

シリコン添加 DLC 膜の水分子吸着特性および摩擦特性  
Water adsorption and friction properties of Si incorporated DLC films

都市大・理工（学）海野 正晃      岐阜大・工（正）ベ スミン      都市大・理工（正）\*崔 竣豪

Masaaki Unno\*, Su-Min Bae\*\*, Junho Choi\*

\*Tokyo City University, \*\*Gifu University

1. 緒言

持続可能な社会の実現に向け、エネルギー効率の向上や環境負荷の低減が求められる中、低摩擦性と高耐久性を併せ持つ DLC（Diamond-Like Carbon）膜の応用が広がっている。特に Si を添加した DLC 膜（以後、Si-DLC 膜）は、大気環境下および水潤滑条件下において優れた摩擦特性を示し、さらなる応用が期待されている<sup>1,2)</sup>。Si-DLC 膜の低摩擦特性は、大気および水環境中においてその表面に生成される Si-OH 結合に起因するものであるが、摩擦の発生可能性が高い高荷重においてのトライボロジー特性については改善の必要がある。一方、当研究室の先行研究では、フッ素添加 DLC 膜中に水分子が浸透し、摩擦特性に影響を及ぼすことを示した<sup>3)</sup>。大気環境下（湿度環境下）において低摩擦特性を示す Si-DLC 膜の場合、その膜中に水分子が浸透し含浸されることで、Si-DLC 膜の大気環境下におけるトライボロジー特性に影響を及ぼすことが予測される。本研究では、まず、Si-DLC 膜中への水分子の含浸特性を評価した上で、水分子含浸による Si-DLC 膜の摩擦特性への影響を明らかにすることを目的に研究を行った。

2. 実験方法

2.1 DLC 膜の作成

DLC 膜および Si-DLC 膜の成膜はバイポーラ型プラズマ利用イオン注入成膜法（Plasma Based Ion Implantation and Deposition, PBII&D 法）により作成した。成膜条件の詳細は Table 1 に示す。バイポーラ型 PBII&D 法は正の高電圧パルスを被コーティング物に直接印加することでその周辺にプラズマを生成し、続けて、負の高電圧パルスを印加することで被コーティング物表面にイオンを加速して注入また成膜を行う手法である。

2.2 水分子含浸の観察

DLC 膜への水分子の含浸挙動を観察するため、相対湿度が制御可能な実験装置を作製した。容器内に試料を設置し、加湿装置を用いて容器内の相対湿度を 96% まで上昇させた後、加湿を停止し、この時点から DLC 膜および Si-DLC 膜への水分子の含浸の様子をデジタルマイクロスコープを用いて観察した。参考としてシリコンウェハについても同様な実験を行った。

2.3 摩擦試験

Si-DLC 膜の摩擦特性はボールオンディスク型摩擦試験機に用いて評価した。試験条件は Table 2 に、試験サンプルおよび摩擦環境は Table 3 にそれぞれ示す。摩擦試験後の石英ボールの表面は、ラマン分光分析および EDX（エネルギー分散型 X 線分光法）による組成分析により評価した。

Table 1 Deposition conditions of Si-DLC films

Positive pulse voltages (kV)		1.5
Negative pulse voltages (kV)		-5.0
Source gas		A mixture of Toluene and TMS (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> )
Deposition pressure (Pa)		0.4
Gas ratio of TMS	DLC film	0%
	Si-DLC film	20% and 80%

Table 2 Conditions of friction tests

Samples	DLC and Si-DLC films
Counter part	Quartz ball (φ5mm)
Load	1 N
Velocity	200 rpm
Sliding time	900 s
R.H.	20～40%



Fig. 1 Observation of water adsorption.

Table 3 Samples used in the friction tests

Samples	Si conc.	Water adsorption
Si wafer	-	○
DLC film	-	○
Si-DLC film (TMS20%)	5 at. %	×
		○
Si-DLC film (TMS80%)	15 at. %	×
		○

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 Si-DLC 膜への水分子の含浸

Si-DLC 膜（15at.%Si）の水分子含浸の様子を図 2 に示す。加湿を中断し 5 分後には水分子が含浸され表面から消えていく様子が観察される。また、Si 含有量が多いほど水分子の含浸が早く進行することが確認された。一方、Si ウェハーおよび DLC 膜では水分子の含浸はほとんど見られず、表面に留まることが分かった。

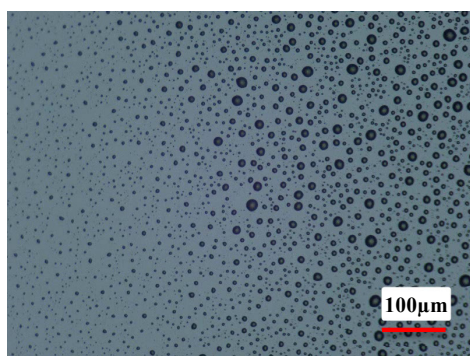


Fig. 2 Water adsorption of 10at.%Si-DLC film.

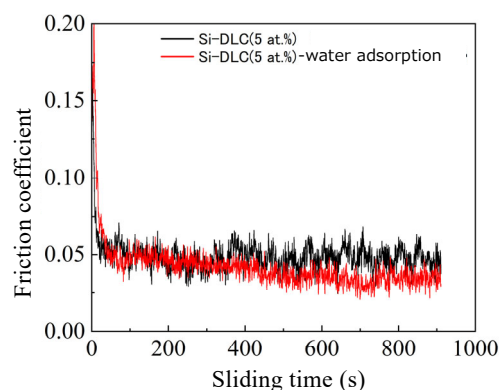


Fig. 3 Friction coefficient of 5at.%Si-DLC films

#### 3.2 摩擦試験

水分子含浸有りと無しの Si-DLC 膜について、乾燥摩擦条件下で行った摩擦実験の結果を図 3 に示す。水分子の含浸処理を行っていない Si-DLC 膜と含浸処理を行った Si-DLC 膜の摩擦係数は、摩擦初期にはほとんど同じ傾向を示しているが、摩擦時間の経過とともに水含浸処理を行った Si-DLC 膜のほうが低い摩擦係数を示すことがわかる。また、摩擦表面を観察したところ表面での摩耗はほとんど確認されなかった。一方、Si を含浸していない DLC 膜の場合、膜の剥離が生じ観察され、高い摩擦係数を示した。摩擦試験後の Si-DLC 膜の表面について、ラマン分光分析による移着膜の分析および EDX による表面組成分析を行った結果、試験前後で顕著な化学組成や結合状態の変化は観察されなかった。

### 4. 結言

本研究では Si-DLC 膜の水分子含浸挙動と乾燥摩擦条件下における摩擦特性の評価を行った。Si-DLC 膜の表面に吸着した水分子が Si-DLC 膜の内部に浸透していく様子が観察できた。また、Si 含有量が多いほど水分子の含浸が早く進行することがわかった。摩擦試験の結果、Si を添加していない DLC 膜では膜が剥離し、高い摩擦係数を示したが、Si-DLC 膜は膜の摩耗はほとんど観察されず、良好な摩擦特性を示した。特に、Si-DLC 膜に水分子を含浸させることで水分子を含浸していない Si-DLC 膜と比較して、さらに低い摩擦係数を示すことが分かった。

### 謝 辞

本研究は、大澤科学技術振興財団および JSPS 科研費 24K00793 の助成を受けたものです。

### 参考文献

- 1) J. Choi, S. Nakao, S. Miyagawa, M. Ikeyama & Y. Miyagawa : The effect of Si incorporation on thermal and tribological properties of DLC films deposited by PBII&D with bipolar pulses, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 8357-8361.
- 2) X. Chen, T. Kato, M. Kawaguchi, M. Nosaka & J. Choi : Structural and environmental dependence of superlow friction in ion vapor deposited a-C:H:Si films for solid lubrication application, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46 (2013) 255304.
- 3) T. Yonezawa, T. Ishikawa & J. Choi : Effect of water adsorption layers on the friction properties of fluorinated amorphous carbon films in ambient air, *Langmuir*, 38, 42 (2022) 12894-12904.