

機能材料

2

FEB. 2014

2014年2月5日発行
毎月5日発行(但し、祝日の場合は4日)
第34巻 第2号 通巻390号
ISSN 0286-4835

特集

高機能材料表面を実現するトライボコーティング技術

特集にあたって

エンジン用すべり軸受に施す固体潤滑オーバーレイコーティング

ディーゼルコモンレール用トライボコーティング技術

水素フリーDLC膜と潤滑油の組み合わせによる
エンジンフリクションの低減技術

T字状フィルタードアーク蒸着装置と高品質スーパーDLC膜の開発

DLCから進化した高機能膜ICFと新型水素フリーICF成膜装置

細穴内面へのプラズマCVD・DLCコーティング法の最前線

Material Report

新規マイクロ波加熱としての界面選択加熱の可能性と
機能材料形成プロセスへの展開

光と熱で繰り返し成形できる新規バイオフィルムの開発

Market Data

金属表面処理剤工業の動向

CONTENTS

2月号

特集 高機能材料表面を実現するトライボコーティング技術

- 特集にあたって 3
 (独)東京都立産業技術研究センター 三尾 淳 ;
 (独)理化学研究所 大森 整
-
- エンジン用すべり軸受に施す固体潤滑オーバレイコーティング 4
 大豊工業(株) 富川貴志 / 神谷 周 / 千年俊之
-
- ディーゼルコモンレール用トライボコーティング技術 10
 (株)デンソー 村上洋一 / 菅原博好
-
- 水素フリーDLC膜と潤滑油の組み合わせによる
 エンジンフリクションの低減技術 18
 日産自動車(株) 馬渕 豊 ; 日本工業大学 三宅正二郎
-
- T字状フィルタードアーク蒸着装置と高品質スーパーDLC膜の開発 24
 豊橋技術科学大学 滝川浩史
-
- DLCから進化した高機能膜 ICFと新型水素フリーICF成膜装置 31
 ナノテック(株) 平塚傑工 / 中森秀樹
-
- 細穴内面へのプラズマCVD・DLCコーティング法の最前線 38
 名古屋大学 上坂裕之

Material Report —R&D—

- 新規マイクロ波加熱としての界面選択加熱の可能性と
 機能材料形成プロセスへの展開 47
 東京工業大学 米谷真人 / 和田雄二
-
- 光と熱で繰り返し成形できる新規バイオフィルムの開発 56
 北陸先端科学技術大学院大学 矢崎克明 / 王 思乾 / 金子達雄

機能材料マーケットデータ

- 金属表面処理剤工業の動向 63



高機能材料表面を実現するトライボコーティング技術

Tribo-coating Technology Realizing Functional Material Surfaces

特集にあたって

Introduction

三尾 淳*¹ 大森 整*²

本特集では、トライボロジー特性の向上を目的とした表面改質に焦点をあて、最近のトピックスや実用事例を紹介する。今回、平成20年度に創設された岩木賞の「大賞」および「優秀賞」から、主にコーティングに関する技術の受賞者に執筆を依頼した。岩木賞は、平成6年に東京都立産業技術研究所（現：(地独)東京都立産業技術研究センター）内に設立されたトライボコーティング技術研究会の初代会長として、10余年の長きにわたりトライボコーティング関連業界へのご支援を賜った、故岩木正哉博士（調理化学研究所元主任研究員）に因んで、現会長の大森整博士（同所主任研究員）が中心となって創設した。

現在、(一社)未来生産システム学協会により運営されており、これまでに5回の表彰が行われ、トライボコーティングの顕著な産業応用が評価された大賞が5件、トライボコーティングの新技術や事業化が評価された優秀賞が4件、その他特別賞・奨励賞・事業賞・国際賞合わせて6件の受賞技術がある。

大賞受賞技術はいずれも自動車関連部品へのトライボコーティング技術である。耐摩耗性や潤滑性を著しく改善可能であるため、従前から実用化が期待されていたが、コスト面での課題があった。近年、製造時の環境負荷低減のみならず、走行時の排出ガス抑制、つまるところ低燃費化の要求が一段と高まったこともあり、トライボコーティングの採用が増えている。この傾向は今後も拡大し、他の分野へも波及するものと考えられる。

優秀賞受賞技術は独創性に優れており、事業化がなされているものもある。トライボコーティング技術の用途展開のブレークスルーとして期待される。

これらの技術紹介を通して、さまざまな材料表面の機能向上を実現しうるトライボコーティング技術の産業応用拡大が進み、また、新たな材料へ適用するための新たなトライボコーティング技術が開発される一助となれば幸いである。

*¹Atsushi Mitsuo (地独)東京都立産業技術研究センター 事業化支援本部 地域技術支援部
城東支所 支所長

*²Hitoshi Ohmori (調理化学研究所 大森素形材工学研究室 主任研究員)

T字状フィルタードアーク蒸着装置と 高品質スーパー DLC 膜の開発

T-Shape Filtered-Arc-Deposition System and High-Quality Super DLC Film

滝川浩史*

スーパー DLC (ダイヤモンドライクカーボン) とは、40GPa 以上 (~80GPa 程度) の硬さを持つアモルファスカーボン膜を言う。一般的な DLC は水素を含有するが、スーパー DLC は水素をはじめ、他の元素を含まず炭素のみで構成されている。そのため、他の DLC と比べて硬いだけでなく、摩擦係数が低い、アルミやガラスと融着しないなどの特異な性質を呈する。それらの特徴を利用した応用が工業的に展開されている。

1. はじめに

機能性膜の形成方法の一つに、真空アーク蒸着法がある。業界では、アークイオンプレーティング法 (AIP) とか、アーク PVD 法とか呼ばれている。従来は、TiN, CrN, TiAlN 膜など、窒化物系の硬質保護膜の形成が主体であった。最近では、水素フリーの硬質ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜を形成できる唯一の手法としても認知され、利用されるようになってきている。本稿では、真空アーク蒸着法の進化型であるフィルタードアーク蒸着法とその装置、また、同手法・装置を用いて形成できる DLC 膜の特性とその応用の一部を紹介する。なお、スーパー DLC とは、水素を含まず、 sp^3 構造リッチであり、40~80 GPa の硬度を有するものである。なお、これまで多くの解説などで様々な概要および詳細を紹介しているので参考にされたい^{1~15)}。

2. フィルタードアーク蒸着

2.1 真空アーク蒸着法^{1~16)}

真空アーク蒸着装置の基本形を図 1 に示す。真空中のアーク放電は、陰極表面に陰極点が形成され、そこから電子の放出と陰極材料の蒸発とが生じる。陰極蒸発物は陰極点からの放出電子との衝

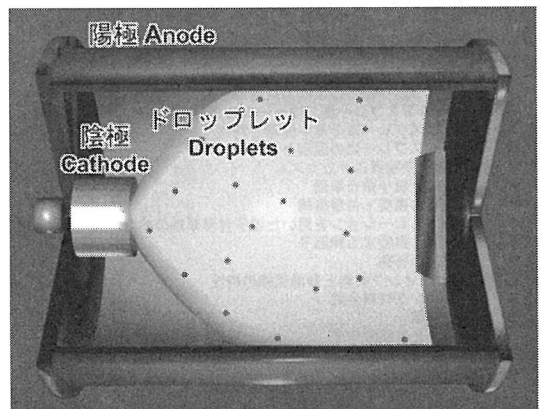


図 1 真空アーク蒸着の基本形

*Hirofumi Takikawa 豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 教授

突によってイオン化し、陰極点近傍にイオン雲として集積する。イオン雲は高いポテンシャルハンプを形成する。イオン雲内のイオンは双方向ドリフトし、陰極へ向かうものは陰極表面を加熱し、新しい陰極点の形成に寄与する。陰極から遠ざかる方向へ向かうものは、ポテンシャルハンプの電界によって急激に加速される。従って、陽極や基板に向かうイオンは、高いもので100 eV以上のエネルギーを持つ。これに対し、電子エネルギーは高々2 eV程度である。なお、陽極は不活性である。従って、装置構造としては、一般的に、真空チャンバ自体を陽極とし、その壁の一部に陰極を配置する。

真空アーク放電においては、高いエネルギーのイオンが得られるという有利な特徴の他に、陰極点から陰極材料の微粒子（ドロップレット）が放出されるという不利な現象がある。ドロップレットはサブミクロンから数ミクロンの大きさであり、このドロップレットが生成膜に付着すると、膜の平坦性、膜質の均一性、機能性などが理想的にならない。また、膜剥離の起点となる可能性もある。

2.2 T字状フィルタードアーク蒸着装置 (T-FAD)^{1-15, 18-20)}

ドロップレットを生成膜に付着させないようにする手法として、フィルタードアーク法がある。Aksenov¹⁷⁾によりこの方式が提案されて以来、多くのフィルタ形状が提案されている。当初、Tiなどの金属陰極のドロップレットの付着防止向けのトーラスフィルタが提案された。金属陰極のドロップレットは熔融状態にあるため、トーラス状フィルタダクト壁に付着させるというものである。しかし、黒鉛陰極のドロップレットは固体状であるため、ダクト壁で付着せず、ダクト自体がかえってガイドになってしまう。そこで、考案されたのが、T字形状のフィルタである。図2に、T字状フィルタードアーク蒸着装置(T-FAD)のイメージ図と実機を示す。

T-FADにおいて、チャンバと独立させた陽極を陰極近傍に配置し、陰極-陽極間で真空アーク

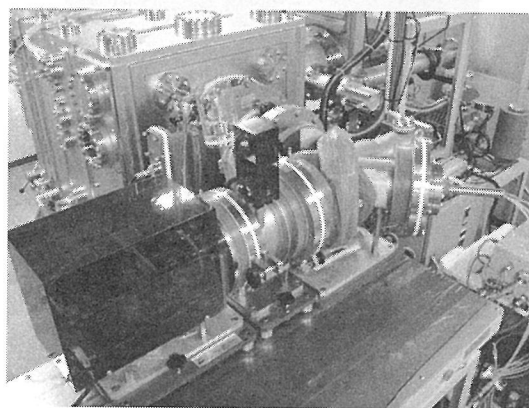
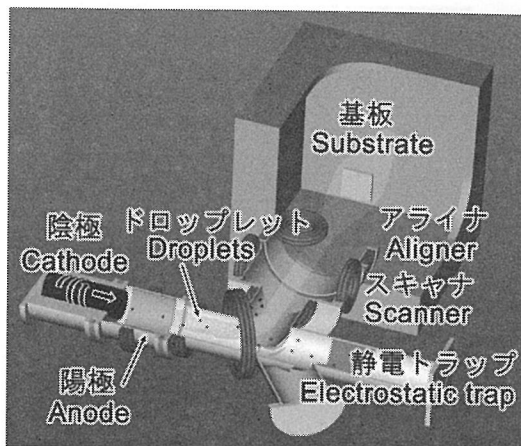


図2 T字状フィルタードアーク蒸着装置 T-FAD
上：イメージ図，下：大学所有実機。

放電を発生させる。発生した真空アークプラズマを、電磁石を用いて形成した磁界とフィルタダクトに印加した電界によって、成膜部へ導く。この間のダクト形状をT型とし、プラズマはT字部で90°屈曲させる。ドロップレットは陰極から直進方向に設けた捕集部で回収する。つまり、プラズマの進行方向とドロップレットの進行方向とを分離することによって、クリーンプラズマビームを得るものである。ビーム状プラズマを用いて広い範囲を成膜するため、電磁コイルを用いたビームスキャナやビームアライナが設けられている。

図3に、通常の真空アーク蒸着(ノンフィルタ法)で形成したDLC膜とT-FADで形成したDLC膜とを示す。通常蒸着の場合、黒いツブツブ(ド

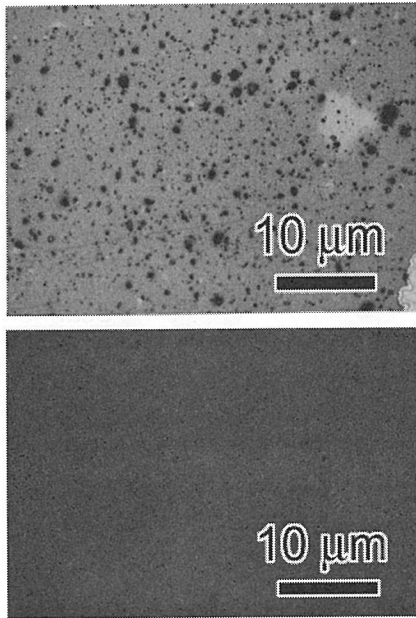


図3 DLC膜の様相：光学顕微鏡写真
上：通常真空アーク蒸着，下：T-FAD蒸着。

ロプレット)が大量に付着している様子がわかる。また、ドロプレットが脱落し、ピンホールが形成されている場所もある。これに対し、T-FADで形成した膜にはこれらはほとんど見られない。なお、陰極と対向する位置に、帯電性の微小ドロプレットを補足する静電トラップ²¹⁾を設けると、ドロプレットの付着量はさらに減少する。

2.3 T-FADの高機能化

T-FADでの成膜はプラズマビームによるものである。プラズマビームはガウス分布を呈する。従って均一膜厚を得るためには、ビームスキャンやワークモーションが必要となる。ビームスキャンは、ファンクションジェネレータで信号を形成し、電流増幅器を経由して電磁コイルに電流を流すことで印加磁界を制御し、空間的および時間的にビーム進行方向を制御するものである²²⁾。

しかしながら、ビーム制御だけでは均一膜厚成膜は困難である。4インチSiウエハや100mm級ガラスレンズ金型への均一成膜を実現するため、3

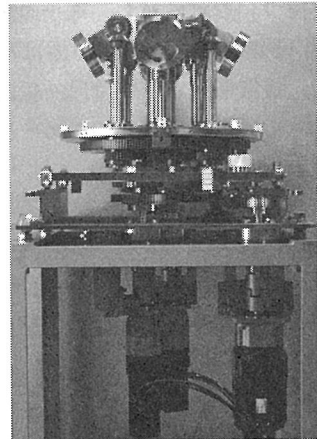
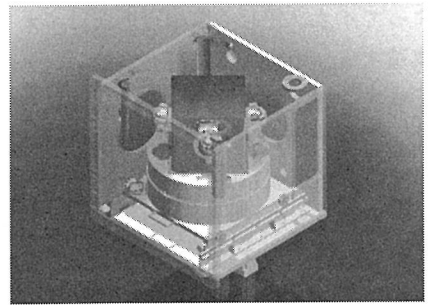


図4 3軸ワークテーブル
上：イメージ図，下：実機。

軸導入ワークテーブルを開発した。これを図4に示す。このワークテーブルは、公転/回転/振り子の3モーショント、公転/自転の2モーショントの2バージョンに変形できる。

なお、膜厚の制御も必要であり、実機には、DLCの光学特性²³⁾を利用した自己開発の光学式膜厚モニタを配備しており、膜厚に対し±3%以内の精度での成膜を実現している¹⁴⁾。

3. スーパー DLC

3.1 DLCの作り分け

DLC膜は一般的に次の4種に大別される²⁴⁾。

- ① 水素を含まず、 sp^3 構造リッチなもの (ta-C)
- ② 水素を含まず、 sp^2 構造リッチなもの (a-C)
- ③ 水素を含み、 sp^3 構造リッチなもの (ta-C:H)
- ④ 水素を含み、 sp^2 構造リッチなもの (a-C:H)

スーパー DLC とは、①の ta-C のことである。一般的な DLC は④の a-C:H である。①を工業的に製造できるのは真空アーク蒸着法しかない。同法は③～④も形成可能である。なお、H 以外の元素を含む DLC も利用されたり、提案されたりしている。Si, N, F などの非金属や、Ti, Ni などの金属を含むものがある。

T-FAD における DLC の作り分け方は、基板バイアス電圧、基板温度、雰囲気ガス種を制御してできる。基板バイアス電圧が 0 ～ 200 V の範囲で ta-C (スーパー DLC) を形成でき、それ以上の電圧では a-C となる。基板温度は、ta-C (スーパー DLC) を形成する場合には 120℃ 以下、望ましくは 100℃ 以下に保つ。基板がそれ以上の温度になると、基板バイアス電圧を適切に設定しても a-C となる。これは、ta-C を形成するには成膜速度を遅くする必要がある、ということも意味している。また、雰囲気ガスとして、H₂ や炭化水素ガス・蒸気を導入すれば、ta-C:H や a-C:H を形成できる。また、N₂、フッ化ガス、TMS 蒸気などを導入すれば、DLC:N, DLC:F, DLC:H:S などを形成できる。

なお、スーパー DLC の形成にあたり、基板との密着性の良い膜を形成するには、できるだけ平坦な基板を用いることが要求される。表面粗さ Ra で 20 nm 以下が目安であり、できれば一桁台が望ましい。基板表面が荒れていたり、傷が入っていたりすると、その生地目から剥離が始まりやすい。また、基板表面の酸化層を除去した方が高い密着性が得られやすい。

3.2 高品質スーパー DLC の応用

DLC 膜の応用は数多い。特にドロップレットフリーの高品質スーパー DLC に関し、現時点での有効な実用的応用は、主に次の 2 つである。

- (1) 切削工具への保護膜・トライボ膜
- (2) ガラスレンズモールドプレス用金型への保護膜・離型膜

3.3 切削工具への応用

今回は、スーパー DLC の応用の一例として銘板刻字用彫刻カッターへの試験例を示す。図 5 に彫刻機、図 6 に彫刻カッター (Gravograph, 48821) の先端部の様子を示す。彫刻カッター素材は超硬 (WC) であり、従来何のコーティングも施されていない。通常、切削油を滴下して利用するため、刻字後に切削油の除去作業が必要である。手間や環境性を考慮すると切削油を用いない加工が望ましい。

同装置を用いて、アルミ銘板に対し、カッター回転速度 20,000 rpm、彫刻設定深さ 0.05 mm、送り速度 35 mm/s、直線 1 ～ 10 mm の繰り返し、二

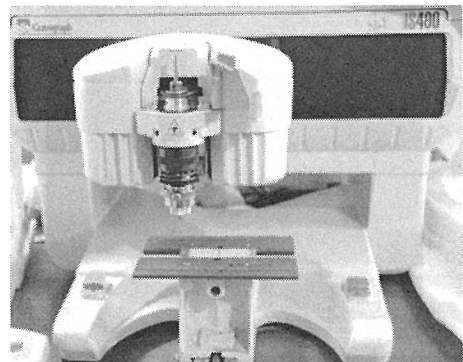


図 5 彫刻機 (Gravograph, IS400)

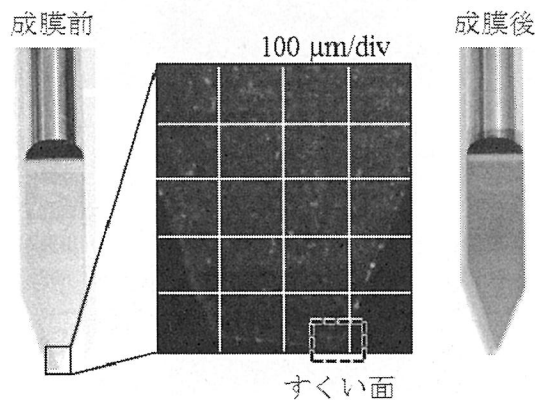


図 6 彫刻カッター先端部の写真

右: コートなし, 中央: コートなし拡大, 左: スーパー DLC コート。

度彫り，彫刻長 1,000 mm / 彫の条件で彫刻試験を行った。彫刻試験後の刃先（すくい面）の様子を図 7 に示す。コートなしのカッターでドライ加工を行った場合，刃先がチップングするとともに，アルミの凝着が観察された。コートなしのカッターで切削油を用いた場合，チップングは生じなかったが，アルミの凝着が多少観察された。これらに対し，スーパー DLC コートのカッターでドライ加工を行った場合，チップングもなく，アルミの凝着もなかった。このように，スーパー DLC はアルミのドライ加工に高い威力を発揮することがわかる。このため，彫刻カッターへの応用はまだ

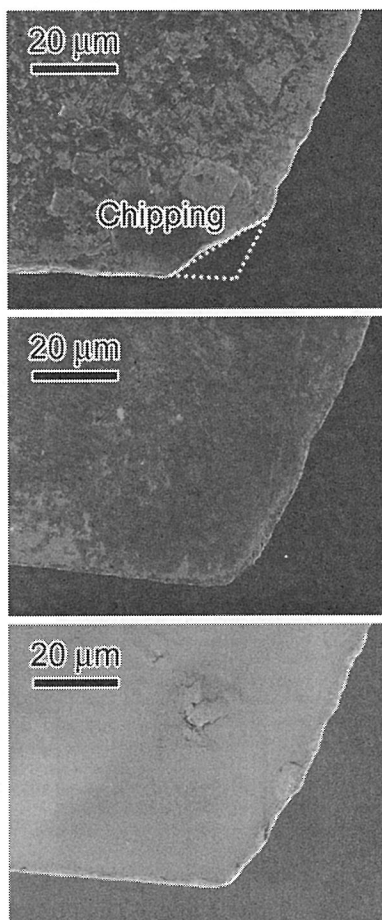


図 7 彫刻試験後の刃先の SEM 写真

上：コートなし・ドライ加工，中：コートなし・切削油利用，下：スーパー DLC コート・ドライ加工。

であるが，ドリルやエンドミルなどへは既に実用化されており，販売されている。

次に，真鍮および銅に対してドライ条件で刻字試験を行った結果を紹介する。この際，装置はミニ卓上 CNC フライス盤（プロスペックインダストリー，PSF240-CNC）を用いた。カッターは同じとした。彫刻条件は，カッター回転速度 2,000 rpm，彫刻設定深さ 0.1 mm，送り速度 20 mm/min，真鍮に対しては一度彫り，銅に対しては二度彫りとした。刻字は「Toyohashi Tech」とし，「Tech」部を拡大した写真を図 8 に示す。よく見ると，ドライ加工の場合，バリが出ているように見受けられる。「e」の横棒部を，レーザー顕微鏡（島津製作所，ナノサーチ顕微鏡，SFT-3500：レーザー波長 408 nm）で観察した。その結果を図 9 に示す。彫刻方向は誌面左下から右上奥に向けてであり，カッターは右回転である。

同図から次のことがわかる。真鍮の場合，コートなしとスーパー DLC コートありの場合とを比較すると，コートなしの方が，彫刻ラインの両サイドにおけるバリが目立つ。銅の場合，スーパー DLC コートのありなしで，顕著な違いがみられる。コートなしの場合，彫刻進行方向の右側に明確に判断できるバリが形成されている。また，彫刻の切子が，彫刻ラインの底面に残存している。以上のように，アルミに対してのみならず，

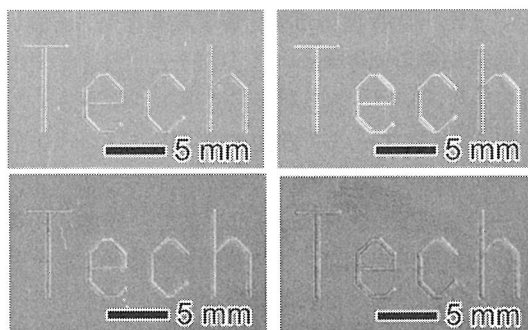


図 8 ドライ刻字試験の結果

上右：真鍮・コートなし，上左：真鍮・スーパー DLC コート，下右：銅・コートなし，下左：銅・スーパー DLC コート。

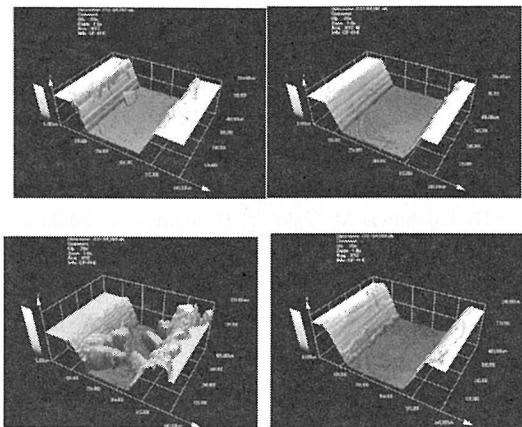


図9 刻字部のレーザー顕微鏡観察

上右：真鍮・コートなし，上左：真鍮・スーパーDLCコート，下右：銅・コートなし，下左：銅・スーパーDLCコート。

真鍮や銅のドライ加工に対しても，スーパーDLCが有効であることがわかった。銅に対しては特に優れた性能を示す。

3.4 その他の応用

前述のように，もう一つの応用は，ガラスレンズを成形するモールドプレス用金型の保護膜である。レンズは超精密部品であることから，工具と比べ物にならないレベルの品質が要求される。つまり，ドロップレットを理想的にはゼロにし，かつ高温で剥離しない，変質しない，という性能が要求される。現在のところ，スーパーDLCの使用推奨上限は650℃程度である²⁵⁾が，より高い温度での利用も要求されるようになるかもしれない。

なお，スーパーDLCの自動車部品への応用としては，バルブリフタやピストンリングがあるが，今のところ，フィルタードアークでなく従来の通常アーク蒸着が用いられている。

次世代応用としては，MEMSやNEMSがあるであろう。現在，Siウェハ上に形成したスーパーDLC膜の加工技術の開発を進めており，例えば，ギャパターンを形成し，その単離を実現している²⁶⁾。

4. おわりに

スーパーDLCは真空アーク蒸着法でしか工業的に製造できない。さらに，ドロップレットフリーの高品質スーパーDLCはフィルタードアーク蒸着法でしか製造できない。フィルタードアーク装置は一般的なプラズマCVD装置やスパッタ装置よりも高価であるため，装置の拡販が緩やかである。今後，スーパーDLCの特性・特徴のさらなる把握・理解とともに成膜装置が普及することによって，広範の分野における魅力的な応用やビジネスが展開できると期待している。誌面の都合上，すべての概要を紹介することができなかった。別の機会に委ねたい。

謝辞：本稿の執筆にあたり，日ごろの研究とともに推進している田上英人助教ならびに須田善行准教授をはじめ，研究室の学生・卒業生・修了生諸君に感謝する。特に，修了生 奥田浩史氏には，T-FAD装置のシステムの実現と機能性向上に多大な貢献をいただいた。また，現修士学生 細尾倫成氏，森田悠介氏，および学部学生 藤井裕真氏には図面の準備などに協力いただいた。彫刻カッターの試験は(株)電成(愛知県豊橋市)の協力を得た。謝意を表す。

文 献

- 1) 滝川浩史，電子材料，**42**，36-38 (2003)
- 2) 滝川浩史，電気学会誌，**123**，648-651 (2003)
- 3) 滝川浩史，マテリアルステージ，**7**，78-81 (2007)
- 4) 滝川浩史，表面技術，**58**，572-577 (2007)
- 5) 瀧真，長谷川祐史，石川剛史，滝川浩史，安井治之，表面技術，**58**，589-592 (2007)
- 6) 滝川浩史，DLCの応用技術—進化するダイヤモンドライクカーボンの産業応用と未来技術—，251-259，シーエムシー出版 (2007)
- 7) 滝川浩史，真空，**51**，20-25 (2008)
- 8) 滝川浩史，金属，**79**，106-111 (2009)
- 9) 滝川浩史，ニューダイヤモンド，**26**，26-28 (2009)
- 10) 滝川浩史，表面技術協会 第119回講演大会要旨集，318-321 (2009)

- 11) 滝川浩史, *mst*(メカニカルサーフテック), **007**, 14-17 (2012)
- 12) 田上英人ほか, *化学工業*, **63** (12), 34-40 (2012)
- 13) 須田善行ほか, *プラズマ核融合学会誌*, **88**, 629-638 (2012)
- 14) 滝川浩史, 光学薄膜の最適設計・成膜技術と膜厚・膜質・光学特性の制御, 第4章, 第15節, 299-305, 技術情報協会 (2013)
- 15) 滝川浩史, *月刊トライボロジー*, **305**, 38-40 (2013)
- 16) R. L. Boxman, D. M. Sanders, P. J. Martin (Eds.), *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology-Fundamentals and Applications*-, Noyes Publications (1995)
- 17) I. I. Aksenov, V. A. Belous, V. G. Padalka, V. M. Khoroshikh, *Sov. J. Plasma Phys.*, **4**, 425-428 (1978)
- 18) H. Takikawa, H. Tanoue, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **35**, 992-999 (2007)
- 19) H. Takikawa, K. Izumi, R. Miyano, T. Sakakibara, *Surf. Coat. Technol.*, **163/164**, 368-373 (2003)
- 20) H. Tanoue, H. Hikosaka, Y. Iwasaki, H. Takikawa, T. Sakakibara, Y. Hasegawa, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **35**, 1014-1019 (2007)
- 21) M. Kamiya, T. Yanagita, H. Tanoue, S. Oke, Y. Suda, H. Takikawa, M. Taki, Y. Hasegawa, T. Ishikawa, H. Yasui, *Thin Solid Films*, **518**, 1498-1502 (2009)
- 22) 奥田浩史ほか, *プラズマ応用科学*, **18**, 159-164 (2010)
- 23) 神谷雅男ほか, *プラズマ応用科学*, **17**, 125-132 (2009)
- 24) A. Grill, *Diam. Relat. Mater.*, **8**, 428-434 (1999)
- 25) M. Kamiya, H. Tanoue, H. Takikawa, M. Taki, Y. Hasegawa, M. Kumagai, *Vacuum*, **83**, 510-514 (2009)
- 26) S. Kiyohara *et al.*, *MRS Proceedings*, 1511 (2013)
DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2013.21>