

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 18 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360073

研究課題名（和文） 薄膜のナノ・マイクロスケール表面強度評価（MSE）法の確立と  
表面ナノ加工への展開研究課題名（英文） Establishment of Evaluation Method of Nano and Micro-scale Surface  
Strength for Thin Coatings and its Application to Nano-scale  
Surface Processing

研究代表者

岩井 善郎（IWAI YOSHIRO）

福井大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40115291

研究成果の概要（和文）：

薄膜の耐摩耗性や膜特性を高信頼性で評価できる評価法は、国内外で学界・産業界から強い要望がある。本研究では、新規な評価法として研究代表者らが提案しているマイクロスラリージェットエロージョン（MSE）法を、MSE 試験装置の性能、MSE 試験による摩耗率と膜特性との関係および摩耗メカニズムについての考察、さらに表面微細加工への応用の諸課題に関して研究した。TiN、TiAlN、DLC 膜および単結晶 Si ウェハを試験材料とした。その結果、種々の薄膜に対して再現性の高い試験結果が得られた。さらに、摩耗率と膜特性（結晶配向性、硬さとヤング率、DLC 膜中の水素含有量など）との関係および脆性破壊あるいは衝撃疲労による損傷メカニズムを明らかにした。数値シミュレーション解析も併せて試行した。さらに、MSE 法が Si ウェハ表面のナノ・マイクロスケールの微細加工に関して高い可能性を有することを示した。

研究成果の概要（英文）：

High reliable evaluation techniques of the wear resistances and coating performances for thin coatings are strongly required in both scientific and industrial fields all over the world. In this study, our proposed micro slurry jet erosion (MSE) method as a new evaluation technique was investigated in the several subjects such as the performance of the MSE test equipment, discussions of the relation between MSE wear rates and coating properties as well as their wear mechanism and the application to surface micro fabrication. The test materials were TiN, TiAlN coatings, DLC film and single-crystal Si wafer.

As a result, the high repeatable test results were obtained for various thin coatings. In addition, the relation between the wear rates and coating characteristics (crystal orientation, hardness and Young's modulus, hydrogen content in DLC film, etc.) and failure mechanism due to brittle fracture or impact fatigue became clear. Numerical-simulation analysis was also tried. Furthermore, the MSE method was assessed to have a high potential to micro and nano scale processing for Si wafer surface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	8,400,000	2,520,000	10,920,000
2010 年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2011 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

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：マイクロスラリージェットエロージョン・MSE・硬質皮膜・DLC

表面モルフォロジー・表面時系列観察法・スクリーニング試験法・表面強度

## 1. 研究開始当初の背景

現在、PVD・CVD 薄膜、DLC 膜等が日進月歩で開発され、各種機械要素、摺動部材、金型・工具などの性能と寿命向上に大きく寄与している。しかし、これらの薄膜の耐摩耗性や膜品質を簡便に高信頼性で評価できる評価法は国内・国外に見られず、学界・産業界から強い要望がある。

研究代表者らが提案している薄膜のトライボロジー特性等を迅速に評価できる MSE 法（微小粒子を含む水噴流：図 1 参照）は、摩耗量を計測する機能を組込んだ MSE 評価装置の開発と、摩耗メカニズム及び摩耗率と薄膜の材料特性との関係等の解明による評価項目の強固な学術的裏付けが必要である。

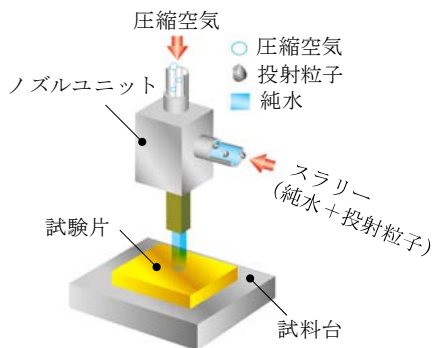


図 1 MSE 法の概要

## 2. 研究の目的

- (1) 摩耗量自動計測を可能とする装置を開発・完成する。
- (2) 現在注目度の高い DLC 膜やナノ多層膜を中心として、摩耗メカニズム、摩耗量と各種膜特性との関係を明らかにする。
- (3) 上記 2 項目に併せて、MSE 法による硬質難加工材の表面性状創製への可能性を検証して、今後の MSE 法による表面ナノ加工の実用化のための学術的課題を明確にする。

## 3. 研究の方法

- (1) MSE 試験装置の性能の評価と改善を繰り返して装置の高性能化、高信頼性化を行う。
- (2) 各種硬質薄膜を対象として MSE 試験を行い、評価データを集積する。
- (3) MSE 試験後の硬質薄膜の摩耗面を観察して、損傷メカニズムを考察する。
- (4) 離散要素法 (DEM 法) を用いて MSE 法での表面損傷の数値シミュレーションを行う。
- (5) Si ウェハ等を用いて MSE 装置による表面微細加工・表面創製を試行する。

## 4. 研究成果

- (1) MSE 試験装置の高性能化と高信頼性化
  - ① 摩耗量をインプロセス計測できる新規の MSE 装置を設計・製作した (図 2)。

予算の制約から摩耗量計測装置は装備できなかった。



図 2 新規に設計・製作した MSE 装置の外観

また、評価試験の信頼性として、結果 (MSE 試験の摩耗率) の再現性を調べた。TiN 膜を対象に MSE 試験を繰り返し行った結果を図 3 に示す。MSE 法は、再現性が高く、その相対誤差は 3.0~3.7% で良好であることがわかった。

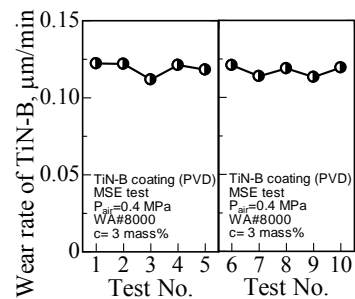


図 3 試験回数 10 回行った際の摩耗率の推移

## (2) 各種硬質薄膜の MSE 評価データの集積

① 基材が異なる TiN 膜の MSE 試験を行った。硬さが異なる各種基材に PVD により成膜された TiN 膜の MSE 試験を行い、摩耗率と基材の硬さの関係を求めると図 4 のようになる。TiN 膜の摩耗率は基材によらず同じ値を示すが、基材の摩耗率 (図省略) は硬さにはほぼ逆比例する。従って、MSE 法では硬質薄膜の表面強度を基材に影響されずに評価できることが明らかになった。

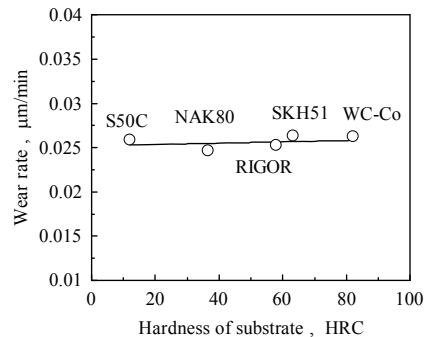


図 4 基材が異なる TiN 薄膜の硬さと摩耗率の関係

- ② PVD による TiN、TiAlN 膜について、粒子径  $42\mu\text{m}$  のアルミナ粒子投射による MSE 試験を行い、TiN と Al の組成比と摩耗率関係を求めた

(図 5)。摩耗率は Al 比が大きくなるのに伴い急減し、Al 比が 0.6 で最小となる。これは図 6 に示すように、硬さとヤング率の比 (H/E) の増加、すなわち表面の変形能の増大によるものであることがわかった。

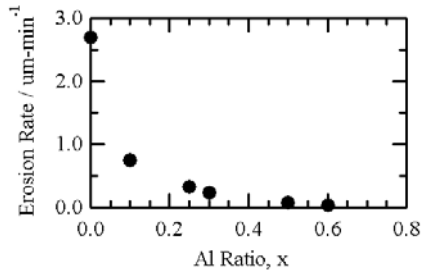


図 5 Al の組成比とエロージョン率の関係

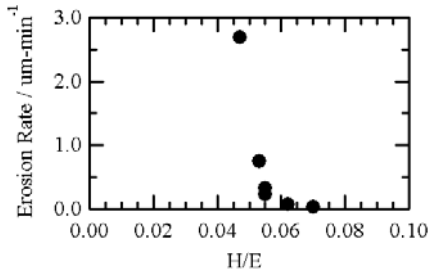


図 6 硬さとヤング率の比 (E/H) とエロージョン率の関係

③TiN 膜の摩耗特性に及ぼす被膜の結晶配向の影響を MSE 試験とすべり摩耗試験で調べ、(111)面に優先配向した膜はすべり摩耗試験における摩耗係数 (摩耗率×被膜の硬さ÷荷重) が約 2 倍増加するが、MSE 試験の摩耗率は約 2/3 に減少することがわかった。(図 7・図 8)

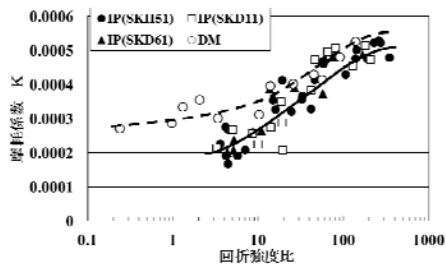


図 7 回折強度比と摩耗係数の関係 (すべり摩擦試験)

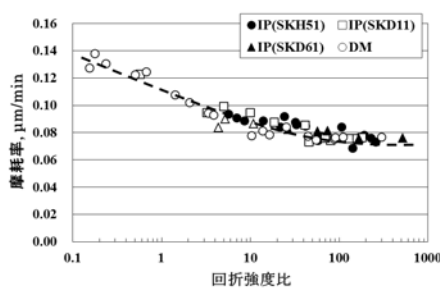


図 8 回折強度比と MSE 摩耗率の関係

④DLC 膜の代表的な成膜法であるプラズマ CVD 法 (PCVD 法) とアンバランスドマグネトロンスパッタリング法 (UBMS 法) による多数の DLC 膜の MSE 試験を行い、DLC 膜の摩耗率は硬さの増加に伴い減少するが、水素含有の DLC 膜は硬さがほぼ同じでも、摩耗率が著しく異なることがわかった (図 9)。そこで、成膜メーカー、成膜法等が異なる DLC 膜を抽出して、水素含有量を ERDA 法により計測した。摩耗率は水素含有率の増加に伴い一義的に大きくなることが明らかになった。(図 10)

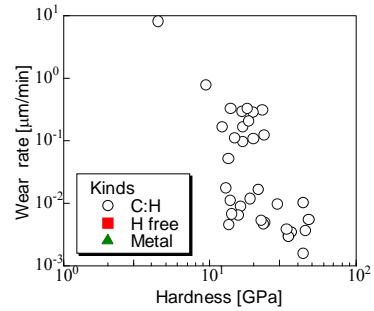


図 9 ナノインデンテーション硬さと摩耗率の関係

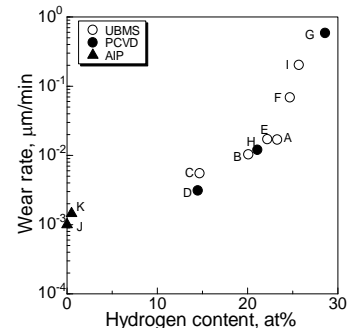


図 10 水素含有率 (ERDA 法) と摩耗率の関係

⑤PCVD 法と UBMS 法で成膜された DLC 膜を 200 ~ 550°C までの範囲で加熱すると、両 DLC 膜とも硬さの低下は 500°C 以上で起こる (図 11) が、摩擦特性とラマンスペクトルの変化は約 400°C から始まっていることがわかった。MSE 試験では加熱により極表面の摩耗率が大きくなる傾向がみられるようであるが、さらに試験の再現性とメカニズムの解明が必要であり、引き続き研究を行うこととした。

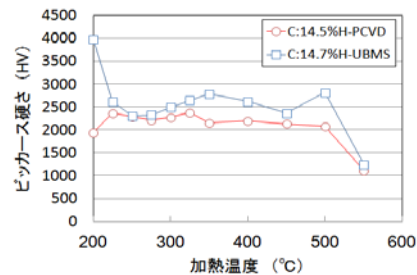


図 11 加熱温度とビッカース硬さの関係

⑥セラミックスおよび超硬合金へのマイクロドライブラスト試験を行い、セラミックスにおいても表面層には大きな残留応力が付与されることを確認した。また、Co層のない超硬合金は高い耐摩耗性を示すことを明らかにし、そのメカニズムを考察して、今後のMSE評価との比較に供した。

(図 12)

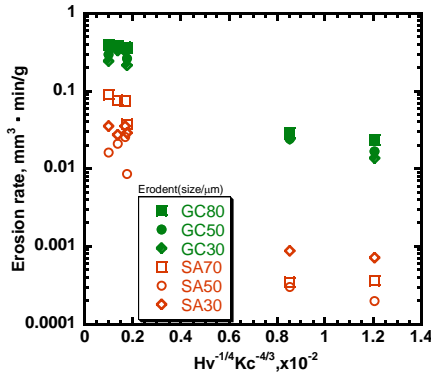


図 12 各種超硬合金のエロージョン特性

⑦投射面に付与される残留応力を考慮したエロージョン損傷機構をモデル化し、高密度アルミナおよびサファイアに関して同モデルの適用可能性の考察と、さらに低密度アルミナ、酸化ケイ素などのマイクロブラスト試験を行い、微細粒子に対する損傷機構を検討し(図 13)今後のMSE評価との比較に供した。

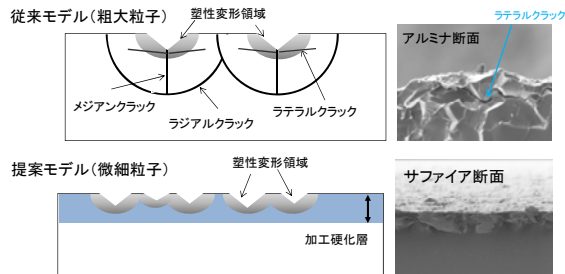


図 13 アルミナ・サファイアの微細粒子のエロージョンモデルと断面 SEM 像

⑧投射面の損傷メカニズムについて透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて投射面の断面方向の観察を行い、考察した。

図 14 に、粒子径 1  $\mu\text{m}$  のアルミナ粒子投射による MSE 試験後の TiN 膜の損傷状況を示す。個々の投射粒子の衝突エネルギーは小さいために塑性変形を伴うカッティングと衝撃疲労の組合せにより脱落していることがわかる。また、硬さと結晶間の結合力によって脱落速度が支配されると考えられる。一方、粒子径 42  $\mu\text{m}$  のアルミナ粒子の場合(図 15)、TiN 膜内部に TiN 粒界に沿ってき裂が形成される。以上のように、投射粒子径により損傷メカニズムが大きく異なることがわかった。

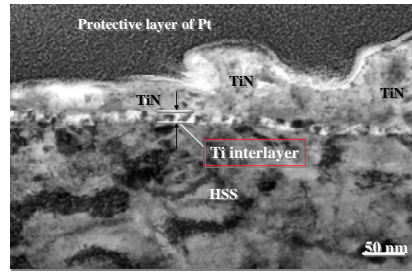


図 14 粒子径 1  $\mu\text{m}$  のアルミナ粒子投射による損傷状況の TEM 写真

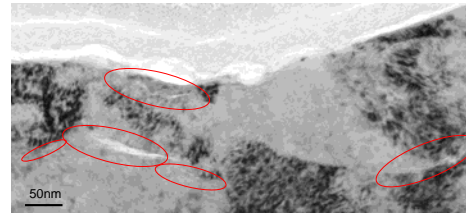


図 15 粒子径 42  $\mu\text{m}$  のアルミナ粒子投射による損傷状況の TEM 写真

(3) 離散要素法 (DEM 法) を用いて MSE 法での表面損傷の数値シミュレーションを行う。

①MSE 法における粒子衝突によって生じる DLC 膜の変形と損傷について、離散要素法 (DEM) による数値シミュレーションを行った。モデルの概念図を図 16 に示す。単一粒子の衝突付近で摩耗粉が発生する摩耗過程を再現できることがわかった (図 17)。さらにモデルの改良を検討して、複数粒子のランダム衝突による MSE 摩耗痕の再現シミュレーションの可能性を提示することができた。

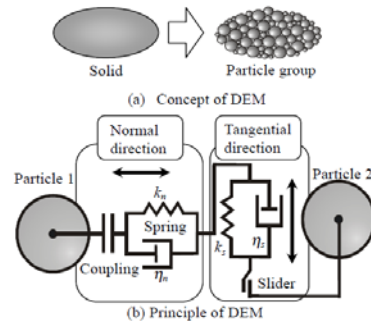


図 16 DEM シミュレーションモデル

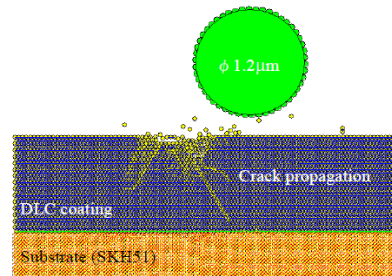


図 17 DEM シミュレーション結果の一例 (投射速度 100m/s、投射角度 45° の場合)

②MSE 法における粒子衝突による DLC 膜の変形と損傷を、離散要素法 (DEM) によって精度の高い数値シミュレーションするため、単一鋼球の銅板への高速衝突実験データを使って、銅板にできる圧痕の詳細な塑性変形形状の再現を検証し、圧痕形状は塑性変形だけでなく弾性回復量の見積りが可能なモデルが必要であることがわかった。

(4) Si ウェハを用いて MSE 装置による表面微細加工を試行する。

①既存の MSE 装置に幅広ノズルを装着し単結晶 Si ウェハを供試材料としてウェットブラスト加工試験を行い、微小固体粒子の投射による除去量と表面粗さの関係およびそれらの除去メカニズムについて考察し、MSE 法の他分野への展開として Si ウェハの表面微細加工の可能性を明らかにした。(図 18・19)

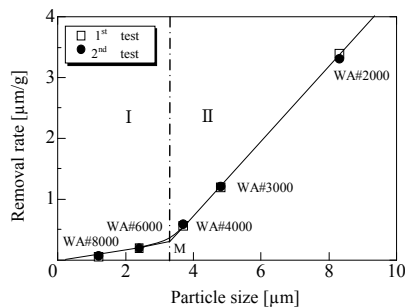


図 18 投射粒子径と除去率の関係

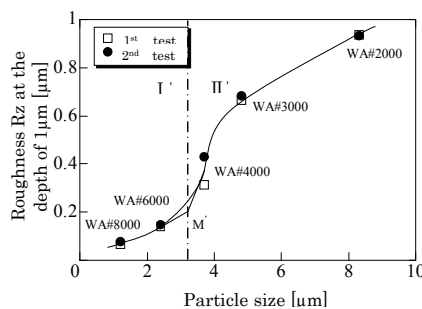


図 19 投射粒子径と加工面粗さの関係

(5) スラージェットの投射による表面テクスチャ加工を試行し、投射圧力とステージの移動速度の組合せにより表面性状を制御できることがわかった。さらにそれらの潤滑下での摩擦試験を行い、良好なじみ挙動を示すことがわかった。(図 20)

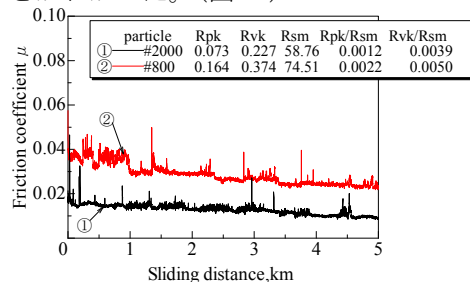


図 20 すべり距離に伴う摩擦係数の変化

## 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 15 件)

- ①石井淳哉、春山義夫、河村新吾、堀川教世、岩井善郎、(111)面に配向した窒化チタン膜を被覆した工具鋼の性能評価、トライボロジスト、査読有、56-8、2011、514-522
- ②岩井善郎、松原亨、特集・セラミックスのトライボロジー、セラミックス硬質薄膜の特性評価、トライボロジスト、査読有、55-8、2010、556-562  
<http://repo.flib.u-fukui.ac.jp/dspace/handle/10098/2879>
- ③宇佐美初彦、セラミックスのエロージョン、トライボロジスト、査読有、55 巻、2010、543-548
- ④董博宇、宮島敏郎、岩井善郎、ウェットブラスト加工に関する基礎的研究 (単結晶 Si ウェハの表面加工に及ぼす投射固体粒子径の影響)、日本機械学会論文集 (C 編)、査読有、76 巻、2010、422-430
- ⑤董博宇、宮島敏郎、松原亨、岩井善郎、ウェットブラスト加工に関する基礎的研究 (投射固体粒子径の単結晶 Si ウェハの加工メカニズムへの影響)、日本機械学会論文集 (C 編)、査読有、76 巻、2010、741-748  
<http://repo.flib.u-fukui.ac.jp/dspace/handle/10098/5116>
- ⑥Y. Iwai、T. Matsubara、Y. Hirai、S. Hogmark、Development of a new type micro slurry-jet erosion (MSE) tester for evaluation of wear properties of hard thin coatings、Lubrication Science、査読有、21巻、2009、213-226  
<http://repo.flib.u-fukui.ac.jp/dspace/handle/10098/2119>
- ⑦水野 颯、岩井善郎、原子間力顕微鏡を用いた摩耗面の時系列観察法と DLC 膜のエロージョンへの適用、トライボロジスト、査読有、54 巻、2009、273-281
- ⑧J. Ishii、Y. Haruyama、S. KawaMura、N. Horikawa、Y. Iwai、Tribological Performance evaluation of (111) preferred oriented TiNd duplex coatings、Wear、査読有、267巻、2173-2178

[学会発表] (計 34 件)

- ①春山義夫、(111)面に配向した TiN 膜のトライボロジー特性評価、日本機械学会 北陸信越支部第 49 期総会・講演会 (招待)、2012. 3. 10、野々市 (金沢工業大学)
- ②Y. Iwai、T. Miyajima、Boyu Dong、K. Yamamoto、Particle impact erosion resistance of PVD deposited hard nitride coating - Part I : Discussion of

erosion mechanism caused by different particle size -、International Tribology Conference Hiroshima 2011、2011.11.2、Hiroshima (Japan)

- ③金澤淳平、春山義夫、河村新吾、石井淳哉、堀川教世、岩井善郎、TiN膜のトライボロジー特性に及ぼす被膜の結晶配向の影響、日本設計工学会平成23年度秋季研究発表講演会、2011.10.22、寝屋川 (大阪電気通信大学)
- ④本田知己、平野基輝、新井陽大、宮島敏郎、岩井善郎、不破良雄、ウェットブラスト加工による低摩擦テクスチャリング表面の創製、トライボロジー会議 2011 春東京、2011.5.25、東京 (国立オリンピック記念青少年総合センター)
- ⑤Masayoshi Abo、Masahide.Tuji、Yoshiro Iwai、Wear Simulation of Thin Hard Coatings by Solid Particle Impact Test、Advanced Form on Tribology 2011, Luoyang (招待)、2011.4.16、Luoyang (China)
- ⑥Hatsuhiko USAMI、Keju CHOU、Effect of residual stress on erosive wear of ceramics、日本トライボロジー学会トライボロジー会議2010秋 福井、2010.9.16、福井 (福井大)
- ⑦辻雅秀、阿保政義、格内敏、比嘉昌、岩井善郎、離散要素法を用いたマイクロスラリージェットエロージョン法による薄膜の摩耗シミュレーション、日本トライボロジー学会トライボロジー会議 2010 秋 福井、2010.9.15、福井 (福井大)
- ⑧橋本賢樹、神田一隆、石神龍哉、安田啓介、岩井善郎、ダイヤモンド状炭素膜の加熱による特性変化、表面技術協会第123回講演大会、2011.3.17、東京 (関東学院大)
- ⑨Yoshiro Iwai、Toshiro Miyajima、Akira Mizuno、Yu Asami、Kenji Yamamoto、Hirotaka Ito、Sture Hogmark、Evaluation of Wear Properties of DLC Films by a Micro Slurry-Jet Erosion(MSE) Test、Nordtrib2010 (14th Nordic Symposium on Tribology)、2010.6.11、Lulea (Sweden)
- ⑩Y. Iwai、Development of a New Evaluation Technique of Surface Strength of Hard Thin Coatings by a Micro Slurry-jet Erosion (MSE) TEST、Advanced Form on Tribology 2010, Morioka (招待)、2010.11.7、盛岡 (岩手大)
- ⑪Y. Iwai、A. Mizuno、T. Miyajima、Evaluation of Surface Properties of DLC Films by a Micro Slurry Jet Erosion (MSE) Test and Nano-scale Observations of Eroded Surfaces、ASIATRIB 2010

2010.12.7、Perth (Australia)

- ⑫Y. Iwai、T. Miyajima、A. Mizuno、T. Honda、T. Itou、S. Hogmark、Micro-Slurry-jet Erosion (MSE) testing of CVD TiC/TiN and TiC coatings、17th International Conference on WEAR OF MATERIALS、2009.4.22、LAS VEGAS (USA)
- ⑬Yoshiro Iwai、Toshiro Miyajima、Akira Mizuno、Yu Asami、Tomomi Honda、Tohru Matsubara、Sture Hogmark、Evaluation of Wear Properties of DLC Films by a Micro Slurry-Jet Erosion (MSE) Test、第4回世界トライボロジー会議、2009.9.10、京都国際会議場

[その他]

ホームページ等

<http://mech.u-fukui.ac.jp/~trib/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岩井 善郎 (IWAI YOSHIRO)  
福井大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：40115291

### (2) 研究分担者

本田 知己 (HONDA TOMOMI)  
福井大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：80251982  
宮島 敏郎 (MIYAJIMA TOSHIRO)  
福井大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：60397239  
神田 一隆 (KANDA KAZUTAKA)  
福井工業大学・工学部・教授  
研究者番号：60091675  
阿保 政義 (ABO MASAYOSHI)  
兵庫県立大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：40231980  
春山 義夫 (HARUYAMA YOSHIO)  
富山県立大学・工学部・教授  
研究者番号：00019225  
宇佐美 初彦 (USAMI HATSUHIKO)  
名城大学・理工学部・教授  
研究者番号：80278324