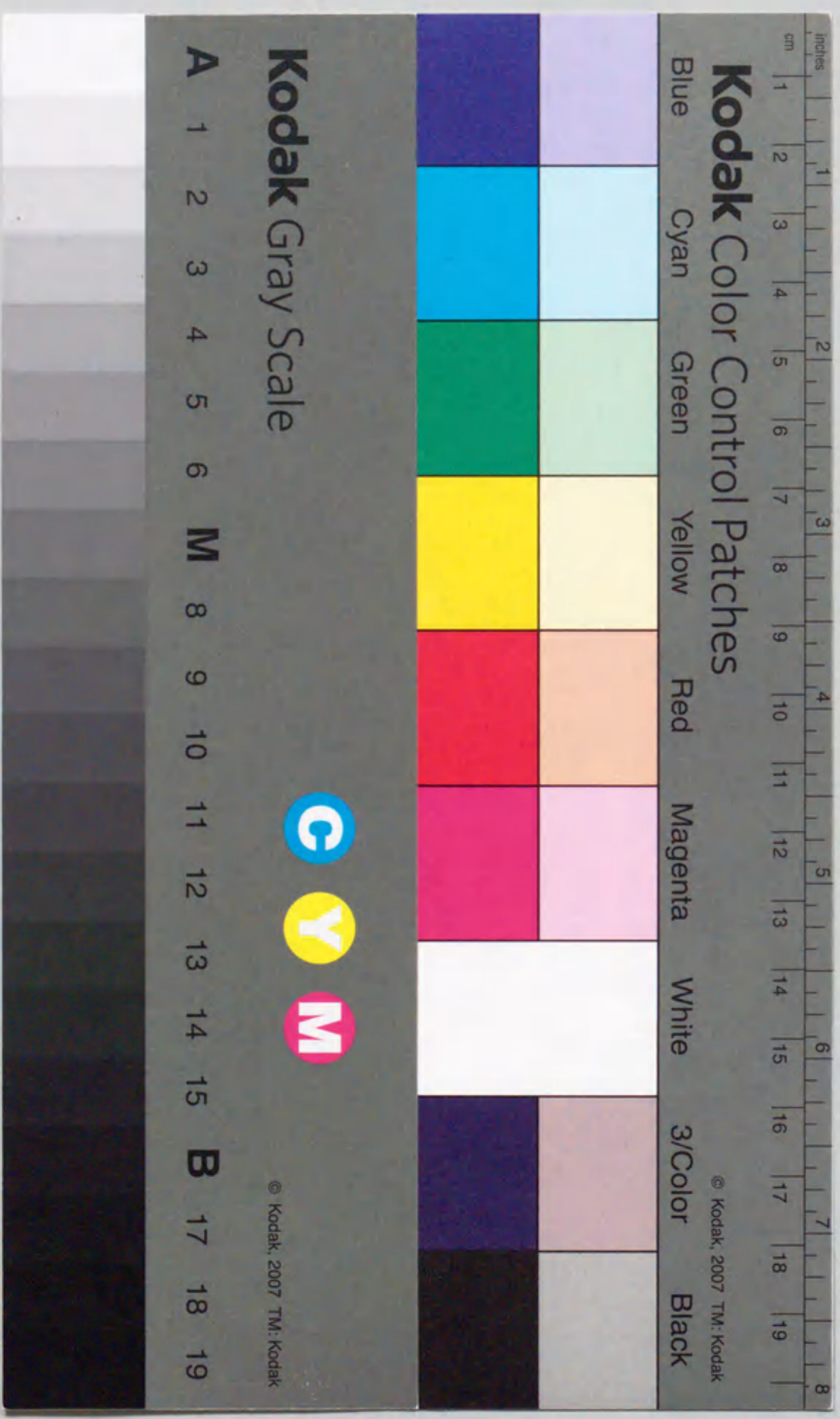


報告番号 甲第 4030 号

ドライコーティングプロセスによる
材料表面の改質とその機械的特性の評価

神崎 昌郎



①

ドライコーティングプロセスによる
材料表面の改質とその機械的特性の評価

1998年

名古屋大学大学院 工学研究科
機械工学専攻 超精密工学講座

神崎 昌郎

目次

第1章 序論

1-1	本研究の意義及び目的	1
1-2	表面改質技術の概略	2
1-3	従来の研究	4
1-3-1	軟質膜形成による表面改質	4
1-3-2	硬質膜形成による表面改質	5
1-4	本論文の構成	6
	第1章の参考文献	9

第2章 スタティックイオンミキシング法による高機能摺動膜の形成とその摩擦摩耗特性の評価

2-1	金属薄膜蒸着によるセラミックスの摩擦特性の改善	11
2-1-1	緒言	11
2-1-2	金属薄膜を蒸着したセラミックスの摩擦特性の評価	12
2-1-3	Nb薄膜及びSi薄膜蒸着による極低摩擦状態の実現	12
2-2	Nb薄膜蒸着とArイオン注入によるSiCセラミックスの摩擦摩耗特性の改善	13
2-2-1	緒言	13
2-2-2	実験方法	13
2-2-3	実験結果	15
1)	Nb薄膜蒸着による低摩擦化の効果	15
2)	Arイオン注入による耐摩耗性向上の効果	17
2-2-4	考察	22
2-2-5	結言	24
2-3	Si薄膜蒸着とArイオン注入によるSiCセラミックスの摩擦摩耗特性の改善	25
2-3-1	緒言	25
2-3-2	実験方法	25
2-3-3	実験結果	26
1)	Si薄膜蒸着による低摩擦化の効果	26
2)	Arイオン注入による耐摩耗性向上の効果	28
2-3-4	考察	32

1)	原子拡散層の形成	32
2)	摩擦によるSi薄膜表面の酸化	32
3)	Si薄膜による低摩擦化の要因 -Nb薄膜との比較-	34
2-3-5	結言	37
	第2章の参考文献	39

第3章 高周波誘導熱プラズマCVD法によるダイヤモンド膜の高速形成とその機械的特性の評価

3-1	高周波誘導熱プラズマCVD法による大面積高速ダイヤモンド析出	40
3-1-1	緒言	40
3-1-2	高周波誘導熱プラズマCVD法	40
3-1-3	大面積ダイヤモンド膜の評価	43
3-1-4	結言	47
3-2	鋼材のダイヤモンド被覆	49
3-2-1	緒言	49
3-2-2	ダイヤモンド膜の反転ろう付け法	50
3-2-3	反転ろう付けしたダイヤモンド膜の評価	51
1)	反転ろう付けしたダイヤモンド膜中の残留応力	51
2)	反転ろう付けしたダイヤモンド膜の密着力	54
3-2-4	結言	57
3-3	ダイヤモンド被覆による摩擦摩耗特性の改善	59
3-3-1	緒言	59
3-3-2	ダイヤモンド被覆セラミックスの摩擦摩耗特性	59
1)	表面粗さ及び結晶性の影響	62
2)	摩擦速度及び試験温度の影響	67
3)	試験雰囲気の影響	69
3-3-3	ダイヤモンド被覆鋼材の摩擦摩耗特性	72
1)	無潤滑下でのダイヤモンド被覆鋼材の摩擦摩耗特性	73
2)	潤滑下でのダイヤモンド被覆鋼材の摩擦摩耗特性	77
3-3-4	考察	87
3-3-5	結言	88

第3章の参考文献	90
第4章 ダイナミックイオンミキシング法による硬質窒化炭素膜の形成とその機械的特性の評価	
4-1 ダイナミックイオンミキシング法による窒化炭素膜の形成	92
4-1-1 緒言	92
4-1-2 実験方法	93
4-1-3 実験結果	94
1) 化学結合状態・微細構造に及ぼす窒素イオン照射エネルギーの影響	94
2) 化学結合状態・微細構造に及ぼす成膜温度の影響	100
3) 化学結合状態・微細構造に及ぼすArイオン添加の影響	108
4-1-4 結言	114
4-2 窒化炭素膜の機械的特性の評価	116
4-2-1 緒言	116
4-2-2 実験方法	116
4-2-3 実験結果	117
1) 成膜条件による表面形状の変化	117
2) 成膜条件による微小硬度の変化	117
3) 成膜条件による摩擦摩耗特性の変化	125
4-2-4 結言	131
第4章の参考文献	134
第5章 総括	136
本論文に関する公表論文と関連する章	140
謝辞	142

第1章 序論

1-1 本研究の意義及び目的

近年、様々な技術分野において材料の高機能化・高性能化が要求されており、製造プロセスの改良を含めた、新規材料の探索・開発が進められている。その一方で、従来から使用されている材料の表面を改質することにより、機能及び耐久性の向上を図る試みがなされている。特に、機械部品等における摺動部や治工具では、相手材と接する表面の特性がその性能に大きな影響を及ぼすと考えられ、表面改質による機械的特性改善に対する要求は大きい。しかし、摺動部や治工具に使用されている材料は鉄鋼材料や超硬合金、セラミックス等様々であり、相手材も同様に多岐にわたっている。また、要求される性能や使用される環境の範囲も広い。例えば、物質中最も硬度の高いダイヤモンドを切削工具として使用する場合、セラミックス等の硬質材料や非鉄金属の切削においては優れた耐摩耗性を有するが、鉄鋼材料の切削加工においては炭素が鉄中に拡散してしまうため摩耗の進行が顕著である。したがって、摺動部や治工具の高機能化・耐久性向上を目的に表面改質技術を適用する場合は、相手材の特性や使用環境を考慮した上でどのような表面に改質するか、また、どのような方法で改質するかが重要となってくる。以上の観点から、多様な表面改質方法により所望の機械的特性を有する表面を創成することは工業的に意義のあることであり、その技術確立は機械部品の特性向上に必要不可欠である。さらに、表面改質技術によりバルク体としては合成が困難な新規硬質材料を創成し、その表面の機械的特性を明らかにしていくことは、材料工学的に重要であるのみならず、表面改質技術の適用範囲については摺動部や治工具の使用可能範囲の拡大につながる工業的に意味の大きいことである。

そこで、本研究では表面改質技術のうち、気相中で異種材料を表面に被覆するドライコーティングプロセスにより、鋼材及びセラミックス表面に耐摩耗性の高い（耐久性に優れた）薄膜を創成することを目的とした。材料表面の耐摩耗性向上には、第一に基材より硬度の高い硬質膜を形成し摩擦損傷を低減させる方法、第二に軟質の（金属）薄膜を形成し摩擦時に発生する剪断力を低下させる方法、この二つの方法が有効と考えられる。本研究においては、最初に第二の方法である軟質薄膜の蒸着と高エネルギーイオン注入とを併用することによりセラミックスの耐摩耗性を向上させることを試みた。次に第一の方法として、鋼材及びセラミックス表面にダイヤモンドを被覆し耐摩耗性を向上させる試みを行なった。さらに、ダイヤモンドに匹敵する新規硬質窒化炭素膜の創成を目指し、その耐摩耗性を明らかにすることを目的とした。

1-2 表面改質技術の概略

表面改質は、異種元素の添加或いはエネルギーの付与により固体表面そのものを改質する方法と表面に基材とは異なる材料を被覆する方法の2つに分けられる。前者は、イオン注入法、イオン窒化法、粒子熱拡散法、レーザー照射法等に代表される。これらの方法では、改質して形成される表面層と基材との間に明瞭な界面を持たず、薄膜のように改質層が剥離することはない。特に、イオン注入法はSi等の半導体の不純物添加法として1960年代から急速に発展し、半導体製造に必要不可欠な技術となっている。このイオン注入法は、所望の元素をイオン化、加速し、試料表面に注入する方法であり、イオンの運動エネルギーは数百eVから数MeVにも及ぶ。添加元素の量や位置を正確に制御でき、室温での処理が可能な低温プロセスである等の特徴を有している。しかし、元素を高濃度に添加するには数時間に及ぶ長時間の注入が必要であり、表面処理層の厚さが1 μ m程度に限られるという欠点がある。さらに、基材の性質の影響を受けやすいため所望の機械的特性を有する表面の形成が困難な場合が多い。それに対し、表面被覆技術では基材の性質とは無関係に表面を形成するため、表面被覆材の密着力さえ確保できれば、工業的に有用な高性能表面の形成が可能である。

図1.1に代表的な表面被覆技術を示す。表面被覆技術はCVD (Chemical Vapor Deposition) 法やPVD (Physical Vapor Deposition) 法等のドライコーティングプロセスとめっきや化成処理等のウェットコーティングプロセスの2種類に分けられる。

ドライコーティングプロセスのうちCVD法は熱やプラズマ等により反応ガスを分解・励起し、所定の温度に制御した基板表面での化学反応を利用して膜形成を行なうものである。現在、すでにICやLSIのバッシベーション膜や太陽電池用アモルファスSi膜等の形成方法として適用されており^{1, 2)}、ダイヤモンドや立方晶BN等の超硬質膜形成技術としても広く研究が行なわれている³⁻⁶⁾。反応生成物や反応ガスの励起

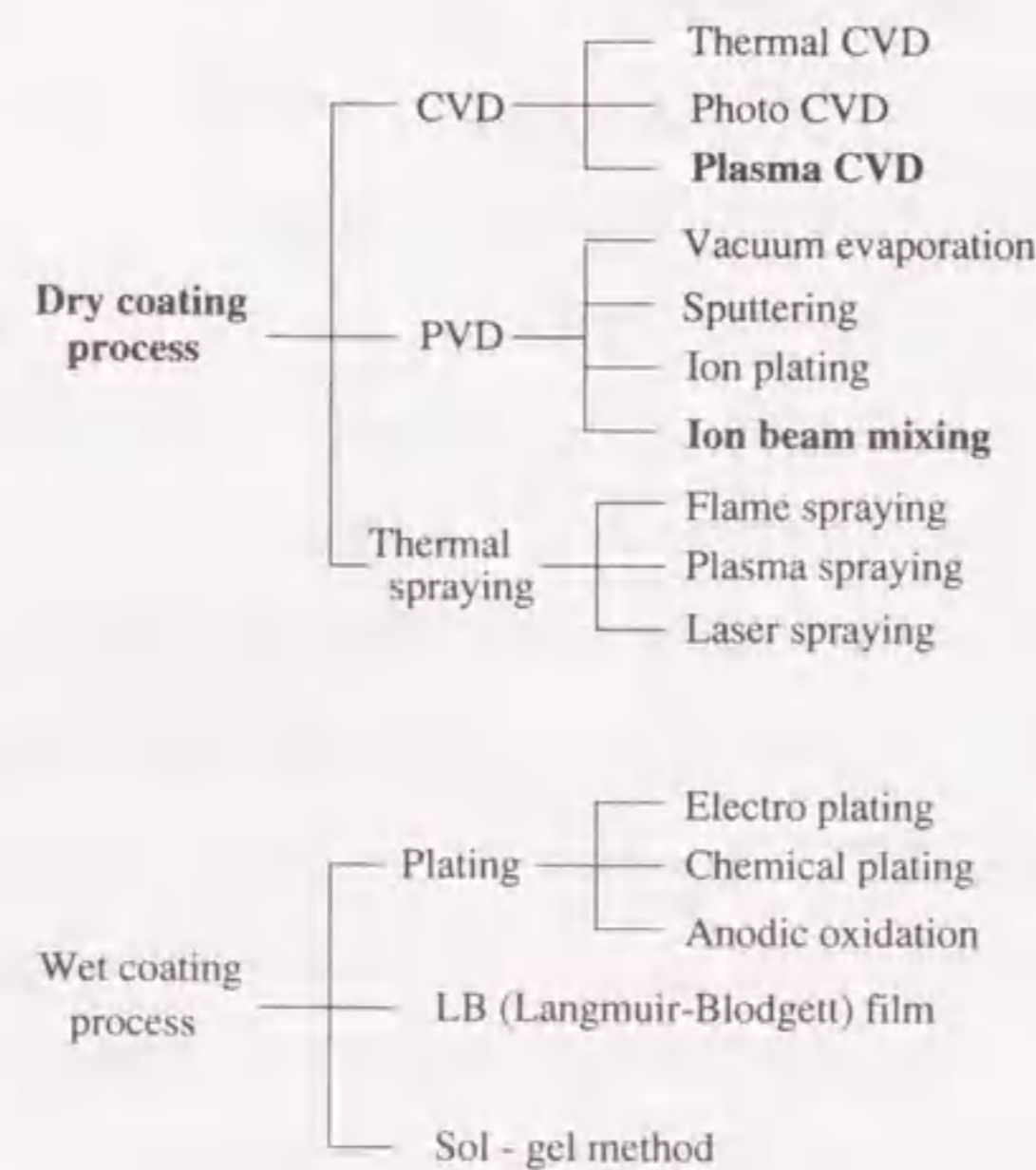


図1.1 代表的な表面被覆技術。

方法(プラズマの種類等)・供給方法により成膜温度は異なるが、工業的実用可能な成膜速度を得るには通常は基板を500℃以上の高温に保持することが必要である。また、導入する反応ガスを変更することにより、膜中に所望の成分を微量に添加することは可能であるが、目的としない不純物元素が取り込まれる場合がある。例えば、CH₄等の炭化水素系の反応ガスを用いてダイヤモンドライクカーボン(DLC)等の炭素質膜を形成する場合、膜中に30~50at%にも及ぶ水素が含まれることが知られている^{7, 8)}。成膜温度を高くすることにより水素含有量は低減するが、全く水素を含まない炭素質膜の形成は困難である。しかし、この水素の混入により摩擦係数が低下すると考えられており^{9, 10)}、不純物を積極的に利用する研究も進められている。

PVD法は真空中での加熱や電子・イオン照射等の物理的方法により材料表面の原子・分子を解離、気化させ、それを基板上に堆積させ膜形成を行なうものである。PVD法のうち、真空蒸着法やスパッタリング法は制御性に優れ電子用部品に広く用いられている¹¹⁻¹³⁾。しかし、真空蒸着法により形成した膜は密着力が低く、また、スパッタ法での成膜は析出速度が遅い等の問題点があり機械部品への応用は限定されている。イオンプレーティング法は密着力が低いという真空蒸着法の課題を克服するために、蒸着粒子の一部をイオン化する方法である。イオンプレーティング法により得られたTiN膜は、工具や装飾品等に実用化されている^{14, 15)}。ただし、成長表面にドロップレットが形成される場合が多く、平滑な表面を得るのは困難である。イオンビームを利用した薄膜形成は、イオンプレーティング法より密着力を高められること及び低温で非平衡物質を創成できることが特徴である。また、イオンプレーティング法では制御が難しい加速エネルギーを任意に設定できる。薄膜形成後にイオン注入するスタティックイオンミキシング法では、10keV以上の高エネルギーイオンを用い、界面での原子混合を誘起し薄膜の密着力を向上させることが主目的である。この原子混合は、原子の衝突による非熱活性化過程の質量移動によるものと、照射欠陥に伴う熱活性化過程の拡散によるものとの2種類の機構が考えられる。また、反応性のあるイオン種を用いた場合、薄膜の特性を変えることも可能である。しかし、イオンを注入できる深さは精々1 μ m程度であるため、密着力を向上させることが可能な薄膜の厚さも同程度以下に限られる。それに対し、薄膜形成と同時にイオン注入を行なうダイナミックイオンミキシング法(イオンビーム支援蒸着法)では、主に数keV以下の低エネルギーイオンを用い、蒸着粒子と基板表面で反応を起こさせ、基板表面を改質しながら所望の物質を合成することを主目的とするものである。この方法では、蒸着粒子の数と注入するイオンの数の比を変えることにより、また、エネルギー等の注入パラメータを変えることにより、細かな物質の制御が可能である。また、スタティックイオンミキシング法とは異なり、厚膜の形成が可能である。

溶射は上述の方法とは異なり、所望の材料の溶滴を基板表面に高速度で吹き付け、衝突変形させなが

ら積層させ成膜する方法である。20世紀初頭に発明された溶射においても、低圧雰囲気で行なう減圧プラズマ溶射法やレーザを利用するレーザ溶射法等の新技术の開発が行なわれている^{16, 17)}。これらの溶射技術の進歩に伴い、100 μm 以上の厚膜として得ることが可能な溶射膜は基材の耐摩耗性、耐食性、耐熱性等の向上のために使用されるようになった。しかし、溶射膜は表面の凹凸が大きく、気孔や層状構造等を持つ独特の性質を有している。そのため、溶射膜を摺動部や治工具に適用する場合、表面研磨や封孔処理をする必要がある。また、溶射膜の形成過程で膜厚のその場測定が困難である等制御性に問題点があり、高機械機能表面創成には適していない。

上述のCVD法やPVD法等のドライコーティングプロセスにおける廃ガス処理は、めっき処理等のウェットコーティングプロセス後の廃液処理より容易であり、ドライコーティングプロセスの方が環境に優しい技術と言える。また、めっき処理ではめっき浴を構成する浴因子やめっき処理を行なうまでの前処理工程が複雑であり、めっき膜の特性がめっき浴中の不純物濃度や基板表面の状態に敏感であるため、所望の元素添加等が必ずしも制御よく行なわれるわけではない。さらに、ドライコーティングプロセスにより形成される硬質膜に匹敵する被膜をウェットコーティングプロセスにより形成するのは困難である。これらのことから、今後はドライコーティングプロセスによる高機械機能表面創成に関する研究がより積極的に行なわれるようになると思われる。

1-3 従来の研究

1-3-1 軟質膜形成による表面改質

ドライコーティングプロセスを用いて軟質膜を形成し、材料表面の機械的特性を改善した研究例はこれまでも報告されている。特に、グラファイト、六方晶BN、 MoS_2 等の層状物質やAg、Pb等の軟質金属の薄膜形成による材料の摩擦特性改善の報告例は多い。層状物質は結晶の層間で滑りが生じることにより^{18, 19)}、軟質金属は延性、展性により塑性変形することにより摩擦特性を改善するものであり、真空機器等の摺動部に使用されている^{20, 21)}。また、近年では自己潤滑性を有する有機薄膜も電子部品の摺動部等に用いられている²²⁾。しかし、これらの薄膜は耐荷重性や耐熱性が低く、繰返し摩擦において摩擦特性改善の効果が失われる場合がある。すなわち、これらは自己犠牲型の薄膜であり、摺動部への供給方法を工夫しないかぎり長期にわたる低摩擦化の効果を期待できない。また、現段階ではどのような薄膜を形成した場合にどの程度摩擦係数が低下するかは明確になっていない。

一方、イオンビームを利用して軟質薄膜による摩擦特性改善の効果を長期にわたり保持する研究が近年進められるようになった。薄膜を蒸着後イオンを注入するスタティックイオンミキシング法により排気ガ

ス雰囲気での摩擦特性を改善した例が報告されている²³⁾。しかし、どの程度のイオン注入量から摩擦摩耗特性改善に対するミキシングの効果が生じるか等、不明な点が多い。また、Au薄膜やAg薄膜へのイオン注入により摩擦係数が上昇することが報告されている²⁴⁾。このことは、蒸着した薄膜の種類や注入イオン種によってはスタティックイオンミキシングが材料の摩擦摩耗特性改善に効果的ではないことを示すものであり、最適なスタティックイオンミキシング条件を把握する必要がある。

1-3-2 硬質膜形成による表面改質

TiN、SiC、 Al_2O_3 等の硬質材料はそれ自身の耐摩耗性が高く、摩耗低減用被覆材として治工具に適用されつつある。特に、基材に対する密着力が高く比較的容易に結晶化するTiN膜形成に関する研究は幅広い分野で進められており、薄膜蒸着と同時にイオン注入を行なうダイナミックイオンミキシング法により形成されたTiN膜は優れた摩擦摩耗特性を有することが示されている²⁵⁾。しかし、様々な技術分野において材料の高機能化・高性能化が要求される中で、より硬度が高く優れた機械機能を有する表面の創成が求められている。立方晶BN、DLCやダイヤモンドのような超硬質材料は、自己損傷(摩耗)の極めて少ない摺動状況を生み出す可能性があり²⁶⁾、近年の薄膜形成技術の進歩と相俟って、超硬質膜の摺動部や治工具への適用に期待が高まっている。その中でもDLC膜は比較的硬度が高く、表面が平滑で摩擦係数が小さいことから、ハードディスク等の磁気記録装置の保護膜として実用化が進んでいる^{27, 28)}。しかし、DLC膜は水素を多量に含む非晶質膜であるため、水素が脱離する高温下では摩擦摩耗特性が劣化する。また、DLC膜の摩擦面からは常に水素が放出されており、長期にわたる信頼性の確保は困難である。このようなことから、DLC膜を摺動材料として使用できる範囲は限られる。それに対し、気相合成ダイヤモンド膜は、最も硬度の高い物質の多結晶性であり、水素含有量も極めて少ないことから、DLC膜より耐環境性に優れた摺動材料としての期待は大きい。しかし、ダイヤモンド膜を広く摺動材料として応用する場合、以下の問題点がある。(1)大面積に高速で均質なダイヤモンド膜を形成する技術が確立されていない、(2)一般に普及している鉄系鋼材に直接ダイヤモンドを成膜することができない、(3)セラミックス等直接成膜が可能な基板に対しても密着力が低い、(4)析出状態では表面の凹凸が激しい。これらの問題点を解決する試みはいくつかなされてきた。(1)に関しては、直流アークプラズマジェット法や燃焼法により、ダイヤモンドの高速析出が実現されてきた^{29, 30)}。しかし、その析出面積は精々20~30mm径である。一方、熱フィラメント法やマイクロ波プラズマ法により、100mm径を越える面積のダイヤモンドの成膜は可能となったが、その析出速度は1 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度と遅い^{31, 32)}。(2)に関しては、従来、成膜時に炭素が鉄中に拡散してしまうためダイヤモンドの核生成が困難であるとされてきた。近年、Fe蒸着膜やNi基板上にダイヤモ

ンドが(エピタキシャル)成長する例が報告されているが、機械部品に適用可能な連続膜としては得られていない^{33, 34)}。(3)に関しては、析出するセラミックス基板表面の凹凸を大きくすることにより密着力が向上する例が報告されている³⁵⁾。この場合でも、密着力が十分であるかは疑問であり、ダイヤモンド膜表面の凹凸が大きくなるという悪影響が考えられる。また、ダイヤモンド膜は結晶性が良いほど自形が発達し、表面の凹凸は大きくなる。ダイヤモンドの核生成密度を上げること、或いは、(110)配向させることにより表面粗さを小さくする試みは行なわれているが、DLCのような非晶質膜ほどの平滑面は得られていない³⁶⁾。

表面が平滑な単結晶ダイヤモンドは摩擦係数が小さく、摺動材料として優れた資質を有するものであることが知られている³⁷⁻⁴⁰⁾。一方、気相合成ダイヤモンド膜は多結晶体であるため粒界が存在し、その粒界に若干の水素や非ダイヤモンド炭素等の不純物が存在する。そのため、単結晶ダイヤモンドで観測される優れた摩擦摩耗特性が気相合成ダイヤモンド膜においても発現するとは限らない。気相合成ダイヤモンド膜の摩擦摩耗特性については一部報告はあるが⁴¹⁻⁴³⁾、大面積に均質なダイヤモンド膜を形成する技術が不十分だったこともありその特性評価は進んでいない。特に、ダイヤモンド膜の粒径や結晶性により摩擦摩耗特性がどのように変化するかは明確でなく、また、潤滑下を含めた試験環境の影響の把握が十分でないのが現状である。

近年、 β - Si_3N_4 のSiをCに置換した構造の仮想的物質 β - C_3N_4 はダイヤモンドに匹敵する体積弾性率(427GPa)を有するという第一原理計算結果が報告された^{44, 45)}。また、その結合エネルギーの大きさからダイヤモンドと同様な準安定物質として存在する可能性が示唆され、新規超硬質材料としての期待が高まっている。当初、窒化炭素の合成は CH_4 や N_2 等のガスを用いたプラズマ分解⁴⁶⁾や $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ 等を先駆体とした熱分解⁴⁷⁾により行なわれることが多かった。これらの方法で合成した窒化炭素中には多量の水素が取り込まれ、その水素が安定なC-HやN-Hの結合を形成しC-N結合の形成が阻害されていた。現在では、マグネトロンスパッタリング法やイオンプレーティング法等の様々な方法により水素を含まない窒化炭素膜の形成が可能となっている^{48, 49)}。しかし、透過電子顕微鏡観察により微結晶窒化炭素の存在を示唆する結果は報告されているものの、形成された窒化炭素膜のほとんどは非晶質であり、C-Nの単結合が3次元的なネットワークを構成するには至っていない。また、その硬度は20GPa程度とダイヤモンドに比べ小さく、期待されたような超硬質の窒化炭素膜は得られていない。成膜条件と窒化炭素膜の化学結合状態・微細構造との関係及び硬度・摩擦摩耗特性等の機械的性質との関係を明らかにしていくことが超硬質窒化炭素膜の創成に必要と考えられている。

1-4 本論文の構成

本論文は、第1章の序論、第2章のスタティックイオンミキシング法による高機能摺動膜の形成とその摩擦摩耗特性の評価、第3章の高周波誘導熱プラズマCVD法によるダイヤモンド膜の高速形成とその機械的特性の評価、第4章のダイナミックイオンミキシング法による硬質窒化炭素膜形成とその機械的特性の評価、及び第5章の総括から成っている。

第2章では、セラミックスの摩擦摩耗特性の改善を目的としてスタティックイオンミキシング法によりセラミックス表面に高機能摺動膜を形成し、どの程度のイオン注入量によりどの程度の摩擦摩耗特性改善の効果があるかを明らかにした結果について述べる。2-1では、セラミックス基板上に厚さ100nmの各種薄膜を蒸着し、どの薄膜が顕著に低摩擦化の効果を示すかを明らかにした。2-2では、2-1で明らかとなった低摩擦特性を有する薄膜のうち、Nb薄膜を蒸着したSiCセラミックスの摩擦特性、及びNb薄膜を通してArイオン注入を行なうスタティックミキシングによる低摩擦状態の長寿命化、低摩擦化の効果について述べる。また、その摩擦摩耗特性の改善に必要なArイオンの注入量とその場合のNb薄膜-SiCセラミックス基板界面の状態を明らかにした。2-3では、Nbとは異なり脆性を示すSi薄膜を蒸着し、高エネルギーArイオンを用いたスタティックミキシングによりSiCセラミックス表面に低摩擦低摩耗表面を創成した結果について述べる。また、Siウエハの摩擦特性を評価し、特異的に低摩擦を示すNb薄膜とSi(薄膜)の摩擦特性を比較した。

第3章では、ダイヤモンドの大面積高速析出方法と鋼材へのダイヤモンド膜の被覆方法を確立し、ダイヤモンド被覆によりセラミックス及び鋼材の摩擦摩耗特性を改善した結果について述べる。3-1ではダイヤモンド膜を摺動材料や治工具として実用化するうえで必要な大面積高速析出技術を高周波誘導熱プラズマCVD法により確立した結果について述べる。原料ガスの導入方法やダイヤモンド析出時の圧力を最適化することで、これまで問題とされてきた熱プラズマの不安定性を解消でき、均質なダイヤモンド膜の大面積高速析出が可能であることを示した。3-2では、ダイヤモンド膜を摺動材料や治工具として広く適用することを目的に、反転ろう付け法により直接ダイヤモンドを析出することが困難な鉄系鋼材のダイヤモンド被覆を検討した。この反転ろう付け法により、ダイヤモンド膜を研磨することなく表面が平滑で鋼材に対する密着力が高いダイヤモンド被覆体を形成できることを示した。また、3-3では、セラミックス基板上に析出したダイヤモンド膜(多結晶体)が単結晶ダイヤモンドと同様な優れた摩擦摩耗特性を示すのか、また、その特性が表面粗さや結晶性、試験雰囲気によりどのように変化するかを明らかにした。さらに、3-2で述べた反転ろう付け法により形成したダイヤモンド被覆鋼材の無潤滑下及び潤滑下での摩擦摩耗特性を評価し、摺動材料や治工具への適用の可能性と問題点を明らかにした。

第4章では、ダイナミックイオンミキシング法において様々な条件下で窒化炭素膜を形成し、成膜条件と硬度、摩擦摩耗特性との関係を調べ、機械的特性に優れた超硬質窒化炭素膜創成の可能性について述べる。4-1では、窒化炭素膜の組成、化学結合状態や微細構造に及ぼす窒素イオンの照射エネルギー、成膜温度及びArイオン添加の影響を調べ、3次元的な構造を有するC-Nクラスタが形成される成膜条件を明らかにした。4-2では、様々な成膜条件で形成された窒化炭素膜の微小硬度を動的超微小硬度計を用いたナノインデンテーション法⁵⁰⁾により測定し、超硬質窒化炭素膜創成に必要な成膜時の因子について述べる。また、無潤滑下での摩擦摩耗特性を評価し、低摩擦特性の実現に必要な窒化炭素膜の化学結合状態や微細構造を明らかにした。

第1章の参考文献

- 1) E. A. Irene, J. Electron. Mater., **5**(1976)287.
- 2) G. D. Cody, C. R. Wronsky, B. Abeles, R. B. Stephens and B. Brooks, Solar Cells, **2**(1980)227.
- 3) J. C. Angus, H. A. Will, W. S. Stanco, J. Appl. Phys., **39**(1968)2915.
- 4) M. Kamo, Y. Sato, S. Mastumoto and N. Setaka, J. Cryst. Growth, **62**(1983)642.
- 5) A. Weber, U. Bringmann, R. Nikulski and C.-P. Klages, Surf. Coat. Technol., **60**(1993)493.
- 6) M. Okamoto, Y. Utsumi and Y. Osaka, Plasma Sources Sci. Technol., **2**(1993)1.
- 7) S. M. Ojaha, H. Norstrom and D. McCulluch, Thin Solid Films, **60**(1979)213.
- 8) A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt and P. Koidl, J. Appl. Phys., **54**(1983)4590.
- 9) S. Miyake, S. Takahashi, I. Watanabe and H. Yoshida, ASLE Trans., **30-2**(1987)1.
- 10) K. Oguri and T. Arai, J. Mater. Res., **5**(1990)2567.
- 11) 高井治, 表面技術, **46**(1995)586.
- 12) Y. Shintani and O. Tada, J. Appl. Phys., **41**(1970)2376.
- 13) M. Ishida, H. Matsunami and T. Tanaka, Appl. Phys. Lett., **31**(1977)433.
- 14) 富士原由雄, 精密工学会誌, **52**(1986)18.
- 15) 岸松雄, 渡辺昭, 下山良造, 金属表面処理, **35**(1984)50.
- 16) H. D. Steffens, Proc. 10th. Int. Thermal Spraying Conf., (1983)1.
- 17) 石川量大, 溶接学会誌, **62**(1993)409.
- 18) T. Spalvins, Thin Solid Films, **53**(1978)285.
- 19) 上村正雄, 高橋昇, トライボロジスト, **36**(1991)91.
- 20) K. Miyoshi, T. Spalvins and D. H. Buckley, Wear, **108**(1986)169.
- 21) B. K. Gupta, S. Kulshrestha and A. K. Agarwal, J. Vac. Sci., A **5**(1987)358.
- 22) I. Sugimoto and S. Miyake, Thin Solid Films, **158**(1988)51.
- 23) J. Lankford, W. Wei and R. Kossowsky, J. Mater. Sci., **22**(1987)2069.
- 24) 平野元久, 三宅正二郎, 日本機械学会講演会集, No.840(1986)7.
- 25) R. A. Kant, B. D. Startwell, I. L. Singer and R. G. Vardiman, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B **7/8** (1985)915.
- 26) 三宅正二郎, 真空, **39**(1996)423.
- 27) T. C. Arnoldussen and E.-M. Rossi, Annu. Rev. Mater. Sci., **15**(1985)379.

- 28) F. K. King, IEEE Trans. Magn., **17**(1981)1376.
- 29) N. Ohtake and M. Yoshikawa, J. Electrochem. Soc., **137**(1990)717.
- 30) 広瀬洋一, 坂本明德, 藤田信行, 表面技術, **40**(1989)104.
- 31) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, Jpn. J. Appl. Phys., **21**(1982)L183.
- 32) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, J. Cryst. Growth., **62**(1983)642.
- 33) 小林健二, 六倉信喜, 町好雄, 第4回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集, (1991)105.
- 34) 藤田英樹, 安藤寿浩, 加茂睦和, 田中高穂, 佐藤洋一郎, 第4回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集, (1991)105.
- 35) 松原秀彰, ニューセラミックス, No.9(1991)57.
- 36) C. Wild, P. Koidl, W. Muller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski and R. Brenn, Diamond Relat. Mater., **2**(1993)158.
- 37) D. Crompton, W. Hirst and M. G. W. Howse, Proc. Roy. Soc., A **333**(1973)455.
- 38) M. Casey and J. Wilks, J. Phys. D: Appl. Phys., **6**(1973)1772.
- 39) Y. Enomoto and D. Tabor, Proc. Roy. Soc., A **373**(1981)405.
- 40) B. Samuels and J. Wilks, J. Mater. Sci., **23**(1988)2846.
- 41) S. Jahanmir, D. E. Deckman, L. K. Ives, A. Feldman and E. Farabaugh, Wear, **133**(1989)73.
- 42) M. S. Wong, R. Meilunas, T. P. Ong and R. P. H. Chang, Appl. Phys. Lett., **54**(1989)2006.
- 43) C.-T. Kuo, T.-Y. Yen, T.-H. Huang and S. E. Hsu, J. Mater. Res., **5**(1990)2515.
- 44) T. Yoshida, Diamond Relat. Mater., **5**(1996)501.
- 45) A. Y. Liu and M. L. Cohen, Science, **245**(1989)841.
- 46) A. Y. Liu and M. L. Cohen, Phys. Rev., B **41**(1990)41.
- 47) H.-X. Han and B. J. Feldman, Solid State Communications, **65**(1988)92.
- 48) B. C. Holloway, D. K. Shuh, M. A. Kelley, W. Tong, J. A. Carlisle, I. Jimenez, D. G. J. Sutherland, L. J. Terminello, P. Pianetta and S. Hagstorm, Thin Solid Films, **290-291**(1996)94.
- 49) X. W. Su, H. W. Song, F. Z. Cui, W. Z. Li and H. D. Li, Surf. Coat. Technol., **84**(1996)388.
- 50) R. Nowak, T. Sekino and K. Niihara, Philosophical Magazine, **74**(1996)171.

第2章 スタティックイオンミキシング法による 高機能摺動膜の形成とその摩擦摩耗特性の評価

2-1 金属薄膜蒸着によるセラミックスの摩擦特性の改善

2-1-1 緒言

セラミックスは硬く、化学的に安定であり、高温においても強度が高いことから構造材料や摺動材料としての応用が精力的に検討されている。最近では、セラミックスの摩擦摩耗特性、特に、潤滑剤が使用できない高温での利用を念頭に置いた無潤滑下での摩擦摩耗特性の研究が盛んに行なわれている。しかし、セラミックスの摩擦摩耗特性は期待されたほど優れたものではない^{1, 2)}。例えば、室温・大気中・無潤滑下でのSi₃N₄同士の摩擦係数は0.8程度と大きい²⁾。このままでは摩擦によるエネルギーロスが大きいため摺動材料として使用することはできない。また、ピンオンディスク式摩擦摩耗試験により測定したSiC同士の無潤滑下での摩擦係数は約0.2と報告されている³⁾。この値はセラミックスの摩擦係数としては最も小さい部類であるが、潤滑剤を用いて得られる摺動部の摩擦係数より一桁以上大きい。一方、摩擦係数の大きい動的接触状態では表面近傍に局所的に大きな引張応力(接戦力)が発生することが知られている⁴⁾。そのため、金属に比べ脆いセラミックスの摩擦面上ではチッピングやクラックが容易に生じる。さらに、一旦チッピングやクラックが生じるとそれが起点となり、セラミックスのアブレッシブ摩耗が進行する場合がある。

上述のように、摩擦力は摩擦面上で発生する接線力であり、摩耗はその接線力が主たる原因で生じる表面の微小破壊である。すなわち、摩擦摩耗は材料表面の特性が支配する現象と言える。したがって、セラミックスの表面改質により、硬度が高く化学的に安定であるというセラミックス本来の優れた特性を維持したまま摩擦摩耗特性を改善することが可能と考えられる。このことは、セラミックスを摺動材料として使用し、その使用範囲を拡大するために極めて重要である。

これまでの研究で、セラミックスのような硬質基板上に(軟質の)薄膜を蒸着することにより摩擦係数が低下することが知られている⁵⁾。これは、接触時の変形量(接触面積)が薄膜の有無にかかわらずほとんど一定であるのに対し、摩擦時に生じる界面での剪断力が薄膜により支配され低下するためである。しかし、どのような薄膜を表面に形成した場合にどの程度摩擦係数が低下するかは不明である。

そこで本項では、各種薄膜を蒸着したセラミックス基板とダイヤモンドピンとの摩擦係数を無潤滑下で測定し、セラミックスの摩擦特性改善に有効な薄膜を評価した結果について述べる。

2-1-2 金属薄膜を蒸着したセラミックスの摩擦特性の評価

Al₂O₃常圧焼結体及びSiC常圧焼結体をセラミックス基板として用いた。基板の典型的な大きさは22×22×5mmである。これらのセラミックス基板をダイヤモンドペーストを用いて鏡面研磨した。セラミックス基板の中心線平均表面粗さRaは0.1μm以下である。セラミックス基板への薄膜形成は電子ビーム真空蒸着法により行なった。セラミックス基板をアセトン中で超音波洗浄し乾燥後、薄膜蒸着用の真空チャンバー内に搬入した。薄膜蒸着時の真空チャンバー内の圧力を4×10⁻⁴Pa、基板温度を300℃に制御した。水晶振動子により膜厚をモニタし、いずれの薄膜も厚さ100nmとした。以後、薄膜を蒸着したセラミックス基板を(薄膜元素)/(セラミックス)(例;Nb/SiC)と記す。

薄膜を蒸着したセラミックス基板の摩擦特性を、室温・大気中・無潤滑下での往復摺動式ピンオンディスク摩擦試験法により評価した。ピンには先端径0.2mmの単結晶ダイヤモンドを用いた。摩擦速度は0.2~0.3mm/s、荷重は0.5N或いは2.9Nとした。

2-1-3 Nb薄膜及びSi薄膜蒸着による極低摩擦状態の実現

表2.1に各種薄膜を蒸着したセラミックス基板の摩擦係数をまとめて示す。薄膜を蒸着していないセラミックス基板の摩擦係数は0.10程度であった。Nb、Si、Cr、Ti及びZr薄膜を蒸着することにより摩擦係数は低下し、0.10以下の値を示した。

特に、Nb及びSi薄膜を蒸着したセラミックス基板の摩擦係数は摩擦試験条件によっては0.01まで低下した。それに対し、Auのような典型的な軟質金属薄膜を蒸着した場合には、摩擦係数は0.12程度であり、摩擦特性改善の効果を示さなかった。また、Siと周期律表で同列に属するGeの薄膜やSiの酸化物(SiO₂)薄膜の蒸着では、摩擦係数はほとんど低下しなかった。これらの結果から、ダイヤモンドピンとの組み合わせにおけるNb薄膜、Si薄膜の極低摩擦状態は特異的と言える。

表2.1 セラミックス基板上的各種薄膜とダイヤモンドピンとの室温・大気中・無潤滑下での摩擦係数。

Substrate	Thin film	Friction coefficient	Load (N)
SiC	—	0.08~0.12	2.9
↑	Si	0.01	↑
↑	SiO ₂	0.11	↑
↑	Ge	0.10	↑
Al ₂ O ₃	—	0.07~0.12	0.5
↑	Nb	0.01	↑
↑	Cr	0.04	↑
↑	Ti	0.06	↑
↑	Zr	0.05	↑
↑	Mo	0.08	↑
↑	Al	0.10~0.15	↑
↑	Ni	0.09	↑
↑	Fe	0.13	↑
↑	Pt	0.12	↑
↑	Au	0.12	↑

2-2 Nb薄膜蒸着とArイオン注入によるSiCセラミックスの摩擦摩耗特性の改善

2-2-1 緒言

1-2で述べたように、表面改質の方法は大きく分けて、異種粒子を外部から添加する方法とCVD法やPVD法等による表面被覆との二つに分けられる。外部から異種粒子を添加する方法の一つにイオン注入法がある。イオン注入法はセラミックス表面に圧縮応力を導入し耐亀裂性を向上させるだけでなく、セラミックスに対する金属薄膜の密着力を向上させるのに有効な方法である^{6,7)}。2-1では、セラミックス基板上に蒸着したいくつかの薄膜が(ダイヤモンドとの組み合わせにおいて)低摩擦特性を示すことを明らかにした。しかし、蒸着しただけの状態ではこれらの薄膜のセラミックス基板に対する密着力は低く、低摩擦状態を長期にわたり維持することは困難である。それに対し、先に述べたイオン注入法により薄膜の密着力を向上させることができれば、摩擦時の薄膜の耐剥離性が向上し長期にわたる摩擦摩耗特性改善の効果が得られると期待される。

イオン注入法により金属、セラミックスの摩擦摩耗特性を改善した例は10年以上前から報告されている^{8,9)}。また、異種材料の表面被覆による低摩擦化の検討も行なわれている。しかし、イオン注入と表面被覆(薄膜蒸着)を合わせた方法、すなわちイオンミキシング法によるセラミックスの低摩擦低摩耗化の報告は少ない¹⁰⁾。本研究では、薄膜蒸着後に高エネルギーイオン注入を行なうスタティックイオンミキシング法によりセラミックスの表面改質を行ない、ピンオンディスク式摩擦摩耗試験により室温・大気中・無潤滑下での摩擦摩耗特性を評価した。本項では、2-1で低摩擦を示すことが確認されたNb薄膜の蒸着とArイオン注入によりセラミックスの摩擦摩耗特性を改善した結果について述べる。

2-2-2 実験方法

基板のセラミックスにはSiC常圧焼結体(22×22×3mm;京セラ製 SC211)を用いた。SiC常圧焼結体をダイヤモンドペーストを用いて鏡面研磨し、表面粗さ計により十点平均表面粗さRzが0.1μm以下であることを確認した。鏡面研磨したSiC基板をアセトン中で超音波洗浄し、乾燥後、電子ビーム真空蒸着法により厚さ100nmのNb薄膜を形成した。尚、蒸着時の圧力を4×10⁻⁴Pa、SiC基板の温度を300℃に制御した。Nb薄膜を蒸着したSiC基板(以後Nb/SiCと略記)に対して、Arイオン注入の効果を評価するためにNb薄膜面の半分にArイオンを注入し、残りの半分は未注入のままとした(図2.1)。Arは不活性ガスでありNbやSiCと化学的に結合することはなく、スタティックイオンミキシングの効果を調べるには適当なイオン種である。Arイオン注入時のエネルギーを280keVに設定した。このエネルギーでArイオンを注入した場合、

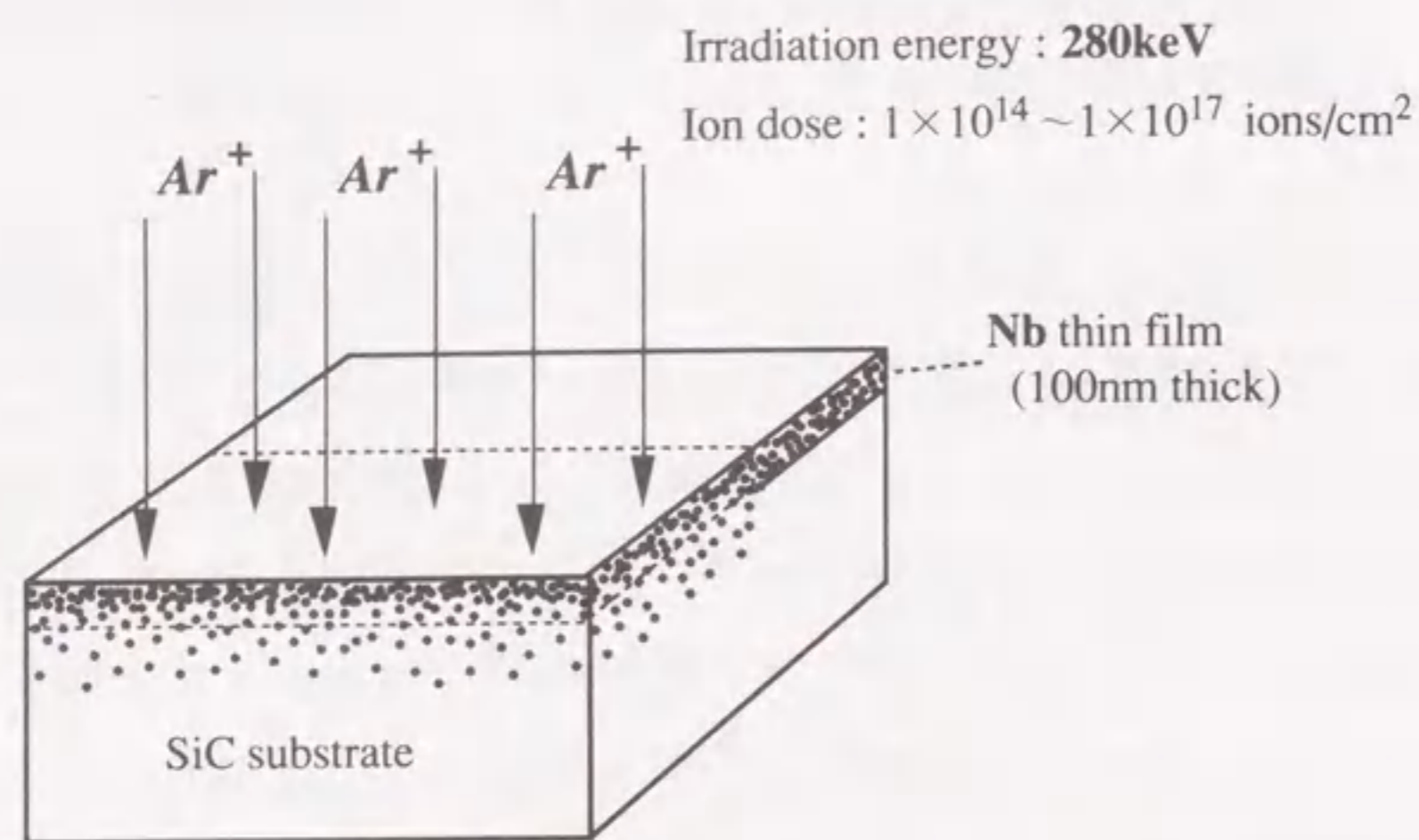


図2.1 Nb薄膜を蒸着したSiCセラミック基板 (Nb/SiC) へのArイオン注入.

Nb中でのArイオンの投影飛程は約120nmと見積られ¹⁾、その投影飛程の80%の深さ約100nm付近に最も多く注入損傷が生じると予想される¹²⁾。したがって、厚さ100nmのNb薄膜とSiC基板との界面で原子の変位が最も大きくなり、効率的に原子混合が生じると期待される。Arイオン注入時にはイオンビーム電流密度を2~3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、イオン注入量を $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{17} \text{ ions}/\text{cm}^2$ の範囲で変化させた。尚、イオン注入用チャンパー内の残留炭素成分によるArイオン注入時の基板表面の汚染を抑えるために、チャンパー内に液体窒素トラップを設置し、Arイオン注入時の真空度を $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ に保持した。尚、Arイオン注入時に基板の温度制御は行なわなかった。

SiC、Nb/SiC及びArイオン注入したNb/SiCディスクの摩擦摩耗特性の評価は、室温・大気中・無潤滑下でのピンオンディスク式摩擦摩耗試験により行なった。ピンには鏡面研磨した先端径3mmの単結晶ダイヤモンドを用い、同一試料においてArイオン注入の効果の評価するためにピンがArイオン注入部と未注入部の両方を通るように試料をセットした(図2.2)。荷重は1.98N、4.9N及び9.8Nとし、それぞれの荷重におけるヘルツ圧(ヘルツの弾性接触理論に基づく接触面圧)は1.0GPa、1.4GPa及び1.8GPaと見積られる。摩擦摩耗試験時の条件は表2.2に示す通りである。

摩擦摩耗試験後の試料について表面粗さ計によりディスクの摩耗痕プロファイルを測定し、ディスクの比摩耗量を摩耗体積、荷重、摩擦距離を用いて見積った。また、SEMにより摩耗痕の形態を観察した。さらに、Arイオン注入前後のNb薄膜及び界面の変化をオージェ電子分光分析(AES)法及びラザフォード後方散乱分析(RBS)法により調べた。

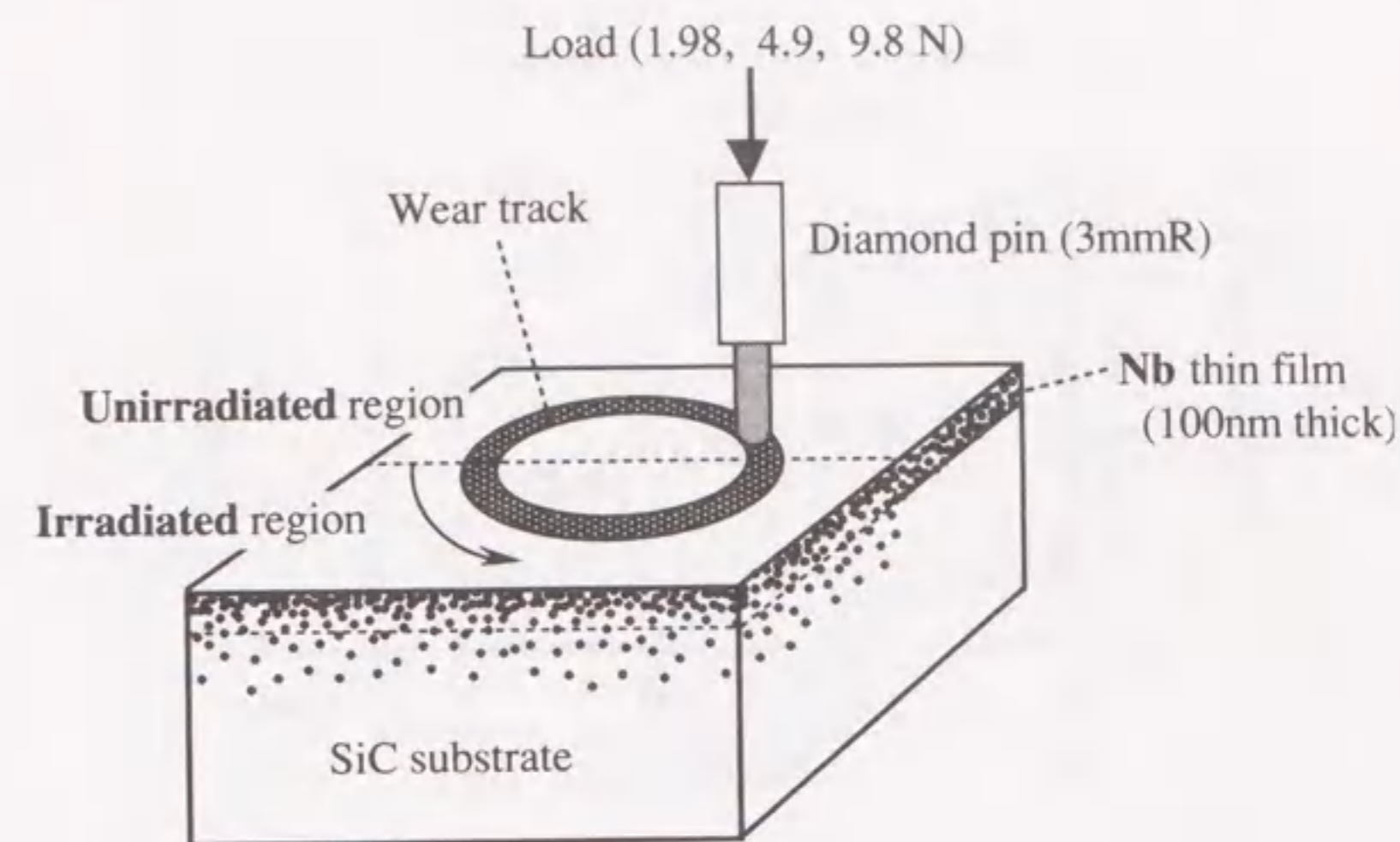


図2.2 Arイオンを注入したNb/SiCの摩擦摩耗試験方法.

表2.2 ピンオンディスク式摩擦摩耗試験条件.

Pin material	Diamond (3mmR)
Sliding speed	27 - 45 mm/s
Sliding time	40 hours
Load	1.98, 4.9, 9.8 N
Test environment	
50% relative humidity at room temperature	
no lubrication	

2-2-3 実験結果

1) Nb薄膜蒸着による低摩擦化の効果

図2.3に各荷重におけるSiC及びNb/SiCディスクとダイヤモンドピンとの摩擦係数の時間変化を示す。SiCディスクとダイヤモンドピンとの摩擦(摺動)は滑らかではなく、摩擦係数は試験時間により大きく変動した。しかし、試験40時間後のSiCディスクの摩擦係数は0.09~0.12であり、この値はセラミックスの摩擦係数としては極めて小さい。この低摩擦の要因は、相手材のピンが単結晶ダイヤモンドであり、その特異な性質(低摩擦、高硬度、高熱伝導率、化学的不活性等)のためと考えられる¹³⁾。また、図2.4に示したように、荷重を変化させてもSiCディスクの摩擦係数は系統的に変化することはなく0.1前後であり、

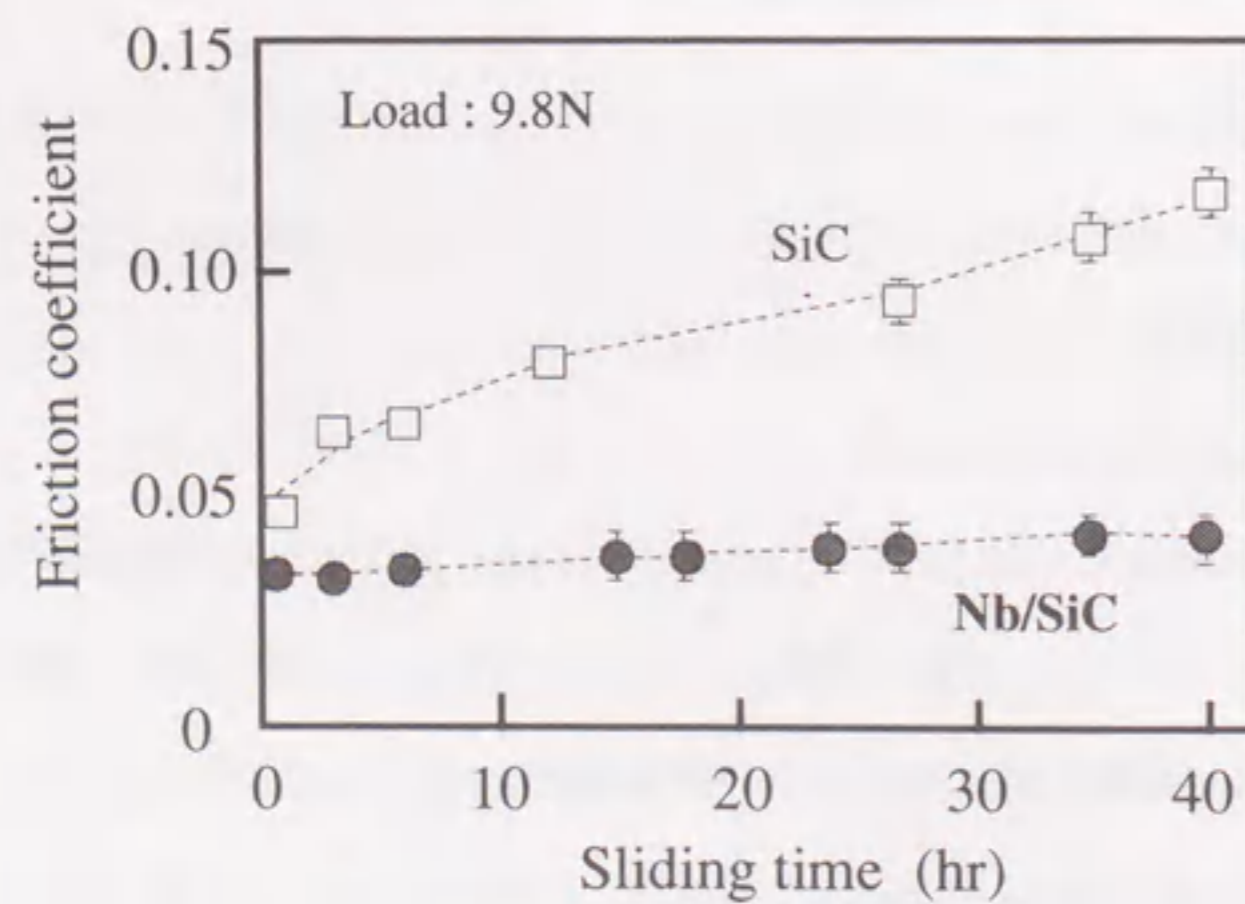
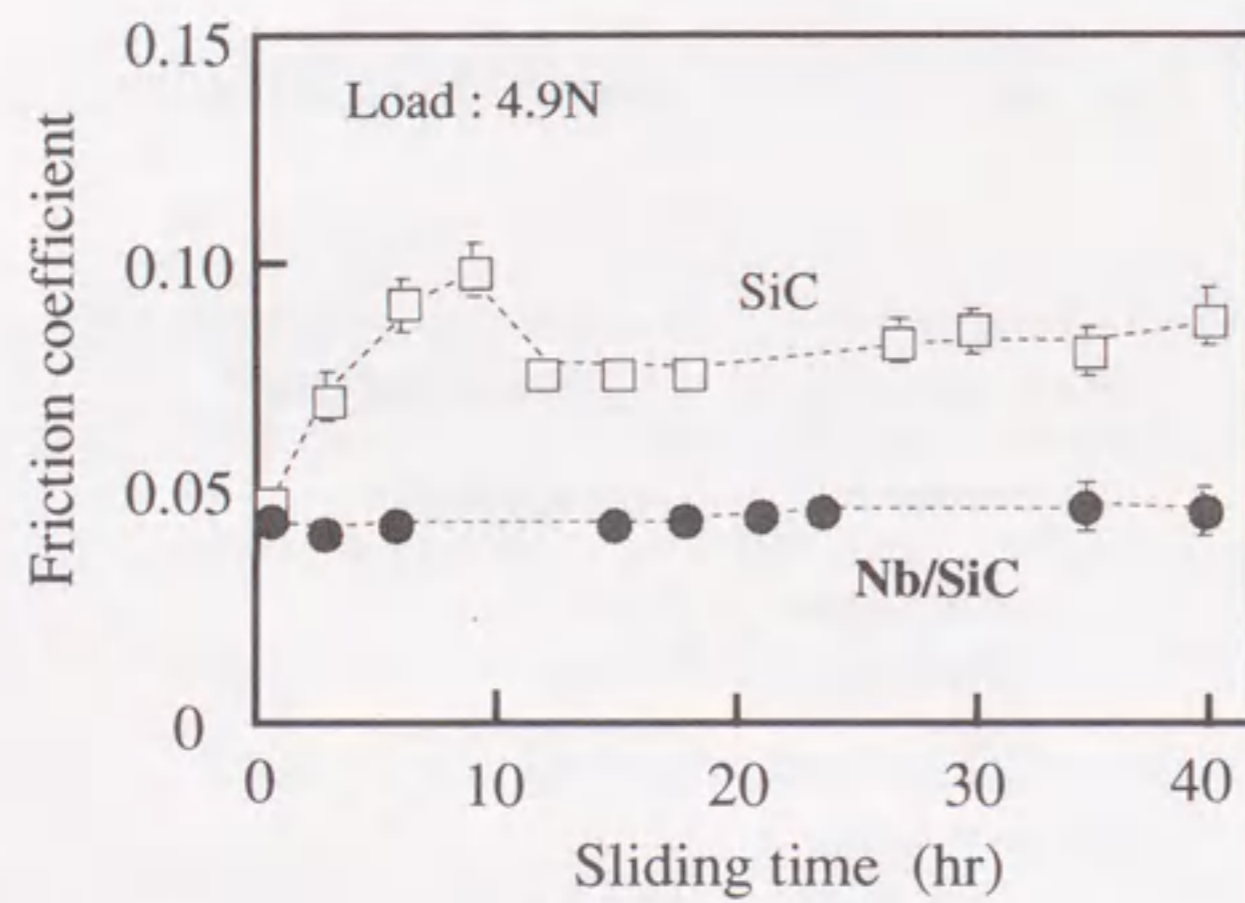
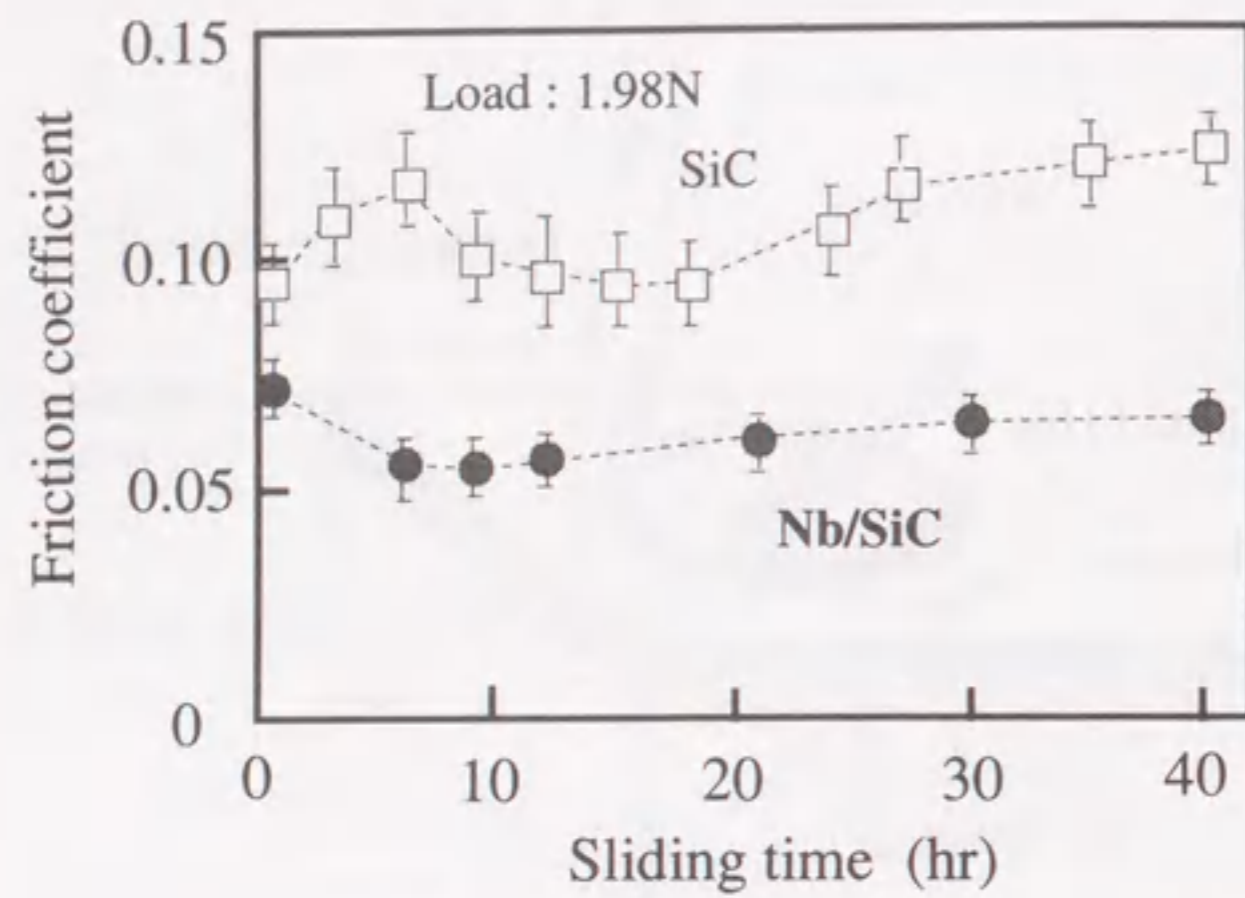


図2.3 SiC及びNb/SiCとダイヤモンドピンとの摩擦係数の時間変化.

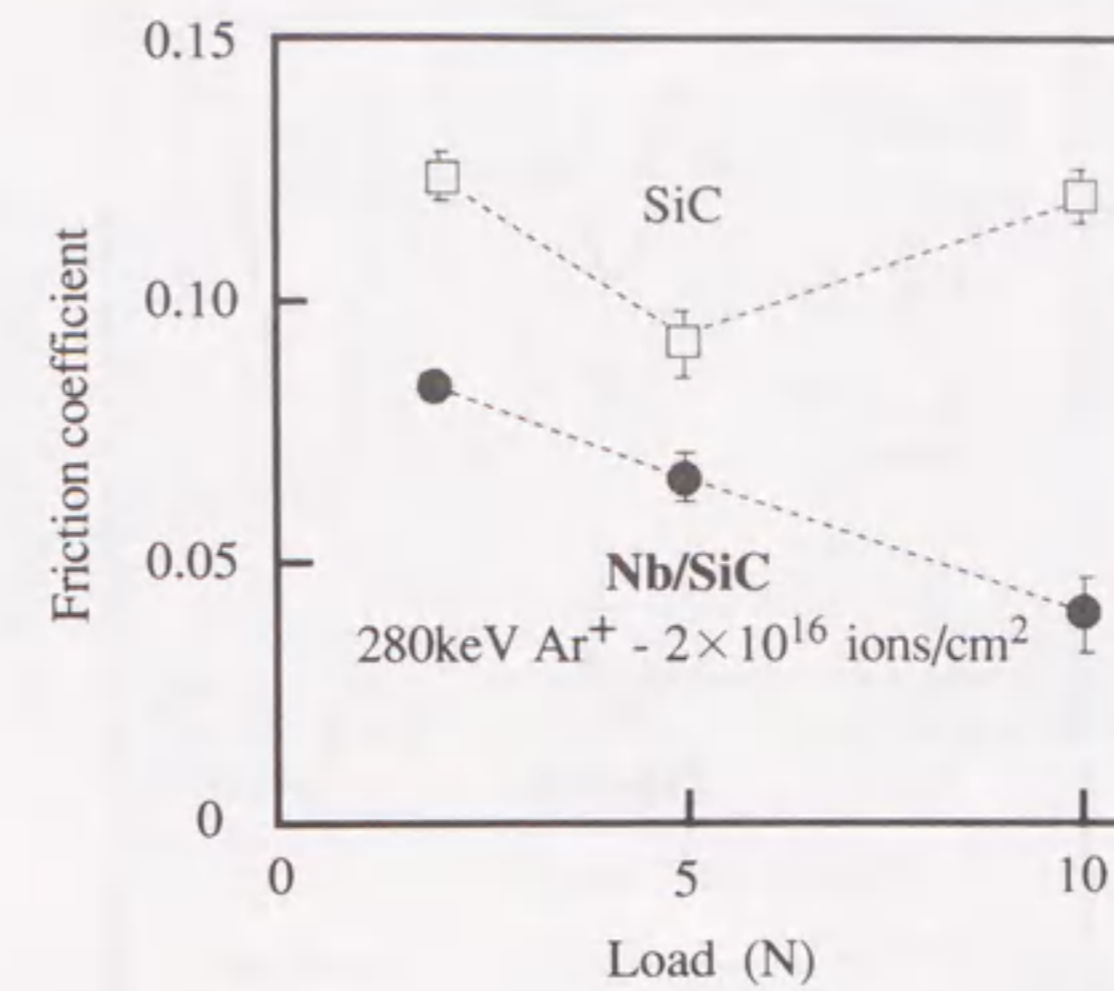


図2.4 SiC及びArイオン注入したNb/SiCとダイヤモンドピンとの摩擦係数の荷重依存性.

Arイオン注入による低摩擦化の効果も見られなかった。一方、Nb/SiCディスクとダイヤモンドピンとの摩擦は滑らかで、40時間の試験中摩擦係数はほとんど変化することなく、0.04~0.07のほぼ一定の値を示した。すなわち、Nb薄膜を蒸着することにより摩擦係数は未蒸着のものに比べ1/2程度に低下した。また、Nb/SiCディスクの摩擦係数は荷重の増加とともに低下した(図2.4)。尚、SiCと同様Nb/SiCディスクにおいても、Arイオン注入部と未注入部との摩擦係数の違いは観測されなかった。

2) Arイオン注入による耐摩耗性向上の効果

表面粗さ計により測定した摩擦摩耗試験40時間後のSiC、Nb/SiC及びArイオン注入したNb/SiCディスクの摩耗痕の断面形状を図2.5に示す。また、摩耗痕の形状から求めた比摩耗量の荷重依存性を図2.6に示す。SiCディスクの摩耗痕は荷重の増加につれ著しく大きくなった。また、SiCディスクにArイオン注入(2×10^{16} ions/cm²)した試料では僅かではあるが摩耗量が増加した。セラミックスにある程度以上のイオン注入を行なうと表面が非晶質化することが知られている¹⁴⁾。今回の摩耗量増加もArイオン注入に伴いSiCディスク表面が非晶質化し、軟化したことが原因と考えられる。SiCディスクの摩耗量はNb薄膜を蒸着することにより1/6~1/8に減少した(荷重: 4.9、9.8N時)。さらに、Nb/SiCにArイオンを 2×10^{16} ions/cm²注入した試料では耐摩耗性が著しく向上し、今回の摩擦摩耗試験条件では摩耗が観察されなかった。この耐摩耗性の向上は、Arイオン注入により密着力が向上したNb薄膜が塑性変形し、摩擦力を低減

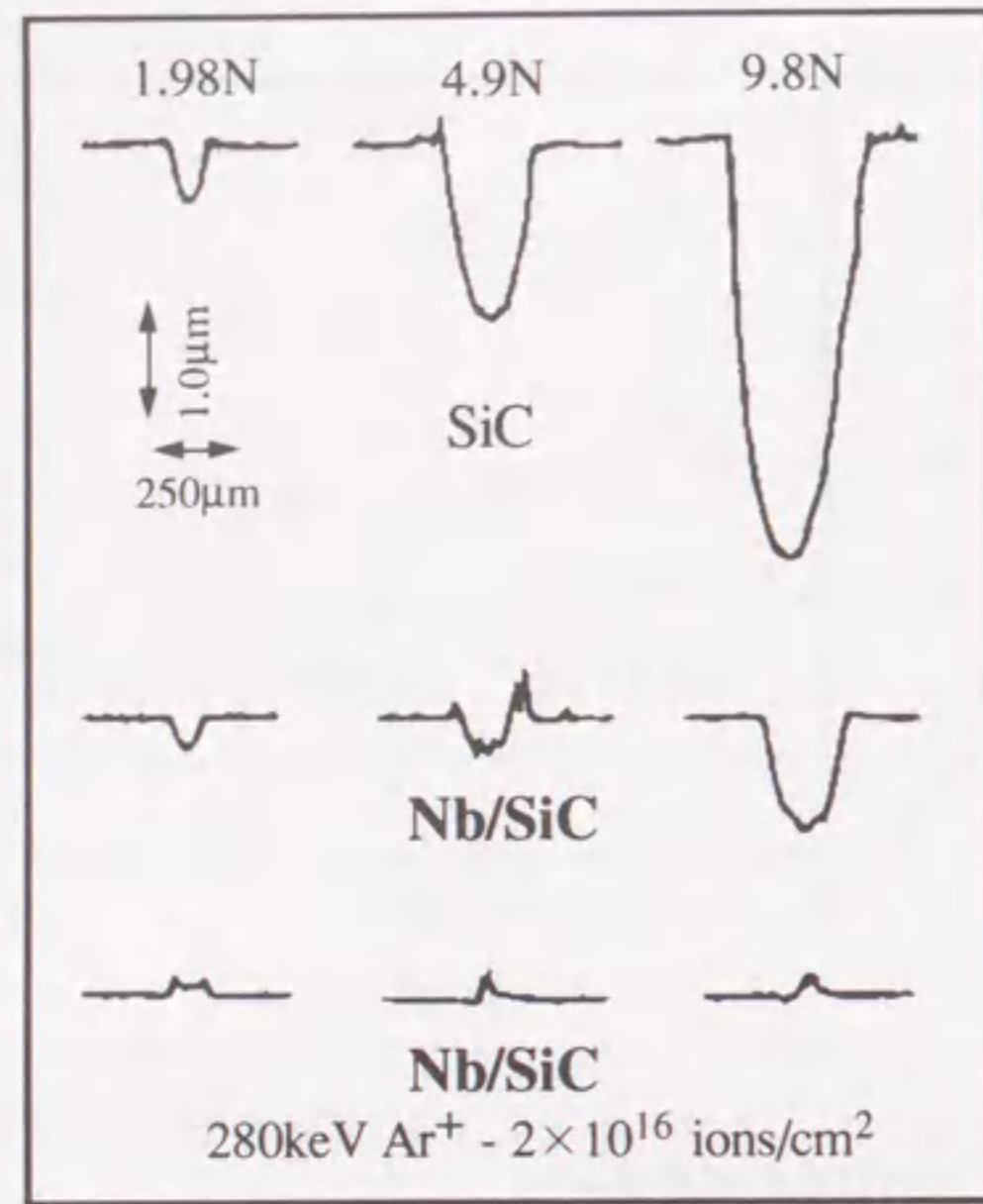


図2.5 SiC、Nb/SiC及びArイオン注入したNb/SiC上の摩耗痕の断面プロファイル（摩擦時間：40時間）。

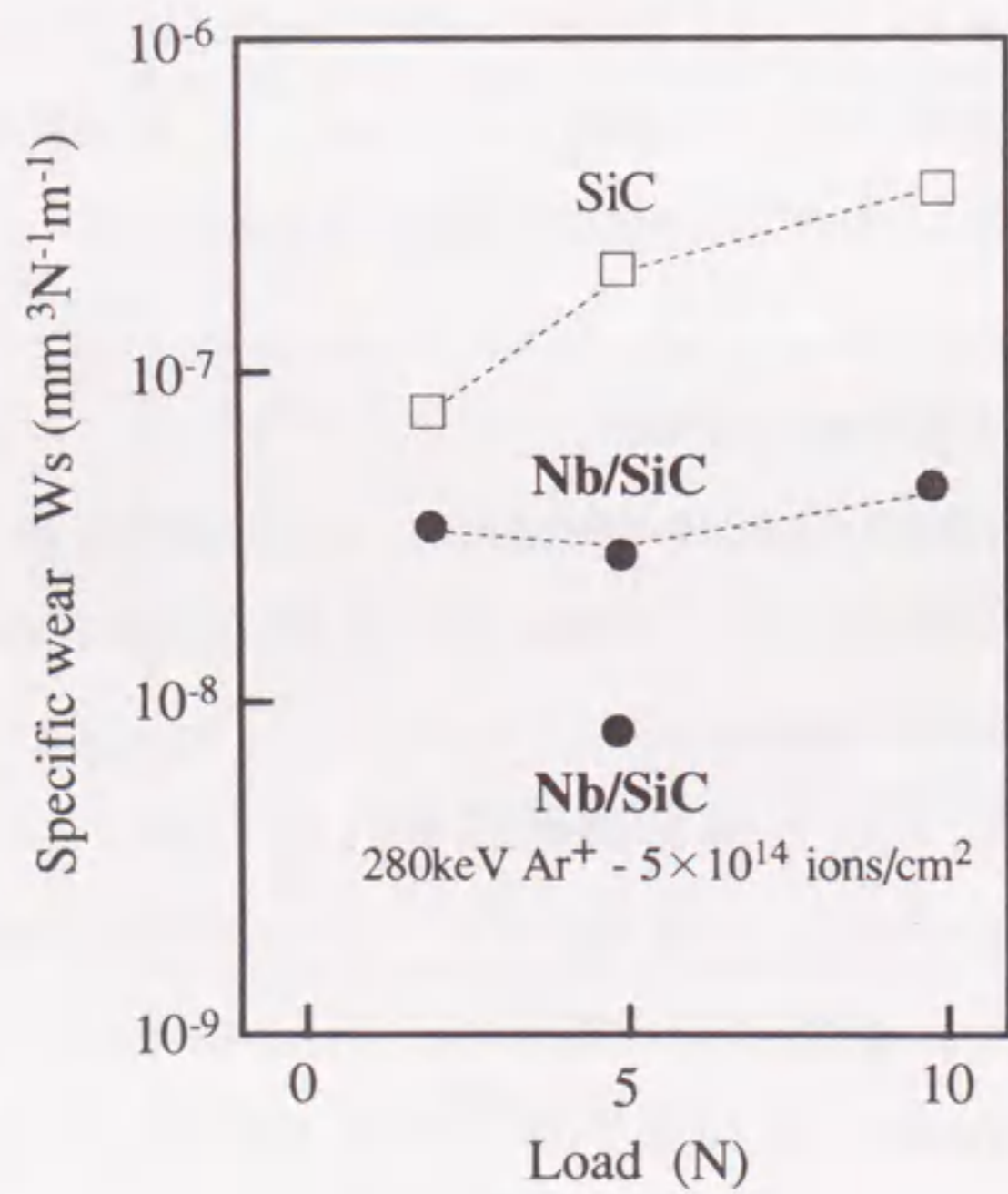


図2.6 SiC、Nb/SiC及びArイオン注入したNb/SiCの比摩耗量の荷重依存性。

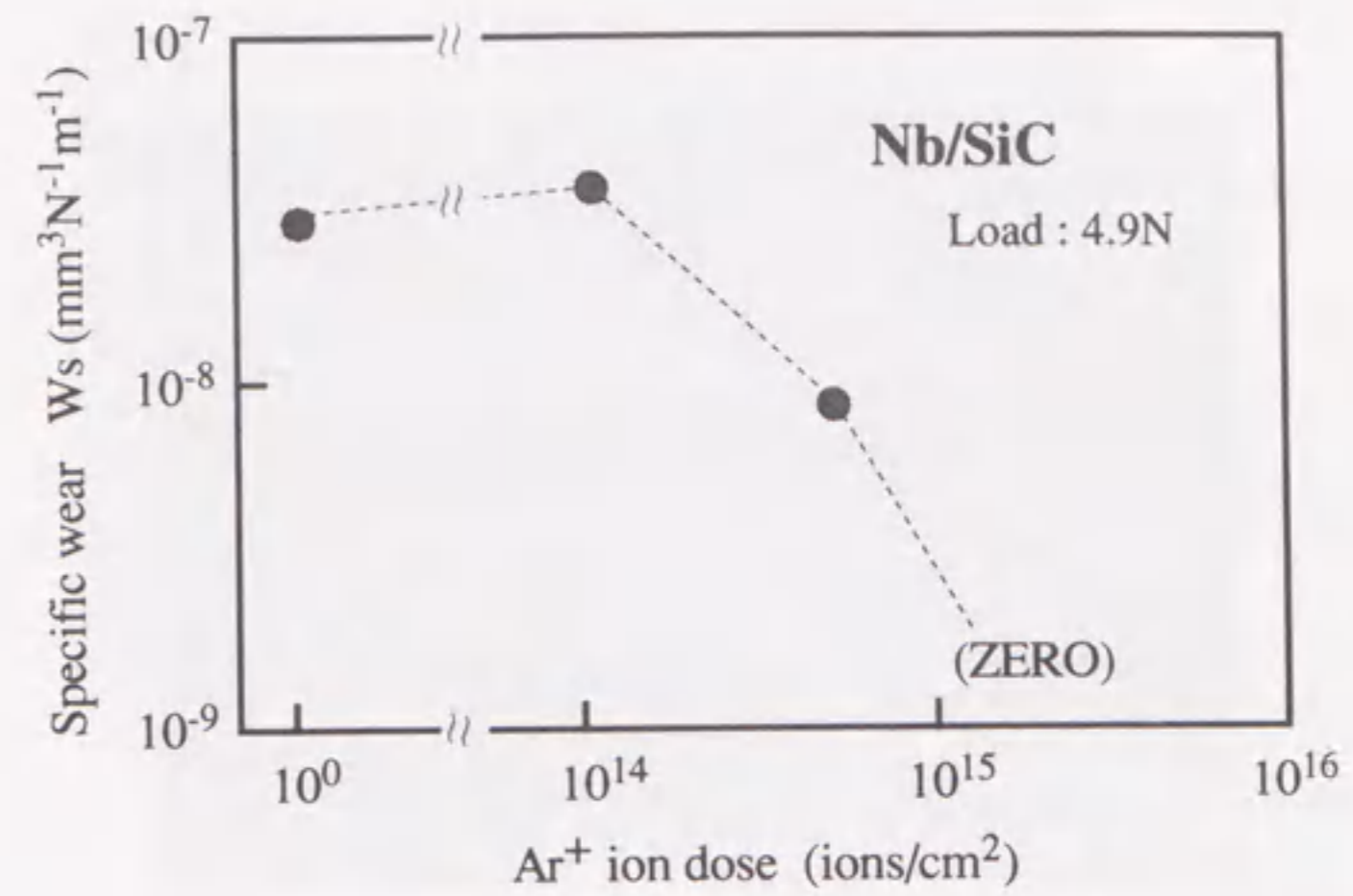


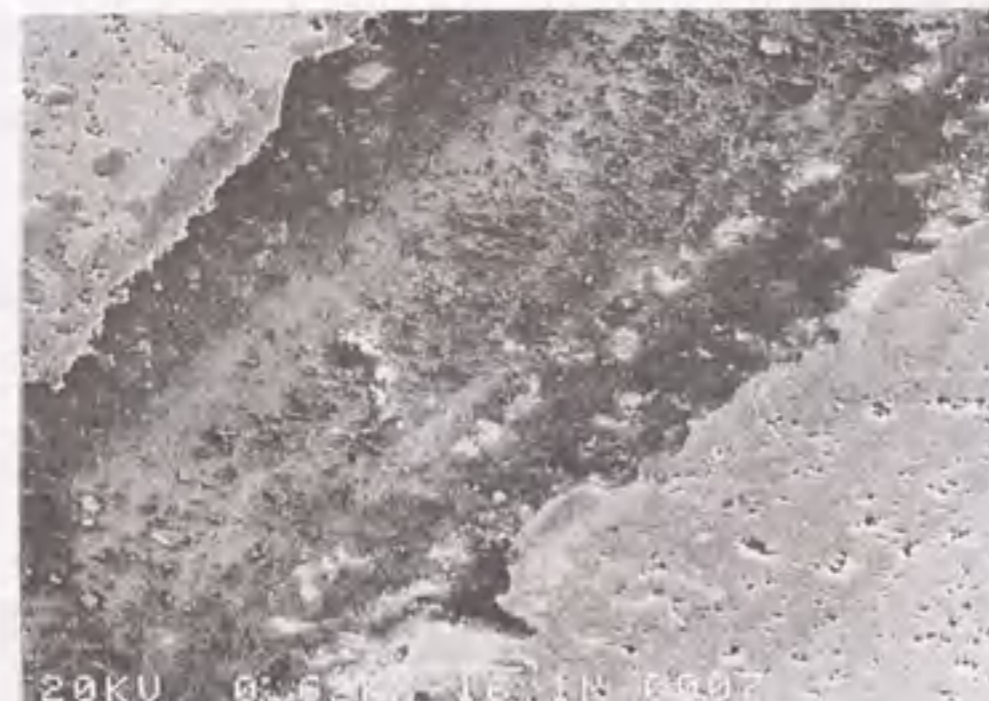
図2.7 Arイオン注入によるNb/SiCの比摩耗量の変化。

するとともにSiCセラミックスのチッピングやクラック発生を抑制したためと考えられる。次に、Nb/SiCディスクの耐摩耗性の向上がどの程度のArイオン注入量から現われるかを調べた。Arイオンを注入したNb/SiCディスクの比摩耗量をArイオンの注入量に対してプロットしたのが図2.7である。比摩耗量は荷重4.9Nで摩擦摩耗試験をした試料について見積った。Arイオン注入量が 1×10^{14} ions/cm²程度では比摩耗量は未注入の場合とほとんど変わらなかった。Arイオン注入量を 5×10^{14} ions/cm²程度に増やすとNb/SiCディスクの比摩耗量は1/4程度に減少し、さらに、Arイオンの注入量を 5×10^{15} ions/cm²程度にするとほとんど摩耗することはなく、耐摩耗性向上の効果は顕著であった。

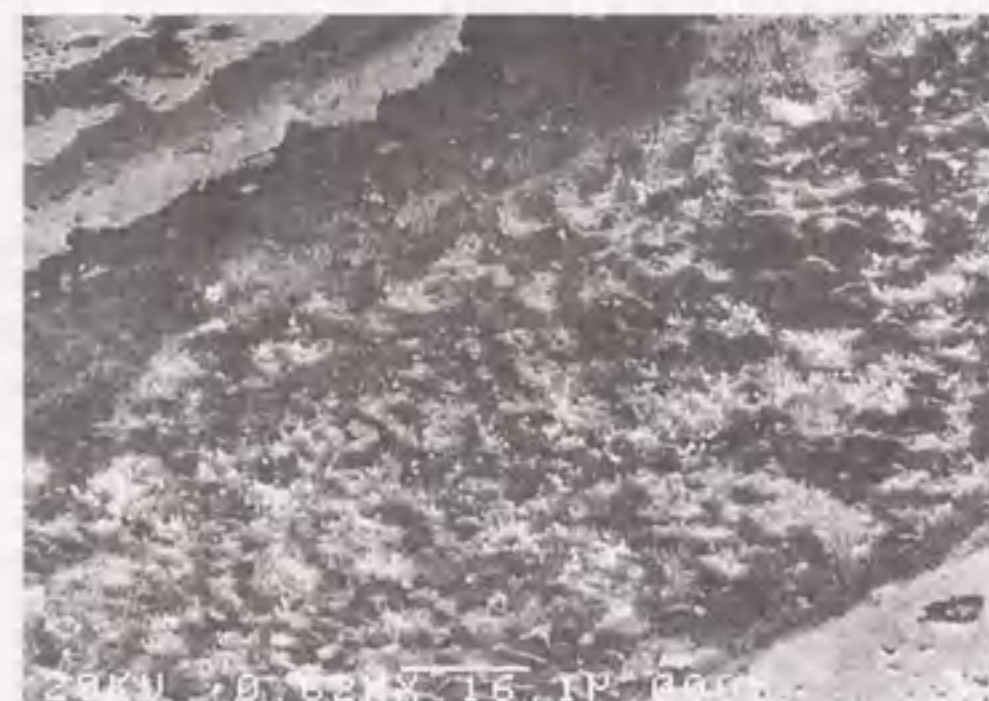
図2.8に荷重4.9Nで40時間摩擦摩耗試験をした後のSiCディスクの摩耗痕のSEM像を示す。摩耗痕上には多数の摩耗粉や筋状の損傷が観察される。この摩耗粉が研磨粉として働き、SiCディスクの摩耗が著しく進行したと考えられる。このようなアブレッシブ摩耗はArイオンを注入したSiCディスクにおいても観察された。Nb/SiCディスクの摩耗痕のSEM像を図2.9に示す。摩耗痕上のNb薄膜は摩擦摩耗試験40時間後にはほぼ完全にSiC基板から取り除かれていた。しかし、摩耗痕の外観はSiCディスク上の摩耗痕と異なり、筋状の損傷は観察されなかった。Nb薄膜がアブレッシブ摩耗を抑制し、摩耗量を低下させたと考えられる。しかし、荷重9.8Nで摩擦摩耗試験をした場合には、Nb/SiCディスクの摩耗痕においてもSiCディスク上の摩耗痕同様に筋状の損傷が観察された。このことから、荷重9.8Nで摩擦摩耗試験をした場合には、アブレッシブ摩耗がかなり早い段階で支配的になったと推測される。図2.10にArイオンを 1×10^{17} ions/cm²注入した部位と未注入部との境界付近でのNb/SiCディスクの摩耗痕のSEM像を示す。未注入部ではNb薄



図2.8 荷重4.9Nで40時間摩擦摩耗試験をした後のSiCディスクの摩耗痕のSEM像.



Load : 1.98N

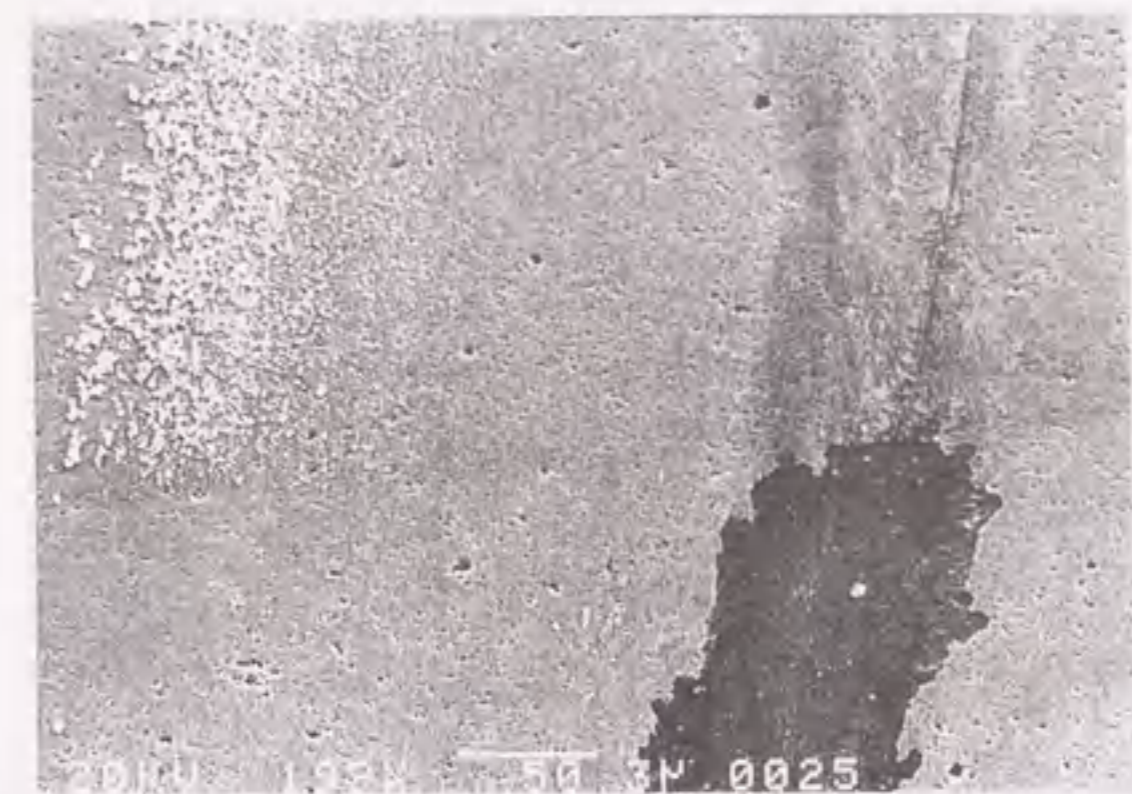


Load : 4.9N



Load : 9.8N

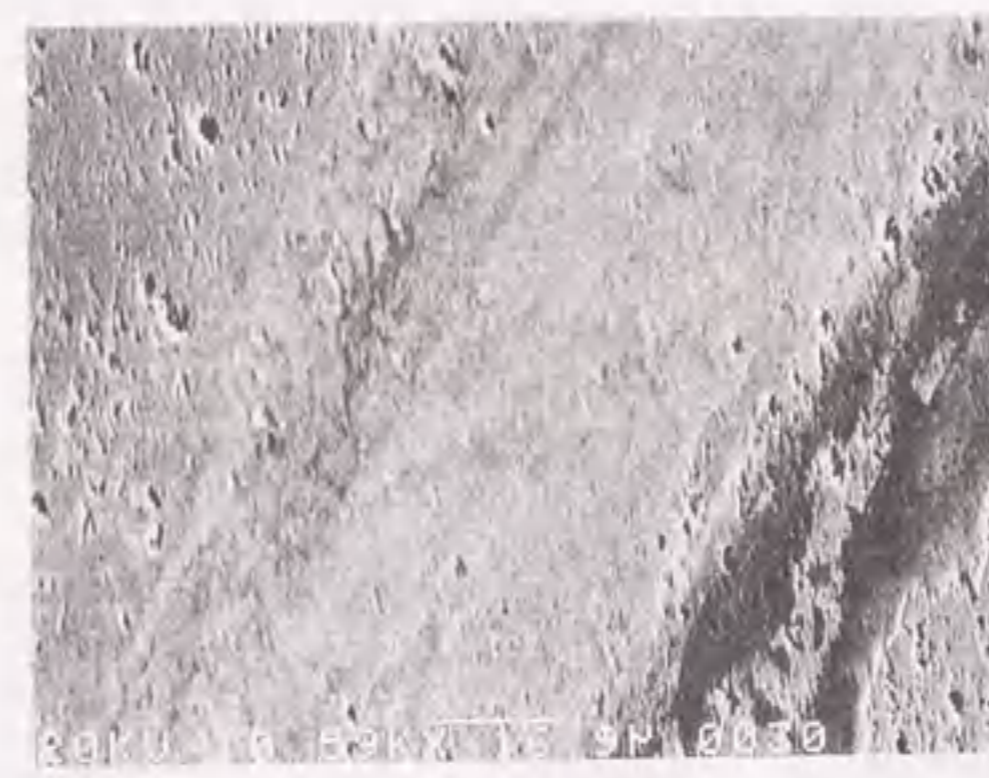
図2.9 40時間摩擦摩耗試験をした後のNb/SiCディスクの摩耗痕のSEM像.



Irradiated region

Unirradiated region

図2.10 荷重1.98Nで40時間摩擦摩耗試験をした後のNb/SiCディスクのArイオン注入部-未注入部境界付近における摩耗痕のSEM像.



Load : 4.9N



Load : 9.8N

図2.11 Arイオンを 2×10^{16} ions/cm²注入したNb/SiCディスクの40時間摩擦摩耗試験後の摩耗痕のSEM像.

膜はSiC基板からほぼ完全に剥離しているのに対し、Arイオン注入部においてはNb薄膜の剥離は観察されなかった。また、その境界も極めて明瞭でありArイオン注入部における耐摩耗性向上が顕著であることを示している。次に、Arイオン注入部におけるNb薄膜の変形形態を調べるために摩耗痕のSEM観察を行なった。図2.11に示したように、Arイオン注入部の摩耗痕ではNb薄膜が塑性変形しており、荷重が9.8Nの場合にはその塑性変形量が大きくなったため所々破壊した箇所が観察された。ただし、その破壊は局所的であり、Nb薄膜の塑性変形能は維持された状態である。このようなNb薄膜の塑性変形は摩擦時にSiC基板に発

生する引張応力を低減させると考えられる。図2.10及び図2.11に示したように、Arイオン注入はNb薄膜のSiC基板に対する密着力を著しく向上させ、Nb薄膜の塑性変形による低摩擦低摩耗化の効果を長期にわたり維持させるものである。

2-2-4 考察

先に述べたように、Nb薄膜を蒸着することによりSiCディスクの摩擦係数は1/2程度に低下した。これは摩擦面の剪断強度が硬度の小さいNb薄膜により低下したためである。また、Nb/SiCディスクの摩擦係数が荷重の増加に伴い低下した原因は、SiC基板が高硬度であり、荷重増加に伴う変形量増大（接触面積の拡大）がほとんどなく、また、（単位面積当たりの）剪断強度がNb薄膜により支配されている⁵⁾ためと考えられる。

Arイオン注入したNb/SiCディスクの耐摩耗性向上は、低摩擦化の効果を有するNb薄膜の密着力向上に起因するものである¹⁵⁾。Nb/SiCディスクにビッカース圧子を圧入した場合に、未注入部では圧痕近傍のNb薄膜が容易に剥離したのに対し、Arイオン注入部では圧痕近傍でもNb薄膜が剥離することはなかったことからNb薄膜の密着力向上が示唆された。また、密着力向上の原因は以下で述べるようにNb薄膜とSiC基板との界面における原子混合層の形成によると推測される。Nb/SiCディスクのArイオン注入部と未注入部のAES分析の結果を元素の深さ方向の分布として図2.12に示す。尚、元素の深さ方向の分布を得るために3keVのArイオンでスパッタエッチングを行なった。未注入部（Nb/SiC）ではNb薄膜とSiC基板との界面は急峻であるのに対し（図2.12(a)）、Arイオン注入（ 5×10^{16} ions/cm²）したNb/SiCでは、界面を通しての原子の相互拡散による元素分布の広がりがある全ての元素に対して認められる（図2.12(b)）。AES分析時のスパッタリング速度を一定であると仮定すると、拡散層の厚さは約20nmと見積られる。尚、この拡散層は薄膜及びセラミックス構成原子が原子レベルで混合した原子混合層と推定される¹⁶⁾。この原子混合層の形成によるNb薄膜の密着力向上が耐摩耗性の著しい改善につながったと考えられる。また、原子混合層形成の程度はArイオン注入量に依存し、そのため図2.7に示したように耐摩耗性がArイオン注入量依存性を示したと推測される。すなわち、Arイオンの注入量が 5×10^{14} ions/cm²以下の場合には原子混合層の形成が不十分であり、Nb薄膜のSiC基板に対する密着力が弱く耐摩耗性が向上しなかったと考えられる。

40時間摩擦摩耗試験後の摩耗痕上での元素の深さ方向の分布を同様にAES分析法により調べた。その結果を図2.13に示す。Arイオン注入の有無にかかわらず摩耗痕表面では酸化が進行していた。未注入部の摩耗痕上ではNbはほとんど検出されず、表面に極く僅かに存在するだけであった。それに対し、Arイオン注入部の摩耗痕上ではNb薄膜はほとんど摩耗せず、蒸着時と同程度存在していた。ただし、表面の酸

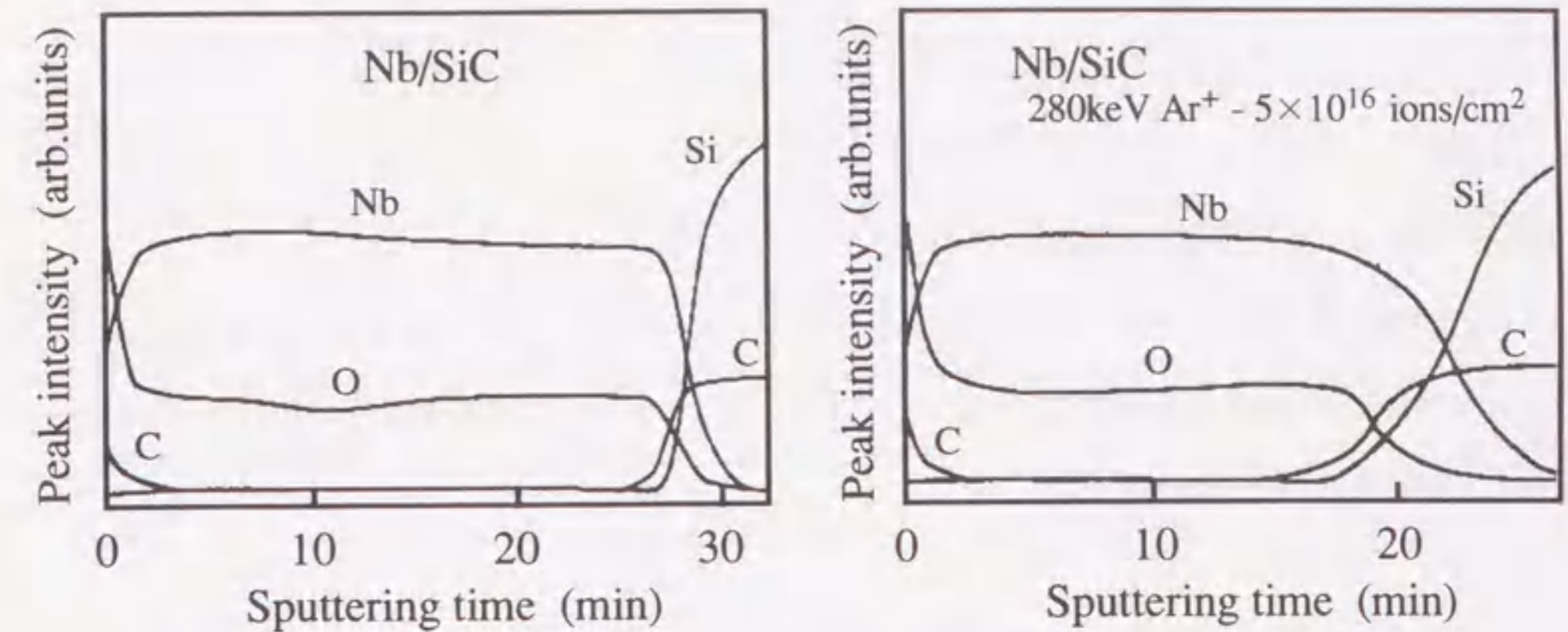


図2.12 AES分析より求めたNb/SiC及びArイオン注入したNb/SiCの元素の深さ方向分布。

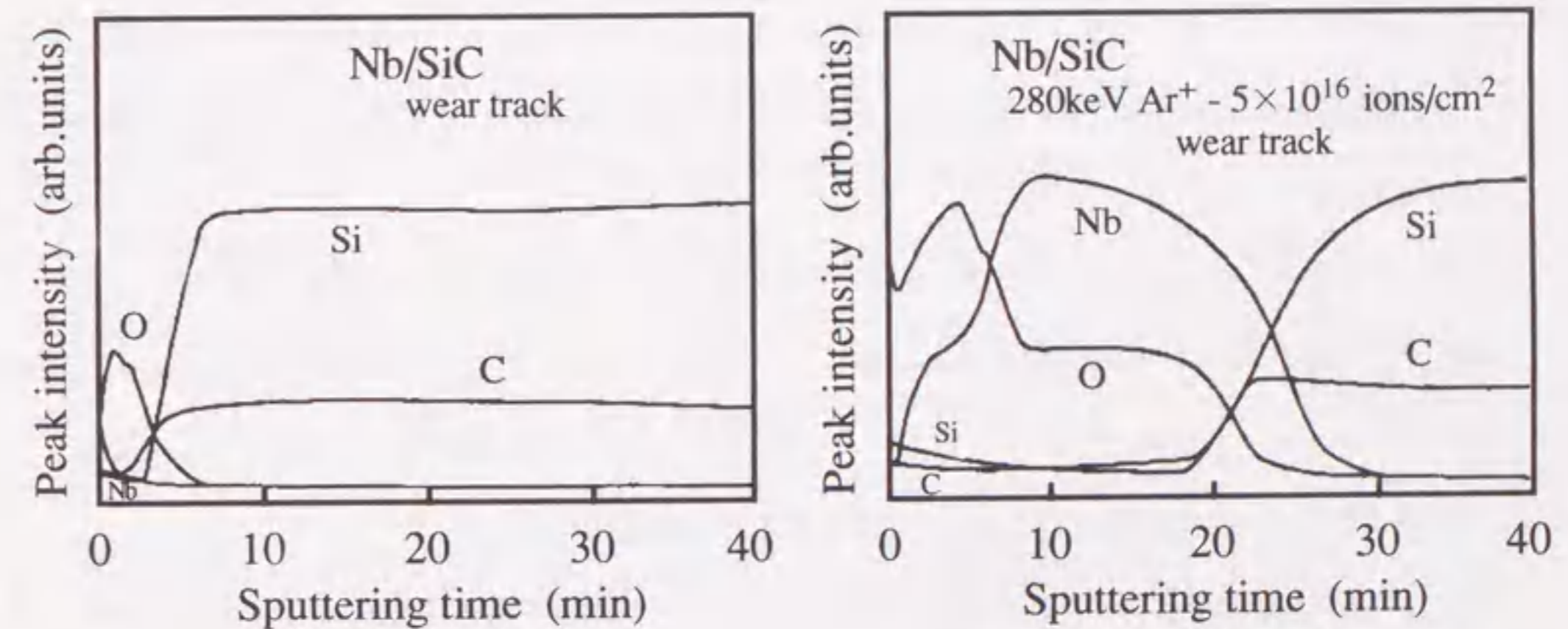


図2.13 AES分析より求めたNb/SiC及びArイオン注入したNb/SiCの摩耗痕における元素の深さ方向分布。
(摩擦摩耗試験 荷重：4.9N、試験時間：40時間)

化の程度は未注入部の摩耗痕より大きかった。これは40時間の試験中Nb薄膜の摩耗が進行することなく、ほとんど同じ表面がダイヤモンドピンと摺接し摩擦による酸化反応が進んだためと考えられる。これらの元素の深さ方向の分布の分析結果は、図2.9から図2.11に示したNb/SiCディスクの摩耗痕のSEM観察結果と調和するものである。

イオン注入により表面に圧縮応力が生じる場合がある¹⁷⁾。この圧縮応力は摩擦により生じる引張応力を低減すると期待され、摩耗の減少に寄与すると考えられる。しかし、Arイオン注入により表面にどの程度の圧縮応力が生じるかは今後明らかにしていく必要がある。

尚、Nb薄膜中には30~40at%の酸素原子が含まれていた(RBS分析結果)。これは蒸着時にNbのゲッタリング作用により酸素が薄膜中に取り込まれたためと考えられる。この酸素原子が摩擦摩耗特性にどのような影響を及ぼしたかは不明である。

2-2-5 結言

SiC焼結体にNb薄膜を蒸着し、Nb薄膜の密着力向上を目的としてArイオン注入した試料の室温・大気中・無潤滑下での摩擦摩耗特性をピン(単結晶ダイヤモンド)オンディスク式摩擦摩耗試験により評価した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) SiCディスクとダイヤモンドピンとの摩擦係数は0.1程度であった。
- (2) Nb/SiCディスクとダイヤモンドピンとの摩擦係数は0.04~0.07であり、荷重の増加に伴い低下した。
- (3) 今回の摩擦摩耗試験条件では、Arイオン注入によるSiC及びNb/SiCディスクの低摩擦化の効果は観測されなかった。
- (4) Arイオン注入したSiCディスクでは、表面の非晶質化に伴い摩耗量が僅かに増加した。
- (5) SiCディスクに厚さ100nmのNb薄膜を蒸着することにより、SiCディスクの比摩耗量は1/6~1/8に減少した。さらに、Arイオン注入することによりNb/SiCディスクの耐摩耗性の向上は著しく、Arイオン注入量が 5×10^{15} ions/cm²以上ではほとんど摩耗することはなかった。
- (6) Arイオン注入により形成された密着力の高いNb薄膜は、低摩擦状態の長期化と摩耗低減に重要な役割を果たした。

2-3 Si薄膜蒸着とArイオン注入によるSiCセラミックスの摩擦摩耗特性の改善 -Nb薄膜との比較-

2-3-1 緒言

2-2で述べたように、SiC焼結体にNb薄膜を蒸着することにより、室温・大気中・無潤滑下でのダイヤモンドピンとの摩擦係数が低下し、さらに、Nb薄膜蒸着後にArイオンを注入することにより、摩耗量が著しく減少することがわかった。これはArイオン注入により密着力が向上したNb薄膜の塑性変形とArイオン注入により表面近傍に生じた圧縮応力によると考えられた。2-1で述べたように、Si薄膜はNb薄膜同様、ダイヤモンドピンとの摺動において極低摩擦状態を実現する特異的な薄膜であった。しかし、Siはダイヤモンド構造を有する共有結合性の物質で、Nbに比べ硬度が高く脆性を示す物質である。したがって、Si薄膜はNb薄膜とは異なる摩擦摩耗特性を示すことが予想される。また、Si薄膜蒸着後のイオン注入(スタティックイオンミキシング)がNb薄膜に対してと同様に薄膜の密着力向上(耐摩耗性向上)に有効であるかは不明である。そこで今回、SiC焼結体にSi薄膜を蒸着し、Arイオン注入することにより室温・大気中・無潤滑下での摩擦摩耗特性がどのように変化するか、また、Nb薄膜を蒸着した場合とどのように摺動状態が異なるかを調べた。本項ではその結果について述べる。

2-3-2 実験方法

スタティックイオンミキシングの方法及び摩擦摩耗特性の評価方法は2-2-2で述べたNb薄膜を蒸着した試料を用いた場合とはほぼ同様である。基板のセラミックスにはSiC常圧焼結体(22×22×3mm、京セラ製SC211)を用いた。SiC焼結体を十点平均表面粗さRzが0.1μm以下になるまでダイヤモンドペーパを用いて鏡面研磨し、アセトン中で超音波洗浄した。乾燥後、電子ビーム真空蒸着法によりSiC基板上に厚さ100nmのSi薄膜を形成した。尚、蒸着時の圧力を 4×10^{-4} Pa、基板温度を300℃に制御した。図2.1に示したのと同様に、Si薄膜を蒸着したSiC基板(以後Si/SiCと略記)に対してそのSi薄膜面の半分にArイオンを注入し、残りの半分は未注入のままとした。これは同一試料においてArイオン注入によるミキシングの効果を評価するためである。Arイオン注入時のエネルギーを130keVに設定し、Arイオン注入時の圧力を 5×10^{-4} Paに制御した。このエネルギーでArイオンを注入した場合、Si中でのArイオンの投影飛程は約120nmと見積られる¹¹⁾。Arイオン注入によって生じる注入損傷(原子変位数)はほぼガウス関数で近似される分布をとり、2-2-2でも述べたように投影飛程より20%程度浅い深さ約100nm付近にそのピークが生じると考えられる¹²⁾。したがって、このArイオンの注入条件で、厚さ100nmのSi薄膜とSiC基板との界面近傍で原子拡散が効率的に生じ、原子混合層が形成されると期待される。Arイオン注入時のイオン

ビーム電流密度を $2\sim 3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、イオン注入量を $1\times 10^{15}\sim 1\times 10^{17}\text{ions}/\text{cm}^2$ の範囲で変化させた。尚、イオン注入時に基板の温度制御は行なわなかった。

SiC、Si/SiC及びArイオン注入したSi/SiCディスクの摩擦摩耗特性の評価は室温・大気中・無潤滑下でのピンオンディスク式摩擦摩耗試験により行なった。摩擦摩耗試験時の相対湿度は50%程度である。ピンには鏡面研磨した先端径3mmの単結晶ダイヤモンドを用い、ピンがArイオン注入部と未注入部の両方を通るように試料をセットした(図2.2)。摩擦摩耗試験時の条件は表2.2に示した条件と同じである。

表面粗さ計により摩擦摩耗試験後のディスクの摩耗痕プロファイルを測定し、ディスクの比摩耗量を見積った。また、SEMにより摩耗痕の形態を観察した。さらに、ディスクの摩耗痕上での化学組成を電子ビームマイクロ分析(EPMA)法により評価し、イオン注入前後及び摩擦摩耗試験前後のSi薄膜及び界面の変化をAES分析法により調べた。

2-3-3 実験結果

1) Si薄膜蒸着による低摩擦化の効果

図2.14に各荷重におけるSiC及びSi/SiCディスクとダイヤモンドピンとの摩擦係数の時間変化を示す。Si/SiCディスクとダイヤモンドピンとの摩擦は非常に滑らかであり、荷重9.8N時の摩擦係数は0.05と小さな値を示した。また、摩擦係数の値は40時間の摩擦摩耗試験中ほとんど変化しなかった。それに対し、SiCディスクとダイヤモンドピンとの摩擦係数は時間の経過に伴い0.04から0.12に増大した。しかし、荷重1.98N及び4.9Nで摩擦摩耗試験をした場合、SiCディスクとSi/SiCディスクの摩擦係数はほぼ同程度であり、Si薄膜蒸着による低摩擦化の効果は観測されなかった。図2.15に示したように、Si/SiCディスクとダイヤモンドピンとの摩擦係数は荷重(接触圧力)の増加に伴い低下し、高荷重下で極めて低摩擦であることがわかる。図2.15において白丸(○)が本項で述べた摩擦摩耗試験40時間での摩擦係数、黒丸(●)は2-1で述べた先端径0.2mmのダイヤモンドピンを用いた往復摺動式ピンオンディスク式摩擦試験で測定した摩擦係数である。往復摺動式ピンオンディスク式摩擦試験では摩擦速度を0.2mm/sとした。尚、比較のためNb/SiCディスクとダイヤモンドピンとの摩擦係数の接触圧力依存性を図2.15に示した。Si/SiCとNb/SiCの摩擦係数の接触圧力依存性は異なり、Nb/SiCの摩擦係数は接触圧力2GPa付近で最小値を示した。Nb薄膜はSi薄膜より硬度が小さく、Nb/SiCにおける薄膜の掘り起こしがSi/SiCより低い接触圧力で起こったため、2GPa以上の接触圧力で摩擦係数が上昇したと考えられる。

尚、今回の摩擦摩耗試験においては、Si/SiCディスクのArイオン注入部と未注入部とで摩擦係数はほぼ同程度であった。後で述べるように、摩擦摩耗試験40時間後には未注入部のSi薄膜はほぼ完全に剥離し

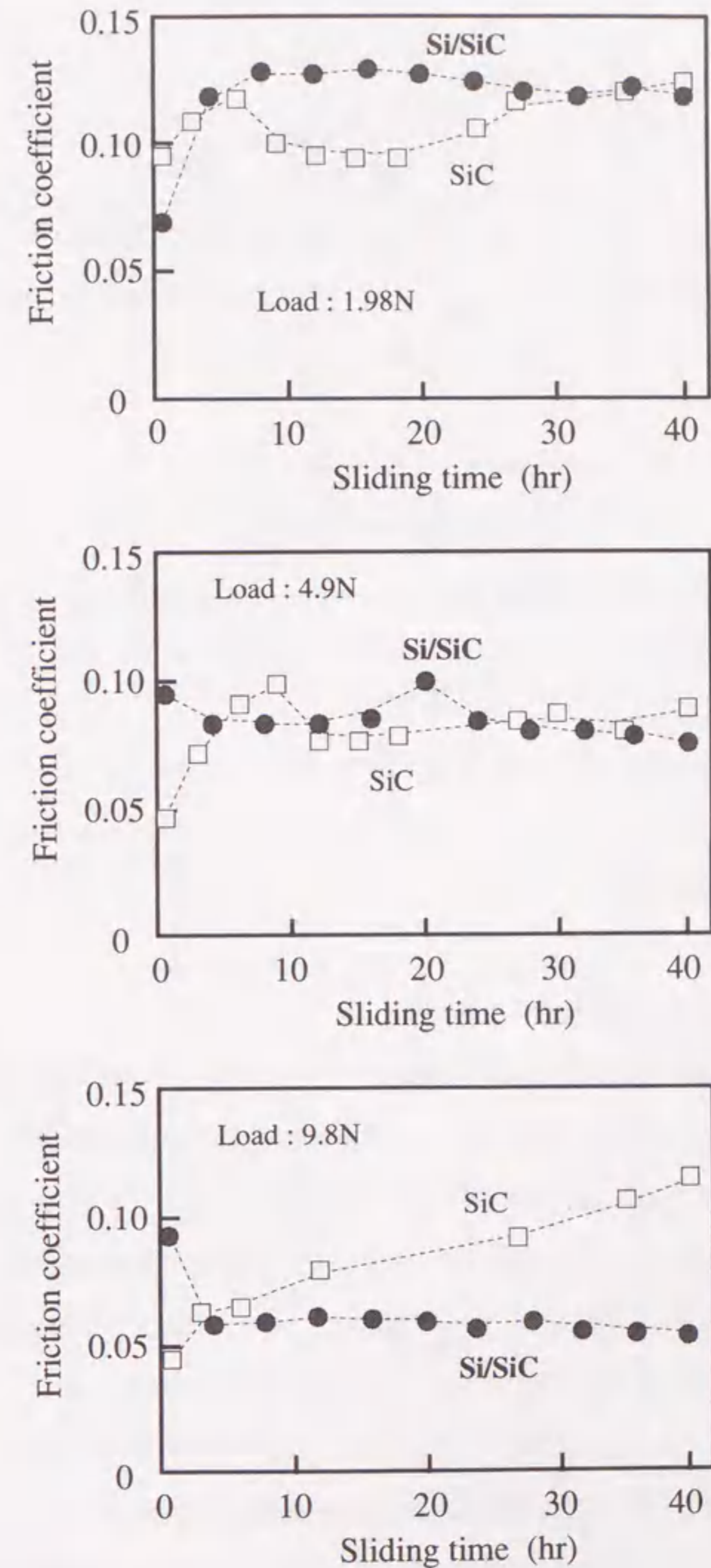


図2.14 SiC及びSi/SiCとダイヤモンドピンとの摩擦係数の時間変化。

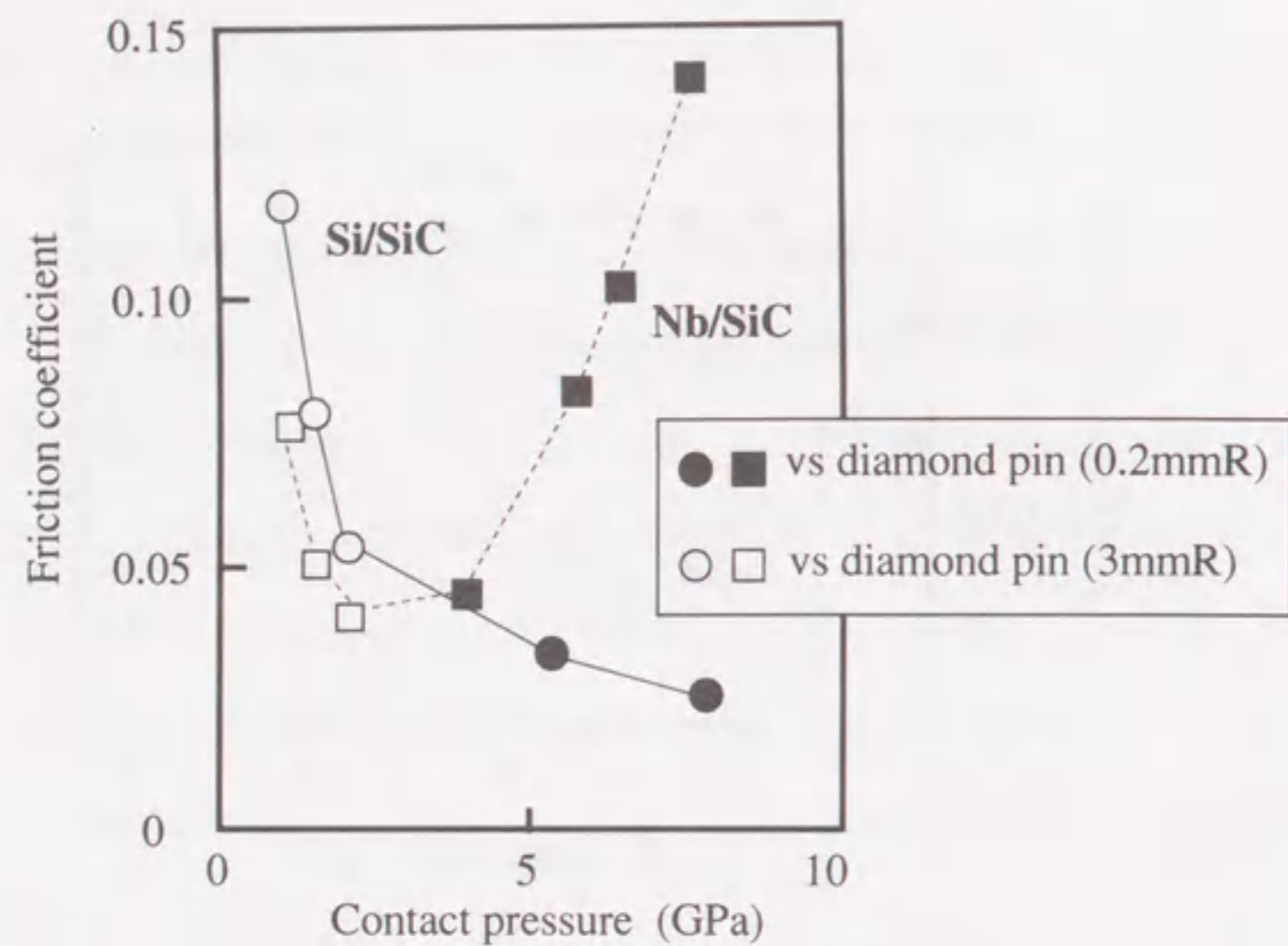


図2.15 Si/SiC、Nb/SiCとダイヤモンドピンとの摩擦係数の接触圧力依存性.

ていたが、Si薄膜の剥離が見られないArイオン注入部からSiがダイヤモンドピンに付着し運ばれることにより、未注入部でも摩擦係数が小さかったものと考えられる。また、SiCディスクに対してもArイオン注入による低摩擦化の効果は観測されなかった。

2) Arイオン注入による耐摩耗性向上の効果

表面粗さ計により測定した摩擦摩耗試験40時間後のSi/SiC及びArイオン注入したSi/SiCディスクの摩耗痕の断面形状を図2.16に示す。Si/SiCディスクでは荷重の増加に伴い摩耗量が増加した。それに対し、 5×10^{15} ions/cm²以上Arイオンを注入したSi/SiCディスクでは耐摩耗性の向上は顕著であった。特に、Arイオンの注入量を 2×10^{16} ions/cm²以上としたSi/SiCディスクでは、荷重9.8Nで摩擦摩耗試験をした場合でもほとんど摩耗しなかった。逆に、摩耗痕上に200nm程度の盛り上がりが見られる場合があった。また、僅かではあるが荷重の増加とともに、その盛り上がりの高さは高くなる傾向にあった。Si薄膜の厚さが100nmであることを考えると、200nmの盛り上がりはかなり大きな量である。フッ酸等でのエッチングによりこの盛り上がり部分だけが取り除かれることから、ピン材質のダイヤモンドの移着ではなく、吸着層及び酸化層の形成によると推測される。また、Arイオン注入により発生した圧縮応力¹⁷⁾が摩擦摩耗試験中に解放され、体積膨張したことが一因と考えられる。

図2.17に摩耗痕形状より求めたSiC、Si/SiC及びArイオン注入したSi/SiCディスクの比摩耗量の荷重依存性。

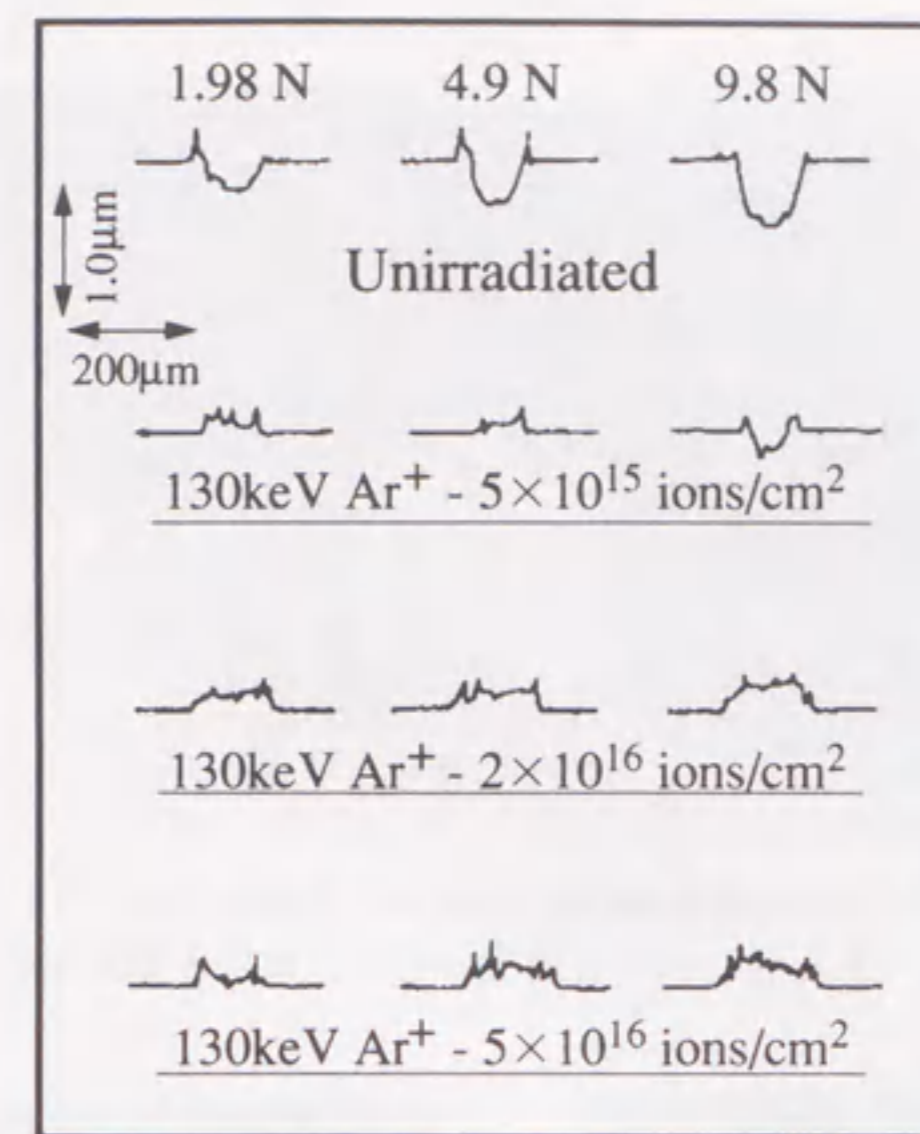


図2.16 Si/SiC及びArイオン注入したSi/SiC上の摩耗痕の断面プロファイル (摩擦時間: 40時間) .

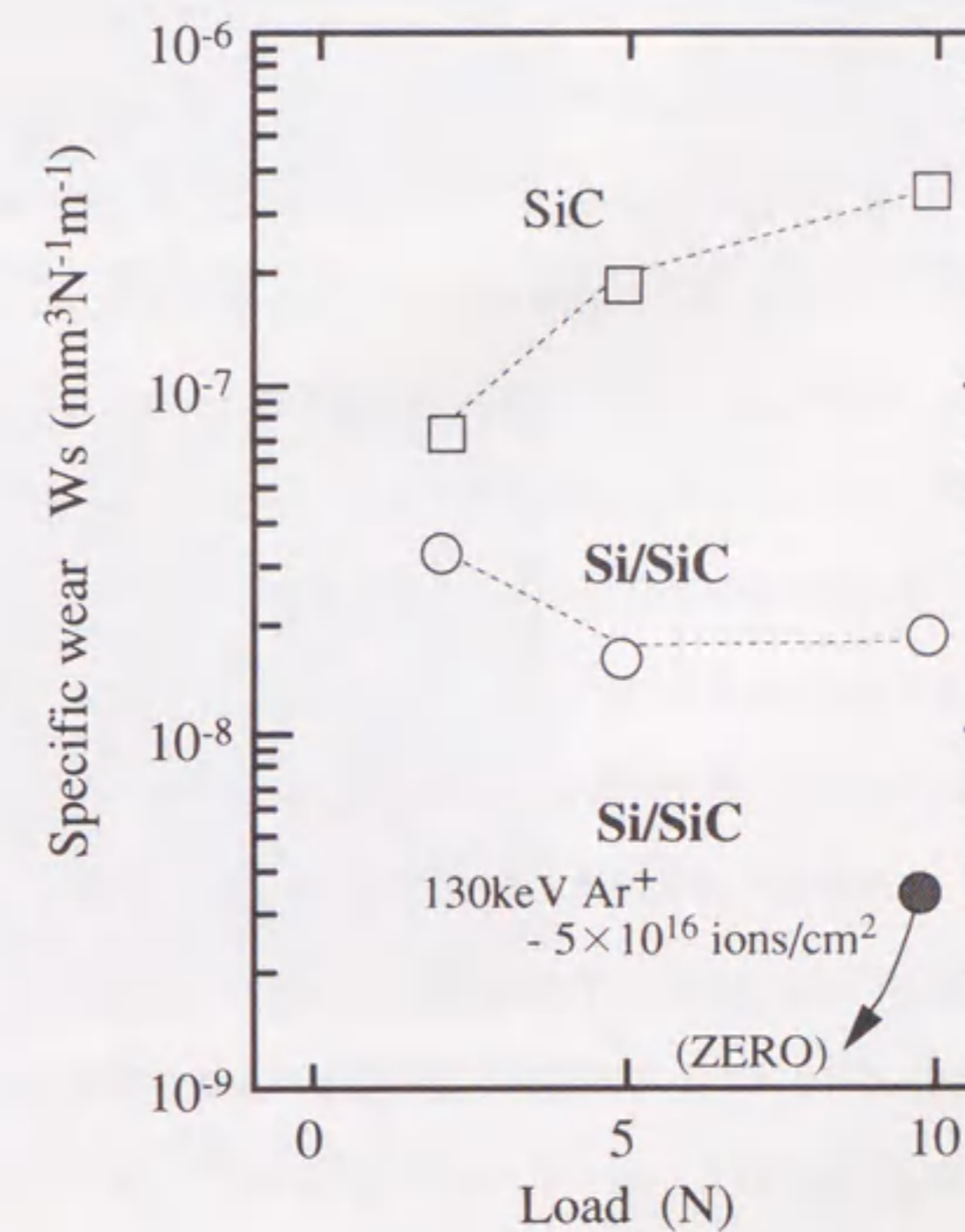


図2.17 SiC、Si/SiC及びArイオン注入したSi/SiCの比摩耗量の荷重依存性.

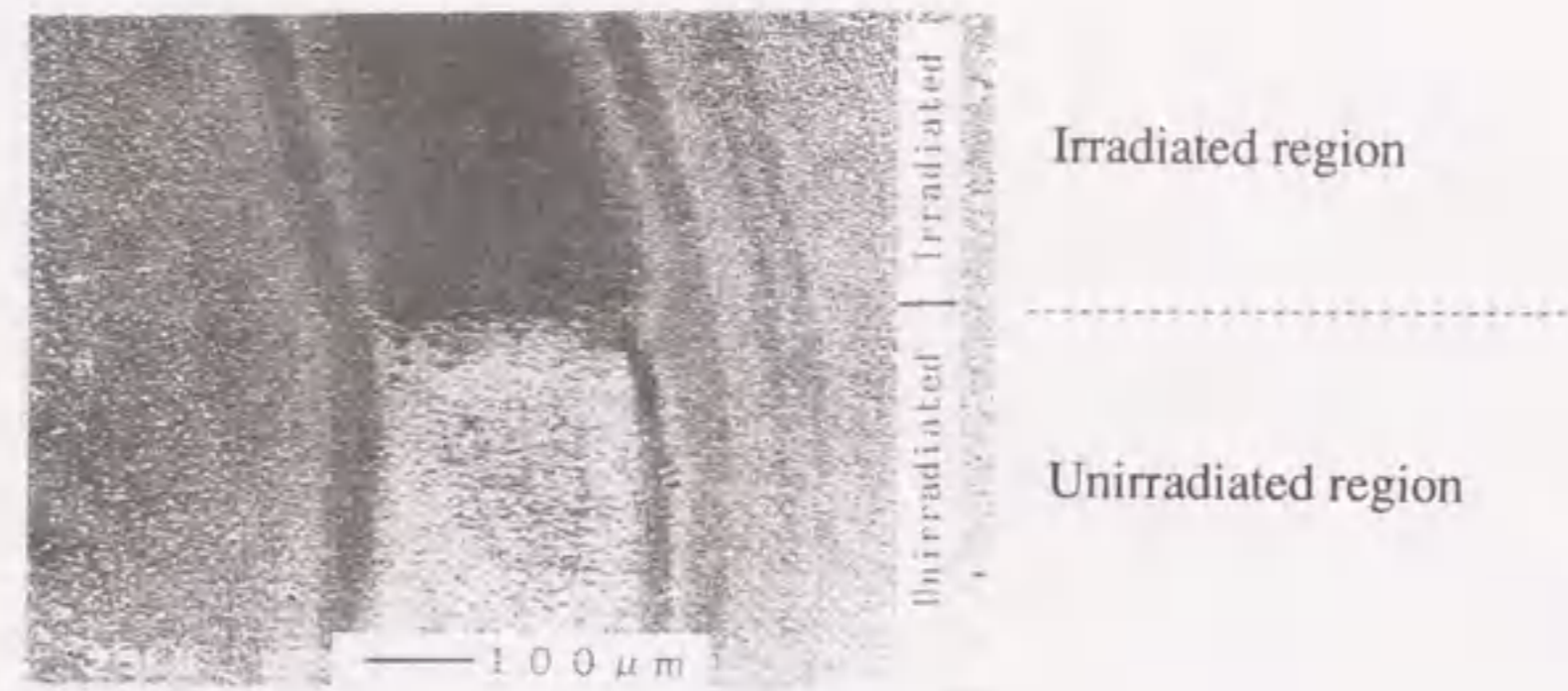


図2.18 荷重4.9Nで40時間摩擦摩耗試験をした後のSi/SiCディスクのArイオン注入部-未注入部境界付近における摩耗痕のSEM像.

存性を示す。SiC、Si/SiCディスクとも荷重の増加とともに摩耗量は多くなったが、荷重9.8N時のSi/SiCディスクの比摩耗量はSiCディスクの比摩耗量の1/10程度であった。Arイオンの注入量を 5×10^{15} ions/cm²としたSi/SiCディスクでは、荷重9.8N時にわずかに摩耗が観察されたが、Arイオンの注入量を増やすことにより摩耗は観察されなくなった。これは後で述べるように、イオンミキシングによりSiC基板に対する密着力の高いSi薄膜が形成されたためと考えられる¹⁸⁾。

図2.18にSi/SiCディスクにおける、Arイオンを 2×10^{16} ions/cm²注入した部位と未注入部の境界付近の摩擦摩耗試験40時間後の摩耗痕(荷重:4.9N)のSEM像を示す。SEM像上部のArイオン注入部ではSi薄膜の剥離は見られず摩耗はほとんど進行しなかった。一方、SEM像下部の未注入部ではSi薄膜はほぼ完全に剥離し基板のSiC焼結体も摩耗していた。また、その境界も極めて明瞭であり、Arイオン注入によるSi薄膜の密着力の向上、すなわち、Si/SiCの耐摩耗性の向上の効果を顕著に示している。

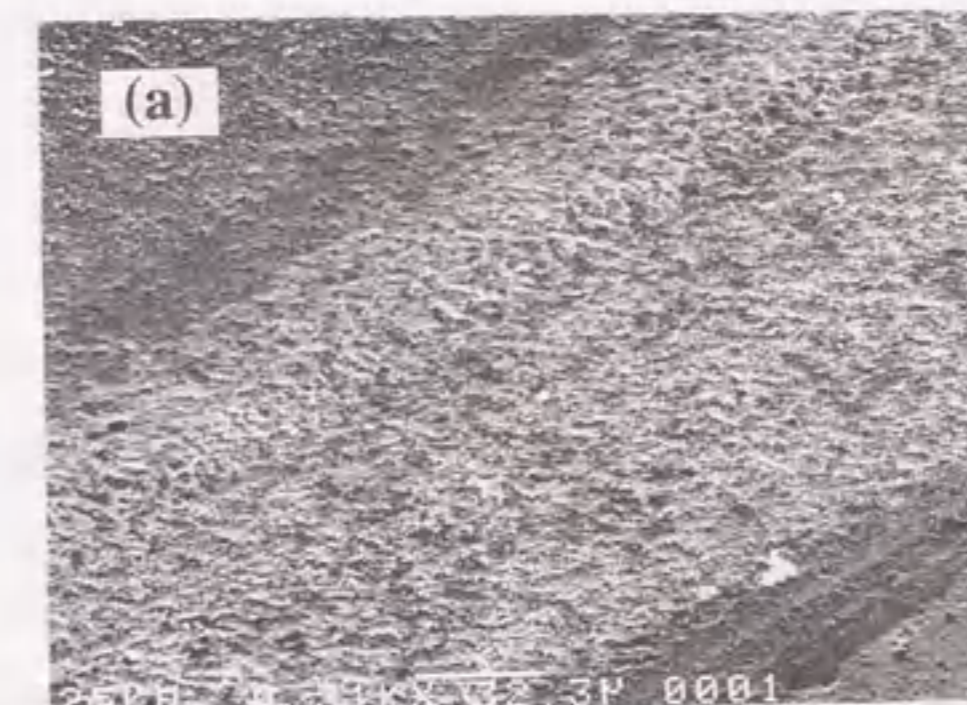
摩擦摩耗試験前のSi/SiC及びArイオンを 2×10^{16} ions/cm²注入したSi/SiCディスク表面のSEM像を図2.19に示す。鏡面研磨したSiC基板表面には、粒子が脱落した跡と思われる空隙が存在した。Si薄膜の蒸着及びその後のArイオン注入によっても表面の形状はほとんど変わらず、図2.19に示したように空隙が観察された。Si/SiC及びArイオンを 2×10^{16} ions/cm²注入したSi/SiCディスク上の摩耗痕のSEM像を図2.20に示す。図2.20(a)からわかるように、Si/SiCディスク上の摩耗痕では結晶粒の脱離が顕著であり、アブレッシブ摩耗が進行したことを示している。それに対し、Arイオン注入したSi/SiCディスクの表面ではSi薄膜の剥離及び摩耗は観察されず、図2.20(b)に示したように40時間の摩擦摩耗試験後も空隙が観察された。しかし、表面形態は若干変化しており、図2.20(c)に示したように摩耗痕上及び摩耗痕の縁に摩耗粉が存在した。こ



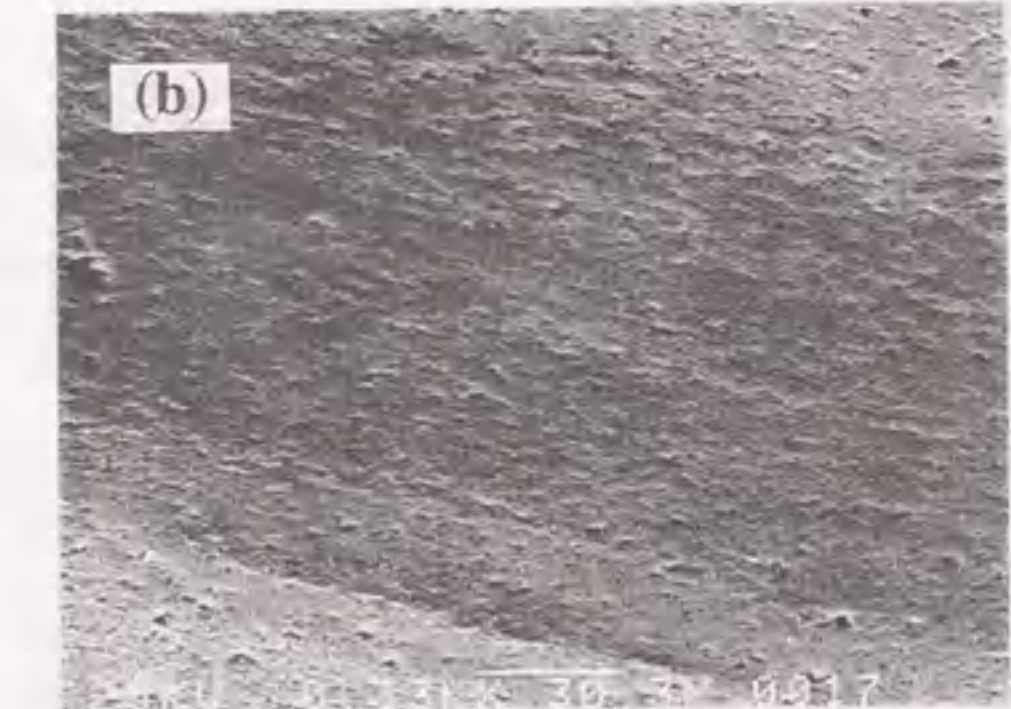
Unirradiated region

Ar⁺ irradiated (2×10^{16} ions/cm²) region

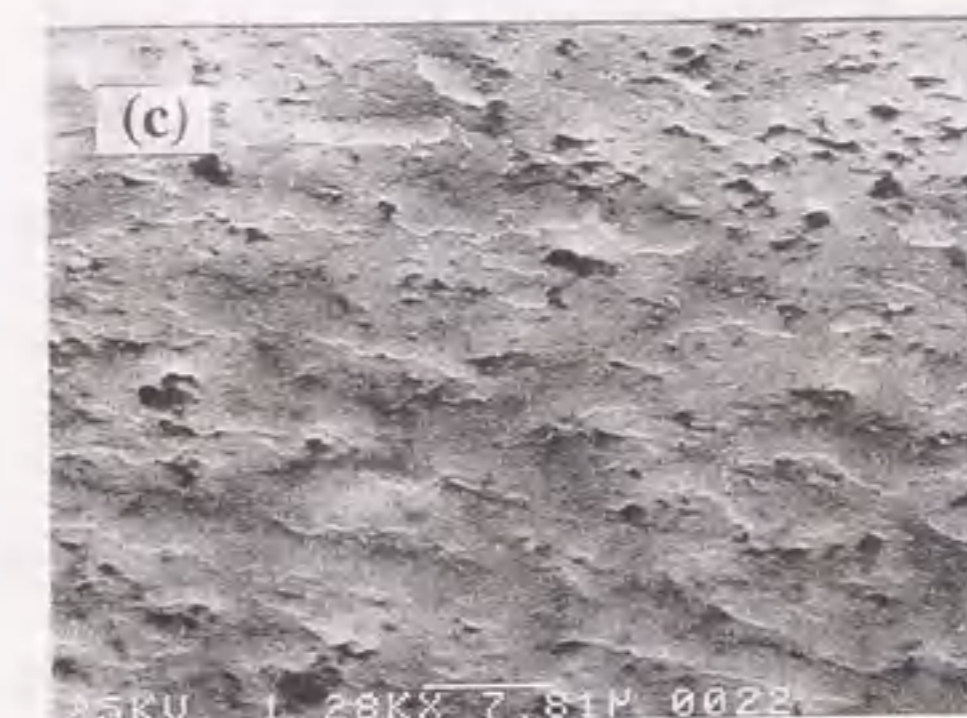
図2.19 Si/SiCディスク表面のSEM像.



Unirradiated region



Ar⁺ irradiated (2×10^{16} ions/cm²) region



Edge of wear track
on Ar⁺ irradiated region

図2.20 荷重4.9Nで40時間摩擦摩耗試験をした後のSi/SiCディスクの摩耗痕のSEM像.

の摩耗粉は後で述べるように、AES分析の結果からSiO₂と考えられ、未注入部で剥離したSi薄膜が酸化し運ばれてきたものと推測される。

2-3-4 考察

1) 原子拡散層の形成

AES分析より求めたSi/SiC及びArイオンを 2×10^{16} ions/cm²注入したSi/SiCディスクの元素の深さ方向の分布を図2.21に示す。尚、3keVのArイオンで試料表面のスputタエッチングを行ない、元素の深さ方向の分布を求めた。また、AES分析では元素の分布を定量的に求めることは困難であるため、摩擦摩耗試験前の試料表面の原子濃度を以下の仮定のもとに見積った；(1) 基板はSiとCだけで構成されており、その比は1:1である、(2) 表面吸着物が存在する最表面を除いては蒸着膜はSiだけで構成されている。図2.21(a)と21(b)に示された元素の深さ方向の分布を比較することにより、Arイオンを 2×10^{16} ions/cm²注入したSi/SiCディスクのSi薄膜とSiC基板の界面近傍で原子の相互拡散(原子混合)が誘起されていることがわかる。また、原子拡散層はArイオンの注入量増加に伴い厚くなり、Arイオンを 1×10^{17} ions/cm²注入したSi/SiCディスクでは原子拡散層の厚さは30nm程度と見積られた。このArイオン注入による原子拡散層の形成によりSi薄膜の基板に対する密着力が向上し、荷重9.8Nで摩擦摩耗試験を行なってもSi薄膜は剥離せず、著しく耐摩耗性が向上したと推測される。それに対し、未注入のSi/SiCディスクとArイオンを 5×10^{15} ions/cm²注入したSi/SiCディスクでは元素の深さ方向の分布に大きな違いはなかった。図2.16に示したように、荷重9.8Nで摩擦摩耗試験をした場合、Arイオンを 5×10^{15} ions/cm²注入したSi/SiCディスク上ではSi薄膜は剥離していた。すなわち、 5×10^{15} ions/cm²程度のArイオンの注入量で形成される原子拡散層では十分な密着力が付与されなかったと推測される。

2-2及び上述の結果から、Nb/SiC及びSi/SiCいずれの試料に対しても耐摩耗性向上の効果が現れ始めるArイオンの注入量は 5×10^{15} ions/cm²程度であった。また、いずれの試料においても薄膜とSiC基板の界面で形成される原子拡散層の厚さが20~30nmになることにより耐摩耗性が著しく向上した。すなわち、注入損傷が薄膜-基板界面に最も多く生じるように注入エネルギーを設定することにより、セラミックス基板の薄膜の種類に関係なくスタティックイオンミキシングによる耐摩耗性向上の効果が得られることが確認された。

2) 摩擦によるSi薄膜表面の酸化

図2.22にAES分析より求めたSi/SiC及びArイオンを 2×10^{16} ions/cm²注入したSi/SiCディスクの摩耗痕上

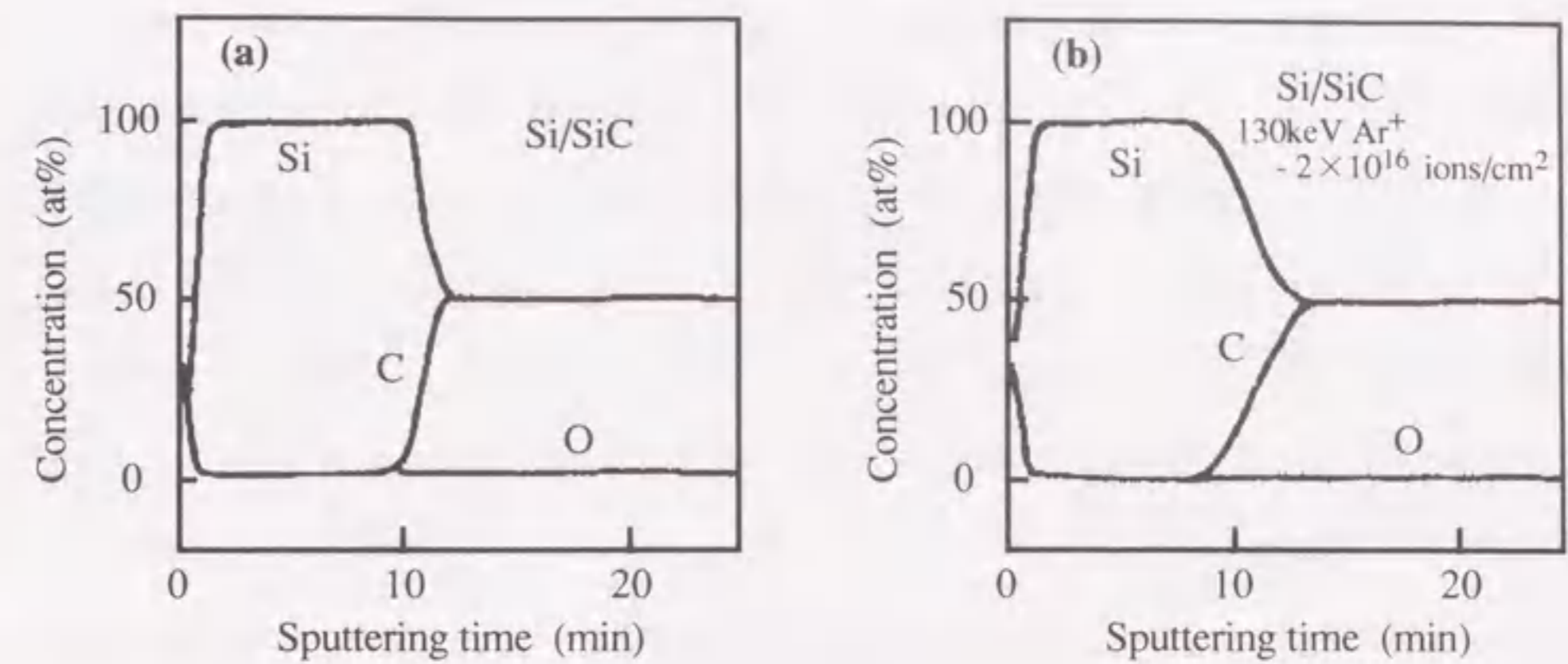


図2.21 AES分析より求めたSi/SiC(a)及びArイオン注入したSi/SiC(b)の元素の深さ方向分布。

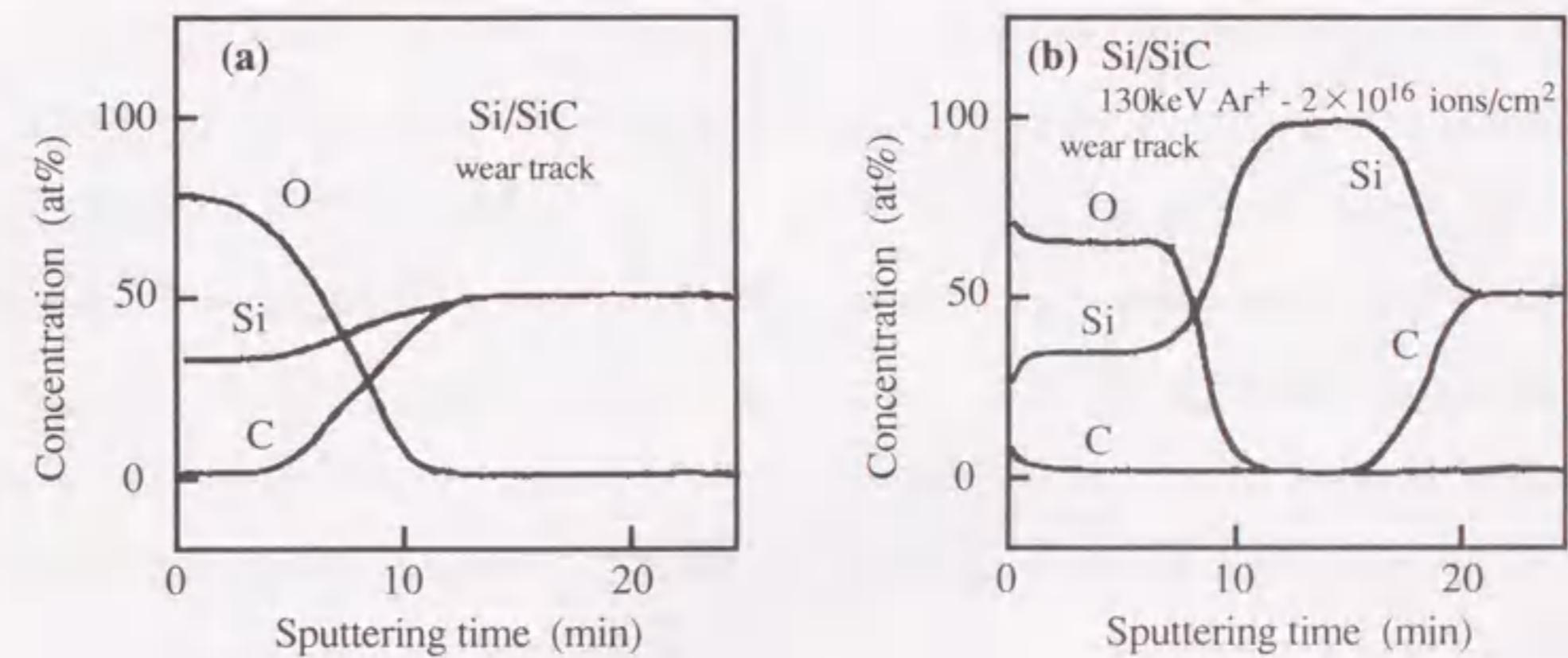


図2.22 AES分析より求めたSi/SiC(a)及びArイオン注入したSi/SiC(b)上の摩耗痕における元素の深さ方向分布。
(摩擦摩耗試験 荷重:1.98N、試験時間:40時間)

の元素の深さ方向の分布を示す。試料表面の原子濃度を見積る際には、上述の仮定に加え、摩耗痕上の酸化物はSiO₂であるとした。この仮定は酸化物層のAESスペクトルにおけるSiのピークの形状が純粋な水晶(SiO₂)中のSiのピーク形状とほぼ等しいという観察結果に基づくものである。また、摩耗痕上の最表面がSiO₂であるとする仮定は、圧子圧入法により水酸化物のような軟らかい表面層の存在が確認されなかったこと、及び図2.20(b)に示したように摩耗痕上で塑性変形が観察されなかったことから支持される。Kapsaらは摩耗痕上での水酸化物層の塑性変形を観察している¹⁹⁾。すなわち、塑性変形した表面層が観

察されない今回の試料の摩耗痕は、水酸化物ではなく比較的硬度の高い酸化物により覆われているとする考えの妥当性を示すものである。しかし、AES分析から完全に酸化物と水酸化物を区別することは困難であり、今後より詳しい表面分析が必要である。図2.22(a)に示したように、Si/SiCディスク上の摩耗痕では最表面にSiO₂層は存在するもののSi薄膜は完全に剥離していた。この結果は図2.18及び図2.20(a)に示した摩耗痕のSEM像に対応するものである。それに対し、Arイオンを 2×10^{16} ions/cm²注入したSi/SiCディスクの摩耗痕上では、表面はかなり酸化が進行しているがSi薄膜は摩擦摩耗試験40時間後もほとんど摩耗せずに存在していた(図2.22(b))。

次に、Si/SiC及びArイオンを 2×10^{16} ions/cm²注入したSi/SiCディスクの摩耗痕上の酸素及び炭素のX線の相対的強度をEPMAにより測定した。その結果を図2.23に示す。Arイオンを 2×10^{16} ions/cm²注入したSi/SiCディスクの摩耗痕上では、荷重の増加に伴い酸素のX線強度(酸素濃度)が高くなった(図2.23(b))。このことは、Si薄膜が摩耗することなく荷重の増加につれ酸化が進行したことを意味している。また、摩耗痕上での炭素のX線強度の低下も表面での酸化物層の形成に対応すると考えられる。図2.22(b)及び図2.23(b)に示したように、Arイオンを 2×10^{16} ions/cm²注入したSi/SiCディスクの摩耗痕上には炭素は存在しなかった。すなわち、図2.16に示した摩耗痕上での盛り上がりは、ダイヤモンドピンからの移着ではなく未注入部で剥離したSi薄膜が酸化し運ばれてきたことが主な原因と考えられる。Si/SiCディスクの摩耗痕上では酸素濃度の空間分布は不均一であり、また、炭素のX線強度と逆相関を示していた(図2.23(a))。これはSi薄膜が剥離し、SiC基板上に酸化物層が形成されたためであり、また、その分布及び厚さが摩耗のため不均一であることを示している。Si/SiCディスクの摩耗痕上での酸素のX線強度は荷重増加に伴い減少した。このことはArイオン注入したSi/SiCディスクの摩耗痕上で荷重増加に伴い酸化物層が厚くなったことと対照的である。特に、荷重9.8Nで摩擦摩耗試験をした場合には、Si/SiCディスクの摩耗痕上では炭素のX線強度が高くなっており、SiCの新生面が現われたと考えられる。このことは、Si/SiCディスクにおいては荷重増加に伴い表面酸化よりアブレッシブ摩耗が支配的になったことを示している。また、Si/SiCディスクにおけるアブレッシブ摩耗はSi薄膜が剥離した後に進行し始めたと考えられる。

3) Si薄膜による低摩擦化の要因 - Nb薄膜との比較 -

2-2で述べたように、Arイオンを注入したNb/SiCディスク表面では、摩擦摩耗試験40時間後にはSiC基板表面に存在した空隙が観察されなくなった。すなわち、Arイオンを注入したNb/SiCディスクの低摩擦低摩耗化には、Nb薄膜の塑性変形が重要な役割を果たしていると考えられる。それに対し、図2.20に示したようにArイオンを 2×10^{16} ions/cm²注入したSi/SiCディスクの摩耗痕上では、Si薄膜は剥離せず且つ

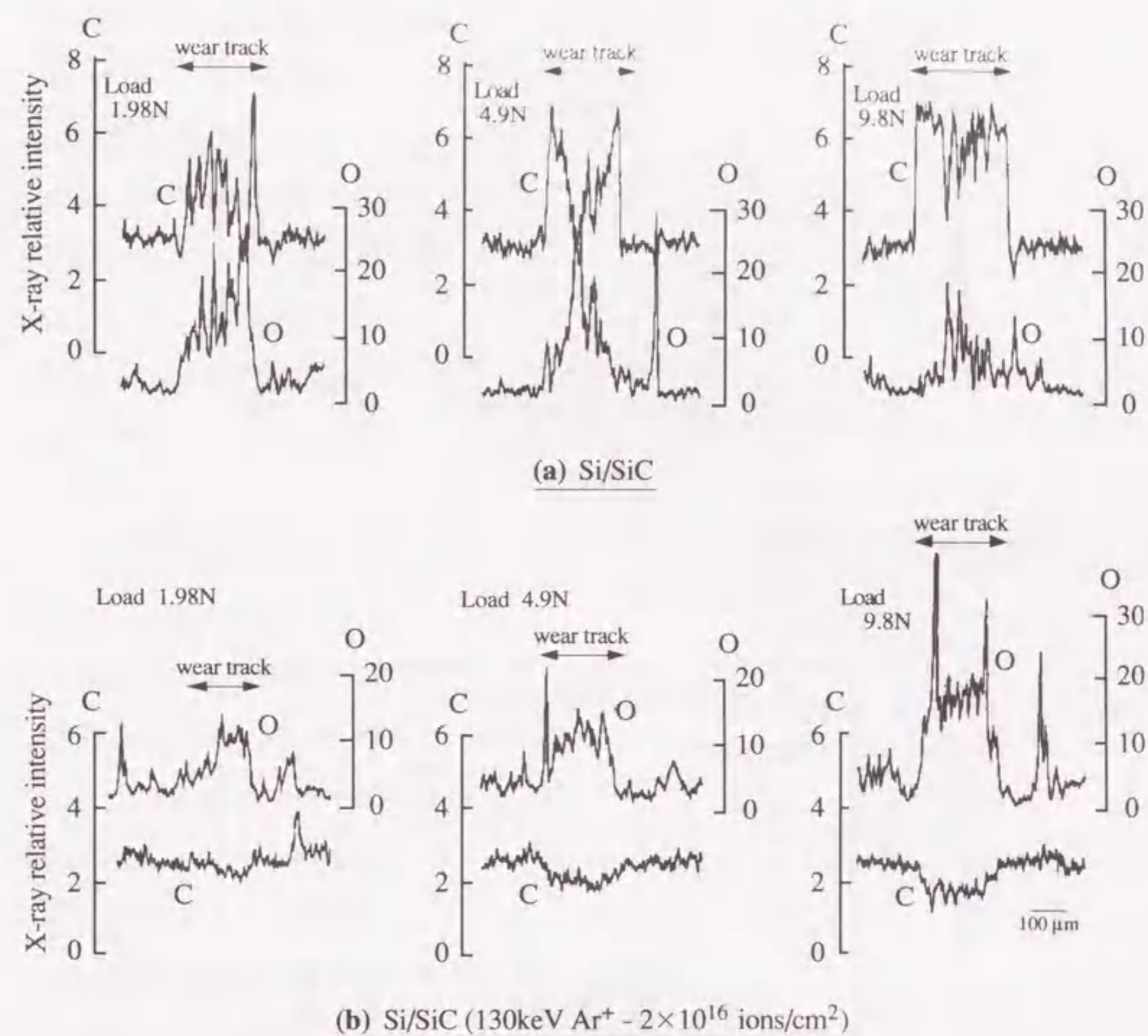


図2.23 EPMA分析より求めたSi/SiC(a)及びArイオン注入したSi/SiC(b)上の摩耗痕における酸素及び炭素のX線の相対的強度。

ほとんど塑性変形していなかった。Si/SiCの低摩擦低摩耗化のメカニズムは、薄膜の塑性変形が重要な役割をする、いわゆる‘薄膜効果’ではないと言える。このことは、Si薄膜だけではなくSi単結晶(Siウエハ)とダイヤモンドピンとの摩擦係数が0.01程度と小さいことから支持される。図2.24に往復摺動式ピンオンディスク式摩擦試験により測定した室温・大気中・無潤滑下でのSiウエハの摩擦係数の荷重依存性を、また、図2.25には摩擦係数の速度依存性を示す。ピンには先端径0.2mmの単結晶ダイヤモンドピンを用いた。Siウエハの摩擦係数は荷重増加に伴い低下し、荷重4.9N時には摩擦係数は0.01程度になった。摩擦係数の荷重依存性及び摩擦係数の絶対値はSi/SiCとほぼ同様である。また、図2.25に示したように摩擦

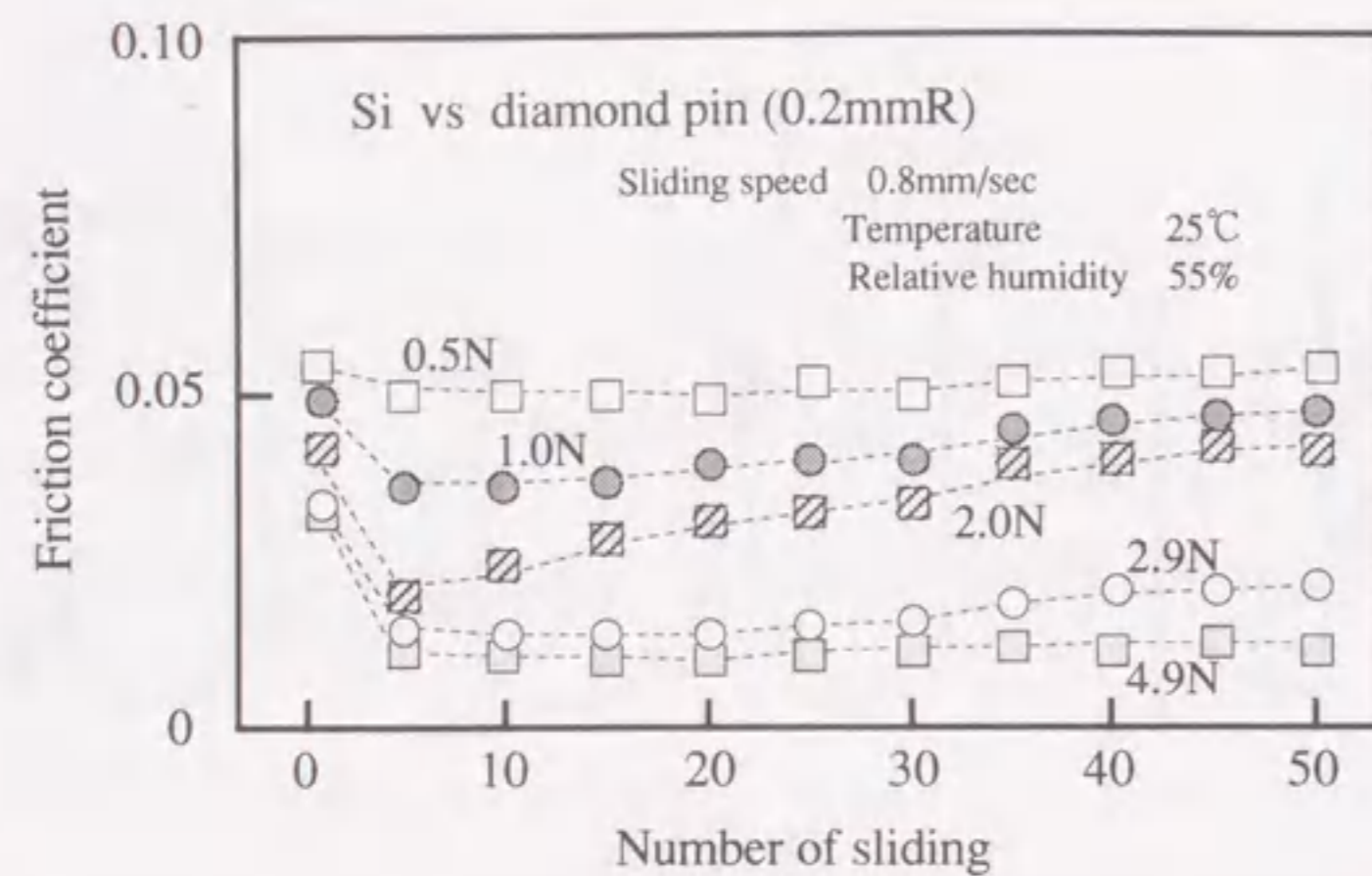


図2.24 室温・大気中・無潤滑下でのSiウエハとダイヤモンドピンとの摩擦係数の荷重依存性。

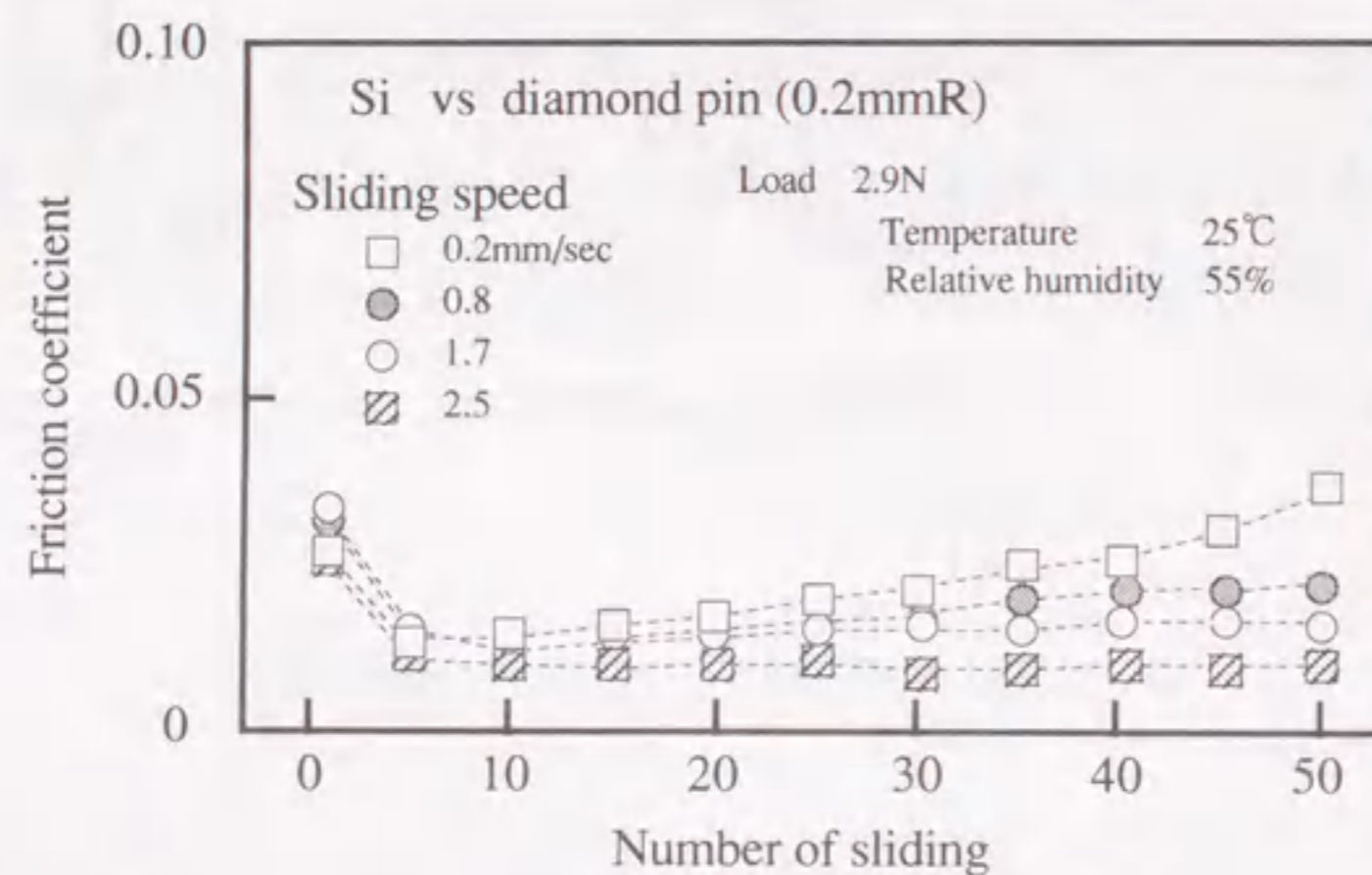


図2.25 室温・大気中・無潤滑下でのSiウエハとダイヤモンドピンとの摩擦係数の速度依存性。

速度を上昇させた場合もSiウエハの摩擦係数は低下した。図2.26にダイヤモンドピンとSiウエハとの摩擦係数の相対湿度依存性を示す。相対湿度10%においてもSiウエハは0.01~0.03の低い摩擦係数を示した。 Al_2O_3 焼結体表面には、相対湿度10%では水吸着層は1分子層以下であり、40~50%では2分子層程度であることが報告されている²⁰⁾。Siウエハ表面においても水吸着層の厚さはほぼ同程度と考えられる。したがって、Si薄膜或いはSiウエハ上の極めて薄い(数nm程度)吸着物層が低摩擦をもたらした一因と考えられる。図2.27に示したように、試験温度を高くすることにより摩擦係数が上昇することからもSiの低摩擦には表面吸着層が重要な役割を果たしていると考えられる。また、図2.22及び図2.23に示したように、低摩擦低

摩耗特性を示したArイオンを注入したSi/SiCディスクの摩耗痕上で酸化物が形成されていたことから、Si表面の酸化物が低摩擦に重要な役割を果たしていると考えられる。

上述のように、Si薄膜の低摩擦特性は薄膜自身の塑性変形によるものではなく、表面吸着層の存在が寄与していると推測される。

すなわち、塑性変形が低摩擦の要因となっているNb薄膜に比べ、摩擦時の薄膜の損傷は少なく、より長期にわたり低摩擦低摩耗状態が維持される可能性がある。また、図2.15に示したように、Nb薄膜を蒸着したセラミックスより高荷重領域での摩擦特性が優れているため、Si薄膜を蒸着したセラミックスの摺動材料としての応用範囲は広いと予想される。

2-3-5 結言

SiC焼結体にSi薄膜蒸着及びArイオン注入した試料の室温・大気

中・無潤滑下での摩擦摩耗特性をピン(単結晶ダイヤモンド)オンディスク式摩擦摩耗試験により評価した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) Si/SiCディスクとダイヤモンドピンとの摩擦係数は0.05程度とSiC単体の摩擦係数の1/2以下であった(荷重:9.8N時)。また、荷重の増加に伴い摩擦係数は低下した。
- (2) 今回の摩擦摩耗試験条件では、Arイオン注入によるSi/SiCディスクの低摩擦化の効果は観測されな

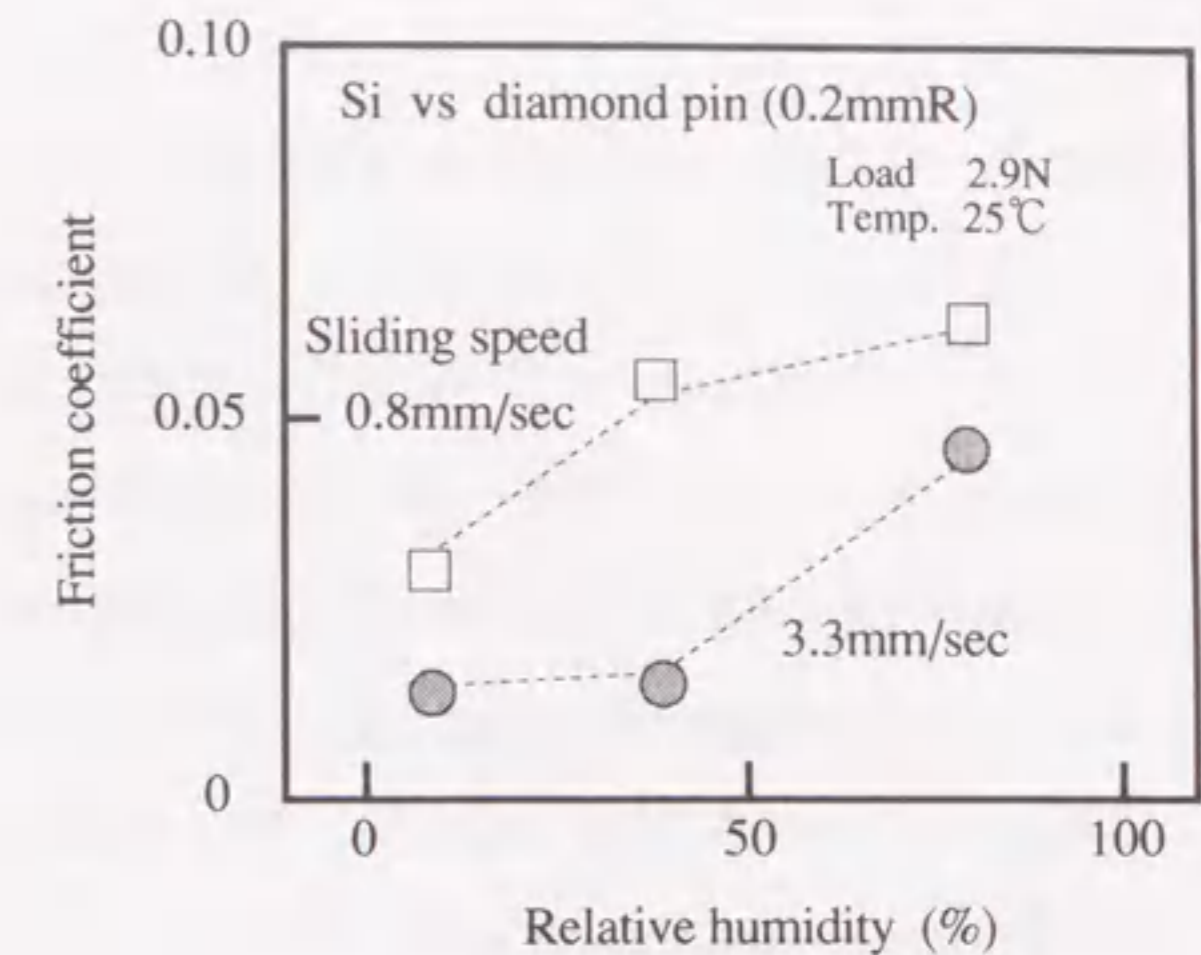


図2.26 Siウエハとダイヤモンドピンとの摩擦係数の相対湿度依存性。

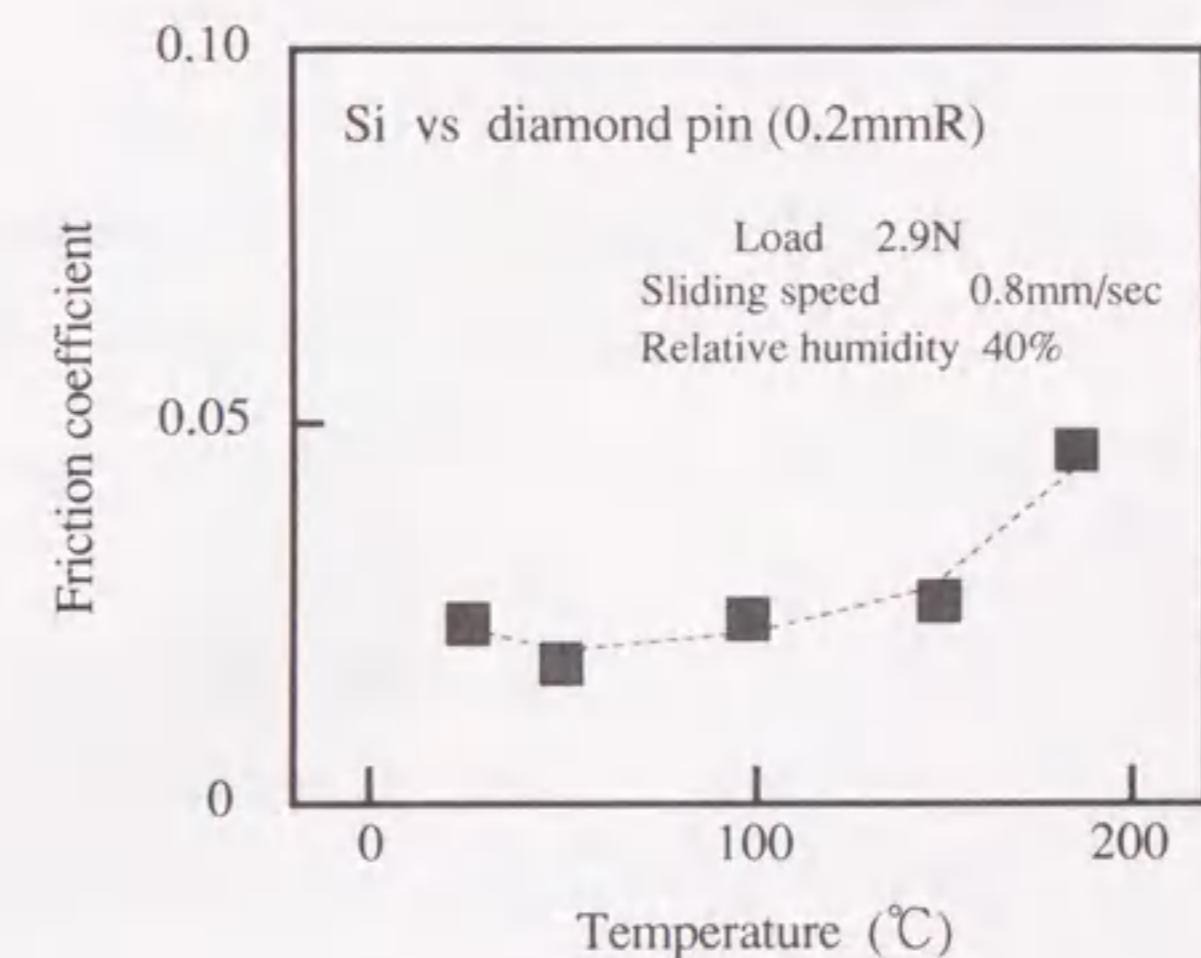


図2.27 Siウエハとダイヤモンドピンとの摩擦係数の温度依存性。

かった。

- (3) SiCディスクに厚さ100nmのSi薄膜を蒸着することにより、SiCディスクの比摩耗量は1/10以下に減少した(荷重:9.8N時)。さらに、Arイオン注入することによりSi/SiCディスクの耐摩耗性の向上は著しく、Arイオンの注入量が 2×10^{16} ions/cm²以上ではほとんど摩耗することはなかった。
- (4) Nb/SiC及びSi/SiCいずれの試料に対しても耐摩耗性向上の効果が現れ始めるArイオンの注入量は 5×10^{15} ions/cm²程度であり、また、薄膜とSiC基板の界面で形成される原子拡散層の厚さが20~30nmになることにより耐摩耗性が著しく向上した。すなわち、注入損傷が薄膜-基板界面に最も多く生じるように注入エネルギーを設定することにより、薄膜の種類に関係なくスタティックイオンミキシングによる耐摩耗性向上の効果が得られることが確認された。
- (5) Arイオン注入により形成された密着力の高いSi薄膜は、低摩擦状態の長期化と摩耗低減に重要な役割を果たした。しかし、Nb薄膜のように塑性変形することはなく、Si薄膜表面での吸着物層及び酸化物層形成が低摩擦に寄与していると考えられる。

第2章の参考文献

- 1) C. S. Yust and F. J. Carignan, ASLE Trans., **28**(1985)245.
- 2) T. E. Fischer and H. Tomizawa, Wear, **105**(1985)29.
- 3) 岩佐美喜夫, 樋端保夫, 窯業協会誌, **94**(1986)34.
- 4) G. M. Hamilton and L. E. Goodman, J. Appl. Mech., **33**(1966)371.
- 5) F. P. Bowden and D. Taber, The Friction and Lubrication of Solids, Clarendon Press, Oxford, (1986)90.
- 6) S. Noda, H. Doi, N. Yamamoto, T. Hioki, J. Kawamoto and O. Kamigaito, J. Mater. Sci. Lett., **5**(1986)381.
- 7) S. Noda, H. Doi, T. Hioki and O. Kamigaito, J. Phys., **47-C1**(1986)147.
- 8) N. E. W. Hartley, G. Deamaley, J. F. Turner and J. Saunders, Proc. Conf. on Application of Ion Beams to Metals, Albuquerque, (1972)123.
- 9) A. Itoh, T. Hioki and O. Kamigaito, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B **37-38**(1989)692.
- 10) J. Lankford, W. Wei and R. Kossowsky, J. Mater. Sci., **22**(1987)2069.
- 11) A. F. Burenkov, F. F. Komarov, M. A. Kumakhov and M. M. Temkin, Tables of Ion Implantation Spatial Distributionns, Gordon and Breach, New York, 1986(in English).
- 12) Y. Kido, I. Konomi, M. Kakeno, K. Yamada, K. Dohmae and J. Kawamoto, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B **15**(1986)42.
- 13) Y. Enomoto and D. Taber, Proc. Roy. Soc., A **373**(1973)405.
- 14) H. G. Bohn, J. M. William, C. J. McHargue and G. M. Begun, J. Mater. Sci., **2**(1987)107.
- 15) M. Kohzaki, S. Noda, H. Doi and O. Kamigaito, Mater. Lett., **6**(1987),64.
- 16) 野田正治、堂前和彦、土井晴夫、上垣外修己、粉体粉末冶金協会62年度秋季大会概要集 I, (1987)162.
- 17) T. Hioki, A. Itoh, M. Ohkubo, S. Noda, H. Doi, J. Kawamoto and O. Kamigaito, J. Mater. Sci., **21**(1986)1321.
- 18) S. J. Bull and T. F. Page, J. Mater. Sci., **23**(1988)4217.
- 19) P. Kapsa and Y. Enomoto, Wear, **127**(1988)65.
- 20) B. D. Yan, S. L. Meilink, G. W. Warren and P. Wynblatt, Proc. Electron Compon. Conf. (36th), (1986)95.

第3章 高周波誘導熱プラズマCVD法による ダイヤモンド膜の高速形成とその機械的特性の評価

3-1 高周波誘導熱プラズマCVD法による大面積高速ダイヤモンド析出

3-1-1 緒言

物質中最も硬度、熱伝導率が高い等の様々な優れた特性を有するダイヤモンドの気相合成は、1975年にDerjaguinらにより実現されて以来¹⁾、産業上及び学問上の高い感心を集め広く研究が行なわれている。特に、1980年代初めにMatsumotoらが熱フィラメントCVD法により初めてダイヤモンド以外の基板にダイヤモンドを析出させて以来^{2) 3)}、日本において様々な方法でダイヤモンドが合成されるようになった。その中で、ダイヤモンドの析出機構に関するいくつかの知見が得られ⁴⁾、特徴的な気相合成法が考案されている⁵⁾。また、ダイヤモンド膜の応用に関する研究も増えつつあり、気相合成技術の向上と相俟って工具やヒートシンク等の実部品への適用の期待が高まっている^{6) 7)}。特に、表面が平滑なダイヤモンド膜は優れたトライボロジ特性を有していることから⁸⁾、工具・摺動材料としての期待は高い。

工具・摺動材料にダイヤモンド膜を適用する場合、広い面積に均質な膜を析出する技術が要求される。熱フィラメントCVD法⁹⁾やマイクロ波プラズマCVD法¹⁰⁾は制御性や安定性が高く、フィラメントの長さを長くすることにより、或いはプラズマの径を広げることにより直径100mm以上のダイヤモンド膜の析出が可能である。しかし、その析出速度は1 μ m/h以下と遅く、工業的応用に適さない。本項では、高周波誘導熱プラズマCVD法により大面積且つ高速ダイヤモンド析出を実現した結果について報告する。

3-1-2 高周波誘導熱プラズマCVD法

これまでも、大面積・高速ダイヤモンド析出に関する研究は行なわれてきた。アセチレン-酸素燃焼法は簡便な装置で容易に高速のダイヤモンド析出が達成できる方法である。しかし、析出面積が小さく得られるダイヤモンド膜の均質性が乏しいのが欠点である¹¹⁾。これらの欠点を解消するために平面火炎法が考案され、現在直径15mmの比較的均質なダイヤモンド自立膜が得られている⁵⁾。ガス導入方法や安全面等での改良を加えることにより、今後大面積化が期待される方法である。一方、熱プラズマを利用したダイヤモンド合成も高速析出法である。図3.1に示したように圧力100Torr以上の高圧プラズマ中では励起種の温度(ガス温度)と電子温度が等しくなる。このように、励起種等の重粒子と電子の温度が等しく、熱的に平衡にあるとみなせるプラズマを熱プラズマと呼ぶ。熱プラズマ中では、ガス温度が5000~15000Kと高いこと、また、プラズマ密度が高いことが特徴である。そのため、熱プラズマ中ではダイア

モンドの析出に必要な化学種が大量に生成され、高速析出が可能となる。特に、直流プラズマジェットを用いた熱プラズマCVD法ではプラズマ中のエネルギー密度や最高温度が高く、930 μ m/hというダイヤモンドの高速析出が実現されている¹²⁾。しかし、プラズマ径が20mm程度と小さく、ダイヤモンドの析出も比較的小さな領域に限られる。また、ダイヤモンド膜の中央部と周辺部では析出状況に大きな違いが生じる等、得られた膜の均質性は

低い。他方、高周波放電を利用した熱プラズマは直流プラズマジェットに比べエネルギー密度や最高温度は低いものの、プラズマフレームが大きく(50~60mm径)、大面積且つ高速ダイヤモンド析出に適用可能なものである。しかし、高周波放電を利用した熱プラズマCVD法(高周波誘導熱プラズマCVD法)においても精々40mm径のダイヤモンド膜しか得られておらず、得られた膜の均質性は必ずしも高くない¹³⁾。これまでの多くの高周波誘導熱プラズマCVD法によるダイヤモンド析出は、大気圧或いはそれに近い圧力で行なわれている。このような圧力下ではプラズマの流速は遅く、高密度のプラズマフレームをプラズマトーチ内から反応チャンバー内に引き出すことができない。そのため、プラズマトーチ内に基板を設置しダイヤモンドを析出しており、必然的に析出面積は制限されてしまう¹³⁻¹⁷⁾。一方、プラズマトーチ内及び反応チャンバー内を減圧にし熱プラズマを発生させた場合、プラズマフレームは反応チャンバー内まで伸張する。しかし、プラズマトーチ内でプラズマが広がりプラズマトーチが熱的に損傷を受ける。それを防ぐためにプラズマトーチ下部にノズルを設置し、プラズマトーチ内の圧力のみを上げプラズマ径を小さくする必要がある。このことはまたダイヤモンドの析出面積を制限するものである¹⁸⁾。これらの問題点を解決すべく、ダイヤモンド析出時の圧力及びガスの導入方法の最適化を行ない、大面積・高速ダイヤモンド析出を実現した結果について以下に述べる。

本研究で使用した高周波誘導熱プラズマ発生装置は、3.4MHz、150kWの高周波電源(電気興業製SP-80CH)、プラズマトーチ、反応チャンバー、ガス供給系及び真空排気系より構成されている。図3.2にプラズマトーチの概略図及びダイヤモンド析出時の基板の配置を示す。プラズマトーチは直径690mmの反応チャンバー上に取り付けられており、二重の石英管(水冷)、プラズマトーチヘッド、巻数3の高周

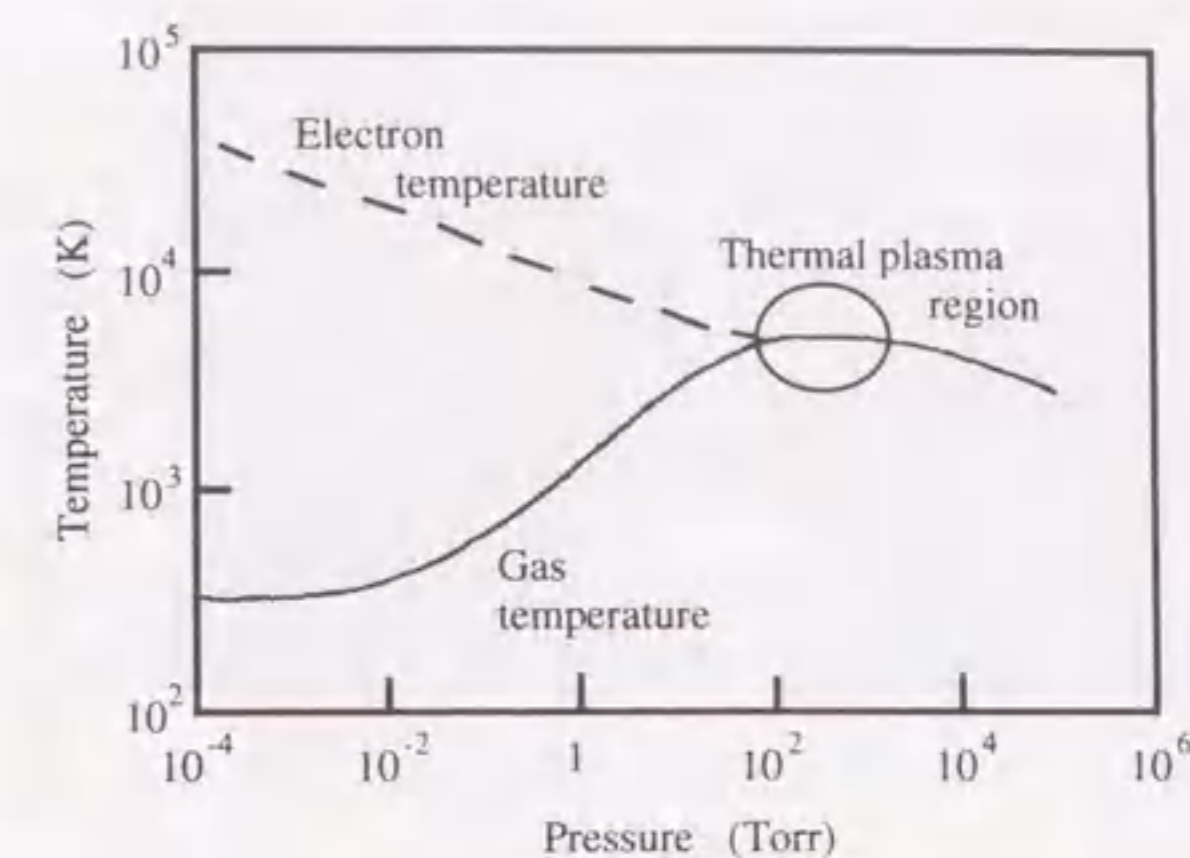


図3.1 プラズマ中における圧力と温度の関係。

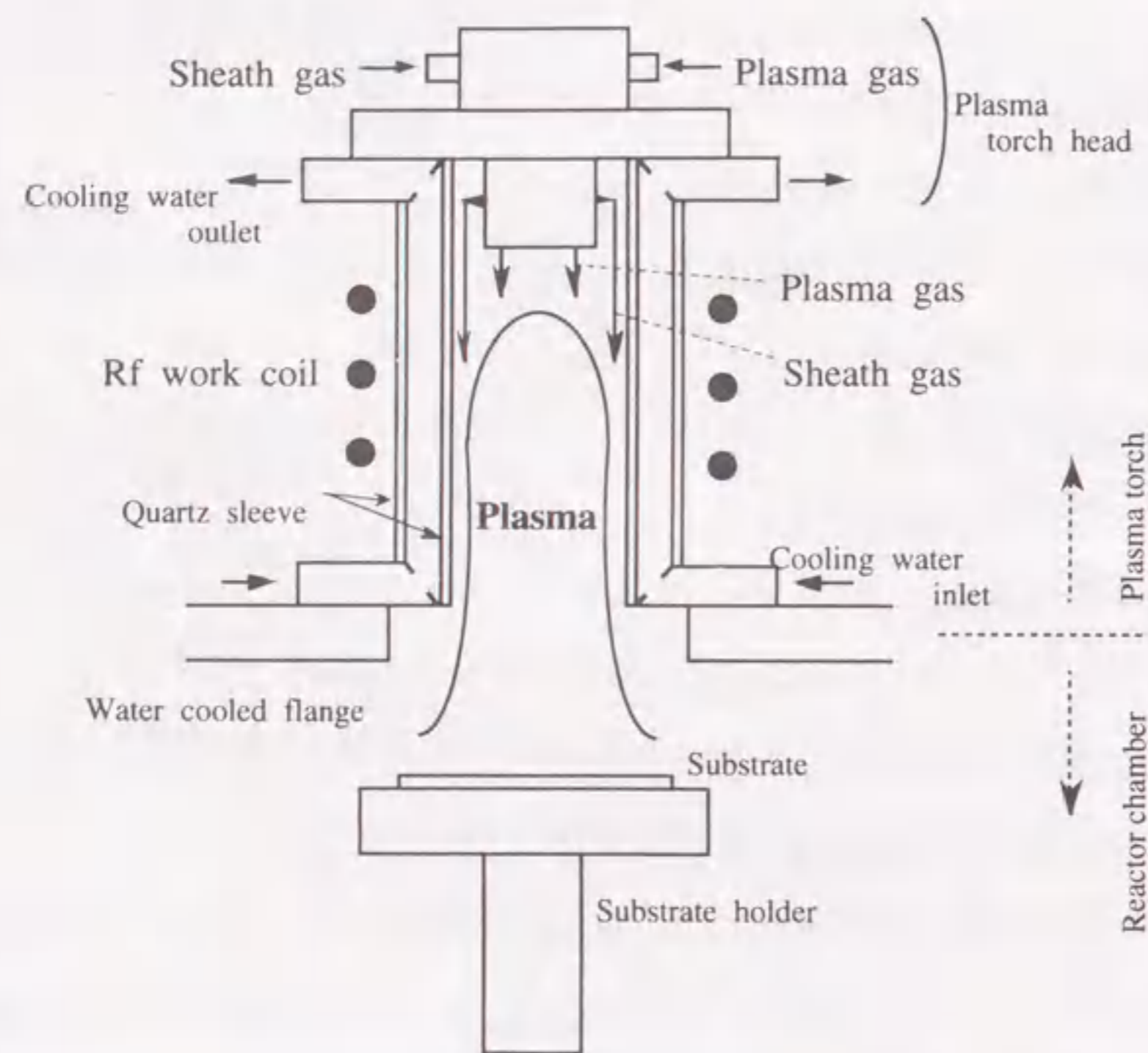


図3.2 高周波誘導熱プラズマトーチの概略図。

波誘導コイルにより構成されている。内側の石英管の内径は65mm、長さは225mmである。石英管保護のために石英管内壁に沿って流すシースガス及び発生したプラズマを下方に押し下げるためのプラズマガスはプラズマトーチヘッドから導入する。

高周波誘導熱プラズマ中では通常コイル上部に渦流が存在する¹⁹⁾。この渦流の存在は熱プラズマの安定性と関連があり、渦流を乱すような条件では熱プラズマは不安定になると考えられている。これまでに報告されている高周波誘導熱プラズマCVD法によるダイヤモンド析出では、炭素源のCH₄を中央軸流として熱プラズマ中に導入している。CH₄のような反応ガスを中央軸流としてプラズマフレーム中を貫通させることができれば、最も効率的に熱プラズマの有するエネルギーを利用でき、励起種の濃度を高められる。しかし、コイル上部のプラズマ中央付近にはガス導入方向と逆向きの流れ（渦流）が存在し、貫通させるためにはかなりの流速を必要とする。そのため、渦流が乱れ熱プラズマの安定性が損なわれる。また、導入できるガスの量は限られる。そこで本研究では、CH₄をAr、H₂とともにシースガスとして熱プラズマ周辺部に導入した。このガス導入方法により、図3.3に示したような熱プラズマは安定に保持され、長時間のダイヤモンド析出が可能となった。

先に述べたように、大気圧或いはそれに近い圧力では、熱プラズマの温度は高いものの、プラズマフレームは反応チャンバーにまで伸張しない。そこで本研究ではダイヤモンド析出時のプラズマトーチ内及び反応チャンバー内の圧力を150Torr程度の減圧に保持した。図3.4に示したように、150Torr程度の減圧下ではプラズマトーチ内で発生した高密度の熱プラズマは反応チャンバー内にまで伸長する。そのため、設置する基板の大きさに制限のない反応チャンバー内での効率的なダイヤモンド析出が可能となる。しかし、減圧にすることによりプラズマトーチ内のプラズマ径は大きくなり、石英管が溶損する恐れがある。通常、石英管内壁の冷却のためにシースガスとして多原子気体を導入している。シースガスに比熱の大きい多原子気体を導入すると、電離に先立つ分子の解離にエネルギーを要し、熱プラズマはエネルギー放出量が最小になるように収縮する。これは熱的ピンチ効果と呼ばれ、この効果により石英管の溶損を防ぐことができる。これまでの高周波誘導熱プラズマCVD法によるダイヤモンド析出では、シースガスとしてAr、H₂を導入しているのに対し、本研究ではAr、H₂に加えCH₄をシースガスとして熱プラズマ周辺部に導入した。これにより、熱的ピンチ効果はより顕著になり、150Torr程度の減圧下においてもプラズマトーチ内のプラズマ径は細く抑えられ（図3.3）、石英管が溶損することはなかった。

3-1-3 大面積ダイヤモンド膜の評価

表3.1に高周波誘導熱プラズマCVD法による典型的なダイヤモンド析出条件を示す。ダイヤモンドの核生成密度を上げるために、析出前にMo基板表面を0.25μm径のダイヤモンドペーストで傷つけ処理した。傷つけ処理したMo基板をアセトン中で超音波洗浄した後、基板ホルダー上に設置した。ダイヤモンド析



図3.3 高周波誘導熱プラズマトーチ内の熱プラズマ。



図3.4 反応チャンバー内に伸長した熱プラズマ。

出時の熱プラズマが均質にMo基板に吹き付けられるように、基板ホルダーを3rpmで回転させた。基板の温度は赤外放射温度計（測定波長：2.2 μ m）により測定した。図3.5にダイヤモンド析出時の発光スペクトルを示す。マイクロ波プラズマ等の低温プラズマにおいて観測されるH₂の発光は見られず、熱プラズマ中では水素は原子状水素として存在するものと推測される。表

表3.1 高周波誘導熱プラズマCVD法によるダイヤモンド析出条件。

Sheath gas	Ar	: 80 SLM
	H ₂	: 20 SLM
	CH ₄	: 0.8 SLM
Plasma gas	Ar	: 2 SLM
Torch pressure		: 100 - 150 Torr
Substrate temperature		: 800 - 950 °C

3.1に示したように、H₂に対するCH₄の比は4.0%と通常の低温プラズマを用いた場合（マイクロ波プラズマCVD法等）に比べかなり高い。これは、ダイヤモンド析出に重要な役割を果たす原子状水素が熱プラズマ中で効率的に生成されるためである。上述の析出方法及び表3.1に示した条件で直径100mmのMo基板全面にダイヤモンドを析出することができた。この析出面積はこれまで高周波誘導熱プラズマCVD法により析出されたダイヤモンド膜の中で最大である。図3.6に直径100mmのダイヤモンド膜の中央部から端部にかけての4箇所の領域における表面のSEM像を示す。中央から端に移るにしたがいダイヤモンド粒子は若干小さくなる傾向にある。しかし、4箇所の領域において表面形態はほぼ等しく、直径100mmのダイヤモンド膜端部においても(111)面で構成される自形の結晶が発達している。図3.7に図3.6のSEM像と同じ領域のラマンスペクトルを示す。いずれのラマンスペクトルにおいてもダイヤモンドに帰属されるピークが1340cm⁻¹に明瞭に観察され、スペクトルの形状はほぼ同様である。ダイヤモンドに帰属されるピークが単

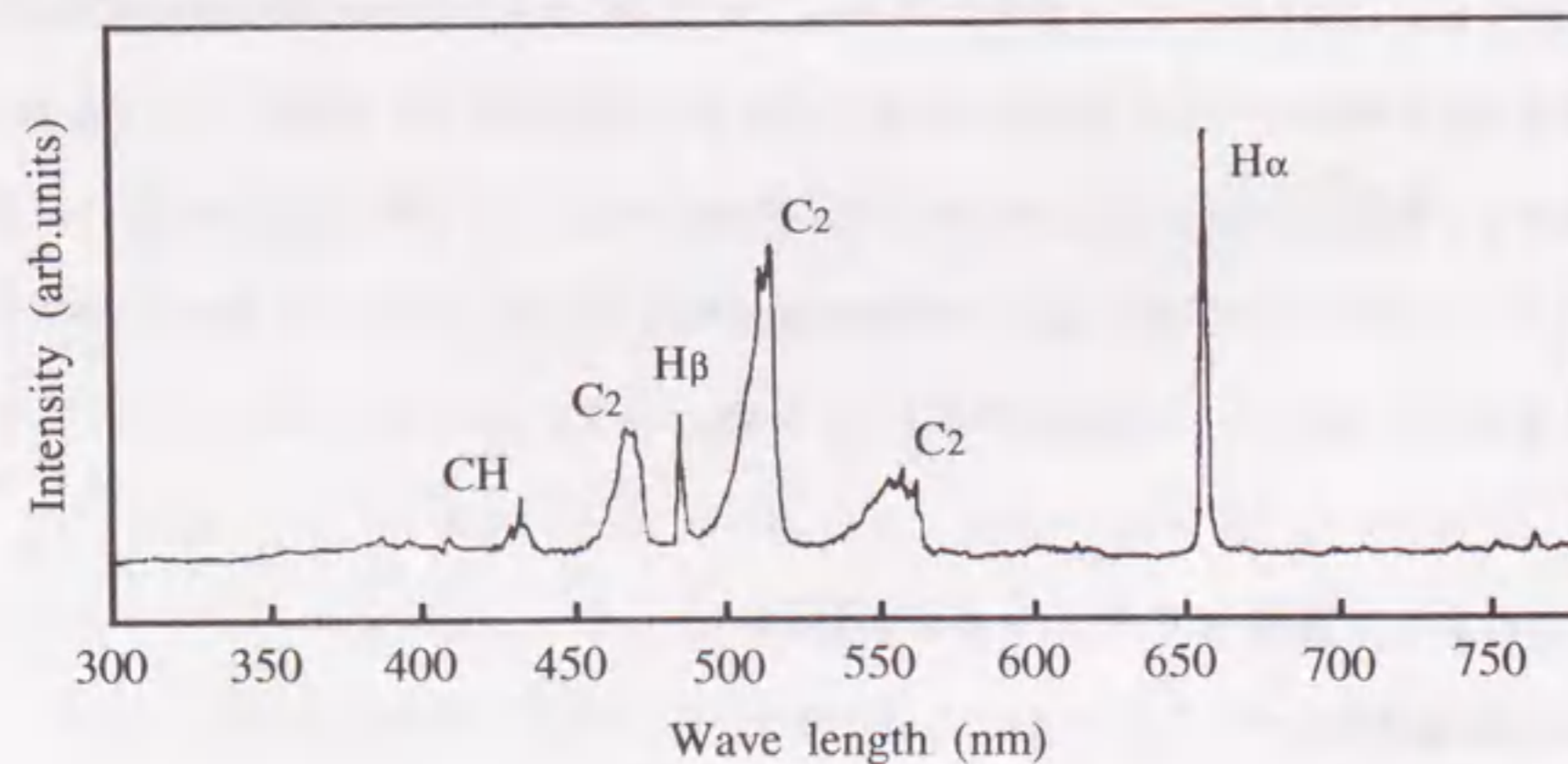


図3.5 Ar+H₂+CH₄ 熱プラズマの発光スペクトル。

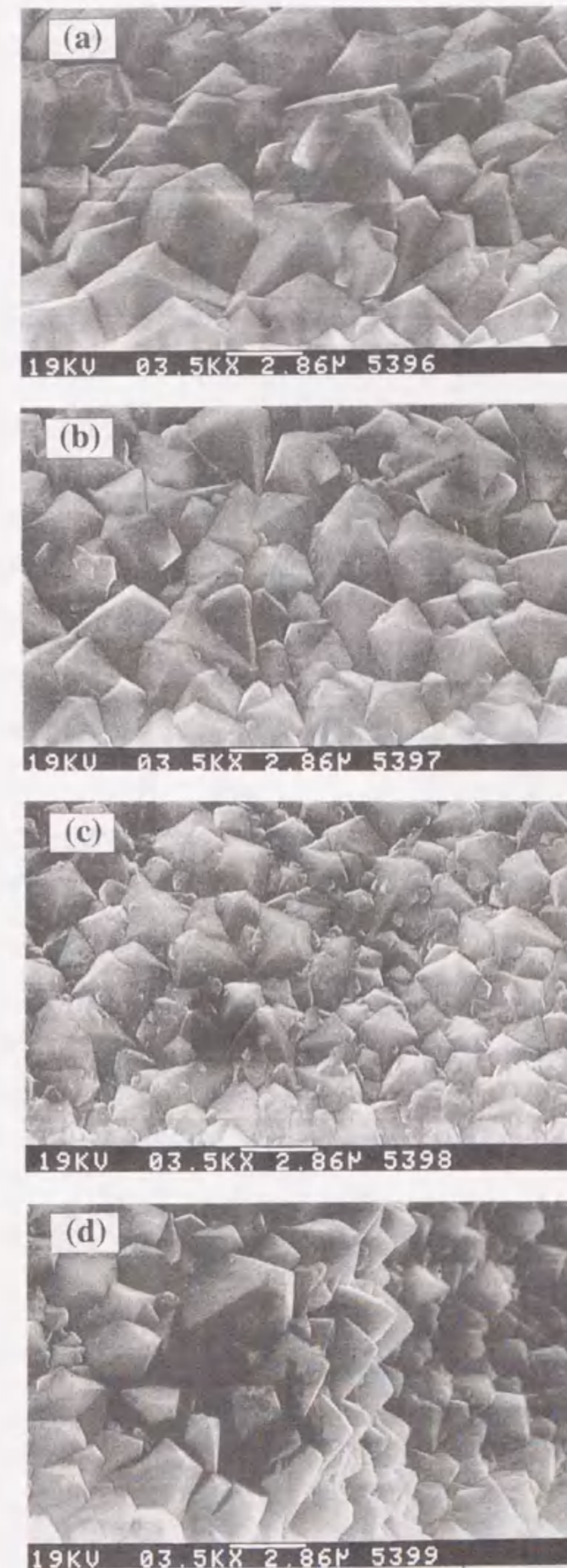


図3.6 直径100mmのMo基板上に析出したダイヤモンド膜表面のSEM像。(a)ダイヤモンド膜の中央部、(b)中央から20mm離れた領域、(c)中央から40mm離れた領域、(d)ダイヤモンド膜の端部。

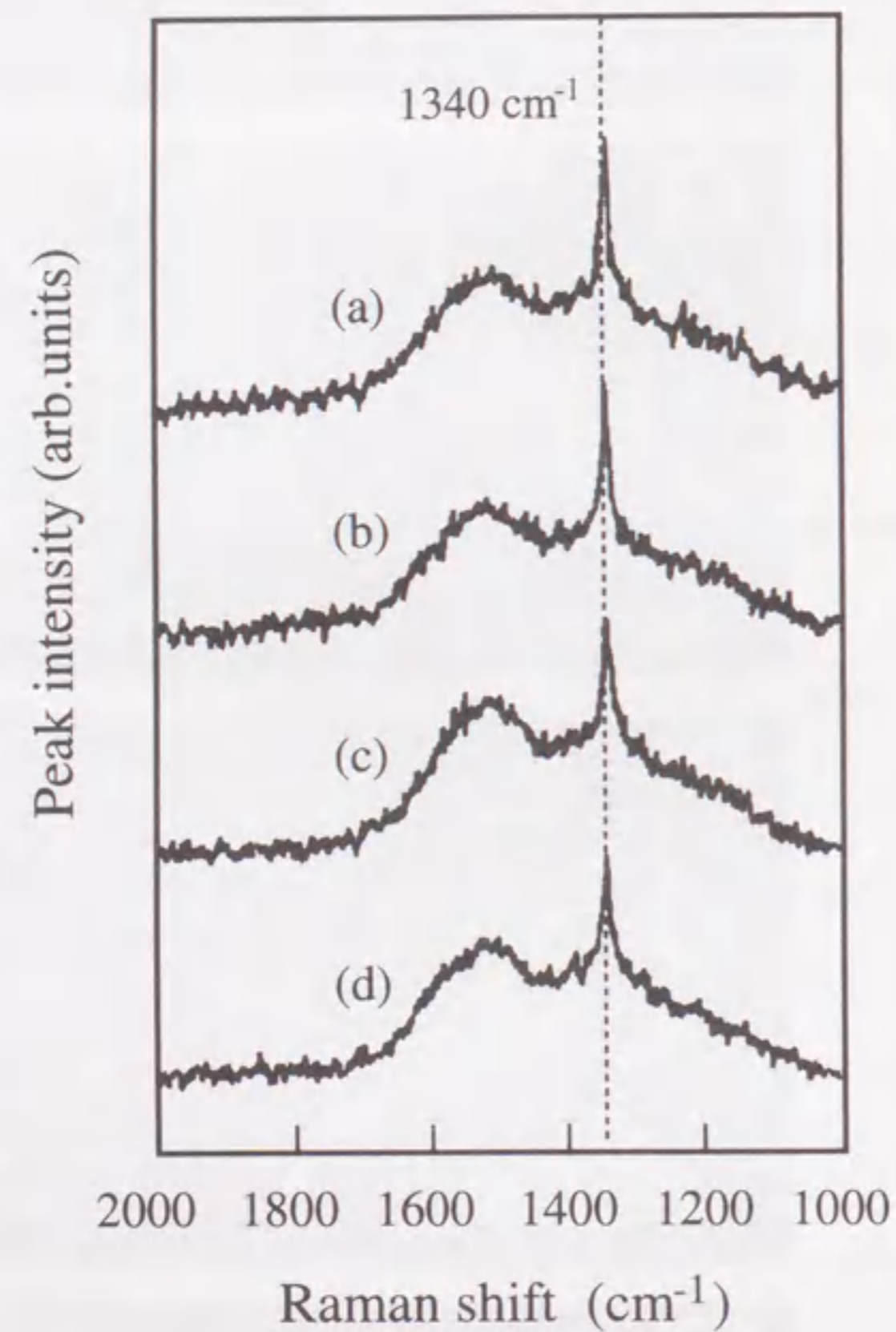


図3.7 直径100mmのMo基板上に析出したダイヤモンド膜表面のラマンスペクトル。
(a)ダイヤモンド膜の中央部、(b)中央から20mm離れた領域、
(c)中央から40mm離れた領域、(d)ダイヤモンド膜の端部。

結晶ダイヤモンドで報告されているピーク位置 (1332.5cm^{-1})²⁰⁾ に比べ 7.5cm^{-1} 高波数側に存在するのは、ダイヤモンドとMo基板の熱膨張率の差により生じる残留応力が原因である。図3.6のダイヤモンド膜表面のSEM像及び図3.7のラマンスペクトルから、100mmのMo基板に析出したダイヤモンド膜はほぼ均質であると言える。また、ラマンスペクトルにおいて非ダイヤモンド成分の存在を示す 1550cm^{-1} 近傍の幅広のピークが存在するがその強度は弱く、ダイヤモンド膜の結晶性はかなり高いと言える。今後、 H_2 に対する CH_4 の比を検討することにより非ダイヤモンド成分をさらに低減できると考えられる。

30分間の成膜で得られたダイヤモンド膜の断面のSEM像を図3.8に示す。この断面のSEM観察の結果から中心付近の析出速度は $20\sim 30\mu\text{m/h}$ 程度と見積られる。投入電力、反応チャンパー内の圧力、基板温度等の条件を最適化することにより、析出速度はさらに速くなると考えられる。また、図3.9に100mmのMo基板(厚さ3mm)に100分間析出させたダイヤモンド膜の表面プロファイルを示す。中心付近の膜厚は析出速度から $50\mu\text{m}$ 程度と見積られ、表面プロファイルから周辺部での膜厚は $40\mu\text{m}$ と推定される。したがって、100mm基板全体にわたる膜厚の均一性は $\pm 10\%$ 程度であり、膜厚の均一性はかなり高いと言える。また、ダイヤモンド析出時にバイアスを印加することにより、ダイヤモンド膜の結晶性を向上させることができると期待されている²¹⁾。

3-1-4 結言

工具や摺動材料に適用可能な大面積、且つ、均質なダイヤモンド膜を高速に形成することを目的に、高周波誘導熱プラズマCVD法によるダイヤモンド析出を検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 高周波誘導熱プラズマCVD法によるダイヤモンド析出において、 CH_4 をシースガスとして導入し、反応チャンパー内を150Torr程度の圧力にすることにより熱プラズマの安定性が向上し、熱プラズマを反応チャンパー内に引き出すことが可能となった。
- (2) 上記の検討により直径100mmのMo基板全面に $20\sim 30\mu\text{m/h}$ の析出速度でダイヤモンドを成膜することが可能となった。この析出面積はこれまで高周波誘導熱プラズマCVD法により析出されたダイヤモンド膜の中で最大である。
- (3) 直径100mmのMo基板全面に得られたダイヤモンド膜の結晶性、均質性ともかなり高かった。

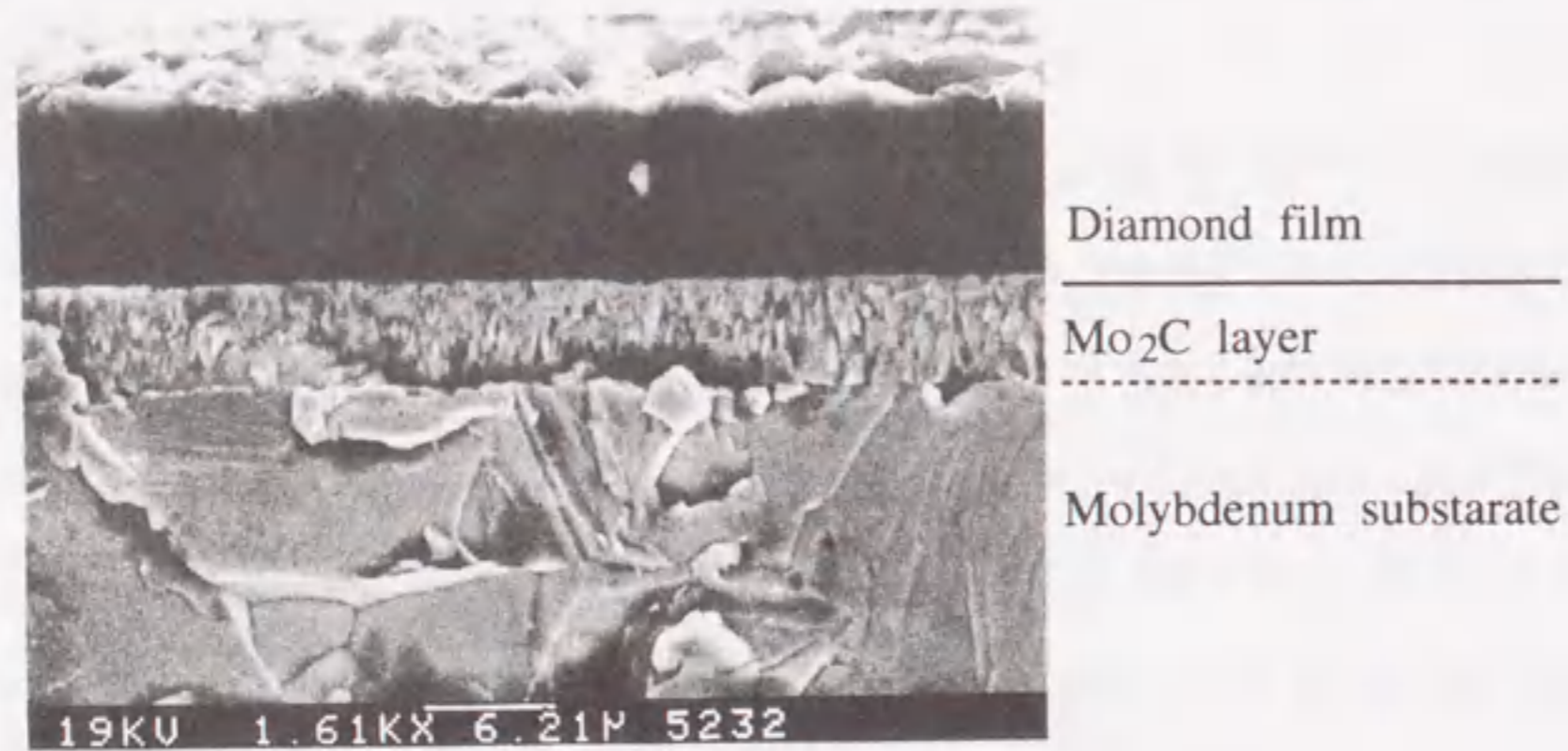


図3.8 Mo基板上に析出したダイヤモンド膜断面のSEM像.
(成膜時間: 30分間)

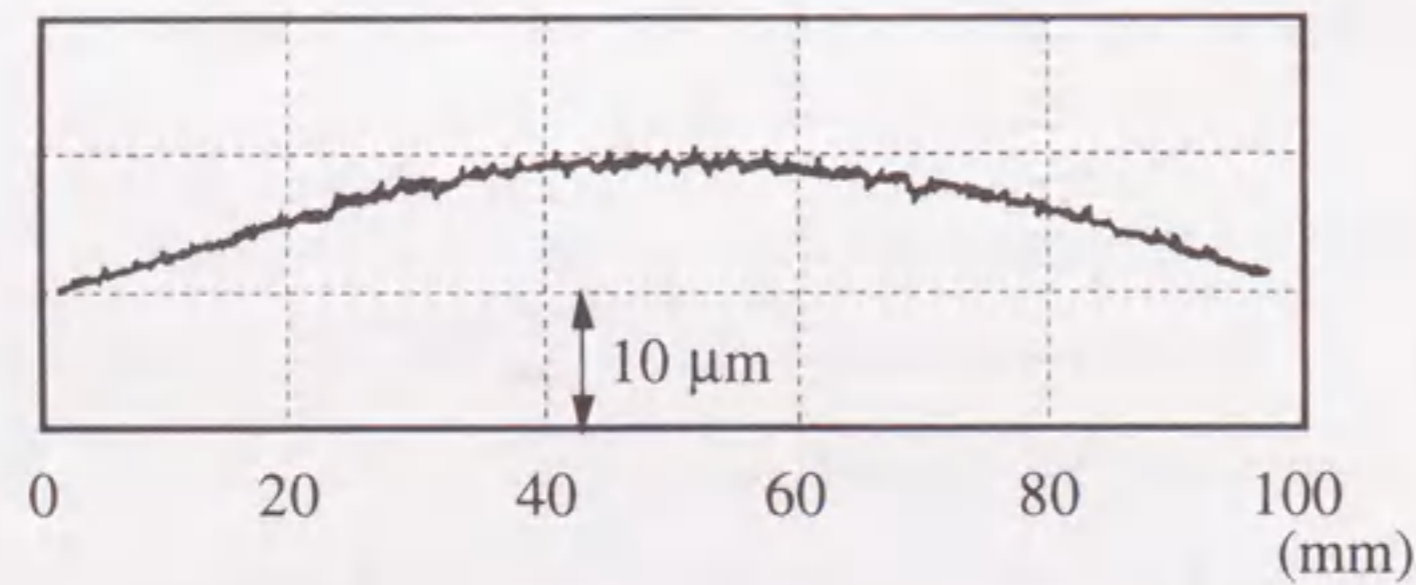


図3.9 Mo基板上に析出したダイヤモンド膜断面のプロファイル.
(成膜時間: 100分間)

3-2 鋼材のダイヤモンド被覆

3-2-1 緒言

3-1で述べたように、高周波誘導熱プラズマCVD法によりダイヤモンド膜の大面积・高速析出が可能となった。しかし、摺動材料や治工具にダイヤモンド膜を適用する場合に必要なとされる条件(平滑な表面、基板に対する高い密着力、鉄系鋼材のダイヤモンド被覆)はいずれも実現されていない。特に、ダイヤモンド析出時に炭素が鉄中に拡散するため、鉄系鋼材上にダイヤモンドを直接成膜することは困難である。この問題解決のためには、ダイヤモンド膜の鉄系鋼材への接合技術の確立が重要である。

ダイヤモンドと金属の接合は、セラミックスと金属の接合の一種である。図3.10にセラミックスと金属の接合方法を示した。ダイヤモンド

工具等において、ろう付け法により単結晶ダイヤモンドの金属への接合が行なわれている。最近、気相合成ダイヤモンド膜の切削工具等への応用が試みられており、ダイヤモンド膜のろう付けも行なわれるようになった。ろう付けしたダイヤモンド膜は直接析出したダイヤモンド膜に比べ密着力が高いことが利点である²²⁾。

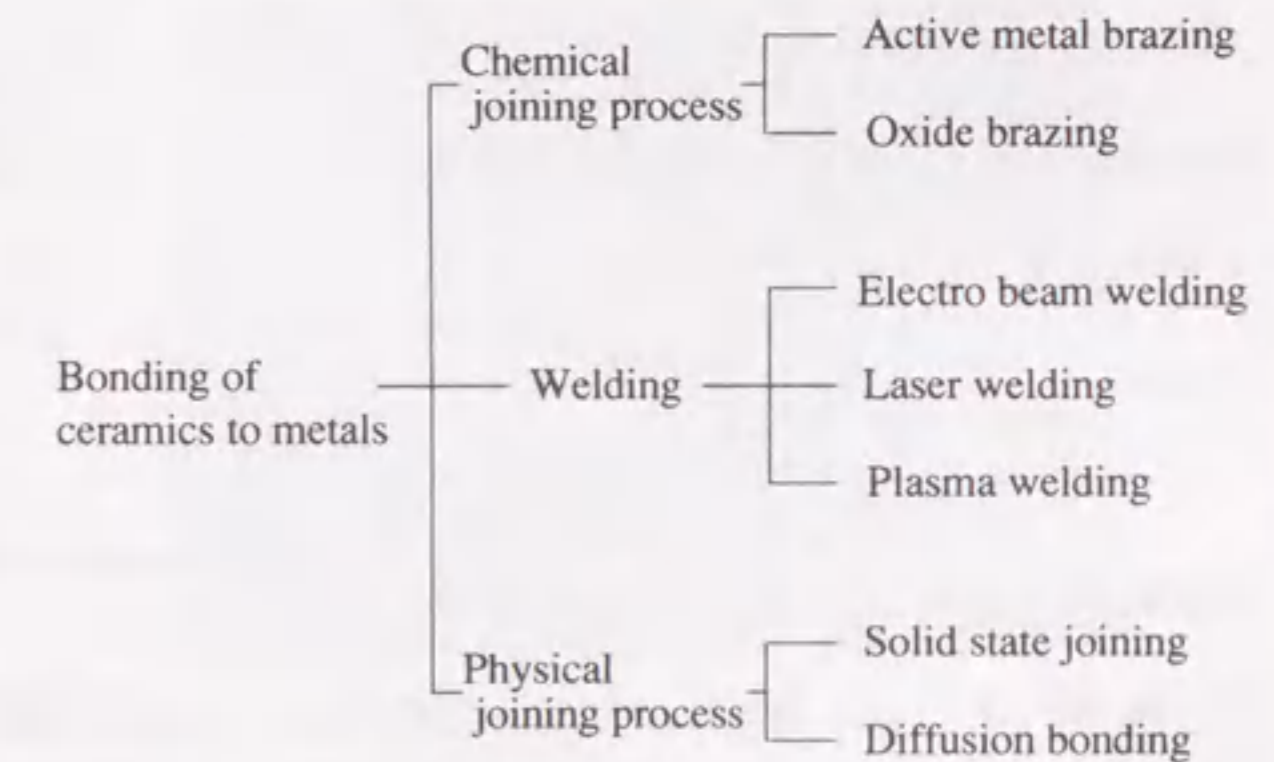


図3.10 セラミックスと金属の接合方法。

切削工具に用いられるダイヤモンド膜の面積はさほど大きくない。バイトの先端に接合する場合であればその面積は精々2mm²である。それに対し、摺動材料としての応用を考えた場合、かなり大きな面積のダイヤモンド膜の接合が必要となる。セラミックスを金属に接合する場合、接合界面近傍に生じる残留応力が問題となる。金属に比べセラミックスは熱膨張率が小さく、高温での接合後冷却過程で接合界面近傍に残留応力が生じる。この残留応力はダイヤモンド膜の接合においても重大な問題となる。特に、接合面積が大きい場合はその影響が大きい。しかし、ダイヤモンド膜を広い面積にわたり接合した例は無く、早々のデータ収集が必要である。

本項では、ろう付け温度の低い活性ろう材及び熱膨張率の比較的小さい鉄系鋼材を用いてダイヤモンド膜中の残留応力の低減を図り、大面积のダイヤモンド膜を密着力高く接合した結果について述べる。また、ダイヤモンド析出時に鏡面研磨した基板を用い、且つ、表面粗さの大きいダイヤモンド成長面が接合界面になるように反転してろう付けする方法(以後反転ろう付け法とする)により、摺動材料に要求され

る平滑度をダイヤモンド膜を研磨することなく達成した結果について述べる。

3-2-2 ダイヤモンド膜の反転ろう付け法

図3.8に示したように、高周波誘導熱プラズマCVD法でダイヤモンドを析出させたMo基板表面には

Mo₂C層が形成された。そのためか、平面

火炎法の場合のように、析出後ダイヤモンド

膜がMo基板から剥離しダイヤモンド

自立膜として得られることはなかった。

しかし、析出前に鏡面研磨したMo基板を

熱プラズマ中で熱処理することにより、

析出後ダイヤモンド膜はMo基板から容易

に剥離し、図3.11に示したような直径

30mm、厚さ30μmのダイヤモンド自立膜

が得られた。このダイヤモンド自立膜を鋼材

に反転ろう付けする手順を図3.12に示す。ま

ず、鏡面研磨したMo基板と接していた面が

表になるようにダイヤモンド膜を反転させ、

厚さ20~40μmの箔状のろう材を挟むように

鋼材上に置く。この状態のまま5×10⁻⁵Torr程

度の真空中で保持し、荷重を印加しながら加

熱しろう付けする。ろう付け時には、まず、

10℃/minの昇温速度で加熱し、試料及び高温

真空炉の温度を均一にするために、550℃で

10分間保持した。その後、昇温速度を5℃

/minとし、720℃で10分間保持し接合した。

ろう付け後のダイヤモンド膜中の残留応力を

低減するために降温速度を3℃/minに制御し

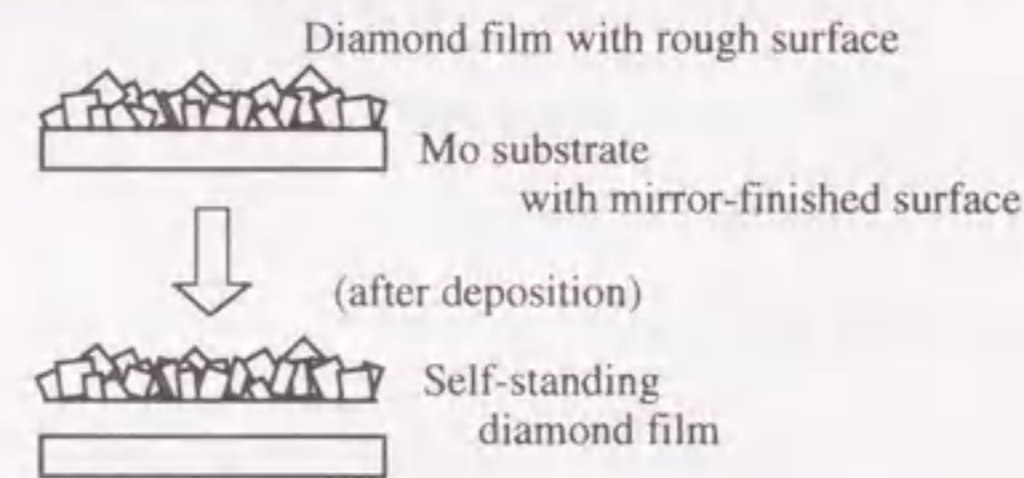
た。ろう材には活性金属としてTiを含み、ろ

う付け温度を下げる働きをするInを含む



図3.11 高周波誘導熱プラズマCVD法により得られた直径30mm、厚さ30μmのダイヤモンド自立膜。

Diamond film deposition



Brazing

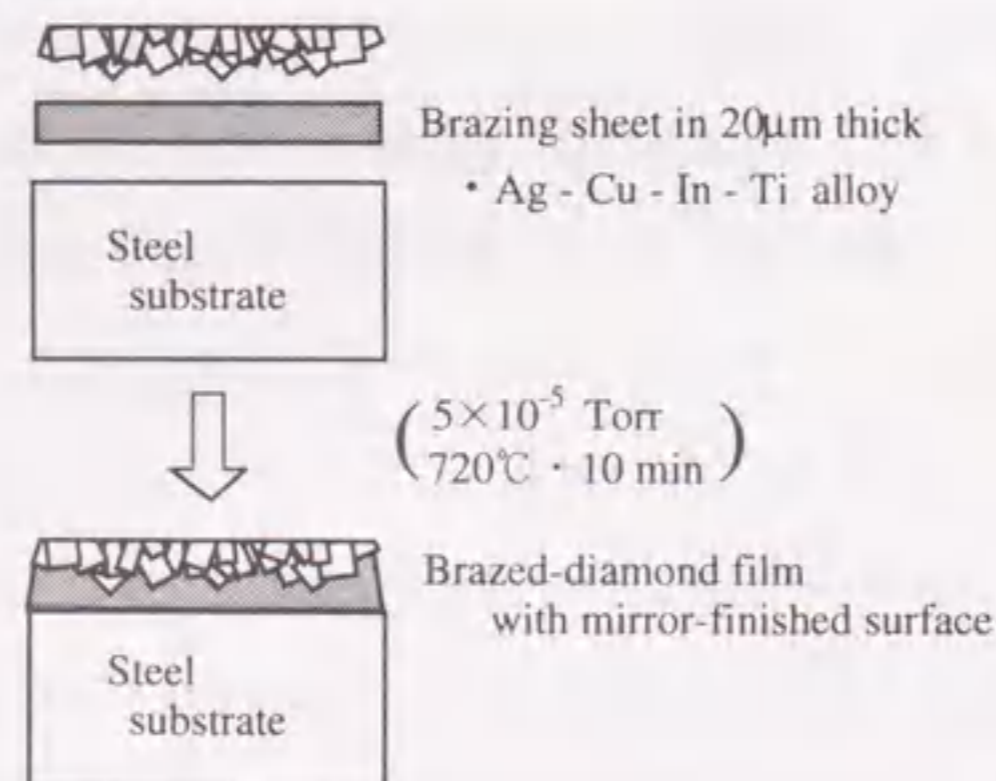


図3.12 鋼材へのダイヤモンド膜の反転ろう付け方法。

Ag-Cuろうを用いた。この反転ろう付け

法により直径30mmの鋼材のダイヤモンド

被覆が可能となった(図3.13)。また、

鋼材上に反転ろう付けしたダイヤモンド

膜表面は鏡面研磨されたMo基板表面と

同様に平滑であり、図3.13に示したよう

に熱プラズマの写真が反射するほどであ

った。図3.14に反転ろう付けしたダイヤ

モンド膜表面のSEM像を示す。ダイヤ

モンド粒子間に空隙はあるものの、図3.6の

SEM像に示したような表面の凹凸は観察

されない。このダイヤモンド被覆鋼材表

面の中心線平均表面粗さRaは10~20nm

程度と小さく、ダイヤモンド膜を研磨す

ることなく摺動材料や治工具に必要な平

滑度を満足している。尚、鏡面研磨した

Siウエハ上に析出したダイヤモンド膜を

反転ろう付けし、ろう付け後にSiウエハ

を研磨、エッチング等で取り除くことによ

っても同様な平滑なダイヤモンド膜表面

を得ることができる。また、ろう付けはAr等の不活性ガス雰囲気中でも可能である。

3-2-3 反転ろう付けしたダイヤモンド膜の評価

1) 反転ろう付けしたダイヤモンド膜中の残留応力

図3.15にダイヤモンド自立膜及び鋼材(SAE O1)上に反転ろう付けしたダイヤモンド膜のラマン

スペクトルを示す。自立膜のダイヤモンドピークは1333cm⁻¹に存在した。この値は単結晶ダイヤモンドにお

いて報告されている値²⁰⁾にほぼ等しい。それに対し、鋼材上に反転ろう付けしたダイヤモンド膜のピー

クは17.5cm⁻¹高波数側にシフトし1350cm⁻¹に存在した。このピークシフト量から反転ろう付けによりダイ

ヤモンド膜中に生じた圧縮応力は6.1~7.4GPa程度と見積られる^{23, 24)}。この圧縮応力が、ダイヤモンド

と基材の熱膨張率の差(熱膨張率:ダイヤモンド:α_d~3×10⁻⁶/K、SAE O1:α_s~16×10⁻⁶/K)によりろう付

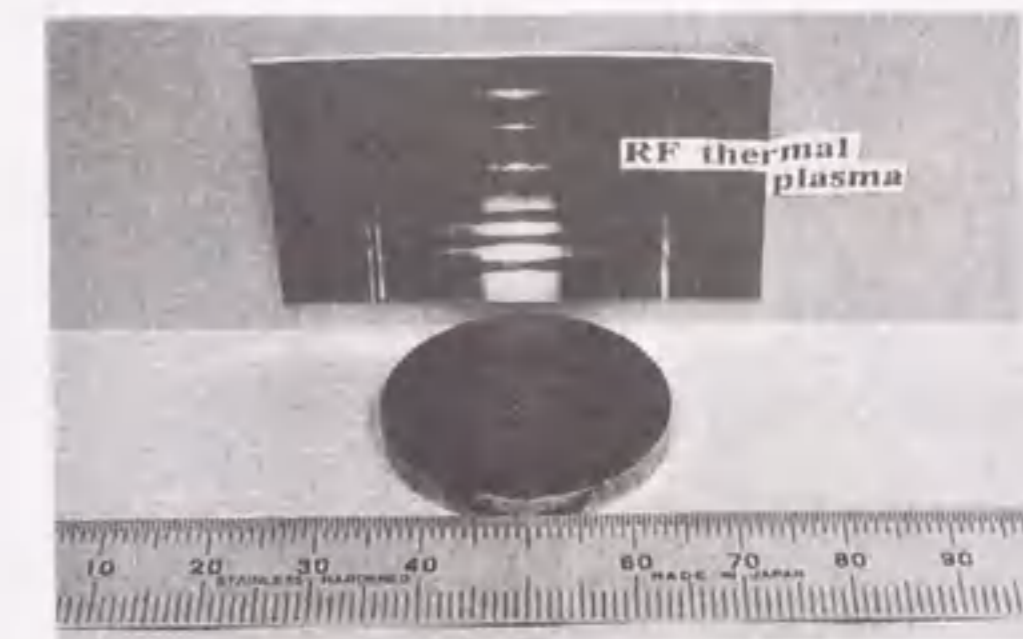


図3.13 直径30mmの鋼材(SUS430)上に反転ろう付けしたダイヤモンド膜(中心線平均表面粗さRa~10nm)。

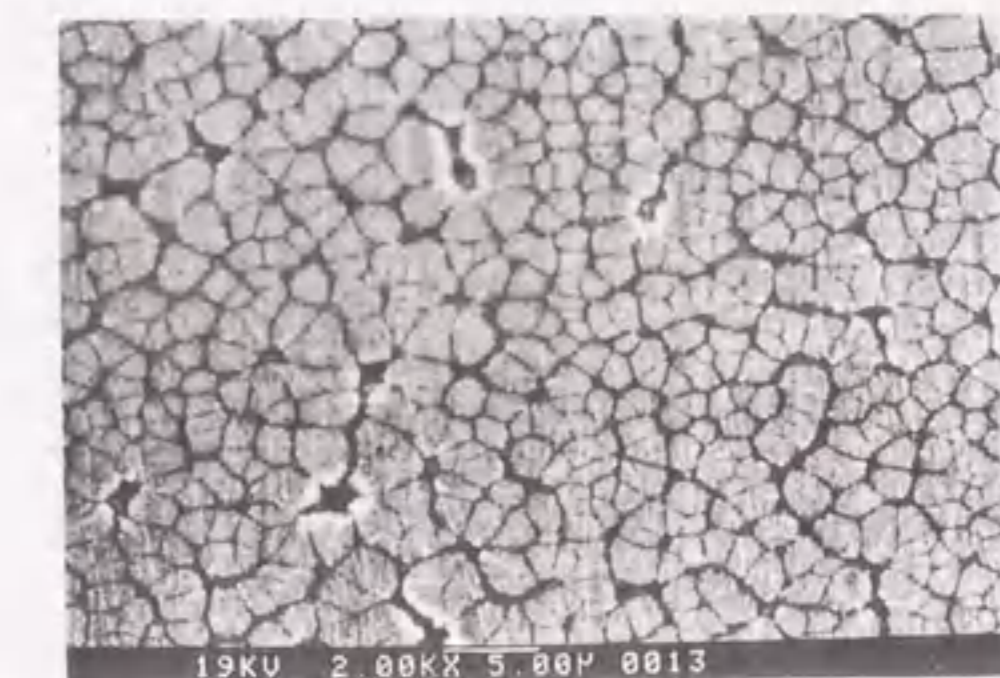


図3.14 鋼材(SUS430)上に反転ろう付けしたダイヤモンド膜表面のSEM像。

け時の降温過程に生じる熱歪によるものとする以下で概算できる。

$$\sigma = E_d(\alpha_d - \alpha_s)\Delta T$$

ここでダイヤモンドのヤング率 E_d を1050GPa、ろう付け温度720℃と室温25℃の温度差を ΔT とすると、圧縮応力 σ は約9GPaとなる。この値はラマンピークのシフト量から見積られた圧縮応力の値に比べ大きい。

図3.16に示したようにダイヤモンド膜が変形したこと、接合界面と水平方向及び垂直方向の応力分布がこの差の原因と考えられる。今後、ダイヤモンド被覆鋼材の変形を抑えるため、ろう付け温度の低いろう材を開発する等の圧縮応力を低減させる方法を工夫する必要がある。

次に、ろう付けする基材の熱膨張率の違いによるダイヤモンド膜中の圧縮応力の状態を調べるために、3種類の基材 (Si_3N_4 、SUS430、SUS304) にダイヤモンド膜をろう付けした。それぞれの基材の熱膨張率は $\sim 3 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、 $\sim 12 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、 $\sim 18 \times 10^{-6}/\text{K}$ である。ダイヤモンド膜はアセチレン-酸素-水素混合

ガスを用いた平面火炎法にて成膜したものを用いた(直径15mm、厚さ40 μm)。尚、平面火炎法にて成膜したダイヤモンド膜は容易に自立膜として得ることができる^{5, 25)}。各種基材にろう付けしたダイヤモンド膜の外観写真を図3.17に示す。 Si_3N_4 、SUS430基材上にはダイヤモンド膜は剥離せずに接合したが、熱膨張率の大きいSUS304基材上では部分的にダイヤモンド膜が剥離した。それぞれの基材にろう付けしたダイヤモンド膜のラマンスペクトルを図3.18に示す。 Si_3N_4 基材上のダイヤモンド膜のラマンピークは自立膜のそれとほぼ同じ位置に存在した。基材の熱膨張率がダイヤモンドとほぼ等しい場合、ろう付けによりダイヤモンド膜中の応力はほとんど変化しないことが明らかとなった。ろう材自体の熱膨張率も $18 \times 10^{-6}/\text{K}$ と大きい、ろう材との熱膨張率の差はダイヤモンド膜中の圧縮応力に寄与しないと考えられる。

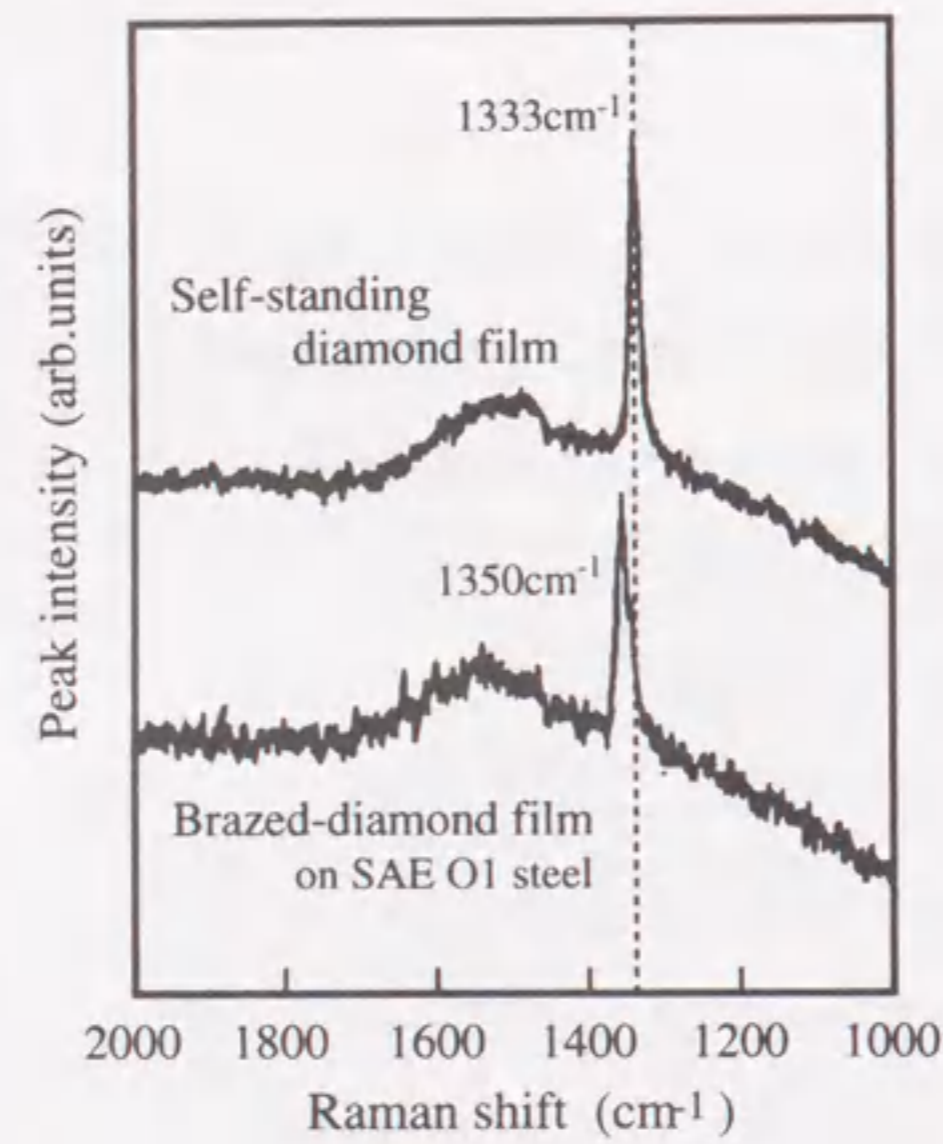


図3.15 ダイヤモンド自立膜及び鋼材 (SAEO1) 上に反転ろう付けしたダイヤモンド膜のラマンスペクトル。

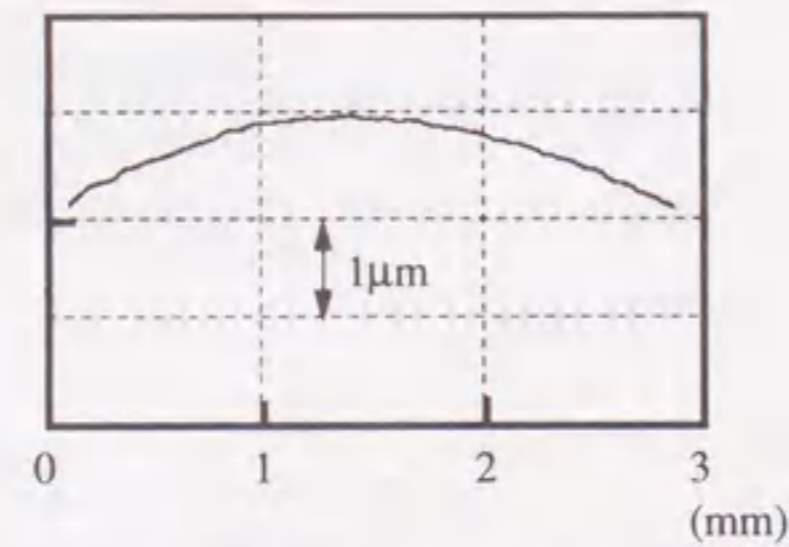


図3.16 鋼材 (SAEO1) 上に反転ろう付けしたダイヤモンド膜の表面プロファイル。

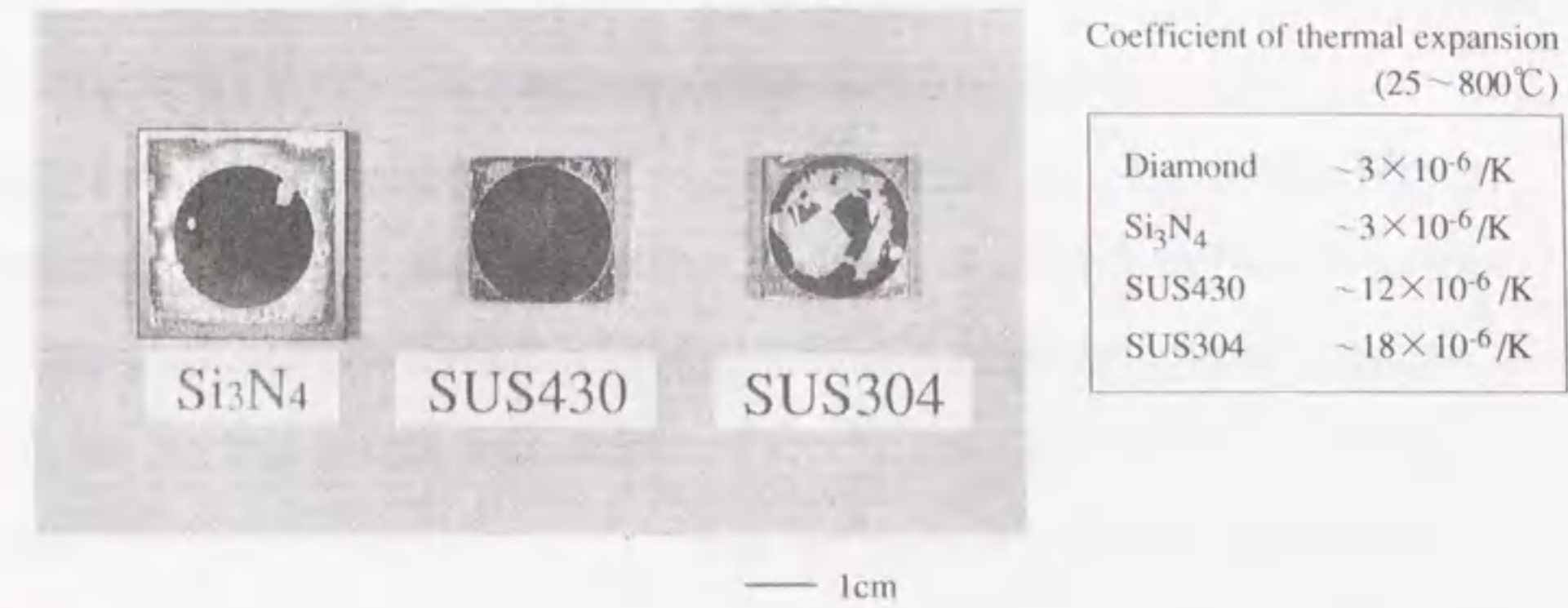


図3.17 各種基材上に反転ろう付けしたダイヤモンド膜。(ダイヤモンド膜：直径15mm、厚さ40 μm)

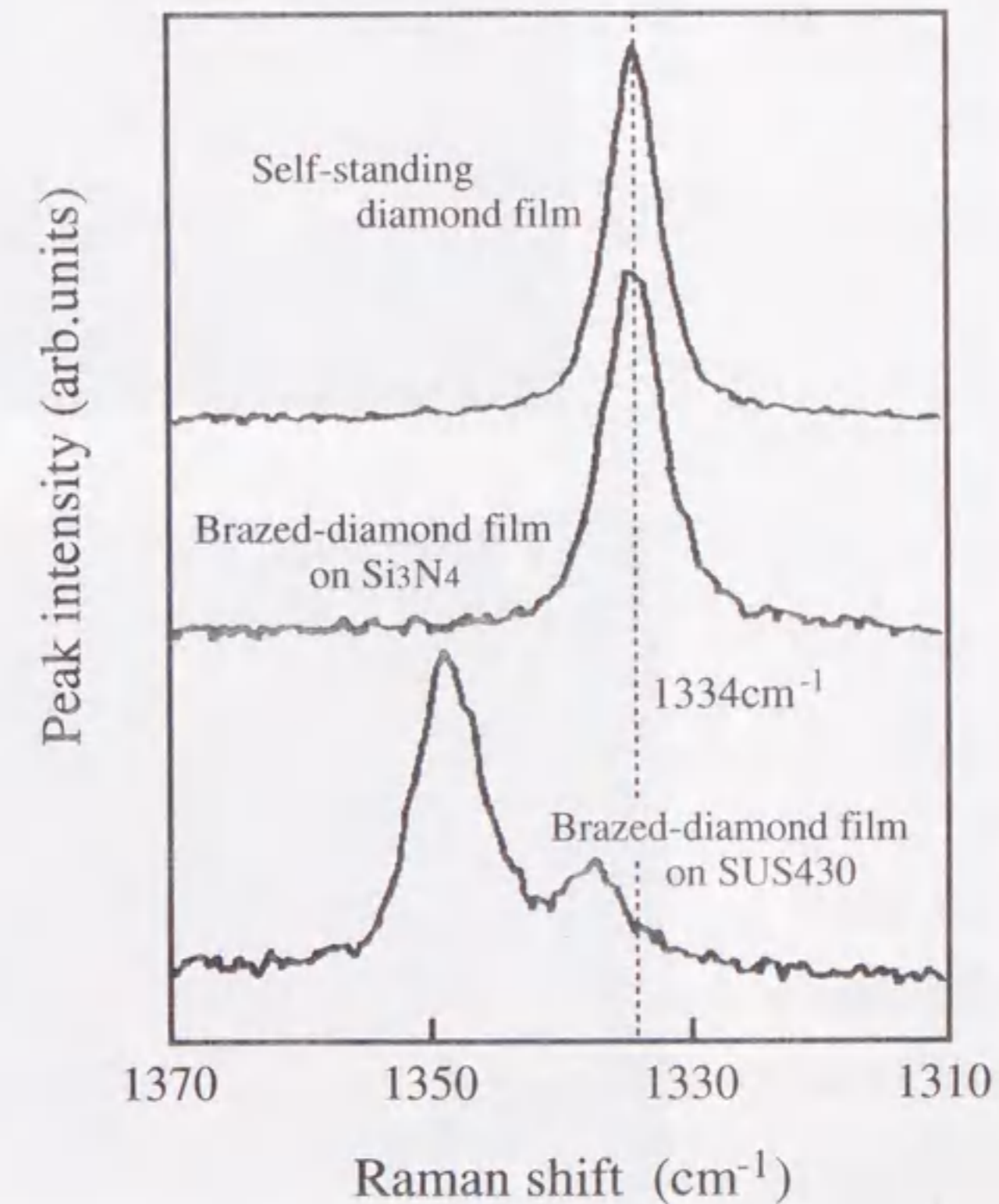


図3.18 ダイヤモンド自立膜及び各種基材上に反転ろう付けしたダイヤモンド膜のラマンスペクトル。

それに対し、SUS430基材上のダイヤモンド膜のラマンピークは 1348cm^{-1} に存在した。このことから、ろう付けしたダイヤモンド膜中の圧縮応力の原因は基材との熱膨張率の差に由来すると考えられる。また、ラマンピーク位置はろう付けしたダイヤモンド膜の中心から半径4mmの範囲において変化せず、応力状態もこの領域においてほぼ等しいと考えられる。それより外周部においては、ダイヤモンド膜の結晶性の低下や応力存在状態でのピーク半値幅の広がりにより強度が弱くなるためピーク位置の比較が困難であった。

2) 反転ろう付けしたダイヤモンド膜の密着力

薄膜の密着力の評価方法としては、引っかき法や引き剥がし法等がある。接着剤を用いた引き剥がし法により、ダイヤモンド膜のSi基板に対する密着力は約 30MPa と報告されている²⁶⁾。しかし、反転ろう

付けしたダイヤモンド膜のように硬度が高く、基板に対する密着力が高いと予想される試料には、これらの方法は適用できない。セラミックス基板等に直接析出したダイヤモンド膜の密着力の定性的な評価として、ダイヤモンド膜表面へダイヤモンド圧子（ロックウェル圧子）を垂直に圧入し、圧痕周辺での膜の剥離を観察した例が報告されている²⁷⁾。本研究においても圧子圧入法により反転ろう付けしたダイヤモンド膜上に圧痕を形成し、その圧痕近傍のSEM観察、カソードルミネッセンス（CL）測定及びラマン分光分析を行ない密着力を定性的に評価した。

ダイヤモンド膜上の圧痕近傍のSEM像及びCL像を図3.19に示す。ダイヤモンド圧子としてロックウェ

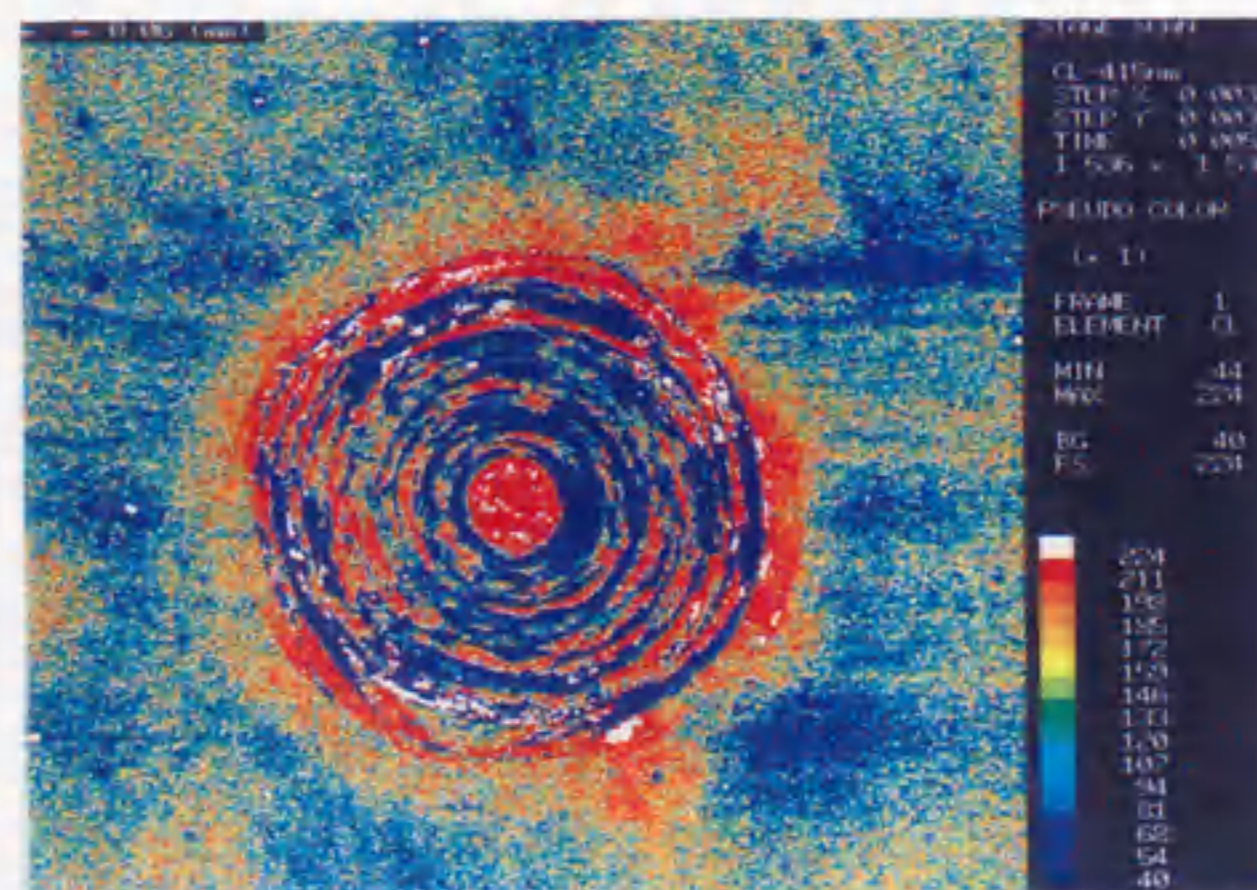


図3.19 反転ろう付したダイヤモンド膜（厚さ $80\mu\text{m}$ ）上の圧痕（上）と圧痕近傍のカソードルミネッセンス像（下）。

ル圧子を用い、荷重 980N で反転ろう付けしたダイヤモンド膜上に押込んだ。接合強度を評価した試料は、平面火炎法にて成膜した厚さ $80\mu\text{m}$ のダイヤモンド膜をSUS430基材に反転ろう付けしたものである。SUS430基材及びろう材の硬度が小さいためロックウェル圧子押し込みによる変形領域はかなり大きい。しかし、圧痕周辺部にクラックや剥離した部分は観察されなかった。CL像においても表面のクラックやダイヤモンド膜の剥離に由来する発光強度の異なる領域²⁸⁾は圧痕周辺部に限られている。図3.20に圧痕中心部及び圧痕の縁から $70\mu\text{m}$ 離れた部分におけるラマンスペクトルを示す。圧痕中心部から得られるダイ

ヤモンド膜のラマンピークは図3.15に示した自立膜のラマンピークとはほぼ同位置に存在した。圧子圧入時の剥離、或いは微小クラック発生のためダイヤモンド膜中の圧縮応力が解放されたためと考えられる。それに対し、圧痕の縁から $70\mu\text{m}$ 離れた部分からは 1340cm^{-1} までシフトしたやや幅広のラマンピークが観測された。この高波数側へのラマンピークのシフトは、先に述べたようにダイヤモンド膜中の圧縮応力の存在を示し、ろう付けしたダイヤモンド膜が基材と接合していることを意味している。尚、図3.20に示したラマンピークのシフト量が図3.15及び図3.18に示した結果に比べ少ないのは、ダイヤモンド膜が $80\mu\text{m}$ と厚く膜中で応力分布

が生じ表面付近で圧縮応力が小さかったためと考えられる。図3.21に圧痕部断面のSEM像（試料は厚さ $40\mu\text{m}$ のダイヤモンド膜を反転ろう付けしたもの）を示す。圧痕の中心部ではダイヤモンド膜は破壊し微小クラックが観察されたが、圧痕周辺部においてクラックが進展することなくダイヤモンド膜が剥離していないことが確認された。

以上のことから、反転ろう付けしたダイヤモンド膜中には大きな圧縮応力が働いているにもかかわらず、鋼材に対するダイヤモンド膜の密着力はかなり高いと考えられる。その要因としては、ダイヤモンド

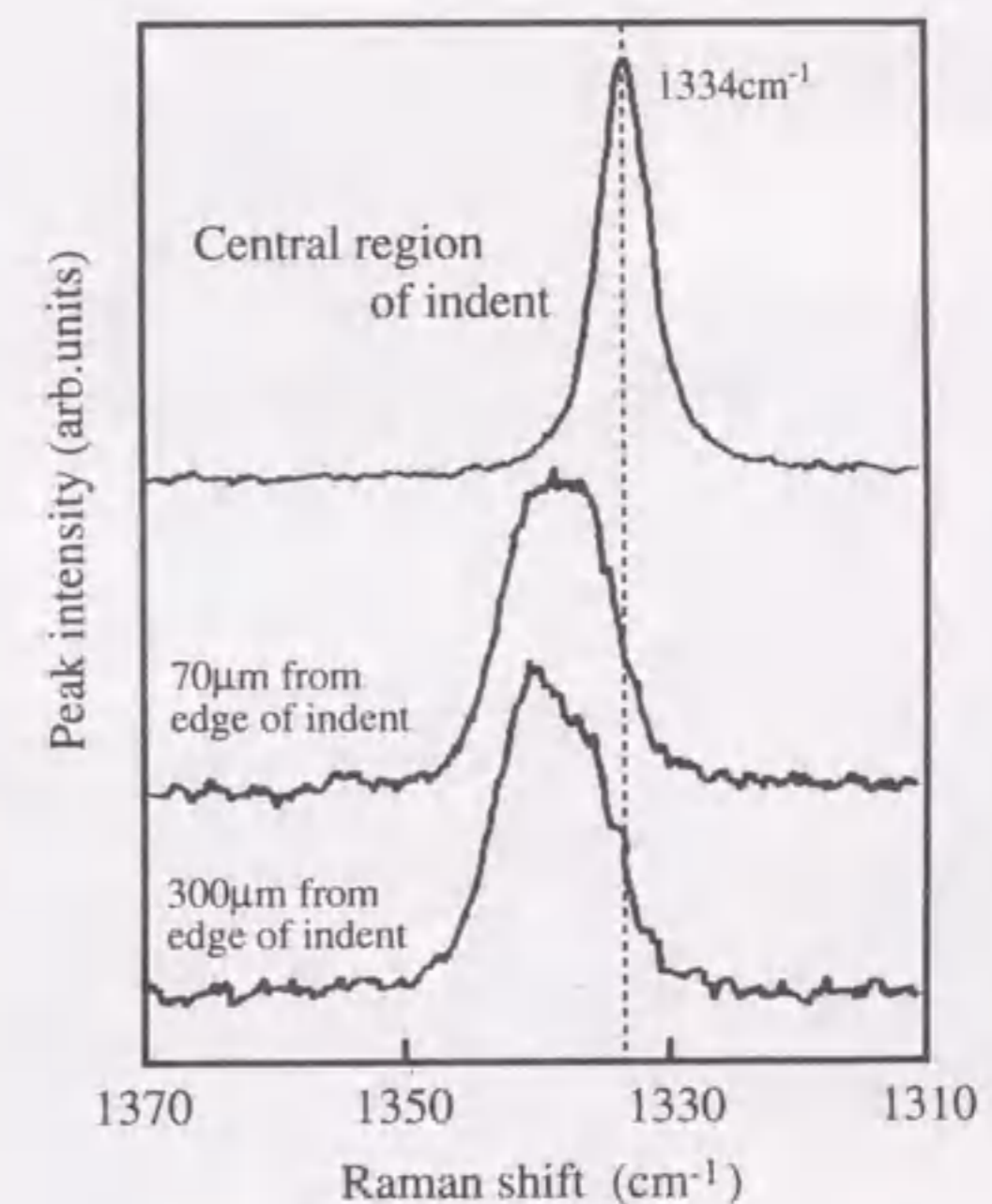


図3.20 鋼材（SUS430）上に反転ろう付けしたダイヤモンド膜上の圧痕及び圧痕近傍のラマンスペクトル。

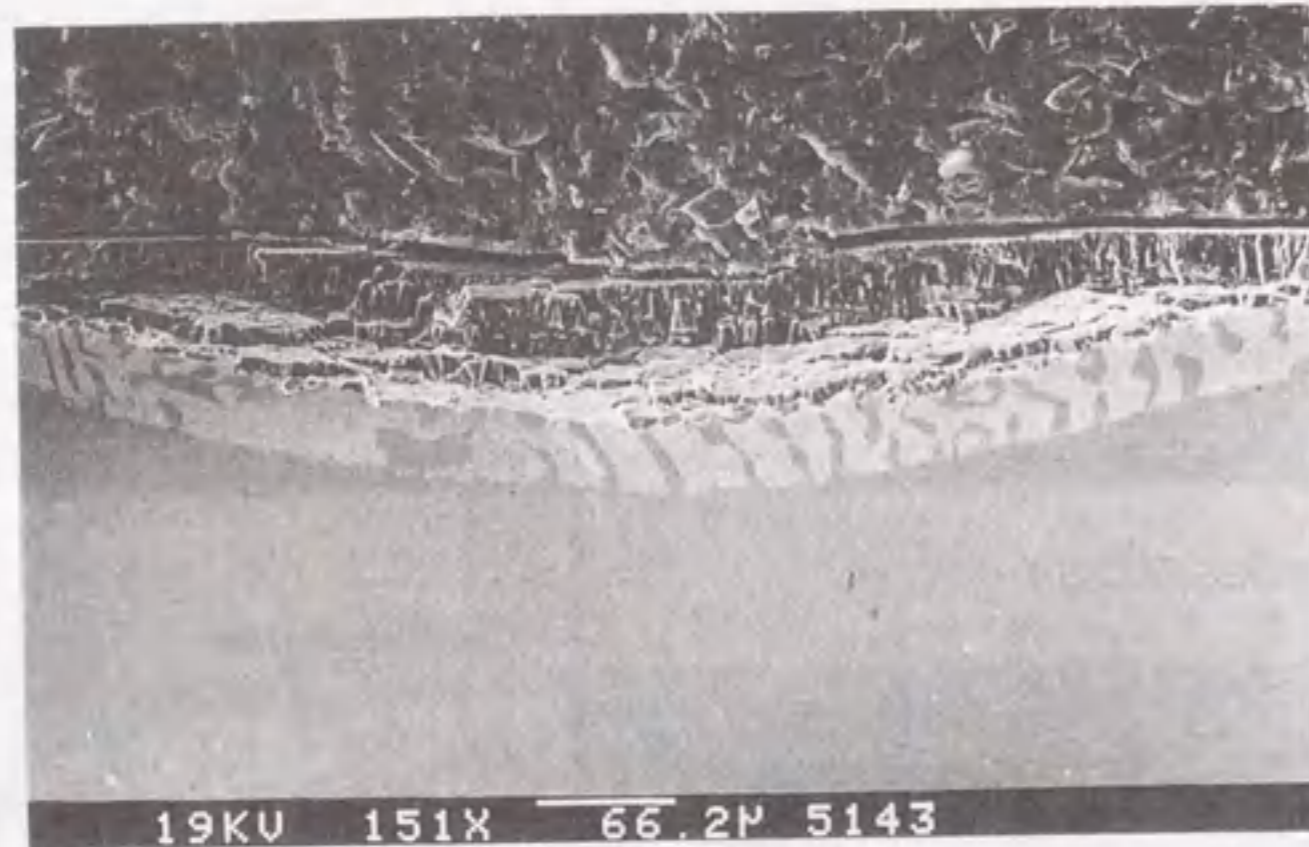


図3.21 反転ろう付したダイヤモンド膜上に荷重980Nで形成した圧痕断面のSEM像（上）とその高倍率像（下）。

膜とろう材の界面での化学的結合作用が考えられる。図3.22にダイヤモンド膜とろう材の界面のSEM像及びEPMAで分析したTi、Cの分布を示す。ろう材に活性金属として含まれているTiが僅かではあるが界面に濃集していることがわかる。これは、Tiがダイヤモンド膜と何らかの化学的結合を生じ、TiC等反応層が生成されたことを示すものである。この反応層生成によりダイヤモンド膜の密着力が著しく向上したと考えられる。

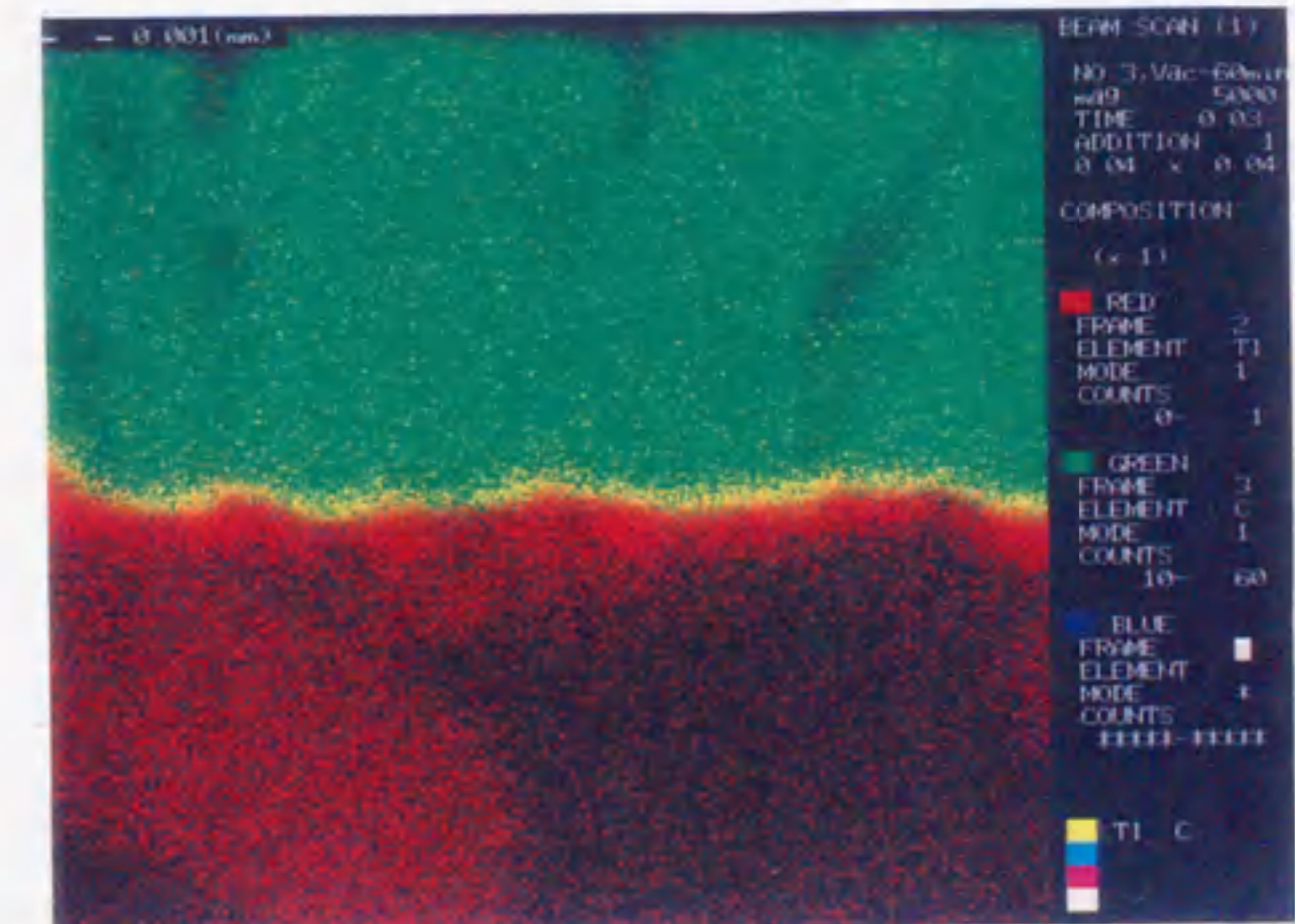
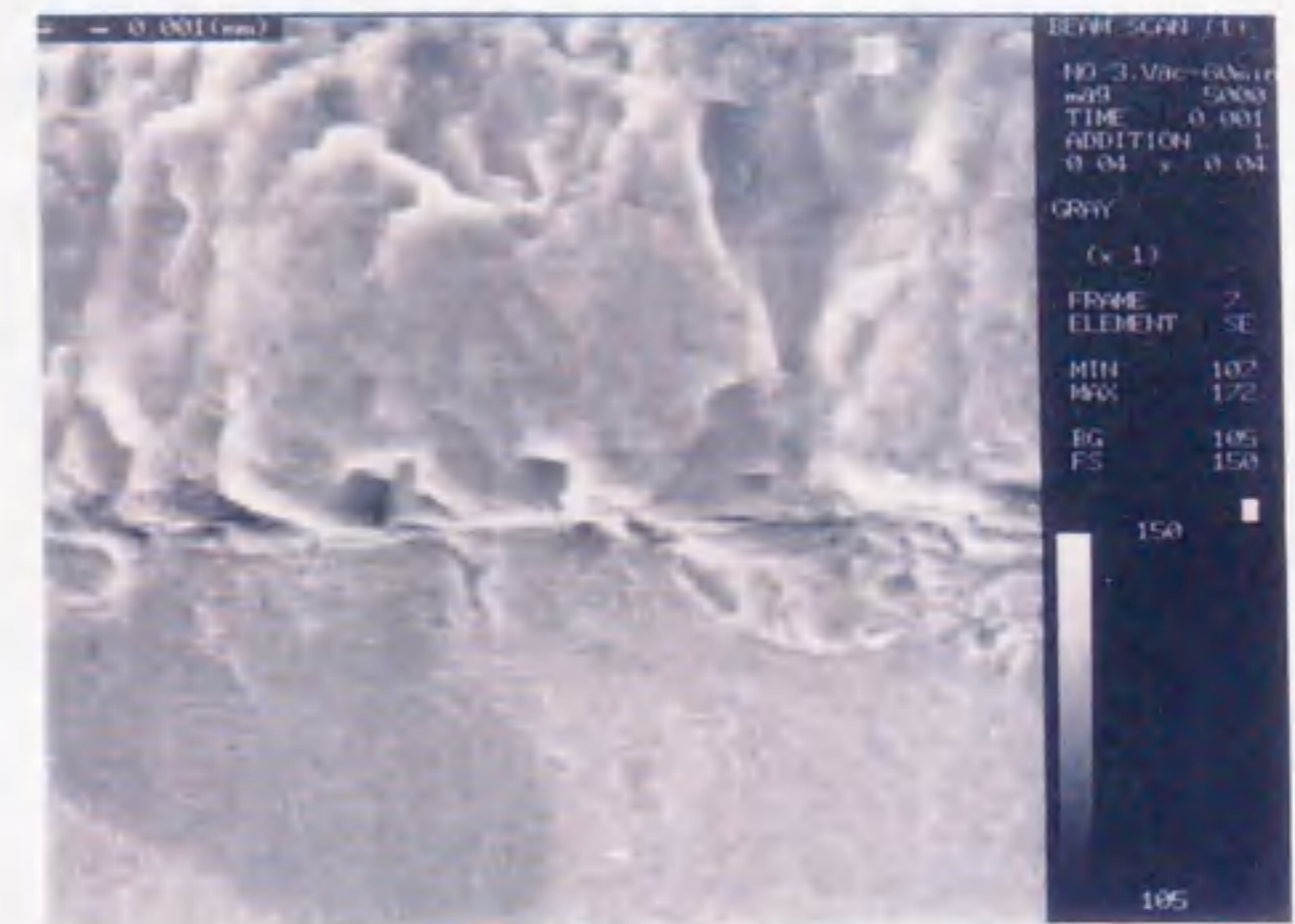


図3.22 ダイヤモンド膜とろう材の界面のSEM像（上）と界面におけるTi（赤）とC（緑）の分布（下）。

3-2-4 結言

ダイヤモンド膜を摺動材料や治工具に応用することを主目的に、反転ろう付け法による鋼材のダイヤモンド被覆を検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 活性金属としてTiを含むAg-Cuろうを用いることにより、直接ダイヤモンドを析出することが困難な鉄系鋼材（直径30mm以上）にダイヤモンド膜をろう付けすることが可能となった。
- (2) 鋼材上に反転ろう付けしたダイヤモンド膜の表面はダイヤモンド析出時の基板表面と同程度の平滑度を有するものであった。すなわち、ダイヤモンド析出時に鏡面研磨した基板を用いることにより、ダイヤモンド膜を研磨することなしに表面が平滑なダイヤモンド被覆鋼材を得ることが可能となった。
- (3) 鋼材上に反転ろう付けしたダイヤモンド膜中にはかなり大きな圧縮応力が存在した。この圧縮応力はダイヤモンドとろう付けする基材の熱膨張率の差により生じるものと考えられる。

(4) 鋼材上に反転ろう付けしたダイヤモンド膜は密着力が高く、圧子圧入や切断等により剥離することはなかった。接合界面において (Ti-C等の) 化学的結合が生じたことが高密着力の要因と考えられる。

上述のように、鋼材上に反転ろう付けしたダイヤモンド膜は表面が平滑であり、密着力が高いことから、摺動材料や治工具に適用可能なものと考えられる。

3-3 ダイヤモンド被覆による摩擦摩耗特性の改善

3-3-1 緒言

単結晶ダイヤモンドの摩擦摩耗特性はこれまで多くの研究者により調べられ、無潤滑下で低摩擦であることが知られている²⁹⁻³²⁾。これはダイヤモンドの硬度が高く変形しにくいこと及びダイヤモンド表面が化学的に安定(不活性)であることによると推定されている。このような特性はダイヤモンドが摺動材料としての優れた資質を有することを示すものである。3-1及び3-2で述べたように、高周波誘導熱プラズマCVD法による大面積ダイヤモンド膜の高速析出や反転ろう付け法による鉄系鋼材のダイヤモンド被覆が可能となり、ダイヤモンド膜の摺動材料や治工具としての応用に期待が高まっている。しかし、ダイヤモンド膜は多結晶であり、単結晶ダイヤモンドの低摩擦特性がそのまま発現するとは限らない。ダイヤモンド膜を機械部品に適用する場合には、ダイヤモンドの物性以外に基板との密着力や表面粗さという要因を考慮する必要がでてくる。また、セラミックス焼結体において、製法や焼結助材の添加量等の違いにより摩擦係数及び摩耗量に大きな違いが見られる^{33, 34)}のと同様、気相合成ダイヤモンド膜の摩擦摩耗特性もその成膜方法や成膜条件により異なることが予想される。例えば、結晶粒の大きさや粒界に存在する不純物の濃度、ダイヤモンド膜中の残留応力等は成膜方法や成膜条件により大きく異なる。これらの因子により単結晶ダイヤモンドで見られる優れた摩擦摩耗特性が、多結晶体であるダイヤモンド膜では失われてしまうことも考えられる。近年、気相合成ダイヤモンド膜の摩擦摩耗特性の研究も行なわれるようになった³⁵⁻³⁷⁾が、上記の要因を考慮した研究は行われていない。

本項ではまず、セラミックス基板上に直接気相合成したダイヤモンド膜が単結晶ダイヤモンドと同様な摩擦摩耗特性を示すのか、また、その摩擦摩耗特性が表面粗さや結晶性、試験環境によりどのように変化するのかを調べた結果について述べる。さらに、3-2で述べた反転ろう付け法により形成したダイヤモンド被覆鋼材の無潤滑下及び潤滑下での摩擦摩耗特性について報告する。先に述べたように、このダイヤモンド被覆鋼材は表面が平滑で基板に対する密着力が高く、摺動材料に必要とされる条件を満たしているものである。

3-3-2 ダイヤモンド被覆セラミックスの摩擦摩耗特性

図3.23に摩擦摩耗特性の評価に用いたダイヤモンド膜の表面のSEM像を示す。いずれのダイヤモンド膜の基板にも比較的ダイヤモンド膜との密着性に優れるSiC常圧焼結体(22×22×3mm;京セラ製SC211)を用いた。図3.23(a)に示したダイヤモンド膜(以後Film Aとする)は、1 μ m以下のやや丸みを帯びた小さな結晶粒が集まったカリフラワ様の表面形態をしている。他方、図3.23(c)に示したダイヤモンド膜(以後

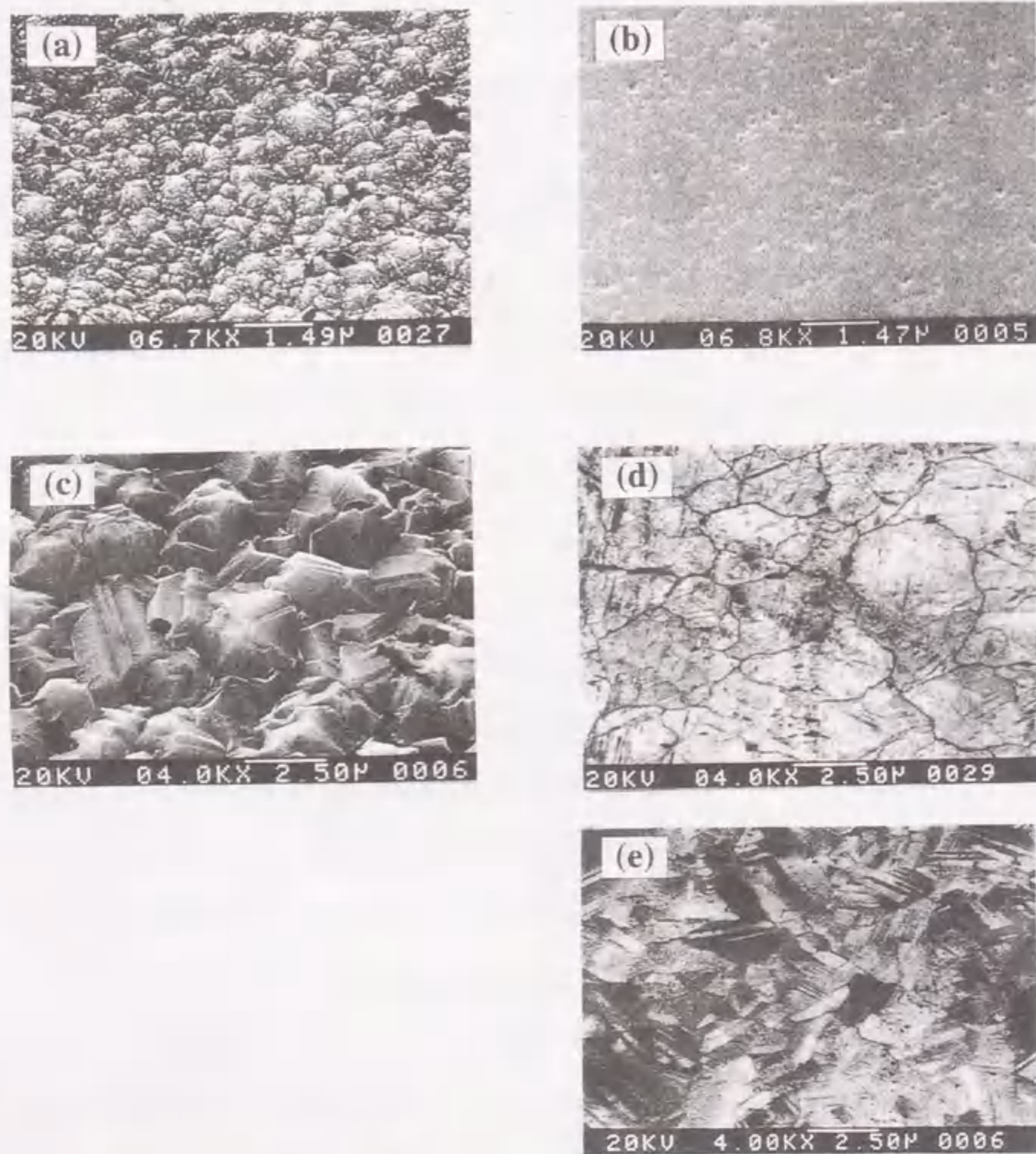


図3.23 摩擦摩耗特性の評価に用いたダイヤモンド膜 (Film A及びFilm B) の表面のSEM像。
 (a)Film A (as-depo膜; Ra=35nm)、(b)Film A (polished膜; Ra=3nm)、
 (c)Film B (as-depo膜; Ra=140nm)、(d)Film B (polished膜; Ra=11nm)、
 (e)Film B (polished膜; Ra=3nm)。

Film Bとする)は、(111)ファセットの明瞭な2~5 μm 程度の大きさの結晶粒で構成されている。Film A及びFilm Bのラマンスペクトルを図3.24に示す。Film Aのラマンスペクトルではダイヤモンドに帰属されるラマンピーク (1336cm^{-1}) の強度は弱かった。これは、ダイヤモンドの結晶性が低く、結晶粒が小さいためと考えられる。また、Film Aのラマンスペクトルには 1550cm^{-1} 付近にブロードなピークが見られ、非ダイヤモンド炭素が不純物として存在していると考えられる。この非ダイヤモンド炭素は結晶粒の中ではなく粒界に存在していると推測される。それに対し、Film Bのラマンスペクトルには 1336cm^{-1} にダイヤモン

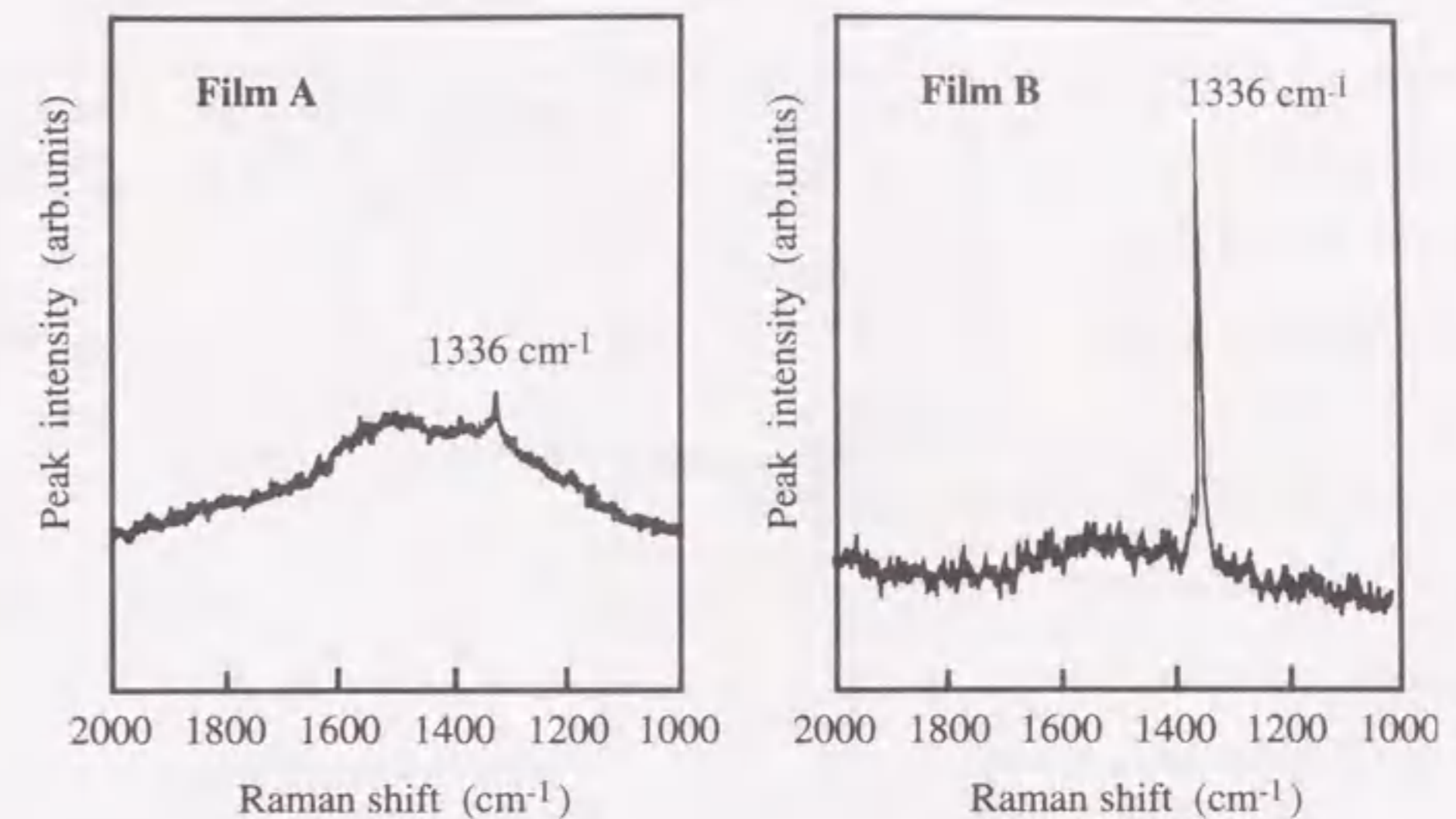


図3.24 Film A及びFilm Bのラマンスペクトル。

ドに帰属される鋭いラマンピークが観測された。また、非ダイヤモンド炭素の存在を示す 1550cm^{-1} 付近のブロードなピークは弱かった。これらのことから、Film Bでは事実上ダイヤモンド炭素のみから構成されると判断される。尚、Film A、Film Bいずれのラマンスペクトルにおいても、ダイヤモンドに帰属されるラマンピークは 1336cm^{-1} に存在し、単結晶ダイヤモンドで報告されている値 (1332.5cm^{-1}) より高波数側にシフトしている。これは3-2-3で述べたように、ダイヤモンド膜とSiC基板の熱膨張率差から生じた圧縮応力によるものである。

摩擦摩耗特性に対する表面粗さの影響を調べるために、Film A、Film Bともダイヤモンド膜を形成したままの状態のもの (as-depo膜; 図3.23(a)及び(c)) と図3.23(b)及び(d)、(e)に示したように表面をダイヤモンドペーストで研磨したもの (polished膜) を摩擦摩耗試験に供した。研磨前後のダイヤモンド膜の表面粗さを触針式表面粗さ計DEKTAK IIAで測定した。押し込み荷重4.9Nで測定したFilm A、Film B (いずれもpolished膜) のヌーブ硬度はそれぞれ80GPa、100GPaであり、単結晶ダイヤモンドの硬度とほぼ等しかった。Film A及びFilm Bの表面特性を表3.2に示す。

ダイヤモンド膜の摩擦摩耗特性は、無潤滑下でのボールオンディスク式試験により評価した。相手材には基板と同種のSiC焼結体ボール、 Si_3N_4 焼結体ボール及びSUJ2ボール (いずれも直径5mm) を用いた。摩擦摩耗試験条件は表3.3に示した通りである。SiCボールとダイヤモンド膜のヘルツ圧 (ヘルツの弾性接触理論に基づく接触面圧) は、荷重4.9Nの時1.9GPa、9.8Nの時2.4GPaである。摩擦摩耗試験前後のダイヤ

モンド膜表面をSEMにより観察し、摩耗痕の形状を表面粗さ計により計測した。比較のために、代表的な硬質材料であるSiC焼結体ディスク（京セラ製SC211）、焼結ダイヤモンドディスク（コンパックス：

表3.2 ダイヤモンド膜（Film A、Film B）の表面特性。

	Thickness (μm)	Surface roughness Ra (nm)	Hardness Hk (GPa)
Film A			
as-deposited film	~10	35	
polished film		3	80
Film B			
as-deposited film	~50	140	
polished film		11	
polished film		3	100

旭ダイヤモンド製 1500シリーズ) 及び立方晶BN焼結体ディスク（ボラゾン・コンパクト：旭ダイヤモンド製 6300シリーズ）の摩擦摩耗特性の評価を行なった。ディスクの摩耗量は表面粗さ計で測定した摩耗痕プロファイルより、また、ボールの摩耗痕は顕微鏡下で観察した円形状の摩耗面半径より求めた。測定した摩耗量より以下の式を用いて比摩耗量Wsを求めた。

$$W_s = V/DL$$

ここで、Vは摩耗量（体積）、Dは荷重、Lは摩擦距離である。

1) 表面粗さ及び結晶性の影響

SiC焼結体ボールとFilm A及び硬質材料との室温での摩擦係数の時間変化を図3.25に示す。as-depo膜の摩擦係数は、摩擦初期には0.50とかなり大きいですが、5分程度のに0.20程度まで低下し、さらに試験時間の経過とともに0.15まで徐々に低下した。後で述べるように、SiCボール及びダイヤモンド膜自身が摩耗し接触面圧が低下したとともに、いわゆる「なじみ」が生じたため摩擦係数が低下したと考えられる。他方、polished膜の摩擦係数は摩擦初期から0.20と比較的低く、数分後には0.09まで低下した。摩擦試験条件が異なるため単純な比較はできないが、この値は天然単結晶ダイヤモンドの摩擦係数³⁰⁾とほぼ等しい。

表3.3 摩擦摩耗試験条件。

Counterparts	SiC、Si ₃ N ₄ 、SUJ2 ball (5mmφ)
Load	4.9 N
Sliding Speed	0.04~0.82 m/s
Duration time	1~25 hr
Test environments	R.T. in air 300°C in air 300 or 600°C in dry N ₂ R.T. in vacuum

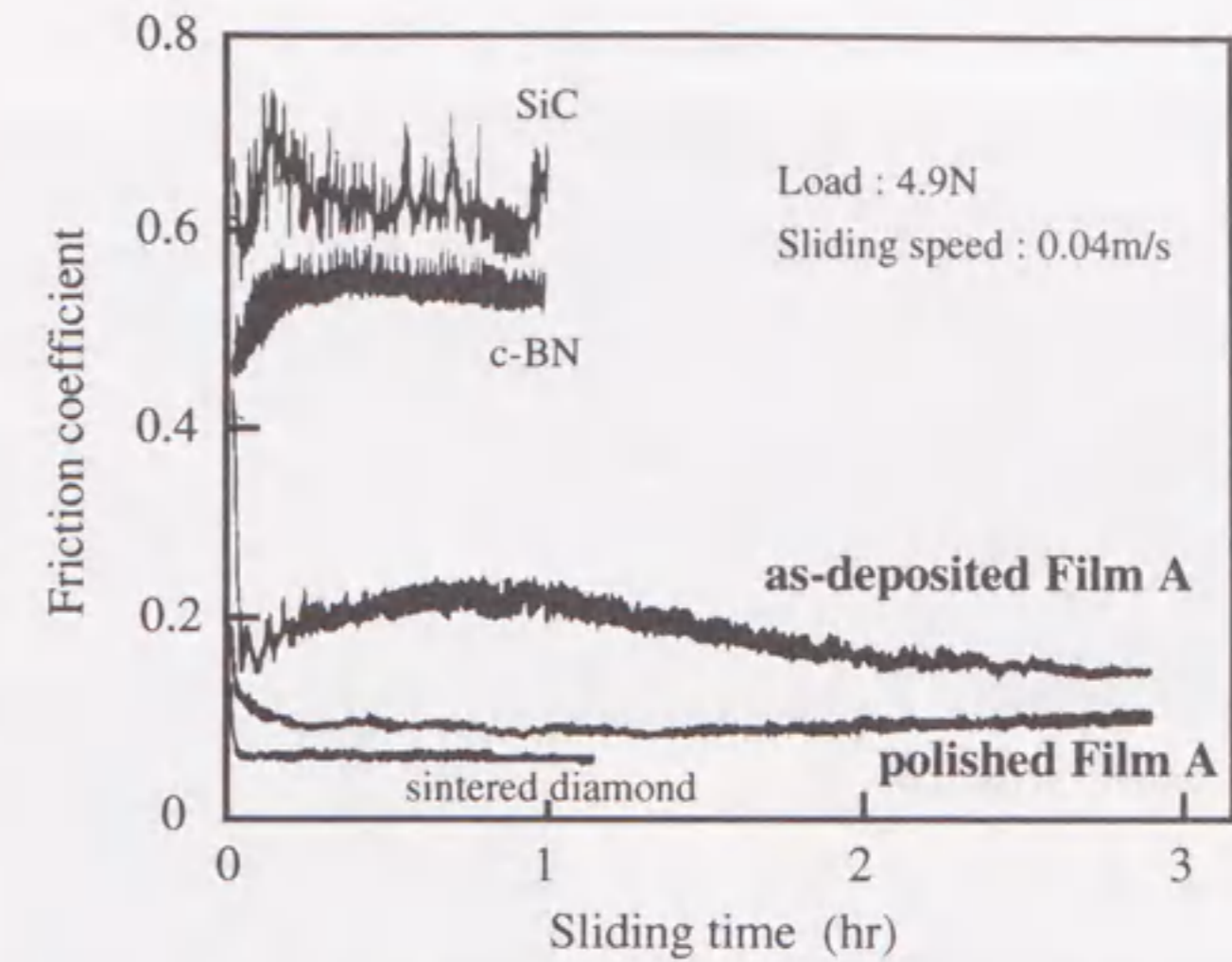


図3.25 Film A及び硬質材料とSiCボールとの室温・大気中・無潤滑下での摩擦係数の時間変化。

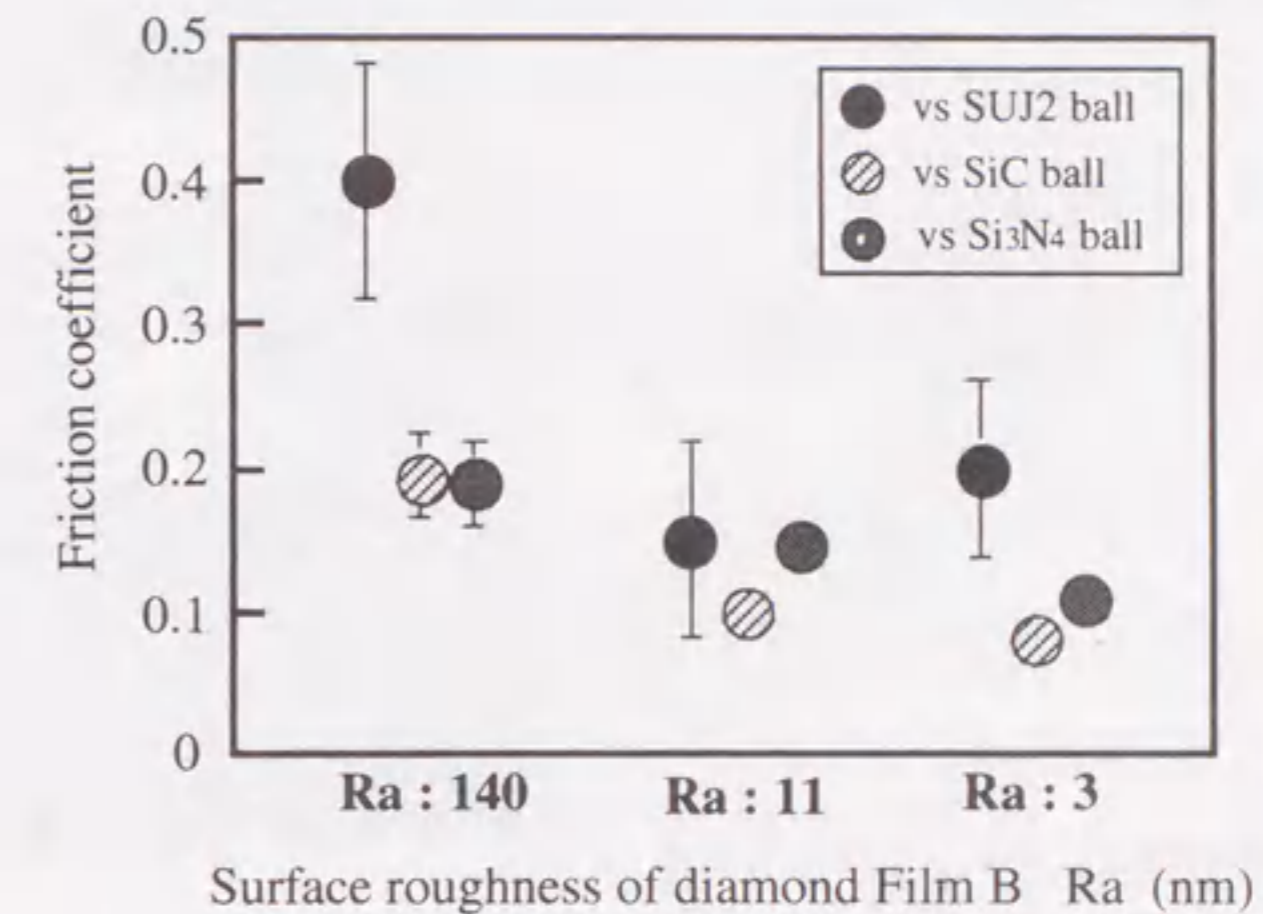


図3.26 Film Bと各種ボールとの室温・大気中・無潤滑下での摩擦係数。（荷重：4.9N、摩擦速度：0.04m/s、試験時間：5時間）

焼結ダイヤモンドの摩擦係数は0.06であり、わずかにpolished膜の摩擦係数より小さかった。それに対し、polished膜とはほぼ同程度の表面粗さ（Ra~3nm）のSiC焼結体や立方晶BN焼結体の摩擦係数は0.50~0.60とダイヤモンドの摩擦係数に比べかなり大きかった。

荷重4.9N、摩擦速度0.04m/sで各種ボールと5時間試験した時点のFilm Bの摩擦係数をFilm Bの表面粗さごとにまとめて図3.26に示す。図3.26からダイヤモンド膜の表面粗さが摩擦係数に影響を与える重要な要因であることがわかる。SiCボールやSi₃N₄ボールと摩擦した場合、Film Bの表面粗さが小さくなると

ともに摩擦係数は低下し、Film Bの表面粗さが $Ra=3nm$ の場合には摩擦係数は0.1以下の小さな値を示した。この値は、先に述べたFilm Aの摩擦係数及び天然単結晶ダイヤモンドの摩擦係数とほぼ等しいものである。SUJ2ボールと摩擦した場合も、摩擦係数はFilm Bの表面粗さが小さくなるとともに低下したが、その値はセラミックスボールを使用した場合の2倍以上であった。この違いの主な原因は、摩擦試験中のSUJ2ボールの摩耗により接触面積が広がったためと考えられる。

図3.27及び28に荷重4.9N、摩擦速度0.04m/sでSiCボールと摩擦したFilm A及びFilm B（いずれもas-depo膜）の摩耗痕のSEM像を示す。Film Aではダイヤモンド粒子の摩耗が観察され、摩耗の度合いは時間とともに進行した。Film Aのas-depo膜の比摩耗量は $5 \times 10^{-9} mm^3/Nm$ と見積られた。それに対し、Film Bでは摩耗は観察されず、表面の形態は摩擦試験の前後でほとんど変化がなかった。先に述べたように、Film Aは小さな結晶粒から構成されると同時に、粒界に非ダイヤモンド炭素を含むと考えられる。非ダイヤモンド炭素はダイヤモンドより硬度が低く、熱的安定性に劣る。そのため、非ダイヤモンド炭素が存在する粒界の結合力が弱く、局所的に接触応力や温度が上昇する摩擦摩耗試験中にダイヤモンド微結晶の脱落が生じたと考えられる。さらに、この微結晶が研磨粉として作用したため摩耗が進行したと推測される。それに対し、Film Bは非ダイヤモンド炭素を含まず、Film Aより結晶粒が大きい。そのため、結晶粒子間の結合力が強く、脱



図3.27 SiCボールと摩擦したFilm A (as-depo膜)の摩耗痕のSEM像：(a) 試験時間：1時間、(b) 試験時間：3時間、(c) 試験時間：5時間、(荷重：4.9N、摩擦速度：0.04m/s)

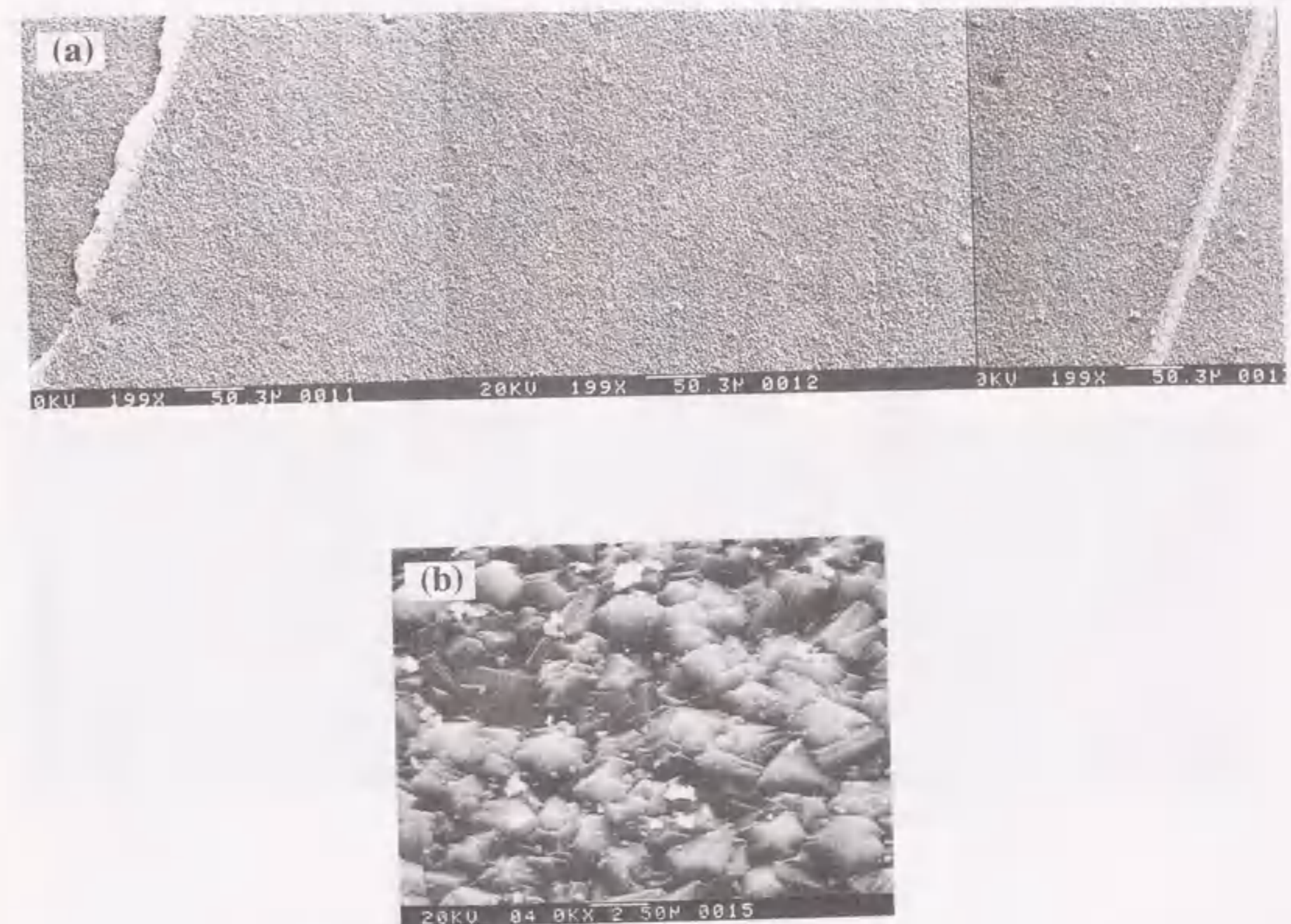


図3.28 SiCボールと摩擦したFilm B (as-depo膜)の摩耗痕のSEM像：(a)摩耗痕の全体像、(b)(a)の高倍率像、(荷重：4.9N、摩擦速度：0.04m/s、試験時間：5時間)

離しにくかったものと考えられる。したがって、低摩耗化という点からは、Film Bのように構成する粒子が大きく、粒界に非ダイヤモンド炭素等の不純物が少ない、すなわち、粒子間の結合力の大きいダイヤモンド膜が望ましいといえる。

図3.29にSUJ2ボールと荷重4.9N、摩擦速度0.04m/sで摩擦したFilm Bのas-depo膜及びpolished膜の摩耗痕を示す。as-depo膜の摩耗痕上には多量のSUJ2が移着していた。したがって、摩擦摩耗試験中にはSUJ2同士の接触になっており、このことが図3.26に示した高摩擦の要因と考えられる。また、以下で述べるように、as-depo膜と摩擦した場合にはSiCボールも激しく摩耗した。しかし、図3.27及び28に示したように、SiCボールの摩耗粉はSUJ2ボールの場合と異なり、as-depo膜表面を覆うことはなかった。この摩擦面の状態の違いは、ボールの材質の延性の違いによると考えられる。SUJ2はSiCに比べ延性に富み、SUJ2の摩耗粉はas-depo膜表面に移着したと考えられる。しかし、polished膜上を摩擦した場合には、図3.29(c)に示した

ようにSUJ2の移着は観察されず、SUJ2ボールの摩耗量は極めて少なかった。

Film Bと摩擦した相手材の比摩耗量を図3.30に示す。Film Bのas-depo膜 (Ra~140nm) と摩擦した場合、いずれのボールも損傷が激しく、比摩耗量は $1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 以上であった。したがって、as-depo膜、すなわち、析出した状態のままのダイヤモンド膜は摺動材料に適さないと言える。それに対し、Film Bのpolished膜 (Ra~3nm) と摩擦した場合、ボールの摩耗量は少なく、as-depo膜上を摩擦した場合に比べ比摩耗量は5桁以上低下した。図3.26及び図3.30から、ダイヤモンド膜の表面粗さはその摩擦摩耗特性に大きな

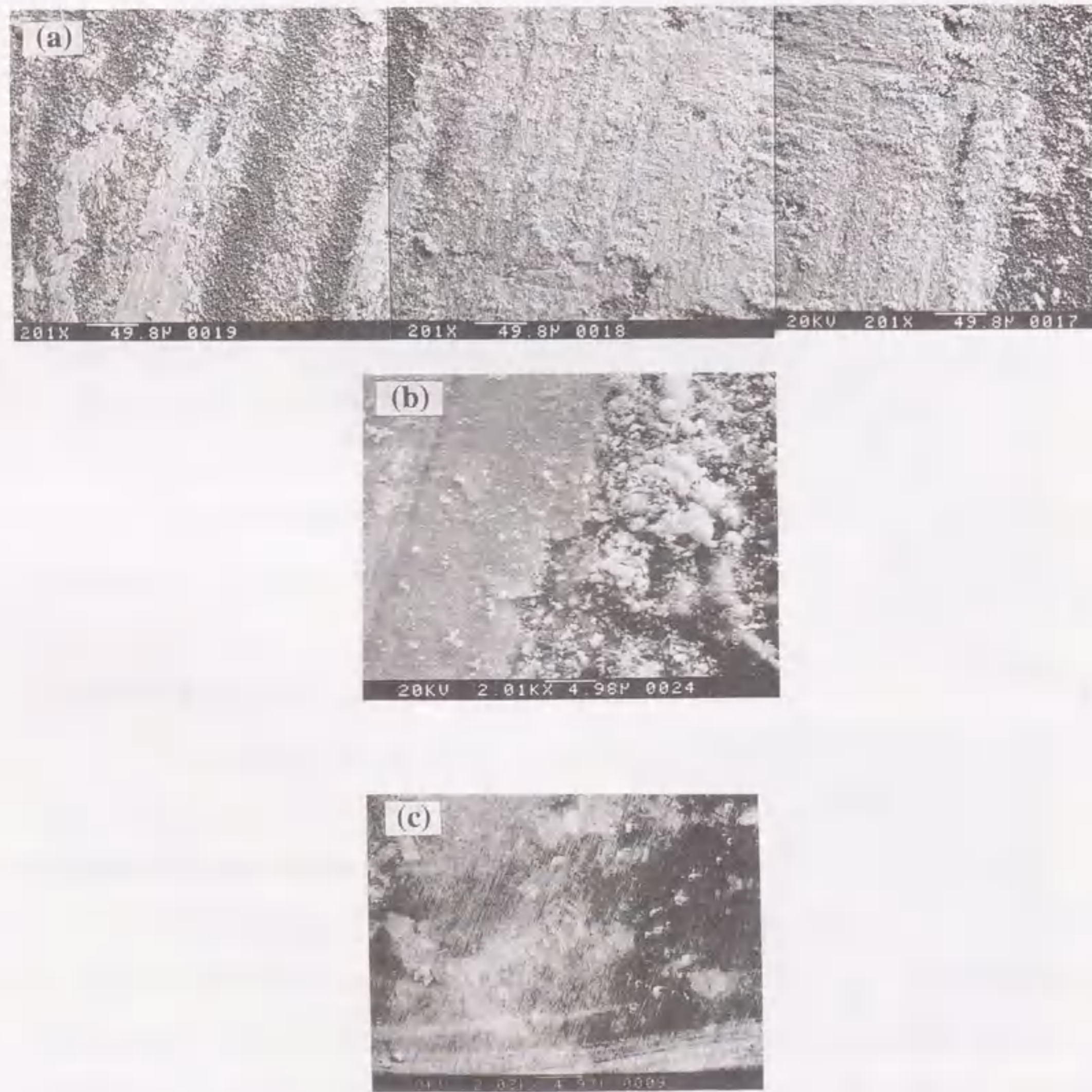


図3.29 SUJ2ボールと摩擦したFilm Bの摩耗痕のSEM像：(a)as-depo膜 (試験時間5時間)、(b)(a)の高倍率像Film B、(c)polished膜 (試験時間10時間)。(荷重：4.9N、摩擦速度：0.04m/s)

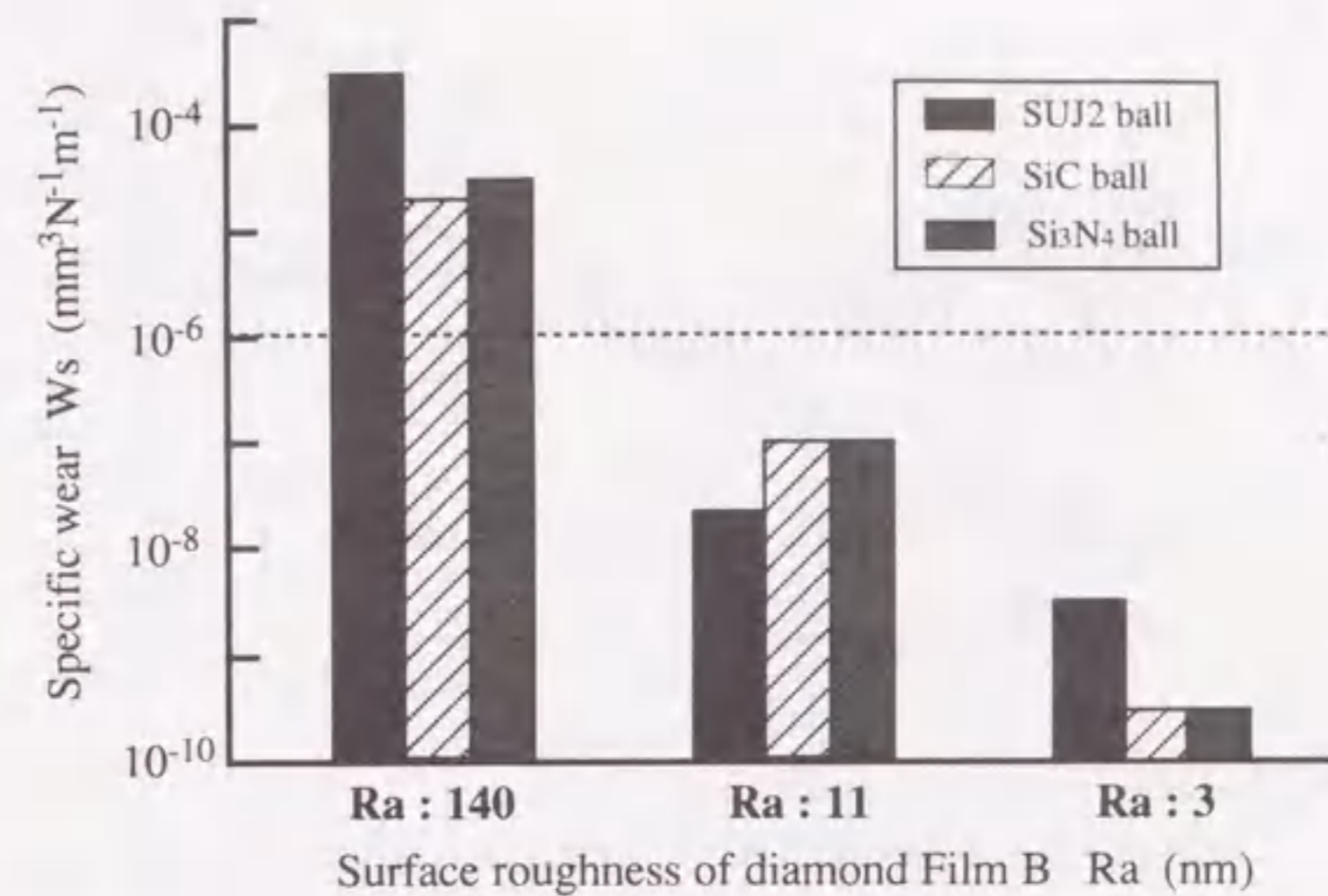


図3.30 Film Bと摩擦した各種ボールの比摩耗量。(荷重：4.9N、摩擦速度：0.04m/s、試験時間：5時間)

影響を及ぼす要因であり、特に、ダイヤモンド膜の表面粗さにより相手攻撃性が著しく変化することがわかる。

2) 摩擦速度及び試験温度の影響

以上述べてきた室温・大気中・無潤滑下での摩擦摩耗試験の結果より、非ダイヤモンド炭素の含有量が少なく表面が平滑なダイヤモンド膜は、摩擦係数が小さく、相手攻撃性が低いことから優秀な摺動材料に成り得ることがわかった。そこで、摺動材料としてのダイヤモンド膜の使用可能範囲を判断するために、ダイヤモンド膜の摩擦摩耗特性に対する摩擦速度及び試験温度の影響を評価した。

図3.31に3水準の摩擦速度におけるFilm B (polished膜) とSiCボールとの摩擦係数の摩擦回数による変化を示す。いずれの摩擦速度においても、摩擦回数の増加にともない摩擦係数は上昇する傾向にあったが、その傾向は摩擦速度が速くなるほど強かった。摩擦速度0.04m/sで摩擦した場合、摩擦回数 3×10^4 回 (摩擦時間5時間) まで摩擦係数は0.08の小さい値を維持した。その後摩擦係数は徐々に上昇し、 2×10^5 回摩擦した時点では0.15になった。これは主にSiCボールの摩耗に伴う接触面積の増加によると考えられる。より高速での摩擦においては摩擦係数の上昇は急激であり、摩擦速度0.82m/sで摩擦した場合には 2×10^5 回摩擦した時点で摩擦係数は0.4になった。

以下で述べるように、ダイヤモンド膜の低摩擦には表面吸着物の存在が重要な役割をしていると考え

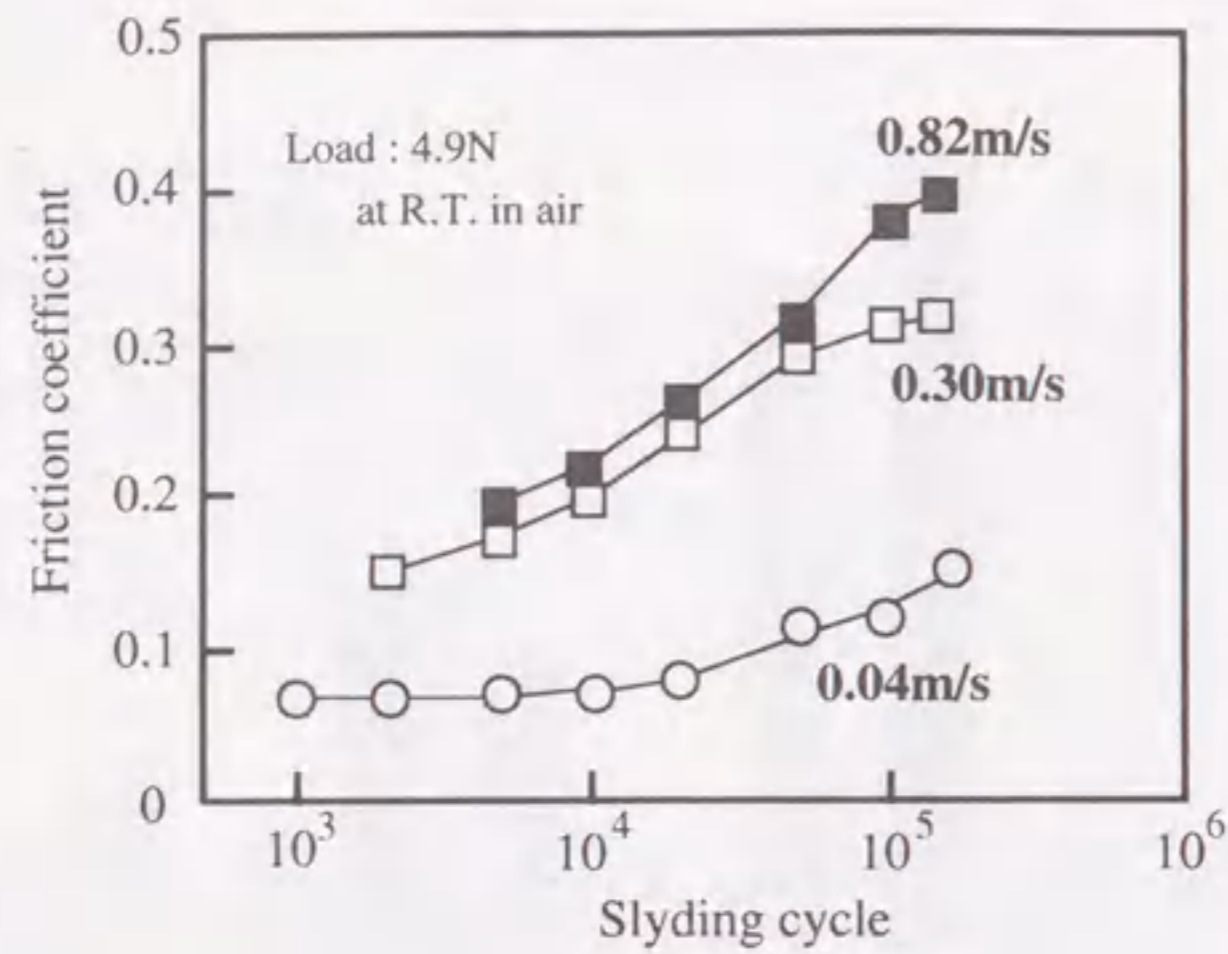


図3.31 SiCボールと摩擦した場合のFilm Bの摩擦係数の速度依存性.

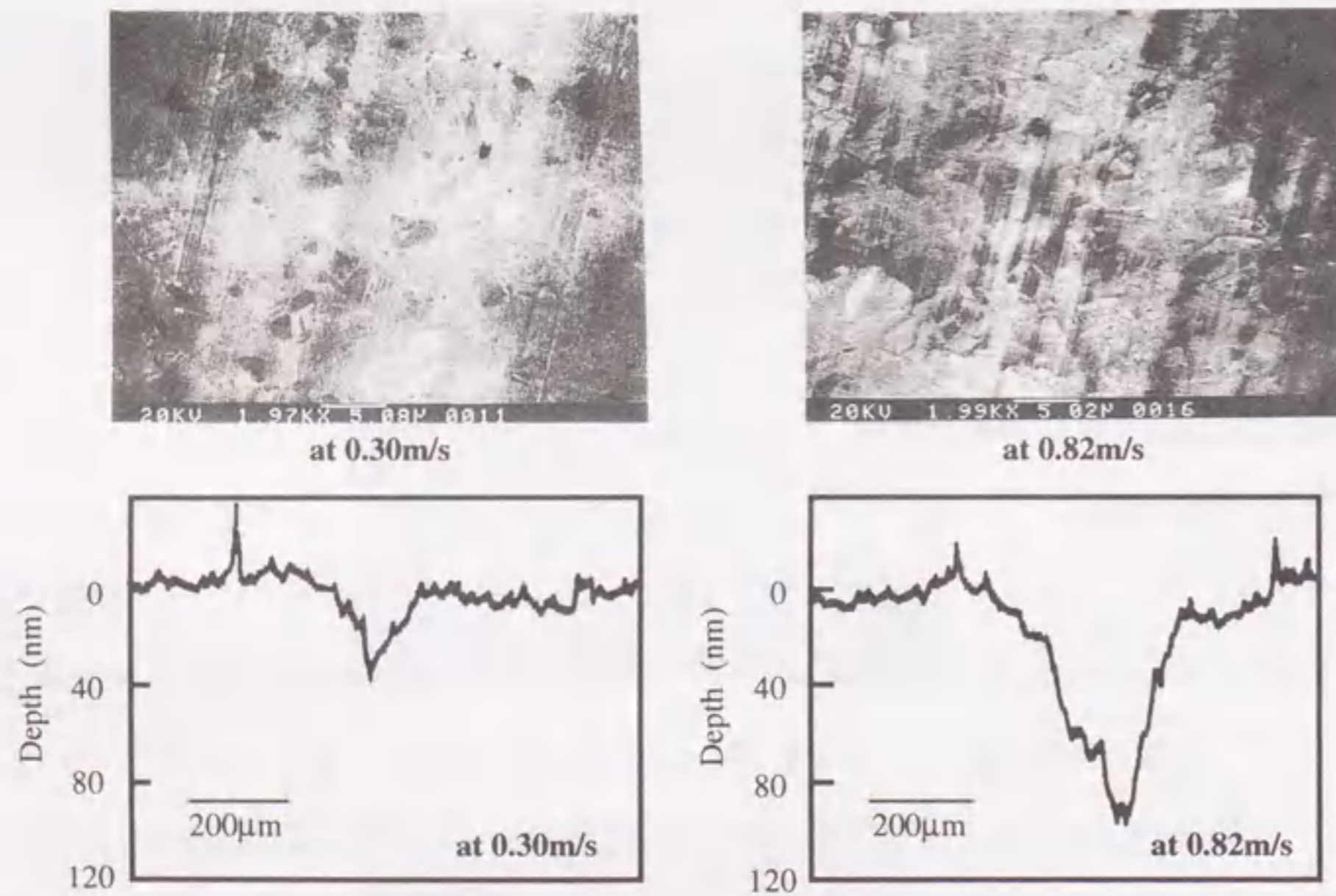


図3.32 SiCボールと 2×10^5 回摩擦したFilm Bの摩耗痕のSEM像と摩耗痕のプロファイル.

られる。高速下での繰り返し摩擦では、剪断に伴う摩擦熱のため表面吸着物が脱離し摩擦係数が上昇したと推測される。

図3.32にSiCボールと 2×10^5 回摩擦したFilm Bの摩耗痕のSEM像及び摩耗痕のプロファイルを示す。図3.32に示したようにダイヤモンド膜の摩耗は高速下でより進行した。摩擦速度0.04m/sで摩擦した場合、

Film Bはほとんど摩耗しなかったが、摩擦速度を0.82m/sまで上げると、Film Bの摩耗は進行しその比摩耗量は $2 \times 10^8 \text{ mm}^3/\text{Nm}$ であった。高速下においては、Film BとSiCボールとの接触点で温度が上昇し、ダイヤモンドからグラファイトへの転移が起こり得る。これが摩耗量増大の要因と考えられる。このように、摩擦発熱による温度上昇がダイヤモンド膜の摩擦摩耗特性の悪化に影響していると考えられる。

次に、ダイヤモンド膜の摩擦摩耗特性に及ぼす熱的影響を把握するために、高温下で摩擦摩耗試験を行なった。

Film B (polished膜) とSiCボールとの摩擦係数に対する試験温度の影響を図3.33に示す。これまで述べてきた摩擦摩耗試験の結果同様、室温でのFilm Bの摩擦係数は0.08であった。それに対し、大気中・300℃での摩擦係数は0.3であり、乾燥窒素中では300℃で摩擦係数は0.5を示し、600℃では0.8にまで上昇した。また、室温で摩擦試験をした場合と異なり、図3.34に示したようにFilm Bの摩耗は進行した。Film Bの比摩耗量は300℃・乾燥窒素中で $1 \times 10^6 \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 、600℃・乾燥窒素中で $8 \times 10^7 \text{ mm}^3/\text{Nm}$ であった。また、相手材のSiCボールの比摩耗量は600℃で摩擦試験をした場合の方が大きかった(300℃： $9 \times 10^7 \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 、600℃： $7 \times 10^5 \text{ mm}^3/\text{Nm}$)。そのため、600℃で摩擦試験をした場合の方が接触圧力が低くなり、摩擦係数が大きいにもかかわらずFilm Bの比摩耗量が小さかったと考えられる。これらの試験温度上昇に伴うダイヤモンド膜の摩擦摩耗特性の悪化は、先に述べた高速下での摩擦摩耗特性の悪化の要因が摩擦熱の発生であることを支持するものである。

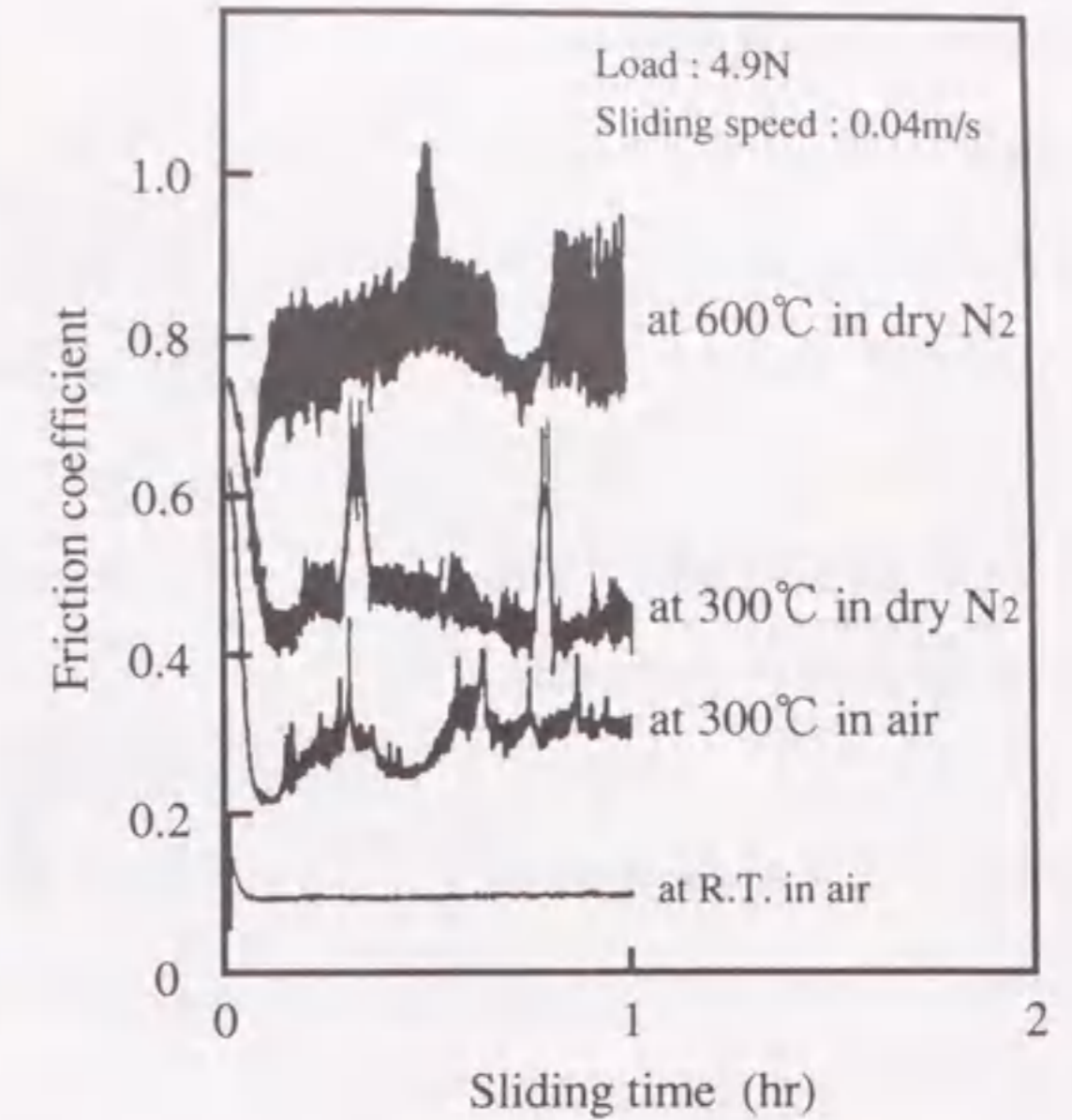


図3.33 SiCボールと摩擦した場合のFilm Bの摩擦係数の温度依存性.

3) 試験雰囲気の影響

図3.33に示したように、300℃では大気中より乾燥窒素中で摩擦係数が大きかった。このことは、ダイヤモンド膜の無潤滑下での摩擦における吸着水の影響を示唆するものである。この吸着水の影響を評価するために、摩擦試験中に湿度の異なるガスを導入し、どのように摩擦係数が変化するかを調べた。図

3.35は300℃での摩擦試験中に、乾燥窒素や水分を多量に含んだ窒素を導入した場合のFilm B (polished膜) とSiCボールとの摩擦係数の変化を示したものである。乾燥窒素を導入している間の摩擦係数は0.3以上であるが、水中でバブリングした窒素ガスの導入に切り替えると摩擦係数は0.2以下に急激に低下した。その後、窒素ガスの導入を中断しても摩擦係数は上昇しなかったが、乾燥窒素を再び導入することにより摩擦係数は上昇しはじめ、0.3程度の値を示した。これらの結果は、ダイヤモンド膜表面に水を吸着させることにより摩擦摩耗特性、特に、高温下での摩擦摩耗特性を改善できることを示している。

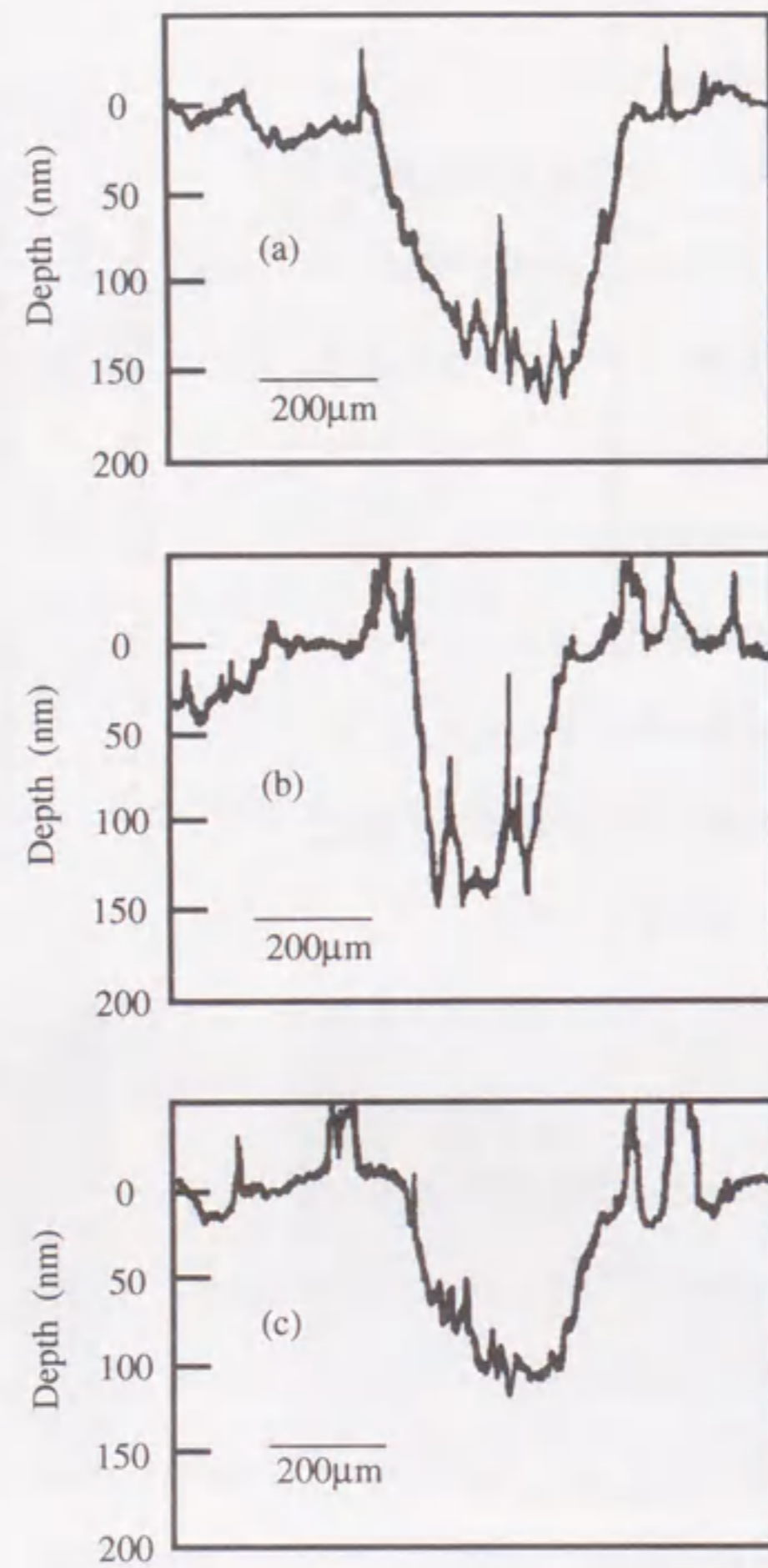


図3.34 SiCボールと1時間摩擦したFilm Bの摩耗痕のプロファイル：
(a) 乾燥N₂中・300℃；W_s (比摩耗量) = $1 \times 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$ 、
(b) 乾燥N₂中・600℃；W_s (比摩耗量) = $8 \times 10^{-7} \text{mm}^3/\text{Nm}$ 、
(c) 大気中・300℃；W_s (比摩耗量) = $8 \times 10^{-7} \text{mm}^3/\text{Nm}$ 。

$3 \times 10^{-8} \text{Torr}$ の真空中でのFilm B (polished膜) とSiCボールとの摩擦係数を図3.36に示す。大気中での摩擦係数が0.1程度であるのに対し、真空中では0.5以上の大きな値を示した。この摩擦係数の上昇は、ダイヤモンド膜表面の吸着物(水素、水等)が摩擦試験中に脱離したためと考えられる。

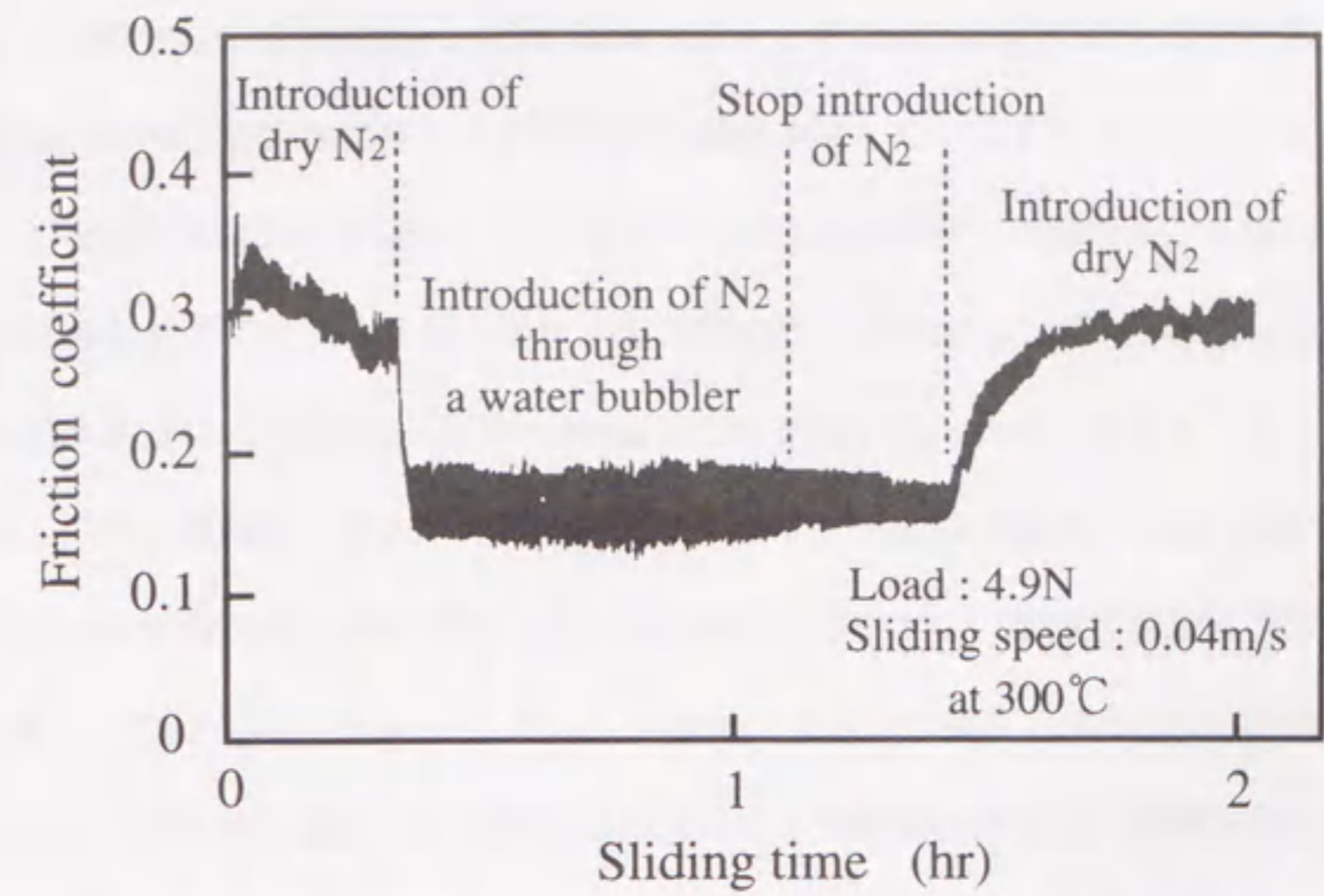


図3.35 窒素中でSiCボールと摩擦した場合のFilm Bの摩擦係数。

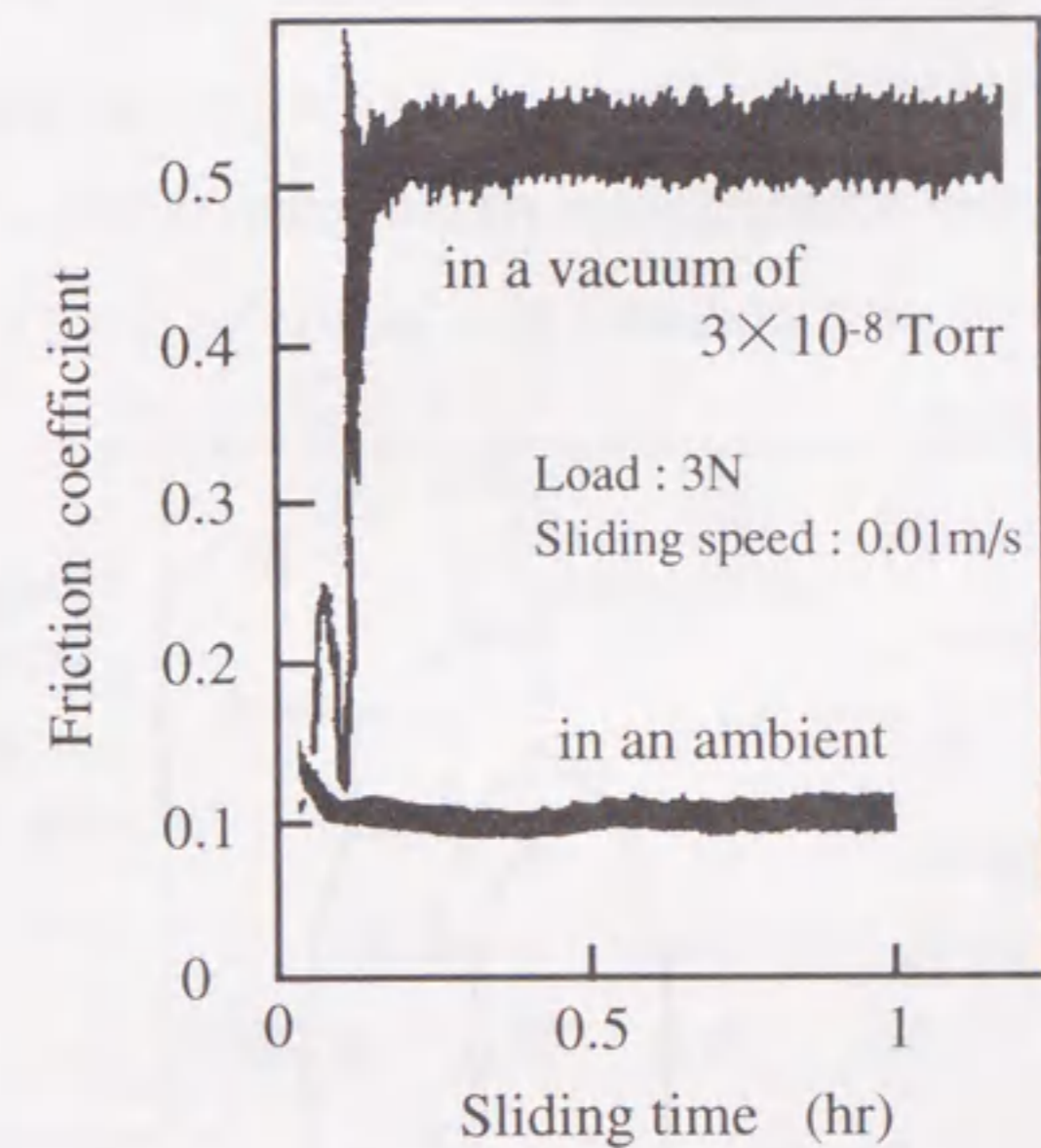


図3.36 真空中でSiCボールと摩擦した場合のFilm Bの摩擦係数。

3-3-3 ダイヤモンド被覆鋼材の摩擦摩耗特性

前項では、SiC焼結体基板上に析出したダイヤモンド膜の無潤滑下での摩擦摩耗特性を評価し、表面吸着物が存在する状況下では平滑な表面のダイヤモンド膜は優れた摺動材料に成り得ることを示した。しかし、析出したままの状態のダイヤモンド膜表面は凹凸が大きく、低摩擦で相手材への攻撃性が小さい優れた摺動状態を実現するためには、物質中最も硬いダイヤモンドを研磨する必要がある。また、実際の摺動材料としての応用を考えた場合、セラミックス基板より一般に普及している鉄系の鋼材に平滑なダイヤモンド膜を被覆することが望まれる。その被覆方法としては、3-2で述べた反転ろう付け法が有効である。反転ろう付け法で鋼材に被覆されたダイヤモンド膜は、ダイヤモンドを研磨することなく表面が平滑であり、鋼材に対する密着力が高い。すなわち、反転ろう付け法で作製したダイヤモンド被覆鋼材は摺動材料や治工具に必要とされる条件を満たすものと言える。しかし、反転ろう付け法により得られる表面は、ダイヤモンド析出時に基板と接していた面であり、析出表面に比べ結晶粒が小さく、図3.14に示したように粒子間に空隙が存在する場合が多い。したがって、前項で述べたダイヤモンド膜（析出表面）の摩擦摩耗特性が反転ろう付け法により形成したダイヤモンド被覆鋼材の摩擦摩耗特性とどの程度対応するかは不明である。そこで次に、反転ろう付け法により得られたダイヤモンド被覆鋼材の摩擦摩耗特性を評価し、摺動部や治工具への応用の可能性や問題点を検討した。

ダイヤモンド被覆鋼材の摩擦摩耗特性の評価は、ボールオンディスク式摩擦摩耗試験より実際の摺動部の形態に近いリングオンブロック式摩擦摩耗試験（図3.37）により行なった。ブロック材にはSAEO1（16mm×6mm×10mm）、リング材にはSAE4620を用い、SAEO1ブロックを反転ろう付け法によりダイヤモンド被覆した。尚、SAEO1及びSAE4620はリングオンブロック式摩擦摩耗試験の標準試料として用いられているものである。また、比較のためにSKD11ブロックとその表面にイオンプレーティング法によりTiNを被覆したブロックを用いた。

ダイヤモンド膜の析出は、3-1で述べた高周波誘導熱プラズマCVD法により行なった。摩擦摩耗試験用のダイヤモンド被覆SAEO1ブロッ

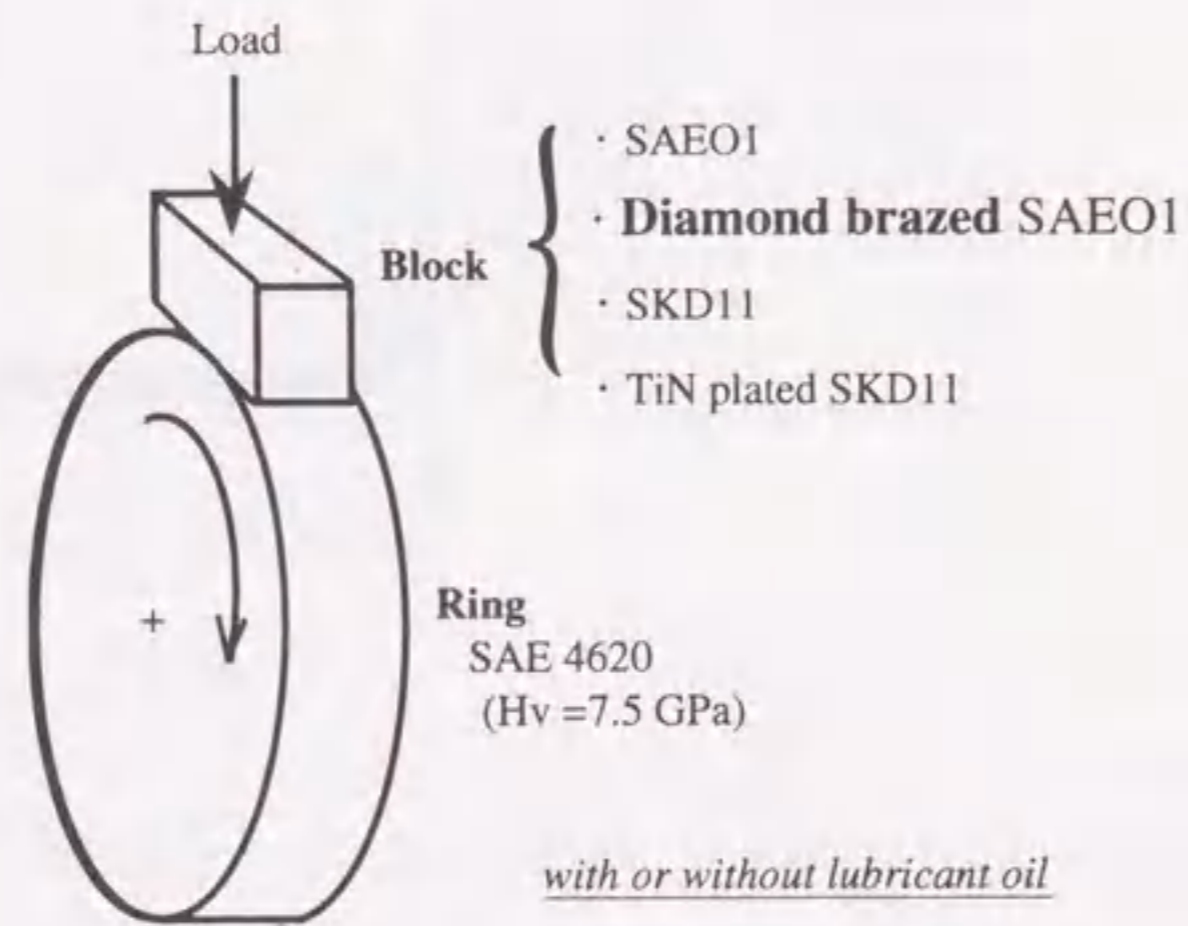


図3.37 リングオンブロック式摩擦摩耗試験法。

クを効率的に作製するため、析出時に18mm×8mmの大きさに切り出した厚さ0.4mmのSiウエハ（鏡面研磨）を水冷基板ホルダ上に6枚設置した。それぞれのSiウエハ上のダイヤモンド膜の厚さ、結晶性等の均一性を高めるために、60分間析出後に水冷基板ホルダ上でのSiウエハの位置を変更した。ダイヤモンド膜の膜厚が30μm程度になるように合計の析出時間を180分間とした。また、ダイヤモンドの核生成密度を上げるために、析出前に0.25μm径のダイヤモンドペーストでSiウエハの表面を傷つけ処理した。尚、基板温度を冷却水流量の変更等によりダイヤモンドの析出に適当な温度範囲（800~900℃）に制御した。ダイヤモンド膜の析出条件は表3.1に示した通りである。

ダイヤモンド被覆SAEO1ブロックの作製は、3-2で述べた反転ろう付け法により行なった。SAEO1ブロック表面の酸化物等取り除く目的で#600のサンドペーパーで研磨した後、ダイヤモンド膜、ろう材とともにエタノール中で超音波洗浄した。ろう材には3-2で述べた厚さ20μmのTi入りAg-Cuろうを用いた。ダイヤモンド析出時の基板（鏡面研磨したSiウエハ）が表になるようにろう材とともにSAEO1ブロック上に設置し、真空中・720℃で加熱しろう付けした。反転ろう付け後、Siウエハを削り取り、鏡面状態（中心線平均表面粗さRa~20nm）のダイヤモンド膜表面を得た。

1) 無潤滑下でのダイヤモンド被覆鋼材の摩擦摩耗特性

ダイヤモンド被覆SAEO1ブロックとSAE4620リングとの室温・大気中・無潤滑下での摩擦係数の荷重依存性を図3.38に示す。摩擦摩耗試験は摩擦速度を0.2m/sに固定し、荷重を段階的に490Nまで増やす方式

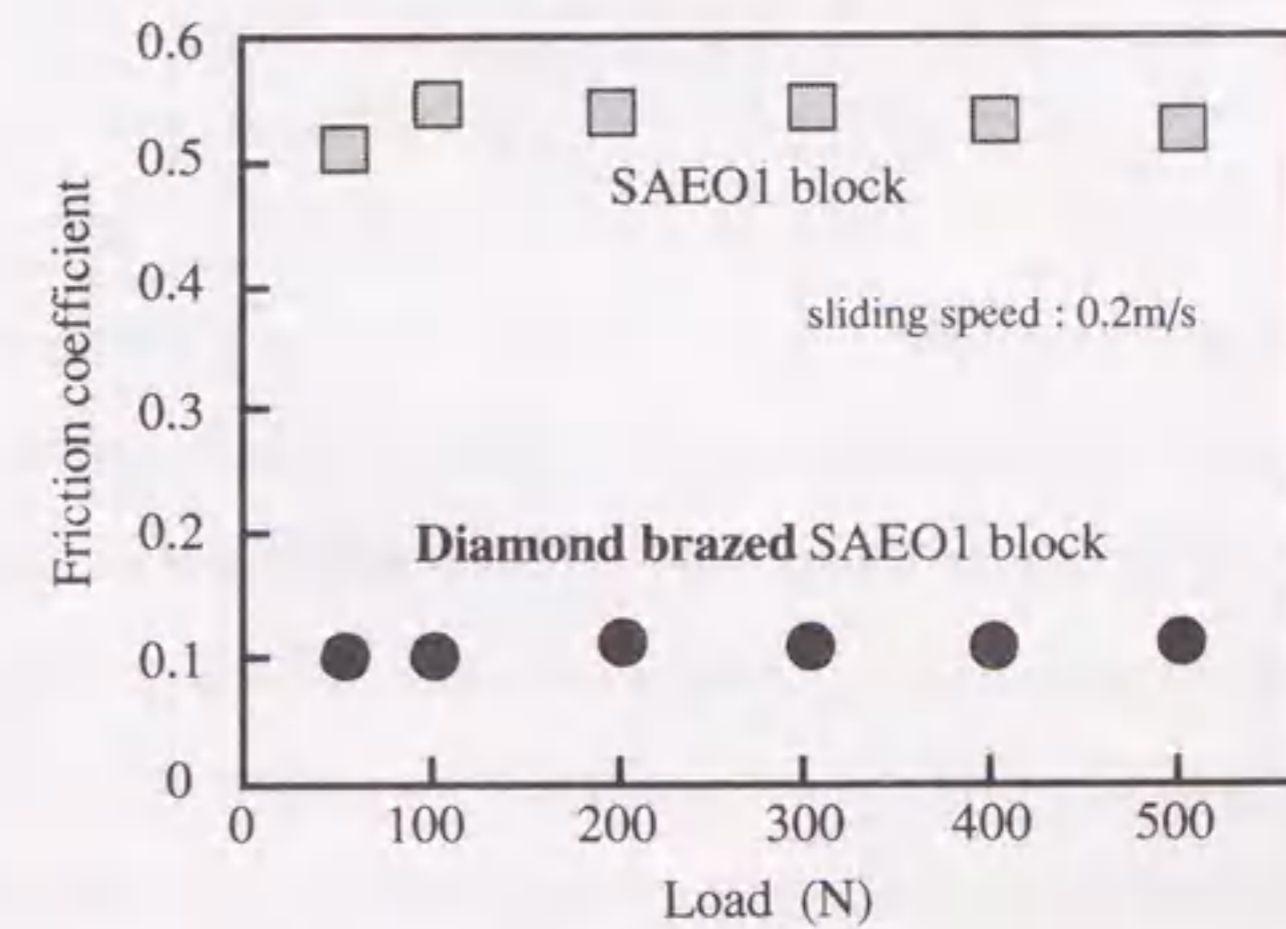
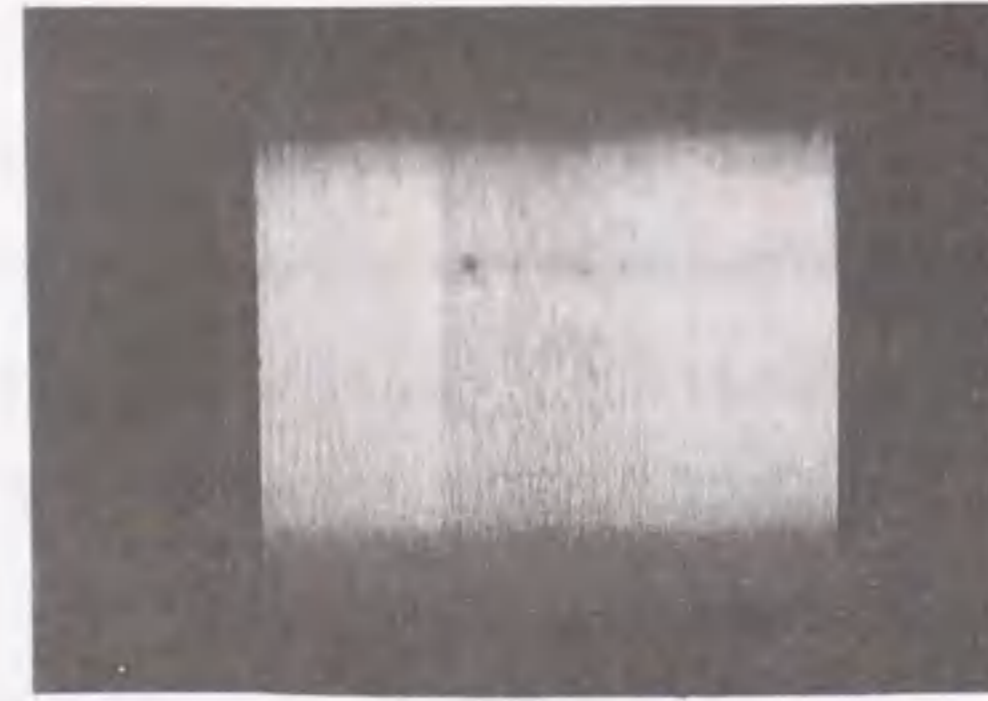


図3.38 室温・大気中・無潤滑下でのダイヤモンド被覆SAEO1ブロックとSAE4620リングとの摩擦係数の荷重依存性。



SAE4620 ring
(vs SAE01 block)



SAE4620 ring
(vs Diamond brazed SAE01 block)



SAE01 block



Diamond brazed
SAE01 block

図3.39 室温・大気中・無潤滑下での摩擦摩耗試験後のブロック及びリングの摩耗痕。

で行なった。各荷重での保持時間は2分間とした。また、比較のためにダイヤモンドを被覆していないSAE01ブロックとSAE4620リングとの摩擦係数も図3.38に合わせて示した。SAE01ブロックの摩擦係数は0.5程度であるのに対し、ダイヤモンド被覆SAE01ブロックの摩擦係数は荷重によらず0.1程度と小さい値であった。摩擦摩耗試験後のブロック及びリング表面の摩耗痕を図3.39に示す。SAE01ブロック表面及び相手材のSAE4620リング表面では摩耗が進行し、かなりの激しい損傷が観察された。それに対し、ダイヤモンド被覆SAE01ブロック表面及び相手材のSAE4620リング表面ではほとんど摩耗が観察されなかった。

図3.40にダイヤモンド被覆SAE01ブロックとSAE4620リングとの室温・大気中・無潤滑下での摩擦係数のPV値依存性を示す。摩擦摩耗試験時の荷重Pと速度Vを掛け合わせた値、PV値は摩擦摩耗現象を扱う

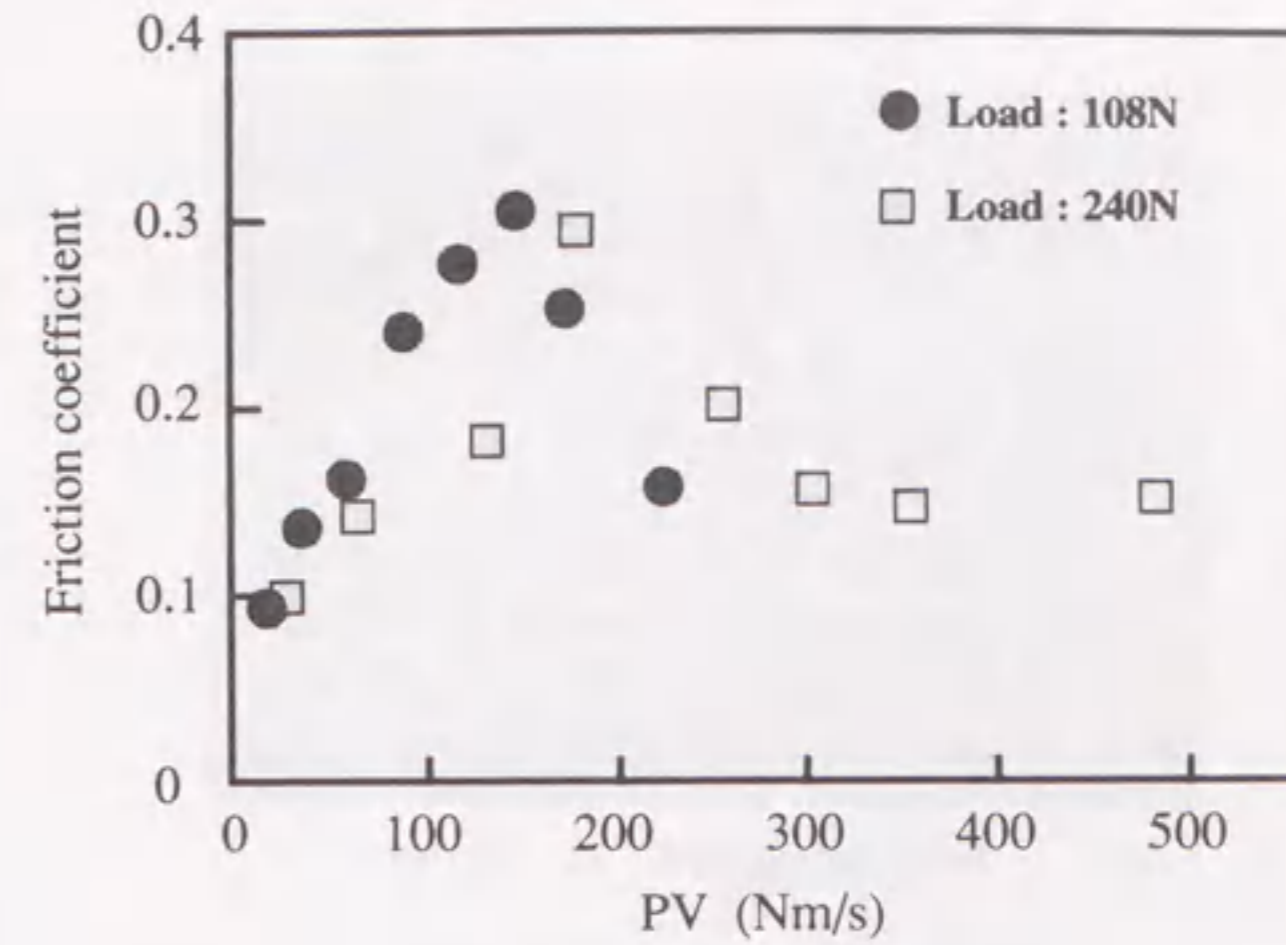
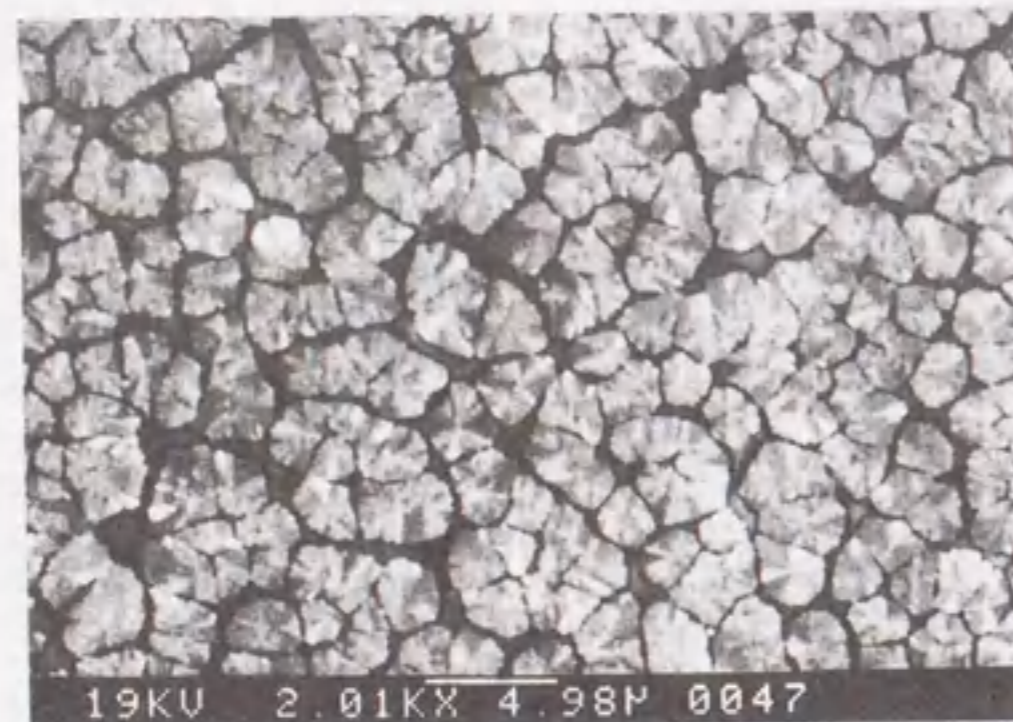


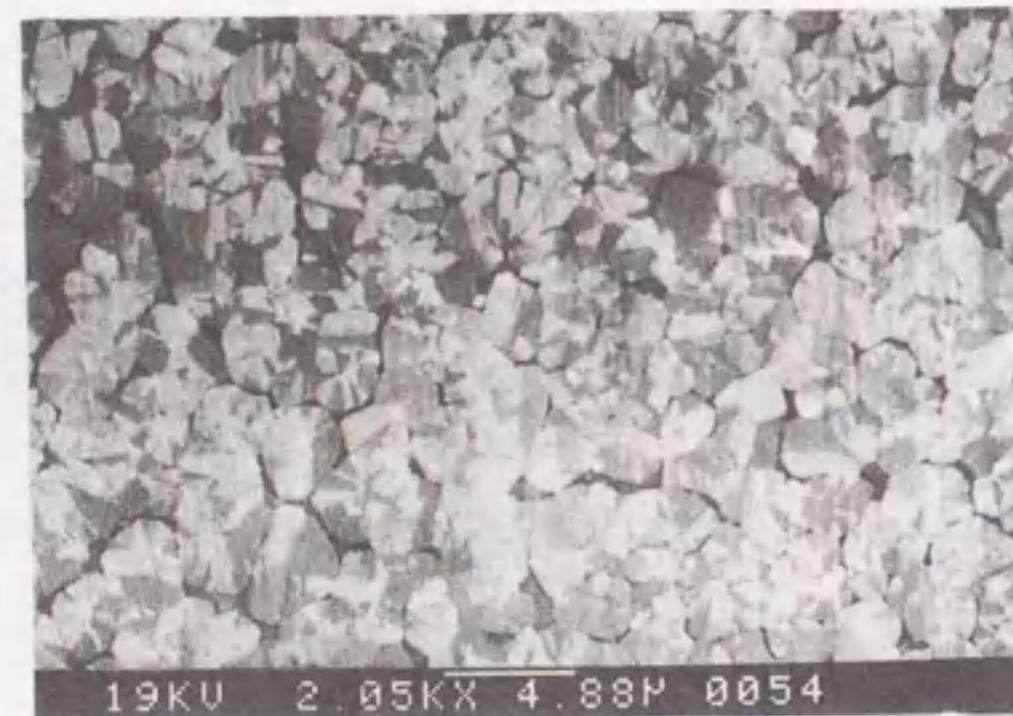
図3.40 室温・大気中・無潤滑下でのダイヤモンド被覆SAE01ブロックとSAE4620リングとの摩擦係数のPV値依存性。

上で重要なパラメータである。図3.40より、PV値が小さい場合は摩擦係数は0.1程度であるが、その後PV値の増加とともに上昇し摩擦係数はあるPV値において最大値を持つことがわかる。これは、PV値の増加に伴い摩擦熱の発生が顕著になり、ダイヤモンド膜表面から低摩擦化に寄与していた吸着物が脱離したためと考えられる。さらに、PV値が大きくなると摩擦係数は低下し、0.2程度の値に収束する。これはダイヤモンドからグラファイトへの転移が進行したためと考えられる。

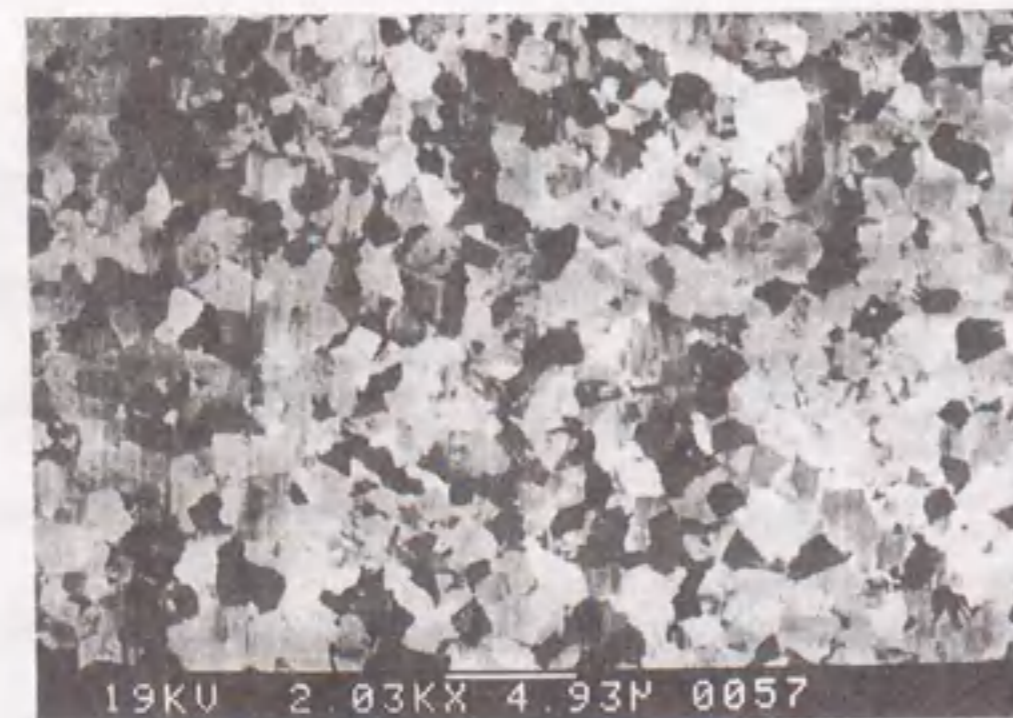
図3.41に異なる速度で摩擦摩耗試験をした場合のダイヤモンド被覆SAE01ブロックの摩耗面のSEM像を示す。摩擦速度が低い場合は、摩擦試験前と同様にダイヤモンド粒子間に空隙が観察された。しかし、摩擦速度が速くなるにつれダイヤモンドの摩耗が進行し、2.0m/sで摩擦摩耗試験をした場合には、ダイヤモンド粒子間の空隙は観察されなくなった。これは、先に述べたダイヤモンドからグラファイトへの転移の進行に伴い、摩耗が進行したためと考えられる。このことは図3.42に示した摩擦摩耗試験後のダイヤモンド膜のラマンスペクトルからも支持される。摩擦速度0.25m/sで摩擦摩耗試験をしたダイヤモンド膜のラマンスペクトルにおいては、ダイヤモンドに帰属されるピークの強度に比べグラファイトの存在を示す1550cm⁻¹付近のピークが弱いものに対し、摩擦速度2.0m/sで摩擦摩耗試験をしたダイヤモンド膜のラマンスペクトルにおいては、グラファイトに帰属されるピークの強度が増大した。今回のラマンスペクトルの測定条件では表面から50nm程度の深さまでの分析であることを考え合わせると、最表面(摩擦面)ではよりグラファイト化が進行していると推測される。



Sliding speed : 0.25m/s



Sliding speed : 1.0m/s



Sliding speed : 2.0m/s

図3.41 室温・大気中・無潤滑下でのLFW摩擦摩耗試験後のダイヤモンド被覆SAEO1ブロックの摩耗面のSEM像。

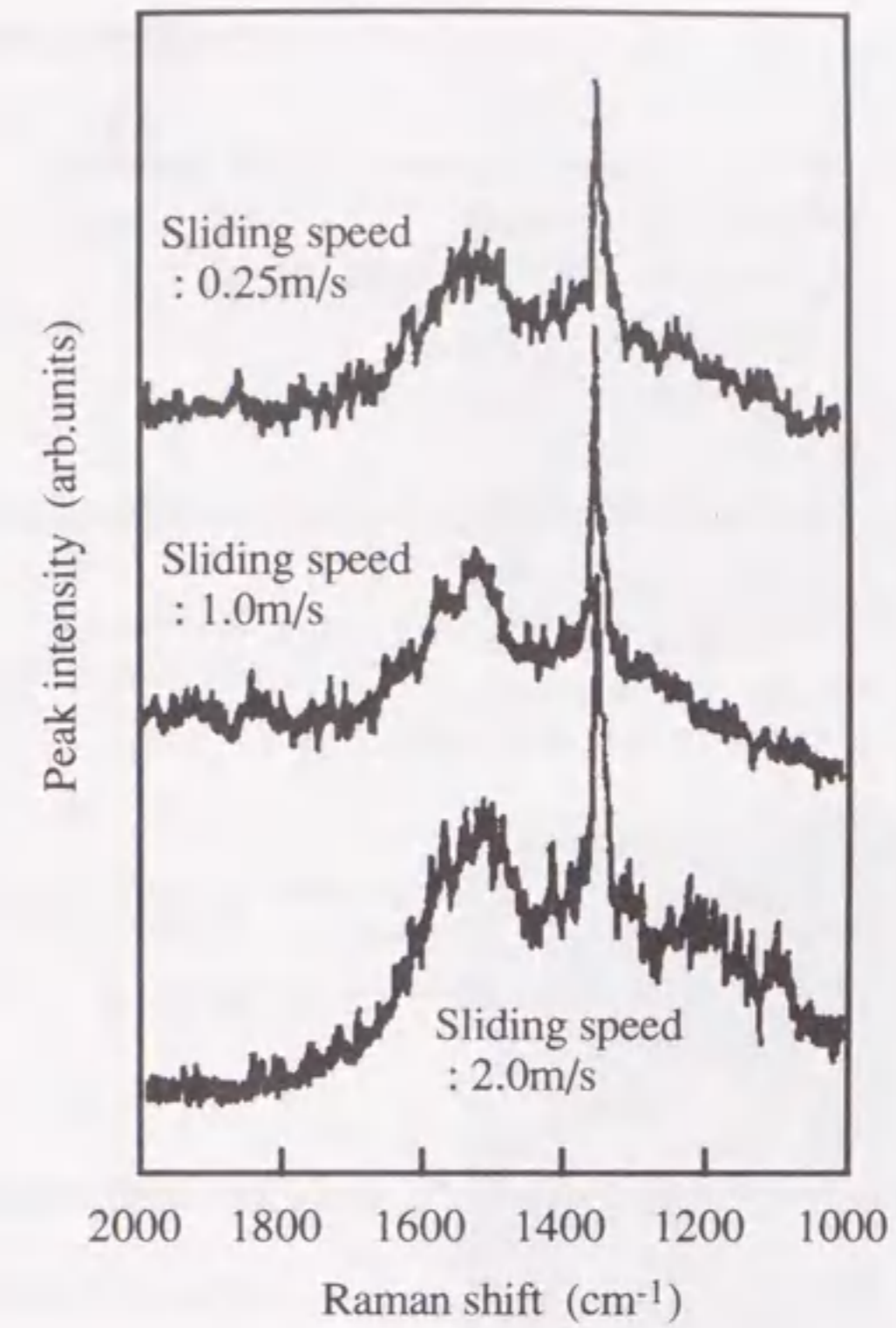


図3.42 室温・大気中・無潤滑下での摩擦摩耗試験後のダイヤモンド膜（ダイヤモンド被覆SAEO1ブロック）のラマンスペクトル。

2) 潤滑下でのダイヤモンド被覆鋼材の摩擦摩耗特性

これまで述べてきたように、ダイヤモンド膜及びダイヤモンド被覆鋼材は無潤滑下で優れた摺動材料に成り得るものである。しかし、潤滑下での摩擦特性の荷重及び速度依存性や摩擦特性評価後の表面形態の変化等、基礎的な現象の把握が十分に行なわれていない。本項では、これらの現象の把握を目的に潤滑下でのダイヤモンド膜の摩擦特性の評価を行い、鋼材の摩擦特性との比較を合わせて行なった。

潤滑下でのダイヤモンド被覆SAEO1ブロックの摩擦摩耗特性との比較を行なうために、SKD11（焼入れ材）ブロックとイオンプレーティング法によりSKD11ブロック上に2.5µm厚のTiN膜を被覆したものをを用いた。TiN膜は一般に基板に対する密着力が高く、一部工具等に使用されており、摺動材料としての応用にも期待が持たれているものである。

摩擦摩耗試験は、潤滑下におけるダイヤモンド膜の摩擦係数の荷重依存性を評価すること、及び速度依存性を評価することを主目的に行なった。摩擦係数の荷重依存性を評価する試験では、リングの回転速

表3.4 潤滑下でのリングオンブロック式摩擦摩耗試験条件.

①Evaluation of load dependence of friction coefficient, Evaluation of wear resistance.	
Load :	147N, 588N, 980N
Sliding speed :	0.25m/s
Duration time :	60min
②Evaluation of sliding speed dependence of friction coefficient.	
Load :	588N
Sliding speed :	0.10→0.25→0.50→0.75→1.00 →1.25→1.50→2.00→2.50m/s
Duration time at each sliding speed :	5min
Lubricant oil : JWS2444	
oil temperature :	35°C (viscosity : $6.4 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$) 80°C (viscosity : $1.6 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$)

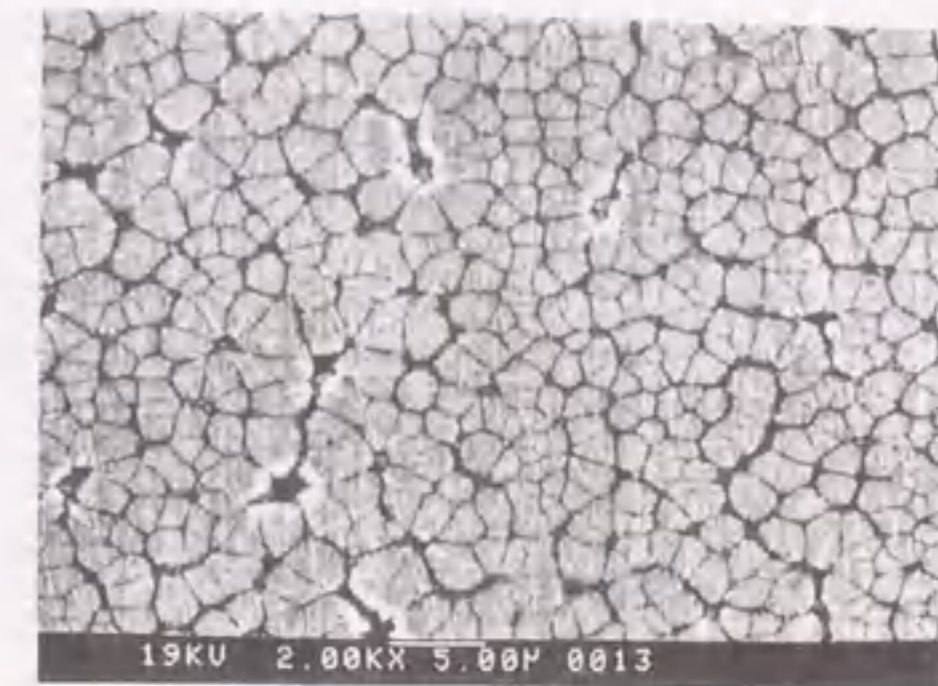
度を140rpm (摩擦速度=0.25m/s) に固定し、各荷重で60分間試験を継続し摩擦係数の変化を測定した。また、摩擦係数の速度依存性の評価では、荷重588Nにおいて、まず56rpm (摩擦速度=0.1m/s) の回転速度で60分間摩擦試験を行なった。摩擦係数の変動が小さいことを確認後、回転速度を最高1400rpm (摩擦速度=2.5m/s) まで上げ摩擦係数を測定した。潤滑下での摩擦摩耗試験条件を表3.4に示す。また、摩擦係数の温度依存性を評価するために潤滑油の温度を35°Cと80°Cの2水準に設定し試験を行なった。潤滑油にはJWS2444を用いた。この潤滑油の35°Cと80°Cにおける動粘性率を細管式動粘度計を用いて測定し、その結果を表3.4に示した。

摩擦摩耗試験前後のリング及びブロックの表面形態を触針式表面粗さ計DEKTAK IIAを用いて測定し、SEMにより観察した。また、ダイヤモンド膜中に含まれる水素の定量をヴァンデグラーフ型加速器を用いた弾性反跳粒子検出法 (ERDA) により行ない、摩擦摩耗試験前後のダイヤモンド膜表面の構造の変化を顕微ラマン分光分析法、X線光電子分光分析 (XPS) 法により評価した。

図3.43にダイヤモンド被覆ブロック (ダイヤモンド膜) 及び比較材のSKD11、TiN膜の表面のSEM像を示す。また、各ブロック表面のRaの値を合わせて示した。ダイヤモンド膜表面は、2~3 μm 径の粒子により構成されており、各粒子間には1 μm 前後の幅の空隙が観察された。しかし、全体的に凹凸はほとんど無く、Raは20nm程度であった。SKD11表面もほぼ同様に平滑であったが、TiN膜表面には成膜時に形成されたドロップレットが観察され、Raは220nm程度と大きかった。尚、SKD11の表面ビッカース硬度Hvは7.1GPaであり、リング材のSAE4620 (Hv \sim 7.5GPa) よりわずかに硬度が低かった。ダイヤモンド膜表面に

は空隙が存在するため、また、TiN膜は厚さが薄いため正確な硬度測定はできなかったが、いずれもリング材のSAE4620よりかなり高硬度であると考えられる。

図3.44に潤滑下におけるダイヤモンド被覆鋼材及び比較材の摩擦係数の荷重依存性を示す。横軸には荷重とともに、図3.40同様摩擦摩耗現象を扱う上で重要なパラメータであるPV値を示した。また、リング材の重量減少を同図中に合わせて示した。摩擦係数及びリング材の重量減少は60分間摩擦摩耗試験した時点の値である。80°Cの潤滑油中ではダイヤモンド被覆鋼材の摩擦係数は荷重増加につれ0.05程度まで低下し、SKD11の摩擦係数の50%以下であった。一方、35°Cにおいてはダイヤモンド被覆鋼材の摩擦係数は荷重増加に伴い上昇し、588Nにおいて0.07程度であった。しかし、いずれの荷重、温度条件下においてもダイヤモンド被覆鋼材の摩擦係数は、SKD11やTiN被覆鋼材の摩擦係数に比べ小さかった。尚、SKD11やTiN被覆鋼材の摩擦係数には荷重依存性や温度依存性はほとんど見られず、どの条件下においても0.1前後であった。摩擦係数の値から判断すると、今回の摩擦試験条件は境界潤滑領域であり、ブロック材の表面特性の違いが摩擦係数の違いに反映したと考えられる。摩擦係数が小さかったダイヤモンド被覆鋼材の表面に効果的に潤滑油膜が形成されたとも考えられるが、以下に述べるようにリング材の摩耗が進行しており潤滑油膜形成の詳細は不明である。



Diamond brazed SAE01 block (Ra=20nm)



SKD11 block (Ra=30nm)



TiN plated SKD11 block (Ra=220nm)

図3.43 摩擦摩耗試験に用いた各ブロックの表面のSEM像.

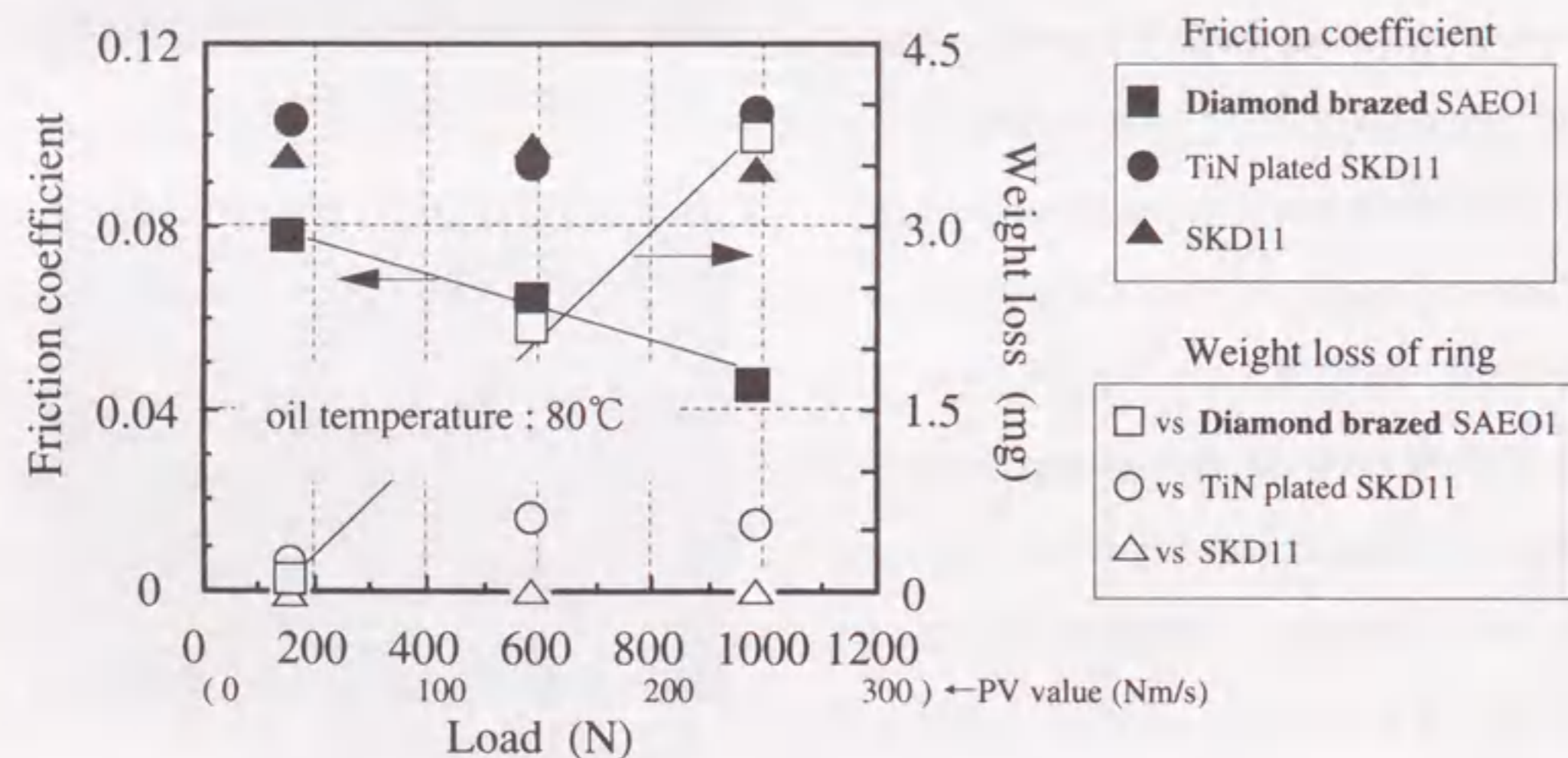
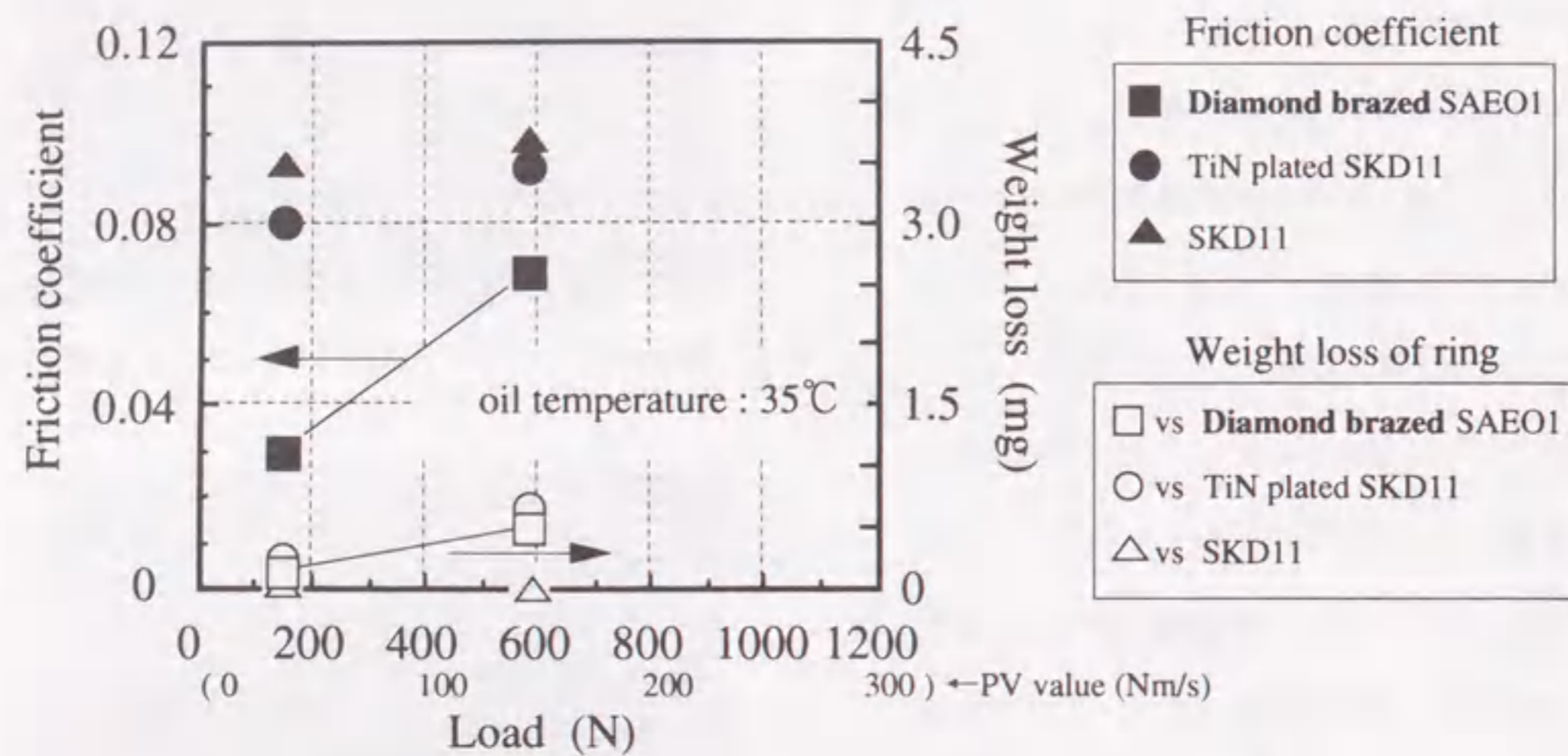


図3.44 潤滑下でのダイヤモンド被覆SAE01ブロック及び比較材とSAE4620リングとの摩擦係数の荷重依存性及びSAE4620リングの重量減少の荷重依存性。

リング材の重量減少は、SKD11と摩擦させた場合が最も少なく、ほとんど摩耗しなかった。それに対し、80℃の潤滑油中でダイヤモンド被覆鋼材と摩擦させた場合、リング材の重量減少の割合は荷重増加につれ顕著に大きくなった。特に、980NにおいてはSKD11と摩擦させた場合の100倍以上の重量減少であった。図3.45に80℃の潤滑油中で各ブロックと荷重980Nで摩擦させたリングの摩耗面のSEM像を示す。ダイヤモンド被覆鋼材と摩擦させたリングの摩耗面では、試験前に見られた研削痕は無くなり、平滑な面が形成されていた。それに対し、SKD11と摩擦させたリングの摩耗面は試験前の表面形態とはほぼ同様であり、研削痕が観察された。図3.46に各ブロックの摩耗面のSEM像とプロファイルを示す。

ダイヤモンド被覆鋼材の摩耗面上では、図3.43に示したSEM像で見られたような粒子間の空隙は不鮮明になっている。おそらく、リングの摩耗粉がダイヤモンド粒子間の空隙を埋めていると考えられる。ダイヤモンド粒子の脱離や損傷は観察されず、ダイヤモンド膜自身が摩耗することはなかった。しかし、プロファイルからわかるように摩耗面全体は凹状に変形していた。これは、摩擦摩耗試験時の荷重や接線力等によりダイヤモンド膜の下に存在する軟らかい材料が変形した

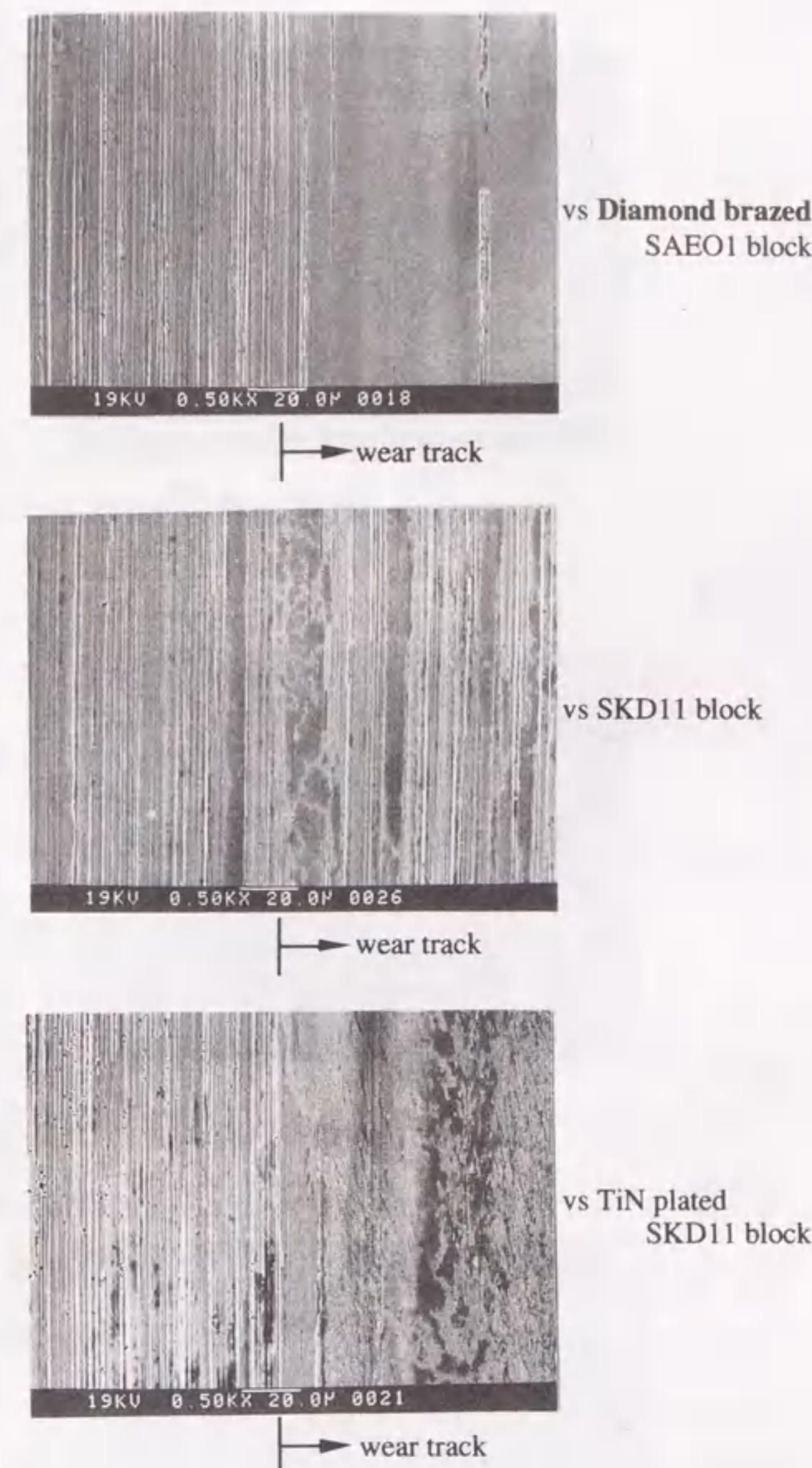
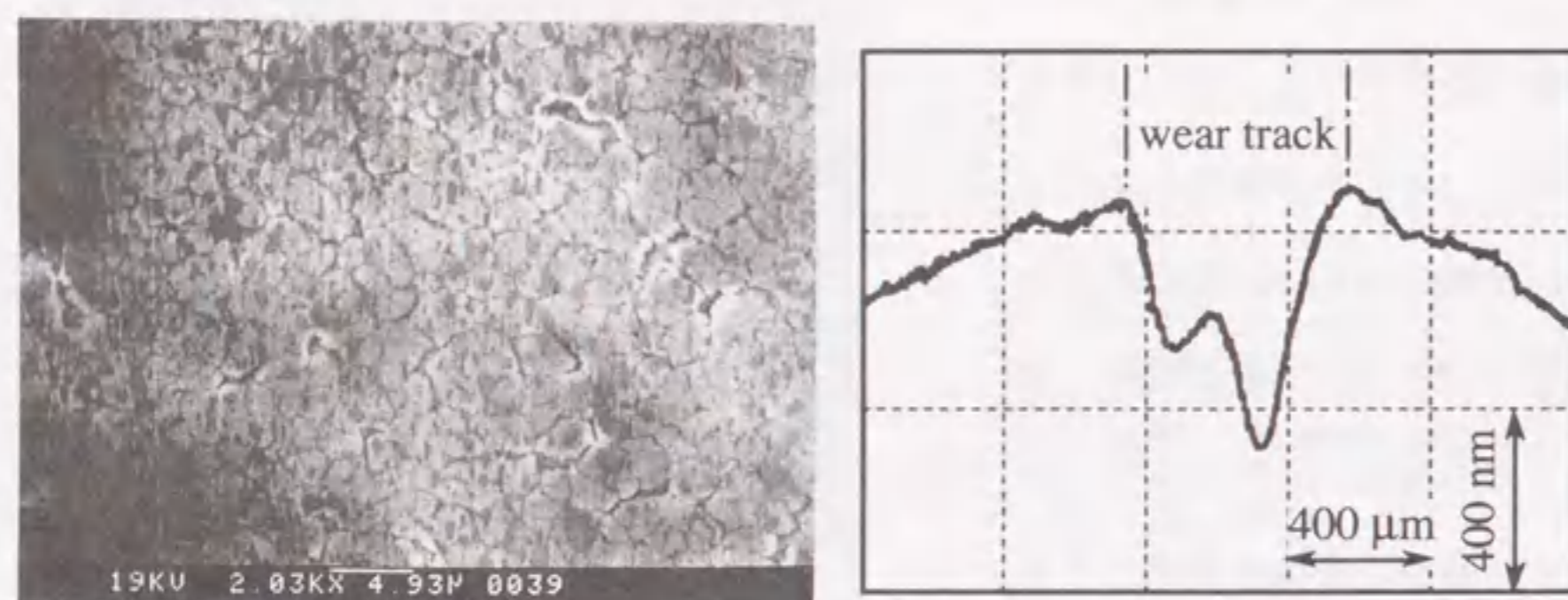
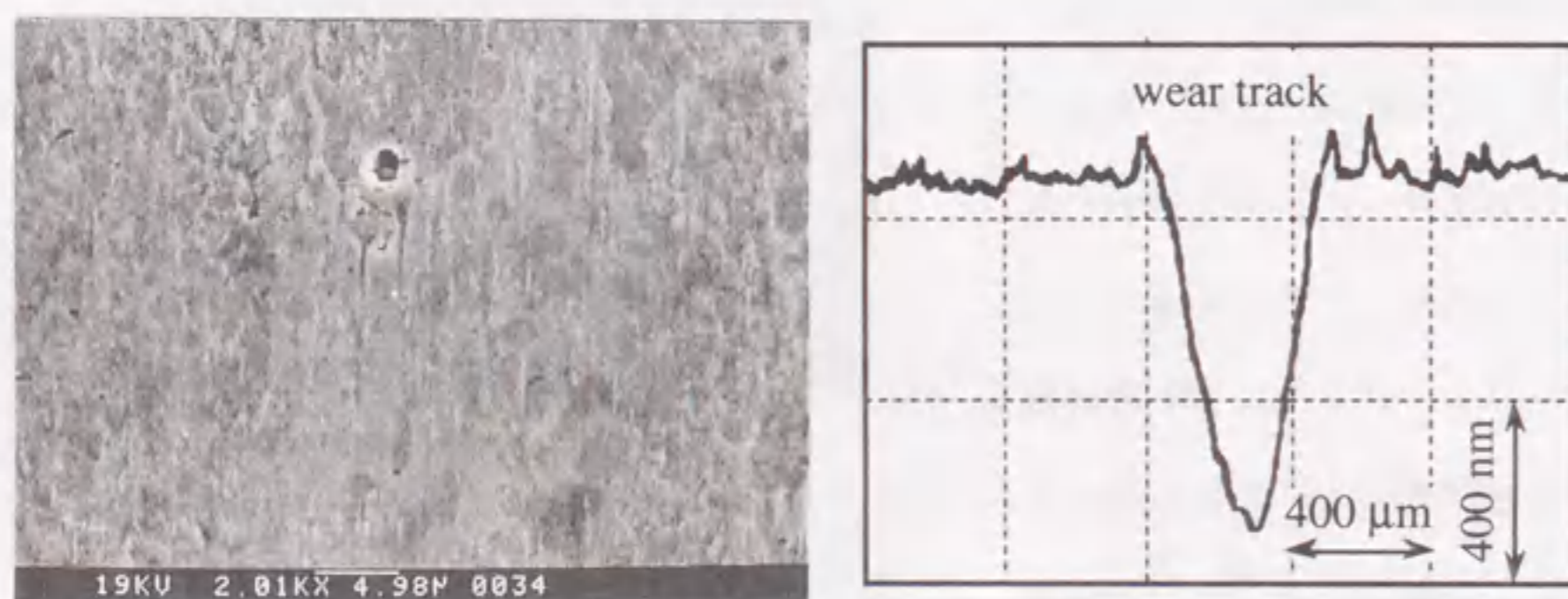


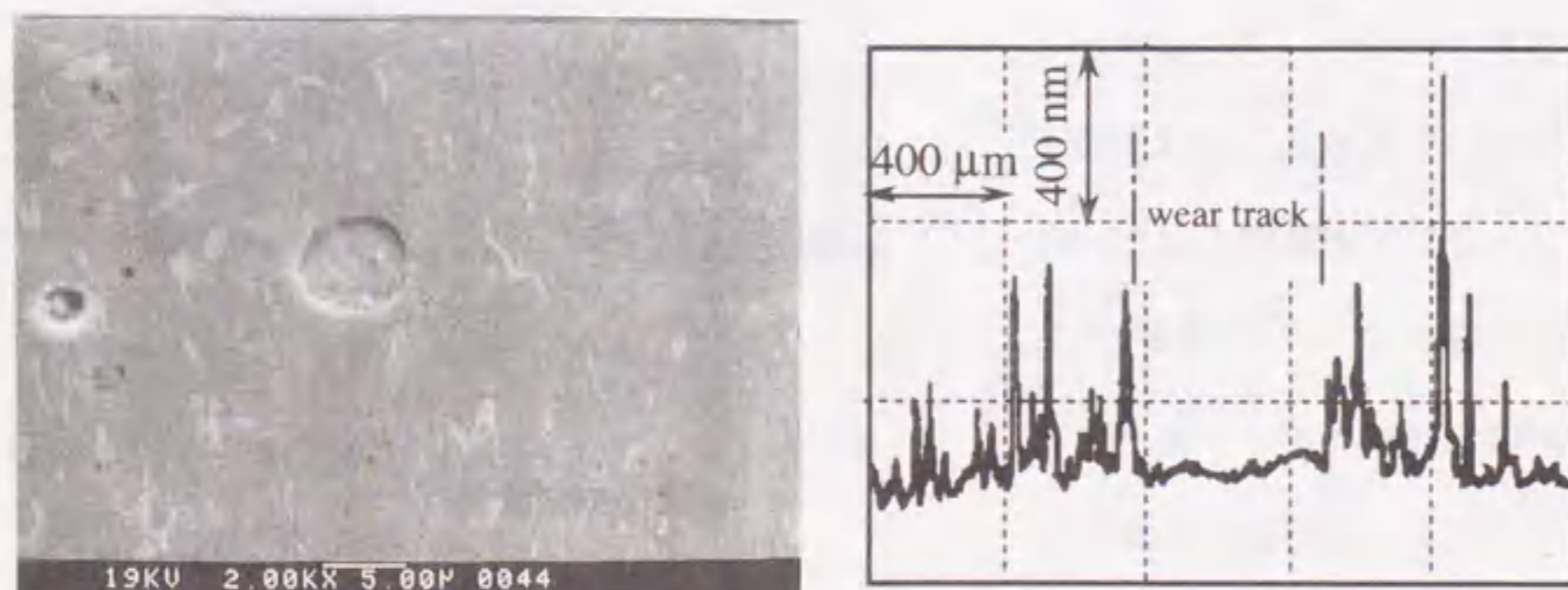
図3.45 各ブロックと荷重980Nで摩擦したSAE4620リング表面のSEM像。



Diamond brazed SAE01 block



SKD11 block



TiN plated SKD11 block

図3.46 ブロックの摩耗痕のSEM像(左)と摩耗痕のプロファイル(右).
(荷重: 980 N - 速度: 0.25 m/s - 試験時間: 60 分間、油温: 80°C)

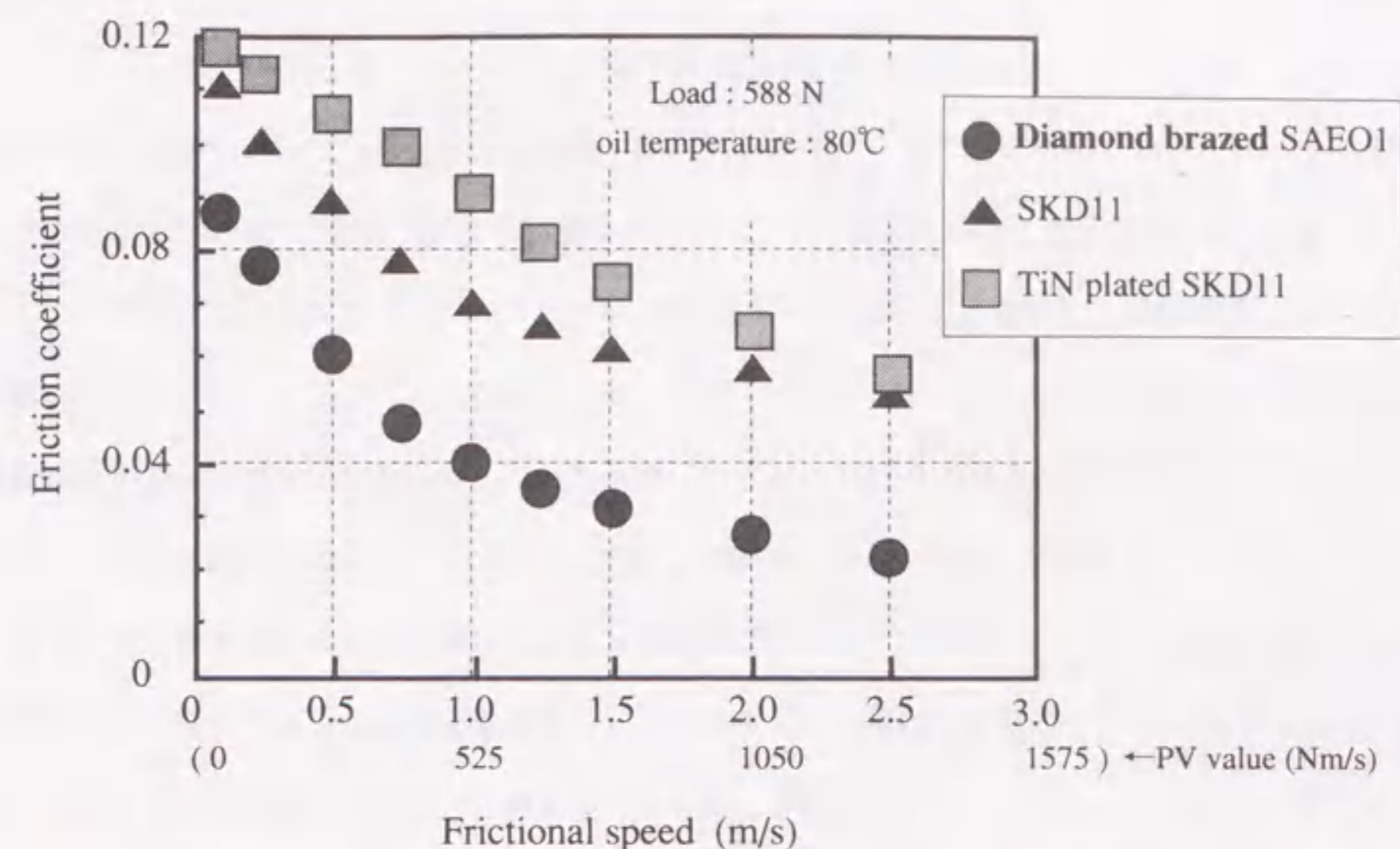


図3.47 潤滑下でのダイヤモンド被覆SAE01ブロック及び比較材とSAE4620リングとの摩擦係数の速度依存性.

ためと考えられる。尚、ダイヤモンド粒子間の空隙がリングの摩耗粉により埋められている度合い及び摩耗面全体の変形量は荷重増加につれ大きくなる傾向にあった。このように、ダイヤモンド膜表面が摩擦試験時に変形すること及びダイヤモンド膜表面に空隙が存在することが、極めて"マイルド"ではあるがリング材の摩耗が進行した原因と考えられる。一方、SKD11ブロックの摩耗面上ではかなり激しい損傷が観察された。先に述べたように、リング材のSAE4620に比べSKD11は硬度が小さい。そのため、リングはほとんど摩耗せず、SKD11ブロックの摩耗が進行したと考えられる。TiN被覆鋼材の摩耗面上では摩擦試験前に見られたドロップレットは無くなり、所々TiN膜の剥離が観察された。しかし、今回の摩擦試験条件下ではほとんど摩耗は進行しておらずかなり耐摩耗性は高いと言える。

図3.47に潤滑下におけるダイヤモンド被覆鋼材及び比較材の摩擦係数の速度(リングの回転速度)依存性を示す。いずれのブロック試料の摩擦係数も速度増加につれ低下したが、その程度はダイヤモンド膜で最も顕著であった。摩擦速度2.5m/sにおけるダイヤモンド被覆鋼材の摩擦係数は0.02程度であり、SKD11の摩擦係数の50%以下であった。この摩擦試験条件下においても通常の流体潤滑下で得られる摩擦係数より1桁程度大きい。すなわち、境界潤滑下或いは弾性流体潤滑下での摩擦状況であったため、試料表面の化学的・弾性的性質の違いが摩擦係数の違いとして観察されたと考えられる。

図3.48にダイヤモンド膜のERDAスペクトル及びシミュレーションにより得られた水素の深さ方向の分布を示す。ダイヤモンド膜析出面には0.5at%程度の水素しか含まれていないのに対し、SAEOIブロックに被覆したダイヤモンド膜（ダイヤモンド膜ろう付け面：摩擦摩耗試験前）には4at%程度の水素が含まれていた。また、最表面には多量の水素が吸着していることが確認された。本研究の摩擦摩耗試験において、ダイヤモンド被覆鋼材上に形成された摩耗面の幅は図3.46に示したように精々0.5mm程度である。そのため、摩耗面だけのERDAスペクトルを得ることは現状では不可能である。そこで、今回とほぼ同様な条件でダイヤモンド膜の析出及び反転ろう付けを行ない、さらに、同じ潤滑油中（80℃）で摩擦摩耗特性を評価したダイヤモンド被覆鋼材（直径30mm）のERDA分析を行なった。摩擦摩耗試験前のダイヤモンド膜ろう付け面のERDAスペクトルに比べ、やや水素含有量が少なく、最表面の水素吸着量が多いという結果が得られた。しかし、同一の試料ではないことを考えれば、摩擦摩耗試験によるダイヤモンド膜表面の水素の含有量の変化はほとんどないと判断される。優れた摩擦摩耗特性を示すDLC膜では、摩擦時に膜に含まれる水素がガスとして放出されDLCの構造が変化することが確認されているのに対し、ダイヤモンド膜の摩擦においては水素の脱離およびそれに伴う構造変化はほとんどないと考えられる。

図3.49に摩擦摩耗試験前後のダイヤモンド被覆鋼材のラマンスペクトルを示す。80℃の潤滑油中・980N・0.25m/sで60分間摩擦試験をしたダイヤモンド被覆鋼材のラマンピークは、摩擦摩耗試験前のダイヤモンド被覆鋼材のラマンピークと比べほとんど変化はなく、やや強度が弱く幅広になった程度である。この結果も、潤滑下の摩擦摩耗試験によるダイヤモンドの構造変化（グラファイト化の促進等）がなかったことを示唆するものである。尚、今回の摩擦摩耗試験に用いたダイヤモンド被覆鋼材のラマンピークも、単結晶ダイヤモンドのラマンピークに比べ 17cm^{-1} 程度高波数側にシフトしている。これは、3-2-3で述べたように、反転ろう付け時にダイヤモンド膜中に圧縮応力が生じたためである。この圧縮応力により、今回摩擦摩耗特性を評価したダイヤモンド被覆鋼材表面も3-2-3に示したダイヤモンド被覆鋼材と同様凸状に変形していた。

図3.50にダイヤモンド被覆鋼材の摩耗面及びリングの摩耗面のXPSスペクトルを示す。ダイヤモンド被覆鋼材の摩耗面及びダイヤモンド被覆鋼材と摩擦させたリング摩耗面のC 1sのピーク位置とピーク形状から、摩擦による Fe_3C 等の生成はないと考えられる。このことからダイヤモンド膜と摩擦させたリングの摩耗が進行した主な原因が、化学的な要因ではなくダイヤモンド被覆鋼材表面の形状（空隙の存在、凸状の変形）による機械的なものであると言える。ダイヤモンド被覆鋼材の摩耗面のC 1sのピークはチャージアップのためその位置を正確には決定できなかった。しかし、ピーク幅は狭く単一ピークとして考えられる。先に述べたダイヤモンド被覆鋼材摩耗面のラマン分光分析の結果と考え合わせると、このピークは

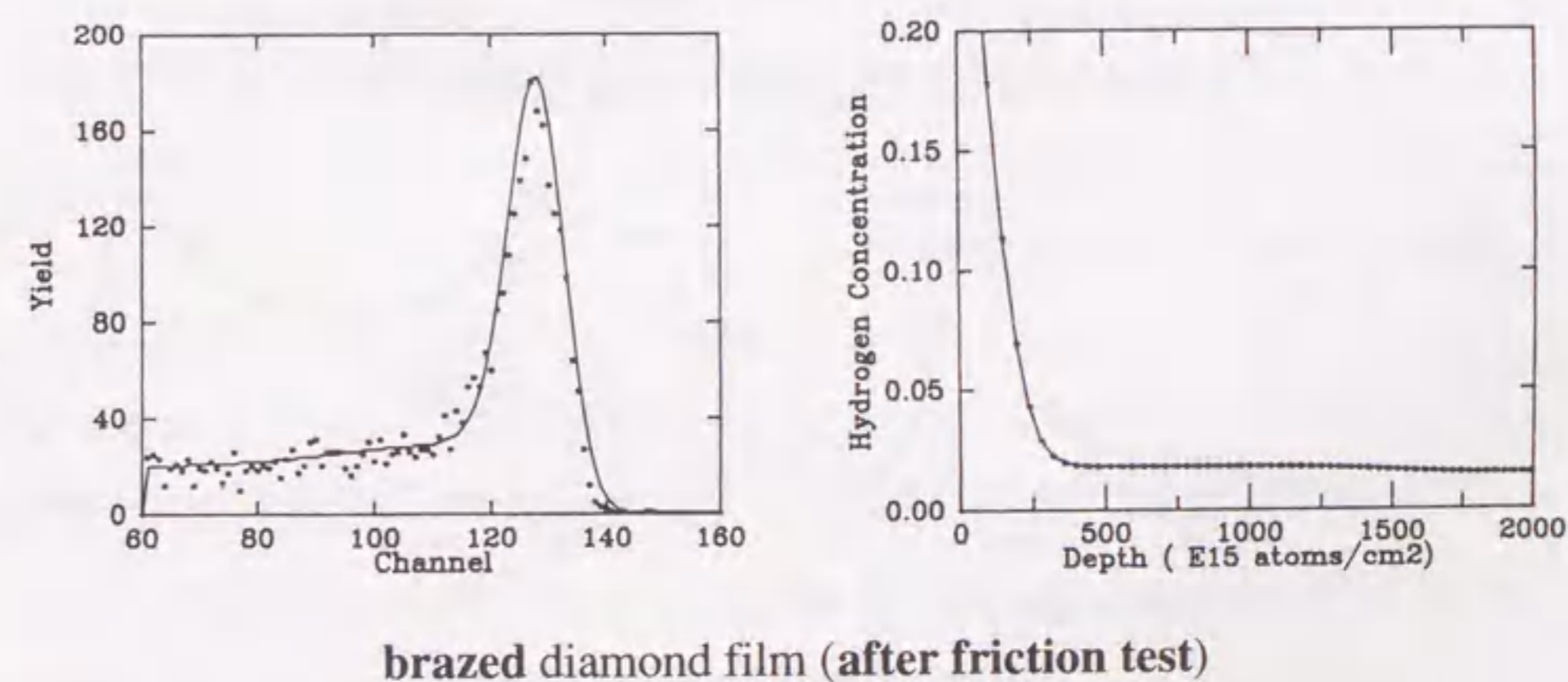
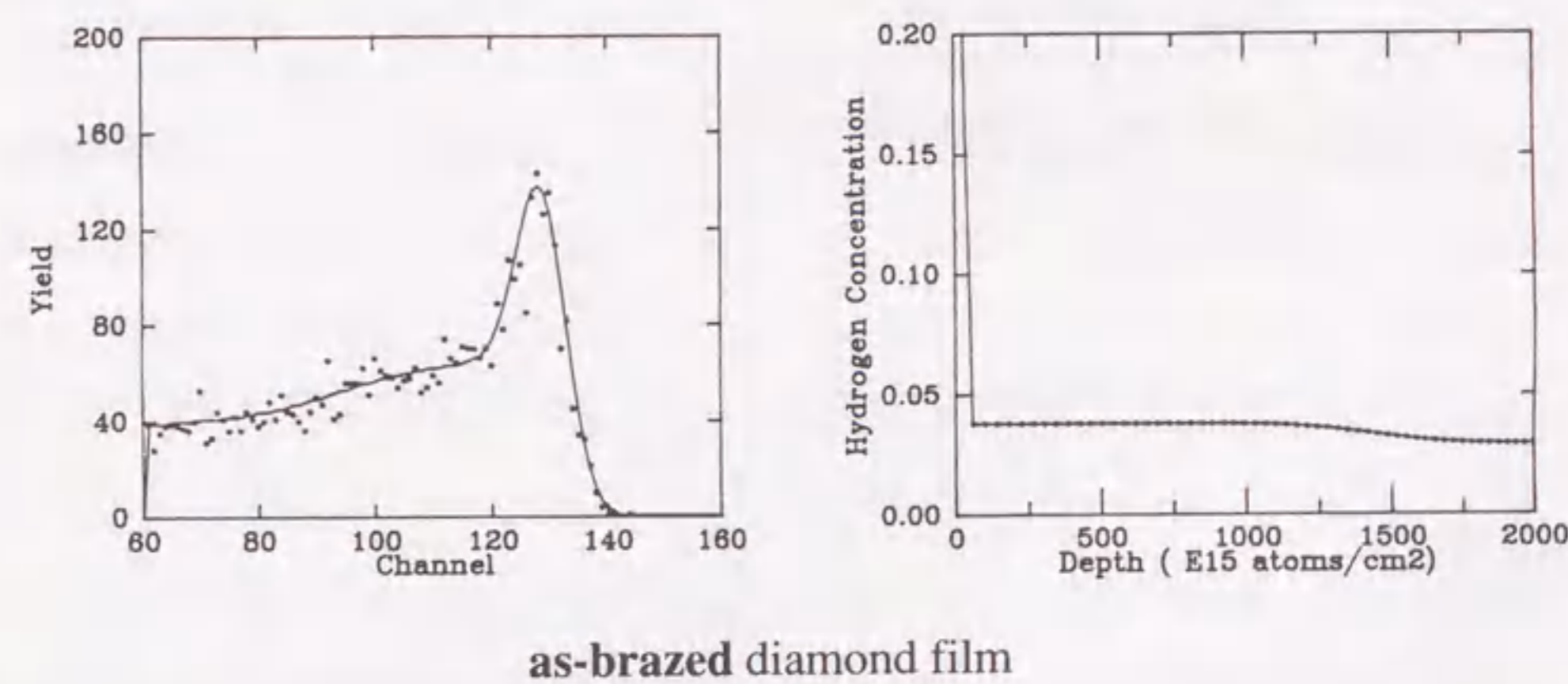
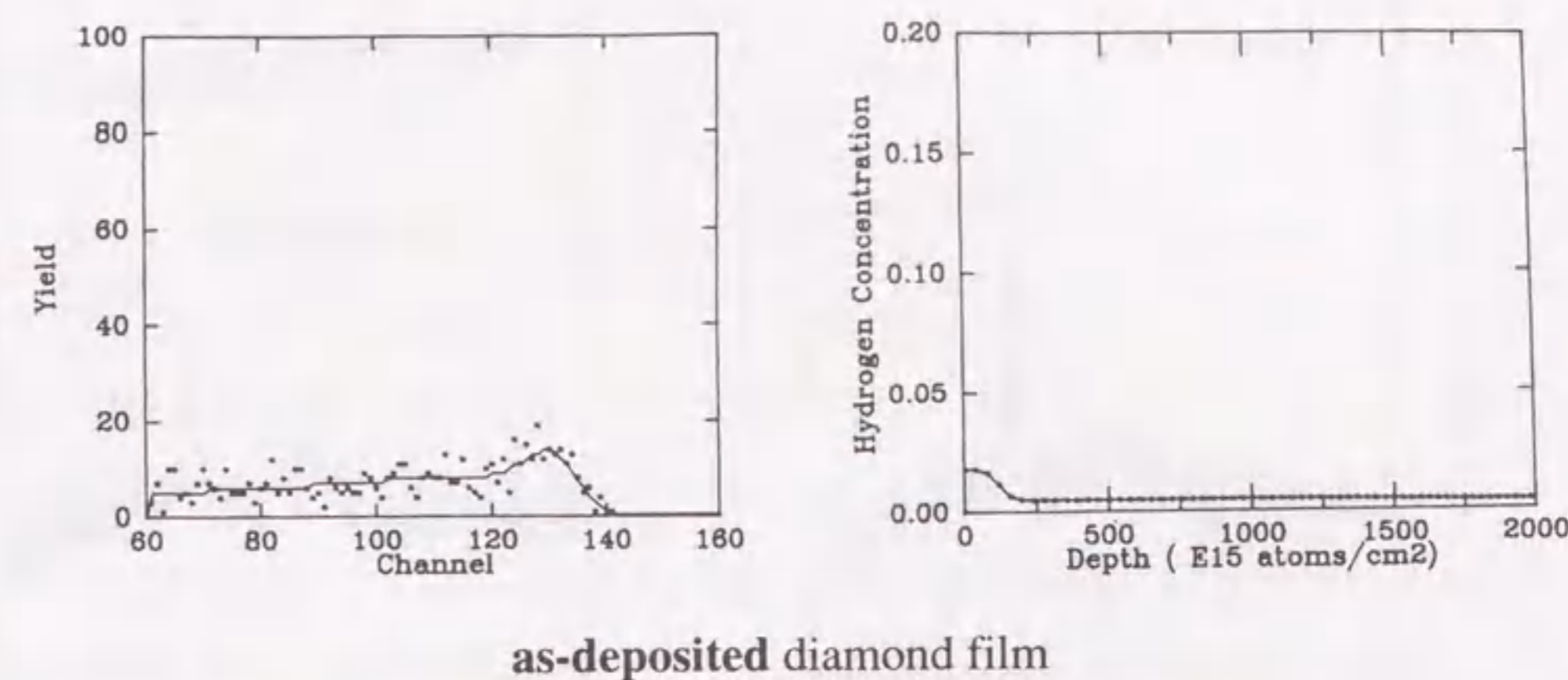


図3.48 ダイヤモンド膜のERDAスペクトル（左図）と水素の深さ方向分布（右図）。

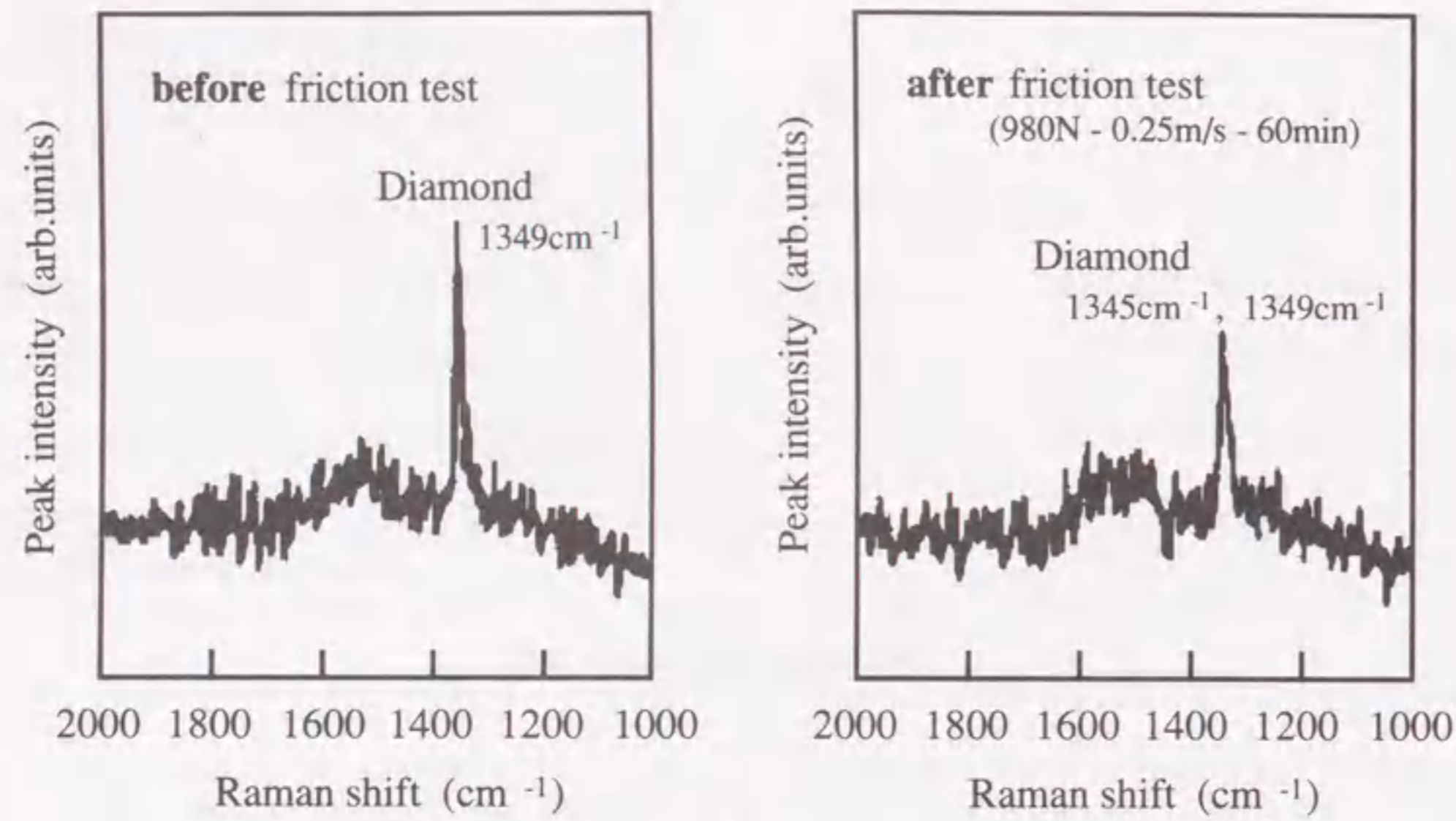


図3.49 潤滑下での摩擦摩耗試験前後のダイヤモンド膜（ダイヤモンド被覆SAEO1ブロック）のラマンスペクトル。

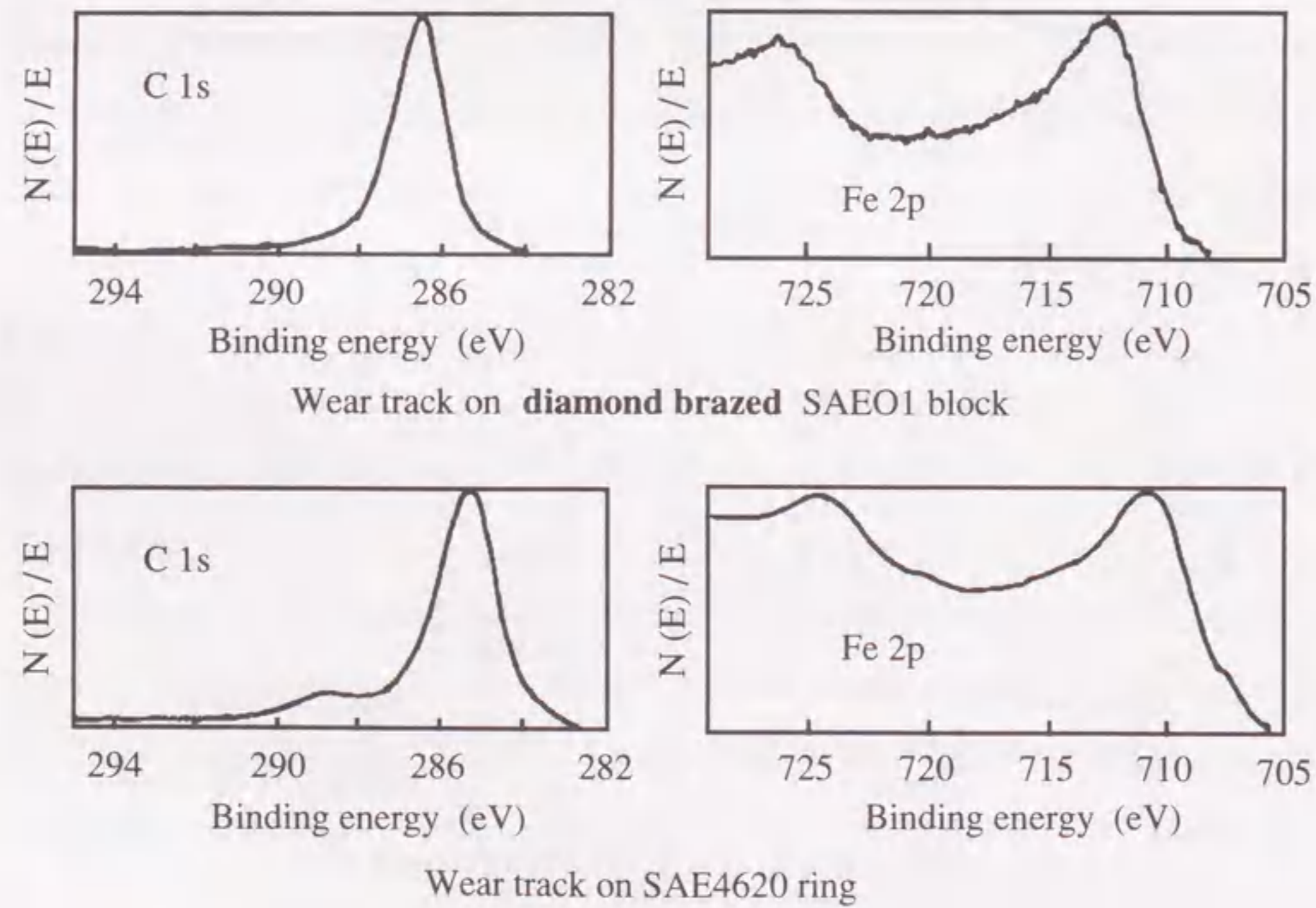


図3.50 ダイヤモンド被覆SAEO1ブロック摩耗面及びSAE4620リング摩耗面のXPSスペクトル。

ダイヤモンドに帰属されるものと推定される。すなわち、XPS分析の結果からも今回の摩擦摩耗試験においてダイヤモンド膜表面において構造変化はほとんどなかったと言える。

3-3-4 考察

3-3-2及び3-3-3で述べたように、表面が平滑なダイヤモンド膜は潤滑剤の有無によらず室温近傍では単結晶ダイヤモンドと同様の優れた摩擦摩耗特性を示すことが明らかとなった。

単結晶ダイヤモンドを油中でダイヤモンドペーストを用いて研磨すると、ダイヤモンド表面に水素が化学吸着することが知られている³⁸⁾。このような表面吸着物の存在が単結晶ダイヤモンドの優れた摩擦特性の要因と考えられている。また、本項で述べたように、気相合成した多結晶ダイヤモンド膜においても摩擦摩耗特性に及ぼす水素等の表面吸着物の影響は大きいと推測される。しかし、化学吸着した水素は真空中で700~1200℃に加熱することによりダイヤモンド表面から脱離すると報告されている³⁹⁾。水素の脱離によりダイヤモンド表面にダングリングボンドに起因する非占有の準位が形成され、真空中でのダイヤモンドと銅の摩擦係数が0.1から1.0に上昇する原因となっている⁴⁰⁾。このような真空中での表面吸着物（水素）の脱離は、摩擦時に発生する剪断力が寄与すれば低温でも起こり得る。Bowdenらが報告している 10^{-9} Torr程度の高真空下での単結晶ダイヤモンド同士の摩擦係数の急激な上昇⁴¹⁾は、このような低温での水素の脱離を示唆するものである。本研究では、大気中或いは窒素雰囲気中・高温下（300℃、600℃）でのダイヤモンド膜の摩擦摩耗特性の評価を行ない、0.3~0.8のかなり大きな摩擦係数を示すことが確認された。大気圧下における静的な加熱では水素が脱離する温度ではないが、剪断力が発生する動的接触下ではより低い温度でダイヤモンド表面から水素等の脱離が生じると考えられる。このことが、ダイヤモンド膜の摩擦係数が大きくなった原因と推測される。ただし、水分を多量に含んだ窒素を導入することにより高温下での摩擦係数が急激に低下したことより、僅かな表面吸着物の存在が低摩擦化に寄与すると考えられる。このことは、ダイヤモンド表面に1ないし2原子層程度のガスが吸着することにより、高真空下で上昇した摩擦係数が再び0.1程度に低下するというBowdenらの結果と一致するものである⁴¹⁾。すなわち、極めて薄い吸着層がダイヤモンド（膜）の低摩擦化に寄与していると考えられる。また、単結晶ダイヤモンド同士の摩擦係数は、潤滑油の使用の有無にかかわらず0.1程度であることが報告されている⁴²⁾。この結果は、水素等で終端されたダイヤモンド表面は不活性であり、表面吸着物の存在がダイヤモンドの摩擦特性を決定的に支配することを示すものである。

GardosらはCVD法により形成した多結晶ダイヤモンド膜同士の摩擦係数を測定している⁴³⁾。摩擦試験時の摩擦速度を 4.7×10^{-3} m/s、ヘルツ圧を約6.9GPaとしている。13.3Paの空气中で測定した摩擦係数は、

300℃で0.1以下、600℃で0.2程度であった。この低摩擦の要因は、高温・酸素存在下での剪断力に誘起されたグラファイトへの転移とCO及びCO₂の発生によると推測している。

本研究においては、多結晶ダイヤモンド膜の摩擦係数を100kPaの空气中でSiCボールを相手に測定した。その摩擦係数は300℃で0.3程度であり、Gardosらが測定した摩擦係数より3倍以上大きかった。摩擦試験条件の違い、特に、相手材の違いが、高温での摩擦係数の違いになったものと推測される。本研究で得られた結果及びGardosらの結果から、より高温下或いはより厳しい摩擦条件下で低摩擦状態を維持するためにはダイヤモンド（膜）同士の摺動形態にすることが有効と考えられる。

3-3-5 結 言

SiCセラミック基板上に析出したダイヤモンド膜の無潤滑下での摩擦摩耗特性をボールオンディスク式摩擦摩耗試験により評価し、以下のような結果が得られた。

- (1) 析出したままの状態の表面粗さの大きいダイヤモンド膜とSiCボール或いはSi₃N₄ボールとの室温・大気中での摩擦係数は0.20程度であった。
- (2) ダイヤモンド膜表面を鏡面研磨することにより、室温・大気中でのセラミックスボールとの摩擦係数は0.10程度まで低下し、相手材の摩耗が著しく減少した。
- (3) SUJ2ボールと摩擦した場合、鏡面研磨したダイヤモンド膜の摩擦係数は0.20であり、析出したままの状態のダイヤモンド膜の摩擦係数は0.40程度であった。鏡面研磨したダイヤモンド膜上の摩擦面には、SUJ2の移着はほとんど観察されなかったが、析出したままの状態のダイヤモンド膜上の摩擦面にはSUJ2の移着が顕著であり、摩擦面全面がSUJ2で覆われていた。
- (4) 結晶性が高く、結晶粒が大きいダイヤモンド膜ほど耐摩耗性が高かった。
- (5) ダイヤモンド膜の摩擦摩耗特性は、表面の吸着物が脱離する状況（高速での摩擦、高温或いは高真空中での摩擦）で悪化した。

次に、高周波誘導熱プラズマCVD法によるダイヤモンド析出と反転ろう付け法による鋼材のダイヤモンド被覆により、摩擦摩耗試験用ダイヤモンド被覆ブロック（鋼材）を作製し、このダイヤモンド被覆ブロックの摩擦摩耗特性を無潤滑下及び潤滑下で評価した。また、その摩擦摩耗特性を鋼材及びTiN被覆鋼材の摩擦摩耗特性と比較した。その結果、以下のようなことが明らかとなった。

- (1) 80℃の潤滑油中でのダイヤモンド被覆鋼材と鋼材の摩擦係数は荷重及び速度増加につれ低下し、鋼材同士及びTiN被覆鋼材と鋼材の摩擦係数に比べ最大50%以上小さかった。35℃の潤滑油中ではダイ

ヤモンド被覆鋼材の摩擦係数は荷重増加につれ上昇する傾向にあった。

- (2) 摩擦摩耗試験時の荷重、接線力によりダイヤモンド被覆鋼材表面は凹状に変形したが、ダイヤモンド粒子の脱離・摩耗は観察されなかった。
- (3) ダイヤモンド被覆鋼材との摩擦により鋼材（リング）の"マイルドな"機械的摩耗が進行した。

潤滑下におけるダイヤモンド膜の摩擦摩耗特性の詳細は未だ不明であるが、本研究における摩擦摩耗特性の評価により、反転ろう付けしたダイヤモンド膜を摺動材料や治工具に応用の可能性が把握でき、その際の問題点がある程度明らかとなった。

第3章の参考文献

- 1) B. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev, V. M. Luckyanovich, B. V. Spitzin, V. A. Ryabov and A. V. Lavrentyev, *Sci. Am.*, **233**(1975)102.
- 2) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, *J. Mater. Sci.*, **17**(1982)3106.
- 3) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(1982)L183.
- 4) K. Higuchi and S. Noda, *Diamond Relat. Mater.*, **1**(1992)220.
- 5) M. Murayama and K. Uchida, *Combust. Flame*, **91**(1992)239.
- 6) W. Banholzer and C. L. Spiro, *Diamond Films & Technol.*, **1**(1991)115.
- 7) T. Yashiki, T. Nakamura, N. Fujimori and T. Nakai, *Surf. Coat. Technol.*, **52**(1992)81.
- 8) M. Kohzaki, K. Higuchi, S. Noda and K. Uchida, *J. Mater. Res.*, **7**(1992)1769.
- 9) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(1982)L183.
- 10) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, *J. Cryst. Growth*, **62**(1983)642.
- 11) 広瀬洋一, 坂本明德, 藤田信行, **40**(1989)104.
- 12) N. Ohtake and M. Yoshikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **137**(1990)717.
- 13) 小林豊彦, 日本セラミックス協会学術論文誌, **99**(1991)669.
- 14) S. Matsumoto, M. Hino and T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987)737.
- 15) M. A. Cappelli, T.G. Owano and C. H. Kruger, *J. Mater. Res.*, **5**(1990)2326.
- 16) R. Hernberg, T. Lepistö, T. Mäntylä, T. Stenberg and J. Vattulainen, *Diamond Relat. Mater.*, **1**(1992)255.
- 17) S. L. Girshick, B. W. Yu, C. Li and H. Han, *Diamond Relat. Mater.*, **2**(1993)1090.
- 18) 小林豊彦, 小野英造, 日本セラミックス協会学術論文誌, **99**(1991)119.
- 19) M. El-Hage, J. Mostaghimi and M. I. Boulos, *J. Appl. Phys.*, **65**(1989)4178.
- 20) S. Solin and A. K. Ramda, *Phys. Rev.*, B **1**(1970)1684.
- 21) 樋口和夫, 神崎昌郎, 内田清, 野田正治, 平成7年第42回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 第2分冊, (1995)375.
- 22) 吉川, ニューダイヤモンド, **6**(1990)24.
- 23) S. K. Sharma, H. K. Mao, P. M. Bell and J. A. Xu, *J. Raman. Spectrosc.*, **16**(1985)350.
- 24) H. Boppart, J. van Straaten and I. F. Silvera, *Phys. Rev.*, B **32**(1985)1423.
- 25) K. Uchida, A. Itoh, K. Higuchi, M. Kohzaki and S. Noda, *Advances in New Diamond Sci. Technol.*, (1994)31.
- 26) 鎌田真人, 金子尚史, 桑江良昇, 第2回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集, (1987)77.
- 27) 松原秀彰, ニューセラミックス, No.9(1991)57.
- 28) Y. Enomoto and K. Yamanaka, *Proc. Inter. Conf. Wear of Materials ASME*, (1983)174.
- 29) D. Crompton, W. Hirst and M. G. W. Howse, *Proc. Roy. Soc.*, A **333**(1973)455.
- 30) M. Casey and J. Wilks, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **6**(1973)1772.
- 31) Y. Enomoto and D. Tabor, *Proc. Roy. Soc.*, A **373**(1981)405.
- 32) B. Samuels and J. Wilks, *J. Mater. Sci.*, **23**(1988)2846.
- 33) H. Ishigaki, I. Kawaguchi, M. Iwasa and Y. Toibana, *ASM J. Tribology*, **108**(1986)514.
- 34) 岩佐美喜夫, 樋端保夫, 窯業協会誌, **94**(1986)336.
- 35) S. Jahanmir, D. E. Deckman, L. K. Ives, A. Feldman and E. Farabaugh, *Wear*, **133**(1989),73.
- 36) M. S. Wong, R. Meilunas, T. P. Ong and R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989),2006.
- 37) C.-T. Kuo, T.-Y. Yen, T.-H. Huang and S. E. Hsu, *J. Mater. Res.*, **5**(1990),2515.
- 38) B. B. Pate, *Surf. Sci.*, **165**(1986)83.
- 39) S. Matsumoto, Y. Sato and N. Setaka, *Carbon*, **19**(1981)232.
- 40) S. V. Pepper, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**(1982)643.
- 41) F. P. Bowden and A. E. Hanewell, *Proc. Roy. Soc.*, A **295**(1966)233.
- 42) M. Casey and J. Wilks, *J. Phys. D:Appl. Phys.*, **6**(1973)1772.
- 43) M. N. Gardos and Soriano, *J. Mater. Res.*, **5**(1990)2599.

第4章 ダイナミックイオンミキシング法による 硬質窒化炭素膜形成とその機械的特性の評価

4-1 ダイナミックイオンミキシング法による窒化炭素膜の形成

4-1-1 緒言

第2章で述べたように、スタティックイオンミキシング法では低温で密着力の高い薄膜の形成が可能である。しかし、イオンの注入深さは精々 $1\mu\text{m}$ 程度であるため、スタティックイオンミキシング法で形成できる薄膜の厚さも同程度以下に限られる。第3章で述べたCVD法では、厚さ数 $10\mu\text{m}$ のダイヤモンド膜を形成できるが、その成膜温度は 800°C 程度と高く被覆できる基材に制限がある。それに対し、薄膜形成と同時にイオン注入を行なうダイナミックイオンミキシング法（イオンビーム支援蒸着法）は、低温での密着力の高い $1\mu\text{m}$ 以上の厚膜の形成を可能とし、また、新規超硬質膜創成の可能性を有するものである。

これまでも、ダイナミックイオンミキシング法により様々な薄膜が形成されてきた。特に、機械部品や摺動部品への応用を目指したTiN膜¹⁻³⁾や立方晶BN膜⁴⁻⁶⁾等の硬質膜の形成は現在も精力的に行なわれている。また、Liuらにより $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ と同じ結晶構造の $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ はダイヤモンドと同等以上の体積弾性率(427GPa)を有するという第一原理計算の結果が公表されて以来^{7, 8)}、ダイナミックイオンミキシング法においても硬質窒化炭素膜の形成は大きな研究テーマの一つとなっている。

現在、窒化炭素膜の形成は様々な方法で試みられている。 CH_4 や N_2 等のガスを用いたプラズマ分解⁹⁾や $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ 等を先駆体とした熱分解^{10, 11)}では、膜中に取り込まれた水素が安定なC-HやN-Hの結合を形成し、C-Nの結合形成を阻害すると考えられている。それに対し、マグネトロンスパッタリング法¹²⁻¹⁵⁾やイオンプレーティング法^{16, 17)}では水素を含まない窒化炭素膜の形成が可能である。しかし、得られた窒化炭素膜中の窒素と炭素の組成比(N/C)は理想的な値1.33より小さく、現状では $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ のような窒素過剰の膜形成は困難である。また、形成された窒化炭素膜のほとんどは非晶質であり、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ と同じ結晶構造の窒化炭素或いはダイヤモンドに匹敵する弾性的特性を有する窒化炭素は得られていない。

先に述べたマグネトロンスパッタリング法やイオンプレーティング法とは異なり、ダイナミックイオンミキシング法では成膜時の基板表面への炭素と窒素の輸送比率を任意に設定できる。すなわち、ダイナミックイオンミキシング法は窒素過剰の窒化炭素膜形成の可能性を有する方法と言える。また、イオンの照射エネルギーや基板温度を独立に制御でき、窒化炭素の結晶性向上の検討にも有効な方法と考えられる。これまでにダイナミックイオンミキシング法（イオンビーム支援蒸着法）により組成比(N/C)=2.0の窒素過剰の窒化炭素膜が形成されており、そのヤング硬度は 6400kgf/mm^2 と報告されている¹⁸⁾。同じ炭素系非

晶質膜であるダイヤモンドライクカーボン膜の硬度より大きく、ダイヤモンドと同等以上の硬度を有する窒化炭素膜形成の可能性を示すものである。しかし、上述の硬質窒化炭素膜を含めダイナミックイオンミキシング法により形成された窒化炭素膜は非晶質¹⁸⁻²⁰⁾か 10nm 程度の微結晶を含む非晶質膜であり、ダイナミックイオンミキシング法においても結晶性窒化炭素は得られていない。イオンの照射エネルギー及び成膜温度の窒化炭素形成に及ぼす影響が明らかになっていないことがその一因と考えられる。

様々な方法で窒化炭素膜の形成が試みられる一方で、 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ より $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ の方が安定であり、 $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ の体積弾性率はダイヤモンドの体積弾性率よりかなり小さいという計算結果が公表された²¹⁾。このことにより窒化炭素の真の特性（体積弾性率）に関する興味はますます高まっている。その真の特性を評価するためには、結晶性窒化炭素の形成が必要不可欠であり、窒化炭素膜の結晶化及び硬質化には、成膜表面の原子にエネルギーを付与し sp^3 結合の形成可能な高励起状態を発生維持することが重要である。そこで今回、ダイナミックイオンミキシング法において窒素イオンの照射エネルギー、成膜温度を独立に制御し結晶性窒化炭素膜の形成を試みた。また、窒素イオンに加え質量の大きい不活性ガス(Ar)イオンを添加することにより、効率的に表面原子へエネルギーを付与し窒化炭素膜の結晶化、硬質化を検討した。本項では、窒化炭素膜の組成、化学結合状態、微細構造に及ぼす窒素イオン照射エネルギー、成膜温度、Arイオン添加の影響を評価した結果について報告する。

4-1-2 実験方法

窒化炭素膜形成のための基板にはSiウエハ($17\times 17\times 0.4\text{mm}$)を用いた。Siウエハをアセトン中で超音波洗浄し乾燥後、ダイナミックイオンミキシング装置に装填した。使用したダイナミックイオンミキシング装置は電子ビーム蒸着源と最大加速電圧 1000eV の電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマイオン源を備えたものである(図4.1)。装置内を $4\times 10^{-6}\text{Pa}$ まで真空排気した後、 N_2 ガスを導入しプラズマを発生させた。Arイオンを添加する場合は、 N_2 ガス導

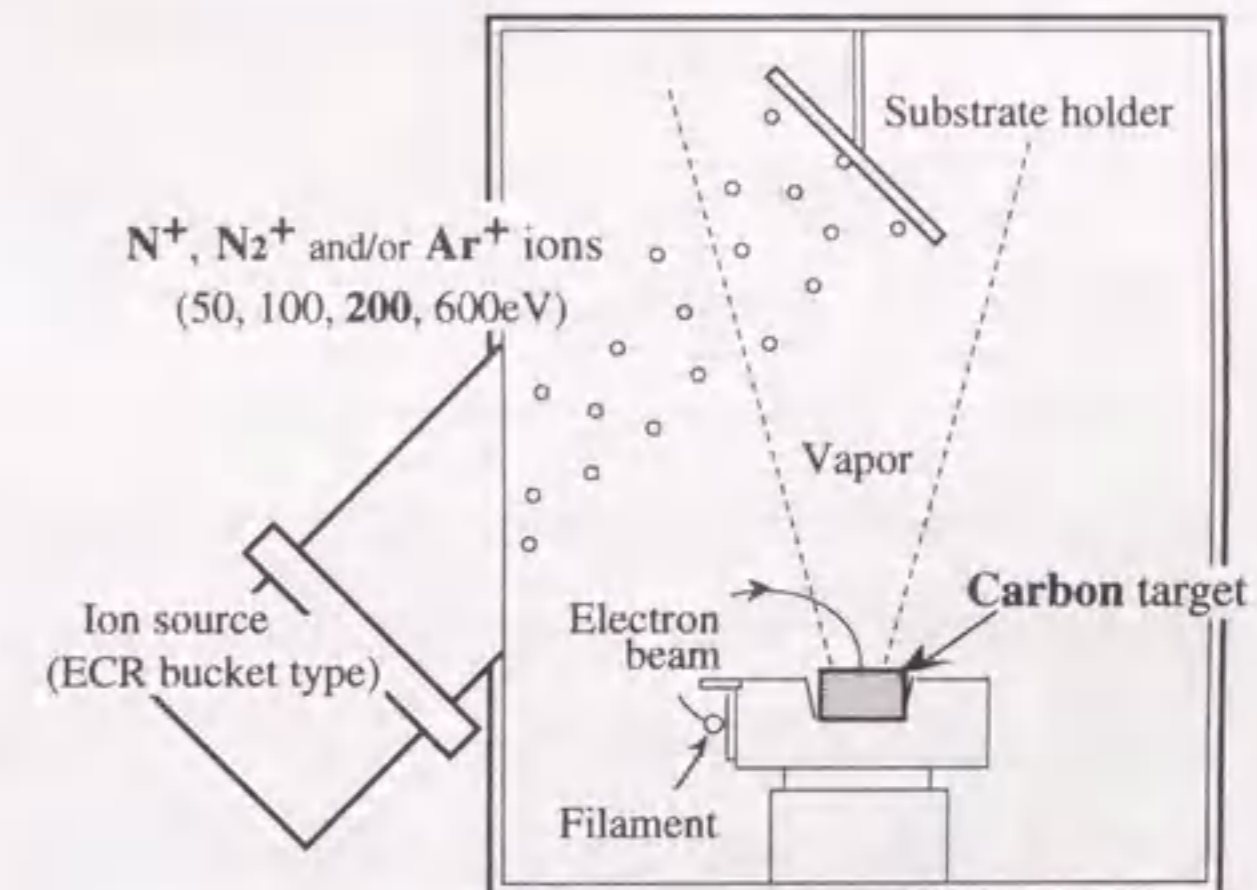


図4.1 窒化炭素膜の形成に用いたダイナミックイオンミキシング装置。

入量 (4sccm) に対して所定の割合の Ar ガスを導入した。発生したプラズマに所定の電圧を印加して窒素イオン及び Ar イオンビームを引き出し、基板に垂直にイオンビームを照射した。照射エネルギーは 50、100、200、600eV の 4 水準変化させ、窒素イオンビーム電流密度を $40 \sim 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の範囲で制御した。尚、窒素イオンビーム中の N^+/N_2^+ は質量分析装置を用いて 1/4 程度と見積もられた。成膜時の基板表面に輸送される窒素と炭素の比率 (輸送比(N/C)) が 0.25~1.0 になるよう炭素の蒸着速度を 2~12nm/min に設定した。Ar イオンを添加する場合は輸送比(N/C)を比較的容易に厚膜化が可能で 0.5 とし、イオンビーム電流密度を $60 \sim 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の範囲で、また、炭素の蒸着速度を 3~7nm/min の範囲で制御した。炭素の蒸着量は水晶振動子型膜厚計によりモニターし、成膜時の基板温度を 100℃以下、300℃及び 500℃に制御した。

窒化炭素膜の膜厚を表面粗さ計 DEKTAK IIA により測定し、形成した窒化炭素膜の組成を 1.5MeV の He イオンを用いたラザフォード後方散乱 (RBS) 法により分析した。RBS 分析時には後方散乱粒子を散乱角 165 度となるように設置した半導体検出器により検出した。窒素と炭素の化学結合状態の評価はフーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) 法、X 線源として Mg K α (1253.6eV) を用いた X 線光電子分光分析 (XPS) 法、及び励起光として Ar イオンレーザ (波長 488nm) を用いたラマン分光分析法により行なった。FT-IR 吸収スペクトルは 500 から 3000 cm^{-1} の範囲で測定した。XPS 分析における N 1s 及び C 1s の結合エネルギーの測定は、イオン照射により窒化炭素膜表面の結合状態が変化し窒素含有量が減少するため、イオン照射による表面清浄化をせずに行なった。また、窒素イオン照射エネルギー、成膜温度の違いによる微細構造の変化を調べるため、窒化炭素膜の断面の透過電子顕微鏡 (TEM) 観察及び制限視野電子回折像の測定を行なった。TEM 観察用の試料の作製は 3.5keV の Ar イオンによるミリングにより行なった。

4-1-3 実験結果

1) 化学結合状態、微細構造に及ぼす窒素イオン照射エネルギーの影響

図 4.2 に窒素イオンの照射エネルギー 600eV、輸送比(N/C)=0.5 で形成した窒化炭素膜の RBS スペクトルとシミュレーションより求めた元素の深さ方向分布を示す。RBS 分析は炭素や窒素のような軽元素の定量性には欠けるが、図 4.2 に示した RBS スペクトルのシミュレーションからは $\pm 2\%$ 程度の精度で窒化炭素膜の組成を求めることが可能であった。

100℃以下で成膜した場合の基板表面への輸送比(N/C)と RBS 分析により求めた窒化炭素膜中の組成比(N/C)の関係を図 4.3 に示す。成膜時の輸送比(N/C)を 1 にした場合でも、窒化炭素膜中の組成比(N/C)は最大で 0.55 (窒素含有量: 34at%) であり、炭素過剰の膜しか得られなかった。成膜時の炭素蒸着量に対する窒素イオンの割合を多くするにつれ、窒素イオンによるスパッタリングが顕著となり、成膜速度が遅く

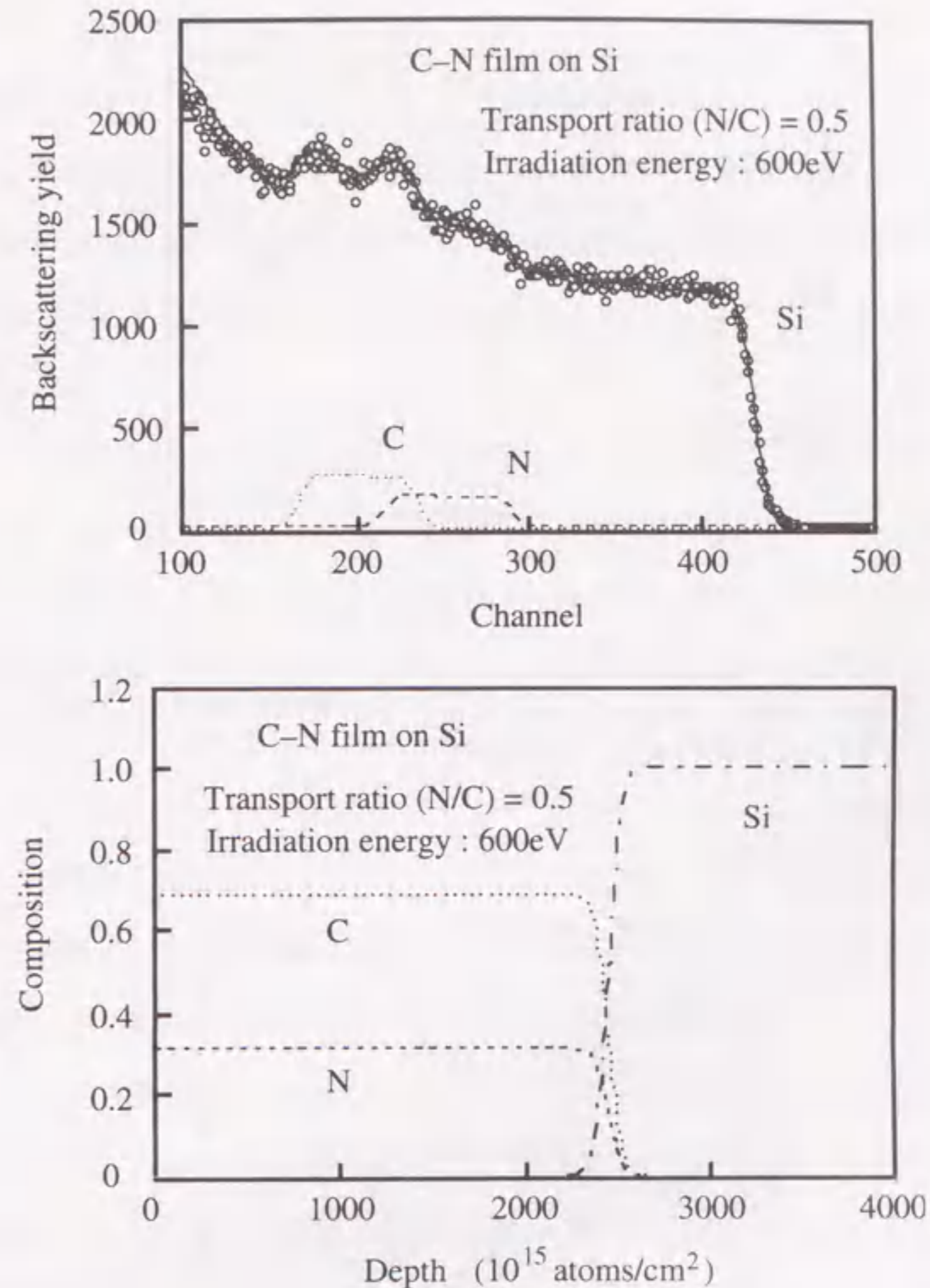


図 4.2 窒化炭素膜の RBS スペクトル (上) とシミュレーションにより求めた元素の深さ方向分布 (下)。

なるとともに膜中に取り込まれる窒素の割合が減少したと考えられる。尚、窒素イオン照射エネルギーによる輸送比(N/C)と組成比(N/C)の関係の変化はほとんど観測されなかったが、成膜速度は照射エネルギー上昇とともに低下した。特に、窒素イオンの照射エネルギーを 600eV、輸送比(N/C)を 1 にした場合にはスパッタリングによる成膜速度低下が著しく、ほとんど膜が形成されなかった。

図 4.4 に窒素イオン照射エネルギーの違いによる窒化炭素膜の FT-IR 吸収スペクトルの変化を示す。窒化炭素膜は成膜温度 100℃以下、輸送比(N/C)=0.5 で形成したものである。いずれの照射エネルギーで形成した窒化炭素膜の FT-IR 吸収スペクトルにおいても 2160 cm^{-1} 近傍に $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合の伸縮振動に帰属されるピークが

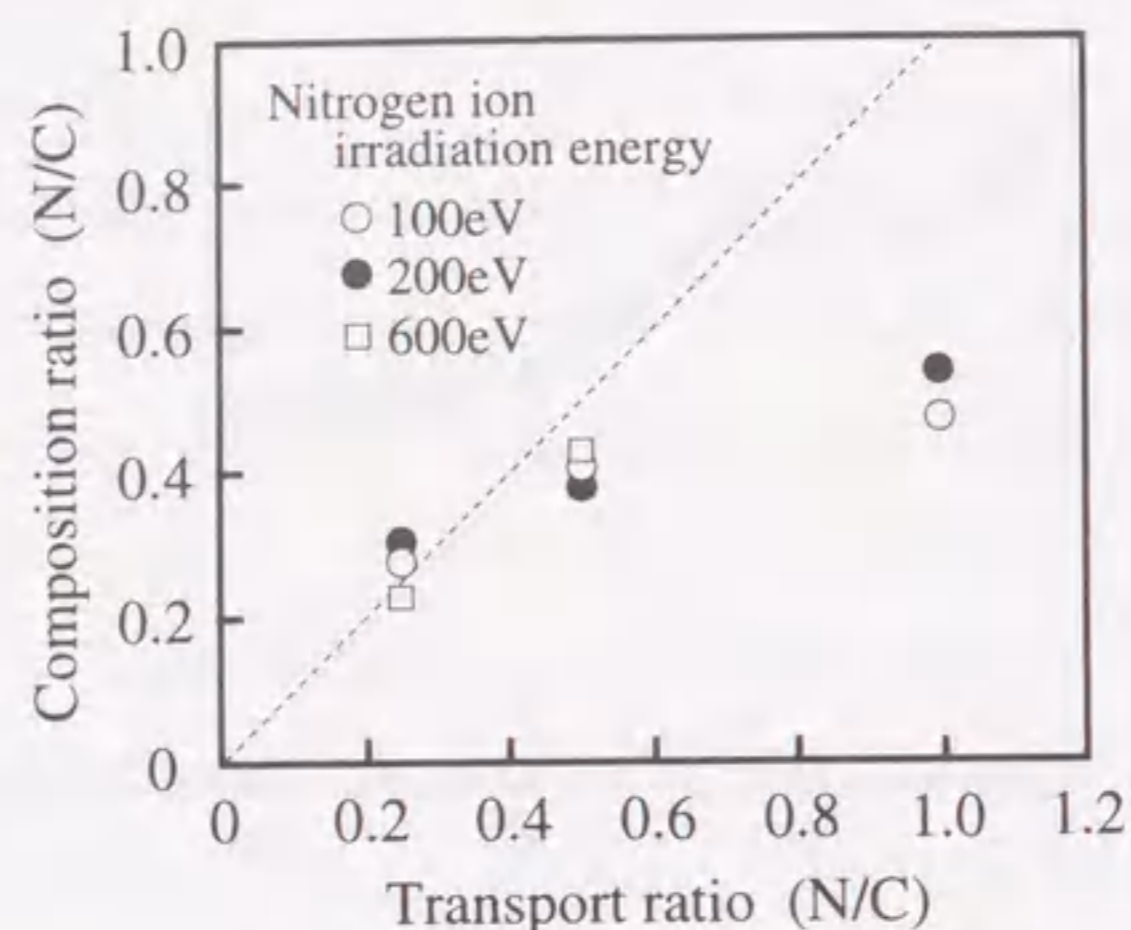


図4.3 RBS分析により求めた窒化炭素膜中の組成比(N/C)と成膜時の輸送比(N/C)の関係。

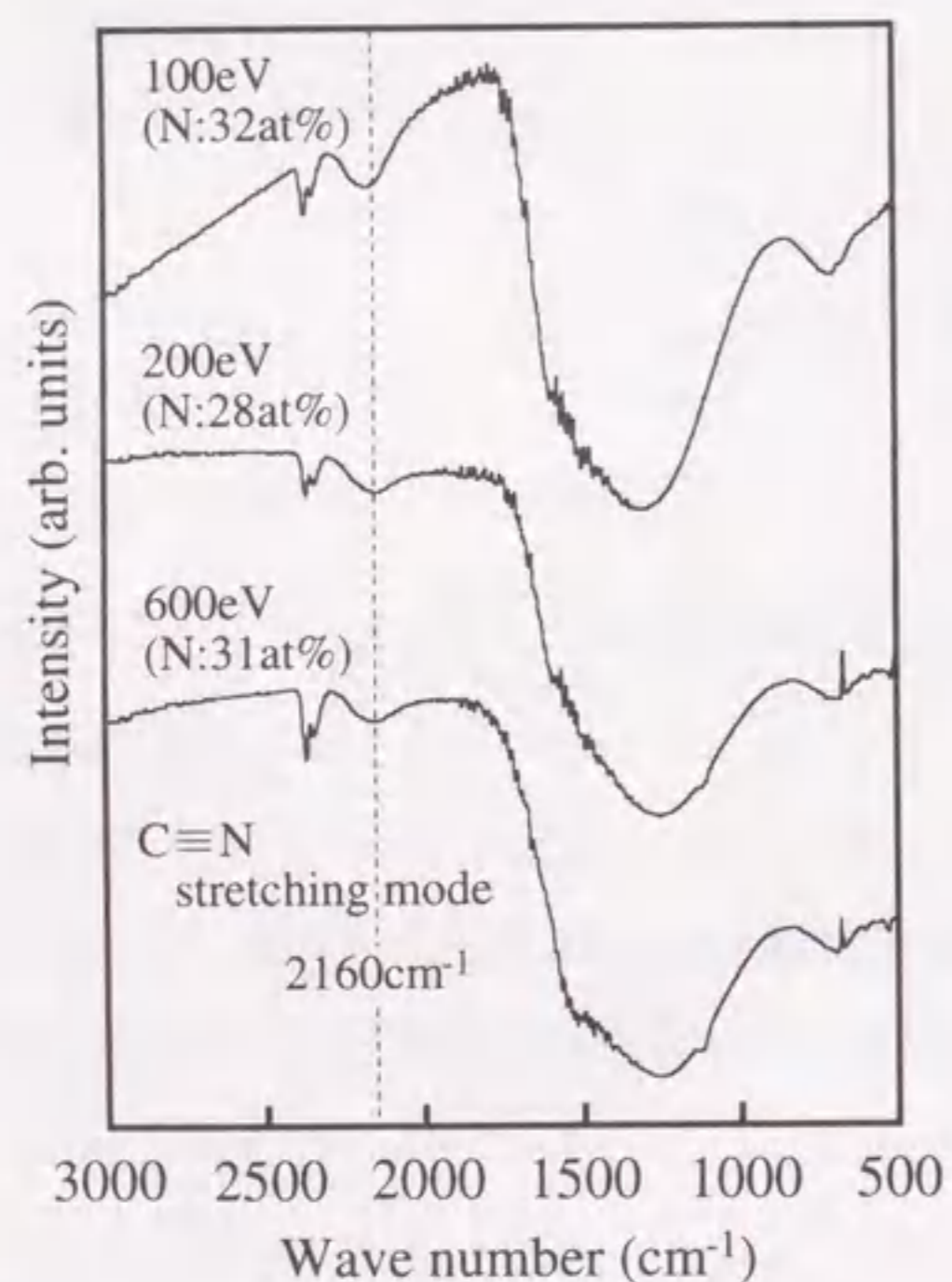


図4.4 窒素イオン照射エネルギーの違いによる窒化炭素膜のFT-IRスペクトルの変化。(RBS分析により求めた窒素含有量を括弧内に表記)

存在し²²⁾、共有結合性の窒化炭素が形成されていることを示している。しかし、この結合は窒化炭素の構造の末端部分であり、 β - C_3N_4 のような3次元的な窒化炭素の形成を意味するものではない。また、吸収ピークの強度から見積られる $C\equiv N$ 結合の濃度は窒素イオンの照射エネルギーの上昇とともに減少した。尚、図4.4に示した窒化炭素膜のFT-IR吸収スペクトルには $800\sim 1700\text{cm}^{-1}$ にブロードな吸収ピークが存在するため、3次元的な窒化炭素の骨格形成を示唆する $C=N$ 結合($\sim 1650\text{cm}^{-1}$)或いは $C-N$ 結合($\sim 1150\text{cm}^{-1}$)の吸収ピークの存在は確認できなかった。

100℃以下で成膜した窒化炭素膜(輸送比(N/C)=0.5で形成)のXPS N 1s及びC 1sスペクトルを図4.5に示す。窒素イオンの照射エネルギーによらず窒化炭素膜のN 1sのピークは398.5eVと400.5eVに中心を持つ2つのピークに分離された。この2つのピークは窒素の異なる結合状態を反映していると考えられる。ポリビニルピリジンの芳香環に属する窒素のN 1s結合エネルギーは約399eVであると報告されている^{23, 24)}。また、ポリアニリンオリゴマ中の窒素は、それぞれ別の芳香環に属する2つの炭素及び芳香環外の水素と結合し、そのN 1s結合エネルギーは399.9eVであることが確認されている²⁴⁾。この芳香環外の水素が sp^3 電子配置を有する炭素に置き換わったポリビニルカーバゾル中の窒素、すなわち、3つの炭素と結合した窒素では、そのN 1s結合エネルギーは400.2eVである²⁴⁾。これらの有機化合物のXPS N 1sスペクトルからの類推により、先に述べた窒化炭素膜の398.5eVのN 1sピークはグラファイト的のリング構造に取り込まれた窒素に起因し、400.5eVのN 1sピークはC-Nネットワークにおいて3つの炭素に囲まれた窒素の結合状態を反映すると考えられる。上述のように、FT-IR分析から窒化炭素膜中には $C\equiv N$ 結合が存在すると考えられる。しかし、図4.4に示したように $C\equiv N$ 結合に対応するFT-IR吸収ピーク強度は弱い。また、 $C\equiv N$ 結合に起因するN 1sピークは399.6eVに存在し²⁴⁾、今回窒化炭素膜において測定された2つのN 1sピークの間に位置する。これらの要因により、図4.5に示したXPS N 1sスペクトルにおいて $C\equiv N$ 結合に対応するN 1s成分が不明確だったものと考えられる。以上のFT-IR分析及びXPS分析の結果より、今回成膜した窒化炭素膜において $C\equiv N$ 結合は主要結合成分ではないと判断される。

図4.5(b)に示した窒化炭素膜のC 1sスペクトルにおいては、4つの異なる炭素の結合状態に対応したピークが存在する。結合エネルギー284.7eVのC 1sピークは非晶質炭素に起因するものであり、285.8eV及び286.9eVに存在する2つのピークが窒化炭素の結合状態を反映したものと考えられる。N 1sスペクトルにおいて示したように、今回成膜した窒化炭素膜中にはポリビニルピリジン及びポリアニリンオリゴマに類似した窒化炭素の結合が存在すると推測される。ポリビニルピリジン、ポリアニリンオリゴマのいずれにおいても、窒素と結合した炭素のC 1sピークは286eV近傍に存在する²⁴⁾。すなわち、図4.5(b)に示した285.8eVのC 1sピークは、窒素と結合したグラファイト的のリング構造に属する炭素に対応し、この結合が

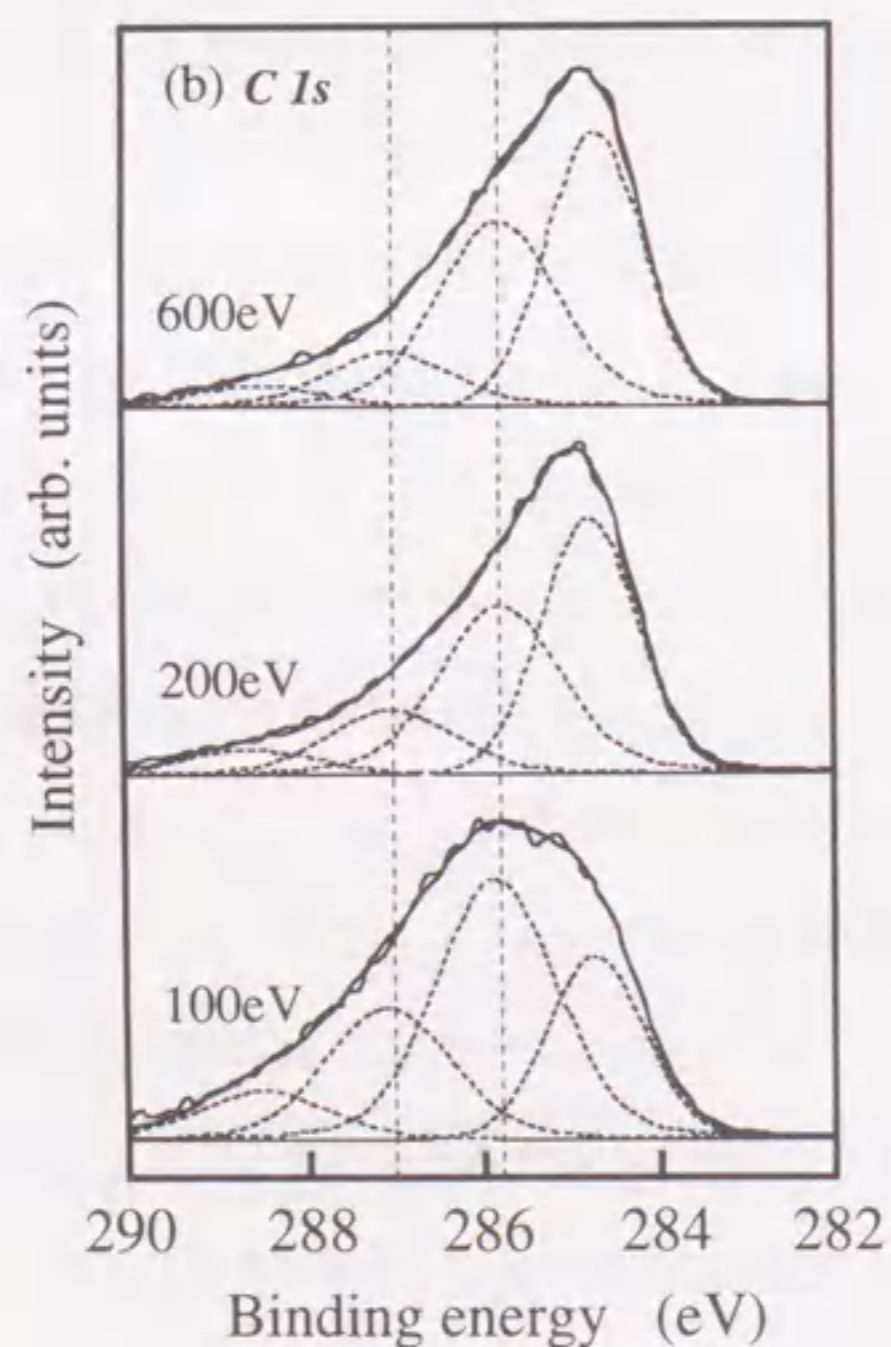
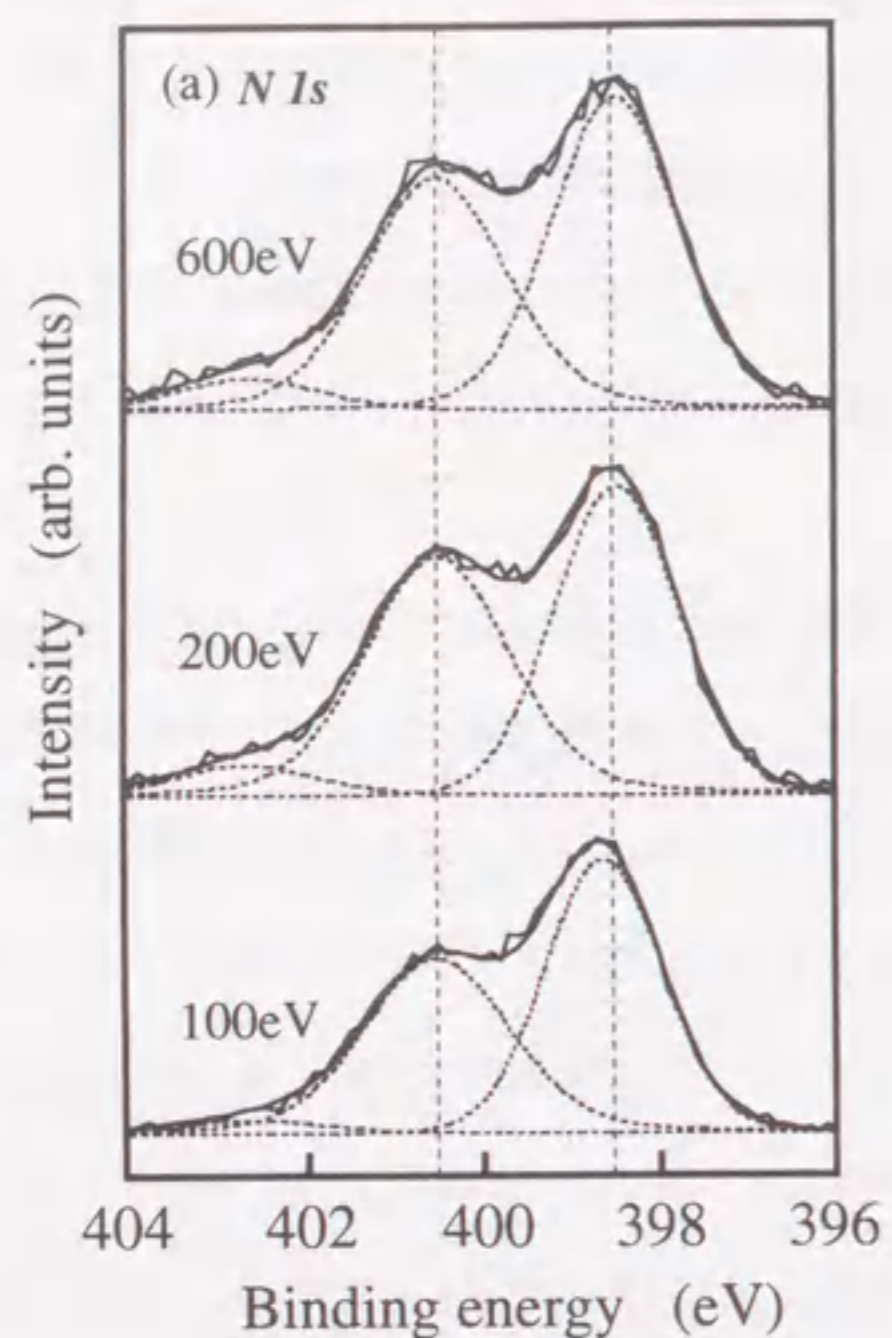


図4.5 窒素イオン照射エネルギーの違いによる窒化炭素膜のXPSスペクトルの変化：
(a) N 1s スペクトル、(b) C 1s スペクトル。

窒化炭素の結合の主要構成成分と考えられる。それに対し、 $C\equiv N$ 結合におけるC 1sの結合エネルギーが286.7eVであることから²⁴⁾、286.9eVに存在するC 1sピークは窒化炭素の結合の少数成分 $C\equiv N$ 結合に対応すると考えられる。

図4.5(a)及び(b)に示したN 1s、C 1sのピーク位置は窒素イオンの照射エネルギーによらずほぼ一定であった。すなわち、窒化炭素の結合の主要構成成分は照射エネルギーの影響を受けず、ほとんど変化しないと考えられる。ただし、100eVで成膜した窒化炭素膜のC 1sスペクトルにおいては、窒化炭素の結合に対応したピーク (285.8eV、286.9eV) が非晶質炭素に起因したピーク (284.7eV) に比べ強かった。これは、

照射エネルギーが100eVと低いため窒化炭素膜最表面における窒素濃度が200eV或いは600eVで成膜した窒化炭素膜より高くなったことが原因と考えられる (XPS分析より求めた最表面の窒素濃度は、100eVで成膜した窒化炭素膜では28at%であるのに対し、200eV或いは600eVで成膜した窒化炭素膜では20at%前後であった)。また、いずれの窒化炭素膜表面にも6at%程度の酸素が存在することが確認された。図4.5に示した402.6eVのN 1sピーク及び288.3eVのC 1sピークはそれぞれN-O、C-O結合に対応するものである。この酸素は3keVのArイオンで1分間スパッタクリーニングすることにより消失したことから、表面の吸着層と考えられる。

図4.6に窒素イオン照射エネルギーの違いによる窒化炭素膜のラマンスペクトルの変化を示す。いずれの窒化炭素膜のラマンスペクトルも水素を含まない非晶質炭素のラマンスペクトルと類似しており²⁵⁾、2つの主要なラマンバンドが 1360cm^{-1} 近傍及び 1570cm^{-1} 近傍に存在する。前者はディスオーダーバンド (D-バンド)²⁶⁾ に、後者はグラフィティックバンド (G-バンド)²⁷⁾ に対応する。ただし、100eVで成膜した窒化炭素膜を除き、G-バンドに対するD-バンドの強度は非晶質炭素より強い。これは窒素と炭素の

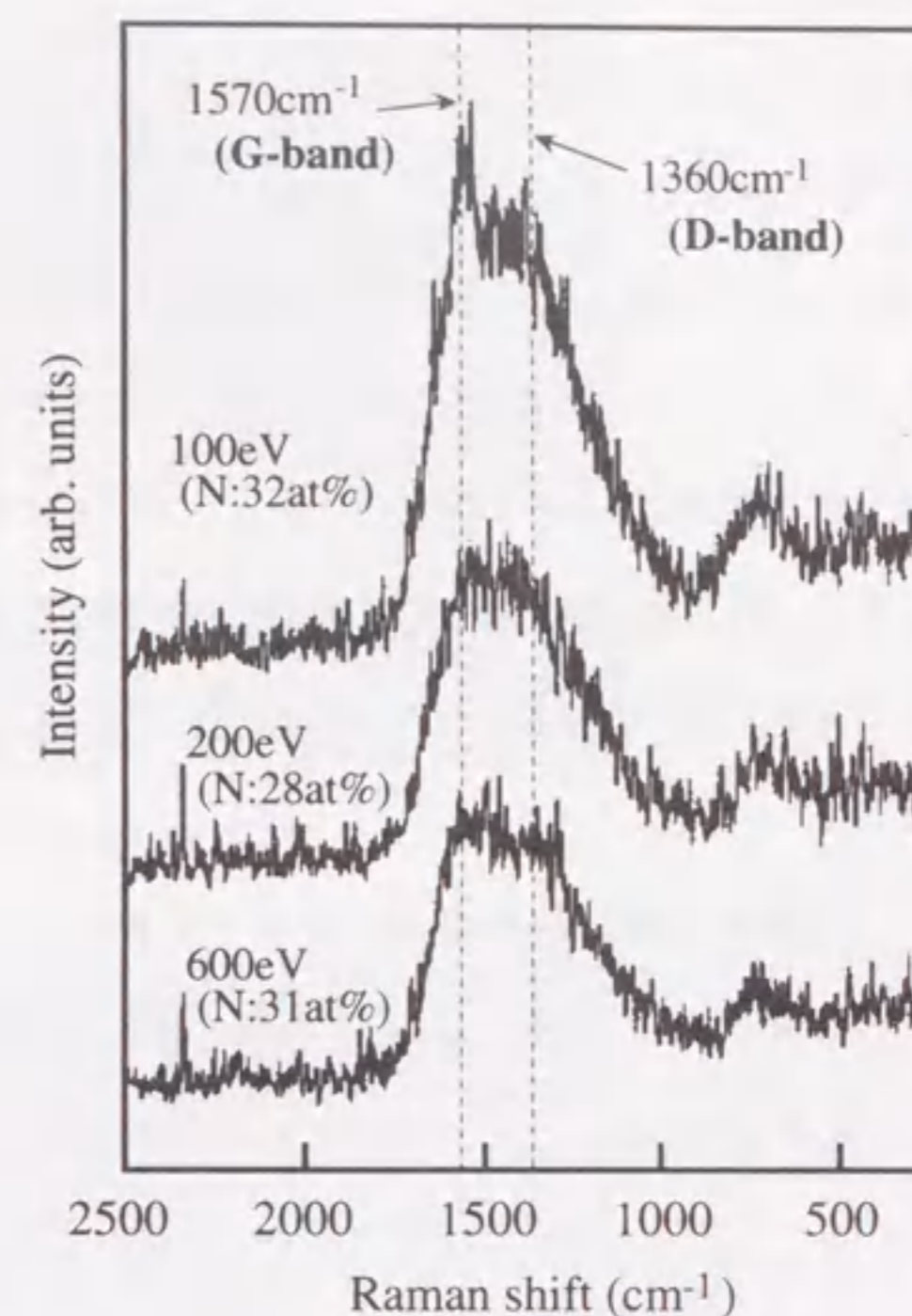


図4.6 窒素イオン照射エネルギーの違いによる窒化炭素膜のラマンスペクトルの変化。
(RBS分析により求めた窒素含有量を括弧内に表記)

結合が形成されるのに伴い、グラファイト的な平面上に結合が生じ構造不整が増大(3次元的構造が発達)したためと推測される。尚、 700cm^{-1} 近傍に存在する弱いピークも構造不整を反映していると考えられているが²⁸⁾、詳細は不明である。

100℃以下で成膜した窒化炭素膜(輸送比(N/C)=0.5で形成)の断面の暗視野TEM像を図4.7に示す。いずれの照射エネルギーで成膜した窒化炭素膜にも粒界等の構造は見られず、電子線回折パターンにおいても微結晶や層状構造の存在を示すスポット、リング等は観察されなかった。すなわち、ほぼ完全な非晶質と考えられる。尚、窒化炭素膜中に基板と平行に層が存在するが、これは炭素の蒸着速度の変動による組成の違いに対応すると推測される。

2) 化学結合状態、微細構造に及ぼす成膜温度の影響

図4.8に窒素イオンの照射エネルギー200eVにおける成膜時の基板表面への輸送比(N/C)とRBS分析により求めた窒化炭素膜中の組成比(N/C)の関係を示す。図4.3に示した結果同様、成膜時の基板表面への輸送比(N/C)を1にした場合でも、窒化炭素膜中の組成比(N/C)は最大で0.59(窒素含有量:37at%)であり、窒素過剰の膜は得られなかった。また、成膜温度の上昇とともに成膜速度は低下する傾向にあった。これは窒素イオンによるスパッタリングに加え、高温での成膜時にC-N揮発成分がガスとして表面から脱離するためと考えられる²⁹⁾。ただし、輸送比(N/C)と組成比(N/C)との関係は成膜温度にほとんど依存せず、成膜温度500℃においても窒素含有量35at%以上の窒化炭素膜の形成が可能であった。

窒素イオンの照射エネルギーを200eVとした場合の成膜温度の違いによる窒化炭素膜のFT-IR吸収スペクトルの変化を図4.9に示す。図4.4に示したFT-IR吸収スペクトルと同様に 2160cm^{-1} 近傍に $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合の伸縮振動に帰属されるピークが存在した。また、吸収ピークの強度から見積られる $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合の濃度は成膜温度の上昇とともに低下した。このことは高温での成膜により窒素による終端部分が減少し、窒素が3次元的窒化炭素のネットワークに取り込まれることを示唆するものと推測される。尚、図4.4及び図4.9に示した窒化炭素膜のFT-IR吸収スペクトルに存在する $800\sim 1700\text{cm}^{-1}$ のブロードな吸収ピークは、後述する窒素と炭素の複雑な結合状態を反映するものと考えられる。

図4.10に200eVの窒素イオンを照射して成膜した窒化炭素膜(輸送比(N/C)=0.5で形成)のXPS N 1s及びC 1sスペクトルを示す。図4.5(a)にも示したように、100℃以下で成膜した窒化炭素膜のN 1sスペクトルには398.6 eVと400.5 eVに中心を持つ2つのピークが存在した。それぞれのピークの半価幅は1.7eV、1.9eVである。先に述べたように、398.5eVのN 1sピークの低エネルギー成分はグラファイト的リング構造に取り込まれた窒素に、そして、400.5eVのN 1sピークの高エネルギー成分はC-Nネットワークにおいて3つの

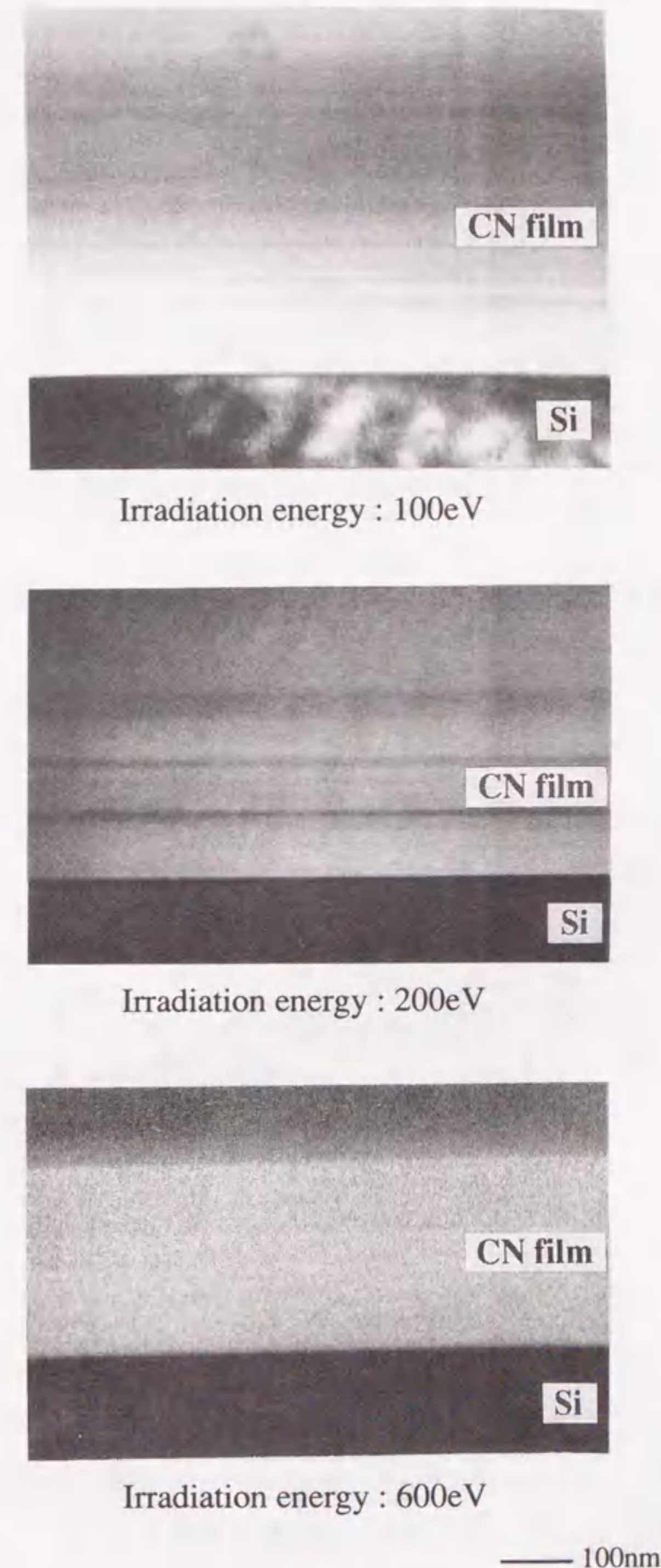


図4.7 輸送比(N/C)=0.5で形成した窒化炭素膜断面の暗視野TEM像。(成膜温度 100℃以下)

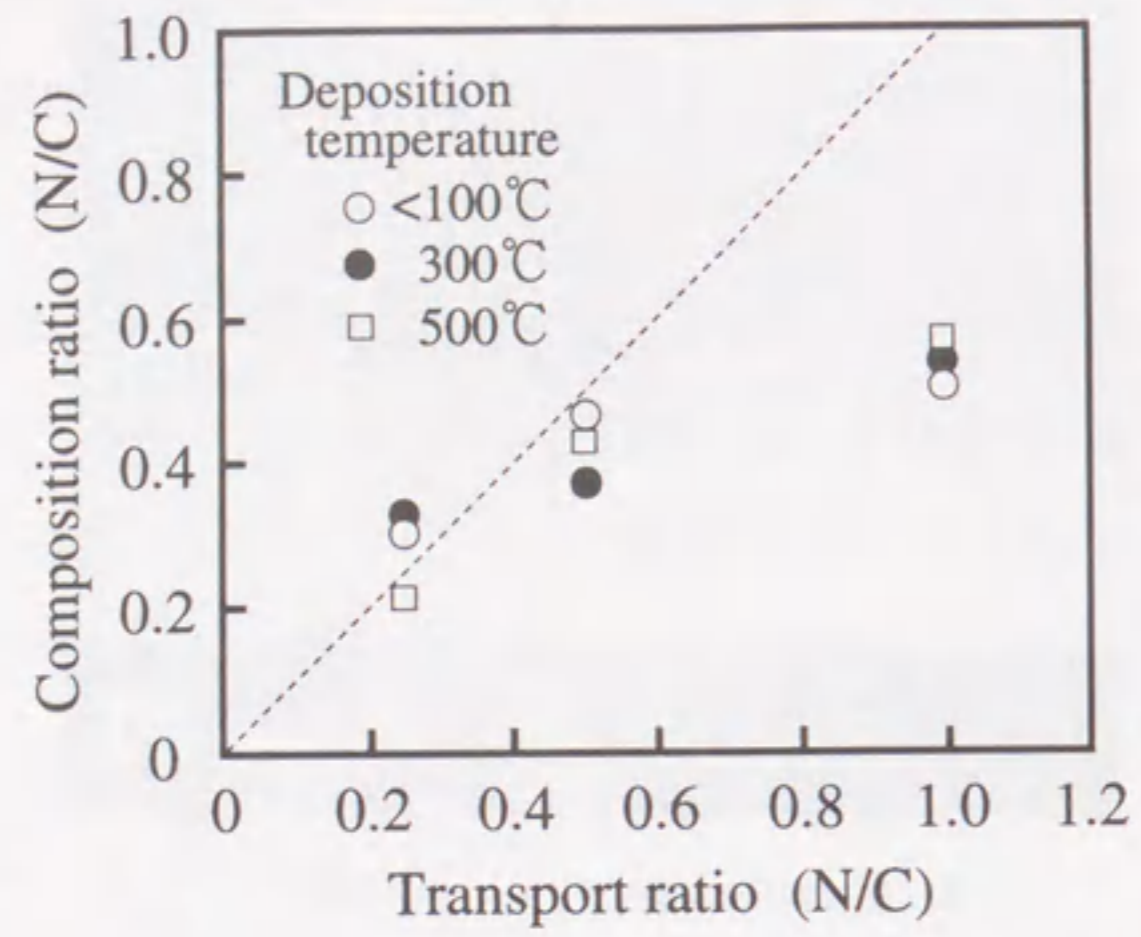


図4.8 RBS分析により求めた窒化炭素膜中の組成比(N/C)と成膜時の輸送比(N/C)の関係.

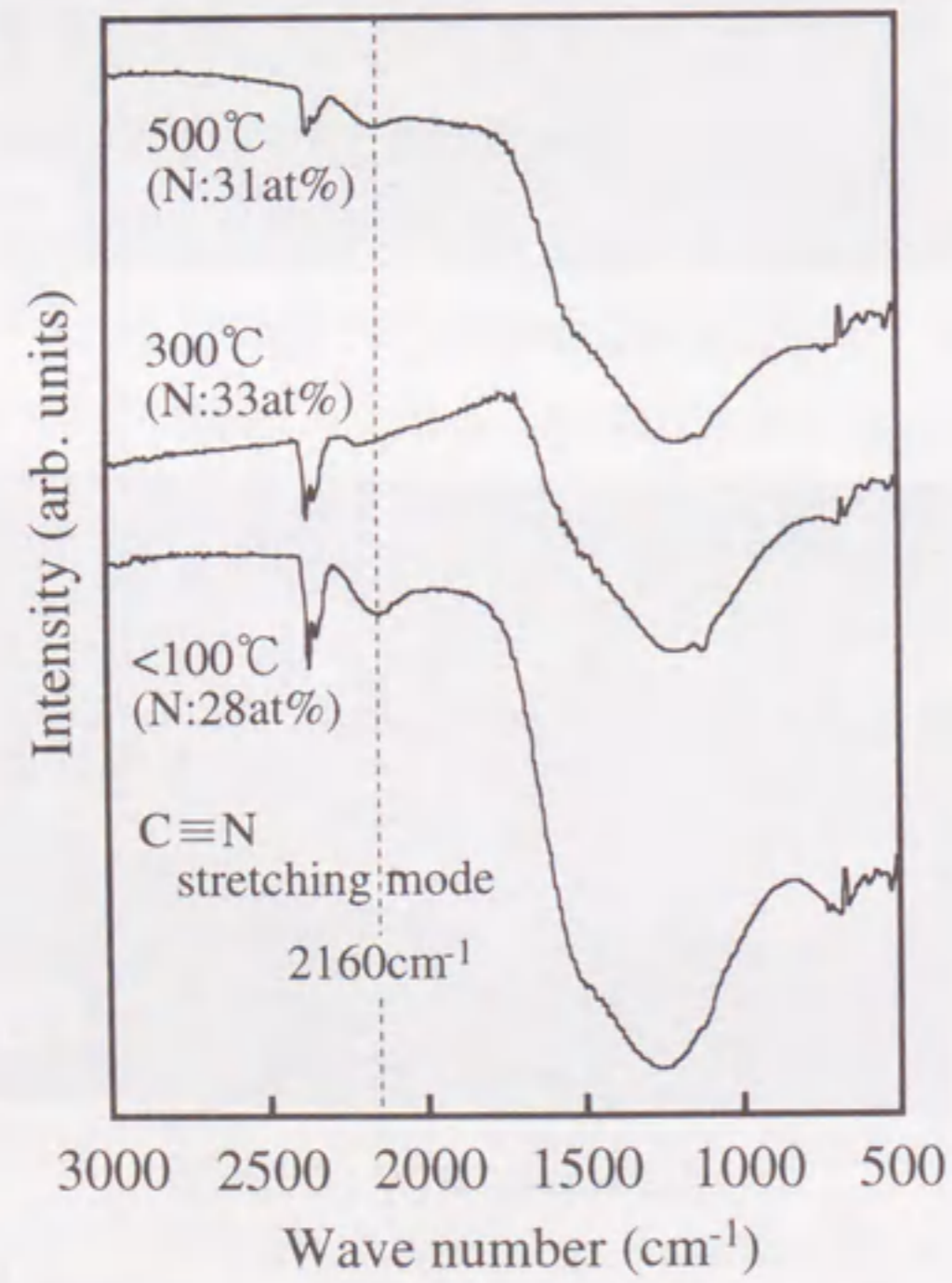


図4.9 成膜温度の違いによる窒化炭素膜のFT-IRスペクトルの変化。(RBS分析により求めた窒素含有量を括弧内に表記)

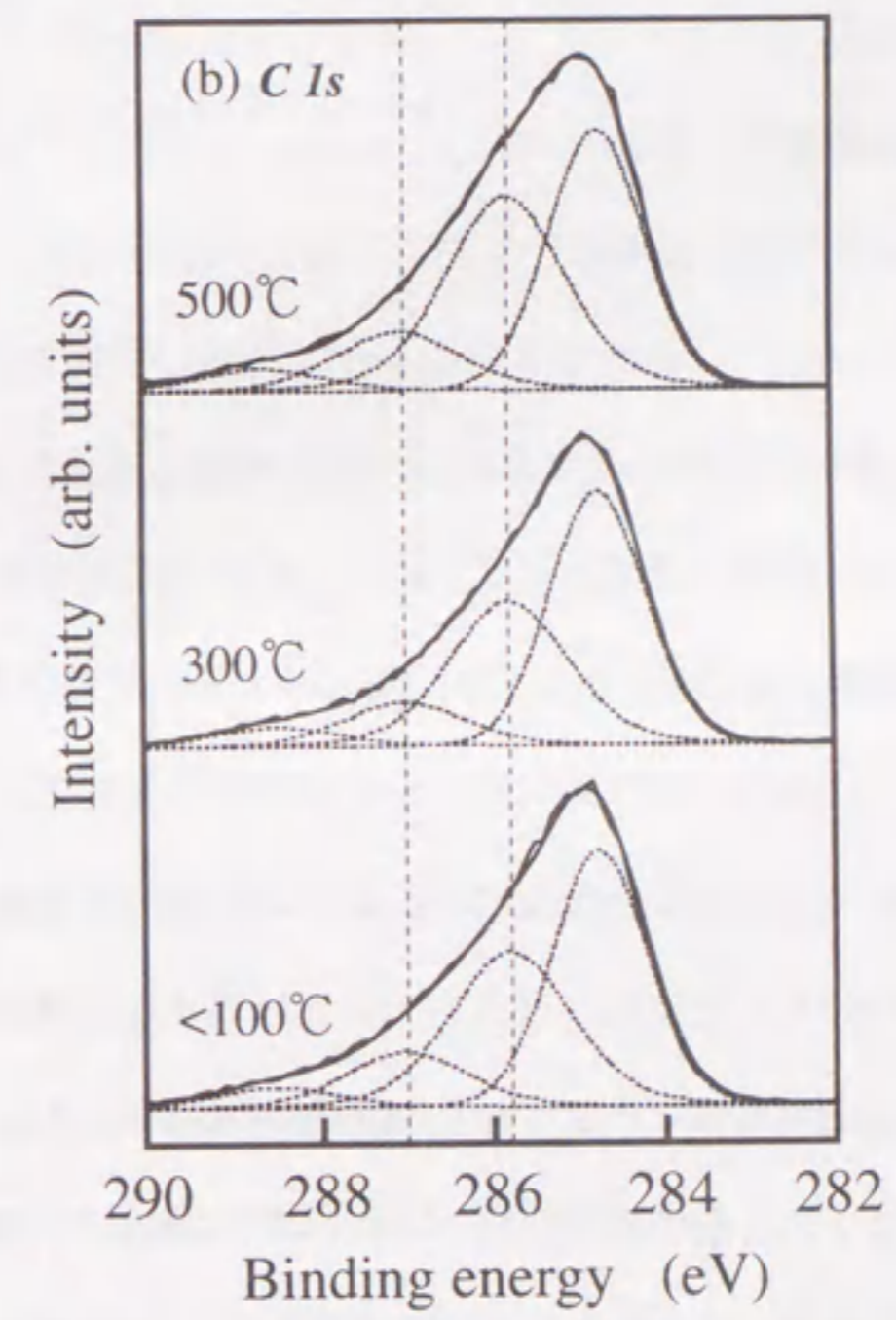
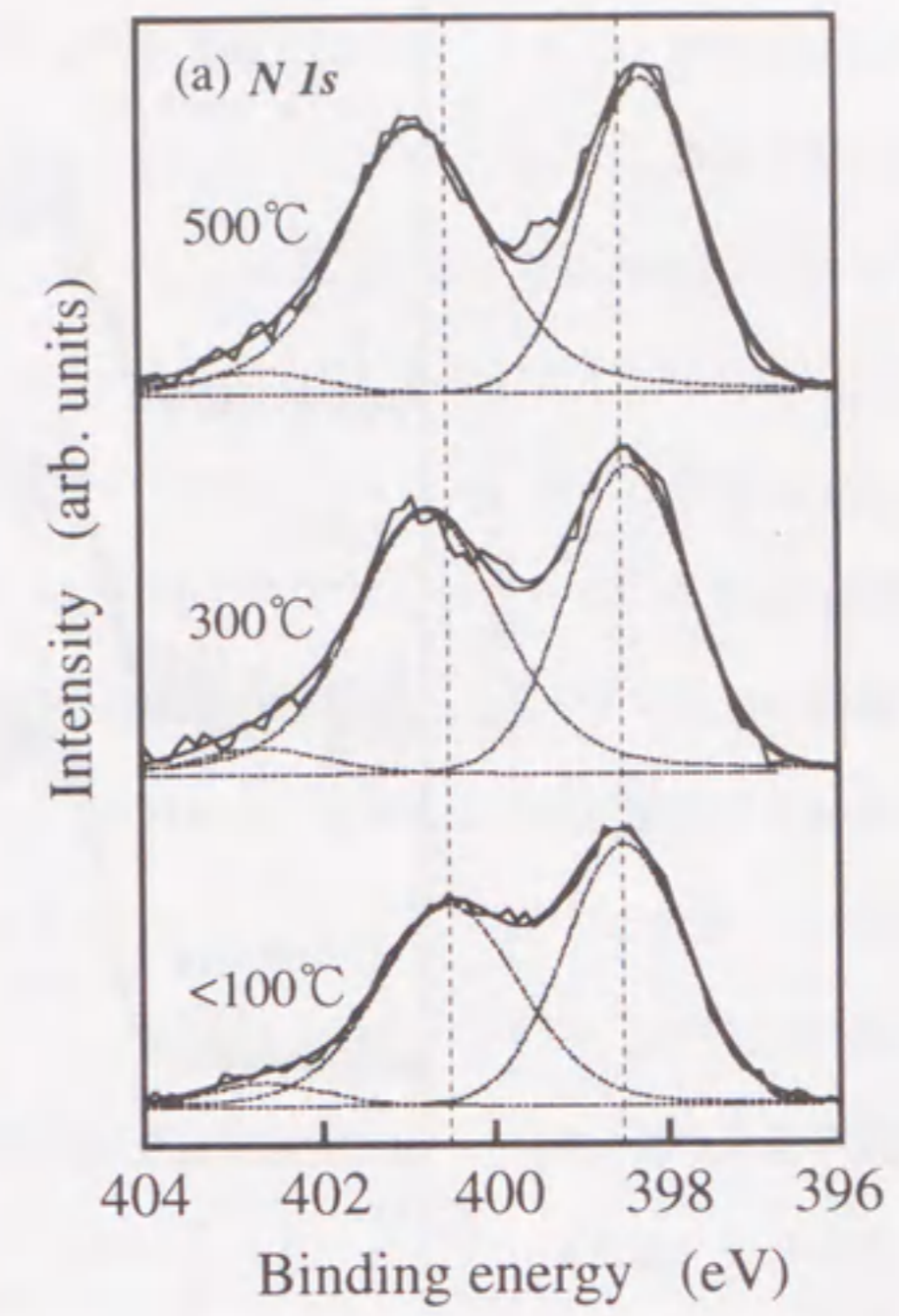


図4.10 成膜温度の違いによる窒化炭素膜のXPSスペクトルの変化：
(a) N 1s スペクトル、(b) C 1s スペクトル.

炭素に囲まれた窒素に起因すると考えられる。成膜温度100℃以下において窒素イオンの照射エネルギーを変化させた場合には、低エネルギー成分、高エネルギー成分ともそのピーク位置はほとんど一定であった。それに対し、図4.10(a)に示したように成膜温度の上昇とともに低エネルギー成分は低エネルギー側にシフトし、高エネルギー成分は0.4eV高エネルギー側にシフトした。また、高温において成膜した窒化炭素膜程高エネルギー成分の低エネルギー成分に対する相対強度は強くなった。同様なピークシフトは窒素イオンを高温で注入したグラッシーカーボン膜のXPSスペクトル³⁰⁾、及びアークイオンプレーティング法において基板電位を負にバイアスして形成した窒化炭素膜のXPSスペクトル³¹⁾においても報告されている。今回観測されたピークシフトは成膜温度上昇に伴う窒化炭素の局所構造の変化を示すものと考えられる。後述するC-Nクラスタの形成がN 1sスペクトルにおけるピークシフトの要因と推測される。

図4.10(b)に示した窒化炭素膜のC 1sスペクトルにおける4つのピークの位置は、284.7、285.8、286.9、288.3eVであり、図4.5(b)に示したC 1sスペクトル同様、それぞれ非晶質炭素、窒素と結合したグラファイト的リング構造を形成する炭素、C≡N結合を形成する炭素及び表面の吸着酸素と結合した炭素に対応すると考えられる。また、図4.10(a)に示したN 1sスペクトルにおいては成膜温度の上昇に伴いピーク位置がシフトしたが、C 1sスペクトルにおいてはピークシフトは観察されなかった。これは、窒化炭素膜中に存在すると考えられるポリピニルピリジン及びポリアニリンオリゴマに類似した窒化炭素の結合においては、C 1s結合エネルギーはいずれの場合も286eV近傍であり、結合状態にあまり依存しないためと考えられる。

図4.11に窒素イオンの照射エネルギーを200eVとした場合の成膜温度の違いによる窒化炭素膜のラマンスペクトルの変化を示す。高温で成膜した窒化炭素膜のラマンスペクトルも基本的には水素を含まない非

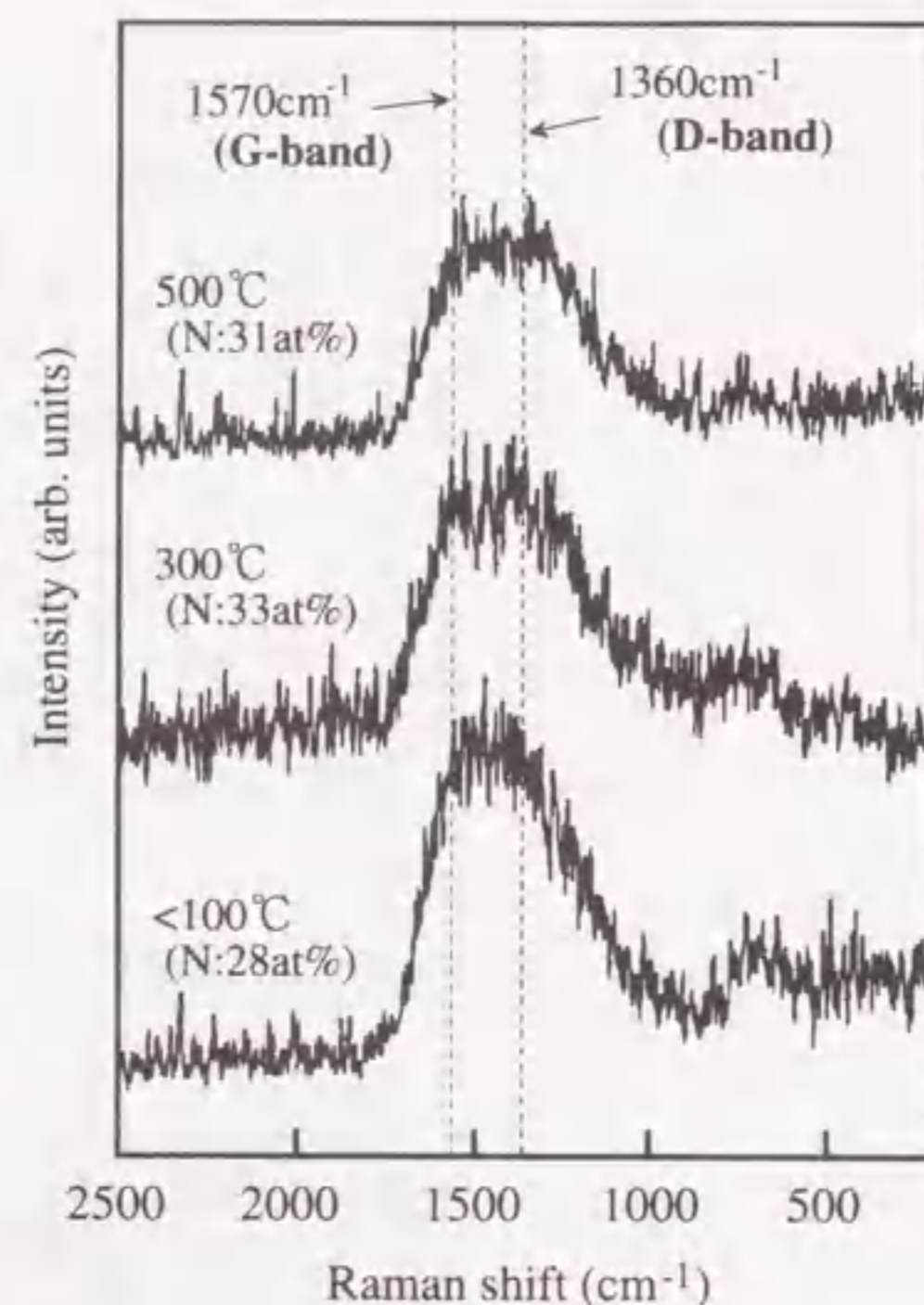
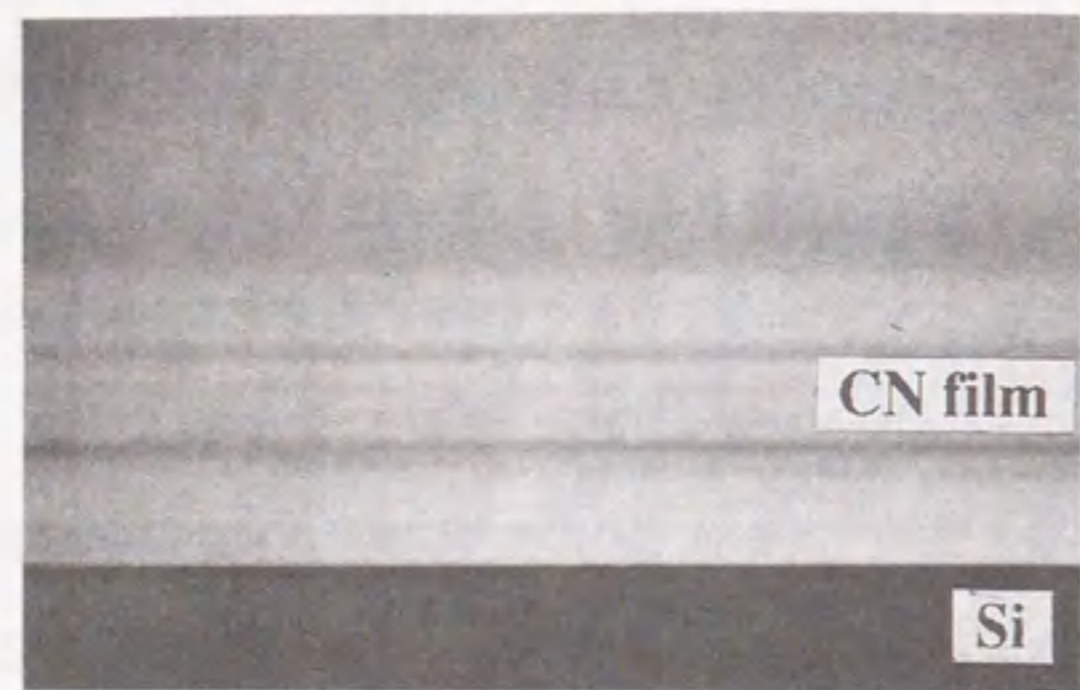


図4.11 成膜温度の違いによる窒化炭素膜のラマンスペクトルの変化。(RBS分析により求めた窒素含有量を括弧内に表記)

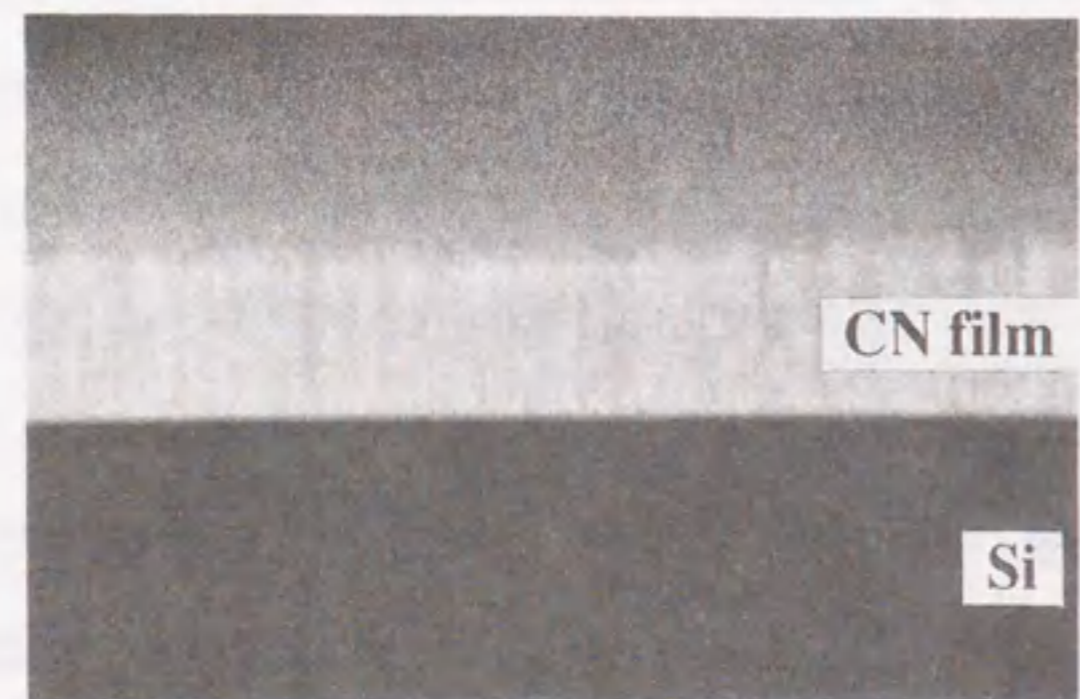
晶質炭素のラマンスペクトルと類似したものであった。すなわち、500℃で成膜した場合でも結晶性窒化炭素の形成には至っていないことを示している。ただし、1570 cm⁻¹近傍のGバンドに対する1360 cm⁻¹近傍のDバンドの相対強度は成膜温度上昇に伴い強くなった。高温下での窒素イオン照射は、成膜表面の炭素原子に効率的にエネルギーを付与しsp³結合の形成可能な高励起状態を発生維持すると考えられる。これにより規則性のある結晶を形成するまでには至らないまでも局所的に窒化炭素の3次元的構造が発達し、構造不整が増大したことがDバンドの相対強度増大の原因と推測される。

成膜温度100℃以下、300℃及び500℃で形成した窒化炭素膜の断面の暗視野TEM像を図4.12に示す。先に述べたように、成膜温度100℃以下で形成した窒化炭素膜には粒界等の構造は見られなかった。また、電子線回折パターンにおいても微結晶や層状構造の存在を示すスポット、リングは観察されず、ほぼ完全な非晶質と考えられる。それに対し、300℃及び500℃で成膜した窒化炭素膜では基板に垂直方向に柱状(縞状)構造が発達しているのが確認された。図4.13に500℃で成膜した窒化炭素膜と基板の界面近傍の高分解能TEM像と制限視野電子線回折パターンを示す。基板直上には厚さ4nm程度の全く規則性のない非晶質層(a-CN)が存在し、その上に基板に垂直方向(窒素イオンの照射方向)に配向した縞状構造が観察された。また、弱いながら縞状構造に対応する電子線回折スポットが観察された。同様な構造変化はイオンビーム支援蒸着法により形成したBN膜断面においても確認されており^{32, 33)}、六方晶BN(h-BN)或いは六方晶の底面が不規則に回転したturbostraticなBN(t-BN)が縞状構造として観察されていると考えられている。今回観察された窒化炭素膜の縞状構造の平均間隔は電子線回折パターンから約0.4nmと見積られた。この間隔はh-BNの(002)面の間隔(0.33nm)より大きく、t-BNの(002)面間隔(0.35-0.38nm)に近いものである。すなわち、窒化炭素膜の縞状構造はturbostraticな構造に近いCN(t-CN)と考えられる。ただし、縞状構造の配向の程度は比較的弱く、縞状構造に対応する電子線回折のスポットも不明確なことから、完全な層状結晶ではないと考えられる。先に述べたように、局所的に窒化炭素の3次元的構造発達し、このことが2次元層状結晶形成の阻害要因になったものと推測される。しかし、BN膜形成においてしばしば観察される2次元構造(sp²構造)から3次元構造(sp³構造)への変化は今回確認されず、t-CN構造に近いC-Nクラスタが形成されたにとどまっている。

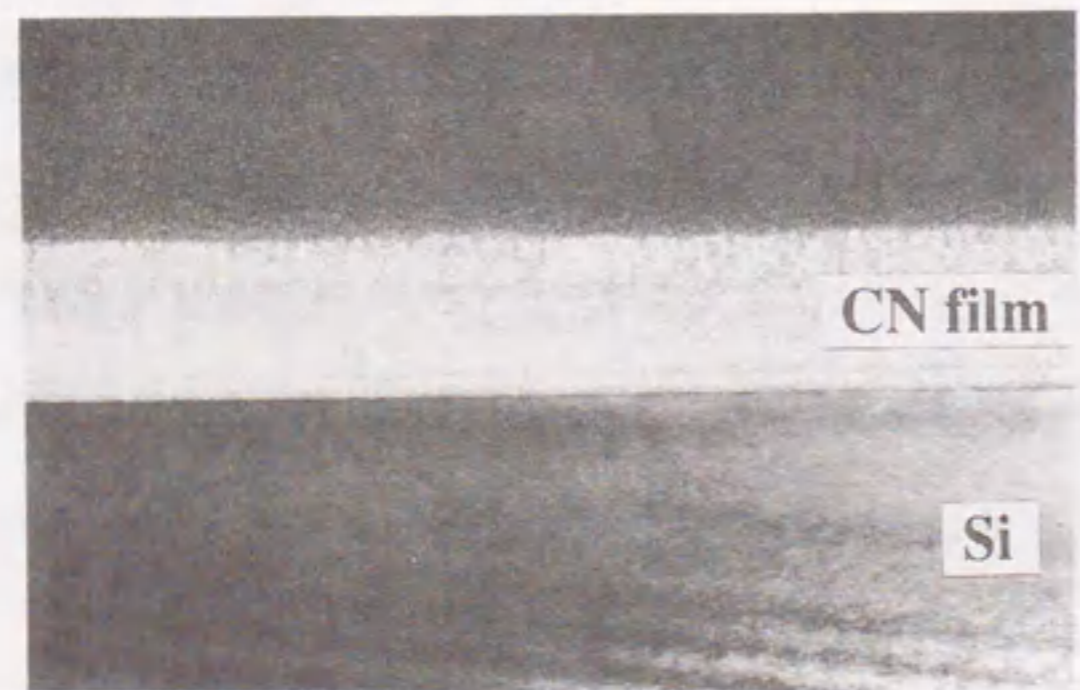
上述したように、今回のTEM観察用試料はイオンミリングにより作製したものである。XPS分析時のArイオンを用いたスパッタクリーニングにより、窒化炭素の結合の一部が変化し、窒素含有量が減少することが確認されている。すなわち、TEM観察用試料もイオンによる衝撃を受けており、今回得られた窒化炭素膜断面のTEM像は真の窒化炭素の構造ではなく、やや歪んだ状態の構造を表わしている可能性がある。



deposition temperature : $< 100^\circ\text{C}$



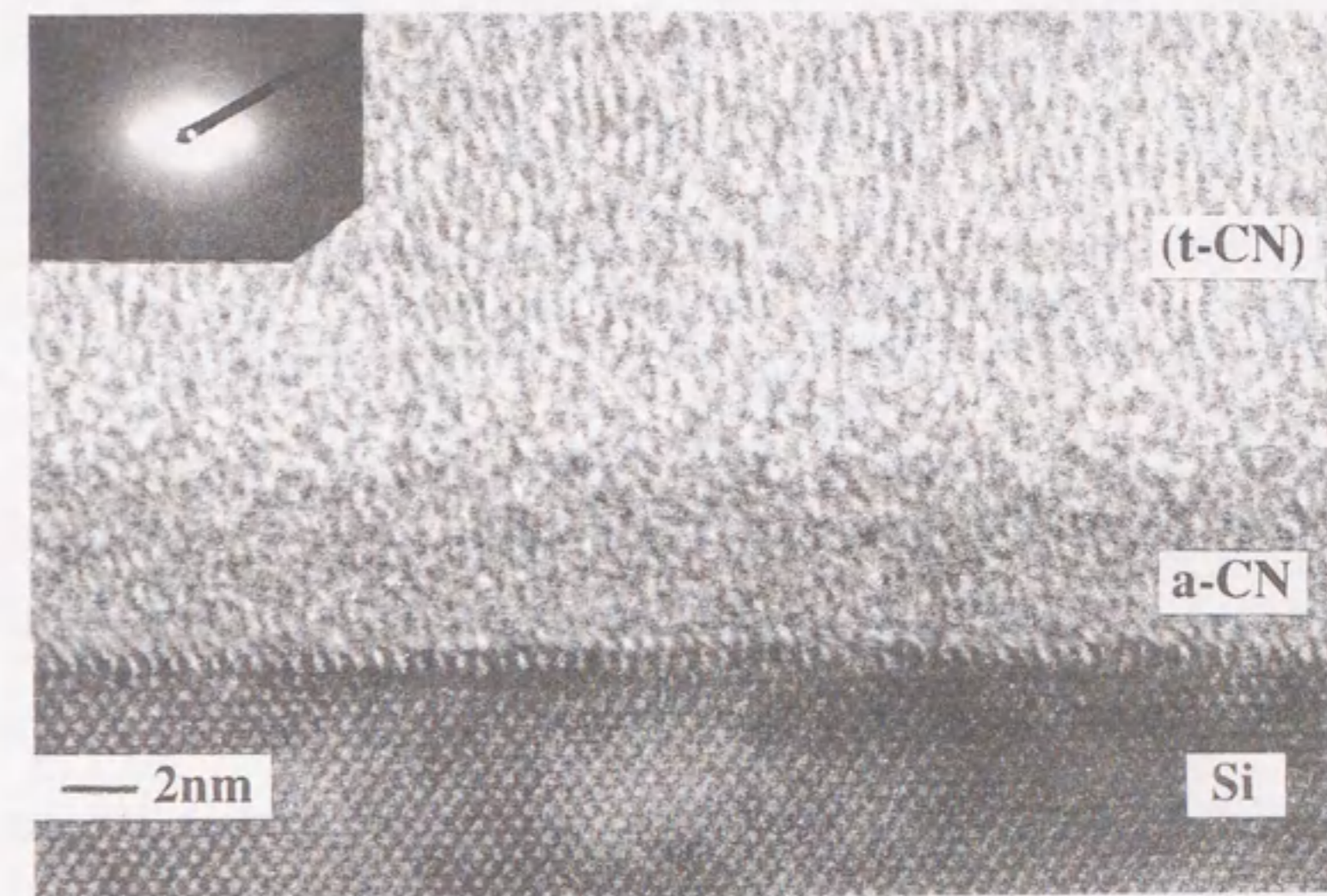
deposition temperature : 300°C



deposition temperature : 500°C

— 100nm

図4.12 輸送比 (N/C)=0.5で形成した窒化炭素膜断面の暗視野TEM像.
(窒素イオン照射エネルギー 200eV)



Irradiation energy : 200eV

図4.13 成膜温度 500°C 、輸送比 (N/C)=0.5で形成した窒化炭素膜断面の高分解能TEM像.

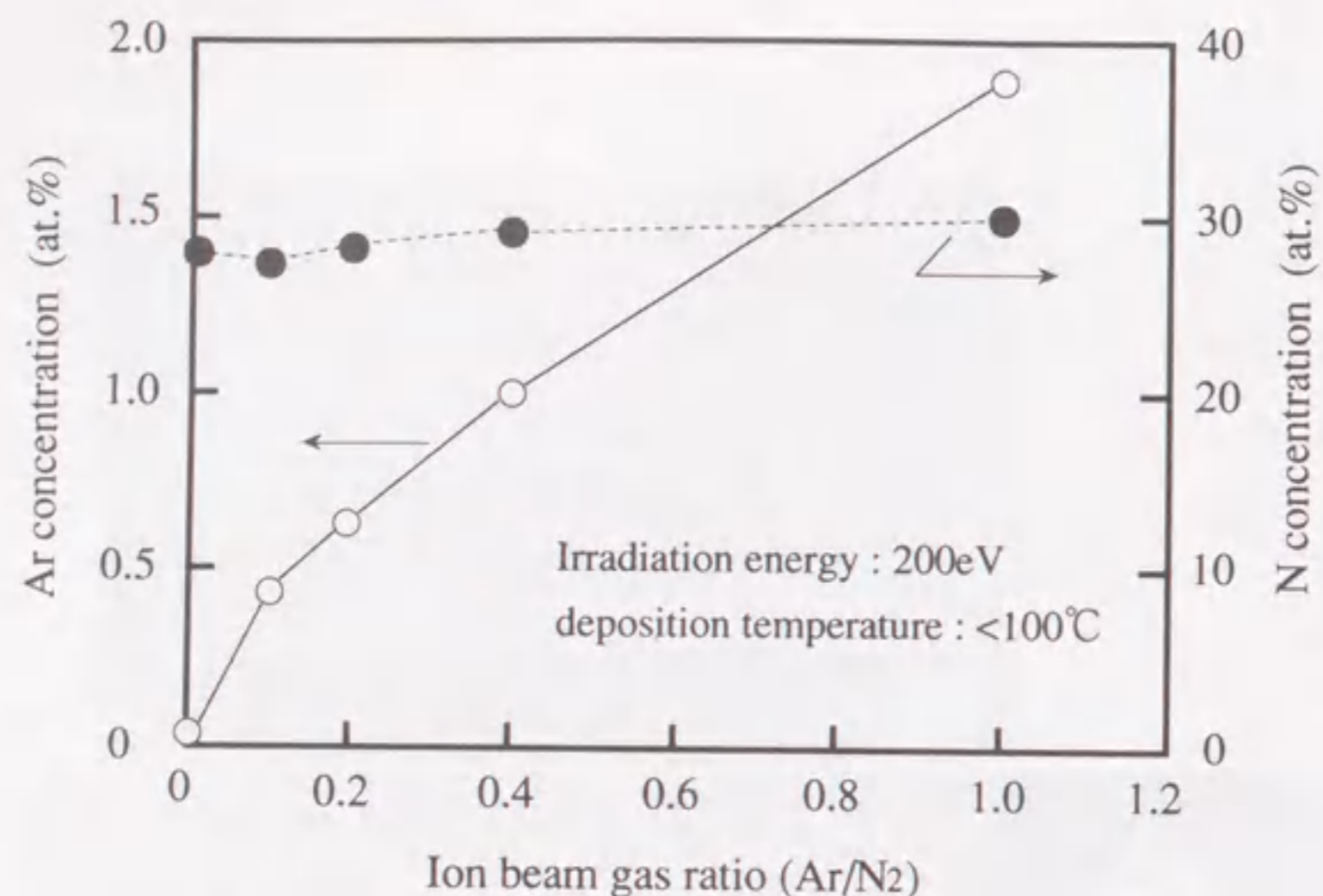


図4.14 RBS分析により求めた窒化炭素膜中のAr及び窒素含有量と成膜時のガス流量比(Ar/N₂)の関係.

3) 化学結合状態、微細構造に及ぼすArイオン添加の影響

図4.14にプラズマイオン源に導入したArガスとN₂ガスの流量比（以下(Ar/N₂)比とする）とRBS分析により求めた窒化炭素膜（照射エネルギー200eV、成膜温度100℃以下、輸送比(N/C)=0.5で成膜）中のAr及び窒素含有量の関係を示す。窒化炭素膜中の窒素含有量は(Ar/N₂)比に関わらず30at%程度であり、輸送比(N/C)により規定されることが確認された。それに対し、窒化炭素膜中のAr含有量は(Ar/N₂)比が大きくなるにつれ増加したが、その濃度は最大で2at%程度であった。尚、Ar及び窒素含有量は照射エネルギー、成膜温度にほとんど依存しなかった。

図4.15に100℃以下で成膜した窒化炭素膜のXPS N 1s及びC 1sスペクトルを示す。(Ar/N₂)比0.1及び0.4で成膜した窒化炭素膜のN 1sスペクトルには、398.6eVと400.6eVに中心を持つ2つのピークが観測された。Arイオンを添加せずに((Ar/N₂)比0で)成膜した窒化炭素膜のN 1sスペクトル同様、398.6eVの低エネルギー成分はグラファイト的リング構造に取り込まれた窒素に、400.6eVの高エネルギー成分はC-Nネットワークにおいて3つの炭素と結合した窒素に起因すると考えられる。(Ar/N₂)比1で成膜した窒化炭素膜のN 1sスペクトルでは、低エネルギー成分は低エネルギー側にシフトしピーク面積が減少したのに対し、高エネルギー成分は0.2eV高エネルギー側にシフトし、そのピーク面積は増加した。この傾向は、図4.10に示した高温で成膜した窒化炭素膜のXPS N1sスペクトルにおいて観測されたものと同様である。また、XPS N 1sスペクトルにおけるピークシフト及び高エネルギー成分の増加は局所的に窒化炭素の3次元的構造を含むC-Nクラス

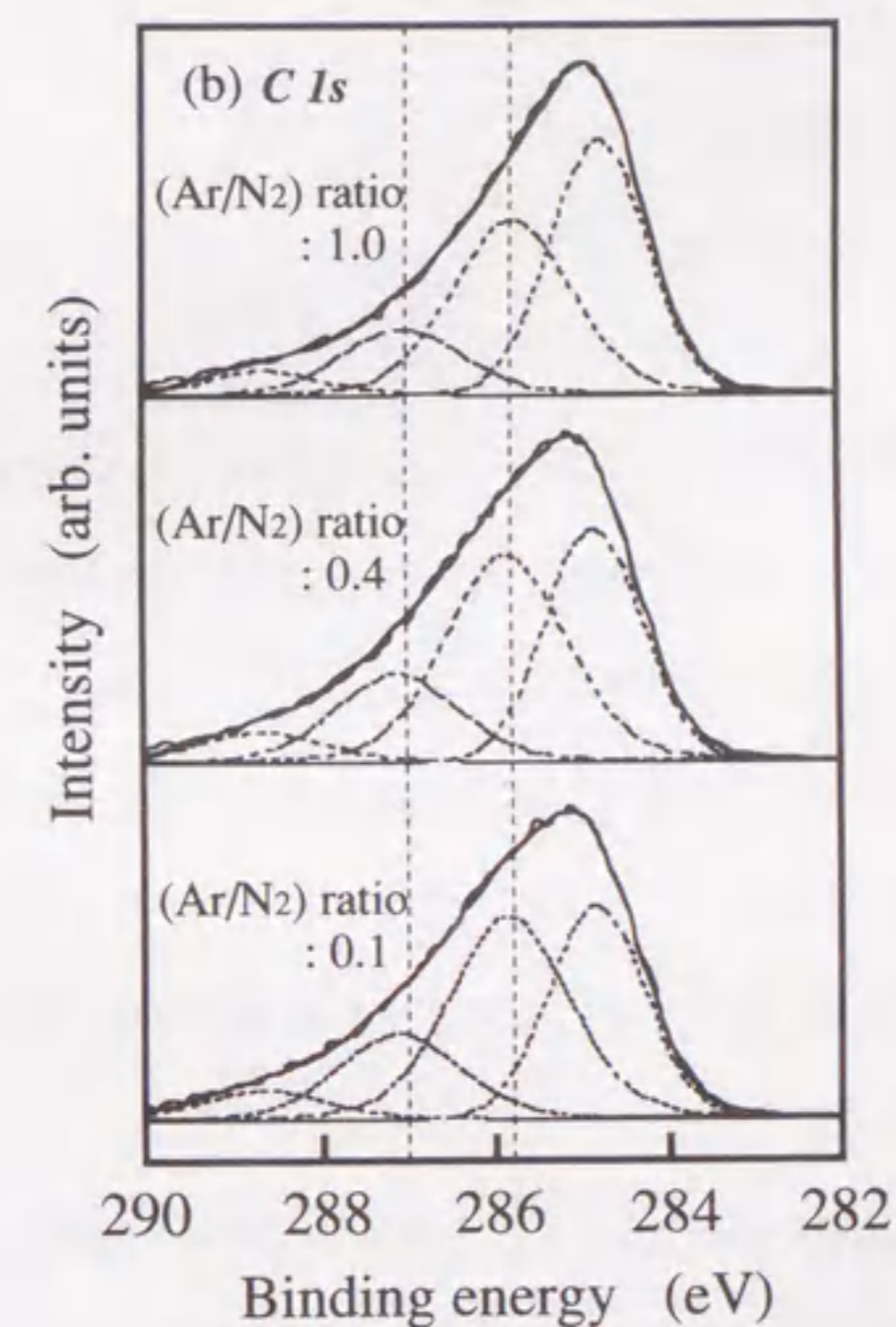
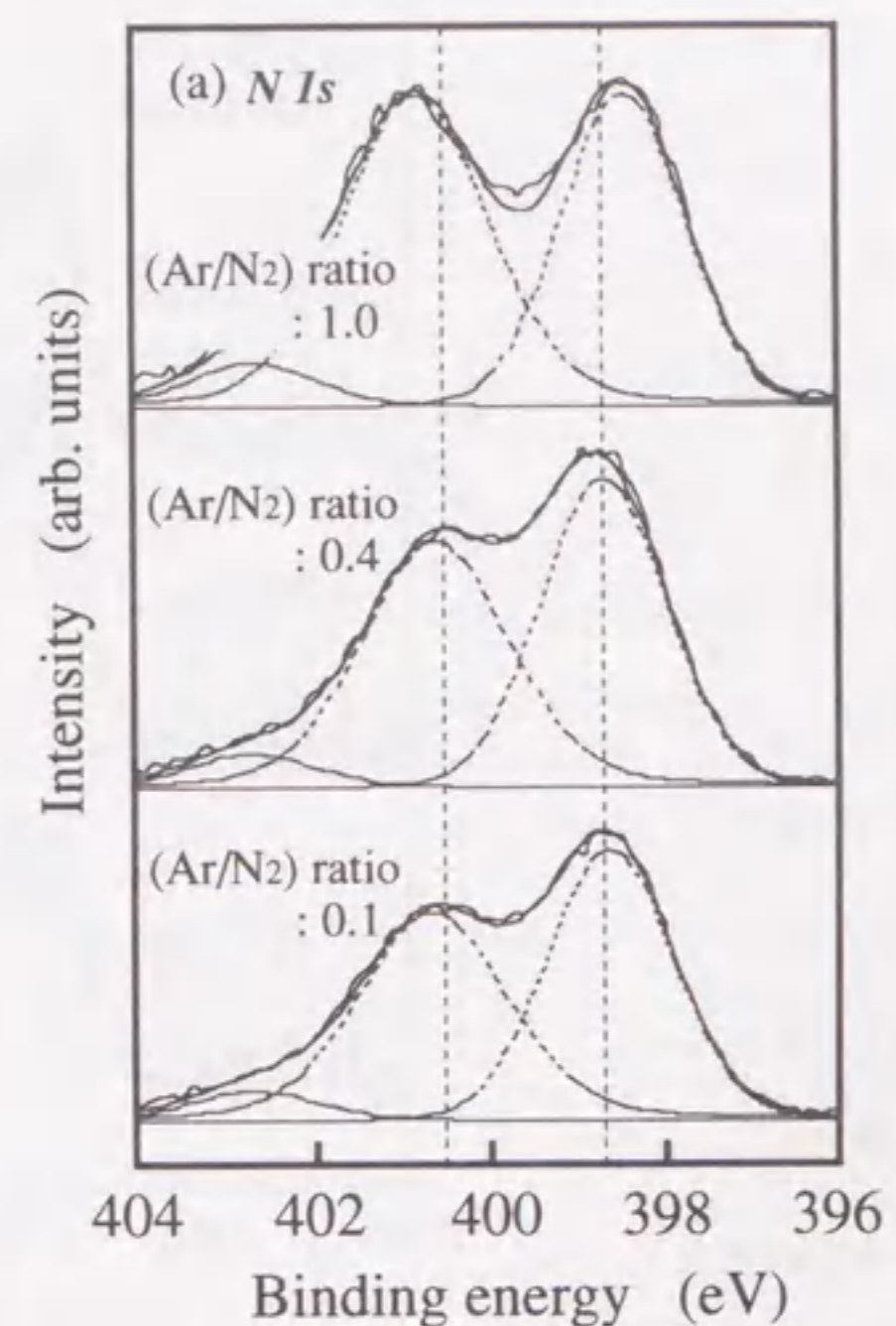


図4.15 ガス流量比(Ar/N₂)の違いによる窒化炭素膜のXPSスペクトルの変化：
(a) N 1s スペクトル、(b) C 1s スペクトル.

タの形成に対応することから、(Ar/N₂)比上昇に伴うXPS N 1sスペクトルのピークシフト及び高エネルギー成分の増加もArイオン添加によるC-Nクラスターの形成を示すものと考えられる。すなわち、窒化炭素膜成膜時のArイオン添加により効率的に成長表面の原子にエネルギーが付与され、高温で成膜した場合と同様の化学結合状態が生成されたと言える。このことは低温での窒化炭素膜の結晶化及び硬質化の可能性を示す重要な結果である。尚、図4.15(b)に示した窒化炭素膜のC 1sスペクトルは(Ar/N₂)比の違いによりほとんど変化しなかった。これは、先に述べたように、窒化炭素膜中の主要な結合成分であるポリビニルピリジン及びポリアニリンオリゴマに類似した結合においては、C 1s結合エネルギーはほぼ同様であり、結合状態にあまり依存しないためと考えられる。

照射エネルギー200eVにおいて成膜温度を100℃以下とした場合の(Ar/N₂)比の違いによる窒化炭素膜のラマンスペクトルの変化を図4.16に示す。(Ar/N₂)比の上昇に伴いD-バンドの強度が相対的に強くなる傾向にあった。この結果は、窒化炭素膜成膜時に窒素イオンに加えArイオンを照射したことにより、成膜表面の炭素原子に効率的にエネルギーが付与され、局所的に窒化炭素の3次元的構造が発達し、構造不整が増大したことを示唆するものと推測される。ただし、いずれのラマンスペクトルも水素を含まない非晶質炭素のラマンスペクトルと同様であり、(Ar/N₂)比を1とした場合でも結晶性の窒化炭素が形成されていないことを示している。

図4.17に(Ar/N₂)比を1、成膜温度を100℃以下とした場合の照射エネルギーの違いによる窒化炭素膜のXPSスペクトルの変化を示す。これまでに示した結果同様、N 1sスペクトルには明瞭に分離される2つのピークが存在したが、照射エネルギー上昇に伴う変化はほとんどなかった。また、C 1sスペクトルにおいても照射エネルギーの上昇に対応した変化は観測されなかった。この結果は図4.5に示したXPS N 1sスペクトル

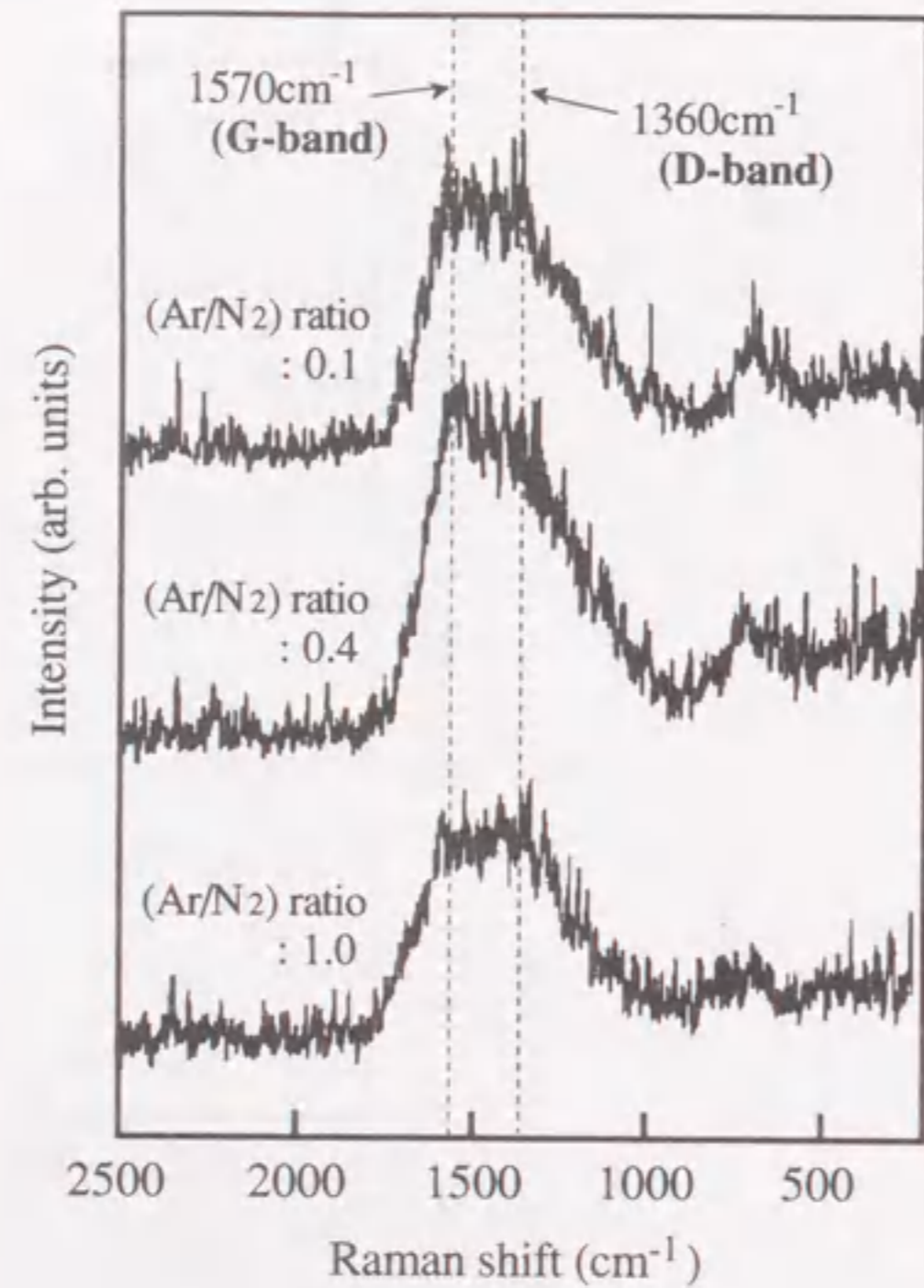


図4.16 ガス流量比(Ar/N₂)の違いによる窒化炭素膜のラマンスペクトルの変化。

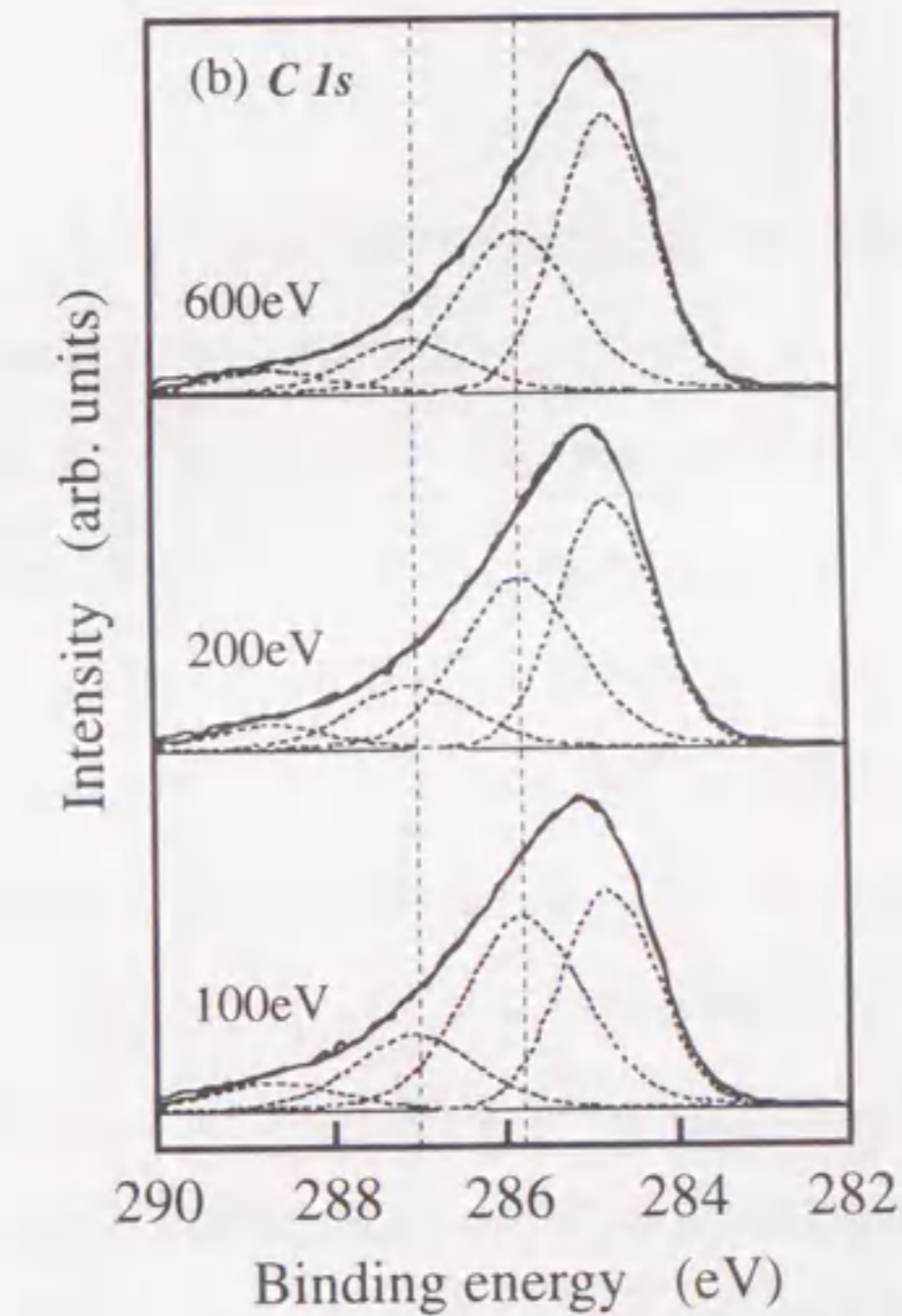
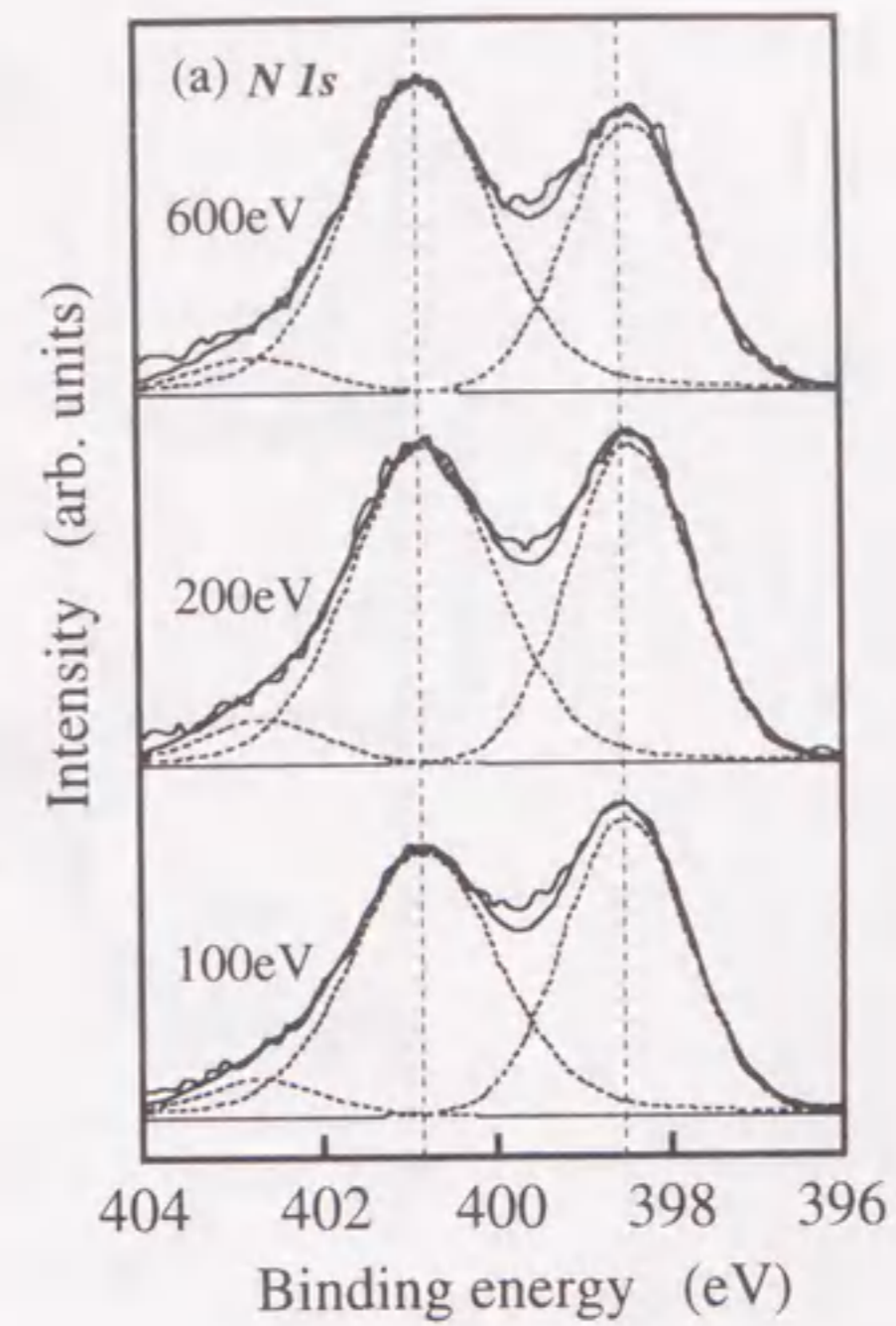


図4.17 照射エネルギーの違いによる窒化炭素膜 (ガス流量比(Ar/N₂)=1.0で成膜) のXPSスペクトルの変化: (a) N 1s スペクトル、(b) C 1s スペクトル。

ルの窒素イオン照射エネルギー依存性と同様である。すなわち、窒化炭素膜中にC-Nクラスタの形成が示唆された(Ar/N₂)比1、成膜温度100℃以下において、照射エネルギーを変化させても窒化炭素の化学結合状態はほとんど変わらないと言える。このことは図4.18に示した窒化炭素膜のラマンスペクトルからも示唆される。(Ar/N₂)比1において、照射エネルギーを増減させて形成される窒化炭素膜の骨格構造は基本的には非晶質炭素に類似した構造であり、結晶成分の存在を示すシャープなピークはラマンスペクトルにおいて観測されなかった。

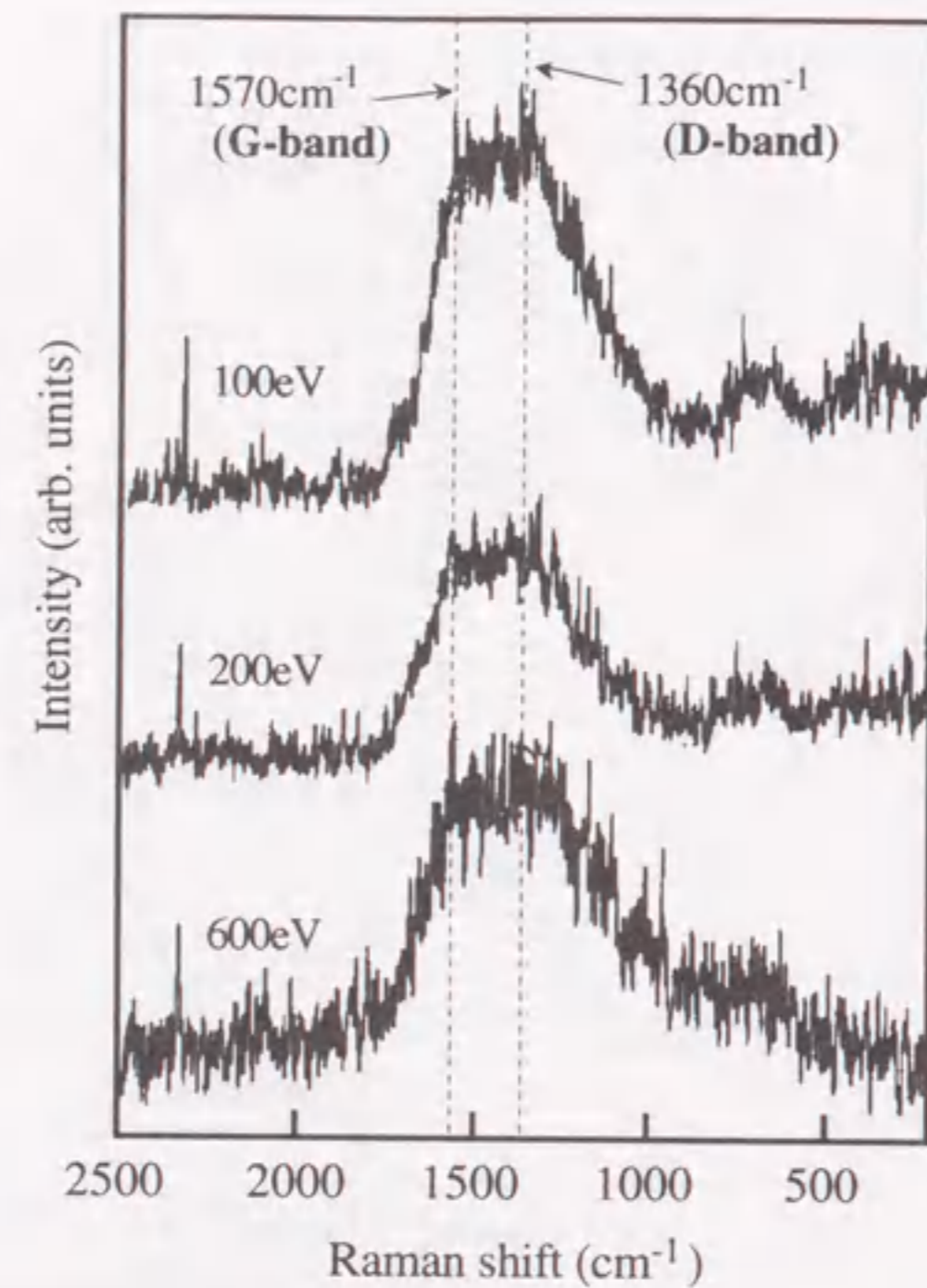


図4.18 照射エネルギーの違いによる窒化炭素膜（ガス流量比(Ar/N₂)=1.0で成膜）のラマンスペクトルの変化。

図4.19に(Ar/N₂)比を1、照射エネルギーを200eVとした場合の成膜温度の違いによる窒化炭素膜のXPSスペクトルの変化を示す。500℃で成膜した窒化炭素膜のXPS N 1sスペクトルには窒化炭素の主要結合成分に起因する2つのピークが398.5eVと400.8eVに存在し、100℃以下で成膜した窒化炭素膜のXPS N 1sスペクトルにおけるピーク位置とはほぼ等しかった。ただし、500℃で成膜した窒化炭素膜のXPS N 1sスペクトルにおいては、398.5eVの低エネルギー成分に対する400.8eVの高エネルギー成分の相対強度はかなり低下した。先に述べたように、N 1sスペクトルの高エネルギー成分はC-Nクラスタの形成と対応すると考えられる。すなわち、N 1sスペクトルの高エネルギー成分の強度低下は窒化炭素膜中のC-Nクラスタ量の減少を意味する。(Ar/N₂)比を1、成膜温度を500℃とした場合には、窒化炭素膜の成長表面の原子に付与されるエネルギーが過剰となり、局所的な3次元構造を有するC-Nクラスタの形成と破壊の競合過程において破壊量が増大したことを示唆するものと考えられる。尚、C 1sスペクトルにおいては成膜温度の上昇に対応した変化は観測されなかった。

成膜温度の違いによる窒化炭素膜（(Ar/N₂)比1、照射エネルギー200eVで成膜）のラマンスペクトルの変化を図4.20に示す。いずれのラマンスペクトルもDバンドの強度がやや強いものの、水素を含まない非晶質炭素のラマンスペクトルに類似しており、成膜温度により系統的に変化することはなかった。

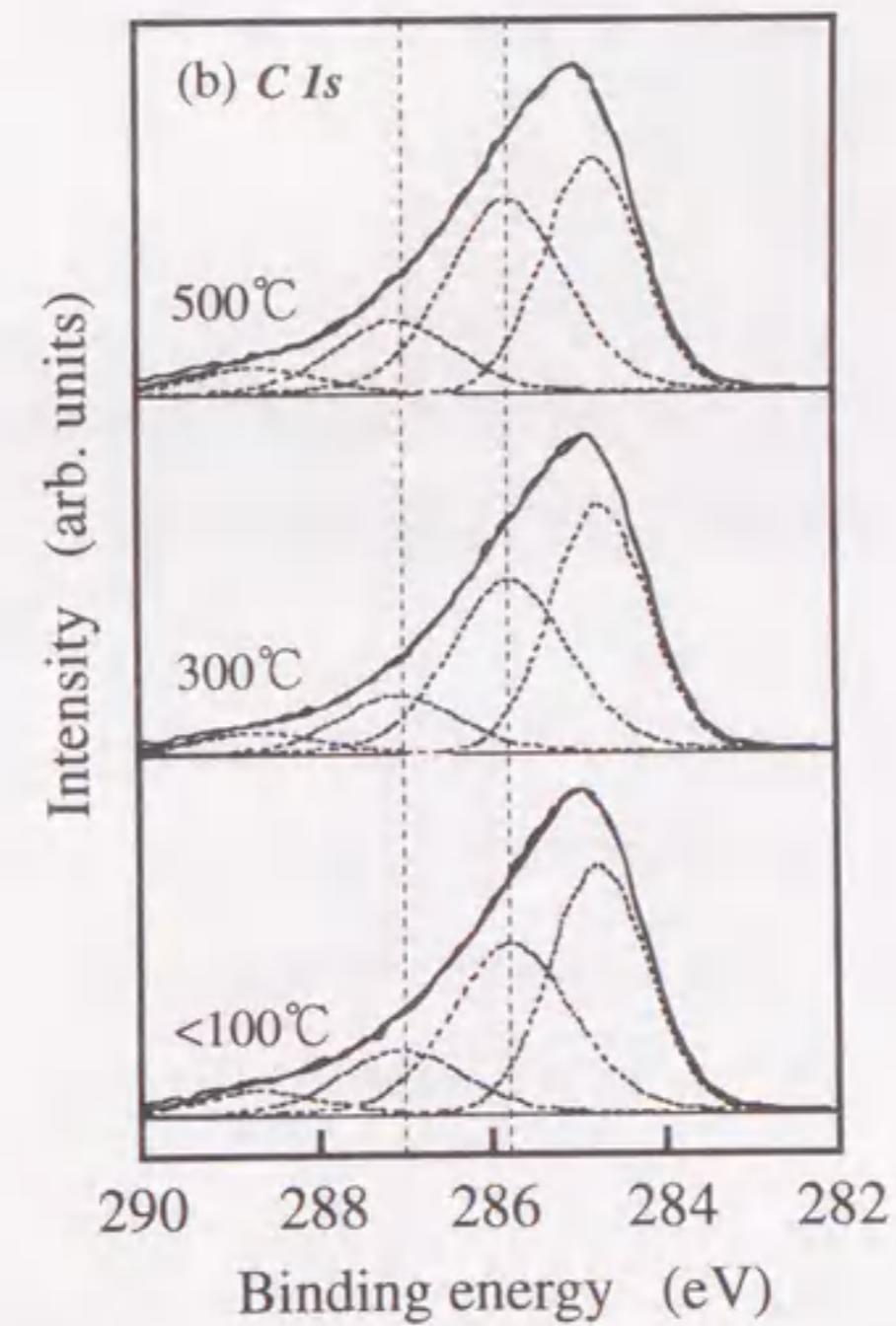
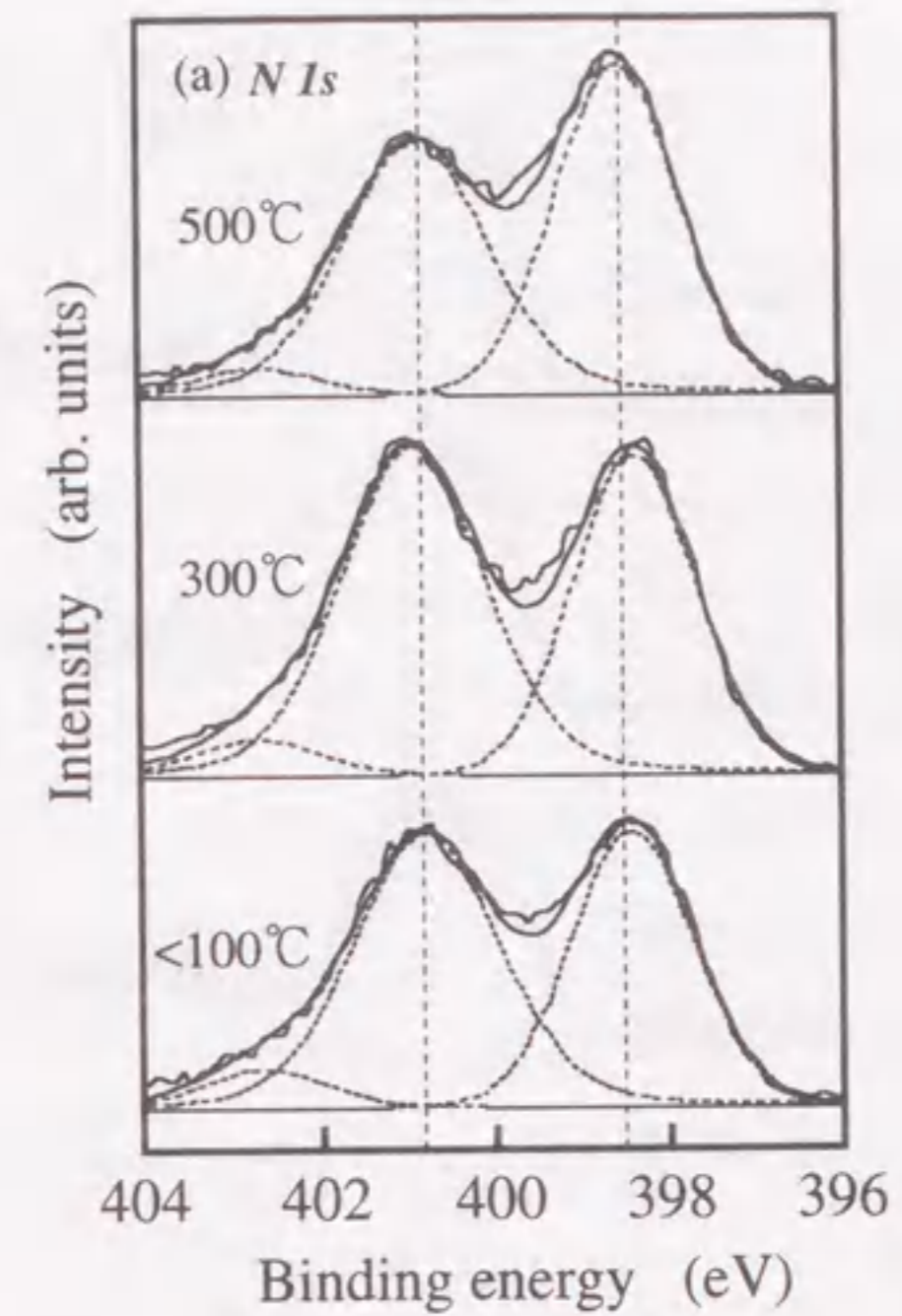


図4.19 成膜温度の違いによる窒化炭素膜（ガス流量比(Ar/N₂)=1.0で成膜）のXPSスペクトルの変化：(a) N 1s スペクトル、(b) C 1s スペクトル。

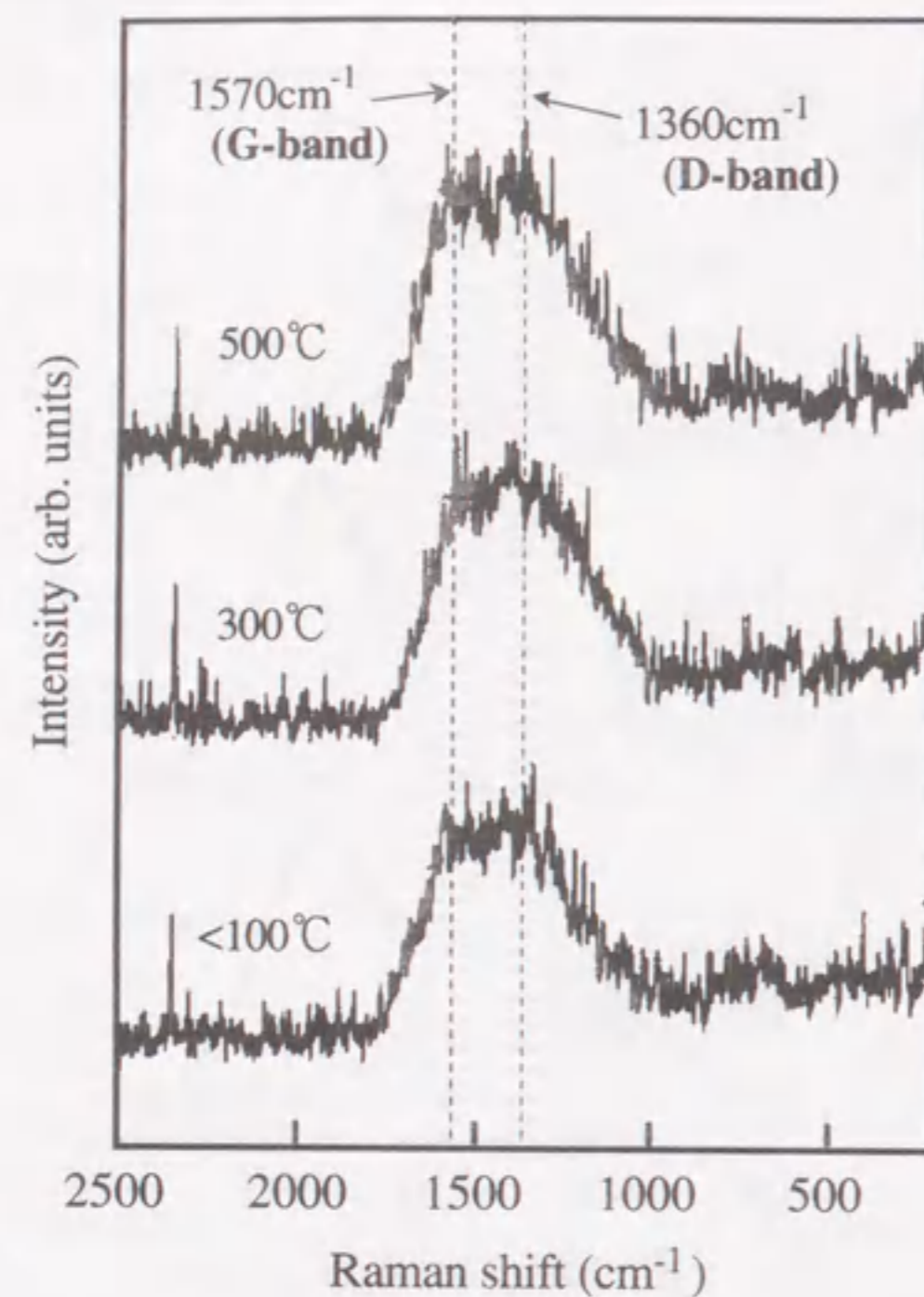


図4.20 成膜温度の違いによる窒化炭素膜 (ガス流量比 (Ar/N₂)=1.0で成膜) のラマンスペクトルの変化.

4-1-4 結 言

ダイナミックイオンミキシング法によりSi基板上に窒化炭素膜を形成し、組成、化学結合状態及び微細構造に及ぼす照射エネルギー、成膜温度、Arイオン添加の影響を評価した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 窒素イオンビームによるスパッタリングのため、成膜時の基板表面への輸送比 (N/C) に比べ窒化炭素膜中の組成比 (N/C) は小さく、窒素含有量は最大で37at%であった。ただし、窒素含有量は照射エネルギー、成膜温度、Arイオン添加の影響をほとんど受けず、輸送比 (N/C) により規定された。また、プラズマイオン源に導入するArガスとN₂ガスの流量比 ((Ar/N₂)比) を1とした場合の窒化炭素膜中のAr含有量は2at%程度であった。
- (2) 高エネルギー下及び高温下での成膜では、スパッタリング或いは成長表面からのC-N揮発成分の脱離が顕著となり成膜速度は著しく低下した。
- (3) 窒化炭素膜のFT-IR吸収スペクトルにはC≡N伸縮振動に帰属される吸収ピークが存在したが、その

強度は窒素イオンの照射エネルギー、成膜温度の上昇とともに低下した。

- (4) いずれの成膜条件で形成した窒化炭素膜のXPS N 1sスペクトルにも明瞭に分離できる2つのピークが存在した。2つのN 1sピークのうち、低エネルギー成分はグラファイト的リング構造に取り込まれた窒素に、高エネルギー成分はC-Nネットワークにおいて3つの炭素と結合した窒素に起因すると考えられる。また、高温で成膜した窒化炭素膜及び100℃以下の温度で、且つ、(Ar/N₂)比を1として成膜した窒化炭素膜のXPS N 1sスペクトルにおいては、高エネルギー成分が0.2-0.4eV高エネルギー側にシフトし、低エネルギー成分に対する相対強度が強くなった。
- (5) 窒素イオンの照射エネルギーの大小によらず、100℃以下で成膜した窒化炭素膜には粒界等の構造は見られず、ほぼ完全な非晶質であった。それに対し、300℃及び500℃で成膜した窒化炭素膜には基板直上に厚さ約4nm程度の非晶質層が存在し、その上に基板に垂直方向 (窒素イオンの照射方向) に縞状構造が発達していた。この縞状構造はt-CN構造に近いC-Nクラスタの形成を示唆するものと考えられる。また、XPS N 1sスペクトルにおける高エネルギー成分の高エネルギー側へのシフト及び低エネルギー成分に対する相対強度の増大は、局所的な3次元構造を有するC-Nクラスタの形成に対応すると推測される。

4-2 窒化炭素膜の機械的特性の評価

4-2-1 緒言

4-1で述べたように、ダイナミックイオンミキシング法において成膜温度を500℃程度の高温にすること或いは窒素イオンに加えArイオンを照射することにより、局所的な3次元構造を有するC-Nクラスター含有窒化炭素膜を形成することが可能となった。また、様々な成膜条件と形成された窒化炭素膜の組成、化学結合状態、微細構造との対応が明らかとなり、結晶性窒化炭素膜形成の可能性が示唆された。これらの結果は、硬質窒化炭素膜創成の期待を高めるものである。

一方、窒化炭素膜の機械的特性の評価に関する研究が近年行なわれるようになってきた。Ogataらは、イオンビーム支援蒸着法によりWC基板上に形成した窒化炭素膜のヌーブ硬度の最大値は6400kgf/mm² (Si基板上の窒化炭素膜の最大硬度は4800kgf/mm²)と報告している¹⁸⁾。また、Ogataらは窒化炭素膜中のC≡N結合の増加が硬度上昇の要因としている。しかし、C≡N結合は窒化炭素膜中のネットワークの終端部にしか成り得ず、窒化炭素膜の硬質化の主要因とは考えられない。また、ヌーブ硬度は弾性回復率の高い硬質膜の硬度測定には必ずしも適していない。このように、窒化炭素膜の硬度測定自体に対して詳細な検討を要するとともに、窒化炭素膜の硬度上昇の要因となる化学結合、微細構造を明らかにする必要がある。また、窒化炭素膜の摩擦摩耗特性に関してもDLCより優れているという報告はあるものの³⁴⁻³⁷⁾、その原因は明確になっていない。

本項では、ダイナミックイオンミキシング法により形成した窒化炭素膜の表面形状、微小硬度、摩擦摩耗特性に及ぼす窒素イオン照射エネルギー、成膜温度及びArイオン添加の影響を評価し、どのような化学結合状態、微細構造が窒化炭素膜の機械的特性向上に有効か検討した結果について報告する。

4-2-2 実験方法

窒化炭素膜の表面形状を原子間力顕微鏡 (AFM) により観察し、AFM像から中心線平均表面粗さRaを求めた。探針には先端径10nmのSi₃N₄を用い、観察領域は2μm²とした。探針と試料表面を接触させるコンタクトモードによりAFM像を得た。また、動的超微小硬度計 (CSIRO製 UMIS-2000) を用いたナノインデンテーション法により荷重-変位 (押し込み深さ) 曲線を測定し、除荷時の曲線の傾き及び押し込み深さから窒化炭素膜の微小硬度を求めた³⁸⁾。この方法は、ピッカース硬度測定法或いはヌーブ硬度測定法とは異なり、荷重と変位を連続的に測定するものであり、弾性回復量の大きい試料及び硬質薄膜の硬度測定に有効である。微小硬度の算出には10回の測定により得られた荷重-変位曲線の平均値を用いた。圧子には三角錐形状のダイヤモンド圧子 (Berkovich圧子) を使用し、最大押し込み荷重を4mNとした。窒化炭素

膜の摩擦係数の測定は、往復摺動式摩擦試験機を用いて室温・大気中・無潤滑下で行なった。相手材として直径5mmのSUJ2ボール、SiCボールを用いた。摩擦速度を0.2mm/sec、摩擦距離を10mm、摩擦回数を25回とし、試験荷重を1.98N、4.9Nの2水準変化させた。

4-2-3 実験結果

1) 成膜条件による表面形状の変化

図4.21及び22に窒化炭素膜表面のAFM像を示す。いずれの窒化炭素膜も輸送比(N/C)=0.5で成膜したものである。図4.21(a)、(b)に示したように、窒素イオンの照射エネルギーの大小によらず、100℃以下で成膜した窒化炭素膜の表面は平滑でありRaは0.13nmであった。それに対し、500℃で成膜した窒化炭素膜の表面では凹凸が顕著に観察されるようになり、Raは0.22nmと大きくなった。また、図4.22に示したように、(Ar/N₂)比を1とした場合には、100℃以下で成膜した窒化炭素膜においても表面の凹凸は大きく、Raは0.21nm程度であった。これは、窒素イオンに比べ質量の大きいArイオンを添加したこと及び(Ar/N₂)比の上昇に伴い炭素蒸着量に対するイオンの割合が多くなったことが原因となり、スパッタリングが顕著となったためと考えられる。さらに、成膜温度の上昇とともに表面粗さは大きくなり、(Ar/N₂)比1、成膜温度500℃で形成した窒化炭素膜のRaは0.26nmであった。先に述べたように、成膜温度上昇にともない成膜速度は低下した。これはイオンによるスパッタリングに加えC-N揮発成分が高温下で蒸発したためであり、このことが表面粗さが大きくなった原因と考えられる。ただし、いずれの窒化炭素膜表面も摺動部や治工具等に応用可能な平滑度を有するものである。

2) 成膜条件による微小硬度の変化

最大押し込み荷重4mNで測定した窒化炭素膜 ((Ar/N₂)比0で成膜) 及びSi基板上での荷重-変位 (押し込み深さ) 曲線を図4.23に示す。窒素イオンの照射エネルギー100eVで成膜した窒化炭素膜上での変位はSi基板上での変位より大きかった。それに対し、照射エネルギー200eV及び600eVで成膜した窒化炭素膜上での変位はSi基板上での変位より小さく、Si以上の硬度を有する窒化炭素膜の形成を示唆している。照射エネルギー100eVで成膜した窒化炭素膜は、図4.4に示したFT-IR吸収スペクトルにおいてC≡N伸縮振動に帰属されるピークの強度が最も強く、また、図4.6に示したラマンスペクトルにおいてはGバンドの強度が最も強かった。すなわち、照射エネルギーを100eVとした場合には、窒化炭素のネットワークの終端部を形成する窒素の数が相対的に多く、また、そのネットワークはグラファイト構造に近い2次元的なものと考えられる。このことが窒素イオンの照射エネルギー100eVで成膜した窒化炭素膜上での変位が大きかった (硬度

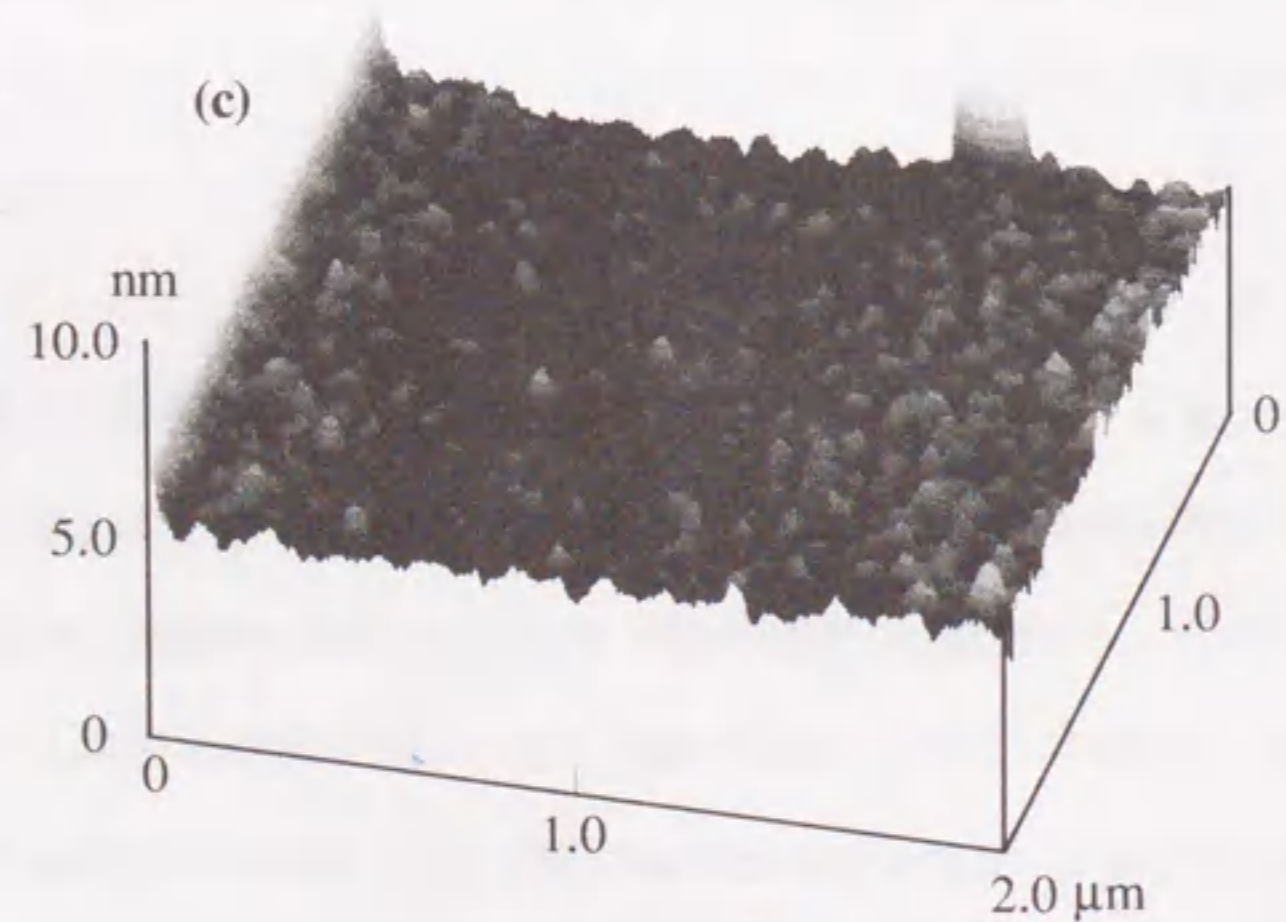
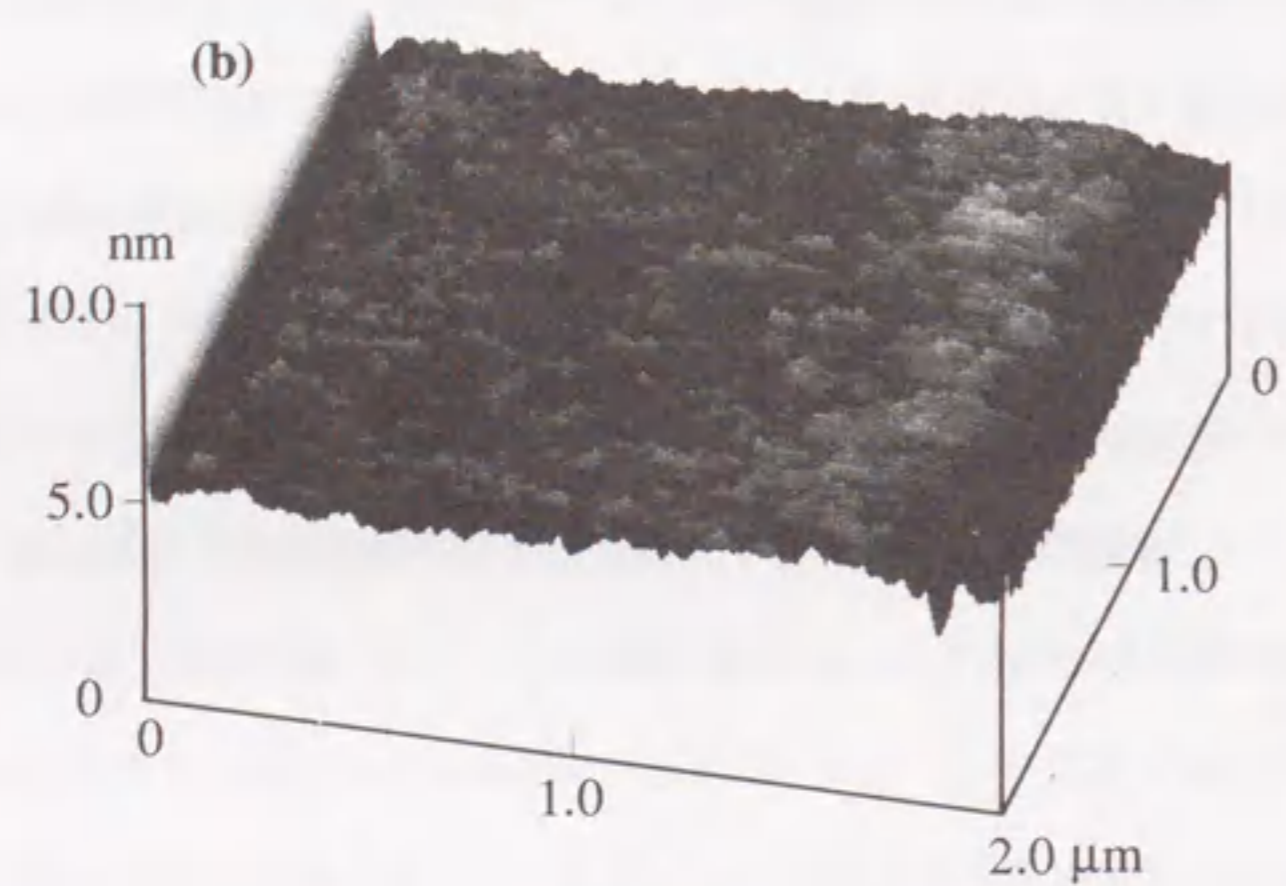
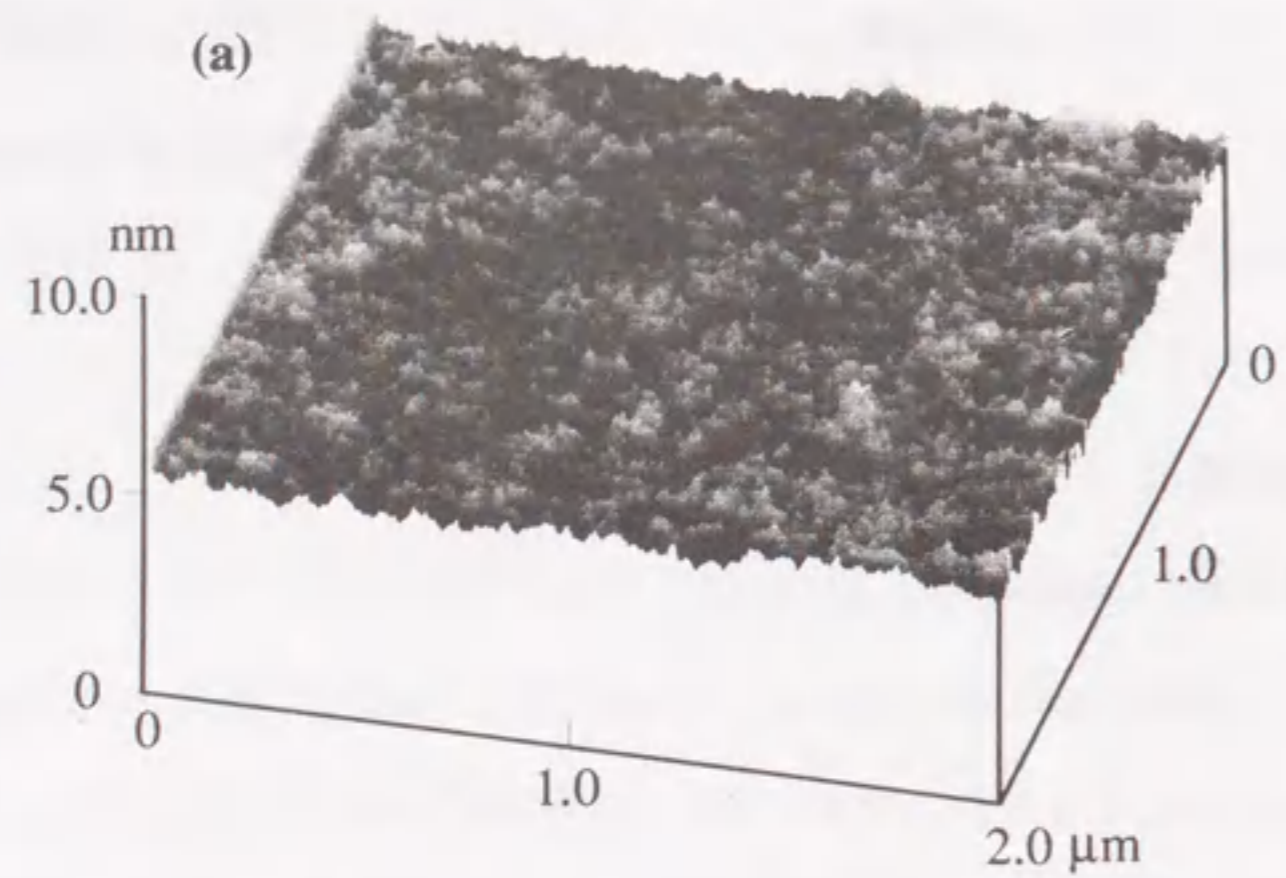


図4.21 窒化炭素膜表面のAFM像：

- (a) 窒素イオン照射エネルギー：200eV、成膜温度：<math><100^{\circ}\text{C}</math>、
- (b) 窒素イオン照射エネルギー：600eV、成膜温度：<math><100^{\circ}\text{C}</math>、
- (c) 窒素イオン照射エネルギー：200eV、成膜温度：500°C。

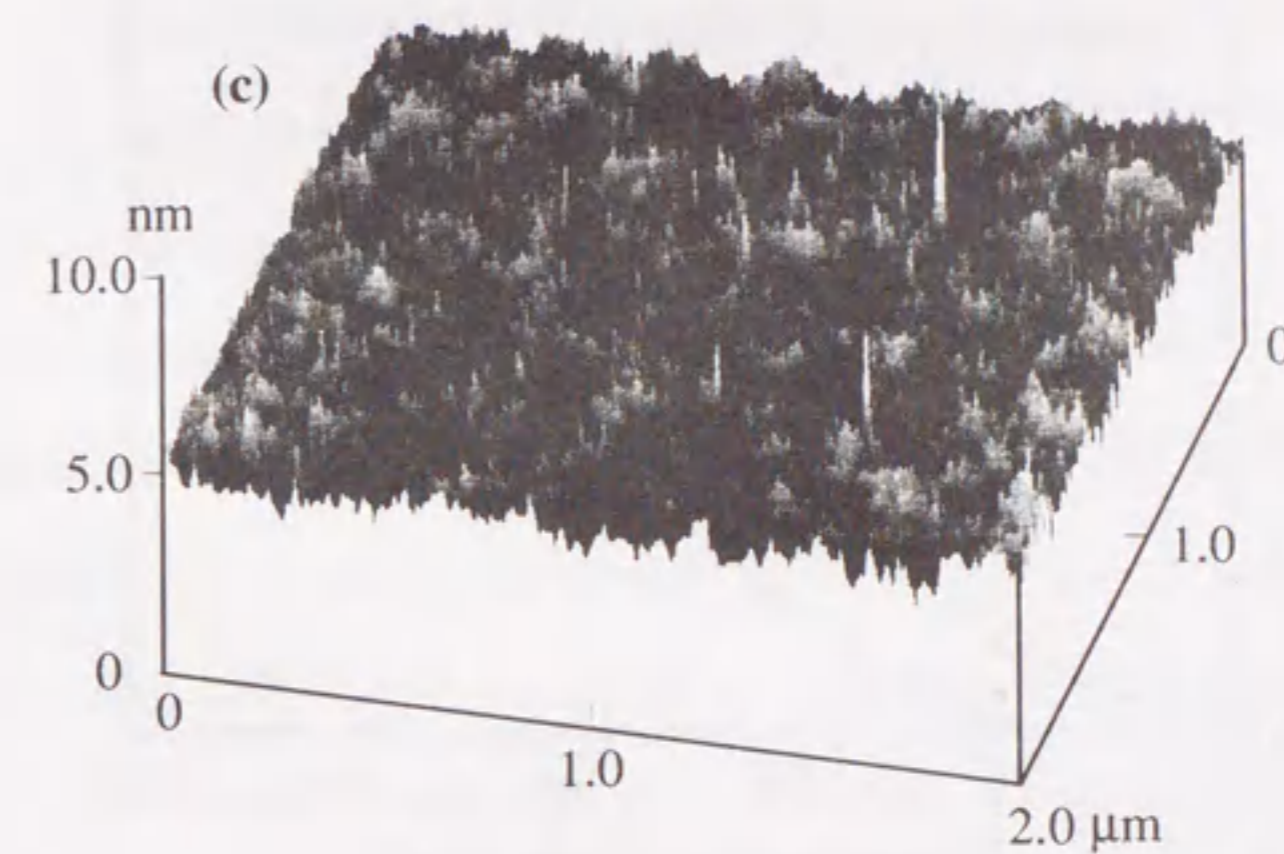
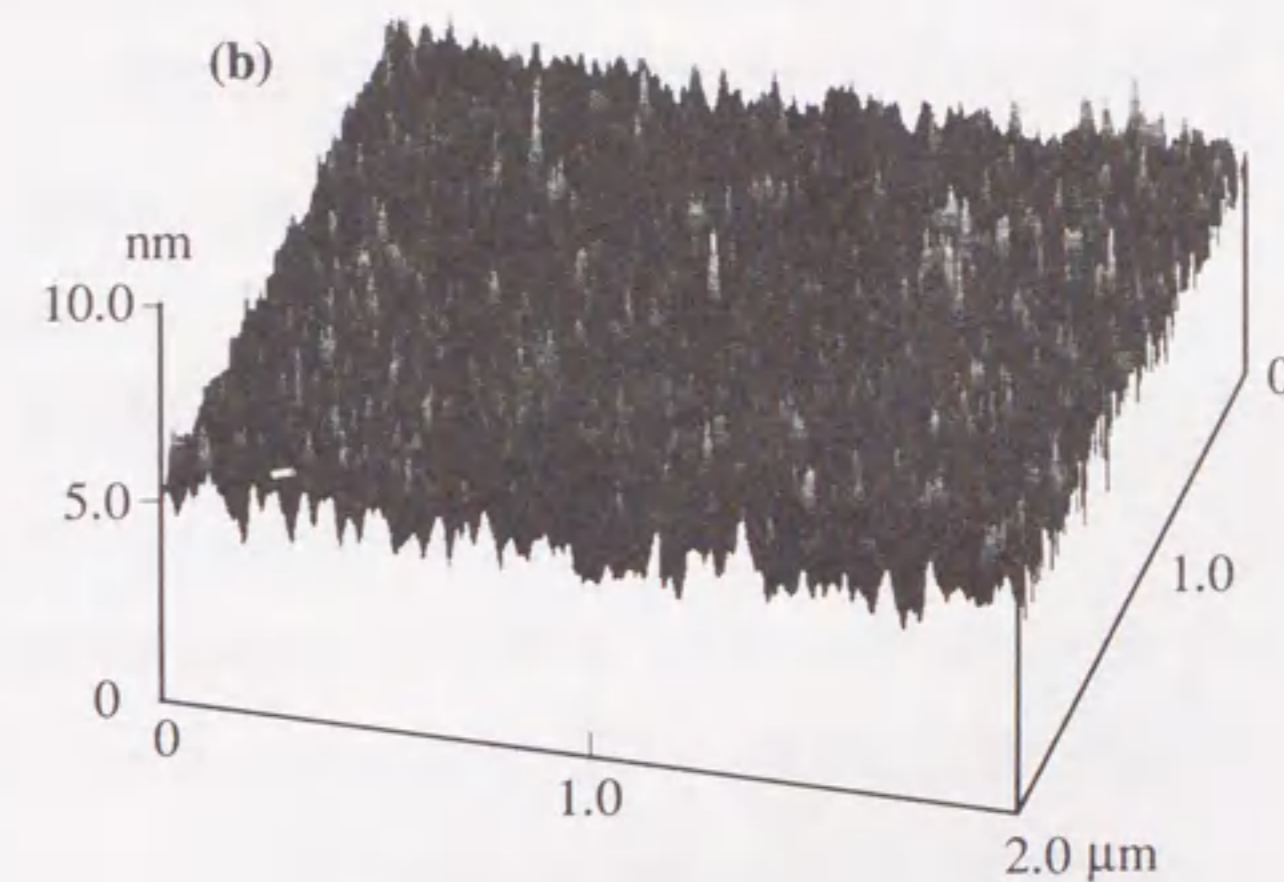
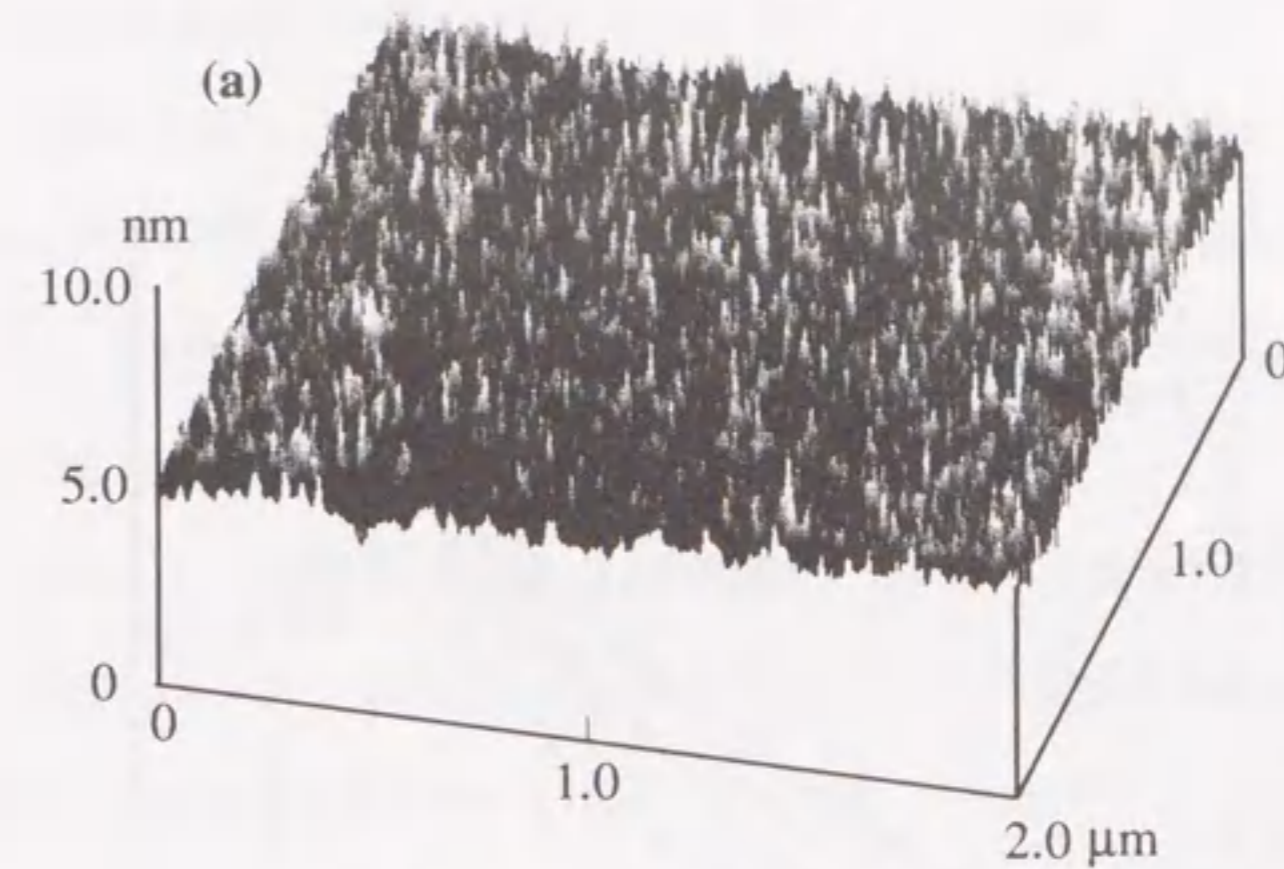


図4.22 窒化炭素膜（ガス流量比(Ar/N₂)=1.0で成膜）表面のAFM像：

- (a) 照射エネルギー：200eV、成膜温度：<math><100^{\circ}\text{C}</math>、
- (b) 照射エネルギー：600eV、成膜温度：<math><100^{\circ}\text{C}</math>、
- (c) 照射エネルギー：200eV、成膜温度：500°C。

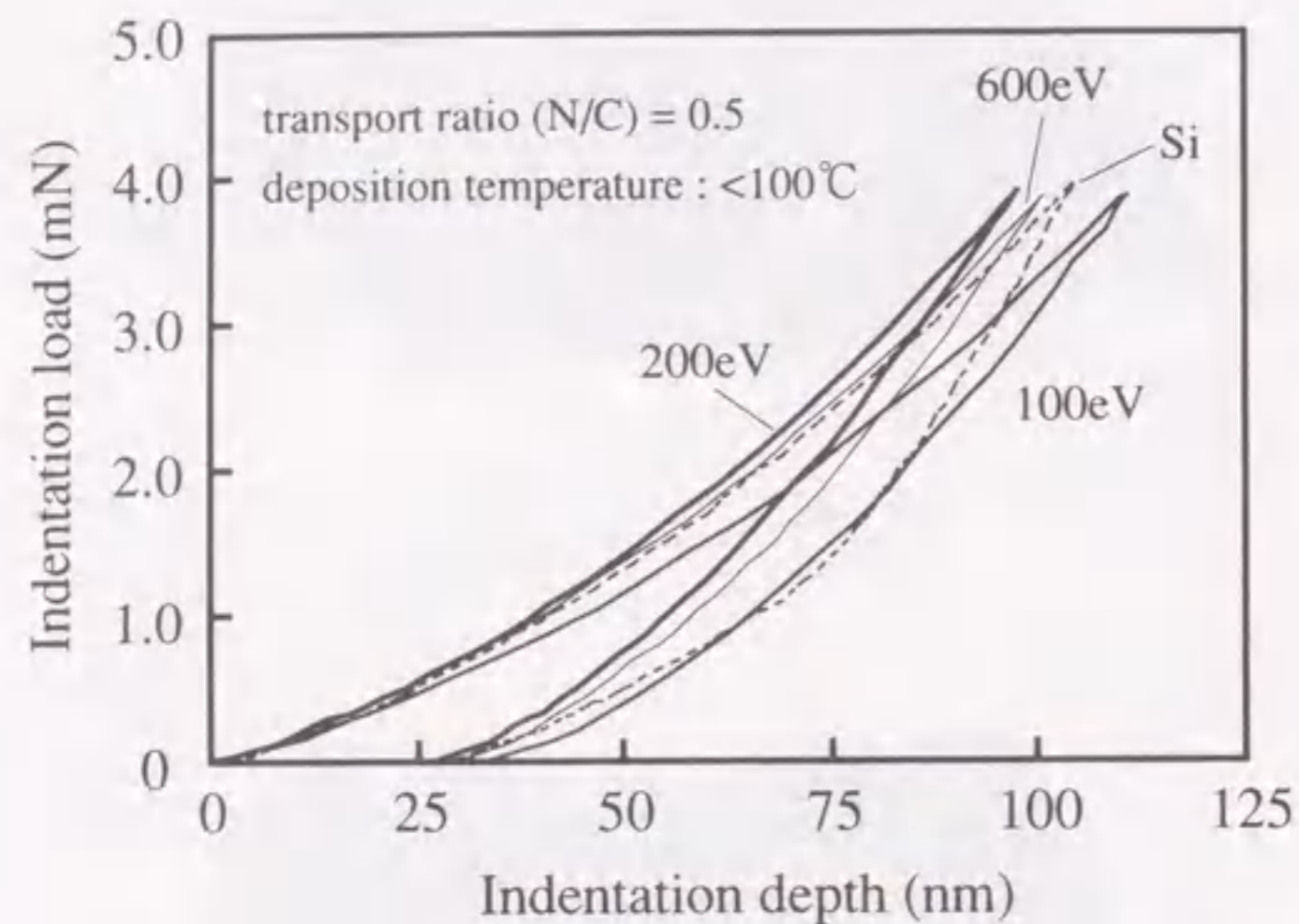


図4.23 窒素イオン照射エネルギーの違いによる窒化炭素膜上の荷重-変位曲線の変化 (比較のためにSi基板上の荷重-変位曲線をあわせて示す)。

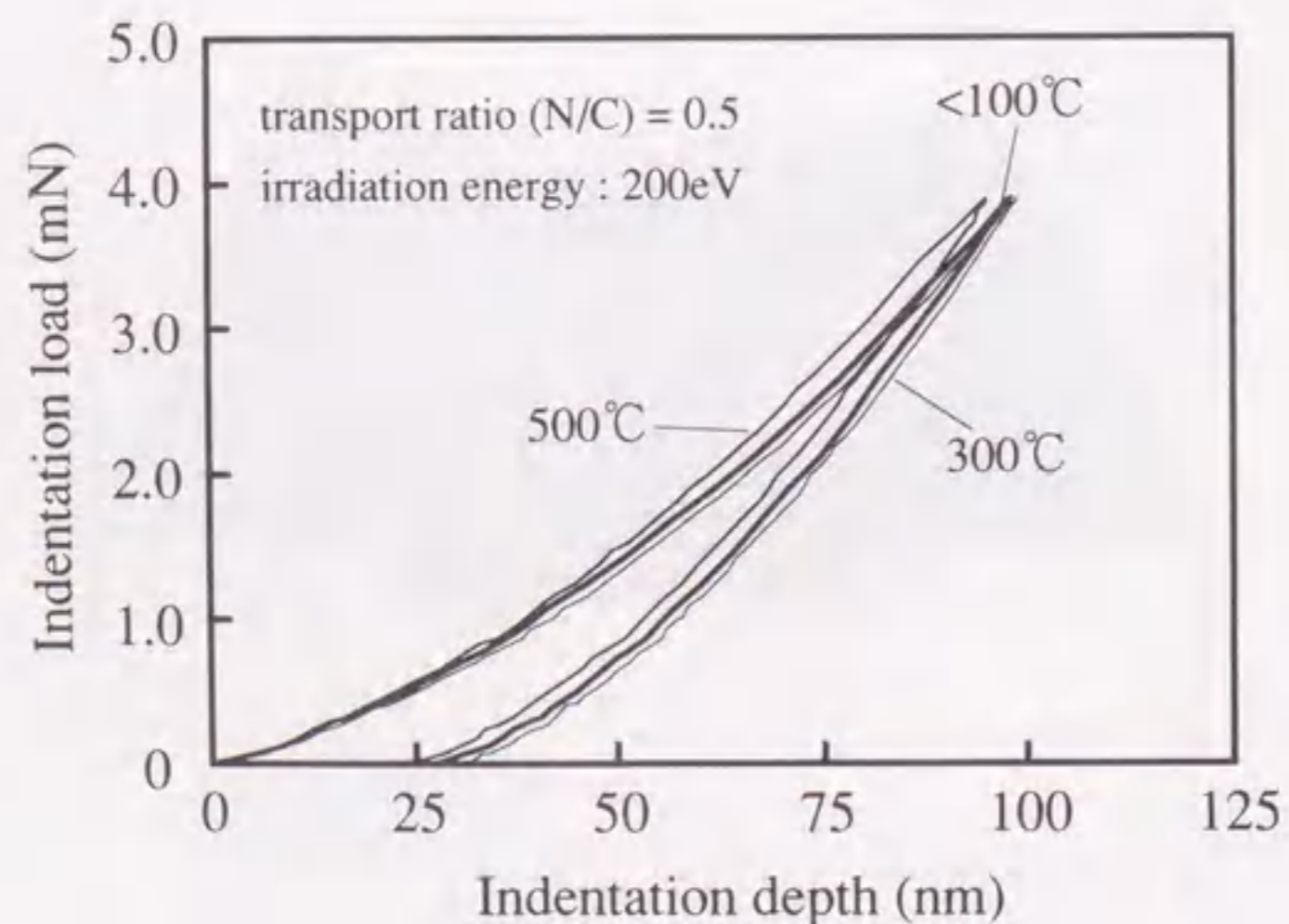


図4.24 成膜温度の違いによる窒化炭素膜上の荷重-変位曲線の変化。

が小さかった)原因と推測される。それに対し、窒素イオンの照射エネルギーを200eV或いは600eVとした場合には、終端部を形成する窒素が減少し、3次元的構造が増加したため、窒化炭素膜上での変位が小さくなった(硬度が大きくなった)と考えられる。ただし、照射エネルギー600eVで成膜した窒化炭素膜上での変位は、200eVで成膜した窒化炭素膜上での変位よりやや大きく、より高エネルギーでの窒素イオン照射は窒化炭素膜の硬質化に有効ではないと判断される。

図4.24に窒素イオンの照射エネルギー200eVで成膜した窒化炭素膜上での荷重-変位曲線の成膜温度依存性を示す。尚、100℃以下で成膜した窒化炭素膜上での荷重-変位曲線は、図4.23に示した200eVで成膜した窒化炭素膜上での荷重-変位曲線と同一である。後で述べるように、300℃及び500℃で成膜した窒化炭素膜の膜厚は100nm程度と薄く、圧子の押し込み深さ(変位)とはほぼ同程度である。このような状況では荷重-変位曲線の測定(硬度測定)にSi基板の機械的特性が強く影響する。それにも関わらず、500℃で成膜した窒化炭素膜上で最も変位が小さく、Si基板と比較してより高硬度の窒化炭素膜が形成されていることが示された。このことから、高温での成膜は窒化炭素膜の硬質化に有効であると考えられる。先に述べたように、断面TEM観察により300℃及び500℃で成膜した窒化炭素膜では基板に垂直方向に柱状(縞状)構造が発達しているのが確認された(図4.12)。また、高分解能TEM像(図4.13)及びXPS分析(図4.10)より、この縞状構造は局所的に窒化炭素の3次元的構造を有するC-Nクラスタと推定された。このC-Nクラスタが高温での成膜により効率的に生成され、窒化炭素膜が硬質化したと考えられる。

図4.25に(Ar/N₂)比を変化させて成膜した窒化炭素膜上での荷重-変位曲線を示す。成膜時の照射エネルギーを200eV、成膜温度を100℃以下とした。図4.25からわかるように、(Ar/N₂)比の上昇とともに変位が顕著に小さくなり、弾性回復量が増大した。図4.15に示した窒化炭素膜のXPS N 1sスペクトルでは、明瞭に分離された2つのピークのうち、高エネルギー成分が(Ar/N₂)比の上昇とともに高エネルギー側にシフトするとともにそのピーク面積は増加した。このようなXPS N 1sスペクトルの変化は300℃及び500℃で成膜した窒化炭素膜におけるスペクトル変化と同じ傾向である。すなわち、100℃以下での成膜でありながら、Arイオンを添加することにより局所的に窒化炭素の3次元的構造を有するC-Nクラスタが生成され、窒化炭素膜上での変位が減少(硬度が上昇)したと推測される。また、Arイオン添加による窒化炭素膜の硬度上昇の一因として、膜中にArが取り込まれたことによる圧縮応力の発生が考えられるが、Ar含有量は最大で2at%程度であり(図4.14)、圧縮応力の硬度上昇に及ぼす寄与は小さいと推測される。

低温での窒化炭素膜の硬質化に有効であることが示された(Ar/N₂)比1において、照射エネルギーを変化させた場合に得られる荷重-変位曲線を図4.26に示す。照射エネルギー100eVで成膜した窒化炭素膜上での変位が最も大きく、照射エネルギーを200eVとした場合に変位が最も小さくなった。この傾向はArイオンを

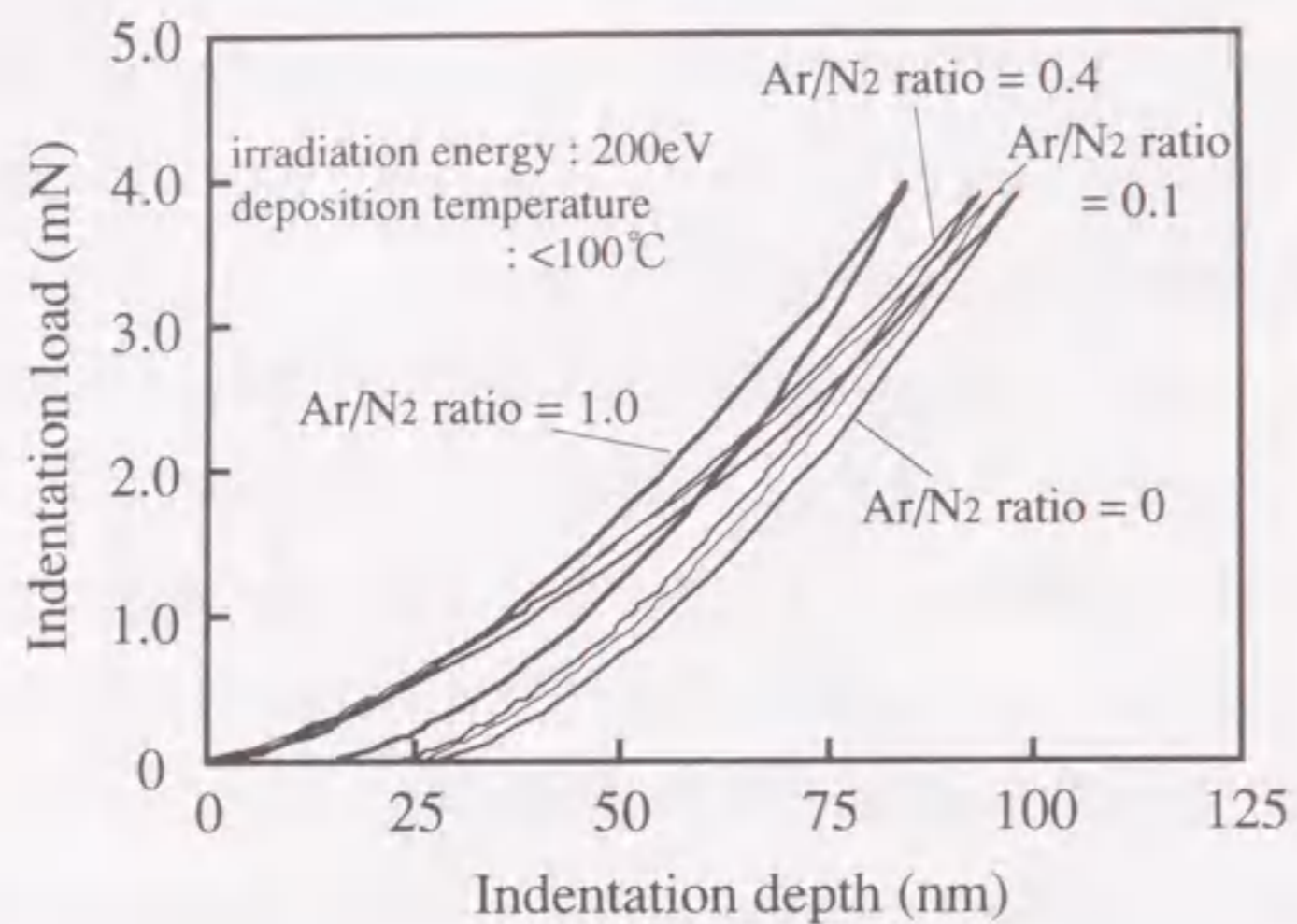


図4.25 ガス流量比(Ar/N₂)の違いによる窒化炭素膜上の荷重-変位曲線の変化.

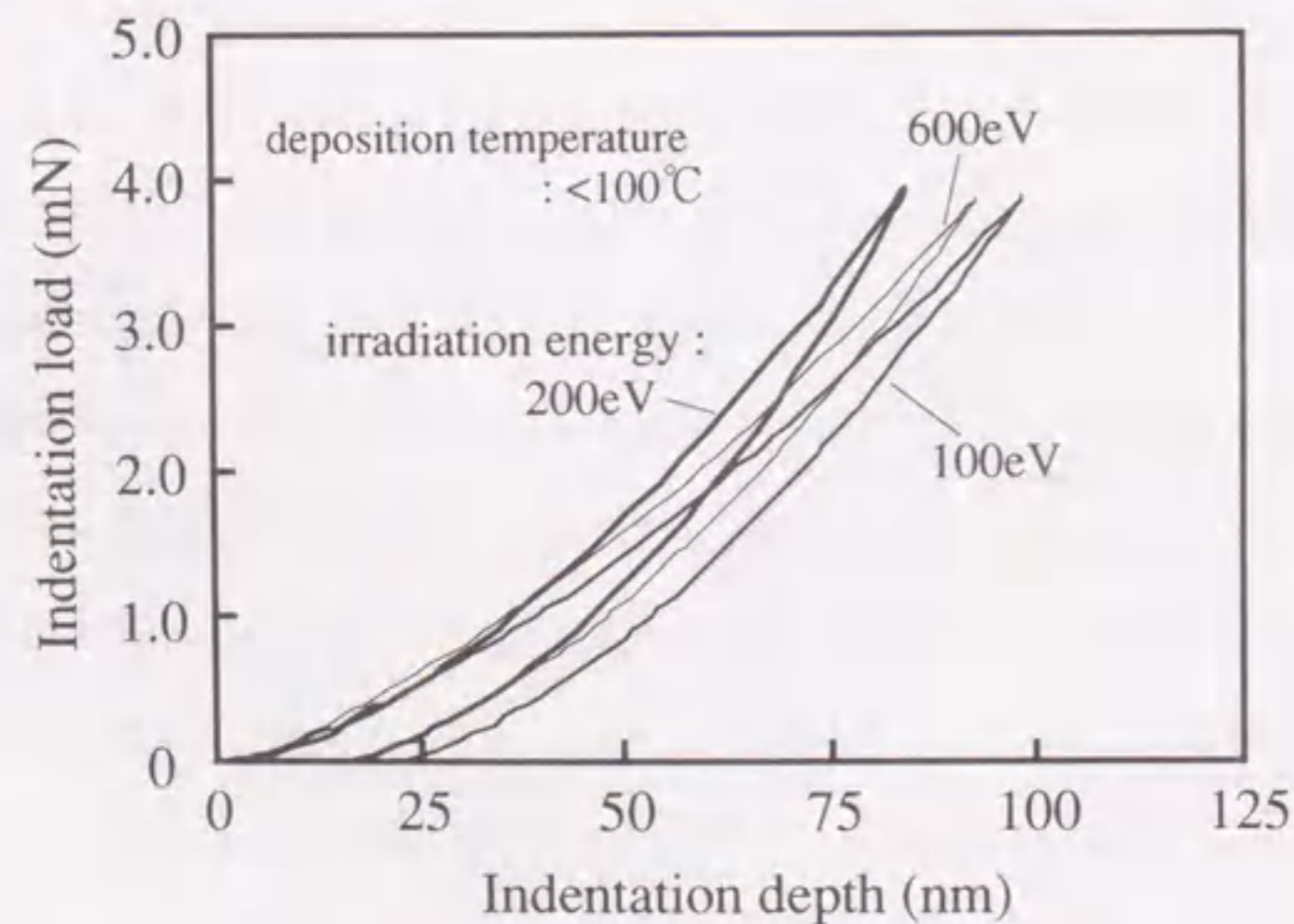


図4.26 照射エネルギーの違いによる窒化炭素膜 (ガス流量比(Ar/N₂)=1.0で成膜) 上の荷重-変位曲線の変化.

添加せずに成膜した窒化炭素膜上での荷重-変位曲線 (図4.23) と同様である。このことは、窒化炭素膜の硬質化にはある程度照射エネルギーを高くし成長表面の原子を励起することが必要であるが、過度にエネルギーを高くすると硬度低下の要因になることを示すものである。高エネルギーでのイオン照射では、成長表面 (最表面) の原子との相互作用が小さく、且つ、一旦生成された高励起状態の原子同士の結合が破壊されると推測され、このことが硬度低下の要因になると考えられる。

(Ar/N₂)比を1として成膜した窒化炭素膜上での荷重-変位曲線が、その成膜温度によりどのように変化するかを図4.27に示す。Arイオンを添加せずに成膜した窒化炭素膜上では成膜温度の上昇とともに変位が小さくなった (図4.24) のに対し、(Ar/N₂)比1においては高温で成膜した窒化炭素膜上で変位が顕著に大きくなった。図4.19に示したように、500℃で成膜した窒化炭素膜のXPS N 1sスペクトルにおいては、398.5eVの低エネルギー成分に対する400.8eVの高エネルギー成分の相対強度はかなり低下した。先に述べたように、このことはC-Nクラスタ量の減少を意味する。すなわち、(Ar/N₂)比を1、成膜温度を500℃とした場合には、成膜表面の原子に付与されるエネルギーが過剰となり、局所的な3次元構造を有するC-Nクラスタの生成と破壊の競合過程において破壊量が增大し、硬度が低下したと考えられる。

図4.23から図4.27に示した荷重-変位曲線の除荷時の傾き及び押し込み深さから求めた窒化炭素膜及びSi基板の微小硬度、弾性率を表4.1に示す。ナノインデンテーション法では弾性率を直接測定することができないため、ポアソン比 ν を用いた式 $E/(1-\nu^2)$ で見積られる値を表4.1に示した。これまで述べてきたように、Arイオンを添加せずに成膜した場合には、成膜温度の上昇とともに窒化炭素膜の微小硬度、弾性率は増大した。ただし、300℃で成膜した窒化炭素膜の微小硬度が100℃以下で成膜した窒化炭素膜の微小硬度より小さいのは、膜厚が130nmと薄くSi基板の硬度 (13GPa) の影響が現われたためと考えられる。Arイオンを添加し100℃以下で成膜した場合には、(Ar/N₂)比が大きい程微小硬度は増大し、(Ar/N₂)比1で成膜した窒化炭素膜は23GPaの最大硬度を示した。この硬度は硬質保護膜として様々な分野で利用されているDLC膜の硬度と同等以上である。ただし、窒素含有量が30at%程度と少なく、窒化炭素の3次元的構造の発達が不十分であることから (図4.13)、今回成膜した窒化炭素膜の微小硬度がダイヤモンドの硬度に比べかなり小さかったものと考えられる。すなわち、窒素含有量を高めること及び窒化炭素の3次元的構造が発達する成膜条件、成膜方法を検討することが窒化炭素膜の硬質化の重要課題である。

図4.28に窒化炭素膜の微小硬度の成膜温度依存性を示す。Arイオンを添加しない場合は成膜温度を500℃以上にすることにより、また、Arイオンを添加する場合は成膜温度を室温以下にすることにより、窒化炭素膜の硬度がさらに上昇することが期待される。特に、Arイオンの添加は鉄系鋼材の焼入れ温度以下或いは有機高分子材料のガラス転移温度以下の低温における窒化炭素膜の硬質化を効果的に促進するも

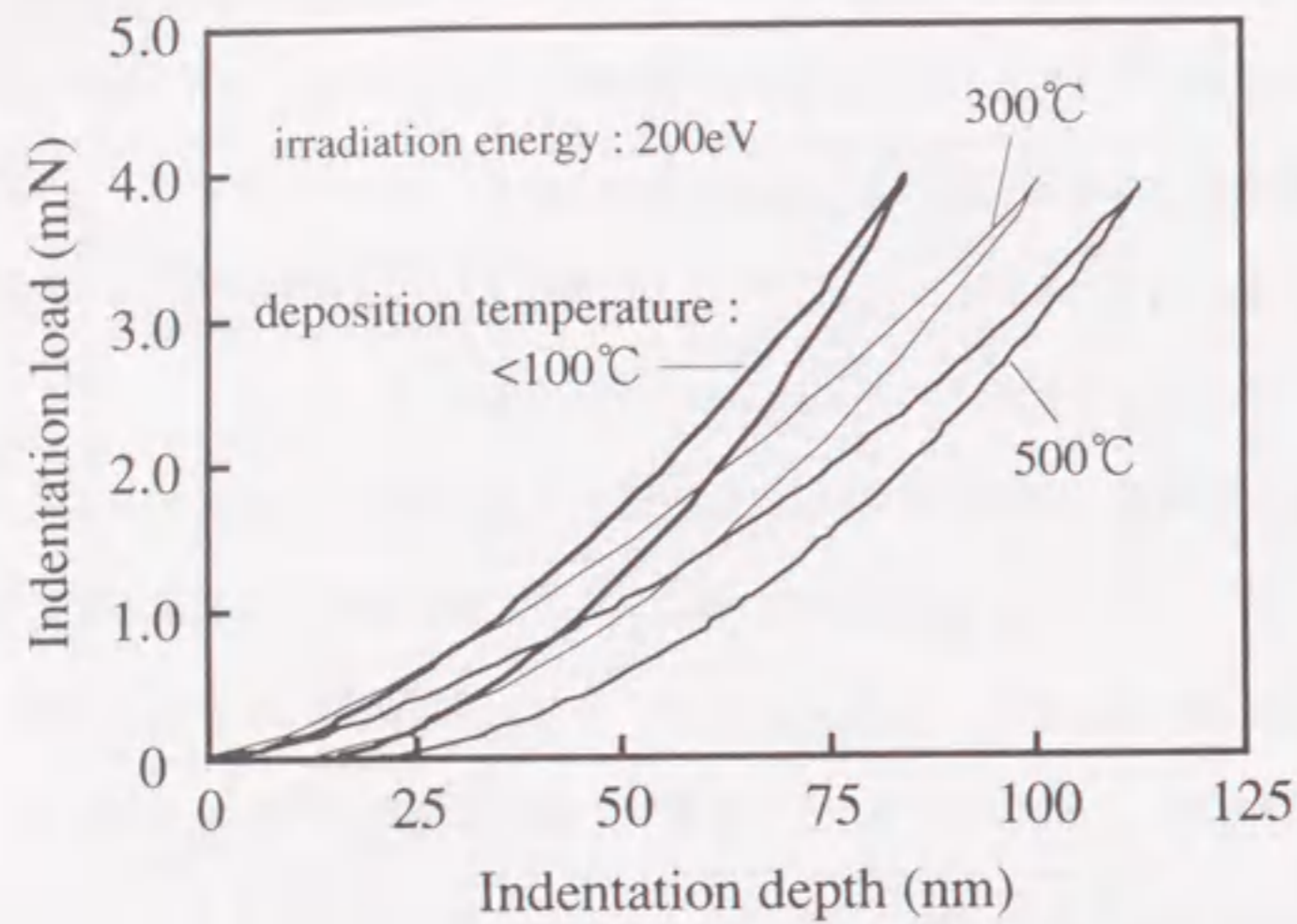


図4.27 成膜温度の違いによる窒化炭素膜（ガス流量比(Ar/N₂)=1.0で成膜）上の荷重-変位曲線の変化.

表4.1 最大押し込み荷重4mNで測定した窒化炭素膜及びSi基板の微小硬度・弾性率.

Irradiation energy (eV)	Deposition temperature (°C)	(Ar/N ₂) ratio	Film thickness (nm)	Nano-indentation hardness (GPa)	Elastic modulus E/(1-ν ²)* (GPa)
100	<100	0	440	15	129
600	<100	0	250	18	155
200	<100	0	220	19	160
200	300	0	130	17	170
200	500	0	110	20	178
200	<100	0.1	250	19	174
200	<100	0.2	260	18	167
200	<100	0.4	270	21	182
50	<100	1.0	420	17	147
100	<100	1.0	470	17	152
600	<100	1.0	650	19	167
200	<100	1.0	340	23	224
200	300	1.0	420	20	137
200	500	1.0	400	12	125

silicon substrate				13	189

*ν : poisson ratio

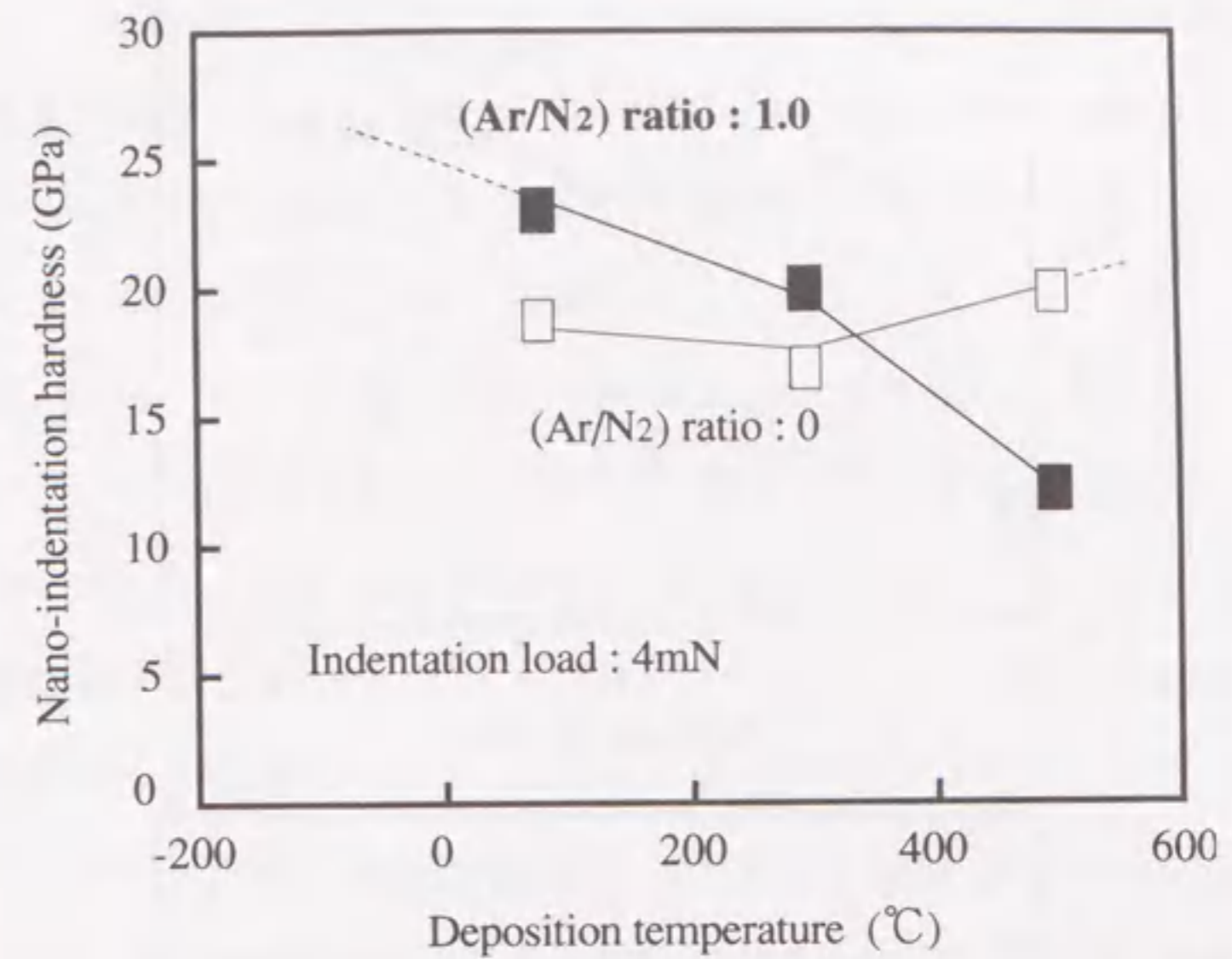


図4.28 窒化炭素膜の微小硬度の成膜温度依存性.

のであり、窒化炭素膜の応用範囲を広げる可能性のある成膜方法である。

3) 成膜条件による摩擦摩耗特性の変化

図4.29に窒素イオン照射エネルギーの違いによる窒化炭素膜 ((Ar/N₂)比 0、100℃以下で成膜) の摩擦係数 (荷重1.98N) の変化を示す。比較のためにSi基板の摩擦係数も併せて示した。Si基板の摩擦係数はSUJ2ボール、SiCボールいずれと摺動させた場合にも0.6以上の大きな値を示した。それに対し、窒化炭素膜とSUJ2ボールとの摩擦係数は0.3以下であり、特に、200eV及び600eVの窒素イオンを照射して成膜した窒化炭素膜において低摩擦化の効果が顕著であった。また、SiCボールと摺動させた場合には、200eV、600eVで成膜した窒化炭素膜の摩擦係数は0.2以下と小さく、摩擦試験時に窒化炭素膜は剥離することはない。一方、100eVの窒素イオンを照射して成膜した窒化炭素膜の摩擦係数は摺動初期には0.2程度と小さかったものの、その後上昇しSi基板の摩擦係数とほぼ等しい0.6程度になった。これは図3.30に示したように、摩擦試験時に窒化炭素膜がSi基板から完全に剥離し、Si基板とSiCボールとの摺動になったためと考えられる。先に述べたように、100eVで成膜した窒化炭素膜では窒化炭素のネットワークの終端部を形成する窒素の数が相対的に多く、そのネットワークはグラファイト構造に近い2次元的なものであり微小硬度は15GPaと低かった(表4.1)。また、照射エネルギーが100eVと低い場合には、窒化炭素膜とSi基板と

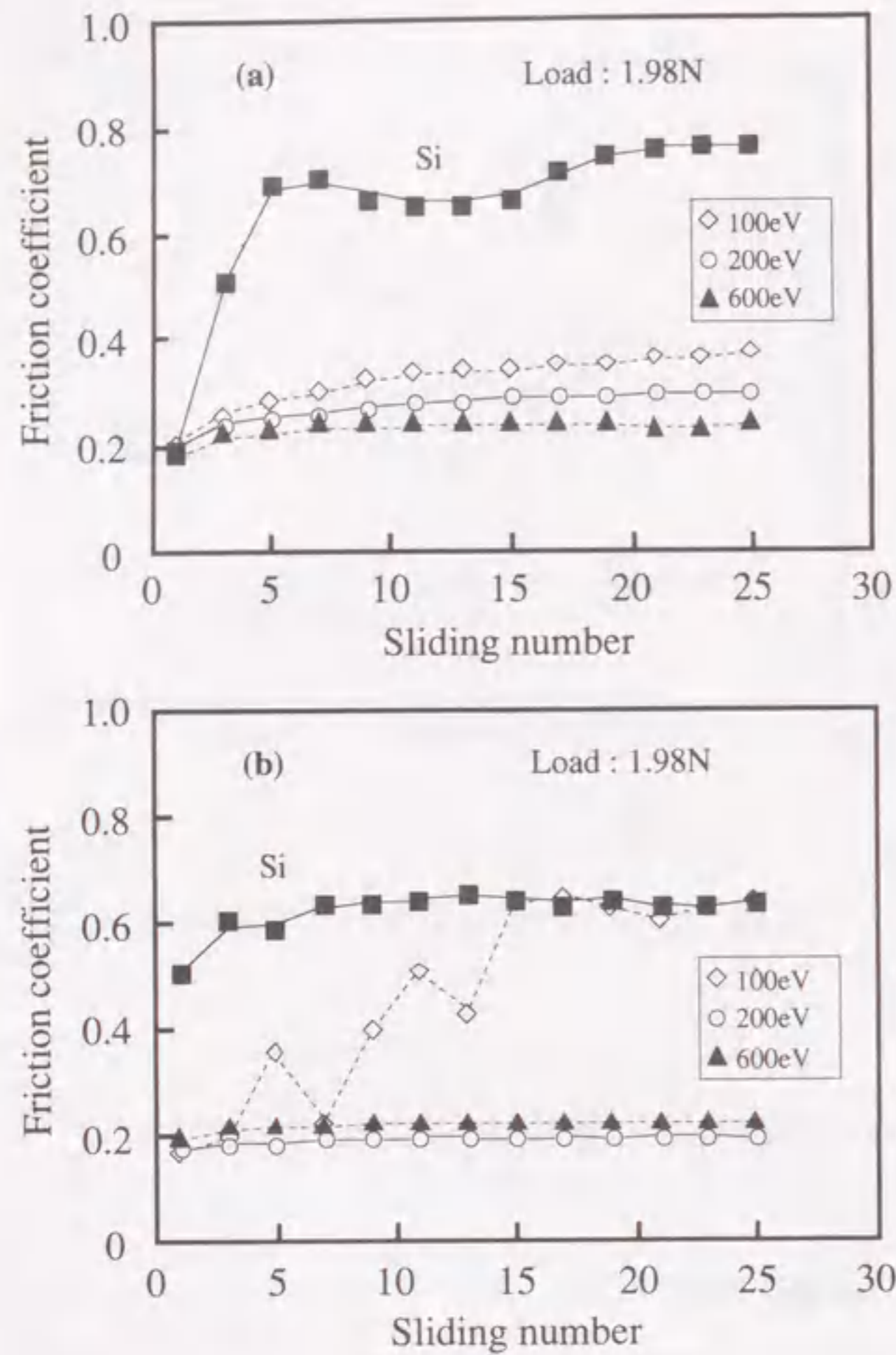


図4.29 窒素イオン照射エネルギーの違いによる窒化炭素膜の摩擦係数の変化：相手材 (a) SUJ2ボール、(b) SiCボール。



図4.30 SiCボールと摩擦した窒化炭素膜上の摩耗痕のSEM像。(窒化炭素膜形成時の窒素イオン照射エネルギー：600eV)

の界面での原子混合の程度は極めて少なくなる。これらが摩擦試験時の荷重及び接線力による窒化炭素膜の破壊・剥離の要因と推測される。尚、SUJ2ボールと摺動させた場合に100eVで成膜した窒化炭素膜が剥離しなかったのは、SiCボールと摺動させた場合に比べ接触面圧が低かったためと考えられる（接触面圧：SUJ2ボールの場合 2.5MPa、SiCボールの場合 5.5MPa）。

図4.31に成膜温度の違いによる窒化炭素膜（(Ar/N₂)比0、200eVで成膜）の摩擦係数（荷重1.98N）の変化を示す。SUJ2ボール、SiCボールいずれと摺動させた場合にもいずれの窒化炭素膜も剥離することなく、密着性は良好であった。特に、500℃で成膜した窒化炭素膜は厚さが110nmと最も薄く（表4.1）、比較した窒化炭素膜に比べ表面粗さが大きいにも関わらず（図4.21(c)）、摩擦は全く観察されずSUJ2ボールとの摺動では最も小さい摩擦係数（～0.2）を示した。図4.13に示したように、500℃で成膜した窒化炭素膜中にはC-Nクラスタが存在することが確認された。成膜温度上昇に伴う局所的な3次元構造を有するC-Nクラスタの生成は、窒化炭素膜の硬度上昇のみならず摩擦係数の低下、耐久性（耐摩耗性）向上に重要な役割を果たすと言える。

Arイオンを添加して成膜した窒化炭素膜（200eV、100℃以下で成膜）の摩擦係数（荷重1.98N）の変化を図4.32に示す。図4.22(a)に示したように、成膜時にArイオンを添加することにより窒化炭素膜の表面粗さは大きくなった。しかし、窒化炭素膜とSUJ2ボールとの摩擦係数は(Ar/N₂)比が大きくなるとともに低下し、0.2程度の一定の値を保持した。これは、(Ar/N₂)比上昇とともに窒化炭素の3次元構造の生成が促進し、それに伴う窒化炭素膜の微小硬度上昇と摩擦試験時の変形量の低減が摩擦係数低下の一因と考えられる。また、この安定な3次元構造により窒化炭素膜の表面が化学的に不活性になり、SUJ2ボールとの摩擦係数が低下したと推測される。それに対し、図4.32(b)に示したように窒化炭素膜とSiCボールとの摩擦係数には(Ar/N₂)比の影響はほとんど観測されず、いずれの摩擦係数も0.2程度の低い値を保持した。これは、金属のSUJ2に比べ共有結合から成るSiCの方が化学的に不活性であり、摩擦係数が窒化炭素膜表面の活性度にあまり影響を受けないためと考えられる。先に述べた微小硬度測定の結果と考え合わせ、成膜時のArイオン添加は100℃以下での窒化炭素膜の硬質化を可能とするだけでなく、摩擦係数低減に有効であると言える。

硬質化に効果的であった(Ar/N₂)比1において照射エネルギーを変化させて成膜した窒化炭素膜（100℃以下で成膜）の摩擦係数（荷重4.9N）を図4.33に示す。SUJ2ボール、SiCボールいずれと摺動させた場合にも照射エネルギーの違いによる窒化炭素膜の摩擦係数の変化はほとんど観測されなかった。図4.17のXPSスペクトル及び図4.18のラマンスペクトルに示したように、窒化炭素膜の化学結合状態は照射エネルギーの影響をほとんど受けないと推定された。このことが図4.33に示した窒化炭素膜の摩擦係数に変化が観測さ

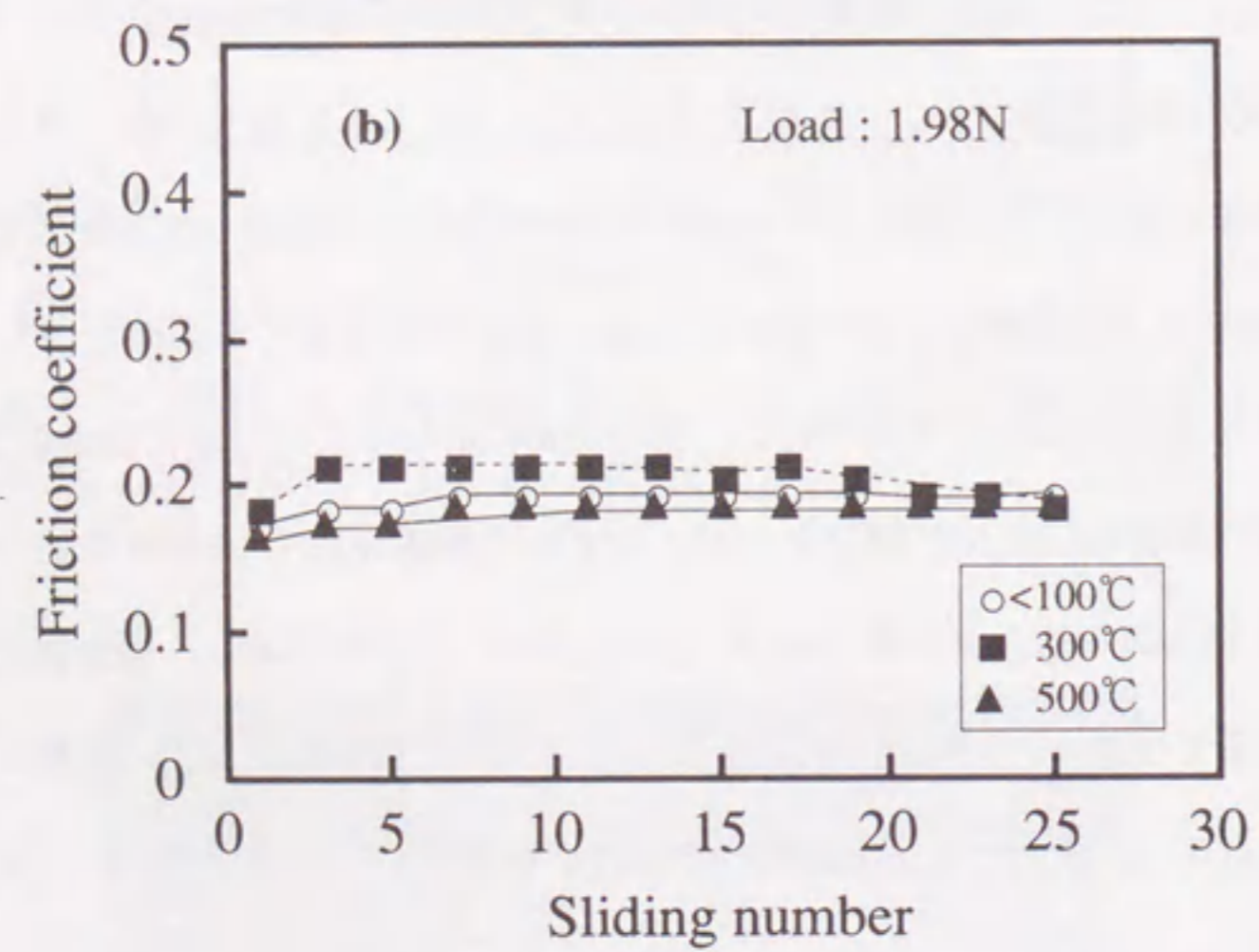
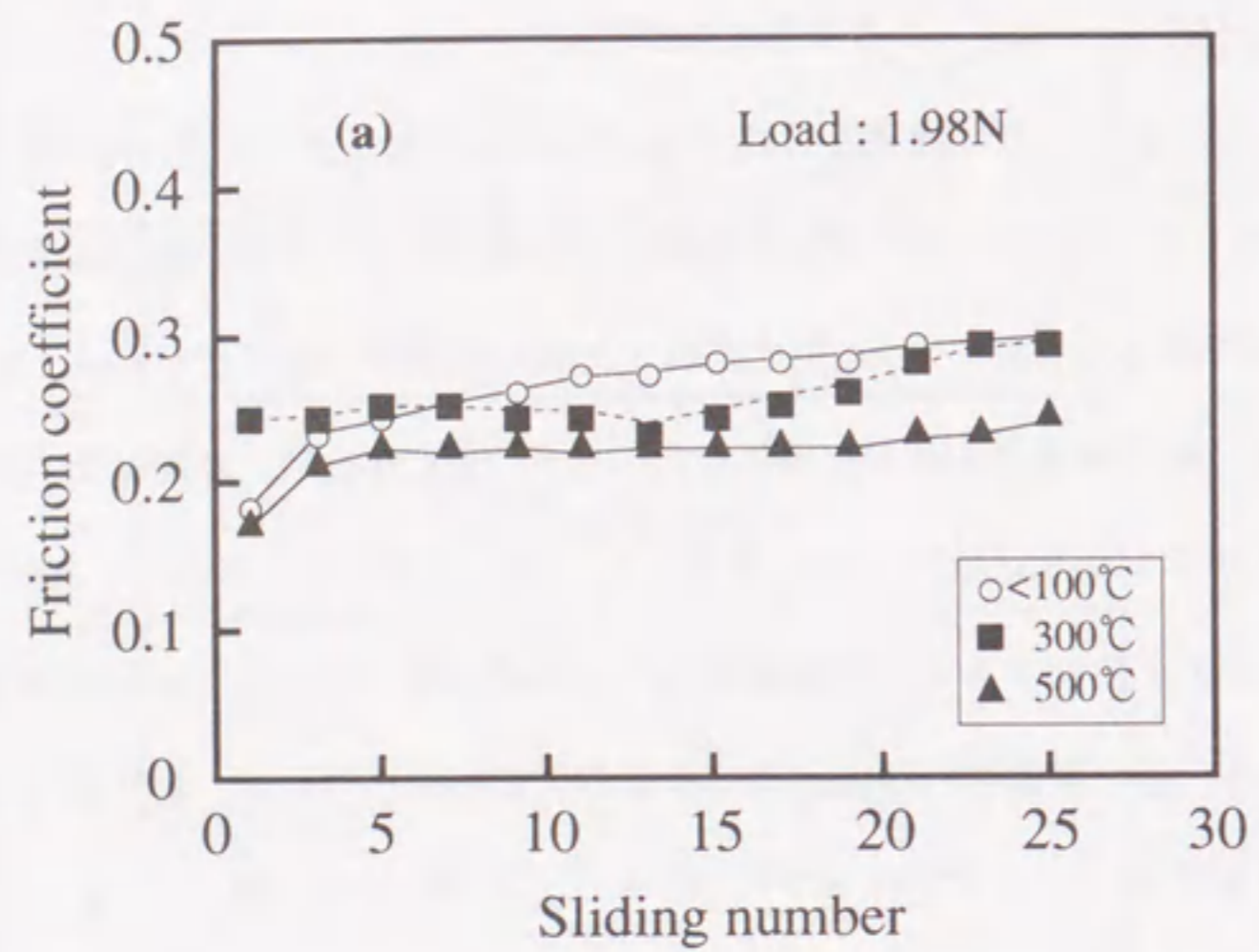


図4.31 成膜温度の違いによる窒化炭素膜の摩擦係数の変化：
相手材 (a) SUJ2ボール、(b) SiCボール。

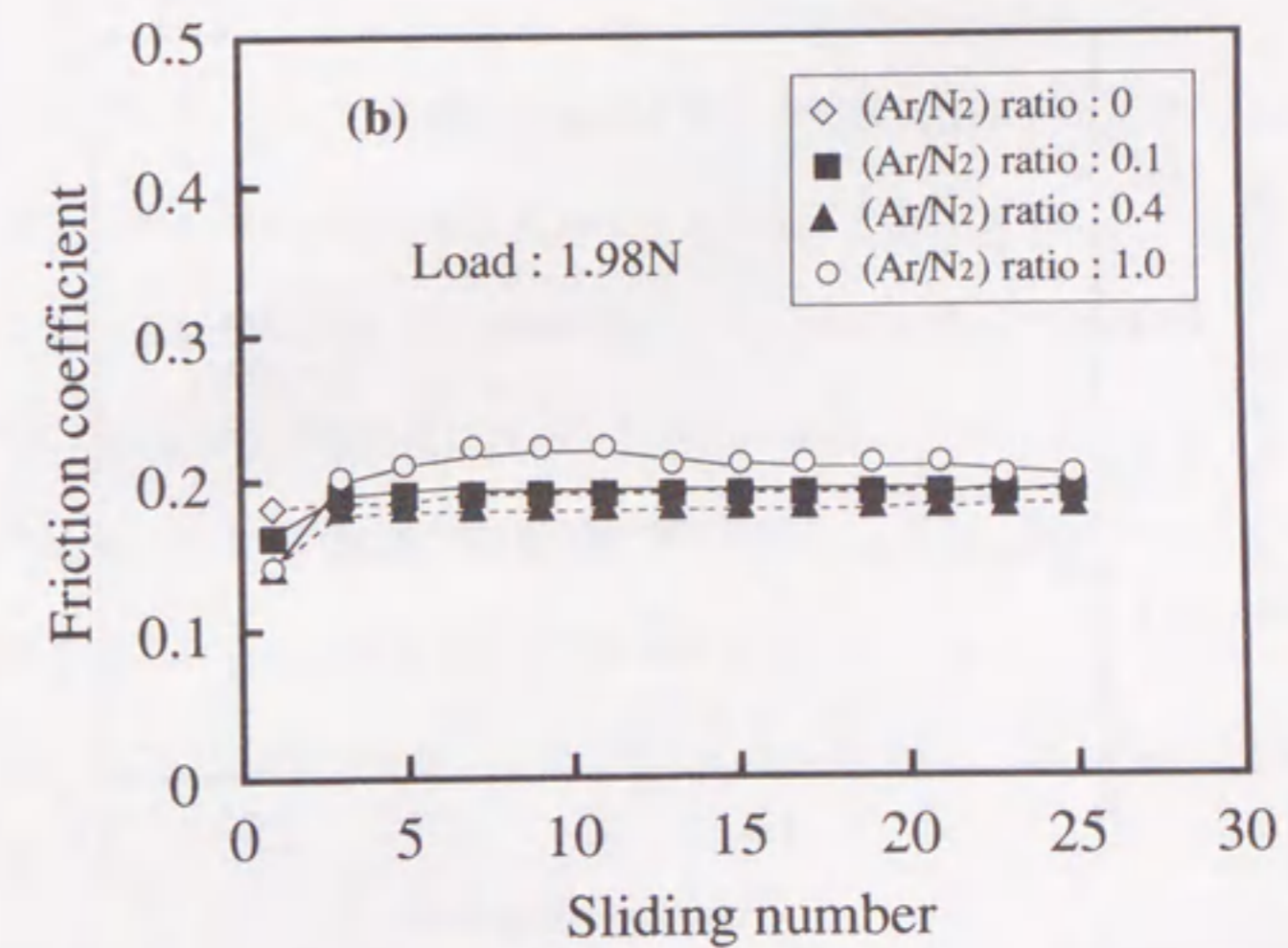
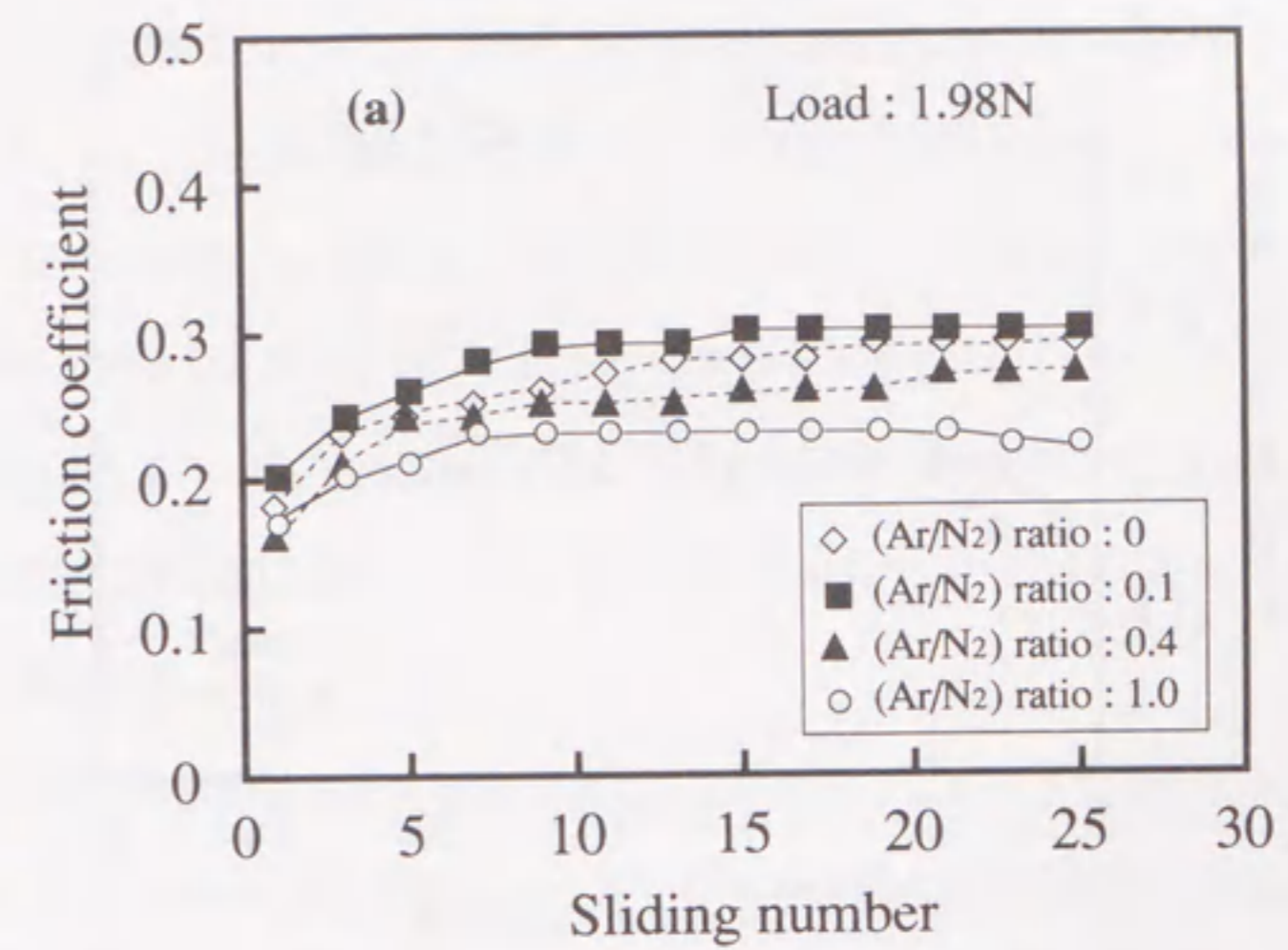


図4.32 ガス流量比(Ar/N₂)の違いによる窒化炭素膜の摩擦係数の変化：
相手材 (a) SUJ2ボール、(b) SiCボール。

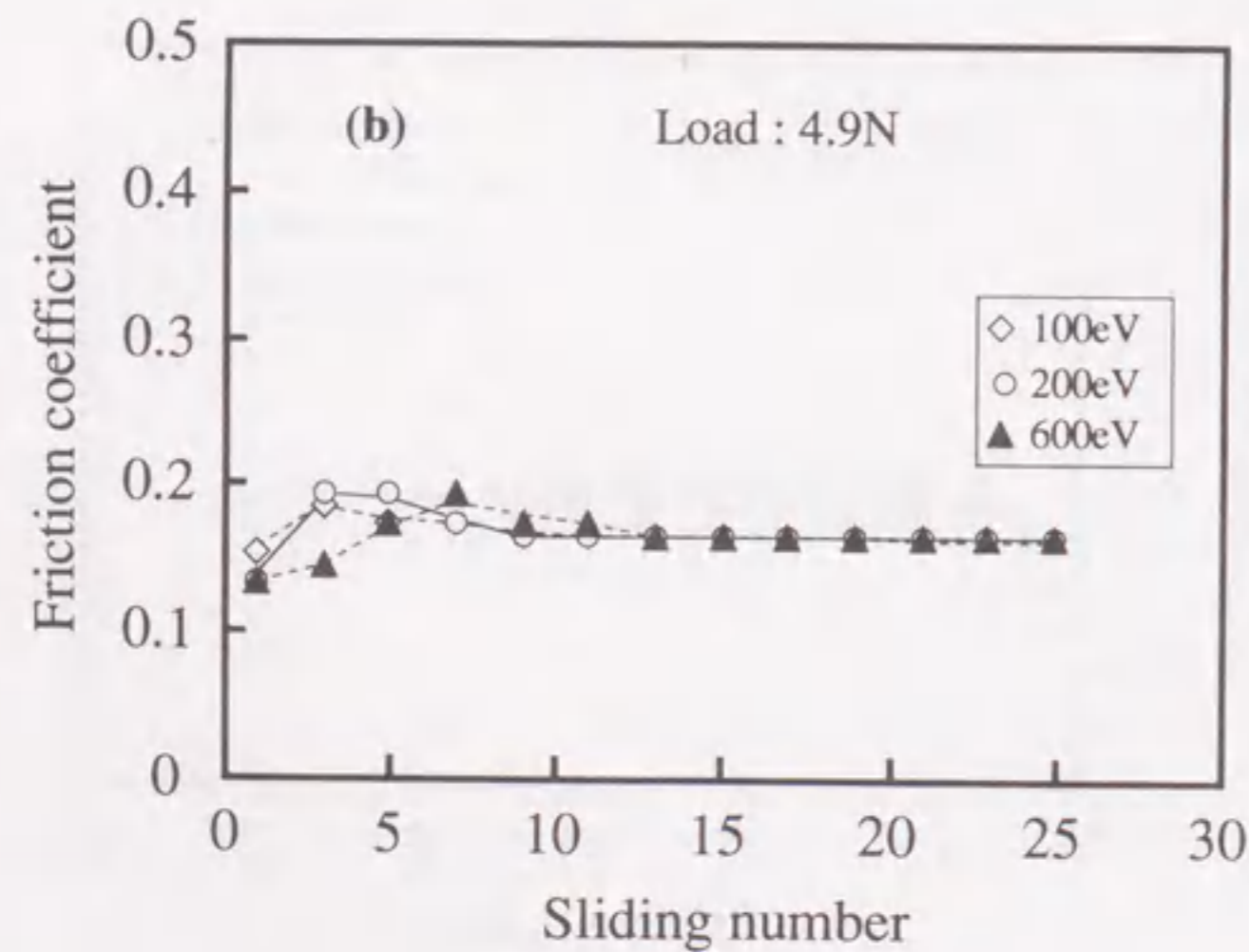
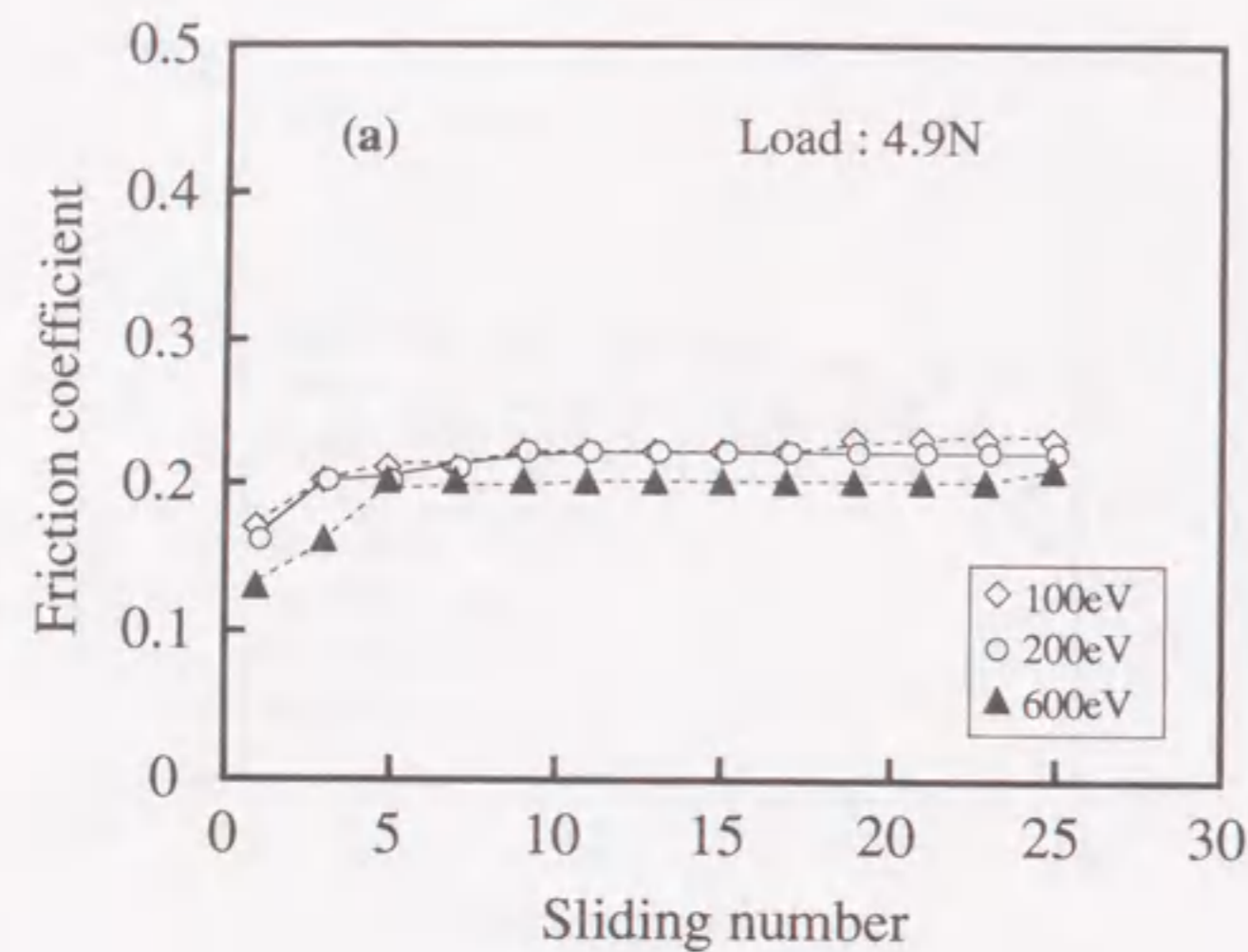


図4.33 照射エネルギーの違いによる窒化炭素膜（ガス流量比(Ar/N₂)=1.0で成膜）の摩擦係数の変化：相手材 (a) SUJ2ボール、(b) SiCボール。

れなかった要因と考えられる。それに対し、図4.34に示したように、(Ar/N₂)比1、照射エネルギー200eVにおいて成膜温度を変化させて形成した窒化炭素膜の摩擦係数には顕著な変化が観測された。100℃以下及び300℃で成膜した窒化炭素膜とSiCボールとの摩擦係数は0.2以下の低い摩擦係数を維持したのに対し、500℃で成膜した窒化炭素膜とSiCボールとの摩擦係数は摺動初期から大きく、0.6近くの値を示した。図4.29(b)に示したように、この値はSi基板とSiCボールとの摩擦係数にはほぼ等しい。500℃で成膜した窒化炭素膜は最も硬度が低く（12GPa）、接触面圧が高くなるSiCボールとの摩擦では図4.35に示したように窒化炭素膜は完全に破壊・剥離し、摩擦係数が上昇したと考えられる。このことから、硬度上昇（及び表面の不活性化）の要因となる3次元的構造のC-Nクラスタの生成は、窒化炭素膜の摩擦係数の低下、耐久性（耐摩耗性）向上に必要不可欠と言える。尚、窒化炭素膜とSUJ2ボールとの摩擦係数は成膜温度にほとんど依存せず、0.2程度であった。

今回の窒化炭素膜の摩擦係数測定において顕著な荷重依存性は観測されなかった。すなわち、窒化炭素膜による低摩擦化はいわゆる'薄膜効果'ではなく、窒化炭素膜の機械的特性及び表面の化学的狀態を強く反映したものである。

4-2-4 結 言

ダイナミックイオンミキシング法により成膜した窒化炭素膜の表面形状、微小硬度、摩擦摩耗特性に及ぼす窒素イオン照射エネルギー、成膜温度及びArイオン添加の影響を評価し、どのような化学結合状態、微細構造が窒化炭素膜の機械的特性向上に有効か検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 成膜時にArイオンを添加した場合及び高温で成膜した場合、イオンによるスパッタリングやC-N揮発成分の蒸発のため窒化炭素膜の表面粗さは大きくなった。ただし、いずれの条件で成膜した窒化炭素膜表面も摺動部や治工具等に適用可能な平滑度を有するものであった。
- (2) 成膜時のArイオン添加の有無に関わらず、照射エネルギーを200eVとした場合に窒化炭素膜の微小硬度が効果的に上昇した。
- (3) Arイオンを添加せずに((Ar/N₂)比0において)成膜温度を高くした場合及び成膜温度100℃以下において(Ar/N₂)比を大きくした場合、窒化炭素膜の微小硬度は上昇した。特に、(Ar/N₂)比1で成膜した窒化炭素膜はDLC膜の硬度と同等以上の最大硬度23GPaを示した。すなわち、成膜時のArイオンの添加は鉄系鋼材の焼入れ温度以下或いは有機高分子材料のガラス転移温度以下の低温における窒化炭素膜の硬質化を効果的に促進するものであり、窒化炭素膜の応用範囲を広げる可能性のある成膜方法であると言える。

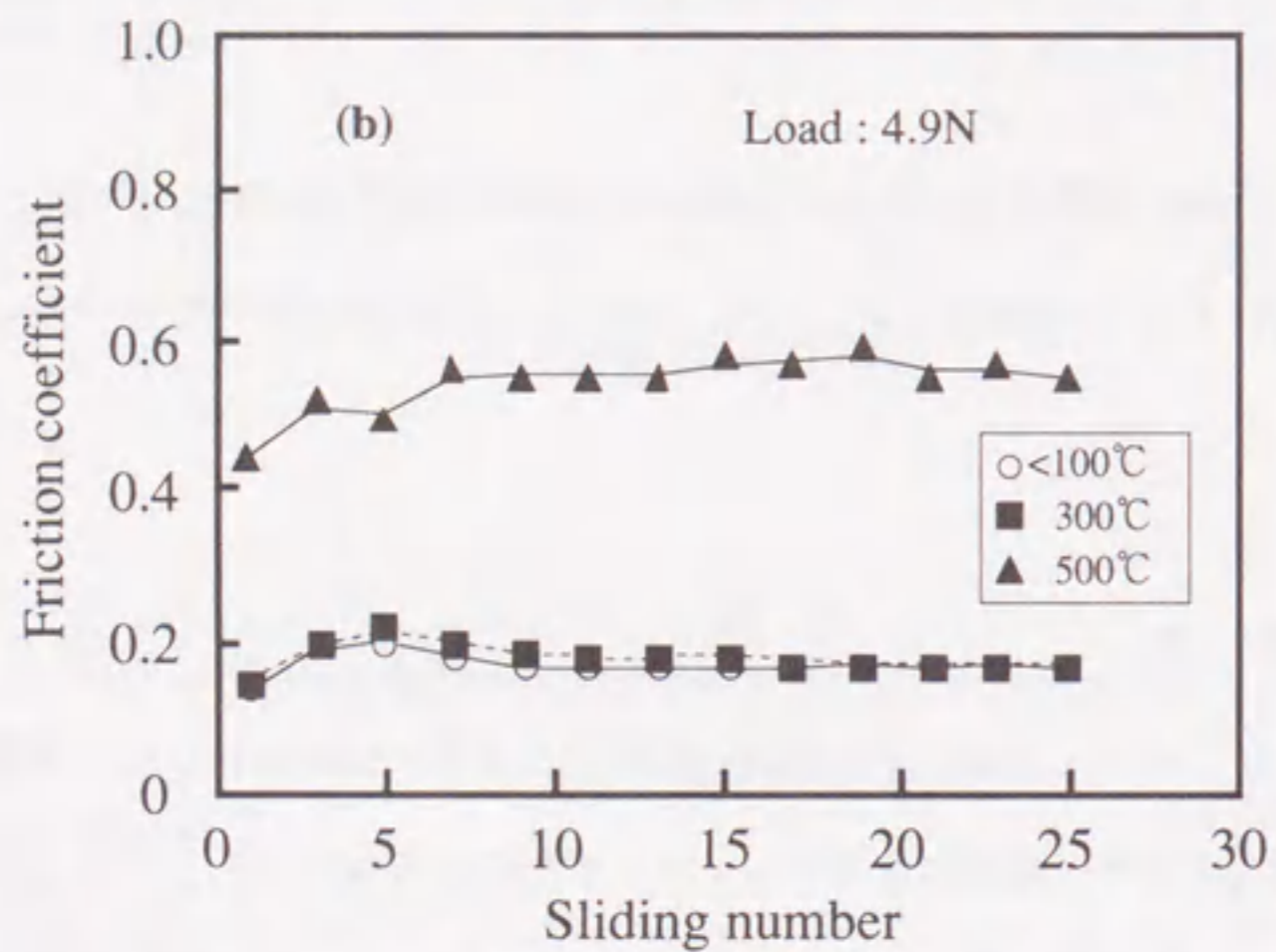
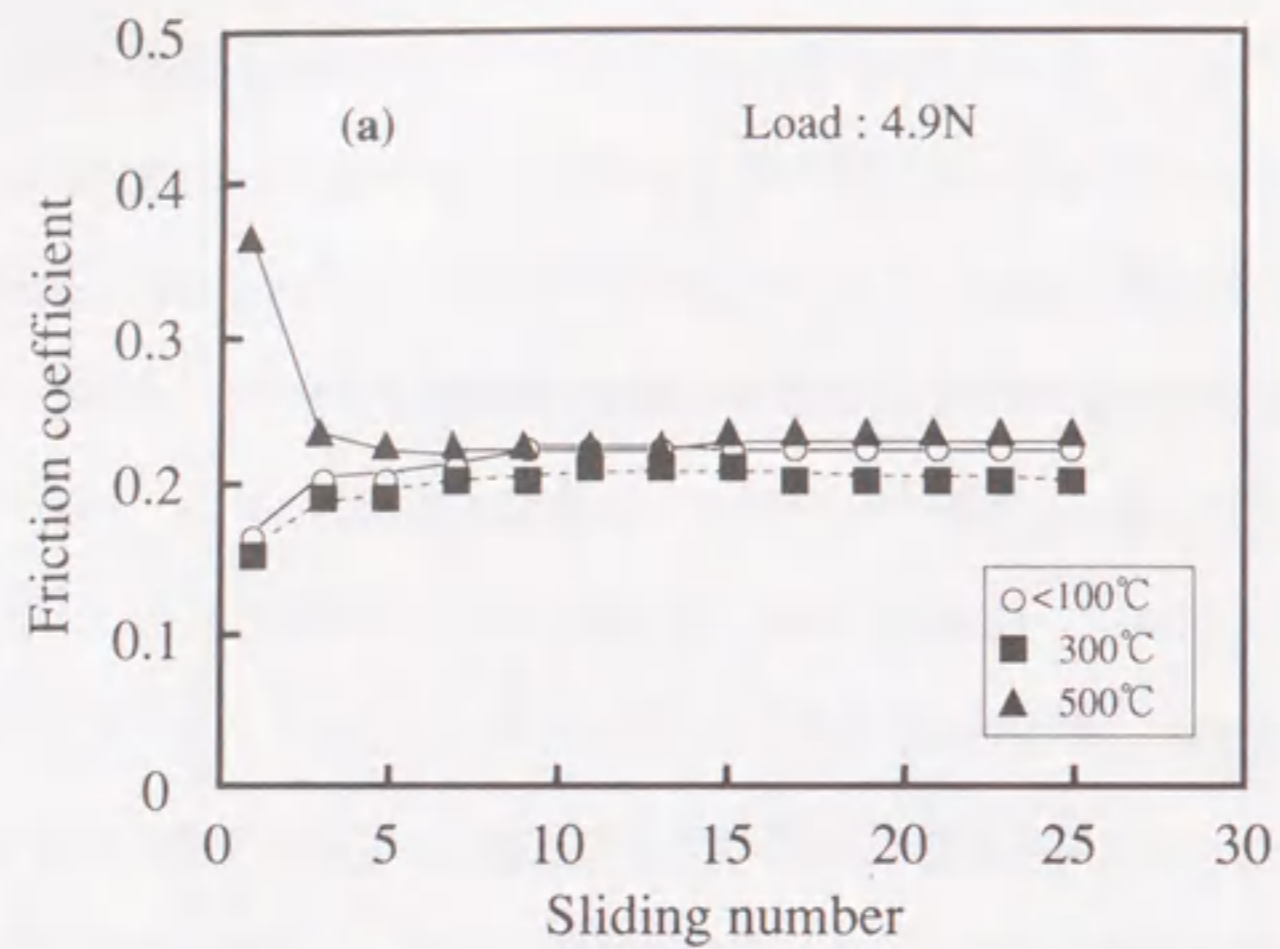


図4.34 成膜温度の違いによる窒化炭素膜（ガス流量比(Ar/N₂)=1.0で成膜）の摩擦係数の変化：相手材 (a) SUJ2ボール、(b) SiCボール。

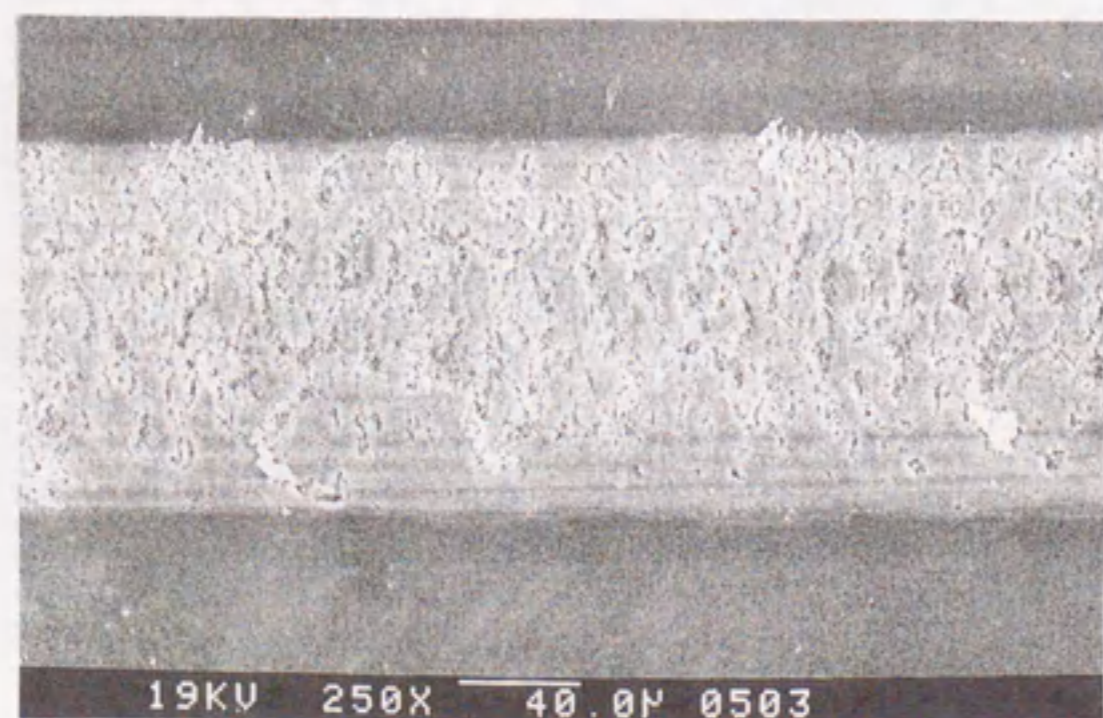


図4.35 SiCボールと摩擦した窒化炭素膜上の摩耗痕のSEM像。（窒化炭素膜形成時のガス流量比(Ar/N₂): 1.0)

(4) (Ar/N₂)比 1 において成膜温度を高くした場合には、成長表面に過度のエネルギーが付与され窒化炭素膜の微小硬度は顕著に低下した。

(5) (Ar/N₂)比 0 において成膜温度を高くすることにより、窒化炭素膜とSUJ2ボールとの摩擦係数は0.2程度に低下した。同様の摩擦係数の低下は成膜温度100℃以下において(Ar/N₂)比を大きくした場合にも観測された。また、荷重4.9NでのSiCボールとの摩擦においても窒化炭素膜は剥離することなく、密着性は良好であった。

(6) XPS N1sスペクトルにおいて、局所的に窒化炭素の3次元的な構造を有するC-Nクラスタの存在が示唆された窒化炭素膜では、微小硬度が高く、摩擦係数低減の効果が観測された。すなわち、3次元的なC-Nクラスタの形成が窒化炭素膜の微小硬度上昇、摩擦係数低減の要因と考えられる。

第4章の参考文献

- 1) R. A. Kant, B. D. Sartwell, I. L. Singer and R. G. Vardiman, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res., **B7/8**(1985)915.
- 2) H. Solnick-Legg and K. O. Legg, J. Vac. Sci. Technol., **A4-6**(1986)2844.
- 3) M. Kiuchi, M. Tomita, K. Fujii, M. Sato and R. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys., **26**(1987)L938.
- 4) M. Sato and F. Fujimoto, Jpn. J. Appl. Phys., **22**(1983)L171.
- 5) M. Murakawa, S. Watanabe and S. Miyake, Diamond Films Technol., **5**(1995)353.
- 6) T. Yoshida, Diamond Relat. Mater., **5**(1996)501.
- 7) A. Y. Liu and M. L. Cohen, Science, **245**(1989)841.
- 8) A. Y. Liu and M. L. Cohen, Phys. Rev., B **41**(1990)41.
- 9) H-X. Han and B. J. Feldman, Solid State Communications, **65**(1988)921.
- 10) L. Maya and L. A. Harris, J. Am. Ceram. Soc., **73**(1990)1912.
- 11) L. Maya, D. R. Cole and E. W. Hagaman, J. Am. Ceram. Soc., **74**(1991)1986.
- 12) N. Nakayama, Y. Tsuchiya, S. Tamada, K. Kosuge, S. Nagata, K. Takahiro and S. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **32**(1993)L1465.
- 13) M. Y. Chen, D. Li, X. Lin, V. P. Dravid, Y.-W. Chung, M.-S. Wong and W. D. Sproul, J. Vac. Sci. Technol., A **11**(1993)521.
- 14) W. T. Zheng, H. Sjöström, I. Ivanov, K. Z. Xing, E. Broitman, W. R. Salaneck, J. E. Greene and J.-E. Sundgren, J. Vac. Sci. Technol., A **14**(1996)2696.
- 15) N. Axen, G. A. Botton, R. E. Somekh and I. M. Hutchings, Diamond Relat. Mater., **5**(1996)163.
- 16) M. G. Krishan, K. R. Gunasekhar and S. Mohan, J. Mater. Res., **10**(1995)1083.
- 17) Y. Taki, T. Kitagawa and O. Takai, Proc. Symp. Plasma Sci. Mater., **8**(1995)39.
- 18) K. Ogata, J. F. D. Chubachi and F. Fujimoto, J. Appl. Phys., **76**(1994)3791.
- 19) F. Rossi, B. Andre, A. van Veen, P. E. Mijnders, H. Schut, F. Labohm, H. Dunlop, M. P. Delplancke and K. Hubbard, J. Mater. Res., **9**(1994)2440.
- 20) Z.-M. Ren, Y.-C. Du, Y. Qiu, J.-D. Wu, Z.-F. Ying, X.-X. Xiong and F.-M. Li, Phys. Rev., B **51**(1995) 51.
- 21) Y. Guo and W. A. Goddard III, Chem. Phys. Lett., **237**(1995)72.
- 22) R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compound, (John Wiley and Sons, Chichester, 1981) 4th ed.
- 23) G. Beamson and D. Brigg, High Resolution XPS of Organic Polymers - The Scienta ESCA300 Database, (John Wiley and Sons, Chichester, 1992).
- 24) E. T. Kang, K. G. Neoh and K. L. Tan, Mol. Phys., **70**(1990)1057.
- 25) S. K. Hark, M. A. Machonkin, F. Lansen, M. L. Slade and B. A. Weinstein, AIP Conf. Proc., **120**(1984) 465.
- 26) F. Tuinsta and J. L. Koenig, J. Chem. Phys., **53**(1970)1126.
- 27) P. Lespade, R. Al-Jishi and M. S. Dresselhaus, Carbon, **20**(1987)427.
- 28) R. O. Dillon, J. A. Woolam and V. Katkanant, Phys. Rev., B **29**(1984)3482.
- 29) H. Sjöström, I. Ivanov, M. Johansson, L. Hultman, J.-E. Sundgren, S. V. Hainsworth, T. F. Page and L. R. Wallenberg, Thin Solid Films, **246**(1994)103.
- 30) A. Hoffman, R. Brener, I. Gouzman, C. Cytermann, H. Geller, L. Levin and M. Kenny, Diamond Relat. Mater., **4**(1995)292.
- 31) 高井治, 表面技術, **47**(1996)407.
- 32) D. J. Kester, K. S. Ailey, R. F. Davis and K. L. More, J. Mater. Res., **8**(1993)1213.
- 33) D. L. Medlin, T. A. Friedmann, P. B. Mirkarimi, P. Rez, M. J. Mills and K. F. McCarty, J. Appl. Phys., **76**(1994)295.
- 34) D. Li, Y. W. Chung, M. S. Wong and W. D. Sproul, J. Appl. Phys., **74**(1993)219.
- 35) M. Y. Chen, X. Lin, V. Dravid, Y. W. Chung, M. S. Wong and W. D. Sproul, Tribol. Trans., **36**(1993) 491.
- 36) D. Li, E. Cutiongco, Y. W. Chung, M. S. Wong and W. D. Sproul, Surf. Coat. Technol., **68/69**(1994)611.
- 37) S. Miyake, S. Watanabe, H. Miyazawa, M. Murakawa, R. Kaneko and T. Miyamoto, Appl. Phys. Lett., **65** (1994)3206.
- 38) M. F. Doerner and W. D. Nix, J. Mater. Res., **1**(1986)601.

第5章 総括

本研究は、摺動部・治工具等の機械部品に応用可能な優れた耐摩耗性や高い機械機能を有する表面の創成を目的として行ない、CVD法やPVD法のドライコーティングプロセスによる表面創成技術の確立を目指した。また、それぞれの表面の組成、結晶性、化学結合状態や微細構造を明らかにし、これらの性質と硬度・弾性率、摩擦摩耗特性等の機械的特性との関係を評価した。

第2章では、軟質薄膜の蒸着と高エネルギーイオン注入との併用（スタティックイオンミキシング）により高機能摺動膜を形成し、セラミックスの摩擦摩耗特性の改善を検討した。

2-1では、各種薄膜を蒸着したセラミックスとダイヤモンドピンとの無潤滑下での摩擦係数を測定し、どの薄膜が低摩擦化に有効であるかを調べた。その結果、ある摩擦試験条件下でのNb薄膜とSi薄膜の摩擦係数が0.01と小さく、極低摩擦状態が実現することを明らかにした。

2-2では、2-1で低摩擦を示すことが確認されたNb薄膜をSiCセラミック基板上に100nm蒸着し、さらに、Nb薄膜の密着力を向上する目的でArイオンを注入し、SiCセラミックスの摩擦摩耗特性の改善を試みた。Nb薄膜とSiCセラミック基板との界面近傍が照射損傷のピークとなるようにArイオンの加速エネルギーを設定し、 2×10^{16} ions/cm²以上のArイオンを注入することによりNb薄膜の密着力が向上し、無潤滑下でのダイヤモンドピンとの摩擦では摩耗が著しく低減することがわかった。これは、Nb薄膜とSiCセラミック基板との界面で効率的に原子混合層が形成されたためと考えられる。しかし、Nb薄膜を蒸着したSiCセラミックスにおいては、Arイオン注入による更なる摩擦係数低減の効果は確認されなかった。

2-3では、Nb薄膜同様2-1で低摩擦を示すことが明らかとなったSi薄膜をSiCセラミック基板上に蒸着し、高エネルギーArイオンによるスタティックミキシングを行ない低摩擦低摩耗化を検討した。Nb薄膜に対するスタティックイオンミキシング同様Arイオンの注入量が 2×10^{16} ions/cm²以上の試料では摩耗がほとんど観察されなかった。しかし、Nb薄膜とは異なり摩擦面上のSi薄膜は塑性変形していなかった。摩擦によりSi薄膜が酸化したこと及びSi単結晶とダイヤモンドピンとの摩擦係数も0.01と極めて小さいことから、Si薄膜による低摩擦化はいわゆる薄膜効果ではなく、Si表面の酸化物形成或いは吸着層の存在の寄与が大きいと推定された。しかし、Nb薄膜に対してと同様、Arイオン注入により摩擦係数がさらに低下することはなかった。

第3章では、超硬質ダイヤモンド膜を摺動部や治工具に応用する場合に必要なダイヤモンドの大面积

高速析出技術と鋼材のダイヤモンド被覆技術を確立した。また、様々な環境下におけるダイヤモンド被覆体の摩擦摩耗特性を評価し、摺動部や治工具への応用の可能性を検討した。

3-1では、高周波誘導熱プラズマCVD法において、反応ガスのCH₄をシースガスとしてプラズマ周辺部に導入することにより、従来問題とされてきた熱プラズマの不安定性を解消できることを示した。また、ダイヤモンド析出時の圧力を150Torr程度の減圧にすることにより、プラズマフレームを反応チャンバー内に引き出すことが可能となった。これらの検討により、設置する基板の大きさに制限のない反応チャンバー内での長時間にわたるダイヤモンド析出実験が可能となり、直径100mmのMo基板上に20μm/h以上の析出速度でダイヤモンドを成膜できるようになった。この析出面積は高周波誘導熱プラズマCVD法により得られたダイヤモンド膜の中で最大であり、工業的応用に適する大面积高速析出技術と言える。

3-2では、直接ダイヤモンドを析出することが困難な鉄系鋼材を反転ろう付け法によりダイヤモンド被覆することを検討し、そのダイヤモンド膜中の残留応力やダイヤモンド膜の密着力を評価した。活性金属としてTiを含み、また、ろう付け温度を700-750℃に下げる役割をするInを含む箔状Ag-Cuろうを用いることにより、直径30mmの鋼材のダイヤモンド被覆が可能であることを示した。また、ダイヤモンド析出時の基板表面を平滑にすることにより、反転ろう付けしたダイヤモンド膜表面は基板表面同様に平滑であることが確認された。このダイヤモンド膜中の残留応力をラマン分光分析法により得られたピークシフトとから見積り、ダイヤモンドとろう付けする基材の熱膨張率差に由来する圧縮応力が存在することが明らかとなった。また、ダイヤモンド膜の密着力を圧子圧入法により評価し、ロックウェル圧子圧入によるダイヤモンド膜の剥離は観察されず、密着力はかなり高かった。すなわち、反転ろう付け法により一般に普及している鉄系鋼材のダイヤモンド被覆が可能となり、その表面は平滑であり密着力が高く摺動部や治工具に適用可能と考えられる。

3-3では、多結晶ダイヤモンド膜が単結晶ダイヤモンドと同様の優れた摩擦摩耗特性を示すのか、また、その摩擦摩耗特性が表面粗さや結晶性、試験環境によりどのように変化するかを調べた。ダイヤモンド膜の表面粗さが大きい場合、相手材の摩耗は激しいが摩擦係数は0.2~0.4であり、セラミックス同士の摩擦係数より小さかった。ダイヤモンド膜の表面を鏡面研磨することにより、摩擦係数は単結晶ダイヤモンドの摩擦係数と同程度の0.10を示し、相手材の摩耗が著しく減少することを明らかにした。ダイヤモンド膜の結晶性が低い場合には、結晶粒の脱粒によりダイヤモンドの摩耗が進行したが、摩擦係数にはほとんど影響しないことが確認された。ダイヤモンド膜の摩擦摩耗特性は、表面吸着物が脱離する環境、すなわち、高速下、高温下、真空中では悪化し、ダイヤモンド膜の低摩擦状態の維持には表面吸着物の存在が重要であることが示された。また、反転ろう付け法により形成したダイヤモンド被覆鋼材は、潤滑下、

無潤滑下において鏡面研磨したダイヤモンド膜同様の優れた摩擦特性を示した。しかし、潤滑下では相手材のマイルド摩耗が進行する場合があることが明らかとなった。これは、反転ろう付けしたダイヤモンド膜表面には結晶粒間に空隙があること及びダイヤモンド膜の下に存在するろう材が変形すること等が原因と推定された。

第4章では、ダイナミックイオンミキシング法による新規硬質窒化炭素膜の創成を目指し、成膜条件と硬度・弾性率や摩擦摩耗特性との関係性を評価した。

4-1では、窒素イオンの照射エネルギー、成膜温度及びArイオンの添加量を種々変化させ、窒化炭素膜の組成、化学結合状態、微細構造に及ぼす影響を評価した。窒素イオンによるスパッタリングのため、窒化炭素膜中に取り込まれる窒素の割合が低下し、成膜時の輸送比(N/C)を1にした場合でも窒素含有量は最大で37at%であった。窒化炭素膜の化学結合状態、微細構造に及ぼす窒素イオンの照射エネルギーの影響はほとんどなかったのに対し、成膜温度の上昇とともに化学結合状態、微細構造は変化し、局所的に窒化炭素の3次元構造を含むC-Nクラスターの形成が確認された。また、100℃以下の成膜温度でArイオンを添加した場合には、成長表面の原子に効率的にエネルギーが付与され、C-Nクラスターの形成を示唆する化学結合状態の変化が観測された。

4-2では、4-1で形成した窒化炭素膜の微小硬度・弾性率及び無潤滑下での摩擦摩耗特性を評価した。窒化炭素膜の微小硬度は化学結合状態、微細構造と同様、窒素イオンの照射エネルギーの影響をほとんど受けなかった。それに対し、成膜温度を500℃と高くした場合及び100℃以下の成膜温度でArイオンを添加した場合には、窒化炭素膜の微小硬度は上昇し最大硬度は23GPaであった。また、同様の条件で成膜した窒化炭素の摩擦係数は、SUJ2ボール、SiCボールいずれに対しても0.2程度と小さかった。このことから、窒化炭素膜の機械的特性向上には窒化炭素の3次元構造を含むC-Nクラスターの形成が重要であると推定された。

以上のように、本研究の結果、イオンビームを利用したPVD法や高周波誘導熱プラズマCVD法により、いくつかの特徴ある機械機能を有する表面を形成できることが明らかとなり、また、ダイナミックイオンミキシング法ではDLCと同等以上の新規硬質窒化炭素膜の創成が可能となった。

イオンビームを利用した表面創成技術では低温処理が可能である。したがって、被覆する基材の制限はなく、発生する残留応力も小さい。これらの特徴はマイクロマシン等の精密部品に活かされると考えられる。特に、スタティックイオンミキシングによる表面被覆では、被覆できる層の厚さは1μm以下に限ら

れるが、厚さの制御が容易で寸法変化が小さいことから、精密部品への応用に最も適した方法と考えられる。また、本研究において、ダイヤモンドピンを相手に低摩擦特性を有することが示されたNb薄膜、Si薄膜はMoS₂やグラファイト等の自己犠牲型固体潤滑剤とは異なり、それ自身の摩耗、変形が小さく、発塵が問題となる箇所にも適用可能と考えられる。また、本研究で示したダイヤモンド被覆技術の向上に伴い、ダイヤモンド被覆体との低摩擦低摩耗摺動対が実現できるものと考えられる。

高周波誘導熱プラズマ法によるダイヤモンド析出は、大面積高速析出という点で優れているため、実用化への期待が大きい。しかし、電力、ガスの消費量が多く、3次元形状物への成膜が困難である等実用化への課題がいくつかある。使用するガスの再利用によりガスの消費量を減らし、ガス流や基板温度制御による複雑形状物への成膜を可能にする等の検討が必要と考えられる。

反転ろう付け法による鋼材のダイヤモンド被覆は、摺動材料や治工具へのダイヤモンド膜の実用化の可能性を高めるものである。しかし、ろう付け温度が700-750℃と高いため非常に大きな熱応力が生じ、また、一般の鋼材は焼き戻されてしまうという問題点がある。低温で活性なろう材の開発を含め、接合方法を検討する必要がある。

表面が平滑なダイヤモンド膜は単結晶ダイヤモンドと同様な優れた摩擦摩耗特性を示し、相手材への攻撃性が小さいことから、優れた摺動材料になると考えられる。準安定であるダイヤモンドの特性上、高温下での使用には適さず、また、表面吸着物が脱離する真空中でも摩擦摩耗特性は悪化するが、成膜技術の向上に伴う結晶性の制御や反転ろう付け時の圧縮応力の低減等によりダイヤモンド膜の応用範囲は広がると期待される。

ダイナミックイオンミキシング法による新規硬質窒化炭素膜の形成は、上述のダイヤモンドに匹敵する硬度を有する物質の低温合成の可能性を示すものであり、現在最も期待されている技術の一つである。本研究において形成された窒化炭素膜はDLCと同等以上の硬度を有するが、第一原理計算で予測された程の高硬度を示す結晶性の窒化炭素ではなかった。結晶化、硬質化のための成膜条件の最適化、成膜方法の改善により理論計算結果に近い弾性的・機械的特性を有する窒化炭素膜形成が可能と推定される。また、窒化炭素膜の摩擦摩耗特性は化学結合状態、微細構造等により変化するため、膜質と摩擦摩耗特性の対応を明確化することにより精密機械部品等への実用化が可能になると考えられる。

本論文に関する公表論文と関連する章

第2章に関連する公表論文

- (1) Masao Kohzaki, Shoji Noda, Haruo Doi and Osami Kamigaito, Friction and Wear of Nb Metal-Deposited SiC and The Effects of High-Energy Ion Irradiation, *Materials Letters*, **6**(1987)64-66.
- (2) 神崎 昌郎, 野田 正治, 土井 晴夫, 上垣外 修己, セラミックスの摩擦摩耗特性 -金属薄膜の蒸着とイオン照射の効果-, 粉体および粉末冶金, **35**(1988)174-176.
- (3) 神崎 昌郎, 野田 正治, 土井 晴夫, 上垣外 修己, Si薄膜の蒸着とイオン照射によるセラミックスのトライボロジー特性の改善, 粉体および粉末冶金, **35**(1988)708-711.
- (4) Masao Kohzaki, Shoji Noda, Haruo Doi and Osami Kamigaito, Tribology of Niobium-Coated SiC Ceramics and The Effects of High Energy Ion Irradiation, *Wear*, **131**(1989)341-351.
- (5) Masao Kohzaki, Shoji Noda and Haruo Doi, Tribology of Silicon-Thin-Film-Coated SiC Ceramics and The Effects of High Energy Ion Irradiation, *Wear*, **140**(1990)251-261.

第3章に関連する公表論文

- (1) Masao Kohzaki, Kazuo Higuchi and Shoji Noda, Frictional Properties of Chemical Vapor Deposited Diamond Thin Films, *Materials Letters*, **9**(1990)80-82.
- (2) 神崎 昌郎, 野田 正治, ダイヤモンド膜のトライボロジー, トライボロジスト, **36**(1991)935-940.
- (3) Masao Kohzaki, Kazuo Higuchi, Shoji Noda and Kiyoshi Uchida, Tribological Characteristics of Polycrystalline Diamond Films Produced by Chemical Vapor Deposition, *Journal of Materials Research*, **7**(1992)1769-1777.
- (4) Masao Kohzaki, Kiyoshi Uchida, Kazuo Higuchi and Shoji Noda, Large-Area High-Speed Diamond Deposition by Rf Induction Thermal Plasma Chemical Vapor Deposition Method, *Japan Journal of Applied Physics*, **32**(1993)L438-L440.
- (5) Masao Kohzaki, Kazuo Higuchi, Shoji Noda and Kiyoshi Uchida, Large-Area Diamond Deposition and Brazing of The Diamond Films on Steel Substrates for Tribological Applications, *Diamond and Related Materials*, **2**(1993)612-616.
- (6) Masao Kohzaki and Shoji Noda, Tribological Properties of CVD Diamond Films in Various Environments, *Diamond Films and Technology*, **3**(1994)135-148.

- (7) Kiyoshi Uchida, Akio Itoh, Kazuo Higuchi, Masao Kohzaki and Shoji Noda, Diamond Film Deposition by a Substrate-Stabilized Flat Flame, *Diamond and Related Materials*, **6**(1997)1599-1605.

第4章に関連する公表論文

- (1) Masao Kohzaki, Akihito Matsumuro, Toshiyuki Hayashi, Mutsuo Muramatsu and Katsumi Yamaguchi, Influence of Deposition Temperatures on Bonding State and Microstructure of Carbon Nitride Thin Films Prepared by Ion-Beam-Assisted Deposition, *Japan Journal of Applied Physics*, **36**(1997)2313-2318.
- (2) Masao Kohzaki, Akihito Matsumuro, Toshiyuki Hayashi, Mutsuo Muramatsu and Katsumi Yamaguchi, Preparation of Carbon Nitride Thin Films by Ion Beam Assisted Deposition and Their Mechanical Properties, *Thin Solid Films*, in press.
- (3) 神崎 昌郎, 松室 昭仁, 村松 睦夫, 林 敏行, 山口 勝美, イオンビーム支援蒸着法による窒化炭素膜形成におけるArイオン添加の効果, 精密工学会誌, **64**(1998)101-105.

謝 辞

本研究は、名古屋大学大学院工学研究科 山口勝美教授の御指導のもと、名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期課程、ならびに株式会社 豊田中央研究所において行なわれたものであります。研究の遂行に際し、終始懇切丁寧でこの上ない御指導と御助言を賜りました山口勝美教授に対し、ここに謹んで深甚なる感謝の意を表し、深く御礼を申し上げる次第であります。

同時に、研究の遂行に当たって多大な協力と数々の有益な助言を頂きました名古屋大学大学院工学研究科 松室昭仁助教授に心から感謝の意を表します。

また、名古屋大学大学院工学研究科 近藤一義教授、佐藤一雄教授、森敏彦助教授、中本剛助教授には、御多忙のおり、貴重な時間を割いて本論文に関して有益な御意見を頂きました。ここに謹んで感謝申し上げます。

筆者が在籍した超精密工学講座におきまして、数々の御支援、御援助頂きました酒井克彦助手、古橋利保技官、布目清成技官に対し、厚く御礼申し上げます。さらに名古屋大学大学院工学研究科博士課程前期課程に在籍中の林敏行氏、村松睦夫氏をはじめとする大学院生、学部生の各位に感謝致します。

一方、株式会社 豊田中央研究所におきまして、所長 上垣外修己博士、取締役 倉内紀雄博士、LB 部部长 野田正治博士には、本研究を行なう機会を与えて頂きましたことに深く御礼を申し上げます。また、本研究に行なううえで特別の御配慮を頂きましたLB 開発研究室室長 日置辰視博士をはじめ、同研究室の方々に対し謹んで御礼申し上げます。さらに、本研究を遂行するに当たり数々の御指導を頂いた内田清氏（現 曙ブレーキ中央技術研究所）、土井晴夫博士、樋口和夫博士、及び試料の分析・観察に御尽力頂いた分析・計測部の方々に心より感謝申し上げます。

最後に私事にわたることですが、筆者が研究に専念できるように配慮し、陰ながら協力してくれた妻 裕子、ならびに今日まで支えてくれた父 義一、母 美都世に感謝します。

