熱陰極 PIG プラズマ CVD 法で作製したダイヤモンド ライクカーボン薄膜のトライボロジ特性評価* (摩擦実験および分子動力学法による検討)

中 庸 行^{*1}, 磯 野 吉 正^{*2}
田 中 武 司^{*2}, 寺 山 暢 之^{*3}

Evaluation of Tribological Properties of Diamond-Like Carbon Thin Film Prepared by the Hot Cathode PIG Discharge Type Plasma-Enhanced CVD Method on Experiment and Molecular Dynamics Simulation

Nobuyuki NAKA, Yoshitada ISONO,
Takeshi TANAKA and Nobuyuki TERAYAMA

This paper describes the effect of density of Diamond-Like Carbon (DLC) thin film on tribological property. DLC thin films having the density of 1.9-2.5 g/cm³ were prepared on (111) of Silicon surface by the hot cathode PIG Discharge Type Plasma-Enhanced CVD method. Ball-on-disk friction experiments were carried out using diamond ball. The friction coefficients increased from 0.05 to 0.20 with increasing film density in the density range below 2.185 g/cm³, but those did not change above 2.185 g/cm³. The specific wear value also increased with increasing film density. The effect of film density on tribological property between DLC thin film and diamond pin was examined by molecular dynamics simulation. The diamond pin slides to uniaxial direction on DLC thin film having the density 1.5-3.0 g/cm³. Atoms of DLC thin film having the density of 1.5 g/cm³ were moved most actively. Atomic movement being like to shear deformation was observed during frictional processes. The effect of film density on friction coefficients in MD simulations was similar to that in experiments qualitatively.

Key Words: Diamond-Like Carbon, Tribology, Molecular Dynamics, Wear, Friction coefficient, Plasma Enhanced CVD, Film density

1. 結 言

ダイヤモンド構造, グラファイト構造およびアモルファス構造が混在していると言われるダイヤモンドライクカーボン(Diamond-Like Carbon: 以下DLCと省略する)薄膜^{(1),(2)}は, 硬度が高く優れた耐摩耗性を有することから, 近年, 磁気記憶装置における磁気ヘッドの保護膜⁽³⁾として使用されている。DLC薄膜は物理蒸着(Physical Vapor Deposition)法や化学蒸着(Cheical Vapor Deposition: 以下CVDと省略する)法⁽⁴⁾によって作製されるが, その成膜条件によって膜の構造および密度が変化することが知られている⁽⁵⁾。すなわち, 成膜時の基板へのイオン入射エネルギーやイオン入射量によって, DLC薄膜内部に占めるダイヤモンド構造の割合が変化するとともに, 膜密度の変化が生じると言われている^{(6)~(10)}。

一方, 以上のような膜構造や膜密度の変化に伴うDLC薄膜のトライボロジ特性の変化は, 現在のところ

ほとんど明らかになっていない⁽³⁾。このため, 保護膜として最適なDLC薄膜を作製することが困難となっており, 優れたトライボロジ特性を有するDLC薄膜を安定して作製し, 保護膜として適用するには, 成膜条件と膜密度との関係, および, 膜密度とトライボロジ特性との関係を系統的に明らかにする必要があると言える。

そこで本研究では, DLC薄膜の成膜状態を表すパラメータである膜密度に着目して, 熱陰極PIG(Penning Ionization Gauge)プラズマCVD法⁽¹¹⁾で作製したDLC薄膜の膜密度とトライボロジ特性との関係を実験的に明らかにした。具体的には, DLC薄膜に対してボールオンディスク式の摩擦実験を実施し, 膜密度が摩擦面, 摩擦係数および比摩耗量に及ぼす影響を検討した。さらに本研究では, 分子動力学(Molecular Dynamics: 以下MDと省略する)法⁽¹²⁾を用いて摩擦シミュレーションを併せて実施し, DLC薄膜の膜密度が原子スケールの摩擦・摩耗特性に及ぼす影響を明らかにした。とくに本解析では, 膜密度がDLC薄膜の摩耗発生, 2体相関関数, 摩擦力および摩擦係数に及ぼす影響を調べるとともに, 解析結果と実験結果との定性的な比較を試みた。

2. 実験方法および解析方法

* 原稿受付 1997年5月23日。

*¹ 正員, 立命館大学院 (☎ 525-8577 草津市野路東1-1-1)。

*² 正員, 立命館大学理工学部。

*³ 神港精機(株)滋賀守山工場 (☎ 524-0051 守山市三宅町30)。

Table 1 Deposition condition of CVD.

Discharge current Id[A]	Substrate potential Ps[V]
5	-100, -200, -300, -400, -600
10	-100, -200, -300, -400, -600
20	-100, -200, -300, -400, -600

Fig.1 Schematic diagram of friction tester.

Fig.2 Film density of DLC thin film.

2.1 実験方法 本研究に用いた熱陰極PIGプラズマCVD装置は、プラズマの発生に低電圧(～60V)、大電流(数10A)動作の熱陰極PIGプラズマ放電源を採用し、基板へのイオン入射量とイオン衝撃力をそれぞれ放電電流と基板電圧を変化させることで独立して制御できる特徴を有している。本研究では材料ガスとして炭素含有量の多いアセチレンガス(C_2H_2)を用い、放電電流と基板電圧をそれぞれ5～20Aと-100～-600Vに変化させることによって、膜密度が $\rho=1.9\sim2.5\text{g/cm}^3$ の範囲にある15種類のDLC薄膜を作製した。表1に摩擦実験に用いたDLC薄膜の成膜条件を示す。ここで、基板には(111)面が表面となる5インチ(直径12.7mm、厚さ0.5mm)の単結晶シリコンウェハを用いた。

本研究では、成膜後のDLC薄膜の膜厚を測定した結果、 $1\pm0.1\mu\text{m}$ であったため、その平均値 $1\mu\text{m}$ をDLC薄膜の膜厚として採用した。また、分解能 $9.8\times10^7\text{N}$ を有する電磁平衡電子天びん(A&D製ER-180A)を用いてウェハの重量を測定し、成膜前後の重量差を膜厚およびウェハ面積の積で除した値を膜密度と定義し

Fig.3 SEM photograph of cross-section of DLC thin film ($\rho=2.249\text{g/cm}^3$).

Fig.4 X-ray diffraction pattern of DLC thin film.

た。

図1にボールオンディスク式摩擦抵抗測定器((株)東洋科学製HEIDON-20)を示す。本実験では、(100)面を有する半径5mm半球状単結晶ダイヤモンド圧子を用いて、[001]方向にDLC薄膜上を摺動させた。ダイヤモンド圧子の押し込み荷重 F_L は0.98, 2.94, 4.90Nとし、それぞれの荷重下でディスク回転数を150rpm一定とした。なお、本研究では最大繰返し数を100000サイクルとし、すべて大気中、室温で摩擦実験を実施した。

2.2 供試材料 図2に成膜条件とDLC薄膜の膜密度 ρ との関係を示す。同図において、放電電流20Aで作製したDLC薄膜の膜密度はグラファイトの密度よりも大きな値を示し、放電電流10Aで作製したDLC薄膜の膜密度は、それより若干小さな値を示している。一方、放電電流5Aの場合、膜密度は基板電圧-200Vで作製したもの以外はグラファイトの密度よりも小さな値となっており、また、そのばらつきが非常に大きい。したがって、本CVD装置を用いてDLC薄膜を作製する場合、10A以上の放電電流を適用すれば比較的グラファイトの密度に近い膜密度のDLC薄膜を安定して作製することが可能であると言える。これは、放電電流10A以上の場合には、電流の増加に伴う C_2H_2 ガスの分離およびイオン化の増加によって膜作製に寄与する炭素原子が増加し、高密度になるためと考えられる。

図3に膜密度 $\rho=2.249\text{g/cm}^3$ のDLC薄膜の断面SEM観察結果を示す。同図において、DLC薄膜の断面には、一般に金属薄膜で観察される柱状組織・結晶組織⁽⁴⁾は存在せず、一様で滑らかな断面であることが認められ

Fig.5 MD simulation model.

Table 2 MD simulation condition.

	Silicon substrate	DLC thin film	Diamond pin
Kind of atom	Silicon	Carbon	Carbon
Mass of atom	4.704×10^{-26} Kg	2.012×10^{-26} Kg	2.012×10^{-26} Kg
Number of atom	180	570~1141	112
Cell size in x	0.77nm	0.77nm	0.71nm
in y	4.99nm	4.99nm	1.25nm
in z	0.94nm	2.00nm	0.54nm
Normal load	10,20,30nN		
Temperature	300K		
Time increment	0.5fs		
Sliding speed	100m/s		

る。紙面の関係上図示は省略するが、他の膜密度の DLC 薄膜の断面も同様の形状であることが認められた。さらに、図4に膜密度 $\rho = 1.928, 2.249, 2.424 \text{ g/cm}^3$ を有する DLC 薄膜の X 線回折結果を示す。同図において、回折パターンに全くピークが存在せず、アモルファス構造特有の回折パターンとなっていることがわかる⁽¹³⁾。また、膜密度の違いによる回折パターンの差がほとんどない。以上のことから、本研究で用いた DLC 薄膜は、構造に周期性のないアモルファス構造であると言える。

2.3 解析方法 本研究では、DLC 薄膜の膜密度が原子スケールの摩擦・摩耗特性に及ぼす影響を明らかにするために、DLC 薄膜と単結晶ダイヤモンドピンとの接触モデルを用いて温度一定下での MD シミュレーションを行った。解析に用いたモデルは、シリコン基板の $[100], [11\bar{2}], [111]$ 方向をそれぞれ x, y, z 方向としている。このシリコン基板の xy 平面上に、膜密度 $\rho = 1.5, 2.0, 2.5$, および 3.0 g/cm^3 の DLC 薄膜を配置した。ここで DLC 薄膜の厚さはすべて 2 nm に設定している。なお、薄膜モデルは、単結晶シリコン上に炭素原子を乱数を用いて配置することで作成した。一方、押し込み体には (001) , (100) 面をそれぞれ xy, yz 平面としたダイヤモンドピンを想定し、 (100) 面が DLC 薄膜と接触するように配置した。本解析の境界条件は、シリコン基板の最下層の原子の x, y, z 方向およびダイヤモンドピンの最上層の原

(a) Before experiment

(b) After experiment ($F_L = 2.94 \text{ N}$)Fig.6 AFM image of surface of DLC thin film ($\rho = 2.338 \text{ g/cm}^3$).

子の x 方向を固定し、シリコン基板と DLC 薄膜の x, y 方向およびダイヤモンドピンの x 方向に周期境界条件を付加している。ダイヤモンドピンの移動は、ピン最上層の原子に単位ステップあたり $5 \times 10^{-3} \text{ nm}$ の $-y$ 方向変位を与えることで行い、また、ダイヤモンドピンの $-z$ 方向への押し込みは、ピンの最上層原子に作用する z 方向の力の総和 F_L が一定となるように、ピン最上層原子の z 方向変位を制御することで行った。ここで、押し込み荷重 F_L は $10, 20, 30 \text{ nN}$ とし、ピン移動開始前に 2.5 ps 緩和計算を実施している。一方、本解析は速度スケール法⁽¹²⁾を用いて、系全体が 300 K になるように温度制御した。なお、シリコン原子間、炭素原子間およびシリコン・炭素原子間の相互作用を表すポテンシャル関数に、 Tersoff ポテンシャル⁽¹⁴⁾を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 摩擦面観察 図6(a),(b)にそれぞれ膜密度 $\rho = 2.338 \text{ g/cm}^3$ の DLC 薄膜表面および荷重 2.94 N で摩擦実験を実施した後の摩擦面の AFM 観察結果を示す。同図 (a)において、本実験に用いた DLC 薄膜は極めて平滑な表面を有しており、表面粗さは 1 nm 以下となっていることがわかった⁽¹¹⁾。ここで、同図(a)における盛り上がり部分は塵が付着したものであった。一方、同図(b)において、摩擦面には通常観察されるような摩耗溝が形成されておらず、表面上に薄膜自身の発塵⁽¹⁵⁾による盛り上

Fig.7 Relationship between film density and friction coefficient.

りが形成されていることが認められる。図示は省略するが、他の膜密度および荷重下の摩擦面においても全く同様な盛り上がり形成されていることが認められた。このことから、本実験に用いた範囲の膜密度を有するDLC薄膜においては、膜密度が摩擦実験後の表面粗さに及ぼす影響は小さいと言える。

3.2 摩擦係数 本節では、DLC薄膜の膜密度が摩擦係数に及ぼす影響を検討した。本研究における摩擦係数 μ はクーロンの摩擦係数を示し、次式で定義される。

$$\mu = \frac{F_T}{F_L} \quad (1)$$

ここで、 F_T は摩擦力、 F_L は押し込み荷重である。図7(a)、(b)に0~20000, 80000~100000サイクル間の摩擦係数 μ の平均と膜密度 ρ との関係を示す。図中に示す μ の変曲点である $\rho = 2.185 \text{ g/cm}^3$ は次のように求めた。

まず、図7において、 μ の増加率が顕著に異なる $\rho = 2.2 \text{ g/cm}^3$ を変曲点と仮定する。次に、 $\rho = 1.9 \sim 2.2$ および $2.2 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ の実験値をそれぞれ最小2乗法により直線近似する。最後に、2直線の交点を求めて、その交点を μ の変曲点とした。

同図(a)において、 $\rho < 2.185 \text{ g/cm}^3$ のDLC薄膜では、すべての荷重下で摩擦係数が膜密度の増加に伴って片対数グラフ上で線形的に約0.05から0.20へ増加してい

ることがわかる。一方、 $\rho \geq 2.185 \text{ g/cm}^3$ のDLC薄膜では、摩擦係数は各荷重ごとにほぼ一定値を示している。また、同図(b)では、 $\rho < 2.185 \text{ g/cm}^3$ のDLC薄膜の摩擦係数が同図(a)におけるそれより大きい値を示しており、すべてのDLC薄膜の摩擦係数は約0.10~0.30の範囲に飽和していく傾向にあることがわかる。すなわち、摩擦の初期段階では摩擦係数の顕著な密度依存性が見られたが、摩擦繰返し数の増加に伴って密度依存性が減少していくことが考えられる。これは、3.1節の摩擦面観察から、摩擦の進行に伴う発塵による盛り上がりの形成によって、DLC薄膜表面の密度依存性が減少することによるものと考えられる。

一方、同図(a),(b)において、荷重の増加に伴って摩擦係数が若干減少していることがわかる。これは以下の理由によるものと考えられる。すなわち、本研究に用いたDLC薄膜とダイヤモンド圧子を表面粗さのない完全な平面と球であると仮定した場合、ヘルツの接触理論⁽¹⁶⁾から平面と球の接触面積は、

$$A_r = \pi(kRF_L)^{2/3} \quad (2)$$

で表される。ここで、DLC薄膜およびダイヤモンドのヤング率、ポアソン比をそれぞれ E_1, ν_1 および E_2, ν_2 とすると、 k は $k = 3\{(1-\nu_1^2)/E_1 + (1-\nu_2^2)/E_2\}/4$ で表され、 R はダイヤモンド圧子の曲率半径、 F_L は押し込み荷重である。また、DLC薄膜とダイヤモンド圧子の摩擦界面のせん断応力を τ とすると、摩擦力は $F_T = \tau A_r$ で表され、(1),(2)式から摩擦係数は、

$$\mu = \pi(kR)^{2/3} \tau F_L^{-1/3} \quad (3)$$

となる。したがって、(3)式から摩擦係数は荷重の $-1/3$ 乗に比例し、荷重の増加に伴って摩擦係数は減少する⁽¹⁷⁾。

以上のことから、本研究に用いたDLC薄膜は、膜密度の増加に伴って摩擦係数は増加する。とくに、摩擦初期段階では $\rho = 2.185 \text{ g/cm}^3$ を境に摩擦係数が大きく変化することが明らかになった。

3.3 比摩耗量 本研究では、比摩耗量 W_s を、単位すべり距離、単位荷重あたりの摩耗体積とし、実験前後のDLC薄膜の質量変化 ΔM から次式⁽¹⁸⁾で定義した。

$$W_s = \frac{W_v}{F_L l} = \frac{\Delta M \rho^{-1}}{F_L l} \quad (4)$$

ここで、 W_v は摩耗体積、 F_L は押し込み荷重、 ρ はDLC薄膜の膜密度および l はすべり距離を示す。図8に比摩耗量と膜密度との関係を示す。同図において、押し込み荷重が一定の場合、膜密度の増加に伴って比摩耗量が増加していることがわかる。また、膜密度と比摩耗量の関係は、 $\rho = 2.185 \text{ g/cm}^3$ を境に比摩耗量が急激に

Fig.8 Relationship between film density and specific wear value.

Table 3 Parameters in equation (5).

	$\rho < 2.185 \text{ g/cm}^3$			$\rho \geq 2.185 \text{ g/cm}^3$		
Load(N)	0.98	2.94	4.90	0.98	2.94	4.90
A	18.385			1.970		
B	-72.000	-74.000	-75.000	-36.158	-38.158	-39.158

増加する範囲から緩やかに増加する範囲に移行することが認められ、それぞれの範囲において片対数グラフ上で、次式に示す線形関係があることがわかる。

$$\ln(W_s) = A\rho + B \quad (5)$$

ここで、 A, B は定数であり、本研究では表3に示す値となった。3.1節の摩擦面観察からは膜密度が表面粗さに及ぼす影響は認められなかったが、実験前後の質量変化から算出した比摩耗量では、膜密度の影響が顕著に見受けられた。また、この現象は図7(a)における膜密度と摩擦係数との関係と同様の傾向を示している。このことから、摩擦初期段階における膜密度の摩擦係数に及ぼす影響が、比摩耗量の密度依存性に影響を及ぼしていると考えられる。一方、同図において、荷重の増加に伴って比摩耗量が減少していることがわかる。これは、図7(a),(b)における膜密度と摩擦係数との関係と同様の傾向を示しており、荷重の摩擦係数に及ぼす影響が、比摩耗量の荷重依存性に影響を及ぼしていると考えられる。

4. 解析結果および考察

3.1～3.3節の摩擦実験の結果から、熱陰極PIGプラズマCVD法によって作製されたDLC薄膜の摩擦係数および比摩耗量には顕著な密度依存性があることが明らかになった。とくに、 $\rho < 2.185 \text{ g/cm}^3$ のDLC薄膜の摩擦係数および比摩耗量は、膜密度の増加に伴って増加し、 $\rho \geq 2.185 \text{ g/cm}^3$ のそれらは一定値を示した。さらに本研究では、MD法を用いて膜密度の異なるDLC薄膜に対して摩

(a) $\rho = 1.5 \text{ g/cm}^3$, $F_L = 10 \text{ nN}$ (b) $\rho = 3.0 \text{ g/cm}^3$, $F_L = 10 \text{ nN}$

Fig.9 Typical MD simulation results.

擦シミュレーションを実施し、膜密度が原子スケールの摩擦・摩耗特性に及ぼす影響を検討するとともに、実験結果と解析結果との定性的な比較を試みた。

4.1 DLC 薄膜の摩擦・摩耗機構 図9(a),(b)に膜密度 $\rho = 1.5, 3.0 \text{ g/cm}^3$ のDLC薄膜モデルを用いたMDシミュレーションの結果の代表例を示す。同図(a),(b)は、緩和計算直後を示す0ps、ダイヤモンドピンが移動を開始してから10ps経過後および20ps経過後の原子配置を示している。ここでダイヤモンドピンの押し込み荷重は10nNである。同図(a) $\rho = 1.5 \text{ g/cm}^3$ において、0psではダイヤモンドピンがDLC薄膜内に僅かに進入していることがわかる。ダイヤモンドピンが移動を開始してから10ps経過後では、薄膜内部の炭素原子がダイヤモンドピン周辺に密集していることが認められる。また、ピン周辺への炭素原子の密集により膜内部に空孔が発生するとともに、DLC薄膜表面の盛り上がりが大きく、摩耗が発生していると言える。この摩擦面の盛り上がりは、摩擦実験におけるそれと類似していると言える。さらに20ps経過後では、ダイヤモンドピン周辺に密集した薄膜内部の炭素原子がダイヤモンドピンとともに移動していることが認められる。一方、同図(b) $\rho = 3.0 \text{ g/cm}^3$ において、0psではダイヤモンドピンの薄膜内部への進入はほとんど見られない。ダイヤモンドピンが移動を開始してから10psおよび20ps経過後においても、ダイヤモンドピンの薄膜内部への進入は見られず、膜の表面上を移動しているこ

Fig.10 Trajectory of carbon atom in DLC thin film.

とがわかる。また、顕著な表面の摩耗は認められなかった。したがって、同図(a),(b)から膜密度が摩耗の発生に及ぼす影響は大きいと考えられる。

さらに、DLC薄膜内部の原子の移動を詳細に検討するために、薄膜原子の移動軌跡を調べた。図10(a),(b)に、膜密度 $\rho = 1.5, 3.0 \text{ g/cm}^3$ のDLC薄膜においてダイヤモンドピンが移動を開始してから2.5ps経過するまでの薄膜原子の移動軌跡を示す。ここでダイヤモンドピンの押し込み荷重は10nNである。同図(a) $\rho = 1.5 \text{ g/cm}^3$ において、ダイヤモンドピンの下方に位置する原子および進行方向後方に位置する原子は、ダイヤモンドピンの移動に伴って薄膜内部に激しく移動している。とくに、図中で示す斜線部より下方の原子はほとんど移動せず、それより上方の原子のみが大きく移動しており、斜線部付近においてせん断破壊に類似した原子同士のすべりによる破壊が生じていると考えられる。これに対して、ダイヤモンドピン前方に位置する原子は不規則な方向に大きく移動している。一方、同図(b) $\rho = 3.0 \text{ g/cm}^3$ において、ダイヤモンドピン下方における薄膜原子の内部への進行はほとんど見られない。また、薄膜原子はダイヤモンドピンの進行方向と同方向に移動しているものの、その移動量は極めて小さいと言える。

以上のことから、膜密度の低いDLC薄膜の摩擦は、膜表面近傍で破壊を伴って進行し、膜密度の高いDLC薄膜の摩擦は、薄膜内部の構造を保ちながら進行していくと考えられる。とくに、低密度のDLC薄膜で見られる表

Fig.11 Pair correlation function of DLC thin film.

面近傍の破壊は、グラファイト等の自己潤滑材料の摩擦で見られる層間すべり機構⁽¹⁶⁾と類似していると考えられる。一方、摩耗と膜密度との関係において、MD解析では低密度のDLC薄膜のみに摩耗が発生したが、摩擦実験では膜密度に依存せず、すべてのDLC薄膜上に盛り上がりが形成された。このことから、高密度のDLC薄膜では、マクロな接触における摩耗とミクロな接触におけるそれとは、形態が大きく異なることが考えられる。

4.2 薄膜内構造変化 本節では、摩擦に伴うDLC薄膜内部の構造変化を定量的に検討するために、2体相関関数の変化を調べた。ここで、2体相関関数は、ある原子iを中心に半径rの球内に位置する原子jの存在する確率を表すものであり、平均の存在確率を1に規格化している⁽¹⁹⁾。

図11(a),(b)に膜密度 $\rho = 1.5, 3.0 \text{ g/cm}^3$ のDLC薄膜に対してMDシミュレーションを実施したときの2体相関関数を示す。ここでダイヤモンドピンの押し込み荷重は10nNである。同図(a) $\rho = 1.5 \text{ g/cm}^3$ において、0psでは第1ピークは原子間距離0.144nm、第2ピークは0.252nm付近に現れる。この第1ピークはグラファイトの第1近接原子間距離0.142nmに近いことから、 $\rho = 1.5 \text{ g/cm}^3$ のDLC薄膜は局所的にグラファイト構造を含有していることが考えられる。第2ピークはダイヤモンドの第2近接原子間距離を示し、それ以降の距離では、存在確率が1に収束するアモルファス構造特有の2体相関関数となっている。ダイヤモンドピンが移動を開始して10および20ps

経過後では、徐々に第1, 2ピークの幅が大きくなることがわかる。また、ダイヤモンドピンが移動を開始して10および20ps経過後において、原子間距離0.210nm付近にピークが存在している。これは、本解析に用いた Tersoffポテンシャルのカットオフ距離0.210nmの影響が現れたものである⁽¹⁾。したがって、低密度のDLC薄膜の摩擦は、薄膜内部構造の変化を伴って進行するものと考えられる。一方、同図(b) $\rho = 3.0 \text{ g/cm}^3$ において、0psでは第1ピークの原子間距離は0.149nm、第2ピークは0.210nm、第3ピークは0.252nm付近に現れる。この第1ピークはグラファイトの第1近接原子間距離0.142nmおよびダイヤモンドの第1近接原子間距離0.154nmの中央付近に位置していることから、 $\rho = 3.0 \text{ g/cm}^3$ のDLC薄膜は局所的にグラファイト構造とダイヤモンド構造とを同時に含有していることが考えられる。なお、原子間距離0.210nmにおける第2ピークは、同図(a)と同様に Tersoffポテンシャルのカットオフ距離の影響であり、第3ピークはダイヤモンドの第2近接原子間距離を示している。また、ダイヤモンドピンが移動を開始して10および20ps経過後でも顕著な変化はほとんど見られないことがわかる。したがって、高密度のDLC薄膜の摩擦は薄膜内部構造がほとんど変化せずに進行するものと考えられる。

4.3 摩擦力および摩擦係数の密度依存性 本節では、DLC薄膜の膜密度とダイヤモンドピンに作用する摩擦力および摩擦係数との関係を調べた。ここで、摩擦力 F_f はダイヤモンドピンの最上層原子のy方向に作用する力の総和とした。また、摩擦係数 μ は F_f と押し込み荷重 F_L を用いて(1)式より算出した。

図12にダイヤモンドピンの移動開始から解析終了までの摩擦力 F_f の平均と膜密度との関係を示す。同図において、 $\rho = 1.5 \text{ g/cm}^3$ のDLC薄膜の摩擦力はいずれの荷重下においても最小値を示している。これは低密度のDLC薄膜の摩擦では、4.1節で見られた表面近傍の原子間のすべりが潤滑効果を生じさせて摩擦力を軽減させているためと考えられる。一方、膜密度が $\rho = 2.0 \text{ g/cm}^3$ に増加するのに伴って摩擦力は急激に増加し、 $\rho \geq 2.0 \text{ g/cm}^3$ のDLC薄膜では、摩擦力はほぼ一定値を示していることが認められる。

図13にダイヤモンドピン移動開始から解析終了までの摩擦係数の平均と膜密度との関係を示す。同図において、膜密度の増加に伴って摩擦係数は増加するが、 $\rho = 2.0 \text{ g/cm}^3$ を境に、膜密度に依らずほぼ一定となる範囲へ移行することが認められる。これは、図12と同様の傾向を示しており、また、3.2節の実験結果における膜密度と摩擦係数の関係とも定性的に一致している。

Fig.12 Relationship between film density and friction force in MD simulation.

Fig.13 Relationship between film density and friction coefficient in MD simulation.

Fig.14 Percentage of coordination number of DLC thin film.

さらに、荷重の増加に伴って摩擦係数は減少し、実験結果と同様の現象を示している。これは図12において、摩擦力 F_f が押し込み荷重 F_L に依存せずほとんど変化しなかったことから、(1)式によって定義される摩擦係数が押し込み荷重 F_L の増加に伴って減少したものである。

以上のように、摩擦実験およびMD解析において膜密度約 $\rho = 2.0 \text{ g/cm}^3$ で摩擦係数および摩擦機構が変化した理由を考察する。図14に膜密度とピン移動開始直後のDLC薄膜の配位数との関係を示す。同図の横軸は配位数を示し、縦軸はDLC薄膜内に各配位数を有する炭素原子が存在する割合を示している。ここで、本解析における配位数は、ある原子iを中心に、Tersoffポテンシャルのカットオフ距離0.21nmを半径とする球内に位置する原子数と定義した。同図において、 $\rho = 1.5 \text{ g/cm}^3$ のDLC薄膜の炭素原子の配位数は2が最も多く、1およ

び3が次に多い。一方、 $\rho = 2.0 \text{ g/cm}^3$ のDLC薄膜では、炭素原子の配位数は3および2が多く、また両配位数は同程度の割合を示している。さらに、 $\rho = 2.5, 3.0 \text{ g/cm}^3$ のDLC薄膜では、配位数は3が最大値を示している。以上のことから、 $\rho = 2.0 \text{ g/cm}^3$ 付近でDLC薄膜内の炭素原子の配位数は2から3へ移行することがわかる。すなわち、膜密度 $\rho = 2.0 \text{ g/cm}^3$ 付近における摩擦係数や摩擦機構の変化は、薄膜内炭素原子の結合数が少ない膜から多い膜へと変化するために生じるものと考えられる。

以上のMD解析結果から、原子スケールにおけるDLC薄膜のトライボロジ特性についても密度依存性があることがわかった。すなわち、膜密度 $\rho = 2.0 \text{ g/cm}^3$ を境に、膜密度の増加に伴って摩擦力および摩擦係数が増加する範囲から、ほぼ一定となる範囲に移行する。これは、薄膜内の炭素原子の結合数の変化により定性的に説明できる。また、MD解析における膜密度と摩擦係数との関係は、実験におけるそれと定性的に一致した。とくに、摩擦係数の増加率の変曲点は、MD解析で $\rho = 2.0 \text{ g/cm}^3$ 、実験で $\rho = 2.185 \text{ g/cm}^3$ となり、両者は近い値を示した。

5. 結 言

DLC薄膜のトライボロジ特性を調べるために、単結晶ダイヤモンド圧子を用いたボールオンディスク式の摩擦実験を実施し、DLC薄膜の基本物性である膜密度と摩擦係数および比摩耗量との関係を調べるとともに、MD法を用いてDLC薄膜の摩擦シミュレーションを実施し、膜密度と摩擦・摩耗機構との関係を調べた。得られた結果を以下に示す。

- (1) 摩擦実験において、膜密度 $\rho < 2.185 \text{ g/cm}^3$ のDLC薄膜では、膜密度の増加に伴って摩擦係数および比摩耗量が増加するのに対し、膜密度 $\rho \geq 2.185 \text{ g/cm}^3$ のDLC薄膜では、膜密度がそれらに及ぼす影響はほとんどない。
- (2) 摩耗が進行するのに伴って、DLC薄膜とダイヤモンド圧子との間にDLC薄膜の自生発塵による盛り上がりが形成される。また、摩擦係数の密度依存性が減少する。
- (3) MD解析において、原子スケールにおける低密度のDLC薄膜の摩擦は、膜表面近傍でグラファイト構造の

層間すべりに類似した膜内原子の大きな移動による破壊を伴って進行するが、高密度のDLC薄膜の摩擦における膜内原子の移動はほとんどない。

(4) 原子スケールの摩擦において、低密度のDLC薄膜は膜内構造が変化し、高密度のDLC薄膜は膜内構造がほとんど変化しない。

(5) 原子スケールの摩擦では、膜密度 $\rho = 2.0 \text{ g/cm}^3$ を境に、膜密度の増加に伴って摩擦力および摩擦係数が増加する範囲から、ほぼ一定となる範囲に移行し、摩擦実験結果と定性的に一致した。

参 考 文 献

- (1) Gaskell, P.H., Gilkes, W.R., Yuan, J., *J. Hard Mater.*, 5(1994), 63-75.
- (2) Stephan, U., Haase, M., *J. Phys. Condens. Mater.*, 5(1993), 9157-9168.
- (3) Grill, A., *Wear*, 168(1993), 143-153.
- (4) 表面技術協会編, 『PVD・CVD皮膜の基礎と応用』, 槇書店, (1994), 22-305.
- (5) Robertson, J., *Surf. Coat. Technol.*, 50(1992), 185-203.
- (6) Ravi, S., Silva, P., Xu, S., Tay, X., Tan, H.S., Milne, W.I., *Appl. Phys. Lett.*, 69(1996), 491-493.
- (7) Fallon, P.J., Veerasamy, V.S., Davis, C.A., Robertson, J., Amaratunga, G., Milne, W.I., Koskinen, J., *Phys. Rev. B*, 48(1993), 4777-4782.
- (8) Weiler, M., Sattel, S., Jung, K., Ehrhardt, H., Veerasamy, V.S., Robertson, J., *Appl. Phys. Lett.*, 64(1994), 2797-2799.
- (9) Ishikawa, J., Takeiri, T., Ogawa, K., Takagi, T., *J. Appl. Phys.*, 61(1947), 2509-2515.
- (10) McKenzie, D.R., Muller, D., Pailthorpe, B.A., Wang, Z.H., Kravtchinskaya, E., Segal, D., Lukins, P.B., Swift, P.D., Martin, P.J., Amaratunga, G., Gaskell, P.H., Saeed, A., *Diam. Relat. Mater.*, 1(1991), 51-59.
- (11) 寺山暢之, 巽由佳, 中曽根正美, 真空, 38(1995), 653-656.
- (12) 田中實, 山本良一, 『計算物理学と計算化学』, 海文堂, (1988) 1-24.
- (13) 馬来国弼, 『アモルファス薄膜』, 共立出版(1988), 48-67.
- (14) Tersoff, J., *Phys. Rev. Lett.*, 39(1989), 5566-5568.
- (15) Strom, B.D., Bogy, D.B., Bhatia, C.S., Bhushan, B., *J. Tribol. ASME*, 113, (1991) 689-693.
- (16) J. ホーリング(松永正久監訳), 『トライボロジ』, 近代科学社(1984), 46-141.
- (17) 浦風和裕, 小池豊隆, 上村正雄, トライボロジスト, 41(1996), 263-270.
- (18) 榎本祐嗣, 三宅正二郎, 『薄膜トライボロジー』, 東京大学出版(1994), 162-163.
- (19) 岡田勲, 大澤映二, 『分子シミュレーション入門』, 海文堂(1989), 81-82.