研究論文

平滑ダイヤモンド膜と CF₄ プラズマ処理したダイヤモンド膜の表面特性と各種水溶液による境界潤滑特性

進藤 貴徳^{a,*}, 三宅 正二郎^a

^a 日本工業大学(〒 345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1)

Surface Characteristics and Boundary Lubrication Properties of Smooth Diamond and CF₄ Plasma Treated Diamond Films with Various Water Solutions

Takanori SHINDO^{a,*} and Shojiro MIYAKE^a

^a Nippon Institute of Technology(4-1 Gakuendai, Miyashiro-machi, Minamisaitama-gun, Saitama 345-8501)

For this study, we prepared CF₄ plasma treated and untreated diamond films. Untreated smooth diamond films were prepared by polishing after deposition. Then CF₄ plasma treated diamond films were produced using fluorocarbon plasma treatment. The diamond peak intensity in the Raman spectra of diamond film decreased, whereas that of graphitic peaks increased during fluorocarbon plasma treatment. Results show that the treatment increased the water contact angle of the film and decreased its surface energy. Atomic force microscopy measurements revealed remarkably lower surface roughness in high humidity conditions. In addition, CF₄ plasma treated diamond film showed remarkably lower nanofriction than that of untreated diamond film. The boundary lubrication properties of untreated and CF₄ plasma treated diamond films were examined with various water solutions. The diamond film friction coefficients were low: less than 0.07 under boundary lubrication with water. The diamond film friction coefficient when lubricated with tap water was lower than when lubricated with distilled water. To clarify the reasons underlying this difference, the tap water was electrolyzed into ion water. The friction coefficient of untreated diamond films lubricated with acid ion water was lower than that with alkali ion water because of the presence of negative ions. The friction coefficient of untreated diamond film lubricated with 0.85% salt solution was low. Moreover, the friction coefficient when lubricated with dilute hydrochloric acid (HCl) was low. It was equal to that observed for physiological saline solution. For the untreated diamond film, Cl⁻ ions contributed to the friction reduction.

Keywords : Smooth CVD Diamond Film, CF₄ Plasma Treated Diamond Film, Nanofriction, Boundary Lubrication, Water Solution Lubrication

1. 緒 言

表面技術は先端産業においてもキーテクノロジーであり、医療¹⁾、バイオテクノロジー、海洋・沿岸などで使用する機械の信頼性において重要である。これらの分野で、使用される機構部品に必要とされる表面材料としては、通常の自己犠牲型固体潤滑膜や相手攻撃性のある硬質膜などではなく、ダイヤモンドのように硬くかつ低摩擦を示す材料が期待される。これらの表面材料を使用すれば、機構部の摩擦トルク、摩擦変動や摩耗を減少させるのに有効であると思われる^{2)~4)}。

医療用途では、超高分子量ポリエチレン、チタン合金などは、人工関節などに多く使用されている¹⁾。しかし長期的に摩擦することで摩耗粉による化学反応が生じ易く、生体に対して有害な影響を与える危険性がある。これに対し、ダイヤモンド膜は、ダイヤモンドチップとの水潤滑で摩擦係数 0.01 程度の極低摩擦が得られ^{4),5)}、耐摩耗性に優れており摩耗粉による危険性が少ない。さらにダイヤモンドは生体適合性が

良く、医療用途に期待される。

先行研究において摩擦係数の減少を目的に、平滑なダイヤモンド膜に CF₄ プラズマ処理²⁾やイオン注入を行い^{6),7)}、摩擦係数の低減効果を示してきた。例えば、CVD (Chemical vapor deposition) ダイヤモンド膜に N⁺ を注入することで形成されるアモルファス層は、潤滑層として作用し摩擦係数を減少できる⁶⁾。さらに真空中におけるダイヤモンド膜のトライボロジー特性においては、タンゲステンを注入することで低摩擦が得られる⁷⁾。

本研究では、医療、海洋分野への応用を目的とし、研磨により平滑化したダイヤモンド膜(平滑ダイヤモンド膜)と、それに対して CF₄ プラズマ処理したダイヤモンド膜について結晶性、表面自由エネルギー、表面の吸着水の状態および各種水溶液における境界潤滑特性を評価、考察した結果を報告する。

2. 実験方法

2. 1 試験に供したダイヤモンド膜

ダイヤモンド膜の形成には、熱フィラメント CVD 法を用

* E-mail : takatoku.1017@gmail.com

いた。基板には窒化ケイ素(Si₃N₄)を用いた。薄膜形成は、基板を温度 900 °C に加熱し、水素 99 %、メタン 1 % の雰囲気で行った。薄膜形成後、算術平均粗さ Sa を 5 nm 以下に研磨した。また、この平滑ダイヤモンド膜に RF (Radio frequency) プラズマ処理装置を用いて RF 電力 50 W、ガス流量 8.3×10^{-8} m³/s、真空度 8 Pa にて 60 分間 CF₄ プラズマ処理を行った。

2. 2 ダイヤモンド膜の XPS およびラマン分光分析による表面評価

形成したダイヤモンド膜のフッ素含有量を明らかにするため XPS (X-ray photoelectron spectroscopy, PHI 社, μ -LAB) で評価した。X 線に MgK α 線(1253.6 eV)を用い、深さ方向の情報を得るため、検出器への入射角度を 90°, 20° にして測定した。更に構造物性を評価するため、ラマン分光(NRS-1000DT, 日本分光株式会社)測定を行った。励起光源に 532 nm の半導体レーザー、出力 100 mW である。

2. 3 ダイヤモンド膜の表面自由エネルギー評価

接触角計(CA-V, 協和界面科学株式会社)を用いて平滑ダイヤモンド膜、CF₄ プラズマ処理したダイヤモンド膜のぬれ性を評価した。液体として、精製水、ヨウ化メチレン、n-ヘキサデカンの 3 種を用い、それぞれの接触角を算出した。算出方法には、液滴の端点と頂点を結んだ角度を 2 倍して求める $\Theta/2$ 法を用いた¹²⁾。その後、拡張 Fowkes 法により、表面自由エネルギーと、その構成成分である分散力成分、双極子成分、水素結合性成分を算出した^{8),9)}。

2. 4 ダイヤモンド膜表面の吸着水評価

ダイヤモンド膜の摩擦係数には表面の吸着水が大きく関与していると考えられることから、吸着水の表面状態と微視的な摩擦力を評価するため、異なる湿度環境下における、ダイヤモンド膜の表面形態を原子間力顕微鏡 AFM (Atomic force microscopy, Nanoscope III, デジタル・インスツルメンツ社)を用いて測定した。測定範囲は $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ とし、湿度による吸着水を含めた表面形状の影響を評価するため荷重は 0 nN にて測定した。また、25 %RH, 50 %RH, 75 %RH の湿度環境下で評価した。

図 1 にナノ摩擦特性評価の試験概要図を示す。ナノ摩擦特性評価では、AFM のチップを水平方向に往復させ摩擦力を求めた。往復した水平力の差の 1/2 として摩擦力が求まる。試験条件として、設定荷重を 0 nN, 30 nN, 60 nN、湿度は 25 %RH, 50 %RH, 75 %RH で行った。また、表面の吸着力など内部バイアスがかかった状態となる。

2. 5 境界潤滑特性の評価

図 2 に、評価に用いた往復型摩擦試験装置(特注品)を示す。

Fig. 1 Nanometer scale frictional curves evaluation by AFM.

試験環境は、温度 15-20 °C、湿度 50 %RH の大気中で、液体として水道水(pH 7)、精製水(pH 7)、アルカリイオン水(pH 9)、酸性イオン水(pH 3)、食塩水(NaCl, 0.4 wt%), 水酸化ナトリウム水溶液(NaOH, 0.58 wt%), 希塩酸(HCl, 0.53 wt%)を用いた。また、この水酸化ナトリウム水溶液と希塩酸の濃度は生理食塩水(0.85 wt%)と同じモル濃度 0.145 mol/l とした。相手材には先端半径 2.5 mm のダイヤモンド圧子を用い、それぞれ液体 1.5 ml をダイヤモンド膜の表面に滴下し、試験荷重 0.1-2 N、しゅう動速度 1.7 mm/s での境界潤滑特性を評価した。

3. 結果と考察

3. 1 CF₄ プラズマ処理したダイヤモンド膜の XPS による組成分析

CF₄ プラズマ処理したダイヤモンド膜の XPS による組成分析の結果を表 1 に示す。検出器への入射角度 90° では、フッ素が 4.8 %。検出器への入射角度 20° では、46.7 % を示した。また、X 線の侵入深さは検出器への入射角度 90° で約 2 nm、検出器への入射角度 20° で約 0.5 nm であることが知られている^{2),13)}。さらに、検出器への入射角度 90° から 20° に変化させると、フッ素成分が上昇する。このことから、最表面にはフッ素が含有されている。

3. 2 ダイヤモンド膜のラマン分光分析

図 3 と表 2 に各ダイヤモンド膜のラマン分光分析の結果を示す。平滑ダイヤモンド膜、CF₄ プラズマ処理したダイヤモンド膜共に、ダイヤモンドピーク (1332 cm^{-1}) が見られた¹⁰⁾。CF₄ プラズマ処理したダイヤモンド膜では、平滑ダイヤモンド膜よりもダイヤモンドピーク強度が減少し半値幅が大きくなっている。また、グラファイトに起因する G ピーク (約 1500 cm^{-1}) が増大している。平滑ダイヤモンド膜は CF₄ プラズマ処理により sp³ 結合が減少することを示している。これは、自己バイアスにより加速されたイオンにより C-F 結合が形成されると共に sp³ 結合が切断され表面層がアモルファス

Fig. 2 Evaluation method of boundary lubrication properties.

Table 1 XPS composition analysis of CF₄ plasma treated diamond film.

Incident angle to detector, deg	Carbon content, %	Fluorine content, %	Oxygen content, %
90	92.9	4.8	2.4
20	51.4	46.7	1.9

Table 2 Raman peak analysis of diamond films.

Sample	Center position, cm ⁻¹	HWHM, cm ⁻¹	Peak height	Area	I diamond / IG Area	I diamond / IG height
Polished diamond film	1331	21.6	7.92	269.18	0.57	4.72
CF ₄ plasma treated diamond film	1330	28.2	5.24	232.09	0.27	2.06

Fig. 3 Raman spectra of diamond films

化されたと考えられる²⁾。

3. 3 ダイヤモンド膜のぬれ性評価

各ダイヤモンド膜の精製水での液滴形状を図4に示す。表面自由エネルギーならびにその構成成分である分散力成分、双極子成分、水素結合性成分を表3に示す。

平滑ダイヤモンド膜の接触角 94° に対して、CF₄ プラズマ処理したダイヤモンド膜の接触角は 110° と平滑ダイヤモンド膜よりも撥水性が高い結果を示した。表面自由エネルギーでは、平滑ダイヤモンド膜は 30.2 mN/m を示し、CF₄ プラズマ処理したダイヤモンド膜は 25.5 mN/m と平滑ダイヤモンド膜よりも低い値を示した。また、表2に示したように、3種の液体による接触角評価結果から拡張 Fowkes 法により求めた表面自由エネルギーの構成成分を比較すると CF₄ プラズマ処理したダイヤモンド膜は平滑ダイヤモンド膜に比べ水

Table 3 Contact angles, surface free energies and their components of diamond films.

Sample	Polished diamond film	CF ₄ plasma treated diamond film
Contact angle of water (°)	94	110
Contact angle of methylene iodide (°)	58	62
Contact angle of n-Hexadecane (°)	7	7
Surface free energy (mN/m)	30.2	25.5
Component of dispersal power (γ _{Sd})	27.4	25.4
Dipole component (γ _{Sp})	2.5	0.1
Hydrogen binding component (γ _{Sh})	0.3	0

Fig. 4 Profiles of water drops on diamond surfaces.

素結合性成分が無くなっている。

3. 4 ダイヤモンド膜表面の吸着水評価

3. 4. 1 ダイヤモンド膜表面における吸着水形態の湿度依存性

図5にAFMを用いて測定した25%RHおよび75%RH条件における各ダイヤモンド膜の表面形状を示す。また、深さ分布とベアリング解析での負荷曲線から求めたベアリングエリア50%部分を図6に示す。

平滑ダイヤモンド膜では、25%RHでのベアリング解析での負荷曲線からベアリングエリア50%深さは13nmに対して、75%RHでは2nmと著しく減少しており、ダイヤモン

Fig. 5 Surface morphology of diamond films in low and high humidity conditions.

Fig. 6 Surface profiles of diamond film in low and high humidity conditions.

ド膜表面に水が吸着し、表面が平坦化されている。また、 CF_4 プラズマ処理したダイヤモンド膜の 25 %RH におけるベアリングエリア 50 % 深さは 7 nm と、平滑ダイヤモンド膜に比べ平坦化されている。さらに 75 %RH では 4 nm と 25 %RH に比べ表面に水が吸着しベアリングエリア 50 % 深さが減少している。このように平滑ダイヤモンド膜および CF_4 プラズマ処理したダイヤモンド膜共に水が吸着固定し、平滑化されたと考えられる。なお、平滑ダイヤモンド膜、 CF_4 プラズマ処理したダイヤモンド膜共に 50 %RH, 75 %RH の差はほとんど見られなかった。

3. 4. 2 ナノ摩擦特性におよぼす表面吸着水の影響

AFM を用いて、評価した摩擦往復時の水平力を図 7 に示す。これらの摩擦力波形は直流成分にあたる非保存形と交流成分に当たる保存形に分けることができる。ここでの、保存形の凹凸は原子像パターンのピッチすなわちダイヤモンドの原子間距離に対応する成分を含んでいる。しかし、 CF_4 プラズマ処理したダイヤモンド膜では原子像パターンのピッチが不明確になっている。これは CF_4 プラズマ処理により表面自由エネルギーが減少し、摩擦力が減少していることに対応する。また、ラマン分光で観察された様に CF_4 プラズマ処理によって表面の結晶性が乱されたことに起因すると考えられる。75 %RH では、平滑ダイヤモンド膜、 CF_4 プラズマ処理したダイヤモンド膜共に摩擦力は増大する。特に平滑ダイヤモンド膜の摩擦力は CF_4 プラズマ処理したダイヤモンド膜よりも著しく増大している。これは、表面に水が強固に吸着し、

AFM のチップに表面張力が作用し、摩擦力が増大したものと考えられる。

図 8 には、往復摩擦から得られた摩擦力の荷重依存性を示す。平滑ダイヤモンド膜の 25 %RH では、荷重に対し、摩擦力が増大する。一方、50 %RH, 75 %RH では荷重 0 nN のときから摩擦力が大きな値を示し、荷重に対し摩擦力の増大は見られない。これは、高湿度では平滑ダイヤモンド膜の表面に水が吸着したため、表面張力の影響が大きく荷重による摩擦力の変化が相対的に少ないためと考えられる。一方、 CF_4 プラズマ処理したダイヤモンド膜は、平滑ダイヤモンド膜の 25 %RH と同様、荷重増加に対し、摩擦力が増加している。25 %RH に比べ 50 %RH, 75 %RH でも荷重に対する摩擦力の増加が大きい。また、 CF_4 プラズマ処理したダイヤモンド膜の 50 %RH と 75 %RH での摩擦力の差はほとんど無い。50 %RH および 75 %RH 条件における平滑ダイヤモンド膜の摩擦力の急増は前述したように荷重 0 nN でも大きいことから表面に吸着した水の表面張力によるものと考えられる。これに対し、 CF_4 プラズマ処理したダイヤモンド膜は表面エネルギーが小さく吸着水による摩擦増加を軽減できている。

3. 5 摩擦試験

3. 5. 1 各種水による境界潤滑

図 9 に無潤滑下と各種水潤滑下での摩擦試験の結果を示す。無潤滑下では、全ての荷重において平滑、 CF_4 プラズマ処理したダイヤモンド膜共に摩擦係数は $\mu = 0.1$ 以下と低摩擦を示した。更に、各種水潤滑下で摩擦係数は減少する。精製水、水道水潤滑下を比較すると、平滑、 CF_4 プラズマ処理したダイヤモンド膜は、精製水よりも水道水潤滑下での摩擦係数のほうが低い値を示した。これは、水道水に含まれている Ca^{2+} , Na^+ , Mg^+ , Cl^- などの水が表面への吸着力を増大し、表面の固体接触を減少させ、摩擦が減少したと考えられる。

そこで、水道水を電解させ陽極側の酸性イオン水(+)と陰極側のアルカリイオン水(-)に分離し摩擦試験を行った。その結果、平滑ダイヤモンド膜は、アルカリイオン水よりも酸性イオン水のほうが低い摩擦係数を示した。酸性イオン水には、塩素イオン(Cl^-)などが存在し、これらが摩擦を減少している要因ではないかと考えられる。一方、 CF_4 プラズマ処理したダイヤモンド膜は水道水と電解水の差は比較的少ない。これは表 3 に示す表面自由エネルギーに水素結合性成分をほ

(a) Polished diamond film

(b) CF_4 plasma treated diamond film

Fig. 7 Friction force curves in low and high humidity conditions (Load 0 nN)

(a) Polished diamond film

(b) CF_4 plasma treated diamond film

Fig. 8 Dependence of friction force on load and humidity conditions.

とんど有しないので、 Cl^- などの吸着が増大せず水道水、酸性とアルカリイオン水潤滑下での摩擦係数の差が少ないと考えられる。

3. 5. 2 境界潤滑特性の食塩水濃度依存性

摩擦係数の食塩水濃度依存性を図 10 に示す。平滑ダイヤモンド膜では、荷重増大に対して摩擦係数が低くなる傾向を示した。また、荷重 0.5 N 以上では、食塩水濃度増大に伴い減少し、生理食塩水濃度である 0.85 wt% では低摩擦を示す。更に、高荷重では濃度 4 wt% においても摩擦係数が減少した。これに対し CF_4 プラズマ処理したダイヤモンド膜は、濃度 1 wt% 以上になると、高荷重での摩擦係数が増大する傾向を示した。 CF_4 プラズマ処理したダイヤモンド膜は、平滑ダイヤモンド膜よりも表面自由エネルギーが小さいので、食塩水に含まれる Cl^- が表面に一定量しか吸着されず、高荷重では、固体接触が多くなりせん断抵抗が増大し、高濃度の食塩水潤滑下で摩擦係数が高くなる傾向を示したと考えられる。

3. 5. 3 生理食塩水と同一モル濃度の希塩酸、水酸化ナトリウム水溶液による境界潤滑特性

前述したとおり生理食塩水潤滑下にて、平滑ダイヤモンド膜、 CF_4 プラズマ処理したダイヤモンド膜は摩擦係数 $\mu = 0.03$ 程度と、精製水潤滑下よりも低い摩擦係数を示した。そこで、生理食塩水に含まれている Na^+ または Cl^- の効果を評価するため、同じモル濃度を持つ希塩酸と水酸化ナトリウム水溶液潤滑下での境界潤滑特性を評価した結果を図 11 に示す。平滑ダイヤモンド膜は水酸化ナトリウム水溶液潤滑下より希塩

酸潤滑下での摩擦係数のほうが低い値を示した。このことから、平滑ダイヤモンド膜では酸性イオン水に見られた摩擦減少効果と同様、生理食塩水に含まれる Cl^- が摩擦減少に寄与していると考えられる。これは、 Cl^- がダイヤモンド膜の表

(a) Polished diamond film

(b) CF_4 plasma treated diamond film

Fig. 10 Dependence of friction coefficient of diamond films on NaCl concentration and applied load.

(a) Polished diamond film

(b) CF_4 plasma treated diamond film

Fig. 9 Friction coefficient of diamond films under boundary lubrication with water.

Fig. 11 Friction coefficient of diamond films under water solutions. (Molar concentration)

面に吸着しやすく、境界潤滑において摩擦係数が減少したものと考えられる。しかし、CF₄ プラズマ処理したダイヤモンド膜では、希塩酸潤滑下は水酸化ナトリウム水溶液潤滑下より低い値を示したが、生理食塩水よりも比較的高い値の摩擦係数を示した。これは、希塩酸に含まれる Cl⁻ が CF₄ プラズマ処理したダイヤモンド膜の表面に吸着しづらく、明確な摩擦係数低減効果を示さなかったと考えられる。

4. 結 言

平滑な未処理ダイヤモンドと、CF₄ プラズマ処理したダイヤモンド膜の表面特性と各種水溶液を用いた境界潤滑特性を評価し以下の結果が得られた。

- (1) CF₄ プラズマ処理したダイヤモンド膜は未処理に比べてラマン分光のダイヤモンドピーク強度が減少しグラファイト成分が増大する。更に、表面自由エネルギーが減少し、特に水素結合性成分が無くなる。
- (2) 75 %RH 条件では、ダイヤモンド膜表面に水が吸着し、ベアリングエリア 50% 部分の深さが減少する。平滑ダイヤモンド膜は表面自由エネルギーが高く表面に水が吸着し、表面張力によって 75 %RH におけるナノスケールの摩擦力が高い値を示す。CF₄ プラズマ処理したダイヤモンド膜は高湿度で水の表面張力に起因する摩擦力が平滑ダイヤモンド膜より減少し低摩擦力を示す。
- (3) 平滑ダイヤモンド膜および CF₄ プラズマ処理したダイヤモンド膜共に、精製水に比べ水道水による摩擦減少効果が得られた。更に、電気分解した各種イオン水を比較すると平滑ダイヤモンドでは、酸性イオン水(+)潤滑下で摩擦減少効果が得られた。しかし CF₄ プラズマ処理したダイヤモンド膜は水素結合成分を有しないので、Cl⁻ の存在による摩擦係数の減少効果が少ない。
- (4) 食塩水の濃度依存性では、生理食塩水や海水と同程度の

濃度 0.85 wt%, 4 wt% において平滑ダイヤモンド膜は、低い摩擦係数を示す。CF₄ プラズマ処理したダイヤモンド膜は、食塩水に含まれる Cl⁻ の効果が限定的にしか得られず濃度 0.85 wt% で低い摩擦係数を示すが、濃度 1 wt% 以上では摩擦係数が増大した。

以上のことから、平滑ダイヤモンド膜および CF₄ プラズマ処理したダイヤモンド膜は極低摩擦が得られ、医療や海洋への適用が期待できる。

(Received January 14, 2016 ; Accepted April 8, 2016)

文 献

- 1) T. Sasada, K. Mabuchi, Y. Tsukamoto ; Biotribology, p. 130 (SANGYO-TOSYO Co., Ltd. 1988).
- 2) S. Miyake ; *Applied Physics Letters*, **65**, 1109 (1994).
- 3) S. Miyake ; Proceeding in 26th LEED-LYON SYMPOSIUM ON TRIBOLOGY 2000, 559 (2000).
- 4) S. Miyake, A. Kinjo ; Lubrication at The Frontier, Proceeding 25th LEED-LYON SYMPOSIUM ON TRIBOLOGY 1999, 123 (1999).
- 5) Y. Tzeng ; *Applied Physics Letters*, **63**, 3586 (1993).
- 6) S. Miyake, J. Kim, S. Watanabe ; *Tribologist*, **44**, 808 (1999).
- 7) R. L. C. Wu, K. Miyoshi, S. Miyake, H. E. Jackson, A. G. Choo, A. L. Korenyi-Both, A. Garscadden, P. N. Barnes ; *Diamond Films and Technology*, **3**, 17 (1993).
- 8) Y. Kitazaki, T. Hata ; *Adhesion*, **4**, 123 (1972).
- 9) Y. Kitazaki, T. Hata ; *Journal of the Adhesion Society of Japan*, **8**, 131 (1972).
- 10) M. Yoshikawa ; *Surface Technology*, **12**, 42 (1991).
- 11) Saitama prefecture, water examination ; <http://www.pref.saitama.lg.jp/d1307/suitsukanri-kensa/kensakekka.html>
- 12) Kyowa intereace science Co., LTD ; *FACE Surface Free Energy Analyzer Model EG11*, **100**, 14 (1996).
- 13) S. Tnuma, C. T. Powell, D. R. Renn ; *Surface and Interface Analysis*, **17**, 927 (1991).