

工業用樹脂への DLC 皮膜の密着性向上について

服 部 悟*

【 要 旨 】

ポリアセタール樹脂は、耐疲労性や寸法安定性に優れた材料として機械要素部品などに利用されているが、長寿命化や高機能化を期待したダイヤモンドライクカーボン(DLC)成膜に対しては密着性が悪いとされていた。そこで、低温での処理が可能で樹脂材料への成膜に適した PBIID 成膜方式による成膜条件を検討し、ポリアセタール樹脂に対して密着性のある DLC 皮膜を成膜できることが分かった。

1 はじめに

地球環境保全への意識の高まりの中で自動車をはじめとする輸送機械の低燃費化や、家電製品や各種装置の携帯性向上を図るための軽量化の取り組みにおいて、構成部品の金属材料から樹脂材料への置き換えが今後も進んで行くと予想される。樹脂部品が金属部品の代替として機能し、十分な耐久性を発揮するためには樹脂材料表面を高機能化することが考えられる。その方法の一つとして、高硬度かつ低摩擦係数の特性を利用し摺動部品を中心に適用が進み、さらに化学的安定性やガスバリア性などの優れた特性を利用した用途が拡大している DLC 皮膜が効果的と思われる。

本件研究では、成型性、寸法安定性、耐疲労性などに優れ、エンジニアリング樹脂として広く利用されているが DLC 成膜においては密着性が悪いとされているポリアセタール(POM)に対して、プラズマイオン注入成膜(PBIID)法による DLC 皮膜の密着性向上を検討した。

2 実験方法

2. 1 DLC 成膜

成膜基材は市販の POM 板を 30 mm×30 mm、厚さ 2 mm に切断し、成膜面をエメリー紙およびダイヤモンドペーストでバフ研磨仕上とした。テストピースはエタノールで洗浄後、100 mm×100 mm のアルミ板(成膜

電極)に固定し成膜を行った。DLC 成膜には PBIID 方式成膜装置(PIAD-CCP (株)プラズマイオンアシスト製)を使用し、成膜の前処理イオンボンバードや中間層形成の条件を変えその後 DLC の成膜を行った。なお DLC 成膜は同条件で行い、膜厚を目標 1 μm で成膜した。DLC 成膜条件を表1に示す。

表 1 DLC 成膜条件

		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
バフバート	ガス種	Ar			O ₂	H ₂ +Ar	Ar	
	パルス電圧 kV	5			1			
	周波数 kHz	2			1			
中間層成膜	ガス種	-				HMDSO	C ₂ H ₂	
	パルス電圧 kV	-				5	1	
	周波数 kHz	-				1	1	
DLC成膜	成膜ガス	C ₂ H ₂						
	パルス電圧 kV	5						
	周波数 kHz	2			1			
	RF出力 W	300						
	圧力 Pa	0.5						

2. 2 密着性評価

①～⑦の各条件で成膜後、POM 基材に対する密着性をクロスカット試験、180 度曲げ試験、スクラッチ試験を行い評価した。

クロスカット試験は、DLC 皮膜表面をカッターナイフで基材まで届く程度に 1 mm 角の碁盤目にカットし、セロハンテープを張り付けその後テープを剥がした時の DLC 皮膜の剥離状況を観察した。

180 度曲げ試験は、テストピースを 3 点曲げで一定角度まで曲げさらに 180 度まで完全に折り曲げた後、屈曲面の DLC 皮膜をセロハンテープで剥がし剥離状況を観察した。

* 基盤技術課 副主査

スクラッチ試験は、先端径が $15\mu\text{m}$ のスタイラスを用い、最大荷重 0.196 N まで負荷を増しながら一定速度で DLC 皮膜表面を引っ掻き、DLC 皮膜が剥離した位置から評価した。

3 結果及び考察

3.1 通常条件での DLC 成膜

金属部品などに対して通常用いる条件①で POM 材への DLC 成膜を行ったところ、図 1 のように成膜後取り出した状態で既に剥離が生じていた。剥離面の基材は少し褐変し、成膜時の照射イオンの影響が考えられた。また、POM 樹脂はオキシメチレンを単位構造とした重合体であり、末端の $(-\text{CH}_2\text{O}-)$ は不安定なため安定化処理がされているが、高温になると熱分解し末端からホルムアルデヒドとして分離しやすいといわれている。このことが DLC 皮膜の密着性を阻害していると考えられるため、前処理(イオンボンバード)や成膜時のダメージを抑えるために、パルス電圧やパルス周波数を低くし設定し成膜を行い密着性を検討した。



図 1 成膜直後から剥離した DLC 皮膜 (成膜条件①)

3.2 イオンボンバード条件と密着性

図 2 にクロスカット試験後の表面を、図 3 に 180 度曲げ試験後の表面写真を示す。

基材ダメージを低減するため、イオンボンバードおよび DLC 成膜時のパルス周波数を 2kV から 1kV に下げた(条件②)。その結果、成膜直後に剥離

は生じず POM 基材上に DLC 皮膜が成膜できた。しかし、クロスカット試験では一部剥離が生じ、また下地基材の変色がみられ、密着性は悪かった。そこで、さらに表面のダメージを抑えるため基材

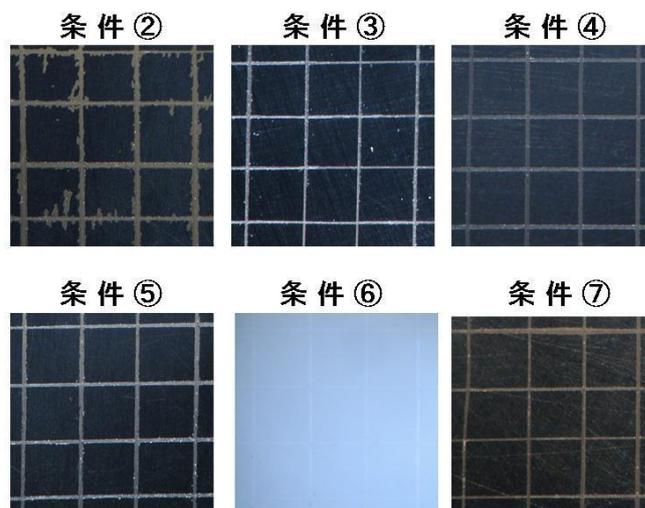


図 2 クロスカット試験後結果

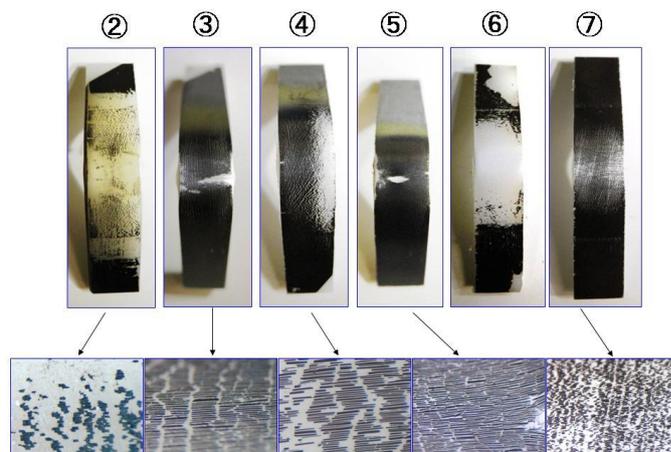


図 3 180 度曲げ試験後の屈曲面の剥離状況 (下段、拡大図)

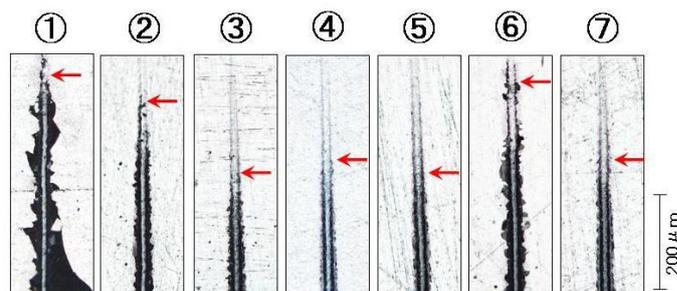


図 4 スクラッチ試験後結果

イオンボンバード時のパルス電圧を 5 kV から 1 kV に下げて成膜したところ (条件③)、クロスカット試験での剥離は起こらず、180 度曲げ試験後も図 3に見られるように、DLC 皮膜は基材の変形に追従できずに割れているものの、剥離している様子はなく高い密着性を持った DLC 膜を得ることができた。続いて、基材表面の改質効果を期待して、O₂ ガスや H₂+Ar ガスを用いたイオンボンバードを試みた (条件④および⑤)。O₂ ガスでボンバードを行った場合、180 度曲げ試験で剥離箇所がみられ密着性は低下する傾向となった。H₂+Ar ガスを用いた場合、剥離は生じず Ar のみと同様、良好な密着性であった。

3. 3 中間層の形成と密着性

基材と DLC 皮膜との間に密着性の改善と緩衝効果のために、ヘキサジメチルジシロキサン (HMDSO) を用いた中間層を検討したが (条件⑥)、成膜はできたもののセロハンテープで基材と中間層の界面で容易に全剥離した。また、イオンボンバード後の DLC 成膜開始初期のパルス電圧を 1 kV とし、その後 5 kV で成膜した DLC 皮膜 (条件⑦) では、180 度曲げ試験で剥離が生じたことから、DLC 成膜時にはイオン注入効果が期待できる 5 kV での成膜が効果的であることが分かった。

3. 4 スクラッチ試験による密着性評価

密着性を定量的に評価するためにスクラッチ試験を行った。今回基材とした POM 樹脂は軟質であるために負荷の早い段階で基材が大きく変形したため、図 4 に基材表面のスクラッチ痕を示すように、一定以上の密着性のある DLC 皮膜では、基材の損傷と膜の剥離の区別がつきにくく、明確に剥離ポイントを決めることは難しかった。

4 まとめ

本研究では、これまで密着性が悪いとされていた POM 樹脂に対し、PBIID 法を用いて成膜条件を検討したところ、以下の知見が得られた。

- 1) 金属材料などに成膜する通常成膜条件では、POM 基材のダメージが大きく、膜を形成することができなかった。
- 2) パルス電圧、周波数を低くし基材表面のダメージを抑えたところ、180 度の密着曲げ試験にも剥離のない DLC 皮膜が得られた。
- 3) DLC 皮膜の形成は、イオン注入効果が期待できるパルス電圧で行うことで密着性のある皮膜が形成できた。

