

機能強化 DLC 膜による機械部品の高度化研究

～プラスチック素材への DLC 膜の密着性評価～

木村豊恒^{*1)}, 浅野誠^{*1)}, 梅本博一^{*1)}, 谷口正^{*1)}

Application of Functional DLC Films to Machine Parts

～Adhesive Evaluation DLC Film to Plastic Materials～

KIMURA Toyotsune^{*1)}, ASANO Makoto^{*1)}, UMEMOTO Hirokazu^{*1)} and TANIGUCHI Tadashi^{*1)}

ダイヤモンドライクカーボン（DL）は、高硬度で摩擦係数が格段に低く、耐摩耗性や化学的安定性等に優れることから、近年、切削工具、金型あるいは機械部品など金属材料の部材や製品への適用が急速に進んでいる。その一方、プラスチック素材へは、DL 膜との密着性が低いことが原因して金属材料ほど実用化が進んでいない。そこで、プラスチック素材に対する DL 膜の密着性の改善を目的として各種プラスチック素材に DL 膜を生成し、それらの密着性について検討した。その結果、ABS 及び PS に対する DL 膜の密着性は比較的強く剥離しやすいことが分かった。これに対し、PP、HDPE 及び LDPE に対する密着性は高く比較的強固に密着していた。これらプラスチックの材種による DL 膜の密着性の違いについて、EDS による剥離面の元素分析と SEM による微細構造観察を行った結果、DL 膜の剥離は密着性の向上を目的として基材表面に形成した Si 化合物中間層との界面で生じていたことが判明した。

1. 緒言

近年、ダイヤモンドライクカーボン（Diamond-like Carbon：以下、DL）膜は、高硬度で摩擦係数が低く、耐摩耗性や化学的安定性等に優れることから、工具や金型、摺動部品などをはじめ幅広い分野へ適応されており、さらなる広がりをみせている。しかし、これらの多くは金属製の機械部品等への適用であり、プラスチック素材への適用については一部にガスバリアを付与する目的で PET ボトルへ適用されている程度で¹⁾、機械部品や摺動部材への実用化という報告はほとんどみられない。その主な原因の一つとして、プラスチック素材と DL 膜との密着性の低さが挙げられる。DL 膜は、一般にプラズマ CVD 法、イオン化蒸着法、陰極アーク法あるいはアンバランスドマグネトロンスパッタリング法などのドライプロセスによりコーティングされるが、いずれもイオン化した炭化水素ガスや固体カーボンなどの DL 原料を用いて、基材に印加したバイアス電圧で加速、衝突させて基材表面に DL を析出させるため、基材温度の上昇は避けられない。ところが、プラスチック素材は金属材料と比較して一般に耐熱性が低いことから、金属基材時よりも緩慢な条件でのコーティングを強いられる。このことが、プラスチック素材に対して DL 膜の密着性が低くなる原因のひとつであると考えられる。しかしその一方、上述した DL 被覆 PET ボトルなど製品化されているプラスチック素材と DL 膜との密着性は実

用的な強度を有している場合もあることから、一概に成膜条件の低さが密着性の低さの原因であるとは明言できない。

そこで、プラスチック素材に対する DL 膜の密着性の改善を目的として、本研究ではプラスチック材種と DL 膜の密着性との関連を明らかにするため、各種プラスチック素材に同一条件で DL 膜を生成し、素材による密着性の違いを調査したのでそれを報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

実験には ABS、PS（ポリスチレン）、PP（ポリプロピレン）、HDPE（高密度ポリエチレン）及び LDPE（低密度ポリエチレン）の 5 種類のプラスチック素材を用いた。なお、試料の表面性状も密着性に影響を及ぼすと考えられることから、すべての素材を同じ金型を用いて射出成形した。得られた厚さ 2mm の成型品は、幅 20mm×長さ 120mm の短冊状に切断加工して実験に供した。

2.2 成膜処理

DL 膜の成膜には、(株)栗田製作所製プラズマイオン注入・成膜装置 (PEKURIS-NA 型、以下 PBIID 装置と呼ぶ。) を使用した。この PBIID 装置は、プラズマの場においた試料に負の高電圧パルスを印加することで基板とプラズマの界面にシースを形成し、そのシース電場でシース端のイオ

^{*1)} 機械・電子・情報技術チーム

ンを加速して注入と成膜を行う方法である²⁾。本装置は、パルスプラズマ生成用の高周波 (RF) パルス電源 (周波数 13.56MHz, 3kW) 及びイオン注入用の負の高電圧パルス電源 (-20kV) とこれらを整合する重畳整合回路からなる電源部、ステンレス製円筒型真空容器 (φ650×L450mm)、真空排気装置 (ロータリポンプ, メカニカルブースタ及び拡散ポンプ)、ガス導入装置及び原料加熱気化装置から構成されている。

DLC 膜の主原料には、アセチレン (C₂H₂) を用いた。また、密着性の改善を目的として基材と DLC 膜との間に形成する Si 化合物 (以下、中間層と呼ぶ。) の原料にはヘキサメチルジシロキサン (C₆H₁₈OSi₂, 以下 HMDSO と呼ぶ。) を用いた。

成膜時のプラズマ発生条件は、RF パルス幅 30μs, RF 出力 200W, 繰り返し周波数 1kHz 及びバイアスパルス電圧 -10kV とした。

成膜プロセスを表 1 に示す。

表 1 DLC 成膜処理プロセス

Process	Gas
Cleaning	Ar/H
Mixing	CH ₄ /HMDSO
	CH ₄ /C ₂ H ₂
Deposition	Ar/C ₂ H ₂

2.3 密着性の評価

2.3.1 試料の表面性状評価

試料の表面性状は、密着性に著しい影響を及ぼすと考えられるため、テーラーホブソン (株) 製の触針式の表面粗さ測定機 (フォームタリサーフ S4C) を用いて試料の表面粗さを測定し、表面性状を評価した。

2.3.2 クロスカット法による密着性試験

DLC 膜と基材との密着性は、「JIS K5600-5-6 塗膜の機械的性質—付着性 (クロスカット法)」に準拠して評価した。評価試験方法を図 1 に示す。

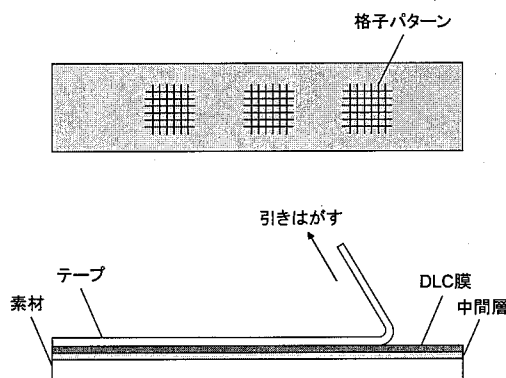


図 1 密着性試験方法

先ず DLC 皮膜処理を施した試料の表面を縦横 2mm 間隔でカットし、5×5 の格子パターンを 3 つ形成した。次に粘着テープに積水化学工業 (株) P30ST31 (粘着力 3.4N/10mm) を用い、皮膜にテープを貼り付けた後、端から素早く引きはがし、クロスカット部分の剥離状態を比較した。この時、DLC 膜と基材との密着性が良好でない場合には、DLC 膜がテープの粘着面に付着し基材から剥離することになる。

3. 結果及び考察

3.1 DLC 膜の表面性状

DLC 成膜処理前後での表面粗さ測定の結果を表 2 に示す。同一の金型を使用して成形したにも係わらず、DLC 処理前の段階でもすでに素材のごとの表面性状の違いが光沢の違いとして認められた。表面粗さ測定の結果から、Ra は LDPE が最も大きいことが分かる。この原因は、材料によって射出成形時の最適条件が違い、また熔融粘度も異なるため、流動性の違いが表面性状に影響したものと考えられる。

また、DLC 成膜処理後の表面粗さは、いずれの材料も処理前とほとんど変わらない結果となった。膜厚測定の結果では 1~1.5μm 程度であったが、基材の表面性状がそのまま DLC 膜表面に反映されていることになる。

表 2 DLC 成膜前後の試料の表面性状 (Ra)

Material	Surface Roughness	
	Ra (μm)	
	As received	DLC Coated
ABS	0.043	0.057
PS	0.018	0.020
PP	0.020	0.046
HDPE	0.078	0.073
LDPE	0.239	0.258

3.2 クロスカット法による密着性試験

図 2 にクロスカット法による試験後の各試料の概観を示す。DLC 膜自体はほぼ黒色であるため、白色のプラスチック素材から剥がれた部分は白く見える。図 3 には試験後の試料のクロスカット部 (ABS, HDPE) を拡大したものを示す。ABS 及び PS ではクロスカット部分で全面的に剥離が認められた。PP ではカットの縁の部分でわずかに剥離が認められたものの HDPE 及び LDPE では剥離は見られなかった。このことから今回の条件により形成した DLC 膜の場合、PP や PE に比べ、ABS や PS で密着性が低いと評価することができた。一般に PP や PE 等のポリオレフィン材料は表面に極性基を持たないため、塗料などは付着しにくい

性質を持っている。このため、DLC 膜においても PP や PE の方が密着性に劣ることが予測されたが、今回の実験ではそれとは異なる結果が得られた。

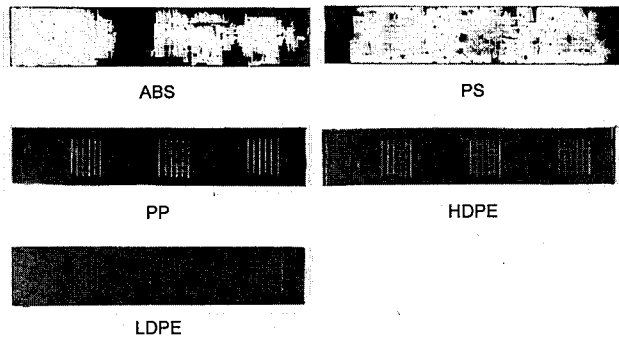


図2 密着性試験後の試料の概観

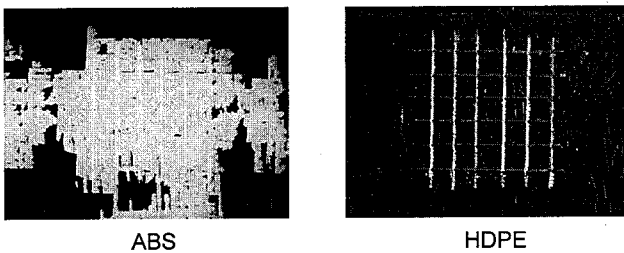


図3 密着性試験後の試料（クロスカット部拡大）

DLC 膜は、薄層で、高い硬度と耐摩耗性を有するが、DLC 膜内に sp^2 (グラファイト構造) に対して sp^3 結合 (ダイヤモンド構造) が多く含まれると、膜内での凝集力が強いことにより応力を受けた場合に基材との界面で破壊する、いわゆる、界面破壊により DLC 膜が剥離する傾向がある。そのため、DLC 膜とその接する基材との間に両者に親和性のある中間層を設けることが一般的に行われている。今回の DLC 膜の生成にはこれと同様の中間層を設けていたため、密着性試験で生じた剥離が、基材、中間層あるいは DLC 膜のどの部分で発生しているのかを確認する必要がある。前述の通り DLC 膜は黒色であることから、膜が剥離した部分は基材の色が露出するために剥離した部分は目視でも観察できる。しかし、剥離した部分に中間層が残っているかどうかについては目視では識別できないため、顕微鏡を用いて拡大観察した。

図4に、ABS 試験片の密着性試験後の剥離部分の表面画像を示す。画像 a 及び画像 b は顕微鏡による観察画像を明暗強調処理して見やすくした処理画像である。この画像から、DLC 膜が残っている黒色部分の他に薄褐色部とより基材に近い白色部の2種類が観察できた。そこで、DLC 膜が剥離した痕の薄褐色部と白色部に中間層を構成する Si が含まれるかを確認するため、(株)日立製作所製 S2380-N 型 走査電子顕微鏡 (株)堀場製作所製 EMAX7000 型エネルギー分散型 X 線スペクトロメータ (EDS) を

用いて元素マッピングを行った。図4の画像 c は電子顕微鏡像であり、画像 d は EDS による Si のマッピング像である。いずれも画像 b の顕微鏡画像に対応した箇所のものである。画像 c の電子顕微鏡像でも顕微鏡像で見られた3種類のそれぞれに対応した部分が確認できた。画像 d で明るく表示されている部分が Si を含む部分である。画像 b と画像 d を比較すると画像 b の黒い部分と薄褐色に見える部分に Si が分布していることが分かる。さらにこの3種類の色の部分を個別に EDS により分析したところ、画像 b で黒色部と褐色部は同程度の Si が含まれており、白色部には Si が含まれていないことが確認された。以上の結果から、顕微鏡像における白色部は DLC 膜と中間層の両方が剥離した痕とみられ、一方、薄褐色部は DLC 膜のみが剥離しその直下の中間層は素材表面に残留した痕と見られる。この場合の剥離は、素材表面と中間層の界面で生じたのではなく、中間層と DLC 膜の界面で生じたものと考えられる。そして、この白色部の占める面積は薄褐色部の面積に比べてわずかであることから、大部分の剥離は中間層と DLC 膜の界面で生じたと推察できる。

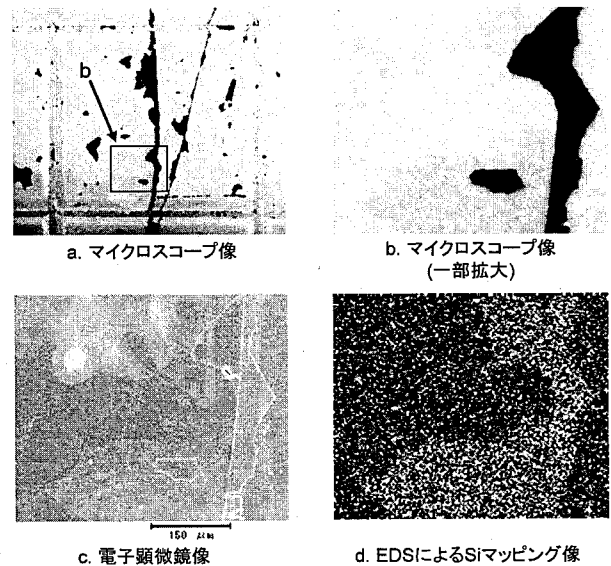


図4 DLC 膜剥離部の表面画像

今回成膜した DLC 被覆プラスチック素材には、「基材-中間層」、「中間層-DLC」の2箇所の界面があり、これに密着性試験でテープを貼り付けるとさらに「DLC-テープ」が加わる。試験後の剥離状況から PP、HDPE 及び LDPE の場合では3箇所の界面のうちの「DLC-テープ」が最も密着性が低く、それに対し ABS 及び PS の場合では「中間層-DLC」が最も低いことが明らかとなった。言い換えると PP、HDPE 及び LDPE の場合では「中間層-DLC」よりも「DLC-テープ」が低く、また ABS 及び PS の場合ではそれが逆転し、

「DLC-テープ」よりも「中間層-DLC」が低かったと言える。つまり、プラスチック素材によって基材との界面ではない、別の界面の密着性が異なることがわかった。

DLC 膜の処理は同一バッチで行っているため、いずれの試料においても中間層及び DLC 膜は同一組成のものが生成されていると考えられる。このため密着性試験前の予測では、「中間層-DLC」及び「DLC-テープ」の付着力は基材の種類によって変わるものではなく、「基材-中間層」の付着力のみが基材の種類の影響により変化すると考えられた。しかし、本実験結果から、「中間層-DLC」または「DLC-テープ」の付着力、あるいはその両方が基材の種類によって異なることが判明した。この原因としては、素材の表面性状が大きく関与しているものと考えられる³⁾。

前述の通り、成膜前後の表面粗さにほとんど違いがないことから、中間層の表面粗さも成膜前や成膜後と同様の粗さであることが推察される。このため、表面粗さの大きい LDPE と HDPE は中間層表面の表面粗さも他の素材に比べて大きく、中間層と DLC 膜の接触面積が大きくなり、密着性もより高いものであったと考えられる。

一方、テープと DLC 膜の間での付着力についても、表面粗さの違いが影響すると考えられる。表面粗さの大きい素材に対しては、テープの粘着剤が表面形状に追従できずに付着面積が小さくなり、その結果としてテープと DLC 膜の間の付着力が弱かったことも一因であると考えられた。

4. 結言

プラズマイオン注入・成膜装置によって ABS, PS, PP, HDPE 及び LDPE の 5 種類のプラスチック素材に DLC 膜を成膜し、クロスカット法による密着性試験によりその密着性を比較検討した。その結果、以下の知見を得た。

- 1) ABS 及び PS の密着性は他の素材に比べて低く、評価面の大部分で剥離が発生した。
- 2) EDS による分析結果から、剥離は DLC 膜と中間層との界面で生じたと考えられた。
- 3) 素材の種類による密着性の差異の原因の一つとして、基材の表面粗さが影響すると考えられた。

なお、実際の付着機構については、表面粗さ以外にも複数の要因が関与していると考えられる。素材の表面性状という点でも微視的に見たときには分子構造の違いが影響するであろうし、プラズマ化したイオンを引き付ける電気的特性、密度や硬さ、熱膨張率の違い、あるいは表面自由エネルギーなどさまざまな要因が挙げられる。付着機構という点で言えばプラスチックの塗膜の場合を例にとると、膜特性、界面特性、塗液特性、塗膜組成及び塗膜形成過程の 5 つの因子があると言われている⁴⁾。

プラスチック素材に対する DLC 膜の密着性を改善するためには、その付着機構を明らかにしていく必要があり、プラスチック素材ごとに密着性の良い最適の条件を見出し、その上で機能性を追及することが課題である。

なお、本研究で使用したプラズマコーティング装置(DLCコーティング装置)は、財団法人 JKA の「機械工業振興補助事業」により導入、設置した。



参考文献

- 1) 上田 敦士, 山越 英男, 後藤 征司, 浅原 裕司, 白倉 昌; PET ボトル DLC(ダイヤモンド・ライク・カーボン)バリア膜の高速・高バリア成膜技術, 日本機械学会誌, No.1050, p16 (2006)
- 2) J.R.Conrad, J.L.Radtke, R.A.Dod, F.J.Worzaro and N.C.Tran; J.Appl.phys., **62**, 4591 (1987)
- 3) 基 昭夫, 片岡征二, 森河和雄; 塑性加工用金型を対象とした DLC 膜の密着性評価法, 東京都立産業技術研究所研究報告, 第 6 号, (2003)
- 4) 山本陽一郎; プラスチック素材への付着機構に関する研究, 塗料の研究, No143, p8 (2005)