

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 25 日現在

機関番号：82670

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760141

研究課題名（和文） 複合表面改質処理による高機能 DLC 膜の開発

研究課題名（英文） Multiple surface modification for functional DLC films

研究代表者

川口 雅弘 (KAWAGUCHI MASAHIRO)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・高度 S・副主任研究員

研究者番号：40463054

研究成果の概要（和文）：

AIP 法で成膜した水素フリー-DLC 膜に対して、PBII&D 法を用いて水素イオン注入を行い、摩擦摩耗特性におよぼす水素含有量の影響について検討した。TEM-EELS などより sp^3/sp^2 比について検討した結果、水素注入量に伴い水素含有 DLC に近づく傾向が現れたが、同程度の水素含有 DLC 膜までは至らないことがわかった。摩擦摩耗試験結果より、摩擦係数、比摩耗量ともに水素注入量に伴い増加する傾向が現れた。水素フリー-DLC は水素イオンを注入しても初期の sp^3 構造が維持されていることを見出した。

研究成果の概要（英文）：

In this study, hydrogen ion implantations by using PBII&D are accomplished against the hydrogen free DLC films deposited by AIP method. The effects of hydrogen contents on the tribological properties of the films are also discussed in this study. The sp^3/sp^2 ratio of the implanted films is obtained from Raman spectroscopy, XPS and TEM-EELS. Although the ratio is gradually close to that of conventional hydrogenated DLC films, the values didn't reach to that of the conventional films at the same contents. Friction and wear properties are slightly increase in the contents, however, the differential of the change is obviously smaller than that of the conventional films. The results are summarized that sliding phenomenon of the hydrogen free DLC in dry conditions are mainly dominated by the influence of end-groups (e.g. -OH) terminated on the film surface rather than the change in the structure of the films from amorphous to graphite. The initial sp^3 phases in hydrogen free DLC films will exist and won't change the structure even if the hydrogen ions are implanted to the films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：(分科)機械工学・(細目)設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：DLC, PBII&D, tribology, hydrogen contents

1. 研究開始当初の背景

昨今、DLC(diamondlike carbon)膜がさまざまな製品に実用化されている。2008 年度

の日本の DLC 受託成膜加工市場規模は約 80 億円(2002 年度の約 4 倍)に達しており、ますますの成長が期待される表面改質技術であ

る。DLC は炭素の非晶質素地中に sp^2 や sp^3 混成軌道を有する微細結晶粒が存在すると考えられており、優れたトライボロジー特性を示す。また、そのトライボロジー特性の発現メカニズムに関する報告もいくつかあげられる。例えば、水素雰囲気下における DLC/DLC 界面の超低摩擦性(superlubricity)は、摺動によりお互いの表面が水素終端化されることで、ポジティブ表面間の斥力により超低摩擦性が発現する。Si-DLC 膜の場合では、Si 添加に伴い DLC 表面の水酸基終端化を促進することで、水の吸着膜の形成を誘起し、低摩擦高耐摩耗を達成する。水素フリーDLC の場合では、DLC 表面の水酸基に合成油(PAO)中のグリセロールが吸着することで、低摩擦高耐摩耗を達成する。他にも、摺動時の DLC 膜の極最表面のグラファイト化、摺動によるトライボフィルム形成など、いくつかの摩擦摩耗メカニズムに関する報告がある。これらの報告を総括すると、DLC 膜の低摩擦高耐摩耗発現メカニズムのキーテクノロジーは、①摺動による膜の構造変化の発生(不対電子の生成)、②極最表面上の不対電子の終端化による表面特性の改質、であると考えている。特に②は、①によってもたらされる特性変化にも影響をおよぼす上流因子であり、大変重要である。

2. 研究の目的

本研究では、プラズマイオン注入成膜(Plasma Based Ion Implantation and Deposition; PBII&D)装置を用いて水素フリーDLC 膜に水素イオンを注入し、DLC 膜の構造や摩擦摩耗特性におよぼす水素含有量の影響について検討した。また、PBII&D 法により成膜した水素含有 DLC 膜についても同様に検討し、両者の比較を行った。最終的に、①摺動による DLC 膜の構造変化のメカニズム解明、②複合表面改質処理による高機能 DLC 膜の開発、に資する成果を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

試料基板は SKH51($\phi 20 \times 5 \text{mm}$)、および Si 基板を用いた。SKH51 基板表面は、ダイヤモンドパウダーを用いて鏡面研磨を行った。

① a-C:H の成膜

試料基板上に PBII&D 法を用いて水素含有 DLC を成膜した。PBII&D 装置の概略を図 1 に示す。メタン(CH_4)、アセチレン(C_2H_2)、トルエン($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)の混合ガスをプロセスガスとして用いた。混合ガス比を調整することで、DLC 膜中の水素含有量を制御した。

② ta-C への水素注入(以降 ta-C(H)と表記)

試料基板上に水素フリーDLC を成膜し、その後 PBII&D 法を用いて水素イオン注入を行った。処理時間を調整することで、DLC 膜

中の水素含有量を制御した。

各試料の水素含有量は弾性反跳検出分析法(Elastic Recoil Detection Analysis; ERDA)を用いて評価した。試料表面に N^+ イオンビーム(加速電圧 500kV、照射領域 1mm 角)を照射し、MCP(Multi Channel Plate)検出器を用いて表面より数 10nm 程度の深さに関する水素濃度分布を分析した。また、ボールオンディスク型摩擦摩耗試験機を用いて摩擦摩耗試験を行った。摺動子は SUJ2 球、負荷荷重、回転半径、回転数をそれぞれ 10N、8mm、100rpm として、大気環境下(22~25°C、rh 30~50%)で試験を行った。摩擦摩耗試験後、摩耗痕の観察および各種分析を行い、摺動特性について検討した。さらに必要に応じて、ラマン分光分析、X 線光電子分光分析(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)、超微小硬さ試験、ロックウエル硬さ試験、表面粗さ測定などを行った。

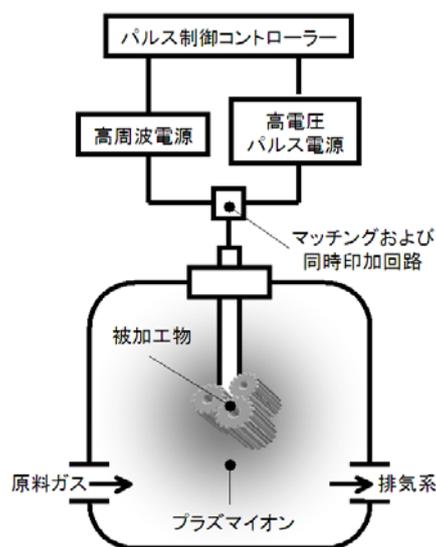


図 1 PBII&D 法の概略

4. 研究成果

本研究で成膜した DLC 膜(PBII&D 法)の典型的な ERDA 分析結果を図 2 に示す。図より、エネルギーの低下に伴い 62keV 辺りから強度が急激に増加することがわかる。これは最表面において水素が多く存在することを意味しており、試料の大気暴露によるコンタミネーションの影響だと考えられる。一方、エネルギーの低下に伴い強度が徐々に減少することがわかる。これは表面から深さ方向に対して徐々に DLC 膜中の水素含有量が低下することを意味する。得られた結果より、DLC 膜の水素および炭素の、深さ方向に関する含有量分布を算出した結果を図 2 左上に示す。図より、ある程度の深さ(この結果の場合、>20nm)になると水素含有量はほぼ一定の値

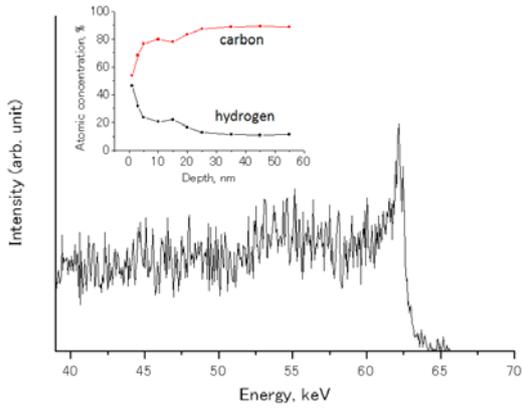


図 2 典型的な ERDA 結果

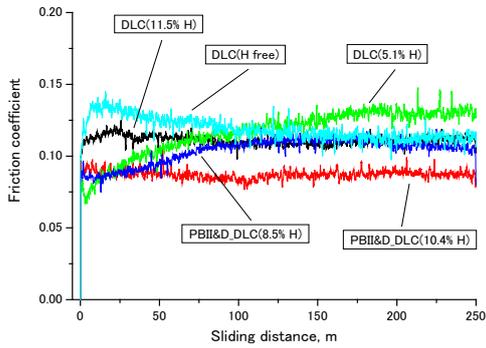


図 3 摩擦摩耗試験結果

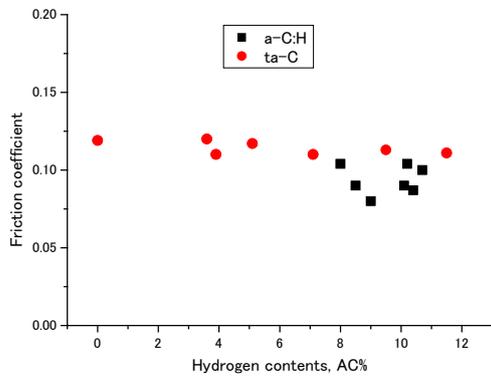
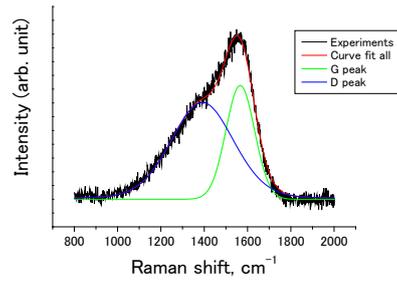


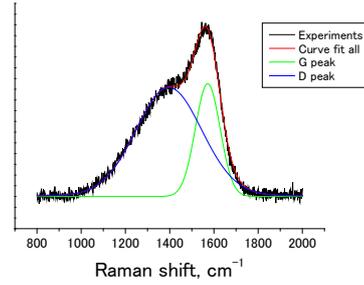
図 4 水素含有量と平均摩擦係数の関係

を取ることがわかる。本研究では一定値を示す水素含有量を用いて結果をまとめた。

各試料の摩擦摩耗試験結果を図 3 に示す。図より、摩擦係数は概ね 0.075~0.130 の範囲内に収まることがわかる。各試料の水素含有量と、摩擦摩耗試験結果より得られた平均摩擦係数の関係を図 4 に示す。図より、水素フリー DLC 膜に水素を注入した試料と、PBI&D 法で成膜した水素含有量が異なる試料で、平均摩擦係数におよぼす水素含有量の



(a) 摺動前



(b) 摺動後

図 5 a-C:H 膜のラマンスペクトル

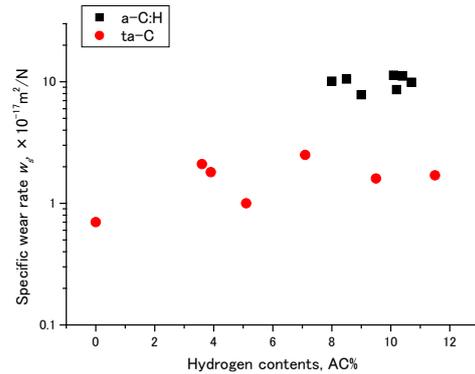


図 6 水素含有量と比摩耗量の関係

影響が異なることがわかる。また、摺動前後の DLC 膜表面のラマン分光分析を行ったところ、a-C:H の場合は 1400cm^{-1} 近辺にショルダーが現れる、すなわち膜のグラファイト化が確認できたが、ta-C(H)は a-C:H のようなショルダーは検出できなかった(図は割愛)。この事実は、摺動により a-C:H は表面近傍の膜構造のグラファイト化によるせん断抵抗の低下が生じること、ta-C(H)は表面不對電子の終端化による水膜の潤滑性向上などが発現すること、が示唆される。各試料の水素含有量と、比摩耗量の関係を図 6 に示す。図 6 より、ta-C(H)の比摩耗量は水素含有量に伴い増加しているが、その変化はなだらかであり、a-C:H の比摩耗量と比較して総じて小さいことがわかる。一方、a-C:H の比摩耗量は

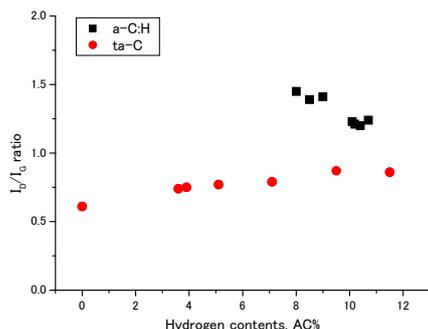


図7 水素含有量と I_D/I_G 比の関係

水素含有量に関わらずほぼ一定であることがわかる。この結果は、前述の摺動メカニズムと傾向が一致しており、a-C:H と ta-C(H) で摺動メカニズムが明らかに異なることを意味する。各試料の水素含有量とラマン分光分析結果より算出された I_D/I_G 比の関係を図7に示す。図より、水素フリーDLC膜に水素を注入した試料と、PBII&D法で成膜した水素含有量が異なる試料で、I_D/I_G 比の傾向が異なっていることから、水素含有量が同程度であっても構造が異なることを示唆する。前述の通り、a-C:H と ta-C で摺動メカニズムが異なることから、DLC膜の水素含有量だけでなく、膜構造も合わせて検討することが重要である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① 崔峻豪, 石井啓資, 加藤孝久, 川口雅弘, ラマン分光法による DLC 膜の機械特性評価および予測(第 1 報)—トルエン原料ガスを用いたバイポーラ PBII&D 法により作成した DLC 膜, トライボロジスト, 査読有, 印刷中.
- ② Y. Tokuta, M. Kawaguchi, A. Shimizu and S. Sasaki, Effects of Pre-heat Treatment on Tribological Properties of DLC Film, Tribol. Lett., 査読有, 49, (2013)341-349.
- ③ J. Choi, N. Hayashi, T. Kato and M. Kawaguchi, Mechanical properties and thermal stability of SiBCN films prepared by ion beam assisted sputter deposition, Dia. Relat. Mater., 査読有, 34, (2013)95-99.
- ④ X. Chen, T. Kato, M. Kawaguchi, M. Nosaka and J. Choi, Structural and environmental dependence of superlow friction in ion vapor-deposited a-C:H:Si films for solid lubrication application, J. Phys. D: Appl. Phys., 査読有, 46, (2013).

[学会発表] (計 10 件)

- ① 松本拓人, 川口雅弘, 林英男, 石崎貴裕, AI 集電体へのリチウムイオン二次電池正極

活物質の形成技術の開発, 表面技術協会第 127 回講演大会, 2013 年 3 月 18 日, 日本工業大学.

- ② 川口雅弘, DLC 膜とその評価法—現状と展望—, 表面技術協会ナノテク部会第 48 回研究会(招待講演), 2013 年 1 月 31 日, 東京ビックサイト.

- ③ 野坂正隆, 草場亮太, 崔峻豪, 加藤孝久, 川口雅弘, 水素雰囲気下における複合 DLC 膜の超潤滑性の発現, トライボロジー会議 2012 秋室蘭, 2012 年 9 月 18 日, 室蘭工業大学.

- ④ 川口雅弘, 複合 DLC 膜の摺動特性におよぼす水素含有量の影響, トライボロジー会議 2012 秋室蘭, 2012 年 9 月 18 日, 室蘭工業大学.

- ⑤ 陳新春, 川口雅弘, 崔峻豪, 松本直浩, 加藤孝久, イオン化蒸着法により作成した a-C:H:Si 膜の低摩擦性, トライボロジー会議 2012 秋室蘭, 2012 年 9 月 17 日, 室蘭工業大学.

- ⑥ 日比貴之, 崔峻豪, 加藤孝久, 川口雅弘, ラマンスペクトルを用いた DLC 膜の構造および機械的特性評価, トライボロジー会議 2012 秋室蘭, 2012 年 9 月 17 日, 室蘭工業大学.

- ⑦ 川口雅弘, PBII&D 法により成膜した DLC 膜の各種特性評価およびその事業化に向けた取り組み, 東京大学地殻化学セミナー(招待講演), 2012 年 5 月 18 日, 東大本郷キャンパス.

- ⑧ 大嶋健太, 徳田祐樹, 坪井涼, 佐々木信也, 川口雅弘, 水素雰囲気下での DLC 膜の摩擦特性に関する研究, トライボロジー会議 2012 春東京, 2012 年 5 月 16 日, 代々木青少年オリンピックセンター.

- ⑨ 野坂正隆, 椎葉崇, 加藤孝久, 川口雅弘, 水素環境下における複合 DLC 膜の超潤滑特性, トライボロジー会議 2012 春東京, 2012 年 5 月 16 日, 代々木青少年オリンピックセンター.

- ⑩ M. Kawaguchi, Properties of DLC film deposited by Plasma Based Ion Implantation and Deposition, ITC Hiroshima 2011, 2011 年 11 月 3 日, 広島.

6. 研究組織

(1)研究代表者

川口 雅弘 (KAWAGUCHI MASAHIRO)
地方独立行政法人 東京都立産業技術研究センター・事業化支援本部技術開発支援部・高度分析開発セクター・副主任研究員
研究者番号: 40463054

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし