

## 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 25 年 5 月 23 日現在

機関番号：32407

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010 ~ 2012

課題番号：22560147

研究課題名（和文） 耐熱性を改善させた硬質炭素系トライボコーティングの開発

研究課題名（英文） Development of Heat-Resistant Hard Carbon Films Utilized For Tribological Usages

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）：硬質炭素膜として認知されている DLC 膜は多くの優れた特性を有することから注目を集めているが、耐熱性の点で課題が指摘されている。本研究では硬質炭素膜の耐熱性改善に焦点を絞り、Si-O-DLC および Si-N-DLC コンポジット膜の開発を行った。その結果、Si-O ならびに Si-N クラスタを分散させることで良好な耐熱性を有することを明らかにした。特に Si-N クラスタを用いた場合に、700 と従来の特性（せいぜい 400 程度）に比べ優れた性能を示すことが分かった。尚、当該開発膜は良好なトライボロジー特性を示すことも明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In this study, the silicon- and oxygen- doped, and the silicon- and nitrogen- doped diamond-like carbon (Si-O-DLC and Si-N-DLC) films are chosen to take into account the thermal stability and Tribological performance compared with pure DLC. The results indicate that Si-N-DLC films present the better thermal stability due to the presence of Si-O network in the films. Furthermore, Si-O-DLC and Si-N-DLC films exhibit the excellent Tribological performance. It can be concluded that Si-O-DLC and Si-N-DLC films can improve the thermal stability and Tribological performance.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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、耐熱性、ナノコンポジット、微細構造、DLC 膜、三次元イオン注入処理

## 1. 研究開始当初の背景

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・電気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。そして、これら炭素系機能材料を応用展開する際に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。DLC 膜はこのような炭素系機能材料に含まれ、特にトライボコーティングの分野で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膜寿命の観点から十分と言えないのが現状であり、合成プロセスを改善あるいは新規に開発したり、あるいは他元素を添加・複合化することによって特性改善を行うなどの研究が行われている。

新しいプロセスの開発に関しては、膜付着力の課題を克服できる手法としてプラズマイオン注入(PBII: Plasma Based Ion Implantation)法が提案されている。この手法は部材そのものがプラズマ発生のアンテナとなるため三次元形状部材への DLC 膜の形成が可能になること、さらに併用されるイオン注入効果により、膜の付着力の向上が期待できるという特徴がある。申請者らは、平成 19 年度から基盤研究Cとして補助金を受けた研究などにおいて、これまでに PBII 法を用い、高圧パルスバイアスを印加することにより、DLC 膜の付着力が改善できることを報告している。

一方、他元素を添加・複合化することによって、耐環境性に優れるようにトライボロジー特性などを改善する試みが実施されている。このトライボロジー特性には、膜の硬度・膜付着力などの機械的特性が密接に関連し、これらの機械的特性を向上できるファクターを見出すことが重要となる。さらには、800 という高温領域においても耐久性が維持できるような高温安定性の良い材料系が望まれる。すなわち最適な膜設計が求められることになる。

## 2. 研究の目的

摺動部材の潤滑特性を改善させるために潤滑油やグリースなどが用いられている。しかし、潤滑油を適用できない過酷な環境(高温、高荷重、真空環境等)が存在することや、環境問題(有害な廃液油煙)への配慮から、潤滑油ではなく固体潤滑剤を用いた固体潤滑膜が注目されている。特に DLC(Diamond-like Carbon)膜は、その名の通りダイヤモンドに似た特性を持った膜で、高硬度、低摩擦、耐摩耗性、低相手攻撃性などの優れたトライボロジー特性や化学安定性、電気抵抗の制御が可能といった多くの特徴を持ち、切削工具や金型をはじめとする多方面での応用が進んでいる。しかし、使用環境によっては部材との潤滑性、付着力などに問題が残されている。特に 350 以上では適用ができないという耐熱性の欠点も指摘されている。そのため、DLC 膜に他元素を含有したり、あるいは膜を形成する時に複合プロセスを用いるなどの特性改善に関する研究が進められている。

本研究では、低摩擦特性と耐熱性を兼ね備えた膜を形成することを目的として、熱的に安定なクラスターを分散した DLC ナノコンポジット膜を開発した結果を述べる。具体的には、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-TMS 系ガスを用いた PBII 法により形成される DLC 膜中にさらに酸素や窒素を添加した DLC 膜の生成を試み、それぞれの含有量を制御した膜の生成とその特性について検討した。

## 3. 研究の方法

DLC 膜の形成方法には、膜の付着力改善等に特徴のある PBII(Plasma Based Ion Implantation)法を用いているが、その概要は、既報1)を参照されたい。成膜条件を表1にまとめて示す。形成した DLC 膜の構造解析のためにラマン分光分析を行った。次に、形成した膜の組成分析を行うために AES(オーージェ電

表1 膜の形成条件

(TMS: Tetramethylsilane)

形成方法									
原料ガス	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> :TMSO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> :TMS	TMS					
流量[sccm]	-	27:1:2	26:1:2	30:1	29:1	35 33			
成膜圧力[Pa]	4	3							
RF	電力[W]								
	パルス幅[μs]/遅延[ns]								
DC	電圧[kV]	-	-5	-	-5	-	-5	-	-5
	パルス幅[μs]/遅延[μs]	-	5/25	-	5/25	-	5/25	-	5/25

PBII/PBII									
CH <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> :TMS:N <sub>2</sub>									
14:1:2	28:1:2	46:1:2	67:1:2	89:1:2					
2	3	4	5	6					
300									
50/25									
-20	-5	-20	-5	-20	-5	-20	-5	-20	-5
5/60	5/25	5/60	5/25	5/60	5/25	5/60	5/25	5/60	5/25

子分光試験)あるいは EDS(エネルギー分散型 X 線分析装置)を用いた。次に、摩擦特性を評価するためにボールオンディスク型摩擦摩耗試験機を用い、相手材の圧子には SUS440C(φ6.0mm)、荷重 3[N]、滑り速度 31.4[mm/sec]で摩擦摩耗試験を行った。次に、熱重量測定(TG)と示差熱測定(DTA)との同時測定装置(TG8120、(株)Rigaku)を用いて耐熱性の測定を行った。DLC 膜をアルミ箔上に形成し、塩酸溶液中にてアルミ箔を溶解して DLC 膜単体の試料を得た。その後、サンプルパンに白金パンを用いて重量測定を行い膜の重さを求めた後で測定した。尚、標準試料には、アルミナを用いた。加熱条件は昇温速度を 20[K/min]と一定とし、加熱温度を室温から 800 まで加熱した。また、測定は大気中で行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) Si-O-DLC 膜

図1にラマン分光分析結果を示す。この結果から原料別に  $C_2H_2:TMS:O_2$  と  $C_2H_2:TMS$  と  $C_2H_2$  膜については DLC 系膜において通常認められている  $1300 \sim 1600 cm^{-1}$  にかけてのブロードなスペクトルを示していることがわかる。それに対して TMS 膜のピークの中心波数は  $1350 cm^{-1}$  付近にあることがわかる。

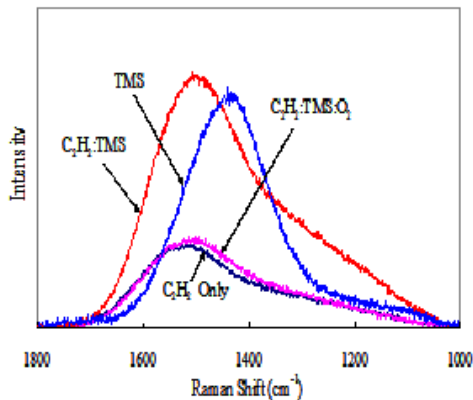


図1 形成した膜のラマン分光分析結果 (試料バイアス電圧: -5 KV)

図2に4水準の条件で形成した膜(いずれも基板バイアス-5kVの場合)の組成分析結果を示す。組成は相対組成比(水素は測定できないため考慮していない)で示している。図から膜組成は原料ガス組成に応じた組成となっていることがわかるが、TMS ガスのみで形成した膜(TMS)の膜中 Si 比は 42%程度である。また TMS の流量比が少ない  $C_2H_2:TMS$  膜であっても膜中 Si 比が 30%を超える値となっている。

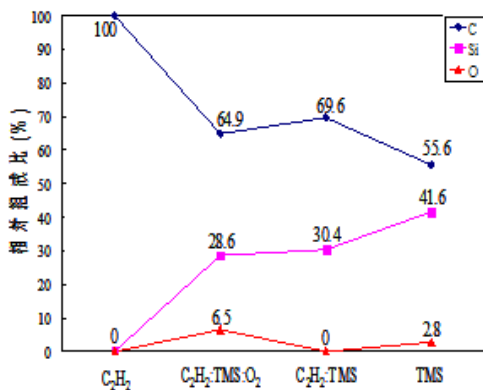


図2 形成した膜の相対組成比 (-5KV)

図3に熱重量測定結果を示す。図から、 $C_2H_2$  および  $C_2H_2:TMS:O_2$  試料はともに 800 に達する前に焼失してしまったものの、両者の重

量が減少しはじめる温度に差がみられる。膜中に Si-O が存在する  $C_2H_2:TMS:O_2$  膜の方が重量減少する温度が高いことが明らかである。特に基板バイアスを-5kVで形成した膜は 550 付近までの耐熱性を示している。これに対して、 $C_2H_2:TMS$  および TMS 試料は温度が 800 に達しても大きな重量変化を示していないことがわかる。そこで、これら試料については 800 昇温後の残渣の組成分析を行った。

加熱前後の膜を EDS を用いて測定した結果を図4に示す。組成は図2と同様に相対組成比である。同図には比較のために加熱前の成膜したままの試料の組成も示している。いずれも基板バイアスが-5kVにて形成した膜である。TMS に比べ  $C_2H_2:TMS$  の昇温前後の組成変化が大きいことがわかる。 $C_2H_2:TMS$  の加熱後の C 組成比が 1/3 と少なくなっているものの、Si 組成比はそれほど小さくならず、O の含有量が大幅に増えていることから、加熱後は膜中の Si が酸化していることが明らかである。それに対して TMS では膜中の Si の酸化の程度は低く、TMS 中の Si は炭化物となっている割合が高いことが想定される。

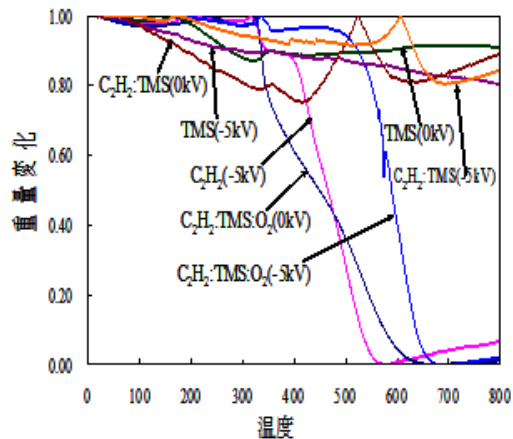


図3 熱重量測定結果

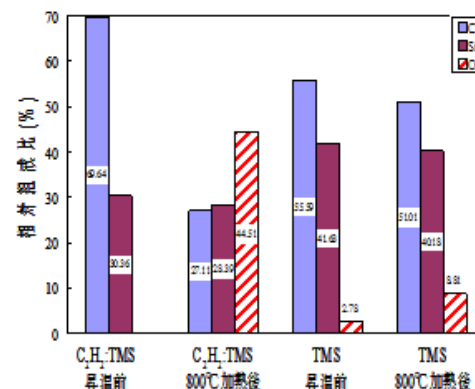


図4 800 昇温後の膜の相対組成比の変化

図5に基板バイアス-5kVで形成した膜の摩擦試験結果を示す。図から TMS のみで形成した膜は試験開始直後に膜が壊れた。また TMS の流量比少ない C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:TMS と C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:TMS:O<sub>2</sub> 膜は 10000 回転数しても、膜に損傷が認められず摩擦係数も低いことがわかった。

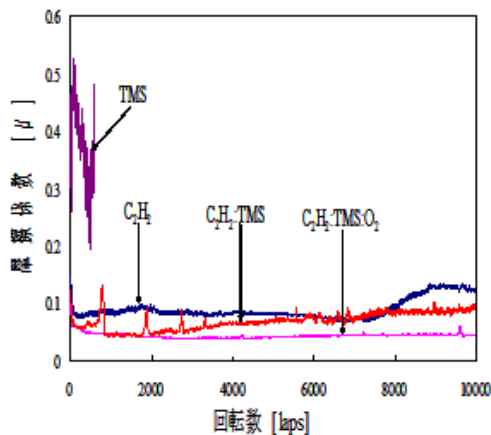


図5 摩擦試験結果(-5KV)

(2) Si-N-DLC 膜

図6にC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-TMS-N<sub>2</sub>ガスを用いて形成したC-Si-N系膜のラマン分光分析結果を示す。この結果からすべての試料が一般的なDLC膜にみられるD-Band(1350cm<sup>-1</sup>)とG-Band(1580cm<sup>-1</sup>)からなるブロードなピークが確認され、DLC膜が形成されていることが確認できた。尚、膜形成圧力が高くなるに従い、ピークトップが高波数側にわずかにシフトしていることがわかった。

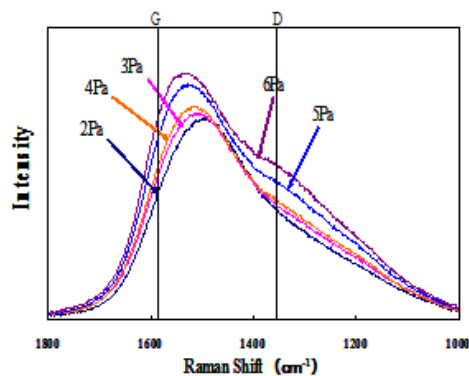


図6 形成した膜のラマン分光分析結果

図7に成膜したままの膜の相対組成を調べた結果を示す。図から圧力の低い方がSi組成比が高いが、Nはほとんど同じ値をもつことがわかった。

図8に熱重量測定結果を示す。図中には、膜形成圧力が2、4、6PaにおけるC-Si-O

(Si-O-DLC)膜およびC-Si-N(Si-N-DLC)膜から得られた結果を示している。結果から、C-Si-O、C-Si-N膜共に成膜圧力が小さいほど、膜の重量が減少し始める温度が高くなる(大気における耐熱性が高くなる)ことがわかる。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスのみで形成した膜は、図示はしていないが、300 から重量が減少することが分かっている。本研究で作製した膜は、いずれもこれに比べて高い耐熱性を示している。そしてC-Si-N膜の方がC-Si-O膜より耐熱性が高いことが明らかである。最も耐熱性の優れる膜の形成条件は、2Paで形成したC-Si-N膜であり、その重量が減少し始める温度は約700であった。また、これらC-Si-N膜はいずれの形成条件でも、800 昇温後には膜が消滅せず残渣が残った。

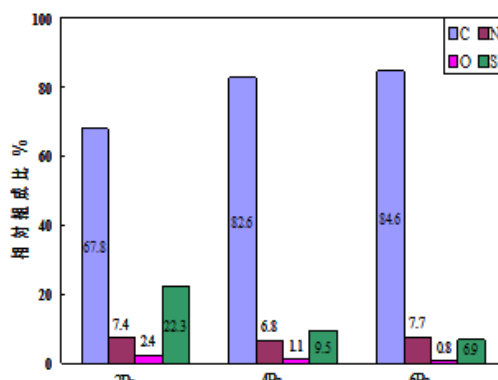


図7 成膜したままの膜の相対組成比

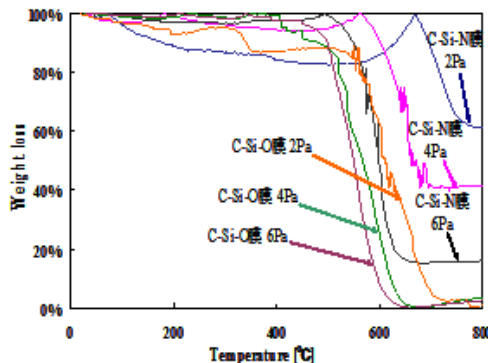


図8 熱重量測定結果

図9に800 まで昇温した後の残渣をAESを用いて分析した結果を示す。図からいずれの条件で形成した膜でも、その残渣はSiとO主成分のものであることがわかった。昇温したことで膜中のSi-NがSi-Oに変化していった。

図10に形成した膜の摩擦試験結果を示す。いずれの成膜条件であっても摩擦係数は低く安定していることがわかる。さらに、摩擦

面にはほとんど摩耗がみられない。比摩耗量については、 $10^{-8}$  オーダの低摩耗であることが予想されている。

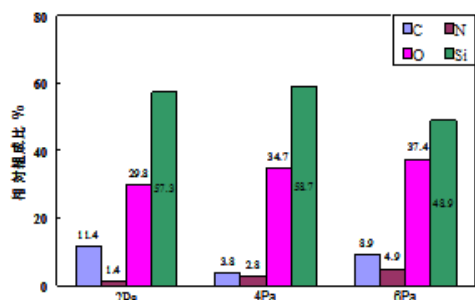


図9 800 昇温後の残渣の相対組成比

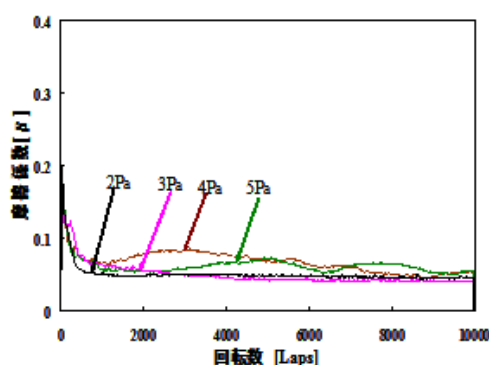


図10 摩擦試験結果

### (3) まとめ

PBII 法により原料ガスの流量比を変化させ、ケイ素、窒素をそれぞれ添加した DLC を形成し、評価した結果、以下のことがわかった。

#### Si-O-DLC に関して

DLC 膜の耐熱性に及ぼす膜中 Si の効果を明らかにするために、原料ガス流量比の異なる条件で形成した膜の耐熱性を TG-DTA を用いて評価した。その結果、膜中に Si-O を分散することによって DLC 膜の耐熱性が向上するが、膜中に Si のみ含む DLC 膜の場合は、大気中の加熱によって Si が優先的に酸化し、DLC 膜としての特性が失われてしまうことがわかった。

#### Si-N-DLC に関して

$C_2H_2$ -TMS および  $O_2$  あるいは  $N_2$  の混合ガスを用いた PBII-CVD によって形成した膜の耐熱性は、 $C_2H_2$  のみで形成した膜に比べ優れていることを明らかにした。特に  $C_2H_2$ -TMS- $N_2$  ガスを用いて形成した Si-N 添加 DLC が最も高い耐熱性を示し、適正な条件で形成した膜の耐熱性は 700 程度であった。

#### <参考文献>

1)李祥暉,安部慎也,渡部修一;第 125 回講演

大会要旨集,p.243(表面技術協会,2012)

### 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6件)

C. Jongwannasiri, N. Moolsradoo, A. Khantachawana, S. Watanabe, The Comparison of Biocompatibility Properties between Ti Alloys and Fluorinated Diamond-like Carbon Films, Advances in Materials Science and Engineering, 査読有, Vol.2012, 2012, pp.1-8, DOI 10.1155/2012/724126

N. Moolsradoo and S. Watanabe, Study on the Correlation between Surface Properties and Tribological Performance of S-DLC Films, 表面技術(表面技術協会), 査読有, Vol.63, 2012, pp.53-57

N. Moolsradoo, S. Abe and S. Watanabe, Thermal Stability and Tribological Performance of DLC-Si-O Films, Advances in Materials Science and Engineering, 査読有, 2011, pp.1-7, DOI 10.1155/2011/483437

N. Moolsradoo and S. Watanabe, Deposition and Tribological Properties of Sulfur-doped DLC Films Deposited by PBII Method, Advance in Material Science and Engineering, 査読有, Vol. 2010, 2010, pp.1-7

N. Moolsradoo, H. Sato and S. Watanabe, ESR Study of Elements Added-DLC Films Deposited by PBII and RF-CVD Methods, Advance in Science and Technology, 査読有, Vol.66, 2010, pp. 41-46

N. Moolsradoo and S. Watanabe, Modification of Tribological Performance of DLC Films by means of Some Elements Addition, Diamond and Related Materials, 査読有, Vol. 19, 2010, pp. 525-529

[学会発表](計15件)

坂井一紀, 渡部修一, 磁場援用マイクロ波プラズマ CVD 法を用いた DLC 膜の形成とその機械的特性, 表面技術協会第 127 回講演大会, 2013 年 3 月 19 日, 日本工業大学

遠藤壮人, 李祥暉, 渡部修一, DLC-Si-N 膜の高温摩擦特性, 表面技術協会第 127 回講演大会, 2013 年 3 月 18 日, 日本工業大学

李祥暉, 遠藤壮人, 渡部修一, DLC 膜の耐熱性改善, ニューダイヤモンドフォーラム第

26 回ダイヤモンドシンポジウム、2012 年 11 月 19 日、青山学院大学

李祥暉、遠藤壯人、渡部修一、PBII 法による DLC-Si-N 膜の形成、表面技術協会第 126 回講演大会、2012 年 9 月 27 日、室蘭工業大学

李祥暉、安部慎也、渡部修一、DLC 膜の耐熱性改善の試み、表面技術協会第 125 回講演大会、2012 年 3 月 14 日、東京都市大学

岸部一機、渡部修一、磁場援用プラズマ CVD による炭素膜の合成、第 25 回ダイヤモンドシンポジウム(ニューダイヤモンドフォーラム)、2011 年 12 月 7 日、産業技術総合研究所

安部慎也、ナツクワ ムスタドリ、渡部修一、耐熱性を改善した DLC 膜のトライボロジー特性、表面技術協会第 124 回講演大会、2011 年 9 月 21 日、名古屋大学

S. Abe, N. Moolsradoo and S. Watanabe, Thermal Properties of C-Si-O Composite Thin Films Deposited by PBII Method, 38Th International Conference on Metallurgical Coating and Thin Films, 2011 年 5 月 6 日、米国(サンディエゴ)

N. Moolsradoo, S. Abe and S. Watanabe, Tribological Properties and Thermal Stability of C-Si-O Composite Thin Films Deposited by PBII Method, 38Th International Conference on Metallurgical Coating and Thin Films, 2011 年 5 月 5 日、米国(サンディエゴ)

佐藤浩史、ナツクワ ムスタドリ、渡部修一、C-Si-O 系薄膜の ESR 評価、表面技術協会第 123 回講演大会、2011 年 3 月 17 日、関東学院大学

安部慎也、ナツクワ ムスタドリ、渡部修一、C-Si-O 系薄膜の耐熱性評価、表面技術協会第 123 回講演大会、2011 年 3 月 17 日、関東学院大学

ナツクワ ムスタドリ、安部慎也、渡部修一、C-Si-O 系薄膜のトライボロジー特性、第 24 回ダイヤモンドシンポジウム、2010 年 11 月 18 日、東京工業大学

ナツクワ ムスタドリ、安部慎也、渡部修一、C-Si-O 系薄膜の形成とその機械的特性、表面技術協会第 122 回講演大会、2010 年 9 月 6 日、東北大学

佐藤浩史、ナツクワ ムスタドリ、渡部修一、DLC 膜の表面特性に及ぼす添加元素の影響、表面

技術協会第 122 回講演大会、2010 年 9 月 6 日、東北大学

N. Moolsradoo and S. Watanabe, ESR Study of Elements Added-DLC Films Deposited by PBII and RF-CVD Methods, CIMTEC 2010, 12<sup>th</sup> Intl. Ceramics Congress, 2010 年 6 月 6 日、イタリア(フィレンツェ)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)  
取得状況(計 0 件)

〔その他〕  
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