

摩擦誘起改質ダイヤモンドライクカーボン薄膜の 放射光/超音速分子線による非破壊評価

Nondestructive evaluation of the friction-modified DLC films analyzed by
synchrotron radiation / hyperthermal atomic beams

田川雅人¹⁾、横田久美子¹⁾、吉越章隆²⁾、寺岡有殿²⁾、松本康司³⁾

Masahito TAGAWA¹⁾, Kumiko YOKOTA¹⁾, Akitaka YOSHIGOE²⁾, Yuden TERAOKA²⁾, Koji MATSUMOTO³⁾

¹⁾神戸大学、²⁾日本原子力研究開発機構、³⁾宇宙航空研究開発機構

DLCの摩擦による表面状態の変化をSR-PESで観察した。Ti材を相手材とした場合には転移酸化膜が確認され、相手材が活性な場合には、摩擦誘起化学反応が生じることが確認された。また、DLC表面の高エネルギー化には5eV以下の低エネルギー酸素原子の利用が有効であることが示唆された。

キーワード：ダイヤモンドライクカーボン、放射光光電子分光、原子線、摩擦誘起表面改質

1. 目的

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜は、その優れた機械的、光学的特性により多くの分野への適用が考えられている先進材料である。これまでDLCはハードディスクドライブの保護膜などとしても使用されてきたが、大気中と真空中では摩擦した場合の特性が大きく異なり、大気中では潤滑剤として使えるが、真空中では摩擦係数が大きく、使用出来ないとされてきた。ところが、近年になり、40%以上の高水素DLCは真空中で潤滑油にも匹敵する摩擦係数0.001を示すことが報告され[1-2]、この特異な現象には摩擦誘起化学反応が大きな役割を担っていると考えられている[3]。そこで真空中で摩擦したDLC表面を放射光光電子分光法で分析するとともに、超音速原子線を用いた反応ダイナミクスに関する実験を行うことにより、DLC表面での摩擦誘起表面反応および表面反応に係わる情報を得ることを目的とした実験を行った。

2. 方法

本実験に用いたのはSUS440C基板上にプラズマCVD法により成膜された水素化DLCで、リヨン工科大学の摩擦試験装置を用いて摩擦試験を行ったサンプルである。摩擦条件を表1に示す。これらのサンプルをSPring-8へ搬送し、BL23SUに設置された表面化学反応解析装

表1 摩擦条件

Pin半径(mm)	6
荷重(N)	2
速度(mm/s)	1-3
雰囲気	大気(湿度40%) 窒素 真空(<10 ⁻⁶ Pa)

置 SUREAC2000 で摩擦トラック、および非摩擦表面の光電子分光分析を行った。また、超音速原子線と DLC との反応ダイナミクスに関する情報を得るため、原子線照射中の DLC の質量変化を水晶振動子マイクロバランスによりその場解析した。

3. 研究成果

放射光スポットは直径約 500 ミクロンであるため、目視による測定位置の決定には困難を伴う。そのため、摩擦表面解析におけるトラック位置はサンプル上に設置したモリブデンプレートエッジを基準点とし、プレートエッジを Mo3d ジシグナルの消失により検出することにより決定した。図 1 に相手材として SUS440C を用いた場合の摩擦トラック内部と外部での SR-PES サーベイスpekトルを示す。pekトル形状には変化はなく、転移膜の形成は認められない。図 2 には C1s のpekトルを示すが、C1s あるいは O1s にも変化は認められず、摩擦による表面状態の変化は生じていないことが確認された。一方、図 3、4 は Ti 材を相手材として同様の実験を行った場合の結果を示している。サーベイスpekトルには明瞭に Ti, Fe のシグナルが検出されており、相手材である Ti の転移が DLC 上に生じていることが確認されるとともに、同時に基板の Fe が観察されていることから、DLC の磨耗が生じていることが確認された。O1s に観察された低エネルギーシヨルダーのピーク位置 (-2eV) な

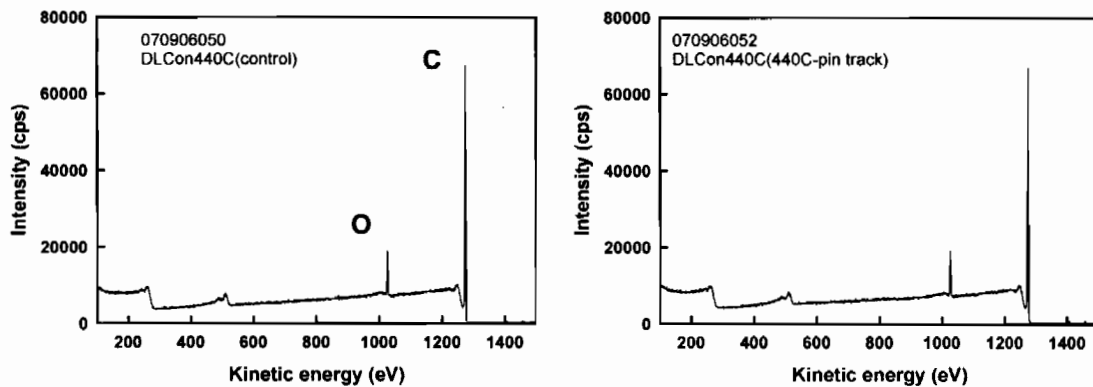


図 1 SUS440C 摩擦トラック内外での SR-PES サーベイスpekトル。左：トラック外、右：トラック内

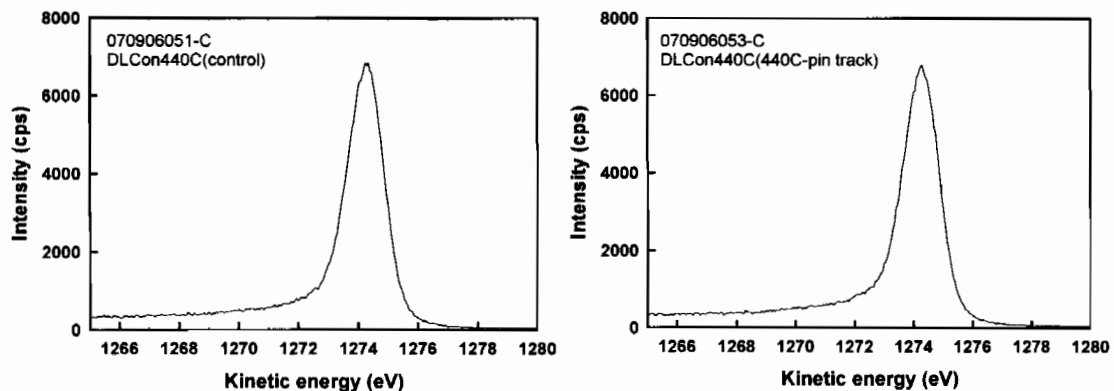


図 2 SUS440C 摩擦トラック内外での SR-PES サーベイスpekトル。左：トラック外、右：トラック内

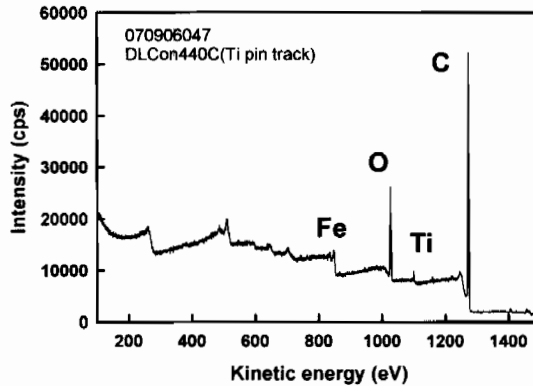


図3 Ti摩擦トラック内でのSR-PES サーベイススペクトル

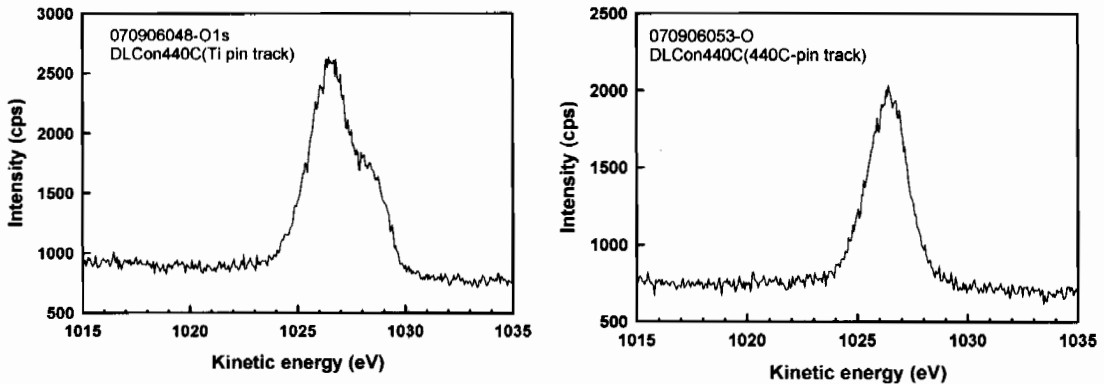


図4 TiとSUS440C摩擦トラック内でのO1sスペクトル。左：Ti、右：SUS440C

らびにTi 2p_{3/2}のピーク位置(図5、1099.7 eV)から、DLC上に移着したTiはTiO₂を形成しているものと考えられ、摩擦誘起酸化反応が生じていることが確認された。以上の実験結果から、化学的に不活性で相手材への攻撃性が低いことで知られるDLCにおいても、Tiのように活性の高い金属を相手材として用いる場合には、摩擦誘起化学反応が生じ、DLC自身の磨耗が生じることが確認された。

一方、摩擦実験の結果からは、SUS440CとTiを相手材とした場合の摩擦係数には、大気中($\mu=0.05$)、窒素雰囲気中($\mu=0.02$)ならびに真空中($\mu=0.6-0.8$)のいずれにおいても大きな差異は観察されなかった。真空中での摩擦係数は、初期に0.02以下の低摩擦が観察されたが、10回程度の摩擦で低摩擦状態は破綻したため、超低摩擦現象との関連を確認するには至らなかった。超低摩擦にはアモルファス(高分子層)の

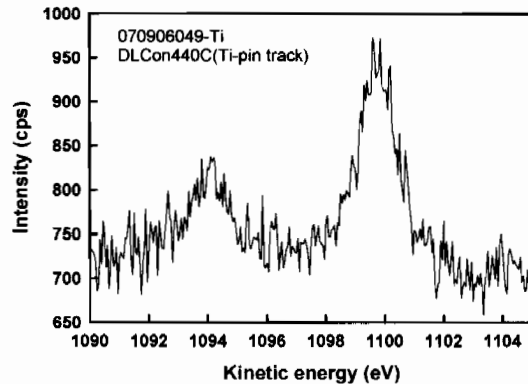


図5 Ti摩擦トラック内でのTi2p_{3/2}スペクトル

形成が必要との報告もあるが[4]、光電子分光法では C1s の高分解能スペクトル測定でもこれらの評価は困難であることから、今後 X 線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) などによる分析が必要であると思われる。

DLC の化学的安定性は相手材への低攻撃性を発現するための重要な要素であるが、反面、ガス分子やオイル分子の吸着を抑制し、表面反応を利用した高機能性発現への妨げともなりえる。そこで、

DLC 極表面を高エネルギー表面化して、吸着能を向上させることを目的とした超熱原子線表面改質[5]を試みた。種々の並進エネルギーを有する超音速分子線 (酸素原子 O(3p)) を照射中の DLC 薄膜の質量変化 (周波数変化) を QCM により直接測定した結果を図 6 に示す。図 6 の縦軸は QCM の周波数変化を示しており、+ は質量減少、- は質量増加を表し、1 Hz の周波数変化は 20ng の質量変化に相当する。図 6 より並進エネルギーが 5eV を越えると DLC は急激な質量減少が生じることがわかる。DLC の酸素原子による質量減少は CO などの酸化性反応生成物の形成に起因するものと思われる。したがって、エッチングを抑制しつつ酸素原子を用いた DLC の表面改質 (カルボニル基、カルボキシル基導入による高エネルギー表面の形成) を行うには 5eV 以下の低エネルギー酸素原子を用いることがより効率的であると推定される。

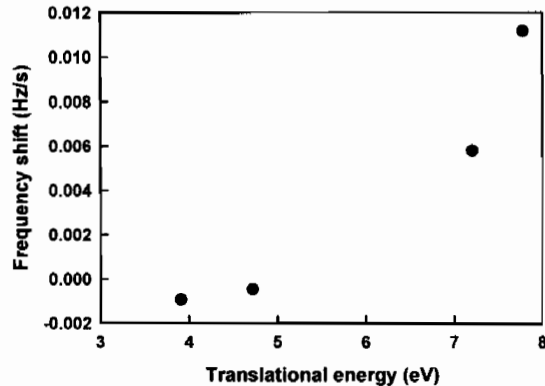


図 6 DLC に酸素原子を照射した場合の質量変化と運動エネルギーの関係

4. 結論

DLC の摩擦による表面状態の変化を SR-PES で観察したところ、SUS440C を相手材とした場合には DLC 表面には化学的な変化は検出されないが、Ti 材を相手材とした場合には移着膜の形成が確認され、Ti のように活性の高い金属を相手材として用いる場合には、摩擦誘起化学反応が生じることが確認された。また、表面反応を利用した高機能性発現のための DLC 極表面改質には、C のガス化反応を抑制するために 5eV 以下の低エネルギー酸素原子の利用が有効であることが示唆された。

5. 参考文献

- [1] C. Donnet, M. Belin, J. C. Auge, J. M. Martin, A. Grill, V. Patel, Surf. Coat. Technol., 68/69 (1994) 626.
- [2] A. Erdemir O. L. Eryilmaz, G. Fenske, J. Vac. Sci. Technol., A18, 4 (2000) 1987.
- [3] C. Donnet, A. Grill, Surf. Coat. Technol., 94/95 (1997) 456.
- [4] H. Fukui, M. Irie, Y. Utsumi, K. Oda, H. Ohara, Surf. Coat. Technol., 146/147 (2001) 378.
- [5] M. Tagawa, K. Maeda, T. Kajita, K. Yokota, K. Akamatsu, H. Nawafune, Langmuir, 2007, in press.