

陰極真空アーク法により成膜した水素化テトラヘドラルアモルファスカーボンのトライボロジー特性

ムハンマド アミヌル ヘルミ・國次 真輔^{*}・中谷 達行^{**}・清水一郎^{***}

平井 広治^{****}・橋本 輝夫^{****}

岡山理科大学大学院工学研究科修士課程機械システム工学専攻

^{*}岡山県工業技術センター

^{**}岡山理科大学技術科学研究所

^{***}岡山理科大学工学部機械システム工学科

^{****}(株)ティーアールエス

(2018年10月30日受付、2018年12月6日受理)

1. 緒言

DLC (Diamond-Like Carbon) 膜とは、グラファイトの sp^2 結合とダイヤモンドの sp^3 結合を併せ持つアモルファス炭素膜である¹⁾。一般にDLC膜は低摩擦係数、生体親和性、ガスバリア性、高硬度、耐腐食性や赤外線透過性などの特徴を持っている²⁻⁷⁾。DLC膜には、a-C (Amorphous Carbon) 膜の他、高硬度かつ高耐久性を備えたta-C (Tetrahedral Amorphous Carbon) 膜、生体親和性に優れたa-C:H (水素化a-C) 膜などがある⁸⁾。我々はこれまで、耐久性と生体親和性を兼ね備えるta-C:H (水素化ta-C) 膜の開発に取り組んできた⁹⁾。また、ta-C:Hの成膜には陰極真空アーク (CVA : Cathodic Vacuum Arc Ion-plating) 法を用いるが、反応性CVA法で CH_4 ガスを添加することにより、ドロップレットの低減、平滑化、付き回り性の向上、膜残留応力の減少や膜質の安定化を図れることを報告している¹⁰⁾。さらに、トライボロジー評価において相対湿度 (2% RH) とした乾燥窒素流通下 (4.5 L/min) では、いずれのDLC膜も摩擦係数 $\mu < 0.03$ の超低摩擦現象が発現することを発見している¹¹⁾。しかし、その発現に関するメカニズムはわかっていない。

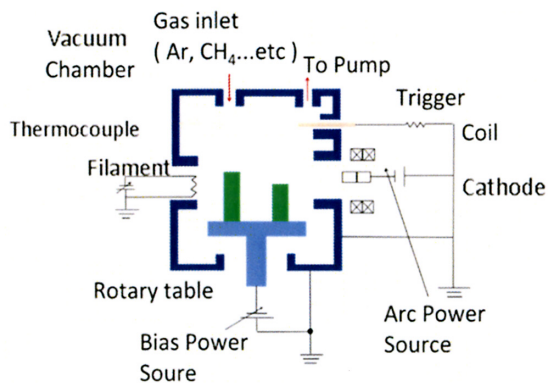


図1 成膜装置 (CVA) の概略図

近年、医療用ガイドワイヤの操作性においては、滑らかな表面処理が要求されている。また、体内へ埋め込む人工関節インプラント用金属材料は、生体適合性が高い表面処理を施す必要がある。DLC膜は、化学的に不活性であり^{8), 12-13)}、これらの課題を解決できる可能性がある。

そこで本研究では、医療用ガイドワイヤおよび人工関節の機械的性質を改善させるために、各種 N_2/O_2 混合ガス比流通下と湿度関係に関してta-C:H膜のトライボロジー特性を調べ、これまでに報告した超低摩擦現象の原因解明を試みた。

2. 実験方法

実験では、ta-C:Hとa-C:Hを比較した。基材は、SUS304ディスク (60 mm×45 mm×5 mm) およびSUS304シリンダー (φ15 mm×100 mm) であり、成膜面は研磨剤を用いて鏡面研磨した。ta-C:HはCVA法 (日新電機製マルチアークイオンプレーティング装置 M-500) を用い、a-C:HはCVD (Chemical Vapor Deposition) 法であるイオン化蒸着法を用いて成膜を行った。成膜装置の概略図をそれぞれ図1, 2に示す。

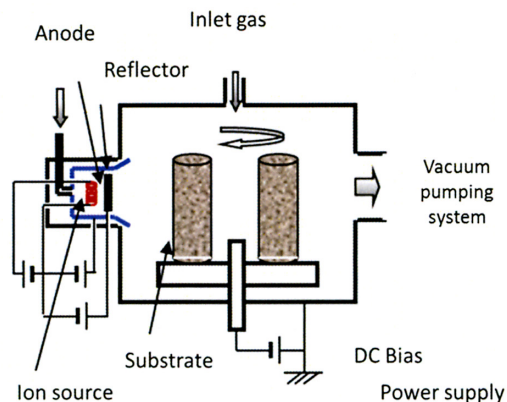


図2 成膜装置 (イオン化蒸着法) の概略図

ta-C:Hは、チャンバー内を 2.5×10^{-3} Paまで真空排気し、コイル電流10 A、カソード電流30 A、基板バイアス-50 Vとして成膜した。導入ガスはArを30 sccmと固定し、CH₄ 流量を 11 sccmとした。a-C:Hは、チャンバー内はC₆H₆ガスを導入しながら圧力は 10^{-1} Paとなるように調節した。また、基板電圧1.5 kV、基板電流50 A、フィラメント電圧14 V、フィラメント電流30 A、アノード電圧50 V、アノード電流0.6 A、リフレクタ電圧50 V、リフレクタ電流6 mAとした。

トライボロジー特性の評価は、振動摩擦摩耗試験（以下SRV試験）機（Optimol社製SRV-IV）を用いて線接触測定により行った。図3にSRV試験の概略図を示す。成膜したSUS304シリンダーを幅6 mmにダイヤモンドカッターで切断し、シリンダー側面の線接触部が5 mmとなるようにエッジ部を0.5 mmずつ面取りした。ディスクは18 mmの正方形になるように切断した。試験前に、アセトンとヘキサンで10分間超音波洗浄を行い、真空容器内で30分真空乾燥させた。試験条件は、ストローク1 mm、振動数10 Hz、設定垂直荷重10 N、温度50 °C とし摩擦係数を60分、120分間計測した。試験は、①相対湿度2% RHで窒素酸素混合ガス比を変化させる雰囲気、②湿度を変化させる雰囲気、二通りで行った。表1, 2 に試験①と②の実験条件を示す。なお、垂直荷重10 N時の最大ヘルツ面圧は $P_{\max} = 99.3$ MPaである。試験後に、光学顕微鏡（Leica製LEITZ DMRM）を用いて膜の表面を観察した。摺動部周辺の化学結合状態はレーザーラマン顕微鏡（ナノフォトン製RAMAN-11）を用いて、波長532 nm、照射強度0.5 mW、倍率100倍として評価した。組成はX線マイクロアナライザー（EPMA（日本電子製JXA-8500FS））を用いて測定した。

3. 結果および考察

3-1 窒素酸素雰囲気下でのSRV試験

図4はCondition Aに窒素と酸素ガス比を0%から

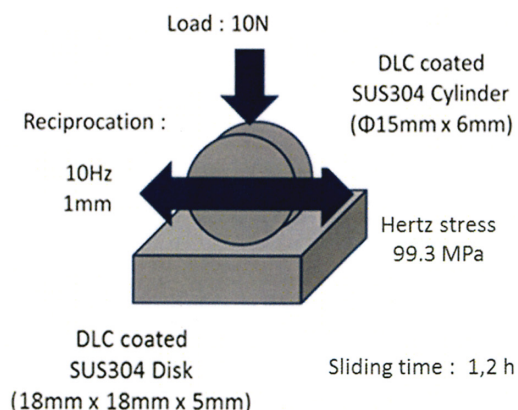


図3 SRV試験のセットアップ

100%まで変化させたときのDLC膜同士の摩擦係数を示す。試験開始後の酸素ガスのみの雰囲気では、ta-C:H膜、a-C:H膜、両方とも摩擦係数が増加してある一点以来には減少していた。N₂/O₂混合ガス比を増大させると一般に摩擦係数が減少した。しかし、超低摩擦までに減少できなかった。N₂/O₂混合ガス比

表1 SRV試験中のガス流量 ①

Time [min]	Gas flow rate [L/min]			
	Condition A		Condition B	
	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂
0-20	10.0	0.0	0.0	10.0
20-25	7.5	2.5	2.5	7.5
25-30	5.0	5.0	5.0	5.0
30-35	2.5	7.5	7.5	2.5
35-60	0.0	10.0	10.0	0.0

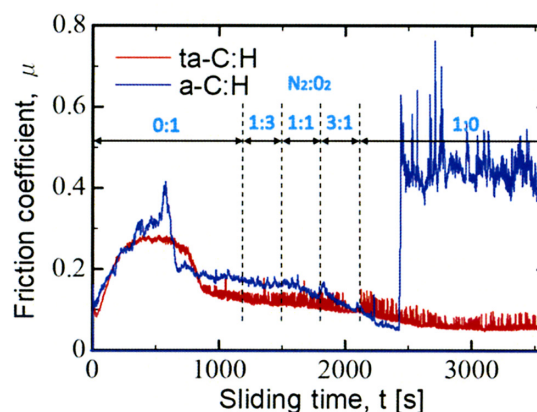


図4 N₂/O₂ガス流量比=0-100%でのDLC膜同士の摩擦の経時変化

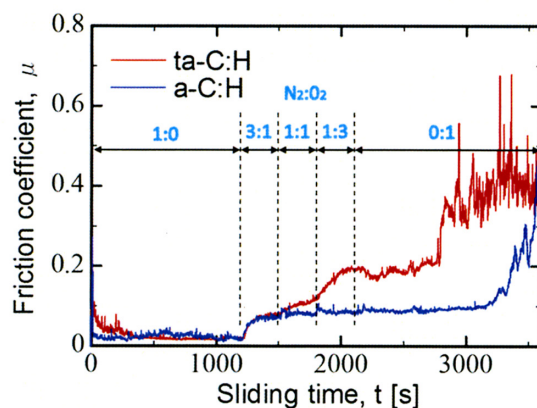


図5 N₂/O₂ガス流量比=100-0%でのDLC膜同士の摩擦の経時変化

を変更する直前の10秒間での摩擦係数の平均値を計算した。ta-C:H膜の場合は $\mu_1=0.133$, $\mu_2=0.119$, $\mu_3=0.114$, $\mu_4=0.096$ と $\mu_5=0.057$ となる一方a-C:Hの場合は $\mu_1=0.175$, $\mu_2=0.162$, $\mu_3=0.132$, $\mu_4=0.099$ と $\mu_5=0.056$ となった。

図5はCondition Bに窒素と酸素ガス比を100%から0%まで変化させたときのDLC膜同士の摩擦係数を

表2 SRV試験中の相対湿度 ②

Time [min]	Humidity [% RH]
0-20	30
20-35	50
35-50	70
50-65	90
65-80	70
80-95	50
95-110	30
110-120	50

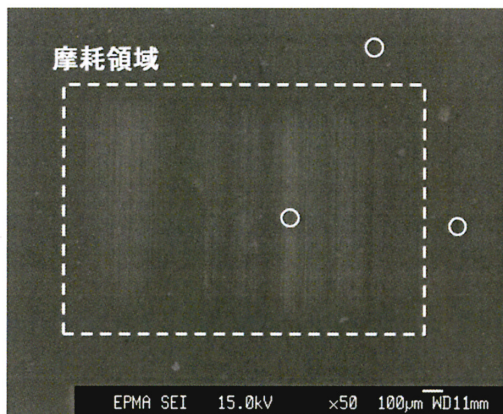


図6 Condition Aに対するta-C:H膜の表面
(60分後)

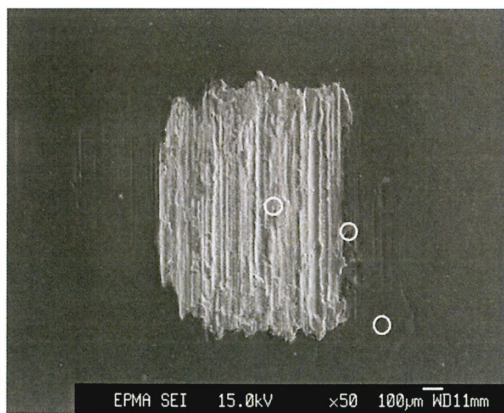


図7 Condition Bに対するta-C:H膜の表面
(60分後)

示す。試験開始後の窒素ガスだけの雰囲気では、摩擦係数は急激に減少し超低摩擦現象が発現した。N₂/O₂混合ガス比を減少させると摩擦係数が増加した。酸素の比率が増加するとともに摩擦係数は徐々に増加していた。N₂/O₂混合ガス比を変更する直前の10秒間での摩擦係数の平均値を計算した結果、ta-C:H膜の場合は $\mu_1=0.020$, $\mu_2=0.079$, $\mu_3=0.119$, $\mu_4=0.193$ と $\mu_5=0.213$ となる一方a-C:Hの場合は $\mu_1=0.018$, $\mu_2=0.071$, $\mu_3=0.078$, $\mu_4=0.084$ と $\mu_5=0.111$ となった。

窒素ガスの存在は摺動中に「Nitrogen lubrication」として影響を与える¹⁴⁻¹⁵⁾ 一方、酸素ガスの存在は摩擦化学反応剤または潤滑剤として影響を及ぼすことが報告されている¹⁶⁻¹⁷⁾。したがって、本実験では窒素ガスの存在による「Nitrogen lubrication」の影響により摩擦係数が低下したと考えられるが、酸素ガスの存在による摩擦化学反応剤としての影響により摩擦係数が増加したと考えられる。

これらの研究報告によりメカニズムを仮設した。Condition Aの場合では最初に酸素ガスを導入するこ

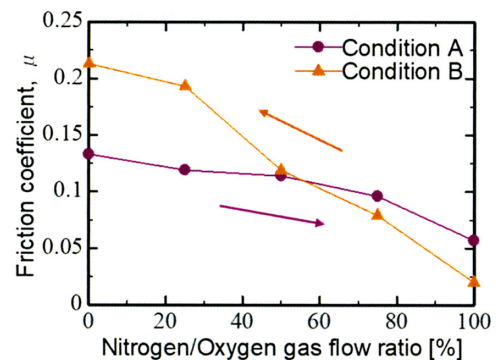


図8 異なるN₂/O₂ガス流量比でのta-C:H膜の摩擦挙動；A) N₂/O₂ = 0-100%,
B) N₂/O₂ = 100-0%

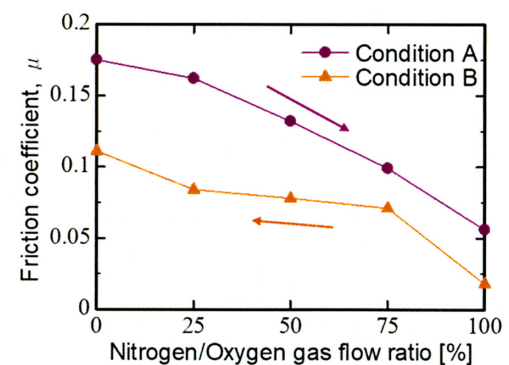


図9 異なるN₂/O₂ガス流量比でのa-C:H膜の摩擦挙動；A) N₂/O₂ = 0-100%,
B) N₂/O₂ = 100-0%

とにより酸化反応が起こり、摩擦係数が上昇していた。その後、窒素ガスを導入することでトライボ膜の生成は促進しない理由で超低摩擦までに摩擦係数が低下できなかった。その反面、Condition Bの場合では初めに窒素ガスを導入することでトライボ膜は生成し、超低摩擦現象が発現した。そして、酸素ガスを導入することによってトライボ膜の酸化で剥離したので摩擦係数が上昇していた。

また、メカニズムから考えると実際に摺動の際、その酸化反応が起こるかどうかを確認するためにX線マイクロアナライザー（EPMA）表面観察を行った。図6、7にそれぞれCondition A およびCondition Bにおける試験後のta-C:H膜表面上の二次電子像を示す。表面の組成分析は膜の表面の摺動部、非摺動部、付着物の3ヶ所を測定した。表3、4 にそれぞれCondition AとCondition Bの摩耗試験後のta-C:H膜の表面におけるEPMA定性分析結果から算出された半定量値を示す。表3と表4には、各測定した場所での組成比を比較した。各試験条件において、非摺動部と付着物を比較すると付着物には酸素が増大しているの、酸化反応が起こったことが推察される。

表5 に各条件においてそれぞれの膜の光学顕微鏡観察結果を示す。試験終了後の測定した摩耗面積から摩耗体積を計算した。表5を見るとCondition Aの場合、a-C:H膜はta-C:H膜より剥離した領域が明瞭で

表3 Condition Aにおけるta-C:H膜表面の元素組成（60分後）

Element	Atom [%]		
	On-wear track	Off-wear track	Wear deposit
C	84.6	86.6	86.6
O	0.6	0.6	1.3
Fe	7.5	6.3	5.1


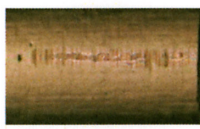
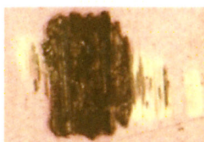

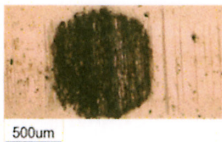
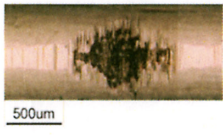

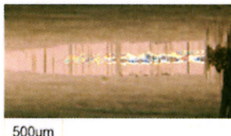
表4 Condition Bにおけるta-C:H膜表面の元素組成（60分後）

Element	Atom [%]		
	On-wear track	Off-wear track	Wear deposit
C	14.0	87.1	41.2
O	29.6	0.5	19.7
Fe	38.3	6.1	25.5

なおかつ摩耗体積が大きいことがわかった。よって、a-C:H膜はta-C:H膜より摩耗されやすいと考えられる。一方、Condition Bの場合では、Condition Aの逆結果となりta-C:H膜はa-C:H膜より摩耗した領域がより大きいことがわかった。

各段階で計算した摩擦係数の平均値を用いグラフで表示し比較した。図8、9に膜の違いにおける各N₂/O₂混合ガス比での摩擦係数を示す。図8と図9から

表5 SRV試験後のディスクおよびシリンダー表面（60分後）

DLC film	Condition A		Condition B	
	Disk	Cylinder	Disk	Cylinder
ta-C:H				
Wear volume [m ³]	9.806×10^{-7}		1.011×10^{-6}	
a-C:H				
Wear volume [m ³]	3.861×10^{-7}		2.076×10^{-7}	

考えるとCondition AはCondition Bの逆過程であるものの各 N_2/O_2 混合ガス比において取得した摩擦係数が異なっている。これは条件によって最初に導入するガスの種類に依存すると推察される。図10にDLC膜の摩擦係数と湿度の関係を示す。図10からDLC膜の種類により得られた摩擦係数が異なることがわかる。これまでに、摩擦係数はダングリングボンド、グラファイト化、化学的相互作用3つの因子で影響されると考えられている^{6), 18)}。今回の結果は、ta-C:H膜とa-C:H膜の膜質が大きく異なるために3つの因子の影響が異なるために、摩擦係数の変化も異なると考えられる。

3-2 相対湿度を変化させたときのSRV試験

図11に、120分間のSRV試験で相対湿度を30～90 %RHの間で変化させたときのta-C:H膜同士の摩擦係数の経時変化を示す。図11において試験開始後摩擦係数が増加した。チャンパー内に相対湿度を30% RHから90% RHまで20%ずつ増加させ、その後、同様な程度に減少させた。この変化に伴い摩擦係数は少しずつ増大していた。相対湿度は低下させても摩擦係数が上昇し続けた。よって、本湿度領域においては、相対湿度がta-C:H膜同士の摩擦係数に及ぼす影響は小さく、むしろなじみ過程や噛み込みなど接触状態におけるばらつきによる影響が大きいと考えられる。

この結果に対して相対湿度を別々30, 50, 70と90% RHで一定にして、1時間のSRV試験を行った。図12に相対湿度が一定としたときのta-C:H膜の摩擦の経時変化を示す。図12により、いずれの湿度においても、もっとも初期の段階で低い摩擦係数を示したが、時間とともに徐々に上昇する傾向が見られた。これは、経時変化により接触面積が増加したためと

考えられるが、詳細は不明である。また、湿度の低下により摩擦係数は増加傾向があるが、相対湿度は70% RHのとき最も低い値となった。以上のように、本湿度領域では、摩擦係数は低湿度領域で見られるような超低摩擦現象に関わるような摩擦係数の変化を示さないことが分かった。接触面積の変化や摩擦粉などの噛み込みが動摩擦係数に及ぼす影響については不明な点が多く、今後の課題である。

4. 結言

窒素酸素混合ガス比の関係を理解するために相対湿度2% RHで窒素酸素混合ガス比を変化させた雰囲気中でSRV試験を評価した。その結果、以下の3点の結論に至った。

- (1) 窒素ガスの存在で摩擦係数が減少する。
- (2) 酸素ガスの存在で摩擦係数が増加する。
- (3) ta-C:H膜とa-C:H膜の摩擦の経時変化は窒素と酸素の存在比で変化する。

比較的高い相対湿度における摩擦係数の変化を

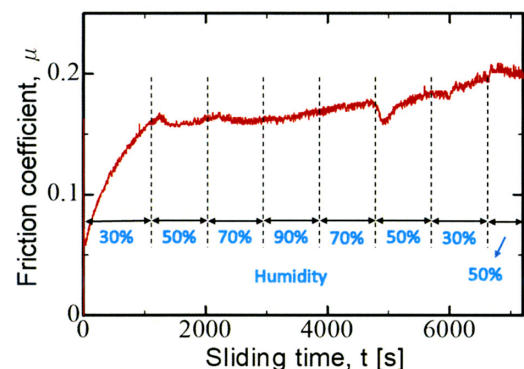


図11 連続的に変化している相対湿度におけるta-C:H膜同士の摩擦の経時変化

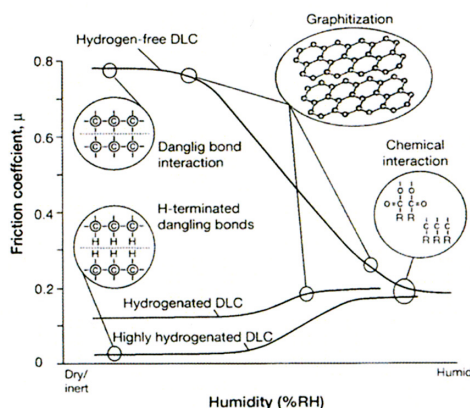


図10 湿度の変化に対するDLC膜同士の摩擦の変化およびその相互作用¹⁸⁾

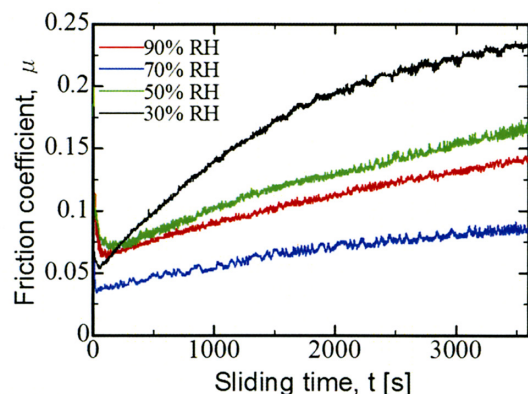


図12 各種湿度条件におけるta-C:H膜同士の摩擦の経時変化

理解するために、湿度を変化させた雰囲気でSRV試験を行った。その結果、以下の2点の結論に至った。

- (1) 湿度の上昇または低下に対して摩擦係数に大きな変化を及ぼさない。
- (2) 相対湿度が一定の時、摩擦係数は緩やかに増加し、70% RHのとき最も低くなった。

雰囲気および湿度の依存性を理解し、最適な条件において応用できれば、ガイドワイヤや人工関節などの操作性を大幅に向上させることが期待できる。

参考文献

- 1) A. Erdemir and O. Eryilmaz, "Achieving superlubricity in DLC films by controlling bulk, surface and tribochemistry", *Friction*, Vol. 2, No. 2, (2014), pp. 140-155.
- 2) A. Erdemir, O. L. Eryilmaz, I. B. Nilufer and G. R. Fenske, "Synthesis of superlow-friction carbon films from highly hydrogenated methane plasmas", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 133-134, (2000), pp. 448-454.
- 3) J. Andersson, R. A. Erck and A. Erdemir, "Frictional behavior of diamondlike carbon films in vacuum and under varying water vapor pressure", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 163-164, (2003), pp. 535-540.
- 4) M. I. D. B. Bouchet, J. M. Martin, J. Avila, M. Kano, K. Yoshida, T. Tsuruda, S. Bai, Y. Higuchi, N. Ozawa, M. Kubo and M. C. Asensio, "Diamond-like carbon coating under oleic acid lubrication: Evidence for graphene oxide formation in superlow friction", *Scientific Reports*, Vol. 7, No. 46394, (2017), pp. 1-13.
- 5) J. A. Andersson, R. A. Erck and A. Erdemir, "Friction of diamond-like carbon films in different atmospheres", *Wear*, Vol. 254, (2003), pp. 1070-1075.
- 6) T. Tokoroyama, 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.
- 7) C. Donnet, T. L. Mogne, L. Ponsonnet, M. Belin, A. Grill, V. Patel and C. Jahnes, "The respective role of oxygen and water vapor on the tribology of hydrogenated diamond-like carbon coatings", *Tribology Letters*, Vol. 4, (1998), pp. 259-265.
- 8) A. Grill, "Diamond-like carbon: state of the art", *Diamond and Related Materials*, Vol. 8, (1999), pp. 428-434.
- 9) T. Nakatani, K. Shiraishi, and S. Kunitsugu, "Development of New Hydrogen-containing Tetrahedral Amorphous Carbon Thin Film using Cathodic Vacuum Arc Plasma for Dental Implant", *J. Photopolymer. Sci. Tech.*, Vol. 28, No. 3 (2015), pp. 471-474.
- 10) T. Shuto, T. Nakatani, K. Okamoto, N. Saizaki, S. Mimura, S. Kunitsugu, and H. Nikawa, "Differentiation of Osteoblast Cells on Hydrogenated-Tetrahedral Amorphous Carbon Coated Titanium", *J. Photopolymer. Sci. Tech.*, Vol. 29, No. 3 (2016), pp. 413-418.
- 11) 三原大知, 國次真輔, 中谷達行, 清水一郎, "反応性CVA法で作製したta-C:H膜のトライボロジー特性", 表面技術協会, 第134回講演大会要旨集(2016), pp. 71-72.
- 12) Lusk, D., Gore, M., Boardman, W., Casserly, T., Boinapally, K., Oppus, M., Upadhyaya, D., Tudhope, A., Gupta, M., Cao, Y. and Lapp, S., "Thick DLC films deposited by PECVD on the internal surface of cylindrical substrates" *Diamond and related Materials*, Vol 17, No. 7-10 (2008), pp. 1613-1621.
- 13) G. Dearnaley, J. H. Arps, "Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: a review" *Surface & Coatings Technology*, Vol. 200, (2005), pp. 2518-2524.
- 14) K. Kato, N. Umehara, and K. Adachi, "Friction, wear and N₂-lubrication of carbon nitride coatings: a review" *Wear*, Vol. 254, (2003), pp. 1062-1069.
- 15) J. A. Heimberg, K. J. Wahl and I. L. Singer, "Superlow friction behavior of diamond-like carbon coatings: Time and speed effects", *Applied Physics Letters*, Vol. 78, No. 17, (2001), pp. 2449-2451.
- 16) W. Zhang, A. Tanaka, K. Wazumi, and Y. Koga, "Effect of environment on friction and wear properties of diamond-like carbon film", *Thin Solid Films*, Vol. 413, (2002), pp. 104-109.
- 17) H. I. Kim, J. R. Lince, O. L. Eryilmaz and A. Erdemir, "Environmental effects on the friction of hydrogenated DLC films", *Tribology Letters*, Vol. 21, No. 1, (2006), pp. 53-58.
- 18) C. Donnet and A. Erdemir (Ed.): *Tribology of Diamond – Like Carbon Films*, Springer (2008) pp. 194-196.

Tribological Characteristic of Hydrogenated Tetrahedral Amorphous Carbon Deposited by Cathodic Vacuum Arc Method

Muhammad Aminurul Helmy, Shinsuke Kunitsugu *, Tatsuyuki Nakatani**,

Ichiro Shimizu ***, Koji Hirai **** and Teruo Hashimoto *****

Graduate School of Engineering, Okayama University of Science,

**Industrial Technology Center of Okayama Prefecture,*

***Research Institute of Technology,*

****Department of Mechanical Systems Engineering, Faculty of Engineering,
Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan*

***** TRS inc..*

(Received October 30, 2018; accepted December 6, 2018)

Diamond-Like Carbon (DLC) is an amorphous carbon consisting of sp^2 bond of graphite and sp^3 bond of diamond, existing in a form of a thin film. From the previous discoveries, we found that deposition DLC film through the Cathodic Vacuum Arc plasma (CVA) method being able to produce more conventional DLC films. Based on the observation, the side-production of droplets was able to be reduced and the hardness property of the DLC films was able to be preserved without much decrease. In addition to these, through the CVA method, the production of hydrogenated tetrahedral amorphous carbon (ta-C:H) film is enabled making it most suitable to be applied for medical equipments or devices such as guide wire and artificial joint. Compared to the other types of DLC films, the tribological properties for the ta-C:H film deposited by CVA method are still have not been researched.

Previously, using Schwingungs Reihungund Verschleiss (SRV) test machine which is a type of friction abrasive tester, a test held under dry nitrogen gas flow atmosphere, an ultra-low friction coefficient phenomenon ($\mu < 0.03$) occurred. However, under dry oxygen gas flow atmosphere, this phenomenon did not occur. With the objective of clarifying the reason behind this phenomenon, various factors are taken into consideration.

In this research, the effects of nitrogen and oxygen gases on the frictional behavior of specimen coated with ta-C:H film are investigated. Specimens of a cylinder ($\phi 15 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$) and disk ($18 \text{ mm} \times 18 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$) were coated with ta-C:H film through the CVA method. The ta-C:H film coated specimens are then being set-up for the SRV test in a closed container. The experimental condition inside the container this time was divided into condition A (N_2/O_2 mixed gas ratio : $0\% \rightarrow 100\%$) and condition B (N_2/O_2 mixed gas ratio : $100\% \rightarrow 0\%$). The SRV tests were conducted with 10 N load, 10 Hz frequency, 1 mm stroke within one hour each. The specimens were then brought for surface observation and analysis (Raman spectroscopy, EPMA : Electron Probe Microanalyzer).

From the results, the presence of nitrogen gas caused the friction coefficient to decrease while the presence of oxygen gas caused the friction coefficient to increase. As a conclusion, the frictional behavior of the ta-C:H film depends on the presence of the nitrogen and oxygen gases.

Keywords: Diamond-Like Carbon (DLC), hydrogenated tetrahedral amorphous carbon (ta-C:H), Cathodic Vacuum Arc (CVA) method, Schwingungs Reihungund Verschleiss (SRV) tester, tribological characteristics, effects of nitrogen and oxygen gases.

