

## 特 集 論 文

関連するSDGs

DLC膜・コーティングと応用製品  
について

DLC Films, Coating Process and Applications

三宅 浩二  
Miyake Koji

## 概要

本稿では、DLC (Diamond Like Carbon) 膜のプロセス技術と種類・特徴について解説し、当社が開発してきた様々な製品について紹介する。具体的には、a-C:H膜を適用することによって、他社に先駆けてDLC膜の採用を実現した家庭用温水栓や燃料ポンプ、水素フリーDLC膜の油中低摩擦現象の発見により量産化に成功したバルブリフターやピストンリングへの適用事例について解説する。さらに、現在の開発状況として、アーク蒸着法におけるドロップレットを除去するフィルタードアーク蒸発源を多源化した量産装置、電動化の進展により重要性を増す軸受や駆動系ギアへのDLC膜適用の最新事例を解説する。

## Synopsis

In this paper, we will describe the process technology, types, and its characteristics of DLC (Diamond Like Carbon) films, and introduce various products that we have developed.

Specifically, we will explain applicable examples of household hot water taps and fuel pumps that have realized the adoption of DLC films ahead of competitors by applying a-C:H film, and valve lifters and piston rings, which were successfully mass-produced due to the discovery of the low-friction phenomenon of hydrogen-free DLC films in oil.

Furthermore, as the current status of development, we will explain the mass production equipment with multiple sources of filtered arc evaporation sources that eliminate droplets by the arc evaporation method, and the latest examples of applying DLC film to bearings and drive system gears, which are becoming more important in the future due to the progress of electrification.

## ■ 1. はじめに

DLC (Diamond Like Carbon) 膜は1971年にAisenbergらによって発見された、炭素を主成分とする非結晶 (amorphous) の硬質膜であり、ダイヤモンド ( $sp^3$ 構造) とグラファイト ( $sp^2$ 構造) の両方の炭素-炭素結合を併せ持つ、対環境性や滑りに優れた被膜として、様々な分野で利用されている炭素系高機能膜である。当社では、1985年設立当初からDLC膜の実用化に取り組み、さまざまな形成プロセスや膜構造を開発して工具や金型、さらに自動車摺動部品や機械部品などに適用して世に送り出してきた。

本稿では、当社がこれまで開発したDLC膜と形成プロセス技術、およびその応用製品について紹介する。

## ■ 2. DLC膜と形成プロセス技術

DLC膜の主な製法としては、放電によって、原料であるメタンやアセチレンなどの炭化水素ガスを分解・蒸着させて成膜するCVD (Chemical Vapor Deposition) 法と、固体のグラファイトを原料として、放電によりグラファイトをイオン化させて蒸着させるPVD (Physical Vapor Deposition) 法がある。製法によって、膜中の $sp^3/sp^2$ 比率や水素の含有率を調整可能であり、これにより形成した膜の硬度や化学的特性を大きく変えることができる。

DLC膜は $sp^3/sp^2$ /水素の比率によって、「a-C:H (水素化アモルファス炭素) 膜」「ta-C (テトラヘドラルアモルファス炭素) 膜」「a-C (アモルファス炭素)

膜」[ta-C:H（水素化テトラヘドラルアモルファス炭素）膜]の4つに大別される。図1にRobertsonらによって提唱された、疑似三元系状態図によるDLC膜の分類を示す<sup>(1)</sup>。また、図2に当社が採用する代表的な製法を示す。

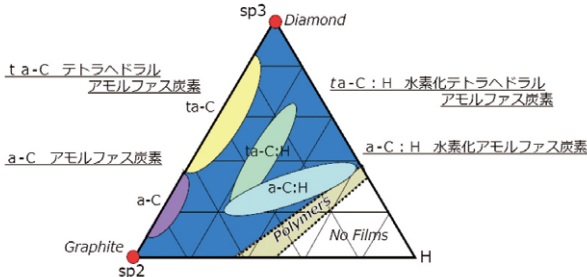


図1 DLC膜の疑似三元系状態図

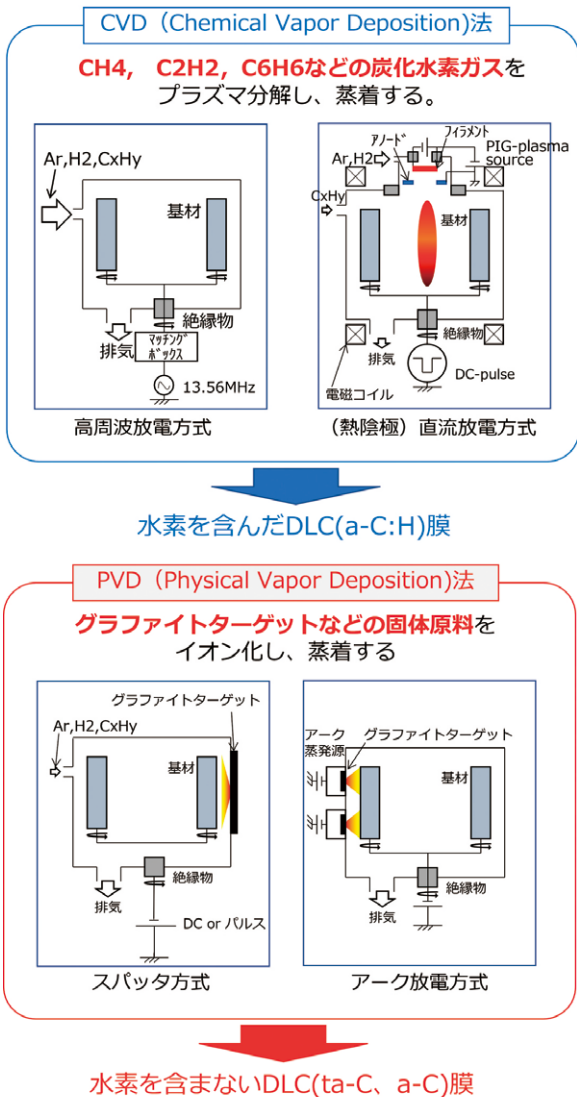


図2 当社DLC膜の代表的な製法

### 3. DLC膜の種類と特徴、応用

本章では、DLC膜の膜種ごとの特徴とその応用先について、その形成プロセスごとに紹介する。

#### 3.1 a-C:H膜の特徴と応用

DLCの産業応用が始まってから現在に至るまで、最も多く活用されているのはCVD法で形成できるa-C:H膜である。a-C:H膜は比較的容易かつ安定的に形成できるほか、炭化水素ガスを原料とするため水素含有量が多く（20-35%）、ガスを原料とすることから平滑である特徴を有する。また、膜硬度がおよそ15-30GPaと一般的な浸炭鋼（5-8GPa）などと比較して十分高く、低摩擦であることから摺動部品として広く使用されている。当社では、1985年からa-C:H膜の高密着化に取組み、1986年に他社に先駆けて家庭用温水栓の湯水混合バルブへの採用を実現した<sup>(2)</sup>（図3）。摺動性を高めることでグリースのような化学物質を不使用とし、当時は先駆的な取組みとしてトライボロジー学会賞を受賞した。



図3 DLC膜をコーティングバルブに利用した湯水混合栓

その後も、無潤滑あるいは潤滑剤が乏しい環境下で低摩擦・低摩耗であることから半導体関連装置部品や、長時間無給油で摺動するマシン部品、機械部品など多くの部品に採用されてきた。さらに、密着技術の向上により信頼性を飛躍的に高め、2000年代前半には駆動系や燃料ポンプなど多くの量産車部品に採用された。

本節では、その一例として、燃料ポンプへの採用事例を紹介する<sup>(3)</sup>。

燃料ポンプは図4に示すとおり、PPS樹脂でできたインペラ（Impeller）が回転することで燃料を送り出す構造になっている。ガソリンとバイオエタノールが混合可能なフレックスフェューエルビークル（FFV）においては、バイオエタノール中で硬質な異物がフィルタで補足されずインペラとケース

(Cover、Housing) の間に入り込み、ケース表面の硬質アルマイト被膜の摩耗が加速してケースとインペラの間の隙間が大きくなり、ポンプ内の圧力が低下して燃料を吐出できなくなる問題があった。そこで、硬質アルマイト上にa-C:H膜を形成することで、ケース表面の耐摩耗性を向上させる試みを実施した。

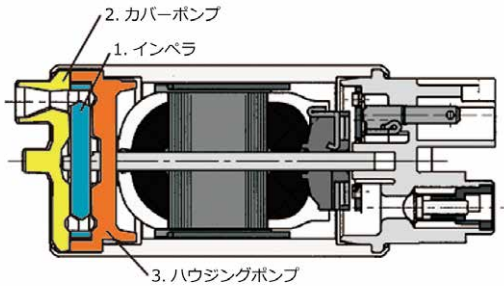


図4 燃料ポンプの構造

この実現にあたっては、多孔性の硬質アルマイト上にDLC膜を形成するため、封孔・洗浄・乾燥条件を最適化して脱ガスを抑制し、特殊な中間層を採用した。また、アルマイトは絶縁物であるためプラズマ中では帯電し、アーキングを起こしやすい。そこで、パルスDC基板バイアスの正負デューティ比を最適化することによって帯電を抑制し、安定してa-C:H膜を形成することに成功した。このDLC膜を形成した燃料ポンプは現在に至るまで、FFV比率が高いブラジルなどの二輪車にて多く採用されている。

### 3. 2 ta-C膜の特徴と応用

炭化水素ガスを原料とするCVD法に対し、PVD法にて形成されるDLC膜は水素を含有していないグラファイトを原料としているため、水素フリー膜を形成することができる。PVD法は、放電方法によって膜の性能が変わり、イオン化率が低いグロー放電では膜硬度が低い(30GPa未満) a-C膜が、イオン化率が高いアーク放電では膜硬度が高い(およそ40-70GPa) ta-C膜がそれぞれ形成される。

当社ではアーク放電を用いたアークイオン蒸着プロセスにより、早くからta-C膜を高密着で形成することに成功し、90年代半ばには工具や金型に適用して製品展開してきた。DLC膜には、アルミや銅などの軟質金属が凝着しにくいため、図5に示すように工具や金型表面に被削材が溶着しにくく、仕上げ面粗度がよいという特徴を持つ。特に、ta-C膜は高硬度で耐摩耗性が高いことから、0.1-0.5 $\mu$ m程度の膜厚でも十分な耐摩耗性を有し、刃先・エッジ形状を変化させずにコーティングが可能であるという利点を有する。

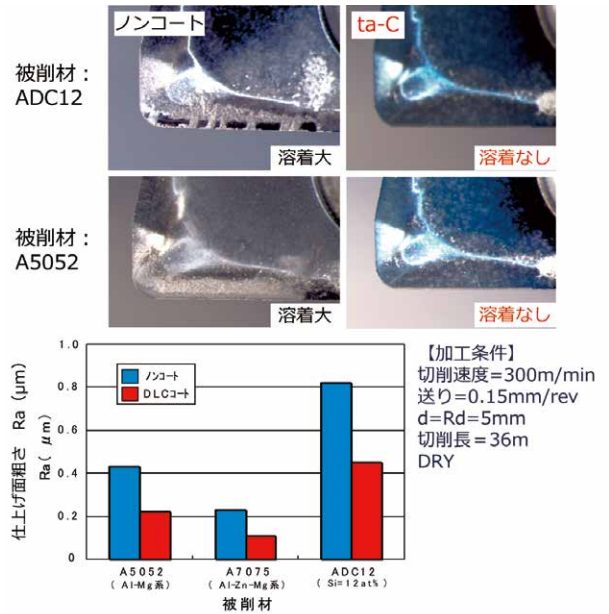


図5 アルミ合金切削加工後の工具表面と仕上げ面粗さ

さらに2000年代初頭、保田らによって水素フリーDLCが油中において摩擦係数が大幅に低減することが示された<sup>(4)</sup>。無潤滑油環境下と潤滑油環境下における各種被膜の摩擦係数を図6に示す。

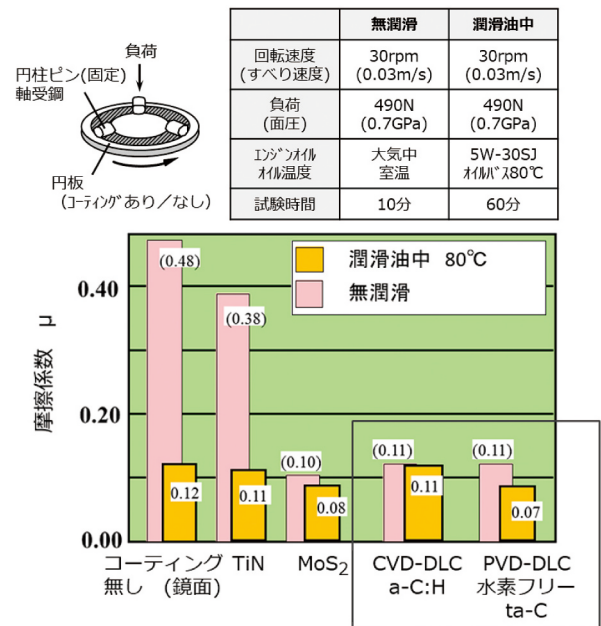


図6 各種材料の大气中およびエンジン油中での摩擦係数



無潤滑環境下では、ノンコート鋼材と比較してDLC膜は製法に関わらず大幅に摩擦係数が下がるものの、潤滑油環境下では水素を含有するDLC (a-C:H) の摩擦係数は0.11と、鋼材とほとんど変わらないことがわかる。一方で、潤滑油環境下の水素フリーDLC (ta-C) は0.07とノンコート鋼材対比で40%弱の摩擦係数低減ができていることがわかる。

当社では、潤滑油中で水素フリーDLC膜の摩擦係数が大幅に低減することから、摩擦損失低減による燃費向上を目的として、自動車エンジンのバルブリフターへのta-C膜の適用開発を進めた。カムと接触するバルブリフターに本DLC膜を適用するにあたっては、高い接触面圧下での転がり・滑り複合接触という厳しい環境に耐える必要があり、また、量産コーティング技術の確立や品質信頼性の確保が求められた。

これらの課題を克服し、2004年から少量生産にて製品適用を開始し、2006年から当社前橋工場において量産を開始し、月産150万個以上の大量生産を実現した<sup>(5)</sup> (図7)。バルブリフターへの水素フリーDLC適用による燃費低減効果は、本DLC膜のみで1%、DLC対応省燃費エンジンオイルとの組み合わせで約2%と見積もられている。

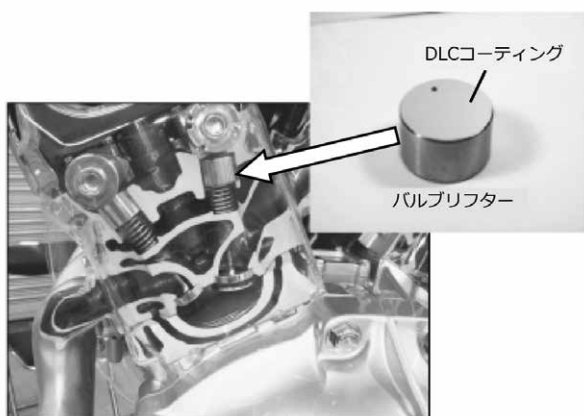


図7 エンジンシリンダーヘッドの断面とバルブリフター

### 3. 3 新しいDLC膜の開発

PVD法で形成される水素フリーなDLC膜は先述の通り、潤滑油中での摩擦係数の低減が見込まれることから自動車関連製品への適用が目覚ましい。世界的にはa-C:H膜、次いでta-C膜の応用事例が多い中、当社では世界に先立ってa-C膜やta-C:H膜のプロセス開発とその特徴を活かした製品開発を進め、ジニアスコートDLC<sup>(\*)</sup>としてラインアップしてきた。本章では、これら製品開発について紹介する。

#### 3. 3. 1 ピストンリング向けHAM-DLC膜の開発

エンジン部品の中でもピストンリングは摺動損失の大きな部品であり、潤滑油中で低摩擦となる水素フリーDLC膜の適用は非常に有用である。しかし、シリンダ内を往復摺動するピストンリングに水素フリーDLC膜であるta-C膜を形成すると、膜硬度の高さから、膜中に取り込まれた硬質粒子(ドロップレット)が脱落し、摺動面にとどまることで膜の摩擦が加速する問題があった。

そこで、当社は形成プロセス条件の調整によって表層を低硬度なa-C膜でコーティングし、膜全体をa-C/ta-C膜の二層構造とし、かつドロップレットの成長を抑制することで摩擦の抑制が可能となった新膜HAM-DLCを開発した。本膜の開発により、ピストンリングへの水素フリーDLC膜の適用が可能となった<sup>(6)</sup>。

図8にHAM-DLCの膜構造と、SRV (Schwingungs Reihung und Verschleiss) 往復摺動試験での摩擦摩耗試験結果を示す。単層のta-Cでは、短時間で膜が摩滅して無くなっているのに対し、HAM-DLCは摩擦が大幅に抑制できていることが分かる。

これらの技術によって、ピストンリングへの水素フリーDLC膜の適用が可能となった。

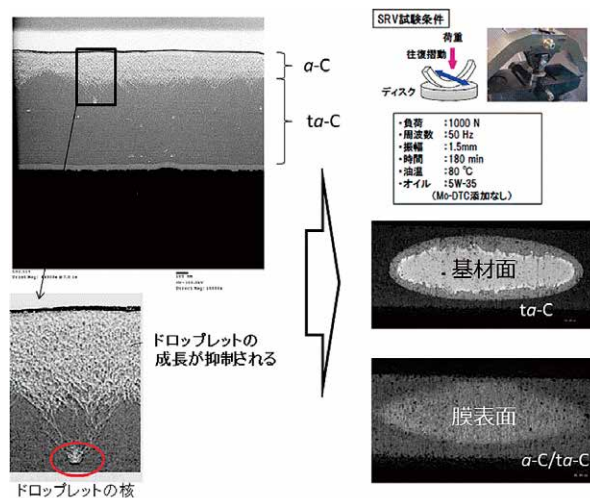


図8 HAM-DLC構造とSRV摺動試験結果

#### 3. 3. 2 ピストンピン向けHC-DLC膜の開発

エンジンの小型化・高効率化により、ピストンピンにかかる負荷が増大していることから、耐焼付き性・耐摩耗性の向上を目的として、ピストンピンへのDLC膜の適用が進められている。しかし、ピストンピンへのDLC膜の適用には、水素を含有するDLC膜の場合、エンジンオイルの添加剤の一種であるMoDTC (Molybdenum Dithiocarbamate) と反応して異常摩耗する一方、水素フリーDLC膜では相

手攻撃性が高く、ピストンピンのように、軟質金属と摺動する部品には使用しにくいという課題があった。

そこで当社は、アーク放電を用いたPVD法にてDLC膜を形成する際、成膜雰囲気中に適切なガス種・流量の炭化水素ガスを混合させ、膜中に水素を取り込ませることにより $sp^3$ 比率が高く比較的高硬度(30-50GPa)なta-C:H膜、HC-DLC膜を形成するプロセスを開発した<sup>(7)</sup>。

本膜は、ta-C膜とa-C:H膜の中間的な構造となっており、形成時に発生するドロップレットが簡易な磨き加工で脱落しやすく、かつ脱落後の膜表面が図9に示すように非常に平滑であることから、高硬度・高耐摩耗であり、かつ相手攻撃性が非常に低いという特徴を有している。

この特徴を活かし、ピストンピンへの水素フリーDLC膜の適用を実現し、量産化を開始した。

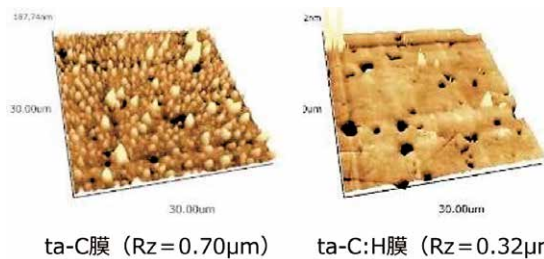


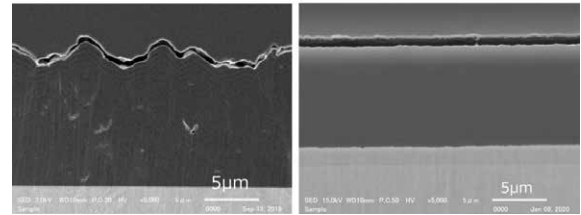
図9 磨き加工後のta-C膜とta-C:H膜表面 (SPM像 膜厚 $1\mu\text{m}$ )

## 5. マルチフィルタードアーク(MFA)装置の開発

先に述べたとおり、水素フリーDLCの一種であるta-C膜はイオン化率の高いアーク放電で形成するが、原料であるグラファイトの表面でアーク放電させると、熱衝撃によりグラファイトが粉碎されて飛散し、ドロップレットが多数膜中に取り込まれるという問題があり、形成後に磨き加工等の後加工が必要となる場合があった。

当社は飛散したグラファイトを捕捉して磁場でカーボンイオンを基材まで輸送するフィルタード蒸発源を多源化して量産対応可能にしたマルチフィルタードアーク(MFA)装置を開発し、後加工が不要な水素フリーDLC形成装置を実現した<sup>(8)</sup>。図10にMFA装置外観と本装置で形成したta-C膜断面を示す。

本装置はドロップレットの発生を極めて少なく抑えつつ、膜硬度は15GPaから75GPaまで、膜厚は $1\mu\text{m}$ 未満から最大 $20\mu\text{m}$ まで制御することが可能であり、直径 $720\times$ 高さ $750\text{mm}$ の広い有効成膜エリアを有している。



(a) 従来の水素フリーDLC膜 (b) HAX-DLC

図10 MFA装置外観とta-C膜断面(膜厚約 $10\mu\text{m}$ )写真

## 6. 軸受・ギア用DLC膜の開発

現在、世界的な脱炭素社会の実現を目指し、自動車のEV化や水素エネルギーの利用といった $\text{CO}_2$ を出さない動力源の開発や、風力発電などの再生可能エネルギーの活用が急速に加速している。

このような背景のもと、DLC膜のさらなる適用先検討が進められており、本章では当社における、軸受およびギアへのDLC膜適用検討状況を解説する。

図11は従来の冷媒と比べ、温暖化への影響が少ない $\text{CO}_2$ を冷媒として採用した車載コンプレッサと、そこに用いられているベアリングの कोरोの画像である。 $\text{CO}_2$ 冷媒環境下において、 कोरोは貧潤滑・高圧・高温状態で回転摺動するため、ノンコートの状態ではフレーキング(疲れ破損)が発生して目標とする寿命を達成できない場合があった。そこで、コンプレッサに使用されているベアリングの कोरोに当社のa-C:H膜をコーティングすることで、フレーキングを抑えることを実現した。

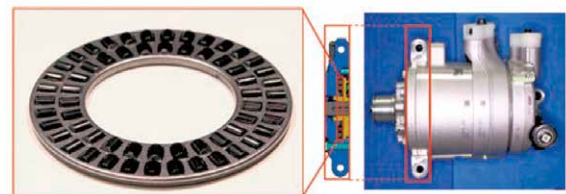


図11  $\text{CO}_2$ 冷媒用コンプレッサの外観と कोरोにDLCを適用したベアリング

本用途に対しては、特に転がり疲労に対する耐久性が高いDLC膜の開発が必要であり、スパッタとイオン照射を複合させて、コロとDLC膜との間に中間層を形成することにより密着性を向上させ、目標寿命を達成してコロへの本膜の適用が決定した<sup>(9)</sup>。本技術を活かし、引き続き研究開発を実施する。

また当社では、駆動系ギアにDLC膜を適用することによって、摩擦損失低減や耐久寿命の向上に寄与することができた。

図12に、ta-C:H膜を形成したギアのIAE (Institution of Automobile Engineers) 型動力循環式歯車試験機における疲労寿命評価試験結果を示す。面圧により差があるが、ノンコートのものに比べ、約5-10倍の寿命を得ることができていることが分かる<sup>(10)</sup>。本DLC膜をコートした駆動系ギアは耐久性の向上が認められており、駆動系ギア向けDLC膜の量産を開始している。

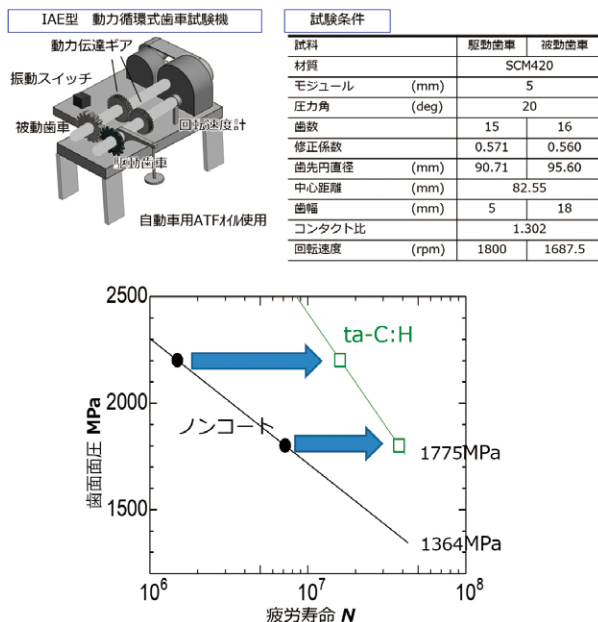


図12 IAE型動力循環式歯車試験機による疲労寿命評価試験結果

## 7. まとめ

前章で紹介したDLC膜は、今後、さまざまな産業分野での軸受や駆動系ギアへの適用を期待している。

また、エンジンオイルだけでなく、今後は水素や、e-fuel (CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>から製造される合成燃料)、水といった、潤滑性がよくない環境下での摺動を要する部品が増加すると考えられる。

当社は、それら様々な場面において、当社のDLC膜・形成プロセス技術を活用して最適ソリューションを提供することで、脱炭素社会の実現に貢献していく所存である。

## 参考文献

- (1) C. Casiraghi, J. Robertson and A. C. Ferrari : “Diamond-like carbon for data and beer storage”, Materials Today, Vol.10 No.1-2, pp.44-53 (1989)
- (2) 桑山 : “家庭用混合水栓に応用したDLCコートアルミナ” NEW DIAMOND No.42 p.20 (1996.7)
- (3) 金子 他 : ケーヒン技報 Vol.1 (2012) p13
- (4) Y.Yasuda, et al. : “Research on Diamond-Like Carbon Coatings for Low-Friction Valve Lifters” SAE Paper 2003-01-1101 (2003)
- (5) 大原、内海 他 : “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”, 日新電機技報 Vol.53 No.2 p.46-50 (2008)
- (6) 森口、柴田、渡邊 : “新型DLC膜ジェニアコートHAMの組織的特徴と摺動特性”, 日新電機技報 Vol.62 No.2 p.30-35 (2017)
- (7) 大城、三宅 : “自動車エンジン部品用DLC膜「HC-DLC」の開発”, 日新電機技報, Vol.65 No.1, p.56-60 (2020.4)
- (8) 岡崎、大城 他 : “平滑厚膜DLC成膜装置の開発”, 日新電機技報, Vol.66 No.2, p.64-68
- (9) 齊藤、田中 : “平滑厚膜DLC成膜装置の開発”, 豊田自動織機技報, No.69, p.89-93
- (10) Y.Utsumi, et al. : “Improvement of gear life and tribological properties by applying DLC film”, International Tribology Conference Sendai 2019

(\*) 「ジェニアコート」は、日本アイ・ティ・エフ(株)の登録商標です。

## 執筆者紹介



三宅 浩二 Miyake Koji  
日本アイ・ティ・エフ株式会社  
執行役員  
産業部品開発部長