炭素/窒化ホウ素固体潤滑超格子膜の
形成とそのトライボロジー特性*関根 幸男^{*1}, 三宅 正二郎^{*2}, 渡部 修一^{*3}Deposition and Tribology of Carbon and Boron Nitride
Superlattice Solid Lubricating FilmsYukio SEKINE^{*4}, Shojiro MIYAKE and Shuichi WATANABE^{**} Graduate School of System Engineering, Nippon Institute of Technology,
4-1 Gakuendai, Miyashiro-machi, Saitama, 345-8501 Japan

Carbon and boron nitride superlattice films were deposited by RF sputtering using two semicircular targets. Superlattice (C/BN)_n films were deposited by controlling the opposing time of the substrate to each of the graphite and boron nitride semicircular targets. Micro-Vickers hardness, nanoindentation hardness and nanoscratching properties of these films were evaluated. Both micro-Vickers and nanoindentation hardnesses of the 4 nm-period (C/BN)_n multilayered film are the highest of all (C/BN)_n films. Multilayered film of a suitable period has superior hardness and nanoscratching resistance. From the nanoscratching test evaluation, oscillatory scratching test, and ball-on-disk tribo test, the friction of the 4 nm-period (C/BN)_n multilayered film is lower than those of other (C/BN)_n, carbon, boron nitride and carbon nitride films. The 4 nm-period (C/BN)_n multilayered films show the least damage and superior sliding endurance.

Key Words: Solid Lubrication, Superlattice Films, Hardness, Tribology, Wear, Friction

1. 緒 言

トライボロジー用途の薄膜として、耐摩耗特性を向上させるためホウ素、炭素、窒素を構成要素とする超硬質膜が注目されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。また、表面の潤滑特性を改善させるため、摩擦係数を下げる固体潤滑薄膜の適用も期待されている^{(4), (5)}。この固体潤滑膜は、機器の動作環境に潤滑油では適応できない過酷な環境(高温・真空環境等)が存在するために、潤滑油に代わり適用する場合が増加している^{(4), (5)}。これら固体潤滑剤としては、Au(金)、Ag(銀)のような軟質金属材料とMoS₂(二硫化モリブデン)、WS₂(二硫化タングステン)などの層状結晶の無機化合物およびPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)などの高分子材料が代表的なものである^{(1), (4), (5)}。

一方、超硬質膜として薄膜を数nm単位で積層させた超格子膜が検討されており、CN_x/TiN⁽⁶⁾、TiN/AlN⁽⁷⁾などの積層薄膜の研究が行われている。これに対して著者らは、新しい

超格子膜の形成を目的とし、CN(窒化炭素)膜およびBN(窒化ホウ素)膜を数nm単位で積層させた(CN/BN)_n積層膜の研究を行った⁽⁸⁾。その結果、数nm周期の(CN/BN)_n積層膜の形成が確認され、硬さおよびマイクロ摩耗特性は著しい積層周期依存性を示し、積層周期4nmで硬さが最大値となり、超格子膜特有の機械的特性変化が得られた^{(8), (9)}。

更に、これらの超格子膜をトライボロジー分野へ応用するため著者らは、積層方向の弾性率増加および滑り面のせん断力が一定であることを利用して、従来よりも低摩擦となる固体潤滑膜を提案してきた⁽¹⁰⁾。

本研究では、上記の硬質膜である超格子膜形成技術を利用し、薄膜の弾性率増大に伴い垂直方向の硬さを著しく増大させ、基板と平行となる滑り面のせん断抵抗を、ほぼ一定に保つことによって、硬さ増加の効果により摩擦係数を減少させることを考え、従来の単体膜や混合膜材料では得られなかった低摩擦を示す、新しい固体潤滑膜の形成を目的とした。

具体的には、グラファイトおよびh-BN構造を有する、C(炭素)膜とBN膜を取り上げ、数nm周期で積層化した超格子膜を形成し、硬さおよび摩擦特性を評価した結果を報告する。

* 原稿受付 2001年5月23日。

^{*1} 正員、日本工業大学大学院(〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台4-1)。^{*2} 正員、日本工業大学工学部。^{*3} 日本工業大学工学部。

E-mail: s979016@stu.nit.ac.jp

2. 実験方法

2.1 成膜方法 膜の形成には、図1に示すターゲットならびに基板ホルダ両方に高周波RF電力を印加できるRFスパッタ装置を用いた。そして、半円形状のグラファイトと窒化ホウ素焼結体をターゲットとし、ターゲットホルダに固定して薄膜を基板上に形成した。積層膜形成の順序としてはBN膜を最初に形成し、C膜が最上層となる(C/BN) n 膜を形成した。積層周期は前報で最も硬い特性を示した4nm⁽⁸⁾と、周期4nmの1/2倍となる周期2nm、2倍となる周期8nmとした。また、比較対象としてC、BNの単体膜および同一バイアス条件で形成した(CN/BN) n 膜の積層周期4nm⁽⁸⁾膜も取り上げた。ここで、試験片基板にはSiウェハを用いた。

基板を設置し、前処理としてArスパッタクリーニングを行った。その後、基板ホルダの回転制御により、図2に示すようなC膜とBN膜を交互に層状に形成した。また、単体膜および積層膜全体の膜厚は、約100～130nmに設定した。

2.2 トライボロジー評価方法 膜の硬さをビッカース微小硬度計およびナノインデンテーション試験装置にて測定した。ビッカースでは、押し付け荷重0.05N、荷重保持時間10sで測定した。また、ナノインデンテーションでは、押し付け荷重100 μ Nで測定した。その硬さは、ナノインデンテーション曲線から得られる除荷曲線の接線とX軸の交点から弾性回復を補正した塑性変形深さを求め、さらに幾何学的に塑性変形断面積 A_r を算出し、(1)式より硬さ H を求めた。尚、 P_{max} は測定時の最大荷重である⁽⁸⁾。

$$H = P_{max} / A_r \dots \dots \dots (1)$$

そして、薄膜自体のトライボロジー特性を明らかにするた

Fig.1 Schematic illustration of RF sputtering

Fig.2 Superlattice solid lubricating films

め、AFM(原子間力顕微鏡)を用いたナノスクラッチ試験を行った。その概略図を図3に示す。圧子にダイヤモンドチップを用いて、負荷速度6.7 μ N/s、最大荷重200 μ Nの設定条件にて、荷重を順次増加させながらスクラッチ試験を行い評価した。

さらに、膜の破壊特性および付着力に関する情報を得るため、揺動型のスクラッチ試験を行い、その際に発生するアコースティックエミッション(AE)を評価した。

また、マクロな摩擦特性評価には、図4に示す油圧式の往復型摩擦試験装置および図5のボールオンディスク型の摩擦試験装置を用いた。往復型試験装置では、相手圧子にSUS440C(ϕ 6.0mm)を用いて、荷重0.1～9.8Nの荷重領域となる膜の荷重依存性を評価した。そして、ボールオンディスク型の摩擦試験装置では、相手圧子にZrO₂(ϕ 5.0mm)を用いて測定を行った。その際、摩擦試験条件は、荷重9.8N、回転半径3mm、摩擦速度94mm/sとした。ここで、試験環境は無潤滑である。

Fig.3 Schematic representation of a load gradual increase nanoscratching test

Fig.4 Reciprocating of friction tester

Fig.5 Ball-on-disk type friction tester

3. 実験結果および考察

3・1 硬さ

3・1・1 マイクロビッカース硬さ 図6に薄膜形成後の硬さを示す。BN単体膜は、圧痕部に基板との剥離が発生したため測定が不可能であった。固体潤滑効果を期待して形成した(C/BN)_n膜は、積層周期により硬さが変化しており、周期4nmで硬さが増加する結果が得られた。これにより、(CN/BN)_n膜と同様に、積層周期4nm付近が硬さの最大値であると考えられる。

3・1・2 ナノインデンテーション硬さ 薄膜形成後の圧子侵入深さと荷重との関係を図7に、図7の曲線より得られた硬さを図8に示す。ここでもBN膜は、圧子侵入深さが極端に変動し、再現性が得られなかった。

ナノインデンテーション曲線より、C膜および周期2, 8nmの(C/BN)_n膜では、最大圧子侵入深さが約15nm前後であり、3nm程度の塑性変形が確認される。しかし、(C/BN)_n膜の周期4nmでは、圧子侵入量が著しく減少する傾向を示し、硬質膜である(CN/BN)_n膜に近い軌跡を示し、(CN/BN)_n膜と同様に弾性変形のみが生じている。

また、マイクロビッカースでは圧子が膜を突き抜けているため、下地であるSi基板の影響があり、膜自体の硬さが得られていないと考えられる。これに対して、ナノインデンテーションの圧子侵入深さは、約3~17nmであり、下地である基板の影響が少ないため、薄膜自体の硬さが得られたと考えられる。そのため、積層周期4nm付近が(C/BN)_n膜の硬さの最大値であることがより明確になっている。

3・2 ナノスクラッチ試験 試験時の摩擦係数および摩擦係数の変動を図9に示す。摩擦力は、変動の大きいBN膜が最も高い値を示した。これは、硬度が他の膜と比べ低いため、破壊が初期段階から発生し、摩擦力が増大したと考えられる。一方、(C/BN)_n膜では周期依存性が確認され、摩擦力低減の効果は、硬さ同様周期4nmが最も著しかった。

摩擦係数の変動では、低荷重における初期の摩擦係数は高く変動しているが、40μN以上ではほぼ安定した一定の値を示した。

Fig.6 Vickers hardness of superlattice films

Fig.7 Nanoindentation curve of superlattice (C/BN)_n films

Fig.8 Nanoindentation hardness of superlattice films

Fig.9 Friction of (C/BN)_n films in a load gradual increase nanoscratching test (Diamond tip, Load 0~200 μN, Frictional rate 6.67 μN/s)

それぞれ安定後の摩擦係数値を見ると、BN膜の $\mu = 0.45$ に対し、(C/BN)n膜の周期2nmでは $\mu = 0.28$ 、周期8nmでは $\mu = 0.24$ と減少する。また、C膜では $\mu = 0.22$ に対し、(C/BN)nの周期4nmでは $\mu = 0.17$ とさらに減少する傾向を示した。これは、スクラッチ面のせん断強度が、単体膜の固有特性値とそれ程変化しないのに対し、積層方向の弾性率増加により硬さが周期4nmで増加しているため、(2)式よりせん断抵抗 S が単体膜と同じとなり、硬さ H が増加するため(C/BN)n膜の摩擦係数 μ が減少すると考えられる。

$$\mu = S / H \cdots \cdots (2)$$

Fig.10 Wear marks obtained by a load gradual increase nanoscratching test

また、ナノスクラッチ試験後の摩耗痕形状例を図10に、最大摩耗深さを図11に示す。C、BN単体膜の摩耗痕は比較的に滑らかになっている。これに対し、積層膜の場合は、摩耗痕の凹凸が大きくなっている。これは、スクラッチ時の荷重増加に伴う破壊進展において、単体膜では連続的に生じるが、超格子膜では積層膜の境界部による抑止効果⁹⁾が作用していることが考えられる。

摩耗痕は、(C/BN)n膜の周期4nmが最も小さく摩耗低減効果が明らかである。しかも、最大深さも積層周期依存性を示し、ナノインデンテーション硬さに対応する結果となった。従って、積層方向の弾性率増加により、圧子の侵入深さが減少していることが明らかである。

3・3 揺動型スクラッチ試験 図12に、揺動型スクラッチ試験後の結果を示す。ここでスクラッチ波形の傾きは摩擦係数に対応する。その際得られたAEカウント数も同一図面上に示した。

スクラッチ波形では、比較的(C/BN)n膜の周期4nmの傾きが低くなり、ナノスクラッチ試験で摩擦係数が最も低くなった結果に対応する。また、AEカウント数自体も少なく、AEが急増する荷重が一番大きくなった。これは、試料表層部の破壊が生じにくいためと考えられ、単体膜や他の周期の膜よりも、耐荷重性能および付着力に優れていることが明らかとなった。

3・4 往復型摩擦試験 図13に各種薄膜の摩擦特性の荷重依存性を示す。BN単体膜および(CN/BN)n膜では、摩擦係数の変動が大きく比較的高い値を示すのに対して、C膜および(C/BN)n膜の周期4nmでは摩擦係数が減少して $\mu = 0.25$ 前後の値を維持している。特に高荷重領域においては、摩擦係数が更に減少している。また、BN単体膜、(CN/BN)n膜および(C/BN)n膜の周期2, 8nmでは、損傷が著しく低荷重領域でも膜の剥離が観測された。これに対して、C単体膜および周期4nmでは、摩擦面の損傷はほとんど観測されなかった。しかし、C膜と(C/BN)n膜の周期4nmとの比較では、荷重10NにおいてC単体膜のみ損傷が観測された。

Fig.11 Maximum wear depth by a load gradual increase nanoscratching test

3・5 ボールオンディスク型摩擦試験

3・5・1 摩擦回数依存性 図14に、荷重9.8Nで行った摩擦係数の摩擦回数依存性を示す。また、摩擦回数1000回転後の各種試験片の摩擦面を図15に示す。(C/BN)n膜の周期4, 8nm以外では、初期段階から摩擦係数が高く $\mu = 0.3$ 以上となり、 $\mu = 0.4$ 付近からは下地のSi基板が観測された。

Fig.12 Results of scratching test

これに対し、積層周期4, 8nmの(C/BN)n膜では、1000回転まで比較的低い値を示しており、周期8nmは $\mu = 0.25$ 付近を、周期4nmでは $\mu = 0.15$ 付近の値を維持している。

また、摩擦面の損傷では、ほとんどの試験片が下地のSi基板が観測される程損傷しているのに対して、(C/BN)n膜の周期4, 8nmでは下地のSi基板は観測されなかった。更に、周期4nmと8nmを拡大して比較すると、図15示す様に周期8nmの摩耗痕が観測されるが、周期4nmでは摩耗痕が観察されない。従って、積層周期4nmで、摩擦係数同様に最も耐摩耗性が改善されている。

3・5・2 膜厚依存性 今まで評価した薄膜は、膜厚が約100nmと薄い条件で評価した。そのため、低摩擦の値を示しているが、摩擦に対する寿命が短いと思われる。そこで、最も特性が優れている(C/BN)n膜の周期4nmを取り上げ、膜厚を2倍の約200nmとして形成し、その摩擦回数依存性を評価した。測定条件は前項と同一で行い、その結果を図16に示す。この結果より、膜厚100nmでは、摩擦回数2500回付近で膜に破壊が生じて $\mu = 0.4$ 以上となった。これに対して、膜厚200nmでは、摩擦回数5800回付近まで摩擦係数は低かった。C, BN単体膜や他の積層周期の膜が、表面に損傷を生じて摩擦係数が増大していることを考えると、4nm周期の(C/BN)n膜は優れた固体潤滑特性を示すことが明かである。

Fig.13 Friction dependencies on load by reciprocating friction tester (Sliding distance 10mm, Cycle 50)

Fig.14 Friction dependencies on number of cycles by ball-on-disk friction tester (Load 9.8N, Sliding velocity 94mm/s)

Fig.15 Surface morphology of wear by ball-on-disk friction tester

4. まとめ

グラファイトおよびh-BN構造など固体潤滑特性が期待できる、C膜とBN膜を取り上げ、数nm周期で積層化し、硬さや摩擦特性の評価を行い次の結果を得た。

Fig.16 Friction dependencies on film thickness by ball-on-disk friction tester (Load 9.8N, Sliding velocity 94mm/s)

- (1) マイクロビッカースおよびナノインデンテーション硬さで(C/BN)n膜は、積層周期依存性を示し、周期4nmで最大の値を示した。
- (2) ナノスクラッチ試験では、(C/BN)n膜の周期4nmが最も低摩擦を示した。これは、積層方向の弾性率増加に対して、滑り面のせん断抵抗の変化が(C/BN)n膜の周期4nmは小さく、その結果として摩擦係数が減少していると考えられる。
- (3) 往復およびボールオンディスク型の摩擦試験において(C/BN)n膜の周期4nmは、摩擦係数および摩擦面の損傷に著しい特性改善効果が得られた。

謝 辞

本研究の実験に協力して頂いた、日本工業大学の田島義明君、本告健君、高橋宏幸君に感謝する。また、本研究の一部は、科学技術振興調整費「極限環境のマイクロトライボロジー」により助成された。

文 献

- (1) 榎本・三宅, 薄膜トライボロジー, 東京大学出版会 (1994).
- (2) 三宅正二郎, 機械学会学会誌, 102, 962 (1999) 15.
- (3) Miyake, S., ほか5名, Appl. Phys. Lett. 65, 25 (1994) 3206.
- (4) 日本潤滑学会, 潤滑ハンドブック, 養賢堂(1987).
- (5) 日本潤滑学会, 新材料のトライボロジー, 養賢堂(1991).
- (6) Li, D., ほか6名, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 203.
- (7) 中山明, 日本機械学会学会誌, 100, 943 (1997) 593.
- (8) 三宅・関根・渡部, 日本機械学会論文集, 65, 639 C編 (1999) 4496.
- (9) 三宅, ほか3名, 精密工学会誌, 66, 12 (2000), 1958.
- (10) 平野・三宅, 特許 1930397号, 特公平6-62975(1994).