スピコーティング法で作製した Sr-Ca-Cu-O 系 薄膜のトライボロジー特性

鈴木雅裕・小林克則*・広中清一郎*

(財) ファインセラミックスセンター FCT 研究本部 ☎ 305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1

*東京立科学技術大学大学院システム基礎工学専攻 ☎ 191-0065 東京都日野市旭ヶ丘 6-6

(2002 年 8 月 23 日受付; 2002 年 11 月 11 日掲載決定)

Tribological Properties of Sr-Ca-Cu-O Films

Prepared by Spin Coating Method

Masahiro SUZUKI, Katsunori KOBAYASHI* and Seiichiro HIRONAKA*

Joint Research Consortium of Frontier Carbon Technology, Japan Fine Ceramics Center,

1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565

*Department of Systems Engineering Science, Tokyo Metropolitan Institute of Technology,

6-6 Asahigaoka, Hino, Tokyo 191-0065

(Received August 23, 2002; Accepted November 11, 2002)

Sr-Ca-Cu-O complex oxide thin films were prepared at different firing temperatures using a spin coating method. $\text{Sr}_{0.14}\text{Ca}_{0.86}\text{CuO}_2$ having layer structure could be prepared at lower temperatures and the method was compared with ordinary firing methods. However, the single phase of $\text{Sr}_{0.14}\text{Ca}_{0.86}\text{CuO}_2$ was not obtained under such spin coating conditions as in this study. The friction properties of four spin coating films sliding against a cemented carbide ball were investigated using a Bowden-Leben type friction tester. Comparatively low friction coefficient and high wear resistance under non-lubrication conditions were obtained with these complex oxide films.

1. は じ め に

高温超伝導性を示す多くの銅酸化物は二次元 CuO_2 面を含む酸素欠損もしくは層状の結晶構造であることが知られる¹⁾。特に、無限層構造と呼ばれる複合酸化物 $\text{Sr}_{0.14}\text{Ca}_{0.86}\text{CuO}_2$ は、 CuO_2 層と Sr/Ca 層が交互に積み重なる層状構造を有し、高温超伝導体の母構造と考えられている²⁾。このような層状構造を有する複合酸化物は、層間の低せん断性による潤滑性および酸化物であることによる耐熱性を有すると考えられ、新しい高温用固体潤滑剤としても期待される。

一般に、固体潤滑剤は、(1) グリースや油に添加する、(2) 自己潤滑性複合材料、(3) 被膜などの方法でしゅう動部に利用される。このことから $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2$ 系複合

酸化物においても、それらを添加したグリースや油および複合材料の潤滑性が検討され、低摩擦および高耐荷重能を示すことが明らかにされている³⁻⁶⁾。特に、層状構造を有する $\text{Sr}_{0.14}\text{Ca}_{0.86}\text{CuO}_2$ は低摩擦および低摩擦を示す。さらに、この系の原料は毒性を有さず⁷⁾、天然に豊富に存在するため⁸⁾、万が一潤滑系外に出ても環境にやさしく、また供給性の観点からも新しい固体潤滑剤として期待される。

近年、機械装置の小型化および軽量化に伴い、しゅう動部への薄膜付与によるトライボロジー表面改質が期待されるものの、これら複合酸化物に関する薄膜材料のトライボロジー研究は見られない。今までの著者ら³⁻⁶⁾の複合酸化物のトライボロジー研究の成果から、これら複合酸化物の薄膜においても優れた潤滑性が得られることが予期される。そこで本研究は、簡易に成膜することが可能であるスピコーティング法を用いて Sr-Ca-Cu-O

E-mail: masa.suzuki@aist.go.jp

系複合酸化物膜の成膜を行った。得られた薄膜の構造同定はX線回折を用いて行い、トライボロジー特性をスクラッチ試験ならびにパウデン-レーベン型摩擦試験で評価した。

2. 実験

2.1 原料の調製

原料には金属アルコラートなどの化合物を原料としたMOD(Metal Organic Decomposition)コート材料(Sr-06 C, Ca-03 および Cu-03, (株) 高純度化学研究所)を用い、金属イオンの比が常圧焼成において層状構造単相となる組成比($\text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 0.14 : 0.86 : 1$)になるように調合した。スピナーコーティング法における焼成温度を決定するため、この原料溶液の分解挙動について熱重量分析(TG-DTA)およびX線回折(XRD)で検討した。

熱重量分析用試料には、溶媒を予め電気炉を用いて蒸発させ、粉末状にしたものを用いた。X線回折用試料には、TG-DTA 曲線でピークが認められた温度で原料溶液を焼成したものを用いた。これらから各ピーク温度における焼成物のX線回折を行い、この結果から焼成温度を決定した。

2.2 成膜

成膜は基板に SrTiO_3 ((100)配向, $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$)を用い、スピナーコーティング法により行った。基板を4000 rpmで回転させながら原料溶液を滴下し、基板上に均一に膜が広がるように30 s保持した後、電気炉中で焼成膜を作製した。焼成温度は原料溶液の熱分解挙動結果から700, 800, 900 および1000℃とした。この時膜にひずみが残らないように、乾燥(140℃, 5 min), 仮焼(600℃, 10 min) および焼成(700~1000℃, 10 min)の3段階を経て成膜した(Fig. 1)。この一連の工程を4~5回繰り返すことによって400 nm程度の膜厚になるようにした。得られたSr-Ca-Cu-O膜についてはX線回折による同定、触針式の表面粗さ計による膜厚測定およびナノインデントによる硬さ測定を行った。

2.3 トライボロジー特性評価

異なる焼成温度で得られた4種類の薄膜についてスクラッチ試験およびパウデン-レーベン型摩擦試験により、それぞれの膜強度および摩擦係数を測定した。スクラッチ試験(CSEM製REVETEST)は、ダイヤモンド圧子を用い、速度を10 mm/min一定とし、垂直荷重を0 Nから15 Nまで30 N/minで増加させて試験を行った。薄膜の臨界荷重(Lc)はアコースティック・エミッション(A.E.)センサーにより評価した。パウデン-レーベン型摩擦試験機(Fig. 2)では、相手材に超硬ボール($r = 0.7\text{ mm}$, $R_a = 0.008\text{ }\mu\text{m}$)を用い、速度0.5 mm/s, 荷重7.9

Fig. 1 Spin coating process of Sr-Ca-Cu-O films.

gf, 温度25℃, 相対湿度65%の一定条件下で一方向摩擦試験を行った。試験後の摩擦面は光学顕微鏡および原子間力顕微鏡(AFM)により表面観察を行った。

3. 結果および考察

3.1 原料溶液の熱分解挙動

Fig. 3に示すように、原料混合液を乾燥、粉碎した試料の熱重量分析の結果から、150~300℃, 450~510℃ および650~700℃において重量減少とともに発熱ピークが認められ、1000℃付近においては微かな吸熱のピークが認められた。これらの温度における反応を検討するために、100℃, 500℃, 700℃ および1000℃の温度で焼成した原料粉末のXRDパターンをFig. 4に示す。150~300℃におけるピークは有機成分の揮発によるものと推察された⁹⁾。450~510℃ および650~700℃におけるピークは各金属の酸化によるものと推測され、700℃では SrO , CaO および CuO に完全に分解することがわかった。これらの酸化物は従来の粉末冶金における原料と同種のものであり³⁻⁶⁾、700℃以上で焼成することで層状構造を有する系が得られると考えられた。一方、1000℃で焼成した粉末のXRD回折パターンからは層状構造のピークとともに CuO のピークが認められた。これは粉末冶金において1000℃で層状構造の分解が起こることから¹⁰⁾、本研究においても層状構造の分解が起こっていると考えられる。これらの結果より、焼成温度を

Fig. 2 Schematic diagram of Bowden-Leben type friction tester.

Fig. 3 TG-DTA curves of Sr-Ca-Cu-O raw material.

700, 800, 900 および 1000℃ として成膜を行った。

3.2 Sr-Ca-Cu-O 薄膜

Fig. 5 は各温度で得られた Sr-Ca-Cu-O 系薄膜の XRD パターンを示す。700℃ で焼成した膜の XRD パターンは、SrO、CaO および CuO の各ピークを示し、複合酸化物に起因するピークは認められなかった。一方、1000℃ における焼成膜は層状構造を有する複合酸化物の分解生成物と考えられる Ca_2CuO_3 と CuO のピークが認められた。800℃ と 900℃ で焼成した膜には、金属酸化物とともに層状構造を有する Sr-Ca-Cu-O 系複合酸化物 ($\text{Sr}_{0.14}\text{Ca}_{0.86}\text{CuO}_2$) のピークが認められた³⁻⁵⁾。しかしながら、常圧下での粉末冶金で層状構造を得るために温度設定が重要であるように、スピンコーティング法においても層状構造を単相で得るためにはより詳細な温度条件

Fig. 4 XRD patterns of Sr-Ca-Cu-O after heat treatments.

Fig. 5 XRD patterns for Sr-Ca-Cu-O films deposited at various temperatures.

Fig. 6 Relationship between hardness and firing temperature.

の選定が必要であると考えられる。

これら薄膜の膜厚は膜と基板との段差を触針法で求め、その膜厚は400~500 nmの間であった。膜厚の1/10までの押し込み深さから得られた硬さを薄膜の硬さとして評価した¹¹⁾。Fig. 6に焼成温度と薄膜硬度の関係を示す。焼成温度の上昇に伴い薄膜硬度も向上した。これは高温

Fig. 7 Results of scratch test.

Fig. 8 Friction coefficient of Sr-Ca-Cu-O films.

で焼成することによってより緻密な膜が得られるか、膜組成の相違によるものと推察される。

3.3 トライボロジー特性評価

スクラッチ試験による各焼成膜のA.E.信号の発生状態をFig. 7に示す。800°C、900°Cおよび1000°Cの焼成膜はいずれも0.1~0.2 Nの比較的低い臨界荷重を示した。一方、700°C焼成膜では臨界荷重が約0.4 Nと他のものと比較して高い値を示した。これは、700°C焼成膜が他の膜と比較して基板への密着性が良いことを示している。

Fig. 8にパウデン-レーベン型摩擦試験で得られた各焼成膜の超硬ボールに対する摩擦係数を示す。いずれの

Fig. 9 AFM observations of wear tracks on Sr-Ca-Cu-O films.

膜も無潤滑下において比較的低い0.17レベルの摩擦係数を示した。摩擦試験後の各温度の焼成膜の摩耗痕のAFM像をFig. 9に示す。いずれの膜表面の凹凸部は超硬ボールにより削られ、滑らかな摩擦面になっていた。700℃焼成膜は他の膜と比較して硬度が低いためか、他の膜より摩耗痕深さが大であったのに対して、最も硬い1000℃焼成膜は摩擦による表面凹凸部の摩耗は小さかった。

700℃焼成膜は、他の膜とは異なり、酸化物からなる比較的柔らかい膜であるために摩擦係数は低いものの、耐摩耗性が他の膜よりも劣るものと考えられる。1000℃焼成膜は潤滑性に劣る分解生成物が存在するため¹²⁾、他の膜よりも摩擦係数が高い値となったと考えられる。一方、800℃および900℃焼成膜は、潤滑性に優れた層状構造の相が膜内に存在し、このような構造は摩擦せん断されやすく低摩擦を示し、より微細化されやすいと考えられる。その結果、潤滑性を有するこれらの微粉末が摩擦面間に存在し、低摩擦を示すだけでなく、二面間の直接接触を防止するために低摩擦を示したものと考えら

れる。

4. ま と め

簡易に成膜が可能であるスピンコーティング法を用いてトライボロジー特性に優れると期待される層状構造を有するSr-Ca-Cu-O系複合酸化物の焼成膜の作製を種々の温度で試みた。また、得られた膜のトライボロジー特性を評価した。その結果次のことが結論された。

スピンコーティング法により、通常の常圧焼成温度より低い800℃～900℃において、潤滑性に優れた層状構造を有する $\text{Sr}_{0.14}\text{Ca}_{0.86}\text{CuO}_2$ を含むSr-Ca-Cu-O系複合酸化物薄膜を作製することができた。しかし、本研究の条件では層状構造の $\text{Sr}_{0.14}\text{Ca}_{0.86}\text{CuO}_2$ の単相の焼成膜は得られなかった。

作製されたSr-Ca-Cu-O系複合酸化物の焼成膜は、無潤滑下において0.17レベルの比較的低い摩擦係数を示し、特に800℃および900℃焼成膜は耐摩耗性にも優れていた。

文 献

- 1) 岸尾光二, 長谷川哲也, 北沢宏一: セラミックス **24**, 690 (1989).
- 2) T. Siegrist, S.M. Zahurak, D.W. Murphy and R.S. Roth: *Nature* **334**, 231 (1988).
- 3) 鈴木雅裕, 広中清一郎, 佐々木雅美, 村上敏明: *Material Technology* **17**, 110 (1999).
- 4) 鈴木雅裕, 泉 和博, 広中清一郎, 佐々木雅美: *Journal of Japan Petroleum Institute* **43**, 249 (2000).
- 5) M. Suzuki and S. Hironaka: *Proc. Int. Tribology Conference Nagasaki, 2000* (2000) p. 1151.
- 6) 鈴木雅裕, 佐々木雅美, 広中清一郎: *J. Ceram. Soc. Japan* **106**, 808 (1998).
- 7) (財) 国際超伝導産業技術センター: “超伝導研究・開発ハンドブック” 91-96 (1991).
- 8) J.D. Lee, 浜口 博訳: “基礎無機化学” (東京化学同人, 1993).
- 9) G.M. Vest and S. Singaram: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **60**, 35 (1986).
- 10) R.S. Roth, N.M. Hwang, C.J. Rawn, B.P. Burton and J.J. Ritter: *J. Am. Soc.* **74**, 2148 (1991).
- 11) G.M. Pharr and W.C. Oliver: *MRS BULLETIN* **17**, 28 (1992).
- 12) 鈴木雅裕, 広中清一郎: *Material Technology* **20**, 305 (2002).