

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2014

課題番号：26630033

研究課題名(和文) ナノ積層DLC被膜によるフリクションフリー表面の生成

研究課題名(英文) Preparation of friction-free, multilayer DLC coatings

研究代表者

加藤 孝久 (Kato, Takahisa)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60152716

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：DLC内の(sp<sup>2</sup>結合量)/(sp<sup>3</sup>結合量)の比率が水素含有量で制御できることを利用して、ナノ積層膜を生成し、これによって摩擦係数が10<sup>-4</sup>オーダーのフリクションフリーシステムを構築することを目的として研究を行った。イオン化蒸着法で成膜し、sp<sup>2</sup>結合がリッチなPLC膜およびsp<sup>3</sup>結合がリッチなDLC膜をそれぞれ7.7nmおよび7.0nmの厚さで30層ずつ交互に成膜した。摩擦試験の結果、摩擦係数が10<sup>-4</sup>レベルの摩擦フェイドアウト(Friction Fade Out, FFO)を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：(sp<sup>2</sup>)/(sp<sup>3</sup>) ratio can be controlled by changing the hydrogen contents in diamond-like carbon (DLC)

Film. Using this, the project was conducted for the purpose of preparing multilayer DLC film exhibiting ultralow friction coefficient. Thickness of each layer was several nanometers. The film was prepared by vapor deposition method where hydrocarbon molecules are ionized by thermal electrons and pulled by negative bias voltage. Lower the absolute value of bias voltage, hydrogen contents can be increased. The layers of sp<sup>2</sup>-rich DLC film of 7.7 nm and sp<sup>3</sup>-rich DLC film of 7.0 nm are produced on Si substrate one after another. The friction tests show that the multilayer film exhibits the friction coefficient of 10<sup>-4</sup>, which we call friction fade-out (FFO).

研究分野：トライボロジー

キーワード：トライボロジー ダイアモンドライクカーボン 積層膜 フリクションフリー フリクションフェイドアウト イオン化蒸着法

## 1. 研究開始当初の背景

今日、地球規模のエネルギー・環境問題を解決する手段として、水素エネルギーが 21 世紀のキーテクノロジーとして期待されている。水素エネルギー利用技術の推進には、水素関連機器のインフラ整備が必要になる。そのため、水素雰囲気中で稼働する機器のトライボロジー要素の潤滑問題の解決が大きな課題となる。

一方、近年注目されている DLC (Diamond-Like Carbon) 膜は、硬質かつ平滑な炭素系被膜であり、大気ドライ環境で安定した低摩擦・低摩耗特性や非熔着性を発揮する。自動車部品、電子部品、金型、工具類のコーティング材として、産業界で実用化が広く進められている。

大気中における DLC 膜の摩擦係数は、一般に 0.1~0.3 程度であるが、水素含有率の高い DLC 膜が水素雰囲気下において、0.01~0.001 という極めて低い摩擦係数を示すことが多くの研究で報告されている [5]-[19]。このような超低摩擦現象は、「超潤滑性 (superlubricity)」と呼ばれており、水素雰囲気下で使用されるトライボ機器への超潤滑膜の適用が期待される。しかし、DLC 膜の超潤滑は不安定であり、摩擦試験では、超低摩擦状態から突然、高摩擦状態に移行する現象が認められる。また、DLC 膜の高い水素含有率が、超潤滑に深く関係することが知られている。このように、DLC 膜の超潤滑性は成膜プロセスや組成、摩擦条件に強く依存する傾向がみられる。

## 2. 研究の目的

本研究は、DLC 内の (sp<sup>2</sup> 結合量)/(sp<sup>3</sup> 結合量) の比率が水素含有量で制御できることを利用して、ナノ積層膜を生成し、これによって摩擦係数が 10<sup>-4</sup> オーダーのフリクションフリーシステムを構築することを目的として研究を行った。イオン化蒸着法で成膜し、sp<sup>2</sup> 結合がリッチな PLC 膜および sp<sup>3</sup> 結合がリッチな DLC 膜をそれぞれ 7.7nm および 7.0nm の厚さで 30 層ずつ交互に成膜した。摩擦試験の結果、摩擦係数が 10<sup>-4</sup> レベルの摩擦フェイドアウト (Friction Fade Out, FFO) を得ることができた。また、摩擦計測の結果からナノ積層膜摩擦に伴ってスパイク状の摩擦信号 (摩擦係数 0.15 程度) が観察され、このときにナノ PLC 膜の摩耗が進展していると考えられる。スパイク 1 回あたりの摩耗深さは 0.1nm~0.5nm に相当することを明らかにした。ナノ DLC 層が表面に現れると、摩擦係数が 0.01 程度に増加し、摩耗率も増加することが明らかになった。また、表面分析の結果から、結合の割合が高いナノ PLC 膜はポリマーに近い平面的な構造を有しており、この構造がなじみ過程におけるせん

断及び ZrO<sub>2</sub> の触媒作用による活性水素の付加によって、さらに層状な表面分子構造を形成していると考えられる。以上の結果を、単層 PLC 被膜の摩擦試験と比較してみると、単層に比べて耐久性が圧倒的に増加することが明らかになった。

## 3. 研究の方法

### (1) ナノ積層 DLC 膜の生成

DLC 膜の成膜にマルチ PVD (Physical Vapor Deposition) 装置を使用した。本研究では、PVD 法の一つであるイオン化蒸着法で PLC 膜を成膜した。図 1 にイオン化蒸着法の模式図を示す。イオン化蒸着法では、まずフィラメントより放出される熱電子を利用してアノード電極で炭化水素ガスを分解しイオン化させる。その後、基板にかけられた負のバイアス電圧によってそのイオンが加速し、基板に衝突、固体化し成膜するという方法である。この成膜過程は真空中で行われる。リフレクターには炭化水素イオンの指向性を強める役割がある。本研究では炭化水素ガスとしてトルエンを用いた。

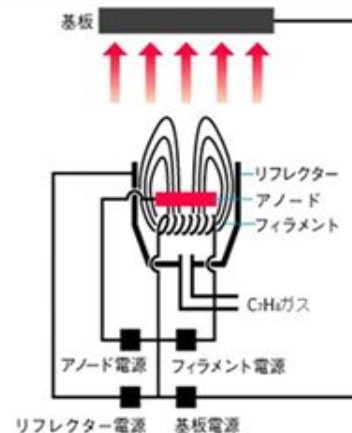


図1 イオン化蒸着法の模式図

### (2) すべり摩擦試験機

摩擦係数の測定には、ピン・オン・ディスク型摩擦試験機を使用した。図 2 に摩擦試験機と摩擦試験部の外観を示す。この摩擦試験機では、試料台に固定した平板摩擦試料を一定速度で往復回転させる。垂直負荷 (重錘) でピン試料に荷重を負荷する。ロードセルでピン試料を固定するアームに作用する摩擦力を測定する。また雰囲気ガスの制御には、雰囲気供給用チューブにより雰囲気ガスを円形試料台とピン試料を囲む雰囲気制御ケースに供給する。この雰囲気制御ケースはさらに摩擦装置の外部ケースで囲まれる。雰囲気制御ケースから排出される雰囲気ガスは、外部ケースに取り付けた排気ホースを介して、排気ブローアにより多量の空気と共に安全に室外に排気される。

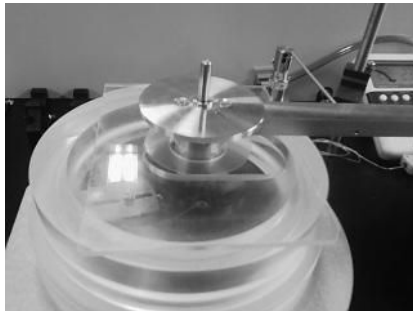


図2 摩擦試験部の外観写真

#### 4. 研究成果

##### (1) ナノ積層膜の構造

XPSにより(sp<sup>2</sup>結合量)/(sp<sup>3</sup>結合量)を、ERDAにより水素含有量を測定した。その結果を図3に示す。図より明らかなように、内部と比較して、表面には水素リッチな、またsp<sup>2</sup>構造リッチな層が現れていることがわかる。

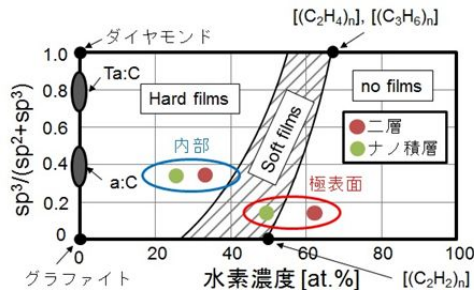


図3 ナノ積層膜の構造

##### (2) アルコールの影響

ナノ積層膜の実験に先立って、アルコールの種類を変えて2層DLC膜に対する摩擦特性を計測した。図4に、メタノール、エタノール、プロパノール蒸気を乾燥水素に混ぜて試験部に供給した結果を示す。摩擦試験は最大荷重63.7Nで行った。

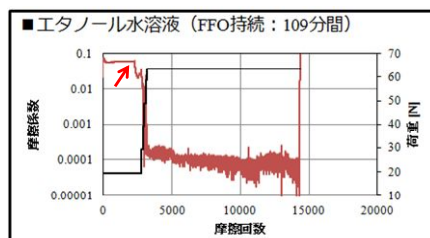
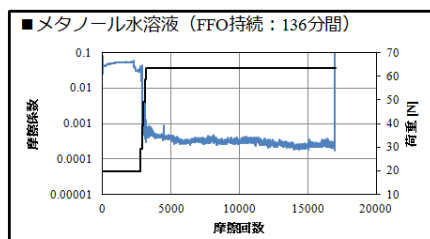


図4(a)メタノール, (b)エタノール

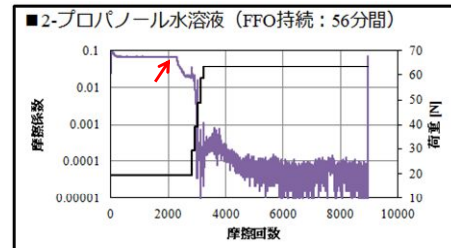
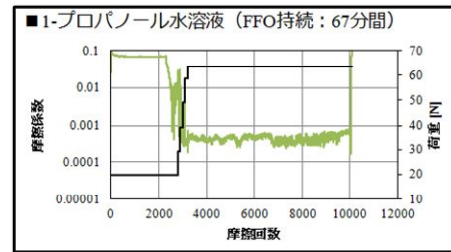


図4(c)1-プロパノール(d)2-プロパノール

これらの図からエタノールが有効であることが分かった。

##### (3) ナノ積層膜の摩擦特性

摩擦係数の推移と荷重ステップを図5に示す。なじみ過程において摩擦係数0.06程度を安定して示し、水分を含んだエタノールガス添加水素の供給停止と同時に摩擦係数が低下した。その後、荷重増加に伴い摩擦係数はさらに減少し、荷重49.2NでFFOを発現し $2 \times 10^{-4}$ 程度になった。さらに荷重増加し、荷重58.8Nで $10^{-5}$ オーダに減少、荷重63.7N ( $P_{max} = 2.3$  GPa)で約25000回(4時間)摩擦した後、FFOを発現した状態で試験を終えた。FFO発現中の摩擦係数は、 $10^{-5}$ オーダから微増していき最終的に0.0002程度となったが、これは摩擦試験機ロードセルのゼロ点がシフトしたことによる影響だと考えられる。

摩擦回数が荷重の増加に伴い減少したことは、高い接触面圧がZrO<sub>2</sub>ピンの接触触媒作用を強め、それがFFO発現の引き金になっていることを示唆している。FFO発現中、摩擦回数18000-22000回において摩擦係数が0.0001-0.01程度の範囲で不安定になるが、これは摩擦回数18000前後でナノ積層DLC複合膜最表面のナノPLC膜が摩滅し、ナノDLC膜が露出したためである。ナノDLC膜の摩擦係数は、ナノPLC膜の場合に比べて高いものの、そのオーダは $10^{-3}$ であり、これはDLC膜の「超潤滑」時の一般的な摩擦係数と同程度である。摩擦回数22000回前後でナノDLC膜が摩滅して再びナノPLC膜が露出することで、再び摩擦係数が0.0002程度を示し、安定したFFOを発現した。荷重63.7Nにおいて約15600回の摩擦でナノPLC膜(推定膜厚7.7nm)が摩滅し、約3600回の摩擦

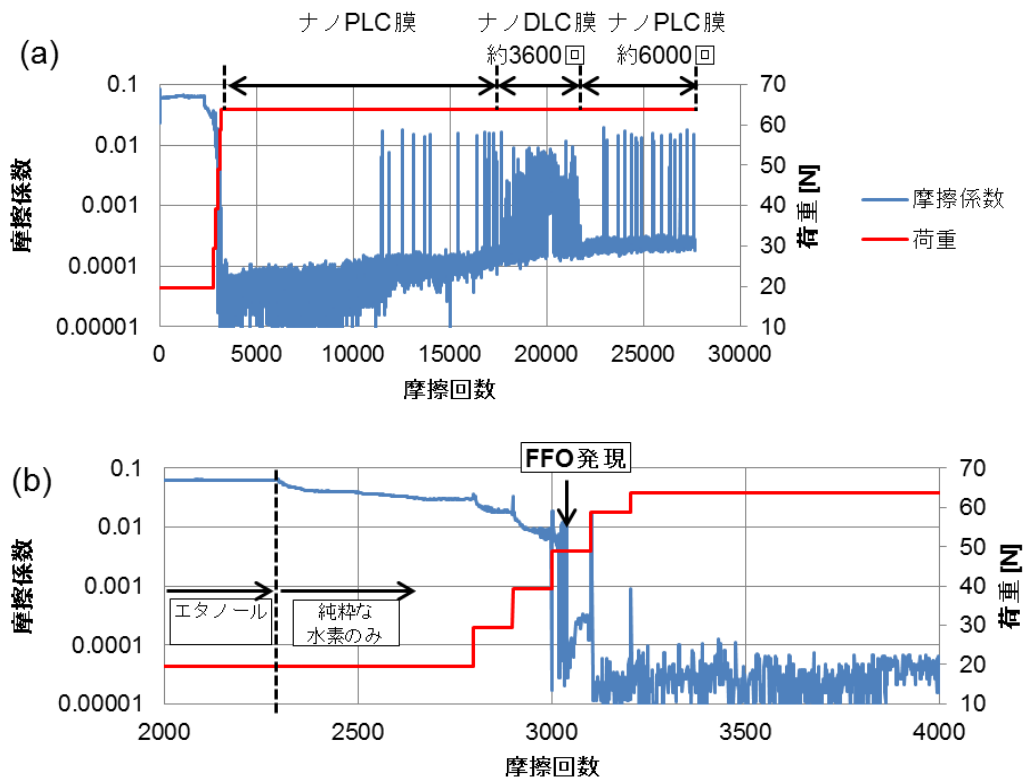


図5 ナノ積層DLC複合膜の耐荷重試験における荷重ステップと摩擦係数の推移  
(a)全摩擦回数, (b)摩擦回数2000-4000回の拡大図

でナノDLC膜(推定膜厚7.0nm)が摩擦したことから,それぞれの膜の摩擦1回あたりの摩耗深さが推定でき,なじみ過程及び荷重ステップ時に摩耗は無いと仮定すると,ナノPLC膜では $4.9 \times 10^{-4}$  [nm/回], ナノDLC膜では $19.4 \times 10^{-4}$  [nm/回]となった.

このように,ナノDLC積層膜により安定して長時間FFOを実現できる膜を生成することができた.

#### 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)

[学会発表](計7件)

- 1) 水素環境下における複合DLC膜の超潤滑特性,野坂正隆,椎葉崇,加藤孝久,川口雅弘,日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集,東京,B36,2012-5,pp.137-138.
- 2) 水素雰囲気下における複合DLC膜の極超潤滑性の発現,野坂正隆,草場亮太,加藤孝久,川口雅弘,日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集,室蘭,2012-9,pp.63-64.
- 3) 水素雰囲気下におけるナノ積層したDLC複合膜の極超潤滑特性,草場亮太,野坂正隆,崔俊豪,加藤孝久,川口雅弘,日本トライボロジー学会トライボ

- 4) ロジー会議予講集,東京,E19,2013-5  
水素化摩擦触媒によるDLC複合膜の摩擦フリー特性,野坂正隆,草場亮太,崔俊豪,加藤孝久,川口雅弘,日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集,福岡,B9,2013-10 澤井周,中原優也,崔俊豪,加藤孝久,プラズマイオン注入法によるナノカーボン粒子膜の形成とトライボロジー特性評価,トライボロジー会議2013春東京,2013.5.22,国立オリンピック記念青少年総合センター,東京
- 5) 水素雰囲気下での各種摩擦材料に対するPLC膜の摩擦フリー特性,御船聡,野坂正隆,加藤孝久,川口雅弘,日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集,東京,F35,2014-5 中原優也,澤井周,崔俊豪,加藤孝久,カーボンナノ粒子・DLC複合膜の機械的特性評価,トライボロジー会議2013秋福岡2013.10.24,アクロス福岡,福岡.
- 6) 水素化摩擦触媒によるDLC複合膜の摩擦フリー性能の安定性,野坂正隆,石室賢人,加藤孝久,川口雅弘,日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集,東京,F36,2014-5.
- 7) 水素化摩擦触媒によるDLC複合膜の摩擦フェイドアウトとトライボフィルムの形成,草場亮太,野坂正隆,崔俊豪,加藤孝久,川口雅弘,日本トライボロジー学会トライボロジー会議予講集,

盛岡, D20, 2014-11.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤孝久 (KATO, Takahisa)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号: 60152716