

図・本館

報告番号	乙第	3512号
------	----	-------

イオン注入表面の摩擦に関する研究

1988年9月

名古屋大学図書	
和	1030380

平野元久

イオン注入表面の摩擦に関する研究

目次

第1章 序論	1
1.1 研究の目的	1
1.2 研究の背景-高エネルギーイオンビームを用いた表面改質技術-	3
1.2.1 イオン注入	3
1.2.2 イオンビームミキシング	7
1.3 本研究の概要	8
第1章の参考文献	9
第2章 イオン注入した金属表面の摩擦・摩耗およびその機構	12
2.1 緒言	12
2.2 イオン注入	13
2.3 摩擦・摩耗特性評価	13
2.3.1 試験片	13
2.3.2 低速往復すべり試験	17
2.3.3 高速周揺動すべり試験	17
(1) 摩擦試験機構	17
(2) 摩擦試験データ収集解析システム	17
2.4 イオン注入した金属表面の摩擦	17
2.4.1 イオン注入効果	22
2.4.2 B ⁺ 注入によるステンレス鋼の摩擦特性改善	22
-低速往復すべり試験-	
2.4.3 B ⁺ 注入ステンレス鋼の摩耗	34
-高速周揺動すべり試験-	
2.5 イオン注入したステンレス鋼のすべり摩擦時における接触状態	38
-低速往復すべり試験-	
2.5.1 低速往復すべり試験における接触電気抵抗の統計解析	45
2.5.2 B ⁺ 注入ステンレス鋼の接触状態	45
2.5.3 B ⁺ +Ar ⁺ の2重イオン注入効果	52
2.6 B ⁺ 注入Fe表面の摩擦-高速周揺動すべり試験-	52
2.6.1 摩擦・摩耗特性	55
2.6.2 Feに対するB ⁺ 注入によるFe ₂ Bの形成	63
2.6.3 Fe ₂ Bの結晶性に関する基板温度の効果	67
2.7 小括	74
第2章の参考文献	75

第3章 Na ⁺ 注入 Al 薄膜の凝着	77
3.1 緒言	77
3.2 金属の凝着力の理論計算	78
3.2.1 密度汎関数理論	78
3.2.2 凝着力を計算するための定式化	79
3.2.3 仮想結晶近似による合金への拡張	83
3.2.4 Al-Na 合金の凝着力	85
3.3 金属の凝着力の測定	90
3.3.1 凝着力測定装置	95
3.3.2 Na ⁺ 注入 Al 薄膜作成と薄膜の評価	95
3.3.3 Na ⁺ 注入 Al 薄膜の表面分析	97
3.3.4 Na ⁺ 注入 Al 薄膜の機械的性質	103
3.4 小括	105
付録1	106
付録2	107
第3章の参考文献	109

第4章 WS ₂ スパッタ蒸着膜の摩擦特性とイオン衝撃効果	119
4.1 緒言	110
4.2 成膜法と評価法	110
4.2.1 高周波スパッタ蒸着とイオン衝撃	111
4.2.2 薄膜の摩擦特性評価	111
4.3 WS ₂ スパッタ蒸着膜の特性	115
4.3.1 成膜条件の最適化	115
4.3.2 摩擦特性	121
4.4 イオン衝撃効果	124
4.4.1 摩擦特性の改善	124
4.4.2 イオン種の効果	124
4.4.3 高エネルギーイオン衝撃による結晶化	133
4.5 小括	136
第4章の参考文献	137

第5章	高エネルギーイオン衝撃とイオンプレーティングを同時に行って形成した Ag 固体潤滑膜	138
5.1	緒言	138
5.2	薄膜の形成と評価	139
5.2.1	薄膜形成装置	139
5.2.2	成膜法と評価法	139
5.3	Ag イオンプレーティング膜の結晶性	144
5.4	高エネルギーイオン衝撃の効果	148
5.4.1	結晶性	148
5.4.2	アニールの効果	155
5.5	小括	162
	第5章の参考文献	164
第6章	イオン注入した玉軸受の微小揺動特性	165
6.1	緒言	165
6.2	イオン注入による軸受寿命の拡大	166
6.2.1	揺動試験	166
6.2.2	軸受構成部品へのイオン注入	166
6.2.3	微小揺動におけるフレッチング摩耗	171
6.3	イオン注入による軸受発塵の低減	176
6.3.1	発塵試験	176
6.3.2	揺動特性と発塵特性	182
6.4	小括	182
	第6章の参考文献	189
第7章	総括	190
	謝辞	193
	本研究に関する発表	194

Chapter 1

序論

1.1 研究の目的

本研究は、高機能潤滑表面の創成をねらいとし、高エネルギーイオンビームを用いたイオン注入、イオンビームミキシングによる材料の表面改質の検討と、改質された表面の摩擦について議論したものである。

相対運動する固体界面において、固体同士の直接接触に起因して発生する摩擦現象は、Amontons, Coulomb らによる古典的な取扱いや、Bowden and Tabor[1] の凝着理論¹に基づいて解析され、これによって工学的な表面の摩擦現象は、統一的に理解されてきた。これに対し、近年、物理化学的に同定された表面の形成技術と表面分析技術の進展に伴い、固体摩擦の研究は新たな局面に展開されている。

実用的な立場からは、機構の性能・信頼性をより一層向上させるために、新しい表面改質技術に基づく高機能潤滑表面の重要性は益々増している。学問的な立場からは、摩擦現象を微視的に理解するために、摩擦と表面物性との関連性 [2,3]、摩擦の量子力学的な取扱い [4] についての検討が進められている。このような表面の基本的な物性に根ざした理論、実験を背景として、摩擦の起源を理解することが可能になれば、潤滑表面の形成を目的とした材料設計の構築が期待される。

Hartley and Dearnaley[5,6] によって初めて試みられたイオン注入表面の摩擦に関する独創的な研究は、 N^+ 注入した工具鋼に関するものであった。pin-on-disk 試験によって示された、その高い耐摩耗性は、イオン注入表面が潤滑表面になり得る可能性を示唆した。さらに、イオン注入によって改質された $0.1\mu\text{m}$ 程度の極表面層が材料の耐摩耗性に大きく影響するという実験事実は、摩擦は表面に強く依存した物性であることを改めて認識させた。しかしながら、実用的見地からは、上述したようにイオン注入表面の処理層は $0.1\mu\text{m}$ 程度と通常の処理層と比較して極めて小さいこと、また、その高い処理コストなどに対して実用上の疑問が示され、これらの指摘が、イオン注入表面改質技術の研究の活性化を遅延させる一因となった。一方、近年になって新しい材料への社会的期待が高まる中、高機能表面の形成を目的とした表面改質技術が注目されるようになった。潤滑の分野においても高真空中に代表される特殊環境において、高機能潤滑表面の形成技術の確立が強く望まれるようになった。これを契機に、イオン注入による表面改質の研究は、イオン注入装置・技術の進展とともにその研究対象を摩擦だけにとどめず、電気的、磁氣的、冶金学的性質

¹すべり出しにおける junction growth 説の提案とこれに基づく凝着理論の検証

などにその裾野を広げ、特に欧米を中心として研究が活性化されてきた。

この流れの中で、イオン注入法の派生技術として、イオンビームミキシングが Mayer ら [7] によって検討されてきた。イオンビームミキシングは薄膜形成と高エネルギーイオン衝撃とを複合させた表面改質技術である。イオンビームミキシングが考案された当初の目的は、高ドーズ量（高注入量）のイオン注入の代替技術の実現であった。例えば、金属薄膜に対する不活性元素のイオン衝撃によって、高ドーズ量の金属イオン注入と類似の効果が期待された。その後の Mayer ら [7] の一連の検討では、高エネルギーイオンと基板原子との衝突に起因する、溶質原子／母相原子、薄膜原子／基板原子相互のミキシング効果が着目され、化学的に安定な薄膜／基板界面の形成 [8]、準安定相の形成 [9]、薄膜／基板界面の密着力の向上 [10] などが試みられてきた。薄膜の固体潤滑特性（摩擦寿命）を向上させるためには、薄膜の基板に対する密着力を増加させることが重要であり、このために、高い密着力と高い潤滑作用を具備する固体潤滑膜が切望されているところである。

以上のような背景の下で、本研究に着手した著者の意図は、研究開始当初にあってはイオン注入表面の摩擦についての基礎的データの蓄積が不十分であった状況の下、新しい材料としてのイオン注入表面の摩擦物性を探求すること、および、イオン注入表面の実用性の検討を図ることであった。これらを踏まえた上で、本研究の目的は以下の2点に集約される。すなわち、学問的な立場からは、イオン注入・イオンビームミキシング技術の開発を基盤として、イオン注入表面とイオンビームミキシング薄膜の摩擦機構を明らかにし、固体摩擦における高エネルギーイオン衝撃効果を考察する。また、応用的な立場からは、イオン注入表面の機構部品への適用を試み、イオン注入を機構部品を対象とした新しい表面処理技術として確立する。以上の観点から、本研究における研究対象は以下の4項目となる。

1. **イオン注入表面の基礎的摩擦・摩耗特性の把握** 単純な摩擦形態を実現した摩擦試験を行い、イオン注入した金属材料表面の摩擦・摩耗特性を明らかにする。
2. **イオン注入表面の摩擦機構の検討** イオン注入によって摩擦力の低下、耐摩耗性の向上が実現される場合、その主要因の解明を目的として、イオン注入表面の物理的同一、摩擦時の接触状態の定量化を検討する。
3. **イオンビームミキシングによる固体潤滑膜の形成** 高エネルギーイオンと薄膜原子との相互作用によって実現される薄膜の結晶化、薄膜／基板界面におけるミキシング効果を解明し、その結果に基づいて低摩擦・長寿命を有する高機能固体潤滑膜の形成を試みる。
4. **イオン注入表面の機構部品への応用** イオン注入表面を玉軸受に応用し、玉軸受のフレッチング摩耗特性、発塵特性を検討する。

本研究は、以上のイオン注入表面とイオンビームミキシング薄膜の摩擦に関する問題の検討を通じ、イオン注入表面とイオンビームミキシング薄膜の摩擦現象の解明を図ること、および、高機能潤滑表面を形成することを目的として高エネルギーイオンビームを用いた表面改質技術を確立することに貢献するものである。

1.2 研究の背景

－ 高エネルギーイオンビームを用いた表面改質技術 －

本節において、高エネルギーイオンビームを用いた表面改質技術の特徴と現状について若干触れておきたい。

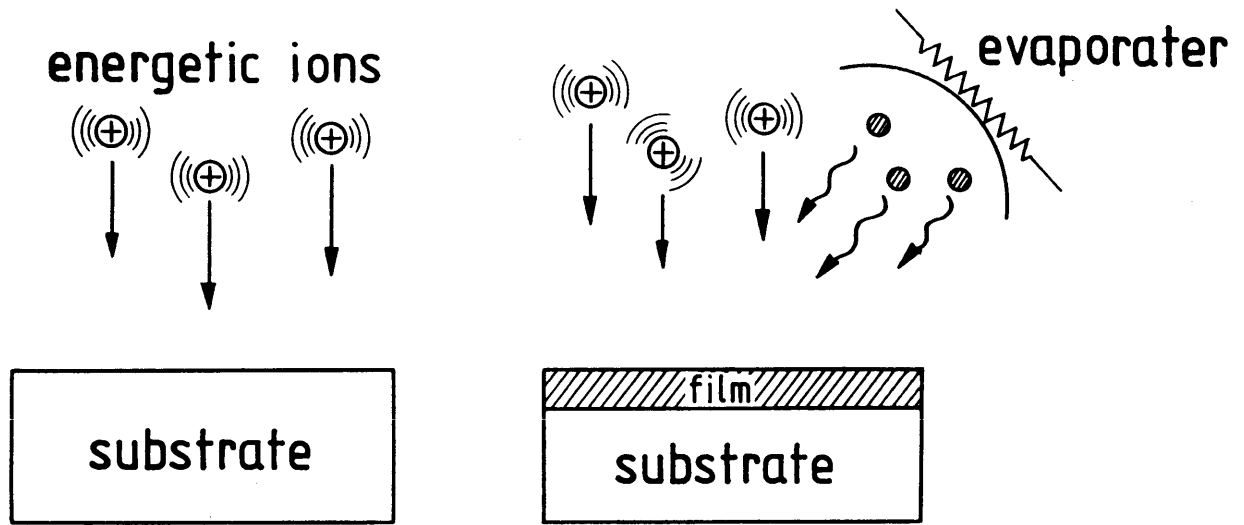
1.2.1 イオン注入

イオン注入 (Ion Implantation) による表面改質とは、図 1.1(a) に示すように、材料表面に添加しようとする元素をイオン化し、これを静電的に高エネルギーに加速して基板表面に導入し、添加元素と基板原子との相互作用をもたらして目的の表面を形成する技術である。したがって、高い運動エネルギーを持つイオンは強制的に固体中に打ち込まれるため、元素添加の選択の際に添加元素の基板材料における熱拡散係数や固溶度などの熱平衡的な効果に制限を受けることがない。イオン注入において、高エネルギーで固体中に侵入したイオンは基板原子との衝突を繰り返すことによってそのエネルギーを消費し、固体中に停止するまでの過程において種々の現象を生起する。基板が結晶質である場合には、注入イオンの飛程に沿って多量の格子欠陥が形成され、これに起因して溶質原子の易動度が活性化されたり、格子ひずみの導入に伴って応力場 [11] が形成される。さらにこれらが駆動力となって相変態 [12]、注入イオンと基板原子との反応が促進され、この結果表面の機械的性質などは変化する。

固体潤滑の観点において、イオン注入による表面改質は従来の表面処理法と比較して以下に記すような特徴を有する。すなわち、

1. イオン注入表面層は基板に対して高い密着力を持つ。したがって、スポーリングなどのカタストロフィックな現象に起因するダメージに対し高い抵抗を示すことが期待される。
2. イオンビームを質量分離するために添加元素の純度は高く、このため、イオン注入表面の組成を精度よく制御できる。
3. 処理前後の形状変化が極めて小さい。
4. 低温プロセスであるため、基板の焼きもどしなどを誘発しない。

このような特徴によって、イオン注入による表面改質技術は図 1.2 に示すような広い応用分野を持つ。この中でもイオン注入表面の摩擦に関する検討例が最も多く、機構部品などへの応用も進められている。代表的な実験結果を表 1.1 に示す。表に示されているように、基板材料としては、Fe, Al, Ti 合金などの金属材料が主体であり、特に、機構部品材料として重要な Fe 基材料に関する検討が大半を占める。注入イオンとしては、金属表面に低凝着、高硬度のセラミックス層を形成することを目的に、N を筆頭とする軽元素 [11] が多く取り上げられている。最近では、金属、セラミックスなどに対して Ti, Ta, Cr などの金属元素のイオン注入 [55] も試みられている。



(a) Ion implantation

(b) Ion beam mixing

図 1.1 高エネルギーイオンビームを用いた表面改質

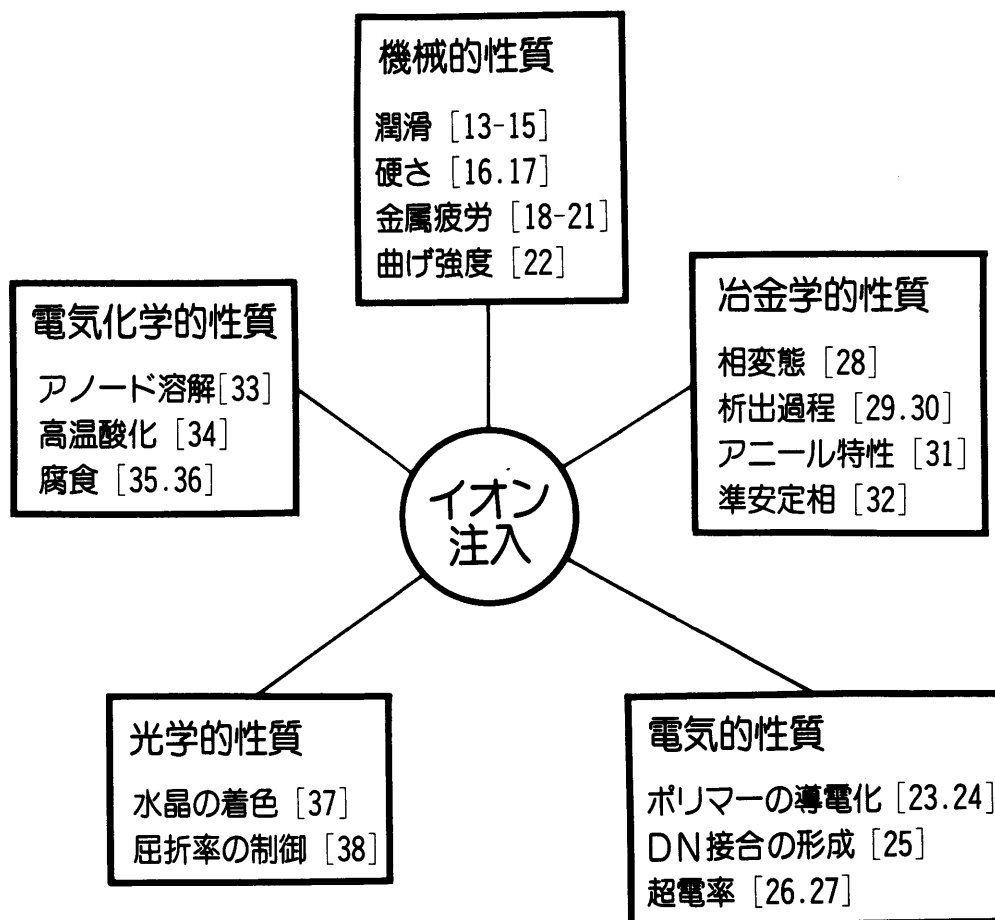


図 1.2 イオン注入の応用分野

表 1.1 イオン注入表面の摩擦特性

ターゲット材料	注入イオン	摩擦実験	主な結果	文献
Fe, Ti, Cu	N, Al, Zn	ピンオンディスク, 油潤滑	低摩擦, 低摩耗	38
1018 鋼, ステンレス鋼	N	ピンオンディスク, 潤滑	ステンレス鋼について低摩擦	39
52100 鋼	Ti, Al, N, Fe	球-円筒, 潤滑	Ti 注入のみ低摩擦, すべての注入が低摩耗	40
Fe	N	ピンオンディスク, 潤滑	高濃度注入で低摩耗	41, 42
ステンレス鋼	Ti + C (2重注入)	ピンオンディスク, 無潤滑	80%低摩擦, 95%低摩耗	43
りん青銅	B, C, N, P	ピンオンディスク, 無潤滑	低摩擦, 低摩耗	44
ステンレス鋼	N, Co	円筒-円筒	20~100倍耐摩耗性改善	45
Au, Cu, Al	B	ピンオンディスク, アブレンシブ	Cu についてのみ低摩耗	46
Be	B	ピンオンディスク, 潤滑	低摩耗	47
軟鋼	N, B	ピンオンディスク, 潤滑	低摩耗	48
ベアリング鋼	N	4球試験	2倍耐摩耗性改善	49
鋼, Ti, Cu, Co-WC	N	ピンオンディスク, 潤滑	WC焼結体の低摩耗	50
Al, 鋼	N, C, Ar	—	Ar 注入は摩擦を増加	51
Al	B, N, O, Sn	ピンオンディスク, 潤滑	低摩擦, 低摩耗	52
52100 鋼	Ti	球-板すべり, 無潤滑	C の混入	53, 54
鋼	Ni, Cu	球-板すべり, 無潤滑	摩擦増加	55
Au, Cu, Al	He, Ne, Ar, B, Al	ピンオンディスク, 無潤滑	Cu についてのみ低摩耗	56

1.2.2 イオンビームミキシング

以上のように、イオン注入によれば、材料の表面改質に対して広範にわたる物理化学的なアプローチが可能となる。一方、実際上の問題として、高電流密度のイオンビームを得ることは特定の元素を除いて一般に容易でない。N, Ar などについては、10 mA 台のイオンビームを発生させることは比較的容易であるが、貴金属、遷移金属などについては、現状のイオン注入装置によってもその電流値として1 mA 台が限界である。したがって、金属イオン注入によって高濃度のイオン注入表面を形成することは実用上困難であった。図 1.1(b) に示すイオンビームミキシング (Ion Beam Mixing) が考案された最初の動機は、高ドーズ量の金属イオンの注入と類似の効果を実現することにあつた。イオンビームミキシングにおいては、基板上への薄膜形成と不活性元素などのイオン注入を別々に、あるいは同時に行い、例えば、貴金属の高濃度注入の効果を期待して貴金属薄膜に対する Ar などの高エネルギーイオン衝撃が試みられた。さらに、イオンビームミキシングによれば、以下に示す高エネルギーイオンと薄膜原子、および、薄膜原子と基板原子間の相互作用によって薄膜の高機能化が期待される。

1. 反跳注入 (recoil implantation)
2. カスケードミキシング (cascade mixing)
3. 増速拡散 (radiation enhanced diffusion)

反跳注入は、高エネルギーイオンと基板上の薄膜原子との衝突 (knock-on) に起因して薄膜原子が基板中に変位する現象である。薄膜/基板界面を通じて薄膜原子が基板内に侵入することにより、薄膜/基板界面にはミキシング層が形成される。カスケードミキシングは、注入されたイオンが固体中の飛程にそって基板原子の一次的な変位をもたらし、この過程において、衝突された基板原子の隣接原子が二次的に変位される現象であり、これによって薄膜原子の再配列が起こる。増速拡散は、以上の衝突現象によって固体中には多量の結晶欠陥が生成されるため、イオン注入表面層において原子拡散が熱平衡状態に比して活性化される現象である。イオンのエネルギーを適当に選択すれば、薄膜/基板界面における拡散を局所的に活性化することも可能となる。

イオンビームミキシングによる薄膜形成、および薄膜/基板界面の同定は、Mayer[7]をはじめとする CIT(California Institute of Technology) グループの研究に端を発する。半導体表面上に化学的に安定な電気接点を形成するために、Si 上に形成した Co, Ni, Nb, Mo などの金属薄膜に対して不活性元素の高エネルギーイオン衝撃が行われた。一連の研究によって、数種の合金系について薄膜/基板界面近傍に安定相、準安定相の形成されることが確認されている。最近では応用が多様化し、蒸着とイオン衝撃を同時に行うことにより c-BN[58], AlN 薄膜 [59] などの形成が確認されている。

一方、薄膜蒸着中にイオン衝撃を併用する薄膜形成技術として、数 keV 以下の低エネルギーイオンビームを用いる薄膜形成法 [60] (Ion Beam Assisted Deposition) が検討されている。低エネルギーイオン照射により、結晶性、密着力などに改善効果が認められるが、本研究で検討する高エネルギーイオンビームを用いた薄膜形成法は、この低エネルギーイオンビームを用いた薄膜形成法と比較すると以下の特徴を有する。

1. 衝撃するイオンは高エネルギーであるため、イオン衝撃による損傷領域は深く格子欠陥濃度も高い。

2. 衝撃するイオンは高エネルギーであるため、準安定相の形成が可能である。

1.3 本研究の概要

本論文は、7章から構成される。以下に、各章の概要を記す。

第1章：研究の目的、背景、概要を述べた序論である。

第2章：イオン注入表面の基礎的な摩擦・摩耗特性を検討し、 B^+ 注入によるFe基材料の摩擦・摩耗特性の改善効果を明らかにする。次いで、イオン注入表面の結晶性、摩擦時の接触状態、摩擦痕の成分分析などを検討し、イオン注入表面の摩擦機構を考察する。摩擦機構を検討するにあたっては、酸化摩耗の観点から、すべり摩擦によって摩擦痕に形成されるFe酸化物はイオン注入表面の摩耗に対してどのように作用するかを注目する。また、イオン注入における反応機構を検討するため、 B^+ 注入Fe面の結晶性に及ぼす基板温度の効果を明らかにする。

第3章：固体摩擦において重要な物性である固体の凝着を、理論、実験の両面から検討する。理論的検討においては、密度汎関数理論に基く純金属の凝着力の理論計算を合金系に拡張し、接触界面における電子密度分布とAl-Na合金の凝着力を計算する。実験的検討においては、イオン注入によって形成したAl-Na合金の凝着力を測定する。以上の計算結果と実験結果とを比較し、合金の凝着理論の妥当性を検証する。

第4章：本章と次章においては、固体潤滑膜に対するイオンビームミキシング効果を検討する。本章においては、第1に、 WS_2 膜の成膜方法の確立に主眼を置く。次いで、 WS_2 膜の結晶性と摩擦に関する高エネルギーイオン衝撃効果を検討する。 WS_2 膜に対する不活性元素の高エネルギーイオン衝撃は WS_2 膜の結晶化を促進し、これに起因して WS_2 膜の摩擦寿命が拡大する効果を明らかにする。

第5章：高エネルギーイオン衝撃とイオンプレーティングを同時に行う薄膜形成法の開発を述べ、これによって形成したAg膜の摩擦特性を検討する。イオンプレーティング時の高エネルギーイオンの同時衝撃は、多量の格子欠陥を薄膜内に導入し、これによって薄膜／基板界面の相互拡散を活性化する。この結果、薄膜形成後のアニールによって薄膜／基板界面におけるミキシング層は顕著に拡大し、これに起因してAg膜の摩擦寿命が拡大する効果を明らかにする。

第6章：第2章の結果を踏まえ、低摩擦、高耐摩耗性のイオン注入表面を玉軸受に適用しその玉軸受の微小揺動特性を検討する。イオン注入した玉軸受の転動面はフレッチングに対する高い耐摩耗性を示し、これに起因して、玉軸受の起動トルクだけでなく、玉軸受からの発塵も低減する効果を明らかにする。

第7章：本研究の結論であり、本研究の成果を総括する。

第 1 章 の 参 考 文 献

- [1] バウデン、テイバー、曾田範宗訳：固体の摩擦と潤滑、丸善 (1961).
- [2] H. Czichos: *J. Phys. D*, 5, 1890 (1972).
- [3] 大前伸夫: 潤滑、30, 5, 300 (1985).
- [4] J. Ferrante and J. R. Smith: *Phys. Rev. B*, 19, 8, 3911 (1979).
- [5] N. E. W. Hartley, G. Dearnaley, J. F. Turner and J. Saunders: *Proc. Conf. on Applications of Ion Beams to Metals*, Albuquerque, 1973, 123 (Plenum Press, New York, 1974).
- [6] G. Dearnaley and N. E. W. Hartley: *Proc. 4th Conf. on Scientific and Industrial Applications of Small Accelerators*, Denton, 1975 IEEE, New York, 20 (1976).
- [7] J. W. Mayer, B. Y. Tsaur, S. S. Lau and L. S. Hung: *Nucl. Instr. and Meth.*, 182/183, 1 (1981).
- [8] B. Y. Tsaur, S. S. Lau, Z. L. Liao and J. W. Mayer: *Thin Solid Films*, 63, 31 (1979).
- [9] R. S. Bhattacharya and A. K. Rai: *J. Appl. Phys.*, 58, 1, 248 (1985).
- [10] R. A. Kant, B. D. Sartwell, I. L. Singer and R. G. Vardiman: *Nucl. Instr. and Meth.*, B7/8, 877 (1985).
- [11] J. A. Kirk, G. W. Egerton and B. D. Sartwell: *J. of Tribology*, *Trans. ASME*, 105, 239 (1983).
- [12] E. Johnson, U. Littmark, A. Johansen and C. Christodoulides: *Philo. Mag.*, A45, 803 (1982).
- [13] N. E. W. Hartley: *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 28 210 (1976).
- [14] P. J. Burnet and T. F. Page: *Br. Ceram. Proc.*, 34, 65 (1984).
- [15] Y. F. Wang, C. R. Clayton, G. K. Hubler, W. H. Lucke and J. K. Hirvonen: *Thin Solid Films*, 63, 11 (1979).
- [16] J. B. Pethica: in *Ion Implantation into Metals*, eds., V. Asbworth, W. A. Grant and R. P. M. Procter, Pergamon, Oxford, 147 (1982).
- [17] I. L. Singer, G. A. Carosella and J. R. Reed: *Nucl. Instr. and Meth.*, 182/183, 923 (1981).
- [18] H. Bakhru, W. Gibson, C. Burr, A. J. Kumnick and G. E. Welsch: *Nucl. Instr. and Meth.*, 182/183, 959 (1981).
- [19] S. B. Chakraborty, A. Kujore and E. A. Starke, Jr.: *Thin Solid Films*, 73, 209 (1980).
- [20] W. W. Hu, C. R. Clayton and H. Herman: *Radiat. Eff.*, 49, 71 (1980).
- [21] J. K. Hirvonen: *J. Vac. Sci. Technol.*, 15, 1662 (1981).
- [22] H. Naramoto, C. W. White, J. M. Williams, C. J. Mchargue, O. W. Holland, H. M. Herman and B. R. Appleton: *J. Appl. Phys.*, 54, 683 (1983).
- [23] S. R. Forrest, M. L. Kaplan, P. H. Schmidt, T. Venkatesan and A. J. Lovinger: *Appl. Phys. Lett.*, 41, 705 (1982).
- [24] B. S. Elman, M. K. Thakur and D. J. Snadman: *J. Appl. Phys.*, 57, 4996 (1985).
- [25] T. Wada, A. Takeno, M. Iwaki, H. Sasabe and Y. Kobayashi: *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1194 (1985).

- [26] G. Linker and O. Meyer: *Solid State Comm.*, 20, 695 (1976).
- [27] M. X. Ren et. al.: *Solid State Comm.*, 64, 325 (1987).
- [28] E. Johnson, U. Littmark, A. Johansen and C. Christodoulides: *Philo. Mag.*, A45, 803 (1982).
- [29] R. S. Nelson: in *Application of Ion Beams to Metals*, eds., S. T. Picraux, E. P. Ohtani, H. Feng, Plenum Press, New York, 221 (1974).
- [30] P. B. Madakson: *J. Appl. Phys.*, 55, 3308 (1984).
- [31] J. K. Hirvonen and A. Anttila: *Appl. Phys. Lett.*, 46, 835 (1985).
- [32] J. M. Poate: *Radiat. Eff.*, 48, 81 (1980).
- [33] K. Takahashi, Y. Okabe and M. Iwaki: *Nucl. Instr. and Meth.*, 182/183, 1009 (1981).
- [34] G. Dearnaley: *Nucl. Instr. and Meth.*, 182/183, 889 (1981).
- [35] B. S. Covino, Jr, B. D. Sartwell and P. B. Needham Jr.: *J. Electrochem. Soc.*, 125, 366 (1978).
- [36] G. H. Gleaves, G. Dearnaley and R. A. Collins, Jr.: *Phys. F, Metal Phys.*, 7, 2031 (1977).
- [37] Y. Okabe, M. Iwaki, K. Tkahashi, H. Hayashi, S. Namba and K. Yoshida: *Surf. Sci.*, 86, 257 (1979).
- [38] R. D. Standley, W. M. Gibson and J. W. Rodgers: *Opt. Am. Meeting, Arizona* (1971).
- [39] S. R. Shepard and N. P. Suh: *J. of Tribology, Trans. ASME*, 104, 29 (1982).
- [40] T. E. Fischer, M. J. Luton, J. M. Williams, C. W. White and B. R. Appleton: *ASLE Trans.*, 26, 466 (1983).
- [41] J. Ferrante and W. R. Jones, Jr.: *NASA-TP-1989* (1982).
- [42] W. R. Jones and J. Ferante: *ASLE Trans.*, 26 351 (1983).
- [43] L. E. Pope, F. G Yost, D. M. Follstaedt, J. A. Knapp and S. T. Picaux: *Proc. of Int. Conf. on Wear of Materials*, 280 (1983).
- [44] S. Sarita, R. P. M. Procter, V. Ashworth and W. A. Grant: *Wear*, 82, 233 (1982).
- [45] J. K. Hirvonen, J. W. Butler, J. P. Smith, R. A. Kant and W. C. Wescott: *J. Vac. Sci. Technol.*, 15, 1662 (1978).
- [46] G. Dearnaley P. D. Goode, N. E. W. Hartley, G. W. Procter, J. F. Turner and R. E. J. Watkins: *IPAT-79 London*, 243 (1979).
- [47] J. K. Hirvonen: *J. Vac. Sci. Technol.*, 15, 1662 (1978).
- [48] N. E. W. Hartley: *Tribology Int.*, April, 123 (1975).
- [49] G. White and G. Dearnaley: *Wear*, 64, 327 (1980).
- [50] G. Dearnaley: *Radiat. Eff.*, 63, 1 (1982).
- [51] V. A. Pavlov, P. V. Pavlov, E. I. Zorin and D. I. Tetelbaum: *Proc. of All Soviet Meeting on Ion Beam Physics, Kiev*, 114 (1974).
- [52] P. B. Madakson and A. A. Smith: *Nucl. Instr. and Meth.*, 209/210, 983 (1983). [53] I. L. Singer and T. M. Barlak: *Appl. Phys. Lett.*, 43, 334 (1983).
- [54] I. L. Singer C. A. Carosella and J. R. Reed: *Nucl. Instr. and Meth.*, 182/183, 923 (1981).
- [55] M. Iwaki, H. Hayashi, A. Kohno and K. Yoshida: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20, 31 (1981).

- [56] J. Y. Robic, J. Piagnet and J. P. Galliard: Nucl. Instr. and Meth., 182/183, 919 (1981).
- [57] M. Satoh and F. Hujimoto: Jpn. J. Appl. Phys., 22, 171 (1983).
- [58] 佐藤守、藤本文範: 応用物理、53, 195 (1984).
- [60] C. Weissmantel, G. Reisse, H. J. Erler, F. Henay, K. Bewilogua, U. Ebersbach and C. Schurer: Thin Solid Films, 63, 315 (1979).

Chapter 2

イオン注入した金属表面の摩擦・摩耗 およびその機構

2.1 緒言

イオン注入した金属表面の摩擦については、Hartley ら [1] による先駆的な N^+ 注入鋼に関する試み以来、主に N などの軽元素 [2] や Ti などの金属元素 [3] をイオン注入した金属表面の摩擦・摩耗特性が検討されてきた。この中でも、機構部品材料として重要な軸受鋼やステンレス鋼などの Fe 基材料を基板とし、この Fe 基材料表面に Fe 窒化物の形成をねらいとして N^+ 注入を試みた検討が大半を占める。 N^+ 注入鋼に関する一連の検討の中では、イオン注入表面と、ほう化、窒化による熱拡散処理表面との比較検討 [4]、 MeV 台の注入 [5]、四球ころがり試験によるころがり特性の検討 [6]、ダイヤモンド粉末によるアブレッシブ摩耗の検討 [7] など、多岐に渡る報告がなされている。また、 N^+ 注入した Fe 基材料表面のキャラクリゼーションについては、各種表面分析 [8-14] を用いた結晶性、結合性の検討により、窒化物の同定をはじめとしてその基礎的物性は明らかにされつつある。

このように、 N^+ 注入効果に対して検討が集中した背景には、 Fe 基材料に対する N^+ 注入によって耐摩耗性、耐腐食性に優れる Fe 窒化物が形成されること、および手法的に N^+ 注入は取扱が容易であることが指摘される。したがって、材料面からの検討は端緒についたところと言える。そこで、 Fe 基材料に対して N 以外の元素の注入効果を検討すれば、イオン注入表面の材料学的理解とイオン注入表面の摩擦に関する基礎的データの蓄積に寄与するものと考えられる。

本章においては、以上の観点から Fe 窒化物に比べて耐摩耗性、および耐熱性の高いことが期待できる Fe ほう化物 [15] の形成をねらいとし、主としてステンレス鋼、および純 Fe の摩擦、結晶性に対する B^+ 注入効果を検討する。まず、ステンレス鋼、 Fe 、 Ti 、 Al などの数種の基板材料の摩擦に及ぼすイオン注入効果を検討する。この検討を基に B^+ 注入ステンレス鋼に焦点を絞り、その基礎的な摩擦・摩耗特性、および摩擦機構を明らかにする。第 1 に、摩擦時の接触電気抵抗の新しい評価法により、酸化摩耗の観点から B^+ 注入ステンレス鋼の摩擦時の接触状態を検討する。第 2 に、 B^+ 注入 Fe 表面を対象とし、 B^+ 注入により形成される Fe ほう化物を同定するとともに、イオン注入時の基板温度の効果をイオン注入表面の結晶性、硬度、摩擦に着目して検討する。

2.2 イオン注入

本研究で用いたイオン注入装置の主要諸元を表 2.1、表 2.2 に示す。50 keV イオン注入装置のイオン源は hollow-cathode 型である。本装置では、 B^+ ビームのイオン源物質として純 B と B_2O_3 との混合物を用いた。50 keV イオン注入装置によって取り出せる B の全イオン電流は $20 \mu A$ である。200 keV イオン注入装置のイオン源は Freeman 型である。本装置では、 B^+ ビームのイオン源物質として BF_3 ガスを用いた。 B^+ ビームの全イオン電流は $700 \mu A$ である。ビームの電流値は、ターゲットに流入する電流を測定することによって評価した。ビームは静電的に走査され、200 keV の装置では照射面積を最大 100 cm^2 程度にすることが可能である。この場合、 B^+ ビームの電流密度は $7 \mu A/\text{cm}^2$ となる。200 keV イオン注入装置の基板ホルダを図 2.1 に示す。基板ホルダは Cu 製であり、形状は八角柱である。ホルダの昇温はホルダ内に組み込まれたヒータに通電することにより、冷却はホルダ内に液体窒素を導入することにより行った。基板ホルダの温度は、熱電対によって測定した。ドーズ量（注入量： ions/cm^2 ）はイオン電流の積算値を注入面積で除して求めた。実効的な注入面積は、注入量既知のイオン注入試料を標準として求めた。

金属材料を対象とした表面改質のためには、少なくとも基板材料に対して数 % 程度以上の元素添加が必要であると考えられる。注入元素は極表面層においてガウス分布的な濃度分布を示すが、イオン注入層における注入元素の平均的な濃度は次式 [16] でその目安を知ることができる。

$$\beta = \frac{\phi}{R_t \cdot N_s} \quad (2.1)$$

ここに、 N_s : 基板の原子密度、 ϕ : ドーズ量、 R_t : イオン注入された元素の 90 % が存在する深さ $\approx R_p + 2\Delta R_p$ 、 R_p : 平均投射飛程、 ΔR_p : 濃度分布の標準偏差である。したがって、表面層に数%程度以上の元素添加を実現するためには、ドーズ量として $10^{16} \sim 10^{17} \text{ ions}/\text{cm}^2$ が必要となる。

2.3 摩擦・摩耗特性評価

本研究で行った摩擦試験は、一貫して球-板接触による乾燥摩擦状態下での往復すべり試験である。

2.3.1 試験片

試験片形状を図 2.2 に示す。イオン注入効果を同一の摩擦条件下で明確に検証するために、図に示すように試験片表面の一部にイオン注入した試験片を作成した。摩擦試験においては、未注入の球が、試験片の注入面と未注入面の両面と摩擦するように試験片を走査した。比摩耗量を定量する場合には、イオン注入した球と全面にイオン注入した試験片とを摩擦させた。摩擦試験に供した材料は、Fe, 焼き入れした SUS440C ステンレス鋼（マルテンサイトステンレス鋼）、Al, Ti, Ti 合金 (Ti-6Al-4V) である。試験片の表面粗さ (R_{max}) は研削仕上げで $1.5 \mu m$ 、polishing で $0.05 \mu m$ である。球（径: 6.35 mm ）の材料は SUS440C ステンレス鋼（以下、ステンレス鋼）である。表 2.3 にステンレス鋼、表 2.4 に Ti 合金の規格成分を示す。

表 2.1 50 keV イオン注入装置

イオン源	hollow-cathode型
加速電圧	20～50KV
照射面積	10cm ² (静電走査)
ビーム電流	B ⁺ ～ 15 μ A N ⁺ ～ 15 μ A Ar ⁺ ～ 30 μ A

表 2.2 200 keV イオン注入装置

イオン源	Freeman型
加速電圧	35～200KeV
照射面積	100cm ² (静電走査)
基板ホルダ	機械走査可能 (回転・傾斜) 温度抑制: -90～300℃
ビーム電流	B ⁺ ～ 700 μ A N ⁺ ～ 800 μ A Ar ⁺ ～ 1000 μ A

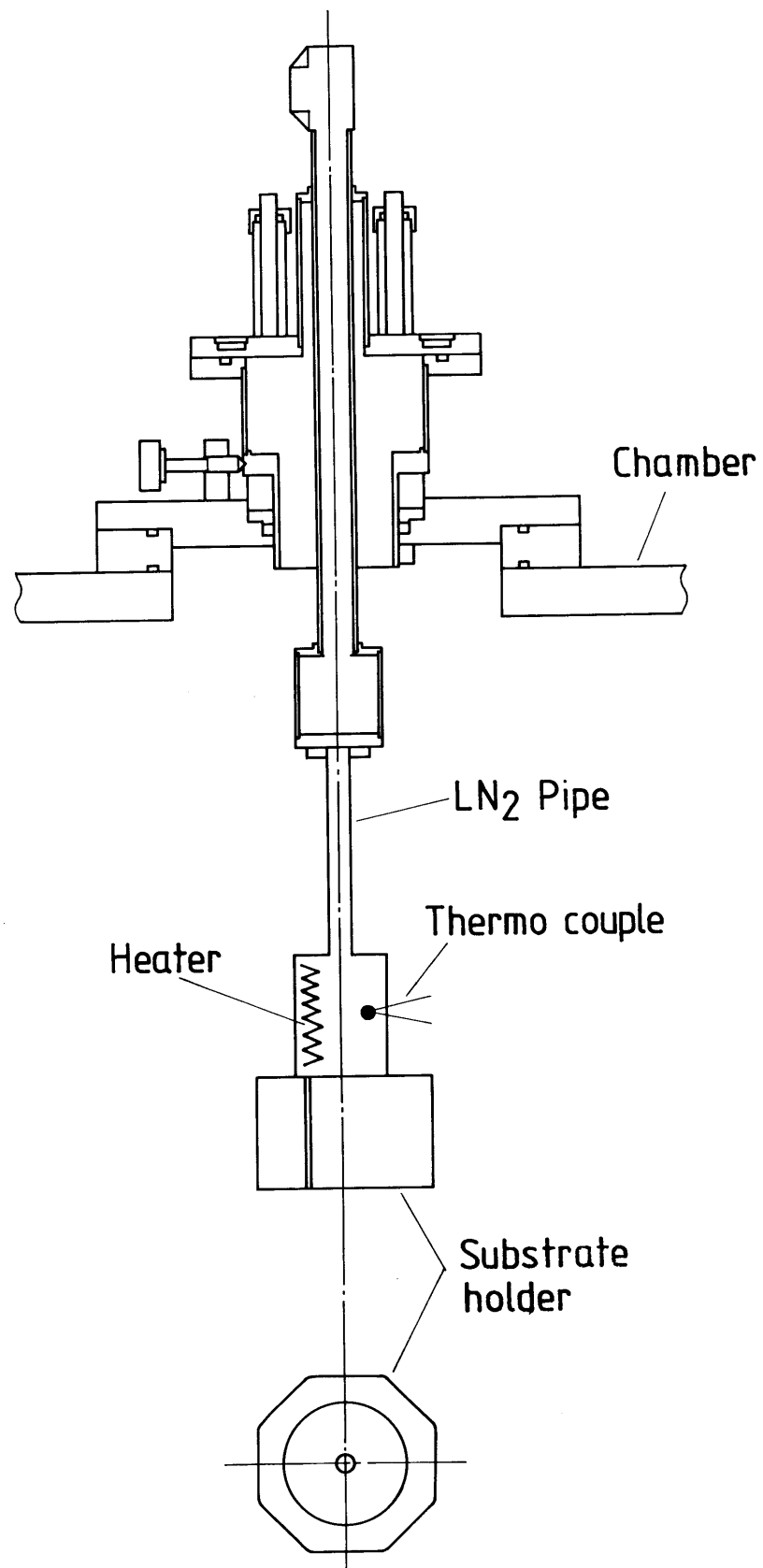


図 2.1 イオン注入用基板ホルダ

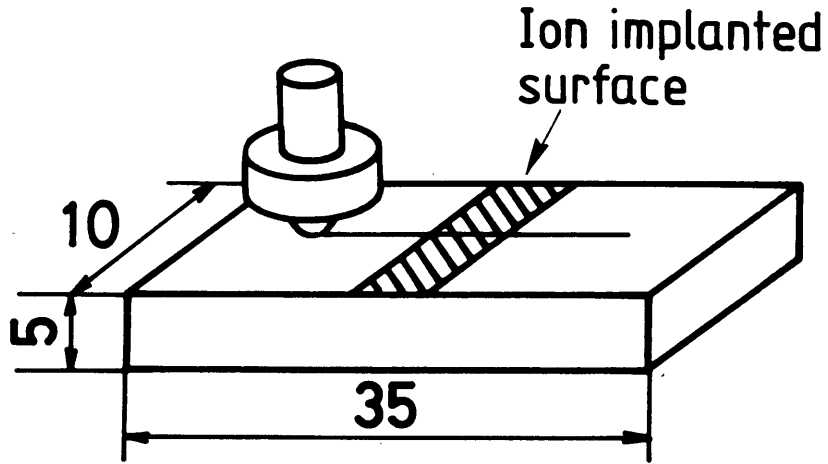


図 2.2 板状試験片

表 2.3 SUS440CV の成分規格

Elements	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
Specification (wt.%)	0.95 ~1.2	Max 1	Max 1	Max 0.004	Max 0.003	Max 0.66	16 ~18	Max 0.75	bal.

表 2.4 Ti-6Al-4V の成分規格

Elements	C	Fe	H	N	O	Al	V	Ti
Specification (wt.%)	0.1	0.4	0.015	0.05	0.2	5.5 ~6.75	3.5 ~4.5	bal.

2.3.2 低速往復すべり試験

図 2.3 に試験装置の模式図を示す。図中、球に負荷をかけ、試験片を油圧駆動によって往復運動させる。摩擦力は板バネに取り付けたひずみゲージにより測定される。試験は大気中、室温で行われた。試験時の相対湿度は 50% である。試験条件の詳細を表 2.5 に示す。本装置によれば、摩擦に及ぼすイオン注入効果を簡便に検証することが可能である。

2.3.3 高速周揺動すべり試験

(1) 摩擦試験機構

本装置の摩擦試験部の詳細図を図 2.4 に示す。球-板接触による周揺動試験である。負荷をスプリングによって球にかけ、板状試験片をパルスモータ駆動によって 60° の範囲を周揺動させる。この摩擦試験部を真空槽内に設置し、ターボモレキュラポンプを用いた真空排気系を作動させることにより 10^{-5} Pa の高真空中での試験が可能となる。また、球-板接触界面を通ずる定電流駆動 (0.1 mA) の直流回路を形成し摩擦時の接触電圧を同時に測定して接触状態の解析に利用した。試験条件の詳細を表 2.6 に示す。

(2) 摩擦試験データ収集・解析システム

摩擦試験によって生成するデータは一般に膨大となる。本研究では、データの収集、および解析の効率化を図るため、図 2.5 に示す摩擦試験データ収集・解析システムを開発した。

摩擦力と接触電圧のアナログ信号は、A/D 変換された後コンピュータ制御された磁気ディスクにファイルされ摩擦試験終了後解析される。ひずみゲージ増幅器から出力される摩擦力波形は、図 2.6(a) に示すような摩擦試験機構部の 1 往復に対応する振動波形となる。摩擦力波形は、摩擦力波形の 1 周期あたり 20 個のトリガパルス (図 2.6(c)) に対応して A/D 変換される。具体的な摩擦力信号の収集手順について以下に述べる。摩擦試験機構部の各 1 回の往復運動の開始時に、摩擦試験機構部に取り付けたフォトセンサは、1 周期あたり 1 個のパルスを発生する。次に、このパルス信号はパルスジェネレータ A によって遅延、整形された後、このパルス (図 2.6(b)) はパルスジェネレータ B を駆動し、図 2.6(c) に示したような摩擦力波形 1 周期あたり 20 個のパルスを発生する。これらの 20 個のパルスが A/D 変換器を駆動し、摩擦力と接触電圧を A/D 変換して磁気ディスクにファイルする。

摩擦試験終了後、ファイルされたデータの解析を行う。最初に、摩擦力と接触電圧のいずれかを解析対象信号として選択した後、処理方法について Type 1 と Type 2 のいずれかを選択する。Type 1 では、1 周期の 20 個のデータの中で、ある 1 個のデータの経時変化を解析する。すなわち、試験片摩擦表面の特定の 1 点における摩擦特性に着目することになる。Type 2 では、全データを解析対象とし、1 周期における 20 個のデータの平均値、標準偏差などの経時変化を解析する。すなわち、摩擦した表面における摩擦特性の空間分布に着目することになる。

2.4 イオン注入した金属表面の摩擦

金属材料を対象とし、その摩擦に及ぼすイオン注入効果を明らかにする。この検討を通じ、摩擦特性に関する改善効果が最も顕著であった B⁺ 注入ステンレス鋼を主な対象と

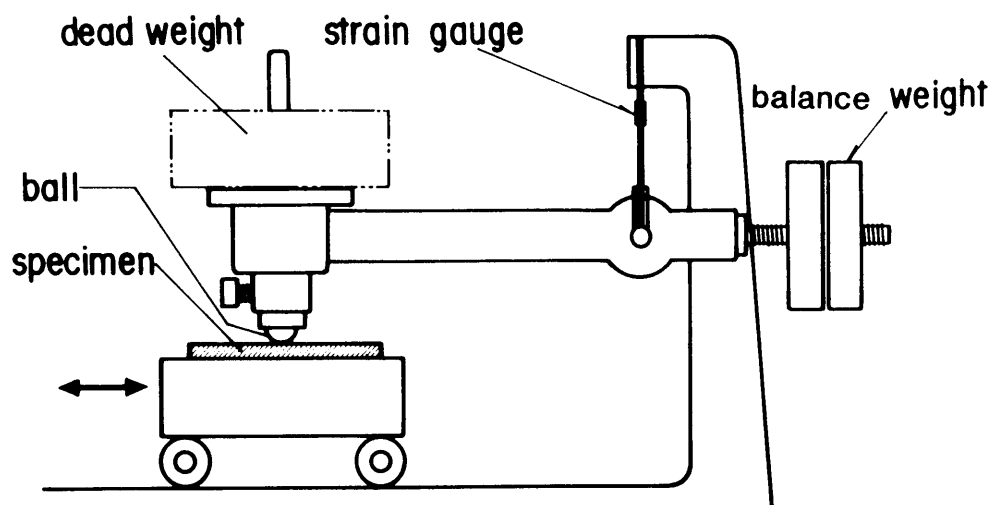


図 2.3 低速往復すべり試験装置

表 2.5 低速往復すべり試験条件

すべり速度	1.7 mm/sec
周揺動距離 (1 往復)	25 mm
荷重	0.98 N 4.9 N 9.8 N
雰囲気	大気 (50%R. H.)

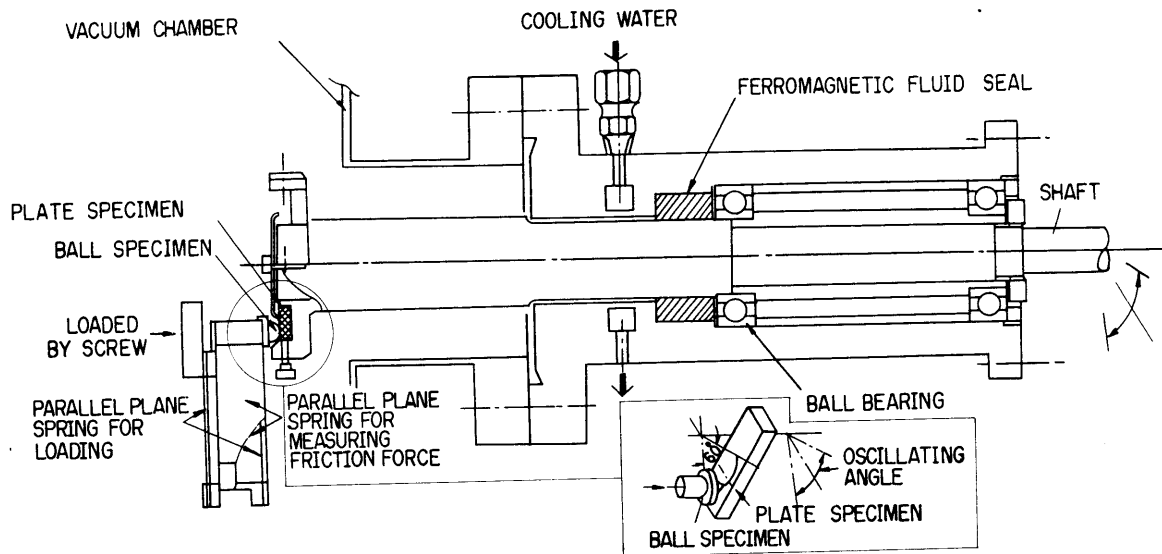


図 2.4 高速周揺動すべり試験装置

表 2.6 高速周揺動すべり試験条件

すべり速度	144 mm/sec
周揺動距離 (1 往復)	40 mm
荷重	0.98 N 4.9 N 9.8 N
雰囲気	大気 (50% R. H.) 真空 (10^{-5} Pa)

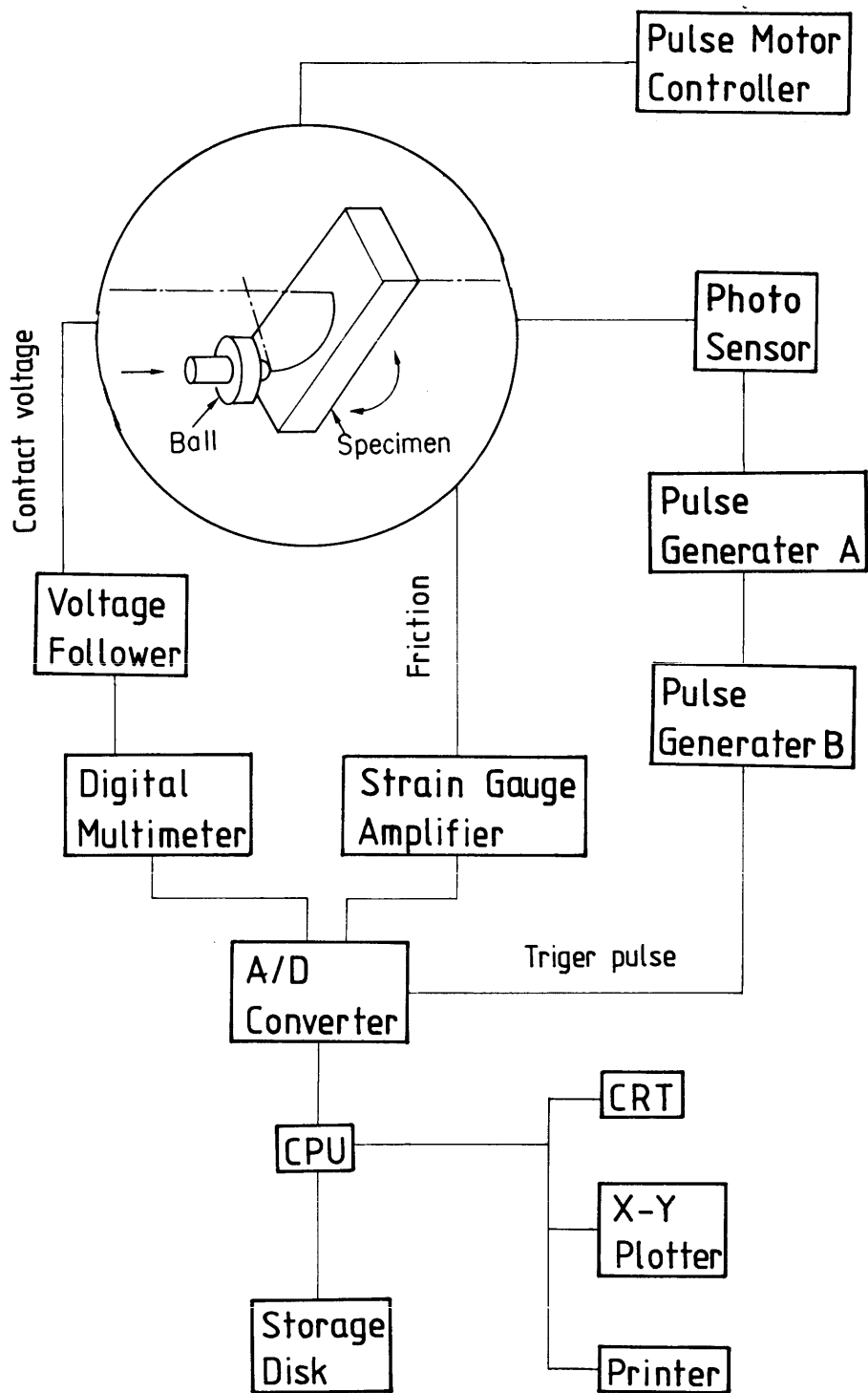


図 2.5 データ収集・解析システム

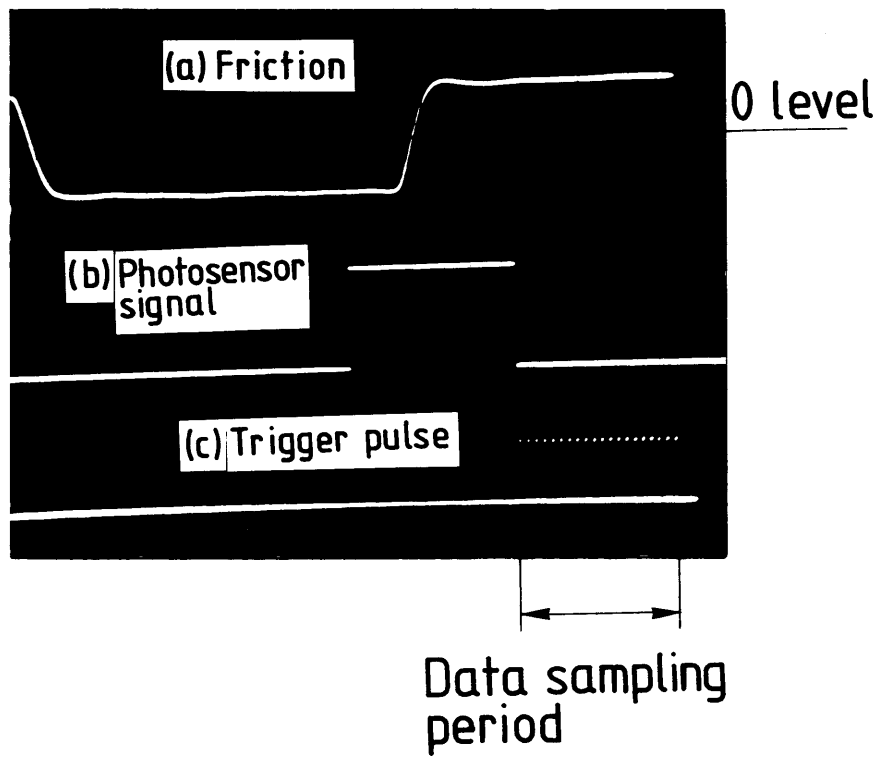


图 2.6 摩擦力波形

し、その基礎的な摩擦・摩耗特性、摩擦機構を考察する。

2.4.1 イオン注入効果 – 低速往復すべり試験 –

イオン注入した金属表面の摩擦についての検討を開始するにあたり、まず、数種の代表的な金属材料を対象としてその摩擦係数に関するイオン注入効果を検討する。対象とした金属材料は、Fe、ステンレス鋼、Al、Ti、Ti合金（Ti-6Al-4V）である。図 2.7 は B、N、Ar をそれぞれ、50 keV、 1×10^{17} ions/cm² としてイオン注入した各材料の摩擦係数の変化率を示す。図中の縦軸は、各材料のイオン注入表面の摩擦係数と未注入表面の摩擦係数との比を示す。したがって、縦軸の値が 1 であることは、イオン注入効果が認められなかったことを意味する。Fe 基材料については、B⁺、N⁺注入により、その摩擦係数は低減する。これに対し、Ti、Al については、B⁺、N⁺注入によっても摩擦係数に変化は認められなかった。Ar⁺注入はステンレス鋼の摩擦係数を増加させる。このように、注入効果は注入イオンと基板材料の組合せに依存する。これらの摩擦係数に関する注入効果の中では、ステンレス鋼に対する B⁺注入効果が最大であった。そこで本研究では、B⁺注入の顕著な効果と B⁺注入に関する検討例の希少さに着目し、次節以降では B⁺注入ステンレス鋼の摩擦に検討を絞る。

2.4.2 B⁺注入によるステンレス鋼の摩擦特性改善 [17]

– 低速往復すべり試験 –

最初に、B⁺注入したステンレス鋼（50 keV、 3.6×10^{16} ions/cm²）の表面層における典型的な B 濃度分布を図 2.8 に示す。B 濃度分布は、二次イオン質量分析法により測定した。二次イオン質量分析の測定は、10.5 keV、1.0 μ A の O₂ ビームを用いて試料表面を衝撃し、スパッタリングされる元素を質量分析して行った。図 2.8 から、最大濃度深さは、74 nm と決定される。この値は、LSS 理論 [18] から計算される平均投射飛程：77 nm とよく一致している。

次に、B⁺注入ステンレス鋼の基礎的な摩擦特性について述べる。図 2.9 は、負荷：4.9 N における B⁺注入ステンレス鋼（50 keV、 1.4×10^{17} ions/cm²）の摩擦力波形を示す。摩擦試験は低速往復すべり試験（2.3.1 節参照）により行った。試験片の繰り返しの往復運動に対応して、摩擦力波形は周期的な波形として描かれる。図中、 f_u と f_i はそれぞれ未注入のステンレス鋼表面（以下、未注入面）と B⁺注入したステンレス鋼表面（以下、B⁺注入面）の摩擦力に対応する。摩擦力は B⁺注入面で顕著に減少する。摩擦回数：20 回において、その減少率は 23% に達する。図 2.8 に示したように、イオン注入表面層の最大濃度深さ（74 nm）は、ステンレス鋼表面の粗さ（ $R_{max}=1.5 \mu\text{m}$ ）の 1/10 以下と極めて小さく、その上、球-板接触のすべり摩擦は表面層の除去を起こしやすい接触状態を実現しているにもかかわらず、ステンレス鋼の摩擦力を低減させる B⁺注入効果には著しいものがある。

B⁺注入面と未注入面の摩擦係数を図 2.10 に示す。未注入面の摩擦係数は摩擦回数の増加とともに次第に増加し、20 回では $\mu_u=0.75$ に達する。これに対し B⁺注入面の摩擦係数はほぼ一定であり、 $\mu_i=0.15$ と低い値を示す。0.15 という摩擦係数は、乾燥摩擦下での摩擦係数の値としてはかなり小さいものと言える。

図 2.11 は 40 keV と 50 keV で B⁺注入したステンレス鋼の摩擦係数（荷重：4.9N，摩擦回数：10）とドーズ量との関係を示す。ドーズ量が低くなるに従い摩擦係数の値は増加

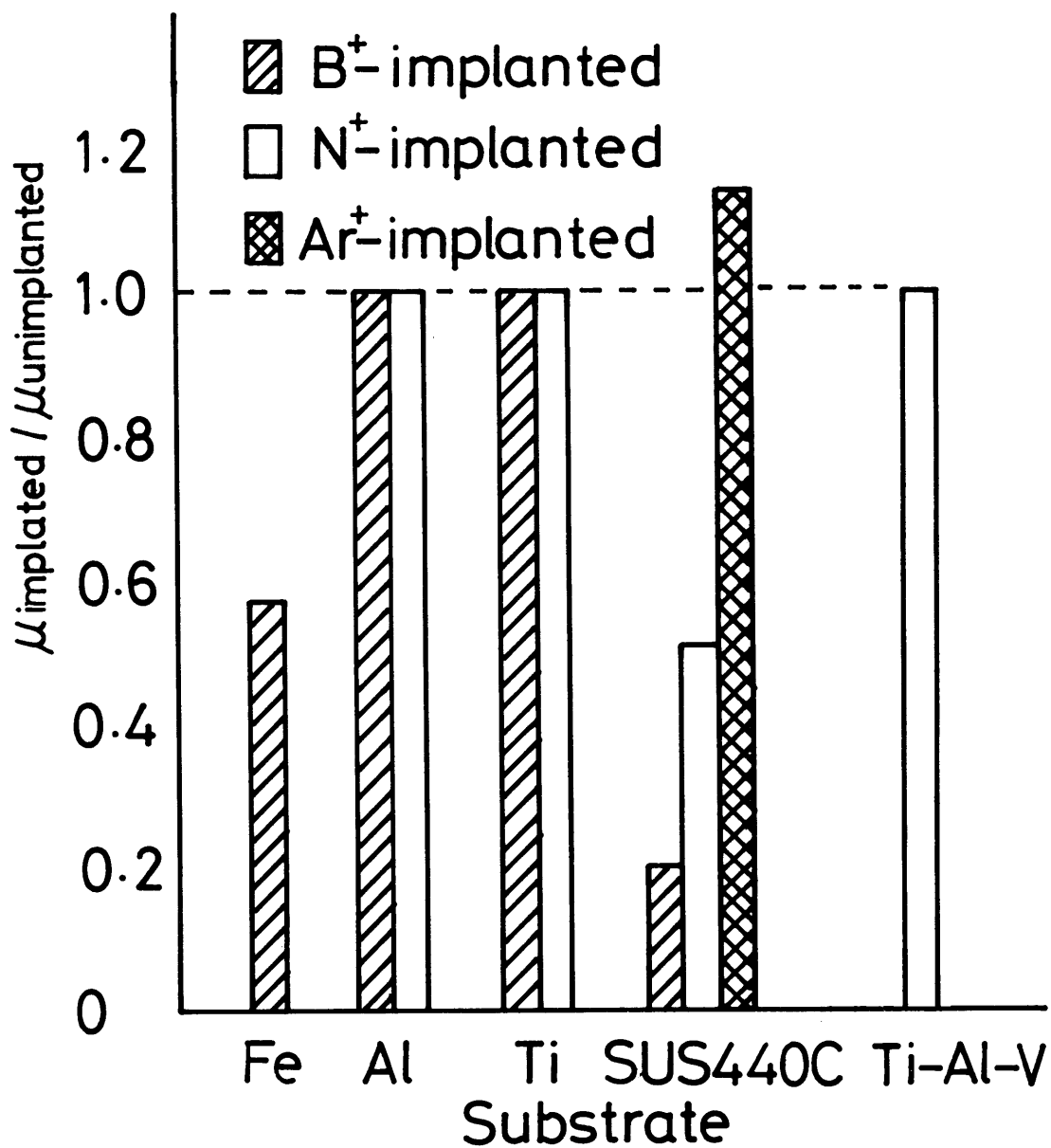


図 2.7 種々の基盤材料の摩擦に関するイオン注入効果（低速往復すべり試験）

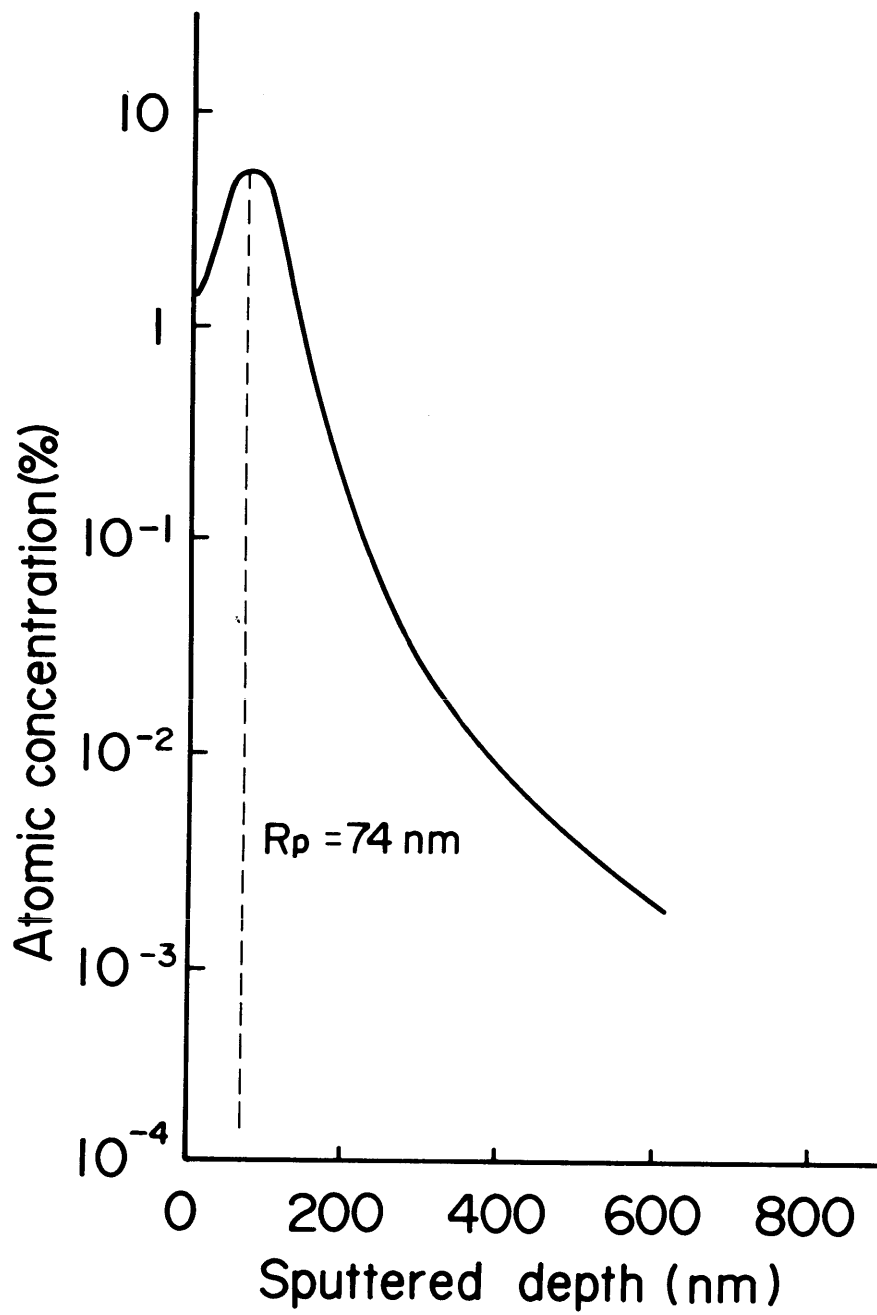


図 2.8 B⁺注入ステンレス鋼におけるB濃度分布

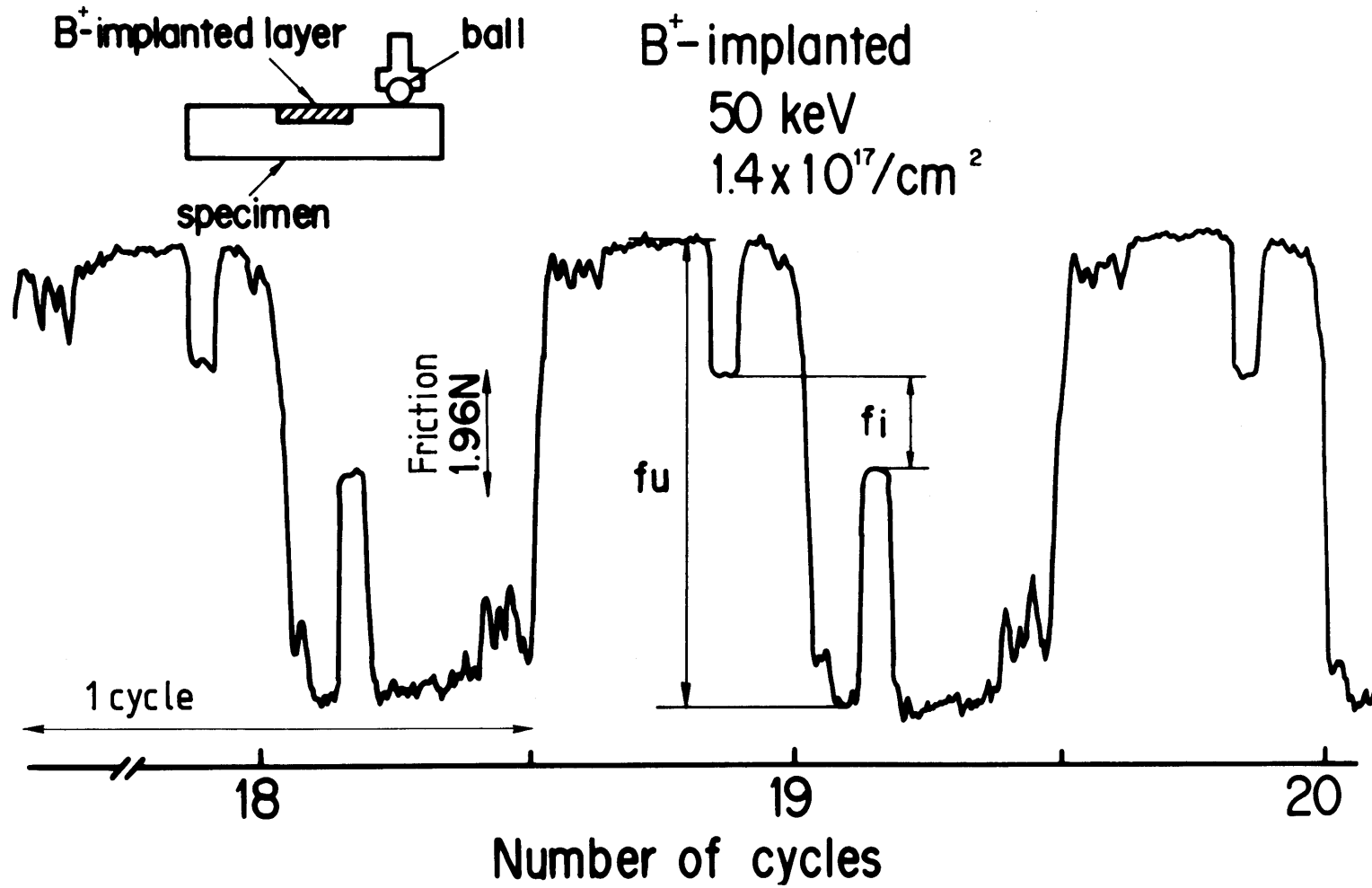


図 2.9 B⁺注入ステンレス鋼の摩擦力波形
(未注入球に対する低速往復すべり試験)

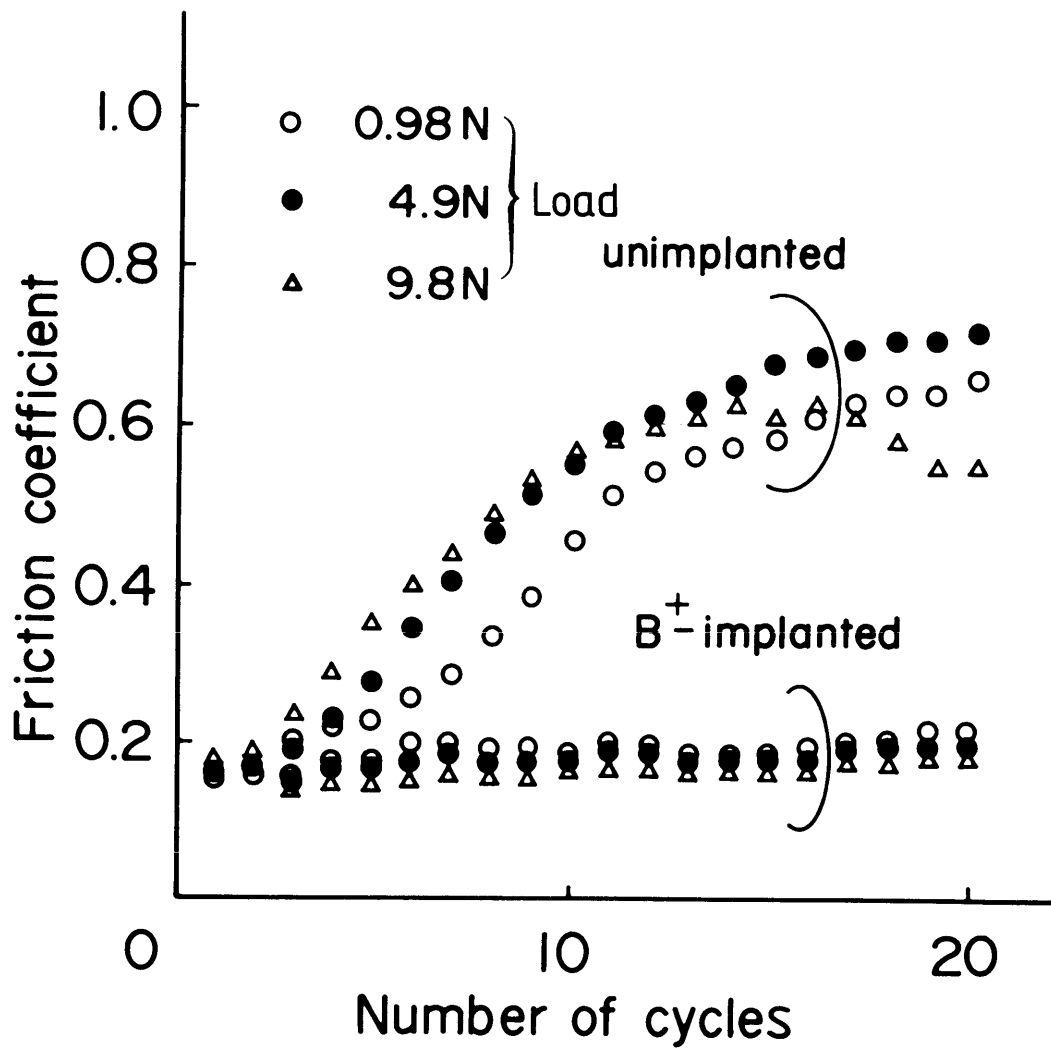


図 2.10 B⁺注入およびステンレス鋼の摩擦係数
(未注入球に対する低速往復すべり試験)

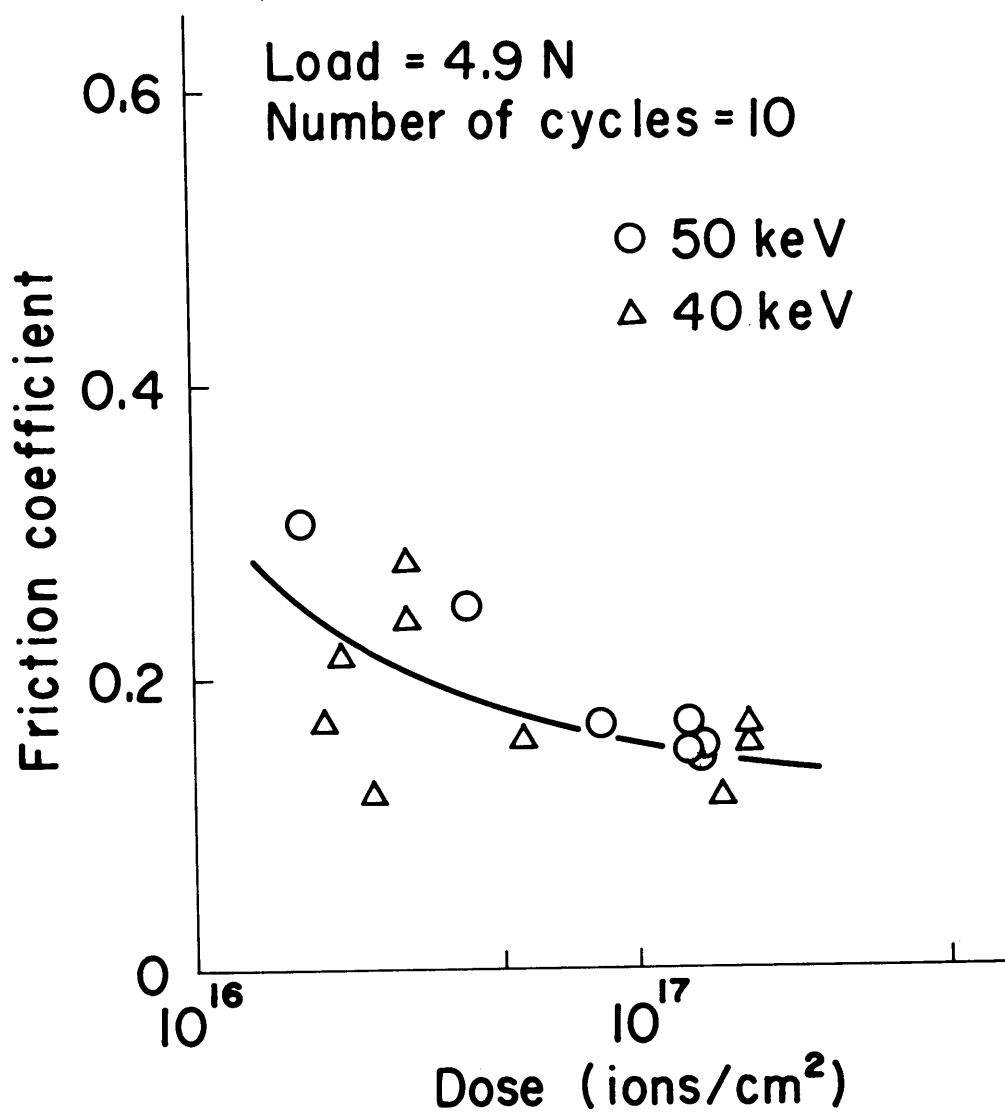


図 2.11 B⁺注入ステンレス鋼の摩擦係数とドース量との関係
(未注入球に対する低速往復すべり試験)

し、試験片間の摩擦係数値のバラツキも増加する。これに対し、高ドース注入した表面の摩擦係数は低く、試験片間のバラツキも小さい。また、ドース量の増加に伴う摩擦係数の減少効果は、 $6 \sim 7 \times 10^{16}$ ions/cm²のドース量ではほぼ飽和する。この飽和効果の一因として、注入イオンによるスパッタリング効果を考慮する必要があると考え、簡単な試算に基づいてスパッタリング効果を考察した。基板材料元素のスパッタリングは、イオン注入時に同時に発生し、特に高ドース量のイオン注入においては、スパッタリング効果は無視できなくなる。仮に、B⁺注入におけるステンレス鋼のスパッタリング率を2 atoms/ionとすると、この場合、最大濃度を持つ原子面が最表面に表れるドース量は 3×10^{17} ions/cm²と計算される。したがって、本実験における最大のドース量： 2.8×10^{17} ions/cm²のB⁺注入においては、スパッタリングによる注入元素の減量は予想されず、上述した摩擦係数に関するイオン注入効果の飽和はスパッタリング効果に起因するものではないものと考えられる。また、加速エネルギーの効果は、40 keV と 50 keV では注入深さの差が小さいために明確でない。

研削面と polishing 面における B⁺注入面と未注入面の摩擦痕を図 2.12 に示す。未注入面の摩擦痕は、典型的な凝着摩耗形態を呈する。未注入面はすべりによって大きく掘り起こされ、これに伴って形成された凝着部が観察される。これとは対照的に、B⁺注入面の摩擦痕には凝着部は観察されず、損傷は著しく低減されており、B⁺注入面の円滑なすべりが反映されている。

同一の摩擦痕の走査電子顕微鏡観察を図 2.13 に示す。未注入面には、多数の摩耗粉が観察される。これに対し、B⁺注入面には凝着部の痕跡はほとんど観察されず、マイクロクラックが認められるに過ぎない。

図 2.14 は球（図 2.14(a)）と polishing した試験片（図 2.14(b)）の摩擦痕とこれに対応する試験片の摩擦痕プロファイル（図 2.14(c)）を示す。ここでは、未注入の球と全面にイオン注入した板状試験片を用いて摩擦試験を行った。前図と同様に、未注入面では凝着が起り、これによる凝着痕が球および試験片に認められる。凝着説によれば、凝着性の高い2つの固体が摩擦されると接触界面で材料同士の凝着が起り、凝着部分がバルクな材料より高いせん断強度を持つ場合には、材料内部に亀裂が発生する。引き続く摩擦により亀裂は進展し、その亀裂が表面に達すると摩耗粉が生成する。この結果、材料の摩擦・摩耗は増大する。一方、B⁺注入面には凝着痕は観察されず損傷も小さい。また、摩擦痕プロファイルの比較からB⁺注入面は高い耐摩耗性を持つことは明白である。このようなB⁺注入面の低摩擦・低摩耗は、B⁺注入によってステンレス鋼の凝着が低減することに起因するものと考えている。

一方、イオン注入表面には、炭化水素膜などの汚染層の存在 [19] が指摘されている。したがって、イオン注入表面の摩擦を議論する際には、この表面汚染層の効果をB⁺注入効果と区別して明確にする必要がある。そこで、Ar⁺注入したステンレス鋼表面（以下、Ar⁺注入面）の摩擦について検討を加えた。Ar⁺注入の目的は、ステンレス鋼表面の凝着に影響する化合物を形成しないで炭化水素膜などの表面汚染層だけを形成することである。図 2.15 は、Ar⁺注入したステンレス鋼の負荷：4.9 N における摩擦力波形である。Ar⁺注入は、B⁺注入とは対照的にステンレス鋼の摩擦を増加させ、Ar⁺注入面の摩擦力 f_i は未注入面の摩擦力 f_u の 2.5 倍になる。図 2.16 は、Ar⁺注入面（30 keV, 9.9×10^{16} ions/cm²）の摩擦係数である。Ar⁺注入面の摩擦係数は、摩擦範囲にわたって未注入面の摩擦係数よりも大きい。このような Ar⁺注入面の摩擦の検討から、B⁺注入面の低摩擦は表面汚染層によるものでないことが結論される。B⁺注入面における化合物の同定を含めたB⁺注入面の摩擦機

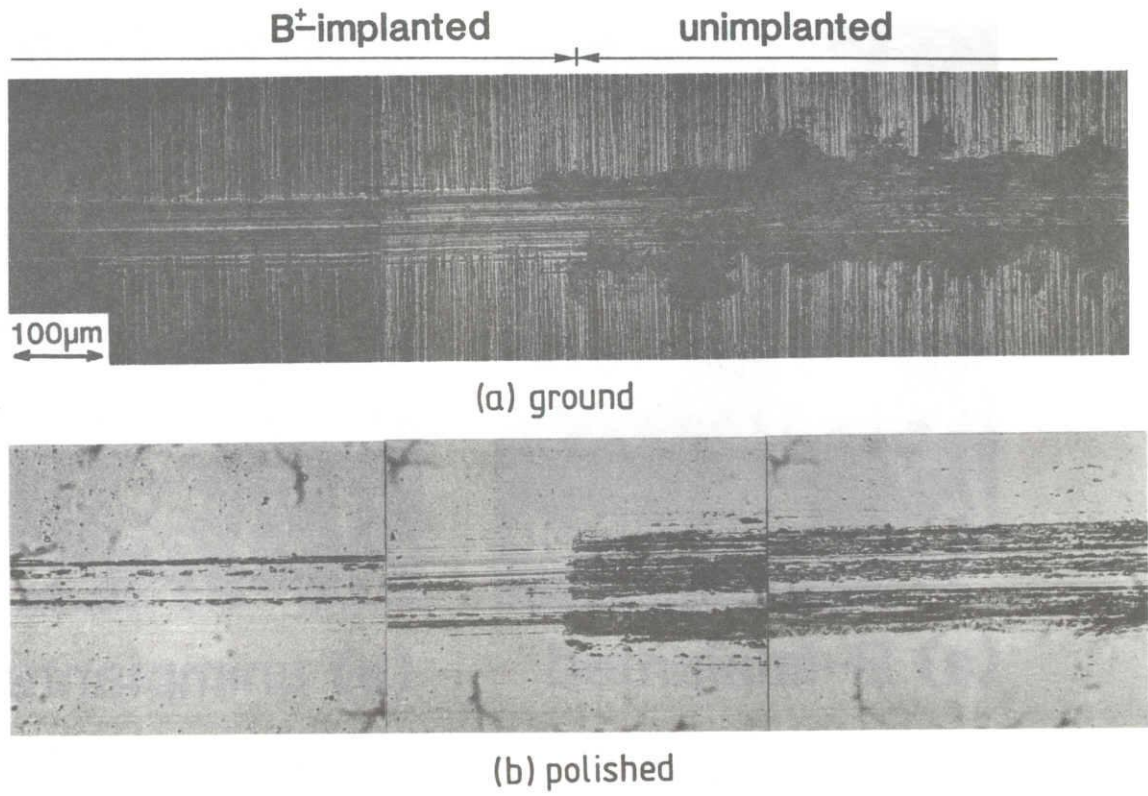
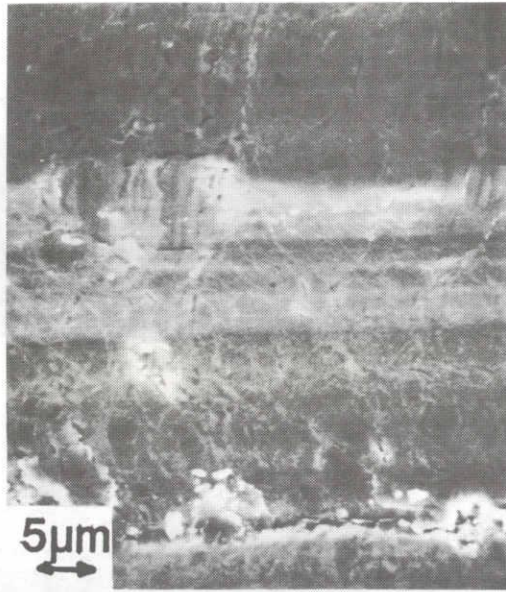
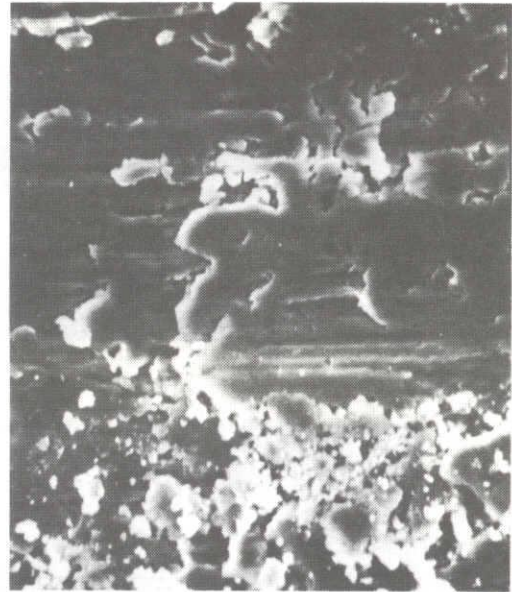


図 2.12 B⁺注入ステンレス鋼の摩擦痕
(未注入球に対する低速往復すべり試験、荷重：4.9 N、摩擦回数：20)



(a) B-implanted



(b) unimplanted

図 2.13 B⁺注入ステンレス鋼の摩擦痕の走査電子顕微鏡観察
(未注入球に対する低速往復すべり試験、荷重：4.9 N、摩擦回数：20)

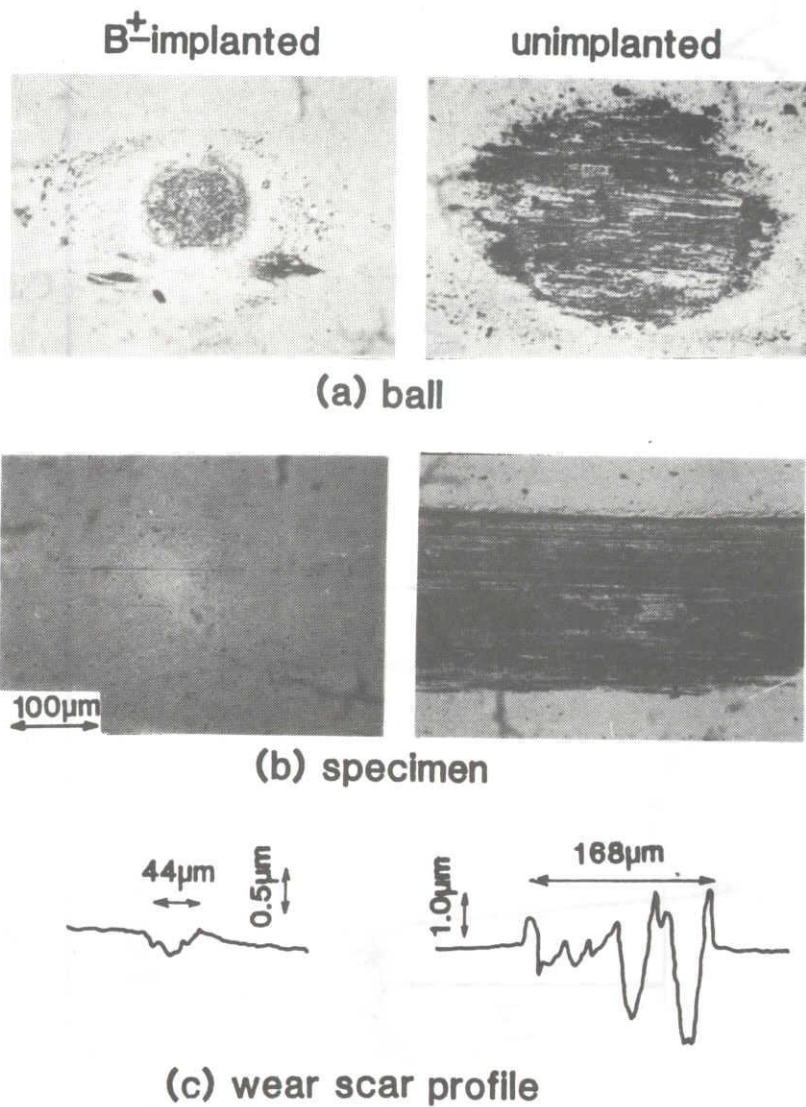


図 2.14 B⁺注入ステンレス鋼と未注入球の摩耗
 (未注入球に対する低速往復すべり試験、荷重：4.9 N、摩擦回数：20)

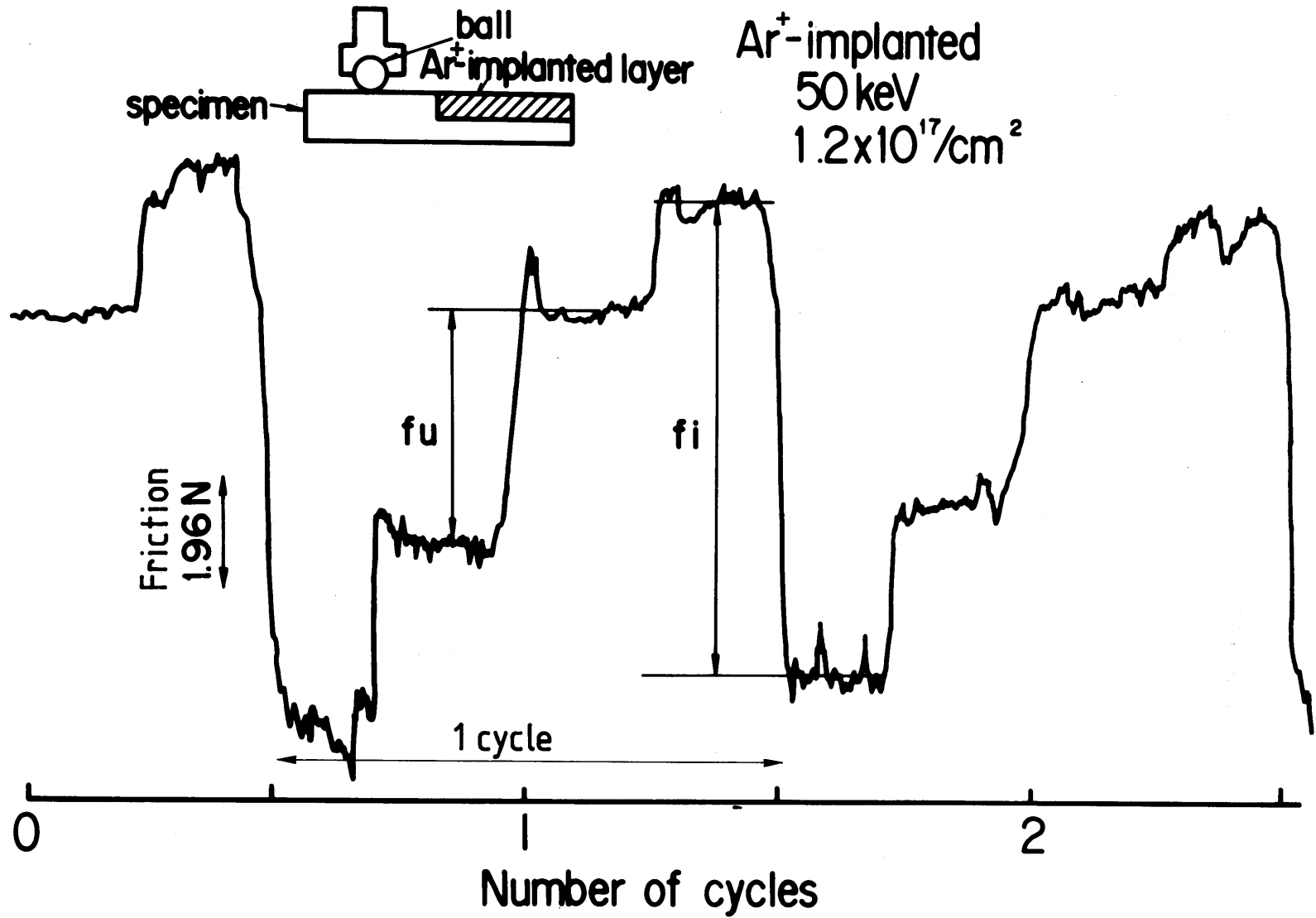


図 2.15 Ar⁺注入ステンレス鋼の摩擦力波形
(未注入球に対する低速往復すべり試験)

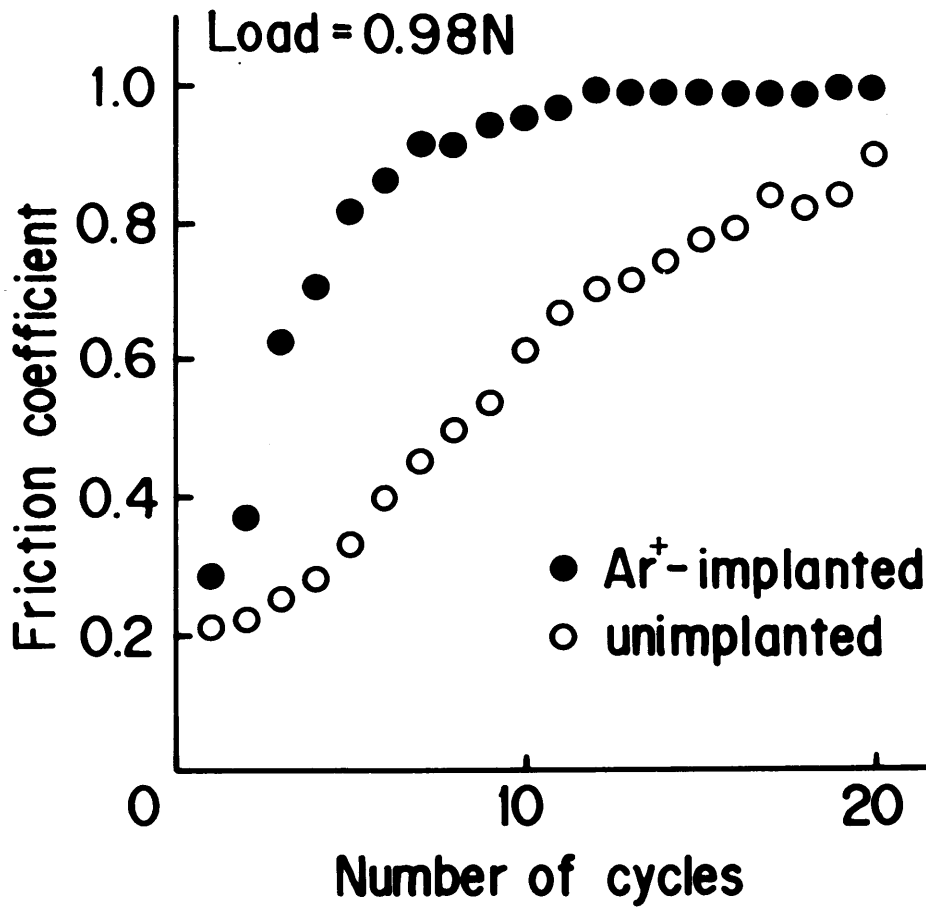


図 2.16 Ar⁺注入ステンレス鋼の摩擦係数
(未注入球に対する低速往復すべり試験)

構の議論については、2.5 節、2.6 節において述べる。

以上のように、 B^+ 注入面の基礎的な摩擦特性を検討し、 B^+ 注入はステンレス鋼の摩擦・摩耗を低減するのに効果的であることを明らかにした。最後に、 B^+ 注入とほう化処理の処理温度についての注意を喚起しておきたい。第1章で述べたように B^+ 注入は低温処理である。これに対し、ほう化処理の処理温度は B の融点が高いために $900 \sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度となる。このような高い処理温度は、基板によってはその熱処理効果を消失させる可能性がある。例えば、SUS440C ステンレス鋼の場合その焼き入れ温度は $800 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ であるため、上述のほう化処理の温度では過度の焼きもどしを誘発する。このように、イオン注入においては基板温度は通常、室温であるため、焼きもどしなどの変質は生じないという特徴を有する。

2.4.3 B^+ 注入ステンレス鋼の摩耗 - 高速周揺動すべり試験 -

前節までに、 B^+ 注入ステンレス鋼の基礎的な摩擦・摩耗特性を低速往復すべり試験（2.3.2 節）により検討し、 B^+ 注入効果を明らかにした。本節では、高速周揺動すべり試験（2.3.3 節）によって評価した B^+ 注入面の摩擦・摩耗特性について述べる。なお、本節ではイオン注入表面の比摩耗量を定量化するため、2.3.1 節で述べたように球と試験片の双方にイオン注入し、球の摩耗体積を評価した。

イオン注入は、加速エネルギー： 150 keV 、2種のドーズ量： $1.1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 、 $2.1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ の条件で、板状試験片と球の双方に行った。図 2.17 は、板における典型的な B 濃度分布である。最大濃度深さは約 200 nm でありLSS理論[18]による平均投射飛程の計算結果： 230 nm とよく一致している。また、 B 濃度分布の最表面近傍には、濃度のピークが存在する。このピークは他の注入イオン/基板材料系、例えば、 Cr を高ドーズ注入した Fe の濃度分布にも認められる現象[20]である。この要因として、表面近傍の注入元素が表面方向に拡散する機構が考えられている。

図 2.18 は、高速周揺動すべり試験（摩擦速度： 144 mm/sec ）によって測定した未注入面と B^+ 注入面（ 150 keV 、 $2.1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ ）の摩擦係数を示す。ここで示した摩擦係数は、2.3.2 節で述べた Type 2 のデータ解析方法（2.3.3 節参照）によって測定されたものであり、縦軸の摩擦係数は1周期の摩擦力波形から求められる20点の摩擦係数の平均値である。図 2.18 に着目すると、摩擦回数：80回以降で B^+ 注入による摩擦係数の低減効果が明確になる。ただし、高速すべりにおける B^+ 注入面の摩擦係数は0.5前後であり、前節で述べた低速往復すべり試験における摩擦係数（0.15）に比して大きい。

図 2.19 は、前図で示した未注入面(a)と B^+ 注入面(b)の1周期の摩擦力波形から求められる摩擦係数の標準偏差である。すなわち、この値は摩擦力波形の変動を与える。未注入面の摩擦係数の変動（図 2.19(a)）は、初期の摩擦過程において大きく、ピーク値で0.08程度を示すが、その後変動値は摩擦の進行とともに次第に減少する。このように、大きな変動が現れる初期の摩擦領域は、いわゆるシビア摩耗領域[21]である。シビア摩耗においては、球-板の接触界面における凝着部の相互移着、摩耗粉の生成が頻繁に発生するため摩擦係数の変動は大きくなる。引き続き摩擦は摩擦酸化[22]を促進し、摩擦面に Fe 酸化膜を形成することによって摩耗量を減少させ、摩耗形態はいわゆるマイルド摩耗[21]に移行する。 B^+ 注入面の摩擦係数の変動（図 2.19(b)）は、本実験の摩擦範囲にわたって小さく、顕著なシビア摩耗領域は現れない。

摩擦酸化によって摩擦面に生成される Fe 酸化物の生成過程は、すべり時の接触電圧変

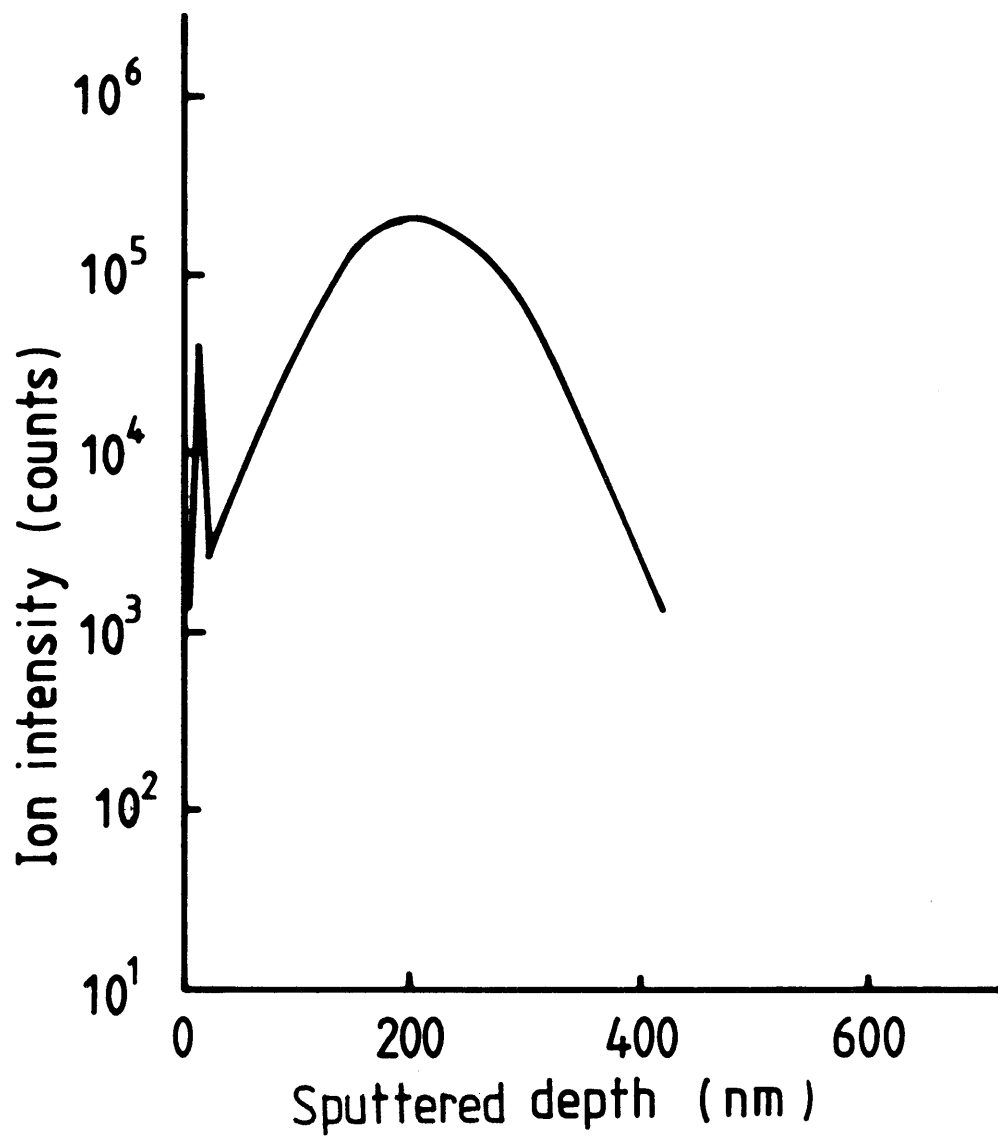


図 2.17 B⁺注入ステンレス鋼のB濃度分布
 (加速エネルギー: 150 keV、ドーズ量: 1×10^{17} ions/cm²)

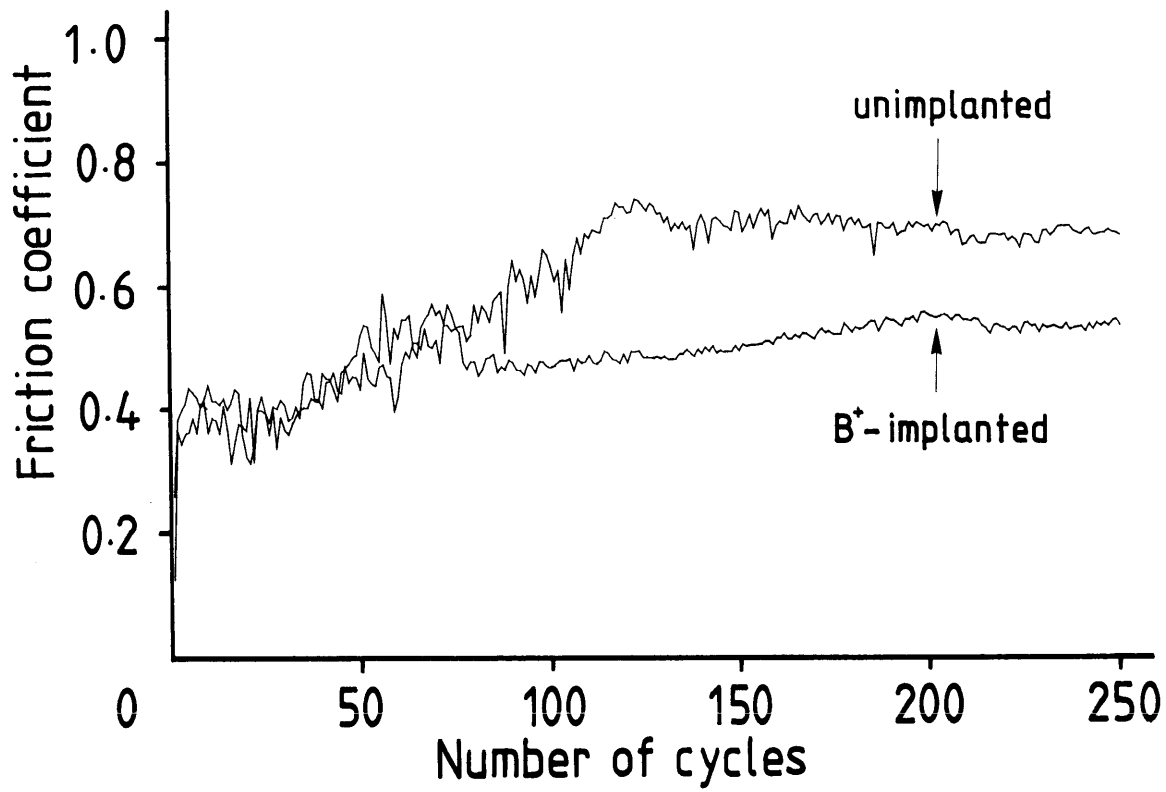
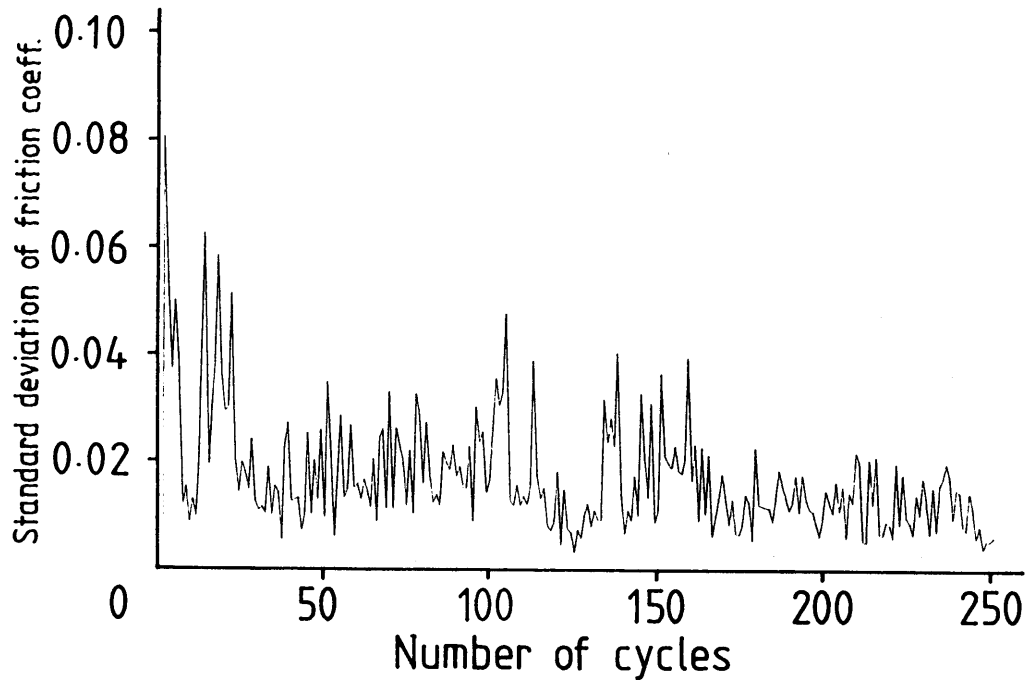
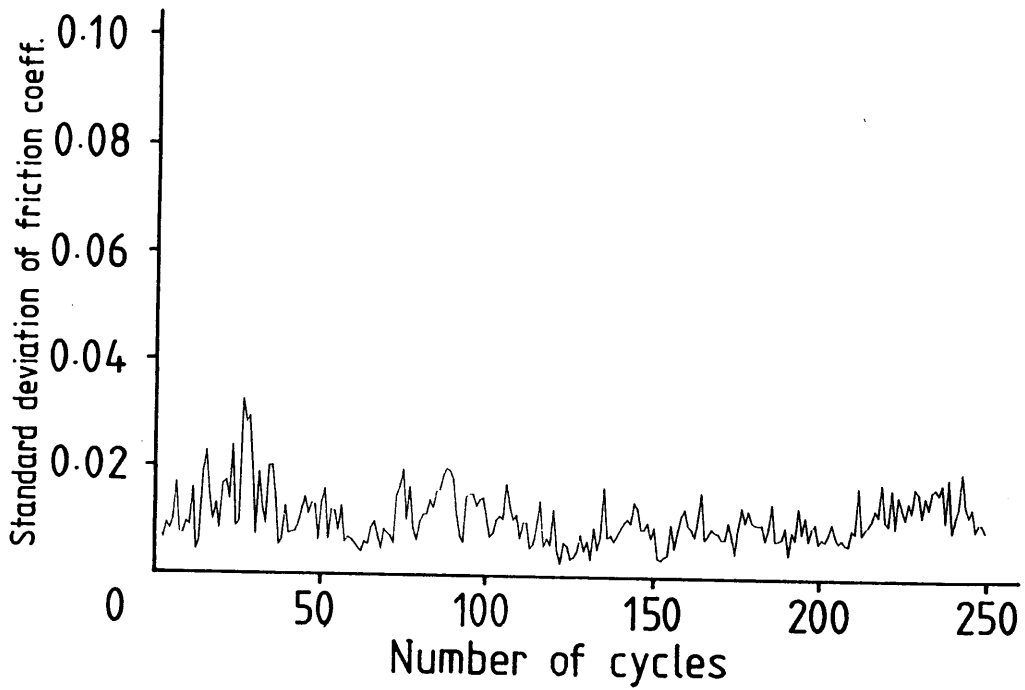


図 2.18 B⁺注入および未注入ステンレス鋼試験片の摩擦係数
 (未注入球に対する高速周揺動すべり試験、荷重：4.9 N)



(a) unimplanted



(b) B⁺-implanted

図 2.19 B⁺注入および未注入ステンレス鋼の摩擦係数の変動
(未注入球に対する高速周揺動すべり試験、荷重：4.9 N)

化に反映される。本実験では、後述の図 2.26 に示すように球-板の接触界面を通ずる直流回路を形成し、すべり摩擦と同時にこれを 0.1 mA の定電流で駆動した。図 2.20 は、前図の摩擦係数の経時変化に対応する接触電圧の経時変化である。この接触電圧値も、1 周期の摩擦における 20 点の接触電圧の平均値である。未注入面の接触電圧は、摩擦回数：200 回に至るまでほとんど 0 に近い値を示す。すなわち、この摩擦過程では Fe 酸化物の生成は活発でなく、基板同士の金属接触の接触形態が支配的であるものと考えられる。200 回以降になると 0.5 V 程度の電圧上昇が認められることから、これ以降においては Fe 酸化物の生成が活発化するものと考えられる。これに対し、B⁺注入面では早期に（摩擦回数：100 回以降）電圧上昇が開始するとともに、その接触電圧は未注入面の接触電圧よりも高い値を示す。このことは、B⁺注入面では、摩擦酸化による Fe 酸化物の生成がより活発であることを反映する。

摩擦酸化によって生成される Fe 酸化物を同定するために、摩耗粉をフーリエ変換赤外吸収分光により分析した。図 2.21 は未注入面と B⁺注入面のそれぞれの摩擦によって生成された摩耗粉の赤外吸収スペクトルである。未注入面、B⁺注入面の摩耗粉のいずれにおいても 400 ~ 500 cm⁻¹ にピークが認められる。さらに、その摩耗粉は赤褐色であることから、未注入面と B⁺注入面の摩耗粉の主成分は α -Fe₂O₃[22] であるものと考えられる。

図 2.22 と図 2.23 は、摩擦回数：5000 回におよぶ長期間のすべり摩擦試験における未注入面と B⁺注入面（150 keV, 2.1x10¹⁷ ions/cm²）の摩擦係数と接触電圧である。ここでのデータ解析は、Type 1 の解析方法（2.3.3 節参照）によった。B⁺注入面の摩擦係数は、初期の変動が比較的大きい摩擦過程を（1000 回まで）経た後、1000 ~ 3000 回にわたって 0.65 程度の一定値を示す。その後、B⁺注入面の摩擦係数は次第に増加するが、その値は未注入面の摩擦係数と比較すると依然として小さい。

これに対応して、B⁺注入面の接触電圧は図 2.20 に示したように未注入面の接触電圧に比してより早く電圧上昇を開始するとともに、その電圧値も摩擦回数全般にわたって高い。

図 2.24 は、未注入の球と B⁺注入した球の各摩擦回数における摩擦痕を示す。これらから、B⁺注入面は比較的高い耐摩耗性を有することが認められる。

図 2.25 は、前図に示した球の摩耗体積から算出した比摩耗量である。B⁺注入により、明らかにステンレス鋼の比摩耗量は減少する。また、B⁺注入のドーズ量が増加すると耐摩耗性は向上する。比摩耗量の値としては、未注入面、B⁺注入面いずれも 10⁻⁴ ~ 10⁻⁵ 程度である。この値から判断して、これはいわゆる凝着摩耗と考えられる。[23]

以上の検討から、B⁺注入面の高い耐摩耗性は摩擦酸化によって摩擦面に形成される Fe 酸化膜の摩耗に対する保護作用に起因するものと考えられる。この酸化膜による保護機構は、次節以降の接触電気抵抗測定、および第 6 章で述べる玉軸受のフレッチング摩耗においても検証される。

2.5 イオン注入したステンレス鋼のすべり摩擦時における接触状態 [24] - 低速往復すべり試験 -

上述のように、B⁺注入はステンレス鋼の摩擦・摩耗特性を改善する。本節では、B⁺注入面の摩擦機構を検討するために、B⁺注入面のすべり摩擦時における接触電気抵抗の定量化を図り、すべり時の接触状態を検討する。

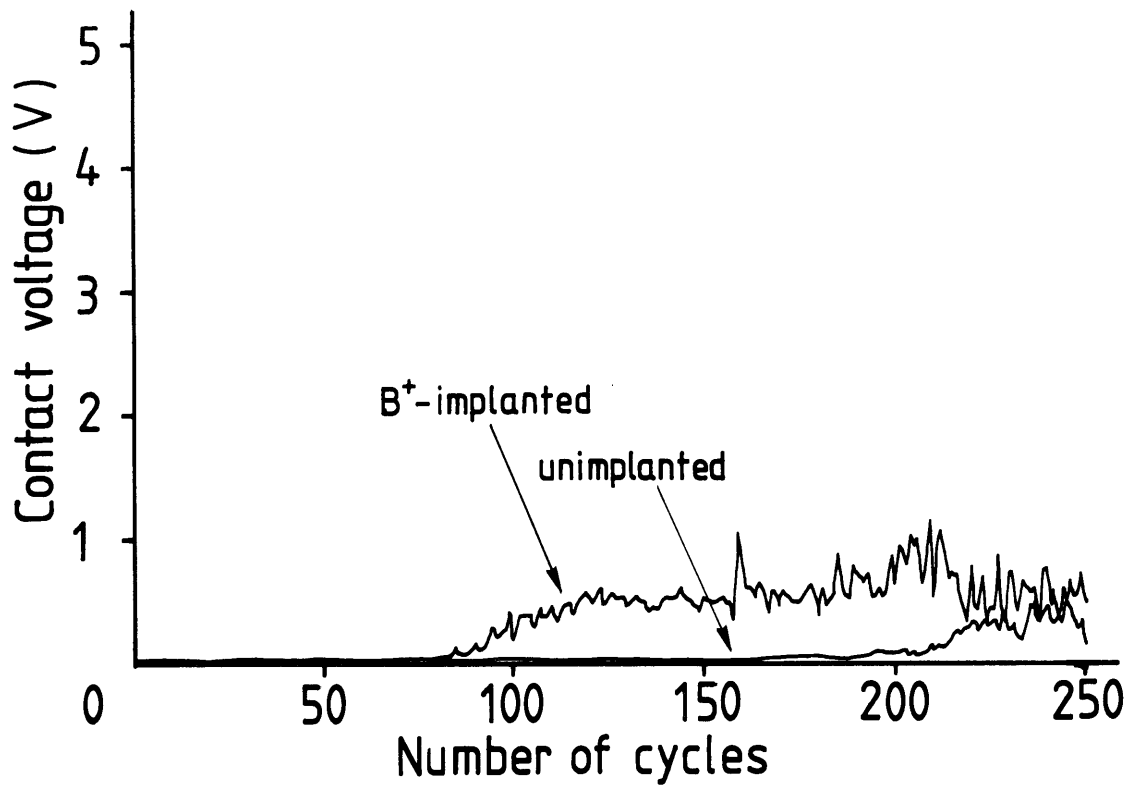


図 2.20 B⁺注入および未注入ステンレス鋼の接触電圧
 (未注入球に対する高速周揺動すべり試験、荷重：4.9 N)

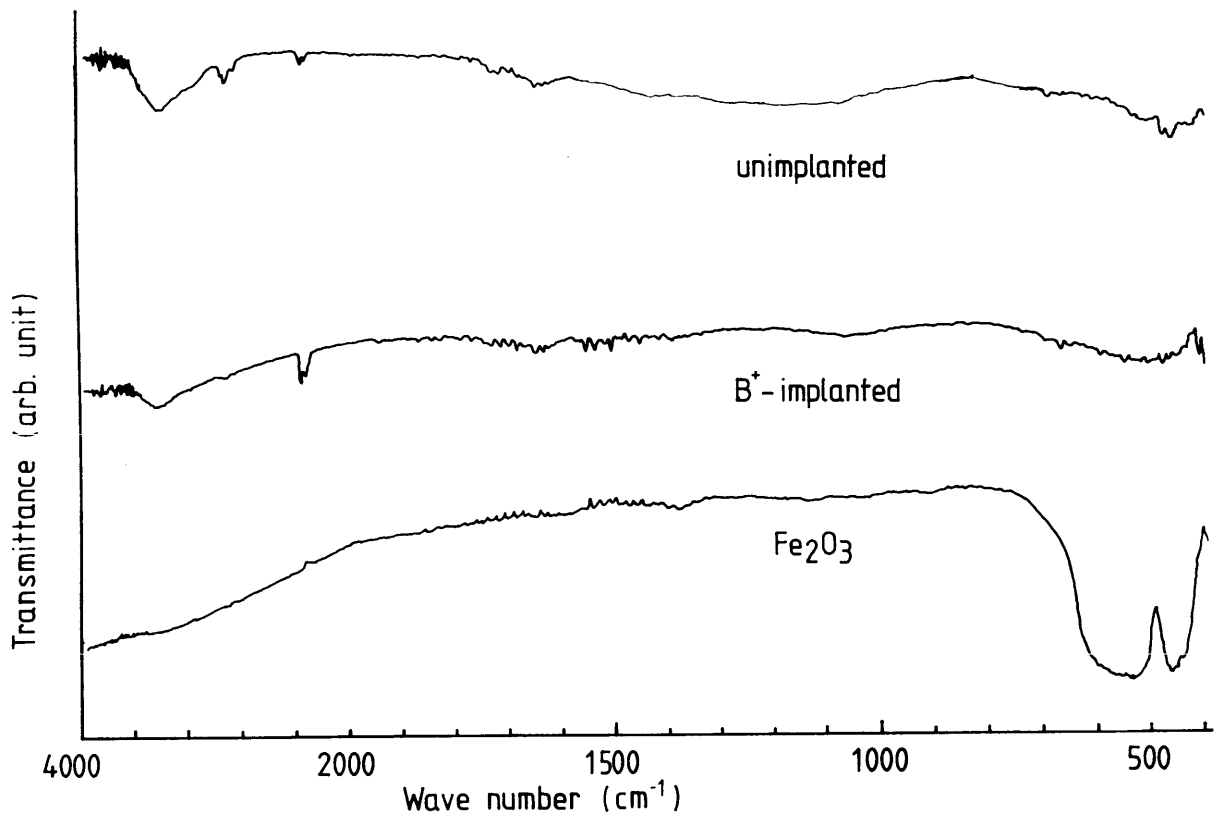


図 2.21 摩耗粉のフーリエ赤外吸収スペクトル

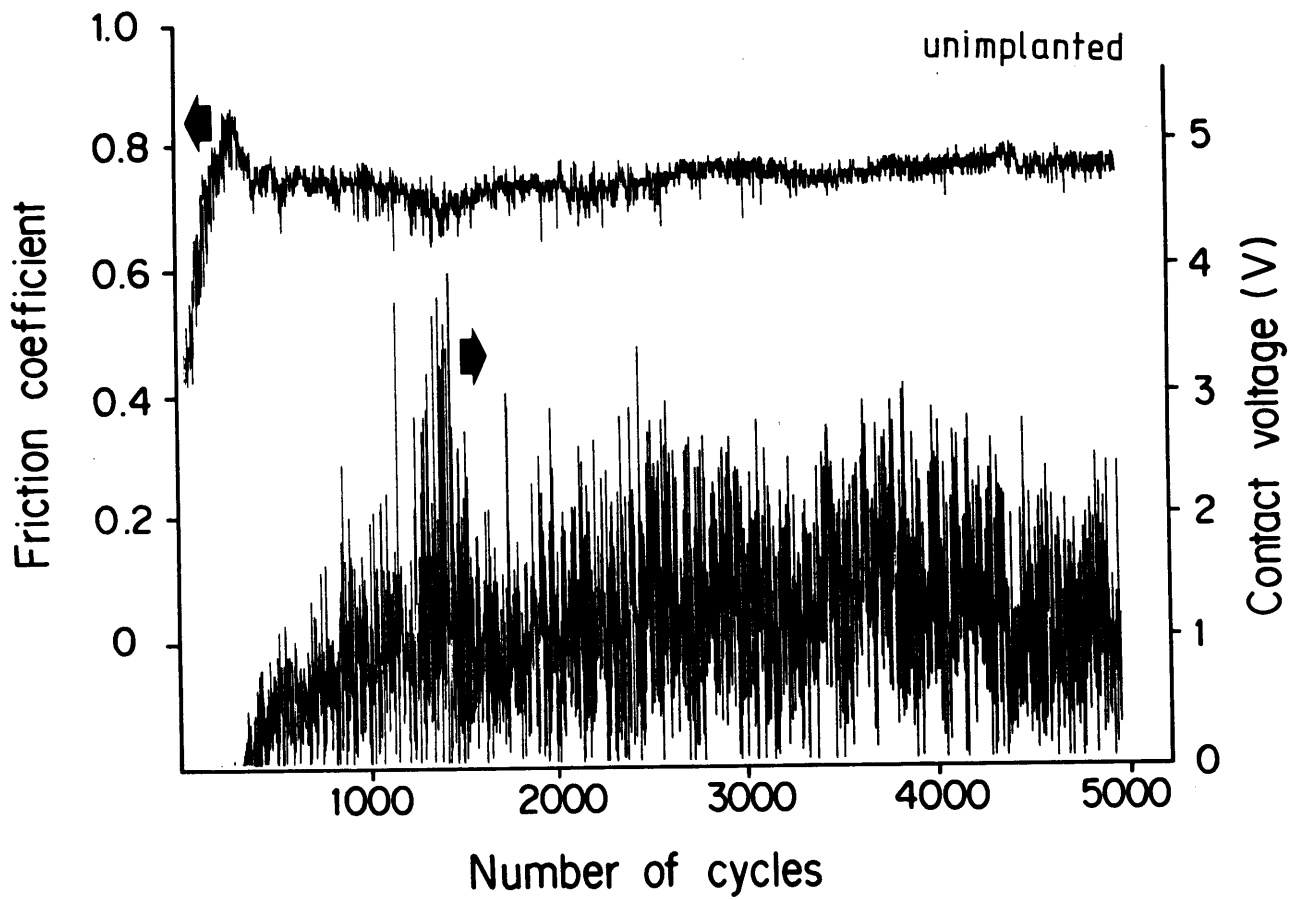


図 2.22 未注入ステンレス鋼の摩擦係数と接触電圧
 (未注入球に対する高速周揺動すべり試験、荷重：4.9 N)

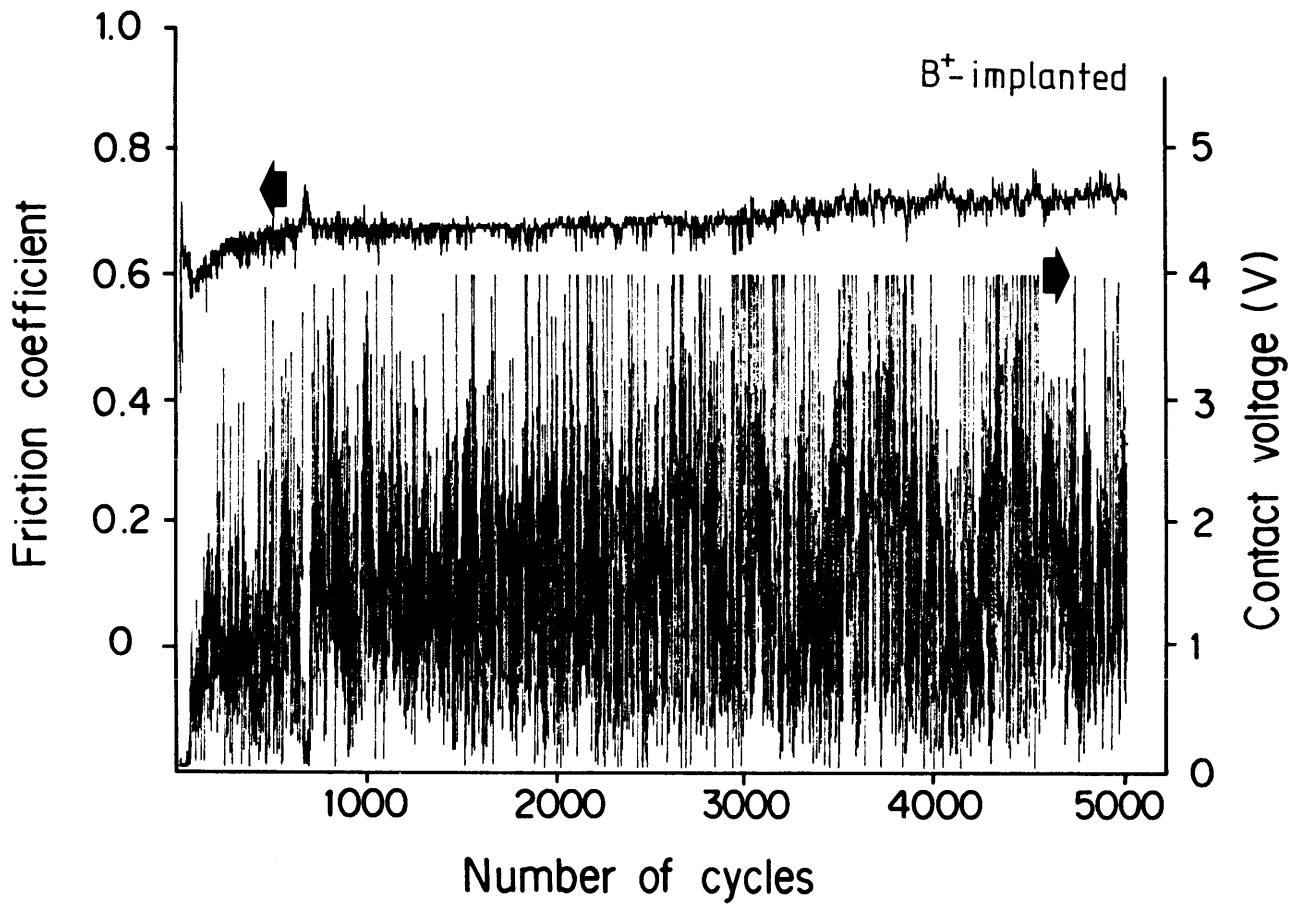


図 2.23 B⁺注入ステンレス鋼の摩擦係数と接触電圧
 (未注入球に対する高速周揺動すべり試験、荷重：4.9 N)

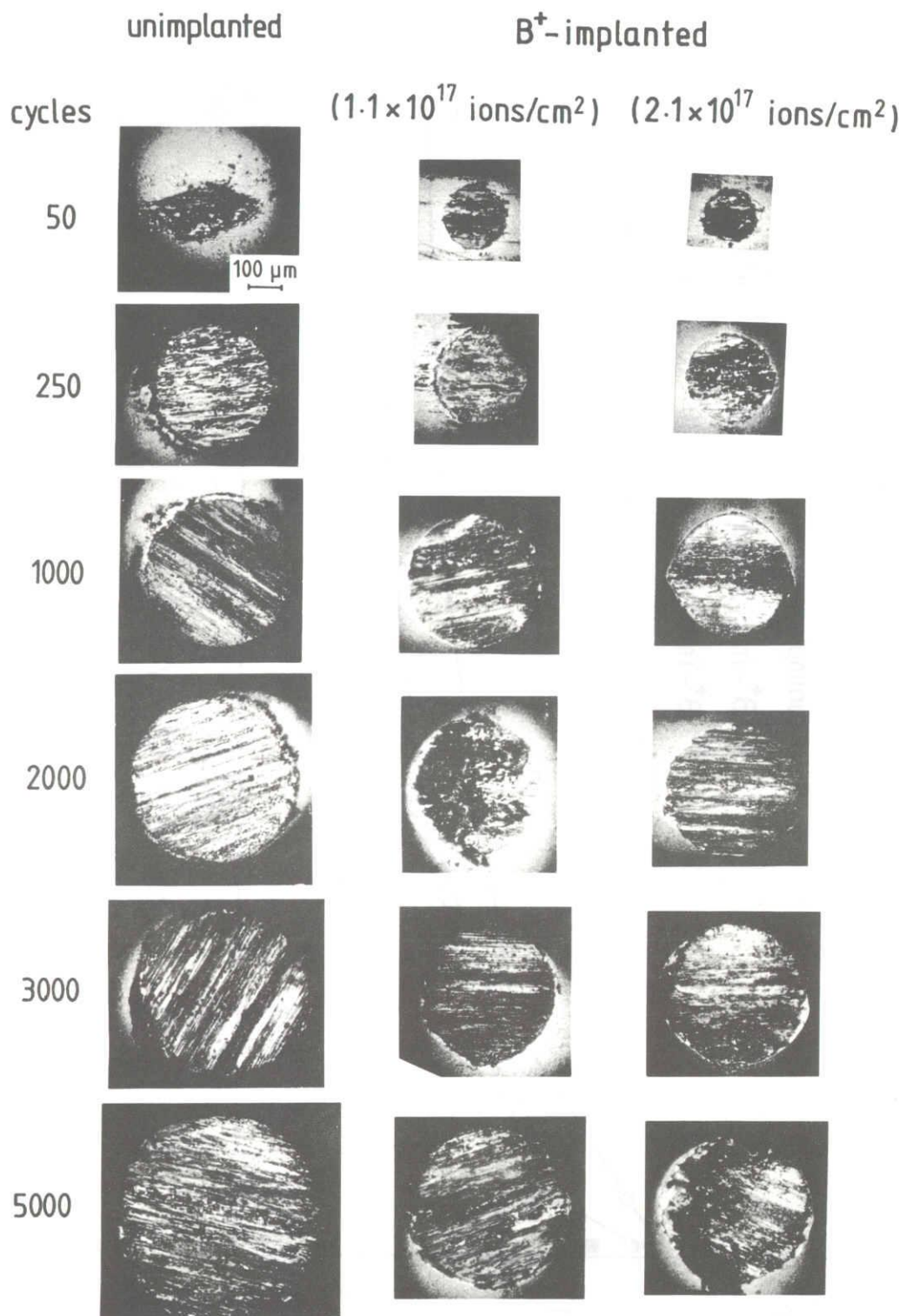


図 2.24 ステンレス鋼球の摩耗痕
 (未注入球-未注入試験片、B⁺注入球-B⁺注入ステンレス鋼に対する
 高速周揺動すべり試験、荷重：4.9 N)

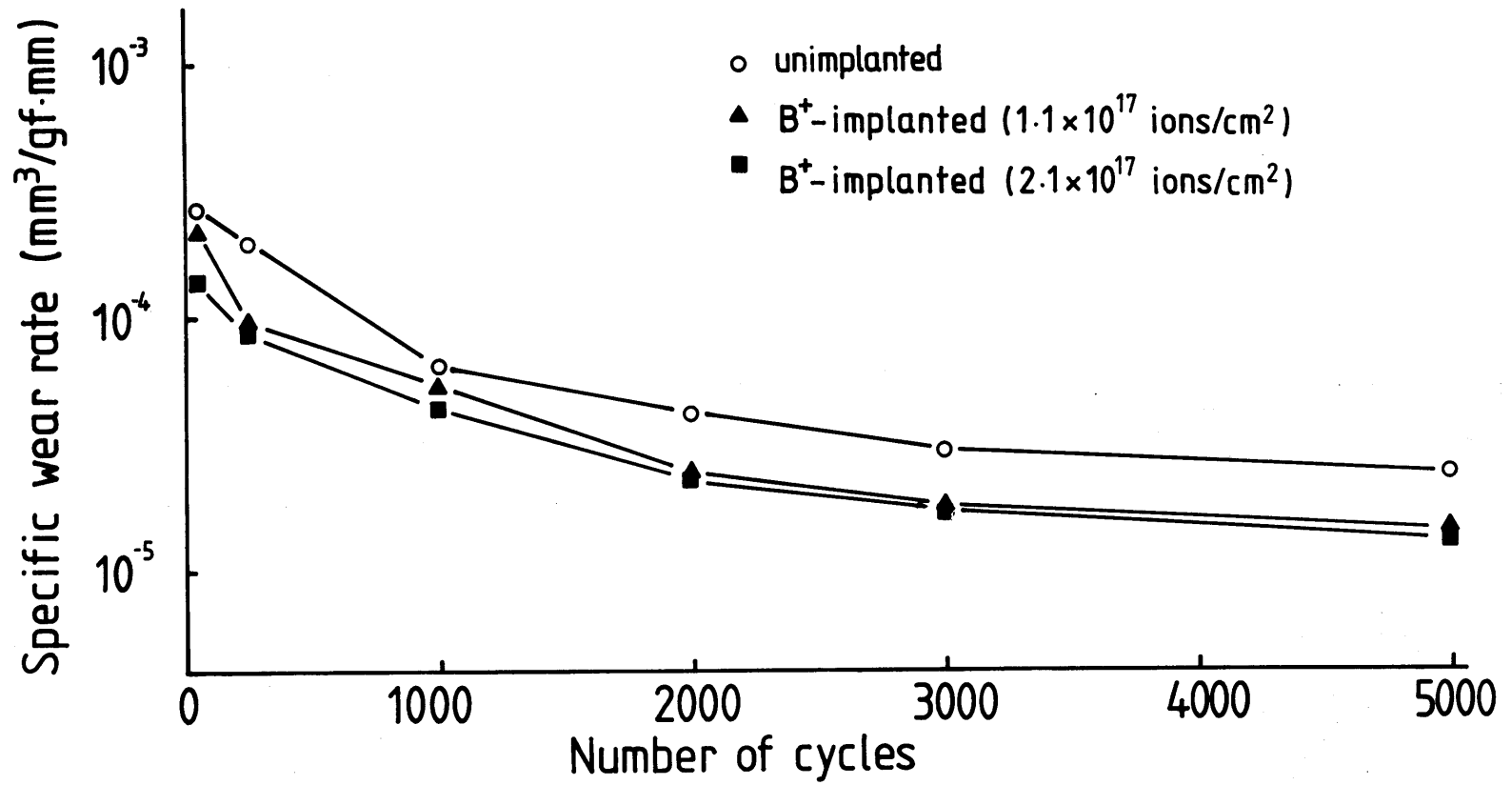


図 2.25 B⁺注入および未注入ステンレス鋼の比摩耗率
(未注入球-未注入試験片、B⁺注入球-B⁺注入ステンレス鋼に対する
高速周揺動すべり試験、荷重：4.9 N)

2.5.1 低速往復すべり試験における接触電気抵抗の統計解析

相対運動を伴わない固体間の接触電気抵抗、すなわち、静的な接触電気抵抗の測定は、固体間の接触界面における真実接触面積を求める手法 [25] として確立されている。また、相対運動を伴う固体間の接触電気抵抗、すなわち、動的な接触電気抵抗の測定も摩擦時の接触状態の定性的な評価法として有用であり、EHL 膜の挙動解析 [26] に成功を納めている。しかしながら、特にすべり摩擦時の接触電気抵抗は、すべり摩擦時の接触状態の間欠的な変化に対応して不規則な振舞いをするため、アナログ信号として扱う限りは接触状態に関する情報の抽出に限界が生ずる。そこで、本研究では、接触電気抵抗を統計解析して、すべり摩擦時の接触電気抵抗の定量評価を試みるとともに、得られた定量値とすべり摩擦時における接触状態、特に B⁺ 注入面のすべり摩擦時の接触状態を検討する。

本研究で考案した接触電気抵抗の測定系を図 2.26 に示す。摩擦試験は球-板接触による低速往復すべり試験 (2.3.1 節参照) である。球-板接触界面を通ずる回路は 1 mA の定電流で駆動した。接触界面における電圧変化を FFT (Fast Fourier Transform) アナライザに取り込み、以下に示す統計処理を行った。ヒストグラム P は、時間とともに変化する信号 $V(t)$ が、ある一定振幅内 $\Delta V(t)$ に存在する確率であり次式で表される。

$$P = \frac{\text{Prob.}[V(t) < V(t) < V(t) + \Delta V(t)]}{\Delta V(t)} \quad (2.2)$$

パワースペクトラム $G(f)$ は $V(t)$ の Fourier 変換の振幅の 2 乗であり、次式で表される。

$$G(f) = S(f) \cdot S^*(f) \quad (2.3)$$

$$S(f) = \int \exp(-2\pi ft) V(t) dt \quad (2.4)$$

それぞれの値は、すべり摩擦時に平均化した。平均化は、すべり摩擦時に周波数解析レンジを 100 kHz として 8 回走査して行った。ヒストグラムの平均化は次式のように行った。

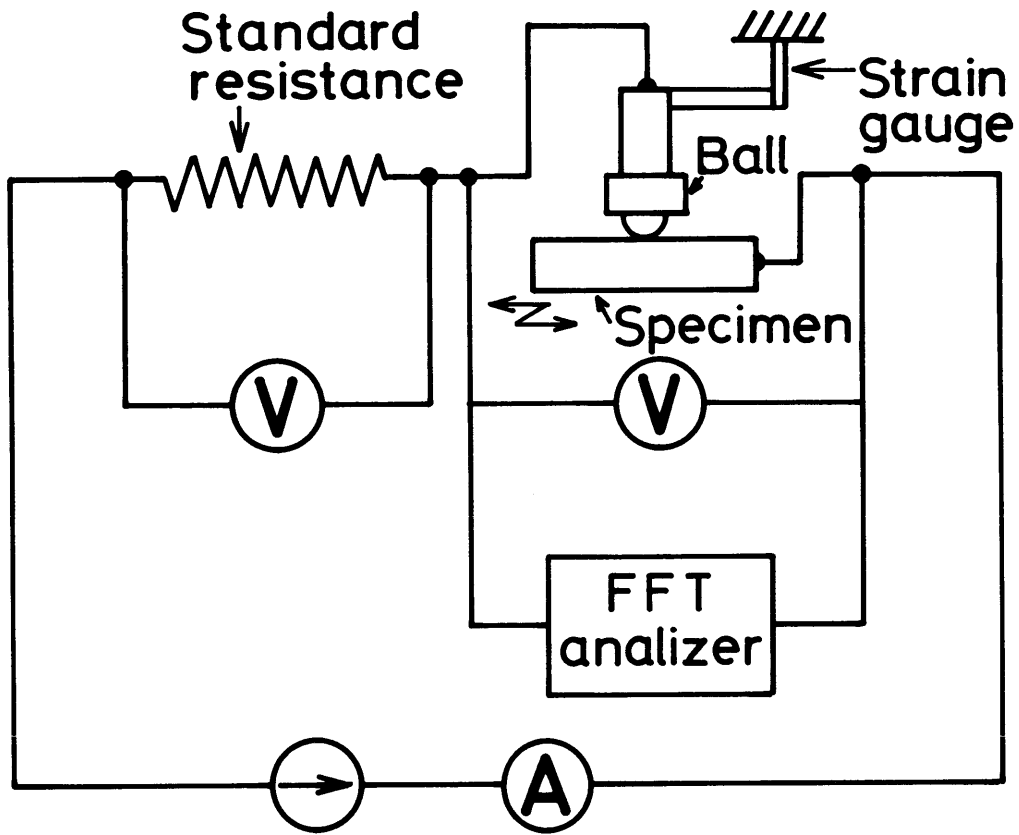
$$\langle P \rangle_N = \frac{\langle P \rangle_{N-1} + (P_N - \langle P \rangle_{N-1})}{N} \quad (2.5)$$

パワースペクトラムの平均化には、各周波数における $G(f)$ の 2 乗平均値を計算して行った。

2.5.2 B⁺ 注入ステンレス鋼の接触状態

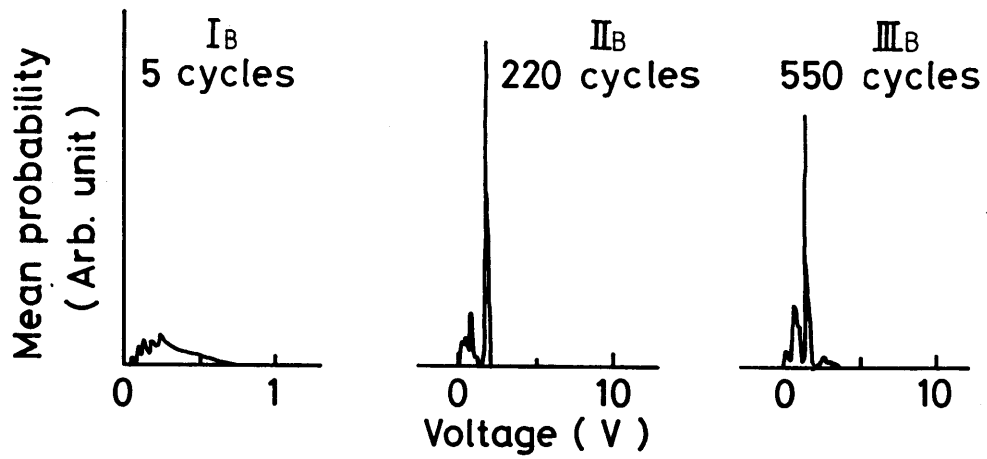
図 2.27 は、B⁺ 注入面 (40 keV, 1.8×10^{17} ions/cm²) と未注入面の接触電圧のヒストグラムである。縦軸は平均化した確率、横軸は球-板接触界面における接触電圧である。接触電気抵抗はヒストグラムにおけるピーク値から算出した。

B⁺ 注入面と未注入面の接触電気抵抗と摩擦係数を図 2.28 に示す。2.4.2 節で述べたように、B⁺ 注入面の摩擦係数は未注入面の値よりも小さい値を示す。これに対し、B⁺ 注入面の接触電気抵抗は摩擦の開始時から未注入面の接触電気抵抗に比して大きな値を示す。摩擦の進行とともに、B⁺ 注入面の接触電気抵抗は次第に増加する。一方、未注入面の接触電気抵抗はほぼ一定の低い値を示す。この B⁺ 注入面の高い接触電気抵抗は、高い電気抵抗

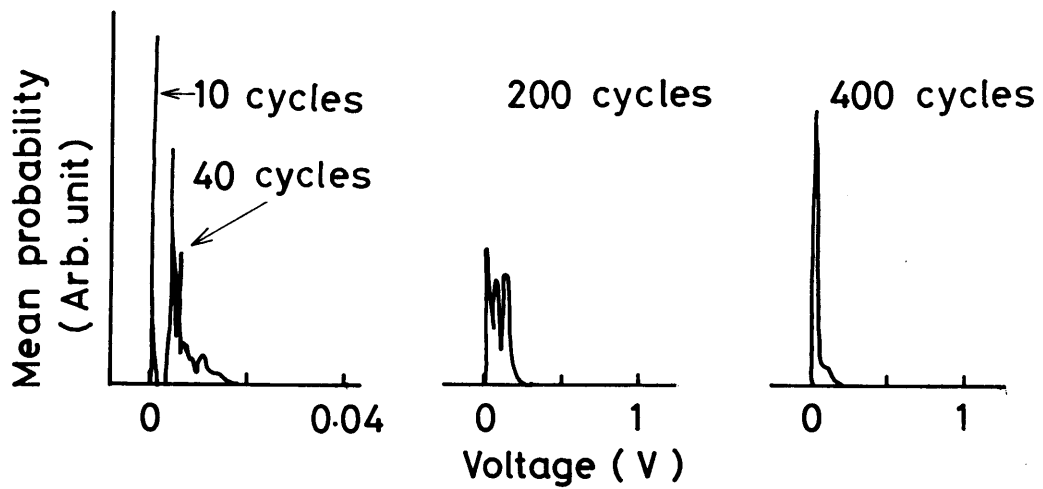


Dynamic electrical resistance measuring system

図 2.26 接触電気抵抗測定法
 (未注入球に対する低速往復すべり試験)



(b) B⁺-implanted



(a) unimplanted

図 2.27 接触電圧のヒストグラム
 (未注入球に対する低速往復すべり試験、荷重：4.9 N)

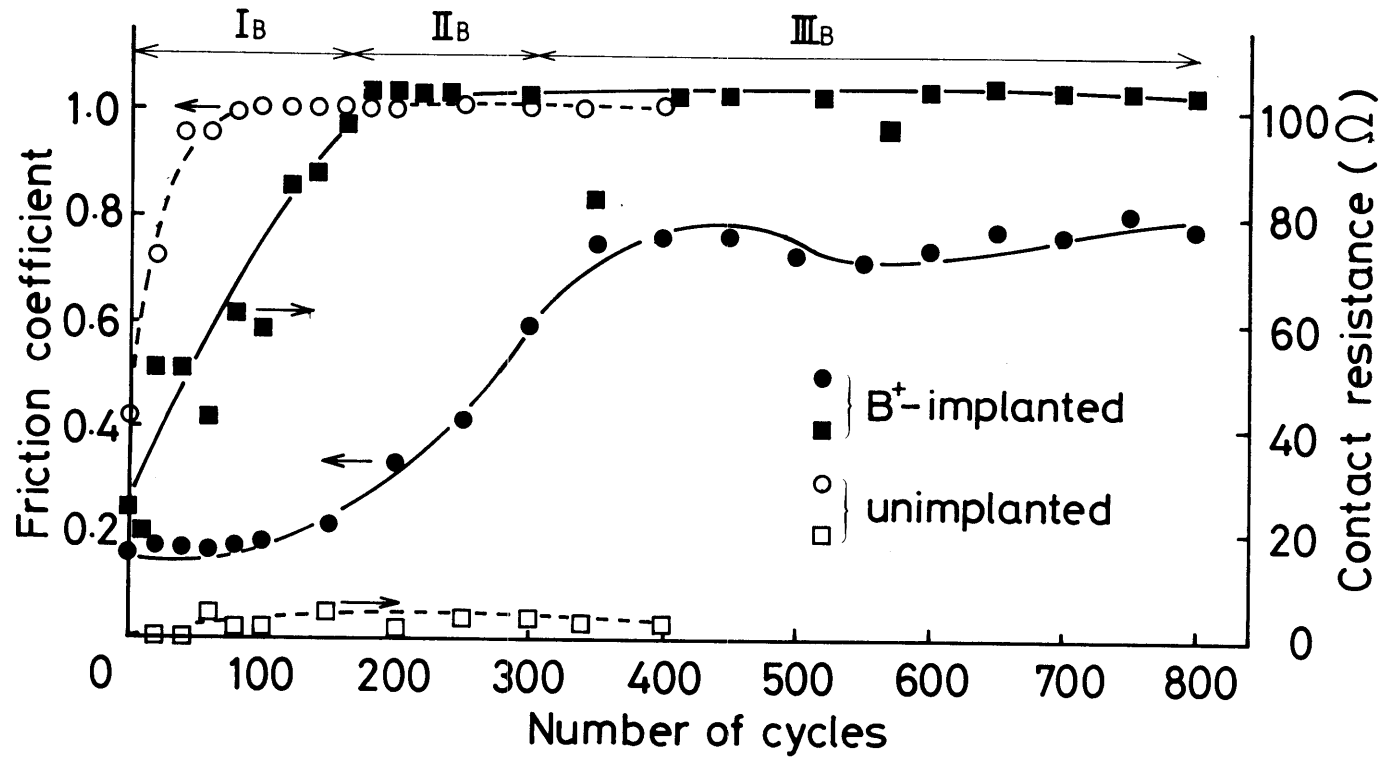


図 2.28 接触電気抵抗と摩擦係数
(未注入球に対する低速往復すべり試験、荷重：4.9 N)

を有するほう化物がB⁺注入面に形成されることと、B⁺注入面は高い硬度、および高い耐摩耗性をしめすため接触面積は減少し、これに起因して広がり抵抗 (spreading resistance) [27] が増加することによるものと考えている。

再び、図 2.27(a) の B⁺注入面のヒストグラムに注目する。ここで、B⁺注入面の摩擦係数 (図 2.28) の経時変化をヒストグラムの形状の経時変化に対応させることを試みる。そうすると、B⁺注入面の摩擦過程には、ヒストグラムの形状の経時変化に対応した3つのステージの存在することがわかる。B⁺注入面の3つのステージを I_B, II_B, III_B で表し、これらを図 2.28 中に付記した。B⁺注入面の第1のステージ I_B は、B⁺注入面の摩擦係数が $\mu=0.2$ と低い値を示す段階 (図 2.28 参照) である。I_B のヒストグラムでは、確率は 0 ~ 1 V の範囲にわたって分布し、先鋭なピークは現れない。この形のヒストグラムは、B⁺注入面の良好な潤滑性を特徴づけるものと考えられる。摩擦回数が 150 回を越え、B⁺注入面の摩擦係数が増加を始めると、第2のステージ II_B のヒストグラムが現れる。II_B のヒストグラムでは、確率は高電圧側に次第にシフトするとともに 1.7 V 付近にピークが現れる。さらに摩擦が進行しステージ III_B に至ると、ピークの高電圧側にも新しい波形が認められるようになる。

未注入面についても同様に、摩擦係数とヒストグラムのそれぞれの経時変化を対応させてみる。そうすると、図 2.27(b) に示すように、ヒストグラムの経時変化には4つのステージの存在することが確認される。第1のステージ I_u (摩擦回数: 20 回まで) では、先鋭なピークがほとんど 0 に近い 10^{-2} V 付近に認められる。摩擦回数が 40 回を越え、ステージ II_u になるとピークは高電圧側にシフトするとともに、ヒストグラムはブロードになる。しかしながら、ピーク電圧は 10^{-2} V 程度であり、接触電気抵抗は B⁺注入面の接触電気抵抗と比較すると小さい。摩擦回数が 200 回に達し、摩擦係数が定常値を示すようになるとステージ III_u が現れる。ここでは、ヒストグラムはさらにブロードになる。しかし、ピーク電圧は依然として 10^{-2} V である。さらに、摩擦回数が 400 回になりステージ IV_u に至ると、ヒストグラムはステージ III_u のヒストグラムに比して狭くなる。

図 2.29 は B⁺注入面 (a) と未注入面 (b) の各摩擦回数におけるパワースペクトラムを示す。ヒストグラムの経時変化において観測されたステージに対応する経時変化が観察される。B⁺注入面のパワースペクトラムに着目すると、B⁺注入面が低摩擦を示す摩擦過程 (200 回まで) には、高周波成分 (10 ~ 100 kHz) が存在する。B⁺注入面の摩擦係数が増加し B⁺注入効果が消失すると、上述したように、ヒストグラムには先鋭なピークが現れ始め、これに対応してこの高周波成分は消える。一方、未注入面のパワースペクトラムには高周波成分は存在しない。したがって、パワースペクトラムの高周波成分は、すべり摩擦における低凝着の接触状態を示しているものと考えられる。

このように、接触電気抵抗の統計解析により、すべり摩擦時の接触状態に関する多くの情報を得ることが可能になる。ここで、これらの情報を総合し、図 2.30 に示す球と試験片の摩擦痕を観察して、B⁺注入面と未注入面の摩擦時の接触状態の経時変化を整理する。Fe 基材料の大気中における乾燥摩擦状態下での摩擦機構を考察する場合、前節で述べた摩擦酸化が重要となる。したがって、接触電気抵抗の振舞いを考察するにあたっては、摩擦酸化による接触電気抵抗の増加、摩擦酸化における酸化膜の形成・除去過程に着目する。

B⁺注入面を摩擦した場合、I_B のヒストグラムが観測される間は、摩擦係数は低い値を示す。このヒストグラムに特徴的なことは、ヒストグラムには先鋭なピークが現れないことである。ピークを示さないということは、接触状態が不均一であることを意味する。すなわち、B⁺注入面では凝着が抑制されるため、接触界面での金属同士の凝着が起こらず、

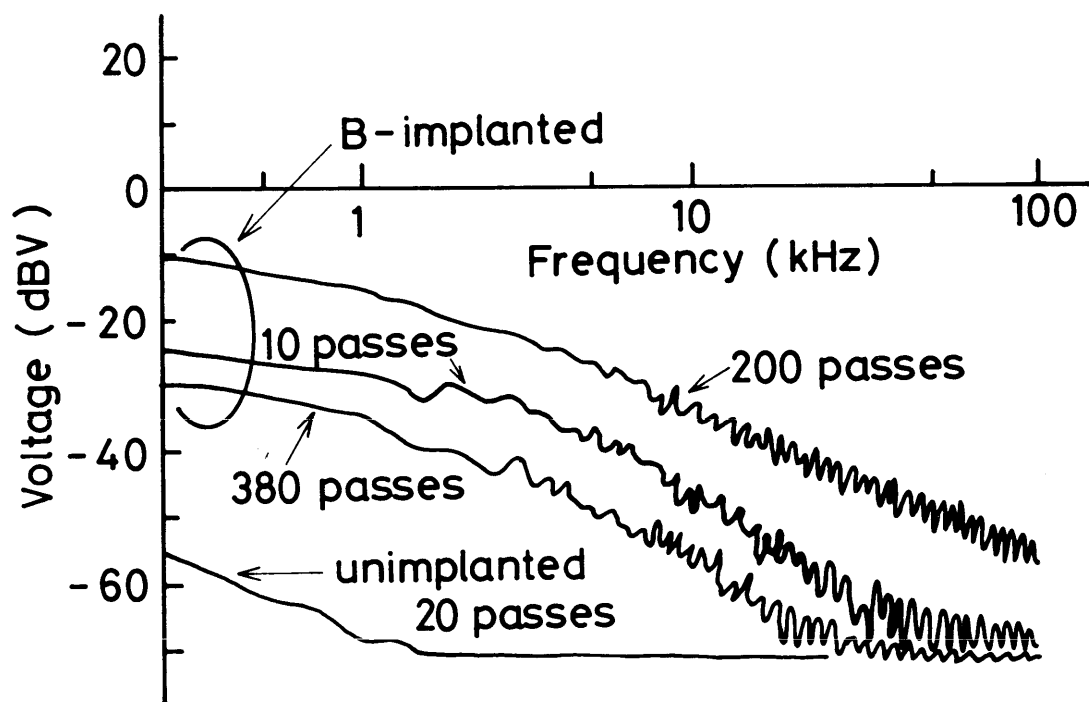


図 2.29 接触電圧のパワースペクトラム
 (未注入球に対する低速往復すべり試験、荷重：4.9 N)

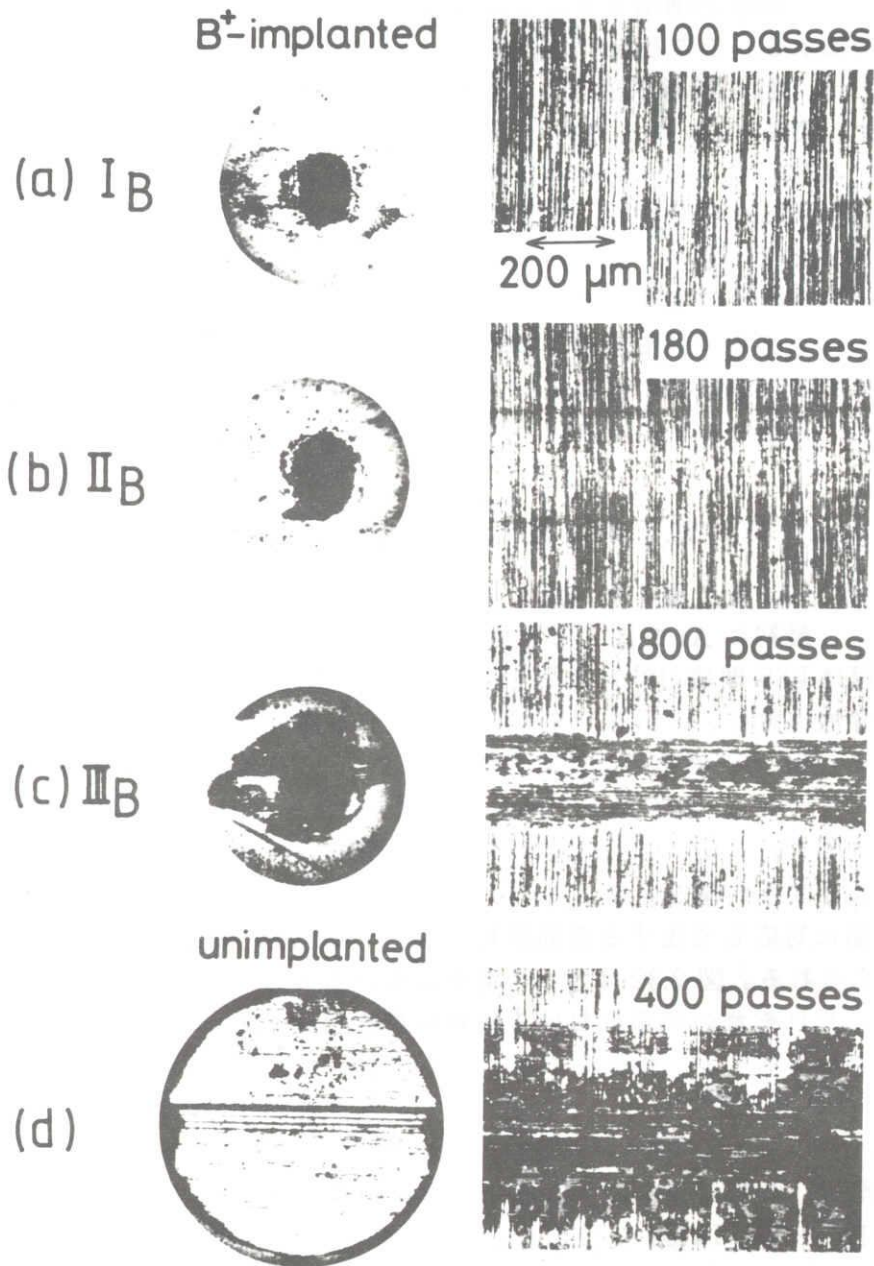


図 2.30 摩擦痕の経時変化
 (未注入球に対する低速往復すべり試験、荷重：4.9 N)

したがって、すべり接触状態は一様でなくなるものと考えられる。図 2.30(a) に示した I_B における小さな損傷はこれを反映する。引き続き摩擦によって B^+ 注入層は除去され、基板材料同士の金属接触の頻度が増加するため摩擦酸化によって接触界面には酸化膜が形成され、接触電圧は増加する。このときの II_B のヒストグラムには 1.7 V 付近に先鋭なピークが現れる。このことは、 II_B の接触状態では、接触界面に酸化膜が介在したすべりの頻度が最も多いことを示す。図 2.30(b) に示すように、球には酸化膜の形成が認められる。 III_B のヒストグラムには、高電圧側に新しい波形が現れ、これによってヒストグラムはブロードになる。このことは、接触状態が再び一様でなくなることを示す。ステージ III_B では、Fe 酸化物のアプレッシブ作用により、酸化膜の除去と新生面の露出による酸化膜の形成が頻繁に発生する摩擦形態支配的になるものと考えられる。図 2.30(c) の試験片には凝着部が観察され、凝着部の相互移着の発生も考えられる。これに対し、図 2.30(d) の未注入面を摩擦した球には酸化膜の付着は認められない。したがって、未注入面を摩擦した場合には金属接触状態が支配的であり、これによって摩擦は増加する。

2.5.3 $B^+ + Ar^+$ の 2 重イオン注入効果

図 2.31 は、B と Ar を 2 重イオン注入したステンレス鋼の摩擦係数を示す。2 重イオン注入するために、最初に Ar を注入し、続いて B をそれぞれ 50 keV で注入した。Ar と B の平均投射飛程は LSS 理論 [18] によると、それぞれ、35 nm, 77 nm と計算される。2 重イオン注入面の摩擦係数は、荷重を増加させるに従って異なる挙動を示す。荷重が 0.98 N と小さい場合には、30 回の摩擦の範囲にわたり μ_i は、 μ_u ¹ に比して小さい値を示す。すなわち、荷重 : 0.98 N では B^+ 注入効果が現れる。荷重 4.9 N では、20 回までは μ_i は μ_u より小さいが、これ以降、 μ_i は μ_u より大きな値を示す。最も大きな荷重 9.8 N では、すべりの開始から μ_i は μ_u より大きな値を示す。このように、2 重イオン注入表面では、イオン注入効果が荷重の増加に対応して生ずる表面摩擦に伴い、 B^+ 注入効果から Ar^+ 注入効果に遷移するものと考えられる。図 2.32 は各々の荷重におけるヒストグラムである。それぞれのヒストグラムは、それぞれの荷重における接触状態を反映する。すなわち、図 2.32(a) は先鋭なピークを持たないヒストグラムであり、前節で示した B^+ 注入面のヒストグラムに対応する。図 2.32(c) には先鋭なピークが存在し、 Ar^+ 注入面や未注入面のヒストグラムに対応する。図 2.32(b) は、それぞれの中間的な形状のヒストグラムである。

以上の検討から、2 重イオン注入表面の摩擦特性は、荷重に対して非常に敏感であることが確認できる。一方、Iwaki ら [28] も、Cu や Ni を注入した鋼の摩擦に影響する表面層は、40 nm 程度の極めて浅い層であることを指摘している。本実験においても、 B^+ 注入面と Ar^+ 注入面の注入層の深さの差が極めて小さいことを考慮すると、摩擦は表面に強く依存した物性であることが認識できる。

2.6 B^+ 注入 Fe 表面の摩擦 - 高速周揺動すべり試験 -

これまででは、ステンレス鋼の摩擦における B^+ 注入効果を中心に検討した。本節においては、純 Fe の摩擦における B^+ 注入効果を、 B^+ 注入 Fe 面の結晶性、硬度、摩擦の観点から検討する。

¹ μ_i は、 μ_u : B^+ 注入面、未注入面の摩擦係数

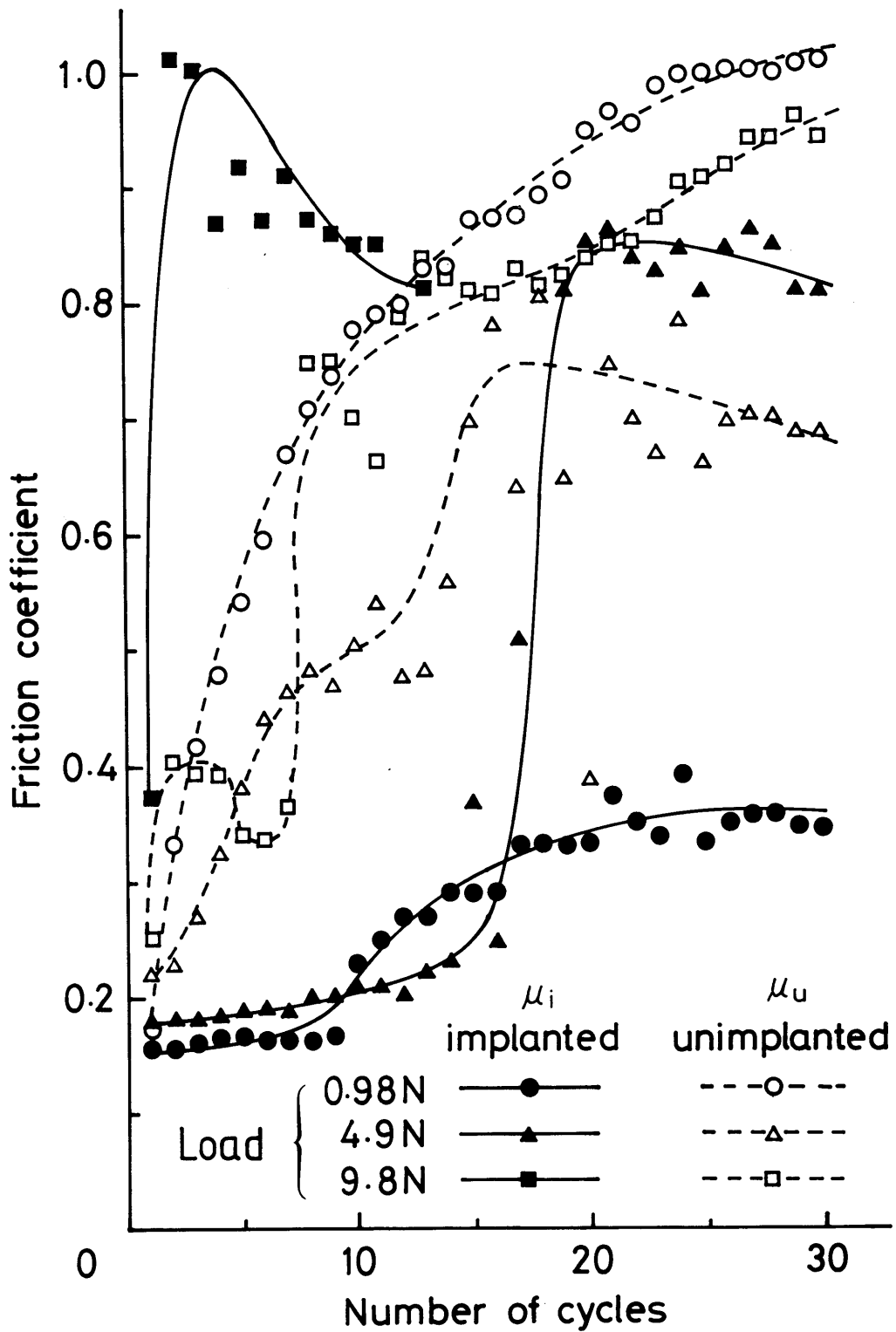


図 2.31 B⁺+Ar⁺ 2重注入および未注入ステンレス鋼の摩擦係数
 (Ar⁺: 7.6x10¹⁶ ions/cm²、 B⁺: 1.1x10¹⁶ ions/cm²、
 未注入球に対する低速往復すべり試験、荷重: 4.9 N)

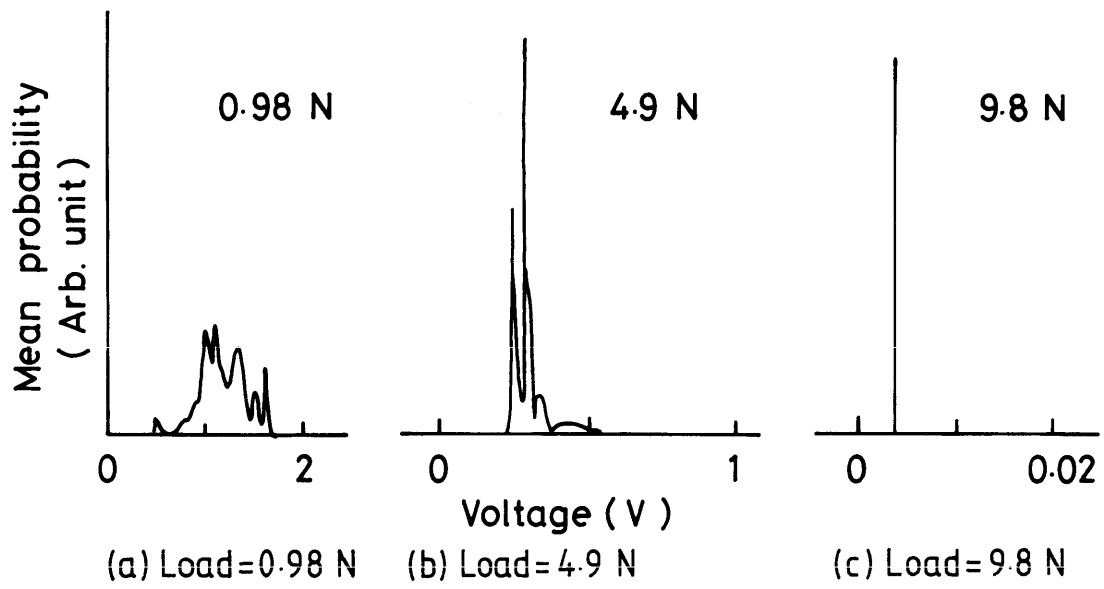


図 2.32 $B^+ + Ar^+$ 2 重注入ステンレス鋼の接触電圧のヒストグラム

2.6.1 摩擦・摩耗特性

最初に、 B^+ 注入した Fe 表面（以下、 B^+ 注入 Fe 面）の摩擦・摩耗特性を検討する。 B^+ 注入 Fe 面の摩擦・摩耗特性は、未注入の球と B^+ 注入した板状試験片を用いて高速周揺動すべり試験（2.3.2 節参照）によって評価した。イオン注入条件は、同一ドーズ量： 4.5×10^{17} ions/cm²、3種の加速電圧：50, 100, 150 keV とし、純 Fe（純度：99.5%）に対して行った。

図 2.33 は、荷重：4.9 N において高速周揺動させた板状試験片の B^+ 注入 Fe 面（加速電圧：100 keV）と未注入 Fe 面の摩擦痕プロファイルである。摩擦痕プロファイルは、表面あらさ計によって測定した。 B^+ 注入によって Fe の耐摩耗性は向上することがわかる。摩耗面積を定量するため、図中に示した破線と摩擦痕プロファイルとで囲まれる領域を摩耗面積として評価した。

図 2.34、図 2.35 は、それぞれ、荷重：0.98 N, 4.9 N における摩耗面積と摩擦回数との関係を示す。両図から、 B^+ 注入によって Fe の耐摩耗性が向上することが認められる。また、 B^+ 注入 Fe 面の耐摩耗性は、その加速エネルギーが大きいくほど増加する。

B^+ 注入 Fe 面の耐摩耗性に関して加速電圧の効果を明確に示すため、摩擦回数（500, 1000, 10000 回）をパラメータとして、摩耗面積と加速エネルギーとの関係を図 2.36、図 2.37 に示す。例えば、荷重：4.9 N の摩擦試験結果（図 2.37）に着目し、摩擦回数：10000 回での各加速電圧における B^+ 注入 Fe 面の摩耗面積の比較を行なう。これによると、50 keV と 100 keV の B^+ 注入 Fe 面の摩耗面積は $1600 \sim 1700 \mu\text{m}^2$ であるのに対し、150 keV の B^+ 注入面の摩耗面積は $800 \mu\text{m}^2$ となる。したがって、同一ドーズ量では、加速電圧が高いほど B^+ 注入 Fe 面の耐摩耗性は向上することが示された。

次に、未注入 Fe 面、および B^+ 注入 Fe 面の摩擦係数と接触電圧の変化を 1000 回までの摩擦回数に対して図 2.38、図 2.39 に示す。ここに示した摩擦係数は、Type 1 のデータ解析方法（2.3.2 節参照）によって測定したものである。未注入 Fe 面の摩擦係数は、摩擦の開始時に 0.9 に達するピークを示した後、摩擦回数：200 回までは 0.4 程度の値を示す。これ以降、摩擦係数は増加しその後 0.6 程度の一定値を示す。これに対し、 B^+ 注入 Fe 面の摩擦係数は未注入 Fe 面の摩擦係数に比して小さく、摩擦回数：150 回までは 0.1 程度の値を示す。これ以降、 B^+ 注入 Fe 面の摩擦係数は次第に増加を始め、摩擦回数：400 回に達すると 0.6 程度の一定値を示す。一方、未注入 Fe 面の接触電圧は未注入ステンレス鋼の接触電圧（図 2.20 参照）と同様に、摩擦範囲にわたって 0 に近い値を示す。これに対し、 B^+ 注入 Fe 面の接触電圧は上述した B^+ 注入 Fe 面の摩擦係数の経時変化に対応して特徴的な変化を示す。すなわち、次のようである。 B^+ 注入 Fe 面が低い摩擦係数を示す期間においては接触電圧は高い値を示す。しかし、これ以降引き続く摩擦によってイオン注入効果が消失し摩擦係数が増加を始めると、接触電圧は次第に減少し、その後、0 に近い一定値を示すようになる。

このような、 B^+ 注入 Fe 面と未注入 Fe 面の摩擦係数と接触電圧の摩擦回数に対する変化を詳細に例示するために、それぞれの摩擦係数と接触電圧を摩擦回数：250 回までの変化に拡大して図 2.40、図 2.41 に示す。上述したように、未注入 Fe 面の接触電圧は 0 に近い一定値を示す。これは、未注入ステンレス鋼（2.4.3 節参照）で議論した考察と同様に、未注入 Fe 面を摩擦させると、摩擦酸化によって生成した Fe 酸化物が接触界面に介在せず、金属接触の接触状態が支配的であることに起因するものと考えられる。 B^+ 注入 Fe 面の接触電圧は、摩擦回数：150 回までは未注入 Fe 面の接触電圧に比して大きい。これは、 B^+

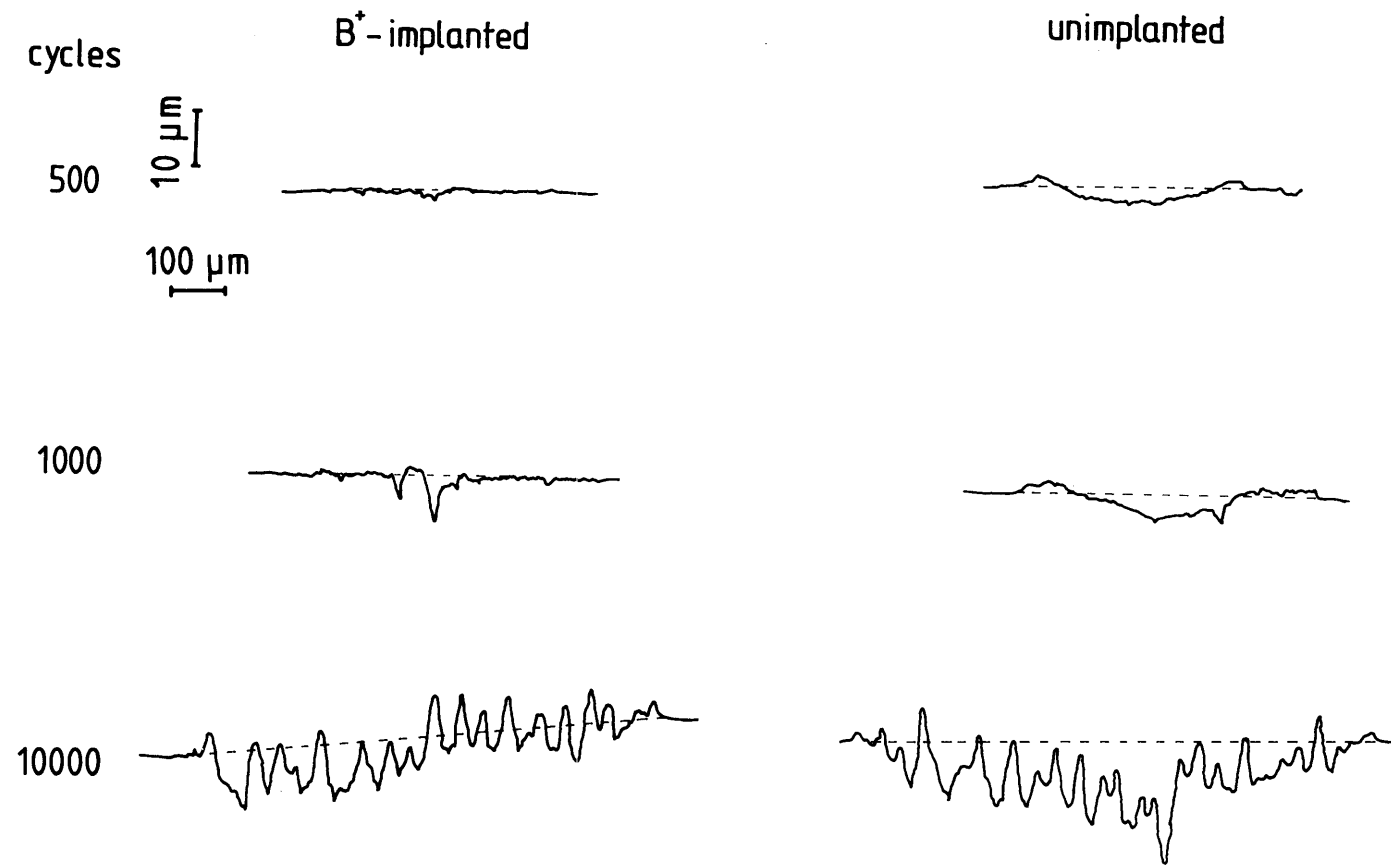


図 2.33 表面あらさ計により測定した B^+ 注入および未注入 Fe の摩擦痕プロフィール
(未注入球に対する高速周揺動すべり試験、荷重：4.9 N)

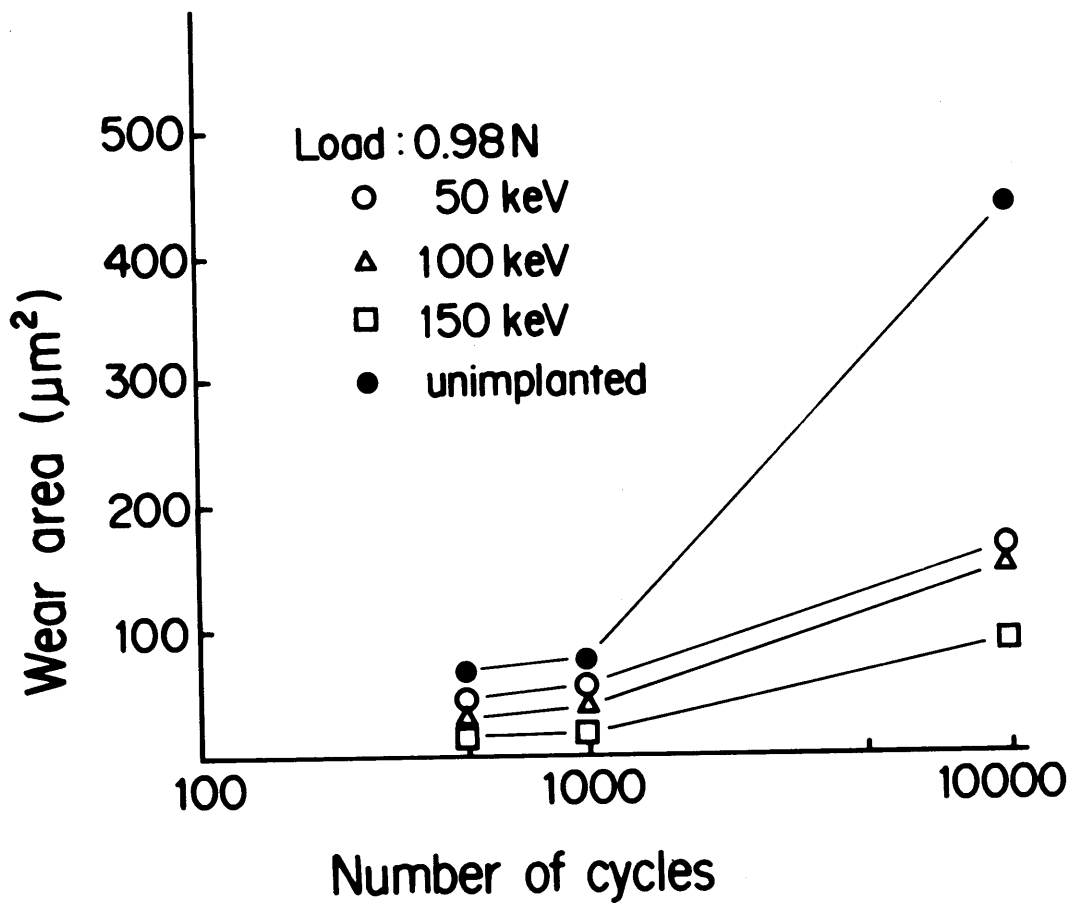


図 2.34 B⁺注入および未注入 Fe の摩耗面積
 (未注入球に対する高速周揺動すべり試験、荷重 : 0.98 N)

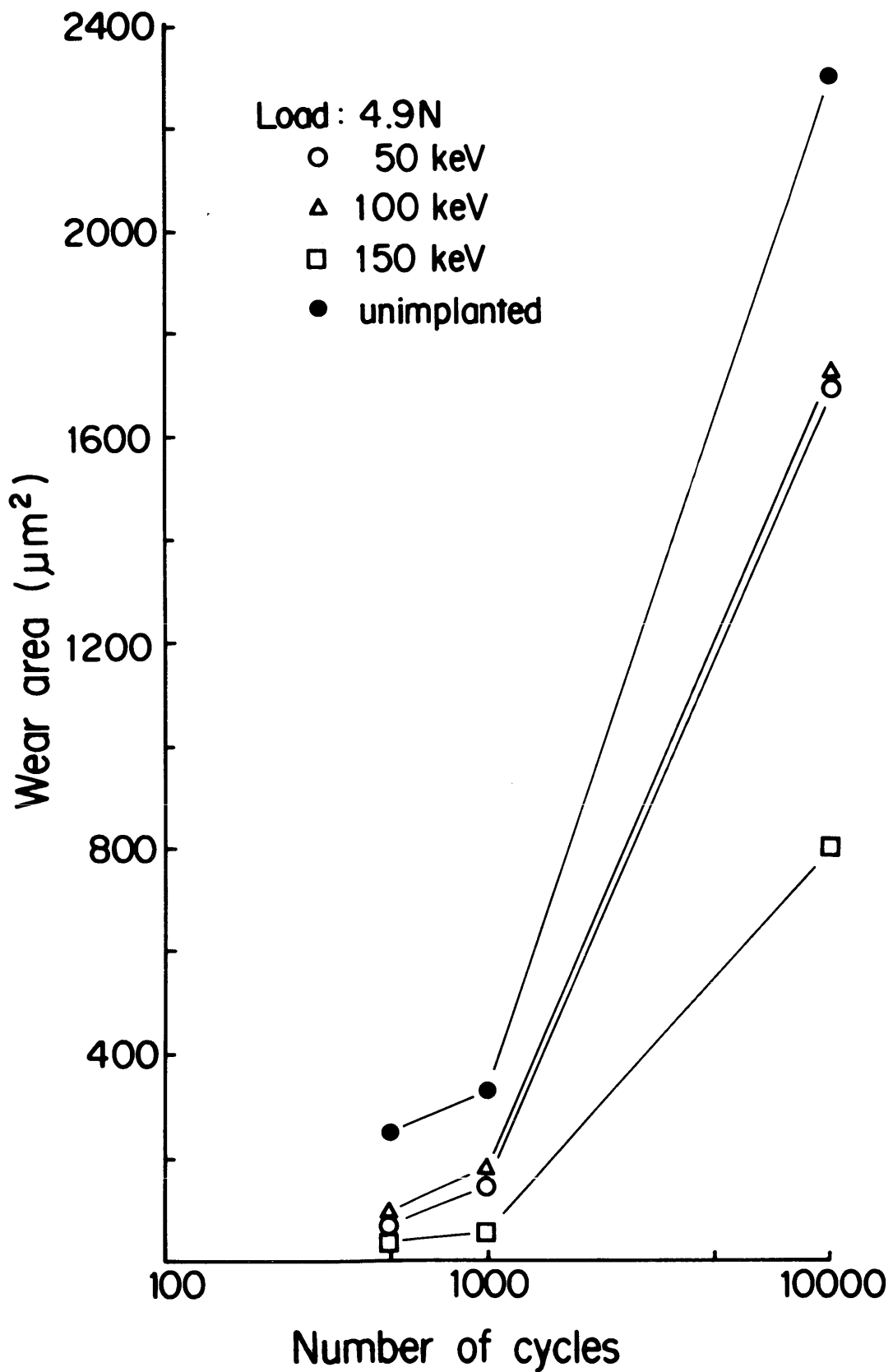


図 2.35 B⁺注入および未注入 Fe の摩耗面積
 (未注入球に対する高速周揺動すべり試験、荷重: 4.9 N)

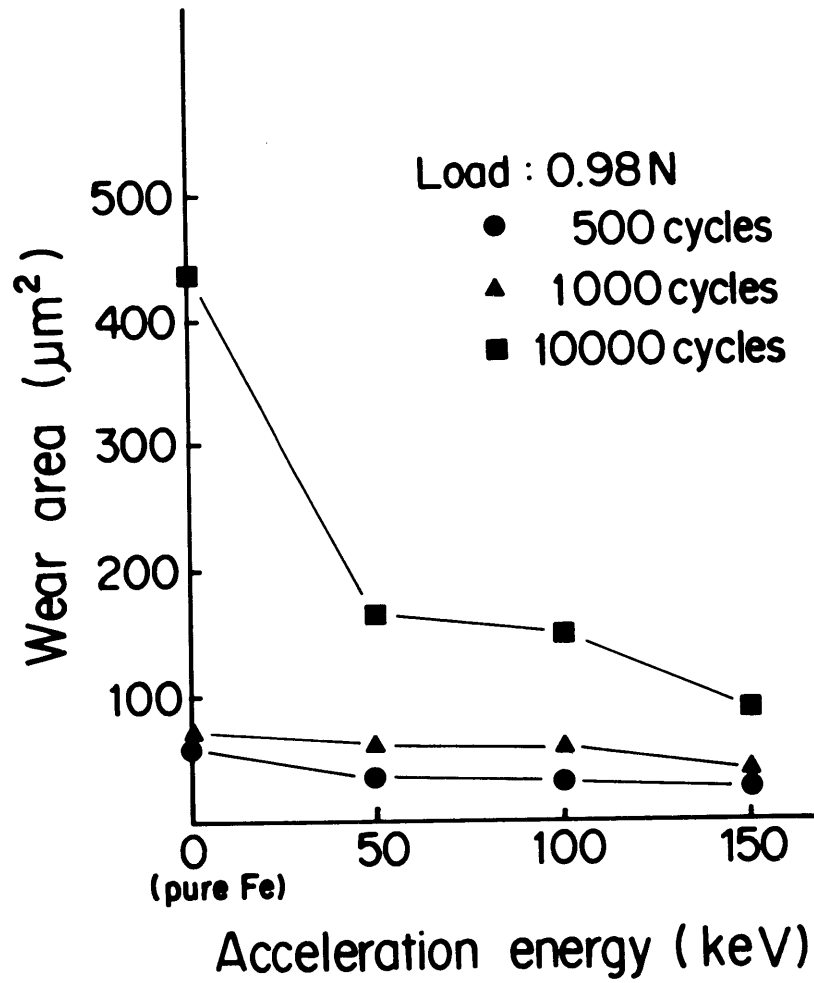


図 2.36 B⁺注入 Fe の摩耗面積と加速電圧との関係
 (未注入球に対する高速周揺動すべり試験、荷重 : 0.98 N)

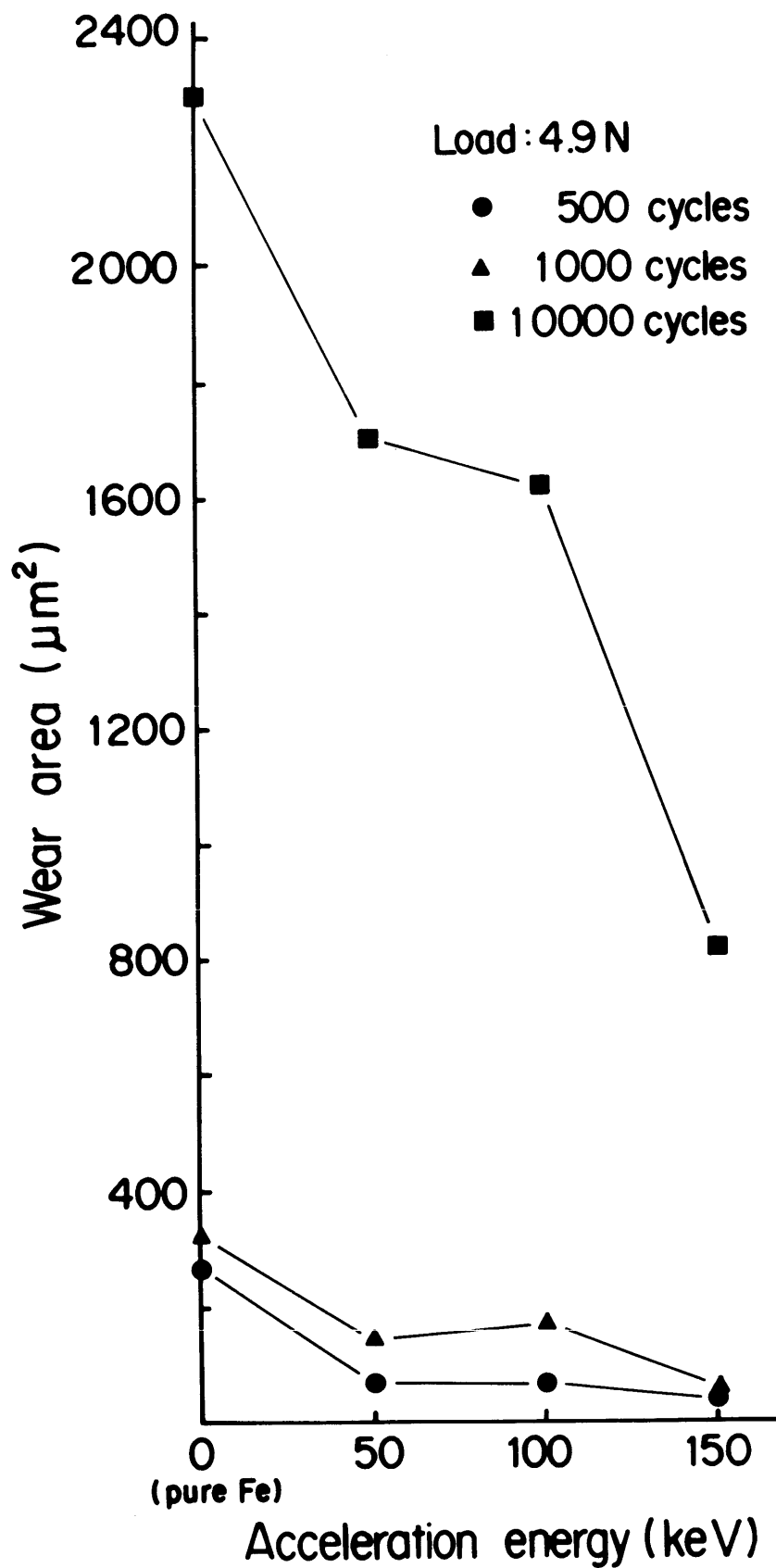


図 2.37 B⁺注入 Fe の摩耗面積と加速電圧との関係
 (未注入球に対する高速周揺動すべり試験、荷重: 4.9 N)

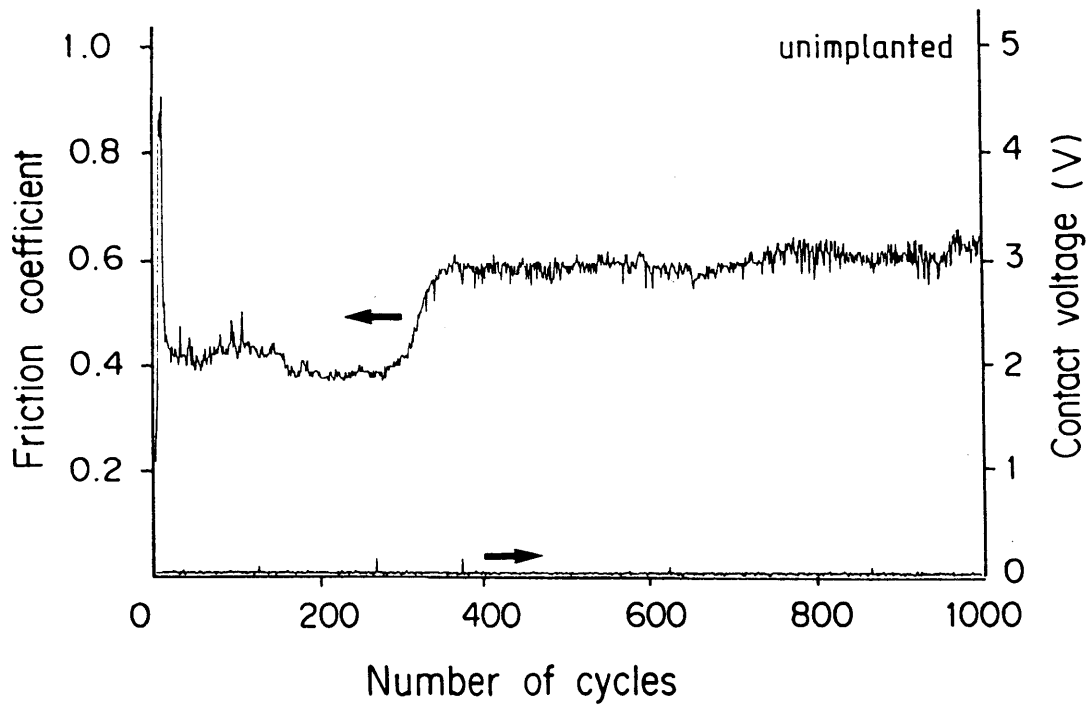


図 2.38 未注入 Fe 面の摩擦係数と接触電圧
 (未注入球に対する高速周揺動すべり試験、荷重：4.9 N)

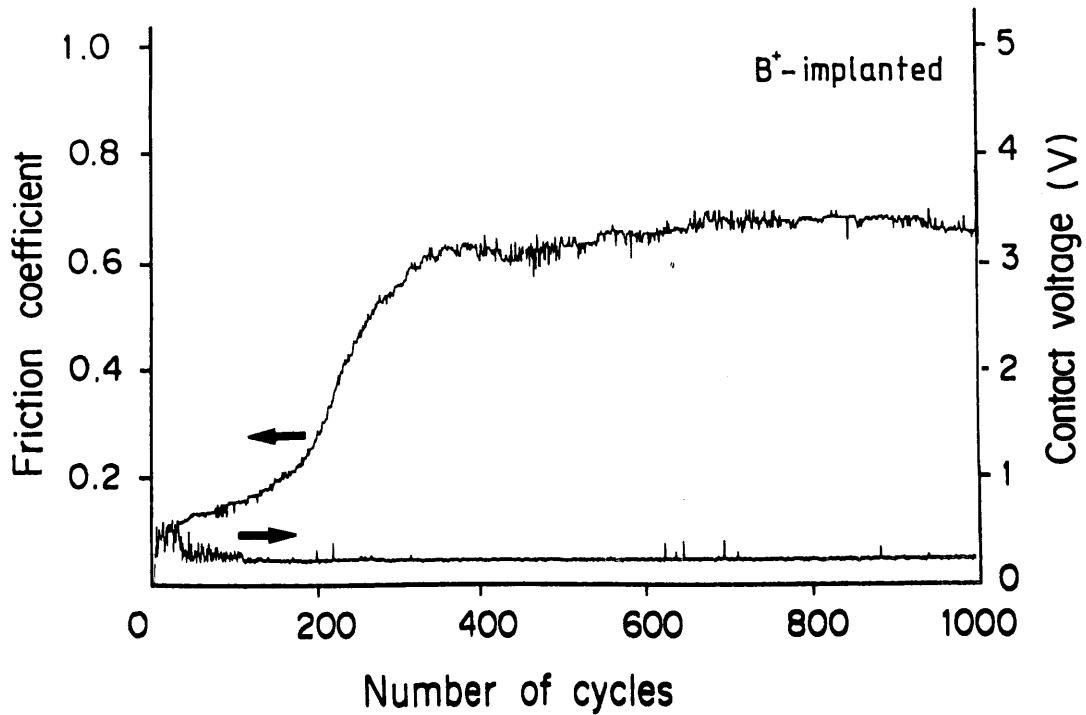


図 2.39 B⁺注入 Fe 面の摩擦係数と接触電圧
 (未注入球に対する高速周揺動すべり試験、荷重：4.9 N)

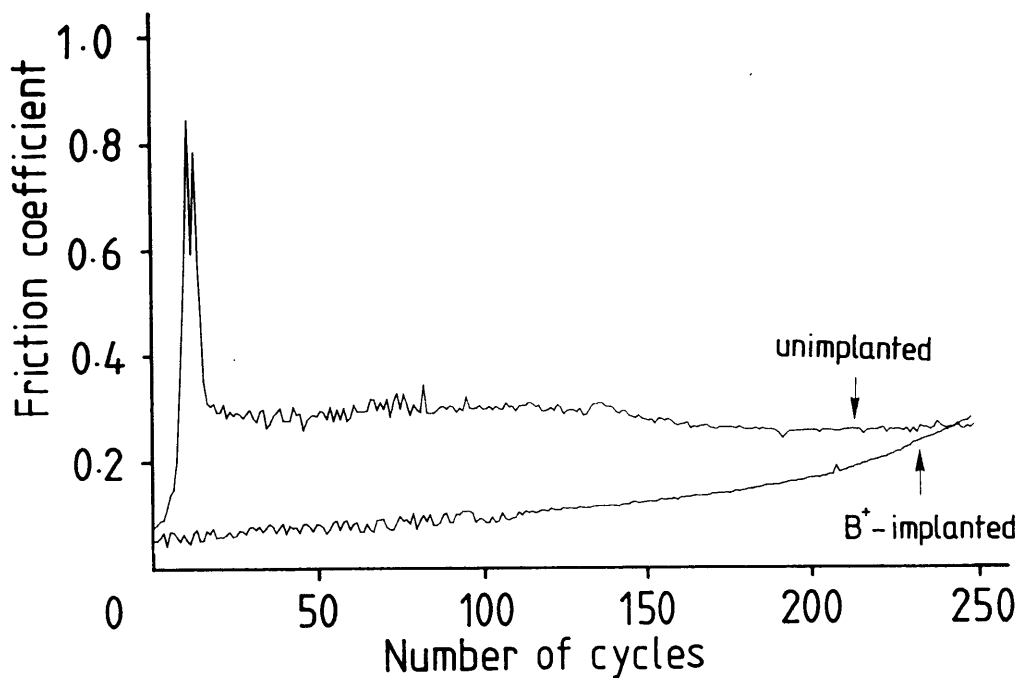


図 2.40 B⁺注入および未注入 Fe の摩擦係数
 (未注入球に対する高速周揺動すべり試験、荷重：4.9 N)

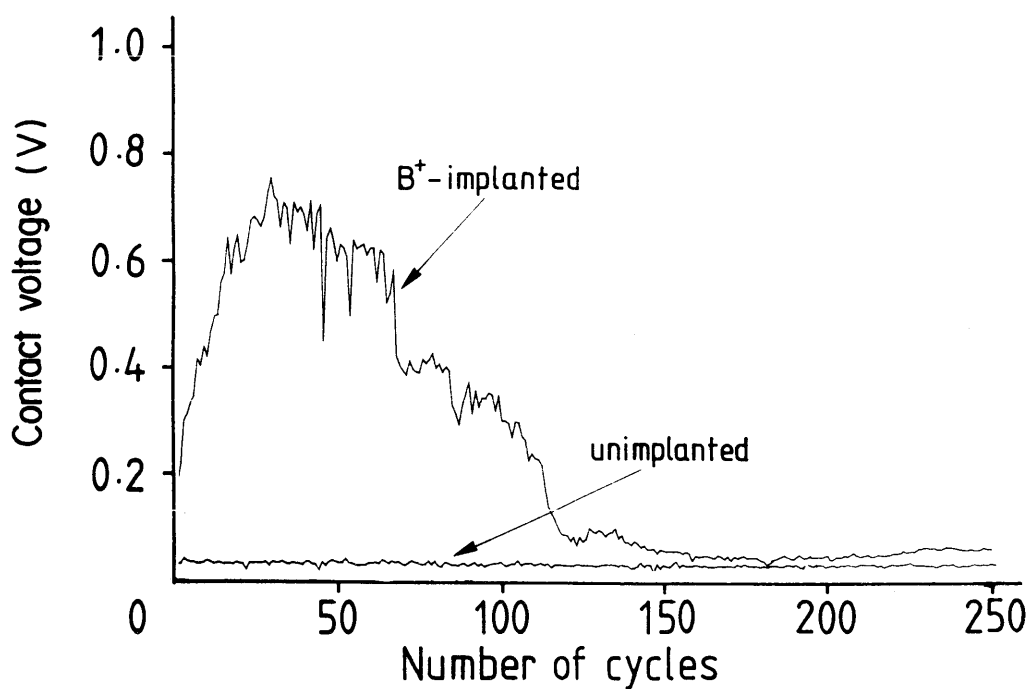


図 2.41 B⁺注入および未注入 Fe の接触電圧
 (未注入球に対する高速周揺動すべり試験、荷重：4.9 N)

注入ステンレス鋼の摩擦（2.4.3節参照）を摩擦させることによっても観測されたように、 B^+ 注入 Fe 面では、摩擦酸化による Fe 酸化物が接触界面に介在することに起因するものと考えられる。摩擦回数：150 回における B^+ 注入 Fe 面の接触電圧の減少に対応して、 B^+ 注入 Fe 面の摩擦係数の増加が開始することは、低摩擦、低摩耗の要因となっている B^+ 注入 Fe 面の接触界面における Fe 酸化物が、すべり摩擦によって接触界面から排出されることに起因するものと考えられる。このように、 B^+ 注入した Fe の摩擦においても、 B^+ 注入したステンレス鋼の摩擦と同様に、 B^+ 注入 Fe 面の低摩擦、低摩耗の要因として、接触界面に介在する Fe 酸化物の摩耗に対する保護作用が認められた。

2.6.2 Fe に対する B^+ 注入による Fe_2B の形成 [29]

B^+ 注入 Fe 面に形成される化合物を、ディフラクトメータを用いた X 線回折（X-ray Diffraction）により同定した。 B^+ 注入は、純 Fe（99.9%）に対し、加速電圧：100 keV、注入量： 4.55×10^{17} ions/cm²、電流密度：100 μ A/cm²の条件で行った。基板はイオン注入によって僅かに加熱され、その平衡温度は 40 °C になる。基板温度は図 2.1 に示した基板ホルダに取り付けた熱電対によって測定した。図 2.42 は、 B^+ 注入 Fe 面と、 Fe_2B 粉末（標準資料）の X 線回折パターンを示す。 B^+ 注入 Fe 面の回折パターンには、 α -Fe と Fe_2B からの明確な回折線が認められる。これらの回折パターンから測定した Fe_2B の面間隔を ASTM カードに記載されている Fe_2B の面間隔 [30] と併せて表 2.7 に示す。 B^+ 注入 Fe 面の回折パターンには、回折強度の比較的小さい (222), (042), (004) からの回折線を除いては、ほとんどの回折線を観測することができる。さらに、 Fe_2B の各々のピークは比較的先鋭である。したがって、 B^+ 注入 Fe 面には Fe_2B が形成されるとともに、その Fe_2B は比較的高い結晶性を有しているものと考えられる。回折パターンの解析から、 Fe_2B の結晶構造は $CuAl_2$ 構造であり、格子定数は $a=5.122 \text{ \AA}$, $c=4.244 \text{ \AA}^2$ と決定される。

B^+ 注入 Fe 面に Fe_2B が形成されたことは、X 線光電子分光（X-ray Photoelectron Spectroscopy）によっても確認できる。図 2.43 は、 B^+ 注入 Fe 面と Fe_2B 標準試料における B の 1s スペクトルである。図中、純 B における B の 1s スペクトルのピーク位置を示してある。純 B における B の 1s ピークは、 Fe_2B を形成することによって高エネルギー側にシフトし、このピーク位置は B^+ 注入 Fe 面と Fe_2B 標準試料におけるピーク位置に一致している。したがって、X 線光電子分光の測定によっても純 Fe に対して B^+ 注入することにより、Fe 表面には Fe_2B が選択的に形成されることが確認できる。

従来、 B^+ 注入 Fe 表面の化合物の同定については、Rauchenbach ら [31-33] による一連の実験的研究がある。彼らは、純 Fe に対する広範囲な注入量（ $10^{14} \sim 10^{17}$ ions/cm²）による B^+ 注入と、注入後のアニールにより多くの処理水準の試験片を作成した。そして、電子線回折を用いて B^+ 注入 Fe 面の結晶性を検討し、アニール温度と注入量に関する状態図を作成した。彼らの実験結果によると、ドーズ量が 1.5×10^{16} ions/cm² を越えると、 B^+ 注入 Fe 面は非晶質化されることが結論されている。また、この非晶質化された B^+ 注入 Fe 面を再び結晶化させるには注入後のアニールが必要であり、本研究で検討したドーズ量： 4.55×10^{17} ions/cm² の B^+ 注入 Fe 面では、450 °C のアニールによってはじめて Fe_2B が形成されることが指摘されている。同様な B^+ 注入 Fe 表面の非晶質化効果は、Ali ら [34] や Takagi [35] らによっても認められている。したがって、本研究で確認された純 Fe に対する B^+ 注入による Fe 表面の結晶化効果は、従来の実験結果と大きく異なる。

²ASTM カード： $a=5.1103 \text{ \AA}$, $c=4.2494 \text{ \AA}$ [30]

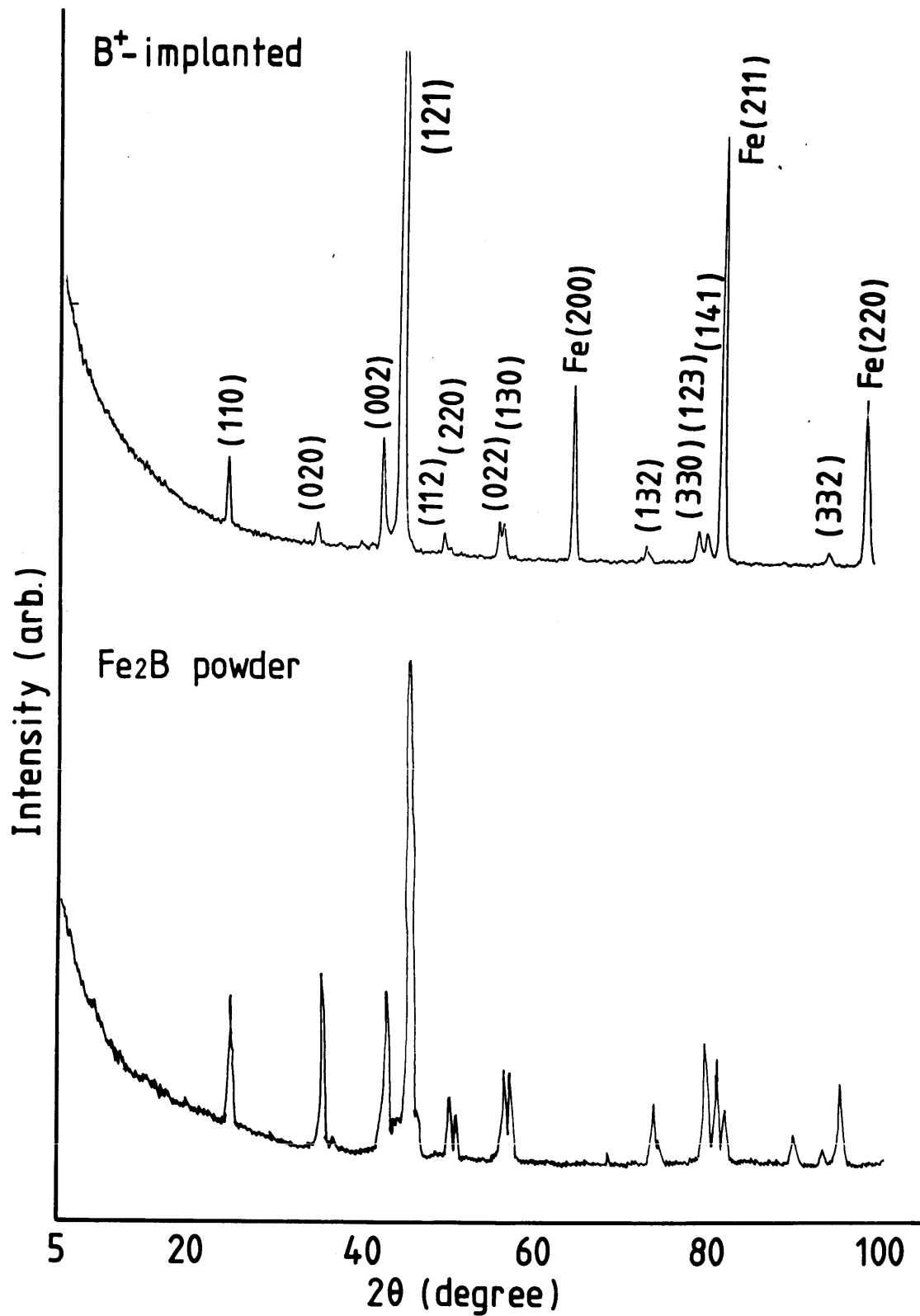


図 2.42 B^+ 注入 Fe 面および Fe_2B の X線回折パターン

表 2.7 B⁺注入 Fe 面の結晶面間隔

Table 1 Lattice spacings of RT-implanted Fe

RT-implanted Fe	Fe ₂ B	Fe ₂ B ^{a)}	hkl
3.621	3.621	3.613	110
2.561	2.561	2.554	020
2.122	2.137	2.124	002
2.029	2.017	2.011	121
1.830	1.832	1.8326	112
1.805	1.806	1.8079	220
1.632	1.634	1.6342	002
1.617	1.617	1.6166	130
-	1.373	1.3764	222
1.285	1.284	1.2859	132
1.202	1.204	1.2042	330, 123
1.190	1.195	1.1901	141
1.170	1.177	1.1428	240
-	1.095	1.0951	042
-	1.063	1.0625	004
1.047	1.047	1.0479	332
1.013	-	1.0191	114

a)ASTM

(in Å)

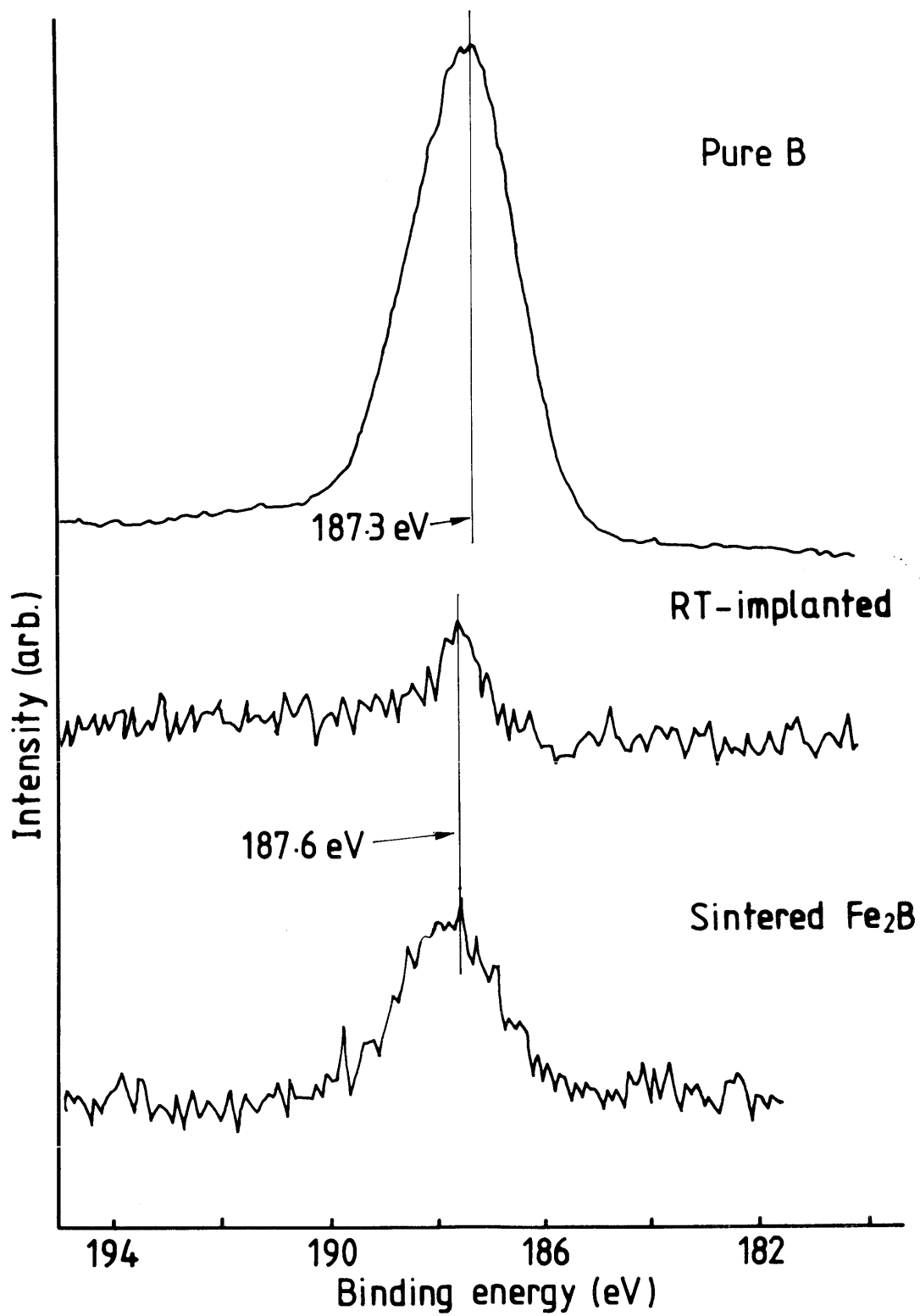


図 2.43 B⁺注入 Fe 面の X 線光電子分光スペクトル

イオン注入表面の結晶性は、イオン衝撃が生成する結晶欠陥による結晶性劣化と、再結晶による結晶性の回復のそれぞれの効果の相対的な寄与によって決定されるものと考えられる。基板における結晶欠陥の生成は、注入イオン、基板原子、そして注入イオンの加速エネルギーに依存する。第4章においても詳細に述べるが、金属の表面改質に対して通常選択される加速エネルギーとドーズ量のイオン注入（100 keV, 10^{17} ions/cm²）によると、イオン注入層におけるすべての基板原子を格子位置からはじき出すのに十分なエネルギー密度がイオン注入層に付与される。したがって、金属に対してイオン注入した場合、非晶質化領域の再結晶による結晶化がイオン注入表面の結晶性に大きく影響するものと考えられる。この場合、再結晶を律速する通常の要因として、第1に温度が挙げられる。イオン注入において、基板温度を決定する主要因はイオンビームの電力密度である。そこで、この観点から本研究のイオン注入条件を従来のイオン注入条件と比較すると、Aliら[34]は電力密度：0.2 W/cm²のB⁺ビームを用いているのに対し、本研究では、これより大きい電力密度：10 W/cm²のB⁺ビームを用いていることがわかる。彼らの報告には注入中の基板温度は記述されていないが、上述の電力密度の比較からは、本研究におけるB⁺注入時の基板温度はAliらの実験におけるB⁺注入時の基板温度よりも高いと考えるのが妥当である。したがって、以上の考察から本研究において見いだされた純FeへのB⁺注入によって結晶性の高いFe₂Bが生成される現象は、高電力密度のB⁺注入に起因する局所的な温度上昇を駆動力としたイオン注入時の再結晶に起因するものと考えられる。

2.6.3 Fe₂Bの結晶性に関する基板温度の効果 [29]

前節では、B⁺注入したFe表面の結晶性を決定する要因として、注入時の基板温度が重要であることを指摘した。本節では、注入時の基板温度の効果を明確に検証するため、注入時の基板温度を-20 ~ 300 °Cの範囲内で変化させ、B⁺注入Fe面の結晶性、硬度、摩擦を検討する。

基板温度を調節できる基板ホルダ（図2.1参照）を用い、基板ホルダの平衡温度を-20, 40, 300 °Cの3種に設定した。ホルダの加熱はホルダ内に組み込んだヒータにより、冷却はホルダ内に液体窒素を導入することによって行った。能動的な温度制御を行わない場合にも、前節で述べたように、イオン注入における高エネルギーイオン衝撃によって基板ホルダは40 °Cに加熱される。ここでは簡単のため、-20 °Cの注入を”低温注入”、40 °Cの注入を”室温注入”、300 °Cの注入を”高温注入”と呼ぶことにする。イオン注入条件は前節と同様であり、加速電圧：100 keV、注入量： 4.55×10^{17} ions/cm²、電流密度：100 μ A/cm²とした。

図2.44は、それぞれ、低温注入(a)、室温注入(b)、高温注入(c)によるB⁺注入Fe面のX線回折パターンである。室温注入（図2.44(b)）の回折パターンは、前節、図2.42に示したB⁺注入Fe面の回折パターンと同一である。高温注入によるB⁺注入Fe面の回折パターンは、室温注入によるB⁺注入Fe面の回折パターンと類似しており、それぞれの回折角、回折パターン形状に差異は認められない。

低温注入によるB⁺注入Fe面の回折パターンは、室温注入、および高温注入の回折パターンと異なる。低温注入の回折パターンにおいては、Fe₂BとFeの各々の回折線はブロードになるとともに、いくつかの回折線の強度は低下する。すなわち、低温注入によってB⁺注入Fe面の結晶性は劣化する。これは、低温注入では、基板原子の易動度が低下し、注入中の再結晶が抑制されることに起因するものと考えられる。以上の検討から、B⁺注入Fe

面の結晶性は注入時の基板温度に強く依存し、基板温度が低いほど注入中の再結晶による結晶性の回復が抑制される効果が示される。

注入元素の濃度分布は、基板母相内における注入元素の易動度に応じてイオン注入時に再分布する。したがって、注入元素の濃度分布は各温度におけるB⁺注入時の再結晶の活性化の程度を反映する。図 2.45 は、各温度のB⁺注入 Fe 面におけるB濃度分布を示す。まず、表面近傍の濃度分布に着目すると、室温注入と高温注入したB⁺注入 Fe 面には、表面近傍において濃度の上昇が認められる。これに対し、低温注入したB⁺注入 Fe 面については表面近傍における濃度の上昇は認められない。したがって、室温注入と高温注入における極表面での濃度上昇効果は、注入中に注入元素の易動度が活性化されるため、注入されたBが表面方向へ拡散することに起因するものと考えている。また、B濃度分布の尾の部分（500 nm 程度）に着目すると、注入時の基板温度が高いほど注入したBは材料内部により深く拡散する。すなわち、注入時の基板温度が高いほど注入元素の易動度とこれに伴う再結晶が活性化されるものと考えられる。

次に、各基板温度で注入したB⁺注入 Fe 面の機械的性質について述べる。表面の硬度は、三角錐の圧子を用いた微小硬度測定装置（Shimadzu DUH-50）によって測定した。本装置によると、押し込み深さは差動変圧器によって最大分解能：10 nm まで検出できる。測定された押し込み深さに基づいて、硬度は次式によって与えられる。

$$\text{Hardness} = 3.861 \times 10^6 P/D^2 \quad (2.2)$$

ここで、P は負荷（mN）、D は押し込み深さ（nm）である。試験においては6種の負荷：0.49, 0.98, 1.96, 2.94, 3.92, 4.9 mN を用いた。図 2.46 は、B⁺注入 Fe 面と未注入 Fe 面の硬度と押し込み深さとの関係を示す。各試料における6個のデータは、6種の負荷の試験におけるデータに対応する。純 Fe の硬度と比較すると、B⁺注入は Fe 表面の硬度を増加することがわかる。これは、Fe₂B が高硬度³を有することに起因するものと考えられる。注入時の基板温度の影響については、基板温度は低いほどB⁺注入 Fe 面の硬度は増加する。各基板温度でのB⁺注入 Fe 面の同一負荷における押し込み深さを比較すると、これは硬度の増加に伴って減少している。低温注入によるB⁺注入 Fe 面の高い硬度は、その低い結晶性に起因するものと考えられる。これに対して室温注入と高温注入によるB⁺注入 Fe 面は、低温注入によるB⁺注入 Fe 面に比して結晶性が高いために低い硬度を示すものと考えられる。

B⁺注入 Fe 面の硬度の深さ方向分布を詳細に観察すると、低温注入と室温注入によるB⁺注入 Fe 面の硬度の深さ方向分布には、深さ：100 nm にピークが存在することがわかる。ある押し込み深さにおける硬度は、特定の深さにおける硬度と1対1に対応するものではないが、硬度と押し込み深さとの関係は、深さ方向に対する硬度の相対変化を反映する。この観点から、低温注入と室温注入したB⁺注入 Fe 面の硬度分布における最大硬度を示す深さは、B濃度分布の最大濃度深さ：90 ~ 100 nm（図 2.45 参照）によく一致していることは興味深い。LSS 理論によると、核弾性衝突による蓄積エネルギー分布は注入元素の濃度分布に類似する。したがって、上述の硬度分布は非晶質化領域の分布に対応するものと考えている。

最後に、各基板温度でのB⁺注入 Fe 面の摩擦について述べる。図 2.47 は、低速往復すべり試験（2.3.1 節参照）による摩擦痕の観察結果、図 2.48 は、その摩擦痕プロファイル

³焼結材で 3000 程度の硬度を示す。

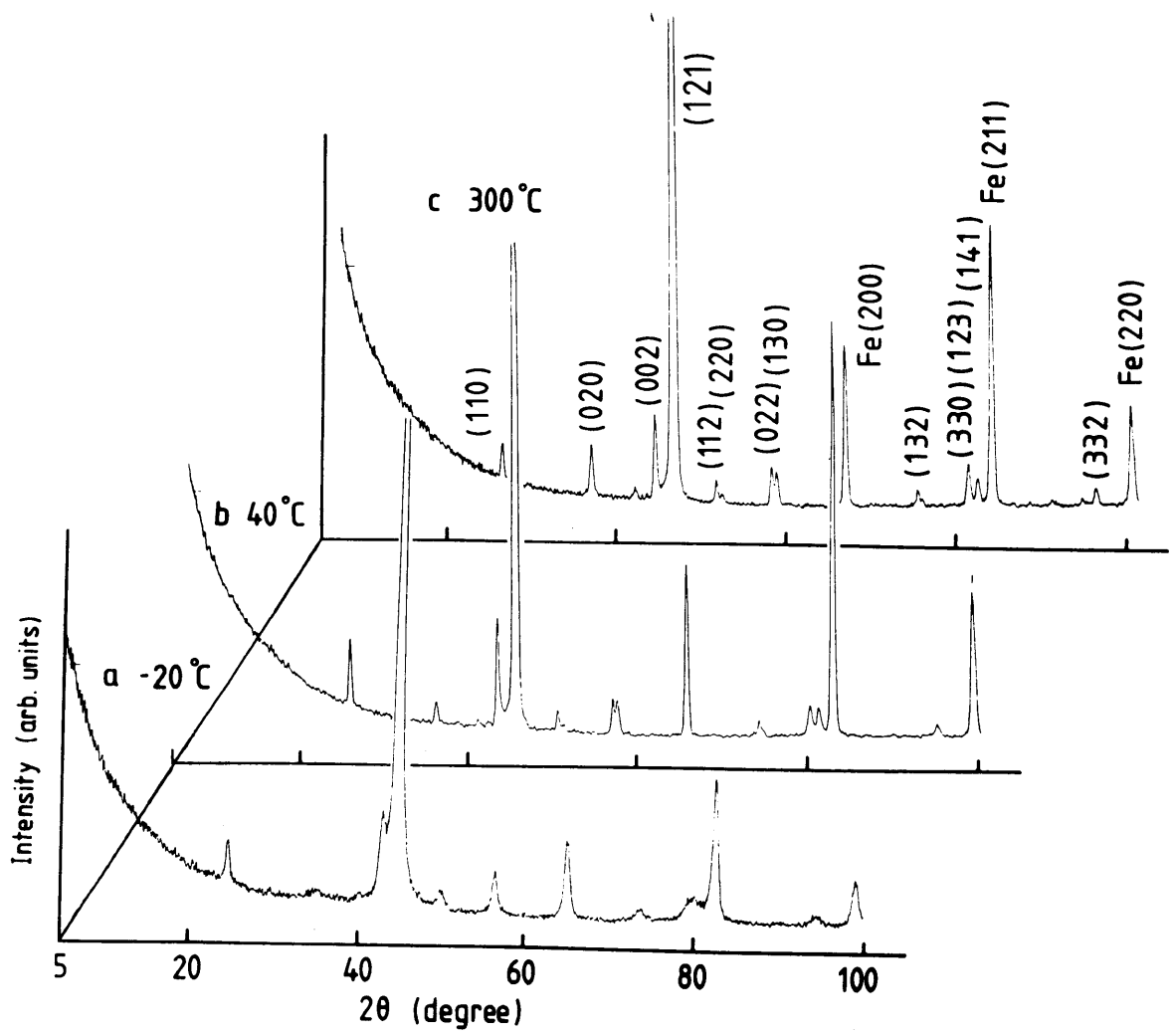


図 2.44 B⁺注入 Fe 面の結晶性に関する基板温度の効果

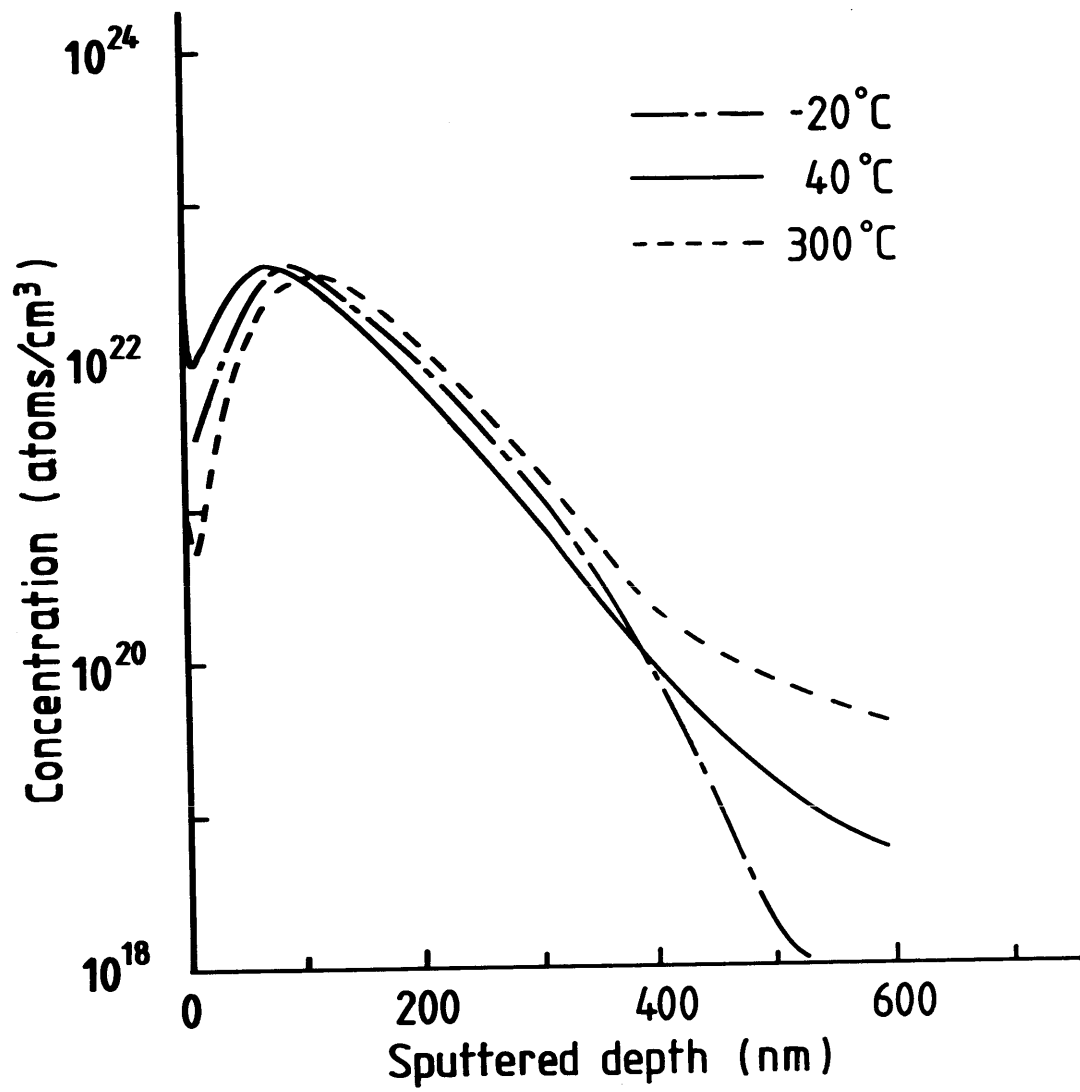


図 2.45 B⁺注入 Fe 面の B 濃度分布

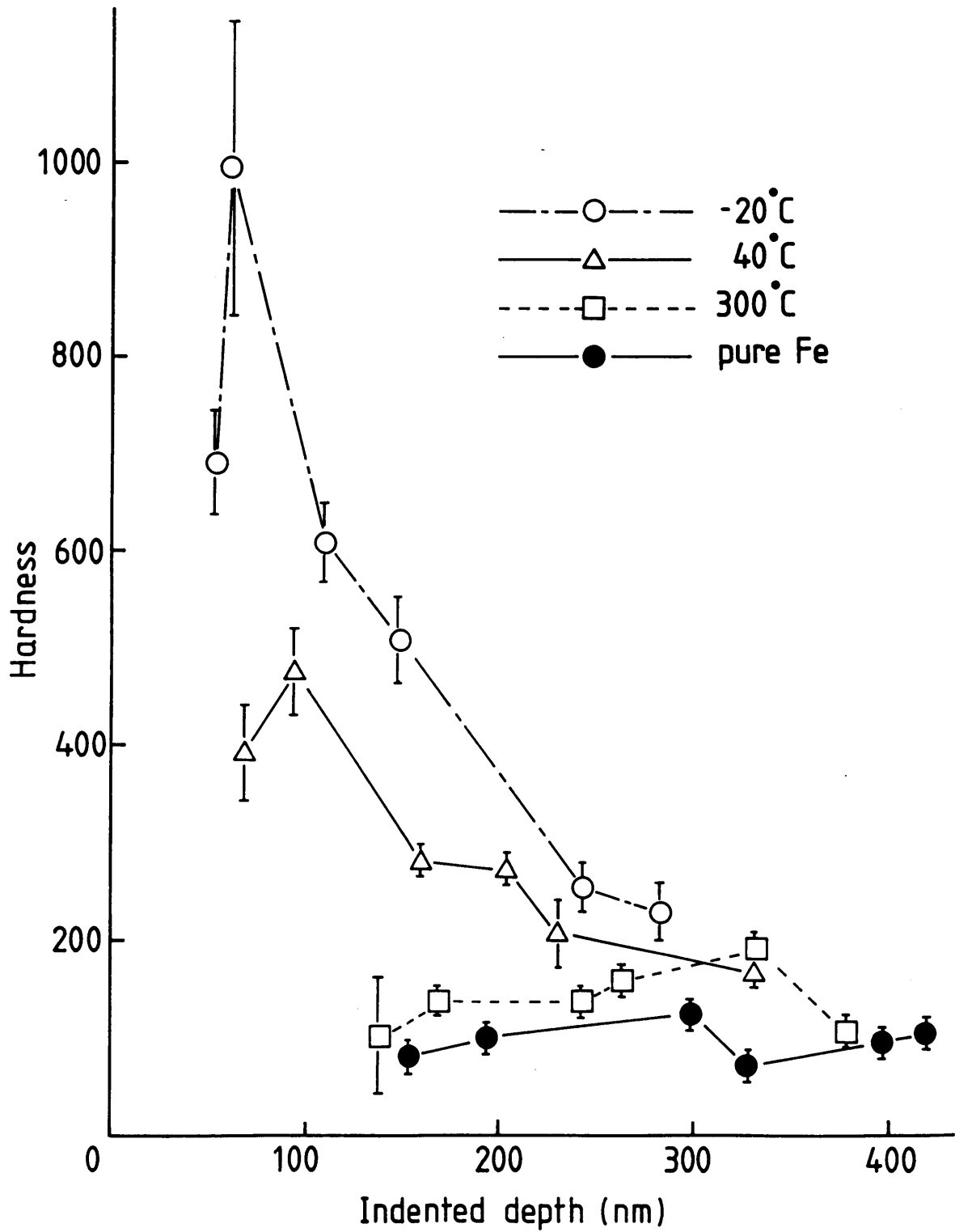
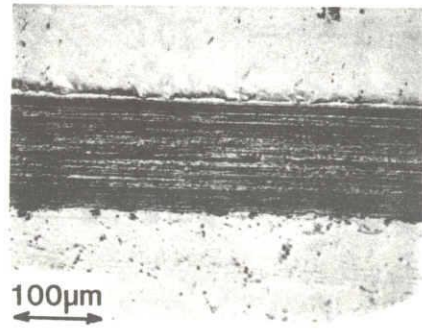
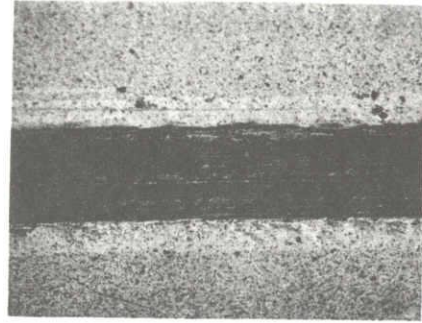


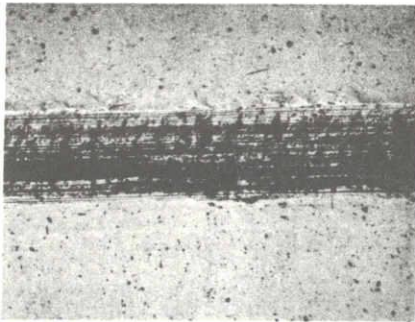
図 2.46 B⁺注入 Fe 面の微小硬度



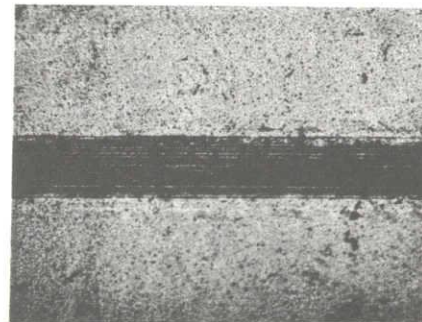
(a) Pure Fe



(c) Hot-implanted



(b) RT-implanted



(d) Cold-implanted

図 2.47 B⁺注入 Fe 面の摩擦痕
(未注入球に対する低速往復すべり試験、荷重：4.9 N、摩擦回数：20)

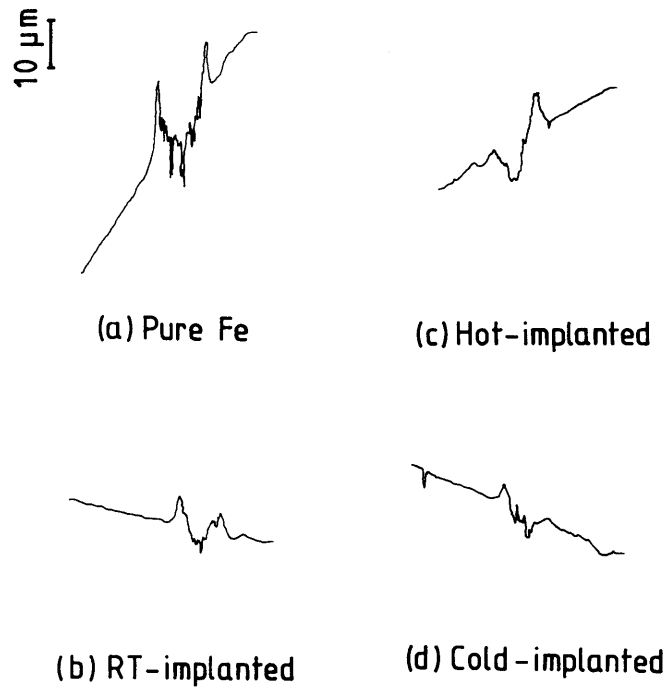


図 2.48 B⁺注入 Fe 面の摩擦痕プロフィール
 (未注入球に対する低速往復すべり試験、荷重：4.9 N、摩擦回数：20)

である。各々を比較して観察すると、注入時の基板温度が低く、したがって、B⁺注入 Fe 面の硬度が増加するほど B⁺注入 Fe 面の耐摩耗性は向上することが認められる。

2.7 小括

本章においては、第 1 に、各種基板材料の摩擦についてイオン注入効果を検討した。主として、B⁺注入したステンレス鋼の基礎的な摩擦・摩耗特性の把握と、その摩擦機構の議論に主眼を置いた。

B⁺注入は、B⁺注入面の処理層の深さが通常の表面処理層の深さ（数 μm ）に比して非常に小さい（数 10 nm）にもかかわらず、Fe 基材料の摩擦・摩耗特性を改善するのに効果的である。基礎的な摩擦実験によると、B⁺注入によりステンレス鋼の摩擦係数は 0.75 から 0.15 に減少するとともに、耐摩耗性も向上する。

B⁺注入した Fe 基材料の低摩擦化は、イオン注入表面に形成される低凝着性、高硬度の Fe₂B に起因する。B⁺注入した Fe 基材料の低摩耗化は、摩擦酸化によって接触界面に形成される Fe 酸化物の保護作用に起因する。未注入の Fe 基材料の摩擦においては、摩擦酸化によって生成される Fe 酸化物はアプレッシブに作用し摩耗を増大させる。これに対し、B⁺注入した Fe 基材料の摩擦においては、摩擦酸化によって生成した Fe 酸化物はすべり摩擦時において接触界面に安定に介在し、基板の摩耗を抑制する効果を示す。

B⁺注入した純 Fe 表面の同定を試みたところ、純 Fe に対する B⁺注入によって Fe₂B が選択的に形成される効果を見いだした。B⁺注入 Fe 表面の結晶性、硬度に関するイオン注入時の基板温度の効果の検討から、イオン注入時の基板温度が減少するとともに B⁺注入 Fe 表面の結晶性は劣化する効果を明らかにした。

第 2 章 の 参 考 文 献

- [1] N. E. W. Hartley, G. Dearnaley, J. F. Turner and J. Saunders: Proc. Conf. on Applications of Ion Beams to Metals, Albuquerque, 1973 (Plenum Press, New York, 1974) 123.
- [2] W. R. Jones and J. Ferrante: ASLE Trans., 26, 351 (1983).
- [3] I. L. Singer and T. M. Barlak: Appl. Phys. Lett., 43, 123 (1983).
- [4] A. K. Suri, R. Nimmagadda and R. F. Bunshah: Thin Solid Films, 64, 2, 191 (1979).
- [5] J. Ferrante and W. R. Jones: NASA-TP-1989 (1928).
- [6] G. White and G. Dearnaly: Wear, 64, 327 (1980).
- [7] R.N. Bolster and I.L. Singer; ASLE Trans., 24, 526 (1981).
- [8] I. L. Singer and J. S. Murday: J. Vac. Sci. Technol., 17, 327 (1980).
- [9] M. Baron, A. L. Chavog, J. Sohreurs and R. Kossowsky: Nucl. Instr. and Meth., 182/183, 531 (1981).
- [10] J. L. Whiton, M. M. Feruron, G. T. Ewan, I. V. Mitchell and H. H. Plattner: Appl. Phys. Lett., 41, 150 (1982).
- [11] G. Longworth and N. E. W. Hartley: Thin Solid Films, 48, 95 (1977).
- [12] M. Carbucicchio, L. Bardani and S. Tsoto: J. Appl. Phys., 25, 4589 (1981).
- [13] R. A. Kant, S. M. Myers and S. T. Pierauy: in Ion Implantation in Semiconductors, eds., F. Chernow, J. A. Borders and D. K. Briece, Plenum Press, New York, 191 (1976).
- [14] A. G. Cullis, J. A. Borders and J. K. Hirvonen and J. M. Poate: Philos. Mag., 73, 615 (1978).
- [15] 米村次男: 機械技術, 30, 7, 46 (1980).
- [16] J.A.Kirk, G.W.Egerton and B.D.Sartwell: J. of Tribology, Trans.ASME, 105 (1983) 239.
- [17] M. Hirano and S. Miyake: J. of Tribology, Trans. ASME, 107, 467 (1985).
- [18] J. Lindhard, M. Scharff and H. E. Schiott: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 33, 14 (1963).
- [19] 山口真史: 真空, 18, 11, 392 (1975).
- [20] Y. Okabe, M. Iwaki, K. Takahashi, S. Namba and K. Yoshida: Surf. Sci., 86, 257 (1979).
- [21] J. F. Archard and W. Hirst: Proc. Roy. Soc., Series A, 236. 397 (1956).
- [22] T. F. Quinn: Brit. J. Appl. Phys., 13, 33 (1962).
- [23] 佐藤準一: 潤滑, 28, 11, 1 (1983).
- [24] M. Hirano and S. Miyake: Proc. of the JSLE Int. Tribology Conference, 245 (1985).
- [25] R. Holm: in Electric Contacts (Springer Verlag, 1967)
- [26] 相原 了: 潤滑, 24, 12, 775 (1979).
- [27] C. Maxwell: in Electricity and Magnetism, 1, 308 (1873).
- [28] M. Iwaki, H. Hayashi, A. Kohno and K. Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys., 20, 31 (1981).
- [29] M. Hirano and S. Miyake: Appl. Phys. Lett., to be published.
- [30] ASTM: X-ray powder Data File No.36-1332.
- [31] B. Rauschenbach and K. Hohmuth: Phys. Stat. Sol., 72, 667 (1982).

- [32] K. Hohmuth, B. Rauschenbach, A. Kolitsch and E. Richter: Nucl. Instr. Meth., 209/210, 249 (1983).
- [33] B. Rauschenbach and V. Heera, J. Less-Common Metals: 117, 323 (1986).
- [34] A. Ali, W. A. Grant and P. J. Grundy: Philo. Mag., B37, 3, 353 (1978).
- [35] T. Takagi, I. Yamada and H. Kimura: Proc. Fourth Int. Conf. on Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials, 335 (1974)(Plenum Press, New York, 1975).

Chapter 3

Na⁺ 注入 Al 薄膜の凝着

3.1 緒言

2つの金属表面が接触すると、その界面に凝着力が生ずる。凝着力は摩擦の凝着理論¹[1]における基本量であり、この値は摩擦摩耗の大小の目安になる。この観点から、凝着力の基本特性、例えば、接触荷重依存性、超高真空下における表面物性と凝着力との関係など[2,3]が詳細に調べられている。また、これらの基本特性の考察から凝着理論を検証しようとする試みが主として金属材料を対象として検討されてきたが、今のところ真実接触という概念に基づく凝着理論は、一連の実験結果を首尾一貫して説明するには至っていない。

凝着理論の基礎となっているものは、真実接触という一種の簡単な作業仮説であり、凝着理論を精密化、拡張、さらには凝着力の起源を議論しようとする立場からは、より基本的な物性に基づいた取扱いが必要である。事実、真実接触という概念自体完全に検証できているとは言いがたく、一連の凝着力の接触荷重依存性の検討[2,3]からも真実接触の概念の妥当性は確認されていないのが現状である。

今、現実的な2つの表面を接触させるという操作を考える。この時、負荷をかけられた2表面がある接触状態に至るまでには、表面の凹凸の弾塑性変形、基板自身の変形、そして表面吸着層の破壊などの多くの接触過程が存在する。したがって、凝着力は金属表面の物理化学的性質、荷重のかけかた、表面の弾塑性的性質、表面汚染層などの多くの因子の影響を受け、摩擦特性の常であるが、凝着力の測定結果にはばらつきが多い。Chzichos[4]はこのような点を踏まえ、凝着力の影響因子を以下に示すように分類することを提案している。

1. 接触点の塑性変形；金属の延性とこれが真実接触面積におよぼす影響
2. 弾性応力場
3. 表面汚染層の破壊
4. 凝着部における電子的相互作用に起因する力

摩擦や摩耗を主とした摩擦現象は、本来、表面に強く依存した特性であって、その機構解明へのアプローチには表面物性の観点から検討すべきであり、凝着力の起源に迫ろう

¹力のつりあいによって真実接触面積が決まり、その部分が凝着して強度を持つことが摩擦の原因であるとする。

とすれば表面の電子物性に立脚することは不可欠のことと考えられる。ここで、2表面が近接した場合の表面間に存在する電子的相互作用を考えると、これは遠距離相互作用と近距離相互作用に大別できる。前者は Van der Waals 力、そして、後者は電荷 2 重層による静電的な力や、電子の波動関数の重なり起因する金属結合的な力である。ここで考えようとしている問題は凝着力を検討することであり、すなわち、2表面が原子間距離以下に接近した場合の近距離相互作用を明らかにすることである。

潤滑における実用的問題の 1 つに材料の摩擦摩耗の低減が挙げられる。この目的のために各種の表面処理法が広く検討されている。本研究においても、真空中などの特殊環境下においても固体潤滑性に優れる表面を創成するために、第 2 章で述べたように、イオン注入 [5] を用いた表面改質を検討している。このような表面改質を目的とした材料設計を進める上で、計算物理によって新しい材料系における物性予測をシミュレートすることが可能になれば、理論の有用性は益々増大する。例えば、金属表面の合金化に伴う摩擦特性を理論計算によって予測することがある程度可能になれば、実験では容易に合成できない系を取扱ったり、一層の機能向上を目指すための指針を得ることが期待される。

以上の観点から、本章においては凝着部の電子状態に着目し、界面における電子的相互作用力に起因する 2 表面間の近距離相互作用を検討する。初めに、そのための計算手法を確立する。そして、次にこの計算手法を合金の電子状態の評価に拡張し、実験値と比較検討することによって理論の検証を図る。

3.2 金属の凝着力の理論計算

本節で展開する理論においては、現実の表面に存在する吸着層などの影響を取り除いた理想的な 2 金属界面をモデルとして考える。そして、このモデルに基づいて、電子-イオン、電子-電子、イオン-イオンの各量子力学的相互作用に起因する凝着力を検討する。最初に、理論の基盤となる密度汎関数理論を概説し、次いで合金の凝着力の定式化、計算結果について記述する。

3.2.1 密度汎関数理論

基底状態にある量子系の電子状態が、Hohenberg-Kohn-Sham にはじまる密度汎関数理論 [6,7] を用いて有効に定められることが計算機能力の増加に伴い実証されつつある。この 10 年間ほどの間に密度汎関数理論に基づいた原子、分子、固体の電子状態の計算が非常に精力的に行われると同時に [8]、密度汎関数理論の基礎的側面を議論する論文も数多く発表されている。

密度汎関数理論は次の二つの定理に基づいている。

1. 相互作用をしている外場 $v(\vec{r})$ 中の多電子系の非縮重基底状態は電子密度 $n(\vec{r})$ の一意的汎関数で、全エネルギーの変分原理により定められる。
2. この多電子系の問題は、 $n(\vec{r})$ の汎関数である有効ポテンシャル $v_{eff}(\vec{r})$ 中の相互作用のない多電子系の問題（一電子問題）に帰着する。

この際、1. の変分問題で $n(\vec{r})$ は完全に任意ではなく物理的に許される $n(\vec{r})$ でなくてはならないこと、またこれと関連して 2. の一電子問題で得られる $n(\vec{r})$ がもとの多電子系

の密度として適当なものであるかどうかの証明が今のところないことに注意する必要がある。ここに、 $n(\vec{r})$ は電子密度、 \vec{r} は位置である。

これらの定理に従って全エネルギーは、

$$E_v[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T_s[n] + E_{xc}[n] \quad (3.1)$$

と書くことができる。なおここではハートリー原子単位 ($m_e=1, e^2=1, \hbar=1$) を用いている。本章で用いた単位系は一部を除いてSI単位系である。原子容積、ポテンシャルエネルギーについては、原子単位 ($1 \text{ a.u.}=5.2918 \times 10^{-11} \text{ m}, 1 \text{ Ry.}=27.2 \text{ eV}$) を用いた。(3.1) 式の右辺第一項は、外場との相互作用エネルギー、第2項は古典的電子間クーロン相互作用エネルギー、第3項は非相互作用多電子系の運動エネルギー、第4項は交換相関相互作用エネルギーを示す。ここに、 \vec{r}' は自分自身の位置を含めないことを意味する。次に、有効ポテンシャル $v_{eff}[n; \vec{r}]$ を次式のように定義する。

$$v_{eff}[n; \vec{r}] = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dr' + v_{xc}[n; \vec{r}] \quad (3.2)$$

ここに、

$$v_{xc}[n; \vec{r}] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.1)$$

である。したがって交換相互作用エネルギー $E_{xc}[n]$ の形式を仮定すれば $v_{eff}[n; \vec{r}]$ を知ることができ、一つの電子の波動方程式を self-consistent なポテンシャルを求める問題として解くことにより、N 個の相互作用を及ぼし合っている電子の分布を求めることができる。

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}[n; \vec{r}] \right\} \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (3.4)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i \neq j}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.5)$$

ここに、 Ψ_i は一電子波動関数、 ϵ_i はエネルギーである。ただし、N 電子系を扱っているとして (3.5) 式での和は ϵ_i の小さい順に N 個の状態について行う。

3.2.2 凝着力を計算するための定式化

Ferrante ら [9] は、Lang ら [10] による密度汎関数理論に基づく表面エネルギーの計算手法を応用し、2 金属表面間に作用する凝着力の計算方法を展開した。ここでは、Ferrante らによる手法を基に凝着力の計算を合金系に拡張することを試みる。

凝着実験では、2 金属表面を接触させ、次にこれを引き離すのに必要な力を測定する。ここで計算する凝着エネルギーは 2 表面間距離 a の関数であり、次式で定義される。

$$E_{Ad} = \frac{[E(a) - E(\infty)]}{2A} \quad (3.6)$$

すなわち、 E_{Ad} は、2つの表面を距離 a から無限大にまで引き離すのに要する仕事量を断面積 A の2倍で除したものである。

ここで取り扱うモデルを図 3.1 に示す。このモデルでは、金属中のイオンによる正電荷を均一な background (jellium モデル [11]) によって置き換えている。したがって、界面の電子分布は jellium をポテンシャルとして電子の波動方程式を解くことによって決定される。

基底状態の原子の全エネルギー $E[n]$ は、Hohenberg and Kohn[7] の gradient expansion formalism に従うと次式のように表される。

$$E[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} + F[n] \quad (3.7)$$

ここに、 Z_i は i 番目のイオンの原子価、 $R_{ij} = r_i - r_j$ である。 $F[n]$ は次式で表される。

$$\begin{aligned} F[n] = & \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int n^{\frac{5}{3}}(\vec{r})d\vec{r} \\ & - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int n^{\frac{4}{3}}(\vec{r})d\vec{r} \\ & - 0.056 \int \frac{n^{\frac{4}{3}}}{0.079 + n(\vec{r})^{\frac{1}{3}}} d\vec{r} \\ & + \frac{1}{72} \int \frac{(\nabla n(\vec{r}))^2}{n(\vec{r})} d\vec{r} \\ & + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (3.8) \end{aligned}$$

(3.8) 式で最初の3項はそれぞれ、均一な密度 n を有する電子ガスに起因する電子の運動エネルギー、交換相互作用エネルギー、および、相関相互作用エネルギーを表す。第4項は不均一な電子ガスに起因する運動エネルギーの一次の項である。最後の項は古典的な電子間クーロン相互作用エネルギーである。

Na などのアルカリ金属や、Al などの単純金属では、イオン芯に束縛された電子のスクリーニング作用が存在するため、図 3.1 に示した jellium モデルがこれらの金属の簡単なモデルとしてよい近似を与えることが知られている。しかし、現実の結晶内にはイオンによる周期的ポテンシャルが存在するため、理論の精密化を図るためには電子-jellium の相互作用を電子-イオンの相互作用と置き換える必要がある。ここでは Lang[10] らの手法に従い、電子-イオンの相互作用を擬ポテンシャル [12] を用いて表した。Na や Al などの金属では、擬ポテンシャルと jellium によるポテンシャルとの差は、特に最密面については小さいものと考えられるので、擬ポテンシャルによる効果を摂動として取入れ、第一次の摂動項まで考慮に入れることにより全エネルギー $E[n]$ の表示式として次式を得る。

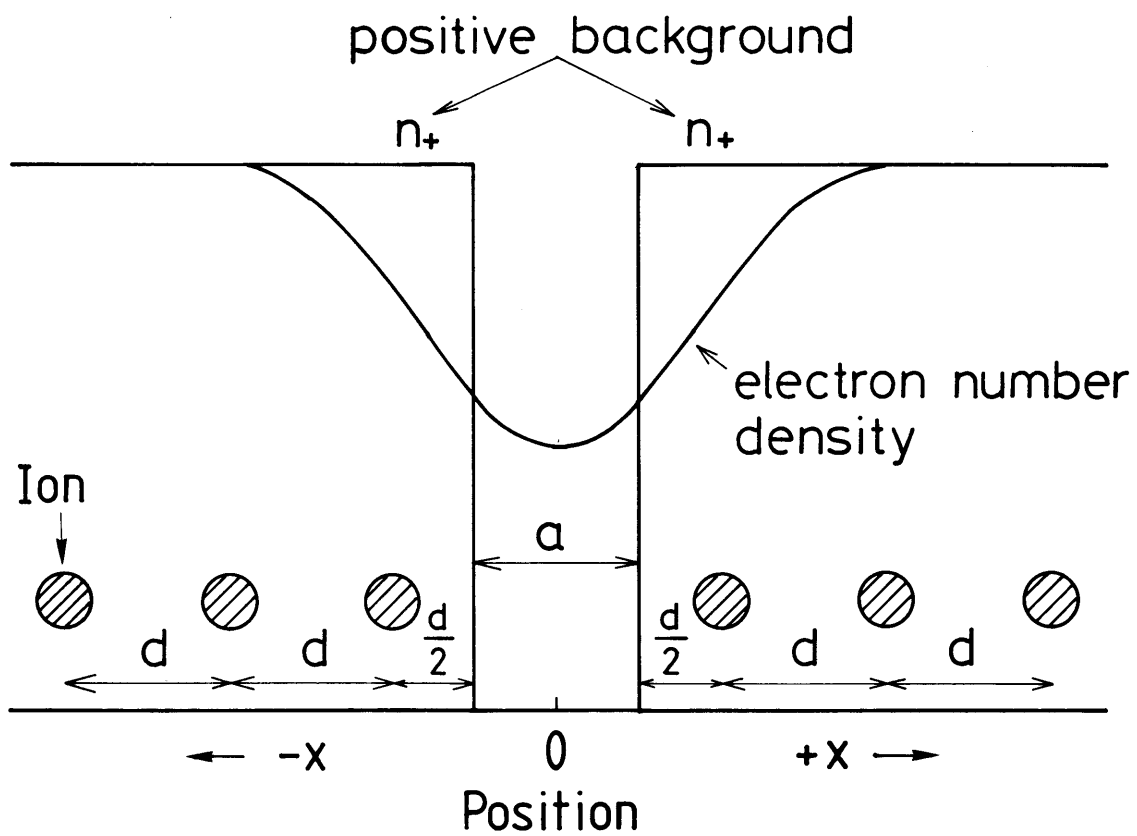


図 3.1 jellium モデル

$$E[n] = A \int v_j(x, a) n(x, a) dx + A \int \delta v(x, a) n(x, a) dx + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{Z_i Z_j}{\bar{R}_{ij}} \quad (3.9)$$

ここに、 v_j はjelliumによるポテンシャル、 A は断面積そして、 δv は擬ポテンシャルとjelliumとによるポテンシャルの差を表面と平行な結晶面に沿って平均化したものである。 δv の具体的計算方法については付録1に示した。擬ポテンシャルとしては、図3.2に示すようなAshcroft[13]の擬ポテンシャル v_{ps} を用いた。

$$\begin{aligned} v_{ps} &= 0 \quad r \leq r_c \\ &= -\frac{Z}{r} \quad r \geq r_c \end{aligned} \quad (3.10)$$

ここに、 r_c は実験値を用いて決定されるポテンシャルパラメタである。

(3.8)式の最初の2項と、 $F[n(x, a)]$ の古典的な電子間相互作用の項とをあわせて次式のように表す。

$$-\frac{1}{2} A \int \rho(x, a) \phi(x, a) dx + W_{int}(a) \quad (3.11)$$

ここに、 $W_{int}(a)$ はion-ionとjellium-jelliumのそれぞれの相互作用の差である。 $W_{int}(a)$ の導出方法はFerranteら[14]の論文に詳しいが、fcc(111)-fcc(111)接触の場合の具体的な形式は次のようである。

$$\frac{W_{int}(a)}{A} = -\frac{2\sqrt{3}Z^2}{c^3} \exp\left[-\frac{2\pi}{c} \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)(d+a)\right] \quad (3.12)$$

交換相関相互作用エネルギー $E_{xc}[n]$ は、局所密度近似²を仮定して表される。[15] LDAでは、 $v_{xc}(\vec{r})$ (3.2式参照)をその地点の電子密度 $n(\vec{r})$ の関数 $v_{xc}(n(\vec{r}))$ としており次式で表わされる。

$$E_{xc}[n] = \int \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.13)$$

ここに、 $\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ は、電子密度 $n(\vec{r})$ を持つ均一な電子ガスの交換相関相互作用エネルギーである。ここでは、Wigner[16]により導出された次のような近似式を用いた。

$$\epsilon_{xc}(n) = -\frac{0.458}{r_s(n)} - \frac{0.44}{r_s(n) + 7.8} \quad (3.14)$$

ここに、 $r_s(n)$ は次式で定義される。

$$\left(\frac{4\pi}{3}\right)[r_s(n)]^3 = \frac{1}{n} \quad (3.15)$$

²Local Density Approximation: LDA

最後に、(3.4),(3.5) 式を書き直して、以下の self-consistent な問題を得る。

$$\left\{-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2} + v_{eff}(n; x)\right\}\Psi_k^{(i)}(x) = \frac{1}{2}(k^2 - k_F^2)\Psi_k^{(i)}(x)$$

$$n(x, a) = \frac{1}{4\pi^2} \sum_{i=1}^2 \int dk |\Psi_k^{(i)}(x)|^2 (k^2 - k_F^2) \quad (3.16)$$

$$v_{eff}(n; x) = \phi(x, a) + \frac{\delta E_{xc}[n(x, a)]}{\delta n(x, a)}$$

ポテンシャルエネルギー $\phi(x, a)$ は次の Poisson 方程式を解いて求められる。

$$\frac{d^2\phi(x, a)}{dx^2} = -4\pi[n(x, a) - n^+(x)] \quad (3.17)$$

ここに、 $\Psi_k^{(i)}(x)$ は 2 重に縮退した波動関数、 k_F は Fermi 波数、 $n^+(x)$ は jellium の密度である。以上の具体的な計算方法については付録 2 に示した。

凝着エネルギーは $a=\infty$ とした場合のエネルギー $E(\infty)$ を基準としているが、 $E(\infty)$ は金属-真空界面における電子密度分布 [17] から計算した。

3.2.3 仮想結晶近似による合金への拡張

合金を取り扱う場合には、合金に対して簡単なしかも適切な物理的モデルをたてる必要がある。Hayes ら [18]、Inglesfield [19]、および Stroud [20] らは、合金のポテンシャル $W(\vec{r})$ は純金属 A, B のそれぞれの平均的なものであるとし、これを

$$W(\vec{r}) = \sum_{j(A)}^{N_A} w(\vec{r} - \vec{R}_{j(A)}) + \sum_{j(B)}^{N_B} w(\vec{r} - \vec{R}_{j(B)}) \quad (3.18)$$

と表した。ここに、 $w(\vec{r} - \vec{R}_{j(A)})$ は、1 個の A 原子による合金のポテンシャルへの寄与を表す。この仮定は仮想結晶近似³ と呼ばれる。VCA では、合金化に伴う結晶のひずみエネルギーの効果⁴を検討することが重要との指摘もあるが、ここでは当面考慮しない。合金系への拡張を検討する際、第 1 ステップとしてまず VCA を適用するのが簡便であり見通しが得られやすいと考え、ここでは VCA を用いて純 Al に 5at.% の Na を合金化⁵した場合の効果を検討した。VCA によると、原子容積 Ω とイオン芯の電荷 Z は次式で表される。

³Virtual Crystal Approximation: VCA

⁴Stern [22] は電子が感ずる合金中でのポテンシャルと、純金属中でのそれとは重要な違いがあると指摘している。1 つには、不純物原子の異なる原子価あるいは原子容積により電荷密度の不均一が生じ、このことによりポテンシャルは影響を受けるからである。このような考えに基づき、Tanigawa ら [23] は無秩序合金を仮想的な単一原子からなる完全結晶に置き換えるモデルを想定し、純金属に関する情報を何ら用いずに合金のポテンシャルを決定している。これは、pseudo atom alloy モデルと呼ばれる。かれらは、擬ポテンシャルとして empty core モデルを採用し、Cs-Rb, Cs-K 合金系について計算を実行して実験値とも比較的よい一致を示している。

⁵現実には 600 °C においても Na は Al に極く僅か (0.14 wt.%) 固溶するに過ぎない。[21]

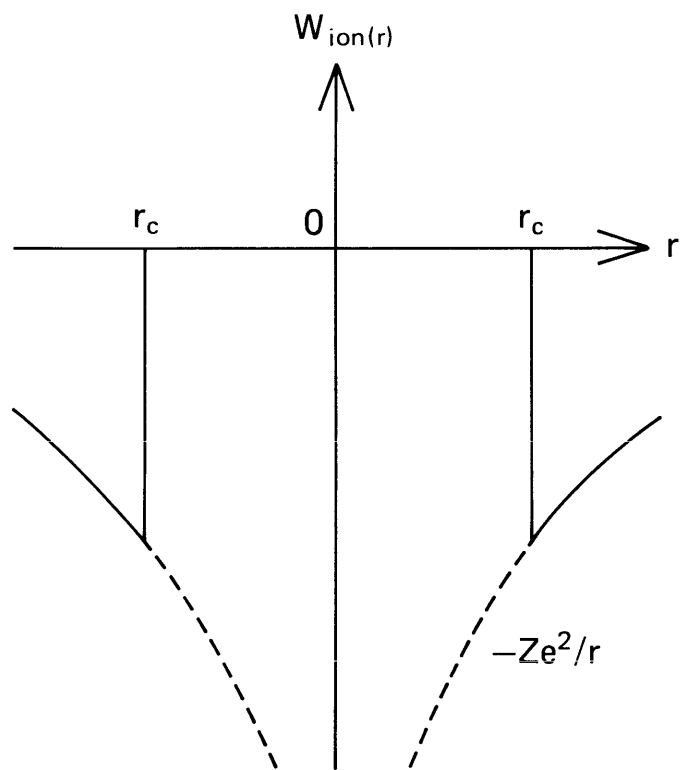


図 3.2 擬ポテンシャル

$$\Omega = x\Omega_A + (1-x)\Omega_B \quad (\text{Vegard 則}) \quad (3.19)$$

$$Z = xZ_A + (1-x)Z_B \quad (3.20)$$

次に、合金の全エネルギーに対する擬ポテンシャルの寄与分を評価する。このためには合金のポテンシャルパラメータ r_c の値を決める必要があり、以下に示す手順を踏んだ。

イオンポテンシャル $w_{ion}(\vec{r})$ の Fourier 変換 $w_{ion}(\vec{q})$ は

$$w_{ion}(\vec{q}) = -\frac{4\pi Z}{\Omega q^2} \cos(r_c) \quad (3.21)$$

と表される。ここに、 \vec{q} は波数ベクトルである。したがって、 r_c は $w_{ion}(q_0)=0$ とおくことにより次式で求められる。

$$r_c = \left(\frac{\pi}{2}\right) \frac{1}{q_0} \quad (3.22)$$

図 3.3 は、純 Al と Al-5at.% Na の形状因子 $w_{ion}(q)$ を示す。Al の $r_c=1.12$ に対し、Al-5at.% Na では $r_c=1.13$ とわずかに増加する。

以上のようにして、計算に必要なパラメータが求められた。これらを表 3.1 に示す。

3.2.4 Al-Na 合金の凝着力

図 3.4 は、それぞれの表面間距離 a での純 Al 界面における電子密度分布を示す。縦軸は各位置での電子密度を純 Al の jellium の密度 n^+ で規格化した値である。横軸は位置を示す。界面の電子密度分布は僅かな表面間距離 a の変化に対して極めて敏感であり、2 表面が僅か $a=0.011$ nm 離れることによって電子密度は界面で小さなへこみを示す。表面間距離 a が増加するに伴ない、界面における電子密度のへこみは次第に大きくなる。純 Al と Al-5at.% Na の電子密度を $a=0.053$ nm の場合に比較すると、僅かながら合金化により界面における電子密度は局在化する効果が認められる。

図 3.5 は、図 3.4 に示した電子密度分布に対応する有効ポテンシャル $v_{eff}(x)$ を示す。電子密度分布と同様に、 $v_{eff}(x)$ も表面間距離 a の変化に対して極めて敏感であり、 a の増加に伴ってエネルギー障壁の値は急速に増加する。表面間距離が増加し $a=0.159$ nm に至ると、対称点における $v_{eff}(x)$ の値は Fermi レベルを越えるようになる。前図と同様、 $a=0.053$ nm において Al-5at.% Na のエネルギー障壁と比較すると、合金化によりエネルギー障壁は低下⁶する。すなわち、合金化によるエネルギー障壁の低下により界面における電子密度分布は局在化する。

図 3.6 は、図 3.4、3.5 に示した電子密度と有効ポテンシャルを用いて、(3.6) 式に従って計算した凝着エネルギーである。縦軸は凝着エネルギー、横軸は表面間距離である。純 Al と Al-5at.% Na の双方のエネルギー曲線は、表面間距離 : 0.01 nm 付近に極小点をもつ。これらの系の凝着エネルギーは (3.6) 式によると、純 Al に対しては、 $460 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ 、Al-5at.% Na

⁶ここで、Al-5at.% Na のポテンシャルは、無限遠において純 Al の値と一致させてある。したがって、Al-5at.% Na の Fermi レベルは、図中に示した純 Al の Fermi レベルとは異なる。

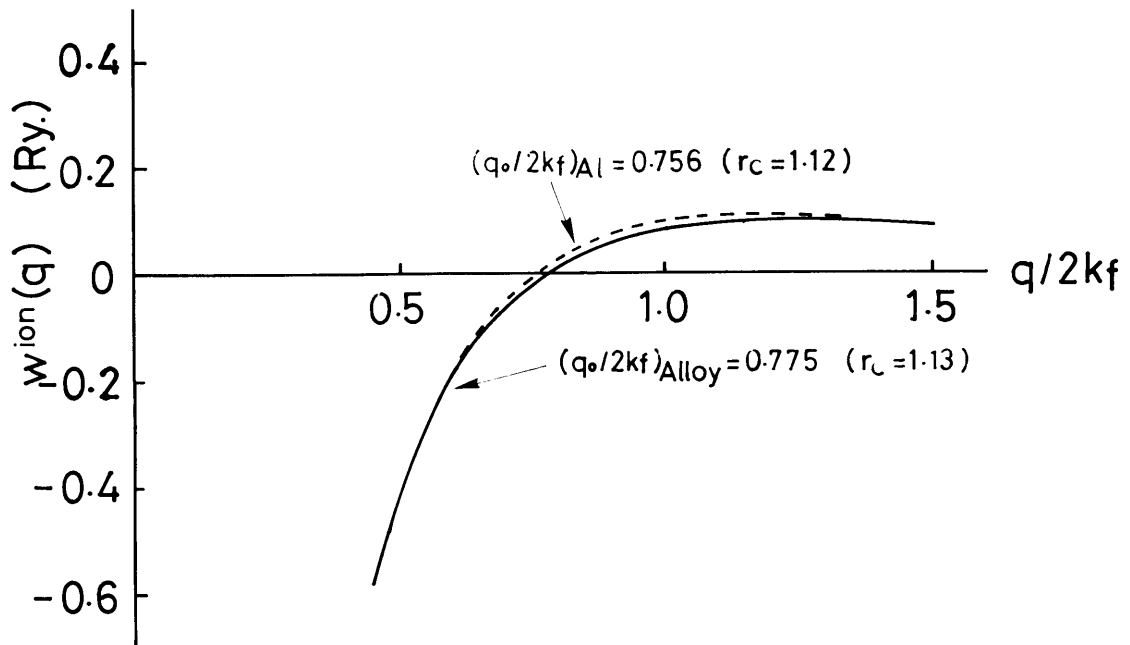


図 3.3 擬ポテンシャルの形状因子

表 3.1 計算に用いる物理量

	Ω (a.u. ³)	z	n_+ (10 ⁻³ a.u. ⁻³)	r_c
pure Al	111.3	3	26.9	1.12
Al-5at.%Na	118.5	2.9	24.5	1.13

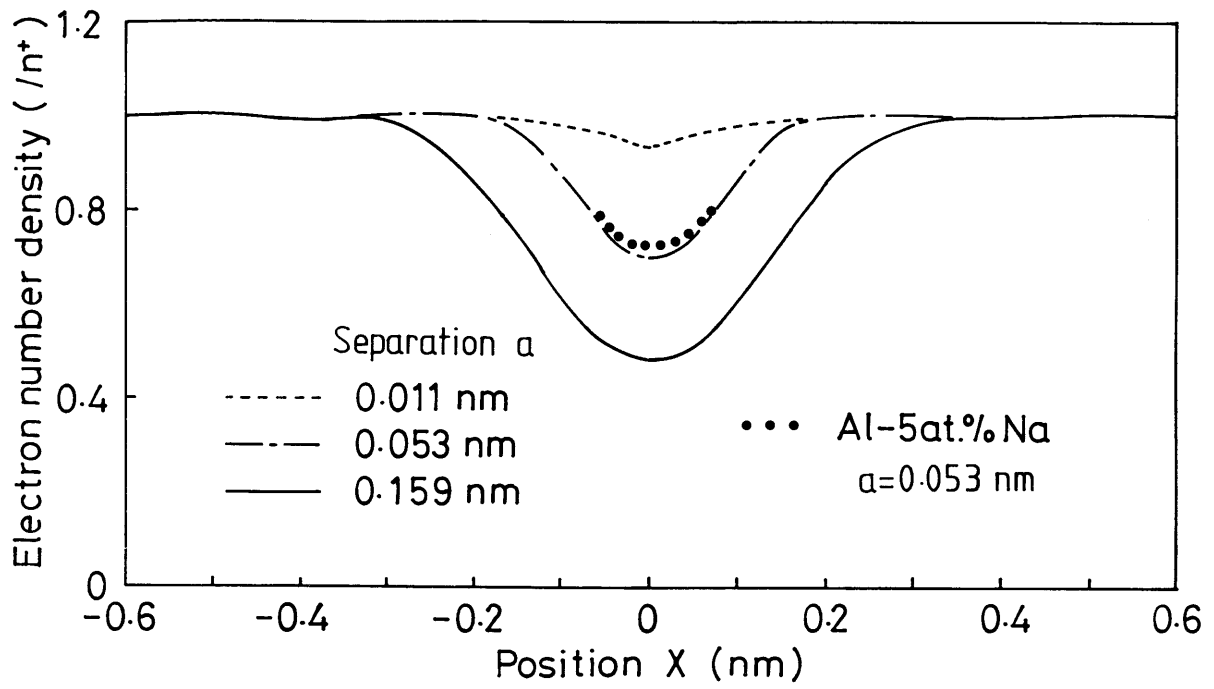


図 3.4 界面における電子密度分布

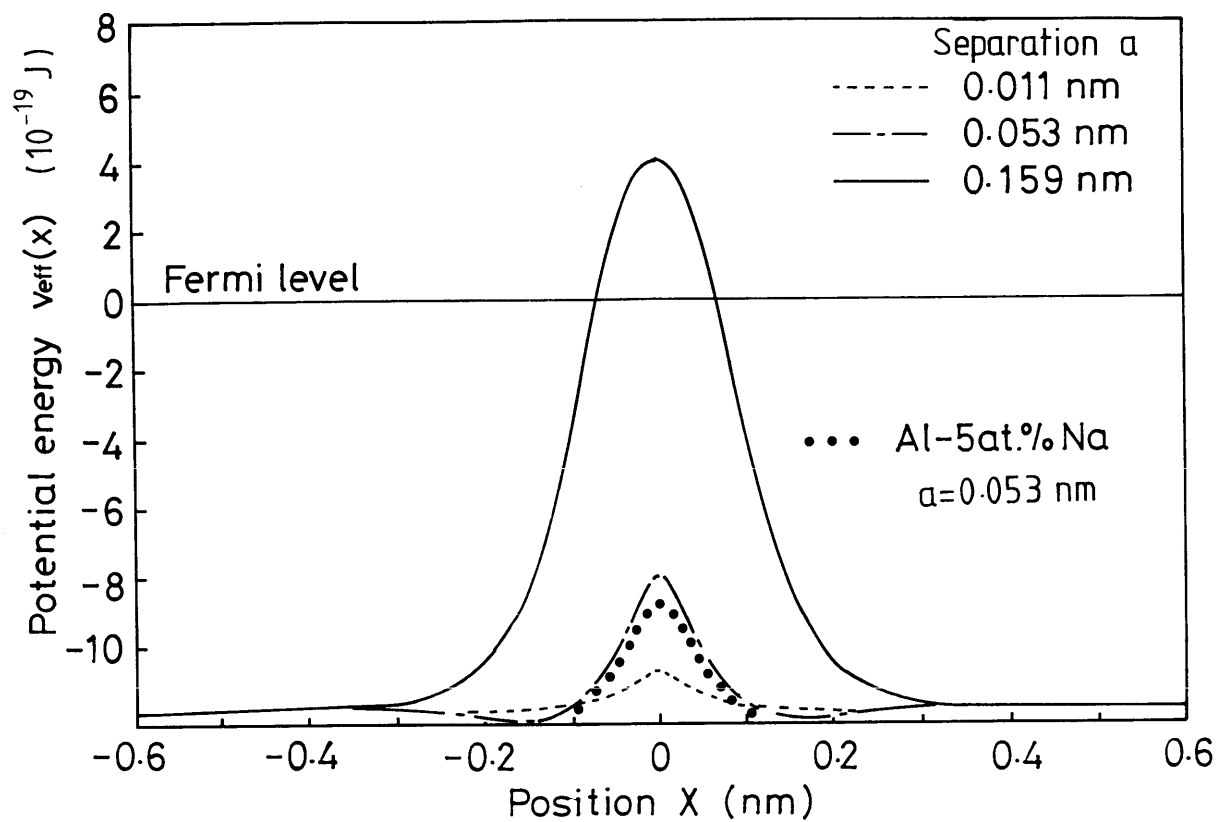


図 3.5 界面における有効ポテンシャル

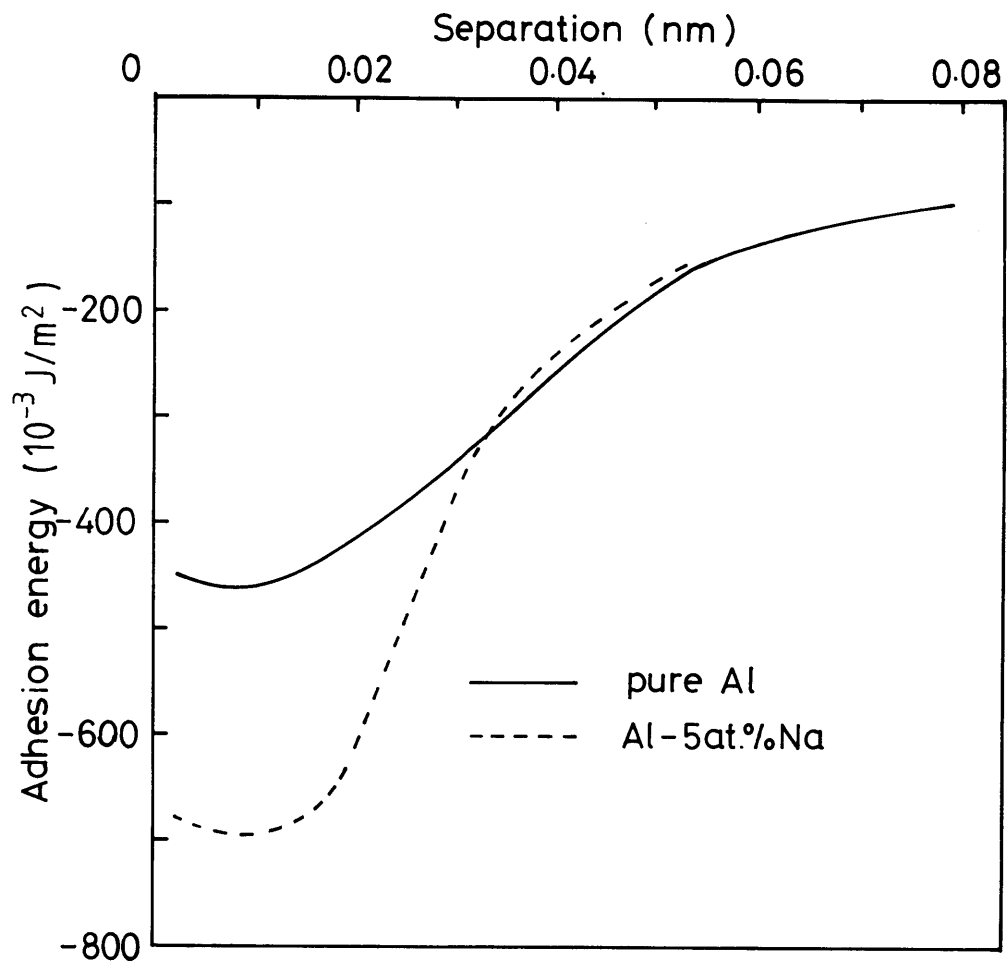


図 3.6 純 Al と Al-5at.% Na 合金の凝着エネルギー

に対しては、 $690 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ となる。すなわち、Naの添加により純Alの凝着エネルギーは増加する。

このような合金化による凝着エネルギーの増加の要因を検討するため、原子の全エネルギーを構成する各エネルギーを図3.7, 3.8に示した。まず、各々のエネルギーの全エネルギーに対する寄与の仕方はそれぞれに異なることがわかる。図に示した表面間距離の範囲内では、0次の電子の運動エネルギーは大きなrepulsionとして作用し、これ以外のほとんどはattractiveに作用する。純AlとAl-5at.% Naのそれぞれのエネルギーを比較すると、0次の電子の運動エネルギー、交換相関相互作用エネルギー、そして擬ポテンシャルエネルギーは合金化により減少するが、電子-イオン間の静電エネルギーは増加する。これに対し、1次の電子の運動エネルギーには大きな変化は認められない。この中でも、0次の電子の運動エネルギーの減少の寄与が比較的大きく、これに起因してNaの添加により純Alの凝着エネルギーは増加する。

全エネルギーを表面間距離 a で微分することにより、表面間に作用する力を計算することができる。(Castiglianoの定理) 図3.9はこのようにして計算した凝着力を示す。縦軸は単位面積あたりの凝着力、横軸は表面間距離 a である。最大値を比較すると、純Alで9 GPa、Al-5at.% Naで16 GPaとなり合金化により凝着力も増加する。一方、Senooら[24]はAl単結晶の弾性変形に関する理論的考察を行っている。これによると、純Alの(100)方向の理論強度は20 GPa程度であることが計算されている。したがって、本計算による凝着力は純Alの(100)方向の理論強度と同程度であり、ここで扱っている凝着力は強い相互作用力と言える。

表面に垂直方向の弾性定数 c' を次式のように定義すると、近似的な弾性定数を求めることができる。

$$\frac{c'}{d} \sim \left. \frac{d^2 E(a)}{da^2} \right|_{a_0} \quad (3.23)$$

a_0 は凝着エネルギーが極小値を示す表面間距離、 d は結晶面間隔である。本計算では、界面における一対の結晶面の面間隔だけを変化させているので、(3.23)式から計算される弾性定数はこの意味において近似値を与える。他方、金属の場合、原子間の相互作用は最近接原子に大きく依存し、第2近接原子以降による相互作用は最近接原子による相互作用に比して極めて小さいことが指摘されている。[25] したがって、Ferranteらが指摘しているところであるが、本計算による弾性定数の計算値の近似度は比較的よいものと考えられる。

このようにして計算された弾性定数の値を表3.2に示す。Ferranteらによる計算結果は、交換相関相互作用のLDAにおけるlocalな項だけを考慮した場合の値である。実験値[26]は超音波パルス法による弾性係数 C_{11} である。純Alの計算結果は実験値との一致が比較的よく、本計算の妥当性を示唆するものといえる。また、Naの添加により純Alの弾性定数は数倍程度に増加する。

3.3 金属の凝着力の測定

前節では、純AlにNaを添加することにより純Alの凝着力が増加する効果を理論的に予測した。ここでは、理論の妥当性を直接的に検証するためAl-Na合金の凝着力を実験的に検討する。

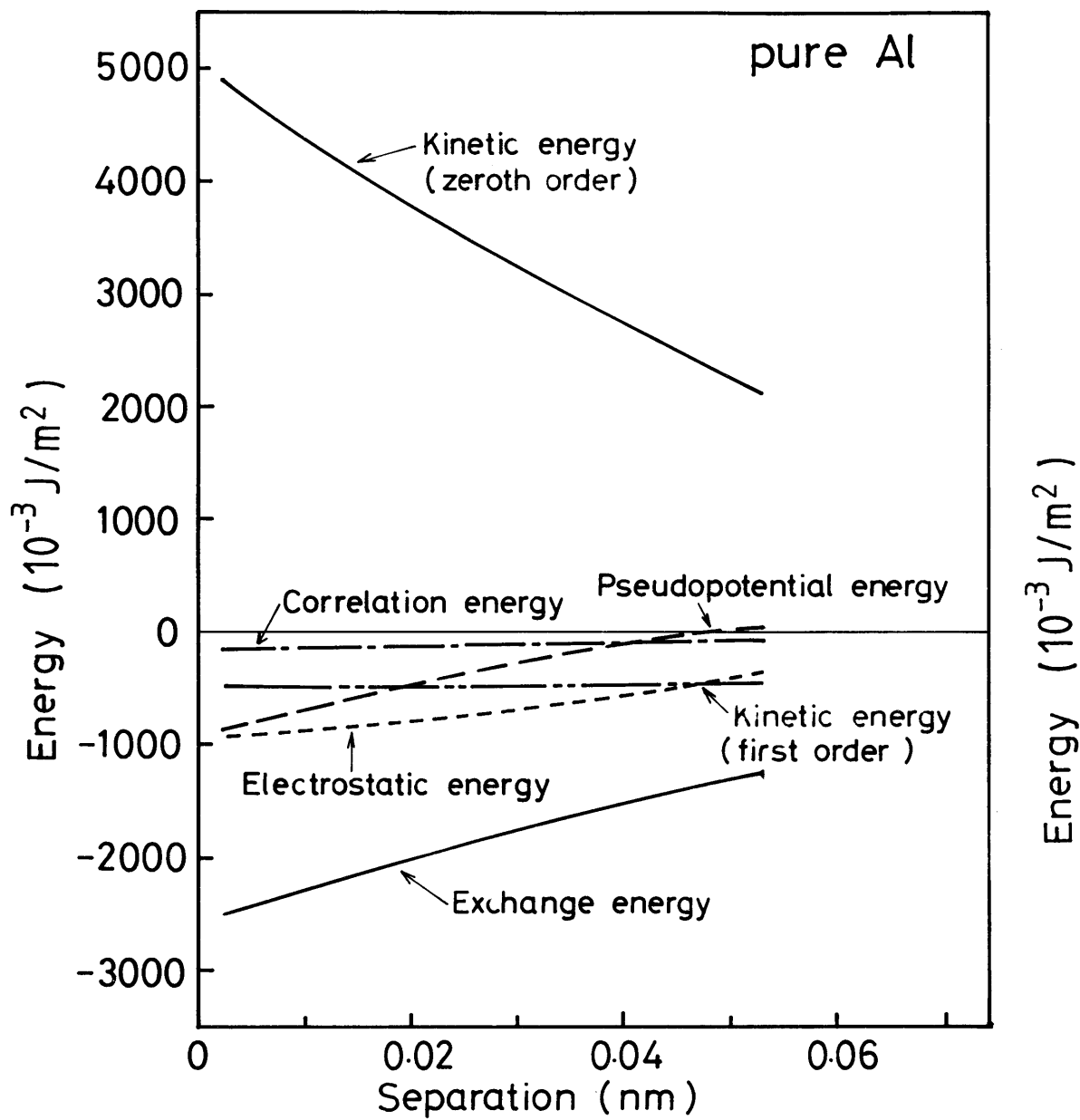


図 3.7 純 Al の凝着エネルギーの各成分

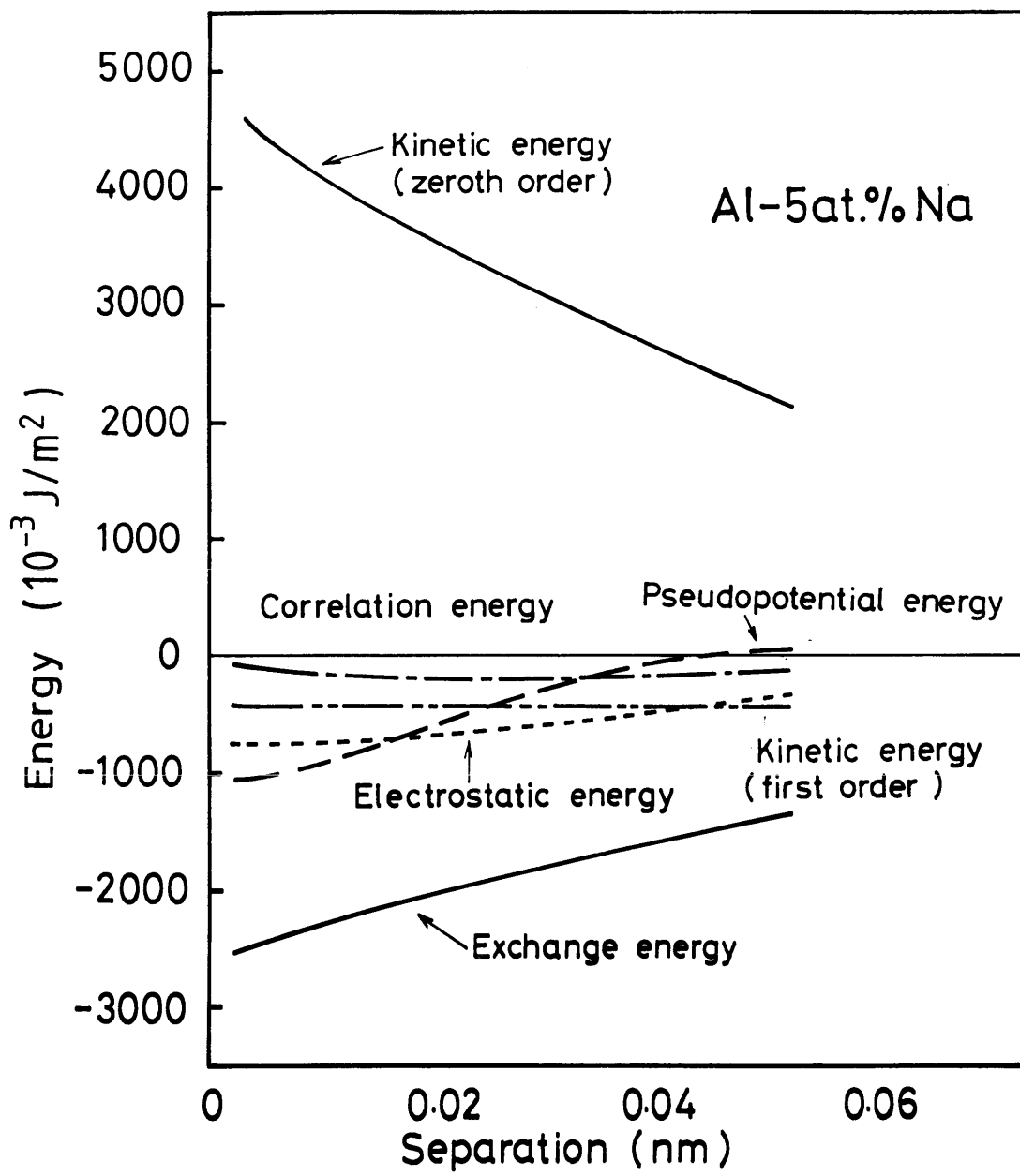


図 3.8 Al-5at.% Na 合金の凝着エネルギーの各成分

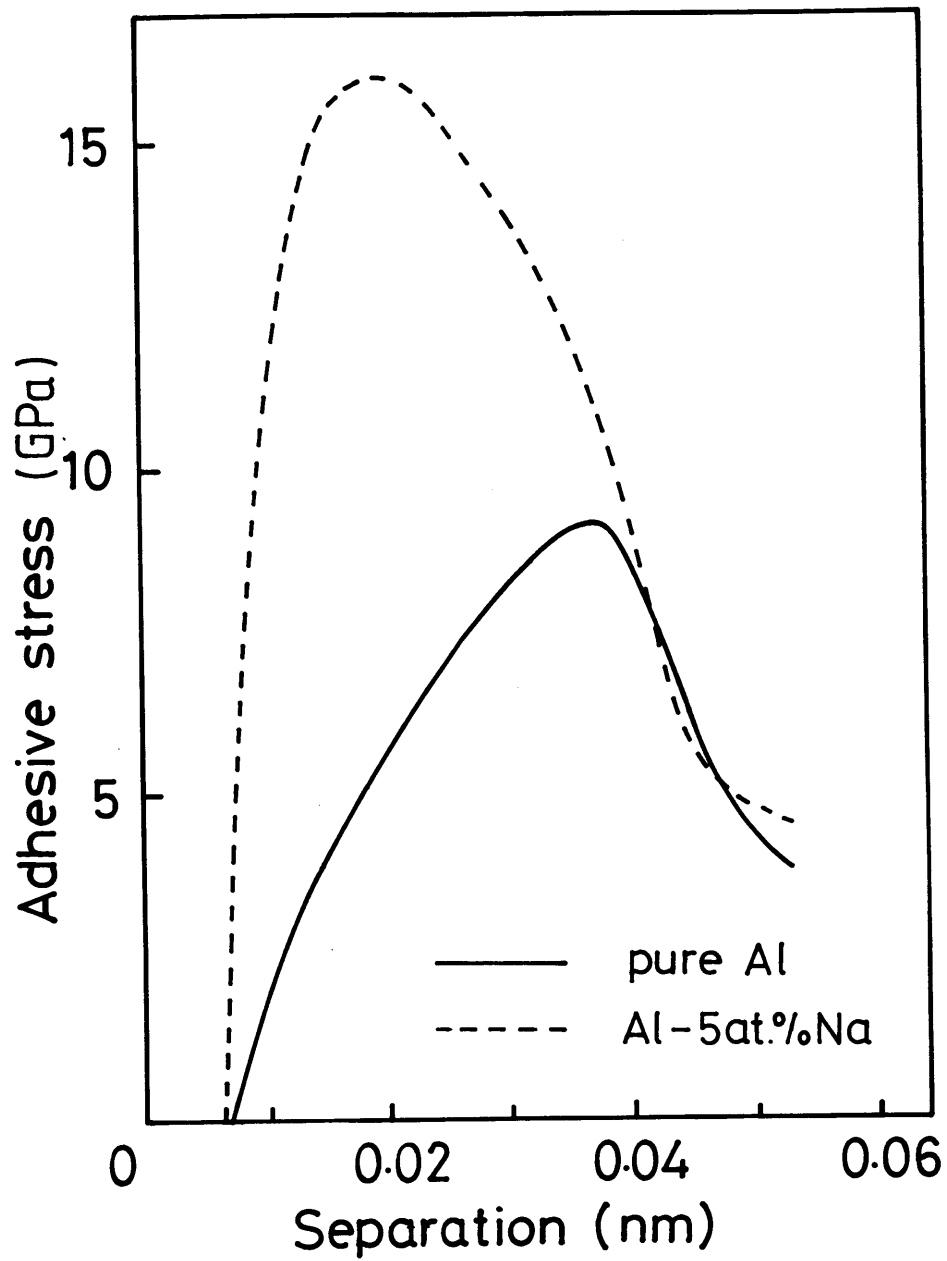


図 3.9 凝着力と表面間距離との関係

表 3.2 弾性定数の計算結果

	This work	Ferrante	Exp.
pure Al	1.65	0.746	1.23
Al-5at.%Na	7.05	—	—

(in 10^2 GPa)

3.3.1 凝着力測定装置

図 3.10 は、試作した凝着力測定装置の模式図を示す。円筒形状 ($\phi 3 \text{ mm}$) の 2 個の試験片を交差接触させ、この後、これらを分離するのに必要な力を測定する。外部からの振動による外乱を除去するため、本測定装置は防振台上に設置した。円筒試験片 A を垂直に固定し、これに円筒試験片 B を接触させる。円筒試験片 B は十字バネで支持されたレバーに取り付けられ、レバーの駆動は、レバー他端の永久磁石とこれに近接した電磁石との相互作用によって行われる。これによりレバーを水平方向に駆動し、2 円筒は接触・分離される。2 円筒の接触・分離の判定は、微小電圧を負荷した 2 円筒の接触時の通電、分離時の遮断を検出することによって行った。凝着力は、凝着された 2 円筒を分離するのに必要な電磁石に対して供給する電流値を力に換算して求めた。図 3.11 は、凝着力測定装置の外観を示す。以下に、凝着力測定の手順を記述する。

2 円筒が分離した状態から、電磁石に対して徐々に通電して 2 円筒を接近させる。2 円筒が接触した瞬間に 2 円筒間には接触電流が流れ、2 円筒の接近は停止する。同時に、この時の電磁石に対する電流値が接触状態における電流値として記憶される。この後 2 円筒を凝着させるため、垂直荷重 98 mN を 60 秒間負荷する。除荷後、2 円筒を分離するようにレバーを駆動し、2 円筒間の接触電流が遮断された瞬間にレバーの駆動は停止する。この時の電磁石に対する電流値が記憶され、先に記憶した接触時の電磁石に対する電流値との差分から凝着力を決定する。

3.3.2 Na^+ 注入 Al 膜の作成と薄膜の評価

ここで検討する凝着力の測定においては、前節において理論的に予測した Na の添加による純 Al の凝着力の増加効果を実験的に検証することに主眼を置く。実験に際しては、まず Al-Na 合金を合成する必要がある。Al-Na 合金の状態図 [27] によると、Al-Na 合金系には溶解度ギャップが存在し、600 °C の高温においても Na は Al に対して極僅か (0.14 wt.%) 固溶するに過ぎない。したがって、熱平衡状態下で、Na を数 at.% 程度含有する Al-Na 合金固溶体を合成することは原理的に不可能である。一方、本研究で検討してきたイオン注入によれば、添加元素は高エネルギーに加速されて固体中に侵入するため、第 1 章で記述したように Na の Al に対する固溶度の限界を越えて Na を Al に添加することが可能となる。そこで、Al に対して Na をイオン注入することによって Al-Na 合金の合成を試みた。具体的には、円筒形状の SiO_2 ($\phi 3 \text{ mm}$, 20 mm) を基板とし、最初に真空蒸着によって Al 膜 (膜厚: 50 nm) を形成し、引き続き、形成した Al 膜に対して Na^+ を加速エネルギー: 50 keV, 注入量: $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ の条件で注入した。

形成した Al 膜と Na^+ 注入 Al 膜の結晶性を X 線回折と透過電子顕微鏡によって分析した。X 線回折の X 線源には、50 kV, 200 mA の CuK_α 線を用いた。X 線回折におけるディフラクトメータには薄膜用の光学系を用いた。薄膜用ディフラクトメータでは、入射 X 線を薄膜に対して非常に浅い角度 (3°) に固定し、通常の $\theta - 2\theta$ スキャンの代わりに検出器だけを薄膜試料の回りに回転させる。これによって、基板からの回折強度は低減するとともに薄膜からの回折強度は増加するため、S/N 比は向上する。透過電子顕微鏡観察には 400 keV の電子線を用いた。

薄膜中の構成元素の化学結合状態を X 線光電子分光によって測定した。X 線光電子分光の測定においては、1 kV, 20 mA の MgK_α 線を励起源とし、Al 膜と Na^+ 注入 Al 膜中の Al の化学結合状態を Al_{2p} 電子の結合エネルギーから評価した。膜表面の汚染層を除去するた

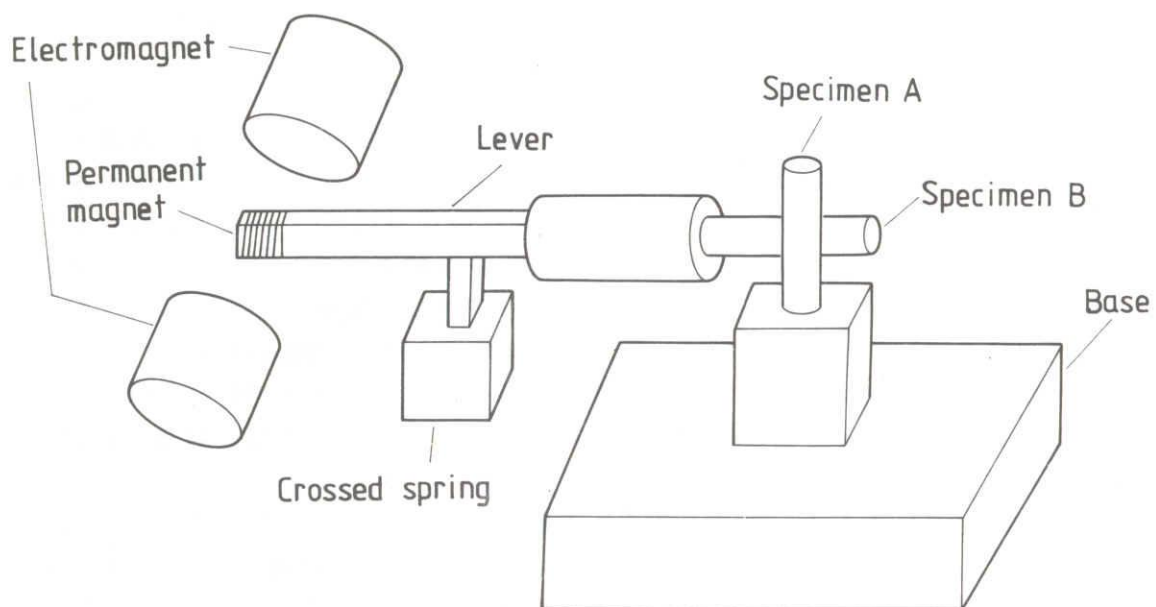


図 3.10 凝着力測定装置

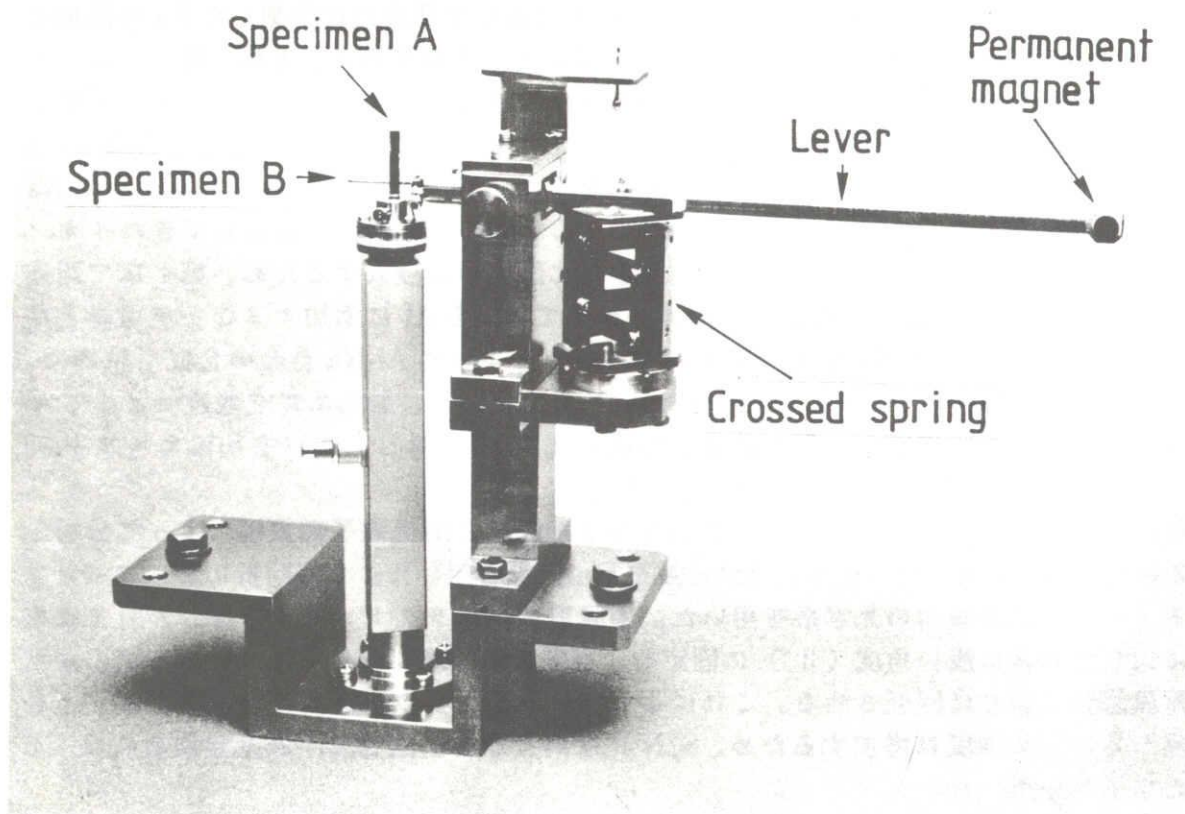


図 3.11 凝着力測定装置の外観

め、1 keV の Ar⁺ ビームによりエッチングを 60 分行った。測定中の真空度は、 4×10^{-8} Pa である。

Na⁺ 注入 Al 薄膜の Na 分布を二次イオン質量分析法によって測定した。測定においては、8 keV、0.6 μ A の O₂⁺ を 1 次イオンとして用いた。

薄膜の硬度は、三角錐の圧子を用いた微小硬度計 (Shimadzu DUH-50) によって測定した。本装置によると押し込み深さは差動変圧器によって最大分解能 10 nm まで検出できる。測定された押し込み深さに基づいて、硬度は次式によって与えられる。

$$\text{Hardness} = 3.861 \times 10^6 P/D^2 \quad (3.24)$$

ここに、P は負荷 (mN)、D は押し込み深さ (nm) である。試験に供した Al 膜の膜厚は 50 nm と非常に薄いため硬度試験においては最小負荷 0.49 mN を採用した。

3.3.3 Na⁺ 注入 Al 薄膜の表面分析

図 3.12 は、Al 膜と Na⁺ 注入 Al 膜の X 線回折パターンである。双方の回折パターンからは Al の回折線だけが認められる。

図 3.13 は、Al 膜と Na⁺ 注入 Al 膜の透過電子顕微鏡観察を示す。それぞれの比較から、粒径、密度に変化は認められない。

図 3.14 は、図 3.13 に対応する透過電子線回折パターンである。両者のパターンは Al の図形を示す。このように、X 線回折と透過電子顕微鏡観察によると Al 膜の結晶性は Na⁺ 注入により変化せず、また、Na の析出も認められない。

図 3.15 は、Al 膜と Na⁺ 注入 Al 膜における Al_{2p} 電子の X 線光電子分光スペクトルである。スペクトルの測定では、最表面における C などによる汚染層を除去するためにスパッタクリーニング (スパッタ時間: 60 分) を行った。Al 膜と Na⁺ 注入 Al 膜の双方のスペクトルには、金属状態と酸化物状態を反映する Al_{2p} のピークが認められる。Al の結合エネルギー 72.65 eV[28] を標準とすると、Al 酸化物の結合エネルギーは 75.17 eV となり、この値は Al₂O₃ の結合エネルギー 74.7 eV[28] に良く一致している。したがって、Al 膜と Na⁺ 注入 Al 膜の表面層には Al₂O₃ が存在することがわかる。また、Na⁺ 注入膜の Al_{2p} ピークは、Al 膜における Al_{2p} ピークに比してシフトしないことから、X 線光電子分光からは Na の添加に伴う Al の化学結合状態の変化は認められない。

図 3.16 は、二次イオン質量分析法によって測定した Na⁺ 注入 (50 keV) Al 膜中の Na の濃度分布である。図中、横軸は表面粗さ計によって測定したスパッタ痕の深さである。Ar⁺ ビーム照射を用いたスパッタリングによって、Al 膜と基板の SiO₂ との界面領域である 50 nm 付近まで Al がエッチングされると、引き続き Ar⁺ ビーム照射により基板の SiO₂ は帯電し、これ以降では測定不能となる。Na の濃度分布に特徴的なことは、Na 濃度は表面から基板方向に対して比較的平坦であることである。Al に対し 50 keV でイオン注入された Na の平均投射飛程は、LSS 理論によると 75 nm と計算されるが、図 3.16 に示した Na 濃度分布はピーク形状とならない。通常、注入された元素の濃度分布はガウス分布に類似した形状となる。B⁺ 注入したステンレス鋼中の B 濃度分布 (図 2.8 参照) も、LSS 理論から計算される平均投射飛程に近い値にピークを持つ形状となることが示されている。しかしながら、一般に金属に対するイオン注入においてはその注入量は 10^{17} ions/cm² 程度と大きく、これに付随して注入に要する時間も増加するため、注入元素の濃度分布は基板材料、

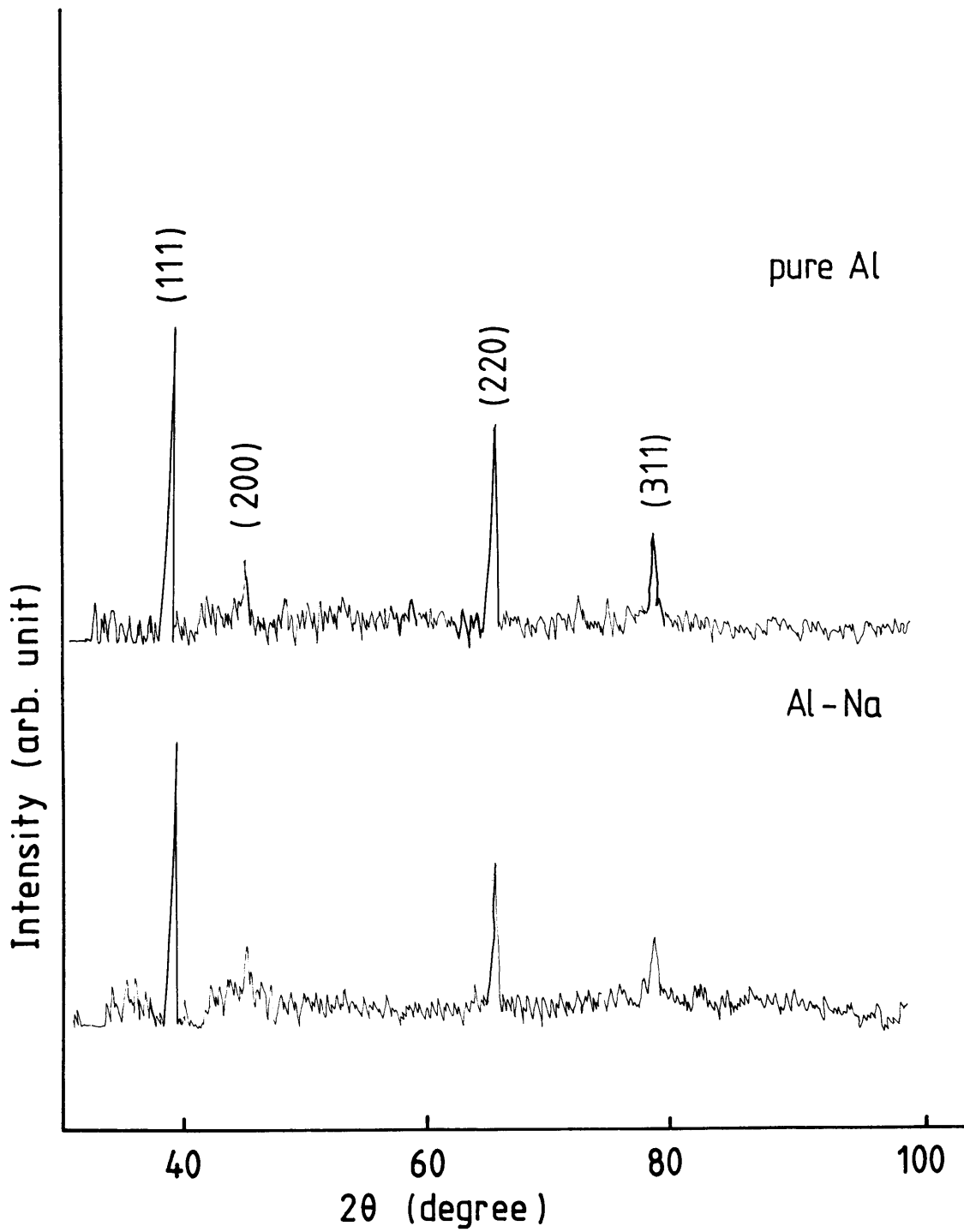
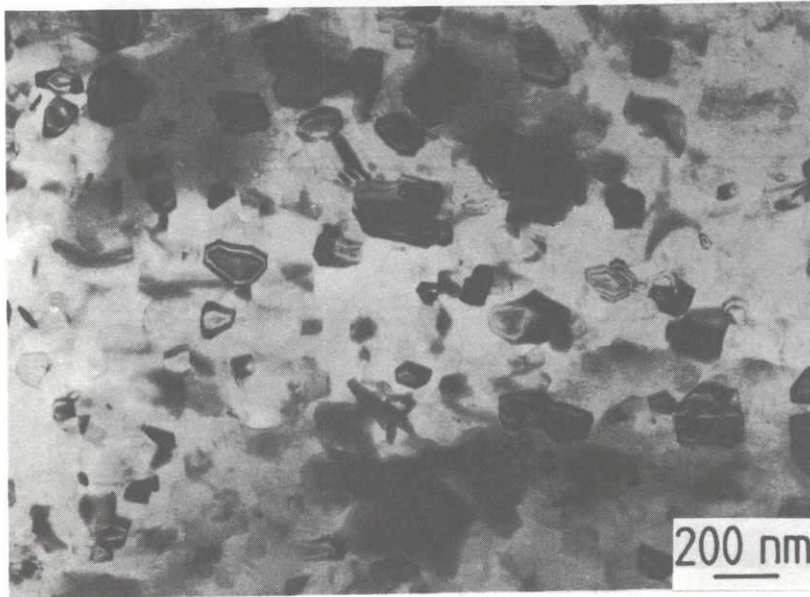
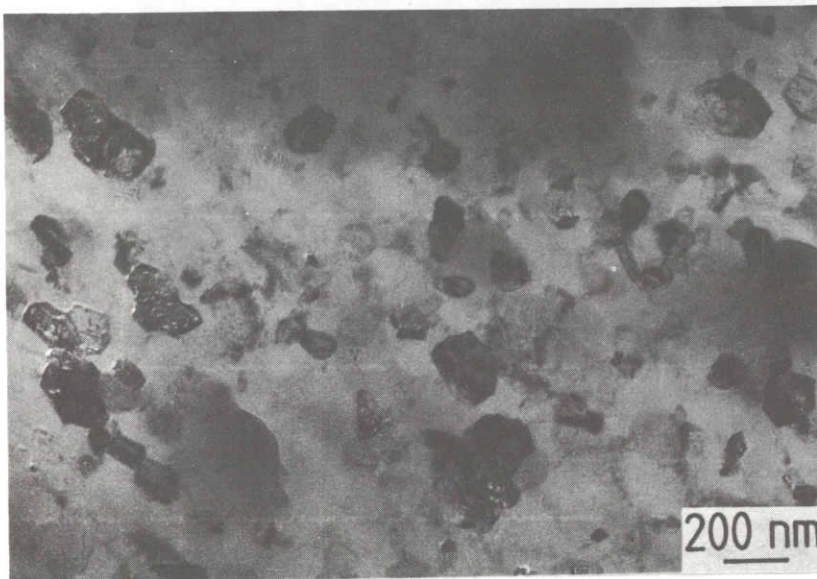


図 3.12 Al 薄膜の X 線回折パターン

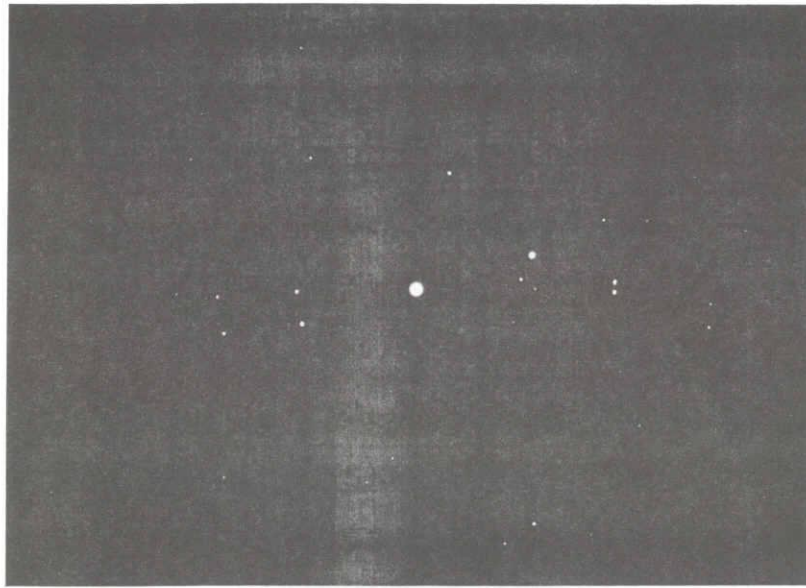


(a) pure Al

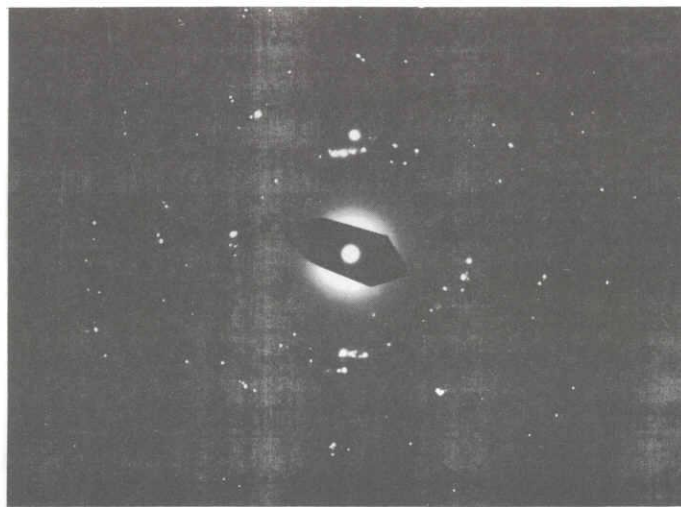


(b) Al - Na

図 3.13 Al 薄膜の透過電子顕微鏡観察



(a) pure Al



(b) Al-Na

図 3.14 Al 薄膜の電子線回折パターン

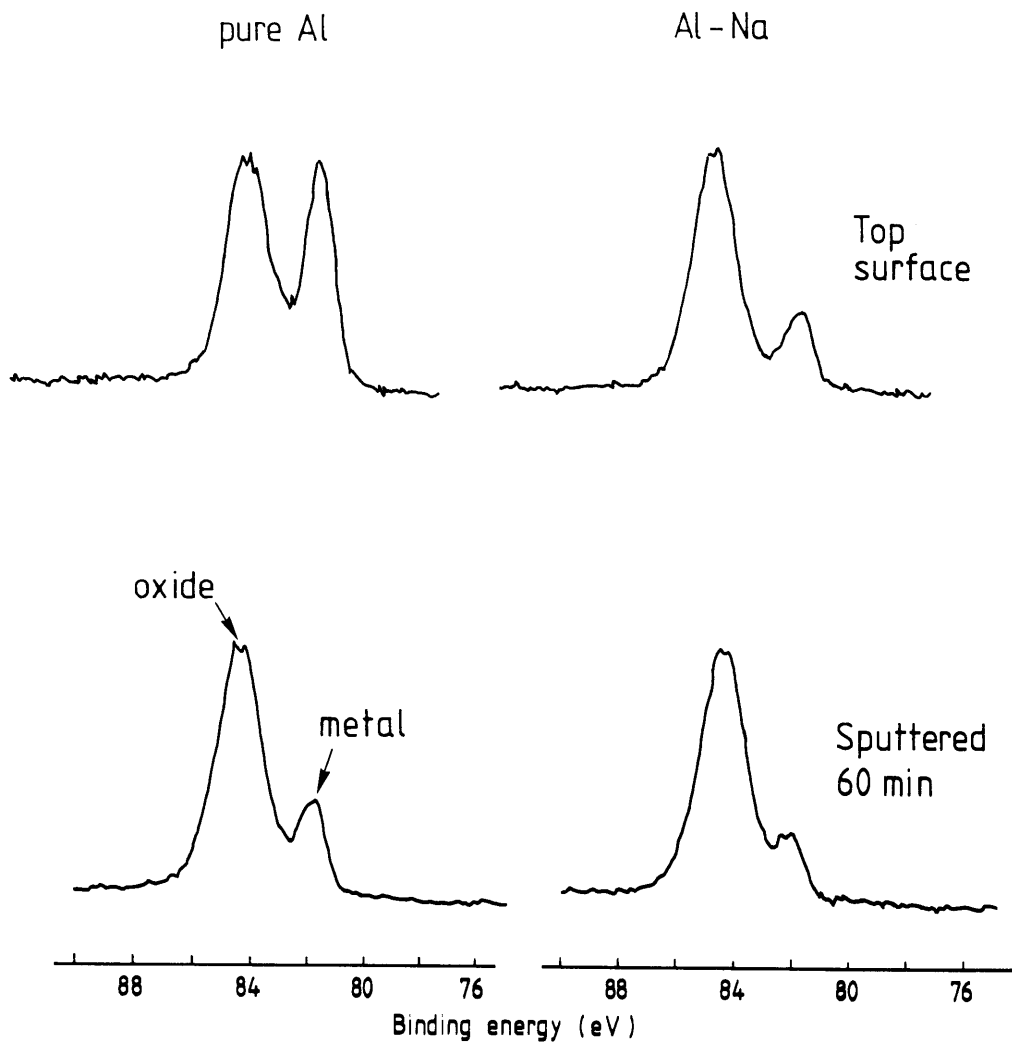


図 3.15 Al 薄膜の X 線光電子分光スペクトル

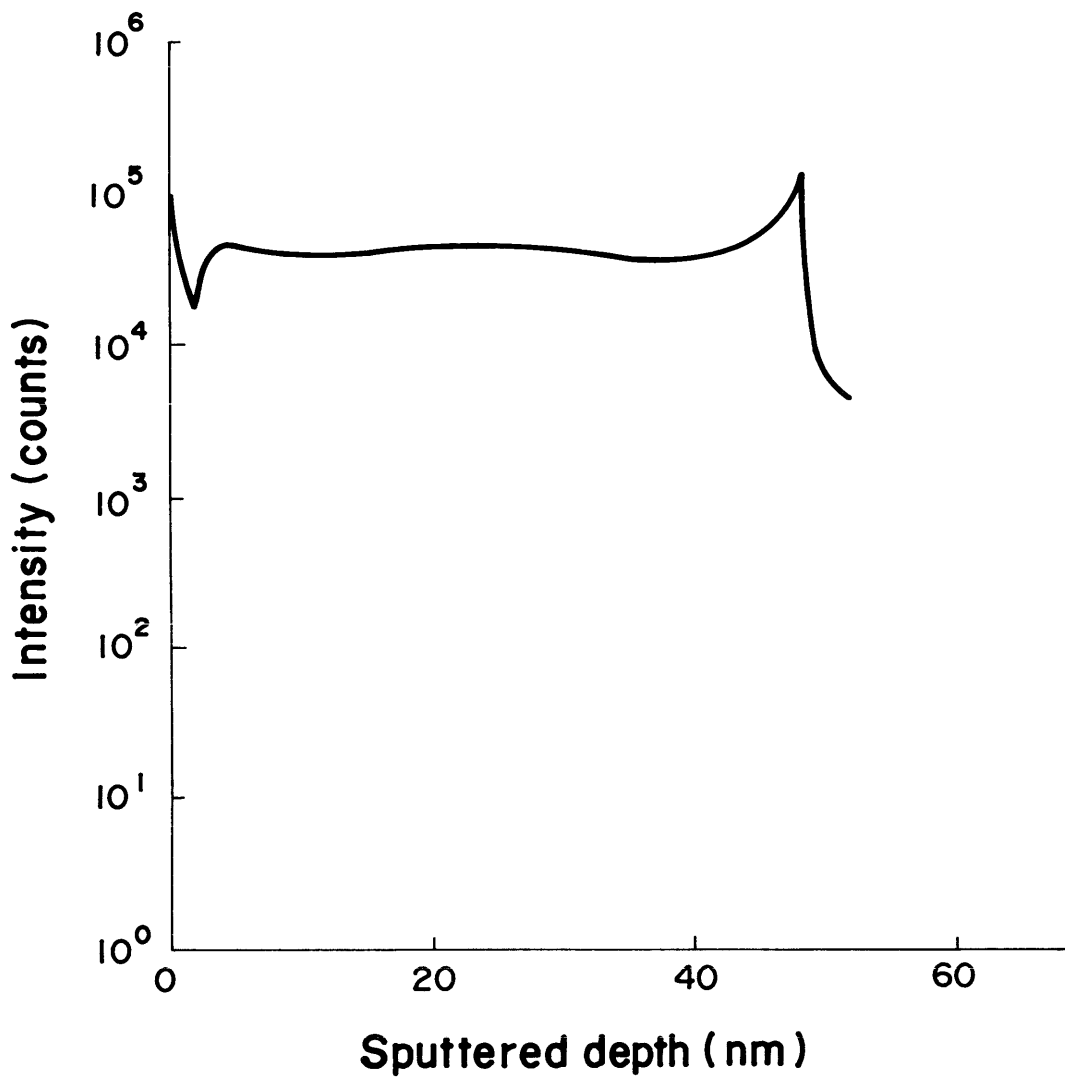


図 3.16 Al 薄膜中の Na 濃度分布

基板温度に依存して再分布することが知られている。これまでの研究では、注入元素の濃度分布は、主に注入中の原子拡散によって再分布するものと考えられている。そこで、Fe中のBの拡散係数とAl中のNaの拡散係数を比較すると、前者は、 $2.95 \times 10^{-24} \text{ m}^2/\text{s}$ であるのに対し、後者は $3.21 \times 10^{-24} \text{ m}^2/\text{s}$ [29]であり、Al中のNaの拡散係数はFe中のBの拡散係数に比して 10^3 程度大きい。したがって、拡散係数の単純な比較によると、Na濃度分布が平坦でピーク形状を示さない効果は、Al膜への Na^+ 注入中においてはNaの拡散が活性化することに起因するものと考えられる。

3.3.4 Na^+ 注入Al薄膜の機械的性質

表 3.3 は、Al 膜と Na^+ 注入 Al 膜の硬度を示す。ここで、三角圧子の侵入深さは 30 ～ 70 nm 程度であり、膜厚と同等である。表 3.3 から明らかのように、 Na^+ 注入 Al 膜は Al 膜に比してより高い硬度を有する。一般に、高硬度を有する材料は高い弾性定数を示すことから、 Na^+ 注入 Al 膜は Al 膜に比してより高い弾性定数を有する可能性がある。

表 3.4 は凝着力の測定結果を示す。 Na^+ 注入した Al 膜は、真空蒸着のみで形成した Al 膜に比してより大きな凝着力を示す。すなわち、3.2 節において論じた Na の添加による Al の凝着力の増加効果に関する理論予測は、本実験による凝着力の実験結果と定性的に一致する。一方、現実の Al 膜表面には上述したように Al_2O_3 などの酸化層が存在するため、凝着力の実験結果にはこれらの酸化層による寄与分も含まれることに注意を要する。接触によって Al 酸化膜が破断し、Al-Al の接触が生じているかどうかの判定は容易でないが、ヘルツ接触理論 [30] によって簡単な考察を試みる。接触荷重 98 mN の凝着実験においては最大接触応力は 52.7 MPa と計算され、この値は Al の引張強さ 66.4 MPa と同等であることがわかる。したがって、本実験の接触荷重においては、平均的な接触応力の計算値からは接触面は塑性変形していることは明らかであり、さらに、真実接触面においては、Al 酸化膜は破断し、Al-Al の接触が生じているものと考えている。

以上のように、前節において理論的に予測した Na の添加による Al の凝着力の増加効果は、実験結果と定性的に一致することが確認された。したがって、3.2 節で展開した密度汎関数理論と仮想結晶近似に基づく合金の凝着力の理論の妥当性が検証された。

Chzicos[4] は Buckley[3] による超高真空下における Cu-Cu 接触の凝着力の実験結果に対して物性論的考察を行っている。彼によると Cu の (111),(110),(100) の各結晶面の接触による凝着力の結晶方位依存性は、界面の電子密度に関連することが指摘されている。すなわち、波数空間の [111] 方向では Cu の Fermi 球は Brillouin 帯に接するので、界面の凝着に関与する電子の数は少なくなり凝着は減少する。一方、波数空間の [110] 方向では Fermi 球は Brillouin 帯に接しないため、空のエネルギー帯が存在しこれに起因して凝着に関与する電子の数が多くなり凝着は増加する。すなわち、電子密度が界面において局在化するほど凝着力は増加する効果が抽出されている。一方、本研究における合金の凝着力の理論計算においても、Al に Na を添加することにより電子密度は界面において局在化し、これに伴い凝着力も増加することが示された。したがって、Chzicos[4] により提案された界面における電子密度と凝着力との関連性に関する定性的考察は、本計算によっても確認された。

表 3.3 硬度の実験結果

pure Al	Al - Na
543.9 ± 117.7	1366.3 ± 285.0

(in mN)

表 3.4 凝着力の実験結果

pure Al	Al - Na
225.4 ± 147.0	862.4 ± 205.8

(in mN)

3.4 小 括

本章においては、金属の凝着力を理論、実験の両面から論じた。凝着力の理論計算については、密度汎関数理論に基づく凝着力の計算を仮想結晶近似を用いて合金 (Al-Na 合金) の計算に拡張した。理論計算によって、純 Al に Na を添加することにより純 Al の凝着エネルギー、凝着力、弾性定数は増加することを予測した。この効果は、エネルギー的には Na の添加により 0 次電子の運動エネルギーが減少することに起因する。

上述の理論予測を検証するため、Na⁺注入した Al 膜の凝着力を実験的に検討した。実験によると、Al 膜への Na の添加により Al 膜の凝着力は増加することが確認された。このような理論結果と実験結果の定性的一致は、仮想結晶近似を用いて展開した合金における凝着力の理論計算の妥当性を示す。

付録 1 δV の数式表現

$v_{ps}(r)$ を格子位置 ν のイオンによる擬ポテンシャルとし、 $\phi_+(x)$ を jellium によるポテンシャルとすると $\delta v(x)$ は次式で表される。

$$\delta v(x) = \left\langle \sum_{\nu(x \leq 0)} v_{ps}^{(\nu)}(r) \right\rangle - \phi_+(x) \quad (A3.1)$$

ここに、かぎかっちは y, z 方向に対する平均化を示す。 $\sum_{\nu(x \leq 0)}$ は jellium 内のすべての格子位置にわたる和を表す。(A3.1) を次式のように表す。

$$\delta v(x) = \delta v_1(x) + \delta v_2(x) \quad (A3.2)$$

ここに、

$$\delta v_1(x) = \left\langle \sum_{\nu(x \leq 0)} (-Z|\vec{r} - \vec{r}_\nu|^{-1}) \right\rangle - \phi_+(x) \quad (A3.2a)$$

$$\delta v_2(x) = \sum_{\nu(x \leq 0)} \left\langle v_{ps}^{(\nu)}(\vec{r}) + Z|\vec{r} - \vec{r}_\nu|^{-1} \right\rangle \quad (A3.2b)$$

ここで取扱う問題は一次元であるから、 δv_1 は $-d < x < 0$ に対し

$$\delta v_1(x) = -2\pi n \left[x + d\theta\left(-x - \frac{1}{2}d\right) \right]^2 \quad (A3.3)$$

と表される。 δv_2 は、 $-d < x < 0$ に対し、

$$\delta v_2(x) = 2\pi dn \left(r_c - \left| x + \frac{1}{2}d \right| \right) \theta\left(r_c - \left| x + \frac{1}{2}d \right| \right) \quad (A3.4)$$

と表される。

付録 2 self-consistent な電子密度の計算方法

(3.16)、(3.17) 式の解を求めるためには繰り返し計算を行う。一連の手続きを付図 3.1 に示した。まず、 $a=0.1$ a.u. として計算を始めるが、ここで最初に仮定する電子密度分布は、金属-真空接触における指数関数近似を単純に重ねあわせて表現した。波動方程式を解く際には、まず左側の空間から右側の空間に進行する電子の波動関数を e^{ikx} として仮定し、初期値問題として数値計算上の積分は右側から左側に向けて行う。[26] 波動方程式を解く範囲は -15 a.u. $< x < 15$ a.u. とした。微分方程式の数値解法は Runge-Kutta-Gill 法によっている。次に、解かれた波動関数の値が左側の金属内部で次式で示す値に一致するように係数 C 、および D を決定する。

$$\Psi_k(x) = C(e^{ikx} + De^{-ikx}) \quad (A3.5)$$

このような手続きを、右側の空間から左側の空間に進行する波動関数についても同様に行う。

考えている系における電荷の中性を保証するために、一回の繰り返し毎に、計算された電子密度に定数を乗じた。self-consistency は、入力と出力のポテンシャルを比較し、これらの差が 10 meV 以下になるまで計算を繰り返した。このような self-consistency を得るために要する繰り返し数は 400 回程度である。

[Self-consistent な電子密度の計算]

$$n(x, a) = n_1(x, a) + n_2(x, a) \quad \text{Starting electron number density}$$

↓

$$v_{eff}(n; x) = \phi(x, a) + \frac{\delta E_{xc}[n(x, a)]}{\delta n(x, a)}$$

ここに、

$$\epsilon_{xc}(n) = -\frac{0.458}{r_s(n)} - \frac{0.44}{r_s(n) + 7.8}$$

↓

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + v_{eff}(n; x) \right\} \Psi_k^{(i)}(x) = \frac{1}{2} (k^2 - k_F^2) \Psi_k^{(i)}(x)$$

↓

$$n(x, a) = \frac{1}{4\pi^2} \sum_{i=1}^2 \int dk |\Psi_k^{(i)}(x)|^2 (k^2 - k_F^2)$$

↓

$$\int [n(x, a) - n^+(x)] dx = 0 \quad \text{charge neutrality}$$

↓

$$\frac{d^2 \phi(x, a)}{dx^2} = -4\pi [n(x, a) - n^+(x)]$$

↓

Input ポテンシャルと output ポテンシャルとの比較

付図 3.1 計算の手順

第 3 章 の 参 考 文 献

- [1] バウデン、テイバー、曾田範宗訳：固体の摩擦と潤滑、丸善 (1961).
- [2] J. S. McFarlane and D. Tabor: Proc. Roy. Soc. Lond., A202, 1069, 224 (1950).
- [3] D. H. Buckley: NASA TN D-5689 (1970).
- [4] H. Chzichos: J. Phys. D5, 1890 (1972).
- [5] 平野元久: 潤滑, 31, 534 (1986).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev., 136, 864 (1964).
- [7] W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev., 140, 1133 (1965).
- [8] "Theory of the Inhomogeneous Electron Gas", ed. by S. Lundqvist and N. H. March (Plenum, 1983).
- [9] J. Ferrante and J. R. Smith: Phys. Rev., B19, 3911 (1979).
- [10] N. D. Lang and W. Kohn: Phys. Rev., B1, 12, 4555 (1970).
- [11] J. M. Ziman: "Principles of the Theory of Solids" (Cambridge University Press, 1965).
- [12] W. A. Harrison: "Pseudo-Potentials in the Theory of Metals" (W.A.Benjamin, Inc., 1966).
- [13] N. W. Ashcroft: Phys. Letters, 23, 48 (1966).
- [14] J. Ferrante and J. R. Smith: Surf. Sci., 38, 77 (1973).
- [15] W. Kohn: Phys. Rev. Lett., 51, 1596 (1983).
- [16] E. P. Wigner: Phys. Rev., 58, 1002 (1934).
- [17] J. R. Smith: Phys. Rev., 181, 522 (1969).
- [18] T. M. Hayes and W. H. Young: Philo. Mag., 21, 583 (1970).
- [19] J. E. Inglesfield: J. Phys., C2, 1285 (1969).
- [20] D. Stroud and N. W. Ashcroft: J. Phys., F1, 113 (1971).
- [21] E. A. Stern: Phys. Rev., 144, 545 (1966).
- [22] S. Tanigawa and M. Doyama: J. Phys., F3, 977 (1973).
- [23] M. Senoo, I. Fujishiro and M. Hirano: Bull. of JSME, 27, 234, 2680 (1984).
- [24] W. R. Tyson: J. Appl. Phys., 47, 459 (1976).
- [25] J. Vallin, K. Marklund, J. O. Sikstrom and O. Beckman: Ark. Fys., 32, 515 (1966).
- [26] A. J. Bennet and C. B. Duke: Phys. Rev., 160, 541 (1967).
- [27] M. Hansen: "Constitution of Binary Alloys", 117 (Magraw-Hill, 1958).
- [28] C. D. Wagner, W. N. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg: Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perlein-Elmer Corporation (1979).
- [29] 日本金属学会編: 金属データブック、丸善, 24 (1984).
- [30] 軸受・潤滑編集委員会編: 軸受・潤滑便覧、日刊工業新聞社, 6 (1961).

Chapter 4

WS₂スパッタ蒸着膜の摩擦特性 とイオン衝撃効果

4.1 緒言

WS₂(2硫化タングステン)やMoS₂(2硫化モリブデン)に代表されるIV、V、VI族遷移金属のカルコゲン化物(MX₂)は優れた固体潤滑材料である。[1] これらの潤滑作用は、カルコゲン化物の層状結晶構造と密接な関係があるとされている。すなわち、層状結晶構造をとる物質では、層内の原子間結合エネルギーは層間の原子間結合エネルギーに比して大きく、摩擦によって層内の内部構造は影響されにくく、層間でへのき開が優先的に起こるものと考えられている。[2]

カルコゲン化物の中にあっては、MoS₂は真空中において優れた潤滑作用を示すとともに工業的生産性に優れるため、従来、通信衛星や真空用機器などの潤滑材料として重要な役割を果たしている。これに対し、WS₂[3]も同様に真空中において優れた潤滑作用を示すが、実用的見地においては原材料の生産性が低いため、特に薄膜についての検討は極めて少なかった。このように、カルコゲン化物においてはMoS₂が実用的に脚光を浴びてきた。

一方、機構の飛躍的な信頼性向上に対する要請は益々増大しており、例えば、将来型として検討されている大型通信衛星搭載用の各種駆動機構[4]を開発するためには、新しい潤滑材料を対象とした高機能潤滑表面の創成技術の確立が鍵となる。本章で検討するWS₂は、MoS₂に比して真空中における昇華点が約1000℃[1]と高く、したがって耐熱性に優れるため、特に、宇宙空間における潤滑材料として期待される材料の1つである。

基板上の薄膜に対する高エネルギーイオン衝撃は、第1章において概説したように、高エネルギーイオンと薄膜原子、薄膜原子と基板原子との相互作用を誘起させ、薄膜の結晶性の制御や、薄膜/基板界面における反応の促進を可能とする。高エネルギーイオンを直接基板材料に衝撃させて打ち込むイオン注入は第1章、第2章でも述べたように広範に検討されている。第6章で述べるように、このようなイオン注入表面は各種実用部品への適用が開始されている。これに対し、薄膜に対する高エネルギーイオン衝撃については、材料基礎物性的な立場から数種の金属-半導体、金属-金属の材料系において、薄膜/基板、薄膜/薄膜界面のミキシング効果[5,6]に関する一連の研究がなされている。しかし、薄膜の摩擦などの機械的性質に関する高エネルギーイオン衝撃の効果については、TiN薄膜の密着性改善効果[7]をねらいとした検討がなされている程度で、固体潤滑膜の結晶性、密着力向上に関する報告はない。

本章においては、まず、WS₂スパッタ蒸着膜の成膜法の確立に主眼を置く。次に、WS₂スパッタ蒸着膜の大気中、真空中における摩擦特性、および、摩擦特性の基板の表面粗さ依存性を検討する。次いで、WS₂スパッタ蒸着膜に対して不活性元素を高エネルギーでイオン衝撃し、WS₂膜の摩擦特性、結晶性を検討する。

4.2 成膜法と評価法

4.2.1 高周波スパッタ蒸着と高エネルギーイオン衝撃

WS₂膜の作成には、2極型の高周波スパッタ蒸着装置 [3] を用いた。本装置の系統図を図 4.1 に示す。スパッタ蒸着用ターゲットは、WS₂粉末（平均粒径：2 μm）を焼結したもので、直径 100 mm、厚さ 5 mm の円盤である。ターゲットは上部電極に取り付ける。電極間の距離は 50 mm である。プラズマ発生用キャリアガスには Ar を用いた。

スパッタ蒸着膜の物性は、スパッタ蒸着の成膜条件、すなわち、Ar ガス圧、スパッタターゲットと基板の表面温度、高周波電力などに強く依存する。[8-11] 蒸着膜の密着力を向上させるためには、スパッタ原子の基板に対する蒸着エネルギーを増加させるように Ar ガス圧を低くすることが有効であるが、Ar ガス圧が低すぎると成膜時のプラズマは安定しない。逆に、高い Ar ガス圧はスパッタ電極以外の箇所での異常放電を誘発する。高い蒸着速度を得るためには高周波電力を増加させることが必要であるが、過度の高周波電力の投入は、スパッタターゲットと基板の温度を過度に上昇させる。したがって、形成する WS₂膜の組成、摩擦特性の観点から WS₂膜の成膜条件の最適化を図る必要がある。成膜条件を設定するにあたっては、MoS₂スパッタ蒸着膜などに関する従来の実験結果を参考にした。Spalvins ら [10,12] によると、MoS₂膜の組成、摩擦特性は、特に、成膜時のガス圧に強く依存することが指摘されており、最適ガス圧は 2 ~ 5 Pa とされている。本研究においては、従来の実験結果に基づき成膜条件として Ar 圧力：0.5 ~ 5 Pa、高周波電力：300 W にとし、形成した WS₂膜の摩擦係数が最小値を示すように成膜条件の最適化を図った。

基板材料は、(100)Si 単結晶と SUS440C ステンレス鋼（以下、ステンレス鋼、成分規格は表 2.3 参照）である。基板の表面汚染層は、薄膜の密着力、薄膜の摩擦寿命を低下させる要因となるため基板の洗浄に留意した。本実験では、表 4.1 に示すような有機溶剤による化学洗浄と、スパッタ蒸着前の基板のスパッタリングによる物理洗浄を行った。

高エネルギーイオン衝撃は、スパッタ蒸着によって形成した膜厚数 μm 程度の WS₂ 膜に対して、50 keV のエネルギーの範囲内で不活性元素のイオンを衝撃して行った。衝撃したイオンは、²He⁺、²⁸Ar⁺、³⁶Kr⁺、⁵⁴Xe⁺ の 4 種である。衝撃したイオンのドーズ量は、0.8 ~ 5x10¹⁶ ions/cm²とした。それぞれのイオンビームの電流密度は 3 μA/cm²である。

4.2.2 薄膜の摩擦特性評価

薄膜の摩擦特性を評価するためには、低速往復すべり試験装置（2.3.2 節）と高速周揺動すべり試験装置（2.3.3 節）を用いた。高速周揺動すべり試験の模式図を図 4.2 に示す。ステンレス鋼の球を、スプリングによって負荷：4.9 N で試験片に接触させる。ここでは、イオン衝撃の効果を明確に示すために薄膜表面の半分にイオン衝撃した試験片を作成し、同一スパッタ成膜条件、同一摩擦条件下での比較検討を行った。

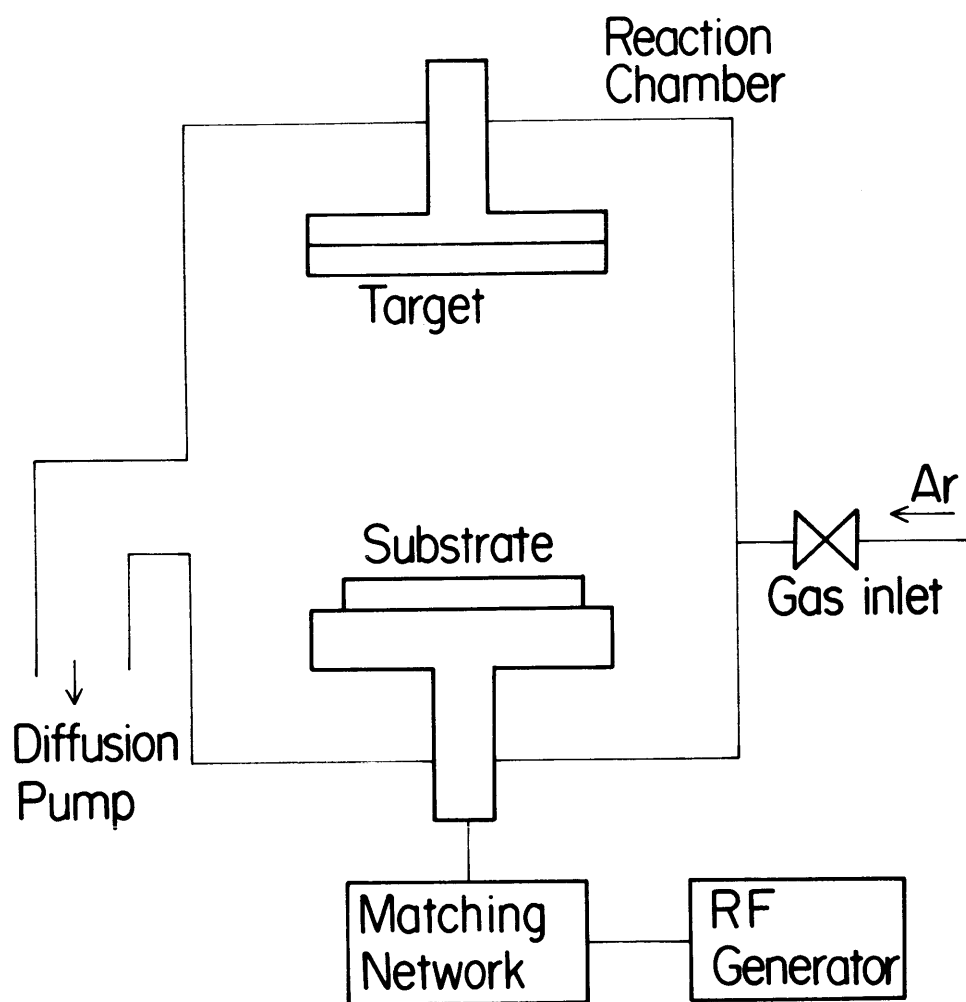


図 4.1 高周波スパッタ蒸着装置 (R F : Radio Frequency)

表 4.1 試験片表面の洗浄

洗 浄 工 程	1 トリクレン超音波洗浄
	2 アセトン超音波洗浄
	3 エチルアルコール超音波洗浄
	4 蒸留水洗浄
	5 N ₂ ガス乾燥
プ レ ス パ ッ ク 件	Arガス圧 : 2.6Pa
	電極間電圧: 2.7KV
	RF電力 : 300~350W
	時間 : 60分

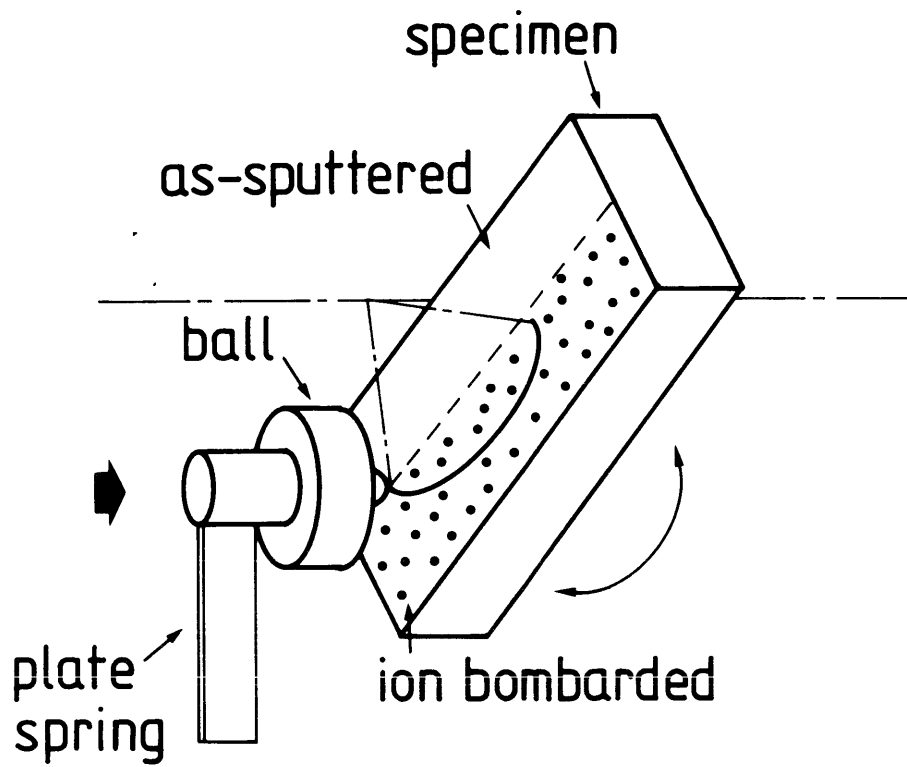


図 4.2 摩擦試験の模式図

(未注入球に対する高速周揺動すべり試験、荷重：4.9 N)

薄膜の組成をオージェ電子分光法（Auger Electron Spectrometry）で測定した。薄膜の形態観察と薄膜に形成された摩擦痕の観察を光学顕微鏡と走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy）で行った。薄膜の結晶構造の解析には、ディフトラクトメータによるX線回折（X-ray Diffraction）、反射高エネルギー電子線回折（Reflection High Energy Electron Diffraction）を用いた。電子線のエネルギーは100 keV、電子線のスポット径は5 μm である。

4.3 WS₂スパッタ蒸着膜の特性

4.3.1 成膜条件の最適化

最初に、WS₂スパッタ蒸着膜の摩擦係数を最小にするように成膜条件の最適化を図った。摩擦特性を評価するためには高速周揺動すべり試験装置（2.3.3節）を用いた。図4.3に、WS₂スパッタ蒸着膜の大気中における摩擦係数をArガス圧をパラメータとして示す。Arガス圧が0.9 Pa以下と低い場合にはスパッタ蒸着膜は金属光沢を呈し、摩擦係数は0.4～1.0と大きな値を示す。一方、Arガス圧が1.6 Pa以上の場合には蒸着膜の色はターゲット材料の黒色に近く摩擦係数は0.1～0.2と低い値を示す。これらの検討から、低摩擦のWS₂膜を得るためには、スパッタ蒸着におけるArガス圧を2 Pa以上に設定する必要があることを確認した。

次に、適正条件で形成したWS₂膜の組成、結晶性を検討した。図4.4は、WS₂膜中の構成原子の深さ方向の濃度分布をオージェ電子分光法によって測定した一例を示す。それぞれの濃度は標準試料（焼結したWS₂）からのオージェ電子強度を標準として決定した。各元素の深さ方向の濃度分布は比較的均一である。図4.4に示したWS₂膜のS/W比は2.4であり、WS₂の化学量論的組成に比較的近い。また、膜中の不純物として、Oが比較的多く（15%程度）検出される。このOは、スパッタ蒸着時に膜中に混入されたものと考えている。Oの混入量は同一成膜条件の各々の膜について一定でなく、定性的には含有されるOの量が多くなるほどS/W比は低下する現象が認められた。図4.5は、摩擦係数とS/W比との関係を示す。ここに示したWS₂膜の成膜条件は、ガス圧：4 Paをはじめとしてすべて同一であるが、膜中のO濃度は一定とならないためO濃度の上昇に対応してS/W比は2.4から0.4に減少する。一方、WS₂膜の摩擦係数はS/W比に明確に依存し、WS₂の化学量論的組成の近傍でWS₂膜の摩擦係数は著しく減少する。したがって、良好な摩擦特性を実現するためには、形成したWS₂膜のS/W比をWS₂の化学量論的組成に近接させることが必要である。

図4.6は、WS₂蒸着膜と焼結したWS₂粉末（標準試料）の電子線回折パターンである。パターンの解析から、WS₂膜は軸比： $c/a=3.8$ の六方晶でありこの軸比の値は、ASTMのデータ[13]における $c/a=3.9$ によく一致している。WS₂膜の回折パターンの回折線は鮮明でなく、その上、いくつかの回折線は欠落している。図4.7は、同一試料のX線回折パターンである。X線回折によると、WS₂膜のパターンには(002)、(100)、(106)の3つの回折線のみが認められる。したがって、スパッタ蒸着によって形成したWS₂膜の結晶性は比較的低いものと考えられる。

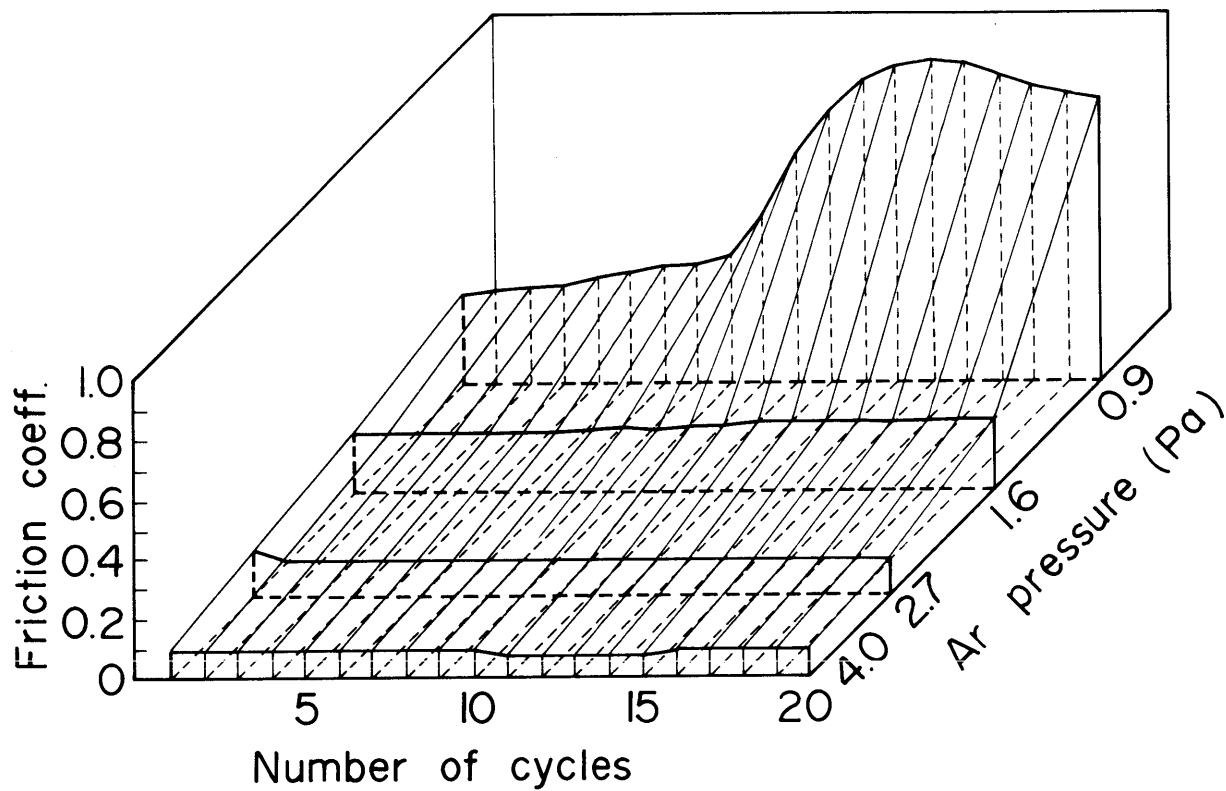


図 4.3 WS_2 膜の摩擦特性
 (未注入球に対する低速往復すべり試験、荷重：4.9 N)

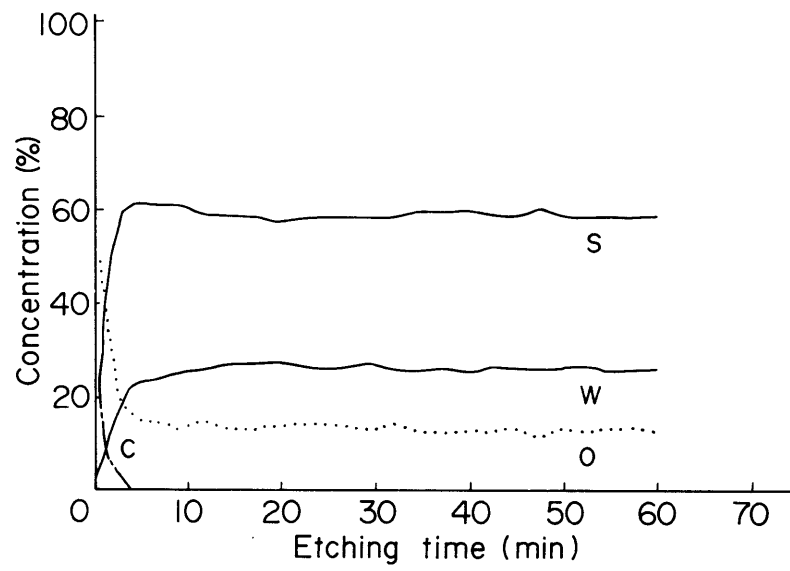


図 4.4 WS_2 膜の構成元素の濃度プロファイル

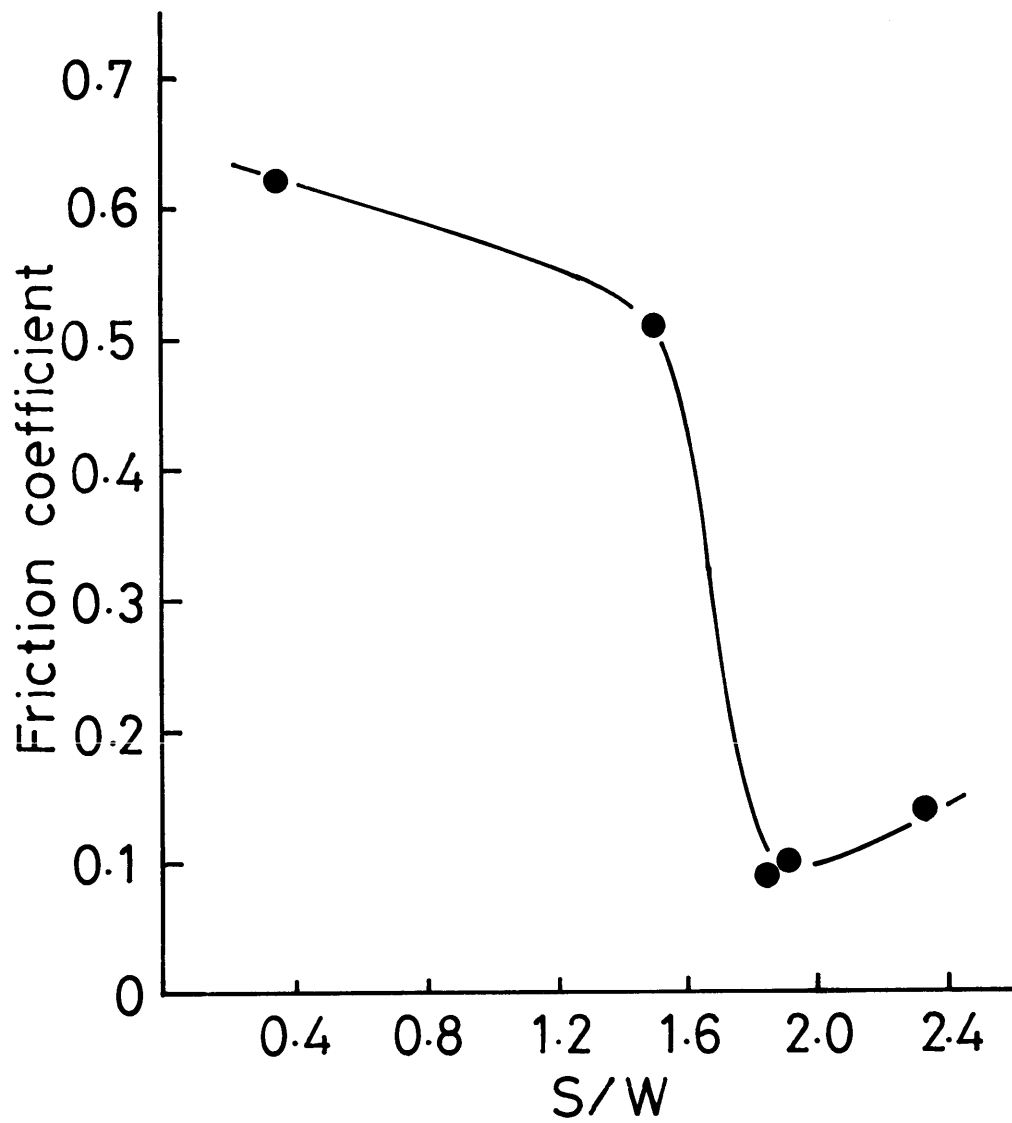
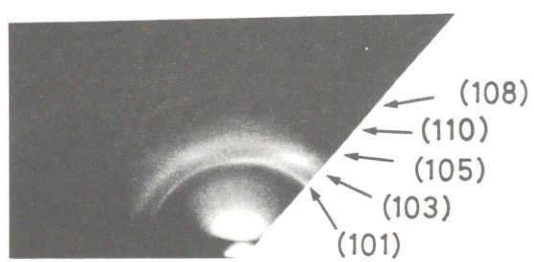


図 4.5 摩擦係数と S/W 比との関係



(a) as-sputtered film



(b) sintered powder

図 4.6 WS_2 膜の電子線回折パターン

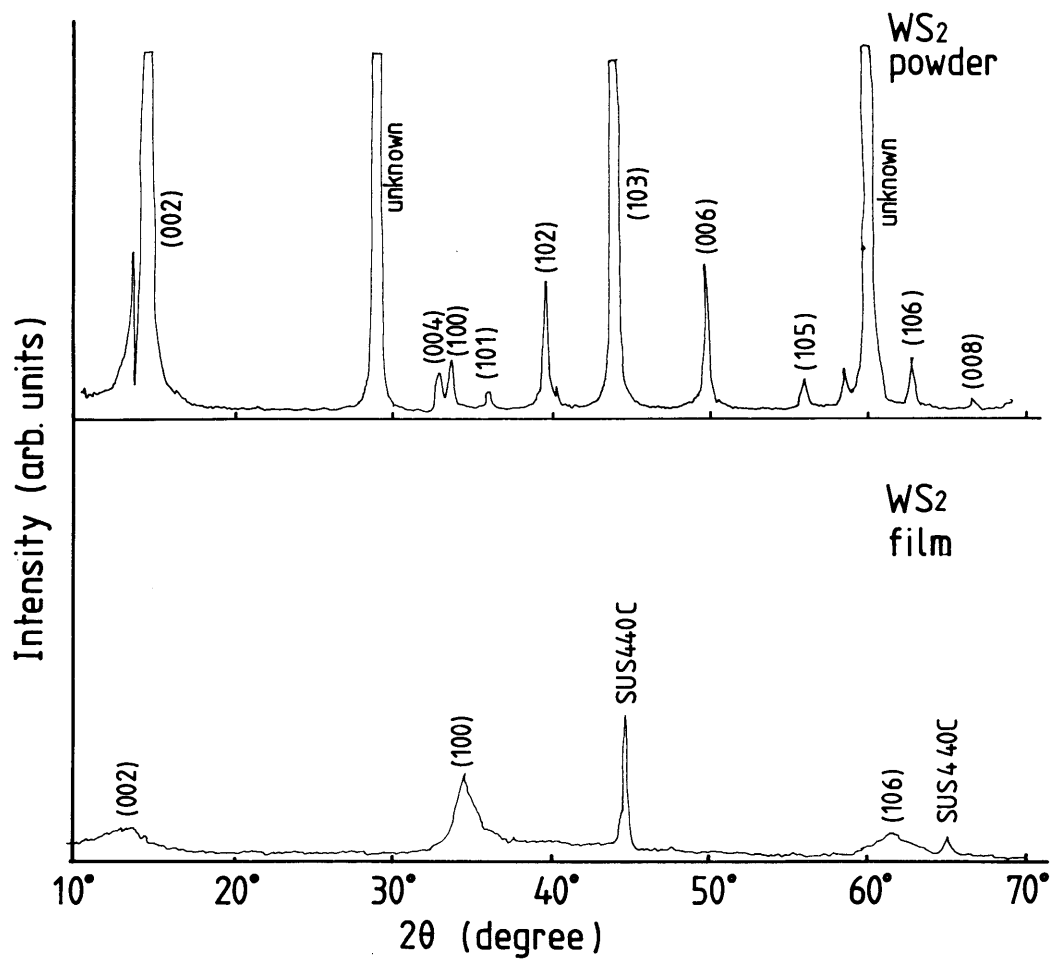


図 4.7 WS₂膜の X線回折パターン

4.3.2 摩擦特性

WS₂スパッタ蒸着膜の摩擦特性を検討した。図 4.8 は、ステンレス鋼上に形成した WS₂スパッタ蒸着膜の大気中および真空中における摩擦係数の基板表面粗さ依存性を示す。polishing した基板 ($R_{max}:0.05 \mu\text{m}$) の場合、WS₂膜の摩擦係数は摩擦回数: 5×10^3 回までは大気中で 0.05 程度である。この WS₂は、真空中において、0.02 ~ 0.05 とより低い摩擦係数を示す。また、摩擦係数が急増する時点で定義する WS₂膜の摩擦寿命は大気中において 6×10^3 回であるのに対し、真空中では 10^4 回と増加する。このように、WS₂膜が真空中においてより良好な摩擦特性を示す現象は、層状結晶構造を有する固体潤滑材料に特有な性質である。この効果の要因の一つとして、層間のすべりにおいてせん断強度を増加する不純物元素が真空中において取り除かれる効果が考えられている。[1]

これに対し、研削面上 ($R_{max}:1.5 \mu\text{m}$) の WS₂膜の摩擦係数は、真空中における方が大きな値を示す。この要因としては、研削面の凸部に存在する WS₂膜が摩擦によって局部的に摩耗し、この部分と球との金属接触部分が引き続く摩擦によって凝着し、これによって平均的な摩擦係数が増加する機構が考えられる。摩擦寿命に関しては、研削面上の WS₂膜は polishing 面上の WS₂膜に比して長寿命を有する。大気中においては、研削面上の WS₂膜は polishing 面上の WS₂膜に比べて 1 桁以上大きな摩擦寿命 (2×10^5 回) を示す。真空中においては、研削面上の WS₂膜は 3×10^5 回の摩擦に対しても摩擦寿命に達しなかった。以上のように、研削面上の WS₂膜の方が polishing 面上の WS₂膜よりも長寿命を有する。この効果の要因としては、研削面の凹部に存在する WS₂が、凸部の WS₂膜の破断部分へ補給され、WS₂膜のカタストロフィックな摩擦係数の増大が抑制される効果 [3] を考えている。この補給効果に関しては、次節において、接触電気抵抗によって接触界面の介在物の挙動を検討して考察する。

図 4.9 は、ステンレス鋼の polishing 面 (a) および、研削面 (b) 上の WS₂膜の大気中における摩擦係数と接触電圧を示す。接触電圧に関しては、太線で平均値、細線でその変動幅を示した。この場合の摩擦寿命を基板の摩擦係数 (0.5 ~ 0.6) に達する摩擦回数で定義すると、前図と同様に、研削面上の WS₂膜は、polishing 面上の WS₂膜の 2 倍程度の摩擦寿命 (5×10^4 回) を有する。ここでは、接触電圧の変化に着目して WS₂膜のすべり摩擦における接触状態を考察する。polishing 面上の WS₂膜の接触電圧は、摩擦開始後次第に減少し、 1×10^4 回で一旦 100 mV に達する。その後、摩擦係数の単調増加とは対照的に、接触電圧は増加減少を比較的長い周期で繰り返す。この接触電圧の変動は、WS₂膜の摩耗に起因するステンレス鋼同士の直接接触と、これに伴う摩擦酸化による Fe 酸化物の生成・除去過程を反映するものと考えている。摩擦寿命に達すると、WS₂膜は完全に摩耗して、基板の露出によって Fe 酸化物が生成され、摩擦係数は基板の摩擦係数値に達する。

一方、研削面では、接触電圧は摩擦が進むに従い同様に減少するが、途中、 1.6×10^4 回で電圧上昇を示すことを除いては、摩擦寿命に至るまで 50 ~ 100 mV 程度の比較的低い値が継続し、その変動幅も小さい。これは図 4.8 において考察したように、研削面の凹部における WS₂は摩耗され難く、その WS₂は摩擦によって薄膜の破断面に安定に供給されるため接触電圧は安定し、摩擦寿命も増大するものと考えられる。polishing 面上の WS₂膜と同様に、摩擦寿命に達すると、基板の摩擦酸化によって接触電圧は急増する。

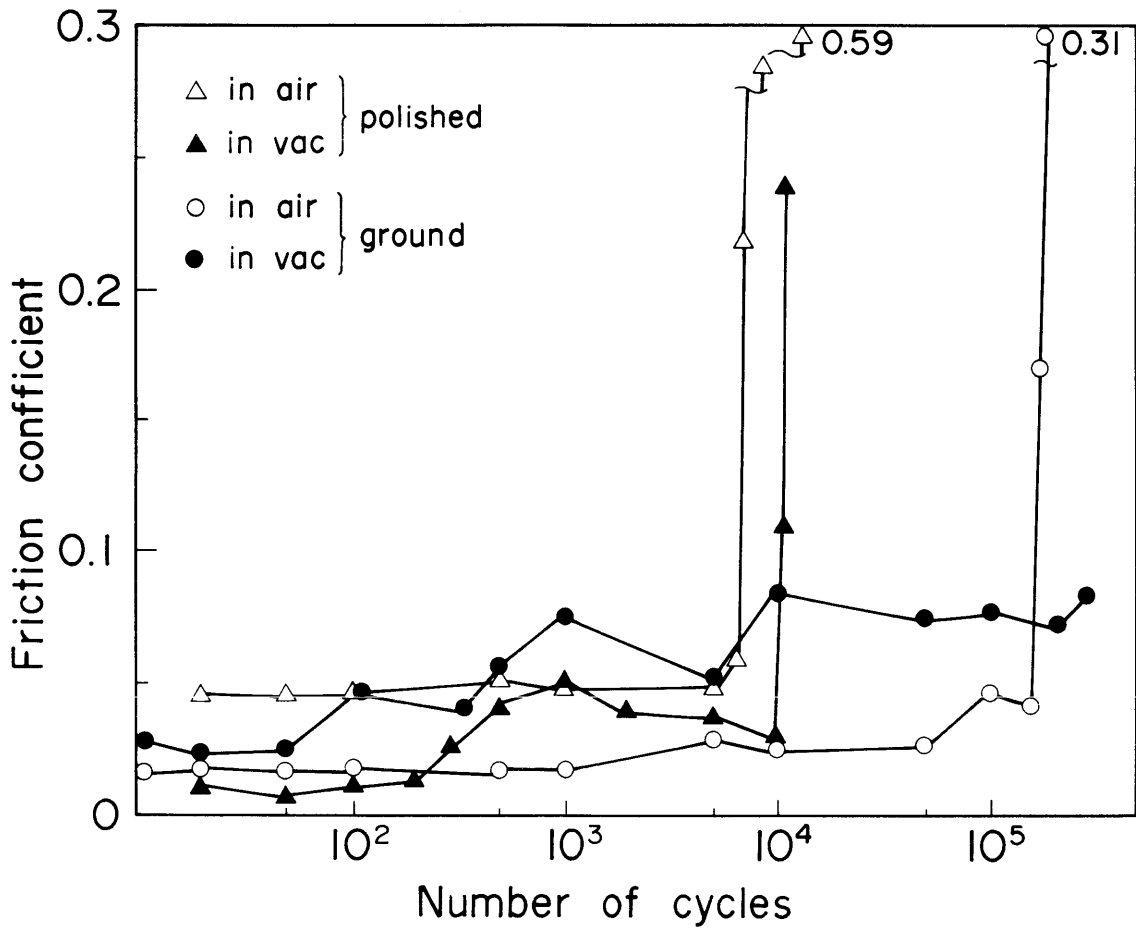
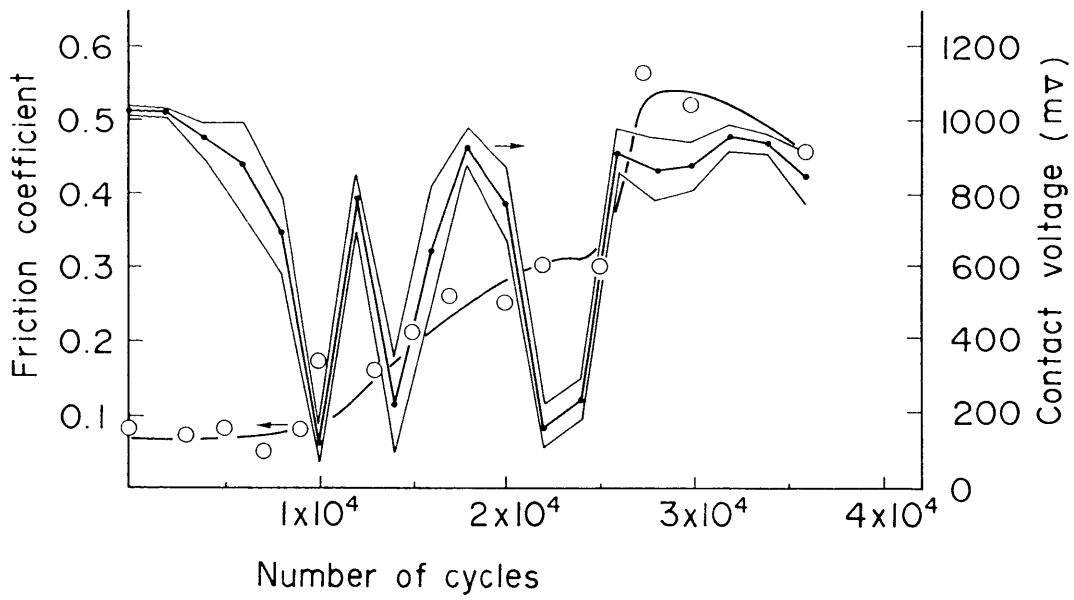
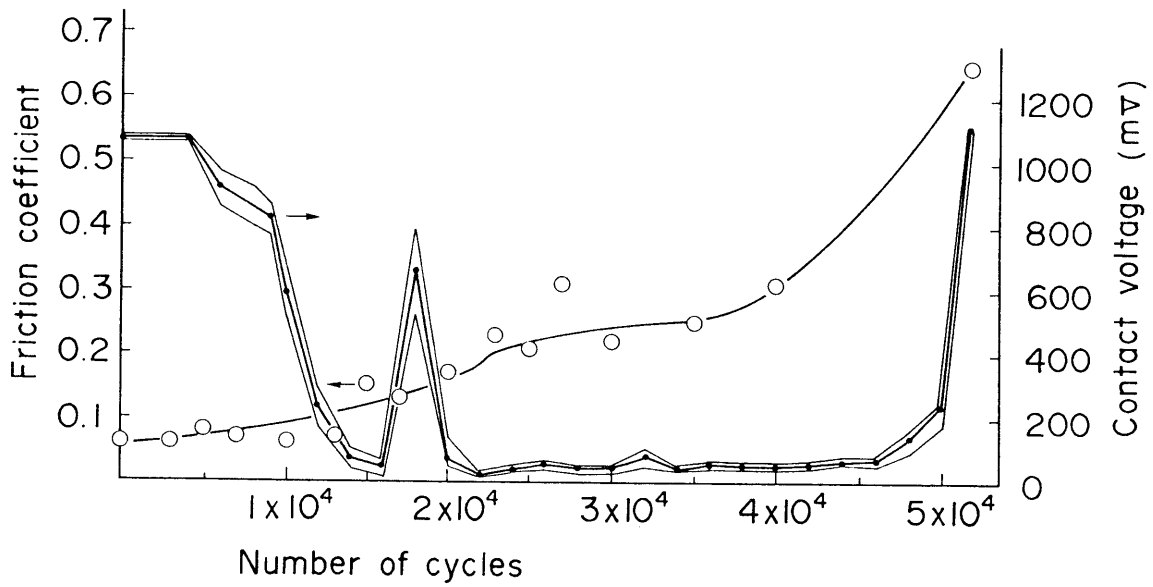


図 4.8 WS_2 膜の摩擦係数の表面粗さ依存性
 (未注入球に対する高速周揺動すべり試験、荷重：4.9 N)



(a) polished



(b) ground

図 4.9 摩擦係数と接触電圧の経時変化
 (未注入球に対する高速周揺動すべり試験、荷重：4.9 N)

4.4 イオン衝撃効果

4.4.1 摩擦特性の改善

最初に、WS₂スパッタ蒸着膜の摩擦特性について高エネルギー Ar⁺ 衝撃の効果を検討する。[14] 図 4.10 は、高速周揺動すべり試験（2.3.3 節）によって測定した WS₂ 膜の大気中および真空中における摩擦係数を示す。ここに示した WS₂ 膜は、polishing したステンレス鋼上に 2.4 μm の膜厚で形成されている。WS₂ 膜は、大気中において 0.07 の摩擦係数を示し、摩擦回数：1x10⁴ 回程度でその摩擦係数は急増する。真空中においては、前節においても示したように WS₂ 膜はより低い摩擦係数（0.04）を示し、薄膜の摩擦寿命も 1x10⁵ 回に増加する。これらに対し、Ar⁺ 衝撃（50 keV、1.2x10¹⁶ ions/cm²）した WS₂ 膜は、真空中においてさらに低い摩擦係数（0.01）を示すとともに、その摩擦寿命も、イオン衝撃しない WS₂ 膜と比較して約 2 倍程度（2x10⁵ 回）に増加する。

図 4.11 と 4.12 は、大気中において低速往復すべり摩擦試験（2.3.2 節）を行った WS₂ 膜の摩擦痕を示す。図 4.11 の WS₂ 膜はステンレス鋼の研削面上に膜厚：2 μm として形成したものであり、図 4.12 の WS₂ 膜は、Si 単結晶上に膜厚：6.2 μm として形成したものである。ここでは、WS₂ 膜表面の片側半面に Ar⁺ 衝撃し、全面を摩擦することによってイオン衝撃効果の明確化を図った。Si 基板上の WS₂ 膜には、図 4.11 に示されているようにイオン衝撃領域と未衝撃領域との境界が明確に認めらる。それぞれの WS₂ 膜の摩擦係数は、Ar⁺ 衝撃により 0.1 から 0.08 に減少する。摩擦痕の観察から明らかのように、未衝撃領域の WS₂ 膜は、球とのすべりによって摩擦し基板は露出している。これに対し、イオン衝撃領域の摩擦痕には依然として WS₂ 膜が残存している。すなわち、Ar⁺ 衝撃した WS₂ 膜は高い耐摩擦性を有することが示されている。

図 4.13 は、Si 上に形成した WS₂ 膜の走査電子顕微鏡による形態観察を示す。図 4.13(a) に示すように、WS₂ スパッタ蒸着膜は MoS₂ スパッタ蒸着膜 [9] と同様な柱状組織を持つ。図 4.13(b) の Ar⁺ 衝撃した WS₂ 膜に着目すると、個々の柱状結晶粒は表面近傍で相互に結晶成長し、この結果、イオン衝撃した WS₂ 膜の表面はち密になっている。衝撃するイオンのドーズ量が 3x10¹⁶ ions/cm² に増加すると、個々の結晶粒の成長は一層促進し、表面において結晶粒は粗大化している。

4.4.2 イオン種の効果

質量数の異なる不活性元素のイオン衝撃を行い、WS₂ 膜の摩擦特性、結晶性に対するイオン種の影響を検討する。[15] 図 4.14 は、WS₂ 膜に対して He⁺、Ar⁺、Kr⁺、Xe⁺ の 4 種のイオンを衝撃し、その摩擦係数に関する効果を示したものである。縦軸は、未衝撃の WS₂ スパッタ蒸着膜の摩擦係数とイオン衝撃した WS₂ 膜の摩擦係数との比を示す。横軸は、ドーズ量である。摩擦係数比が 1.0 であることは、イオン衝撃によって摩擦係数が変化しなかったことを意味する。4 種のイオンによる衝撃効果は、この 1.0 を境界にして 2 つのカテゴリーに分類される。すなわち、質量数の小さい He、Ar のイオン衝撃は摩擦係数を減少させる。これに対し、質量数の大きい Kr、Xe のイオン衝撃は摩擦係数を増加させる。

次に、イオン衝撃した WS₂ 膜の結晶性について検討した。図 4.15 から図 4.18 は 4 種のイオン衝撃した WS₂ 膜の反射高エネルギー電子線回折パターンである。まず、He⁺ を衝撃した電子線回折パターン（図 4.15）に着目する。図 4.15(a) に示したドーズ量：8.2x10¹⁵ ions/cm²

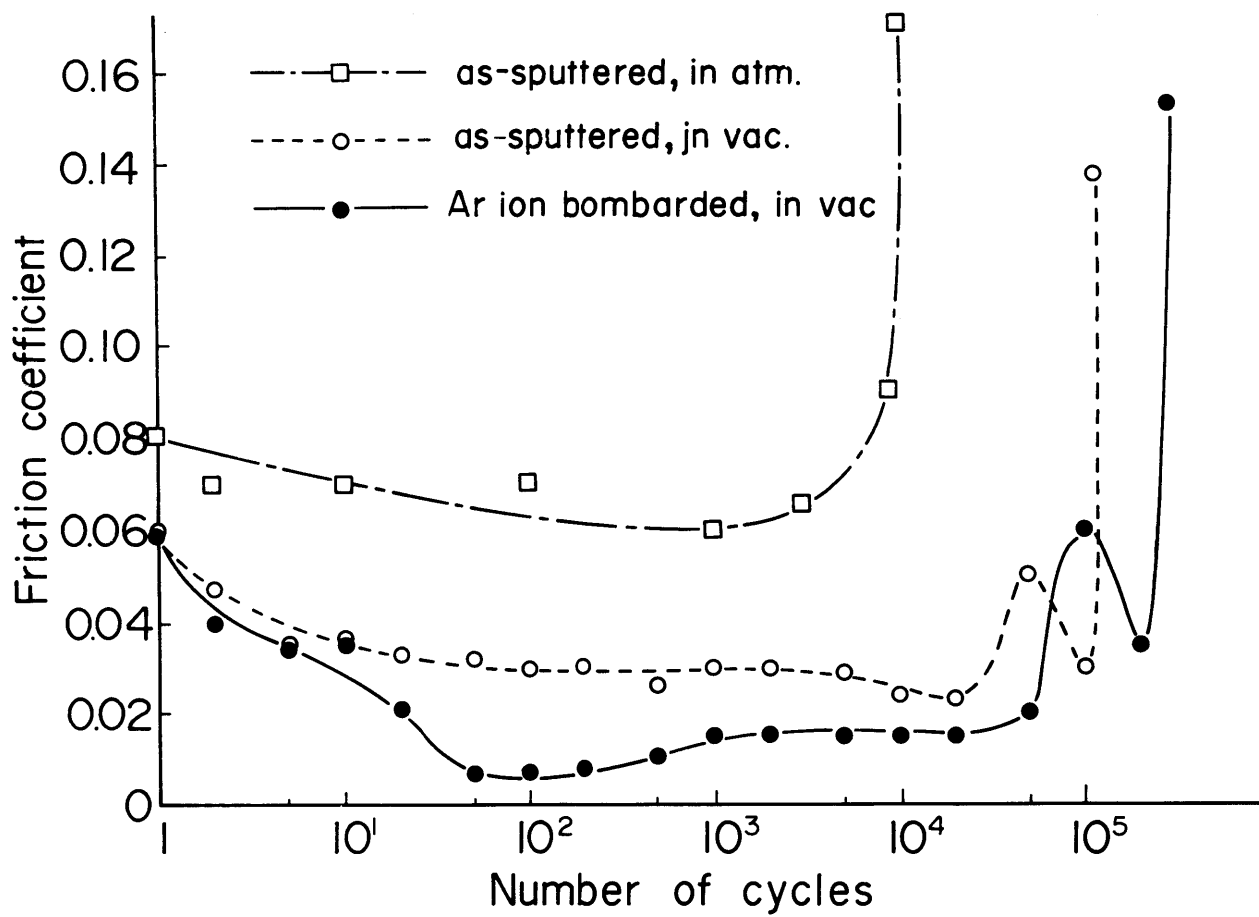


図 4.10 高エネルギー Ar⁺ 衝撃による摩擦寿命の拡大

Ar ion bombarded

as-sputtered

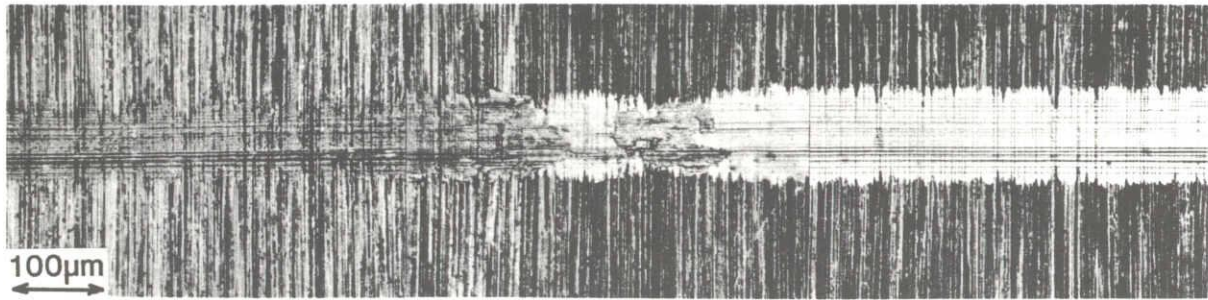


図 4.11 WS₂膜の摩擦痕（基板：ステンレス鋼）
（未注入球に対する低速往復すべり試験、荷重：4.9 N）

Ar ion bombarded

as-sputtered

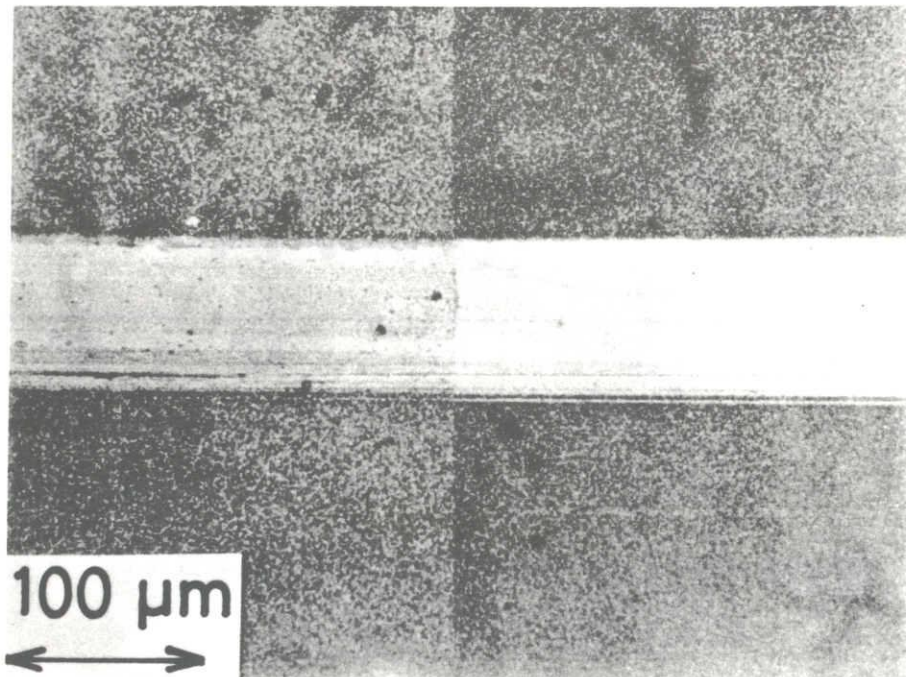


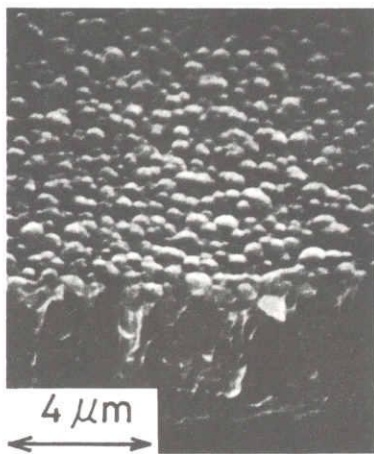
図 4.12 WS₂膜の摩擦痕（基板：Si 単結晶）
（未注入球に対する低速往復すべり試験、荷重：4.9 N）

as-sputtered

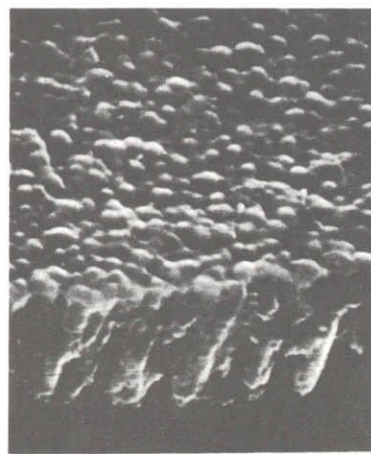
Ar ion bombarded

6×10^{15} ions/cm²

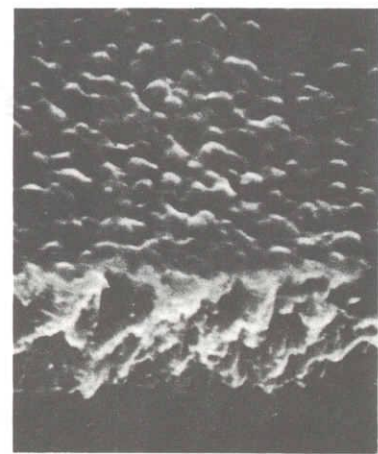
3×10^{16} ions/cm²



(a)



(b)



(c)

図 4.13 WS₂膜の形態観察

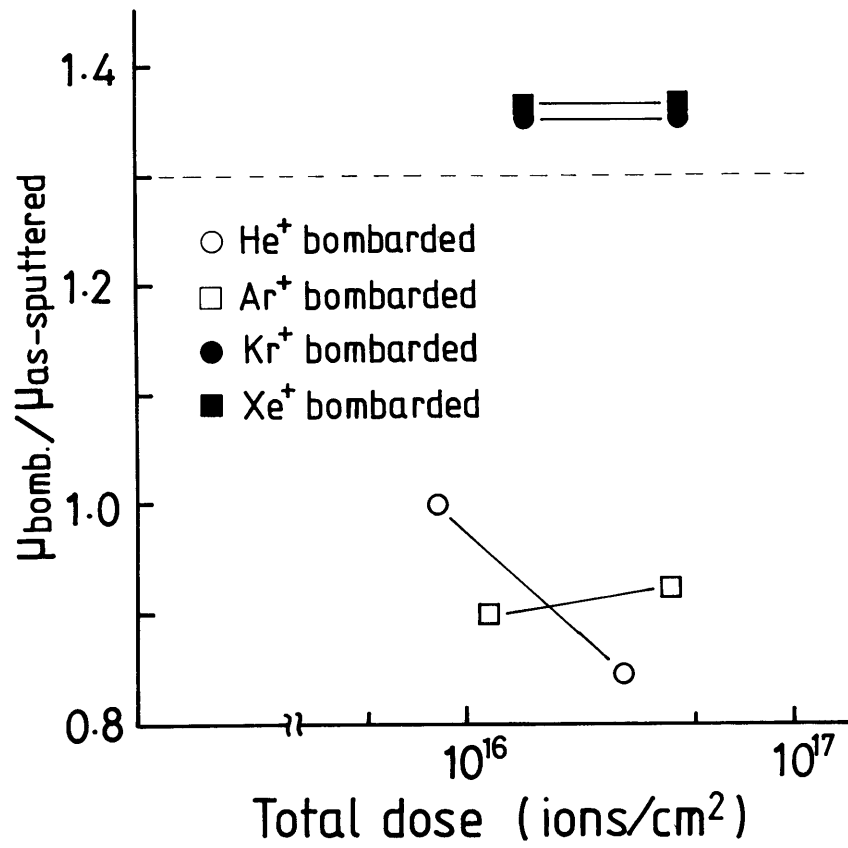


図 4.14 衝撃した WS₂膜の摩擦に関するイオン種の効果

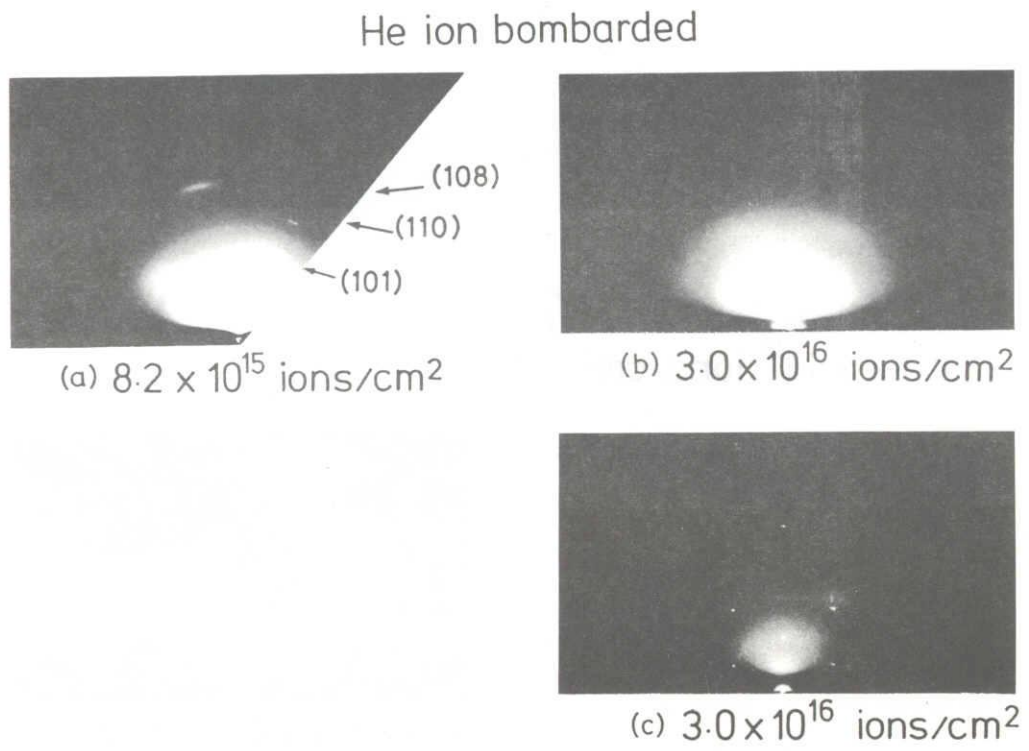
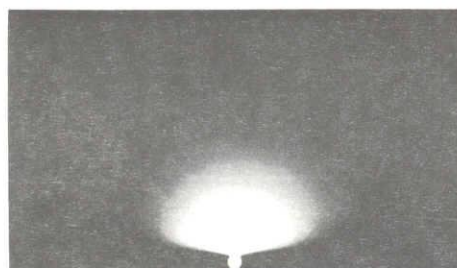


図 4.15 He⁺衝撃した WS₂膜の電子線回折パターン

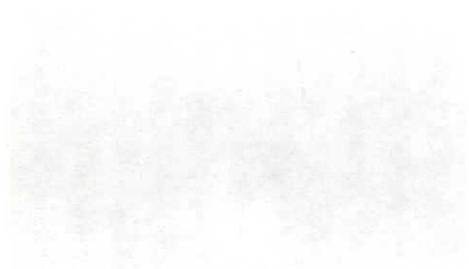
Ar ion bombarded



(a) 1.2×10^{16} ions/cm²



(b) 5.9×10^{16} ions/cm²



(c) 5.9×10^{16} ions/cm²

図 4.16 Ar⁺衝撃した WS₂膜の電子線回折パターン

Kr ion bombarded

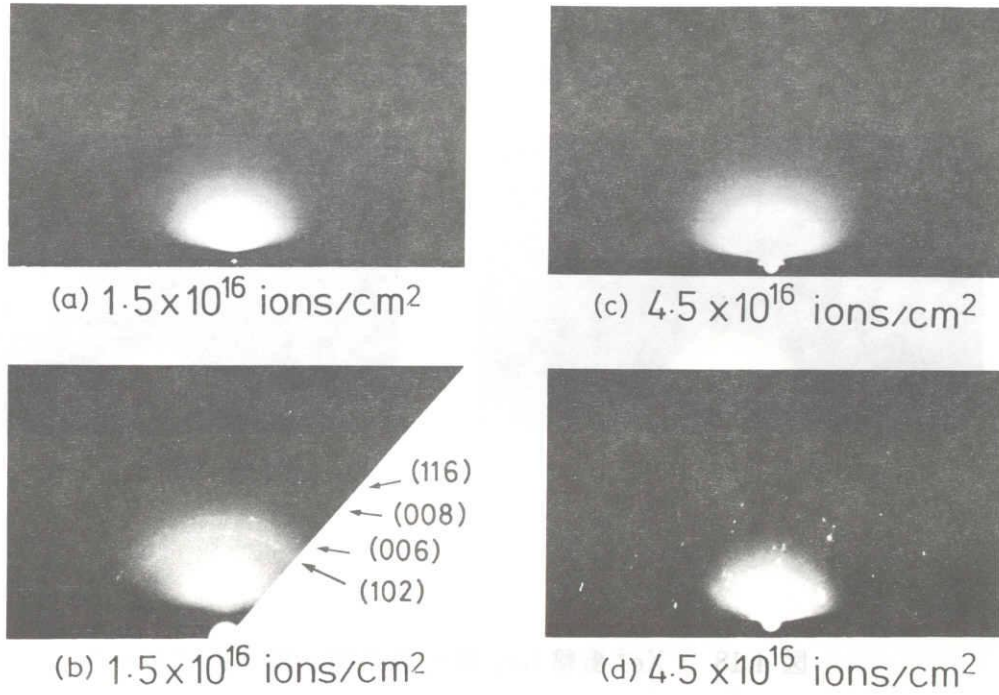
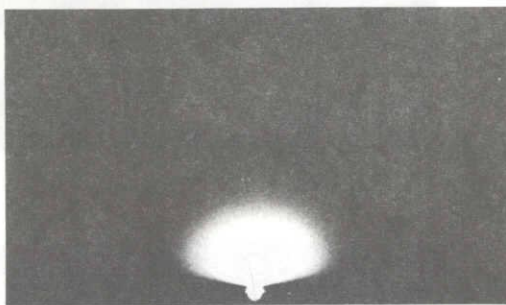
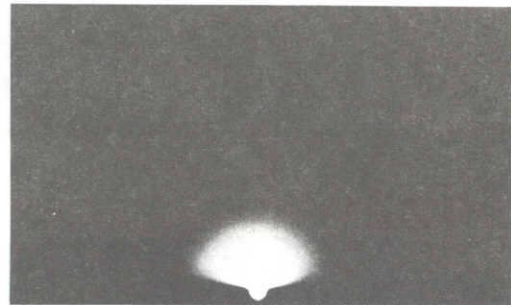


図 4.17 Kr^+ 衝撃した WS_2 膜の電子線回折パターン

Xe ion bombarded



(a) 1.5×10^{16} ions/cm²



(b) 3.0×10^{16} ions/cm²

図 4.18 Xe⁺衝撃した WS₂膜の電子線回折パターン

の He^+ 衝撃した WS_2 膜のパターンには、(101),(110),(108) からの 3 つの回折線が認められるに過ぎない。図 4.6(a) に示した未衝撃の WS_2 膜のパターンと比較すると、図 4.15(a) の WS_2 膜は He^+ 衝撃によってその結晶性が劣化していることがわかる。ドーズ量が 3.0×10^{16} ions/cm² に増加すると、 WS_2 膜の回折パターンは変化する。すなわち、図 4.15(b),(c) に示されるような 2 種の特徴的な回折パターン、すなわち、非晶質パターン (diffused pattern) とネットパターン (net pattern) が同一薄膜において観測される。図 4.15(b) の非晶質パターンは非晶質相の存在を示す。図 4.15(c) は典型的なネットパターンであり、このネットパターンは、少なくとも電子線が照射されている直径 $5 \mu\text{m}$ 程度の領域は単結晶であることを示す。

図 4.16 は、 Ar^+ 衝撃した WS_2 膜の電子線回折パターンである。 Ar^+ 衝撃の効果は He^+ 衝撃の効果と類似している。図 4.16(a) に示したように、比較的低いドーズ量: 1.2×10^{16} ions/cm² では結晶性は劣化する。ドーズ量が 5.9×10^{16} ions/cm² に増加するに伴い、前図と同様に、同一薄膜から非晶質パターンとネットパターンが観測される。これらの検討から、 He^+ , Ar^+ 衝撃した WS_2 膜の表面層は非晶質相と結晶質相の混合相になっているものと考えられる。

図 4.17 は、 Kr^+ を衝撃した WS_2 膜の電子線回折パターンである。この薄膜では、 1.5×10^{16} ions/cm² のドーズ量において、非晶質パターン (図 4.17(a)) とリングパターン (図 4.17(b)) が認められる。ドーズ量が 4.5×10^{16} ions/cm² に増加すると、リングパターン (ring pattern) は図 4.17(d) に示すようなネットパターンに変化する。すなわち、ドーズ量の増加によって結晶成長が誘起される。

これらに対し、 Xe^+ 衝撃した WS_2 膜では図 4.18 に示すように、ネットパターンもリングパターンも観測されず、非晶質パターンだけが観測された。すなわち、質量数の大きい Xe^+ による衝撃は、 1.5×10^{16} ions/cm² のドーズ量で WS_2 膜の表面層を非晶質化する。

このように、 WS_2 膜の結晶性に関する 4 種のイオン衝撃効果は 2 つのカテゴリーに分類される。すなわち、 He^+ , Ar^+ , Kr^+ 衝撃した薄膜には非晶質相と結晶質相の両方が観測されるが、 Xe^+ 衝撃した薄膜には非晶質相のみが観測される。

4.4.3 高エネルギーイオン衝撃による結晶化

前節までの検討により、高エネルギーイオン衝撃した WS_2 膜の表面層には、非晶質相と結晶質相の両方が形成される効果を見いだした。この高エネルギーイオン衝撃による WS_2 膜の結晶化現象 [14] は、本研究において初めて観測された興味ある現象である。

高エネルギーイオン衝撃による非晶質化については、高エネルギーイオンと薄膜原子との弾性衝突が、薄膜原子を格子位置から変位させ、これに付随して空孔が生成されることによって薄膜の結晶性が劣化する現象として理解できる。LSS 理論 [16] に基づく高エネルギーイオンと薄膜原子との核弾性衝突による付与エネルギーの計算からも、本実験で行ったイオン衝撃における付与エネルギーは、 WS_2 膜の表面層を非晶質化するのに必要なエネルギーに十分達していることが以下のように示される。表 4.2 は、 WS_2 に対して 4 種のイオンによる 50 keV のイオン衝撃を行った場合の核弾性衝突に起因する最表面における付与エネルギーの計算結果を示す。ここで、 WS_2 の最表面における付与エネルギーが、4 種のイオン衝撃の中で最も小さい He^+ 衝撃 (50 keV) を取り上げて考察する。 He^+ 衝撃による最表面における蓄積エネルギーは、 $1.36 \text{ eV}/\text{\AA}/\text{ion}$ となる。したがって、 8×10^{15} ions/cm² の He^+ 衝撃によると、衝撃領域に $1.09 \times 10^{24} \text{ eV}/\text{cm}^3$ のエネルギーが付与されることになる。これに対し、1 対

表 4.2 最表面における核弾性衝突による蓄積エネルギー密度 (R_p :平均投射飛程)

Implanted speices	Mass (amu)	R_p at 50 keV (Å)	Energy density at top surface (eV/Å/ion)
He	4.0	2394	1.36
Ar	39.0	301	129
Kr	83.8	183	286
Xe	131.3	149	401

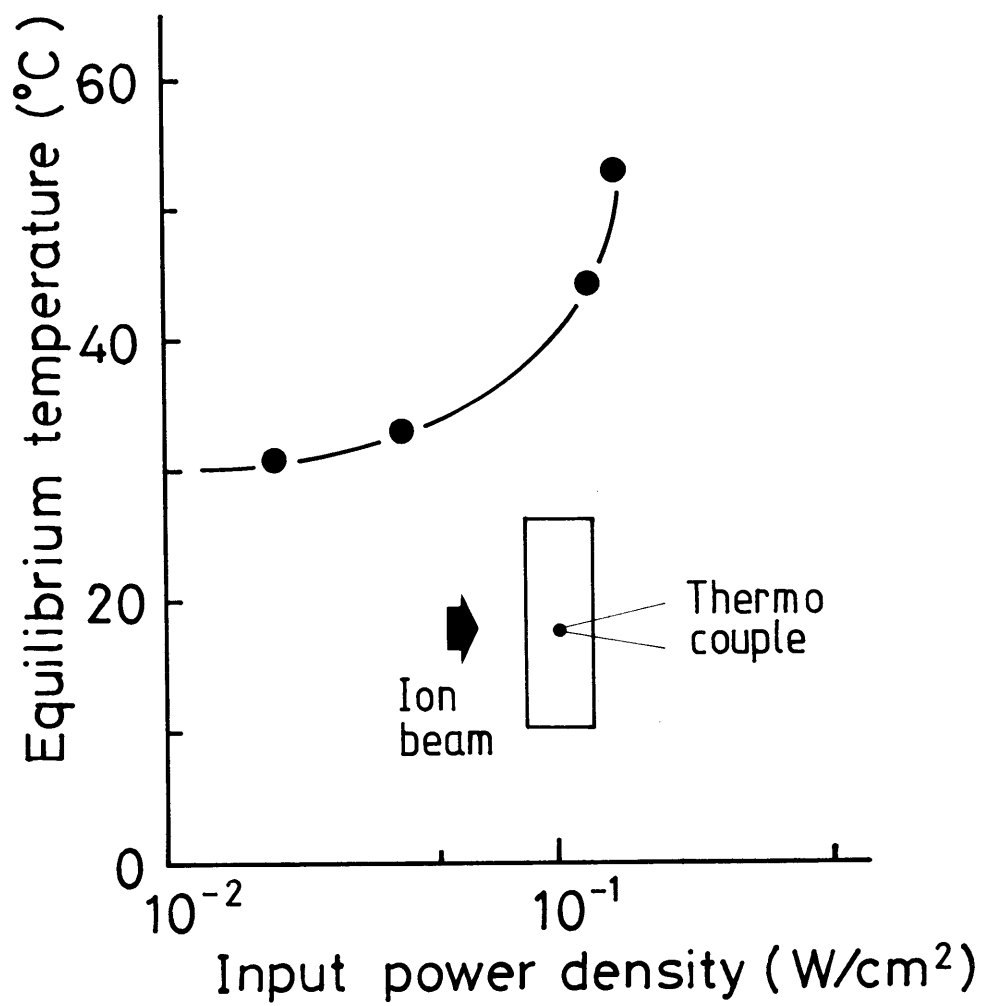


図 4.19 イオン注入時の基板温度

の Frenkel 欠陥の形成エネルギーを 25 eV 程度と仮定すると、WS₂膜内の原子を格子位置からはじきだすためには、平均的に 1.08x10²⁴ eV/cm³のエネルギーが必要になる。このエネルギーと He⁺衝撃による蓄積エネルギーを比較すると、8x10¹⁵ ions/cm²の He⁺衝撃は WS₂膜の衝撃領域を非晶質化するのに十分であることがわかる。

逆に、このように表面層の非晶質化に十分なエネルギーがイオン衝撃によって付与されているにもかかわらず、He⁺, Ar⁺, Kr⁺衝撃の場合には部分的な結晶化が生起されるということは非常に興味ある現象と言える。高エネルギーイオン衝撃中の基板の平衡温度を熱電対を基板中に埋め込んで測定すると、図 4.19 に示すように、最大 0.2 W/cm²の Ar⁺衝撃によっても、基板温度は高々 50 °C に上昇する程度である。前述したように、WS₂の昇華点は 1000 °C と高いため、50 °C の温度では熱力学的反応に基づく結晶化が起こっているとは言い難い。したがって、高エネルギーイオン衝撃による結晶化効果は、電子-ホールの再結合 [18] や空孔の移動 [19,20] に基づく機構に起因するものと考えている。

以上の検討から、WS₂膜の摩擦係数に関するイオン衝撃効果は、衝撃するイオン種に依存することが明らかにされた。He⁺と Ar⁺を衝撃した WS₂膜において摩擦係数が減少したのは、イオン衝撃によって WS₂膜が部分的に結晶化し、その平均的な結晶性が増加した効果によるものと考えている。これに対し、Kr⁺と Xe⁺を衝撃した WS₂膜において摩擦係数が増加したのは、Kr⁺衝撃された WS₂膜においては部分的な結晶化が観測されたものの、イオン衝撃による非晶質化により平均的にはその結晶性が劣化した効果によるものと考えている。

4.5 小括

本章においては、まず、WS₂膜の高周波スパッタ蒸着における成膜条件の最適化を図るために、その組成、結晶性、摩擦特性を検討した。次に、WS₂スパッタ蒸着膜の結晶性、摩擦特性に関する不活性元素の高エネルギーイオン衝撃効果を検討した。

WS₂の化学量論的組成に近い組成が最大の摩擦係数低減効果を現した。このような良好な固体潤滑性を有する WS₂膜を得るためには、高周波スパッタ蒸着における成膜条件の最適化を図ることが重要である。特に WS₂膜の組成、摩擦特性は Ar ガス圧に強く依存し、適正 Ar ガス圧は 2 ~ 5 Pa 程度であることを明らかにした。

適正条件で形成した WS₂膜に対して不活性元素の高エネルギーイオン衝撃を行うことにより、WS₂膜の部分的な結晶化と、これに起因する WS₂膜の摩擦寿命の拡大効果を見いだした。50 keV 程度のエネルギー領域のイオン衝撃による WS₂膜の結晶化現象は、本研究において初めて観測された新しい現象である。4 種の質量数の異なる不活性元素によるイオン衝撃効果の検討から、質量数の比較的小さい He⁺, Ar⁺を用いた衝撃によって、結晶性の向上とこれに起因する摩擦特性の改善がもたらされることを明らかにした。

第 4 章 の 参 考 文 献

- [1] 松永正久、津谷裕子: 固体潤滑ハンドブック、幸書房 (1978).
- [2] 高木理逸: 潤滑、28, 5, 638 (1980).
- [3] 三宅正二郎、平野元久、大幡浩平、加藤梅子: 潤滑, 33, 1, 45 (1988).
- [4] M. Hirano and S. Miyake: Proc. of the 15th Int. Symposium on Space Technology and Science, 523 (1986).
- [5] J. W. Mayer, B. Y. Tsaur, S. S. Lau, L. S. Hung: Nucl. Instr. and Meth., 182/183, 1 (1981).
- [6] B. Y. Tsaur, S. S. Lau, Z. L. Liao and J. W. Mayer: Thin Solid Films, 63, 31 (1979).
- [7] R. A. Kant, B. D. Sartwell, I. L. Singer and R. G. Vaerdiman: Nucl. Instr. and Meth., B7/8, 877 (1985).
- [8] 矢口 剛: 機械技術研究所報告、32, 1, 1 (1978).
- [9] M. Nishimura, M. Nosaka, M. Suzuki and Y. Miyakawa: ASLE Proc. 2nd Int. Conf. on Solid Lubrication, 128 (1978).
- [10] T. Spalvins: ASLE Proc. 2nd Int. Conf. on Solid Lubrication, 437 (1978).
- [11] R. I. Chiristy and G. C. Barnett: J. of American Soc. of Lubrication Eng., 437 (1978).
- [12] T. Spalvins, Thin Solid Films: 118, 375 (1984).
- [13] T. Spalvins, Thin Solid Films: 73, 291 (1980).
- [14] ASTM, X-ray Powder Data File No.8-237.
- [15] M. Hirano and S. Miyake: Appl. Phys. Lett., 47, 7, 683 (1985).
- [16] M. Hirano and S. Miyake: J. of Tribology, Trans. ASME, to be published.
- [17] J. Linhard, M. Scharff and H. E. Schiott: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 33, 14 (1963).
- [18] J. D. Weeks, J. C. Tully and F. C. Kimerling: Phys. Rev. B12, 3286 (1975).
- [19] H. E. Roosendaal, W. H. Kool and F. W. Srais: Radiat. Eff. 36, 35 (1978).
- [20] W. H. Kool, H. E. Roosendaal, L. W. Wiggers and F. W. Srais: Radiat. Eff. 36, 41 (1978).

Chapter 5

高エネルギーイオン衝撃と イオンプレーティングを同時に行って形成 した Ag 固体潤滑膜

5.1 緒言

基板原子に対して高エネルギーイオン衝撃を行うと、衝撃した領域において高密度のエネルギーが急速に消費され、これによって局所的な領域の結晶構造や格子欠陥濃度が熱力学的に非平衡な状態に凍結され得る。これまでに、金属-半導体、金属-金属の材料系について、基板上の薄膜、多層膜に対して高エネルギーイオン衝撃を行うことにより、広範囲にわたる安定相、準安定相（過飽和固溶体）[1-5]の形成されることが確認されている。高エネルギーイオン衝撃におけるイオン/基板原子間の運動エネルギーの交換は、反跳注入、カスケードミキシング（第1章参照）によって基板原子を格子位置から変位させ、これに伴って、多量の格子欠陥が生成する。過飽和の格子欠陥は、原子拡散における原子の易動度を促進し、この結果、不純物/母相界面でのミキシング、薄膜においては薄膜/基板界面でのミキシングを活性化する。

前章では、真空中における潤滑材料として有用な WS_2 のスパッタ蒸着膜を対象とし、薄膜の結晶化に起因して摩擦寿命が拡大する効果を明らかにした。他方、薄膜の基板に対する密着力を向上させることも薄膜の摩擦寿命を拡大する有効な手段である。特に、高い密着力を具備する固体潤滑膜は、実用的には面圧の高い状態で使用される潤滑部品、例えば、ピボット軸受などの潤滑材料として期待される。したがって、薄膜の密着力を強化するための新しい薄膜形成方法の確立 [6-8] が望まれている。

本章では、 WS_2 と同様に真空中において有用な固体潤滑材料である Ag を取り上げ、Ag イオンプレーティング膜の密着力を改善することによって Ag 膜の摩擦寿命の拡大を図る。具体的には、上述の薄膜/基板界面でのミキシングを活性化するため、イオンプレーティングと高エネルギーイオン衝撃を同時に行う薄膜形成法¹を初めて開発する [9] とともに、その IBED によって形成した Ag 膜の結晶性、基板に対するミキシング効果、摩擦特性に関する高エネルギーイオン衝撃効果を検討する。

¹Ion Beam Enhanced Deposition:IBED

5.2 薄膜の形成と評価

5.2.1 薄膜形成装置

薄膜形成装置の模式図と外観を図 5.1、図 5.2 に示す。本装置はイオンプレーティング装置とイオン注入装置から構成される。イオン注入装置によって発生するイオンビームは、走査管を通過した後、基板に到達する直前でディフレクタにより約 3° 曲げられる。これにより中性原子が取り除かれる。本装置のプロセスチェンバの模式図を図 5.3 に示す。イオンプレーティング用蒸着源は電子ビーム蒸着源、フィラメントとグリッドからなる蒸発原子のイオン化装置、そして、加速板から構成される。電子ビーム加熱によって蒸発した原子は、イオン化装置を通過する時にフィラメントから発生する熱電子との衝突によって効率的にイオン化される。イオン注入装置は、200 keV までの高エネルギーイオンを発生し、そのイオンを基板ホルダに衝撃させる。この際、高エネルギーイオン衝撃とイオンプレーティングを同時に行うために、基板ホルダを高エネルギーイオンビームと蒸発原子に対して適当に傾斜（通常 45° ）、回転させる。

5.2.2 成膜法と評価法

Ag 膜の成膜条件を図 5.4 に示す。図では、球に膜形成を行う場合を模式化している。基板材料は、(100)Si 単結晶と SUS440C ステンレス鋼（以下、ステンレス鋼、成分規格は表 2.3 参照）である。イオンプレーティングでの蒸着速度は 5 nm/min、加速エネルギーは 3 keV である。蒸発した Ag のイオン化率は次式 [10] によって見積ることができる。

$$\alpha = \frac{I_t}{S \cdot N \cdot G \cdot q} \quad (5.1)$$

ここに、 I_t :イオン電流 (mA)、 S :基板面積 (cm^2)、 N :基板の原子密度 (cm^{-3})、 q :電荷素量 ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$)、 G :蒸着速度 (nm/sec) である。(5.1) 式によると、本実験で行ったイオンプレーティングにおけるイオン化率は 30 % 程度になることがわかる。成膜時の真空度は、 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ であった。イオンプレーティング中にイオンの同時衝撃を行うため、電流密度 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、エネルギー: 150 keV の Ar^+ を Ag のイオンプレーティング中に基板に衝撃した。この際、 Ar^+ の電流密度と Ag の蒸着速度との比較から、衝突する Ar^+ の数は蒸着する Ag の数の 1 % 程度であることが推定できる。基板ホルダを蒸着中に水冷し、その温度を 100°C 以下に抑えた。最終的な膜厚は数 10 nm 程度とした。膜形成後、熱的拡散による膜構成原子の易動度を検討するため、真空中 (10^{-1} Pa) で 300°C , 2 hr のアニールを行った。

本章の目的は、イオンプレーティング中に高エネルギーイオンを同時衝撃することの効果을明らかにするため、形成した Ag 膜の結晶性、摩擦特性を検討することである。このため、イオン衝撃を行わない単純なイオンプレーティング (Ion Plating:IP) と、イオン衝撃を同時に行うイオンプレーティング (Ion Beam Enhanced Deposition:IBED) の 2 種の手法によって Ag 膜を形成し、それぞれの薄膜物性を比較検討した。以降、イオンプレーティングによって形成した Ag 膜を“ $\dot{\text{A}}\dot{\text{g}}\text{:IP}$ 膜”、IBED によって形成した Ag 膜を“ $\dot{\text{A}}\dot{\text{g}}\text{:IBED}$ 膜”と呼ぶ。

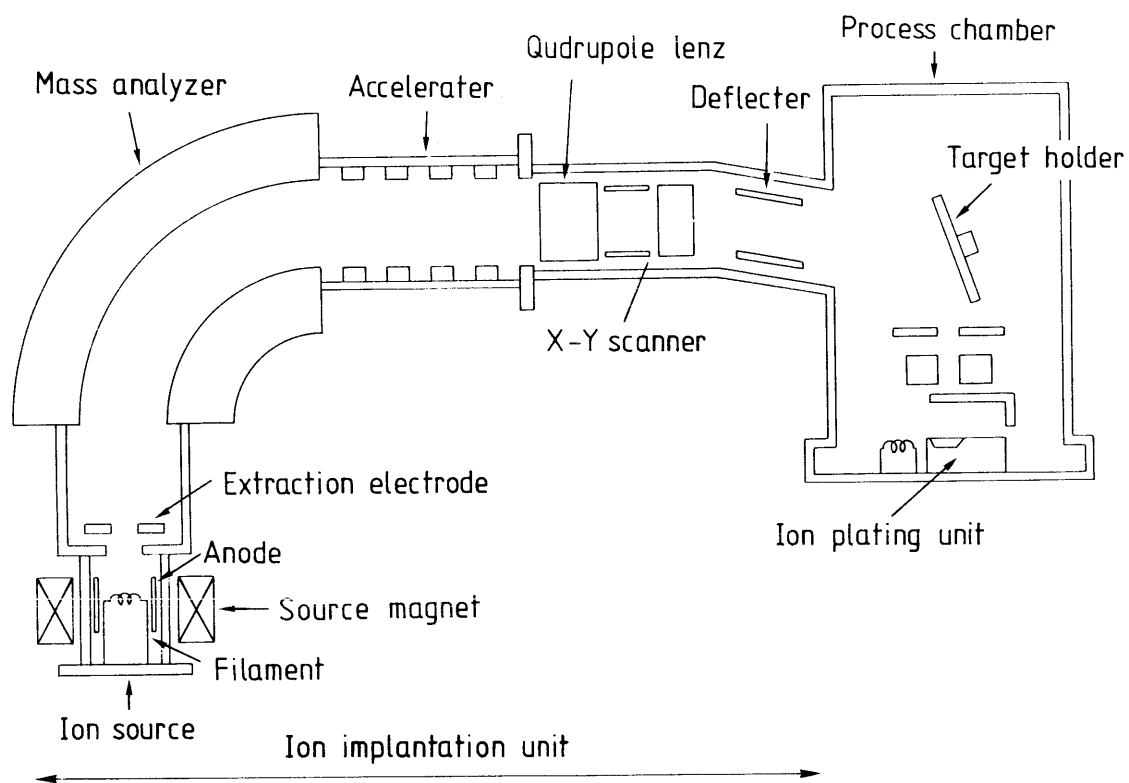


图 5.1 IBED 薄膜形成装置 (IBED: Ion Beam Enhanced Deposition)

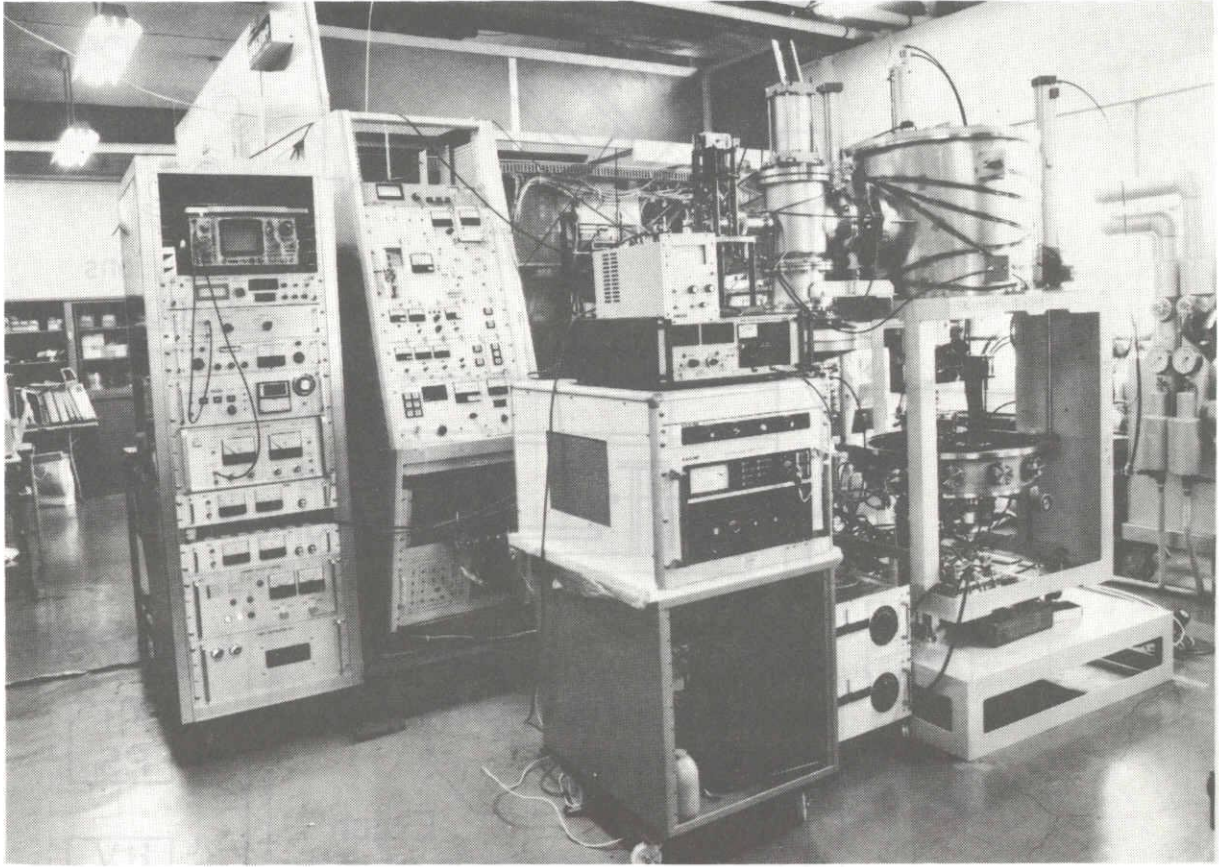


図 5.2 IBED 薄膜形成装置の外観 (IBED:Ion Beam Enhanced Deposition)

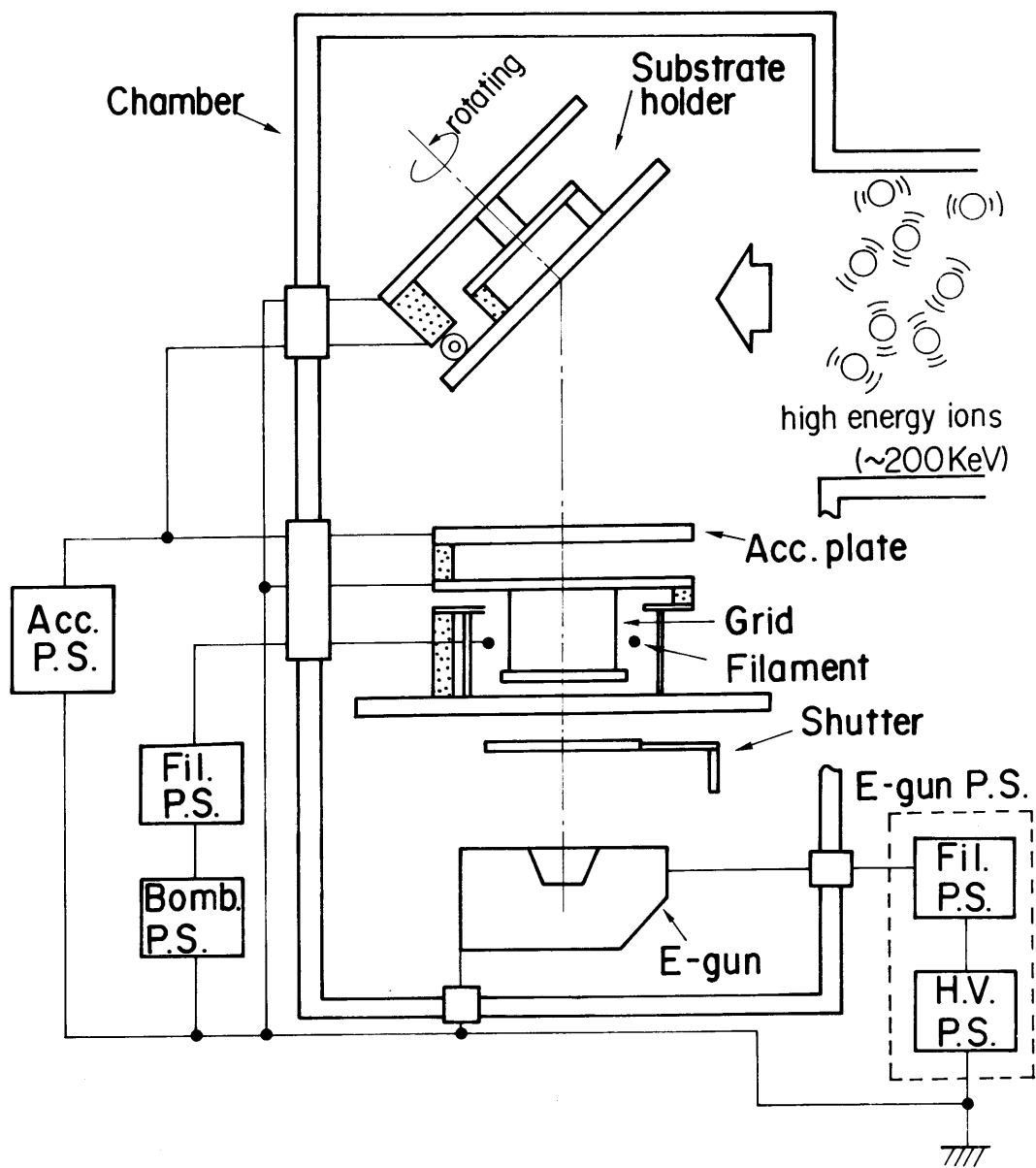


図 5.3 プロセス真空槽の模式図

(Acc. P.S.: Acceleration Power supply,
 Fil. P. S.: Filament Power Supply,
 Bomb. P.S.: Bombardment Power Supply,
 E-gun: Electron beam gun)

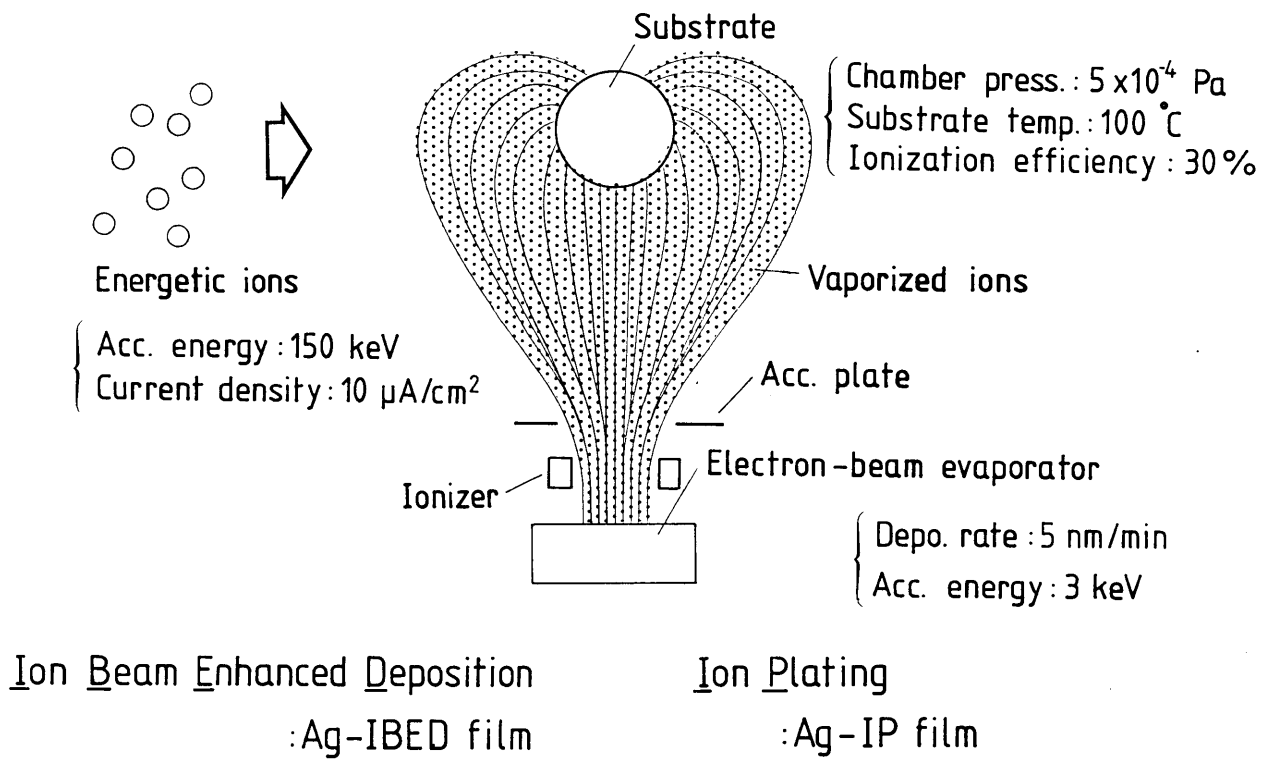


图 5.4 薄膜形成条件

膜の結晶性を、ディフラクトメータによるX線回折（X-ray Diffraction）と、反射高エネルギー電子線回折（Reflection High Energy Electron Diffraction、加速エネルギー：100 keV）により検討した。X線回折におけるディフラクトメータには薄膜用の光学系を用いた。薄膜用ディフラクトメータでは、入射X線を薄膜に対して非常に浅い角度（3°）で固定し、通常の θ -2 θ スキャンの代わりに、検出器だけを薄膜試料の回りに回転させた。これによって、基板からの回折強度は低減し、一方薄膜からの回折強度は相対的に増加するためS/N比は向上する。また、X線回折によって膜の配向性を検討するため、ロックンクカーブ²を測定した。

形成したAg膜を走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy）と透過電子顕微鏡（Transmission Electron Microscopy、加速エネルギー：400 keV）によって観察した。膜の電気抵抗を4端子法により、硬さを微小硬度計（Shimadzu DUH-50）によって測定した。（3.3.2節参照）Ag膜の構成原子の深さ方向濃度分布をオーグジュ電子分光法（Auger Electron Spectrometry）によって測定した。

形成したAg膜の摩擦特性を高速周揺動すべり試験（2.3.2節参照）により評価した。球は径6.35 mmのステンレス鋼である。接触荷重は4.9 N、試験雰囲気は大気であり、その相対湿度は50%であった。

5.3 Ag イオンプレーティング膜の結晶性

まず、単純なイオンプレーティング（イオン衝撃を行わない）によって形成したAg-IP膜の結晶性を検討した。図5.5は、Si単結晶とステンレス鋼上に形成したAg-IP膜のX線回折パターンである。いずれのパターンにおいても(111)から(422)までのすべての回折線が認められ、かつ各々の回折角はAg多結晶（標準試料）の回折角とよく一致する。したがって、Ag-IP膜の結晶性は比較的高いものと考えられる。それぞれの回折パターンを比較すると、明確な基板材料依存性は認められないことがわかる。それぞれに共通して特徴的なことは、それぞれの回折パターンにおいて、(111)や(222)などの原子密度が高い結晶面からの回折強度が、他結晶面からの回折強度に比して大きいことである。この回折強度の偏りは、Ag-IP膜の(111)面が基板に対して平行に配向していることを示唆する。

Ag-IP膜の配向性を明確に検討するためロックンクカーブを測定した。図5.6は、図5.5に示したSi上のAg-IP膜とAg多結晶（標準試料）の(111)面と(200)面に対するロックンクカーブである。明らかに、(111)曲線はピーク形状を示すのに対し、(200)曲線は多結晶試料からの信号と同様にピークを持たない。この(111)曲線のピークは、Ag-IP膜の(111)面の配向性の存在を直接的に証明する。図5.7はステンレス鋼上のAg-IP膜の(111)面と(200)面に対するロックンクカーブである。(111)曲線はピーク形状を持ち、Si上のAg膜と同様、ステンレス鋼上のAg-IP膜も(111)面の配向性を持つことが確認できる。

²光学系をある回折角で固定し、試料だけを回転させる。

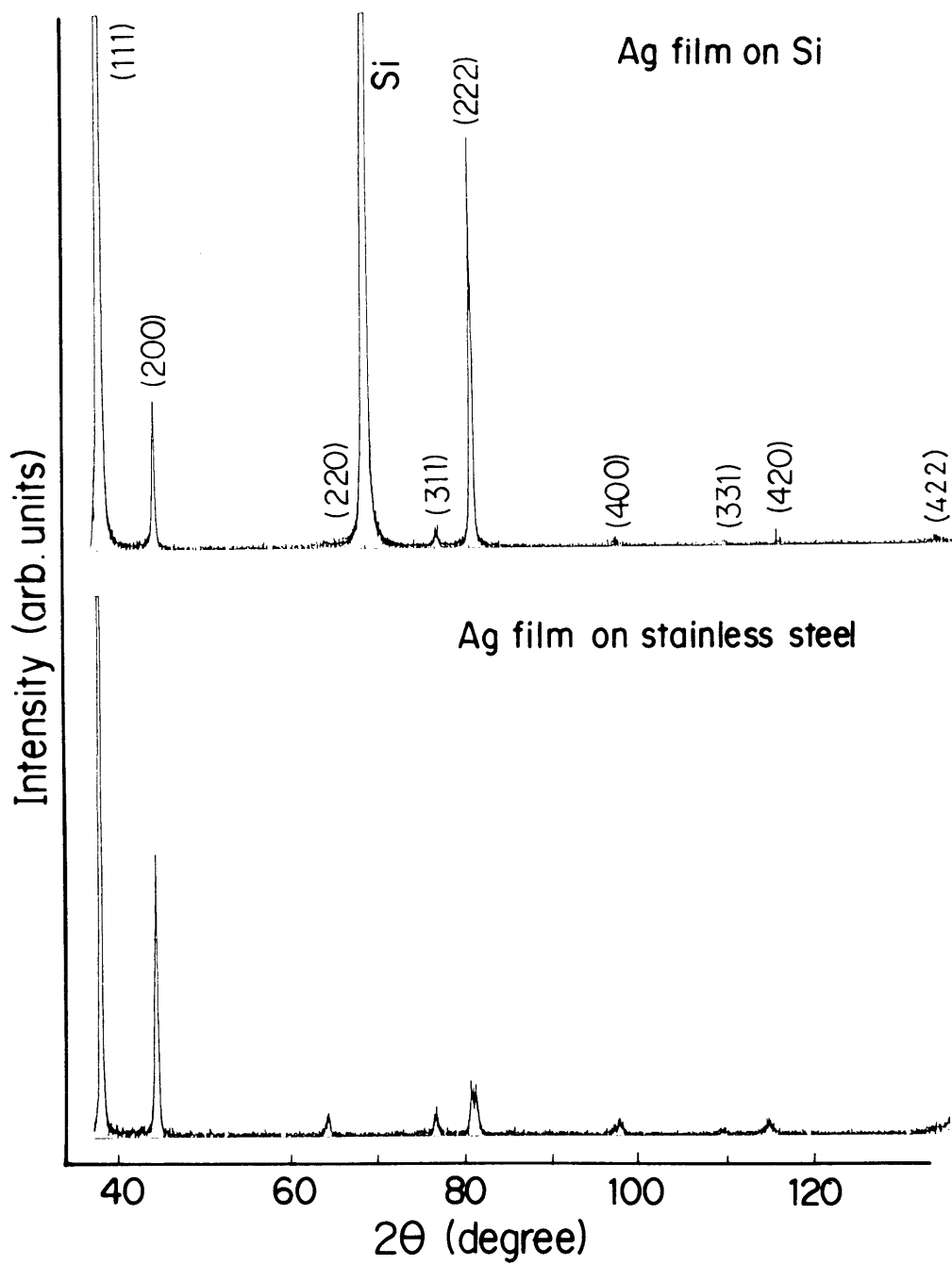


図 5.5 Ag 膜の X 線回折パターン

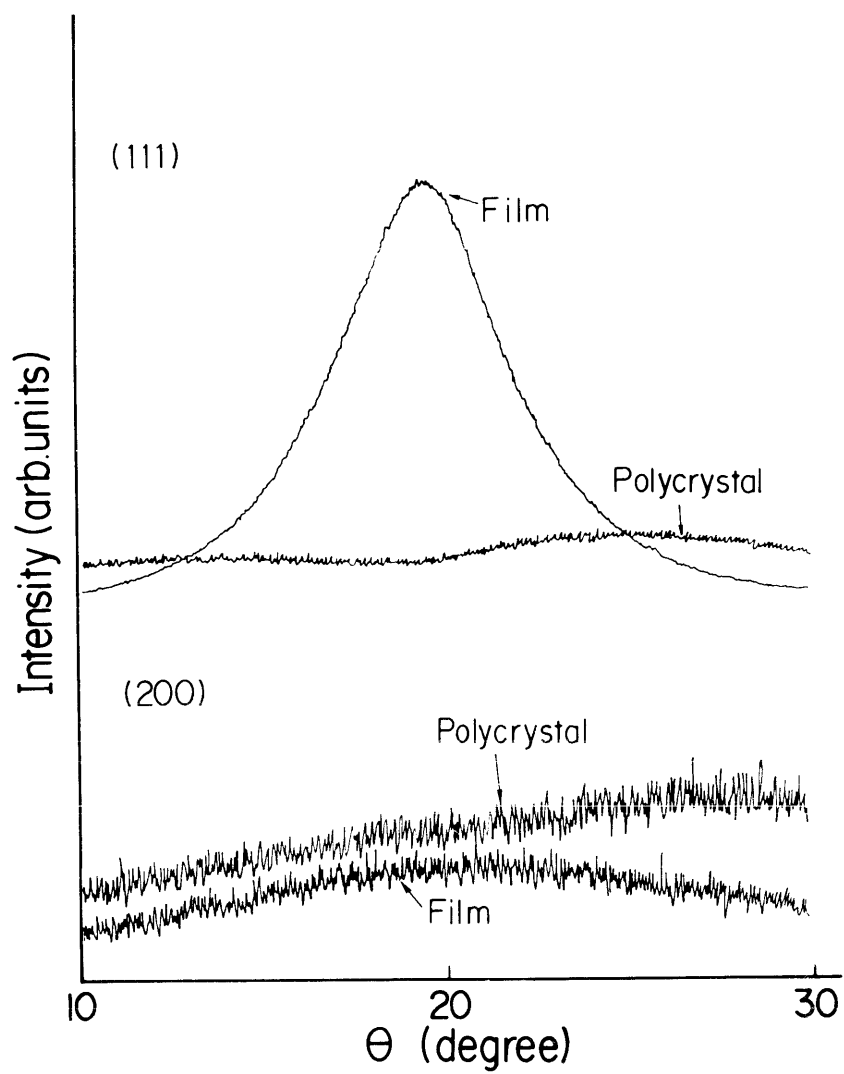


図 5.6 Si 上に形成した Ag 膜のロックンクカーブ

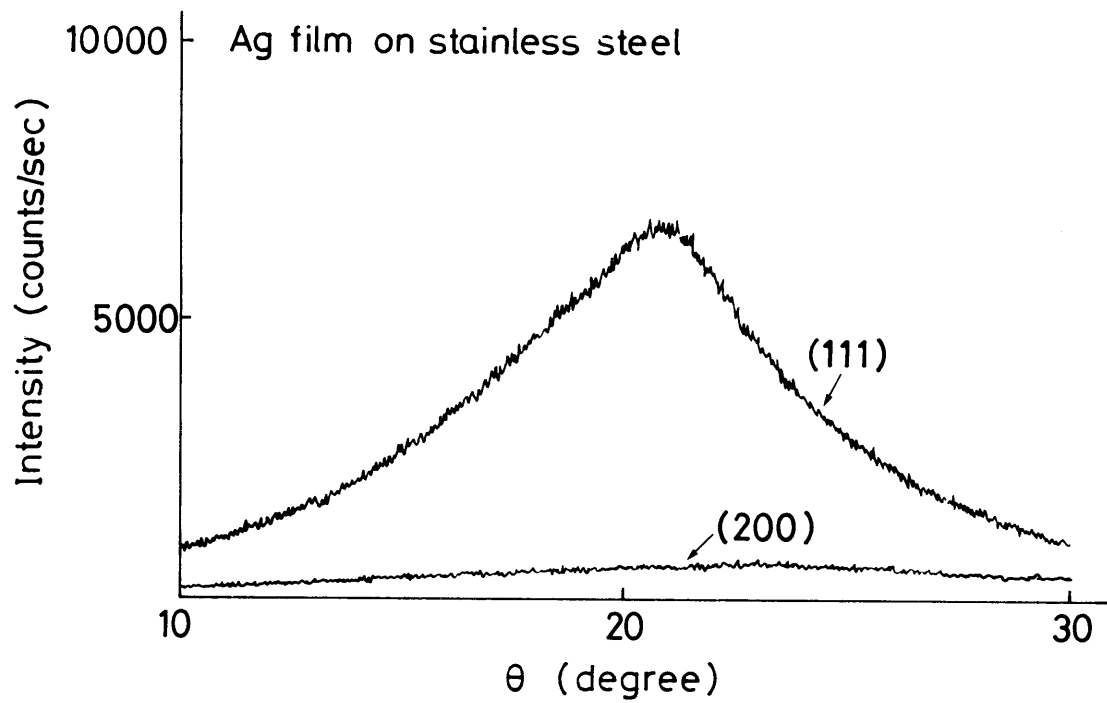


図 5.7 ステンレス鋼上に形成した Ag 膜のロックンクカーブ

5.4 高エネルギーイオン衝撃の効果

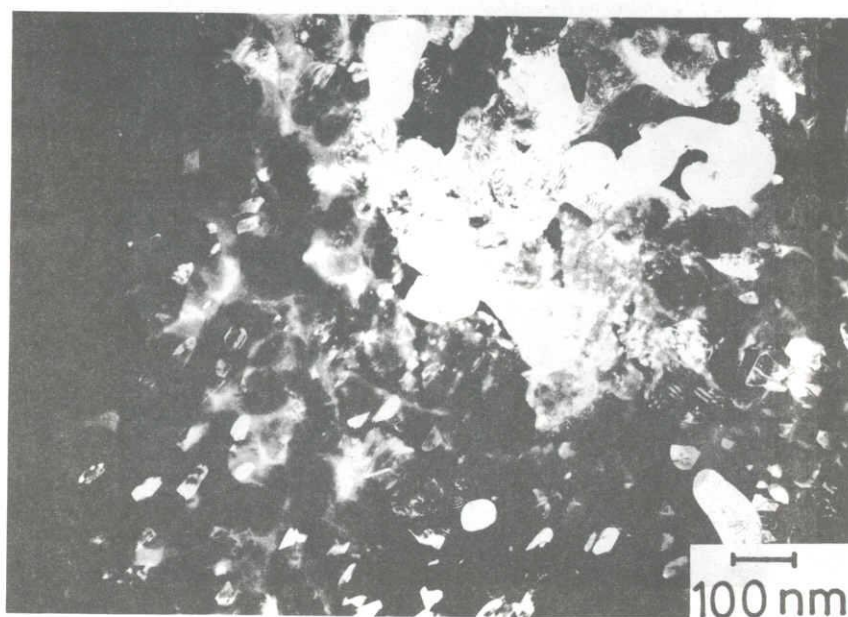
5.4.1 結晶性

膜の結晶性と摩擦特性について、高エネルギーイオンの同時衝撃の効果を検討した。図 5.8 と図 5.9 は、Ag-IP 膜と Ag-IBED 膜の透過電子顕微鏡観察と対応する透過電子線回折パターンである。暗視野像から観察される Ag-IBED 膜の結晶粒の大きさは 10 ~ 20 nm である。これに対し、Ag-IP 膜の結晶粒は 50 nm 程度であることから、高エネルギーイオン衝撃により Ag 膜の結晶粒は微細化することが認められる。それぞれの電子線回折パターンを比較すると、Ag-IP 膜のパターンは spotty であり、これに対し、Ag-IBED 膜のパターンはリングパターンとなる。Ag-IP 膜の spotty なパターンは、ロッキングカーブ (図 5.6) で示した Ag-IP 膜の配向性を反映する。一方、Ag-IBED 膜のリングパターンは、高エネルギーイオンの同時衝撃によって Ag 膜の配向性が消失することを示す。それぞれのパターンを解析すると、Ag-IP 膜と Ag-IBED 膜の結晶構造、格子定数はほぼ同一であることがわかる。

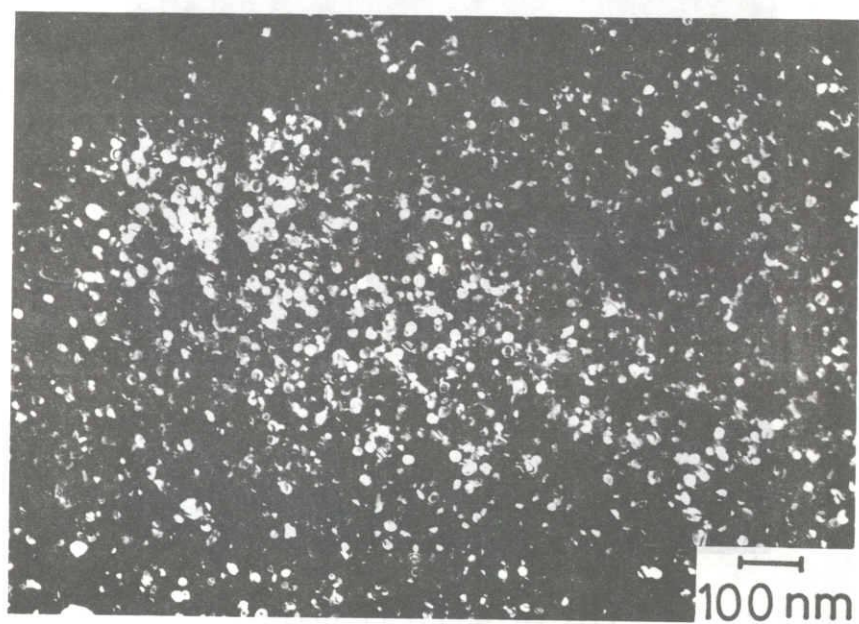
図 5.10 は、Ag-IP 膜と Ag-IBED 膜の X 線回折パターンである。Ag-IBED 膜の回折強度は全体的に減少する。したがって、高エネルギーイオンの同時衝撃は、Ag 膜の結晶性を劣化するとともに、配向性を消失することが確かめられた。

次に、Ag 膜の摩擦特性を検討した。図 5.11 は、Si 上に形成した Ag-IP 膜と Ag-IBED 膜を大気中で高速周揺動すべり試験 (2.3.2 節参照) によって摩擦させた試験結果である。Ag-IP 膜の膜厚は 75 nm、Ag-IBED 膜の膜厚は 80 nm であり、それぞれは同程度の膜厚を有する。高エネルギーイオン衝撃の効果を端的に検討するため、ここでの膜厚は実用に供される膜厚 (数 μm) に比して 1 桁程度小さい膜厚にとどめた。Ag-IP 膜は、摩擦回数: 70 回まで比較的低い摩擦係数: 0.1 程度を示す。しかし、その後 Ag-IP 膜の摩擦係数は急増し、Ag 膜はステンレス鋼球とのすべりによってほとんど摩耗し、100 回で Si 基板の摩擦係数: 0.7 に達する。一方、Ag-IBED 膜は、100 回までの初期の摩擦過程では Ag-IP 膜よりも大きな摩擦係数を示すことがわかる。しかしながら、摩擦が進行し 100 回以降になると、Ag-IBED 膜の方が逆に低い摩擦係数を示すようになる。すなわち、高エネルギーイオンの同時衝撃により Ag イオンプレティング膜の摩擦寿命が拡大する効果が認められた。

Ag-IP 膜の初期の摩擦過程における低い摩擦係数は、Ag-IP 膜の (111) 面の配向性に起因するものと考えられる。凝着理論によれば、摩擦力は接触界面において凝着した部分のせん断強度に比例する。したがって、Ag の結晶内でのすべりにおいては、(111) 面における臨界せん断強度が Ag のすべり系の中で最も小さいため、(111) 面がすべり方向に平行に配向していることは摩擦力低下の要因になる。これに対し、Ag-IBED 膜の結晶性は低くその上 (111) 配向はないため、その摩擦係数は Ag-IP 膜の摩擦係数に比して高い値を示すものと考えられる。薄膜の結晶性が劣化することによって、凝着部のせん断強度が増加していることを検証するため、薄膜の硬度を測定した。図 5.12 は、Ag-IP 膜、Ag-IBED 膜、そしてバルクな Ag 多結晶の硬度と押し込み荷重との関係を示す。Ag-IBED 膜は Ag-IP 膜の 2 倍程度の高い硬度を示す。すなわち、高エネルギーイオン衝撃によって Ag 膜の結晶性は劣化し、これに伴って Ag 膜のせん断強度も増加することが確かめられる。また、Ag-IBED 膜の摩擦寿命が拡大したことは、高エネルギーイオンの同時衝撃によって薄膜の密着力が強化したことに起因するものと考えられる。その根拠の一例を次に示す。図 5.13 は、ステンレス鋼上の Ag 膜の摩擦痕である。これは、上述した Si 上の Ag 膜と同様な摩擦試験を施し

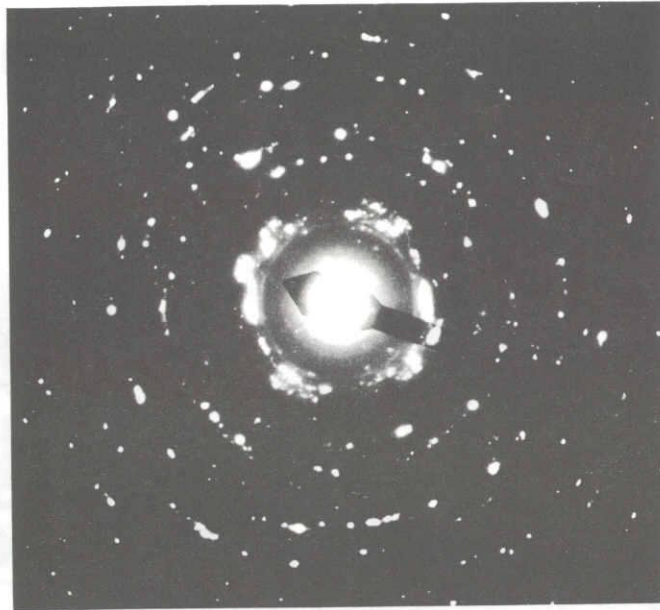


(a) Ag-IP film

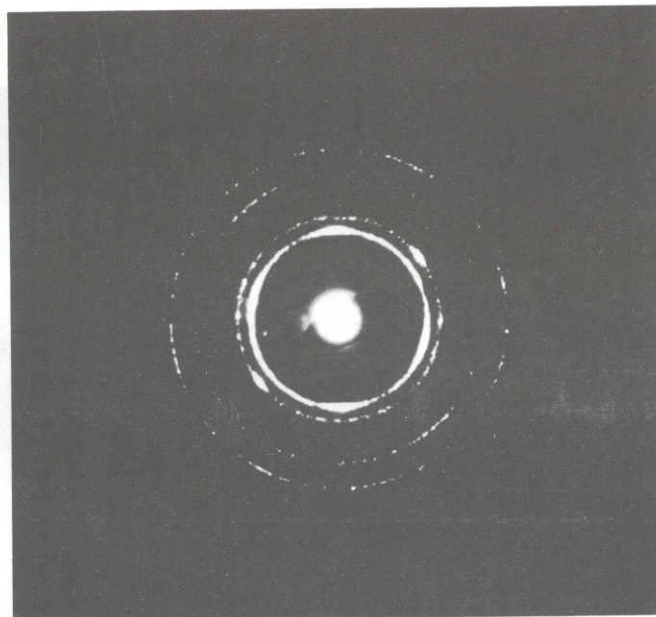


(b) Ag-IBED film

図 5.8 Ag 膜の透過電子顕微鏡観察



(a) Ag-IP film



(b) Ag-IBED film

図 5.9 Ag 膜の透過電子線回折パターン

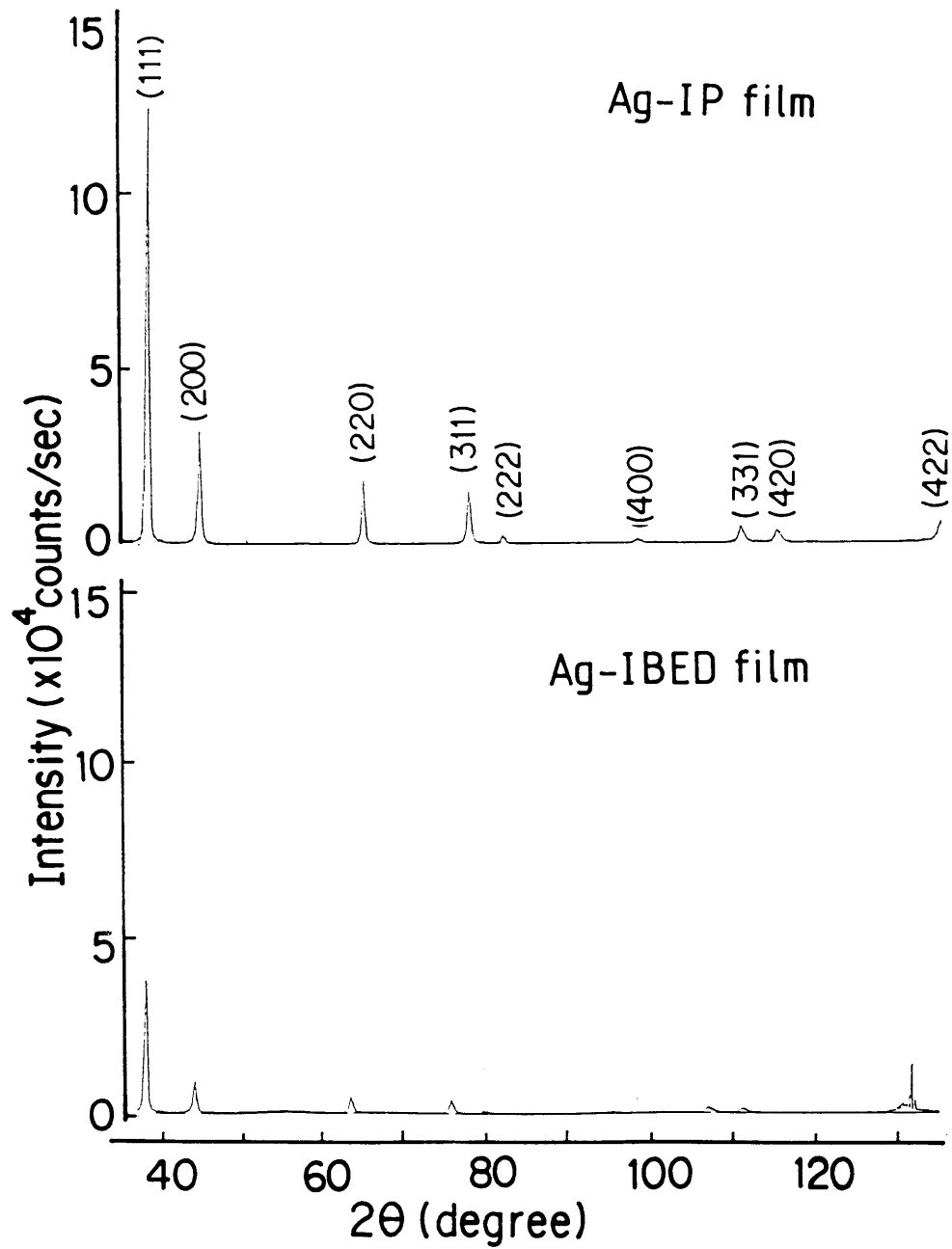


図 5.10 高エネルギーイオン衝撃による結晶性劣化

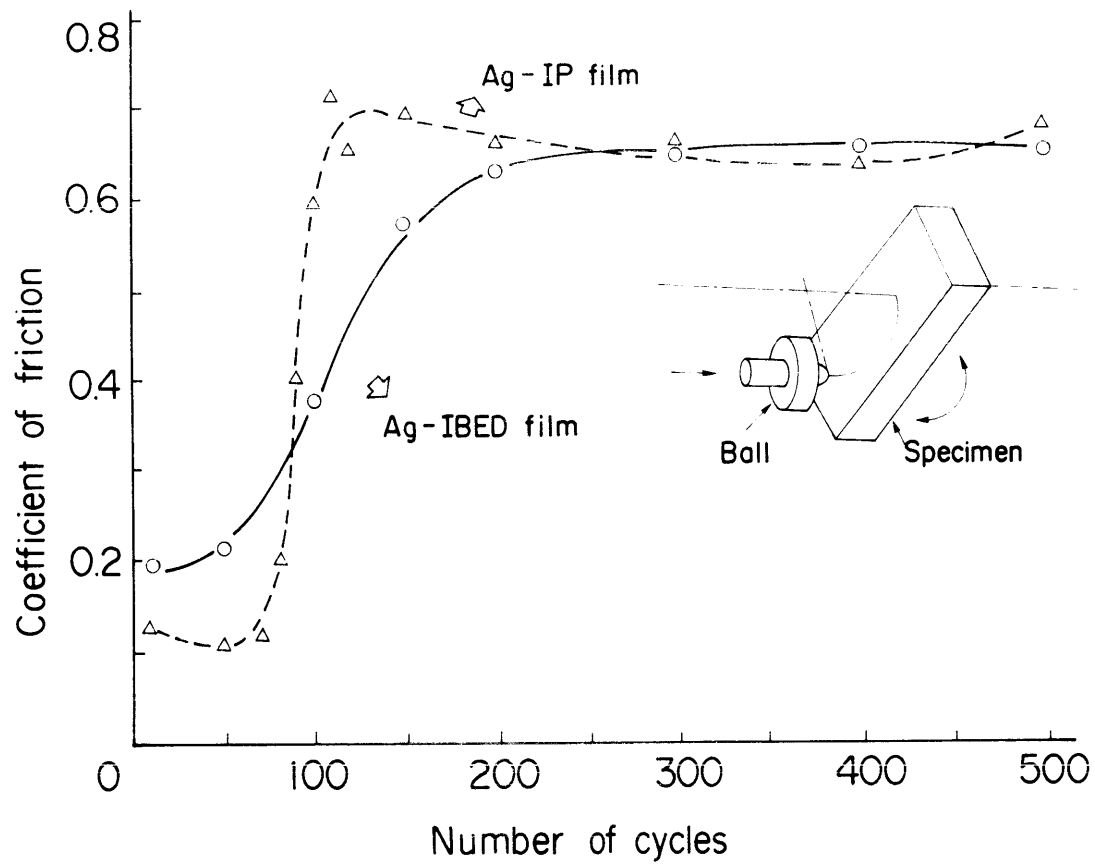


図 5.11 高エネルギーイオン衝撃による摩擦寿命拡大

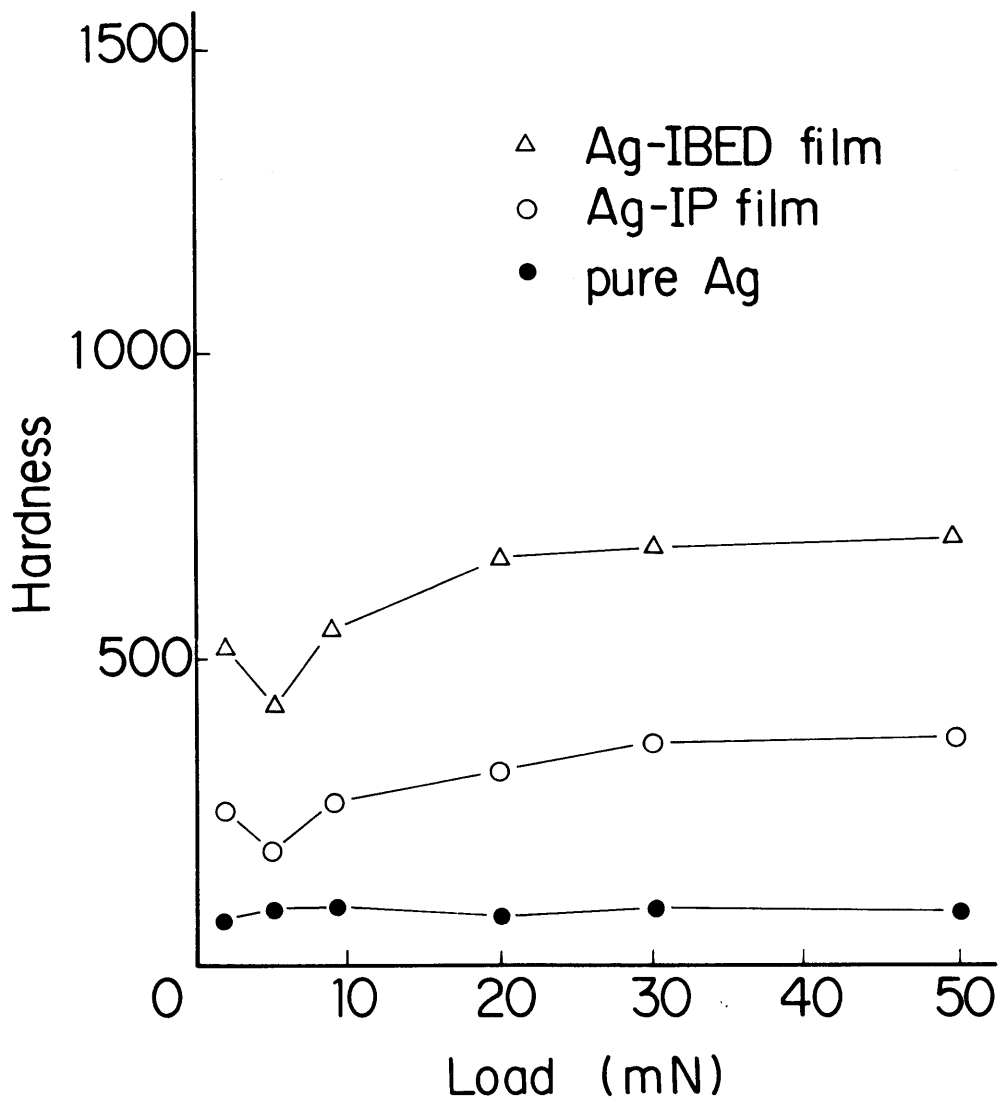
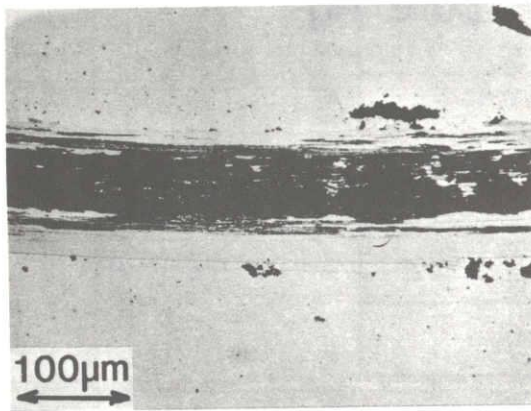


図 5.12 高エネルギーイオン衝撃による硬度の増加

Ag-IP film



Ag-IBED film

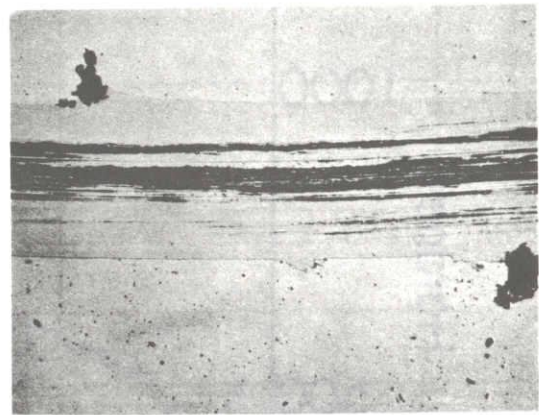


図 5.13 高エネルギーイオン衝撃による Ag 膜の剝離寿命の拡大

たものである。摩擦係数を測定すると、Ag-IBED 膜の摩擦寿命が拡大する効果が、Si 上の Ag 膜と同様に認められる。摩擦痕を観察すると、Ag-IBED 膜ではステンレス鋼球とステンレス鋼基板との直接接触に起因して発生する凝着が低減していることが観察される。以上の検討により、Ag-IBED 膜では密着力が向上したことに起因し、すべりに対する耐摩擦性が増加するものと考えられる。

5.4.2 アニールの効果

Si 上の Ag 膜の結晶性、薄膜/基板界面におけるミキシング、摩擦特性に関するアニール (200 °C, 2 hr) 効果を検討した。図 5.14 は、図 5.10 に示したアニールしていない Ag 膜の X 線回折パターン (図 5.14(a),(b)) と、これをアニールした Ag 膜の X 線回折パターン (図 5.14(c),(d)) を示す。Ag-IP 膜については、アニールによってその X 線回折パターンは変化しない。Ag-IBED 膜については、アニールによって回折強度は僅かに増加する。すなわち、それぞれの X 線回折パターンを比較すると、アニールによって Ag-IP 膜の結晶性は変化しないが、Ag-IBED 膜の結晶性は若干改善される。

図 5.14 の X 線回折パターンで示した Ag 膜の走査電子顕微鏡観察と反射高エネルギー電子線回折パターンを図 5.15、図 5.16 に示す。Ag-IP 膜 (図 5.15(a)) と Ag-IBED 膜 (図 5.15(b)) の膜の構造には、大きな変化が認められる。Ag-IP 膜は 0.5 μm 程度の粒子から構成されている。この比較的大きな粒子は、透過電子顕微鏡観察 (図 5.8) と透過電子回折パターン (図 5.9) において観察された比較的大きな結晶粒に対応する。これに対し、Ag-IBED 膜には Ag-IP 膜で観察されたような大きな粒子は認められない。したがって、Ag-IBED 膜は比較的小さい粒子から構成されるものと考えられ、これは透過電子顕微鏡観察 (図 5.8(a)) における小さな結晶粒に対応する。さらに、Ag-IBED 膜の膜構造に特徴的なことは、この表面には 0.5 μm 程度のくぼみが観察されることである。次に、アニールの効果を検討する。Ag-IP 膜の形態と電子線回折パターンは、アニールによっても変化しないことがわかる。これに対し、Ag-IBED 膜についてはアニールによって上述したくぼみが消失する。それぞれの電子線回折パターンを比較 (図 5.16(c),(d)) すると、アニールによって結晶化の進行が認められる。

Ag 膜の結晶性に関する高エネルギーイオン衝撃効果とアニール効果は、結晶性と密接な関連を持つ Ag 膜の電気抵抗の挙動からも合理的に説明される。図 5.17 は、4 端子法によって測定した Ag 膜の電気抵抗である。アニールしない Ag-IP 膜の電気抵抗は $6.1 \times 10^{-5} \Omega\text{-cm}$ であるのに対し、Ag-IBED 膜の電気抵抗は $3.5 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ となり、高エネルギーイオン衝撃によって Ag 膜の電気抵抗は増加することがわかる。これは、高エネルギーイオンと基板原子との衝突によって多量の格子欠陥が生成し、これによって伝導電子の散乱抵抗が増加することに起因するものと考えられる。次に、アニールの効果に目を転じる。Ag-IP 膜の結晶性はアニールによっても変化しなかった。これに対し、Ag-IBED 膜の結晶性は、アニールによって僅かながら増加した。このアニールに伴う結晶性の変化も Ag 膜の電気抵抗の振舞いによく対応する。図 5.17 に示すように、Ag-IP 膜の電気抵抗はアニールによって変化しないが、Ag-IBED 膜の電気抵抗は $3.5 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ から $7.1 \times 10^{-5} \Omega\text{-cm}$ に減少する。しかしながら、アニールした Ag-IBED 膜の電気抵抗は Ag-IP 膜の値にまでは回復していない。つまり、アニールによって、Ag-IBED 膜の結晶性は Ag-IP 膜の結晶性にまで回復していないことがわかる。

次に、Ag 膜の摩擦特性に関するアニール効果を示す。図 5.18 は、アニールした Ag 膜

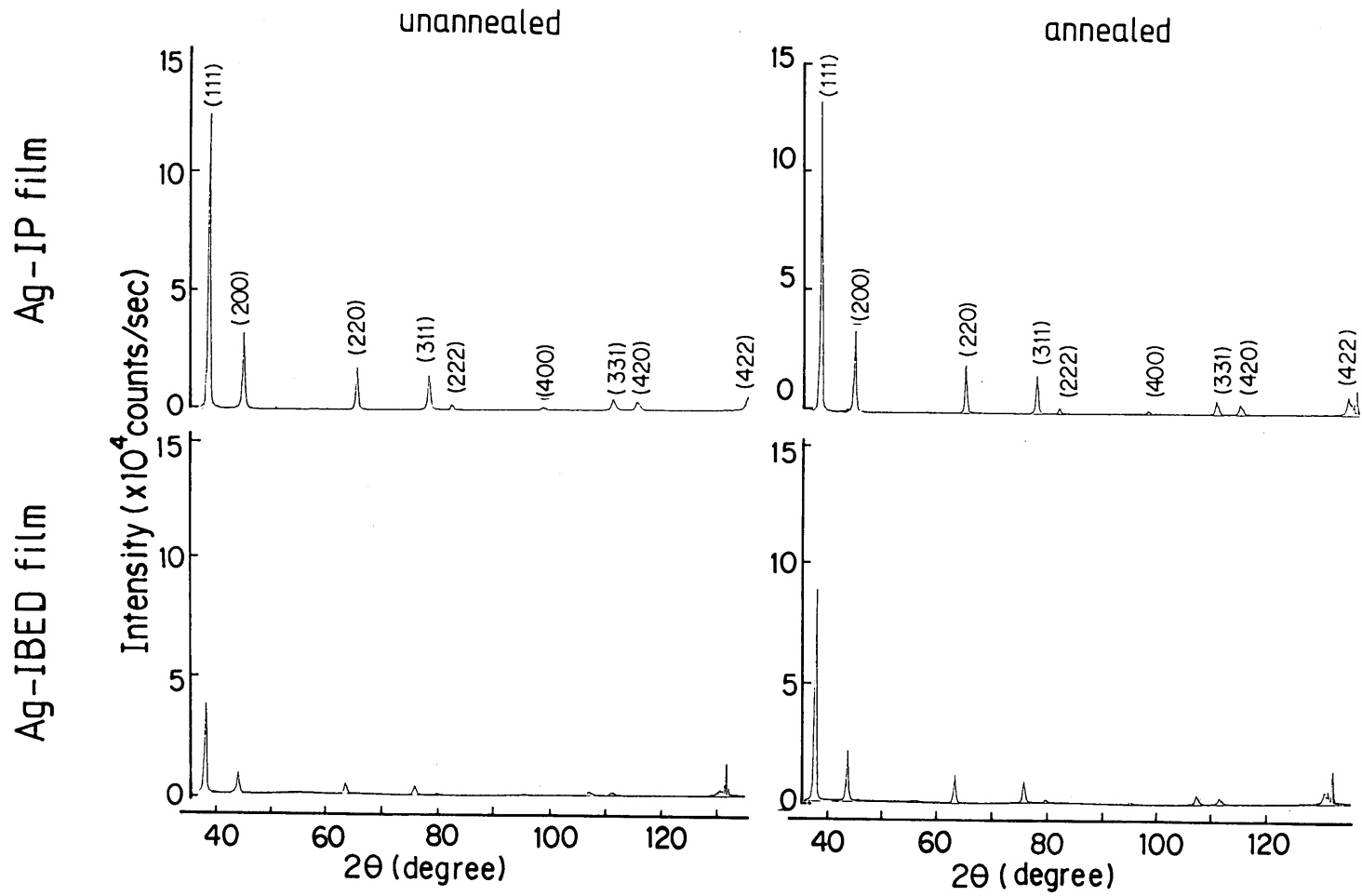


図 5.14 Si 上の Ag 膜の X 線回折パターン

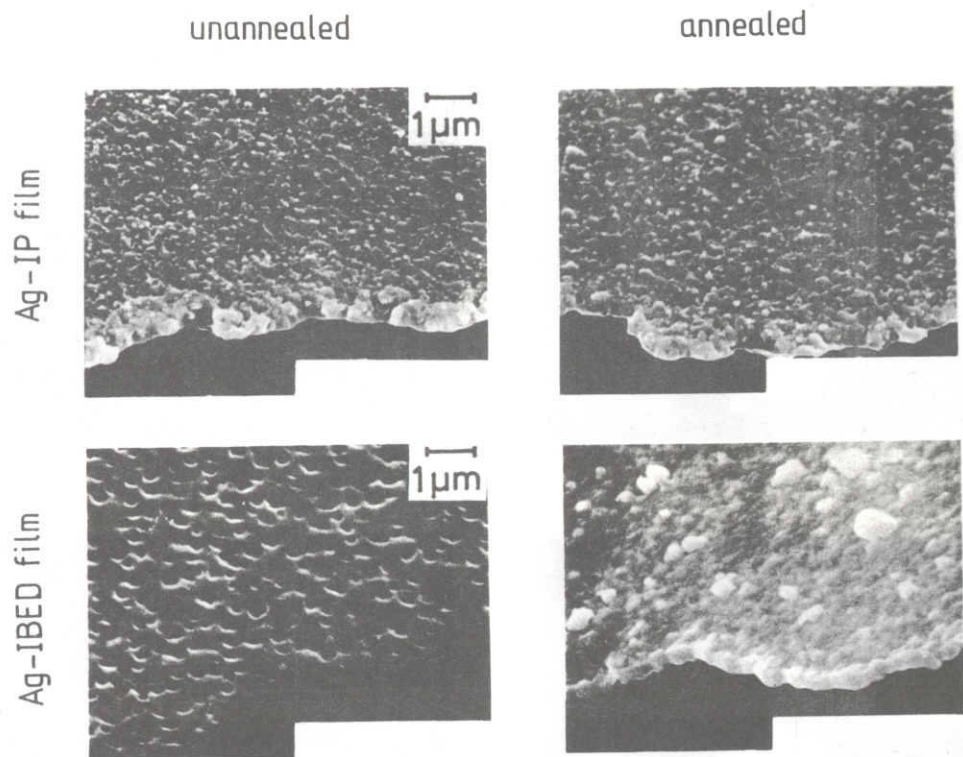


図 5.15 Si 上の Ag 膜の走査電子顕微鏡観察

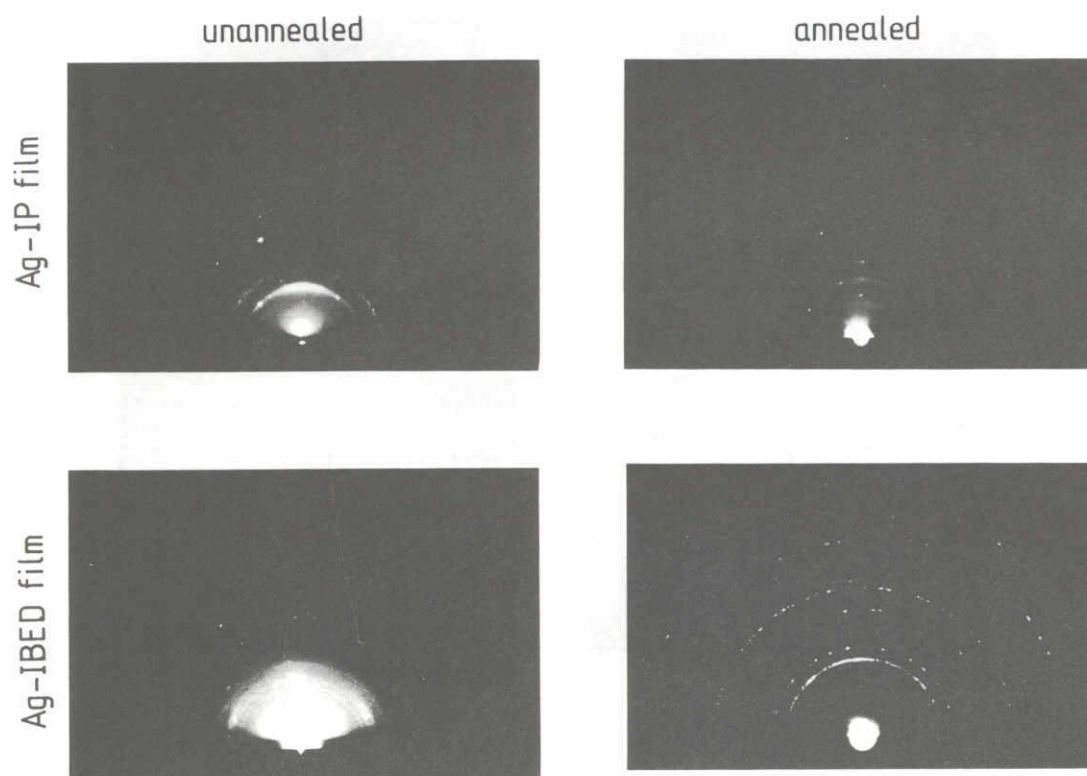


図 5.16 Ag 膜の電子線回折パターン

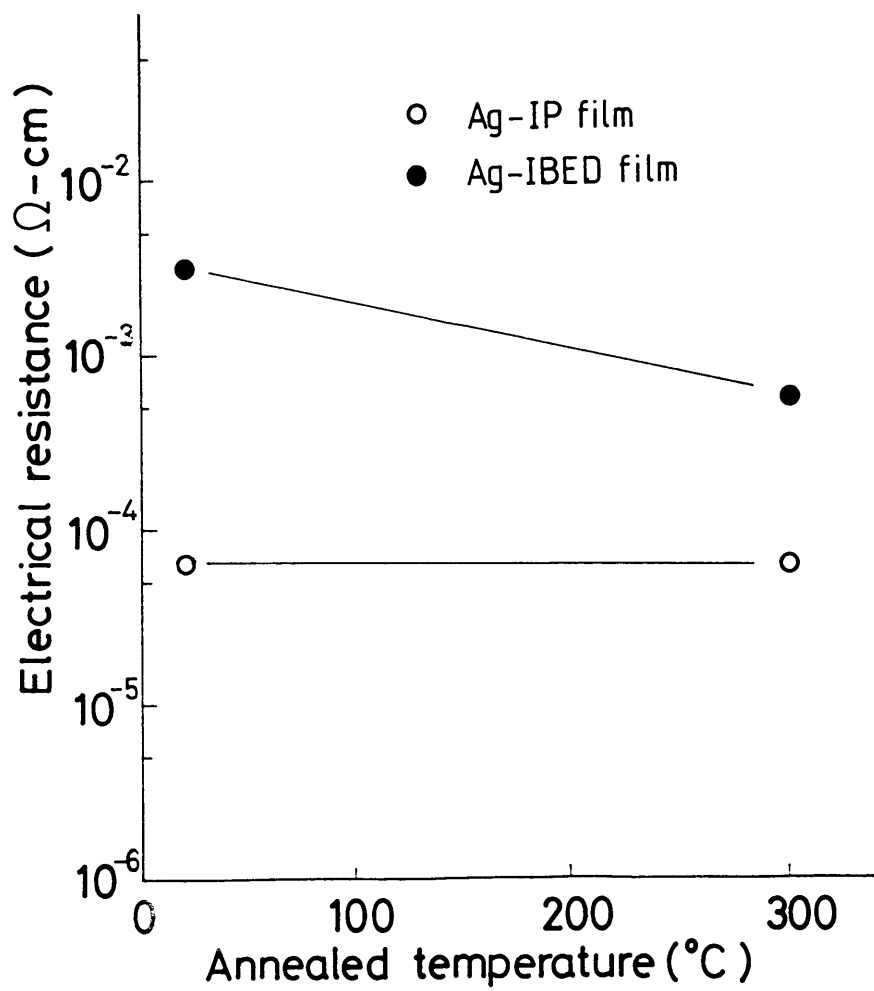


図 5.17 Ag 膜の電気抵抗

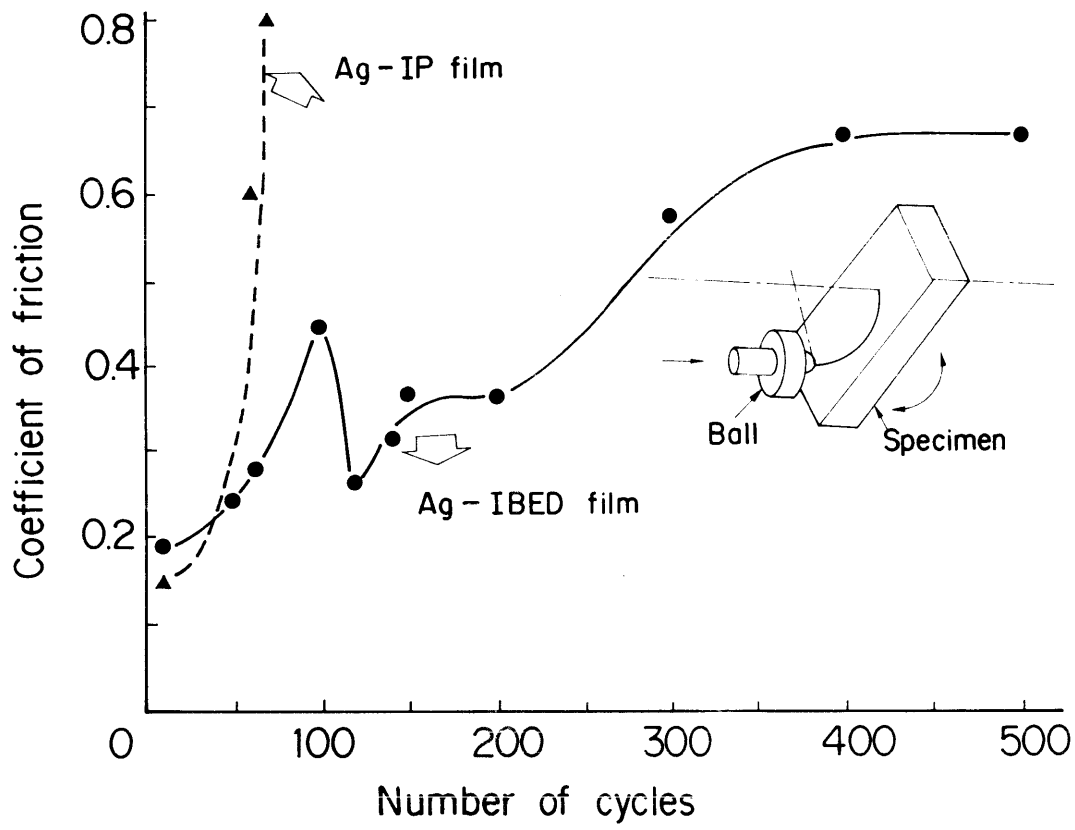


図 5.18 高エネルギーイオン衝撃とアニールによる摩擦寿命拡大

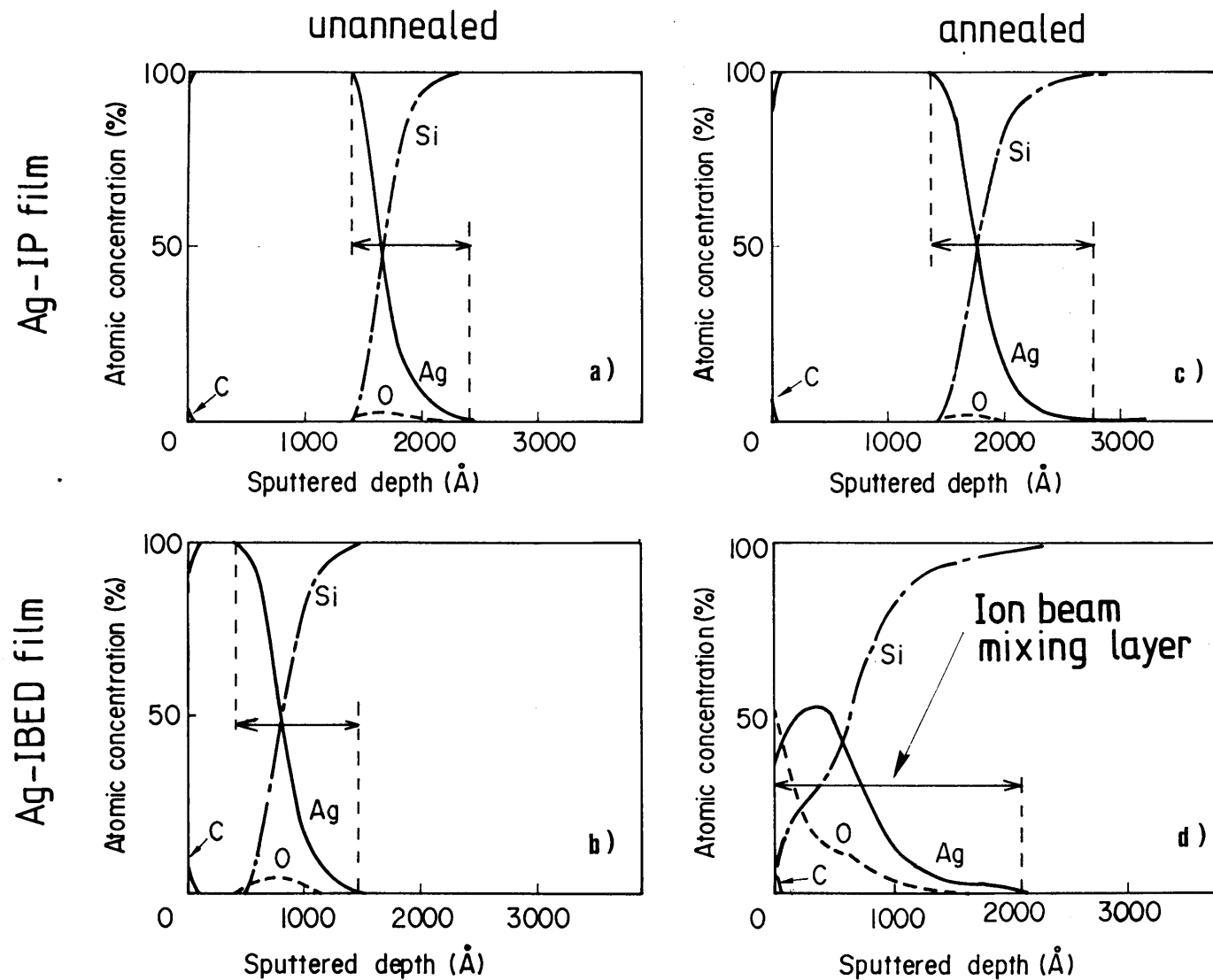


図 5.19 高エネルギーイオン衝撃によるミキシング層の拡大

の摩擦係数である。図 5.11 に示したアニールしていない Ag 膜の摩擦係数と比較すると、Ag-IP 膜はアニールされるとその摩擦特性はより悪化し、摩擦寿命も減少する。これに対し、Ag-IBED 膜はアニールによって摩擦係数が減少するとともに、その摩擦寿命はさらに拡大する。

薄膜の摩擦寿命は薄膜の基板に対する密着力に密接に関連し、高い密着力は薄膜の摩擦寿命を拡大するのに有効と考えられる。ここでは、密着力の重要な要因となる薄膜/基板界面近傍におけるミキシング層の幅を定量化するために、オージェ電子分光法を用いて Ag 膜の構成原子の深さ方向濃度分布を測定した。図 5.19 は、薄膜/基板界面における各構成元素の濃度分布を示す。薄膜/基板界面近傍のミキシング層を図中示すように、Ag と Si が同時に存在する層として定義する。アニールしない Ag-IP 膜のミキシング層を基準と比較すると、高エネルギーイオン衝撃（図 5.19(b)）やアニール（図 5.19(c)）することにより、Ag 膜のミキシング層は僅かに拡大する。他方、Ag-IBED 膜（図 5.19(d)）をアニールすることによりそのミキシング層は最も拡大する。事実、基板の Si 原子は最表面にまで到達している。

このように、高エネルギーイオンの同時衝撃とアニールを組み合わせることにより、薄膜/基板界面近傍における原子拡散を活性化（"irradiation-modified diffusion" [11]）し、薄膜/基板界面近傍のミキシング層を著しく拡大することが可能になる。上述した摩擦寿命の拡大効果の第 1 の要因として、Ag-IBED 膜においてミキシング層が最も拡大した効果が挙げられる。これに対し、高エネルギーイオンの同時衝撃、あるいはアニールのそれぞれだけでは薄膜/基板界面のミキシングは大幅に促進されない。高エネルギーイオン衝撃だけでミキシングが活性化されないのは、反跳注入は非常に頻度の小さい現象³であることによるものと考えられる。Lau ら [12] によっても、Si 基板上の Ag 膜に対して高エネルギーイオン衝撃を行った結果、顕著なミキシングは起こらないことが確認されている。したがって、ミキシング層を拡大するためには、イオン衝撃によって多量の格子欠陥を生成し、易動度が活性化した薄膜/基板原子をアニールによって相互拡散させる手法が有効と考えられる。

5.5 小括

本章においては、Ag 膜をイオンプレーティングと高エネルギーイオン衝撃を同時に行う IBED 法により形成し、Ag 膜の摩擦特性と関連する物理的性質について高エネルギーイオン衝撃の効果を検討した。

まず、イオン衝撃を伴わない単純なイオンプレーティングで形成した Ag 膜の結晶性を検討したところ、Ag-IP 膜は比較的高い結晶性とその (111) 面が基板に対して平行な配向性を持つことを明らかにした。

次に、Ag 膜の結晶性と摩擦特性について高エネルギーイオン同時衝撃効果を検討した。結晶性については、イオンプレーティング中の高エネルギー Ar⁺ 衝撃は、Ag 膜の結晶性を劣化するとともに、(111) 面の配向性を消失することを確認した。摩擦特性については、高エネルギーイオン衝撃による若干の改善、さらに、これをアニールすると、薄膜/基板界面におけるミキシング層が拡大し、これによって Ag 膜の摩擦寿命は著しく拡大する効果を見出した。ミキシング層の拡大効果は、高エネルギーイオン衝撃によって多量の結晶欠陥が生成し、これに伴って薄膜/基板界面における相互拡散が活性化することに起因すること

³衝突イオン 1 個あたりの反跳原子数：0.25 ± 0.06 [11]

を明らかにした。

第 5 章 の 参 考 文 献

- [1] J. W. Mayer, B. Y. Tsaur, S. S. Lau, L. S. Hung: Nucl. Instr. and Meth., 182/183, 1 (1981).
- [2] B. Y. Tsaur, S. S. Lau, Z. L. Liao and J. W. Mayer: Thin Solid Films, 63, 31 (1979).
- [3] R. S. Bhattacharya and A. K. Rai: J. Appl. Phys., 58, 1, 248 (1985).
- [4] C. T. Chang, S. U. Campisano, S. Cannavo and E. Rimini: J. Appl. Phys., 55, 9, 3322 (1984).
- [5] L. S. Hung and J. W. Mayer: Nucl. Instr. and Meth., B7/8, 676 (1985).
- [6] T. Spalvins and B. Buzek: Thin Solid Films, 84, 267 (1981).
- [7] R. D. Arnell and F. A. Soliman: Thin Solid Films, 53, 333 (1978).
- [8] M. A. Sherbiny and J. Haling: Wear, 45, 211 (1977).
- [9] M. Hirano and S. Miyake: J. of Tribology, Trans. ASME (in press).
- [10] 難波 進: 真空, 18, 10, 344 (1975).
- [11] Z. L. Wang: Nucl. Instr. and Meth., B2, 784 (1984).
- [12] S. S. Lau, B. Y. Tsaur, M. Allmen, J. W. Mayer, B. Strizker, C. W. White and B. Appleton: Nucl. Instr. and Meth., 182/183, 97 (1981).

Chapter 6

イオン注入した玉軸受の微小揺動特性

6.1 緒言

微小角を揺動する玉軸受の転動面には、局所的な摩耗として特徴づけられるフレッチング摩耗 [1] が誘起される。このフレッチング摩耗は、揺動玉軸受の寿命や機構の性能劣化を誘発する主要因となる。[2,3] フレッチング摩耗が問題となる機構は多くあるが、その一つとして将来型の大容量通信衛星に搭載するアンテナ指向方向制御機構が想定される。[4] アンテナ指向方向制御機構は、衛星搭載アンテナが地球局に対して常に指向するように、その搭載アンテナを微小角の範囲内で長期間揺動する。このため、機構に用いる玉軸受には長期間にわたる微小揺動運動が課せられる。したがって、アンテナ指向方向制御機構の高精度の位置決め機能と長寿命を実現するためには、機構の潤滑部品として用いる玉軸受の潤滑特性の高機能化を図ることが不可欠である。このために、揺動玉軸受のフレッチング摩耗を低減するための表面改質法が必要とされている。

また、近年、半導体素子や情報機器の開発をはじめとする各分野において、各種製造装置、入出力機器などに使用する駆動機構から清浄な作業空間（真空、クリーンルームなど）への汚染放出問題が指摘されている。[5,6] 例えば、半導体素子の高集積化や磁気記憶装置 [7] の高信頼化に対しては、潤滑性が優れるとともに発塵の少ない高機能潤滑表面の創成技術の確立が望まれている。

Fe 基材料に対して B, N などの軽元素をイオン注入したイオン注入表面は、第 2 章において明らかにしたように、低摩擦、高耐摩耗性を有する高機能固体潤滑表面 [8-11] であり、各所で実用部品（軸受、人工関節、工具、塑性加工用型）への適用が検討されている。[12] この中でも、軸受に関する検討が多くを占めるが、上述の観点から微小揺動させた玉軸受のフレッチング摩耗と発塵特性に着目した検討はない。また、フレッチング摩耗は各種潤滑部品に頻繁に発生する現象 [1] である。したがって、イオン注入した玉軸受のフレッチング摩耗と軸受からの発塵特性を検討することにより、イオン注入表面の応用を拡大することに対する寄与が期待できる。

本章においては、イオン注入した玉軸受の微小揺動特性を検討し、イオン注入表面のフレッチング摩耗特性と発塵特性を考察する。まず、 N^+ 注入効果を検討する。 N^+ 注入した玉軸受については、その起動トルクなどの基本的な揺動特性を検討し、 N^+ 注入による玉軸受の寿命向上効果を考察する。次に、第 2 章で検討した B^+ 注入面を玉軸受に適用する。 B^+ 注入した玉軸受については、 B^+ 注入した玉軸受の揺動特性と発塵特性の改善効果を検討する。

6.2 イオン注入による軸受寿命の拡大 [13]

玉軸受の構成部品である、外輪、内輪、球への N^+ 注入と、 N^+ 注入した玉軸受の揺動特性を検討した。

6.2.1 揺動試験

試験に供した軸受は、内径：8 mm、外径：22 mmの玉軸受である。内輪、外輪、球の構成材料はSUS440Cステンレス鋼（成分規格は表 2.3 参照）、保持器材料は MoS_2 （二硫化モリブデン）を含有したPTFEである。軸受揺動試験装置 [2,4] を図 6.1 に示す。一对の軸受をシャフトに取り付け、スラスト方向にばねを介して荷重：29.4 Nを負荷する。軸受の揺動試験は、外輪をムービングコイルによって揺動し揺動回数： 3×10^6 回まで行った。揺動角をフォトセンサによって $\pm 3.7^\circ$ に設定した。このときの揺動振動数は17 Hzであった。揺動試験は、大気中と真空中において行った。真空中での揺動試験は、ターボモレキュラポンプによる真空排気系を用いた真空槽内（ 10^{-5} Pa）で行った。起動トルクの測定は、軸受の揺動を各揺動回数：1, 10^3 , 10^5 , 10^6 , 3×10^6 回で一旦停止し、レバー先端をトルクゲージで振らせて行った。この時、以下に述べる2種の方法によって起動トルクを測定した。第1の方法は、トルクゲージにより軸受を揺動範囲内で振らせて起動トルクを測定するものである。このトルクは、揺動範囲内の転動面におけるころがり摩擦特性を与える。以下、この起動トルクを”揺動範囲内のトルク”と称する。第2の方法は、トルクゲージにより軸受を揺動範囲外に振らせ、軸受の球が転動面に形成された摩耗痕を乗り越えるために要する起動トルクを測定するものである。このトルクは、転動面の摩耗痕の深さを反映する。以下、この起動トルクを”揺動範囲外のトルク”と称する。真空中における起動トルクを真空を保った状態で測定することは試験装置の構造上困難であった。そこで、真空中での揺動試験については、上述の揺動回数において一旦大気を導入し同様の方法で起動トルクを測定した。したがって、この起動トルクは真空中の揺動によって形成された転動痕の損傷の大きさを反映する。

6.2.2 軸受構成部品へのイオン注入

軸受の構成部品である内輪、外輪、球にイオン注入するには、図 6.2 に示すような基板ホルダにこれらを固定し、その基板ホルダをイオンビームに対して適当に傾斜（通常 30° ）回転させた。これにより、構成部品の転動面へのイオン注入が可能となる。なお、注入中基板は水冷され、基板温度を $100^\circ C$ 以下に抑えた。

N^+ 注入条件を表 6.1 に示す。 N^+ 注入に用いたイオン注入装置は、高イオン電流密度を実現するため質量分離器を備えていない。[14] このため、イオン源への N_2 ガスの導入によって生成した N_2^+ と N^+ はそのまま基板に注入される。この N^+ ビームは N_2^+ と N^+ を6:4の割合で含む。[15] 加速電圧は90 keV、平均ドーズ量は 4×10^{17} ions/cm²とした。

注入したNの濃度分布を二次イオン質量分析法（2.4.2 節参照）により測定した。図 6.3 は N^+ 注入した平板（標準試験片）、外輪、球のN濃度分布を示す。それぞれのN濃度分布を比較すると、N濃度分布は注入した基板の形状に依存することがわかる。板のN濃度分布に着目すると、分布のピークは52 nmに存在するとともに130 nmに僅かな変曲点が認められる。LSS理論によると、 N_2^+ と N^+ の平均投射飛程は、それぞれ40 nm, 99 nm

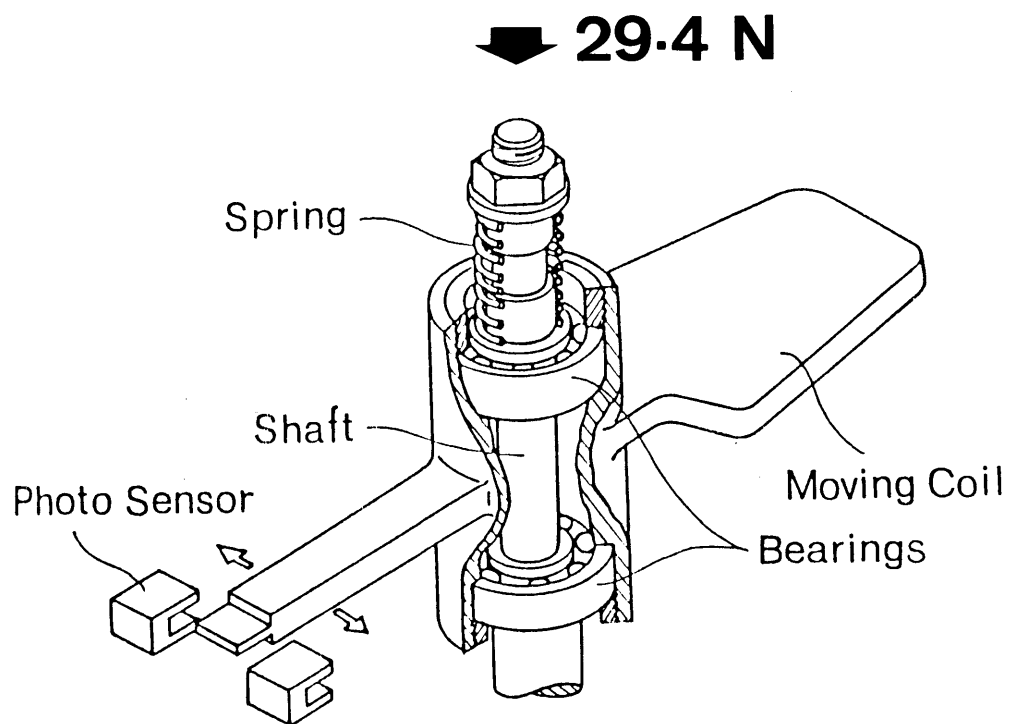


图 6.1 玉軸受微小揺動試験装置

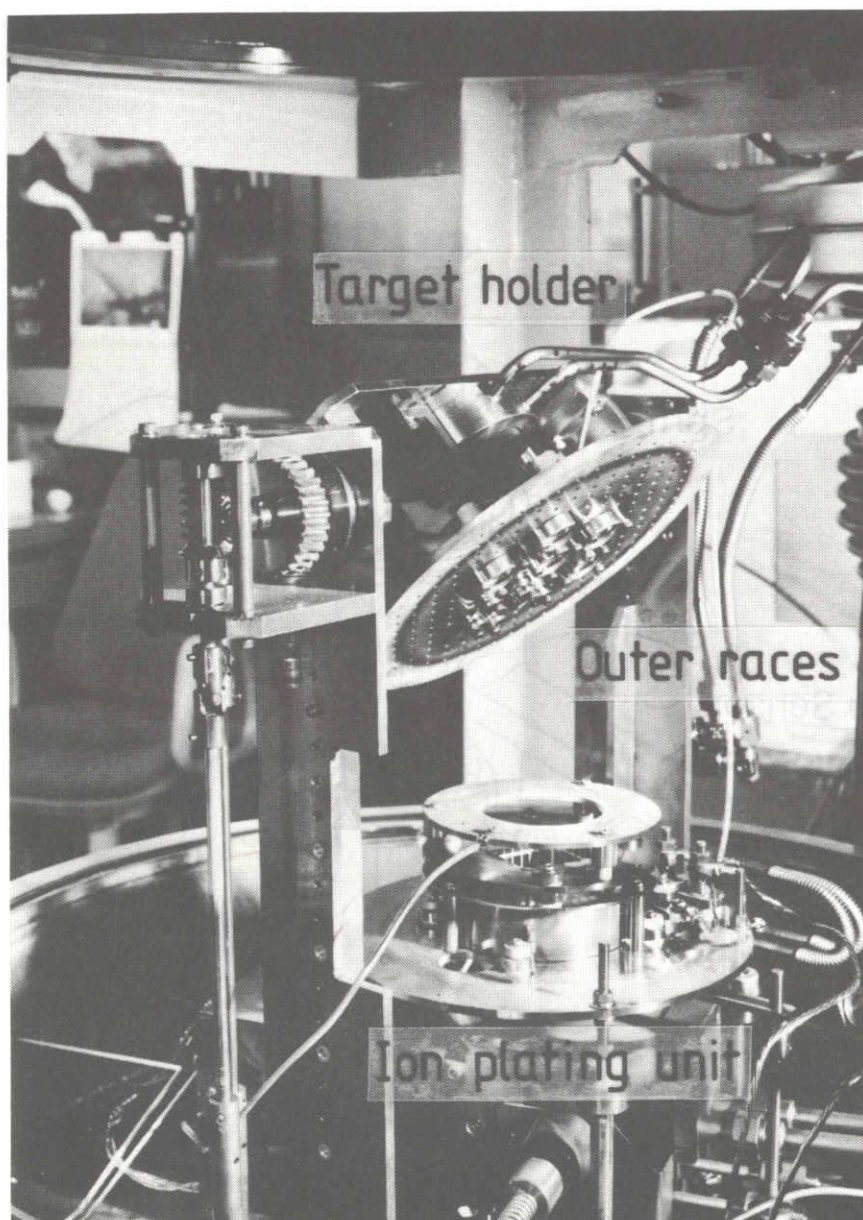


図 6.2 玉軸受軸受構成部品へのイオン注入

表 6.1 N⁺注入条件

Ion implantation condition	
implanted species	N ⁺ + N ₂ ⁺
acceleration energy	~ 90 keV
ion beam density	~ 7 μA/cm ²
total dose	~ 4 x 10 ¹⁷ ions/cm ²
target	mechanical scan

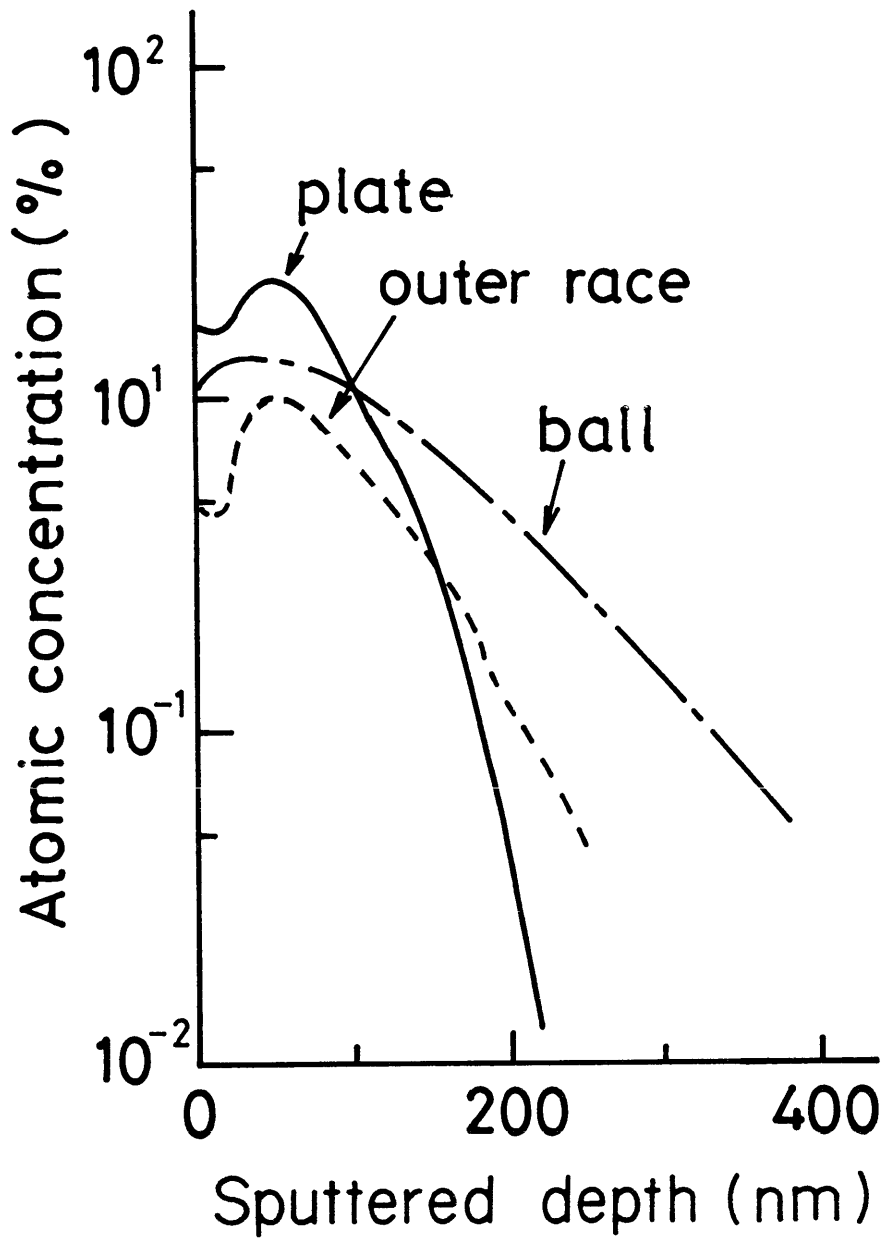


図 6.3 各構成部品におけるN濃度分布

と計算されることから、濃度分布のピークと変極点の位置は、それぞれ N_2^+ と N^+ の最大濃度深さの位置に対応するものと考えられる。測定によって決定したピークと変曲点の位置の方が上記の計算値に比して大きいのは、イオン注入時における基板の温度上昇に伴う増速拡散に起因するものと考えられる。また、最表面で N 濃度が上昇することによって表面近傍の N 濃度分布に極小点が認められる。この表面近傍における濃度の上昇は、 B^+ 注入ステンレス鋼(図 2.17 参照)や、 B^+ 注入 Fe(図 2.45 参照)の濃度分布にも観察された現象であり、注入時に原子拡散が活性化され、表面近傍の注入元素が表面方向に拡散したことに起因するものと考えている。

外輪の N 濃度分布形状は、平板の N 濃度分布の形状に類似している。外輪に対してイオン注入する場合には、平板に対するイオン注入の場合と同一のドーズ量を実現することをねらいに、平板へのイオン注入のドーズ量に比して、約3倍程度のイオン電流積算値までイオン注入した。しかしながら、測定された外輪のドーズ量は、 2.2×10^{17} ions/cm²であり、板のドーズ量： 4×10^{17} ions/cm²に比して減少している。このドーズ量の減少は、基板に対するイオンビームの角度が増加するに従って実効的な注入面積、スパッタ率、および反射率が増加することによるものと考えている。

これらとは対照的に、球の N 濃度分布は異なる形状を示す。板と外輪の濃度分布に認められた表面近傍における濃度上昇は消失するとともに、注入した N はより深く固体内部に拡散する。これは、球に対してイオン注入する場合には、球は基板ホルダ上で回転するため、水冷している基板と球との間の熱伝導の効率は最も低くなり、したがって注入時の基板温度が最も上昇するため、この場合に注入した元素の拡散が最も活性化したことに起因するものと考えている。

6.2.3 微小揺動におけるフレッチング摩耗

N^+ 注入した玉軸受(以下、 N^+ 注入軸受)の揺動特性について検討した。図 6.4 は、 N^+ 注入軸受と未注入軸受の大気中における揺動範囲内、揺動範囲外(6.2.1 節参照)の起動トルクである。最終的な揺動回数： 3×10^6 回でそれぞれの起動トルクを比較すると、 N^+ 注入軸受のトルクは未注入軸受のトルクに比して揺動範囲内については50%、揺動範囲外については80%程度に減少する。ここで、軸受寿命を揺動範囲外のトルクが急増する揺動回数で定義すると、 N^+ 注入軸受については 10^5 回であるのに対し、未注入軸受については 10^5 回となる。したがって、それぞれの揺動範囲外のトルクを比較すると、 N^+ 注入によって玉軸受の大気中における微小揺動に対する寿命は100倍程度に拡大する。

図 6.5 は、真空中で微小揺動した N^+ 注入軸受と未注入軸受の起動トルクである。 N^+ 注入軸受の起動トルクは、未注入軸受のトルクに比して揺動範囲内、揺動範囲外いずれについても60%程度に減少する。以上のように、 N^+ 注入軸受は、大気中、真空中のいずれの雰囲気においても長寿命の微小揺動特性を示す。

図 6.6 は、揺動回数： 3×10^6 回の揺動試験を行った玉軸受の内輪の転動面に形成された摩耗痕の観察結果(a)と摩耗痕(b)の形状である。8個の球の転動によって形成された8箇所の摩耗痕の形状が示されている。それぞれの摩耗痕の形状を観察すると、摩耗深さは未注入面については、 $8 \mu\text{m}$ 、 N^+ 注入面については、 $1 \mu\text{m}$ と決定される。したがって、 N^+ 注入面はフレッチング摩耗に対して高い耐摩耗性を示すことがわかる。

図 6.7 は、大気中、および真空中において揺動した軸受内輪の摩耗痕の走査電子顕微鏡観察結果である。大気中において揺動した未注入軸受の摩耗痕には凝着部が観察される

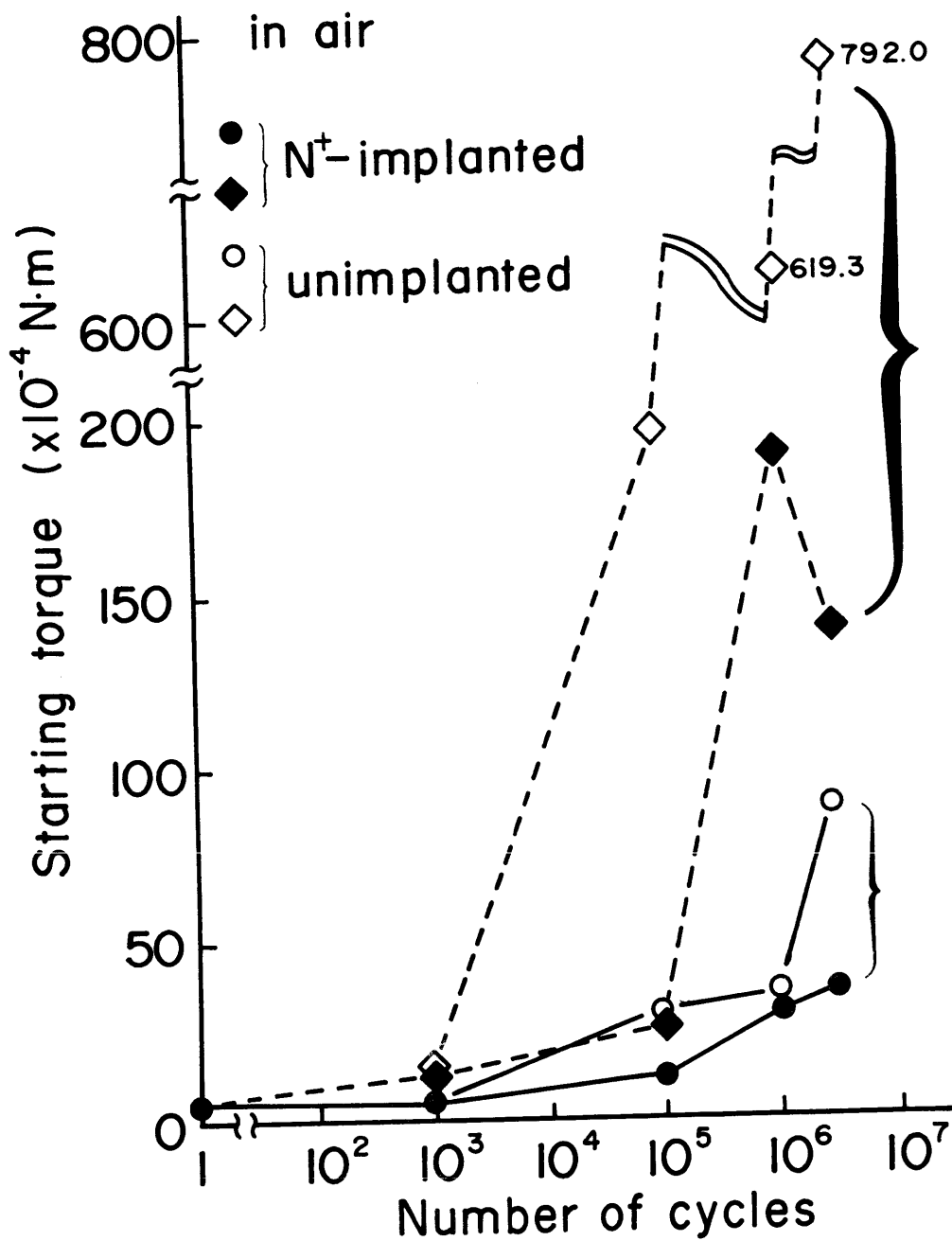


図 6.4 N^+ 注入による軸受寿命の拡大 (大気中)

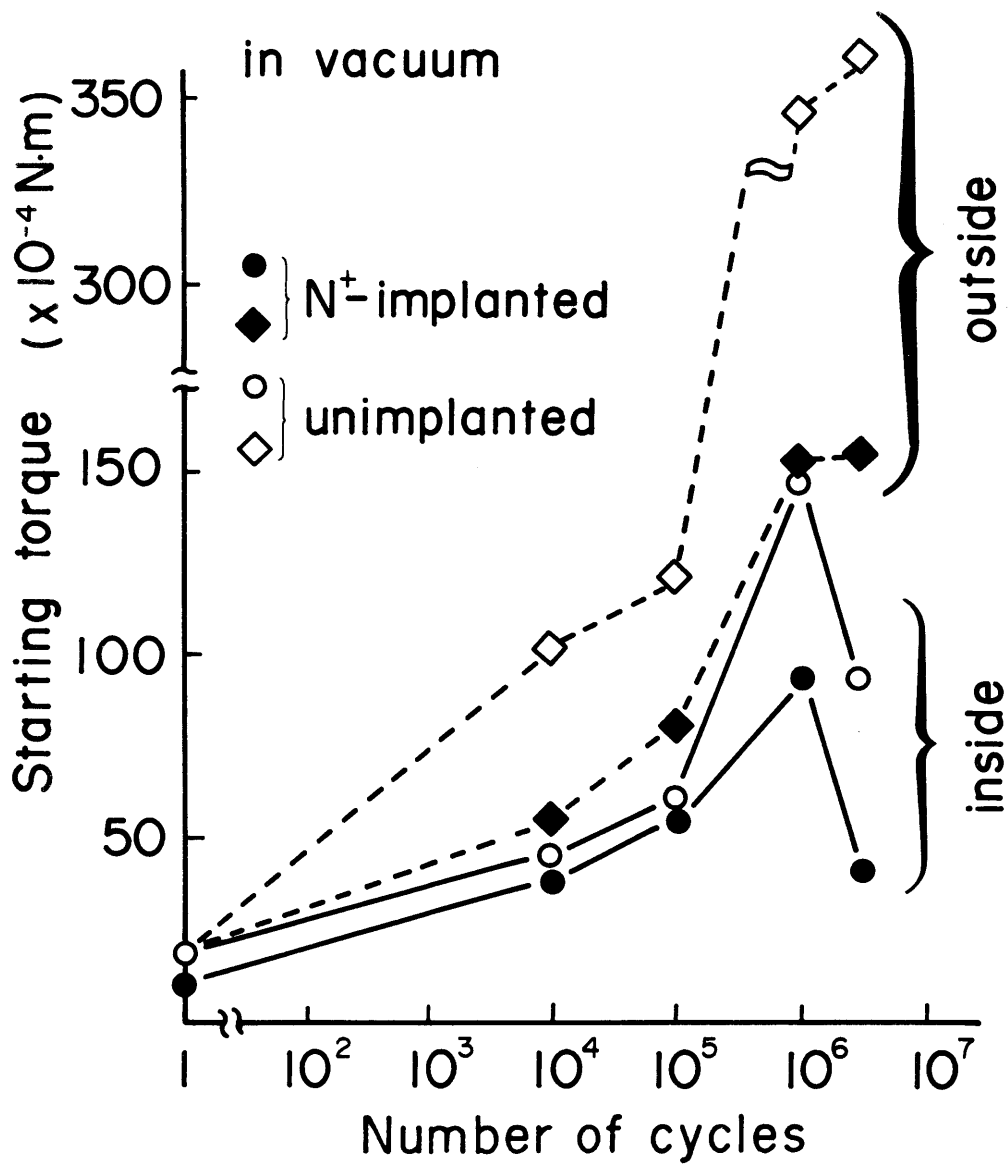


図 6.5 N^+ 注入による軸受寿命の拡大 (真空中)

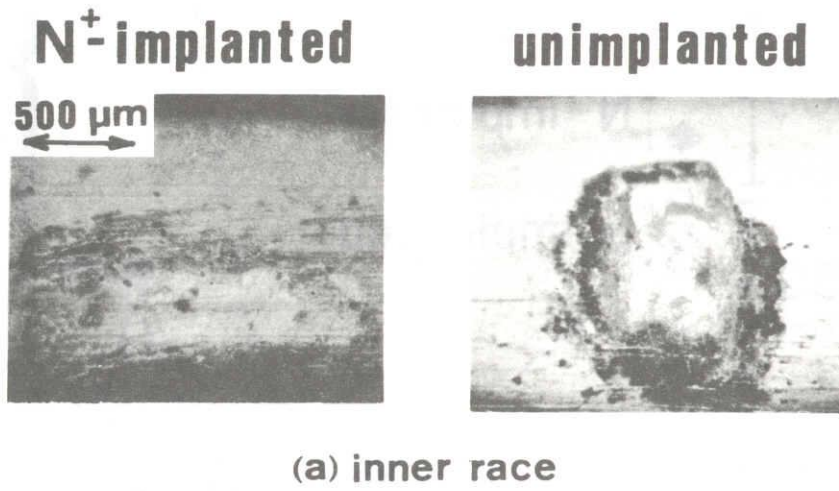
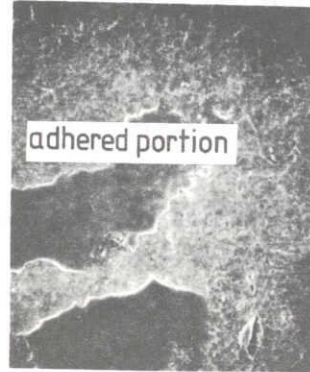
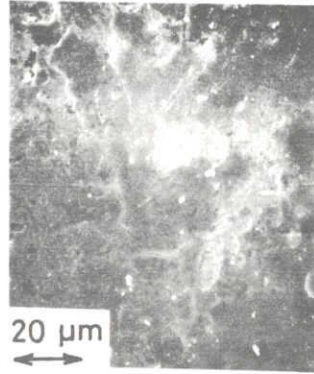


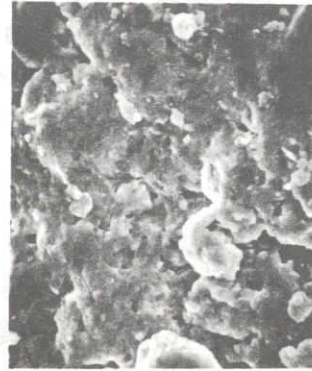
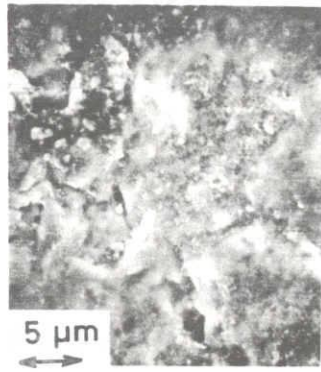
図 6.6 内輪転動面における摩耗痕（大気中、 3×10^6 回）

N⁺-implanted

unimplanted



in air



in vacuum

図 6.7 軸受内輪の摩耗痕の走査電子顕微鏡観察

が、大気中において揺動したN⁺注入軸受の摩耗痕には凝着部は観察されず、その損傷は低減している。真空中において揺動した未注入軸受とN⁺注入軸受の摩耗痕を比較して観察すると、N⁺注入によって摩耗痕の損傷が低減していることが認められる。

図 6.8 は、N⁺注入軸受と未注入軸受の内輪の揺動試験前後における重量比を示す。未注入軸受の重量損失は、最大で、1 % (2.5 mg) に達する。これに対し、N⁺注入軸受の重量損失は最大でも、0.3 % 程度である。

以上の検討から、N⁺注入は微小揺動玉軸受のフレッチング摩耗を低減するのに効果的であることを示した。ここでは、第 2 章で着目したのと同様に酸化摩耗の観点からN⁺注入表面のフレッチング摩耗機構について考察する。

摩耗過程の初期段階では、摩擦酸化によって転動面に Fe 酸化物が生成し、引き続き微小揺動は Fe 酸化物を転動面に分散する。Fe 酸化物の分散のし方は、Fe 酸化物の組成や基板材料の硬さなどに依存するものと考えられる。図 6.9 に示した摩耗粉のフーリエ赤外吸収分析によると、第 2 章で示したすべり摩擦試験における摩耗粉 (図 2.21 参照) と同様に、Fe 酸化物の主成分は α -Fe₂O₃であるものと考えられる。さらに、微小揺動が継続するに従って、フレッチング摩耗の形態は Fe 酸化物の摩耗に対する作用の仕方に依存して、未注入軸受とN⁺注入軸受の微小揺動特性は大きく異なってくるものと考えられる。図 6.10 は、未注入軸受とN⁺注入軸受の内輪の転動面の走査電子顕微鏡観察と対応するOの特性X線像である。特徴的なことは、N⁺注入軸受の内輪の転動面における方が、未注入軸受に比してより多くのOが検出されることである。すなわち、N⁺注入軸受の転動面には Fe 酸化物が揺動後においても転動面に付着しているものと考えられる。以上の検討結果から、未注入軸受とN⁺注入軸受の微小揺動における摩耗機構は次のように考えられる。未注入軸受の微小揺動においては、摩擦酸化による Fe 酸化物の生成とその除去作用が繰り返し頻繁に生じ、この結果、摩耗と重量減 (図 6.8 参照) が生ずる。これに対し、N⁺注入軸受の微小揺動においては、転動面に生成した Fe 酸化物は揺動によっても排出されず、Fe 酸化物が転動面に強く付着し、摩耗に対する保護膜として作用するものと考えられる。

6.3 イオン注入による軸受発塵の低減

第 2 章で明らかにした低摩擦、高耐摩耗性の B⁺注入面を玉軸受に適用し、B⁺注入した玉軸受の発塵特性を検討した。

6.3.1 発塵試験

図 6.11 は、発塵試験用の揺動軸受試験装置 [5] を示す。一对の軸受を内輪をシャフトに固定して取り付ける。スラスト方向にスプリングを用いて負荷：29.4 N をかける。試験装置の中央部分に設置したアクチュエータにより、軸受外輪を揺動角度：± 2.87° で揺動 (揺動振動数：40 Hz) する。揺動試験は、揺動回数：2x10⁷ 回まで行った。

図 6.12 は、軸受発塵測定系 [5] を示す。軸受からの発塵は、チューブを通じてダストカウンタに導入される。ダストカウンタには、光源に外部ミラー型 He-Ne ガスレーザ、受光部に、反射ミラーによる集光光学系が使用されている。シースフローによる流体力学的な絞り効果を用いて、サンプル流径をレーザビーム径よりも細くすることにより、発塵径：0.1 μm 程度の分解能が実現できる。発塵測定については、一定流量における総発塵数と、

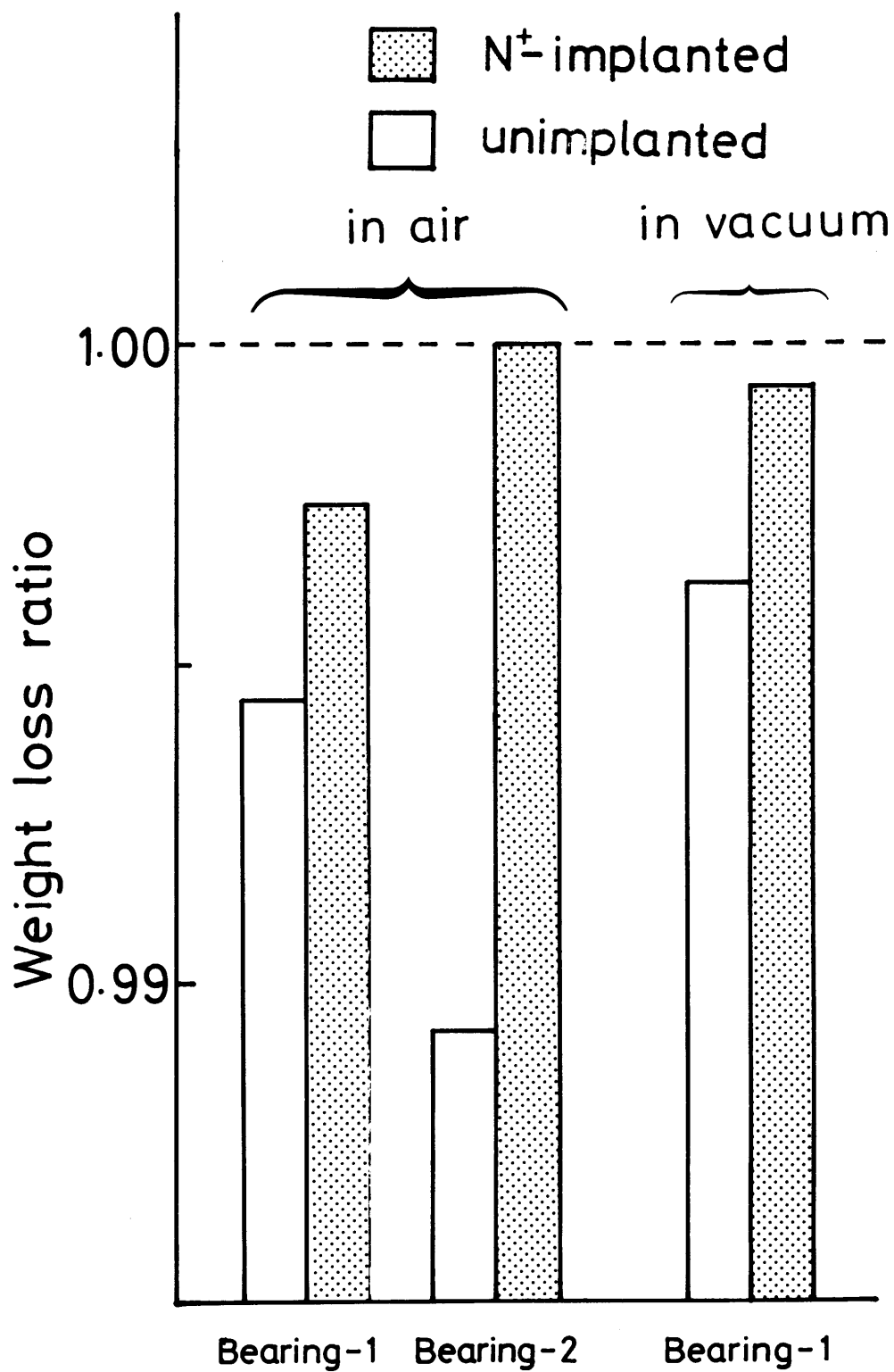


図 6.8 軸受の重量損失

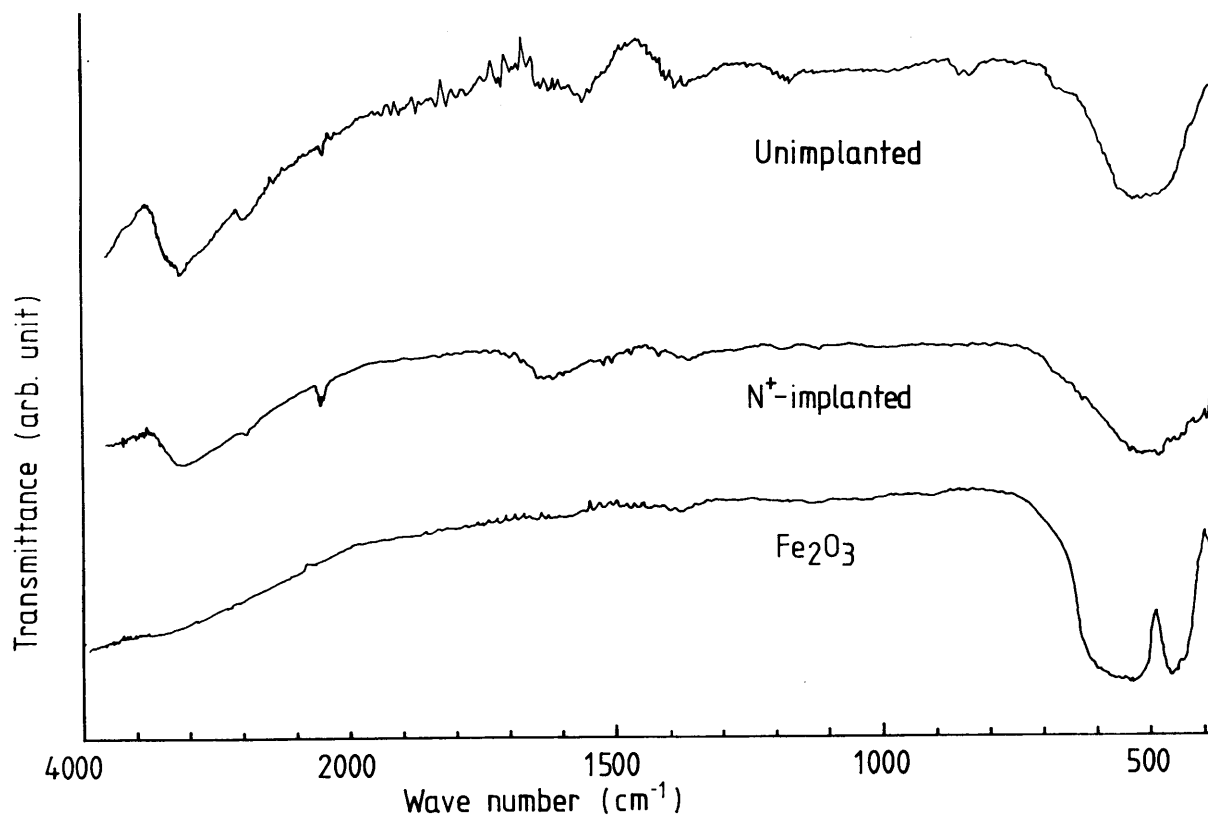
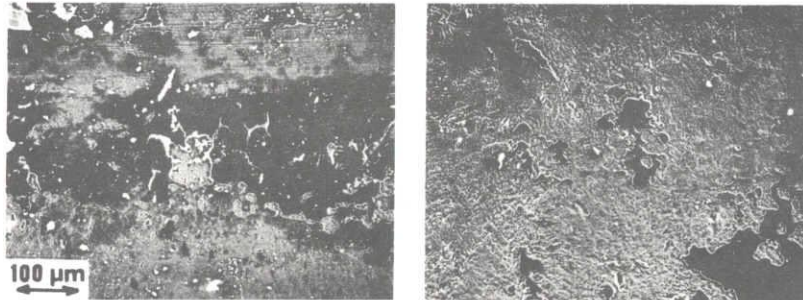


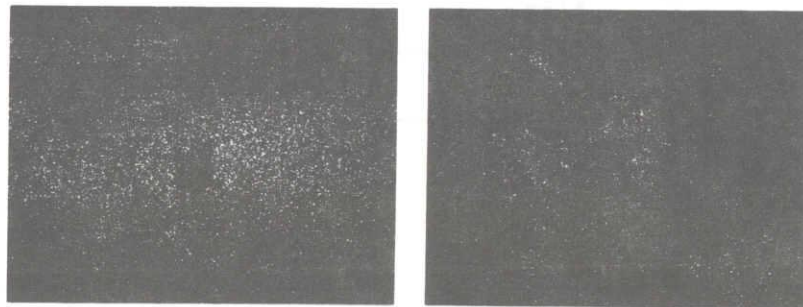
図 6.9 摩耗粉の赤外吸収スペクトル

N⁺-implanted

unimplanted



(a) scanning electron micrograph



(b) characteristic X-ray image

図 6.10 摩耗痕におけるOの特性X線像

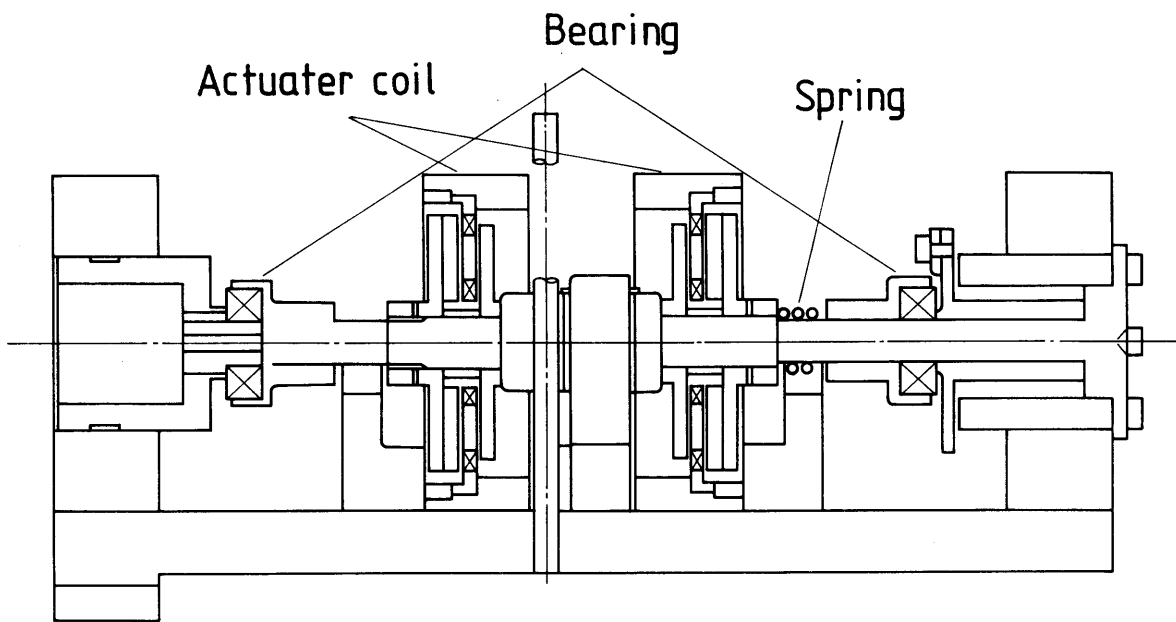


図 6.11 軸受発塵試験装置

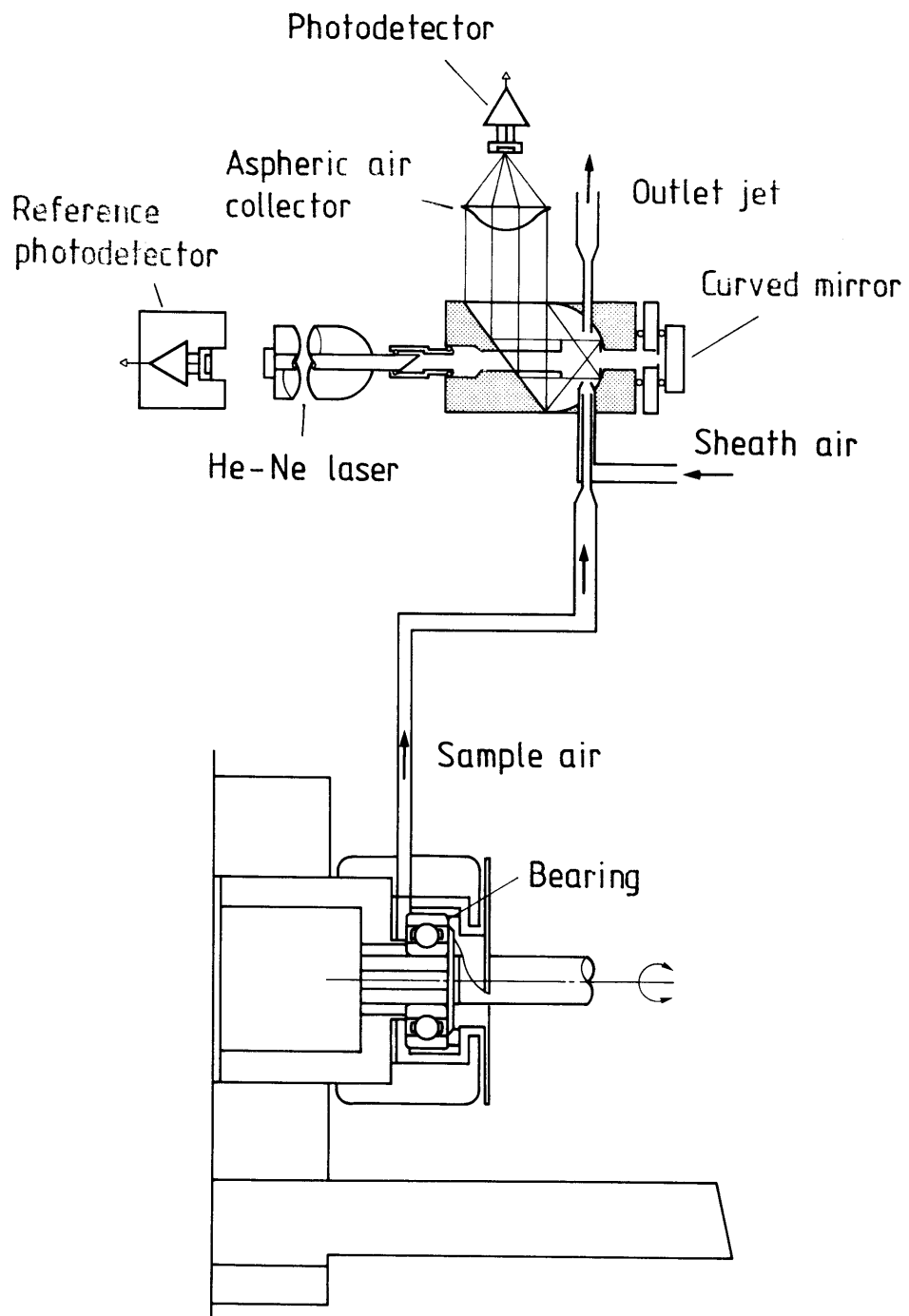


图 6.12 軸受発塵測定系

粒径レンジ：0.1 ～ 2.0 μmm の粒径分布を測定した。なお、発塵試験の感度を向上するため、本実験はクリーンルーム内で行った。

6.3.2 揺動特性と発塵特性

最初に、B⁺注入した玉軸受（以下、B⁺注入軸受）のB濃度分布を示す。図 6.13 は、二次イオン質量分析法（2.4.2 節参照）により測定したB⁺注入した軸受外輪のB濃度分布である。B濃度分布はN濃度分布（図 6.3 参照）に類似しており、表面近傍に濃度の上昇が認められる。

図 6.14 は、B⁺注入軸受と未注入軸受の大気中における揺動範囲内、揺動範囲外（6.2.1 節参照）の起動トルクである。最終的な揺動回数： 2×10^7 回でそれぞれの起動トルクを比較すると、B⁺注入軸受のトルクは、未注入軸受のトルクに比して揺動範囲内については 20 %、揺動範囲外については 30 % 程度に減少する。

図 6.15 は、揺動回数： 2×10^7 回の揺動試験後の内輪の転動面における摩耗痕の観察結果 (a) と対応する摩耗痕 (b) の形状である。上述のB⁺注入による起動トルクの減少に対応して、B⁺注入軸受の転動面における摩耗は低減する。それぞれの摩耗痕の形状を観察すると、摩耗深さは未注入面については 10 μm 、B⁺注入面については、2 μm と決定される。すなわち、N⁺注入面と同様に、B⁺注入面はフレッチング摩耗に対して高い耐摩耗性を示すことが認められる。

図 6.16 は、B⁺注入軸受と未注入軸受からの総発塵数の経時変化を示す。未注入軸受からの発塵数は、揺動回数： 10^4 回から増加を始め、 5×10^5 回でピーク値：2000 に達する。これ以降、発塵数は次第に減少する。これに対し、B⁺注入軸受からの発塵数は相対的に少なく、ピーク値においても 400 程度である。

図 6.17 は、前図に示した総発塵数の粒径分布を示す。図 6.17(a) に示したように、未注入軸受からの発塵には粒径分布：0.1 ～ 2.0 μm にわたる発塵粒子が含まれる。これに対し、B⁺注入軸受の発塵には 0.1 μm 程度の最小粒径の発塵粒子が認められるが、これより大きな粒径の発塵粒子は極めて少ない。このようにB⁺注入面のフレッチング摩耗に対する高い耐摩耗性に起因し、B⁺注入により玉軸受からの発塵が著しく低減することが明らかになった。

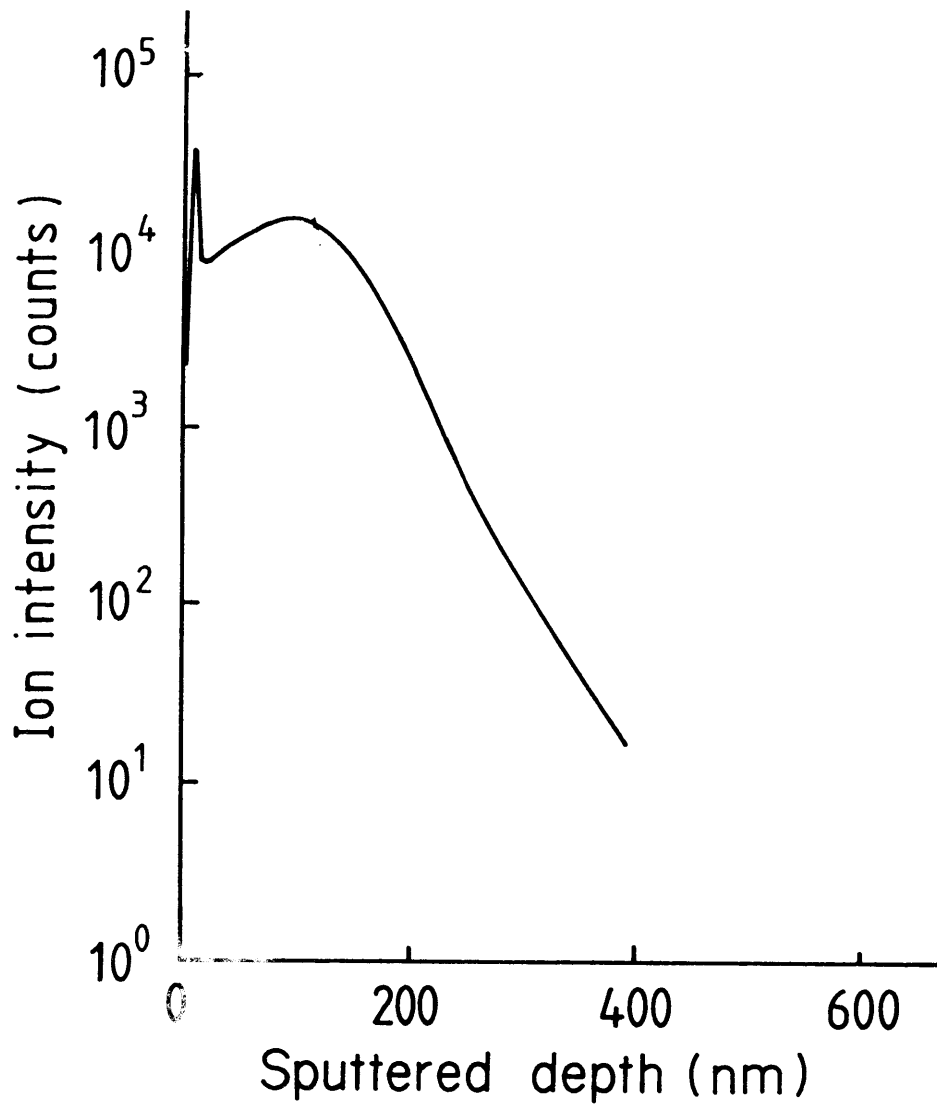


図 6.13 軸受外輪の B 濃度分布

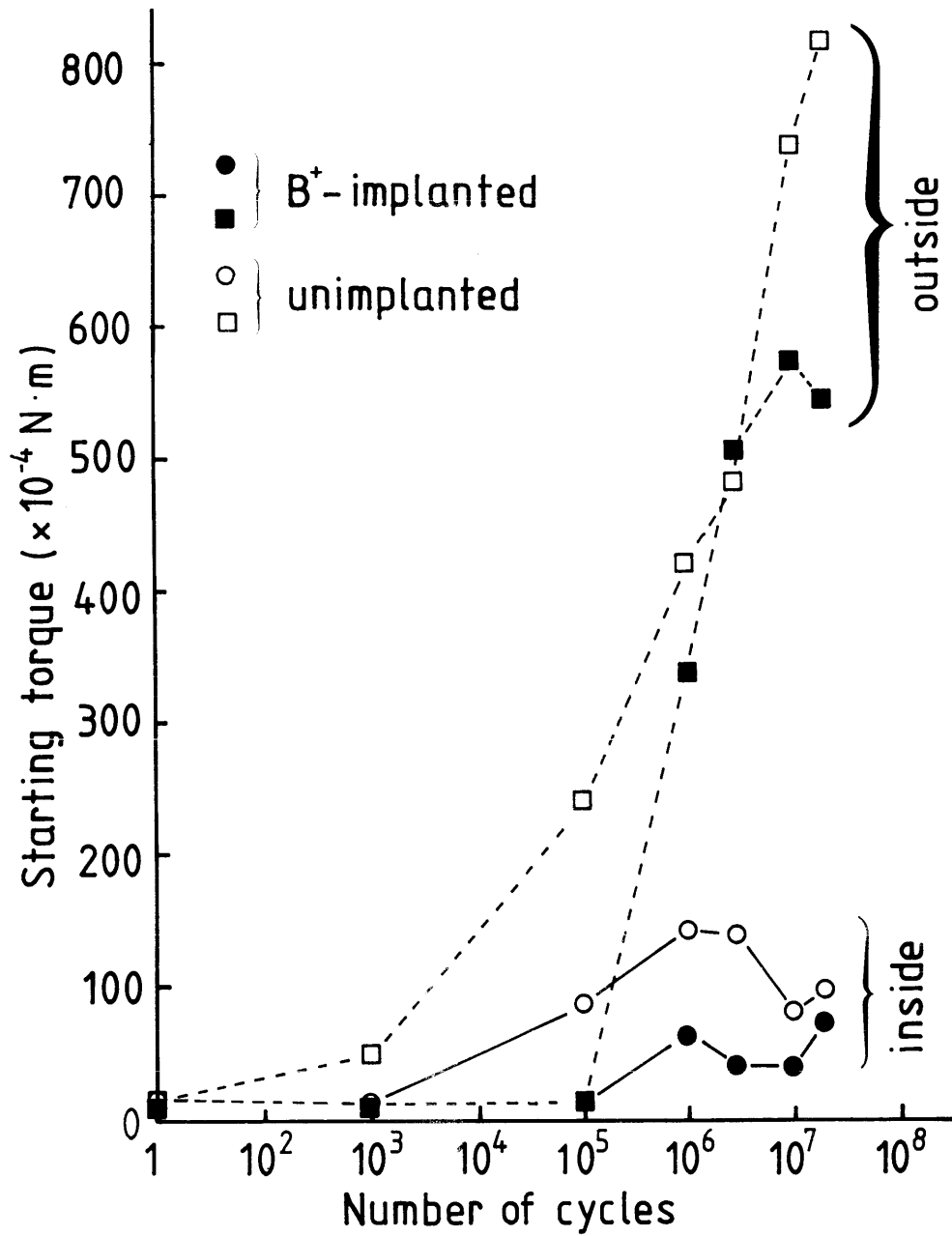
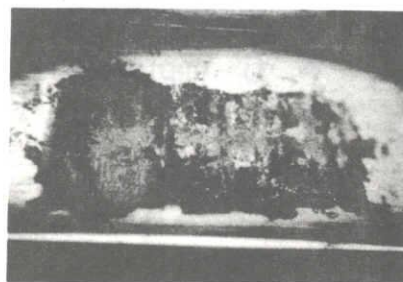


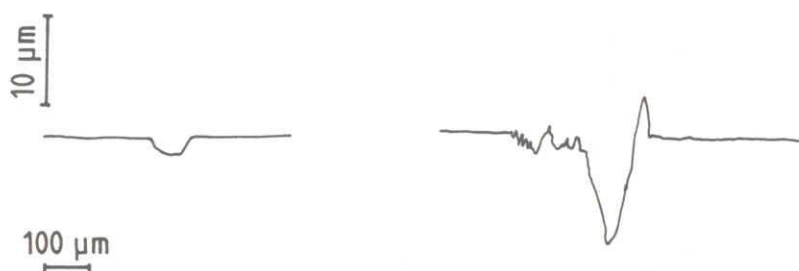
図 6.14 B^+ 注入による起動トルクの低下

B⁺-implanted

unimplanted



(a) Wear track topography



(b) Wear scar profile

図 6.15 B⁺注入による内輪のフレッチング摩耗の低減

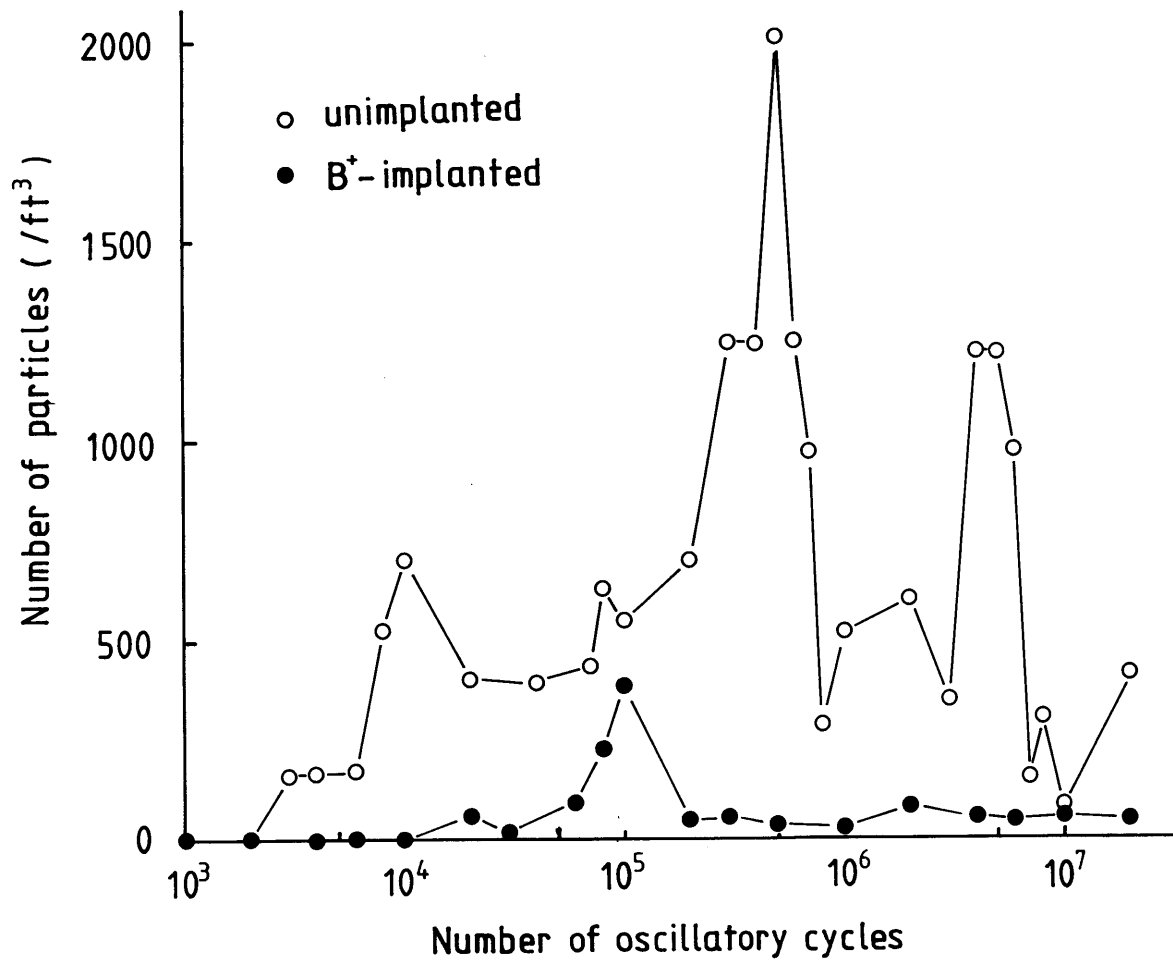
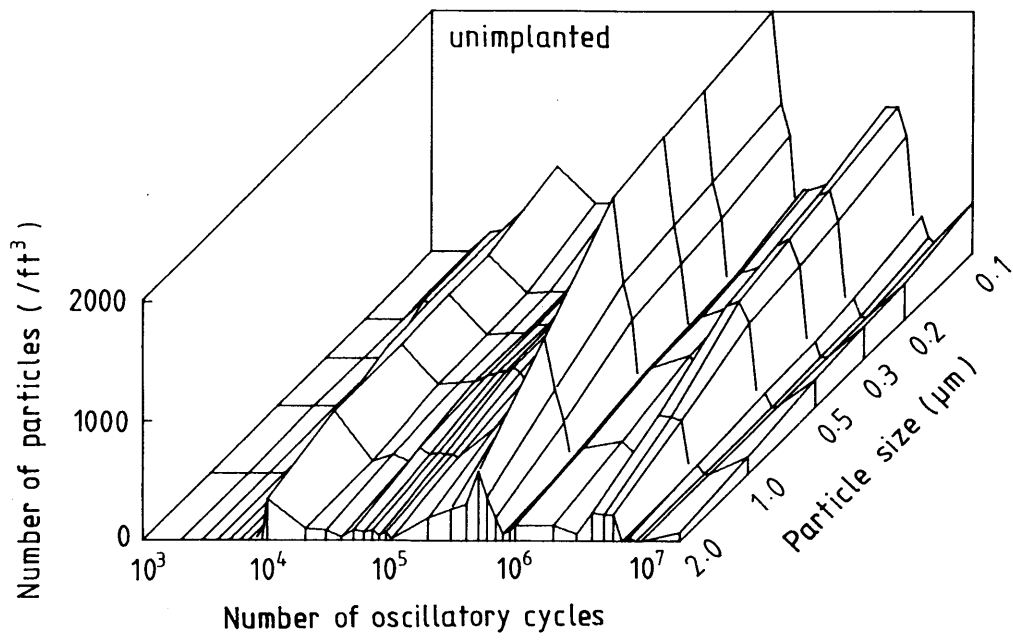
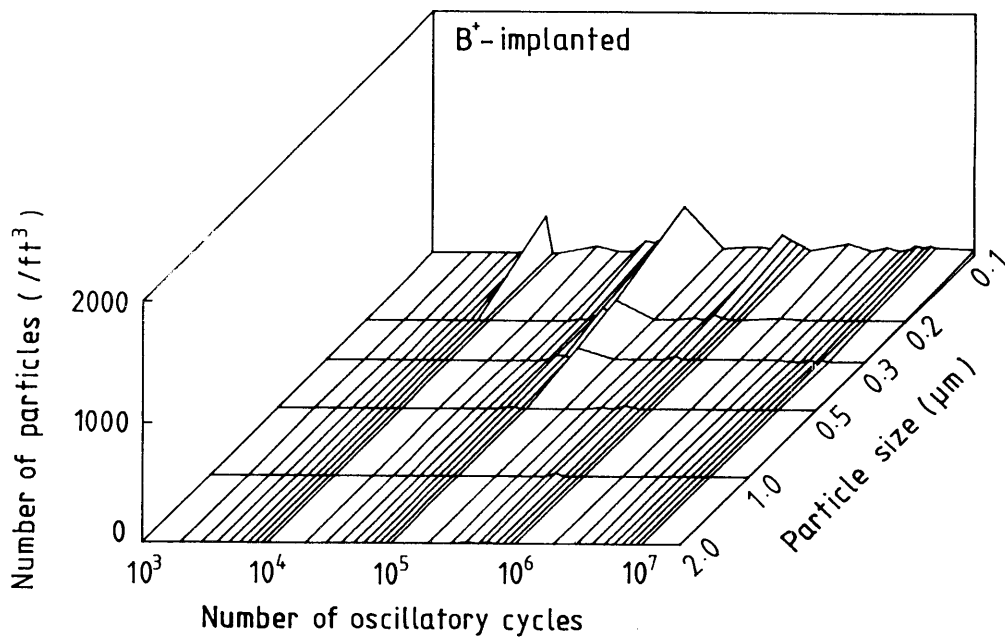


図 6.16 B⁺注入による軸受発塵の低減



(a) unimplanted



(b) B⁺-implanted

図 6.17 軸受発塵の粒径分布

6.4 小 括

本章においては、イオン注入表面の応用を検討することを主眼に、イオン注入表面を玉軸受に適用し、玉軸受の微小揺動特性と玉軸受からの発塵特性を検討した。

N^+ 注入、 B^+ 注入により、玉軸受の微小揺動におけるフレッチング摩耗は低減する。起動トルクの測定によって、軸受寿命は N^+ 注入によって100倍程度に拡大することが明らかになった。イオン注入による軸受寿命の拡大効果の要因として、第2章で考察したように、イオン注入表面の摩擦においては、摩擦酸化によって生成するFe酸化物がフレッチング摩耗に対する保護膜として作用する機構を提案した。また、イオン注入によるフレッチング摩耗の低減効果に伴い、軸受からの発塵も抑制されることを明らかにした。

第 6 章 の 参 考 文 献

- [1] R. B. Waterhouse, 佐藤準一訳: フレッチング摩耗とその防止法, 養賢堂 (1984).
- [2] S. Miyake and S. Takahashi: ASLE Trans., 30, 2, 248 (1987).
- [3] P. L. Hurricks: Wear, 15, 389 (1970).
- [4] M. Hirano and S. Miyake: Proc. 15th Int. Symposium on Space Technology and Science, 523 (1986).
- [5] 三宅正二郎・加藤梅子: 日本潤滑学会第 31 期春期研究発表会予稿集, 61 (1987).
- [6] 精密工学会清浄気体中の駆動技術分科会編: 清浄気体中の駆動技術, 理工企画 (1986).
- [7] 三矢保永: 潤滑, 30, 8, 548 (1985).
- [8] N. E. W. Hartley: Inst. Phys. Conf. Ser., 28, 210 (1978).
- [9] M. Hirano and S. Miyake: J. of Tribology, Trans. ASME, 107, 467 (1985).
- [10] M. Hirano and S. Miyake: Proc. of the JSLE Int. Tribology Conf., 245 (1985).
- [11] 平野元久: 潤滑, 31, 8, 534 (1986).
- [12] P. Sioshansi: Thin Solid Films, 118, 61 (1984).
- [13] M. Hirano and S. Miyake: Appl.Phys. Lett., 49, 13, 779 (1986).
- [14] 川島健一、岩木正哉: 第一回イオン注入表層処理シンポジウム予稿集, 147 (1985).
- [15] 平野元久、三宅正二郎: 昭和 60 年度精機学会秋季大会学術講演論文集, 137 (1985).

Chapter 7

総括

本研究は、高エネルギーイオンビームを用いた新しい表面改質技術の開発と摩擦現象の実験的、理論的理解を基に、イオン注入、イオンビームミキシングによる高機能固体潤滑表面の創成方法を確立するとともに、改質された固体表面の摩擦機構を明らかにしたものである。

研究を開始した当初にあっては、イオン注入表面の摩擦に関する基礎的データを蓄積することを念頭に置き、 B^+ 注入ステンレス鋼の摩擦を中心にイオン注入表面の基礎的な摩擦・摩耗特性の把握に力を注いだ。次いで、 B^+ 注入ステンレス鋼の摩擦機構を考察した。このために、接触電気抵抗の統計解析による B^+ 注入ステンレス鋼表面のすべり摩擦時における接触状態の解明、 B^+ 注入 Fe 面の結晶性、結合性などの基本的物性の同定、すべり時の接触電気抵抗の測定による Fe 酸化物の検出を行った。これらの検討を通じて、 B^+ 注入ステンレス鋼の低摩擦、高耐摩耗性の要因は、摩擦によって摩擦痕に生成された Fe 酸化物が摩耗に対して保護作用を示す効果であることを明らかにした。イオン注入表面の応用の観点からは、低摩擦、高耐摩耗性を有するイオン注入表面を玉軸受に適用し、その微小揺動特性を検討した。

摩擦を微視的に理解するため、金属の凝着力に関する合金化の効果を理論、実験の両面から検討した。理論的には、密度汎関数理論に基づく純金属の凝着理論を合金に拡張し、合金の凝着力の理論計算手法を確立した。理論を実験的に検証するために、イオン注入を用いて合成した Al-Na 合金の凝着力を測定するとともに、合金化に伴う凝着力の変化を接触界面における電子密度との関連から考察した。

固体潤滑膜の高機能化を図る観点から、固体潤滑膜のイオンビームミキシングを検討した。具体的には、真空用固体潤滑薄膜である WS_2 スパッタ蒸着膜と Ag イオンプレーティング膜に対して高エネルギーイオン衝撃を行い、その摩擦特性の高機能化を図った。 WS_2 膜については、 WS_2 膜の結晶性と摩擦に関する高エネルギーイオン衝撃効果を検討した。高エネルギーイオン衝撃は WS_2 膜の結晶化を促進し、これに起因してその摩擦寿命が拡大する効果を見いだした。Ag 膜については、高密着力、長寿命を具備する Ag 膜の形成をねらいとして、高エネルギーイオン衝撃とイオンプレーティングを同時に実施する薄膜形成法を開発した。本薄膜形成法によると、薄膜／基板界面におけるミキシングを促進させることが可能となり、これによって長寿命の Ag 膜を形成することが可能となった。以下に、見いだした結果、明らかになった結果について各章毎に要約する。

第 1 章は、本論文の序論であり、固体摩擦の研究における高機能潤滑表面の重要性を

指摘し、高機能潤滑表面を創成するために高エネルギーイオンビームを用いた表面改質技術に着目した著者の意図について言及した。この中で、高エネルギーイオンビームを用いた表面改質技術の研究の歴史的背景、本研究の目的、対象を明確にするとともに、イオン注入関連技術としてのイオン注入、イオンビームミキシングを概説した。

第2章においては、 B^+ 注入したステンレス鋼の基礎的な摩擦・摩耗特性の把握とその摩擦機構の解明に主眼を置いた。すべり時の接触電圧の統計解析に基づく接触状態の把握などにより、 B^+ 注入したステンレス鋼の低摩擦、高耐摩耗性は B^+ 注入によるステンレス鋼の低凝着化に起因することを現象論的に明らかにした。物性論的には、 B^+ 注入ステンレス鋼の低凝着性は、 B^+ 注入表面に形成される低凝着、高硬度のFeほう化物(Fe_2B)に起因することを示した。 B^+ 注入ステンレス鋼の摩耗については、イオン表面の摩耗機構を酸化摩耗の観点から以下のように解明した。 B^+ 注入面の摩耗においては、摩擦酸化によって生成したFe酸化物(Fe_2O_3)が接触界面に介在し、このFe酸化物が摩耗に対する保護膜として作用することによって摩耗の抑制効果をもたらされる機構を提案した。本章における検討の中で、純Feへの単純な B^+ 注入によって結晶質の Fe_2B が形成された効果は従来認められていない新しい現象である。この新しい現象の機構解明を図るため、 B^+ 注入Fe面の結晶性、硬度、摩擦に関するイオン注入時の基板温度の効果を検討し、イオン注入における反応機構を考察した。この結果、イオン注入時の基板温度が低いほど B^+ 注入Fe面の結晶性は劣化することを明らかにするとともに、イオン注入反応においては、基板温度がイオン表面の結晶性を決定する重要な要因であることを明らかにした。

第3章においては、合金の凝着力を理論的、実験的に検討した。具体的には、Naの添加によるAlの凝着力の増加効果を理論的に予測し、これを実験的に検証した。理論の展開については、密度汎関数理論に基づく純金属の凝着理論を仮想結晶近似を用いて合金に拡張した。理論によれば、Naの添加に伴って接触界面における電子密度は局在化し、これに起因してAlの凝着力は増加する効果を予測した。実験的には、供試材料としてNaをイオン注入したAl薄膜を作成し、2円筒交差による凝着試験を行った。実験によると、Naを添加することによりAlの凝着力は増加し、実験結果は上述の理論予測と定性的に一致した。以上の検討によって、本研究において展開した合金の凝着理論の妥当性を示すとともに、金属の凝着力は電子密度が接触界面に局在化するほど増加する効果を明らかにした。

第4章、第5章においては、固体潤滑膜のイオンビームミキシング効果を検討した。

第4章においては、第1に、 WS_2 膜の高周波スパッタ蒸着における成膜条件を最適化し、 WS_2 膜の基礎的な摩擦特性を明らかにした。次いで、 WS_2 膜の結晶性、摩擦に関する高エネルギーイオン衝撃効果を検討した。 WS_2 膜に対してHe, Arなどの比較的質量数の小さい不活性元素を高エネルギーイオン衝撃すると、 WS_2 膜表面層には部分的な結晶化が誘起される現象を見いだした。また、この高エネルギーイオン衝撃による結晶化に起因して、 WS_2 膜の摩擦寿命が拡大することを明らかにした。

第5章においては、イオンプレーティングと高エネルギーイオン衝撃を同時に実施可能な薄膜形成装置を開発し、これを用いたAg膜の形成とそのAg膜の摩擦について検討し

た。高エネルギー Ar^+ の同時衝撃は、Ag 膜に多量の結晶欠陥を導入し Ag 膜の結晶性を劣化させるが、反面、薄膜／基板界面における相互拡散を熱平衡状態に比して顕著に活性化させる。この相互拡散の活性化効果により、薄膜／基板界面におけるミキシング層の形成が促進される。さらに、ミキシング層の拡大によって Ag 膜の密着力と Ag 膜の摩擦寿命が増加することを明らかにした。

第 6 章においては、イオン注入表面の玉軸受への適用を図り、イオン注入表面の実用性を具体的に示した。第 2 章において検討したイオン注入表面の基礎的な摩擦・摩耗特性の検討結果を踏まえ、低摩擦、高耐摩耗性の B^+ 、 N^+ 注入表面を玉軸受に適用し玉軸受の微小揺動特性を明らかにした。玉軸受の構成部品へのイオン注入は玉軸受のフレッチング摩耗に対する耐摩耗性を向上するとともに、軸受からの発塵を抑制するのにも効果的であることを示した。

本研究で検討した高エネルギーイオンビームによる固体表面の改質技術は、高機能固体潤滑表面の創成技術に寄与するものである。また、金属の凝着力の電子論的考察は固体摩擦の物性論的理解を深め、新たな摩擦理論の構築の足がかりとなるものである。

謝辞

本論文を結ぶにあたり、懇意なる御指導と御助言を賜りました名古屋大学工学部機械工学第二学科 河合 望 教授に深甚なる感謝の意を表します。

本論文をまとめるに際し、有益なる御教示、御助言を頂きました名古屋大学工学部電子機械工学科 山口勝美 教授、ならびに、名古屋大学工学部工学研究科結晶材料工学専攻 森田健治 教授に深く感謝の意を表します。

著者が在学中より、日々格別の御啓発、御指導を頂いた三重大学工学部機械材料工学科 妹尾允史 教授に深甚なる感謝の意を表します。また、イオン注入技術に関し、御啓発、御討論頂いた、理化学研究所 岩木正哉 研究員に深く感謝致します。

本論文は、著者が、日本電信電話株式会社 電気通信研究所において行った研究をまとめたものである。本研究の機会を与えて頂き、御指導、御鞭撻を賜った電子応用研究所 高田久男 所長、記憶装置研究部 板生 清 部長に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行において、親身なる御啓発、御激励を頂いた青柳恵三 元工務部長（現株式会社ワイ・イー・データ）、徳吉睦男 元機構技術研究部長（現東北金属工業株式会社）、上野嘉之 元材料加工研究室長（現東ソー株式会社）に深く感謝致します。本論文の執筆にあたり、装置化技術研究部 坂野 進 主幹研究員、記憶装置研究部 戸島知之 主幹研究員には、多大の御支援と御激励を賜りました。ここに深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、記憶装置研究部 三宅正二郎 主幹研究員には、本研究に着手して以来、各段階において、懇意なる御指導と御鞭撻を頂きました。記憶装置研究部 佐藤勇武 主幹研究員、装置化技術研究部 塚田栄一 主任研究員には、親身なる御指導を頂きました。凝着力の理論計算については、基礎研究所 物質科学研究部 大野隆生 主任研究員、LSI研究所 集積デバイス研究部 伊藤智徳 主任研究員に御啓発と御討論頂きました。記憶装置研究部 杉本岩男 研究主任、記憶装置研究部 加藤梅子 社員には、表面分析、摩擦試験全般にわたり、多大なご協力を頂きました。

以上の方々を始め、御討論頂いた材料加工研究室、記憶装置研究部の皆様に御礼申し上げます。

本研究に関する発表

本研究に関する内容は、以下に示す論文誌ならびに国際会議において発表を行った。

[1] 著者名 : Motohisa Hirano and Shojiro Miyake

論文名 : The Reduction of Adhesion by Ion Implantation

論文誌名 : Journal of TRIBOLOGY, Transactions of the ASME 107, 4, 467 (1985).

[2] 著者名 : Motohisa Hirano and Shojiro Miyake

論文名 : Tribological Improvement of Ag Films by Ion Beam Enhanced Deposition

論文誌名 : Journal of TRIBOLOGY, Transactions of the ASME 110, 1, 64 (1988).

国際会議名 : 1987 STLE/ASME Tribology Conference, Oct., 1987, San Antonio, Texas.

[3] 著者名 : 三宅正二郎、平野元久、大幡浩平、加藤梅子

論文名 : 二硫化タングステンスパッタ膜の摩擦特性

論文誌名 : 潤滑 33, 1, 45 (1988).

[4] 著者名 : Motohisa Hirano and Shojiro Miyake

論文名 : High Energy Ion Bombardment Effect

on the Tribological Properties of WS₂ Sputtered Films

論文誌名 : Journal of TRIBOLOGY, Transactions of the ASME (印刷中) .

[5] 著者名 : 平野元久、三宅正二郎

論文名 : イオン注入した玉軸受の微小揺動特性

論文誌名 : 潤滑 (印刷中) .

[6] 著者名 : 平野元久、三宅正二郎

論文名 : Al-Na 合金の凝着力に関する研究 (第1報)

— 密度汎関数理論による合金の凝着力の理論計算 —

論文誌名 : 潤滑 (印刷中) .

[7] 著者名 : 平野元久、三宅正二郎

論文名 : Al-Na 合金の凝着力に関する研究 (第2報)

— Na⁺注入したAl薄膜の凝着力の測定 —

論文誌名 : 潤滑 (印刷中) .

[8] 著者名 : Motohisa Hirano and Shojiro Miyake

論文名 : The Effects of Target Temperature

on the Crystallinity and Hardness of B⁺-implanted Fe

論文誌名 : Journal of Applied Physics (印刷中) .

[9] 著者名 : Motohisa Hirano and Shojiro Miyake
論文名 : Oxidative Wear in B⁺-implanted Fe
論文誌名 : Nuclear Instruments and Methods in Physics Resaerch (印刷中)
国際会議名 : 6th International Conference on Ion Beam Modification of Materials,
June, 1988, Tokyo, Japan

[10] 著者名 : Motohisa Hirano and Shojiro Miyake
論文名 : Boron and Argon Ion Implantation Effect
on the Tribological Characteristics of Stainless Steel
論文誌名 : Proceedings of the JSLE International Tribology Conference,
245 (1985) (Elsevier, Amsterdam)
国際会議名 : JSLE International Tribology Conference, July, 1985, Tokyo, Japan.

[11] 著者名 : Motohisa Hirano and Shojiro Miyake
論文名 : The Performance of Oscillatory Ball Bearings
Used for Antenna Pointing Mechanisms
論文誌名 : Proceedings of the Fifteenth International Symposium
on Space Technology and Science, 523 (1986).
国際会議名 : Fifteenth International Symposium on Space Technology and Science,
July, 1986, Tokyo, Japan

[12] 著者名 : Motohisa Hirano and Shojiro Miyake
論文名 : Sliding Life Enhancement of WS₂ Sputtered Film by Ion Beam Mixing
論文誌名 : Applied Physics Letters 47, 7, 683 (1985).

[13] 著者名 : Motohisa Hirano and Shojiro Miyake
論文名 : Extention of Bearing Endurance Life by Ion Implantation
論文誌名 : Applied Physics Letters 49, 13, 779 (1986).

[14] 著者名 : Motohisa Hirano and Shojiro Miyake
論文名 : Crystallinity and Hardness of the B⁺-implanted Fe
論文誌名 : Applied Physics Letters 52, 18, 1469 (1988).

[15] 著者名 : 平野元久
論文名 : イオン注入による改質
論文誌名 : 潤滑 31, 8, 534 (1986).

[16] 著者名 : 平野元久
論文名 : イオン注入材の機械的性質
論文誌名 : 金属表面技術 39, 10, 571 (1988).