

界面配位結合に起因するホウ素含有 DLC の摩擦特性変化

Tribological Performance of Boron-Doped Amorphous Carbon Coatings Affected by Interfacial Dative Bond Formation

大阪公大・工（正）*桑原 卓哉 Fraunhofer IWM（非）ステファン ペータース Fraunhofer IWS（非）ファビアン ヘルトビッヒ Fraunhofer IWS（非）ステファン マコフスキーフォルカーヴァイナハト Fraunhofer IWS（非）アンドレス ファビアン ラザグーニ Fraunhofer IWM（非）ミヒヤエル モゼラー Fraunhofer IWM（非）ジャンピエトロ モラス

Takuya Kuwahara*, Stefan Peeters**, Fabian Härtwig***, Stefan Makowski***, Volker Weihnacht***, Andrés Fabián Lasagni***, Michael Moseler**, Gianpietro Moras**

*Osaka Metropolitan University, **Fraunhofer IWM, ***Fraunhofer IWS

1. はじめに

優れた機械特性・熱伝導性・化学的安定性を有するダイヤモンドライクカーボン（DLC）は、様々な環境・条件下で低摩擦・低摩耗を示すことから、軸受・シール材料としての産業応用が進められている。DLC の摩擦・摩耗特性に関する研究は、2000 年頃の Erdemir らの研究を境に急速に発展してきた[1]。彼らは、高い水素含有量を有する DLC (a-C:H) 膜を合成し、真空中等の無潤滑環境下で 0.001 程度の超潤滑状態を発現することを示した。一方、水素非含有テトラヘドラルアモルファスカーボン (ta-C) は、有機系摩擦調整剤を用いた境界潤滑において 0.01 以下の超低摩擦状態を示す[2]。これら DLC の低摩擦発現に共通するメカニズムが、水素・水酸基 (OH) による表面炭素原子の未結合手（ダングリングボンド）終端である。潤滑環境下では潤滑剤由来、大気中やガス雰囲気下ではガス由来の分子が、トライポケミカル反応の結果として表面終端基を形成する。

DLC の機械特性・熱的安定性・基板への密着性、及び摩擦・摩耗特性を改善する試みとして、DLC への他元素添加（ケイ素や金属元素等）が検討してきた。ホウ素は、その添加元素のひとつである。ホウ素添加 ta-C は、ta-C と同程度の機械的特性を有する一方、ta-C とは異なる電気的・光学的・化学的特性を引き出すことが可能であることから、切削工具や半導体デバイスとしての研究開発が行われてきた。一方、トライポロジー特性に関しては、ホウ素添加により無添加 ta-C と比較して摩擦・摩耗特性が低下することが報告されている[3]。そこで本研究では、実験・シミュレーションを用いることで、摩擦特性と原子スケールメカニズム、特にホウ素添加による配位結合形成と摩擦特性変化の関係性を検討する。特に、無添加 ta-C 表面では有効であった水酸基終端が、ホウ素添加により無効化されることを量子化学計算により明らかにする。

2. 手法

本研究では、Laser Arc 法により 100Cr6 基板に成膜した 4 種類の水素非含有 DLC 膜を用いて摩擦試験を実施した。各 DLC 膜の詳細を表 1 に示す。相手材には、直径 10 mm の Al₂O₃ ボールを用いた。往復ボール・オン・ディスク摩擦実験は、Optimol 社製の SRV4 トライボメーターを用いて行った。荷重 10 N、周波数 10 Hz、ストローク 1 mm 条件のもと、5 分間室温で実験を行った。湿度は実験中 50 ± 5 % RH 一定に保った。

摩擦界面のモデリングには GFN-xTB を用いた[4]。密度 2.9 g/cm³ の水素非含有 DLC を melt-quench 法により作成した。ta-C/ta-C 界面を作成する際には、外部表面のダングリングボンドに水素終端を施し、内側のダングリングボンドは片方の表面のみを水素・水酸基終端 6 つずつで終端した。ホウ素添加 DLC は、表面炭素原子をランダムにホウ素に置換することで作成した。圧縮計算は、上部に配置したスラブモデルを準静的に下部スラブへと近づけていく (0.2 Å 刻み) ことで行った。また、外側固定層原子に加わる力から接触荷重を算出した。

Table 1. Experiment settings for the tribological experiments

| Coating type | Thickness (μm) | Hardness (GPa) | Young's modulus (GPa) | B concentration (%) |
|--------------|----------------|----------------|-----------------------|---------------------|
| a-C | 1.6 - 2.1 | 29.6 ± 1.2 | 352 ± 18 | 0.0 |
| ta-C | 1.9 | 53.0 ± 0.5 | 627 ± 13 | 0.0 |

| | | | | |
|--------|-----|----------------|--------------|-----|
| a-C:B | 1.5 | 18.9 ± 0.4 | 238 ± 39 | 5.2 |
| ta-C:B | 1.4 | 56.1 ± 2.4 | 577 ± 12 | 5.3 |

3. 結果

4種類の水素非含有 DLC 膜 (a-C, ta-C, a-C:B, 及び ta-C:B) を用いた往復摩擦試験を湿潤環境下で実施した。図 1a に各 3 回ずつ行った際の摩擦係数の時間変化を示す。ta-C では 3 回中 1 回, ta-C:B では 3 回とも開始直後に急激な摩擦係数の上昇が観察された。一方、全ての摩擦試験においてやがて一定値に収束するとともに、再現性の高い DLC の種類、特にホウ素添加の影響が示された。定常状態における摩擦係数の平均値を図 1b に示す。ta-C と a-C の両方で、ホウ素添加により摩擦係数が上昇することがわかる。

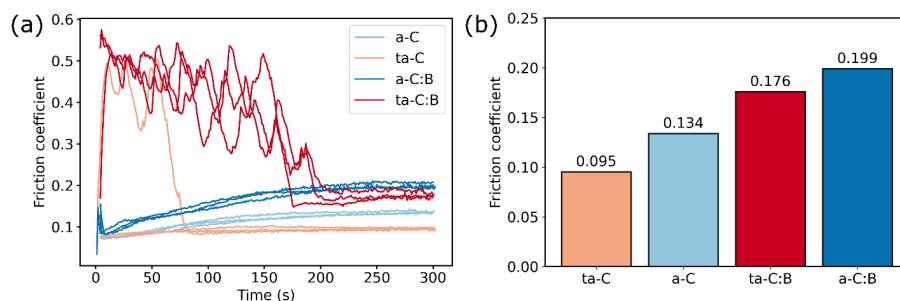


Fig. 1. Evolutions of the friction coefficients of DLC-coated discs sliding against Al_2O_3 balls in humid air.

次に、ホウ素添加 DLC の摩擦上昇メカニズムを明らかにするために量子化学手法を用いた準静的な圧縮計算を行った(図 2)。表面間距離を次第に減少させていき、界面化学結合が生成されたときの原子構造及び必要な接触応力を図 2 に示す。無添加表面 (ta-C) では界面化学結合の生成までに 16 GPa 必要なのにに対し、ホウ素添加表面 (ta-C:B) では 5 GPa で生成した。ta-C 表面では OH 基が解離することで C-O 結合の生成が可能になったのに対し、ta-C:B 表面では OH 基が解離することなく界面 B-O 結合が生成した。これは、酸素原子が有する孤立電子対がホウ素の空軌道と相互作用し、空軌道に電子が供与され配位結合が形成されるためである。この結果は、ホウ素添加により無添加表面では表面パッシベーション効果のある OH 基が有効ではなくなることを示唆しており、配位結合が生成されやすいホウ素添加表面では摩擦係数が上昇することを示す。故に実験結果と一致している。また、ホウ素の表面被覆率が増えることで、界面配位結合の形成が促進されることも分かった。

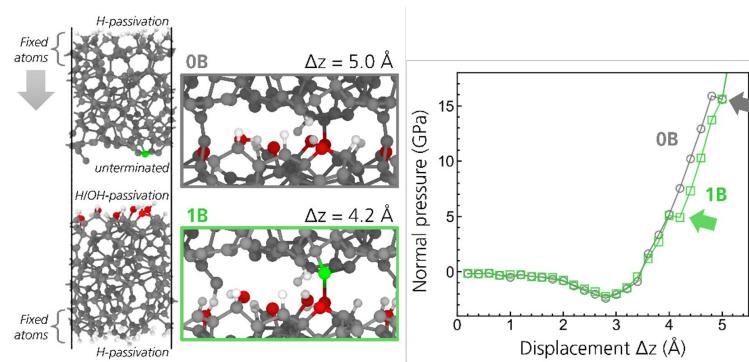


Fig. 2. Quasi-static pressurization simulations of ta-C/ta-C:B interfaces.

4. おわりに

本研究の結果は、ホウ素添加及び荷重を制御することで界面配位結合の形成が制御可能であり、それが摩擦・摩耗といったマクロスケールで計測される力学特性に与える影響を示唆している。このメカニズムは、ta-C 同士の摩擦界面だけでなく異なる界面においても適用可能であり、添加元素の化学的性質を考慮した界面設計が重要である。

文献

- 1) A. Erdemir, O. L. Eryilmaz, G. Fenske, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18, 1987-1992 (2000).
- 2) T. Kuwahara, P. A. Romero, S. Makowski, V. Weinacht, G. Moras, M. Moseler, *Nat. Commun.* 10, 151 (2019).
- 3) Q. Liang, A. Stanishevsky, Y. K. Bohra, *Thin Solid Films* 517, 800-804 (2008).
- 4) C. Bannwarth, S. Ehlest, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* 15, 1652-1671 (2019)