

令和 6 年 3 月 10 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05965

研究課題名(和文)ドライ・ウェット複合プロセスによるナノドットDLC皮膜の創製と構造制御

研究課題名(英文)Preparation and structure control of nano dot DLC film by combination of dry and wet film formation process

研究代表者

中村 雅史(Nakamura, Masashi)

茨城大学・理工学研究科(工学野)・准教授

研究者番号：60302329

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、規則配列した直管状の孔を持つアルミニウムの陽極酸化皮膜(以降P.A.膜)をDLC膜のスputタリング時のマスク材として使用して、ナノレベルの凹凸構造を有するDLC膜を製作することである。アルミニウム板上で作製したP.A膜を剥離して、基材上に設置してカーボンのスputタリングし、その後P.A膜を溶解除去する方法を実施した結果、ドット状に分布したナノレベル凹凸構造を有するDLC膜を成膜することができた。また、P.A膜の孔の大きさや孔の高さを変えることによって形成されるドット状のDLC膜の大きさが変化することも分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られたナノドット状のDLC膜は他に例がなく独創的である。また、DLC膜がナノレベルの大きさで細かく断片化されているため、DLC膜の最大の弱点である内部残留応力が低減され、膜の割れを防止できると考えられる。さらに基材変形時にDLC膜に加わるひずみを低減できるため、ゴムや樹脂などの軟質材料や純アルミなどの低ヤング率の材料にも適用できると考えられる。そのため社会的意義は大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to prepare DLC film with nano level uneven structure by using the anodized aluminum film (hereinafter referred to as P.A film) with regularly arranged straight tubular holes as a masking material for sputtering of DLC film. The film forming methods in the case of exfoliating P.A film prepared on an aluminum plate and installing it on a substrate as a masking material investigated. As a result, we succeeded in depositing nanodot-like DLC film. In addition, it was also found that the size of the dot-like DLC film formed was changed by changing the pore size and pore height of the P.A film.

研究分野：表面改質，材料

キーワード：ダイヤモンドライクカーボン アルミニウム陽極酸化皮膜 微細凹凸構造

様式 C-19, F-19-1, Z-19, CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、表面改質技術の進歩はめざましく、種々の成膜方法が開発され工業的に広く応用されている。その中でも PVD (物理蒸着) 法や CVD (化学蒸着) 法などのドライプロセスによって成膜されるダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は、ダイヤモンド並みの硬さおよびグラファイト並みの摩擦係数 0.1 を有し、極めて優れた潤滑性・高耐摩耗性を発現することから、切削工具や自動車部品などの表面改質法として実用化されている。一方、ウェットプロセスである陽極酸化処理はアルミニウムなどの金属表面に酸化皮膜を成膜する処理であり、耐食性、耐摩耗性の向上、および装飾その他の機能の付加を目的として広く行なわれている。特にアルミニウムを陽極酸化すると、図 1 に示すようにナノメートルオーダーで規則配列した直管状の孔を持つポーラスアルミナ皮膜が生成されることが知られており、電圧や電解液、電解時間を変えることにより孔径や膜厚の制御が可能である。さらにポーラスアルミナ皮膜は優れた孔の直進性と均一な孔分布を持つことから、近年ではろ過などを目的としたメンブレンフィルターとしても実用化されている。

一方で固体表面の濡れ性に関する研究も広く行われている。濡れ性は、表面の材料的な因子や幾何学的形状に強く依存することから、近年の微細加工技術や成膜技術の向上に伴って、表面微細凹凸構造などの制御およびその物性に関する研究が注目されている。しかしながら、表面微細凹凸構造膜の強度が不十分な場合が多く、実用化の妨げになっている。

これらの背景から、申請者らは「ドライ」、「ウェット」の二つの表面改質法を融合させて、図 2 に概要図を示すように、ポーラスアルミナ皮膜をスパッタリングの際のマスク材として使用して硬質膜を成膜することで、ナノレベルで規則的に配列した機械的特性、潤滑性に優れ、撥水性も発現し得る可能性がある高機能化硬質膜の創製方法を考案した。特に絶縁体であるポーラスアルミナ皮膜は、イオン化したスパッタリング粒子が付着し難く、粒子が孔の中を貫通して基材まで届き易いため、マスク材として極めて適切であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、陽極酸化処理により生成した規則配列したポーラスアルミナ皮膜を硬質膜のスパッタリング時のマスク材として用いて、ナノメートルオーダーで格子状または点状に分布させたナノドット DLC (nd-DLC) を創製し、その膜の分布や厚さを制御して、優れた潤滑性、耐摩耗性および撥水性などを併有する革新的な高機能化膜を創製することである。

3. 研究の方法

(1) nd-DLC の創製

アルミニウムの P.A.膜の孔構造を利用して微細な凹凸構造を有する DLC を作製するために、陽極酸化皮膜によるマスク材の作製を行なった。本研究では 2 種類の方法でマスク材を作製した。

① 陽極酸化アルミを剥離してマスク材とする方法

まず、アルミニウム板上で陽極酸化によりポーラスアルミナ膜 (以降 P.A.膜) を作製した。陽極酸化の電解時間とエッチング処理の時間を調整してマスク材①の厚さと、孔径を変化させた。次にこの P.A.膜を剥離させてマスク材を作製した。以降この方法で作製したマスク材をマスク材 I と称す。図 3 に作製したマスク材 I の走査型電

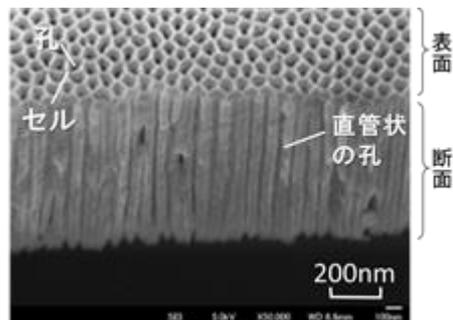
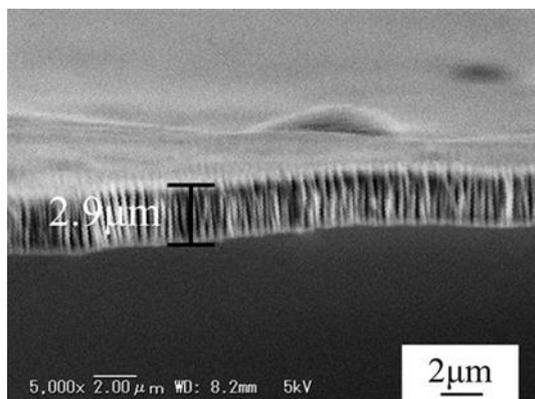


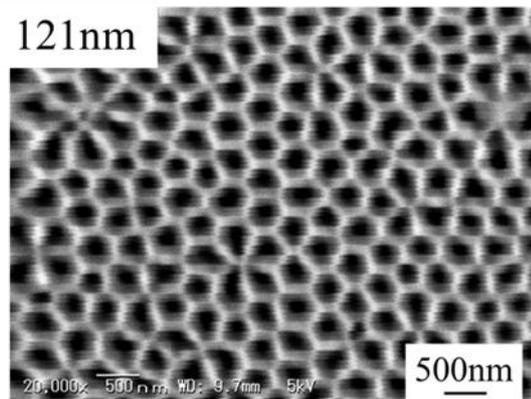
図1 ポーラスアルミナ皮膜の孔構造
ナノドットDLC膜



図2 ナノドットDLC膜の模式図



(a)



(b)

図3 マスク材 I の (a) 断面と (b) 表面の SEM 写真

子顕微鏡 (SEM) による観察結果の一例を図 3 に示すが、貫通した細孔を有する陽極酸化膜が剥離されていることが分かる。カーボンをスパッタする供試材には Si 基板を用いた。この Si 基板をアセトンによる超音波洗浄後、図 4 に示す治具に載せ、その上にマスク材 I を設置し、ネジにて両者を固定した。マスクの上から UBMS 装置によりカーボンをスパッタした。成膜ガスは CH₄ ガスと Ar の混合気体とした。カーボンをスパッタ後、供試材上に設置したマスク材は溶解除去しカーボン膜のみ残存させた。

② 基材上にスパッタした Al 膜を陽極酸化してマスク材とする方法

図 5 に一連の工程の模式図を示す。基材には Si 基板を用いた。まず、Si 基材に UBMS 装置にてアルミニウム (Al) をスパッタして Al 膜を成膜した。この Al 膜を陽極酸化することで Si 基材上に直接 P.A.膜によるマスク材を作製した。以降この方法で作製したマスク材をマスク材 II と称す。電解 (図 5(b)) エッチング (図 5(c)) の条件を変更してマスク材となる陽極酸化膜の孔径と膜厚を変化させた。図 6 にマスク材 II の表面写真と断面写真の一例を示す。本図より細孔が基材まで貫通していることが分かる。次にこのマスク材 II の上からカーボンをスパッタした。成膜ガスは CH₄ ガスと Ar の混合気体とした。カーボンをスパッタ後のマスク材はすべて溶解除去した。

(2) 摩擦特性評価

nd-DLC の摩擦特性評価をボールオンディスク型摩擦摩耗試験機を用いて行った。相手材にはナイロンボールを用いた。試験後の摩耗痕の観察は FE-SEM で行った。

(3) nd-DLC 膜の濡れ性評価試験

nd-DLC について常温大気中で濡れ性試験を実施し、微細凹凸構造の影響について調べた。

4. 研究成果

(1) nd-DLC の創製

①陽極酸化アルミを剥離してマスク材とする方法で成膜した結果

図 7 にマスク材 I を介してカーボンをスパッタした供試材表面の走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 像を示す。図 7(a), (b) は孔径の違うマスク材を用いた場合のものである。図 7 より、供試材上には無数の突起が形成されていることが観察され、スパッタされたカーボンがマスク

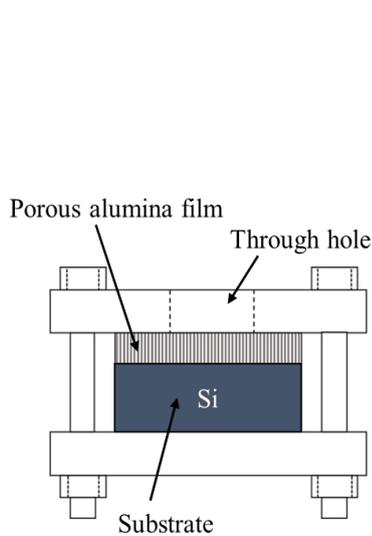


図 4 治具の模式図

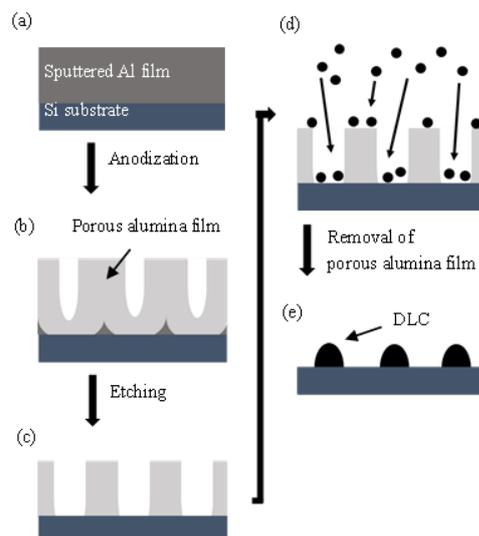


図 5 Al スパッタ膜を陽極酸化してカーボン
をスパッタする方法

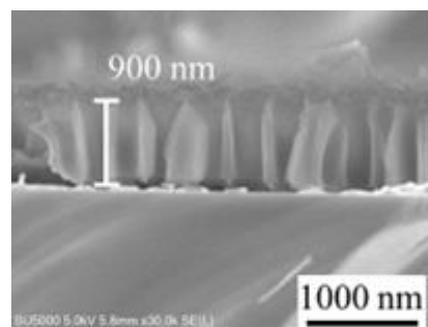
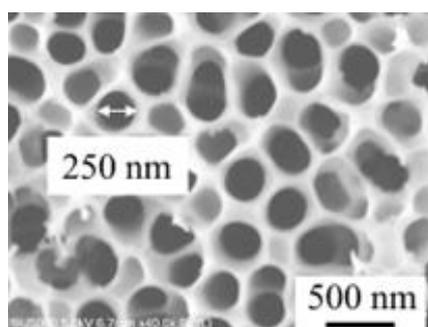


図 6 マスク材 II の表面写真と断面写真の一例

材の孔を貫通して基材まで到達していることが分かった。形成された突起（以降 nd-DLC）の 高さ と直径を計測し平均値をまとめたところ、形成される nd-DLC の径は用いるマスク材の孔径に依存することが分かった。一方、nd-DLC の高さについては、孔径が小さいものではほぼ変わらない値となったが、孔径が大きいものでは小さくなった。これは孔径の大きい試料ではマスク材と基材との間に隙間が生じていることが要因であると考えられる。

②基材上にスパッタした Al 膜を陽極酸化してマスク材とする方法で成膜した結果

図 8 にマスク材 II を介してカーボンをスパッタした供試材表面の SEM 写真を示す。本図から供試材表面には無数のナノスケールの粒状の突起が形成されている様子が確認できた。この粒状突起が DLC であるのか否かを確認するためにラマンスペクトルの測定を行った。その結果ラマンスペクトルには典型的な DLC で認められる 1550 cm^{-1} 付近の G バンドおよび 1335 cm^{-1} 付近の D バンドの 2 つピークがあることから、この粒状突起は DLC であることが理解された。さらに、図 9 に SPM 像を示すが、マスク材 I の方法と比較して突起が明確に形成されていることが分かる。すなわち、マスク材 II を介して成膜したほうがマスク材 I を介して成膜したものより突起の高さおよび突起の直径が大きくなっている。このことからマスク材 II を介して成膜し

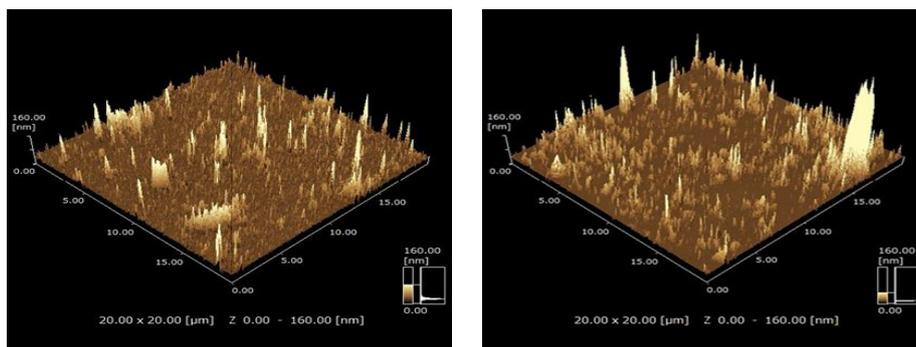


図 7 マスク材 I を介してカーボンをスパッタした供試材の表面の SPM 画像の一例

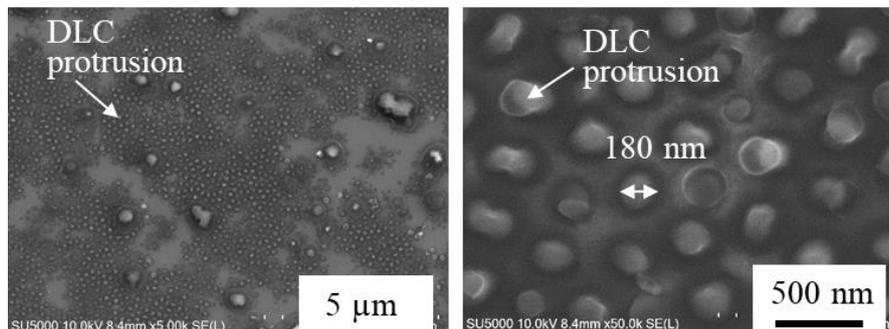


図 8 マスク材 II を介してカーボンをスパッタした供試材表面の SEM 画像の一例

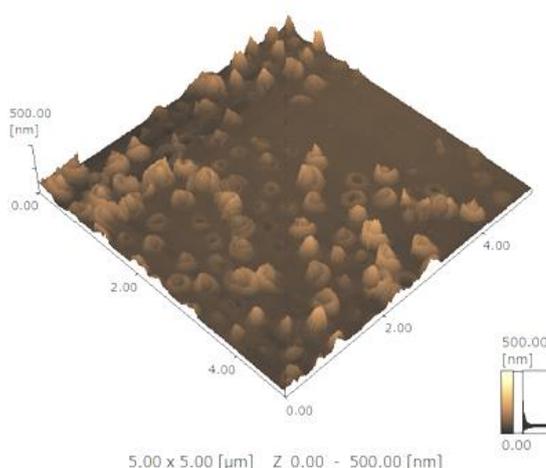


図 9 マスク材 II を介してカーボンをスパッタした供試材表面の SPM 画像

た方が nd-DLC 膜の形成には有効であることが理解された。また、マスク材Ⅱの孔径を 150 μm 、200 μm 、250 μm と変えて成膜した場合には孔径が大きいほうが nd-DLC の直径は大きくなったが、高さ大きな違いはなかった。一方、マスク材の厚さを大きくした場合は、nd-DLC の高さは小さくなった。

(2) nd-DLC の摩擦試験結果

図 10 にマスク材Ⅱを介して作製した nd-DLC (D150 : 孔径 150 μm , D250 : 孔径 250 μm) の摩擦試験の結果の一例を示す。この結果から nd-DLC も通常の DLC 膜と同様の機能を発現することが分かった。すなわち nd-DLC 膜は 低摩擦係数である 0.1 程度を示している。また、nd-DLC の高さが高いほうが摩擦係数が小さかった。摩擦試験後の摩耗痕の観察を行なった結果、高摩擦係数を示す D150 材では nd-DLC の突起の一部に剥離が認められた。この結果から DLC としての機能を発現させるためには密着性を改善する必要がある、nd-DLC と基材との中間層の導入や成膜条件などを検討する必要があることが示唆された。さらに突起の径の大きさや高さや高荷重下での摩擦係数や摩耗寿命等も調査する必要がある。

(3) nd-DLC 表面の濡れ性評価

マスク材Ⅱを介して作製した nd-DLC 膜の濡れ性試験を実施した。試験における水滴の写真の一例を図 11 に示す。図 11(a)は通常の DLC 膜、(b)nd-DLC (孔径 200 μm) の写真である。Si 基板、DLC 皮膜および nd-DLC 上の水滴の寸法を計測し、 $\theta/2$ 法を用いて算出した接触角はそれぞれ 61 deg, 70 deg, 78~90 deg であり、nd-DLC の接触角はマスク材を介さずに成膜した平滑な材料と比べ大きくなっていることが分かった。すなわち、nd-DLC は撥水性を付与できる可能性が示唆される。また突起の高さおよび径の大きさが大きくなるほど接触角も大きくなる傾向にあり、濡れ性の状態が変化することが分かった。この変化は Cassie-baxter モデルの濡れ状態によって説明できると考えられる。

(4) まとめ

本研究では陽極酸化処理により生成した規則配列したポーラスアルミナ皮膜をマスク材として使用してカーボンをスパッタすることで、ナノメートルオーダーで格子状または点状に分布させたナノドット DLC (nd-DLC) の形成について検討した。また、多孔質アルミナマスク材の孔径と厚さが nd-DLC の形状に及ぼす影響や nd-DLC 表面の摩擦特性と濡れ性を調査し、以下の結果を得た。

- ① 本手法により nd-DLC が形成されることが分かった。
- ② nd-DLC 突起の直径と高さはマスク材料の孔径と厚さが影響することが分かった。
- ③ nd-DLC の摩擦係数は通常の DLC 膜と同様の摩擦係数を示した。
- ④ nd-DLC の表面接触角は通常の DLC 膜よりわずかに大きく、DLC の突起高さが増加するにつれて接触角も増加した。また濡れ性については Cassie-Baxter モデルを適用できた。

以上から、本手法は Al 膜のスパッタリングが可能であれば、さまざまな形状の部材に対してナノ構造 DLC を有する表面を効率的に作製できるため高機能材料の開発につながる可能性がある。今後の課題として、耐摩耗性を付与するための nd-DLC と基材との密着性の向上、撥水性の向上のための nd-DLC の突起形状を最適化が必要であると考えられる。

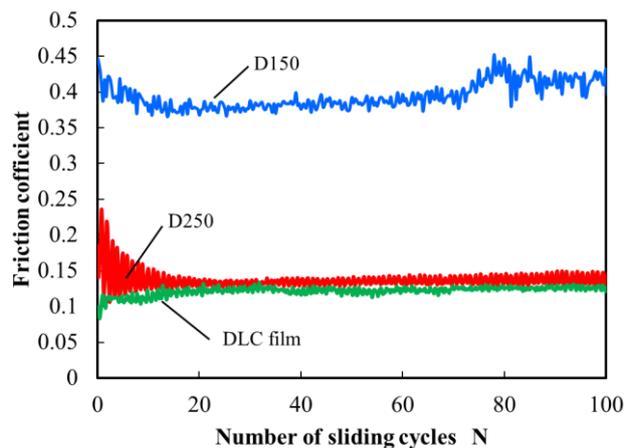
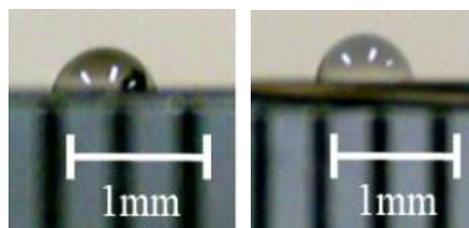


図 10 摩擦試験結果の一例



(a) DLC film (b) D200

図 11 濡れ性試験結果の一例

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Masashi Nakamura, Shingo Kuno, Minoru Hayashi, Hidetaka Asoh, Fabrication of nanostructured DLC coatings using anodic alumina films, *Diamond & Related Materials*, 126 (2022) 109104

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 鈴木 秀人

ローマ字氏名: Suzuki Hideto

所属研究機関名: 茨城大学

部局名: 理工学研究科 (工学野)

職名: 名誉教授

研究者番号 (8 桁): 30090369

研究分担者氏名: 崎野 純子

ローマ字氏名: Sakino Junko

所属研究機関名: 茨城大学

部局名: 理工学研究科 (工学野)

職名: 技術職員

研究者番号 (8 桁): 40272116

研究分担者氏名: 阿相 英孝

ローマ字氏名: Aso Hidetaka

所属研究機関名: 工学院大学

部局名: 先進工学部

職名: 教授

研究者番号 (8 桁): 80338277

(2) 研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名:

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。