

# - 機械部品の新しいコーティング技術 - 超硬質・低摩擦皮膜の創製と評価技術の開発

機械電子部 安井治之 粟津 薫

## 1. 目的

DLC(ダイヤモンドライクカーボン)膜は、硬くて、摺動特性に優れていることから、摺動部材として近年注目されているが、基板等との密着性が不足しているため、工具や金型への利用が制限されていた。そのため、当場では、イオンビームミキシング法を用いて、DLC膜の密着性改善の研究を行い、密着性の良いDLC膜の創製技術を確立した<sup>1)</sup>。

一方、産業界では、鉄系材料が多く利用されているが、DLC膜を摺動部品にコーティングした場合、摺動環境下で炭素の移着や拡散によりDLC膜が消失するため比較的寿命が短くなり、鉄系材料に対しても効果のある新しい硬質膜の開発が望まれている。超硬質膜が産業界で使用されるためには、膜の硬さ、相手材との摩擦係数および基板との密着性といった膜の機械的性質が重要である。

本研究では、鉄系材料との摺動特性に優れることが期待できるBCN(炭窒化ホウ素)膜を創製し、硬さ試験および摩擦試験により機械的性質の評価を<sup>2)</sup>、また共鳴核反応分析(RNRA)法により膜中の水素量測定技術を検討した<sup>3)</sup>。

## 2. 内容

### 2.1 BCN膜の創製

使用したコーティング・イオン注入複合装置(図1)は、マイクロ波イオン源を備えたイオン注入部と電子ビームによるコーティング部からなり、IBAD(イオンビームアシスト蒸着)法として利用した。下方から電子ビーム加熱により蒸着材料(B<sub>4</sub>C)を気化させてSi基板表面に付着させると同時に、マイクロ波イオン源を用いてイオン化した窒素(N)ガスイオンを試料表面に照射する方法によりBCN膜の成膜を行った。電子ビームによる蒸着条件およびNイオンの照射条件を表1に示す。なお、今回創製したBCN膜の膜厚は、0.2~0.4 μmである。

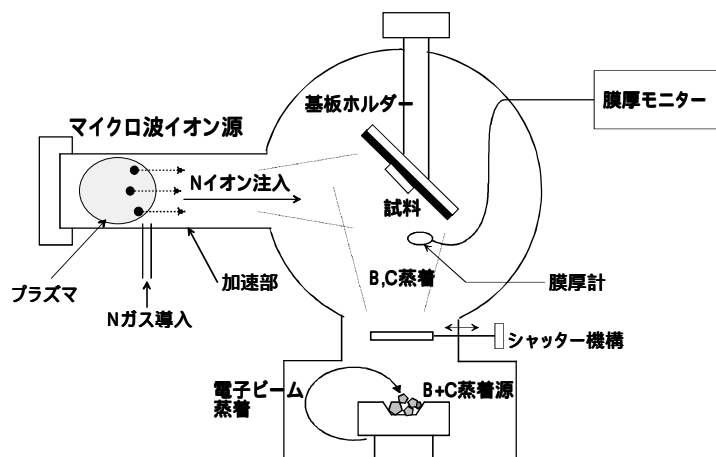


図1 コーティング・イオン注入複合装置

表1 電子ビーム蒸着条件およびビーム照射条件

電子ビーム蒸着条件	
真空度	: 6.7 × 10 <sup>-3</sup> Pa
加速電圧	: 3.7kV
エミッション電流	: 120 ~ 200mA
イオンビーム照射条件	
イオン種	: 窒素
加速電圧	: 20kV
イオンビーム電流	: 21 μA/cm <sup>2</sup>
基板ホルダー角度	: 45°

## 2.2 BCN膜の機械的特性

創製したBCN膜の硬さは、超微小硬度計 (Shimadzu製DUH-50) を用い、試験荷重を9.8mNとし、ビッカース圧子を $4.8 \times 10^{-2}$  mN/secの負荷速度で押し込み、荷重保持後の圧子の最大押し込み深さから硬さを求めた。摩擦試験は、MICRO-SCRATCH-TESTER(CSEM製)を用い、荷重1N一定、スクラ

ッチ速度10mm/min、室温、無潤滑条件で行い、Si基板に創製したBCN膜と直径6mmのボールを接触させ、その荷重値と摩擦力から摩擦係数を求めた。ボールの材質は、BCN膜の用途を考えて、ベアリング鋼(SUJ2)、ステンレス鋼(SUS440C)、アルミニウム合金(A5052)の3種を選定した。摩擦試験は、ボールをアルコール中で洗浄し表面の油分等の不純物を取り除いた後、試験機にセットして行った。なお、1測定終了後、ボールと試料の接触部をずらして、常に新しい接触部で試験を行った。

## 2.3 共鳴核反応分析法による水素量測定

DLC膜やBCN膜などの炭素系薄膜は、水素との結合により硬さ等の機械的性質が大きく変化する。これは、水素が炭素原子間の結合の終端となるため、炭素原子間の $sp^3$ 結合が切れて、硬さが低下するためである<sup>4)</sup>。そのため、膜中に存在する水素の量を非破壊で定量的に測定することが必要になるが、水素原子が内殻電子を持たないため、通常の内殻励起後の放出X線を検出する表面分析法が適用できない。

これまで、DLC膜中の水素量を定量測定するため、高エネルギーイオンビームを利用した弾性反跳検出(ERDA)法による検討を行ってきた。この方法では、低入射角度で入射させたHeイオンと衝突した水素イオンを前方向に反跳させ、その反跳した水素粒子のエネルギー分析を行う方法であるが、斜入射・斜射出のため、測定試料面の均一性の問題や深さ分解能に対して難があった。そこで、高エネルギーイオンビームを利用したもう一つの方法であるRNRA法<sup>5)</sup>を利用して、BCN膜中の水素量の定量測定を検討した。

RNRA測定は、3MVタンデム加速器(日本原子力研究所高崎研究所TIARA施設)を用いた。6.385MeVに加速した $^{15}\text{N}$ ビームをBCN膜試料に照射し、 $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \quad )^{12}\text{C}$ の核反応に伴って放出される $\gamma$ 線の内、4.43MeVのエネルギーを持つ $\gamma$ 線について、照射数(2万個、 $2\mu\text{C}$ )当たりの $\gamma$ 線収量を測定した。RNRA法では、特定のエネルギーだけで誘起される共鳴核反応を利用して、入射 $^{15}\text{N}$ イオンのエネルギーを徐々に増加させ、試料表面から内部へと測定を進める。なお、 $\gamma$ 線収量は、標準試料を用いることにより水素量へと変換が可能である。このような測定方法を用い、膜中の水素原子の深さ分布を求めた。加速された $^{15}\text{N}$ イオンのエネルギーを6.4MeVから6.8MeVまで10keV毎に変化させ、それぞれのエネルギーに対応する位置(深さ)での $\gamma$ 線収量を評価した。検出器は、NaIシンチレーターで、真空チャンバーの外側に設置し、試料から2cm離れたところで測定した。測定装置の概略を図2に示す。

なお、IBAD法にて創製したBCN膜は、炭化水素系ガスを用いるCVD法等とは違い、

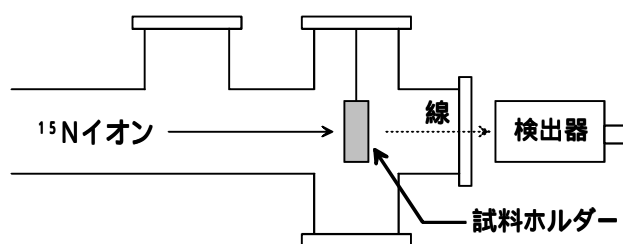


図2 RNRA測定装置

ほとんど水素を含まない膜であること、また、ERDA法では確認できなかったフラグメントイオン ( $H_2^+, H^+$ ) の分布状態を確認するため、BCN膜に水素イオンを注入することにより水素量測定試料とした。水素イオン注入は、図1の装置の基板ホルダーをイオン源と直角とし、BCN膜試料を固定した。マイクロ波イオン源でイオン化させた水素イオンを20kVに加速して、注入量を  $8 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ 、 $2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 、 $5 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$  の3種類とした。

### 3. 結果

#### 3.1 BCN膜の機械的特性

図3にBCN膜の硬さと摩擦係数の測定結果を示す。なお、比較のため同じ装置により創製したBN膜およびDLC膜の結果を示す。図3左から、DLC膜の硬さは約1500DH、BN膜も同程度であるのに対し、BCN膜の硬さは、2500DH以上の硬い膜であり、場所によっては、最高値3817DHを示した。

図3右は、同様に材質の異なる3種類のボールとの摩擦係数を示している。ボールの材質は、ベアリング鋼(SUJ2)、ステンレス鋼(SUS440C)とアルミニウム合金(A5052)である。図から、DLC膜の摩擦係数は0.3程度であり、摺動特性に優れているBN膜はDLC膜の1/3の0.1である。また、BCN膜もBN膜と同等の摩擦係数0.1で、低い値を示すことがわかる。

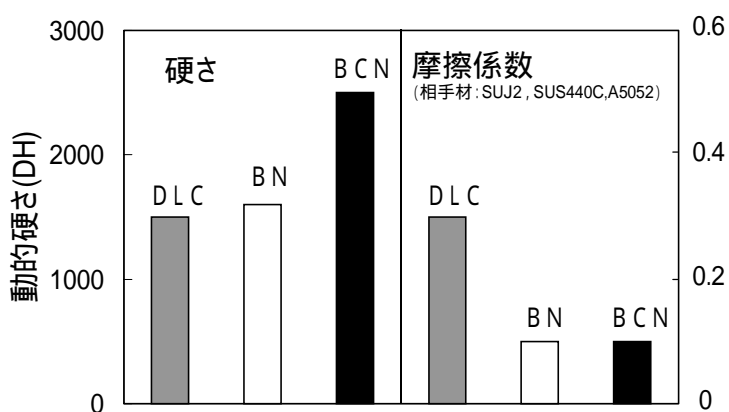


図3 BCN膜の機械的特性

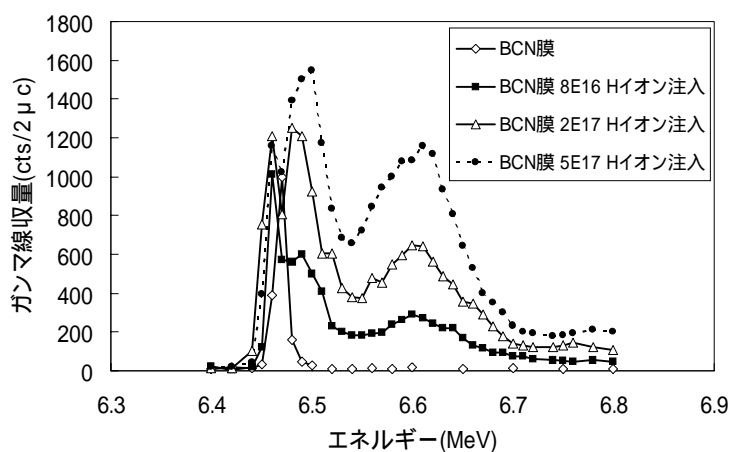


図4 RNRA法による水素量測定結果

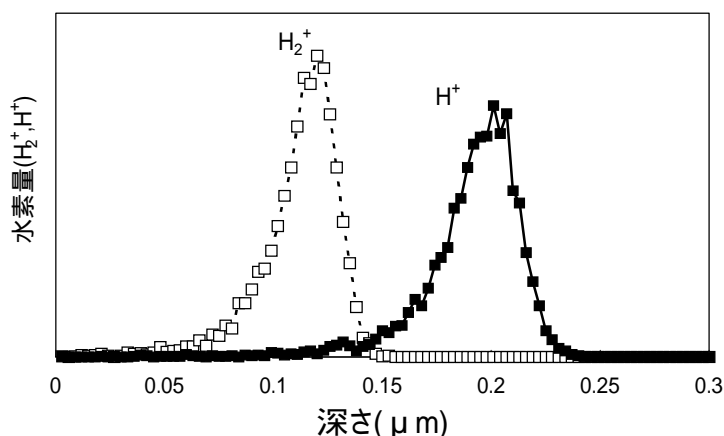


図5 TRIM97による水素量イオン注入結果

これらの結果より，BCN膜は，非常に硬く，ベアリング鋼，ステンレス鋼，アルミニウム合金のいずれに対しても低い摩擦係数を示していることから，多種の相手材と摺動する部材に適している膜であることがわかった。

### 3.2 BCN膜の水素量

図4は，創製したBCN膜および水素イオンを注入したBCN膜試料についてRNRA測定を行った結果である。横軸は $^{15}\text{N}$ イオンの入射エネルギーであり，試料内部（深さ方向）に対応し，縦軸は， $^1\text{H}$ と共鳴核反応して放出される線収量を示す。BCN膜は，6.47MeV付近に水素のピークが観察される。この位置は，超高真空中を通過した $^{15}\text{N}$ イオンが最初に水素と核反応するところであり，BCN膜表面に吸着した水分子の水素によるものである。水素イオンを注入したBCN膜試料でも，同じエネルギー位置にピークが検出される。水素イオンを注入したBCN膜試料では，入射 $^{15}\text{N}$ イオンのエネルギーの増加に伴い，6.5MeVと6.6MeVの2カ所に新たなピークが現れている。両ピークとも，水素イオンの注入量の増加とともに線収量のピーク強度が増加している。これらのピークのエネルギー位置やピーク強度の関係を考察するために，TRIM97によるBCN膜中への水素イオン注入のシミュレーション計算を行った。その結果を図5に示す。シミュレーション条件は，膜厚0.3  $\mu\text{m}$ ，BCN膜の密度を $2.27\text{g}/\text{cm}^3$ とし，マイクロ波イオン源で生成された水素プラズマのフラグメントイオン（ $\text{H}_2^+$ ， $\text{H}^+$ ）は，1:1の割合で注入されるものとした。その結果，深さ0.12  $\mu\text{m}$ と0.2  $\mu\text{m}$ の位置にピークが現れる。BCN膜の厚さは，0.3  $\mu\text{m}$ 以上あり，注入した水素イオンが基板界面までは達していなく，界面の影響はないものと考えられる。

一方，マイクロ波でプラズマ化した場合，投入電力400W程度では，原子と分子イオンの比は1:1になり，これと図4のRNRAデータを比較すると，6.5MeV付近のピークが $\text{H}_2^+$ に，6.6MeV付近のピークが $\text{H}^+$ に起因するものと考えられる。

## 4．まとめ

産業界で期待される硬くて摩擦係数の低い新しいBCN膜を創製し，その機械的特性および水素量測定を検討した結果，以下のことがわかった。

- (1)BCN膜の硬さは，BN膜やDLC膜の1.5倍以上の硬質膜である。
- (2)BCN膜の摩擦係数は，ベアリング鋼，ステンレス鋼，アルミニウム合金いずれに対しても低い値を示しており，DLC膜の1/3，BN膜と同等と，非常に摺動特性に優れた膜である。
- (3)RNRA測定より，BCN膜中に存在する水素の定量分析が可能である。
- (4)TRIMデータとRNRAデータを比較することにより，プラズマ中のフラグメントイオン（ $\text{H}_2^+$ ， $\text{H}^+$ ）の定量分析が可能になる。

今後，BCN膜の実用化へ向けての研究を行っていく予定である。

## 参考文献

- 1) Y. Funada, K. Awazu, K. Shimamura, H. Watanabe, M. Iwaki, Surf. Coat. Technol.,**66**,514 (1994).
- 2) H. Yasui, Y. Hirose, K. Awazu, M. Iwaki, Colloids and Surfaces B,**19**,291(2000).
- 3) 安井治之，広瀬幸雄，佐々木敏彦，粟津薫，檜本洋，材料，**50**,727(2001).
- 4) 山本和弘，NEW DIAMOND,**16**-2,38(2000).
- 5) W. A. Lanford, Nucl. Instr. and Meth.,**B66**,65(1992).