

# 博士学位論文審査要旨

2008年2月12日

論文題目： アンバランスドマグネトロンスパッタ法により形成したダイヤモンドライクカーボン膜の密着性に関する研究

学位申請者： 中村守正

審査委員：

主査： 工学研究科 教授 松岡 敬

副査： 工学研究科 教授 藤井 透

副査： 工学研究科 教授 片山傳生

要 旨：

近年、しゅう動用材料に対する低摩擦、耐摩耗性の向上といった要求に対応するために、材料表面に基材とは別の新たな材料を創製することで高いしゅう動特性を達成する、表面処理技術が用いられている。表面処理技術により創製される材料の中でも、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜は、低摩擦、耐摩耗性、高硬度といった機械的特性を併せ持っており、しゅう動用材料として有効な特性を有している。しかし、DLC膜は安定な炭素結合で構成されていることと大きな圧縮残留応力が内在することから、基材との密着性が低いため、高面圧環境下といった苛酷な条件下におけるDLC膜の実用化が妨げられている。このような背景から、DLC膜の高密着化は、構造的および被覆方法の観点から重要な課題として取り組まれているが、DLC膜の被覆方法に関わらない、密着性に関する普遍的な影響因子にまで言及している研究はほとんどない。

本論文では、DLC膜の密着性に関わる普遍的な影響因子を見出すために、高密着性皮膜を得るに適しているといわれるアンバランスドマグネトロンスパッタ法を用いてDLC膜を形成し、高精度な密着性評価パラメータについて検討した上で、DLC膜の密着性に及ぼす影響因子について検討している。

本論文は6章から構成されており、1章では本論文の概要および研究背景や目的について述べている。

2章では、DLC膜をはじめとする硬質皮膜に対する密着性評価法について調べ、スクラッチ試験が最もよく用いられていることを確認している。さらに、スクラッチ試験以外にも密着性評価にしばしば用いられる引張試験をDLC膜に対しても適用することで、引張試験では評価が困難であることと、新たな評価法を検討する必要性を確認している。

3章では、Bullらの密着エネルギー算出モデル式に対して、DLC膜の残留応力を考慮した新たなモデル式を提案している。当該モデル式の妥当性の検証は、180度曲げ試験をモデル化して算出した密着エネルギー比例変数と比較することにより行っている。両モデル式の妥当性を検証した結果、それぞれのモデル式から算出した密着エネルギー、密着エネルギー比例変数の変化がよく一致していたことから、モデル式がどちらもDLC膜の密着性評価法として妥当であることを明らかにすると同時に、スクラッチ試験のモデル式の優位性を見出している。

4章では、考案した密着エネルギー算出モデル式に残留応力を導入する必要があるため、5つの被覆条件を変化させて形成したDLC膜の残留応力を基板変形法により測定し、さらに残留応力の変化に対する被覆条件の影響について検討している。特にa-C:H層の残留応力はほとんどすべてが圧縮であり、被覆条件によって大きく変化することを確認している。また、DLC膜の残留

応力の変化には、皮膜中の水素濃度、被覆中の Ar イオンアシスト効果、基板温度が影響することを示唆している。これら 3 つの影響因子のうち、水素濃度についてはラマン分光分析を a-C:H 層に行い、水素濃度の定性的評価指標となる、ラマンスペクトルの G ピークバックグラウンド強度と G ピーク強度の比である  $MS$  比を算出し、 $MS$  比と圧縮残留応力との関係を調べている。その結果、水素濃度が比較的高いと思われる皮膜領域については、a-C:H 層中の水素濃度が増加すると圧縮残留応力が低下することを確認している。また、Ar イオンアシスト効果、基板温度の 2 つの影響因子については、高バイアス電圧、および低ガス圧力で形成した水素濃度が低い皮膜の圧縮残留応力の変化に大きく影響することを明らかにしている。

5 章では、5 つの被覆条件を変化させて形成した DLC 膜について、3 章で提案した密着エネルギー算出モデル式を 4 章で測定した残留応力を代入した上で適用することで、密着性を評価している。その結果、DLC 膜の密着エネルギーは被覆条件によって特徴的に変化し、また DLC 膜のヤング率の変化と高い相関関係にあることを見出している。さらに、DLC 膜のヤング率に及ぼす影響因子について調べた結果、ヤング率は DLC 膜中の  $sp^3$  結合成分の割合と相関がある、ラマン分光分析によるラマンスペクトルから算出した D ピークと G ピークの積分強度比  $I_D/I_G$  と相関性が高いことを明らかにしている。すなわち、DLC 膜の密着性を向上させるには、ヤング率を低下させる必要があり、これを低下させるためには  $sp^3$  結合成分を減少させる必要があることを明らかにしている。

6 章では、得られた結果を総括し、今後の展望について述べている。

本論文は、被覆条件に関わらない DLC 膜の密着性向上のための普遍的な因子を明らかにしており、このような知見は、高密着性 DLC 膜の形成に繋がることから、学術的にも工学的にも高く評価できる。よって、本論文は博士（工学）（同志社大学）の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

## 総合試験結果の要旨

2008年2月12日

論文題目： アンバランスドマグネトロンスパッタ法により形成したダイヤモンド  
ライクカーボン膜の密着性に関する研究

学位申請者： 中村守正

審査委員：

主査： 工学研究科 教授 松岡 敬

副査： 工学研究科 教授 藤井 透

副査： 工学研究科 教授 片山傳生

要 旨：

本論文提出者は、同志社大学工学部エネルギー機械工学科を卒業後、2004年3月同志社大学大学院工学研究科機械工学専攻博士課程（前期課程）を修了し、コクヨ株式会社に入社後、2005年4月に同志社大学大学院工学研究科機械工学専攻博士課程（後期課程）に入学し、現在も在学中である。また、2007年9月からは、京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科機械システム工学部門助手として勤務している。

本論文の主たる内容は、材料に1編の論文が掲載されており、また、材料にもう1編が論文受理され公表の予定である。さらに、大阪府立産業技術総合研究所報告に1編が掲載されており、すでに十分な評価を得ている。

2008年2月2日午前10時より約2時間にわたり提出論文に関する学術講演会（博士論文公聴会）が開かれ、種々の質疑応答が行われたが、提出者の説明により十分な理解が得られた。さらに講演会終了後、審査委員により学位論文に関連した諸問題につき口頭試問を実施した結果、いずれも十分な学力を有することが確認できた。なお、ドイツ語に関しては十分な能力を有すると認定されており、また英語に関しては英語の資格試験にも合格しており、十分な語学力を有しているものと認められる。

よって、総合試験の結果は合格であると認める。

# 博士學位論文要旨

論文題目： アンバランスドマグネトロンスパッタ法により形成したダイヤモンドライクカーボン膜の密着性に関する研究

氏名： 中村 守正

## 要旨：

近年の各種産業機械の発展に伴い、しゅう動用部品に使用される新規材料に対する低摩擦、耐摩耗性といった要求はますます高い水準のものとなっている。そのため、材料表面を高機能化する表面改質技術に関する研究がなされている。

表面改質技術には、熱処理や微粒子ピーニング処理等があるが、最近では基材単独では得られない硬さや低摩擦、耐摩耗性といった機械的特性を有する硬質皮膜の形成技術に注目が集まっている。このような硬質皮膜の中でも、ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は、低摩擦、耐摩耗性、高硬度といった機械的特性を併せ持つという、TiN や CrN といったこれまでの硬質皮膜にはなかったしゅう動用材料として有効な特性を有している。そのため、DLC 膜を特にしゅう動用材料として実用化することに対しては、大きな期待が集まっている。

しかしながら、DLC 膜は安定な炭素結合で構成されていること、大きな圧縮残留応力を有することから、基材との密着性が低いことが知られており、そのため特に高面圧環境のような苛酷な条件下における DLC 膜の実用化の妨げとなっている。このような背景から、DLC 膜の実用化を目的とした密着性向上については、成膜技術の観点からも様々な取り組みがなされている。その中でも、アンバランスドマグネトロン (UBM) スパッタ法は、ターゲット近傍の磁場バランスを意図的に非平衡にすることによって、プラズマを基板近傍まで発生させることを狙った、他の方法にはない特長を有する成膜方法である。UBM スパッタ法を用いて形成された DLC 膜は、高い密着性を有するといわれており、UBM スパッタ法は高密着性を有する DLC 膜を得るには適した成膜方法であるといえる。したがって、UBM スパッタ法によって形成した DLC 膜の密着性を向上させることが、実用化に最も近道であると考えられる。ただし、UBM スパッタ法による DLC 膜でも、高面圧環境下での使用に耐える十分な密着性を有していないのが現状である。

一方、DLC 膜をはじめとする硬質皮膜の密着性評価には、スクラッチ試験がよく用いられているが、スクラッチ試験の結果、決定される臨界荷重  $L_c$  そのものは、密着性のみを表すものではないことが知られている。したがって、DLC 膜の密着性を向上させる目的で、硬質皮膜の密着性を精度良く評価していくためには、スクラッチ試験よりも高精度の密着性評価法を新たに考案することが必要不可欠である。

そこで、本論文では DLC 膜の密着性にかかわる普遍的な影響因子を見出すために、未だ確立されていない硬質皮膜に対する密着性評価法を調査した上で、DLC 膜への適用を目的に新たな定量的密着性評価法について検討した。さらに、UBM スパッタ法を用いて被覆条件を変化させて形成した、a-C:H 層と Cr/C 傾斜中間層の 2 層構造の DLC 膜に対して、考案した密着性評価法を適用し、DLC 膜の密着性に及ぼす影響因子についても検討を行った。

本論文は 6 章から構成されており、1 章では本論文の概要、及び研究背景や目的について述べている。

2 章では、DLC 膜の新たな密着性評価法を検討するため、DLC 膜をはじめとする硬質皮膜に対する密着性評価法について調べている。その結果、硬質皮膜の密着性評価に対しては、スクラッチ試験が最もよく用いられていることを確認している。さらに、スクラッチ試験以外に密着性評価に用いられる引張り試験は、硬質皮膜に適用されている。ここでは、DLC 膜に対しても適

用できる可能性が高いと考えて、DLC 膜の密着性評価を行い、その結果についても述べている。

3 章では、スクラッチ試験をモデル化した Bull らの密着エネルギー算出モデル式に対して、DLC 膜の残留応力を考慮した新たなモデル式を考案している。当該モデル式の密着性評価法としての妥当性の検証は、180 度曲げ試験を行い、さらに 180 度曲げ試験をモデル化して算出した密着エネルギー比例変数と比較することにより行っている。DLC 膜の残留応力は、基板変形法による Stoney の式を用いて算出している。なお、スクラッチ試験から決定される  $L_c$  のみで密着性評価を行うことの危険性について、皮膜の残留応力やスクラッチ幅等と比較することで、詳細に分析して論述している。密着性評価法としてのモデル式の妥当性を検証した結果、スクラッチ試験と 180 度曲げ試験では全く異なる外力を与えて皮膜をはく離させるにもかかわらず、それぞれのモデル式から算出した密着エネルギー、密着エネルギー比例変数の変化がよく一致していたことから、モデル式がどちらも DLC 膜の密着性評価法として妥当であることを明らかにしている。また、それぞれのモデル式のうち、どちらが密着性評価法として優位であるかを試験法の容易さ等の観点から検討した結果、スクラッチ試験のモデル式の方が 180 度曲げ試験のモデル式よりも優位であると結論づけている。

4 章では、3 章において考案した密着エネルギー算出モデル式に残留応力を導入する必要があるため、基板バイアス電圧、被覆温度、メタンガス混合比、全ガス圧力、被覆時間の 5 つの被覆条件を変化させて形成した DLC 膜の残留応力を測定し、さらに残留応力の変化に対する被覆条件の影響について検討している。 $a\text{-C:H}$  層、Cr/C 傾斜中間層の 2 層それぞれの残留応力を算出するため、Stoney の式を 2 層構造の皮膜にも適用可能なように新たに構築して用いている。 $a\text{-C:H}$  層、Cr/C 層両層の残留応力の被覆条件による変化を調べている。特に  $a\text{-C:H}$  層の残留応力はほとんどすべてが圧縮であり、被覆条件によって大きく変化することを確認している。また、DLC 膜の残留応力の変化には、皮膜中の水素濃度、被覆中の Ar イオンアシスト効果、基板温度が影響することを示唆している。これら 3 つの影響因子のうち、水素濃度についてはラマン分光分析を  $a\text{-C:H}$  層に行い、水素濃度の定性的評価指標となる、ラマンスペクトルから  $1560\text{cm}^{-1}$  付近の G ピークのバックグラウンド強度と G ピーク強度の比である  $MS$  比を算出し、 $MS$  比と圧縮残留応力との関係を調べている。その結果、水素濃度が大きいと思われる皮膜領域については、 $a\text{-C:H}$  層中の水素濃度が増加すると圧縮残留応力が低下することを確認している。また、Ar イオンアシスト効果、基板温度の 2 つの影響因子については、高バイアス電圧、および低ガス圧力で形成した水素濃度が小さい皮膜の圧縮残留応力の変化に大きく影響することを明らかにしている。

5 章では、5 つの被覆条件を変化させて形成した DLC 膜について、3 章で提案した密着エネルギー算出モデル式を適用して密着性を評価している。その結果、DLC 膜の密着エネルギーは、被覆条件によって特徴的な変化をすることを確認している。さらに、密着エネルギーの変化は、DLC 膜のヤング率の変化と高い相関関係にあることを見出している。また、DLC 膜のヤング率に及ぼす影響因子について調べた結果、ヤング率はラマン分光分析によるラマンスペクトルから算出した D ピークと G ピークの積分強度比  $I_D/I_G$  と相関性が高いことが確認されている。 $I_D/I_G$  は、 $a\text{-C:H}$  層における  $sp^3$  結合成分の割合と相関があることが知られていることから、 $sp^3$  結合成分の割合は DLC 膜の密着エネルギーの変化に影響するといえる。すなわち、DLC 膜の密着性を向上させるには、ヤング率を低下させる必要があり、これを低下させるためには  $sp^3$  結合成分を減少させる必要があることを明らかにしている。

6 章では、得られた結果を総括し、今後の展望について述べている。