

論文

イオン化蒸着による DLC 膜の熱的特性

三尾 淳*¹⁾ 森河和雄*¹⁾ 仁平宣弘*¹⁾ 角谷 透*²⁾ 鈴木 薫*³⁾

Thermal properties of DLC film prepared by ionized evaporation

Atsushi MITSUO, Kazuo MORIKAWA, Nobuhiro NIHIRA, Tohru SUMIYA and Kaoru SUZUKI

Abstract Diamond-like carbon (DLC) films were prepared on stainless steel substrates by ionized evaporation, and were investigated for thermal stability. Thermo-gravimetric analysis and thermal desorption spectrometry were utilized for the evaluation of the thermal properties of DLC film. Raman spectroscopy was also utilized for the evaluation of the structure of DLC film after annealing. The friction coefficient of DLC film annealed at various temperatures was measured by a ball-on-disc friction meter. The weight of DLC film was reduced significantly from the temperature of 823 K. Hydrogen desorption from DLC film was recognized gradually at 673 K and above, and rapidly at 873 K and above. It was estimated that graphitization occurred subsequently dehydrozation of DLC. The friction coefficient increased with rising the annealing temperature. It was concluded that the thermal resistivity of DLC film was 673 K in air.

Keywords DLC film, Thermal properties, Hydrogen desorption, Graphitization, Friction

1. はじめに

1980年代以降におけるダイヤモンドの成膜競争の中で、PVDを用いてダイヤモンドに似た性質を持つ物質が創成された。これがWeissmantelら¹⁾によるダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜であり、結晶ダイヤモンド膜とともに硬質膜としてそれぞれ独自の研究開発が行われてきた。すでにこれらの膜は実用化段階として応用も徐々に広がっているが、その範囲はまだ限られたものとなっている。その理由は、基材に対する密着性などの未解決の課題が数多く残されているためでもあり、各方面で種々の改善の試みがなされている。

近年、ICパッケージングやコンピュータ記憶媒体用レーザのピックアップレンズ製造に用いられる精密金型においては、その仕上がり精度の厳しさゆえに低摩擦係数、耐摩耗性を付与するのみならず、表面粗さの点からもDLC膜が注目されている。しかしながら、ガラスレンズやプラスチックレンズの成形にあたっては溶融物を扱うため、金型には耐熱性をも要求される。この耐熱温度は鑄造用金型に要求されるものよりは低いが、表面処理皮膜にとっては厳しい条件となる。例えば、プラスチックレンズの材料であるポリカーボネートの場合、射出成形温度(シリンダー温度)は533 ~ 593 K (260 ~ 320 °C)である²⁾。また、ガラスレンズの材料である硼珪酸ガ

ラスの軟化点は973 ~ 1173 K (700 ~ 900 °C)に達する³⁾。したがって表面処理皮膜は、金型表面においてこのような高温の相手材と直接接することになり、熱的構造変化や酸化などが起こり得る。このような背景から、表面処理皮膜の熱的特性を把握することは実用化に際して不可欠である。

著者らはこれまでに、すでに幅広い用途に用いられているチタン(Ti)系硬質膜の摩擦摩耗特性⁴⁾および熱的特性の改善^{5),6)}について検討してきた。現在、鏡面仕上げが前提となっている精密金型には、DLC膜の適用が増えてきている。

そこで本研究においては、こうした精密金型への適用を前提として、DLC膜の耐熱性およびトライボロジー特性を評価するために、DLC膜の加熱試験を行い、DLC膜の熱的構造変化および摩擦摩耗特性の変化を調べた。

2. 実験方法

DLC膜の成膜は加熱試験を行う都合上、基板材料は高温において酸化等の反応を起こしにくいステンレス鋼(JIS SUS304)を選んだ。厚さ2 mmの板材より10 mm幅、20 mm長さの試験片を切出し、加工応力等の除去のために固溶化熱処理を行った。熱処理は窒素ガス中にて1323 Kで30分間保持し、水冷した。その後、試験片の両面を、ダイヤモンドパウダーを用いて鏡面仕上げした。

DLC膜は、アルゴン(Ar)イオンによるボンバード・

*¹⁾表面技術グループ *²⁾ナノテック(株)

*³⁾日本大学理工学部

クリーニングの後、10 ~ 18 cm²/min の流量に設定したベンゼン (C₆H₆) の気化ガスを約 40 V の電圧で電子衝撃によりイオン化し、基板バイアス 2 kV で成膜した。成膜中は基板ホルダを水冷し、目標膜厚は 1 μm とした。

成膜した DLC 膜は、ボール・オン・ディスク型摩擦摩耗試験を用いて、軸受け鋼 (JIS SUJ2) またはステンレス鋼 (JIS SUS304) 製ボールを相手材とした摩擦係数の変化を調べた。このときの試験条件は、負荷荷重 2N または 5 N、摺動速度 100 mm/s とした。

最初に、成膜状態での摩擦摩耗特性を把握するために、無潤滑下および潤滑下における摩擦係数の比較を行った。このとき、無潤滑下では大気中、潤滑下では蒸留水およびパラフィン油中で試験を行った。また比較のために、中空陰極放電 (HCD) イオンプレーティング法で成膜した TiN 膜についても同様の条件で試験を行った。

次に、加熱試験後の試料について大気中における摩擦摩耗試験を行い、加熱温度の影響を検討した。加熱試験には吊下げ型の熱天秤を用いて、酸素気流中 (20 cm²/min) にて 573 K または 673 K で 60 min 保持し、その間の重量変化を測定した。

また、加熱試験にともない DLC 膜そのものに変化が生じるか、生じるならばどの程度の温度であるかを検討するために、熱天秤および昇温脱離分析装置による評価を試みた。室温から 973 K までに生じる変化を、乾燥酸素雰囲気中、昇温速度 5 K/min 一定で熱天秤により重量変化を測定した。また、昇温脱離分析装置では放出ガスの質量とその相対量を、超高真空中、昇温速度 30 K/min 一定で測定した。試料は、いずれの場合もステンレス鋼 (SUS304) 板上に成膜した DLC 膜である。加熱にともなう DLC 膜の変化は、レーザラマン分光スペクトルにより比較した。測定にあたっては、波長 514.5 nm のアルゴンイオンレーザーを用いた。

3. 結果及び考察

成膜状態での DLC 膜の摩擦摩耗特性を、無潤滑下 (大気中) および潤滑下 (蒸留水およびパラフィン油中) で測定した結果を Fig.1 に示す。また比較のために、中空陰極放電 (HCD) イオンプレーティング法で成膜した TiN 膜について同様の条件で摩擦摩耗特性を測定した結果を Fig.2 に示す。

DLC 膜においてはいずれの場合も摩擦係数 0.2 以下で、良好な特性であるが、特に蒸留水中における摩擦係数はパラフィン油中におけるそれよりも若干低く、試験開始直後から摩擦係数は 0.1 を維持している。これは DLC 膜に特有の現象と思われる。空気中における測定では、試験開始直後に 0.2 まで摩擦係数が上昇した後、摺動距離

約 5m までに 0.15 まで低下した。

これに対して TiN 膜においては、無潤滑下では非常に大きな摩擦係数を示した。摺動面を EDS 分析した結果、比較的軟質な相手材である SUS304 (ステンレス鋼) が TiN 膜表面に凝着することにより摩擦係数が増大したことがわかった。しかしながら、蒸留水ではやや低い摩擦係数で安定しており、パラフィン油中では DLC 膜とほぼ同程度の摩擦係数を推移している。このように、TiN 膜では潤滑条件が摩擦係数に大きく影響する。これは主として潤滑剤の存在が摩擦界面において TiN 膜と相手材の直接接触を妨げ、特に粘性の高いパラフィン油の場合にその効果が顕著になったものと考えられる。

以上のように、DLC 膜は TiN 膜と比較して潤滑剤にあまり依存せず、良好な摩擦特性を示すことが判明した。

Fig.3 は、熱天秤による重量変化を示したもので、雰囲気は乾燥酸素、昇温速度は 5 K/min 一定とした。試料は、

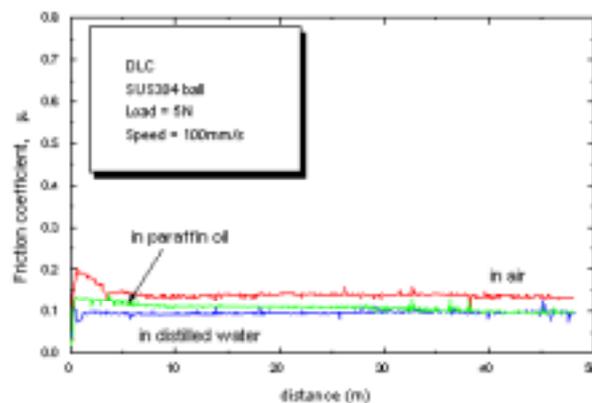


Fig.1 Friction coefficient of DLC film with various lubrications.

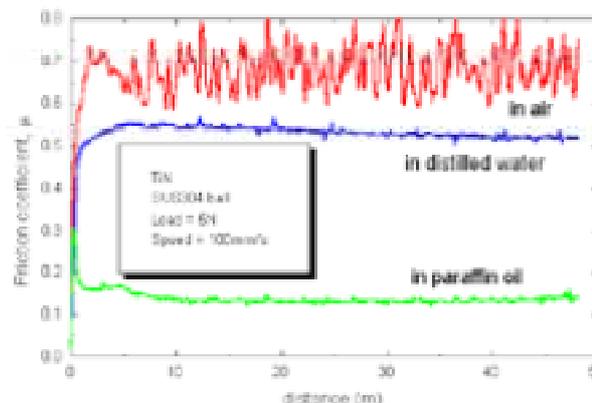
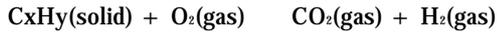


Fig.2 Friction coefficient of TiN film with various lubrications.

ステンレス鋼 (SUS304) 板上に成膜した DLC 膜である。測定は室温から 973 K (700 °C) まで行ったが、この温度域では基板のステンレス鋼はほとんど重量変化を起こさない。なお、850 K までの重量増加は昇温にともなうベースラインのドリフトである。昇温開始時点の重量を 0 とした重量変化の温度依存性は、約 823 K (約 550 °C) 付近からの急激な重量減少を示した。この大きな重量減少は、主として DLC 膜の炭素成分の分解によるものと考えられる。すなわち、DLC 膜は水素を含んでいるといわれているので、皮膜を CxHy とすると、



の反応にともない DLC 膜は二酸化炭素および水素にガス化したものと考えられる。Fig.6 に後述するラマンスペクトルにおいても、酸素気流中 973 K で加熱した DLC 膜ではピーク強度が大幅に減少することを確認している。したがって、酸素を含む雰囲気 (例えば大気中) においては、約 823 K が DLC 膜として存在し得る上限と推測される。

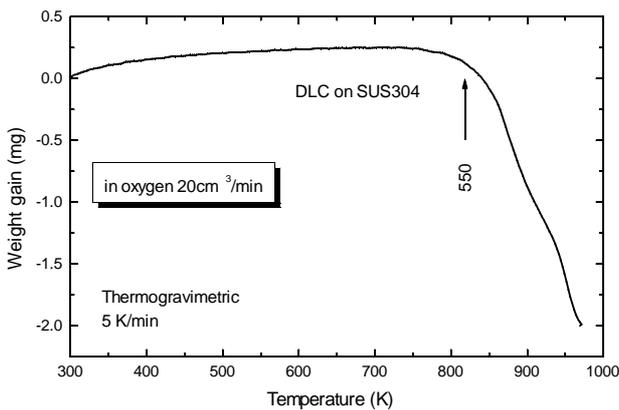


Fig.3 Thermo-gravimetric curve of DLC film in dry oxygen.

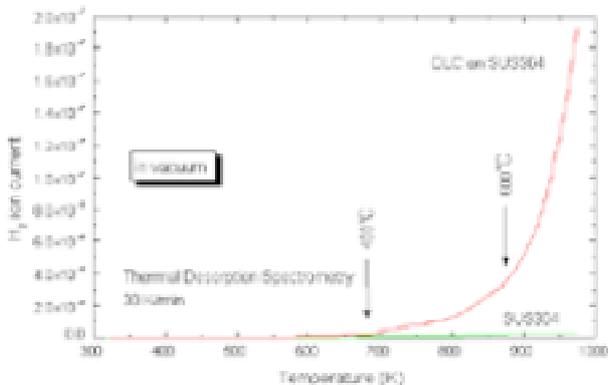


Fig.4 Hydrogen desorption curve of DLC film measured by thermal desorption spectrometer.

一般には、より低温から DLC 膜の特性は変化し始めるが、その原因は含有している水素の脱離によるものと考えられている。これを確認するために、DLC 膜の水素放出特性を昇温脱離分析法により測定した結果を Fig.4 に示す。図中には比較のためにステンレス鋼基板の水素放出特性を示すが、ほとんど水素は放出されないことがわかる。これに対して DLC 膜においては、673 K 付近から水素放出が始まり、873 K を越えると著しい水素放出が起こっている。この温度域は前述の DLC の分解温度と近い。したがって、DLC 膜は加熱にともない、約 673 K 以上における水素の放出と、約 823 K 以上における DLC の分解の 2 段階があることが確認された。

次に、加熱温度が DLC 膜の摺動特性に与える影響を検討するために、673 K までの加熱を行った DLC 膜の摩擦係数測定を行った。Fig.5 は、軸受け鋼 (SUJ2) に対する摩擦係数変化を荷重 2 N、相対速度 100 mm/s において測定した結果である。298 K (加熱無し) の DLC 膜は 0.15 ~ 0.25 の摩擦係数を示した。573 K 加熱の DLC 膜では 0.15 ~ 0.2 の摩擦係数で、加熱無しのものよりわずかに低い値を示した。しかしながら 673 K 加熱の DLC 膜では最終的に 0.3 を越える摩擦係数となり、摺動回数の増加とともに摩擦係数も上昇する傾向を示した。

以上までの熱的特性評価結果をまとめると、DLC 膜は 673 K に加熱されると含有する水素の放出が起こり、摺動特性としての摩擦係数が悪化すること、さらに 823 ~ 873 K 程度で炭素成分の酸化と水素放出による分解が始まり、膜としての存在が難しくなることがわかった。

したがって、DLC 膜の摺動部材としての実用上限表面温度は 673 K と結論できる。このため、DLC 膜を使用する場合にはこの温度を超えないよう、周囲雰囲気あるいは摺動部材 (金型・工具等) の冷却が必要となるものと考えられる。

Fig.6 は各加熱条件で加熱後の DLC 膜について、ラマ

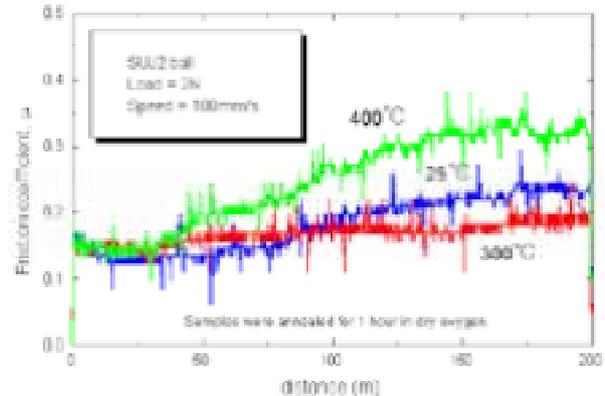


Fig.5 Effect of annealing temperature of DLC film on friction coefficient.

ン分光測定を行った結果を示したものである。未加熱のDLC膜のスペクトルは、規則グラファイト構造を示す 1590 cm^{-1} 付近にブロードなピークを持つ形状を示した。しかしながら、そのピークの頂点は 1550 cm^{-1} 付近へシフトしたものとなっている。この形状を4波形分離⁷⁾した結果、炭素の一重結合成分が約5%、炭素の二重結合成分が約25%存在することが推測された。このDLC膜を加熱するにしたがい、 1360 cm^{-1} 付近の不規則グラファイトのピークが顕著になってきている。特に973Kにおけるラマンスペクトルは、熱分解法により生成されるグラファイトのものと類似したものとなり、観測された2本のピークは規則グラファイト構造および不規則グラファイト構造のピーク位置に一致している。さらに、真空中で加熱したのも同様のスペクトルとなった。この結果はFig.4に示したようにDLC膜から水素が脱離したことを指示しており、その結果グラファイト化が進行したことを裏付けるものと考えられる。

4. まとめ

精密金型への適用を前提として、DLC膜の耐熱性およびトライボロジー特性を評価した。DLC膜の加熱試験を熱天秤および昇温脱離分析装置により行い、ラマン分光測定とあわせて熱的構造変化を検討した。また、ボール・オン・ディスク型摩擦摩耗試験を用いて、加熱試験前後におけるDLC膜の摩擦係数を調べた。

得られた結果を以下にまとめる。

- (1)熱天秤および昇温脱離分析法の結果より、DLC膜は、約673K以上での水素放出と、823K以上でのDLCの分解の2段階で熱的構造変化が起こることが分かった。
- (2)熱天秤による重量変化測定から、酸素を含む雰囲気中においては、約823KがDLC膜として存在し得る限界と考えられた。
- (3)ラマンスペクトルの比較から、熱的構造変化はDLC膜のグラファイト化が支配的要因であると推測された。
- (4)673Kまでの加熱にともない、DLC膜の摩擦係数は次第に高くなり、また摺動距離の増加とともに摩擦係数が上昇する傾向を示した。
- (5)以上から、DLC膜の実用上限表面温度は673Kと結論できた。

これらの結果から、DLC膜を精密金型の表面処理皮膜として採用する場合には、表面温度が673K以下になるように周囲雰囲気および金型の冷却が必要となることが示唆された。

謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構

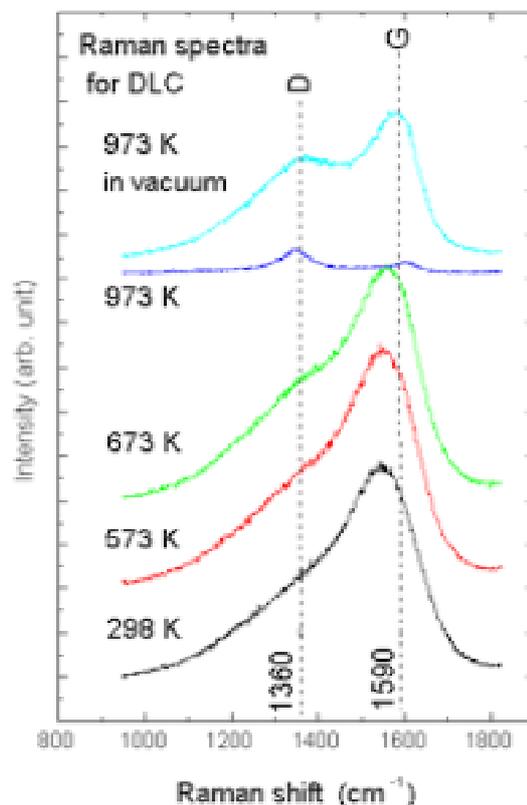


Fig.6 Raman spectra for DLC film after annealing at various temperature.

(NEDO)から委託を受け中小企業総合事業団が実施した、平成11年度中小企業創造基盤技術研究事業研究プロジェクトNo.11-15として実施されたことを付記し、謝意を表します。

参考文献

- 1) C.Weissmantel, K.Bewilogua, D.Dietrich, H.-J.Hinneberg, S.Kiose, Wnowick and G.Reisse : Thin Solid Films, 72, 19 (1980).
- 2) 桜内雄二郎：新版プラスチック材料読本，工業調査会(1987).
- 3) 大場洋一：ガラス表面設計 洗浄と表面処理，改訂版，近代編集社(1990).
- 4) 仁平宣弘，三尾 淳，田中慎一：東京都立工業技術センター報告，26，13(1997).
- 5) 三尾 淳，内田 聡，仁平宣弘，山田 仁，狩野 茂，岩木正哉：表面技術，49，316(1998).
- 6) A. Mitsuo, S. Uchida, N. Nihira and M. Iwaki : Surf. Coatings Technol., 103-104, 98(1998).
- 7) 渡辺 博，高橋勝雄，岩木正哉：IONICS，20，43(1994).

(原稿受付 平成13年8月2日)