

ナノインデンテーション法によるDLC被覆樹脂の動的粘弾性評価

中谷 達行・今井 裕一*・國次 真輔**

岡山理科大学フロンティア理工学研究所

*岡山理科大学大学院工学研究科システム科学専攻

**岡山県工業技術センター応用技術部金属・加工科

2019年12月15日受理

1. はじめに

硬質膜であるDLC (Diamond-Like Carbon) は、ダイヤモンドの sp^3 結合と、グラファイトの sp^2 結合が混在するアモルファスな炭素膜であり、低摩擦、高硬度、耐摩耗性、耐腐食性、ガスバリア性、生体適合性などの特徴を持っている。現在DLCの応用例としては、自動車部品や工具への保護膜、医療機器への生体適合化膜などがあり、金属基材上への成膜例が多くなっている。しかし、樹脂基材上でのDLC成膜に関しては、種々の課題があるため未だ実用例が少ないのが現状である。樹脂基材へ成膜する際の課題として、金属材料に比べ、軟質材に対する硬質膜の成膜は密着性不良が発生することや、プラズマによる樹脂基材へのダメージなどが予想される。エンジニアリングプラスチックには、低コスト、製造の容易さ、腐食抵抗などの利点があり、現在では銅やアルミのような構造用金属が、多くの分野でプラスチックに置き換わりつつあるが、表面機能化のニーズは根深いものがある。したがって、成膜時の問題点が解決され、DLCにより樹脂基材の表面を高機能化することが可能になれば、生体機能材料や輸送用機器部品などへの用途拡大が期待できる。一方で、基板上の硬質な膜の評価法としては、一般的には静的なナノインデンテーション法による硬さ測定、解析が適応されているが¹⁾、樹脂材料では分子量や分

子構造の影響を受けるため評価の信頼性に課題があり、評価方法も確立されているとは言い難い。

このような背景に鑑みて、これまでに、樹脂基材上にDLCを成膜し、ナノインデンテーション法による動的粘弾性評価 (NanoDMA法: Nano-Dynamic Mechanical Analysis)²⁾ により、DLC被覆樹脂の力学的特性の評価方法について検討してきた。NanoDMA法を用いることにより、深さ方向に対して粘弾性や硬さなどの力学的特性を連続的に測定することが可能となり、DLC被覆によって変化する表面近傍での力学的特性を評価できることが期待できる。そこで本稿では、軟質材料に成膜したDLC膜の硬さ評価方法についてPEEK (Polyether Ether Ketone) 樹脂基材を例にとり概説する。

2. 軟質材料上の硬質被膜の硬さ評価法

ナノインデンテーション試験は、Hysitron製のTriboindenter TI-950を使用し、Berkovich圧子を用いて行った。動的粘弾性の測定原理は、連続剛性測定法 (CSM法: Continuous Stiffness Measurement)³⁾ を応用したものであり、図1に示すように静的荷重によって押し込んだ圧子に一定周波数の微小な荷重を付加し、これに対する表面変位を検出することで、粘弾性特性を算出する方法である。図1を説明する。材料の複素弾性率 E^* は貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'' を用いて表され

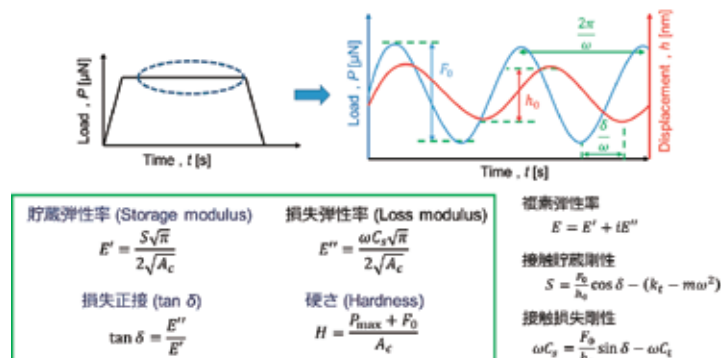


図1 ナノインデンテーション法による動的粘弾性測定

る。 A_c は接触面積であり、押込みの時の接触深さ h_c の関数として定義される。 S は接触貯蔵剛性、 ωC_s は接触損失剛性である。ここで F_0 は動的荷重、 h_0 は動位的変位、 δ は位相差、 k_p 、 m 、 C_t はトランスデューサーのバネ定数、質量、ダンピングである。また粘弾性として示される $\tan \delta$ は貯蔵弾性率と損失弾性率の比から算出される。測定は荷重一定のもとで振動を与え、振動周波数を連続的に変化させる。その際の静的荷重を変化させることで、測定深さを変えながら軟質材料に成膜した硬質被膜の粘弾性および、硬さの押込み深さ依存性を調べることができる。

3. ナノインデンテーション法による動的粘弾性評価の信頼性

基板材料には、産業技術総合研究所（産総研）の高分子動的粘弾性評価用標準物質であるPEEK (Polyether Ether Ketone) 樹脂を用いた。この試料を用いた理由は、NanoDMA法が一般的に行われていないため、産総研が提供している引張試験による動的粘弾性測定データとの比較を行い、NanoDMA法の精度の検証を行うためである。測定は荷重一定のもとで振動を与え、振動周波数を100 Hz、30 Hz、10 Hz、3 Hz、1 Hzと連続的に変化させた。接触深さ h_c に対する貯蔵弾性率 E' 、損失正接 $\tan \delta$ の依存性を図2、3に示す。図の破線は1 Hz、23 °Cにおける産総研の引張りによる動的測定の認証値である。ナノインデンテーションでは、圧子と材料の双方の変形を測定するため、材料の貯蔵弾性率を算出し、比較に用いた。貯蔵弾性率 E' については認証値よりも少し高い値が測定された。これは樹脂材料の経年酸化劣化により、硬度が上昇したことが原因と考えられる。その他には、試験法による違いで、押込みにより見かけ上圧子周辺材料の密度が高くなることや、また振動の際に圧子が接触することで摩擦などが発生するため、余分な荷重が必要になることなどが考えられる。また損失正接 $\tan \delta$ については認証値に対して、ほぼ一致する結果となった。損失正接 $\tan \delta$ の

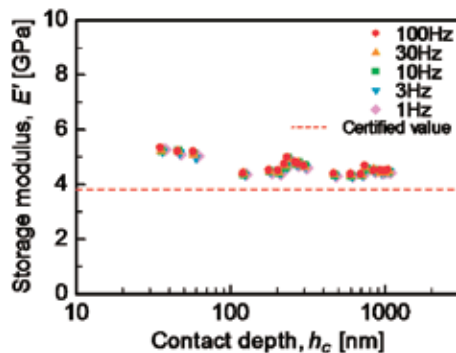


図2 標準PEEK材の貯蔵弾性率の接触深さ依存性

値が0.01程度ということは損失弾性率 E'' の値が非常に小さいということであり、これは装置の検出限界にも近い。しかし、ばらつきが前後0.01程度に収まっているため、装置の精度が高いことが伺える。以上の結果から、貯蔵弾性率 E' と損失正接 $\tan \delta$ が認証値に対して概ね一致し、ナノインデンテーション法による動的粘弾性評価が信頼できる評価法であることがわかった。

4. DLC被覆PEEK樹脂の評価

DLCの成膜には、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法によるプラズマとPVD (Physical Vapor Deposition) 法によるプラズマを併用したハイブリッドプラズマによる低インダクタンスアンテナ誘導結合型プラズマ⁴⁾ (ICP-LIA: Inductively Coupled Plasma with Low Inductance Antenna) 支援反応性スパッタリング法⁵⁾を用いて、373 K以下の低温で行った。このハイブリッドプロセスにより成膜時にプラズマのエネルギー・密度が増加し、樹脂基材上に対しても硬質膜が成膜される⁵⁾。

図4にDLCを被覆したPEEKと、DLCを被覆せずに基材のみで測定したときの荷重変位曲線を示す。グラフには低荷重領域と高荷重領域の2領域の結果を示している。この図から、DLCを被覆したことによって、同じ荷重を与えたときの押込み深さ h が抑制され、表面近傍で硬化していることがわかる。しかし、押込みが深くなり、深さが200 nmから300 nm程度になると基材

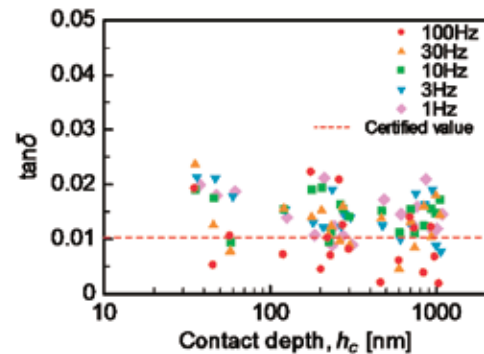


図3 標準PEEK材の損失正接の接触深さ依存性

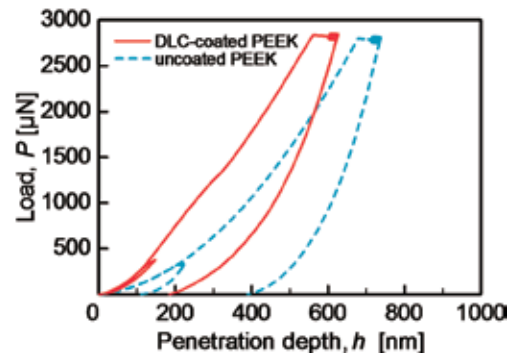


図5 DLC被覆PEEK材の貯蔵弾性率の接触深さ依存

PEEKの影響をうけて傾きが変化しているため、軟化していることが推察される。PEEKの荷重変位曲線では、金属などの硬質な基材で起こるポップインによる剥離の様子は確認されなかった。しかし、傾きが変わることから押込みの過程で剥離や破壊が発生していることが推測される。NanoDMA測定の結果として、DLC被覆PEEKにおける周波数を変化させたときの接触深さ h_c に対する貯蔵弾性率 E' 、損失正接 $\tan \delta$ 、硬さ H の依存性を図5, 6, 7に示す。図中の赤い破線はDLCを被覆せず、基材PEEKのみで測定したときの平均値を示している。貯蔵弾性率 E' の値は表面近傍の接触深さ h_c の浅い領域で、破線で示している基材と比較して高くなっている。また接触深さ h_c が深くなっていくにつれて基材の影響をうけて軟化しており、膜厚と同程度の押込みで基材の貯蔵弾性率 E' の値とほぼ一致する。一方で損失正接 $\tan \delta$ は、深さ方向に関係なく、0.015程度の小さい値を示した。これは、PEEK自体の損失正接 $\tan \delta$ の値自体が低いため、DLCを被覆しても差が見られなかったためと考えられる。続いて硬さ H については、貯蔵弾性率 E' と同様に表面近傍の接触深さ h_c の浅い領域で、破線で示している基材と比較して高くなっている。また、接触深さ h_c が深くなっていくにつれて基材の影響をうけて軟化し、膜厚と同程度の押込みで基材の硬さ H の値とほぼ一致する。さらに、周波数を変化させたことによる値の変化は貯蔵弾性率 E' 、損失正接

$\tan \delta$ 、硬さ H 共に小さく、DLCを被覆しても周波数依存性が小さいことがわかる。以上より、DLCを被覆したことによって表面近傍の領域で硬化したことがわかり、力学的特性が向上していることが確認できた。

5. フィットting法を用いたDLC膜の貯蔵弾性率 E' 、硬さ H 算出

ナノインデンテーション法による測定では、基材の影響を含んだDLC膜の貯蔵弾性率 E' や、硬さ H が算出されるため、DLC膜そのものの評価を行うために、フィッティング法を用いて貯蔵弾性率 E' と硬さ H の算出を行った。通常、薄膜の物性を得るには、膜厚の1/10よりも浅い押込みでなければならないという経験則が存在するが、押込みが浅いと表面粗さや、圧子の先端形状のばらつきなどにより、正確な測定が困難となる。また、樹脂基材に至っては、押込みが膜厚の1/10以下の押込みでも基材が金属材料に比べて軟らかいことから、基材の影響をうけていることが前述の測定結果からもわかる。そこでフィッティング法により、理論的に基材の影響を受けない押込み深さでの値を算出することが重要となる。フィッティング法に関する検討は過去にも行われており、硬さに関してはTuck and Korsunskyらによるフィッティング関数⁶⁾、貯蔵弾性率に関しては新たに定義された高い相関関係を示すフィッティング関数を各々用いた^{7), 8)}。

図8, 9に膜厚により規格化した接触半径 a/t に対する貯蔵弾性率 E' 、膜厚により規格化した接触深さ h_c/t に対する硬さ H の依存性を各々示す。またグラフのプロットは測定値で標準誤差をエラーバーで示しており、曲線はフィッティング関数により算出したフィッティング曲線である。算出した結果、PEEK基板上に成膜したDLC膜の貯蔵弾性率 E' は12.1 GPa、硬さ H は2.52 GPaと算出され、基材PEEKの貯蔵弾性率 E' が4.89 GPa、硬さ H が0.35 GPaに対し、硬質な膜が成膜できていることが確認できた。今後は、本評価方法を成膜条件に反映していくことで、さらに硬質なDLC膜の形成を可能としていく。

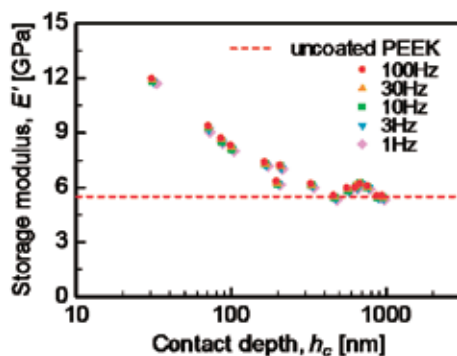


図5 DLC被覆PEEK材の貯蔵弾性率の接触深さ依存性

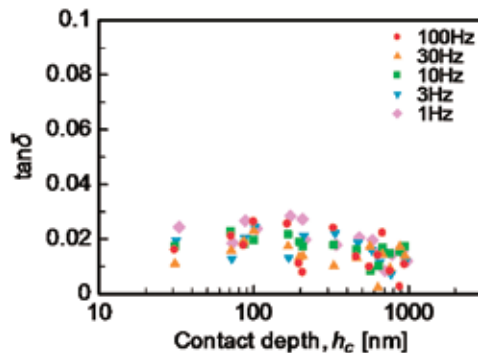


図6 DLC被覆PEEK材の損失正接の接触深さ依存性

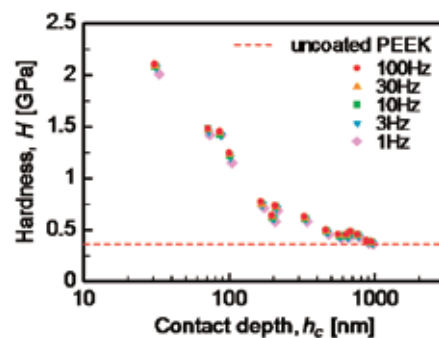


図7 DLC被覆PEEK材の硬さの接触深さ依存性

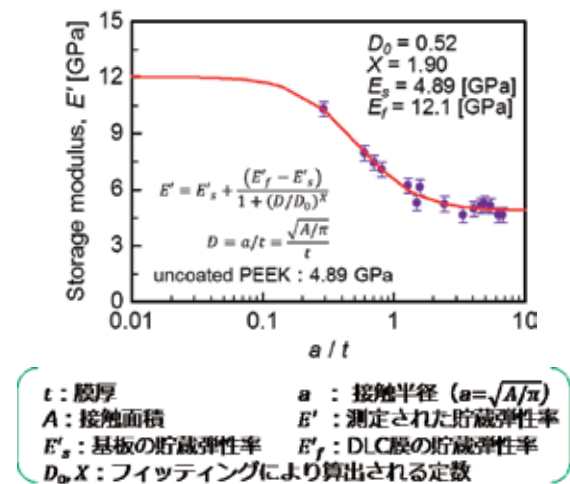


図8 DLC被覆PEEK材の膜厚により規格化した接触半径に対する貯蔵弾性率フィッティング

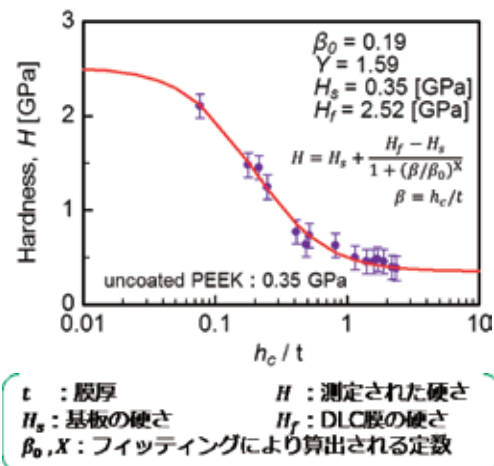


図9 DLC被覆PEEK材の膜厚により規格化した接触深さに対する硬さフィッティング

6. おわりに

本稿では、PEEK樹脂基材にDLC膜を成膜後、ナノインデンテーション法による動的粘弾性評価(NanoDMA法)の結果、以下の知見が得られた。①産総研が提供する引張試験による動的粘弾性測定データとの比較を行った結果、認証値に対し考える範囲で一致したことから、NanoDMA法が信頼できる測定法であることがわかった。②荷重変位曲線から、DLC被覆により、荷重を与えたときの押込み深さが抑制されることから、樹脂材料表面の硬質化が確認された。③動的測定の結果から、DLC被覆による硬度の向上がみられ、表面近傍での力学的特性の向上が確認された。④フィッティング法を用いることで、基材の影響を含む測定値からDLC膜単体の貯蔵弾性率 E' 、硬さ H を算出することができ、樹脂基材上に硬質な膜が形成できていることが確認された。以上のことから、ナノインデンテーション法による動的粘弾性評価(NanoDMA法)が、軟質材料に成膜した硬質被膜の硬さ等の評価法の一つとして有効であるといえる。

参考文献

- 1) W. C. Oliver and G. M. Pharr, J. Mater. Res., 7 (4), 1564, (1992).
- 2) E. G. Herbert, W. C. Oliver and G. M. Pharr, J. Physics D: Applied Physics, 41, 074021 (2008).
- 3) J. B. Pethica and W. C. Oliver, MRS Symp. Proc., 130, 13, (1989).
- 4) 節原裕一, J. Plasma Fusion Res., 1, 24, (2011).
- 5) 國次真輔, 中西亮太, 中谷達行, 表面技術協会講演大会講演要旨集, 136, 154, (2017).
- 6) J. R. Tuck, A. M. Korsunsky, D. G. Bhat and S. J. Bull, Surf. Coat. Technol., 139, 63, (2001).
- 7) 國次真輔, 岡山県工業技術センター報告, 34, (2007).
- 8) J. Mencik, D. Munz, E. Quandt, E. R. Weppelmann and M. V. Swain, J. Mater. Res., 12 (9), 2475 (1997).

Analysis of the Dynamic Viscoelastic Properties of DLC Coating Resin by the Nanoindentation Method

Tatsuyuki NAKATANI, Yuichi IMAI*, Shinsuke KUNITSUGU**

Research Institute of Frontier Science and Technology, Okayama University of Science,

**Graduate School of Engineering, Okayama University of Science,*

1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama-shi, Okayama 700-0005, Japan

***Industrial Technology Center of Okayama Prefecture,*

5301 Haga, Kita-ku, Okayama 701-1296, Japan

Diamond-like carbon (DLC) is an amorphous carbon film that includes properties such as low friction, high hardness, abrasion resistance, and good biocompatibility. Applications of DLC include film formation on metal bases such as coating of automobile parts and biocompatible film for medical devices. However, there are few examples of film formation based on resin and there is no established analysis method for DLC-coated resins, thereby necessitating further research. This study aims to analyze the mechanical properties of DLC-coated resins via a dynamic viscoelastic property evaluation using the nanoindentation method, i.e., nanoscale dynamic mechanical analysis (NanoDMA). To investigate the accuracy of the NanoDMA method, we first compared the measurement data of the proposed method to those of the dynamic viscoelastic measurement obtained from a tension experiment on the same sample. The tension experiment was conducted by the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Then, after verifying the accuracy of the NanoDMA method, we coated the samples with DLC and measured the dynamic viscoelastic properties. As a result, we confirmed improvements in the dynamic properties near the surfaces, and established the NanoDMA method as an analysis method for DLC-coated resins.

Keywords: Diamond-like carbon; dynamic viscoelastic property; nanoscale dynamic mechanical analysis; nanoindentation; resin.