

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2009

課題番号：19560154

研究課題名（和文） 摩擦界面現象による固体表面極表層のナノ構造変化に関する研究

研究課題名（英文） Study on structural changes of solid surfaces due to tribological interaction in sliding interfaces

研究代表者

後藤 実（GOTO MINORU）

独立行政法人国立高等専門学校機構宇部工業高等専門学校・機械工学科・准教授

研究者番号：00435455

研究成果の概要（和文）：Si(111)清浄表面に1原子層の銀原子が化学吸着したSi(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面上に成膜した銀多結晶膜の摩擦特性と膜構造変化の関係を調査した。その結果、基板の塑性変形が生じない荷重条件で平均膜厚が10nm以下のときに摩擦作用によって膜の再配向（摩擦配向）が生じ、摩擦配向面上では銀薄膜はエピタキシャル成長することが明らかになった。また、成膜基板表面の組成を適切に選べば、摩擦配向部と未配向部の結晶配向度の差を制御しうることを示され、摩擦作用による新たな薄膜加工プロセス創製の実現可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：We have studied the correlation between the tribological properties and the structural changes of polycrystalline Ag films deposited on the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag reconstructed surface that was formed by one atomic layer of Ag atoms chemically bonded to each of the topmost Si atoms of the substrate. As a result, the Ag crystallites in the film are oriented to $\langle 111 \rangle$ direction of the substrate due to frictional effect (tribo-assisted reorientation) under the elastic-contact condition, when the film thickness was less than 10 nm in average. In addition, we have demonstrated that the re-deposited Ag film grows epitaxially on the reoriented surface, and that the difference in the degree of orientation can be controlled between the reoriented area and the non-reoriented area by controlling the surface composition of the substrate. These findings show the feasibility of novel film processing technology due to tribo-assisted reorientation.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2007年度 | 1,200,000 | 360,000 | 1,560,000 |
| 2008年度 | 1,400,000 | 420,000 | 1,820,000 |
| 2009年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,400,000 | 1,020,000 | 4,420,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・設計工学・機会機能要素・トライボロジー

キーワード：ナノ材料、トライボロジー、超薄膜、表面・界面物性、放射線X線粒子線

1. 研究開始当初の背景

接触し相互運動する二固体間には摩擦が生じ、その摩擦界面の極表面には物理的・化学的状態変化が生じる。それらの界面現象は摩擦・摩耗現象の本質と密接に関係している。その状態変化の適切な制御手法を確立することが固体間摩擦・摩耗制御に対して重要であることは広く認知されている。摩擦制御のための基礎技術の確立は地球規模での省エネルギーおよび環境保全に対して極めて重要である。特に、潤滑油中における摩擦損失を低減させることを目的とした油中添加剤の界面反応や、宇宙空間における潤滑を目的とした固体潤滑の研究においては、ナノスケールの摩擦・摩耗機構に注目した実験的・理論的研究が盛んに行われている。

一方、摩擦界面現象の結果もたらされる摩擦・摩耗現象の科学的理解を深めることで積極的な機能性表面創製プロセスを新たに提案できる可能性を内包している。適切な摩擦界面現象の制御技術が確立されれば、従来とは全く異なる機能性表面創生への新たなブレークスルーをもたらすと考えているが、トライボロジー現象を潤滑以外の技術へ展開しようとする試みは極めて少ない。ナノレベルの摩擦・摩耗現象の加工プロセスへの応用を意図した研究では、走査プローブ顕微鏡 (SPM) によるナノスケールの切削加工や幾何学形状パターンの創生が行われている。しかし、SPM によるナノプロセッシングは広範囲な機能性表面創生プロセスに発展していくためには多くの問題を抱えている。また、巨視的なトライボロジー現象を機能性表面創生プロセスへ応用した事例は、液晶パネルのラビングによる配向制御など極僅かである。従って、申請者は巨視的な面積における摩擦界面現象の制御技術確立に向けた研究推進が必要不可欠であると考えている。

申請者は過去に Si(111) 清浄面に成膜した Ag エピタキシャル膜の超高真空中における摩擦・摩耗特性に関する研究を行い、膜厚が 3-10nm の時に特有な摩擦・摩耗現象を示すことを報告してきた。また近年、膜厚がナノメートル尺度の場合、多結晶 Ag 薄膜においても巨視的な摩擦作用の結果生じるせん断応力により膜内部の結晶子のすべり面である <111> 面が摩擦面と平行に配向する現象を見出した。これらの現象はすべて巨視的な摩擦系において表面のナノスケールの薄膜の物性が密接に関係しており、ナノスケールの厚さの広範囲な機能性表面創生プロセスを実現させ得る可能性を示している。そこで本研究の全体構想では、摩擦現象の本質である摩擦界面現象の制御手法確立のための基礎研究を推進し、摩擦界面現象を積極的に機能性表面層創生プロセスへ利用するための基礎研究を推進することを目的としている。

本研究期間では、従来から研究対象としている膜厚 100nm 以下の多結晶 Ag 薄膜に絞り、巨視的な摩擦により結晶配向性が変化するプロセスを詳細に研究する。この様に巨視的な摩擦・摩耗現象を応用し、ナノ尺度の厚さを有する金属薄膜の物性を広範囲に渡って制御しようとする研究は国内外において例がなく、極めて高い新規性を有する。

2. 研究の目的

本科学研究費交付期間において、膜厚 1~100nm の多結晶 Ag 膜を極めて平滑なダイヤモンド球面で摩擦したときに生じる Ag 膜結晶配向性変化と各種摩擦条件との間の関係を明らかにし、摩擦による選択的な膜物性の変化を明らかにする。今回、全体構想の中にあつて本研究課題とするのは、摩擦現象により生ずる摩擦面極表面の状態変化を金属薄膜創生プロセスへ応用するための基礎を確立することに主眼を置き、機械的な摩擦条件により選択的に結晶配向性変化を生ずる多結晶 Ag 薄膜の膜構造変化機構を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 超高真空中で 1-100nm の銀多結晶膜を成膜し、先端曲率半径 3mm のダイヤモンド球で摩擦した場合の摩擦力を測定する。この摩擦試験に使用する実験装置の概要を図 1 に示す。本装置によって、基板の清浄化、銀薄膜の成膜、摩擦試験、および摩擦後の表面観察を、一連の超高真空中で行なった。

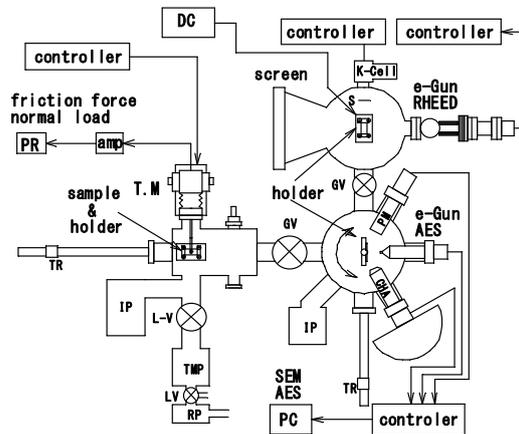


図 1 実験装置の概要

① Si(111) 基板はアセトンで超音波洗浄した後、専用の試料ホルダーに固定し、摩擦試験用超高真空槽から導入した。また、しゅう動ピンは曲率半径 3.0 mm のダイヤモンド球を 2% 硝酸水溶液で洗浄した後、有機溶剤で超音波洗浄を行ったものを使用した。これらの試料導入後、摩擦試験用超高真空槽のベーキングを行い、槽内が超高真空領域に達した

後にトランスファーロッドによって Si 基板を所要の真空槽へ移動した。

② Si(111)基板の清浄面の確認は、反射高速電子線回折 (RHEED) による 7×7 構造の観察をもって清浄表面とした。また、多結晶銀薄膜を成膜する $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面は、同様に RHEED による回折パターンをもって判断した。

③ 多結晶銀薄膜の成膜は、RHEED 用超高真空槽に設置されたクヌーセンセル (以下、K-cell) を用いて 10^{-8} Pa 台の超高真空中で 100nm までの膜厚で成膜し、膜構造が多結晶となっていることの確認は RHEED 回折パターンにより判断した。膜表面の RHEED 回折パターンに銀単結晶面からの回折パターンが認められないことをもって多結晶膜と判断した。

④ 摩擦試験は、多結晶銀薄膜を成膜した直後に行い、垂直荷重 750mN 以下、しゅう動速度 1.0mm/s、しゅう動回数 100 回以下の条件で往復しゅう動を実施した。

⑤ 摩擦前後における結晶配向性の変化を解析するため、摩擦回数 10 回において生ずる幅約 $35 \mu\text{m}$ 、長さ 4mm のしゅう動痕を、幅方向に $20 \mu\text{m}$ ずつ移動させてしゅう動を行い、最終的に $2 \times 4\text{mm}^2$ のしゅう動面を作製し、RHEED による定性的解析および、放射光を用いた X 線回折 (SOR-XRD) による定量的解析に供した (図 2 参照; 膜厚 5nm の例)。

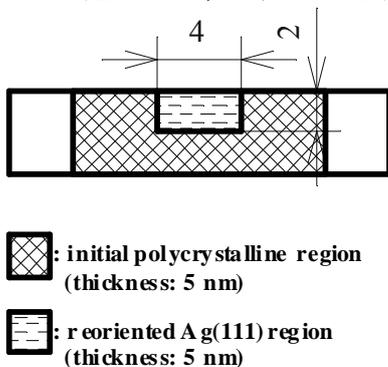


図 2 配向性変化解析用試料

⑥ しゅう動ピンが基板上を 1 往復することをもって摩擦回数 1 回と定義し、摩擦回数 1 回目の摩擦係数を摩擦回数 10 回目の摩擦係数で除した値を摩擦係数減少率 (Friction reduction ratio) と定義した。

(2) 摩擦による膜内部の結晶配向性の変化は、放射光による X 線回折 (SOR-XRD) を用いて解析した。SOR-XRD は高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の放射光設備を使用し、名古屋大学秋本准教授が研究分担者として

推進した。

① 結晶配向性の解析には、KEK フォトンファクトリー-BL-9C および BL-14B を使用し、測定波長は 1.21 \AA である。摩擦試験を行った図 2 の試料において、摩擦した領域から得られた Ag(111) 回折ピークの積分強度と未しゅう動領域から得られた回折ピークの積分強度の比を摩擦配向度 (Magnitude of Tribo-Assisted Reorientation) と定義した。摩擦配向度を求める際、各回折ピークは入射ビーム強度で規格化し、バックグラウンドを差し引いたデータを使用した。

② 銀薄膜と基板界面の歪みの測定には、KEK フォトンファクトリー-BL-15C による極端に非対称な X 線回折法を用い、波長 1.61 \AA において全反射臨界角程度の入射角条件で実施した。

(3) 基板表面組成の違いによる初期配向性の差を明らかにするため、20nm の厚さの熱酸化膜を有する Si(100)ウエハを新たな成膜基板として選んだ。基板のクリーニングは弱アルカリ系半導体用洗浄液を用いた。

4. 研究成果

(1) 銀多結晶膜の膜厚と摩擦特性

摩擦回数 1 回目および摩擦回数 10 回目の時点における各摩擦係数を平均膜厚について整理した結果を図 3 に示す。平均膜厚が 20nm 以下では、膜厚の増加に伴って摩擦開始時点および摺動 10 回目の摩擦係数が共に増加する傾向を示している。特に、平均膜厚 10nm 以下の膜厚領域では摺動回数 10 回ときの摩擦係数が摩擦開始時点と比較して $1/3$ から $1/4$ に低下している。一方、平均膜厚が 20nm 以上では、摺動 10 回目の摩擦係数が摩擦開始時点の値よりも増加しており、膜厚による摩擦係数の差も小さくなっている。

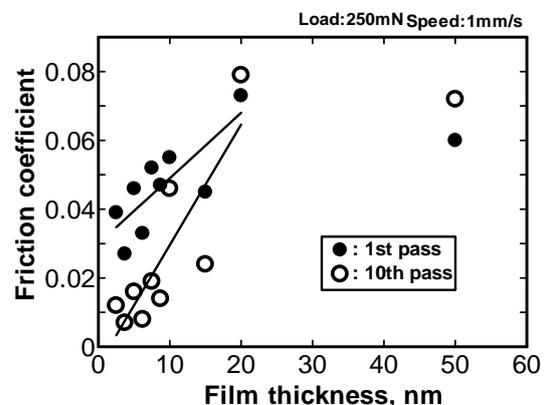


図 3 摩擦回数 1 回目/10 回目の摩擦係数

ここで、摩擦回数の増加に伴う摩擦係数減少の割合を定量的に議論するため、摩擦開始時点の摩擦係数を摺動 10 回目の摩擦係数で割った値を摩擦係数減少率と定義する。図 4 に、各平均膜厚における摩擦係数減少率を示す。膜厚が 10nm 未満のとき、摩擦係数減少率は 2.9-4.2 であるが、平均膜厚が 10nm よりも厚くなると摩擦係数減少率は急速に減少し、1 以下の値となっている。

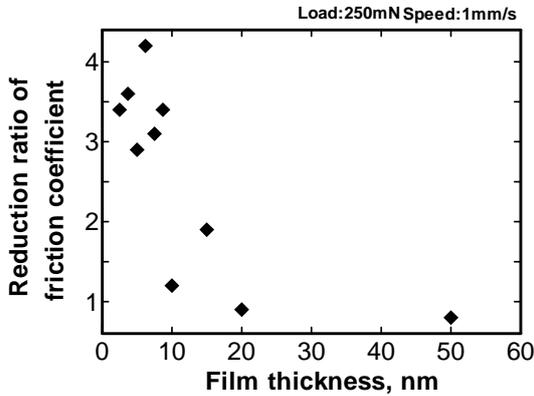


図 4 平均膜厚と摩擦係数減少率

(2) 摩擦配向現象が生じる臨界膜厚

SOR-XRD を用い、多結晶 Ag 膜の膜厚と摩擦前後における摩擦配向度および、摩擦係数減少率との関係をまとめた結果を図 5 に示す。ここで、摩擦配向度は摩擦前後における Ag (111) 反射積分強度の比として定義し、摩擦配向度の値が大きいほど摩擦による結晶配向性変化が大きいことを表している。図より、摩擦係数減少率が大きい領域と摩擦配向度が大きい領域は完全に一致していることがわかる。従って、配向性変化を伴う摩擦係数の減少率の変化は 10nm と 20nm の間で顕著あり、摩擦配向現象が顕著に生じる臨界膜厚は 10nm であることが明らかになった。また、多結晶銀薄膜の巨視的スケールの摩擦における摩擦係数減少と摩擦配向現象は膜厚ナノメートルスケール特有の現象であることも併せて確認された。

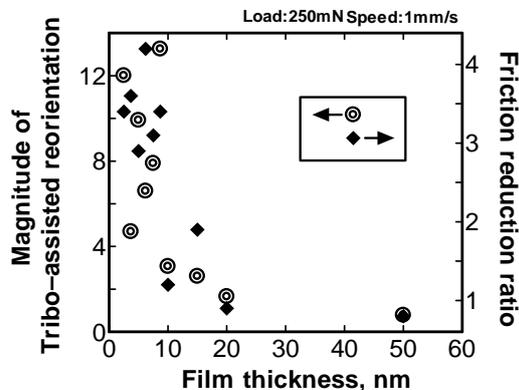
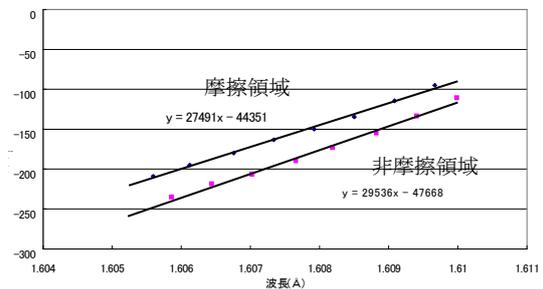


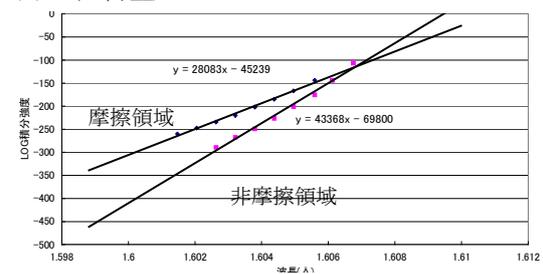
図 5 摩擦係数減少率と摩擦配向度の関係

(3) 荷重条件と基板の変形挙動

垂直荷重を増加させると、ヘルツ接触面圧の増加により Si 基板内部に塑性変形が生じることが予想される。Si 基板上に蒸着した金属薄膜と基板界面における基板側の残留歪みを定量的に議論する方法として、極端に非対称な X 線回折法が報告されている。そこで、垂直荷重 63 ~ 750 mN の範囲における基板界面近傍の歪みを調査した。垂直荷重 250mN と 750mN のときの結果を図 6 に示す。図 6 は、試料への入射 X 線波長を、Si (311) 回折ピークが最大となる波長から 0.0005 Å ずつピークが生滅するまで変化させたときの積分強度を、波長に対してプロットしたものである。基板界面に圧縮の残留歪みが生じている場合は近似直線の傾きが小さくなり、逆に引張り歪みが生じている場合の傾きは大きくなる。垂直荷重が比較的小さい 250mN の場合、近似線の傾きに有意差は認められないが、垂直荷重が 500mN を超えると摩擦後のデータの傾きは増加し、750mN の時には大きく減少していることがわかる。この結果は、垂直荷重が 500mN を超えると Si 基板側に塑性変形が生じることを示しており、弾性接触理論として接触状態を取り扱うためには垂直荷重を 500mN 未満にしなければならず、250mN が適切であることを示している。



(a) 垂直荷重 250mN



(b) 垂直荷重 750mN

図 6 摩擦面/非摩擦面の Si (311) 積分強度

(4) 摩擦配向面における銀薄膜の成長

銀多結晶の摩擦配向が生じる臨界平均膜厚は 10nm であり、摩擦配向度は平均膜厚の増加に伴い急激に減少し、平均膜厚が 20nm を超えると全く生じないことが明らかになった。この現象を応用した摩擦配向領域/未配向領域による幾何学パターン作製が可能に

なると考えられるが、摩擦配向現象は膜厚が20nmを超えると生じなくなるため、20nm以上の平均膜厚の摩擦配向領域/未配向領域パターンをもつAg薄膜を得るためには直接的な摩擦配向現象を利用する以外に、新たなプロセスの開発が必要になる。そこで、膜厚5nmの摩擦配向領域/未配向領域をもつAg薄膜を新しいAg薄膜成長基板とし、それぞれの領域に成長するAg薄膜の配向性を明らかにすることを試みた。

厚さ5nmの多結晶Ag膜表面に $4 \times 2 \text{mm}^2$ および $4 \times 4 \text{mm}^2$ の摩擦配向領域を作製したAg/Si(111)基板へ、さらに膜厚5nm、50nmおよび500nmのAg薄膜を成膜し、摩擦配向領域/未配向領域それぞれの領域に成長したAg薄膜の配向性をSOR-XRDにより解析した。各膜厚におけるAg(111)回折強度とAg(200)回折強度の比を摩擦配向領域/未配向領域に成長したAg膜についてまとめた結果を図7に示す。

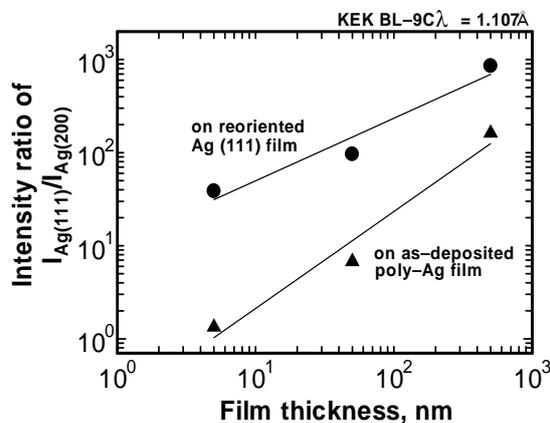


図7 摩擦配向面/未配向上に成膜した銀薄膜のXRD結果

多結晶Ag膜の未配向領域に追加成膜したAg膜と比較して、摩擦配向面上のAg膜は、Ag(111)回折強度比がいずれの膜厚においても強い。さらに、摩擦配向領域に成膜したAg膜のRHEED観察ではAg(111)由来の回折パターンが観察されており、摩擦配向面上において追加蒸着したAg膜はエピタキシャル成長することが確認された。一方、未配向領域上に成長するAg薄膜も膜厚の増加にともなって次第に111配向が強くなっていくが、摩擦配向面に成長する追加蒸着した銀薄膜の<111>配向優位性は、約 $2.5 \mu\text{m}$ 程度まで保たれることがわかる。これらの結果は、5nm程度のAg多結晶膜に摩擦配向領域/未配向領域から成る幾何学パターンを作製し、それを新たな基板としてAg薄膜を成膜すると、20nm以上の平均膜厚の摩擦配向領域/未配向領域パターンをもつAg薄膜を作製することができることを示している。

(5) 基板表面組成と初期配向度

摩擦配向領域と未配向領域の配向度の差を増加させるためには、Ag多結晶薄膜の初期配向性を低下させ、相対的に配向度差を増加させることが有効と考えられる。そこで、多結晶銀薄膜の成膜基板を従来のSi(111)基板による $\sqrt{3}$ -Ag表面に換え、新たに20nmの熱酸化皮膜を有するSi(100)基板を成膜基板とし、基板表面組成の差による初期配向度の差を調査した。図8に20nm熱酸化膜付Si(100)基板に成膜した銀薄膜のXRD結果を、Si(111)清浄面および $\sqrt{3}$ -Ag表面上に成膜した銀薄膜の結果と共に示す。各波形はそれぞれのAg(111)回折強度で規格化している。

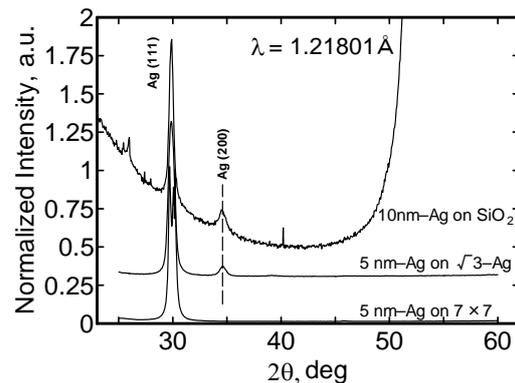


図8 Si(111) $\sqrt{3}$ -Ag/Si熱酸化膜上の銀薄膜のXRD結果($\theta - 2\theta$)

図8より、Si(111)清浄面では銀薄膜は単結晶化するが、基板表面が $\sqrt{3}$ -AgとなることでAg(200)回折ピークが現れて多結晶化し、さらにSi熱酸化膜表面ではよりAg(200)回折ピーク強度が増加し、薄膜の構造はよりランダムな多結晶構造へと変化していくことを示している。しかし、Si熱酸化膜上における初期成膜レートが低下することおよび、銀薄膜の基板密着性が著しく低下することが新たな問題点として顕在化し、それらの解決を図ることが次の課題として明確化された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① M. Goto, H. Kobayashi, and K. Akimoto, Selective Growth of Homo-epitaxial Ag Nano-Layer on Tribo-Assisted-Reorientation, Tribology Online, 査読有, Vol.3, 2008, 173-176.
- ② M. Goto, K. Akimoto, and F. Honda, Selective growth of epitaxial Ag film using Tribo-assisted reorientation,

- Proc. Instn Mech. Engrs Part J: J. Engineering Tribology, 査読有, Vol. 222, 2008, 241-248.
- ③ 後藤実, 軟質ナノ金属薄膜の超高真空中における摩擦特性とその原子尺度の観察, トライボロジスト, 査読無, Vol. 54, 2009, 160-165.
- ④ Minoru Goto and Koichi Akimoto, Critical thickness of polycrystalline Ag layers yielding friction reduction due to tribo-assisted reorientation, Proc. WTC4, 査読無, 2009, 685-685.
- ⑤ 後藤 実, 秋本 晃一, 仙波 伸也, Ag 薄膜の摩擦配向現象と配向パターン実現の可能性, 電子情報通信学会技術研究報告, 査読無, Vol. 109, 2009, 13-18.
- ⑥ Minoru Goto and Koichi Akimoto, Critical thickness of polycrystalline Ag layers yielding friction reduction due to tribo-assisted reorientation, Proc. The Sixth International Conference on Flow Dynamics, 査読有, 2009, 104-105.
[学会発表] (計 9 件)
- ① Minoru GOTO, Selective growth of epitaxial Ag film using Tribo-assisted reorientation, 34th Leeds-Lyon Symposium on Tribology, 2007 年 9 月 5 日, INSA(フランス・リヨン市).
- ② 後藤 実, 摩擦配向表面上における Ag ナノ薄膜の選択的エピタキシャル成長, トライボロジー会議 2007 秋 佐賀, 2007 年 9 月 28 日, 佐賀大学 (佐賀県佐賀市).
- ③ K. Akimoto, Critical thickness of tribo-assisted recrystallization in the Ag/Si system, ISSS-5, 2008 年 11 月 13 日, 早稲田大学 (東京).
- ④ 後藤実, Ag 薄膜による超潤滑とナノスケールにおける膜構造, 摩擦の科学研究会, 2008 年 9 月 12 日, 愛知教育大学 (愛知県刈谷市).
- ⑤ 後藤実, 多結晶 Ag 薄膜の摩擦配向が生じる限界膜厚, トライボロジー会議 2008 秋 名古屋, 2008 年 9 月 18 日, 名城大学 (名古屋市).
- ⑥ 吉田樹矢, Ag/SiO₂/Si (100) の摩擦によるひずみと配向性の変化, 応用物理学会 2009 年秋季講演会, 2009 年 9 月 9 日, 富山大学 (富山県富山市).
- ⑦ Koichi AKIMOTO, Novel Film Growth Method using Tribo-Assisted Phenomenon, 10th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2009 年 9 月 22 日, Granada Conference Centre (Granada Spain).
- ⑧ Minoru. GOTO, Critical thickness of polycrystalline Ag layers yielding friction reduction due to tribo-assisted reorientation, The Sixth International Conference on Flow Dynamics (招待講演), 2009 年 11 月 5 日, Hotel Metropolitan Sendai (Sendai Japan).
- ⑨ 後藤実, 銀薄膜のトライボロジーー現状と将来ー, 第 85 回東海トライボロジー研究会 (招待講演), 2009 年 12 月 14 日, 名古屋大学工学部 2 号館 241 講義室 (愛知県名古屋市).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

後藤 実 (GOTO MINORU)

独立行政法人国立高等専門学校機構 宇部

工業高等専門学校・機械工学科・准教授

研究者番号: 00435455

(2) 研究分担者

秋本晃一 (AKIMOTO KOICHI)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 40262852