

平成28（2016）年度 博士学位論文

カーボン系硬質膜の摩擦面その場
観察による低摩擦発現メカニズム
の解明

西村 英典

名古屋大学大学院

工学研究科 機械理工学専攻 機械科学分野

先端材料・創製工学講座 生産プロセス工学グループ

梅原研究室 博士課程後期課程

目 次

第1章 緒論	1
1.1 本研究の位置づけ	1
1.2 カーボン系硬質膜の低摩擦特性と低摩擦発現メカニズム	5
1.2.1 窒化炭素(CN _x)膜の低摩擦特性と低摩擦発現メカニズム	5
1.2.2 水素含有 DLC(a-C:H)膜の低摩擦特性と低摩擦発現メカニズム ..	12
1.3 従来提案されている低摩擦発現メカニズムの解明手法に対する問題 点とその解決策	14
1.4 摩擦面その場観察手法	16
1.5 本論文の目的	19
1.6 本論文の構成	20
第2章 反射分光分析による摩擦中摩擦面その場評価手法の提案	23
2.1 緒言	23
2.2 反射分光分析により摩擦中に測定すべき量の測定可能性の検討	24
2.2.1 反射分光分析	24
2.2.2 カーボン系硬質膜の摩擦において摩擦中に測定すべき量の抽出 と反射分光分析による測定可能性の検討	30
2.3 摩擦面その場観察摩擦試験機	35
2.4 反射分光分析による構造変化層及び油膜の摩擦中測定手法の提案 ..	38
2.4.1 摩擦中の反射率測定手法の提案	38
2.4.2 光学モデルの構築による構造変化層及び油膜測定手法の提案 ...	40

2.4.3	カーボン系硬質膜内の化学結合の誘電率	46
2.5	反射分光分析によるカーボン系硬質膜及び油膜の摩擦中測定可能性 の検討	59
2.5.1	検討方法	59
2.5.2	測定された反射率スペクトルの時間安定性の検討	61
2.5.3	モデル反射率スペクトルと実際に測定された反射率スペクトル との誤差	63
2.5.4	カーボン系硬質膜厚さ，構造変化層厚さ及び化学結合割合の測 定可能性の検討	65
2.5.5	材料の分極率体積の測定可能性の検討	75
2.5.6	摩擦中の測定環境におけるカーボン系硬質膜の厚さ及び化学結 合割合の測定可能性の検討	78
2.5.7	CN _x 膜の光学モデルの設定が構造変化層厚さの測定に与える影 響	83
2.5.8	反射分光分析により測定される油膜厚さの意味とその測定可能 性の検討	85
2.6	結言	93
第3章	CN _x 膜の低摩擦発現メカニズムの解明	95
3.1	緒言	95
3.2	試験片及び試験方法	97
3.2.1	試験片	97
3.2.2	摩擦中その場観察試験方法	101
3.2.3	摩擦試験後の摩耗痕及び油に対する試験方法	102
3.2.3.1	原子間力顕微鏡による表面粗さ測定	102
3.2.3.2	AFM ナノスクラッチ試験による薄膜硬さの測定	103

3.3 摩擦中その場観察試験結果.....	106
3.3.1 CN _x 膜の乾燥ガス中における摩擦試験	106
3.3.2 CN _x 膜の PAO 油中における摩擦試験.....	114
3.4 摩擦試験後の摩耗痕及び油に対する試験結果.....	124
3.4.1 CN _x 膜の乾燥ガス中における摩擦試験	124
3.4.2 CN _x 膜の PAO 油中における摩擦試験.....	127
3.5 考察.....	130
3.5.1 反射分光分析による構造変化層及び油膜の測定値の最小分解能 の算出	130
3.5.2 CN _x 膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズムの提案.....	132
3.5.2.1 構造変化層硬さの摩擦係数に及ぼす影響	132
3.5.2.2 摩擦モデルの適用による低摩擦発現メカニズムの提案.....	138
3.5.3 CN _x 膜の PAO 油中における低摩擦発現メカニズムの提案.....	141
3.5.4 提案された CN _x 膜の低摩擦発現メカニズムの再現性の検証	142
3.6 結言.....	153
第4章 a-C:H 膜の低摩擦発現メカニズムの解明	155
4.1 緒言.....	155
4.2 試験片及び試験方法	156
4.2.1 試験片	156
4.2.2 摩擦中その場観察試験方法.....	157
4.2.3 摩擦試験後の摩耗痕に対する試験方法.....	158
4.2.3.1 原子間力顕微鏡による表面粗さ測定.....	158
4.2.3.2 AFM ナノスクラッチ試験による薄膜硬さの測定	159
4.2.3.3 ESEM による表面エネルギー測定.....	160

4.3 摩擦中その場観察試験結果.....	164
4.4 摩擦試験後の摩耗痕に対する試験結果	172
4.5 考察.....	178
4.5.1 構造変化層の充てん率の構造変化層硬さに及ぼす影響	178
4.5.2 a-C:H 膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズムの提案 ..	181
4.5.3 提案された a-C:H 膜の低摩擦発現メカニズムの再現性の検証 .	183
4.6 結言	187
第5章 結論	188
5.1 本論文の結論	188
5.2 今後の課題及び展望	191
参考文献.....	194
謝辞	206

第 1 章 緒論

1.1 本研究の位置づけ

人類の活動に伴って排出される二酸化炭素や窒素酸化物等をできる限り削減し、そしてより効率よく機械を動かすために、自然現象からエネルギーを生み出す風車のような機械やアイドリングストップ車の活用が考えられている¹⁾⁻¹⁰⁾。つまり起動-停止を繰り返す機械の活用が、これからの低環境負荷・エネルギー高効率利用社会の実現のために必要とされている。この起動-停止を繰り返す機械の活用において問題となる点が、機械停止時の摩擦面における潤滑被膜の枯渇である。摩擦面での潤滑に油を用いている場合機械停止時には摩擦面に油膜が形成されなくなるため、機械の再起動時には材料同士の摩擦が発生してしまう。つまり起動-停止を繰り返す機械の活用のためには高面圧及び低速度領域において低摩擦係数を発現する潤滑手法が求められる。

この要求に対して、摩擦しゅう動部に固体潤滑剤をコーティングすることが解決策として考えられる。一般的な固体潤滑剤として黒鉛、二硫化モリブデン (MoS_2)、ポリテトラフルオロエーテル (PTFE) の 3 種類が考えられる。しかし黒鉛と MoS_2 は耐荷重性に優れているが摩耗量が多いため、定期的に摩擦しゅう動面に黒鉛や MoS_2 を塗布し続けなければならない^{11),12)}。また MoS_2 は相対湿度 20%RH~30%RH 以上での摩擦では摩擦係数 μ は 0.2 を超え、寿命が低下すると報告されているため相対湿度が変化する大気中では MoS_2 を低摩擦材料として用いることは難しい¹³⁾。そして PTFE は耐摩耗性に優れているが耐荷重能は低いため、PTFE の高面圧下での利用は期待できない^{12),14)-17)}。

この問題に対して、カーボン系硬質膜を摩擦しゅう動部へコーティングするという解決策が考えられる。カーボン系硬質膜は主に炭素を主成分とする薄膜であり、成膜手法や添加元素により様々な特性をもつカーボン系

硬質膜が得られる^{18),19)}。硬度の高いカーボン系硬質膜は耐摩耗性に優れるため、ハードディスク表面や工具等にコーティングされている²⁰⁾⁻²²⁾。またカーボン系硬質膜は自動車エンジン内バルブリフターの摩擦面にコーティングされており、高面圧下でもカーボン系硬質膜を利用することが期待できると考えられる²³⁾。さらにカーボン系硬質膜は油中及び乾燥ガス中において摩擦係数 μ が $\mu=0.05$ を下回る低摩擦を発現することが報告されている²⁴⁾⁻⁴⁰⁾。梅原らは Si 基板上に成膜された窒化炭素膜と Si_3N_4 球を乾燥窒素ガス中で摩擦させたとき、 $\mu=0.009$ まで減少したと報告している^{24),25)}。榊原らは Si 基板上に成膜された窒化炭素膜同士を潤滑油中で摩擦させたとき、 $\mu=0.05$ を下回る低摩擦を発現したと報告している²⁸⁾。Eldemirらは水素含有 DLC(Diamond-Like Carbon)膜同士を乾燥窒素ガス中で摩擦させたとき、 $\mu=0.003$ の低摩擦を発現したと報告している⁴⁰⁾。さらに機械部品のしゅう動部にカーボン系硬質膜をコーティングしたところ、従来のコーティング無しの場合は $\mu=0.1$ 以上であったのに対しコーティングしたときは $\mu=0.02\sim 0.08$ であった⁴¹⁻⁴⁶⁾。以上より摩擦しゅう動部へのカーボン系硬質膜のコーティングにより摩擦損失が低減したと報告されている。以上より、カーボン系硬質膜は耐摩耗性に優れ、高面圧下での利用が期待でき、そして低摩擦を発現する材料であることから、起動-停止を繰り返す機械の摩擦しゅう動面へのコーティング材料としては最適な材料である。

一方で、カーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムは明らかとなっていない。野老山らは、乾燥窒素ガス中で窒化炭素膜が低摩擦を発現した後の摩耗痕の極表面に、窒化炭素膜よりもグラファイト化し低せん断強度で、窒素が脱離した層（構造変化層）が 10 nm 程度の厚さで形成されたと報告している。この低せん断強度な構造変化層が低摩擦を発現した要因であると報告している³⁷⁾。しかし構造変化層が摩擦係数に与える影響は定量的には明らかとなっていない。また窒化炭素膜の油中摩擦及び水素含有 DLC 膜の乾燥ガス中における摩擦においては、低摩擦発現のためには構造変化層の形成が重要であるという説と構造変化層が形成されずとも低摩擦を

発現しうるといふ説がそれぞれ提案されており、構造変化層が摩擦係数に与える影響は不明である³⁸⁻⁴²⁾。したがってカーボン系硬質膜が低摩擦を発現するときの摩擦面の詳細な状況が明らかとなっていないため、カーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムが明らかにならないのである。この原因として、過去の研究では摩擦試験後の摩耗痕に対する分析のみからカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを推定していることが挙げられる。摩擦試験後の分析からは、低摩擦発現メカニズムによって変化した複数の量が観測されるため、低摩擦を発現させる様々な可能性が考えられるために低摩擦発現メカニズムを決定できないのである。

そこで、摩擦中に摩擦面をその場観察することがカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを解明に必要であると考えられる。摩擦中に摩擦面を観察することで低摩擦発現時の様子が明らかとなり、このことが低摩擦発現メカニズム解明につながると考えたからである。さらに摩擦中摩擦面その場観察のための手法として、反射分光分析を用いることを提案する。反射分光分析は試験片にコーティングされている薄膜の厚さ及び光学定数を測定する手法である。薄膜の厚さ及び光学定数は試験片の可視光線領域における絶対反射率スペクトルを測定し、このスペクトルを光学モデルから計算される反射率スペクトルとフィッティングさせることで得られる。この分析手法は摩擦中に非破壊で測定できるため、摩擦面に影響を与えない分析手法である。またカーボン系硬質膜の摩擦特性は環境により変化するため、摩擦面の環境が変化しても分析できる手法が必要である。反射分光分析は使用環境の制限はなく、乾燥ガス中でも油中でも利用可能な分析手法である。以上から、本論文では反射分光分析を用いてカーボン系硬質膜の摩擦中摩擦面その場分析を行うことで、カーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを解明することを本研究の目的とする。

過去の研究に対して、本論文は摩擦試験後に分析していた量を摩擦中にその場で観察するものとして位置づけられる。摩擦中その場観察を行うためには摩擦中の反射率測定手法及び分析手法を提案し、かつ測定された量

の誤差範囲を求めることで構造変化層のような非常に薄い膜が摩擦中に測定可能であるかを検討しなければならない。そこで、本論文では反射分光分析による摩擦中摩擦面その場観察手法の提案と得られた値の誤差範囲から本手法の構造変化層程度の薄膜の厚さと物性の測定可能性を検討する。得られた結果の基づき、本論文では過去の研究では特定できなかったカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムをその場観察により特定する。特にカーボン系硬質膜のうち窒化炭素膜と水素含有DLC(Diamond-Like Carbon)膜に注目し、摩擦中摩擦面その場観察によりこれらの薄膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにする。

1.2 カーボン系硬質膜の低摩擦特性と低摩擦発現メカニズム

1.2.1 窒化炭素(CN_x)膜の低摩擦特性と低摩擦発現メカニズム

窒化炭素(CN_x : Carbon Nitride)膜は炭素と窒素で構成される膜で, Cohenらの報告によると CN_x 膜が β -C₃N₄ 構造をもつとき, その硬度はダイヤモンドを上回ると理論的に推測されている^{43),44)}. この CN_x 膜の乾燥ガス中における低摩擦特性に関して, 梅原らは Si 基板上に成膜された CN_x 膜と Si₃N₄ 球を乾燥窒素ガス中で摩擦させたとき, 図 1-1 に示すように $\mu=0.009$ まで減少したと報告している^{24),25)}. さらに梅原らは乾燥窒素ガス中において CN_x 膜と Si₃N₄ 球を摩擦させ, 摩擦試験後の CN_x 膜上の摩耗痕に対して XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)分析を行った. その結果, 摩耗痕最表面の構造がグラファイト化していることを明らかにした²⁵⁾. このことから梅原らは, CN_x 膜の乾燥窒素中における低摩擦係数は, 摩耗痕最表面がグラファイト化し低せん断な層(構造変化層)が形成されることによって発現するというメカニズムを提案している²⁵⁾.

野老山らは, 乾燥窒素ガス中において CN_x 膜と Si₃N₄ 球を摩擦させて低摩擦を発現させた後の摩耗痕表面の化学結合状態を, AES(Auger Electron Spectroscopy)分析及び XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)分析により測定した. その結果, CN_x 膜摩耗痕の極表面に構造変化層が形成されたと報告している. さらにその構造変化層は窒素が脱離しており, さらに図 1-2 に示すようにグラファイトに近い構造であった. このグラファイトライクな構造変化層が低摩擦を発現した要因であると報告している³⁷⁾. また野老山らは, CN_x 膜が低摩擦を発現しなかったとき, CN_x 膜の極表面には構造変化層は形成されなかったと報告している. さらに Si₃N₄ 球への CN_x 膜の移着膜は, 摩擦係数によらず形成されたと報告している³⁷⁾. さらに井上らは乾燥窒素ガス中及び大気中において CN_x 膜と Si₃N₄ 球を摩擦させた後の CN_x 膜側の摩耗痕内外の σ 結合のプラズモンピークを

STEM-EELS(Scanning Transmission Electron Microscopy-Electron Energy Loss Spectroscopy)法により測定した。その結果、図 1-3 に示すように構造変化層の厚さは 9~12 nm であると明らかにした³⁸⁾。また加藤らは、大気中で乾燥窒素ガスを吹き付けながら CN_x 膜と Si₃N₄ 球を摩擦させたとき、 $\mu=0.017$ の低摩擦を発現したと報告している²⁶⁾。宮平らは CN_x 膜とサファイア半球を乾燥窒素ガス及び乾燥アルゴンガスを吹き付けながら摩擦させたとき、摩擦係数が 0.05 を下回る低摩擦を発現したと報告している。さらに摩擦中に電子増倍型 CCD カメラで摩擦面をその場観察した際、図 1-4 に示すように低摩擦を発現した時には摩擦面近傍でトライボマイクロプラズマと考えられる発光現象が観察され、対して低摩擦が発現しなかった時にはトライボマイクロプラズマと考えられる発光現象は観察されなかったと報告している²⁷⁾。

続いて CN_x 膜の油中における低摩擦特性に関して、榊原らは Si 基板上に成膜された CN_x 膜と Si₃N₄ 球に成膜された CN_x 膜同士を PAO4 油中で摩擦させたとき、図 1-5 に示すように摩擦係数が 0.05 を下回る低摩擦を発現したと報告している。さらにその摩擦係数は、a-C(Amorphous Carbon)膜同士の摩擦係数の約半分であったと報告している²⁸⁾。CN_x 膜の PAO 油中における低摩擦特性を明らかにするために、市村らは振り子式摩擦試験機を用いて境界潤滑下における CN_x 膜の油中摩擦試験を行った。その結果油温の上昇に伴い摩擦係数が減少していることが明らかとなった。このことから油温の上昇が CN_x 膜表面に軟質な構造変化層を形成し、この構造変化層が低摩擦を発現したと示唆している³⁹⁾。また田上らは振り子式摩擦試験機により摩擦係数に対する油粘度の影響を調べ、CN_x 膜の摩擦係数が油粘度の上昇に伴い減少したと報告している。田上らはこの結果から、CN_x 膜の摩擦面に油膜が形成されたことが CN_x 膜の油中における低摩擦発現の要因であると報告している⁴⁰⁾。

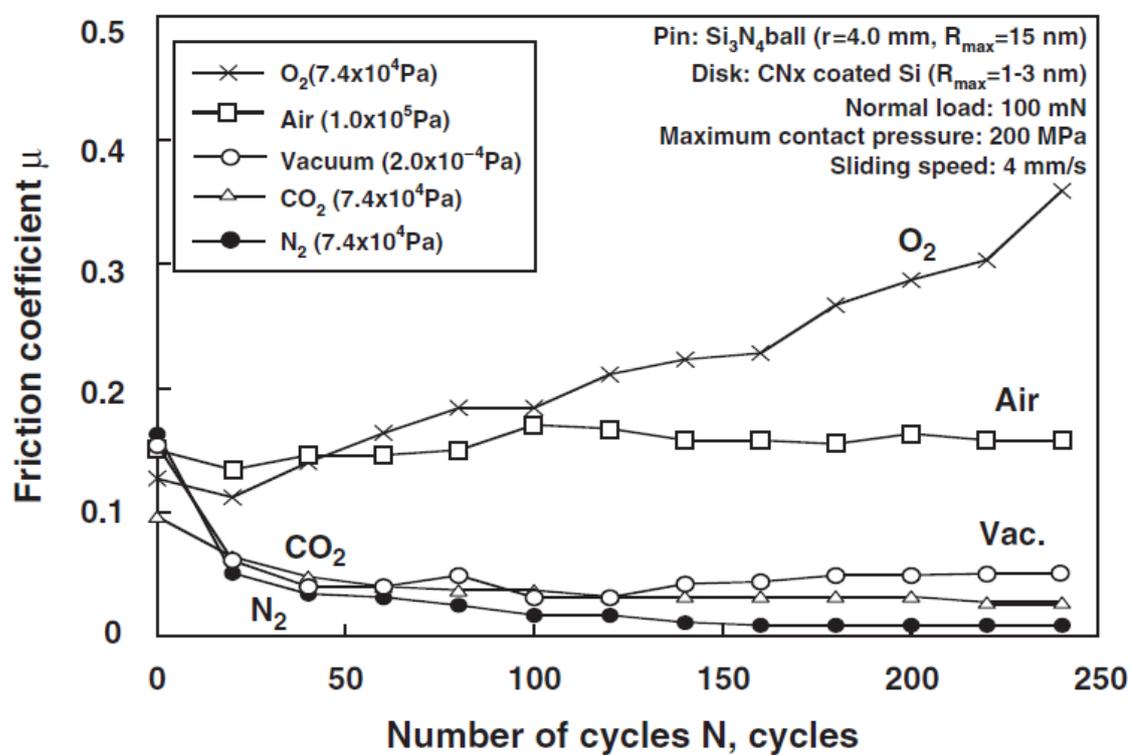


図 1-1 摩擦面環境の CN_x 膜の摩擦係数に及ぼす影響²⁴⁾

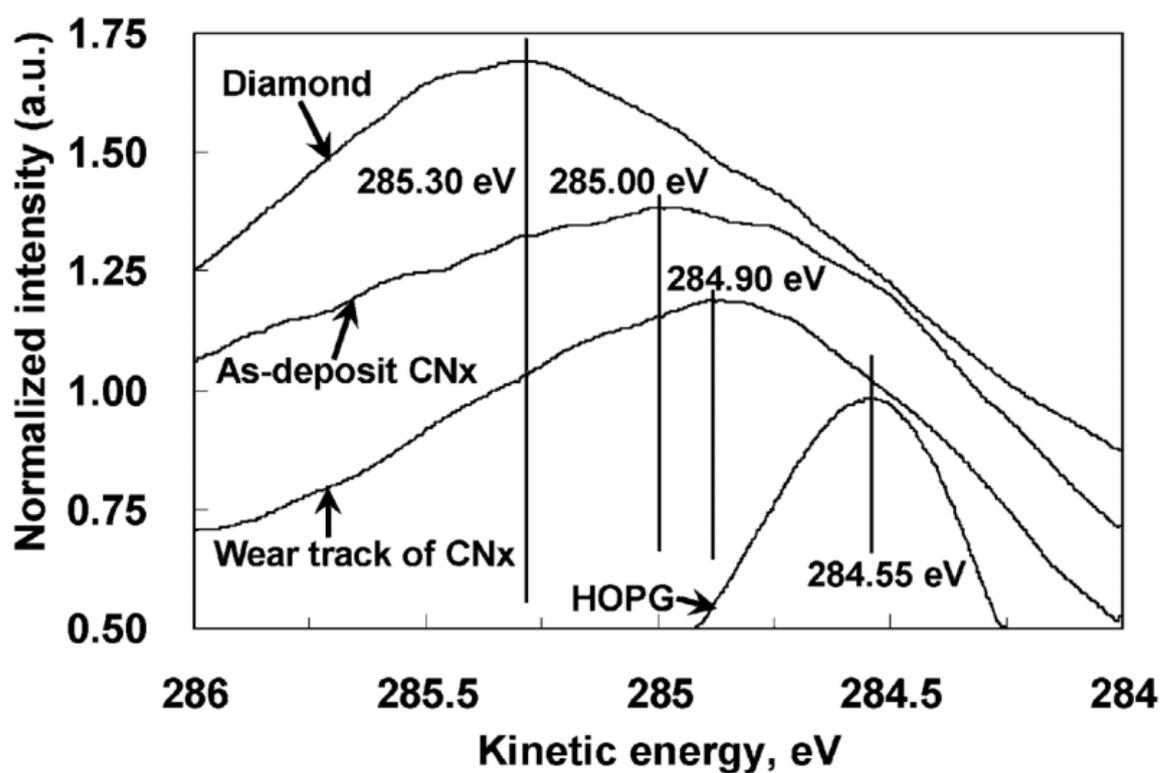


図 1-2 CN_x 膜の摩擦試験前後の摩耗痕表面，ダイヤモンド及び HOPG の XPS 測定結果³⁷⁾

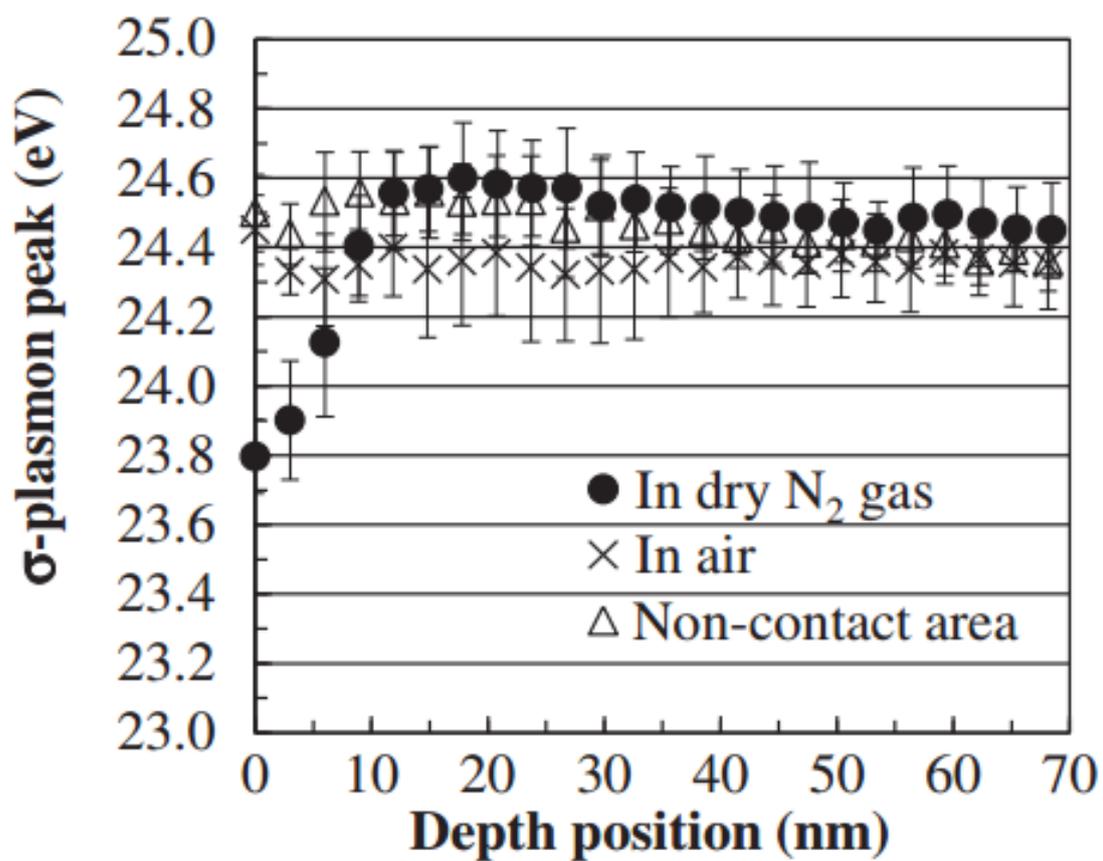


図 1-3 CN_x 膜の摩耗痕内外の σ 結合のプラズモンピークの深さ方向測定³⁸⁾

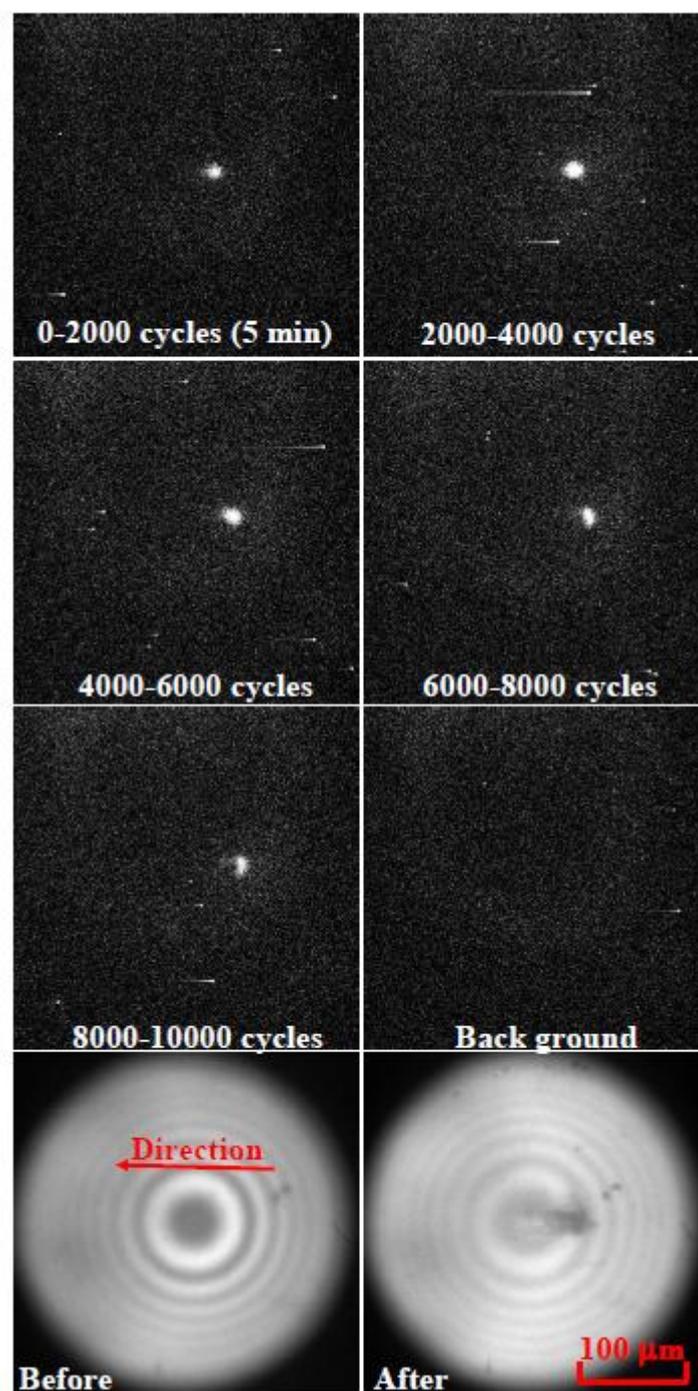


図 1-4 乾燥アルゴンガス吹き付け摩擦試験における電子増倍型 CCD カメラによる観察画像²⁷⁾

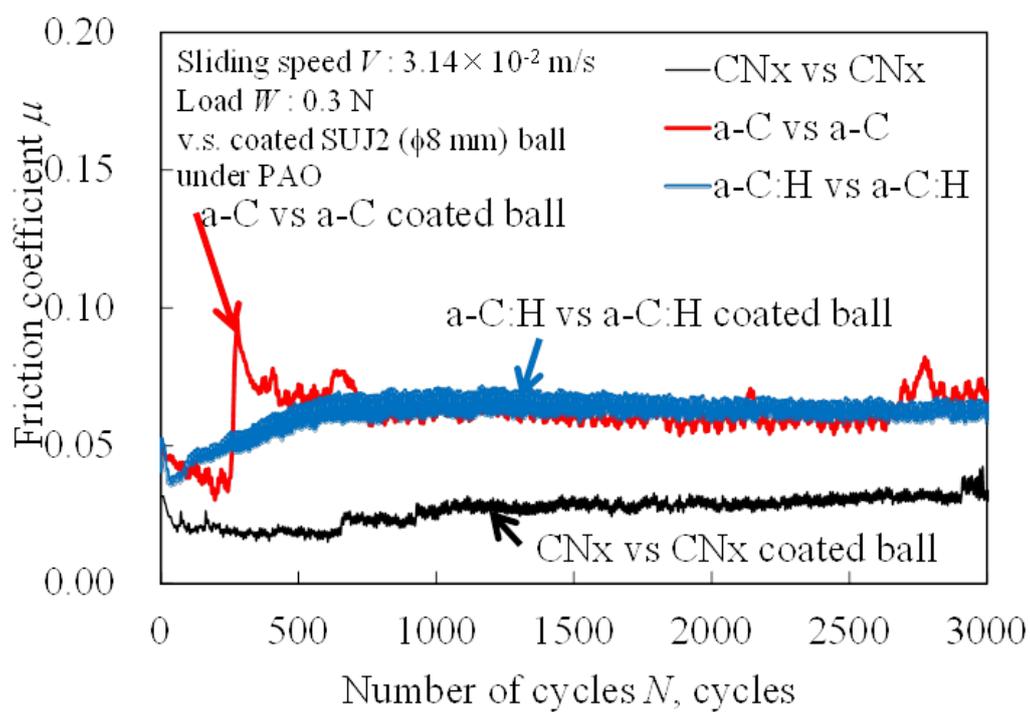


図 1-5 カーボン系硬質膜の油中摩擦における摩擦繰り返し数に伴う摩擦係数の変化²⁸⁾

1.2.2 水素含有 DLC(a-C:H)膜の低摩擦特性と低摩擦発現メカニズム

水素含有 DLC(a-C:H : Hydrogenated amorphous carbon)膜は、炭素と水素を構成要素とする薄膜である。三宅らは a-C:H 膜同士を真空中で摩擦させたとき、 $\mu=0.01$ と低摩擦を発現したと報告している²⁹⁾。Eldemir らは a-C:H 膜同士を乾燥窒素ガス中で摩擦させたとき、図 1-6 に示すように $\mu=0.003$ の低摩擦を発現したと報告している。さらに Eldemir らは a-C:H 膜表面に水素で終端された構造が形成されることで摩擦面においてせん断抵抗が減少し、その結果低摩擦が発現したというメカニズムを提案している³⁰⁾。Fontaine らは乾燥水素ガス中における a-C:H 膜同士の摩擦において、低摩擦を発現したと報告している。さらに a-C:H 膜が低摩擦を発現するためには、外部環境もしくは a-C:H 膜内部から a-C:H 膜表面への水素原子の供給によって a-C:H 膜上に水素終端表面が維持されることが必要であるという低摩擦発現メカニズムを提案している⁴¹⁾。Racine らは、a-C:H 膜が低摩擦を発現するためには水素終端表面が形成されることと同時に a-C:H 膜の摩耗痕の最表面に硬質で水素含有量の少ない層が形成されることも必要であると報告している⁴²⁾。

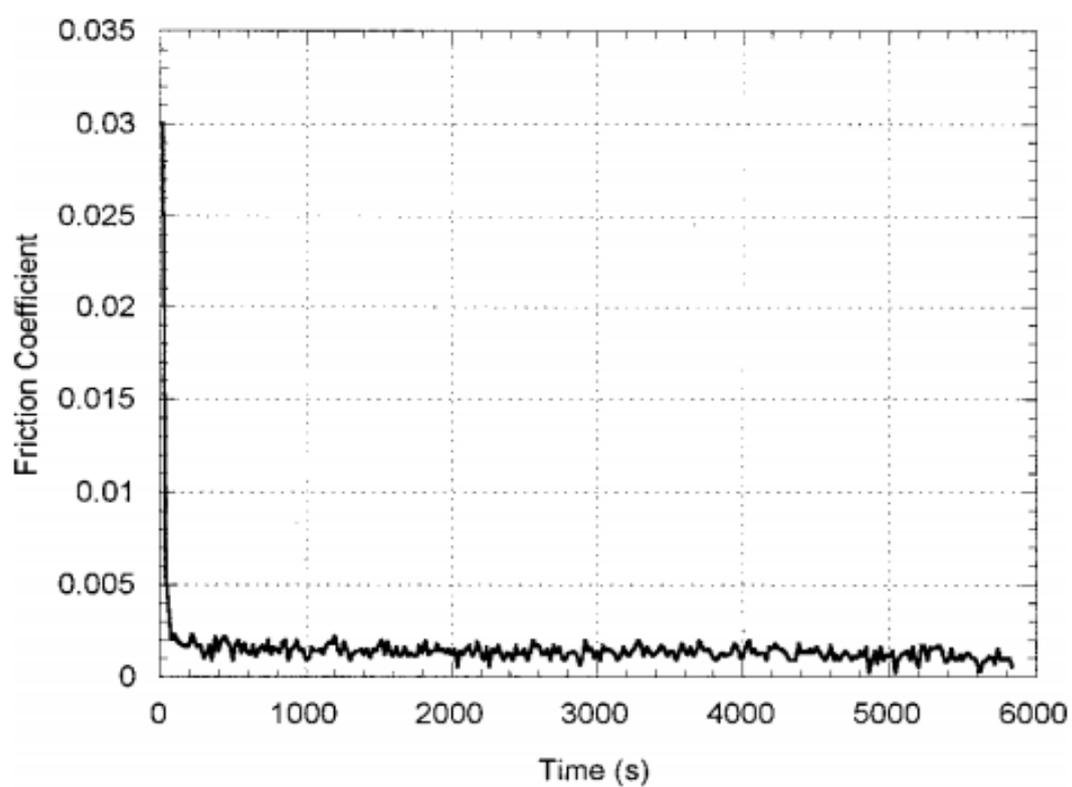


図 1-6 a-C:H 膜の乾燥窒素ガス中摩擦試験における摩擦繰り返し数に伴う摩擦係数の変化³⁰⁾

1.3 従来提案されている低摩擦発現メカニズムの解明手法に対する問題点とその解決策

CNx 膜の乾燥ガス中の摩擦において、軟質な構造変化層の形成によって低摩擦が発現するという説が提案されているが、どの程度軟質になればいいのか、またどれくらいの厚さが低摩擦の発現にとって必要十分なのかという定量的な議論はまだされていない^{25),37)}。つまり摩擦係数に与える構造変化層の構造や物性の影響はまだ明らかになっておらず、CNx 膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズムが解明されたと結論できない状況である。

次に CNx 膜の油中低摩擦発現メカニズムとして、従来の報告からは油膜が形成されたことによって低摩擦を発現したという説と、構造変化層の形成によって低摩擦を発現したという説の2つが考えられる^{39),40)}。これらの説のどちらが正しいかを検証することが、今後 CNx 膜を油中低摩擦発現材料として工業的利用するためには必要不可欠である。しかし従来の報告では検証したという報告はされておらず、CNx 膜の油中低摩擦発現メカニズムは明らかとなっていない。

さらに a-C:H 膜の乾燥ガス中の低摩擦発現メカニズムとして、構造変化層を必要としなくても低摩擦を発現するという説と、構造変化層があるからこそ低摩擦を発現するという説の2つが考えられる^{30),41),42)}。a-C:H 膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズムは複数提案されており、a-C:H 膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにするためには提案されている仮説の検証が必要であるが、検証したという報告はまだない。したがって、a-C:H 膜の低摩擦発現メカニズムは未だ明らかとなっていない。

以上から、従来の研究からはカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにできていないことがわかる。この問題の原因は従来の研究では摩擦試験後の分析結果から低摩擦発現メカニズムを推測しているためと考えられる。摩擦試験後の表面分析を行うことで、低摩擦を発現した時と

しなかった時の表面形状や物性の違いを比較することは可能であるが、その違いがどれだけ低摩擦に寄与したかどうかを判断することはできないからである。低摩擦発現に寄与したと考えられる量が複数列挙できれば、その数だけの低摩擦発現メカニズムが考えられるため、従来の研究ではカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにすることができなかったと考えられる。この問題を解決しなければカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにすることはできず、このことは将来の低環境負荷・高効率社会の実現を阻む問題である。したがってカーボン系硬質膜の摩耗痕や摩擦面を従来とは異なる手法で観察することが、問題解決のためには必要不可欠である。そこで今回我々は、この問題点を解決するためには摩擦中に摩擦面をその場で観察すること必要であると考えた。低摩擦発現時の摩擦面の様子を摩擦中にその場観察することができれば、構造変化層や油膜の摩擦中の定量評価も可能であるし、複数提案されている低摩擦発現メカニズムも特定可能であると考えたからである。したがって本論文では摩擦中摩擦面その場観察という手法に注目し、カーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズム解明を試みる。次節では、カーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズム解明のためにはどのような摩擦面その場観察手法が必要であるかを検討する。

1.4 摩擦面その場観察手法

Johnston, Spikes らは、鋼球とガラスディスクとの油中摩擦試験を行い、摩擦面に形成された油膜厚さを光干渉法により測定した。このことにより、流体潤滑下の摩擦面の油膜厚さ測定法が確立され、摩擦中の油膜の詳細な挙動が明らかとなった⁴⁵⁾。この手法を用いることで流体潤滑下の油膜厚さを測定することが可能である。しかし我々が想定している潤滑状態は境界潤滑であるため、この手法をそのまま境界潤滑下の摩擦試験に用いることができるか不明である。また構造変化層厚さは測定することができない。

宮平らは乾燥窒素ガス中及び乾燥アルゴンガスを摩擦面前方から吹き付けながら CNx 膜とサファイア半球との摩擦試験を行った。さらに光学顕微鏡を用いて摩擦面をサファイア半球越しに観察することで、摩擦中の摩擦面の状態をその場観察した。その結果、摩擦繰り返し数の増加に伴い移着膜の厚さが増加したと報告している²⁷⁾。この手法では、移着膜を観察することは可能であるが、構造変化層の厚さを観察することはできない。

大久保らは MoDTC(Molybdenum dithiocarbamates)が添加された PAO(Poly-Alpha-Olefin)油を潤滑油とし、a-C:H 膜が成膜された鋼球と鋼板との摩擦試験を行った。さらにその摩擦中に a-C:H 膜のしゅう動面に対して摩擦中ラマン分光分析を行った。その結果、MoDTC 添加 PAO 油中摩擦における a-C:H 膜の摩耗メカニズムが明らかとなったと報告している⁴⁶⁾。この手法を用いることで摩擦面の化学分析が可能となる。しかしラマン分光分析の深さ分解能は約 1 μm と報告されていることから、この手法では 10 nm 程度の構造変化層の化学分析を行うことは困難であると考えられる⁴⁷⁾。

神田らは乾燥窒素ガス中において Si 基板に成膜された CNx 膜と Si₃N₄ 円筒との摩擦試験を行った。さらにこの摩擦中に CNx 膜の摩擦面に対して FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)分析を行った。その結果、摩擦係数の減少に伴い、摩擦初期に CNx 膜の摩擦面に存在していた O-H 結合及び N-H 結合は減少したことが明らかとなった⁴⁸⁾。この手法を用いる

と、構造変化層表面の化学結合状態が明らかとなる。しかしこの試験を行うことができる環境は乾燥ガス中もしくは真空中であり、油中での摩擦試験を行うことはできない。

次に三島は鉄板と鉄製ピンを大気中で摩擦させた。そしてその摩擦中に摩擦面を光学顕微鏡でその場観察した。その結果、摩擦面における摩耗粉形成機構が明らかとなったと報告している⁴⁹⁾。この手法を用いる場合、摩擦面を詳細に観察可能である点で有効であるが、この手法からは構造変化層の物性を測定することはできない。

赤上らは SEM(Scanning Electron Microscope)内に Ball-on-disk 型摩擦試験機を導入することで摩擦により発生する摩耗粒子の発生過程をその場観察可能なシステムを開発したと報告している⁵⁰⁾。この装置では摩擦面の状態を詳細に観察することが可能であるが、使用環境が高真空中に限られるため、乾燥ガス中や油中での摩擦試験を行うことはできない。

平山らは中性子反射率法を用いて金属表面に吸着する潤滑油の厚さ及び密度を測定した。その結果、吸着層は 1.5~2.0 nm の厚さであることが明らかとなったと報告している⁵¹⁾。この測定法を用いれば、nm スケールの潤滑油の厚さを測定することが可能であるが、この試験を行うためには非常に高価な装置を用いる必要があり、より簡便な試験法が求められる。

以上より従来提案されている摩擦面その場観察手法ではカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにすることはできない。そこでカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズム解明のために、本論文では反射分光分析を用いた摩擦中摩擦面その場観察という手法を新たに提案する。反射分光分析とは薄膜がコーティングされた試験片表面の反射率スペクトルを測定し、その反射率スペクトルを解析することで薄膜の厚さや光学定数を測定する分析手法である。この分析手法を用いれば薄膜の厚さを測定できるため、構造変化層のような 10 nm 程度の非常に薄い膜の厚さを測定できる可能性がある。また反射分光分析は非破壊測定であるため摩擦中に用いても摩擦面に影響はない。さらに反射分光分析は使用環境を選ばないた

め、乾燥ガス中でも油中でも反射率を測定可能である。以上の点から、反射分光分析による摩擦中摩擦面その場観察はカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにすることができる手法であると考えられる。

1.5 本論文の目的

本論文では、反射分光分析による摩擦中摩擦面その場観察によりカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを解明することを目的とする。この目的を達成するために、第一に反射分光分析による構造変化層及び油膜の測定手法を提案し、測定された値の誤差範囲を求めることで反射分光分析が構造変化層のような非常に薄い薄膜を摩擦中に測定することが可能であるかを検討する。そして第二に反射分光分析による CN_x 膜と $a-C:H$ 膜に対する摩擦中摩擦面その場観察を行い、乾燥ガス中及び油中における構造変化層及び油膜が摩擦係数に与える影響を明らかにする。そしてこの結果から低摩擦発現メカニズムを提案し、さらにそのメカニズムに再現性があるかどうかを検証するために再びその場観察試験を行い、カーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにする。

1.6 本論文の構成

本論文は図 1-7 に示されるように以下の 5 章から構成される。

第 1 章の「緒論」では、カーボン系硬質膜の工業的利用の必要性を説明し、現在までに報告されているカーボン系硬質膜の低摩擦特性とその発現メカニズムを説明する。次に今までに報告されている低摩擦発現メカニズムの解明手法に対する問題点を明らかにし、その問題を解決するためにはどのような分析手法を用いて低摩擦発現メカニズムを明らかにする必要があるかについて説明する。

第 2 章の「反射分光分析による摩擦中摩擦面その場評価手法の提案」では、まず反射分光分析の概略を説明する。次にカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにするためには摩擦中にどのような量を測定しなければならないかを検討する。そして摩擦中に測定すべき量が反射分光分析により測定可能であるかを検討する。さらに反射分光分析による摩擦中摩擦面その場観察用摩擦試験機を作製し、摩擦中に測定すべき量のその場測定手法を新たに提案する。そして測定された値の誤差範囲を求めることで反射分光分析により構造変化層のような非常に薄い薄膜を摩擦中に測定することが可能であるかを検討する。

第 3 章の「CN_x 膜の低摩擦発現メカニズムの解明」では、反射分光分析による CN_x 膜の摩擦中摩擦面その場分析を行う。試験環境は、大気中乾燥アルゴンガス吹き付け及び PAO4 油中の 2 通りの試験を行う。大気中で乾燥アルゴンガスを摩擦面に吹き付けながらの摩擦試験では、反射分光分析により構造変化層厚さ及び化学結合割合を摩擦中測定する。PAO4 油中の摩擦試験では、反射分光分析により構造変化層厚さと分極率、油膜厚さと分極率を摩擦中測定する。これらの結果と、摩擦試験後の摩耗痕の分析結果を補助的に用い、乾燥ガス中及び油中における構造変化層及び油膜が摩擦係数に与える影響を明らかにする。そしてこの結果から低摩擦発現メカニズムを提案し、さらにそのメカニズムに再現性があるかどうかを検証す

るために再びその場観察試験を行い、CN_x 膜の乾燥ガス中及び油中における低摩擦発現メカニズムを明らかにする。

第4章の「a-C:H 膜の低摩擦発現メカニズムの解明」では、反射分光分析による a-C:H 膜の摩擦中摩擦面その場分析を行う。a-C:H 膜に対しては大気中で乾燥窒素ガスを摩擦面に吹き付けながら摩擦試験を行う。この摩擦試験では反射分光分析により構造変化層の厚さ及び化学結合割合を摩擦中測定する。これらの結果と、摩擦試験後の摩耗痕の分析結果を補助的に用い、乾燥ガス中における構造変化層が摩擦係数に与える影響を明らかにする。そしてこの結果から低摩擦発現メカニズムを提案し、さらにそのメカニズムに再現性があるかどうかを検証するために再びその場観察試験を行い、a-C:H 膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズムを明らかにする。

第5章の「結論」では、第2章から第4章までの結論をまとめる。

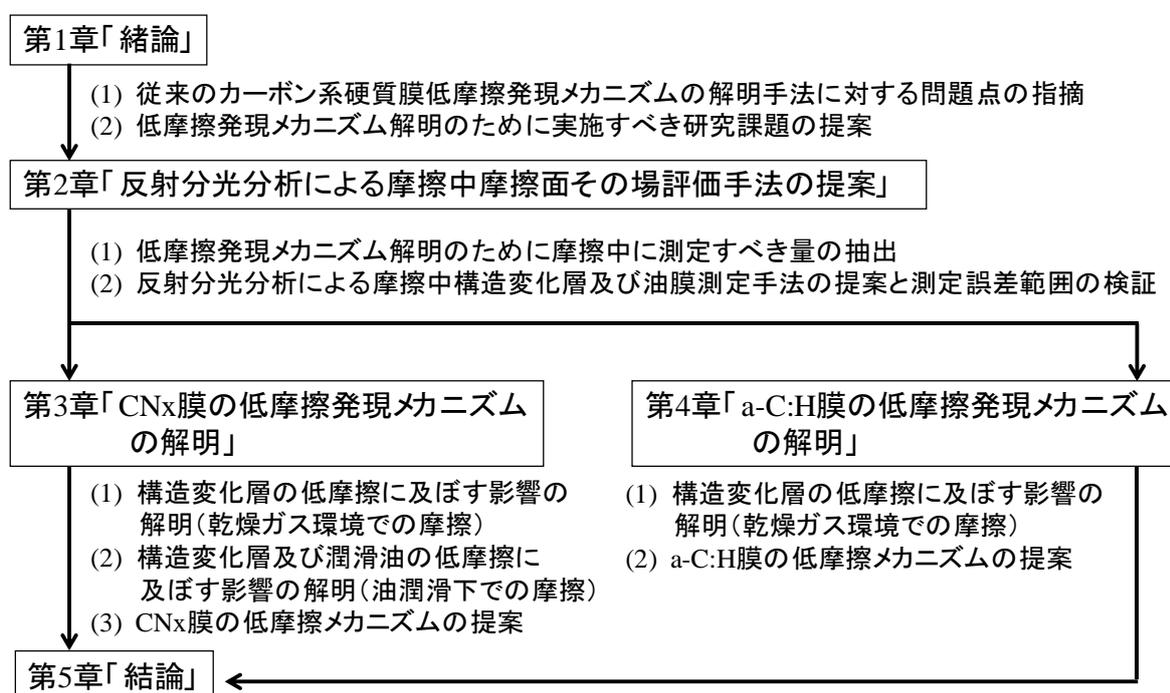


図 1-7 本論文の構成

第2章 反射分光分析による摩擦中摩擦面その場評価手法の提案

2.1 緒言

第1章において、カーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズム解明のためには摩擦中摩擦面その場観察が必要不可欠であると述べた。さらに、その摩擦中摩擦面その場観察手法として、反射分光分析を用いることが必要であると述べた。この分析手法を用いるに当たって、解決しなければならない問題が3点挙げられる。1点目は、カーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズム解明のために反射分光分析によりどのような量を測定すれば良いのかが不明であること、そして2点目は反射分光分析によりそれらの値が測定可能なものであるかどうか不明であることである。そこで本章では、まず反射分光分析の概略を説明した後、カーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにするために摩擦中に測定すべき量の抽出を行う。そして摩擦中に測定すべき量が反射分光分析により測定可能であることを検討することで1点目及び2点目の問題に回答する。さらに3点目の問題として、摩擦中に反射分光分析によりカーボン系硬質膜や油膜に関する量が正しく測定できるかどうか不明であるということである。そこで本章では反射分光分析による摩擦中摩擦面その場観察用摩擦試験機を設計、試作し、摩擦中における反射分光分析による量のその場測定手法を新たに提案する。そして測定された値の誤差を求め、反射分光分析により構造変化層のような非常に薄い薄膜を摩擦中に測定することが可能であることを検討することでこの3点目の問題に回答する。

2.2 反射分光分析により摩擦中に測定すべき量の測定可能性の検討

2.2.1 反射分光分析

反射分光分析は、薄膜がコーティングされている試験片に対してある波長範囲の光を照射したときの絶対反射率スペクトルを測定し、測定された絶対反射率スペクトルと光学モデルから計算された絶対反射率スペクトルをフィッティングさせることのでから薄膜の厚さや光学定数を測定する手法である。本手法の絶対反射率 R は以下の式(2-1)で表される^{52),58),61)}。

$$R = \frac{I_r}{I_i} \quad (2-1)$$

ここで I_i は単位時間当たりの入射光強度、 I_r は単位時間当たりの反射光強度を表す。また R は光波長に依存する値である。次に絶対反射率スペクトルから薄膜の厚さや光学定数を測定するために、入射光の薄膜内多重反射を考慮した光学モデルを提案し、この光学モデルから絶対反射率を計算する。式(2-2)に空気中で1層の薄膜に光が入射角 θ_0 で入射した時の反射率を計算したときの絶対反射率 R を示す^{52),58),61)}。

$$R = \left| \frac{r_{01} + r_{12} \exp(-i2\beta)}{1 + r_{01}r_{12} \exp(-i2\beta)} \right|^2 \quad (2-2)$$

$$N_m = n_m - ik_m \quad (m=0,1,2, N_m, n_m \text{ 及び } k_m \text{ は波長 } \lambda \text{ の関数}) \quad (2-3)$$

$$r_{ij} = \frac{N_i \cos\theta_i - N_j \cos\theta_j}{N_i \cos\theta_i + N_j \cos\theta_j} \quad (i=0,1, j=1,2) \quad (2-4)$$

$$\beta = \frac{2\pi d_1 N_1 \cos\theta_1}{\lambda} \quad (2-5)$$

$$N_0 \sin\theta_0 = N_1 \sin\theta_1 = N_2 \sin\theta_2 \quad (2-6)$$

R は反射率、 d_1 は薄膜厚さ、 λ は光波長、 n は屈折率、 k は消衰係数を表す。下付き添え字の 0,1,2 で示される材料はそれぞれ空気、薄膜、基板を示す。また θ_0 は光の入射角、 θ_1 及び θ_2 はそれぞれ薄膜及び基板への透過角を表す。

す. 最後に式(2-1)のように測定された絶対反射率スペクトルと式(2-2)で表される絶対反射率スペクトルを非線形最小二乗法を用いてフィッティングさせることで, 薄膜の厚さや光学定数が求められる. このフィッティングに当たっては, Gauss-Newton 法や Levenberg-Marquardt 法というアルゴリズムが用いられる^{53),54)}. これらのアルゴリズムの目的は, m 個のデータ点 $\{(x_i, y_i); i=1, \dots, m\}$ と式(2-7)に示されるモデル関数 f とのフィッティング残差の平方和 S [式(2-8)] が最小になるようなパラメータ γ を反復計算で見つけることである.

$$y = f(x, \gamma) \quad (2-7)$$

$$S(\gamma) = \sum_{i=1}^m (y_i - f(x_i, \gamma))^2 \quad (2-8)$$

ここで γ は薄膜の膜厚や光学定数等の未知パラメータを表す. Gauss-Newton 法における γ の探索手法は式(2-9)及び式(2-10), Levenberg-Marquardt 法における γ の探索手法は式(2-11)及び式(2-12)のようにそれぞれ表される.

$$\gamma^{(s+1)} = \gamma^{(s)} - (J_g^T J_g)^{-1} J_g^T \{y_i - f(x_i, \gamma^{(s)})\} \quad (2-9)$$

$$J_g = \frac{\partial \{y_i - f(x_i, \gamma^{(s)})\}}{\partial \gamma} \quad (2-10)$$

$$f(x_i, \gamma^{(s+1)}) \approx f(x_i, \gamma^{(s)}) + J_l \delta \quad (2-11)$$

$$J_l = \frac{\partial f(x_i, \gamma^{(s)})}{\partial \gamma} \quad (2-12)$$

ここで s は反復計算回数である. $\gamma^{(0)}$ は初期値を示す. J^T は行列 J の転置を表す. Gauss-Newton 法を用いると収束は早いですがフィッティング残差の平方和 S が極所最小値に落ち込むために出力された解が正しい値ではないことがある. 対して Levenberg-Marquardt 法を用いると収束するまでに時間がかかるが, フィッティング残差の平方和 S の値ができるだけ極所最小値に収束しないように設計されているために Gauss-Newton 法より正しい解を得やすい^{54),58),61)}.

次に本論文で用いた反射分光分析装置について述べる．本論文では，反射分光分析のための装置として，大塚電子社製反射分光膜厚計 FE-3000 を用いた．装置の概略図を図 2-1 に示す．これは薄膜がコーティングされている試験片表面に白色光を照射してその反射光を分光器で 300 nm～800 nm の範囲で分光し，試験片の絶対反射率スペクトルを得る装置である．ここで絶対反射率とは，薄膜の光学定数及び厚さ，光の反射角度のみに依存し，装置定数などは含まれない絶対量である．以下，絶対反射率のことを「反射率」と称す．通常の反射率スペクトル測定では，まず Al が表面コーティングされた試験片（以後，Al 標準反射板と称す）の反射光強度を大気中で測定する．今，Al 標準反射板に対して測定された各波長における絶対反射率 R^{std} は式(2-13)のように示される⁵⁵⁾⁻⁵⁹⁾．

$$R^{std} = \frac{f_g^{std} I_r^{std}}{I_i} \quad (2-13)$$

ここで， f_g^{std} は Al 標準反射板の測定条件に伴う定数（ゲイン，露光時間）， I_r^{std} は Al 標準反射板に対して測定された任意の露光時間における各波長の反射光強度を表す．つまり $f_g^{std} I_r^{std}$ は Al 標準反射板に対して測定された単位時間当たりの反射光強度を表す．次に，試験片に対して測定された各波長における絶対反射率 R^{smp} は式(2-14)のように示される．

$$R^{smp} = \frac{f_g^{smp} I_r^{smp}}{I_i} \quad (2-14)$$

ここで， f_g^{smp} は試験片の測定条件に伴う定数（ゲイン，露光時間）， I_r^{smp} は試験片に対して測定された任意の露光時間における各波長の反射光強度を表す．つまり $f_g^{smp} I_r^{smp}$ は試験片に対して測定された単位時間当たりの反射光強度を表す．そして，試験片の反射率は，式(2-15)のように整理される．

$$R^{smp} = R^{std} \frac{I_r^{smp}}{I_r^{std}} \frac{f_g^{smp}}{f_g^{std}} \quad (2-15)$$

装置内には Al 標準反射板の反射率データが内蔵されているため， R^{std} は既知である．また $\frac{f_g^{smp}}{f_g^{std}}$ はゲインを一定とすれば露光時間のみで決定される値

となり、Al 標準反射板と試験片の露光時間の比となるため、露光時間を記録すればこれも既知となる。以上から、Al 標準反射板の反射強度を測定していれば、試験片の反射強度を測定することで試験片の反射率スペクトルを測定することが可能となる。また図 2-1 より FE-3000 には測定位置調整用の光学顕微鏡も搭載されており、青破線はその光学顕微鏡の光路を表す。赤破線は入射光及び反射光の光路を表し、対物レンズの焦点（2 つの赤破線が交わる点）を試験片にコーティングされている薄膜表面に合わせることで、薄膜表面から反射された光や薄膜と基板との間で反射した光が FE-3000 内の分光器に入り、各波長に分光された光の強度から反射率スペクトルが得られる。本試験では開口数 0.35、入射角範囲 14.6 度～20.5 度の反射型対物レンズを用いた。白色光光源としては、重水素及びヘリウムライトを用いた。そしてその測定された反射率スペクトルを、光学モデルから計算される反射率スペクトルとフィッティングさせることで、試験片にコーティングされている薄膜の厚さ及び光学定数（屈折率 n 及び消衰係数 k ）を求めることができる。このフィッティングには FE-3000 を制御する PC に搭載されている解析用ソフトウェアを用いた。この解析ソフトウェアでは計算の高速化のために光の入射角 θ_0 を 15.99 度として光学モデルから計算される反射率スペクトルの計算を行い、フィッティングを行った。フィッティングには非線形最小二乗法、アルゴリズムとしては Levenberg-Marquardt 法を用い、フィッティング残差が最小となる膜厚及び光学定数の値を出力した⁵⁸⁾。図 2-2 に今回のフィッティング手順の概要を示す。

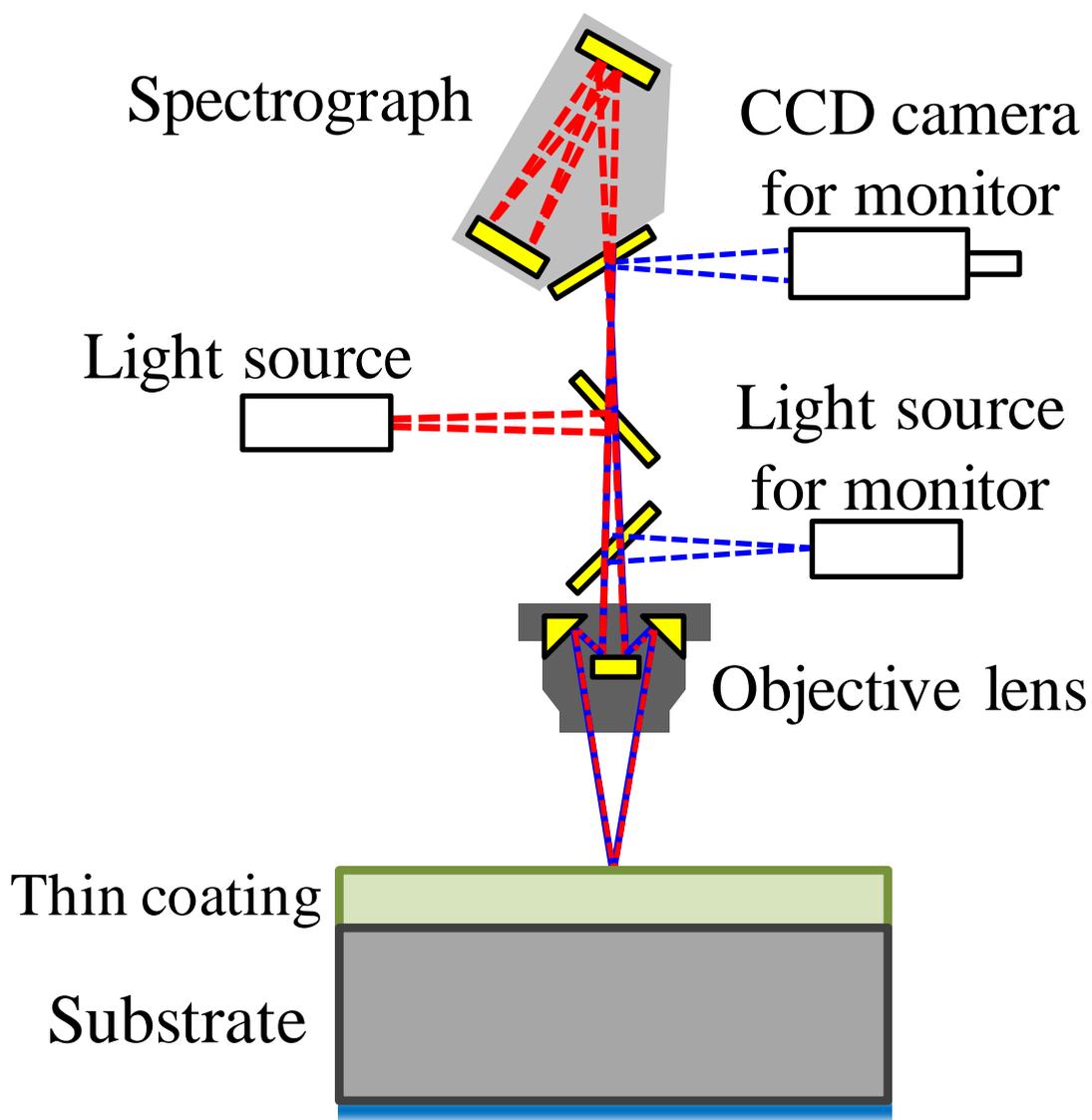


図 2-1 反射分光膜厚計の模式図

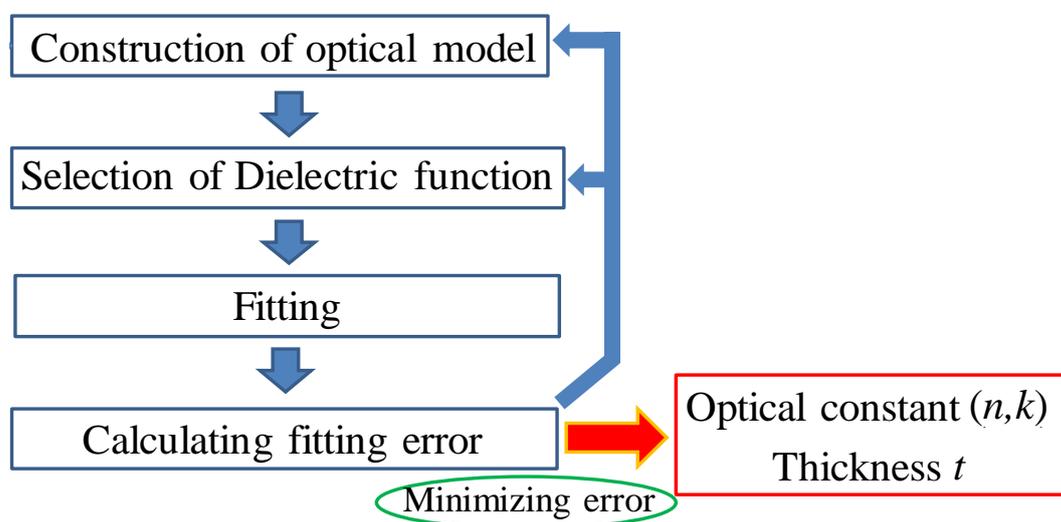


図 2-2 反射率のフィッティング手順の概略

2.2.2 カーボン系硬質膜の摩擦において摩擦中に測定すべき量の抽出と反射分光分析による測定可能性の検討

2.2.1 節から、反射分光分析からは薄膜の厚さが求められると述べた。さらに大原らは反射分光分析により a-C 膜の油中摩擦後の構造変化層厚さを測定した。その結果、構造変化層厚さが摩擦係数に影響を及ぼすことを報告している⁶⁰⁾。以上より、油膜も層の1つと考えることで構造変化層の厚さは反射分光分析により摩擦中に測定可能であると考えられる。また油膜も層の1つと考えることで油中摩擦における油膜厚さも反射分光分析により摩擦中に測定可能であると考えられる。

加えて反射分光分析により構造変化層や油膜の光学定数を求めることができる。光学定数とは屈折率 n 及び消衰係数 k のことを指す。屈折率は真空中の光速を物質中の光速で除した値であると定義され、消衰係数は物質の吸収を表現する指標であると定義される^{61),62)}。ここで、カーボン系硬質膜の光学定数に関する報告をまとめる。Mednikarov らは PE-CVD(Plasma Enhanced-Chemical Vapor Deposition) 法で成膜された a-C:H 膜と NCD(Nanocrystalline diamond)含有 a-C(Amorphous Carbon)膜の光学定数を 400 nm~1000 nm の範囲でそれぞれ測定した。その結果、短波長領域(400 nm~500 nm 付近)での消衰係数が a-C:H 膜の方が高いことが明らかとなった。このことについて、Mednikarov らは a-C:H 膜内に sp^2 結合の割合が増加したためであると報告している⁶³⁾。Lifshitz らは a-C 膜の光学定数を 300 nm~1700 nm の範囲で測定し、a-C 膜の sp^2 結合割合を TEM-EELS 法で測定した。その結果、 sp^2 結合内の π 電子の増加に伴って消衰係数が上昇することが明らかとなった⁶⁴⁾。平塚らは種々のカーボン系硬質膜の屈折率を測定した。その結果、屈折率の上昇に伴い、膜の硬さが上昇することが明らかとなった⁶⁵⁾。また大竹らはカーボン系硬質膜の規格化の指標の1つとして屈折率及び消衰係数を提案している。膜質の違いにより屈折率及び消衰係数が変化することを報告している⁶⁶⁾⁻⁶⁸⁾。以上から、カーボン系

硬質膜の光学定数を測定することで、膜の物性に関する様々な物理量を推定可能であると考えられる。しかし、カーボン系硬質膜の光学定数の低摩擦係数に与える影響は明らかとなっていない。そこで本節では構造変化層や油膜に関する低摩擦発現メカニズムから摩擦中に測定すべき物性値を抽出し、光学定数からこれらの物性値を求めることを試みる。

梅原らは乾燥窒素ガス中において CN_x 膜と Si_3N_4 球を摩擦させ、摩擦試験後の CN_x 膜上の摩耗痕に対して XPS 分析を行った。その結果、摩耗痕最表面の構造がグラファイト化していることを明らかにした²⁵⁾。また Racine らは、 $a-C:H$ 膜が低摩擦を発現するためには水素終端表面が形成されることと同時に $a-C:H$ 膜の摩耗痕の最表面に硬質で水素含有量の少ない層が形成されることも必要であると報告している⁴²⁾。ここから、乾燥ガス中のカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズム解明のためには構造変化層内の化学結合の存在割合を測定する必要があると考える。

この構造変化層の化学結合の割合を構造変化層の光学定数から測定するために、本論文では有効媒質近似法を用いることを提案する。有効媒質近似法とは薄膜に含まれている複数の異種物質の体積割合を薄膜の光学定数から求める手法である^{61),69)-73)}。有効媒質近似法では薄膜を複数の異種物質で構成された膜と仮定することで、薄膜内に存在する j 個の異種物質の体積割合と光学定数の関係が以下の式のように結び付けられる。

$$\sum_j f_j \frac{\varepsilon_j - \varepsilon}{\varepsilon_j + 2\varepsilon} = 0 \quad (2-16)$$

$$\sum_j f_j = 1 \quad (2-17)$$

$$\varepsilon_j = (n_j^2 - k_j^2) - i(2n_j k_j) \quad (2-18)$$

ここで、 f_j と ε_j は、それぞれ薄膜内の j 番目の異種物質の体積割合と誘電率であり、 n は屈折率、 k は消衰係数である。薄膜全体の誘電率 ε 及び j 個の構成要素それぞれにおける誘電率が既知であれば、 j 個の構成要素それぞれにおける体積割合が求められる。例として有効媒質近似法は薄膜の表

面粗さ層の厚さや光学定数の分析に用いられている。この表面粗さ層を分析するために、表面粗さ層には2つの構成要素があると仮定する。1つを薄膜、もう1つを空気として計算することで、薄膜上の表面粗さ層のモデル化が可能となる⁷⁴⁾⁻⁷⁷⁾。さらに有効媒質近似法は不均質薄膜内に存在する物質の推定にも用いられている。Smithらはa-C:H膜には4種類の構造（アモルファスダイヤモンドライク構造、グラファイト構造、ポリマー構造及び空孔）が存在すると有効媒質近似法で仮定し、a-C:H膜の反射率のデータから構造解析を行った。その結果、450°C以上でアニーリング後のa-C:H膜にはグラファイト構造と空孔が増加していることが明らかとなった⁷⁸⁾。またMuiらは水素化アモルファスシリコン膜に対して、Si-Si₄結合、Si-Si₃H結合、Si-Si₂H₂結合及びSi-SiH₃結合の計4種類の異種物質が膜内に存在するとして有効媒質近似法によるモデル化を行った。その結果、既知の膜の誘電率と有効媒質近似法によるモデル化から求められた膜の誘電率がよく一致したと報告している⁷⁹⁾。誘電率は光学定数から求められるため、有効媒質近似法を用いることで薄膜の光学定数から膜内の化学結合の体積割合が求めることは可能であると考えられる。さらに膜内の各化学結合の誘電率が明らかとなれば、カーボン系硬質膜の厚さや化学結合割合が測定可能となる。これらの測定値はCauchyモデルやTauc-Lorentzモデルといった理論モデルに依存しない値として求められるため、本手法を用いることでより正確な値を求めることができると考えられる⁶¹⁾。したがって本論文では、CN_x膜の構造変化層内にはC-Csp²結合、C-Csp³結合及びC-N結合の3種類が存在し、a-C:H膜の構造変化層にはC-Csp²結合、C-Csp³結合及びC-H結合が存在すると仮定することにより、有効媒質近似法によってカーボン系硬質膜の化学結合割合を求めることとする。

次に油中摩擦において摩擦中に測定すべき量を抽出する。田上らは、CN_x膜の境界潤滑下での摩擦において、潤滑油の粘度が増加するにしたがって摩擦係数が減少したと報告している⁴⁰⁾。つまり摩擦中に潤滑状態が境界潤滑から混合潤滑に遷移することが低摩擦発現にとって重要であると考え

られる．つまり摩擦中に潤滑状態が遷移するためには，摩擦中に油膜厚さが増加することが必要である．ここで境界潤滑下において，CNx 膜と相手材との真実接触面積 A_r のうち CNx 膜や相手材に吸着した油分子同士が接触している面積 A_{oil} の割合を被覆率 χ と定義すると，被覆率 χ は以下の式のように表される．

$$\chi = \frac{A_{oil}}{A_{oil} + A_s} \quad (2-19)$$

$$A_r = A_{oil} + A_s \quad (2-20)$$

A_s は CNx 膜と相手材が直接接触している面積を表す．そして油膜厚さの増加の要因として本論文では χ の増加という仮説を提案する．潤滑油が CNx 膜表面を被覆するに従い CNx 膜と相手材との間隔が増し，油膜厚さが増加するからである⁸⁰⁾．そしてさらに χ が増加することは，CNx 膜と潤滑油との間のファンデルワールス力の増加につながると考えられる⁶⁵⁾．過去の報告において CNx 膜の油中摩擦には PAO4 油という無極性の潤滑油を用いている^{28),39),40)}．したがって CNx 膜と PAO4 油との間で生じるファンデルワールス力は無極性物質同士のもの，つまり誘起双極子-誘起双極子間相互作用による力（分散力）であると考えられる⁸¹⁾．無極性分子 1 と無極性分子 2 間で生じるファンデルワールス力 F_v は以下の式(2-21)のように表される^{81),82)}．

$$F_v = \frac{9\alpha'_1\alpha'_2}{r^7} \frac{I_1I_2}{I_1+I_2} \quad (2-21)$$

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \quad (2-22)$$

α' は分子の分極率体積， α は分子の分極率， ϵ_0 は真空の誘電率， r は分子間距離， I は分子の第一イオン化エネルギー，下付き添え字の 1, 2 はそれぞれ無極性分子 1, 2 を表す．ここで分極率とは原子に電場をかけたときに電荷がどの程度偏るかを表す物理量である．また原子核から距離 l だけ離れてその周囲をまわっている最外殻電子を考えたとき，体積分極率はその

電子雲が覆う体積を表す。つまり式(2-23)のように表される。

$$\alpha' = l^3 \quad (2-23)$$

従来の報告では物質の電子分極の評価には分極率体積を用いているため、本論文でも分極率体積を用いることとする^{81),83)}。式(2-21)から、油膜またはCNx膜の分極率体積が上昇することは油とCNx膜との間にはたらくファンデルワールス力が増加することを意味する。分極率体積は式(2-24)のように表される^{61),81),83),84)}。

$$\alpha' = \frac{3M}{4\pi\rho N_A} \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \quad (2-24)$$

$$\epsilon_r = n^2 - k^2 \quad (2-25)$$

M は平均原子量または平均分子量， ρ は物質の密度， N_A はアボガドロ数， ϵ_r は物質の比誘電率， n は物質の屈折率， k は物質の消衰係数を表す。この n 及び k の値は 589 nm の光によって測定された値とする⁸⁵⁾。以上から摩擦中に分極率体積を測定することで潤滑油のCNx膜に対する物理吸着能を摩擦中その場推定することができると考えられる。そして分極率体積は物質の光学定数から求められると明らかとなった。以上から、摩擦中の潤滑油のCNx膜に対する物理吸着能を推定するために、油膜や構造変化層の分極率体積を測定することとする。

以上から、摩擦中に測定すべき量として構造変化層の厚さ、化学結合割合及び分極率体積、油膜の厚さ及び分極率体積の5点を提案し、これらすべての量が反射分光分析から測定可能であると明らかとなった。

2.3 摩擦面その場観察摩擦試験機

図 2-3 に、大気中乾燥ガス吹き付け摩擦用摩擦面その場観察摩擦試験機の概略図を示す。カーボン系硬質膜の相手材としては可視光線領域で透過性の高いサファイア半球を用いた。そしてサファイア半球直上に反射分光膜厚計の対物レンズを設置した。この構成にすることで、サファイア半球越しに摩擦面を観察することができる。また荷重は Z 軸を上下させ、サファイア半球をカーボン系硬質膜に押し付けることによって与えた。荷重及び摩擦力は、平行板バネに貼り付けたひずみゲージによって測定した。さらに乾燥ガスを摩擦面に吹き付ける機構を設置することで摩擦面において乾燥ガス環境を再現した。

図 2-4 に、油中摩擦用摩擦面その場観察摩擦試験機の概略図を示す。回転ステージ中心部に油浴溝を作り、その中に試験片と潤滑油を入れることで油中摩擦試験を行うことができる。この摩擦試験機の構成は、図 2-3 の乾燥ガス吹き付け機構以外は同一のものである。

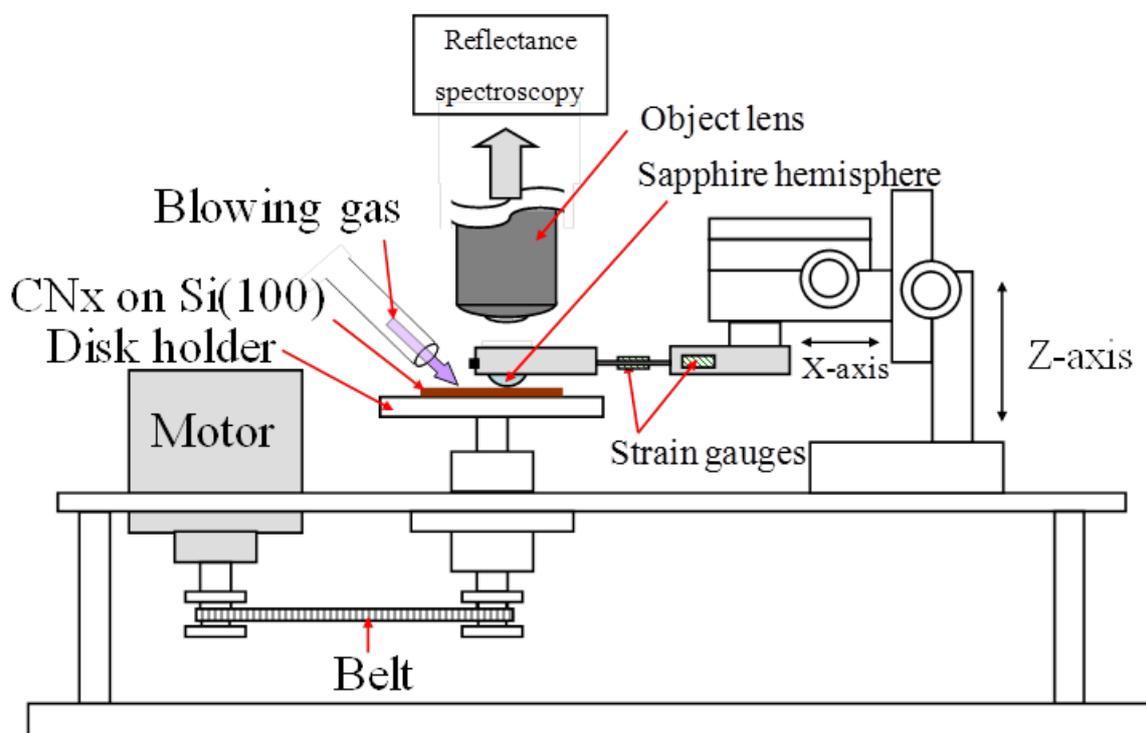


図 2-3 大気中乾燥ガス吹き付け摩擦用摩擦面その場観察摩擦試験機

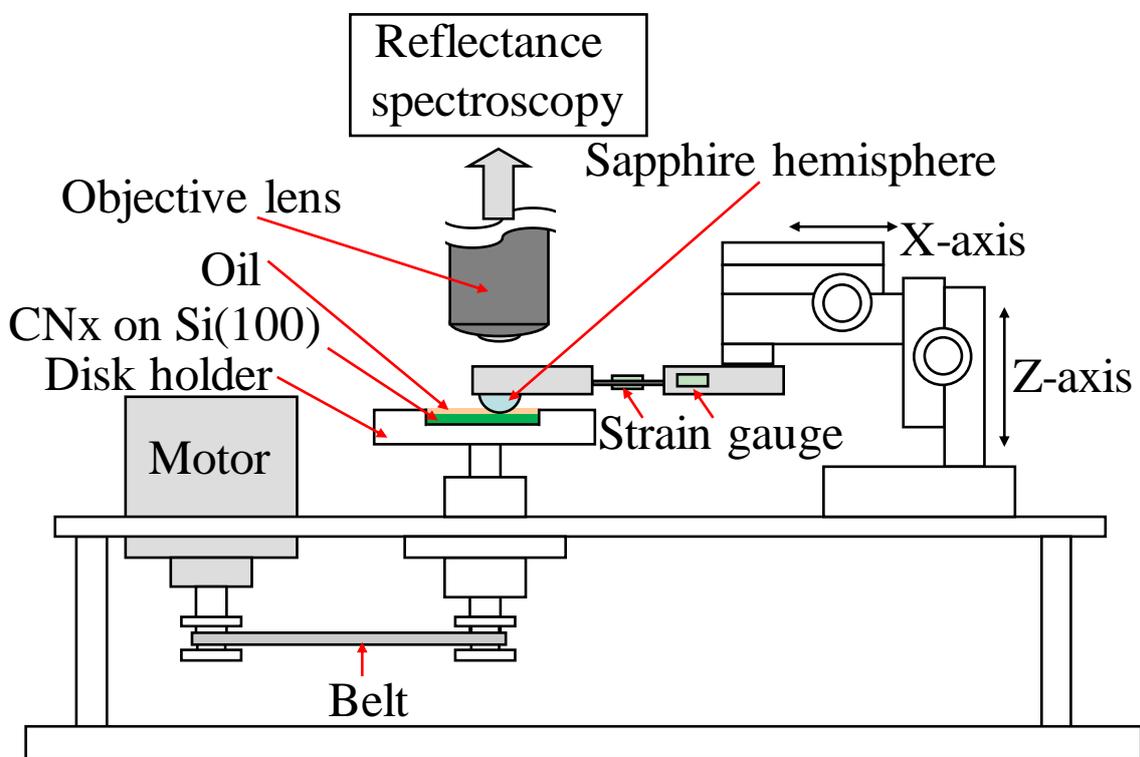


図 2-4 油中摩擦用摩擦面その場観察摩擦試験機

2.4 反射分光分析による構造変化層及び油膜の摩擦中測定手法の提案

2.4.1 摩擦中の反射率測定手法の提案

図 2-5 に、摩擦試験中にカーボン系硬質膜の反射率を測定するときの光路の模式図を示す。図 2-5 の赤線は入射光及び反射光の光路を表し、対物レンズの焦点（2 つの赤線が交わる点）をカーボン系硬質膜の表面に合わせる。図 2-5 において反射光 R_{loss} は反射率測定用光路から大きく外れるため R_{loss} の光強度は反射分光膜厚計では測定されない。本論文で用いた解析用ソフトウェアにおいては反射光はすべて装置に戻ってくると仮定している。つまり R_{loss} も反射光として装置内の分光器に入ると仮定しているのである。したがって、この状態で測定される反射率からは、カーボン系硬質膜の厚さや光学定数を正しく分析することができない。そこでサファイア半球越しのカーボン系硬質膜の反射率スペクトルから R_{loss} の影響を除く測定手法について検討する。

式(2-15)より、反射分光膜厚計は Al 標準反射板の大気中における反射光強度をもとにして試験片の反射率スペクトルを測定している。ここから R_{loss} の情報が除かれた Al 標準反射板の反射光強度が測定されれば、サファイア半球越しのカーボン系硬質膜の分析が可能になると考えた。したがって、サファイア半球越しに Al 標準反射板の反射光強度を測定した後にサファイア半球越しにカーボン系硬質膜の反射率スペクトルを測定することで、得られた反射率スペクトルからカーボン系硬質膜の解析が可能となる。本論文ではこの手法で反射率スペクトルを測定し、分析を行うこととする。以降は、大気中での Al 標準反射板の反射光強度を基準にして得られる反射率スペクトルを「反射率スペクトル」、サファイア半球越しに測定された Al 標準反射板の反射光強度を基準として得られる反射率スペクトルを「分析用反射率スペクトル」と称す。

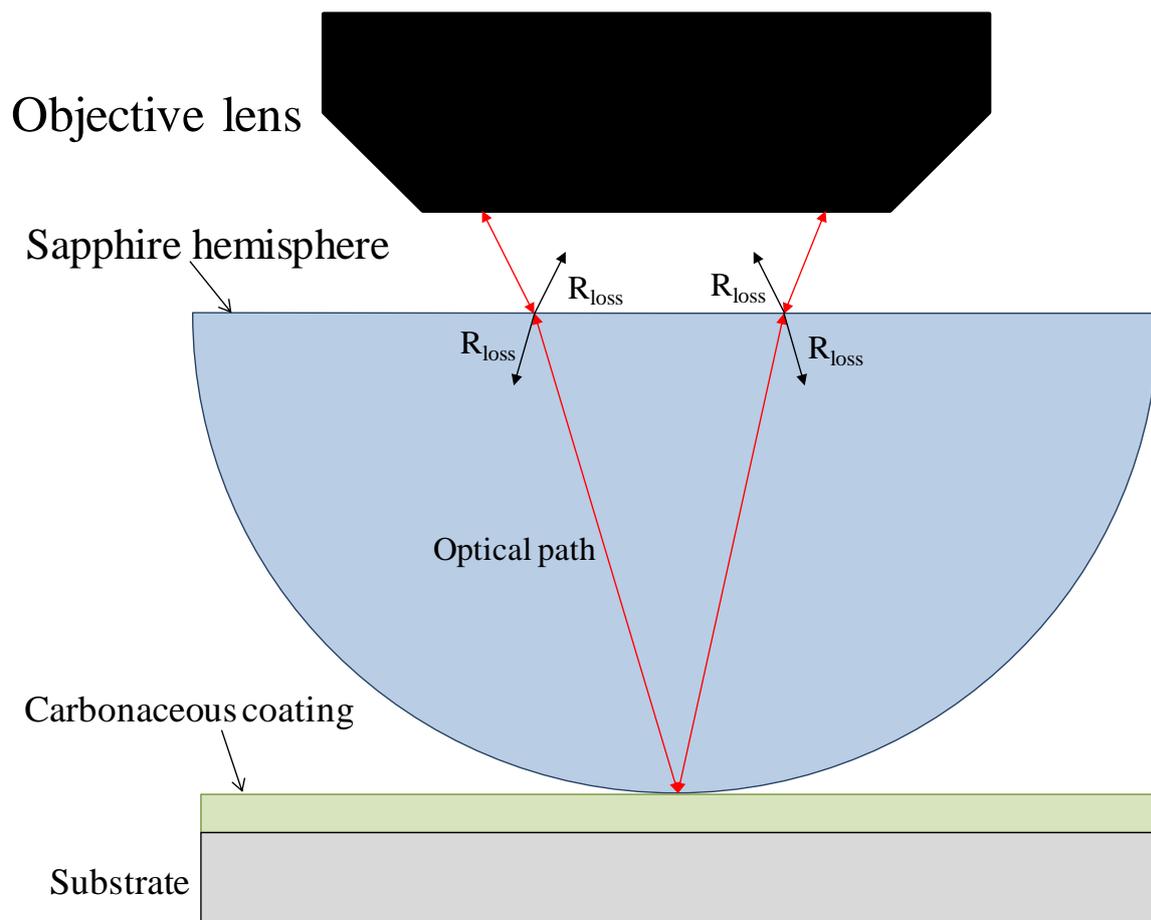


図 2-5 摩擦試験中の反射率測定用光路

2.4.2 光学モデルの構築による構造変化層及び油膜測定手法の提案

本節では、2.4.1節で提案された手法により測定された分析用反射率スペクトルとフィッティングさせるための光学モデルを構築する。今回構築するモデルは、乾燥ガス中摩擦及び油中摩擦の2種類のモデルを提案する。

まず乾燥ガス中摩擦における光学モデルを提案する。まず今回提案するモデルの模式図を図2-6に示す。雰囲気層としてサファイアを選択した。サファイア半球上の空気層を設定しない理由は、2.4.1節で提案された分析用反射率スペクトル測定手法では空気層とサファイア半球との反射を除いており、空気層の存在を考慮する必要がないからである。そして雰囲気層の下にカーボン系硬質膜から変質した構造変化層、その下にカーボン系硬質膜、そして基板層としてSi(100)を設定した。この設定から計算される反射率 R は以下の式で表される^{61),86),87)}。

$$R = \left| \frac{r_{01} + r_{12} \exp(-i2\beta_1) + [r_{01}r_{12} + \exp(-i2\beta_1)]r_{23} \exp(-i2\beta_2)}{1 + r_{01}r_{12} \exp(-i2\beta_1) + [r_{12} + r_{01} \exp(-i2\beta_1)]r_{23} \exp(-i2\beta_2)} \right|^2 \quad (2-26)$$

$$N_m = n_m - ik_m \quad (m=1,2, \quad N_m, \quad n_m \text{ 及び } k_m \text{ は波長 } \lambda \text{ の関数}) \quad (2-27)$$

$$r_{ij} = \frac{N_i \cos\theta_i - N_j \cos\theta_j}{N_i \cos\theta_i + N_j \cos\theta_j} \quad (i=0,1,2, \quad j=1,2,3) \quad (2-28)$$

$$\beta_m = \frac{2\pi d_m N_m \cos\theta_m}{\lambda} \quad (2-29)$$

$$N_0 \sin\theta_0 = N_1 \sin\theta_1 = N_2 \sin\theta_2 = N_3 \sin\theta_3 \quad (2-30)$$

R は反射率、 d_1 は構造変化層厚さ、 d_2 は構造変化層下のカーボン系硬質膜の厚さ、 λ は光波長を表す。下付き添え字の0,1,2,3で示される材料はそれぞれサファイア、構造変化層、カーボン系硬質膜、Siである。また θ_0 は光の入射角、 θ_1 、 θ_2 及び θ_3 はそれぞれ構造変化層、カーボン系硬質膜及びSi基板への透過角を表す。そして構造変化層及びカーボン系硬質膜の光学定数と化学結合割合の関係は、有効媒質近似法によって式(2-31)のように表される^{61),88)}。

$$0 = f_{C-Csp^2} \frac{\varepsilon_{C-Csp^2} - \varepsilon}{\varepsilon_{C-Csp^2} + 2\varepsilon} + f_{C-Csp^3} \frac{\varepsilon_{C-Csp^3} - \varepsilon}{\varepsilon_{C-Csp^3} + 2\varepsilon} + f_{(C-N)or(C-H)} \frac{\varepsilon_{(C-N)or(C-H)} - \varepsilon}{\varepsilon_{(C-N)or(C-H)} + 2\varepsilon} \quad (2-31)$$

ε は誘電率, f は各化学結合の体積割合を表す. CNx 膜の場合は C-Csp², C-Csp³ 及び C-N 結合の 3 種類の誘電率及び体積割合, a-C:H 膜の場合は C-Csp², C-Csp³ 及び C-H 結合の 3 種類の誘電率及び体積割合で表される. 式(2-26)から式(2-30)より, 反射率を測定することにより構造変化層厚さや化学結合割合が測定できることが示された. ここで上記化学結合の誘電率が明らかとなれば式(2-31)内の未知数がより少なくなり, 化学結合割合が測定しやすくなる. そこで摩擦試験に先立ち各化学結合の誘電率を求めた. 詳細は 2.4.3 節に記す.

次に油中摩擦における光学モデルを提案する. 今回提案するモデルの模式図を図 2-7 に示す. 雰囲気層はサファイア, 雰囲気層の下に油膜, その下に CNx 膜から変質した構造変化層, 基板層として CNx 膜を設定した. この設定から計算される反射率 R は以下の式で表される^{61),86),87)}.

$$R = \left| \frac{r_{01} + r_{12} \exp(-i2\beta_1) + [r_{01}r_{12} + \exp(-i2\beta_1)]r_{23} \exp(-i2\beta_2)}{1 + r_{01}r_{12} \exp(-i2\beta_1) + [r_{12} + r_{01} \exp(-i2\beta_1)]r_{23} \exp(-i2\beta_2)} \right|^2 \quad (2-32)$$

$$N_m = n_m - ik_m \quad (m=1,2, \quad N_m, \quad n_m \text{ 及び } k_m \text{ は波長 } \lambda \text{ の関数}) \quad (2-33)$$

$$r_{ij} = \frac{N_i \cos\theta_i - N_j \cos\theta_j}{N_i \cos\theta_i + N_j \cos\theta_j} \quad (i=0,1,2, \quad j=1,2,3) \quad (2-34)$$

$$\beta_m = \frac{2\pi N_m \cos\theta_m}{\lambda} \quad (2-35)$$

$$N_0 \sin\theta_0 = N_1 \sin\theta_1 = N_2 \sin\theta_2 = N_3 \sin\theta_3 \quad (2-36)$$

R は反射率, t_1 は油膜厚さ, t_2 は構造変化層厚さ, λ は光波長を表す. 下付き添え字の 0,1,2,3 で示される材料はそれぞれサファイア, 油膜, 構造変化層, CNx 膜である. また θ_0 は光の入射角, θ_1 , θ_2 及び θ_3 はそれぞれ油膜, 構造変化層及び CNx 膜への透過角を表す. ここで, 油中摩擦における光学モデルでは, CNx 膜を基板層として設定している. この理由は, 雰囲気層と基板層との間に挟まれる薄膜層の数をできる限り少なくするためであ

る．もし CNx 膜を薄膜層，Si を基板層として設定すると，CNx 膜の厚さが新たな未知数として解析する必要が加わり，解析により時間を要する．本論文で我々が知りたい値は油膜と構造変化層の値であるため，今回は CNx 膜を基板層として設定した．このモデルの妥当性は 2.5.7 節に詳細に示す．さらに分極率体積は式(2-24)のように表される．分極率体積の測定において，CNx 膜の平均原子量は 12.03，PAO4 油の平均分子量は 4.667，CNx 膜の密度は 2.4 g/cm^3 ，PAO4 油の密度は 6.8 g/cm^3 とした^{38),89)}．式(2-24)，式(2-32)から式(2-36)より，反射率を測定することにより構造変化層や油膜が測定できることが示された．

最後に，乾燥ガス中摩擦試験及び油中摩擦試験における構造変化層の化学結合割合と分極率体積，油膜の分極率体積の算出方法のまとめを表 2-1 に示す．表 2-1 において， α_{tl}' は構造変化層の分極率体積， M_{tl} は構造変化層の平均原子量， ρ_{tl} は構造変化層の密度， $n_{tl(589 \text{ nm})}$ は構造変化層の 589 nm における屈折率の値， $k_{tl(589 \text{ nm})}$ は構造変化層の 589 nm における消衰係数の値， α_{oil}' は PAO4 油の分極率体積， M_{oil} は PAO4 油の平均原子量， ρ_{oil} は PAO4 油の密度， $n_{oil(589 \text{ nm})}$ は PAO4 油の 589 nm における屈折率の値， $k_{oil(589 \text{ nm})}$ は PAO4 油の 589 nm における消衰係数の値を表す．なお M_{tl} の値として CNx 膜の平均原子量， ρ_{tl} の値として CNx 膜の密度を用いた．また以降は，光学モデルから計算された反射率スペクトルを「モデル反射率スペクトル」と称す．

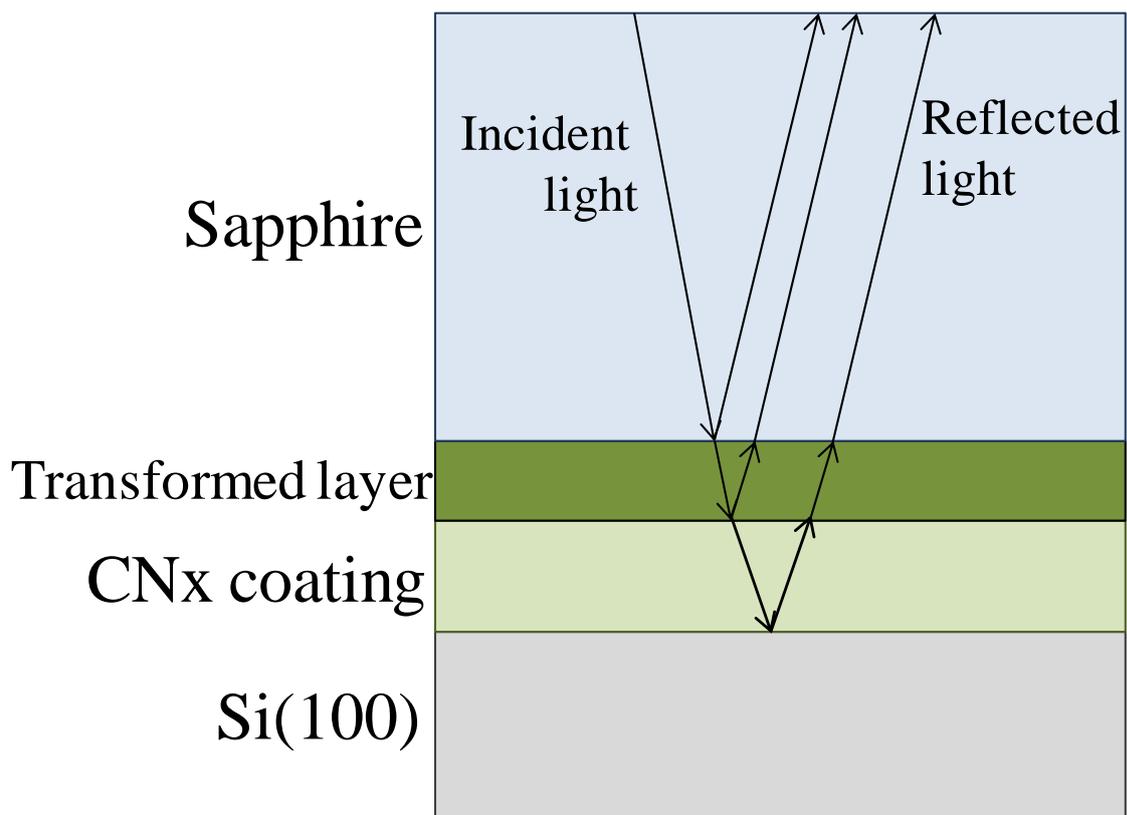


図 2-6 乾燥ガス中摩擦における光学モデル

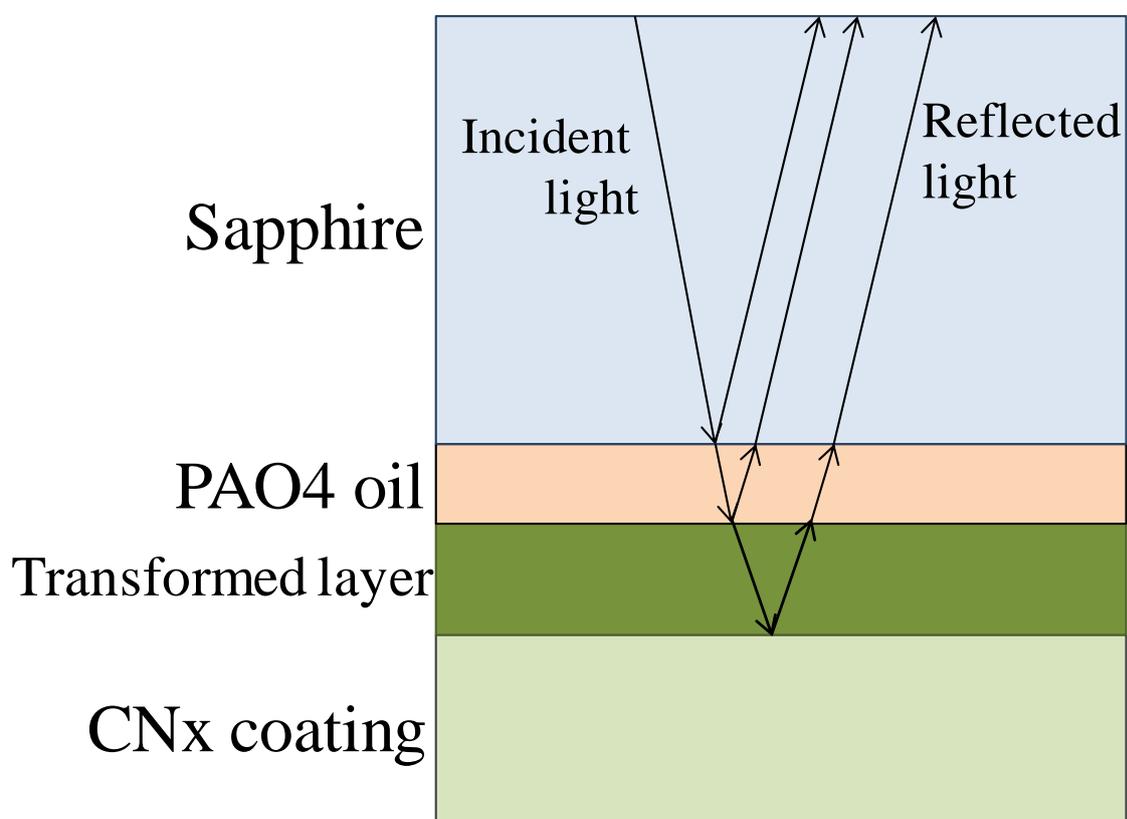


図 2-7 油中摩擦における光学モデル

表 2-1 構造変化層の化学結合割合と分極率体積，油膜の分極率体積の算出方法のまとめ

			Equations
Transformed layer	Chemical bond fractions	CNx coating	$0 = f_{C-Csp^2} \frac{\epsilon_{C-Csp^2} - \epsilon}{\epsilon_{C-Csp^2} + 2\epsilon} + f_{C-Csp^3} \frac{\epsilon_{C-Csp^3} - \epsilon}{\epsilon_{C-Csp^3} + 2\epsilon} + f_{C-N} \frac{\epsilon_{C-N} - \epsilon}{\epsilon_{C-N} + 2\epsilon}$
		a-C:H coating	$0 = f_{C-Csp^2} \frac{\epsilon_{C-Csp^2} - \epsilon}{\epsilon_{C-Csp^2} + 2\epsilon} + f_{C-Csp^3} \frac{\epsilon_{C-Csp^3} - \epsilon}{\epsilon_{C-Csp^3} + 2\epsilon} + f_{C-H} \frac{\epsilon_{C-H} - \epsilon}{\epsilon_{C-H} + 2\epsilon}$
	Polarizability volume	CNx coating	$\alpha_{tl}' = \frac{3M_{tl}}{4\pi\rho_{tl}N_A} \frac{n_{tl(589nm)}^2 - k_{tl(589nm)}^2 - 1}{n_{tl(589nm)}^2 - k_{tl(589nm)}^2 + 2}$
Oil film	Polarizability volume	CNx coating	$\alpha_{oil}' = \frac{3M_{oil}}{4\pi\rho_{oil}N_A} \frac{n_{oil(589nm)}^2 - k_{oil(589nm)}^2 - 1}{n_{oil(589nm)}^2 - k_{oil(589nm)}^2 + 2}$

2.4.3 カーボン系硬質膜内の化学結合の誘電率

2.4.2 節で提案した有効媒質近似法によりカーボン系硬質膜の化学結合割合を測定するためには、カーボン系硬質膜の各化学結合の誘電率スペクトルは既知でなければならない。よって本節では CNx 膜及び a-C:H 膜内の各化学結合の誘電率スペクトルを測定する。

まず CNx 膜内の各化学結合の誘電率スペクトルを測定するために、3 種類の CNx 膜 (CNx 膜-1, CNx 膜-2, CNx 膜-3) を用意した。3 種類の諸元を表 2-2 に示す。sp²/sp³ 比は XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy), 窒素含有量は AES(Auger Electron Spectroscopy)を用いて測定し、これらの値から各化学結合割合を計算した。さらに反射分光分析から得られた CNx 膜の反射率スペクトルを図 2-8 に示す。次に光学モデルを空気/CNx 膜/Si とし、フィッティング波長範囲を 300 nm~600 nm としたときに得られた膜厚を図 2-9 に示す。これは表 2-2 に示した値とほぼ一致しており、このフィッティングから得られる光学定数スペクトルは CNx 膜の光学定数スペクトルを正しく表していると考えられる。このフィッティングから得られた光学定数スペクトルを図 2-10 から図 2-12 にそれぞれ示す。この光学定数スペクトルの屈折率の値は最小で 1.5 程度であったが、Fendrych らは CNx 膜の可視光域での屈折率は 1.2~2.3 と報告しているため、図 2-10 から図 2-12 の光学定数の値は妥当であると考えられる⁹⁰⁾。ここで、各波長における CNx 膜の光学定数は以下のように表される^{62),91)}。

$$n = f_{C-Csp^2} n_{C-Csp^2} + f_{C-Csp^3} n_{C-Csp^3} + f_{C-N} n_{C-N} \quad (2-37)$$

$$k = f_{C-Csp^2} k_{C-Csp^2} + f_{C-Csp^3} k_{C-Csp^3} + f_{C-N} k_{C-N} \quad (2-38)$$

$$f_{C-Csp^2} + f_{C-Csp^3} + f_{C-N} = 1 \quad (2-39)$$

ここで得られた 3 種類の CNx 膜の光学定数スペクトルを式(2-37)から式(2-38)にそれぞれ代入すると、式(2-37)から 3 種類の式、式(2-38)から 3 種類の式の計 6 種類の式が得られる。このうち未知数は式(2-37)では n_{C-Csp^2} , n_{C-Csp^3} , n_{C-N} , 式(2-38)では k_{C-Csp^2} , k_{C-Csp^3} , k_{C-N} の計 6 種類であるため、得

られた6種類の式から6種類の未知数を一意に決定することが可能である。さらに各波長における化学結合の誘電率は以下の式のように表される(62),91)。

$$\varepsilon_{C-Csp^2} = (n_{C-Csp^2}^2 - k_{C-Csp^2}^2) - i(2n_{C-Csp^2}k_{C-Csp^2}) \quad (2-40)$$

$$\varepsilon_{C-Csp^3} = (n_{C-Csp^3}^2 - k_{C-Csp^3}^2) - i(2n_{C-Csp^3}k_{C-Csp^3}) \quad (2-41)$$

$$\varepsilon_{C-N} = (n_{C-N}^2 - k_{C-N}^2) - i(2n_{C-N}k_{C-N}) \quad (2-42)$$

式(2-37)から式(2-38)から測定された各波長における n_{C-Csp^2} , n_{C-Csp^3} , n_{C-N} , k_{C-Csp^2} , k_{C-Csp^3} , k_{C-N} を式(2-40)から式(2-42)に代入することで, CNx 膜内の C-Csp², C-Csp³ 及び C-N 結合の誘電率スペクトルが求められる。図 2-13 から図 2-15 に, CNx 膜内の C-Csp², C-Csp³ 及び C-N 結合の誘電率スペクトルをそれぞれ示す。ここで ε_1 は誘電率スペクトルの実部, ε_2 は誘電率スペクトルの虚部を表す。これら誘電率スペクトルの値を CNx 膜の化学結合割合測定に用いた。

次に a-C:H 膜内の各化学結合の誘電率スペクトルを測定するために, a-C:H 膜及び2種類の a-C 膜 (a-C 膜-1, a-C 膜-2) を用意した。a-C:H 膜及び a-C 膜の諸元を表 2-3 に示す。結合比は XPS, 水素含有量は ERDA(Elastic Recoil Detection Analysis)を用いてそれぞれ測定し, これらの値から各化学結合割合を計算した。さらに反射分光分析から得られた a-C:H 膜及び a-C 膜の反射率スペクトルを図 2-16 に示す。次に a-C:H 膜の光学モデルを空気/a-C:H 膜/Si, a-C 膜の光学モデルを空気/a-C 膜/Si とし, フィッティング波長範囲を 300 nm~600 nm としたときに得られた膜厚を図 2-17 に示す。これは表 2-3 に示した値とほぼ一致しており, このフィッティングから得られる光学定数スペクトルは a-C:H 膜及び a-C 膜の光学定数スペクトルを正しく表していると考えられる。このフィッティングから得られた光学定数スペクトルを図 2-18 から図 2-20 に示す。ここで, 各波長における a-C:H 膜及び a-C 膜の光学定数は以下のように表される^{62),91)}。

$$n = f_{C-Csp^2}n_{C-Csp^2} + f_{C-Csp^3}n_{C-Csp^3} + f_{C-H}n_{C-H} \quad (2-43)$$

$$k = f_{C-Csp^2}k_{C-Csp^2} + f_{C-Csp^3}k_{C-Csp^3} + f_{C-H}k_{C-H} \quad (2-44)$$

$$f_{C-Csp^2} + f_{C-Csp^3} + f_{C-H} = 1 \quad (2-45)$$

ここで得られた 3 種類の a-C:H 膜及び a-C 膜の光学定数スペクトルを式(2-43)から式(2-44)にそれぞれ代入すると、式(2-43)から 3 種類の式、式(2-44)から 3 種類の式の計 6 種類の式が得られる。このうち未知数は式(2-43)では n_{C-Csp^2} , n_{C-Csp^3} , n_{C-H} , 式(2-44)では k_{C-Csp^2} , k_{C-Csp^3} , k_{C-H} の計 6 種類であるため、得られた 6 種類の式から 6 種類の未知数を一意に決定することが可能である。さらに各波長における化学結合の誘電率は以下の式のように表される^{62),91)}。

$$\varepsilon_{C-Csp^2} = (n_{C-Csp^2}^2 - k_{C-Csp^2}^2) - i(2n_{C-Csp^2}k_{C-Csp^2}) \quad (2-46)$$

$$\varepsilon_{C-Csp^3} = (n_{C-Csp^3}^2 - k_{C-Csp^3}^2) - i(2n_{C-Csp^3}k_{C-Csp^3}) \quad (2-47)$$

$$\varepsilon_{C-H} = (n_{C-H}^2 - k_{C-H}^2) - i(2n_{C-H}k_{C-H}) \quad (2-48)$$

式(2-43)から式(2-44)から測定された各波長における n_{C-Csp^2} , n_{C-Csp^3} , n_{C-H} , k_{C-Csp^2} , k_{C-Csp^3} , k_{C-H} を式(2-46)から式(2-48)に代入することで、a-C:H 膜内の C-Csp², C-Csp³ 及び C-H 結合の誘電率スペクトルが求められる。図 2-21 から図 2-23 に、a-C:H 膜内の C-Csp², C-Csp³ 及び C-H 結合の誘電率スペクトルをそれぞれ示す。ここで ε_1 は誘電率スペクトルの実部、 ε_2 は誘電率スペクトルの虚部を表す。これら誘電率スペクトルの値を a-C:H 膜の化学結合割合測定に用いた。ここで、CNx 膜と a-C:H 膜の各化学結合の誘電率スペクトルの値が異なっているが、これは CNx 膜と a-C:H 膜のダングリングボンド数密度もしくは残留圧縮応力が異なっているためであると考えられる。ダングリングボンド数密度に関して、Robertson はカーボン系硬質膜のダングリングボンド数密度が減少すると光学バンドギャップは広がると報告している¹⁰²⁾。また Tauc は材料の消衰係数 k から光学バンドギャップが計算できると報告している⁹²⁾。ここからカーボン系硬質膜のダングリングボンド数密度が変化すれば消衰係数スペクトルの値も変化すると考えられる。さらに残留圧縮応力に関しては、Hainsworth らはカーボン系硬質膜の残留圧縮応力の増加により膜内の結合距離が減少すると報告している⁹³⁾。さらに安藤は結合距離が変化することで材料の屈折率が変化

することを報告している⁹⁴⁾。ここからカーボン系硬質膜の残留圧縮応力が変化すれば屈折率スペクトルの値も変化すると考えられる。以上から、CNx膜と a-C:H 膜のダングリングボンド数密度もしくは残留圧縮応力が異なるために、各化学結合の光学定数スペクトルに違いが生まれ、結果として誘電率スペクトルの値が異なったものと考えられる。

以上より、本節で求められた誘電率スペクトルを用いて、摩擦中のカーボン系硬質膜の化学結合割合を測定した。

表 2-2 3種類のCN_x膜の諸元

	CN _x coating -1	CN _x coating -2	CN _x coating -3
Substrate	Si(100)	Si(100)	Si(100)
Deposition method	IBAD	IBAD	IBAD
Thickness of CN _x coating	100 nm	100 nm	100 nm
Nitrogen content	11.1 at%	10.0 at%	9.6 at%
sp ² /sp ³ ratio	2.17	2.04	1.96
f _{C-Csp²}	0.609	0.604	0.599
f _{C-Csp³}	0.280	0.296	0.305
f _{C-N}	0.111	0.100	0.096

表 2-3 a-C:H膜及び2種類のa-C膜の諸元

	a-C:H coating	a-C coating -1	a-C coating -2
Substrate	Si(100)	Si(100)	Si(100)
Deposition method	PIG Plasma CVD	Arc ion plating PVD	IBAD
Thickness of coating	1000 nm	300 nm	100 nm
Hydrogen content	25 at%	0 at%	0 at%
sp ² /(sp ³ +C-H) ratio	1.78	1.13	1.89
f _{C-Csp²}	0.640	0.530	0.654
f _{C-Csp³}	0.110	0.470	0.346
f _{C-H}	0.250	0.000	0.000

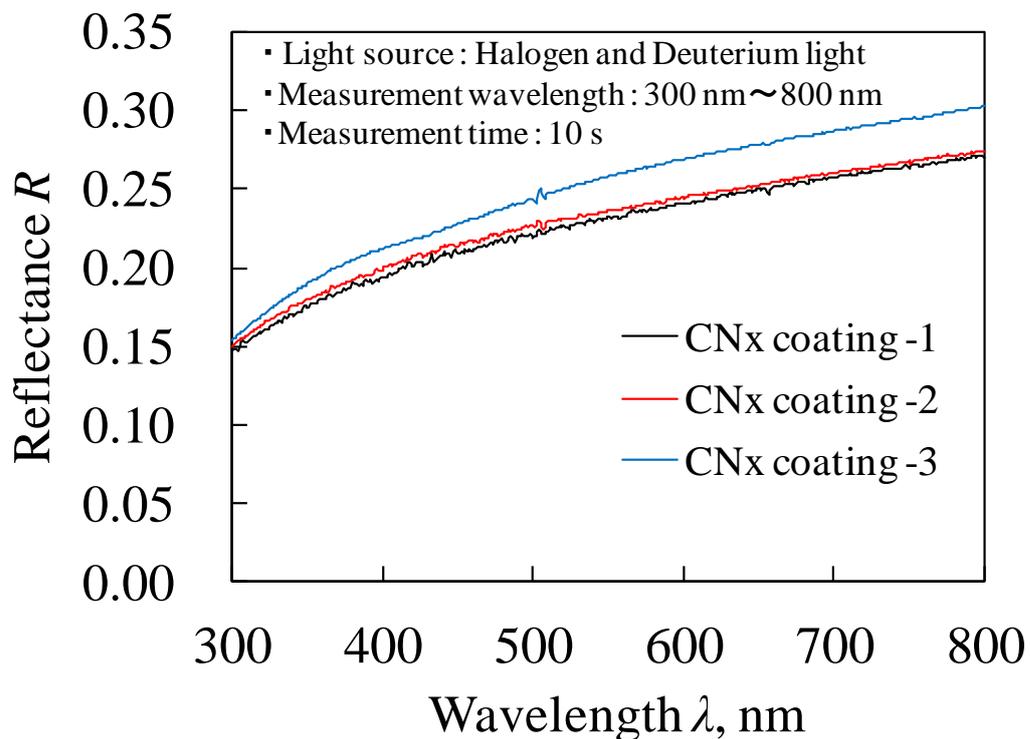


図 2-8 3 種類の CNx 膜の反射率スペクトル

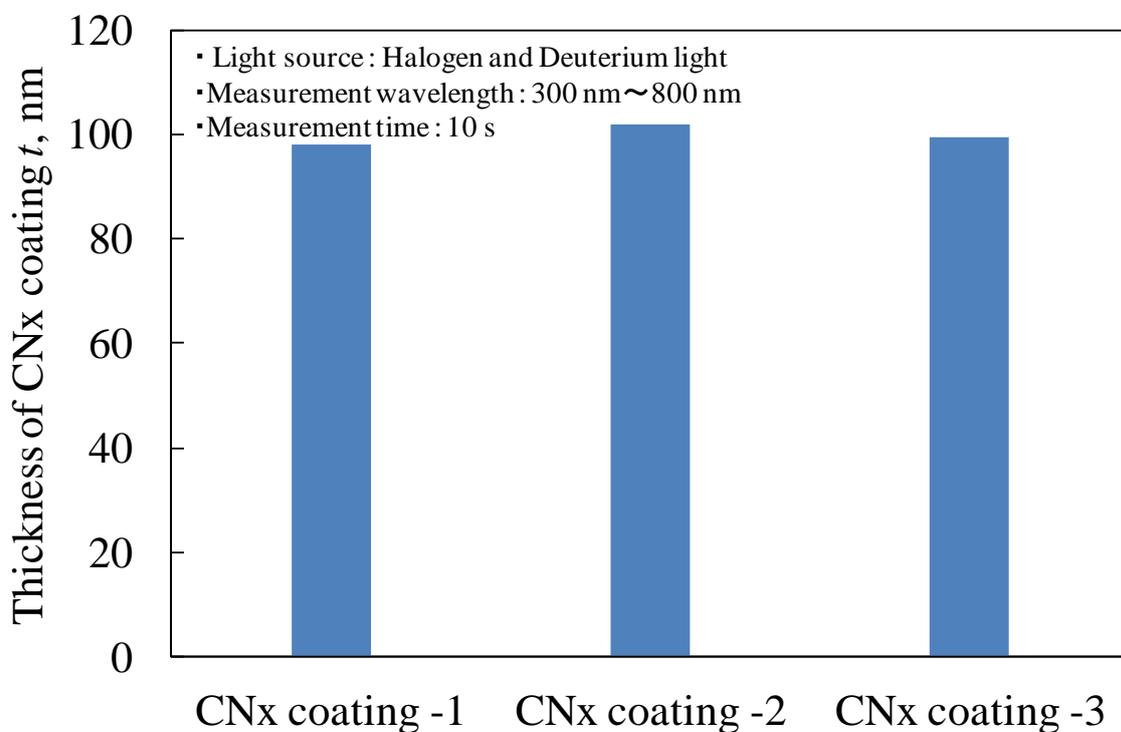


図 2-9 3 種類の CNx 膜の厚さ

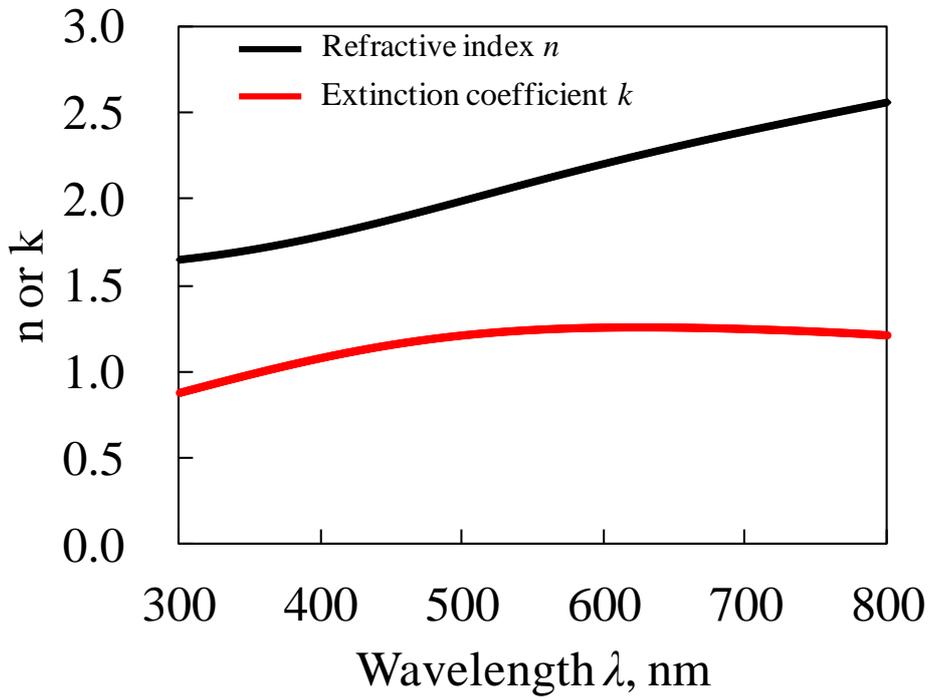


図 2-10 CNx 膜-1 の光学定数スペクトル

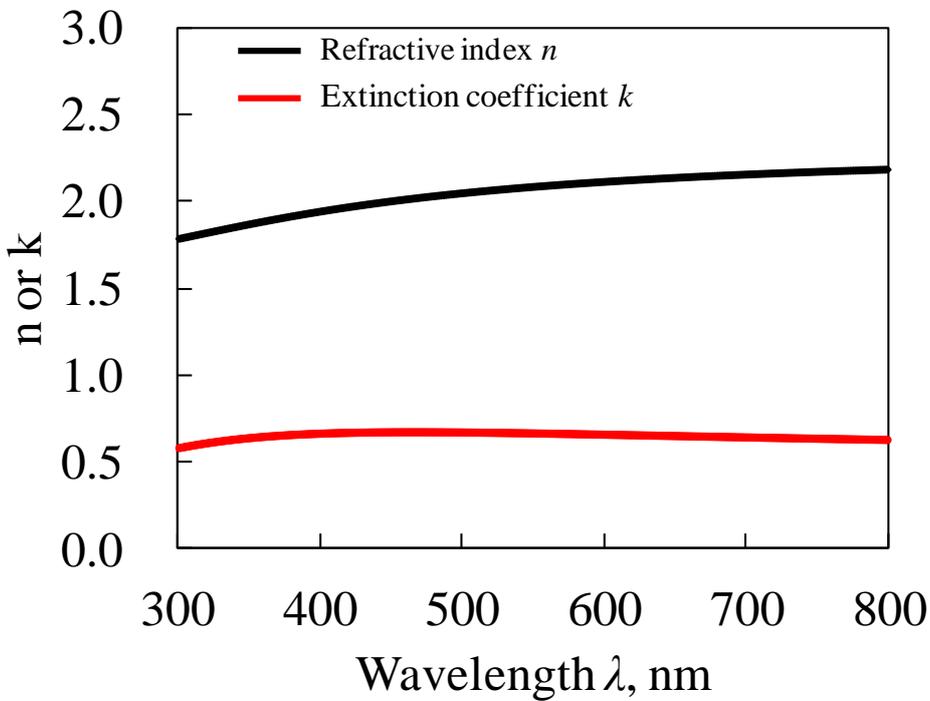


図 2-11 CNx 膜-2 の光学定数スペクトル

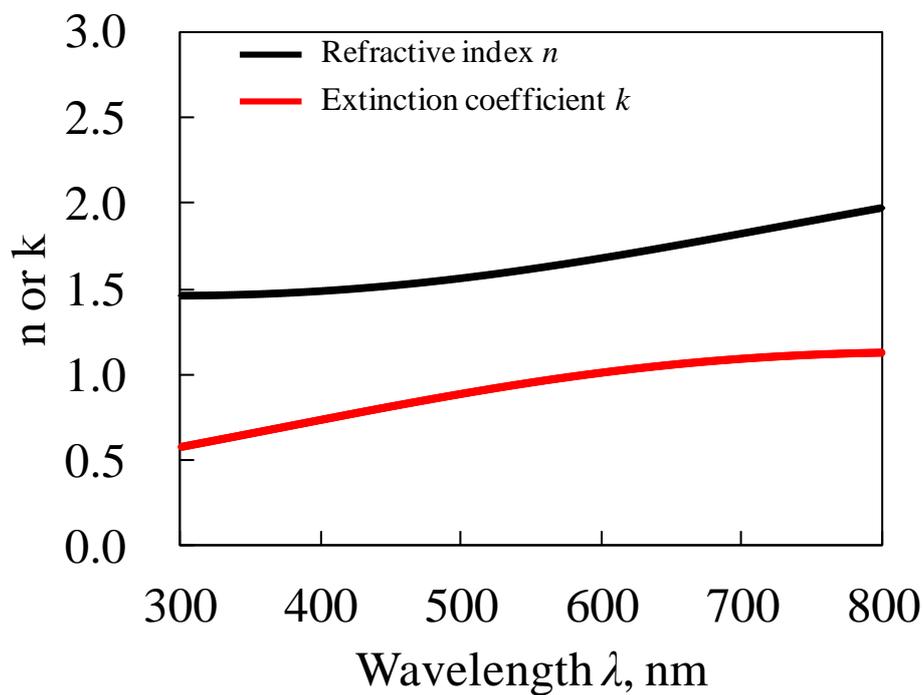


図 2-12 CNx 膜-3 の光学定数スペクトル

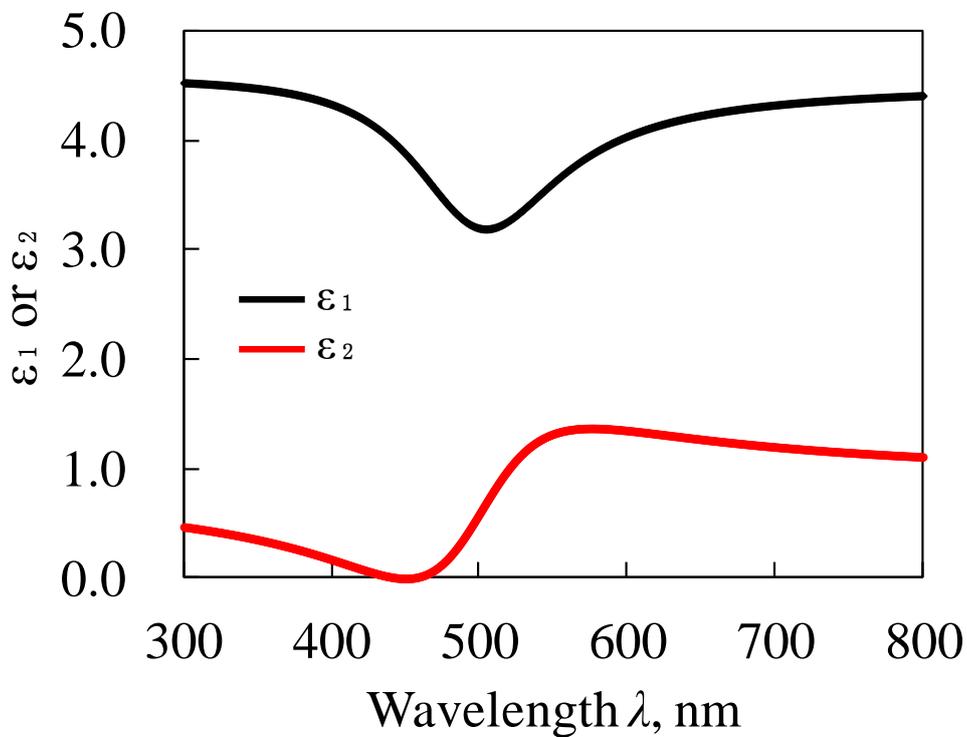


図 2-13 CNx 膜内の C-Csp² 結合の誘電率スペクトル

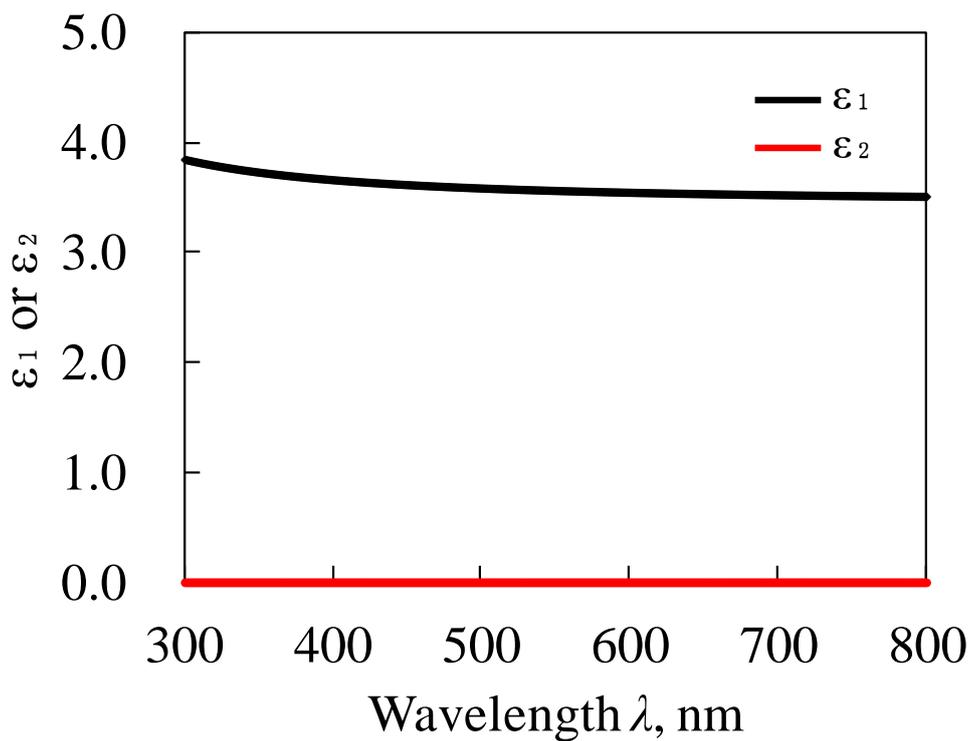


図 2-14 CN_x 膜内の C-Csp³ 結合の誘電率スペクトル

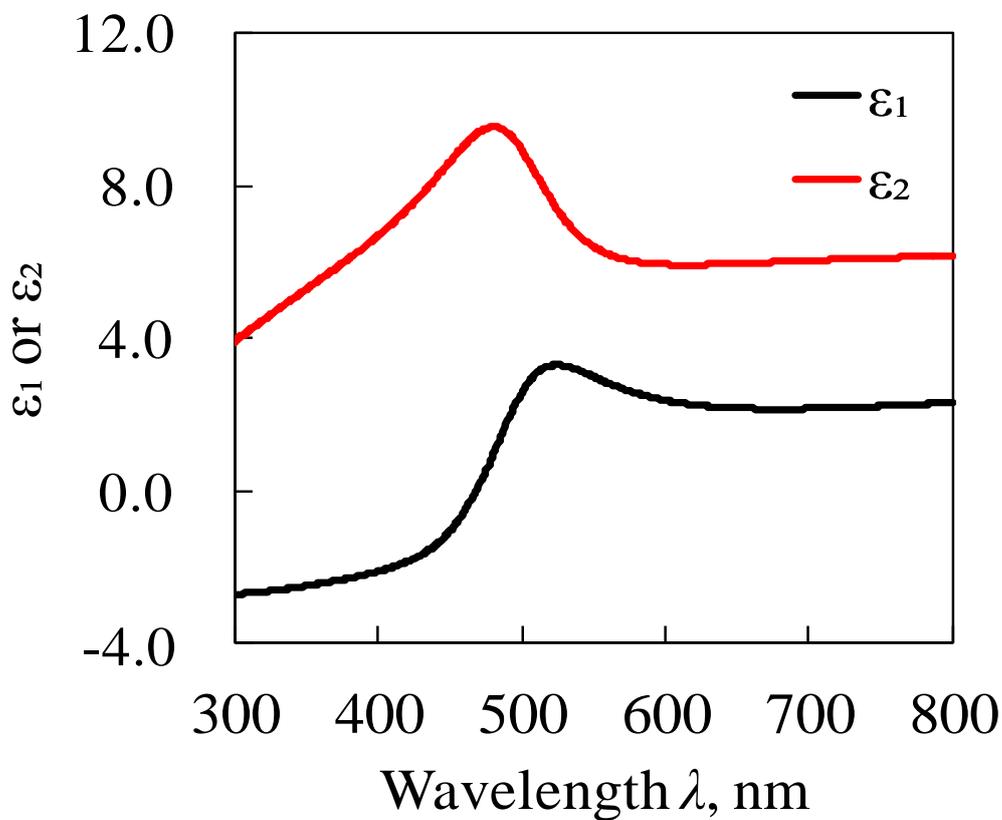


図 2-15 CN_x 膜内の C-N 結合の誘電率スペクトル

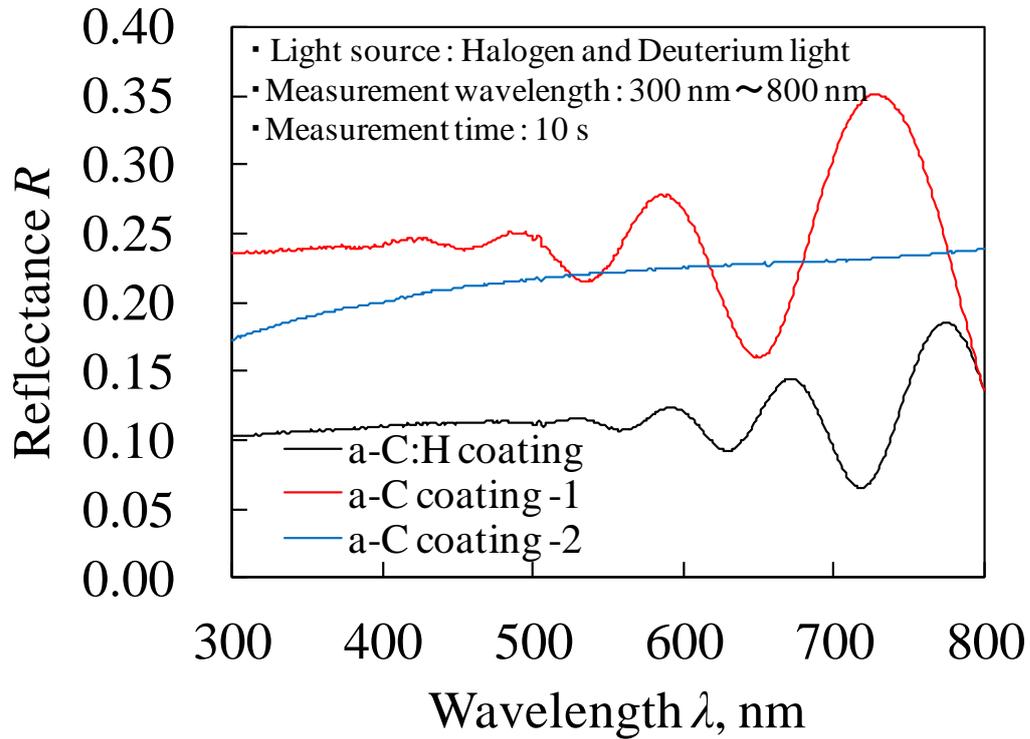


図 2-16 a-C:H 膜と 2 種類の a-C 膜の反射率スペクトル

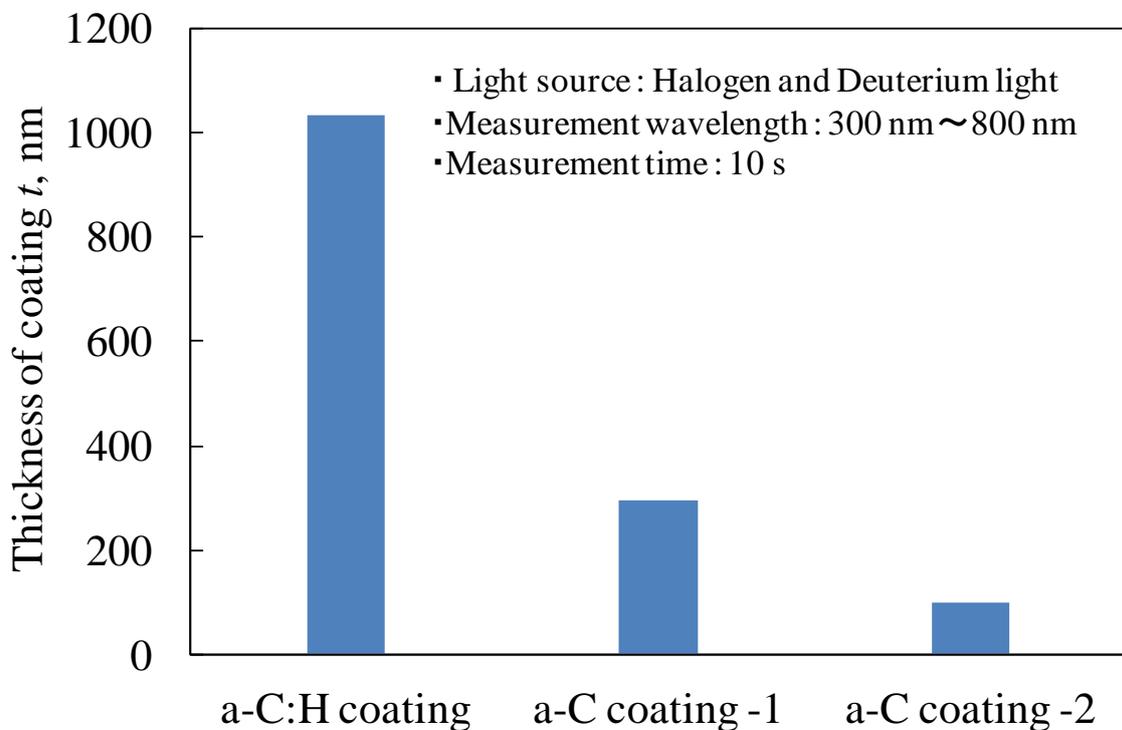


図 2-17 a-C:H 膜と 2 種類の a-C 膜の厚さ

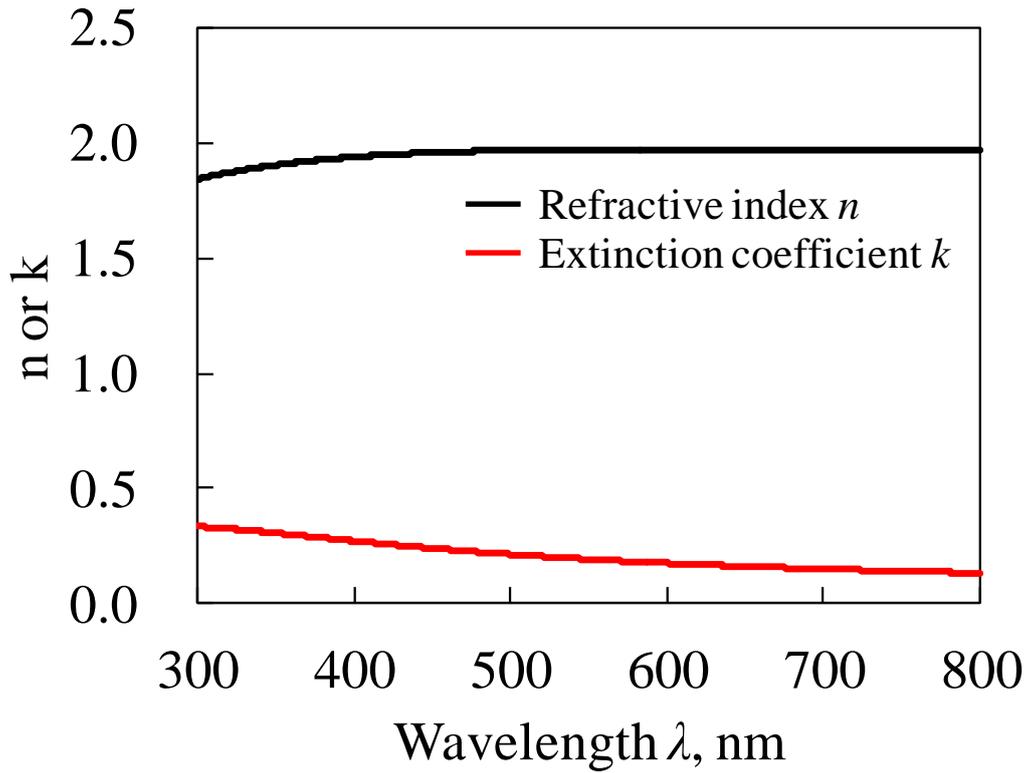


図 2-18 a-C:H 膜の光学定数スペクトル

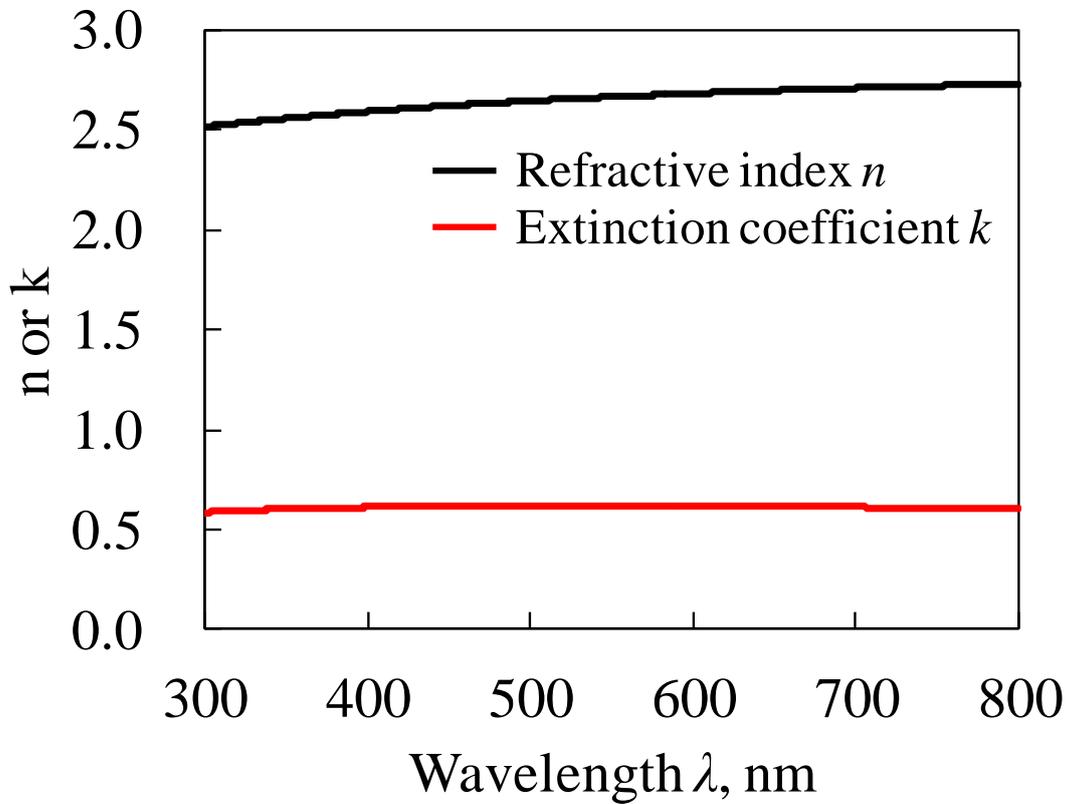


図 2-19 a-C 膜-1 の光学定数スペクトル

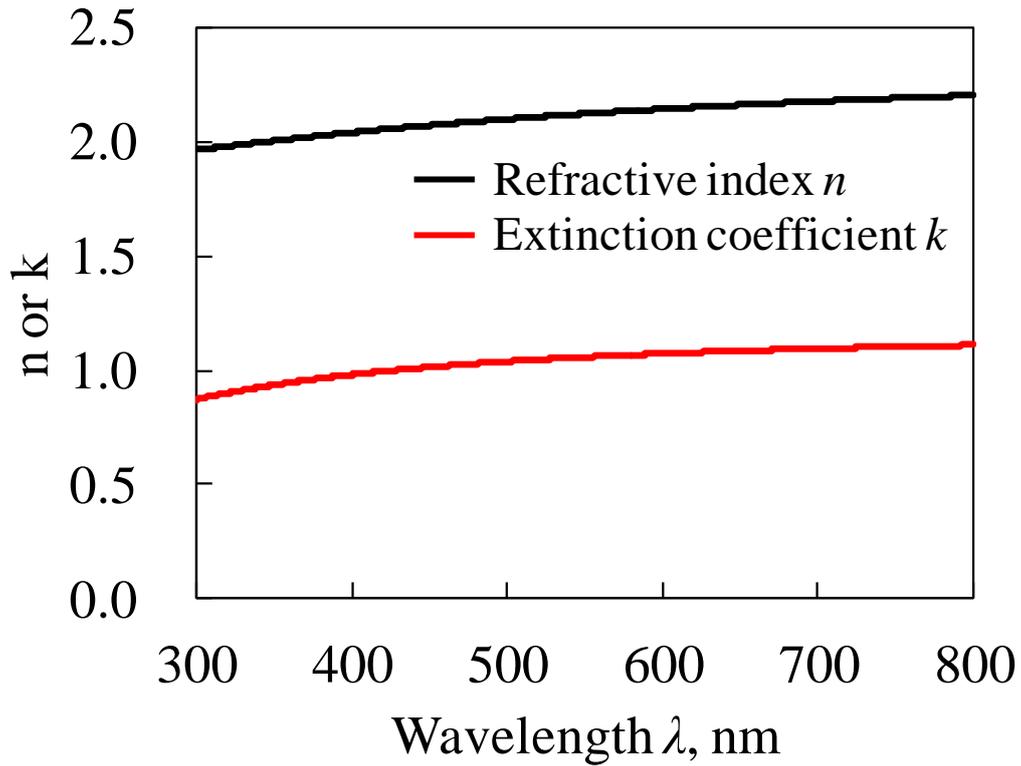


図 2-20 a-C 膜-2 の光学定数スペクトル

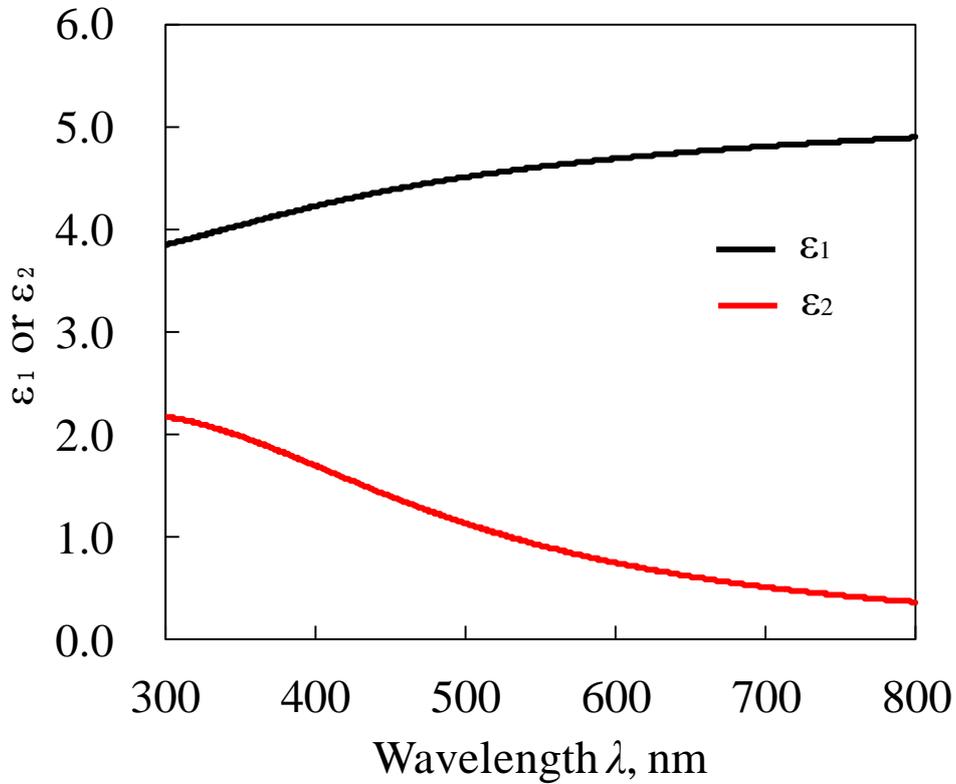


図 2-21 a-C:H 膜内の C-C sp^2 結合の誘電率スペクトル

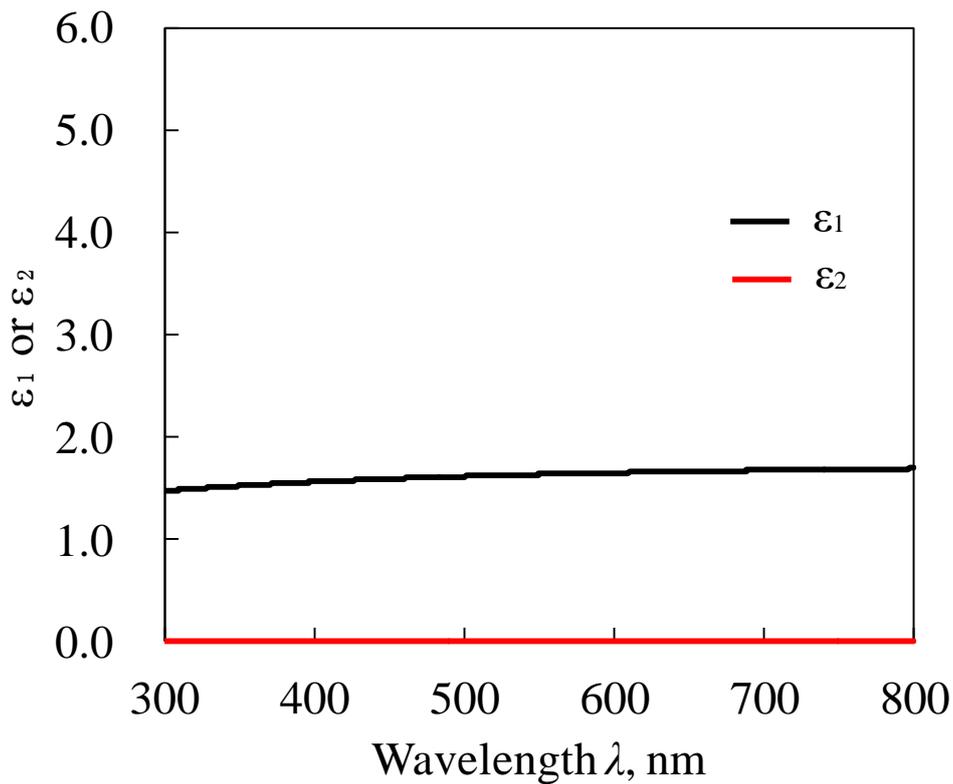


図 2-22 a-C:H 膜内の C-Csp³ 結合の誘電率スペクトル

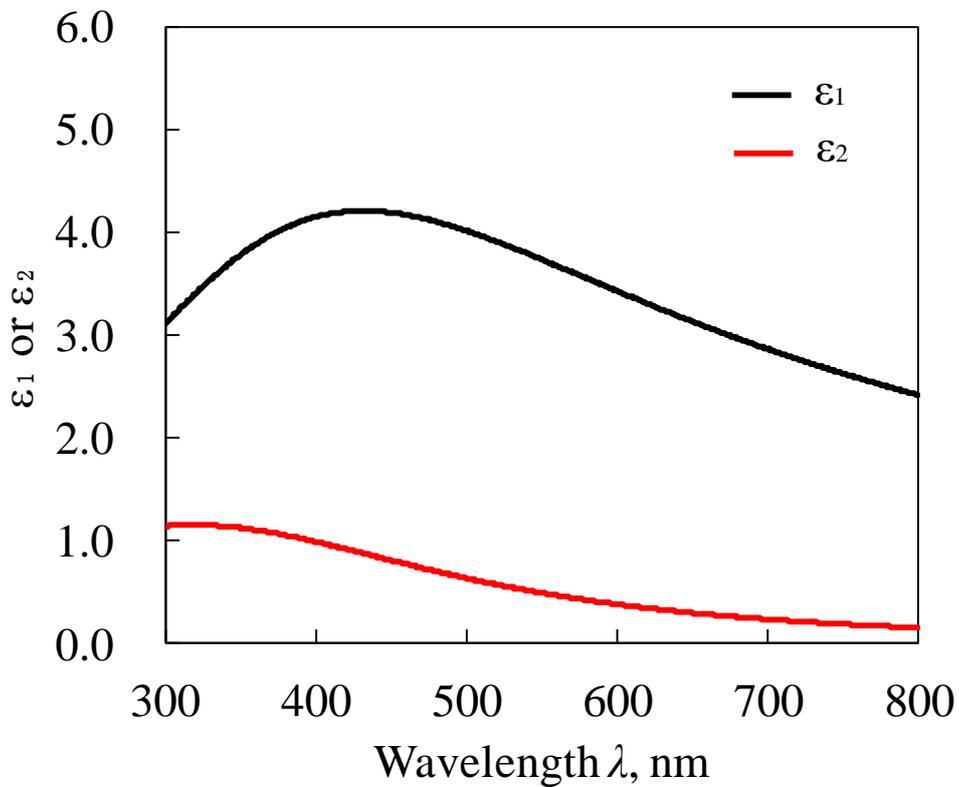


図 2-23 a-C:H 膜内の C-H 結合の誘電率スペクトル

2.5 反射分光分析によるカーボン系硬質膜及び油膜の摩擦中測定可能性の検討

2.5.1 検討方法

2.2.2 節では摩擦試験中に反射分光分析により測定すべき量を抽出した。本節ではこの量を反射分光分析により測定したときの誤差を求め、反射分光分析によるカーボン系硬質膜及び油膜の摩擦中測定可能性を検討する。まず摩擦中に断続的に反射率スペクトルを測定するにあたり、反射率スペクトルの時間安定性を検討する必要がある。そこで Si 基板の反射率を 30 分おきに測定し、この装置から測定される反射率スペクトルの時間安定性を検討する。続いて 2.2.1 節より、対物レンズから試験片へ入射される光の入射角は 14.6 度から 20.5 度までの幅をもっている一方で、解析ソフトウェアでは入射角を 15.99 度と仮定したときの反射率を計算し、フィッティングを行っている。しかしこの仮定により計算されたモデル反射率スペクトルと実際に測定された反射率スペクトルとの誤差の検討はされていない。そこで Si 基板を用いてこれらの反射率スペクトルの誤差を測定することでフィッティングのためにモデル反射率スペクトルを用いても良いかを検討する。次に反射分光分析により測定されたカーボン系硬質膜厚さ、構造変化層厚さ及び化学結合割合、石英の分極率体積の値の誤差を求めることで反射分光分析によりカーボン系硬質膜厚さ、構造変化層厚さ及び化学結合割合、分極率体積が測定可能であるかどうかを検討する。この後、摩擦中の測定環境を再現した状態でカーボン系硬質膜の厚さ及び化学結合割合を測定し、測定された値の誤差を求めることで摩擦中に膜厚や化学結合割合が測定可能であるかを検討する。次に 2.4.2 節より、油中摩擦の光学モデルにおいて CNx 膜を基板層として設定した。しかし CNx 膜は Si 基板上に成膜された薄膜であり、この光学モデルの設定の妥当性を検討する必要がある。そこで構造変化層厚さが既知の CNx 膜を用いて、CNx 膜

第2章 反射分光分析による摩擦中摩擦面その場評価手法の提案

を薄膜層としたときと基板層と設定した時に測定される構造変化層厚さを比較し、CNx膜を基板層と設定しても測定結果の妥当性を失わないかを検討する。さらに油中摩擦試験において、表面粗さをもつカーボン系硬質膜とサファイア半球との間に存在する油膜の厚さは、反射分光分析によってどのように測定されるかが不明である。そこで摩擦中の測定環境を再現した状態で油膜厚さを測定し、反射分光分析から求められる油膜厚さの意味とその測定誤差を求めることで摩擦中に油膜厚さが測定可能であるかを検討する。

2.5.2 測定された反射率スペクトルの時間安定性の検討

本節では反射分光膜厚計から測定される反射率スペクトルの時間安定性を検証するために、光源起動後 30 分おきに Si 基板の反射率スペクトルを測定した。試験片として表 2-4 に示すような厚さ 350 μm の Si(100)基板を用いた。光源起動後 30 分おきに測定した Si 基板の反射率スペクトルの変化を図 2-24 に示す。この図から示されるように反射率スペクトルは経過した時間によらずほぼ同じであり、摩擦中に断続的に反射率スペクトルを測定しても支障がないことが確認された。

表 2-4 Si 基板の諸元

Diameter	50 mm
Thickness	350 μm
Orientation	<100>
Resistivity	1 ~ 20 $\Omega \cdot \text{cm}$
Crystal growth process	Czochralski process

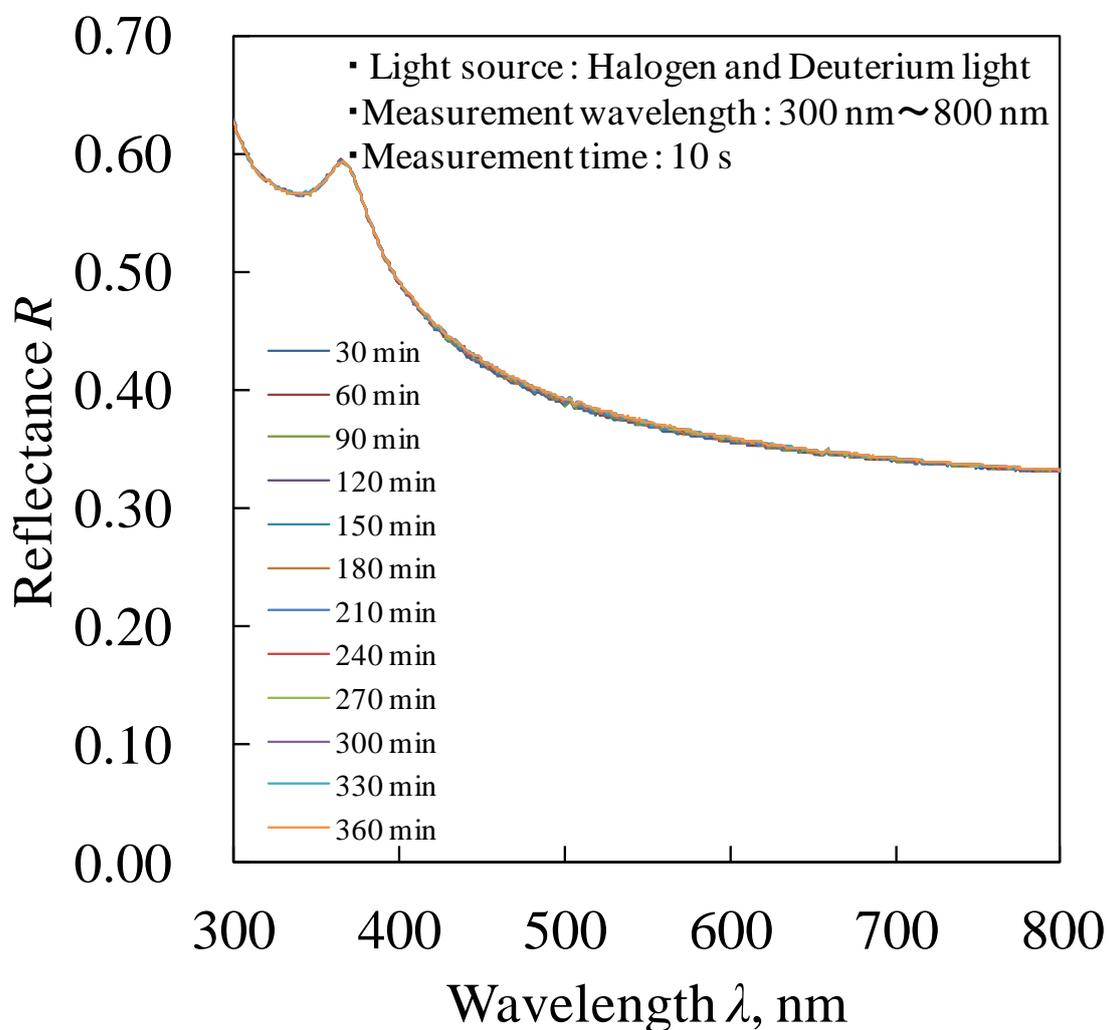


図 2-24 光源起動後 30 分おきに測定した Si 基板の反射率スペクトルの変化

2.5.3 モデル反射率スペクトルと実際に測定された反射率スペクトルとの誤差

本節では、モデル反射率スペクトルと実際に測定された反射率スペクトルとの誤差を測定することでフィッティングのためにモデル反射率スペクトルを用いても良いかを検討する。試験片として表 2-5 に示すような厚さ 350 μm の Si(100)基板を用いた。まず反射分光膜厚計で Si 基板の反射率スペクトルを測定し、その後光学モデルからモデル反射率スペクトルを計算し、これらのスペクトルとの誤差を計算した。

Si 基板の反射率スペクトルと光学モデルを空気/Si と設定した時に計算されるモデル反射率スペクトルを図 2-25 に示す。図 2-25 の 2 つの反射率スペクトルはほぼ一致しており、2 スペクトルの誤差は最大で 1.8 % (380 nm における反射率)であった。以上から、モデル反射率スペクトルの計算のために入射角を 15.99 度と仮定して計算しても最大 1.8 % の誤差でフィッティング可能であると明らかとなった。

表 2-5 Si 基板の諸元

Diameter	50 mm
Thickness	350 μm
Orientation	$\langle 100 \rangle$
Resistivity	1 ~ 20 $\Omega \cdot \text{cm}$
Crystal growth process	Czochralski process

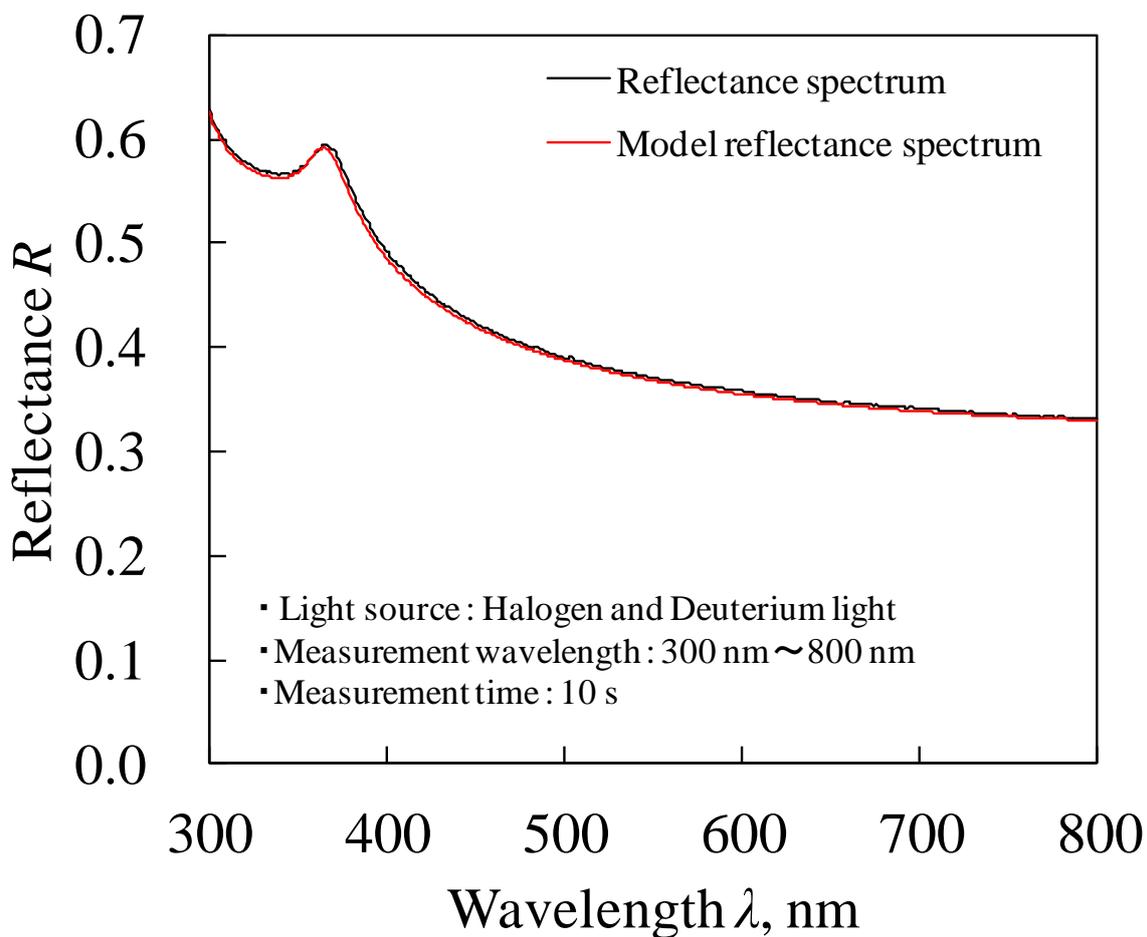


図 2-25 Si 基板の反射率スペクトルとモデル反射率スペクトル

2.5.4 カーボン系硬質膜厚さ、構造変化層厚さ及び化学結合割合の測定可能性の検討

本節ではカーボン系硬質膜厚さ、構造変化層厚さ及び化学結合割合の測定可能性について検証する。試験片として表 2-6 に示すような CNx 膜及び a-C:H 膜を用いた。CNx 膜 No.1 は井上らが摩擦試験の際に用いた CNx 膜の摩耗痕内を表す³⁸⁾。CNx 膜 No.1 の構造変化層厚さ及び化学結合割合は STEM-EELS により求められた³⁸⁾。表 2-6 に示した CNx 膜及び a-C:H 膜の反射率を測定し、反射率スペクトルのフィッティングから CNx 膜 No.1 に関しては構造変化層厚さ及び化学結合割合、CNx 膜 No.2 及び a-C:H 膜 No.3 に関しては膜厚さを測定した。

まず CNx 膜及び a-C:H 膜の反射率スペクトルを図 2-26 に示す。CNx 膜 No.1 及び No.2 の反射率スペクトルに関して、光波長の増加に伴い反射率の値は徐々に増加した。a-C:H 膜 No.3 の反射率スペクトルに関して、500 nm までは反射率の値は波長の増加に伴い徐々に増加したが、500 nm 以上では反射率の値が上下しスペクトルが波のような形になった。

次に光学モデルを構築して CNx 膜または構造変化層の厚さ、構造変化層の化学結合割合を測定した。今回の光学モデルは CNx 膜 No.1 に関して、摩擦前の段階で CNx 膜表面から 50 nm の深さで構造が異なる層が存在したため、空気/構造変化層/CNx 膜-1(50 nm)/CNx 膜-2(150 nm)/Si と設定した³⁸⁾。CNx 膜 No.2 に関しては空気/CNx 膜/Si, a-C:H 膜 No.3 に関しては空気/a-C:H 膜/Si と設定した。ここで反射率スペクトルとモデル反射率スペクトルとのフィッティングを行うときのフィッティング波長範囲について検討する。試験片に光吸収があるとき、試験片に入射した光強度は試験片に侵入した深さに応じて減少する。ここで強度 I の光が試験片に d_p nm 侵入したときの光強度を I_d とすると、光の侵入深さ d_p は式(2-49)のように表される。

$$d_p = -\frac{\lambda}{4\pi k} \ln\left(\frac{I_d}{I}\right) \quad (2-49)$$

ここで λ は光波長 (nm), k は膜の消衰係数である。光強度を一定とすれば、短波長の光では侵入深さが減少し、長波長の光では侵入深さが増加する。ここから 10 nm 程度の非常に薄い構造変化層を測定するためには短波長領域でのフィッティングが適していると考え、フィッティング波長の始点は 300 nm からとした。また長波長の光は CNx 膜を貫通して Si 基板まで到達しやすくなるため、長波長領域での反射率スペクトルには CNx 膜と Si 基板との境界で反射した光強度の割合が短波長領域に比べて多く含まれる。この CNx 膜と Si 基板間で反射した光強度の割合が CNx 膜厚さや構造変化層厚さの測定結果に与える影響は不明である。そこで、まずフィッティング波長範囲の構造変化層厚さに及ぼす影響を明らかにするため、フィッティング波長範囲の広さを 50 nm 刻みで設定し、種々のフィッティング波長範囲が膜厚または構造変化層厚さに及ぼす影響を調べた。その結果を図 2-27 から図 2-29 に示す。まず図 2-27 より、どの波長範囲においても構造変化層厚さは 9.4 nm~11.5 nm の範囲で求められた。これは井上らの報告している構造変化層厚さ (10.5 nm) とおおむね一致する値である。次に図 2-28 より、フィッティング範囲が 300 nm~600 nm までは膜厚は 133 nm と求められ、表 2-6 の諸元と近い値であった。しかしフィッティング範囲が 300 nm~650 nm 以上では求められた膜厚は表 2-6 の諸元の値より大きな値を出力した。次に図 2-29 より、フィッティング範囲が 300 nm~350 nm のとき膜厚は 1009 nm と求められ、これは表 2-6 で示される膜厚より小さな値であった。これは膜厚に対して光の侵入深さが小さいためだと考えられる。フィッティング範囲が 300 nm~600 nm までは膜厚は 1045 nm と求められ、膜厚は表 2-6 の諸元と近い値であった。しかしフィッティング範囲が 300 nm~650 nm 以上では求められた膜厚は表 2-6 の諸元の値より小さな値を出力した。次にフィッティング波長範囲により求められた膜厚が変化した理

由を明らかにするために、各膜の光の侵入深さを求めた。 $\frac{I_d}{I} = \frac{1}{e^2} \approx 0.135$ の

ときの光波長に伴う光の侵入深さ d_p の変化を図 2-30 に示す。ここから、光の侵入深さが膜厚と一致する光波長の値が、膜厚が正しく求められた最大波長の値と一致していた。ここから、光が基板に到達したときに

$\frac{I_d}{I} = \frac{1}{e^2} \approx 0.135$ 以上であると、その反射した光は基板の影響を受けてカーボ

ン系硬質膜の測定ができなくなると考えられる。したがって、カーボン系硬質膜の反射率スペクトルのフィッティングには、まず膜厚と同等の侵入深さとなる光波長をフィッティング範囲の上限とすべきであると明らかとなった。

上記のフィッティング波長範囲決定手法から、各試験片のフィッティング波長範囲を決定した。CNx 膜 No.1 は 300~800 nm, CNx 膜 No.2 は 300~600 nm, a-C:H 膜 No.3 は 300~600 nm となった。そしてこれらのフィッティング波長範囲から、カーボン系硬質膜全体の厚さは大気中では最大 3.8% の誤差で測定が可能であると明らかとなった。さらに構造変化層厚さは大気中では最大 9.5% の誤差で測定が可能であると明らかとなった。

さらに上記フィッティング波長範囲から求められた構造変化層の C-Csp² 結合割合と C-Csp³ 結合割合を図 2-31 に示す。ここから、特に構造変化層の化学結合割合は最大 7.1% の誤差で測定が可能であると明らかとなった。

表 2-6 CN_x 膜及び a-C:H 膜の諸元

	CN _x coating No.1	CN _x coating No.2	a-C:H coating No.3
Substrate	Si(100)	Si(100)	Si(100)
Deposition method	IBAD	IBAD	PIG Plasma CVD
Thickness of CN _x coating	200 nm	130 nm	1040 nm
Hydrogen content			25 at%
Nitrogen content	12.0 at%	8.6 at%	
sp ² fraction	0.86		
sp ³ fraction	0.14		
Thickness of transformed layer	10.5 nm		

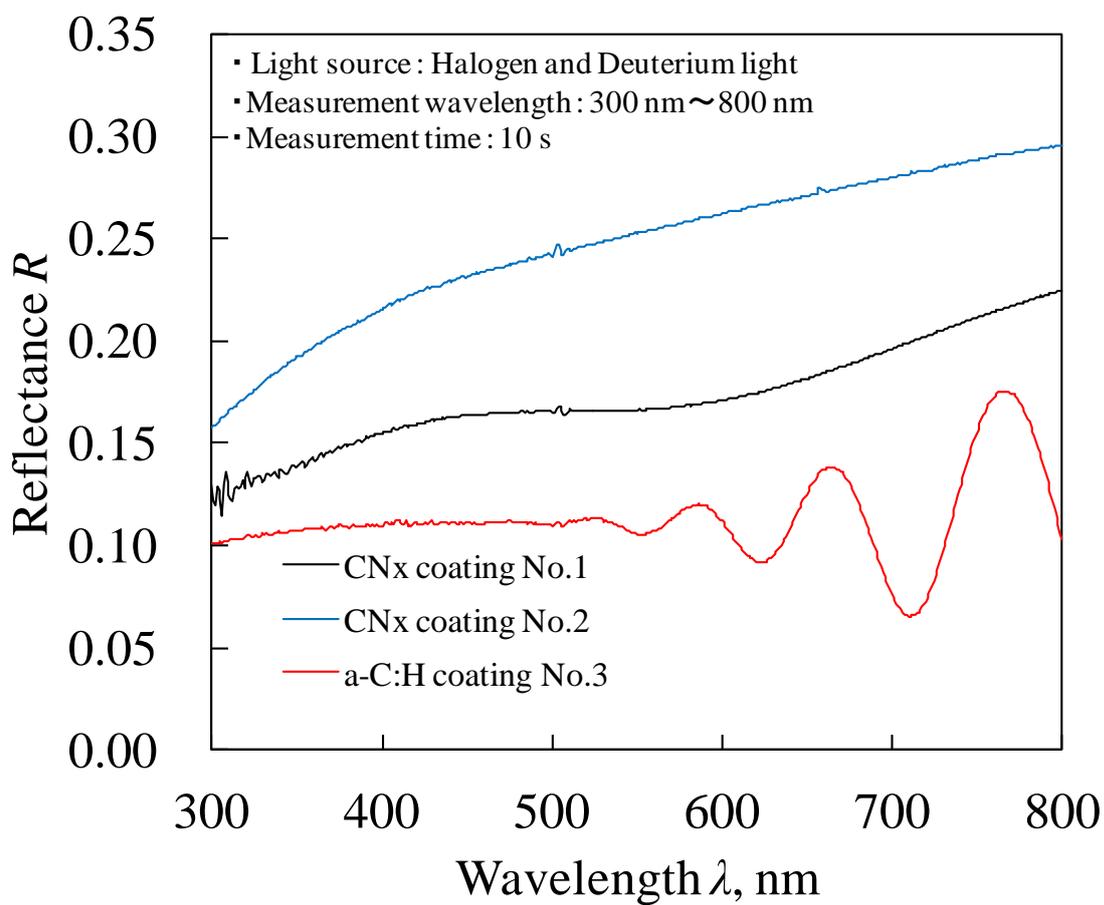


図 2-26 CNx 膜及び a-C:H 膜の反射率スペクトル

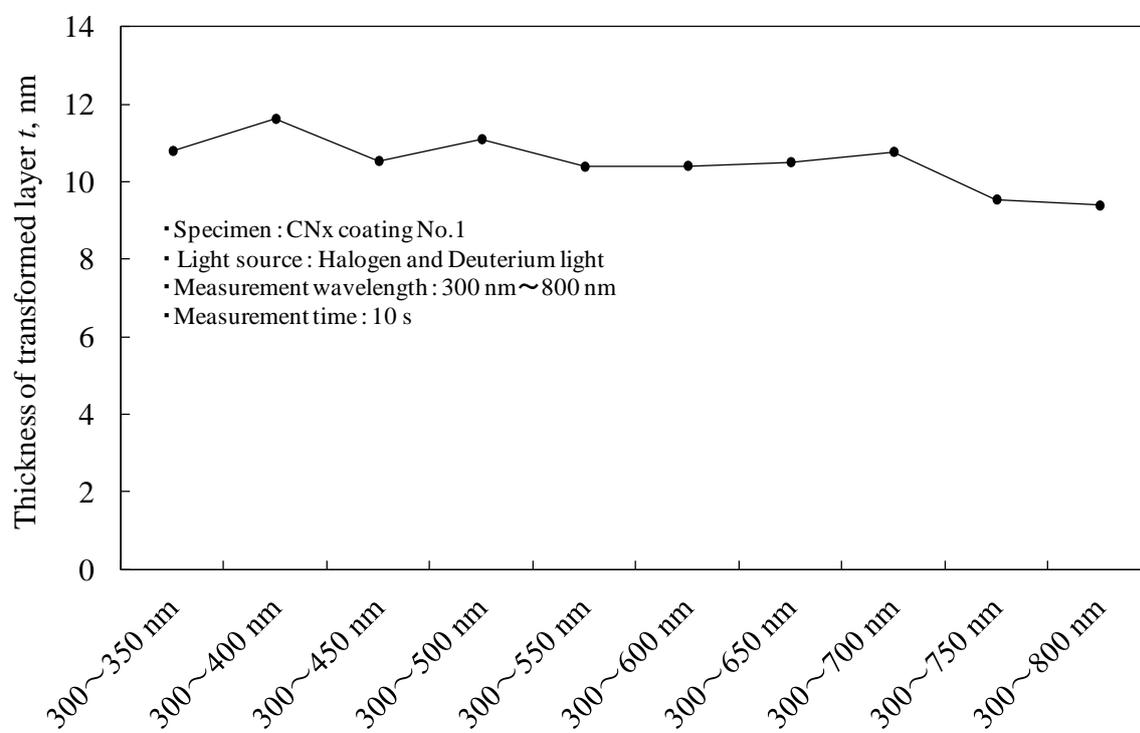


図 2-27 フィッティング波長範囲の CNx 膜構造変化層厚さに及ぼす影響

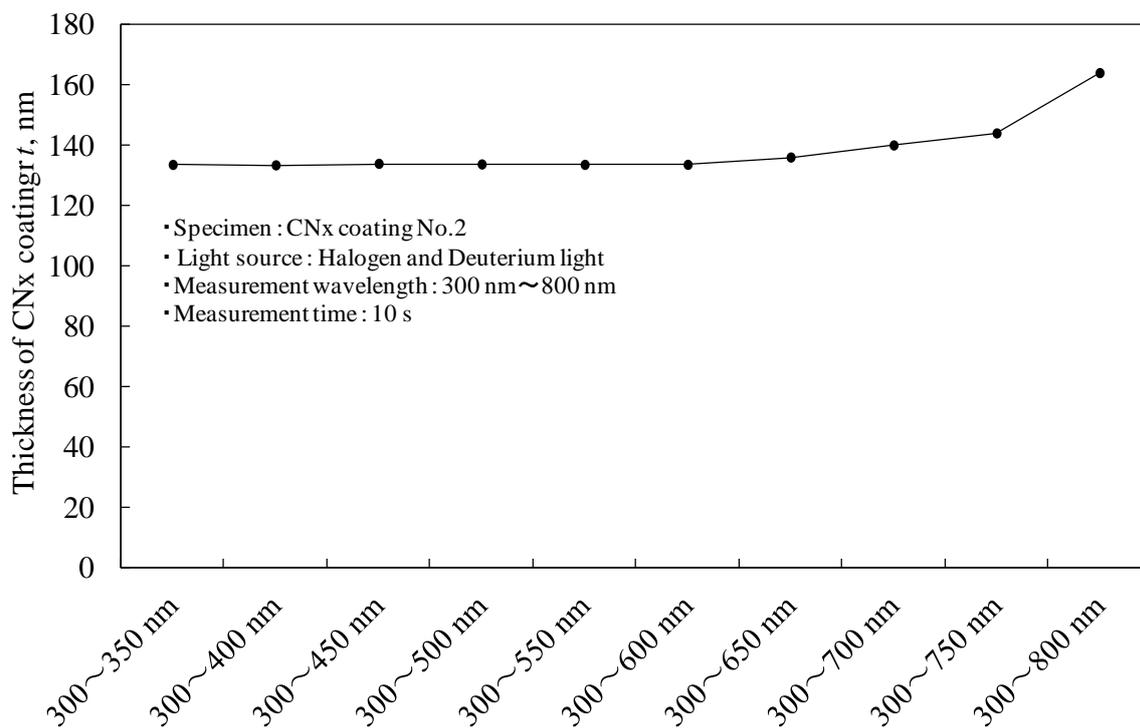


図 2-28 フィッティング波長範囲の CNx 膜厚さに及ぼす影響

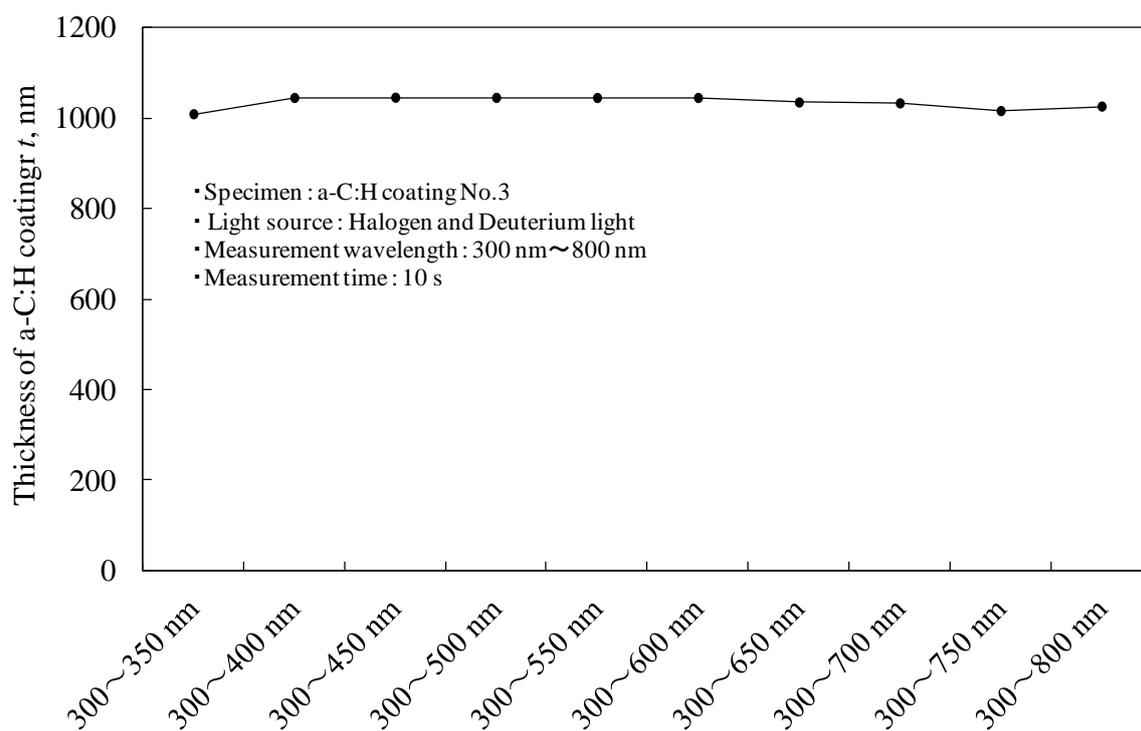


図 2-29 フィッティング波長範囲の a-C:H 膜厚さに及ぼす影響

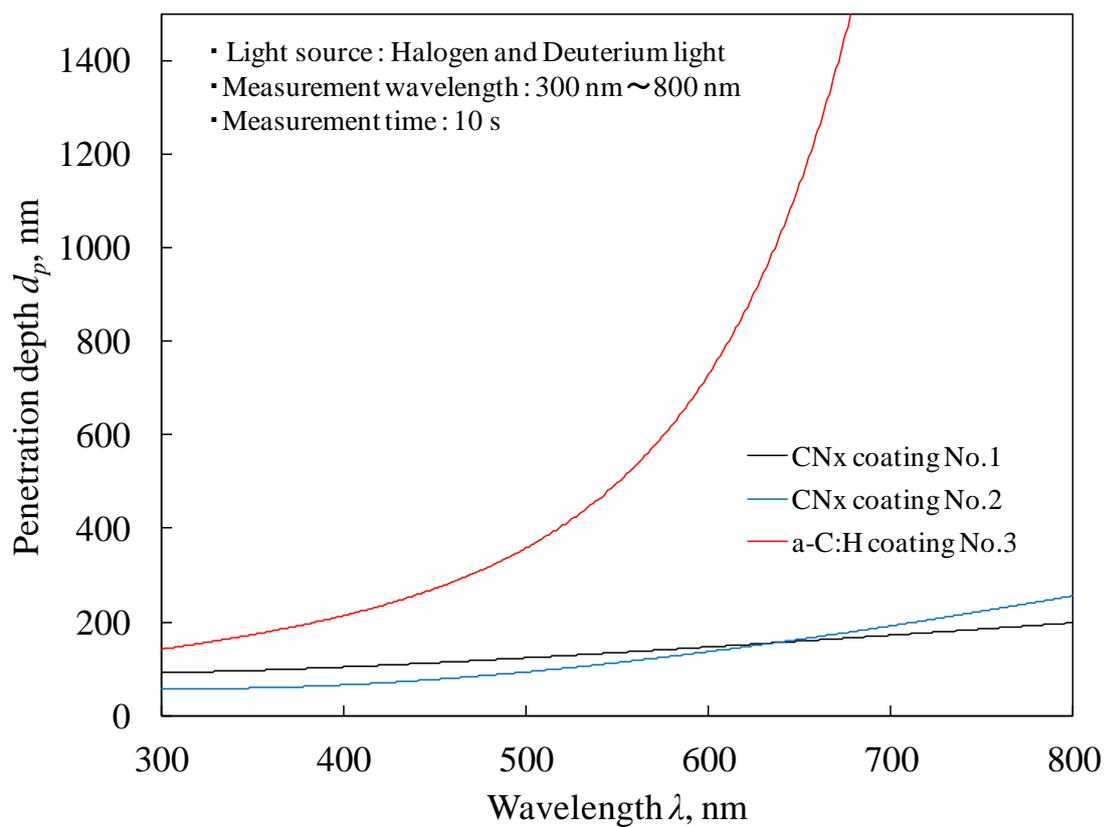


図 2-30 $\frac{I_d}{I} = \frac{1}{e^2} \approx 0.135$ のときの光波長に伴う光の侵入深さ d_p の変化

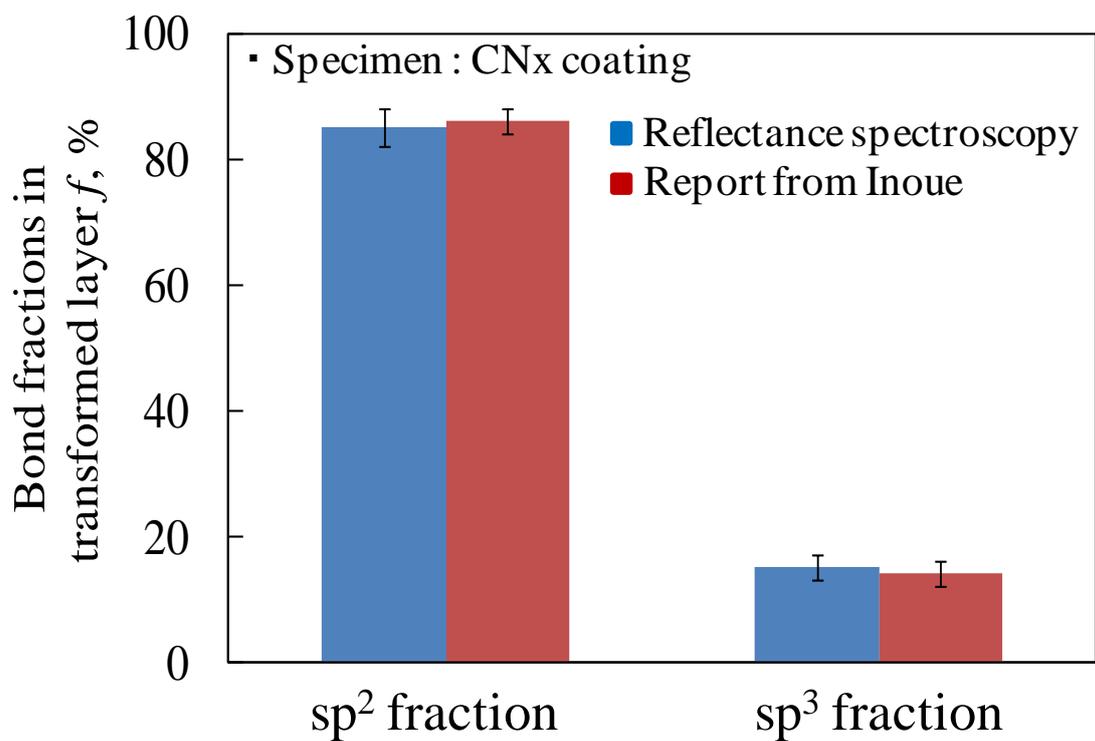


図 2-31 反射分光分析及び STEM-EELS による構造変化層の化学結合割合測定結果

2.5.5 材料の分極率体積の測定可能性の検討

次に材料の分極率体積の測定可能性について検討する．検討のための材料として直径 50 mm，板厚 0.5 mm の合成石英板を用いた．まず石英板の反射率スペクトルを図 2-32 に示す．光波長の増加に伴い反射率は徐々に減少した．図 2-33 に反射分光分析から測定された石英の分極率体積と Lasaga らが報告している石英の分極率体積の値を示す⁹⁵⁾．ここから，反射分光分析により測定された石英の分極率体積は $29.6 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ であり，Lasaga らが報告している値より $1.0 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ だけ大きかった．以上から反射分光分析により測定された分極率体積は，3.4 % の誤差で測定が可能であると明らかとなった．

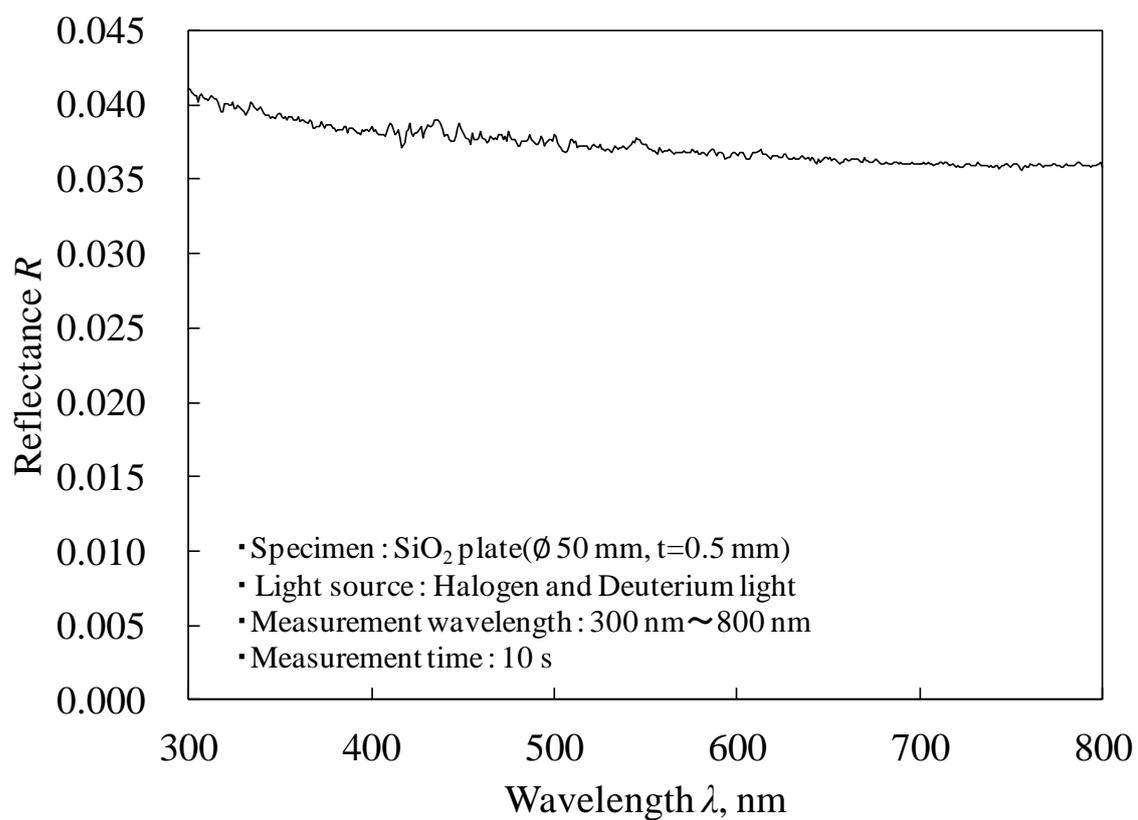


図 2-32 合成石英板の反射率スペクトル

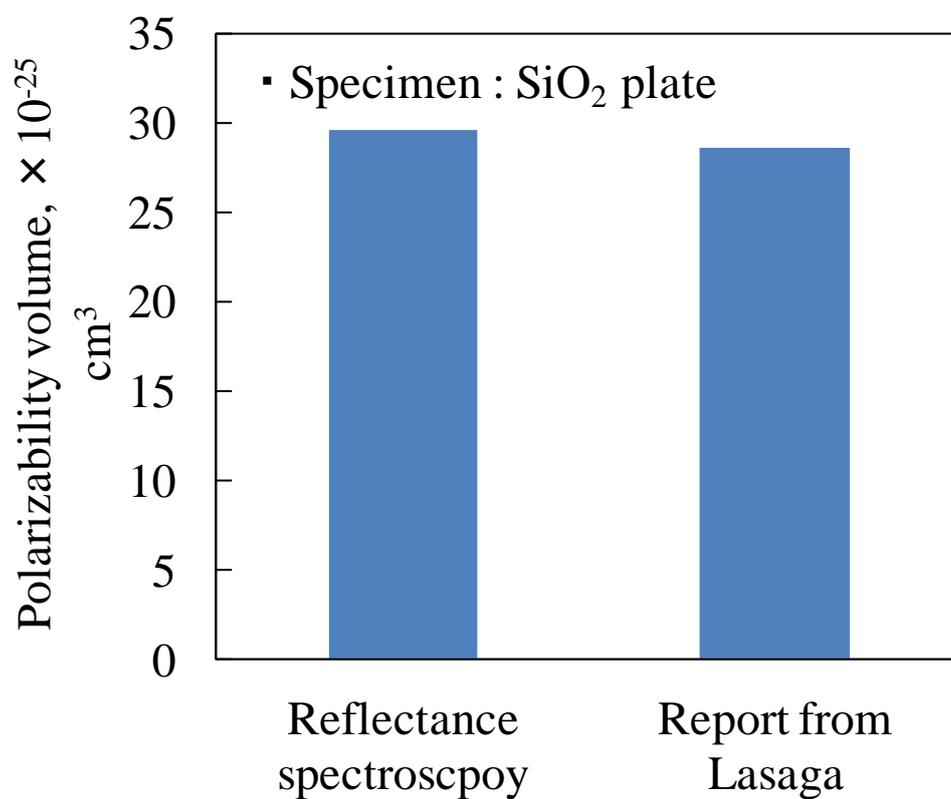


図 2-33 反射分光分析による石英の分極率体積測定結果と文献値との比較

2.5.6 摩擦中の測定環境におけるカーボン系硬質膜の厚さ及び化学結合割合の測定可能性の検討

次に摩擦中の測定環境を模擬した状態でのカーボン系硬質膜の厚さ及び化学結合割合の測定可能性を検討する。この検証に用いたカーボン系硬質膜として表 2-6 の CNx 膜 No.2 を用いた。CNx 膜 No.2 の sp^2/sp^3 比は XPS 測定から 2.5 であった。今回の試験では図 2-3 で示す摩擦試験を用いた。荷重 0.1N でサファイア半球を CNx 膜に押し付け、CNx 膜とサファイア半球との接触面中心に対して反射率スペクトルを測定した。このときのヘルツ接触直径は 24 μm であり、これは反射分光分析のスポット直径 10 μm の倍以上あるため、測定された反射率スペクトルは接触面における値を表していると考えられる。図 2-34 に測定された反射率スペクトルを示す。光波長の増加に伴い反射率の値は増加した。さらに図 2-35 に分析用反射率スペクトルを示す。光波長 500 nm 付近で反射率が極小となった。この分析用反射率スペクトルとモデル反射率スペクトルをフィッティングさせることで、CNx 膜厚さと化学結合割合を測定した。光学モデルは $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNx}$ 膜/Si とし、フィッティング波長範囲は 2.5.2 節から 300~600 nm とした。図 2-36 及び図 2-37 に反射分光分析による CNx 膜厚さと化学結合割合を測定した結果を示す。反射分光分析により CNx 膜厚さは 134 nm, sp^2 結合割合は 74%, sp^3 結合割合は 26%と求められた。ここから、摩擦中の測定環境を再現した状態では反射分光分析による CNx 膜厚さは 3.1%の誤差で測定可能であることが明らかとなった。また化学結合割合は 9.8%の誤差で測定可能であることが明らかとなった。

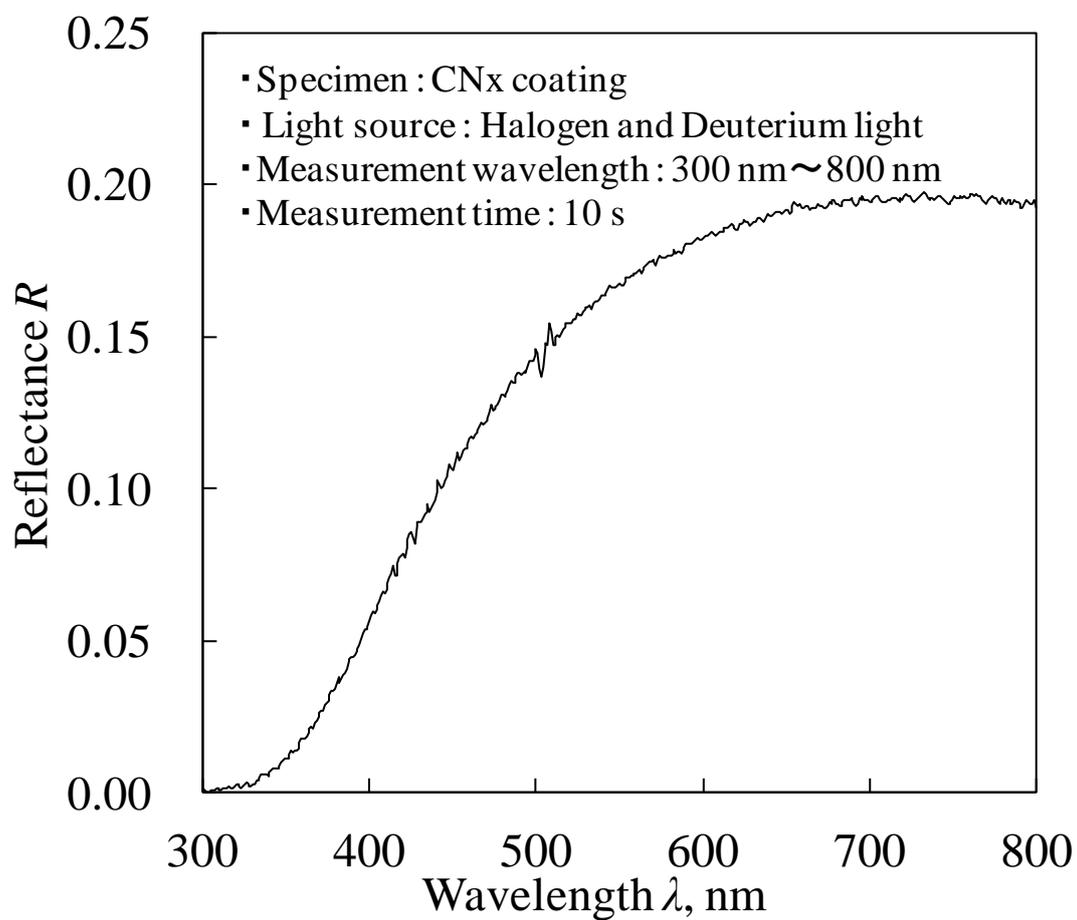


図 2-34 CNx 膜の反射率スペクトル

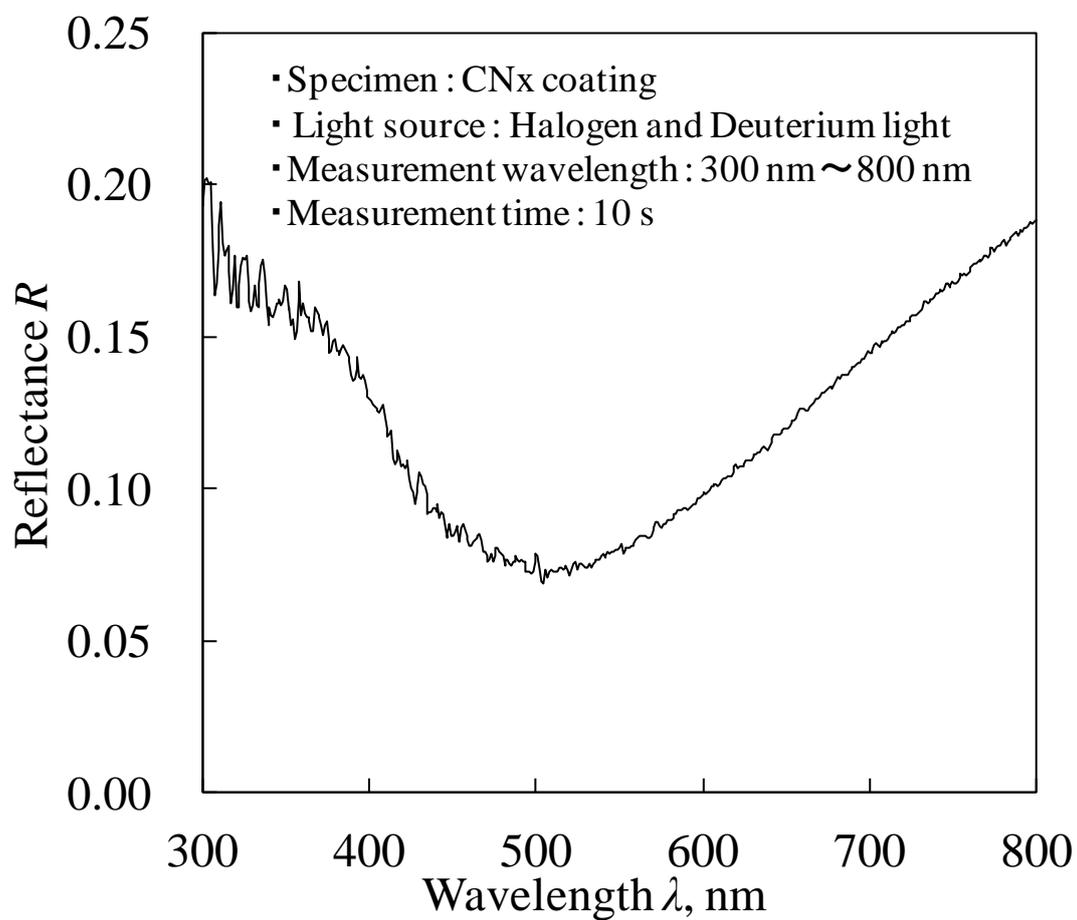


図 2-35 CNx 膜の分析用反射率スペクトル

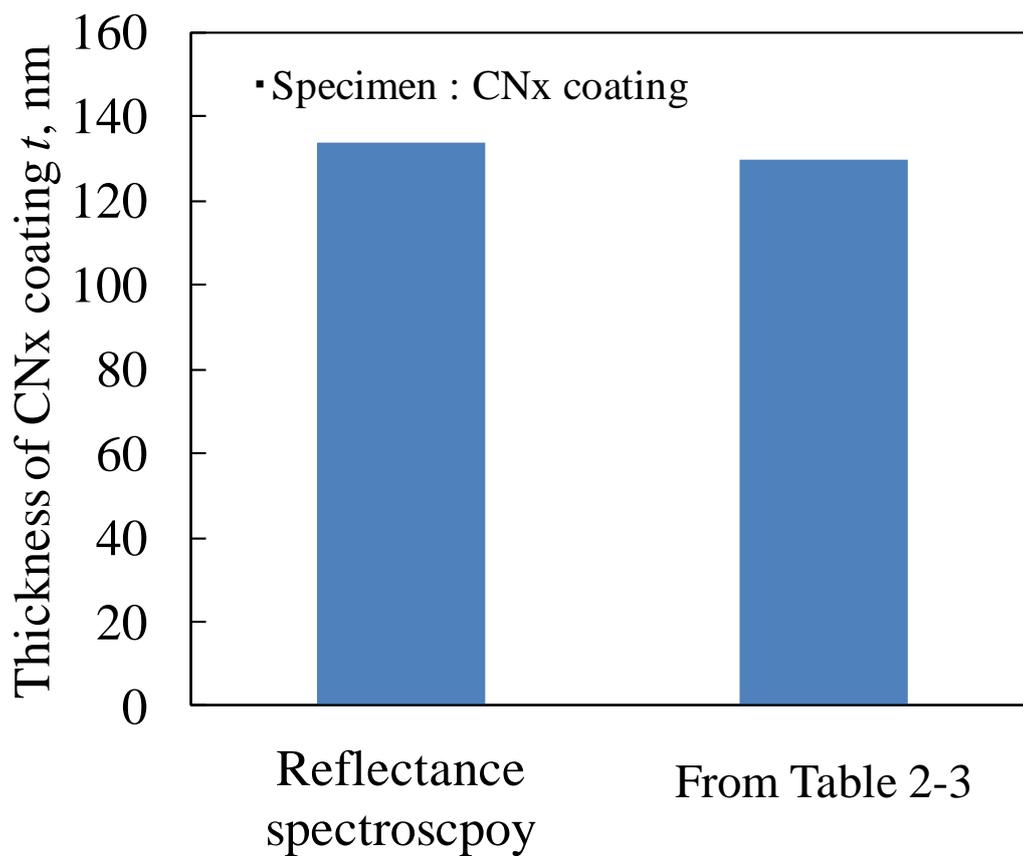


図 2-36 反射分光分析による CNx 膜の厚さ測定結果

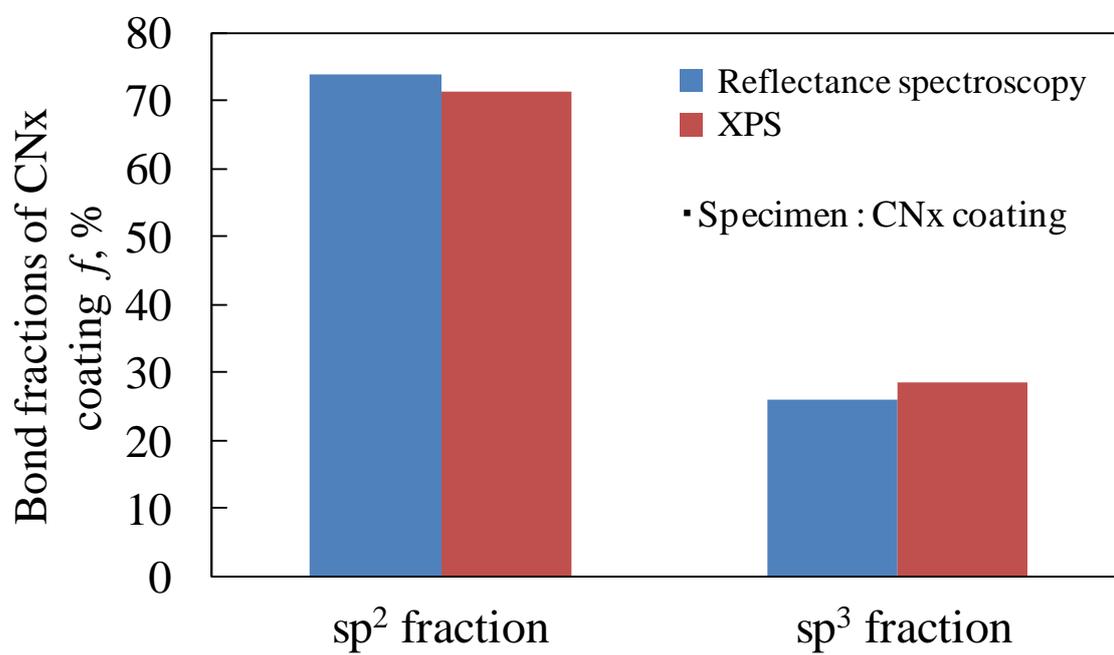


図 2-37 反射分光分析による CNx 膜の化学結合割合の測定結果

2.5.7 CN_x 膜の光学モデルの設定が構造変化層厚さの測定に与える影響

本節では構造変化層厚さが既知の CN_x 膜を用いて、CN_x 膜を薄膜層としたときと基板層と設定した時に測定される構造変化層厚さを比較し、CN_x 膜を基板層と設定しても測定結果の妥当性を失わないかを検討する。今回用いた CN_x 膜の諸元は表 2-6 の”CN_x coating No.1”に示されている。まずこの CN_x 膜の摩耗痕内の反射率スペクトルを測定し、そして空気/構造変化層/CN_x 膜/Si, 空気/構造変化層/CN_x 膜の 2 種類の光学モデルを設定してそれぞれフィッティングを行い、構造変化層厚さを測定した。フィッティング波長範囲は 300 nm～800 nm とした。

CN_x 膜の摩耗痕内の反射率スペクトルは図 2-26 の”CN_x coating No.1”に示されている。次に 2 種類の光学モデルによるフィッティングから計算された構造変化層厚さの結果を図 2-38 に示す。ここから、測定された 2 つの膜厚の測定誤差は 7.4%であった。これは 2.5.4 節の構造変化層厚さの最大測定誤差の 9.5%を下回っている。結果より、光学モデルが異なっても構造変化層厚さの測定結果に変化はないことが明らかとなった。以上から、油中摩擦の光学モデルにおいて CN_x 膜を基板層として設定しても、構造変化層のような薄膜の測定に問題はないと考えられる。

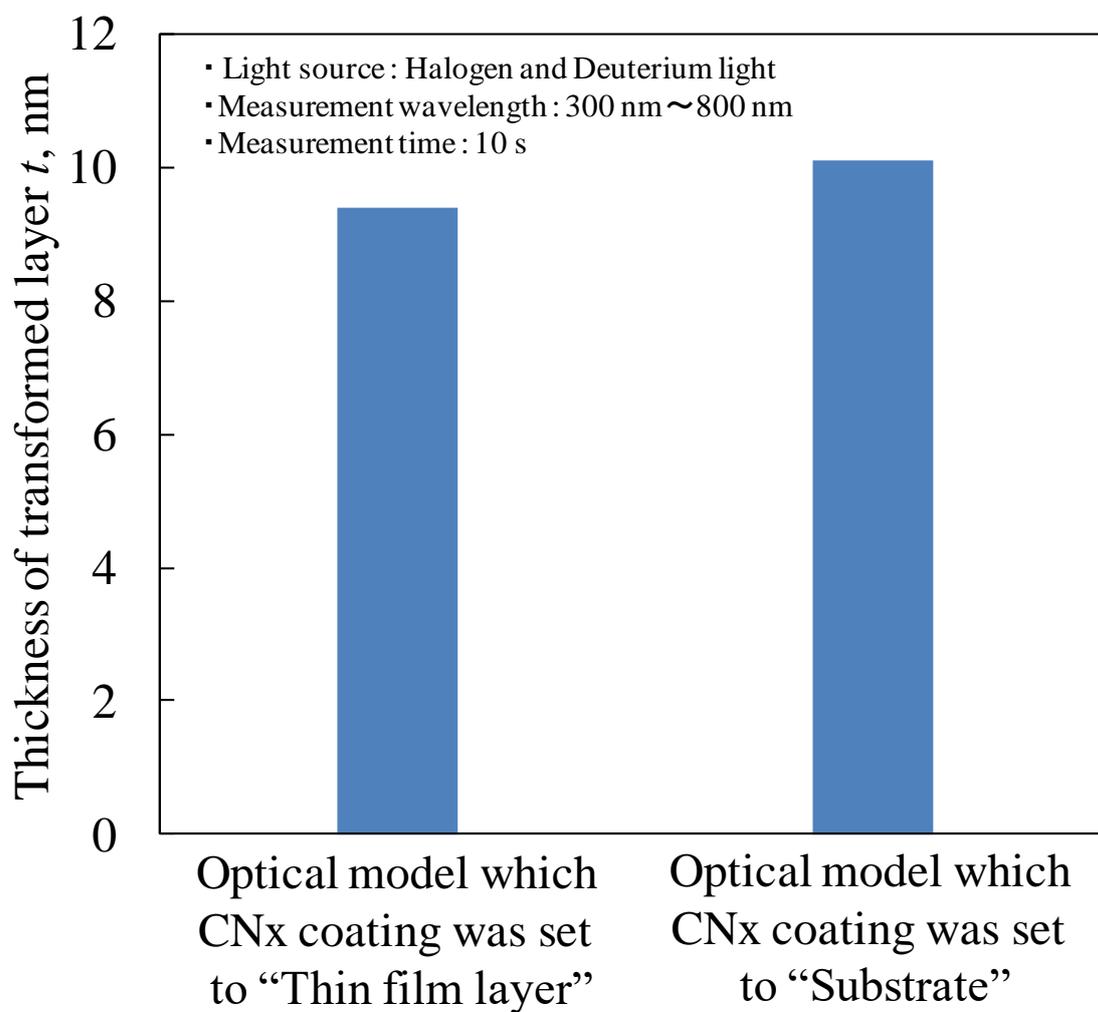


図 2-38 2種類の光学モデルによるフィッティングから計算された構造変化層厚さ

2.5.8 反射分光分析により測定される油膜厚さの意味とその測定可能性の検討

さらに油中摩擦試験において、表面粗さをもつカーボン系硬質膜とサファイア半球との間に存在する油膜の厚さは、反射分光分析によってどのように測定されるかは不明である。そこで摩擦中の測定環境を再現した状態で油膜厚さを測定し、反射分光分析から求められる油膜厚さの意味とその測定誤差を求めることで摩擦中に油膜厚さが測定可能であるかを検討する。この検討には5種類の表面粗さの異なるカーボン系硬質膜を用いた。5種類のカーボン系硬質膜の名称をDLC No.1, DLC No.2, DLC No.3, DLC No.4, DLC No.5とつけるとすると、各膜の諸元は表2-7のように表される。本検証には図2-5に示す摩擦試験機を用いた。PAO4油を注入した油浴内にカーボン系硬質膜を置き、その上からサファイア半球を0.1 Nの荷重で押し付けた。これは摩擦試験前の状態を模擬している。そしてサファイア半球とカーボン系硬質膜の接触面中心に対して反射率スペクトルを測定し、サファイア半球とカーボン系硬質膜との間に生じる隙間を測定した。このときのヘルツ接触直径は24 μm であり、これは反射分光分析のスポット直径10 μm の倍以上あるため、測定された反射率スペクトルは接触面における値を表していると考えられる。図2-39に各DLC膜に対して測定された反射率スペクトルを示す。図2-40に反射分光分析により測定された隙間厚さを示す。DLC No.1の隙間厚さは140 nm, DLC No.2は170 nm, DLC No.3は91 nm, DLC No.4及びDLC No.5は0 nmと測定された。この測定された隙間厚さとDLC膜及びサファイア半球の表面粗さとの関係を図2-41から図2-43に示す。図2-41から図2-43より、中心線平均粗さRaと反射分光分析により測定された隙間厚さの値の比は1:0.0948, 最大高さ粗さRzと反射分光分析により測定された隙間厚さの値の比は1:1.1152, 最大山高さRpと反射分光分析により測定された隙間厚さの値の比は1:1.032であった。これらの結果より、反射分光分析により測定される隙間厚さは

カーボン系硬質膜とサファイア半球の R_p の和を表していると明らかとなった。つまり、摩擦中に反射分光分析により測定される油膜厚さはカーボン系硬質膜の表面粗さ曲線の中心線とサファイア半球の表面粗さ曲線の中心線との距離を表していることが明らかとなった。また摩擦中の測定環境を再現した状態では反射分光分析による油膜厚さは 3.2 % の誤差で測定可能であることが明らかとなった。

表 2-7 用意したカーボン系硬質膜の諸元

	DLC No.1	DLC No.2	DLC No.3	DLC No.4	DLC No.5
Substrate	Si(100)	Si(100)	Si(100)	Si(100)	Si(100)
Deposition method	IBAD	IBAD	IBAD	PIG Plasma CVD	PIG Plasma CVD
Thickness of CNx coating	100 nm	200 nm	500 nm	1000 nm	1000 nm
Hydrogen content	0 at%	0 at%	0 at%	25 at%	25 at%
Nitrogen content	6.4 at%	3.5 at%	0 at%	0 at%	0 at%
Surface roughness Ra	8.92 nm	19.03 nm	9.86 nm	6.08 nm	1.93 nm
Surface roughness Rz	150.27 nm	190.63 nm	108.54 nm	15.82 nm	6.11 nm
Surface roughness Rp	142.24 nm	175.97 nm	96.35 nm	9.65 nm	3.71 nm

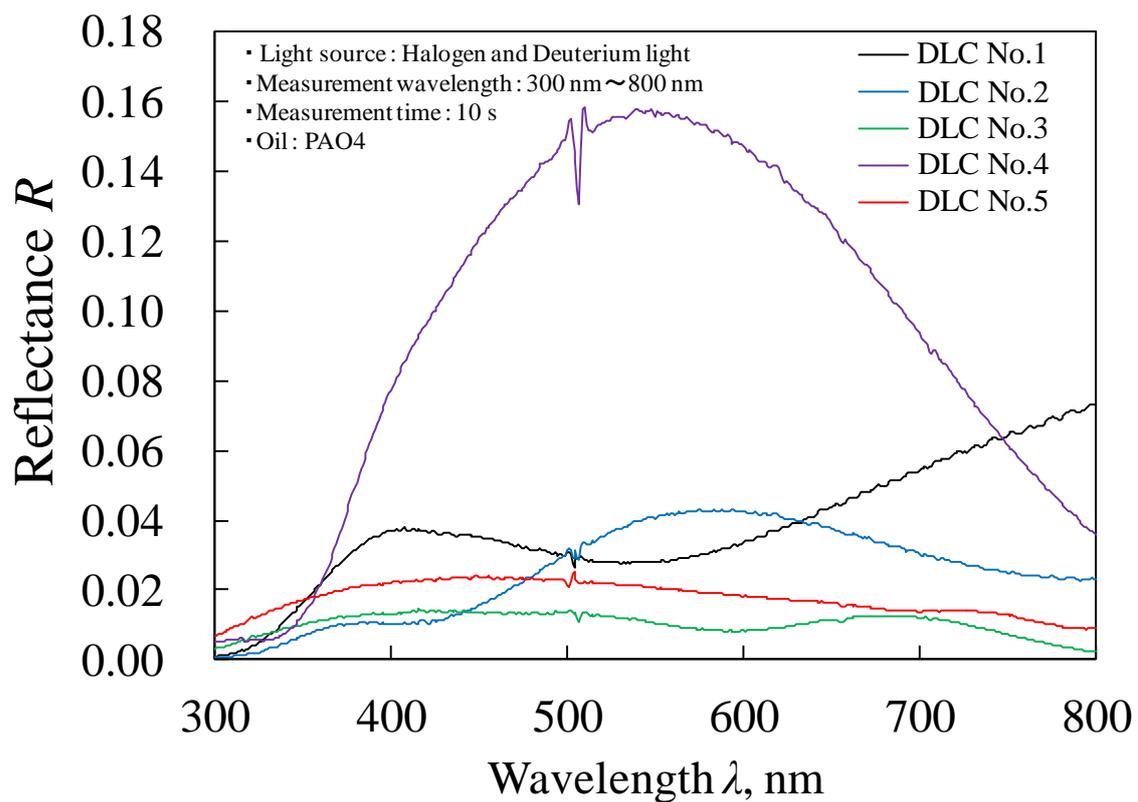


図 2-39 各 DLC 膜に対して測定された反射率スペクトル

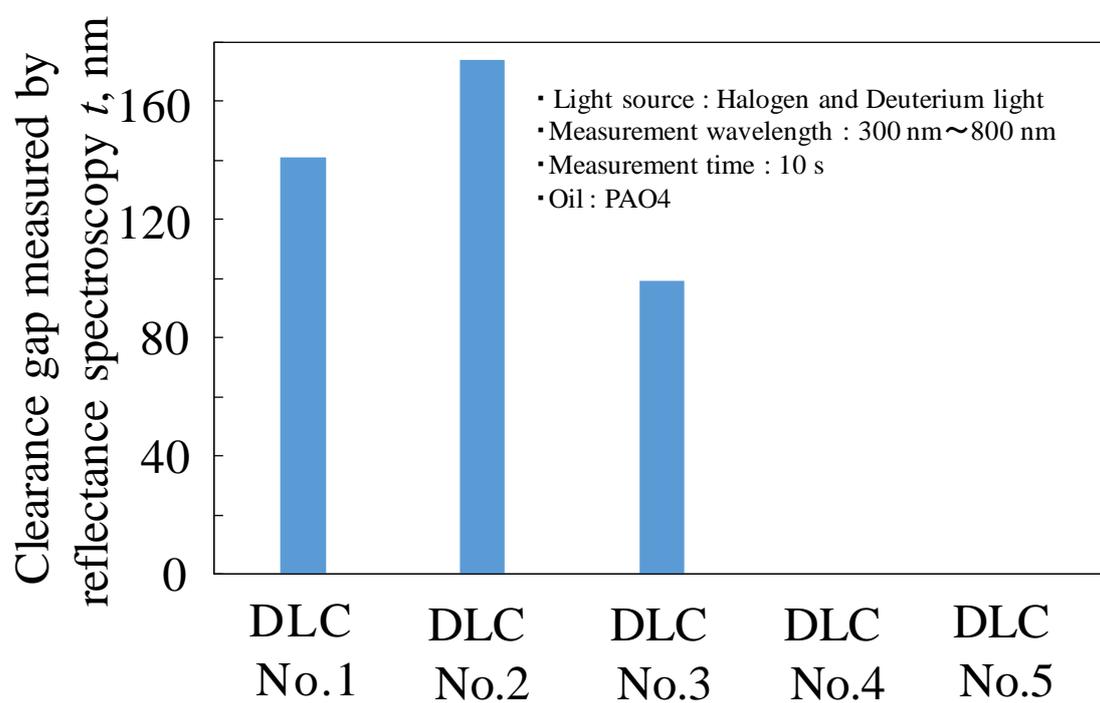


図 2-40 反射分光分析により測定された隙間厚さ

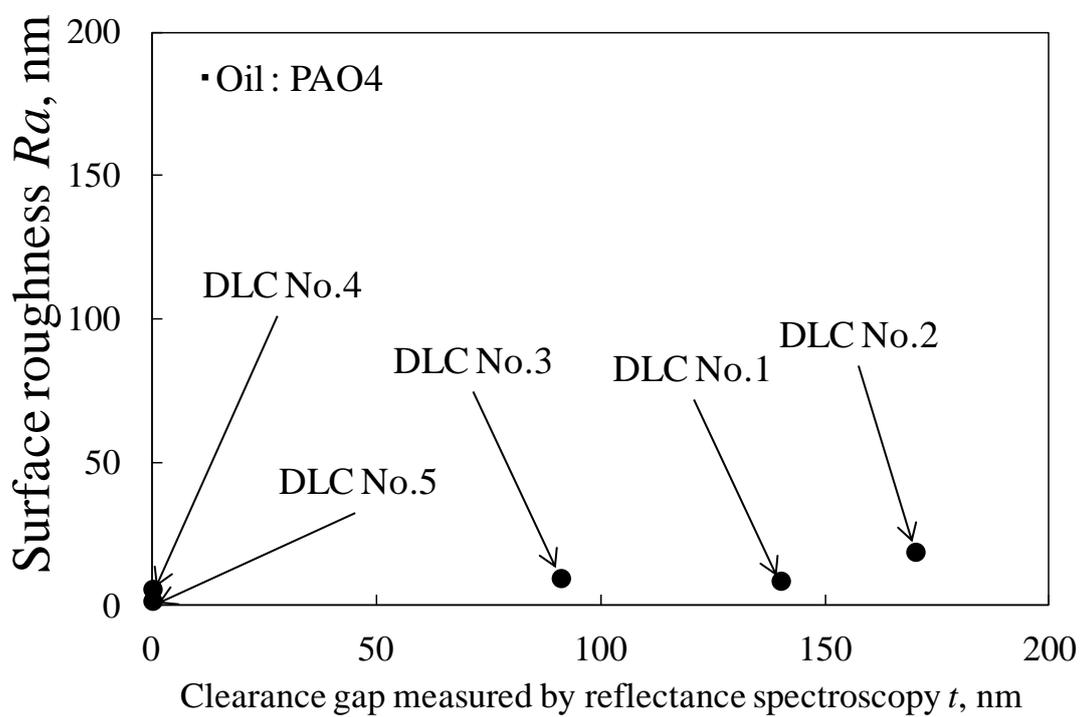


図 2-41 中心線平均粗さ Ra と反射分光分析により測定された隙間厚さとの関係

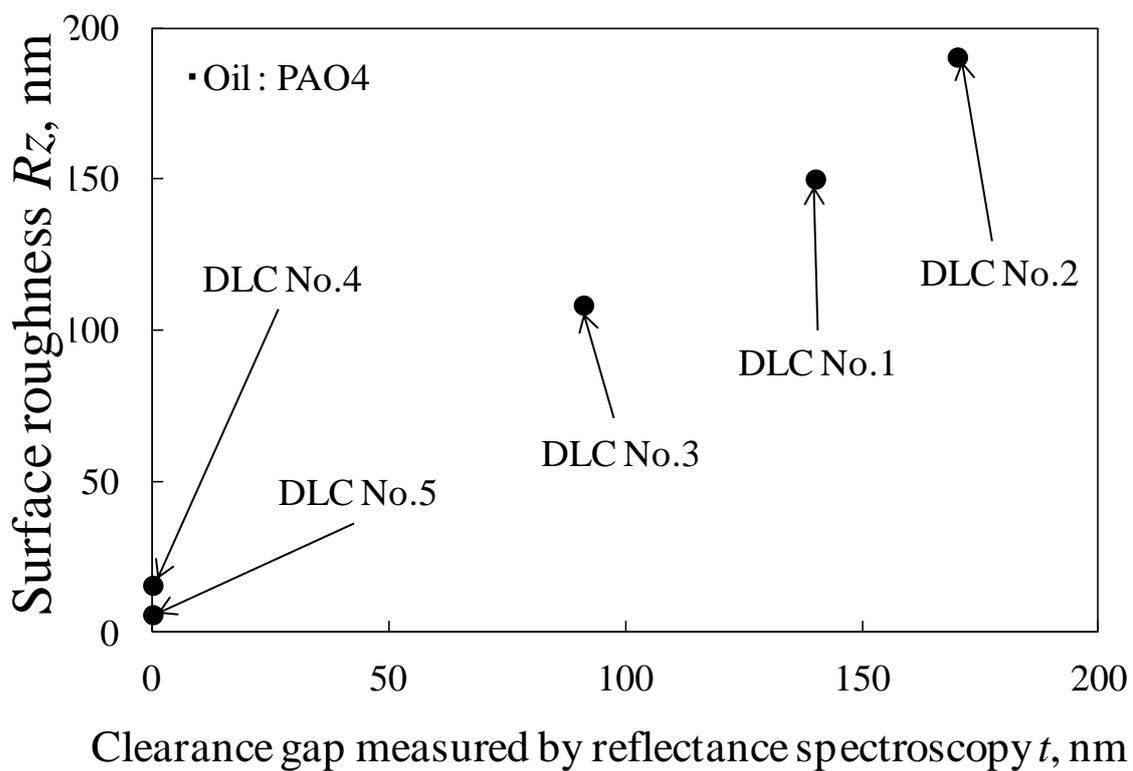


図 2-42 最大高さ粗さ R_z と反射分光分析により測定された隙間厚さとの関係

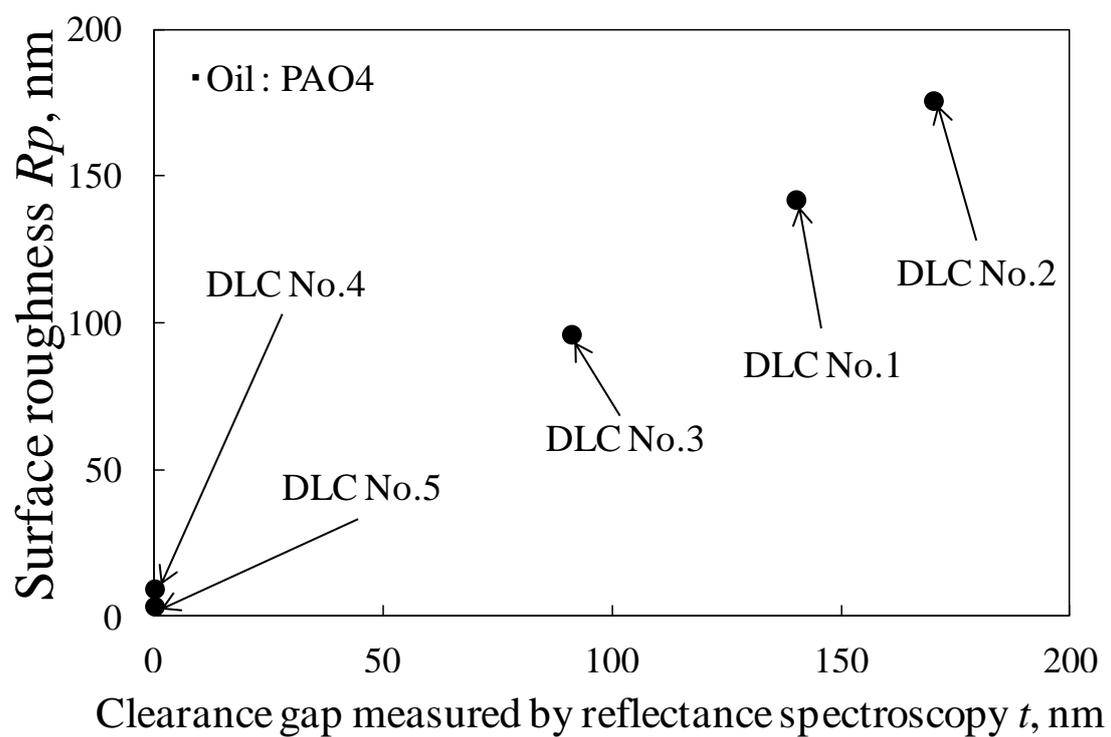


図 2-43 最大山高さ R_p と反射分光分析により測定された隙間厚さとの関係

2.6 結言

本章ではカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにするために反射分光分析による摩擦中摩擦面その場測定手法を提案し、その手法による構造変化層及び油膜の摩擦中測定可能性を検討した。まずカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにするために摩擦中に測定すべき量の抽出を行い、それらが反射分光分析により測定可能であることが明らかとなった。さらに摩擦中における反射分光分析によるその場測定手法を新たに提案し、その手法の摩擦中測定可能性について検討した。得られた主な結論を以下に示す。

1. CN_x 膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズム解明のためには、構造変化層厚さ及び化学結合割合をその場測定すべきであると明らかとなった。またこれらの量は有効媒質近似法を用いることで反射分光分析により測定可能であると明らかになった。
2. CN_x 膜の油中における低摩擦発現メカニズム解明のためには、油膜厚さ、油膜の分極率、構造変化層厚さ及び構造変化層の分極率を測定すべきであると明らかとなった。またこれらの量は反射分光分析により測定可能であると明らかとなった。
3. a-C:H 膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズム解明のためには、構造変化層厚さ及び化学結合割合をその場測定すべきであると明らかとなった。またこれらの量は有効媒質近似法を用いることで反射分光分析により測定可能であると明らかになった。
4. 摩擦中反射分光分析のための反射率測定手法及び光学モデルを提案し、反射率と構造変化層厚さ、化学結合割合、分極率と油膜厚さ、分極率との関係を明らかにした。
5. 反射分光分析により測定されたカーボン系硬質膜の厚さ及び構造変化層厚さの値が反射率スペクトルのフィッティング波長範囲に及ぼす影

響を検討した。その結果、カーボン系硬質膜の反射率スペクトルのフィッティングには、まず膜厚と同等の侵入深さとなる光波長をフィッティング範囲の上限とすべきであると明らかとなった。またそのとき、構造変化層厚さは9.5%の誤差で測定可能であることが明らかとなった。

6. 反射分光分析により測定された構造変化層の化学結合割合をSTEM-EELSにより測定された値と比較し、構造変化層の化学結合割合は7.1%の精度で測定可能であることが明らかとなった。
7. 反射分光分析により測定された石英の分極率体積と文献値とを比較し、分極率体積は3.4%の誤差で測定可能であることが明らかとなった。
8. 摩擦中の測定環境を模擬した状態でのカーボン系硬質膜の厚さ及び化学結合割合を測定し、反射分光分析によるCN_x膜厚さは3.1%の誤差で測定可能であることが明らかとなった。また化学結合割合は9.8%の誤差で測定可能であることが明らかとなった。
9. 摩擦中の測定環境を再現した状態で油膜厚さを測定した結果、摩擦中に反射分光分析により測定される油膜厚さはカーボン系硬質膜の表面粗さ曲線の中心線とサファイア半球の表面粗さ曲線の中心線との距離を表していることが明らかとなった。また摩擦中の測定環境を再現した状態では反射分光分析による油膜厚さは3.2%の誤差で測定可能であることが明らかとなった。

第3章 CNx 膜の低摩擦発現メカニズムの解明

3.1 緒言

梅原らは Si_3N_4 球を相手材として CNx 膜を乾燥窒素中で摩擦させたとき、摩擦係数 $\mu=0.009$ の低摩擦係数を発現したと報告している^{24),25)}。さらに榊原らは CNx 膜同士の油中摩擦において、摩擦係数 0.05 を下回る低摩擦を発現し、a-C 膜同士の摩擦係数と比較して半分程度の摩擦係数となったことを報告している²⁸⁾。これらの報告から、CNx 膜は乾燥ガス環境においても油中においても低摩擦を発現する材料であることがわかる。この CNx 膜の低摩擦発現メカニズムとして、野老山らは乾燥窒素中での低摩擦発現のためには CNx 膜表面に軟質、低せん断でグラファイトライクな構造変化層が形成されることが必要であると報告している³⁷⁾。しかし構造変化層がどの程度軟質になればいいのか、またどれくらいの厚さが低摩擦の発現にとって必要十分なのかという定量的な議論はまだされていないため、CNx 膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズムが明らかにはなっていない。また市村らの報告から、油中における低摩擦発現メカニズムとして CNx 膜に最表面に構造変化層が形成されることが必要であると示唆される³⁹⁾。対して田上らは CNx 膜の油中における低摩擦発現のためには油膜が形成されることが必要であると報告している⁴⁰⁾。CNx 膜の油中摩擦における低摩擦発現メカニズム仮説が複数あることから CNx 膜の油中における低摩擦発現メカニズムは明らかとなっていない。CNx 膜の低摩擦発現メカニズムが解明されなければ CNx 膜の工業的利用は不可能となるため、将来の高効率社会実現のためには CNx 膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにすることが必要不可欠である。

この問題を解決するために、本論文では摩擦中に摩擦面をその場観察することが必要であると考えた。しかし構造変化層や油膜を摩擦中に測定したという報告はされていない。そこで本章では反射分光分析による摩擦中

第3章 CNx 膜の低摩擦発現メカニズムの解明

摩擦面その場観察により CNx 膜の低摩擦発現メカニズムを解明する。この後の節ではまず試験片及び試験方法を説明する。そしてその場観察による測定結果と摩擦試験後の摩耗痕の分析結果を示す。これらの結果を用いて、乾燥ガス中及び油中における構造変化層及び油膜が摩擦係数に与える影響を明らかにする。そしてこの結果から低摩擦発現メカニズムを提案し、さらにそのメカニズムに再現性があるかどうかを検証するために再びその場観察試験を行い、CNx 膜の乾燥ガス中及び油中における低摩擦発現メカニズムを明らかにする。

3.2 試験片及び試験方法

3.2.1 試験片

本試験で用いる CNx 膜は IBAD(Ion Beam Assisted Deposition)法により成膜された。本試験で用いた IBAD 法は電子ビームによりカーボンターゲットを熱して昇華させると同時にマイクロ波イオン源によりイオン化した窒素イオンビームを照射し、炭素及び窒素をミキシングするダイナミックミキシング法である。直径 50 mm, 厚さ 0.35 mm の Si(100)基板上に CNx 膜を成膜した。乾燥ガス中及び油中摩擦試験で用いた CNx 膜の諸元を表 3-1 にそれぞれ示す。

また相手材として使用したサファイア半球の代表的な特性を表 3-2 に、光学的透過率の波長依存性を図 3-1 に示す。波長 300 nm より長波長域において透過率が 85%を超えているため、可視光領域においてサファイアは透明な物質であると考えることができる。サファイア半球はアメリカベアリング工業会規格(AFBMA)で規定する 25 等級のもので直径 8 mm のものを使用し、表面粗さを減少させるためサファイア球を研磨した。

表 3-1 摩擦試験に用いた CN_x 膜の諸元

	CN _x coating used in friction test under dry gas	CN _x coating used in friction test under oil lubrication
Substrate	Si(100)	Si(100)
Deposition method	IBAD	IBAD
Thickness of CN _x coating	100 nm	300 nm
Nitrogen content	8.9 at%	1.6 at%
Hardness	13.5 GPa	12.4 GPa
Surface roughness Ra	7.6 nm	9.5 nm
Surface roughness Rz	20.1 nm	172.2 nm

表 3-2 サファイア半球の特性一覧表

(1) Elastic modulus	440 GPa
(2) Poisson ratio	0.30
(3) Thermal expansion coefficient	$5.4 \sim 6.2 \times 10^{-6} / \text{K}$
(4) Thermal conductivity	40 W/mK
(5) Tensile strength	190 MPa
(6) Density	$3.99\text{-}3.98 \times 10^6 \text{ kg/m}^3$
(7) Hardness	22.5 GPa
(8) Compressive strength	2.1 GPa
(9) Surface roughness	Ra 0.01 μm

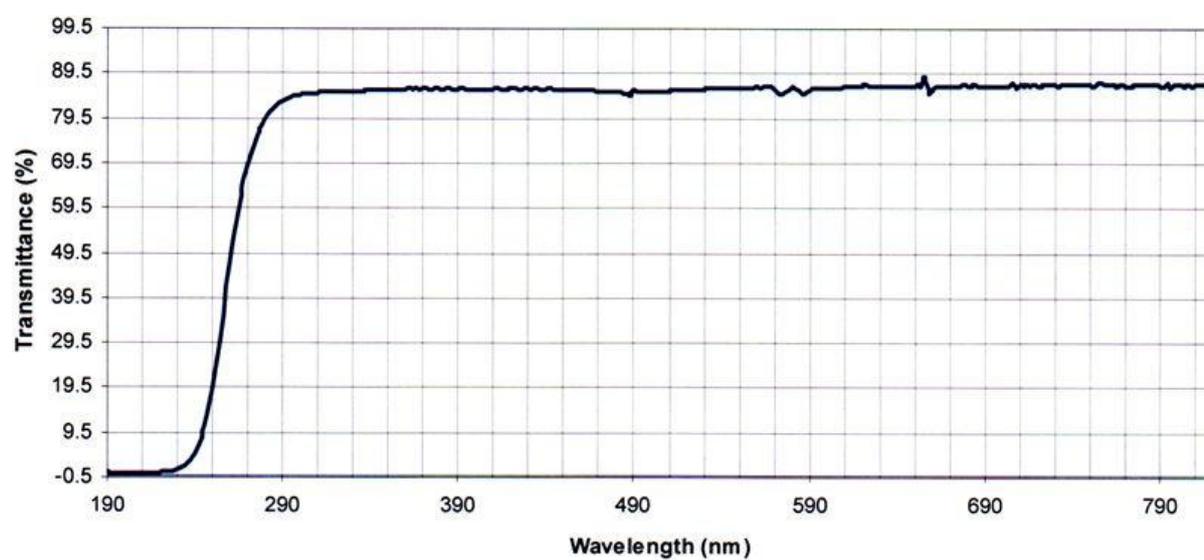


図 3-1 サファイア半球の光学的透過率の波長依存性

3.2.2 摩擦中その場観察試験方法

乾燥ガス中における摩擦中摩擦面その場観察は、図 2-3 に示す試験機を用いた。摩擦試験は荷重 0.1 N, 相対する二面のすべり速度を 83.8 mm/s (400 rpm), 雰囲気温度は室温下 (23~24 °C) で行った。吹付けるガスの流量は 5 L/min で、内径 4.5 mm のテフロンホースを用いて摩擦方向前方から摩擦しゅう動面に吹付けた。さらに CNx 膜摩擦面に対する反射率スペクトルの測定を摩擦中 30 秒毎に行った。反射率測定時間は 10 秒とした。構造変化層の分析に用いる光波長範囲は 300 nm~600 nm とした。

次に油中環境における摩擦中摩擦面その場観察は、図 2-4 に示す試験機を用いた。摩擦試験は荷重 0.1 N, 相対する二面のすべり速度を 83.8 mm/s (400 rpm), 雰囲気温度は室温下 (23~24 °C) で行った。潤滑油として PAO4 を使い、摩擦面から油が枯渇しないよう十分な量の油を油浴に注入した。以上の条件より、最小油膜厚さは 9.0 nm, 膜厚比 Λ は 0.8 に設定された。さらに CNx 膜摩擦面に対する反射率スペクトルの測定を摩擦中 30 秒毎に行った。反射率測定時間は 10 秒とした。構造変化層及び油膜の分析に用いる光波長範囲は 300 nm~600 nm とした。

3.2.3 摩擦試験後の摩耗痕及び油に対する試験方法

3.2.3.1 原子間力顕微鏡による表面粗さ測定

CNx 膜及びサファイア半球の摩耗痕内外の表面粗さを測定するために、原子間力顕微鏡 (AFM : Atomic Force Microscope) を用いた。AFM は試料と探針間に働く力を利用して試料表面の凹凸をナノメートルレベルでの分解能で観察できる。AFM 装置としてセイコーインスツルメンツ株式会社製 Nanopics1000 を用いた。測定範囲は 400 μm ×400 μm とした。

3.2.3.2 AFM ナノスクラッチ試験による薄膜硬さの測定

摩擦試験後の摩耗痕内表面に形成されている構造変化層の硬さを測定するために、AFM ナノスクラッチ試験という手法を用いた。これはダイヤモンドがコートされた Si 製 AFM 探針で薄膜表面をスクラッチし、そのスクラッチ深さから薄膜の硬さを推定する手法である^{96),97)}。今回の試験では AFM 装置として SII 社製走査型プローブ顕微鏡 SPA-400 を用い、探針としては nanoworld 社製ダイヤモンドコート Si カンチレバー CDT-NCHR-10 を用いた。以下に木村らが提案している薄膜硬さの推定手法を示す⁹⁸⁾。

加藤らの報告から、ダイヤモンドがコートされた AFM 探針を用いたカーボン系硬質膜に対するスクラッチ試験ではアブレシブ摩耗が発生していると考えられる⁹⁹⁾。そこで今回のスクラッチ試験ではアブレシブ摩耗モデルを適用することで硬さを計算した。アブレシブ摩耗の場合、AFM 探針は図 3-2 に示すようにスクラッチしていると考えられる¹⁰⁰⁾。探針が試験片に食い込みながらスクラッチすることで試験片が取り除かれるため、摩耗量は食い込み深さにともない増大する。また、スクラッチ方向の前方半分および同方向の左（もしくは右）半分が接触しているため、基板に垂直方向の接触投影面は四半円であると考えられる。この接触面が垂直荷重を支持しているため、図 3-3 に表すように、材料硬さと荷重により垂直方向の投影面積を求めることができる。さらに圧子の幾何形状が分かれば圧子の食い込み深さ h を見積もることができる。すなわち、接触投影面積 A_c は荷重 W と硬さ H を用いて次のように示される。

$$A_c = W/H \quad (3-1)$$

ここで、 A_c は四半円であるから、接触投影面半径 r' を用いると以下の式のように表される。

$$A_c = \frac{1}{4} \pi r'^2 \quad (3-2)$$

また、幾何的に押し込む深さ h は以下の式のように表される。

$$h = r - \sqrt{r^2 - r'^2} \quad (3-3)$$

ここで、幾何的に押し込む深さ h は実験から得られる実際の押し込む深さ h' に摩耗係数 K を乗じた形で表すことができるから式(3-3)を変形すると以下のように表される。

$$h = Kh' = r - \sqrt{r^2 - 4W/\pi H} \quad (3-4)$$

よって硬さ H について解くと、以下の式(4-5)のように表される。

$$H = \frac{4W}{\pi(2Krh' - K^2h'^2)} \quad (3-5)$$

以上、AFM ナノスクラッチ試験による薄膜硬さの測定法を示した。

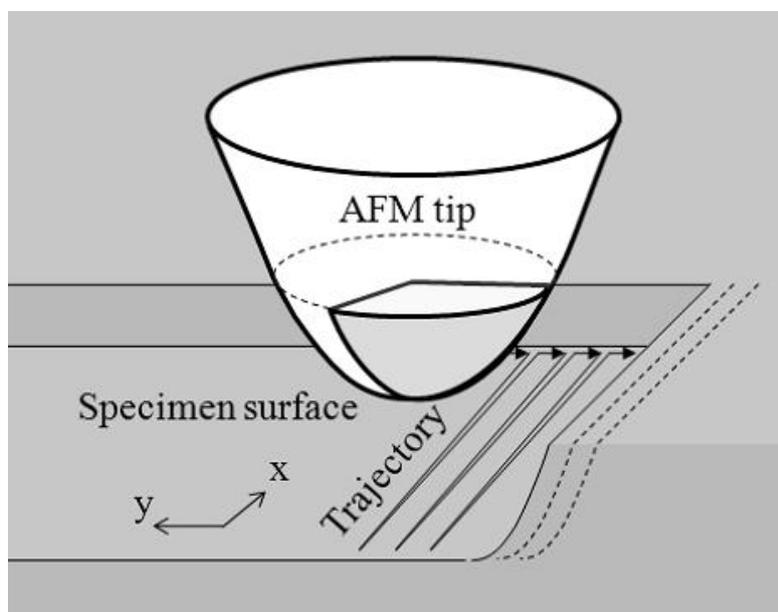


図 3-2 アブレシブ摩耗モデルにおける探針の接触面⁹⁸⁾

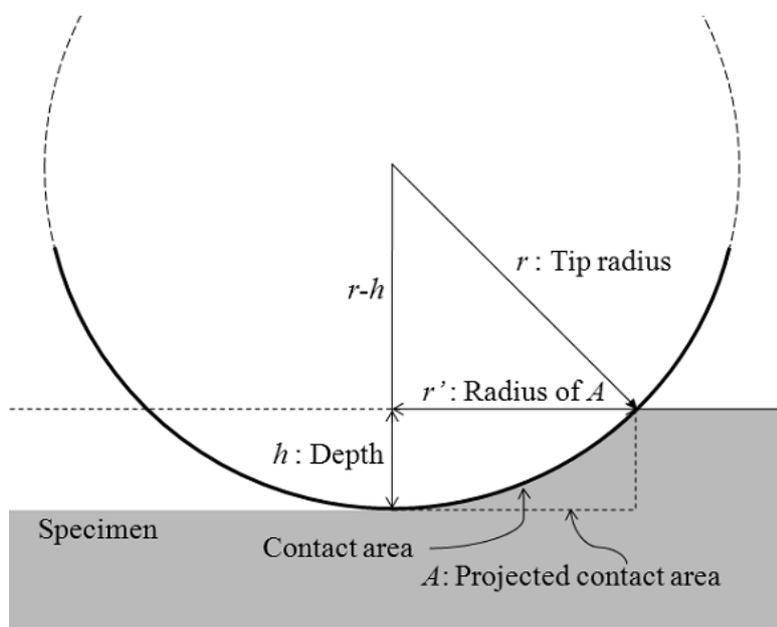


図 3-3 アブレシブ摩耗モデルにおける摩耗深さ⁹⁸⁾

3.3 摩擦中その場観察試験結果

3.3.1 CNx 膜の乾燥ガス中における摩擦試験

摩擦面に乾燥アルゴンガスを吹き付けながら CNx 膜とサファイア半球を摩擦させたときの試験結果を述べる。まず摩擦繰り返し数に伴う摩擦係数の変化を図 3-4 に示す。摩擦係数は摩擦繰り返し数の増加と共に徐々に減少し、1000 cycles 付近で摩擦係数 μ が 0.05 を下回り低摩擦を発現した。4500 cycles ~ 5000 cycles までの平均摩擦係数は $\mu=0.022$ であった。図 3-5 に反射分光膜厚計に搭載されている光学顕微鏡による摩擦面観察画像を示す。CNx 膜のしゅう動方向は画像内の左下から右上方向である。摩擦前の画像からは CNx 膜とサファイア半球との隙間により形成される円形の干渉縞（ニュートンリング）が観察された。摩擦開始直後から 5000 cycles にかけて、画像左下（摩擦方向前面）と接触点左上に黒色の物体が観察された。これは CNx 膜から発生した摩耗粉がサファイア半球側に移着したものの（移着膜）であると考えられる。なお写真内に存在する黒い円形の線、円形線から写真外側に伸びる 4 本の直線、そして画像中心に存在する黒い点は反射率測定のためのピント調整に用いる目印である。反射分光膜厚計に搭載されている光学顕微鏡では反射分光膜厚計内にある目印を通して摩擦面を観察しているため、この目印は摩擦面に存在していない。

次に摩擦試験前、1000 cycles、2000 cycles、3000 cycles、4000 cycles 及び 5000 cycles における反射率スペクトルを図 3-6 に示す。摩擦開始直後から移着膜の形成が確認されたため、200 cycles ~ 5000 cycles の反射率スペクトルは移着膜が形成されていない摩耗痕に対して測定された。反射率スペクトルの値は摩擦繰り返し数の増加に伴い徐々に減少した。図 3-7 に摩擦試験前、1000 cycles、2000 cycles、3000 cycles、4000 cycles 及び 5000 cycles における分析用反射率スペクトルを示す。このスペクトルの値も摩擦繰り返し数の増加に伴い徐々に減少した。

続いて図 3-7 の分析用反射率スペクトルから構造変化層分析を行った結果を示す。まず図 3-8 に摩擦繰り返し数に伴う構造変化層厚さと摩擦係数の変化を示す。構造変化層は 1600 cycles から形成され、摩擦繰り返し数の増加に伴い構造変化層厚さが増加した。5000 cycles での構造変化層厚さは 10.2 nm であった。

図 3-9 に摩擦繰り返し数に伴う構造変化層内の各化学結合割合と摩擦係数の変化を示す。摩擦係数の減少に伴い C-Csp² 結合割合が増加し、C-Csp³ 結合割合が減少した。

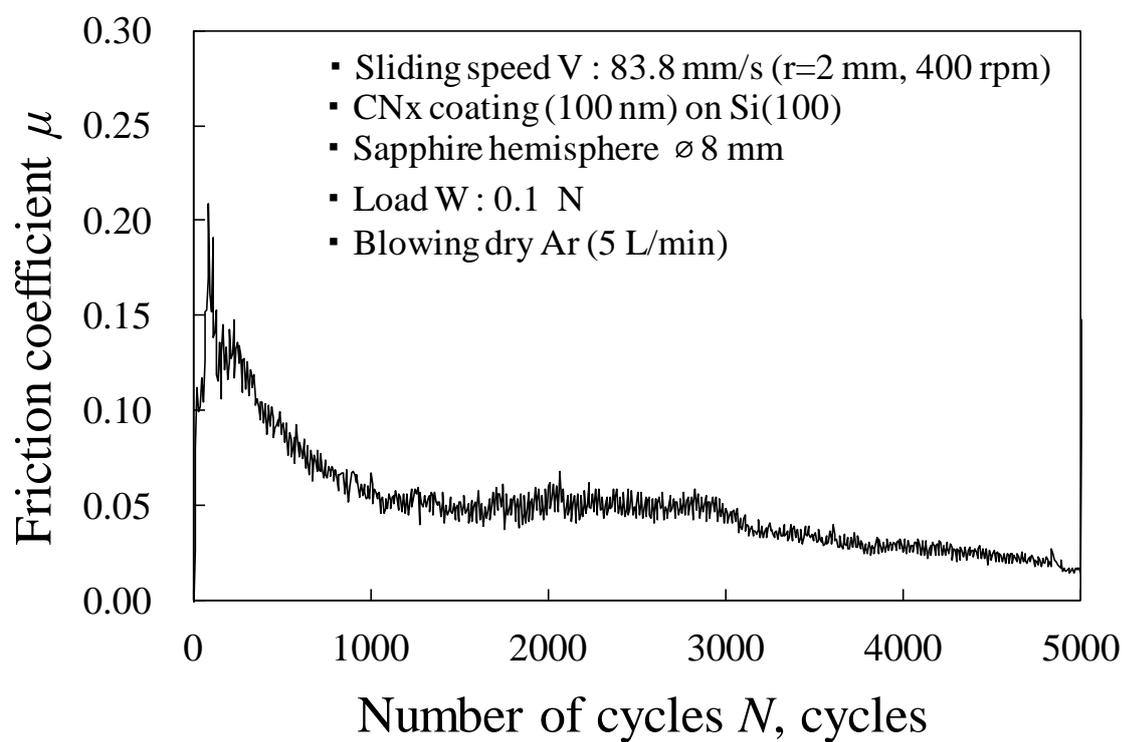


図 3-4 CNx 膜の乾燥アルゴンガス吹き付け摩擦試験における摩擦繰り返し数に伴う摩擦係数の変化

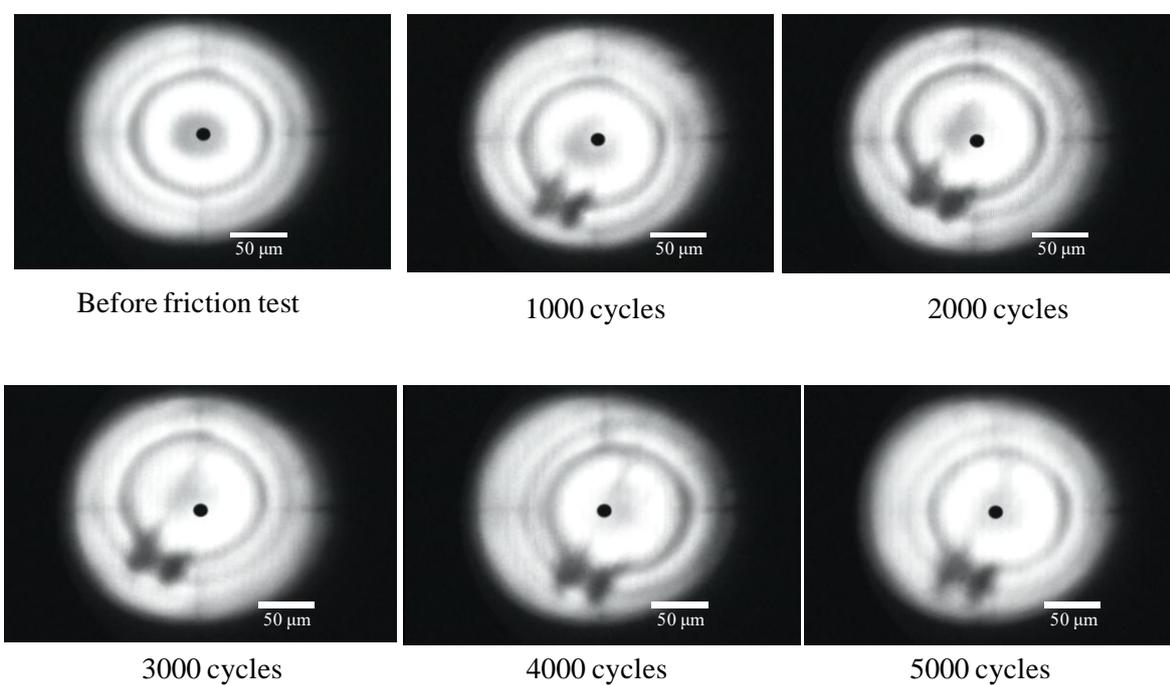


図 3-5 光学顕微鏡による摩擦面観察画像

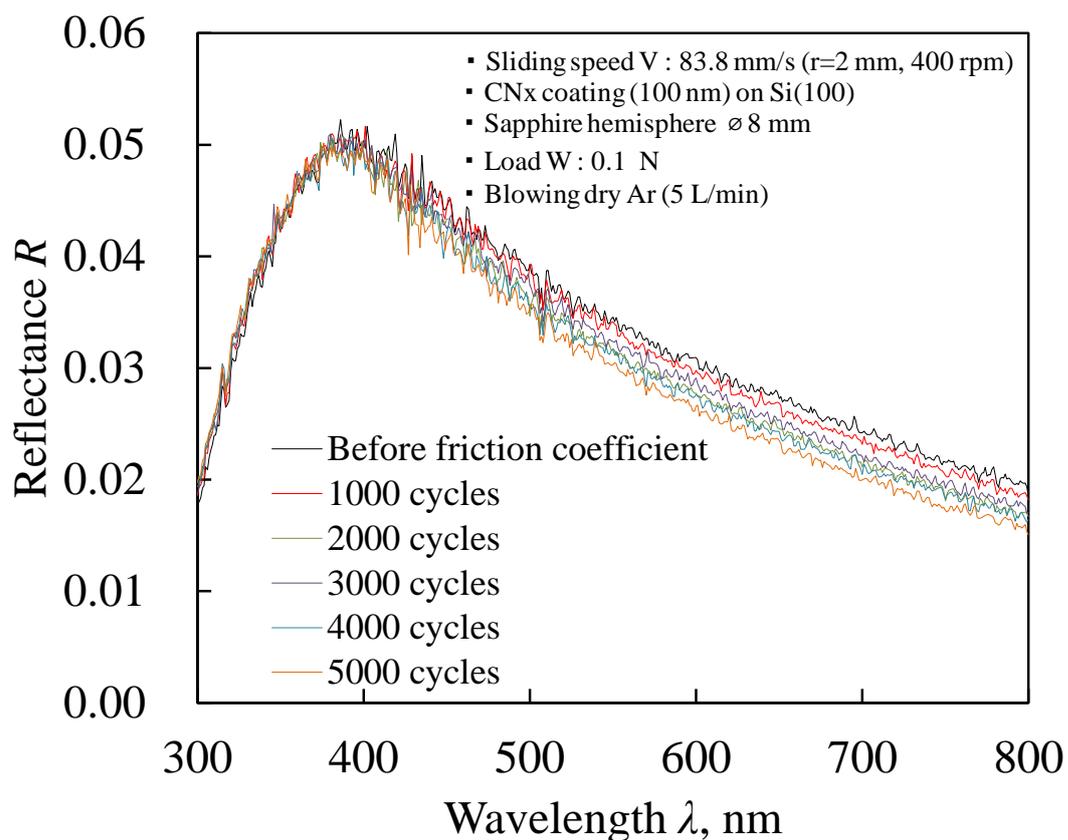


図 3-6 CN_x 膜の乾燥アルゴンガス吹き付け摩擦試験における反射率スペクトル(摩擦試験前, 1000 cycles, 2000 cycles, 3000 cycles, 4000 cycles 及び 5000 cycles における反射率スペクトルを記載)

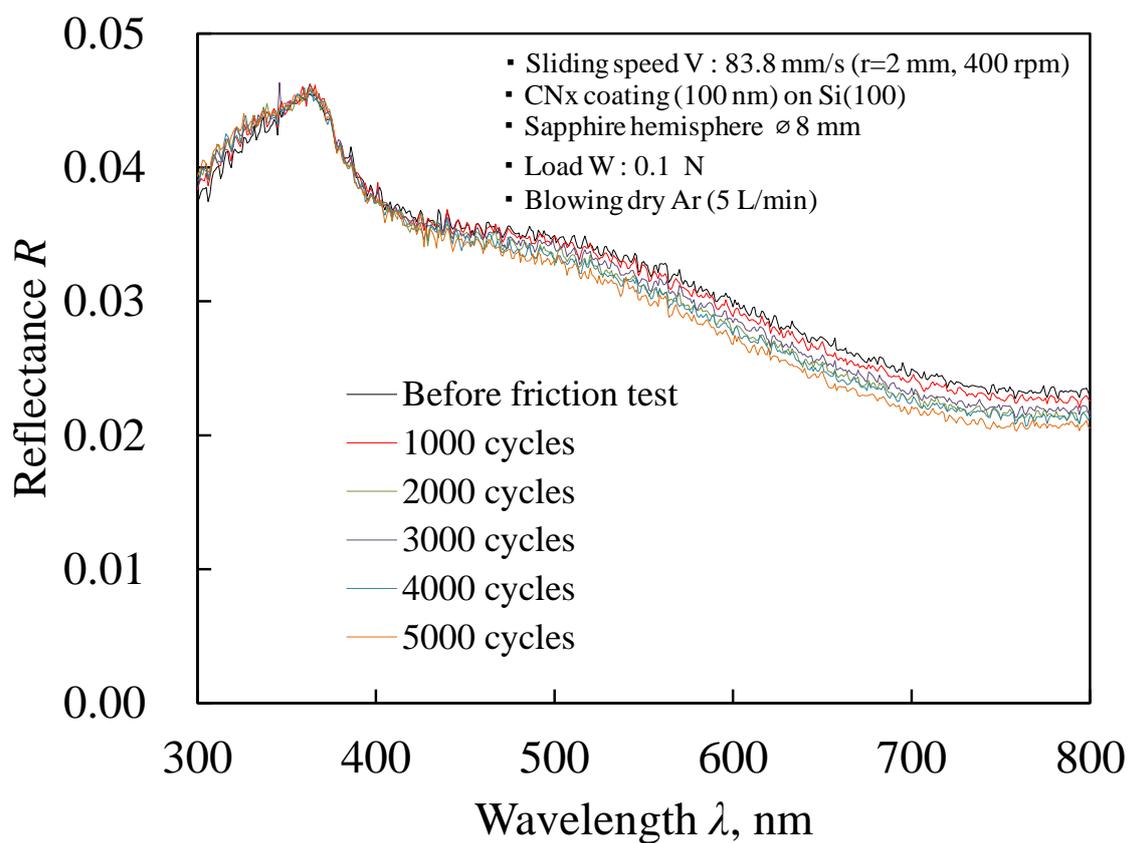


図 3-7 CNx 膜の乾燥アルゴンガス吹き付け摩擦試験における分析用反射率スペクトル(摩擦試験前, 1000 cycles, 2000 cycles, 3000 cycles, 4000 cycles 及び 5000 cycles における分析用反射率スペクトルを記載)

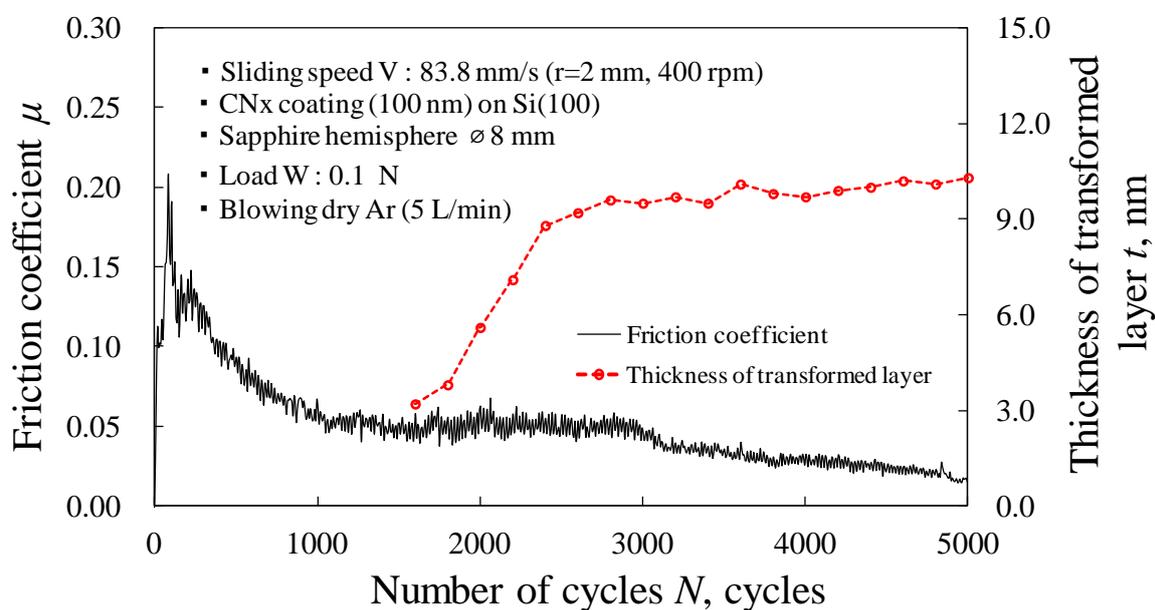


図 3-8 CNx 膜の乾燥アルゴンガス吹き付け摩擦試験における摩擦繰り返し数に伴う構造変化層厚さと摩擦係数の変化

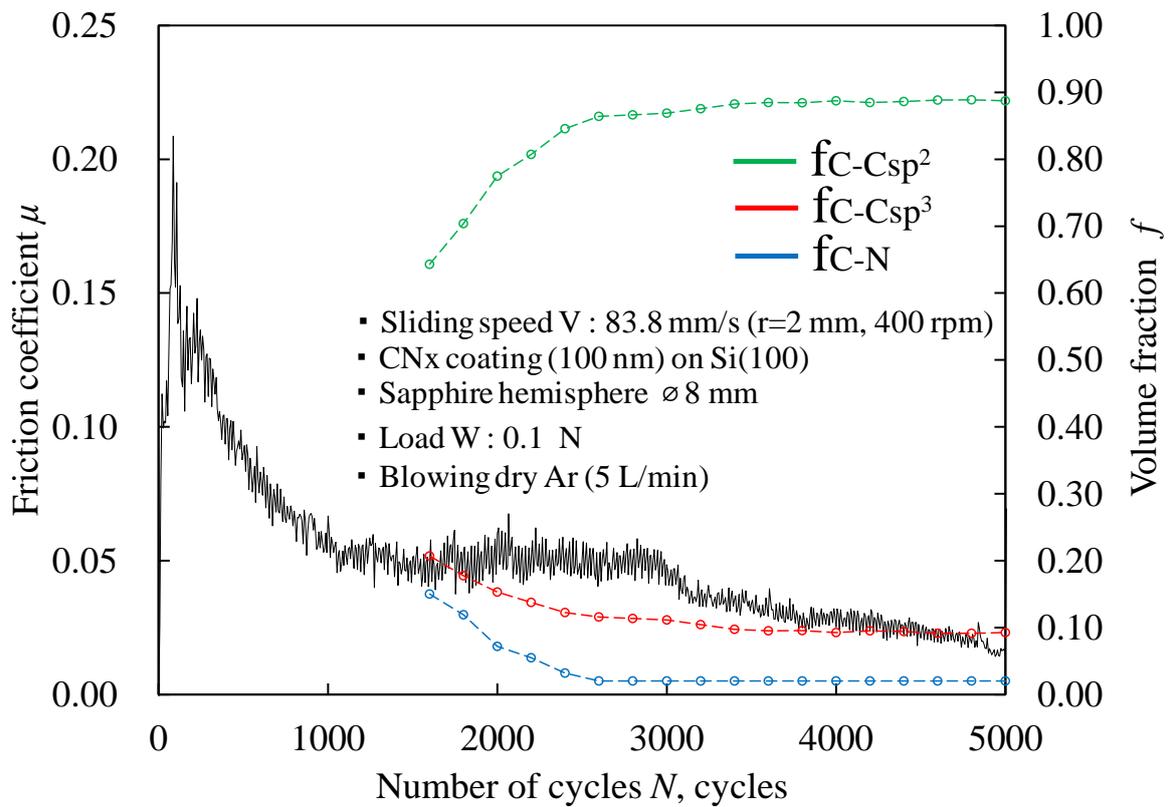


図 3-9 CNx 膜の乾燥アルゴンガス吹き付け摩擦試験における摩擦繰り返し数に伴う構造変化層内の各化学結合割合と摩擦係数の変化

3.3.2 CNx 膜の PAO 油中における摩擦試験

PAO4 油中で CNx 膜とサファイア半球を摩擦させたときの試験結果を述べる。まず摩擦繰り返し数に伴う摩擦係数の変化を図 3-10 に示す。摩擦係数は摩擦繰り返し数の増加と共に徐々に減少した。5500 cycles ~ 6000 cycles までの平均摩擦係数は $\mu=0.012$ であった。図 3-11 に反射分光膜厚計に搭載されている光学顕微鏡による摩擦面観察画像を示す。CNx 膜のしゅう動方向は画像内の左下から右上方向である。摩擦前の画像からは CNx 膜とサファイア半球との隙間により形成される円形の干渉縞（ニュートンリング）が観察された。摩擦開始直後、接触点中心付近のニュートンリングが観察されなくなった。1000 cycles から後は摩擦面の画像に大きな変化は認められなかった。なお写真内に存在する黒い円形の線、円形線から写真外側に伸びる 4 本の直線、そして画像中心に存在する黒い点は反射率測定のためのピント調整に用いる目印である。反射分光膜厚計に搭載されている光学顕微鏡では反射分光膜厚計内にある目印を通して摩擦面を観察しているため、この目印は摩擦面に存在していない。

次に摩擦試験前、1000 cycles, 2000 cycles, 3000 cycles, 4000 cycles, 5000 cycles 及び 6000 cycles における反射率スペクトルを図 3-12 に示す。反射率スペクトルの値は摩擦試験開始直後に 430 nm 以下の波長範囲では増加し、430 nm 以上の波長範囲では減少した。その後は摩擦繰り返し数が増加に伴い反射率はわずかに減少した。図 3-13 に摩擦試験前、1000 cycles, 2000 cycles, 3000 cycles, 4000 cycles, 5000 cycles 及び 6000 cycles における分析用反射率スペクトルを示す。このスペクトルの値も摩擦試験開始直後に 430 nm 以下の波長範囲では増加し、430 nm 以上の波長範囲では減少した。その後は摩擦繰り返し数が増加に伴い反射率はわずかに減少した。

続いて図 3-13 の分析用反射率スペクトルから構造変化層分析を行った結果を示す。図 3-14 に摩擦繰り返し数に伴う構造変化層厚さと摩擦係数の変化を示す。本試験で用いた CNx 膜には摩擦試験前から構造変化層が形成

されており、摩擦試験前の構造変化層厚さは 2.6 nm と測定された。摩擦試験開始後は約 4.0 nm まで増加後、400 cycles から摩擦試験終了まで厚さはほとんど変化しなかった。6000 cycles での構造変化層厚さは 4.3 nm であった。

図 3-15 に摩擦繰り返し数に伴う構造変化層の分極率体積と摩擦係数の変化を示す。摩擦試験前の分極率体積は $15.4 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ 、摩擦試験中は 400 cycles に $17.0 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ となったが、400 cycles から 6000 cycles まで分極率体積の大きな変化は観察されなかった。

さらに油膜の分析を行った結果を示す。図 3-16 に摩擦繰り返し数に伴う油膜厚さと摩擦係数の変化を示す。摩擦繰り返し数の増加に伴い油膜厚さは徐々に増加した。6000 cycles での油膜厚さは 42.0 nm であった。

図 3-17 に摩擦繰り返し数に伴う油膜の分極率体積と摩擦係数の変化を示す。油膜の分極率体積は 4800 cycles まで摩擦繰り返し数の増加に伴い徐々に増加し、4800 cycles から 5200 cycles にかけて急激に増加した。6000 cycles での油膜の分極率体積は $10.5 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ であった。

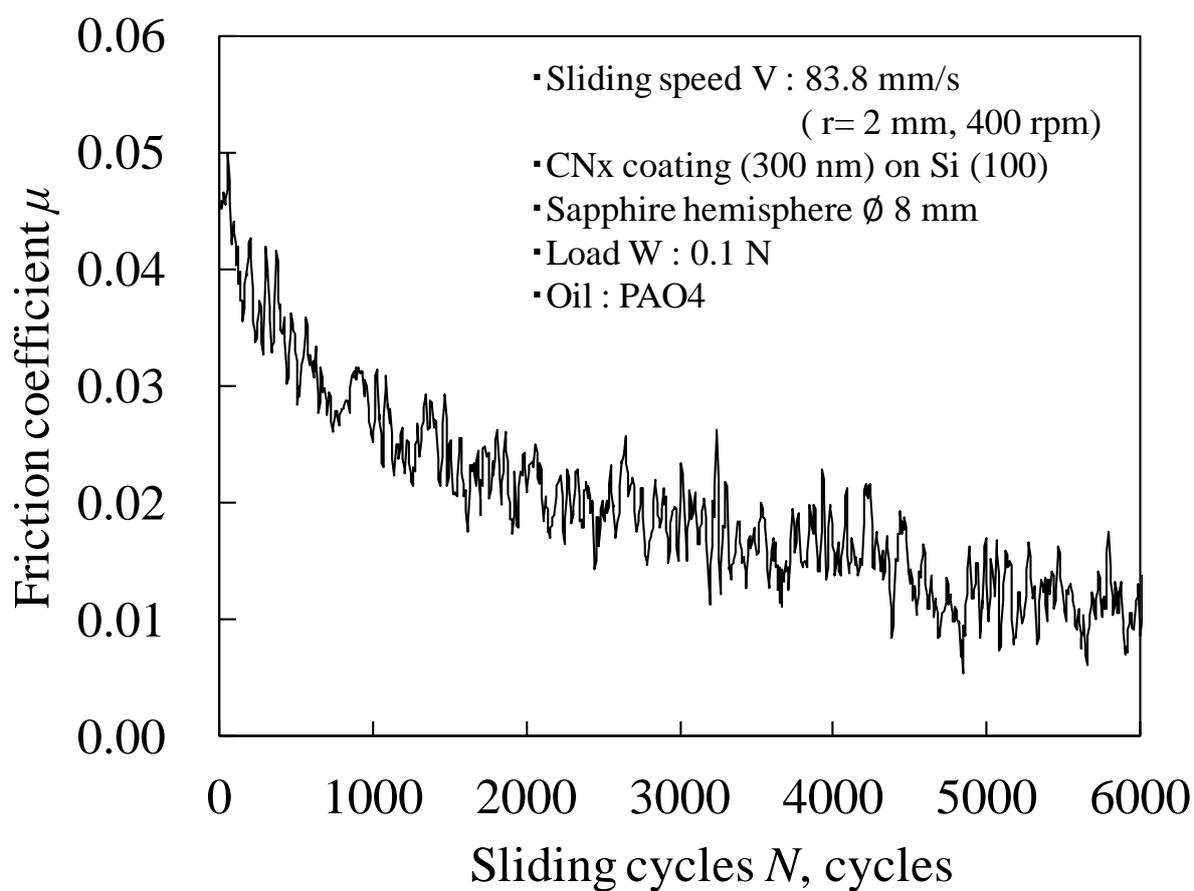


図 3-10 CN_x膜の油中摩擦試験における摩擦繰返し数に伴う摩擦係数の変化

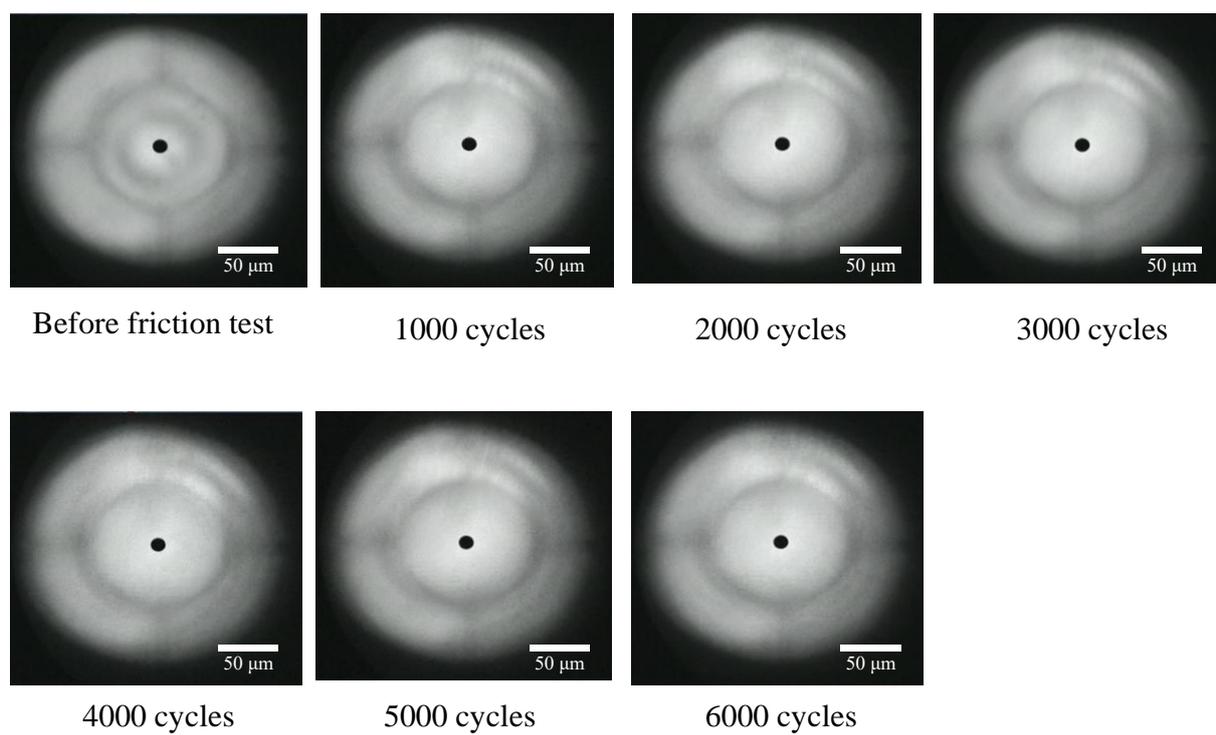


図 3-11 光学顕微鏡による摩擦面観察画像

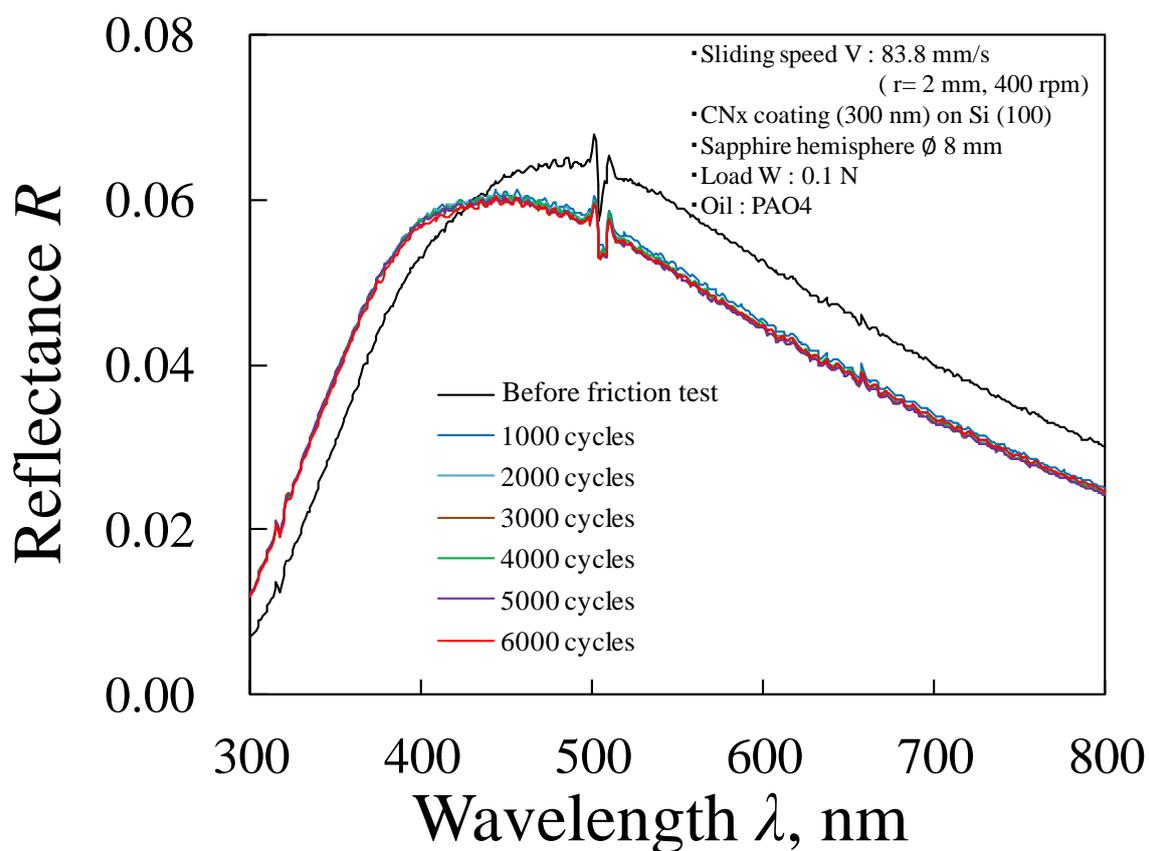


図 3-12 CNx 膜の油中摩擦試験における反射率スペクトル(摩擦試験前, 1000 cycles, 2000 cycles, 3000 cycles, 4000 cycles, 5000 cycles 及び 6000 cycles における反射率スペクトルを記載)

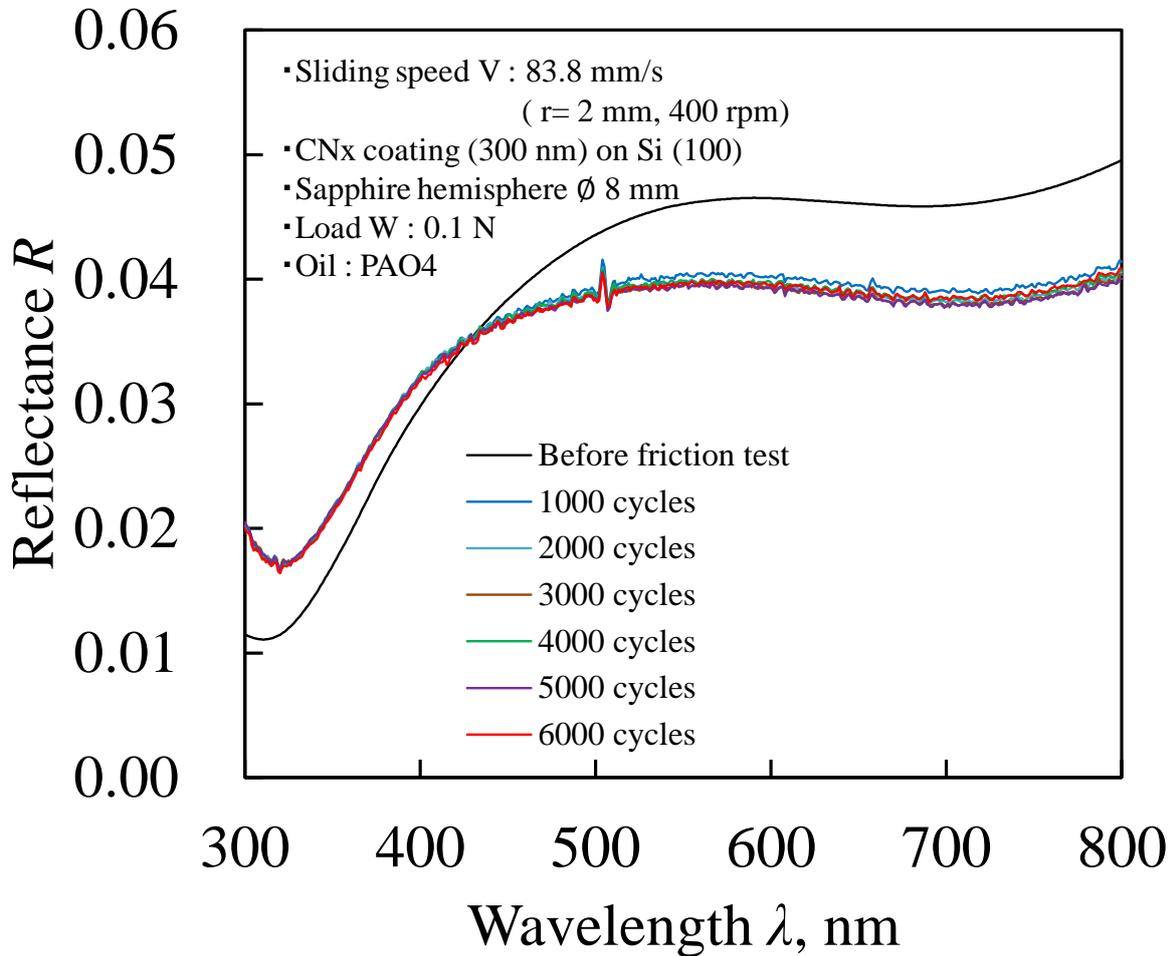


図 3-13 CNx 膜の油中摩擦試験における分析用反射率スペクトル(摩擦試験前, 1000 cycles, 2000 cycles, 3000 cycles, 4000 cycles, 5000 cycles 及び 6000 cycles における分析用反射率スペクトルを記載)

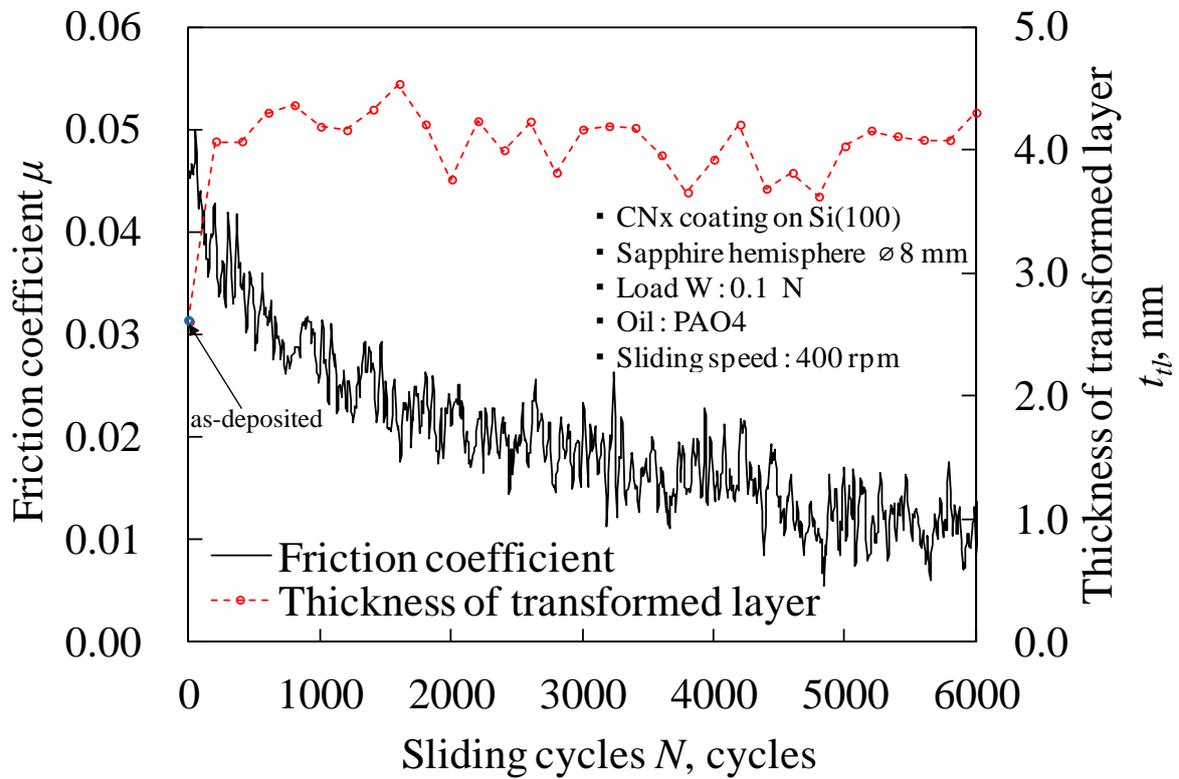


図 3-14 CN_x 膜の油中摩擦試験における摩擦繰り返し数に伴う構造変化
層厚さと摩擦係数の変化

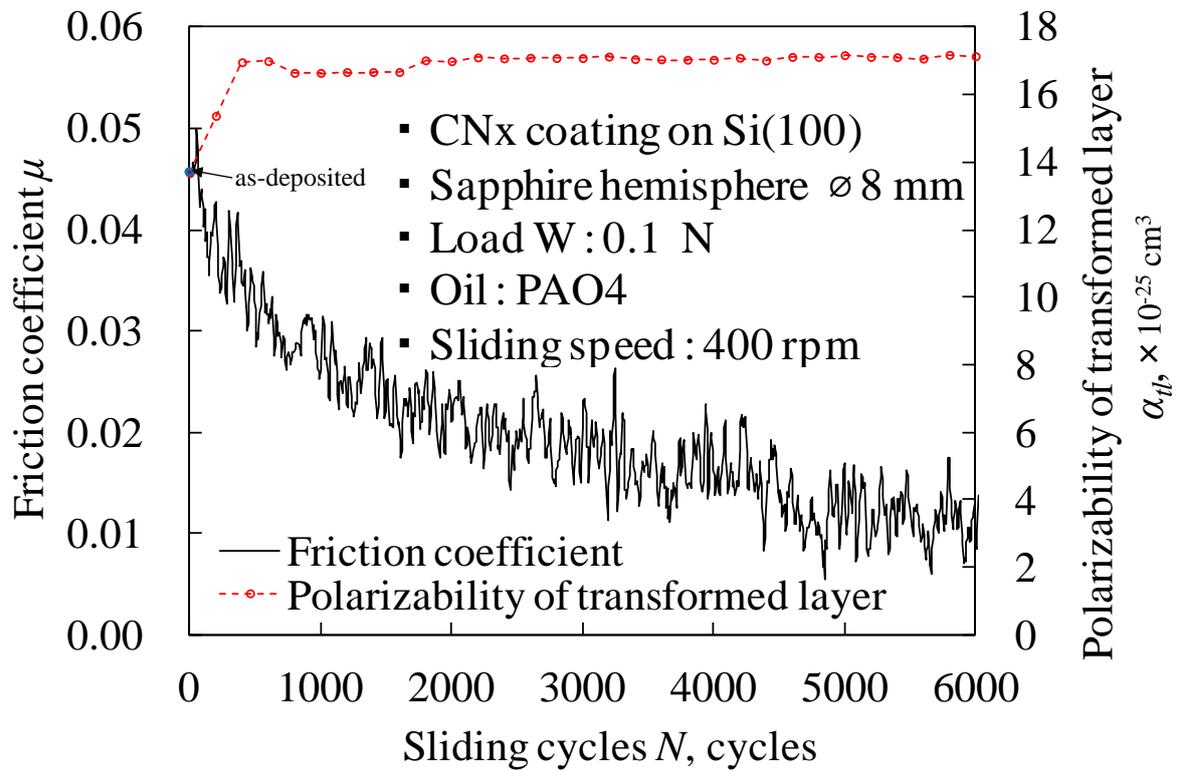


図 3-15 CNx 膜の油中摩擦試験における摩擦繰り返し数に伴う構造変化層の分極率体積と摩擦係数の変化

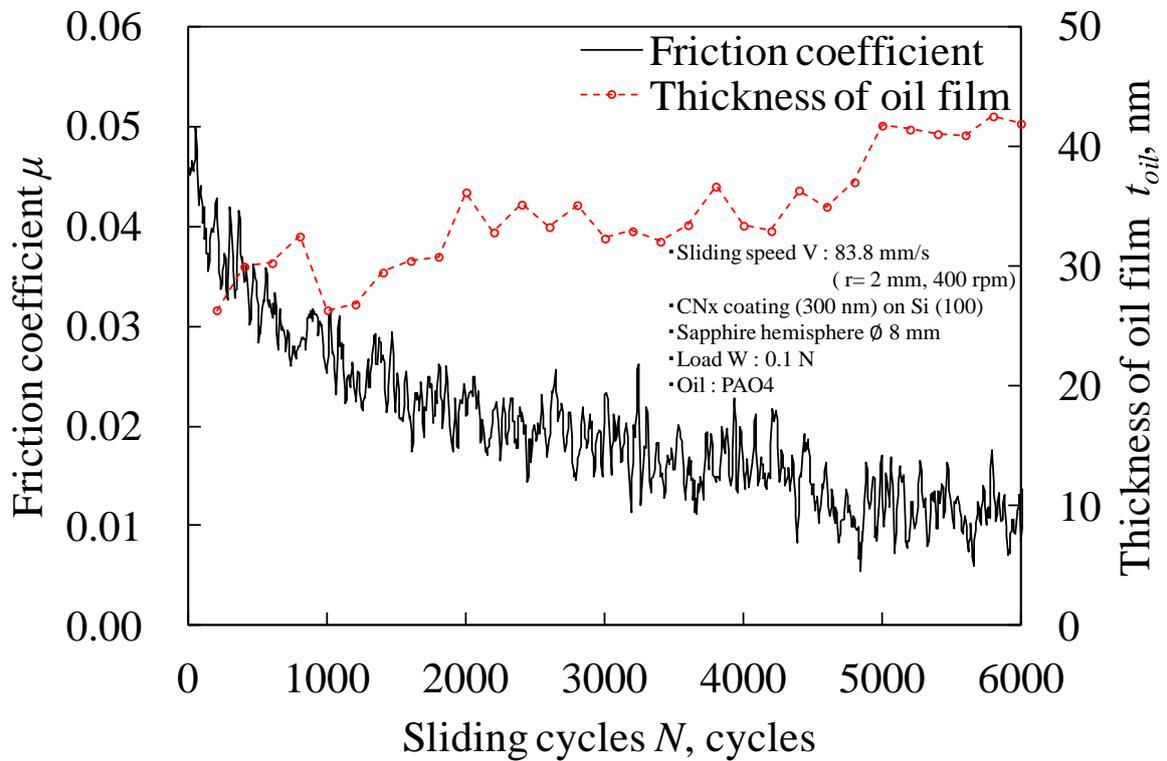


図 3-16 CNx 膜の油中摩擦試験における摩擦繰り返し数に伴う油膜厚さと摩擦係数の変化

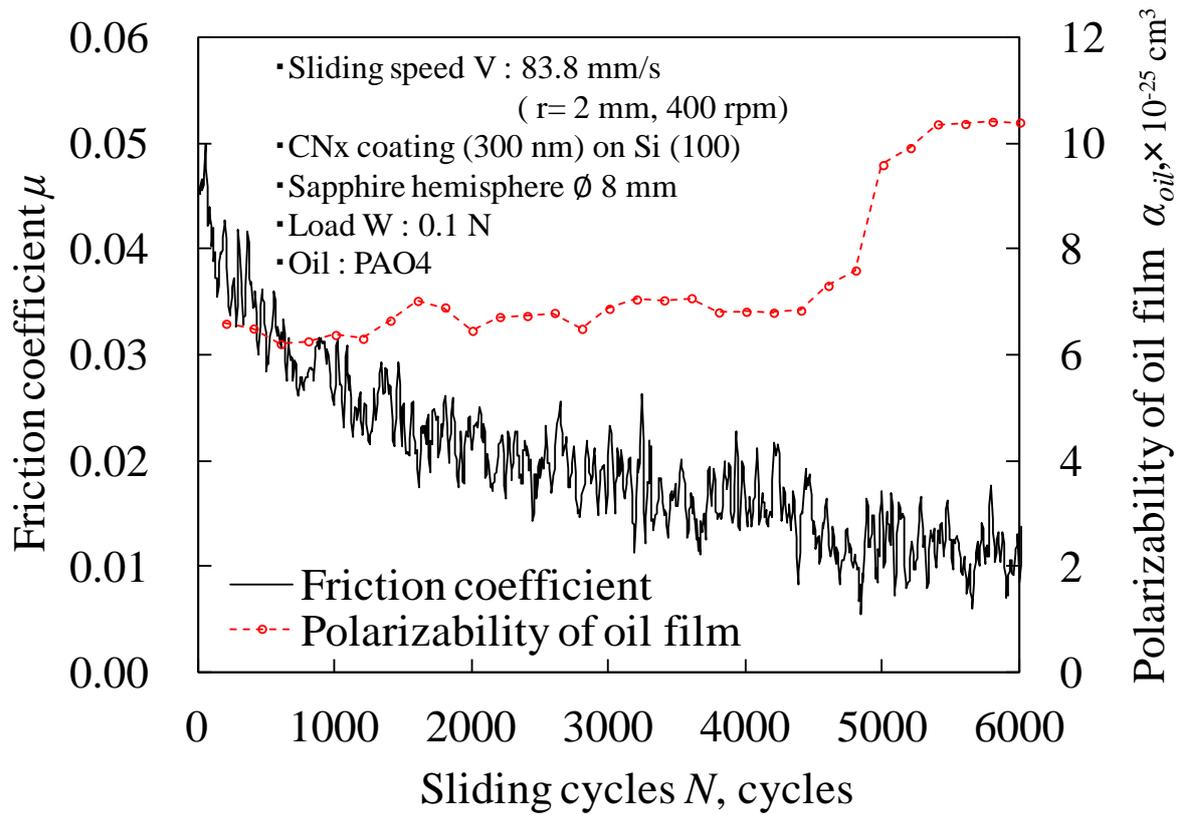


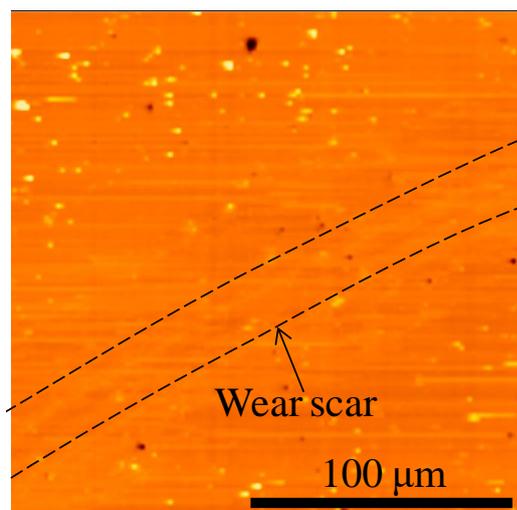
図 3-17 CN_x 膜の油中摩擦試験における摩擦繰り返し数に伴う油膜の分極率体積と摩擦係数の変化

3.4 摩擦試験後の摩耗痕及び油に対する試験結果

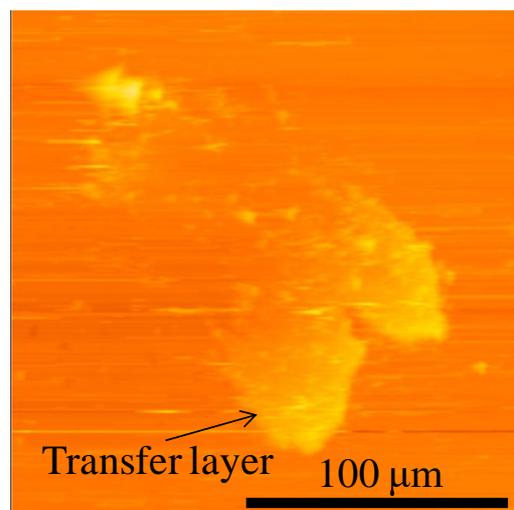
3.4.1 CNx 膜の乾燥ガス中における摩擦試験

まず AFM により測定された CNx 膜の摩耗痕内及びサファイア半球表面の AFM 像を図 3-18 に示す。CNx 膜の摩耗痕内の表面粗さ Ra は 1.9 nm, Rz は 6.5 nm であった。移着膜の表面粗さ Ra は 41.0 nm, Rz は 150.3 nm であった。

次に CNx 膜の摩耗痕内外に対して、スクラッチ回数に伴うスクラッチ深さの変化を測定した結果を図 3-19 に示す。ここから、この CNx 膜には摩耗痕内に軟質な構造変化層が 10.3 nm 形成されていることが明らかとなった。さらに図 3-19 より摩耗痕外のスクラッチ深さは 100 回で 3.7 nm, 荷重は 3000 nN であるから、これらの値を式(3-5)に代入すると、摩耗係数 K は 3.85×10^{-9} と求められた。この K の値は摩耗痕内の構造変化層でも変化しないと仮定し、構造変化層の硬さを求める。構造変化層のスクラッチ深さは 70 回で 10.3 nm であるから、これを式(3-5)に代入すると、摩耗痕内の構造変化層硬さは 4.0 GPa と求められた。



CNx coating



Sapphire hemisphere

図 3-18 CNx 膜及びサファイア半球表面の AFM 像

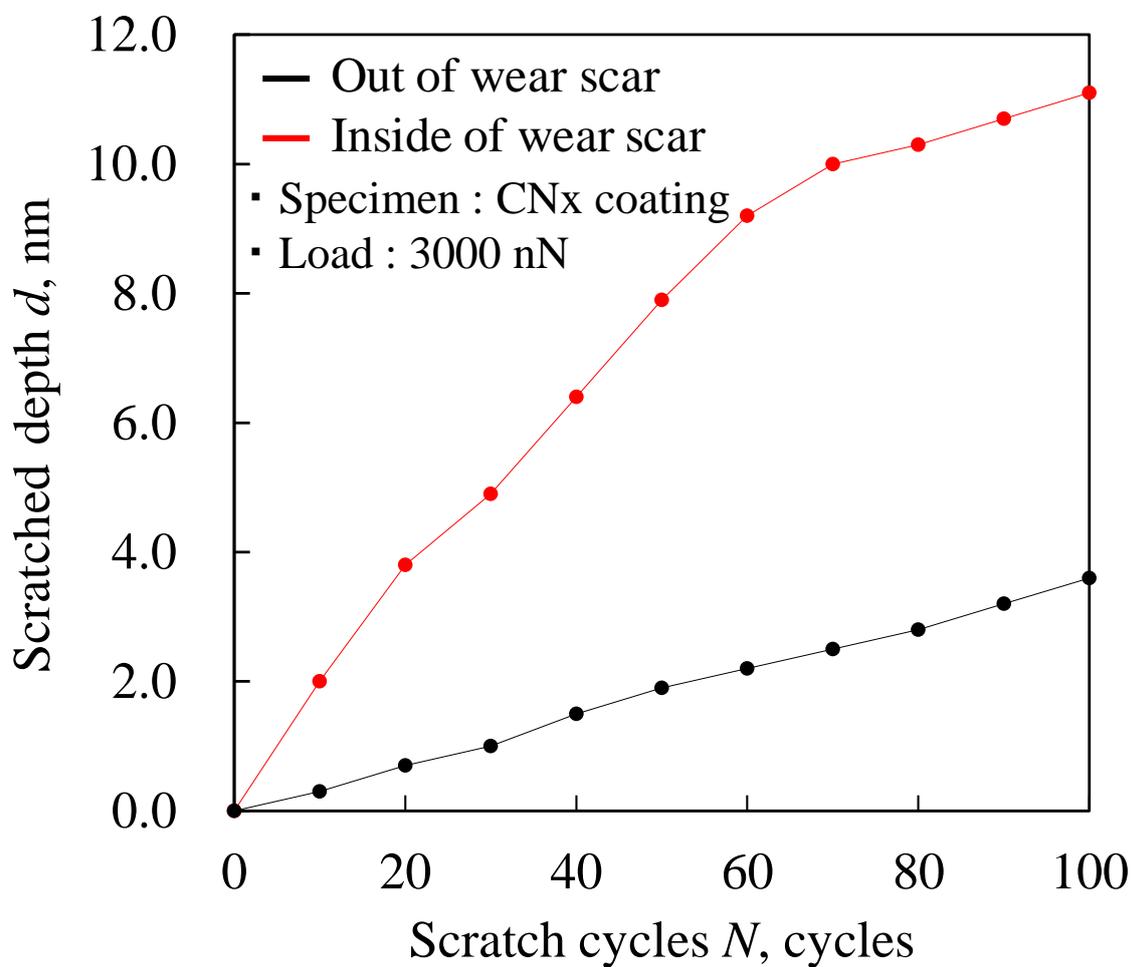


図 3-19 CNx 膜の摩耗痕内外に対するスクラッチ回数に伴うスクラッチ深さの変化

3.4.2 CNx 膜の PAO 油中における摩擦試験

まず AFM により測定された CNx 膜及びサファイア半球表面の AFM 像を図 3-20 に示す. CNx 膜の摩耗痕内の表面粗さ Ra は 3.2 nm, Rz は 21.2 nm であった. サファイア半球の摩耗痕内の表面粗さ Ra は 6.0 nm, Rz は 42.6 nm であった. 図 3-20 より, サファイア半球の摩耗痕直径が CNx 膜の摩耗痕幅より大きく観察された. そこで図 3-21 に示すようにサファイア半球頂点付近の摩擦前後の表面形状を AFM データから抽出した. この図からサファイア半球の摩耗痕内は中心に向かって高さの変化があり, これがサファイア半球の摩耗痕直径が CNx 膜の摩耗痕幅より大きく観察された理由であると考えられる.

次に CNx 膜の摩耗痕内外に対して, スクラッチ回数に伴うスクラッチ深さの変化を測定した結果を図 3-22 に示す. ここから, この CNx 膜には摩耗痕外においても軟質な構造変化層が約 3 nm 形成されていることが明らかとなった. そしてこの結果から摩耗痕内の硬さは表面から 2.6 nm の深さまでは 1.9 GPa, 2.6 nm から 4.1 nm の深さでは 8.0 GPa と求められた.

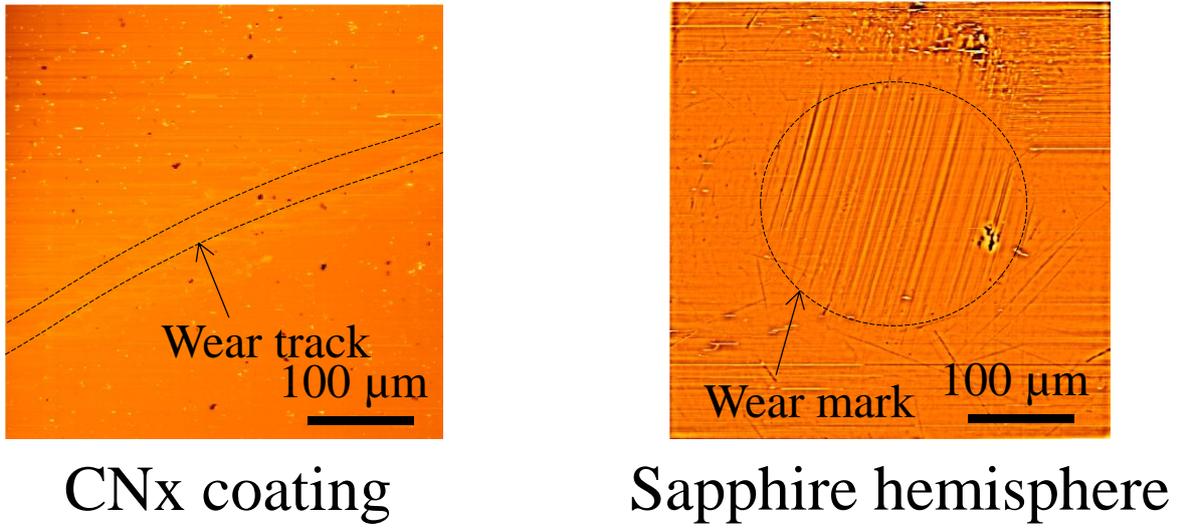


図 3-20 CNx 膜及びサファイア半球表面の AFM 像

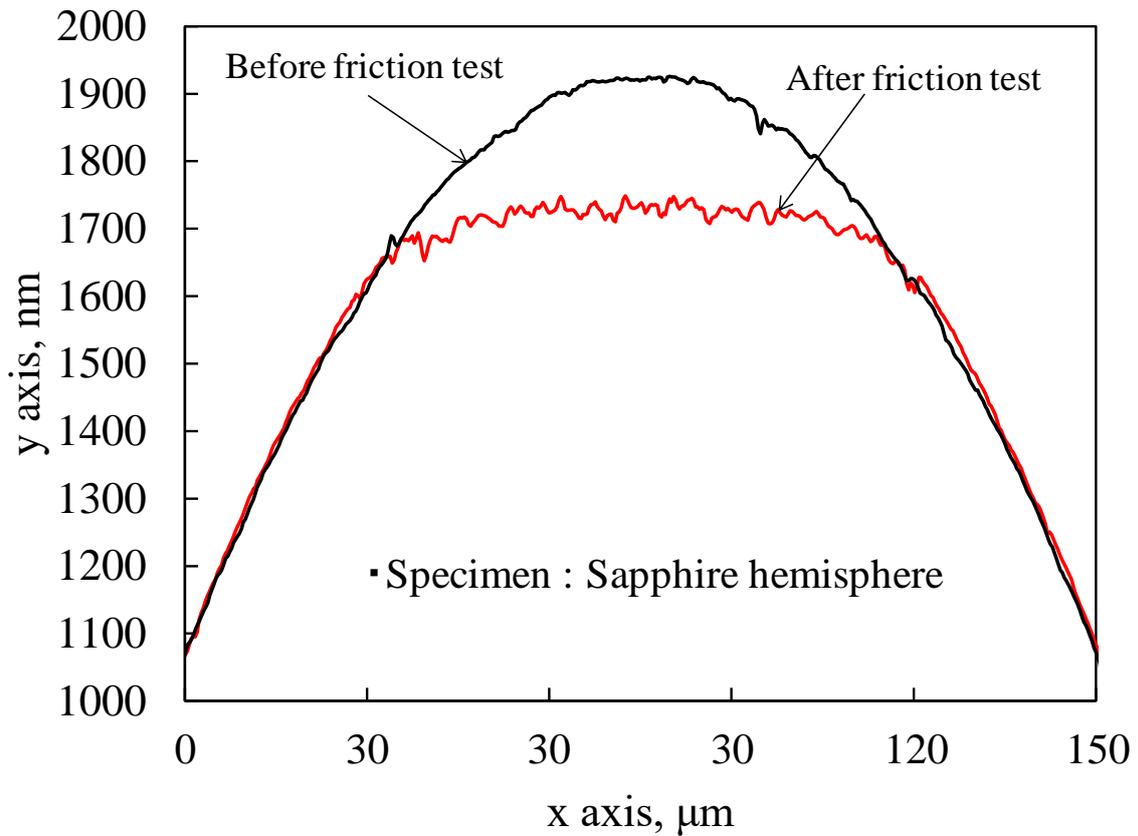


図 3-21 サファイア半球頂点付近の摩擦前後の表面形状

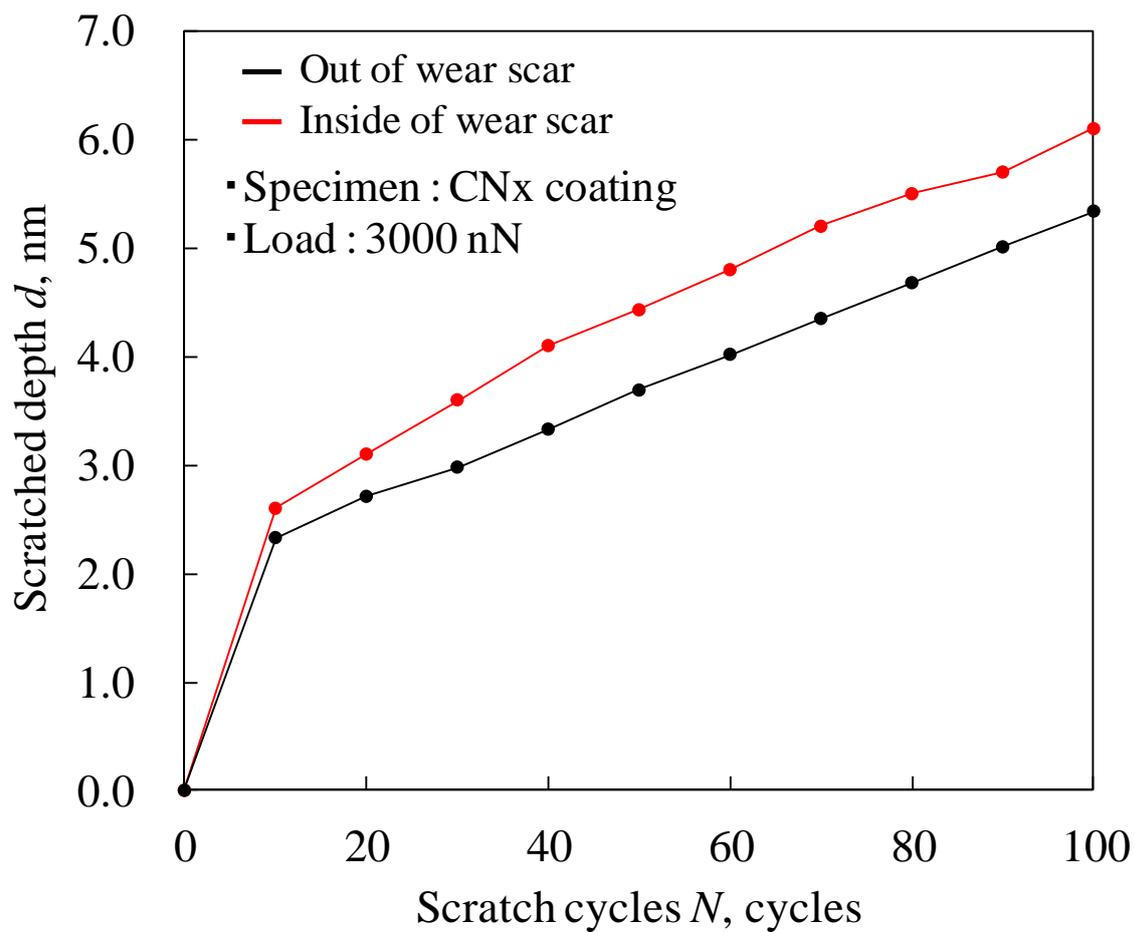


図 3-22 CN_x 膜の摩耗痕内外に対するスクラッチ回数に伴うスクラッチ深さの変化

3.5 考察

3.5.1 反射分光分析による構造変化層及び油膜の測定値の最小分解能の算出

反射分光分析による構造変化層及び油膜の摩擦中の測定値の最小分解能を算出した。まず摩擦中に測定された構造変化層の厚さの最小分解能を算出した。図 3-8 においては摩擦係数が大きく変化していない 3000 cycles から 6000 cycles にかけて構造変化層厚さが線形的に変化していると仮定すると、最大で 0.5 nm の誤差があった。図 3-14 においては 600 cycles から 5000 cycles にかけて構造変化層厚さが線形的に変化していると仮定すると、最大で 0.35 nm の誤差があった。以上から、構造変化層厚さの最小分解能は 0.5 nm であることが明らかとなった。

摩擦中に測定された構造変化層の化学結合割合の最小分解能を算出した。図 3-9 においては 3000 cycles から 6000 cycles にかけて構造変化層の化学結合割合が線形的に変化していると仮定すると、最大で 2% の誤差があった。以上から、構造変化層の化学結合割合の最小分解能は 2% であると明らかとなった。

さらに摩擦中に測定された構造変化層の分極率体積の最小分解能を算出した。図 3-15 においては 600 cycles から 5000 cycles にかけて構造変化層の分極率体積が線形的に変化していると仮定すると、最大で $0.3 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ の誤差があった。以上から、構造変化層の分極率体積の最小分解能は $0.3 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ であると明らかとなった。

次に摩擦中に測定された油膜厚さの最小分解能を算出した。図 3-16 においては摩擦係数が大きく変化してない 5000 cycles から 6000 cycles にかけて油膜厚さが線形的に変化していると仮定すると、最大で 0.9 nm の誤差があった。以上から、油膜厚さの最小分解能は 0.9 nm であることが明らかとなった。

さらに摩擦中に測定された油膜の分極率体積の最小分解能を算出した．
図 3-17 においては 5000 cycles から 6000 cycles にかけて油膜の分極率体積が線形的に変化していると仮定すると，最大で $0.6 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ の誤差があった．以上から，油膜の分極率体積の最小分解能は $0.6 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ であると明らかとなった．

3.5.2 CNx 膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズムの提案

3.5.2.1 構造変化層硬さの摩擦係数に及ぼす影響

Robertson らは, ta-C:H 膜の sp^3 割合が膜の硬さの $2/3$ 乗と線形に相関することを報告している¹⁰²⁾. この報告から, 反射分光分析により測定された C-Csp³ 結合割合から CNx 膜の硬さが推定できるのではと考えた. そこで本節では反射分光分析から測定された CNx 膜の C-Csp³ 結合割合と膜硬さの相関を評価し, 摩擦中の構造変化層の硬さを推定することを試みた.

CNx 膜の C-Csp³ 結合割合と膜硬さの相関を評価するために, まず数種類の CNx 膜を用意した. 表 3-3 に用意した CNx 膜の諸元を示す. 表 3-3 に示した CNx 膜とサファイア半球との摩擦試験を行った. 摩擦面に乾燥アルゴンガスを吹き付けながら試験を行った. 摩擦試験の条件は 3.2.2 節と同様である. 摩擦試験後, 摩耗痕内の C-Csp³ 結合割合を反射分光分析により測定し, そして摩耗痕内の硬さを AFM ナノスクラッチ試験により測定した.

図 3-23 に反射分光分析により測定された摩擦試験前の CNx 膜表面及び摩擦試験後の摩耗痕内の C-Csp³ 結合割合を示す. 図 3-23 内の $[\mu=x]$ の x の値は摩擦試験終了前 500 cycles の平均摩擦係数を表している. 図 3-24 に AFM ナノスクラッチ試験により測定された摩擦試験前の CNx 膜表面及び摩擦試験後の摩耗痕内の硬さをそれぞれ示す. 以上より, CNx 膜表面の C-Csp³ 結合割合と硬さの $2/3$ 乗との関係は図 3-25 のように表される. CNx 膜表面の C-Csp³ 結合割合と硬さの $2/3$ 乗は線形相関すると仮定すれば, 図 3-23 と図 3-24 の関係は以下の式のように表される¹⁰²⁾.

$$H^{\frac{2}{3}} = 17.3 \times f_{C-Csp^3} + 1.0 \quad (3-6)$$

この式(3-6)を用いて, 摩擦中の C-Csp³ 結合割合から構造変化層硬さを推定した. 式(3-6)より, 摩擦繰り返し数に伴う構造変化層硬さと摩擦係数の変

化を図 3-26 に示す. 構造変化層硬さは摩擦繰り返し数の増加に伴い徐々に減少し, 5000 cycles での構造変化層硬さは 4.2 GPa であった.

表 3-3 CNx 膜の諸元

	CNx coating -1	CNx coating -2
Substrate	Si(100)	Si(100)
Deposition method	IBAD	IBAD
Thickness of CNx coating	100 nm	100 nm
Nitrogen content	6.0 at%	8.9 at%
Hardness	15.8 GPa	11.9 GPa
sp ² /sp ³ ratio	2.1	2.25

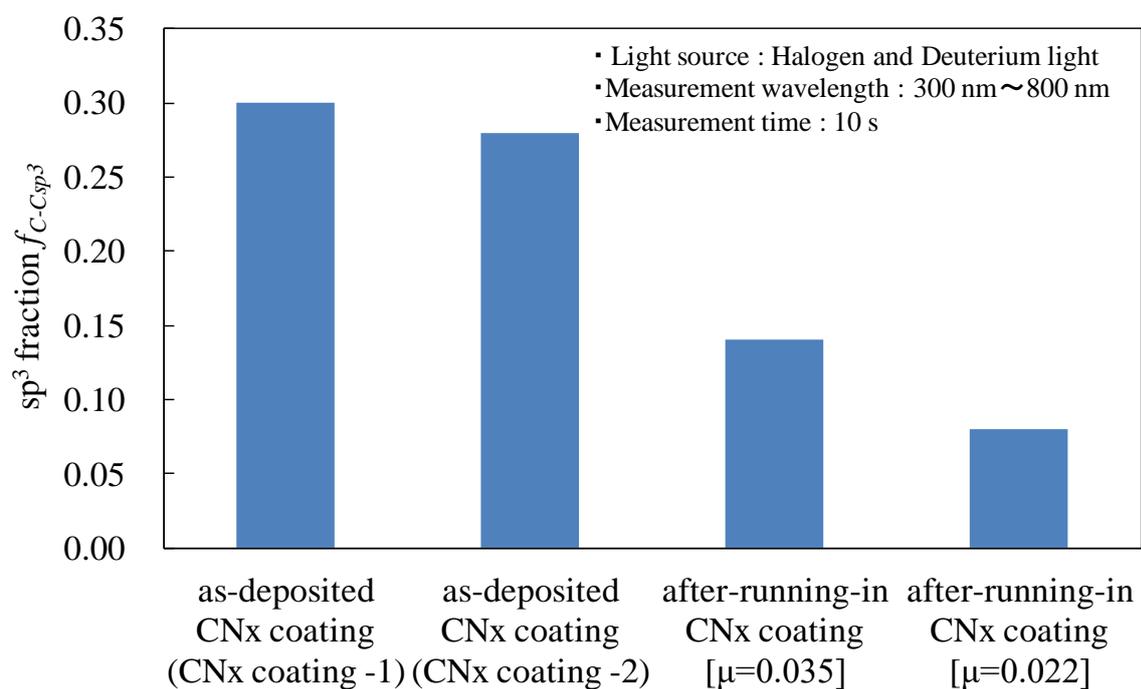


図 3-23 反射分光分析により測定された摩擦試験前の CN_x 膜表面及び摩擦試験後の摩耗痕内の C-Csp³ 結合割合

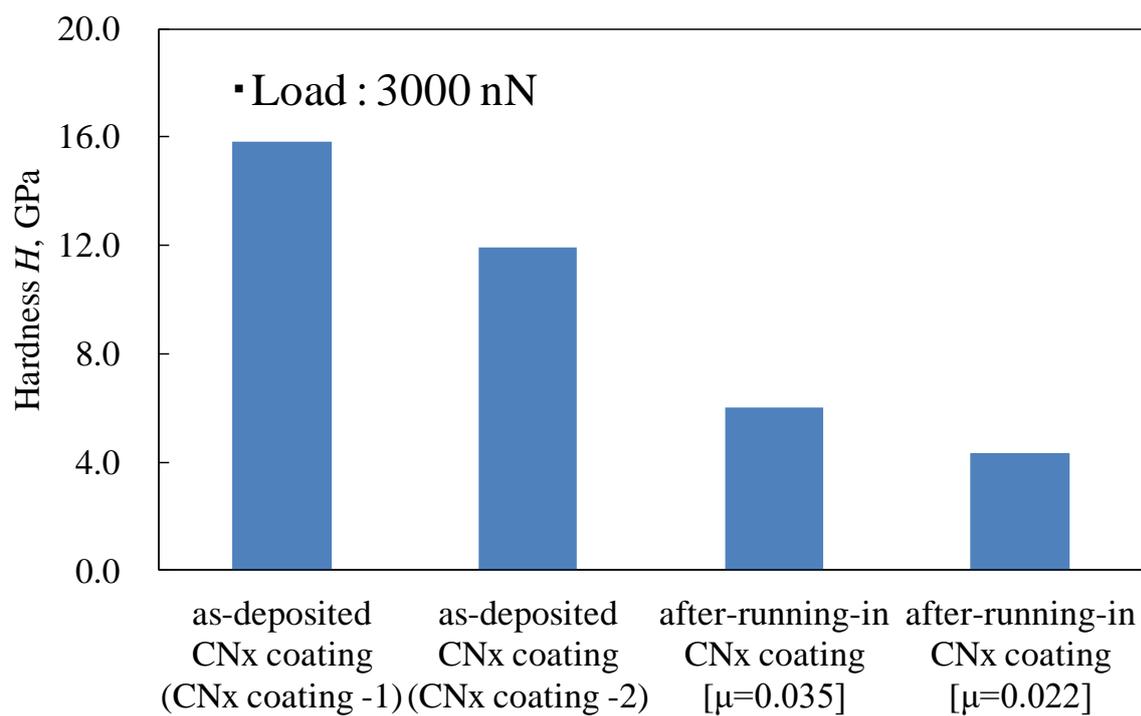


図 3-24 AFM ナノスクラッチ試験による摩擦試験前の CNx 膜表面及び摩擦試験後の摩耗痕内の硬さ

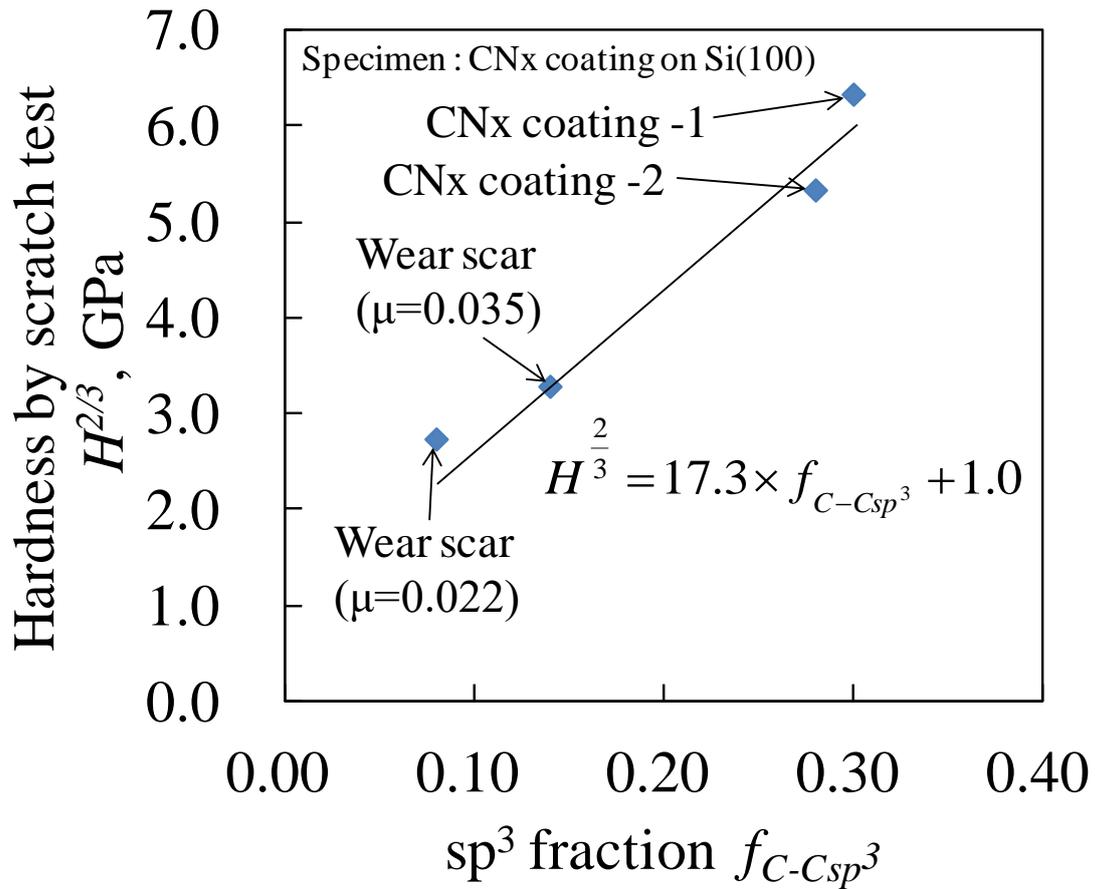


図 3-25 CNx 膜表面の C-Csp³ 結合割合と硬さの 2/3 乗との関係

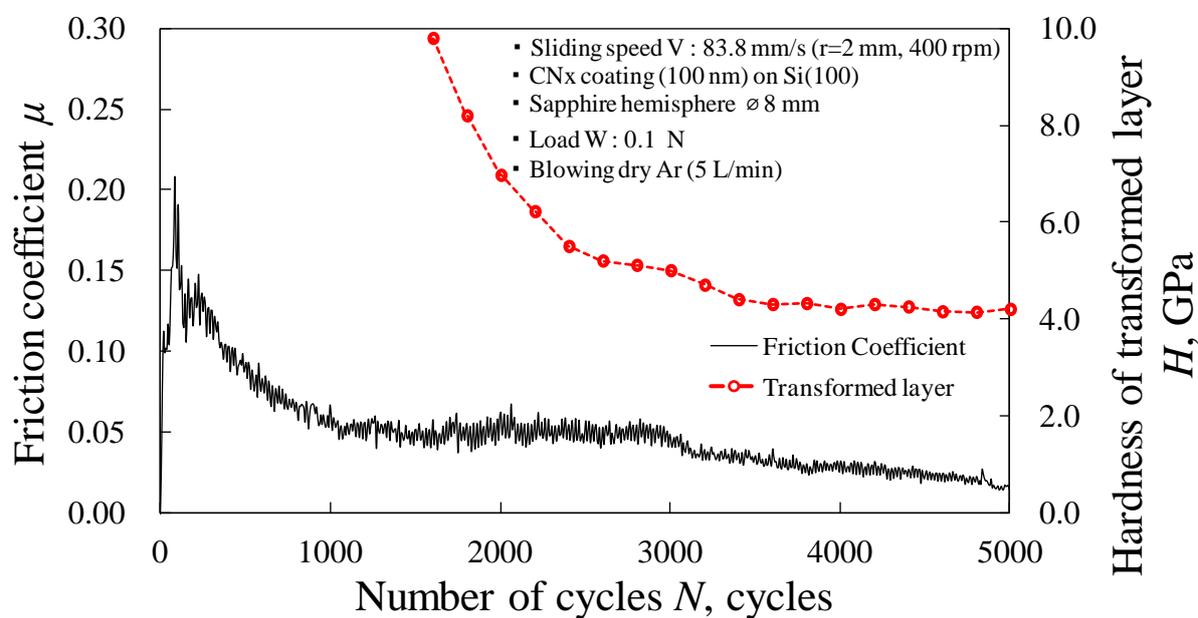


図 3-26 CN_x膜の乾燥アルゴンガス吹き付け摩擦試験における摩擦繰り返し数に伴う構造変化層硬さと摩擦係数の変化

3.5.2.2 摩擦モデルの適用による低摩擦発現メカニズムの提案

Halling らは、硬質材料の上に形成された薄膜と表面粗さをもつ相手材（剛体）を摩擦させた際に生じる摩擦係数として、以下の式を提案している¹⁰³⁾。

$$\mu = \frac{1}{\alpha} \frac{\overline{HA} + 1}{\overline{HA} + k\overline{H}} \quad (3-7)$$

$$\overline{A} = \frac{1}{2 \left\{ \exp\left(\frac{t}{\sigma}\right) - \frac{t}{\sigma} - 1 \right\}} \quad (3-8)$$

$$\overline{H} = \frac{H_s}{H_c} \quad (3-9)$$

H_s は基板の硬さ、 H_c は薄膜の硬さ、 t は薄膜の厚さ、 σ は合成表面粗さを表す。この摩擦モデルは硬質材料の上に形成された薄膜の厚さと硬さ、表面粗さによって摩擦係数が決定されることを表している。この式(3-7)は、 σ が一定と仮定すれば薄膜の厚さと硬さが分かれば摩擦係数が計算可能であることを表している。そこで本節では、構造変化層を Halling の摩擦モデルにおける薄膜層と考え、構造変化層の厚さと硬さの結果を摩擦モデルに代入して摩擦係数を計算することで、CNx 膜の低摩擦発現メカニズムが Halling の提案する摩擦モデルで表されるかどうかを検証した。

構造変化層は 1600 cycles から形成されたことから、1600 cycles から式(3-7)を用いて摩擦係数を計算した。 $k=1.0$ とし、 α は 1600 cycles の摩擦係数、構造変化層厚さ及び硬さを式(3-7)に代入することで計算された。その結果 α は 4.2 と求められた。 k 及び α は摩擦中に変化しないとして摩擦係数を計算した結果を図 3-27 に示す。式(3-7)から計算される摩擦係数の値と実際に測定された摩擦係数は非常に良い一致をしていることがわかる。以上より、CNx 膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズムは Halling が提案した摩擦モデルに則ることが明らかとなった。なお摩擦開始から

1600 cycles までにおいては構造変化層が形成されなくても摩擦繰り返し数の増加に伴い摩擦係数が減少しているが、この減少は摩擦開始後すぐに形成された移着膜によるものであると考えられる。つまり低摩擦発現前においては移着膜が摩擦係数を低減させ、低摩擦発現後は構造変化層の摩擦係数に与える影響が支配的になると考えられる。

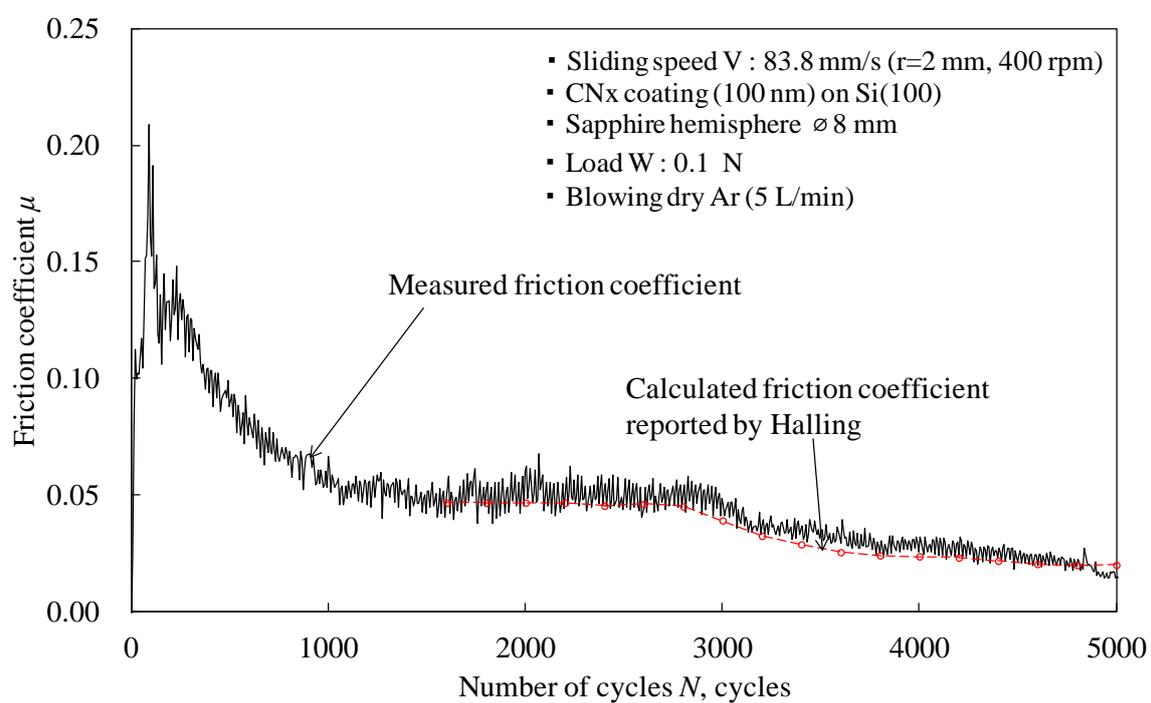


図 3-27 摩擦繰り返し数に伴う摩擦係数と摩擦モデルから計算された摩擦係数の比較

3.5.3 CNx 膜の PAO 油中における低摩擦発現メカニズムの提案

図 3-17 より, 摩擦繰り返し数の増加に伴い油膜の分極率体積が増加した. この理由は油膜が酸化したためと考えられる. Ahmed らの報告から, 油膜が酸化するとまずヒドロキシ基やカルボキシ基が形成され, 極性基をもつ他の油分子と縮重合して油分子の分子量が増加して油粘度が増加すると報告している¹⁰⁴⁾. PAO4 油の分極率は PAO4 油 1 分子に存在する結合分極率の合計を表しているので, 油分子量が増加すれば PAO4 油の分極率も増加する. 以上から, 油膜の分極率の増加は油の酸化によるものであると結論付けた.

図 3-16 より, 摩擦繰り返し数の増加に伴い油膜厚さが 6000 cycles で 42.0nm まで増加した. 対してこの摩擦試験条件での最小油膜厚さは 9.0 nm であった. この理由は油の酸化により油粘度が増加したためであると考えられる. Ahmed らは, 油は酸化することで油粘度が増加すると報告しており, さらに先の考察では摩擦中に油膜は酸化したと結論した¹⁰⁴⁾. また石塚らは油の酸化に伴い油の動粘度が上昇したと報告している¹⁰⁵⁾. ここから, 摩擦中に油粘度が増加したと考えられる. つまり油粘度の増加によって油膜厚さが増加したと考えられる.

以上から, CNx 膜の PAO 油中における低摩擦発現メカニズムを提案する. まず摩擦試験開始後から徐々に油の分極率が増加した. ここから油は摩擦開始後すぐに酸化をはじめたと考えられる. その結果油粘度が増加し, 油膜厚さが徐々に増加したと考えられる. さらに 4800 cycles から油の分極率が大幅に増加した, つまり油の酸化が促進された. 油膜厚さも 4800 cycles から増加していることが試験結果から明らかとなっている. この油粘度増加による膜厚さの増加が潤滑状態を境界潤滑状態から混合潤滑状態に変化させ, 低摩擦を発現したと考えられる¹⁰⁷⁾. つまり CNx 膜の油中低摩擦発現メカニズムとしては田上らの提案するものが正しいと考えられる⁴⁰⁾.

3.5.4 提案された CNx 膜の低摩擦発現メカニズムの再現性の検証

3.5.2.2 節及び 3.5.3 節で提案された CNx 膜の低摩擦発現メカニズムの再現性を検証するために、3.2.2 節で述べた実験条件での摩擦試験を再度行い、得られた結果が 3.3 節で示したデータと同様の傾向を示すかどうかを確かめた。

まず摩擦面に乾燥アルゴンガスを吹き付けながら CNx 膜とサファイア半球を摩擦させたときの試験結果を述べる。摩擦繰り返し数に伴う摩擦係数の変化を図 3-28 に示す。摩擦係数は 600 cycles 付近で $\mu=0.03$ を下回ったがすぐに摩擦係数は上昇した。その後 800 cycles 付近で摩擦係数 μ が 0.05 を下回り低摩擦を発現した。4400 cycles 付近で摩擦係数が 0.01 程度上昇した。4500 cycles～5000 cycles までの平均摩擦係数は $\mu=0.012$ であった。

次に図 3-29 に摩擦繰り返し数に伴う構造変化層厚さと摩擦係数の変化を示す。構造変化層は 200 cycles から形成されたが 600 cycles から一旦観測されなくなった。その後は 1200 cycles から構造変化層が再形成され、摩擦繰り返し数の増加に伴い構造変化層厚さが増加した。5000 cycles での構造変化層厚さは 9.1 nm であった。

図 3-30 に摩擦繰り返し数に伴う C-C sp^3 結合割合、構造変化層硬さと摩擦係数の変化を示す。ここから摩擦係数の減少に伴い構造変化層硬さは減少した。5000 cycles での構造変化層硬さは 4.6 GPa であった。

さらに図 3-31 に摩擦繰り返し数に伴う摩擦係数と Halling が提案する摩擦モデルから計算された摩擦係数の比較を示す。式(3-7)の α の値は 1000 cycles での摩擦係数、構造変化層厚さや硬さの値を用いて計算した。この図より、1000 cycles 以降は Halling のモデルから計算された摩擦係数の値とおおむね一致しているが、1000 cycles より前の低摩擦を発現していない領域に関しては Halling のモデルから計算された摩擦係数と実際に測定された摩擦係数が一致しなかった。これは低摩擦を発現していない状況では Halling のモデルは適用できないことを表しているものと考えられる。

以上の結果は、3.5.2.2 節で測定した低摩擦発現時の構造変化層の摩擦中その場分析結果と一致する。したがって、本節での摩擦試験における CNx 膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズムは 3.5.2.2 節で提案した低摩擦発現メカニズムと一致すると考えられる。このことから a-C:H 膜の低摩擦発現メカニズムの再現性が確かめられた。

次に PAO4 油中で CNx 膜とサファイア半球を摩擦させたときの試験結果を述べる。摩擦繰り返し数に伴う摩擦係数の変化を図 3-32 に示す。摩擦係数は摩擦繰り返し数 200 cycles 付近で急激に減少し、低摩擦を発現した。5500 cycles～6000 cycles までの平均摩擦係数は $\mu=0.013$ であった。

図 3-33 に摩擦繰り返し数に伴う油膜厚さと摩擦係数の変化を示す。摩擦試験開始後は油膜厚さが徐々に減少したが、600 cycles 以降は油膜厚さは 28 nm 付近で安定した。6000 cycles での油膜厚さは 28.1 nm であった。

図 3-34 に摩擦繰り返し数に伴う油膜の分極率体積と摩擦係数の変化を示す。油膜の分極率体積は 800 cycles まで摩擦繰り返し数の増加に伴い徐々に増加し、800 cycles から摩擦試験終了まで値の大きな変化はなかった。6000 cycles での油膜の分極率体積は $20.6 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ であった。

さらに摩擦試験前後で油分子構造が変化しているかどうかを明らかにするために、FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)分析による PAO4 油の構造測定を行った。FT-IR 分析ではまず赤外光領域における有機化合物の吸収率を測定し、横軸に赤外光波数(cm^{-1})、縦軸に吸収率を取ることによって有機化合物の吸収率スペクトルを得ることができる。そして吸収率の高い波数を列挙し、その波数で吸収率が高い分子構造を分析することで有機化合物の分子構造分析を行う。FT-IR 分析のための装置として、日本分光株式会社製フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-6300 を用いた。本試験では赤外光波数は $700 \text{ cm}^{-1} \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ とし、吸収率スペクトルの積算回数は 100 回、赤外線検出素子として MCT(Mercury cadmium telluride)素子を用いた。本試験ではまず摩擦試験前の PAO4 油を FT-IR 装置にスポイトで移動させ、吸収率スペクトルを測定した。そして摩擦試験後の PAO4 油に対し

でも同様の操作で吸収率スペクトルを測定した。図 3-35 に摩擦試験前後の PAO4 油の吸収率スペクトルを示す。摩擦試験後の PAO4 油において摩擦試験前には観測されなかったピークが存在していた。波数の小さい値から、 640 cm^{-1} 付近、 1240 cm^{-1} 付近、 1760 cm^{-1} 付近であった。また摩擦試験前よりも吸収率が増加したピークの位置は 3260 cm^{-1} 付近であった。これらのピークから、摩擦試験後の PAO4 油には O-C=O 結合(620 cm^{-1} 付近)、C-O 結合(1240 cm^{-1} 付近)、C=O 結合(1760 cm^{-1} 付近)、O-H 結合(3260 cm^{-1} 付近)が多く存在したことが明らかとなった¹⁰¹⁾。したがって、摩擦試験後の油からはカルボキシ基が形成されていると考えられる。ここで Ahmed らは油の酸化反応によりカルボキシ基が形成されると報告している¹⁰⁴⁾。また松本らは油の酸化劣化に伴いカルボン酸を生成すると報告している¹⁰⁶⁾。以上から、摩擦試験後の油は酸化したことが明らかとなった。

以上の結果は 3.5.3 節で測定した低摩擦発現時の構造変化層の摩擦中その場分析結果と一致する。したがって、本節での摩擦試験における CNx 膜の PAO 油中における低摩擦発現メカニズムは 3.5.3 節で提案した低摩擦発現メカニズムと一致すると考えられる。このことから CNx 膜の油中摩擦における低摩擦発現メカニズムの再現性が確かめられた。

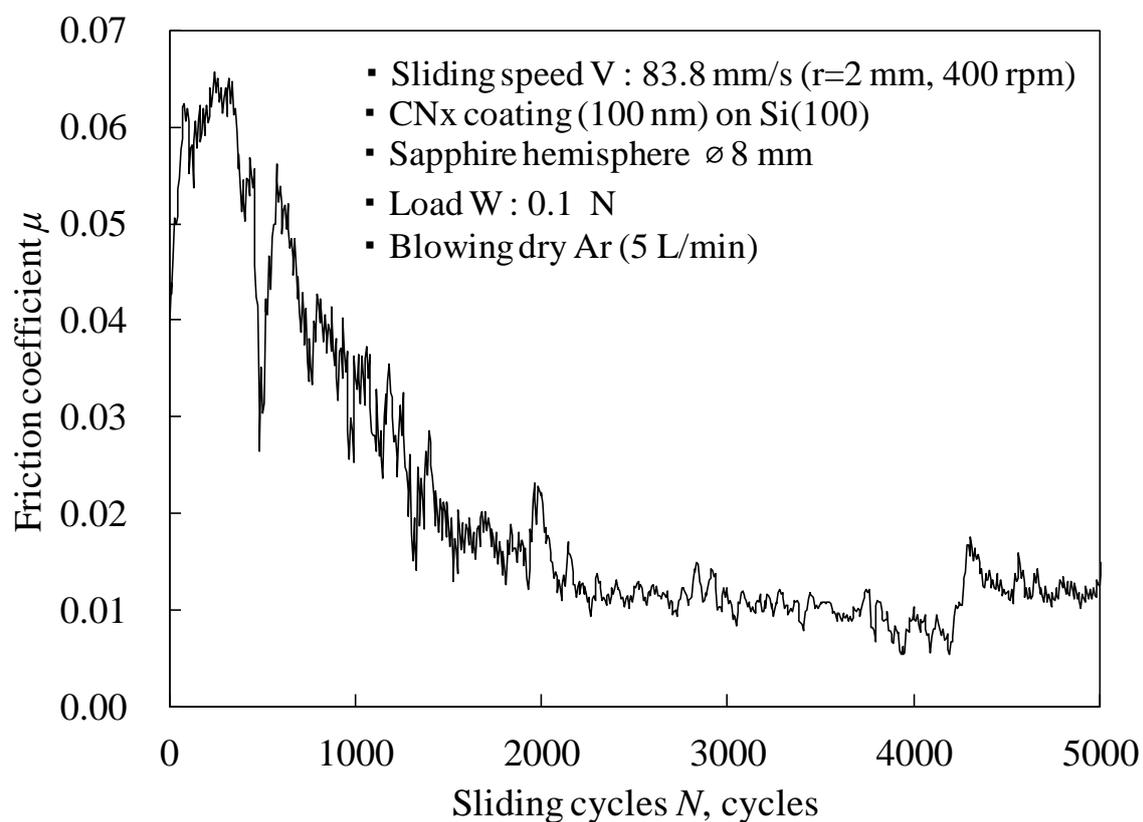


図 3-28 CNx 膜の乾燥アルゴンガス吹き付け摩擦試験における摩擦繰り返し数に伴う摩擦係数の変化

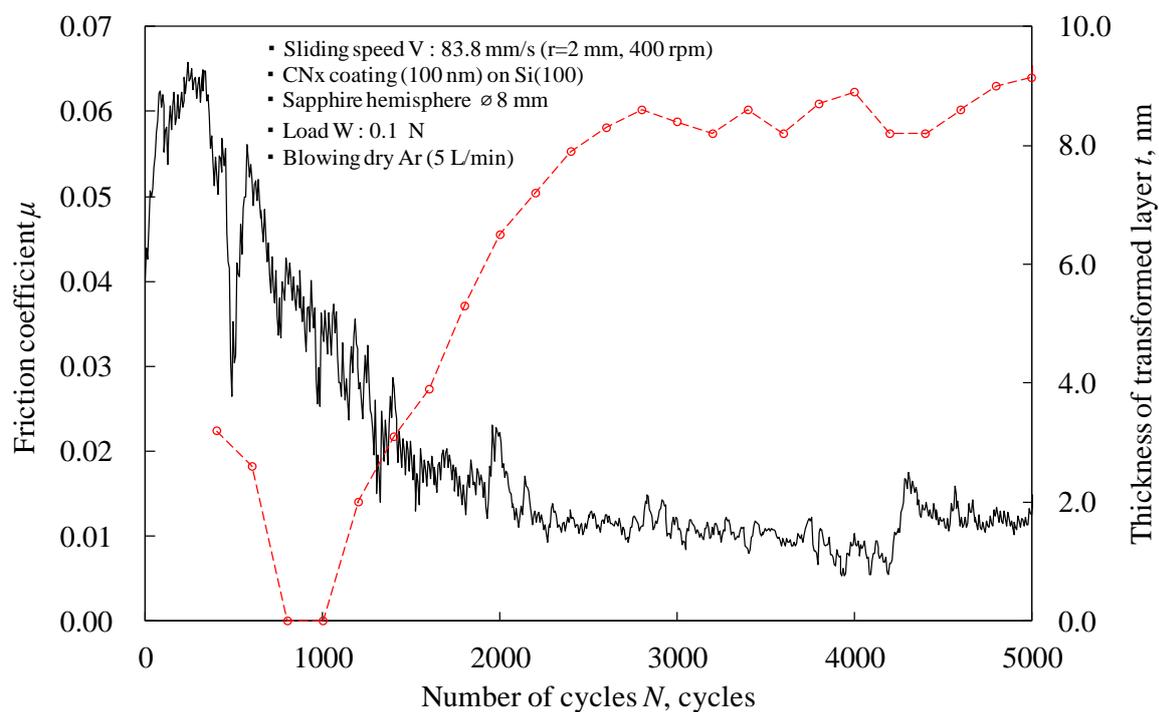


図 3-29 CN_x膜の乾燥アルゴンガス吹き付け摩擦試験における摩擦繰り返し数に伴う構造変化層厚さと摩擦係数の変化

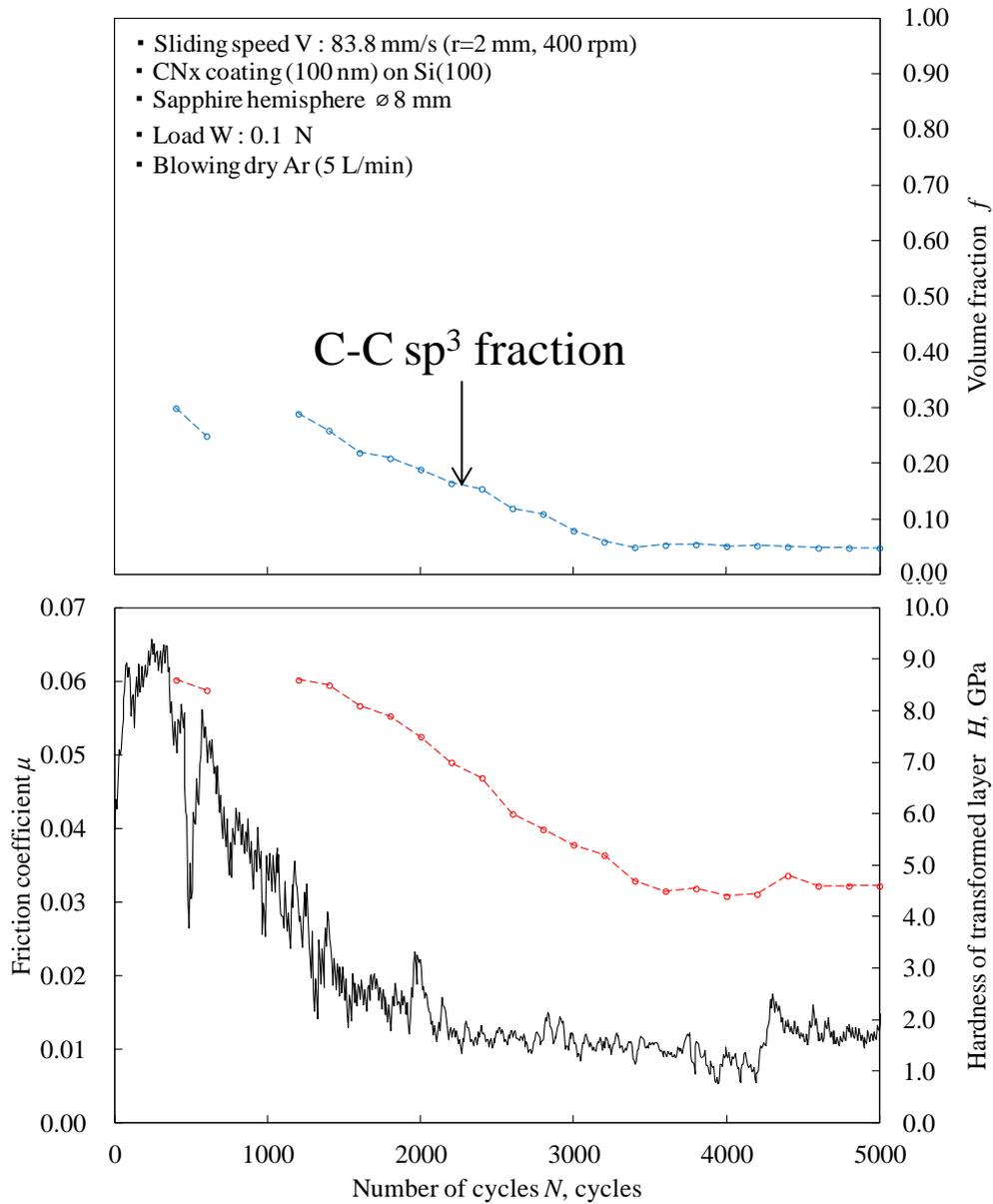


図 3-30 CN_x 膜の乾燥アルゴンガス吹き付け摩擦試験における摩擦繰り返し数に伴う C-C sp^3 結合割合，構造変化層硬さと摩擦係数の変化

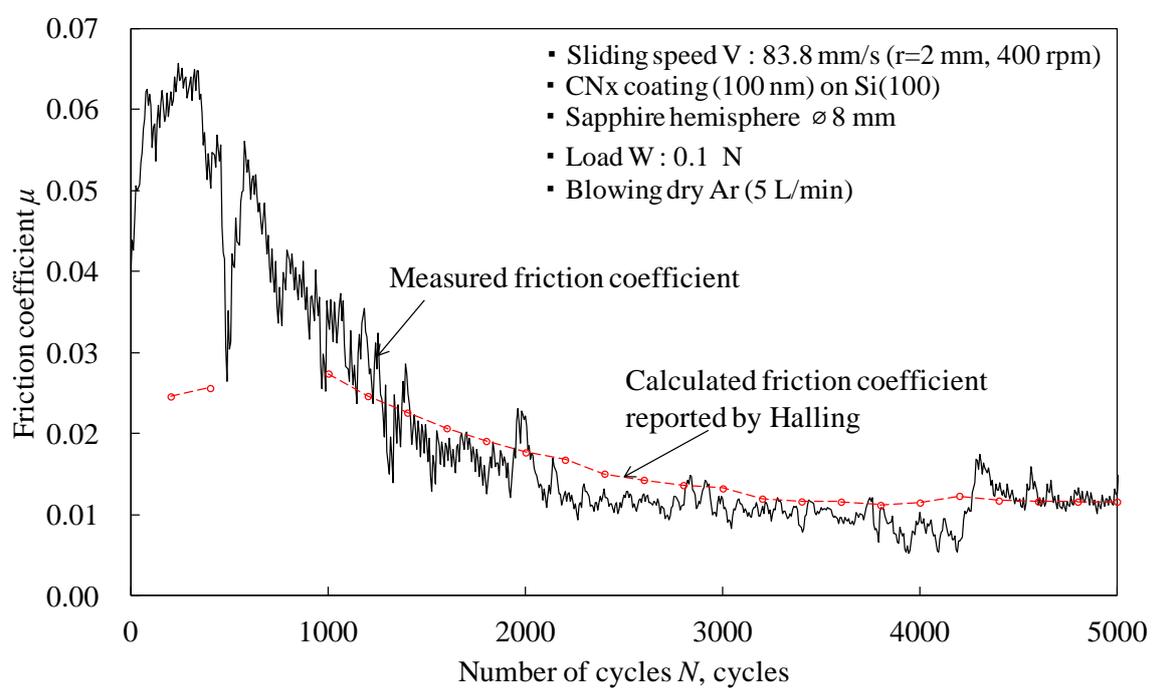


図 3-31 摩擦繰り返し数に伴う摩擦係数と摩擦モデルから計算された摩擦係数の比較

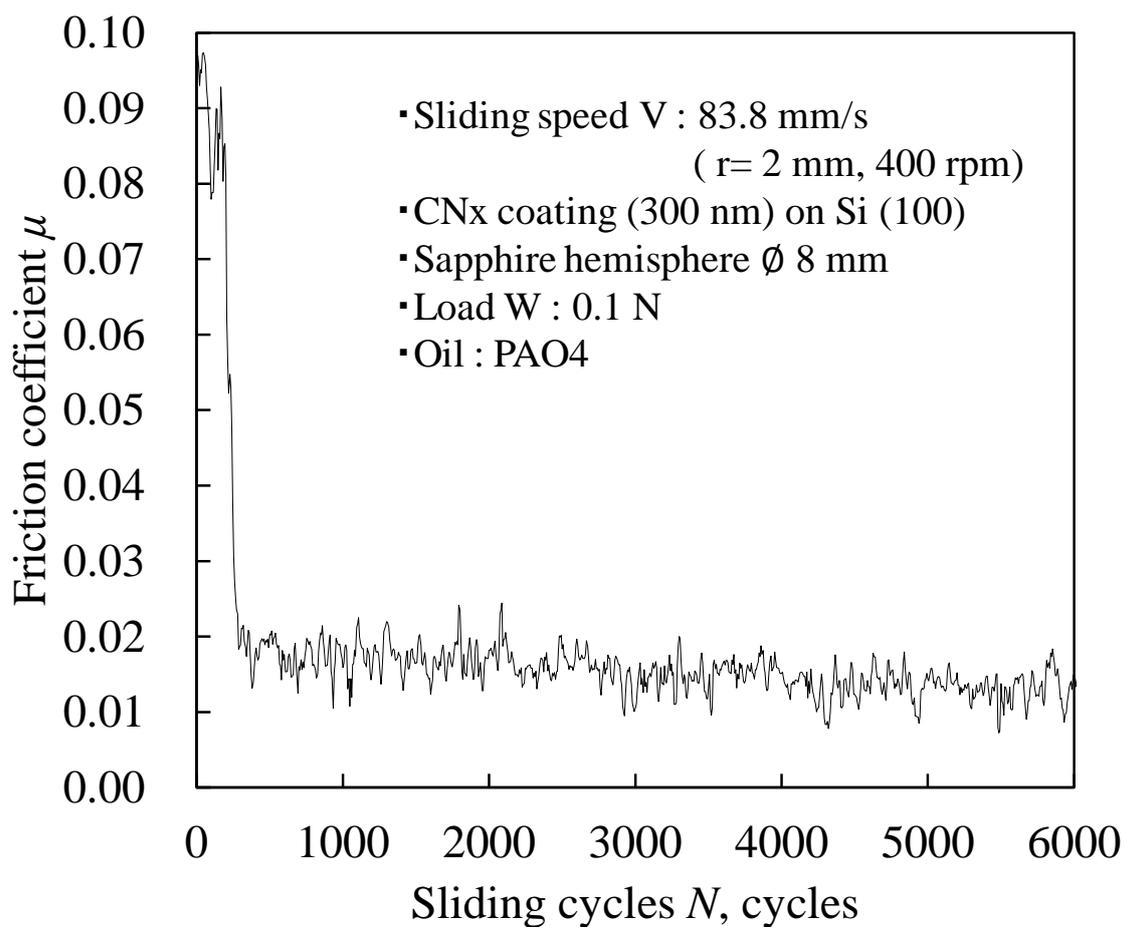


図 3-32 CN_x膜の油中摩擦試験における摩擦繰返し数に伴う摩擦係数の変化

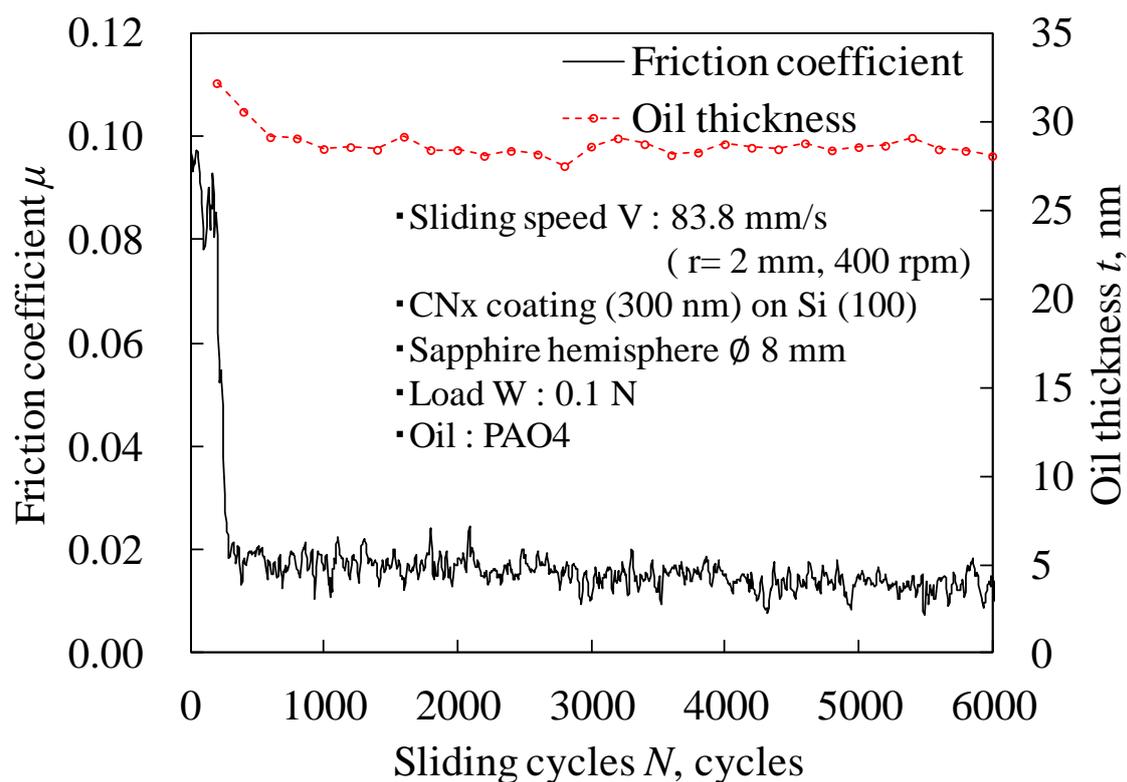


図 3-33 CN_x 膜の油中摩擦試験における摩擦繰り返し数に伴う油膜厚さと摩擦係数の変化

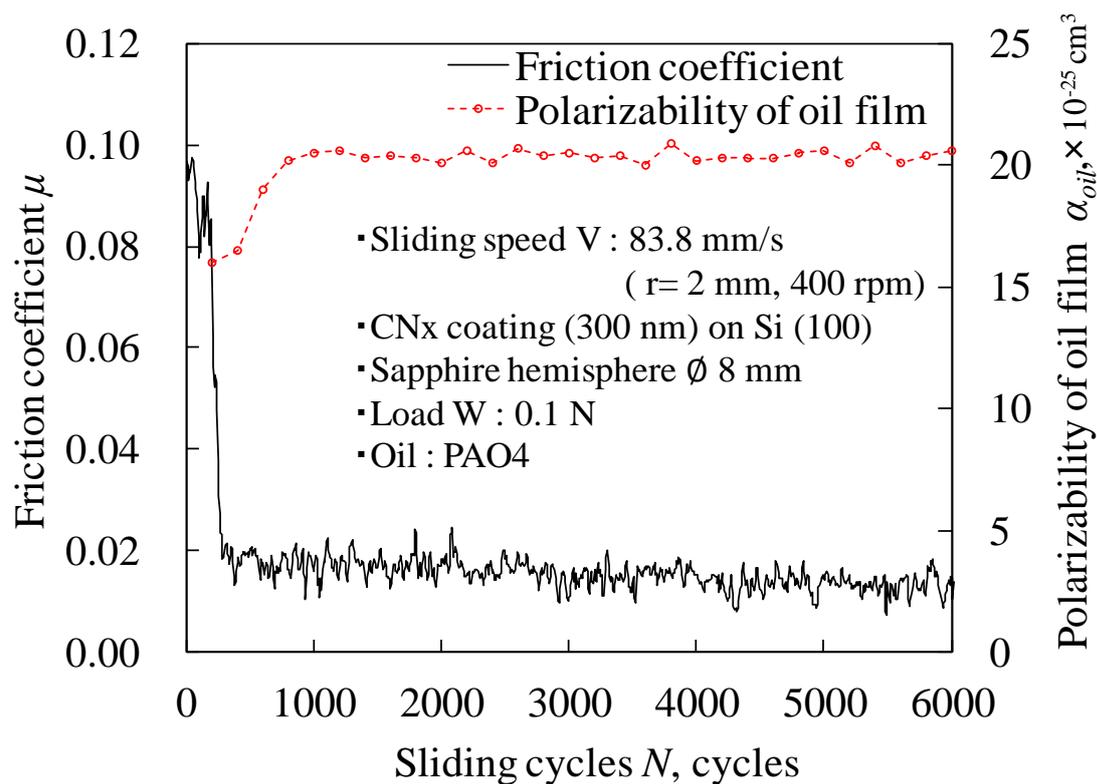


図 3-34 CNx 膜の油中摩擦試験における摩擦繰返し数に伴う油膜の分極率体積と摩擦係数の変化

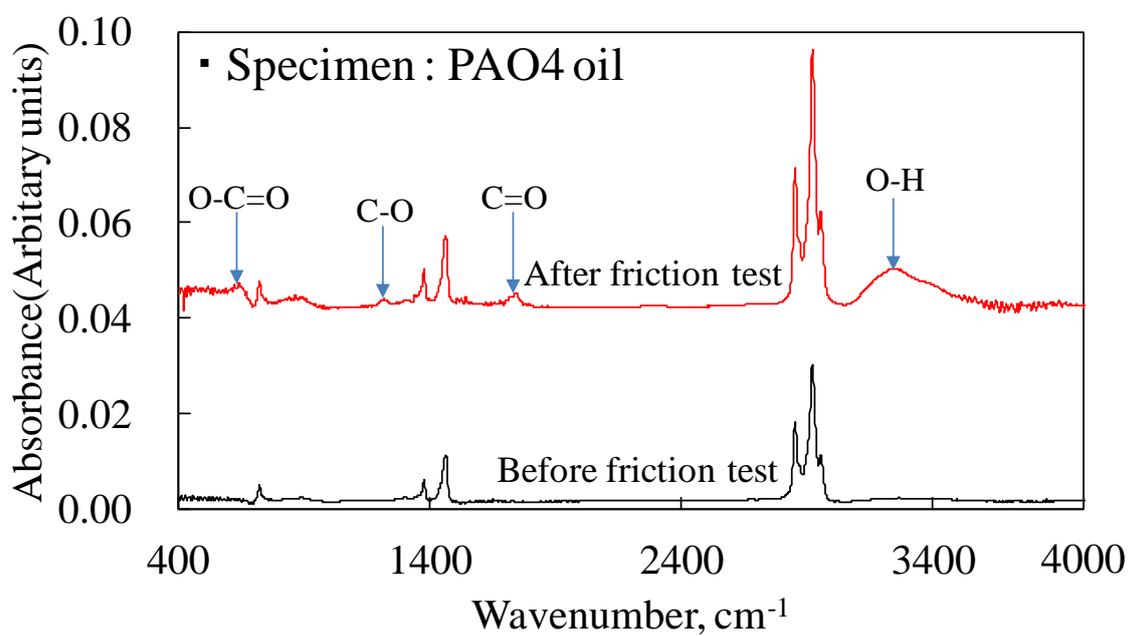


図 3-35 摩擦試験前後の PAO4 油の吸収率スペクトル

3.6 結言

本章では反射分光分析による摩擦中摩擦面その場観察を行い、CNx 膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにした。まず乾燥ガスを CNx 膜の摩擦面に吹き付けながら反射分光分析による摩擦中摩擦面その場観察摩擦試験を行い、乾燥ガス中における構造変化層が摩擦係数に与える影響を明らかにした。そしてこの結果から乾燥ガス中の摩擦における低摩擦発現メカニズムを提案した。また油中での CNx 膜の摩擦において反射分光分析による摩擦中摩擦面その場観察試験を行い、油中における構造変化層及び油膜が摩擦係数に与える影響を明らかにした。そしてこの結果から油中摩擦における低摩擦発現メカニズムを提案した。さらに提案されたメカニズムに再現性があるかどうかを検証するために再びその場観察試験を行い、CNx 膜の乾燥ガス中及び油中における低摩擦発現メカニズムを明らかにした。得られた主な結論を以下に示す。

1. 乾燥アルゴンガスを CNx 膜の摩擦面に吹き付けながら行った摩擦試験において、構造変化層は 1600 cycles から形成され、摩擦試験終了までに 10.2 nm まで増加したことが明らかとなった。また摩擦繰り返し数の増加に伴い構造変化層の C-Csp² 結合割合は増加し、C-Csp³ 結合割合は減少したと明らかとなった。
2. CNx 膜の C-Csp³ 結合割合から膜硬さを推定する手法を提案し、摩擦中の構造変化層硬さを推定した。その結果、構造変化層硬さは摩擦繰り返し数に伴い減少し、構造変化層硬さは最小 4.2 GPa まで減少した。
3. Halling らの提案する摩擦モデルに構造変化層厚さと硬さの結果を代入した。その結果、Halling らの提案する摩擦モデルから計算された摩擦係数が実際に測定された摩擦係数とよく一致した。ここから CNx 膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズムが明らかとなった。
4. CNx 膜の油中における摩擦試験において、構造変化層は摩擦試験前か

ら形成され、摩擦中に 4.0 nm まで増加した。また構造変化層の分極率体積は摩擦試験全体において CNx 膜の値よりも大きかった。

5. 油膜厚さは摩擦繰り返し数に伴い増加し、最大で 42.0 nm まで増加した。また油膜の分極率体積は摩擦繰り返し数に伴い増加し、特に 4800 cycles からは急激に増加した。
6. 油膜の分極率の結果から油の酸化メカニズムが明らかとなり、油の酸化によって摩擦中に油の粘度が増加したことが明らかとなった。このことより、CNx 膜が油中で低摩擦を発現した理由は、摩擦中に油の酸化による粘度増加に伴い油膜厚さが増加し、潤滑状態が境界潤滑から混合潤滑に変化したためであることが明らかとなった。

第4章 a-C:H膜の低摩擦発現メカニズムの解明

4.1 緒言

Eldemir らは a-C:H 膜を乾燥窒素中で摩擦させたとき、摩擦係数が 0.05 を下回る低摩擦を発現したと報告している³⁰⁾。さらに Eldemir らは摩擦中に a-C:H 膜に水素で終端された表面が形成されて a-C:H 膜と相手材とのせん断抵抗が減少した結果低摩擦が発現したという説を提案している³⁰⁾。対して Racine らは a-C:H 膜が低摩擦を発現するとき、a-C:H 膜に水素終端表面が形成されるのと同時に硬質で水素量の少ない構造変化層が形成されると報告している⁴²⁾。a-C:H 膜の工業的利用のためにはこれら 2 つの仮説のどちらが正しいかを検証する必要がある。しかしこの検証についてはまだ報告されておらず、現状では a-C:H 膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズムは明らかとなっていない。

そこで本章では反射分光分析による摩擦中摩擦面その場観察により a-C:H 膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにすることを目的とする。この後の節ではまず試験片及び試験方法を説明する。そしてその場観察による測定結果と摩擦試験後の摩耗痕の分析結果を示す。これらの結果を用いて、乾燥ガス中における構造変化層が摩擦係数に与える影響を明らかにする。そしてこの結果から低摩擦発現メカニズムを提案し、さらにそのメカニズムに再現性があるかどうかを検証するために再びその場観察試験を行い、a-C:H 膜の乾燥ガス中及び油中における低摩擦発現メカニズムを明らかにする。

4.2 試験片及び試験方法

4.2.1 試験片

本試験で用いる a-C:H 膜は PIG(Penning Ionization Gauge)プラズマ CVD(Chemical Vapor Deposition)法により成膜された。直径 50 mm, 厚さ 0.35 mm の Si(100)基板の上に a-C:H 膜を 1.0 μm の厚さで成膜した。a-C:H 膜の水素含有量は 25 %であった。膜の硬さは 11.0 GPa, 表面粗さに関しては中心線平均粗さ Ra が 1.1 nm, 最大高さ粗さ Rz が 5.3 nm であった。

また相手材としてはサファイア半球を用いた。これは 3.2.1 節で説明したものと同一の材料である。

4.2.2 摩擦中その場観察試験方法

乾燥ガス環境における摩擦中摩擦面その場観察は、図 2-3 に示す試験機を用いた。摩擦試験は荷重 0.1 N，相対する二面のすべり速度を 83.8 mm/s (400 rpm)，雰囲気温度は室温下 (23~24 °C) で行った。吹付けるガスの流量は 5 L/min で、内径 4.5 mm のテフロンホースを用いて摩擦方向前方から摩擦しゅう動面に吹付けた。さらに a-C:H 膜摩擦面に対する反射率スペクトルの測定を摩擦中 30 秒毎に行った。反射率測定時間は 10 秒とした。構造変化層の分析に用いる光波長範囲は 300 nm~600 nm とした。

4.2.3 摩擦試験後の摩耗痕に対する試験方法

4.2.3.1 原子間力顕微鏡による表面粗さ測定

a-C:H 膜及びサファイア半球の摩耗痕内外の表面粗さを測定するために、原子間力顕微鏡 (AFM : Atomic Force Microscope) を用いた。AFM は試料と探針間に働く力を利用して試料表面の凹凸をナノメートルレベルでの分解能で観察できる。AFM 装置としてセイコーインスツルメンツ株式会社製 Nanopics1000 を用いた。測定範囲は $400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$ とした。

4.2.3.2 AFM ナノスクラッチ試験による薄膜硬さの測定

摩擦試験後の摩耗痕内表面に形成されている構造変化層の硬さを測定するために、AFM ナノスクラッチ試験を用いた。これはダイヤモンドがコートされた Si 製 AFM 探針で薄膜表面をスクラッチし、そのスクラッチ深さから薄膜の硬さを推定する手法である^{96),97)}。本試験は 3.2.3.2 節で述べたものと同様の手法を用いた。

4.2.3.3 ESEMによる表面エネルギー測定

摩擦試験後の摩耗痕の表面エネルギーは、ESEM(Environmental Scanning Electron Microscope)を用いた液滴法によって測定された。これは梅原らによって提案されている測定手法であり、この手法を用いれば摩耗痕内に形成される微小な液滴を観察することで摩耗痕内の表面エネルギー測定が可能である¹⁰⁸⁾⁻¹¹⁰⁾。本試験で用いたESEM装置としてはFEI社製走査電子顕微鏡Quanta450、液滴媒質としては水及びジヨードメタンを用い、試験片表面に液滴を凝集させるために試験片の温度を-10°Cに冷却した。以下に梅原らが提案している表面エネルギー測定手法を示す。

試験片の表面エネルギー測定のために、まずは液滴の接触角の測定方法を示す。本試験では接触角の測定方法として3点法を用いた。3点法では、液滴直径と液滴高さを測定することにより接触角を求めることができる。3点法の概要を以下の図4-1に示す。液滴を球面の一部と仮定した場合、接触角は液滴の頂点、液滴の端点および液滴底面の中心点がなす角の2倍であることが幾何学的関係より導かれる。このことから接触角は以下の式(4-1)から算出できる。

$$\theta = 2 \tan^{-1} \left(\frac{2h}{d} \right) \quad (4-1)$$

次に図4-2のように液滴を ϕ 度の角度から俯瞰して観測する場合の接触角算出方について述べる。液滴を俯瞰した場合、液滴の幅 d は直接計測可能であるが液滴の高さ h の実測は不可能であるため、幾何学的な関係に基づき計算する必要がある。図4-2のように、液滴を球体の一部と仮定し、その曲率半径を R とした場合、俯角 ϕ と見かけ上の液滴の高さ h' との間には次の関係式(4-2)が成り立つ。

$$R = h + \frac{d}{2} \tan \phi + \frac{(R-h')}{\cos \phi} \quad (4-2)$$

また、液滴の高さ h と幅 d の間には次の関係式が成り立つ。

$$R^2 = (R-h)^2 + \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad (4-3)$$

式(4-2)および式(4-3)を用いて液滴の高さ h に関して整理を行うと次式のような2次方程式となる。

$$(1+\cos\phi)h^2 + 2\left(\frac{d}{2}\sin\phi - h'\right)h + (1-\cos\phi)\left(\frac{d}{2}\right)^2 = 0 \quad (4-4)$$

この式において各項の係数はいずれも、既知の値であるため2次方程式を解くことによって液滴の高さ h を算出することができる。

梅原らの報告より、液滴の高さ h を測定することで、試験片の表面エネルギーを計算することができる。その計算方法を以下に示す。

表面エネルギーは以下の式(4-5)のように求められる^{111),112)}。

$$\cos\theta = 2\sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\gamma_l}\right) + 2\sqrt{\gamma_s^h} \left(\frac{\sqrt{\gamma_l^h}}{\gamma_l}\right) - 1 \quad (4-5)$$

ここで θ は固体試料と液体試料との接触角、 γ は表面エネルギーを表し、 γ の上付き文字の d は分散成分、 h は極性成分、 γ の下付き文字の s は固体試料、 l は液体試料を表す。 θ は液滴観察と式(4-1)から求められるので、式(4-5)における未知数は固体試料の表面エネルギーの分散成分と極性成分の2つとなる。表面エネルギーが既知である2種類の液体試料で連立方程式を解くことによって固体試料の表面エネルギーを求めることができる¹¹²⁾。本研究で用いた液体試料は純水とジヨードメタンで、それぞれの物性値は表4-1に示す¹¹⁰⁾。

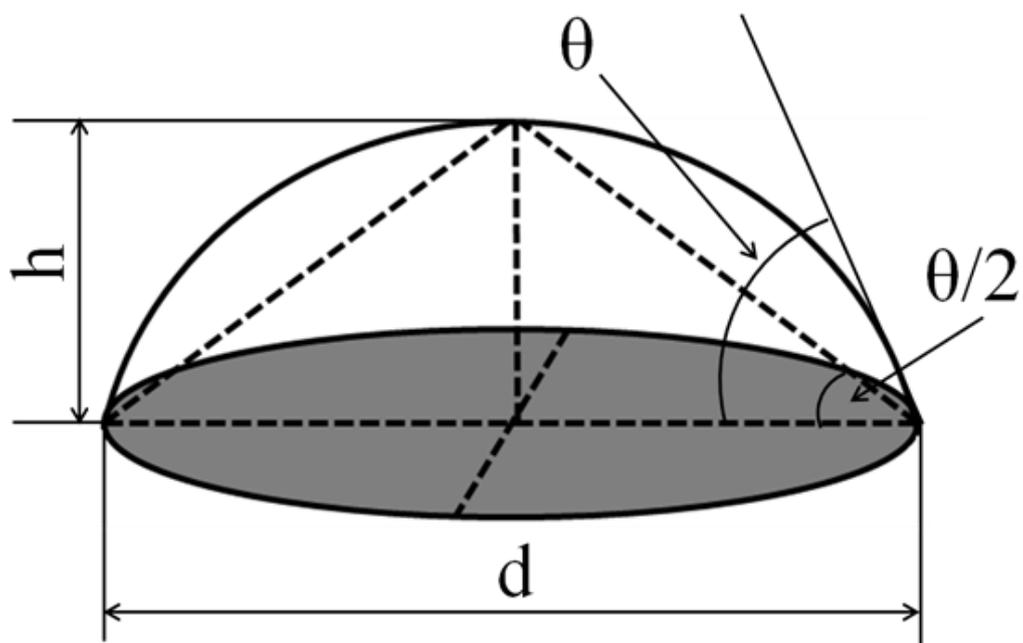


図 4-1 3点法の概要¹¹⁰⁾

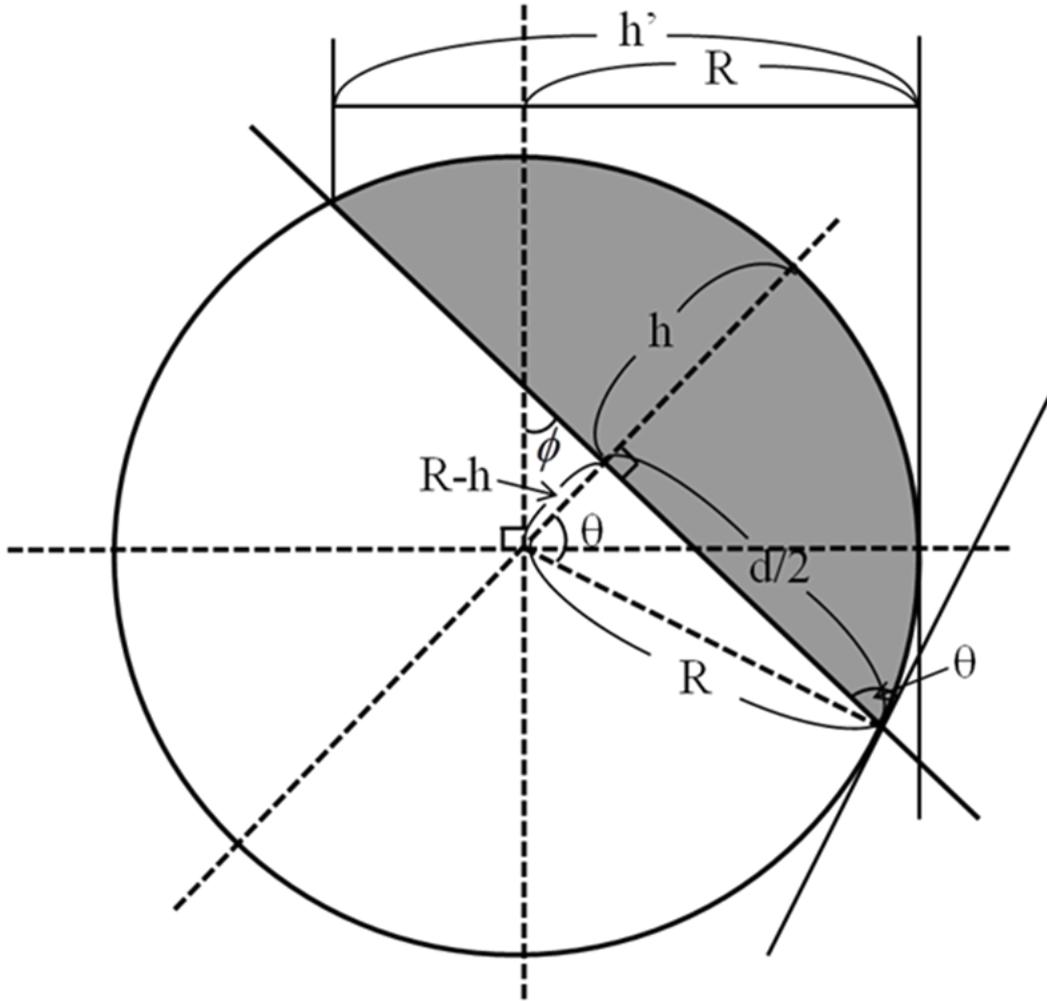


図 4-2 俯角を持つときの接触角測定における幾何学的関係 ¹¹⁰⁾

表 4-1 液体試料の物性値

	$\gamma_L(\text{mJ}/\text{m}^2)$	γ_L^d	γ_L^h
Water	71.5	29.1	42.4
Diiodomethane	46.8	46.8	0

4.3 摩擦中その場観察結果

摩擦面に乾燥窒素ガスを吹き付けながら a-C:H 膜とサファイア半球を摩擦させたときの試験結果を述べる。まず摩擦繰り返し数に伴う摩擦係数の変化を図 4-3 に示す。摩擦係数は摩擦繰り返し数の増加と共に徐々に減少し、1000 cycles 付近で摩擦係数 μ が 0.05 を下回り低摩擦を発現した。4500 cycles ~ 5000 cycles までの平均摩擦係数は $\mu=0.02$ であった。図 4-4 に反射分光膜厚計に搭載されている光学顕微鏡による摩擦面観察画像を示す。a-C:H 膜のしゅう動方向は画像内の左下から右上方向である。摩擦開始直後から 10000 cycles にかけて、画像中心にしゅう動方向に長細い黒色の物体が観察された。これは a-C:H 膜から発生した摩耗粉がサファイア半球側に移着したもの（移着膜）であると考えられる。なお写真内に存在する黒い円形の線、円形線から写真外側に伸びる 4 本の直線、そして画像中心に存在する黒い点は反射率測定のためのピント調整に用いる目印である。反射分光膜厚計に搭載されている光学顕微鏡では反射分光膜厚計内にある目印を通して摩擦面を観察しているため、この目印は摩擦面に存在していない。

次に摩擦試験前、2000 cycles、4000 cycles、6000 cycles、8000 cycles 及び 10000 cycles における反射率スペクトルを図 4-5 に示す。摩擦開始直後から移着膜の形成が確認されたため、200 cycles ~ 10000 cycles の反射率スペクトルは移着膜が形成されていない摩耗痕に対して測定された。反射率スペクトルの値は、摩擦試験開始後に摩擦繰り返し数の増加に伴い徐々に増加した。図 4-6 に摩擦試験前、2000 cycles、4000 cycles、6000 cycles、8000 cycles 及び 10000 cycles における分析用反射率スペクトルを示す。このスペクトルの値も摩擦試験開始後は摩擦繰り返し数の増加に伴い徐々に増加した。

続いて図 4-6 の分析用反射率スペクトルから構造変化層分析を行った結果を示す。図 4-7 に摩擦繰り返し数に伴う構造変化層厚さと摩擦係数の変

化を示す。構造変化層は 200 cycles から形成され、摩擦繰り返し数の増加に伴い構造変化層厚さが増加した。10000 cycles での構造変化層厚さは 15.8 nm であった。

図 4-8 に摩擦繰り返し数に伴う構造変化層内の各化学結合割合と摩擦係数の変化を示す。摩擦係数の減少に伴い C-Csp² 結合割合が増加し、C-Csp³ 結合割合が減少した。

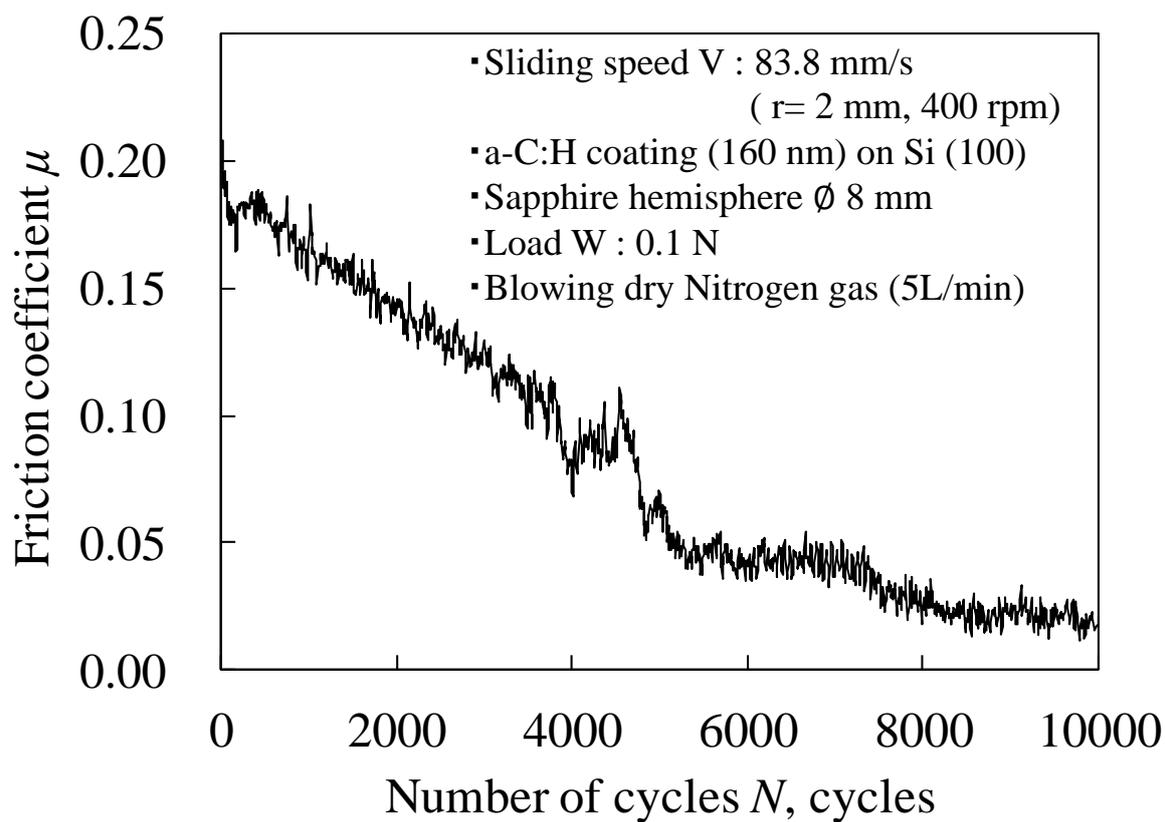


図 4-3 a-C:H膜の乾燥窒素ガス吹き付け摩擦試験における摩擦繰り返し数に伴う摩擦係数の変化

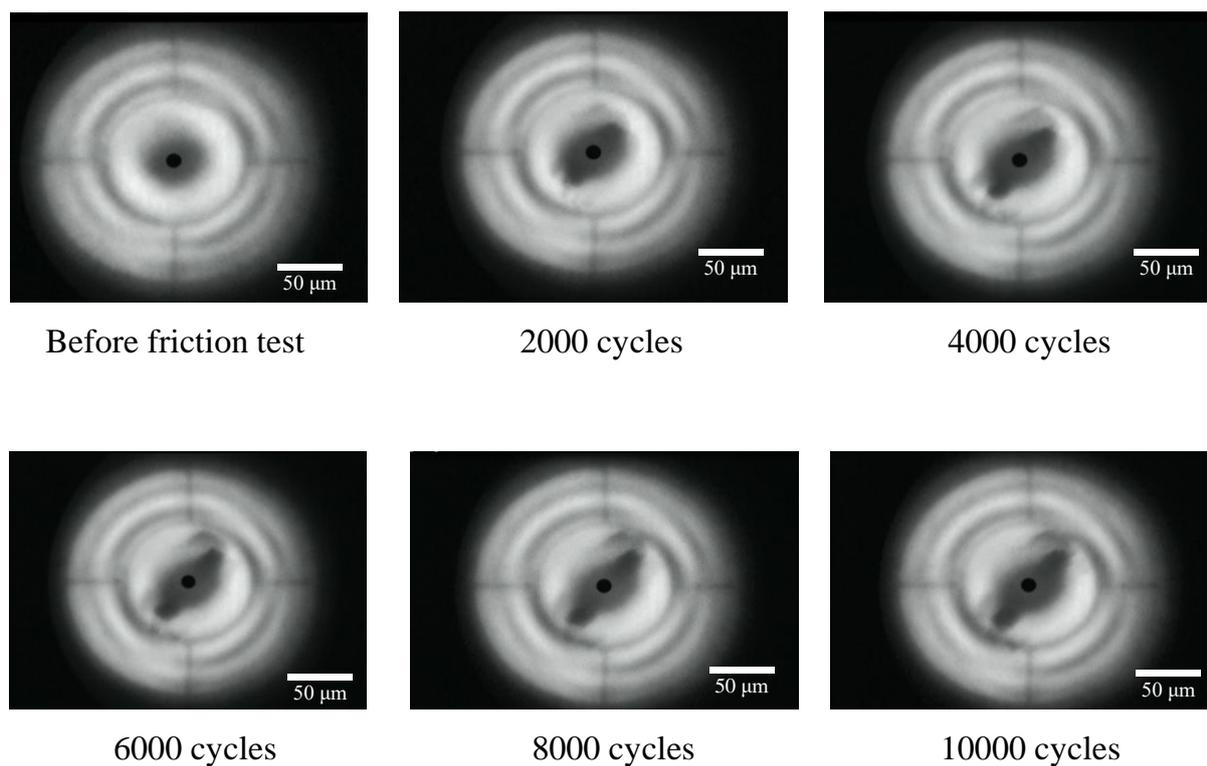


図 4-4 光学顕微鏡による摩擦面観察画像

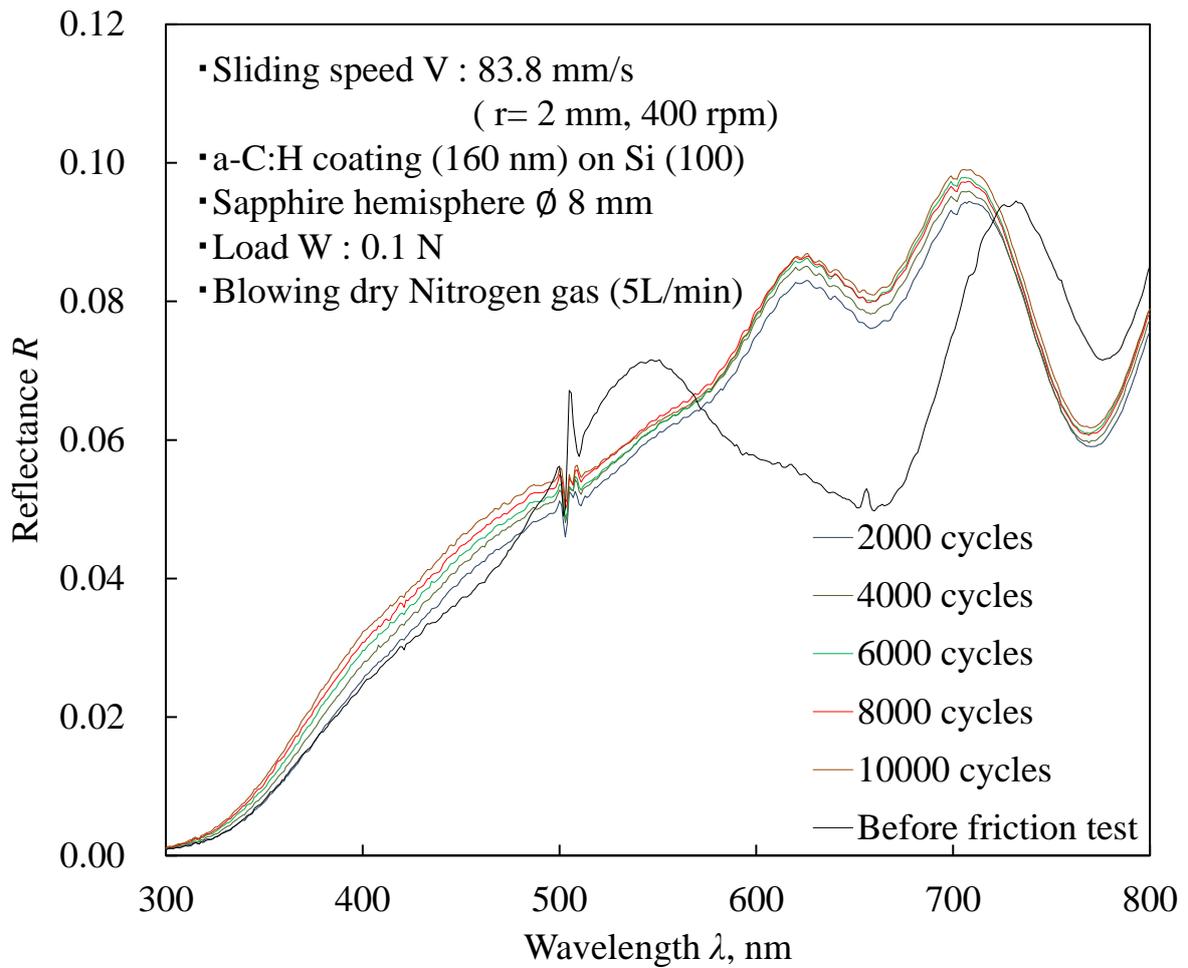


図 4-5 a-C:H膜の乾燥窒素ガス吹き付け摩擦試験における反射率スペクトル（摩擦試験前, 2000 cycles, 4000 cycles, 6000 cycles, 8000 cycles 及び 10000 cycles における反射率スペクトルを記載）

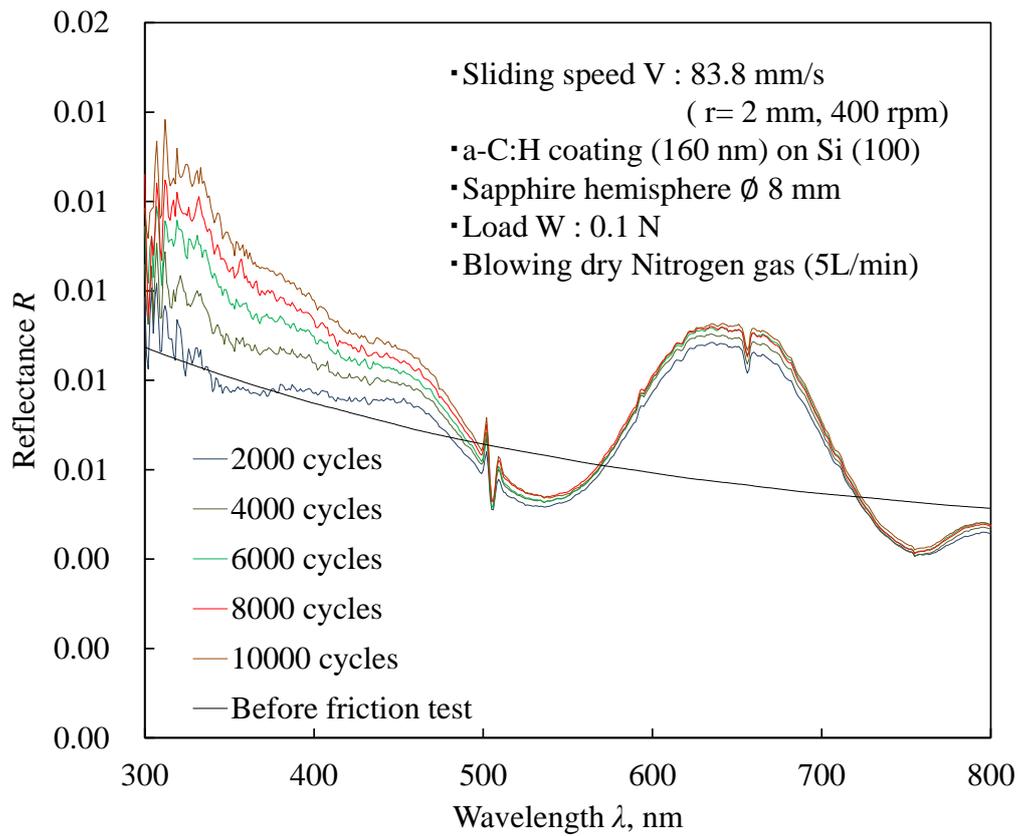


図 4-6 a-C:H 膜の乾燥窒素ガス吹き付け摩擦試験における分析用反射率スペクトル（摩擦試験前, 2000 cycles, 4000 cycles, 6000 cycles, 8000 cycles 及び 10000 cycles における分析用反射率スペクトルを記載）

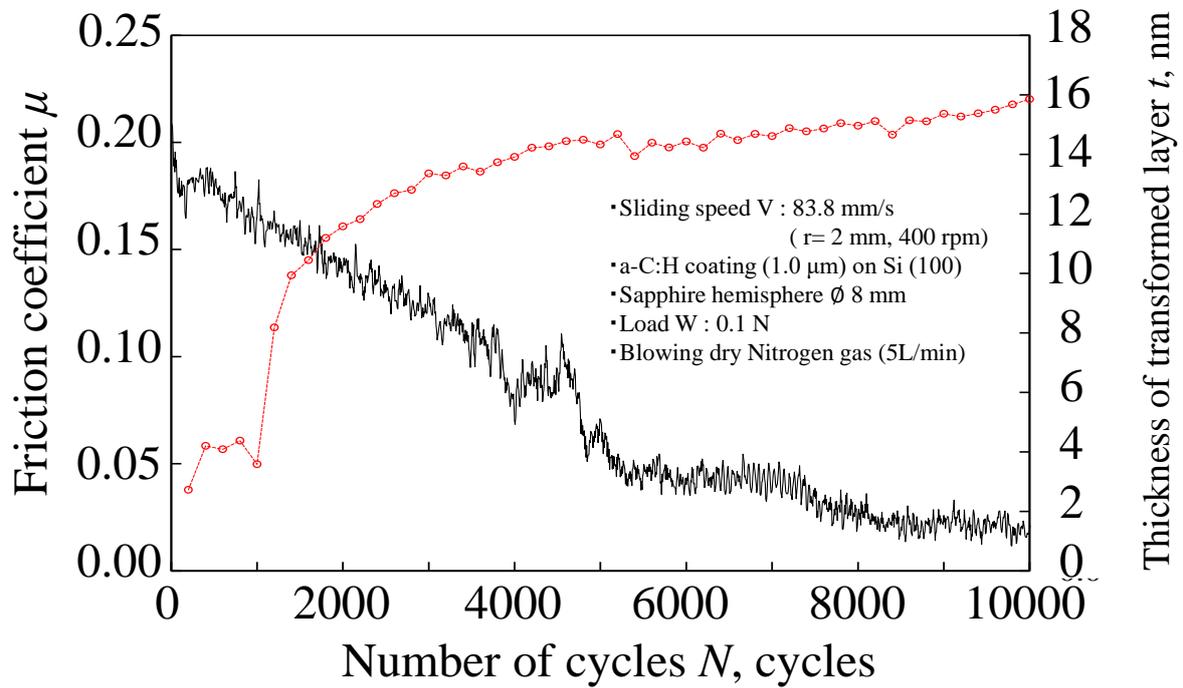


図 4-7 a-C:H 膜の乾燥窒素ガス吹き付け摩擦試験における摩擦繰り返し数に伴う構造変化層厚さと摩擦係数の変化

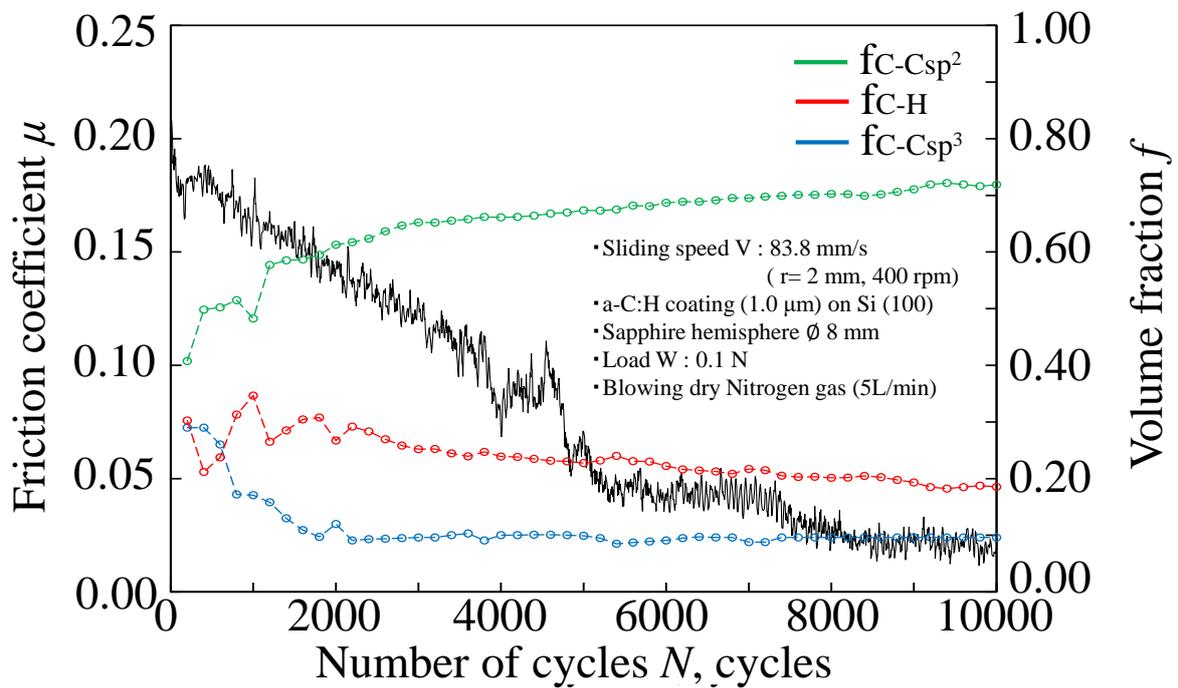


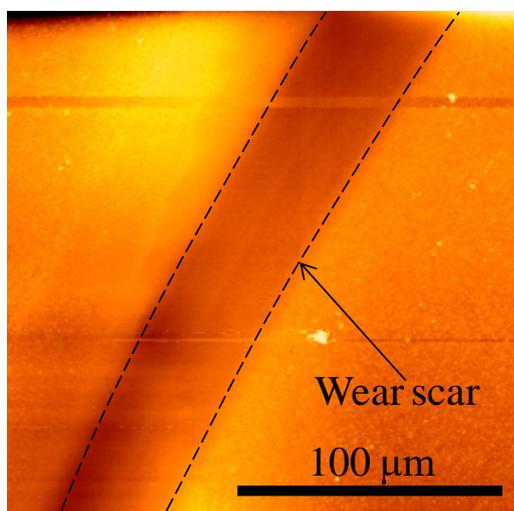
図 4-8 a-C:H膜の乾燥窒素ガス吹き付け摩擦試験における摩擦繰り返し数に伴う構造変化層内の各化学結合割合と摩擦係数の変化

4.4 摩擦試験後の摩耗痕に対する試験結果

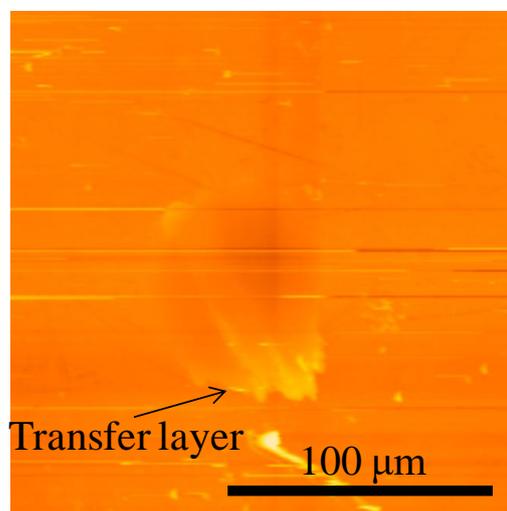
まず AFM により測定された a-C:H 膜の摩耗痕内及びサファイア半球表面の AFM 像を図 4-9 に示す. a-C:H 膜の摩耗痕内の表面粗さ Ra は 1.5 nm, Rz は 5.9 nm であった. 移着膜の表面粗さ Ra は 4.4 nm, Rz は 29.0 nm であった.

次に a-C:H 膜の摩耗痕内外に対して, スクラッチ回数に伴うスクラッチ深さの変化を測定した結果を図 4-10 に示す. ここから, この a-C:H 膜には摩耗痕内において硬質な構造変化層が約 16 nm 形成されていることが明らかとなった. そしてこの結果から摩耗痕内の硬さは 19.2 GPa と求められた.

最後に ESEM による表面エネルギー測定結果を示す. まず摩耗痕内外表面に形成された水及びジヨードメタン液滴の SEM 観察画像を図 4-11 に示す. SEM 画像から水及びジヨードメタン液滴の接触角を測定した結果を図 4-5 に示す. 摩耗痕内の水の平均接触角は 75.0° , ジヨードメタンの平均接触角は 69.0° であった. また摩耗痕外の水の平均接触角は 62.0° , ジヨードメタンの平均接触角は 57.0° であった. 図 4-12 の接触角の結果から摩耗痕内外の表面エネルギーを計算した結果を図 4-13 に示す. 摩耗痕内の表面エネルギーは 31.5 mJ/m^2 と計算された. 表面エネルギーのうち分散成分は 22.0 mJ/m^2 , 極性成分は 9.5 mJ/m^2 と計算された. また摩耗痕外の表面エネルギーは 40.5 mJ/m^2 と計算された. 表面エネルギーのうち分散成分は 28.0 mJ/m^2 , 極性成分は 12.5 mJ/m^2 と計算された.



CNx coating



Sapphire hemisphere

図 4-9 a-C:H 膜及びサファイア半球表面の AFM 像

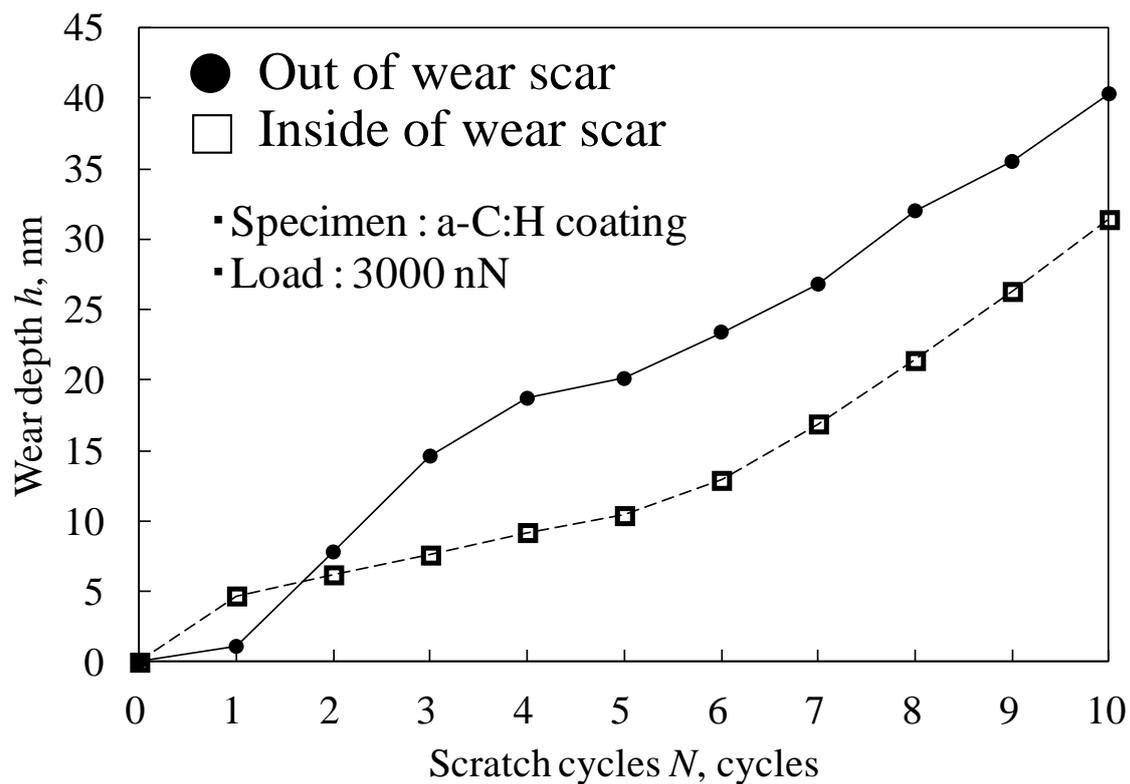


図 4-10 a-C:H膜の摩耗痕内外に対するスクラッチ回数に伴うスクラッチ深さの変化

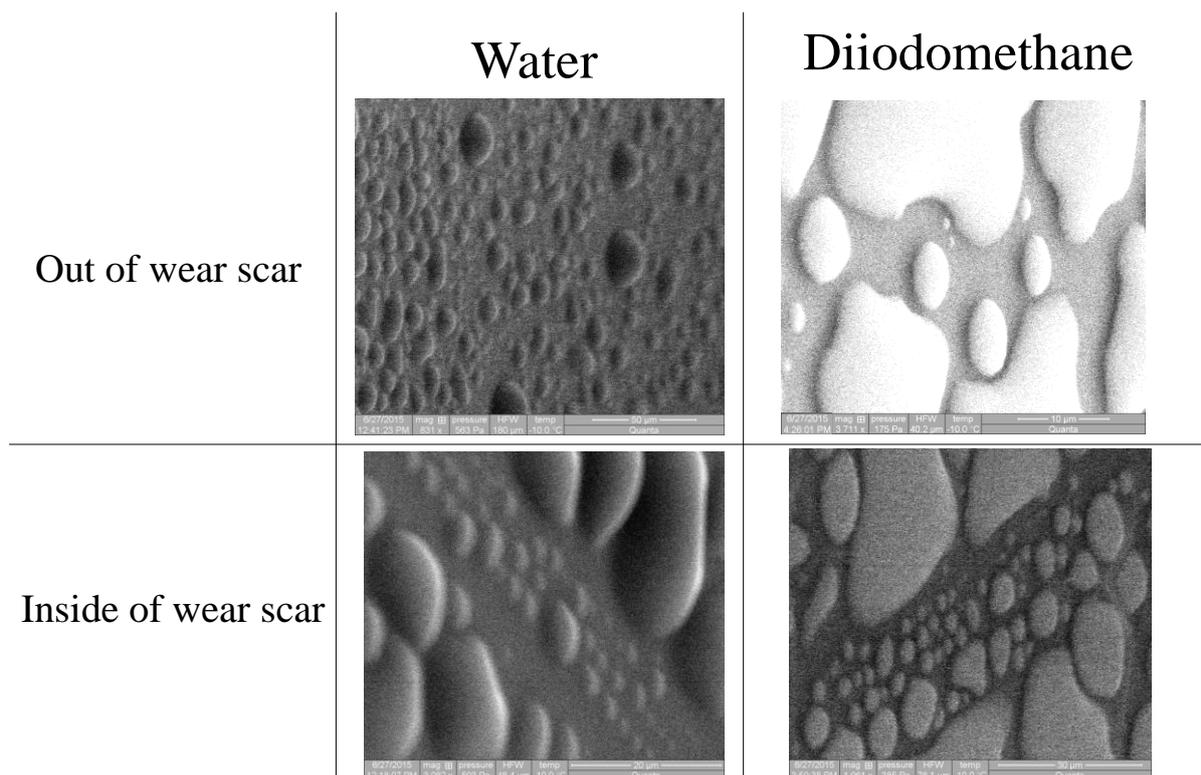


図 4-11 摩耗痕内外表面に形成された水及びジヨードメタン液滴の SEM 観察画像

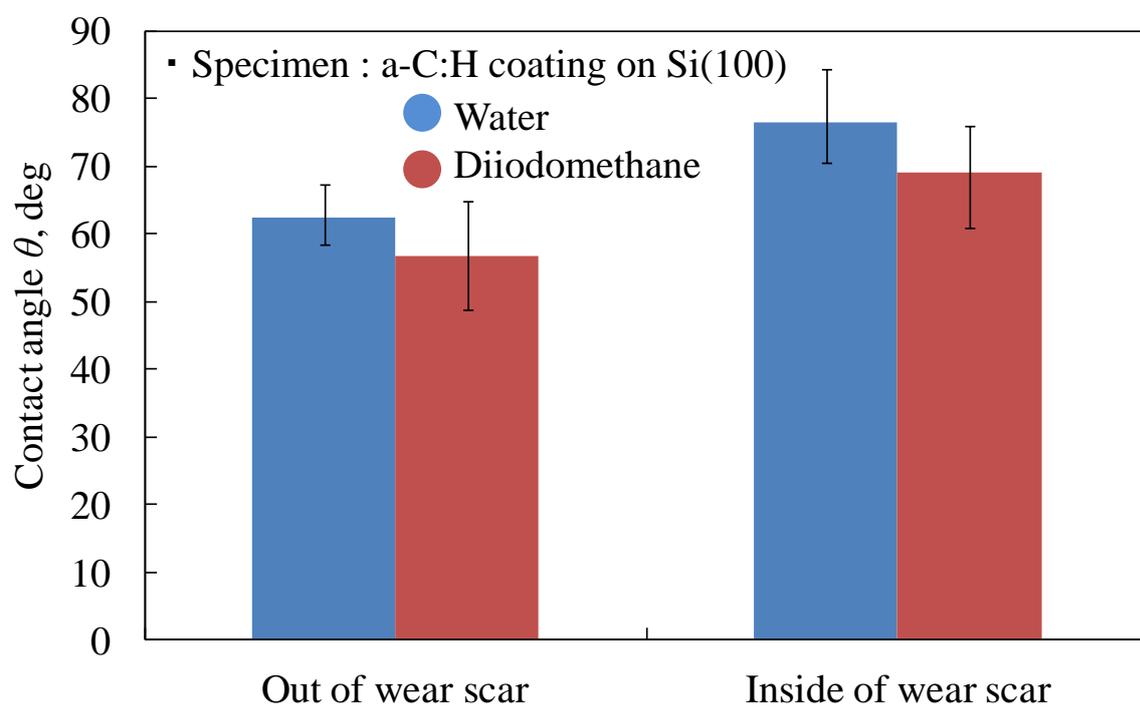


図 4-12 摩耗痕内外の液滴接触角

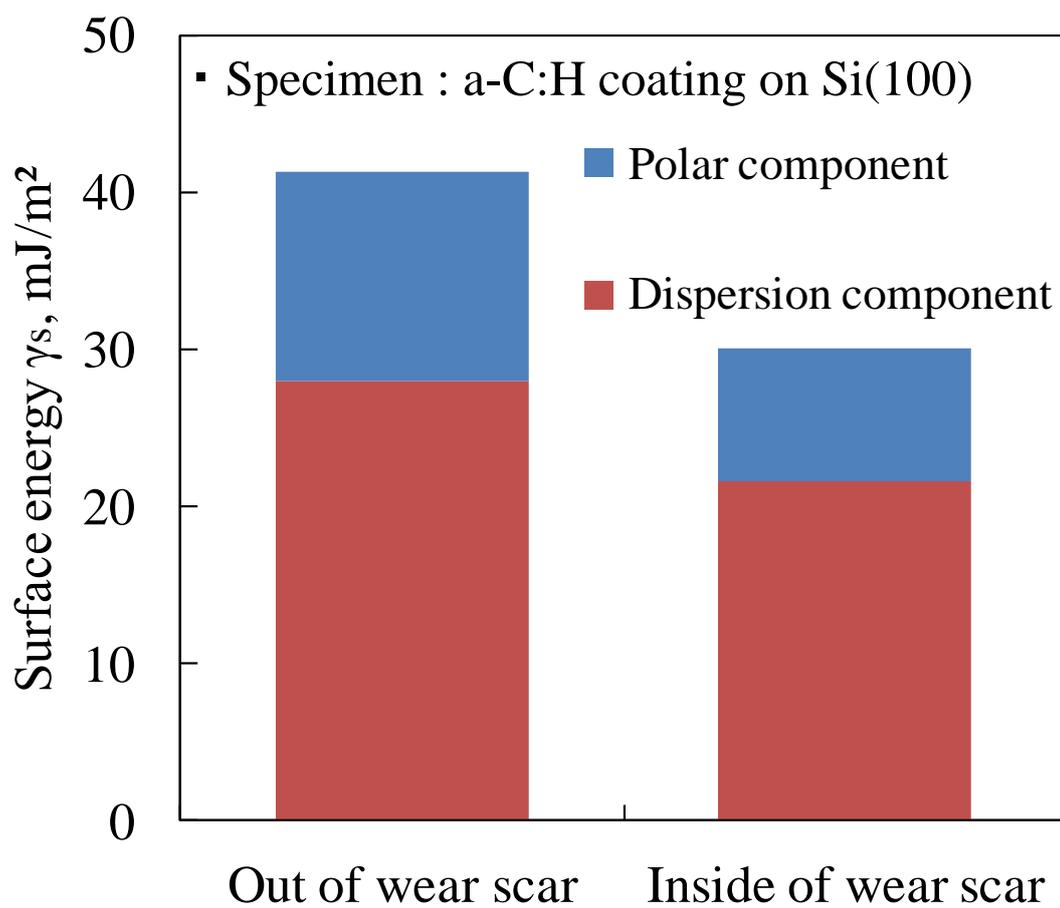


図 4-13 摩耗痕内外の表面エネルギー

4.5 考察

4.5.1 構造変化層の充てん率の構造変化層硬さに及ぼす影響

図 4-8 より、乾燥窒素ガスを吹き付けながら a-C:H 膜の摩擦試験を行ったとき、構造変化層の C-Csp² 割合が増加し、C-Csp³ 割合が減少した。対して図 4-10 より、摩擦試験後の構造変化層の硬さは a-C:H 膜の硬さよりも高かった。このことは過去の報告から矛盾する。Robertson らは、sp³ 結合の増加に伴い膜硬さが増加していると報告しているからである¹⁰²⁾。さらに 4.4 節より、構造変化層の硬さは a-C:H 膜の硬さよりも大きいことが明らかとなった。第 3 章で示した Halling が提案した摩擦係数の式によると、薄膜層（構造変化層）の硬さが上昇するに従い摩擦係数は増加する¹⁰³⁾。つまり Halling が報告する摩擦係数の関係式によると、a-C:H 膜より硬い構造変化層では低摩擦は発現しない。しかし実際に a-C:H 膜は低摩擦を発現した。ここから、a-C:H 膜の低摩擦発現メカニズムは Halling が提案する摩擦係数の関係式では説明できないと考えた。そこで本節では a-C:H 膜の構造変化層硬さが上昇した原因について新たに考察することで、a-C:H 膜の低摩擦発現メカニズムについて考える。

Jiang らは、a-C:H 膜の充てん率 f は以下の式により表されると報告している¹¹³⁾。

$$f = \frac{12}{12(f_{C-Csp^3} + f_{C-Csp^2}) + f_{C-H}} \rho \left(\frac{f_{C-Csp^3}}{3.51} + \frac{f_{C-Csp^2}}{2.26} + \frac{f_{C-H}}{3.51} \left(\frac{37}{77} \right)^3 \right) \quad (4-6)$$

ここで ρ は a-C:H 膜の密度を表す。さらに Jiang らは、a-C:H 膜の充てん率の上昇に伴い膜の硬度が増加していると報告している¹¹³⁾。このことから、a-C:H 膜の構造変化層の硬さが上昇した要因は充てん率が上昇したためではないかと仮説を立て、充てん率の計算を行った。

図 4-14 に摩擦繰り返し数に伴う構造変化層の充てん率と摩擦係数の変化を示す。ここから摩擦係数の減少に伴い充てん率が上昇したことが明らか

かとなった．さらに a-C:H 膜の充てん率は 0.71 であるのに対し，10000 cycles における構造変化層の充てん率は 0.78 であった．したがって，a-C:H 膜の構造変化層は充てん率の上昇により硬度が増加したと考えられる．

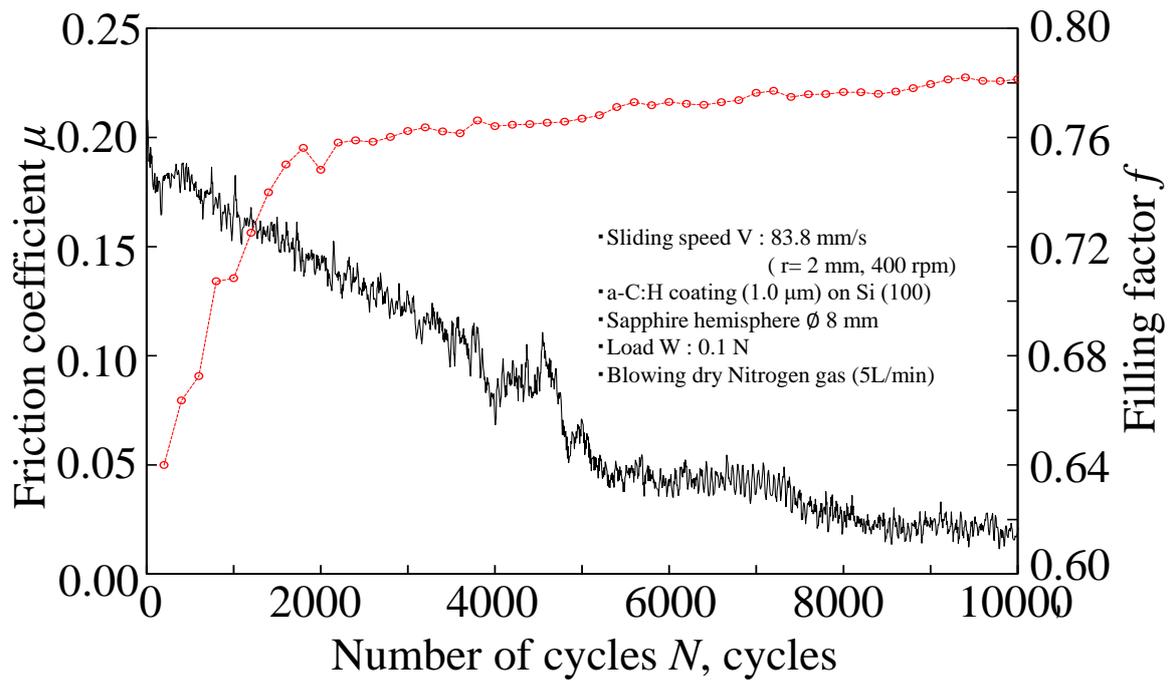


図 4-14 a-C:H膜の乾燥窒素ガス吹き付け摩擦試験における摩擦繰り返し数に伴う構造変化層の充てん率と摩擦係数の変化

4.5.2 a-C:H膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズムの提案

図 4-13 から, 摩耗痕内の表面エネルギーの極性成分の値は摩耗痕外の値に比べて 3.0 mJ/m^2 低かった. ここから, 摩耗痕内は摩耗痕外に比べて疎水性となっていると考えられる. さらに Eldemir らの報告から, 水素終端表面は C-H 結合が多く存在するゆえに疎水性表面となっていると報告している. ここから, 本試験で用いた a-C:H 膜の摩耗痕内には水素終端表面が形成されていると考えられる. 次に図 4-14 から, 構造変化層の充てん率は a-C:H 膜の充てん率よりも高かった. また図 4-10 から, 構造変化層硬さは a-C:H 膜よりも高かった. さらに図 4-8 から構造変化層の C-Csp² 結合割合は増加し, C-H 結合割合は減少していた. 以上から, 構造変化層は水素量が少なく, C-Csp² 結合が密に存在するために硬質化していると考えられる.

以上をまとめることで, a-C:H 膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズムが提案できる. まず摩擦力 F は式(4-7)のように表される¹⁰⁷⁾.

$$F = sA \quad (4-7)$$

ここで, s はせん断抵抗, A は真実接触面積を表す. a-C:H 膜が低摩擦を発現するとき, a-C:H 膜表面には水素終端表面が形成されることで相手材とのせん断抵抗が減少する. かつ水素終端表面の下には硬質で水素量の少ない構造変化層が存在するため, a-C:H 膜と相手材との真実接触面積が減少する. つまり, 式(4-7)の s と A がともに減少することによって a-C:H 膜が乾燥ガス中において低摩擦を発現すると考えられる. したがって Racine らの提案する低摩擦発現メカニズムが正しいと考えられる⁴²⁾. なお 4000 cycles から 5000 cycles 付近で摩擦係数の変動が確認されたが, この時の構造変化層厚さや充てん率には変化がほとんど見られなかった. これは移着膜によるものと考えられる. 式(4-7)の s を減少させるためには構造変化層表面に水素終端表面が形成されることと同時に移着膜表面にも水素終端表面が形成されることが重要である. 4000 cycles から 5000 cycles におい

ては移着膜の水素終端表面が一部失われたために摩擦係数の変動が発生したものと考えられる。つまり構造変化層の充てん率が上昇し水素終端表面が形成されることは低摩擦発現のための必要条件であり、移着膜の水素終端表面の形成は低摩擦発現のための十分条件であると考えられる。

4.5.3 提案された a-C:H 膜の低摩擦発現メカニズムの再現性の検証

4.5.2 節で提案された低摩擦発現メカニズムの再現性を検証するために、4.2.2 節で述べた実験条件での摩擦試験を再度行い、得られた結果が 4.3 節及び 4.5.1 節で示したデータと同様の傾向を示すかどうかを確かめた。

摩擦繰り返し数に伴う摩擦係数の変化を図 4-15 に示す。摩擦係数は摩擦繰り返し数の増加と共に徐々に減少し、5000 cycles 付近で摩擦係数 μ が 0.05 を下回り低摩擦を発現した。9500 cycles~10000 cycles までの平均摩擦係数は $\mu=0.015$ であった。

次に図 4-16 に摩擦繰り返し数に伴う構造変化層厚さと摩擦係数の変化を示す。構造変化層は 2200 cycles から形成され、摩擦繰り返し数の増加に伴い構造変化層厚さが増加した。10000 cycles での構造変化層厚さは 12.6 nm であった。

図 4-17 に摩擦繰り返し数に伴う構造変化層の充てん率と摩擦係数の変化を示す。ここから摩擦係数の減少に伴い充てん率が上昇したことが明らかとなった。さらに a-C:H 膜の充てん率は 0.71 であるのに対し、10000 cycles における構造変化層の充てん率は 0.76 であった。したがって、a-C:H 膜の構造変化層の硬さは a-C:H 膜に比べて高いと考えられる。

以上の結果は 4.3 節及び 4.5.1 節で測定した低摩擦発現時の構造変化層の摩擦中その場分析結果と一致する。したがって、本節での摩擦試験における a-C:H 膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズムは 4.5.2 節で提案した低摩擦発現メカニズムと一致すると考えられる。このことから a-C:H 膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズムの再現性が確かめられた。

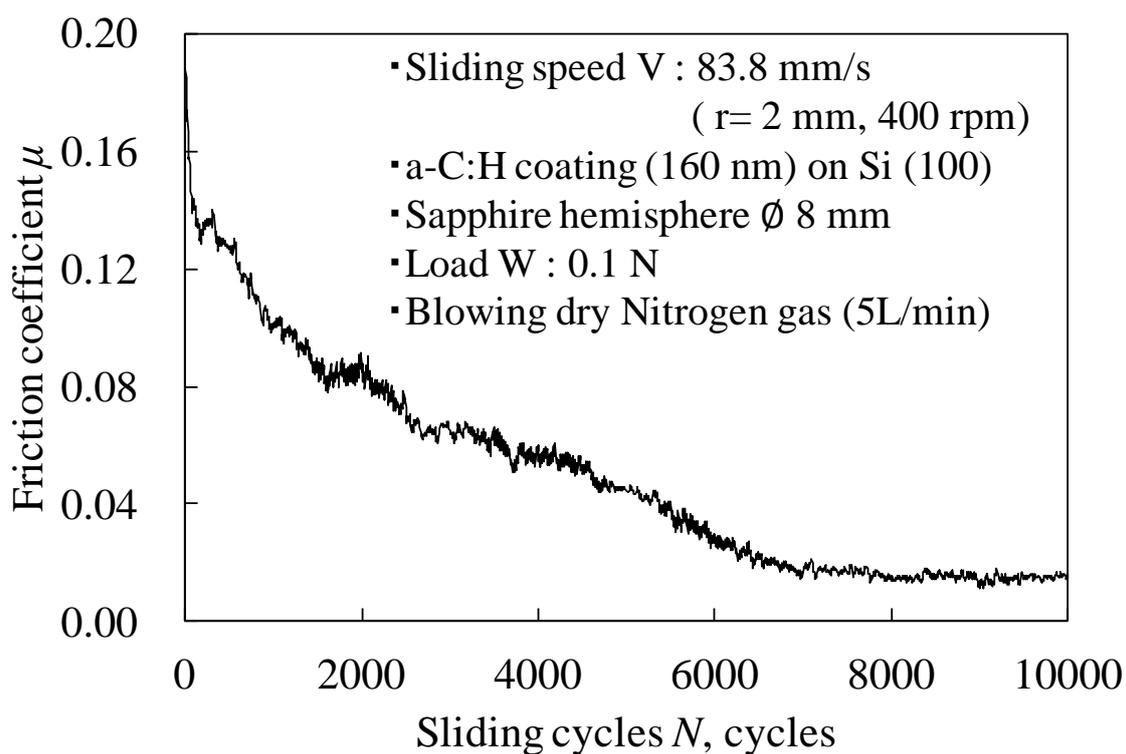


図 4-15 a-C:H膜の乾燥窒素ガス吹き付け摩擦試験における摩擦繰り返し数に伴う摩擦係数の変化

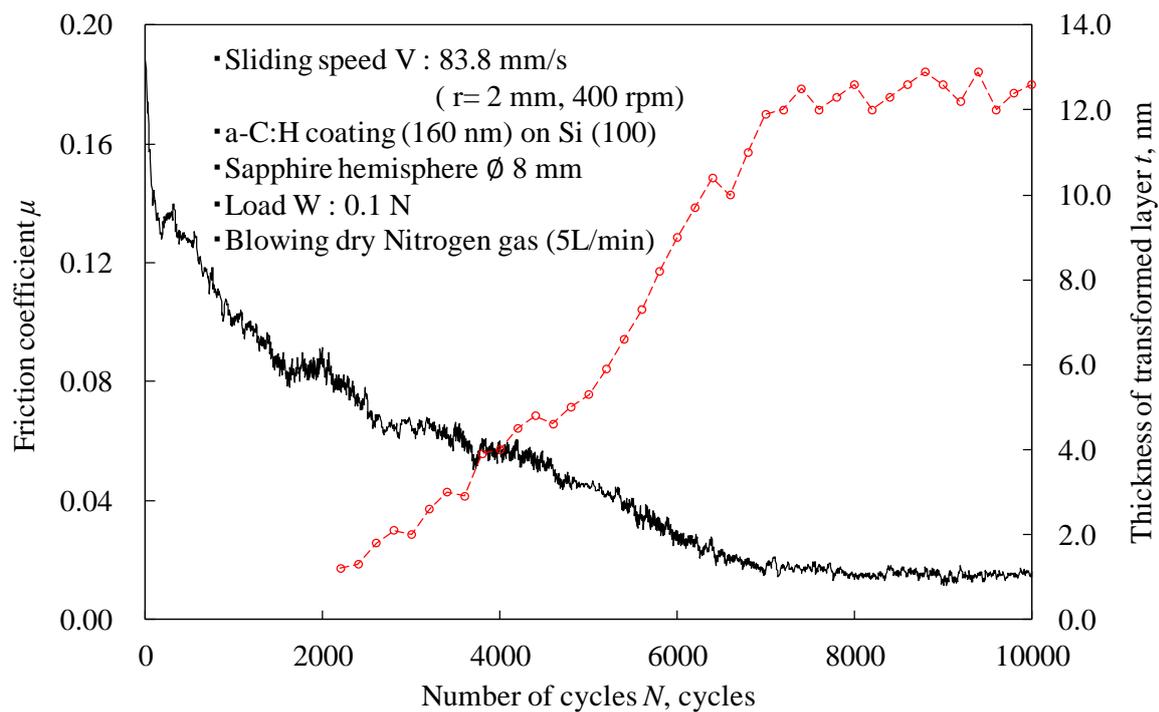


図 4-16 a-C:H 膜の乾燥窒素ガス吹き付け摩擦試験における摩擦繰り返し数に伴う構造変化層厚さと摩擦係数の変化

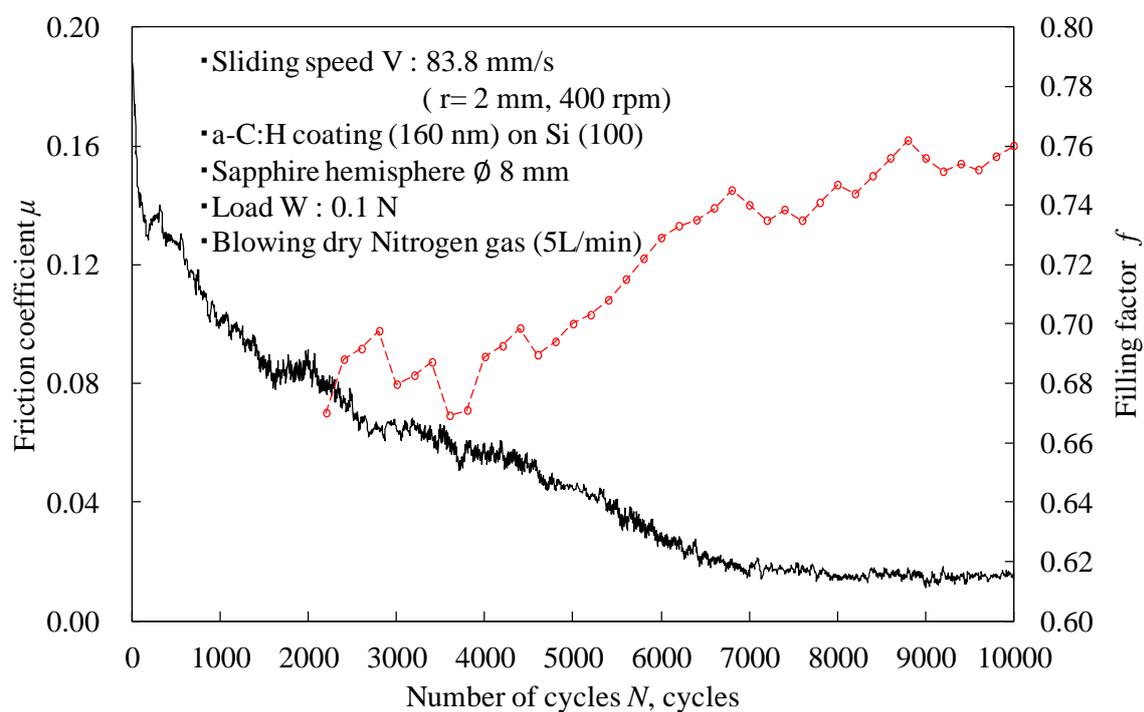


図 4-17 a-C:H膜の乾燥窒素ガス吹き付け摩擦試験における摩擦繰返し数に伴う構造変化層の充てん率と摩擦係数の変化

4.6 結言

本章では反射分光分析による摩擦中摩擦面その場観察を行い、a-C:H膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにした。まず乾燥ガスをa-C:H膜の摩擦面に吹き付けながら反射分光分析による摩擦中摩擦面その場観察摩擦試験を行い、乾燥ガス中における構造変化層が摩擦係数に与える影響を明らかにした。そしてこの結果から乾燥ガス中の摩擦における低摩擦発現メカニズムを提案した。さらに提案されたメカニズムに再現性があるかどうかを検証するために再びその場観察試験を行い、a-C:H膜の乾燥ガス中及び油中における低摩擦発現メカニズムを明らかにした。得られた主な結論を以下に示す。

1. 乾燥窒素ガスを a-C:H 膜の摩擦面に吹き付けながら行った摩擦試験において、構造変化層は 200 cycles から形成され、摩擦試験終了までに 15.8 nm まで増加したことが明らかとなった。また摩擦繰り返し数の増加に伴い構造変化層の C-Csp² 結合割合は増加し、C-Csp³ 結合割合及び C-H 結合割合は減少したと明らかにした。
2. 構造変化層の化学結合割合から充てん率を計算し、充てん率が摩擦繰り返し数の増加に伴い上昇したと明らかにした。ここから、構造変化層は a-C:H 膜よりも硬質であることが明らかとなった。
3. a-C:H 膜に最表面に形成された構造変化層の表面エネルギーを測定し、極性成分が a-C:H 膜よりも減少したと明らかにした。ここから、構造変化層表面は疎水性であり、水素終端表面が存在していると示唆された。
4. 構造変化層上の摩擦面に水素終端表面が形成されたことによるせん断抵抗の減少と、硬質な構造変化層の形成による真実接触面積の減少という2つの現象が発生したことが a-C:H 膜の低摩擦発現の要因であるという低摩擦メカニズムが明らかとなった。

第5章 結論

5.1 本論文の結論

低環境負荷・エネルギー高効率利用社会の実現のために、風車やアイドリリングストップ車などの起動-停止を繰り返す機械の活用が期待されている。しかしこの機械を油潤滑で駆動する場合、機械の再起動時には摩擦しゅう動部の潤滑被膜が枯渇するため高摩擦となる問題がある。そこで摩擦しゅう動部へカーボン系硬質膜をコーティングするという解決策が考えられている。カーボン系硬質膜は乾燥ガス中においても油中においても摩擦係数 $\mu=0.05$ を下回る低摩擦を発現することから、カーボン系硬質膜の適用により起動-停止を繰り返す機械のさらなる高効率化が期待できる。ここでカーボン系硬質膜の摩擦しゅう動部への適用のためには低摩擦発現メカニズムが明らかである必要があるが、現状では低摩擦発現メカニズムは明らかにはなっていない。したがって低環境負荷・エネルギー高効率利用社会の実現のためにカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムの解明が強く求められている。

そこで本論文では反射分光分析による摩擦中摩擦面その場観察手法を用いて、カーボン系硬質膜の CN_x 膜及び a-C:H 膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにすることを研究目的とした。まず摩擦中に測定すべき量を抽出し、それらの量が反射分光分析により摩擦中に測定する手法を提案した。さらに反射分光分析により測定した量の他手法による測定値との誤差から、反射分光分析により構造変化層や油膜のような nm スケールの薄膜を摩擦中に測定することは可能であることを明らかにした。

次に CN_x 膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズムを明らかにするために、乾燥ガスを CN_x 膜の摩擦面に吹き付けながら反射分光分析による摩擦中摩擦面その場観察摩擦試験を行った。その結果から、 CN_x 膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズムを定量的に明らかにした。次に油

中での CN_x 膜の摩擦において反射分光分析による摩擦中摩擦面その場観察試験を行った。その結果から CN_x 膜の油中低摩擦発現メカニズムが明らかとなり、複数提案されていた低摩擦発現メカニズムが初めて特定された。

さらに a-C:H 膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズムを明らかにするために、乾燥ガスを a-C:H 膜の摩擦面に吹き付けながら反射分光分析による摩擦中摩擦面その場観察摩擦試験を行った。この結果から、a-C:H 膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズムを明らかとなり、複数提案されていた低摩擦発現メカニズムが初めて特定された。得られた主な結論を以下にまとめる。

1. カーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズム解明のためには、反射分光分析により構造変化層厚さ、化学結合割合、分極率体積と油膜厚さ、分極率の計 5 種類の量を摩擦中に測定する必要があることを明らかにした。また反射分光分析による上記 5 種類の量の測定手法を提案し、構造変化層厚さは 9.5%、構造変化層の化学結合割合は 7.1%、分極率体積は 3.4% の誤差で測定可能であることが明らかとなった。
2. 乾燥アルゴンガスを CN_x 膜の摩擦面に吹き付けながら行った摩擦試験において、構造変化層は 1600 cycles から形成され、摩擦試験終了までに 10.2 nm まで増加したことが明らかとなった。さらに CN_x 膜の C-Csp³ 結合割合から膜硬さを推定する手法を提案し、摩擦中の構造変化層硬さを推定した。その結果、構造変化層硬さは摩擦繰り返し数に伴い減少し、構造変化層硬さは最小 4.2 GPa まで減少した。そして Halling らの提案する摩擦モデルに構造変化層厚さと硬さの結果を代入した。その結果、Halling らの提案する摩擦モデルから計算された摩擦係数が実際に測定された摩擦係数とよく一致した。ここから CN_x 膜の乾燥ガス中における低摩擦発現メカニズムが明らかとなった。
3. CN_x 膜の油中における摩擦試験において、油膜厚さは摩擦繰り返し数に伴い増加し、最大で 42.0 nm まで増加した。また油膜の分極率体積は

摩擦繰り返し数に伴い増加し、特に 4800 cycles からは急激に増加した。また油の分極率体積の結果から油が摩擦中に酸化したことが明らかとなった。さらに油の酸化メカニズムが明らかとなり、油の酸化によって摩擦中に油の粘度が増加したことが明らかとなった。このことより、CN_x 膜が油中で低摩擦を発現した理由は、摩擦中に油の酸化による粘度増加に伴い油膜厚さが増加し、潤滑状態が境界潤滑から混合潤滑に変化したためであることが明らかとなった。

4. 乾燥窒素ガスを a-C:H 膜の摩擦面に吹き付けながら行った摩擦試験において、構造変化層は 200 cycles から形成され、摩擦試験終了までに 15.8 nm まで増加したことが明らかとなった。また摩擦繰り返し数の増加に伴い構造変化層の C-Csp² 結合割合は増加し、C-Csp³ 結合割合及び C-H 結合割合は減少したと明らかにした。さらに構造変化層の化学結合割合から充てん率を計算し、充てん率が摩擦繰り返し数の増加に伴い上昇したと明らかにした。ここから、構造変化層は a-C:H 膜よりも硬質であることが明らかとなった。また a-C:H 膜に最表面に形成された構造変化層の表面エネルギーを測定し、極性成分が a-C:H 膜よりも減少したと明らかにした。ここから、構造変化層表面は疎水性であり、水素終端表面が存在していると示唆された。以上より構造変化層上の摩擦面に水素終端表面が形成されたことによるせん断抵抗の減少と、硬質な構造変化層の形成による真実接触面積の減少という 2 つの現象が発生したことが a-C:H 膜の低摩擦発現の要因であるという低摩擦メカニズムが明らかとなった。

5.2 今後の課題及び展望

本論文では、反射分光分析によるその場観察手法により CN_x 膜及び a-C:H 膜の低摩擦発現メカニズムが初めて明らかとなった。したがって反射分光分析によるその場観察手法はカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムの解明に対して非常に有効な手法であると考えられる。今後も反射分光分析により CN_x 膜や a-C:H 膜以外のカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにすることができると期待される。しかしカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムをより詳細に明らかにするために改善しなければいけない課題が3点存在する。1点目は摩擦時の環境温度である。本論文では常温大気中もしくは油中（ 25°C 前後）でのカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにした。しかし実機でのしゅう動面環境の温度は常温のみならず、 80°C 以上の高温環境となる場合がある¹¹⁴⁾⁻¹¹⁷⁾。さらにカーボン系硬質膜の高温油中での摩擦特性に関する報告がなされており、幅広い温度環境でのカーボン系硬質膜の摩擦特性の解明が今後期待される¹¹⁸⁾⁻¹²⁰⁾。したがって今後は高温環境下での摩擦中反射分光分析のために、油中温度を調整可能な摩擦試験機の開発が期待される。

2点目はカーボン系硬質膜の相手材の制限を無くすことである。本論文では、カーボン系硬質膜の相手材として可視光線での光透過性の高いサファイア半球を用いた。これは反射分光膜厚計からの入射光を摩擦面に到達させるためであった。しかし実機では相手材がサファイア半球ということではなく、相手材が金属材料もしくはカーボン系硬質膜同士の摩擦が想定される¹²¹⁾⁻¹²³⁾。そこで、カーボン系硬質膜の相手材料によらずに反射分光分析が可能な摩擦試験機を新たに考案することが望まれる。

さらに3点目はより高い面圧の試験を行う必要があるということである。今回は荷重 0.1 N の試験を行い、その面圧は 220 MPa であった¹⁰⁷⁾。しかし実機では面圧が 1 GPa 以上に達する場合があるため、より高面圧での摩擦試験が可能な試験機の開発が期待される^{124),125)}。

したがって今後の課題としては「高温、高面圧で相手材を選ばない」摩擦試験機の開発であるとまとめられる。そこでここでは上記の条件を満たす摩擦試験機の改良案を提案する。摩擦試験機の改良案の模式図を図 5-1 に示す。これは Spikes らが用いている摩擦試験機から着想を得たもので、サファイア板の片面に成膜された薄いカーボン系硬質膜と相手球との摩擦試験の模式図を表している⁴⁵⁾。サファイア板下方の油浴にはヒーターを内蔵することで、高温油中での摩擦試験が可能である。さらにサファイア板上方から反射分光分析を行うことで、摩擦中に摩擦面の反射率を測定することが可能である。この構成であれば高温環境、高面圧環境、そして相手球に制限がない摩擦試験を行うことができる。なおサファイア板のような絶縁体にカーボン系硬質膜を成膜する手法は、a-C 膜や CNx 膜に関しては基板に電圧を印加しない手法の IBAD 法が適していると考えられる。また a-C:H 膜の成膜には高周波放電プラズマ CVD 法が適していると考えられる。森口らの報告により、この手法を用いれば絶縁基板でも a-C:H 膜の成膜が可能であるからである¹²⁶⁾。

以上から、本論文で提案した反射分光分析による摩擦中摩擦面その場観察手法は、本論文で用いた摩擦試験機を改良することで様々な環境におけるカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズムを明らかにできる可能性をもつ手法である。つまり実験室レベルの試験環境のみならず実機レベルでの試験環境における摩擦面の状態を詳細にその場観察可能である点で、本論文で提案した手法は科学的、工業的に非常に有用なものである。したがってカーボン系硬質膜の低摩擦発現メカニズム解明のために今後も用いるべき手法であると考えられる。

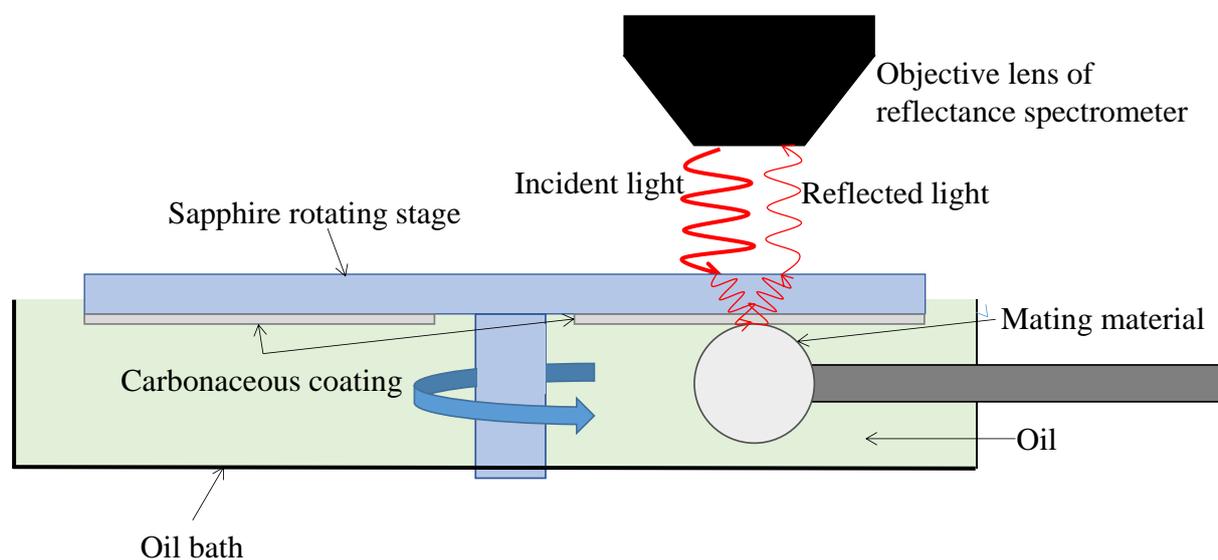


図 5-1 摩擦試験機の改良案

参考文献

1. D. M. Kammen, 「離陸する再生可能エネルギー」, 『日経サイエンス 2006年12月号』, (2006), pp. 72-83.
2. M. Z. Jacobson and M. A. Delucchi, 「2030年 化石燃料全廃計画」, 『日経サイエンス 2010年1月号』, (2010), pp. 22-29.
3. D. Castelvechi, 「原発から自然エネルギーへ カギ握る電力貯蔵」, 『日経サイエンス 2012年6月号』, (2012), pp. 90-95.
4. 辰巳敬, 「化学便覧 応用化学編I」, 丸善出版, (2014), pp. 74-79.
5. 太田勝敏, 「エコドライブの地球温暖化防止効果—アイドリングストップの意義」, 『JAMAGAZINE 8月号 Vol.36』, (2002), pp. 7-11.
6. 谷口正明, 「省エネ運転の推進と燃料消費削減の可能性」, 交通工学, Vol.41, No.5, (2006), pp. 54-62.
7. 小谷野眞司, 岡村整, 宮城実, 「最新排出ガス規制適合の路線バスのアイドリングストップによるCO₂等の低減効果」, 東京都環境科学研究所年報, (2009), pp. 76-85.
8. 土肥学, 瀧本真理, 並河良治, 「長時間アイドリング, アイドリングストップ効果に関する考察」, 土木学会第64回年次学術講演会, (2009), pp. 205-206.
9. 近藤美則, 加藤秀樹, 「車両利用中のアイドリングストップが大気環境に及ぼす影響の考察」, 大気環境学会誌, Vol.47, No.4, (2012), pp. 155-161.
10. 田中竜司, 「軽自動車用エンジンの低燃費化への取組み」, Motor Ring No.36, (2013), pp. 18-21.
11. 淵上武, 「固体潤滑剤 —二硫化モリブデン—」, 潤滑, Vol.19, No.10, (1974), pp. 695-699.
12. 川邑正広, 「固体潤滑材料 —結合型固体被膜潤滑剤について—」, 表面技術, Vol.65, No.12, (2014), pp. 591-594.

13. 西村允, 野坂正隆, 宮川行雄, 坂本潤, 「化学反応による二硫化モリブデン膜の潤滑特性に関する研究(第2報)」, 潤滑, Vol.24, No.11, (1979), pp. 745-752.
14. 甲斐慎一郎, 「潤滑性付与剤としての PTFE」, 潤滑, Vol.19, No.10, (1979), pp. 724-726.
15. 長岡秀夫, 「シール用四ふっ化エチレン樹脂の耐摩耗性について」, 三菱電線工業時報, Vol.96, (2000), pp. 69-74.
16. タントロンロン, 木本淳志, 宇野修悦, 「樹脂材料軸受のエネルギー機器への適用」, まてりあ, Vol.42, No.1, (2003), pp. 45-51.
17. 炭村透, 鶴野禎史, 「すべり支承用すべり材の基本特性」, 土木学会第58回年次学術講演会予稿集, (2003), pp. 1305-1306.
18. 斎藤秀俊, 「ダイヤモンド膜から DLC 膜まで」, トライボロジスト, Vol.47, No.11, (2002), pp. 795-801.
19. 田中章浩, 「最近の DLC 膜・ダイヤモンド膜の製作技術およびそれら被膜の諸特性」, トライボロジスト, Vol.47, No.11, (2002), pp. 802-808.
20. 角谷透, 森河和雄, 三尾淳, 片岡征二, 「DLC 膜の塑性加工工具への適用」, トライボロジスト, Vol.47, No.11, (2002), pp. 821-826.
21. 園部勝, 「DLC 膜の切削工具への適用」, トライボロジスト, Vol.47, No.11, (2002), pp. 827-832.
22. 渡部慶二, 中村哲一, 有賀敬治, 「DLC 成膜技術と次世代 HDD 媒体保護膜への応用」, 月刊トライボロジー, Vol.24, No.6, (2010), pp. 56-58.
23. 馬淵豊, 保田芳輝, 浜田孝浩, 加納真, 「水素フリーDLC バルブリフターの開発」, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集, (2005), pp. 497-498.
24. N. Umehara, K. Kato and T. Sato, “Tribological properties of Carbon Nitride coating by Ion Beam Assisted Deposition”, Proceedings of International Conference of Metallurgical Coatings and Thin Films, (1998), p.151.

25. N. Umehara, M. Tatsuno and K. Kato, “Nitrogen lubricated sliding between CNx coatings and ceramic balls”, Proceedings of the International Tribology Conference Nagasaki 2000, (2000), pp. 1007-1012.
26. K. Kato, N. Umehara and K. Adachi, “Friction, wear and N₂-lubrication of carbon nitride coatings: a review”, Wear, Vol.254, Issue 11, (2003), pp. 1062-1069.
27. 宮平裕生, 野老山貴行, 梅原徳次, 不破良雄, 「窒化炭素膜の摩擦面その場観察手法によるトライボマイクロプラズマと移着膜形成の観察」, トライボロジスト, Vol.56, No.6, (2011), pp. 378-384.
28. 榑原和希, 野老山貴行, 眞鍋和幹, 梅原徳次, 不破良雄, 「窒化炭素膜の潤滑油中低摩擦発現のための基礎研究」, 日本機械学会 2012 年度年次大会講演論文集, (2012), J111031.
29. S. Miyake, S. Takahashi, I. Watanabe and H. Yoshihara, “Friction and Wear Behavior of Hard Carbon Films”, ASLE Transactions, Vol.30, Issue 1, (1987), pp. 121-127.
30. A. Eldemir, “The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films”, Surface and Coatings Technology, Vol.146-147, (2001), pp. 292-297.
31. 鈴木雅裕, 「自動車部品への DLC の応用技術」, トライボロジスト, Vol.54, No.1, (2009), pp. 34-39.
32. 安藤淳二, 中西和之, 「Si 含有 DLC 膜のトライボロジー特性とその応用」, トライボロジスト, Vol.52, No.2, (2007), pp. 120-125.
33. 桑山健太, 「DLC コートしたアルミナとその水栓バルブへの応用」, トライボロジスト, Vol.42, No.6, (1997), pp. 24-29.
34. 馬淵豊, 「DLC 膜の自動車部品への適用」, トライボロジスト, Vol.58, No.8, (2013), pp. 557-565.
35. 太刀川英男, 「自動車産業のトライボロジーに関する技術課題と DLC コ

- ーティング」, 表面技術, Vol.59, No.7, (2008), pp. 437-442.
36. 斎藤秀明, 「油圧ポンプのトライボロジー」, 『産業用車両の潤滑』, 養賢堂, (2012), pp. 100-101.
 37. T. Tokoyroyama, M. Goto, N. Umehara, T. Nakamura and F. Honda, “Effect of nitrogen atoms desorption on the friction of the CN_x coating against Si₃N₄ ball in nitrogen gas”, Tribology Letters, Vol.22, No.3, (2006), pp. 215-220.
 38. H. Inoue, S. Muto, X. Deng, S. Arai and N. Umehara, “Structure analysis of topmost layer of CN_x after repeated sliding using scanning transmission electron microscopy electron energy-loss spectroscopy”, Thin Solid Films, Vol. 616, (2016), pp. 134-140.
 39. 市村和之, 梅原徳次, 野老山貴行, 不破良雄, 眞鍋和幹, 石川健治, 「CN_x膜の油中における超低摩擦メカニズムの検討」, 日本機械学会 2014 年度年次大会講演論文集, (2014), S1110603.
 40. 田上裕也, 西村英典, 上坂裕之, 「CN_x膜の潤滑油中における低摩擦発現に及ぼす油の粘度と油膜厚さの影響」, 日本機械学会 2015 年度年次大会講演論文集, (2015), S1110402.
 41. J. Fontaine, C. Donnet, A. Grill and T. LeMogne, “Tribochemistry between hydrogen and diamond-like carbon films”, Surface and Coating Technology, Vol.146-147, (2001), pp. 286-291.
 42. B. Racine, M. Benlahsen, K. Zellama, M. Zarrabian, J. P. Villain, G. Turban and A. Grosman, “Hydrogen Stability in Diamond-Like Carbon Films During Wear Tests”, Applied Physics Letters, Vol.75, No.22, (1999), pp. 3479-3481.
 43. A. Y. Liu and M. L. Cohen, “Prediction of New Low Compressibility Solids”, Science, Vol.245, Issue 4920, (1989), pp. 841-842.
 44. A. Y. Liu and M. L. Cohen, “Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials: β -Si₃N₄ and hypothetical β -C₃N₄”, Physical Review B, Vol.41, No.15, (1990), pp. 10727-10734.

45. G. J. Johnston, R. Wayte and H. A. Spikes, “The measurement and Study of Very Thin Lubricant Films in Concentrated Contacts”, *Tribology Transactions*, Vol.34, No.2, (1991), pp. 187-194.
46. H. Okubo and S. Sasaki, “In situ Raman observation of structural transformation of diamond-like carbon films lubricated with MoDTC solution: Mechanism of wear acceleration of DLC films lubricated with MoDTC solution”, *Tribology International*, (2016), In press.
47. 古川行夫, 高柳正夫, 「赤外・ラマン分光法」, 講談社, (2009), p. 69.
48. 神田慎吾, 野老山貴行, 梅原徳次, 不破良雄, 「CN_x膜の摩擦面の FTIR その場分析」, 日本機械学会東海支部第 57 期総会講演会講演論文集, (2008), pp. 157-158.
49. H. Mishima, “Surface deformation and formation of original element of wear particles in sliding friction”, *Wear*, Vol.215, (1998), pp. 10-17.
50. 赤上研太, 竹野貴法, 足立幸志, 「摩擦摩耗解析のための in-situ SEM トライボシステムの開発」, 2015 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (2015), pp. 603-604.
51. 平山朋子, 鳥居誉司, 小西庸平, 前田成志, 松岡敬, 井上和子, 日野正裕, 山崎大, 武田全康, 「中性子反射率法を用いた金属表面における添加剤吸着層の厚みおよび密度測定とそのトライボロジー特性」, 日本機械学会論文集(C編), Vol.77, No.779, (2011), pp. 319-328.
52. 藤原史郎, 石黒浩三, 池田英生, 横田英嗣, 「光学薄膜」, 共立出版, (1986), pp. 8-18.
53. W. G. Oldham, “Numerical techniques for the analysis of lossy films”, *Surface Science*, Vol.16, (1969), pp. 97-103.
54. 中川徹, 小柳義男, 「最小二乗法による実験データ解析」, 東京大学出版会, (1982), pp. 95-110.
55. W. Budde and C. X. Dodd, “Absolute reflectance measurements in the D/0°

- geometry”, Die Farbe, Vol.19, (1970), pp. 94-102.
56. W. Budde, “Calibration of Reflectance Standards”, JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry, Vol.80A, No.4, (1976), pp. 585-595.
57. “CIE 044-1979 Absolute methods for reflectance measurement”, CIE Pub. No.44, (1979).
58. 大塚電子株式会社, FE-3000 ハードウェア取扱説明書, pp. 7-9.
59. 峰松陽一, 山崎光広, 「硫酸バリウムの絶対分光反射率の測定」, 照明学会誌, Vol.69, No.2, (1985), pp. 94-98.
60. K. Ohara, N. A. Masripan, N. Umehara, H. Kousaka, T. Tokoroyama, S. Inami, K. Zushi and M. Fujita, “Evaluation of transformed layer of DLC after sliding in oil with spectroscopic reflectometry”, Tribology International, Vol.65, (2013), pp. 270-277.
61. 藤原裕之, 「分光エリプソメトリー」, 丸善, (2007), pp. 5-6, 19, 39-44, 146-154.
62. R. P. Feynman, 「ファインマン物理学II 光, 熱, 波動」, 富山小太郎訳, 岩波書店, (1980), pp. 59-73.
63. B. Mednikarov, G. Spasov, Tz. Babeva, J. Pirov, M. Sahatchieva, C. Popov and W. Kulisch, “OPTICAL PROPERTIES OF DIAMOND-LIKE CARBON AND NANOCRYSTALLINE DIAMOND FILMS”, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol.7, No.3, (2005), pp. 1407-1413.
64. Y. Lifshitz, G. D. Lempert, E. Grossman, H. J. Scheibe, S. Voellmar, B. Schultrich, A. Breskin, R. Chechik, E. Shefer, D. Bacon, R. Kalish and A. Hoffman, “Optical and photoemission studies of DLC films prepared with a systematic variation of the $sp^3:sp^2$ composition”, Diamond and Related Materials, Vol.6, (1997), pp. 687-693.

65. M. Hiratsuka, H. Nakamori, Y. Kogo, M. Sakurai, N. Ohtake and H. Saitoh, “Correlation between Optical Properties and Hardness of Diamond-Like Carbon Films”, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, Vol.7, No.2, (2013), pp. 187-198.
66. 大竹尚登, 平塚傑工, 斎藤秀俊, 「DLC 膜の規格化について」, *トライボロジスト*, Vol.58, No.8, (2013), pp. 538-544.
67. 大竹尚登, 平塚傑工, 斎藤秀俊, 「DLC 膜の分類と標準化」, *NEW DIAMOND*, Vol.28, No.3, (2012), pp. 12-18.
68. 平塚傑工, 「分光エリプソメトリ法による屈折率と消衰係数の測定」, *NEW DIAMOND*, Vol.28, No.3, (2012), pp. 38-40.
69. D. Stroud, “Generalized effective-medium approach to the conductivity of an inhomogeneous material”, *Physical Review B*, Vol.12, No.8, (1975), pp. 3368-3373.
70. M. H. Cohen, “Theory of optical and microwave properties of microscopically inhomogeneous materials”, *Physical Review B*, Vol.15, No.12, (1977), pp. 5712-5723.
71. D. E. Aspnes, “OPTICAL PROPERTIES OF THIN FILMS”, *Thin Solid Films*, Vol.89, (1982), pp. 249-262.
72. D. E. Aspnes, “Local-field effects and effective-medium theory: A microscopic perspective”, *American Journal of Physics*, Vol.50, (1982), pp. 704-709.
73. Z. Yin and F. W. Smith, “Optical dielectric function and infrared absorption of hydrogenated amorphous silicon nitride films: Experimental results and effective-medium-approximation analysis”, *Physical Review B*, Vol.42, No.6, (1990), pp. 3666-3675.
74. R. W. Collins, I. An, H. Fujiwara, J. Lee, Y. Liu, J. Koh and P. I. Rovira, “Advances in multichannel spectroscopic ellipsometry”, *Thin Solid Films*,

- Vol.313-314, (1998), pp. 18-32.
75. R. W. Collins, J. Koh, H. Fujiwara, P. I. Rovira, A. S. Ferlauto, J. A. Zapien, C. R. Wronski and R. Messier, "Recent progress in thin film growth analysis by multichannel spectroscopic ellipsometry", *Applied Surface Science*, Vol.145-155, (2000), pp. 217-228.
76. 神崎陽介, 若木守明, 三宅秀人, 平松和政, 「有効媒質近似を用いた GaN ナノ針状構造の光学モデルの構築」, 東海大学紀要工学部, Vol.46, No.2, (2006), pp. 17-22.
77. 藤原裕之, 赤川真隆, 「分光エリプソメトリーの基礎と太陽電池評価への応用」, *光学*, Vol.39, No.8, (2010), pp. 372-378.
78. F. W. Smith, "Optical constants of a hydrogenated amorphous carbon film", *Journal of Applied Physics*, Vol.55, (1984), pp. 764-771.
79. K. Mui and F. W. Smith, "Optical dielectric function of hydrogenated amorphous silicon: Tetrahedron model and experimental results", *Physical Review B*, Vol.38, No.15, (1988), pp. 10623-10632.
80. G. B. Karelitz, "Boundary lubrication", In E. Rabinowicz, "Proceedings of the special summer conferences on friction and surface finish", M.I.T. Press, (1969), pp. 102-106.
81. J.N.イスラエルアチヴィリ, 「分子間力と表面力」, 大島広行訳, 朝倉書店, (1996), pp. 27, 75-77, 81.
82. F. London, "The general theory of molecular forces", *Transactions of the Faraday Society*, Vol.33, (1937), pp. 8-26.
83. R. P. Feynman, 「ファインマン物理学IV 電磁波と物性」, 戸田盛和訳, 岩波書店, (1972), pp. 167-175.
84. 岩澤康裕, 「化学便覧 基礎編II」, 丸善出版, (2004), pp. 644-645.
85. ISO 489 : 1999. *Plastics -- Determination of refractive index*.
86. J. D. Rancourt, 「光学薄膜ユーザーズハンドブック」, 小倉繁太郎訳, 日

- 刊工業新聞社, (1991), pp. 7-8.
87. 小檜山光信, 「光学薄膜の基礎理論」, オプトロニクス社, (2011), pp. 83-96.
88. 川畑州一, 「偏光解析法における膜厚測定および有効媒質近似理論」, 表面科学, Vol.18, No.11, (1997), pp. 681-686.
89. E. R. Booser, “Tribology Data Handbook”, CRC Press, (1997), p. 38.
90. F. Fendrych, L. Pajasova, T. Wagner, L. Jastrabik, D. Chvostova, L. Soukup and K. Rusnak, “CNx coatings sputtered by DC magnetron: hardness, nitrogenation and optical properties”, Diamond and Related Materials, Vol.8, (1999), pp. 1711-1714.
91. 鶴田匡夫, 「光の鉛筆 3 屈折率と密度 2 多成分系」, OplusE, Vol.24, No.10, (2002), pp. 1140-1149.
92. J. Tauc, “Optical constant of a hydrogenated amorphous carbon film”, J. Appl. Phys., Vol.55, (1984), pp. 764-771.
93. S. V. Hainsworth and N. J. Uhure, “Diamond-Like Carbon Coatings for Tribology: Production Techniques, Characterization Methods and Applications”, International Materials Reviews, Vol.52, No.3, (2007), pp. 153-174.
94. 安藤慎治, 「光学ポリマーの屈折率制御: 理論予測と分子設計の手法」, 光学, Vol.44, No.8, (2015), pp. 298-303.
95. A. C. Lasaga and R. T. Cygan, “Electronic and ionic polarizabilities of silicate minerals”, American Mineralogist, Vol.67, (1982), pp. 328-334.
96. S. Miyake, S. Watanabe, H. Miyazawa, M. Murakami, R. Kaneko and T. Miyamoto, “Improved microscratch hardness of ion-plated carbon film by nitrogen inclusion evaluated by atomic force microscope”, Applied Physics Letters, Vol.65, No.25, (1994), pp. 2306-3208.
97. K. Kato, H. Koide, N. Umehara, “Micro-wear properties of carbon nitride

- coatings”, *Wear*, Vol.238, (2000), pp. 40-44.
98. N. Kimura, Y. Tsukiyama, T. Tokoroyama, N. Umehara, “Evaluation of Mechanical Properties of the Superficial Layer of CNx with Ultra Low Friction in N₂ Gas”, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series C*, Vol.76, No.772, (2010), pp. 612-617.
99. K. Kato, N. Umehara and H. Koide, “Micro-wear Mechanisms of Thin Hard Coatings Sliding against Diamond Tip of AFM”, In B. Bhushan and K. Ono, “Advances in Information Storage Systems”, World Scientific, (1998), pp. 289-301.
100. E. Rabinowicz and A. Mutis, “Effect of Abrasive Particle Size on Wear methodology”, *Wear*, Vol.8, (1965), pp. 381-390.
101. 田中誠之, 寺前紀夫, 「赤外分光法」, 共立出版, (1993), pp. 1-47.
102. J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon”, *Materials Science and Engineering R*, Vol.37, (2002), pp. 129-281.
103. J. Halling, “Surface Coating-Materials Conservation and Optimum Tribological Performance”, *Tribology International*, Vol.12, No.5, (1979), pp. 270-277.
104. N. S. Ahmed and A. M. Nassar, “Lubricating Oil Additives”, In C. H. Kuo, “Tribology-Lubricants and Lubrication”, InTech, (2011), pp. 249-255.
105. 石塚悟, 木村重利, 「油分析技術について」, *IIC REVIEW*, No.46, (2011), pp. 38-44.
106. 松本正和, 佐伯隆, 大川義人, 「劣化オイルの添加剤による再生効果とそのメカニズム」, *高田技報*, Vol.22, (2012), pp. 10-15.
107. 山本雄二, 兼田楨宏, 「トライボロジー」, 理工学社, (2004), pp. 9,96.
108. Y. Yamaguchi and N. Umehara, “A study of evaluation method of surface energy with micron size liquid drop”, *Proceedings of JAST Tribology Conference*, (1998), pp. 540-541.

109. K. Umehara, “Estimation of change of surface energy with an ESEM”, Proceedings of JSME annual meeting, (2002), pp. 93-94.
110. 中尾太一, 梅原徳次, 上坂裕之, 鄧興瑞, 「ESEM 内表面エネルギーその場評価装置の試作と有効性の検証」, 第 16 回日本機械学会機素潤滑設計部門講演会, (2016), pp. 113-114.
111. 田中一義, 田中庸裕, 「物理化学」, 丸善, (2010), pp. 451-452.
112. D. K. Owens and R. C. Wendt, “Estimation of the surface free energy of polymers”, Journal of Applied Polymer Science, Vol.13, (1969), pp. 1741-1747.
113. X. Jiang, K. Reichelt and B. Stritzker, “Mechanical properties of a-C:H films prepared by plasma decomposition of C₂H₂”, Journal of Applied Physics, Vol.68, No.3, (1990), pp. 1018-1022.
114. 吉田善一, 東崎康嘉, 吉田孝文, 関亘, 「ターボ冷凍機高性能化のためのトライボロジー要素技術」, 三菱重工技報, Vol.38, No.6, (2001), pp. 300-303.
115. 藤浪行敏, 「風力発電装置用潤滑剤」, トライボロジスト, Vol.56, No.6, (2011), pp. 22-27.
116. 栗栖徹, 木村昇平, 白井裕久, 菅近直範, 「エンジンの省燃費を支えるトライボロジー解析技術」, マツダ技報, No.32, (2015), pp. 203-209.
117. 中村隆, 「トライボロジー技術の進展による自動車の省エネ」, トライボロジスト, Vol.61, No.2, (2016), pp. 65-70.
118. K. Ohara, N. A. Masripan, N. Umehara, H. Kousaka, T. Tokoroyama, S. Inami, K. Zushi and M. Fujita, “Evaluation of transformed layer of DLC after sliding in oil with spectroscopic reflectometry”, Tribology International, Vol.65, (2013), pp. 270-277.
119. H. A. Tasdemir, M. Wakayama, T. Tokoroyama, H. Kousaka, N. Umehara, Y. Mabuchi and T. Higuchi, “Ultra-low friction of tetrahedral amorphous

- diamond-like carbon (ta-C DLC) under boundary lubrication in poly alpha-olefin (PAO) with additives”, *Tribology International*, Vol.65, (2013), pp. 286-294.
120. S. Yazawa, I. Minami and B. Prakash, “Reducing Friction and Wear of Tribological Systems through Hybrid Tribofilm Consisting of Coating and Lubricants”, *Lubricants*, Vol.2, (2014), pp. 90-112.
121. 角舘聡, 田口浩, 武田信和, 中平昌隆, 柴沼清, 「ITER 遠隔保守機器用 DLC 歯車の耐久性試験」, プラズマ・核融合学会第 24 回年会, (2007), 29pA11P
122. 馬淵豊, 奥田紗知子, 「水素フリーDLC 膜による超低フリクション化技術: エンジンバルブリフタへの適用」, *自動車技術*, Vol.62, No.4, (2008), pp. 44-48.
123. 中村健太, 森河和雄, 玉置賢次, 西村信司, 「プレス加工用金型への高耐久性 DLC 膜の成膜技術の開発」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, No.6, (2011), pp. 88-89.
124. 水谷嘉之, 「地球にやさしい車づくりとトライボロジー」, 豊田中央研究所 R&D レビュー, Vol.28, No.1, (1993), pp. 3-12.
125. 片岡征二, 「プロセストライボロジーにおける DLC の位置づけ」, 大竹尚登, 『DLC の応用技術』, シーエムシー出版, (2007), pp. 9-18.
126. 森口秀樹, 大原久典, 辻岡正憲, 「DLC 製造プロセスの歴史とその応用」, *SEI テクニカルレビュー*, No.188, (2016), pp. 38-43.

謝辞

終わりに臨み，終始懇切なるご指導ご鞭撻を賜りました，指導教員 名古屋大学大学院工学研究科機械理工学専攻 教授 梅原徳次先生に深く感謝の意を表します．

本研究をまとめるにあたり，有益なご指導ならびにご助言を賜りました名古屋大学大学院工学研究科機械理工学専攻 教授 福澤健二先生に深く感謝の意を表します．

本研究を遂行するにあたり，有益なご指導ならびにご助言を賜りました名古屋大学大学院情報科学研究科複雑系科学専攻 准教授 張賀東先生に深く感謝の意を表します．

本研究を遂行するにあたり，多くの場面で有益なご指導ならびにご助言を賜りました岐阜大学工学部機械工学科 教授 上坂裕之先生に深く感謝の意を表します．

本研究活動のみならず多くの場面でも大変お世話になりました名古屋大学大学院工学研究科機械理工学専攻 助教 村島基之先生，実験装置の製作について多くの有益なご助言ならびにご協力を賜りました名古屋大学技術職員 千田進幸氏に深く感謝の意を表します．

有益な学びの場を多数提供していただいたフロンティア宇宙開拓リーダー養成プログラムならびにスタッフの皆様に深く感謝の意を表します．

研究生生活を通して常に有益なディスカッションをさせていただいた梅原研究室の大学院生，学部生，卒業生ならびにスタッフの方々に深く感謝の意を表します．

本研究活動のみならず私生活においても大変お世話になりました名古屋大学大学院法学研究科総合法政専攻 博士後期課程3年 代田清嗣氏に深く感謝の意を表します．

最後に，学生生活を通して様々な支援を賜りました両親と祖父母に深く感謝の意を表します．