

# 一般論文

## バルブリフター用水素フリーDLCコーティング技術の開発

Development of hydrogen-free DLC coating technology for valve lifter

大原久典\* 内海慶春\*\*  
H. Ohara Y. Utsumi  
斉藤喬士\* 藤波泰志\*\*\*  
T. Saito Y. Fujinami  
田野義浩\*\*\*\*  
Y. Tano

### 概要

DLC（ダイヤモンド状炭素）は、優れた摺動特性を持つことから、ここ10-20年の間に摺動部品への実用化が進んだ。近年、水素フリーDLCが油潤滑のもとで顕著な摩擦係数低減を示すことが判り、自動車メーカーはこのDLCを自動車エンジン動弁系のタペット（バルブリフター）に適用することを決定した。

本稿では、このDLCの特徴を述べるとともに、水素フリーDLCの量産の最新状況について述べる。

### Synopsis

During the last few decades, DLC (Diamond-Like Carbon) has been put in practical use such as sliding parts because of its excellent tribological characteristics. In recent years, it was found that the hydrogen-free DLC showed remarkable low friction under oil lubrication. Automotive manufacturer decided to use this DLC for the tappet (valve lifter) of valve train of automotive engine.

In this paper, we describe the feature of this DLC, and the latest situation of the mass production of this product.

### 1. 緒言

DLC (Diamond-Like Carbon ; ダイヤモンド状炭素) は、数多い気相合成皮膜材料の中で最も低い摩擦係数と優れた耐摩耗性、低い相手攻撃性などをあわせ持つ材料の一つとして近年特に脚光を浴びている材料であり、ここ10-20年の間に飛躍的に実用化が進んだ<sup>(1)</sup>。当社においては、1980年代後半以降、20年間にわたってDLCコーティングの受託加工を手がけており、家庭用水栓金具の弁体摺動面や、ズームレンズ付きカメラのズーム機構のシールゴム材表面、AI加工用切削工具・金型表面など、身近な製品にDLCを施してきた。

しかし自動車エンジン内部に組み込まれる摺動部品にDLCを適用した事例は、欧州メーカーが開発したディーゼル燃料噴射ポンプ部品<sup>(2)</sup>などの一部の用途に限られており、DLCの特長から期待されるほど広い範囲の部品に

適用されている状況には無かった。

このような背景のもと、当社は、自動車エンジンの中で最も過酷とされる直動式動弁系バルブリフターに適用可能なDLCの量産化を実現した。この結果、採用車種の低燃費化に貢献した。以下に、本DLCの特徴と量産化の現状につき述べる。

### 2. DLCの概要

DLCは、炭素を主成分とした非晶質 (amorphous) の硬質膜であるとされている。図1に、ダイヤモンドと黒鉛、DLCそれぞれの微視的構造の模式図を示す。ダイヤモンドの場合、炭素同士の結合状態はsp<sup>3</sup>混成軌道のみから成り、三次元的である。いっぽう黒鉛の場合はsp<sup>2</sup>混成軌道のみから成り、二次元的である。これらの代表的な炭素の同素体と比較すると、DLCはダイヤモンドに

\* 日本アイ・ティ・エフ株式会社前橋工場

\*\* 住友電工ハードメタル株式会社

\*\*\* 日本アイ・ティ・エフ株式会社技術部

\*\*\*\* 日新電機株式会社ファインコーティング事業部

似た3次元構造を持ちながら長距離規則性を持たない(非晶質の)構造であり、sp<sup>3</sup>結合を持った炭素とsp<sup>2</sup>結合を持った炭素の両方を含んでいるとされている。DLC中のsp<sup>3</sup>混成結合とsp<sup>2</sup>混成結合の比率によって、膜が「ダイヤモンド的」なのか「黒鉛的」なのかが左右され、硬さ(硬度)や透明度(光の透過率)、電気抵抗(導電性)などが変化する。ダイヤモンドに近いDLCほど、硬度が高く、透明度が高く、電気抵抗が高い傾向を示す。


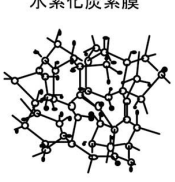
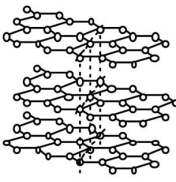
ダイヤモンド	DLC (Diamond Like Carbon)	黒鉛
立方晶	アモルファス 水素化炭素膜	六方晶
		
ダイヤモンド構造 (sp <sup>3</sup> ) 構成元素: C	アモルファス (sp <sup>3</sup> を含む) 構成元素: C, H	黒鉛構造 (sp <sup>2</sup> ) 構成元素: C

図1 ダイヤモンド、黒鉛、DLCの微細構造模式図

歴史的には、1970年代におけるダイヤモンドの気相合成法開発における副産物として発見され、その後1980年代前半より実用化開発が本格化し、多種多様な製法・成分(派生材料)・用途開拓が進められてきた。当社においても1988年頃のスピーカ振動板を皮切りに、数多くの応用製品を世に送り出してきた。

表1に、現在実用化されているDLCの製法と原料、得られるDLCの種類を整理した。

表1 DLCの製法と原料、得られるDLCの種類

製法	原料	DLC種類
プラズマCVD法、イオン化蒸着法	炭化水素ガス	a-C:H
プラズマイオン注入		
アーキオンプレーティング法 レーザーアブレーション法	固体黒鉛	ta-C、a-C
スパッタリング法	固体黒鉛	a-C、a-C:H
UBMスパッタリング法	炭化水素ガス	

DLCの原料としてメタンやベンゼン、アセチレンなどの炭化水素ガスを使う場合、DLCは水素-炭素結合を含んだ水素化非晶質炭素(a-C:H)になる。プラズマCVD法やイオン化蒸着法、パルス直流放電を利用したプラズマイオン注入(Plasma Baed Ion Implantation)法がこれに当たる。

当社では、1980年代末以来20年にわたり、プラズマCVD法によるDLC(ジニアスコートH)を各種製品に適用してきた。中でも家庭用のシングルレバー混合水栓金具が代表的な製品である。その後も用途の拡大に応じてジニアスコートH、HT、HR、Fなどの水素含有DLCを

製品化してきた。

次に、黒鉛を原料としてアーキオンプレーティング法やスパッタリング法、レーザーアブレーション法で合成されるTetrahedral Amorphous Carbon (ta-C) や Amorphous Carbon (a-C) は、水素を含まない(水素フリーの)DLCとなり、炭素同士の結合状態の比率(sp<sup>3</sup> / (sp<sup>3</sup>+sp<sup>2</sup>))に応じて膜特性が変化する。

当社では、2001年にアーキオンプレーティング法による水素フリーDLCを製品化し、ジニアスコートHAとしてAI加工用切削工具・金型等に適用してきた。膜形成時の条件最適化によりダイヤモンドに近い膜(ta-C、sp<sup>3</sup> / (sp<sup>3</sup>+sp<sup>2</sup>)比は70~80%)を得ることに成功し、美しい干渉色(虹色)と、従来DLCの二倍を超える高硬度(ピッカース硬さ50GPa以上)そして優れた耐熱性を実現した。

最後に近年広く使われるようになったUBMスパッタリング法によるDLC合成の場合、単純にアルゴンイオンによる黒鉛蒸発源からのスパッタリング現象を利用している場合には水素を含まないDLCが形成されるが、皮膜の形成速度が比較的遅く、黒鉛質の多い膜(a-C)になる傾向にあるとされている。皮膜の形成速度を向上させる目的でスパッタリング時に炭化水素ガスを同時に流す場合は、プラズマCVD法が混在した状況下で膜が成長し、生成したDLC中には水素が含まれる(a-C:H)。また金属あるいは金属を含む化合物からなる蒸発源を使うことでDLC中に金属成分を添加することが可能になり、「金属添加DLC(Me-DLC、Meには添加金属の元素名を記す)」が得られるとされている。

このように原料や製法によって多種多様なDLCが形成され、膜組成や膜特性も大きく変化することを念頭に置く必要がある。

### 3. 自動車エンジン用バルブリフターへの水素フリーDLCの適用

潤滑油が無くても摩擦係数が低く、焼付きを起こさず、耐摩耗性にも優れるという卓越した摺動特性をDLCが有する理由は、DLCが炭素主成分の材料であることに由来する。しかし、エンジン内部での摺動部品への適用を考えると、潤滑油中でのDLCの挙動が重要である。

加納らは潤滑油の無い場合とある場合のそれぞれについて、DLCを含む各種材料の摩擦係数を評価した(図2)<sup>(3)</sup>。鋼や窒化チタン(TiN)コートの場合は、油潤滑することによって摩擦係数が大きく下がる。これに対してDLCは、潤滑油が無い場合は鋼や窒化物PVD膜に比べて極めて低い摩擦係数(0.1-0.2)を示すが、潤滑油がある場合は他の材料と摩擦係数がほとんど変わらない(0.1前後)。これは潤滑油を使う場合はわざわざDLCを使う

メリットが無い(少ない)ことを意味し、これまで自動車エンジン部品にDLCが広く使われなかった理由であると考えられる。

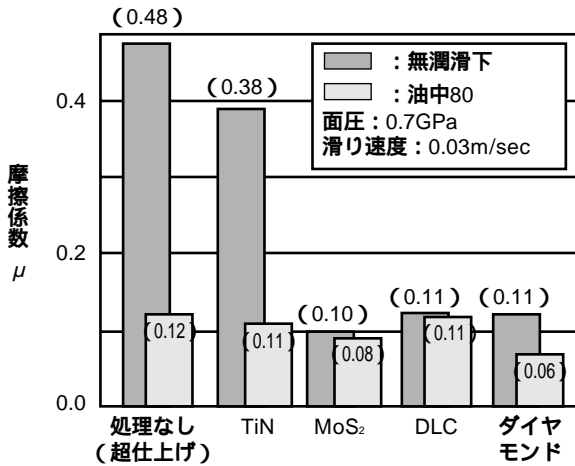


図2 各種材料の大気中及びエンジン油中での摩擦係数

保田らはDLC中の水素量に着目し、水素含有DLC (a-C:H) と水素フリーDLC (ta-C) の油中での摩擦係数測定を行った(図3)<sup>4)</sup>。結果、DLC中の水素量が少なくなると摩擦係数が小さくなるという傾向を見出し、水素を含まない(水素フリーの)DLCを使うことで従来材料と比べて約30%の摩擦係数低減を実現した。更に、特殊な潤滑油及び添加剤(ここでは「基油 = PAO: Poly-Alpha-Olefin」と「添加剤 = GMO: Glycerol-Mono-Oleate」)の組み合わせによって、水素フリーDLCにおける著しい摩擦係数低減効果を確認した。

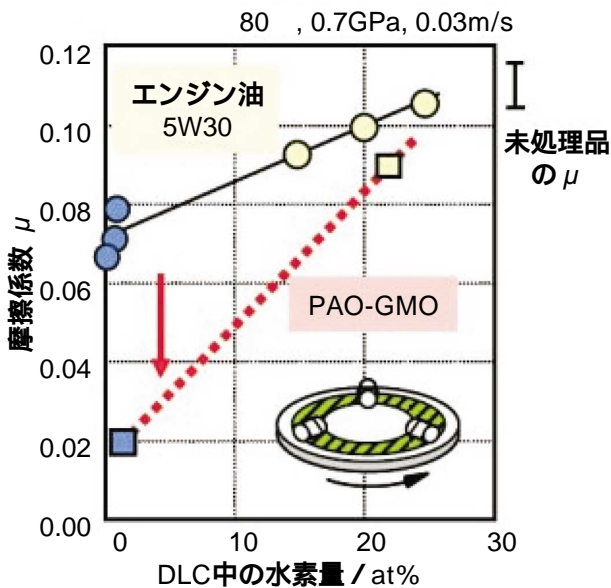


図3 DLCの水素含有量と摩擦特性

いっぽう、世界的な燃料価格高騰、地球温暖化ガスである二酸化炭素の排出量抑制を背景に、自動車の燃費向上機運が高まっている。自動車エンジンにおける機械損失の約4分の1を占める動弁系(吸排気バルブを駆動するバルブリフターとカム)の滑り摩擦低減は長年の課題とされていた。

このような背景のなか、自動車エンジン用バルブリフターに適用するDLCとして水素フリーDLCが選定された(図4)<sup>5)</sup>。そして当社において、本部品へのDLCコーティングの量産立ち上げを行うこととなった。

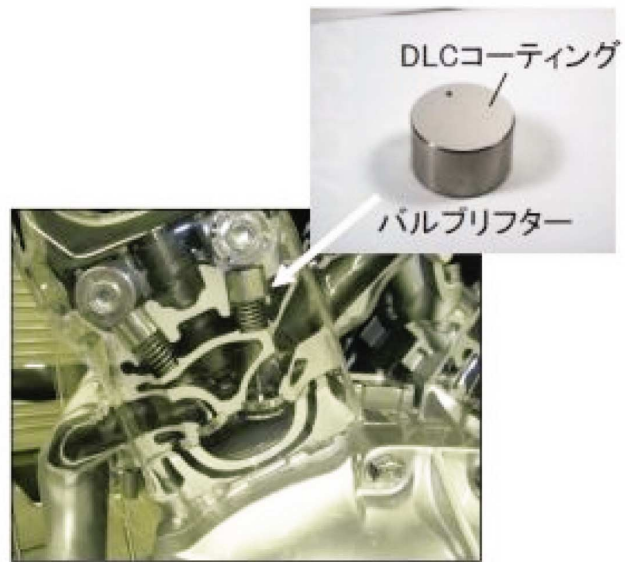


図4 エンジンシリンダーヘッドの断面とバルブリフターの写真

#### 4. 量産コーティングの立ち上げ

水素フリーDLCの成膜法としてアーク式イオンプレーティング法を採用した。本手法の原理を図5に示す。DLCの原料として黒鉛を用い、真空槽内でアーク放電によって瞬時に昇華・イオン化した炭素を、所定のバイアス電圧を印加したバルブリフター基材に照射する。原料に水素含有化合物を一切使用しないため、DLC内に含まれる水素は不純物レベル(1%以下)である。アークイオンプレーティング法を採用した理由は幾つかあり、膜形成速度が速く量産性に優れていること、ダイヤモンドに近い(sp<sup>3</sup> / (sp<sup>3</sup>+sp<sup>2</sup>))比が70~80%のDLC(ta-C)が得られることなどが挙げられる。

製品でのDLC膜の厚みは約1 μmと非常に薄い、ダイヤモンドに近いタイプのDLCであるために膜の硬さがピッカーズ硬さ50GPa以上とダイヤに次ぐ硬さを持ち、13万km走行後もほとんど磨耗を生じなかったことが客先評価において確認されている<sup>5)</sup>。

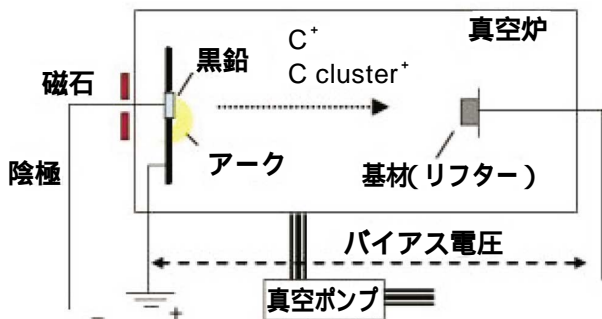


図5 アーク式イオンプレーティング法による水素フリーDLC膜の成膜原理模式図

図6にDLCコーティング装置の写真を示す。日新電機(株)製、パッチ式マルチアークイオンプレーティング装置M720-E型をベースに、本DLC専用にカスタマイズした仕様となっている。特に、黒鉛原料が安定して蒸発(昇華)しイオン化するように改良を加えた蒸発源や、装置の運転記録から装置の状態を自己診断するプロセスマネージャなど、量産性を維持しながら品質安定性を両立させた点が特徴である。



図6 水素フリーDLCコーティング装置の写真

なお詳細は割愛するが、動弁系を構成するカム/バルブリフター間の摺動時にかかる高面圧に耐え得る高密着力を得るための膜形成技術の開発や、自動車部品としての耐久性(信頼性)を保证するための評価技術の開発が必要であったことは言うまでもない。

これらの課題を克服し、本DLCコーティングの量産のため、2006年春に当社前橋工場を稼働させた。2007年2月までに月産100万個の処理能力を実証し、2008年春現在、月産150万個のDLCコーティング処理能力を持っている。

## 5. DLCの将来展望

多種多様な機械部品において、滑り摩擦に伴うエネルギー損失を低減することのできるDLCは、地球環境問題が深刻化する中、今後ますます用途が広がると思われる。このような背景の中で、月産100万個規模での品質安定性を実証した本製品は、ひとつの大きなブレークスルーであったと考えられる。

当社においては、本製品に適用した水素フリーDLC(ジニアスコートHA)のほか、汎用性の高い水素含有DLC(ジニアスコートHT,HR)、樹脂やゴムに最適なフレキシブルDLC(ジニアスコートF)などをとり揃え、適材適所でDLCを使い分けるノウハウを蓄積してきた。今後も地球環境問題への一助となるよう、用途開発・新膜材料開発に取り組みたい。

### 参考文献

- (1) 月刊トライボロジー、18(4)(2004)50-51
- (2) 金森高司：月刊トライボロジー、16(3)(2003)56-57
- (3) 加納真：トライボロジスト、47(11)(2002)23-
- (4) Y.Yasuda, et al. : SAE Paper 2003-01-1101 (2003)
- (5) 第五回新機械振興賞受賞者業績概要  
: [http://www.tri.jspmi.or.jp/prize/PPMI/005/REPORT/Report\\_06.html](http://www.tri.jspmi.or.jp/prize/PPMI/005/REPORT/Report_06.html)



執筆者紹介



大原久典 Hisanori Ohara  
日本アイ・ティ・エフ(株)  
取締役  
前橋工場長



内海慶春 Yoshiharu Utsumi  
住友電工ハードメタル(株)  
材料開発部 主査



斉藤喬士 Tadashi Saito  
日本アイ・ティ・エフ(株)  
前橋工場  
技術グループ



藤波泰志 Yasushi Fujinami  
日本アイ・ティ・エフ(株)  
技術部  
PVD技術課 主任



田野義浩 Yoshihiro Tano  
日新電機(株)  
機能性薄膜事業本部  
ファインコーティング事業部  
計画・設計担当 主任