ナノトライボロジー

三宅 正二郎^a^a 日本工業大学(〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台4-1)

Nanotribology

Shojiro MIYAKE^a^a Nippon Institute of Technology(4-1, Gakuidai, Miyashiro-machi, Minamisaitama-gun, Saitama 345-8501)**Keywords** : Nanotribology, Microtribology, Nanoindentation, Nanowear, Magnetic Disk

1. ナノトライボロジーと表面技術

1. 1 マイクロ・ナノトライボロジー

情報機械、細胞、DNA等のバイオ、医療関係、マイクロ・ナノマシン、マイクロ・ナノシステムなどの分野の発展とともにその性能および信頼性を確保するため可動部の耐久性を向上させる必要性が増大している^{1)~4)}。これら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、磁気ディスク装置のヘッド・ディスクインターフェースでは荷重が小さく、マイクロまたはナノ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われている^{2),3)}。磁気ディスクのヘッド・ディスクインターフェースでは図1に示すように各種表面技術が取り入れられている。現在では磁気ディスク、磁気ヘッドそれぞれに5nm以下のカーボン保護膜が形成され、さらに1nm程度のフッ素系潤滑膜により耐久性が確保されている。記録密度を向上させるため浮上隙間が小さくなり、1nm程度の極薄保護膜が検討されている。さらに記録の信頼性を向上するため、高保磁力磁性媒体を用い記録時にレーザー光などで加熱する熱アシスト法の研究開発が進められている。

摩擦・摩耗・潤滑に関する表面近傍での諸現象を微視的に取り扱う科学技術分野がマイクロまたはナノトライボロジーと呼ばれる。マイクロスコピック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なる。しかし、従来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^{1),5)}。当初、これらはマイクロトライボロジーと呼ばれていたが、現象をnmスケールで観察、評価する場合が多くなり、ナノトライボロジーと呼ばれることが多くなっている。ここではナノトライボロジーと呼ぶ。

1. 2 摩擦・摩耗を低減するための表面技術

摩擦力を低減するための表面材料構成としては硬質材料にせん断抵抗の小さい軟質薄膜を形成する方法が広く知られている。硬質材料が荷重を分担し、軟質薄膜でせん断が生じる^{1),6)}。このモデルでさらに摩擦を減少するためには構成材料の硬さ、弾性係数を増大し、接触面積を減少させ、かつ表面のせん断抵抗を低減すれば良い。したがって摩擦構成材料として硬質材料を用い、適切な潤滑剤の供給または表面材料構成を行い、接触部のせん断抵抗を減少させることにより低摩擦を実現できる^{6)~9)}。例えばダイヤモンドまたはDLC(Diamond-like carbon)膜は高硬度であるうえさらに低摩擦であり、無潤滑下で摩擦係数 $\mu = 0.1$ 程度が比較的容易に得られる。さらに表面をフッ素プラズマで処理すれば摩擦を低減することができる⁷⁾。ダイヤモンド、DLC膜の摩擦係数は低荷重領域で吸着層の影響を受け上昇傾向を示すが、フッ素処理により表面エネルギーを小さくでき、安定して低摩擦を示す^{7),9)}。

ナノ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原子層以下に低減すること、すなわち実用観点からゼロ摩耗を実現することが必要になっている。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、表面改質により低エネルギー化させた表面が期待される^{6),9)}。

図1 磁気ディスクのヘッド・ディスクインターフェース

ダイヤモンドは最も硬い材料でありアブレッシブ、凝着摩耗などに対して優れた耐摩耗性を示す。ダイヤモンドチップとのナノ摩耗試験では、未注入ダイヤモンドは原子スケールで摩耗は観察されない。ダイヤモンド膜に窒素イオンを注入するとナノ摩耗が増大する。しかしマクロ的な摩擦耐久性は向上する。これは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、硬度が減少したと考えられる⁸⁾。また、ダイヤモンドのフッ素処理は処理層が浅く、摩耗は観察されない。このように超硬質膜を用いた表面構造設計により nm スケールのゼロ摩耗が実現できる。

2. ナノトライボロジー特性の評価と DLC 膜の測定例

ナノトライボロジーの特性を評価するために SPM (Scanning probe microscopy) 技術が活用されている¹⁰⁾。例えばプローブにより微小な原子間力を測定する AFM (Atomic force microscopy)、摩擦力を検出する FFM (Friction force microscopy) を用いれば、微小荷重の摩擦、摩耗特性などナノスケールの力学特性が評価できる^{11)~13)}。図 2 に示すようにフォースモジュレーションは力変調モードで、縦方向と横方向の振動がある¹²⁾。AFM のフォースモジュレーション法を応用し、振動摩耗試験および表面の摩擦力、粘弾性、ダイナミックスの評価が可能になる。次に DLC 膜のナノトライボロジー特性を評価した結果を述べる。

図 2 原子間力顕微鏡におけるフォースモジュレーション

(a) ナノインデンテーションカーブ

(b) 塑性変形定数の関係

図 3 ナノインデンテーション試験結果の膜形成時 DC バイアス電圧依存性

2. 1 ナノインデンテーション試験

表面の力学的物性を的確に評価するために、表面の強度の目安となり測定が比較的容易であるという理由で硬さの評価が広く行われている。薄膜の硬さ測定として高硬度材料を押しつけて生じる変形を調べる押し込み硬さが主に用いられる。極表面の評価では押し込み荷重が大きいと表面層を貫通するなど下地の影響を受けやすい。このため、従来の微小硬さ試験法では評価できなくなっており、いわゆる AFM を活用したナノインデンテーション試験が適用されている。ナノインデンテーション試験では、圧電素子を用いて、ダイヤモンド圧子に nN ~ mN レベルの微小荷重 W を加え、試験片への侵入量 h を変位センサーで測定し、最表面層や極薄膜の力学的特性を評価する。ナノインデンテーションカーブの測定例として FCVA (Filtered Cathodic Vacuum Arc) 法で形成した DLC 膜の直流バイアス電圧依存性を図 3 (a) に示す¹³⁾。硬さ H は W/A_r (荷重 / 接触断面積) から、ヤング率 E は除荷カーブの接線の傾きから求められる。さらに材料の塑性変形の容易さを示す塑性指数の材料定数 E/H が求められる¹³⁾。変形エネルギー解析も有効であり負荷曲線を積分することにより全エネルギー ($S_1 + S_2$) を求め、除荷曲線を積分することにより貯蔵エネルギー (S_2) を求める。全エネルギーから貯蔵エネルギーを引くことによって散逸エネルギー (S_1) が求まる。さらに散逸エネルギーを全変形エネルギーで除して、散逸率 ($S_1 / (S_1 + S_2) \times 100\%$) が算出される。図 3 (b) に示すように硬さ増大に対して散逸率、 E/H は減少し、塑性変形し難いことを示している。散逸率、 E/H と硬さの関係には、回帰分析で高い逆の相関が得られる¹⁴⁾。通常、材料の E/H は 14 ~ 20 程度の値¹⁾が知られており、これに対し、適切な条件で形成した DLC 膜では $E/H = 7$ と小さく、ナノインデンテーション試験の解析から FCVA-DLC 膜の優れた耐塑性変形特性が理解される。

2. 2 ナノ摩耗試験

薄膜自体の硬さを測定する際は、下地の影響を避けるため、極低荷重で試験する。この時、表面の状態によっては誤差が入り易いので平均化するため四角形状のナノ摩耗試験が行わ

れている^{3),15)}。例えば窒素含有カーボン(C-N)のナノ摩耗特性がAFMを用い評価されている¹⁵⁾。膜の形成条件により表面あらさが変化するのでナノインデンテーション硬さは変動し、信頼性のある評価が困難であったのに対し、正形状のナノ摩耗試験により窒素含有の効果明らかにされている。C-N膜の摩耗深さはC膜の約1/10程度となり、原子オーダーのナノ摩耗で明確な差が評価できている。

図4は、FCVA-DLC膜の膜形成時のバイアス電圧を変化させた時のナノ摩耗特性を示している。原子オーダーの摩耗深さを評価するため、摩耗痕の近くの形状高さのヒストグラムを求めた。図4(d)に示す様にそれぞれのDLC膜について、最表面および摩耗溝に対応する2つのピークが得られている。摩耗深さはこれらの2つのピーク間の距離から求められる。炭素の原子半径はおよそ0.07 nmで、この方法によれば、原子に対応する摩耗深さが評価できる。また、DC - 50Vで形成したDLC膜については、摩耗溝は平滑で、ピーク間の差0.6 nmが評価できている、接地で形成したDLC膜は表面粗さが大きい、摩耗痕底面のピークは最表面から区別でき摩耗深さは約2.5 nmである。パルスバイアス電圧で形成した膜の摩耗深さは、1.8 nmで、DCバイアス電圧で形成した膜

より深い。異なるバイアス電圧で形成したDLC膜の摩耗深さとナノインデンテーション硬さの散布図では、強い逆相関が見られ、その、相関係数 $R = 0.87$ が得られている¹⁴⁾。このようにナノインデンテーション、ナノ摩耗試験により、4 nm以下の極表層でも形成法によるナノトライボロジー特性の差を評価できる。これらの結果はラマンで評価したナノ構造と対応しており、膜形成条件にフィードバックできる。

3. 極薄DLC膜のナノトライボロジー

磁気ディスク保護膜では高記録密度化するため1 nm程度の極薄膜化が要求されている。FCVAおよびCVD (Chemical vapor deposition)法によって形成した極薄DLC膜のナノトライボロジー特性を評価した例を紹介する¹⁶⁾。

ナノスクラッチ試験は硬い圧子で薄膜を引っかけて摩擦力や摩擦痕の形状などを計測し、表面のスクラッチ硬さやせん断強さ、あるいは薄膜の付着強さなどを調べるものである¹⁾。図5に極薄DLC膜のナノスクラッチ特性を示す¹⁷⁾。FCVA-DLC、CVD-DLC膜ともにスクラッチ深さが膜厚付近に達した後、深くなっている。特にFCVA-DLC膜では膜厚到達後の破壊がCVD-DLC膜に対して大きく、原子数個分のDLC膜でも膜形成法による特性の変化が現れている。膜形成法な

図4 ナノ摩耗深さの膜形成条件依存性

図5 極薄DLC膜のナノスクラッチ特性

図6 極薄DLC膜のナノ摩耗における隆起とそのメカニズム

どから詳細に検討すると FCVA は硬く、優れた耐塑性変形特性を示すが、一度破壊が生じるとその単位は大きく、下地も含め急激に変形する。すなわち脆性破壊し易いことを示している。

FCVA と CVD 法で形成した 1 nm 程度の DLC 膜のナノ摩耗試験結果を図 6 に示す¹⁸⁾。CVD-DLC 膜では 1～2 nm 程度の隆起が生じている。これに対して FCVA-DLC 膜では摩耗が生じている。CVD-DLC 膜では摩擦作用により、下地の Si とのトライボケミカル反応によるシリコン酸化物形成および損傷を含む構造変化を引き起こし、その結果、隆起する。ナノ摩耗試験後、トライボケミカル反応により、均一な SiO₂ 層が形成されるとすれば、1.6 nm 厚さの Si 層が、トライボケミカル反応により 3.6 nm 厚の SiO₂ に変化したことになる。トライボケミカルな反応層には、SiO やダメージが含まれており、実際に反応する Si は 1.6 nm より深いと思われる。対照的に、FCVA-DLC 膜の摩耗深さは、図 6 (b) に示すように、ほぼ 0.7 nm であり、ダイヤモンドチップは、Si 基板に到達していない。Si 基板のトライボケミカル反応が残留 FCVA-DLC 膜により阻止されたと考えられる。これらは FCVA-DLC 膜の高い密度 (3.3 g/cm³) によるものと考えられる。

高記録密度化のため開発が進められている熱アシスト法のナノトライボロジー特性への影響を明らかにするため、高温でのナノトライボロジー特性を、環境制御型原子間力顕微鏡を用いて評価した。図 7 に極薄 DLC 膜の高温中のナノ摩耗特性を示す¹⁹⁾。室温 (RT) で、FCVA-DLC 膜は、CVD-DLC 膜よりも優れた耐摩耗性を示す。逆に、高温真空中では FCVA-DLC 膜の摩耗が急増した。摩擦力は、室温で低いが、高温真空中で非常に高い。これは表面の吸着物が、高温での摩擦で除去され、FCVA-DLC 膜の破壊が生じ、硬くて脆い摩耗粉がアブレッシブとして作用し、摩耗を増加させている。これに対して CVD-DLC 膜は高温で低摩擦を示す。これは、潤滑性のトライボケミカル生成物が形成され²⁰⁾、摩擦を低減し、摩耗が少なくなったと考えられる。

4. 磁気ディスク潤滑膜のナノトライボロジー

磁気ディスク装置の信頼性を確保するには表面に形成する潤滑層のナノトライボロジー特性の改善が重要である。その

ため、ディスク表面の潤滑膜の挙動を明らかにする必要がある。横方向振動摩擦試験が行われ、膜厚 1 nm 程度の潤滑層による表面破壊防止効果、潤滑油の補給効果など特に単分子層からなる PFPE (perfluoropolyether) 潤滑油の摩擦時の挙動を明らかにする必要がある^{21), 22)}。

垂直磁気ディスク DLC 保護膜上の潤滑油の挙動を調べるために、図 2 に示すように縦、横方向振動を付加した振動摩耗試験が行われている。さらに試験後の横および縦方向に振動させるフォースモジュレーション特性から、摩擦部の摩擦力、粘弾性などが評価されている。フォースモジュレーションで測定した垂直磁気ディスクの表面形状と位相を図 8 (a) (b) に示す²²⁾。表面に磁性層の結晶粒が観察されている。また位相は結晶粒の溝部に対応するところで増大し、溝部に多く潤滑油が存在していることが分かる。摩耗試験では振動付加により摩耗深さは増大し、特に横方向振動を付加した場合の摩耗深さが最も大きい。また摩擦部の摩擦力分布は図 8 (c), (d) に示す様に未処理の場合、すべての試験部の摩擦力が減少している²²⁾。一方、熱キュアした場合には試験部の摩擦力が増大している。特に横方向振動を付加した場合の摩擦力の増加が著しい。さらに摩擦試験部の縦方向のフォースモジュレーションで粘弾性分布を求めると潤滑油の存在量が評

図 8 磁気ディスク潤滑膜の振動摩耗特性

図 7 極薄 DLC 膜の高温中のナノ摩耗特性

図9 磁気ディスク潤滑油挙動におけるキュア処理の効果

価でき、未処理の場合には摩擦によって潤滑油が補給されたことを示している。これに対して、熱キュアした場合は摩擦試験部の粘弾性が減少し、熱キュアによって硬化した潤滑油が横振動摩擦で除去されていることを示している。このように未処理の潤滑油では磁気ディスク表面の結晶粒溝部からの潤滑油補給効果を確認できている²³⁾。

表面の損傷、潤滑油の状態などの特性を評価するためには力学特性と他の物性値を同時に評価するのも有効である。例えば磁気ディスク潤滑油の紫外線 (UV) キュア処理の効果を明らかにするためフォースモジュレーションの横方向振動摩擦試験を行い、表面の損傷状態および潤滑油の状態が摩擦力と電流分布から評価されている。図9に示すようにUV処理した場合、摩擦溝周辺に潤滑油の盛り上がりが見られるのに対し、未処理では流動性があるので溝部中心に潤滑油が流入し、電流値が減少している。このように潤滑油の特性に基づく nm スケールの挙動が観察されている²⁴⁾。

5. おわりに

磁気ディスク装置、AFM メモリー²⁵⁾、ナノファブリケーション²⁶⁾などナノテクノロジーが進展し、機械の寸法が小さくなるにつれ、表面の重要性が増大し、ナノトライボロジーに関する技術開発が必要になっている。これらの研究開発に関する今後の発展が期待される。磁気ディスク関係の研究については情報ストレージ研究推進機構 (SRC) の助成を受けた。

(Received October 1, 2014)

文 献

- 1) 榎本祐嗣, 三宅正二郎; 薄膜トライボロジー (東京大学出版会, 1994).
- 2) S. Miyake, M. Wang; Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology edited by H. S. Nalwa: 19, p.399 (American Scientific Publishers, 2011).
- 3) R. Kaneko, S. Oguchi, T. Miyamoto, Y. Andoh, S. Miyake; *STLE Pub.*, SP-27, 31 (1990).
- 4) 森 誠之, 三宅正二郎編; トライボロジーの新展開と応用 (CMC 出版, 2007).
- 5) S. Miyake, R. Kaneko; *Thin Solid Films*, **212**, 256 (1992).
- 6) 三宅正二郎; 表面技術, **51**, 390 (2000).
- 7) S. Miyake; *Appl. Phys. Lett.*, **65**, (9), 1109 (1994).
- 8) S. Miyake, R. Kaneko, T. Miyamoto; *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B*, **108**, 70 (1996).
- 9) S. Miyake, R. Kaneko, Y. Kikuya, I. Sugimoto; *Trans. ASME J. Tribol.*, **113**, 384 (1991).
- 10) S. Miyake, M. Wang; Microscopy: Science, Technology edited by A. Méndez-Vilas and J. Díaz, p.2013 (Formatex Research Center, 2010).
- 11) 三宅正二郎; セラミックス, **48**, 9 (2013).
- 12) S. Miyake, M. Wang; Atomic force microscopy/Book edited by Vijay Nalladega, 2, p.1 (InTech, 2013).
- 13) 三宅正二郎, 斉藤喬士, 余可清, 三上隆司, 緒方 潔; 表面技術, **55**, 669 (2004).
- 14) S. Miyake, T. Shindo, M. Miyake; *J. of Nanomaterials*, **2014**, 1 (2014).
- 15) S. Miyake, S. Watanabe, H. Miyazawa, M. Murakawa, R. Kaneko, T. Miyamoto; *Appl. Phys. Lett.*, **65**, (9), 3206 (1994).
- 16) S. Miyake, M. Wang; Microscopy: advances in scientific research and education, edited by A. Méndez-Vilas, p.974 (Formatex Research Center, 2014).
- 17) S. Miyake, S. Yamazaki; *Wear*, **305**, 69 (2013).
- 18) S. Miyake, S. Yamazaki; *Wear*, **318**, 135 (2014).
- 19) S. Miyake, S. Kawasaki, S. Yamazaki; *Wear*, **300**, 189 (2013).
- 20) S. Miyake; *Surf. and Coat. Technol.*, **54/55**, 563 (1993).
- 21) S. Miyake, Y. Takahashi, M. Wang, T. Saito; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, 2244 (2005).
- 22) S. Miyake, M. Wang, S. Matsunuma; *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 5A, 3209 (2005).
- 23) S. Miyake, M. Wang, S. Ninomiya; *Surf. and Coat. Technol.*, **200**, 6137 (2006).
- 24) S. Miyake, S. Ninomiya, M. Wang; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, (9), L299 (2005).
- 25) 三宅正二郎; 表面技術, **55**, 858 (2004).
- 26) S. Miyake, M. Wang; Vistas in Nanofabrication edited by Faiz Rahman, 9, p.175 (Pan Stanford Pub., 2012).