

フッ素添加 DLC 膜の内部構造および摩擦特性

Microstructure and tribology properties of fluorinated amorphous carbon films

都市大・理工（院）*呂 思淇 都市大・理工（正）崔 竣豪

Siqi Lyu*, Junho Choi*

*Tokyo City University

1. はじめに

自動車エンジンにおけるエネルギー損失の約 3 割が摩擦による損失であり、摩擦損失を削減することで内燃機関の効率を大幅に向上させることができる。また、電気自動車を含むしゅう動機構を有する機械の性能は摩擦損失と密接に関連している。そのため、摩擦低減に関する研究は機械全般の効率向上に寄与し、資源の有効活用に大きく貢献する。技術の発展に伴い、優れた摩擦特性を有する材料や表面処理技術が数多く開発されており、その中でも低摩擦特性、高耐久性、化学的安定性、平滑性など優れた機械・物理・化学特性を有する非晶質硬質炭素膜（amorphous carbon 膜、a-C 膜、通常 Diamond-Like Carbon 膜）が盛んに研究されている。a-C 膜は、ダイヤモンド構造を構成する炭素の sp^3 結合とグラファイト構造を構成する炭素の sp^2 結合が混在する非晶質炭素膜である。その中で、水素を含有した a-C:H（hydrogenated amorphous carbon）膜はその内部構造の違いにより、PLAC (Polymer-Like Amorphous Carbon) 構造、DLAC (Diamond-Like Amorphous Carbon) 構造、GLAC (Graphite-Like Amorphous Carbon) 構造の三つの構造に分類できる[1]。

a-C 膜にフッ素元素を添加した a-C:F（fluorinated amorphous carbon）膜は、低い表面エネルギーを有し、優れた撥水性や大気中における低摩擦特性が期待できる[2]。一方、フッ素は高い化学的活性を持っており、炭素間の sp^3 結合は比較的低い結合エネルギーを有するため、フッ素原子と sp^3 結合の炭素原子と反応し、層状構造の sp^2 結合になる傾向がある[3]。その結果、a-C:F 膜は a-C:H 膜に比べて sp^2 構造の割合が高いため、耐久性において課題が残る。

本研究では、a-C:F 膜の機械的改善を目的に、a-C:F 膜の成膜原料である Hexafluorobenzene (C_6F_6) ガスに Toluene (C_7H_8) ガスを混合し、その内部構造の変化について調べた。Hexafluorobenzene (C_6F_6) と Toluene (C_7H_8) の混合比率は体積比で 8:2 とした（以後、a-C:H:F 膜）。a-C:H:F 膜は a-C:H 膜に比べて低い表面エネルギーを有し、大気環境下における低摩擦特性が期待できる。先行研究において、ラマン分光分析から得られるラマンパラメータを用いて a-C:H 膜の内部構造の変化を示すことができることを報告した[1]。特に、膜の非晶質化の度合いを表す G ピークの半値幅 (FWHM(G))は、成膜時に印加した負のパルス電圧の上昇に伴い極大値を示し、膜の機械的特性と強い相関があることを明らかにした。一方、ラマンパラメータを用いて a-C:F 膜の内部構造の変化の詳細を報告した研究は少ない。そこで本研究では、ラマン分光分析を用いて a-C:F 膜と a-C:H:F 膜のラマンパラメータを調べることでフッ素添加非晶質炭素膜の内部構造を明らかにすると同時に、内部構造と摩擦特性の相関を明らかにすることを目的とする。水分が存在する大気中においては、a-C:F 膜や a-C:H 膜の表面には数層から十数層の水分子層が存在する[2,4]。表面に吸着した水分子層は膜の摩擦特性と深く関係することから、a-C:H:F 膜の摩擦メカニズムを調べるためには、a-C:H:F 膜の水分子吸着特性を明らかにする必要がある。

2. 実験方法

2.1 a-C:H:F 膜の成膜

a-C:H:F 膜の成膜はバイポーラ型プラズマ利用イオン注入成膜装置 (Plasma Based Ion Implantation & Deposition, PBII&D, 以後 PBII&D) を用いて行った。成膜条件の詳細は Table 1 に示す。基板材としてはシリコンウエハーを用いた。フッ素原子によりシリコン基板のケミカルエッチングを防ぐために、 Ar^+ イオンスパッタリング洗浄後、中間層として a-C:H 膜を成膜した。a-C:H:F 膜の膜厚はおおよそ $1\mu m$ である。各膜に対して硬さ測定を行った。

2.2 ラマン分光分析

作成した a-C:H:F 膜の内部構造はラマン分光分析を用いて評価した（レーザー波長 $532nm$ ）。

Table 1 Deposition conditions of a-C:H:F films

| | | Ar ⁺ ion bombardment | Interlayer | a-C:H:F films |
|-----------------------|----------|---------------------------------|------------|--------------------|
| Pulse frequency | | 4 kHz | | |
| Positive pulse | Voltage | 1.5 kV | 1.5 kV | 1.5 kV |
| | Duration | 5 μs | 5 μs | 5 μs |
| | Duty | 2 % | 2 % | 2 % |
| Negative pulse | Voltage | -5 kV | -5 kV | -0.5 ~ -10.0 kV |
| | Delay | 20 μs | 20 μs | 100 μs |
| | Duration | 5 μs | 5 μs | 5 μs |
| | Duty | 2 % | 2 % | 2 % |
| Pressure | | 0.5 Pa | 0.4 Pa | |
| Precursor gas | | Ar + 3% H_2 | Toluene | C_6F_6 + Toluene |
| Total Gas flow (sccm) | | 10 | | |
| Treatment time (min) | | 60 | 10 | 60 |

2.3 摩擦試験

大気中において、a-C:F 膜および a-C:H:F 膜の表面には数層から数十層の水分子吸着層が存在しており、その影響により摩擦特性が大きく変化するため、摩擦試験中は湿度発生装置を用いて相対湿度を 40% に一定に制御した。本研究で用いたボールオンディスク型摩擦試験機の模式図を Fig. 1 に示す。相手材は鋼球 (SUS440c, 直径 12/32 インチ) を用いた。試験荷重は 1N とし、回転半径 1mm, 回転速度 200rpm, 摩擦距離 6,000 回転で摩擦試験を行った。

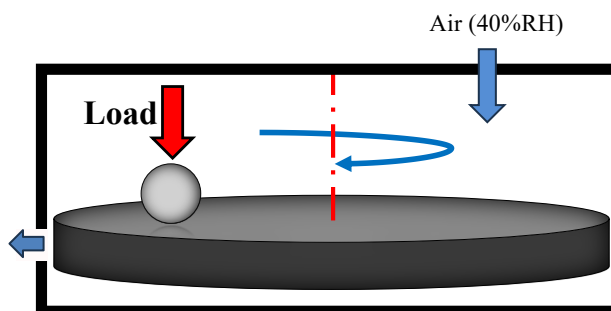


Fig. 1 Ball-on-disc friction tester

3. 実験結果

3.1 ラマン分光分析

負のパルス電圧に対する a-C:H:F 膜の G ピークの半値幅 (以後, FWHM(G)) の変化を Fig. 2(a) に示す。a-C:H:F 膜の FWHM(G) は負電圧 -1.5kV で極大値を示しており、 -1.5kV 付近で膜の非晶質の度合いが最大になっており、その前後で膜の内部構造が PLAC \rightarrow DLAC \rightarrow GLAC と変化することを示唆する。一方、a-C:H:F 膜の硬度は -1.5kV ではなく、 -3kV 付近で極大値を示しており、分子構造の非晶質を反映する FWHM(G) とマクロ的機械的特性を示す硬度の間にはずれがあることがわかる。a-C:H:F 膜の負のパルス電圧に対する G ピーク位置を Fig. 2(b) に示す。なお、比較のため、a-C:F 膜と a-C:H 膜の結果も併記した [1,2]。同じ負電圧における a-C:F 膜、a-C:H:F 膜の G ピーク位置は a-C:H 膜に比べて高周波側にシフトしていることがわかる。これは、a-C:F 膜、a-C:H:F 膜はフッ素添加の影響を受け、 sp^2 結合が増加し、グラファイト化が a-C:H 膜より進んでいることを意味する。

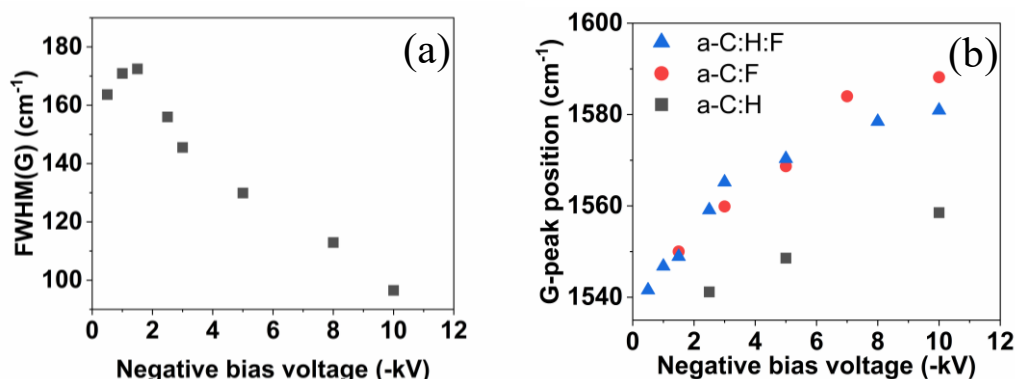


Fig. 2 (a) FWHM(G) and (b) G-peak position with respect to the negative pulse voltage

3.2 摩擦試験

大気環境下 (40%RH) において a-C:H:F 膜の摩擦特性を調べたところ、a-C:H:F 膜は a-C:F 膜、a-C:H 膜より低い摩擦特性を示した。また、負電圧 $-3\text{kV} \sim -5\text{kV}$ の領域で a-C:H:F 膜の摩擦係数は極大値を示すことがわかった。摩擦特性と内部構造の相関については、今後さらなる研究をよび考察を行っていく予定である。

4. おわりに

a-C:F 膜の機械的特性および耐摩耗性を改善するために a-C:H:F 膜の成膜を行い膜の内部構造および摩擦特性について調べた。その結果を以下に示す。

- 1) a-C:F 膜、a-C:H:F 膜は a-C:H 膜と比べ、グラファイト化がより進んでいる。
- 2) a-C:H:F 膜は a-C:F 膜と比べ、より優れた機械的性能 (硬さ) を有する。
- 3) a-C:H:F 膜は a-C:F 膜、a-C:H 膜より低い摩擦係数を示す。今後摩擦特性と内部構造の相関を明らかにするためのさらなる研究と考察が必要である。

文献

- 1) J. Choi, K. Ishii, T. Kato, M. Kawaguchi & W. Lee : Structural and mechanical properties of DLC films prepared by bipolar PBII&D, Diamond and Related Materials, 20 (2011) 845-848.
- 2) 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.
- 3) O. Sharifahmadian, A. Pakseresht, S. Mirzaei, M. Eliáš & D. Galusek: Mechanically robust hydrophobic fluorine-doped diamond-like carbon film on glass substrate, Diamond and Related Materials, 138 (2023) 110252.
- 4) T. Ishikawa & J. Choi: Effect of water adsorption on the frictional properties of hydrogenated amorphous carbon films in various relative humidities, Langmuir, 37, 3 (2021) 1012-1024.