

機関番号：53401

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360337

研究課題名 (和文) フェムト秒レーザー援用ナノ構造硬質薄膜による次世代表面設計技術の開発研究

研究課題名 (英文) Next-generation surface design technology due to femtosecond-laser-induced nanostructure formed on hard thin films

研究代表者

安丸 尚樹 (YASUMARU NAOKI)

福井工業高等専門学校・機械工学科・教授

研究者番号：90158006

研究成果の概要 (和文)：フェムト秒レーザーにより DLC, TiN, CrN 薄膜及び GC 基板の表面に微細な周期構造 (ナノ構造) を形成し、実荷重及び微小荷重域のトライボロジー特性を評価した。実荷重域では、DLC や GC の炭素材料が低い摩擦係数を示すこと、レーザー照射された DLC は GC に改質し、ほぼ同じ摩擦係数となることなどを明らかにした。また、微小荷重域では、DLC と窒化物はレーザー照射により摩擦係数が単調に増加するが、GC は低いレーザー強度で摩擦係数が最小となり 0.05 となることを見出した。

研究成果の概要 (英文)：This paper reports macro and micro frictional properties of DLC, TiN, CrN films and GC substrate of which surfaces are nanostructured with femtosecond (fs) laser pulses. As for the macro frictional properties, the friction coefficients of carbon materials of DLC and GC exhibited fairly lower values compared with those of TiN and CrN. The friction coefficient μ of DLC obtained for a hardened steel ball decreased with an increase of the laser power and approached to μ of GC because of the modification from DLC to GC. The friction coefficient μ of the nanostructured surface was measured with a micro-scratch test at an ultralight load of 1.5 mN. For this condition, μ of the nano-structured surface of DLC, TiN, and CrN increased, compared with those of the non-irradiated surface. On the other hand, μ of GC irradiated at a low laser energy has shown a minimum value of 0.05 and then increases with an increase of the laser power.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
総計	10,600,000	3,180,000	13,780,000

研究代表者の専門分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、材料加工・処理

キーワード：フェムト秒レーザー、アブレーション、硬質薄膜、ダイヤモンド状炭素、ガラス状炭素、ナノ構造、トライボロジー

1. 研究開始当初の背景

当研究組織では、フェムト秒レーザーを応用し、世界に先駆けて DLC (ダイヤモンド状炭素) 等の硬質薄膜表面に周期的微細構造 (ナノ構造) を形成するナノ加工技術を開発し、特許化した。DLC に関しては、ナノ構造

と同時にレーザーにより表面層が導電性を有し耐熱性に優れた GC (ガラス状炭素) に改質することを見出した。

さらにこのナノ構造の形状とサイズを制御し、均一に大面積に加工する技術を確立するための研究開発とトライボロジー分野に

応用するための基盤技術の開発を継続して実施してきた。

このナノ加工技術をトライボロジー分野へ応用するために本研究を提案した。

2. 研究の目的

本研究では、これまでの研究成果を踏まえ、フェムト秒レーザーを用いて、DLC、TiN、CrN等の硬質薄膜およびGC基板表面のナノ構造の形状・サイズを大面積で制御加工する技術を開発する。さらに、(1)自動車産業等で期待が大きい実荷重域と、(2)マイクロマシン等のナノテクノロジー分野で重要となる微小荷重域のトライボロジー特性を最適制御する手法を確立し、レーザーによる次世代表面設計技術を開拓することを目的とする。

3. 研究の方法

鏡面研磨されたステンレス鋼基板に、非平衡マグネトロンスパッタリング装置により、DLC、TiN、CrN等の硬質薄膜を1~2 μm 被覆した。これら薄膜および鏡面研磨されたGC基板表面に、フェムト秒レーザー（波長800 nm、パルス幅180 fs、周波数1 kHz）を200~600 mWのレーザー強度で照射した。レーザーパルスを約250 μm のスポット径に集光して精密ステージ上の試料に照射し、ステージをスポット径の重なり割合が最適になるスピードで一定間隔に平行スキャンを繰り返すことにより、15mm×15mmの平面状に均一にナノ構造を形成した。

レーザー照射後の試料表面は、マイクロスコブ顕微鏡、SEM、SPM等を用いて、ナノ構造の形態を観察した。また、DLCとGCの炭素系材料は、顕微ラマン分光装置（スポット径1 μm ）によりレーザー照射による表面の構造変化を調べた。

次に、ナノ構造が形成された試料表面のトライボロジー特性を評価した。(1)実荷重域の特性としては、ボール・オン・ディスク型摩擦摩耗試験機により、摩擦係数の変化をモニタリングした。相手材としては、軸受鋼 (HV600) と超硬 (HV1600) ボールを用い、1~10Nの荷重で評価した。また、(2)微小荷重域の特性は、ナノメカニカル試験装置（ハイジトロン社製、トライボスコブ）を用い、100~2000 μN の微小荷重領域でのナノインデントーションやナノスクラッチ試験により、微小硬さや摩擦係数等を測定した。

4. 研究成果

(1) ナノ構造生成面の特性

DLC、GCの炭素系材料およびTiN、CrNの窒化物表面にレーザーにより形成されたナノ構造のSEM写真の例を図1に示す。ナノ構造の平均間隔は約120 nmであり、レーザー照射された全面に形成されていた。

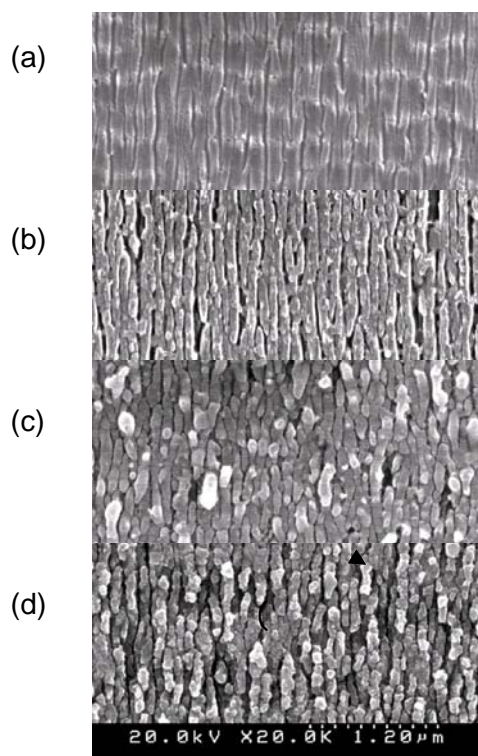


図1. (a) DLC、(b) GC、(c) TiN、(d) CrNに形成されたナノ構造のSEM写真例

次に、レーザー照射された炭素系材料 (DLC、GC) 表面の構造変化を顕微ラマン分光測定により評価した。図2はDLCの測定例で、(a)が未処理、(b)~(e)は250 mW、300 mW、350 mW、400 mWで照射された面のラマンスペクトルである。(a)が典型的なDLC、(c)~(e)がGCのスペクトルになっていることから、レーザー照射により、DLCはGCに改質されることが分かる。

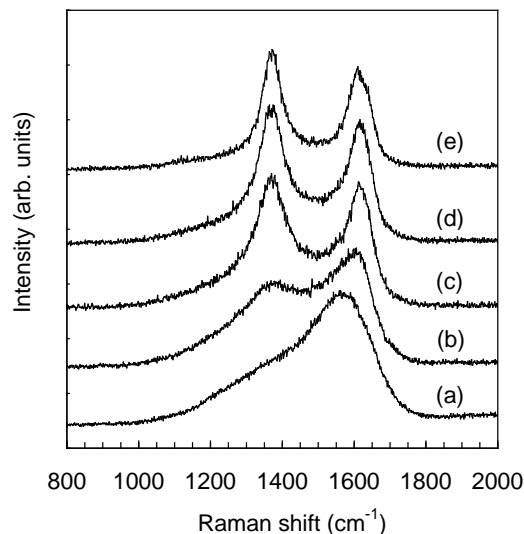


図2. レーザー照射後のDLCのラマンスペクトルの変化. (a)未処理、(b) 250 mW、(c) 300 mW、(d) 350 mW、(e) 400 mW

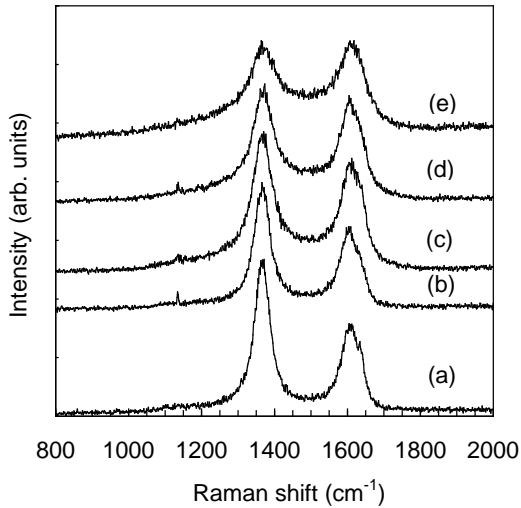


図 3. レーザー照射後の GC のラマンスペクトルの変化. (a)未処理、(b) 250 mW、(c) 400 mW、(d) 500 mW、(e) 600 mW

一方、図 3 は GC の測定例で、(a)が未処理、(b)~(e)は 250 mW、400 mW、500 mW、600 mW で照射された面のスペクトルである。レーザー照射後も、スペクトルのピーク強度や半値幅は変化するが、基本的には GC のスペクトルであることから、GC としての構造自体は変化しないことが判明した。

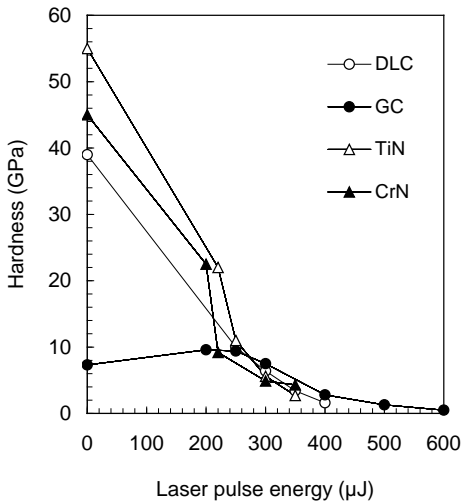


図 4. レーザー照射後の(a) DLC、(b) GC、(c) TiN、(d) CrN の表面微小硬度の変化

また、レーザー照射後の表面硬度の変化をナノインデンテーション試験により測定した。図 4 は、DLC、GC の炭素系材料および TiN、CrN の窒化物表面のレーザー照射による硬度の変化を 1.5 mN の微小硬度で測定した結果を示す。この図より、DLC、TiN および CrN の未処理の硬度は 39~55 GPa であり、レーザー照射後はその強度が増加すると共に硬度が低下することが分かる。一方、GC

は、未処理時は 8 GPa と比較的低い硬度であるが、250 mW で一旦 10 GPa と少し硬度が増加し、その後はレーザー強度の増加と共に硬度が低下している。また、400 mW で照射された DLC の表面硬度と 500 mW で照射された GC の硬度がほぼ一致している。これは図 2(e) と図 3(d) のラマンスペクトルがほぼ一致していることから、両者の表面構造がほぼ同じ GC になっているためと考えられる。

(2) ナノ構造生成面の摩擦特性 (実荷重)

レーザー照射後の実荷重域での摩擦特性の変化をボール・オン・ディスク型摩擦試験機により評価した。図 5 は荷重 2 N で、軸受鋼ボールに対し求められた DLC、GC の炭素系材料および TiN、CrN の窒化物の摩擦係数をレーザー照射強度に対し図示したものである。この図より、DLC、GC の炭素系材料は低凝着性であるため、窒化物より摩擦係数がかなり小さく、0.1~0.2 程度であることが分かる。さらに DLC の摩擦係数がレーザー強度の増加と共に減少し、GC の値に近づいている。これは DLC 表面が GC に改質し、表面硬度が低下するためと考えられる。

窒化物は摩擦係数が高く、TiN は未処理時に 0.96 の値を示した。なお、レーザー照射により表面硬度が低下するため、摩擦係数は低下した。一方、CrN は TiN より摩擦係数が低く、未処理時は 0.06 程度である。レーザー照射後は表面粗さの増加により、摩擦係数は増加した。

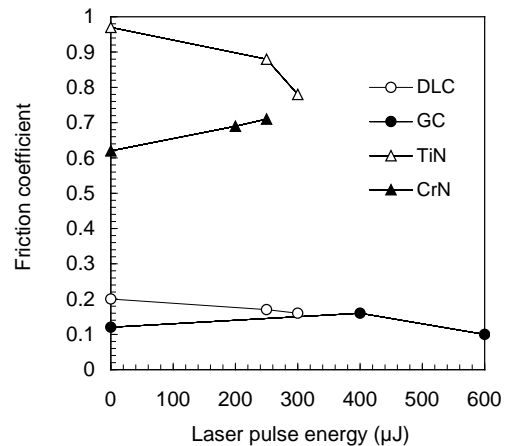


図 5. レーザー照射後の(a) DLC、(b) GC、(c) TiN、(d) CrN の摩擦係数の変化(荷重 2 N)

(3) ナノ構造生成面の摩擦特性 (微小荷重)

レーザー照射後の微小荷重域での摩擦特性の変化をナノズクラッチ試験により評価した。図 6 は荷重 1.5 mN の微小荷重で、ダイヤモンドチップに対し求められた DLC、GC の炭素系材料および TiN、CrN の窒化物の摩擦係数をレーザー照射強度に対し図示したものである。

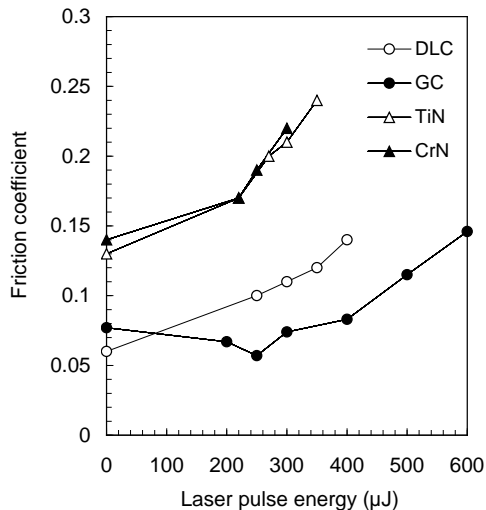


図 6. レーザー照射後の(a) DLC、(b) GC、(c) TiN、(d) CrN の摩擦係数の変化 (荷重 1.5 mN)

DLC、GC の炭素系材料は、TiN、CrN の窒化物より低い摩擦係数を示し、未処理時に各々0.06 と 0.08 となった。また、レーザー照射後の DLC、TiN、CrN の摩擦係数は、レーザー強度の増加と共に単調に増加した。

一方、GC は 250 mW で照射された時に最小の摩擦係数 0.05 を示し、その後はレーザー強度の増加と共に単調に増加した。GC の摩擦係数が最小となるレーザー強度は、図 4 のように GC の硬さが最大になる 250 mW の時と一致しており、ナノ構造が形成される 300 mW より低い強度になっている。これはこの低いレーザー強度では、GC 表面の形態はほとんど変化しないが、表面硬度は増加していることを意味している。低いレーザー強度で GC 表面の硬度が増加するメカニズムは、今後の研究で明らかにしていきたいと考えている。

(4) 得られた成果のインパクトと展望

本研究で得られた成果の中で特に注目すべきことは、1.5 mN 程度の微小荷重域で、フェムト秒レーザーを低強度で照射した GC 表面で摩擦係数の最小値 0.05 が得られることを見出したことである。これまでの研究で、実荷重域で摩擦係数が小さいことが知られている二硫化モリブデン MoS₂ も、この微小荷重域ではダイヤモンドチップの押し込み深さの影響で摩擦係数が大きくなることを当研究組織が明らかにしている。微小荷重域で摩擦係数を最小にするには、ある程度表面硬度が高く平滑で凝着性の低い材料が適していると考えられるが、今回の GC のレーザー処理が、ナノテク分野での最小の摩擦係数を得る方法として今後の研究が期待される。

なお、この成果は、2010 年 9 月にハンガリ

ーで開催された国際会議 (Diamond 2010) で発表し、論文誌 Diamond & Related Materials に掲載された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① N. Yasumaru, K. Miyazaki, J. Kiuchi, E. Sentoku: Frictional properties of diamond-like carbon, glassy carbon and nitrides with femtosecond- laser-induced nanostructure, 査読有、Diamond & Related Materials, Vol.20, 2011, 542-545
- ② 安丸尚樹、宮崎健創、木内淳介：フェムト秒レーザー誘起ナノ構造による硬質薄膜のトライボロジー特性制御、レーザー研究、査読有、37 巻、2009、504-509
- ③ N. Yasumaru, K. Miyazaki, J. Kiuchi: Surface nanostructure and modified layer formed on hard coatings with femtosecond laser pulses, Special issue of “NETSU SHORI” (Journal of the Japan Society for Heat Treatment), 査読有、Vol.49, 2009, 396-399

[学会発表] (計 4 件)

- ① N. Yasumaru, K. Miyazaki, J. Kiuchi, E. Sentoku: Frictional properties of diamond-like carbon, glassy carbon and nitrides with femtosecond- laser-induced nanostructure, 21st European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides (Diamond 2010)、2010 年 9 月 6 日、ブダペスト、ハンガリー
- ② N. Yasumaru, K. Miyazaki, J. Kiuchi: Surface nanostructure and modified layer formed on hard coatings with femtosecond laser pulses, 第 17 回国際熱処理会議 (17th IFHTSE Congress 2008)、2008 年 10 月 28 日、神戸市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安丸 尚樹 (YASUMARU NAOKI)
福井工業高等専門学校・機械工学科・教授
研究者番号：9 0 1 5 8 0 0 6

(2) 連携研究者

宮崎 健創 (MIYAZAKI KENZO)
京都大学・エネルギー理工学研究所・教授
研究者番号：5 0 2 9 3 9 5 7
加藤 寛敬 (KATO HIROTAKA)
福井工業高等専門学校・機械工学科・教授
研究者番号：3 0 3 1 1 0 2 0

(3) 研究協力者

木内 淳介 (KIUCHI JUNSUKE)