

高真空環境における水素含有窒化炭素膜の超低摩擦耐久性 Durability of Super-Low Friction of Hydrogenated Carbon Nitride Coatings in High-Vacuum Environment

東北大・工（正）*厨川 和哉 東北大・工（正）足立 幸志

Kazuuya Kuriyagawa, Koshi Adachi

Tohoku University

1. 緒言

水素を含有する窒化炭素 ($\text{CN}_x\text{:H}$) 膜は、窒化ケイ素 (Si_3N_4) を相手材として、最適な環境下において相手材表面にナノスケールの厚さを有する炭素系界面を自己形成し、摩擦係数 0.01 以下の安定した超低摩擦を発現することが報告されている^[1]。このことから、 $\text{CN}_x\text{:H}$ 膜は、無潤滑下における超低摩擦のためのトライボ材料としての応用展開が期待されている。この低摩擦の実用展開を考慮した場合、超低摩擦を発現させ得る界面の形成機構の解明とともに、その耐久性の保証が求められる。そこで本研究では、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CN}_x\text{:H}$ の超低摩擦の耐久性（持続性）向上のための指針を得ることを目標に、超低摩擦発現界面の形成とその継続性に及ぼす影響因子を実験的に解明する。

2. 実験方法

Si_3N_4 ボールと、 CN_x 膜および水素含有量が異なる $\text{CN}_x\text{:H}$ 膜を施した炭化ケイ素 (SiC) ディスクを用いた高真空環境下 (10^{-4} Pa 以下) のボールオンディスク摩擦試験を実施した。 CN_x および $\text{CN}_x\text{:H}$ 膜は、それぞれ IBAD および PE-CVD 法を用いて約 400 nm 厚さを成膜した^[1]。 $\text{CN}_x\text{:H}$ は、成膜時のバイアス電圧を変化させ、水素含有量が異なる 4 種 ($\text{CN}_x\text{:H-A, B, C}$ and D) を作成した (Table 1)。荷重およびすべり速度は、それぞれ 1 N および 0.05 m/s 一定とした。

3. 実験結果および考察

Si_3N_4 に対する CN_x 膜および水素含有量が異なる 4 種の $\text{CN}_x\text{:H}$ 膜の高真空環境下における摩擦特性を Fig. 1 に示す。水素を含有しない CN_x 膜の場合、摩擦開始直後から増加し、摩擦係数 0.7 程度の高摩擦を示すのに対し、水素を含有する全ての $\text{CN}_x\text{:H}$ 膜の場合、初期の摩擦低下により摩擦係数 0.01 以下の超低摩擦を示すことがわかる。これは、 $\text{CN}_x\text{:H}$ 膜内の含有水素が超低摩擦発現の鍵を握ることを明示する結果といえる。しかしながら、本実験条件の範囲において、その超低摩擦の発現期間は有限であることもわかる。超低摩擦を発現した期間の平均長さに及ぼす、水素含有量を支配する $\text{CN}_x\text{:H}$ 成膜時のバイアス電圧の影響を Fig. 2 に示す。超低摩擦発現期間が水素含有量の増加に伴い増加しており、 $\text{CN}_x\text{:H}$ 膜内の含有水素が超低摩擦の耐久性においても重要な役割を果たしていることがわかる。

水素含有量が少ない $\text{CN}_x\text{:H-C}$ および $\text{CN}_x\text{:H-D}$ 膜の場合、摩擦増加後は 0.2–0.7 の摩擦係数を示すとともに、その摩擦面では膜の剥離や凝集物の形成が観察されており、この摩擦増加は一般的な固体潤滑膜と同様、膜自体の存在に起因する寿命現象であるといえる。一方、水素含有量が多い $\text{CN}_x\text{:H-A}$ および $\text{CN}_x\text{:H-B}$ 膜の場合、摩擦増加後の摩擦係数は約 0.05–0.1 と、一般的な固体潤滑膜として十分に低い値を示す。また、 $\text{CN}_x\text{:H-C, D}$ 膜の場合でみられた剥離は発生していないことから、膜の存在の有無に起因する従来の寿命とは異なる寿命現象であることがわかる。この摩擦増加を、本研究では「超低摩擦寿命」と定義する。

超低摩擦寿命を示した $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CN}_x\text{:H-A}$ において、超低摩擦期間 ($\mu < 0.01$) と摩擦増加後 ($\mu = 0.05\text{--}0.1$) における典型的

Table 1 Details of disk specimens

Coating type	Deposition method	Hydrogen content
$\text{CN}_x\text{:H-A}$	PE-CVD (RF: -100V)	Hydrogen rich ↑ Poor
$\text{CN}_x\text{:H-B}$	PE-CVD (RF: -150V)	
$\text{CN}_x\text{:H-C}$	PE-CVD (RF: -200V)	
$\text{CN}_x\text{:H-D}$	PE-CVD (RF: -300V)	
CN_x	IBAD	Hydrogen free

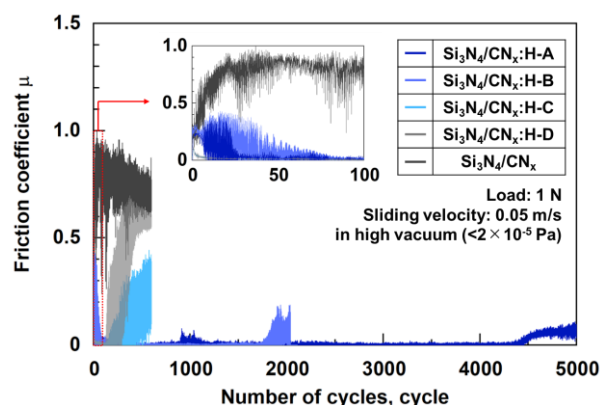


Fig. 1 Friction properties of five different carbon nitride coatings sliding against Si_3N_4 in a high vacuum

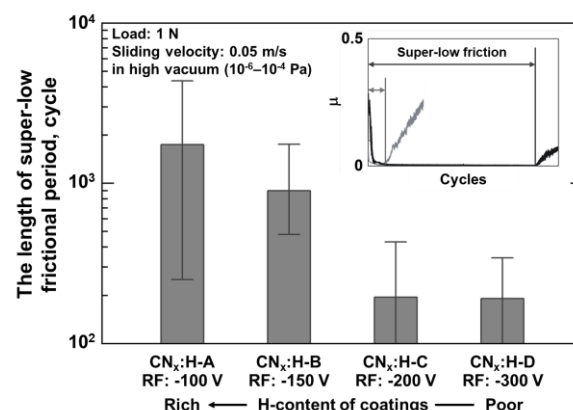


Fig. 2 Effect of bias voltage of the PE-CVD for $\text{CN}_x\text{:H}$ coatings on the length of super-low frictional period of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CN}_x\text{:H}$ in a high vacuum

なボール摩耗痕の光学顕微鏡像、断面 STEM 像、およびラマンスペクトルを Fig. 3 に示す。超低摩擦期間では、光学顕微鏡像上で移着膜が観察されない一方で、断面 STEM 像で厚さ 10–15 nm の炭素質層が形成されていることが確認される。そのラマンスペクトルは D, G ピークと称される 2 つの炭素由来のピークを有し、CN_x:H 初期構造から変化した炭素構造が形成されていることを示している。これらの分析結果は、先行研究において超低摩擦を発現した際に報告される、ナノスケールの炭素質層の特徴と一致する^[1]。一方、摩擦増加後では、超低摩擦期間で見られる nm オーダーの厚さの炭素質層の形成は認められず、クラスター状の炭素の粒子が散在する面が観察される。また、そのラマンスペクトルは、CN_x:H 初期構造と同様の構造が形成されていることを示している。すなわち、超低摩擦寿命前後においてボール摩耗痕に形成される炭素系膜の構造が明らかに異なっており、この異なる膜の形成機構の解明が、超低摩擦の耐久性向上の鍵を握るといえる。

ここで、超低摩擦寿命に達した時の Si₃N₄ ボールを CN_x:H-A 膜の未しゅう動面と再び摩擦させた際の摩擦特性を Fig. 4 に示す。寿命に達し 0.1–0.2 程度の摩擦係数を示したボール摩耗痕 (Fig. 3a₂, b₂) を、未しゅう動部と摩擦させることにより、再び超低摩擦が発現することがわかる。これは、ボール摩耗痕上に、Fig. 3 (a₁, b₁) に示す状態が再び形成されていることを示唆しており、ボール摩耗痕への膜形成に対しディスク表面の状態が強い影響を及ぼしていることは明らかである。続いて、高真空環境下での Si₃N₄/CN_x:H の摩擦において超低摩擦寿命を示した CN_x:H 摩耗痕に対し TOF-SIMS 分析を実施し、得られた ²H の最表面マッピング像を Fig. 5 に示す。摩耗痕外と比較して、摩耗痕内では ²H の検出量が大幅に減少しており、高真空環境下における摩擦によって CN_x:H 膜最表面から含有水素が脱離していることがわかる。Wang らは、DLC の接触面における水素原子が C-C 結合の切断に寄与する計算結果を報告している^[2]。未しゅう動部との摩擦によってナノスケールの炭素質層が再形成される結果 (Fig. 4) を踏まえると、水素が潤沢で C-C 結合の切断が促進される炭素界面においてナノスケールの炭素質層 (Fig. 3 a₁, b₁) が形成され、水素の脱離が進行した際にクラスター状の炭素粒子が散在する界面 (Fig. 3a₂, b₂) の形成に遷移するものと考えられる。

4. 結言

1. 高真空環境における Si₃N₄/CN_x:H の超低摩擦 ($\mu < 0.01$) の持続性は、膜中の含有水素量の増加に伴い増加する。
2. 水素含有量が大きい CN_x:H 膜を用いた場合、超低摩擦 ($\mu < 0.01$) から剥離を伴わずに摩擦係数 0.05–0.1 程度まで増加する「超低摩擦寿命」を発現する。
3. 超低摩擦寿命時、Si₃N₄ 上に形成されるナノスケールの炭素質層がクラスター状の炭素の粒子が散在する面に変化する。
4. 超低摩擦寿命後の Si₃N₄ を CN_x:H 膜未しゅう動面と摩擦させることで、超低摩擦 ($\mu < 0.01$) を再び発現する。

参考文献

- [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 2015 春姫路 予稿集, (2015) D17.
- [2] Y. Wang, J. Xu, Y. Ootani, S. Bai, Y. Higuchi, N. Ozawa, K. Adachi, J. M. Martin, M. Kubo, ACS Applied Materials & Interfaces, 9, 39 (2017) 34396–34404.

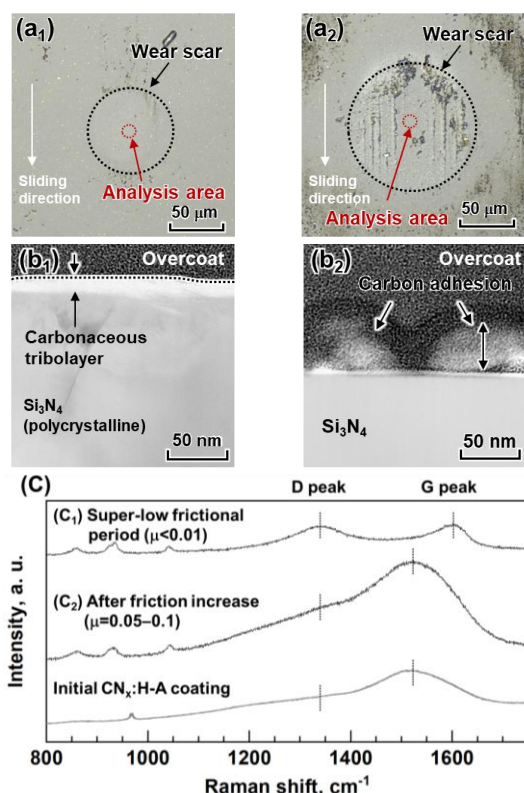


Fig. 3 (a) Optical images, (b) cross-sectional STEM images, and (c) Raman spectra of typical wear scars on the Si₃N₄ balls which showed the lifetime of super-low friction: (a₁, b₁, c₁) during super-low frictional period, (a₂, b₂, c₂) after friction increase

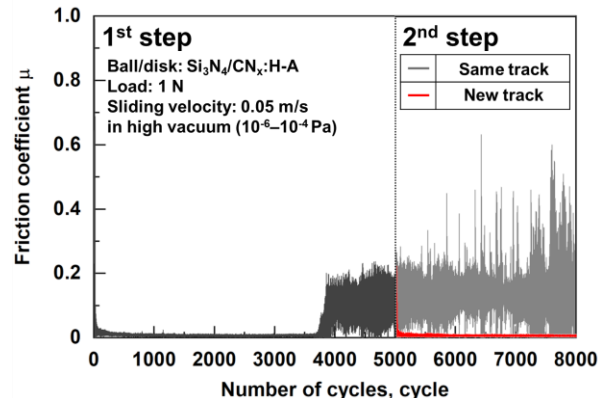


Fig. 4 Friction properties of Si₃N₄/CN_x:H-A at two-step friction tests; 1st step: friction tests were stopped after friction increase; 2nd step: the Si₃N₄ balls were rubbed against new or same track as 1st step on CN_x:H-A coatings

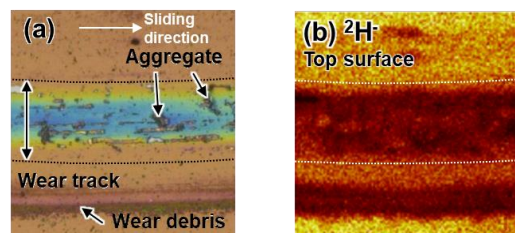


Fig. 5 Distribution of ²H on the wear track of CN_x:²H coatings after the lifetime of super-low friction: (a) optical image and (b) TOF-SIMS top-surface mapping