

| | |
|-------------|---|
| 氏 名 | かめたに のりつぐ 亀谷 憲嗣 |
| 学位(専攻分野) | 博 士 (工 学) |
| 学 位 記 番 号 | 博 1 1 7 2 号 |
| 学位授与の日付 | 令和 7 年 3 月 21 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当 |
| 研 究 科 ・ 専 攻 | 工芸科学研究科 設計工学専攻 |
| 学 位 論 文 題 目 | 分子動力学法による DLC 膜形成過程における残留応力発生機構の解明と密着強度への影響に関する研究 |
| 審 査 委 員 | (主査)教授 高木 知弘 教授 森田 辰郎 教授 飯塚 高志 同志社大学教授 中村 守正 岐阜大学教授 屋代 如月 |

論文内容の要旨

Diamond-like carbon (DLC) 膜は、優れた摩擦特性や高い耐摩耗性を持ち、機械部品や工具、自動車部品、医療デバイスなどの幅広い分野で使用されている。しかし、DLC 膜は蒸着過程で発生する高い圧縮残留応力が原因で基板から剥離しやすく、この特性が機械摺動面への応用や長期的な信頼性を制限している。この課題を克服するためには、DLC 膜における残留応力の発生メカニズムを明らかにし、その影響を包括的に理解することが重要である。DLC 膜の残留応力や密着強度に関する従来の研究では、主に実験的手法によるマクロスケールでの力学特性評価が行われてきた。例えば、スクラッチ試験や引張試験、ナノインデンテーション法などが挙げられる。しかし、これらの手法では、膜と基板間の接着現象を支配する原子レベルの機構を直接観察することが困難であり、剥離や残留応力の発生メカニズムを明確に理解するには限界がある。こうした背景から、本研究では分子動力学 (MD) 法を採用した。MD 法は、実験では観察が難しい原子レベルの現象をシミュレーションにより再現可能であり、DLC 膜の堆積中における原子レベルでの結合変化や応力発生メカニズムを詳細に解析するのに適している。そこで本研究では、DLC 膜の形成過程を MD シミュレーションで再現し、圧縮残留応力の発生メカニズムと残留応力が基板との密着強度に与える影響について原子スケールの観点から詳細に調査した。

本論文は全 7 章から構成されている。第 1 章は緒言、第 2 章は計算手法を説明した。第 3 章では、炭素基板上で炭素の蒸着過程をシミュレートし、圧縮応力の発生メカニズムを調査した。この結果、膜内で炭素原子が sp^2 結合から sp^3 結合へ変化し、 sp^3 クラスタが成長する現象を確認した。 sp^3 結合は sp^2 結合に比べて長い結合長を持ち、この結果、膜が成長するにつれて圧縮残留応力が増大することを明らかにした。

第 4 章では、蒸着条件が sp^3 結合の形成と残留応力の生成に与える影響を評価するため、入射エネルギー、原子流束、基板温度を変化させた系統的なシミュレーションを実施した。その結果、蒸着条件にかかわらず sp^2 から sp^3 への結合変化が圧縮応力発生の主要因であることを確認した。ただし、入射エネルギー 100 eV 付近で圧縮応力と sp^3 比率が最大値をとり、さらなる入射エネルギーの増加とともに圧縮応力と sp^3 比率が低下した。この理由を調査した結果、安定な結合構造

が膜温度上昇によって sp^3 結合から sp^2 結合へ変化するためであることを明らかにした。

第 5 章では、基板材料の影響を調査するため、鉄基板上での DLC 膜形成の MD シミュレーションを実施し、その結果を炭素基板の場合と比較した。膜成長の初期段階では、基板表面において炭素原子が鉄内部に侵入し Fe-C 混合層を形成することで、一時的に膜内に引張応力が生じた。膜の成長が進むと、応力は引張から圧縮に変化し、最終的に炭素基板に比べて約 2 倍の圧縮応力を示した。この高い圧縮応力は、鉄原子による sp^3 クラスターの核生成の誘発に起因することを明らかにした。

第 6 章では、膜の残留応力と密着強度の関係を調査した。グリフィス理論に基づく分離エネルギーを解析した結果、基板／膜界面の分離エネルギーと膜内の平均圧縮応力は線形関係を示した。また、膜が十分厚くなった状態で、分離エネルギーの膜厚方向分布を求めた結果、基板／膜界面の少し上の部分で分離エネルギーが最低値を示した。この領域を調査したところ、多くの原子空孔が存在することを確認した。そこで、製膜された状態の系に対して、界面垂直方向に引張力を与える MD シミュレーションを行ったところ、界面ではなく分離エネルギーが最小となる界面より少し上側の領域で剥離が生じた。以上の結果から、DLC 膜が剥離しやすい原因として、膜の圧縮応力の増加に伴う分離エネルギーの低下と、蒸着過程における界面近傍の空孔形成が大きく影響していることを明らかにした。

最後に、第 7 章の結論において、本研究で得られた知見を総括した。

論文審査の結果の要旨

DLC は、その優れた耐摩耗性から機械摺動部への適用が期待されている。しかし、膜の剥離が生じやすいため、その適用範囲はいまだ限定的であり、実用化には大きな課題が残されている。特に、剥離の主要因とされる成膜時の高い圧縮残留応力については、その詳細な発生メカニズムはいまだ十分に解明されておらず、工学的に極めて重要な未解決問題となっている。本論文では、MD シミュレーションを用いて、DLC 膜に発生する圧縮残留応力のメカニズムと、その残留応力が剥離特性に与える影響を解明することを目的として研究を行った。まず、ダイヤモンド基板上への炭素蒸着過程をシミュレートし、膜内の炭素結合が sp^2 から sp^3 へと変化し、 sp^3 クラスターの成長によって圧縮応力が発生することを明らかにした。また、蒸着条件を系統的に変化させたシミュレーションを行い、このメカニズムが蒸着条件に依存しないことを確認した。一方で、基板温度が上昇すると、安定な結合状態が sp^3 から sp^2 へと移行し、これに伴い膜内の圧縮応力や炭素原子の結合状態の割合の変動傾向が変わることを示した。さらに、基板材料の影響を検討するため、鉄基板と炭素基板を比較し、鉄基板では膜内に入り込んだ鉄原子が sp^3 クラスターの核生成を誘発することで膜内応力増大に寄与することを明らかにした。加えて、残留応力と剥離強度の関係を解析し、膜内応力が剥離挙動を支配する重要な因子であることを示した。本論文の成果は、これまで未解明であった DLC 膜の圧縮残留応力の発生メカニズムと剥離特性との関係を明らかにし、DLC 膜の機械摺動部への実用化に向けた重要な知見を提供するものである。よって、材料科学および表面工学の分野において大きな意義を持ち、学術的・工学的貢献は高く評価される。

以下に本学位論文作成の基礎となった3編の論文を示す。いずれもレフェリーシステムのある学術論文に筆頭著者として掲載されたものである。

- [1] N. Kametani, M. Nakamura, K. Yashiro, T. Takaki, Molecular dynamics simulation of the residual stresses within diamond-like carbon films on iron substrates, *Diamond and Related Materials* 151 (2025) 111860.
- [2] N. Kametani, M. Nakamura, K. Yashiro, T. Takaki, Impact of temperature on residual stress and bonding in diamond-like carbon film: A molecular dynamics study under various deposition conditions, *Computational Materials Science* 238 (2024) 112950.
- [3] N. Kametani, M. Nakamura, K. Yashiro, T. Takaki, Investigating residual stress evolution in the deposition process of diamond-like carbon film through molecular dynamics, *Computational Materials Science* 209 (2022) 111420.