

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 16 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02216

研究課題名(和文)光電子アシスト有機薄膜CVD法と超薄膜DLC複合潤滑膜の開発

研究課題名(英文) Development of photoelectron assisted organic thin film CVD and ultrathin DLC hybrid lubricant film

研究代表者

谷 弘詞 (Tani, Hiroshi)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号：40512702

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、バイアス電圧を印加したDLC表面から放出される光電子を有機ガス分子が捕獲し、その分子が部分的に分解されDLC表面に化学吸着する現象を利用して、超薄膜の耐摩耗性に優れたDLC複合潤滑膜を形成することを目的とする。具体的にはハードディスク装置の高記録密度化を対象として、(1)大気圧光電子アシストUV照射による複合潤滑膜開発、(2)光電子アシスト有機薄膜CVD法の開発、(3)超薄膜DLC複合潤滑膜の開発、(4)DLC膜と潤滑剤・添加剤のトライボ電子に起因するトライボ化学反応の解明を行った。

研究成果の概要(英文)：Objectives in this study are to develop the ultrathin diamond like carbon (DLC) hybrid lubricant film with PFPE film deposited by the photoelectron assisted chemical vapor deposition method using the phenomenon that organic monomer gas molecules capture photoelectrons emitted from the DLC surface applied a bias voltage. Specifically, in order to increase the recording density of hard disk drives, we developed (1) hybrid lubricant film by atmospheric photoelectron assisted UV irradiation, (2) the photoelectron assisted organic thin film CVD method, (3) ultrathin DLC hybrid lubricant film. Then, (4) Tribochemical reaction of DLC film and lubricant & middle dot; additive related with triboelectrons was studied.

研究分野：トライボロジー

キーワード：トライボロジー CVD DLC 磁気ディスク 光電子

1. 研究開始当初の背景

カーボン系薄膜，なかでもダイヤモンドライクカーボン (Diamond like carbon : DLC) は，低摩擦かつ耐摩耗性を持つ材料であり，物理気相蒸着 (PVD) や化学気相蒸着 (CVD) などにより容易に成膜出来ることから，多くの機械製品や機械要素に適用が検討されてきた．磁気ディスクには，クラッシュを防止する保護膜として 1980 年代から製品に適用された．近年では低摩擦・耐摩耗性を期待して自動車のエンジン部品や金型内壁被膜など多くの部分に用いられている．さらに低摩擦・耐摩耗性を要求される摺動部分に適用するため，新規な成膜方法を含め DLC 膜の開発が進められている．例えば，DLC 膜と潤滑油の組み合わせによるトライボロジー特性向上を目的として多くの研究がなされている．しかし，DLC 表面はカーบอนを主成分とするので金属表面ほど活性ではないため，潤滑油とのトライボ化学反応が起こり難い．そこで，DLC 膜中への元素添加，水素フリー DLC 膜などの検討，また潤滑油と DLC 表面とのトライボ化学反応解明などの研究がなされている．

申請者は，DLC 膜上に塗布したパーフルオロポリエーテル (PFPE) 潤滑剤の水酸基末端が DLC 表面から放出される光電子と静電的な相互作用の後，潤滑剤分子に捕獲され水酸基末端部分が分解し，DLC 表面と化学吸着することを初めて明らかにした (Tani, Tribol. Lett. Vol.45, 2012, p.117)．さらに，図 1 に示すように，DLC 表面に外部電場を印加して光電子放出量を制御する方法 (光電子アシスト紫外線 (UV) 処理) で，化学吸着潤滑膜の膜厚をコントロール可能であること，この方法により摩擦試験後の潤滑膜減耗量を塗布のみの場合に比べて 50% 以下に低減可能なことを確認した．

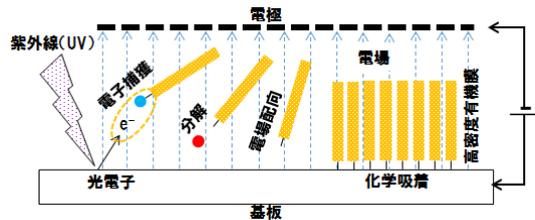


図 1 外部電場制御による DLC 表面上の PFPE 潤滑剤の光電子による分解吸着メカニズム

また，潤滑剤が塗布されていない DLC 表面に PFPE ガス中で UV 光を照射しながらバイアス電圧を印加することで，DLC 表面に PFPE の超薄膜が形成可能であることを見出した．この現象は，光電子放出量をバイアス電圧で制御しつつ，光電子および紫外線で有機ガス分子を部分的に分解し，DLC 表面に化学吸着させることが可能であることを示唆している．この研究を継続すれば，DLC のトライボロジー分野への応用とトライボ化学反応解明に寄与できる独創的かつ重要な研究になると考えられる．

2. 研究の目的

本研究では，バイアス電圧を印加した DLC 表面から放出される光電子を有機ガス分子が捕獲し，その分子が部分的に分解され DLC 表面に化学吸着する現象を利用して，超薄膜の耐摩耗性に優れた DLC 複合潤滑膜を形成することを目的とする．具体的にはハードディスク装置の高記録密度化を対象として，下記の検討を行った．

(1) 大気圧光電子アシスト UV 照射による複合潤滑膜開発

現保有設備を改良して，あらかじめ高分子 PFPE 潤滑膜を塗布した DLC 表面に低分子 PFPE ガスを化学吸着させ，複合潤滑膜を成膜し，その吸着性を確認する (図 2-)．

(2) 光電子アシスト有機薄膜 CVD 法の開発 (図 2-)

真空チャンバー内に低分子 PFPE の有機ガスを導入し，DLC 膜を形成した基板に DC/RF バイアス電圧を印加しながら UV 光を照射して光電子放出量を制御する．その光電子によって有機ガス分子を部分的に分解し有機薄膜を成膜する方法を開発する．具体的には，これらの機能を有する CVD チャンバーを試作し，光電子プラズマ密度を変化させて形成した有機膜の構造を TOF-SIMS，XPS，ラマン分光などを用いて調べ，その吸着特性を明らかにする．

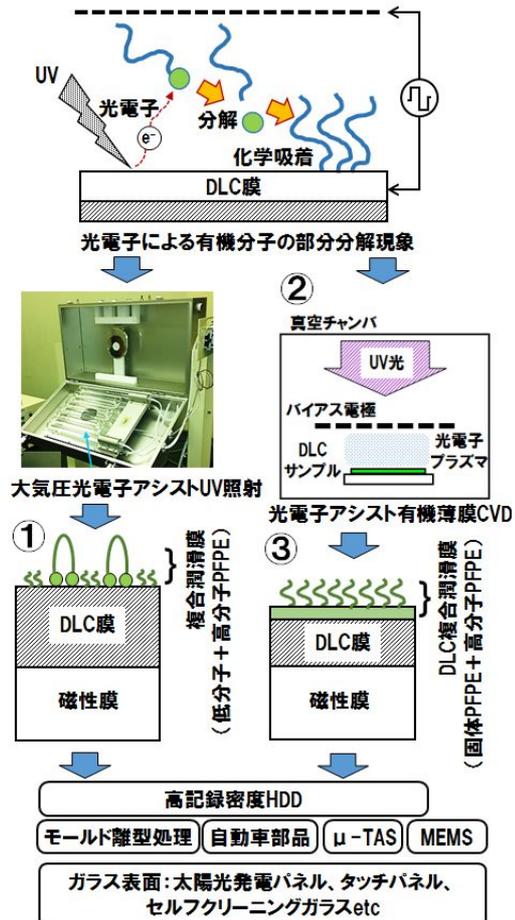


図 2 本研究内容の概要と応用分野

(3)超薄膜 DLC 複合潤滑膜の開発(図 2-)

光電子アシスト有機薄膜 CVD 法を用いて、DLC 上に分解を促進させた固体状 PFPE 薄膜を形成し、その上に分解促進を押さえた高分子 PFPE 潤滑膜を形成することで、DLC 複合潤滑膜を成膜する。固体状 PFPE 薄膜は DLC 膜の耐食性を向上させるとともに、表面エネルギーを下げ水分やガスの吸着を防止する。表面に化学吸着した高分子 PFPE 潤滑剤は低摩擦・低摩耗性を維持する。この潤滑膜を磁気ディスクの保護潤滑膜へ適用し、その可能性を検証する。

(4)DLC 膜と潤滑剤・添加剤のトライボ化学反応の解明

DLC 膜表面に異なる末端基を有する PFPE 潤滑剤や摩擦低減剤（脂肪酸）や極圧剤、イオン液体などをナノメートル膜厚で塗布して、末端基の分解メカニズムを比較する。具体的には DLC 表面に外部電場を印加しトライボ電子の発生量を変化させ、摩擦試験後に形成されるトライボフィルムの構造を解析してトライボ化学反応メカニズムの解明を進める。

3. 研究の方法

本研究では DLC 表面から放出される光電子をバイアス電場で制御して有機ガス分子を部分分解して DLC 表面に化学吸着させる成膜方法である光電子アシスト有機薄膜 CVD 法を開発することを主な目的とし、具体的には下記の方法で研究を進めた。

- (1)光電子アシスト有機薄膜 CVD 装置の開発
- (2)大気圧光電子アシスト UV 装置による複合潤滑膜の開発
- (3)超薄膜 DLC 複合潤滑膜の開発
- (4)DLC 膜と潤滑剤・添加剤のトライボ化学反応の解明

4. 研究成果

- (1)光電子アシスト有機薄膜 CVD 装置の開発
光電子アシスト有機薄膜 CVD 装置として、図 3 に示す CVD 装置を設計試作した。

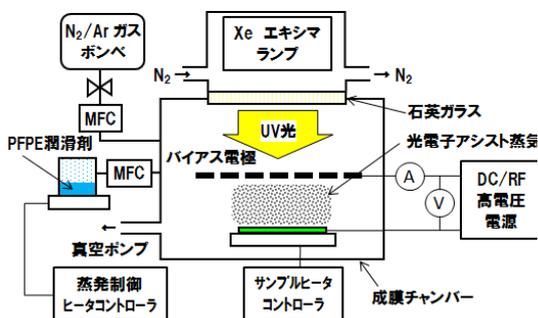


図 3 光電子アシスト有機薄膜 CVD 装置構成

数種類の PFPE 潤滑剤モノマーを CVD ガス主として検討し、ガルデン HT170 を選定した。この HT170 は分子量 760 であり、分子量の異なる潤滑剤も検討したが、740~760 程度の分子量の場合が DLC 表面に潤滑膜を成膜した後

の表面エネルギーが小さく、膜厚 0.8nm で 100%の被覆率を示した。また、潤滑膜は DLC 表面に化学吸着していた。このような極薄膜で被覆率の高い潤滑膜は従来の磁気ディスクでは存在しえないものであり、本研究の成果として重要な結果である。

こうして光電子アシスト有機薄膜 CVD 法で成膜した潤滑膜を XPS, TOF-SIMS, FTIR で分析したところ、表面は CF₃ リッチな表面であった。また、ピンオンディスク試験機による吸着力評価で吸着力がほぼ 0 となっており、PFPE が化学吸着のみで吸着しかつ被覆率を 100%とすることで吸着力をほぼ 0 にすることが可能であることが分かった。

(2) 大気圧光電子アシスト UV 装置による複合潤滑膜の開発

図 4 に示すように既存の紫外線照射装置内に低分子 PFPE を窒素ガスでパブリングして導入することで従来の潤滑膜の被覆率向上を検討した。

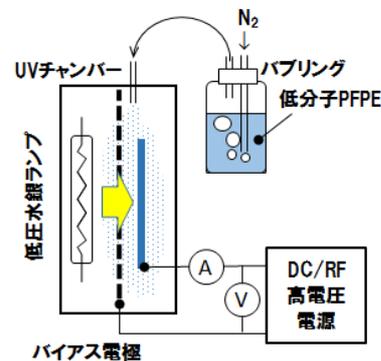


図 4 大気圧光電子アシスト UV 装置による複合潤滑膜の開発

この結果、多少表面エネルギーの低下が観察されて被覆率向上が示唆されたが、光電子アシスト有機薄膜 CVD 法で作成した潤滑膜には及ばなかった。

(3) 超薄膜 DLC 複合潤滑膜の開発

光電子アシスト有機薄膜 CVD 法でバイアス電圧を DC の場合、高周波パルスの場合でガス圧、基板温度、成膜時間などのプロセス条件を最適化した。その結果、DC バイアスより高周波パルスバイアスの方が PFPE モノマーガスの分解が促進されており、より強固に DLC 表面に吸着していることが、TOF-SIMS 分析より示唆された。

そこで高周波パルスバイアスで成膜した DLC 膜と PFPE 潤滑膜が化学吸着した複合潤滑膜の磁気ディスクサンプルを作成し、その信頼性評価を行った。まず、磁気ヘッドとディスク間のクリアランスは従来使用されてきた潤滑膜に比べて 0.4~0.5nm ほど大きくなり、磁気ディスク装置の記録密度を 2 倍以上に増加させ得る可能性が示された(図 5)。また、表面エネルギーが極めて小さな潤滑膜となることから、耐食性の向上が期待された。そこで、1.5nm 膜厚の DLC 上に成膜した磁気ディスクと従来の潤滑膜 (Z-tetraol) を塗

布した磁気ディスクの耐食性を常温，1005RH環境に放置して腐食点数によって比較した。

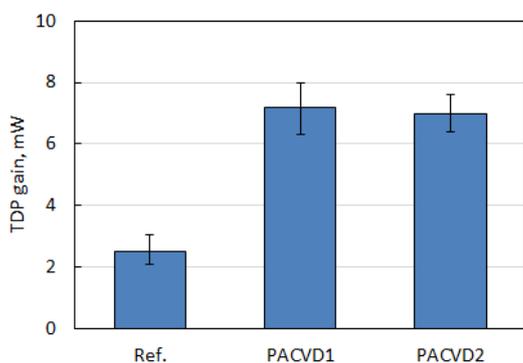


図5 従来の潤滑膜と光電子アシスト有機薄膜CVD (PACVD)法で成膜した潤滑膜の磁気ヘッドクリアランスの比較 (TDP が大きい方が良)

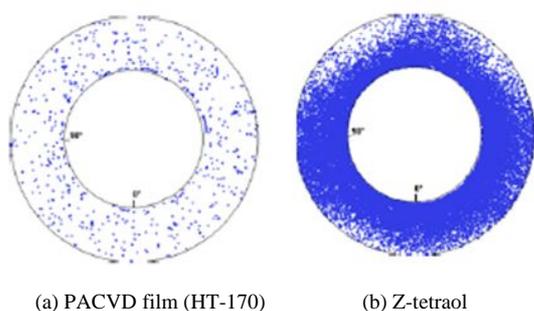


図6 従来の潤滑膜と光電子アシスト有機薄膜CVD (PACVD)法で成膜した潤滑膜の耐食試験後の腐食点の比較

結果は、図6に示すように複合潤滑膜の腐食点数が著しく減少しており、複合潤滑膜によって耐食性の向上が見られた。

さらに、磁気ディスク装置では極微量のコンタミガスがその信頼性を左右する場合がある。コンタミガスは磁気ディスク面に吸着した後、高温環境下で蒸発して磁気ヘッド面へ滞積する。このメカニズムに基づくと、磁気ディスクの表面エネルギーが極めて小さい複合潤滑膜なら、コンタミの吸着を抑制して、その影響を軽減可能である。そこで、複合潤滑膜を成膜した磁気ディスクでコンタミ吸着量を比較したところ、従来の潤滑膜に比較して極めて小さかった。

以上のことから、本研究で開発した光電子アシスト有機薄膜CVD法で作成した複合潤滑膜は磁気ディスクの潤滑膜として優れた特性を有しており、磁気ディスク装置の高記録密度化に貢献すると考えられる。本結果をベースに「薄膜製造方法、磁気ディスクの製造方法、ナノインプリント用モールドの製造方法および薄膜製造装置」(特願 2017-046316)として特許出願を行った。

(4)DLC膜と潤滑剤・添加剤のトライボ化学反応の解明

近年、潤滑油としてイオン液体が検討されている。そこで、トライボ電子とイオン液体

との反応を究明するため、トライボ電子の代用としてDLC表面への紫外線照射時に発生する光電子を用いて、イオン末端を有するPFPE潤滑剤との相互作用をTOF-SIMSを用いて詳細に究明した。その結果、光電子は潤滑剤のカチオン基に取り込まれ、カチオン基が分解するとともに、アニオン基がDLC表面に化学吸着することが判明した。このことから、トライボ電子の発生量によっては、イオン液体を潤滑油として利用することで効果的な境界膜の形成が可能なが示唆された。

また、2面の接触によってトライボ電子が2面間を移動して接触帯電を起こす。この帯電現象は摩擦界面に発生するトライボプラズマや境界膜の生成に影響を与えると推定される。そこで、接触帯電量を定量的に計測するため、図7に示すような接触する2面をなす薄膜フィルムの裏面に電極を配置した摩擦帯電センサを開発した。

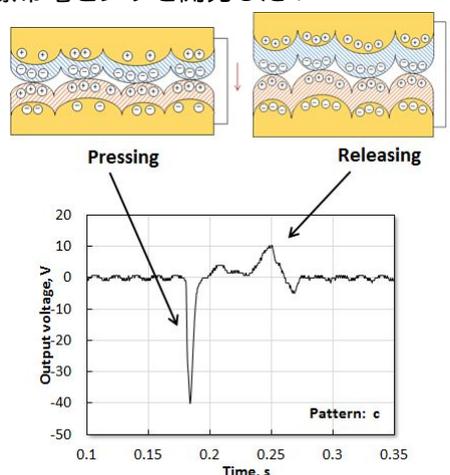


図7 接触帯電センサの構造と出力例

この接触帯電センサの帯電フィルムの材質の組合せによって、また接触面の面粗さによって出力電圧は大きく変化する。そこで、接触面の形状パターンを変化させて、FEPフィルムとポリウレタンフィルムとの組合せで接触帯電を計測したところ、接触加速度に比例した出力電圧が得られることや、2G、20Hzの加振条件で約1mWの発電出力が得られることが判明した。また、帯電フィルムにDLC膜を成膜した場合、帯電フィルムの接触面に潤滑剤を塗布した場合やグリースを介した場合もセンサ出力が観察されることも確認した。これらの結果は、摩擦帯電現象を利用した環境発電や摩擦状態のセンシングの可能性を示す重要な知見である。

さらに、機械要素の重要部品である転がり軸受の運転状態モニタの可能性の検討のため、軸受シール部に厚み約300μmの摩擦帯電センサを取付けてセンサ出力の基本特性を調べた。その結果、軸受の回転速度(図9)、軸受シール部の温度、軸受振動を、センサ出力を解析することでモニタ可能であることが推定された。また、このセンサの電極間にグリースを介在させてセンサ出力をモニタしたところセンサ出力が観察された。

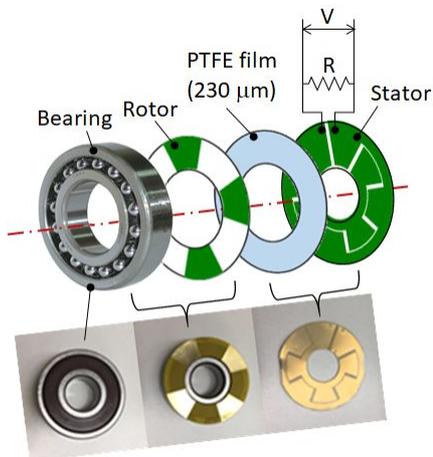


図 8, 摩擦帯電センサを組み込んだ転がり軸受の構造

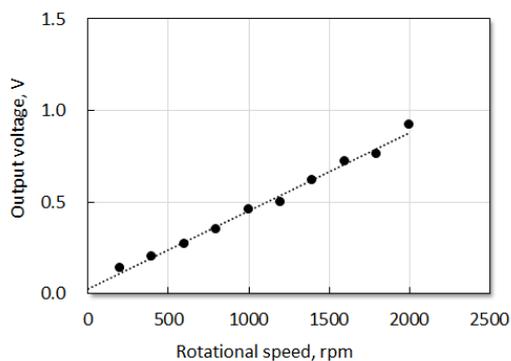


図 9, 転がり軸受の回転速度と摩擦帯電センサ出力の関係

これらの結果から、転がり軸受や滑り軸受に摩擦帯電センサを適用することで、発電とともに運転状態モニタを同時にできる可能性が明らかになった。これらの結果をもとに、「発電体、発電装置及び圧力センサ」(特願 2017-093274)、「状態計測装置」特願 2018-038692 の 2 件の特許を出願した。

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 14 件)

谷弘詞, 沖塩大樹, 呂仁国, 小金沢新治, 多川則男, 摩擦帯電センサによる転がり軸受の回転速度と温度のモニタ, トライボロジスト, <https://doi.org/10.18914/tribologist.18-00006>, 2018.

Norio Tagawa, Hiroshi Tani, Shinji Koganezawa, Renguo Lu, Effect of laser heating on nanoscale wear of DLC thin films in an air environment, *Microsystem Technologies*, <https://doi.org/10.1007/s00542-018-3875-5>, 2018.

Hiroshi Tani, Yuki Uesaraie, Renguo Lu, Shinji Koganezawa, Norio Tagawa, Smear growth on head slider surface from

siloxane outgas on heat assisted magnetic recording, *Microsystem Technologies*, <https://doi.org/10.1007/s00542-018-3839-9>, 2018.

Hiroshi Tani, Renguo Lu, Shinji Koganezawa, Norio Tagawa, Adsorption Properties of an Ultrathin PFPE Lubricant With Ionic End-Groups for DLC Surfaces, *IEEE Trans. On Magn.*, February 2018, VOL. 54, No. 2, 3300106

谷弘詞, 呂仁国, 小金沢新治, 多川則男, 接触型トライボチャージ発電機の開発, 共著, トライボロジスト, 2017.12, 第 63 巻 第 1 号 pp.52-59

Hiroshi Tani, Renguo Lu, Shinji Koganezawa, Norio Tagawa, Ultrathin PFPE/DLC Hybrid Overcoat for Magnetic Disks by Photoelectron-Assisted Chemical Vapor Deposition, *IEEE Transaction on Magnetics*, vol. 53, 2017, 3300906:1-7

Norio Tagawa, Hiroshi Tani, Shinji Koganezawa, and Renguo Lu, Friction Characteristics of Ultrathin Perfluoropolyether Boundary Lubricant Films Subjected to Laser Irradiation Heating in Heat-Assisted Magnetic Recording, *IEEE Trans. on Magn.*, November 2017, Vol. 53, No. 11, 2501204

Renguo Lu, Shigeyuki Mori, Hiroshi Tani, Norio Tagawa, Shinji Koganezawa, Low friction properties of associated carboxylic acids induced by molecular orientation, *Tribology International*, Vol. 113, 2017, pp.36-42

Shinji Koganezawa, Yuta Katsuta, Renguo Lu, Hiroshi Tani, Norio Tagawa, "Device for direct measurement of dynamic viscoelastic properties of solid-state materials at frequencies higher than 1 kHz," *Rheologica Acta*, May 2017, Volume 56, Issue 5, pp. 477-486

H. Tani, S. Koganezawa, N. Tagawa, Diamagnetic Oil Seal for Pivot Bearing of Hard Disk Drives, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 52, no. 7, 2016, pp. 3301004, 1-4.

H. Tani, Y. Sakane, S. Koganezawa, N. Tagawa, Improvement in Heat Resistance of Perfluoropolyether Lubricant Films on Magnetic Disks by UV Irradiation with a Bias Voltage on the Disk Surface, *Tribol Lett.*, vol. 62, 2016, pp. 21, 1-11.

H. Tani, S. Koganezawa, N. Tagawa, Thermal behavior of frictional properties on ultra-thin perfluoropolyether lubricant film, *Tribology Online*, VOL. 11, 2016, pp. 1-12.

Norio Tagawa, Hiroshi Tani, and Shinji Koganezawa, Degradation of Lubricant Film and Carbon Overcoat Subjected to

Laser Heating in an Inert Gas Environment in Thermally Assisted Magnetic Recording, IEEE Trans. MAGNETICS, 2015.04, VOL. 51. NO.4, 3300105

谷弘詞, 小金沢新治, 多川則男, 超薄膜 PFPE 潤滑膜の摩擦特性の温度依存性, 共著, トライボロジスト 2015.04 第60巻 第8号, pp.538-548

〔学会発表〕(計 108 件)

H.Tani, T.Matsui, S.Koganezawa and N.Tagawa, Drag Friction Control in Laminar Airflow in Circular Pipe Using Permanent Magnets, IEEE MAGNETICS Digest Book, INTERMAG Europe 2017 Dublin, Dublin, Ireland, 2017.4.24-28, p.1514

Hiroshi Tani, Norio Tagawa, Shinji Koganezawa, Renguo Lu, SMEAR GROWTH OF SILOXANE OUTGAS AT LASER HEATING, 共著, Proceedings of the ASME 2017 Conference on Information Storage and Processing Systems, San Francisco, California, USA, August 29-30, 2017, ISPS2017-5451, pp.1-3

Hiroshi Tani, Renguo Lu, Shinji Koganezawa, Norio Tagawa, Adsorption Properties of an Ultrathin PFPE Lubricant with Ionic End-groups for DLC Surfaces, The 28th Magnetic Recording Conference 2017, Tsukuba Japan, August 2-4, 2017, p-6.

Hiroshi Tani, Lu Renguo, Shinji Koganezawa, Norio Tagawa, Ultrathin PFPE/DLC Hybrid Overcoat for Magnetic Disks by Photoelectron-assisted Chemical Vapor Deposition, 共著 2016 Digest APMRC, Korea, 2016.7.13-15, pp28-29, S3-02

H. Tani, Y. Sakane, S. Koganezawa, N. Tagawa, Heat Resistance Improvement of Perfluoropolyether Lubricant Film on Magnetic Disks by UV Irradiation with Bias Voltage to Disk Surface, 共著, 2015 STLE Tribology Frontiers Conference, Denver, USA, 2015.10.25-27, p.13

Hiroshi Tani, Shinji Koganezawa, Norio Tagawa, REDUCTION OF LUBRICANT PICKUP BY BIAS VOLTAGE BETWEEN SLIDER AND DISK SURFACES, Proceedings of the 2015 JSME-IIP/ASME-ISPS Joint Conference on Micromechatronics for Information and Precision Equipment (MIPE2015), Kobe Japan, 2015.06. 14-17, WeA-4-3

他 102 件

〔図書〕(計 3 件)

谷弘詞, トライボトロニクス, トライボロジスト, 第 63 巻, 2018, pp.260-268

谷弘詞, 呂仁国, 小金沢新治, 多川則男, 「接触帯電を用いた柔軟摩擦発電機の開発」 第 22 回関西大学先端科学技術シンポジウム講演集, 2018, pp. 153-154

Hiroshi TANI, Yasuo SAKANE, Shinji KOGANEZAWA, Masashi ISHIKAWA, Norio TAGAWA, DEVELOPMENT OF PHOTOELECTRON-ASSISTED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION, Science and Technology Report of Kansai University, No. 59, 2017, pp.58-91

〔産業財産権〕

出願状況(計 3 件)

名称: 状態計測装置

発明者: 谷弘詞

権利者: 関西大学

種類: 特許

番号: 特願 2018-038692

出願年月日: 2018 年 3 月 5 日

国内外の別: 国内

名称: 発電体, 発電装置及び圧力センサ

発明者: 谷弘詞

権利者: 関西大学

種類: 特許

番号: 特願 2017-093274

出願年月日: 2017 年 5 月 9 日

国内外の別: 国内

名称: 薄膜製造方法, 磁気ディスクの製造方法, ナノインプリント用モールドの製造方法および薄膜製造装置

発明者: 谷弘詞, 酒井浩志, 山川栄進, 進藤一樹

権利者: 関西大学, 昭和電工

種類: 特許

番号: 特願 2017-046316

出願年月日: 2017 年 3 月 10 日

国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

<http://www2.ipcku.kansai-u.ac.jp/~hrstani/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷弘詞 (TANI, Hiroshi)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号: 40512702

(2) 研究分担者

多川 則男 (TAGAWA, Norio)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号: 50298840