

## 原料の異なる DLC 膜のトライボロジー特性

鈴木雅裕・広中清一郎\*・豊嶋秀幸\*

野老山貴行†・田中章浩

(独)産業技術総合研究所 新炭素系材料開発研究センター ☎ 305 8565 茨城県つくば市東 1 1 1

\*東京都立科学技術大学大学院システム基礎工学専攻 ☎ 191 0065 東京都日野市旭ヶ丘 6 6

(2003年9月2日受理; 2003年12月1日掲載決定)

### Tribological Properties of DLC Films Prepared from Different Raw Materials

Masahiro SUZUKI, Seiichiro HIRONAKA\*, Hideyuki TOYOSHIMA\*,

Takayuki TOKOROYAMA\*\* and Akihiro TANAKA

Research Center for Advanced Carbon Materials, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),  
1 1 1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305 8565

\*Department of Systems Engineering Science, Tokyo Metropolitan Institute of Technology,  
6 Asahigaoka, 6-chome, Hino, Tokyo 191 0065

(Received September 2, 2003; Accepted December 1, 2003)

The diamond-like carbon (DLC) films were prepared from methane, benzene and toluene by thermal electron excited plasma CVD method. Micro-laser Raman analysis of three films showed a typical spectrum of DLC film. The hardness and hydrogen content of the film were 11-25 GPa and 23-29 at %, respectively. The tribological properties of three DLC films were investigated using a scratch tester, a Bowden-Leben type friction tester and a ball-on-disk type reciprocating friction tester. The effects of raw materials on the tribological properties were confirmed. The difference in tribological properties of these three films seems to be related with their hardness. That is, the friction coefficient of the DLC film with low hardness was lower than that of the film with high hardness. On the other hand, when the hardness was increased, the specific wear rate of the DLC films appeared to decrease. The transferred films formed on mating material surfaces are supposed to play significant roles in the tribological properties of the DLC films.

### 1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は平滑性および化学的安定性に優れた高硬度皮膜として注目されている。特に、トライボロジー特性に関しては、無潤滑条件下において優れた摩擦特性および耐摩耗性を示すため、各種機械や OA 機器などのしゅう動部の表面改質皮膜としての応用が期待され、一部ではすでに実用化されてい

る<sup>1-3)</sup>。

DLC 膜の成膜にはスパッタ法、イオン注入法、プラズマ CVD 法等の各種の方法が用いられているが、近年では、炭化水素系ガスを原料とするプラズマ CVD 法が DLC 膜の成膜に最もよく用いられている。原料にはグラファイトおよびメタンガスが用いられることが多いが、目的および成膜法に応じて、アセチレン、ベンゼンおよびトルエンなども用いられている。

一方、DLC 膜の膜質は、成膜中におけるプラズマ状態によって影響され、成膜法および成膜条件や原料により異なることが知られている<sup>4-6)</sup>。特に、DLC 膜中に存

E-mail: masa.suzuki@aist.go.jp

† 現所属 名古屋工業大学大学院工学研究科

☎ 466 8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

在する水素が優れたトライボロジー特性と重要関係にあることが指摘されている。このことから、成膜法、成膜条件および原料の異なる DLC 膜と諸特性を関連付けることは DLC 膜を応用する上で重要である。本研究では、異なる原料ガス ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8$ ) を用いて、熱電子励起プラズマ CVD 法により DLC 膜を  $\text{Si}(100)$  基板に作製し、それらのトライボロジー特性を評価した。

## 2. 実験

### 2.1 成膜

DLC 膜は、熱電子励起プラズマ CVD 法により  $\text{Si}(100)$  ウェハ上に成膜した。原料ガスには  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  および  $\text{C}_7\text{H}_8$  の 3 種類を用いた。成膜前に、基板は Ar プラズマによるクリーニングを行い、その後、各原料ガスを導入し、基板に  $-1.5 \text{ kV}$  の DC バイアスを印加し成膜を行った (Table 1)。得られた膜に対しては Ar レーザ (波長:  $514.5 \text{ nm}$ ) を用いたラマン分光分析、ナノインデントによる硬さ測定および弾性反跳粒子検出 (ERDA, elastic recoil detection analysis) 法による DLC 膜中の水素量の分析を行った。

### 2.2 トライボロジー特性評価

以下の 3 種類の試験方法によりトライボロジー特性を評価した。

#### 2.2.1 スクラッチ試験

膜の剥離強度を評価するためにスクラッチ試験を行った。試験には、スクラッチ試験機 (レスカ製 CRS-02) を用い、JIS R 3255 に準拠した試験方法で測定を行った。ダイヤモンド圧子 (先端曲率半径:  $5.0 \mu\text{m}$ ) を用い、速度を  $10 \mu\text{m/s}$  の一定とし、垂直荷重を  $73.85 \text{ mN/mm}$  の割合で増加させて試験を行った。膜の剥離強度は、摩擦挙動の急激な変化が認められた時の荷重を臨界剥離荷重として評価した。試験は 5 回行い、その平均値を採用した。

#### 2.2.2 一方向摩擦試験

一方向摩擦試験は、パウデンレーベン型摩擦試験機 (ヘイドン製 HEIDON-14 S/DR) を用いて行った。この試験では常に摩擦していない表面を摩擦した。相手材に

は超硬ボール ( $r=0.7 \text{ mm}$ ,  $R_a=0.008 \mu\text{m}$ ) を用い、速度  $0.01, 0.05, 0.1 \text{ m/s}$ , 荷重  $0.6, 2.5, 4.4 \text{ N}$ , 温度  $25^\circ\text{C}$ , 相対湿度約  $70\%$  の一定条件下で試験を行った。

#### 2.2.3 往復動摩擦試験

往復動摩擦試験では Ball-on-disk 型の往復動摩擦試験機を用いて評価を行った。相手材には SUS 440 C ボール (直径  $3/16 \text{ inch}$ ) を用い、速度  $60 \text{ rpm}$  (線速度  $10 \text{ mm/s}$ ), 荷重  $2 \text{ N}$  で 2 時間 (総滑り距離  $72 \text{ m}$ ) の試験を行った。雰囲気は乾燥空気を用いて、温度  $25^\circ\text{C}$ , 湿度  $25\%$  以下に調整した。試験後に、光学顕微鏡および AFM を用いて摩擦面の観察を行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 DLC 膜の特性

Fig. 1 に各原料から得られた DLC 膜のラマンスペクトルを示す。いずれの DLC 膜も、 $1550 \text{ cm}^{-1}$  付近の G (Graphitic) バンドおよび  $1350 \text{ cm}^{-1}$  付近の D (Disordered) バンドと呼ばれる二つのブロードなピークにより構成されるスペクトルを示す。ベンゼンおよびトルエンにより得られた膜 (以降、それぞれ B-DLC および T-DLC と略す) と比較して、メタンより得られた膜 (以降、M-DLC と略す) は、D バンドの強度が強くなっている。すなわち、M-DLC 膜は、B-DLC および T-DLC 膜よりも非晶質構造中のグラファイトドメインがより成長していると考えられる<sup>7)</sup>。B-DLC および T-DLC 膜の硬さおよび水素含有量に差は認められなかった (Table 1)。一方、M-DLC 膜は、他の膜と比較して、柔らかく、より多くの水素を含んでいた。これらの差は、原料の炭素と水素の比および結合状態の相違によるものと考えら

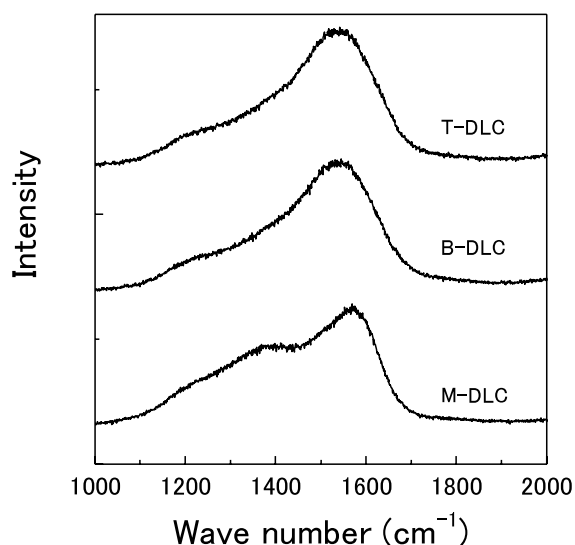


Fig. 1. Raman spectra of DLC films deposited using different source gas.

Table 1. Deposition conditions and mechanical properties.

|                             | M-DLC          | B-DLC                  | T-DLC                  |
|-----------------------------|----------------|------------------------|------------------------|
| Source Gas                  | $\text{CH}_4$  | $\text{C}_6\text{H}_6$ | $\text{C}_7\text{H}_8$ |
| Bias Voltage (V)            | DC, $-1500$    |                        |                        |
| Deposition time (min)       | 90             |                        |                        |
| Substrate                   | Si wafer (100) |                        |                        |
| Thickness (nm)              | 300            | 450                    | 500                    |
| Hardness (GPa)              | 11             | 25                     | 25                     |
| Content of Hydrogen (at. %) | 29             | 23                     | 24                     |

れる。すなわち、ベンゼンおよびトルエンではベンゼン環を有するイオン種だけでなく、二重結合を有するイオン種が成膜に寄与することが考えられるが、メタンでは、そのようなイオン種は存在せず、この相違が膜質に影響したと考えられる。硬度については、膜中の水素量と関連していると考えられ、水素が膜中の炭素同士の共有結合を終端するために DLC 膜の硬度が低下したと考えられる<sup>8)</sup>。

### 3.2 トライボロジー特性評価

Fig. 2 に、スクラッチ試験で得られた臨界剥離荷重およびスクラッチ痕の AFM 観察結果を示す。B-DLC および T-DLC 膜の臨界剥離荷重は 110~120 mN 程度であり、AFM 観察結果より剥離は膜と基板の界面で生じていた。一方、M-DLC 膜は、他の膜よりも低い 80 mN 程度の臨界剥離荷重を示した。この場合、AFM 観察から DLC 膜と基板の界面で剥離が生じたのではなく、他の膜よりも柔らかいために膜の摩耗が急増し、基板表面が露出したものと考えられる。

Fig. 3 にパウデンレーベン試験で得られた結果を示す。本試験では、いずれの DLC 膜についてもほぼ同様な傾向が認められた。すなわち、低速条件または高荷重条件になるに従い摩擦係数が低下する傾向を示す。この

傾向は、低荷重 (0.6 N) 条件以外の荷重範囲において、摩擦係数の差があまり認められなくなる。また、M-DLC 膜を 0.01 m/s の低速条件で試験をした場合のみ、荷重に対する依存性は認められなかった。各 DLC 膜の摩擦係数を比較すると、M-DLC 膜は B-DLC および T-DLC 膜よりも高い摩擦係数を示した。試験後の DLC 膜の摩擦表面からは、AFM においても摩耗痕の検出はできなかった。これは、DLC 膜が非常に硬いために、本試験での低荷重範囲、短い摩擦距離 (8 cm) では検出し得るほどの摩耗は生じなかったためと考えられる。

Ball-on-disk 試験により得られた摩擦挙動を Fig. 4 (a) に示す。いずれの膜においても初期は高い摩擦係数を示し、その後、急激に減少して定常状態となる。初期の摩擦係数は、パウデンレーベン試験による結果と一致しており、B-DLC および T-DLC 膜の摩擦係数は M-DLC 膜の摩擦係数よりも低い値となる。しかしながら、定常状態においては、M-DLC 膜では 0.06 程度の非常に低い値が得られるのに対し、B-DLC および T-DLC 膜では 0.15 程度にしか摩擦係数が減少しなかった。比摩耗量 [荷重 1 N、摩擦距離 1 m 当たりの摩耗体積 ( $\text{mm}^3$ )] については、DLC 膜に比べてボールの比摩耗量が 1 桁程度小さい値を示した (Fig. 4 (b))。B-DLC および T-DLC

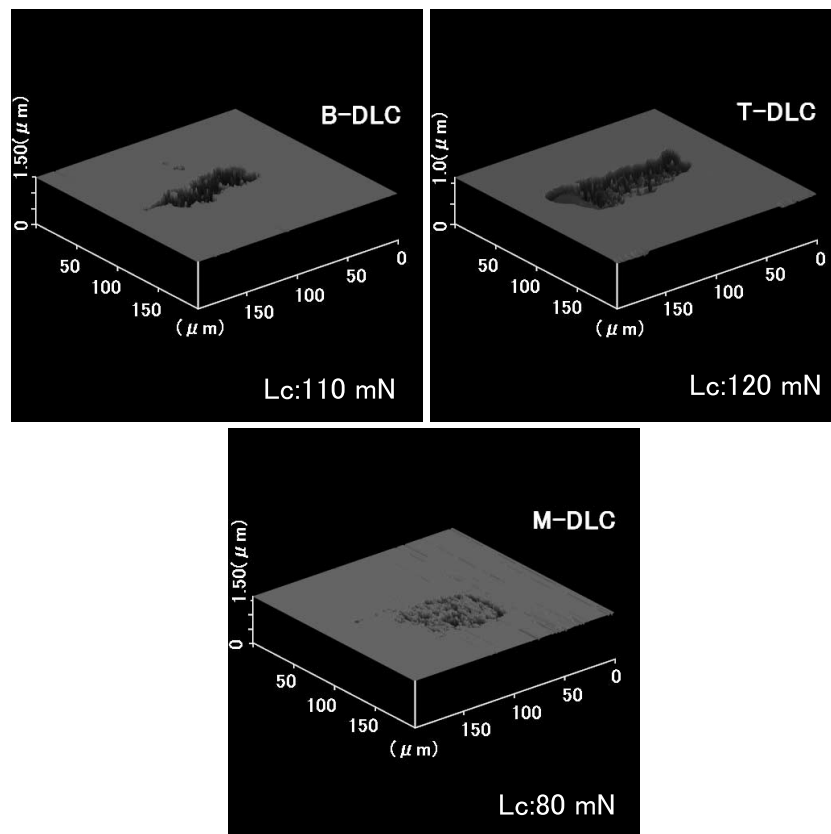


Fig. 2. AFM observations of scratched surfaces on DLC films.

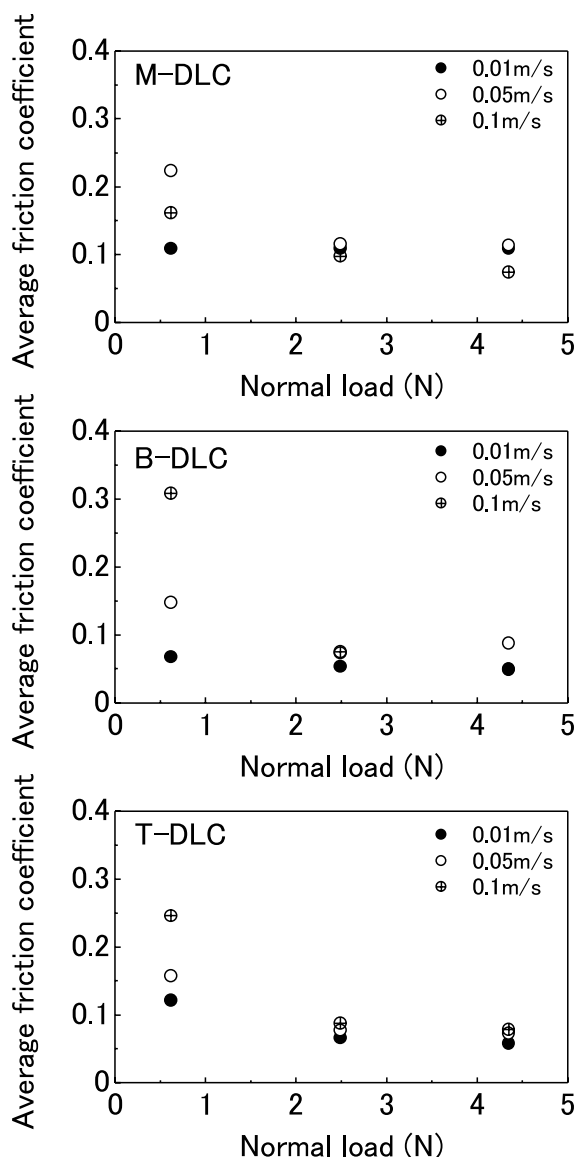


Fig. 3. Friction coefficient of DLC films using a Bowden-Leben type friction tester.

膜は、M-DLC 膜と比較して膜の摩耗は小さく、反対に相手材の SUS 440 C ボールの摩耗は M-DLC 膜に対してよりも大きい値を示した。これらの結果は DLC 膜の硬さが反映しているものと考えられる。

Fig. 5 に摩擦試験後のボールおよび DLC 膜の表面観察結果を示す。いずれの DLC 膜においても摩耗痕幅についてはほとんど差が認められないが、摩耗痕深さおよび摩耗痕の表面に違いが認められた。B-DLC および T-DLC 膜の摩耗痕には小さな凹凸が認められ、M-DLC 膜と幾分異なる表面状態が観察された。すなわち B-DLC および T-DLC 膜では、摩耗痕は比較的平滑になっているものの、所々に細い条溝が認められた。一方、M-DLC 膜では、摩耗痕全体が深く凹状に摩耗しており、B-DLC 膜や T-DLC 膜で見られた細い条溝は認められず、比較

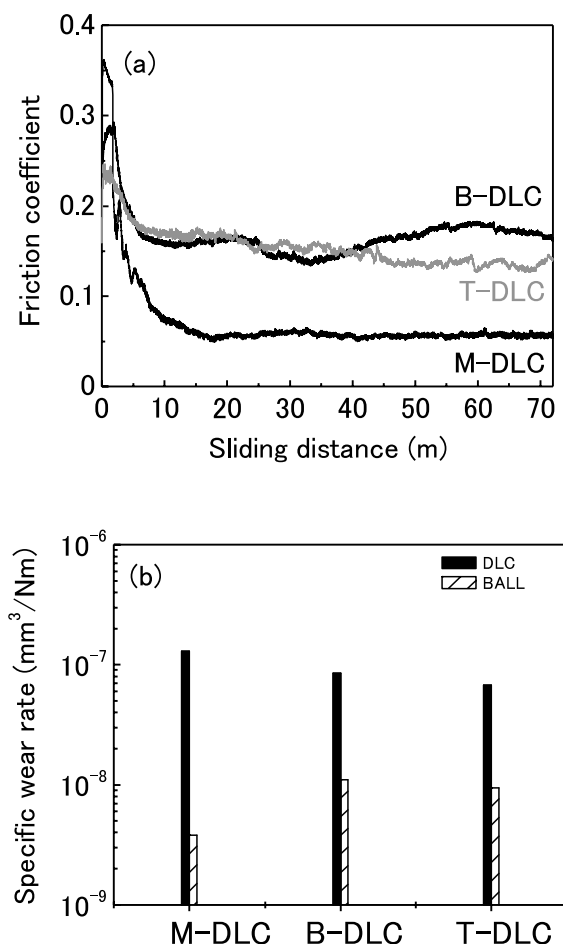


Fig. 4. Friction coefficient and specific wear rate of DLC films using a ball-on-disk type reciprocating tester.

的滑らかであった。摩擦相手のボールの摩擦面には、非常に薄い移着膜の存在が確認された。M-DLC 膜で得られたボール表面の移着膜のラマン分析結果を Fig. 6 に示す。ボール摩擦面上の移着膜は、明らかに DLC 膜のスペクトルとは異なっていた。この移着膜のラマンスペクトルから、DLC 膜の摩耗粉がただ移着しているのではなく、移着膜はよりグラファイトドメインが成長した構造であると考えられ、摩擦過程において生じる摩擦熱およびせん断応力等により、潤滑特性に優れた構造に変化しているものと考えられる。この移着物については、今後詳細な検討を行う予定である。

以上の結果から、各 DLC 膜の摩擦機構として、次のようなものが考えられる。まず、メタンにより得られた DLC (M-DLC) 膜においては膜が柔らかいため、摩擦の進行により DLC 膜およびボールが共に摩耗して平滑な面が形成され、そこに摩耗粉による移着膜が生成することにより、高摩擦から低摩擦に移行すると考えられる。一方、ベンゼンおよびトルエンにより得られた DLC (B-DLC および T-DLC) 膜は硬いため、生成した摩耗粉も

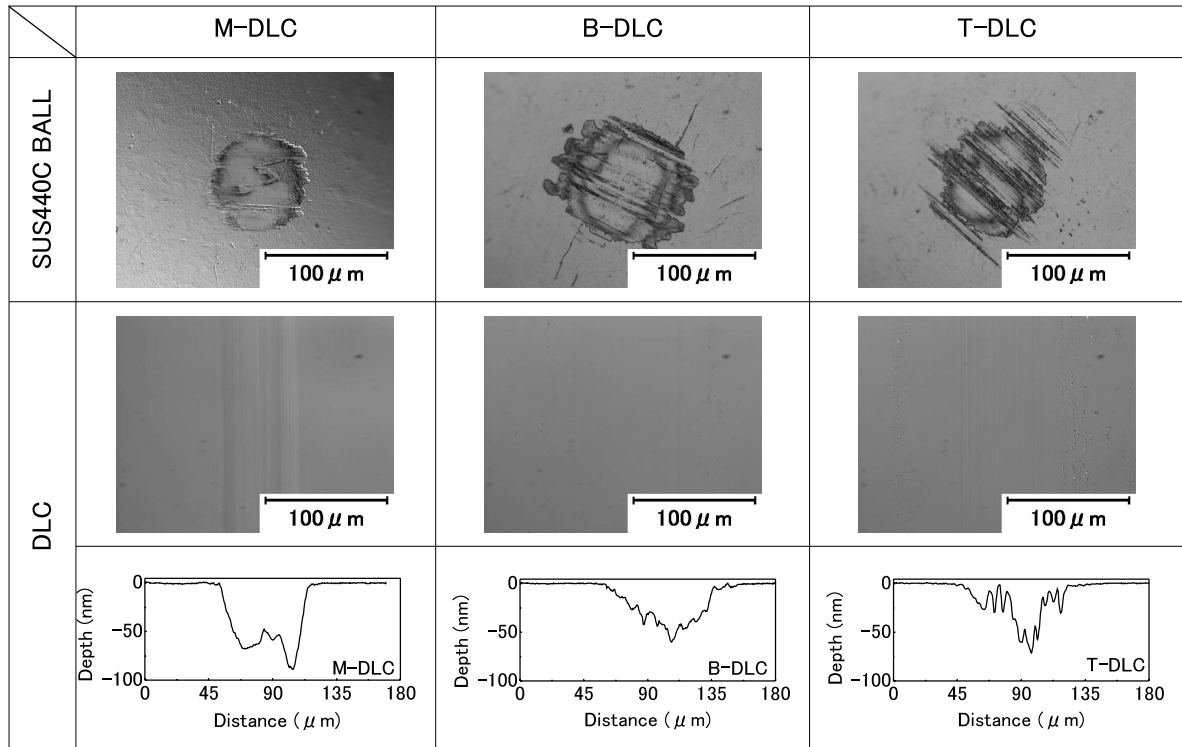


Fig. 5. Worn surface of SUS 440 C ball and DLC films.

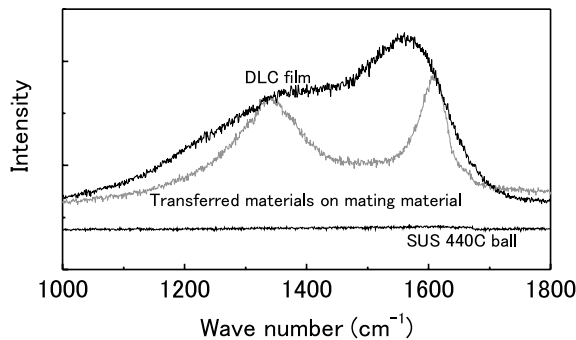


Fig. 6. Micro-laser Raman spectra of transferred materials on SUS 440 C ball.

硬く、それらが摩擦面にダメージを与えることにより、移着膜の生成と除去を繰り返す、結果としてさほど摩擦が低下しないと考えられる。

#### 4. ま と め

メタン、ベンゼンおよびトルエンを用い、熱電子励起プラズマCVD法によりDLC膜を成膜し、そのトライボロジー特性を調べた。主な結果は以下の通りである。

(1) ベンゼンとトルエンでは質的にほぼ類似のDLC膜となるのに対し、メタンでは膜質の異なるDLC膜となった。メタンで得られたDLC膜は、ベンゼ

ンおよびトルエンから得られたDLC膜よりも柔らかく、膜中により多くの水素を含んでいた。

(2) スクラッチ試験における剥離強度測定の結果とAFM観察結果から、ベンゼンおよびトルエンで得られたDLC膜の剥離強度はほぼ同程度で、膜と基板の界面で剥離が起きるのに対し、メタンで得られたDLC膜では、剥離以前に膜の摩耗により界面の露出が起きると考えられる。

(3) 一方方向摩擦試験および往復動摩擦試験では、メタンで得られたDLC膜は、摩擦初期は高い摩擦係数を示し、その後、急激に減少して0.06の非常に低い摩擦係数で安定した。また、摩擦面は他のDLC膜よりも摩耗しているが平滑であり、ボール摩擦面上には移着膜の存在が確認された。一方、ベンゼンおよびトルエンで得られたDLC膜の摩擦係数は、ボール摩擦面に移着膜の存在が認められたもののそれほど低い値とならなかった。また、摩耗痕には細い条溝が認められた。

(4) 本試験で行った成膜法において、異なる原料と用いることによりDLC膜の硬さに大きな違いが認められた。この硬さの違いが、摩擦により生成される摩耗粉の硬さと関連し、各DLC膜のトライボロジー特性に影響を及ぼすと考えられる。

## 文 献

- 1) 桑山健太：トライボロジスト **42**, 436 (1997).
- 2) 熊谷 泰：NEW DIAMOND **16**, 66 (2000).
- 3) 菊池則文：表面技術 **42**, 1223 (1991).
- 4) A. Erdemir, I.B. Nilufer, O.L. Eryilmaz, M. Beschliesser and G.R. Fenske: Surface and Coating Technology **120/121**, 589 (1999).
- 5) A. Erdemir, G.R. Fenske, J. Terry and P. Wilbur: Surface and Coating Technology **94/95**, 520 (1997).
- 6) M. Suzuki, T. Watanabe, A. Tanaka and Y. Koga: Diamond and Related Materials **12**, 2061 (2003).
- 7) 山本和弘：NEW DIAMOND **16**, 38 (2000).
- 8) 高井 治：NEW DIAMOND **16**, 15 (2000).

## Bookstand

## 吸着の科学と応用

小尾嘉夫・鈴木 勲著

発行 講談社サイエンティフィック (2003年11月) B5判, 164ページ (3360円税込)

本書は、これから吸着の応用に携わる研究者、技術者、また大学院レベルの研究者を対象としており、全体7章から構成されている：第1章：吸着の科学、第2章：吸着等温線、第3章：吸着量の測定、第4章：表面積および細孔分布測定法、第5章：分子の吸着状態、第6章：吸着剤と吸着分離、第7章：吸着現象の応用。化学プラントなどで、大規模な吸着分離装置を設計するための「吸着」に関するノウハウ的な優れた工学書は数多くある。しかし、一般的な化学の教科書も含めて、「吸着」現象の本質に関する科学的な説明には、これまでほとんど触れられていないか、もしくは触れられたとしても、物理化学のごく一部で取り上げられる程度である。本書の狙いは、まさしくこうした「吸着」現象の理解と実践の「空隙」を埋めようとする新たな試みである。吸着現象とは何かの初歩的な説明に始まり、Langmuir式や吸着等温式とその理論、実験に則した吸着量の測定や細孔分布、表面積の評価法など、基礎研究の現場ですぐに役に立つ重要な項目について丁寧に解説がなされている。そればかりでなく、応用研究の立場からは、吸着剤の実際と吸着分離の原理やその応用についても一通り網羅されており、格好の入門書と言えよう。教科書的な内容とは別に、各々の章で、「コラム」が設けられ、最新の学術成果が紹介され、この分野に携わっているベテラン研究者にとってもたいへん興味深い内容が折り込まれるなど、読みごたえのある1冊である。

(松本祐司)