

精密金型用水素フリー ta-C 皮膜の開発

Development of Hydrogen-Free ta-C Coatings for Precision Forming Tools

アブスアイリキ サーレ*
Saleh Abusuilik

井上 謙一**
Kenichi Inoue

精密金型に適用される DLC 皮膜, 特に水素フリー ta-C 皮膜には密着性と平滑性に課題があり, 被覆金型の耐久性および寿命向上が求められている。本報ではこれらの課題を改善することを目的とし, T-FAD 装置を用いて, Ar ガスエッチング中に水素ガスを添加するとともに, 膜と基材の界面付近に微量の窒素ガスとアセチレンガスを添加して中間層の検討を行った。さらには HRC 圧痕試験, ボールオンディスク試験, スクラッチ試験といった各種評価方法による改善手段を明らかにした。密着性および平滑性の高い ta-C 皮膜は非鉄材用精密金型に適用され, 高い化学安定性を発揮することで精密金型の寿命改善に効果的である。

Hydrogen-free ta-C coatings have been applied for precision forming tools. However, improvement of the surface smoothness and adhesion of the hydrogen-free ta-C coatings is required for better performance of coated forming tools. This paper aims to present technical solutions to improve the surface smoothness and adhesion of ta-C coatings using a T-type filtered arc deposition system (T-FAD). Specifically, the smoothness of the ta-C coatings was improved using a plasma filtration system to prevent droplet formation during coating using the T-FAD. Likewise, to improve the adhesion of ta-C coatings, Ar-H₂ gas etching and underlayers formation were investigated. Adhesion of the ta-C coatings was examined using HRC indentation tests, ball-on-disk tests, and scratch tests. The experimental results of this study showed that application of T-FAD prevents formation of droplets on the ta-C coatings. Moreover, the Ar-H₂ gas etching and underlayers formation by addition of nitrogen and acetylene gases at the coating-substrate interface improved the adhesion properties of the coatings. The ta-C coatings are recommended for nonferrous precision forming tools due to the improved surface smoothness and adhesion.

● Key Word : 精密金型用 ta-C 皮膜, 平滑性, 密着性

● Production Code : Tribec[®] 極 (ぎわみ), Tribec[®] 極 Mk-II (マークツー)

● R&D Stage : Production

1. 緒言

情報通信機器, 自動車部品, 家電・電子機器の小型化, 多機能化に伴い, 金型の高精度化, 長寿命化, 被成形品の表面品質向上の要求が高まっている。加えて, 潤滑剤の低減をはじめとした環境配慮や, 生産性向上, 製造コスト削減などの観点からも, 年々, 幅広い分野にわたって精密金型に表面処理を適用する例が増えている。その中で, 精密金型における相手材の耐凝着性, 離型性, 耐摩耗性を向上させるため, DLC (Diamond-Like Carbon) 皮膜が適用されている^{1), 2)}。

DLC 皮膜は, 基本的に炭素原子で構成されており, 原子の結合方法によりグラファイト成分 (SP² 結合) とダイヤモンド成分 (SP³ 結合) の 2 つの物性を合わせた非晶質皮膜

である。DLC 皮膜の主な分類は, 「a-C:H」(Hydrogenated Amorphous Carbon: 水素含有アモルファス (非晶質) カーボン), 「a-C」(Hydrogen-free Amorphous Carbon: 水素フリーアモルファスカーボン), 「ta-C:H」(Hydrogenated Tetrahedral Amorphous Carbon: 水素含有テトラヘドラルアモルファスカーボン), 「ta-C」(Hydrogen-free Tetrahedral Amorphous Carbon: 水素フリーテトラヘドラルアモルファスカーボン) の 4 つである³⁾。DLC 皮膜の特性は皮膜中のグラファイト成分 (SP² 結合) とダイヤモンド成分 (SP³ 結合) の割合および水素含有量, 添加元素によって大きく変化する³⁾。例えば, グラファイト成分が多くなるほど DLC の固体潤滑性および摺動特性が向上する。一方, ダイヤモンド成分が増加することにより皮膜の硬さ, 耐摩耗性, 化学安定性が増加する。また, DLC 皮膜中の水素含

* 日立金属株式会社 特殊鋼カンパニー

** 日立金属株式会社 グローバル技術革新センター

* Specialty Steel Company, Hitachi Metals, Ltd.

** Global Research & Innovative Technology Center, Hitachi Metals, Ltd.

有量を減らすことにより、皮膜の耐熱性、化学安定性、膜硬度が向上する傾向がある³⁾。

精密金型に DLC 皮膜を適用する際、皮膜の密着性、被成形材の凝着性および離型性、表面の平滑性、耐摩耗性は重要な要素である。特に、アルミニウム、銅、ニッケル、その合金、リードフレーム材、樹脂材料などの非鉄材料は、成形中に金型表面に付着しやすいため、被成形品の表面にカジリ、傷などが発生し、寸法・品質不良となることがある。このような金型表面への被成形材付着の抑制には、平滑性と熱・化学安定性の高い DLC 皮膜を選定することが重要である。また、DLC 皮膜を硬くすることにより、皮膜の耐摩耗性および耐カジリ性を向上させることができる。

これらのことから、前述の4つの DLC 皮膜のうち、精密金型使用条件に最も適するのは、平滑性に優れ、硬度の高い水素フリー ta-C 皮膜であると考えられる。ta-C 皮膜および他の DLC 材料の分子構造を図1に示す⁴⁾。ta-C 皮膜はダイヤモンド成分が多いことから SP³ 結合の割合が高く、水素フリーのため、耐熱性および化学安定性が優れており、成形中にワーク材との化学反応がほとんど発生しない。

ta-C 皮膜は緻密性が高いため、成膜中に高イオン化プラズマが必要であり、ta-C 皮膜の製造には、高いイオン化率を有するアーク蒸着法 (Arc Evaporation) のみが適用可能である。しかしながら、アーク放電により膜表面に球状グラファイト、いわゆるドロップレットが発生する傾向がある^{4), 5)}。ドロップレット付近には膜中に凹凸が形成

され、相手材が付着する起点となることで、成形不良に至る。また、水素フリー ta-C 皮膜の硬度および残留応力が高いため、膜密着性に課題が残り、特に鋼製の金型表面は膜剥離傾向にある。

そこで、精密金型用 ta-C 皮膜に要求される高平滑性、高硬度、高密着性を向上させ、安定性に優れた ta-C 皮膜を開発することとした。開発にあたっては、「T-FAD 装置」(T-type Filtered Arc Deposition: T 字型フィルタード方式アーク蒸着装置)^{6), 7)}を用い、膜の性状としては、ドロップレットフリーかつ高い平滑性を有し、スクラッチ試験の臨界荷重 50 N 以上の高密着性、耐摩耗性向上のため、ナノインデンテーション硬度 60 GPa 以上の高硬度であることを目標とした。本報では、T-FAD 装置を用いた ta-C 皮膜における密着性・安定性向上の検討および得られた ta-C 皮膜における非鉄材の摩擦特性の評価結果を報告する。

2. T-FAD を用いた ta-C 皮膜の耐久性向上の検討

ta-C 皮膜はアーク蒸着法で成膜されるため、従来の水素含有 DLC 膜に比べて表面が粗く、物理的な凝着またはカジリの起点となるような凹凸が形成され、ta-C 皮膜の高い化学安定性を発揮することができなかつたが、ta-C 皮膜の表面粗さは T-FAD 技術により大幅に改善された^{4), 5)}。

T-FAD 装置では、グラファイトターゲット上のアーク放電と基材への成膜を別々のチャンバーで行い、アーク放電によるドロップレットは放電チャンバーに蓄積し、イオン化されたカーボン系成分を磁界により成膜チャンバーへ移送することで平滑性の高い膜が成膜される⁶⁾。

図2 (a) は一般的なアーク蒸着装置を用いて成膜した ta-C 皮膜表面である。チャンバー内にアーク放電を起こし、基材表面に成膜すると、表面にドロップレットが付着する。図2 (a) 中の白い球状がグラファイト球状から成るドロップレットである。

ta-C 皮膜は硬度および残留応力が高いため、密着性に技術的な課題があり、さまざまな手法により改善されている。一般的に、ta-C 皮膜の密着性改善手法としては、膜中に窒素ガスを添加すること^{8), 9)}と、硬度を低下させることによる残留応力の解放¹⁰⁾である。また、ta-C 皮膜と基材の界面にセラミックス系または金属系中間層を施すことで密着性改善につながる報告事例も多い¹¹⁾。具体的に

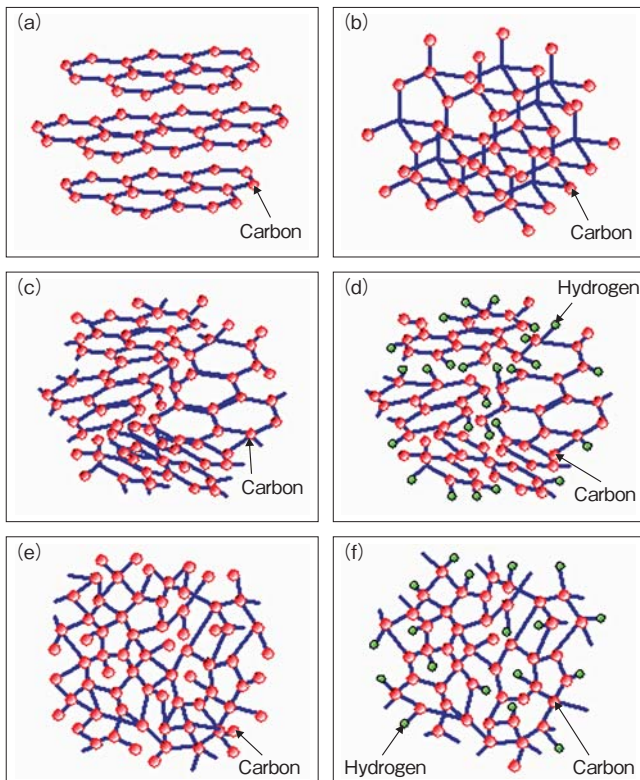


図1 各種 DLC 材料の分子構造イメージ図
(a) グラファイト, (b) ダイヤモンド, (c) DLC (a-C), (d) DLC (a-C:H), (e) DLC (ta-C), (f) DLC (ta-C:H)

Fig. 1 Image views of DLC molecular structures
(a) Graphite, (b) Diamond, (c) DLC (a-C), (d) DLC (a-C:H), (e) DLC (ta-C), and (f) DLC (ta-C:H)

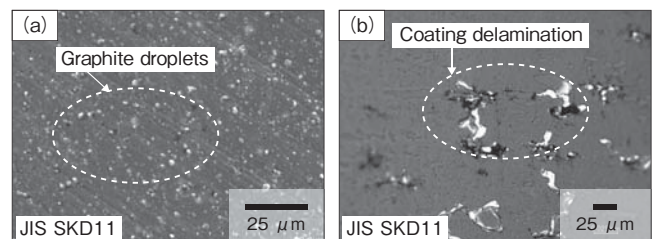


図2 従来の ta-C 皮膜の表面観察結果 (a) ta-C 皮膜表面 (b) Ar ガスエッチングを行った ta-C 皮膜

Fig. 2 Observation results of conventional ta-C coatings
(a) surface of a ta-C coating, (b) a ta-C coating with 100% Ar etching

は、ta-C 皮膜中に窒素ガスを添加することで、膜硬度が低下し、膜の残留応力も低下し、ta-C 皮膜の SP³ 結合が減少する傾向にある⁸⁾。しかしながら、ta-C 皮膜中に窒素ガスまたは炭化水素ガスによる添加を行うと、膜全体の硬度および密度が低下し、耐摩耗性に問題が発生し、ta-C 皮膜の利点とする化学安定性が低下する。加えて、セラミックス系および金属系中間層により密着性が改善しても、寸法精度に課題が生じるとともに、これらの中間層は金型使用後に除去することが困難である。精密金型の寸法精度や成膜後の表面状態、金型の再生の観点からセラミックス系および金属系中間層による十分な効果が得られない。ta-C 皮膜のエッチングは一般的に Ar ガスまたはメタルイオンによるプラズマクリーニング法で行われる。Ar ガスエッチングのみの場合、基材の表面固有の酸化スケールを完全に除去することが不十分な場合がある。メタルによるイオンエッチングの場合は、表面粗さおよびメタルのドロップレット発生のため、精密金型には適用が困難である。図 2 (b) は一般的な Ar ガスエッチングを行った ta-C 皮膜の表面を示す。図 2 (b) 中の白い部分は ta-C 皮膜の剥離であり、Ar ガスエッチングでは不十分であることを示している。

ここで、著者らの事前実験結果から、Ar ガスエッチング中に微量の水素ガスを添加することで基材の酸化スケール、すなわち不動態膜を除去することができ、水素添加により還元プラズマで表面活性化(酸化スケール除去)効果が高いと考えた。また、ta-C 皮膜の密着性向上のため、ta-C 皮膜の基材側に窒素ガスおよびアセチレンガスの添加を検討した。これは、膜と基材の界面付近のみに窒素または炭化水素を添加することで、膜と基材の界面付近の硬度を低下させ、残留応力を解放することを目的としたものである。これらの2つの施策により、ta-C 皮膜表面の硬度および高い SP³ 結合を維持し、高い耐摩耗性かつ化学安定性を実現させることができると考え、その方法を検討した。

3. 実験方法

3.1 試験片の作製および ta-C 皮膜の成膜方法

本研究では、ta-C 皮膜の密着性評価に JIS SKD11 (58 ~ 60 HRC) の φ 20 mm × 厚み 5 mm の鏡面磨きされた試験片を用いた。さらに、スクラッチ試験用に JIS SKH51 (62 ~ 64 HRC) の 21 mm × 17 mm × 2 mm に研削された試験片を用いた。ta-C 皮膜の硬度測定、膜厚測定に 13 mm × 13 mm × 5 mm WC-Co 超硬合金の鏡面研磨された試験片を用いた。また、使用した T-FAD 成膜装置の概略を図 3 に示す。ta-C 皮膜の成膜は、まずグラファイトターゲットの表面に電流を流すことで、ターゲット上にアーク放電を発生させ、放電中のイオン化されたカーボンに磁界によってカーボンプラズマとしてビーム化し、チャンパーへ移送した。さらに、カーボンのプラズマビームを上下させることでチャンパー内に設置した基材に成膜した。アーク放電により発生したドロップレットは電荷を持たないた

め、ダクト内に堆積し、メンテナンス時に回収することとした。

一般的に、エッチング処理中のバイアス電圧、ガス圧、エッチング時間、投入エネルギーの条件を最適化することで ta-C 皮膜の密着性が多少改善される。そこで、皮膜の密着性を上げるために成膜前に試験片の洗浄を行った上で、炉内へ挿入した。さらに、成膜中の ta-C 皮膜の緻密性向上のため、成膜中にバイアス電圧をかけイオンの衝突を活性化させ、成膜を行った。

本研究に採用した成膜条件は、次のとおりである。加熱は 150℃ で 60 min、ガスエッチングは Ar ガスまたは Ar-H₂ ガスを 90 min、成膜時間については約 60 min、成膜中のバイアス電圧は -150 V とした。なお、膜厚向上のために成膜時間を 130 min および 160 min とした実験も併せて行った。さらに、Ar ガスエッチング中の水素ガスの添加量による影響を調べるため、Ar ガス中の水素量を質量 5% (以下、mass% と表す)、10 mass%、20 mass% を添加し、成膜前にそれぞれの試験片にエッチング処理を行い、ta-C 皮膜の成膜を施した。比較のために、従来の密着性改善手法である 100% Ar エッチング処理、クロム窒化物の中間層、Ti イオンボンバード処理の上に ta-C 皮膜を被覆したものも用意した。

一方、窒素ガスおよびアセチレンガスの添加による中間層の影響を調べるため、表 1 に示す内容の実験を行った。中間層形成のために、ta-C 皮膜の成膜初期に表 1 に示す窒素ガスまたはアセチレンガスの流量を傾斜的に導入した。中間層形成後に添加ガスを止めて、同様の条件にて真空中

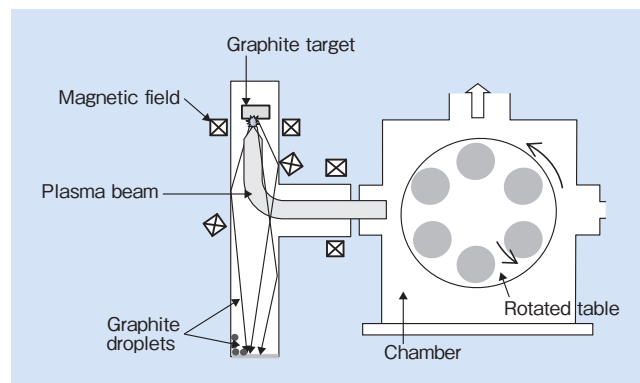


図 3 T 字型フィルタード方式アーク蒸着装置の概略図 (上面図)
Fig. 3 Schematic illustration of a T-FAD system (top view)

表 1 ta-C 皮膜の中間層成膜の実験条件

Table 1 Experimental conditions used for underlayers formation of ta-C Coatings

No.	Underlayer gas addition	Etching parameters	Deposition time of underlayers	Deposition time without gas addition
B1	Nitrogen	Ar-5% H ₂ gas	20	60
B2	Nitrogen	Ar-5% H ₂ gas	45	130
B3	Acetylene/Nitrogen	Ar-5% H ₂ gas	20	60
B4	Acetylene/Nitrogen	Ar-5% H ₂ gas	20	60
B5	Acetylene/Nitrogen	Ar-5% H ₂ gas	20	60
B6	No gas addition	100% Ar gas	20	60

で ta-C 皮膜の成膜を継続した。

3.2 評価方法

試験片の成膜後に、各種評価を行った。密着性評価にロックウェル C スケール (HRC) 圧痕試験、スクラッチ試験 (CSM 社製の REVETEST スクラッチ試験機)、ボールオンディスク試験 (CSM 社製の Tribometer ボールオンディスク試験機) を行った。スクラッチ試験条件は、測定荷重: 0 ~ 100 N, スクラッチ距離: 10 mm, ボールオンディスク試験条件は、相手材: ϕ 6 mm (アルミニウム JIS A5052 ボール), 荷重: 5 N, 速度: 10 cm/sec, 摺動距離: 100 m であり、摩擦試験の試験環境は室温, 大気中, 無潤滑にて試験を行った。なお, ta-C 皮膜の非鉄材に対する摩擦特性の検討に ϕ 6 mm の非鉄材ボール (アルミニウム JIS A5052, ステンレス JIS SUS304, ニッケル, リン青銅 (P-Cu), 無酸素銅 (Cu), チタン) を用い, 前述の条件にて試験を行った。ta-C 皮膜の硬度をナノインデント ((株) エリオニクス製の ENT1100a ナノインデント測定装置) にて測定した。測定押込み荷重は 9.8 mN である。さらに, ta-C 皮膜中の水素量の分析を弾性反跳粒子検出法 (RBS: Rutherford Back Scattering-elastic recoil) / (ERDA: Elastic Recoil Detection Analysis) 分析法にて測定した。ERDA 分析機は National Electronics Corporation 製の Pelletron 3SDH 測定装置を使った。測定条件は入射イオンエネルギー: 2.3 MeV, イオン種: He^{++} , 散乱角: 30° , 試料電流: 15 nA, 照射量: 20 μC とした。また, ta-C 皮膜中の窒素量をオージェ電子分光法 (AES: Auger electron spectroscopy) により Omicron 社製 EA125 静電半球型検出器を使って測定した。ta-C 皮膜と基材の界面付近における改質層の詳細な解析および断面観察を日本電子製の JEM-2010F 型, 加速電圧 200 kV の透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) にて解析を行った。さらに, ta-C 皮膜の D-G バンドの強度比をラマン分光法により Jobin Yvon 製顕微レーザーラマン分光分析装置 LabRAM HR-800 を使用して確認した。測定条件は, 励起光源: Ar+ レーザー, 励起波長: 514.5 nm, 励起光出力: 10 mW, 露光時間: 120 秒とした。ta-C 皮膜中のダイヤモンド成分 SP^3 割合の測定には電子エネルギー損失分光法 (EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy) を用いた Perkin-Elmer 社製 PHI4300 改走査型オージェ電子分光装置, Omicron 社製 EA125 静電半球型検出器を使用した。ta-C 皮膜の表面粗さの確認には東京精密製 SURFCOM480A 接触式表面粗さ測定器を使用した。

本研究で得られた ta-C 皮膜の密着性評価は, 時間経過に伴う ta-C 皮膜の剥離を光学顕微鏡で調べた。膜剥離評価は以下のような評価基準で判定した。

50 μm 以下の局部剥離	優 (Excellent)
50 ~ 100 μm の局部剥離	良 (Good)
100 μm 以上の剥離	不可 (Bad)

また, HRC 圧痕試験の評価方法は, 試験後の圧痕周囲における剥離量にて評価した。圧痕試験の評価基準は上記

のように判定を行った。スクラッチ試験の評価方法はスクラッチ試験後に光学顕微鏡にて膜剥離部 (母材露出幅) がスクラッチ幅の 50% 以上になった荷重を臨界荷重とした。

4. 実験結果および考察

4.1 ta-C 皮膜の Ar ガスエッチングの検討結果

図 4 は, 試験片の Ar ガスエッチング各条件で成膜した ta-C 皮膜の表面状態を示す。炭化物が多い冷間ダイス鋼の基材を用いた場合にも, ta-C 皮膜の剥離はほとんど発生していないことを確認した (図 4 (a), (b), (c))。特に, 水素ガス濃度が高いガスエッチング処理をした試験片においては, 膜剥離がわずかであり, より優れた密着性を示す傾向にあった (図 4 (b), (c))。従来の密着性改善手法である 100% Ar エッチング処理, クロム窒化物の中間層, Ti イオンボンバード処理の上被覆した ta-C 皮膜においては, 大きな膜剥離が発生した (図 4 (d), (e), (f))。図 5 に, 試験片の Ar ガスエッチング各条件で成膜した ta-C 皮膜の HRC 圧痕試験後に光学顕微鏡により表面観察した結果を示す。図 5 (a), (b), (c) に示すように Ar ガス中の水素ガス濃度が高いガスエッチング処理をした試験片については, 圧痕の全周にわたって膜剥離がほとんど確認されず, 優れた密着性を示す傾向にあった。従来の密着性の改善手法で行った試験片の密着性評価結果を図 5 (d), (e), (f) に示す。高硬度な ta-C 皮膜が基材の塑性変形に十分に追従できずに大きな膜剥離が発生した。表 2 は, Ar ガスエッチング検討試験結果のまとめを示す。表 2 A1-A3 は,

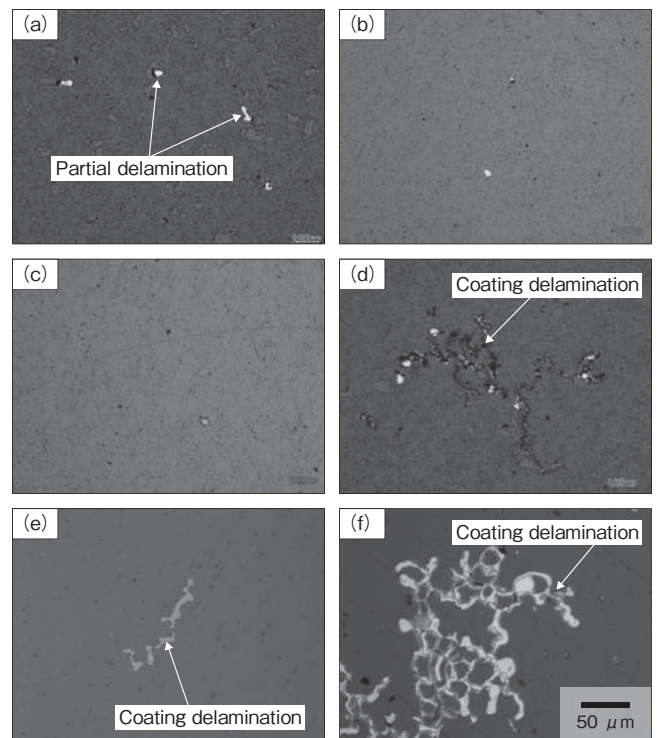


図 4 Ar ガスエッチング各条件で成膜した ta-C 皮膜の表面観察結果
Fig. 4 Observation results of ta-C coatings deposited under various Ar gas etching conditions (a) Ar-5% H₂ gas, (b) Ar-10% H₂ gas, (c) Ar-20% H₂ gas, (d) Ar gas, (e) Ar gas/CrN underlayer, and (f) Ar gas/Ti ion bombardment

Ar ガスエッチング中に水素ガスを添加した試験片である。これらにおいては、スクラッチ試験の臨界荷重(母材露出荷重)は他の試験片と比べて高い値を示し、優れた密着性を示した。従来のCrN 中間層および100% Ar ガスエッチングを行った試験片は、最も小さい剥離臨界荷重を示したため、ta-C 皮膜のエッチング方法として不十分である(表2 A4-A6)。また、得られた ta-C 皮膜の硬度が60 GPa 以上であることが確認でき、膜の耐摩耗性が優れていることが分かる。同様に、表2に示すようにすべての試験片の処理後 T-FAD による ta-C 皮膜の表面粗さは $0.02 \mu\text{m}$ 以下であることから、優れた平滑性を示すことを確認した。

Ar ガスエッチングは適切な条件で水素ガスを添加した

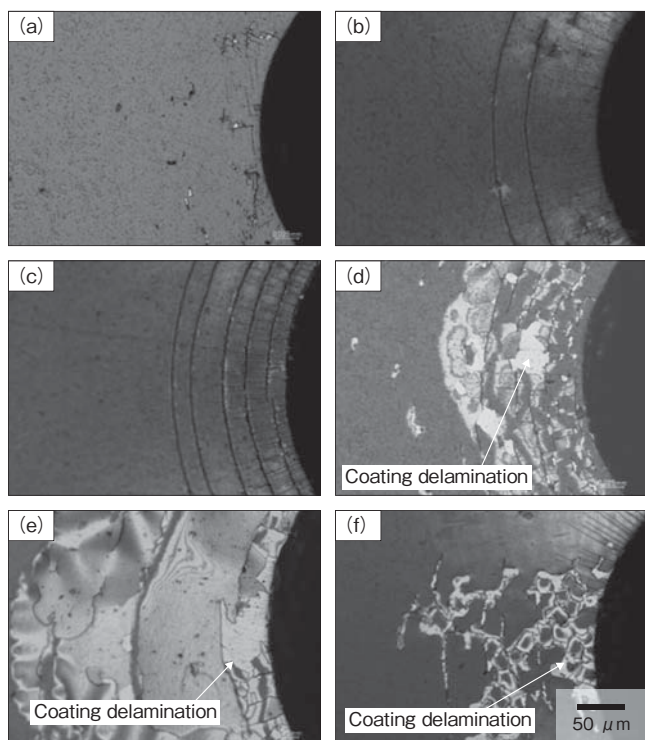


図5 Ar ガスエッチング各条件で成膜した ta-C 皮膜の HRC 圧痕試験結果
Fig.5 Results of HRC indentation tests of ta-C coatings deposited under various Ar gas etching conditions (a) Ar-5% H₂ gas, (b) Ar-10% H₂ gas, (c) Ar-20% H₂ gas, (d) Ar gas, (e) Ar gas/CrN underlayer, and (f) Ar gas/Ti ion bombardment

表2 ta-C 皮膜の Ar ガスエッチングの検討結果のまとめ

Table. 2 Summary results of ta-C coatings deposited under various Ar gas etching conditions:

(A1) Ar-5% H₂ gas, (A2) Ar-10% H₂ gas, (A3) Ar-20% H₂ gas, (A4) Ar gas, (A5) Ar gas/CrN underlayer, and (A6) Ar gas/Ti ion bombardment

No.	Before deposition		Evaluation results of ta-C coatings			
	Roughness (μm)	Roughness (μm)	Hardness (GPa)	Delamination	HRC adhesion	Critical load (N)
A1	Ra0.01	Ra0.01	67	Excellent	Excellent	52
A2	Ra0.01	Ra0.02	77	Excellent	Excellent	48
A3	Ra0.01	Ra0.01	80	Excellent	Excellent	52
A4	Ra0.01	Ra0.01	73	Bad	Bad	44
A5	Ra0.01	Ra0.01	65	Good	Good	28
A6	Ra0.01	Ra0.02	60	Bad	Bad	43

Adhesion evaluation standard
Less than $50 \mu\text{m}$ delamination: Excellent
 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ delamination: Good
larger than $100 \mu\text{m}$ delamination: Bad

ことによってガスエッチング処理を実施したため、基材表面の固有酸化スケールが十分に除去され ta-C 皮膜と基材の密着性が高まり、高硬度な ta-C 皮膜が基材の塑性変形に十分に追従し、HRC 圧痕試験においても粗大な膜剥離は発生せずに、安定した密着性を示した。

4.2 ta-C 皮膜における中間層の検討結果

ta-C 皮膜の密着性向上のため、成膜前に Ar-H₂ ガスエッチングを行った。また、ta-C 皮膜の密着性向上および安定性向上のため、膜と基材の界面付近に微量的に窒素ガスおよびアセチレンガスを添加した。図6は、Ar-H₂ ガスエッチング条件および界面でのガス添加条件で成膜した ta-C 皮膜の表面状態の観察結果である。窒素ガスおよびアセチ

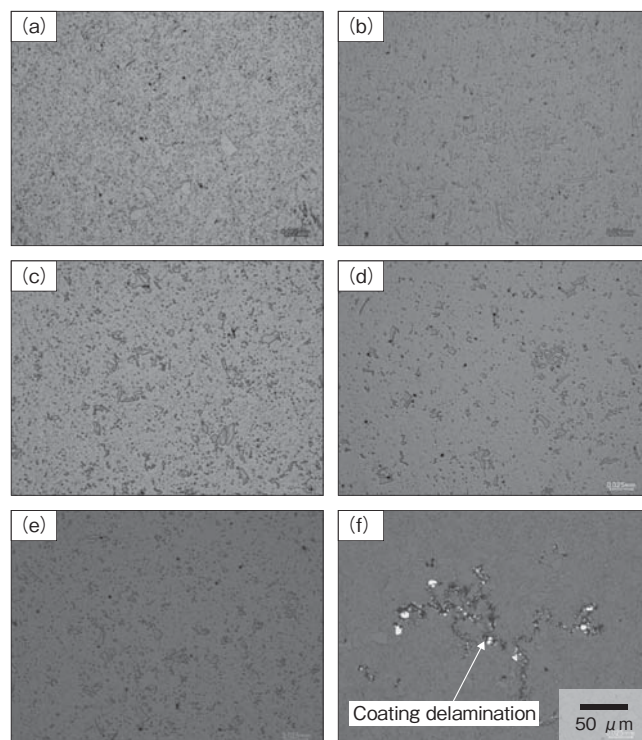


図6 窒素ガスおよびアセチレンガスによる中間層の上に成膜した ta-C 皮膜の表面観察結果

Fig.6 Observation results of ta-C coatings deposited on nitrogen- and acetylene-doped underlayers (a) (b) N-doped underlayers (c) (d) (e) N- and C₂H₂-doped underlayers, and (f) no underlayer

レンガス添加を行った試験片の膜表面に剥離が観察されず、密着性に優れた傾向を示した(図6(a)-(e))。従来の100% Arガスエッチングのガス添加無しで成膜した試験片は膜剥離が生じ、密着性が低下した(図6(f))。図7は、窒素ガスおよびアセチレンガス添加で成膜したta-C皮膜のHRC圧痕試験後の表面観察写真である。ガス添加された試験片はHRC圧痕においては剥離が観察されず、優れた密着性を示した(図7(a)-(e))。一方、ガス添加を実施しなかった試験片は圧痕の周囲に膜剥離を示し、密着性が低いことが確認された(図7(f))。

次にta-C皮膜のスクラッチ試験の結果について述べる。窒素ガスおよびアセチレンガス添加を行った試験片の臨界荷重が他の試験片と比べて高い値となり、優れた密着性を示した(表3 B1-B4)。ta-C皮膜と基材の界面に窒素ガス

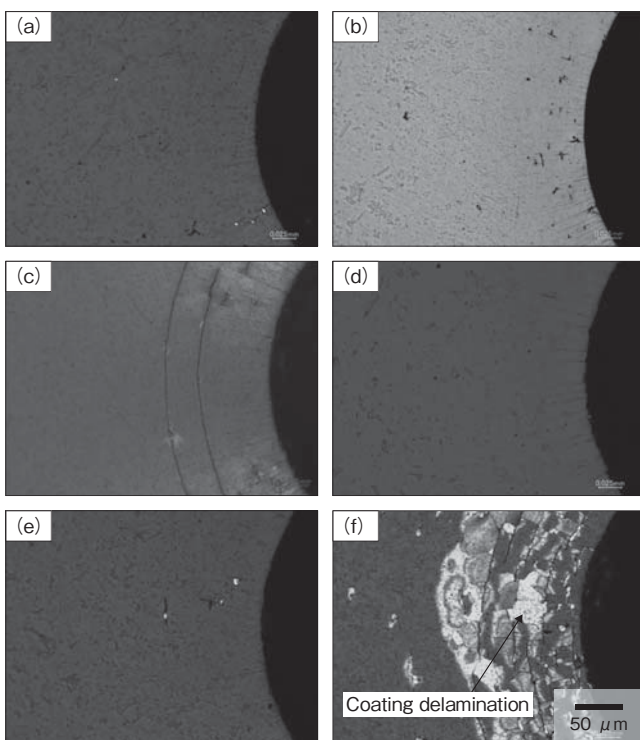


図7 窒素ガスおよびアセチレンガスによる中間層の上に成膜したta-C皮膜のHRC圧痕試験結果

Fig. 7 Results of HRC indentation tests of ta-C coatings deposited on nitrogen- and acetylene-doped underlayers (a) (b) N-doped underlayers, (c) (d) (e) N- and C₂H₂-doped underlayers, and (f) no underlayer

表3 窒素ガスおよびアセチレンガスによる中間層の上成膜したta-C皮膜の検討結果のまとめ - その1

Table. 3 Summary results of ta-C coatings deposited on nitrogen- and acetylene-doped underlayers-part 1 (B1) (B2) N-doped underlayers, (B3) (B4) (B5) N- and C₂H₂-doped underlayers, (B6) no underlayer

No.	Before deposition		Evaluation results of ta-C coatings			
	Roughness (μm)	Roughness (μm)	Hardness (GPa)	Delamination	HRC adhesion	Critical load (N)
B1	Ra0.01	Ra0.01	75	Excellent	Excellent	61
B2	Ra0.01	Ra0.01	81	Excellent	Excellent	70
B3	Ra0.01	Ra0.01	77	Excellent	Excellent	67
B4	Ra0.01	Ra0.03	92	Excellent	Excellent	65
B5	Ra0.01	Ra0.01	71	Excellent	Excellent	58
B6	Ra0.01	Ra0.01	75	Bad	Bad	43

およびアセチレンガス添加を実施しなかった試験片においては剥離が発生していることから密着性が劣っていることが分かる(表3 B6)。また、得られたta-C皮膜の硬度が60 GPa以上であり、優れた耐摩耗性を有していることが分かる。比較のためにta-C皮膜の硬度測定結果を図8にまとめる。続いて、本実験による密着性評価結果のまとめを表3に示す。ta-C皮膜成膜後の膜面粗さデータから、得られた皮膜の平均面粗さRaはすべて0.03 μm以下であり、平滑性に優れていることを確認した。

図9は、ボールオンディスク試験後のディスク側のta-C皮膜表面の観察写真である。窒素ガスおよびアセチレンガス添加で成膜したta-C皮膜の摺動部においては、皮膜剥離やボールからのアルミニウム材の溶着は発生していないことが確認された(図9(a)-(e))。一方、ta-C皮膜と基材の界面にガス添加を実施しなかった試験片は、摺動部においては、膜剥離およびアルミニウム材の付着を示した(図9(f))。

本研究で得られたta-C皮膜の破断面組織を図10に示す。ta-C皮膜と基材の界面において窒素ガスおよびアセチレンガス添加を行っても膜の緻密性および断面組織に問題が無いことを確認した。

ERDAとAES分析結果を表4に示す。ta-C皮膜の基材側界面付近には、2.8原子%~3.6原子%の窒素が含有されていることを確認した。表面側の窒素含有量は検出限界値の1.0原子%以下であり、基材側から表面側に向かって

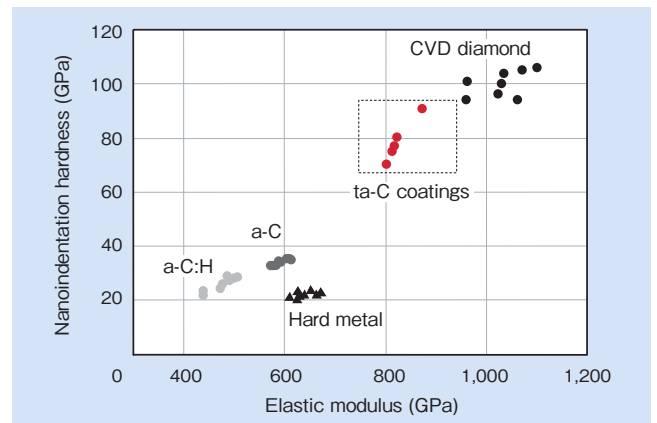


図8 ta-C皮膜のナノインデンテーション硬度の測定結果

Fig. 8 Measurement results of nanoindentation hardness of ta-C coatings

窒素濃度が減少していることが確認された。同様に、ta-C皮膜の界面付近および膜中の水素量をERDA分析を行った分析結果は、Ar-H₂ガスエッチングおよびアセチレンガス添加により基材側に水素を1.0原子%~7.8原子%含有

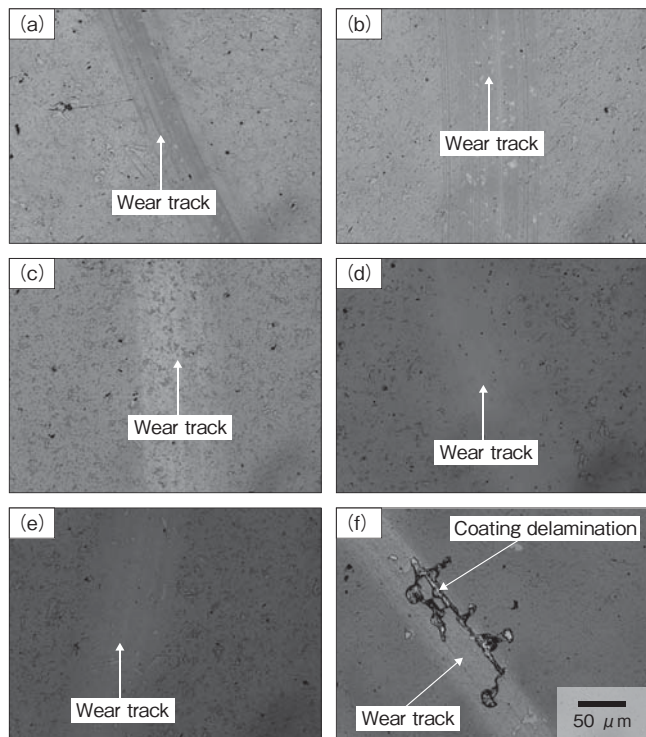


図9 窒素ガスおよびアセチレンガスによる中間層の上に成膜したta-C皮膜のボールオンディスク試験結果

Fig.9 Ball-on-disk results of ta-C coatings deposited on nitrogen- and acetylene-doped underlayers (a) (b) N-doped underlayers, (c) (d) (e) N- and C₂H₂-doped underlayers, and (f) no underlayer

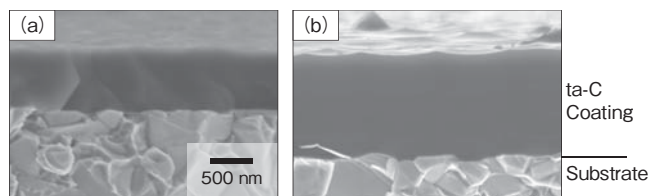


図10 窒素ガスおよびアセチレンガスによる中間層の上に成膜したta-C皮膜の破断面組織の観察結果

Fig.10 Observation results of fracture cross-sections of ta-C coatings deposited on nitrogen- and acetylene-doped underlayers (a) N-doped underlayer and (b) N- and C₂H₂-doped underlayer

表4 窒素ガスおよびアセチレンガスによる中間層の上に成膜したta-C皮膜の検討結果のまとめ - その2

Table. 4 Summary results of ta-C coatings deposited on nitrogen- and acetylene-doped underlayers-part2 (B1) (B2) N-doped underlayers, (B3) (B4) (B5) N- and C₂H₂-doped underlayers, (B6) no underlayer

No.	ERDA analysis hydrogen (at%)		AES analysis Nitrogen (at%)		Thick (μm)	Observation after ball-on-disk test
	Near the interface	Near the surface	Near the interface	Near the surface		
B1	1.0	<0.2	3.5	<1	0.40	No delamination nor metal buildup
B2	1.0	<0.2	3.5	<1	0.78	No delamination nor metal buildup
B3	4.7	<0.2	3.6	<1	0.45	No delamination nor metal buildup
B4	7.8	<0.2	3.4	<1	1.23	No delamination nor metal buildup
B5	4.4	<0.2	2.8	<1	0.50	No delamination nor metal buildup
B6	<0.2	<0.2	<1	<1	0.43	Delamination and metal buildup are observed

し、表面側の水素含有量は検出限界値の0.2原子%以下であることを確認した。また、表4にボールオンディスク試験結果および膜厚測定結果も併せて示す。この結果から、Ar-H₂ガスエッチングおよびアセチレンガス添加で成膜したta-C皮膜においては、基材側から表面側に向けて水素濃度が減少していることが確認された。

以上のように、Ar-H₂ガスエッチングおよび界面付近における窒素ガスまたはアセチレンガス添加を行うことで、密着性の高いta-C皮膜を成膜することが可能であり、T-FAD装置を用いて平滑性の高いかつ高硬度ta-C皮膜を得られた。

次に、EELS分析の結果から、本実験で得られたAr-5% H₂ガスエッチングおよび窒化ガスを添加したta-C皮膜中のダイヤモンド成分の割合を表すSP³結合の割合は、83%であり、優れた化学安定性を有することが分かった(表5)。SP³結合の割合が増加することでta-C皮膜の密度は増加することが知られている⁵⁾。さらに、ta-C皮膜のD-Gバンド強度比(I_D/I_G)をラマン分光法にて確認した結果は、窒素ガス添加無しのta-C皮膜と比べて同等程度の値を示したため、ta-C皮膜と基材付近に窒素ガス添加してもta-C皮膜の表面付近のSP³結合に及ぼす影響はほとんどないと考えられる。また、表1と表4のB1およびB6の試験片について、ta-C皮膜と基材の界面をTEM解析を行い、Ar-H₂ガスエッチングを行った皮膜界面の観察結果を

表5 T-FAD装置で成膜したta-C皮膜のSP³比、ラマンのD-Gバンド強度比、界面の改質層幅の詳細

Table. 5 Detailed results of T-FAD deposited ta-C coatings including SP³ ratio, Raman D-G intensity ratio, thickness of the modified layer at the coating interface

No.	EELS analysis SP ³ ratio	D band/G band (cm ⁻¹)	I _D /I _G	Thick (μm)	Modified layer thickness at the interface (nm)
(Table 4-B1) Ar-5% H ₂ gas etching Nitrogen gas addition at the interface	0.83	1374/ 1569	0.88	0.40	5
(Table 4-B6) 100% Ar gas etching No nitrogen gas addition at the interface	0.87	1428/ 1591	0.90	0.43	No modified layer

図 11 に示す。5 nm 程度の改質層が観察され、Ar-H₂ 混合ガスエッチングによる基材の固有酸化スケール除去と表面のナノ凹凸形成が、ta-C 皮膜の密着性向上に効果的であることが分かった。

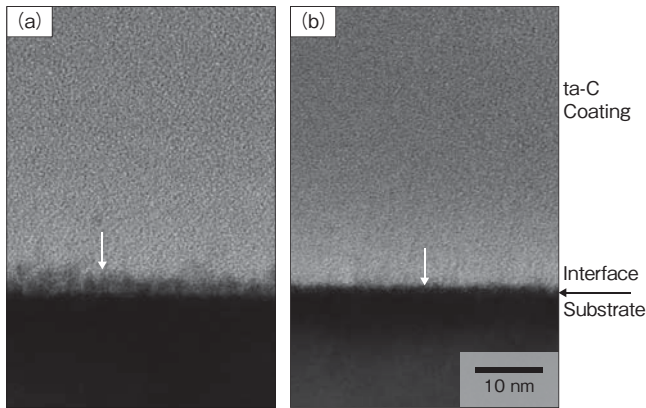


図 11 T-FAD による ta-C 皮膜の TEM 断面観察結果

Fig. 11 TEM observation results of T-FAD deposited ta-C coatings for (a) Ar-5% H₂ gas etching and N-doped underlayer and (b) Ar gas etching and no underlayer

4.3 ta-C 皮膜の非鉄材に対する摩擦特性評価結果

ta-C 皮膜は一般的に低い摩擦特性を示し、他の DLC 膜に比べて高硬度のために優れた摺動性および耐摩耗性を発揮している^{12), 13)}。非鉄材のボールを用い、本研究で得られた ta-C 皮膜の摩擦特性をボールオンディスク試験で調べた。図 12 (a) は ta-C 皮膜の非鉄材 (アルミニウム JIS

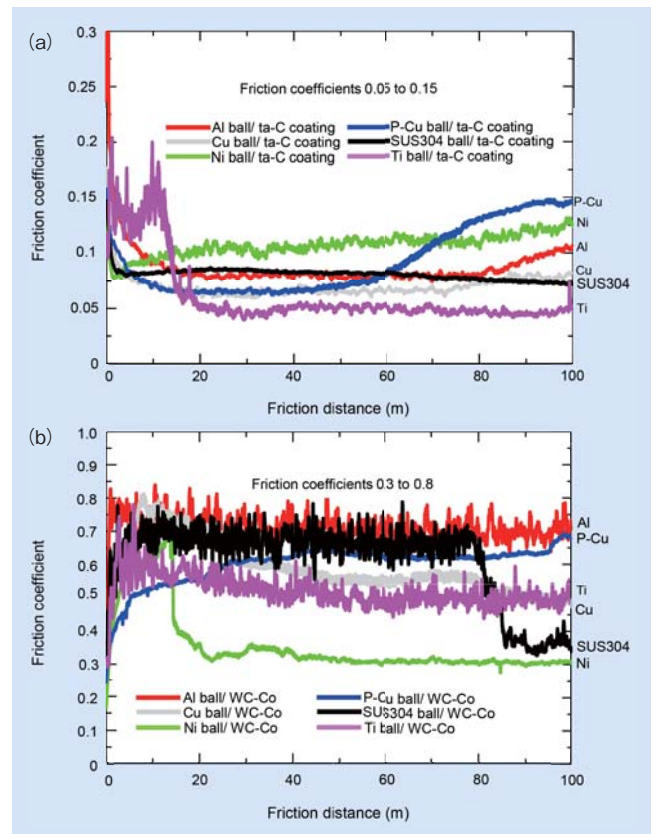


図 12 ボールオンディスク試験による摩擦曲線 (ボール材料: Al, Cu, Ni, P-Cu, SUS304, Ti)

Fig. 12 Friction curves obtained by ball-on-disk tests (ball materials: Al, Cu, Ni, P-Cu, SUS304, Ti) (a) ta-C coated WC-Co substrates and (b) non-coated WC-Co substrates

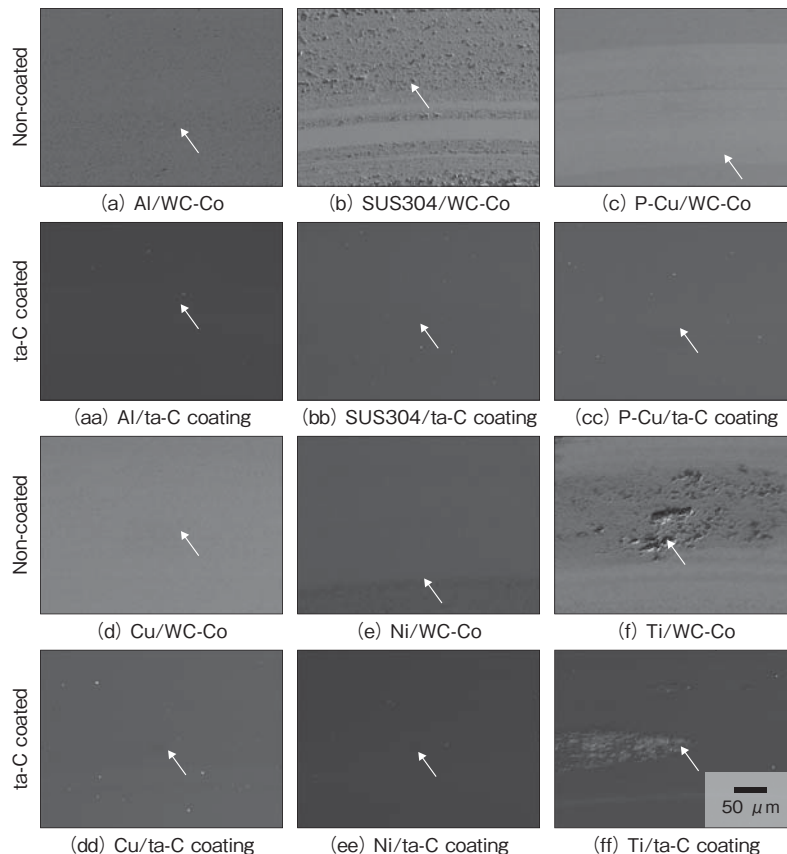


図 13 ボールオンディスク試験後の ta-C 皮膜および超硬ディスク表面状態

Fig. 13 Observation results of ball-on-disk tests of ta-C coatings and non-coated WC-Co substrates

A5052, ステンレス JIS SUS304, ニッケル, リン青銅 (P-Cu), 無酸素銅 (Cu), チタン) との摩擦特性曲線を示す。比較のため, WC-Co 超硬試験片 (コーティング無し) を用い, 同様の非鉄材ボールで試験を行い, 得られた摩擦特性曲線を図 12 (b) に示す。図 12 (a) の摩擦曲線のいずれも 0.05 ~ 0.15 の低摩擦係数を示した。図 12 (b) の WC-Co 超硬試験片の場合, 同様の非鉄材ボールの摩擦係数は 0.3 ~ 0.8 であり, 高摩擦係数を示した。さらに, 前述の摩擦特性評価に使用したディスクおよびボールの表面状態をそれぞれ図 13 および図 14 に示す。図 13 (a) - (f) は, ディスク側においては WC-Co 超硬試験片の表面を示し, 図 13 (aa) - (ff) は, ta-C 皮膜表面を示し, 写真中の矢印は摩耗痕を示す。コーティング無し WC-Co 超硬試験片の表面に非鉄材の凝着が観察され, 特にアルミニウム (図 13 (a)), ステンレス JIS SUS304 (図 13 (b)), チタン (図 13 (f)) の付着物が多く見られる。ta-C 皮膜で成膜されたディスクにおいては非鉄材の凝着はほとんど確認できず, 優れた耐凝着性を示した (図 13 (aa) - (ff))。ボールオンディスク試験の非鉄材ボール側は, ta-C 皮膜との摩擦においては, 摩耗量が小さく, 優れた摩擦特性を示した (図 14 (aa) - (ff))。一方, WC-Co 超硬ディスクとの摩擦においては, ボールの摩耗量が大きいこと, ディスク側に凝着が多いことがわかる。特に, アルミニウム JIS A5052, ステンレス JIS SUS304, チタンの摩耗量が多く見られる (図 14 (a), (b), (f))。

ta-C 皮膜の摩擦特性を確認した結果から, 非鉄材に対する摩擦特性が優れていることを確認した。さらに, 表面

粗さが優れることで凝着またはカジリの起点が形成されず, 膜表面に被成形材の凝着はほとんど発生しない。そのため, 本研究で実施した成膜方法による ta-C 皮膜は, 非鉄材の精密金型における耐摩耗性向上, 耐凝着性向上のため効果的である。

5. 非鉄材用精密金型の検証

最後に, 本研究で得られた ta-C 皮膜を実際の精密金型に施し, 使用した結果について報告する。コネクタ部品用リン青銅 (板厚約 0.06 mm) の抜き加工用超硬パンチに 0.3 ~ 0.4 μm の ta-C 皮膜を成膜した。スタンピング後に被成形品におけるバリの高さを基準に評価を行った。一定のショット数後にパンチの上面にリシャープを行い使用した。その結果, 総合寿命ショット数は従来の ta-C 被覆パンチに比べて約 3 倍の寿命改善を示した。

同様に, 0.1 mm 半導体用リードフレーム材 (銅, めっき銅) の抜き加工用超硬パンチに ta-C 皮膜を適用した場合も寿命が向上した。さらに, 樹脂成型金型パーツおよびゲート (鋼製および超硬) の離型性改善のため, 0.3 ~ 0.4 μm の ta-C 皮膜を成膜したところ, ta-C 皮膜により金型の離型性が大幅に改善された。

さらに, 電気自動車など電池の製造に使用される金型においても, 被成形材の凝着を抑制するという結果が得られた。具体的には, T-FAD 装置を使うことで ta-C 皮膜がドロップレットフリーとなり, 膜表面に物理的な凹凸が無い

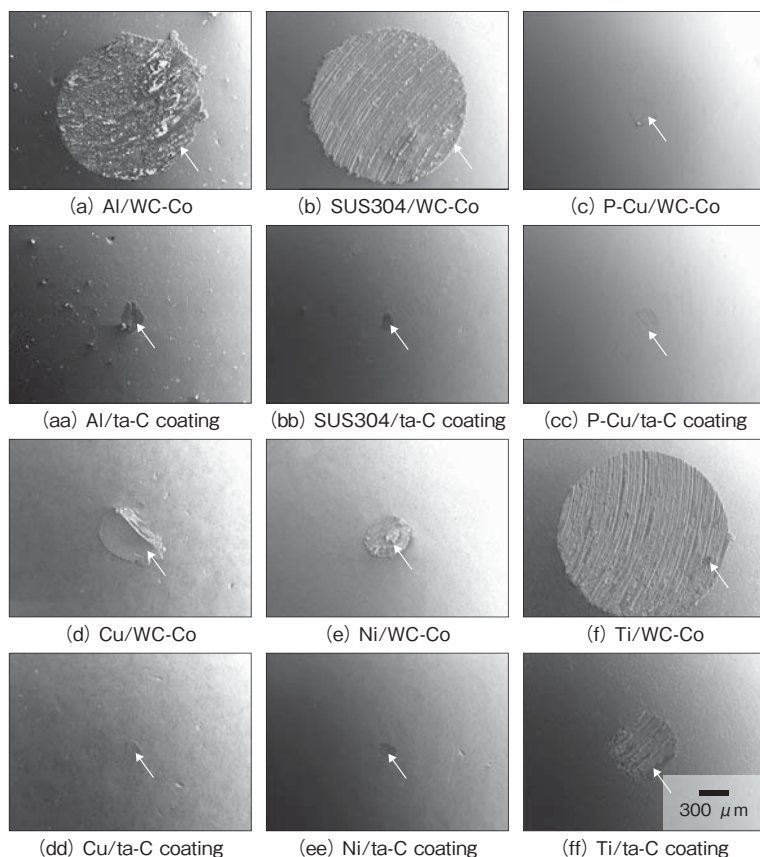


図 14 ボールオンディスク試験後のボール表面状態
Fig. 14 Observation results of balls surfaces after the ball-on-disk tests

ため、アルミニウムなどの非鉄材にカジリが生じにくく、金型の寿命が大幅に改善された。

また、曲げおよび絞り金型の寿命向上のため、ta-C皮膜の厚膜化を検討した。アーク放電条件を最適化することで長時間成膜が可能になった。たとえば、JIS SKD11 絞り成形金型に 1.0 μm の ta-C 皮膜を成膜し、板厚 1 mm のアルミニウム JIS A5052 を絞り成形を行った結果、従来の a-C:H 皮膜に対して寿命が 4 倍に改善した。樹脂 (35% GF) 成型金型ゲート (鋼製および超硬) の耐摩耗性改善のため、0.8 ~ 1.0 μm の ta-C 皮膜を成膜し、金型の耐久性が大幅に改善された。

曲げ金型、絞り金型などのように摩耗が進行する金型においては、使用後に酸素プラズマにより除膜を行い、ta-C皮膜の再処理を行うことで、金型のリサイクルが可能である。

6. 結 言

T-FAD 装置を用い、ta-C 皮膜の面粗さを改善した。また、密着性向上に Ar ガスエッチング中に微量の水素ガスを添加するとともに、ta-C 皮膜と基材の界面に窒素ガスおよびアセチレンガスを添加する中間層を検討し、以下の結論を得た。

- (1) T-FAD 装置を用い、ta-C 皮膜の前処理として Ar-H₂ ガスエッチングにより基材固有の酸化スケールを除去し、ta-C 皮膜の密着性を大幅に向上した。
- (2) Ar-H₂ ガスエッチングを採用することで鋼製金型においても ta-C 皮膜の密着性向上を図り、鋼製金型の時間経過に伴う剥離が解決した。
- (3) Ar-H₂ ガスエッチングにより、膜と基材の界面においては、数 nm 程度の改質層が形成され、ta-C 皮膜の密着性向上に効果的である。
- (4) ta-C 皮膜と基材の界面付近に窒素ガスおよびアセチレンガス添加により中間層を形成させることで、ta-C 皮膜の安定性を改善し、膜表面付近に実質的に水素・窒素フリーな ta-C 皮膜の製造ができた。
- (5) ta-C 皮膜の高平滑性および高硬度により、非鉄材に対し優れた摩擦特性を示した。非鉄材用精密金型に適用し、金型の寿命向上に効果的であった。そのため、リードフレーム、コネクタ、半導体部品、自動車用電池などに使用される金型に適用可能と考えられる。

引用文献

- 1) 西野 実, 今奈良 忠彦他: 銅と銅合金, Vol.49 (2010), No.1, p.134-138
- 2) 檜垣 昌子: 素形材, Vol.51 (2010), No.10, p.8-13
- 3) 斎藤 秀俊: 表面技術, Vol.53 (2002), No.11, p.2-6
- 4) 滝川 浩史: 表面技術, Vol.58 (2007), No.10, p.12-17
- 5) Robertson J.: Mater. Sci. Eng. R Reports, Vol.37 (2002), No.4-6, p.129-281
- 6) アブスアイリキ サール: トライボロジー, Vol.28 (2014), No.6, p.26-28
- 7) Saleh Abusuilik, Kenichi Inoue: 14th International Conference on Plasma Surface Engineering, (2014) Germany, poster No. PO3004
- 8) H.Freller, A.Hempel, et. al.: Diamond and Related Materials, I (1992), 563 569
- 9) Z.Sekere, H.Ozdamar, et. al.: Applied Surface Science, Vol.314 (2014), p.46-51
- 10) B. Segura-Giraldo, E. Restrepo-Parra, et. al.: Appl. Surf. Sci. Vol. 256 (2009), p.136-141
- 11) D. Bootkula, B. Supsermpolb, et. al.: Appl. Surf. Sci. Vol. 310 (2014), p.284-292
- 12) 滝川 浩史: J. Vac. Soc. Jpn, Vol.51 (2008), No.1, p.20-25
- 13) Saleh Abusuilik, Tadashi Furuya: 10th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, (2015) Korea, abstract.



アブスアイリキ サール
Saleh Abusuilik
日立金属株式会社
特殊鋼カンパニー
博士(工学)



井上 謙一
Kenichi Inoue
日立金属株式会社
グローバル技術革新センター
技術士(金属)