窒化炭素膜の極低摩擦現象に及ぼす相手面表面粗さと移着膜の影響*

野老山 貴行^{*1}, 梅原 徳次^{*2}
富田 博嗣^{*3}, 竹之下 雪徳^{*3}

Effect of Surface Roughness and Transfer Layer of Mating Ceramic Parts for Ultra Low Friction Phenomena in Sliding between CNx and Ceramics

Takayuki TOKOROYAMA^{*4}, Noritsugu UMEHARA,
Hirotsugu TOMITA and Yukinori TAKENOSHITA^{*4} Department of Systems Engineering Science, Tokyo Metropolitan Institute of Technology,
6-6 Asahigaoka, Hino-shi, Tokyo, 191-0065 Japan

In order to know the running-in process for ultra low friction of CNx sliding against Si₃N₄ balls in N₂, the effect of surface roughness of balls on friction coefficient was investigated. As results, it was shown that friction coefficient for all of Si₃N₄ balls decreased with sliding cycles and reached to the specific minimum values less than 0.05. For friction coefficient less than 0.01, smooth surface of ball with 30 nm Ry as initial surface roughness was necessary. Smooth surfaces of CNx coating and Si₃N₄ ball after running-in provide ultra low friction after the transfer of tiny amount of CNx to Si₃N₄ ball and the generating of thin and uniform transfer film on balls.

Key Words: CNx, Ceramics, Friction, Surface Roughness, Sliding, Transfer Layer, Nitrogen

1. 緒 論

近年, コンピュータハードディスクの保護膜として, また機能的付与のため硬質薄膜の工業的利用が増加している. 硬質薄膜は潤滑油の使用困難な過酷な環境下において低摩擦, 耐摩耗性の要求から広く研究されてきている. 90年代には DLC (ダイヤモンドライクカーボン) 膜について多くの研究が報告され, その中でも DLC に水素を含有させる事で低摩擦係数を得られる^(1, 2, 3, 4) 事や摩擦面での結晶構造変化⁽⁵⁾ など様々な基礎研究が報告されている. また窒素を含有する DLC である a-CNx (窒化炭素) 膜も新しいトライボロジ材料として注目されてきている⁽⁶⁾.

梅原らは, 窒素ガス中において CNx 膜と窒化ケイ素(Si₃N₄)球とのすべり摩擦において, 摩擦係数 μ が初期には 0.3 程度であったのが, 30 回程度の繰り返し摩擦で無潤滑化でありながら $\mu=0.007$ という非常に小さな値となる事を明らかにした⁽⁷⁾. さらにこのような低摩擦発現メカニズムとして雰囲気ガスとの反応による CNx 膜の極表面のグラファイト化と, 表面微小突起の減少による平滑化が重要であると提案した⁽⁸⁾. この研究において, 摩擦によるグラファイト化に関してはラ

マン分光スペクトル法により CNx 極表面の摩擦前後における構造変化から実証している⁽⁸⁾ が, 2つ目に低摩擦のための重要なメカニズムと考えている摩擦に伴う摩擦面の表面粗さと表面平滑化および相手面への移着が摩擦係数に及ぼす影響は明らかではない. そこで本研究では 4 水準の異なる初期表面粗さを有する Si₃N₄ 球を用意し, 窒素中における CNx 膜の, 摩擦係数の減少過程(なじみ過程)に及ぼす Si₃N₄ 球表面粗さと移着膜の影響を明らかにした.

2. 実験装置および実験条件

試作した環境制御型ピン-オン-ディスク摩擦試験装置の概略図を図 1 に示す. 図 1 において荷重はチャンバー内に取りつけられた摩擦試験片保持台を上下させ, Si₃N₄ 球を CNx 膜に押し付ける事により与える. 荷重

Fig. 1 Pin on disk sliding apparatus in various environmental gas

* 原稿受付 2002 年 6 月 14 日.

^{*1} 学生員, 東京都立科学技術大学大学院工学研究科(〒191-0065 日野市旭が丘 6-6).

^{*2} 正員, 名古屋工業大学工学部(〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町).

^{*3} オイレス工業(株)テクニカルセンター(〒252-0811 藤沢市桐原町 8).

E-mail: tokoro_tmit@yahoo.co.jp

および摩擦力は平行板バネに貼り付けたひずみゲージ式ロードセルにより測定する。摩擦実験はチャンバー内をロータリーポンプで270Paまで排気し、その後チャンバー内に窒素ガスを封入し行われる。CNx膜はIBAD(イオンビームミキシング)法により成膜する。直径50mmの単結晶シリコンウェハ(100)を基板ホルダに取り付け、真空チャンバー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1kV, 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1kV, 加速電流100mA)と同時に基板へ窒素イオン(加速電圧0.5kV, 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。膜厚や成膜時間を調節し約100nmとする。

摩擦試験は4水準の初期表面粗さの異なる Si_3N_4 球を、荷重をそれぞれ0.4N, 1N, 2Nおよび4Nとし、また対向する2面のすべり速度は0.26m/sであり雰囲気温度は室温下で行われる。また実験前には Si_3N_4 球をアセトンにより5分間、超音波洗浄し表面の汚れや吸着ガスを取り除いた。

図2に示すような球を保持し表面を測定可能にする試験片ホルダを作成した。固定された球の摩擦面を上向きにして摩擦試験の前後に、 Si_3N_4 球およびCNx膜の表面を光学顕微鏡により観察し、AFMにより摩擦痕内ナノメートルスケールの表面粗さを測定し、 Si_3N_4 球およびCNx膜の粗さを明らかにした。AFMによる測定条件として、CNx膜表面の滑り方向に形成された摩擦痕に対し垂直に横切る方向にカンチレバーを走査し $400 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ サイズで測定を行った。なお本実験では、摩擦痕の大きさはこの領域の大きさ以内であり全領域を観察している Si_3N_4 球においても

同様に球表面に滑り方向に形成された摩擦痕に対し垂直に横切る方向にカンチレバーを走査し $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ サイズで測定を行った後、測定された全データから最小二乗近似により曲面を平面に傾き補正した。得られた高さのデータの最大値と最小値の差から R_y を求めた。

3. 実験結果

3.1 摩擦係数の摩擦繰り返し数に伴う変化に及ぼす球の初期表面粗さの影響 図3に荷重1Nでの異なる表面粗さを有する Si_3N_4 球において行われた、摩擦係数の摩擦繰り返し数に伴う変化を示す。図より、いずれの初期表面粗さの球においても摩擦係数は摩擦繰り返し数とともに減少し、0.05以下の低摩擦となる事が判る。また、球の初期表面粗さ $R_{y,i}$ が小さい場合(30nm), 初期摩擦係数は大きい。その後速やかに摩擦係数は減少し得られた最小摩擦係数は0.002となった。一方、 $R_{y,i}$ が大きい場合(150, 300,

Fig.3 (a) Variations of friction coefficient with sliding cycles for balls in different initial surface roughness $R_{y,i}$

Fig.2 Measurement method of Si_3N_4 ball and CNx film surface by AFM

Fig.3 (b) Enlargement of fig.3 (a) in $10\text{--}15 \times 10^3$ cycles

600nm), 初期摩擦係数は小さいが, 最小摩擦係数は0.004以上であった。これらのように球の表面粗さが大きい程少ない摩擦係数で同じ事が示された。

3.2 Si_3N_4 球および CN_x 膜表面の AFM 観察 図4(a), (b)および図5(a), (b)に0.01以下の摩擦係数が得られた場合の典型的な Si_3N_4 球表面および CN_x 膜表面摩擦前後のAFM像をそれぞれ示す。ここでは観察された $400\mu\text{m} \times 400\mu\text{m}$ の領域内の典型的な $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の領域を示している。図4(b)より球表面では山頂が削られ、谷部が埋まり表面粗さが減少している事が判る。また最も低摩擦係数が得られた場合の接触面断面を図4(c)に示す。図より20nm以下の非常に薄い移着膜が形成している事が判る。

また図5(b)より, CN_x 膜表面は1~10nm程度の深さの極微量摩耗し, 摩擦直内は滑らかである事が判る。また, 摩擦係数が0.01以下となった場合では摩耗粉の発生が少ないのに対し, 摩擦係数が0.01~0.03程度の場合, 摩耗粉が多く CN_x 膜表面に残留した事が観察された。

3.3 摩擦実験後の Si_3N_4 球および CN_x 膜の表面粗さと最小摩擦係数の関係 図6および図7に, 摩擦実験後, AFMにより測定された Si_3N_4 球および CN_x 膜の表面粗さと最小摩擦係数の関係をそれぞれ示す。図中黒塗りでプロットされた点は, 摩擦試験中に膜が破断した条件を示している。図7より, 最小摩擦係数は摩擦試験後の球表面粗さとともに減少する事が判る。しかし, 粗さが大きくても摩擦係数

(a) Si_3N_4 ball before sliding, $N=0$

(b) Si_3N_4 ball after sliding, $N=15000$

Fig.4 (a), (b) AFM images of Si_3N_4 ball ($R_{\text{y,f}}=300\text{nm}$, $N=0, 15000$, $W=1\text{N}$)

Fig.4(c) A cross section of transfer layer on Si_3N_4 ball after sliding ($(R_{\text{y,f}}=30\text{nm}$, $N=15000$, $W=1\text{N})$)

(a) CN_x coating before sliding, $N=0$

(b) CN_x coating after sliding, $N=15000$

Fig.5 (a), (b) AFM images of CN_x film against Si_3N_4 ball ($R_{\text{y,f}}=300\text{nm}$, $N=0, 15000$, $W=1\text{N}$)

が低い場合がある。これは Si_3N_4 球の粗さは移着膜の厚さが下地の Si_3N_4 球の粗さに加わった値と考えられ、局所的な大きな移着膜の厚さを測定したためと考えられる。図 6 より、最小摩擦係数は、CNx 膜の表面粗さとともに減少する事が判る。

Fig.6 Relationship of surface roughness R_y of CNx film after sliding and minimum friction coefficient $\mu_{\min}$

3.4 摩擦繰り返しに伴う移着膜の成長 図 8(a), (b), (c)及び (d)にそれぞれ 800 回転時, 1900 回転時, 2900 回転時での Si_3N_4 球表面を測定しながら摩擦試験を行った結果を示す。800 回転時の表面は図 8(b)に示す様に図 8(a)の初期表面に比べると表面の鋭い突起は平らになり、谷部の

Fig.7 Relationship of surface roughness R_y of Si_3N_4 ball after sliding and minimum friction coefficient $\mu_{\min}$

(a) Si_3N_4 ball before sliding, $N=0$

(b) Si_3N_4 ball after sliding, $N=800$

(c) Si_3N_4 ball after sliding, $N=1900$

(d) Si_3N_4 ball after sliding, $N=2900$

Fig.8 (a, b, c, and d) AFM images of Si_3N_4 ball ($R_{y,i}=30\text{nm}$, $N=0, 800, 1900, 2900$, $W=1\text{N}$)

深さが減少している事が判る。この同一表面を再び同じ CNx 膜に対し摩擦試験を行った。その結果、図 8(b)に示すようにすでに平滑化し移着膜が形成している表面を繰り返し摩擦すると、図 8(c)及び(d)に示すように表面には 200nm 程度の厚い移着膜が成長し形成される事が判る。

4. 考 察

4.1 なじみ過程における表面粗さの減少と移着膜の形成 図 3 より、初期表面粗さが小さい球の場合、初期の摩擦係数が高かった。これは、球が滑らかなため CNx 膜からの移着膜の量が少なく均一な移着膜が形成できなかったためと考えられる。しかし、ある摩擦繰り返し数の後には、十分な量、均一に移着膜が形成したため、初期表面粗さが大きい場合よりも低い摩擦係数 0.002 が得られたと考えられる。この場合、大きな山が平坦化され、谷部をはじめとして CNx 膜の、20nm 以下の厚さの移着膜が形成するなじみ過程が、極低摩擦のためには重要と考えられる。一方、図 6 より、CNx 膜の粗さも小さい方が摩擦係数も小さい。この結果より、移着は重要だが CNx 膜の摩擦が激しく粗さが大きい場合には、極低摩擦にはならないと考えられる。すなわち 1~10nm の、極微量の CNx 膜の摩擦があり、その際 CNx 膜の摩擦痕が滑らかである事が重要と考えられる。

4.2 摩擦係数に及ぼす表面粗さの影響 接触面の微小突起を先端が半径 R の球と仮定した時、摩擦係数の凝着項 μ_a および掘り起こし項 μ_p は、 S を摩擦面のせん断抵抗、 H を摩擦面の硬さ、 a を接触円半径とし、摩擦痕が塑性変形し、押し込み硬さと引っかき硬さが等しいと仮定すると次のように表される⁽⁹⁾。

$$\mu_a = \frac{4}{\pi} \frac{S}{H} \left(\frac{a}{R} \right)^{-2} \left\{ 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{a}{R} \right)^2} \right\}$$

$$\mu_p = \frac{2}{\pi} \left\{ \left(\frac{a}{R} \right)^{-2} \sin^{-1} \left(\frac{a}{R} \right) - \sqrt{\left(\frac{a}{R} \right)^{-2} - 1} \right\}$$

S としては、Umebara ら⁽³⁾が報告しているように摩擦により極表面がグラファイト化され、0.56MPa 以下の低せん断抵抗の表面層が形成されている事が考えられる。なお、典型的な固体潤滑剤の MoS₂ においては 24.8MPa である。また H としては、CNx 膜の硬さ 21GPa 程度が考えられる⁽³⁾。ここで、 a/R であるが、滑り摩擦に伴うなじみ過程により接触面の微小突起の半径 R が増加する事が考えられる。そこで上式において、なじみ過程の摩擦係数に及ぼす影響を示すため、 H 、 S を定数とし a/R のみの関数で表した時、 a/R が変化した際の基準化した μ_a^* ($=\mu_a/(S/H) (4/\pi)$) およ

び μ_p^* ($=\mu_p/(2/\pi)$) の変化を図 9 に示す。図より、凝着項においては、なじみに伴う a/R 減少の影響はほとんど無いが、掘り起こし項においてはなじみに伴う a/R 減少過程で摩擦の掘り起こし成分が減少する事が判る。すなわち、図 6 及び 7 に示したように、摩擦面の表面粗さの減少とともに摩擦係数が減少したのは、なじみに伴い摩擦の掘り起こし成分が減少し、あわせて非常に薄い移着膜が球表面に生じ、かつその移着膜が低せん断層であり高硬度の CNx 膜上に生成したため摩擦の凝着成分も減少し、超低摩擦が無潤滑下でも達成したと考えられる。

4.3 移着膜の成長と摩擦係数 図 8 から Si₃N₄ 球表面は摩擦繰り返し数に伴い表面の谷部の深さが減少し同時に表面が平滑化する。この繰り返し摩擦の間

Fig.9 Effect of a/R on μ_a^* and μ_p^*

Fig.10 Relationship of initial surface roughness R_y of Si₃N₄ ball, transfer layer thickness on ball and minimum friction coefficient μ_{min} ($W=1N$)

に徐々に移着膜が成長していく。図 10 に Si_3N_4 球の初期表面粗さと移着膜の厚さの関係を示す。図よりいずれの諸初期表面粗さの球においても最小摩擦係数と移着膜厚が関係している事が判る。そこで、0.002 と非常に小さい値を示した。図 11 に球表面に形成された移着膜厚さと最小摩擦係数の関係を示す。図に示すように移着膜厚さが小さくなるにつれ最小摩擦係数の値も徐々に減少していく。またいずれの初期表面粗さの球においても摩擦試験開始直後（移着膜厚が 0nm と考えられる領域）においては摩擦係数が 0.1 以上であり、このことから 20nm 以下のある移着膜厚において最小の摩擦係数となる最適値が存在する事が考えられる。

5 結 言

CNx 膜の窒素ガス雰囲気中における超低摩擦発現のメカニズムを明らかにするために、初期表面粗さの異なる 4 水準の Si_3N_4 球を用意して、摩擦係数に及ぼす相手面表面粗さと移着膜の影響を明らかにした。その結果、以下の結果を得た。

- (1) 球の初期表面粗さ $R_{y,i}$ が 30~600nm の範囲内では、摩擦係数はすべり距離とともに減少し、いずれも 0.05 以下の摩擦係数となる。しかし、さらに小さな 0.01 以下の極低摩擦を得るためには $R_{y,i}$ が 30nm 程度以下である事が必要である。
- (2) Si_3N_4 球の表面粗さが大きいほど表面は早くなじみ、摩擦係数が急速に減少する。
- (3) 摩擦係数はなじみ後の摩擦面（窒化ケイ素球及びの CNx）の表面粗さとともに減少する。
- (4) 摩擦係数はなじみ後の移着膜の膜厚に依存し、移着膜厚が 20nm 以下の非常に薄い移着膜がつく時、摩擦係数は 0.002 と極めて小さくなる。

謝 辞

実験を行うに当たり Si_3N_4 （窒化ケイ素）球を提供していただいた光洋精工（株）、CNx 膜の製作のために IBAD 装置を使用させていただいた東北大学加藤康司教授に感謝いたします。

Fig.11 Relationship between transfer layer thickness on Si_3N_4 ball and minimum friction coefficient μ_{min} ($W = 1\text{N}$)

文 献

- (1) A. Erdemir, M. Switala, R. Wei, P. Wilbur, Sur. Coat. Tec., 50 (1991) 17-23
- (2) A. Erdemir, C. Bindal, J. Pagan, P. Wilbur, Sur. Coat. Tec., 76-77 (1995) 559-563
- (3) Y. Liu, A. Erdemir, E. I. Meletis, Sur. Coat. Tec., 82 (1996) 48-56
- (4) Y. Liu, A. Erdemir, E. I. Meletis, Sur. Coat. Tec., 94-95 (1997) 463-468
- (5) F. Berndt, H. Kleebe, G. Ziegler, J. Am. Ceram. Soc., 82 [11] (1999) 3161-3166
- (6) A. Khurshudov, K. Kato, D. Sawada, Tribology Letters, 2 (1996) 13
- (7) N. Umehara, K. Kato, T. Sato, Proc. Int. Conf. Metallurgical Coatings and Thin Films, (1998) 151
- (8) N. Umehara, M. Tatsuno, K. Kato, Proc. ITC Nagasaki, (2001) 1007-1012.
- (9) J. Goddard, H. Willman, Wear, 5 (1962) 114