

## 論文の内容の要旨

論文題目 プラズマイオン注入法を用いた集積化カーボンナノ粒子  
薄膜の合成とトライボロジー応用に関する研究

氏 名 澤井 周

近年トライボロジー分野においてナノ粒子の応用研究が進められている。ナノ粒子は境界潤滑条件において添加剤として潤滑油中で分散し、接触界面に侵入する性質を持ち、高压面下において粒子構造が破壊されて保護膜を形成し、その結果耐摩耗性を向上させるということが報告されている。従来は二硫化モリブデンや二硫化タングステンのナノ粒子の応用が先に進められていたが、環境負荷低減の観点からカーボンオニオンに代表するカーボンナノ粒子 (Carbon Nano Particle, CNP) の応用が注目されている。CNPにおいても境界潤滑下において耐摩耗性を向上させるというトライボロジー特性が明らかとなっている。しかしトライボロジー分野におけるさらなる応用のためには、いわゆるオイルフリー環境における無潤滑状態における固体潤滑材としての評価が必要であるが、その特性について示す報告はほとんど存在しない。

理由としては基材上で分散したナノ粒子は、潤滑油膜が存在しないため摩擦界面に侵入できず容易に潤滑領域外へ掃き出されてしまい、潤滑材として機能しないためである。そのためナノ粒子が確実に摩擦界面に侵入するように、基材上にナノ粒子を薄膜状に集積する手法が必要となるが、従来のCNP合成法においてはそれを可能とする手法が存在しない。例えばイオン注入法と呼ばれる手法を用いた合成法においては、カーボンイオンの注入部位にピンポイントにCNPを合成させることが可能であるが、その照射面積は限られており実用化には至っていない。実用化を達成するには大面積にCNP薄膜を合成する手法が必要であり、そのためには従来のイオン注入法に代えて、基材全体に均一にイオン注入が可能であるプラズマイオン注入法 (PBII法) を用いることが適切であると考えた。しかしPBII法においては従来のイオン注入法とは異なり、イオン注入エネルギーの制御が困難である。よってイオン注入エネルギーを最適な状態に制御するための条件を把握することが必要となる。

以上の背景を踏まえ、本研究ではまずPBII法を用いて集積化CNP薄膜を合成する手法を確立することを目的とした。次に、得られた集積化CNP薄膜のトライボロジー特性について評価を行い、集積化CNP薄膜の摩擦時の挙動がトライボロジー特性におよぼす影響について明らかにすることを目的とした。

第2章では、はじめにイオン注入法によるCNP合成メカニズムを核生成理論から説明したのち、従来のイオン注入装置とPBII装置の特徴とその差異を述べ、PBII法を用いて銀薄膜中にカーボンイオンを確実に注入しCNPを合成するためのパラメータの最適化を行った。SRIM/TRIMイオン注入シミュレータを用いてカーボンイオンの注入深さおよび銀基材のスパッタ率を計算し、その結果よりイオン注入プロセスにおけるイオン飛程時に運動エネルギーを損失せずに基材へ到達させることが重要であると考察した。そしてラングミュアプローブを用いたPBII装置におけるプラズマ計測を行った。その結果、まずイオン注入に必要な負電圧バイアスを極力高く設定すること、そしてプロセス圧力およびプラズマ励起に必要な正電圧バイアスを可能な限り低く設定することによって注入時の運動エネルギーを損失する確率が低減することを、イオン密度計測および電子エネルギー分布から明らかにした。

第3章では、第2章で得られた知見をもとにPBII法を用いた集積化CNP薄膜の合成手法を確立し、カーボンイオン注入および粒子合成に成功したことを示した。またCNP薄膜合成プロセスにおいてCNPおよびCNP薄膜の構造の観察および分析を行い、合成プロセスがCNP薄膜形成におよぼす影響について考察を行った。集積化CNP薄膜の合成プロセスは図1で示すように3ステップで構成される。まず銀薄膜がスパッタされず銀マトリクス中でCNPが合成されていることをSEM像およびラマン分光法から明らかにした。得られたCNPはアモルファス構造で形成されていることが明らかとなった。続いてカーボンイオン注入した銀薄膜を熱処理し銀を除去するプロセスを行い、集積化CNP薄膜が得られることを示した(図2)。またTEMによる観察結果から、CNPの粒径は約20nmであることを明らかにした(図3)。

第4章では、合成プロセスにおける、注入時間の影響、銀薄膜構造の影響および熱処理によるCNP薄膜形成への影響を明らかにした。注入時間を長くするに従いCNPは20nm程度まで成長するが、2時間以降は、CNPは成長しないことが確認された。またイオン注入と同時に銀のスパッタリング現象が発生し、銀表面下で合成されたCNPが表面へ露出し、それが障壁となってカーボンイオンが銀に到達しなくなることが、成長が止まる要因であると考察した。また銀薄膜の結晶性が高い場合はCNPの粒径が減少し、かつ連続体構造となることが明らかとなった。また、熱処理によってCNPの構造が変化していることをラマン分光法から確認された。以上の結果より、各プロセスに

おけるパラメータが集積化CNP薄膜の形成におよぼす影響について明らかにするとともに、独立した粒子で集積化されたCNP薄膜形成の最適条件を確立した。

第5章では、第4章で最適化された集積化CNP薄膜の固体潤滑材としてのトライボロジー特性について検証し、その摩擦摩耗低減メカニズムについて考察を行うとともに、その有効性を示した。まず初めに大気中において摩擦試験を実施し、摩擦摩耗低減効果について明らかにした。シリコン基板上においてCNP薄膜が成膜されたサンプルと無成膜サンプルとを比較した。相手材はJIS SUJ2（高炭素クロム鋼）の直径6mmのボールを使用した。その結果、CNP薄膜が成膜されたサンプルについては摩擦係数0.2という値を示し、無成膜のサンプルで得られた摩擦係数0.8という値より大幅に低減した。また摩耗量については総距離6mの摩擦試験において1/1値に減少したことを示した。ボール上および摩擦界面における摩耗痕を観察・分析した結果、粒子が凝集した、グラファイト構造で形成され水素を多く含む保護膜を形成している可能性を示唆した。

酸素および水分の影響を排し、保護膜形成プロセスについて考証するため、窒素雰囲気下および水素雰囲気下において、SUJ2ボールを用いたCNP薄膜の摩擦試験を実施した。その結果、SUJ2ボールが未処理であるにも関わらず、図4のとおり水素雰囲気下においては摩擦係数0.01という超低摩擦現象を示し、同条件でシリコン基板上に成膜したDLCの試験結果と比較して低い値を示した。摩耗痕に関してラマン分光分析を行った結果、初期のなじみにおいて基板上的CNPが構造を大きく変化させないまま、相手材であるSUJ2の接触面に移着していることが確認された。それらの粒子が摩擦によって構造変化しDLC膜に近い保護膜を接触面に形成することが示唆された。以上の結果より、集積化CNP薄膜が摩擦によって相手材の接触界面に移着し、高面圧部にDLC構造の保護膜を形成することにより、摩擦および摩耗を低減させるということを示した。

第6章では各章で得られた結果を総括した。

本研究ではまずPBII法を用いて集積化CNP薄膜をシリコン基板上に形成できることが可能であることを示し、またその合成プロセスにおいてCNP薄膜の形成におよぼす影響について明らかにした。その後集積化CNP薄膜のトライボロジー特性について評価を行った。その結果大気中の試験では摩擦摩耗ともに低減させる効果があることを明らかとした。またCNPが相手材の接触面にそのまま移着し、CNP自体の構造を変化させて保護膜を形成するメカニズムを明らかにした。

本研究で得られた成果は、カーボンナノ粒子を集積薄膜化することによって固体潤滑条件においても摩擦摩耗を低減することが可能であることを示し、厳しい潤滑環境におけるカーボンナノ粒子の固体潤滑材としての活用が期待できることを示した。

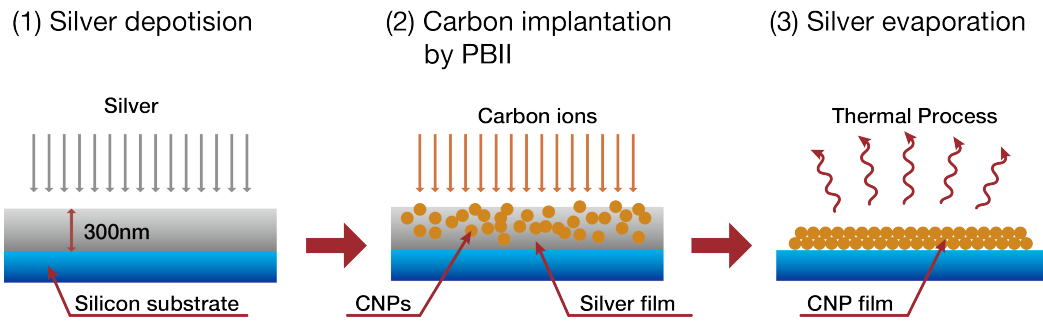


図1. 集積化CNP薄膜合成プロセスの概略図

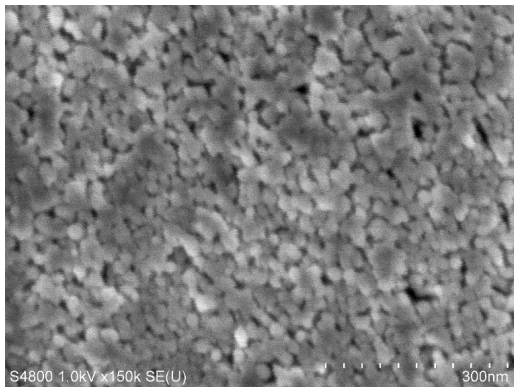


図2. 集積化CNP薄膜の表面SEM像

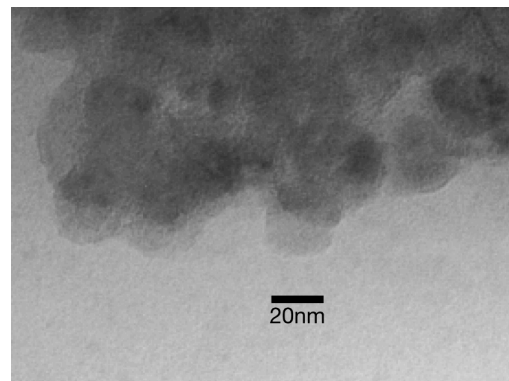


図3. CNPのTEM像

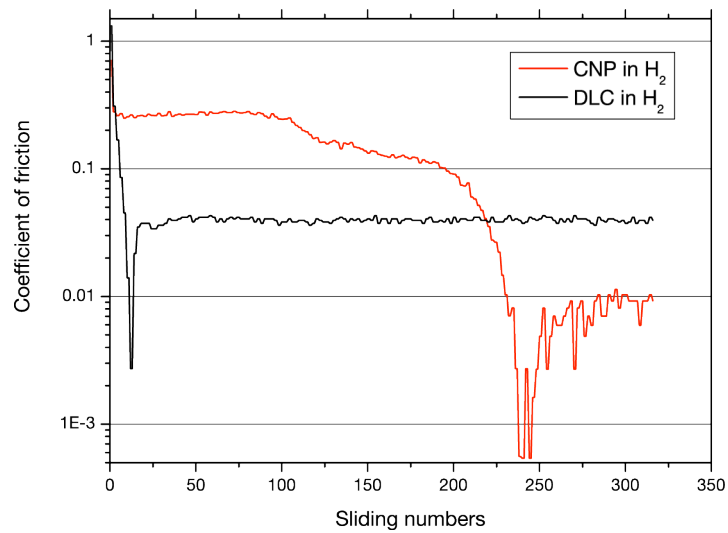


図4. 水素雰囲気下におけるCNP薄膜およびDLC膜の摩擦係数の推移 (片対数表示)