研究論文

WS₂/DLC ナノコンポジット膜の形成と そのトライボロジー特性

野城淳一*, 渡部修一**, 櫻井貴彦*, 三宅正二郎**

* 日本工業大学大学院 工学研究科(〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1)

** 日本工業大学 工学部(〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1)

Deposition of WS₂/DLC Nano-composite Films and Their Tribological Properties

Junichi NOSHIRO*, Shuichi WATANABE**, Takahiko SAKURAI* and Shojiro MIYAKE**

* Graduate School of Engineering, Nippon Institute of Technology (4-1, Gakuendai, Miyashiro-machi, Minamisaitama-gun, Saitama 345-8501)

** Faculty of Engineering, Nippon Institute of Technology (4-1, Gakuendai, Miyashiro-machi, Minamisaitama-gun, Saitama 345-8501)

In recent years, diamond-like carbon (DLC) films are attracting attention as excellent tribomaterials due to their excellent characteristics, such as their high hardness, smooth surface, antiwear property, and lubrication characteristics, and they are used in various fields. However, both the friction coefficient and endurance life of DLC films are insufficient, depending on the application environment. Therefore, in this study, with the aim of improving tribological characteristics, we fabricated WS₂/DLC films by co-sputtering under various conditions, using a multicathode sputtering system, with graphite and WS₂ as targets. Cross sections of the films fabricated were observed by transmission electron microscopy. In addition, the composition and structure of the films were analyzed by Raman spectroscopy and Auger electron spectroscopy. Measurement of the friction and wear characteristics of the films was performed using a ball-on-disk friction tester. As a result, we found that the films show a nano-dispersed structure, a nano-layered structure or a random-layered structure, depending on the deposition conditions. Films having a nano-dispersed structure or nano-layered structure show friction and wear characteristics superior to those of a DLC-only film.

Key Words : Diamond-like Carbon, Nano-composite, Co-sputtering, Tribological Properties

1. 緒 言

機器の動作環境における表面の摩擦は、動力損失、機器の寿命に大きく関係し、それら表面の潤滑特性を改善させるために潤滑剤が適用される。なかでも、適用環境によって使用が制限される潤滑油やグリースに代わり、経済性、低環境負荷などの付加価値に加え、優れたトライボロジー特性を有する固体潤滑膜の開発が期待されている。これら固体潤滑膜としては、層状構造のグラファイト(C)や、二硫化モリブデン(MoS₂)ならびに二硫化タングステン(WS₂)などの硫化物が代表的である。特に MoS₂ に代表される硫化物系固体潤滑膜の開発に関する研究は数多く行われ、各種環境下において低摩擦が得られるとの報告がなされている^{1),2)}。しかしながら、これら固体潤滑材は摩擦寿命の観点からは十分とは言えないのが現状である。そこで我々はこれまでに、2種類以上の材料をナノメートルオーダーで周期的に積層させると積層構造物の弾性定数や硬さなどの機械的特性が変化し、単体の材料特性以上の性能が得られるという超格子構造材料^{3)~6)}に着目し、固体潤滑材料においても超格子構造の特性発現⁷⁾を期待し、WS₂/MoS₂ 積層膜の開発を試み、その機械的特性や

摩擦特性について調べた結果を報告してきた^{8)~10)}。その結果、期待したように形成した WS₂/MoS₂ 積層膜はそれぞれの単層膜に比べ、7 倍程度の摩擦耐久性を示した。このことは、積層化することで膜の硬さが向上(積層膜: 約 3.1 GPa, 単層膜: 0.5~0.6 GPa)したことによると考えられる。さらに、その発展として、それら硫化物層にグラファイトライクな相を有する炭素層を付加し形成した WS₂/MoS₂/C 積層膜においては、WS₂/MoS₂ 積層膜の約 3 倍となる摩擦耐久性を示し、硬さにおいては約 5.5 GPa と向上し、良好な耐摩耗性を示した。この現象は、積層することによる各異相界面近傍に生じる格子ひずみが転位の進展を阻害することに起因する膜弾性率の上昇効果(Supermodulus Effect⁹⁾)によるものと推察された。

一方、近年ではアモルファスカーボン(DLC: Diamond-like Carbon)が優れた固体潤滑材料として認知され、高硬度、耐摩耗性、化学的不活性など、優れた摩擦特性に寄与する要素を数多く有することが報告されている^{11)~15)}。そのため優れた摺動材料として注目され、多くの分野で広く応用されている。しかし、この DLC においても、基板への密着力が乏しいことや、適用環境によっては、摩擦係数、寿命ともに十

Fig. 1 Schematic illustration of multi-cathode RF sputtering system.

分とは言えないなどの問題がある。そこで、他元素を添加・複合化することにより、基材への密着性の改善、ならびに適応環境の拡大を図る研究が活発に行われている。さらに、DLC 膜の機能性向上を目的として、たとえば DLC 膜の硬質構造炭素ネットワークに、ナノクラスタを分散した構造を持つ、いわゆる DLN (Diamond-like Nano-composite) 膜の研究^{16)~18)}なども行われている。

そこで本研究では、マルチカソードスパッタリング装置を使用し、優れたトライボロジー特性を有する DLC 膜に WS₂ を複合し、摩擦特性低減や長寿命化などの、より優れた摩擦特性を付与させることを目的とした。本報告では、ターゲットにグラファイトおよび WS₂ を用い、二元同時スパッタリングにより RF 電力を変化させて形成した WS₂/DLC 膜の組成、構造などの解析ならびに、その摩擦特性を評価した結果について述べる。

2. 実験方法

2. 1 成膜方法

図 1 に本実験で用いた独立した 4 つのターゲットホルダを有するマルチカソードスパッタリング装置の概略図を示す。ターゲットには、高純度グラファイト (99.999%) および二硫化タングステン (99% 以上) を用い、4 つのターゲットホルダのうち、2 ヶ所に設置した。本実験では、基板に表面研磨 (Ra < 5 nm) した Si ウェハ (100) を用い、スパッタリングガスには、高純度 (99.999% 以上) の Ar ガスを使用した。成膜真空圧力は 0.3 Pa とした。なお、本装置の成膜前到達真空度は 5.0 × 10⁻⁵ Pa 程度であり、装置内残留ガスが形成した膜の組成に及ぼす影響は小さいと考えている。

C ターゲットに印加する RF 電力は、同装置を用いて DLC 膜を形成した際の最適条件であった 500 W 一定とし、WS₂ ターゲットへは RF 電力を 20~200 W と変化させて印加し (以下、たとえば WS₂/DLC RF 電力比は、20/500 W と記す)、二元同時スパッタリングを行いながら基板を回転することにより膜の形成を行った。実験では膜形成時の基板回転速度を 3 rpm 一定とし、膜が堆積する際に WS₂ のスパッタ量が形成される膜の構造に及ぼす効果を調べた。なお、スパッタ速度は、DLC 層形成においては RF 電力 500 W 印加したとき、およそ 0.2 nm/s である。さらに WS₂ 層形成の

Table 1 Deposition conditions.

	DLC	WS ₂ /DLC
RF power for C target	500 W	500 W
RF power for WS ₂ target	(none)	20~200 W
RF power for substrate	(none)	
Pressure	0.3 Pa	
Thickness	500 nm	

場合、RF 電力 20 W 印加したときは約 0.1 nm/s、50 W 印加したときは約 0.25 nm/s、200 W 印加したときでは約 1.0 nm/s と RF 電力に比例した値である。また、前処理として Ar を用いて基板のスパッタクリーニングを行った。なお、比較のため、同条件で硫化物を含まない DLC 膜を用意した。なお、すべての膜の膜厚を 500 nm とした。また、基板へのバイアス印加は行っていない。表 1 に DLC 膜および WS₂/DLC 膜の成膜条件をまとめて示す。

2. 2 評価方法

まず、形成した WS₂/DLC 膜の構造を確認するために、透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて、20/500 W、50/500 W、200/500 W で形成した膜の断面観察を行った。また、形成した膜の構造および組成を調べるため、ラマン分光分析およびオージェ電子分光分析 (AES) を行った。なお、AES による組成分析を行う際、前処理として表面の吸着物を除去するため、Ar によるスパッタエッチングを行った。

膜の硬さおよび弾性率の測定には、ナノインデンテーション硬さ試験機を用いた。圧子にはダイヤモンド製圧子 (Berkovich 型) を用い、押付け荷重を 300 μN で測定した。

膜の摩擦特性を知るために、ボール・オン・ディスク型摩擦試験機を用い、摩擦試験を行った。試験条件は、圧子に SUS440C (φ 6.0 mm) を用い、荷重 5 N、回転半径 3 mm、摩擦速度 31.4 mm/s、摩擦回転数は 6000 回転とし、室温・大気中 (30~45% RH) 環境下で行った。

次に、この摩擦回数 6000 回時点における摩擦試験終了後の摩擦痕の摩耗体積 *V* を求め、荷重 *W* と摩擦距離 *L* を用い式 (1) より比摩耗量 *W_a* を算出した。

$$W_a = V / WL \dots\dots\dots (1)$$

また、この摩擦試験後の圧子および膜の摩耗痕観察を行った。さらに、20/500 W、50/500 W、200/500 W で形成した WS₂/DLC 膜および DLC 膜については摩擦耐久試験も行った。摩擦条件は上記と同様とした。なお、この摩擦耐久試験においては、摩擦係数が大幅に増大し、Si 基板に対する SUS440C 圧子の摩擦係数と同等の摩擦係数 0.5 程度を示し、潤滑効果を示さなくなったところで摩擦寿命とした。

3. 実験結果および考察

3. 1 WS₂/DLC 膜の断面観察結果

まず、形成した WS₂/DLC 膜の構造を調べるために STEM : HITACHI HD-2000 (加速電圧 : 200 kV、最大分解能 : 0.24 nm) を用い、形成した膜の断面観察を行った。試料作製には FIB : HITACHI FB-2000 A (イオン源 : Ga⁺、加速電圧 : 30 kV) を用い、観察領域を 100 nm 以下に薄片化

Fig. 2 Cross-sectional TEM images of the WS₂/DLC films. WS₂/DLC films fabricated with (a) 20/500 W (b) 50/500 W (c) 200/500 W.

Fig. 3 Raman spectra of DLC film and the WS₂/DLC films.

した。図 2 (a)～(c)にそれぞれ 20/500 W, 50/500 W, 200/500 W の条件で形成した WS₂/DLC 膜の断面 TEM 像(明視野像)を示す。図 2 (a)より 20/500 W で形成した膜については、細かく分散したコントラストを示していることから DLC マトリックス中に WS₂ クラスターが分散している、いわゆるナノ分散構造を呈していることがわかる。(b)より 50/500 W では、規則性のある層状コントラストを示しており、DLC 層と WS₂ 層が 1 – 2 nm 程度の厚さで周期的に積層構造を呈していることが明らかとなった。(c)の 200/500 W で形成した膜においては、積層構造の界面の乱れた状態を示している。これは、WS₂ が 200 W と高い RF 電力でスパッタされたことにより、WS₂ スパッタ粒子のエネルギーが高いこと、ならびにその付着量が多いことに起因して DLC が明瞭な層として形成されず、乱層組織になったと推察される。以上のことから、WS₂ ターゲットに印加する RF 電力の低い条件では、ナノ分散構造となり、高くなるにともないナノ

レイヤー構造に移行し、さらに高くなると積層構造をも示さなくなることがわかる。

3. 2 膜の構造および組成分析結果

形成した膜の構造を調べるため、ラマン分光分析装置：JASCO NRS-1000DT(ビーム径：4 μm, 波長：532 nm)を用いて膜の分析を行った。図 3 に形成した DLC 膜ならびに各種の RF 電力にて形成した WS₂/DLC 膜のラマン分光分析結果を示す。図から明らかなように、本実験で形成した DLC 膜は、一般的な DLC に見られるピークと同様の D バンド (1350 cm⁻¹), G バンド (1580 cm⁻¹)から構成されているブロードなスペクトルを示すことがわかった。WS₂/DLC 膜においては、WS₂ ターゲットに印加する RF 電力が大きくなる、すなわち膜中の WS₂ の含有割合が多くなるにしたがい、その DLC を示すブロードなピークの強度が小さくなっていることがわかる。これは測定領域における DLC の相対的体積割合が小さくなるためと考えられる。なお、各 WS₂/DLC 膜において見られる DLC に相当するピーク位置に注目すると、いずれにも大きなピークシフトは見られず、膜中への WS₂ 含有割合が増えても炭素相の構造は DLC 膜と同様の構造を有していることがわかった。また、WS₂ の含有割合の大きい 100/500 W, 200/500 W で形成した WS₂/DLC 膜には DLC に起因するスペクトルが消失している。

次に、膜の組成分析を行った。膜の組成分析には AES：JEOL JAMP-7800F(加速電圧：10 kV)を用いた。図 4 に 50/500 W で形成した WS₂/DLC 膜の AES スペクトルを示す。図から明らかなように得られた AES スペクトルには、炭素ならびにタングステン、硫黄からなるピークが認められ、その他の酸素などの不純物は検出されなかった。

3. 3 各膜のトライボロジー特性評価結果

まずナノインデンテーション硬さ試験で得られたフォース

Fig. 4 AES spectrum of WS_2 /DLC film fabricated with 50/500 W.

Fig. 5 Nano-indentation hardness and elastic modulus values of the films.

カーブより WS_2 /DLC 膜の硬度と弾性率について調べた。その結果を図 5 に示す。図から明らかなように、 WS_2 ターゲットに印加する RF 電力が高くなるほど膜の硬度は低下することがわかる。これは、この RF 電力が高くなるに従い WS_2 のスパッタ量が增多するため、高硬度を有する DLC 相の膜中含有割合が減少すること起因していると考えられる。弾性率について見ると、膜の硬度に対応した値を示す傾向にあるが、40/500 W、50/500 W で形成したものについては DLC 膜を超える比較的高い値を示した。この条件で形成した膜はナノレイヤー構造を持つことから、これは先に述べた Supermodulus Effect によるものと推察される。

図 6 に、各条件で形成した WS_2 /DLC 膜ならびに比較のため DLC 膜の摩擦試験結果(摩擦回数 6000 回)を示す。これより、DLC 膜の摩擦係数は、これまでの多くの研究結果と同等のおよそ 0.1 を示すのに対し、ナノ分散構造を有する 20/500 W で形成した膜については、DLC よりも幾分高い摩擦係数 0.15 を示した。 WS_2 ターゲットに印加する RF 電力が高くなるにともない、摩擦係数は低くなり、ナノレイヤー構造を有する 50/500 W で形成した膜は摩擦係数 0.05 程度と最も低い値を示した。構造の乱れた 200/500 W で形成した膜においては、DLC 膜よりも高く、変動の大きい摩擦係数を示した。

図 7 にこの摩擦試験における各種膜の比摩耗量測定結果を示す。ナノ分散構造を有する 20/500 W で形成した膜は、摩

Fig. 6 Changes in friction coefficients under ambient air for WS_2 /DLC films fabricated with various conditions.

Fig. 7 Specific wear rates of the films.

擦係数は DLC 膜よりも幾分高いにもかかわらず、DLC よりも低摩耗を示した。また、ナノレイヤー構造を有する 50/500 W で形成した膜は、DLC 膜と同等の低摩耗を示した。30/500 W、40/500 W の条件で形成した膜においても、低摩擦係数ならびに低摩耗特性が得られている。このことは、膜の断面構造を直接確認はしていないが、いずれも 20/500 W あるいは、50/500 W の条件で形成した膜と類似の構造を持っているためと推察している。また WS_2 ターゲットへの RF 電力がこの値以上の条件で形成した膜の摩耗は大きくなっている。

図 8 に摩擦試験 6000 回転終了後の圧子側および膜側摩擦面の光学顕微鏡写真を示す。20/500、50/500 W で形成した WS_2 /DLC 膜を摩擦した圧子には、DLC 膜の場合と同様にわずかな移着が認められるだけで、圧子ならびに膜ともにほとんど摩耗が見られなかった。これは、分散構造やレイヤー構造などの規則性のある構造となった 20/500、50/500 W の条件で形成した膜は、膜硬度、弾性率などが高いことから膜の剛性が比較的高く、耐摩耗性も良好であったと考えられ、圧子側にも損傷を与えていない。これに対し、200/500 W で形成した WS_2 /DLC 膜を試験した圧子には、著しい摩耗が見られた。200/500 W の条件で形成した膜は、他の膜に比べ硬度、弾性率も低く、摩擦により膜の破壊が生じやすいため、この破壊した DLC 層によって生じたクラスタ状の DLC の介在によって圧子が削られた、いわゆるアブレイシブ摩耗による摩耗と、さらに膜が摩滅し基板である Si との凝着摩耗

Fig. 8 Photos showing wear surfaces of SUS440C ball indenters and films after the friction tests. (a) DLC film and WS₂/DLC films fabricated with (b) 20/500 W (c) 50/500 W (d) 200/500 W.

Fig. 9 Friction endurance lives for WS₂/DLC films fabricated with various conditions under ambient air.

により摩耗が進行したことによる大きな摩耗となったと考えられる。同図に示した膜側摩擦面からも、圧子側摩擦面に対応して膜および基板が大きく損傷していることがわかる。

図 9 に 20/500 W, 50/500 W, 200/500 W で形成した WS₂/DLC 膜および比較のため DLC 膜について摩擦耐久試験を行った結果を示す。DLC 膜の摩擦係数は図 6 と同様に摩擦初期より 0.1 程度と低く、摩擦係数が急増する摩擦寿命は約 200,000 回転と他の多くの論文にも見られるように良好な耐摩耗性を示した。これに対して、乱層構造となった 200/500 W で形成した膜は摩擦初期より摩擦係数は高く、早期に摩擦寿命に達した。ナノレイヤー構造を呈した 50/500 W で形成した膜は、摩擦初期から比較的安定した DLC 膜より低い摩擦係数を示し、その摩擦寿命も DLC 膜の約 2.5 倍となるおよそ 500,000 回転と優れた耐久性を示すことが明らかとなった。さらにナノ分散構造を示す 20/500 W で形成した膜は、摩擦初期においては DLC 膜に比べやや高い摩擦係数を示すものの、摩擦回数の増加とともにその値が低下する傾向が見られ、その摩擦寿命は 600,000 回転付近と最も優れた摩擦耐久性を示した。この摩擦寿命は既報¹⁰⁾において最も優れた耐久性を示した WS₂/MoS₂/C 積層膜と比較しても、既報では摩擦試験条件において荷重 1 N で試験していたのに対し、今回はより過酷な 5 N という条件下において試験したにも拘らず、さらに 3 倍以上の摩擦耐久性を示した。

以上の摩擦耐久試験では 3 回の繰返し評価を行ったが、いずれも上記とほぼ同様な傾向となり再現性のある結果である。またいずれの場合も摩擦係数が上昇し始めてから時間が経過した後に摩擦係数の急増が見られることから、摩擦寿命は膜のはく離によるものではなく、摩滅に近い形態で摩耗が進展し、最終的には摩耗し薄く残った部分のはく離が起きている可能性はあるものの、この膜の摩耗により基板が摩擦面に露出し摩擦寿命に達しているものと判断している。

通常、摩擦係数が低い材料系の摩擦では、球(圧子)－平面(膜)の摩擦弾性接触において摩擦接触の際に生じる最大せん断応力は接触界面にではなく平面側表面からわずかに入った側に働くことが知られており、その結果として球(圧子)表面に膜材料のわずかな移着が発生し、この移着部と膜との間のせん断により摩擦が進行する場合がある。またこの最大せん断応力は、摩擦係数が低くなるとより小さな値となることが知られている。DLC 膜の摩擦はその典型であり、移着層による摩耗の進展に対して膜が高硬度であることおよび摩擦係数が小さいことが相まって膜の破壊が生じにくい優れた耐久性を示す。本実験におけるナノレイヤー構造の膜は、硬質 DLC 層の間にある固体潤滑低せん断層が摩擦係数の低減に寄与するとともに、この固体潤滑層は自己犠牲型摩擦層ではあるが Supermodulus Effect により膜全体の強度(弾性率)が高くなるために膜の破壊の進展が阻止され、上記のような優れた特性を示していると考えられる。ナノ分散構造の膜では、高硬度な DLC マトリックスの中に低せん断層である WS₂ 層が分散されており、この分散層が摩擦面における摩擦力を低減させる効果を生じさせていることならびに膜の強度(硬度)は DLC 単体膜とほぼ同じ値を示していることから、DLC 単体膜に比べ摩擦せん断における膜の破壊の進展をより低くする効果があったものと推測され、上記のような最も優れた耐久性を示したと考えられる。

4. まとめ

マルチカソードスパッタリング装置を用い、グラファイトターゲットに印加する RF 電力を 500 W 一定とし、WS₂ ターゲットに印加する RF 電力を変化させて、二元同時スパッタリングにより WS₂/DLC 膜を形成し、それらの膜の

組成、構造などの解析ならびにそのトライボロジー特性を評価することにより、以下の結果が得られた。

- (1) TEM による断面観察より、20/500 W で形成した膜は、DLC をマトリックスに硫化物クラスタが分散した構造をもつこと、50/500 W で形成した膜では、DLC 層と硫化物層によるナノレイヤー構造を有することがわかった。200/500 W で形成した膜については乱層構造となることがわかった。
- (2) ラマン分光分析結果より、本実験で形成した DLC 膜は、一般的な DLC に見られるピークと同様の D バンド (1350 cm^{-1})、G バンド (1580 cm^{-1}) から構成されているブロードなスペクトルを示し、 WS_2 /DLC 膜中の炭素層においても DLC 膜と同様の構造を有していることがわかった。
- (3) 摩擦試験結果より、ナノ分散構造およびナノレイヤー構造を有する WS_2 /DLC 膜が低い摩擦係数を示した。また、摩擦耐久試験においては、ナノレイヤー構造膜が DLC 膜の約 2.5 倍、ナノ分散構造膜においては約 3 倍の優れた摩擦耐久性を示した。
- (4) 比摩耗量測定結果より、ナノ分散構造ならびにナノレイヤー構造を有する WS_2 /DLC 膜は、DLC 膜と同等あるいはそれ以下の低摩耗を示した。

(Received April 20, 2005 ; Accepted July 20, 2005)

文 献

- 1) たとえば, T. Spalvins ; *ASLE Trans.*, **12**, 36 (1969)
- 2) たとえば, M. R. Hilton and P. D. Fleischauer ; *Surf. Coat. Technol.*, **54/55**, 435 (1992)
- 3) W. D. Sproul ; *Surf. Coat. Technol.*, **86/87**, 170 (1996)
- 4) W. D. Sproul ; *Science*, **273**, 889 (1996)
- 5) 三宅正二郎, 関根幸男, 渡部修一 ; 日本機械学会論文集 (C 編), **65**, 258 (1999)
- 6) J. E. Sundgren, J. Birch, G. Hakansson, L. Hultman and U. Helmersson ; *Thin Solid Films*, **193/194**, 818 (1990)
- 7) 平野元久, 三宅正二郎 ; 特公平 6-62975 (1994)
- 8) S. Watanabe, J. Noshiro and S. Miyake ; *Surf. Coat. Technol.*, **183**, 347 (2004)
- 9) S. Miyake, Y. Sekine, J. Noshiro and S. Watanabe ; *Japanese J. of Appl. Phys.*, **43**, 4338 (2004)
- 10) 野城淳一, 渡部修一, 三宅正二郎 ; トライボロジスト, **49**, 894 (2004)
- 11) S. Aisenberg and R. Chabot ; *J. Appl. Phys.*, **42**, 2953 (1971)
- 12) A. A. Voevodin and M. S. Donley ; *Surf. Coat. Technol.*, **82**, 199 (1996)
- 13) K. Miyoshi ; *New Diamond & Frontier Carbon Technol.*, **9**, 381 (1999)
- 14) A. H. Lettington ; *Carbon*, **36**, 555 (1998)
- 15) A. Matthews and S. S. Eskildsen ; *Diamond and Related Materials*, **3**, 902 (1994)
- 16) V. F. Dorfman ; *Thin Solid Films*, **212**, 267 (1992)
- 17) D. Neerincx, P. Persoone, M. Sercu, A. Goel, C. Venkatraman, D. Kester, C. Halter, P. Swab and D. Bray ; *Thin Solid Films*, **317**, 402 (1998)
- 18) D. Neerincx, P. Persoone, M. Sercu, A. Goel, D. Kester, D. Bray ; *Diamond and Related Materials*, **7**, 468 (1998)