

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21246030

研究課題名（和文） ピエゾ効果を利用した摩擦力の低減と低摩擦コーティングの開発

研究課題名（英文） Reduction of friction force by using a piezoelectric effect and development of low frictional coatings.

研究代表者

後藤 真宏 (GOTO MASAHIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノエレクトロニクス材料ユニット・MANA 研究者

研究者番号：00343872

研究成果の概要（和文）：資源の枯渇の問題が深刻になり、様々な摺動部の低摩擦化による省エネルギー化が注目されている。本研究課題は、ピエゾ（圧電）効果を発現する材料である酸化亜鉛（ZnO）のコーティング膜を用いることで、従来にないメカニズムで低摩擦化を実現した。また、ピエゾ効果が低摩擦現象を引き起こすメカニズムの解明に挑戦し、その知見を獲得した。さらに、潤滑油中にて低摩擦化を可能とするピエゾコーティング膜の創製にも成功した。

研究成果の概要（英文）：With global environmental and energy problems becoming increasingly serious, the development of energy saving technologies is now considered a high priority. In present research, low frictional coatings were realized by using the piezoelectric material coatings of zinc oxide. It was revealed that a phenomenon in which the piezoelectric effect of zinc oxide functions due to pressure applied from an indenter, generating a repulsion force. This result is a basic technology which makes it possible to realize reductions in frictional force by the load resulting from gravity, without supplying any kinds of special energy in oil or vacuum conditions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	19,100,000	5,730,000	24,830,000
2010 年度	11,100,000	3,330,000	14,430,000
2011 年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
年度			
年度			
総計	35,900,000	10,770,000	46,670,000

研究分野：工学

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：トライボロジー

## 1. 研究開始当初の背景

資源の枯渇の問題が深刻になり、現在、各種輸送機関のシステム駆動部（例えば鉄道、自動車の軸受けなど）の低摩擦化による省エネルギー化が注目されている。鉛が含まれた各種銅合金、アルミ合金は、その代表格であり、熱処理、ドーピングなどの材料の創製法を駆使して材料の低摩擦化が進められてき

た。しかしながら、今後はエネルギーならびに環境問題への対策から、更なる低摩擦化の実現、鉛フリーの低摩擦材料の開発が望まれている。そんな中、近年我々は、ピエゾ効果を発現することが知られている酸化亜鉛（ZnO）のコーティング膜をステンレス鋼などの部材に被覆し、真空環境下で摺動すると、摩擦力が非常に小さくなる現象が発現する

ことを見いだした。具体的には、ZnO の面指数(002)面が基板に結晶配向するように成膜条件を最適化して成膜を行うと、その膜は圧子からの印加される荷重によって結晶が歪み、ピエゾ効果によって電荷が誘起される。大気中では吸着水の層によってその電気的な効果は、打ち消されてしまうが真空中では水分子の影響が小さくなるために、電気的な反発力によって低摩擦現象が発現することを明らかにした。これは運動には欠かせない物体と物体との押し付け力によって、他のエネルギーの消費なしで摩擦力を低減できることから、省エネルギー効果は大きい。また、鉛フリーの材料のみで低摩擦化が実現でき、環境問題の解決にも貢献できる。

## 2. 研究の目的

前述の通り、近年我々は、ピエゾ効果を発現することが知られている酸化亜鉛 (ZnO) のコーティング膜をステンレス鋼などの部材に被覆し、真空環境下で摺動すると、摩擦力が非常に小さくなる現象が発現することを見いだした。そこで、本研究では、ピエゾ効果が低摩擦現象を引き起こすメカニズムの解明に挑戦すると共に、潤滑油中にて低摩擦化を可能とするピエゾコーティング膜の創製を目的とする。

## 3. 研究の方法

ピエゾ効果が低摩擦現象を引き起こすメカニズムの解明のために、第一に異なる結晶配向性を有した ZnO コーティング膜を作製できる技術を開発する。そして、その得られたコーティング膜を様々な手法を用いて構造解析を行う。このようにして詳細が明らかとされた ZnO コーティング膜に対して、大気中、真空中、潤滑油中での摩擦特性の評価を行い、ピエゾ効果が摩擦特性に及ぼす影響について様々な環境下で評価する。さらに、ピエゾ効果による低摩擦化の促進を図るために、ZnO/BN のハイブリッド構造材料について合わせて摩擦特性の評価を推進する。

### (1) ZnO コーティング膜の結晶配向性制御とピエゾ効果発現機構の解明

#### ①コンビナトリアルスパッタコーティングシステム (COSCOS) による ZnO コーティング膜の結晶配向性制御

当方が開発した全自動で成膜条件を変化させながら様々なコーティング膜が作製可能な COSCOS 成膜システムを用いて、様々な結晶配向性を有する ZnO コーティング膜を作製する。

#### ②X線回折装置 (XRD) (Rigaku RINT-2500)

による ZnO コーティング膜の結晶配向性の評価

作製された ZnO コーティング膜の結晶配向性を知るために、XRD を用いて膜の結晶構造を測定・評価する。

#### ③透過型電子顕微鏡を用いた ZnO コーティング膜の高分解能断面解析

作製された ZnO コーティング膜の構造を原子レベルで解析するために膜の断面を透過型電子顕微鏡で観察し、成膜条件との相関について評価する。

#### ④ZnO コーティング膜の熱物性解析

ZnO コーティング膜の低摩擦現象のメカニズム解明のために、それらの膜の熱伝導解析を行う。熱伝導特性の指標から得られる膜の微細構造の知見に基づいて摩擦現象との相関を議論する。

### (2) 真空環境下での ZnO コーティング膜の摩擦機構の解明

真空環境下では、材料表層部の水の吸着を抑制できるために、ピエゾ効果で誘起される電気的な効果を調べるのに好都合である。よって、ZnO コーティング膜のマクロな摩擦特性とピエゾ効果を評価するために、真空環境下で荷重を変えながら摩擦力の測定を行う。

### (3) 潤滑油環境下での ZnO コーティング膜の摩擦機構の解明

#### ①荷重変動型全自動摩擦測定装置による ZnO コーティング膜の潤滑油摩擦測定の評価

荷重変動型全自動摩擦測定装置を導入し、潤滑油中環境下での ZnO コーティング膜の摩擦特性を荷重を変動させながら測定すると共に、COSCOS により結晶配向性を制御して作製された ZnO コーティング膜の潤滑油中における摩擦機構の解明を行う。

#### (4) ZnO/BN ナノコンポジットコーティング膜の作製と低摩擦化の評価

COSCOS を用いて ZnO と BN のナノコンポジット化したコーティング膜を作製し、その摩擦特性評価を行う。

## 4. 研究成果

### (1) ZnO コーティング膜の結晶配向性制御とピエゾ効果発現機構の解明

ピエゾコーティング膜とその低摩擦現象との相関を詳細に解析し、メカニズムの解明につなげるためには、まずは ZnO 膜の結晶配向性の完全な制御と少しずつ結晶配向性を変化させながら異なる膜を作製する技術の確立が必要不可欠である。そこで、コンビナトリアルスパッタコーティング装置を改良・活用し、試行錯誤を繰り返した結果、前述の技術を確立することができた。

図 1 は、COSMOS によって作製された ZnO コーティング膜の X 線回折 (XRD) スペクトルの成膜パラメータ依存性である。左からそれぞれ、(a) スパッタガス圧、(b) スパッタ電力、(c) スパッタガス中の酸素ガス分圧、(d) 基板温度、(e) 基板ターゲット間距離を変化させて得られた XRD スペクトルを示す。また、(a), (b), (c) について、下段は上段の図の縦軸を拡大して弱いピークを顕著に表わすようにした図である。本実験ではスパッタターゲットに ZnO を用いている。このように、どの制御パラメータを変化させても大きく ZnO の結晶構造、結晶配向性などが変化していることがわかる。

素分圧を制御しながら作製した ZnO コーティングの XRD スペクトルを示す。図 1 (c) に比べてさらに広範囲で結晶配向性の制御が可能であることが明らかとなった。

次に、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた ZnO コーティング膜の高分解能断面解析の結果を図 3 に示す。成膜条件の中で酸素分圧を変化させると大きく結晶配向性を変化させることは、前項にて示したが、それらのサンプルについて断面 TEM 観察を行った。酸素分圧が 30% および 60% のサンプルは、ナノレベルのコラム状結晶が基板表面から垂直に成長していることがわかった。90% になるとこのコラム状結晶部分は減少し、異方性

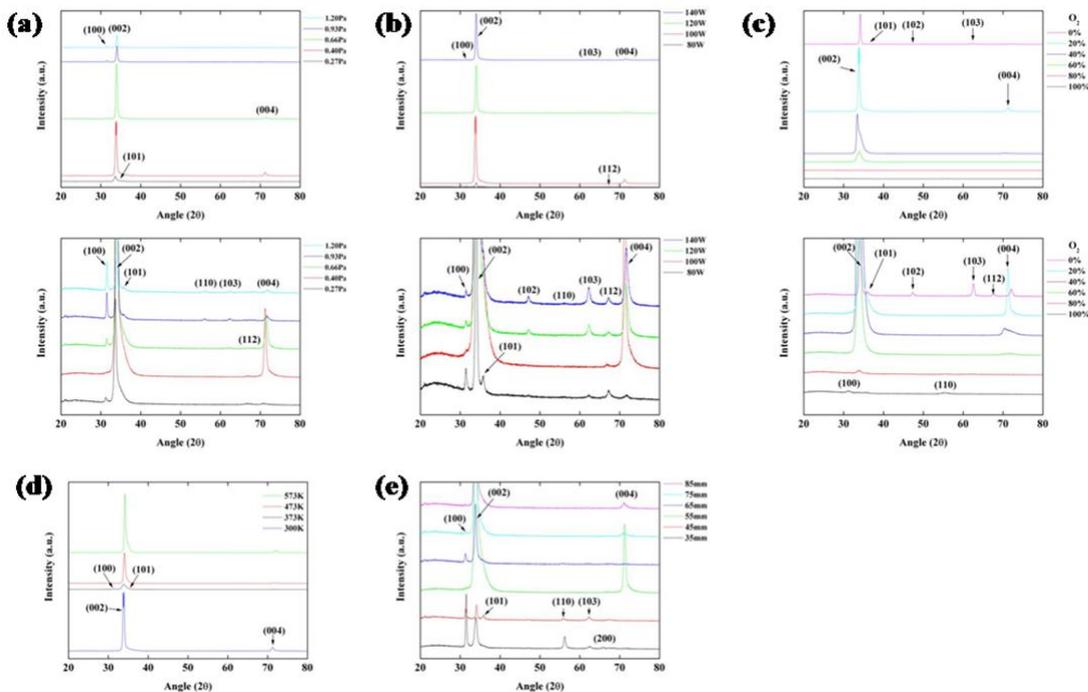


図 1 COSMOS によって作製された ZnO コーティング膜の X 線回折スペクトルの成膜パラメータ依存性

次に、図 2 には Zn ターゲットを用いて酸

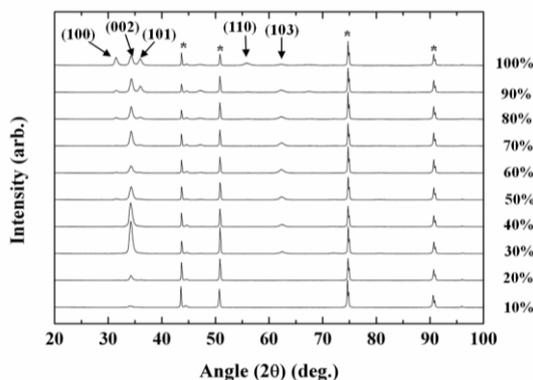


図 2 Zn ターゲットを用いて酸素分圧を制御しながら作製した ZnO コーティングの XRD スペクトルの成膜パラメータ依存性

の少ない結晶構造に変化していることが明らかとなった。これは、前述の XRD の結果 (図 2) から得られる膜の情報とよく一致する。例えば、30%、60% のサンプルは、(002) 面方向のピーク強度が強いが、これは断面 TEM でのコラム状結晶の存在を示している。さらに、90% のサンプルの XRD スペクトルでは、非常に多くのピークが発現しており、結晶配向性が薄れているが、これも TEM イメージでコラム状の結晶成長では無くなってきていることに良く対応する。

最後に、ZnO 薄膜の面外方向熱抵抗の膜厚依存性を、図 4 に示す。薄膜の熱伝導率  $\lambda_1$  が均一である場合には、熱抵抗  $R$  は、 $R0 + \frac{d_1}{\lambda_1}$  となり、厚さに比例する。しかし、図 4 に示

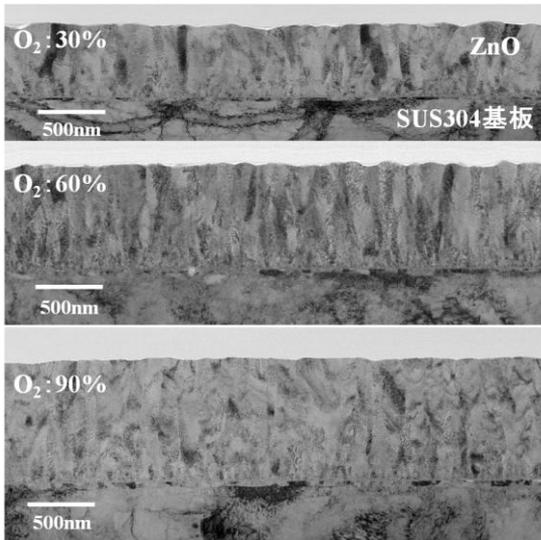


図3 透過型電子顕微鏡を用いたZnOコーティング膜の高分解能断面イメージ

した  $R-d_1$  の関係は、膜厚 200 nm 前後で曲がっており、薄膜の熱伝導率が、そこで変化したことを示している。図3の60%サンプルを見ると、膜厚 200 nm 以下の領域は、結晶粒子サイズが小さく、それ以上の領域になると、粒子サイズが大きくなっていることが分かる。粒子サイズが小さい場合には、結晶欠陥と粒界の密度が高いので、粒子サイズの大きい場合と比べて、熱伝導のバリアが多く存在し、熱伝導率が低減させたと考えられる。

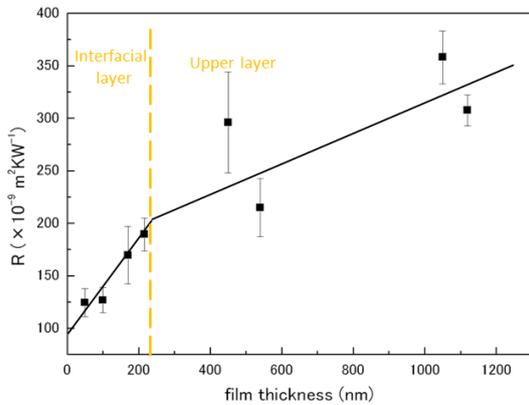


図4 ZnOコーティング膜の熱抵抗と膜厚との関係

図4により計算したZnO薄膜の熱伝導率は、200 nm以下の界面層では  $2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、それ以上の領域では  $7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  である。ZnO単結晶の熱伝導率  $52 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  と比べると、かなり小さくなっていることがわかる。それは、スパッタにより作製された多結晶のZnO薄膜には、たくさんの結晶欠陥や、粒界などが含まれていて、それらはフォノン散乱の要因となり、熱伝導率を低減させたと考えている。

(2) 真空環境下でのZnOコーティング膜の摩

擦機構の解明

真空環境下でのZnOコーティング膜の摩擦特性結果(50~70%を抜粋)を図5に示す。

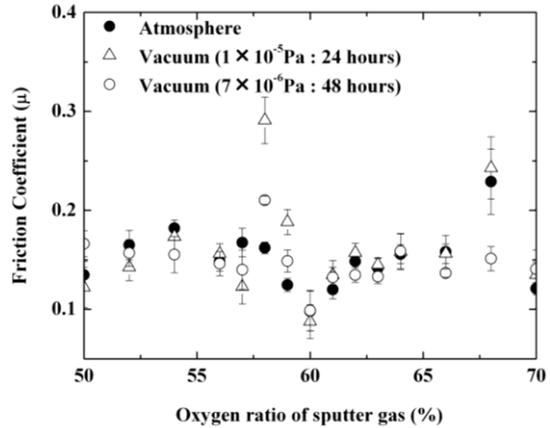


図5 真空環境下におけるZnOコーティング膜の摩擦特性

摩擦測定には、超高真空仕様のボールオンプレートタイプを用い、圧子(3mmφ)、基板には共にSUS304鋼を用いた。摺動速度は0.5mm/s、膜厚約2ミクロン、往復1スキヤンの距離は10mmでそれを10サイクル、荷重は0.196Nでその時のヘルツ平均接触応力は825MPa(SUS304換算)であった。酸素分圧10%から90%まで、摩擦係数は $\mu=0.12\sim0.2$ であり、通常材料と同様に大気中と比べて真空中では摩擦係数が大きくなる結果が得られた。しかし、60%近傍のサンプルだけは、 $\mu=0.08$ に低下する極小点が存在すると共に、真空環境でも摩擦係数の増加は無かった。

(3) 潤滑油環境下でのZnOコーティング膜の摩擦機構の解明

大気中、油中(ヘキサデカン)環境下で摩擦特性を測定した例を図6に示す。用いた摩

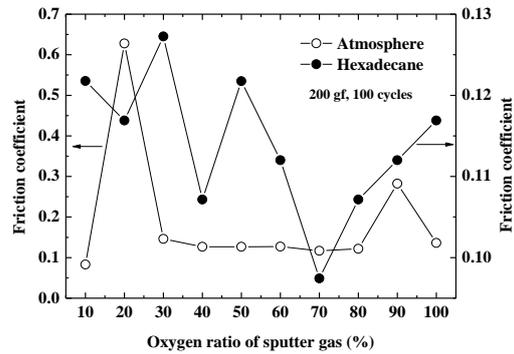


図6 大気中、潤滑油中におけるZnOコーティング膜の摩擦特性の酸素分圧依存性

擦測定装置は、ボールオンプレートタイプ(新東科学製 Type:HSS-2000)で、圧子、基板は真空測定と同様にSUS304鋼を用いた。摺動速度は0.5mm/s、湿度50%、膜厚約2ミ

クローン、往復 1 スキャンの距離は 10mm でそれを 100 サイクル、荷重は 0.196N であった。大気中の結果であるが、酸素分圧 20% および 90% のサンプルについては高い摩擦係数となった。特に 20% では、最大の摩擦係数 0.63 が得られた。その反面、10% では、 $\mu=0.09$  であり、30~80% および 100% でも  $\mu=0.13$  程度の低い摩擦係数が得られた。このように大気中では結晶配向の違いにより ZnO の摩擦係数を大きく変化させられることが示された。一方、油中（ヘキサデカン）の試験では、高い酸素分圧の領域で摩擦係数の若干の低下がみられ、70% で最低の  $\mu=0.07$  が得られているが、全体としても  $\mu=0.13$  以下に摩擦係数が収まっており、本 ZnO コーティング膜は、油中および油中（添加分子有り）において、0.08~0.12 の低い摩擦係数を示すことが明らかとなった。この傾向は特定の結晶配向性を有する（(002) 面+ (103) 面）ZnO に限定されており、新たな低摩擦メカニズムが存在することがわかった。さらに、図 7 にヘキサデカン中における ZnO コーティング膜摩擦係数の荷重・摺動回数依存性を示す。これは荷重を大きく、または摺動回数を多くするに伴って、摩擦係数が下がる奇妙な傾向を示した。

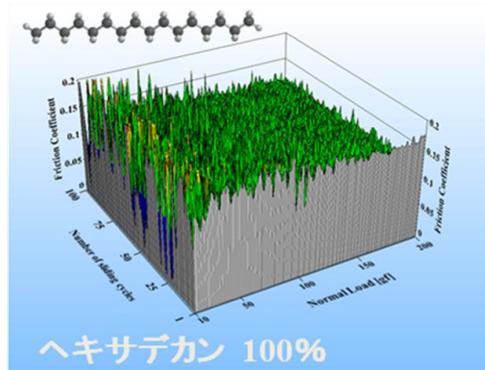


図 7 ヘキサデカン中における ZnO コーティング膜摩擦係数の荷重・摺動回数依存性

#### (4) ZnO/BN ナノコンポジットコーティング膜の作製と低摩擦化の評価

前章において、ZnO コーティング膜は、大気、真空、潤滑油中において piezoelectric 効果に由来する低摩擦現象を発現することが明らかとなった。そこで、その ZnO コーティング膜に絶縁体でしかも面内摺動特性が期待できる BN をナノコンポジット化することで摩擦特性制御を行うことを試みた。図 8 に ZnO/BN コンポジット膜の摩擦特性を示す。摩擦係数は、ステンレス圧子の場合、約 0.3~0.45 であり、ZnO に比べて増大した。しかし、興味深いのは、圧子にアルミナを用いた場合に荷重を印加するに伴い摩擦力が低下する現象

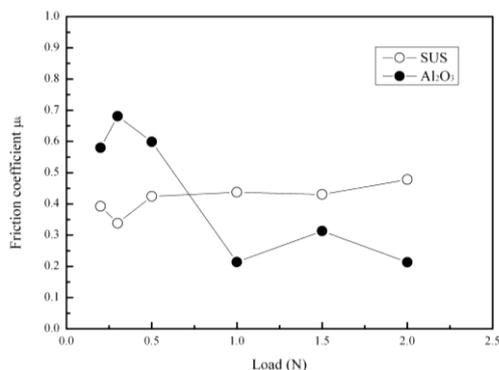


図 8 ZnO/BN コンポジット膜の摩擦特性

が見られ、piezoelectric 材料では圧子の材料特性が大きく摩擦現象に影響を及ぼすことが明白となった。

#### (5) まとめ

図 9 に ZnO コーティング膜の低摩擦現象メカニズムのモデルを示す。これまでの結果を総括すると、真空中あるいは潤滑油中では、いずれも大気中では見られない荷重印加による摩擦力低下の現象が発現している。これは、piezoelectric 効果を発現する ZnO コーティング膜に荷重が印加されることにより、材料表面に電気的な分極が印加されることによると考えられる。これにより、材料表面の表面エネルギーの双極子成分が発生し、これら環境下で特異な低摩擦現象が発現したのであろう。

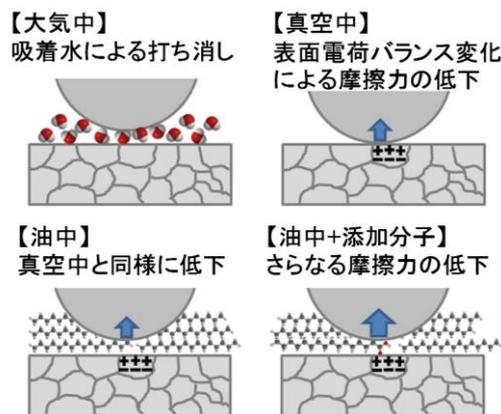


図 9 ZnO コーティング膜の低摩擦現象メカニズムのモデル

当該研究グループでは表面エネルギーの分散成分・双極子成分・水素結合成分の違いが特殊環境下で摩擦現象に与える研究を行ってきており、今回の結果もこの結果と非常に一致することが分かった。このように、本研究は、piezoelectric 効果を有する材料を摺動部に用いることにより、真空中や潤滑油中で摩擦力の低減が可能なことを示した世界初の成果であり、今後応用を見据えたさらなる研究の

進展を目指す。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計9件)

①後藤真宏、笠原章、土佐正弘、Low-Friction Coatings of Zinc Oxide Synthesized by Optimization of Crystal Preferred Orientation、TRIBOLOGY LETTERS、査読有り、43、2011、155-162

②後藤真宏、笠原章、土佐正弘、Combinatorial Sputter Coating System and Frictional Property Control of ZnO Coating Films、JOURNAL OF THE VACUUM SOCIETY OF JAPAN、査読有り、54、2011、565-570

〔学会発表〕(計35件)

①後藤真宏、佐々木道子、笠原章、土佐正弘、Reduction of friction force by a piezoelectric material coating、MRS-J 2011(招待講演)、2011年12月19日、横浜

②後藤真宏、徐一斌、笠原章、土佐正弘、低摩擦 ZnO コーティング膜の構造観察と低摩擦メカニズムの考察、2011年日本金属学会秋期講演大会、2011年11月8日、沖縄

③後藤真宏、徐一斌、笠原章、土佐正弘、Thermal property of zinc oxide coating films with controlled crystal preferred orientation、ETPC19、2011年8月30日、Thessaloniki、Greece

④後藤真宏、笠原章、土佐正弘、Low Frictional Coating of ZnO、MRS-J Academic Symposium、2010年12月21日、横浜

⑤後藤真宏、笠原章、土佐正弘、Combinatorial Sputter Coating System for Advanced Low Friction Coatings、6<sup>th</sup> Combinatorial International Workshop(招待講演)、2010年10月29日、ルスツ(北海道)

⑥後藤真宏、笠原章、土佐正弘、コンビナトリアルスパッタを用いた ZnO コーティングの結晶配向性制御と低摩擦材料への応用、金属学会秋期大会、2010年9月26日、札幌

〔産業財産権〕

○出願状況(計6件)

①名称：バンドラインナップ装置及びその測定方法

発明者：柳生進二郎、後藤真宏、吉武道子、知京豊裕

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2011-006887

出願年月日：2012年1月17日

国内外の別：国内

②名称：ナノ粒子含有高分子ナノワイヤー及びその製造方法

発明者：佐々木道子、後藤真宏、笠原章、土佐正弘

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2011-273538

出願年月日：2011年12月14日

国内外の別：国内

③名称：真空超高速シャッター

発明者：後藤真宏、笠原章、土佐正弘

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2011-258444

出願年月日：2011年11月28日

国内外の別：国内

④名称：スパッタガン

発明者：後藤真宏、笠原章、土佐正弘

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2011-258456

出願年月日：2011年10月11日

国内外の別：国内

⑤名称：摩擦摩耗測定用試料加熱装置

発明者：後藤真宏、笠原章、土佐正弘

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2011-223559

出願年月日：2011年10月11日

国内外の別：国内

⑥名称：低摩擦 ZnO コーティング及びその作製方法

発明者：後藤真宏、笠原章、土佐正弘

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2010-210347

出願年月日：2010年9月21日

国内外の別：国内

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

後藤 真宏 (GOTO MASAHIRO)

物質・材料研究機構 ナノエレクトロニクス材料ユニット・MANA 研究者

研究者番号：00343872

(2)研究分担者

笠原 章 (KASAHARA AKIRA)

物質・材料研究機構 先進高温材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：70354355

土佐 正弘 (TOSA MASAHIRO)

物質・材料研究機構 先進高温材料ユニット・グループリーダー

研究者番号：20343832