

(論文)

# 摺動部品向けDLC膜の機械特性および摺動特性評価

## Mechanical and Tribological Properties of DLC Films for Sliding Parts



伊藤弘高<sup>\*1</sup> (博士(工学)) 山本兼司<sup>\*1</sup> (博士(工学))  
Dr. Hiroataka ITO Dr. Kenji YAMAMOTO

Diamond-like carbon (DLC) film has the advantage of having both low friction and low wear, and in recent years it has been applied to various sliding parts, such as parts for internal-combustion automotive engines. This paper presents a study on the mechanical characteristics and sliding properties of a DLC film deposited by unbalanced magnetron sputtering (UBMS) equipment. It was clarified that the UBMS equipment can control the amount of hydrogen in a DLC film and as a consequence the mechanical properties of the DLC film can be changed. Furthermore, sliding tests using oil lubrication clarified that controlling the amount of hydrogen in DLC and the choice of additives in the oil are critical to achieving both low friction and low wear at the same time.

まえがき＝ダイヤモンドライクカーボン（以下、DLCという）膜は、低摩擦と低摩耗を両立する材料として注目されており、近年、省エネルギー化の観点から自動車分野での適用が進んでいる。例えば、自動車エンジン部品であるバルブリフタ<sup>1)</sup>、ピストンリング<sup>2)</sup>、ディーゼルエンジンコモンレール用インジェクタ<sup>3)</sup>、および電磁クラッチ板<sup>4)</sup>などへの適用が挙げられる。エンジンオイル中で使用される場合には、DLC膜の特性のみにとどまらず、エンジンオイルとの相性の問題もあることが指摘されている<sup>1)</sup>。今後は自動車分野のみならず、機械部品全般やエレクトロニクス分野など多方面への適用が期待されている。

DLC成膜装置として当社では、アンバランスドマグネトロンスパッタ（以下、UBMSという）装置をラインナップしている。本稿では、UBMS装置で種々の成膜条件で成膜されたDLC膜の構造や機械特性を検討するとともに、得られたDLC膜の摺動（しゅうどう）特性についても検討した。

DLC膜の分類は、水素含有量と $sp^2$ 結合- $sp^3$ 結合比率からなる3元状態図で表される（図1）<sup>5)</sup>。水素非含有のものは、水素フリーDLC膜あるいはアモルファスカarbon（ $a-C$ ）と呼ばれ、なかでもダイヤモンドの結晶構造である正四面体（テトラヘドラル）構造を形成する $sp^3$ 結合の比率が高いものをテトラヘドラルアモルファスカarbon（ $ta-C$ ）と表現される。水素を含有したものは、水素化アモルファスカarbon（ $a-C:H$ ）や水素化テトラヘドラルアモルファスカarbon（ $ta-C:H$ ）と区別される。一般的には、 $a-C$ 、 $a-C:H$ 、 $ta-C$ 、 $ta-C:H$ を総称してDLCと呼ぶことが多い。さらに、水素と炭素以外の成分を導入することで膜特性を制御でき、各種金属<sup>6)</sup>やSi<sup>4)</sup>、あるいは窒素<sup>7)</sup>を含有させたものも広義

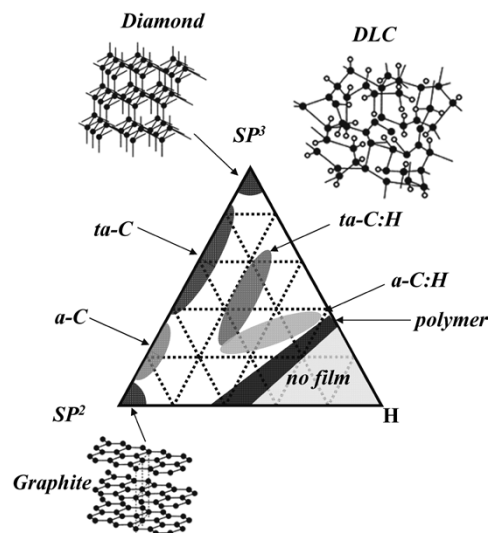


図1 DLCの3元状態図と構造模式図  
Fig. 1 Ternary diagram of DLC and schematic images of DLC structure

のDLC膜であるが、図1の分類に炭素と水素以外の元素を添加させた膜まで含めることはできない。

本稿で扱うUBMS法は、図1で示される $a-C$ 、 $a-C:H$ と呼ばれる領域のDLC膜を主に成膜できる。以下ではUBMS法で成膜できるDLC膜の特長および摺動特性について検討を行った。

### 1. 試験方法

UBMS法で成膜条件を種々変化したDLC膜を用い、自動車エンジン部品を想定した潤滑油中の摺動試験を実施した。この摺動試験によって、DLCの成膜条件と機械特性の関係に加え、DLC膜の膜中水素含有量および潤滑油に含まれる添加剤が摺動特性に及ぼす影響を調べることができる。

<sup>\*1</sup> 技術開発本部 材料研究所

## 1.1 成膜方法

UBMS装置の概略図を図2に示す。成膜するターゲットの背面に配置しているマグネットが形成する磁場の強度を内側と外側で非対称とし、磁場を基板側まで到達させることによってプラズマ領域を拡大している。成膜時に基板へバイアス電圧を印加することで、基板付近のプラズマからアルゴン (Ar) イオン打ち込みを行い、硬さや表面粗さなどの皮膜特性を制御できる。UBMS法の詳細については既報の文献を参照されたい<sup>9)</sup>。

本稿の成膜には当社製小型UBMS装置 (UBMS202) を使用した。ターゲットには直径6インチのカーボン (C) とクロム (Cr) を用いた。元来化学的に不活性であるDLC膜と基材との密着性を得るためには中間層の形成が重要である。例えば鉄系の基材では、Cr/WC/WC-C傾斜組成/DLC膜の構成<sup>10)</sup> とすることで、自動車エンジン部品などの摺動環境でも耐えうる基材/中間層、中間層/DLC膜の両界面の密着強度を確保できる。本稿の実験では実部品レベルの密着性は必要無いことから、より簡便な構成のCr/Cr-C傾斜組成/DLC膜の構成を採用した。

DLC成膜は、装置内に基材 (超硬製インサート, Si (100) ウエハ, SKH51製ディスク) をセットし、 $2 \times 10^{-3}$  Pa以下になるまで真空引きを行った後、基材表面の洗浄のためにアルゴン (Ar) イオンボンバードを行い、つづけて中間層を成膜した。中間層は、始めにCr層を成膜し、その後成膜時のスパッタ電力と導入ガス (ArとCH<sub>4</sub>) の導入量を制御することでCr-C傾斜組成層を成膜した。Cr/Cr-C傾斜組成の中間層を形成後に、成膜条件を変化させたDLC層を成膜した。DLC成膜時にはArとCH<sub>4</sub>ガスを導入し、全ガス圧が0.6Paとなるように調整した。DLC膜中の水素含有量はArとCH<sub>4</sub>の導入ガス流量比で制御した。

## 1.2 評価方法

成膜後のDLC膜の表面粗さは原子間力顕微鏡 (以下、AFMという) で測定した。また、硬さはナノインデントを使用してBerkovich型ダイヤモンド圧子を用いて測定し、硬さの値は澤・田中の方法<sup>11)</sup> で圧子の先端補正を行って算出した。DLC膜の構造解析はラマン分光分析、膜密度の測定はラザフォード後方散乱分析 (以下、RBSという)、水素含有量分析はRBS装置による弾性反跳散乱分析法 (以下、ERDAという) を用いた。

摺動試験は神鋼造機 (株) 製摺動試験装置 (トライボット) を用いて実施した。図3に摺動試験の模式図を示す。SKH51ディスク (φ55×5 mm) 上に各種DLC皮膜を成膜し、相手材には高炭素クロム軸受鋼 (SUJ2) 製のベーン試験片 (3.5×5.0×14mm, 先端R5mm) を2本使用した。

摺動試験は潤滑油中でベーン上にディスクを配置し、荷重を加えながらディスクを回転させた。潤滑油には基油として合成炭化水素であるポリ- $\alpha$ -オレフィン (PAO) を用いた。添加剤は、水素を含まないDLC膜との組み合わせで低摩擦係数が発現することが知られているエステル系のグリセリンモノオレート (GMO)<sup>1)</sup> に加え、今

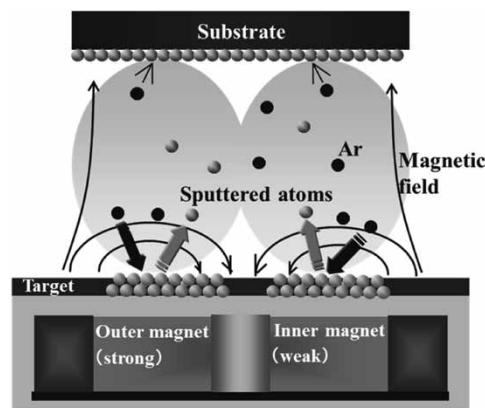


図2 UBMSの概略図<sup>8)</sup>  
Fig. 2 Schematic image of UBMS<sup>8)</sup>

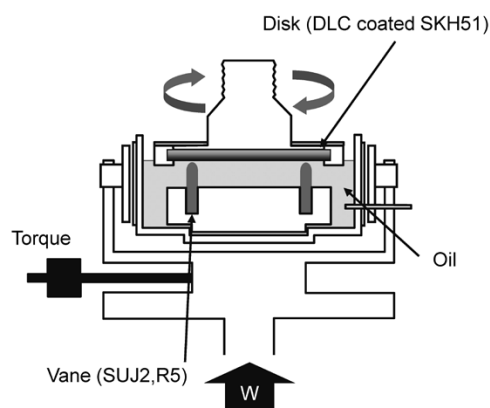


図3 摺動試験装置の概略図  
Fig. 3 Schematic image of sliding equipment

回新たにりん系添加剤としてホスファイトおよびアミンホスフェートを、それぞれ基油に対して3 wt.%添加した。試験条件は荷重500N、潤滑油温度80℃で、すべり速度0.09m/sから0.02m/sまで段階的に速度を低下させた。

摺動試験後の試験片は光学顕微鏡にて観察した。摩耗量は、摺動部の摩耗断面プロファイルを表面粗さ計によって測定することで摩耗体積を算出した。より詳細な摺動部の分析には透過型電子顕微鏡 (以下、TEMという) による摩耗部の断面観察を、組成分析はオージェ電子分光分析 (以下、AESという) を用いた。

## 2. 試験結果および考察

### 2.1 成膜条件によるDLC膜特性の変化

DLC成膜時に基材への印加バイアスを制御することにより、Arイオン打ち込みによるDLC膜の改質効果が期待される。基材印加バイアスを変化させて成膜したときのDLC膜硬さの変化を図4に示す。この図から、負バイアス電圧の増加に伴ってDLC膜の硬さが増加するが、負バイアス電圧が150Vより大きい場合には硬さは変化しなくなることが分かる。図5は、バイアス電圧が異なる条件で成膜したDLC膜の表面微細形状をAFMで観察した結果である。表面粗さ (Ra) は、負バイアス電圧が0VではRa=3.9nm, 200VではRa=0.43nmであり、負バイアス電圧の増加に伴って表面が平滑化していることが確認された。バイアス電圧の増加に伴って

DLC膜の成膜速度が低下したこと、および上記結果を勘案すると、UBMSのバイアス電圧が増加することによってArイオンエッチングによる表面の平滑化や、Arイオン打ち込み効果によるDLC膜の硬さが向上したのと考えられる。

つぎに、バイアス電圧を100Vに固定し、水素含有量を変化させたときのDLC膜の各種特性について検討した。水素含有量は、成膜時のArとCH<sub>4</sub>ガスの量比を変化させることで調整した。ERDAにより測定したDLC膜中の水素含有量とナノインデント測定から得られた硬さの変化を図6に示す。水素含有量が10at%程度のときに

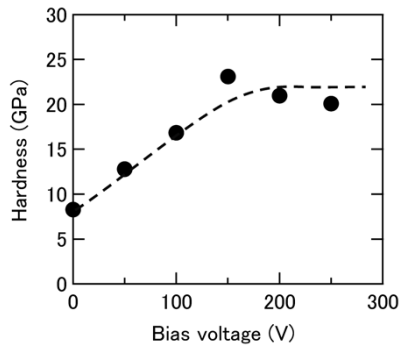


図4 基板バイアスの変化によるDLC硬さ依存性<sup>8)</sup>

Fig. 4 Relationship between DLC film hardness and bias voltage<sup>8)</sup>

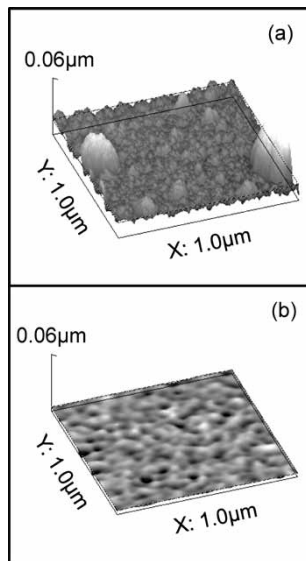


図5 基板バイアスの異なるDLC表面のAFM像 負バイアス (a) 0 V, (b) 200V<sup>8)</sup>

Fig. 5 AFM images of DLC film surface with negative bias voltage (a) 0 V, (b) 200V<sup>8)</sup>

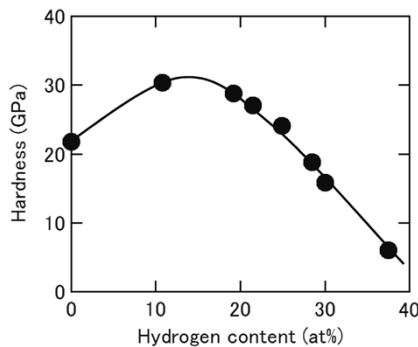


図6 DLC膜中の水素含有量による硬さの変化<sup>8)</sup>

Fig. 6 Relationship between DLC film hardness and hydrogen content<sup>8)</sup>

最大の硬さを示し、それ以上の水素含有量で硬さは直線的に低下する。

さらに、皮膜の硬さとDLC膜の構造との相関について検討した。DLC膜はアモルファス（非晶質）構造であり結晶構造をもたないことから、金属材料の構造解析で一般的なX線回折（XRD）などの手法が適用できない。このため、簡便かつ非破壊で構造解析する手法としてラマン分光分析法が一般的に用いられている。本手法は、試料に特定波長の光を照射し、得られた散乱光の波長の変化量から原子の結合状態等を推定する方法である。DLC膜では、グラファイト成分由来のG-ピーク（1560 cm<sup>-1</sup>付近）とsp<sup>2</sup>結合の無秩序性を示すD-ピーク（1360 cm<sup>-1</sup>付近）のピーク強度比やピーク位置から構造を推定できる。図7は図6で示した試験用に作製した試料のラマン分光分析結果である。いずれの試料もD-ピーク位置になだらかな肩をもつG-ピーク形状となり、典型的なDLC膜のピーク形状を示す。図7からピークフィッティングを行いD-ピーク/G-ピークの強度比およびG-ピーク位置を求めたところ、いずれの試料でもそれぞれの値に差は見られなかった。ラマン分光分析法の結果からは、構造と硬さの相関は見られなかった。

つづいて、DLC膜の密度をRBS測定から求めた。図8にDLC膜中の水素含有量と膜密度の相関を示す。図8は、図6に示した硬さと水素含有量の関係と同様の傾向を示しており、UBMS法で成膜されたDLC膜の硬さはDLC膜の密度に依存することが示唆された。

## 2.2 油中摺動特性評価

潤滑油中でDLC膜を使用する場合の摺動特性は、DLC膜の特性だけでなく、潤滑油への添加剤の種類に

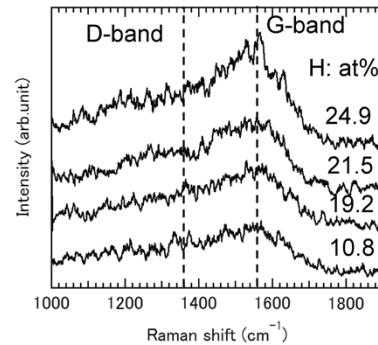


図7 水素含有量が異なるDLC膜のラマン分光分析<sup>8)</sup>

Fig. 7 Raman spectrum of DLC films with various hydrogen content<sup>8)</sup>

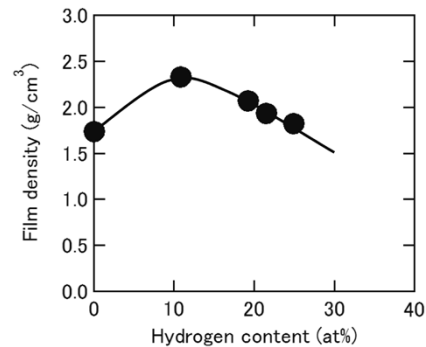


図8 DLC膜中の水素含有量による膜密度の変化<sup>8)</sup>

Fig. 8 Relationship between film density and hydrogen content in DLC film<sup>8)</sup>



よっても大きく変化する。DLC膜の特性と潤滑油の添加剤の組み合わせを摩擦係数と摩耗量の観点から検討した。また、摺動試験においては、1.2節で述べた試験装置（図3）を用いた。

図9は、最も低速（0.02m/s）で試験したときの基油（PAO）、3種の添加剤含有基油（GMO（3wt%）、ホスファイト（3wt%）、およびアミンホスフェート（3wt%））中での摩擦係数の平均値とDLC膜中の水素含有量との関係を示したものである。この結果から、基油（PAO）では10at%程度以下の水素量で0.1以下の摩擦係数を示し、それ以上の水素量では摩擦係数が増加する傾向が見られた。これに対して添加剤入り基油の場合、摩擦係数は基油単独の場合よりも低く、水素量が10～30at%の範囲であっても摩擦係数の低減効果が認められた。GMOでは水素フリーDLC膜との組み合わせによる摩擦係数の低減が知られている<sup>1)</sup>が、水素を含む皮膜でも十分に効果を発揮することが分かった。ホスファイト添加したものでは30at%程度の水素含有DLC膜でも摩擦係数の低減効果が確認され、他の添加剤に比べて多量の水素を含むDLC膜でも効果があることが分かった。

図10は、水素含有量が26at%のディスク（DLC膜）を用いた摺動試験後のDLC膜とベーンの摩耗量を示したものである。DLC膜の摩耗量は添加剤を導入することで減少しており、GMOに比べてりん酸系の方が摩耗量の低減効果が大きい。さらに、ベーンの摩耗量は、ホスファイトやアミンホスフェートでは添加剤の無い基油と同等程度であるが、GMO添加では基油より増加している。

図11は、図10で示した試料のDLC膜およびベーンそれぞれの摺動部の光学顕微鏡写真である。DLC膜表面にはホスファイト添加以外の試料で摺動痕が観察された。また、ベーンの摩耗痕観察からは、基油では摺動部に付着物が形成されているのに対し、ホスファイト添加では摺動部には付着物がわずかに確認され、非摺動部にも付着物が確認された。さらに、GMOやアミンホスフェート添加では摺動部には明確な付着物は観察されず、非摺動部に付着物が観察された。

付着物と摩擦摩耗挙動との考察を行うために、DLC膜およびベーンの摺動部の断面をTEM観察した。図11のアミンホスフェート添加で摺動試験した後のDLC膜摺動部の断面TEM像を図12に示す。左図（a）は全体像、右図（b）は最表面（摺動部）付近を拡大したものである。摺動試験後のDLC膜表面には明瞭な反応生成物は確認されず、拡大像の回折図形（右図（b））からもDLC膜のアモルファス構造が確認されるのみであった。さらに、AESによる組成分析結果からもDLC由来のカーボン成分が主であった。他の試験後のDLC膜表面についても同様の結果であり、いずれのDLC膜も摺動面に明確な反応生成物は形成されていない。

いっぽう、ベーン摺動部の断面TEM観察像を示す図13から、全ての試料において付着物が形成されていることが確認された。この付着物は摺動時に形成されたトライボフィルム（摺動中に摺動表面形成されるDLC膜、

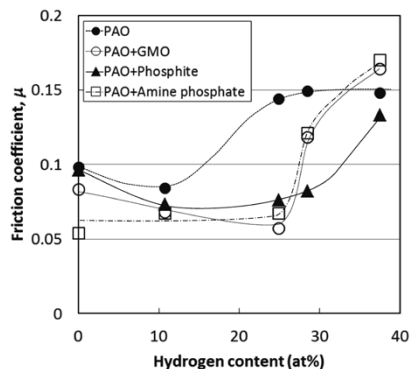


図9 DLC膜中の水素含有量と摩擦係数の変化  
Fig.9 Relationship between friction coefficients and hydrogen content in DLC films

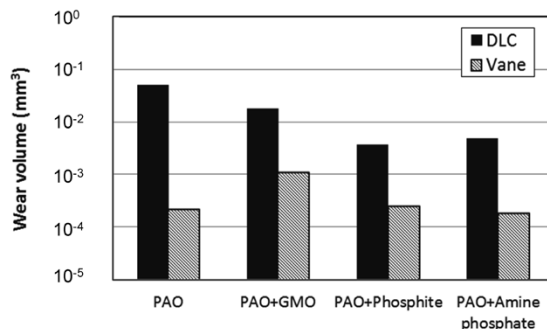


図10 摺動試験後のディスク（DLC）とベーン（SUJ2）の摩耗量  
Fig.10 Abrasion loss of DLC disk and SUJ2 vane after sliding tests

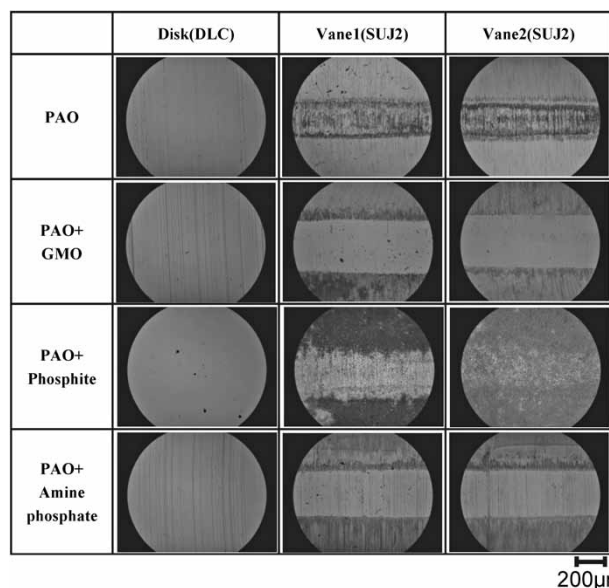


図11 摺動試験後のディスク（DLC）とベーン（SUJ2）の光学顕微鏡像  
Fig.11 Optical microscope images of DLC disk and SUJ2 vane after sliding tests

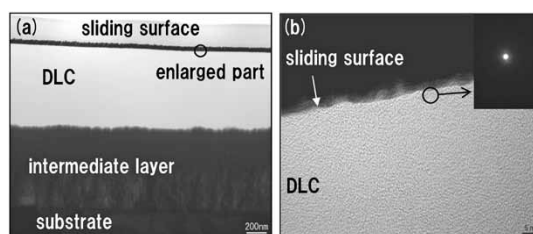


図12 アミンホスフェート添加剤油中での摺動試験後のDLC摺動部の断面TEM像  
Fig.12 Cross-sectional TEM images of DLC surface after sliding test in amine phosphate additive oil

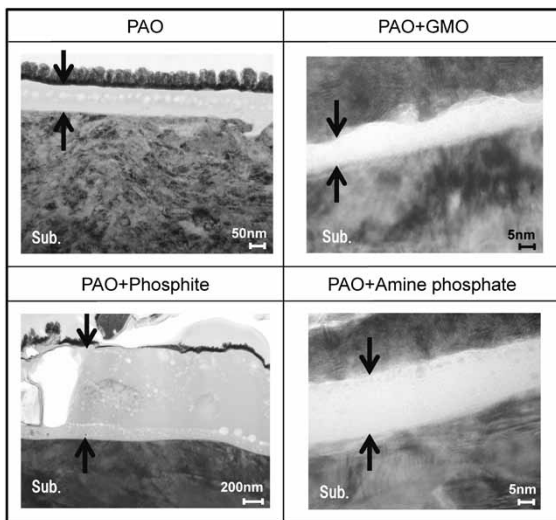


図13 摺動試験後のベーン摺動部断面のTEM像

Fig.13 Results of sliding tests in various types of lubricating oil

表1 様々な潤滑油中における摺動試験結果

Table 1 Results of sliding tests in various types of lubricating oil

	Hydrogen content ( $\mu < 0.1$ )	Disk wear	Vane wear	Content of tribofilm	Tribofilm thickness
PAO	< 11at%	1	1	Fe-C-O	about 100 nm
PAO+GMO	< 25at%	0.36	5.15	Fe-C-O	about 10 nm
PAO+Phosphite	< 29at%	0.07	1.16	Fe-P-O	over 1 $\mu$ m
PAO+Amine phosphate	< 25at%	0.10	0.86	Fe-P-C-O	about 20 nm

ベーン (SUJ2), およびオイル由来成分からなる反応膜と考えられ、トライボフィルムの形成が摩擦摩耗挙動に大きく影響したと考えられる。表1は、摺動試験結果と図13のTEM観察結果およびAESによるトライボフィルムの組成分析結果をまとめたものである。基油およびGMO添加ではFe-C-O系のトライボフィルムがベーン表面に形成されている。基油ではFe-C-O系の厚いトライボフィルムが形成されており、このトライボフィルムのせん断抵抗が高いために摩擦係数が高くなったものと推察される。

いっぽうで、GMO添加ではFe-C-O系でもせん断抵抗の低いトライボフィルムが形成されたと考えられる。しかしながら、GMO添加ではベーン摩耗量が大きく、トライボフィルムの厚さが約10nmと薄いことから、ベーン上に保護性の低い皮膜が形成され、ベーンが摩耗してゆくことでFe-C-O系のトライボフィルムを供給し続けていたと推察される。

さらに、ホスファイトではFe-P-O系のトライボフィルムが1  $\mu$ m以上と厚く形成されており、この膜の効果でベーン摩耗量の低減とせん断抵抗の低減（低摩擦）が両立できたと考えられる。

アミンホスフェート添加でもせん断抵抗の低いFe-P-C-O系の膜が形成されたものと考えられる。ただし、アミンホスフェートでは膜厚が約20nmと薄いトライボフ

ィルムが形成されたにもかかわらず、ベーン摩耗量の低減と低摩擦を両立できており、りん系の成分を含むことでGMOとは異なる挙動を示したものと推察される。

同じりん系でもホスファイトとアミンホスフェートの違いは、アミン成分の有無であり、アミンホスフェートに含まれるアミン成分が摩擦摩耗挙動に寄与しているものと推察される。そこで、アミン成分の影響を調べるために、飛行時間型二次イオン質量分析（以下、TOF-SIMSという）装置を用い、断面TEM観察では確認できなかったアミンホスフェート油中摺動試験後のDLC膜表面の摺動部および非摺動部をより詳細に分析した。その結果、DLC膜の摺動部にはりん酸成分が濃化しており、摺動部および非摺動部にかかわらずDLC膜表面全体にアミン成分由来のC-N系の成分が確認された。このことから、摺動部に濃化しているりん酸成分が耐摩耗性を向上させるとともに、DLC膜表面全体に存在するC-N成分が摩擦係数の低減に寄与していると推察された。TOF-SIMSでの分析では吸着レベルの分子結合状態を観察しており、断面TEMでベーン表面に観察されたトライボフィルムよりも微視的な現象を捕らえている。トライボフィルムの形成と吸着との相関や、添加剤の各成分の効果の詳細については今後の検討課題である。

以上の結果から、水素量を制御したDLC膜を適切な添加剤と組み合わせることで使用することにより、低摩擦係数と耐摩耗性を両立できることが分かった。

むすび=UBMS装置を用いて成膜条件を制御することにより、DLC膜中の水素含有量や機械特性を変化させられる。自動車エンジン用部品を想定した潤滑油中の摺動試験結果から、水素含有量の制御と、潤滑油中添加剤を適切に組み合わせることで低摩擦と低摩耗を両立できることを明らかにした。本技術を自動車エンジン用摺動部品に適用することで、摩擦損失低減による低燃費化に貢献することを期待している。

#### 参考文献

- 1) A. Erdemir et al. Superlubricity. ELSEVIER, 2007, p.471-492.
- 2) 樋口 毅ほか. 自動車技術会学術講演会前刷集. 2011, No.154-11, p.13-16.
- 3) 村上洋一ほか. 月刊トライボロジー. 2010, No.272, p.44-47.
- 4) 太刀川英男ほか. までりあ. 2005, Vol.44, No.3, p.245-247.
- 5) J. Robertson. Mater. Sci. Eng. R. Rep. 2002, Vol.37, p.129-281.
- 6) K. Bewilogua et al. Thin Solid Films. 2004, Vol.447-448, p.142-147.
- 7) C. Donnet et al. Tribology of Diamond-Like Carbon Films. Springer, 2008, p.339-361.
- 8) 伊藤弘高. プラズマ・核融合学会. 2016, Vol.92, No.6, p.454-459.
- 9) 赤理孝一郎. R&D神戸製鋼技報. 2008, Vol.58, No.2, p.28-31.
- 10) 株式会社デンソーほか. ダイヤモンドライクカーボン硬質多層膜成形体およびその製造方法. 特開2003-171758, 2003-6-20.
- 11) T. Sawa et al. J. Mater. Res. 2001, Vol.16, p.3084-3096.