表面改質＆表面試験・評価の技術情報誌

mst

隔月誌 メカニカル・サーフェス・テック

2012
No.007
4

http://surface.mechanical-tech.jp

特集 金型・工具の長寿命化と表面改質

DLCなどのPVD・PCVD受託コーティングから
成膜装置製作まで！

『オンワード技研』はお客様の視点に立って
「ものづくり」に取り組んでおります。

硬質DLC
AC-X
硬度7000HV 耐熱550℃
Al、Cu、樹脂加工に威力を発揮!!

「薄膜創造企業」 ～EVER ONWARD～
ONC ONWARD CERAMIC COATING 株式会社 オンワード技研

金型・工具への水素・ドロップレットフリーDLC適用による耐久性向上

豊橋技術科学大学　電気・電子情報工学系　教授　滝川 浩史

スーパーDLCをコートした非球面ガラスレンズ成形用金型

1．はじめに

ダイヤモンドライクカーボン（DLC）膜と言っても、世には様々なDLC膜が存在する。よく見かけるDLCは外観が黒い。そのため、DLCと言えば黒、と認識している方が多いが、最近では干渉色を有するDLC膜が見られるようになってきた。DLCというのは、ダイヤモンド構造とグラファイト構造とを含み、それらが長距離秩序なく、つまりアモルファス状態で混じっているものである。従って、黒いかどうかは、グラファイト（黒鉛）構造成分がどれだけ多いか、ダイヤモンド構造成分がどれだけ少ないか、ということである。逆に言えば、干渉色を呈するDLCはダイヤモンド構造を多く含むことを意味している。

もう少しDLCを分類してみる。DLCの作り方を原料の観点で大別すると、炭化水素ガスを原料とするか固体黒鉛を原料とするか、の二つになる。前者の場合、どうしてもDLC内に水素（H）が残留するが、後者の場合、水素を含まないDLCを形成できるという大きな違いがある。水素を含まなければ、物理的特性として、密度が高く硬いということを容易に想像できる。さらに、水素と化学反応するような物体が接触する場合には、水素を含むDLCの利用が不向きである場合もある。たとえば、水素とアルミとの反応、水素とガラスとの反応などがその例である。したがって、アルミ合金の切削や、ガラス成形用金型への応用に対しては水素を含まないDLCが要求されることになる。

DLCを保護膜として利用する場合、摺動機能、離型機能、凝着防止機能、耐摩耗機能などの付与・発現を期待するものである。これらの機能が特異環境下で実現できれば、より利用価値が高くなる。特異環境、たとえば高温、たとえば切削油フリーでの性能維持には膜の高品質化が必要である。

2．フィルタードアーク蒸着とスーパーDLC

水素フリーのDLCを形成する手法は、工業的にはスパッタリング法か真空アーク蒸着法の二つである。後者は、アークイオンプレーティング（AIP）とかアークPVDとも呼ばれ、業界において一般的に利用されている。両者を比較すると、スパッタリング法の場合、プロセス時にArガスをチャンバー内に導入する必要があり、そのArが膜内に残留するという問題が指摘されている。これに対し、真空アーク蒸着法は無ガスでプロセ

図1　大学設置のT字状フィルタードアーク蒸着装置の外観

スが可能であるため、原理的に理想的なDLCを形成できる。しかしながら、真空アーク放電の自然現象として、真空アーク陰極点からプラズマの発生と同時に陰極材料の微粒子が副生物として放出される。これはドロップレットと呼ばれる。ドロップレットが膜に付着すると理想的な膜質が得られないことは容易に想像できる。なお、スパッタリング法と比べて、真空アーク法では高いエネルギーのイオンが豊富に得られるという違いもある。DLC形成においては、スパッタリング形成DLCより真空アーク形成DLCの方が硬い、というのはこの違いに起因している。

ドロップレットが膜に付着することを防止する機構を具備した真空アーク蒸着法の一つがフィルタードアーク法である。これは、陰極から発生するプラズマを磁気的に屈曲して基板まで輸送し、同輸送途中でドロップレットをプラズマから分離（フィルタリング）するものである。**図1**に本学で開発したT字状フィルタードアーク蒸着装置（T-FAD）の外観を示す。**図2**にその構造の模式図を示す。T字ダクト内でプラズマを直角に曲げ、陰極点から直進的に飛行するドロップレットを対向するダクトでトラップするものである。特に、固体状のドロップレットを放出する黒鉛陰極真空アークには有効である。黒鉛陰極真空アークの陰極点の写真を**図3**に示す。中心の輝点が陰極点であり、ここからカーボンプラズマが発生している。陰極点から放射状に伸びている光は、高温によって灼熱したドロップレットの飛行の軌跡をとらえたものである。線香花火のようである。なお、図1および図2において、Tダクトの一部にさらに短いダクトが連接している。ここには他のプラズマソースや蒸発源を設置できる。

フィルタードアーク蒸着においては、無ガスでのDLC膜成形ができるのはもちろんであるが、炭化水素ガスやケイ素や金属含有蒸気を導入してDLC膜を形成することもできる。DLC膜は組成の観点から次のように分類できる。水素（H）フリーでsp^3構造リッチなものはta-C（tetrahedral amorphous carbon）、sp^2構造リッチなものはa-C（amorphous carbon）、それらにHが含まれるものが、それぞれ、ta-C:H, a-C:Hである。さらに、これらに、窒素（N）、フッ素（F）、シリコン（Si）などの非金属元素や、チタン（Ti）やタングステン（W）などの金属を混合させたDLC膜もある。それらの中で、最もグラファイト（黒鉛）から遠く、ダイヤモンドに近いものが、ta-Cである。ダイヤモンドに近いと言うことは、つまりC密度が高く、硬い。

スーパーDLCとは、高品質のta-Cのことを示す。高品質とは、均一性や密着力などが保障されていることであるが、その具体的重要要素がドロップレットの付着がないということである。スーパーDLCを形成するには、フィルタードアーク蒸着法を用いた上で、さらに次の点に注意が必要である。(1) 前処理：剥離防止のため、基板自体の表面粗さをできるだけ小さくし、かつ、基板表面の酸化層をしっかり除去する。(2) 基板温度：200℃以下、好ましくは120℃以下。温度が高いとsp^2構造が増える。基板温度がこの値を超えないようにするには、場合によっては成膜速度を犠牲にする。(3) 基板バイアス：基板バイアスはDLCの硬さ、つまり密度を制御する上で重要なパラメータである。バイアス-100 V前後で最も密度が高く、硬くなる。

3. スーパーDLCの金型・工具に対する効果

スーパーDLCは他のDLCと比べて以下の優位な特徴を持つ。

- 高密度（故に、高硬度、高温耐熱、耐酸化性）
- 光学的に透明（装飾に有利）
- 低摩擦係数（特に、グリセリン系潤滑環境下）
- 非凝着性（特に、ガラスやアルミに対し）

これらの特徴を生かした様々な応用と現在の状況を**表1**に示す。工具関係への利用は結構充実してきている。なお、自動車部品（バルブリフタ、ピストンシール）用のハードDLCは、ノンフィルタードアーク、つまり、従来の真空アーク蒸着装置で形成されている。成膜後にドロップレットを除去するため、ラッピング処理を行っている。そのため、他のスー

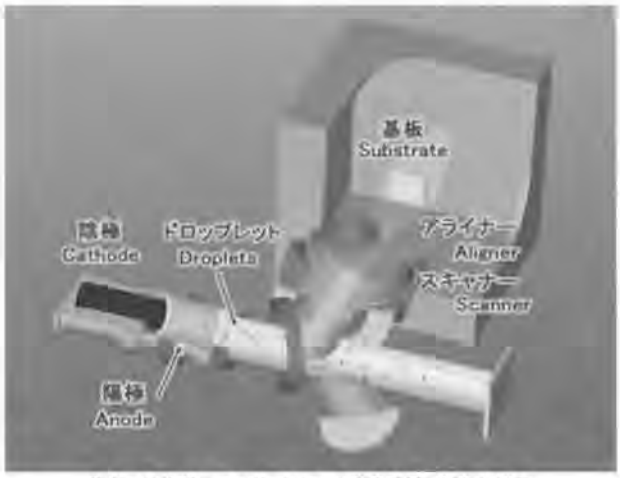


図2　T字状フィルタードアーク蒸着装置の構造模式図

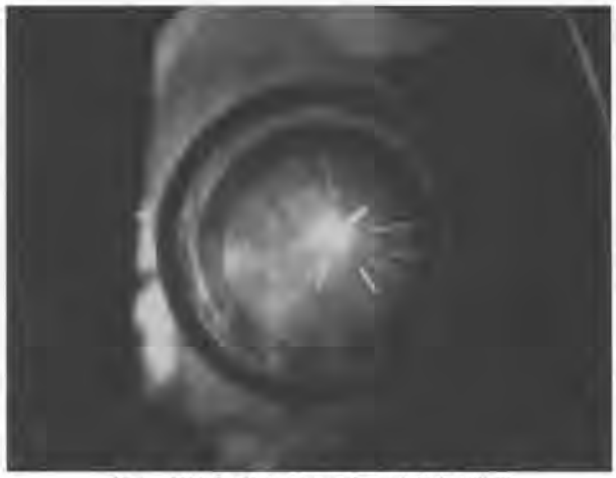


図3　黒鉛陰極点とドロップレット放出の様子

パーDLCと比べ品質が低い。

現状特にスーパーDLCの利用価値が高いのは、ガラスレンズ成形用金型の保護膜と切削工具関係である。T-FADで形成したDLC膜をコートした切削工具は、たとえば日立ツールからSupreme DLC（S-DLC）SDコーティングシリーズとして販売されている。http://www.hitachi-tool.co.jp/j/products/new/dlc/pdf/dlc.pdfを参照いただきたい。**図4**に、アルミ切削用スローアウェイチップおよびエンドミルへコーティングした事例を示す。膜厚は400 nm前後であり、エメラルド色やパープル色の干渉を呈している。**図5**にアルミ合金をドライ切削した場合のスローアウェイチップの刃先の写真を示す。同一切削条件での結果である。同図(a)はコーティングなし、(b)はプラズマCVDで形成したa-C:H（水素入りDLC）、(c)はT-FADで形成したスーパーDLC（水素・ドロップレットフリーta-C）である。コーティングなしおよびa-C:Hの場合には刃先にアルミ合金が凝着しているが、スーパーDLCの場合にはそのような状況がないことが分かる。なお、通常のノンフィルタードアーク蒸着で形成したta-Cの場合、ドロップレットやその脱離痕があるため、それらを起点にアルミの凝着が始まり、スーパーDLCと同等の性能は得られない。

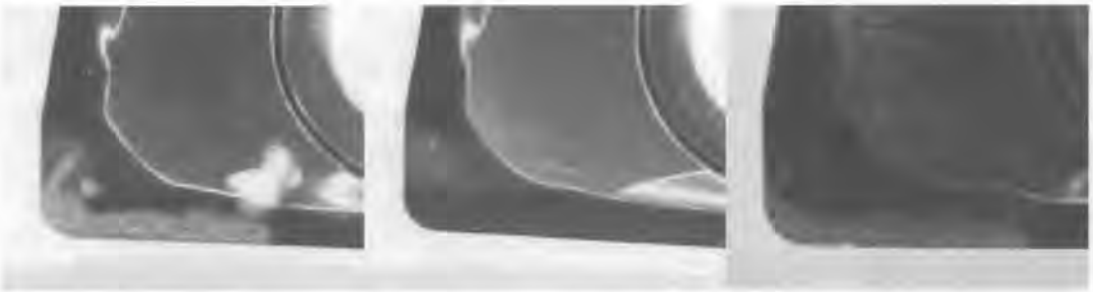
次に、ガラスレンズ成形金型への利用である。現在同金型の材料には超硬が利用されており、精密加工された金型は極めて高価である。保護膜としては貴金属膜とDLC膜とがあるが、金型のリユースの観点から、酸素プラズマで容易に除膜できるDLC膜が望ましい。DLCの中でも、やはり、水素フリーで高密度のものが最も性能が高い。水素を含有している場合、ガラスが凝着しやすく、約400℃前後で水素の脱離が生じて膜密度が低くなり、グラファイト化が進む。一方、水素フリーで高密度の場合、つまりta-Cの場合はガラスが凝着しにくく、約650℃までの高温に耐える。もちろん、ドロップレットやその脱離に伴うピンホールがない、つまり高品質であることが不可欠である。ドロップレットやピンホールは製品の品質を損なったり、DLC保護膜の剥離の原因になったりするからである。これまで、小型レンズ成

表1　スーパーDLCの応用例

分野	応用	備考
精密機械	HDDスライダ保護膜	実用中
工具	アルミ合金乾式切削用エンドミル・インサートチップ	販売中
	銅合金湿式切削用加工具	販売中
	アクリル樹脂湿式用仕上げ加工具	販売中
	アルミ・銅絞り加工用工具	機能確認済み
	リードフレームパンチ・曲げ具	販売中
自動車部品※	バルブリフタ	実用中
	ピストンリング	実用中
	ピストンピン	実用間近
金型	モールドレンズ金型（主にガラス用）	実用中
	樹脂金型	今後に期待
電子材料	絶縁埋め込み膜（SOD；Silicon on Diamond-like carbon）	今後に期待
	電子デバイス・光学デバイス・磁気デバイスベース膜	今後に期待
その他	各種記録ディスク保護膜	今後に期待
	装飾品	一部販売中
	樹脂・ゴム保護膜	今後に期待

※ノンフィルタードアーク蒸着

図4　アルミ合金ドライ切削用スローアウェイチップとエンドミル



(a) コートなし　(b) a-C:Hコート　(c) ta-Cコート

図5　アルミ合金のドライ切削の結果（スローアウェイチップの先端）

形用金型へのスーパーDLC保護膜の利用は進んでいる。しかしながら、直径50mm級以上の大型ガラスレンズの金型のように比較的大きな曲面をもつ物体への均一膜厚コーティングに問題があった。具体的には、面に沿って均一な厚さのスーパーDLC膜を形成できないことであった。そこで、これを解決するため、3軸の基板駆動システムを新設計し試験機を製作した。これを**図6**に示す。従来の一般的コーティング装置では1軸のみのものがほとんどで、3軸導入は画期的である。同システムは、金型の中心軸対称回転、金型固定部の垂直方向スイング、およびテーブル全体の公転ができる。大型金型を4個同時にセットすることができ、成膜タクトタイムの短縮も実現した。本稿タイトル下の写真は大型レンズ成形用金型へのコーティング例である。同写真において、金型曲面全体にわたり均一な干渉色が得られたことから、均一膜厚コーティングを実現できたことが分かる。従来の方式では、膜厚変化が約50%であったが、今回のシステムによって5%以内を達成した。均一膜コートの金型を用いれば光学レンズの精度を大幅に向上でき、成形プレス回数を数倍に増やせ、生産コストの削減につながると期待できる。なお、同システムは、縦軸を取り換えると、一般的なものと同様の自公転システムとしても利用できる。また、スーパーDLC膜のみならず、T-FADで形成できる各種窒化物や酸化物膜などの機能性膜の均一コーティングにも対応できる。

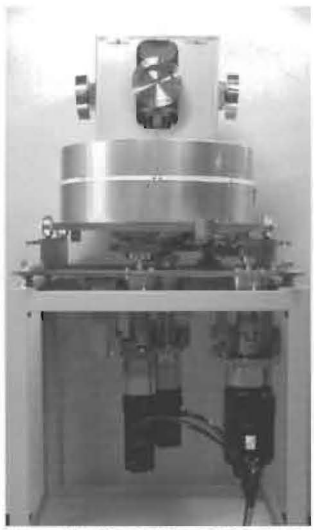


図6　3軸回転機構導入基板テーブル
(公転、回転、振子機構バージョン)

4．今後の展望

業界においては、DLC膜の工業的形成手法の確立および生産装置の実用化が進み、受託生産量も年々増加している。その多くは、sp^2構造を多量に含む黒いDLCである。腕時計などではブラックDLCと銘打って高級品に適用されている。また、ほとんどの場合、水素も含んでいる。しかしながら、DLC本来の姿であるスーパーDLCの実用が増えるにつれ、DLCと言えば「黒い」という時代（認識）は、やがて終わりを迎えるかもしれない。色相が制御されたカラーDLCの腕時計が、さらなる高級品としてマーケットに出てくるのは時間の問題かもしれない。また、水素フリー・ドロップレットフリーのDLC膜が形成できるようになってきたことで、電気・電子的応用への期待もできる。すなわち、半導体やセンサ応用等に向け、不純物を含まない身元の確かなものから設計できるためである。なお、現在利用されている工具や金型においてはスーパーDLC膜およびその進化膜・改善膜の利用がさらに進むことは疑いがないところである。

謝辞　本稿に掲載の写真や情報の一部は、伊藤光学工業株式会社（担当：神谷 雅男 氏）、日立ツール株式会社（担当：石川 剛史 氏）、オンワード技研株式会社（担当：辻 信広 氏、長谷川 祐史 氏、瀧 真 氏）、神奈川県産業技術センター（主に熊谷 正夫 氏（元）、加納 眞 氏、他）から頂いたものである。お礼申し上げる。