

報告番号	甲 第 11893 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 **STEM-EELS 分析による窒化炭素膜の超低摩擦メカニズムの検討  
(Consideration of ultra-low friction mechanism of CN<sub>x</sub> coating using STEM EELS)**

氏 名 井上 宙

## 論 文 内 容 の 要 旨

近年、機械の代表として自動車及びハードディスクが挙げられる。これらは多くの機械要素の集合体であり、部品の摺動部が多いため、トライボロジーとの関連性が深い。自動車において低燃費化のニーズが多く、省エネルギー効果として低摩擦化の研究が多く行われている。Holmberg らの調査では、燃料の有するエネルギーを基準として、駆動に使用されるエネルギーの 21.5%に対して、駆動に使用されない摩擦損失は 16.5%と近い値が示されている。そのため、駆動に使用されない摩擦損失は非常に大きな損失である。このような摩擦損失を低減するため、低摩擦化の技術が必要である。高滑り速度、低面圧下の連続摩擦においては従来の流体潤滑が適用可能である。一方、高面圧、低滑り速度、高温下ではカーボン傾硬質膜が期待されている。ダイヤモンドライクカーボン(DLC 膜)や窒化炭素(CN<sub>x</sub>膜)のようなカーボン系硬質膜は、摺動部品表面の低摩擦化とともに、耐摩耗性の向上において期待され、産業部品の保護膜の応用が検討された。

CN<sub>x</sub> 膜の低摩擦化の研究について、野老山、梅原らは、乾燥窒素中でアモルファス CN<sub>x</sub> 膜を窒化ケイ素球との繰り返し摩擦を行った場合、摩擦の繰り返し数の増加とともに摩擦係数は 0.007 まで減少した事を明らかにした。このような乾燥窒素中における繰り返し摩擦による超低摩擦の発現の原因として、CN<sub>x</sub> 膜の構造及び摩耗痕の構造に注目した。ラマン分光法、XPS によって CN<sub>x</sub> 膜の摩耗痕を分析することで、乾燥窒素中で超低摩擦が発現した場合に炭素の sp<sup>2</sup> 結合の割合が相対的に増加し、構造変化した表面を明らかにした。また、AES によって、摩擦試験後には摩耗痕表面の窒素が摩擦試験前より相対的に減少した

事を明らかにした。このような  $CN_x$  膜の乾燥窒素中超低摩擦メカニズムはグラファイト化した構造変化層が表面に生成され、低せん断な構造変化層の形成に由来すると提案された。しかし、摩擦に伴う摺動面の nm スケールの微細構造とその分布の超低摩擦現象に及ぼす影響は明らかにされていない。特に、グラファイトは真空中では低摩擦とならないことが知られ、本  $CN_x$  膜の場合は真空中でも低摩擦となるため、摩擦により形成される構造変化層は一般のグラファイトとは異なる構造であると考えられる。 $CN_x$  膜の超低摩擦メカニズム解明のためには摩耗痕表面と移着膜の両方の構造解析は非常に重要と考えられる。

そこで本研究では、局所領域の構造変化層と移着膜の特徴を明らかにし、このような構造変化層に基づいて、摩擦モデルを提案し、 $CN_x$  膜の超低摩擦のメカニズムを明らかにする。具体的に、乾燥窒素雰囲気下の繰り返し摩擦による  $CN_x$  膜ディスクの摩耗痕及び相手窒化ケイ素球への移着膜の構造について、STEM-EELS を用いて、従来の XPS 及びラマン分光分析で得られない nm スケールの局所表面領域の構造分析を行った。特に、密度、 $sp^2$  結合及びグラフェン構造に密接に関係するプラズモンエネルギーと炭素及び窒素の K 殻電子励起スペクトルを解析した。さらに、 $CN_x$  膜の乾燥窒素雰囲気下繰り返し摩擦中に形成される構造変化層の不活性な構造を明らかにするため、グラフェンの微結晶構造のモデルと窒素をドーピングしたグラフェンの微結晶構造のモデルを作成し、化学的な結合と電子状態を解析した。このような解析により、以下のような 1)・4) の結論を得た。

#### 1) 乾燥窒素雰囲気下摩擦後の摩耗痕のプラズモンピーク分析による構造変化の特徴

乾燥窒素雰囲気下摩擦後の摩耗痕のプラズモンピーク分析による構造変化の特徴において、乾燥窒素雰囲気下で超低摩擦を示した摩耗痕の  $\sigma$  プラズモンピークのエネルギーは、約 10nm 付近の深さから摩耗痕の表面にむかって、24.6 eV から 23.8 eV に減少した。10nm 以上の深さにおいて摩耗痕の  $\sigma$  プラズモンピークのエネルギーは一定であった。一方、大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動被膜の  $\sigma$  プラズモンピークのエネルギーは 24.6 eV を示し、深さによらず一定であった。炭素系材料の  $\sigma$  プラズモンピークと密度の関係の本  $CN_x$  膜に適用した場合、 $CN_x$  膜の密度は約  $2.15 \text{ g/cm}^3$  と推定され、超低摩擦を示した場合の摩耗痕表面の密度は繰り返し摩擦により  $2.05 \text{ g/cm}^3$  まで減少した。一方、大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動部の被膜において、密度は約  $2.15 \text{ g/cm}^3$  と推定され、深さによらず密度は変化しなかった。さらに、 $\sigma$  プラズモンピークと  $sp^3$  結合の割合の経験式を適用した場合、 $CN_x$  膜の  $sp^3$  結合の割合は約 20% と推定され、超低摩擦を示した場合の摩耗痕表面の  $sp^3$  結合の割合は繰り返し摩擦により 10% まで減少した。一方、大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動部の被膜において、 $sp^3$  結合の割合は約 20% と推定され、深さによらず  $sp^3$  結合の割合は変化しなかった。大気中で摩擦された摩耗痕は未摺動部の被膜と同じ構造であることが推定された。 $sp^3$  結合の割合が減少した摩耗痕の表面は  $sp^2$  結合の割合が相対的に多い構造と示唆される。このような密度が低下した摩耗痕の表面構造について炭素系材料の  $\sigma$  プラズモンピークと基底面サイズ  $L_{10}$  の関係及び、 $\sigma$  プラズモンピークと基底面の面間距離  $d_{002}$  の関係の本  $CN_x$  膜に適用した場合、 $CN_x$

膜の基底面サイズは約 4nm と推定され、超低摩擦を示した摩耗痕の表面は繰り返し摩擦中に約 1nm の基底面サイズまで変化したと推定された。また、深さ 10nm 以上の摩耗痕内部の基底面の面間距離が 0.348nm と推定され、摩耗痕の表面の面間距離は 0.352nm まで変化したと推定された。一方、大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動被膜において基底面サイズは 4nm、面間距離は 0.348nm と推定され、深さによらず変化しなかったと推定された。このように、乾燥窒素雰囲気下の繰り返し摩擦中に、摩耗痕の基底面構造は粉碎され、面間距離は増加し、超低摩擦を示したと示唆される。

## 2) 乾燥窒素雰囲気下摩擦後の摩耗痕の K 殻電子励起スペクトル分析による構造変化及び移着膜構造の特徴

炭素及び窒素の K 殻電子励起スペクトルの分析より、未摺動被膜の窒素濃度は深さによらず約 15at.% と一定であった。超低摩擦を示した場合、摩耗痕の表面と移着膜全域の窒素濃度は 8at.% まで減少した。基底面の平面構造と湾曲構造に関する 285 eV の C=C  $\pi^*$  ピーク強度及び 286-288 eV の残差強度の面積強度解析より、超低摩擦を示した場合、摩耗痕の表面側の  $\pi^*$  ピーク強度は深さ 10nm 以上の  $\pi^*$  ピーク強度と比較し、15% 増加した。移着膜全体の  $\pi^*$  ピーク強度は、摩耗痕表面より更に増加した。一方、大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動被膜の  $\pi^*$  ピーク強度は深さによらず一定であった。

超低摩擦を示した摩耗痕の残差ピーク強度は深さ 10nm 以上の残差ピーク強度と比較し、20% 減少した。移着膜全体の残差ピーク強度は、摩耗痕表面より更に減少した。一方、大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動被膜の残差ピーク強度は深さによらず一定であった。このように超低摩擦を示した場合、 $\pi^*$  ピーク強度の増加及び残差ピークの減少により、摩耗痕の表面と移着膜全体の基底面構造は平面化傾向を示し、基底面の湾曲成分が減少したことが示唆される。特に移着膜の湾曲成分の減少傾向は顕著にあらわれた。一方、大気中で摩擦した摩耗痕は、湾曲成分に顕著な変化はみられず、未摺動部被膜の構造と同じであると推定された。乾燥窒素雰囲気下摩擦後の移着膜のプラズモンピーク分析も行い、超低摩擦を示した場合の移着膜の  $\sigma$  プラズモンピークのエネルギーは、未摺動部被膜と比較して、表面は 23.6 eV、それより深い位置で 23.1 eV まで減少した。移着膜全域の  $\sigma$  プラズモンピークのエネルギーは、超低摩擦を示した摩耗痕表面のように減少した。炭素系材料の  $\sigma$  プラズモンピークと基底面サイズ  $L_{10}$  の関係を  $CN_x$  膜に適用した場合、約 1nm 以下の基底面サイズに変化したと推定された。乾燥窒素雰囲気下で繰り返し摩擦された摩耗痕表面と移着膜について、接触部の局所構造は、窒素濃度、基底面サイズ、 $sp^2$  結合の割合が最適化された平面構造に変化したようにみなされる。

## 3) $sp^2$ 結合の $CN_x$ 構造の安定化と窒素添加による不活性化

分子軌道法による構造最適化後のトータルエネルギーの比較より、グラフェンの微結晶構造がダイヤモンド構造より安定であり、窒素をドーピングした微結晶構造が最も安定である事を明らかにした。また、構造のエネルギー準位の比較より、グラフェンの微結晶構造  $C_{23}N_1H_{12}$  の  $\pi$  結合の分子軌道において、窒素と第 1 隣接炭素と形成した  $\pi$  結合の

分子軌道が最もエネルギー準位が低く、窒素周囲の結合状態が安定である事を明らかにした。基底面サイズを大きくした場合の構造  $C_{53}N_1H_{18}$  及び  $C_{95}N_1H_{24}$  においても同様に窒素と第一隣接炭素と形成した  $\pi$  結合の分子軌道が最もエネルギー準位が低い値を示した。

窒素原子をドーピングしたグラフェンの微結晶構造  $C_{23}N_1H_{12}$  の差電子密度解析より、窒素の余分な電子は、基底面の  $\pi$  結合成分の空いた  $p_z$  軌道領域を埋めるように周囲の炭素に分散した。グラファイト構造の炭素の基底面は、電子で充足されていない  $p_z$  軌道により、活性な表面であるが、このような充足されていない軌道が窒素の余分な電子により埋められ、不活性な表面を形成したと示唆される。基底面サイズを大きくした場合の構造  $C_{53}N_1H_{18}$  及び  $C_{95}N_1H_{24}$  の差電子密度解析により、窒素の余分な電子は、同様に周囲の炭素に分散し、微結晶全体において不活性化する事が示唆される。 $C_{23}N_1H_{12}$  モデルで示される窒素が周囲の 10-20 個の炭素原子の  $p_z$  軌道を最も効果的に不活性にするとみなされる。この置換された窒素原子が、摩擦係数を上昇させるとみなされる汚染物の化学的な吸着に対して、構造変化層のグラフェン微結晶構造の大部分の炭素原子を不活性にしたと示唆される。

#### 4) $CN_x$ 膜の超低摩擦メカニズムと局所領域の構造変化層及び移着層の関係

STEM EELS による  $CN_x$  の構造変化層と移着膜の局所領域の構造分析と、密度汎関数法による窒素添加のカーボン構造の差電子密度の比較より、窒素添加に伴うグラフェンシートの不活性化から超低摩擦メカニズムについて検討し、超低摩擦メカニズムと窒素が残存した構造変化層及び移着層の関係を以下の様にまとめ、 $CN_x$  の乾燥窒素雰囲気中の摩擦と構造変化のモデルを示した。乾燥窒素中で  $CN_x$  膜と窒化ケイ素球を繰り返し摩擦すると、 $CN_x$  膜が構造変化及び摩擦し、残存した摩擦痕の表面が構造変化する。 $Si_3N_4$  球に移着膜が形成される。このような構造変化層について、被膜の  $sp^2$  混成及び  $sp^3$  混成軌道を含む不規則な構造が繰り返し摩擦中に粉碎され、グラフェンの微結晶構造が摩擦痕と移着膜に形成される。このようなグラフェンの微結晶構造は摩擦表面に移着しやすい状態となる。繰り返し摩擦された接触部の局所構造は、窒素濃度、基底面サイズ、 $sp^2$  結合の割合が最適化された平面構造に変化する。繰り返し摩擦中の面圧下によってこのような構造変化層は形成される。摩擦係数を上昇させると示唆される汚染物の化学的な吸着に対して、構造変化層に残存した窒素の電子は、基底面の  $\pi$  結合成分の空いた  $p_z$  軌道領域に埋まり、 $\pi$  結合成分の  $p_z$  軌道領域を充足し、大部分の炭素原子を不活性にする。繰り返し摩擦中に、このような構造変化層は摩擦痕表面や移着膜間で移着をくりかえし、超低摩擦を発現すると考えられる。