微細パターンを形成したシリコン表面における カーボンオニオンの潤滑特性*

稲 葉 武 信** 平 田 敦***

Lubrication Property of Carbon Onions on Silicon Surface with Fine Patterns

Takenobu INABA** and Atsushi HIRATA***

The influence of topological features of sliding surfaces on the solid lubricant behaviors of carbon onions was examined. Friction coefficient and service life were measured by ball-on-disk type friction testing in vacuum using silicon disks with various fine patterns 3-50 nm in depth. Two types of carbon onions of which average particle diameters are 5 and 20 nm were prepared. As a result, lower friction coefficients and longer service lives were simultaneously observed on the disks with surface roughness similar to the particle size of carbon onions. The formation of carbon onion film several tens of nm thick was observed on sliding surfaces. This behavior was slightly more typical on the silicon disks with the pattern parallel to sliding direction, and was also observed in the friction tests using quartz glass disks.

Key words: carbon onion, solid lubricant, surface roughness, fine patterns, particle size

1. 緒 言

カーボンオニオンは炭素原子からなる同心円多層構造のフラレン類似物質である¹⁾。フラレン C_{60} と同じく球殻物質であり、理想的に炭素原子が配列した場合には最外層にダングリングボンドが存在せず、他の物質との相互作用が小さいことが予想され、ナノサイズのベアリング、潤滑材として有望な物質とされている。カーボンオニオンはすすやダイヤモンドクラスタ、カーボンブラックを加熱処理することによって得られ^{2,3)}、ダイヤモンドクラスタから生成されるカーボンオニオンが大気中、真空中を問わず、同じく炭素原子から構成される平面層状構造のグラファイトより低摩擦を示すことが明らかにされている⁴⁾。そして、カーボンオニオンのような同心円多層構造のナノスケール固体潤滑材として二硫化モリブデン⁵⁾、二硫化タングステン⁶⁾が報告されており、応用研究が進められている。

高度に機能的な潤滑状態を実現するには摺動部材表面構造を制御する必要があり、表面あらさを含めた摺動面の幾何学的形状がひとつのパラメータとなる。流体潤滑では油潤滑スパイラル溝付軸受⁷⁾、テクスチャを形成した表面における水潤滑⁸⁾、溝状テクスチャ付き表面における分子潤滑膜の表面流動特性の測定⁹⁾など、摺動部表面に凹凸を形成することによって潤滑状態を改善したり、潤滑層の挙動を把握する研究が行われてきた。そして、潤滑剤の分子量を考慮して、それよりやや大きい数十ナノメートルスケールの表面凹凸の影響が検討されるようになってきている。

一方、固体潤滑材に関しては、二硫化モリブデン(MoS_2)についてその粒径が潤滑特性に与える影響¹⁰⁾や、潤滑特性と摺動面の仕上げ法との関係が以前から調べられてきた¹¹⁾。そして、粒径の小さい MoS_2 ほど潤滑膜を形成しやすく、摺動面粗さが大きいと凹部が MoS_2 の貯蔵場所の役割を果たし潤滑特性が良いことが指摘されている。最近では、生体を模倣して形成した表面¹²⁾や、レー

ザによる表面テクスチャリング¹³⁾を利用して MoS_2 潤滑システムの特性向上が試みられている。このように、固体潤滑システムにおいて摺動面の幾何学的特性と固体潤滑材の大きさとの関連を明らかにすることは重要な課題であり、カーボンオニオンに代表されるナノ粒子による固体潤滑システムを形成するとともに、その潤滑メカニズムを探るためにも検討する必要がある。

本研究は、摺動表面性状がナノメートルスケールのカーボンオニオンの潤滑特性に与える影響を調べることを目的としたものである。平均粒径 5 および 20 nm の 2 種類のカーボンオニオンと、比較として平均粒径 1 μm の MoS_2 を試料とした。摺動部材としてシリコン板を用い、リソグラフィおよびプラズマエッチングにより微細パターンを形成した。固体潤滑では摺動面に安定した潤滑膜の形成が重要であり、微細パターンを形成したシリコン板表面におけるカーボンオニオン潤滑膜の形成状態を摩擦係数、潤滑寿命の観点から評価した。このとき、シリコン板上の微細パターンの凹凸深さと潤滑材の粒径との関係が潤滑状態に与える影響について調べた。さらに、シリコン板に形成する微細パターンの形状が潤滑に与える影響についても調べた。

2. 摩擦試験方法

微細パターンを形成したシリコン板およびステンレス鋼 (SUS440C) 球を摺動材料としてボールオンディスク式試験機により真空中で摩擦試験を行った。試験条件を表 1 にまとめる。摺動面におけるヘルツ圧は約 290 MPa である。以下に固体潤滑材として摩擦試験に用いたカーボンオニオンおよび MoS_2 、シリコン板

Table 1 Conditions of friction measurement testing

Pressure	1×10^{-3} Pa
Sliding speed	5.9 mm/s
Normal force	0.294 N
Ball	SUS440C, ϕ 4.76 mm, 10 nmRa
Substrate	Si
Temperature	300 K

* 原稿受付 平成 20 年 9 月 26 日

** 学生会員 東京工業大学大学院 (東京都目黒区大岡山 2-12-1)

*** 正 会 員 東京工業大学大学院理工学研究科

の詳細, 摩擦試験の方法および評価項目について述べる。

2.1 カーボンオニオンおよび二硫化モリブデン

カーボンオニオンはダイヤモンドクラスタやカーボンブラックを真空中や不活性雰囲気中で加熱することによって得られ, 原料粒子とほぼ同粒径となる。本研究では, 平均粒径 5 nm のダイヤモンドクラスタと, 平均粒径 18 nm のカーボンブラックを原料とした。ダイヤモンドクラスタは爆発法により合成されたものであり, カーボンブラックは東海カーボン株式会社製シースト 9H (SAF-HS) である。これら原料ナノ粒子を常圧のアルゴン雰囲気中で 2000°C に加熱してカーボンオニオンを生成した。それぞれのカーボンオニオンの透過型電子顕微鏡写真を図 1 に示す。ダイヤモンドクラスタから生成されたカーボンオニオンの粒径は約 5 nm であり, カーボンブラックから得られたものは粒径約 20 nm であることがわかる。また, ダイヤモンドクラスタから生成されたカーボンオニオンの方が, 同心円多層構造がより明瞭である。

比較の固体潤滑材として純度 98.0% の MoS_2 を用いた。その走査型電子顕微鏡写真を図 2 に示す。薄片状の粒子であり, 粒径分布が 0.5~2 μm , 平均粒径は 1 μm であることがわかる。

2.2 シリコン板

ボールオンディスク式摩擦試験に用いるディスクとして鏡面にポリシングされた中心線平均粗さ 0.5 nm のシリコンウェハを選択し, 半導体デバイス作製に利用されるリソグラフィおよびプラズマエッチングにより表面にテクスチャリングを施した。形成した微細パターンは 3 種類で, 摺動方向に平行となる微細円周溝のパターンおよび均一な微小円筒状くぼみが等間隔に均一分布したパターン, 摺動方向に垂直となる微細放射状溝のパターンである。微細パターンの凹凸深さは 3~50 nm とした。

図 3 に 3 種のシリコン板表面の光学顕微鏡観察写真と原子間力顕微鏡によって得られた表面および断面像を示す。形成された多数の周期溝からの反射光による特有の干渉縞が観察されることがわかる。微細円周溝および放射状溝の溝幅は 1 μm , ピッチは 3 μm であり, 微小くぼみが均一に分布したパターンの円筒くぼみ直径は 1 μm , ピッチは 2.5 μm である。

2.3 摩擦試験方法および評価項目

摩擦試験では, 微細パターン全面を覆うように 10 mg 程度のカーボンオニオンまたは MoS_2 をシリコン板表面に散布した。SUS440C 球を所定の荷重で接触させ, 試験容器内を 1×10^{-3} Pa に減圧し, 摺動を開始した。

摩擦試験の評価項目および方法について述べる。微細パターンを形成したシリコン板表面における潤滑膜の形成を評価するため, 本研究では潤滑寿命を以下のように定めた。摩擦試験の比較的初期にカーボンオニオンによる潤滑膜が形成され, 摩擦係数は 0.05 程度と低くなる。そこで, 摩擦試験を開始してから, 摺動材の無潤滑状態での摩擦係数である 0.4 に達するまでの摺動距離を潤滑寿命とし, 摩擦係数はその時間平均とした。

また, 摩擦試験後の摺動材表面の観察を行い, 潤滑

Fig.1 TEM images of carbon onions

Fig.2 SEM image of molybdenum disulfide

膜の有無, 膜の厚さを測定した。そして, ラマン分光分析にて潤滑膜の構造を調べた。このとき, 波数 1580 cm^{-1} 付近のグラファイト結合に起因する G ピークと, 波数 1340 cm^{-1} 付近のグラファイト結合の欠陥に起因する D ピークそれぞれの摩擦試験前後の変化を観察することにより, 潤滑膜を構成するカーボンオニオンの構造変化を評価した。

Fig.3 Surface and cross sectional view of Si substrates with fine patterns

3. 微細パターンを形成したシリコン表面における摩擦試験

3.1 凹凸深さと粒径との関係

微細円周溝を形成したシリコン板に平均粒径 5 および 20 nm のカーボンオニオンを散布して摩擦試験した結果を、それぞれ図 4(a)および(b)に示す。シリコン板に形成した凹凸の深さを横軸に、摩擦係数と潤滑寿命を縦軸にとってプロットしてある。ただし、100 m 以上の潤滑寿命はグラフ上で 100 m と表した。

凹凸深さの大きい 50 nm のシリコン板においては、いずれのサイズのカーボンオニオンでも摩擦係数は摺動初期から高く 0.2 前後であり、寿命は 5 m 以下と短い。そして凹凸深さ 20 および 30 nm と小さいシリコン板においても、ダイヤモンドクラスターから生成した平均粒径 5 nm のカーボンオニオンは凹凸深さ 50 nm のシリコン板上と同様、高摩擦係数と短潤滑寿命の傾向を示す。一方で、カーボンブラックから生成した平均粒径 20 nm のカーボンオニオンは、凹凸深さが 30 nm と小さくなると摩擦係数は約 0.075 と低くなり、凹凸深さ 20 nm において潤滑の長寿命化も観察されるようになる。さらに、凹凸深さ 3~6 nm のシリコン板において、平均粒径 5 nm のカーボンオニオンも低摩擦、長寿命を示すようになる。したがって、いずれのカーボンオニオンにおいても、良好な潤滑機能を発揮する摺動面凹凸が存在し、その凹凸深さはカーボンオニオン平均粒径と同程度またはそれ以下であることがわかる。

比較として、凹凸深さを 7 nm から 3000 nm まで変化させた微細円周溝パターンを有するシリコン板に MoS_2 を散布して摩擦試験した結果を図 5 に示す。図 4 と同様に、凹凸深さを横軸に、摩擦係数と潤滑寿命を縦軸にとってある。深さ 700 および 1400 nm の凹凸を形成した基板において、低摩擦・長寿命の潤滑状態が確認されることがわかる。しかし、その範囲外である 120 nm 以下および 3000 nm の凹凸深さにおいては、摩擦係数の上昇および潤滑寿命の減少が観察される。試験に用いた MoS_2 の平均粒径は約 1 μm であるので、 MoS_2 を散布した摩擦試験においても、その平均粒径と同程度の深さの凹凸を形成したシリコン板において良好な潤滑状態が達成されることがわかる。

3.2 微細パターン形状の影響

シリコン板に形成する微細パターンの形状を変化させ、平均粒径 20 nm のカーボンオニオンを散布して摩擦試験した。得られた結果を図 6 にまとめる。摺動方向に平行となる微細円周溝、摺動方向に依存しない微小円筒状くぼみ、摺動方向に垂直となる微細放射状溝を形成したシリコン板それぞれに関し、凹凸深さを横軸にとり、摩擦係数および潤滑寿命を縦軸にしてプロットしてある。

3 種類全ての微細パターンにおいて、図 4 と同様に、凹凸深さが粒径と同程度、またはそれより小さい場合に低摩擦および長寿命の良好な潤滑状態となる傾向が確認される。摩擦係数に着目すると、パターンによらずほぼ同様に変化しているが、微細円周溝および微小円筒状くぼみを形成したシリコン板上で摩擦係数はやや低いことがわかる。また潤滑寿命をみると、最も広範囲の凹凸深さで潤滑寿命の長いのは微細円周溝上であり、次いで微細放射状溝の順に潤滑寿命が短くなる。微小円筒状くぼみ上では全体に潤滑寿命が短い、平均粒径よりやや大きい凹凸深さにおいて他のパターンと比較して潤滑寿命が若干長い傾向がある。

以上より、摺動方向に平行な溝を形成したシリコン板上で最も良好な潤滑状態が得られることがわかった。

3.3 摺動面の観察

カーボンオニオンを散布して摩擦試験した後、微細円周溝を形成したシリコン板と SUS440C 球の表面を光学顕微鏡および原子

(a) Carbon onions prepared from diamond clusters

(b) Carbon onions prepared from carbon black

Fig.4 Variation of friction coefficient and service life of carbon onions on silicon disks with fine grooves parallel to sliding direction

Fig.5 Variation of friction coefficient and service life of molybdenum disulfide on silicon disks with fine grooves parallel to sliding direction

間力顕微鏡 (AFM) により観察した。

平均粒径 5 nm のカーボンオニオンを用いた低摩擦および長寿命が確認された試験後の、凹凸深さ 3.5 nm のシリコン板表面の光学顕微鏡観察写真を図 7 に示す。写真上下方向に微細溝が形成されているが、写真中央の黒い付着物が観察される。この部分に膜の

(a) Relation between friction coefficient and groove depth

(b) Relation between service life and groove depth

Fig.6 Variation of friction coefficient and service life of carbon onions of which average particle size is about 20 nm on silicon disks with different fine patterns

Fig.7 Surface of silicon disk having grooves parallel to sliding direction after friction test of carbon onions 5 nm in diameter

形成が確認され、シリコン板には摩耗が生じていないことがわかる。図 8(a)にこの摩擦試験後の SUS440C 球表面の光学顕微鏡観察写真を示す。シリコン板と同様に、膜の形成が確認される。この膜を除去すると、同図(b)に示すように摩耗痕は観察されない。これらのことから低摩擦、長寿命とともに摩耗の少ない良好な潤滑状態が実現しており、それには膜の形成が重要で、形成された膜は潤滑および表面保護膜として機能していることがわかる。

シリコン板に散布したカーボンオニオンおよびボール表面に形成された潤滑膜のラマン分光分析結果を図 9 に示す。潤滑膜に観察される 1350 cm^{-1} 付近の D ピークおよび 1580 cm^{-1} 付近の G ピークともに、散布したカーボンオニオンのピークと比べて高さ、位置、半値幅に変化は見られず、潤滑膜は摩擦試験後もその構造を保ったカーボンオニオン粒子で構成されると考えられる。

一方、 MoS_2 の摩擦試験後のシリコン板およびボール表面の写真をそれぞれ、図 10(a)および(b)に示す。この試験では低摩擦、長寿命の潤滑状態が確認されており、シリコン板には比較的厚い潤滑膜が形成されていることが確認される。しかし同図(b)に示すように、SUS440C ボール表面にはわずかに膜の形成が確認されるが摩耗が生じており、摩耗の点で MoS_2 の潤滑膜はカーボンオニオンとは異なる挙動をするといえる。

AFM によりカーボンオニオンおよび MoS_2 の潤滑膜の厚さを測定した結果を図 11 に示す。潤滑膜はそれぞれ、溝深さ 3.5 および

Fig.8 Surface of stainless steel ball after friction test of carbon onions 5 nm in diameter

Fig.9 Raman spectra of carbon onions and lubricant film formed on stainless steel ball after friction test

700 nm のシリコン板上に形成されたものである。平均粒径に対応して、カーボンオニオンの潤滑膜は数十 nm と薄く、二硫化モリブデンの潤滑膜の厚さは数 μm であることがわかる。

3.4 実験結果の考察

全ての摩擦試験において粒径と同程度の凹凸深さの微細パターンを形成した摺動面上で低摩擦・長寿命の良好な潤滑状態が確認

(a) MoS₂ film formed on disk

(b) Wear mark formed on ball

Fig.10 Surface of silicon disk and SUS440C ball after friction test of MoS₂

(a) Carbon onions

(b) Molybdenum disulfide

Fig. 11 Lubrication film thickness of each lubricant

された。粒径に比べて凹凸が小さい摺動面上では、粒子が凹凸を乗り越えて、容易に摺動部材の接触部から散失することによって潤滑特性が悪化しやすいと考えられる。一方、粒径に比べて凹凸が大きい基板上では粒子が凹凸に埋まり、摺動材同士の接触が起きやすくなって潤滑状態が悪くなると考えられる。それらに対して凹凸深さが粒径と同程度のとき、粒子は接触界面にとどまって潤滑膜を形成し、良好な潤滑状態を生み出すといえる。

一方、摺動方向に平行な凹凸を有する微細パターン上で最も良い潤滑状態が得られた。3つのパターンの中で摺動方向の表面あらかさは最も小さくなり、溝は摺動方向に平行なことから摺動方向に垂直な方向では壁として働いて粒子の散失を防ぎ、安定して潤滑膜が形成されて、良好な潤滑状態が達成されたと考えられる。

そして、摩擦試験後の摺動面の観察でカーボンオニオンの潤滑膜の形成が確認され、試験前後で構造の変化がないこと、潤滑膜は薄く SUS440C ボールを摩耗させないことがわかった。これは、グラフェンの閉じた構造をしたカーボンオニオンでは最外層にダングリングボンドが少なく球状であるため、摩擦や摩耗を増加させる凝着・アブレシブ成分の影響が小さくなるためと考えられる。

3.5 石英ガラス板上でのカーボンオニオンの挙動

微細パターンを形成したシリコン板上で得られたカーボンオニオンの潤滑挙動の一般性を検証するため、約 0.5 nmRa の石英ガラス板上に微細円周溝を形成して摩擦試験した。平均粒径 20 nm のカーボンオニオンを散布したときの結果を図 12 に示す。摩擦係数はシリコン板上とは異なるが、低摩擦および長寿命の良好な潤滑状態は、凹凸深さがカーボンオニオン粒径と同程度のときに得られることがわかる。以上より、カーボンオニオンを固体潤滑材として用いる場合には、摺動面のあらかしの制御が重要であるといえる。

Fig.12 Variation of friction coefficient and service life of carbon onions on quartz glass disk with fine grooves parallel to sliding direction

4. 結 言

ナノ粒子の固体潤滑材であるカーボンオニオンの潤滑特性に与える摺動表面性状の影響を明らかにするため、微細パターンを形成したシリコン板を用いて摩擦試験を行い、以下の結果を得た。

- 1) カーボンオニオンの粒径と同程度の凹凸深さの微細パターン上において低摩擦・長寿命の良好な潤滑状態が得られた。
- 2) カーボンオニオンは摺動材表面に厚さ数十 nm の膜を形成し、潤滑および表面保護膜としてはたらくことがわかった。
- 3) 微細パターンの形状を変化させた結果、摺動方向に平行な溝を形成した表面上において最も良い潤滑状態を得た。

謝 辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構の平成 17 年度産業技術研究助成事業により実施された。また、カーボンブラックを提供いただいた東海カーボン株式会社に謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) D. Ugarte: Curling and Closure of Graphitic Networks under Electron-beam Irradiation, *Nature*, **359**, (1992) 707.
- 2) W.A. de Heer and D. Ugarte: Carbon Onions Produced by Heat Treatment of Carbon Soot and their Relation to the 217.5 nm Interstellar Absorption Feature, *Chem. Phys. Lett.*, **204**, 4-6, (1993) 480.
- 3) V. L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, Y.V. Butenko, I.Yu. Mal'kov and V.M. Titov: Onion-like Carbon from Ultra-disperse Diamond, *Chem. Phys. Lett.*, **222**, (1994) 343.
- 4) 垣内孝宏, 平田 敦: オニオン構造フラーレンの多量生成および潤滑材への適用, 精密工学会誌, **67**, 7 (2001) 1175.
- 5) M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga: Thin Films of Fullerene-like MoS₂ nanoparticles with ultra-low friction and wear, *Nature*, **407**, (2000) 164.
- 6) L. Rapoport et al.: Inorganic Fullerene-like Material as Additives to Lubricants: Structure-Function relationship, *Wear*, **225-229**, (1999) 975.
- 7) 平山 朋子, 矢部 寛: スパイラル溝小型軸受の作動特性に関する研究(第 1 報), 精密工学会誌, **66**, 7 (2000) 1064.
- 8) 足立 幸志, 大塚 克則, 王 曉雷, 加藤 康司: セラミックスの水潤滑特性に及ぼす表面テクスチャの影響, 砥粒加工学会誌, **50**, 2 (2006) 107.
- 9) 張賀東: 溝状テクスチャ付表面における分子層潤滑膜の表面流動特性, トライボロジスト, **47**, 2 (2002) 119.
- 10) WILFRIED J. BARTZ: Some Investigations on the Influence of Particle Size on the Lubricating Effectiveness of Molybdenum Disulfide, *ASLE Transactions*, **15**, (1972) 207.
- 11) R. L. Fusaro: Effect of Substrate Surface Finish on the Lubrication and Failure Mechanisms of Molybdenum Disulfide Films, *Tribology Trans.*, **25**, 2, (1982) 141.
- 12) J.-H. Wu et al.: Bio-inspired Surface Engineering and Tribology of MoS₂ Overcoated cBN-TiN Composite Coating, *Wear*, **261**, (2006) 592.
- 13) A. A. Voevodin, J. S. Zabinski: Laser Surface Texturing for Adaptive Solid Lubrication, *Wear*, **261**, (2006) 1285.