

DLC 膜と窒化ケイ素の大気中摩擦に及ぼす Si ドープ量により制御された DLC 構造の影響

Effect of DLC structure controlled by Si doping
on friction between DLC films and silicon nitride in air

イーグル工業（正）*國崎 佑介 イーグル工業（正）岡 昌男 東北大・工（正）足立 幸志

Yusuke Kunisaki*, Masao Oka*, Koshi Adachi**

*Eagle Industry Co., Ltd., **Tohoku University

1. 緒言

DLC の一種である水素含有窒化炭素膜 (CN_xH) は、窒化ケイ素 (Si_3N_4) を相手材とした湿潤大気、80~100 °C の環境下で、摩擦係数 $\mu \leq 0.05$ の低摩擦を発現する。試験後の相手材は、光学顕微鏡像では確認できないほど薄い、初期の CN_xH と異なる構造を有する摩擦界面を示し、安定した低摩擦現象の発現に関係していることが報告されている¹⁾。しかしながら、湿潤大気、室温の環境下ではそのような低摩擦は得られていない。

一方で、ケイ素 (Si) をドープした DLC は、湿潤大気、室温で摩擦係数 0.05 程度の低い摩擦を示すことが報告されており²⁾、室温での安定的な低摩擦に期待ができる。本研究では、様々な環境での Si ドープ DLC の可能性を追求するため湿潤大気下での広範な温度範囲における摩擦特性を調査した。なお、DLC 中の水素含有量はあえて同等に制御し、Si ドープの影響に着目した。

2. 実験方法

湿潤大気雰囲気下（相対湿度 58~65 %RH）でボールオンディスク試験を実施した。摩擦試験片は $\phi 5$ mm の Si_3N_4 ボールと、イオン化蒸着法で DLC を成膜した炭化ケイ素ディスクを用いた。DLC はケイ素含有とケイ素非含有を用い、いずれも同等の水素含有量となるように調整した。膜中の Si 量は成膜時の原料ガスの総量に対する Si 原料ガスの仕込み比 $x\%$ を変化させることで調整した ($\text{Si}(x)\text{-DLC}$ と表記)。しゅう動試験は、ディスク側を任意の温度で加熱して行い、荷重およびすべり速度はそれぞれ 1.0 N、0.1 m/s とした。

3. 実験結果

Figure 1 に 4 種類の Si 仕込み比で成膜した DLC を用いた場合の各試験温度における摩擦係数を示す。摩擦係数に対する試験温度の影響は、Si 仕込み比 $x=50\%$ を除いて、温度の増加に伴い低下する傾向が確認されることがわかる。また、Si 仕込み比 $x=20\%$ の場合は $T=80$ °C で、Si 仕込み比 $x=10\%$ 以下の場合、80~120 °C で最小の摩擦係数 $\mu \leq 0.01$ を発現する。Si 仕込み比によって超低摩擦を発現する可能性と、その温度領域が存在することがわかる。

続いて、本試験で得られた典型的な Si_3N_4 ボール上の摩耗痕の光学顕微鏡像を Fig. 2 に示す。ここで、摩耗痕上に明確な移着膜の形成が観察されないものを Type 1、明確な移着膜が観察されるものを Type 2 と定義する。

各 Type における Si_3N_4 上の摩耗痕の典型的なラマンスペクトルを Fig. 3 に示す。Type 1 を示す摩耗痕上からは 1100~1700 cm^{-1} に DLC 由来と考えられる明確なピークが確認される場合 (Type 1-(1)) と明確なピークが確認されない場合 (Type 1-(2)) が存在する。また、Type 1-(1) で認められるラマンスペクトルは初期の DLC 構造から構造変化していることが示唆され、先行研究で報告されているナノ界面と類似の構造と考えられる。Type 2 の摩耗痕から得られたラマンスペクトルからも同様に 1100~1700 cm^{-1} に DLC 由来と考えられるピークが確認でき、移着膜の構造を示していることが考えられる。

このように分類された 3 つの摩耗痕の形成に及ぼす Si 仕込み比と摩擦試験温度の影響を Fig. 4 に示す。相対的に低温域で

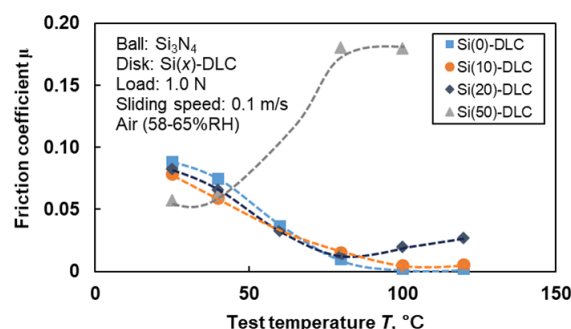


Fig. 1 Effect of test temperature on friction properties of DLC and Si-DLC against Si_3N_4 ball in Air

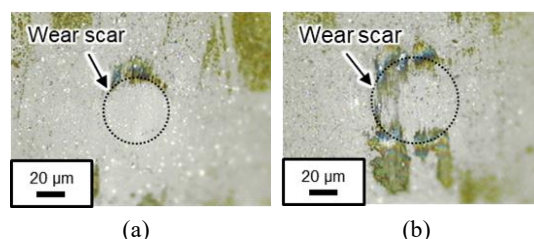


Fig. 2 Optical images of typical wear scar on Si_3N_4 ball (a) without and (b) with transfer film

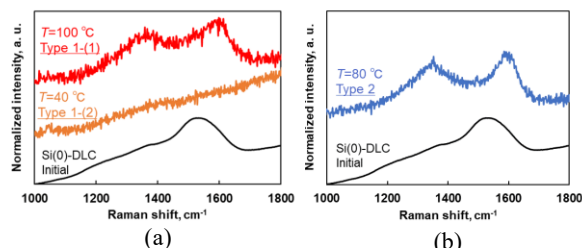


Fig. 3 Raman spectra of waer scars on Si_3N_4 ball (a) Type 1 and (b) Type 2

ある $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下では、Si 仕込み比の増加によって Si_3N_4 ボール上の摩耗痕は Type 1-(2)から Type 2 に遷移する。Si 仕込み比の増加は DLC 由来の炭素の移着誘起に影響していることがわかる。また、 $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の場合、 Si_3N_4 ボール上の摩耗痕は移着膜が目に見えない Type 1-(1)から視認可能な Type 2 へ遷移しており、この温度域における Si 仕込み比の増加は、DLC 由来の移着膜のスケールに影響するとともに、先行研究で示されたナノ界面の形成が阻害されている。

ここで、Type 1-(1)から Type 2 への遷移が確認された $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ における 3 種類の Si(x)-DLC ($x=0, 10, 20\%$) と Si_3N_4 の摩擦特性および、その時に観察された Si_3N_4 の摩耗痕の光学顕微鏡像を Fig. 5 に示す。いずれの Si 仕込み比においても平均的な摩擦係数は $\mu=0.01\sim0.02$ 程度の低い摩擦を示すことがわかる。一方で、Si 仕込み比の増加に伴い、瞬間的な摩擦係数の上昇頻度が増加しており、不安定な挙動が生じている。その際のボール側摩耗痕の光学顕微鏡像は、摩耗痕周辺の摩耗粉の定性的な増加と、明確な移着膜形成 (Type 2) が認められ、摩耗のスケールと移着は摩擦の安定性に影響していることが示唆される。

4. 考察

Figure 5 で示す摩擦特性の不安定さは摩耗粒子の発生とそれに関係した移着膜の形成によって引き起こされたことが推測でき、安定した低摩擦の実現には Type 1-(1)が望ましいと言える。

ここで、Fig. 6 に Si wafer 上に種々の Si 仕込み比で成膜した DLC を窒素雰囲気下、 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ で熱処理し、分光エリプソメトリで解析した消衰係数 k の熱処理前後の変化量を示す。 k 値は膜中の sp^2 構造の量と相関することが報告されており³⁾、熱処理による k 値の増加量は、Si(100)-DLC を除いて増加しており、熱処理による sp^2 構造の増加が示唆される。一方で、 x が多いほど熱処理による k 値の増加量は小さいため、Si(x)-DLC は Si 仕込み比が多いほど sp^2 構造への変化が抑制される膜であることが示唆される。

DLC 中の含有水素量は全て同程度であることを踏まえると、Si 仕込み比の違いによる諸現象の違いは、含有水素量ではなく Si ドープによる影響が大きい。このことから、Fig. 6 に示す DLC の sp^2 構造への熱的变化の違いは、各種 Si ドープ DLC で得られた湿潤大気下での広範な温度範囲における摩擦特性や形成される摩擦界面に関係している可能性がある。

5. 結言

湿潤大気中加熱条件下において、DLC および Si-DLC と Si_3N_4 ボールの摩擦試験を行い、以下の結果を得た。

1. $\mu \leq 0.01$ を発現する試験温度 T と Si 仕込み比 $x\%$ の範囲が存在し、その範囲は $T \geq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ かつ $x \leq 10$ 、および $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ かつ $x=20$ である。
2. 試験温度や Si 仕込み比の違いにより Si_3N_4 ボール上に形成される摩耗痕は、光学顕微鏡像で明確な移着膜の形成が観察されない Type 1 と観察される Type 2 に分類される。さらに、Type 1 の中で、明確な移着膜が観察されないにもかかわらずラマンスペクトルで $1100\sim1700\text{ cm}^{-1}$ にピークを示す Type 1-(1)とピークを示さない Type 1-(2)に分類される。
3. $T \leq 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ では Si 仕込み比の増加によって DLC 由来の移着が誘起され、 $T \geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ では DLC 由来の移着のスケールが増大する。
4. $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ の時、摩擦係数 $\mu=0.01\sim0.02$ 程度の低摩擦において、Si 仕込み比が増加するほど摩擦特性が不安定化する。

文献

- 1) 渡友美, 山田脩裕, 竹野貴法, 足立幸志, トライボロジー会議 2014 秋 盛岡 予稿集, (2014) D21.
- 2) 森広行, 高橋直子, 中西和之, 太刀川英男, 大森俊英, 表面技術, Vol. 59, (2008) 401-407.
- 3) M. Hiratsuka et al., Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 7, 2 (2013) 187-198.

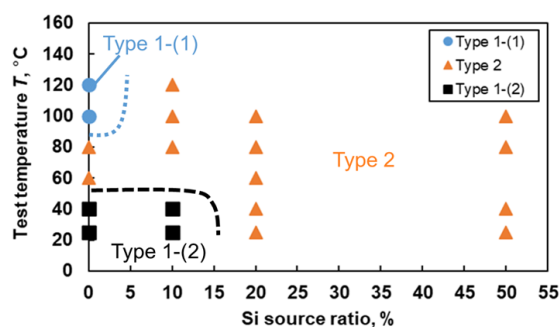


Fig. 4 Effect of Si source ratio for Si-DLC coating and test temperature on wear scar type

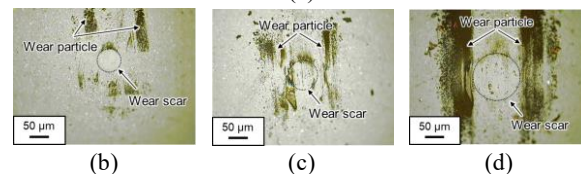
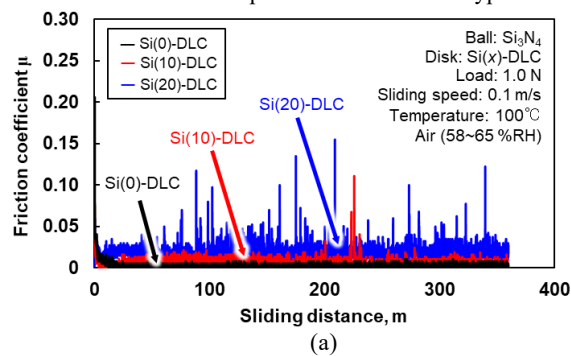


Fig. 5 (a) Friction properties of Si(x)-DLC slide against Si_3N_4 under various Si ratio in Air and optical images of Si_3N_4 ball (b) $x=0$, (c) $x=10$, and (d) $x=20$

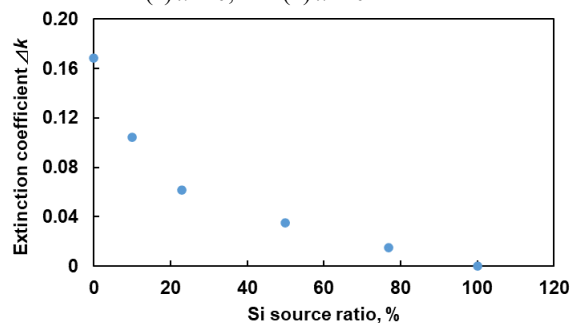


Fig. 6 Relationship between the ratio of Si source in DLC deposition and the amount of change in extinction coefficient due to heat treatment at $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ in N_2 atmosphere