

クロムの多層構造を介在させた DLC 膜における低摩擦特性の実現

Realization of Low-Friction of DLC Films Incorporating Chromium Multilayer Structures

Science Tokyo (正) *張 鋭瑩 Science Tokyo* / 鳥取大** (非) 横田 大樹 鳥取大 (正) **石川 功

鳥取大 (正) **松岡 広成 Science Tokyo (非) *平田 祐樹

Ruixi Zhang*, Daiki Yokota*, **, Takumi Ishikawa**, Hiroshige Matsuoka**, Yuki Hirata*

*Science Tokyo, **Tottori University

1. はじめに

科学技術の進展に伴い、機械システムが稼働する環境は、宇宙空間や高真空、高温といった、従来は想定されていなかった極限領域へと拡大し続けている。このような過酷な環境下で機械を信頼性高く機能させるためには、優れたトライボロジー技術の確立が不可欠である。摩擦・摩耗を低減する最も効果的な手段は、一般に液体潤滑剤の使用であるが、固体潤滑剤の中でもダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like Carbon, DLC) 膜は、その低摩擦・高耐摩耗性の優れた特性から有力な候補材料として広く研究されている^[1]。DLC 膜は、ダイヤモンドに類似した sp^3 混成軌道と、グラファイトに類似した sp^2 混成軌道が混在するアモルファス構造を特徴とする。 sp^3/sp^2 比や水素含有量を制御することで、機械的・電気的特性を幅広く調整可能である。また、DLC 膜の低摩擦性の発現には、摺動界面に形成される移着膜が重要な役割を果たす。具体的には、摺動初期に生成した摩耗粉が相手材表面に付着・堆積して移着膜を形成し、その膜が摺動の進行とともにグラファイト化して潤滑性に富む層として機能することで、低摩擦性が実現される^[2]。近年では、異種材料をナノメートルスケールで積層する多層化技術が注目を集めている。多層化によって単層膜では得られない特性が発現し、トライボロジー特性の向上、硬さの強化、さらには残留応力の緩和による密着性の改善などが報告されている^[3]。これらの成果は、多層化が DLC 膜の機械的特性や耐摩耗性を大きく向上させることを示している。しかしながら、従来の研究の多くは硬度や密着性といった機械的側面に主眼が置かれており、多層構造が移着膜形成ひいては低摩擦特性に及ぼす影響については十分に解明されていない。そこで本研究では、DLC 膜の多層化技術を「移着膜形成の制御」という観点から捉え、低摩擦特性の根源に直接アプローチする新しい設計指針を提示することを目的とする。

2. 実験

2.1 膜の成膜方法

本研究では、DLC/Cr 多層膜を Si ウェーハ基板上に成膜した。DLC 膜は Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD 法により、Cr 層はマグネトロンスパッタリング法によりそれぞれ成膜した。基板には 15 mm × 15 mm の Si ウェーハを用い、成膜前処理として、Si 基板表面の油分を除去するため中性洗剤による 10 分間の超音波洗浄を行った。その後、洗剤を除去するため、純水、アルコール、アセトンの順に、それぞれ 20 分間の超音波洗浄を実施した。さらに、洗浄後の基板表面の酸化物を除去するため、アルゴンイオンによる 30 分間のスパッタエッチング処理を行った。アルゴンエッチングは、最初にチャンパー内圧力を 5×10^{-3} Pa まで真空引きし、アルゴン流量 20 sccm、電圧-3.0 kV で 30 分間実施した。なお、DLC/Cr 多層膜の評価においては、比較対象として DLC/Cr 多層膜 1 周期に相当する膜厚の単層 DLC 膜も併せて成膜し、特性の比較を行った。

2.2 膜の特性評価

膜の断面形状観察と膜厚測定には、走査型電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM, Hitachi SU8000 Type II) を用いた。膜の機械的特性評価にはナノインデンテーション装置 (Elionix, ENT-5) を使用し、硬度とヤング率を測定した。サンプルの膜厚を考慮し、押し込み深さは DLC 膜厚の 1/10 以内に制御することで基板の影響を排除した。測定は 6 点で行い、その平均値を硬度として算出した。膜の密着性評価にはスクラッチ試験機 (CSR5100, RHESCA Co.) を用いた。さらに、摺動試験後における DLC/Cr 多層膜の構造変化評価にはレーザーラマン分光法 (Laser Raman Spectroscopy, HORIBA XploRA PLUS) を用いた。ラマンスペクトル解析では、炭素質材料における無秩序性および黒鉛化の程度を示す指標として D ピークと G ピークの強度比 (I_D/I_G 比) を採用した。得られたスペクトルはガウス関数により D ピークおよび G ピークの 2 成分に分離し、それぞれのピーク強度比、G ピーク位置、および半値幅について詳細に解析した。

2.3 大気環境下における往復摺動試験

図 1 に示すように、トライボロジー特性の評価には往復摺動試験機 (OST3000, RHESCA Co.) を用いた。試料はステージに固定し、大気圧環境下で相手材を往復摺動させた。相手材には直径 10 mm の SUJ2 鋼球を使用した。摺動条件は、摺動幅 1 mm、往復周波数 10 Hz、垂直荷重 2 N とし、試験時間は約 9 分間とした。摩擦力は荷重センサによりリアルタイムで測定し、その値から摩擦係数を算出した。さらに、摩耗挙動の経時変化を把握するため、試験中は 30 秒ごとに試料表面を観察した。データの再現性と信頼性を確

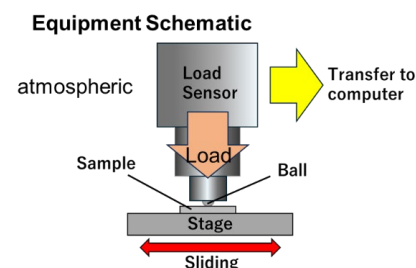


図 1. レスカ製往復摺動試験機の模式図

保するため、同一条件下で各試験を3回繰り返した。

3. 結果と考察

3.1 DLC 膜の構造評価と機械的特性

図2にDLC/Cr多層膜の断面SEM像を示す。各層は明瞭に識別され、全体として緻密かつ連続的な層構造が形成されていることが確認された。一方、膜厚方向においては、下層部と比較して上層部に向かうにつれて表面凹凸が徐々に増加する傾向が認められた。特に最表面では顕著な凹凸が観察され、局所的に緻密性が低下していることが明らかとなった。このような表面粗さの増加は、成膜過程における熱的影響や残留応力、特に金属層であるCrのスパッタリングに起因する可能性が高い。ナノインデンテーション法による評価結果を図3に示す。DLC単層膜の硬さは約19 GPaであったのに対し、DLC/Cr多層膜では約11 GPaとなり、硬さが約42%低下することが明らかとなった。CrはDLCに比べて硬度が低く、さらに金属層はDLCの残留応力の緩和に寄与するため、多層化により全体の硬度が低下したと考えられる。

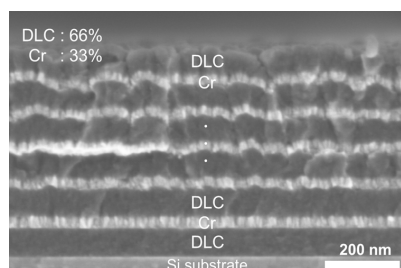


図2. DLC/Cr 多層膜のSEM像

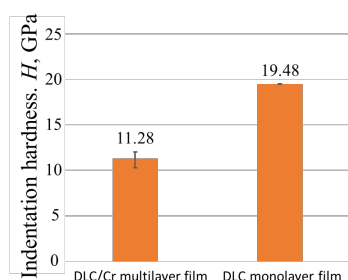


図3. 多層膜と単層DLC膜の硬さ

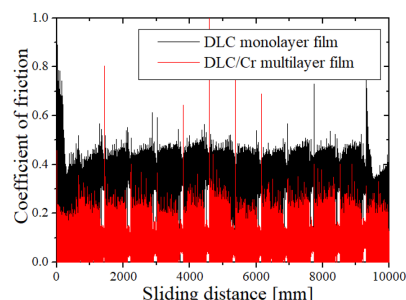


図4. 2種類DLC膜の摩擦進行曲線

3.2 DLC 単層膜とDLC/Cr 多層膜のトライボロジー特性

図4に大気中におけるDLC単層膜とDLC/Cr多層膜の往復摺動試験結果を示す。摩擦係数の経時変化を比較した結果、DLC/Cr多層膜はDLC単層膜に比べて摩擦係数が顕著に低下し、約50%低い値を示した。DLC単層膜では、摺動開始直後に急激な摩擦係数の上昇が見られ、その後短時間で低摩擦状態へ移行し、最終的に安定した挙動を示した。一方、DLC/Cr多層膜では、摺動初期から低い摩擦係数を示し、その後もほぼ一定値を維持した。

DLC単層膜を用いたサンプルでは、摺動によりボールごと削れるような摩耗痕が確認された。一方、DLC/Cr多層膜を用いたサンプルでは、ボール側に移着膜の形成が認められた。この移着膜の存在は、DLC/Cr多層膜における摩擦係数の顕著な低減に寄与していると考えられる。成膜直後のDLC/Cr多層膜と移着膜部のラマンスペクトルを比較した結果、移着膜ではDピークとGピークの強度比が大きく増加しており、これは sp^2 結合を主体とするグラファイト様構造への転移、すなわちグラファイト化の進行を示している。このグラファイト化は、摺動中の局所的な高温やせん断応力によって誘起されたものと推察される。生成したグラファイト様層は自己潤滑層として機能し、摩擦係数の低減に寄与したと考えられる。さらに、 $300\sim700\text{ cm}^{-1}$ の波数領域に観察される特徴的なピークは Cr_2O_3 に起因するものであり、移着膜中にCr元素が存在していることが明らかとなった。

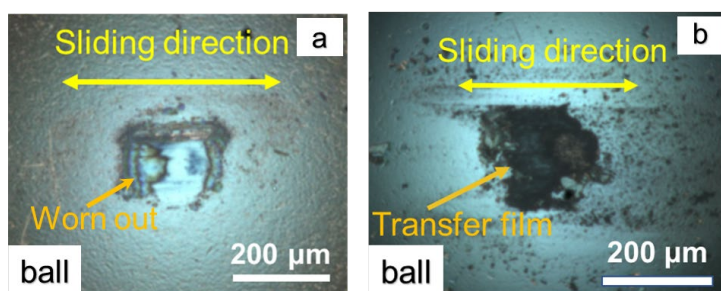


図5. 摩擦試験後のボール側摩耗痕及び移着膜の形態

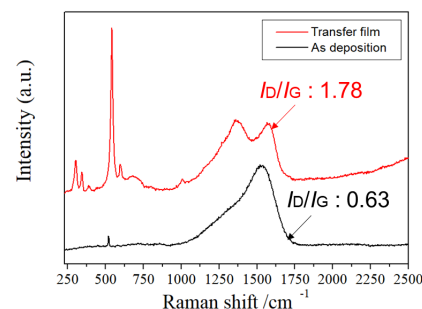


図6. 移着膜に含まれる Cr_2O_3 のラマンスペクトル

4. おわりに

本研究では、DLCとCr金属を交互に積層したDLC/Cr多層膜を作製し、その機械的およびトライボロジー特性を評価した。往復摺動試験の結果、DLC/Cr多層膜はDLC単層膜に比べて摩擦係数が約50%低下した。この低摩擦性は、積層構造に起因する層間剥離により、潤滑性に優れたグラファイト様の移着膜が相手材表面に形成されたことによるものである。さらに、DLC/Cr多層膜は構造設計によって移着膜の形成を意図的に制御でき、DLC単層膜では達成困難な摩擦特性の向上が可能であることが示された。

文献

- 1) A. Erdemir, C. Donnet, Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 311–327.
- 2) Y. Zin, J. Zhang, T. Luo, B. Cao, J. Xu, Z. Chen, J. Luo, Tribochemical mechanism of superlubricity in graphene quantum dots modified DLC films under high contact pressure, Carbon 173 (2021) 329–338.
- 3) M. Khadem, O.V. Penkov, H.K. Yang, D.E. Kim, Tribology of multilayer coatings for wear reduction: A review. Friction 5 (2017) 248–262.