

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 23 日現在

機関番号：32407

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360076

研究課題名（和文）カーボン系薄膜の極低摩擦のメカニズム追求とその応用に関する研究

研究課題名（英文）Study on mechanism of extremely low friction of thin carbonaceous films and their applications

研究代表者

三宅 正二郎（MIYAKE SHOJIRO）

日本工業大学・工学部・教授

研究者番号：70229813

研究成果の概要（和文）：

極低摩擦を実現するためナノ周期積層膜、ナノコンポジット膜など、カーบอนを主成分とするナノ構造薄膜を形成した。その構造、組成の評価は透過型電子顕微鏡などの表面分析法を活用し、ナノメートルスケールの摩擦・摩耗など機械特性の評価と対比させた。さらにカーボンと各種金属を組み合わせた積層膜、ナノコンポジット膜について膜の構造と境界潤滑特性の関係を追求した。その結果からコバルト（Co）、マグネシウム（Mg）などを複合したカーボン系膜について境界潤滑下で極低摩擦を実現した。

研究成果の概要（英文）：

To realize extremely low friction, nanostructured carbonaceous films such as nanoperiod multilayer films and nanocomposite films were deposited. Evaluation of the structure and composition of the deposited films was performed by surface analysis methods such as transmission electron microscopy and compared with evaluated nanometer-scale mechanical properties. Furthermore, multilayer and nanocomposite films that combined carbon and various metals were deposited, then the relation between the film structure and the boundary lubrication properties was evaluated. Moreover, under boundary lubrication using polyalphaolefin with an additive, carbonaceous nanocomposite films containing Co, Mg or Ti exhibited extremely low friction.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2010 年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2011 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	13,100,000	3,930,000	17,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・トライボロジー

キーワード：(1)トライボロジー、(2)ダイヤモンドライクカーボン膜、(3)境界潤滑、(4)積層膜、(5)原子間力顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

カーボン系薄膜、特にダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜は低摩擦を示し、耐摩耗性

があることからトライボロジー分野に多く適用されている。その中で自動車の低燃費化を目指してエンジン部へ適用されるなど、

DLC 膜の境界潤滑についても多くの研究が行われている。一方、表面のナノメータスケールの評価は走査型プローブ顕微鏡(SPM)が活用され、例えば磁気ディスク表面の原子スケールの力学特性が原子間力顕微鏡(AFM)などによって評価されている。

報告者らは通信衛星用アンテナ駆動機構の開発研究で水素含有DLC膜が真空中で極低摩擦を示すことを見出し、トライボケミカル反応で生じる炭化水素膜の効果を明らかにした。またナノ周期積層構造を有する固体潤滑膜を提案し、膜の硬さおよび弾性率を増大させれば、摩擦係数を低減できることを示してきた。

一方、機械の耐久性を考えた場合、境界潤滑条件下における低摩擦化が重要である。通常用いられる水素含有DLC膜は表面が不活性で境界潤滑特性が良くないことから、表面に潤滑油との活性部(端)を有するDLC膜を検討した。その結果水素フリーDLC膜が優れた潤滑特性を示すことを明らかにし、自動車部品に実用化された。更に境界潤滑特性を向上させるための各種金属を添加したDLC膜について検討してきた。しかし、これらの低摩擦のメカニズムが明らかになっていなかった。これらのメカニズムを追求し、表面のナノ構造制御により境界潤滑下で極低摩擦を実現できると考え、本研究を計画した。

2. 研究の目的

本研究は境界潤滑条件下で極低摩擦を実現することを目的とし、カーボン系薄膜の表面構造をナノメータスケールで制御、評価し、極低摩擦のメカニズムを追及し、境界潤滑条件下での極低摩擦を実現しようとするものである。

具体的にはバイアススパッタ装置を用い、カーบอนを主成分として各種添加物を複合し、例えば表面に一定分布で分散させる表面

形成技術を取り上げる。さらに表面構造をナノメータスケールで制御し、境界潤滑条件下での極低摩擦を実現できる表面形成技術を確立する。

更に極低摩擦を実現する境界潤滑メカニズムを追求し、その適用領域を拡大し、機械装置の省エネルギー化を図るとともに機械の摩擦損傷を減少し、寿命を増大させ、環境の維持・改善に貢献する。

3. 研究の方法

- (1)薄膜の形成法：境界潤滑下における低摩擦化のモデルを基礎に各種元素を添加したカーボン系薄膜の形成を行った。各種元素添加カーボン膜の形成では、スパッタリング装置を用い、ナノ構造薄膜を形成している。添加物としてコバルト (Co)、マグネシウム (Mg)、チタン (Ti) 等の金属を取り上げた。ナノ周期積層膜の形成ではカーボンとチタンカーバイド (TiC)、金 (Au)、窒化チタンアルミ (TiAlN) などの積層膜を取り上げ、膜構造の積層の効果を追求した。
- (2)カーボン系薄膜のナノメータスケールの力学特性評価：極低摩擦が実現できるカーボン系薄膜について導電性ダイヤモンドまたはカーボンナノチューブ(CNT)チップによる表面のナノメータスケールの形態、電流分布、粘弾性($\tan\delta$)の分布、および摩擦力分布などを評価した。この結果から、極低摩擦を実現するカーボン系薄膜の表面状態を追求した。
- (3)境界潤滑特性評価：極低摩擦特性を明らかにするため専用機として摩擦力を高感度に測定できる境界潤滑試験装置を導入し、各種元素を添加したカーボン系薄膜の境界潤滑特性を評価した。
- (4)摩擦生成物の生成メカニズム追及：極低摩擦を実現するカーボン系薄膜について境界潤滑における摩擦生成物の形成核となる金

属などの添加物の含有率を変化させ表面の分布状態と生成物の物性、境界潤滑特性との関係をナノメータスケールの評価により追求した。

4. 研究成果

(1)カーボン系薄膜の形成：

①：低摩擦化のモデルとカーボン系薄膜の形成では、境界潤滑で極低摩擦を形成するモデルを考え、カーボン系薄膜を用い組成、構造をナノメータスケールで制御することによって薄膜の硬さとヤング率を向上させた。更にせん断抵抗の小さな摩擦生成物を形成し、摩擦低減を実現することにした。

②各種元素添加カーボン膜の形成:スパッタリング装置に先端角度を要因として扇状ターゲットを図1に示す様に設置し、基板回転およびシャッターの開閉により各種元素を添加したカーボンを主成分とするナノ構造薄膜を形成した。添加物としては予備的検討で効果の得られている添加材料(コバルト、マグネシウム、チタン等)、を取り上げそれぞれについて適切な薄膜形成条件を検討した。

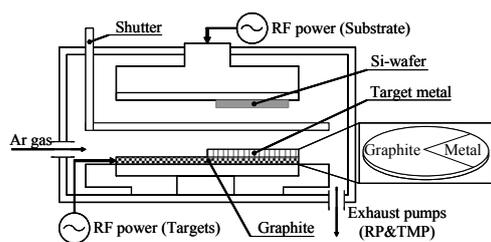


図1 薄膜形成装置

③硬質ナノ周期積層膜の形成：低摩擦を実現するには硬質膜が適している。しかし添加材によっては硬さが減少する。カーボンと添加材料を積層することにより境界潤滑下で極低摩擦を示すことが期待できチタンカーバイト (TiC) またはAuとDLCのナノ周期積層膜を形成した。ナノ周期積層膜を主体とするカー

ボン系薄膜の形成条件を適正化し、カーボン系積層膜を形成した。その構造、組成をラマン、オージェ電子分光で評価した。図2、図3にナノ周期積層膜のTEM像(透過電子顕微鏡)、AES (オージェ電子分布) の深さ分析結果の例を示す。さらに原子間力顕微鏡を用いてナノメートルスケールの摩擦・摩耗など機械特性を対応させた。

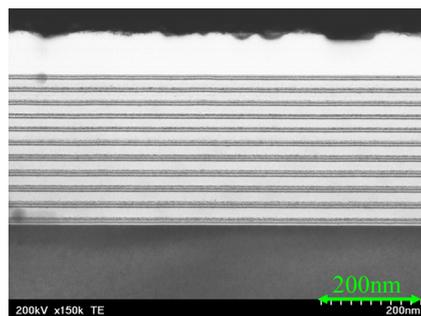


図2 (TiC/DLC)n のTEM像 30 nm 周期

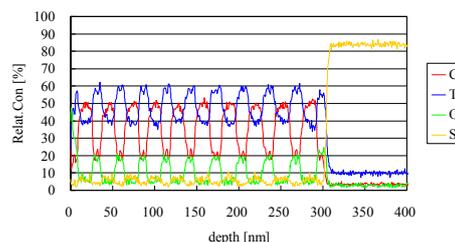


図3 AESによる深さ分布測定結果 (TiC/DLC)n 30 nm 周期

④ナノコンポジット薄膜の形成：試験片の回転速度を高速にし、垂直方向に積層化する周期を短くとれば三次元構造を有するナノコンポジットを形成できることを明らかにした。この際、原子間力顕微鏡を用いた微視的な変形特性および境界潤滑条件における摩擦特性を明らかにした。

(2)カーボン系薄膜のナノメータスケールの力学特性評価：ダイヤモンドなどの超硬質膜チップ、カーボンナノチューブチップを用い、試料を振動させる振動ナノ摩耗実験などナ

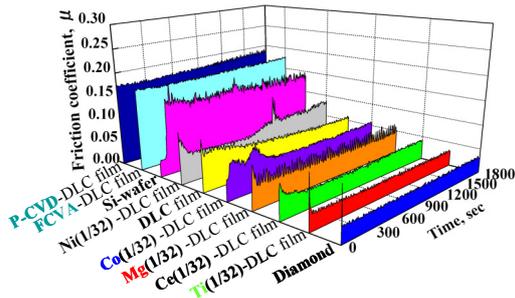


図4 各種カーボン系薄膜の摩擦係数 (PAO+GMO)

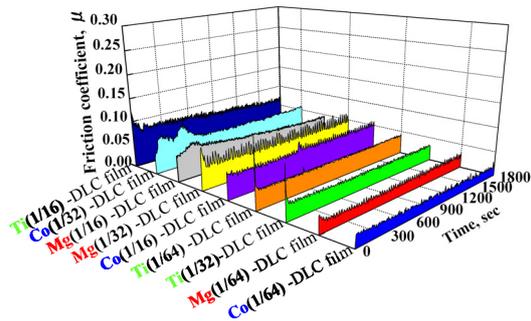


図5 金属添加 DLC 膜の摩擦係数

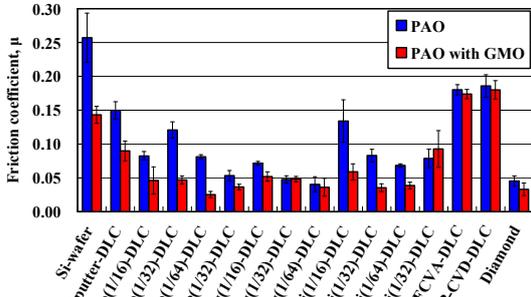


図6 各種カーボン薄膜の摩擦係数平均値

ノメートルスケールの力学特性を評価した。この結果カーボン系薄膜の形成条件を適正化し、カーボンを主成分とする物性の異なったナノ粒子および層からなる複合膜の形成条件を適正化した。例えば膜厚の評価はnm厚さの層を扱うので表面分析法を活用するとともにナノメートルスケールの摩擦・摩耗など機械特性の評価技術を行い、材料構成と膜形成法にフィードバックさせた。

(3)境界潤滑特性の評価結果と極低摩擦の実現：カーボン系薄膜、積層膜、ナノコンポジット膜全試料について、境界潤滑条件を変化させながら検討を行なった。

この際、摩擦面、相手圧子の形状、形態測定を行い、低摩擦および低摩耗が得られる条件を追求した。この結果を表面構造を考慮しつつ膜形成条件に反映させた。これらの結果として自動車部品に実用化されている水素フリーDLC膜のポリアルファオレフィン(PAO)潤滑における $\mu = 0.06$ を基準にGMO(glycerol mono oleate) 添加、PAOについて境界潤滑特性を検討した。

図4に各種DLC膜の摩擦係数を示す。Ti, Ce 添加 DLC 膜、ダイヤモンド膜は $\mu \approx 0.03$ 程度の低い値を示す。図5は金属ターゲットの形状を変化させ、含有量を変えたDLC膜の摩擦係数を示している。適切な含有量のMg, Co 添加 DLC 膜は $\mu \approx 0.02$ 以下の極低摩擦を示す。図6は各種カーボン系薄膜の摩擦係数の平均値である。Co(1/64)-DLC 膜、Mg(1/64)-DLC 膜はダイヤモンド膜と同様PAO+GMOの境界潤滑条件下で極低摩擦を示す。

またダイヤモンド膜については硬さが最も高いことを活用し、さらに表面をプラズマ処理で表面改質することにより、境界潤滑特性を向上させた。具体的にはフッ素プラズマ処理ダイヤモンドについて、境界潤滑下で $\mu = 0.02$ 以下の低摩擦を実現している。

さらにナノ周期積層膜の一例として図7にDLCとAuのナノ周期積層(C/Au) n 膜の境界潤滑条件下における平均摩擦係数を示す。全ての潤滑条件下で良好なトライボロジー特性を示したのは、(C/Au) n 積層膜である。その中でも無潤滑下、精製水下では、低摩擦を示し、固体潤滑膜として優れた効果を示した。また耐摩耗性も著しく向上した。

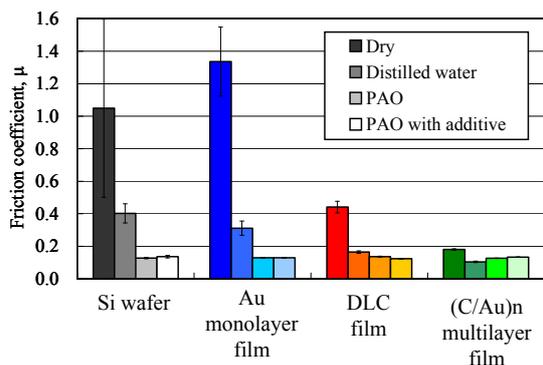


図7 (DLC/Au)_n ナノ周期積層膜の摩擦係数

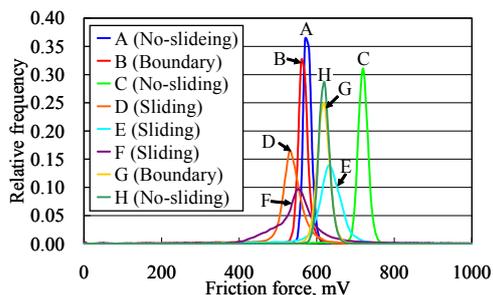


図8 極低摩擦潤滑面のナノ摩擦力分布
(Co-DLC PAO+GMO潤滑)

(4) 摩擦生成物の評価による摩擦生成物の生成メカニズムの解明：極低摩擦を実現するには境界潤滑条件下で表面に形成される反応生成膜が大きな影響を与えていることが明らかになりその形成メカニズムを検討した。カーボン系薄膜の摩擦面に形成される摩擦生成物の評価を行なった。図8に示すように横振動を与えながらナノメートルスケールの摩擦力分布を測定した。添加剤入り PAO 潤滑下で極低摩擦を示した Co 添加 DLC 膜の摩擦面は反応生成物によりナノメートルスケールの摩擦が減少している。これらの物性値のデータから極低摩擦を実現した摩擦生成物として低摩擦、低粘弾性($\tan \delta$)の膜が形成されていることを明らかにした。

さらに本技術のキーテクノロジーとなるナノ表面評価技術をブラッシュアップして磁気ディスク保護膜・潤滑膜の評価に適用しナノ力学特性評価技術として有益なデータを得て

いる。

(5)まとめと今後の展開：①金属添加DLC（積層、ナノコンポジット）膜のPAO潤滑および表面改質ダイヤモンド膜の水潤滑、により目標としている極低摩擦を実現している。②新しくAuとカーボンの積層膜、TiCとカーボンの積層膜を形成し、境界潤滑特性および導電性などの優れた機能を明らかにした。また③フォースモジュレーションを用いた反応生成膜の評価法を実現し、磁気ディスク潤滑膜の評価に適用し成果を上げている。

今後の展開としては今まで開発してきた各種金属を添加したカーボン系ナノコンポジット膜、TiCとDLCの積層膜、AuとDLCの積層膜などについて優れた特性をさらに定量化し、本技術を実用化するための技術的優位性、問題点を整理し、自動車、情報機械等の分野に提案していく。また、実用化に当たり課題となる長期安定性を実現するための検討を行う。一方、本技術のキーテクノロジーとなる薄膜形成技術とナノ表面評価技術をそれぞれブラッシュアップして磁気ディスク保護膜、潤滑膜、ナノマシンの製作プロセスおよび評価プロセスへの展開を図る。またこれらを、ナノ力学特性評価技術として発展させる。

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9件)

- ① Shojiro Miyake and Mei Wang: Nano- and macrotribological properties of nanoperiod multilayer films deposited by bias sputtering, Journal of Nanotechnology, (Hindawi Publishing) Vol. 2012, (2012) pp. 71-88. DOI -10.1155/2012/635705 査読あり
- ② Shojiro Miyake, Mitsuyoshi Komiya and Takanori Shindo: Boundary lubrication properties of nanoperiod solid lubricant

multilayer films composed of diamond-like carbon and gold layers, Tribology Letters (Springer) Vol.46, No.1 (2011), pp.1-9. DOI-10.1007/s11249-011-9909-0 査読あり

- ③ Shojiro Miyake, Takanori Shindo, Yuta Saito: Low-Friction Wear-Resistant Electroconductive Gold and Silver Nanoperiod Multilayer Solid Lubricant Films, Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces (Maney Publishing) Vol.5, No.3 (2011) pp.114-121. DOI -10.1179/1751584X11Y.0000000012 査読あり
- ④ 金沢年郎、黒坂渡、三宅正二郎：紫外線照射および熱キュア処理した潤滑膜形成磁気ディスクの原子間力顕微鏡およびボールオンディスク試験による表面評価 トライボロジスト 第56巻 第9号 (2011) 577-584 <http://www.Tribology.jp/henshu/journal.htm> 査読あり

[学会発表] (計22件)

- ① Shojiro Miyake, Shohei Yamazaki, Shintaro Kawasaki, Yuta Saito, Takanori Shindo and Taishi Tsubota: Damage quantification of ultra-thin diamond-like carbon (DLC) protective films at high temperature caused by slight contact, International Tribology Conference 2011 Hiroshima, PS5-01, 2011年11月2日.
- ② Yuki Ozawa, Shojiro Miyake, Toshiro Kanazawa and Wataru Kurosaka: Dynamic deformation and durability evaluation of various lubricant coated magnetic disks, International Tribology Conference 2011 Hiroshima, PS5-02, 2011年11月2日.
- ③ Mei Wang, Takaomi Toihara, Masatoshi Sakurai, Shojiro Miyake, Wataru Kurosaka, Yuta Saito Surface morphology and tribological properties of (Ti, Al, Si, C)N multilayers deposited by d.c. reactive magnetron sputter, International Tribology Conference 2011 Hiroshima, F3-06, pp.33-34,

2011年11月2日.

- ④ Takanori Shindo, Shojiro Miyake, Yuta Saito and Mitsuyoshi Komiya: Boundary lubrication properties of nanoperiod multilayer films composed of carbon and gold layers, Tribochemistry 2011 Hagi, pp.48, 2011年10月27日.

[図書] (計3件)

- ① Shojiro Miyake and Mei Wang: Nanomechanical evaluation of ultrathin lubricant films on magnetic disks by atomic force microscopy, Scanning Probe Microscopy -Physical Property Characterization at Nanoscale (2012,4) Intech ISBN 978-953-51-0576-3,
- ② Shojiro Miyake and Mei Wang: Deposition and tribology of carbon and boron nitride nanoperiod multilayer hard and solid lubricating films, pp.71-88, Taher Ghrib ed. New Tribological Ways (2011, 4) InTech ISBN 978-953-307-206-7,
- ③ Shojiro Miyake and Mei Wang: Evaluation of nanomechanical properties of surfaces (chapter code: 302), 2013-2021, Microscopy: Science, Technology, (2010,12) Applications and Education, A. Méndez-Vilas and J. Díaz (Eds.) (Microscopy Book Series) Formatex Research Center, Vol. 3 ISBN (13): 978-84-614-6191-2.

6. 研究組織

(1)研究代表者

三宅 正二郎 (MIYAKE SHOJIRO)
日本工業大学・工学部・教授
研究者番号：70229813

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし