

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21078

研究課題名（和文）耐接着・焼付き性と耐摩耗性を両立した高機能薄膜の提案

研究課題名（英文）Functional thin films preparing anti-stick and anti-seizure functions

研究代表者

大竹 尚登（Ohtake, Naoto）

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：40213756

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：樹脂成形の金型には、摩耗・凝着防止用に離型剤が塗布されているが、環境負荷が大きく、また激しい凝着を防げない。本研究は、この解決策としてDLC膜とグラファイト状膜を積層したコーティングを提案する。これは、DLC膜由来の耐摩耗性を有し、グラファイト状膜を起点に、膜ごと剥離することで凝着を防ぎつつ、耐摩耗性を維持できるオニオンライクな構造である。そしてDLC膜と銅膜を積層し、銅の触媒効果により界面のDLC膜をグラファイト化させる方法によりオニオンライクDLCを作製し、耐凝着性と耐摩耗性を評価した結果、反復焼付防止機能を有し、かつ耐摩耗性を有するDLCコーティングが作製可能であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで数多ある表面コーティングの研究成果では実現不可能である「耐摩耗性と耐付着性を両立させた表面」の形成に挑戦することが、本研究最大の意義であり、広く焼付きを防止する手法を提案する点で産業に貢献する点で社会的意義は大きい。そして、表面コーティングとして、二次元構造で、高い弾性率と剥離性を有するグラフェンと、ダイヤモンドの50%以上の硬さを持ち、極めて高い耐摩耗性を有するDLCからなる炭素系積層薄膜によって耐摩耗性と耐付着性を両立することを提案している点で、炭素系材料の諸特性を学術的に理解・活用するブレークスルーとなる。

研究成果の概要（英文）：In resin molding, mold release agent is generally used to reduce the mold release resistance, but it has large environmental burden. To solve this problem, we developed Onion-Like Diamond-Like Carbon (DLC) coating with stacking structure of DLC film and graphite-like film. Since synthesis of graphite-like film onto DLC film directly is known to be difficult, in this study, DLC film was laminated with copper film as the metal catalyst by plasma CVD method and magnetron sputtering method aiming to transform a part of DLC film at the vicinity of the copper into graphite-like film. As a result, the stacking sample of DLC and copper film obtained anti-stickiness. In order to achieve peeling from the upper layer, we investigated mechanism of peeling and evaluate the peeling property with changing the copper layer's thickness and with or without heat treatment. Finally, we succeeded to fabricate Onion-Like DLC coating with anti-stickiness and wear resistance.

研究分野：機械材料・材料加工

キーワード：コーティング ダイヤモンド状炭素 耐摩耗性 耐焼付き性 積層膜 グラファイト化

1. 研究開始当初の背景

摩擦損失によって失われるエネルギーは全世界で数十兆円/年にもものぼると言われており、自動車の電動化が進む中でこれを低減することは極めて重要である。そのため、材料表面に薄膜を作製することにより摩擦損失を低減する試みが増加している。研究代表者は、低摩擦係数・低摩擦損失の実現に炭素系薄膜コーティングが有効であることを示し、ダイヤモンド状炭素膜 (DLC) の科学・技術研究を推進してきた。しかし、より過酷な環境下での耐摩耗性が求められる現在、焼付きを受けたり、「想定外」の力が加えられたりしても、低摩擦・耐摩耗性を発揮する新たな表面設計が求められている。一部の焼付きを生じやすい金型加工では離型剤を用いて焼付きを抑制したりしているが、環境負荷が大きく、抜本的な解決策が求められている。

そこで本研究では、耐摩耗性と耐焼付き性という相反する特性を同時に発現する表面を、科学的根拠に基づいて設計する必要があると考え、炭素系材料が炭からダイヤモンドまで大きく特性を変化させることを利用して、金属、グラフェンとダイヤモンド状炭素膜 (DLC) からなる耐接着・焼付き性と低摩擦・耐摩耗性を両立した薄膜を提案するに至った。

2. 研究の目的

本研究は、「表面の接着や焼付きを許さない」、革新的低摩擦・耐摩耗薄膜を提案することを目的とする。

摩擦損失によって失われるエネルギーは全世界で数十兆円/年にもものぼると言われており、自動車の電動化が進む中でその低減は極めて重要である。応募者は、低摩擦係数・低摩擦損失の実現のためにダイヤモンド状炭素膜 (DLC) の科学・技術研究を推進してきた。しかし、より過酷な環境下での耐摩耗性が求められる現在、焼付きを受けたり、「想定外」の力が加えられたりしても、低摩擦・耐摩耗性を発揮する新たな表面設計が強く求められている。一部の焼付きを生じやすい金型加工では離型剤を用いて焼付きを抑制したりしているが、環境負荷が大きく、抜本的な解決策が求められている。

そこで本研究は、図 1 に概念を示す、金属、グラフェンと、ダイヤモンドの 50%程度の硬さを有する DLC からなる耐接着・焼付き性と低摩擦・耐摩耗性を両立した薄膜を提案し、コーティング薄膜の体系に新たな潮流を生む。

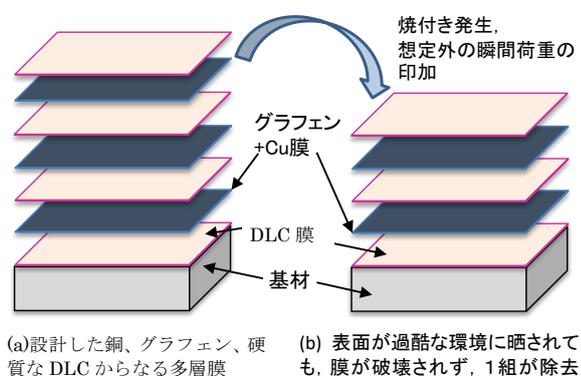


図 1 提案する「表面の接着や焼付きを許さない」表面

3. 研究の方法

本研究は、従来提案されてこなかった「表面に他物質が付着することのない」耐摩耗薄膜を実現しようとするものであり、研究方法は以下の 3 段階からなる。

(a) DLC・銅・DLC 3層構造膜の作製と評価：開発装置を用いて、DLC, 銅, DLC, 銅, DLC の 5 層膜を作製する。①Si(CH₃)₄を原料として、CVD 法により a-Si:C 中間層を 100nm 堆積、②パルススパッタにより DLC を堆積、③スパッタにより極薄 Cu を堆積、④加熱により Cu 直下にグラファイト相を形成、⑤パルスプラズマ CVD により DLC 膜を堆積する。基本となるこの 3 層膜について、断面 TEM 観察により各層厚さを測定し、また機械的特性、耐接着性を定量化する。そして、Cu 膜の状態、グラファイト層厚さが、耐摩耗性と耐接着性にどのような影響を及ぼすかを明らかにする。

(b) 銅・グラファイト・DLC 多層構造膜の作製と評価：次に多層積層膜を作製する。n=3, 5 の膜を作製し、耐摩耗性と耐接着性が n 値によってどのように変化するかを評価する。ここで鍵となるのは、接着・焼付きの生じたときに、上層から順に 1 組 (DLC+Cu+グラファイト) ずつ剥離させるメカニズムである。本研究は、予備実験で図 2 に示すように、Cu が DLC 上に島状成長する知見を得た。そこで、n=1 の状態では Cu の面積を小さくし、下層から上層に向けて Cu の面積を拡大することで、グラファイト生成割合を Cu に合わせて変化させることにより、上層からの剥離を可能にする (特許出願)。これらの結果を総合することで、「表面の接着や焼付きを許さない」、革新的低摩擦・耐摩耗薄膜を提案する。

(c) 多層膜の摩擦現象解明：摩擦摩耗試験により本膜の摩擦現象を詳細に検討する。特に、焼付き・負荷状態で表面が変化する多層膜の摩擦摩耗時の挙動を明らかにする。

4. 研究成果

本実験では、DLC 膜の作製にパルスプラズマ CVD 法、銅膜の作製にマグネトロンスパッタリング法を適用した。ともに同一チャンバー内で作製できる装置を用い、Si 基板に前処理として Ar スパッタリングを施した後に、DLC 膜 (膜厚: 180 nm)、銅膜 (膜厚: 46 nm)、DLC 膜 (膜厚: 238 nm) の順番で積層した。パルスプラズマ CVD 法では、原料ガスとして C_2H_2 20 cm^3/min を導入し、3.0 Pa の圧力下で、成膜基材側に発振周波数 14.4 kHz のバイアス電圧 -4.0 kV_p を印加した。マグネトロンスパッタリング法では、Ar 20 cm^3/min を導入し、3.0 Pa の圧力下で、銅ターゲット (直径 100 mm) に直流電力 160 W を印加した。

その後、作製したサンプルに N_2 雰囲気下 500 °C で熱処理を施し、銅膜との界面における DLC 膜のグラファイト化を進行させた。以下、熱処理を施したサンプルをサンプル A、未処理のサンプルをサンプル B、Si 基板上に直接成膜されている DLC 膜を DLC I 膜、上層の DLC 膜を DLC II 膜と呼称する。サンプル A とサンプル B を比較することで、熱処理が DLC 膜の剥離性と耐摩耗性、微細構造に与える影響を評価した。

図 3 にサンプル A, B の DLC 膜と銅膜の界面の断面 TEM 像を示す。2 値化処理をして比較することで、サンプル A に多数の空隙が確認できた。これは、熱処理による熱膨張と収縮の際に、DLC 膜と銅膜の熱膨張率の違いによって生じた空隙と考えられる。これら 2 つのサンプルの剥離性を評価するためにテープによる垂直方向荷重を加え離型力を測定した。その結果、いずれのサンプルにおいてもテープによる剥離に成功した。これより、銅膜上への DLC の成膜は、DLC 膜の耐凝着性と耐摩耗性の両立に有用といえる。また、得られた変位と荷重の積算値から、剥離面積あたりのエネルギー E/A を算出したところ、サンプル A が 5.87 J/m^2 、サンプル B が 61.0 J/m^2 となり、熱処理により剥離性が大幅に向上することが分かった。

図 2 に、各サンプルの剥離前後の表面のラマンスペクトルを示す。熱処理を施したサンプル A において、G バンドの高波側へのピークシフト、半値幅の減少、 I_D/I_G 比の増大が確認され、DLC 膜の一部のナノグラファイト化を示唆している。

さらに、耐摩耗性の評価のため、ボールオンディスク試験を行った。相手材として SUJ2 球 ($\Phi 6.0$ mm) を用い、垂直荷重を 0.5 N とした。サンプル A は、200 回転ほどで全ての膜が剥離し、基板が露出した。一方でサンプル B は、上層の DLC II 膜と銅膜は約 100 回転、DLC I 膜は

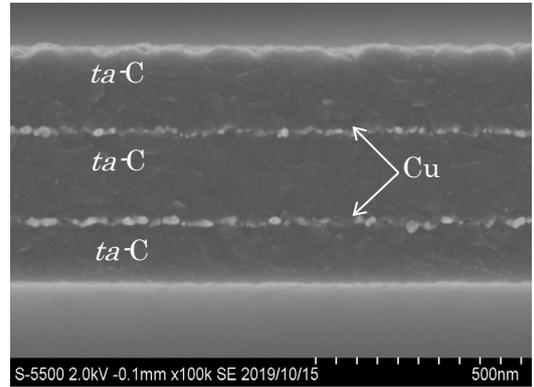


図 2 ta-C と Cu の 5 層積層成膜結果。本予備実験ではグラフェンは生成されていない。

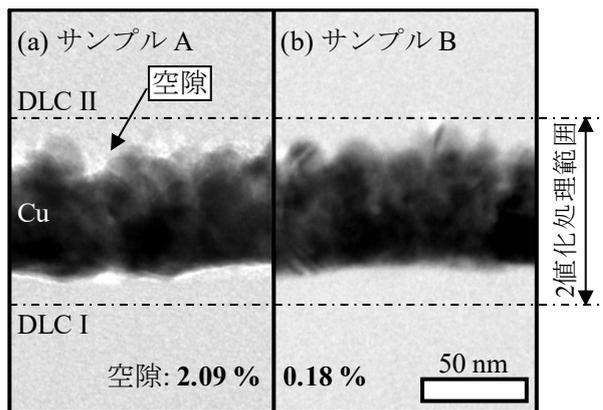


図 3 DLC/Cu/DLC 積層膜の (a) 熱処理前 (b) 熱処理後の断面 TEM 写真

40000 回転まで剥離せずに残存していた。つまり、熱処理の付与は、DLC 膜のナノグラファイト化と界面の空隙に起因した、さらなる剥離性の向上に資するが、同時に耐摩耗性の低下を招いたといえる。

以上により 3 層のオニオンライクな DLC コーティングにおける銅堆積時間と機械的特性の相関関係と、剥離性発現のメカニズムを調査したので、次に DLC/Cu/DLC/Cu/DLC 膜の 5 層積層膜を作製して、2 回の剥離性の発現を試みた。最下層の DLC 膜を DLC I 膜、2 層目の銅薄膜を Cu i 膜、3 層目の DLC 膜を DLC II 膜、4 層目の銅薄膜を Cu ii 膜、5 層目の DLC 膜を DLC III 膜と称し

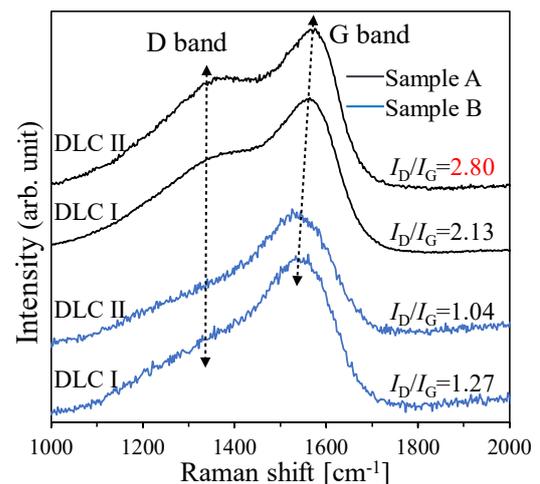


図 4: サンプル A と B のラマンスペクトル

た。作製した5層積層膜について、剥離性、耐摩耗性の機械的特性を測定し、構造特性を評価し、積層順位の違いが与える影響を調査した。サーボプレスとロードセルを用いた剥離力測定を行い、5層積層膜の剥離回数と層ごと剥離性について調査を行った。図5は剥離試験後のテープと試料の外観である。2回の剥離の発現に成功し、1回目の剥離テープ側の剥離面に銅膜の褐色が見られ、基板側にはDLC膜の光沢が見られた。2回目の剥離も同様に、テープ側の剥離界面には銅膜の褐色が見られ、基板側にはDLC膜の光沢が見られたため、1回目の剥離はCu_{ii}/DLC II界面で剥離が発生し、2回目の剥離はCu_i/DLC I界面で剥離が発生したことが確認された。



図5 5層積層膜の剥離後の外観写真

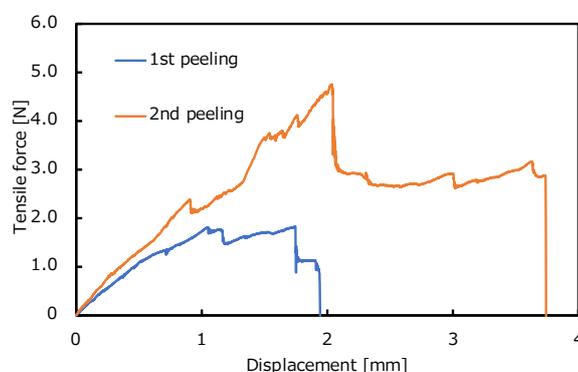


図6 5層積層膜の剥離荷重曲線

図6は、5層積層膜の1回目の剥離、2回目の剥離の変位と剥離力のグラフである。測定した剥離面積、剥離に要したエネルギー、面積あたりの剥離エネルギーについて表1に示す。Cu_i膜、Cu_{ii}膜ともに同一条件で作製し、先に述べた3積層膜とも同条件であるが、Cu_{ii}/DLC II界面の剥離エネルギーが低減し、剥離性が増大した。

表1 5層積層膜の剥離エネルギー

Sample	1st peeling	2nd peeling
Peeling energy U [J]	2.44×10^{-3}	9.7010^{-3}
Peeled area A [m ²]	6.76×10^{-5}	6.15×10^{-5}
Adhesion energy U/A [J/m ²]	36.1	158

ボールオンディスク試験を行い、5層積層膜の耐摩耗性を評価した。図7(a)に結果を示す。摺動初期は摩擦係数0.1付近で安定した低摩擦となり、2000回転過ぎに摩擦係数が0.2付近まで上昇したが、500回転程度で摩擦係数0.1付近に減少した。4000回転では再び摩擦係数が上昇し、摩擦係数0.3付近まで増加したが、500回転程度で摩擦係数0.15まで減少し、その後一定を保った。図7(b)は1000回転時の摺動表面であり、上層のDLC III/Cu_{ii}膜の剥離によるDLC II膜の露出した表面と、DLC III膜が残存している表面の境界が確認できた。図7(c)は10000回転の耐摩耗試験終了時の摺動表面であり、摺動痕の縁で2段階の段差が確認でき、摺動痕でDLC I膜の露出が見られ、DLC III/Cu_{ii}膜とDLC II/Cu_i膜が段階的に剥離したと理解される。

作製したサンプルを、機械的特性評価として剥離力測定とボールオンディスク試験、構造評価として、剥離界面の増感ラマンスペクトル測定、FE-SEMを用いた銅薄膜の表面観察を行い、積層順位が機械的、構造特性に及ぼす影響について調査を行った。その結果、5層積層膜で2回の剥離性が発現し、各層の作製条件は同一であったがCu_{ii}/DLC II界面の剥離エネルギーが低く、上層ほど剥離性が増大したことが明らかになった。ボールオンディスク試験では、DLC III/Cu_{ii}膜とDLC II/Cu_i膜の段階的な剥離が見られ、各層1000回以上の耐摩耗性を有していたと考えられる。また、FE-SEMを用いた表面構造観察では、Cu_i膜よりCu_{ii}膜の方が膜形成の進行が確認され、薄膜形成速度の上昇から、基板温度の上昇が示唆された。増感ラマンスペクトル測定では、Cu_{ii}/DLC II界面とCu_i/DLC I界面でナノクリスタルグラファイトの存在を示唆するD'ピークが見られ、Cu_{ii}/DLC II界面の方がよりD'ピークの強度比率が大きく検出された。

これらの結果から、積層に伴う基板温度の上昇により、上層ほど銅堆積時の相互拡散による極界面のDLC膜のグラファイト化が促進されるため、剥離性が増大し、上層からの剥離による2回の剥離性が発現したと考えられる。さらに、5層積層膜の第2剥離界面と、3層の剥離界面の比較を行うと、5層積層膜の第2剥離界面にのみSERSスペクトルからD'ピークが顕著に検出され、剥離性に増加が見られた。これは積層による基板温度上昇が極界面のナノクリスタルグラファイトの結晶性を増加させ、Gピークの肩に紛れていたD'ピークがシャープになり存在が顕著

に現れたこと、 sp^2 結合割合の増大に伴い剥離性も増加したことが示唆される。

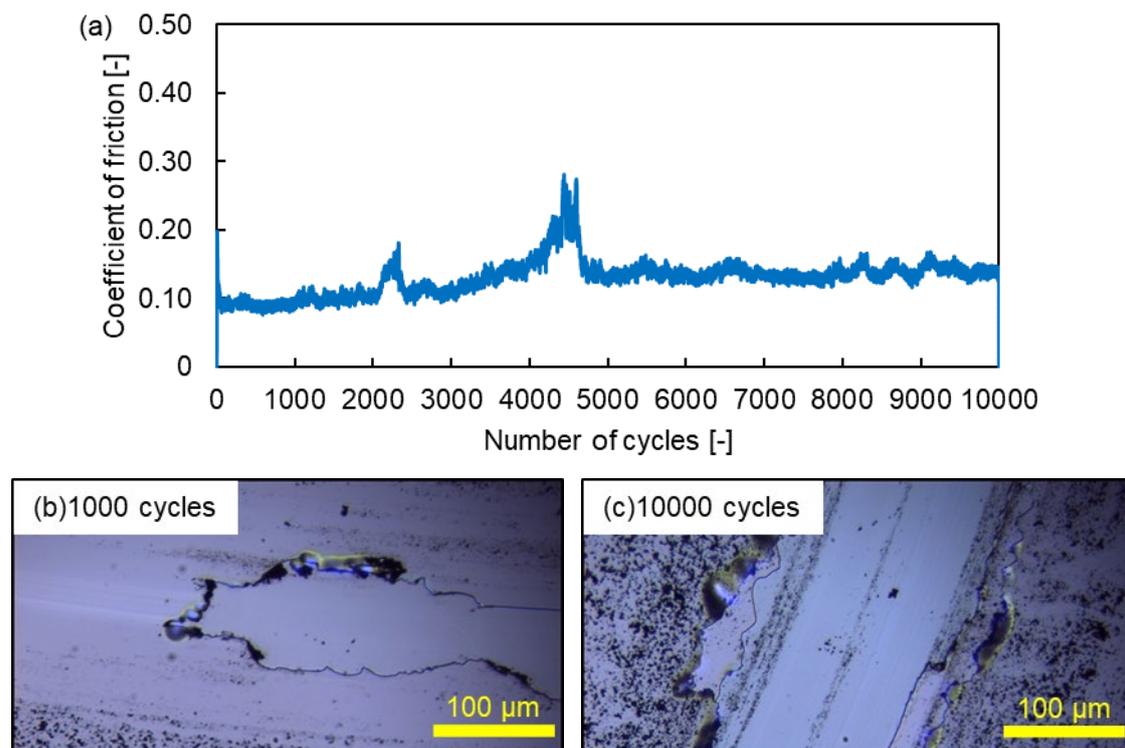


図7 5層積層膜の摺動試験結果。(a)BoD テストの結果 [24°C, 18%RH], (b) (c)摺動痕の光学顕微鏡写真

さらに、同一条件で DLC/Cu/DLC/Cu/DLC/Cu/DLC 膜の 7 層積層膜を作製し、3 回の剥離性発現を試みた。簡易剥離試験を行った結果、剥離発現回数は 2 回となり、第 1 剥離界面のテープ側で再度剥離試験を行うと、DLC/Cu 膜と DLC/Cu 膜への分離が見られた。これより、第 1 剥離で、DLC/Cu/DLC/Cu 膜が一気に剥離し、第 2 剥離時に基板側に残った 3 層積層膜から、DLC/Cu 膜が剥離したことが確認された。これは、基板温度の上昇により上層ほど剥離性は増大するが、第 1 剥離界面である、3 層目と 4 層目の Cu/DLC 界面の剥離エネルギーは容易に剥離が生じるほど小さく、一気に剥離が生じたと考えられる。

以上のことから、連続積層による基板温度の上昇によって剥離性の増大が見られ、5 層積層膜において上層から順序立った 2 回の剥離性発現に成功したが、3 回以上の剥離性発現には、積層順位だけでなく、他のパラメータを用いて、剥離性をより段階的に制御する必要があることが示唆された。

本研究を総括するに、耐凝着性と耐摩耗性を併せ持つコーティング技術の実現のため、Si 基板上に DLC 膜と銅膜を積層して、構造、耐凝着性、耐摩耗性の評価を行った。その結果、耐凝着性と耐摩耗性を併せ持つ DLC 積層膜の合成に成功した。さらに熱処理を施すことによって積層膜の特性を変化させられることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Li Yucheng, Enomoto Jun, Hirata Yuki, Akasaka Hiroki, Ohtake Naoto	4. 巻 14
2. 論文標題 Synthesis of Multilayered DLC Films with Wear Resistance and Antiseizure Properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 2300 ~ 2300
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma14092300	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Naoto Ohtake, Masanori Hiratsuka, Kazuhiro Kanda, Hiroki Akasaka, Masanori Tsujioka, Kenji Hirakuri, Atsushi Hirata, Tsuguyori Ohana, Hiroshi Inaba, Makoto Kano and Hidetoshi Saitoh	4. 巻 14, 315
2. 論文標題 Properties and Classification of Diamond-Like Carbon Films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 1 - 26
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma14020315	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 李 裕程, 榎本 隼, 平田 祐樹, 赤坂 大樹, 大竹 尚登
2. 発表標題 耐摩耗性と焼付防止機能を有するDLC多層膜の開発
3. 学会等名 2021年度精密工学会春季大会学術講演会要綱集
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 李 裕程
2. 発表標題 耐摩耗性と焼付防止機能を有するDLC多層膜の開発
3. 学会等名 2021年度精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------