

平成 30 年度

博士論文

**非晶質硬質炭素膜の摩擦特性における  
膜構造の影響に関する研究**

東京大学 工学系研究科

機械工学専攻

石川 功

---

## 目次

<b>第 1 章 序論</b> .....	<b>1</b>
1.1 研究の背景 .....	2
1.2 非晶質炭素膜とは.....	3
1.3 a-C:H 膜の内部構造.....	6
1.3.1 ラマン分光法.....	6
1.3.2 ラマンパラメータと a-C:H 膜の構造の関係.....	8
1.3.3 分光エリプソメトリー.....	15
1.4 a-C:H 膜の機械的特性.....	16
1.4.1 ナノインデンテーション法.....	16
1.4.2 非晶質炭素膜の機械的特性.....	17
1.5 a-C:H 膜の摩擦特性.....	18
1.5.1 一般的な非晶質炭素膜の摩擦特性とその問題点.....	18
1.5.2 a-C:H 膜の低摩擦性.....	19
1.5.3 摩擦特性の支配因子.....	24
1.6 a-C:H 膜の水分子吸着量.....	30
1.6.1 水晶振動式膜厚計 (Quartz Crystal Microbalance: QCM) .....	30
1.6.2 吸着量の表し方.....	31
1.6.3 吸着等温線.....	32
1.6.4 吸着モデル.....	33
1.6.5 a-C:H 膜上に吸着する水分子層の厚さ .....	35
1.7 研究の目的 .....	37
<b>第 2 章 a-C:H 膜の作成とその特性評価</b> .....	<b>38</b>
2.1 a-C:H 膜の作成手法.....	39
2.2 実験手法 .....	41
2.3 ラマン分光分析結果.....	44
2.3.1 負電圧とラマンパラメータの関係.....	44
2.3.2 ラマンパラメータと機械的特性の関係.....	49
2.3.3 ラマンパラメータによる a-C:H 膜の構造の分類.....	51
2.4 a-C:H 膜の光学定数と内部構造.....	53
2.5 XPS 分析結果 .....	55
2.6 a-C:H 膜の表面粗さ .....	58
2.7 小結 .....	62

<b>第3章 a-C:H 膜上の水分子吸着特性</b> .....	<b>63</b>
3.1 実験手法 .....	64
3.1.1 a-C:H 膜の作成と水分子吸着量の測定条件 .....	64
3.1.2 湿度発生器.....	66
3.2 振動子の表面トポグラフィー.....	68
3.3 振動子の水分子吸着量.....	70
3.4 a-C:H 膜上の水分子吸着量（成膜直後） .....	71
3.4.1 a-C:H 膜の水分子吸着・脱着挙動.....	71
3.4.2 a-C:H 膜の内部構造と水分子吸着量の関係.....	72
3.4.3 BET モデルによる解析.....	72
3.4.4 FHH モデルによる解析.....	76
3.5 a-C:H 膜上の水分子吸着量（大気エージング後） .....	79
3.6 エリプソメータによる水分子吸着量測定結果.....	83
3.7 小結 .....	85
<b>第4章 a-C:H 膜と鋼球の摩擦実験</b> .....	<b>87</b>
4.1 実験手法 .....	88
4.1.1 a-C:H 膜の作成と内部構造評価.....	88
4.1.2 a-C:H 膜の摩擦特性評価.....	89
4.1.3 a-C:H 膜の摩擦係数の算出.....	92
4.2 摩擦実験に用いた a-C:H 膜の内部構造評価.....	93
4.3 10% RH における a-C:H 膜の摩擦特性.....	94
4.3.1 a-C:H 膜の摩擦係数.....	94
4.3.2 a-C:H 膜の構造による移着膜の違い.....	97
4.3.3 摩擦界面における化学種について.....	100
4.4 高湿度における a-C:H 膜の摩擦特性.....	102
4.4.1 a-C:H 膜の摩擦係数.....	102
4.4.2 a-C:H 膜の機械的特性が摩擦特性に与える影響.....	106
4.4.3 a-C:H 膜の水素含有量が摩擦特性に与える影響.....	107
4.5 Ar 雰囲気中における a-C:H 膜の摩擦特性.....	110
4.6 小結 .....	115
<b>第5章 a-C:H 膜同士の摩擦実験</b> .....	<b>116</b>
5.1 実験手法 .....	117
5.2 成膜した a-C:H 膜の内部構造評価.....	119
5.3 Ar 雰囲気中における a-C:H 膜の摩擦特性.....	121

5.3.1	摩擦係数.....	121
5.3.2	未結合手の終端化が a-C:H 膜の摩擦特性に及ぼす影響 .....	122
5.4	乾燥空気環境下における a-C:H 膜の摩擦特性 .....	126
5.4.1	摩擦係数.....	126
5.4.2	酸素分子と窒素分子の影響.....	127
5.4.3	a-C:H 膜の内部構造による摩擦特性の変化.....	131
5.5	20% RH における a-C:H 膜の摩擦特性.....	132
5.5.1	摩擦係数.....	132
5.5.2	水分子吸着と a-C:H 膜の表面構造の変化.....	133
5.5.3	水分子吸着と a-C:H 膜の摩擦係数.....	135
5.5.4	a-C:H 膜の機械的特性と摩擦特性の関係 .....	137
5.6	50%, 75% RH における a-C:H 膜の摩擦特性.....	138
5.6.1	摩擦係数.....	138
5.6.2	水分子吸着と a-C:H 膜の表面構造の変化.....	140
5.6.3	a-C:H 膜の酸化による水分子吸着の増加と摩擦特性の相関 .....	142
5.6.4	水分子吸着と水潤滑による摩擦係数の低下.....	143
5.6.5	a-C:H 膜の移着膜の構造変化.....	144
5.7	a-C:H 膜の内部構造と摩擦特性の関係とその相対湿度依存性 .....	145
5.8	小結 .....	152
<b>第 6 章 a-C:H 膜の摩擦特性に関する考察.....</b>		<b>154</b>
6.1	鋼球と a-C:H 球の比較.....	155
6.1.1	低湿度における摩擦特性.....	155
6.1.2	高湿度における摩擦特性.....	156
6.1.3	Ar 雰囲気下における摩擦特性.....	156
6.2	最適な摩擦ペアの組み合わせ.....	157
6.2.1	実験手法.....	157
6.2.2	摩擦実験結果と考察.....	158
6.3	小結 .....	164
<b>第 7 章 結論.....</b>		<b>165</b>

# 第1章

## 序論

- 1.1 研究の背景
- 1.2 非晶質炭素膜とは
- 1.3 a-C:H 膜の内部構造
- 1.4 a-C:H 膜の機械的特性
- 1.5 a-C:H 膜の摩擦特性
- 1.6 a-C:H 膜の水分子吸着量
- 1.7 研究の目的

### 1.1 研究の背景

機械部品の機械的特性やトライボロジー特性を向上させるため、材料表面に様々な薄膜を形成する方法がある。近年、炭素系薄膜が盛んに研究されているが、その中の1つに非晶質炭素膜 (amorphous carbon film, a-C:H膜) がある。a-C:H膜は高硬度、低摩擦、耐摩耗性、化学的安定性など優れた性質を有し、摩擦低減や摩耗を目的として自動車の摺動部品など多方面で応用されている<sup>[1-6]</sup> (Fig. 1.1)。

a-C:H膜を実用化する上でその特性を把握することは重要である。成膜方法や成膜条件を変化させることでa-C:H膜の特性は多様に変化させることができる<sup>[7-10]</sup>。そのため特性に応じてa-C:H膜を適切に分類することが大変重要である。現在、a-C:H膜内の $sp^3$ 比率で分類する手法が提案されているが<sup>[16]</sup>、 $sp^3$ 比率を正確に特定することは非常に難しい。

そこで、私たちはa-C:H膜を内部構造の観点から分類することに着目した。a-C:H膜の内部構造評価の一つとしてラマン分光分析によって得られるラマンスペクトルがある。ラマン分光分析は試料を破壊せず実験室単位で簡易に行うことができるため、a-C:H膜の特性評価方法として期待されている。石井,古野,日比<sup>[11-13]</sup>の研究により、ラマン分光法によって得られるラマンパラメータとa-C:H膜の機械的特性との強い相関が示された。摩擦特性と機械的特性である硬さやヤング率との相関があることが知られており、a-C:H膜の構造と摩擦特性との相関があると考えられる。



**Fig. 1.1 Application of a-C:H films<sup>[14]</sup>.**

## 1.2 非晶質炭素膜とは

非晶質炭素膜は Table 1.1 の中央の図に示されるように、グラファイト構造の  $sp^2$  結合とダイヤモンド構造の  $sp^3$  結合を併せ持つ炭素系非晶質膜のことである。非晶質構造に水素含有量も含まれることもあり、非晶質炭素膜は C-H の  $sp^3$  結合、C-C の  $sp^3$  結合、C=C の  $sp^2$  結合でネットワークを形成している。ダイヤモンドと比べると密度や硬度で劣る部分があるが、比較的低温で成膜できるという利点がある。また非晶質炭素膜の摩擦特性や機械的特性はその内部構造 ( $sp^2/sp^3$  結合比, 水素含有量) によって多種多様である。成膜方法や成膜時の成膜条件を変化させることによって  $sp^3/sp^2$  結合比や水素含有量を変化させることができる。

Table 1.1 Schematic diagram of the structure of a-C:H film<sup>[15]</sup>.

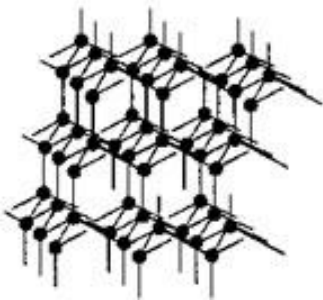
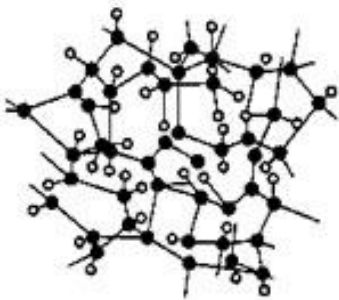
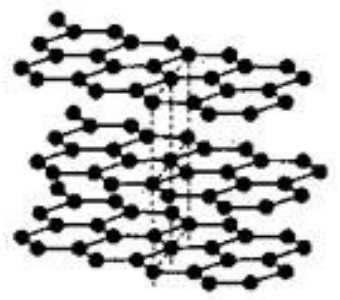
	ダイヤモンド	a-C:H 膜	グラファイト
構造			
	結晶質 $sp^3$ 結合	非晶質 $sp^2$ 結合と $sp^3$ 結合 (白丸は水素)	結晶質 $sp^2$ 結合
元素	C	C, H	C

Fig. 1.2 に非晶質炭素膜に含まれる  $sp^2$  結合,  $sp^3$  結合, 水素の量の割合の概念図を示す. 非晶質炭素膜をその結合状態の割合で分類すると, 水素を含まず  $sp^3$  結合が比較的多いものを tetrahedral amorphous carbon (ta-C), 水素を含まず  $sp^3$  結合の比較的小さいものを amorphous carbons (a-C), 水素を含み  $sp^3$  結合が比較的多いものを tetrahedral hydrogenated amorphous carbon (ta-C:H), 水素を含み  $sp^3$  結合の比較的小さいものを hydrogenated amorphous carbons (a-C:H) と分類することができる. 図中の PLCH, DLCH, GLCH はそれぞれ, Polymer-like C:H, Diamond-like C:H, Graphite-like C:H を表しており, a-C:H 膜を更にその内部構造の違いから分類した表現である. 水素含有量が多く, C-H 結合を多く持った軟質な膜を PLCH, 逆に水素含有量が少なく, C=C の  $sp^2$  結合が多く, グラファイトライクな構造をもつ GLCH, C-C の  $sp^3$  結合が多く, ダイヤモンドライクな構造を持つ DLCH である. 本研究で使用するバイポーラ PBII 法では主に a-C:H に分類される膜を扱う.

非晶質炭素膜はこのように多種多様な構造があり, 学術的な分類が求められているが, 国際的に明確な分類はされていない. Fig. 1.2 の三元図を提唱した Casiraghi ら<sup>[16]</sup>は Table 1.2 のように水素含有量,  $sp^3/sp^2$  比, バンドギャップで a-C:H 膜と ta-C:H 膜を分類している. しかしこの分類には三原図から分かるように空隙も多く, 新たな分類手法についても提案されている. 現在日本ではニューダイヤモンドフォーラムを中心として非晶質炭素膜およびその評価方法に関する標準化を目指した ISO 規格の新規提案を行っており, Table 1.3 のような非晶質炭素膜の分類を推奨している.

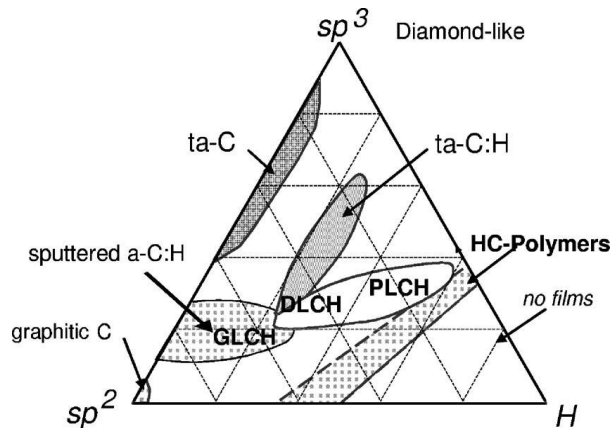


Fig. 1.2 Ternary phase diagram for H free and hydrogenated amorphous carbons<sup>[16]</sup>.

Table 1.2 Classification of hydrogenated diamond-like carbon films by Casiraghi et al<sup>[16]</sup>.

	Hydrogen content	$sp^3$	Band gap
PLCH	40 - 50%	~ 60%	2 - 4 eV
DLCH	20 - 40%	Not mentioned	1 - 2 eV
ta-C:H	~ 25%	~ 70%	~ 2.3 eV
GLCH	~ 20%	Not mentioned	~ 1 eV



Table 1.3 Classification of hydrogenated diamond-like carbon films by New Diamond<sup>[17]</sup>.

タイプ	名称	$sp^3/(sp^3+sp^2)[\%]$	水素含有量[atm%]	備考
I	ta-C	$50 \leq sp^3 \leq 90$	$H \leq 5$	DLCに含まれる
II	ta-C:H	$50 \leq sp^3 \leq 100$	$5 < H < 50$	DLCに含まれる
III	a-C	$20 < sp^3 < 50$	$H \leq 5$	DLCに含まれる
IV	a-C:H		$5 < H < 50$	DLCに含まれる
V	—	$0 \leq sp^3 \leq 20$	$(0 \leq H \leq 5)$	V:その他の膜 I グラファイト状炭素
VI	—	—	$(50 \leq H \leq 70)$	VI:その他の膜 II $5 \leq H @ sp^3 < 20$ 高分子状炭素

## 1.3 a-C:H 膜の内部構造

### 1.3.1 ラマン分光法

a-C:H 膜の構造を評価する方法は多々あるが、非破壊的かつ簡易に調べられる手法としてラマン分光法がある。

振動数  $\nu_0$  の単色光を物質に照射したとき、元の振動数  $\nu_0$  の散乱光と、元の振動数と異なる振動数  $\nu_0 \pm \nu_1, \nu_0 \pm \nu_2, \nu_0 \pm \nu_3, \dots$  ( $\nu_R > 0$ ) を持つ光が観測される。元の振動数と同じ振動数をもつ散乱光をレイリー散乱と呼び、そうでないものをラマン散乱と呼ぶ。ラマン散乱のうちの  $\nu_0 - \nu_R$  の振動数をもつ成分をストークス散乱、 $\nu_0 + \nu_R$  の振動数をもつ成分をアンチストークス散乱と区別する。入射光とラマン散乱光の振動数の差  $\nu_R$  (ただし、 $\nu_R > 0$ ) をラマンシフトという。Fig. 1.3 にラマン散乱の原理を示す。振動数  $\nu$  のフォトンを持つエネルギーはプランク定数  $h$  を用いて  $h\nu$  と表せる。光を当てた物質の原子が振動数  $\omega$  で格子振動しているとすると、物質の振動基底状態と振動励起状態とのエネルギーの差は  $h\omega$  となる。レイリー散乱では基底状態にある原子が入射光によって再び基底状態に戻るため、入射光、散乱光ともに  $h\nu_0$  のエネルギーを持っている。ストークス散乱では入射光子  $h\nu_0$  のエネルギーが格子振動の励起に使われエネルギーを奪われるため、散乱光子のエネルギーは  $h(\nu_0 - \omega)$  となる。アンチストークス散乱では逆に、励起状態のエネルギーが基底状態に戻るため、 $h\omega$  のエネルギーを光に与える。その結果、 $\nu_0 + \omega$  の振動数をもつ散乱光が観測される。

この現象は古典論によっても説明が可能である。原子や分子に光が照射されると、入射光の持つ電場によって双極子モーメント

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (1.1)$$

が誘起される。 $\mathbf{P}$  は双極子モーメント、 $\alpha$  は分極率、 $\mathbf{E}$  は入射光の電場である。入射光の振動数を  $\nu_0$  とすると、入射光の電場  $\mathbf{E}$  は

$$\mathbf{E} = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (1.2)$$

また分子の振動数を  $\omega$  とすると、分極率  $\alpha$  は

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos 2\pi\omega t \quad (1.3)$$

と表せる。これらを(2.6)に代入すると、

$$\mathbf{P} = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu) t + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu) t \quad (1.4)$$

と変形できる。(2.9)の第一項がレイリー散乱を示し、第二項がストークスラマン散乱、第三項がアンチストークスラマン散乱を表している。

横軸にラマンシフト、縦軸に散乱光の強度をとったものをラマンスペクトルという。ラマン分光分析はこのラマンスペクトルから物質の結晶性や結合状態などの情報を得る手法である。

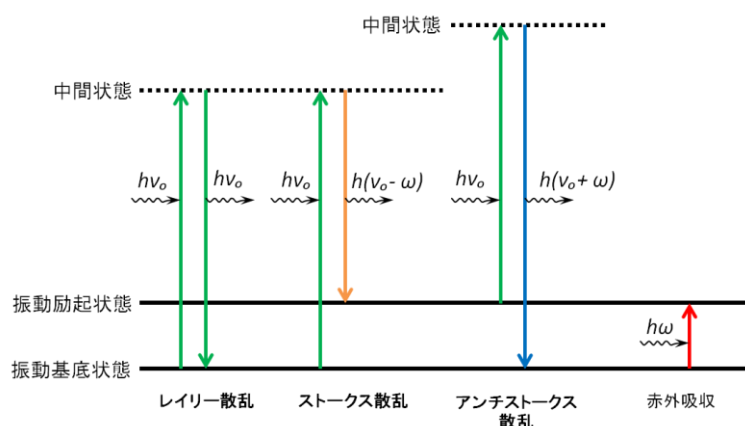


Fig. 1.3 Principle of Raman scattering

a-C:H 膜の一般的なラマンスペクトルが Fig. 1.4 である。横軸が入射光とラマン散乱光との波数の差を示すラマンシフト、縦軸がその強度である。a-C:H 膜のラマンスペクトルは図のように 2 つのピークに分離できる。1550  $\text{cm}^{-1}$  付近にみられるピークを G ピーク、1350  $\text{cm}^{-1}$  付近にみられるピークを D ピークと呼ぶ。G ピークは環状、鎖状すべての炭素原子間  $\text{sp}^2$  結合対の伸縮振動(ストレッチングモード)に由来し、D ピークは炭素原子による六員環の吸収振動(ブリージングモード)に由来する。 $\text{sp}^3$  結合のスペクトルも存在するが  $\text{sp}^2$  結合のスペクトルの強度の 230 分の 1 から 50 分の 1 ほどの強度しかなく、 $\text{sp}^2$  結合によるスペクトルが支配的である。

本研究では得られたラマンスペクトルのベースライン補正をして、バックグラウンド成分を除いた後、G ピークと D ピークの 2 つのガウス分布カーブによりピークフィットを行った。これらによって得られるラマンスペクトルについては 1.3.2 で説明する。

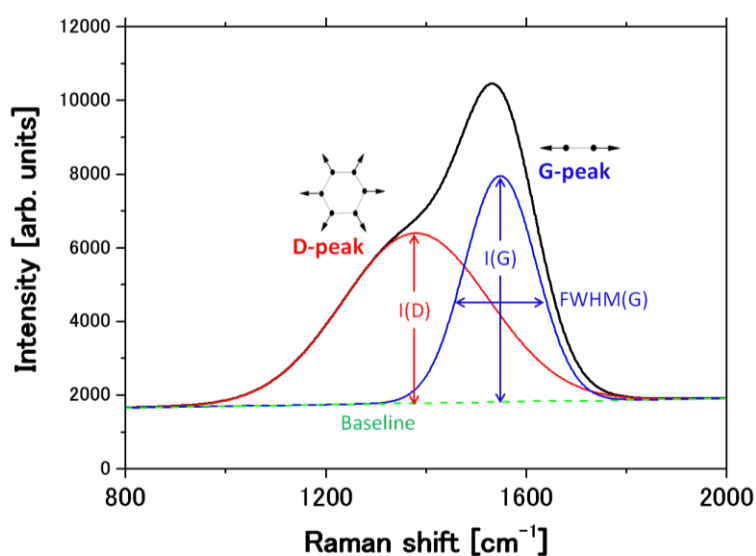


Fig. 1.4 Typical Raman spectrum of a-C:H film.

### 1.3.2 ラマンパラメータと a-C:H 膜の構造の関係

a-C:H 膜を評価するうえで有用なラマンスペクトルから得た情報をラマンパラメータという。ラマンパラメータとして G ピーク位置, G ピークの半値幅 (Full Width at Half Maximum of G peak, FWHM(G)), G ピークと D ピークの強度比 I(G)/I(D)比, バックグラウンド成分として N/S 比がある。また, レーザー波長を変えることによっても, a-C:H 膜の結晶構造に関する情報が得られ, その一つに G ピーク分散がある。Table 1.4 のように膜の内部構造とラマンパラメータに相関があることが示されている。

**Table 1.4 The relation between Raman parameter and the structural property of a-C:H film.**

G ピーク位置	グラファイト結晶度
G ピーク半値幅 FWHM(G)	非晶質度
ピークの強度比 I(D)/I(G)比	欠陥に伴う六員環の割合
バックグラウンド成分 N/S 比	水素含有量
G ピーク分散 DISP(G)	$sp^3(C-H + C-C) / sp^2(C=C)$

#### ● G ピーク位置

ラマンスペクトルのピーク位置はラマンシフトの大きさを表す。ラマンシフトとはラマン散乱光と入射光の波数の差である。ピーク位置が高波数側に移ると, ラマン散乱光と入射光の振動数の差が大きくなる。 $sp^2$  結合が短いほどラマン散乱光が高波数側にシフトするので, ピーク位置が高波数側に位置する a-C:H 膜はグラファイト結晶化が進んでいるといえることができる。a-C:H 膜の評価では振動モードの単純な G ピーク位置を用いることが多い。

Fig. 1.5 に, a-C:H 膜の  $sp^3$  結合割合と G ピーク位置との相関を, Fig. 1.6 に膜中の水素含有量と G ピーク位置との相関を示す。純粋なグラファイトや微結晶グラファイトの G ピーク位置は  $1580\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  程度であり, 膜中の水素含有量と  $sp^3$  結合の割合が増加するとともに G ピーク位置が小さくなっていくことが分かる。これは, 水素原子や  $sp^3$  結合が増加するとともにグラファイトに比べて結合距離や結合角が無秩序となり, フォノンモードが緩和されるためである。なお, 水素原子が結合した炭素原子は  $sp^3$  軌道をとるため, a-C:H においては水素含有量の増加とともに  $sp^3$  結合の割合も増加する結果となる。これらのことから, G ピーク位置は膜のグラファイト結晶化度をしめすパラメータとして用いることができる。

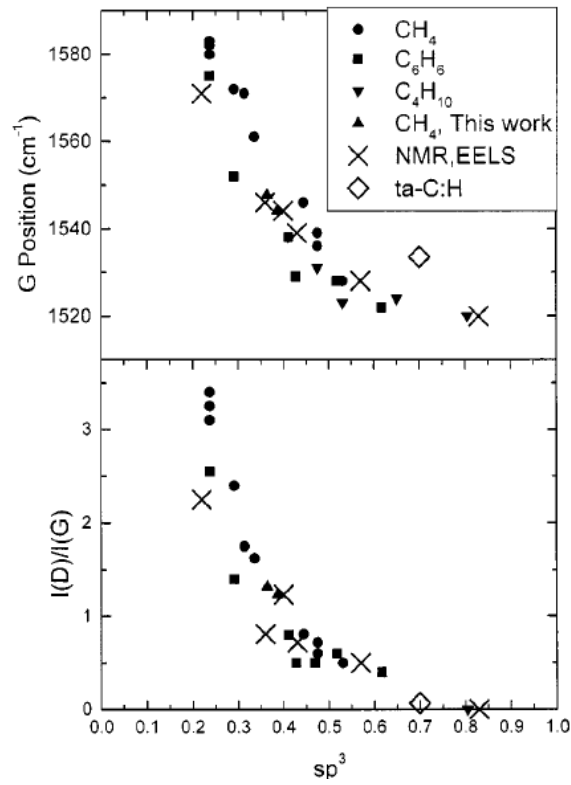


Fig. 1.5 G-position and I(D)/I(G) ratio vs  $sp^3$  fraction for as-deposited a-C:H films<sup>[18]</sup>.

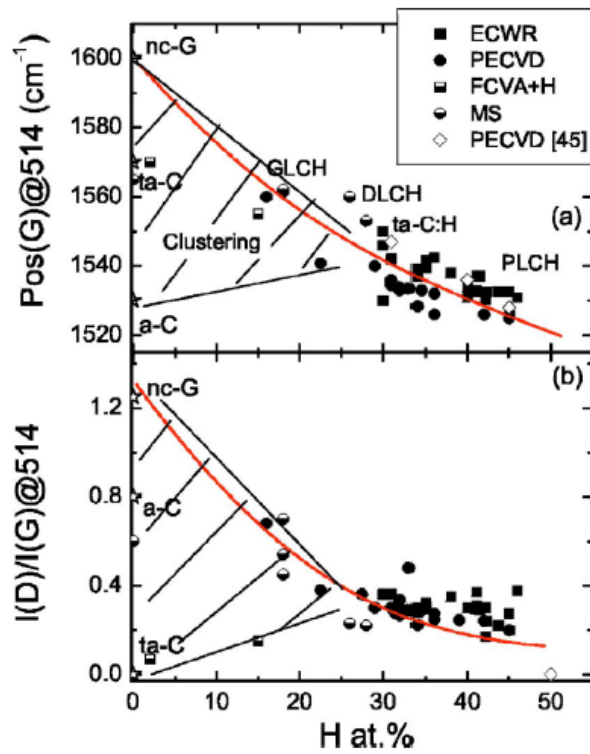


Fig. 1.6 (a) Pos(G)@514.5 and (b) I(D)/I(G)@514.5 nm as a function of H content<sup>[16]</sup>.

● G ピーク半値幅 FWHM(G)

G ピーク半値幅は格子振動数のばらつきを表す。格子振動数のばらつきが大きいほど、 $sp^2$  結合の結合距離や結合角度が無秩序になり、よりアモルファスな構造になる。

Fig. 1.7 は様々な炭素材料のラマンスペクトル図である。グラファイトやダイヤモンド、微結晶グラファイトのような結晶質の材料では、鋭いピークが観測できる。結晶質の材料では、ある特定の振動モードのみがスペクトルに反映され、振動数のばらつきが少ないためである。一方 a-C や a-C:H は、よりアモルファスな構造をもつため、振動数にばらつきが生じてピークはブロードとなる。つまりピークの半値幅は非晶質度の指標として用いることができる。

また、先行研究により、G ピーク半値幅と機械的特性との相関があることが示されている。Fig. 1.8 は G ピーク半値幅に対してのヤング率と密度の関係、Fig. 1.9 は G ピーク半値幅に対しての硬さと密度の関係である。G ピーク半値幅と、ヤング率、硬さ、密度などの機械的特性が正の相関を持つことが読み取れる。

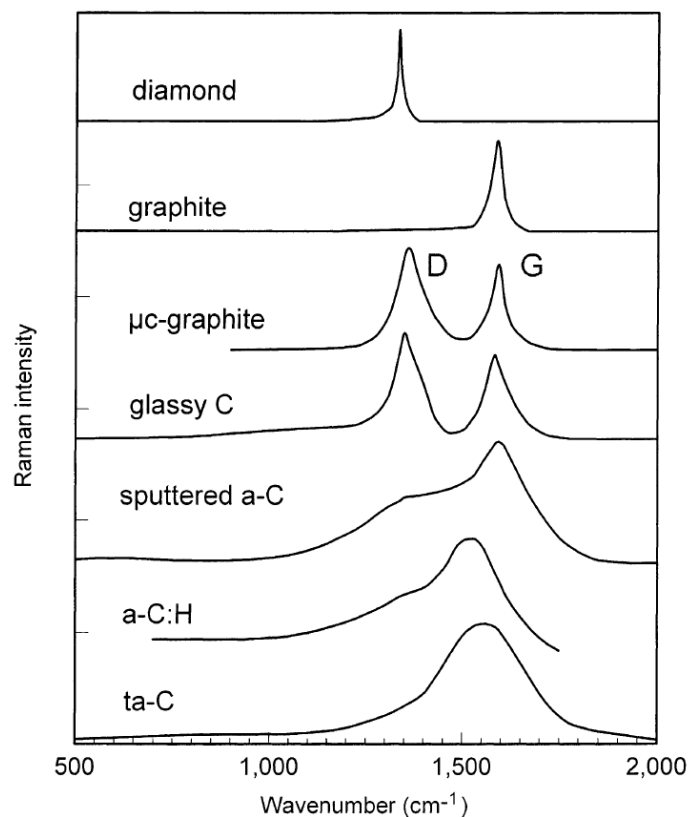


Fig. 1.7 Comparison of typical Raman spectra of carbons<sup>[1]</sup>.

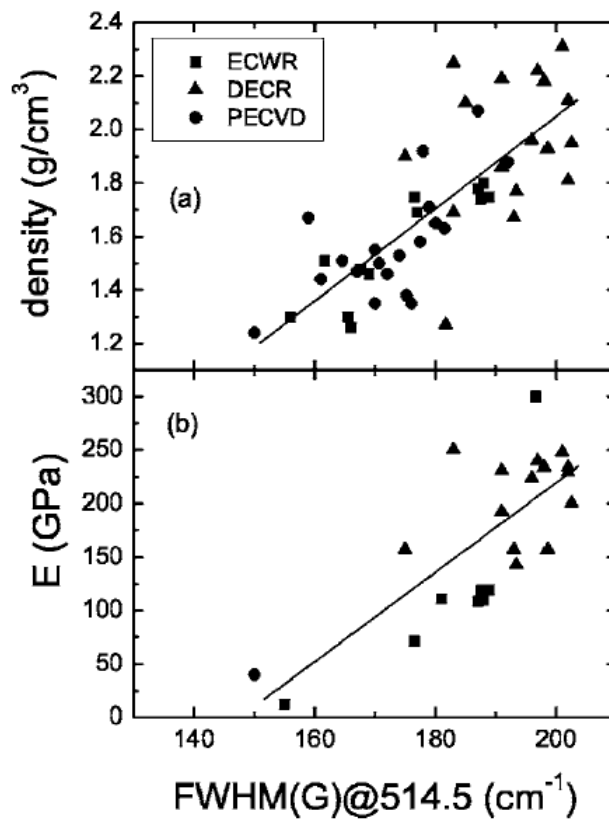


Fig. 1.8 (a) Density and (b) Young's modulus as a function of  $\text{FWHM(G)}^{[16]}$ .

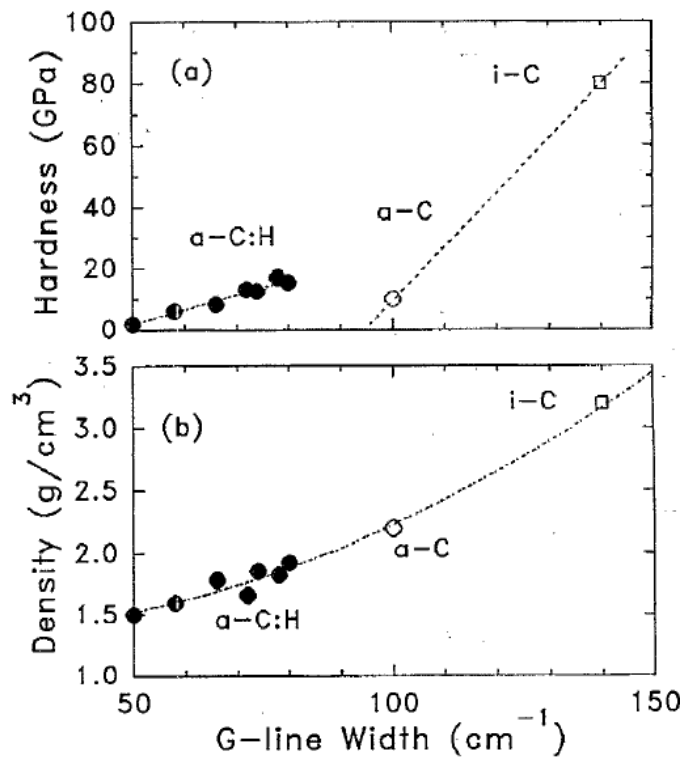


Fig. 1.9 (a) Hardness of a-C:H, a-C, and i-C films as a function of G line width<sup>[19]</sup>.

● ピークの強度比 I(D)/I(G)比

I(D)/I(G)比は全  $sp^2$  結合のうち、六員環収縮をするものの割合である。六員環収縮はクラスターの縁にある六員環にのみおこる。Fig. 1.10 は I(D)/I(G)比とクラスターサイズ  $L_a$  の関係図である。クラスターサイズが 2 nm を境に大きく変化していることがわかる。2 nm 以上ではクラスターサイズが増加するにつれて、クラスターの縁にある六員環の割合が全体の  $sp^2$  結合の割合に比べて減る。一方、2 nm 以下ではクラスターサイズが小さくなるにつれ、六員環の割合が減り、鎖状の炭素が増加する。A-C:H 膜のクラスターサイズは 2 nm 以下であるので、I(D)/I(G)比の増加は六員環構造の増加を表す。

Fig. 1.5, Fig. 1.6 はそれぞれ非晶質炭素膜の  $sp^3$  結合、水素含有量の割合に対する I(D)/I(G)比の変化を示している。 $sp^3$  結合や水素含有量が増えるほど、六員環構造が減るため、I(D)/I(G)比が減少している。

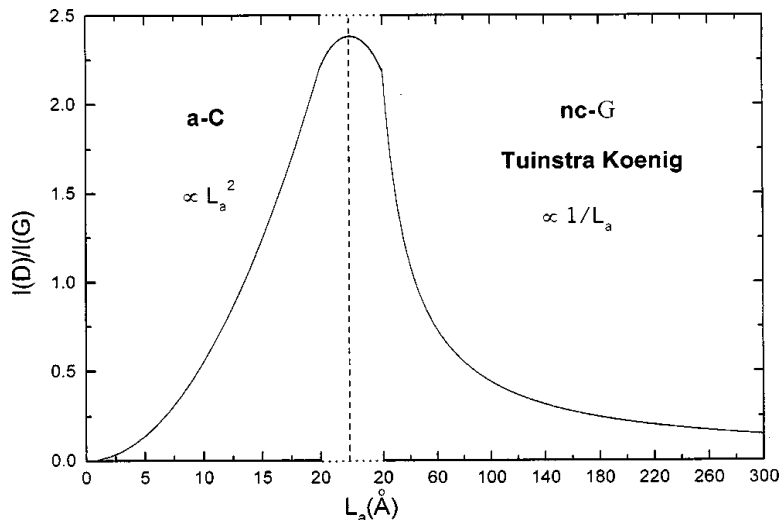


Fig. 1.10 Variation of the I(D)/I(G) ratio with  $L_a$ <sup>[18]</sup>.

● バックグラウンド成分 N/S 比

a-C:H 膜のラマンスペクトルには水素による蛍光成分が現れる。G-peak 位置での蛍光成分の強度を N とし、G-peak 位置のラマン散乱強度から N を除いた強度を S として両者の比 N/S をとることで、a-C:H 膜の水素含有量を表す指標として用いられる<sup>[20-23]</sup>。Fig. 1.11(a)に S と N の概要図、Fig. 1.11(b)に水素含有量と N/S 比の相関を示す。水素含有量と N/S 比に正の相関が見られる。

水素含有量と N/S 比は相関があるが、これは同じ成膜手法および成膜ガスを用いる必要がある<sup>[13]</sup>。というのは N/S 比は光学バンドギャップに起因するからである<sup>[24]</sup>。水素は結合手が一本しかなく、 $sp^2$  クラスターや  $sp^2$  ネットワークを終端化するため、光学バンドギャップが増加し蛍光成分が大きくなる。このため、水素含有量のみならず欠陥構造が大きい a-C:H 膜は蛍光成分が大きい<sup>[25]</sup>。



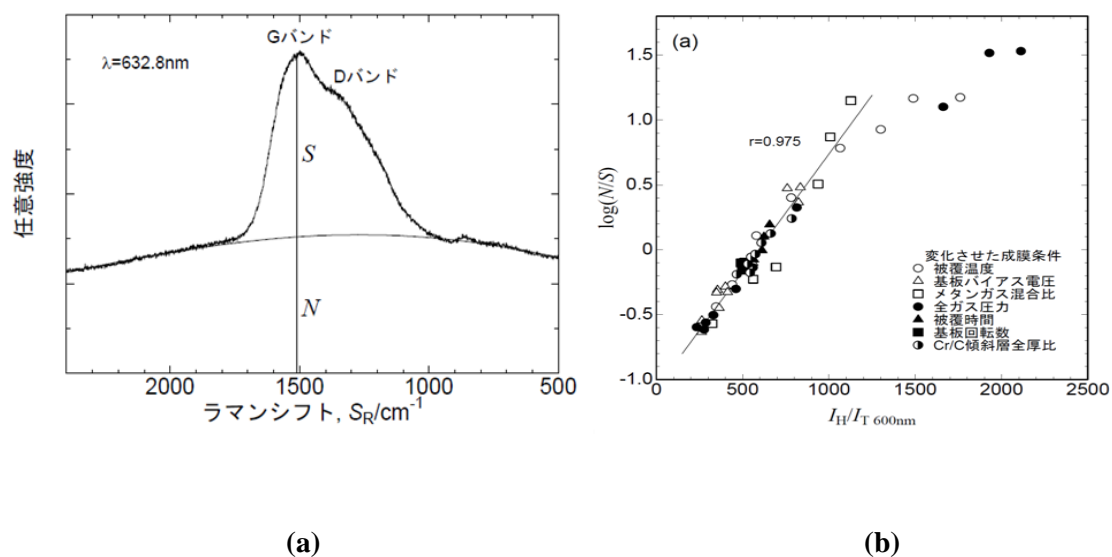


Fig. 1.11 (a) Outline drawing of S and N, (b) Relationships between index values of  $\log(N/S)$  by Raman spectroscopy and qualitative hydrogen concentration by GDS<sup>[21]</sup>

### ● G ピーク分散 DISP(G)

ラマン分光分析はレーザー波長の違いによってこれまで述べてきたラマンパラメータの値が変化することが知られている<sup>[26]</sup>。特に、二つの波長における G ピーク位置のずれは G ピーク分散と呼ばれている。Ferrari によると、G ピーク分散は G ピーク半値幅と同様に無秩序に起因するものであるが、G ピーク半値幅は  $sp^2$  の結合距離や結合角の違いに起因 (structural disorder) しているのに対して、G ピーク分散は  $sp^2$  クラスターの大きさや形に起因 (topological disorder) すると説明している<sup>[16]</sup>。波長の異なるレーザーを用いて非晶質炭素膜を調べた結果を Fig. 1.12 に示す。図のようにレーザー波長に対して直線的に G ピーク位置が変化しており、この直線の傾きが G ピーク分散である。グラファイトクラスターの平面を形成している nc-G (nanocrystalline graphite) や HOPG (Highly oriented pyrolytic graphite) は傾きがないのに対し、a-C:H 膜や ta-C、ta-C:H 膜はグラファイトクラスターが小さいため、傾きが大きい。Fig. 1.13 は横軸は  $sp^2$  結合 (C=C) に対する  $sp^3$  結合 (C-C + C-H) の割合、縦軸が G ピーク分散を示した図である。 $sp^3$  結合が増加するにつれ、グラファイトクラスターが小さくなるため、G ピーク分散が大きくなっていることが分かる。

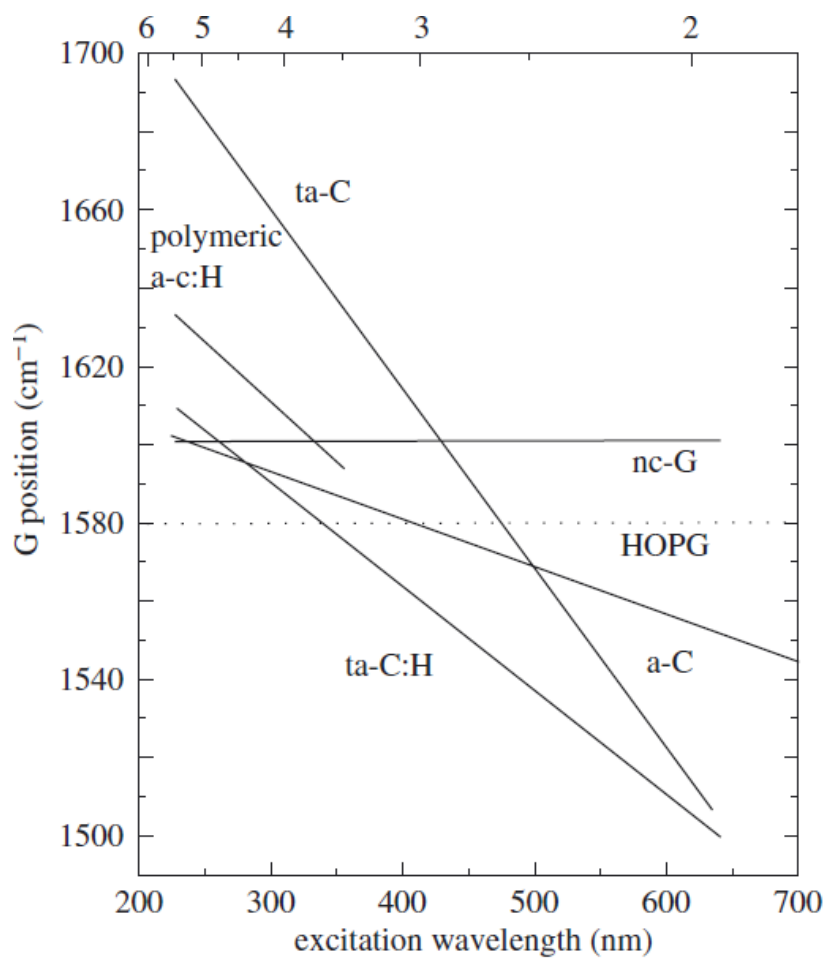


Fig. 1.12 Dispersion of G peak position with excitation wavelength and excitation energy<sup>[27]</sup>.

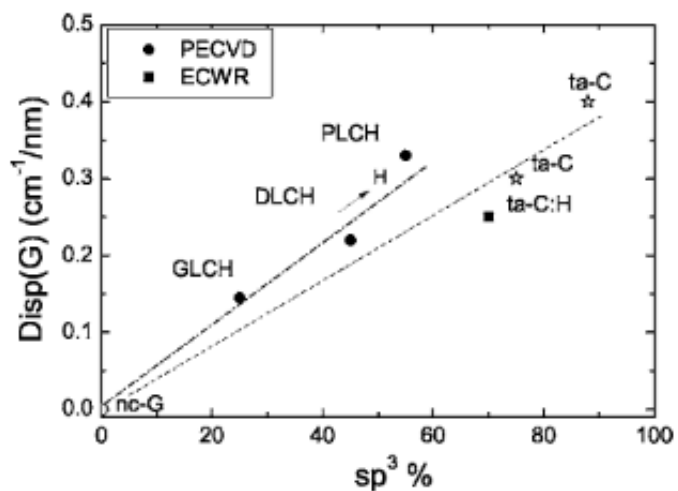


Fig. 1.13 Correlation between  $\text{Disp}(G)$  and total C-C + C-H  $\text{sp}^3$  content in hydrogenated carbon films<sup>[16]</sup>.

### 1.3.3 分光エリプソメトリー

ラマン分光分析と同様 a-C:H 膜の内部構造を調べる手法としてエリプソメーターがある。エリプソメータは光の特性を用いるという点でラマン分光分析と同様に非破壊的、非接触かつ簡易に調べられる手法である。また、ラマン分光分析と比べ表面に敏感である（測定深さ：数Åから数 $\mu\text{m}$ ）。また、表面粗さが測定波長（632.8 nm）の10分の1倍以下でないとき、散乱が大きくなり、測定不能になるため、表面粗さが大きい材質には適さない。

エリプソメトリーは直線変更の光を試料に入射させ、試料から反射した光の偏光状態（ $\phi$ ：P 偏光方向と S 偏光方向の複素反射率の比の幅， $\Delta$ ：その位相差）を調べることにより、薄膜の屈折率  $n$  や消衰係数  $k$  などの光学定数や膜厚  $d$  を測定する手法である。測定によって得られる情報が  $\Delta$  と  $\phi$  の二つであるため、 $n, k, d$  のうち一つが既知である必要がある（例えば：光学定数  $n$  と  $k$  が知りたい場合は膜厚  $d$  が既知である必要がある）。

非晶質炭素膜の光学定数やそれと相関の大きいバンドギャップの相関を調べ、その内部構造を調べた先行研究は多い<sup>[28-36]</sup>。一般的に屈折率  $n$  が大きい膜は密度が高く、ダイヤモンドライクな構造を示す一方、消衰係数  $k$  が大きい膜は  $\text{sp}^2$  クラスタが大きいグラファイトライクな構造を示す。1.2 節で述べたが、近年、非晶質炭素膜の明確な分類方法について多く議論がなされているが、その分類方法の一つとして分光エリプソメトリーが提案されている<sup>[37, 38]</sup>。最近では第 29 回 ISO/TC 107 国際会議<sup>[39]</sup>において Fig. 1.14 の分類方法が提唱された。

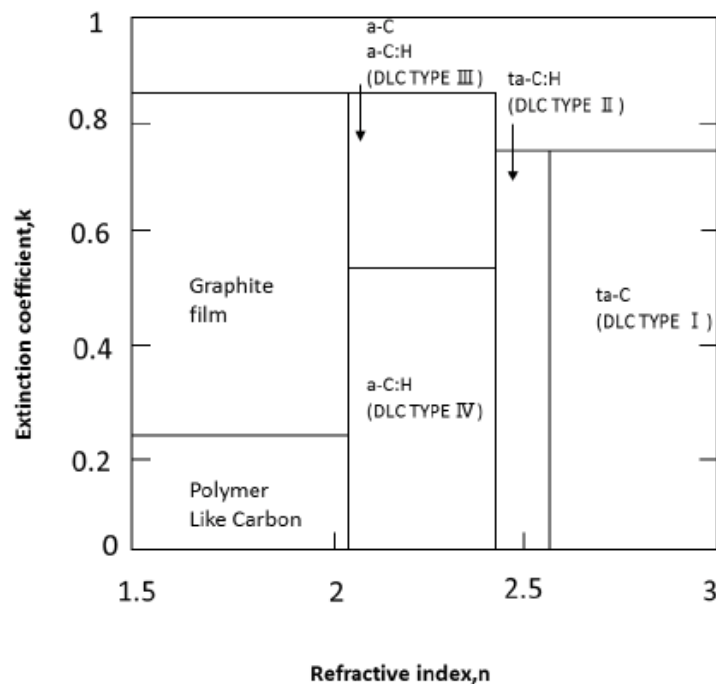


Fig. 1.14 Proposal of amorphous carbon films classification from their optical properties<sup>[39]</sup>.

## 1.4 a-C:H 膜の機械的特性

### 1.4.1 ナノインデンテーション法

a-C:H 膜は薄膜のため金属やセラミックなどのバルク材の硬さ試験機に用いられるロックウェルやビッカース硬さ試験などではなく超微小押し込み硬さ試験（ナノインデンテーション法）が使用される。mN,  $\mu\text{N}$  の微小荷重をかけ，その押し込み深さを精度よく測定することにより，1  $\mu\text{m}$  程度の膜厚の機械的特性を測定することができる。以下にその詳細な測定方法を記載する。

ナノインデンテーション試験法は薄膜や微小領域の硬さやヤング率を測定する装置である。試料にダイヤモンドの圧子を数十～数千  $\mu\text{N}$  の力で押し込み，そのときに得られる荷重-変位曲線から，硬さやヤング率を算出する。Fig. 1.15 は荷重-変位曲線の概念図である。荷重-変位曲線からの算出方法を以下に載せる。

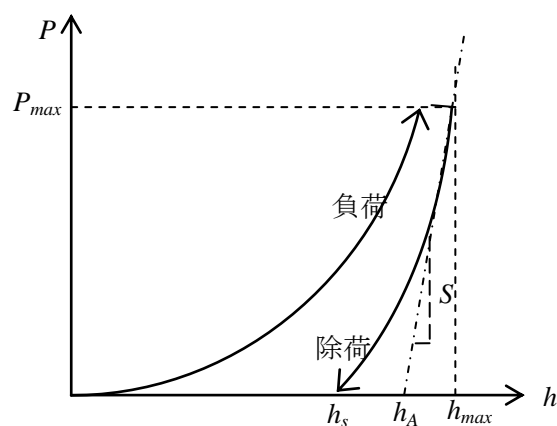


Fig. 1.15 Schematic diagram of load-displacement curve

Fig. 1.15 の除荷曲線の勾配  $S$  は複合ヤング率  $E^*$  と圧子の接触投影面積  $A$  を用いて以下のように表せる。

$$S = 2E^* \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (1.5)$$

$E^*$  は複合ヤング率と呼ばれ，試料のヤング率  $E_s$ ，ポアソン比  $\nu_s$ ，圧子のヤング率  $E_l$ ，ポアソン比  $\nu_l$  を用いて次式で算出される。

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_l^2}{E_l} \quad (1.6)$$

三角錐圧子の幾何形状より  $A$  は接触深さ  $h_A$  と次式で関連付けられる.

$$A(h_A) = 3\sqrt{3} \tan^2 65.03 h_A^2 \quad (1.7)$$

また  $h_A$  は最大押し込み深さ  $h_{max}$  と除荷曲線の勾配と変位軸との交点  $h_S$  とで以下のように書ける.

$$h_A = h_{max} - 0.75(h_{max} - h_S) \quad (1.8)$$

(1.7)と(1.8)を用いて決定した  $A$  と, 除荷曲線の勾配  $S$  を使って(1.5)から複合ヤング率  $E^*$  が算出される. 試料のヤング率は  $E^*$ を(1.6)に代入して算出する. 試料のヤング率を計算する際, ダイヤモンド圧子のヤング率, ポアソン比はそれぞれ 1000GPa, 0.1, a-C:H 膜のポアソン比は 0.3 で算出する.

また, インデンテーション硬さ  $H_{it}$  は最大荷重時の圧子の平均接触面圧と定義できるので,

$$H_{it} = \frac{P_{max}}{A(h_A)} \quad (1.9)$$

と書ける.  $P_{max}$  は最大荷重である.

以後, 記述する硬さはすべてインデンテーション硬さを示す.

#### 1.4.2 非晶質炭素膜の機械的特性

Table 1.5 に非晶質硬質炭素膜の機械的特性を示す. 非晶質炭素膜の硬さは数 GPa から 30 GPa までであり, ダイヤモンド (70 - 150 GPa<sup>[40]</sup>) と比べると低い, 多くの鉄材料 (数 GPa) と比べるととても硬いことが分かる. 非晶質炭素膜のヤング率は数 60 GPa から数 210 GPa までと様々であり, ダイヤモンドは 1000 GPa<sup>[40]</sup>, 鉄は 200 GPa 程度といわれている. このように硬さやヤング率が幅広い原因は非晶質炭素膜がアモルファスな構造であり, 成膜方法や成膜条件によって様々な内部構造を有するからである. 例えば, a-C:H 膜の水素含有量が増加すると, 硬さとヤング率がともに減少する<sup>[41]</sup> 一方, C-C 間  $sp^3$  結合比率の割合を増加させると, 硬さとヤング率がともに増加する<sup>[42]</sup>.

**Table 1.5 Hardness, Young's modulus, and H/E ratio of different families of DLC films<sup>[43]</sup>.**

	a-C	a-C:H	ta-C	ta-C:H
Hardness(GPa)	12-18	7-30	28-65	28-60
Elastic modulus(GPa)	160-190	60-210	210-650	175-290
H/E ratio	0.08-0.1	0.1-0.16	0.1-0.2	0.16-0.21

## 1.5 a-C:H 膜の摩擦特性

### 1.5.1 一般的な非晶質炭素膜の摩擦特性とその問題点

非晶質硬質炭素膜は低摩擦で耐摩耗性があるといわれているが、摩擦特性は非晶質炭素膜の内部構造、摩擦環境、摩擦条件、摩擦相手材などによって変化する。Fig. 1.16 は実際に過去の先行研究で得られた非晶質炭素膜の摩擦係数のデータである。摩擦係数が最小では 0.0001 の極低摩擦を示す条件もあれば摩擦係数が 400 – 1000 と超高摩擦を示す条件もあり、非晶質炭素膜は適材適所に用いる必要があることが分かる。

特に、本研究では大気環境における a-C:H 膜の摩擦特性を調べることにより、a-C:H 膜の更なる実用化を目指すことを目標としているが、Fig. 1.16 を見ると大気における摩擦係数は 0.02 – 0.5 と 25 倍もの差があり、実用化を困難にしている。これは 1.3 節や 1.4 節で述べてきたように a-C:H 膜の内部構造や機械的特性が a-C:H 膜の成膜手法や成膜方法によって多種多様であり、a-C:H 膜の中でも摩擦特性が大きく変化してしまうためだと推察できる。

	Diamond coatings	Hydrogen free DLC	Hydrogenated DLC	Modified/doped DLC	References used
Structure	CVD diamond	a-C ta-C	a-C:H ta-C:H	a-C:Me a-C:H:Me a-C:H:x Me=W,Ti.... x=Si,O,N, F,B...	[3,4,11,20,31,33,34, 37,42,45,48,51, 60,64,68,98,107, 118,119,122, 128,131,136,150]
Atomic structure	sp <sup>3</sup>	sp <sup>2</sup> & sp <sup>3</sup>	sp <sup>2</sup> & sp <sup>3</sup>	sp <sup>2</sup> & sp <sup>3</sup>	
Hydrogen content	-	> 1%	10–50 %		
μ in vacuum	0.02–1	0.3–0.8	0.007–0.05	0.03	
μ in dry N <sub>2</sub>	0.03	0.6–0.7	0.001–0.15	0.007	
μ in dry air	0.08–0.1	0.6	0.025–0.22	0.03	
5–15 % RH					
μ in humid air	0.05–0.15	0.05–0.23	0.02–0.5	0.03–0.4	
15–95 %					
μ in water	0.002–0.08	0.07–0.1	0.01–0.7	0.06	
μ in oil		0.03	0.1	0.1	
K in vacuum	1–1000	60–400	0.0001		
K in dry N <sub>2</sub>	0.1–0.2	0.1–0.7	0.00001–0.1		
K in dry air	1–5	0.3	0.01–0.4		
5–15 % RH					
K in humid air	0.04–0.06	0.0001–400	0.01–1	0.1–1	
15–95 %					
K in water	0.0001–1	–	0.002–0.2	0.15	
K in oil		–	–	(0.1)	

K refers to wear rate [ $\times 10^{-6} \text{mm}^3(\text{Nm})^{-1}$ ]

Fig. 1.16 Friction coefficients values and wear rates from the literature for diamond, diamond-like carbon and doped DLC coatings<sup>[44]</sup>.

### 1.5.2 a-C:H 膜の低摩擦性

a-C:H 膜の摩擦特性を調べた先行研究は多い。その中でも特に、a-C:H 膜が低摩擦性を示すといわれる二つの定説をこの節で述べる。

#### ● 移着膜の形成

a-C:H 膜は優れた摩擦特性を示すが、その主な理由として移着膜を形成する点にあることが知られている。移着膜とは摩擦時に a-C:H 膜の一部が摩耗によって剥がれ相手材に付着したものである。SUJ2 ボールを相手材として a-C:H 膜に対して摩擦試験を行った後のボール材の画像を Fig. 1.17 に示す。中心が摩擦時の接触部と考えられ、茶色い円状の炭素膜が移着膜である。その外部にある円環の黒い粉は移着膜の一部が摩擦により剥がれ摩擦部から外れた摩耗粉（デブリ）である。移着膜の組成は元の a-C:H 膜の組成と異なっていることが分かっており、具体的には、 $sp^2$  結合が元の a-C:H 膜より多い<sup>[45]</sup>。つまり、移着膜は元の a-C:H 膜より柔らかいグラファイト化された移着膜である。

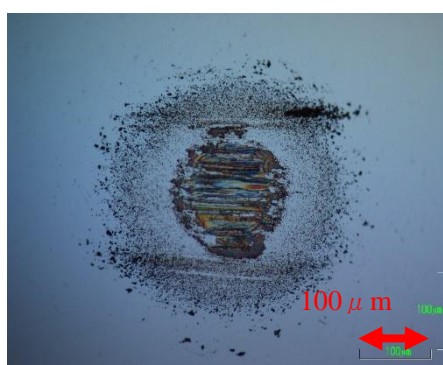


Fig. 1.17 Optical microscope of SUJ2 ball after sliding with a-C:H film.

移着膜が a-C:H 膜の低摩擦性に寄与する理由は以下のように物理的に説明できる。一般的に摩擦係数は以下の式で表すことができる。

$$\mu = \frac{F}{W} = \frac{A_r \tau}{W} = \frac{\tau}{P} \quad (1.8)$$

F:摩擦力 W:荷重 P:接触圧力  $\tau$ :せん断強度  $A_r$ :真実接触面積

一般的に表面は粗さを持っているため、二つの表面を接触させた場合、実際に接触している面積（真実接触面積）は見かけの接触面積に比べて極めて小さいといわれている。この真実接触面積の垂直抗力によって摩擦時の荷重を分担するため、わずかな面積に荷重が集中しており、真実接触面積においては塑性変形が主体的であるといわれている。

式(1.8)について荷重は一定で考える。そうすると、摩擦係数は、真実接触面積と摩擦面のせん断強度の積によってあらわされる。物理的な考え方では、真実接触面積は硬度の低い

## 第1章 序論

---

ほうの硬さによって左右される．というのは柔らかい部材のほうが先に降伏し，その塑性流動圧力（降伏圧力）で荷重を分担するからである．つまり，真実接触面積は柔らかい部材の硬さに影響される．せん断強度については，化学的な影響も大きいので，容易な話ではない．ここでは簡単に物理的な影響のみを考えると，せん断強度は摩擦部表面の硬さに影響される．これらを考慮し，式(1.8)を用いて以下の三つの例で摩擦係数の変化を考える．

### ① 2つの硬い材質面間の摩擦

硬い材質同士だと真実接触面積  $A_r$  は減少するが，せん断強度は増加してしまうため，結果として摩擦係数は減少しない．

### ② 2つの材質のうち，少なくとも1つが柔らかい材質での面間の摩擦

せん断力は減少するが，真実接触面積が増大してしまい，結果として摩擦係数は減少しない．

### ③ 2つの硬い材質間を薄くて柔らかい材質で分けた時の面間での摩擦

硬い材質同士のため，真実接触面積は小さい．また，摩擦面は柔らかい材質と硬い材質同士で摩擦しているため，せん断力も減少する．結果として摩擦係数は減少する．

1.4 節で述べたように a-C:H 膜は他の材料に比べて高硬度である．そのため，a-C:H 膜同士の摩擦実験では，摩擦試験の初期段階では①の状態の摩擦となり比較的摩擦係数が高い値を示すが，摩擦力によって剥がれた a-C:H 膜の摩耗粉が柔らかい移着膜となって a-C:H 膜とピン材の摩擦面に形成される．これにより③の状態の摩擦になり摩擦係数が低くなると考えられる．しかし，これらの理論は物理的影響について述べており，実際には凝着力などの化学的因子が存在するため，一般的な摩擦はより複雑である

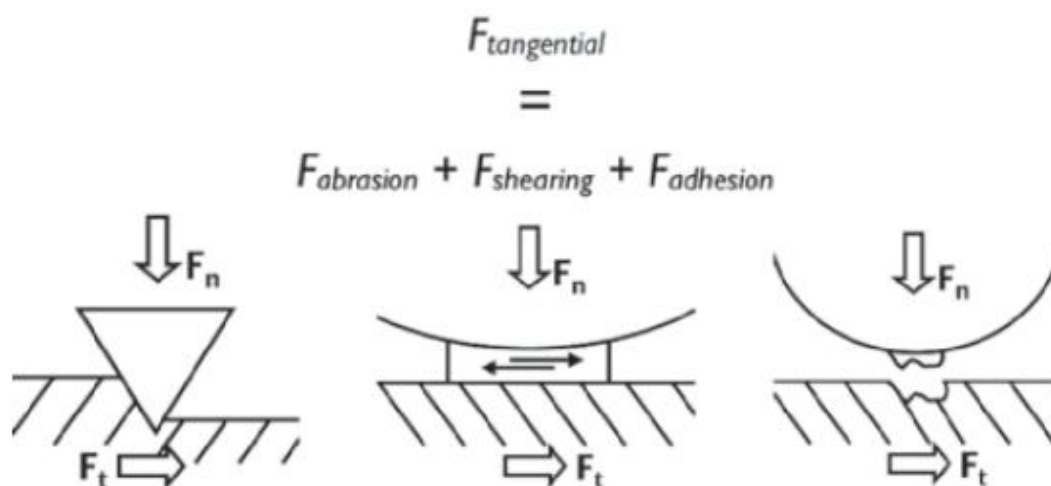
a-C:H 膜の摩耗粉によって形成された移着膜が柔らかいグラファイトライクな膜 (wear-induced graphitization) であることは多くの先行研究で知られており<sup>[47-51]</sup>，その原因として摩擦熱が提唱されている．アニールによって a-C:H 膜中に含まれる  $sp^3$  結合は 500-600°C においてはより安定な  $sp^2$  結合に変化する．実際の摩擦面においては真実接触面積が小さいことを考慮すると，その接触部分の熱容量はとて小さく，またせん断力も見かけ以上に集中しているため，一時的に温度が急上昇する． $\mu s$  単位で 1000 K 程度の温度の昇降（閃光温度）を引き起こすという報告もあり<sup>[52]</sup>，これは a-C:H 膜の摩耗粉の構造をグラファイト化するのに十分な温度であると考えられている．



### ● 未結合手の終端化

a-C:H 膜は非活性環境下で摩擦係数が低いことが知られている。Fig. 1.16 の摩擦係数からもわかるように、a-C:H 膜の摩擦係数は真空環境下や窒素環境下において 0.01 を下回る。この現象は超潤滑と呼ばれており、a-C:H 膜に含まれている水素原子が大きな役割を果たしている。水素原子が果たす役割を説明する前にミクロな視点では摩擦係数はどう考えられているかについて簡潔に記載する。

先ほど、摩擦係数は物理的には式(1.8)であらわされると説明したが、現実にはミクロな摩擦面で複雑な現象が起きている。先行研究によると、摩擦面には以下の3つの主要な力がかかっているといわれている。Fig. 1.18 にその3つの力を示す。



**Fig. 1.18 Schematic of the three main fundamental contributions to friction (or tangential) force  $F_t$  with a normal force  $F_n$ <sup>[43]</sup>.**

#### 1. 掘り起こし摩擦(Abrasion)

硬い方の表面に突起や凸凹があるとき、または、摩擦面間に硬い異物があるとき、柔らかい方の物質の摩擦面を削ろうとする力である。Fig. 1.18 の左図である。両物質の硬さの差が大きい、または、硬い物質の表面が荒いほど、その力も大きくなる。

#### 2. せん断力(Shearing)

2つの硬い材質の間に可塑性や粘着性のある物体が入り込んでいる際に、その物体にかかるせん断力である。Fig. 1.18 の中央の図である。入り込んだ物体の膜厚が大きい、または、せん断長さが短いほど、その力も大きくなる。

#### 3. 凝着力(Adhesion)

二つの材質間には化学的な力(ファンデルワールス力、毛管力など)によってひきつける力が働いている。これらを引きはがそうとする力が凝着力である。これは、材質面間に生じる化学的な力が大きいほど、その力も大きくなる。

## 第1章 序論

---

a-C:H 膜の移着膜は非常に薄いため、移着膜内のせん断力は a-C:H 膜においては小さいと考えられる。また、成膜条件や成膜方法にもよるが、a-C:H 膜の表面は平滑であり掘り起こし項の影響も小さい。そのため a-C:H 膜の摩擦係数に影響するのは凝着力が主体的であると考えられる。ほとんどの摩擦面には化学的に引き付ける力が働いており、摩擦する際にその化学的な力を引きはがす必要があり、それが摩擦力となる。逆に言えば、摩擦面に荷重を分担してくれる反発力が存在すれば、摩擦係数は減少する。つまり、摩擦面の化学的な引力をいかに小さく、反発力をいかに大きくするかが摩擦係数低減のカギとなる。

未結合の終端化はこの adhesion の力が小さくなるため、低摩擦性を示すと考えられている。A.Erdemir らによって多くの超潤滑の研究がなされており<sup>[53-59]</sup>、a-C:H 膜中の水素含有量と未結合手の終端化の影響について言及されている。超潤滑とは摩擦係数が  $10^{-3}$  オーダーになる現象である。真空中または非活性雰囲気中で非晶質炭素膜を摩擦すると、先ほど述べたように摩擦界面では真実接触部分において高い接触圧力がかかっており、摩擦面の凝着が起き、それを摩擦する際に摩擦界面の結合が切れて、未結合手ができる。この未結合手は摩擦界面において非常に活性であり、相手材と結合しようとし、大きな凝着力をもたらす。a-C:H 膜に含まれる水素原子はこの未結合手を瞬時に終端化する働きがあり、摩擦界面を安定化させる。結果、水素原子同士の摩擦状態になり、弱いファンデルワールス力が支配的となるため低摩擦になる。また、電気陰性度の違いから水素原子はプラスに帯電していると考えられるため、プラス電荷が向き合う状態となり、摩擦界面には電気的な反発力も働くと説明している (Fig. 1.19)。Fig. 1.20 は成膜時における成膜ガスの炭素水素比の違いを利用して水素含有量の異なる a-C:H 膜を作成し、真空中において摩擦係数を測った結果である。成膜ガスの炭素水素比(C/H)が小さいほど、a-C:H 膜中に含まれる水素原子が増え、より多くの未結合手を終端化することができるため、摩擦係数が低くなっている。このように、活性分子のない雰囲気下では、水素分子の存在が低摩擦に起因することを化学的な凝着力を用いて説明している。

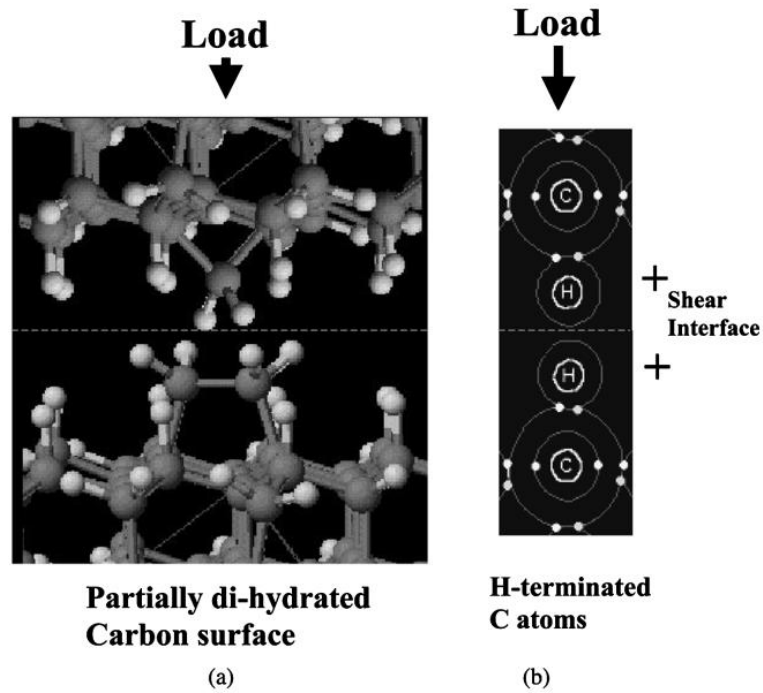


Fig. 1.19 Schematic illustration of sliding-contact interfaces of highly hydrogenated DLC films<sup>[57]</sup>.

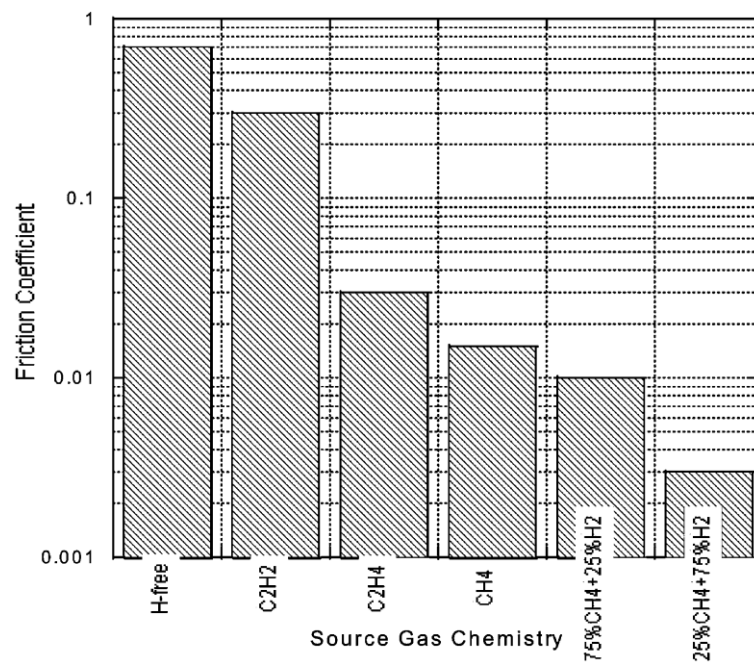


Fig. 1.20 Relationship between friction coefficients of DLC films and hydrogen-to-carbon ratios of various source gases from which the films were derived<sup>[55]</sup>.

### 1.5.3 摩擦特性の支配因子

摩擦特性は a-C:H 膜自身の内部構造のみならず、摩擦相手材、摩擦条件、摩擦環境など多くのパラメータによって変化する。それらのパラメータが摩擦特性に与える影響を本節で紹介する。

#### ● a-C:H 膜の内部構造

a-C:H 膜の内部構造が摩擦特性に与える影響としては、その機械的特性 ( $C-C_{sp^3}/C=C_{sp^2}$ ) および組成(水素含有量)が関与する。機械的特性に関しては、a-C:H 膜の硬さとヤング率に着目した摩擦摩耗特性に関する研究がなされている<sup>[61]</sup>。

表面粗さの形状因子や添加剤などの化学的因子の影響が小さい条件下で以下の関係を提示している。

$$\text{硬質皮膜の摩擦係数 } \mu \propto \text{硬度 } H / \text{ヤング率 } E \quad (1.9)$$

$$\text{硬質皮膜の摩耗量 } W \propto \text{ヤング率 } E / \text{硬度 } H \quad (1.10)$$

薄膜においても接触面の変形量は皮膜のヤング率に依存することが報告されている<sup>[62]</sup>。すなわち、低ヤング率の皮膜では皮膜の変形により摺動面の真実接触面積  $A_r$  が増大すると推定できる。また、硬度が大きくなることにより、せん断強度  $\tau$  が大きくなる。よって(硬度  $H$ /ヤング率  $E$ )の増加は(真実接触面積  $A_r \times$ せん断力  $\tau$ )の増加と言い換えられ、(1.9) 式より摩擦係数が増大すると考えられる。硬質皮膜の摩耗量(1.10)に影響するパラメータについては硬度のみではなくヤング率も上げている。一般的に硬質皮膜は硬いほど、相手材を傷つけやすくなるが、摩耗は小さくなる。一方、ヤング率が低い材料は、皮膜の変形により真実接触面積が増大するとともに接触面圧が減るため、非摩耗量低減に繋がると説明している。このように機械的特性は物理的な面で a-C:H 膜の摩擦特性に影響を与えるといわれている。しかし、これらの摩擦係数は摩擦環境や摩擦条件、摩擦相手材によって変化することに注意すべきである。

a-C:H 膜の組成(水素含有量)の影響に関しては、前節における未結合手を終端化する化学的な影響が最も大きい。非活性環境下においては終端化する原子が摩擦環境に存在しないため、a-C:H 膜の水素含有量の終端化の影響は顕著であるが、大気環境下においては摩擦環境に水分子や酸素原子が存在し、それらの分子も終端化に関与する。大気中における a-C:H 膜の水素含有量の影響について、先行研究で調べられているが、水素含有量が増加するとともに摩擦係数が増加するものもあれば、摩擦係数が減少する傾向を示す研究もある。このように、非活性環境下では水素含有量が高い a-C:H 膜ほど低い摩擦係数を示す傾向がみられるが、大気環境下では水素含有量が a-C:H 膜の摩擦特性にどのような影響を与えるのかは明確に知られていない。

### ● 摩擦条件の影響

摩擦条件においては荷重・速度が摩擦特性に影響を与える。というのはこれらのパラメータは移着膜の形成とそのグラファイト化に影響を与えると先行研究で示されている<sup>[66-69]</sup>。荷重・速度が大きいほど移着膜のグラファイト化が促進されるが、その原因は摩擦熱である。摩擦熱は以下の式で概算することができる<sup>[70]</sup>。

$$\Delta T = \frac{\mu P v}{4a(k_a + k_b)} \quad (1.11)$$

$\mu$  : 摩擦係数,  $P$  : 荷重,  $v$  : 速度

$a$  : 真実接触部分の半径,  $k_a, k_b$  : 熱伝導率

式(1.11)で示されるように摩擦熱は荷重・速度・摩擦係数に比例するといわれている。荷重・速度が増加するほど、閃光温度が上昇することで炭素間  $sp^3$  結合から  $sp^2$  結合に変化する際の障壁を越えやすくなり、グラファイト化が進む。1.5.2 節で述べたように摩擦面にグラファイト層が形成されることは低摩擦性を示す一つの要因であって、一般的に荷重・速度が増加するほど a-C:H 膜の摩擦係数が減少することが多い。

### ● 摩擦相手材の影響

a-C:H 膜の摩擦相手材として金属材料(特に鉄鋼)とセラミック材料( $SiC, Si_3N_4, Al_2O_3, ZrO_2$ )がよく用いられる<sup>[71-78]</sup>、Fig. 1.21 は a-C:H 膜に対して、様々な摩擦相手材を用いて摩擦実験した結果であるが、同じ a-C:H 膜を用いても、摩擦係数が 0.1 程の低摩擦を示すものもあれば、0.3 程度の高い摩擦係数を示す摩擦相手材がある。Liu らによると<sup>[72]</sup>、摩擦相手材の硬さや移着膜の形成のしやすさによって摩擦係数が大きく変化すると述べている。セラミックのような硬い摩擦相手材を用いると摩擦係数は低くなるが、柔らかい材料を用いても移着膜を形成しやすい相手材(アルミニウムなど)であれば摩擦係数は低いことを示した。銅や真鍮などの移着膜を形成しにくい柔らかい材料は摩擦係数が高い。

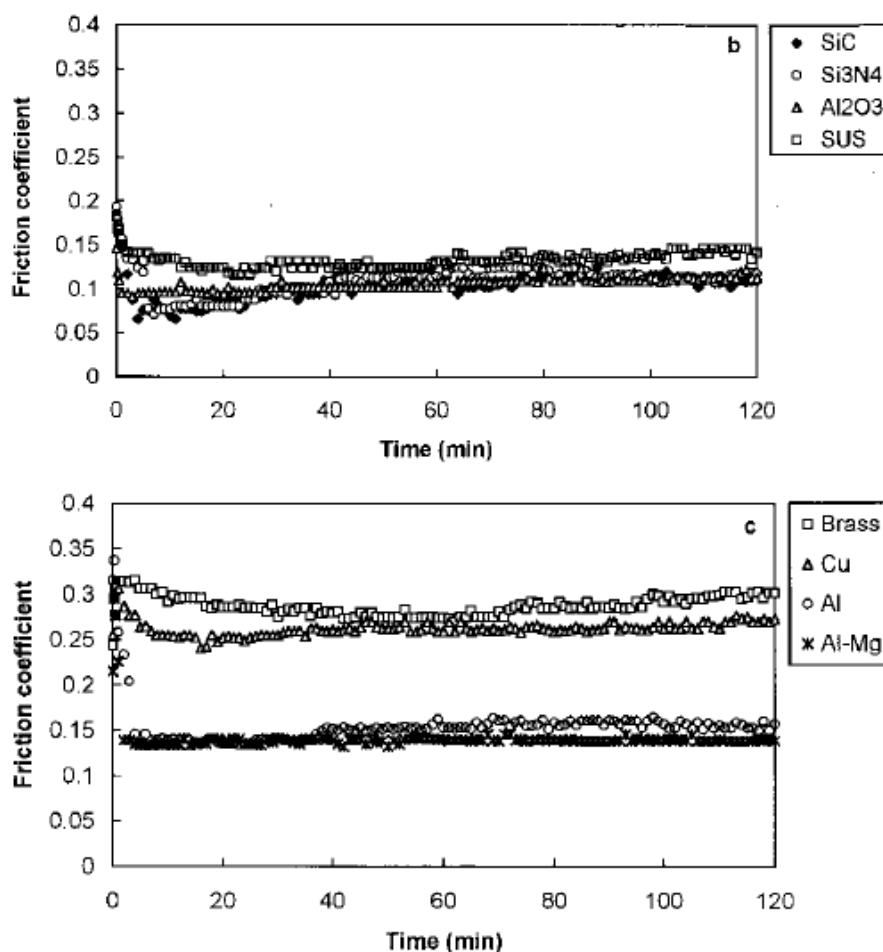


Fig. 1.21 The friction properties of DLC films in sliding against different mating materials<sup>[72]</sup>.

● 摩擦環境の影響（相対湿度の影響）

摩擦環境は摩擦特性の支配因子の中でも特に重要なパラメータである。Fig. 1.16 の表からも分かるように、a-C:H 膜の摩擦特性は真空中や窒素環境下では超潤滑と呼ばれる極低摩擦を示す一方、大気環境下においては摩擦係数が  $10^{-1}$  程度となりオーダーが異なる。また、大気環境下に限定しても摩擦係数は 25 倍程度の差があり、予想は難しいのが現状である。大気環境下において最も摩擦係数に影響を与えるのは相対湿度（Relative Humidity, 以下 RH）である。相対湿度の影響により、表面の水分子の吸着量および吸着される水分子の構造が異なることが知られている<sup>[79]</sup>。Fig. 1.22 は相対湿度の変化によって酸化シリコン上に吸着される水分子の量およびその水分子の構造の変化を表した模式図を示す。相対湿度が 0 - 30% RH では酸化シリコン上に 0~3 層の水分子が吸着し、その構造は氷に近い形の結合である一方、60% RH 以上では 5 層以上となり、その構造は液体状に近くなると説明している。摩擦現象は接触面の極表面に起こる化学反応およびそれによる凝着力などが大きく関わるため、a-C:H 膜上の水分子の存在、およびその水分子の構造は大きく摩擦特性に影響すると

考えられる。

また、相対湿度の変化による a-C:H 膜の摩擦係数の変化についても多くの研究がなされている<sup>[80-96]</sup>。Fig. 1.23 はチャンバー内の水分子の分圧による a-C:H 膜および ta-C 膜の摩擦係数の変化を表した図である。先述ではあるが (1.2 節)、ta-C 膜は水素を含まず C-C の sp<sup>3</sup> 結合が多い炭素系非晶質膜である。

水分子の分圧が 1 Pa 未満では a-C:H 膜と ta-C 膜の摩擦係数が大きく異なる。これは雰囲気の影響が大きいと説明されている。この実験では雰囲気を一度高真空にしてから、水分を摩擦環境に加えている。分圧が 1 Pa 以下では雰囲気に水分や酸素などの分子が殆ど無いといえる。その状態で摩擦すると、摩擦熱によって結合が切られた摩擦界面の炭素原子の結合手が大気中の分子では再結合することができなくなってしまう。ta-C 膜では摩擦によって発生した未結合手を持つ炭素原子 (dangling bond) は摩擦相手材と強い結合と分離を繰り返し摩擦係数が高くなる。一方、a-C:H 膜は膜中に多くの水素を含有しており、未結合の炭素原子はその水素と結合し終端化することで安定化すると考えられている。そのようにして、表面が水素で覆われることになった摩擦界面は水素同士の弱いファンデルワールス力が支配的となるため、摩擦係数が低くなる。

水分子の分圧が 100 Pa 以上では a-C:H 膜と ta-C 膜の摩擦係数は近い値となっている。これは水分による摩擦表面の酸化反応によるものだと説明している。Fig. 1.24 は大気中の水分子による a-C:H 膜の酸化機構の模式図である。ta-C 膜は水分子の分圧が増えることによって、未結合の炭素原子が水分子によって終端化および酸化され、摩擦係数が下がる。一方、a-C:H 膜は水素終端化されるはずの摩擦界面が雰囲気中の水分子によって置換及び酸化反応が起こる。結果的に酸素原子が水素原子と置き換わるため、摩擦界面ではより大きなファンデルワールス力および水素結合の力が働き、摩擦係数が上昇すると考えられている。また論文では水分子が増加するとメニスカス力や粘性抵抗も摩擦係数増加に寄与するといわれている。

相対湿度の影響が大きいことは先行研究の摩擦実験結果からも明らかである。しかし、大気中における a-C:H 膜の摩擦特性が相対湿度の増加に対して必ずしも増加するわけではなく、a-C:H 膜の内部構造にも影響される。Liu ら<sup>[90]</sup>によると a-C:H 膜の摩擦係数はある相対湿度で極大値をとり、それ以上の相対湿度においては摩擦係数が減少するという報告もある。このように大気環境下における a-C:H 膜の摩擦特性がその内部構造や相対湿度においてどう変化するか知られていないのが現状である。本研究では相対湿度と a-C:H 膜の内部構造が摩擦特性に与える影響として、水分子の吸着量の違いに着目した。摩擦時に大気中の水分子が起こす化学反応 (Fig. 1.24) は水分子吸着量によって変化することが想定されるうえ、水分子の吸着量の厚さによる水分子の構造の変化は a-C:H 膜の摩擦特性に影響を与えると推察できる。次節では水分子の吸着量の測定手法について述べる。

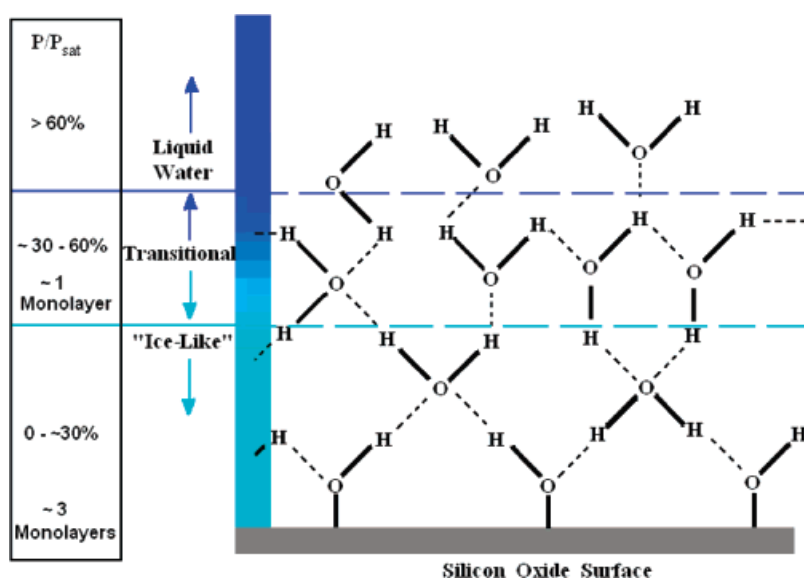


Fig. 1.22 Schematic illustrating the structural evolution of water molecules as the adsorbed layer thickness increases with RH. The icelike structure grows up to 3 molecular layers thick as trelative humidity increases from 0 to 30%. In the relative humidity range from 30 to 60%, the icelike structure continues to grow while liquid structure begins to form. In this transitional RH region, approximately one molecular layer grows. Further increase in the relative humidity above 60% causes water to adsorb in the liquid configuration<sup>[79]</sup>.

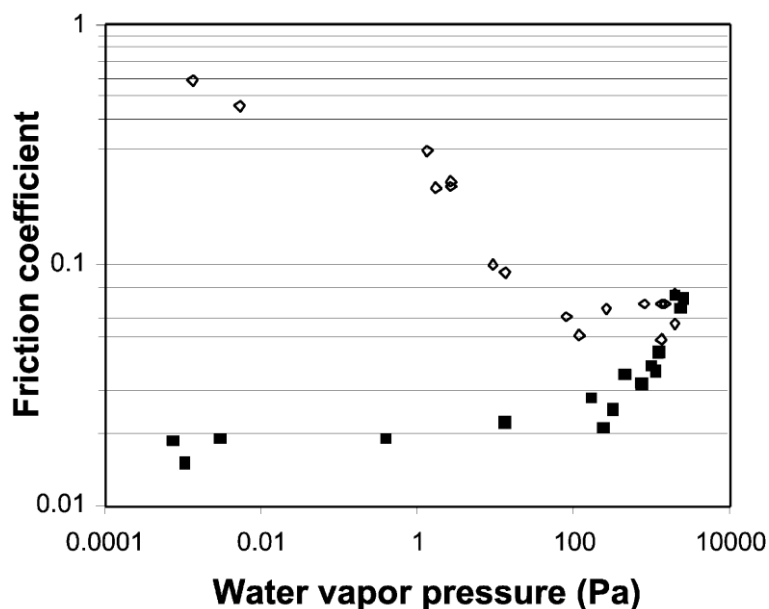


Fig. 1.23 Summary of frictional behavior of ta-C(◇) and HCF (■) as a function of water vapor pressure<sup>[83]</sup>.



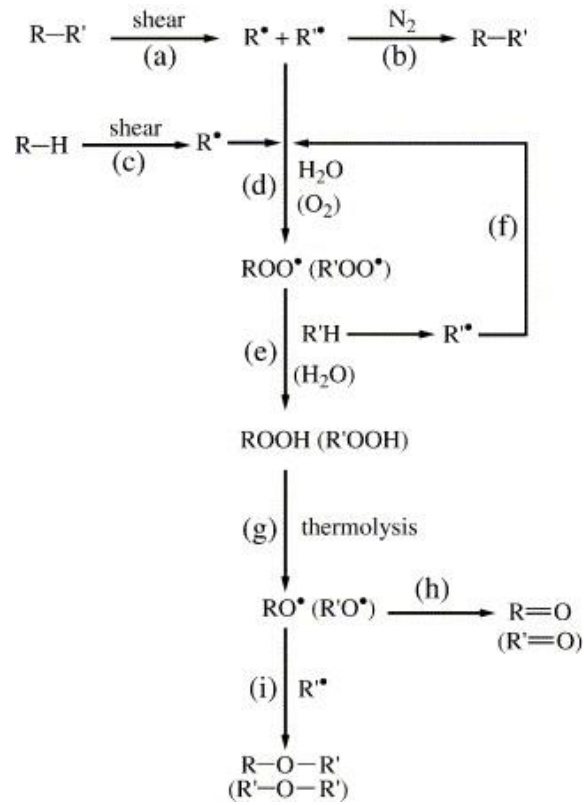


Fig. 1.24 Schematic diagram of the oxidation process of the hydrogenated DLC film during the friction testing<sup>[87]</sup>.

## 1.6 a-C:H 膜の水分子吸着量

### 1.6.1 水晶振動式膜厚計 (Quartz Crystal Microbalance: QCM)

水分子吸着特性を調べる手法として水分子吸着による重さ変化をとらえる水晶振動式膜厚計 (QCM) とレーザーによって光学特性の違いから水分子の膜厚を測定する分光エリプソメトリーがある。分光エリプソメトリーの原理については 1.3.3 節に記載した。本節では QCM の測定原理について説明する。QCM は振動子に付着する吸着質の微小重量変化を水晶振動子の共振振動数で読み取ることができる装置である。吸着量が多くなるとともに共振振動数が減少する。QCM は重量変化にとっても敏感な装置で、本実験で用いる直径 1.4 cm, 6 MHz タイプの水晶振動子を用いると、1Hz の共振振動数 (分解能: 0.01 Hz) の変化は 18.8 ng の重量変化に対応し、水分子吸着では 1.22 Å の膜厚変化である。これは水分子 1 層以下の厚さであり、水分子の吸着厚さを測定するのに十分であることが分かる。詳細な測定原理について以下に記載する。

水晶の結晶にひずみを与えると電圧が生じる効果を圧電効果というが、それとは逆に、電圧を与えるとひずみが生じる効果を逆圧電効果という。結晶方向に沿って薄く切り出した板状の水晶の両端に金属電極を取り付け、交流電圧を印加すると、逆電圧効果により水晶は一定の周波数で厚みすべり振動 (Thickness-shear-mode resonator) と呼ばれる水晶面に平行な方向にずり振動をする (Fig. 1.25)。この周波数は電極上の物質質量によって変化することが発見され、付着物質質量と周波数変化の関係は Sauerbrey の方程式で表される。

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 \Delta m}{A\sqrt{\rho_q \mu_q}} \quad (1.12)$$

$\Delta f$ : 周波数変化

$f_0$ : 振動子の基本周波数,  $\Delta m$ : 質量変化

A: 金電極面積,  $\rho_q$ : 水晶の密度,  $\mu_q$ : 水晶の剛性率

本実験で用いた QCM では、式(1.13)によって振動数変化を膜厚変化に変換している。

$$T_f = \frac{Z_q \times 10}{2\pi z p} \left\{ \left( \frac{1}{F_{co}} \right) ATan \left( zTan \left( \frac{\pi F_{co}}{F_q} \right) \right) - \left( \frac{1}{F_c} \right) ATan \left( zTan \left( \frac{\pi F_c}{F_q} \right) \right) \right\} \quad (1.13)$$

$T_f$ : 吸着質の膜厚 (Å)

$F_{co}$ : センサー・クリスタルの開始周波数 (Hz)

$F_c$ : センサー・クリスタルの最終周波数 (Hz)

$F_q$ : 公称ブランク周波数= 6045000 (Hz)

$z$ : 吸着質の Z レシオ=0.1

$Z_q$ : クォーツの比音響インピーダンス=8765000 (MKS 単位)

$p$ : 吸着質の密度 ( $\text{g/cm}^3$ ) = 1

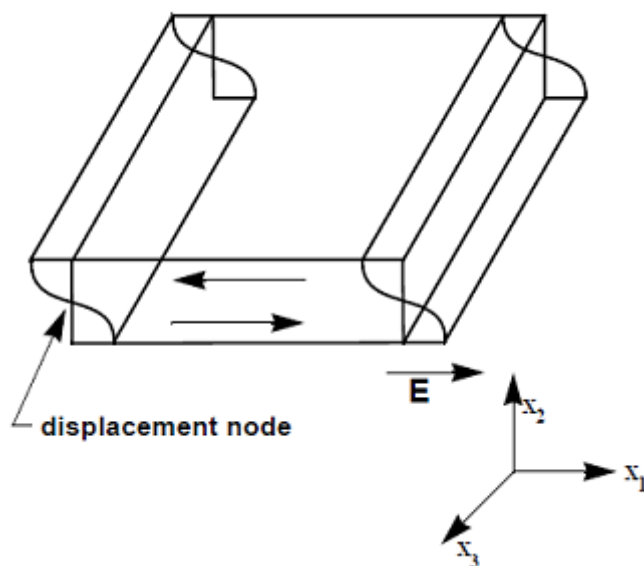


Fig. 1.25 Thickness shear vibration of quartz crystal

### 1.6.2 吸着量の表し方

吸着量を測定する際にパラメータとなるのは吸着量 ( $n^a$ ), 温度 ( $T$ ), 圧力 ( $p$ ) である。どれを固定してグラフを描くかによって以下の3つに分けられる。

①吸着等温線 (adsorption isotherm) …温度一定

$$n^a = f(p)_T \quad (1.14)$$

②吸着等圧線 (adsorption isobar) …圧力一定

$$n^a = f(T)_p \quad (1.15)$$

③吸着等量線 (adsorption isostere) …吸着量一定

$$p = f(T)_n \quad (1.16)$$

ほとんどの場合, 圧力の増加, 温度の低下によって吸着質の吸着量は減少する。温度が増加すると, 吸着質の動きが活発になり, 脱離が起きやすくなるためである。一般的には①の吸着等温線が用いられることが多いため, 本実験においても吸着等温線を用いる。本研究では用いないが, 吸着等量線を描くメリットとして  $p$  と  $T$  の関係から吸着熱 (等量吸着熱) が求められる利点がある。

$$Q = -R \left( \frac{\partial \ln p}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right)_n \quad (1.17)$$

$Q$ : 等量吸着熱,  $R$ : 気体定数

### 1.6.3 吸着等温線

吸着等温線は系統的に分類されており，IUPAC によって 6 種類の等温線が提案された。それを Fig. 1.26 に示す。横軸が吸着質の分圧を示し，縦軸がその吸着量である。

I 型吸着等温線は上に凸であり，吸着量は圧力の増加と共にある一定値に近づく。この吸着等温線は化学吸着などによくみられる単分子吸着を想定したラングミュアの吸着等温線である。低圧では、吸着質が基板上に多くの結合サイトを見つけることができるため，吸着量が大きく増加する。高圧になるにつれ結合サイトは占有されるようになり、空いている結合サイトが減少するため，吸着量は減少しある一定値に飽和する。この吸着等温線は細孔径の小さい活性炭やゼオライトの吸着特性にもみられる。

II 型は I 型の発展型であり，物理吸着などによく見られる多分子層吸着を想定した BET (Brunauer, Deming, Teller) の吸着等温線である。初めの凸曲線は、単一層の吸着と関連付けられる。図の赤い点において表面の単一層が吸着質によって覆われる。圧力をさらに上げると，初めの単一層の上にさらなる層が吸着する。圧力が飽和蒸気圧となると，凝集が起これり，巨視的スケールに厚い層が形成される。

III 型は II 型と同様に多分子層吸着に適用される物理吸着の等温線 (BET 吸着等温線) である。III 型は II 型と異なり低圧における吸着が少ないのが特徴である。これは吸着質の凝縮熱と同程度の小さな吸着熱を持つ吸着にみられる。II 型はそれに対して，吸着熱が吸着質の凝縮熱よりも格段に大きい物理吸着にみられる。

IV 型，V 型はそれぞれ，II 型と III 型の発展型であり，メゾ細孔の吸着媒に見られる吸着等温線である。吸着等温線と脱離等温線にヒステリシスがみられ，これはメゾ細孔中での毛管凝縮の影響である。VI 型は階段型吸着等温線と呼ばれており，吸着分子同士の引力により秩序構造を持った吸着層を形成する場合にみられる。

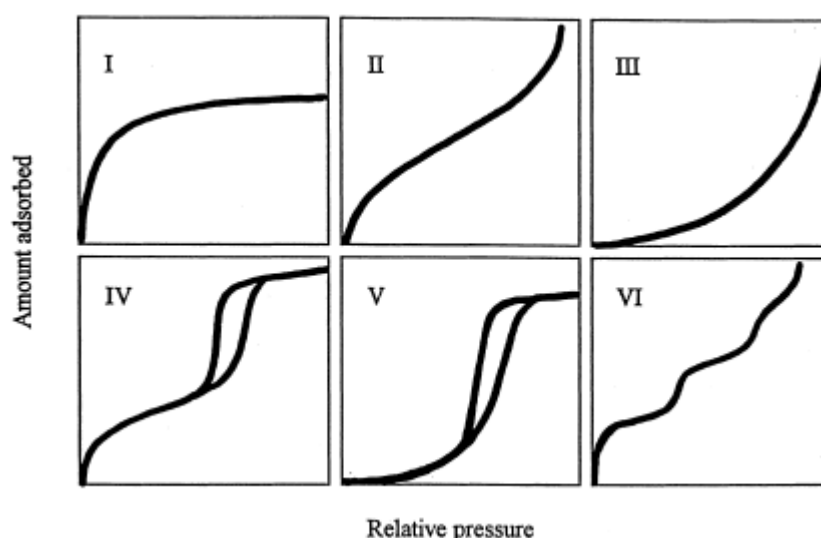


Fig. 1.26 The IUPAC classification of adsorption isotherms for gas-solid equilibria<sup>[97]</sup>.

### 1.6.4 吸着モデル

a-C:H 膜の水分子吸着は物理吸着の多分子層の吸着であり, Fig. 1.26 において II 型の BET 吸着等温線によって表されると先行研究においても示されている. 本節では, BET 吸着等温線とその基礎となっているラングミュア吸着等温線についてその導出を簡潔に記載する.

#### ラングミュア吸着等温線

ラングミュアモデルの仮定を以下に記す<sup>[98]</sup>.

- ・吸着質は吸着媒表面の所定の吸着サイトに吸着する.
- ・吸着サイトには吸着質は一つしか吸着できない (単分子層吸着).
- ・吸着分子間にはエネルギー的な相互作用がない.

まず, 吸着媒表面には単位面積当たり  $S$  個の吸着サイトが存在するとする. この吸着サイトの中で,  $S_0$  個が吸着質によって占有され,  $S - S_0$  個が空きサイトであるとする. 単位時間, 単位面積当たりの吸着速度は, 空きサイトと吸着質の分圧 (濃度) に比例すると考えられるため,  $k_{ad}PS_0$  かける. ここで  $k_{ad}$  は吸着速度に関する定数である. 脱離速度は吸着サイトに比例すると考えられるため,  $k_{de}(S - S_0)$  である.  $k_{de}$  は定数である. 平衡状態では, 吸着速度と脱離速度が等しくなるので,

$$k_{ad}PS_0 = k_{de}(S - S_0) \quad (1.18)$$

これを解くと

$$\frac{S_0}{S} = \frac{k_{ad}P}{k_{de} + k_{ad}P} \quad (1.19)$$

ここで,  $\theta = \frac{S_0}{S}$ ,  $K_L = \frac{k_{ad}}{k_{de}}$  とおくと,

$$\theta = \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (1.20)$$

これがラングミュアの吸着等温式である.  $\theta$  は被覆率.  $K_L$  はラングミュア定数である. (1.19) 式を用いてラングミュアの吸着等温線を  $K$  の値に応じてプロットしたグラフが Fig. 1.27 である.  $K$  が大きいほど, 吸着速度が大きく, 低圧においてほとんどの吸着サイトを占有することがわかる.

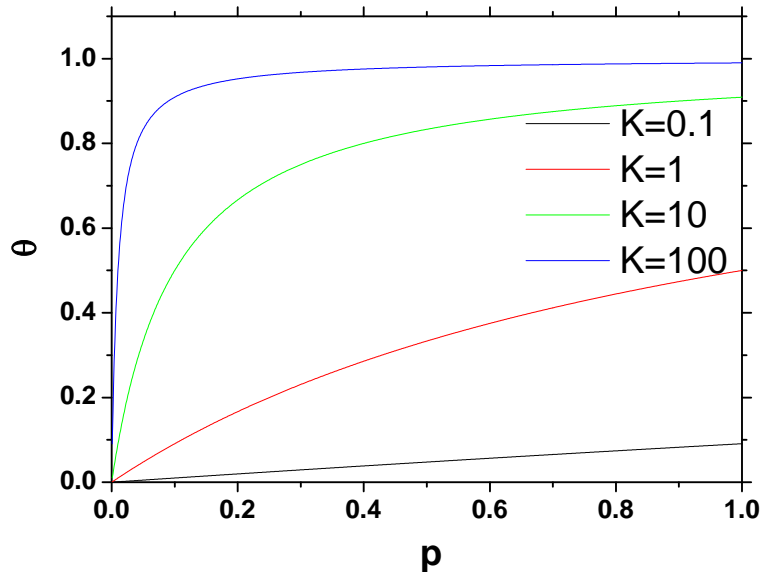


Fig. 1.27 Langmuir isotherm plot for several different values of the constant  $K$ .

### BET 吸着等温線

BET モデルはラングミュアモデルを基本とし、更に以下の仮定を加えている。

- ・多分子層の吸着をする
- ・二層目以降の吸着熱は液体の凝集熱に等しいとする。つまり、二層目以降には吸着媒表面からの相互作用は働かず、吸着分子同士の相互作用のみが働く。

$S_i$  を  $i$  層目の吸着質が吸着した吸着サイトと考える。また、1 層目の吸着定数、脱離定数を  $k_{ad}^1$ ,  $k_{de}^1$ , 2 層目以降の吸着定数と脱離定数を  $k_{ad}^c$ ,  $k_{de}^c$  とする。平衡状態を考えると、1 層目においては

$$1 \text{ 層目} \quad k_{ad}^1 P S_0 = k_{de}^1 S_1 \quad (1.21)$$

$$i \text{ 層目} \quad k_{ad}^c P S_{i-1} = k_{de}^c S_i \quad (1.22)$$

ここで  $\alpha = \frac{k_{ad}^1}{k_{de}^1} P$ ,  $\beta = \frac{k_{ad}^c}{k_{de}^c} P$  とおき更に,  $\frac{\alpha}{\beta} = C$  とおくと

$$S_i = \beta S_{i-1} = \dots = C\beta^{i-1} S_0 \quad (1.23)$$

となる。

全体の吸着量  $n^a$  と単分子層の吸着量  $n_m^a$  は以下で表されるから

$$n^a = S_1 + 2S_2 + 3S_3 + \dots \quad (1.24)$$

$$n_m^a = S_1 + S_2 + S_3 + \dots \quad (1.25)$$

(1.23) — (1.25) 式を用いると以下の式が得られる。

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \frac{C\beta}{(1-\beta)(1-\beta+C\beta)} \quad (1.26)$$

ここで飽和蒸気圧  $P_0$  の時を考えると、気体分子は表面上に凝縮して液体となるため吸着量は無限大となる。この場合には、気液界面で吸着分子が動的平衡状態にあるため、

$$k_{ad}^c P_0 = k_{de}^c \quad (1.27)$$

つまり,  $\beta = \frac{k_{ad}^c}{k_{de}^c} P = \frac{P}{P_0} = x$  であるため,

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} \quad (1.28)$$

これが BET 吸着等温式である. 式 (1.28) の左辺は吸着層の厚さをあらわす. 式 (1.28) を用いて BET 吸着等温線を  $C$  の値に応じてプロットした結果が Fig. 1.28 である.  $C$  が大きいと Fig. 1.26 の II 型に近づき,  $C$  が小さいと III 型に近づくことが分かる.

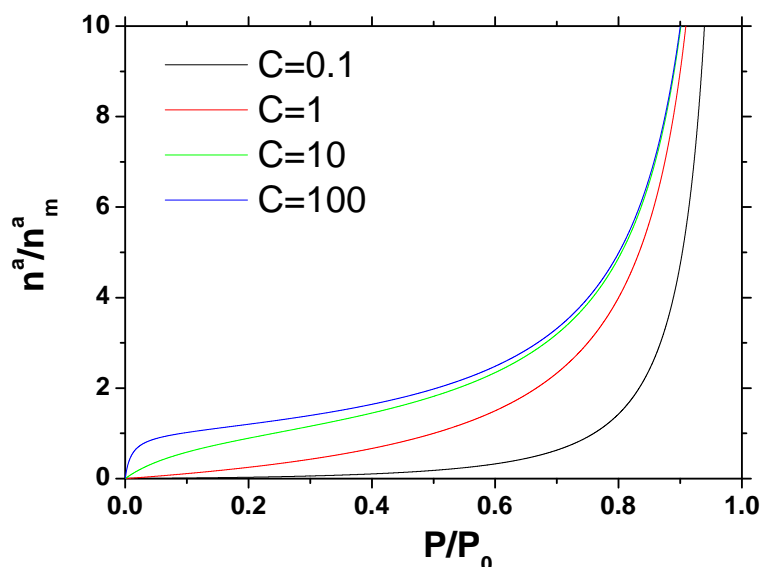


Fig. 1.28 BET isotherm plot for several different values of the constant  $C$ .

### 1.6.5 a-C:H 膜上に吸着する水分子層の厚さ

a-C:H 膜上に吸着する水分子を調べた先行研究は非常に少ない<sup>[84], [93], [105]</sup>. Fig. 1.29 は a-C 膜の水分子吸着量を QCM を用いて測った先行研究, Fig. 1.30 は水素含有量の特によく多い a-C:H 膜の水分子吸着量を分光エリプソメトリーを用いて測定した先行研究である. これらのグラフより a-C:H 膜の水分子吸着特性は IUPAC による II 型の BET モデルで表されることが分かる. また, これら二つの先行研究は吸着等温線の形が異なり, 吸着特性が a-C:H 膜の内部構造によって異なることが分かる. A. J. Barthel らは a-C:H 膜に吸着される水分子層の厚さと摩擦力の影響やメニスカス力の影響について調べ, 摩擦特性について理解するには吸着分子の影響を把握する必要があると説明している<sup>[99, 100]</sup>. 以上のことから, 大気における a-C:H 膜の摩擦特性を考察するうえで, a-C:H 膜の水分子吸着特性を調べる必要があるが, a-C:H 膜の内部構造と水分子吸着特性の相関や水分子吸着特性と摩擦特性の相関は全くの未開拓分野である.

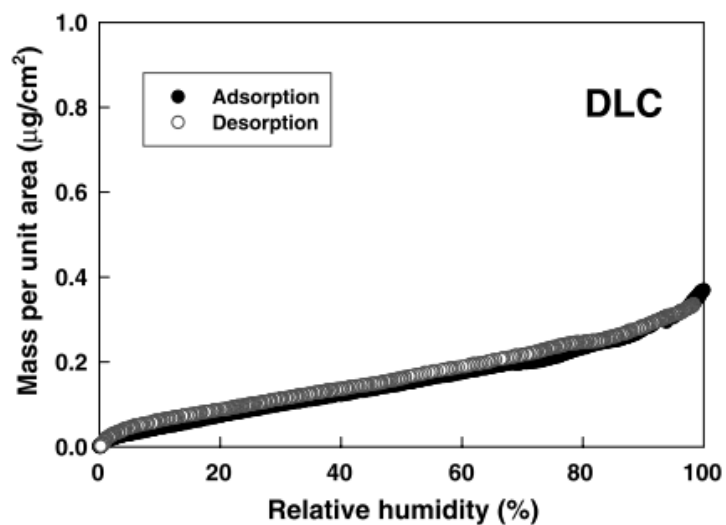


Fig. 1.29 Adsorption and desorption isotherms of water molecules on hydrogen-free DLC films. The amount of water in the first layer was calculated to be 90 ng/cm<sup>2</sup> estimated from the inflection point of the adsorption<sup>[84]</sup>.

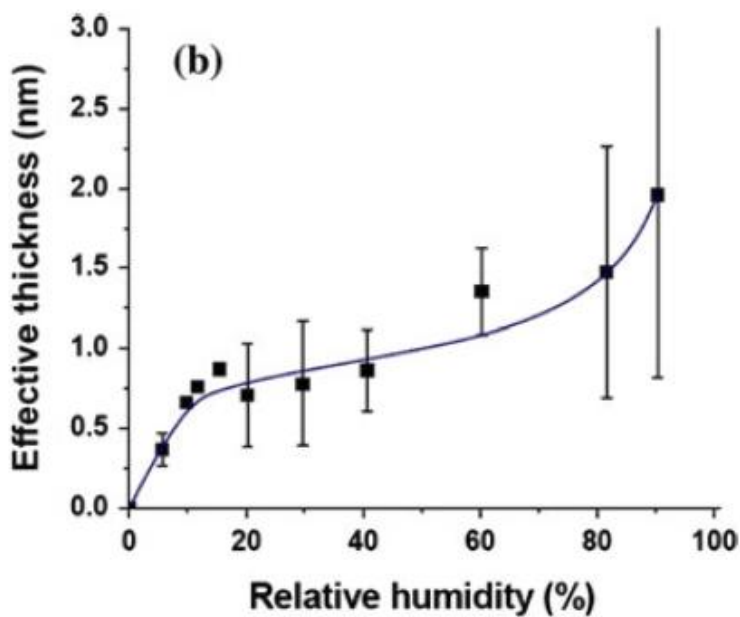
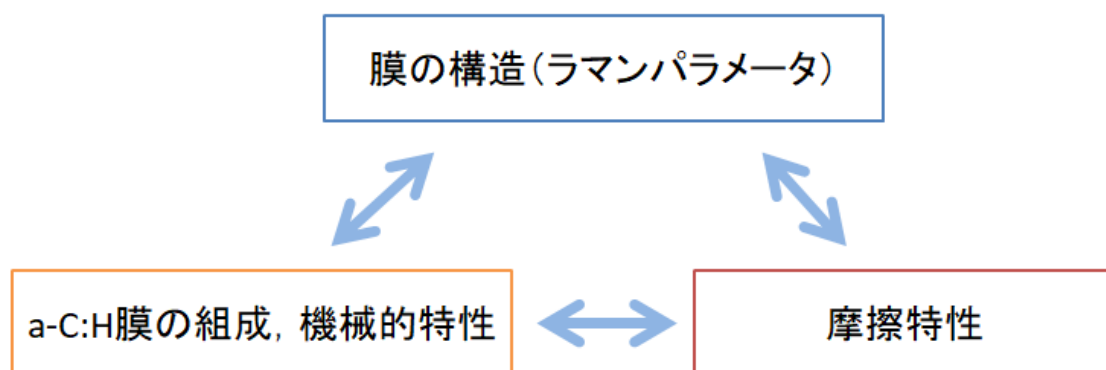


Fig. 1.30 Adsorption isotherm of water on a highly hydrogenated DLC film measured at room temperature by ellipsometry<sup>[93]</sup>.



## 1.7 研究の目的

数々の先行研究により、a-C:H 膜の構造（ラマンパラメータ）と機械的特性の相関が調べられた<sup>[11] - [13]</sup>。また多くの先行研究において、a-C:H 膜の組成（水素含有量）や機械的特性（ $sp^3/sp^2$  結合比）と摩擦特性の関係についても調べられてきた。これらのことから a-C:H 膜の内部構造と摩擦特性は相関があると考えられる。しかしまだに Fig. 1.16 の表に示されるように大気中における a-C:H 膜の摩擦特性について知られていないことが多い。これは大気環境下における a-C:H 膜の摩擦特性が大気中に含まれる水分子や酸素分子などの活性分子の影響を受けるとともに、a-C:H 膜の内部構造の違いによって複雑に変化するからであり、a-C:H 膜の組成や機械的特性のみでは a-C:H 膜の摩擦特性を説明できないからである。そこで、本研究では a-C:H 膜の内部構造に着目した。一連に変化させた a-C:H 膜の内部構造をラマンパラメータにより分析し、摩擦特性との相関について調べる。また、大気環境下においては大気に含まれる水分子が摩擦特性に大きな影響を与えるため、a-C:H 膜の内部構造と水分子吸着量の相関についても別途調べることにより、摩擦メカニズムの考察をする。



以上を踏まえ、本研究では、

- ・ a-C:H 膜の内部構造と水分子吸着量の相関
- ・ a-C:H 膜の内部構造と摩擦特性の相対湿度依存性
- ・ a-C:H 膜の水分子吸着量が摩擦特性に与える影響

を調べることによって大気中における a-C:H 膜の摩擦特性と摩擦メカニズムについて考察することを目的とする。

また、本研究では大気中における a-C:H 膜の更なる実用化を目指しており、摩擦実験の組み合わせとして

- ① a-C:H 膜基板と鋼球ボール
  - ② a-C:H 膜基板と a-C:H 成膜ボール
- の二種類を行った。

## 第2章

# a-C:H 膜の作成とその特性評価

- 2.1 a-C:H 膜の作成手法
- 2.2 実験手法
- 2.3 ラマン分光分析結果
- 2.4 a-C:H 膜の光学定数と内部構造
- 2.5 XPS 分析結果
- 2.6 a-C:H 膜の表面粗さ
- 2.7 小結

本章ではバイポーラ PBII&D 法を用いて作成した a-C:H 膜の内部構造を分析した結果を示す。成膜手法や成膜条件を変化させることで多種多様な内部構造を持つ a-C:H 膜が作成できるが、本実験では成膜条件、特に負のパルス電圧を変化させることで、a-C:H 膜の内部構造を変化させている。

内部構造解析手法として本実験ではラマン分光分析法を用いた。波長 532 nm の YAG レーザーによる可視ラマン分光分析、および波長 325 nm の He - Cd レーザーによる紫外ラマン分光分析を行った。更にエリプソメータを用いて a-C:H 膜の光学定数を測定した。エリプソメータとラマン分光分析の結果は良い一致を示した。

a-C:H 膜の摩擦特性を考えるうえで、その表面構造も重要なパラメータである。物質の極表面は大気の不純物および有機物の影響により時々刻々と変化する。例として、表面が酸化される、水分子が内部に染み込む、不純物が付着するなどが考えられる。そこで本実験では X 線光電子分光法 (XPS) を用いて表面の組成分析および構造分析を行った。また、a-C:H 膜の表面粗さの分析は原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて行った。

### 2.1 a-C:H 膜の作成手法

a-C:H 膜の成膜にはバイポーラ型プラズマイオン注入成膜法 (Plasma Based Ion Implantation and Deposition, PBII&D) を用いた。PBII&D は正負パルス電圧を被加工物に直接印加するため、被加工物近傍に高密度のプラズマを生成することができ、比較的大面積の材料や三次元形状物への処理に適した装置である。Fig. 2.1 に装置の外観を示す。真空チャンバーはロータリーポンプとメカニカルブースターポンプによって粗引きを行い、ターボ分子ポンプによって  $10^{-4}$  Pa オーダーの高真空となる。これら排気系、ガス導入に関する制御は真空排気制御盤にて行なう。高圧パルス電圧値の設定は電源制御盤によって行ない、パルス幅や周波数、パルス遅れ等のパラメータは PC のタイミングソフトウェアによって行なう。印加しているパルス形状はオシロスコープによって逐次観測することができる。Fig. 2.2 は真空チャンバー内の写真である。チャンバー上部に高圧パルス電極が存在し、その先に試料ホルダーを取り付けられるようになっている。シリコン基板等の被加工物をボルトや導電性テープなどで試料ホルダーに固定し成膜を行う。チャンバー下部には RF 電極が付いているが、これは圧力や電圧が低い場合など正負のパルス電圧のみでは安定したプラズマを生成できない際に、プラズマ生成のアシストとして用いる。なお本研究ではいずれもパルス電圧のみで安定なプラズマを生成することができたため、RF 電源は用いていない。Fig. 2.3 にパルス電圧形状の模式図を示す。図のように、パルス幅を **Width**、正パルスを印加してから負パルスを印加するまでの遅れ時間を **Delay** と呼んでいる。正パルスから次の正パルスまでを 1 パルスとし、**Frequency** によってその周波数を設定する。一般に数千 pps (1 秒間に数千パルス) とすることが多い。例えば 4000 pps としたとき、1 パルスの時間は 250 $\mu$ s となる。Fig. 2.4 に、オシロスコープで実際に計測された電圧値を示す。パルス幅は正負電

## 第2章 a-C:H 膜の作成とその内部構造解析

圧ともに  $5\mu\text{s}$ , パルス遅れは  $20\mu\text{s}$ , 電圧値は (+1.5kV, -3.0kV) である. 負電圧は, より効率よくイオンを引き込むために slope 形状となっている.

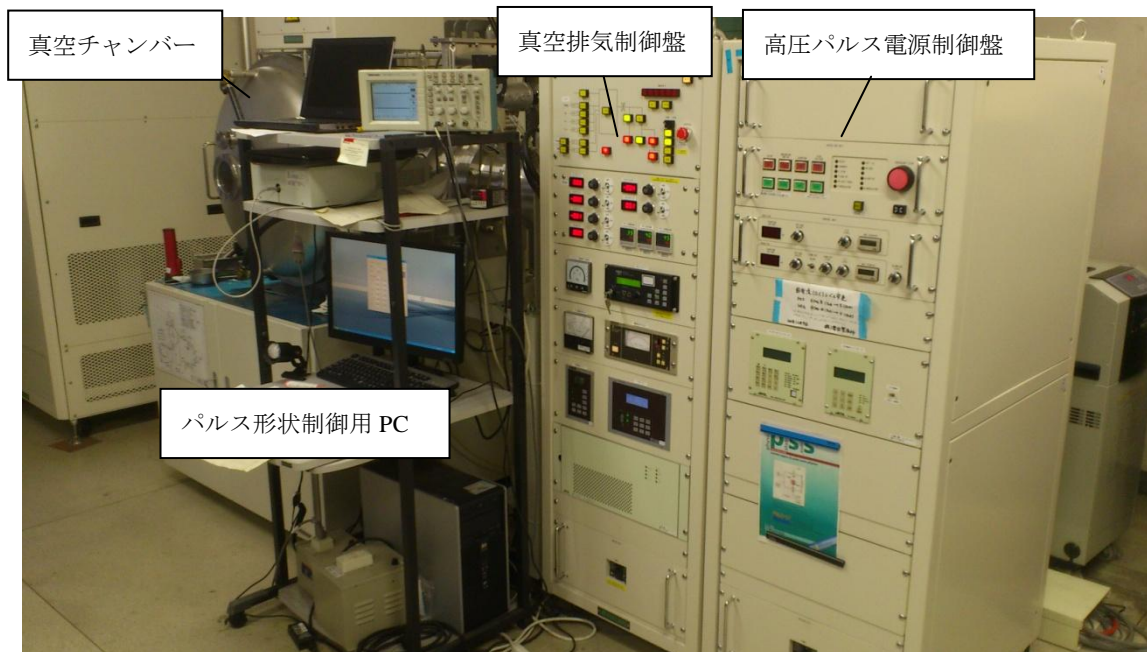


Fig. 2.1 Overall picture of Bipolar PBII&D.

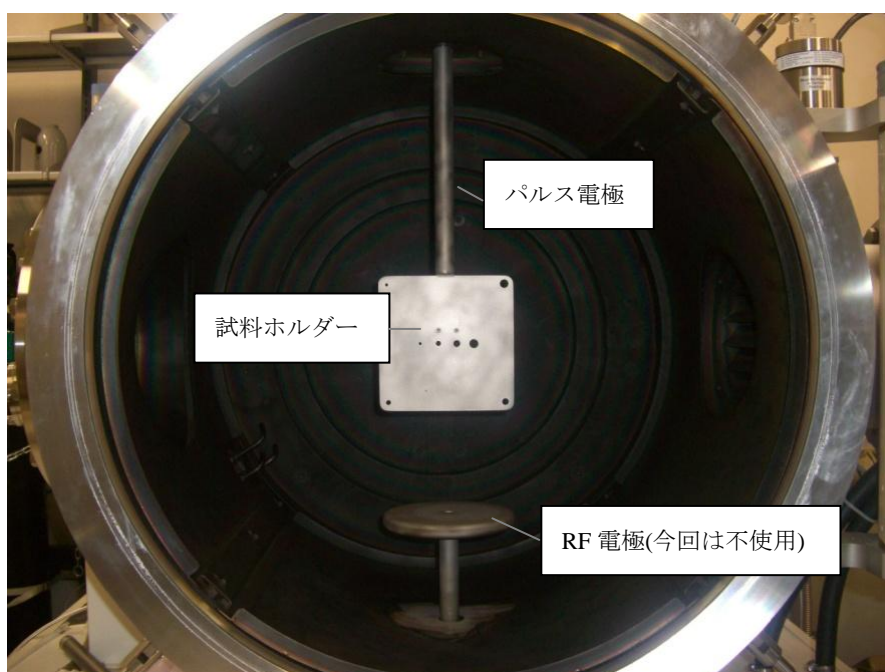


Fig. 2.2 Inside the chamber of Bipolar PBII&D

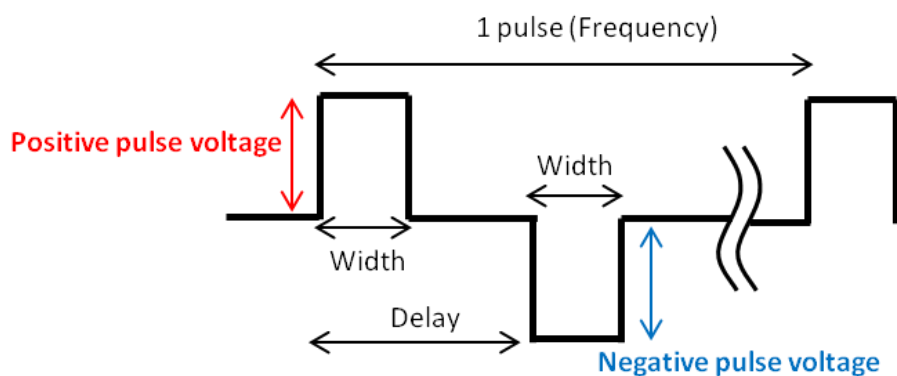


Fig. 2.3 Schematic diagram of pulse voltage applied to the sample.

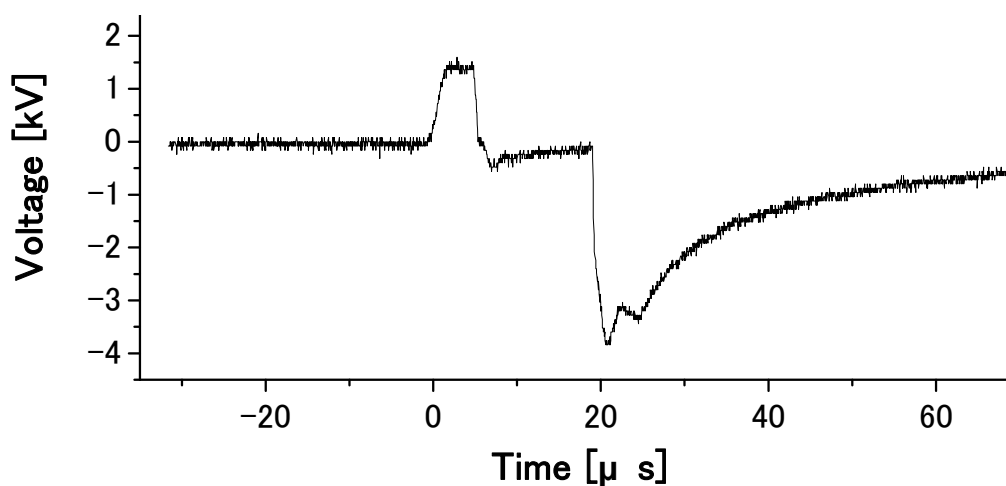


Fig. 2.4 Example of applied pulse voltage taken from oscilloscope (+1.5kV, -3.0kV)

## 2.2 実験手法

a-C:H 膜は前節の PBI&D を用いてシリコン基板 (100) 上に成膜した。シリコン基板への成膜の前処理として、エタノールおよびアセトンによる超音波洗浄およびアルゴンスパッタリングを行った。アルゴンスパッタはチャンバー内の圧力が  $6.0 \times 10^{-3}$  Pa 以下で行った。a-C:H 膜の原料ガスとしてはトルエンガス ( $C_7H_8$ ) を用いた。アルゴンスパッタリングと a-C:H 膜の成膜条件を Table 2.1 に示す。負のパルス電圧は正のパルス電圧によって発生したプラズマを基板に加速させる効果があり、a-C:H 膜の内部構造変化に最も影響を及ぼす。そこで、本実験では負のパルス高電圧を変化させ、他の成膜パラメータは一定とした。

## 第 2 章 a-C:H 膜の作成とその内部構造解析

Table 2.1 Treatment conditions of bipolar PBII&D

	Ar <sup>+</sup> ion bombardment	a-C:H film deposition
Positive pulse voltage	2.0 kV	1.5 kV
Negative pulse voltage	-5.0 kV	-1.5 ~ - 10.0 kV
Precursor gas	Ar	Toluene
Deposition pressure	0.4 Pa	0.4 Pa
Pulse repetition rate	4 kHz	4 kHz
Treatment time	0.25 h	1 h

本研究では、波長 532 nm の YAG レーザー (Head power : 150 mW) を用い、ラマンシフト範囲 800~2000 cm<sup>-1</sup> でラマン分光分析を行った。グレーティングは 1800 l/mm を用い、測定時はレーザー強度を 1% (0.34 mW) に下げて測定した。a-C:H 膜のラマンシフトは、1350 cm<sup>-1</sup> 付近にピークを持つ D ピークと、1550 cm<sup>-1</sup> 付近にピークを持つ G ピークから成るため、この範囲の測定で十分に a-C:H 膜の性質を判別できる。G ピークおよび D ピークはガウス分布を用いてピーク分離を行っている。ラマンパラメータとして、G ピーク位置、G ピーク半値幅、I(D)/I(G)比、N/S 比、m/I(G)を a-C:H 膜の膜質評価材料として分析した。

G ピーク位置の Dispersion の影響を調べるため、波長の異なるレーザーにおける a-C:H 膜の構造分析も行った。可視ラマン分光のレーザー波長は 488 nm, 632 nm, 紫外ラマン分光のレーザー波長は 325 nm である。レーザー強度は 532 nm に最も近い強度に設定した。具体的なラマン分光分析条件を Table 2.2 に示す。

レーザーの波長の違いによって光の侵入長が異なり、内部構造分析をする測定深さが異なる。以下のランベルトの法則を用いると光の侵入深さを概算することができる。光侵入深さはレーザーの強度が入射光の 1/e (0.368) 倍に減衰するまでの深さである。

$$\log_e \frac{I}{I_0} = -\alpha L \quad (2.1)$$

I : 物質通過後の光の強度, I<sub>0</sub> : 入射光の強度, α : 吸収係数, L : 通過した距離

入射光、散乱光ともに物質通過中に吸収されるため、実際の光の侵入深さは通過した距離の半分と考える。a-C:H 膜の消衰係数を 0.4 として光の侵入深さを算出すると、532 nm レーザーでは 53 nm, 325 nm レーザーでは 34 nm 程度であり、紫外ラマン分光分析はより最表面が分析できることがわかる。

**Table 2.2 Conditions of Raman spectrum measurement**

	可視ラマン分光			紫外ラマン分光
レーザー	488 nm	532 nm	633 nm	325 nm
レーザー強度	0.10 mW	0.34 mW	0.39 mW	
グレーティング	2400 l/mm	1800 l/mm	1800 l/mm	3600 l/mm
照射時間	10 秒	10 秒	10 秒	1 秒
積算回数	5 回	5 回	5 回	100 回
波長レンジ	750 – 2150 $\text{cm}^{-1}$	600 - 2200 $\text{cm}^{-1}$	900 - 2000 $\text{cm}^{-1}$	750 – 2150 $\text{cm}^{-1}$

a-C:H 膜の光学定数の測定にはエリプソメータを用いた。波長 632.8 nm の He-Ne レーザー光を用いて、相対湿度 6% 以下の環境下で測定した。エリプソメータはナノメートル以下の膜厚およびその光学定数を測定できる一方、表面にとっても敏感であるため、乾燥空気を用いて低い相対湿度環境下で測定した。レーザー入射角は  $70^\circ$  である。測定点は 1 mm 間隔で正方形の領域を 100 点測定し、その平均を算出した。光学定数 (n : 屈折率, k : 消衰係数) から a-C:H 膜の構造を評価した。

a-C:H 膜の表面の組成および構造分析には X 線光電子分光法 (XPS) を用いた。XPS は試料に X 線を照射することで放出された光電子を観測する。試料内部で発生する光電子は弾性散乱や非弾性散乱を繰り返して試料表面に到達する前にエネルギーを失ってしまうが、試料表面で発生する光電子は発生時の運動エネルギー (原子の情報) を保ったまま真空中に放出され、観測される。そのため XPS は表面から数 nm 程の極表面の結合の情報が得られるといわれている。しかし、極表面においては空気中の有機分子が a-C:H 膜の表面に付着しており、内部構造とは異なる構造が観測されるため、Ar スパッタリングによって表面を削ってから測定することが一般的である。そこで、本実験では表面構造、内部構造を共に見るため、Ar スパッタ前に一度測定後、Ar スパッタを 1 kV, 1 分行うごとに XPS 測定をし、計 3 分の Ar スパッタを行った。XPS による測定条件を Table 2.3 に示す。

**Table 2.3 Conditions of XPS measurement**

元素ピーク	SURVEY	C1s	O1s
測定範囲(Binding Energy) [eV]	0 - 1100	278-298	523-543
Pass Energy [eV]	140	140	
Binding Energy 刻み幅 [eV]	0.1	0.100	
積算回数 [回]	10	20	

### 2.3 ラマン分光分析結果

#### 2.3.1 負電圧とラマンパラメータの関係

この節では、ラマンパラメータ(G ピーク位置,  $I(D)/I(G)$ , N/S 比, G ピーク半値幅)を用いて作成した a-C:H 膜の内部構造の考察をする。始めに波長 532nm を用いた構造分析結果を示す。

Fig. 2.5(a), (b) に負電圧と G ピーク位置,  $I(D)/I(G)$  の関係を示す。G ピーク位置および  $I(D)/I(G)$  は負電圧の上昇に対して単調増加していることがわかる。これは膜のグラファイト化による六員環の割合の増加およびクラスターサイズの増加を示す。負電圧の増加はプラズマ化した原料ガスイオンを静電気の力によって加速させる効果をもつ。負電圧が低いとプラズマ化した原料ガスは表面に付着し、表面のエネルギー的に安定な場所を探して移動する。一方、負電圧が高くなると、衝突時のエネルギーが過剰になり、内部構造に侵入及びその構造をより安定な構造へと変化させる。 $sp^2$  結合は最も安定的な構造をもつため、負電圧の増加とともに増加したのだと考えられる。

a-C:H 膜の水素含有量は N/S 比を用いて推定した。過去の先行研究により、N/S 比は a-C:H 膜の水素含有量と強い相関が示されている。Fig. 2.5(c) に負電圧と a-C:H 膜の推定水素含有量の関係を示す。負電圧の増加により、水素含有量は単調減少していることがわかる。これも負電圧増加による衝突エネルギー増加が大きな原因である。原料ガスの組成比を考えると a-C:H 膜の水素含有量は 50% を超えるはずである。しかし、衝突時の高いエネルギーによりラジカルの生成や水素原子の脱離といった化学的プロセスが発生する。これらの影響によりダングリングボンドと呼ばれる活性状態に変化し、内部構造が変化すると考えられている。とりわけ水素原子は取り除かれた水素原子と結合し、 $H_2$  分子となって脱離するため、エネルギーが高いほど水素含有量が減少していく。

Fig. 2.5(d) に負電圧と G ピーク半値幅の関係を示す。G ピーク半値幅は低い電圧では上昇するが、3 kV に極大値を取り、より高電圧で減少する。G ピーク半値幅はアモルファス化度を示す指標であり、3 kV で最もアモルファスな構造を持つと考えられる。それよりも低電圧または高電圧に変化するにつれ、a-C:H 膜の内部構造が結晶化しており、構造変化の方向性が低電圧の場合と高電圧の場合で異なることを示している。



Robertson らは負電圧の影響による非晶質炭素膜の構造の変化を *subplantation* モデルで説明している<sup>[1]</sup>。このモデルは水素を含有しない a-C 膜の成膜プロセスを明らかにした。

- 低電圧ではイオンは低いエネルギーで表面に入射する。これらのイオンは表面上に付着したのち、最も表面エネルギーが低い位置に向かって拡散し、その位置で安定的な構造である C=Csp<sup>2</sup> 結合を形成する。
- ある一定の入射エネルギーを超えると、Fig. 2.6(a) に示すようにイオンが膜の表面層を通過し膜の内部に侵入する、または表面層の炭素原子を叩いて内部に押し込む。これらの影響により内部構造の高密度化が起こり、C=Csp<sup>2</sup> 結合から C-Csp<sup>3</sup> 結合と変化する。
- 高すぎる入射エネルギーでは内部に侵入した炭素原子が過剰エネルギーにより応力緩和を行う。これにより C-Csp<sup>3</sup> 結合が C=Csp<sup>2</sup> 結合に逆戻りする。

これらのことに加え a-C:H 膜は成膜プロセスに水素原子を含有するため、反応はより複雑なものになる。しかし、3 kV における構造変化は *subplantation* モデルと類似している。つまり、低電圧では表面拡散による表面堆積の影響が支配的である一方、入射エネルギーが高い高電圧では、内部構造の高密度化およびその応力緩和が支配的であると考えられる。低電圧側では a-C:H 膜の含有水素の特徴が出ている。a-C:H 膜の表面は水素原子で終端化されているため、不活性である。このことは低電圧における表面拡散の際に sp<sup>2</sup> 結合の形成を抑制していると考えられる。また、水素原子は炭素原子と sp<sup>3</sup> 結合を形成するため、低電圧では sp<sup>3</sup> の結合割合が増加すると考えられる。高電圧では高い入射エネルギーにより、水素原子の脱離によるダングリングボンドの形成、および入射イオン種の内部侵入による高密度化および応力緩和が起こる。これらの影響により sp<sup>2</sup> 結合の割合の増加およびクラスターの成長が起こるといわれている。Robertson らによる a-C:H 膜の成膜プロセスの模式図を Fig. 2.6(b) に示す。

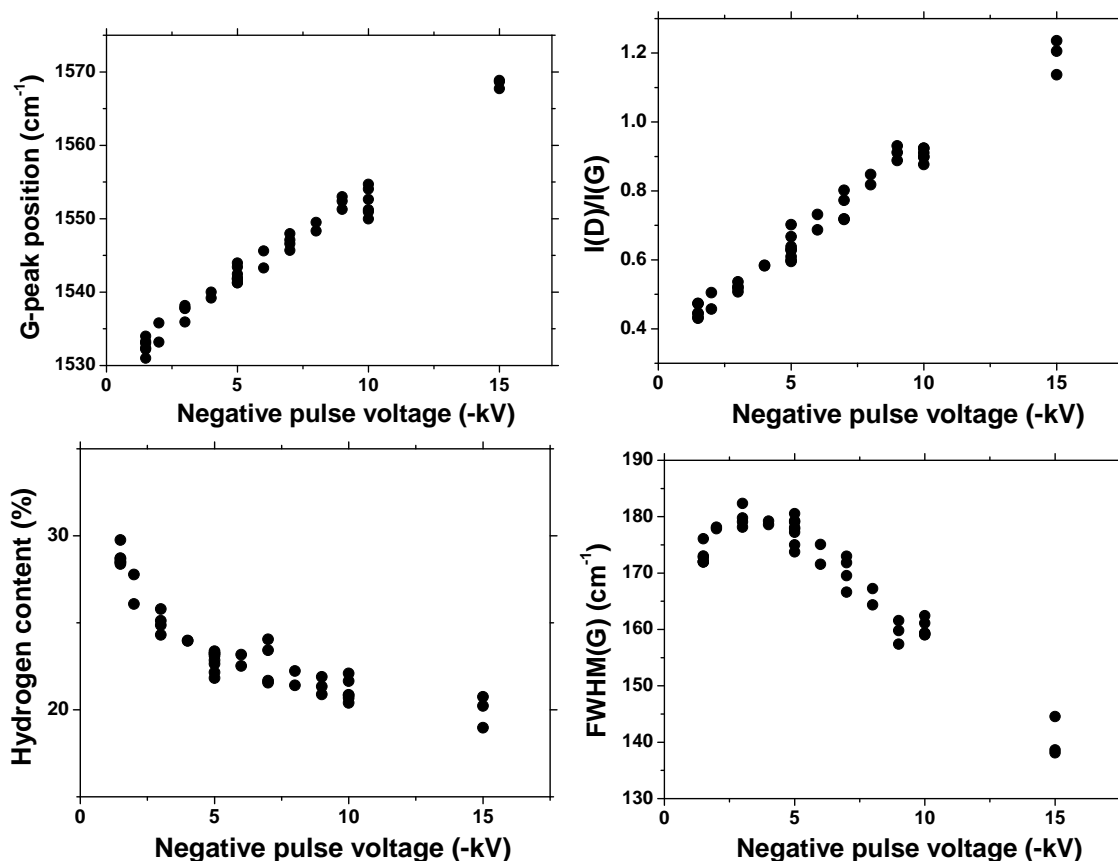


Fig. 2.5 The relationship between the bias pulse voltage of a-C:H film and its raman spectrum; (a) G-peak position, (b) I(D)/I(G), (c) Hydrogen content, (d) FWHM(G)

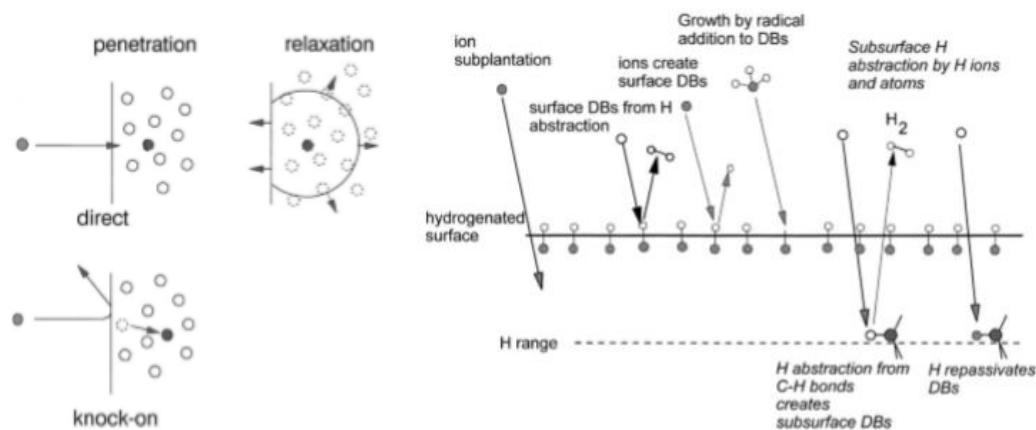


Fig. 2.6 (a) Schematic of the basic processes in subplantation; direct penetration, penetration by knock-on of a surface atom, and relaxation of a densified region, (b) Component processes in the growth mechanism of a-C:H<sup>[1]</sup>.

ラマン分光分析の波長を変化させると励起エネルギーが変化し、励起エネルギーに応じた内部構造（バンドギャップ）を持った部分が選択的に励起される。つまり、波長を変えることによって内部構造の情報をさらに正確に知ることができる。特に G ピーク位置の波長による差 (DISP(G)) は a-C:H 膜の構造が未秩序(disorder)であればあるほど大きくなることが知られている<sup>[27]</sup>。

Fig. 2.7 に異なるレーザー波長を用いて G ピーク位置を測定した結果を示す。波長を短くすればするほど a-C:H 膜の G ピーク位置が全体的に高波数側にシフトしているのがわかる。325 nm ではすべての a-C:H 膜の G ピーク位置が  $1580\text{ cm}^{-1}$  付近で推移していた。紫外ラマン分光分析では、短い鎖状の炭素間  $\text{sp}^2$  結合を多く持つ ta-C, ta-C:H, またはとても水素含有量の多い a-C:H 膜は G ピーク位置が  $1600\text{ cm}^{-1}$  を超えることがあり、グラファイトやナノクリスタライングラファイトなどの芳香環しか持たない構造であれば G ピーク位置が  $1600\text{ cm}^{-1}$  以上にはなりえないことが先行研究で示されている<sup>[26]</sup>。これは短い鎖状の炭素間  $\text{sp}^2$  結合はより大きいバンドギャップを持っており、高波数で振動するからと説明されている。本研究ではどの a-C:H 膜も  $1600\text{ cm}^{-1}$  を超えていないため、 $\text{sp}^2$  結合の中では、芳香環の構造を主要な構造として持っていると考えられる。もしかしたら、より 244 nm などのより短い波長の紫外ラマン分光分析では一部の a-C:H 膜の G ピーク位置が  $1600\text{ cm}^{-1}$  以上にシフトするかもしれないが、本研究では判断できない。

また紫外ラマン分光分析では D ピーク位置や G ピーク位置に加え、 $1060\text{ cm}^{-1}$  付近に炭素間  $\text{sp}^3$  結合に由来する T ピークが現れることが知られている<sup>[26]</sup>。このピークは D ピークや G ピークとは異なり、 $\text{sp}^3$  を直接観測することができるピークであるが、ta-C や ta-C:H などの  $\text{sp}^3$  結合が多い内部構造にしか現れない。本研究ではどの a-C:H 膜も T ピークの存在は観測できなかった。

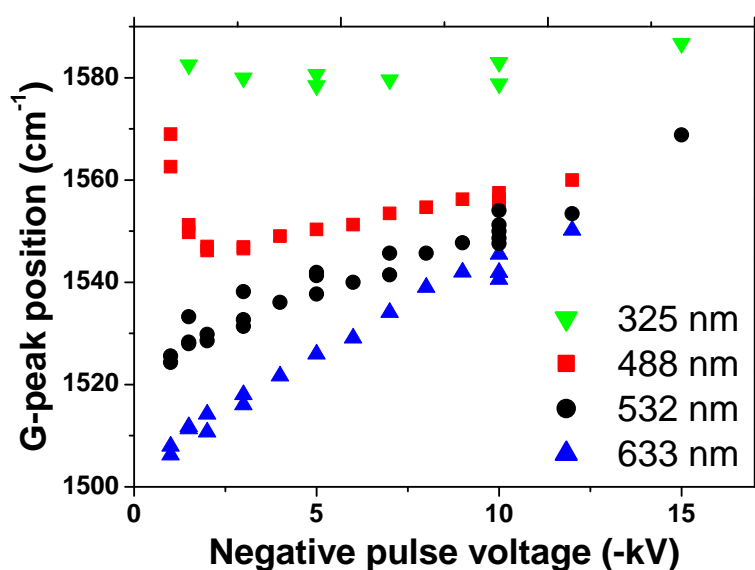


Fig. 2.7 Dispersion of the G-peak position vs the bias voltage of a-C:H film

## 第 2 章 a-C:H 膜の作成とその内部構造解析

Fig. 2.8 に横軸をレーザー波長とした各 a-C:H 膜の G ピーク位置の推移を示す. 負電圧が低い 1.5 kV の a-C:H 膜は波長による G ピーク位置の変化が大きいの一方, 負電圧を上げていくと, その変化が小さくなっていることがわかる. また, G ピーク位置の変化はレーザー波長に直線的に変化していることがわかる. そこで, 532 nm と 325 nm における G ピーク位置の差より式を用いて算出した DISP(G)の結果を Fig. 2.9 に示す.

$$\text{G disp.} \left( \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{nm}} \right) = \frac{\text{G pos.} (325 \text{ nm}) - \text{G pos.} (532 \text{ nm})}{(532 - 325) \text{ nm}} \quad (2.2)$$

DISP(G)は負電圧が増加するほど減少することがわかる. 過去の先行研究では DISP(G)と  $\text{sp}^3$  結合 (C-C  $\text{sp}^3$  + C-H  $\text{sp}^3$ ) 比には相関があることが示されており, 本実験結果においてもその傾向がみられる. 低電圧側の a-C:H 膜は水素含有量が多いことから, C-H 結合により多くの  $\text{sp}^3$  結合を形成している一方, 高電圧側の a-C:H 膜側では, 応力緩和の影響で炭素間  $\text{sp}^3$  結合が  $\text{sp}^2$  結合に変化し,  $\text{sp}^2$  結合の割合が増加したことで DISP(G)が減少したと考えられる.

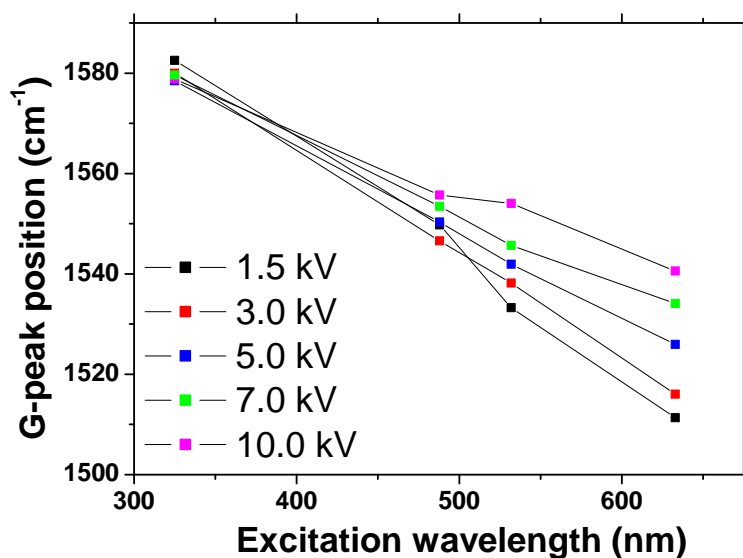


Fig. 2.8 Dispersion of the G-peak position vs the excitation wavelength for a series of a-C:H films

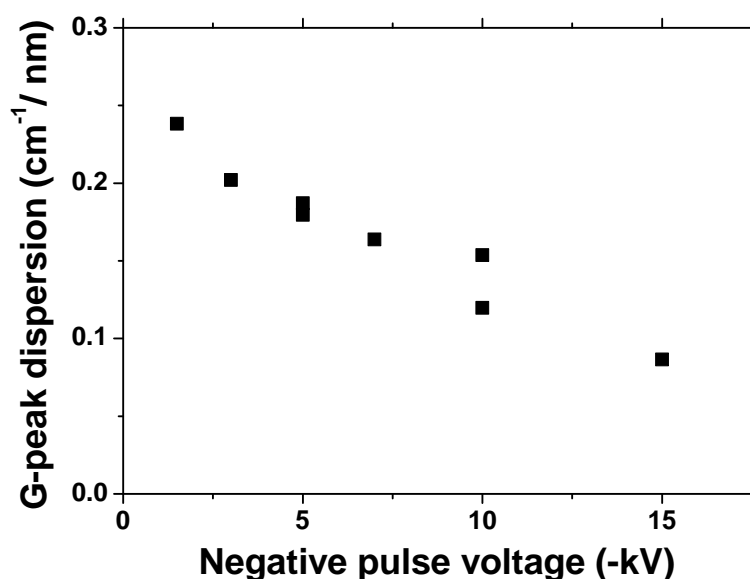


Fig. 2.9 G-peak dispersion for the a-C:H films calculated from the excitation wavelength of 532 nm and 325 nm.

### 2.3.2 ラマンパラメータと機械的特性の関係

Fig. 2.10 は負電圧の変化に対する a-C:H 膜の硬さとヤング率の関係である。硬さおよびヤング率は負電圧に対して同様の傾向を示しており、5 kV に極大点を持った上に凸のグラフとなっている。a-C:H 膜は炭素と水素で構成されており、結合として、C-H sp<sup>3</sup> 結合、C-C sp<sup>3</sup> 結合、C=C sp<sup>2</sup> 結合が主の構成要素と考えられる。それぞれポリマー、ダイヤモンド、グラファイトの構成要素であり、硬さに最も寄与する構造としては 3 次元立体構造を形成する C-C 結合である。つまり、5 kV で作成した a-C:H 膜が最も C—Csp<sup>3</sup> 結合を有すると考えられる。これは先述の subplantation モデルと一致する。5 kV におけるイオン入射エネルギーは膜内部に侵入するのに十分なエネルギーかつ応力緩和をするほどエネルギーを持っていないと考えられる。つまり、5 kV 以上ではエネルギー過剰になり C-Csp<sup>3</sup> 結合が C=Csp<sup>2</sup> 結合に遷移する一方、5 kV 以下の電圧では膜を高密度にするエネルギーが足りていない。McKenzie, Fallon らは、a-C:H 膜中の C-Csp<sup>3</sup> 結合比は C イオン一個当たりの入射エネルギーが 100 eV 付近で最大値をとることを示した。本実験結果ではトルエンを原料ガスとしており、トルエンは単純計算として C イオン 7 個分である。そう考えると C イオン一個当たり 700 eV となり subplantation モデルよりも高いエネルギーにおいて C-Csp<sup>3</sup> 結合比が最大となっている。この違いは成膜手法の違いによって説明できる。PBII&D 法による成膜はイオン種よりもラジカル種の寄与が大きく、成膜の 50 - 80% がラジカルによる成膜であるといわれている。ラジカルのエネルギーは電荷をもっていないため、イオンのエネルギーに比べて小さく、Fallon らの FCVA 法により成膜した a-C、ta-C 膜と差異ができたと考えられる<sup>[101]</sup>。

Fig. 2.11 に G ピーク半値幅に対する a-C:H 膜の硬さとヤング率の関係を示す。a-C:H 膜の

## 第 2 章 a-C:H 膜の作成とその内部構造解析

非晶質度が増加するとともに硬さやヤング率が増加しており、正の相関がみられる。またその傾向は二分化されている。これは内部構造の影響が反映されており、低電圧側では原料ガス由来の C-H  $sp^3$  結合、高電圧側では応力緩和による C=C $sp^2$  結合を多く持つからである。負電圧が 5 kV 付近で高密度化の影響が最も表れ、C-C の  $sp^3$  構造が最大となり、ダイヤモンドライクな構造となり、硬さ、ヤング率が向上したと考えられる。

Fig. 2.11 からはわかりにくいですが、FWHM(G)が最も大きな値を持つのは 3 kV または 4 kV 付近であり、硬さまたはヤング率が最大点となる 5 kV で成膜した a-C:H 膜ではない。このずれについても内部構造が起因していると考えられる。1 kV-5 kV 間の負電圧では、電圧が増加するとともに C-H 結合の減少 (Fig. 2.5(c)), C-C 結合の増加 (Fig. 2.10 (a), (b)), および C=C 結合 (Fig. 2.5(a), (b)) の増加が同時に起こっている。C-H 結合、C-C 結合はともに C=C 結合の結合長や結合角度を変化させるため、これらのせめぎあいの結果 3-4 kV で最もアモルファスな構造を示し、C-C 結合が最大となった 5 kV では C=C 結合がすでに結晶化し始めていたと考えられるが、今後さらなる考察が必要である。

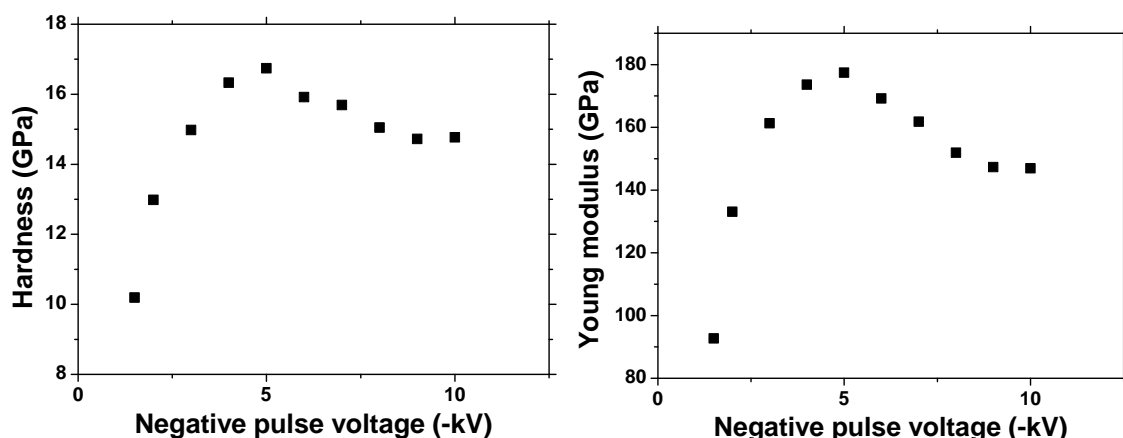


Fig. 2.10 (a) The indentation hardness and (b) the Young modulus of a-C:H films prepared with various bias voltages.

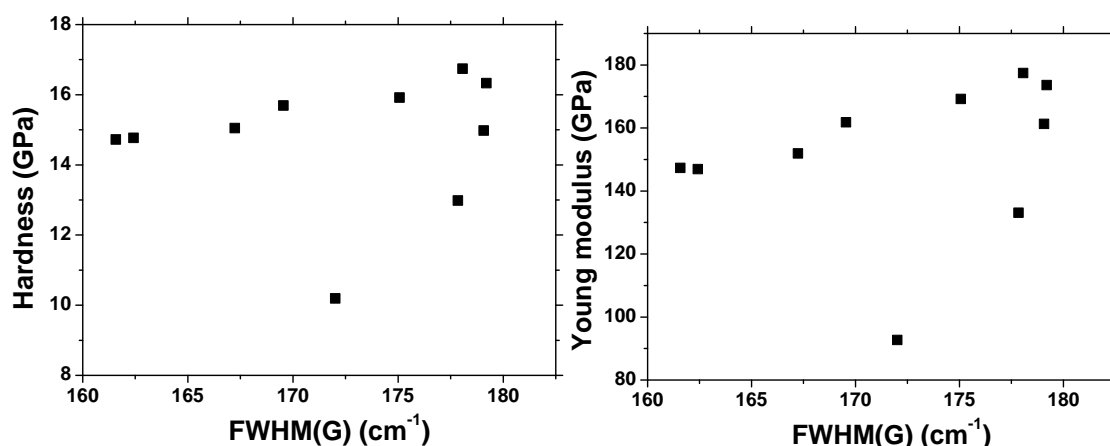


Fig. 2.11 (a) The indentation hardness and (b) the Young modulus of a-C:H films as a function of FWHM(G).

### 2.3.3 ラマンパラメータによる a-C:H 膜の構造の分類

以上のラマンパラメータの内部構造分析より a-C:H 膜を 3 種類に分類した。Fig. 2.12 に横軸を G ピーク位置，縦軸を水素含有量，硬さ，G ピーク半値幅としたグラフを示す。本実験では G ピーク位置を指標として a-C:H 膜の内部構造を分類する。

- ① G ピーク位置が低波数 ( $\sim 1540 \text{ cm}^{-1}$ ) の a-C:H 膜は水素含有量が多く硬さが柔らかい。C-H の  $\text{sp}^3$  結合を多く持つポリマーライクな (Polymer-like carbon, PLC) 構造を示す。
- ② G ピーク位置が高波数 ( $1545 \text{ cm}^{-1} \sim$ ) の a-C:H 膜は水素含有量が少なく硬さも柔らかい。C=C の  $\text{sp}^2$  結合を多く持つグラファイトライクな (Graphite-like carbon, GLC) 構造を示す。
- ③ G ピーク位置が  $1540 \sim 1545 \text{ cm}^{-1}$  付近の a-C:H 膜は機械的特性に最も優れた膜である。C-C の  $\text{sp}^3$  結合を多く持つダイヤモンドライクな (diamond-like carbon, DLC) 構造を示す。

PLC 膜，DLC 膜，および GLC 膜の分類にははっきりとした定義は現在のところない。本実験結果は PBII&D 法を用いて作成した a-C:H 膜の内部構造分析，組成分析，機械的特性の分析をもとに相対的に判断して分類した。DLC 構造は FWHM(G) が最大となる G ピーク位置を持つ硬さ以上の a-C:H 膜と定義した。

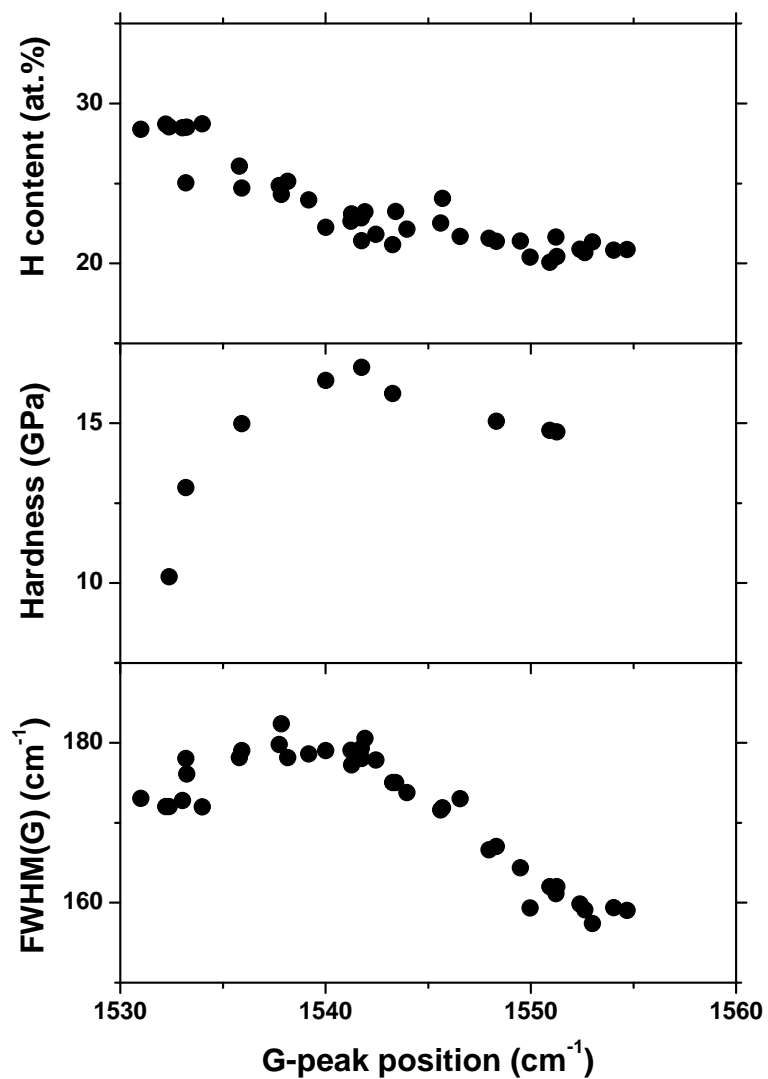


Fig. 2.12 Correlation between FWHM(G), hardness, hydrogen content and G-peak position.



## 2.4 a-C:H 膜の光学定数と内部構造

ラマン分光分析より, 作成した a-C:H 膜の内部構造は負電圧によって大きく異なることが分かった. その内部構造の違いが光学定数に与える影響および, 光学定数の観点からも a-C:H 膜の内部構造が推定できることを示す.

エリプソメータを用いて a-C:H 膜の屈折率と消衰係数を分析した結果を Fig. 2.13 に示す. 屈折率は 低電圧では低く, 5 kV で最大値を示したのち, 高電圧では減少傾向であった. この傾向は a-C:H 膜の硬さやヤング率, 密度などの機械的特性と同じ傾向を持つ. Fig. 2.14 に横軸を硬さとして, a-C:H 膜の屈折率を示す. 図のように硬さと接触角には正の相関がみられる. 硬さが大きい a-C:H 膜は  $sp^3$ C-C 結合を多く持ち, 3 次元的な密の内部構造を持っている. 密の内部構造は光の経路を邪魔し, 光の速度を減少させたのだと考えられる. このように屈折率は a-C:H 膜の  $sp^3$ C-C 結合によって変化すると考えられ, それはつまり, 機械的特性を推定する一つのパラメータであることがわかる.

消衰係数は電圧の増加とともに単調増加した. 消衰係数は光の吸収に起因するため, グラファイトクラスターの大きさに起因すると考えられる. 大きなグラファイトクラスターによる  $\pi$  電子の共役系が大きいほどバンドギャップが小さくなり, 光のエネルギーをより多く吸収すると考えられる. 本実験結果においても, 高電圧で成膜された a-C:H 膜は高い消衰係数を示しており, 電圧増加によるグラファイト化の影響が光学定数によっても観測できる. グラファイトクラスターの大きさの指標である  $I(D)/I(G)$  と消衰係数の関係を Fig. 2.15 にしめす.  $I(D)/I(G)$  と消衰係数は正の相関がみられ, ラマン分光分析結果の考察と一致する結果となった.

一般的なダイヤモンドの屈折率および消衰係数はそれぞれ, 2.42 と 0 である. 本実験では屈折率は 2.15 ~ 2.32 とダイヤモンドよりも低い値を示し, 消衰係数は 0.22 ~ 0.52 と高い値を示した, これは a-C:H 膜が非晶質であり, 炭素間  $sp^2$  結合を内部構造に持つためである.  $sp^2$  結合が増加すると密度が下がり, 屈折率が減少するとともに, バンドギャップが小さくなるため, 消衰係数は増加する.

1.3.3 節で a-C:H 膜の分類方法として分光エリプソメトリーが提案されていることを紹介した. 本実験結果で得られた屈折率, 消衰係数を Fig. 1.14 の分類案に照らし合わせると, 本実験の a-C:H 膜のほとんどは DLC type IV に分類される.

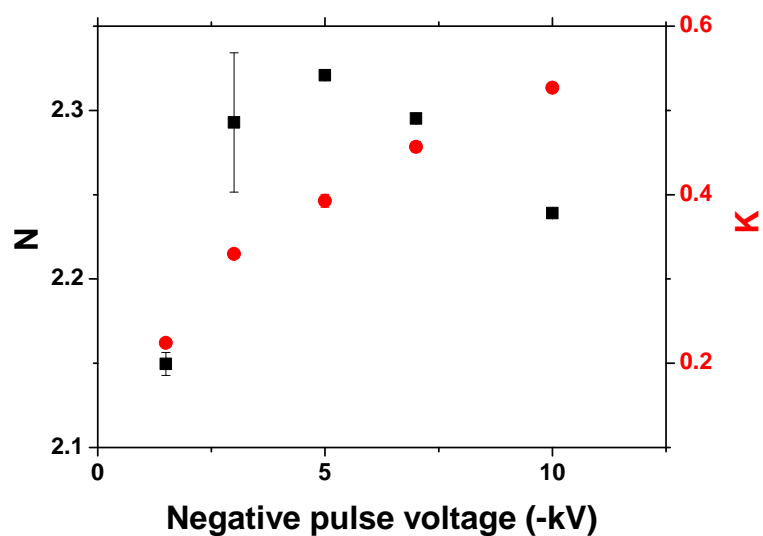


Fig. 2.13 Reflection index(square) and extinction coefficient(circle) of a-C:H film deposited at various bias voltages.

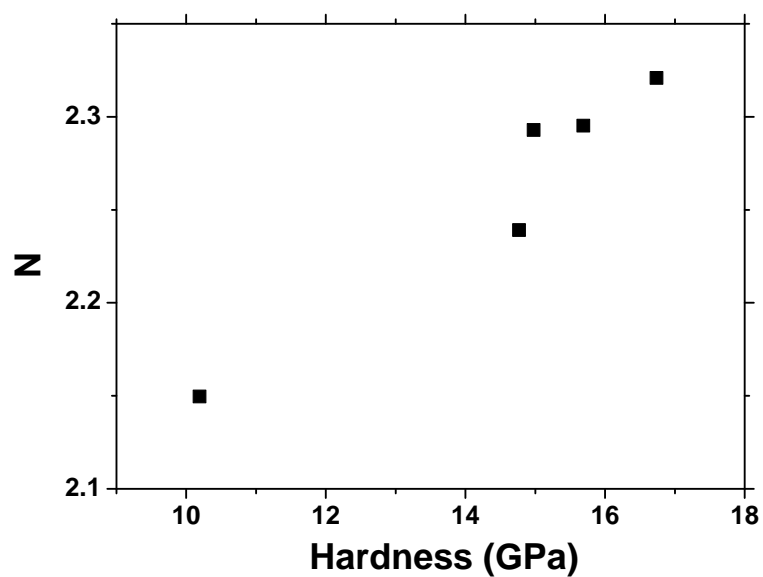


Fig. 2.14 The correlation between the reflection index of a-C:H film and its hardness.

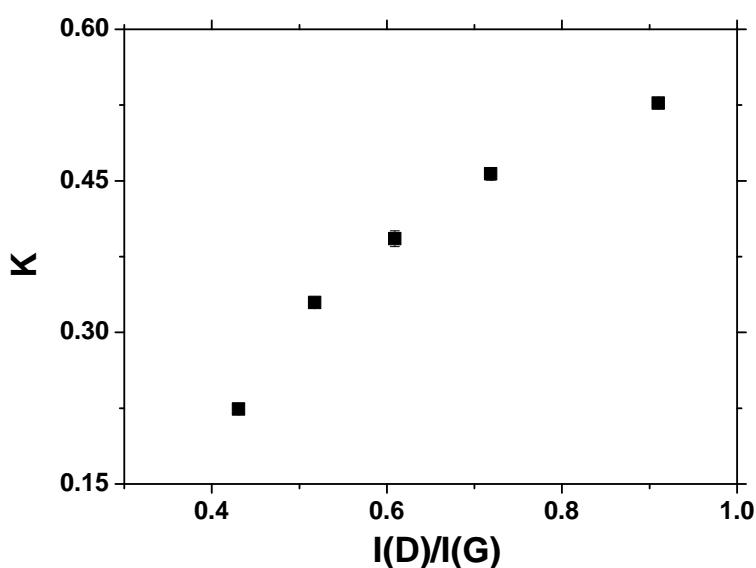


Fig. 2.15 The correlation between the extinction coefficient of a-C:H film and its I(D)/I(G).

## 2.5 XPS 分析結果

X 線光電子分光法を用いて作成した a-C:H 膜の結合状態や元素量の定量分析を行った。Ar スパッタ前の C1s スペクトルを Fig. 2.16 に、Ar スパッタ 3 分後の C1s スペクトルを Fig. 2.17 に示す。Ar スパッタ前後のどちらにおいても低電圧の a-C:H 膜は高結合エネルギー側にピークができており、高電圧で成膜した a-C:H 膜ではエネルギーが低エネルギー側にシフトすることがわかる。このピークの位置の変化は構造の違いのみならず、試料の帯電によっても変化してしまう。帯電は絶縁性の試料において発生する現象であり、X 線照射で放出された電子の影響で試料が正に帯電してしまう影響であり、ピークが高結合エネルギー側にシフトしてしまう。測定中に中和銃を用いて帯電の影響を防いでいるが、影響をゼロにすることは難しい。特に本実験で作成した a-C:H 膜はラマン分光法やエリプソメータによる構造分析で述べたように、炭素間  $sp^2$  結合の量が増え、バンドギャップが異なるため、帯電の影響も試料ごとに異なる。

帯電補正の方法として通常は炭素 1s ピークを用いて 284.8 eV にピークを補正することがよく用いられるが、本実験では炭素の結合状態を分析したいため、炭素ピークで補正することはできない。本実験において炭素ピークで補正を行って分析を行っても  $sp^3/sp^2$  結合比はラマン分光分析やエリプソメータによる分析とは異なる結果となり、炭素ピークによる帯電補正で結合状態を考察するのは適切ではないと考える。また、Ar スパッタ後では Ar ピークによるピーク補正も可能になるが、補正を行った結果、大きく低結合エネルギー側にピークがシフトしてしまい、ピーク分離ができない結果となってしまった。

このように炭素結合の状態を解析することはできなかったが、炭素と酸素原子の比は明確な差がみられた。Fig. 2.18 に Ar スパッタ前の O1s スペクトルを示す。積算回数はどの a-C:H

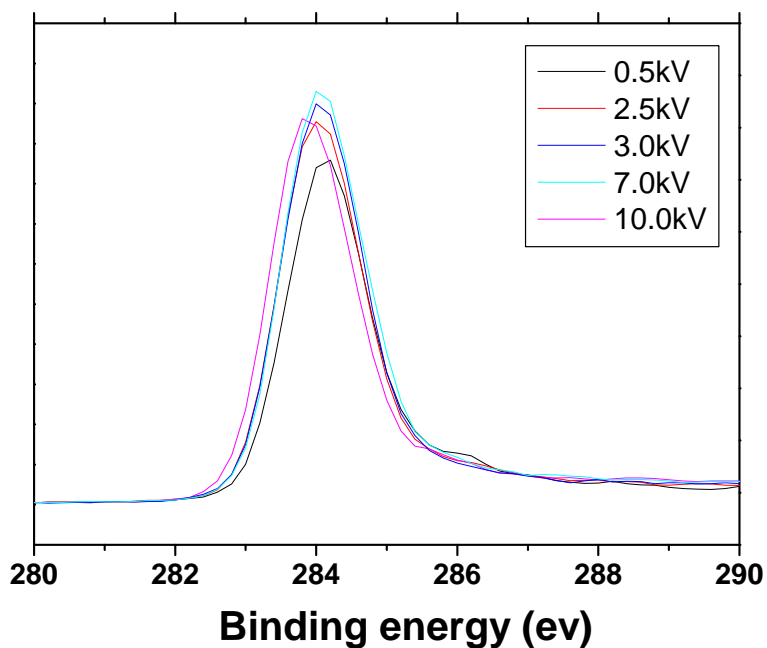


Fig. 2.16 C1s XPS spectra of as-deposited a-C:H films

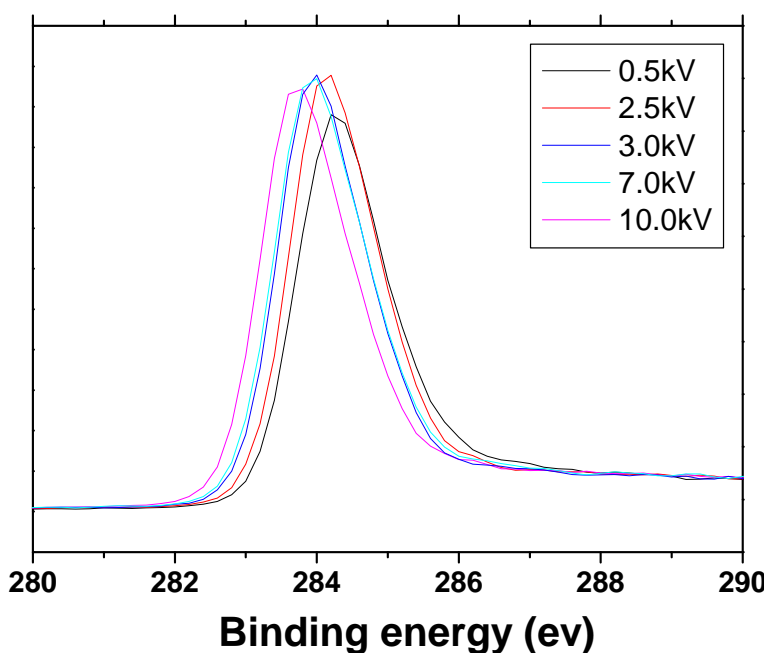


Fig. 2.17 C1s XPS spectra of a-C:H films after sputtering for 3 minutes by 1 kV.

膜でも同じ回数行っているため、単純な強度が酸素含有量の違いを示す。高電圧では酸素含有量は大きな違いを示さなかったが、低電圧で成膜した PLC 構造の a-C:H 膜は高い酸素含有量を示した。Table 2.4(a) に各 a-C:H 膜について面積比を用いて炭素原子と酸素原子の割合を示した。これらの組成比は単に炭素と酸素の含有量を 100 としたときに炭素原子と酸素原子の割合を示した値であって、実際には水素原子も a-C:H 膜中に存在することに留意

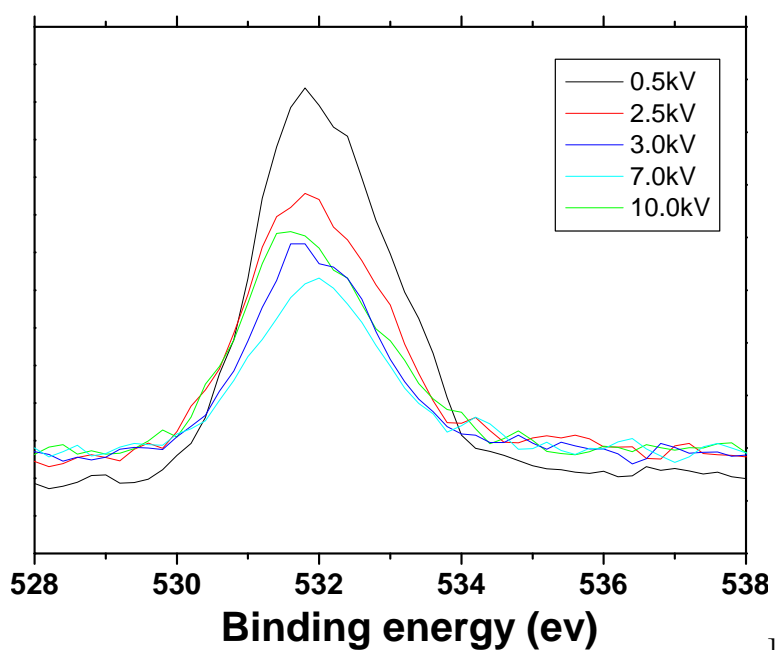


Fig. 2.18 O1s XPS spectra of as-deposited a-C:H films

Table 2.4 Carbon and oxygen ratio calculated from the area of C1s and O1s peak

(a) within half year after deposition

Bias voltage (kV)	0.5	2.5	3.0	7.0	10.0
C1s (%)	87.1	91.4	93.29	94.9	92.77
O1s (%)	12.9	8.6	6.71	5.1	7.23
C/O	0.148	0.094	0.072	0.053	0.078

(b) within 1 month after deposition

Bias voltage (kV)	1.5	3.0	5.0	7.0	10.0
C1s (%)	90.65	93.87	95.1	93.51	96.36
O1s (%)	9.35	6.13	4.9	6.49	3.64
C/O	0.103	0.065	0.052	0.069	0.038

(c) 2 years after deposition

Bias voltage (kV)	1.0	2.5	5.0	10.0	15.0
C1s (%)	82.11	87.93	86.49	95.09	94.06
O1s (%)	17.89	12.07	13.51	4.91	5.94
C/O	0.218	0.137	0.156	0.052	0.063

## 第 2 章 a-C:H 膜の作成とその内部構造解析

してほしい。酸素含有比は成膜からの時間経過によっても変化する。異なる時期に成膜した a-C:H 膜の酸素含有比、および、成膜から二年以上たった a-C:H 膜の酸素含有比を計測した結果を Table 2.4(b), (c) に示す。このように時間経過とともに a-C:H 膜の表面の酸化が進むことがわかる。また低電圧の a-C:H 膜は 3 分後のスパッタ後においても酸素含有量が微量ながらほかの構造の膜よりも多く観測された。スパッタ後の酸素含有量を Table 2.5 に示す。

Table 2.5 Carbon and oxygen ratio after Ar sputtering for 3 minutes

Bias voltage (kV)	1.5	3.0	5.0	7.0	10.0
C1s (%)	99.42	99.5	99.66	99.7	99.82
O1s (%)	0.58	0.5	0.34	0.3	0.18
C/O	0.0058	0.0050	0.0034	0.0030	0.0018

### 2.6 a-C:H 膜の表面粗さ

走査型プローブ顕微鏡を用いて a-C:H 膜の表面粗さを計った。薄膜の表面粗さは下地の基板の表面粗さも影響するため、Si 基盤の表面粗さも同時にはかった。Si 基板の表面粗さは算術平均粗さ (Ra) が 0.17 nm, 二乗平均平方根粗さ (Rq) が 0.22 nm であった。a-C:H 膜の表面粗さの測定結果を Fig. 2.19, Fig. 2.20 に示す。負電圧の増加により表面粗さが下がっており、3 kV 以上で成膜された a-C:H 膜は基板とほぼ同じまたはそれ以下の表面粗さを示した。測定した a-C:H 膜表面の三次元画像を Fig. 2.21 に示す。それぞれ 1.0, 5.0, 10.0 kV で成膜した a-C:H 膜であり、表面が滑らかであることがわかる。5 kV で成膜したものは突起状のものが部分的にみられるが、これは成膜時の放電の影響でできた突起と考えている。

電圧の増加によって表面粗さが減少した理由は subplantation モデルで説明できる。Fig. 2.22 に先行研究の模式図を示す。電圧が低く、入射エネルギーが膜内部に侵入できるほど達していない場合 (Fig. 2.22 (a)), プラズマイオンは表面で拡散し、エネルギー準位が安定な場所に移動する。そこで、局所的に核生成が起き、 $sp^2$  クラスタが成長することで表面粗さが増加すると考えられる。一方、電圧が高くなりイオンが膜内部に到達するほどの入射エネルギーが加わると (Fig. 2.22 (b)), 表面拡散の影響が減り、膜内部の密度が向上することで、表面粗さが減少すると考えられる。

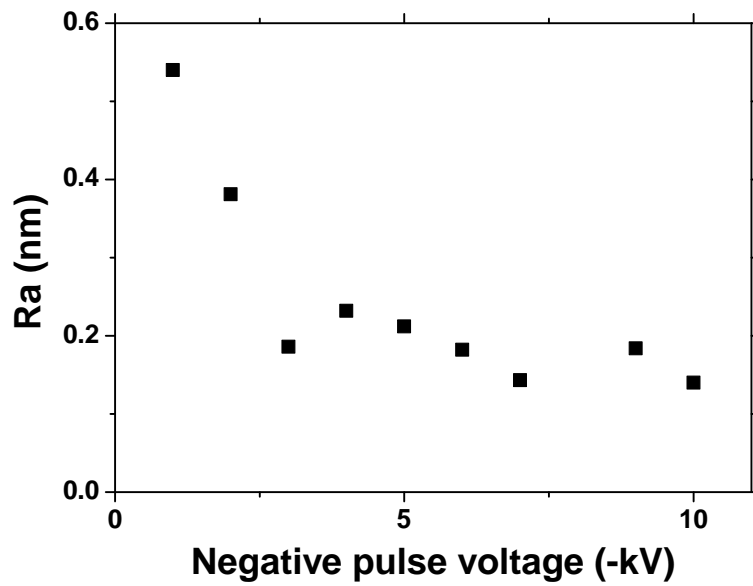


Fig. 2.19 Arithmetical mean deviation of a-C:H films deposited at various voltages.

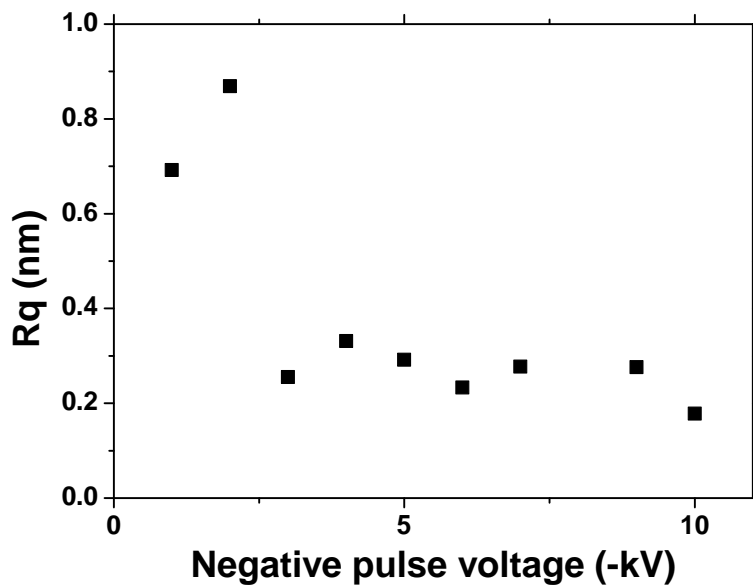


Fig. 2.20 Root mean squared of a-C:H films deposited at various voltages.

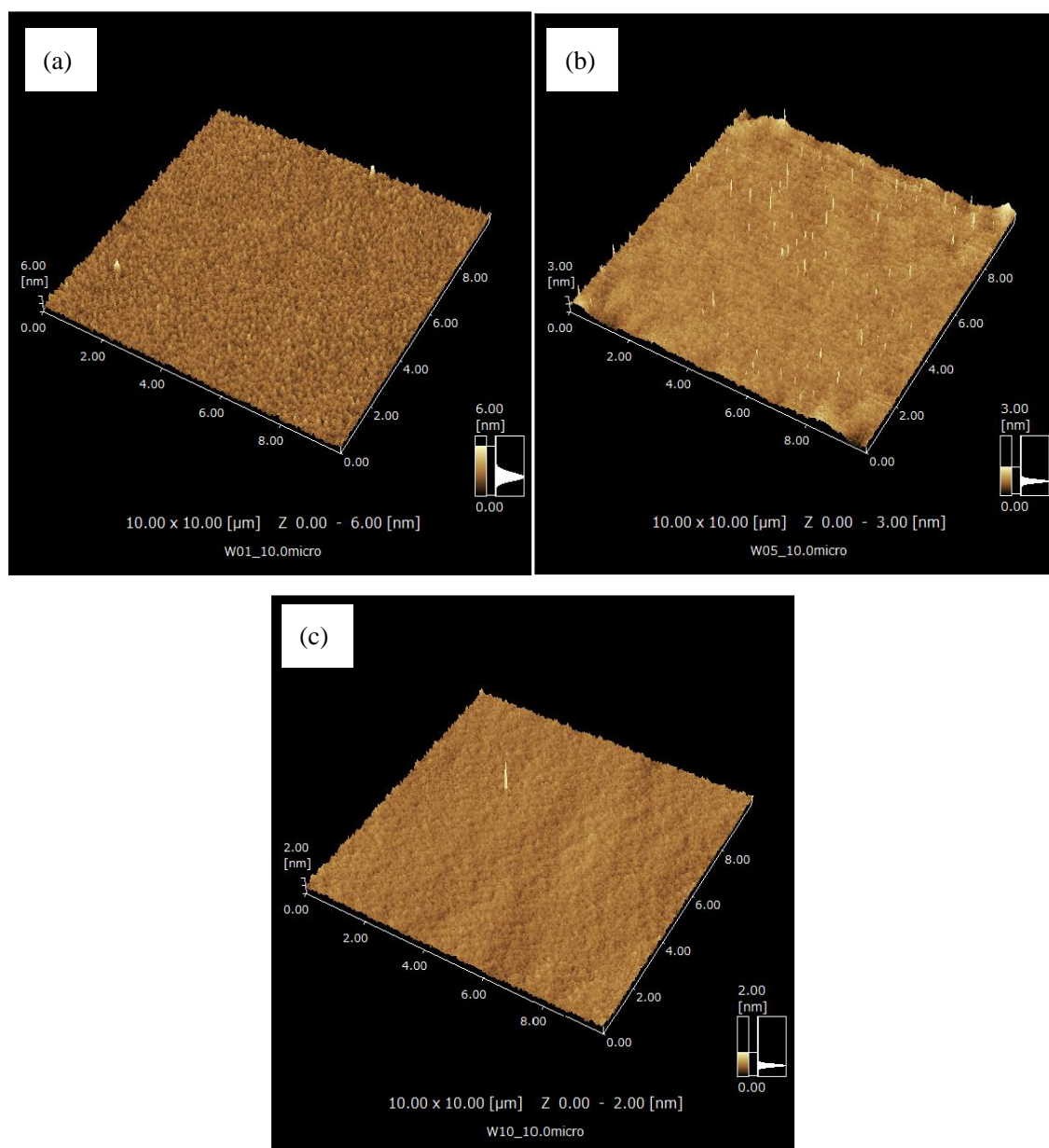


Fig. 2.21 Surface morphologies of a-C:H films deposited with the bias voltages of (a) 1.5 kV, (b) 5.0 kV, and (c) 10.0 kV



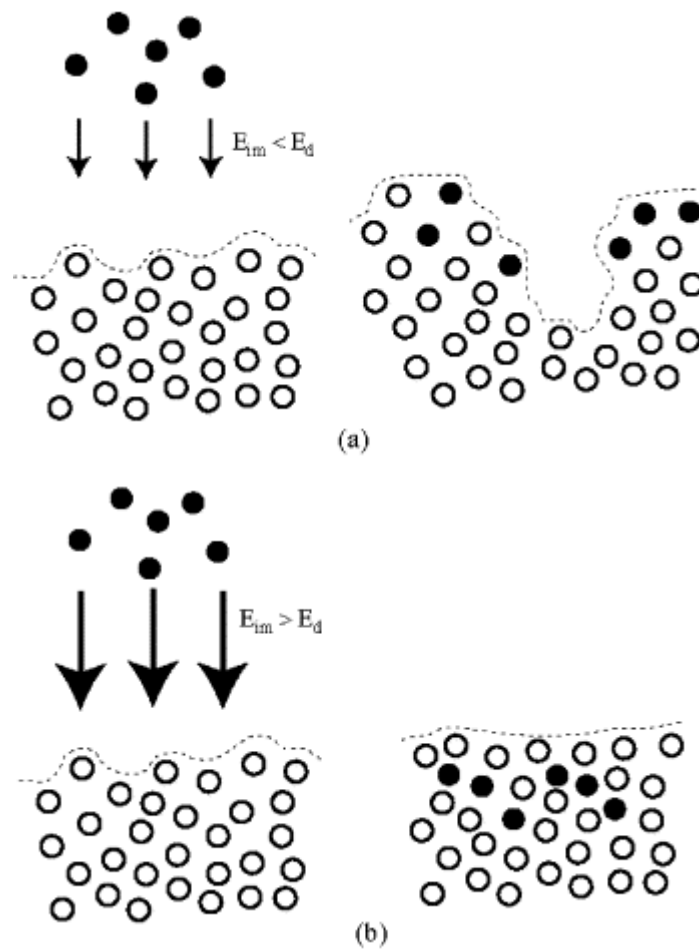


Fig. 2.22 Schematic depiction of the effect of ion impingement energy,  $E_{im}$ , on the roughness.

(a) when  $E_{im} < E_d$ , (b) when  $E_{im} > E_d$

### 2.7 小結

本章では、バイポーラ PBII&D 法を用いてシリコン基板上に成膜した a-C:H 膜の内部構造、組成、機械的特性、光学特性、表面分析を行った。以下にその結論を記す。

1. 成膜時の負電圧の増減によって多種多様な構造を持つ a-C:H 膜が作成できた。ラマン分光分析結果より、負電圧を増加させていくと、水素含有量が単調減少し、グラファイト化が進行していることがわかった。a-C:H 膜の機械的特性は負電圧が 5 kV で極大値をとった。5 kV 時におけるイオン入射エネルギーが膜内部の高密度化に最適であることがわかる。それ以上の入射エネルギーでは応力緩和によりグラファイト化が進行する一方、それ以下の入射エネルギーでは膜内部にイオンが侵入できなくなると考えられる。これらのことは *subplantation* モデルと一致していた。
2. ラマン分光分析の構造分析結果より a-C:H 膜はその内部構造から大きく 3 種類に分けられる。G ピーク位置が  $1540 \sim 1545 \text{ cm}^{-1}$  で最も機械的特性が高い a-C:H 膜は DLC (ダイヤモンドライクカーボン) 構造となり、それより低波数の膜では水素含有量が多い PLC (ポリマーライクカーボン) 構造、高波数の膜ではグラファイト結晶化が進んだ GLC (グラファイトライクカーボン) 構造となる。
3. a-C:H 膜の屈折率は 5 kV で極大値をとった。この傾向は a-C:H 膜の機械的特性の傾向と一致しており、a-C:H 膜の密度や硬さ、つまり、 $\text{sp}^3\text{C-C}$  結合の割合と正の相関がみられた。a-C:H 膜の消衰係数は負電圧の増加によって単調増加した。これはグラファイトクラスター間の  $\pi$  電子の共有による、バンドギャップの違いが影響していると考えられる。電圧が増加するほど、グラファイトクラスターが大きくなり、バンドギャップが小さくなることで、光の吸収が大きくなる。グラファイトクラスターの大きさの指標である  $I(\text{D})/I(\text{G})$  と消衰係数はいい一致を示した。
4. XPS による測定結果より、a-C:H 膜の表面は大気の有機物、水分子や酸素分子によって内部構造とは異なる組成となる。Ar スパッタリングする前の表面の組成結果では、成膜時の負電圧が低い a-C:H 膜ほどより多くの酸素原子が検出された。Ar スパッタリング後の表面では酸素原子の量は激減するが、負電圧が低い a-C:H 膜は膜内部にも酸素原子が観測された。
5. 表面粗さ ( $R_a$ ,  $R_q$ ) は成膜時の電圧が大きくなるほど低くなり、3 kV 以上の膜では下地の表面粗さと同じまたはそれより低い値となった。

## 第3章

# a-C:H 膜の水分子吸着量

- 3.1 実験手法
- 3.2 振動子の表面トポグラフィー
- 3.3 振動子の水分子吸着量
- 3.4 a-C:H 膜上の水分子吸着量 (成膜直後)
- 3.5 a-C:H 膜上の水分子吸着量 (大気エージング後)
- 3.6 エリプソメータによる水分子吸着量測定結果
- 3.7 小結

## 第 3 章 a-C:H 膜の水分子吸着量

---

本章では作成した a-C:H 膜上に吸着される水分子層の厚さについて調べた結果を示す。どのような物質でも、大気中では表面に大気由来の水分が吸着されている。この水分吸着量は湿度の違いのみならず、a-C:H 膜の表面構造に由来する化学結合や組成の違いおよびそれに起因する表面エネルギーの違いなどによって変化することが想定されるため、a-C:H 膜の内部構造に依存することが想定できる。また、a-C:H 膜の摩擦特性は湿度依存性が高いことも知られており、a-C:H 膜上に形成される水分吸着量の違いが摩擦特性に及ぼす影響は大きい。これらのことから、a-C:H 膜の内部構造が摩擦特性に与える影響を議論するうえで、a-C:H 膜上に形成される水分子吸着量の厚さを知る必要がある。

水分子吸着量の測定として、水晶振動子マイクロバランス (QCM) 法を用いた。振動子上に a-C:H 膜を成膜し、制御されたチャンバー内において相対湿度を変化させることで水分子吸着量を測定した。本章においても、a-C:H 膜の内部構造が水分子吸着量の違いに及ぼす影響を調べるため、振動子に成膜する a-C:H 膜の条件を変化させ、多種多様な内部構造を有する a-C:H 膜を作成した。得られた吸着等温線から水分子の吸着挙動は物理吸着が主体の多分子吸着であることがわかった。そこで、BET モデル、FHH モデルを用いて吸着挙動の解析を行った。

QCM に加え、エリプソメータによる水分子吸着量測定も行った。QCM は重さの変化による振動数の違いを観測しているが、エリプソメータは光学定数の変化により膜厚を測定する。エリプソメータによる測定においても QCM と同様の傾向が得られた。

### 3.1 実験手法

#### 3.1.1 a-C:H 膜の作成と水分子吸着量の測定条件

バイポーラ PBII&D 法を用いてシリコン基板および水晶振動子に a-C:H 膜を成膜した。本試験で使用した振動子は金電極付きの 6 MHz 水晶振動子である。成膜の前処理として、エタノールおよびアセトンによる超音波洗浄およびアルゴンスパッタリングを行った。アルゴンスパッタはチャンバー内の圧力が  $6.0 \times 10^{-3}$  Pa 以下で行った。a-C:H 膜の成膜の原料ガスとしてトルエンガス ( $C_7H_8$ ) を用いた。アルゴンスパッタリングと a-C:H 膜の作成条件を Table 3.1 に示す。負のパルス電圧は正のパルス電圧によって発生したプラズマを基板に加速させる効果があり、a-C:H 膜の内部構造変化に最も影響を及ぼす。そこで、本実験では負のパルス高電圧を -1.5 から -10.0 kV まで変化させ、他の成膜パラメータは一定とした。

Table 3.1 Treatment conditions of bipolar PBII&amp;D

	Ar <sup>+</sup> ion bombardment	a-C:H film deposition
Positive pulse voltage	2.0 kV	1.5 kV
Negative pulse voltage	-5.0 kV	-1.5, -2.5, -4, -5, -9, and -10 kV
Precursor gas	Ar	Toluene
Deposition pressure	0.4 Pa	0.4 Pa
Pulse repetition rate	4 kHz	4 kHz
Treatment time	0.25 h	1 h

水晶振動子および a-C:H 膜を成膜した水晶振動子の表面凹凸について原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察した。10  $\mu\text{m}$   $\times$  10  $\mu\text{m}$  の領域において分析し、3次元像、表面粗さの解析をした。

a-C:H 膜上に形成される水分子吸着層の厚さの測定には QCM を用いた。密閉されたチャンバーに QCM を取り付け、雰囲気制御を行い、相対湿度 3% - 70% における水分子吸着量の測定を行った。測定開始時に、水分子吸着量を 0 とみなすゼロ点を決める必要があるが、本実験では乾燥空気をチャンバー内に流すことによって相対湿度をできる限り下げた。本実験では約 3.0% RH をゼロ点としている。相対湿度を変化させるために、湿度発生器を用いた。QCM の測定条件を Table 3.2 に示す。測定時には温度も重要なパラメータであり、空調を一定に調節した。また、データの信頼性のために、各サンプルについて吸着挙動と脱着挙動を共に測定し、時間によるゼロ点のずれがないことを確認した。

Table 3.2 Measurement condition of QCM

Sample	a-C:H film deposited on Au-coated crystal
Atmosphere	air
Temperature	23 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C
Relative humidity	3% RH - 70% RH
Water density	1.0 g/cm <sup>3</sup>
Tooling rate	100 %
Z-ratio	0.1

エリプソメータを用いて光学的側面からも水分子吸着量厚さの測定を行った。測定サンプルはシリコン板上に成膜した a-C:H 膜である。QCM との整合性のため振動子上に成膜した a-C:H 膜サンプルを用いるべきだが、表面粗さが大きくレーザーが乱反射してしまい、測定不能であった。測定点は 9 mm 四方の正方形を 1 mm 区間で分割し、計 100 点測定した。雰囲気制御のためにアクリル板で作成した箱を用いた。ゼロ点設定において乾燥空気を

### 第3章 a-C:H膜の水分子吸着量

用いたが、箱の大きさと排気系の問題で6% RHまでしか下がらなかった。そこで、ゼロ点測定時に乾燥空気をサンプル近くで吹き付けた。つまり、本実験ではゼロ点は6% RH以下である。ゼロ点において得られた光学定数をそのa-C:H膜由来の光学定数と考え、湿度発生器を用いて50% RHに環境設定したのち、同点について再測定をした。既知であるa-C:H膜由来の光学定数および水分子の光学定数を用いて水分子吸着厚さを測定した。エリプソメータの測定条件をTable 3.3に示す。

**Table 3.3 Measurement condition of Ellipsometer**

Sample	a-C:H film coated on Si wafer
Atmosphere	Air
Temperature	23±1°C
Relative humidity	6% RH and 50% RH
Laser	632.8 nm He-Ne
Incident angle	70°
Area	9×9, 100 points

#### 3.1.2 湿度発生器

QCMやエリプソメータの水分子吸着測定、摩擦試験機の摩擦測定において相対湿度を制御することは重要である。本研究では相対湿度制御方法として湿度発生器を用いた。湿度発生器を用いて制御された空気を閉ざされた空間に送り、湿度計を用いて相対湿度を測定した。具体的な湿度発生器の原理を以下に記載する。

湿度発生器は一定な露点の気体を連続して供給することで大気湿度を制御する装置である。一定な温度のもとで、気体をある圧力に加圧し、その圧力下で飽和水蒸気をつくり、露点を定める。飽和水蒸気をつくる際の温度と圧力を適宜に定めることで、いろいろな露点の気体をつくることことができる。Fig. 3.2に装置の概念図を示す。

導入される気体の相対湿度の理論値は以下の様に求めることができる。

$$H = \frac{P_t}{P_s} * \frac{l_s}{l_t} * 100 \quad (3.1)$$

H : 相対湿度 (%)

$P_t$  : 試験槽内の気体の全圧

$P_s$  : 飽和槽内の気体の全圧

$l_s$  : 飽和槽内の気体の温度における飽和水蒸気圧

$l_t$  : 試験槽内の気体の温度における飽和水蒸気圧

実際に使用する際には装置のゲージ圧を調整することになる。ある湿度の空気を作りたいとき、設定するべきゲージ圧の理論値は以下の式で求めることができる。飽和槽内の気体の全圧 $P_s$ は、大気圧 $P_a$ とゲージ圧 $P_g$ の和であるので次の式で表わされる。

$$P_s = P_a + P_g \quad (3.2)$$

試験槽内の気圧は大気圧と等しいので

$$P_t = P_a = 1.033 \text{ kg/cm}^2 \quad (3.3)$$

(3.2), (3.3) を(3.1)に代入して整理すると次の式が得られる。

$$P_g = \frac{103.3}{H} * \frac{l_s}{l_t} - 1.033 \quad (3.4)$$

目的の相対湿度 $H$ を決め、水の飽和推移蒸気圧表から $l_s$ ,  $l_t$ の値を求め、式(3.4)に代入することで必要なゲージ圧を求めることができる。



Fig. 3.1 Overall picture of humidity generator.

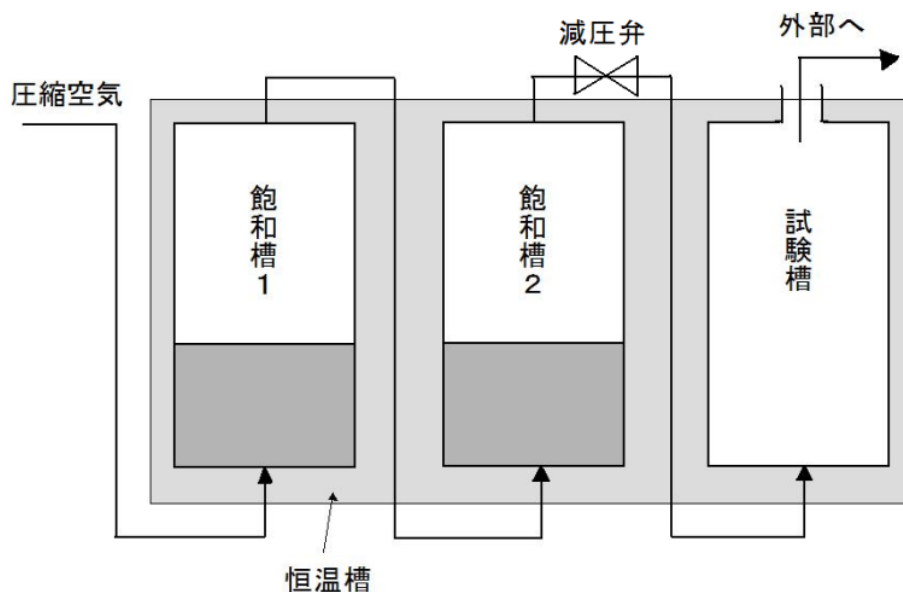


Fig. 3.2 Schematic diagram of humidity generator.

### 3.2 振動子の表面トポグラフィー

AFM を用いて成膜前の金電極付き水晶振動子の表面状態を観察した結果を Fig. 3.3 に示す。Si 基板上に成膜した a-C:H 膜 (Fig. 2.21) よりも表面粗さが大きい。算術平均粗さ  $R_a$  が 161 nm, 二乗平均平方根高さ  $R_q$  が 207 nm, 最大高さ  $R_z$  が 1440 nm もあり, マイクロレベルの凹凸が存在することがわかる。成膜後の水晶振動子の表面粗さについても同様に測定した (Fig. 3.4)。成膜前と比べ粗さは減ったが, マイクロレベルの凹凸は同様に観測された (Fig. 3.5)。これらのことから金電極付き水晶振動子の表面粗さは成膜後でも大きいことがわかる。表面粗さが大きくなると大気に露出している表面積も同様に大きくなるため, 水分吸着量の測定にも影響が出てくる可能性が考えられる。しかし, AFM 像からは鋭い突起などはほとんど見られず, また, 1 マイクロ程のガウス分布型の山が複数みられるだけなので, マイクロオーダーの視野では表面積の増加はそこまで大きくない。



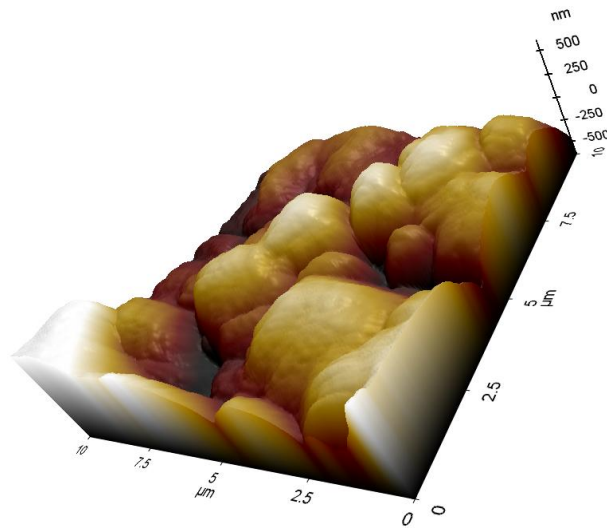


Fig. 3.3 3D-Surface morphology of au-coated crystal

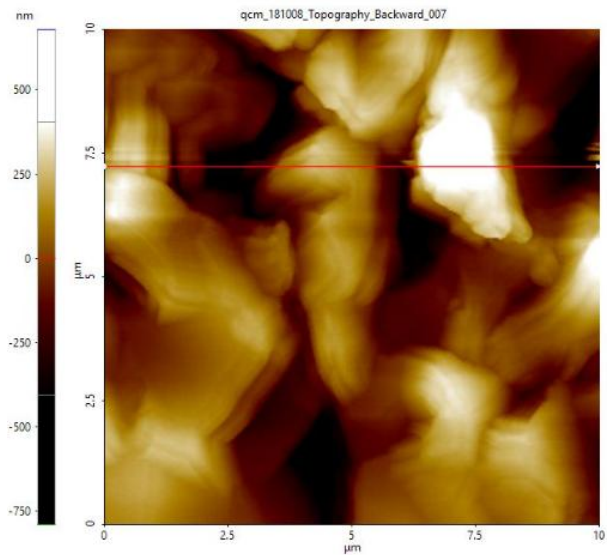


Fig. 3.4 2D-Surface morphology of au-coated crystal

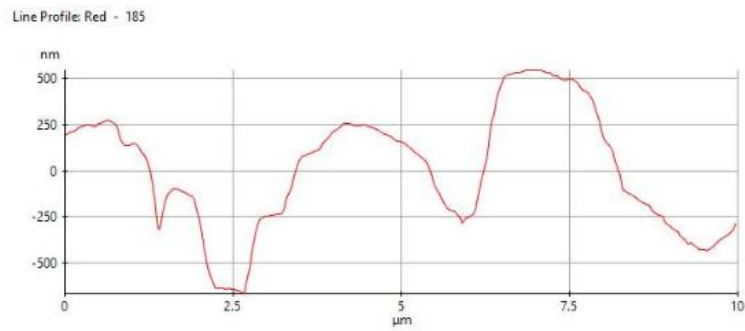


Fig. 3.5 Line scan of au-coated crystal

### 3.3 振動子の水分子吸着量

a-C:H膜の水分子吸着量を調べる前に、金電極水晶振動子自体の水分子吸着量を調べた。その結果を Fig. 3.6 に示す。金は化学的に安定であり、金表面の水分子吸着量は塩の付着などがなければ低い値を示すことが先行研究で知られている<sup>[103]・[104]</sup>。本結果においても、70% RHにおいて吸着量が 0.22 nm ほどであり、吸着量はとても少ないといえる。水分子の厚さはその構造から約 0.3 nm ほどといわれており、本実験結果においては単層の水分子層ですら形成されていないことがうかがえる。また、金の水分吸着量は相対湿度に対し、比例的に増加していることがわかる。これは Henry 型吸着等温式とよばれており、本実験結果では

$$n^a = 0.033p \quad (3.5)$$

$n^a$  :吸着量       $p$  :水の分圧

となった。Henry 型吸着等温式は一般的に低濃度または吸着量がとても少ないところで近似的に成立することが言われている。本実験結果から後者がその理由であることがわかり、吸着質（水）と吸着媒（金）の相互作用が小さな系で理論的に近似できる式である。

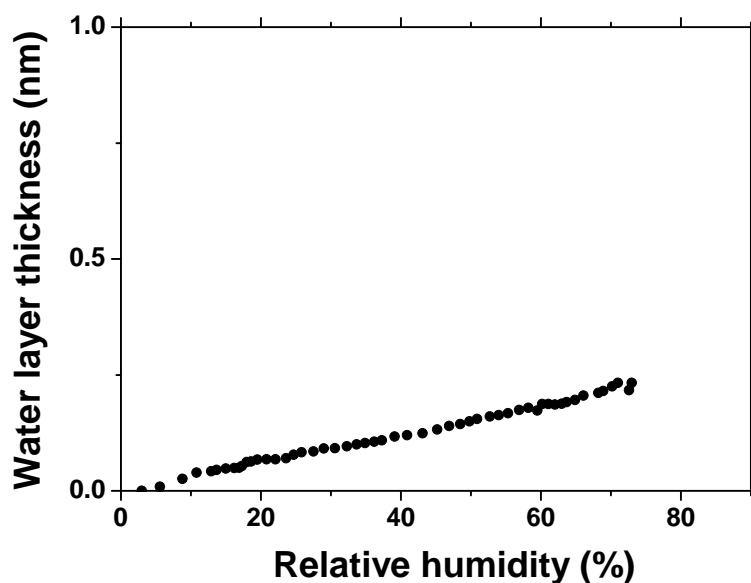


Fig. 3.6 Water layer thickness of Au-coated crystal.

### 3.4 a-C:H 膜上の水分子吸着量 (成膜直後)

#### 3.4.1 a-C:H 膜の水分子吸着・脱着挙動

次に a-C:H 膜を成膜した振動子の水分子吸着量の一例を Fig. 3.7 に示す。一定温度のもと、水分子の分圧を横軸としてとった吸着等温線である。結果より、a-C:H 膜の吸着量は湿度増加とともに単調増加していることがわかる。本実験で得られた多くの吸着等温線においてその吸着の特徴は相対湿度の変化に応じて三段階に分けられた。

(I) 相対湿度 1% - 20% 程度の範囲では吸着量が大きく増加する。

(II) 相対湿度 20% - 60% 程度の範囲では直線的に吸着量が増加する。

(III) 相対湿度 60% 以上では、吸着量が急に上昇することがある。

この特徴は BET (Brunauer, Emmet, and Teller) 吸着等温線と同じ傾向を示しており、物理吸着による水分子層の多分子層吸着であることを示す。(I) の状態から (II) の状態に移るときに、単分子層が形成されると彼らは説明している。

相対湿度を下げる過程においては、相対湿度を上げる際に比べて全体的に吸着量が多く観測され、ヒステリシスがみられた。吸着のときは凝縮熱によりエネルギーを得するが、脱着のときは蒸発熱によりエネルギーが必要になることが最大の理由と考える。また、細孔の大きさや形状によっては細孔に入り込んだ水分子が毛管凝縮し、ヒステリシスの原因となることも知られている。ヒステリシスは相対湿度が低い領域では減っていき、最終的に測定開始時とほとんど吸着量の差は見られなかった。

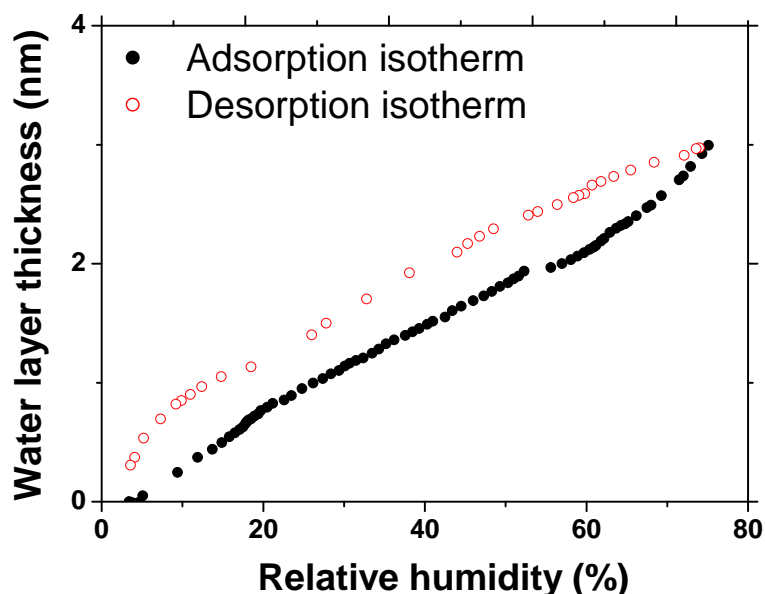


Fig. 3.7 An example of water layer thickness on a-C:H film; (black) adsorption isotherm, (red) desorption isotherm

### 3.4.2 a-C:H 膜の内部構造と水分子吸着量の関係

様々な内部構造を持つ a-C:H 膜の水分子吸着挙動を Fig. 3.8 に示す. 2 章におけるラマン分光分析より, a-C:H 膜の内部構造を三種類に分類する. PLC 構造 (1.5 kV) を黒点, DLC 構造 (5.0 kV) を赤点, GLC 構造 (-9.0, -10.0 kV) を青点で示した. 同じ電圧においても等温線が複数存在するが, 成膜条件は同じであっても, 同じ時期に成膜した膜ではない. また, 水分吸着量の実験は成膜後, 数日内には測定した.

a-C:H 膜の内部構造によってはっきりとした吸着挙動の違いは見られない. しかし, PLC 構造が DLC 構造及び GLC 構造に比べて大きな吸着挙動を示すことが多い傾向がみられる. 水分子の大きさをその構造から 0.3 nm と考えると, 10% RH では 1-3 層, 50% RH では 3-8 層, 75% RH で 4-14 層ほどの水分子層を吸着していることになる. これらの結果について BET モデルを用いて各吸着挙動の特徴を調べる.

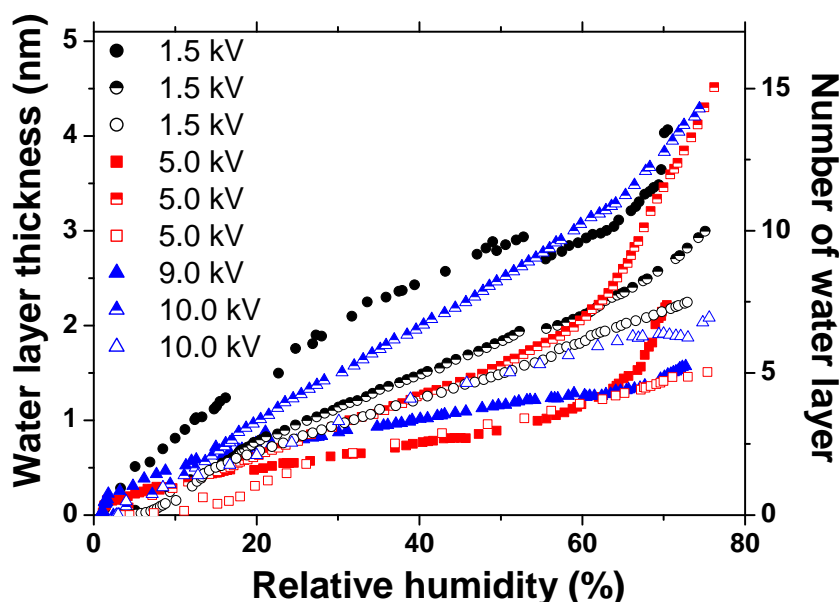


Fig. 3.8 Adsorption isotherm of a-C:H films deposited at various bias voltages

### 3.4.3 BET モデルによる解析

BET モデルの吸着等温線は以下の式であり, 変数は  $C$  と  $n_m^a$  である.

$$n^a = \frac{C n_m^a x}{(1-x)(1-x+Cx)} \quad (3.6)$$

$n_m^a$ : 吸着媒の表面を単分子層で覆うのに必要な吸着量 (単分子吸着量)

$C$ : 吸着熱に関する値

$x$ : 吸着質の圧力と飽和蒸気圧の比 ( 相対湿度 / 100)

$n^a$ : 全体の吸着量

(3.2)式を更に変形すると以下の式を得る.

$$\frac{x}{n^a(1-x)} = \frac{1}{Cn_m^a} + \frac{C-1}{Cn_m^a}x \quad (3.7)$$

変数は  $C$  と  $n_m^a$  であるから、(3.7)式の左辺の値を  $y$  軸として、 $x$  に対してプロットすると、BET モデルであれば直線が得られるはずである。この式は BET プロットと呼ばれているが、本実験結果を BET プロットした結果を Fig. 3.9 に示す。相対湿度が 10–60% の範囲では直線的な関係が得られることがわかる。相対湿度が低湿度側および高湿度側では直線的な関係が得られないことが先行研究でも見られる<sup>[106], [107]</sup>。この理由としては BET モデルの理論式を得る際の仮定による。BET モデルは固体表面の不均一性を考慮していないことに加え、吸着膜の表面エネルギーを 2 層以上の吸着では凝集熱に等しいと仮定している。これらの仮定により、35% RH 以上の高湿度では適用できないことが多いと説明されている。

直線関係が得られたことから本実験結果は BET モデルに類似していると考えられる。そこで 20% - 40% RH における直線の傾きから仮定の切片を求め、傾きと切片の値から変数である  $C$  と  $n_m^a$  を求めることができる。Fig. 3.10 に実際に得られた吸着等温線の一例と BET Plot から得られた  $C$  と  $n_m^a$  を用いて解析的に得られた BET 曲線を示す。確かに、高湿度側で吸着量の大きな違いがみられるが、10–60% RH の範囲ではよく近似ができていくことがわかる。

Fig. 3.8 で得られた吸着等温線を BET プロットし、 $C$  と  $n_m^a$  を解析した結果を Fig. 3.11, 3.12 に示す。 $C$  は一部の高い値を除いては 3-8 ほどの値を示した。 $C$  は吸着熱に関する定数であるが、温度、吸着熱を用いて(3.8)式であらわされる。

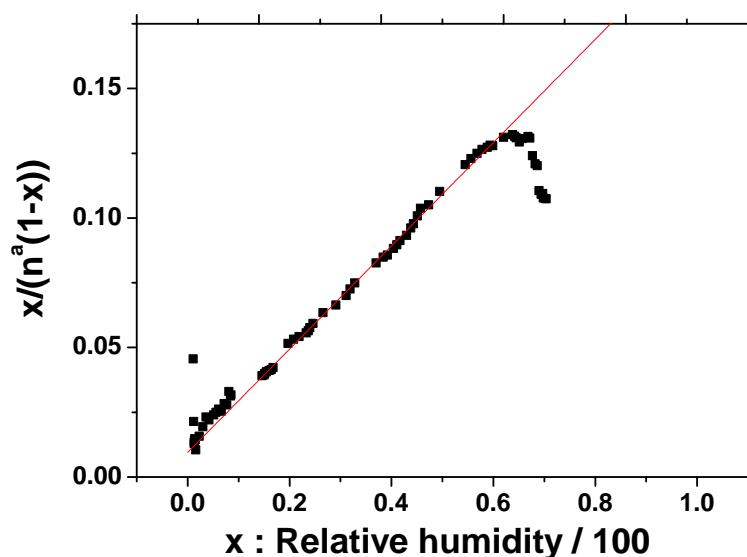


Fig. 3.9 An example of BET plot of water adsorption on the a-C:H film

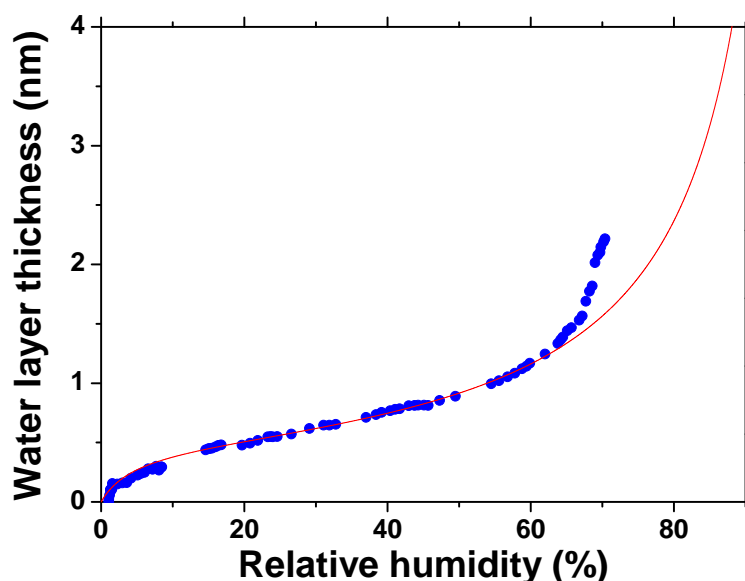


Fig. 3.10 An example of water adsorption on a-C:H film (blue circle dot), and its BET approximation adsorption (red curve).

$$C = \frac{K_1}{K_L} = \frac{K_{10}}{K_{L0}} \exp\left(\frac{q_1 - q_L}{kT}\right) \cong \exp\left(\frac{q_1 - q_L}{kT}\right) \quad (3.8)$$

$K_1$  : 第一層における吸着の吸着平衡定数,  $q_1$  : 第一層における吸着熱

$K_L$  : 第二層以上における吸着の吸着平衡定数,  $q_L$  : 第二層以上における吸着熱

$K_{10}$  ,  $K_{L0}$  は定数

このように $q_1$ と $q_L$ の差が大きいほど $C$ の値は大きくなる。つまり、吸着媒と吸着質の吸着熱と吸着質同士の吸着熱の差によって変化するが、本実験結果では内部構造による明らかな違いがみられなかった。違いが顕著に表れなかった理由としては成膜直後において a-C:H 膜の極表面は a-C:H 膜の内部構造とは異なり、似たような構造をしており、吸着熱の違いに反映されなかったのではないかと現在考えている。

$n_m^a$  は単分子吸着するのに必要な吸着量であり、通常は吸着媒 1 g に対して何 g (g/g) もしくは何 mol (mol/g) の吸着質が吸着するかによって計測するが、本実験では a-C:H 膜表面に吸着する水分子厚さを計測するため、単位面積当たり何 nm の層を形成しているかを表す。水分子の大きさはその構造から約 0.3 nm と言われているが、本実験結果ではすべての a-C:H 膜において単分子吸着量厚さは 0.3 nm を超え、0.7 - 1.9 nm ほどの値を示した。この理由としては表面粗さによる表面積増加や a-C:H 膜の内部構造に存在する間隙、表面エネルギーの違いによる薄膜成長 (Volmer-Weber モード, Frank - van der Merwe モード) の違いなどが考えられる。Asay らによる<sup>[79]</sup>、酸化シリコン上の水分子吸着量を調べた先行研究においても単分子吸着量厚さは 1.0 nm 程となっており、彼らはこれらの理由として水分子の構造の観点から説明している。水分子は水素結合をするため、第一層のみに対して、規則的な配列

をするわけではなく、3層ほどの上位層にも ice-like な構造の配列をする。この領域では表面は吸着媒によって形成された ice-like の規則的な水分子と空気中の水分子との相互作用であり、吸着媒の影響を受ける。つまり、単分子吸着量は水の場合、単層のみでは止まらず、複層影響を与えると説明している。こう考えると単分子吸着量の言葉の意味に齟齬を感じるが、BET モデルに従い、今後も単分子吸着量と呼ぶ。

単分子吸着量も内部構造の違いに関して顕著な違いはみられない。強いて説明すると、PLC 構造の単分子吸着量が DLC や GLC 構造に比べて大きくみられる。

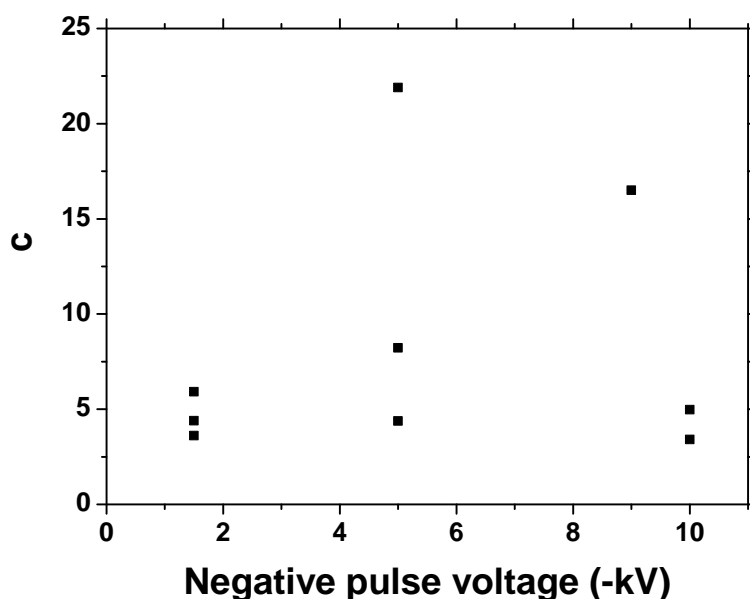


Fig. 3.11 Relation between BET parameter,  $c$ , and a-C:H films deposited with various voltages.

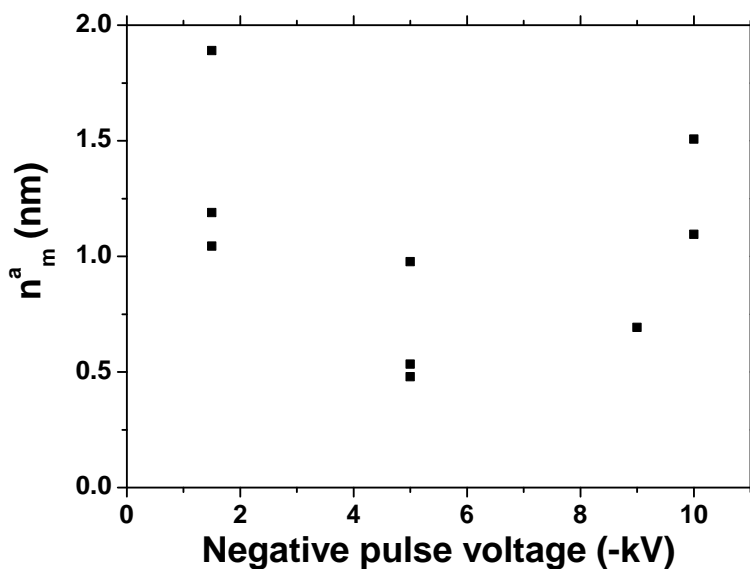


Fig. 3.12 Relation between BET parameter,  $n_m^a$ , and a-C:H films deposited with various voltages.

### 3.4.4 FHH モデルによる解析

BET 吸着等温式はその仮定ゆえに 5% - 35% RH の狭い範囲で適用とされていたが、より幅広い圧力範囲で多分子層吸着に適用される FHH (Frenkel-Halsey-Hill) 式吸着等温線も存在する。本節では FHH モデルを用いて吸着挙動の解析をする。

FHH モデルの吸着等温線は以下の式であり、変数は $\alpha$ と  $s$  である。

$$\ln\left(\frac{p^0}{p}\right) = \frac{\alpha n^{a-s}}{RT} \quad (3.9)$$

R: 気体定数

T: 温度

$n^a$ : 全体の吸着量

$s, \alpha$ : 吸着エネルギーに関する値

BET 吸着式では 2 層以上の吸着に関しては液化熱と等しいと仮定していたが、FHH モデルでは、吸着量が増加すれば、表面と吸着分子との平均距離が増加し、表面と吸着分子間の相互作用エネルギー (吸着エネルギー  $\epsilon$ ) が変化すると考えた。

$$\epsilon = \alpha n^{a-s} \quad (3.10)$$

この仮定のもと、得られた式が(3.9)である。BET プロットと同様上式を変形すると以下の式を得る。

$$\ln\left(\ln\left(\frac{p^0}{p}\right)\right) = \ln\left(\frac{\alpha}{RT}\right) - s \ln(n^a) \quad (3.11)$$

変数は $\alpha$ と  $s$  であるから $\ln(n^a)$ に対して $\ln\left(\ln\left(\frac{p^0}{p}\right)\right)$ をプロットして直線関係が成立すれば、吸着等温線は FHH 型といえる。本実験における FHH プロットの一部を Fig. 3.13 に示す。すべての a-C:H 膜の吸着等温線から得られた FHH プロットは直線的な関係を示したが、その直線性は二つの領域に分かれた。Fig. 3.13 においても $\ln(n^a)$ が 1.5 ほどで傾きが変わっている。これは約 15% RH における吸着量であり、Asay らの説明による水分子構造の変化が起因している可能性が考えられる。



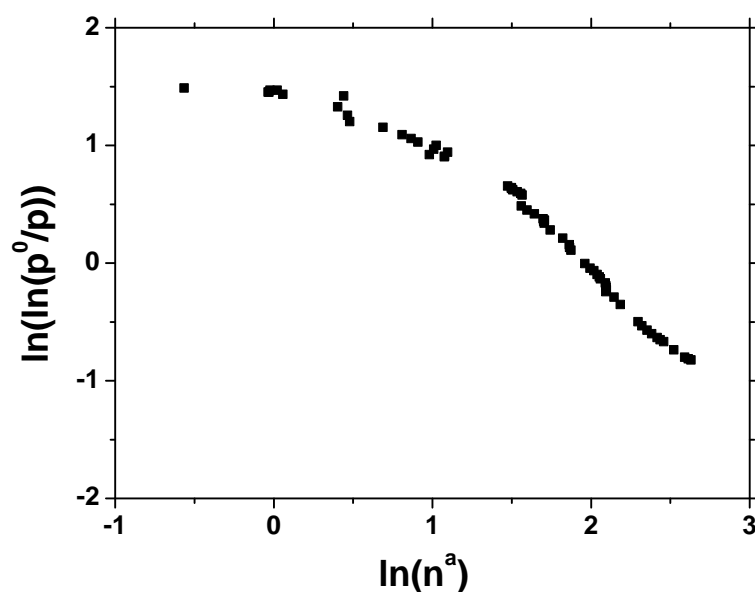


Fig. 3.13 An example of FHH plot of water adsorption on the a-C:H film

FHH プロットにおける傾きは式(3.11)における  $s$  であり、表面と吸着分子との相互作用エネルギーに直結するパラメータである。本実験で得られた FHH プロットから二つの領域における傾きをそれぞれ求めた結果を Fig. 3.14, 3.15 に示す。吸着量が少ないときの傾きはとても小さく、 $s$  は 0.15–0.5 程度であった。これは表面からの相互作用エネルギーが単分子層のみではなく長距離に働いていることを表し、BET モデルのパラメータ  $n_m^a$  が単分子吸着量ではなく複層反映してしまう現象と一致している。相対湿度が増加して傾きが増加すると  $s$  は 1–3 ほどの値を示す (Fig. 3.15)。これは多くの先行研究における吸着等温線の傾きと一致しており、吸着媒との相互作用が少ない liquid-like な水分子吸着が起こっていることが想定できる<sup>[177], [178]</sup>。

a-C:H膜と水分子との相互作用を考えるうえで吸着初期の傾きである Fig. 3.14 が重要と考える。a-C:H膜の内部構造に関して、低電圧側で成膜した PLC 構造の a-C:H膜が比較的小さな傾きを示した。これは PLC 構造の表面エネルギーは DLC 構造や GLC 構造に比べて長距離に影響を及ぼすことを示す。

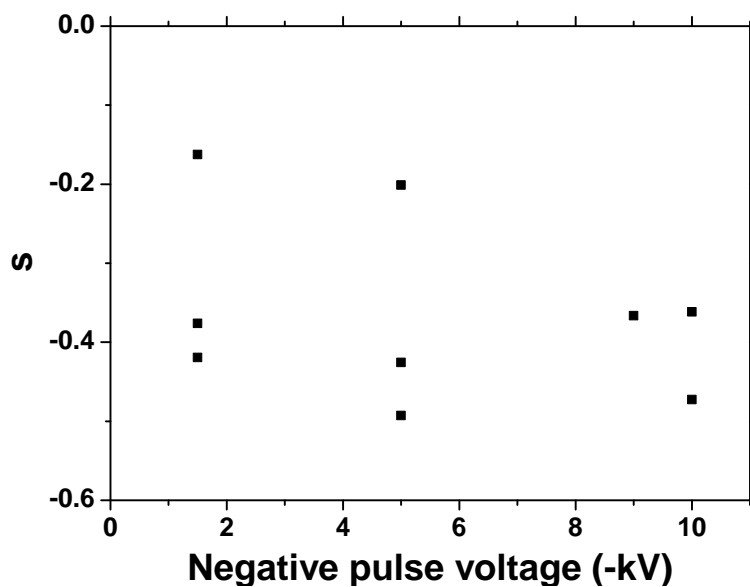


Fig. 3.14 Relation between the slope of FHH model  $s$ , calculated in low humidity and the a-C:H films deposited with various voltages.

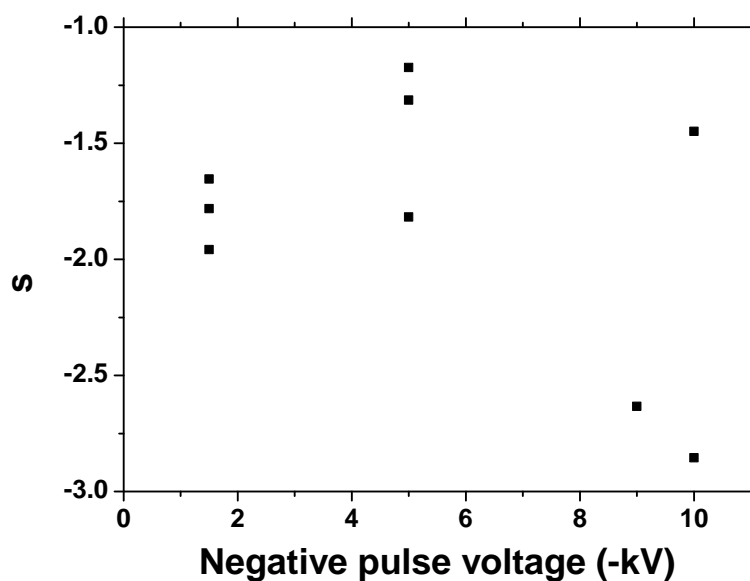


Fig. 3.15 Relation between the slope of FHH model  $s$ , calculated in high humidity and the a-C:H films deposited with various voltages.

### 3.5 a-C:H 膜上の水分子吸着量（大気エージング後）

成膜直後に測定した a-C:H 膜は全体的に吸着量が少なく、また構造の違いによる吸着量の差も顕著に表れなかった。そこで時間経過した a-C:H 膜の吸着量に着目し、再度測定してみることにした。どの表面も時間経過によって多少の変化が起き、表面構造が変化することが知られている。表面エネルギーに関わる接触角の測定においても表面が関わってくるため、時間は重要なパラメータである。

本節における実験では成膜済み振動子をデシケーターの中で 1 年保存したものを用いて QCM の実験を行っている。表面に付着した有機物などの排除のため、実験直前においてアセトン洗浄を行った。

その水分子吸着量の実験結果を Fig. 3.16 に示す。3.4 節における成膜直後の実験結果と比べ、すべての a-C:H 膜において吸着量の増加がみられた。特に、PLC 構造（低電圧）の a-C:H 膜の吸着量の増加が大きい。各 a-C:H 膜の各湿度における吸着層の厚さを Table 3.4 にまとめた。a-C:H 膜の内部構造による違いも顕著に出ており、PLC 構造が最も吸着量が多く、DLC 構造、GLC 構造に移るに従い、吸着量が減少している。

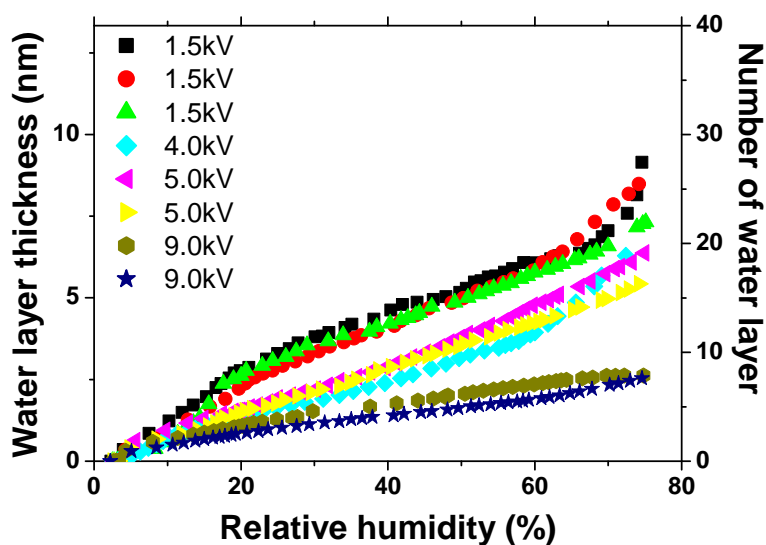


Fig. 3.16 Adsorption isotherm of a-C:H films taken more than a year after deposition

Table 3.4 Thickness of adsorbed water layer on a-C:H films

	PLC-structure	DLC-structure	GLC-structure
10% RH	4 layers	2-3 layers	2 layers
20% RH	9 layers	5 layers	3 layers
50% RH	16 - 17 layers	11 - 13 layers	6 - 7 layers
75% RH	25 - 30 layers	17 - 21 layers	8 - 9 layers

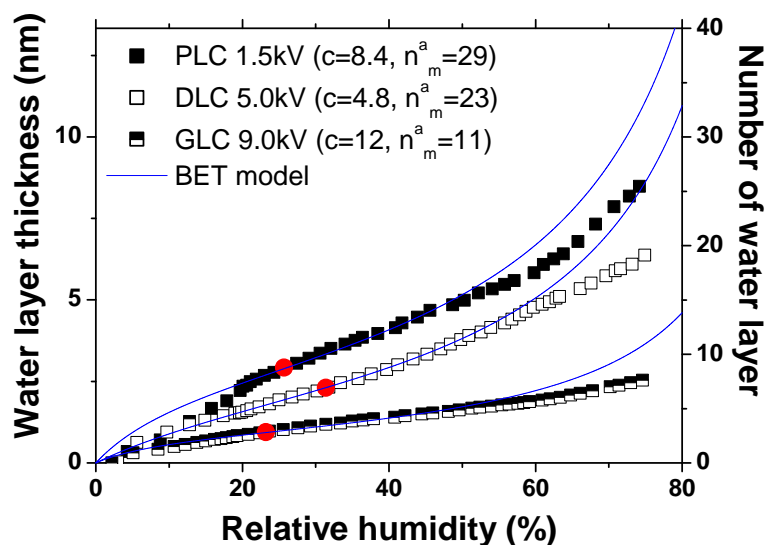


Fig. 3.17 Water adsorption isotherm on a-C:H films from Fig. 3.16 , and its BET theoretical curve. The y axis of red point shows the  $n_m^a$  of each adsorption isotherm.

前節と同様に BET プロットをし、傾きと切片から  $c$  と  $n_m^a$  を算出した。実際に Fig. 3.16 の吸着等温線から得られた  $c$  と  $n_m^a$  の理論式を吸着等温線に重ねた結果を Fig. 3.17 に示す。PLC 構造においてのみ多少のずれがみられたが、20 % から 50% RH まで理論的な BET 吸着等温線と良い一致を示していることが分かる。赤い点は BET 吸着等温線において単分子層が吸着されたと考えられている点である。赤い点における y 座標は BET 吸着等温線における単分子吸着量 ( $n_m^a$ ) を表し、x 座標は単分子吸着層が形成された相対湿度を示す。x 座標は  $c$  と相関がある。 $c$  が大きいほど、表面との吸着熱が高いため、単分子吸着層が低湿度側で形成される一方、 $c$  が小さいと、表面に水分子が吸着しにくくなり、単分子吸着層が高湿度側で形成される。

Fig. 3.18, 3.19 に BET プロットした結果得られた  $C$  と  $n_m^a$  を示す。 $C$  は DLC 構造 (5 kV 程度)でもっとも低い値を示し、PLC 構造 (低電圧)、GLC 構造 (高電圧) で値が高くなる傾向がみられる。これは DLC 構造の吸着熱が低いことを示す。吸着熱は表面にイオンあるいは電荷が存在し、表面が極性を持つと、吸着質との相互作用が大きくなり吸着熱が大きくなると考えられる。PLC 構造は前章における XPS 結果からわかるように、表面に酸素原子が多く存在しているため、極性が高い。また、吸着量が成膜直後の時と比べて大きく増加していることから、PLC 構造の表面は時間経過によって構造が変化したのではないかと考えられる。一方、GLC 構造はグラファイト構造による  $\pi$  結合が表面の極性を増加させるほか、水分子がグラファイト構造の中に入り込むことで (インターカレーション)、水分子がグラファイト構造に囲まれ安定な配置をとり、吸着熱が増加したとも考えられる。DLC 構造は非晶質であり、一般的に不安定な結合状態といわれているが、密度が高い上に、a-C:H 膜に内在する水素原子が表面を末端化する影響で、表面を非活性にできたと考える。

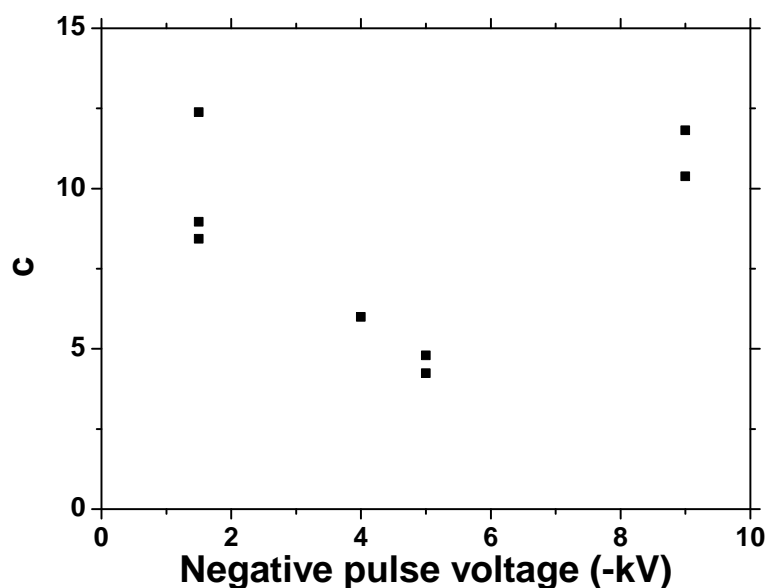


Fig. 3.18 Relation between BET parameter,  $c$ , and a-C:H films deposited with various voltages.

$n_m^a$ は成膜直後の結果 (Fig. 3.12) に比べて低電圧側で大きく増加した。結果として負電圧の増加に従い $n_m^a$ は減少している傾向がみられる。つまり単分子吸着量は PLC 構造が最も大きく DLC 構造, GLC 構造に移るに従い減少する。 $n_m^a$ の値は9–32 nm 程となっており, これは水分子の厚さで換算すると3–10層ほどとなる。PLC 構造においてこれほど多くの水分子を吸着してしまったのは時間経過によって表面構造が変化してしまった影響が大きい。実際に Fig. 3.19 にみられる傾向は, 2章における XPS の表面分析の結果と一致する。つまり, 最も表面が酸化されやすい PLC 構造が最も高い単分子吸着量を示す。表面が酸化されると界面により多くの酸素原子が露出する。界面の酸素原子は大気中の水分子と水素結合を形成しやすくなり, より長距離において ice-like 構造の水分子が形成され, 単分子吸着層が厚くなると考えられる。Fig. 3.20 に XPS で測定した O/C 比と水分子吸着層の厚さの関係を示す。どの相対湿度においても, 表面が多く酸化されているほどより多くの水分子吸着特性を示すことが分かる。

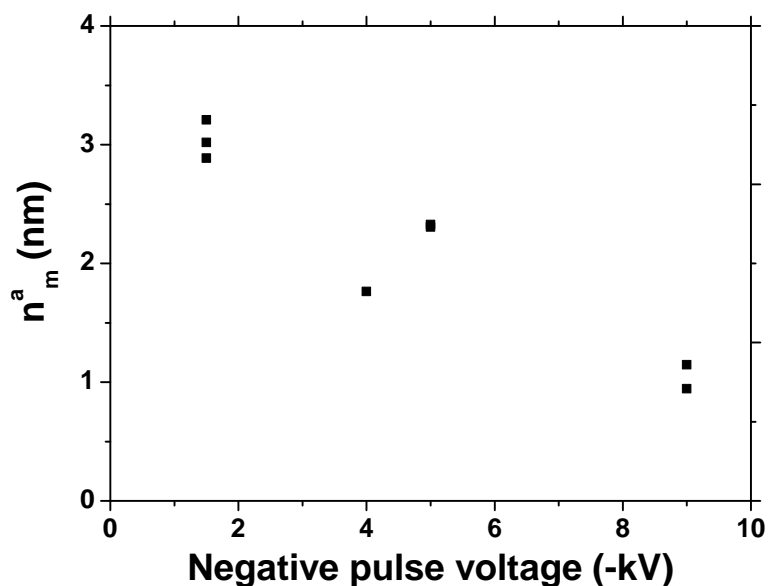


Fig. 3.19 Relation between BET parameter,  $n_m^a$ , and a-C:H films deposited with various voltages.

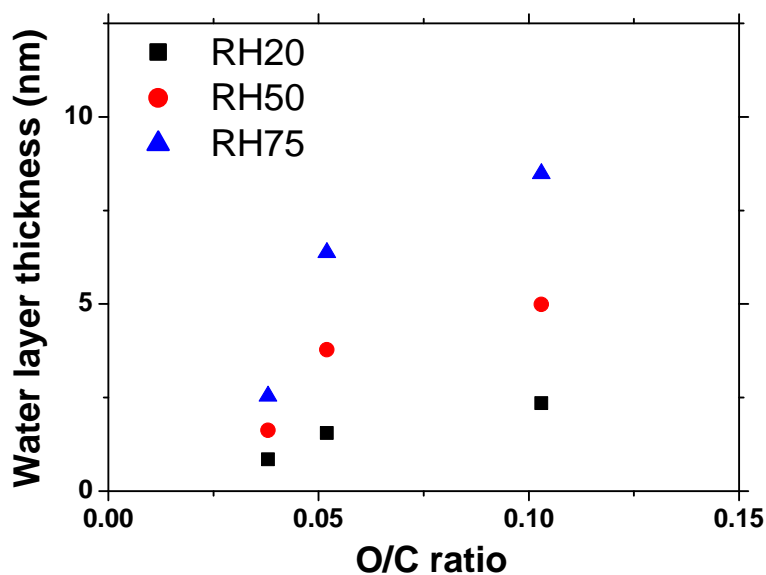


Fig. 3.20 Relationship between O/C ratio of a-C:H films and their water layer thickness at each relative humidity.

最後に FHH モデルによって得られた、低湿度における  $s$  の解析結果を Fig. 3.21 に示す。こちらでも PLC 構造が最も傾きが小さく、DLC, GLC 構造において傾きが増加する傾向がみられた。PLC 構造は表面との相互作用エネルギーが吸着量に対して変化が少ないことを示すが、これは水が内部に侵入する影響で表面との距離が吸着量に対して縮まらないためであると考えられる。DLC 構造の膜、および GLC 構造の膜は時間経過により水分子との共和性が増大し、 $s$  の傾きが大きくなり、水同士の値に近づいたのだと考えられる。

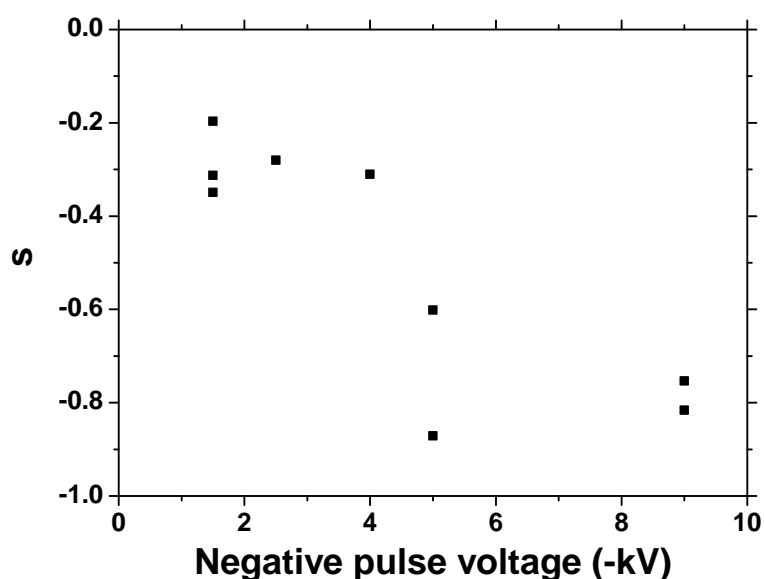


Fig. 3.21 Relation between the slope of FHH model  $s$ , calculated in low humidity and the a-C:H films deposited with various voltages.

### 3.6 エリプソメータによる水分子吸着量測定結果

前節では QCM を用いて重量の変化から水分子の吸着量を測定した。本節ではエリプソメータを用いて光学定数（屈折率・消衰係数）の変化から水分子吸着層厚さを調べ、QCM のデータと比較する。

エリプソメータを用いて得られた水分子吸着量の結果が Fig. 3.22 である。本実験結果の水分子吸着量とは 6% RH を基準とした 50% RH における水分子吸着量である。図より、QCM の結果と一致しており、PLC 構造の水分子吸着量が多い一方、DLC 構造、GLC 構造は少ない吸着量を示した。また吸着量は QCM の実験結果と比べて少ない値を示す、この理由として振動子の表面粗さの影響が大きいと考えられる。本実験ではシリコン膜上に成膜した a-C:H 膜の水分吸着量を調べたため、サブナノオーダーの平滑な面を持つ (Fig. 2.19) 点でマイクロオーダーの粗さを持つ振動子とは異なる。PLC 構造で 3 - 4 層ほど、DLC 構造、GLC 構造では平均一層も到達しておらず、一見 BET モデルや過去の先行研究とは異なる傾向に見える。しかし、これらの値は 100 点測定された平均点であり、局所的な水分子吸着量の違いが光学定数の違いから見られた。

9 mm × 9 mm の PLC 構造 (1.5 kV)、DLC 構造 (5 kV)、GLC 構造 (10 kV) の 100 点マッピング結果をそれぞれ Fig. 3.23 に示す。PLC 構造からは広い範囲で水分子吸着量がみられた一方、DLC 構造、GLC 構造からは表面のごく一部にのみ水分子が観測された。一部の点においても吸着量は 1 nm を超えている点も多くあり、水分子が集中して集まっている部分がみられた。つまり、水分子は表面一帯に形成されておらず、一部の表面エネルギーが高い吸着サイトの核を中心に大きく吸着されていることがわかる。

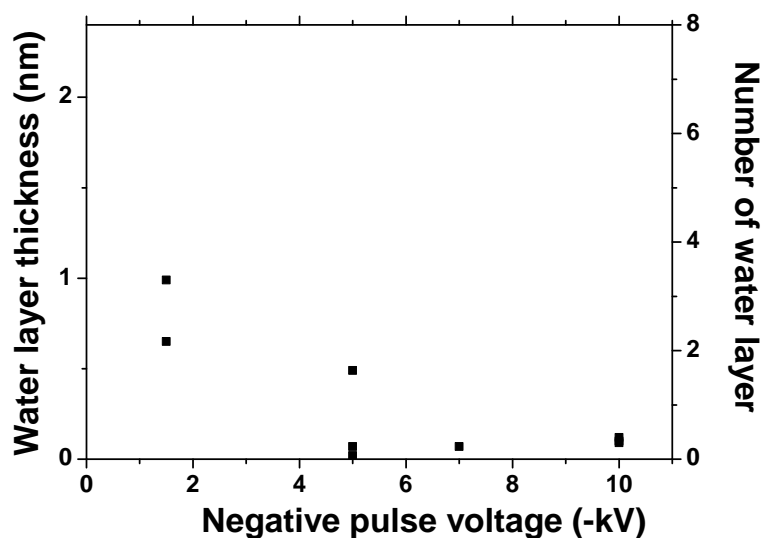


Fig. 3.22 Water adsorption of a-C:H films calculated by Ellipsometric method.

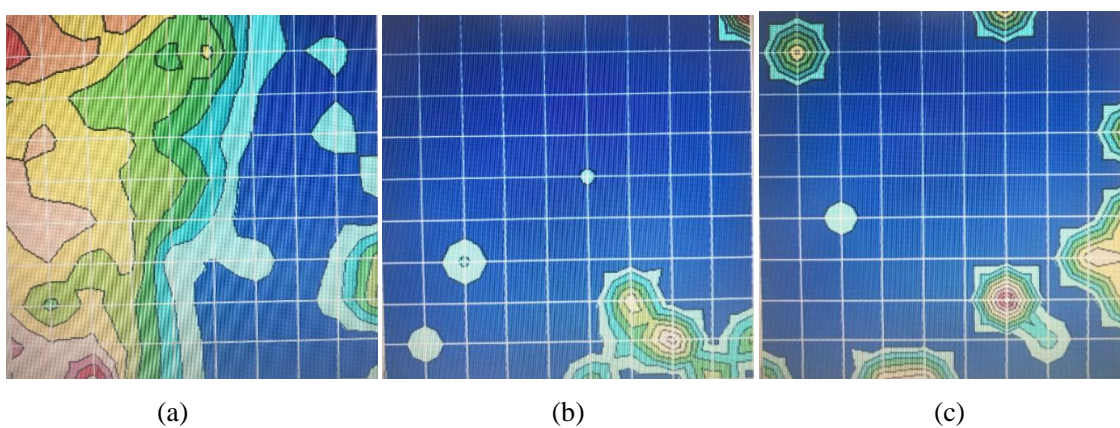


Fig. 3.23 Mapping of water layer thickness on various a-C:H films deposited on silicon substrate by ellipsometry. (a) PLC, (b) DLC, (c) GLC-structure.



### 3.7 小結

本章では、バイポーラ PBII&D 法を用いて金電極付き振動子上に成膜した a-C:H 膜の水分子吸着量を水晶振動子マイクロバランス (QCM) で測定した。また、Si 基板上に作成した a-C:H 膜の水分子吸着量をエリプソメータで測定した。以下にその結論を記す。

#### QCM を用いた水分子吸着量の測定

1. a-C:H 膜上の水分子吸着量は湿度増加とともに単調増加し、その吸着挙動は BET モデルと一致した多分子吸着であった。吸着時および脱着時にヒステリシスがみられたが、低湿度にすることで吸着量は元の値に戻った。成膜直後に測定した吸着挙動と成膜後 1 年たった吸着挙動は異なり、成膜から時間がたてばたつほど吸着量が増加する結果となった。成膜直後に測定した場合、a-C:H 膜の内部構造の違いに対して顕著な吸着量の違いが観測されなかった一方、成膜後 1 年たった振動子からは水分子吸着量の増加と内部構造依存性が見られた。PLC 構造が最も水分子を多く吸着し、DLC 構造、GLC 構造に移るに従い水分子吸着量は減った。時間経過によって a-C:H 膜の表面構造及び内部構造が変化したと考えられる。
2. BET プロットを用いて BET モデルのパラメータ  $C$  と  $n_m^a$  を解析した。 $C$  は吸着熱に関するパラメータであり、PLC 構造及び GLC 構造が高い値を示した。これは DLC 構造に比べて密度の低い PLC 構造、GLC 構造は水分子が内部構造まで侵入し、より安定するからだと考えられる。 $n_m^a$  については PLC 構造が最も高い値を示し、DLC 構造、GLC 構造に移るにしたがい、減少する傾向がみられた。 $n_m^a$  は単分子吸着量と呼ばれているが、水単分子の厚さ (0.3 nm) よりも大きな値を示した。この原因としては表面粗さと表面構造に依存すると考えられる。特に高い  $n_m^a$  値を示した PLC 構造の膜は表面構造に多くの C-H 結合が存在し、これが時間経過とともに C—O や C=O 結合に変化したため表面力が増加し、単分子吸着量が増加した可能性が考えられる。
3. FHH プロットを用いて FHH モデルの傾き  $s$  を解析した。 $s$  は表面と吸着分子との相互作用エネルギーの変化を表すパラメータであり、傾き  $s$  が大きいほど表面力が短距離になることを示す。本実験で得られた吸着等温線を FHH プロットした結果、低湿度側と高湿度側で異なる  $s$  値が得られた。高湿度側では傾き  $s$  が大きく、a-C:H 膜の構造との関係がみられなかったが、低湿度側では内部構造依存性がみられた。PLC 構造の傾き  $s$  が最も小さく、DLC 構造及び GLC 構造は傾き  $s$  が大きい値を示した。PLC 構造の傾き  $s$  が小さかった原因としては、表面の酸化の影響で表面力が増大したことと、水分子が内部構造に侵入することにより、表面との距離が吸着量に対して縮まりにくいためであると考えられる。

#### エリプソメータを用いた水分子吸着量の測定

4. a-C:H 膜上に吸着した水分子吸着量の測定結果は QCM による測定結果と比べ低い値を示した。Si 基板の表面粗さは金電極振動子の表面粗さより 3 桁も低いため、表面粗さの増加によって表面積が増加し、水分子吸着量の違いに影響を与えたのだと考えられる。
5. 水分子吸着量の内部構造依存性について、QCM の実験結果と同様の結果が得られた。PLC 構造の a-C:H 膜が最も多くの水分子を吸着し、DLC 構造、GLC 構造で吸着量が下がる傾向がみられた。
6. 9 mm × 9 mm のマッピング結果より、水分子は表面全体に一様に形成されてはいないことが示された。一部の表面エネルギーが高い吸着サイトを中心に水分子が成長しており、その点において複層形成されているのが観測された。

## 第4章

# a-C:H 膜と鋼球の摩擦実験

- 4.1 実験手法
- 4.2 摩擦実験に用いた a-C:H 膜の内部構造評価
- 4.3 10% RH における a-C:H 膜の摩擦特性
- 4.4 高湿度における a-C:H 膜の摩擦特性
- 4.5 Ar 雰囲気中における a-C:H 膜の摩擦特性
- 4.6 小結

## 第4章 a-C:H 膜と鋼球の摩擦実験

本章ではSi基板上に作成したa-C:H膜と高炭素クロム軸受鋼鋼材の一つであるSUJ2ボールの摩擦実験を行った結果について記す。本章の目的はa-C:H膜の内部構造がa-C:H膜の摩擦特性に与える影響を調べることである。摩擦実験は大気中で行った。空気中の水分子や酸素分子などの活性分子は摩擦特性に大きな影響を与えることは先行研究で知られているため、本研究では湿度発生器を用いて相対湿度を制御している。

a-C:H膜の作成としてバイポーラPBII&D法を用いた。a-C:H膜の内部構造に影響を与える負のパルス電圧をパラメータとして9種のa-C:H膜を作成し、その内部構造はラマン分光分析法を用いた。膜の機械的特性として、超微小硬さ試験機によりインデンテーション硬さを調べた。膜の表面分析として原子間力顕微鏡を用いて表面粗さを測定した。

摩擦実験としてボールオンディスク型摩擦試験機を用いた。分析として、光学顕微鏡による摩擦面の観察、ラマン分光分析による摩擦後のボール材の構造分析、エネルギー分散型X線分析による摩擦面の組成分析を行った。

### 4.1 実験手法

#### 4.1.1 a-C:H膜の作成と内部構造評価

a-C:H膜はプラズマ利用イオン注入成膜法（Plasma Based Ion Implantation and Deposition, PBII&D）を用いてシリコン基板（1 0 0）上に成膜した。成膜ガスとしてトルエンガスを用いた。成膜前処理、成膜条件は3章の時と同様である。アルゴンスパッタリングとa-C:H膜の作成条件をTable 4.1に示す。本研究においても負のバイアス電圧を-1.5から-10と変化させることにより9種類のa-C:H膜を作成した。成膜時間はすべて1時間であり、成膜したa-C:H膜の膜厚は350–700 nm程である。

Table 4.1 Treatment conditions of bipolar PBII&D

	Ar <sup>+</sup> ion bombardment	a-C:H film deposition
Positive pulse voltage	2.0 kV	1.5 kV
Negative pulse voltage	-5.0 kV	-1.5, -2, -3, -4, -5, -6, -8, -9, and -10 kV
Precursor gas	Ar	Toluene
Deposition pressure	0.4 Pa	0.4 Pa
Pulse repetition rate	4 kHz	4 kHz
Treatment time	0.25 h	1 h

膜の内部構造は波長 532 nm の可視ラマン分光分析を用いて評価した。レーザー強度は a-C:H 膜が焦げる影響が全く見られない強度 0.34 mW に設定した。ラマンスペクトルは 1350  $\text{cm}^{-1}$  付近の D ピークと 1550  $\text{cm}^{-1}$  付近の G ピークに分離し、ガウス分布を用いてピークフィットを行った。膜の水素含有量についてはラマン分光法によって得られる N/S 比より先行研究から得られた関係式を用いて算出した。膜の硬さはナノインデンテーションを用いて測定した。押し込み深さが膜厚の 10 分の 1 以下にするため、押し込み荷重は 1 mN とした。

#### 4.1.2 a-C:H 膜の摩擦特性評価

摩擦力の測定にはボール・オン・ディスク型摩擦試験機を利用した。外観および装置機構の模式図を Fig. 4.1 に示す。

この装置では、平板試料に摩擦相手材を押し付けた状態で、試料台に固定した試料を一定の速度で回転させることで摩擦力測定を行う。摩擦相手材はピンやボールを使用することができ、上部におもりを載せることで垂直荷重がかかる。摩擦力はアームに取り付けられたひずみセンサにより出力する。また雰囲気制御を行うために、樹脂製の雰囲気制御ケースで摩擦部および試料台を覆い、ガス導入口から雰囲気ガスを供給する。湿度計を雰囲気制御ケースの中に入れ、目的の相対湿度に環境制御したうえで摩擦試験を行った。その他装置の使用を Table 4.2 に示す。

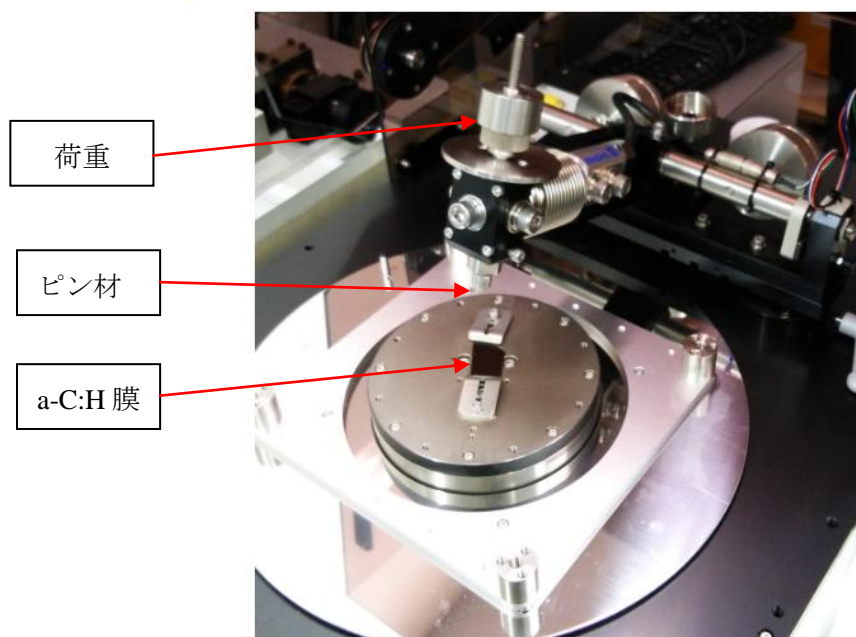


Fig. 4.1 Overall picture of ball-on-disk friction tester.

Table 4.2 Specification of friction tester.

垂直荷重 [gf]	5~3000
摩擦力測定範囲 [gf]	0.25~5000
回転機構	0.1~600 (回転モード時)
回転数 [rpm]	1~200 (直線往復モード時)
試料径 [mm]	最大 100
試料厚さ [mm]	最大 20
データサンプリング周期 [msec]	10~10000

本実験では摩擦相手材を SUJ2 ボール、摩擦荷重を 0.98 N、摩擦速度を 60 rpm、回転回数を 2000 サイクルとし、温度  $20 \pm 3^\circ \text{C}$ 、相対湿度 10%、50%、75%の大気中で摩擦実験を行った。a-C:H 膜の摩擦特性は相対湿度に大きく依存するため、本研究では湿度発生器を用いて相対湿度を調整して摩擦試験を行った。また、大気環境下における水分子や酸素分子の影響を見るため、アルゴン雰囲気における摩擦実験も追加で行った。摩擦試験は同一条件で 5 回ずつ行い、その平均で摩擦係数を算出した。摩擦係数の算出は摩擦サイクル 1800 回から 2000 回における値の平均をとった。摩擦後の移着膜についてはラマン分光法による構造解析とエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) による組成分析を行った。

本実験では a-C:H 膜の摩擦相手材として鉄鋼材料の SUJ2 ボールを用いている。直径 4.76 mm であり、ヤング率は 210 GPa、ポアソン比は 0.3 である。EDX を用いて SUJ2 ボールの組成分析を行った結果を Table 4.3 に示す。炭素の分布が多い理由としては表面の有機物の影響が大きいと考えられる。

Table 4.3 EDX analysis of SUJ2 ball and its JIS standard

	C	Si	Mn	Cr
SUJ2(測定)	16.797	3.291	0.294	1.214
SUJ2(JIS)	0.95~1.10	0.15~0.35	~0.50	1.3~1.60

本実験における接触面圧、接触半径はヘルツの接触理論から求めることができる。点接触における接触半径および接触面圧を求める式を以下に示す。

$$a = \left( \frac{3P}{4} \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{mm}) \quad (4.1)$$

$$p_0 = \frac{3P}{2\pi a^2} \quad (\text{MPa}) \quad (4.2)$$

$$p(r) = p_0 \sqrt{1 - \left(\frac{a}{r}\right)^2} \quad (\text{MPa}) \quad (4.3)$$

$E_1$  : 基板のヤング率 (MPa),  $\nu_1$  : 基板のポアソン比,  $R_1$  : 基板の曲率半径 $=\infty$   
 $E_2$  : ボール材のヤング率 (MPa),  $\nu_2$  : ボール材のポアソン比,  $R_2$  : ボール材の曲率半径  
 $P$  : 荷重 (N),  
 $a$  : 接触半径,  $p_0$  : 最大接触面圧

a-C:H膜の内部構造によってヤング率が変化するが、(4.1)と(4.2)式より、0.98 Nにおける接触面圧は300 – 375 MPa、接触半径は35  $\mu\text{m}$  – 40  $\mu\text{m}$ になる。実際の自動車の摺動部分における接触面圧の表を Fig. 4.2 に示す。たいていのエンジン部品の摺動環境は数 10 MPa 程であり、本実験はそれよりもシビアな環境における摩擦である。カムシャフトにおいては本試験よりもシビアで最大 0.7 GPa の面圧がかかる。これは本実験においては荷重 9.8 N 相当になる。

部 品		摺 動 環 境				問題となる現象	素 材
		接 触	摺動形態	速 度 [m/s]	面 圧 [MPa]		
シリンダー ピストン系	シリンダ	対シリンダ				焼き付き, 摩耗 摩擦大, オイル 消費大	鋳鉄, アルミ系MMC アルミ合金 鋳鉄, ステンレス (窒化) アルミ合金
	ピストンリング			~ 20	~ 5		
	ピストン	面接触	往復摺り	~ 20	~ 0.3		
クランク系	クランクシャフト	対クランクシャフト				焼き付き, 摩耗 はく離, 摩擦大	鋳鉄, 鋼(高周波焼入) アルミ合金 銅合金 アルミ合金 銅合金
	コンロッド軸受	面接触	回転摺り	~ 20	~ 60		
	クランク軸受			~ 20	~ 60		
動 弁 系	カムシャフト	対カムシャフト				ピッチング摩耗 スカuffィング 摩耗, 摩擦大	鋳鉄チル(軟窒化) 鋼(焼入) 鋳鉄, 鋼
	タペットシム	線接触	回転摺り	~ 7	~ 700		
	ロッカアーム			~ 7	~ 700		
	バルブ	対バルブ				スカuffィング 摩耗, ステイツ ク摩耗, オイル 消費大	鋼(軟窒化) 鋳鉄 焼結合金 テフロン
	バルブガイド	面接触	往復摺り	0.2	~ 5		
	バルブシート	面接触		~ 2	~ 40		
	バルブステムオイ ルシール	線接触	叩きまた は摺り	~ 2	1.5程度		

Fig. 4.2 Friction environment around the engine parts<sup>[117]</sup>.

### 4.1.3 a-C:H 膜の摩擦係数の算出

回転摩擦試験機によって得られた一般的な摩擦係数のグラフを Fig. 4.3 に示す。摩擦試験は 2000 サイクル, 60 rpm, 荷重を 0.98 N と固定し, 回転半径を 3.0 mm から 5.0 mm まで 0.5 mm ずつ変化させて同一の a-C:H 膜について計 5 回の摩擦測定を行った。回転半径を変化させると摩擦線速度が変化することになるが Fig. 4.3 のように摩擦線速度は摩擦係数にほとんど影響しなかった。摩擦係数は摩擦回数の始めの約 500 回転では大きく変化し, 回数を重ねるごとに安定する結果となった。この傾向はほぼすべての a-C:H 膜について見られ, 先行研究<sup>[45]</sup> においても言及されており, 摩擦係数の推移について 3 段階あることが示されている。

#### 1 段階目 (break-in-period)

摩擦前には大気中の汚染により表面にバルクの構造とは異なる酸化膜のごみの層が存在する。摩擦初期段階ではこれらの層の取り除きが行われる。取り除かれた後は, 表面に化学的に活性な新生面が表れて, 摩擦係数が大きくなる。

#### 2 段階目 (intermediate constant friction)

摩耗による摩耗粉の形成および, 摩耗粉が相手材に付着し, 移着膜が形成される。この移着膜は相手材を守る効果があり, 摩擦係数が安定した低い値となる。

#### 3 段階目 (steady state friction)

重い荷重, 長い距離では更に摩擦係数が下がり, 摩擦係数が長期間安定する。これは, 一定以上の厚さのグラファイト層が形成されたためである。

初めの 500 回転の摩擦係数の上昇は break-in-period の段階にあったためである。摩擦係数の算出には, 摩擦回数 2000 サイクルのうち, 摩擦係数が最も安定した 1800-2000 回転の平均の値を取った。回転半径を変え計 5 回を同様に測定し, その平均をその a-C:H 膜の摩擦係数とし, 標準偏差でばらつき具合を示した。



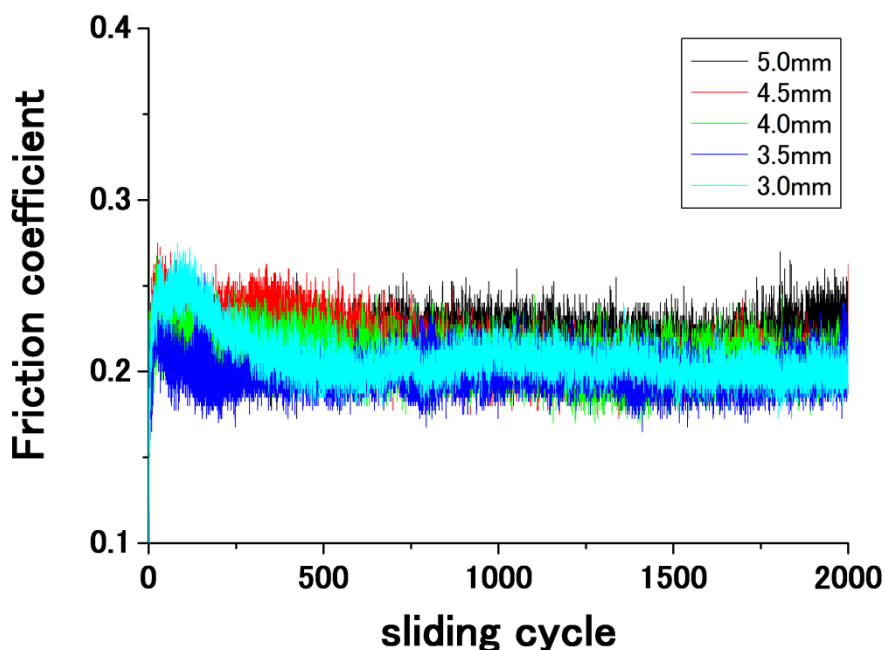


Fig. 4.3 An example of friction coefficient curve as a function of sliding radius.

## 4.2 摩擦実験に用いた a-C:H 膜の内部構造評価

本章で作成した a-C:H 膜のラマン分光分析結果を Fig. 4.4 に示す. 3.4 節で述べたように, G ピーク位置に対する, G ピーク半値幅, 硬さ, 水素含有量の関係により, a-C:H 膜の内部構造を推定できる. ラマン分光分析結果より, a-C:H 膜の内部構造を 3 種類に分類した. G ピーク位置が  $1540 - 1545 \text{ cm}^{-1}$  で機械的特性の高い a-C:H 膜は DLC 構造の膜, それよりも低波数側の水素含有量を多く持つ a-C:H 膜が PLC 構造の膜, 逆に高波数側の水素含有量が少なくグラファイト結晶化が進んだ a-C:H 膜が GLC 構造の膜である. 以降の実験結果では内部構造を表す指標として G ピーク位置を主体として用いるが, 背景に Fig. 4.4 の特性があることを留意することが重要である.

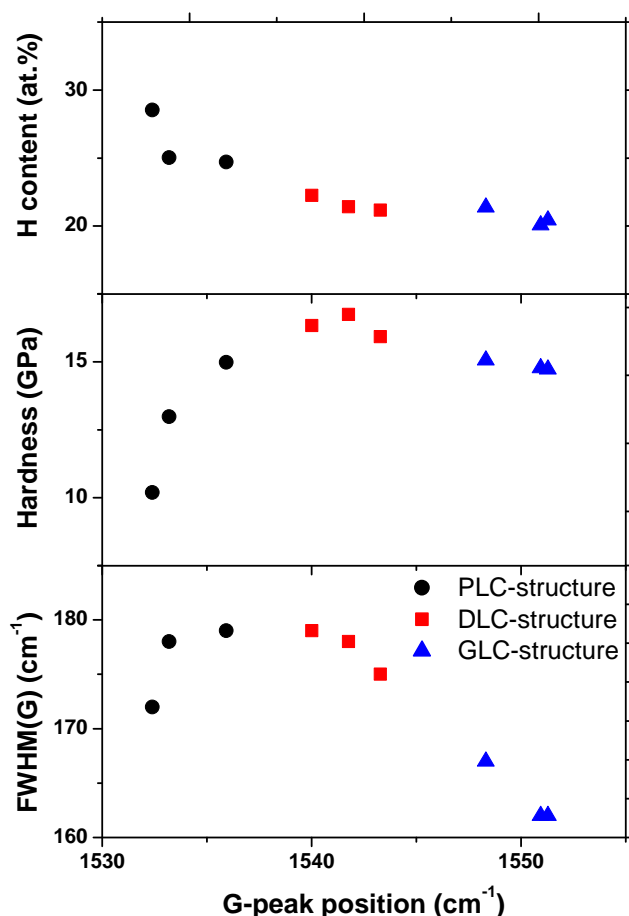


Fig. 4.4 Correlation between FWHM(G), hardness, hydrogen content and G-peak position.

### 4.3 10% RH における a-C:H 膜の摩擦特性

#### 4.3.1 a-C:H 膜の摩擦係数

始めに 10% RH における摩擦実験結果を示す. 負電圧を変化させて成膜した 9 種類の a-C:H 膜の摩擦実験結果を Fig. 4.5 に示す. 前節においてのラマン分光分析結果より, その膜構造の指標である G ピーク位置に対し, a-C:H 膜の内部構造を大きく 3 種類に分類した結果が Fig. 4.6 である. 図より, DLC 構造の a-C:H 膜が最も高い摩擦係数を示し, 膜がポリマーライクまたはグラファイトライクな構造になるにつれ摩擦係数は減少することが分かる. また, Fig. 4.7 に FWHM(G) に対する摩擦係数の関係を示す. a-C:H 膜の非晶質度の指標である FWHM(G) が大きいほど摩擦係数が高くなっている傾向があり, 六員環の減少, つまり C-C 結合の増加とともに摩擦係数が上昇している. 先行研究<sup>[23]</sup> から FWHM(G) は膜の機械特性と強い相関があり, その膜構造によって二つの異なる線形関係を示すことが明らかになった. その相関を用いて, FWHM(G) の値から膜の機械特性が予測できることは重要である. しかし, FWHM(G) と摩擦係数は, 先行研究でみられるような二つの線形の相関 (Fig.

4.7の点線)ではなく, Fig. 4.7に示すように FWHM(G)の最大値で摩擦係数が最大にはならない. その原因としては, 非晶質度を示す FWHM(G)が最大となる時に膜の硬さが最大ではないためである (Fig. 4.4). その原因はまだわかっていないが, 膜の分子構造を反映するラマンパラメータと膜の巨視的な性質を示す硬さの間に何らかのずれがあるためであると考える. 今後さらなる解明が必要である.

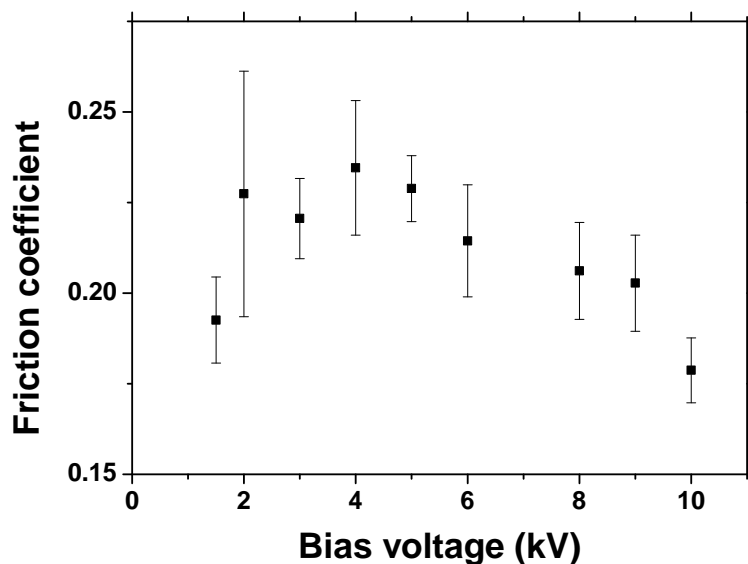


Fig. 4.5 Friction coefficients of a-C:H films deposited with various bias voltages.

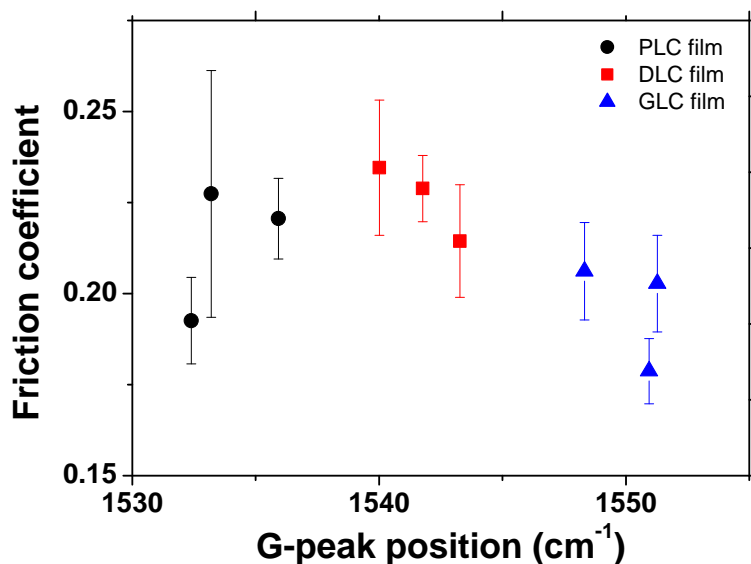


Fig. 4.6 Friction coefficients of a-C:H films as a function of the G-peak position.

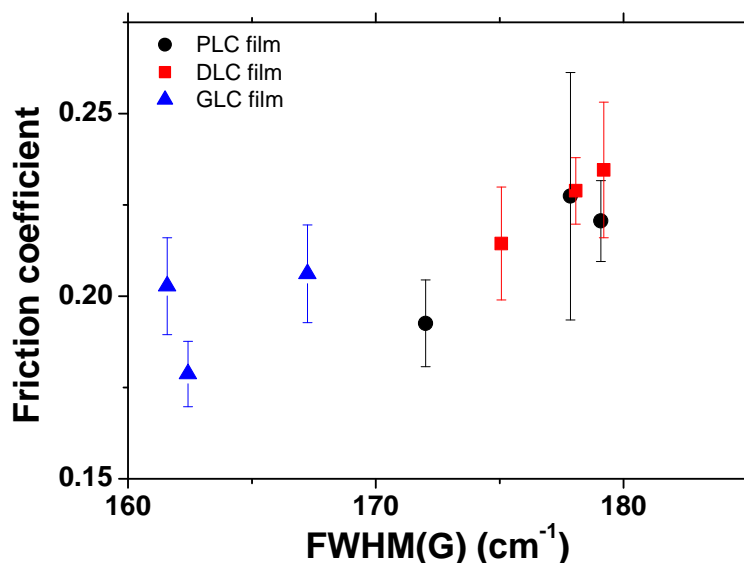


Fig. 4.7 Friction coefficients of a-C:H films as a function of the FWHM(G).

Fig. 4.8 に a-C:H 膜の硬さと摩擦係数の関係を示す。硬さと摩擦係数には二つの正の相関 (DLC $\leftrightarrow$ PLC, DLC $\leftrightarrow$ GLC) が見られる。これは、DLC, PLC, GLC 構造の膜において、摩擦界面に働くせん断力の大きさが摩擦係数に深く関係することを意味する。また、膜の硬さが同じであっても PLC 構造を持つ a-C:H 膜と GLC 構造を持つ a-C:H 膜では後者のほうが低い摩擦係数を示している。せん断強度（機械特性）の観点からは、GLC 構造を持つ膜は  $sp^2$  結合によって形成された層状の構造が PLC 構造より摩擦界面でのせん断力を一層下げることができたのが一つの要因であると考えられる。表面の化学特性の観点での摩擦係数の変化を調べるために、Fig. 4.9 に示すように a-C:H 膜中の水素含有量と摩擦係数との関係を調べた。一般的に、高真空条件下では水素含有量が多いほど、摩擦界面で水素の終端化が起こるため、摩擦係数が下がることが知られている<sup>[55]</sup>。しかし、大気条件下における先行研究では、水素含有量の影響が小さいことが Donnet と Grill によって調べられている<sup>[109]</sup>。また、高湿度においては水素含有量に加え、 $sp^2/sp^3$  比が摩擦に与える影響を論じる研究が多い<sup>[110], [111]</sup>。本研究では、DLC 構造を持った膜から GLC 構造を持った膜に移るに従い、水素含有量が少なくなっているが、摩擦係数も低くなっている。これは大気条件下では空気中の酸素や水分子による終端化が起こるため、膜中の水素含有量よりもせん断強度のほうが a-C:H 膜の摩擦特性に与える影響が大きくなっているためであると考えられる。

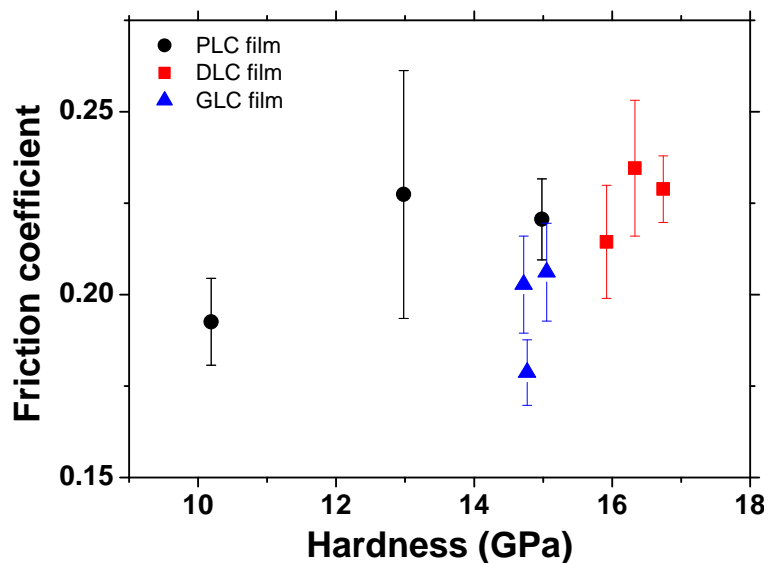


Fig. 4.8 Friction coefficients of a-C:H films as a function of the hardness.

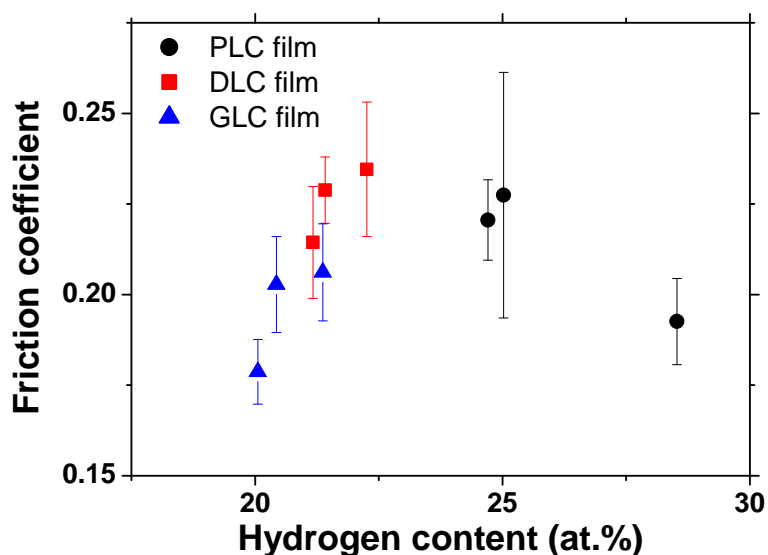


Fig. 4.9 Friction coefficients of a-C:H films as a function of the hydrogen content.

#### 4.3.2 a-C:H 膜の構造による移着膜の違い

Fig. 4.10 に摩擦試験後に SUJ2 ボールの表面上に形成された移着膜の走査型電子顕微鏡の画像および EDX による組成 (Fe, O, C) マッピングの結果を示す。移着膜の摩擦摺動方向に直線の筋が多く見え、アブレッシブ摩耗が主体の摩擦であることが分かる。アブレッシブ摩耗は硬さの影響が大きいことから、膜のせん断強度が摩擦結果に大きく影響していると考えられる。また、硬さの大きい DLC 構造の a-C:H 膜と摩擦した SUJ2 ボールの摩耗痕半径が最も大きく、硬さの最も小さい PLC 構造の膜と摩擦した SUJ2 ボールの摩耗痕半径が最も小さく、膜の硬さと SUJ2

#### 第 4 章 a-C:H 膜と鋼球の摩擦実験

ボールの摩耗量には正の相関が見られた。また、硬さが小さい PLC 構造との摩擦によって形成された移着膜は主に炭素から成っており、硬さが大きい DLC 構造の膜との摩擦によって形成された移着膜は炭素の分布が少なく酸化鉄の形成による酸素が多く分布している。

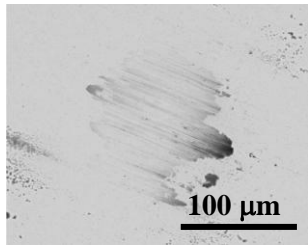
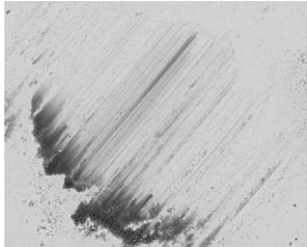
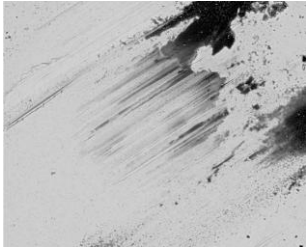
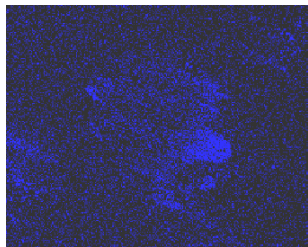
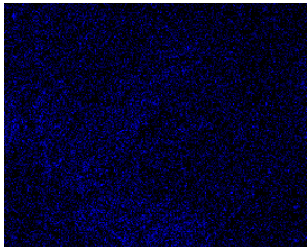
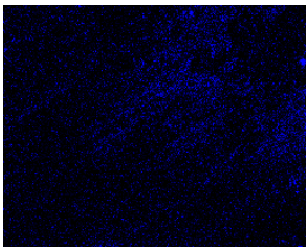
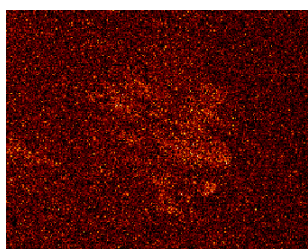
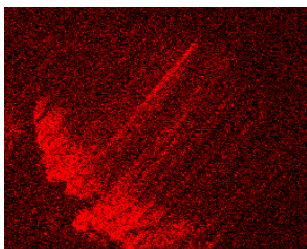
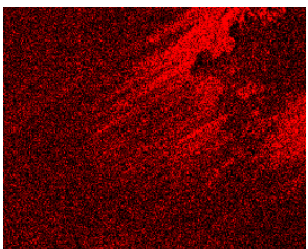
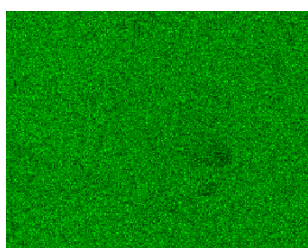
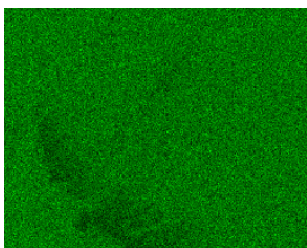
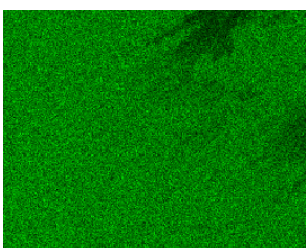
	against PLC film	against DLC film	against GLC film
SEM			
C			
O			
Fe			

Fig. 4.10 EDX analysis of worn SUJ2 ball surfaces.

Fig. 4.11 に、PLC, DLC, GLC 構造の a-C:H 膜と摩擦を行った後に SUJ2 ボールに付着した移着膜のラマンスペクトルと、Fig. 4.12 に元の a-C:H 膜のラマンスペクトルを示す。移着膜のラマン測定は SUJ2 ボールの摩擦面の中心で行った。移着膜のラマンスペクトルは元の a-C:H 膜のラマンスペクトルとは大きく異なっていることが分かる。PLC 構造による移着膜は含有水素によるものと思われる蛍光成分が大きく現れるが、非晶質炭素膜特有の G ピークと D ピークがは

っきり見られる。一方 DLC 構造の膜との摩擦により生成された移着膜の場合、G ピーク、D ピークの強度は非常に小さく、 $655\text{ cm}^{-1}$ ,  $1315\text{ cm}^{-1}$  の付近に強いピークが観察される。Dünnwald ら<sup>[112]</sup> により、 $\gamma\text{-FeOOH}$  のピークが  $654\text{ cm}^{-1}$ ,  $1054\text{ cm}^{-1}$ ,  $1307\text{ cm}^{-1}$  に、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のピークが  $676\text{ cm}^{-1}$ ,  $1322\text{ cm}^{-1}$  に現れることが報告されており、 $\gamma\text{-FeOOH}$  と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の酸化鉄のピークが顕著であることが分かる。DLC, PLC 構造の膜に比べて中間の硬さを有する GLC 構造の膜による移着膜は G ピーク、D ピーク、 $\gamma\text{-FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のスペクトルのすべてが現れていることが分かる。DLC 構造の移着膜に酸化鉄が多く現れたのはその高いせん断強度によるものだと考えられる。高せん断強度の DLC 構造の膜によって SUJ2 ボールが摩耗し、化学的に活性な新生面が現れ、大気中の水分分子や酸素分子との化学反応のより酸化鉄が形成される。これは硬さが大きいほど起こりやすいと考えられる。酸化鉄が摩擦界面に存在することにより、摩擦表面に生じる表面力が増加し、摩擦係数の上昇の原因となると考えられる。

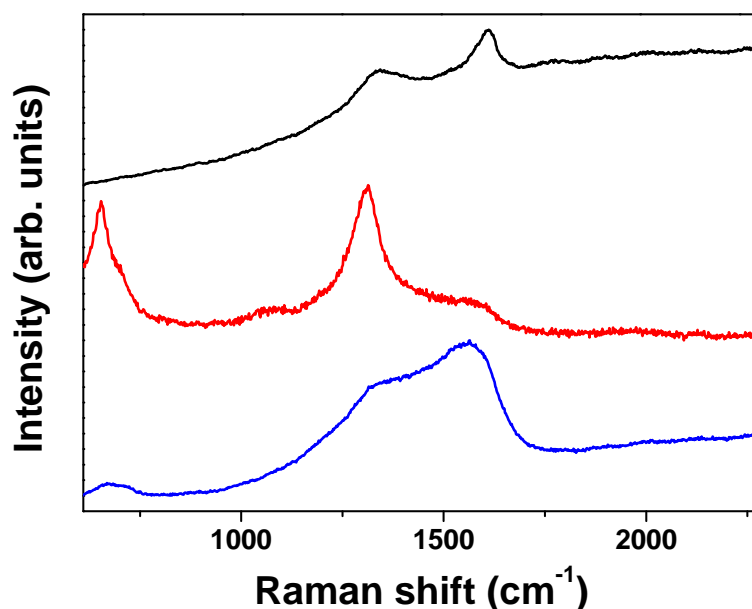


Fig. 4.11 Raman curves of worn SUJ2 ball surfaces slid against PLC, DLC and GLC films.

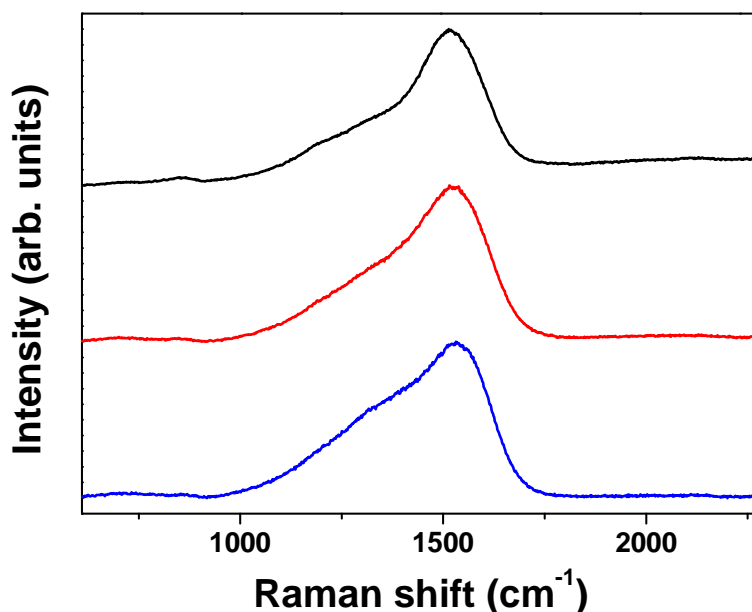


Fig. 4.12 Raman curves of as-deposited PLC, DLC, and GLC films.

SUJ2 ボール側の移着膜の酸化について述べたが、a-C:H 膜のほうにも酸化も起こることが考えられる。PLC, DLC, GLC 構造の a-C:H 膜の主な結合形態として考えられる C-H, C-C, C=C 結合の結合エネルギーは、それぞれ 413, 348, 607 kJ/mol であり、大気中において C-H や C-C 結合は C=C 結合に比べて酸化しやすいと考えられる。2 章の Table 2.4 に a-C:H 膜の成膜後、X 線光電子分光分析による表面の分析結果を示した。PLC 構造および DLC 構造は GLC 構造に比べて酸化度合いが大きいことが分かる。つまり、C-H の  $sp^3$  結合及び C-C の  $sp^3$  結合は切断されやすく、C-O-C や C=O になると考えられる。Hongxuan ら<sup>[87]</sup> によって C-H, C-C, C=C 結合の酸化反応が報告されている (Fig. 1.24)。

### 4.3.3 摩擦界面における化学種について

Fig. 4.13 に摩擦により摩擦界面に生成される化学種を示す。SUJ2 ボール上の移着膜では a-C:H 膜が高硬度の DLC 構造に近いほど酸化鉄が生じ、a-C:H 膜側の場合、C-H や C-C 結合が多い PLC, DLC 構造の膜が C-O-C や C=O 結合となると考えられる。DLC 構造を持つ a-C:H 膜の摩擦ではせん断強度が高いため、移着膜側に多くの酸化鉄が生じ、a-C:H 膜側においても他の膜構造に比べて C-C 結合が多いことから C-O-C や C=O 結合が形成されている。このように a-C:H 膜および移着膜の両方とも他の膜構造と比べて多くの酸素原子が界面に生じ、高い摩擦係数を示すことが考えられる。一方、PLC 構造の膜はせん断強度が小さいため、移着膜の酸化が少なく、移着膜のラマンスペクトル (Fig. 4.11) では水素原子による蛍光成分がより顕著である。PLC 膜側は大気中の酸素による酸化反応が起こると考えられるが、DLC 構造の移着膜に比べ PLC 構造による移着膜はより多く水素終端化されているため、表面力は DLC 構造の膜より低摩擦を示すと考えら



れる. GLC 構造の膜は PLC 構造の膜より比較的硬いため, 移着膜に酸化鉄が存在する. しかし, GLC 膜は C=C が多いため, 膜の酸化が起こりにくく, 表面力が DLC 構造の膜に比べて低くなる.

また, Fig. 4.8 で述べたように, PLC 構造の膜と GLC 構造の膜を同じ硬さで比較すると GLC 構造の膜が PLC 構造の膜より低い摩擦係数を示した. 同じ硬さの条件では, 移着膜に発生する酸化鉄の量が GLC 膜と同じになる (Fig. 4.14). 一方, C=C 結合を多く持つ GLC 構造の膜に酸化が少なく, その結果 GLC 構造の膜の表面力が PLC 構造の膜よりも低くなるのが分かる. GLC 構造を持つ膜は  $sp^2$  結合による層状構造に加え, 膜表面のケミストリーも低摩擦を示す原因の一つであると考えられる.

これらの結果・考察より, a-C:H 膜の摩擦特性は, その内部構造に起因する a-C:H 膜のせん断強度, 摩擦界面のケミストリーにより支配されることが分かる.

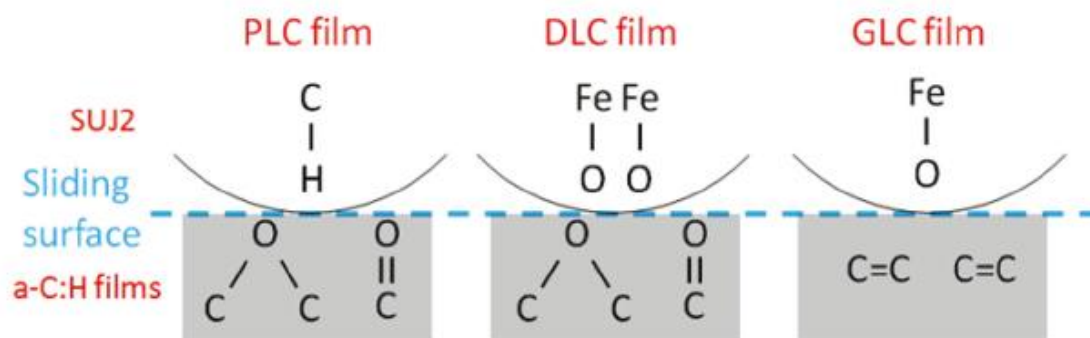


Fig. 4.13 Schematic illustration of chemical species formed in the friction interface during sliding.

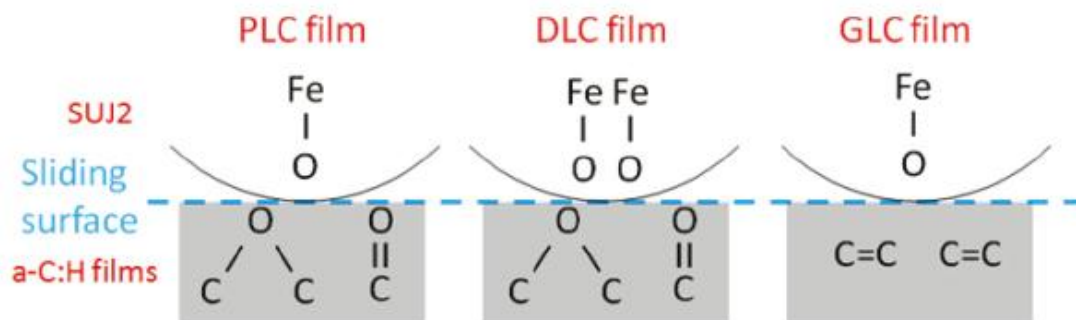


Fig. 4.14 Schematic illustration of chemical species formed in the friction interface during sliding when the hardness of PLC and DLC films is same.

## 4.4 高湿度における a-C:H 膜の摩擦特性

### 4.4.1 a-C:H 膜の摩擦係数

前節では 10% RH における a-C:H 膜の摩擦特性について論じてきた。本節では、50%、75% RH と湿度を増加させたときの摩擦特性の変化について考察する。3 章で論じたように低湿度と高湿度では空気中に含まれる水分子の量が増え、摩擦特性に影響を与える。

50%、75% RH における摩擦実験結果を Fig. 4.15 に示す。比較のために 10% RH の摩擦実験結果も載せている。高湿度環境下では 10% RH の時は摩擦特性が異なることがわかり、a-C:H 膜が相対湿度に強い依存性を示すという点において、過去の先行研究と一致している。特に、この実験結果では、相対湿度依存性が a-C:H 膜の内部構造によって変化することがわかる。DLC 構造の a-C:H 膜の摩擦係数は 10% RH の時は最大であったが、50、75% RH では摩擦係数が減少している一方、PLC 構造の膜の摩擦係数は相対湿度の増加とともに増加している。結果として、75% RH の大気雰囲気下では、PLC 構造の膜が最も高い摩擦係数を示した。また、PLC 構造の膜を除けば、相対湿度が増加するにつれ摩擦係数が減少する傾向がみられた。

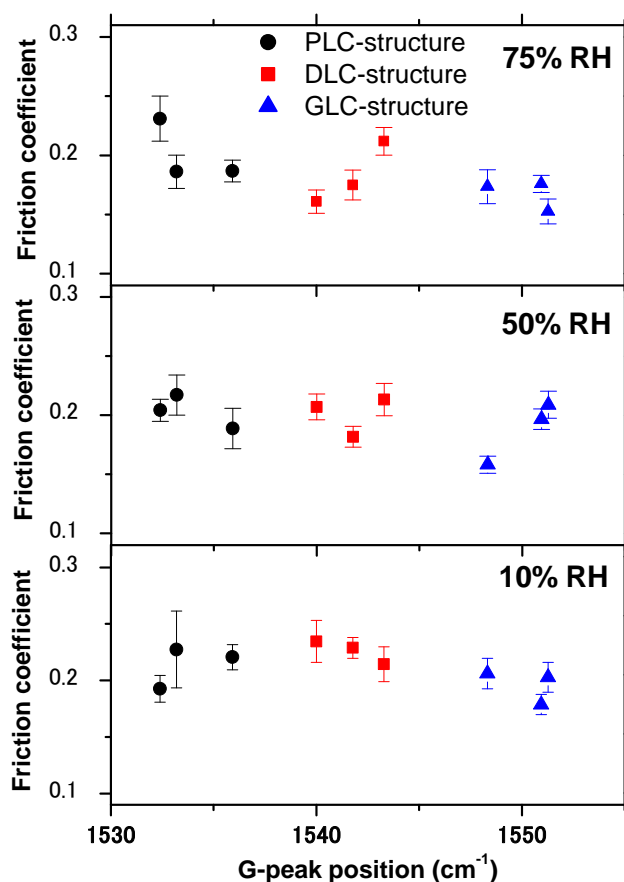
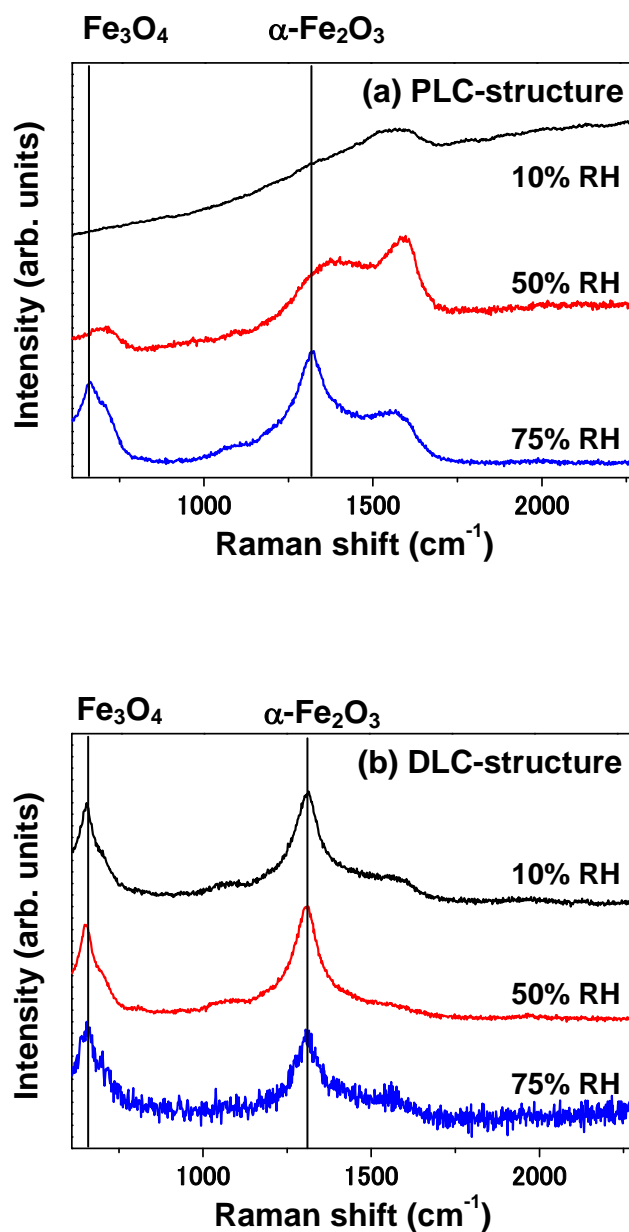


Fig. 4.15 Friction coefficient of a-C:H films in various relative humidities.

Fig. 4.16 に摩擦後におけるボール材の摩擦中心部のラマンスペクトルを示す。相対湿度10%の時は形成される付着物は a-C:H 膜の内部構造の違いによって異なった構造を持っていたが、湿度が増加するとともに、酸化鉄のピークが増加し、75%RH ではすべての付着物の構造が酸化鉄のピーク主体的となり、酷似している。高湿度環境下では、環境中の水分の影響を受け、高い確率で酸化鉄が形成されることがわかる。



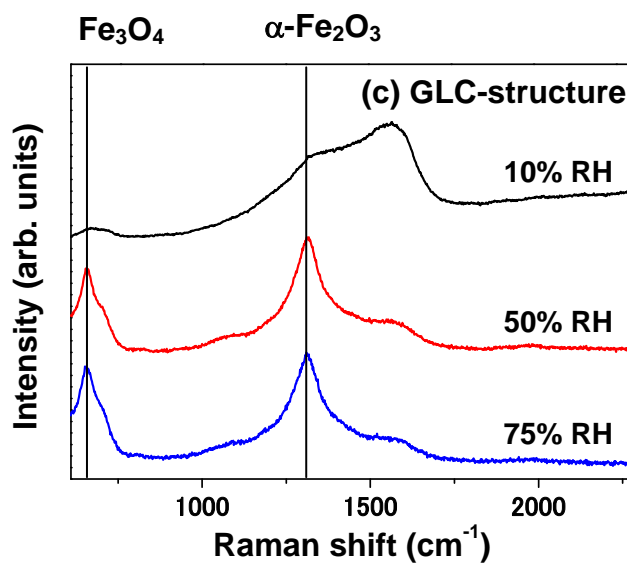


Fig. 4.16 Raman analysis of the worn ball surfaces slid against (a) PLC-structured, (b) DLC-structured, and (c) GLC-structured a-C:H film.

高湿度環境下ではラマン分光分析で見られたように移着膜の代わりに酸化鉄の形成が起こる。これは、摩耗したボールの EDX マッピング分析結果からも観察することができた。Fig. 4.17 は PLC 構造と摩擦した鋼球の SEM 画像および C, O, Fe のマッピング結果である。相対湿度が高くなると、摩耗痕上には酸素原子の分布の増加及び、炭素原子の分布の減少が観察された。つまり、酸素原子の増加は鋼球との化学反応により形成された酸化鉄であることがマッピング結果からもわかる。このように、相対湿度の違いは摩擦表面における摩擦表面の組成およびその構造に影響を与えることがラマン分光分析と EDX 分析からわかる。

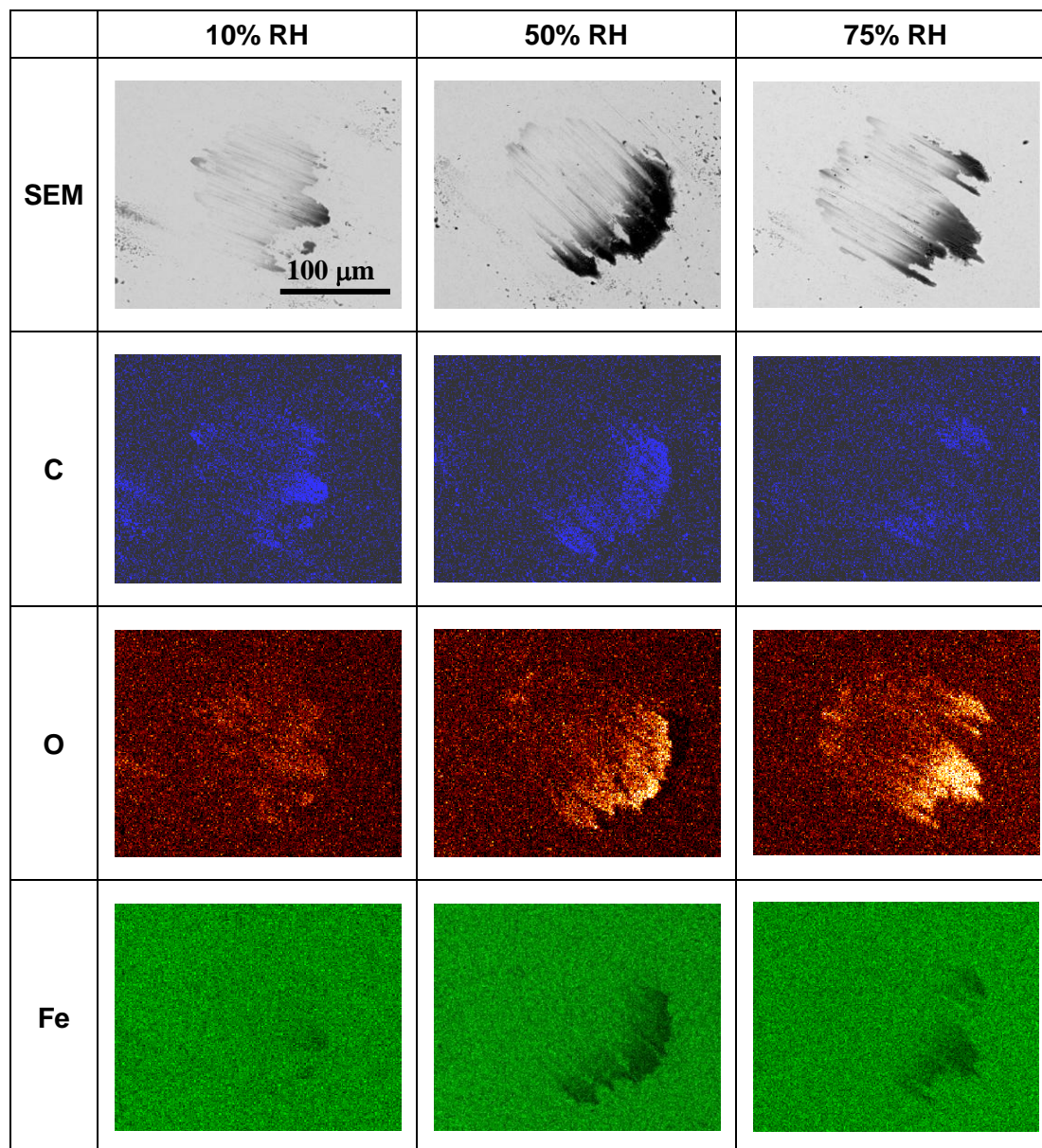


Fig. 4.17 EDX mapping analysis of the worn ball surfaces slid against PLC-structured a-C:H film.

### 4.4.2 a-C:H 膜の機械的特性が摩擦特性に与える影響

上述のように、10%RH での a-C:H 膜の摩擦係数は、a-C:H 膜の硬度と線形的な関係を示した。これは、ボール上に形成された移着膜の構造によって説明できる。DLC 構造の a-C:H 膜は高いせん断強度を持つがゆえに、摺動中のボールをより多く摩耗させる。摩耗したボールの表面は新生面であり、化学的に活性であるため、容易に酸化されて酸化鉄を形成する。10% RH の移着膜のラマンスペクトル (Fig. 4.11) から、酸化鉄のピーク強度は、a-C:H 膜の硬度 (DLC 構造 > GLC 構造 > PLC 構造) に比例して増加し、酸化鉄の形成は、a-C:H 膜からの炭素主体の移着膜の形成を抑制する。したがって、形成された酸化鉄は、第 3 の物質として摩擦に加わりアブレーション効果および表面力増加に寄与することで、摩擦係数が増加したと考えられる。

相対湿度 50%、75% の高湿度環境下では、a-C:H 膜の多くは低湿度条件よりも低い摩擦係数を示した一方、PLC 構造の膜においてのみ摩擦係数が増加して、最も高い摩擦係数を示した。DLC 構造の膜の摩擦係数は減少していることから、高湿度条件下では膜の硬度と摩擦係数の相関は小さいことがわかる。これは、75% RH での摩擦後ボールの付着物のラマンスペクトルからも見ることができる (Fig. 4.16)。低湿度条件とは異なり、すべての摩耗痕は、酸化鉄の強いピークを有する類似のラマンスペクトルを示す。付着物における酸化鉄の形成は、高湿度条件下で形成される a-C:H 膜上の吸着水分子層の厚さと関係がある。Asay らは酸化ケイ素表面上に形成された水層の構造を調べ、形成された水層の数に応じて氷のような構造 (4 層未満) から液体のような構造 (5 層以上) に変化することが報告されている<sup>[79]</sup>。Marino らが行った先行研究では 10% RH では約 2 層の水分子が、75% RH では約 4 層の水分子が a-C:H 膜上に形成されると報告している<sup>[93]</sup>。4 章における QCM を用いた水分子吸着量の実験においても、75% RH では、どの構造の a-C:H 膜においても 4 層以上形成されていることがわかった。したがって、75% RH の高湿度環境下では a-C:H 膜上に liquid-like な構造を持つ水分子が形成されていると考えられる。この水分子の層は、a-C:H 膜と鋼球との直接接触を防止し、境界潤滑剤として作用する。これは a-C:H 膜の硬度と摩擦係数の相関が薄くなる一つの要因である。

つまり、湿度の存在する大気環境下における鋼球と a-C:H 膜の摩擦挙動は、酸化鉄生成による摩擦係数の上昇および水潤滑の影響による摩擦係数の低減のトレードオフで変化すると考えられる。相対湿度が 10% から 75% に増加すると、DLC 構造の a-C:H 膜の摩擦係数は減少した。DLC 構造の膜に対して摺動した鋼球表面の付着物は既に 10%RH において酸化鉄を多く含んでいるため、DLC 膜の摩擦係数の低下は水潤滑効果に起因すると考えられる。PLC 構造の膜の場合、10% RH の鋼球上には炭素主体の移着膜が形成されていた。しかし、相対湿度が増加するにつれて、炭素主体の移着膜は、鉄酸化物が豊富な付着物に変化し、摺動界面での摩擦力を増加させる。このように湿度増加によって、PLC 構造の付着物は酸化鉄に変化するため、摩擦係数が増加すると考えられるが、同時に水分子吸着量も増加す

ることで、水潤滑の効果が表れ、湿度によって摩擦係数がほぼ一定の値を示したと考えられる。GLC構造のa-C:H膜の場合では、50% RHにおいて酸化鉄が主体の付着物に変化した。50% RH以下では、摩擦特性は水潤滑と酸化鉄生成との競合によって一定の摩擦係数を示したが、更に相対湿度が上昇すると、水潤滑効果が主に摩擦挙動を支配し、摩擦係数が低下したのだと考えられる。

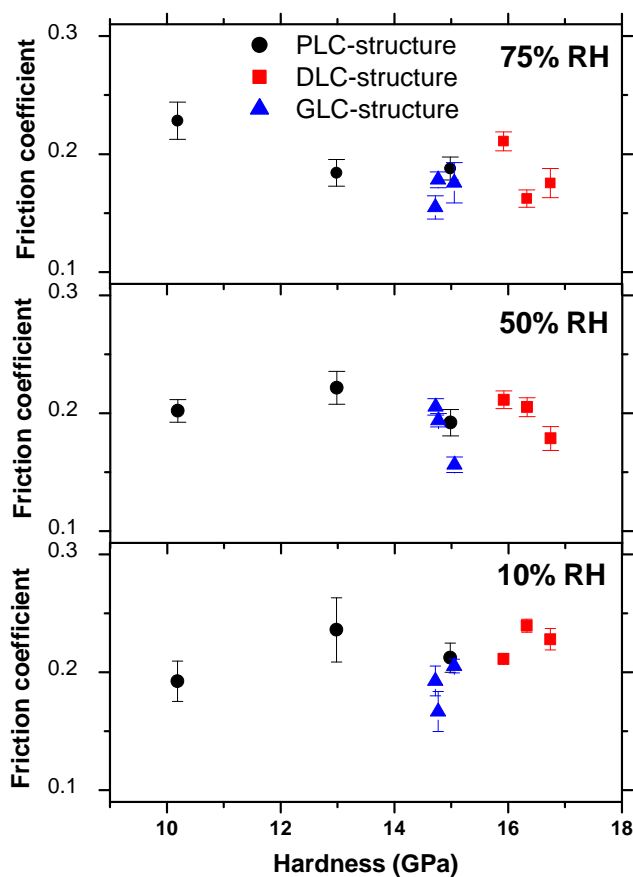


Fig. 4.18 Friction coefficients of a-C:H films at a relative humidity of 10%, 50%, and 75% vs. the hardness.

#### 4.4.3 a-C:H 膜の水素含有量が摩擦特性に与える影響

Fig. 4.19 はそれぞれ相対湿度 10%, 50%, 75% における摩擦係数を a-C:H 膜の水素含有量の観点から表したグラフである。10% RH の場合、a-C:H 膜の摩擦係数は水素含有量 23% で最大値を示し、水素含有量がより高くなるもしくは低くなることにより摩擦係数が減少していた。a-C:H 膜の水素含有量が摩擦特性に及ぼす影響を論じる多くの先行研究は、不活性条件下による摩擦実験が多く、摩擦界面に発生するダングリングボンドを水素原子が不動態化することが低摩擦の理由であると報告している。鈴木らは大気環境下において水素

## 第4章 a-C:H 膜と鋼球の摩擦実験

---

含有量を変化させて作成した a-C:H 膜の摩擦係数を調べ、水素含有量が 25% から 44% に増加するにつれて摩擦係数が減少することを示した<sup>[75]</sup>。本研究では、Fig. 4.19 に示すように、23% 以上の高い水素含有量の a-C:H 膜の摩擦係数は水素含有量とともに摩擦係数が低下するが、23% 以下の a-C:H 膜においては逆の傾向を示し、水素含有量増加とともに摩擦係数が増加する。この結果は、水素含有量の低い a-C:H 膜の摩擦係数は、膜の組成だけではなく、前節で述べた膜の機械的特性によって支配されることを示している。50%、75% RH の場合、摩擦係数は 10% RH の場合に比べて相対的に低い値を示し、また水潤滑の影響により、構造・組成の影響が小さくなる。しかし、水素含有量の多い PLC 構造の高い膜は、水素含有量が増加するにつれて摩擦係数が増加する傾向を示した。この挙動の原因の 1 つとして a-C:H 膜の表面粗さが考えられる。Fig. 4.20 に示すように、a-C:H 膜の表面粗さは、GLC、DLC、PLC の順に大きくなる。安田らは、a-C:H 膜の摩擦係数は境界潤滑条件下において表面粗さと相関があることを報告した<sup>[113]</sup>。a-C:H 膜の表面粗さが大きいほど、摩擦係数は高くなる。75%RH のような高湿度条件では、a-C:H 膜上に厚い水分子の層が形成され、摩擦条件は境界潤滑条件とみなすことができる。a-C:H 膜の Ra はサブナノメートルスケールであるが、PLC 構造の膜の表面粗さは GLC 構造膜の表面粗さの 4 倍ほどある。

高湿度において PLC 構造が高い摩擦係数を示した理由として a-C:H 膜側の構造の変化も考えられる。4.3.3 節で述べたように  $sp^3C-H$  結合は  $sp^2C=C$  結合に比べて不安定であり、摩擦によって C-H 結合が C-O 結合や C=O 結合に変化することが多くの論文で示されている。また、3 章の水分吸着量の実験においても PLC 構造が時間経過に対して敏感に反応したことから、表面が変化しやすい構造であることがうかがえる。これに対して C=C 結合が多い GLC 構造は時間経過に対しての水分子吸着量の変化量が小さく、安定した構造といえる。不安定な構造を持つ PLC 構造は摩擦によって容易に表面構造が変化し、表面エネルギーが高い C-O や C=O 結合に変化したため、高い摩擦係数を示したと考えられる。



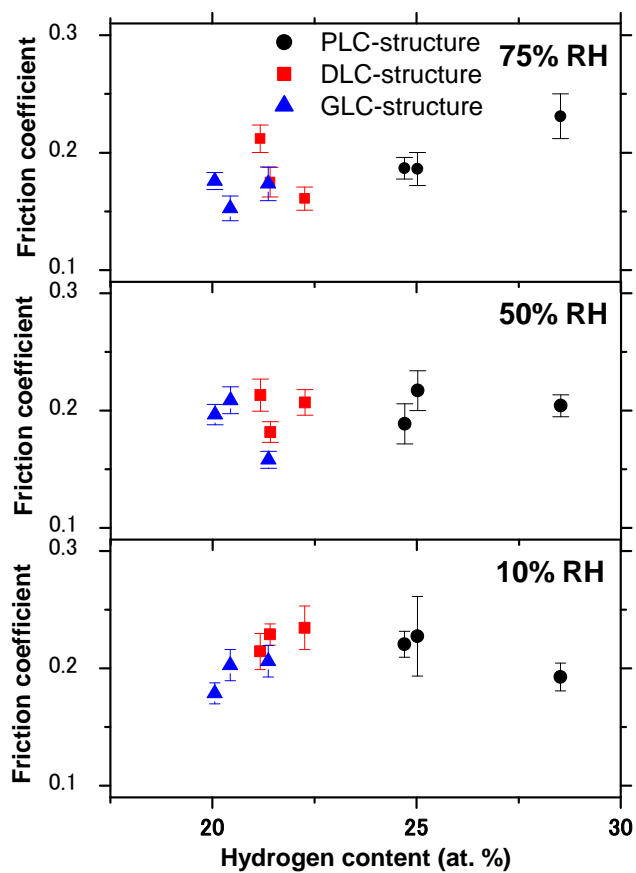


Fig. 4.19 Friction coefficients of a-C:H films at a relative humidity of 10%, 50%, and 75% as a function of the hydrogen content.

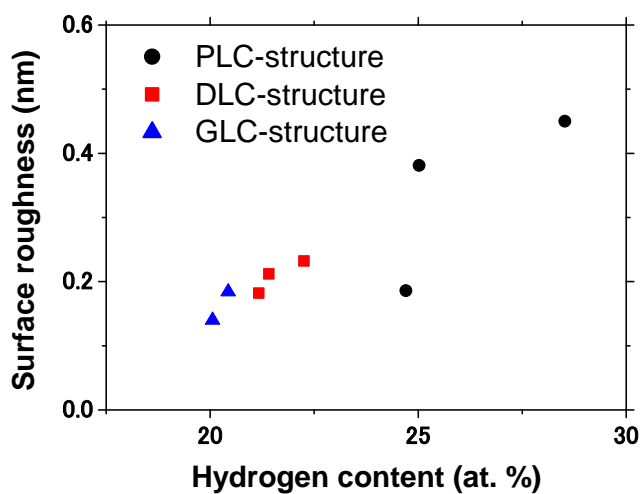


Fig. 4.20 Surface roughness Ra of a-C:H films vs. the Hydrogen content.

#### 4.5 Ar 雰囲気中における a-C:H 膜の摩擦特性

これまでの摩擦実験は酸素分子や水分子など活性分子が存在する大気中において行ってきた。この節では、大気中ではなく不活性原子の Ar 原子を摩擦環境に導入することにより、水分子や酸素分子を環境から追い出した状態で摩擦実験を行った。

Ar 雰囲気における摩擦実験結果を Fig. 4.21 に示す。大気中の摩擦実験結果と比べると、Ar 雰囲気における摩擦係数は 5 分の 1 以下を示す。最も高い摩擦係数を示した a-C:H 膜においてもその値は 0.035 であった。水分子などの活性分子が a-C:H 膜の摩擦特性に悪影響を及ぼしていることがわかる。

a-C:H 膜の内部構造の違いによる摩擦特性の違いは Fig. 4.21 からはっきりとは見られない。しかし、摩擦係数の生データからはその違いがみられる。1.5 kV (PLC), 5.0 kV (DLC), 10.0 kV (GLC) で成膜した a-C:H 膜の摩擦係数の時間的推移を Fig. 4.22 に示す。PLC 構造は摩擦係数が摩擦当初より一貫して低い値を示す一方、DLC 構造、GLC 構造の a-C:H 膜は摩擦途中 (100-500 回転) で摩擦係数が急上昇し、一時的に摩擦係数が 0.6 以上になる部分がみられた。数百回転ほどで摩擦係数はまた急減少し、低摩擦を示すようになるが、再び摩擦係数が急上昇する a-C:H 膜も見られ、摩擦係数が安定して低摩擦性を示さないことがわかった。このように、Ar 雰囲気中では PLC 構造の a-C:H 膜が安定して低摩擦性を示すという意味で、DLC 構造や GLC 構造の a-C:H 膜と比べて優れているといえる。

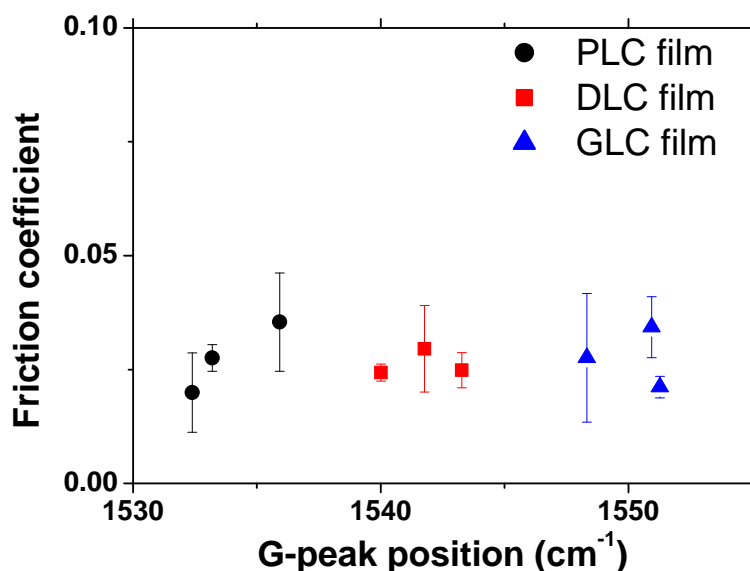


Fig. 4.21 Friction coefficient of a-C:H films slid in dry Ar atmosphere.

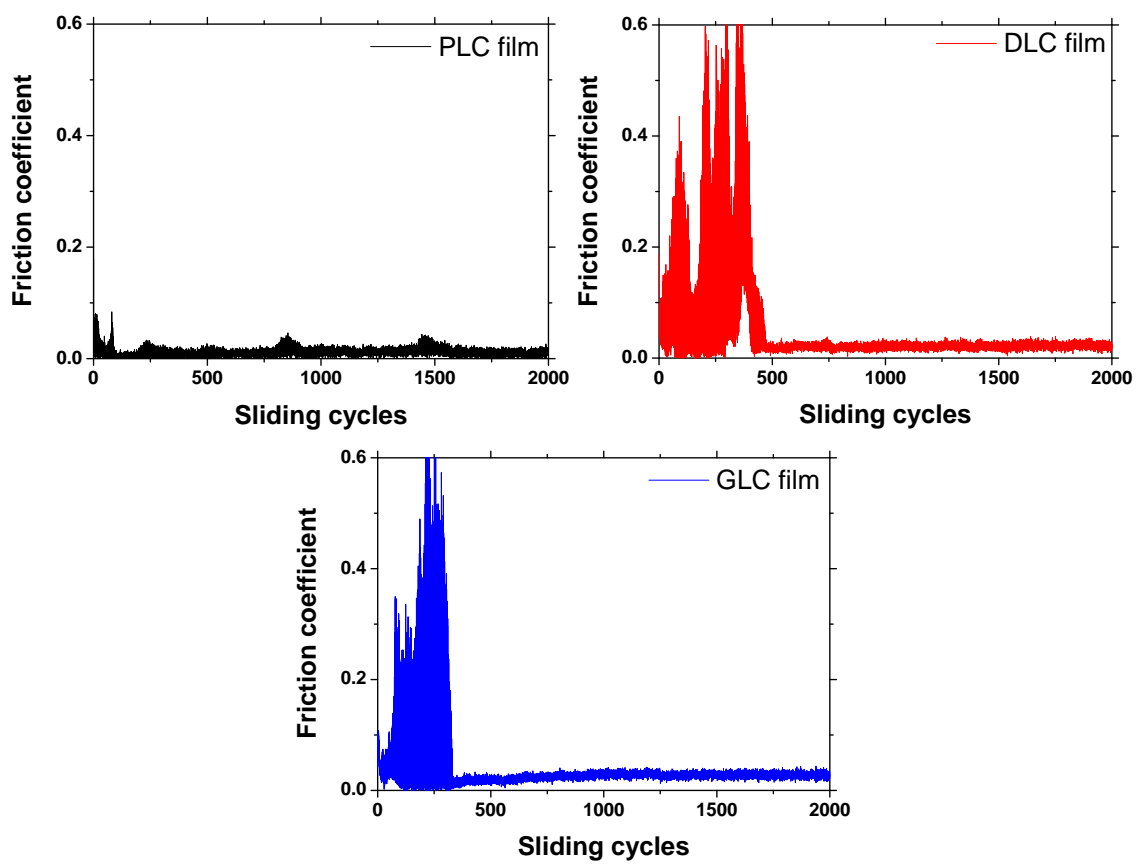


Fig. 4.22 Friction coefficient vs sliding cycles of various a-C:H films slid in dry Ar atmosphere; (a)PLC film, (b)DLC film, and (c)GLC film.

## 第4章 a-C:H 膜と鋼球の摩擦実験

Fig. 4.23 に摩擦後におけるボール材の摩擦中心部のラマンスペクトルを示す。PLC 構造、DLC 構造、GLC 構造ともに G ピークおよび D ピークがみられ、a-C:H 膜由来の移着膜が形成されていることがわかる。しかし、移着膜の構造は元の a-C:H 膜の内部構造とは異なっている。移着膜の分析より元の a-C:H 膜の内部構造との相違点を下記に記す。

- G ピーク位置が大きく高波数側にシフトしている ( $1580 - 1610 \text{ cm}^{-1}$ )
- G ピーク半値幅が大きく減少する。 ( $100 \text{ cm}^{-1}$  程度)
- 蛍光成分の増加

上記2つの傾向はグラファイト構造によくみられる。a-C:H 膜において G ピーク位置の増加はグラファイト化の進行を表し、G ピーク半値幅の減少は内部構造の結晶化を意味する。特に PLC 構造の移着膜のスペクトルはナノクリスタリングラファイトのスペクトルと類似している。これらのことから、Ar 雰囲気においては摩擦時に摩擦面にはグラファイト結晶化が進んだ内部構造を持つ移着膜が形成されていることがわかる。

また、大気中においての摩擦実験で見られた酸化鉄のピークは観測できなかった。Ar 原子が摩擦雰囲気中に充満しており、水分子や酸素分子を排除できていたことがわかる。また、水分子や酸素分子がない環境下では、硬い硬度をもつ DLC 構造の a-C:H 膜においても炭素主体の移着膜が形成できることがわかる。

EDX 分析結果 (Fig. 4.24) もラマンスペクトルの結果と一致した。大気中と比べて摩擦面に炭素分布が増えていることがわかる。DLC 構造や GLC 構造が PLC 構造と比べ炭素分布が多く見えるが、これは摩擦係数が急上昇した際に形成されたものだと考えられる。つまり、高摩擦によって a-C:H 膜の摩耗が促進され、発生したのではないかと考える。また、Ar 雰囲気中で摩擦実験しているため、酸素の分布はどの a-C:H 膜からも見られない。

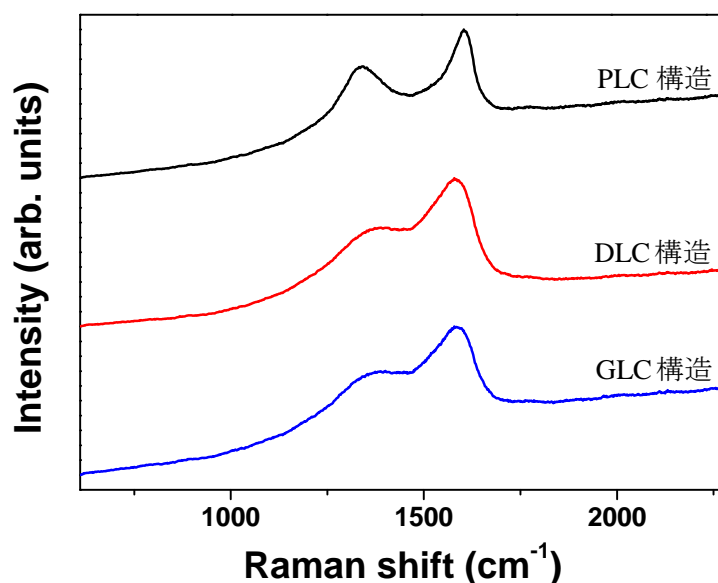


Fig. 4.23 Raman analysis of the worn ball surfaces slid against (a) PLC-structured, (b) DLC-structured, and (c) GLC-structured a-C:H film in dry Ar atmosphere.

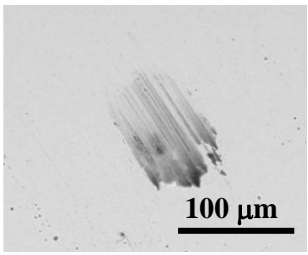
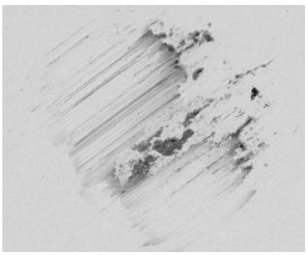
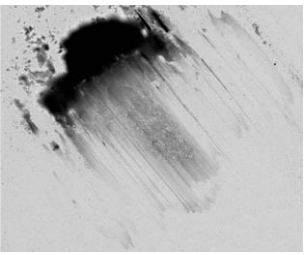
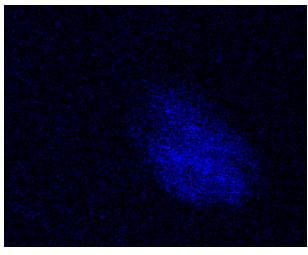
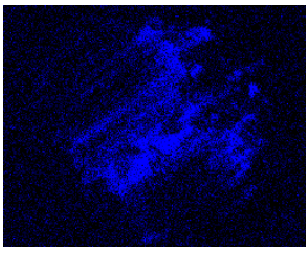
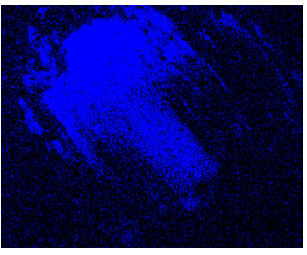
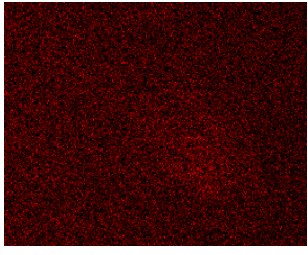
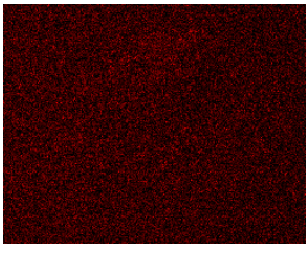
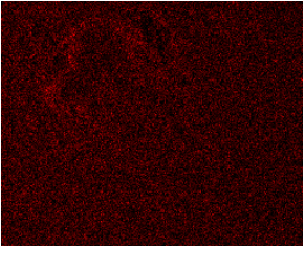
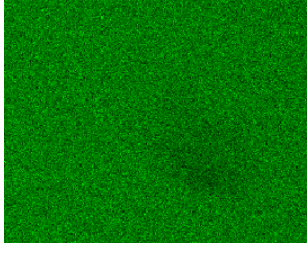
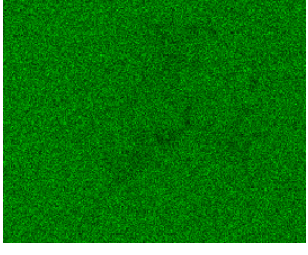
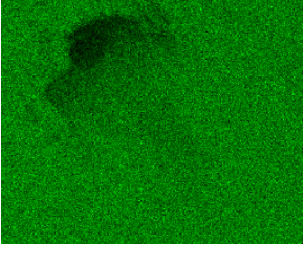
	against PLC film	against DLC film	against GLC film
SEM			
C			
O			
Fe			

Fig. 4.24 摩擦後のボール材の EDX 分析結果

ラマン分光分析および EDX による組成分析結果より、摩擦面にはグラファイト結晶化した炭素主体の移着膜が形成されていることがわかる。この現象は wear-induced graphitization と呼ばれており、Ar 雰囲気中における低摩擦性発現の主要因であると考えられる。グラファイト化した移着膜は多くの  $sp^2$  結合をもつため、元の a-C:H 膜と比べ柔らかい。この形成されたグラファイト間で摩擦が起きることにより、せん断強度が下がり、摩擦係数が低下すると考えられている。グラファイト層を形成するには  $500 - 600^\circ\text{C}$  の高い温度が必要と考えられているが、摩擦は見かけの面積のほんの一部で起こっており、その小さい真実接触面積では  $600^\circ\text{C}$  を超えているといわれている<sup>[52]</sup>。

## 第4章 a-C:H 膜と鋼球の摩擦実験

---

このように移着膜の形成は低摩擦性に寄与するが、その形成度合いは相対湿度によって大きく変化する。活性分子の存在しない環境下ではどの a-C:H 膜と摩擦しても炭素主体の移着膜が形成されたが、10% RH では PLC 構造と GLC 構造、50% RH では PLC 構造のみ、75% RH では酸化鉄主体となってしまい、移着膜の形成はほとんど見られなかった。この原因はやはり、大気中の水分子が大きな原因となっている。3章において相対湿度が増加するとともに a-C:H 膜上の水分吸着量が変化することを示した。10% RH では a-C:H 膜に 1-2 層ほどの薄い層であるが、50% RH では 3-5 層、75% RH では 5-7 層もの水分が吸着されている。これらの水分は a-C:H 膜からの摩耗粉の移着を妨げる働きや移着膜の核形成の阻害、また摩擦によって発生した熱を下げる働きなど、グラファイト化した移着膜の安定した形成を阻害する。また、水分層が増えると、真実接触部分も減ることになり、a-C:H 膜からの摩耗粉の量も減ると考えられる。

Ar 雰囲気中で a-C:H 膜は低摩擦性を示すが、DLC 構造と GLC 構造の摩擦係数は一時的に急上昇することがあった。これは a-C:H 膜の水素含有量の違いに起因していると考えられる。摩擦は先ほども述べたように、真実接触面積と呼ばれるごく小さな領域で起こっており、その点については塑性変形が主体となるようなシビアな摩擦が起こっている。この厳しい環境では摩擦によって発生するエネルギーにより、元の結合が切れてダングリングボンドと呼ばれる高エネルギー状態になる構造が形成される。これらのダングリングボンドは活性分子が存在する大気環境では、水分子や酸素分子と化学反応して低エネルギー状態に戻ることができるが、Ar 雰囲気下ではそのような分子は存在しない。そのため、ダングリングボンドを解消するためには a-C:H 膜内の水素原子に頼るしかなくなる。PLC 構造は DLC 構造や GLC 構造と比べ多くの水素原子を a-C:H 膜内に保持しており、ダングリングボンドの終端化を行う。しかし、DLC や GLC 構造はダングリングボンドの終端化が間に合わないことがあり、ダングリングボンドが反応相手材を求めて、摩擦相手材と結合することがある。摩擦相手材と結合すると、せん断強度が急上昇するほか、摩擦するためには相手材と結合を切断する必要があるため、摩擦係数、摩耗量がともに急上昇すると考えられる。

このように活性分子のない Ar 雰囲気における a-C:H 膜の摩擦特性は水素含有量がおおきい PLC 構造が最も優れているといえる。DLC 構造、GLC 構造の a-C:H 膜も炭素主体の移着膜を形成できるため、低摩擦性を示すが、ダングリングボンドの影響で、摩擦係数が急上昇することがある。

## 4.6 小結

PBII&D 法を用いて成膜した a-C:H 膜と鋼材 (SUJ2) ボールの摩擦実験を異なる湿度環境下で摩擦実験した結果、以下のことがわかった。

### 10% RH

1. DLC 構造を有する a-C:H 膜がもっとも高い摩擦係数を示し、PLC, DLC 構造になるにつれ摩擦係数は減少した。硬さと摩擦係数の関係を調べた結果、 $DLC \Leftrightarrow PLC$ ,  $DLC \Leftrightarrow GLC$  間に異なる二つの正の相関があり、a-C:H 膜の摩擦特性は摩擦界面に働くせん断力が主な支配因子であることを示唆する。
2. a-C:H 膜の構造の違いにより、摩擦時に摩擦界面に生成される主な化学種が異なり、摩擦係数に大きな影響を与える。最も硬度の高い DLC 構造の膜の場合、摩擦界面が最も酸化されており、摩擦係数が高い傾向を示す。また、同硬度では、PLC 構造の膜が GLC 構造の膜よりも高い摩擦係数を示す。これは GLC 構造の膜の場合、摩擦界面において層状構造によるせん断強度の低下と C=C 結合の酸化が少ないことが原因と考えられる。

### 50, 75 % RH

3. 低湿度の時とは異なり、PLC 構造を有する a-C:H 膜が最も高い摩擦係数を示した。高湿度において、鋼球に対する a-C:H 膜の摩擦挙動は、酸化鉄生成および水潤滑の影響のトレードオフである。摩擦係数は、摩擦面における酸化鉄の生成によって増加し、同時に水潤滑によって減少する。水素含有量の大きい PLC 構造の a-C:H 膜を除いて、多くの a-C:H 膜の摩擦係数は一定の摩擦係数を示した。PLC 構造の a-C:H 膜が高い摩擦係数を示した原因は、湿度増加によって酸化鉄の割合が増加したことに加え、a-C:H 膜表面の酸化の影響および PLC 構造の高い表面粗さの影響が考えられた。

### Ar 雰囲気中

4. 作成した a-C:H 膜すべてにおいて低摩擦性を示したが、DLC 構造、および GLC 構造は一時的に摩擦係数が急上昇する (約 0.6) 傾向がみられた。ボール材の付着物の構造は a-C:H 膜由来のグラファイト化した移着膜であり、移着膜内で低せん断力になったのが主要因と考える。DLC 構造および GLC 構造は水素含有量が少なく、摩擦時に発生したダングリングボンドの影響で摩擦係数が急上昇したと考える。

## 第5章

# a-C:H 膜同士の摩擦実験

- 5.1 実験手法
- 5.2 成膜した a-C:H 膜の内部構造評価
- 5.3 Ar 雰囲気における a-C:H 膜の摩擦特性
- 5.4 乾燥空気環境下における a-C:H 膜の摩擦特性
- 5.5 20% RH における a-C:H 膜の摩擦特性
- 5.6 50%, 75% RH における a-C:H 膜の摩擦特性
- 5.7 a-C:H 膜の内部構造と摩擦特性の関係とその相対湿度依存性
- 5.8 小結



前章では a-C:H 膜と相手材に鋼球 (SUJ2 ボール) を用いた摩擦実験を様々な湿度環境下で実施し, a-C:H 膜の内部構造がその摩擦特性に与える影響について調べてきた. その結果, 摩擦時に鋼球上に生成する鉄酸化物および炭素由来の移着膜により, a-C:H 膜の摩擦特性が大きく変化することが分かった. 特に高湿度では, a-C:H 膜に吸着される水分子の量が摩擦特性を支配する一因ではないかと考えられたが, 同時に酸化鉄が摩擦面を覆ってしまう結果となった. このように相手材として柔らかい鋼球材を用いると相手材の摩耗による影響と空気中の水分子との酸化の影響により, a-C:H 膜本来の摩擦特性が薄らぐことが前章で分かった. そこで本章では相手材の鋼球材にも a-C:H 膜を成膜することで a-C:H 膜同士の摩擦実験を行い, a-C:H 膜の内部構造および表面構造が摩擦特性に与える影響を調べることを目的とした. a-C:H 膜同士で摩擦することにより前章で焦点となってしまった酸化鉄の影響を除外することができる.

a-C:H 膜の作成としてバイポーラ PBII&D 法を用いた. a-C:H 膜の内部構造に影響を与える負のパルス電圧をパラメータとして 5 種の a-C:H 膜を作成し, その内部構造はラマン分光分析法を用いた. 摩擦実験としてボールオンディスク型摩擦試験機を用いた. 分析として, 光学顕微鏡による摩擦面の観察, ラマン分光分析による摩擦後のボール材の構造分析, エネルギー分散型 X 線分析による摩擦面の組成分析を行った.

## 5.1 実験手法

a-C:H 膜はプラズマ利用イオン注入成膜法 (Plasma Based Ion Implantation and Deposition, PBII&D) を用いてシリコン基板 (100) 上および SUJ2 ボール上に成膜した. 成膜ガスとしてトルエンガスを用いた. 成膜前処理, 成膜条件は 4 章の時と同様である. アルゴンスパッタリングと a-C:H 膜の作成条件を Table 5.1 に示す. 本実験では鉄鋼材料に a-C:H 膜をコーティングするため, 密着性向上を目的に TMS ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) による中間層を作成した. a-C:H 膜の構造を変化させるため, 本研究においても負のバイアス電圧を -1.5 から -10 と変化させ 5 種類の a-C:H 膜を作成した. 成膜時間は膜厚が 500 nm 以上となるように負の電圧に応じて変化させた. 成膜した a-C:H 膜の膜厚は 500 – 700 nm 程である.

## 第 5 章 a-C:H 膜同士の摩擦実験

**Table 5.1 Treatment conditions of bipolar PBII&D**

	Ar <sup>+</sup> ion bombardment	Si-DLC interlayer	a-C:H film deposition
<b>Positive voltage</b>	2.0 kV	1.5 kV	1.5 kV
<b>Negative voltage</b>	5.0 kV	5.0 kV	1.5, 3, 5, 7 and 10 kV
<b>Precursor gas</b>	Ar	Tetramethylsilane	Toluene
<b>pressure</b>	0.4 Pa	0.4 Pa	0.4 Pa
<b>Pulse rate</b>	4 kHz	4 kHz	4 kHz

a-C:H 膜の摩擦特性評価としてボールオンディスク型摩擦試験機を用いた。荷重は 0.98 N, 200 rpm で半径は 3–5 mm と変化させた。摩擦時間は 2000 秒とし、これは摩擦速度、摩擦距離として、62.8–105 mm/s, 126–210 m に相当する。また摩擦相手材としては  $\Phi 4.76$  mm の SUJ2 ボールを用いているが、先ほども述べたように、基板と同じ条件で作成した a-C:H 膜をコーティングした。接触形態は点接触であり、その接触圧力、接触半径はヘルツの接触理論から計算できる。成膜した a-C:H 膜のヤング率によって変化するが、接触圧力は 270–350 MPa, 接触半径は 33–41  $\mu\text{m}$  であった。

摩擦環境は摩擦特性に大きな影響を与える重要なパラメータである。a-C:H 膜の内部構造依存性と同様、相対湿度依存性を調べるため、本研究においても前章と同様、湿度発生器を用いて空気の湿度を調節し、20% RH, 50% RH, 75% RH で摩擦実験を行った。また水分子が摩擦特性に与える影響を調べるため、乾燥空気ガスを用いた摩擦実験 (< 3% RH), および活性分子のない環境での摩擦特性を調べるため、アルゴンガスを用いた摩擦実験 (< 3% RH) も行った。温度は  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  であった。摩擦実験は各サンプルかつ各環境において 3 回ずつ行っており、摩擦半径以外のパラメータは統一した。摩擦係数は摩擦時間が 1800–2000 秒の最後の 200 秒の平均を算出した。Ar 雰囲気のみ、摩擦係数の算出が異なり、摩擦時間が 300–500 秒の平均をとった。これは摩擦係数が摩擦途中で急上昇することがあり、その影響で膜がはがれてしまい、その後の摩擦係数に影響を及ぼしていると考えたためである。

a-C:H 膜の内部構造評価、および摩擦後の表面の構造評価としてラマン分光分析を用いた。532 nm の可視光レーザーをもちいて、G ピーク位置、G ピーク半値幅、N/S 比、I(D)/I(G) の分析をした。また 325 nm の紫外レーザーを用いて G ピーク位置を求め、532 nm の可視ラマン分光の G ピーク位置と比較して G ピークの分散 (DISP(G)) を求めた。測定条件は 2 章と同様であり、Table 2.2 を参照してほしい。

また摩擦後のボール材最表面の結晶構造の分析として X 線光電子分光法 (XPS) を用いた。摩擦表面の構造について調べるため、Ar スパッタによる深さ分析は行っていない。全体のサーベイ分析を行った後、炭素、酸素の結晶構造を見るため、C1s と O1s のナロー分析を行った。XPS の測定条件を Table 5.2 に記す。

Table 5.2 Conditions of XPS measurement

元素ピーク	SURVEY	C1s	O1s
測定範囲(Binding Energy) [eV]	0 - 1100	278-298	523-543
Pass Energy [eV]	140	140	
Binding Energy 刻み幅 [eV]	0.100	0.100	
積算回数 [回]	10	100	

## 5.2 成膜した a-C:H 膜の内部構造評価

本章で作成した a-C:H 膜のラマン分光分析結果を Fig. 5.1 に示す。ラマン分光分析結果より、これまでと同様、a-C:H 膜の内部構造を 3 種類に分類した。1.5 kV, 3.0 kV で成膜した膜が PLC 構造であり、C-H 結合を多く持ち水素含有量が多い a-C:H 膜。5.0 kV で成膜した膜が DLC 構造であり、C-C 結合を多く持ち機械的特性が高い a-C:H 膜。7.0 kV, 10.0 kV で成膜した膜が GLC 構造であり、C=C 結合を多く持ち、水素含有量が少ない a-C:H 膜である。シリコン上に成膜した a-C:H 膜と SUJ2 ボール上に成膜した a-C:H 膜で内部構造が異なるが、負電圧上昇に対して G ピーク位置が変化し、内部構造が PLC 構造⇒DLC 構造⇒GLC 構造と変化する点については一致した。しかし同負電圧において、ボール上に成膜した a-C:H 膜はシリコン上のものと比べ高波数側に位置している。これはボールの形状により成膜時にイオンが集中しやすいことが原因であると考えられる。Fig. 5.2 に紫外ラマン分光分析を用いて得られた DISP(G)と負電圧の関係を示す。DISP(G)は C-C と C-H の増加によって増加し、C=C によっては変化しない。本研究結果においても負電圧の低い PLC 構造は C-H 構造が多く、高い DISP(G)を示し、負電圧が増加するほど C=C 結合が増加するため、GLC 構造では DISP(G)は低い値を示す。ボール上の a-C:H 膜についても同じ結果を示した。以降の実験結果では内部構造を表す指標として G ピーク位置を主体として用いるが、背景に機械的特性および組成が異なることを留意する必要がある。

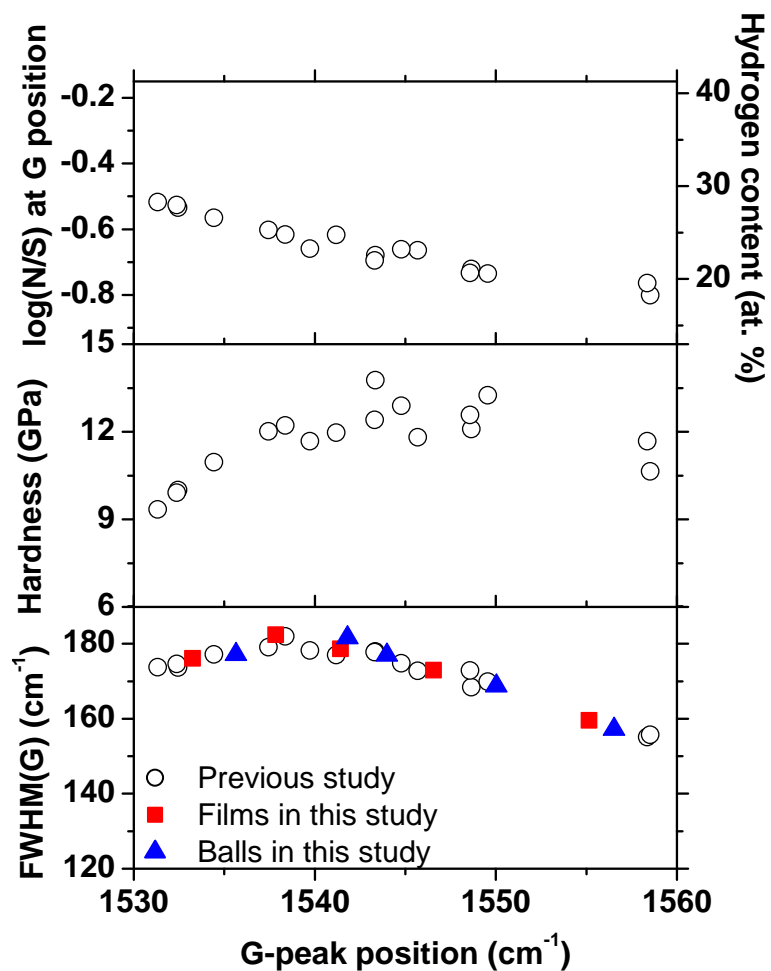


Fig. 5.1 Correlation between FWHM(G), hardness, hydrogen content and G-peak position.

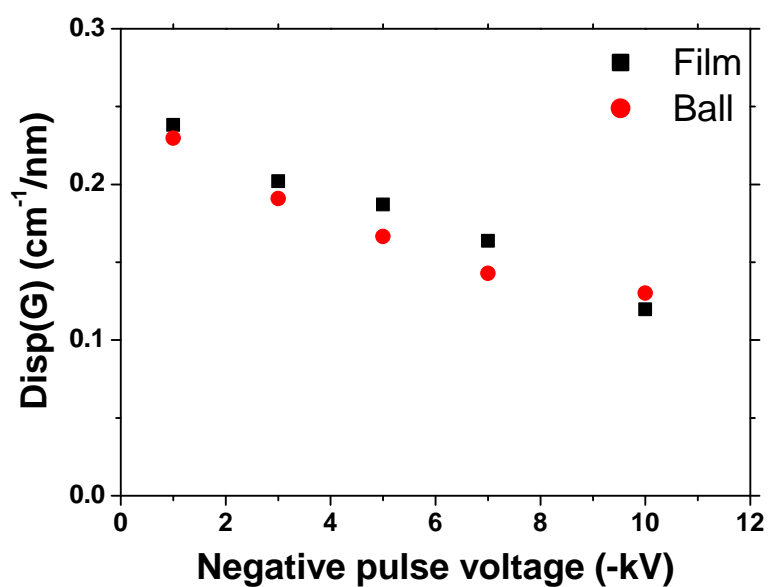


Fig. 5.2 Correlation between DISP(G) and negative pulse voltage of a-C:H films.

## 5.3 Ar 雰囲気における a-C:H 膜の摩擦特性

### 5.3.1 摩擦係数

Fig. 5.3 に Ar 雰囲気下で a-C:H 膜同士を摩擦した時の摩擦係数の実験結果を示す。前節のラマン分光分析より G ピーク位置に対して a-C:H 膜の内部構造を分類した。図の誤差範囲は 3 回同一実験を行って算出した摩擦係数の標準偏差である。Ar 雰囲気 (< 3% RH) ではすべての a-C:H 膜が低い摩擦係数を示し、その値は 0.007 – 0.015 であった。一部の a-C:H 膜で摩擦係数が  $10^{-3}$  オーダーとなり超潤滑性を示した。a-C:H 膜の内部構造から考えると、PLC 構造が最も低い摩擦係数を示し、膜が DLC 構造、GLC 構造になるにつれ摩擦係数が増加した。摩擦係数の生データの一例を Fig. 5.4 に示す。大部分において摩擦係数は低い値を示すが、一時的に摩擦係数が急上昇し、摩擦係数が 0.2 – 0.5 を示すこともあった。この傾向は DLC 構造、GLC 構造になるほど確率が高くなる。また、摩擦係数が急上昇してから数回転で再び低摩擦性を示すようになるが、その回転数も PLC 構造が最も少ない。2000 回転摩擦後のボール材および膜表面の光学顕微鏡画像を Fig. 5.5 に示す。基板側の a-C:H 膜では摩擦中心部で摩耗しているが、摩滅はしていない。ボール材においてはすべての a-C:H 膜の表面が激しく摩耗している。摩擦周囲に多くの摩耗粉がみられ、摩擦中心部では、鉄鋼材料が露出していると思われる部分がみられるが、この点においてラマン分光分析をした結果、酸化鉄のピークは観測されず、炭素ピークの G と D ピークが微弱の強度でみられた。これは、摩耗して鉄鋼材料がむき出しになっても、摩擦によってすぐに基板からの移着膜が形成され、炭素と炭素の摩擦に戻ることを示す。また、摩擦中心部や摩耗粉のラマン分光分析では、摩擦前よりも G ピーク位置が大きく高波数側にずれていたため、摩擦部ではグラファイト結晶化した構造に変化していることが分かった。摩擦係数が急上昇する前のボール材を観測するため、PLC 構造で 500 秒摩擦試験した摩擦実験結果とそのボール材の光学顕微鏡画像を Fig. 5.5 に示す。やはり、摩擦係数が急上昇しない場合はボール材の接触面積および摩耗は極めて少ない。膜側においては摩耗部分を光学顕微鏡では見つけることができなかった。ボール材のシビアな摩耗は急激な摩擦係数の上昇によって高せん断力が摩擦表面にかかってしまったためだとわかる。

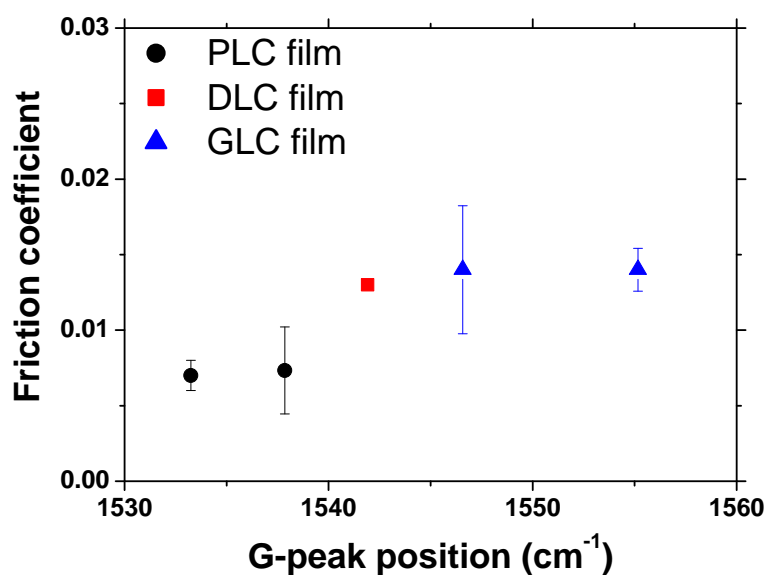


Fig. 5.3 Friction coefficient of a-C:H films in dry Ar atmosphere.

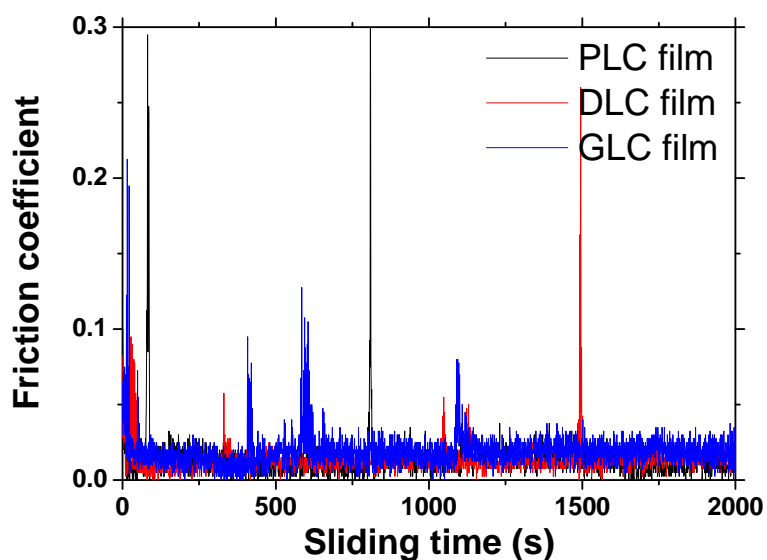


Fig. 5.4 Friction coefficient vs sliding time of a-C:H films in dry Ar atmosphere.

### 5.3.2 未結合手の終端化が a-C:H 膜の摩擦特性に及ぼす影響

Ar 雰囲気では摩擦係数が低かった要因は水や酸素分子の活性分子がないためである。鉄鋼材料と摩擦した 5.5 節でも述べたが、摩擦時に発生した未結合手（ダングリングボンド）を膜中の水素で終端化し、C-H 結合を表面に形成することで表面力を著しく低くすることができる。先行研究において<sup>[58]</sup>，Fig. 5.7 に示すように、C-H 結合同士の表面にはファンデルワールスの表面力のみが働いており、その結合力は 0.08 eV/bond でとても小さい。それに比べて水分子が存在する環境下では水分子が未結合手を終端化することで表面に水素結合を形成してしまい、結合を切断するのに 0.2 eV/bond のエネルギーが必要であると説明している。

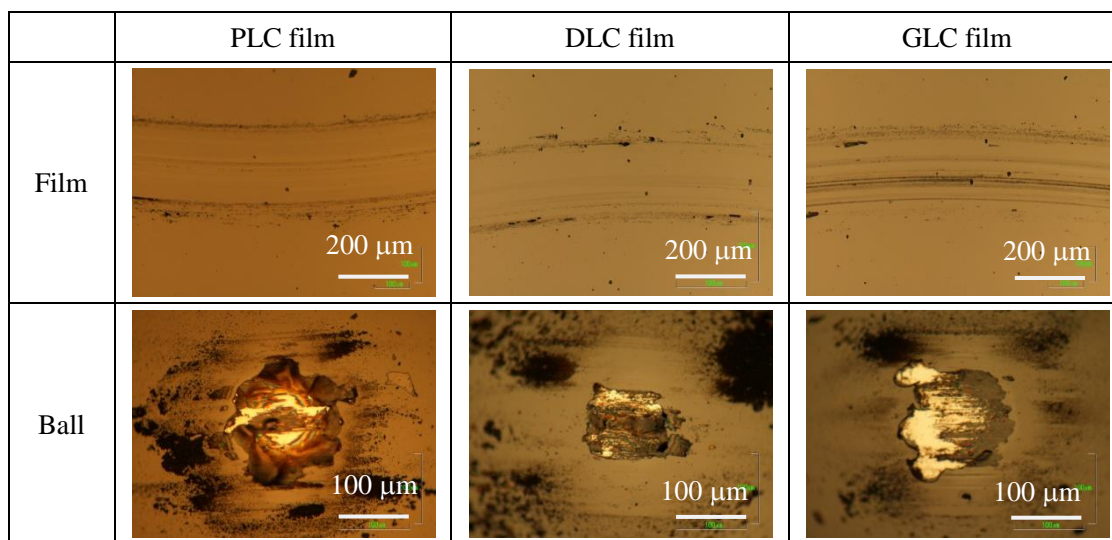


Fig. 5.5 Optical microscope of worn films and balls slid in dry Ar atmosphere.

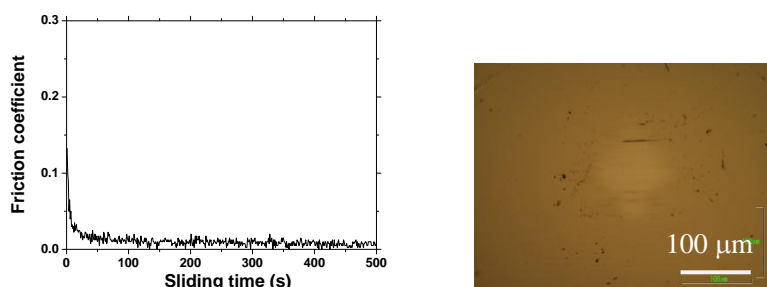


Fig. 5.6 Friction coefficient of PLC-structure films for the sliding time of 500 s in dry Ar atmosphere (left) and its optical microscope of worn ball after sliding (right).

Type of DLC	a-C:H	a-C:H or a-C	H-free DLC (both ta-C and a-C)
Friction range	< 0.02	0.1 – 0.2	> 0.5
Nature of the interaction	Van der Waals	Hydrogen	$\sigma$ or $\pi$
Energy (eV/bond)	0.08	0.2	0.4 – 0.8

Schematic of the interaction (environment)	<p>High flexibility (Inert environment or UHV)</p>	<p>(Humid environment)</p>	<p>(UHV)</p>
--	--	----------------------------	--------------

Fig. 5.7 Friction mechanisms of various DLC films at molecular level<sup>[58]</sup>.

## 第 5 章 a-C:H 膜同士の摩擦実験

PLC 構造の摩擦係数が最も低かった原因としては水素含有量が最も多いためである。Fig. 5.8 に示すが、水素含有量が多い a-C:H 膜ほど低い摩擦係数を示し、水素含有量が 24% 以上の a-C:H 膜では超潤滑性を示した。Donnet らは水素含有量が 40% 以上の a-C:H 膜において超潤滑性を示す報告をしており<sup>[109]</sup>、水素含有量がより多い低電圧側で成膜すれば、より低摩擦性を示す a-C:H 膜を作成できる可能性が示唆される。Erdemir らは a-C:H 膜の水素含有量を増やすため、炭素に対する水素比の高い成膜ガス種を用いて a-C:H 膜を作成し、その摩擦特性を調べた結果、水素比の高いガス種で成膜した a-C:H 膜のほうが低い摩擦係数を示すという結果を報告している<sup>[55]</sup>。水素含有量が多い a-C:H 膜の表面は多くの C-H 結合が表面に露出しており、表面エネルギーが小さいほか、プラスに帯電した水素原子が向かい合うことで反発力も働くため、低摩擦性を示すと彼らは説明している。

摩擦係数が急上昇する現象が DLC 構造、GLC 構造でより高い確率で起こる理由も水素含有量で説明できる。水素含有量が多いほど、未結合手を終端化できる確率が増加し、表面を安定化させることができる。Fontaine ら<sup>[114], [115]</sup> は a-C:H 膜の摩擦実験を真空中および水素環境中で行い摩擦時間と摩擦係数のデータをうまく活用し、Fig. 5.9 に示すような“Triboscopic image”を作成した。この図は摩擦時間と摩擦周期を考慮して、摩擦位置と摩擦回数に変換し、その時の摩擦係数を色の濃淡で示したものである。Fig. 5.9 (a) は水素雰囲気 200Pa で摩擦係数が急上昇した時期に着目した図である。摩擦係数が高くなる場所が始めは局所的であるが、それが全体に派生していることを表している。つまり、摩擦によって局所的に未結合手ができ、その局所点で大きなせん断力が働いたことにより、周囲にも未結合手が形成され、全体に派生していると考えられる。一方 Fig. 5.9 (b) は水素雰囲気 1000Pa における摩擦実験であるが、局所的に摩擦係数が上昇してもその高摩擦は数回転のみであり、その後は低摩擦を示している。これは環境中に水素が多いため、より高確率、高速度で終端化することができたため、高摩擦が派生しなかったことが考えられる。本実験の PLC

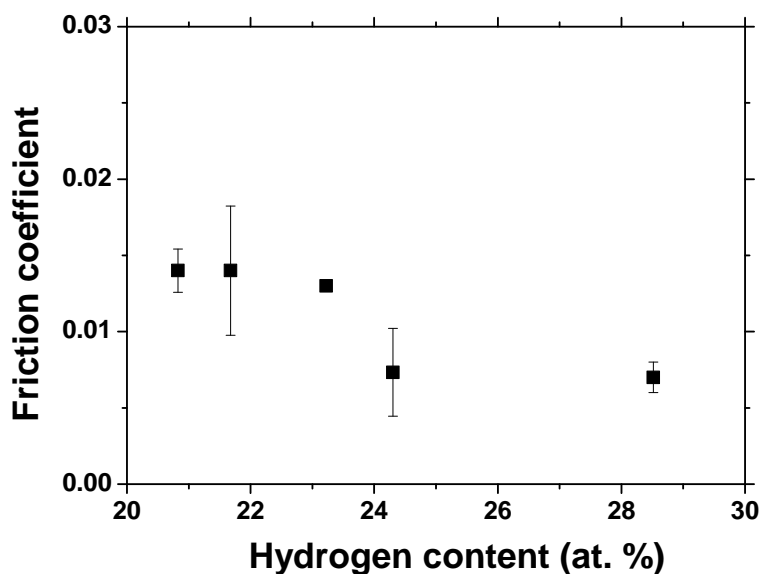


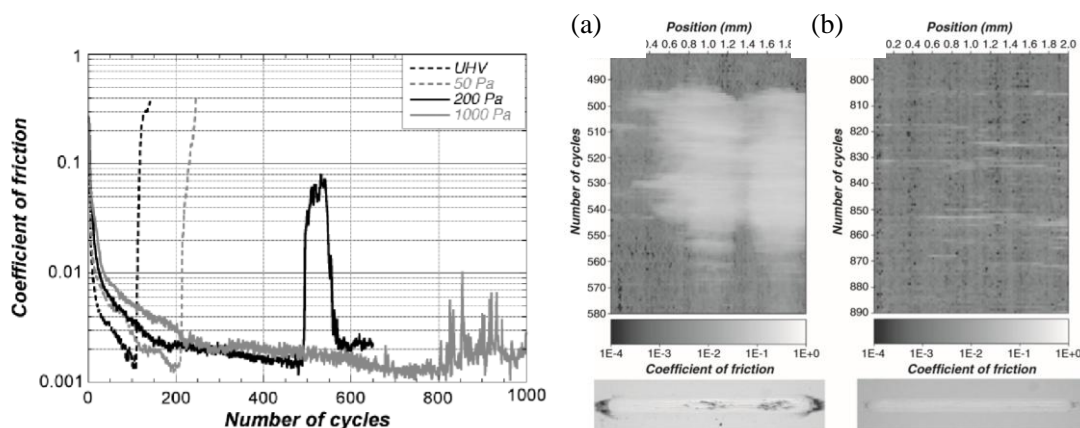
Fig. 5.8 Friction coefficient vs hydrogen content of a-C:H films in Ar atmosphere.



も Fontaine の 1000Pa の実験の時と同様で、部分的に高摩擦になったとしても、その水素含有量の多さゆえに終端化する能力が DLC 構造、GLC 構造と比べて高いと考えられる。

Fig. 5.4 の DLC 構造の摩擦係数のデータを場所ごとに分けて作成したグラフを Fig. 5.10 に示す。摩擦試験機の摩擦係数の測定が 0.1 秒に一回であり、200 rpm (0.3 秒で一回転) における回転摩擦実験であるため、円上の三点においてのみしか測定結果を表示できない。そのそれぞれの点を A 点 (0 度)、B 点 (120 度)、C 点 (240 度) とした。A 点のみ高摩擦を示した部分 (3900 回転) もあれば、A 点の高摩擦から派生して B 点、C 点の摩擦係数が上昇している部分 (4960-5020 回転) も見られ、Fontaine らの研究結果と酷似している。

5.5 節の鉄鋼材料を相手材とした摩擦実験と比べて、その摩擦特性および傾向は類似しているが、摩擦係数は a-C:H 膜同士で摩擦したほうが低い結果が得られた。この理由としては 2 つ考えられる。一つは摩耗粉の影響である。a-C:H 膜同士の摩擦ではグラファイト化した炭素の移着膜が形成されるが、鉄鋼材料が相手材の場合、鉄が摩耗粉として発生する。酸化鉄ピークはラマン分光分析では見られなかったが、鉄単体が摩擦界面に介在して摩擦係数が増加する可能性が考えられる。二つ目は、機械的特性の影響である。a-C:H 膜に比べ SUJ2 ボールは硬さが小さく、変形しやすい。摩擦面は摩擦相手材に限らず、炭素主体の移着膜が摩擦界面に形成されるが、鉄鋼材料のほうが変形しやすいため、真実接触面積が大きいことが想定できる。摩擦係数は真実接触面積とせん断力に比例するため、摩擦係数が増加すると考えられる。



**Fig. 5.9** Triboscopic images showing friction coefficient as a function of position along the wear track and number of cycles for experiments under 200 Pa of hydrogen (a) and 1000Pa of hydrogen (b). Corresponding optical micrographs of the wear tracks are shown below each triboscopic image for comparison.

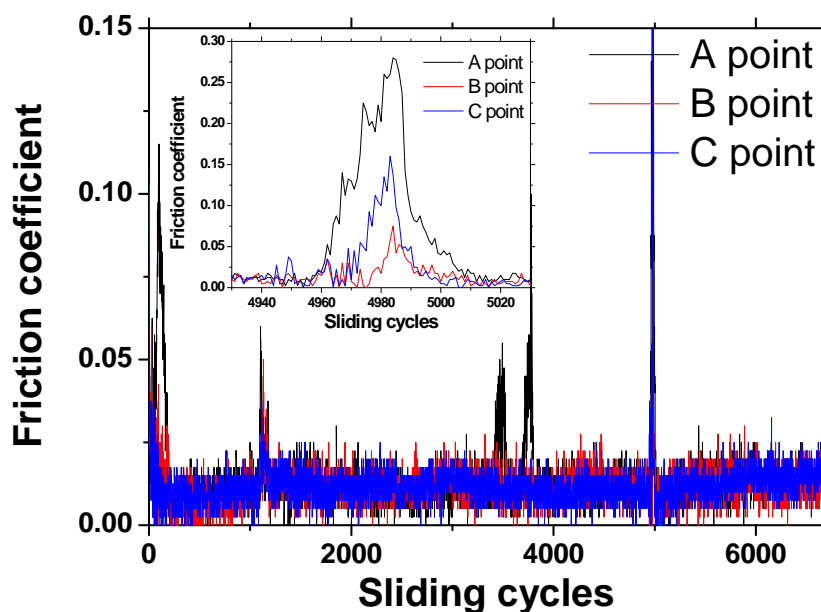


Fig. 5.10 Friction coefficient of DLC-structure film in dry Ar atmosphere. Point corresponds to the position of wear track; A (0 degree), B (120 degree), C (240 degree).

## 5.4 乾燥空気環境下における a-C:H 膜の摩擦特性

### 5.4.1 摩擦係数

乾燥空気ガスを用いた低湿度環境下 (> 3% RH) における摩擦実験結果を Fig. 5.11 に示す。最もグラファイト化した構造を持つ a-C:H 膜以外は低摩擦性を示したが、Ar 雰囲気と比べると高摩擦であった。摩擦係数は高い値を示した一点を除けば約 0.03 であり、a-C:H 膜の内部構造によってほとんど変化を示さなかった。摩擦係数の時間的推移を示した図を Fig. 5.12 に示す。ほとんどの PLC 構造、DLC 構造は摩擦当初が最も低摩擦性を示し、回転数が増えるに従い摩擦係数が微増したものの、安定した摩擦係数を示した。一方、最もグラファイト化した GLC 構造の a-C:H 膜については、摩擦当初は他の a-C:H 膜と同様の低い摩擦係数を示したが、徐々に摩擦係数が上昇し、ある点で摩擦係数が不安定になった。摩擦後のボール材および基板の光学顕微鏡画像を Fig. 5.13 に示す。PLC 構造のボールの画像には摩耗粉はあるが摩耗形態はマイルドであったことが分かる。基板の画像からも摩耗粉は見えるが、摩耗痕内部では摩擦による跡がほとんど見られなかった。DLC 構造についても基板の画像は PLC 構造とほとんど変わらない。しかし、ボールの画像では局所的に摩耗が大きい部分がみられた。最も高い摩擦係数を示した、GLC 構造のボール材の画像では Ar 雰囲気の時と同様、a-C:H 膜が摩滅してしまった。ラマン分光分析では微弱ながら炭素ピークが観測されたが、酸化鉄ピークは見られなかった。基板からも多くの摩耗粉がみられ、ボールのシビアな摩耗があったことがうかがえる。これらのことから Fig. の摩擦係数の増加の要因は

GLC 構造が摩滅したためだと考えられる。

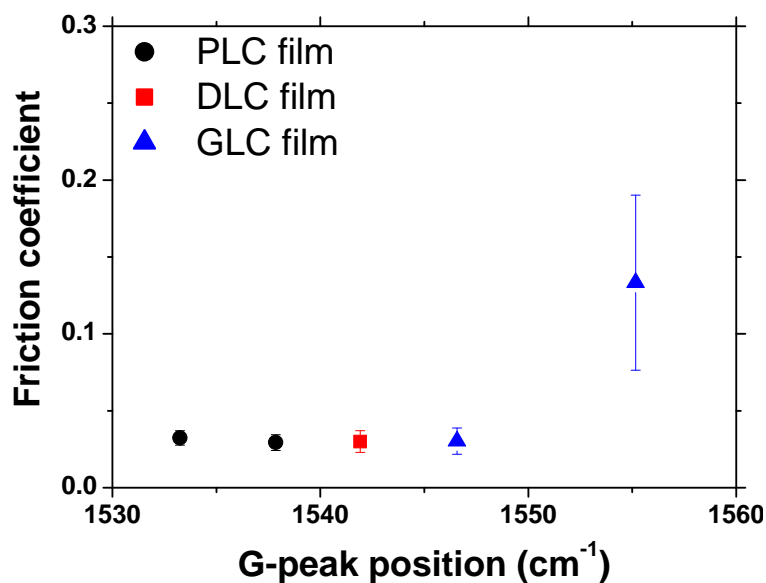


Fig. 5.11 Friction coefficient of a-C:H films in dry air atmosphere.

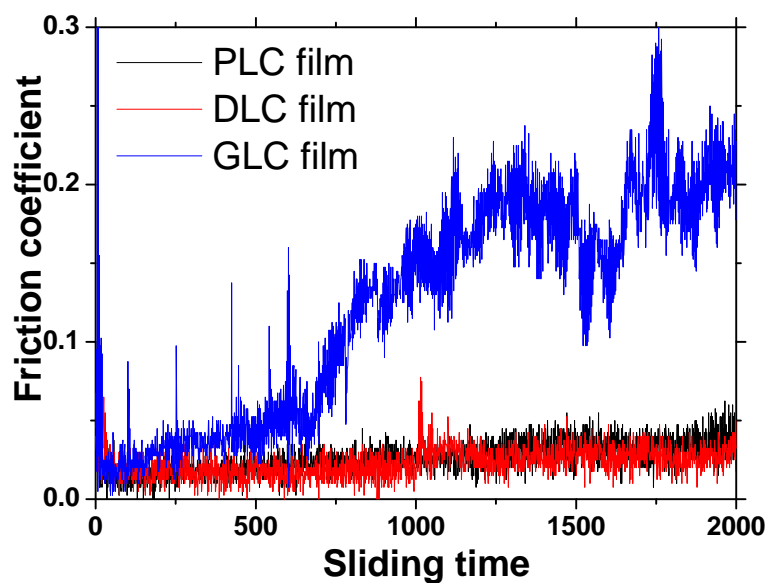


Fig. 5.12 Friction coefficient vs sliding time of a-C:H films in dry air atmosphere.

#### 5.4.2 酸素分子と窒素分子の影響

乾燥空気環境下では Ar 雰囲気と比べて酸素分子や窒素分子が多く存在するが水分子は存在しない。そのため、a-C:H 膜は低摩擦性を示したが、摩擦挙動について Ar 雰囲気の時とは異なる点も多くみられた。

## 第5章 a-C:H 膜同士の摩擦実験

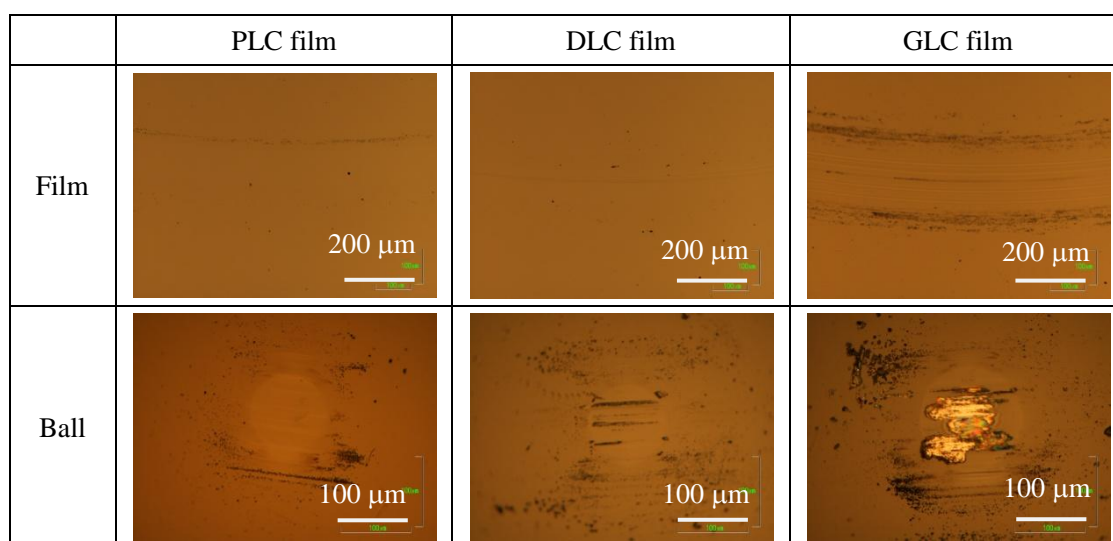


Fig. 5.13 Optical microscope of worn films and balls slid in dry air atmosphere.

異なる点については、摩擦係数の値がAr雰囲気の時と比べて大きくなっていることである。Ar雰囲気における摩擦実験では0.007–0.015の超低摩擦を示したのに対し、乾燥空気では摩擦係数が0.03と2倍以上の摩擦係数を示した。摩擦実験において環境以外のパラメータは統一しているため、環境の変化が摩擦界面の状態を変化させ、表面力およびせん断力を変化させたのだと考えられる。乾燥空気を用いた場合、特に大きく増加するのは $N_2$ 、 $O_2$ の濃度である。本実験では窒素環境における摩擦実験は行っていないが、窒素環境は非活性であり、多くの先行研究で超潤滑を示している。JiらはAr環境、窒素環境、二酸化炭素環境で摩擦実験を行い、窒素環境、二酸化炭素環境下ではAr環境よりも低いことを示し、それは窒素分子や二酸化分子の吸着によって発生する摩擦界面の反発力 (Fig. 5.14) によるものと推察している<sup>[116]</sup>。またKimらは真空中および真空状態から水分子、酸素分子、窒素分子を導入して、それぞれの分子が摩擦特性に与える影響を調べ、酸素分子、水分子の導入によって摩擦係数が上昇することを示した (Fig. 5.15<sup>[86]</sup>)。窒素分子が摩擦係数に与える影響はほとんどなく、水分子と酸素分子では水分子のほうが、高い摩擦係数であった。彼らの研究においても、大気中の酸素分圧における摩擦係数は約0.03程度であり、本実験と一致する。また、彼らは分圧を上下させても、摩擦係数は元の値に戻ってくることを証明し、摩擦係数の変化は摩擦表面に弱く吸着した環境ガス分子の影響ではないかと説明している。これらの先行研究より、乾燥空気における摩擦係数がAr雰囲気と比べて高い理由は酸素分子の吸着であると考えられる。乾燥空気には酸素分子以外に、水分子が多少含まれる可能性があるが、乾燥空気は少なくとも3% RH以下であり、酸素原子や窒素原子とは増加量が小さい。微量の水分子の増加が摩擦係数を変化させることはあり得るため、一概に否定はできないが、本実験では水分子よりも酸素分子の影響がより大きいと考え考察する。

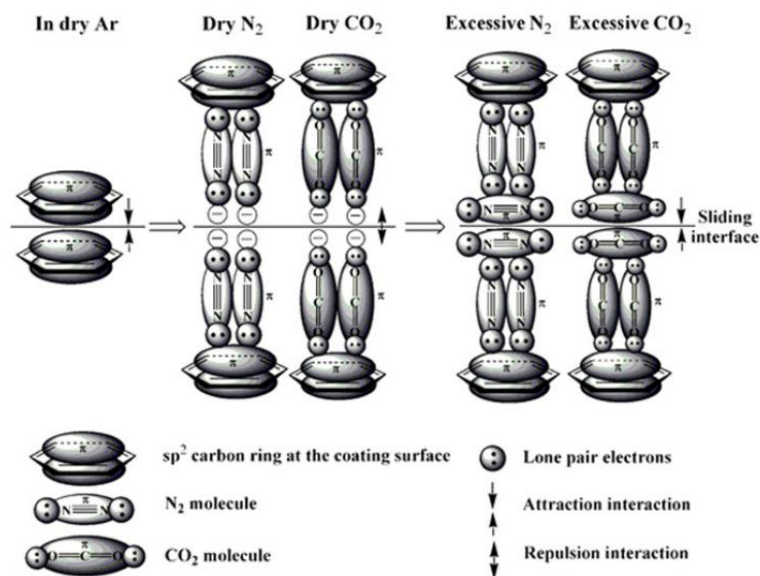


Fig. 5.14 Friction model of DLC films based on gas-surface interaction<sup>[116]</sup>.

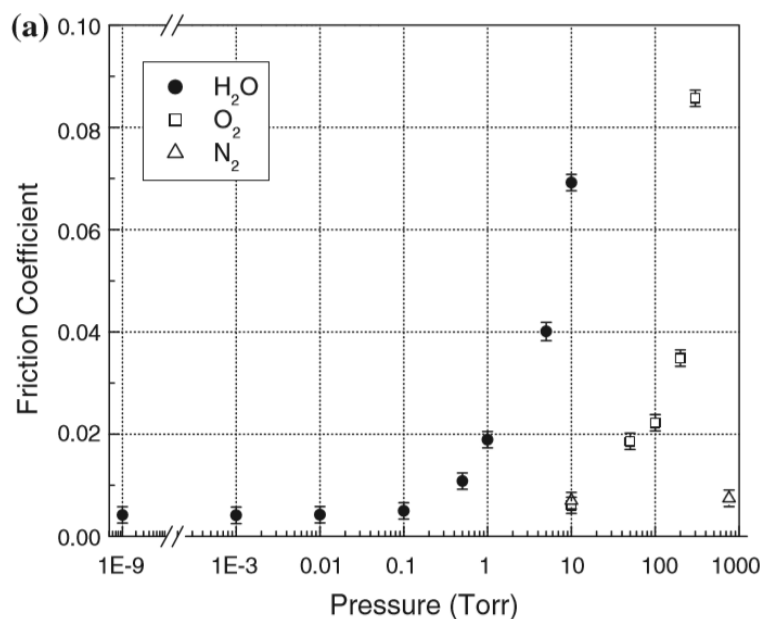


Fig. 5.15 Friction coefficients of a H-DLC film under varying pressures of  $H_2O$ ,  $O_2$ , and  $N_2$ <sup>[86]</sup>.

酸素分子が吸着すると、摩擦係数が上昇する原因は過去の先行研究を参照しても議論が多くいまだ確立していない。ファンデルワールスの分散力で比較すると、水素原子、窒素原子、酸素原子では分子量が大きい酸素原子が最も高くはあるが、摩擦係数に与える影響が酸素環境下と窒素環境下で異なりすぎており、分散力のみが原因とは考えられない。他には、トライボケミカル反応により摩擦表面が変化するという説が多くある。これは摩擦表面の未結合手を酸素が終端化し、C-OまたはC=O結合を形成し、その影響で電荷を多く

## 第5章 a-C:H 膜同士の摩擦実験

持つ表面が形成され、摩擦相手材や周囲環境分子と引力が働きあうことである。しかし、Kim らの研究結果<sup>[86]</sup>では、摩擦時に酸素濃度を変化させても、その時の濃度に対応して摩擦係数が変化し、摩擦係数の可逆性がみられたことから、化学的な吸着について疑問を呈している。彼らは酸素分子が物理吸着することによって凝着力の少ない水素原子を覆ってしまい、摩擦係数が増加すると説明している。窒素に関しては吸着に関わっていないと説明しているが、これは Ji らの先行研究と異なる<sup>[116]</sup>。

本実験では酸素分子と窒素分子の吸着は共に起きていると考えている。これは摩擦後におけるボール材の摩耗痕の元素分析結果 (Fig. 5.16) から分かる。グラフの塗りつぶしされている点は炭素と酸素比を表しており、枠のみの点が窒素と炭素の比を表している。PLC 構造の膜一点のみ窒素のピークが見られなかったため、データがない。C/O 比についてはすべての a-C:H 膜について 10%以上を示しており、摩擦前の 4% - 10% (2章 Table 2.4) に比べて増加していることが分かる。また、摩擦前からは窒素ピークは見られないが、摩擦後においては微量ながら観測された。摩擦によって窒素も吸着することが分かる。窒素分子は 1%以下であるので摩擦特性に影響を与えるとは考えにくい。酸素分子においては考慮すべき変化である。最もグラファイト化した GLC 構造からは高い、O/C 比および N/C 比がみられるが、これは Fig. 5.13 にみられるようにボール材の表面が摩滅してしまったためだと考えられる。

酸素分子、窒素分子のどちらがより吸着しているかは判断できないが、酸素分子がより表面と反応していることが XPS 結果から推察できる。その理由として考えられるのは酸素分子の電子配置による反応性の違いである。酸素分子は窒素分子やアルゴン原子に比べて電子配置が異なり、酸素原子は不対電子を 2 つ持つ点において反応性が高い。これに起因して窒素分子の結合エネルギーは 945 kJ/mol であるのに対して、酸素分子の結合エネルギーは 498 kJ/mol しかない。摩擦時における摩擦熱やせん断力の影響で酸素分子が解離吸着する可能性もあり、その場合、C-O または C=O が形成されると考えられる。

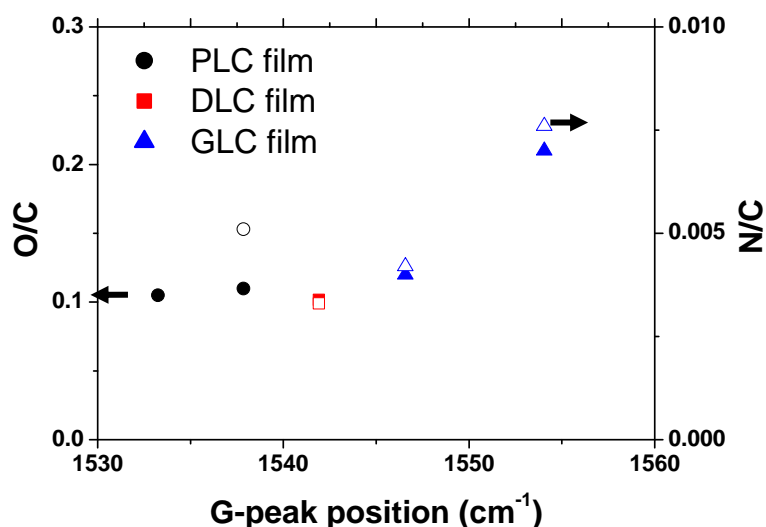


Fig. 5.16 O/C ratio and N/C ratio of worn ball after sliding in dry air atmosphere.

このように乾燥空気ガスを用いた摩擦特性では酸素分子や窒素分子の表面吸着およびその反応性が摩擦特性に影響を与える。Ar ガスの摩擦実験に比べて環境分子による終端化の効果は平均摩擦係数のみならず、摩擦係数の部分的挙動からもみられる。これは Fig. 5.11 の摩擦係数の急上昇の割合が、Ar 時の摩擦係数のグラフと比べて減っていることから分かる。吸着がほとんどしないと考えられる Ar 雰囲気では、終端化は a-C:H 膜中の水素のみしか期待できないが、乾燥空気中では、酸素分子や窒素分子も終端化に寄与し、未結合手の割合を減らしていると考えられる。また Ar 雰囲気では摩擦係数が急上昇したのちに再び低摩擦になるまで数十回転要していたが、乾燥空気では数回転ほどで摩擦係数が減少していることから、終端化の効果が高いとみられる。また、摩擦係数の値に関しても、Ar 雰囲気では 0.2 以上になることが多かった一方、乾燥空気では 0.1 程度で収まっている。

### 5.4.3 a-C:H 膜の内部構造による摩擦特性の変化

a-C:H 膜の内部構造の違いが摩擦係数に与える影響は見られなかったが、摩擦特性に与える影響ははっきり見られる。Fig. 5.13 のボール材の光学顕微鏡画像から分かるように、PLC 構造、DLC 構造、GLC 構造と構造が変化するにつれて摩擦率が上昇し、GLC 構造のボール材では膜が摩滅してしまっている。基板側の画像においても、構造が変化するにつれて摩擦痕中心部から摩擦線がはっきり見られるようになり、摩擦率が上がっていると推察できる。このことから湿度が低い環境下では、炭素の  $sp^2$  結合が多くなるほど摩擦量が大きいといえる。

摩擦量が大きい原因としては、終端化の確率が悪いことが主要因である。終端化ができなかった部分における相手材との凝着の影響や相手材との  $\pi$ - $\pi$  結合相互作用により、摩擦面に大きなせん断力がかかり、摩擦係数が増加する。せん断部分の一部でクラックが発生し、そこから進展することで摩滅に至ったのではないかと考えられる。ボール材は基板と比べていつでも相手材と接触しており、摩擦面がシビアであるため、ボール材はより多く摩擦していると考えられる。

a-C:H 膜の内部構造に対する摩擦係数の変化が少ない理由は酸素、窒素の吸着量が構造の変化に対してほとんど変わらないためではないかと推察できる。乾燥空気における摩擦実験であるため、酸素分子及び窒素分子は環境に十分満たされている。Ar 分子は窒素分子や酸素分子と比べ吸着量は小さいと考えられるが、窒素分子、酸素分子は XPS の結果からもみられるように、吸着し摩擦に関与していることは間違いない。しかし、XPS における酸素、窒素の変化は内部構造の違いに対して微量の変化であるため、摩擦係数は表面構造より、酸素分子や窒素分子の吸着量に依存しているのではないかと考えられる。本実験では酸素分子や窒素分子の吸着量については調べられていないため、今後さらなる考察が必要である。

## 5.5 20% RH における a-C:H 膜の摩擦特性

### 5.5.1 摩擦係数

低湿度における摩擦実験結果を Fig. 5.17 に示す. Ar 雰囲気や乾燥空気における摩擦係数と比べて更に摩擦係数が増加し, 摩擦係数は 0.04 – 0.085 を示した. 最も高い摩擦係数を示したのは PLC 構造であったのに対し, DLC 構造で摩擦係数が下がり極小値をとり, GLC 構造では再び摩擦係数が上昇した. 摩擦係数の時間的推移を示した図を Fig. 5.18 に示す. どの a-C:H 膜も摩擦初期は摩擦係数 0.05 の安定した低摩擦を示した. しかし, 700 秒(2300cycle) 後ほどで PLC 構造の摩擦係数が上昇し始め, 0.085 ほどで安定した. DLC 構造, GLC 構造は時間経過による摩擦係数の変化は小さかった. 摩擦後のボール材の光学顕微鏡写真を Fig. 5.19 に示す. 基板側における DLC 構造の摩耗痕は見つけれなかった. また, PLC 構造の膜は基板側では摩耗粉がほとんど見られなかった一方, ボール側では中心に円形型の虹色の摩耗痕がみられた. これはボール側が大きく摩耗していることを示す. GLC 側については, 基板側, ボール側ともに摩耗粉が多くみられる. Ar 雰囲気や乾燥空気の摩擦時ほどではないが, 依然として摩耗が大きかったが, ボール側の摩滅はしていなかった.

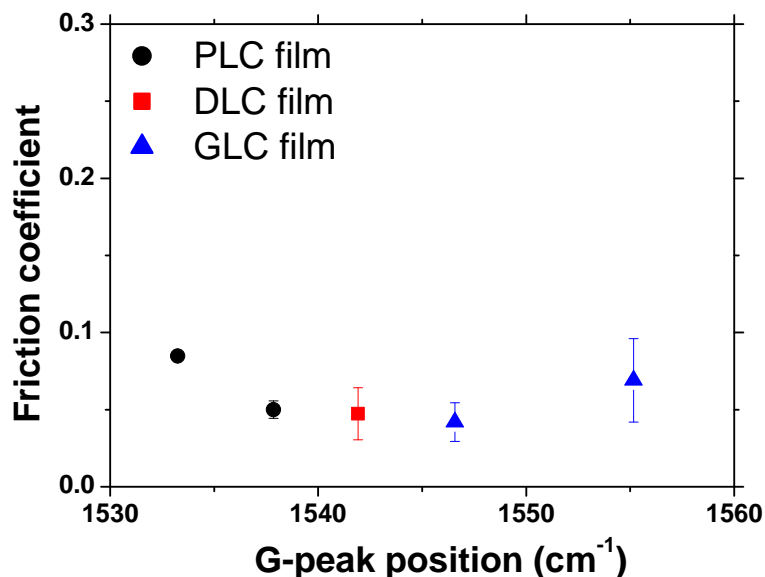


Fig. 5.17 Friction coefficient of a-C:H films in 20% RH atmosphere.



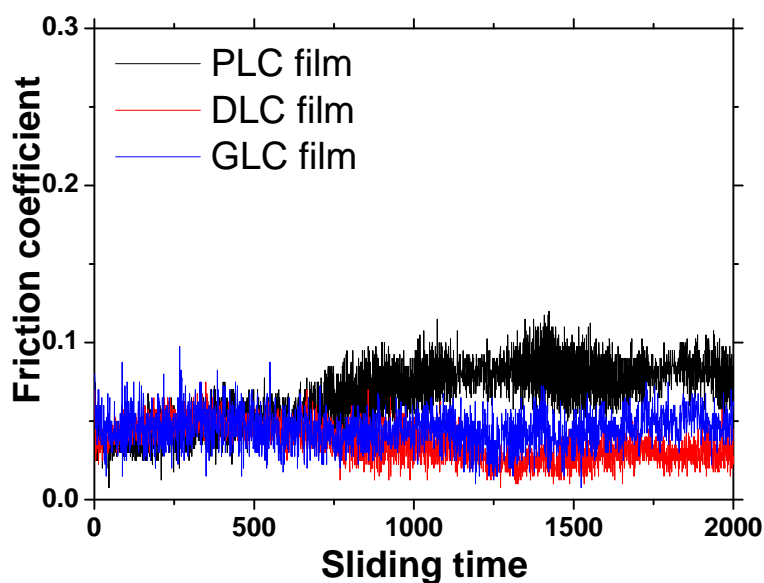


Fig. 5.18 Friction coefficient vs sliding time of a-C:H films in 20% RH atmosphere.


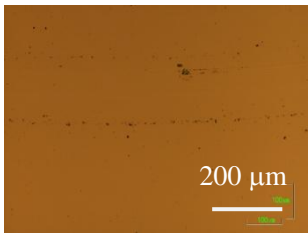
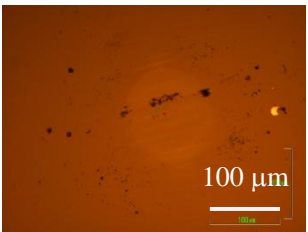
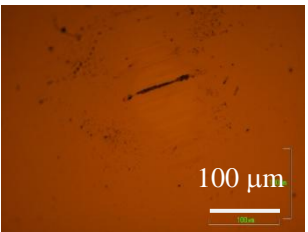
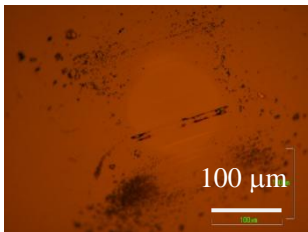
	PLC film	DLC film	GLC film
Film		× undetectable	
Ball			

Fig. 5.19 Optical microscope of worn films and balls slid in 20% RH atmosphere.

### 5.5.2 水分子吸着と a-C:H 膜の表面構造の変化

20% RH 大気雰囲気における摩擦実験では、摩擦界面に水分子、酸素分子、窒素分子が多く存在する。乾燥空気を用いた摩擦実験結果よりも摩擦係数は高い値を示し、水分子が摩擦特性に与える影響が大きいことが推察できる。特に、Ar 雰囲気や乾燥ガス雰囲気下で見られた摩擦係数の急上昇はなくなり、摩擦係数が安定して推移していることが Fig. 5.18. から分かる。つまり、水分子、酸素分子、窒素分子が表面吸着することで摩擦界面の未結合手が完全に終端化されていることがわかる。

XPS を用いて摩擦後におけるボール材の C/O 比を分析した結果が Fig. 5.20 である。窒素

## 第5章 a-C:H 膜同士の摩擦実験

ピークもみられたが, Fig. 5.16 の時と同様 1% 未満の強度であり, 摩擦特性に与える影響は少ないと考えグラフには載せていない. 低い摩擦係数を示した DLC 構造付近の a-C:H 膜は酸素含有量が少ないことがわかる. 一方, PLC 構造になるほど, または GLC 構造に変化するほど, 酸素含有量は増加する. GLC 構造においては, 膜側, ボール側の摩耗粉が多く, 摩耗形態が PLC 構造や DLC 構造に比べてシビアであった. シビアな摩耗は摩擦面の化学反応を高め, 摩擦面における酸素含有量を増加させたと考えられる.

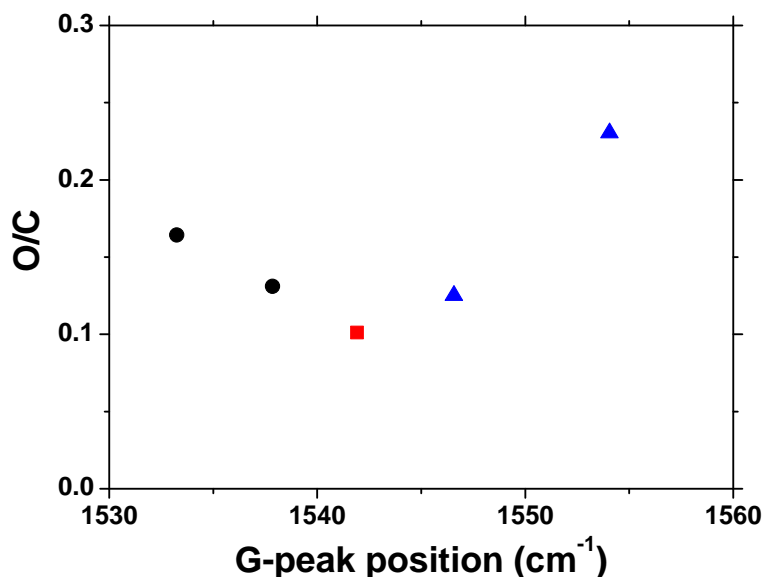


Fig. 5.20 O/C ratio of worn ball after sliding in 20% RH atmosphere.

これまで Ar 雰囲気や乾燥空気環境で見てきたように, GLC 構造は摩耗量が大きい. それらの環境では未結合手の影響で GLC 構造の摩耗量が大きいと考えられたが, 本節の 20% RH では摩擦係数が急上昇しておらず, 未結合手は終端化できていた. つまり, GLC 構造の摩耗量が多い原因は未結合手の終端化だけではないと考えられる. では, 他の原因として考えられるのは, a-C:H 膜の内部構造の違いである. GLC 構造はアモルファス構造ではあるが, PLC 構造や DLC 構造と比べ層状構造を持つ. この層状構造が接触の摩擦によって結合が切れ, はがれやすかったのではないかと考えられる.

PLC 構造の a-C:H 膜も GLC 構造と同様に高い O/C 比を示した. PLC 構造も接触面積が大きくかつ, 円形型の虹色の摩耗痕がみられることから, 摩耗量が大きかったと推測できる. しかし, GLC 構造のように摩耗粉が摩擦周囲に散らばっているわけでもなく, 基板側に至っては, 摩擦面にほとんど摩耗粉が見られなかった. このため, GLC 構造と PLC 構造の摩耗の形態は異なるものではないかと推測できる.

これまで PLC 構造は表面がほかの構造に比べて酸化しやすい性質がみられた. 2 章における摩擦前の a-C:H 膜の XPS 元素分析では, PLC 構造が最も高い酸素含有量を示した. 3 章における水分子吸着量の実験では, 成膜直後こそ吸着量の違いはほとんど見られなかつ

たが、時間経過によって PLC 構造の水分子吸着量が上がった。時間経過により、a-C:H 膜の表面構造が変化したことは明らかであり、表面が酸化したことが分かる。摩擦実験では大きいせん断力が摩擦界面に働いており、表面は活性化している。すべての a-C:H 膜は大気環境下では水分子吸着が働き、表面の酸化反応が起こっているが、その中でもとくに PLC 膜は酸化しやすい構造であることが本実験結果 (Fig. 5.20) から分かる。Li らは相手材として  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ボールを用いて a-C:H 膜と a-C 膜の相対湿度依存性について調べた。彼らは a-C:H 膜の摩擦係数および摩耗率 (Fig. 5.21) が相対湿度によって増加することを示した<sup>[91]</sup>。また摩擦後における a-C:H 側の摩耗痕を XPS で調べたところ、C-H、C-C 結合が C-O、C=O、O-C=O に変化していることを示し、化学反応図 (Fig. 1.24) を提唱した。Li らの研究は a-C:H 膜同士の摩擦ではないが、本研究結果の摩擦特性と類似している。つまり、C-H 結合を最も多く持つ PLC 構造の表面は DLC 構造や GLC 構造に比べて酸化しやすい構造であると考えられる。

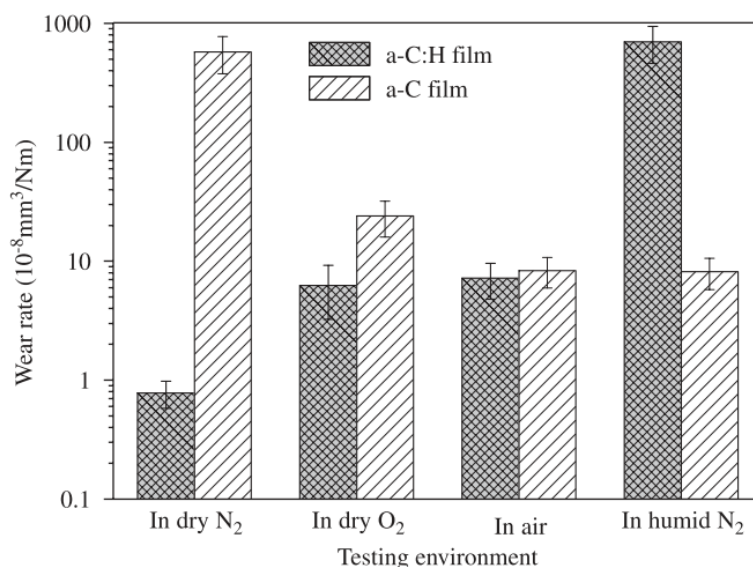


Fig. 5.21 Wear rates of a-C:H and a-C films in different testing environments.

### 5.5.3 水分子吸着と a-C:H 膜の摩擦係数

乾燥空気環境下では a-C:H 膜の内部構造と摩擦係数の依存性は見られなかったが、低湿度環境下では摩擦係数の違いがはっきり表れた。水分子吸着とそれによるトライボケミカル反応が a-C:H 膜の内部構造ごとに異なることを示している。

乾燥空気、Ar 雰囲気摩擦係数と比較してすべての a-C:H 膜において摩擦係数が上昇した。摩擦係数が上昇する原因として二つ考えられる。一つは、a-C:H 膜の終端化の影響である。水分子で未結合手を終端化することにより、C-O 結合、C=O 結合、O-C=O 結合が形成され、表面力が増加することである。先行研究の Fig. 5.7 にあるように結合強さは C-O のほうが強く、摩擦するにはより強いせん断力が必要になる。二つ目は、水分子が吸着するこ

とによって形成されるメニスカス力や粘性力の影響である。メニスカス力は一般的な表面では摩擦間に引力を発生させるため、摩擦力増加の要因となる。MEMS などのマイクロトライボロジーにおいてはスティクションという固着の要因となり無視できない力として働いている。しかし、本実験のようなマクロにおけるトライボロジーにおいてメニスカス力が摩擦係数に与える影響は分かっていない。水分がその表面張力で引力を及ぼすことは私たちの身の回りの現象にも見られ、マクロトライボロジーにおいてもその影響は無視できない可能性がある。Barthel らは先行研究において、メニスカス力が摩擦に及ぼす影響をマクロ視点とマイクロ視点で論じている。彼らはメニスカス力が荷重の 3 分の 1 乗、せん断力は荷重の 3 分の 2 乗に比例することを提唱し、マクロトライボロジーではメニスカス力の影響がせん断力と比較して小さくなると説明している<sup>[99]</sup>。

マイクロトライボロジーではあるが、Tagawa らの先行研究において、a-C:H 膜上に吸着する水分子とそのメニスカス力の関係を調べている<sup>[84]</sup>。その結果を Fig. 5.22 に示す。a-C:H 膜は水素含有量が 15% と 45% の二種類を用いている。図のように相対湿度の増加とともに摩擦係数は変化しているが、40 - 60% RH で極大値をとっており、それ以上、またはそれ以下では低い値となっている。またその極大値は水素含有量が減るにつれて高湿度側にシフトしている。本実験の a-C:H 膜の水素含有量は 19 - 30% であり、相対湿度 20% の環境ではメニスカス力の影響は少ないと考えられる。

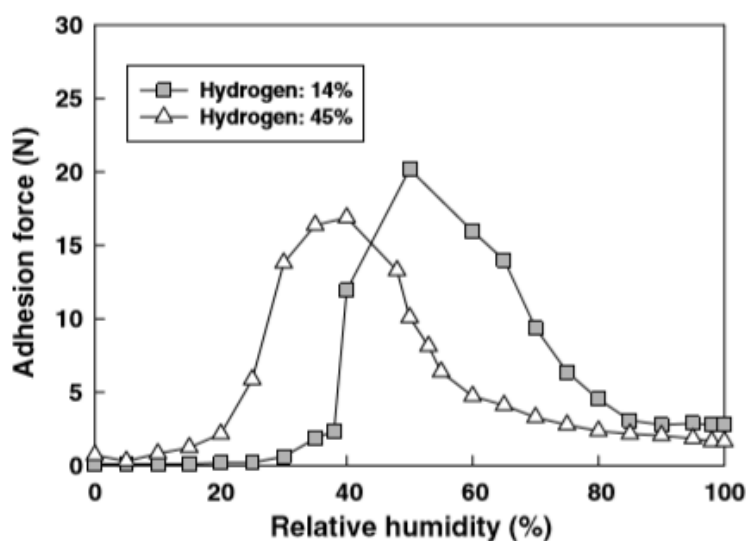


Fig. 5.22 Adhesion force between a W-tip and DLC deposited on Si, as a function of RH.

以上のことから、PLC 構造および GLC 構造が DLC 構造に比べて摩擦係数が高い要因としては表面の酸化だと考える。5.5.2 節で述べたように、PLC 構造は C-H 結合が切れやすいと考えられ、切断された後の未結合手が水分子によって酸化する。一方 GLC 構造は摩擦によって摩擦しやすい構造であると考えられる。摩擦した面は化学的活性であり、酸化されやすい。酸化された後できた構造は C-O や C=O であり、摩擦係数を上昇させるため、PLC 構造、GLC 構造が摩擦係数を増加させたと考えられる。

### 5.5.4 a-C:H 膜の機械的特性と摩擦特性の関係

これまで酸化反応に着眼してきたが、DLC 構造の a-C:H 膜が低摩擦性を示す要因として機械的特性の高さも考えられる。4.3 節で相手材として鉄を用いた場合、a-C:H 膜の機械的特性の高さと摩擦係数が比例する関係がみられた。これは DLC 構造が高い機械的特性のため、鉄鋼材ボールをより摩耗させてしまい、酸化鉄が摩擦界面に形成されてしまったことが一因である。a-C:H 膜同士の摩擦においても、低湿度環境下では水分子吸着層が薄く、相手材との接触が激しいことが予想される。GLC 構造の摩耗が大きいことも相手材と強く接触していることを示している。3 章において a-C:H 膜の水分子吸着量の実験結果では 20% RH では 1 - 3 層の水分子吸着層が形成されていることが分かった。水分子が表面を均一に覆っていると仮定したら、接触が水分子を介して行われることにはなる。しかし、Asay によると 1-3 層の水分子層における水分子構造は秩序だった ice-like 構造を持ち、バルクの水とは異なる性質を持つ<sup>[79]</sup>。そのため、水分子層が a-C:H 膜を覆っていても、ice-like 構造の水分子を介して a-C:H 膜の機械的特性の影響が作用することが推察される。

物理的観点から、摩擦係数は以下の式でかける。

$$\mu = \frac{F}{W} = \frac{A_r \tau}{W} = \frac{\tau}{P} \quad (6.1)$$

F:摩擦力 W:荷重 P:接触圧力  $\tau$ :せん断強度  $A_r$ :真実接触面積

本実験では荷重は一定であるため、摩擦係数は真実接触面積と摩擦界面のせん断力の積に比例する。Fig. 5.19 の光学顕微鏡写真では、a-C:H 膜の接触面積の違いがみられる。DLC 構造をもつ a-C:H 膜の接触面積が小さく、PLC 構造、GLC 構造は接触面積が大きい。光学顕微鏡で見られる接触面積は見かけの面積ではあるが、一般的に摩擦材の強度が高いほど、荷重を保つために必要な塑性変形の面積が減り、真実接触面積が減るといわれている。そのため、本実験においても、真実接触面積は DLC 構造が最も小さいといえる。

せん断力は凝着項と掘り起こし項の影響が大きく、その和で書くことができる。これらの項は摩擦界面における硬度に依存するといわれており、その硬さが硬いほど、大きくなる。しかし、a-C:H 膜の場合は摩擦界面に軟質膜を形成する(wear-induced graphitization)。この移着膜は摩擦材の a-C:H 膜とは異なる構造を持っており、グラファイト化した軟質構造である。この移着膜を介して摩擦が行われるため、a-C:H 膜は硬いのに摩擦係数は低いといわれている。

摩擦後におけるボール材の摩耗痕中心部をラマン分光分析で解析し、G ピーク位置、G ピーク半値幅のラマンカーブにプロットした結果を Fig. 5.30 に示す。すべての a-C:H 膜において摩擦後は G ピーク位置が高波数側に移動していることが分かる。Fig. 5.31 に I(D)/I(G) と G ピーク位置の関係、Fig. 5.32 に波長 325 nm レーザーと波長 532 nm のレーザーでラマ

ン分析した G ピーク分散の結果を示す。摩擦後ではすべての a-C:H 膜において I(D)/I(G)の増加, DISP(G)の低下がみられた。これらのことから摩擦後の表面はグラファイト化していることは間違いなく, 多くの先行研究と一致する。特に 20% RH における G ピーク位置の高波数側への移動および I(D)/I(G)比の増加は最も大きく, 摩擦がほかの環境に比べてシビアであったことがラマン分析からも確認できる。

つまり, 摩擦後には摩擦界面にグラファイト化された軟質材がすべての a-C:H 膜表面に形成されており, 柔らかい軟質材の間で摩擦されていると考えられる。そのため, 機械的特性の大きい DLC 構造であっても摩擦界面は低いせん断力である。低せん断かつ小さい真実接触面積をもつ DLC 構造が低い摩擦係数を示す。

### 5.6 50%, 75% RH における a-C:H 膜の摩擦特性

#### 5.6.1 摩擦係数

50% RH, 75% RH における摩擦実験結果をそれぞれ Fig. 5.23 に示す。50% RH では摩擦係数が 0.135 – 0.15 程度であり, 20% RH の時と比べて更に摩擦係数が増加した。わずかながら PLC 構造の a-C:H 膜が他の a-C:H 膜に比べて高い摩擦係数を示している。一方, 75% RH では摩擦係数は 0.10 – 0.23 程度となり, 単に相対湿度の増加によって摩擦係数が増加するわけではないことが分かる。PLC 構造の高摩擦性がさらに顕著になっていると共に, DLC 構造, GLC 構造の摩擦係数は 50% RH 時に比べて減少した。摩擦係数の時間的推移を示した図を Fig. 5.24 に示す。50% RH では a-C:H 膜の初期の摩擦係数は 0.1 以下の低い値を示すが, 時間とともに摩擦係数が上昇している。ある摩擦回数で摩擦係数の上昇が止まり, ほぼ一定の摩擦係数になっている。75% RH も同様であるが, PLC 膜の構造のみ摩擦係数が最後まで上昇し, 最も高い摩擦係数を示した。PLC 構造の摩擦係数が高い理由は摩擦回数と共に摩擦係数が増加し続けるからであり, 摩擦初期の数 100 回転は他の a-C:H 膜と摩擦係数がほとんど変わっていない。また, 20% RH 環境下では PLC 構造の膜でのみ摩擦係数の上昇がみられたが, 50%, 75% RH ではすべての構造の膜に摩擦係数の上昇がみられるため, DLC 構造および GLC 構造も摩擦によって表面が大きく変化していることが分かる。摩擦後のボール材の光学顕微鏡画像を Fig. 5.25 に示す。基板側には摩耗した跡や摩耗粉は見つからなかった。50% RH までは摩擦部に黒い摩耗粉がみられるが, 高湿度になるほど a-C:H 膜の摩耗が少なくなっていることが分かる。a-C:H 膜の摩擦係数は低湿度や乾燥空気の時よりも大きい値を示しているのに対し, ボール側, 基板側の表面は摩滅していない。また, 摩耗粉の量も高湿度になるほど減っており, 摩擦が水分子を介しており, 機械的接触が少なくなっていることが光学顕微鏡画像から分かる。

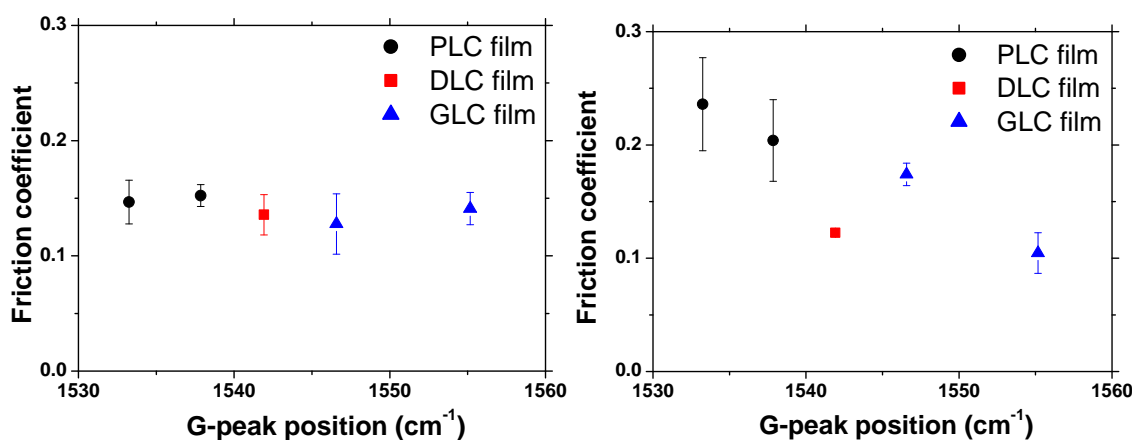


Fig. 5.23 Friction coefficient of a-C:H films in 50% RH (left) and 75% RH (right) atmosphere.

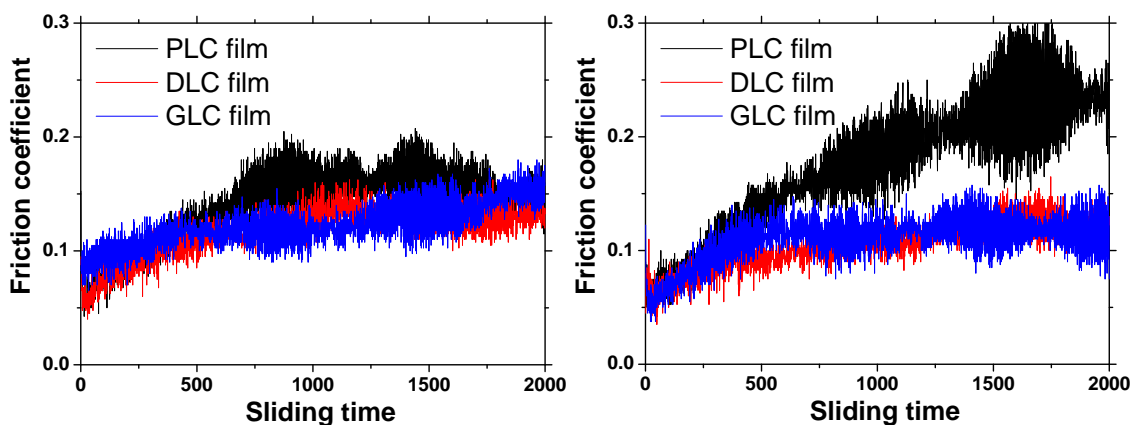


Fig. 5.24 Friction coefficient vs sliding time of a-C:H films in 50% RH (left) and 75% RH (right) atmosphere.

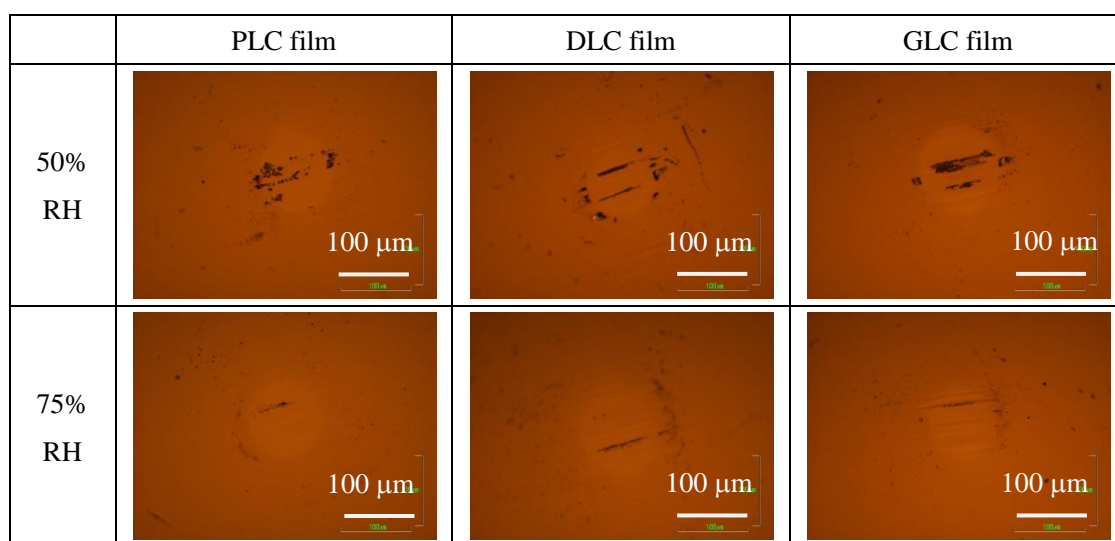


Fig. 5.25 Optical microscope of worn balls slid in 50% RH and 75% RH atmosphere.

### 5.6.2 水分子吸着と a-C:H 膜の表面構造の変化

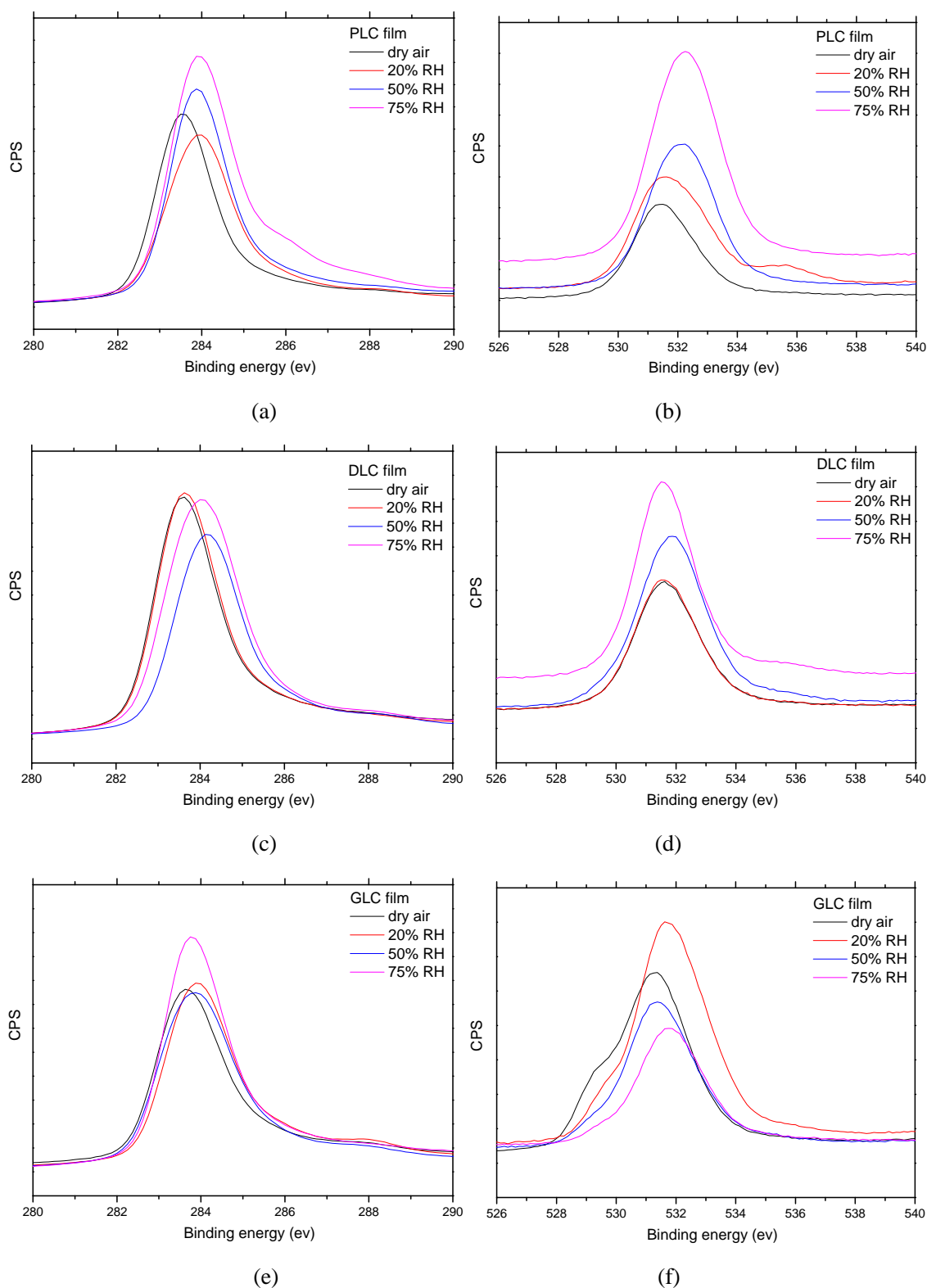
高湿度においては摩擦係数がすべての a-C:H 膜において上昇した。これは 20% RH で PLC 構造のみにみられた摩擦挙動に似ており、高湿度では DLC 構造、GLC 構造も例外ではなくなる。摩擦係数が摩擦初期から高いわけではなく、摩擦回数と共に上昇しているため、摩擦係数増加の根本原因は摩擦による表面構造の変化である。表面構造が変化したことにより形成される C-O, C=O, O-C=O が摩擦係数を増加するのか。表面構造が変化したことにより変化する水分子吸着量がメニスカス力を増加させるのかを次に考察する。

表面構造の酸化の影響は XPS による表面分析で調べられる。その結果を Fig. 5.34 に示す。20% RH では DLC 構造付近の a-C:H 膜は低い O/C 比であったのに対して、50% RH では表面酸化の影響がどの a-C:H 膜においても高く、O/C 比は 0.13–0.16 である。内部構造の違いによる a-C:H 膜の表面酸化の変化は 50% RH では見られなかった。しかし、75% RH でははっきりした傾向が見られ、PLC 構造の a-C:H 膜の酸化が大きく、DLC 構造、GLC 構造になるにつれ O/C 比は低くなっている。この傾向は摩擦係数と同じであり、表面の酸化が摩擦係数に影響を与えていると考えられる。

特に最も摩擦係数が高い値を示した、75% RH の PLC 構造の a-C:H 膜では C1s ピークにおいて顕著な違いがみられた。Fig. 5.26 に摩擦後のボール材の XPS 分析結果を示す。帯電補正をしていない生データのため、ピーク位置が電荷により多少ずれてしまっているが、Fig. 5.26 (a) の 286 eV 付近において大きなピークが見られる。286.4 eV は C-O 結合、287.7 eV は C=O 結合、288.8 eV は O-C=O 結合のピークといわれており、PLC 構造の a-C:H 膜は酸化による構造変化が顕著に見られる。また、PLC、DLC、GLC 構造の C1s ピークは相対湿度によって変化しているが、そのピーク位置およびピーク形状の変化の度合も PLC 構造が最も大きく、GLC 構造と比べて摩擦によって変化しやすい構造であることが分かる。GLC 構造の O1s ピークにも 529 eV 付近に特徴的なピークがみられるが、このピークは酸化鉄ピーク (530.0) だと思われる。しかし、このピークは高湿度になるほど減っており、GLC 構造の摩擦は高湿度では少ないことが分かる。

メニスカス力の影響は 5.5.3 節で述べたようにマイクロトライボロジーでは無視できない力ではあるが、マクロトライボロジーではせん断力に対して影響力が小さいといわれている。Tagawa らの研究では 40–60% RH でメニスカス力による凝着力が最大となることを示している。本研究においては DLC 構造、GLC 構造が 50% RH で最も高い摩擦係数を示しており、75% RH では摩擦係数が減少していることから、メニスカス力の影響があるのではないかと思われる。しかし、PLC 構造の摩擦係数は 75% RH においてむしろ大きく増加しており、Fig. 5.22 のメニスカス力の傾向とは逆を示す。メニスカス力が摩擦特性を増加させる最大要因とは考えられない。





**Fig. 5.26 XPS measurement of worn balls after sliding. (a), (b) C1s and O1s of PLC-structure ball; (c), (d) C1s and O1s of DLC-structure ball; (e), (f) C1s and O1s of GLC-structure ball.**

これらのことから表面の酸化の影響が摩擦係数を上げている可能性は高いと考える。しかし、Fig. 5.34 にみられるように、PLC 構造の O/C 比は相対湿度が存在する大気環境下では変化が少ない。それに対して、摩擦係数は 20% RH では 0.08 であるのに対して 75% RH では 0.23 と大きく増加している。Fig. 5.26 の XPS の生データでは、PLC 構造の C1s ピークが低湿度と高湿度で大きく変化しており、酸化量が同じだとしても、酸化した時の構造の違いが影響している可能性はあるが酸化以外の他の要因もあるのではないかと考えられる。

### 5.6.3 a-C:H 膜の酸化による水分子吸着の増加と摩擦特性の相関

a-C:H 膜の表面の酸化と摩擦係数がいずれも一致を示した。つまり、表面の酸化と摩擦係数には相関があると考えられるが、同じ酸化量においても相対湿度の違いによって摩擦係数が大きく変化する。これを水分子吸着量の関係から改めて考察する。

3 章における水分子吸着量の実験では、PLC 構造が最も水分子を多く吸着し、DLC 構造、GLC 構造になるにつれ減少した。これを BET モデルで解析したところ、ice-like の水分子の吸着量が a-C:H 膜の表面の酸化度合いと一致していることが分かった。つまり、表面の酸化が大きい a-C:H 膜ほど ice-like 構造の水分子が多く吸着することが分かる。また、当然のことではあるが、相対湿度が増加するにつれて水分子吸着量は増加する。

水分子吸着量が増えると摩擦の際にボール材側は基板側に吸着している水分子の層を取り除く必要がある。この抵抗力は摩擦特性に影響を与えると考える。特に、ice-like 構造の水分子は水素結合により水分子同士または水分子と基板が強く結合しており、抵抗力は liquid-like 構造の水分子を取り除く抵抗力に比べて更に大きいと考えられる。このため、O/C 比が高い a-C:H 膜は ice-like 構造の水分子層の厚さが高いため、摩擦時の抵抗力が増加し、摩擦係数が増加する。

この観点からもう一度 a-C:H 膜の摩擦特性について考察する。まず、20% RH においては ice-like 構造が主体的であり、O/C 比が大きい PLC 構造、GLC 構造は DLC 構造より高い摩擦係数を示す。GLC 構造は酸化しにくい構造だが、低湿度においては摩耗が大きく起きてしまうために、O/C 比は高い値を示した。PLC 構造は摩耗は大きくないが、その内部構造から酸化しやすい構造であり O/C 比が高い。

50% RH と相対湿度が増加すると ice-like 構造の水分子層が厚くなることに加え、liquid-like の水分子層も形成される。20% RH よりも水分子層が多くなることにより、より多くの水分子を取り除く必要があり、抵抗力が増えることで摩擦係数が増加する。O/C 比は a-C:H 膜の内部構造に対して変化が少ないため、ice-like 構造の厚さは変化せず、摩擦係数が a-C:H 膜の内部構造に対して変化しない。

75% RH では更に水分子層の厚さが増加する。しかし、DLC 構造、GLC 構造は 50% RH に比べて O/C 比が下がるため、ice-like 構造の水分子層の厚さが減少することで、水分子の抵抗力が下がり、摩擦係数は減少する。一方、PLC 構造は O/C 比が最も高い値を示し、ice-like

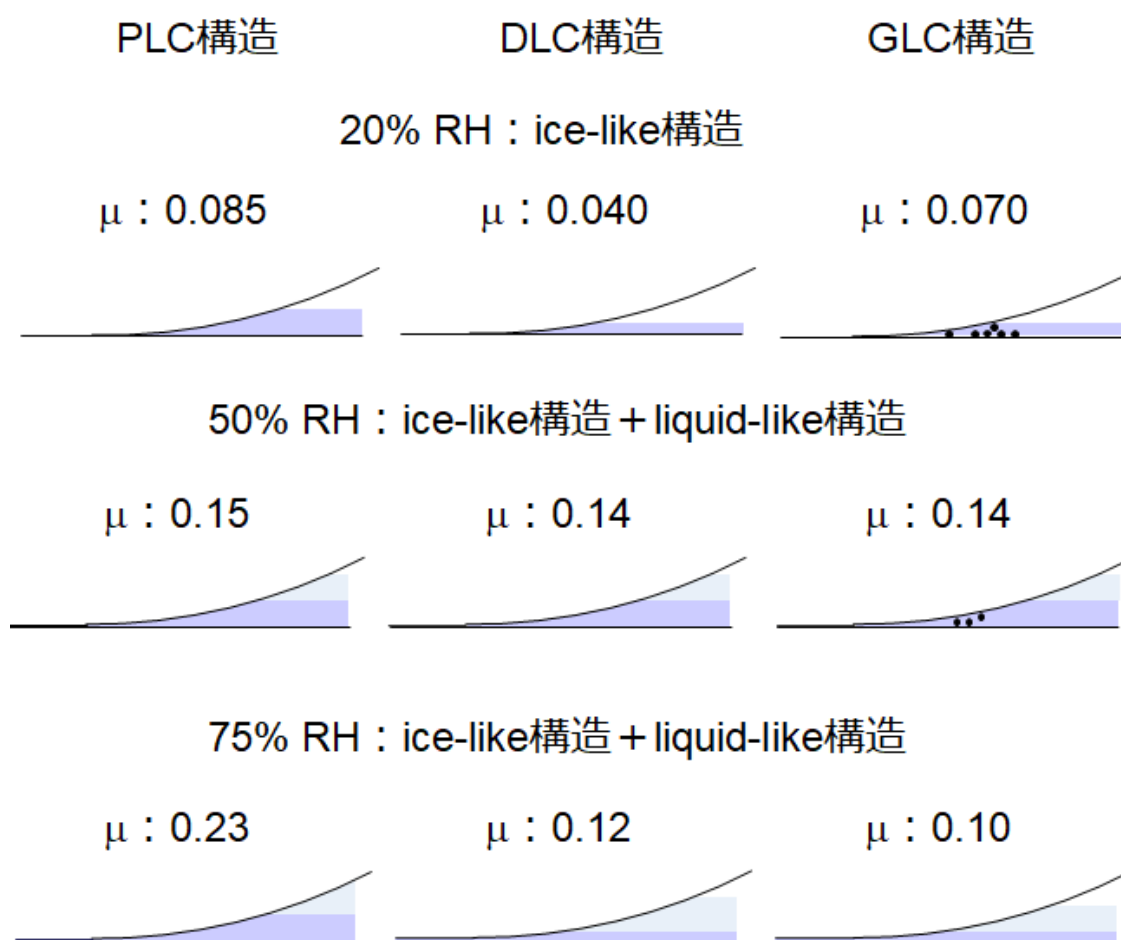


Fig. 5.27 Schematic diagram of relationship between water layer thickness of a-C:H films at the friction surface and their friction coefficient.

構造, liquid-like 構造ともに最も厚くなり, 摩擦係数が増加したといえる. このように a-C:H 膜の水分子吸着量と摩擦特性には相関がみられ, 大気中の a-C:H 膜の摩擦特性に大きな影響があると考えられる.

#### 5.6.4 水分子吸着と水潤滑による摩擦係数の低下

DLC 構造, GLC 構造の a-C:H 膜は 50% RH で最も高い摩擦係数を示し, 75% RH では摩擦係数が減少した. また, XPS による表面酸化も 50% RH で最大値を示し, 75% RH で減少している. 水分子吸着量が増加しているのに対し, 表面の酸化が減る傾向は低湿度では見られず, 水分子構造の変化によるものだと考えられる. 3 章における a-C:H 膜上の水分子吸着量の結果より, 50% RH では 3-7 層, 75% RH では 4-15 層もの水分子層が形成されていることが分かった. Asay らの研究では 4 層から水分子の構造が ice-like 構造から変化し, 5 層以上では liquid-like 構造を持つ水分子になることを示した<sup>[79]</sup>. 本実験においても ice-like

構造から liquid-like 構造になったため、水潤滑の影響が働き摩擦係数が減少したと考えられる。20% RH の低湿度環境下では水分子構造が ice-like 構造であり、水分子を介しているとはいえ a-C:H 膜と水分子もしくは a-C:H 膜同士が激しくぶつかり、機械的接触が多いと考えられる。この環境下では光学顕微鏡画像からみられるように機械的な摩耗が多く、摩耗粉が散らばっているのが分かる。相対湿度が増加するにつれ、固体潤滑から境界潤滑に変化し、水分子が荷重を支えるようになる。50% RH においてもボール材の摩擦面に突起との接触部分と思われる黒い線がみられ、固体接触している部分がどの a-C:H 膜からもみられる。一方、75% RH ではそのような激しい接触部分は光学顕微鏡からは見られない。このことから、75% RH における摩擦は liquid-like 構造をもつ水分子間で行われており、水分子間のせん断力が支配的であると推察できる。摩擦相手材が異なる摩擦実験においても、多くの先行研究では高湿度環境下で a-C:H 膜の摩擦係数は 0.1 程度である。また、4 章における鉄鋼材料を相手材とした本実験結果においても、摩擦係数は 50% RH から 75% RH で減少している a-C:H 膜がほとんどである。これらのことから水潤滑は摩擦特性に影響を与え、DLC 構造、GLC 構造の摩擦係数を減少させたと考えられる。

### 5.6.5 a-C:H 膜の移着膜の構造変化

GLC 構造が高湿度において摩擦係数を減少させる理由としてインターカレーション (intercalation) も考えられる。これはグラファイトを高湿度で摩擦すると、水分子がグラファイト構造の層と層の間に入り込み、層間で摩擦が行われ、水潤滑の効果で摩擦係数が下がる現象である。a-C:H 膜は非晶質構造であるが、摩擦によって摩擦表面が変化し、グラファイト層が摩擦面に整列するという報告もある。Wang らの研究<sup>[51]</sup> では GLC 構造同士を摩擦したあとの摩耗粉では Fig. 5.28 のようにグラファイト層が 3-5 層整列していることがわかる。彼らの研究では荷重が 4 N, 8 N であり、本実験よりも高荷重ではあるが、私たちの実験にもその傾向はみられる。Fig. 5.30 - 32 に摩擦後のボール材の摩擦中心部をラマン分光分析で調べた結果を示す。G ピーク位置の増加,  $I(D)/I(G)$  の増加,  $DISP(G)$  の減少が摩擦後においてどの a-C:H 膜にも起きている現象であるが、どのパラメータにおいても摩擦後における  $sp^2$  構造の変化は PLC 構造よりも、DLC 構造、GLC 構造のほうが大きい。DLC 構造、GLC 構造は特に  $DISP(G)$  の減少が大きく、摩擦表面は  $sp^2$  結合に大きく変化したことを示唆している。すべての a-C:H 膜において摩擦後は元の a-C:H 膜とは異なるグラファイト化された層が形成されるが、変質層の内部構造自体も a-C:H 膜によって異なる。GLC 構造が高湿度において最も摩擦係数が低かった要因として、グラファイト化された変質層が摩擦面に整列した可能性が考えられる。

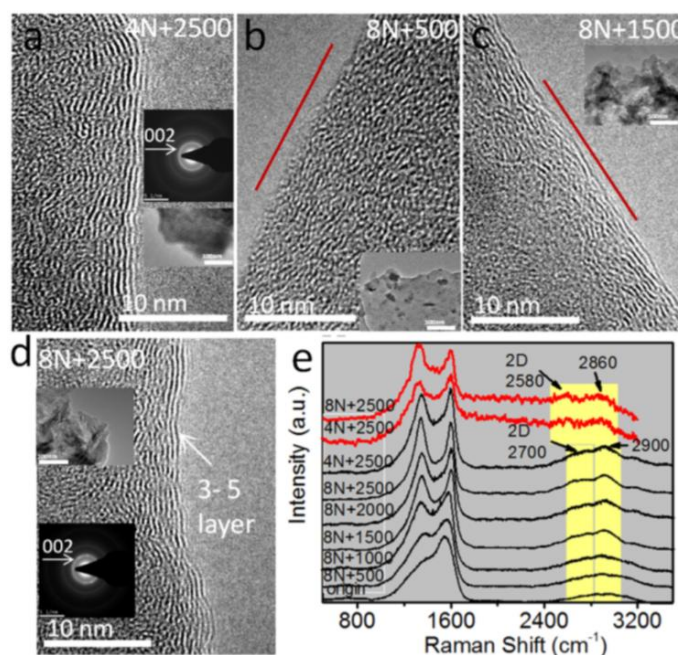


Fig. 5.28 TEM images under different loads and sliding cycles (a→d), and Raman spectra (532 (black) and 633 (red) nm in e) of GLC's debris<sup>[51]</sup>.

## 5.7 a-C:H 膜の内部構造と摩擦特性の関係とその相対湿度依存性

これまでの実験結果から環境雰囲気による a-C:H 膜の摩擦特性をまとめた。PLC 構造, DLC 構造, GLC 構造の内部構造の違いによって摩擦特性が異なり, 適切な相対湿度および環境が存在することが分かる。先行研究においても, 適切な相対湿度 (critical humidity) が存在することがいくつか示されている<sup>[90]</sup>。以下にその内容をまとめる。

PLC 構造は非活性雰囲気中で最も良い摩擦特性を占める。これは PLC 構造中に含まれる水素原子の寄与が大きい。相対湿度が増加すると, 表面の構造が他の構造に比べて最も変化しやすく, 酸化の影響を受け, 摩擦係数が高くなる。DLC 構造は非活性雰囲気中では摩擦係数が急上昇することが多いことからあまり適していない。低湿度環境下ではその機械的特性の高さから最も低い摩擦係数を示す。高湿度環境下では表面の酸化を受けるが, 摩擦係数は高くない。GLC 構造は非活性雰囲気中では未結合手を終端化する能力に劣っており, 摩擦係数の急上昇がとても多い。乾燥空気, 20% RH で終端化が環境雰囲気によってできるようになってからも摩耗が大きいせいであり適さない。しかし, 高湿度の 75% RH では水潤滑の影響により, 機械的摩耗の影響を受けないため, 最も低い摩擦係数を示す。

最後に, これまでの結果から, PLC 構造, DLC 構造, GLC 構造の各環境下においての摩擦特性の良し悪しを Fig. 5.29 に示す。

	PLC構造	DLC構造	GLC構造
Ar雰囲気	◎	△	×
乾燥空気	○	○	×
20% RH	○	◎	×
50% RH	○	○	○
75% RH	△	○	◎

Fig. 5.29 Summary of friction properties in various environment from the view point of the structure of a-C:H films.

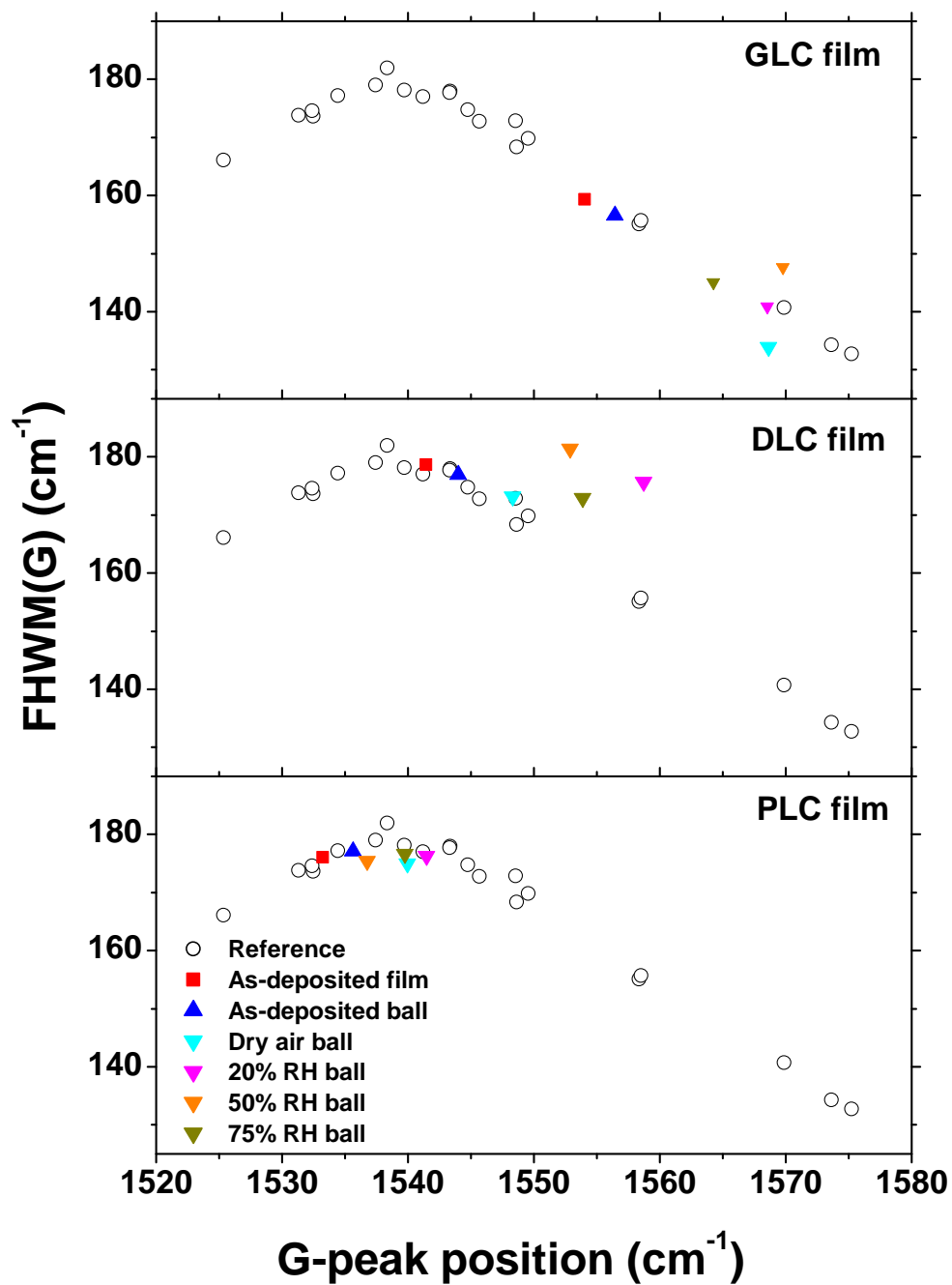


Fig. 5.30 G-peak position vs FWHM(G) of worn ball after sliding. White open circle represents the reference of as-deposited films deposited by various negative pulse voltages.

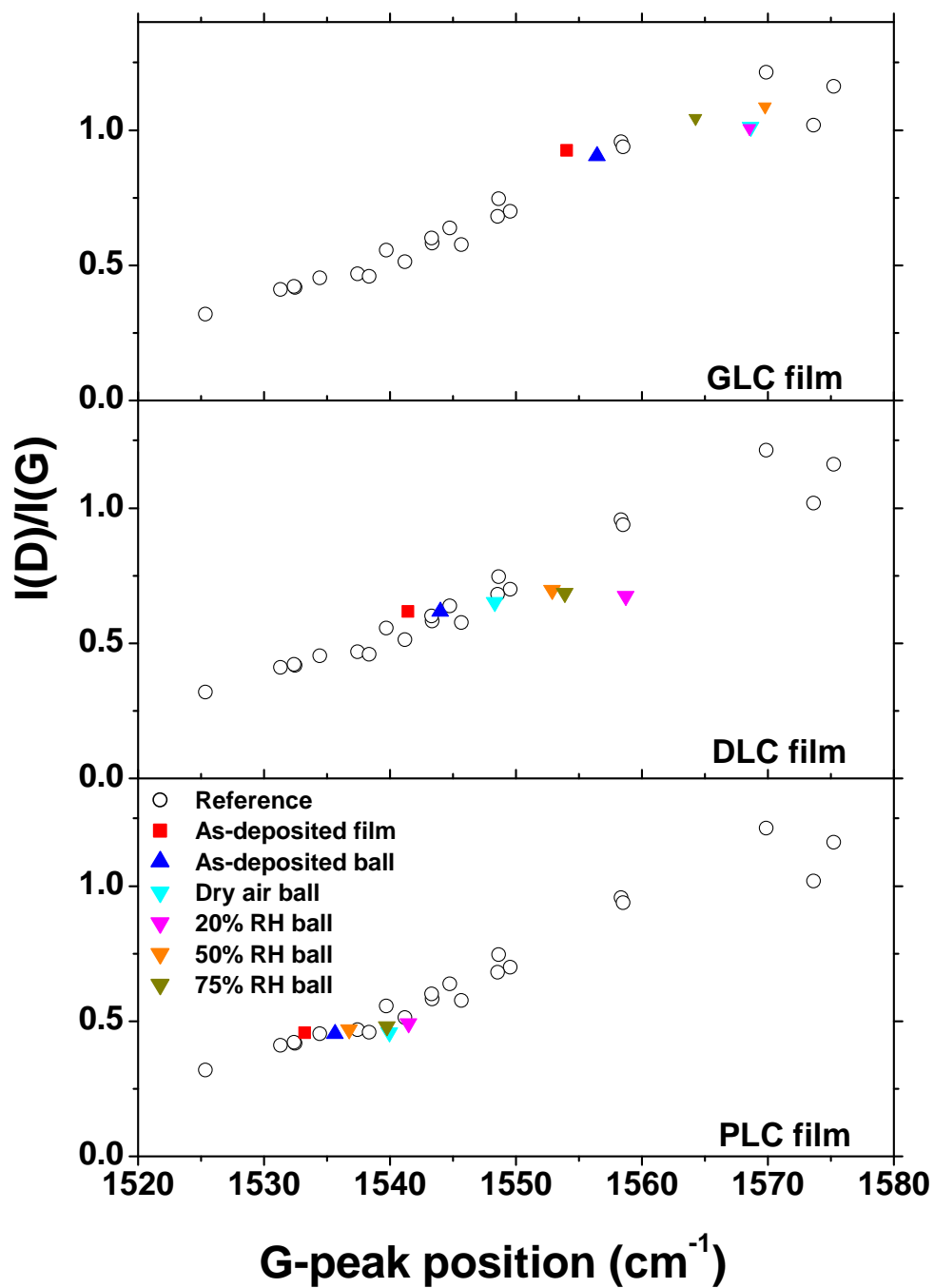


Fig. 5.31 G-peak position vs  $I(D)/I(G)$  of worn ball after sliding. White open circle represents the reference of as-deposited films deposited by various negative pulse voltages.



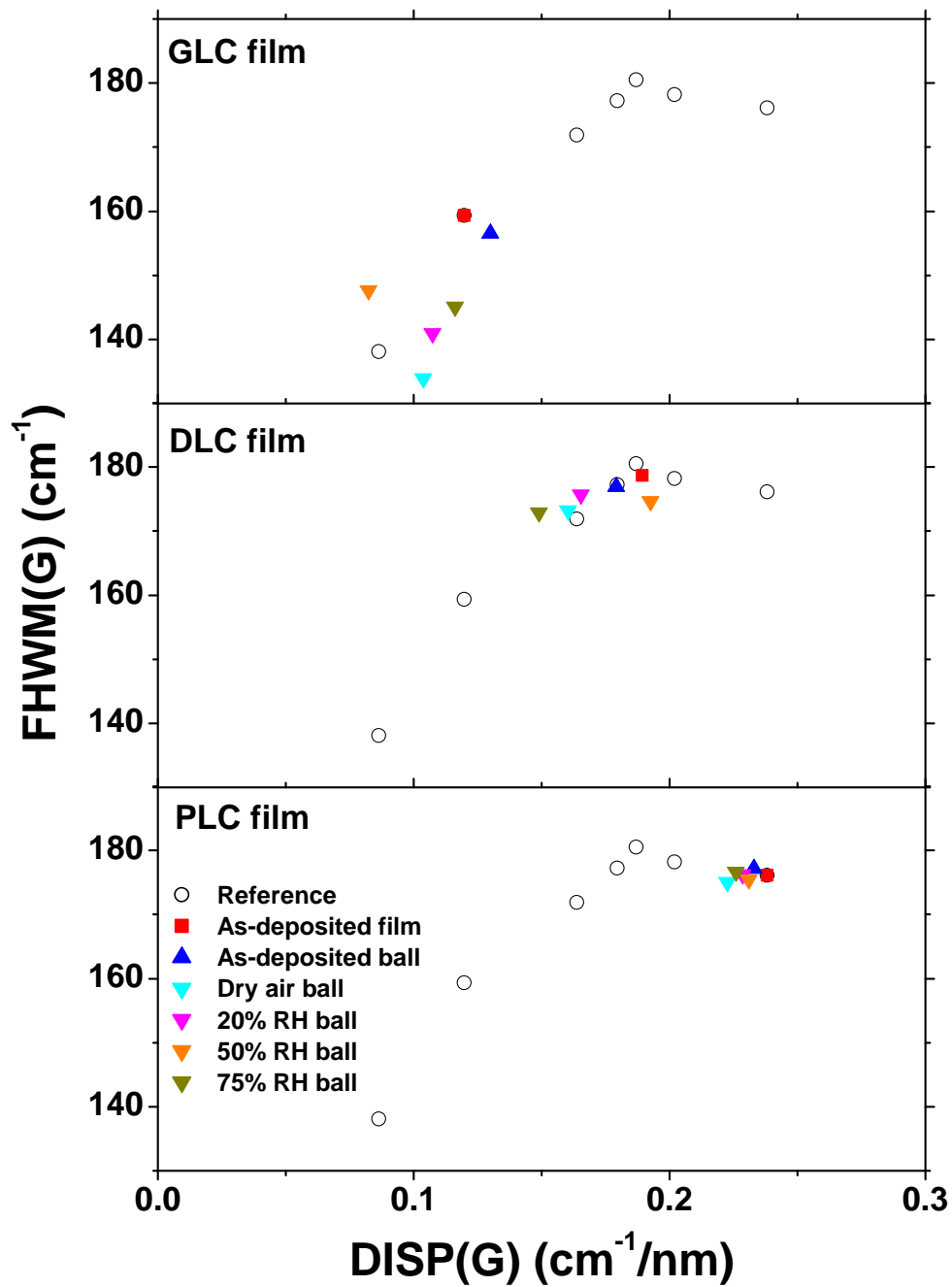


Fig. 5.32 DISP(G) vs FWHM(G) of worn ball after sliding. White open circle represents the reference of as-deposited films deposited by various negative pulse voltages.

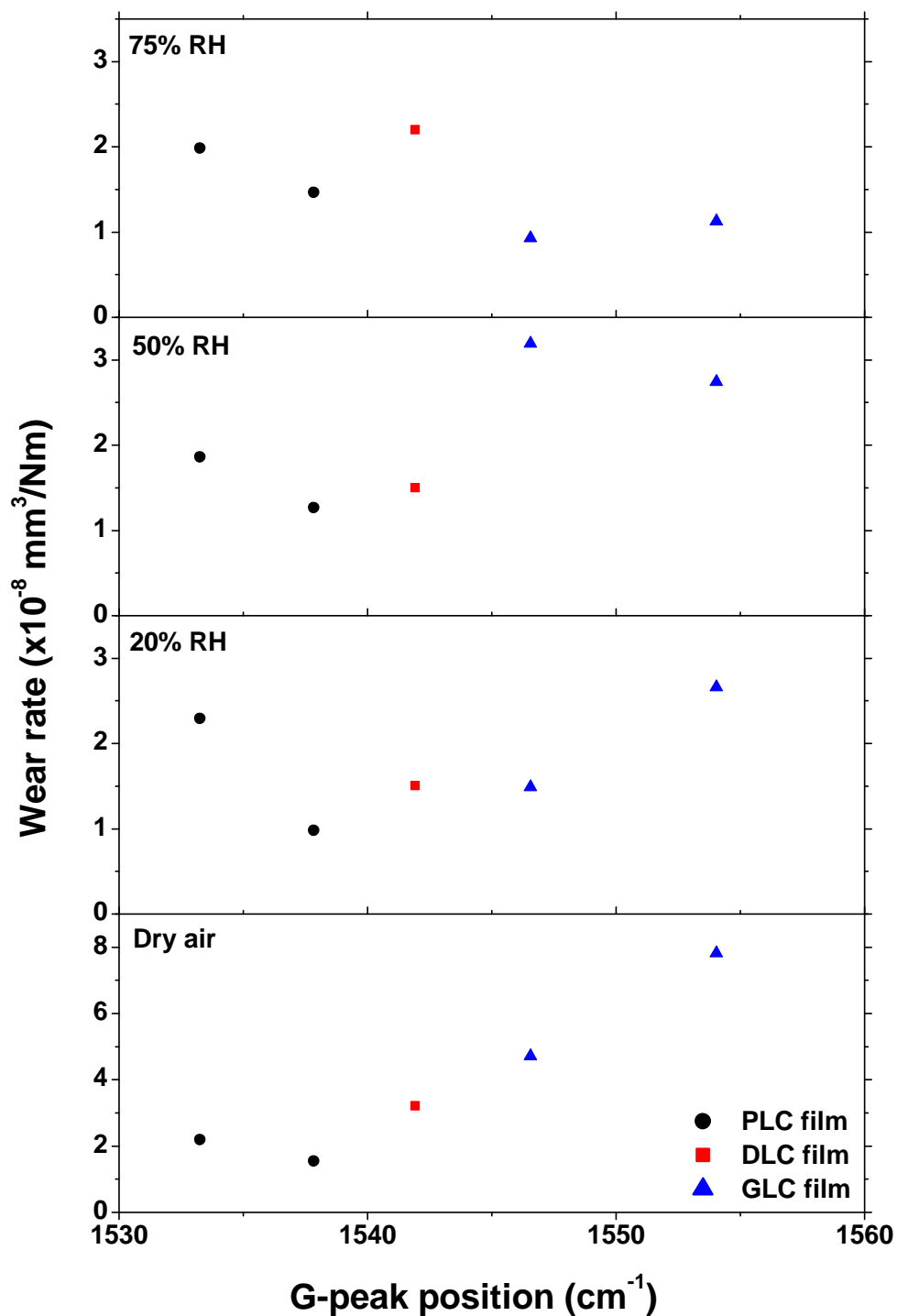


Fig. 5.33 G-peak position vs wear rate of worn ball after sliding. White open circle represents the reference of as-deposited films deposited by various negative pulse voltages.

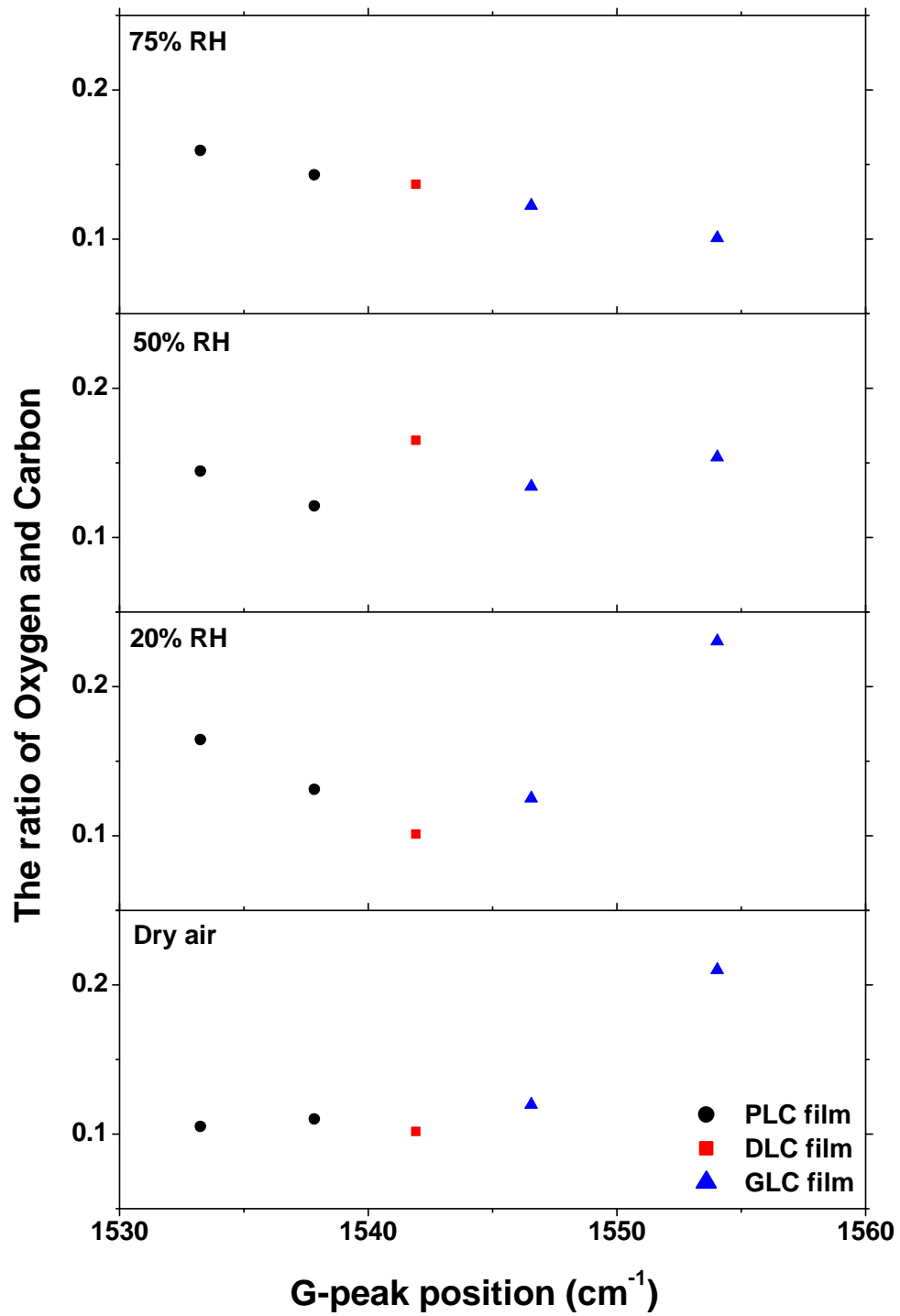


Fig. 5.34 G-peak position vs O/C ratio of worn ball after sliding.

### 5.8 小結

PBII&D法を用いて様々な内部構造を持つa-C:H膜をシリコン基板および鉄鋼ボールに成膜し、a-C:H膜同士の摩擦実験を行った。以下に実験結果を記す。

#### Ar 雰囲気

1. PLC構造が摩擦係数0.01以下の超潤滑であり、最も低い摩擦係数を示す。これはPLC構造中には最も多くの水素分子が存在し、摩擦中に発生する未結合手を終端化するためである。DLC構造、GLC構造も低い摩擦係数を示すが、未結合手を終端化できないことがあり、摩擦相手材と結合してしまい、摩擦係数が急上昇する確率が高い。
2. 摩擦係数の急上昇は未結合手が発生した点を境に周りに伝播する。摩擦係数が減少するまで数十回転必要であることが多く、その時に大きなせん断力がかかってしまい、ボール側のa-C:H膜が大きく摩耗してしまう。

#### 乾燥空気

3. a-C:H膜の内部構造に関わらず、低い摩擦係数を示すが、摩耗量が大きいGLC構造の膜においてのみ摩擦係数が摩耗と共に増加してしまう。Ar雰囲気に比べ、酸素分子の存在により未結合手の終端化の確率が上がり、PLC構造、DLC構造からは摩擦係数の急上昇は見られなかった。しかし、水素ではなく、酸素が吸着してしまうせいで、表面力が増加してしまい、Ar雰囲気に比べ全体的に高摩擦を示す。
4. 窒素分子、酸素分子、どちらも摩擦において表面に吸着するが、酸素分子の影響力のほうが大きい。XPS分析では窒素の割合は1%以下であり、化学吸着はしておらず、摩擦係数にほとんど関与しないと考えられる。一方、酸素原子は摩擦前と比べ増加し、摩擦係数増加の一因となる。
5. 摩擦係数がa-C:H膜の内部構造によって変化しない理由として酸素原子、窒素原子の吸着がa-C:H膜の表面構造に対してほとんど変化しないためと考えられる。

#### 20% RH

6. 機械的特性の高いDLC構造が最も低い摩擦係数を示す。PLC構造は水分子吸着による表面酸化の影響で摩擦回数と共に摩擦係数が上昇する傾向がみられた。GLC構造は摩擦係数の急上昇はなくなったものの、機械的接触による摩耗が大きい。
7. DLC構造の摩擦係数が低い理由はその機械的特性の高さが一因であると考えられる。硬さが大きいDLC構造は真実接触面積が小さくなる。更に摩擦面には元のa-C:H膜とは異なるグラファイト化した軟質の層が形成されており、摩擦面のせん断力も低くなる。
8. 低湿度の摩擦実験では、表面の化学特性のみならず、機械的特性も考慮に入れる必要がある。

9. 水分子が存在する環境下では摩擦表面の酸化の影響がすべての a-C:H 膜にみられ, 特に PLC 構造に顕著であった. PLC 構造は摩擦によって C-H 結合が切れ, C-O 結合, C=O 結合, O-C=O 結合に構造変化したため, 摩擦係数が増加したと考えられる.

### 50%, 75% RH

10. GLC 構造が最も低い摩擦係数を示し, PLC 構造が最も高い摩擦係数を示した. PLC 構造は表面の酸化による表面力の増加や, a-C:H 膜上に吸着する水分子層が厚く, 水分子の抵抗力が大きいことが原因だと考えられる. 一方, GLC 構造は水分子の増加による水潤滑の影響で機械的接触が減り, 摩耗量が減少する. インターカレーションの効果もみられ, 摩擦後の軟質層間における弱いせん断力により摩擦係数が減少したのだと考えられる.
11. DLC 構造. GLC 構造は 50% RH で最も高い摩擦係数を示し, 75% RH では摩擦係数および表面酸化の影響が減少した. これは吸着水分子層の構造が liquid-like に変化し, 機械的接触が減ったことによる水潤滑の影響と考えられる.
12. PLC 構造は摩擦によって表面酸化の影響が大きい一方, GLC 構造は摩擦によって形成される変質層の構造変化がもとの GLC 構造に比べて大きい. この変質層が元の構造に比べて大きくグラファイト化したことが摩擦係数に影響を与えたと考えられる.

## 第6章

# a-C:H 膜の摩擦特性に関する考察

6.1 鋼球と a-C:H 球の比較

6.2 最適な摩擦ペアの組み合わせ

6.3 小結

本章では4章や5章の摩擦実験の結果のまとめと考察を行う。また、a-C:H 膜の内部構造とその摩擦特性の相対湿度依存性を踏まえ、a-C:H 膜の適切な摩擦ペアの選定を行う。

## 6.1 鋼球と a-C:H 球の比較

### 6.1.1 低湿度における摩擦特性

低湿度における a-C:H 膜の摩擦特性は鋼球を相手材にした場合と、a-C:H 球を相手材にした際に摩擦特性が異なった。具体的には、鋼球の場合は、DLC 構造が最も高い摩擦係数を示し ( $\mu : 0.23$ )、GLC 構造、PLC 構造になるにつれて摩擦係数は減少した ( $\mu : 0.18$ )。それに対し、a-C:H 球の場合は、DLC 構造がもっとも低い摩擦係数を示し ( $\mu : 0.04$ )、GLC 構造、PLC 構造になるにつれ、摩擦係数は上昇した ( $\mu : 0.08$ )。

鋼球と摩擦した DLC 構造のボール材が高い摩擦係数を示した第一要因は酸化鉄の形成である。本実験で用いた鋼球 (SUJ2) は DLC 構造の a-C:H 膜と比べて硬度が低い。硬度が低い SUJ2 ボールは摩擦と共にアブレーションで摩耗してしまう。アブレーションの効果は Fig. 4.10 の SEM 画像からも見られ、摺動方向に直線の線が多く観察できる。摩耗粉は鉄粉として摩擦界面に介在し、空気中の水分子や酸素分子と化学反応して酸化鉄を生成する。これらの鉄粉や酸化鉄が摩擦界面に形成されてしまうと、鉄と炭素または酸化鉄と炭素の摩擦となってしまう、表面力が増加してしまう。これに対して、DLC 構造同士の摩擦実験では、酸化鉄の形成を除外できる。硬さも基板側と同等の硬さを持つため、変形量と摩耗量が少ないことに加え、摩耗したとしても形成される摩耗粉は摩擦熱によってグラファイト化された移着膜である。これにより、真実接触面積と摩擦面のせん断力を効果的に低下させることができ低摩擦となる。

全体的な摩擦係数も鉄鋼材料を用いた場合 ( $\mu : 0.18 - 0.23$ ) と a-C:H 膜同士の摩擦実験 ( $\mu : 0.04 - 0.08$ ) で大きく異なる。この原因は炭素主体の移着膜が摩擦面全体にできていないわけではないためと考える。先ほどは DLC 構造で議論していたため、今回は PLC 構造で議論する。PLC 構造のラマン分光分析 (Fig. 4.11) では炭素主体の移着膜の形成がみられたが、このスペクトルは測定する場所によって異なる。PLC 構造の膜からは酸化鉄のスペクトルはほとんど見られなかったが、炭素ピークが見られない部分などもあった。摩擦後の EDX の分析結果 (Fig. 4.10) においても摩擦面に炭素分布は多く見られるが、摩擦面全体に一様に分布してはいない。このように摩擦接触部分のすべての部分が炭素系の移着膜というわけではなく、部分的に酸化鉄と接触している部分もあり、これが a-C:H 球と比べて高摩擦性を示す原因と考える。

### 6.1.2 高湿度における摩擦特性

高湿度条件では (50%, 75% RH), 鋼球, a-C:H 球共に同じ傾向を示した. つまり, PLC 構造が最も高い摩擦係数を示し, DLC 構造, GLC 構造になるにつれ摩擦係数が減少する. 同じ傾向ではあるが, 鋼球の摩擦係数 ( $\mu$ : 0.15 – 0.23) と a-C:H 膜同士の摩擦係数 ( $\mu$ : 0.10 – 0.23) では鋼球のほうが少し高い摩擦係数を示す.

PLC 構造が高い摩擦係数を示す原因は 5 章で詳しく述べた通り, 表面の酸化の影響とそれによる水分子吸着量の増加が大きいと考える. PLC 構造は C=C 結合が最も少なく, DLC 構造や GLC 構造に比べて表面の酸化が大きい. これは摩擦前の a-C:H 膜の XPS 分析 (Table 2.4) や, 摩擦後におけるボール材の XPS 分析 (Fig. 5.34) からみられる. 摩擦面の酸化は摩擦時に相手材との接触の際に表面エネルギーを増加させ, 摩擦面に引力 (凝着力) を発生させ, 摩擦係数を増加させる. また, a-C:H 膜表面の酸化は ice-like 構造の水分子吸着量の増加と相関があることを 3 章で示した. 水分子吸着量が増加するほど, 摩擦時に ice-like 構造や liquid-like の水分子層を押しよける量が増え, 摩擦方向とは逆向きの抵抗力が発生すると考えられる.

高湿度では摩擦相手材が摩擦特性に与える影響が小さくなっている. これは, 高湿度になったことにより, 基板側に吸着する水分子層の厚さが増え, 相手材との直接接触が減ったためだと考えられる. 本来では, 摩擦相手材が異なれば, 摩擦面の付着物の組成が異なるため, 摩擦係数が大きく異なるはずである. 例えば, 本実験では鋼球の摩擦面には酸化鉄主体の付着物がついている一方, a-C:H 球の摩擦面にはグラファイト化された層が移着膜として摩擦面に介在しており, 一見 a-C:H 球のほうが低い摩擦係数を示しそうである. しかし, 高湿度では 5 層以上の厚い水分子層が摩擦表面を覆っている. この厚い水分子層は酸化鉄や移着膜の化学的な凝着力や物理的せん断力を下げる効果があると考えられる.

### 6.1.3 Ar 雰囲気下における摩擦特性

本実験では水分子や酸素分子の摩擦特性に与える影響を見るため, それらの分子が存在しない非活性環境下における摩擦実験も行った. Ar 雰囲気においては, 鋼球, a-C:H 球共に同じ傾向を示す. PLC 構造が安定かつ低摩擦性を示し, DLC 構造, GLC 構造と水素含有量が減るに従い, 摩擦係数は不安定になる. 鋼球における摩擦係数は 0.02 – 0.035 を示す一方, a-C:H 球の場合は 0.005 – 0.015 とより低摩擦である.

Ar 雰囲気中 (非活性雰囲気下) における摩擦特性は過去の先行研究からみられるように a-C:H 膜中の水素含有量が摩擦特性に最も影響力がある. その低摩擦性の理由についてはこれまで説明してきた通りである (1.5.3, 4.5, 5.3 節参照). 鋼球と a-C:H 球で摩擦係数が 2 倍ほどの大きな差が出た. 特に, 鋼球における DLC 構造, GLC 構造の摩擦では摩擦係数が急上昇すると, 再度移着膜を形成するのに数百回転ほどかかり, その間の高摩擦によるせん断力の影響で摩擦面が大きく荒れる. それに比べてすでに炭素膜でおおわれている a-C:H 球



は数十回転ほどで低摩擦に戻る。

鋼球, a-C:H 膜のどちらにおいても活性分子がない環境では低摩擦性を示す。鋼球の摩擦面には炭素主体の移着膜が形成されていることが観察でき, 炭素主体の移着膜が低摩擦の必要条件であることが分かる。また, a-C:H 球の場合においても, 大気環境下と比べて低摩擦性を示していることから, 水分子吸着, および水分子による摩擦面の酸化がない条件が最も適した摩擦条件であることが分かる。

## 6.2 最適な摩擦ペアの組み合わせ

鋼球と a-C:H 球の摩擦特性を比較したところ, すべての摩擦条件および相対湿度において, a-C:H 球のほうが低い摩擦係数を示した。また, 低湿度においては機械的特性の大きい DLC 構造の a-C:H 膜が低摩擦を示し ( $\mu: 0.04$ ), 高湿度では水分子吸着量および表面酸化の少ない GLC 構造の a-C:H 膜が最も低い摩擦係数を示す ( $\mu: 0.10$ ) ことが分かった。しかし, ここで疑問が生じる。低湿度において DLC 膜と DLC 球の摩擦の摩擦係数が最も低いのか? もしかしたら, 20% RH の低湿度においても水分子吸着量が摩擦係数に関係があるのではないか? 水分子吸着量は摩擦回転時に大気と触れ合う基板側に最も影響を受ける。ボール側は常に摩擦面と接触しているため, 水分子吸着量との直接関係は薄い。つまり, ボール側よりも基板側をより水分子吸着量の少ない GLC 構造にしたほうがいと推察できる。これらが正しければ, 20% RH においては DLC 膜と DLC 球の摩擦係数よりも, GLC 膜と DLC 球の摩擦係数のほうが低い可能性がある。このように a-C:H 膜の摩擦時の組み合わせを変更することにより, 更なる摩擦係数の低下が望めるのではないかと考えられる,

### 6.2.1 実験手法

本実験は5章において摩擦実験を行った5種類の a-C:H 膜について基板とボール材の内部構造の組み合わせを変化させて更に摩擦実験を行った。簡易的な概念図を Fig. 6.1 に示す。5章では同じ成膜条件で作成した a-C:H 膜基板と a-C:H 球を用いた摩擦実験であったが, 本実験では基板と球で異なる成膜条件の a-C:H 膜の摩擦実験も行った。内部構造の異なる5種類の a-C:H 膜を作成したため, 本実験の摩擦実験は  $5 \times 5$  の25種類の摩擦実験を行っている。また, 各摩擦実験においても同条件において3回ずつ摩擦実験を行った。a-C:H 膜の作成条件, 摩擦試験条件は5.1節を参照してほしい。本実験においても相対湿度は20% RH, 50% RH, 75% RH の三条件で行った。

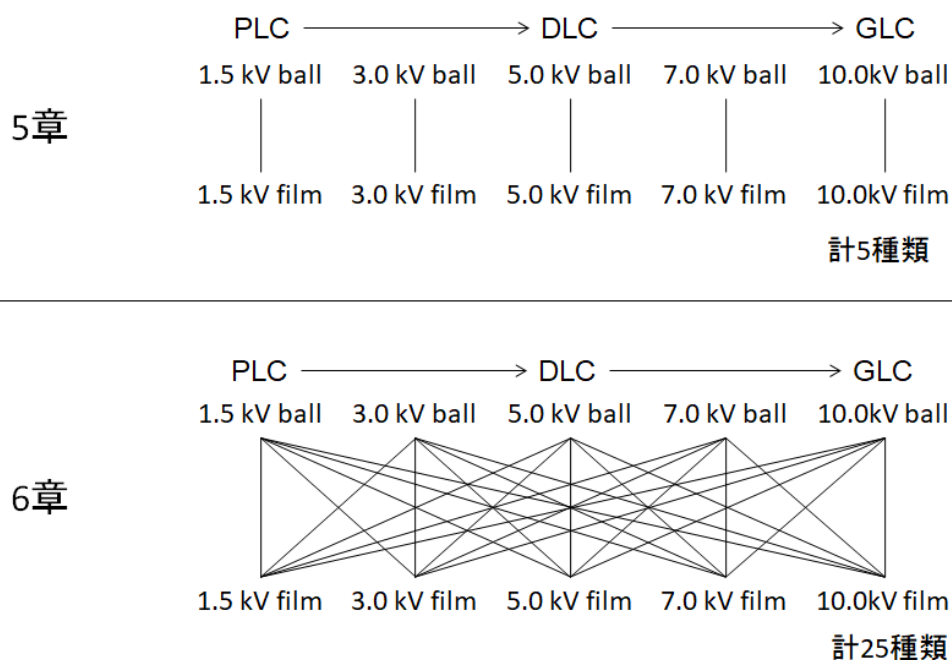


Fig. 6.1 Schematic diagram of friction pairs in previous chapter (up) and this chapter (down).

### 6.2.2 摩擦実験結果と考察

20%, 50%, 75% RH における摩擦試験結果をそれぞれ Fig. 6.2, Fig. 6.3, Fig. 6.4 に示す. 左図が横軸を a-C:H 球の内部構造の違いで表し, a-C:H 膜基板を固定して作成した図であり, 右図はその逆で a-C:H 膜基板の内部構造の違いを横軸で表した図である. 左図, 右図は同じ情報を持つグラフであり, 視点が異なるだけである.

左図の a-C:H 球を固定したグラフを見ると, 20% RH では DLC 膜および GLC 構造の基板が低い摩擦係数を示し, PLC 構造の基板は高い摩擦係数を示す. 高湿度では DLC 構造の基板が GLC 構造の基板よりも高い摩擦係数を示し, 摩擦係数は右肩下がりの傾向がみられる. これは高湿度においては, 基板側の a-C:H 膜の内部構造は PLC 構造が最も高い摩擦係数を示し, DLC 構造, GLC 構造になるにつれて摩擦係数が減少することを示す.

右図の a-C:H 膜基板を固定したグラフを見ると, 20% RH では右肩上がりの傾向がみられる. これは低湿度においては PLC 球が最も低い摩擦係数を示し, DLC 構造, GLC 構造になるにつれて摩擦係数は増加する. 50% RH においても同様の傾向がみられる. しかし, 最も高湿度の 75% RH では PLC 球の摩擦係数が高くなり, DLC 球が低い摩擦係数の傾向を示した.

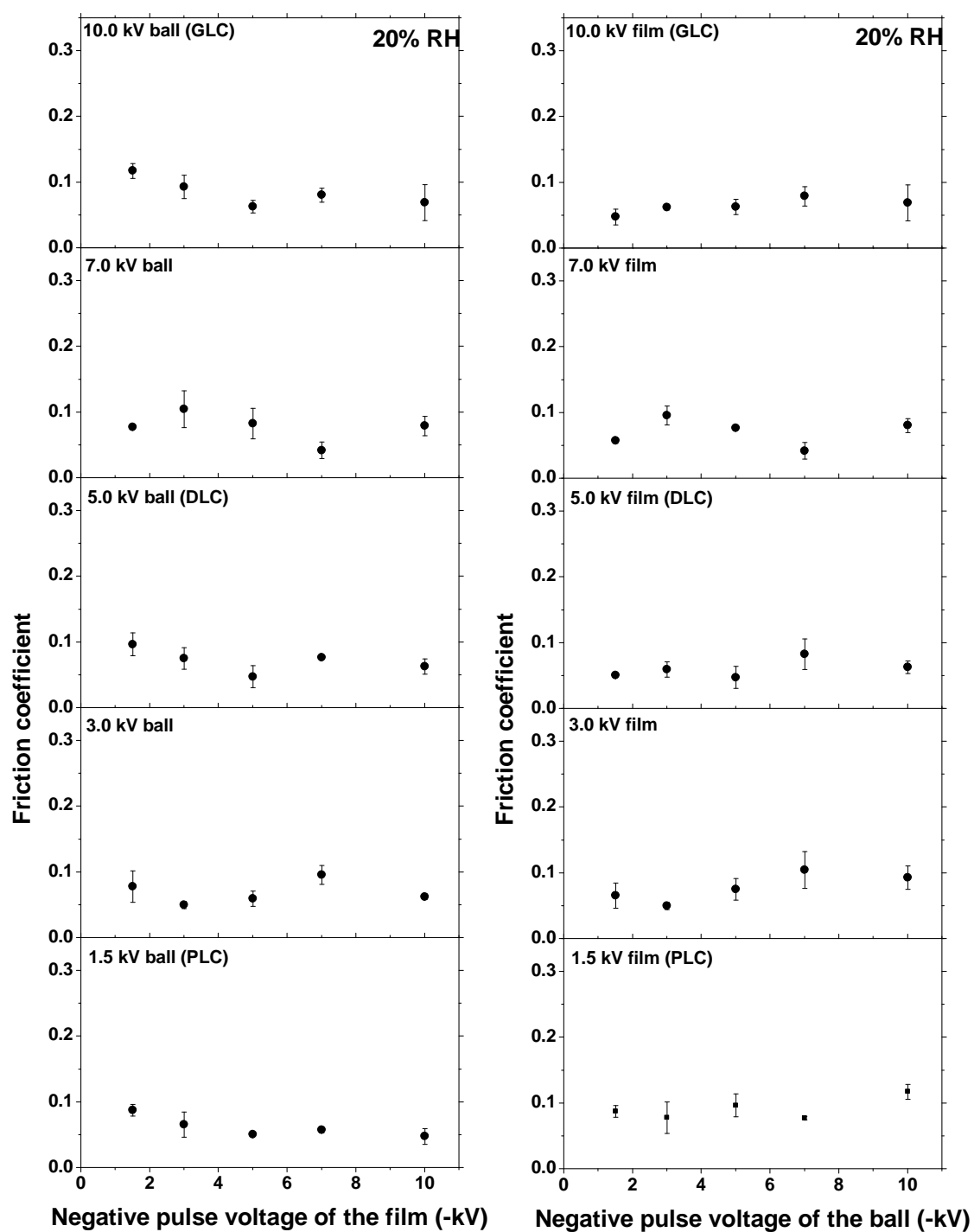


Fig. 6.2 Friction coefficient of 25 friction pairs of a-C:H balls and a-C:H films in 20% RH atmosphere. (left) from the view point of the a-C:H films. (right) from the view point of the a-C:H balls.

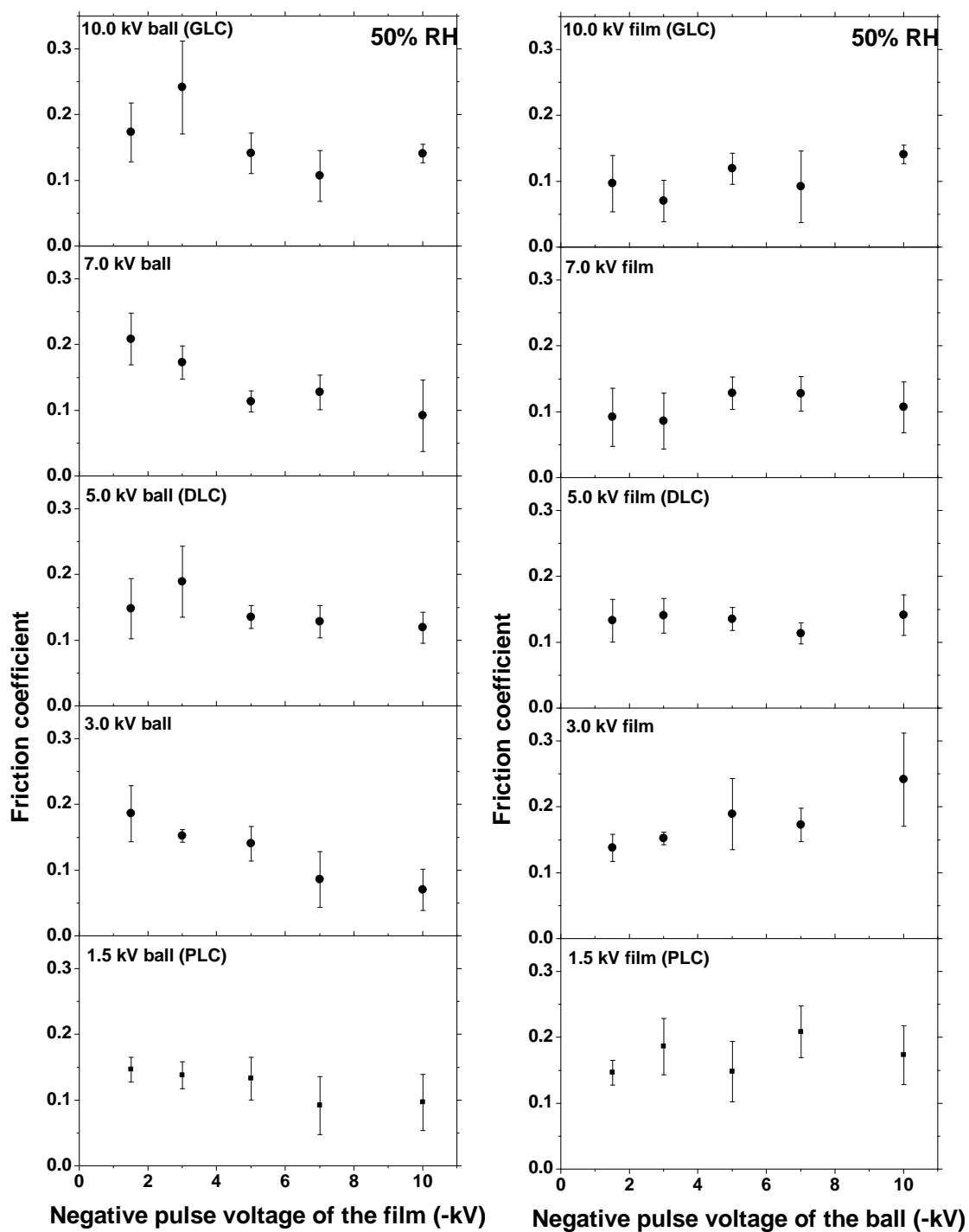


Fig. 6.3 Friction coefficient of 25 friction pairs of a-C:H balls and a-C:H films in 50% RH atmosphere. (left) from the view point of the a-C:H films. (right) from the view point of the a-C:H balls.

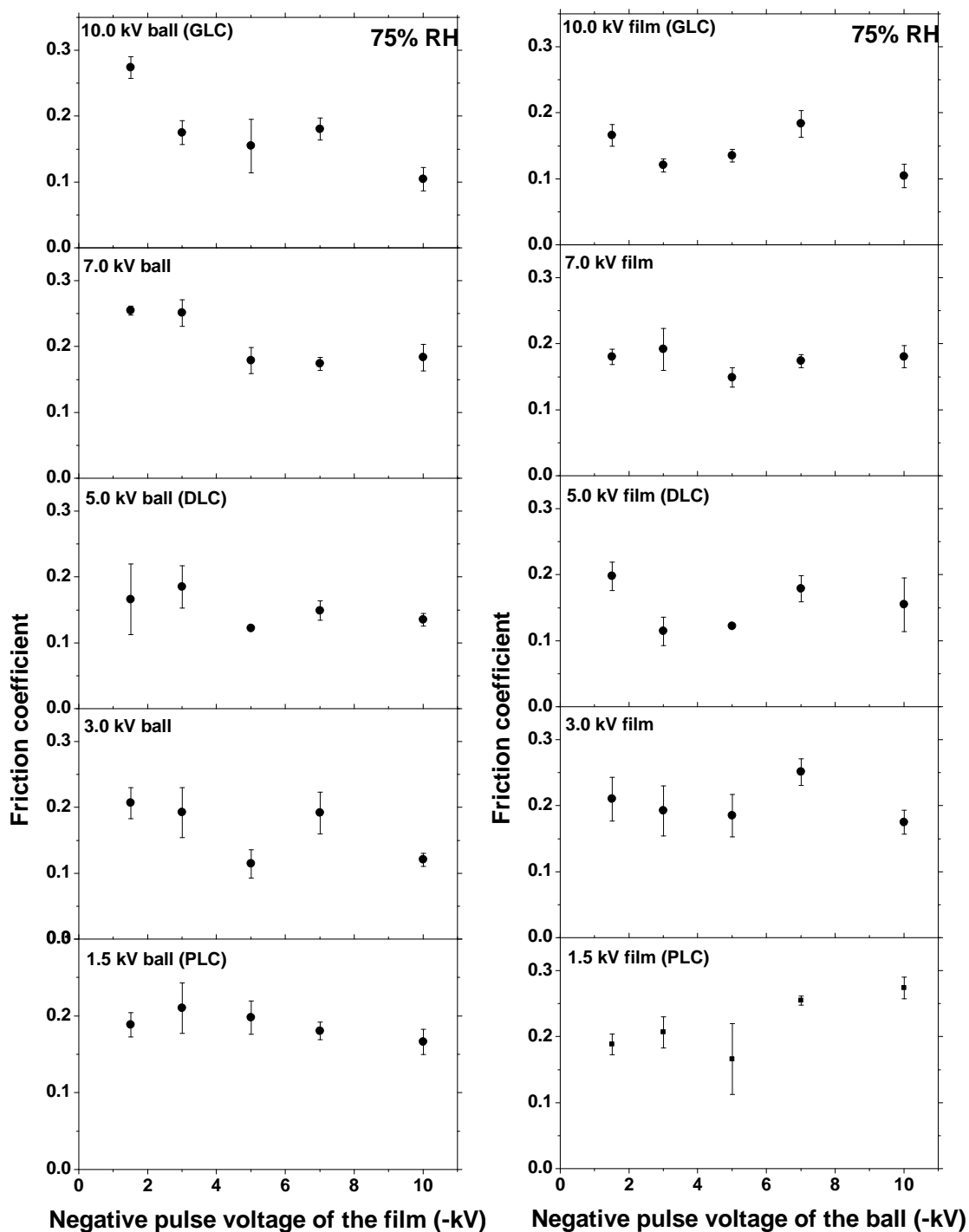


Fig. 6.4 Friction coefficient of 25 friction pairs of a-C:H balls and a-C:H films in 75% RH atmosphere. (left) from the view point of the a-C:H films. (right) from the view point of the a-C:H balls.

## 第 6 章 a-C:H 膜の摩擦特性に関する考察

Fig. 6.2 から Fig. 6.4 の結果を踏まえて、各相対湿度について最適な摩擦ペアの組み合わせを抽出すると Fig. 6.5 になる。

	基板	ボール	$\mu$
Ar 雰囲気(0%RH)	PLC	PLC	0.007
20% RH	DLC or GLC	PLC	0.04
50% RH	GLC	PLC or DLC	0.07
75% RH	GLC	DLC or GLC	0.12
より高い湿度	(GLC)	(GLC)	

**Fig. 6.5 Lowest friction pairs (a-C:H balls and a-C:H films) at each relative humidities.**

第 4 章や第 5 章の摩擦実験と同様に各相対湿度において適切な a-C:H 膜の内部構造が存在することが分かる。また、相対湿度が増加するにつれて、a-C:H 膜の内部構造は PLC 構造よりも DLC 構造、DLC 構造よりも GLC 構造と変化していき、高湿度においては表面酸化がしにくいグラファイトライクな構造が低摩擦を示す傾向がみられる。膜側では 20% RH において DLC 構造が低い摩擦係数を示すが、高湿度になるにつれ、GLC 構造の基板が低摩擦性を示す。a-C:H 球においても、20 % RH では PLC 球が低い摩擦係数であるが、高湿度になるに従い、DLC 球または GLC 球の摩擦係数が最も低くなる。これらは a-C:H 膜の表面の酸化と水分子の吸着量で説明できる。低湿度においては水素含有量が多く表面終端化に優れている PLC 構造の a-C:H 膜や、機械的特性に優れており接触面積が小さい DLC 構造の a-C:H 膜が低い摩擦係数を示す。しかし、相対湿度が増加するにつれて、水分子や酸素分子が増え、表面を酸化させる影響が強くなる。この摩擦環境では表面の酸化および水分子吸着の増加が起き、摩擦係数に悪影響を与える。C=Csp<sup>2</sup> の安定した結合の少ない PLC 構造の膜はこの影響を強く受け、摩擦係数が増加する一方、C=Csp<sup>2</sup> 結合を多く持つ GLC 構造は表面が酸化しにくいため、摩擦係数の増加が少ない。これらの傾向から 75% RH より高い相対湿度では GLC 球と GLC 膜が最も低い摩擦ペアである可能性は高い。

高湿度であればあるほど、グラファイトライクな構造が低摩擦を示す傾向がみられるが、興味深いことに、その摩擦挙動の変遷の度合いは基板側と球側で異なる。球側よりも基板側のほうがより低摩擦側から GLC 構造に遷移している。これは基板と球で摩擦状況が異なることに起因すると考える。本実験はボールオンディスク型の摩擦実験であり、球側を固定して、基板側を回転させることによって摩擦試験を行っている。そのため、球側は摩擦実験中では常に摩擦面と接触しており、水分子を吸着する時間がないのに対し、基板側は一周するまで大気と触れ合う時間が存在する。水分子吸着は摩擦ごとに表面から取り除かれるが、この待機時間に再び形成される。これらのことから水分子吸着の影響は球側よ

りも基板側のほうが大きい。一方、球側視点では、球側は摩擦面と常に接触しているため、水分子を形成する時間はない。摩擦面は常にシビアであり、化学反応が活発であることから、ダングリングボンドの発生とその終端化が摩擦特性に与える影響は大きい。PLC 構造や DLC 構造は GLC 構造に比べてより多くの水素原子を a-C:H 膜中に含有しているため、未結合手の終端化が優れている。そのため、低湿度においては PLC 構造の a-C:H 球が最も低摩擦を示したと考えられる。高湿度においては (>75% RH)、大気中の水分子が増え、終端化の担い手が水分子にとってかわられてしまうため、表面が酸化され、摩擦特性を悪化させる。この状況下では表面の酸化が少ない GLC 構造が最も低い摩擦係数を示す。このように球と基板の摩擦状況の違いも a-C:H 膜の内部構造と摩擦特性に影響を及ぼすことが考えられる。

以上より、大気中における a-C:H 膜の摩擦実験には水分子吸着の影響と表面の酸化の影響は欠かせないことが分かる。水分子が少ない、低湿度においては PLC 構造や DLC 構造が良好な摩擦特性を示すが、高湿度においては表面が酸化する影響により、摩擦特性が悪化する。この条件では安定した炭素間二重結合を多く持つ GLC 構造の膜がより低摩擦性を示す。

### 6.3 小結

本章では、鋼球を用いた摩擦実験結果と a-C:H 球を用いた摩擦実験結果の考察を行った。また、更なる低摩擦条件を模索するため、5 章を発展させ、a-C:H 膜基板と a-C:H 球の内部構造の組み合わせを変えて 25 種類の摩擦実験をした。その結果を以下に示す。

#### 鋼球と a-C:H 球の比較

1. 相対湿度に関わらず、a-C:H 球を用いたほうが鋼球よりも低摩擦性を示す。これは鋼球が a-C:H 球に比べて機械的特性が低いために真実接触面積が鋼球では大きくなってしまふことと、鋼球の摩擦面では炭素系の移着膜が部分的にはできているが、摩擦面全体にできていないという二つの要因がある。
2. 20% RH の低湿度環境下では鋼球と a-C:H 球で摩擦特性が異なった。鋼球は DLC 構造が最も高い摩擦係数を示す一方、a-C:H 球では DLC 構造が最も低い摩擦係数を示す。
3. Ar 雰囲気、および高湿度環境下では鋼球と a-C:H 球は似た摩擦特性を示す。Ar 雰囲気では水素含有量が多い PLC 構造が最も低い摩擦係数を示す。高湿度環境下では表面の酸化が少ない GLC 構造が最も低い摩擦係数を示す。

#### 最適な摩擦ペアの組み合わせ

1. 各相対湿度において適切な摩擦ペアを見つけた。20% RH では DLC 膜基板または GLC 膜基板と PLC 球 ( $\mu:0.04$ )、50% RH では GLC 膜基板と PLC または DLC 球 ( $\mu:0.07$ )、75% RH では GLC 膜基板と DLC または GLC 球 ( $\mu:0.12$ ) が低い摩擦係数を示す。
2. 基板側、ボール側ともに、高湿度であればあるほど表面酸化がしにくい GLC 構造が低摩擦性を示す。基板側は水分子吸着の影響を強く受けるため、低湿度の段階で GLC 構造が低摩擦を示す一方、ボール側は常に接触しているため、パッシベーションの効果が強い PLC 構造が低湿度では低摩擦を示す。



# 第7章 結論

本研究ではバイポーラ PBI&D 法を用いて、a-C:H 膜を作成し、その内部構造をラマン分光法、エリプソメータ、エネルギー分散型 X 線分析 (XPS) で調べた。また、その表面構造を原子間力顕微鏡で調べた。大気中における a-C:H 膜の摩擦実験では水分子が大きく関与することが知られているため、a-C:H 膜上に吸着する水分子量を水晶振動式膜厚計 (QCM) およびエリプソメータで調べた。これらの a-C:H 膜の情報を把握したうえで、二種類の相手材を用い a-C:H 膜の摩擦特性を内部構造の観点から調べた。相手材としては、一つは鋼球、もう一つは鋼球上に成膜した a-C:H 球である。以下に本研究によって得られた結果を示す。

### **(I) a-C:H 膜の内部構造**

1. ラマン分光分析の構造分析結果より a-C:H 膜はその内部構造から大きく 3 種類に分けられる。G ピーク位置が  $1540 \sim 1545 \text{ cm}^{-1}$  で最も機械的特性が高い a-C:H 膜は DLC (ダイヤモンドライクカーボン) 構造となり、それより低波数の膜では水素含有量が多い PLC (ポリマーライクカーボン) 構造、高波数の膜ではグラファイト結晶化が進んだ GLC (グラファイトライクカーボン) 構造となる。
2. エリプソメータによって得られる屈折率、消衰係数の光学定数はラマン分光分析の内部構造分析結果と良い一致を示した。屈折率は a-C:H 膜の密度と相関があり、DLC 構造で最も高い値を示す。一方、消衰係数は光の吸収に関係することから、 $\pi$  結合を多く持つ GLC 構造が最も高い値を示す。
3. XPS 分析で a-C:H 膜の表面分析を行った結果、a-C:H 膜の表面は大気の有機物、水分子や酸素分子によって内部構造とは異なる組成となる。Ar スパッタリングする前では PLC 構造からより多くの酸素原子が検出されていたため、PLC 構造は大気分子により表面が酸化しやすい構造なのではないかと考えられる。Ar スパッタリング後においても PLC 構造の膜は酸素原子が観測されたことから、水分子は PLC 構造の内部にまで侵入していたと思われる。
4. 表面粗さは PLC 構造 ( $R_a: 0.55 \text{ nm}$ ) が最も大きかった、DLC 構造と GLC 構造は Si 基盤とほとんど変わらない表面粗さであり、平滑面であることが分かる。

## (II) a-C:H 膜の水分子吸着量

1. QCM, エリプソメータの両測定においても PLC 構造が最も水分子吸着量が多く, DLC 構造, GLC 構造になるほど水分子吸着量は減る傾向がみられた.
2. a-C:H 膜上の水分子吸着量は相対湿度増加とともに単調増加し, その吸着挙動は BET モデルと一致した多分子吸着であった. 吸着時および脱離時にヒステリシスがみられたが, 測定開始時の相対湿度に戻すことで吸着量は元の値に戻った.
3. 成膜直後に測定した場合, a-C:H 膜の内部構造の違いに対して顕著な吸着量の違いが見られなかった一方, 成膜後 1 年たった振動子からはすべての a-C:H 膜において水分子吸着量の増加, および水分子吸着量と a-C:H 膜の内部構造の依存性が見られた. 時間経過によって a-C:H 膜の表面構造及び内部構造が変化したと考えられる.
4. BET プロットを用いて BET モデルのパラメータ  $C$  と  $n_m^a$  を解析した.  $C$  は吸着熱に関するパラメータであり, PLC 構造及び GLC 構造が高い値を示した. これは DLC 構造に比べて密度の低い PLC 構造, GLC 構造は水分子が内部構造まで侵入することでより安定した構造を持ち, 吸着熱を増加させるからだと考えられる.  $n_m^a$  については PLC 構造が最も高い値を示し, DLC 構造, GLC 構造に移るにしたがい, 減少する傾向がみられた.  $n_m^a$  は単分子吸着量と呼ばれているが, 水単分子の厚さ (0.3 nm) よりも大きな値を示した. この原因としては表面粗さと表面構造に依存すると考えられる. 特に高い  $n_m^a$  値を示した PLC 構造の膜は表面構造に多くの C-H 結合が存在し, これが時間経過とともに C-O や C=O 結合に変化したため表面力が増加し, 単分子吸着量が増加した可能性が考えられる.
5. FHH プロットを用いて FHH モデルの傾き  $s$  を解析した.  $s$  は表面と吸着分子との相互作用エネルギーの変化を表すパラメータであり, 傾き  $s$  が大きいほど表面力が短距離になることを示す. 本実験で得られた吸着等温線を FHH プロットした結果, 低湿度側と高湿度側で異なる  $s$  値が得られた. 高湿度側では傾き  $s$  が大きく, a-C:H 膜の構造との相関がみられなかったが, 低湿度側では内部構造依存性がみられた. PLC 構造の傾き  $s$  が最も小さく, DLC 構造及び GLC 構造は傾き  $s$  が大きい値を示した. PLC 構造の傾き  $s$  が小さかった原因としては, 表面の酸化の影響で表面力が増大したことと, 水分子が内部構造に侵入することにより, 表面との距離が吸着量に対して縮まりにくいためであると考えられる.

**(III) a-C:H 膜と鋼球の摩擦特性**

1. Ar 雰囲気, 10% RH, 50% RH, 75% RH の4種類の環境下で荷重 0.98 N のもと摩擦実験を行った. a-C:H 膜の摩擦特性は各環境下で大きく変化し, また内部構造依存性もみられた.
2. Ar 雰囲気では PLC 構造が最も低い摩擦係数を示す. DLC 構造, GLC 構造も低い摩擦係数を示すが, 摩擦初期に (0 – 500 cycle) 非常に高い摩擦係数を示し, その間, 高いせん断力がかかってしまう. 摩擦係数が急上昇する理由は未結合手の終端化の有無であり, 水素原子を多く持つ PLC 構造が最も良好な摩擦特性を示す.
3. 10% RH では DLC 構造を有する a-C:H 膜がもっとも高い摩擦係数を示し, PLC, DLC 構造になるにつれ摩擦係数は減少した. 硬さと摩擦係数の関係を調べた結果, DLC ⇄ PLC, DLC ⇄ GLC 間に異なる二つの正の相関があり, a-C:H 膜の摩擦特性は摩擦界面に働くせん断力が主な支配因子であることを示唆する. DLC 構造は大きなせん断力ゆえに酸化鉄を摩擦面に多く形成してしまい, 酸化鉄を摩擦界面に介在させてしまうことも摩擦係数が高い一因である.
4. 高湿度環境下では, 低湿度の時とは異なり, PLC 構造を有する a-C:H 膜が最も高い摩擦係数を示した. 高湿度において, 鋼球に対する a-C:H 膜の摩擦挙動は, 酸化鉄生成および水潤滑の影響のトレードオフである. 摩擦係数は, 摩擦面における酸化鉄の生成によって増加し, 同時に水潤滑によって減少する. 水素含有量の大きい PLC 構造の a-C:H 膜を除いて, 多くの a-C:H 膜の摩擦係数は一定の摩擦係数を示した. PLC 構造の a-C:H 膜が高い摩擦係数を示した原因は, 相対湿度増加によって酸化鉄の割合が増加したことに加え, a-C:H 膜表面の酸化の影響および PLC 構造の高い表面粗さの影響が考えられた.

]

	PLC構造	DLC構造	GLC構造
Ar雰囲気	◎	×	×
10% RH	○	△	○
50% RH	○	○	○
75% RH	△	○	◎

#### (IV) a-C:H 膜同士の摩擦特性

1. Ar 雰囲気, 乾燥空気, 20% RH, 50% RH, 75% RH の 5 種類の環境下で荷重 0.98 N のもと摩擦実験を行った. a-C:H 膜の摩擦特性は各環境下で大きく変化し, また内部構造依存性もみられた.
2. Ar 雰囲気では PLC 構造が摩擦係数 0.01 以下の超潤滑を示し, 最も低い摩擦係数を示す. これは PLC 構造中には最も多くの水素分子が存在し, 摩擦中に発生する未結合手を終端化するためである. DLC 構造, GLC 構造も低い摩擦係数を示すが, 未結合手を終端化できないことがあり, 摩擦相手材と結合してしまい, 摩擦係数が急上昇する確率が高い. この傾向は鋼球を相手材としたときと類似しており, 非活性雰囲気中では a-C:H 膜の水素含有量が最も重要なパラメータであることが分かる.
3. 乾燥空気では a-C:H 膜の内部構造に関わらず, 低い摩擦係数を示すが, 摩耗量が大きい GLC 構造の膜においてのみ摩擦係数が摩耗と共に増加してしまう. Ar 雰囲気に比べ, 酸素分子の存在により未結合手の終端化の確率が上がり, PLC 構造, DLC 構造からは摩擦係数の急上昇は見られなかった. しかし, 水素ではなく, 酸素が吸着してしまうせいで, 表面力が増加してしまい, Ar 雰囲気に比べ全体的に高い摩擦係数 (0.03) を示す.
4. 20% RH では機械的特性の高い DLC 構造が最も低い摩擦係数を示す. PLC 構造は水分子吸着による表面酸化の影響で摩擦回数と共に摩擦係数が上昇する傾向がみられた. GLC 構造は摩擦係数の急上昇はなくなったものの, 機械的接触による摩耗が大きい. DLC 構造が低い摩擦係数を示した要因は, 真実接触面積が小さいことに加え, せん断力が小さいためである. 摩擦面にはグラファイト化された軟質膜が形成されており, せん断力低下につながったと考える. これは鋼球を相手材としたときの摩擦特性とは正反対の傾向を示す. 鋼球が相手材だと酸化鉄が摩擦面に形成されてしまい, 摩擦係数を悪化させていたことが分かる. このように低湿度では水分子が吸着しているようが, その構造は ice-like 構造であり, a-C:H 膜の機械的特性を考慮に入れる必要がある.
5. 高湿度環境下では, GLC 構造が最も低い摩擦係数を示し, PLC 構造が最も高い摩擦係数を示した. PLC 構造は表面の酸化による表面力の増加や, a-C:H 膜中に侵入した水分子による粘性力の増加が摩擦係数を増加させた原因だと考えられる. 一方, GLC 構造は水分子の増加による水潤滑の影響で機械的接触が減り, 摩耗量が減少する.
6. PLC 構造は相対湿度増加と共に摩擦係数も単調増加したが, DLC 構造, GLC 構造は 50% RH で摩擦係数が最大となり, 75% RH で摩擦係数が減少した. これは吸着水分子層の構造が ice-like から liquid-like に変化し, 機械的接触が減ったことによる水潤滑の影響と考えられる.

	PLC構造	DLC構造	GLC構造
Ar雰囲気	◎	△	×
乾燥空気	○	○	×
20% RH	○	◎	×
50% RH	○	○	○
75% RH	△	○	◎

#### (V) 摩擦ペアの組み合わせ

1. 各相対湿度において適切な摩擦ペアを見つけた。20% RH では DLC 膜基板または GLC 膜基板と PLC 球 ( $\mu:0.04$ ), 50% RH では GLC 膜基板と PLC または DLC 球 ( $\mu:0.07$ ), 75% RH では GLC 膜基板と DLC または GLC 球 ( $\mu:0.12$ ) が低い摩擦係数を示す。
2. 基板側, ボール側ともに, 高湿度であればあるほど表面酸化がしにくい GLC 構造が低摩擦性を示す。基板側は水分子吸着の影響を強く受けるため, 低湿度の段階で GLC 構造が低摩擦を示す一方, ボール側は常に接触しているため, パッシベーションの効果が強いため PLC 構造が低湿度では低摩擦を示す。

## 参考文献

- [1] J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon” vol. 37, pp. 129–281, 2002.
- [2] K. Bewilogua and D. Hofmann, “History of diamond-like carbon films - From first experiments to worldwide applications,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 242, pp. 214–225, 2014.
- [3] H. Tsai and D. B. Bogy, “Characterization of diamondlike carbon films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 5, no. 6, pp. 3287–3312, 1987.
- [4] A. Matthews and S. S. Eskildsen, “Engineering applications for diamond-like carbon,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 3, no. 4–6, pp. 902–911, 1994.
- [5] A. H. Lettington, “Applications of diamond-like carbon thin films,” *Carbon N. Y.*, vol. 36, no. 5–6, pp. 555–560, 1998.
- [6] R. Hauert, “An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications,” *Tribol. Int.*, vol. 37, no. 11–12 SPEC.ISS., pp. 991–1003, 2004.
- [7] J. Robertson, “Defects in Diamond-Like Carbon” vol. 185, no. 2, pp. 177–185, 2001.
- [8] J. Robertson, “Mechanism of  $sp^3$  bond formation in the growth of diamond-like carbon” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 14, no. 3–7, pp. 942–948, 2005.
- [9] S. Nakao, J. Choi, J. Kim, S. Miyagawa, Y. Miyagawa, and M. Ikeyama, “Effects of positively and negatively pulsed voltages on the microstructure of DLC films prepared by bipolar-type plasma based ion implantation” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 15, no. 4–8, pp. 884–887, 2006.
- [10] J. Robertson, “Plasma deposition of diamond-like carbon” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 1 PART 2, 2011.
- [11] 石井啓資：バイポーラ PBII 法により作成した DLC 膜の構造および機械的特性評価，東京大学 修士論文(2009)
- [12] 古野晃久：ラマン分光法による DLC 膜の構造および機械的特性評価，東京大学 修士論文(2011)
- [13] 日比貴之：ラマンスペクトルを用いた DLC 膜の構造および機械的特性評価，東京大学 修士論文(2013)
- [14] Graphiti-iC Coating, [http://www.osaka-vacuum.com/0401dlc\\_c.html](http://www.osaka-vacuum.com/0401dlc_c.html)
- [15] 中東孝造：広がる炭素膜の用途，表面科学, 25, No.2(2004) 110.
- [16] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, and J. Robertson, “Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 8, pp. 1–14, 2005.
- [17] 大竹尚登，平塚傑工，斎藤秀俊，*NEW DIAMOND*, vol. 28, no. 3, 2012
- [18] A. C. Ferrari and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 20, pp. 95–107, 2000.
- [19] M. A. Tamor and W. C. Vassell, “Raman ‘fingerprinting’ of amorphous carbon films,” *J. Appl.*

- Phys.*, vol. 76, no. 6, pp. 3823–3830, 1994.
- [20] Rusli, G. A. J. Amaratunga, and S. R. P. Silva, “Photoluminescence in amorphous carbon thin films and its relation to the microscopic properties,” *Thin Solid Films*, vol. 270, no. 1–2, pp. 160–164, 1995.
- [21] K. Miura and M. Nakamura, “ラマン分光法による dlc 膜中水素濃度の分析,” *表面技術*, vol. 59, no. 3, pp. 203–205, 2008.
- [22] G. Adamopoulos, J. Robertson, N. A. Morrison, and C. Godet, “Hydrogen content estimation of hydrogenated amorphous carbon by visible Raman spectroscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 11, pp. 6348–6352, 2004.
- [23] J. Choi, K. Ishii, T. Kato, M. Kawaguchi, and W. Lee, “Structural and mechanical properties of DLC films prepared by bipolar PBII&D,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 20, no. 5–6, pp. 845–848, 2011.
- [24] J. Robertson, “Recombination and photoluminescence mechanism in hydrogenated amorphous carbon,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 53, no. 24, pp. 16302–16305, 1996.
- [25] Y. Hirata, T. Ishikawa, J. Choi, and S. Sasaki, “Analysis of microstructure and surface morphology of a-C:H films deposited on a trench target,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 83, no. November 2017, pp. 1–7, 2018.
- [26] A. C. Ferrari and J. Robertson, “Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 64, no. 7, pp. 1–13, 2001.
- [27] A. C. Ferrari, J. Robertson, P. Trans, and R. S. Lond, “Raman spectroscopy of amorphous , nanostructured , diamond – like carbon , and nanodiamond Raman spectroscopy of amorphous ,” vol. 2, no. September 2009, pp. 2477–2512, 2004.
- [28] F. W. Smith, Z. Yin, Z. Akkerman, B.X. Yang, “Optical properties and microstructure of CVD diamond films,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 6, pp. 153–158, 1997.
- [29] J. Hong, A. Goulet, and G. Turban, “Ellipsometry and Raman study on hydrogenated amorphous carbon (a -C : H) films deposited in a dual ECR-r. f. plasma,” vol. 352, pp. 41–48, 1999.
- [30] J. Hong, S. Lee, C. Cardinaud, and G. Turban, “Electronic and optical investigation of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) by X-ray photoemission spectroscopy and spectroscopic ellipsometry,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 265, no. 1, pp. 125–132, 2000.
- [31] A. Grigonis, V. Sablinskas, M. Silinskas, and D. Tribandis, “The role of hydrogen in a-C:H films deposited from hexane or acetylene using direct ion beam deposition method,” *Vacuum*, vol. 75, no. 3, pp. 261–267, 2004.
- [32] A. Tibrewala, E. Peiner, R. Bandorf, S. Biehl, and H. Lüthje, “Transport and optical properties of amorphous carbon and hydrogenated amorphous carbon films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 15,



- pp. 5387–5390, 2006.
- [33] N. Laidani, R. Bartali, G. Gottardi, M. Anderle, and P. Cheyssac, “Optical absorption parameters of amorphous carbon films from Forouhi-Bloomer and Tauc-Lorentz models: A comparative study,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 1, 2008.
- [34] K. Honglertkongsakul, P. W. May, and B. Paosawatyanong, “Electrical and optical properties of diamond-like carbon films deposited by pulsed laser ablation,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 19, no. 7–9, pp. 999–1002, 2010.
- [35] H. Dai, J. Chen, R. Xue, T. Li, and Z. Chen, “Analysis of hydrogenated amorphous carbon films deposited by middle frequency pulsed unbalanced magnetron sputtering,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 363, no. 1, pp. 77–83, 2013.
- [36] Ö. D. Coşkun and T. Zerrin, “Optical, structural and bonding properties of diamond-like amorphous carbon films deposited by DC magnetron sputtering,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 56, pp. 29–35, 2015.
- [37] H. Saitoh, “Classification of Diamond-Like Carbon Films,” vol. 51, pp. 1–4, 2012.
- [38] M. Hiratsuka, H. Nakamori, Y. Kogo, M. Sakurai, N. Ohtake, and H. Saitoh, “Correlation between Optical Properties and Hardness of Diamond-Like Carbon Films,” *J. Solid Mech. Mater. Eng.*, vol. 7, no. 2, pp. 187–198, 2013.
- [39] Mechanical Surface Technology, <http://surface.mechanical-tech.jp/node/2706>
- [40] R. H. Wentorf, R. C. DeVries, and F. P. Bundy, “Sintered superhard materials,” *Science*, vol. 208, no. 4446, pp. 873–880, 1980.
- [41] J. Fontaine, J. L. Loubet, T. Le Mogne, and A. Grill, “Superlow Friction of Diamond-Like Carbon Films: A Relation to Viscoplastic Properties,” *Tribol. Lett.*, vol. 17, no. 4, pp. 709–714, 2004.
- [42] S. Xu, D. Flynn, B. K. Tay, S. Prawer, K. W. Nugent, S. R. P. Silva, Y. Lifshitz, and W. I. Milne, “Mechanical properties and Raman spectra of tetrahedral amorphous carbon films with high sp<sup>3</sup> fraction deposited using a filtered cathodic arc,” *Philos. Mag. B Phys. Condens. Matter; Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop.*, vol. 76, no. 3, pp. 351–361, 1997.
- [43] J. Fontaine, C. Donnet, and A. Erdemir, “Fundamentals of the Tribology of DLC Coatings,” *Tribology of Diamond-like Carbon Films*, vol. 5, pp. 139–154, 2008
- [44] H. Ronkainen and K. Holmberg, “Environmental and Thermal Effects on the Tribological Performance of DLC Coatings,” *Tribology of Diamond-like Carbon Films*, vol. 5, pp. 139–154, 2008
- [45] Y. Liu, A. Erdemir, and E. I. Meletis, “A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 82, no. 1–2, pp. 48–56, 1996.
- [46] A. A. Voevodin, A. W. Phelps, J. S. Zabinski, and M. S. Donley, “Friction induced phase transformation of pulsed laser deposited diamond-like carbon,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 5, pp.

- 1264–1269, 1996.
- [47] Y. Liu, A. Erdemir, and E. I. Meletis, “An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of {DLC} coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 86–87, pp. 564–568, 1996.
- [48] Y. Liu and E. I. Meletis, “Evidence of graphitization of diamond-like carbon films during sliding wear,” *J. Mater. Sci.*, vol. 32, no. 13, pp. 3491–3495, 1997.
- [49] Y. Liu, A. Erdemir, and E. I. Meletis, “Influence of environmental parameters on the frictional behavior of DLC coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 94–95, pp. 463–468, 1997.
- [50] R. R. Chromik, A. L. Winfrey, J. Lüning, R. J. Nemanich, and K. J. Wahl, “Run-in behavior of nanocrystalline diamond coatings studied by in situ tribometry,” *Wear*, vol. 265, no. 3–4, pp. 477–489, 2008.
- [51] Y. Wang, K. Gao, B. Zhang, Q. Wang, and J. Zhang, “Structure effects of sp<sup>2</sup>-rich carbon films under super-low friction contact,” *Carbon N. Y.*, vol. 137, pp. 49–56, 2018.
- [52] F. P. Bowden and D. Tabor., “The friction and lubrication of solids,” Pt. 1, Oxford, 1950.
- [53] A. Erdemir, O. L. Eryilmaz, I. B. Nilufer, and G. R. Fenske, “Effect of source gas chemistry on tribological performance of diamond-like carbon films,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 9, no. 3–6, pp. 632–637, 2000.
- [54] J. A. Heimberg, K. J. Wahl, I. L. Singer, and A. Erdemir, “Superlow friction behavior of diamond-like carbon coatings: Time and speed effects,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 17, pp. 2449–2451, 2001.
- [55] A. Erdemir, “The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 146–147, pp. 292–297, 2001.
- [56] J. C. Sánchez-López, A. Erdemir, C. Donnet, and T. C. Rojas, “Friction-induced structural transformations of a diamondlike carbon coatings under various atmospheres,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 163–164, pp. 444–450, 2003.
- [57] A. Erdemir, “Genesis of superlow friction and wear in diamondlike carbon films,” *Tribol. Int.*, vol. 37, no. 11–12 SPEC.ISS., pp. 1005–1012, 2004.
- [58] A. Erdemir and C. Donnet, “Tribology of diamond-like carbon films: Recent progress and future prospects,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 18, 2006.
- [59] A. Erdemir and O. Eryilmaz, “Achieving superlubricity in DLC films by controlling bulk, surface, and tribochemistry,” *Friction*, vol. 2, no. 2, pp. 140–155, 2014.
- [60] Y. N. Chen, T. B. Ma, Z. Chen, Y. Z. Hu, and H. Wang, “Combined Effects of Structural Transformation and Hydrogen Passivation on the Frictional Behaviors of Hydrogenated Amorphous Carbon Films,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 28, pp. 16148–16155, 2015.
- [61] 齊藤利幸, 保木井美和, 鈴木雅裕. “硬質皮膜の摩擦特性におよぼす皮膜硬度とヤング率の影響.” *材料技術= Material technology*, vol. 32, no. 5, pp. 144-151, 2014.

- [62] 崔竣豪, 石井啓資, 熊谷知久, 加藤孝久, 疋田康弘, 臨界せん断応力による DLC 膜の密着強度の評価, *トライボロジスト*, Vol. 54, no. 4, pp. 138, 2009.
- [63] M. Suzuki, T. Ohana, and A. Tanaka, "Tribological properties of DLC films with different hydrogen contents in water environment," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 13, no. 11–12, pp. 2216–2220, 2004.
- [64] 神田一隆, et al. "ダイヤモンド状カーボン膜の水素含有量と摩擦係数の関係." *福井工業大学研究紀要 Memoirs of Fukui University of Technology* 40 (2010): 96-104.
- [65] B. Racine, M. Benlahsen, K. Zellama, M. Zarrabian, J. P. Villain, G. Turban, and A. Grosman, "Hydrogen stability in diamond-like carbon films during wear tests," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 22, pp. 3479–3481, 1999.
- [66] H. Ronkainen, S. Varjus, J. Koskinen, and K. Holmberg, "Differentiating the tribological performance of hydrogenated and hydrogen-free DLC coatings," *Wear*, vol. 249, no. 3–4, pp. 260–266, 2001.
- [67] D. W. Kim and K. W. Kim, "Effects of sliding velocity and normal load on friction and wear characteristics of multi-layered diamond-like carbon (DLC) coating prepared by reactive sputtering," *Wear*, vol. 297, no. 1–2, pp. 722–730, 2013.
- [68] L. Cui, Z. Lu, and L. Wang, "Probing the low-friction mechanism of diamond-like carbon by varying of sliding velocity and vacuum pressure," *Carbon N. Y.*, vol. 66, pp. 259–266, 2014.
- [69] S. R. Polaki, N. Kumar, K. Ganesan, K. Madapu, A. Bahuguna, M. Kamruddin, S. Dash, and A. K. Tyagi, "Tribological behavior of hydrogenated DLC film: Chemical and physical transformations at nano-scale," *Wear*, vol. 338–339, pp. 105–113, 2015.
- [70] E. Rabinowicz, R. I. Tanner, "Friction and Wear of Materials," *J. Appl. Mech.*, vol. 33, no. 2, pp. 479, 1966
- [71] H. Ronkainen, J. Koskinen, J. Likonen, S. Varjus, and J. Vihersalo, "Characterization of wear surfaces in dry sliding of steel and alumina on hydrogenated and hydrogen-free carbon films," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 3, no. 11–12, pp. 1329–1336, 1994.
- [72] H. Liu, A. Tanaka, and T. Kumagai, "Influence of sliding mating materials on the tribological behavior of diamond-like carbon films," *Thin Solid Films*, vol. 352, no. 1–2, pp. 145–150, 1999.
- [73] D. Klafle, J. Brand, C. Brand, and R. Wittorf, "Tribological Characterisation of a-C : H Coatings at Room Temperature : Effect of Counterbody Material," *Tribotest J.*, vol. 11, no. 3, pp. 213–232, 2005.
- [74] X. Lifang and L. Guang, "The frictional behavior of DLC films against bearing steel balls and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> balls in different humid air and vacuum environments," vol. 264, pp. 1077–1084, 2008.
- [75] M. Suzuki, T. Saito, and A. Tanaka, "Tribological properties of DLC films against different steels," *Wear*, vol. 304, no. 1–2, pp. 83–87, 2013.
- [76] A. G. Owens, S. Brühl, S. Simison, C. Forsich, and D. Heim, "Comparison of Tribological

## 参考文献

---

- Properties of Stainless Steel with Hard and Soft DLC Coatings,” *Procedia Mater. Sci.*, vol. 9, pp. 246–253, 2015.
- [77] K. Jia, Y. Q. Li, T. E. Fischer, and B. Gallois, “Tribology of diamond-like carbon sliding against itself, silicon nitride, and steel,” no. May, pp. 1403–1410, 2017.
- [78] Q. Zeng, A. Erdemir, and O. Eryilmaz, “Ultralow Friction of ZrO<sub>2</sub> Ball Sliding against DLC Films under Various Environments,” *Appl. Sci.*, vol. 7, no. 9, p. 938, 2017.
- [79] D. B. Asay and S. H. Kim, “Evolution of the Adsorbed Water Layer Structure on Silicon Oxide at Room Temperature,” *J. Phys. Chem. B.*, vol. 109, pp. 16760–16763, 2005.
- [80] D. S. Kim, T. E. Fischer, and B. Gallois, “The effects of oxygen and humidity on friction and wear of diamond-like carbon films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 49, no. 1–3, pp. 537–542, 1991.
- [81] C. Donnet, T. Le Mogne, L. Ponsonnet, M. Belin, A. Grill, V. Patel, and C. Jahnes, “The respective role of oxygen and water vapor on the tribology of hydrogenated diamond-like carbon coatings,” *Tribol. Lett.*, vol. 4, no. September 1997, pp. 259–265, 1998.
- [82] A. Gangopadhyay, “Mechanical and tribological properties of amorphous carbon films,” *Tribol. Lett.*, vol. 5, no. 1, pp. 25–39, 1998.
- [83] J. Andersson, R. A. Erck, and A. Erdemir, “Frictional behavior of diamondlike carbon films in vacuum and under varying water vapor pressure,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 163–164, pp. 535–540, 2003.
- [84] M. Tagawa, M. Ikemura, Y. Nakayama, and N. Ohmae, “Effect of water adsorption on microtribological properties of hydrogenated diamond-like carbon films,” *Tribol. Letts*, vol. 17, no. 3, pp. 575–580, 2004.
- [85] H. Li, T. Xu, C. Wang, J. Chen, H. Zhou, and H. Liu, “Friction behaviors of hydrogenated diamond-like carbon film in different environment sliding against steel ball,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 249, no. 1–4, pp. 257–265, 2005.
- [86] H. I. Kim, J. R. Lince, O. L. Eryilmaz, and A. Erdemir, “Environmental effects on the friction of hydrogenated DLC films,” *Tribol. Lett.*, vol. 21, no. 1, pp. 51–56, 2006.
- [87] H. Li, T. Xu, C. Wang, J. Chen, H. Zhou, and H. Liu, “Friction-induced physical and chemical interactions among diamond-like carbon film, steel ball and water and/or oxygen molecules,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 15, no. 9, pp. 1228–1234, 2006.
- [88] H. Li, T. Xu, C. Wang, J. Chen, H. Zhou, and H. Liu, “Humidity dependence on the friction and wear behavior of diamond-like carbon film in air and nitrogen environments,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 15, no. 10, pp. 1585–1592, 2006.
- [89] W. Tillmann, E. Vogli, and F. Hoffmann, “Low-friction diamond-like carbon (DLC) -layers for humid environment,” vol. 516, pp. 262–266, 2007.
- [90] E. Liu, Y. F. Ding, L. Li, B. Blanpain, and J. P. Celis, “Influence of humidity on the friction of

- diamond and diamond-like carbon materials,” *Tribol. Int.*, vol. 40, no. 2 SPEC. ISS., pp. 216–219, 2007.
- [91] H. Li, T. Xu, C. Wang, J. Chen, H. Zhou, and H. Liu, “Tribiochemical effects on the friction and wear behaviors of a-C:H and a-C films in different environment,” *Tribol. Int.*, vol. 40, no. 1, pp. 132–138, 2007.
- [92] W. Tillmann, E. Vogli, and F. Hoffmann, “Wear-resistant and low-friction diamond-like-carbon (DLC)-layers for industrial tribological applications under humid conditions,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 6–7, pp. 1040–1045, 2009.
- [93] M. J. Marino, E. Hsiao, L. C. Bradley, O. L. Eryilmaz, A. Erdemir, and S. H. Kim, “Is ultra-low friction needed to prevent wear of diamond-like carbon (DLC)? An alcohol vapor lubrication study for stainless steel/DLC interface,” *Tribol. Lett.*, vol. 42, no. 3, pp. 285–291, 2011.
- [94] A. A. Gharam, M. J. Lukitsch, Y. Qi, and A. T. Alpas, “Role of oxygen and humidity on the tribo-chemical behaviour of non-hydrogenated diamond-like carbon coatings,” *Wear*, vol. 271, no. 9–10, pp. 2157–2163, 2011.
- [95] L. Cui, Z. Lu, and L. Wang, “Environmental effect on the load-dependent friction behavior of a diamond-like carbon film,” *Tribol. Int.*, vol. 82, no. PA, pp. 195–199, 2015.
- [96] J. Shi, Z. Gong, Y. Wang, K. Gao, and J. Zhang, “Friction and wear of hydrogenated and hydrogen-free diamond-like carbon films: Relative humidity dependent character,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 422, pp. 147–154, 2017.
- [97] M. D. Donohue and G. L. Aranovich, “Classification of Gibbs adsorption isotherms,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 76–77, no. July, pp. 137–152, 1998.
- [98] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,” *Verh. Deut. Physic. Ges.*, Vol. 16, no. 34, pp. 1361–1403, 1918.
- [99] A. J. Barthel, A. Al-Azizi, and S. H. Kim, “Fundamental understanding of environmental effects on adhesion and friction: Alcohol and water adsorption cases,” *Tribol. Lett.*, vol. 50, no. 2, pp. 157–168, 2013.
- [100] A. J. Barthel, A. Al-Azizi, N. D. Surdyka, and S. H. Kim, “Effects of gas or vapor adsorption on adhesion, friction, and wear of solid interfaces,” *Langmuir*, vol. 30, no. 11, pp. 2977–2992, 2014.
- [101] P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, “Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy,” *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 7, pp. 4777–4782, 1993.
- [102] X. L. Peng, Z. H. Barber, and T. W. Clyne, “Surface rough of diamond-like carbon films prepared using various techniques,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 138, no. 1, pp. 23–32, 2001.
- [103] 大城戸忍, 石川雄一, 金表面における水分吸着に及ぼす塩粒子付着の影響, *材料と環境*, vol. 47, pp. 173–179, 1998.
- [104] 升田博之, 金表面の吸着水滴観察, *日本金属学会誌*, vol. 62, no. 10, pp. 961–966, 1998.

## 参考文献

---

- [105] A. A. Al-Azizi, O. Eryilmaz, A. Erdemir, and S. H. Kim, “Nano-texture for a wear-resistant and near-frictionless diamond-like carbon,” *Carbon N. Y.*, vol. 73, pp. 403–412, 2014.
- [106] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Gases in Multimolecular Layers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 1, pp. 309–319, 1938.
- [107] 小野嘉夫, 鈴木勲, *吸着の化学と応用*, 2003.
- [108] P. J. M. Carrot, A. I. McLeod, and K. S. W. Sing, “Application of the Frenkel-Halsey-Hill equation to multilayer isotherms of nitrogen on oxides at 77K.”, *Adsorption at the Gas-Solid and Liquid-Solid Interface*, pp. 403-410, 2009
- [109] C. Donnet and A. Grill, “Friction control of diamond-like carbon coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 94–95, pp. 456–462, 1997.
- [110] E. Liu, B. Blanpain, X. Shi, J. P. Celis, H. S. Tan, B. K. Tay, L. K. Cheah, and J. R. Roos, “Tribological behaviour of different diamond-like carbon materials,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 106, no. 1, pp. 72–80, 1998.
- [111] S. R. Polaki, N. Kumar, N. Gopala Krishna, T. R. Ravindran, M. Kamruddin, S. Dash, and A. K. Tyagi, “Tribological properties of chemically modified diamond like carbon films in hydrogen plasma,” *Tribol. Int.*, vol. 81, pp. 283–290, 2015.
- [112] J. Dunnwald, and A. Otto, ““An investigation of phase transitions in rust layers using Raman spectroscopy” vol. 29, no. 9, pp. 1167–1176, 1989.
- [113] Y. Yasuda, M. Kano, Y. Mabuchi, “Research on Diamond-like Carbon Coatings,” *Soc. Automot. Eng.*, 2003.
- [114] J. Fontaine, M. Belin, T. Le Mogne, and A. Grill, “How to restore superlow friction of DLC: The healing effect of hydrogen gas,” *Tribol. Int.*, vol. 37, no. 11–12 SPEC.ISS., pp. 869–877, 2004.
- [115] J. Fontaine, T. Le Mogne, J. L. Loubet, and M. Belin, “Achieving superlow friction with hydrogenated amorphous carbon: Some key requirements,” *Thin Solid Films*, vol. 482, no. 1–2, pp. 99–108, 2005.
- [116] L. Ji, H. Li, F. Zhao, W. Quan, J. Chen, and H. Zhou, “Effects of environmental molecular characteristics and gas-surface interaction on friction behaviour of diamond-like carbon films,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 13, 2009.
- [117] 川口純, エンジンに用いられる表面処理技術, *表面技術*, vol. 49, no. 8, 1998

## 謝辞

本論文は、石川功が東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻博士課程在籍中に行った研究について、博士論文としてまとめたものです。ここに、末筆ながら、本研究を遂行するにあたり、お世話になった皆様方にお礼を述べさせていただきます。

本研究科機械工学専攻の崔峻豪准教授には私が学部4年生として加藤・崔研究室に配属されてからの6年間お世話になりっぱなしでした。学部時代、修士時代では、研究というものがそもそも分かっておらず、発表直前の土日まで私の研究を心配してくださったのが心に残っています。博士時代になって、先生と研究について議論を交わすようになって研究の面白さに気づくことができました。学会発表や論文執筆などでは意見が対立することが多々ありましたが、先生は最後の一分一秒まで私の発表内容について吟味してくださいました。そのおかげで、発表が苦手な私でも、研究内容について自信をもって発表することができるようになったと感じています。今後もお世話になるとは思いますが、これまで誠に有難うございました。

本研究科機械工学専攻を昨年退官された加藤孝久教授には研究会での確かなアドバイスを多くいただきました。なぜその研究を行うのか、研究の価値は何かなど、研究の意味について深く考えることができました。また、私が就活やプライベートで困っているとき、常に相談に乗っていただき、先生のお助けをいただけたことは大変感謝しております。また、社会人としての在り方、研究者としての在り方など間違っているときは厳しくしかっていただきました。誠に有難うございました。

本研究科機械工学専攻の杉田直彦教授、長藤圭介准教授、名古屋大学工学系研究科機械理工学専攻の上坂裕之教授、産業技術総合研究所製造技術研究部門の三宅晃司グループ長には、学位論文の審査委員を引き受けていただき、本論文を完成させるうえで多くの的確なご助言をいただきました。全体的な論文の構成から詳細な実験結果まで吟味していただき、大変有益なご助言をいただきました。深く感謝いたします。

研究室の皆様にも大変お世話になりました。

野坂先生には研究者のあるべき姿を学ばせていただきました。ビーカーの洗浄の仕方、サンプルの取り扱い方法、継ぎ手の使い方など実験をしていくうえで重要な項目について一つ一つ懇切丁寧に説明していただきました。有難うございました。

## 参考文献

---

技術作業員の山内様、中島様には研究をしていくうえで必要な物品、費用の清算など私の研究をバックアップしていただきました。山内様は朝がとても早く、私が居室に来た際に挨拶をしていただき、毎日気持ちよく研究・勉強をすることができました。中島様とは気兼ねなく楽しく会話した記憶が残っています。大変有難うございました。

修士2年の東海君、友野君、Liu君は修論と博論の時期がかぶっていたこともあり、日々の居室での暮らしや研究・実験の苦楽を共に過ごせた仲間です。東海君・友野君は昼ご飯や夜ご飯に私といつも付き合っていていただき、楽しい研究生活を送ることができました。特に友野君は博論の発表の準備の手伝いをしていただき、大変助かりました。また、米山君も加えて、東海君、友野君たちと一緒にボードゲームをやったり、携帯ゲームをやったりと、日々のストレスを発散することもできました。有難うございました。

修士1年の米澤君、岩佐君には研究室の雑務の多くを引き受けていただきました。必要な物品の購入、研究室の大掃除など進んで引き受けていただきました。例年と比べて大掃除の出来がとてもよく、来年、研究室を引っ張ってくれる存在になると確信しています。また、研究室レジャーのスキーの企画もしてくれました。個人的にそういう企画は大好きですので、今後も私に声をかけてくれることを期待しています。有難うございました。

学部4年生の越智君、貫名君、下澤君、近藤君とも博論と卒論の時期がかぶっていたため、よく私と話をしてくれました。下澤君は一週間のうち一日を研究の日にすると言っていたわりにはほぼ毎日のように居室で顔を見かけたと思います。研究量も学部4年生とは思えないほどあり、逆に私も見習わないとと感じてしまいました。近藤君もまじめな性格で今後の活躍にとっても期待しています。越智君は私と研究が近いということもあり、研究について相談することがありました。越智君もまじめな性格で一つ一つ疑問点を洗い出して、解決していくという姿勢は私の心に響きました。貫名君には研究の助言があまりできませんでしたが、雑学を多く教えていただきました。有難うございました。

最後に、本研究を進めるうえで協力していただいたすべての人に感謝の意を示します。有難うございました。

2019年2月 石川功