超硬質膜のマイクロトライボロジー*

三 宅 正二郎**

(受理1996年5月1日, 掲載決定1996年7月6日)

Microtribology of Super Hard Films

Shojiro MIYAKE

(Nippon Institute of Technology, 4-1, Gakuenndai, Miyashiro-machi, Minamisaitama-gun, Saitama)

(Received May 1, 1996, Accepted July 6, 1996)

1. ま え が き

最近, 科学技術の発展に伴い, 機構部品が対象とする環境は急速に拡大している. このためクリーンルーム, 真空, 高速・高荷重, 高・低温, 放射能や反応ガス雰囲気中などの苛酷な極限環境下で使用される機構部品の信頼性を確保することが課題となり, これらの環境で優れたトライボロジー特性を示す表面創成技術が要求されている^{1,2)}.

先端産業分野の各種機械, 装置などの高性能化, 小型化にともない微量の摩耗, 微小な摩擦力変動が問題になり, トライボロジー特性に関して極表面層の重要性が増大している. 例えば, 磁気ディスクのヘッド・媒体インターフェースでは荷重が小さく, マイクロトライボロジーと呼ばれる極表面の摩擦現象になり, 表面の極薄層が影響を与え, 薄膜による潤滑が行なわれている^{1,3)}. また, 超 LSI 製造装置では真空装置, クリーンルームなどの清浄環境において微細な摩耗発塵の放出を抑制する必要がある^{4,5)}. これらのニーズに対しては従来使用されていた潤滑油は飛散などで使用できない場合が多い. このため摩擦特性に優れた⁶⁾耐摩耗性薄膜が必要になっている⁷⁾. マイクロマシンの開発においてもマイクロトライボロジーは重要な検討課題になっている. 摩擦のうち分子間力, 表面張力などは, はば面積に対応するの

で寸法の減少に伴い, これらの影響は相対的に増大する. また, マイクロマシンは寸法が小さいため微小な摩耗でも特性に影響を与える.

一方, これらのマイクロトライボロジーのニーズに適用する新しい薄膜材料としてダイヤモンド, cBN (立方晶窒化ホウ素) などの超硬質膜が注目されている⁸⁾. 最近, ダイヤモンド膜の形成技術が飛躍的に進歩し, 従来, 微小な結晶, 粉末としてしか得られなかったものが, 大面積, および複雑形状として得られるようになってきた. さらに, ダイヤモンド, cBN とともに同一組成でグラファイト, hBN という固体潤滑特性を有する構造形態があり, これらの構造をうまく組み合わせれば, ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜のように耐摩耗性, 潤滑性を兼ね備えた薄膜を形成することが可能になる⁹⁾.

2. マイクロトライボロジー

摩擦・摩耗・潤滑に関する表面近傍での諸現象を徹視的に取り扱う科学技術分野がマイクロトライボロジー¹⁰⁾と呼ばれる. トライボロジー (Tribology) はギリシャ語のこする (tribos; こするの意) と学問 (logy) との複合語であり, 現在では摩擦・摩耗・潤滑に代わって用いられている. すべりやころがりといった相對運動下で生ずる表面の現象を取り扱う分野である. 一方, 最近, 電子情報機器, マイクロマシン, 生体, 宇宙機器等を対象として原子や電子のレベルに至る徹視的解析が必要になり, 旧来からのアプローチに対して一種のイノベーション⁹⁾が起こり, マイクロトライボロジーと呼ばれてい

* 平成8年2月28日 日本表面科学会第13回研究会・日本真空協会1996年2月研究例会で講演

** 日本工業大学工学部
(〒345 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台4-1)

る。

表1に従来のトライボロジーとマイクロトライボロジーを比較して示す¹¹⁾。微視的に見れば摩擦は相対する表面の各原子間の相互作用に、摩耗は表面原子の結合と破壊に、潤滑は潤滑剤分子間および固体表面と潤滑剤分子の相互作用になる。しかし、これまでのトライボロジーでは、このような物質の粒子性を無視し、均質な連続体モデルとして扱ってきた。これに対し、例えば、情報機器の摩耗では何回かの摩擦回数に対して、1パス当たりの平均的な摩耗深さが1原子層以下になることが要求されている。原子は最小でも1個単位でしか摩耗しないから従来の比摩耗量という連続的な概念ではなく、原子単位の不連続な摩耗が生じる。すなわち個々の原子の粒子性が現れてくる。

マイクロトライボロジーでは原子オーダーの摩耗が問題となり、使用期間中の摩耗を数原子層以下に低減すること、すなわち実用観点からマイクロトライボロジーにおけるゼロ摩耗を実現することが必要になっている^{15,16)}。原子オーダーの摩耗を低減するための表面材料構成として表2に示すモデルが提案されている¹⁵⁾。ここでは材料構成として摩擦特性、耐久性に優れた超硬質膜を主成分とし、表面改質により表面を低エネルギー化させた薄膜を取り上げる。

これらのマイクロトライボロジーの特性を評価するために走査プローブ顕微鏡 (SPM) 技術が活用されている。走査型トンネル顕微鏡 (STM) が1981年に開発されて以来、表面を原子スケールで観察できる手段として広く用いられている¹²⁾。現在ではマイクロプローブを走査し、各種の情報を測定する SPM として発展している¹³⁾。マイクロトライボロジーにおいても特性を評価するために SPM 技術が活用されている。例えばプローブにより微小な摩擦力を検出する FFM (摩擦力顕微鏡)、原子間力を測定する AFM (原子間力顕微鏡) を用いれば、微小荷重の摩擦、摩耗特性が評価できる¹⁴⁾。例えば FFM では図1に示すように試験片は圧電素子によって支持さ

表1 従来のトライボロジーとマイクロトライボロジー¹¹⁾

		従来のトライボロジー	マイクロトライボロジー
理論・機構・解析	摩擦	凸凹説 凝着説 塑性変形抵抗	原子・電子の相互作用 分子動力学・電子論
	摩耗	アブレシブ摩耗 凝着摩耗 塑性変形疲れ 有限要素法	原子の移動・脱落 分子動力学・電子論
評価法		触針式形状測定機 ピンオンディスク試験機	表面形状：STM、表面分析 摩擦力：FFM 凝着力：AFM 摩耗：AFM 磁気記憶 関係試験装置
耐摩耗材料	ゼロ摩耗（IBM）		原子的ゼロ摩耗
	(1) 疲労亀裂の発生しにくい材料 (2) セル構造を形成しにくい材料 (3) 塑性流動しにくい材料 (4) 凝着が小さい材料		(1) 表面エネルギー小 (2) 表面欠陥の除去 (3) 吸着・汚染の挙動 (4) 母材が高強度
応用	(1) 現用機械 (2) 機械部品		情報機器 (1) 潤滑剤，保護膜 (2) 低発塵，低損傷，表面処理

れ、X 軸方向に駆動した時の板ばねの変形をレーザ変位計によって計測することにより圧子にかかる摩擦力を測定している。また、圧子を圧電素子で走査することによって摩擦力の分布を測定できる。AFM を用いると原子間の相互作用を検出することが可能であり、原子間力を一定にして走査すれば微小な表面形状を求めることができる。さらに AFM を用い、マイクロ荷重における摩

表2 マイクロトライボロジーにおけるゼロ摩耗のモデルと材料構成例¹⁵⁾

潤滑 (表面)	摩擦系を構成する材料の内部のせん断が生じず、常に界面でせん断が起こる系	低表面エネルギー 低分極・高結合	C-F 系化合物
	高強度 (内部)	摩擦に起因する破壊・疲労による欠陥の発生および成長が無視できる系	高強度 一次元鎖 共有結合	C 架橋構造 ダイヤモンド
	密着性 (境界)	基板との密着性が大きく境界で破壊がない系	密着力	SiC, TiC (炭化物)

図1 マイクロ摩擦・摩耗評価法

耗試験が可能になる。所定の荷重で圧子を押しつけ、一定回数往復摩擦後、摩擦痕の形状を超軽荷重にして測定し、その形状変化から摩擦形状を nm スケールで測定できる。

図2 マイクロ摩擦分布と摩擦力の荷重依存性³⁾

3. 超硬質膜のマイクロトライボロジー

3.1 DLC 膜

DLC 膜はダイヤモンドの硬度が高い性質とグラファイトの優れた固体潤滑性を兼ね備えた膜としてトライボロジー部品に応用されている。ダイヤモンド膜は表面の凹凸が大きいのに比べ、DLC 膜は平滑な表面を形成することができ、このためトライボロジー分野への応用が容易である。表 2 に示すモデル表面の形成をねらいとして Si を含有した DLC 膜が ECR-CVD 法により、形成され、その後 CF_4 ガスを導入し RF プラズマ処理を行い、フッ素化処理が行なわれている。ECR プラズマ CVD で SiF_4 と C_2H_4 ガスの比率を変え、膜中の Si 濃度を変化させ、薄膜を形成し、更に表面を CF_4 の RF プラズマ中で処理した。フッ素化処理した面には F は 24~28% 程度存在し、O が減少している。また Si の濃度にかかわらず CF_4 プラズマ処理することにより水との接触角は増大しており、表面エネルギーが低下している¹⁶⁾。

3.2 ダイヤモンド膜

ダイヤモンド膜はマイクロ波プラズマ法、熱フッ素法

図3 DLC膜のマイクロ摩耗痕と摩耗進行曲線¹⁷⁾

図4 ダイヤモンド膜のマクロ・マイクロ荷重における摩擦特性¹⁸⁾

図5 ダイヤモンド膜の摩擦特性のヘルツ応力依存性¹⁸⁾

磨したダイヤモンド膜面は摩擦係数は小さく、摩耗はセラミックスに比べても極めて少ない。さらに多結晶であるため天然ダイヤモンド、焼結ダイヤモンドと比べても耐摩耗性が優れている。

(1) ダイヤモンド膜のマクロ・マクロ領域における摩擦特性

マイクロ荷重領域における実験結果として図4(b)にFFMにより測定した荷重 $0.5 \sim 10 \mu\text{N}$ の摩擦係数を示す¹⁸⁾。DLC膜と同様マイクロな荷重領域では荷重が減少するに従い、摩擦係数は急激に増大して1を越えている。湿度が小さくなるとマイクロ荷重の摩擦係数は減少しており、この摩擦係数の増大にダイヤモンド膜表面に固定された水分子が影響を与えている。

図4(a)に往復型摩擦試験装置により測定した荷重 $0.1 \sim 5 \text{ N}$ のマクロ荷重領域における摩擦係数を示す。

ント法, RF プラズマ法などの CVD 法および火炎法などで形成される。これらの方法でダイヤモンド膜を形成すると結晶粒子に対応した自形面が成長する。形成後研

図6 イオン注入ダイヤモンド膜のマイクロ摩耗特性²⁰⁾

マクロ荷重領域で $\mu=0.06\sim0.13$ の低摩擦を示している。

マクロ・マイクロ荷重領域を全体的に見るため摩擦係数のヘルツ応力依存性を求めたのが図5である。マクロ領域の摩擦係数は先端半径、材料の差に拘らずほぼ一本のマスターカーブで示すことができる。高接触圧力の状態で摩擦係数は少し上昇傾向を示すが、この状態でダイヤモンド表面に損傷が生じており、このため接触部の変形抵抗が増大したと考えられる。一方、マイクロ荷重の領域では同じヘルツ応力でも摩擦係数が大きく、マクロ荷重と異なった傾向を示している。

(2) 表面改質によるマイクロトライボロジー特性の変化

優れた耐摩耗性が期待できる CVD ダイヤモンド膜に表面改質を行ない、摩擦、摩耗特性に及ぼす効果を検討した結果を紹介する。マクロ荷重領域ではフッ素プラズマ処理¹⁹⁾およびイオン注入したダイヤモンド膜の摩擦係数は低減でき、マクロ荷重における摩擦耐久性は改善される。一方、ダイヤモンド針とのマイクロ摩耗試験では、未注入ダイヤモンドの摩耗は観察されない。これに対してダイヤモンド膜に窒素イオン注入すると、マイクロ摩耗が増大する。マイクロ荷重領域の摩耗特性として図6にAFMで測定した荷重600,650 μN で3回走査し

図7 立方晶窒化ホウ素 (cBN) 膜のマイクロ摩耗特性²³⁾

た場合の摩耗痕を示す²⁰⁾。未処理のダイヤモンド膜(a)には、全く摩耗痕跡が見られなかった。これに対して窒素注入した場合には(b)に示すようにマイクロ摩耗痕が観察される。窒素注入によってダイヤモンド構造が崩れ、アモルファス化しており、硬度が減少し、耐マイクロスクラッチ性が劣化したと考えられる。

3.3 立方晶窒化ホウ素 (cBN) 膜

cBNはダイヤモンドに次ぐ硬度を持ち、さらにダイヤモンドに比べ鉄に対する反応性が少ないことから鉄系金属の加工工具、腐食環境などで使用するしゅう動材料として期待されている。cBN膜の形成はPVDで成功している場合が多く、例えば、平行磁場励起イオンプレーティング法²¹⁾によりcBN膜が形成され、cBNの優れた耐摩耗性が明らかになっている。cBNはダイヤモンド膜と同様に基板との密着性が重要な課題である。傾斜組成構造、アニール、イオンビームミキシングなどにより密着力が改善されている。

窒化ホウ素膜として結晶構造の異なるcBN、hBN(六方晶窒化ホウ素)膜、aBN(アモルファス窒化ホウ素)膜およびこれらの積層膜について摩擦特性を評価し、cBNおよびaBN/cBNの積層膜では安定した摩擦係数を得ている²²⁾。

ダイヤモンド膜が自形を示すため表面粗さが大きいのにに対し、磁場励起イオンプレーティング法によればcBNの平滑面を得ることが可能である。マイクロ荷重領域における耐摩耗性を評価するためにAFMを用い微小摩耗試験が行なわれている。所定の荷重でダイヤモンドチップ(先端半径0.1 μm)で摩擦後、摩擦痕の形状を

図8 窒素含有カーボン膜のマイクロ摩耗特性²⁵⁾

超軽荷重にして測定したものである。図7(a)~(c)に摩耗痕の形状、(d)に摩耗進行曲線を示す²³⁾。hBNは初期の摩耗深さが大きく10往復で12 nmである。これに対してaBNの摩耗量は小さい。さらにcBNでは10回程度ではほとんど摩耗が観察されず、200パスでも2 nm以下の摩耗しか生じていない。

3.4 窒素含有カーボン膜

ダイヤモンド以上の硬度が理論的に予測されている窒化カーボン (C_3N_4)²⁴⁾の形成を目的として窒素プラズマ中でカーボンのイオンプレATINGにより形成した窒素含有カーボン (C-N) のマイクロ摩耗特性を評価した結果を紹介する²⁵⁾。図8に示すようにカーボンのイオンプレATING (C-IP) 膜では摩耗量が大きく、摩耗痕周辺部に摩耗粉が付着したと考えられる盛り上がりが見られる。これに対してCN膜の摩耗量は著しく小さくなっており、窒素含有によって耐摩耗性が著しく

図9 水素含有Si-C (a-c: H: Si) 膜の真空中極低摩擦現象²⁷⁾
(荷重: 4.9 N, 速度: 120 mm/s, 真空中度: 10^{-5} Pa)

改善されている。Siの摩耗量が70 μ N 負荷で400 nm程度になるのに対してC-IP膜の摩耗深さは50 nmと約1/8となっている。さらにC-N膜の摩耗はC-IP膜の約1/10程度となり、Siの摩耗量より著しく小さい。

4. 超硬質膜の真空中トライボロジー特性

グラファイトは真空中で固体潤滑性を失うがDLC膜では真空中で低摩擦を示すものもある。形成条件を変えて膜中に水素を多く含有させたアモルファスカーボン (a-CH) 膜とダイヤモンド・グラファイト混合膜との摩擦特性を比較すると、ダイヤモンド・グラファイト混合膜の摩擦係数は大気中で低い値を示すのに対し、真空中ではグラファイトと同様の傾向を示し、摩擦係数は増大している。一方、高ガス圧、低電力条件で形成したa-CH膜には多くの水素が結合状態で存在し、真空中において摩擦係数 $\mu=0.01$ と非常に小さい値を示す²⁶⁾。さらにECRプラズマ法で形成したアモルファス水素含有Si-C (a-C: H: Si) についても真空中の摩擦特性が測定され、図9に示すようにSiが適切に含有された水素含有カーボン膜ではa-CHと同様、真空中の極低摩擦現象が観察される²⁷⁾。さらにこの極低摩擦現象を示した膜は400°Cアニールすると同じ極低摩擦を示すが、600°Cでアニールした物では低摩擦を示さない。これは膜中の水素の脱離によるものであり、FTIRによる膜の構造変化の測定結果、昇温脱離試験による水素の脱離温度と対応している²⁷⁾。これらの真空中における極低摩擦は膜中の炭化水素からの摩擦生成物²⁸⁾に原因することが明らかになっている。

また、DLC膜の摩擦生成物が優れた潤滑性を示すことのアナロジーとして固体潤滑剤である WS_2 膜をDLC膜上に形成した場合についても検討されている²⁹⁾。

WS₂/DLC 膜の積層膜でも真空中で0.01以下の低摩擦が得られている。今後各層のミキシングによる寿命増大が課題である。さらにフッ素含有カーボン膜も比較的硬度が高く、かつ表面エネルギーが小さく真空中でも低摩擦を示す³⁰⁾。

ダイヤモンドは真空中では高摩擦を示し、一方、DLC 膜では真空中で低摩擦を示すことがある。ダイヤモンド表面の構造を変化させることによって真空中低摩擦を得ることをねらいイオン注入処理が行われている。ダイヤモンド膜では最初、比較的低摩擦を示すが、80回程度で摩擦が上昇し始める。一方、イオン注入したダイヤモンド膜の摩擦係数は上昇せず、低い値を示している³¹⁾。

5. ま と め

マイクロトライボロジーにおける表面創成技術の考え方と超硬質膜適用の効果について述べた。読者の参考になれば幸いである。

〔文 献〕

- 1) 榎本祐嗣, 三宅正二郎: 薄膜トライボロジー 東京大学出版 (1994).
- 2) 三宅正二郎: トライボロジスト 40, 1 (1995) 27.
- 3) S. Miyake and R. Kaneko: Thin Solid Films 212 (1992) 256.
- 4) 三宅正二郎: 精密工学会誌 57, 4 (1991) 599.
- 5) S. Miyake: Trans. of ASME, J. Tribol. 117 (1995) 634.
- 6) 三宅正二郎: 精密工学会誌 61, 2 (1995) 187.
- 7) 三宅正二郎: トライボロジスト 37, 9 (1992) 715.
- 8) 三宅正二郎: 表面技術 47, 2 (1996) 109.
- 9) 三宅正二郎: ニューダイヤモンド 8, 3 (1992) 13.
- 10) 金子礼三: ゼロ摩耗への挑戦 オーム社 (1995).
- 11) 三宅正二郎: 第4回トライボロジー研究会前刷 (1993) 13.
- 12) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: Phys. Rev., Lett., 50 (1983) 120.
- 13) 森田清三: 走査型プローブ顕微鏡のすべて 工業調査会 (1992).
- 14) R. Kaneko, S. Oguti, T. Miyamoto, Y. Andoh and S. Miyake: STLE Special Publication. sp-27 (1990) 31.
- 15) S. Miyake, R. Kaneko, Y. Kikuya, I. Sugimoto: Trans. ASME J. Tribol. 113 (1991) 384.
- 16) S. Miyake, T. Miyamoto and R. Kaneko: Wear 168 (1993) 155.
- 17) S. Miyake, R. Kaneko, T. Miyamoto: Diamond Films and Technology 1, 4 (1992) 205.
- 18) S. Miyake, T. Miyamoto, R. Kaneko and T. Miyazaki: IEICE Trans., Electron., E78-C, 2 (1995) 180.
- 19) S. Miyake: Appl. Phys. Lett., 65, 9 (1994) 1109.
- 20) S. Miyake, R. Kaneko and T. Miyamoto: Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B 108 (1996) 70.
- 21) S. Watanabe, S. Miyake and M. Murakawa: Trans. of ASME, Journal of Tribology 117 (1995) 629.
- 22) M. Murakawa, S. Watanabe, S. Miyake: Diamond Films and Technology 1, 1 (1991) 55.
- 23) S. Miyake, S. Watanabe, M. Murakawa, R. Kaneko and T. Miyamoto: Thin Solid Films 212 (1992) 262.
- 24) A. Y. Liu and M. L. Cohen: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 193 (1990) 95.
- 25) S. Miyake, S. Watanabe, H. Miyazawa, M. Murakawa, R. Kaneko and T. Miyamoto: Appl. Phys. Lett., 65, 9 (1994) 3206.
- 26) S. Miyake, S. Takahashi, I. Watanabe and H. Yoshihara: ASLE Trans. 30, 1 (1987) 121.
- 27) S. Miyake: Surface Coatings Technology 54/55 (1992) 563.
- 28) I. Sugimoto and S. Miyake: Appl. Phys. Lett. 56(19), 7 (1990) 1868.
- 29) 三宅正二郎, 平野元久, 加藤梅子, 大幡浩平: 潤滑 33, 1, (1988) 45.
- 30) I. Sugimoto and S. Miyake: J. Appl. Phys. 64(5), 1 (1988) 2700.
- 31) R. L. C. Wu, K. Miyoshi, S. Miyake H. E. Jackson, A. G. Choo, A. L. Korenyi-Both, A. Garscadden and P. N. Barnes: Diamond Films and Technology 3, 1 (1993) 17.