

無潤滑加工を目指した切削工具用 DLC 膜の開発 (第 1 報)

~ DLC 膜の耐熱性に及ぼす Si の添加効果 ~

浅野誠^{*1)}、三木靖浩^{*2)}、谷口正^{*1)}、松岡敬^{*3)}、平山朋子^{*3)}、中井貴美子^{*4)}

Development of DLC Film for Cutting Tools with the Aim of Dry Cutting

~ The Supplemental Effect of Si of DLC Film on The Heat Resistance. ~

ASANO Makoto^{*1)}, MIKI Yasuhiro^{*2)}, TANIGUCHI Tadashi^{*1)},
MATSUOKA Takashi^{*3)}, HIRAYAMA Tomoko^{*3)} and NAKAI Kimiko^{*4)}

For the purpose of heat resistant improvement of the Diamond-like carbon (DLC) film which added silicon using plasma based ion implantation equipment. And we examined microstructure and heat resistance of the DLC film that the effect of silicon addition. As a result, the oxidation resistance of DLC film improved as increased the addition silicon amount. On the other hand, the welding proof for aluminum remarkably lowered by adding the silicon. These phenomena seemed to originate for the existence of added silicon in the DLC film as compound like Si-O-C.

1. 緒言

環境影響や省資源、コスト低減の観点から機械加工液（切削液）を全く使用しない無潤滑加工（ドライ加工）が可能な切削工具の開発、実用化が望まれている。特に、アルミニウム合金は、強度対質量比が高いことから車両部材や構造部材として大量に使用されている。その一方、低融点でかつ延性が大きいため切削工具の切刃部に凝着しやすいことから無潤滑加工が困難な材料でもある。近年、この問題に対応した凝着摩耗の抑制に有効な低摩擦係数でかつ高硬度の性質を有する非晶質炭素系皮膜（主として Diamond-like carbon : DLC）が開発され、非鉄金属切削工具の被覆材として製品化された。ところが、DLC 被覆工具は切削初期の切削性能は優れているものの持続性が乏しいことから広く普及するには至っていない。この耐久性の低さは DLC の耐熱性の低さ、即ち、切削加工時に発生する切削熱に対して耐大気酸化損耗性と被削材に対する耐溶着性が十分でないことによる。これは、DLC の構成元素が炭素（C）と成膜プロセスに由来する水素（H）であること、および非晶質または低い結晶性に起因する。しかしその一方、これら DLC の微細構造を制御することにより切削熱による炭素および水素の離脱や被削材との反応を抑制できる可能性がある。

そこで、本研究ではプラズマイオン注入・成膜装置を使用してシリコン（Si）を添加した DLC を成膜し、微細構造に及ぼす Si 添加の影響について調査した。さらに、耐

酸化性とアルミニウムに対する耐溶着性に及ぼす添加効果についても検討した。

2. 実験方法

2.1 成膜処理

DLC 膜の成膜には、プラズマイオン注入・成膜装置（株式会社栗田製作所製、PEKURIS-NA 型、以下 PBIID 装置と呼称）を使用した。この PBIID 技術は、プラズマの場に置いた試料に負の高電圧パルスを加え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ンを加速して注入と成膜を行う方法である¹⁾。本装置の概略図を Fig.1 に示す。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）およ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（650×L450mm）、真空排気装置（ロータリポンプ、メカニカルブースタおよび複合ターボ分子ポンプ）、ガス導入装置および原料加熱気化装置から構成されている。DLC の主原料には、アセチレン（C₂H₂）を用いた。また、皮膜中に添加する Si の原料にはヘキサメチルジシロキサン（C₆H₁₈OSi₂、以下 HMDSO と呼称）を用いた。成膜プロセスは、まず、アルゴン（Ar）と H との混合プラズマで基板表面のクリーニングを行った後、基板表面の硬化を目的として窒素（N）プラズマにより N イオンを注入した。次いで、皮膜と基板との密着性の向上

^{*1)} 機械・情報・電子技術チーム ^{*2)} 繊維・高分子技術チーム ^{*3)} 同志社大学大学院工学研究科
^{*4)} 同志社大学大学院工学研究科機械工学専攻

を目的として HMDSO のプラズマにより Si の中間層を形成した後、 C_2H_2 単独あるいは HMDSO との混合ガスのプラズマにより DLC 膜を被覆した。DLC 成膜時の原料ガスの全流量を 70sccm とし、 C_2H_2 と HMDSO それぞれの割合（単位 sccm）を 70 : 0 ~ 35 : 35 に調整して Si 添加量が異なる DLC を成膜した。成膜時のプラズマ発生条件は、いずれの試料でも RF パルス幅 30 μ s、RF 出力 500W、繰り返し周波数 4kHz およびバイアスパルス電圧 -20kV とした。膜厚は、約 2.5 μ m（約 0.25 μ m の Si 中間層を含む）となるよう成膜時間で調整した。主な成膜条件を Table 1 に示した。なお、被覆基材は皮膜の評価内容に応じて超硬合金（JIS K10 相当）、シリコンウエハーおよび SUS304 材を使用した。

Fig.1 Schematic illustration of the apparatus for PBIID

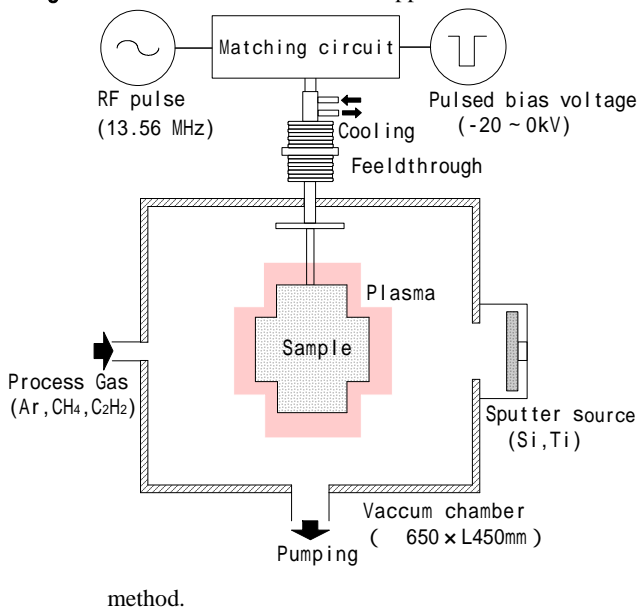


Table 1 Deposition condition of DLC coating.

	Step1	Step2	Step3	Step4
Gas	Ar/H	N ₂	H ₂ /HMDSO	C ₂ H ₂ /HMDSO
Flow late(sccm)	12/24	40	20/4	70-35/0-35
Time(ks)	1.8	3.6	1.8	6-17.4
Gas pressure(Pa)	0.5	0.5	0.5	1.0
Bias voltage(kV)	-10	-15	-20	-5
RF (kHz)	3	2	1	4

2.2 DLC 膜の評価

2.2.1 膜厚、組成、微細組織および構造観察

膜厚の測定は、表面形状測定装置（株アルバック製、Dektak-6M 型）を使用した。膜厚測定用の基材には表面粗さの影響を回避するために検鏡面加工された市販のシリコンウエハー（Si（100））を被覆基材として用い、その

一部をマスキングして成膜処理することで同一試料上に基材表面部と皮膜表面部とを設け、その段差の寸法測定値を膜厚とした。皮膜の断面組織は、走査型電子顕微鏡（株キーエンス製、VE-8800 型、以下 SEM と呼称）を使用し、ウエハー上に成膜した皮膜の破断面を観察した。

皮膜の組成は、蛍光 X 線分析装置（株島津製作所製、XRF-1700 型、以下 XRF と呼称）を使用して、バックグラウンド・ファンダメンタルパラメータ法により C、酸素（O）および Si の推定定量値を求めた。測定条件は、管電圧 40kV、管電流 75mA、分析領域は 30mm とした。また、組成分析用の基板には SUS304 を用いた。なお、本装置では膜中に含有していると考えられる H は分析できない。

皮膜の構造は、超硬合金製基板上に被覆した皮膜をラマン分光法および X 線光電子分光法により評価した。ラマン分光測定には、レーザラマン分光測定装置（JASCO 社製、MRS-2100 型）を使用し、後方散乱法によりラマンスペクトルを測定した。測定条件は、レーザ出力 1mW（波長 532nm）、測定時間 10s、積算回数 5 回、波数範囲 900 ~ 1900 cm^{-1} とした。一方、皮膜に添加した Si の結合状態は、X 線光電子分光分析装置（株島津製作所製、ESCA-3300 型、以下 XPS と呼称）を使用し、励起源をマグネシウムとし、励起エネルギーを 1253.6eV として Si の状態分析を行った。

2.2.2 耐熱性の評価

皮膜の耐熱性は、耐酸化性（耐酸化損耗性）およびアルミニウムに対する耐溶着性について評価した。まず耐酸化性は、昇温電気炉（株モトヤマ社製、SH-2025D 型）を使用して DLC 被覆超硬合金製試験片を大気雰囲気中、昇温速度 0.17°C/s、処理温度 300、400、500 および 600°C、保持時間 3.6ks の条件で加熱処理した後、XRF による皮膜の C の X 線強度値の測定と SEM による皮膜の断面観察とから酸化損耗量を評価した。

一方、耐溶着性は、アルミニウム片（3mm x 0.5¹ mm）を乗せた DLC 被覆超硬合金製試験片を、燃焼合成炉（光洋サーモシステム株社製、GR6156-15V-S 型）を使用して、窒素雰囲気中、昇温速度 0.17°C/s、処理温度 730°C、保持時間 1.8ks の条件で加熱処理した後、基材表面のアルミニウム片との接触部分についてエネルギー分散型分析装置付電子顕微鏡（株日立ハイテクノロジーズ S-2380N 型）を使用してアルミニウム（Al）の付着の有無を元素マッピングで観察することにより評価した。

3. 結果及び考察

3.1 皮膜組成

本プロセスで成膜した皮膜の構成元素は、使用した原料ガス（ C_2H_2 および HMDSO）の成分から、C、Si、O および H であると考えられ、その構成比率は原料ガスの混合

比により変化する。そこで、H を除く C、Si および O について XRF を使用して各元素の推定定量値を求めた。その結果を Fig.2 に示した。膜中の Si 含有量は、 C_2H_2 と HMDSO ガスの混合比により変化し、HMDSO ガスの増量に伴って増加する傾向が認められる。また、O の含有量も Si と同様に増加する傾向が認められた。このことから、HMDSO の構成成分である Si と O は、成膜プロセス中に同時に皮膜に取り込まれると考えられる。また、Si および O の含有量は、共に HMDSO の増量に伴って 10sccm 付近までは急激に増加するが、それ以上増量してもほぼ平衡状態となった。なお、一般にプラズマ CVD 法で成膜した DLC 膜には 30～50at% の H を含有していることが報告²⁾されていることから、本プロセスで成膜した皮膜にも同程度の H が含まれていると思われる。従って、H 量を考慮した実際の各元素の含有量は本測定結果よりも少ないと見積もられるが、本報告では C、Si および O の 3 元素で皮膜組成を表すこととした。

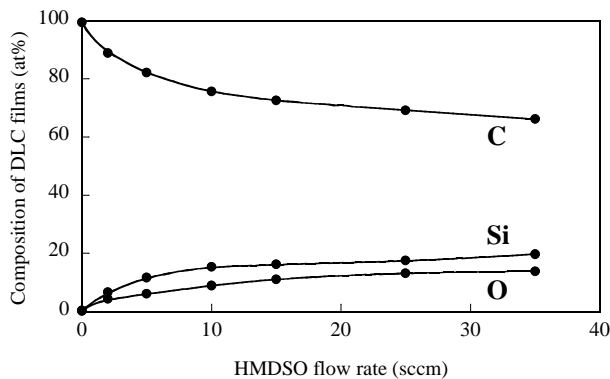


Fig.2 Relationship between HMDSO flow rate and composition of DLC films.

3.2 微細構造

ラマン分光分析により得られたラマンスペクトルを Fig.3 に示した。Si 無添加皮膜の場合、約 $900\sim 1750\text{cm}^{-1}$ までの広がりを持つ典型的な DLC 膜のスペクトルを示している。一方、Si を添加することによって、皮膜のラマンスペクトルパターンは変化し、ラマンスペクトルは約 1500cm^{-1} 付近をピークとするスペクトルパターンに移行することが認められた。なお、皮膜中の Si 含有量の増加に伴い、スペクトルの半価幅は減少し、ラマンスペクトルのピーク位置もわずかながら低波数側にシフトする傾向が認められた。

一般に、DLC のラマンスペクトルはグラファイト構造を示す波数 1530cm^{-1} 付近の G-バンド (Graphite-band) とアモルファス構造を示す 1380cm^{-1} 付近の D-バンド (Disorder-band) の 2 つのピークにより波形が構成されることが知られている³⁾。そこで、皮膜中の Si 含有量が 0at%、12at% および 20at% のラマンスペクトルについてガウス関

数およびローレンツ関数による波形分離を行った。その結果を Fig.4 に示した。Si 無添加皮膜は 1530cm^{-1} 付近を中心としたピーク (G-バンド) と 1380cm^{-1} にブロードなピーク (D-バンド) に分離することができた。これは以前に報告⁴⁾されている DLC 膜の典型的な波形と一致する。一方、Si 含有量の増加に伴い、 1500cm^{-1} 付近をピークとするラマンスペクトルの強度が増加していることがわかる。B.Oral 等の研究によると、この 1500cm^{-1} を中心とするピークはアモルファスカーボン中の sp^3 結合の C に帰属する T-バンドと呼ばれ、 sp^3 結合の量に関係している⁵⁾と報告されている。このことから、Si 添加量の増加に伴い、DLC 膜中の sp^3 結合の C 量も増加すると考えられる。

Fig.5 に、Si を 16at% 含有する皮膜中の Si_{2p} の XPS スペクトルを示した。皮膜中の Si の結合エネルギーは Si-O 結合の 103.6eV から僅かに高エネルギー側にシフトした値を示すことが分かった。このことから、HMDSO を原料として添加した Si は、同じく HMDSO の含有成分である O と主原料である C_2H_2 中の C と結合して Si-O-C 系化合物を形成していると思われる。

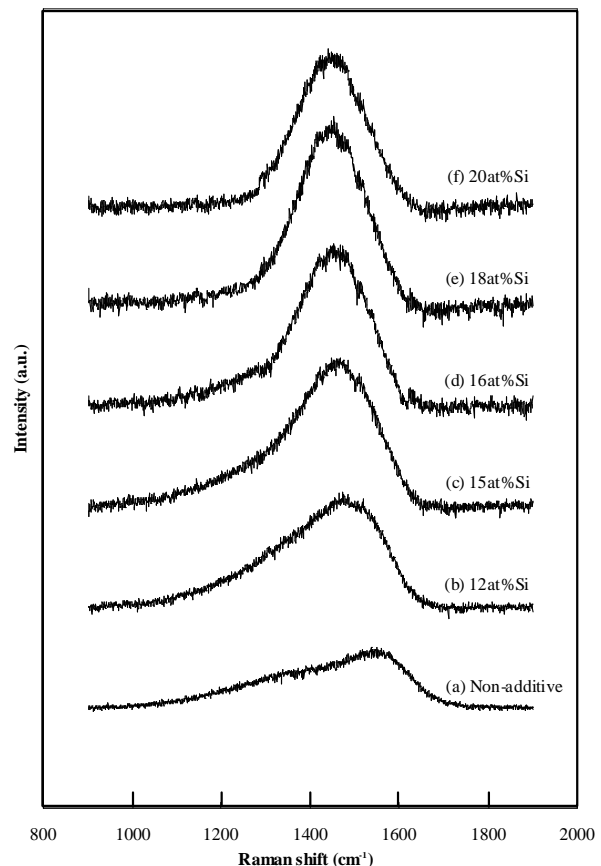
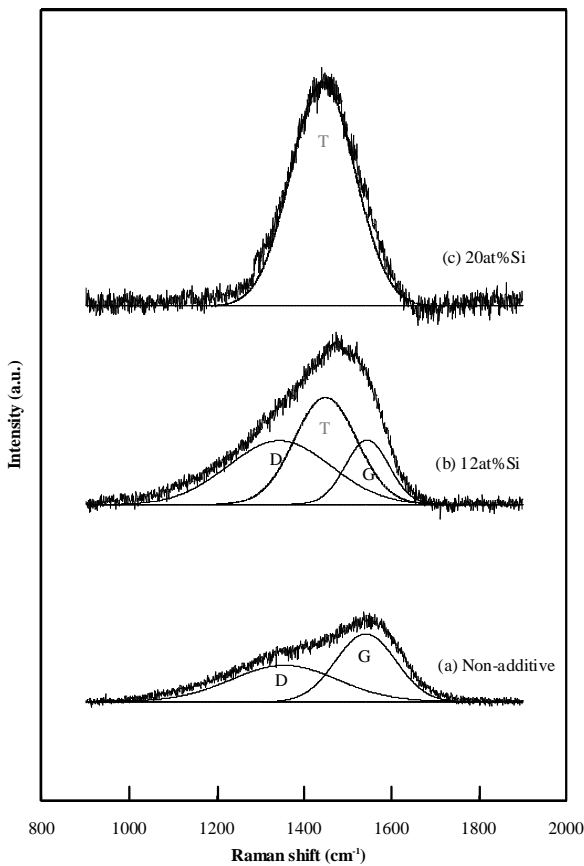


Fig.3 Raman spectrum of DLC films contains (a)0at%Si, (b)12at%Si,(c)15at%Si, (d)16at%Si, (e)18at%Si and (f)20at%Si.

Fig.4 Typical Raman spectrum of Gaussian fit of (a) the 2



peaks assigned as D-band and G-band,(b) the 3 peaks assigned as D,G.and T-band and (c) the single peak assigned as T-band.

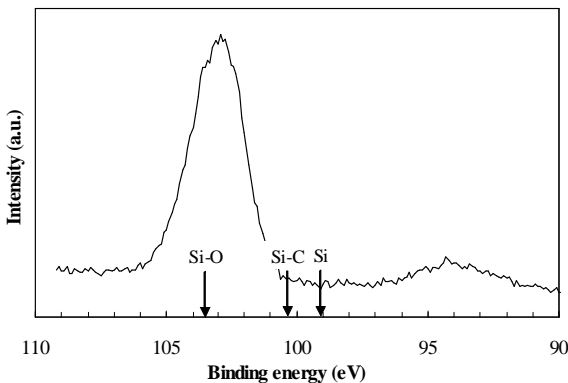


Fig.5 Si_{2p} spectrum of a 16at%Si DLC film.

3.3 DLC膜の耐熱性に及ぼすSiの添加効果

3.3.1 耐酸化性

Fig.6 に加熱処理後の Si 無添加皮膜の断面 SEM 写真を示した。また Fig.7 に、加熱処理温度の上昇に伴う膜厚の変化を示した。Si 無添加の場合、300°C の加熱処理では膜厚に顕著な変化は認められないが、400°C 以上で加熱処理により皮膜はほとんど消滅した。このことから、Si 無添加皮膜の耐酸化性温度は 300 ~ 400°C と推測できる。

Fig.8 ~ Fig.10 に XRF で測定した DLC 膜中の C、Si およ

び O の X 線強度と加熱処理温度との関係を示した。なお、この図では加熱処理を施していない DLC 膜中の各元素の X 線強度を 100 とした場合の加熱処理温度に伴う X 線強度の変化を示している。先ず Fig.8 から、Si 無添加の場合には 400°C 以上の加熱処理によって皮膜中の C の X 線強度は著しく低下することがわかる。これは大気中での加熱処理によって皮膜中の C が酸化し、ガスとなって皮膜中から離脱したためと考えられる。

ところで、Fig.8 の加熱処理温度の上昇に伴う X 線強度の変化は、Fig.7 に示した皮膜の膜厚の変化とほぼ一致していた。このことから、C の X 線強度と膜厚の間には相関関係があると言える。そこで、皮膜中の C の X 線強度と Si 含有量との関係について観察すると、Fig.8 に示した結果から加熱温度の上昇に伴う C の X 線強度の低下は皮膜中の Si 含有量の増加に伴って著しく抑制される傾向のあることが分かる。即ち、Si の添加が皮膜の耐酸化損耗性の向上に対して顕著な効果があることを示しており、その効果は添加量の増加に伴い向上する傾向が認められる。一方、Si の X 線強度は Fig.9 から分かるように、加熱処理温度が上昇してもその X 線強度にはほとんど変化が認められない。このことから、添加した Si は加熱処理しても皮膜から離脱することなく膜中に留まると考えられる。

また、Fig.10 からは、加熱処理温度の上昇に伴って O の X 線強度も上昇する傾向が認められる。これは、大気雰囲気中の O と皮膜の構成元素とが結合して膜中に取り込まれたためと考えられる。ただし、皮膜の主成分である C と結合すれば、酸化反応により CO₂ となって皮膜から離脱するために膜中には残留しないと考えられる。よって、これらの結果から Si の添加による DLC 膜の耐酸化性の向上機構と Si および O の X 線強度の変化の原因を推察すると、まず耐酸化性の向上については、HMDSO を原料と用いることにより膜中で Si-O-C 系化合物を形成し、Si 添加量に応じた所定の温度まで直接的な C の酸化反応を抑制できると考えられる。しかし、さらに熱処理温度が高くなると、Si-O-C 結合の C の一部は酸化され O と置換するために O の X 線強度が増加し、C のそれは低下するものと思われる。また、前述した Si の X 線強度には加熱温度依存性がほとんど認められない原因については、Si-O 結合を通して C と強固に結合しているものの酸化により膜から離脱するのは気体化合物となる C のみであるためと考えられる。

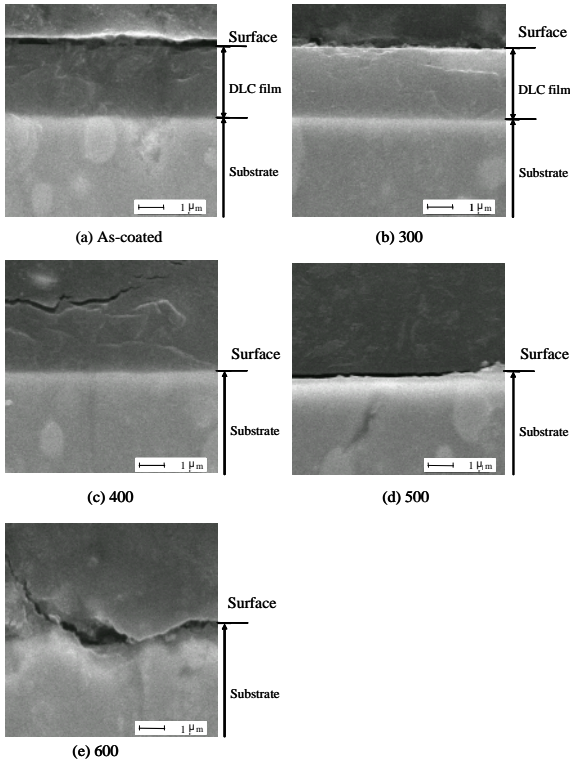


Fig.6 SEM micrographs of a cross section of DLC films . (a)as-coated, heat-treated in air at (b)300 °C , (c)400 °C , (d)500 °C and (e)600 °C for 3.6ks.

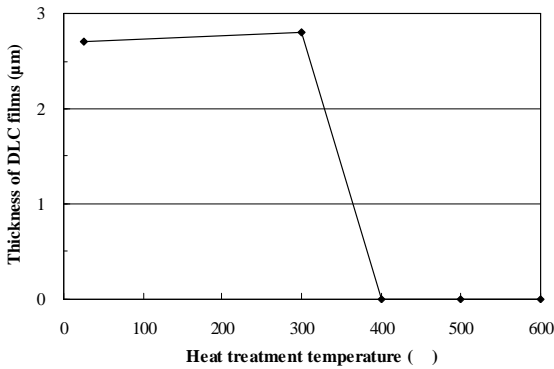


Fig.7 Thickness of additive-free DLC films as a function of heat treatment temperature.

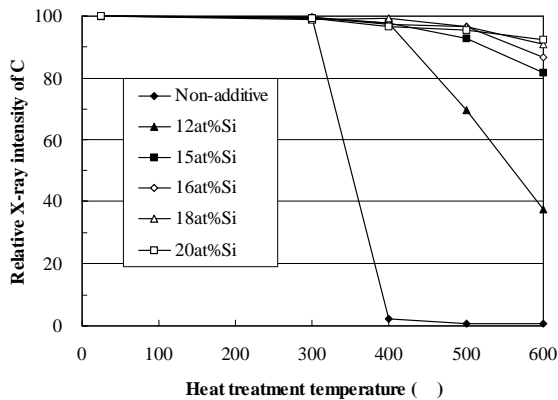


Fig.8 Relative X-ray intensity of C in DLC film as a function of heat treatment temperature.

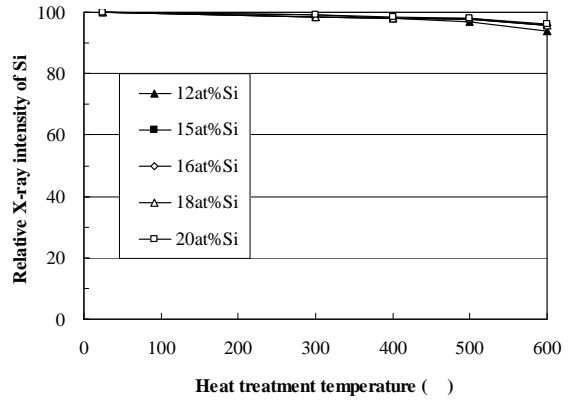


Fig.9 Relative X-ray intensity of Si in DLC film as a function of heat treatment temperature.

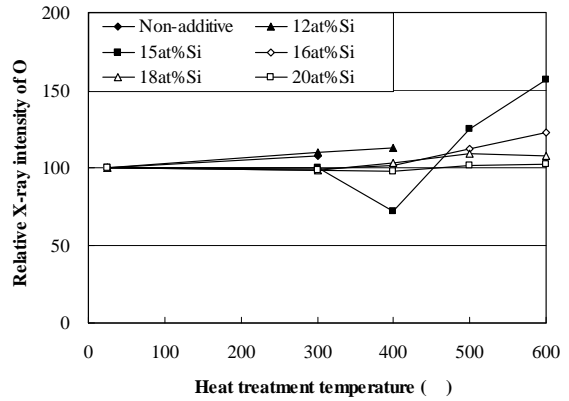


Fig.10 Relative X-ray intensity of O in DLC film as a function of heat treatment temperature.

3.3.2 耐溶着性

Fig.11 に、溶着評価試験前後の試験片の外観を示した。アルミニウム片と DLC 膜とが溶着すると、アルミニウム片に DLC 膜が強固に固着し、その薄片を強制的に剥がすことによって DLC 膜は基材表面から剥離した様子が観察される。この剥離痕の EDS 元素マッピング図を Fig.12 に示した。被覆基材である超硬合金では溶着したアルミニウムの分布が観察されるのに対し、DLC 被覆基材では僅かな溶着痕しか観察されない。しかし、DLC 中に Si を添加するとアルミニウムと皮膜とが強固に溶着し、密着強度の低い基材から剥離することが分かった。この結果から、DLC 膜への Si の添加はアルミニウムに対する耐溶着性を著しく低下させるといえる。この原因は、膜中で Si-O-C として存在している Si と Al との反応性に起因すると考えられた。

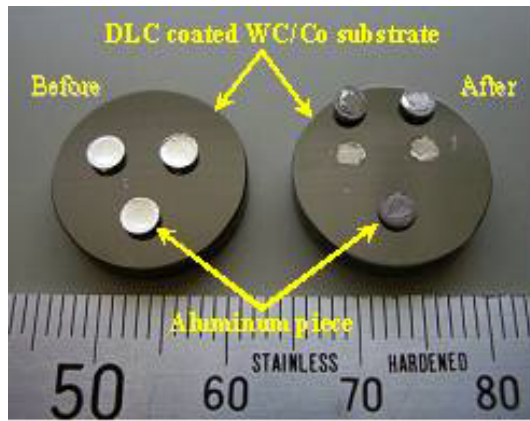


Fig.11 Photograph of DLC coated specimen for welding proof.

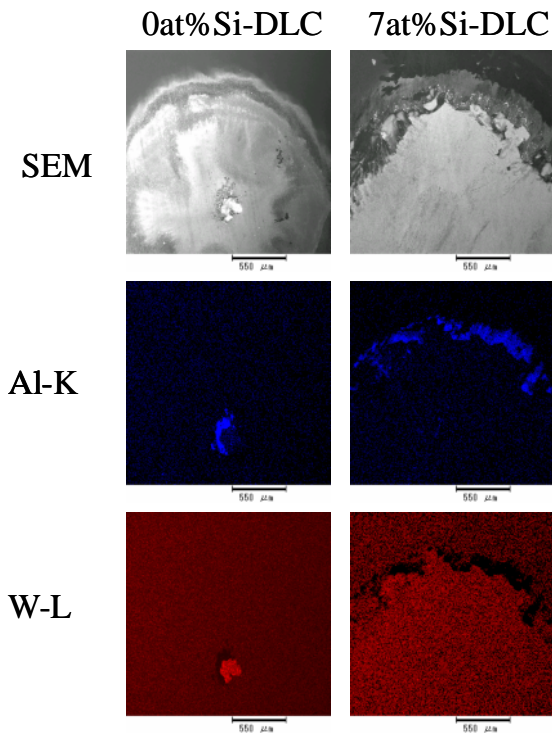


Fig.12 SEM photographs and EDS maps of DLC coated specimen after welding proof for aluminum test.

4. 結言

アセチレンとヘキサメチルジシロキサン (HMDSO) とを原料としてプラズマイオン注入・成膜装置により Si 添加 DLC 膜を成膜し、皮膜の微細構造と耐熱性に及ぼす Si 添加量の影響について検討した。その結果、以下の知見が得られた。

(1) DLC 成膜プロセスにおける C_2H_2 に対する HMDSO ガスの流量比の増加に伴い、皮膜中の Si および O の含有量は増加する傾向が認められた。

(2) Si 無添加 DLC 膜のラマンスペクトルは D、G-バンドから構成される典型的な DLC 膜の波形とよく一致した。一方、Si を添加した DLC 膜のラマンスペクトルは 1500cm^{-1} 付近をピークとする T-バンドのスペクトルが現れた。これは、Si 添加により DLC 膜中の sp^3 結合した C の量が増加したためと考えられた。

(3) X 線光電子分光分析装置を使用して皮膜に添加した Si の状態分析を行った結果、皮膜中では Si-O-C 系化合物を形成している可能性が示唆された。

(4) DLC 膜の耐酸化性は、Si を添加することにより著しく向上することが分かった。

(5) 一方、DLC 膜のアルミニウムに対する耐溶着性は、Si の添加により著しく低下することが明らかとなった。

なお、本研究において DLC の成膜に使用した装置は、競輪収益の一部を財源とした、日本自転車振興会「機械工業振興補助事業」の補助金助成により設置したものである。

KEIRIN 00

参考文献

- 1) J.R.Conrad, J.L.Radtke, R.A.Dod, F.J.Worzaro and N.C.Tran; J.Appl.Phys., **62**, 4591 (1987)
- 2) 鈴木秀人; 事例で学ぶ DLC 成膜技術, 日刊工業新 (2003)
- 3) 斎藤秀俊; DLC 膜ハンドブック, 株式会社エヌ・ティー・エス (2006)
- 4) 出水敬, 曾根匠, 足立和俊, 横山雄二郎; 表面技術, **48**, 87-88 (1997)
- 5) B.Oral, K.H.Ernst, C.J.Schmutz; *Diamond Films and Technology*, **5** (1996)