

DLC 膜の摩擦係数に及ぼす極表面グラファイトドメインの結晶方向の影響解明

Clarifying the effect of crystallographic direction of graphite domains
on the friction coefficient of DLC coatings on the topmost surface

名大・工（学）*藤原 知歩 名大・工（正）野老山 貴行 名大・工（正）梅原 徳次
東北大・工（正）村島 基之

Chiho Fujiwara*, Takayuki Tokoroyama*, Noritsugu Umehara*, Motoyuki Murashima**

*Nagoya University, **Tohoku University

1. 緒言

ラマン分光法は非接触・非破壊の測定方法として物質構造を明らかにするために広く使用されている。中でも偏光ユニットを搭載したマイクロラマン分光器を用いた偏光ラマン分光法は、結晶の配向性を比較的短時間で簡単に評価することが出来る手法として、近年注目されている。しかし、一般的にカーボンナノチューブやグラファイトなどの一様な構造をもつ物質の測定に使用されており、不均一な構造をもつ物質の測定はあまり行われていない。

また DLC (Diamond-Like Carbon) 膜等の炭素系硬質膜は、高硬度¹⁻³⁾、低摩擦⁴⁻⁸⁾、耐摩耗性などの優れた特性から自動車部品をはじめとする多くの機械部品のしゅう動部に適用され⁹⁻¹⁶⁾、エネルギー効率向上や部品保護に貢献している。摩擦によって最表面がグラファイト化し、グラファイトドメインが部分的に形成されることが低摩擦の要因であると考えられている。近年超低摩擦の実現のためには摩擦面においてインコメンシュレートな接触が重要であると、数値計算分野から報告されている¹⁷⁾。DLC 膜摩擦面においても、摩擦初期の高摩擦期間における移着膜の形成によって、接触する二面がグラファイト由来物質同士になることや、その結晶方向が摩擦特性に影響を与えるものと推測されるものの、未だ摩擦面の結晶方向と摩擦の関係は明らかになっていない。

そこで本研究では、予備実験として純粋な六員環構造を持つグラフェンに対して偏光ラマン測定を行った後、DLC 膜の一種である ta-CNx (tetrahedral amorphous carbon nitride) 膜の摩擦面に対して偏光ラマン測定を行った。異なる摩擦係数を示す摩擦面に対して偏光ラマン測定を行い、DLC 膜の摩擦係数に及ぼすグラファイトドメインの結晶方向の影響を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 試験片

実験には Si<100>基板にグラフェンを付着させた試験片、及び ta-CNx 膜を成膜した試験片を使用した。グラフェンは Novoselov らの方法¹⁸⁾に従ってグラファイト(HOPG)から繰り返し引きはがし法によって薄片の作製を行った。また ta-CNx 膜の成膜には T 型フィルタードアーケデポジション (T-shaped Filtered Arc Deposition) 装置とマグネットロンスパッタ装置を組み合わせたイオンビームアシスト成膜 (ion-beam assisted filtered arc deposition) 装置を用いた。

摩擦面作製のため ta-CNx 膜に対して Table 1 に示す条件でボールオンディスク摩擦試験を行った。摩擦試験の結果を Fig. 1 に示す。800 から 1000 cycles における摩擦後期の平均摩擦係数は約 $\mu = 0.04$ 及び 0.4 を示す二つの摩擦面が得られた。以下、 $\mu = 0.04$ の試験片を低摩擦試験片、 $\mu = 0.40$ の試験片を高摩擦試験片と示す。

Table 1 Friction test conditions

Disk materials	ta-CNx	
Counter materials	Si_3N_4 ball	
Normal load W, N	1	
Sliding speed V, mm/s	62.8	
Barometric pressure, Pa	1×10^5	5×10^{-4}

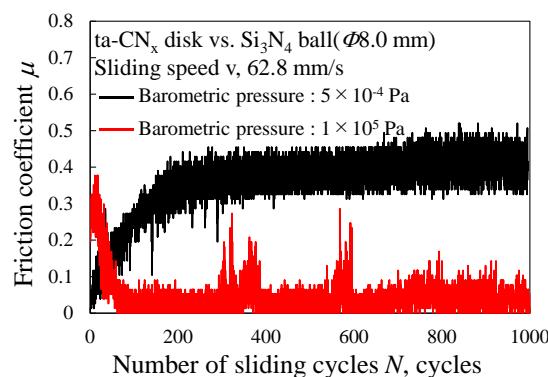


Fig. 1 Variation of friction coefficient of ta-CNx disk with number of cycles

2.2 偏光ラマン分光

顕微ラマン分光測定には、共焦点顕微ラマン分光装置 (inVia, Renishaw) を用いた。ラマン分光器の概略図を Fig. 2 に示す。レーザ光源(532 nm, 785 nm)からの励起光は、50 倍の対物レンズにより、試料表面上に直径約 2 μm のスポットで垂直に照射され、試料から反射してくる 180 度後方ラマン散乱光を集光し、エッジフィルターによりレイリー散乱を除去した後、シングル分光器に導入され、電子冷却 CCD カメラにより検出される。本研究では入射光と散乱

光の照射・検出方向を一致または独立させて制御するため、入射光路と散乱光路にそれぞれ波長板および波長板と偏光板を設置した。どちらの波長板も光を90度偏光させることができる。六員環の偏光依存性を明らかにするために標準試料であるグラフェンのエッジ部に対して行った測定条件をTable 2に、DLC膜の摩擦係数と偏光依存性の関係を明らかにするためにDLC膜摩擦面に対して行った測定条件をTable 3に示す。またグラフェンのエッジ部とDLC膜摩擦面に対するレーザ光の偏光方向の概略図をFig. 3およびFig. 4それぞれ示す。

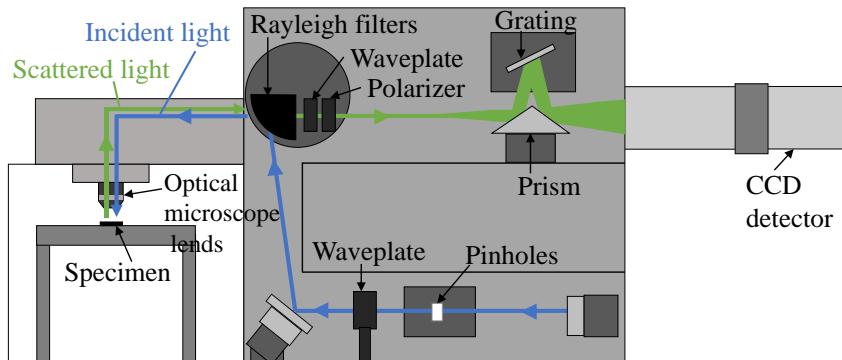


Fig. 2 Schematic diagram of polarized Raman spectroscopy

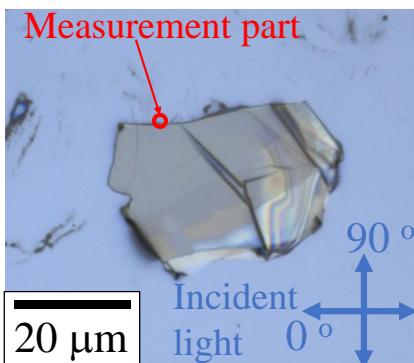


Fig. 3 Schematic diagram of polarized direction for graphene

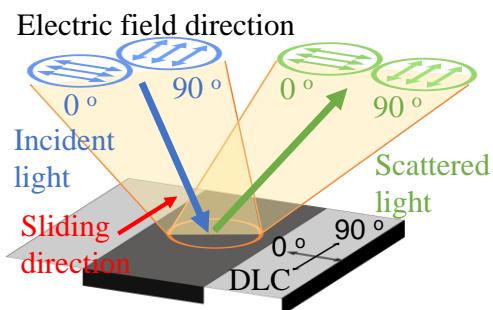


Fig. 4 Schematic diagram of polarized direction for DLC

Table 2 Raman spectroscopy condition 1

Specimen	Graphene
Laser wavelength, nm	785
Polarization angle of incident light θ , °	0, 90
Polarization angle of scattered light	Parallel, Perpendicular to incident light
Accumulation, times	5

Table 3 Raman spectroscopy condition 2

Specimen	Low friction DLC	High friction DLC
Laser wavelength, nm	532	
Polarization angle of incident light θ , °	0, 90	
Polarization angle of scattered light	Parallel, Perpendicular to incident light	

3. 実験結果

3.1 六員環構造の偏光依存性

六員環の偏光依存性を明らかにするために標準試料であるグラフェンのエッジ部に対して行ったラマンスペクトルをFig. 5に示す。各スペクトルにおける 1350 cm^{-1} 程度に出現するDピーク強度と入射光の偏光角の関係をまとめたものをFig. 6に示す。入射光と同じ平行方向の散乱光を検出した場合、90°方向入射は0°方向入射に比べ75%の強度減少が確認された。一方、入射光と垂直方向の散乱光を検出した場合、90°では0°と比較して12%強度が増加した。

3.2 DLC膜摩擦面における摩擦係数と偏光依存性の関係

DLC膜の摩擦係数と偏光依存性の関係を明らかにするために低摩擦試験片および高摩擦試験片に対して行ったラマンスペクトルをFig. 7およびFig. 8にそれぞれ示す。また低摩擦試験片および高摩擦試験片のDピーク強度と入射光の偏光角の関係をそれぞれFig. 9及びFig. 10に示す。低摩擦試験片では、入射光と平行方向の散乱光を検出した場合、90°では0°と比較して74%の強度減少が確認された。また入射光と垂直方向の散乱光を検出した場合、90°では0°と比較して58%の強度増加が確認された。一方、高摩擦試験片では入射光と平行方向の散乱光を検出した場合、90°では0°と比較して5%の強度増加が確認された。また入射光と垂直方向の散乱光を検出した場合、90°では0°と比較して14%の強度増加が確認された。

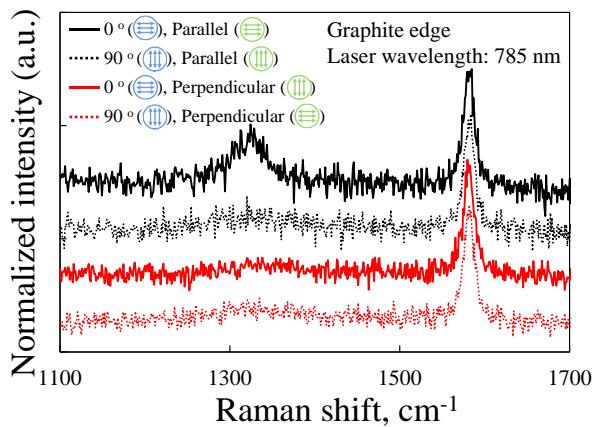


Fig. 5 Variation of Raman measurement to the edge

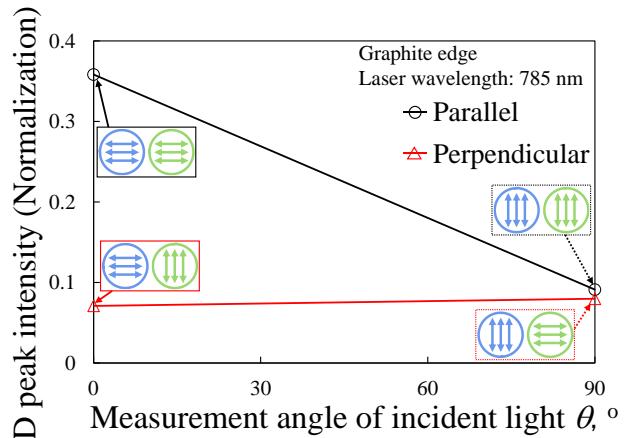


Fig. 6 Effect of polarization direction on D peak intensity for graphene edge

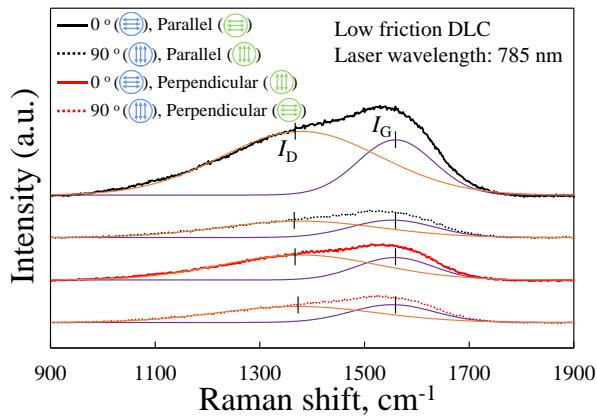


Fig. 7 Variation of Raman measurement to low friction DLC with polarization direction

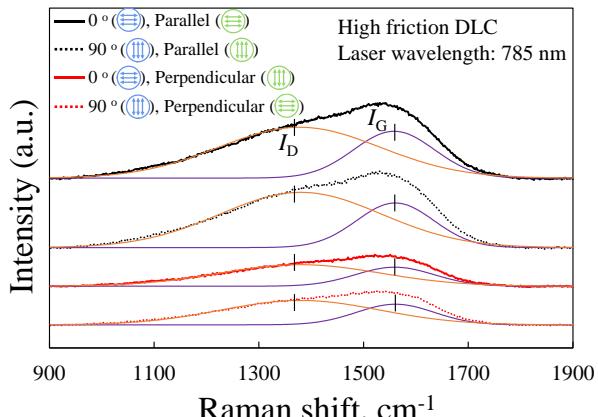


Fig. 8 Variation of Raman measurement to high friction DLC with polarization direction

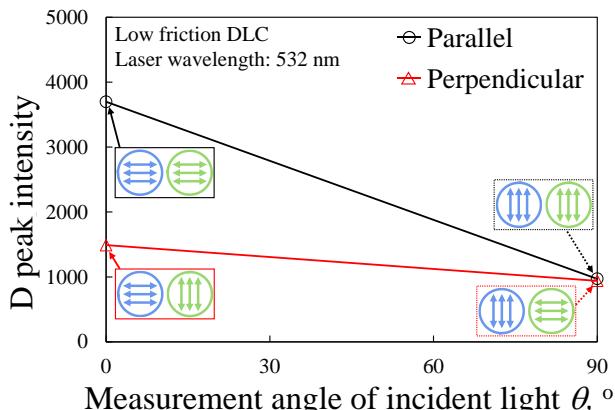


Fig. 9 Effect of polarization direction on D peak intensity for low friction DLC

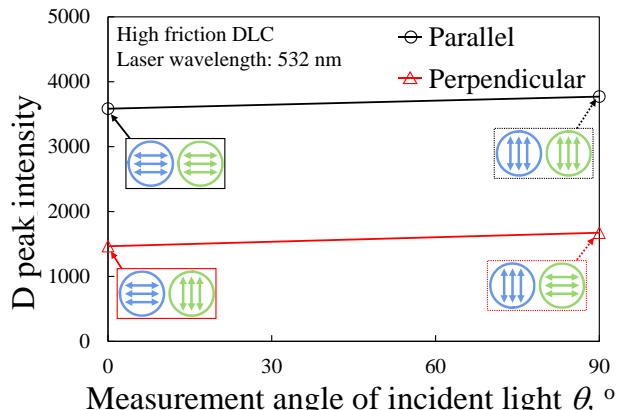


Fig. 10 Effect of polarization direction on D peak intensity for high friction DLC

4. 考察

グラフェンに対する予備実験結果より六員環構造のエッジ部分に対して測定を行った場合に、Fig. 6 に示すように電場の入射方向と検出方向がグラフェンのエッジ部に対して平行方向で一致した場合に最大強度が得られ、電場の入射方向をエッジに対して垂直にした場合や、電場の入射方向と検出方向が不一致となった場合には電場強度が減少することが明らかである。この傾向は Cancado らが報告した測定結果¹⁹⁾と一致している。次に Fig. 9 に示す DLC 膜の低摩擦試験片の測定結果は、上述したグラフェンに対する測定結果と同様の傾向が得られ、摩擦に伴って DLC 膜極表面の断片化したグラファイト構造に方向性が存在することが示唆されている。一方、摩擦係数約 0.4 の高摩擦試験片においては、電場の入射方向と入射及び検出方向を不一致とさせて測定させた場合における測定強度の変化が現れない。摩擦に伴って DLC 膜極表面に断片化したグラファイトの方向性がほとんど存在しないことが示唆されている。

5. 結言

本研究では異なる摩擦係数を示す DLC 膜摩擦面に対して、偏光ラマン分光法を用いた偏光依存性の測定を行った。予備実験として行ったグラフェンのエッジ部に対する偏光ラマン測定により、六員環構造のエッジに対する偏光依存性が明らかになった。また異なる摩擦係数を示す DLC 膜の摩擦面に対する偏光ラマン測定を行い、DLC 膜摩擦面の摩擦係数と偏光依存性の関係を明らかにした。低摩擦試験片と高摩擦試験片において形成されるグラファイトのエッジ方向が異なることが示唆された。

文献

- 1) Lee WY, Tokoroyama T, Jang YJ, Umehara N. "Effect of substrate bias and temperature on friction and wear properties for ta-C coating prepared under different substrate bias voltages with filtered cathodic vacuum arc deposition." *Tribology Online* 2018;13:5:241–7.
- 2) Lee WY, Jang YJ, Umehara N, Tokoroyama T, Murashima M. "Effect of defects on wear behavior in ta-C coating prepared by filtered cathodic vacuum arc deposition." *Diam Relat Mater* 2020;105:107789.
- 3) Lee WY, Tokoroyama T, Jang YJ, Umehara N. "Investigating running-in behavior to understand wear behavior of ta-C coating with filtered cathodic vacuum arc deposition." *Journal of Tribologi* 2019;23:38–47.
- 4) Tokoroyama T, Goto M, Umehara N, Nakamura T, Honda F. "Effect of Nitrogen atoms desorption on the friction of the CN_x coating against Si₃N₄ ball in Nitrogen gas." *Tribology Letters* 2004;22:215–20.
- 5) Tokoroyama T, Kamiya M, Umehara N, Wang C, Diao DF. "Influence of UV irradiation for low friction performance of CN_x coatings." *Lubrication Science* 2012;24:129–39.
- 6) Tokoroyama T, Hattori T, Umehara N, Kousaka H, Manabe K, Kishi M, Fuwa Y. "Ultra-low friction properties of carbon nitride tantalum coatings in the atmosphere." *Tribol Int* 2016;103: 388–93.
- 7) Nyberg H, Tokoroyama T, Wiklund U, Jacobson S. "Design of low-friction PVD coating systems with enhanced running-in performance - carbon overcoats on TaC/aC." *Surf Coat Technol* 2013; 222:48–54.
- 8) Tokoroyama T, Tagami Y, Murashima M, Umehara N, Kousaka H. "Tribological property of ta-CN_x:Ta deposited via ion beam assisted-filtered arc deposition." *Tribology International* 2022; 168:107450.
- 9) Abdollah MFB, Yamaguchi Y, Akao T, Inayoshi N, Umehara N, Tokoroyama T. "Phase Transformation Studies on a-C Coating under Repetitive Impacts." *Surf Coat Technol* 2010;205:2:625–31.
- 10) Abdollah MFB, Yamaguchi Y, Akao T, Inayoshi N, Miyamoto N, Tokoroyama T, Umehara N. "Deformation-wear transition map of DLC coating under cyclic impact loading." *Wear* 2012;274–275:27:435–41.
- 11) Aboua KAM, Umehara N, Kousaka H, Tokoroyama T, Murashima M, Mustafa MMB, Mabuchi, Y, Higuchi T, Kawaguchi M. "Effect of mating material and graphitization on wear of a-C:H coating in boundary base oil lubrication." *Tribology Letters* 2020;68:24.
- 12) Aboua KAM, Umehara N, Kousaka H, Tokoroyama T, Murashima M, Mabuchi M, Higuchi T, Kawaguchi M. "Effect of Carbon Diffusion on Friction and Wear Behaviors of Diamond-Like Carbon Coating Against Germanium in Boundary Base Oil Lubrication." *Tribology Letters* 2019; 67:65.
- 13) Mustafa MMB, Umehara N, Tokoroyama T, Murashima M, Shibata A, Utsumi Y, Moriguchi H. "Effect of pillar and mesh structure of tetrahedral amorphous carbon ta-C coatings on the wear properties and fracture toughness of the coating." *Tribology Online* 2019;14:5:388–97.
- 14) Mustafa MMB, Umehara N, Tokoroyama T, Murashima M, Shibata A, Utsumi Y, Moriguchi H. "Effect of mesh structure of tetrahedral amorphous carbon ta-C coating on friction and wear properties under base-oil lubrication condition." *Tribol Int* 2020;147:105557.
- 15) Taib, MTB, Umehara N, Tokoroyama T, Murashima M. "The Effect of UV Irradiation to a-C:H on Friction and Wear Properties under PAO Oil Lubrication Including MoDTC and ZnDTP." *Tribology Online* 2018; 13: 119-130.
- 16) Taib, MTB, Umehara N, Tokoroyama T, Murashima M. "The effects of oil additives and mating materials to the friction, wear and seizure characteristics of a-C:H coating." *Jurnal Tribologi* 2018: 1-19.
- 17) Ru, Guoliang, et al. "Superlubricity in bilayer isomeric tellurene and graphene/tellurene van der Waals heterostructures." *Tribology International* 159 (2021): 106974.
- 18) Novoselov, Kostya S., et al. "Electric field effect in atomically thin carbon films." *science* 306.5696 (2004): 666-669.K. Ohara et.al., :Analysis of wear track on DLC coatings after sliding with MoDTC-containing lubricants, *Tribology Online*, 12 (2017) pp.100-106.
- 19) Cancado, L. G., et al. "Influence of the atomic structure on the Raman spectra of graphite edges." *Physical review letters* 93.24 (2004)