

## 低摩擦特性を有する炭素系薄膜の迅速探索手法の提案

### Proposal of a Rapid Search Method for Carbon-Based Coatings with Low Friction

名古屋大・工（正）\*西畑 拓実 （正）野老山 貴行 （正）梅原 徳次 東京科学大（正）張 鋭璽

Takumi Nishihata\*, Takayuki Tokoroyama\*, Noritsugu Umehara\*, Ruixi Zhang\*\*

\*Nagoya University, \*\*Institute of Science Tokyo

#### 1. 緒言

近年のモビリティ技術の発展に伴い、空気中における低摩擦特性の重要性が高まっている。ダイヤモンドライクカーボン（DLC）膜は、 $sp^3$ 構造に由来する高硬度と高耐摩耗性、および  $sp^2$ 構造に由来する低摩擦性を併せ持つ材料であり、固体潤滑材として広く研究されてきた。しかしながら、従来の DLC 評価手法では、摩擦試験に多数のパラメータを要し、成膜・評価・分析の各工程に膨大な時間を要するため、最適条件の迅速な探索は困難であった。

本研究では、摩擦試験をプラズマ照射置き換える手法と、1回の成膜で複数の DLC 組成を形成可能とする組成傾斜成膜技術の導入により、迅速な DLC 探索法の確立することを目的とする。評価する対象の DLC として、Ta を含有による耐酸化性が向上すると期待されている Ta 含有 DLC (ta-C:Ta) を用いる。<sup>1)2)</sup> 特に、基材上に Ta 濃度の異なる傾斜構造を持つ ta-C 系 DLC を形成し、プラズマ照射前後の構造変化量、酸化量を指標として評価することで、摩擦係数低下との相関から最適組成を予測する。本手法は、従来法に比べて試験効率を飛躍的に向上させることが期待される。

#### 2. 実験手法

##### 2.1 提案手法

本研究では、摩擦特性に優れる炭素系膜の迅速な探索を目的として、組成傾斜試料とプラズマ照射処理を組み合わせた手法を提案する。Fig. 1 に示すように、以下の4つのステップで構成される。

- ① 1度の成膜でタンタル含有量が異なる複数の ta-C:Ta 膜を成膜する。
- ② 成膜後、各位置のラマンスペクトルを測定し、構造的特徴をマッピングする。
- ③ 試料全体にプラズマを照射し、前後での  $I_D/I_G$  比の変化量を再度評価する。これにより、紫外線照射による構造変化の度合いを位置ごとに取得できる。
- ④ プラズマ照射前後の膜構造の変化を指標として摩擦特性が優れると予測される領域を抽出する。

##### 2.2 成膜手法

成膜には IBA-FAD 装置 (Ion Beam Assisted Filtered Arc Deposition) を用いた。フィルタードアークデポジション法による炭素イオンビーム蒸着とマグネトロンスパッタリング装置を用いた Ta イオン照射を2方向から同時に行うことで Ta 中間層をもった ta-C:Ta 膜を作製した。IBA-FAD 装置の概略図を Fig. 2、成膜条件を Table. 1 示す。

ディスク同士で異なる Ta 組成の膜を作成するため、ディスク基板を複数枚異なる角度に傾けて設置し、C イオンおよび Ta イオンをそれぞれ異なる方向から照射することで、膜中の Ta 含有量に勾配をもたせた成膜を可能とした。Fig. 2 に示すようにディスクに対して電場によって傾いて入射してくる C イオン

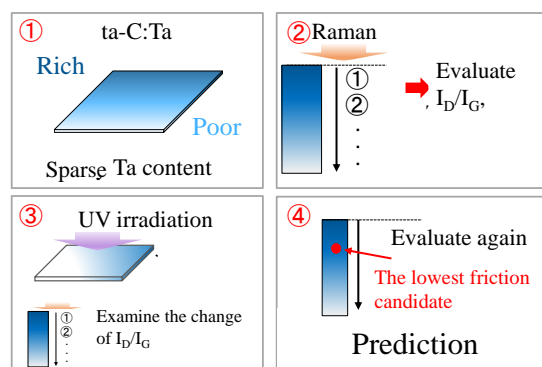


Fig. 1 DLC Investigation Flow

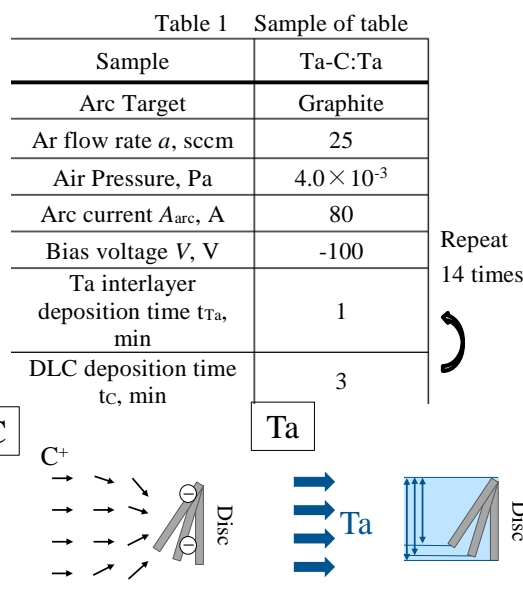


Fig. 2 Schematic Diagram of C Ion and Ta Irradiation Directions

と、全て平行に入ってくる Ta ではディスクに就いた角度によって照射量に相違があらわれる。角度は鉛直方向から 0°, 10°, 20°, 30°, 40° の試験片を用意した。

## 2.3 プラズマ照射

摩擦試験を行わずに DLC 表面構造を改質することを目的として、2.2 において作製した組成傾斜試料にプラズマ照射実験を実施した。サンプルは ta-C:Ta 膜を用い、雰囲気は大気、圧力 5.0 Pa、アーク電流 15mA、照射時間は予備実験において表面の酸化が最も顕著であった 10 秒で行った。

## 3. 実験結果

成膜した組成傾斜試料の角度ごとの膜厚、硬度、最表面のタンタル含有量をそれぞれ Fig. 4 に示す。また、それぞれの膜にプラズマ照射したもの O/C 比を Fig. 4 に示す。成膜の途中で 20° 傾けたディスクのみ落下してしまったため除いたグラフとなっている。

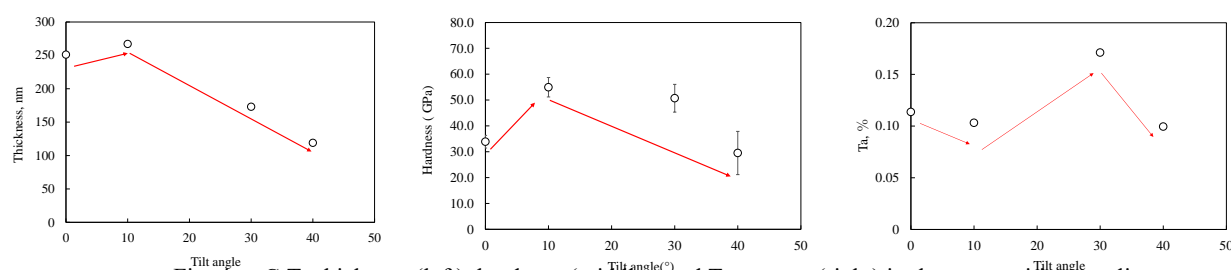


Fig. 4 ta-C:Ta thickness (left), hardness (middle), and Ta content (right) in the composition-gradient sample

## 4. 考察

Fig. 4 に示すように、ディスクを 10° 傾斜させた条件で膜厚および硬度が最も高い値を示した。この要因として、成膜時の炭素イオンの入射角とディスク傾斜角が適切に一致し、イオンの運動エネルギーが効率よく膜成長に寄与したことが考えられる。傾斜角が大きすぎる場合には、イオンの入射効率やエネルギー伝達が低下し、膜形成の緻密化が阻害された可能性がある。

一方、Fig. 5 に示す O/C 比の結果より、プラズマ照射後に Ta 含有量の多い領域で酸化が顕著であった。先行研究では、Ta を含む DLC 膜は耐酸化性を示すことが報告されているが、本研究では逆の傾向が得られた。この理由として、プラズマ照射により炭素表面が部分的に酸化され、その後のスパッタ作用で酸化炭素層が除去される一方、Ta は基材表面に残存しやすいことが挙げられる。残存した Ta は酸素と強固に結合し、酸化タンタルを形成するため、O/C 比測定において酸素量が相対的に高く評価されたと推察される。さらに、Ta が豊富な表面ではプラズマによる炭素のスパッタ除去が進み、Ta 露出が促進されることも酸素取り込みを助長したと考えられる。

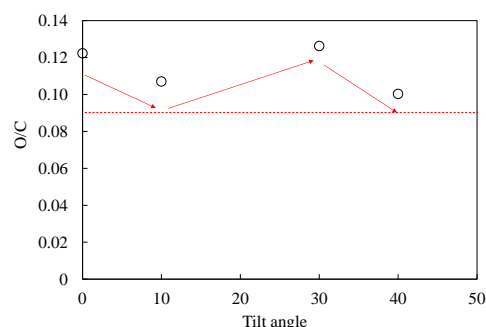


Fig. 5 O/C ratio of the composition-gradient ta-C:Ta after plasma irradiation

## 5. 結言

本研究では、低摩擦特性を有する炭素系薄膜を効率的に探索するための迅速な評価プロセスを提案し、その有効性を検証した。結果 1 度の成膜で 4 つの組成条件の ta-C:Ta の耐酸化性の評価を行い、4 倍の探索効率を得られた。効率さらに、プラズマ照射による表面構造変化を評価した結果、Ta 含有量が多い領域で O/C 比が高くなる傾向が確認された。これは、プラズマ処理により炭素の酸化層が除去され、Ta が露出しやすくなることに起因すると考えられる。

## 文献

- 1) Tokoroyama, T. et al., "Tribological property of ta-CN<sub>x</sub>:Ta deposited via ion beam assisted-filtered arc deposition," Tribology International, (2022), 168, 107450.
- 2) 北條孝樹, 梅原徳次, 野老山貴行, 村島基之, ta-CN<sub>x</sub> 膜の摩擦摩耗特性に及ぼす膜中又は摩擦相手材タンタルの影響, 日本機械学会論文集, Vol. 86, No. 888 (2020) 20-00018.
- 3) 野老山貴行, 前田悠太, 谷川亜聡, 橋詰直弥, 村島基之, 梅原徳次, "タンタル含有 ta-C 膜の大気中高温摩擦発現", トライボロジー会議 2022, C9