

## 論文の内容の要旨

論文題目 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

氏 名 石川 功

本論文はa-C:H膜の摩擦特性を内部構造の観点で議論した論文である。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。一方、a-C:H膜は成膜手法や成膜条件の違いにより多種多様な内部構造を持つ膜が作成でき、その内部構造の違いによって機械的特性、内部組成、摩擦特性が異なる。このことから、a-C:H膜の摩擦メカニズムを明らかにするためには、膜固有の特性である内部構造の観点から膜の摩擦特性を議論することが重要であると考えた。本研究の目的はa-C:H膜の内部構造と摩擦特性の相関を調べることである。

本論文は1章の序章、2章—6章の実験結果、7章の結論の構成となっている。実験結果については2章において、a-C:H膜の内部構造解析結果と組成分析結果を述べた。a-C:H膜の摩擦特性を調べるうえで、内部構造をまず調べるのが重要であるためである。

3章では、a-C:H膜上の水分子吸着量の測定結果を示した。本研究は大気中における実用化を想定しており、大気中においては環境の水分子が摩擦特性に大きな影響を及ぼす。先行研究においてもa-C:H膜の摩擦特性は相対湿度依存性が高いことがよく知られている。私はその主要因として、a-C:H膜上に吸着する水分子が相対湿度やa-C:H膜の内部構造によって異なるため、摩擦特性が変化するのではないかと考えた。

4章-6章では、摩擦実験結果とその考察を示した。4章はa-C:H膜の基板と鋼球（SUJ2）ボールの摩擦、5章はa-C:H膜の基盤とa-C:H膜を成膜したボールの摩擦実験結果である。先述のようにa-C:H膜の摩擦特性は湿度依存性が高いため、相対湿度も低湿度と高湿度で分類し、摩擦実験を行っている。6章ではこれらの結果をまとめた考察および発展実験を行った結果を示した。

### 2章：a-C:H膜の特性評価

2章-6章の実験結果についてより詳しく述べる。2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した。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。a-C:H 膜のラマン G ピーク位置に対するラマン G ピークの半値幅(FWHM(G))、膜の硬さ、水素含有量の関係より a-C:H 膜の内部構造を分類した。G ピーク位置は膜のグラファイト結晶化度を示し、FWHM(G)は膜の非晶質度を示すパラメータとして用いられる。G ピーク位置 ( $1540\text{ cm}^{-1}$ ) で FWHM(G)が極大値をもち、その G ピーク位置より低波数であるほど水素量が増加する一方、硬さが減少し、膜はポリマーライクな非晶質構造 (Polymer-Like Carbon, PLC) を示す。FWHM(G)が極大値をとる G ピーク位置より高波数であるほど膜中の水素含有量および硬さはともに減少し、膜はグラファイトライクな非晶質構造 (Graphite-Like Carbon, GLC) を示す。また、FWHM(G)が最大になる付近では膜の硬度は最も高くダイヤモンドライクな非晶質構造 (Diamond-Like Carbon, DLC) を示す。このように a-C:H 膜の内部構造はラマン分光分析によって大きく 3 種類に分けられた。また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が、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、a-C:H 膜の光学定数からも a-C:H 膜の内部構造が推定できることが分かった。

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。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。

### 3章 : a-C:H膜上の水分子吸着特性

3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した。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。PLC 構造が最も水分子を吸着し、DLC 構造、GLC 構造に移るに従い水分子の吸着量が減少する。BET モデルを用いて吸着挙動の解析を行ったところ、水分子吸着は相対湿度 20-35%

で変化し、20%以下では ice-like 構造を持つ水分子が吸着する一方、高湿度の 35%以上では liquid-like 構造の水分子が吸着することが分かった。また、その ice-like 構造の厚さが内部構造によって異なることが分かった。

#### 4 章 : a-C:H 膜と鉄鋼球の摩擦実験

4 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した。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。

10%RH における摩擦試験では DLC 構造の a-C:H 膜が最も高い摩擦係数を示し、PLC 構造、GLC 構造に移るに従い摩擦係数が減少した。これは a-C:H 膜の機械的特性である硬度と強い相関を示すことが分かった。硬度が高い a-C:H 膜が高い摩擦係数を示す。この原因としては、摩擦面に酸化鉄を生じてしまうからであることが分析結果から分かった。硬度が特に高い DLC 構造の a-C:H 膜は摩擦時に鉄鋼材のボールを大きく摩耗させてしまい、摩擦面に酸化鉄を生じさせてしまう。その酸化鉄が摩擦面に介在してしまうことで摩擦係数が他の構造に比べて高いことが分かった。

50%、75%RH における摩擦実験では低湿度の 10%RH の摩擦特性とは異なった。PLC 構造が最も高い摩擦係数を示し、DLC 構造、GLC 構造に移るに従い、摩擦係数が減少した。

10%RH では a-C:H 膜の機械的特性と摩擦特性に強い相関がみられたが、50%、75%RH と湿度が増加するにつれて機械的特性と摩擦特性の相関が薄らぐ。これは相対湿度が増加するにつれて a-C:H 膜上に吸着される水分子が増え、摩擦時の直接接触領域が減るためであると考えられる。

#### 5 章 : a-C:H 膜同士の摩擦実験

4 章では鋼球材を相手材として摩擦実験を行ったが、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分かった。そこで 5 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 4 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。

Ar 雰囲気では PLC 構造が最も低い摩擦係数を示し、低湿度 (20%RH) では DLC 構造が最も低い摩擦係数を示し、高湿度 (75%RH) では GLC 構造が最も低い摩擦係数を示した。このように a-C:H 膜の内部構造と摩擦特性には相関があり、相対湿度に対して適切な a-C:H 膜が存在することが分かった。大気中における摩擦実験の結果は 4 章の水分子吸着と相関がみられ、表面が酸化し、水分子吸着が増加した a-C:H 膜の摩擦係数が大きい傾向を示した。a-C:H 膜の摩擦特性は水分子吸着量に支配されていることが分かった。

## 6章：a-C:H膜と鉄鋼球の摩擦実験

6 章では 4 章と 5 章の摩擦実験の結果のまとめと考察を行った。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、発展実験を行い、a-C:H 膜の適切な摩擦ペアの選定を行った。

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した。

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した。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高い PLC 構造が低湿度では低摩擦を示した。