分子層によるものと考えられる。ta-C は膜密度が高く (90% 以上) 緻密な構造を有している。一方、a-C:H は 60% 程度の密度しかなく表面構造は非常にルーズなものとなっている。従って、ta-C は金属材料表面と同様に整列した吸着分子層が形成可能であるが、a-C:H では有効な吸着分子層が形成されないと考えるのが妥当である。各表面の吸着状態の模式図を図 11 に示す。

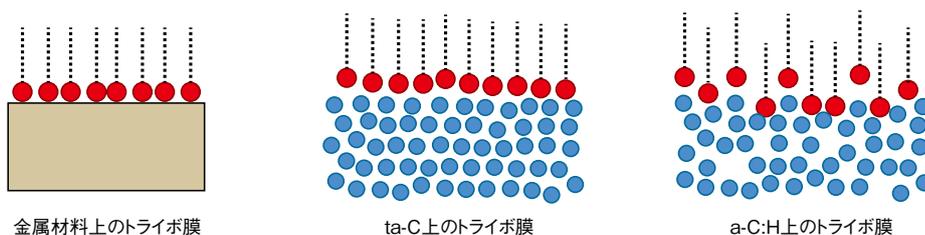


図 11: 表面不均一によるトライボ膜の構造モデル

また、DLC と摩擦調整剤のモリブデンジチオカーバメート (MoDTC) との反応なども報告されており、潤滑下での DLC の使用に関しては様々な課題がある。MoDTC による DLC の損傷についての一例を示す。潤滑下の摩擦摩耗試験として SRV 試験 (振動摩擦摩耗試験) が用いられているが、SRV 試験と ball on disk 試験では異なる結果が得られる場合がある。SRV 試験による膜剥離の FIB による観察例を図 12 に示す。図から MoDTC による反応による損傷ではなく機械・力学的な要因による破壊が発生していることが確認される。一方、ball on disk 試験では図 13 に見られるような、亀裂ならびに亀裂部の化学的な損傷、図 14 に示す DLC・基材界面の化学的な損傷が観察される。このことは、機械的な損傷はサイクル数に依存し、化学的な損傷は時間に依存するため、DLC と MoDTC との反応などの検討には低サイクル・長時間の試験による補完が必要なが確認される。また、この間の検討の結果から、既に報告されているように、MoDTC による DLC の損傷に関しては Si 添加が有効なことが確認された。さらに、膜損傷と膜亀裂の発生との相関が高いこと、前述のトライボフィルムの生成と同様に添加剤による保護の効果が高いことなどが確認されている。

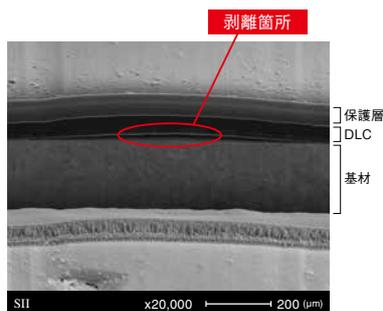


図 12: SRV 試験による DLC 膜の剥離の FIB 観察像

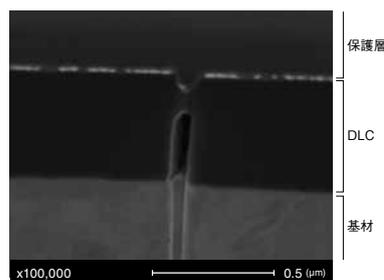


図 13: ball on disk 試験による DLC 膜の亀裂・損傷の FIB 観察像

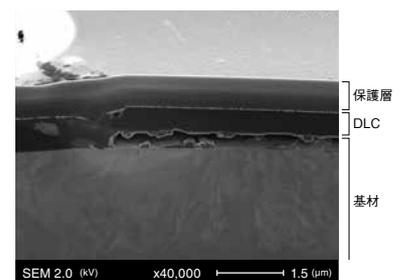


図 14: ball on disk 試験による DLC 膜・基材界面の損傷の FIB 観察像

3.3 DLC 被覆の下地処理としての WPC 処理

WPC 処理（微粒子投射処理）は、微粒子衝突法、微粒子ピーニングなどとも言われ、ショットピーニングの一種である。WPC 処理と通常のショットピーニングの違いは、投射材の粒径と投射速度にある。通常、ショットピーニングでは、0.3mm 以上の粒子が用いられ、投射速度も数十 m/sec. ～百 mm/sec. 程度であるが、WPC 処理では、数十 μm 以下の微細粒子を数百 m/sec. 程度の高速で投射する。WPC 処理では、高速な微粒子を投射することにより、材料表面に大きな塑性変形をもたらす。その結果、材料表面の金属組織や表面形状にショットピーニングとは異なる様々な効果を与える。DLC 膜の下地処理として WPC 処理を考えた場合、鉄鋼材料と Al 合金などの軽合金では異なる効果がある。鉄鋼材料に WPC 処理を施した場合、材料表面に付与される残留応力や形成される微結晶（ナノ結晶）組織による、表面硬化層の形成や疲労

強度の向上が主たる効果をもたらす。Al 合金などの軽合金では、投射粒子とのメカニカルアロイニングにより基材と投射粒子との混合層が形成される。混合層形成により Al 合金などの軽合金表面に DLC 膜と相互作用の大きい元素による混合層を形成するなど、新たな機能を付加することが可能となる。また、混合層はナノレベルまで微細化しており、硬度も高くなっている。さらに、共通するものとして、表面に数 μm から数十 μm の範囲の微小ディンプル（凹凸）を形成することも可能となっている。微小ディンプルは潤滑下での油ダマりに有効なサイズとなっている。WPC 処理により形成された表面形状（凹凸）の潤滑下での耐焼付き性の関係を図 15 に示す。潤滑下では、表面形状（凹凸）の形成による油保持性が耐焼付き性の向上に対して有効な処理となっている。

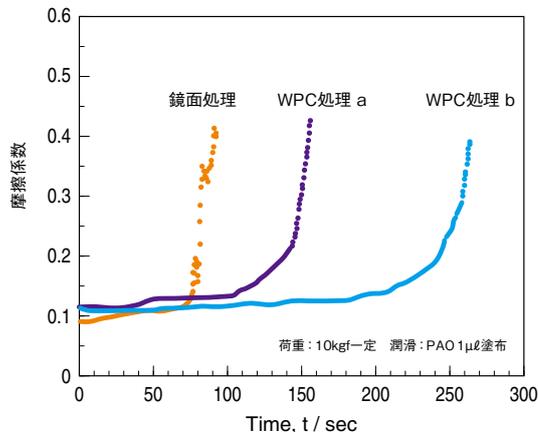


図 15：WPC 処理と鏡面処理による耐焼付き性の比較

3.4 基材の表面形状形成による DLC 膜のしゅう動特性と密着性

DLC の実部品への適応にあたっては、下地の硬度や表面形状などが摩擦係数（潤滑性）や密着性に大きく影響する。潤滑下（潤滑油使用）では、油ダマリの形成による潤滑油の保持が有効であり、自動車用エンジンではシリンダにおけるクロスハッチ加工などが施されている。油ダマりに寄与する表面の形状に関しては形状の最適化、形成法や評価法などに関する検討が精力的になされている。現在のところ、油ダマりに

寄与する表面の形状に関しては、クロスハッチ加工のような機械加工による線状形状よりも、ディンプル形状の独立した凹凸が有効と考えられている。表面形状の形成法としては、機械加工やレーザー加工などが試みられているが、複雑形状への適応、処理速度やエッジ処理などの課題が残っている。そのため、複雑形状への適応性やコスト的な観点から、WPC 処理が幅広く用いられている。

表面形状が DLC 膜のしゅう動特性に与える効果を以下に示す。鏡面ならびに WPC 処理により表面形状（凹凸）を作製し、各基材（SCM415）に DLC 被覆を施し、無潤滑下で Ball on Disk による摩擦試験を行った。表面のレーザ顕微鏡観察を **図 16** に、摩擦試験の結果を **図 17** に示す。Ball on Disk による摩擦係数測定では、湿度などの試験条件により異なる挙動を示すが、本条件では鏡面状態と比較して、WPC 処理により表面形状（凹凸）を形成した試料が低摩擦を示し、かつ安定した摩擦係数の挙動を示した。鏡面試料の摩擦係数の高さならびに不安定さは、吸着した水分などの影響により、スティックスタック現象が起きたと考えられる。Ball on Disk による摩擦試験や実部材のしゅう動においては、負荷面圧、しゅう動速度ならびに接触面積などにより異なる結果が得られるが、鏡面試料に対して、表面形状（凹凸）を形成した試料の再現性も良好であり、湿度などの影響は少ない。以

上の結果から、潤滑下はもとより無潤滑（ドライ）しゅう動においても、表面形状を形成することにより有効な低摩擦が実現されることが確認される。表面形状の計測ならびに最適化は今後の課題ではあるが、WPC 処理と DLC 被覆の複合化は、DLC 膜の産業適用において極めて有効な技術と言える。

既に述べたが、DLC 膜の産業適用への課題は、密着性の向上にある。DLC の密着性は実効的には膜・基材の付着強度だけでなく、負荷荷重による基材の変形に対する追随性が寄与してくる。通常、膜の密着性はスクラッチ試験やロックウェル試験により測定されている。現実には、繰り返しの負荷により、膜の亀裂の発生や剥離の進展などが複雑に絡み合い剥離が進行する。そのため、密着性評価においても、繰り返し負荷時の評価が必要となってくる。繰り返し負荷を考慮した密着性試験法を **図 18** に示す。同手法では、Ball on Disk 試験に際して負荷荷重を増加させながら

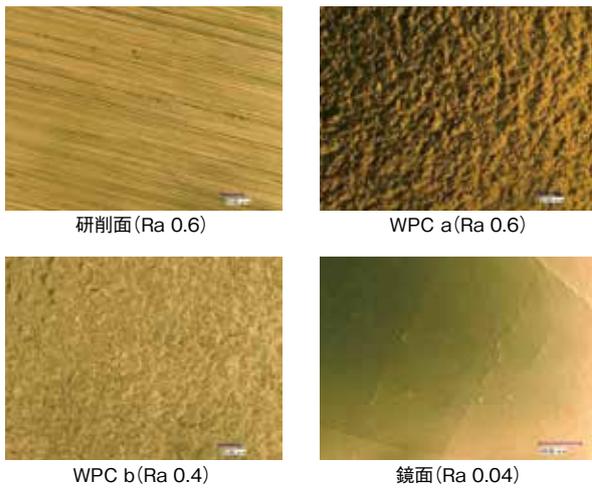


図 16：各下地処理により形成した表面のレーザ顕微鏡観察像

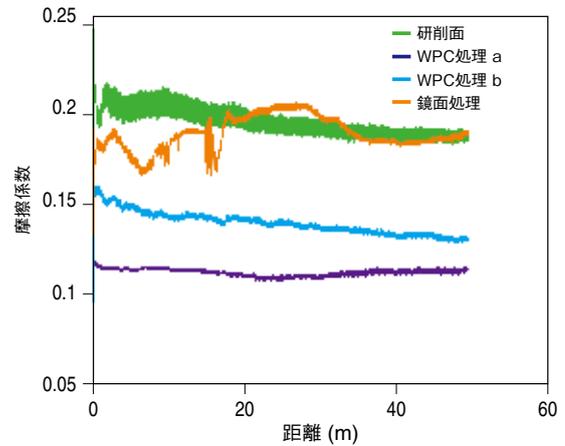


図 17：各下地処理による DLC の摩擦係数



図 18：繰り返し負荷を考慮した密着性試験法

繰り返し負荷を与える。その際に、摩擦係数ならびに AE (Acoustic Emission) 信号を検出し、その増加時での負荷荷重で評価する (連続荷重法)。鏡面状態と WPC 処理により表面形状形成した面に DLC を被覆し連続荷重法で密着性を評価した。本試験では、Ball の摩耗や凝着を防止するために 4.0mm Φ のアルミナ (Al₂O₃) ball を使用した。WPC 処理では表面に硬化層が形成される、表面の金属組織が微細化するなど密着性に影響を与える現象が起きるため、それらの影響を低減するために、各試料上に TiCN 膜を形成し DLC 被覆を行ない、密着性を評価した。試験結果を **図 19** に示す。鏡面に DLC を被覆した試料では、10N の荷重で剥離が発生しているが、表面に WPC 処理を行い、微細な凹凸を形成した試料では 15N まで摩擦係数の上昇と破壊に伴う AE 信号は観察されていない。試験後のしゅう動面の観察結果を **図 20** に示す。WPC 処理を施した試料では微小な剥離が観察さ

れているが、鏡面試料では全面にわたって剥離が進行していることが確認される。また、使用した相手 ball の観察像を **図 21** に示す。最大負荷荷重ならびに試験時間が鏡面試料 (10N、1200sec)、WPC 処理 (15N、1800sec) と異なるにもかかわらず、WPC 処理の試料の方が摩耗径が小さく、摩耗面も綺麗である。同試料にロックウェル試験による変形追随性を評価した結果を **図 22** に示す。鏡面試料 (10N、1200sec) では大きな剥離や浮きが観察される。WPC 処理による表面形状形成による密着性向上のメカニズムとしては、表面の凹凸形状による負荷時の膜に対する応力分布の不均一性が DLC 膜に微細な亀裂を生成し、変形追随性や亀裂伝播を防いでいると考えられる。想定される模式図を **図 23** に示す。本結果では、表面形状の形成により相手攻撃性は低下しているが、相手材料の硬度や DLC 膜の種類により相手攻撃性が増加する場合も存在することには留意が必要である。

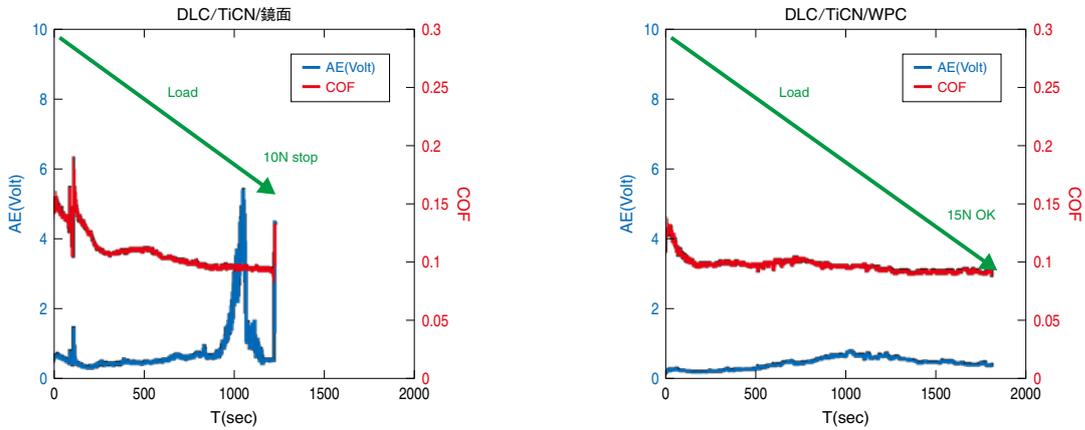


図 19：連続荷重式密着力試験による密着力の評価結果

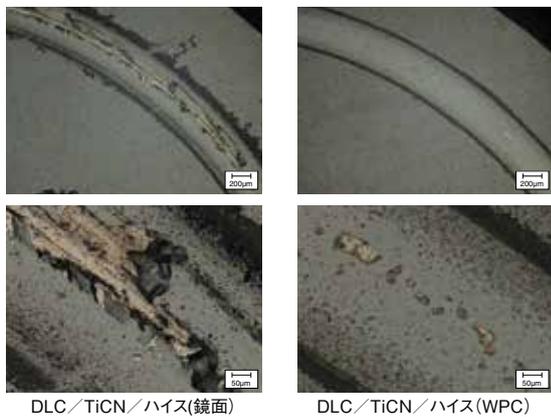


図 20：試験後のしゅう動面の観察結果

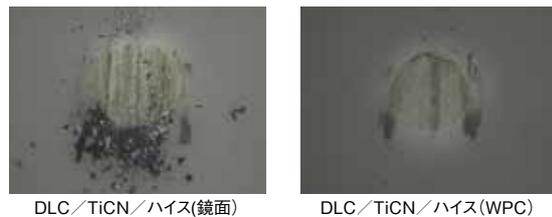


図 21：試験後の ball の観察結果

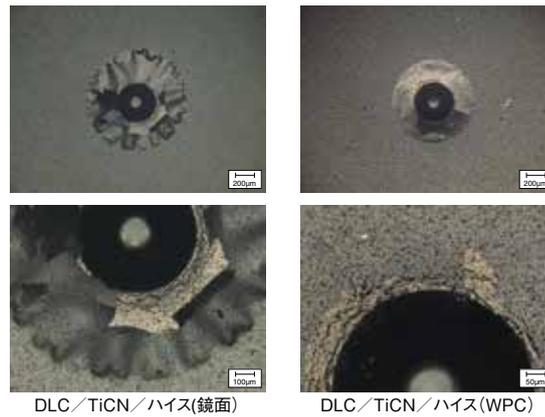


図 22: ロックウェル試験による変形追随性

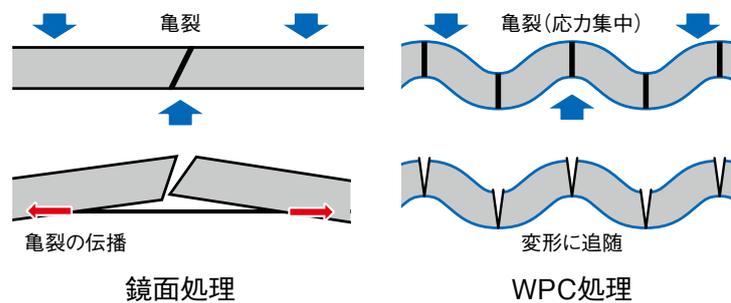


図 23: 鏡面処理ならびに WPC 処理による変形の模式図

3.5 WPC 処理と DLC の複合技術

WPC 処理と DLC 被覆の複合技術によるしゅう動部材の摩擦の低減や DLC 膜の密着性向上は、WPC 処理による表面形状の形成が大きな効果を生んでいる。複合技術の優位性はそればかりではなく、WPC 処理による表面硬化層の形成や疲労強度の向上が大きな優位性を有している。材料表面の硬化層形成は硬質薄膜を被覆した場合、負荷による変形を低減させることや硬度分布を傾斜化することで界面にかかる応力を緩和して、密着性に寄与する。現在用いられている表面硬化法は熱処理がほとんどである。熱処理と硬質膜被覆を組み合わせる場合、往々にして硬質膜被覆による耐摩耗性の向上による寿命延長が故障（破壊）のモードを摩耗から疲労破壊に移行させる。金型やしゅう動部材の疲労破壊は突然発生するために、品質管理ができない、事故の要因となる、などの問題を生起する。一般に熱処理に代表される表面硬化法は、表面硬度の上昇と材料の脆化をもたらし、疲労破壊の発生を

助長する。一方、WPC 処理による表面硬化層の形成は、表面のナノ結晶化、微結晶化によるもので脆化を伴わない。また、WPC 処理による圧縮残留応力の付与は疲労強度の向上に大きく寄与し、硬質膜被覆による故障（破壊）モードの移行に際して有効である。

WPC 処理は、材料表面の硬化層の形成、残留応力の付与ならびに表面形状の形成が可能である。実際には、それぞれの効果が複合して起きるため、実用的な部材に複合処理を施す場合、DLC 被覆の選択も含め、使用条件や使用材料に対応した処理・被覆が求められる。WPC と DLC 被覆の複合技術を工具や金型に使用する場合は、多くの場合、密着性の向上が主要な課題となり開発課題は比較的明瞭である。しかし、WPC と DLC 被覆の複合技術をしゅう動部材に適用する場合は密着性の向上だけでなく、相手攻撃性や潤滑の有無、部材の加工精度や表面粗度などの影響が大きく、適応にあたっては十分な検討が必要である。

おわりに

DLC 膜はその優れた特性ゆえ、使用が拡大している。また、生成機構や使用環境に対する検討も進んでいる。にもかかわらず、未だ完全には解明されていない材料であり、未解決の課題も数多く存在する。例えば、しゅう動時の表面のグラファイト化や成膜後の継時変化などについて、議論はされているが決定的な解答は得られていない。また「専門家」も多く、様々なモデルも提案されている。中には、明らかな誤謬と思える内容が堂々と提起されているのも事実であり、多くの情報の中で実験的事実と提案するモデルの切り分けも必要であると考えられる。

本稿では DLC 膜の構造・特性と、下地処理として弊社の主要技術である WPC 処理を中心として述べたが、どのような技術でもすべての分野をカバーするのは不可能であることは自明の理であり、熱処理やメッキあるいはその他の表面改質手法との使い分けや複合化が重要であり、今後の大きな課題であると考えられる。

参考文献

- 1) T. Horiuchi, K. Yoshida, M. Kano, M.Kumagai, T. Suzuki; Plasma Processes and Polymers, Vol.6, pp.410-416 (2009)
- 2) T. Horiuchi, K. Yoshida, M. Kano, M.Kumagai, T. Suzuki; Tribology Online, Vol.5, No.3, pp.129-135 (2010)
- 3) T. Horiuchi, K. Yoshida, M. Kano, M.Kumagai, T. Suzuki; Tribology Online, Vol.5, No.3, pp. 136-143 (2010)
- 4) S. Kaneko, T. Horiuchi, K. Yoshida, S. Tanaka, C. Kato, M. Kano, M. Kumagai, H.Tagami, M.Kamiya, H. Takigawa; Japanese Journal of Applied Physics, Vol.50, pp.01AF11-1-3 (2011)
- 5) 堀内崇弘, 吉田 健太郎, 加納 眞, 熊谷 正夫; 神奈川県産業技術センター研究報告 No.15 / 2009
- 6) 堀内崇弘, 吉田 健太郎, 加納 眞, 金子 智, 加藤 千尋, 熊谷 正夫, 鈴木 哲也; 神奈川県産業技術センター研究報告 No.16/2010
- 7) 堀内 崇弘, 吉田 健太郎, 加納 眞, 金子 智, 加藤 千尋, 熊谷 正夫, 鈴木 哲也, 神奈川県産業技術センター研究報告 No.17/2011
- 8) 堀内 崇弘, 慶応大学学位論文 2010 (平成 22)
- 9) 熊谷 正夫, メカニカル・サーフェス・テック, 12,2(2013)23-25.

DLC技術資料 DLC 膜の産業応用と課題—DLC 膜形成とWPC 処理の複合技術に関して—

平成 26 年 6 月 6 日 初版第 1 刷発行

著 者 熊谷 正夫（不二WPC 技術部長 工学博士）

発 行 者 下平 英二

発 行 元 株式会社不二 WPC

〒 252-0331

神奈川県相模原市南区大野台 4 丁目 1 番 83 号

電話 042-707-0776

<http://www.fujiwpc.co.jp/>

編集・印刷 株式会社メカニカル・テック社

WPC処理のリーディングカンパニー

株式会社不二WPC

〒252-0331

神奈川県相模原市南区大野台4丁目1番83号

TEL: 042-707-0776 FAX: 042-707-0779

URL: <http://www.fujiwpc.co.jp/>