

審査の結果の要旨

論文名：Structural Characterization of Hydrogenated Amorphous Carbon (a-C:H) Coating by Solid State ^{13}C NMR and Its Wear Mechanism under Shear (固体 ^{13}C NMR 法を用いた水素化非晶質炭素薄膜構造特性評価とせん断応力下の摩耗メカニズムの解析)

氏名 許 佼 (Xu Jiao)

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) は低摩擦性を示すことからトライボロジー部材のコーティングとして多用されるようになってきた。その基本的組成は、水素原子、 sp^2 結合炭素原子、および sp^3 結合炭素原子からなる。これまでに、水素原子の含有量は弾性反跳検出法 (Elastic Recoil Detection Analysis, ERDA) によって精度高く計測されてきたが、 sp^2 および sp^3 結合カーボン原子の成分量は、ラマン分光分析や X 線光電子分光分析によって准定量的に計測されており、高精度計測手法が待ち望まれていた。本研究では、固体 ^{13}C NMR 法を用いて DLC 被膜の微小構造を定量的高精度に評価し、また、微小構造とトライボロジー特性との関係についての研究である。特に、DLC 被膜成膜時のバイアス電圧と DLC 微小構造との関係を明らかにしており、このことは DLC 被膜の設計に関して幅広く道を開くものである。

「Chapter 1 General introduction」では、DLC 材料のトライボロジー特性を概説し、その複雑性を理解するために DLC の微小構造を正しく評価することが本研究の目的であり、そのために固体 ^{13}C NMR 法を用いて計測を行うことを述べている。

「Chapter 2 Basic principles of solid state ^{13}C NMR characterization and its experiments」では、固体 ^{13}C NMR 法の基本原理を述べ、本研究では Decoupled single pulse (^{13}C MAS) 法と Cross polarization (CPMAS) 法とを組み合わせて sp^2 カーボンおよび sp^3 カーボンの計測を行うことを述べている。

「Chapter 3 Fragment sample preparation for solid state ^{13}C NMR experiments」では、イオン化蒸着法によって DLC 試料を準備する際に、パラメータとしてバイアス電圧を 0.5kV から 3.5kV までの 7 種とすること (0.5kV 刻み) を述べている。また、予備実験として、生成した被膜に対してラマン計測を行い、バイアス電圧変化による DLC 内炭化水素のポリマー化あるいはグラファイト化を述べている。また、固体 ^{13}C NMR 法に供する試料の準備 (フラグメント化) について述べ、フラグメント化する前後の資料のラマン計測結果が一致することから、フラグメント化による DLC の微小構造に影響がないことを示している。

「Chapter 4 $\text{sp}^3/(\text{sp}^2 + \text{sp}^3)$ ratio of a-c:H coating determined by solid state ^{13}C NMR」

では、 ^{13}C NMR 法による $\text{sp}^3/(\text{sp}^2 + \text{sp}^3)$ に関する計測結果を示し、成膜時バイアス電圧との関連性、バイアス電圧増加に伴う $\text{sp}^3/(\text{sp}^2 + \text{sp}^3)$ 比の現象を議論している。続いて、X 線光電子分光法 (XPS)、電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いて $\text{sp}^3/(\text{sp}^2 + \text{sp}^3)$ 計測を行い、3 者の分析結果を議論した。

「Chapter 5 The heterogeneous structure of ion-vapor deposited a-C:H coating on nanoscale」では、実験結果から、 sp^2 C が、水素原子と結合しているもの (sp^2 C') と結合していないもの (sp^2 C'') とに分離できることを分析に利用した。すなわち、 sp^2 C' が炭素六員環の周辺に位置することを利用して、試験結果から炭素六員環クラスターのサイズ、個数を考察した。そして、 sp^2 C' の成膜時バイアス電圧依存性、すなわちバイアス電圧が大きくなるに伴って sp^2 C' が小→大→小と変化することを見出した。その結果から、バイアス電圧が低い時 (0.5~1.0kV) には sp^2 C' クラスターのサイズ、クラスター数ともに小さいが、バイアス電圧が増加する (1.0~2.5kV) に従ってそれらが増加すること、さらにバイアス電圧が増加すると (2.5~3.5kV) クラスター間が sp^2 C 原子で結合し、クラスターサイズは増加するが数は減少するというモデル (中間構造モデル) を提案した。これは、バイアス電圧の増加に伴って、PLC 構造 (ポリマー的構造) から中間構造を経て GLC 構造 (グラファイト構造) へ移行することを示しており、中間構造の時に最も硬度が高いという従来の試験結果を説明しうるものである。

「Chapter 6 Tribological property and wear mechanism of ion-vapor deposited a-C:H coating」では、成膜時バイアス電圧を変化させて成膜した DLC 被膜の、窒素ガス中および大気中で摩擦試験を行った結果を述べている。特に、窒素ガス中においては、バイアス電圧が 2.0kV の時に最も摩擦係数が高く、バイアス電圧をこれより大きくしてもあるいは小さくしても摩擦係数が小さくなることを示した。そして、これは Chapter 5 で提案した中間構造モデルの時に最も摩擦係数が高く、ポリマー化あるいはグラファイト化によって DLC が軟質化して摩擦係数が小さくなるからであることを明らかにした。

「Chapter 7 Conclusion」では、本論文の総括と将来への展望を述べている。以上まとめると、本研究においては、固体 ^{13}C NMR 法を用いて DLC 被膜の微小構造に関する詳細な計測を行い、成膜時バイアス電圧の重要性を示した。さらに、計測結果に基づいた微小構造モデルを提案し、そのモデルを用いれば DLC 被膜の機械的特性、トライボロジー特性を予測できることを示した。この結果は、DLC 被膜を設計するうえで活用されることが期待できる。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。