窒素中で超低摩擦を発現する CN_x 膜の
極表面層の機械的特性の評価*木村 徳博^{*1}, 月山 陽介^{*2}
野老山 貴行^{*2}, 梅原 徳次^{*2}Evaluation of Mechanical Properties of the Superficial Layer of
CN_x with Ultra Low Friction in N₂ GasNorihiro KIMURA, Yosuke TSUKIYAMA^{*3},
Takayuki TOKOROYAMA and Noritsugu UMEHARA^{*3} Department of Micro-nano Systems Engineering, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 464-8603 Japan

Carbon nitride (CN_x) coating is one of the carbonaceous materials, which was reported to show superlow friction coefficient ($\mu < 0.009$) in Nitrogen environment. Therefore CN_x coating is a promising material of solid lubricant for sliding interfaces to reduce friction. The superlow friction appeared after running in process of several hundreds of friction cycles and its mechanism has not been completely clarified yet. It was proposed that the soft thin layer generated on CN_x coating after running-in process contributed to the superlow friction. However, the mechanical properties of the superficial layer of CN_x coating such as hardness and Young's modulus have not been experimentally shown because of its small thickness estimated to be 10 nm or less. So we carried out in-depth measurements of mechanical properties of the thin layer on CN_x film by nanoscratching test using an atomic force microscope. Then the existence of thin, soft layer on the top of CN_x coating after running-in process was experimentally shown.

Key Words: CN_x, Superlow Friction, Tribology, Wear, Scratch

1. 結 言

窒化炭素は β -C₃N₄ 結晶構造を持つ場合ダイヤモンド以上の硬さを持つと理論計算された材料であるが^(1, 2), 完全結晶は得られて無く非晶質の窒化炭素の製造が報告されている。梅原らはイオンビームミキシング法で製造された非晶質の窒化炭素 (Carbon Nitride, CN_x) 膜と窒化ケイ素 (Si₃N₄) 球を窒素雰囲気中で摩擦させた場合、無潤滑でありながら 0.009 以下の著しく低い摩擦係数が得られたことを報告した⁽³⁾。この超低摩擦現象を説明するためにラマン分光分析および XPS 分析により摩擦面がグラファイトのような構造へ変化することを明らかにし、極表面の低せん断強度層が超低摩擦発現に重要である事を提案した⁽⁴⁾。また、野老山らは超低摩擦となった CN_x 膜の極表面から窒素原子が脱離したことをオージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy, AES) により明らかにし、低摩擦の発現メカニズムとして初期摩擦によって窒素原子が膜中から脱離することで CN_x 膜最表面がグラファイトのような構造の低せん

断層へと変化することを報告した⁽⁵⁾。このことから、窒素中で超低摩擦が発現した CN_x 膜の極表面では摩擦により構造変化が生じ、せん断抵抗や硬さなどの機械的性質の異なる層が存在していると考えられる。この層の厚さは AES 分析の深さ方向分析から 10 nm 程度、もしくはそれ以下であると予想されている⁽⁶⁾。そのため CN_x 膜の超低摩擦の発現メカニズムとして、CN_x 膜極表面に低せん断層が存在していることが考えられるため、この層の機械的特性を実験的に明らかにすることが必要である。しかし、従来のナノインデンテーション法などではこのような薄い層の機械的性質や厚さを計測することは困難である。そこで本論文では CN_x 膜の超低摩擦発現メカニズム解明のため、nm スケールで表面形状計測およびひっかき試験が可能な原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) を用い、超低摩擦を発現する CN_x 膜の極表面層の硬さ及びせん断抵抗を定量的に評価し、成膜直後の超低摩擦を発現しない CN_x 膜と比較することでその特徴を明らかにした。

2. 実験手順

2-1 CN_x 膜の成膜方法 CN_x 膜は図 1 に示すイオンビームミキシング (Ion Beam Assisted Deposition, IBAD) 法により単結晶 Si(100) 基板上に成膜した。直

* 原稿受付 2010 年 6 月 29 日。

*¹ (株) 東邦ガス (☎ 456-8511 名古屋市熱田区桜田町 19-18)。*² 正員、名古屋大学工学部 (☎ 464-8603 名古屋市千種区不老町)。

E-mail: tsukiyama@nagoya-u.jp

径 50 mm の Si(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 以下に排気した。成膜前にシリコン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ビームにより(加速電圧 1 kV, イオン電流密度 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), 5 分間スパッタクリーニングした。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, イオンビーム電流 100 mA) および基板への窒素イオンビーム照射(加速電圧 0.5 kV, イオン電流密度 $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) を同時に行うイオンビームミキシング法により行った。膜厚は成膜時間を調節し約 100 nm とした。CN_x 膜の超低摩擦表面作製のためには、雰囲気制御したピン-オン-ディスク型摩擦装置を用いた。相手材として直径 8 mm の窒化ケイ素球を使用し CN_x 膜表面を繰り返し摩擦し、図 2 のように摩擦係数が 0.01 を下回るまで行った。垂直荷重は 0.1 N, ヘルツの最大接触圧力は約 370 MPa, この時の接触円直径は約 11 μm , 回転速度は 200 rpm で窒素雰囲気中において行った。本論文では、摩擦前の成膜したままの CN_x 膜を as-deposited CN_x, 窒素中で超低摩擦を発現したあとの CN_x 膜を after-running-in CN_x 膜と表記する。

2・2 AFM を用いたひっかけ試験 表 1 および図 3 にそれぞれ AFM によるひっかけ試験の概略および試験条件を示す。実験には市販の AFM (SPA400, SII 製) を使用し試験は大気中・室温で行った。この AFM は光てこ方式によりカンチレバーのたわみを高精度に計測でき、垂直荷重および摩擦力はそれぞれカンチレバーのたわみ量とたわみ方向のばね定数の積 およびねじれ角とねじれ方向のばね定数の積により得られる。ひっかけ試験および表面形状測定の際の垂直荷重は、装置に組み込まれているフィードバック機構により一定に制御されるようになっている。先端材料には市販の多結晶ダイヤモンド探针(SI-DF40-D, SII 製)を用いた。ばね定数は 42 N/m である。CN_x 膜表面上に埃などが付着していないことを確認するため、試験前に表面形状計測をして表面が清浄であることを確認した。探针の走査方向を x 軸方向、送り方向を y 軸方向とし、以下の手順で実験を行った。なお、下記手順①～③中の走査範囲中心は全て同一座標である。①3000 nN の垂直荷重を負荷して x 軸方向に 750 nm 走査した。次に垂直荷重を除荷してカンチレバーが試験面から離れている状態で同じ経路を戻り、y 軸方向に 4 nm 送った。上記を繰り返し約 750 nm 四方の範囲をひっかけ試験した。この時の走査速度は 1 $\mu\text{m}/\text{sec}$ とした。②400 nN の垂直荷重を負荷して 1500 nm 四方の範囲の表面形状を測定した。③1000 nN の垂直荷重を負荷し、①および②の走査範囲を横切るように長さ 3000 nm の距離を往復走査し摩擦力を測定した。上記①～③の手順を 1 サイクルとしてひっかけ試験を繰り返し、100 サイクルまで行った。また、探针先端の摩耗の影響を明らか

にするために、図 4 に示すようにひっかけ試験の前後で走査型電子顕微鏡 (Scanning Probe Microscope, SEM) により

Fig. 1 Schematic of ion beam assisted deposition

Fig. 2 Frictional behavior of as-deposited CN_x coating sliding against a Si₃N₄ ball in N₂ gas

Table 1 Scratch test conditions

Test specimens	As-deposited CN _x and After-running-in CN _x
Cantilever tip	Polycrystalline diamond
Tip diameter	100 nm
Constant of spring	42 N/m
Temperature	20-25 °C
Humidity	20-30 %RH
Scan area	1500 nm
Normal load (scan)	400 nN
Scratch area	750 nm
Normal load (scratch)	3000 nN
Scan speed	1 $\mu\text{m}/\text{sec}$
Cycle number	50-100 cycles

Fig. 3 Schematic of scratch test by AFM

Fig. 4 SEM image of the polycrystalline diamond tip before and after scratch tests

探針先端を観察した。図中矢印の示す探針進行方向側に摩耗粉と見られる付着物が観察されたが、引っかき試験の前後で摩耗はほぼ観察されなかった。

3. 実験結果

3・1 摩耗特性 図 5 (a) および (b) にそれぞれ as-deposited CNx 膜および after-running-in CNx 膜に対し引っかき試験した場合の各摩擦サイクルにおける表面形状を示す。また、図 6 に as-deposited および after-running-in CNx 膜に対して引っかき試験を行ったときの摩擦サイクルと摩耗深さの関係を示す。図 5 (a) に示すように、as-deposited CNx 膜表面は引っかき試験による摩耗がほとんどなく、初期 5 サイクルでは深さ 2 nm 程度のわずかな摩耗痕が確認された。一方、図 5 (b) に示す after-running-in CNx 膜では表面は深さ 10 nm 程度摩耗し、摩耗痕がはっきりと確認された。また、図 6 に示すように、両試験片の摩耗進行曲線を比較すると、as-deposited CNx 膜では初期の摩耗深さが小さく after-running-in CNx 膜では摩擦初期に急激に摩耗する。その後は両試験片とも定常的に摩耗が進行する。初期の摩耗深さの進行が異なるため、20 サイクルにおいて after-running-in CNx 膜の場合、摩耗深さが約 15 nm 大きい。しかし、その後は両試験片の摩耗進行曲線の勾配は同程度であり、定常的な摩耗の進

(a) as-deposited CNx coating

(b) After-running-in CNx coating

Fig. 5 AFM images of scratched surface at various friction cycles

行がほぼ同じであることが分かる。以上から、窒素雰囲気中で摩擦された after-running-in CNx 膜の表面は初期 5 サイクルで摩耗深さが約 10 nm まで急激に達し、初期 20 サイクルで摩耗深さが 2 nm である as-deposited CNx 膜に比べて初期に摩耗が進行しやすいことが分かる。またその後は両試験片とも定常的な摩耗を示し、表面層が摩耗した後の摩耗進行曲線の勾配は同程度である。

3・2 摩擦特性 図 7 に摩擦係数と摩擦サイクル数の関係を示す。as-deposited CNx 膜は摩擦開始時の摩擦係数が 0.034 であり、5 サイクル後に 0.023 まで減少し、それ以降は摩擦サイクル数によらず約 0.02 の値を維持した。一方、after-running-in CNx 膜は摩擦開始時の摩擦係数が 0.013 で、それ以降も約 0.01 の値を維持し、as-deposited CNx 膜の約半分の摩擦係数を示した。そのため、as-deposited CNx 膜は開始時のみ比較的高い摩擦係数を示したことが分かる。また、図 8 に示すように after-running-in CNx 膜の摩擦係数の方がいずれの深さにおいても小さく、深さ方向の摩擦係数の変動も小さかった。

4. 考 察

4・1 構造変化層の深さの推定 図 5 に示した as-deposited CNx 膜と after-running-in CNx 膜の初期摩擦特性の違いから、as-deposited CNx 膜は初期摩擦が大きいため、窒素雰囲気中で摩擦することで CNx 膜極表面層が軟質化することが明らかとなった。またその軟質化層の厚さは図 6 の結果から約 10 nm であると考えられる。この軟質化層の深さは超低摩擦となった CNx 膜の深さ方向 AES 分析結果による厚さとも整合している⁶⁾。

また、図 8 に各摩耗深さにおける摩擦係数の変化を示した。この図において after-running-in CNx 膜は、摩耗深さが構造変化層の厚さと考えられる 10 nm に達した後も摩擦係数は低い値を維持した。大気中で行ったことおよび as-deposited CNx 膜では摩擦係数が減少していないことから、探針による CNx 膜の構造変化は考えられず、主な原因としては、構造変化層から発生した軟質な摩擦粒子がひっかかり面周辺に存在し、それらが摩擦係数測定の際に摩擦面に介在したためであると考えられる。

4・2 各摩耗深さにおける極表面の硬さの推定

CNx 膜に対して多結晶ダイヤモンド探針を用いたひっかかり試験ではアブレシブ摩耗が起きていると考え^(6,7)、CNx 膜についてアブレシブ摩耗モデルを適用することにより、各摩耗サイクルにおける表面の硬さの推定を行う。アブレシブ摩耗の場合、探針は図 9(a) に示すように溝を作成し、その体積が除去されている⁽⁶⁾と考えられる。接触面において、ひっかかり方向の前

方半分および同方向の側方半部分が接触しているため、基板に垂直方向の接触投影面は四半円であると考えられる。この四半円接触面で垂直荷重を支持していると考え、荷重 W と材料硬さ H を用いて垂直方向の投影面積 A_c は次式で表わされる。

$$A_c = W/H \quad (1)$$

Fig. 6 Relationship between wear depth and friction cycles of CNx coatings

Fig. 7 Relationship between friction coefficient and number of friction cycles of CNx coatings

Fig. 8 Relationship between friction coefficient and wear depth of CNx coatings

この接触面は四半円であるから、 A_c はまた接触投影面半径 r を用いて次式のように表すことができる。

$$A_c = \frac{1}{4} \pi r^2 \quad (2)$$

探針先端形状が球状であるとする、図 9 (b) に表すように幾何学的に探針の食い込み深さ h を見積もることができ、探針先端半径 r を用いて次式のように表される。

$$h = r - \sqrt{r^2 - r'^2} \quad (3)$$

ここで、硬さから換算される幾何学的な押し込み深さ h が、実験で得られたひっかけ試験 1 サイクル毎の摩耗痕深さの増加量 h' に摩耗に関する比例係数 k を乗じた形で表すことができると仮定すると、式 (3) より

$$h = kh' = r - \sqrt{r^2 - 4W/\pi H} \quad (4)$$

と表される^(8,9)。上式(4)を硬さ H について解くと

$$H = \frac{4W}{\pi(2krh' - k^2 h'^2)} \quad (5)$$

となる。ここで k の値を仮定できれば、実験で得られたひっかけ試験 1 サイクル毎の摩耗痕深さの増加量 h' から深さ毎の硬さの推定が可能となる。そこで、as-deposited CNx 膜の平均的硬さを超微小押し込み試験機(ENT1100a, エリオニクス)で計測し得られた値 12.7 GPa を用い、図 6 の結果と (5) 式から k の平均値が約 6.8 であることを得た。After-running-in CNx 膜については as-deposited CNx 膜と同じ試験条件にて摩耗試験を行ったため、 k については同一の値 $k = 6.8$ を用い、式(5)および図 6 の結果を用いて各摩耗深さにおける極表面の硬さを計算した結果を図 10 に示す。この図より、after-running-in CNx 膜は初期の硬さが最も小さく約 2 GPa であり、as-deposited CNx 膜の約 1/10 と推定できることが分かる。また摩耗が進展するに伴い、徐々に as-deposited CNx 膜の硬さに近い値を示した。

4・3 摩擦係数を用いた、各摩耗深さにおける極表面のせん断抵抗の推定 ひっかけ試験を行い、摩擦係数計測を繰り返した際、摩擦測定時の垂直荷重を 1000 nN に設定した。この荷重下で表面形状の測定を繰り返した後、表面形状に変化が見られないことが確認されたため、探針は試験面に対して食い込んでいなかったと考えられる。よって AFM を用いて軽荷重で摩擦係数を測定したとき、接触面で探針先端と CNx 膜の表面が凝着をおこし、せん断変形していく際に摩擦が生じていると考えることができる⁽¹⁰⁾。この時接触面におけるせん断抵抗 τ は単位接触面積当た

りに働くせん断力であり、下式のように実験により得られた摩擦力を接触面積で除することによって得られる。

(a) Tip motion during scratch test

(b) Penetration depth per friction cycle

Fig. 9 Schematics of wear depth calculation

Fig. 10 Relationship between hardness and wear depth

Fig. 11 Relationship between shear stress and wear depth

$$\tau = \frac{\mu W}{\pi R^2} \quad (6)$$

μ : 摩擦係数

W : 垂直荷重 [N]

R : 接触円半径 [m]

ここで、接触円半径 R の導出には上述のように探針が食い込んでいなかったことから弾性接触と見なし、ヘルツ理論⁽¹¹⁾を用いて式 (7) から算出した。

$$R = \left(\frac{3Wr}{4E_r} \right)^{1/3} \quad (7)$$

E_r : 複合ヤング率 [Pa]

$$\text{ただし, } \frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}$$

であり、 E および ν はそれぞれヤング率およびポアソン比を示す。本実験の場合添字 1 および 2 はそれぞれ探針および CNx 膜試験片を示す。ここで、CNx 膜のヤング率は深さ方向によらず一定と仮定しナノインデントによって計測された値である 134 GPa を両 CNx 膜試験片のヤング率⁽¹²⁾の値とした。図 8 に示した摩擦係数と摩擦深さの関係および式 (6) を用いて、各摩擦深さにおけるひっかき試験部表面のせん断抵抗を算出した結果を図 11 に示す。この図から摩擦深さに伴うせん断抵抗は、as-deposited CNx 膜では摩擦深さ 0 nm において 180 MPa を示しそれ以降は摩擦深さの増加によらず約 120 MPa を維持した。一方、after-running-in CNx 膜では摩擦深さ 0 nm において 73 MPa を示し、その後も約 60 MPa を維持し、as-deposited CNx 膜の約 1/2 程度のせん断抵抗の値を示した。

5. 結 論

CNx 膜の超低摩擦発現メカニズムとして提案されている極表面の構造変化に伴う機械的性質の変化を明らかにするため、成膜し摩擦試験をする前の as-deposited CNx 膜と、室素中で摩擦し超低摩擦を発現した後の after-running-in CNx 膜に対して AFM によるひっかき試験を行った。ダイヤモンド探針により高荷重を負荷して極表面を微小深さ摩擦させ、各摩擦深さにおいて軽荷重で表面形状、摩擦係数を計測し、これらを繰り返して深さ方向の機械的特性評価を行った。得られた主な結論を以下に示す。

(1) After-running-in CNx 膜では、as-deposited CNx 膜に比べて摩擦深さ 10 nm までの極表面層が急激に摩擦した。硬さを推定したところ約 2 GPa であり、as-deposited CNx 膜に比べ 10 分の 1 以下であった。これ

により超低摩擦発現時に摩擦面が軟質化していたことが実証された。

(2) AFM を用いて摩擦係数を測定し、得られた結果から各摩擦深さにおける極表面のせん断抵抗を算出した。その結果、いずれの摩擦深さにおいても after-running-in CNx 膜のせん断抵抗値は as-deposited CNx 膜の約 1/2 を示した。この極表面のせん断抵抗の減少により、摩擦を減少させたと考えられる。

文 献

- (1) Liu, A. Y., and Cohen, M.L., Prediction of New Low Compressibility Solids, *Science*, Vol. 245 (1989), pp. 841-842.
- (2) Liu, A. Y., and Cohen, M. L., Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials: β -Si₃N₄ and hypothetical β -C₃N₄, *Physical Review B*, Vol. 41, (1990), pp. 10727-10734.
- (3) Umehara, N., Kato, K., and Sato, T., Tribological Properties of Carbon Nitride Coating by Ion Beam Assisted Deposition, *Proceedings of International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*, (1998), p. 151.
- (4) Umehara, N., Tatsuno, M., and Kato, K., Nitrogen Lubricated Sliding between CNx Coatings and Ceramic Balls, *Proceedings of the International Tribology Conference Nagasaki*, (2000), pp. 1007-1012.
- (5) Tokoroyama, T., Goto, M., Umehara, N., Nakamura, T., and Honda, F., Effect of nitrogen atoms desorption on the friction of the CNx coating against Si₃N₄ ball in nitrogen gas, *Tribology letters*, Vol. 22, (2006), pp. 215-220.
- (6) Kato, K., Koide, H., and Umehara, N., Micro-wear properties of carbon nitride coatings, *Wear*, Vol. 238, (2000), pp. 40-44.
- (7) Wei, B., Komvopoulos, K., Nanoscale Indentation Hardness and Wear Characterization of Hydrogenated Carbon Thin Films, *Transactions of the ASME. Journal of tribology*, Vol. 117, (1995), pp. 594-601.
- (8) Rabinowicz, E., and Mutis, A., Effect of abrasive particle size on wear, *Wear*, Vol. 8, (1965), pp. 381-390.
- (9) Archard, J. F., Contact and Rubbing of Flat Surfaces, *Journal of Applied Physics*, Vol. 24, (1953), pp. 981-988.
- (10) Goddard, J., and Wilman, H., A theory of friction and wear during the abrasion of metals, *Wear*, Vol. 5, (1962), pp. 114-135.
- (11) Johnson, K. L., *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, (1985), pp. 86-93.
- (12) Oliver, W.C., and Pharr, G.M., Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *Journal of Materials Research*, Vol. 19, No.1, (2004), pp. 3-20.