

Tribological properties of Al, Ti, Fe materials formed C-N thin film

○正 太田 英伸 (名大院)    正 松室 昭仁 (名大)  
 正 高橋 裕 (三重大)

Hidehito OHTA, Graduate school of Nagoya Univ., Micro System Engineering  
 Akihito MATSUMURO, Nagoya Univ., Micro System Engineering  
 Yutaka TAKAHASHI, Mie Univ., Mechanical Engineering

### 1. 緒 言

筆者らは、これまでにイオンビーム支援蒸着法によってSi基板上へC-N膜の形成を試みてきた。それら薄膜は実用材料として用いられているDLC薄膜よりもFe系材料に対する耐摩耗性が非常に優れている<sup>(1)</sup>。さらに、薄膜形成中のArイオンアシストにより、それら機械的性質が向上することを報告してきた<sup>(2)</sup>。本手法は、機械材料として用いられているAl, Ti, Fe系材料の機械的特性向上を計る表面改質技術として、非常に有効な手段であると考えられる。その実現にあたり、基板材料の違いに伴う基板と薄膜の密着性の変化、機械的性質変化の理解は非常に重要である。本研究では、実用に使われている構造材料上にC-N膜を形成することによって、C-N膜を実用コーティング材料として応用する上で必要となるトライボロジー特性をはじめとする機械的特性の変化と原因について明確にすることを目的とした。

### 2. 実験方法

#### 2-1 成膜方法

C-N 薄膜の形成は、Cの蒸着とNイオンおよびArイオンの照射を同時に行うイオンビーム支援蒸着法(IBAD法)によって行った。成膜時のイオンの照射エネルギーは200 eVに設定し、イオンビーム中のNイオンとArイオンの比は、N<sub>2</sub>ガス導入量(4 sccm)に対するArガスの割合より決定し、1.0とした。イオンビーム電流密度は40  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>とした。基板には市販の材料を用いた。Al系材料として超々ジュラルミン(A7075)、Fe系材料として高炭素Cr軸受け鋼(SUJ2)、純Ti(99.5%)およびSi(100)ウエハーを基板とした。基板の表面粗さの違いによって膜との密着性等が変化することが考えられるため、基板をラッピングフィルムやダイヤモンドペーストによって各基板の表面粗さを統一した。各基板の硬度および表面粗さをTable 1に示す。膜厚はそれぞれ230 nmとした。成膜中の加熱は行わず、基板温度は373 K以下であった。

Table 1 Hardness and roughness of substrates

Substrate	Si	A7075	Ti	SUJ2
Hardness (GPa)	13	2	4	9
Roughness Ra (nm)	22	21	23	21

#### 2-2 機械的特性の評価

硬度の評価は、ナノインデンテーション法にて行った。摩擦係数と耐摩耗性の評価にはピン-オン-ディスク式摩擦試験機を用いた。摩擦係数の評価は、摩擦速度15.7 mm/s、垂直荷重490 mNの下で、600回転させて行った。耐摩耗性の評価は、摩擦試験後に得られた摩耗痕の断面プロファイルより断面積を測定することで行った。相手材は直径5 mmの鋼球(JIS G 3539)とした。密着性の評価には先端半径15  $\mu$ mのダイヤモンドピンを使用したスクラッチ試験機を用いた。

#### 2-3 微細構造の評価

C-N薄膜の結晶性の解明にはX線回折(XRD)を用いた。膜内の結合状態は光電子分光法(XPS)にて検討した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1 膜の構造

異なる基板上にC-N膜を形成することで、基板の影響を受け膜内の結合状態等が変化する可能性があるため、膜の構造についての検討を行った。XRDによって膜の結晶性の評価を行った所、基板以外の顕著なピークは検出されず、どの基板上のC-N膜もアモルファス構造であった。

各基板上に形成されたC-N膜内部の結合状態を評価した。Fig. 1にXPSによって得られたN 1sスペクトルを示す。全てのC-N膜には、図中破線で示す箇所にピークが観察された。図中

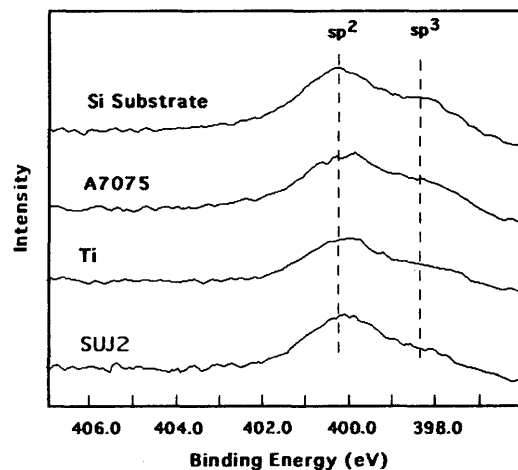


Fig.1 N 1s spectra of carbon and C-N thin films.

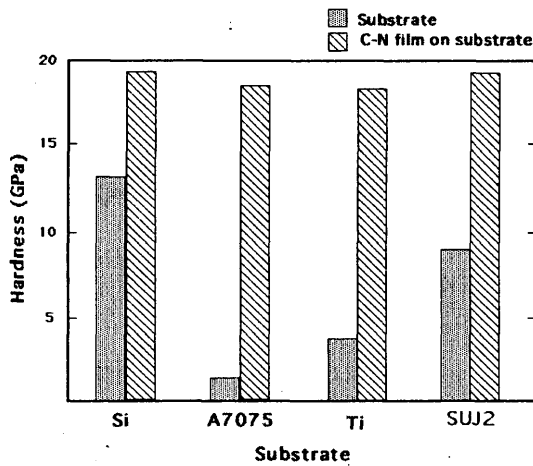


Fig.2 Nano-indentation hardness of substrates and C-N films.

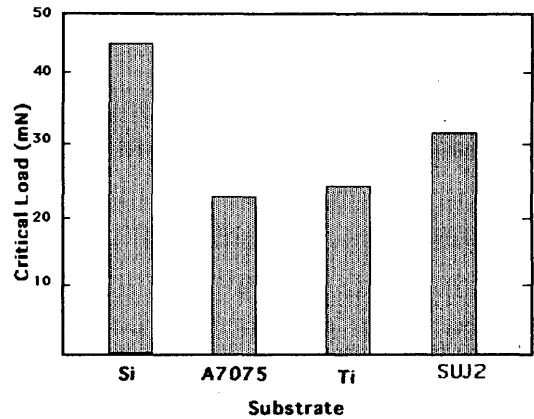


Fig.4 Critical load of C-N films.

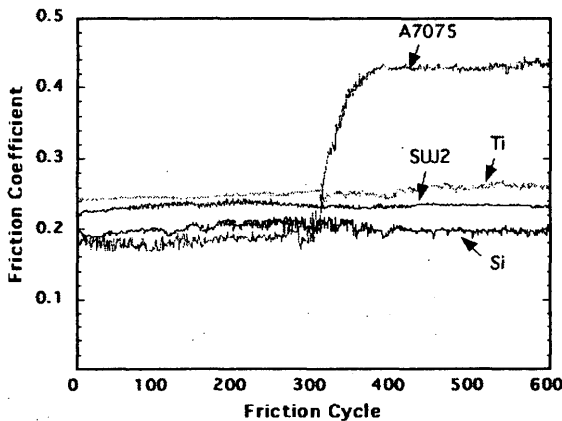


Fig.3 Friction coefficients of C-N films.

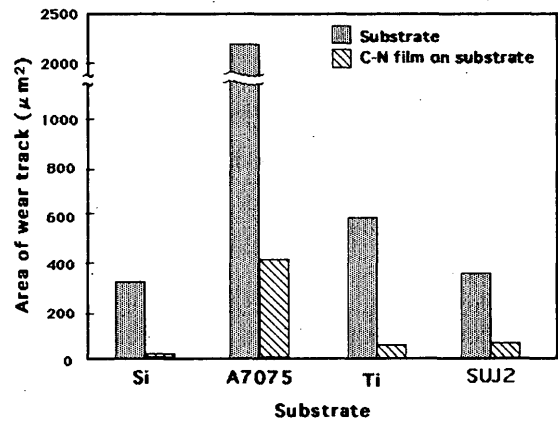


Fig.5 Cross sectional area of wear tracks of C-N films

破線で示した2箇所ピークが検出された。CとNの $sp^3$ 結合は398.5 eVに、 $sp^2$ 結合は400.2 eVに対応する。さらに $sp^2$ 側のピークが強いことから、本研究における全てのC-N膜はCとNの $sp^2$ 結合が支配的な構造を有していると考えられる。これは、C-N膜が優れた機械的性質を有し、C=N二重結合のネットワークが基板に垂直方向に成長しているときの報告に一致する<sup>(9)</sup>。

Fig. 2にナノインデンテーション法によって得られたC-N膜形成前後の硬度変化を示す。どの基板上のC-N膜も18~19 GPaの硬度を有していた。IBAD法によるC-N薄膜形成技術は、基板の違いによらず一定の膜質を得る事ができ、表面改質技術として非常に有効であるといえる。

### 3-2 機械的性質

各膜のトライボロジー特性の評価を行った。Fig. 3に各基板上のC-N膜の摩擦試験における摩擦係数の変化を示す。基板の種類によらず本研究のC-N膜は、およそ0.2程度の摩擦係数を示した。A7075の摩擦係数は300回転程度から0.45程度にまで上昇した。これは、摩擦試験中に基板が露出し摩擦したためであると考えられる。

基板の違いによるC-N膜の密着性を検討するためにスクラッチ試験を行った。Fig. 4にスクラッチ試験による各薄膜の剥離荷重を示す。剥離荷重には各基板間に差が現れた。摩擦試験中に剥離を生じたA7075基板の密着性は最も低かった。この密着性の違いの原因には基板とC-N膜間に形成される化学結合や残留応力等の影響があり、トライボロジー特性にも影響を及ぼしているものと考えられる。

Fig. 5に基板およびC-N膜の摩擦試験によって得られた摩耗痕の断面積の平均より求めた摩耗量の比較を示す。各種基板上にC-N膜を形成する事によって、飛躍的な耐摩耗性の向上が認められた。以上の結果より、IBAD法による実用機械材料上へのC-N膜形成はトライボロジー特性の向上に非情に有効であるといえる。

### 4. まとめ

IBAD法によって実用に用いられているAl, Ti, Fe系材料上にC-N系薄膜を形成した所、基板の種類によらず同質の薄膜を形成する事ができた。C-N膜を各基板上に形成することによって、耐摩耗性の向上が認められた。各基板上のC-N膜は、基板の種類によらずおよそ0.2程度の摩擦係数を示した。膜の密着性は基板によって異なり、これがトライボロジー特性に影響を与えるものと考えられる。本手法は実用の機械材料の表面改質技術として非常に有効な手段であるということが分った。

### 参考文献

- (1) T. Hayashi, A. Matsumuro, M. Muramatsu, M. Kohzaki and K. Yamaguchi: Proc. 9th Int. Conf. Modern Materials & Technologies, Florence, 1998 (Techna Srl, Faenza, 1999)
- (2) 太田, 松室, 高橋, 日本機械学会論文集 67巻 659号 A編 (2001)
- (3) 太田, 松室, 高橋, 精密工学会論文集 投稿中