

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 若手研究(B)
 研究期間： 2008 ～ 2009
 課題番号： 20760097
 研究課題名(和文) 紫外線照射による窒化炭素膜超低摩擦発現時のなじみ過程の促進と耐面圧の向上
 研究課題名(英文) Promotion of running-in process by UV irradiation to CNx coating and improvement of proof property of pressure
 研究代表者
 野老山 貴行 (Takayuki Tokoroyama)
 名古屋大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号： 20432247

研究成果の概要(和文)：CNx 膜の摩擦特性に及ぼす紫外線照射の影響を明らかにするため、紫外線照射後乾燥窒素中および大気中紫外線照射下で摩擦試験が行われた。この際 CNx 膜に含有される窒素量を 0, 9, 12, および 19%とし、365, 312, および 254 nm の波長の紫外線照射が CNx 膜の摩擦特性に及ぼす影響が明らかにされた。窒素雰囲気中摩擦において、CNx 膜の 5 千～1 万回転における平均摩擦係数が未照射に比べて減少した。

研究成果の概要(英文)：The superlow friction phenomena of CNx (Carbon Nitride) coating slid against Si₃N₄ ball in N₂ gas was suggested to be taken place when the topmost surface of CNx changed to graphitic structure. It was assumed that ultraviolet ray (UV) could break C-N single bond when the ray power exceeded C-N single bonding energy, and we hypothesized that UV irradiation could make the CNx coating topmost surface graphitic without friction in N₂ gas. We carried out preparing the CNx coating irradiated UV as 254, 312, and 365 nm wave length, then these specimens were friction tested in N₂ gas or ambient air to compare frictional property of with and without UV irradiation. All specimens did not show superlow friction coefficient at the initial of friction tests in N₂ or ambient air, however, the coatings which were UV irradiated showed superlow friction phenomena after several friction cycles and all UV irradiated specimens showed shorter running-in period than as-deposited CNx. The average of initial several friction cycles of as-deposited CNx showed approximately 0.04, on the other hand, in the case of 312 nm UV irradiated CNx showed 0.01 or lower average friction coefficient. These results indicated that UV could break the C-N single bond, these broke bonds were restructured to graphitic layer.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・設計工学・機械機能要素・トライボロジー
キーワード：超低摩擦，高耐摩耗性，窒素雰囲気，窒化ケイ素球，紫外線照射

1. 研究開始当初の背景

本研究で用いる窒化炭素 (Carbon Nitride, CN_x) 膜は、炭素ターゲットへのアルゴンイオンビームによるスパッタリングと窒素イオンビーム照射を同時に行なうイオンビームミキシング (Ion Beam Assisted Mixing, IBAD) 法により成膜される物理蒸着法であり、水素を含まない非晶質薄膜である。この CN_x 膜は窒素雰囲気中において相手材料に窒化ケイ素 (Si₃N₄) 球を用いた場合、摩擦初期は 0.2 以上の摩擦係数を示すが、数百～数千回の摩擦後に 0.01 以下の非常に低い摩擦係数を示すことが報告されている物質である。この超低摩擦の発現機構は窒素中摩擦に伴い、CN_x 膜の極表面から窒素原子が脱離することにより、炭素のみで構成されるグラファイトのような層が 10～20 nm 程度形成されたためであることが明らかにされている。このような層の形成にいたる過程では、CN_x 膜に含有される各種の結合が切断されるエネルギーが摩擦により与えられ、結合の切断と未結合となった各原子間での再結合が繰り返される間に窒素はガスとして膜外へ放出され、炭素は C=C 結合として膜中に残留したものと考えられる。これまでに CN_x 膜の超低摩擦を得るための指針として極表面のなじみが重要であると指摘されており、摩擦初期から低摩擦となるための処理として、酸素ガスを吹き付ける手法や、成膜時に CN_x 膜の極表面へアモルファスカーボン膜を形成する手法などが報告されているが、摩擦や成膜による手法は今後の産業応用の観点から鑑みた場合、作業工程が複雑であるため実用上は他の手法により簡便に低摩擦となる表面が得られる必要がある。

2. 研究の目的

そこで本研究では、CN_x 膜の極表面の構造変化を起こすための手法として紫外線の照射手法が検討された。

3. 研究の方法

CN_x 膜は IBAD 法により厚さ 350 μm の Si (100) 基板上に膜厚が 100 nm となるように成膜された。直径 50 mm の単結晶 Si (100) を基板ホルダに取り付けられ、真空チャンバ内はクライオポンプで 1.3×10⁻⁴ Pa 以下に排気される。基板表面の汚れや吸着ガスを取り除くために窒素イオン (加速電圧 1 kV, イオン電流密度 100 μA/cm²) で 5 min スパッタクリーニングされた。成膜はカーボンターゲットへのアルゴンイオンビームスパッタリング (加速電圧 1 kV, イオンビーム電流 100 mA)

と同時に基板へ窒素イオン (加速電圧 0.5 kV, イオン電流密度 30 μA/cm²) を照射するダイナミックミキシングにより行われ、膜厚は成膜時間の調節により約 100 nm とされた。CN_x 膜の窒素含有量を成膜時の窒素イオンビーム強度の調節により 0, 9, 12 および 19% とし、窒素含有量 0% を Sputter C 膜、窒素含有量が 9 から 19% をそれぞれ CN_{0.09} のように表記した。CN_x 膜に含有される窒素 (N) と炭素 (C) の N/C 比は AES により得られる強度比から算出した。

紫外線発生用光源としてバイオリック (コスモ・バイオ社製, BLX-312) を用いた。3種類の放電管 (CST-8A, CST-8B, および CST-8C) を使用することにより異なる波長の紫外線を照射可能である。照射された紫外線の波長は 254, 312 および 365 nm であり、紫外線のエネルギーは 469, 382 および 327 kJ/mol である。最大紫外線照射エネルギーは 99.99 J, 照射範囲は 260 mm×300 mm である。ランプハウス内の雰囲気は大気中、雰囲気温度は室温である。本実験ではランプから試験片表面までの距離を 160 mm とした。大気中紫外線照射下においては、摩擦開始から 2000 cycles 経過後に紫外線照射が開始された。

摩擦試験はボールオンディスク型摩擦試験機により行われた。概略図を図 1 に示す。荷重および摩擦力は平行板ばねに貼り付けられたひずみゲージにより測定され、荷重は手動ステージの上下方向への移動により約 0.1 N で与えられた。相対すべり速度は窒素雰囲気中において約 0.042 m/s, 大気中において約 0.084 m/s, 相手材料として使用した Si₃N₄ 球は摩擦試験前にアセトン中で 15 min 超音波洗浄が行われた。試験には直径約 8.0 mm, Rz = 30 nm 程度の最大高さ粗さをもつ Si₃N₄ 球が用いられた。乾燥窒素中摩擦試験は、

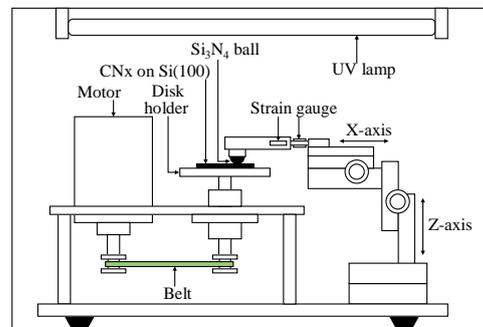


図 1 ボールオンディスク型摩擦試験機の概略図

真空チャンバを 0.1 Pa 程度まで減圧した後 99.99%純度の窒素ガスがガスボンベから流入され、約 1 気圧の圧力一定条件にて行われた。また大気中において摩擦試験は行われ、窒素雰囲気中では CN_x 膜への各種紫外線照射後に行われた。一方、大気中では、紫外線照射は摩擦開始から 2000 cycles 経過した後に行われ、紫外線は摩擦試験中を通して照射された。

4. 研究成果

Sputter C 膜, CN_{0.09} 膜, CN_{0.12} 膜, および CN_{0.19} 膜の Raman 分光分析により得られたピーク波形を図 2(a)に示す。CN_x 膜内の窒素含有量が増加するにつれて、ラマンスペクトルの D ピーク強度が増加していることが明らかである。得られた分析結果から 1331 cm⁻¹ および 1580 cm⁻¹ 付近にピークをもつものと仮定し、各ピークがガウス分布をもつものと仮定してピークフィッティングが行われた。得られた各ピークの強度をそれぞれ I_D, I_G とし、G ピーク位置および I_D/I_G 比と CN_x 膜に含有される窒素濃度の関係を図 2(b)に示す。窒素含有量の増加に伴い G ピーク位置は 1550 cm⁻¹ から 1570 cm⁻¹ 付近まで増加し、I_D/I_G 比は 0.3 程度から 1.7 程度まで増加していた。

次に CN_{0.09} 膜, CN_{0.12} 膜, および CN_{0.19} 膜表面の N/C 比に及ぼす異なる 3 種類の波長の紫外線照射の影響を明らかにするため AES 分析が行われた。その結果を図 3(a)から(c)に示す。CN_{0.09} 膜では各種波長の紫外線照射により膜表面の窒素と炭素の元素構成比 (N/C 比) が減少し、特に 365 nm 紫外線照射により 56~96%減少した。一方 CN_{0.12} 膜では紫外線照射により膜表面の N/C 比はほぼ変化しなかった。また、CN_{0.19} 膜では 365 nm および 254 nm を 60 min 照射したとき、それぞれ 29%および 51%減少し、254 nm の 120~240 min の間では 7~16%程度 N/C 比が減少した。いずれの CN_x 膜においても紫外線の照射前後において表面粗さの変化はほぼなく、Ra = 1.0 nm 程度の算術平均粗さであった。

CN_x 膜に含有される原子の結合状態に及ぼす紫外線照射の影響について明らかにするため、XPS 分析が行われた。得られた結果の代表として、CN_{0.12} 膜へ 365 nm 波長の紫外線を照射した表面の分析結果を図 4(a)および(b)に示す。N1s ピークフィッティングは 398.46 eV が N-C, 400.17eV が N=C であり、402.88 eV が N-N/N-O と報告された論文を基に行われた。紫外線照射により N-C 結合が減少しており、図 3(b)に示すように N/C 比の変化がない場合でも CN_x 膜極表面の結合状態は変化していることが確認された。

CN_x 膜は窒素雰囲気中において摩擦係数が 0.01 以下の超低摩擦係数を発現するが、超低摩擦が得られるまでの期間としてなじみ摩擦が存在する。図 5 に 365 nm 波長の紫外線

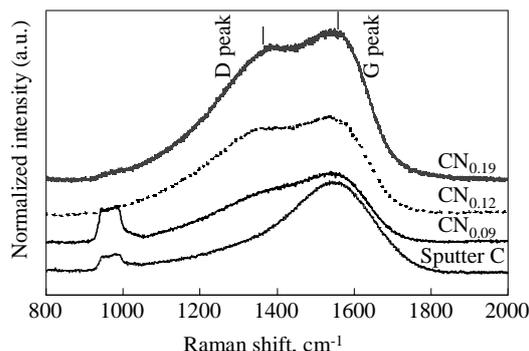


図 2 (a) CN_x 膜のラマンスペクトル

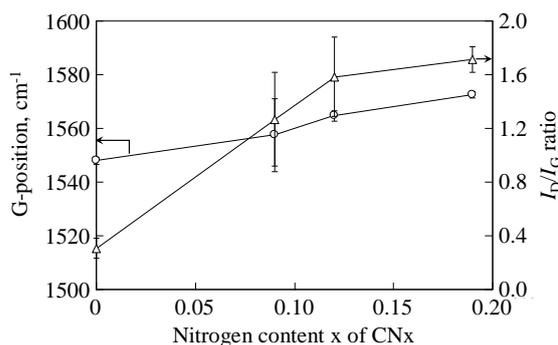
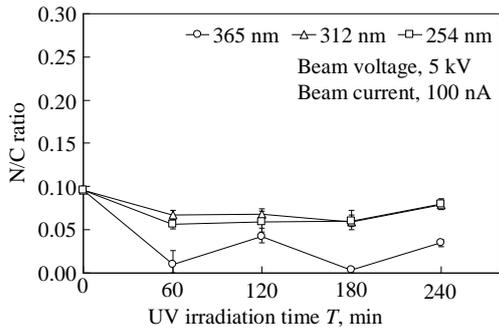
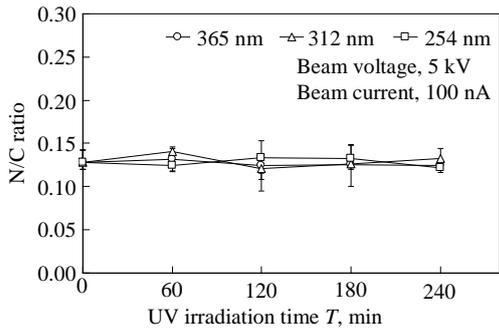


図 2 (b) CN_x 膜の窒素含有量と G ピーク位置及び I_D/I_G 比の関係

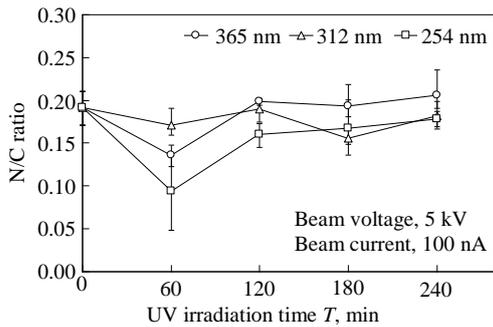
をそれぞれ 60 から 240 min 照射した試験片を窒素雰囲気中で摩擦した場合の摩擦係数挙動を、繰り返し摩擦回数に伴い示した。いずれの試験片においても初期摩擦時に 0.01 以下の超低摩擦は得られていないが、任意の繰り返し摩擦後に、超低摩擦現象が発現した。ここで摩擦係数が 0.05 以下、かつ摩擦係数の変動幅が 0.02 以下で安定するまでの期間をなじみ過程とし、紫外線照射後の CN_{0.12} 膜を用いた場合におけるなじみ過程と照射時間の関係を図 6 に示す。照射条件によりなじみ期間の短縮された結果が得られた。特に 365 nm 波長 60 min および、312 nm 波長 180, 240 min において、なじみ期間は最大で約 79%減少し数百 cycles 程度であった。摩擦係数の変動が安定した 5000~10000 cycles における平均摩擦係数と照射時間の関係を図 7 に示す。平均摩擦係数は as-deposited CN_x 膜で 0.032 程度に対し、紫外線照射後の CN_{0.12} 膜は摩擦係数が減少した条件があり、365 nm の紫外線を 60 min 照射した時、全ての試験条件で最小となり、平均摩擦係数は 0.01 を下回った。大気中紫外線照射下における CN_{0.12} 膜の摩擦挙動を図 8 に、図 9 に 20000~25000 cycles における平均摩擦係数を示す。紫外線照射開始後から特に 365 nm では顕著な摩擦係数の減少が見られ、平均摩擦係数も 365 nm 波長の紫外線照射の場合最も減少し、大気中において約 0.07 が示された。



(a) $CN_{0.09}$ 膜の AES 分析結果



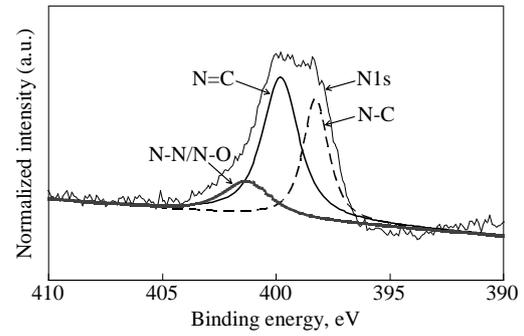
(b) $CN_{0.12}$ 膜の AES 分析結果



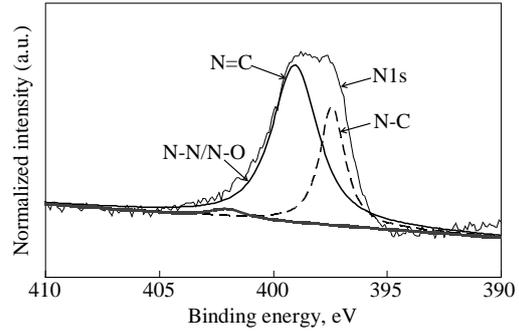
(c) $CN_{0.19}$ 膜の AES 分析結果

図 3 紫外線照射時間と N/C 比の関係

紫外線を CN_x 膜に照射した後の窒素雰囲気中における初期摩擦なじみ期間、as-deposited CN_x 膜に比べ減少していた。この原因は CN_x 膜の結晶構造内から紫外線の照射により結晶構造が変化したためと考えられる。例えば $CN_{0.12}$ 膜は各種紫外線波長の照射による窒素の脱離は確認されていないが、XPS 分析から結晶構造において N-C 結合の減少が明らかである。この 398.46 eV 付近の N-C 結合は CN_x 膜の結晶構造において三次元の結晶構造を形成する要因であることが報告されている。一方、400.17 eV 付近の N=C ピークはグラファイト中の六印環中の一つの炭素原子が窒素原子と入れ替わった構造である。紫外線の照射により CN_x 膜極表面の N-C 結合は減少し、グラファイトのような構造が多く残されることにより、短いなじみ期間で低摩擦が得られたものと推測される。また、紫外線照射による N-C 結合の減少傾向は、



(a) as-deposited $CN_{0.12}$ 膜



(b) 365 nm 紫外線を照射した $CN_{0.12}$ 膜

図 4 $CN_{0.12}$ 膜の紫外線照射前後表面の XPS 分析結果

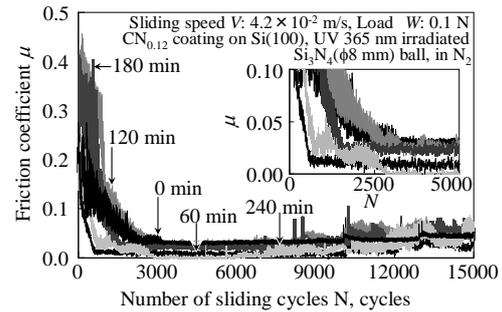


図 5 $CN_{0.12}$ 膜の紫外線照射前後における摩擦係数の摩擦サイクル数に伴う変化

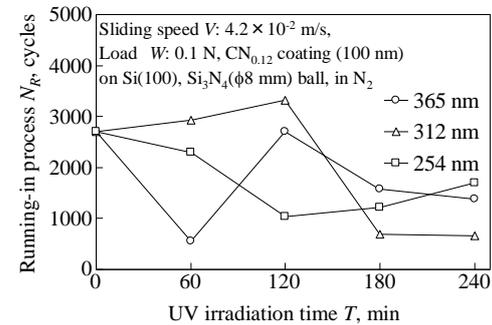


図 6 紫外線照射時間と窒素中摩擦におけるなじみ期間の関係

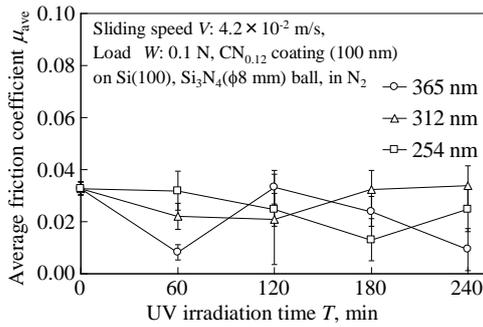


図7 紫外線照射時間と5千~1万回転の窒素中摩擦における平均摩擦係数との関係

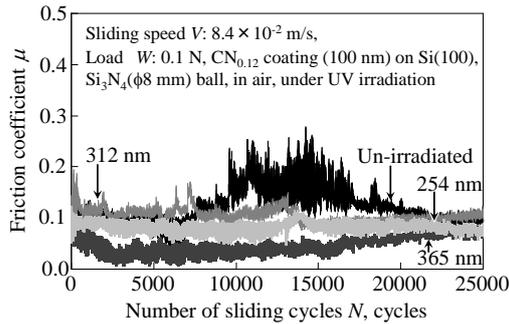


図8 $CN_{0.12}$ 膜の大気中摩擦係数の摩擦サイクル数に伴う変化

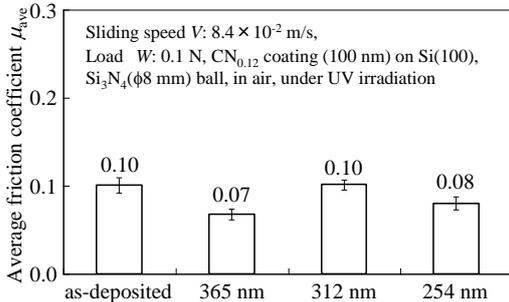


図9 $CN_{0.12}$ 膜の大気中摩擦係数の平均値と紫外線波長の関係

CN_x 膜の摩擦特性に及ぼす紫外線照射の影響を明らかにするため、紫外線照射後乾燥窒素中および大気中紫外線照射下で摩擦試験が行われた。この際 CN_x 膜に含有される窒素量を0, 9, 12, および19%とし、365, 312, および254 nmの波長の紫外線照射が CN_x 膜の摩擦特性に及ぼす影響が明らかにされた。本研究で得られた主な結論を以下に示す。

(1) AES分析の結果、紫外線照射により CN_x 膜表面から窒素が脱離した条件が存在した。 $CN_{0.09}$ 膜では3種類の異なる波長の紫外線照射により窒素の脱離が確認され、特に365 nm紫外線照射により、N/C比は0.09から減少して約0.01~0.04以下を示した。 $CN_{0.12}$ 膜では顕著な窒素の脱離は観察されなかった。また、 $CN_{0.19}$ 膜では3種類の異なる波長の紫外線照

射により窒素の脱離が確認され、特に254 nm紫外線照射によりN/C比は0.19から減少して、約0.09~0.17の範囲を示した。

(2) XPS分析の結果、紫外線照射により CN_x 膜の表面の結晶構造が変化していることが明らかとなった。特に $CN_{0.12}$ 膜では窒素原子の脱離はないが、N1sピークにおいてN-C結合が減少し、結晶構造が変化していた。

(3) 窒素雰囲気中摩擦において、紫外線を CN_x 膜に照射した結果、摩擦係数が0.05以下、かつ摩擦係数の変動幅が0.02以下となるまでのなじみ期間が短縮された。なじみ期間は、 $CN_{0.09}$ 膜に312 nmの紫外線を60 min照射することにより91%減少、 $CN_{0.12}$ 膜に365 nmの紫外線を60 min照射することにより79%減少、および $CN_{0.19}$ 膜に312 nmの紫外線を240 min照射することにより69%減少した。

(4) 窒素雰囲気中摩擦において、紫外線照射により CN_x 膜の5000~10000 cyclesにおける平均摩擦係数が未照射に比べて減少した。 $CN_{0.09}$ 膜では365 nm紫外線において60, 240 min, 312 nmの紫外線において60, 120 min, および254 nmの紫外線において60, 120 min照射により摩擦係数が0.01以下の超低摩擦が得られた。また、 $CN_{0.12}$ 膜では365 nm紫外線において60, 240 min, $CN_{0.19}$ 膜では312 nmの紫外線において60, 120, 180 min, 254 nmの紫外線において180 min照射により超低摩擦が得られた。

(5) 大気中紫外線照射下での摩擦において、紫外線照射により CN_x 膜の20000~25000 cyclesにおける平均摩擦係数は減少した。特に $CN_{0.12}$ 膜では、365および254 nmの紫外線照射によって、それぞれ0.07および0.08の低い摩擦係数が得られた。

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1件)

野老山貴行, 神谷真人, 梅原徳次, 不破良雄, 窒化炭素膜のトライボロジー特性に及ぼす紫外線照射の影響, トライボロジスト, 投稿中, 査読有り, 2010

[学会発表] (計3件)

① T. Tokoroyama, Ultraviolet ray irradiation effect on frictional behavior of Carbon Nitride coating, ISPlasma 2010, 8th March 2010, Meijo University

② T. Tokoroyama, The effect of Ultraviolet ray irradiation on frictional behavior of Carbon Nitride coating in nitrogen gas, WTC 4, 9th September 2009, Kyoto International

Conference Center

- ③ 野老山貴行, 紫外線を用いた CNx 膜極表面の改質と摩擦特性, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議, 2009 年 5 月 18 日, 国立オリンピック記念青少年総合センター

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://huga.ume.mech.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野老山 貴行 (Takayuki Tokoroyama)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 20432247