

平成 22 年 5 月 24 日現在

研究種目： 基盤研究 (C)  
 研究期間： 2007 ~ 2009  
 課題番号： 19560148  
 研究課題名 (和文) 三次元イオン注入・堆積プロセスを主体とする高機能トライボコーティングの開発  
 研究課題名 (英文) Development of high-performance tribological coatings by means of plasma-based ion implantation and deposition process  
 研究代表者  
 渡部 修一 (WATANABE SHUICHI)  
 日本工業大学・工学部・教授  
 研究者番号： 60220886

研究成果の概要 (和文): 本研究は表面機械的特性に優れた、特にトライボロジカルな特性発現に注目して、炭素系機能材料を用いた高機能表面を、三次元イオン注入・堆積プロセスを主体とする手法を用いて形成する技術開発を行うことを目的とする。C-S あるいは C-S-F クラスタを分散させたナノコンポジット DLC 膜の開発を中心に実施した。その結果、 $10^{-5}$  Pa 程度の高真空中においても値が 0.03 という非常に低い摩擦係数を示すことが明らかとなった。

研究成果の概要 (英文): Plasma-based ion implantation (PBII) was utilized to prepare different elements including fluorine and sulfur-added DLC nano-composite films. The aim of this study was to compare the effects of element contents on the deposition and tribological properties of the films, especially to compare the friction coefficient and friction endurance, under a high vacuum environment. It was observed that S-DLC film demonstrates a considerable improvement in the tribological properties with the friction coefficient of 0.03 under a vacuum of  $10^{-5}$  Pa.

## 交付決定額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野： 表面工学，プラズマプロセス，機能材料，トライボロジー

科研費の分科・細目： 機械工学・設計工学/機械機能要素/トライボロジー

キーワード： 材料加工・処理，トライボロジー，三次元イオン注入処理，表面・界面物性，DLC，ナノコンポジット，耐摩耗性，コーティング

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 次世代を担う材料開発において、産業の発展を維持していくためには新しい材料プロセス技術の開発によって高度な機能を備えた新材料を開発することは重要である。そのような中で、ダイヤモンドに代表される炭素系共有結合材料は優れた機械的・電氣的特

性を有することから、応用を指向した際に可能性を秘めた新材料として注目されている。

(2) DLC(Diamond-Like-Carbon) 膜もこの機能材料に含まれ、優れた固体潤滑材料として認知され、近年活発な応用展開が進められている。しかし、DLC 膜は使用環境によっては摩

擦寿命の観点から十分と言えないのが現状であり、他元素を添加・複合化することによって特性改善を行う研究も行われている。従って、合成・成膜技術を開発し、最適な表面設計の元に創製される炭素系機能材料コーティングのトライボロジー特性を解明することは重要である。

(3) これら高機能材料を応用展開する際には、膜としてコーティングできる技術は広い展開が可能となることから最も注目を集めることとなる。一般に膜として合成する技術にはスパッタリング法、イオンプレーティング法さらにはプラズマ CVD 法などが知られているが、これら手法は平面処理には適当ではあるものの、複雑な三次元形状を有する部材への被覆には適用困難な場合が多い。そこで、最近になってプラズマイオン注入法(Plasma Based Ion Implantation: PBII)と称される三次元イオン注入・堆積プロセスという新しい手法が提案され、注目を集めるようになってきた。この手法は膜を被覆する部材そのものがプラズマを発生させるためのアンテナとなることから、複雑な形状の基材への処理が容易に実施できるという利点を備え、このプロセスの延長線として注入工程に続く膜の堆積(Deposition)処理が行える画期的なプロセスである。しかも Deposition 工程の前処理として基材表面に機能的な注入層の形成も併せ行えるため、より耐久性の高い被覆層の形成が可能となる。

## 2. 研究の目的

(1) 本申請研究は、表面機械的特性に優れた、特にトライボロジカルな特性発現に注目して、DLC 膜を中心とした炭素系機能材料を用いた高機能表面を、前述の三次元イオン注入・堆積プロセスを主体とする手法を用いて、形成する技術開発を行うことを目的とする。

(2) 申請者らはこれまでに磁界励起形イオンプレーティングを用い立方晶窒化ホウ素ならびに窒化炭素膜の合成に成功し、これら新材料膜の優れたトライボ特性を明らかにしてきた。さらに硫化物をナノオーダーで DLC マトリックス中にコンポジット化した膜が有する高摩擦耐久性についても研究を進めている。最近になって、申請者の研究室に前記した三次元イオン注入・堆積が行える装置が導入されたことから、この装置を用いた研究開発を実施可能な状況となり、本申請研究を計画した。

(3) より具体的な本申請研究の目的については、三次元イオン注入・堆積プロセスならびにスパッタリングプロセスなどの気相合成プロセスを用い、高い摩擦耐久性を有するフ

ッ素や硫黄といった他元素を添加したナノコンポジット DLC 膜の開発を行い、膜の摩擦係数が 0.1 以下の低摩擦特性と比摩耗量が  $10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/Nm 以下となるような良好な耐摩耗性を発現できる膜の設計指針を得ることを目的とする。

(4) さらに高真空を含む極限摩擦環境下で高い摩擦耐久性を有するコーティングが開発できればスペーストライボロジー開発に有益な結果をもたらすことが考えられることから、 $10^{-5}$ Pa 程度の高真空環境下において特性を発現できる膜の開発を最終目標として実施する。

## 3. 研究の方法

(1) ナノコンポジット DLC 膜の開発に関して摩擦耐久性に優れたナノコンポジット DLC 膜の開発、特に真空環境中での特性発現を目指したスペーストライボロジー分野への展開を図るべく、C-H 系ならびに C-F 系分散構造ナノコンポジット膜の開発を実施する。さらには原料に SF<sub>6</sub> ガスを用いた化学気相合成により C-S-F 系のナノコンポジット膜の合成とその特性評価に関する実験を併せ実施する。これらの合成には所有する三次元イオン注入・堆積プロセスである PBII(Plasma Based Ion Implantation)装置を使用する。

## (2) 膜特性の評価

合成された各種膜の特性評価(主にトライボロジー特性評価および真空、乾燥窒素、湿潤空気などの大気以外の各種摩擦環境下での評価)を実施すると共に、AES / FT-IR / TEM / EPMA / Raman 分光などを用いた膜の構造・組成評価に併せ、膜中の構造欠陥を定量的に評価できる ESR 分析も加えて目的に沿った膜の評価を進め、これらの結果をフィードバックすることによる膜設計・合成条件の最適化を実施する。

## 4. 研究成果

(1) ナノコンポジット DLC 膜の形成とそのトライボロジー評価

DLC は高硬度、低摩擦、低相手攻撃性など優れた特性を持つ固体潤滑材料として知られている。また、それに加え、DLC 膜形成時において添加させる元素によりその特性が大きく変化するという特徴がある。本研究では、この特性に着目し、高真空下での低摩擦が求められるスペーストライボロジーの分野で使用可能な DLC の開発を目的としている。添加させる元素として、水素と同様に炭素と強固な結合をすることから同じように真空中において、低摩擦が期待できる硫黄を取り上げた。形成方法にはイオン注入効果があることから付着力を改善できる上、付きま

わりもよいことからより実用的な膜形成が可能である PBII 法を用いる。原料ガスには  $C_2H_2$  と  $SF_6$  の混合ガスを使用し、その流量比及び成膜プロセス中におけるイオン注入効果の有無による特性比較を行った。

#### 実験方法

膜形成には PBII 装置を用いた。図 1 にその概略図を示す。成膜時のプロセスは、注入工程後に CVD により堆積させたもの (PBII / CVD) と、注入をしつつ堆積するもの (PBII / PBII) とし、原料ガスである  $C_2H_2$  と  $SF_6$  の流量比を変化させ、形成を行った。また添加元素の比較として、ターゲットにグラファイトを用い、元素添加を行わないスパッタリングによる DLC の形成も行った。尚、これらの試料は基板には Si ウェハ (100) を使用し、付着力向上のための前処理として Ar スパッタクリーニングを行っている。

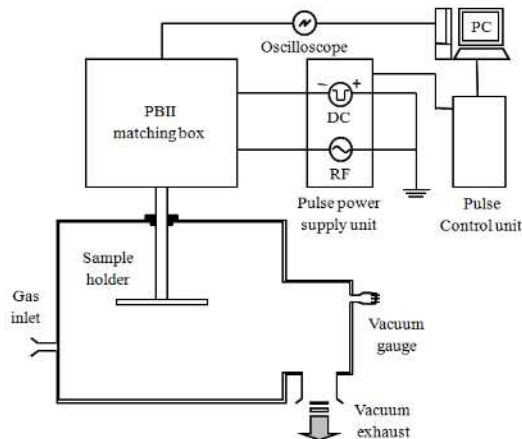


図 1 使用した PBII 装置の概略図

大気中及び真空中においてボールオンディスク型を用いた摩擦試験により各条件下での摩擦特性を評価した。尚、相手材には SUS440C ( $\phi 6.0$ ) を使用し、荷重は 1N、試料回転速度は 75rpm、試験雰囲気は大気中及び  $5 \sim 7 \times 10^{-5} Pa$  の真空中とした。

#### 実験結果

図 2 に真空雰囲気中での摩擦試験結果を示す。大気中では添加元素の有無によって摩擦係数に大きな差はみられなかったものの、真空中において試験した結果、 $C_2H_2:Sf_6$  流量比が 2:1、基板バイアス値が -5kV の条件で作製した試料では真空雰囲気下であっても摩擦回転数 4500 回転時までと比較的寿命が長く、しかも約 0.03 前後の極めて低い摩擦係数を示すことがわかった。

#### (2) 合成した各種 DLC 膜の ESR 法を用いた評価

PBII (Plasma Based Ion Implantation) 法によって形成した DLC 膜の構造的特徴を、従来法である CVD 法、スパッタリング法により

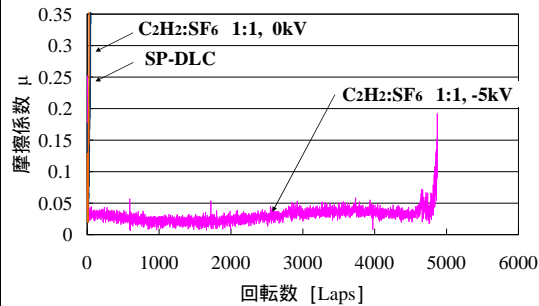


図 2 真空環境下での摩擦試験結果

形成した DLC 膜と ESR 評価によって比較し評価した。これまで、評価対象 DLC 膜に PBII 膜を取り上げている報告は、報告者らの知る限り、ほとんどないのが現状である。

#### 実験方法

用いた ESR 評価装置は、一定の周波数をもつマイクロ波 (X バンド: 9.5 GHz) を試料に照射しながら、試料に与える磁場を電磁コイルを用いて連続的に変化させ測定するタイプの装置 (日本電子製 TE200) である。測定は大気中・室温で行った。測定した試料は原料ガス種を変えて形成した DLC 膜である。これら膜をアルミ箔上に形成し、塩酸溶液中にて箔を溶解して膜試料を得た。その後、適当に粉碎し、重量を測定して測定用石英試料管に挿入した。尚、不対電子密度定量の際の標準試料には、一般的に用いられる TEMPOL (4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidinoxy; free radical 98%) を使用した。これをベンゼンに溶解して標準試料溶液とした。

#### 実験結果

図 3 にそれぞれの試料の ESR スペクトルから得られた不対電子密度 (spins/g) の測定結果を示す。原料ガスに  $SF_6$  を加えて形成した試料 (膜中に S および F が取り込まれた DLC 膜) の不対電子密度が一番低いことがわかる。この結果より DLC 膜中のダングリングボンドが  $SF_6$  を加えた場合に他に比べて多くの箇所ターミネートされ、摩擦接触を受ける際

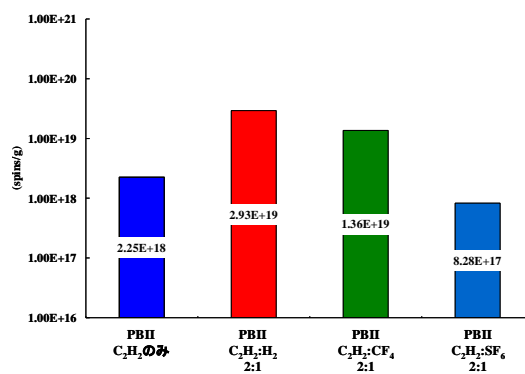


図 3 各種原料ガス種を変えて形成した DLC 膜の不対電子密度の測定結果

には、この結合を有する面で安定したせん断層を形成することから、優れた摩擦耐久性が得られたものと推察される。

#### 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5件)

Nutthanun Moolsaradoo and Shuichi Watanabe; Modification of Tribological Performance of DLC Films by means of Some Elements Addition, Diamond & Related Materials, 査読有, Vol.19 (2010) pp.525-529.

渡部修一; フッ素含有 DLC 膜のトライボロジー特性, 日本工業大学研究報告, 査読無, Vol. 39 (2009) pp.405-408

渡部修一, Nutthanun Moolsaradoo, ; ESR を用いた PBII 法により形成した DLC 膜の構造解析, 表面技術, 査読有, Vol.59 (2008) pp.937- 938

Shuichi Watanabe; Deposition of Ternary B-C-N Thin Films by Ion Plating and Their Tribological Properties, New Diamond & Frontier Carbon Technology, 査読有, Vol.17 (2007) pp.253-260

渡部修一; 固体潤滑積層膜のトライボロジー特性, 日本工業大学研究報告, 査読無, Vol. 37 (2007) pp.558-561

[学会発表](計14件)

佐藤浩史, ナツタノ ムルサドゥ, 渡部 修一; PBII法で合成したDLC膜のESR評価, 表面技術協会第121回講演大会, 2010年3月, 成蹊大学

ナツタノ ムルサドゥ, 佐藤浩史, 渡部 修一; DLC膜への元素添加による膜表面エネルギーの変化, 表面技術協会第121回講演大会, 2010年3月, 成蹊大学

ナツタノ ムルサドゥ, 渡部 修一; DLC膜の真空中における摩擦特性改善, ニューダイヤモンドフォーラム第23回ダイヤモンドシンポジウム, 2009年11月, 千葉工業大学

N. Moolsaradoo ,S. Watanabe; Modification of Tribological Performance of DLC Films by means of Some Elements Addition , 20<sup>th</sup> European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbn Nanotubes, and Nitrides (Diamond 2009), 2009年9月, ギリシヤ

佐藤浩史, ナツタノ ムルサドゥ, 渡部 修一; 軽元素添加DLC膜のESRを用いた構造解析, 表面技術協会第120回講演大会, 2009年9月, 幕張メッセ

ナツタノ ムルサドゥ, 渡部 修一, 岩木 雅宣; S含有DLC膜の真空中摩擦特性, 表面技術協会第120回講演大会, 2009年9月, 幕張メ

ッセ

N. Moolsaradoo , S. Watanabe , M. Iwaki ; Tribological Performance of Sulfur-containing DLC Films Deposited by PBII Method, New Diamond and Nano Carbon Conference, 2009 , 2009年6月, アメリカミシガン州

ナツタノ ムルサドゥ, アツク カタヤナ, 岡田英一, 渡部修一; Ti 基材への PBII 法を用いた DLC 膜の形成, 表面技術協会第 119 回講演大会, 2009 年 3 月, 山梨大学

毛 廟偉, 渡部修一; イオンプレATINGによる B-C-N 薄膜の形成, ニューダイヤモンドフォーラム第 22 回ダイヤモンドシンポジウム, 2008 年 10 月, 早稲田大学

岡田英一, ナツタノ ムルサドゥ, 渡部修一, 岩木雅宣; 硫黄を含有した DLC 膜のトライボロジー特性, ニューダイヤモンドフォーラム第 22 回ダイヤモンドシンポジウム, 2008 年 10 月, 早稲田大学

黄 碧榕, ナツタノ ムルサドゥ, 渡部修一; ESR による DLC 膜の構造解析, ニューダイヤモンドフォーラム第 22 回ダイヤモンドシンポジウム, 2008 年 10 月, 早稲田大学

岡田英一, ナツタノ ムルサドゥ, 渡部修一, 岩木雅宣; DLC 膜の真空中摩擦特性に及ぼす添加元素の効果, 表面技術協会第 118 回講演大会, 2008 年 9 月, 近畿大学

岡田英一, 渡部修一, 岩木雅宣; 真空中低摩擦特性を有する DLC 膜形成の検討, 表面技術協会第 117 回講演大会, 2008 年 3 月, 日本大学

岡田英一, 渡部修一, 岩木雅宣; プラズマ CVD により形成した DLC 膜の表面特性, 表面技術協会第 116 回講演大会, 2007 年 9 月, 長崎大学

[図書](計1件)

渡部修一, シーエムシー出版, DLC の応用技術-進化するダイヤモンドライクカーボンの産業応用と未来技術-, 2007 年, pp. 260-267

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等; 該当なし

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

渡部 修一 (WATANABE SHUICHI)

日本工業大学・工学部・教授

研究者番号: 60220886