ダイヤモンドライクカーボン膜の大気中摩擦係数に及ぼす
紫外線照射の影響*野老山 貴行^{*1}, 羽田野 拓也^{*2}
梅原 徳次^{*1}, 不破 良雄^{*3}The Effect of Ultraviolet Irradiation on Friction Coefficient of
Diamond-Like Carbon Coating in AirTakayuki TOKOROYAMA^{*4}, Takuya HATANO,
Noritsugu UMEHARA and Yoshio FUWA^{*4} Department of Mechanical Science and Engineering, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 464-8603 Japan

Low friction mechanism of hydrogenated Diamond-Like Carbon (a-C:H) was assumed that sp³ structures were destructed to graphite-like having low shearing strength. However, these structural changes generally occur when a-C:H coating was rubbed during several thousand cycles so-called running-in process. However, long running-in process is not necessary. So it is required to obtain low friction surface by a substitute process. From the view point of reformation of structure, we focused on ultraviolet ray (UV) irradiation. It was assumed that UV was able to destruct the a-C:H topmost surface to graphite-like when the ray intensity exceeded C-C single bond energy, and generated dangling bonds were assumed to combine. We prepared PECVD a-C:H coatings which were irradiated with UV of 254, 312, and 365 nm wavelengths for 60 min. These specimens and as-deposited a-C:H were tested with a ball-on-disk type friction tester, operating at 0.084 m/s and 0.1 N, and counter material was Si₃N₄ balls with 8 mm diameter. During 250 to 4500 cycles, friction coefficient of 254 and 312 nm UV irradiated a-C:H exhibited 0.02 to 0.05, which value was less than that of un-irradiated a-C:H. 254 and 312 nm UV irradiated a-C:H exhibited similar C KLL peak to HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite). The hardness of UV irradiated a-C:H changed from 11.5 to 13.1 GPa. Moreover, the surface roughness of each a-C:H did not change by UV irradiation. These results indicated that a structural change in the topmost surface to graphite-like structure was an important roll to obtain low friction coefficient.

Key Words: Diamond-Like Carbon, Ultraviolet Ray, Friction, Wear, in Air

1. 結 言

従来, 接触する2面間の低摩擦, 耐摩耗, 表面保護は潤滑油の使用により直接接触を妨げることで達成されてきた。一方, 潤滑油の適用が困難な環境において, グラファイトやMoS₂に代表される固体潤滑剤がその役割を担ってきた。この様な固体潤滑剤において, 近年, ダイヤモンドライクカーボン(DLC, Diamond-Like Carbon)膜等の炭素系硬質薄膜は, 高硬度, 低摩擦, 耐摩耗性などの優れたトライボロジー特性を有することが明らかにされ, しゅう動面への適用が行われている⁽¹⁻⁴⁾。炭素系硬質薄膜の一種である窒化炭素(CNx, Carbon Nitride)膜は窒素雰囲気中で相手材料に窒化ケイ素(Si₃N₄, Silicon Nitride)球を用いて摩擦された場合, 極表面から数 nm までの深さに低せん断層が形成され,

超低摩擦が発現すると報告されている⁽⁵⁻⁶⁾。著者らはCNx膜の極表面に3 nmのカーボンオーバーコートを実施することにより, 初期高摩擦係数を示すなじみ期間が短くなり, 最小摩擦係数は0.01以下となることを報告している⁽⁷⁾。DLC膜においてもこのような低せん断層を極表面に形成する手法として, 繰り返し摩擦を行うことや, 予めカーボンオーバーコートを施すことが考えられるが, 数 nm の膜厚の成膜速度の調節や, 初期なじみに必要な繰り返し摩擦法は生産工程の複雑さにつながるため避けられるべきである。そこで本研究では紫外線の照射による極表面の改質手法について検討が行われた。紫外線照射はDLC膜が成膜された表面を装置の中に設置し, 照射するだけの機構であるため, 繰り返し摩擦やカーボンオーバーコート法よりも簡便である。ここで, 紫外線照射による光子1 mol のもつエネルギー E は式(1)で表される。

$$E = h(c/\lambda) \times N_A \quad (1)$$

* 原稿受付 2010年6月7日。

^{*1} 正員, 名古屋大学大学院工学研究科機械理工学専攻(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)。^{*2} セイコーエプソン(株)(〒392-8502 諏訪市大和3-3-5)。^{*3} トヨタ自動車(株)(〒471-8572 豊田市トヨタ町1)。

E-mail: tokoroyama@mech.nagoya-u.ac.jp

ここで, h はプランク定数, c は光速, λ は光の波長, N_A はアボガドロ数である. 光のエネルギーは波長の関数として表される. 紫外線によるエネルギーを DLC 膜に与えることにより, C-C の結合が切断され, 極表面の構造変化, およびそれに伴う低せん断層の形成が起こるものと仮定された. ここで, C-C 結合の結合エネルギーは 348 kJ/mol であり⁽⁹⁾, 異なる 3 種類の波長をもつ紫外線照射による実現可能性が明らかにされた. 波長は 254, 312 および 365 nm が用いられた. また, それぞれエネルギーは 469, 382 および 327 kJ/mol である. このような紫外線照射手法を用いた低摩擦表面作製手法の可能性を明らかにするため, DLC 膜への紫外線照射および照射後の表面の摩擦係数測定が大気中にて行われた.

2. 実験方法

2・1 水素含有および水素非含有 DLC 膜 炭素系硬質薄膜は大別して水素含有の有無がある. 本研究では紫外線照射の影響を明らかにするため, 試験片として水素含有 DLC 膜 (a-C:H, Hydrogenated amorphous Carbon) および水素非含有 DLC (a-C, amorphous Carbon) 膜が用いられた. a-C:H 膜の水素含有量は 16% であり, PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 法により, Si(100) 基板上に約 1.8 μm の厚さで成膜された. 成膜後の a-C:H 膜の表面粗さは, 中心線平均粗さ Ra が約 13.8 nm, 最大高さ粗さ Rz が約 70.6 nm であった. 一方, a-C 膜は PVD (Physical Vapor Deposition) 法により Si(100) 基板上に約 0.5 μm の厚さで成膜された. 成膜後の a-C 膜表面には微細な突起があり, a-C:H 膜と同程度の表面粗さとなるように, 成膜後に平均粒径 0.25 μm のダイヤモンド粒子を用いたバフ研磨が行われ, 中心線平均粗さ Ra が約 3.6 nm, 最大高さ粗さ Rz が約 79.0 nm となるように a-C 膜は準備された.

Fig. 1 Schematics of ball-on-disk friction apparatus in atmosphere

2・2 紫外線照射装置および摩擦試験装置 紫外線発生用光源としてバイオリック (コスモ・バイオ社製, BLX-312) を用いた. 3 種類の放電管 (CST-8A, CST-8B, および CST-8C) を使用することにより異なる波長の紫外線を照射可能である. 最大紫外線照射エネルギーは 99.99 J, 照射範囲は 260 mm $\times$ 300 mm である. ランプハウス内の雰囲気は大気 (24°C, 8-9%RH), 無潤滑下である. 本実験ではランプから試験片表面までの距離を 160 mm とした. 摩擦試験はボールオンディスク型摩擦試験機により行われた. 概略図を図 1 に示す. 荷重および摩擦力は平行板ばねに貼り付けられたひずみゲージにより測定され, 荷重は手動ステージの上下方向への移動により約 0.1 N で与えられた. 相対すべり速度は約 0.084 m/s, 相手材料として使用した Si₃N₄ 球, a-C:H 膜および a-C 膜は摩擦試験前にアセトン中で 15 min 超音波洗浄が行われた. 試験には直径約 8.0 mm, 最大高さ粗さ Rz が 30 nm 程度の Si₃N₄ 球が用いられた.

また, 紫外線が a-C:H 膜に侵入する深さを明らかにするため, 摩擦距離に伴う摩擦係数の増加が確認された時点で摩擦試験を終了し, 得られた摩耗痕の断面曲線を測定し, 深さの測定を行った.

2・3 超微小押し込み硬さ試験, 表面 AFM 観察, XPS 分析およびエリブソメトリ分析 紫外線照射前後の a-C:H 膜極表面硬さを測定するため超微小押し込み硬さ試験機 (エリオニクス社製, ENT-2100a) を用いて測定を行った. 予め測定点近傍の表面の硬さ測定を行い, 得られた負荷除荷曲線から押し込み荷重 49 μN にて押し込み深さが 10 nm 程度となることを明らかにし, 実験条件を決定した. いずれの試験片に対しても押し込み試験は 10 回ずつ行なわれ, 得られた硬さ測定結果から最大および最小の 2 点を省き, 残り 8 点の平均値を求めた. 押し込み試験時の最大押し込み深さは 10 nm 程度であったため, 極表面から 100 nm 程度の深さまでの硬さ情報が含まれて取得されたと考えられる. 次にヤング率の算出は JIS Z2244 に従い算出された. 以下の手順にて行われた. 変位および荷重測定結果において除荷開始から荷重が 50% に減じるまでの曲線を最小 2 乗法で近似し, その曲線と最大押し込み深さ h_{max} との接線を横軸 (変位) まで延長し, その交点を h_1 とする. また, $h_{\text{max}} - h_1$ を h_2 とする. 得られたグラフから以下の式 (2) により複合ヤング率 E^* を求めた.

$$E^* = 0.181029 \frac{P_{\text{max}}}{h_1 \times h_2} \quad (2)$$

ここで $P_{\max}$ は最大面圧である。得られた複合ヤング率から試料のヤング率を求めるため式(3)から算出した。

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu_s^2}{E_s} \quad (3)$$

ここで E_s は試料のヤング率, E_i はダイヤモンド圧子のヤング率で 1050 GPa, ν_s は試料のポアソン比でセラミックス材料において一般的な値と同程度と仮定し 0.3, ν_i はダイヤモンド圧子のポアソン比として 0.1 を採用し算出した。紫外線照射前後の a-C:H 膜表面粗さの変化を明らかにするため AFM (原子間力顕微鏡, SII 社製, Nanopix1000) による観察が行われた。摩擦後表面の摩耗痕に対しカンチレバーが垂直に横切る方向へ走査し, $\square 200 \mu\text{m}$ の範囲が測定された。また, 紫外線照射前後の膜の組成を明らかにするため, XPS (X ray photoelectron spectroscopy, X 線光電子分光装置, サーマフィッシャーサイエンティフィック社製, ESCA LAB 220i, X 線源 Mg-K α , 13.5 kV, 20 mA) による分析が行われた。紫外線進入深さを推定するためエリプソメトリー (Five Lab 社製, MART-102, スポットサイズ $20 \mu\text{m}$, 波長 632.8 nm) を用い, 消衰係数および屈折率を測定し, 各波長の紫外線が侵入する深さについて検討を行った。

3. 実験結果

3・1 摩擦試験結果 a-C:H 膜に異なる 3 種類の紫外線 (254, 312 および 365 nm) を 60 min 照射した試験片および未照射試験片と Si_3N_4 球との大気中摩擦試験結果を図 2 に示す。254 および 312 nm 波長の紫外線が照射された試験片の場合, 3~58 m において, 摩擦係数 0.02~0.05 程度の低摩擦が発現した。その後, 摩擦距離 58 m 程度から摩擦係数は徐々に増加し最終

Fig. 2 Frictional behavior of a-C:H coating sliding against Si_3N_4 ball with sliding distance, UV 254, 312, and 365 nm was irradiated for 60 min.

Fig. 3 Frictional behavior of a-C coating sliding against Si_3N_4 ball with sliding distance, UV 254, 312, and 365 nm was irradiated for 60 min.

的に摩擦係数は 0.1~0.15 程度となり, 未照射試験片と同程度になった。一方, 未照射 a-C:H 膜および 365 nm の波長の紫外線が照射された試験片は, 摩擦初期から 0.1~0.2 程度の一定の摩擦係数であった。

次に a-C 膜に異なる 3 種類の紫外線を 60 min 照射した試験片および未照射試験片と Si_3N_4 球との大気中摩擦試験結果を図 3 に示す。いずれの紫外線照射条件においても初期摩擦係数は 0.3 程度であった。365 nm 波長の紫外線照射を行った a-C 膜は 50 m 程度から摩擦係数が減少し始めるが, 最終的に 0.1 程度の摩擦係数となり, 他の紫外線照射条件においても 0.1 以下の摩擦係数は得られず, 紫外線照射による 0.1 を下回る摩擦係数は得られなかった。

3・2 紫外線照射に伴う a-C および a-C:H 膜の結晶構造変化の XPS 分析結果 紫外線照射後の a-C:H 膜は大気中摩擦において 0.02~0.05 の摩擦係数が発現する条件が明らかとなった。このような摩擦係数の得られた原因として, 膜に含有される炭素原子の結合状態に変化があったものと推察される。そこで, XPS により as-deposited a-C:H 膜および 254 nm 波長の紫外線を 60 min 照射した a-C:H 膜の C1s ピークに関係する 280~294 eV までの範囲を分析した結果を図 4(a)および(b)に示す。得られたデータはガウスフィッティングが行われており, ピーク分離は Yang らの手法に従って行った⁽⁹⁾。グラファイトの C1s ピークは 284.0~284.5 eV, ダイヤモンドの C1s ピークは 285.0~285.2 eV, C-H 結合の C1s ピークは 284.9~285.5 eV, C-O 結合の C1s ピークは 286.4~286.8 eV に現れることが報告されている⁽¹⁰⁻¹²⁾。ここで, ダイヤモンドのピークと C-H 結合のピーク位置が重なっており, ピークの分離が不可能であるため, 285 eV 付近のピークをダイヤモンドのピークと C-H 結合のピークの合成のピークとして取り扱った。紫外線の照射により sp^2 結合を示すピークの強度が増加していることが明らかである。表 1 に各種波長

Fig. 4 XPS analysis results of (a) as-deposited a-C:H coating, and (b) 254 nm UV irradiated a-C:H coating

Table 1 The $sp^2/(sp^3 + C-H)$ intensity ratio of as-deposited a-C:H, and 3 different wavelength UV irradiated coating

	as-deposited	365 nm	312 nm	254 nm
$sp^2/(sp^3+C-H)$	0.766	0.76	0.809	0.793

の紫外線を 60 min 照射した a-C:H 膜におけるグラファイトのピークとダイヤモンドおよび C-H 結合の合成ピークの比を示す。312 および 254 nm の波長の紫外線を照射した a-C:H 膜においてグラファイトのピークとダイヤモンドおよび C-H 結合の合成ピークの比は 0.766 からそれぞれ 0.809 および 0.793 に増加しており、グラファイト化の傾向が確認された。365 nm の波長の紫外線を照射した a-C:H 膜においてはグラファイトのピークとダイヤモンドおよび C-H 結合の合成ピークの比はほぼ変化しなかった。

3・3 紫外線照射による膜硬さの変化 紫外線照射による a-C:H 膜の硬さの変化を明らかにするため、各波長の紫外線を 30 min 照射した a-C:H 膜に押し込み硬さ試験を行った。その結果を表 2 に示す。a-C:H 膜は紫外線の照射前後でやや硬さが増加しているが、a-C:H 膜内部の結晶構造の明らかな変化に伴う硬さの変化は明らかではなかった。

Table 2 The Hardness and Young's modulus of un-irradiated and UV irradiated a-C:H and a-C coating

Coating type	a-C:H				a-C
UV wavelength	un-irradiated	365 nm	312 nm	254 nm	un-irradiated
Hardness H , GPa	11.5	11.9	12.4	13.1	16.2
Standard deviation of hardness, GPa	1.9	1.2	1.4	1.3	1.1
Young's modulus E , GPa	142.7	146.2	144.7	188.6	250.3
Standard deviation of Young's modulus, GPa	27.1	30.6	14.8	56.9	27.7

3・4 a-C:H 膜への紫外線照射侵入深さの測定

a-C:H 膜は 254 および 312 nm 波長の紫外線照射により摩擦係数が減少することが明らかとなったが、紫外線の極表面から深さ方向に侵入する深さについては明らかではなく、いずれも 56 m 程度から摩擦係数が上昇する結果が得られており、摩擦に伴い極表面に紫外線により改質されていない本来の表面が露出したために摩擦係数が上昇したものと予測される。そこで、254 nm 紫外線を 30 min 照射した試験片の摩擦試験を行い、摩擦係数が上昇するまで摩擦試験を行った。その結果を図 5 に示す。摩擦初期から数 m で摩擦係数は 0.05 以下まで減少し、その後約 56 m から摩擦係数が上昇したため、摩擦試験を終了し、摩擦痕を AFM により測定した。その観察結果を図 6(a)および断面図を(b)に示す。摩擦深さは約 10 nm であった。また、摩擦痕の形状から算出された比摩擦量は約 $2.7 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ であった。

エリブソメトリーを用いて a-C:H 膜および a-C 膜表面を分析した結果、それぞれ消衰係数は約 2.19 および 3.77 であることが明らかとなった。これらの消衰係数から各種波長の紫外線が侵入する深さを以下の式(4)および(5)から算出した。

$$d_p = 1/\alpha \quad (4)$$

$$\alpha = 4\pi k/\lambda \quad (5)$$

ここで、 d_p は紫外線の侵入深さ、 α は吸収係数、 λ は照射された紫外線の波長、 k は消衰係数である。式(3)お

Fig. 5 Frictional behavior of a-C:H coating sliding against Si_3N_4 ball with sliding distance till friction coefficient raised from approximately 0.05

Fig. 6 AFM images of (a) wear scar on the a-C:H coating and (b) cross section image of the coating

よび(4)から算出された侵入深さの結果を表3に示す。いずれの紫外線波長においても侵入深さは10 nm程度であることから、図5に示した実験結果から得られた摩耗痕深さと摩擦係数の結果と良く一致していることが明らかとなった。

4. 考 察

大気中における a-C:H 膜の摩擦係数低下の原因として表面粗さの減少および表面のグラファイトのような構造への構造変化が考えられる。図7に紫外線照射前後の a-C:H 膜表面 AFM 測定結果を示す。AFM による紫外線照射面の表面形状測定結果から紫外線照射による表面粗さの変化は無く、紫外線照射による低摩擦化の原因は表面の構造変化にあると考えられる。XPS 分析の結果、摩擦係数が減少する 312 および 254 nm の波長の紫外線を照射することにより、a-C:H 膜の極表面

Table 3 The calculated value of UV penetration depth into a-C:H and a-C coating

Wavelength	Penetration depth d_p , nm	
	a-C:H	a-C
365 nm	13.3	7.7
312 nm	11.3	6.6
254 nm	9.2	5.4

Fig. 7 AFM images of un-irradiated a-C:H coating and UV irradiated coatings

はグラファイト化していることが明らかとなった。よって、a-C:H 膜の紫外線照射による低摩擦化は、構造変化していない硬質層に支持された極表面 10 nm 程度のグラファイトのような低せん断層の形成によるものであると推定されるが、超微小押し込み硬さ試験では押し込み深さの 10 倍程度の影響を受けるため、極表面の低せん断と推察される層の硬さを正確に測定することはできなかった。

5. 結 言

- (1) a-C:H 膜に 254, 312 および 365 nm の波長の紫外線を 60 min 照射した試験片を大気中室温、無潤滑下で摩擦した場合、254 nm および 312 nm 照射試験片では初期摩擦係数が 0.1 程度で、その後 3 m で摩擦係数は 0.02~0.05 程度まで減少し、この低摩擦状態が 56 m まで安定した。その後摩擦距離が増加すると摩擦係数は徐々に増加し、最終的に摩擦係数は as-deposited と同程度の 0.15 程度となった。
- (2) AFM による紫外線照射面の表面形状測定結果から、紫外線照射による表面粗さの変化はなく、低摩擦化の原因は表面のグラファイトのような構造への変化が考えられる。
- (3) XPS 分析の結果、312 および 254 nm の波長の紫外線照射により a-C:H 膜の表面はグラファイト化していることが明らかとなった。この構造変化は、312 nm 以下の波長の紫外線による C-C 結合の切断によって引き起こされたものと考えられる。よって、a-C:H 膜の大気中摩擦における紫外線照射による低摩擦化は、構造変化していない硬質層に支持された極表面 10 nm 程度のグラファイトのよ

うな低せん断層の形成によるものであると推定される。

文 献

- (1) Kano, M., Super low friction of DLC applied to engine cam follower lubricated with ester-containing oil, *Tribology International*, Vol. 39, issue 12 (2006), pp. 1682-1685.
- (2) Ando, J. and Nakanishi, K., Tribological Properties and Applications of Si-Containing Diamond-Like Carbon Film, *Journal of Japanese Society of TRIBOLOGISTS*, Vol. 52, No. 2 (2007), pp. 120-125.
- (3) Nishiguchi, A., DLC Technology for Molds and Tools, *Journal of Japanese Society of TRIBOLOGISTS*, Vol. 54, No. 1 (2009), pp. 28-33.
- (4) Yamada, K., Endo, M. and Tamaoki, T., Tribology between Razor and Human Body, *Journal of Japanese Society of TRIBOLOGISTS*, Vol. 53, No. 12 (2008), pp. 781-786.
- (5) Tokoroyama, T., Umehara, N. and Fuwa, Y., Effect of the shear strength of coating of CN_x on friction sliding against Si₃N₄ pin in Nitrogen, *Proceedings of World Tribology Congress III*, (2005), p.33.
- (6) Tokoroyama, T., Nakamura, T. and Umehara, N., Measurement of adhesive and shearing strength on the surface layer of CN_x coating with micro scratch, *Proceedings of International Conference on Manufacturing machine Design and Tribology 2005 Seoul*, (2005) CD-ROM.
- (7) Wang, H.P., Tokoroyama, T., Umehara, N. and Fuwa, Y., Influence of the Carbon-Overcoat on CN_x Coating for the Friction and Wear Properties, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series C*, Vol. 75, No. 754 (2009), pp. 1859-1865.
- (8) Cottrell, T.L., The Strengths of Chemical Bonds, (1958), p. 270, Butterworths scientific publications.
- (9) Yang, P., Huang, N., Leng, Y.X., Chen, J.Y., Fu, R.K.Y., Kwok, S.C.H., Leng, Y. and Chu, P.K., Activation of platelets adhered on amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) films synthesized by plasma immersion ion implantation-deposition (PIII-D), *Biomaterials*, Vol. 24, Issue 17 (2003), pp. 2821-2829.
- (10) Li, D.J., Cui, F.Z. and Gu, H.Q., Studies of diamond-like carbon films coated on PMMA by ion beam assisted deposition, *Applied Surface Science*, Vol. 137, issue 1-4 (1999), pp. 31-37.
- (11) Merel, P., Tabbal, M., Chaker, M., Moisa, S. and Margot, J., Direct evaluation of the sp³ content in diamond-like carbon films by XPS, *Applied Surface Science*, Vol. 136, issue, 1-2 (1998), pp. 105-110.
- (12) Hauert, R., Muller, U., Francz, G., Birchler, F., Schroeder, A., Mayer, J. and Wintermantel, E., Surface analysis and bioreactions of F and Si containing a-C:H, *Thin Solid Films*, Vol. 308-309, No. 31 (1997), pp. 191-194.