CNx 膜の摩擦面の FTIR その場分析

In-situ analysis of the tribochemical reaction of CNx by FTIR

神田 慎吾・名古屋大学

Shingo Kanda, Nagoya University

野老山 貴行・名古屋大学

梅原 徳次・名古屋大学

不破 良雄・トヨタ自動車

Takayuki Tokoroyama, Nagoya University

Noritsugu Umehara, Nagoya University

Yoshio Fuwa, Toyota Motor

Key Words: CNx, FTIR, in-situ analysis, functional groups, tribochemical reactions

論文要旨

1. 緒言

窒化炭素膜は高硬度、耐摩耗性に富む新しいトライボロジ一材料として近年注目されている。この CNx 膜と Si₃N₄ 球を窒素雰囲気中で摩擦した場合、0.01 以下の非常に低い摩擦係数となることが梅原らにより報告されている⁽¹⁾。この超低摩擦現象は摩擦初期から起こるわけではなく、なじみと呼ばれる任意のくり返し回数摩擦後に急激に摩擦係数が減少した後、安定した超低摩擦が発現する。野老山らはこの超低摩擦が得られる原因として、CNx 膜を窒素雰囲気中でくり返し摩擦することにより、CNx 膜極表面から窒素原子が脱離し、超低摩擦となった場合には、CNx 膜の極表面に窒素がほぼ存在していないことを明らかにした⁽²⁾。しかし、グラファイトを窒素中で摩擦した場合の摩擦係数が 0.1 から 0.15 程度であることから考慮すると⁽³⁾、CNx 膜の極表面がグラファイトのような組成及び構造に変化しただけでは、0.01 以下の超低摩擦が得られるメカニズムを説明できない。従来の CNx 膜の組成及び構造の分析は、摩擦試験と分析を別々に行う手法で行われるため、摩擦に伴い変化する極表面及び極表面に吸着していると考えられる極性基の増減あるいは変化を正確に分析できないため、超低摩擦の発現するメカニズムを正確に捉えられなかったものと考えられる。そこで、超低摩擦を発現するこれまでの摩擦条件と同様のシリンダオンディスク摩擦試験機を、摩擦面の極性基成分の増減あるいは変化をその場で分析可能な FTIR 分析装置内に設置し、その場で分析可能になるよう試作し、窒素中摩擦くり返しに伴う摩擦係数の変化と極表面吸着極性基の増減あるいは変化を明らかにした。

2. 実験装置及び実験方法

2-1 実験装置

CNx 膜は IBAD(イオンビームミキシング)法により成膜した。直径 50 mm の単結晶シリコンウエハ(100)を基板ホルダに取り付け、真空チャンバ内をクライオポンプで 1.3×10^{-4} Pa 以下に排気する。基板表面の汚れや吸着ガスを取り除くために窒素イオン(加速電圧 1 kV, イオン電流密度 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)で 5 分間スパッタクリーニングする。成膜はカーボンターゲットへのアルゴンイオンビームスパッタリング(加速電圧 1 kV, 加速電流 100 mA)と同時に基板へ窒素イオン(加速電圧 0.5 kV, イオン電流密度 $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)を照射させるダイナミックミキシングにより行う。膜厚は成膜時間を調節し約 100 nm とした。

Fig.1. Experimental apparatus of friction test and in situ analysis

Fig.2. The schematic side image of friction test apparatus in FTIR

2-2 環境制御型 FTIR その場合分析摩擦試験装置

ピンオンディスク型摩擦試験装置は図1に示すように環境制御型 FTIR 分析装置内部に設置される。分析用赤外光は直径約 9 mm、図2に示すマイケルソン干渉計から検出器へ直線状に照射される。この分析範囲の全面積を摩擦するため、摩擦試験相手材料として直径 10 mm の Si_3N_4 円筒を用い、円筒側面を CNx 膜に押し付けて摩擦試験を行った。摩擦力及び荷重はひずみゲージ式ロードセルにより検出される。摩擦試験前にロータリーポンプを用いて約 0.1 Pa まで減圧し、その後乾燥窒素を 1 気圧になるまで試験チャンバ内に封入した。垂直荷重 0.2 N、ヘルツ接触圧力約 3.85 MPa、回転速度 300 rpm にて摩擦試験を行った。FTIR 分析は 1 測定につき 128 回の積算方式にて行われた。そして、摩擦前及び 1500 回転ごとに表面分析を行い、摩擦繰り返し数に伴う変化を明らかにした。

3. 実験結果及び考察

窒素雰囲気中において繰り返し摩擦試験を行った結果を図3に示す。摩擦初期では約 0.25 程度の摩擦係数を示し、摩擦繰り返し数 4500 回程度から急激に摩擦係数は減少し、0.01 程度で安定した。図中に示す矢印の点において FTIR 分析を行い、分析結果をそれぞれ得た。図4にその一例として、摩擦開始直後のスペクトルを示す。図中の 3400 cm^{-1} 付近のピークは NH 結合及び OH 結合、 $2000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ のピークは $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{N}\equiv\text{C}$ 及び、 $1000\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ のピークは C-N 及び C=N 結合からそれぞれ得られる⁽⁴⁾⁽⁵⁾。このうち、 3400 cm^{-1} 付近の図4の囲み内に示すようなピーク面積を計算することにより、初期摩擦から CNx 膜の極表面に吸着している極性基である NH 結合及び OH 結合の増減を摩擦繰り返し数に伴う変化とともに図5に示す。摩擦初期から 4000 回転まで、摩擦繰り返し数に伴いこれらの極性基成分は増加していくが、その後 4500 回転から摩擦係数の減少とともに極性基成分も減少した。NH 及び OH 結合は成膜直後にチャンバ内の水分と反応したこと、それに水素結合で強固に吸着した水分子により発生したものと考えられる⁽⁵⁾。摩擦初期においては CNx 膜に吸着した水分が、摩擦によりラジカル化したことにより OH 結合が発生・増加していく⁽⁶⁾が、超低摩擦になる過程で窒素が脱離する⁽²⁾のに伴い、NH 結合やそれと水素結合で結合した OH 結合が減少していくものと考えられる。

4. 結論

CNx 膜の窒素中超低摩擦現象は窒素雰囲気中において任意の繰り返し摩擦の後に得られるが、このなじみ期間において摩擦面での極性基の増減あるいは変化は明らかでなく、従来の表面分析手法では、摩擦試験と分析を同時に行えないことから正確な表面状態を把握することができなかった。そこで、FTIR チャンバ内にて摩擦試験とその場合分析可能な摩擦試験装置を試作し、CNx 膜極表面での摩擦に伴う表面吸着極性基の増減あるいは変化を明らかにした。得られた主な結論を以下に示す。

- 1) 窒素雰囲気中において Si_3N_4 円筒側面と CNx 膜を 0.2 N、3.85 MPa の面圧にて摩擦試験を行った結果、摩擦初期の摩擦係数は約 0.25 程度であり、その後摩擦係数は徐々に減少し、最終的に 0.01 程度の超低摩擦係数が得られた。
- 2) 摩擦面に初期吸着していた OH 及び NH 結合は摩擦係数の急激な減少に伴い減少し、超低摩擦の得られた状態ではこれらの結合はほぼ無くなっていた。

5. 謝辞

実験を行うにあたり CNx 膜の製作のため IBAID 装置を使用させていただいた東北大学足立幸志准教授に感謝します。

Fig.3. The relationship between number of sliding cycles and friction coefficient of CNx coating sliding against Si_3N_4 cylinder (The allows shows FTIR measurement points.)

Fig.4. FTIR absorption spectrum analyzed at the start of this test and schematic image of peak area

Fig.5. The relationship between the peak area around 3400 cm^{-1} and friction coefficient

6. 参考文献

- (1) Umehara, N., Kato, K., and Sato, T., Proc. Int. Conf. Metallurgical Coat. Thin Films, (1998), p.151.
- (2) Tokoroyama, T., Goto, M., Umehara, N., Nakamura, T., and Honda, F., Tribol. Lett. Vol. 22, (2006), pp.215-220.
- (3) Erdemir, A., Switala, M., Wei, R., and Wilbur, P., Surf. Coat. Tech., Vol. 50, (1991), pp.17-23.
- (4) Laskarakis, A., Logothetidis, S., and Gioti, M., Physical review B, Vol. 64, (2001), pp.125419-1-15.
- (5) Rodil, S.E., Ferrari, A.C., Robertson, J., and Muhl, S., Thin Solid Films, Vol. 420-421, (2002), pp.122-131.
- (6) Olsen, J.E., Fischer, T.E., and Gallois, B., Vol. 200, Wear, (1996), pp.233-237.