

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 5日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22760113

研究課題名（和文）

水素含有DLC膜の紫外線照射による極表面低摩擦処理手法の開発

研究課題名（英文）

The development of low friction surface treatment by UV irradiation to hydrogenated Diamond-Like Carbon

研究代表者

野老山 貴行 (TOKOROYAMA TAKAYUKI)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：20432247

研究成果の概要（和文）：水素含有 DLC 膜は一般的に大気中摩擦係数が 0.1 程度と報告されているが、さらなる低摩擦特性が求められている。本研究では成膜後の表面に紫外線を照射し、摩擦初期から低摩擦となる表面の創製方法について提案した。0.1 程度であった摩擦係数が 0.05 以下まで減少することが明らかとなり、そのメカニズムとして紫外線の照射により DLC 膜の極表面の炭素の二重結合量が増加していることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：Low friction mechanism of hydrogenated Diamond-Like Carbon (a-C:H) was assumed that sp^3 structures were destructed to graphite-like having low shearing strength. We prepared PECVD a-C:H coatings which were irradiated with UV. These specimens and as-deposited a-C:H tested, during 250 to 4500 cycles, friction coefficient of 254 and 312 nm UV irradiated a-C:H exhibited 0.02 to 0.05.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

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：超低摩擦，高耐摩耗性，大気中，窒化ケイ素球，紫外線照射

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドライクカーボン(DLC, Diamond-Like Carbon)膜等の炭素系硬質薄膜は、高硬度、低摩擦、耐摩耗性などの優れたトライボロジー特性を有することが明らかにされ、しゅう動面への適用が行われている。炭素系硬質薄膜の一種である窒化炭素(CN_x, Carbon Nitride)膜は窒素雰囲気中で相手材料に窒化ケイ素(Si₃N₄, Silicon Nitride)球を用いて摩擦された場合、極表面から数 nm までの深さに低せん断層が形成され、超低摩擦が発現すると報告されている。研究代表者らは DLC 膜においてもこのような低せん断層を極表面に形成する手法とし

て紫外線の照射による極表面の改質手法について検討を行った。紫外線照射は DLC 膜が成膜された表面を装置の中に設置し、照射するだけの機構であるため簡便である。

2. 研究の目的

紫外線照射手法を用いた低摩擦表面作製手法の可能性を明らかにするため、DLC 膜への紫外線照射および照射後の表面の摩擦係数測定が大気中にて行われた。

3. 研究の方法

炭素系硬質薄膜は大別して水素含有の有無がある。本研究では紫外線照射の影響を明ら

かにするため、試験片として水素含有 DLC 膜 (a-C:H, Hydrogenated amorphous Carbon) および水素非含有 DLC (a-C, amorphous Carbon) 膜が用いられた。a-C:H 膜の水素含有量は 16% であり、PECVD

(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 法により、Si(100) 基板上に約 1.8 μm の厚さで成膜された。成膜後の a-C:H 膜の表面粗さは、中心線平均粗さ Ra が約 13.8 nm, 最大高さ粗さ Rz が約 70.6 nm であった。一方、a-C 膜は PVD (Physical Vapor Deposition) 法により Si(100) 基板上に約 0.5 μm の厚さで成膜された。成膜後の a-C 膜表面には微小な突起があり、a-C:H 膜と同程度の表面粗さとなるように、成膜後に平均粒径 0.25 μm のダイヤモンド粒子を用いたバフ研磨が行われ、中心線平均粗さ Ra が約 3.6 nm, 最大高さ粗さ Rz が約 79.0 nm となるように a-C 膜は準備された。

紫外線発生用光源としてバイオリンク (コスモ・バイオ社製, BLX-312) を用いた。3 種類の放電管 (CST-8A, CST-8B, および CST-8C) を使用することにより異なる波長の紫外線を照射可能である。最大紫外線照射エネルギーは 99.99 J, 照射範囲は 260 mm \times 300 mm である。ランプハウス内の雰囲気は大気 (24°C, 8-9%RH), 無潤滑下である。本実験ではランプから試験片表面までの距離を 160 mm とした。摩擦試験はボールオンディスク型摩擦試験機により行われた。概略図を図 1 に示す。荷重および摩擦力は平行板ばねに貼り付けられたひずみゲージにより測定され、荷重は手動ステージの上下方向への移動により約 0.1 N で与えられた。相対すべり速度は約 0.084 m/s, 相手材料として使用した Si₃N₄ 球, a-C:H 膜および a-C 膜は摩擦試験前にアセトン中で 15 min 超音波洗浄が行われた。試験には直径約 8.0 mm, 最大高さ粗さ Rz が 30 nm 程度の Si₃N₄ 球が用いられた。

また、紫外線が a-C:H 膜に侵入する深さを明らかにするため、摩擦距離に伴う摩擦係数の増加が確認された時点で摩擦試験を終了し、得られた摩擦痕の断面曲線を測定し、深さの測定を行った。

紫外線照射前後の a-C:H 膜極表面硬さを測定するため超微小押し込み硬さ試験機 (エリオニクス社製, ENT-2100a) を用いて測定を行った。

4. 研究成果

a-C:H 膜に異なる 3 種類の紫外線 (254, 312 および 365 nm) を 60 min 照射した試験片および未照射試験片と Si₃N₄ 球との大気中摩擦試験結果を図 1 に示す。254 および 312 nm 波長の紫外線が照射された試験片の場合、3 ~ 58 m において、摩擦係数 0.02 ~ 0.05 程度

の低摩擦が発現した。その後、摩擦距離 58 m 程度から摩擦係数は徐々に増加し最終的に摩擦係数は 0.1 ~ 0.15 程度となり、未照射試験片と同程度になった。一方、未照射 a-C:H 膜および 365 nm の波長の紫外線が照射された試験片は、摩擦初期から 0.1 ~ 0.2 程度の一定の摩擦係数であった。

次に a-C 膜に異なる 3 種類の紫外線を 60 min 照射した試験片および未照射試験片と Si₃N₄ 球との大気中摩擦試験結果を図 2 に示す。いずれの紫外線照射条件においても初期摩擦係数は 0.3 程度であった。365 nm 波長の紫外線照射を行った a-C 膜は 50 m 程度から摩擦係数が減少し始めるが、最終的に 0.1 程度の摩擦係数となり、他の紫外線照射条件においても 0.1 以下の摩擦係数は得られず、紫外線照射による 0.1 を下回る摩擦係数は得られなかった。

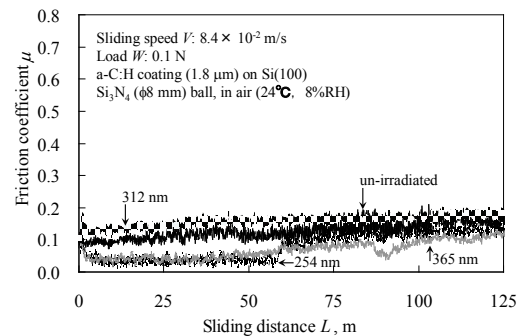


図 1 紫外線照射後の a-C:H 膜摩擦特性

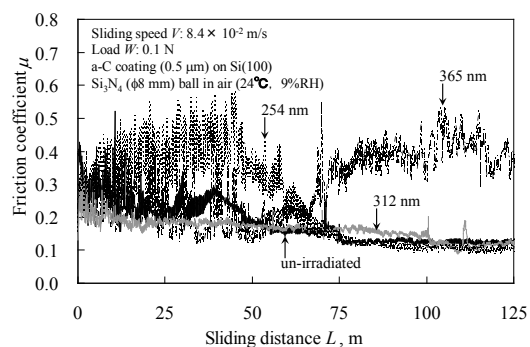


図 2 紫外線照射後の a-C 膜摩擦特性

紫外線照射後の a-C:H 膜は大気中摩擦において 0.02 ~ 0.05 の摩擦係数が発現する条件が明らかとなった。このような摩擦係数の得られた原因として、膜に含有される炭素原子の結合状態に変化があったものと推察される。そこで、XPS により as-deposited a-C:H 膜および 254 nm 波長の紫外線を 60 min 照射した a-C:H 膜の C1s ピークに関係する 280 ~ 294 eV までの範囲を分析した結果を図 3(a) および (b) に示す。グラファイトの C1s ピークは 284.0 ~ 284.5 eV, ダイヤモンドの C1s ピークは 285.0 ~ 285.2 eV, C-H 結合の

C1s ピークは 284.9~285.5 eV, C-O 結合の C1s ピークは 286.4~286.8 eV に現れることが報告されている. ここで, ダイヤモンドのピークと C-H 結合のピーク位置が重なっており, ピークの分離が不可能であるため, 285 eV 付近のピークをダイヤモンドのピークと C-H 結合のピークの合成のピークとして取り扱った. 紫外線の照射により sp^2 結合を示すピークの強度が増加していることが明らかである. 表 1 に各種波長の紫外線を 60 min 照射した a-C:H 膜におけるグラファイトのピークとダイヤモンドおよび C-H 結合の合成ピークの比を示す. 312 および 254 nm の波長の紫外線を照射した a-C:H 膜においてグラファイトのピークとダイヤモンドおよび C-H 結合の合成ピークの比は 0.766 からそれぞれ 0.809 および 0.793 に増加しており, グラファイト化の傾向が確認された. 365 nm の波長の紫外線を照射した a-C:H 膜においてはグラファイトのピークとダイヤモンドおよび C-H 結合の合成ピークの比はほぼ変化しなかった.

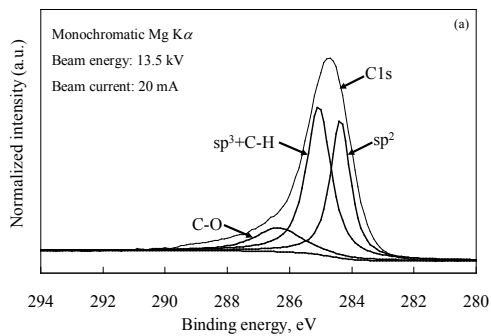


図 3 (a) a-C:H 膜の XPS 分析結果

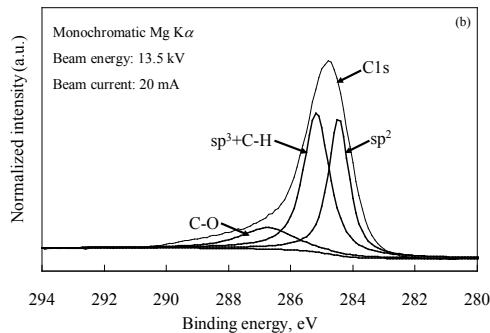


図 3 (b) a-C:H 膜に紫外線を照射した場合の XPS 分析結果

紫外線照射による a-C:H 膜の硬さの変化を明らかにするため, 各波長の紫外線を 30 min 照射した a-C:H 膜に押し込み硬さ試験を行った. その結果を表 2 に示す. a-C:H 膜は紫外線の照射前後でやや硬さが増加しているが, a-C:H 膜内部の結晶構造の明らかな変化に伴う硬さの変化は明らかではなかった.

a-C:H 膜は 254 および 312 nm 波長の紫外線照射により摩擦係数が減少することが明らかとなったが, 紫外線の極表面から深さ方向に侵入する深さについては明らかではなく, いずれも 56 nm 程度から摩擦係数が上昇する結果が得られており, 摩擦に伴い極表面に紫外線により改質されていない本来の表面が露出したために摩擦係数が上昇したものと予測される. そこで, 254 nm 紫外線を 30 min 照射した試験片の摩擦試験を行い, 摩擦係数が上昇するまで摩擦試験を行った. その結果を図 4 に示す. 摩擦初期から数 nm で摩擦係数は 0.05 以下まで減少し, その後約 56 nm から摩擦係数が上昇したため, 摩擦試験を終了し, 摩擦痕を AFM により測定した. その観察結果を図 5(a) および断面図を (b) に示す. 摩擦痕深さは約 10 nm であった. また, 摩擦痕の形状から算出された比摩擦量は約 $2.7 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ であった.

エリプソメトリーを用いて a-C:H 膜および a-C 膜表面を分析した結果, それぞれ消費係数は約 2.19 および 3.77 であることが明らかとなった. これらの消費係数から各種波長の紫外線が侵入する深さを以下の式(1)および(2)から算出した.

$$d_p = 1/\alpha \quad (1)$$

$$\alpha = 4\pi k/\lambda \quad (2)$$

ここで, d_p は紫外線の侵入深さ, α は吸収係数, λ は照射された紫外線の波長, k は消費係数である. 式(1)および(2)から算出された侵入深さの結果を表 3 に示す. いずれの紫外線波長においても侵入深さは 10 nm 程度であることから, 図 5 に示した実験結果から得られた摩擦痕深さと摩擦係数の結果と良く一致していることが明らかとなった.

表 1 紫外線照射前後の a-C:H 膜 $sp^2/(sp^3 + C-H)$ 比

	as-deposited	365 nm	312 nm	254 nm
$sp^2/(sp^3+C-H)$	0.766	0.76	0.809	0.793

表 2 紫外線照射前後の試験片硬さ

Coating type	a-C:H				a-C
	un-irradiated	365 nm	312 nm	254 nm	un-irradiated
Hardness H , GPa	11.5	11.9	12.4	13.1	16.2
Standard deviation of hardness, GPa	1.9	1.2	1.4	1.3	1.1
Young's modulus E , GPa	142.7	146.2	144.7	188.6	250.3
Standard deviation of Young's modulus, GPa	27.1	30.6	14.8	56.9	27.7

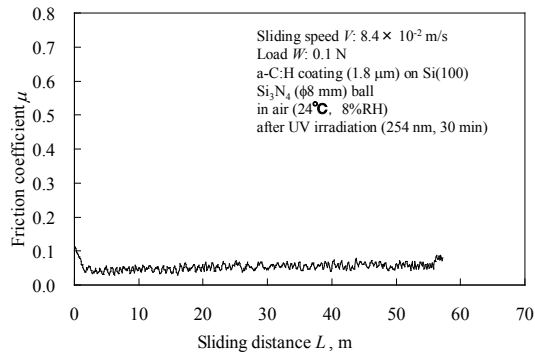


図4 a-C:H膜の大気中摩擦係数

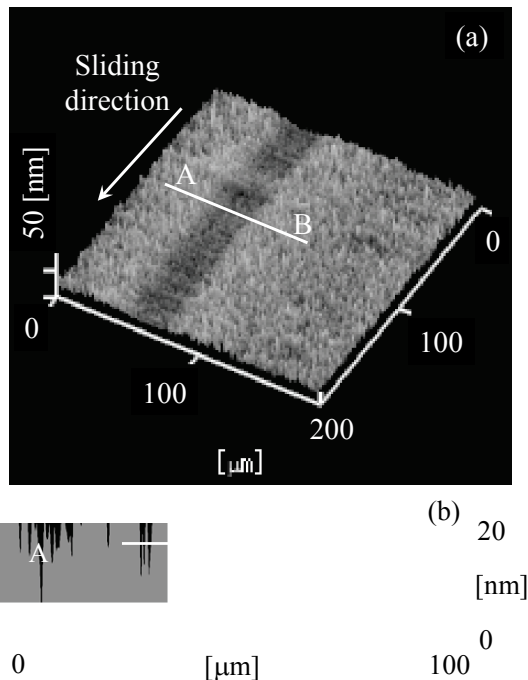


図5 a-C:H膜の紫外線照射後摩擦面 AFM 観察結果

表3 紫外線照射の影響深さ

Wavelength	Penetration depth d_p , nm	
	a-C:H	a-C
365 nm	13.3	7.7
312 nm	11.3	6.6
254 nm	9.2	5.4

a-C:H膜に254, 312および365 nmの波長の紫外線を60 min照射した試験片を大気中室温、無潤滑下で摩擦した場合、254 nmおよび312 nm照射試験片では初期摩擦係数が0.1程度で、その後3 mで摩擦係数は0.02~0.05程度まで減少し、この低摩擦状態が56 mまで安定した。その後摩擦距離が増加すると摩擦係数は徐々に増加し、最終的に摩擦係数はas-depositedと同程度の0.15程度となった。

AFMによる紫外線照射面の表面形状測定結

果から、紫外線照射による表面粗さの変化はなく、低摩擦化の原因は表面のグラファイトのような構造への変化が考えられる。

XPS分析の結果、312および254 nmの波長の紫外線照射により a-C:H膜の表面はグラファイト化していることが明らかとなった。この構造変化は、312 nm以下の波長の紫外線による C-C結合の切断によって引き起こされたものと考えられる。よって、a-C:H膜の大気中摩擦における紫外線照射による低摩擦化は、構造変化していない硬質層に支持された極表面10 nm程度のグラファイトのような低せん断層の形成によるものであると推定される。

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)

[学会発表] (計1件)

- ① 野老山貴行, 不破良雄, 梅原徳次, 紫外線照射法を用いた炭素系硬質薄膜の摩擦特性改善, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議, 2011年5月23日, 国立オリンピック記念青少年総合センター

[その他]

ホームページ等

<http://huga.ume.mech.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野老山 貴行 (TOKOROYAMA TAKAYUKI)
名古屋大学・工学研究科・助教
研究者番号: 20432247

(2) 研究分担者なし

(3) 連携研究者なし