

電子エミッションを利用した薄膜コーティングの 革新的破壊靱性評価技術の開発と

高圧カプレス金型に対する高機能性コーティング適用への挑戦

名古屋大学 大学院工学研究科 マイクロ・ナノ機械理工学専攻
助教 村島 基之
(2018年度 奨励研究助成 (若手研究者) AF-2018037-C2)

キーワード：電子エミッション，高機能性コーティング，破壊靱性

1. 研究の目的と背景

近年、様々な表面微小形状が新しい機能性を発現することが明らかにされてきた¹⁻³⁾。このようなマイクロ・ナノテクスチャリングの工業製品への応用は数十cm四方に収まる小さい領域や微小な部品への適用から開始されてきたが、最近ではレーザーを用いたテクスチャリング加工技術の発展などにより広い面積への適用が始まっている。

マイクロ・ナノテクスチャリングの大面积への適応は加工の容易性や生産性の観点からレーザー加工により行われるのが一般的であるが、より高速なテクスチャリング形成を実現する為にはプレス塑性加工の活用が望まれている。しかし、表面に微小パターンを有する金型を用いてプレス塑性加工を行う場合は、パターンの頂上部に大きな応力が加わるため金型材料の摩耗が大きな問題となる。一般的に金型の摩耗を防ぐためにはコーティングを施す対策が取られている。一方で微小形状が多数ある表面においては、凸部や角部に大きな引張応力が発生する為、引張強度や破壊靱性に優れたコーティングの開発が不可欠である。しかし、薄膜コーティングの破壊靱性を定量的に評価する手法はこれまで確立されておらず、最適な薄膜選定のための新しい薄膜破壊時靱性評価手法の確立が求められている。

ムヒューディンらは、炭素系硬質薄膜(diamond-like carbon; DLC)の耐摩耗性メカニズム解明のために、図1に示されるように異なるDLC膜種の破壊靱性値の測定を実施した^{4,5)}。この手法ではまず、DLC膜が成膜されたシリコンウェハにマイクロビッカース圧子を押し付けることにより発生する亀裂の長さを測定する。その後、測定された亀裂長さ、ナノインデンテーション法により測定されるヤング率および膜厚などの各パラメータを用いることによりDLC膜自体の破壊靱性値が算出される。この破壊靱性値測定手法の優れた点は、薄膜コーティングと基材の破壊靱性値の切り分けが困難であった従来の四点曲げ試験などによる欠点を、シリコンウェハという脆性材料上に成膜することで解決している点である⁶⁾。この手法を用いた結果、ta-C膜(tetrahedral amorphous carbon)の残留応力と破壊靱性の両方が耐摩耗特性に影響していることが明らかにされた^{4,5)}。

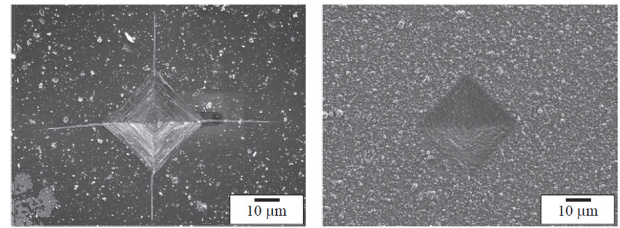


図1 シリコンウェハ上に成膜されたDLC膜のビッカース圧子を用いた破壊靱性測定。(左)ta-C、(右)柱状構造を有するta-C膜^{4,5)}。

一方で、シリコンウェハなどの脆性材料上に成膜することで薄膜コーティングの破壊靱性値を測定する手法では、一般的な機械部品に使用される炭素鋼とは異なる基材の上への成膜が必要となる。しかし、成膜プロセスにおいて基材の導電性や表面エネルギーはコーティング膜の機械特性や物性を左右する重要な因子であるため、この手法では本来測定したいコーティング薄膜特性を測定できていないことが懸念される。従って、実際の金型表面コーティングの耐久性を測定するためには、実際に使用される金型材料表面に成膜されたコーティングを用いた破壊靱性値評価が必要であり、それを可能とする新しい手法の開発が強く求められている。

材料の破壊により亀裂や破壊面が新たに作り出される際には、そこに蓄えられていた電子が放出されるという電子エミッション(電子の飛び出し)が観測されることが報告されている。従来この電子エミッションの測定はバルク材料に対して行われ、セラミックスなどの材料強度を求め

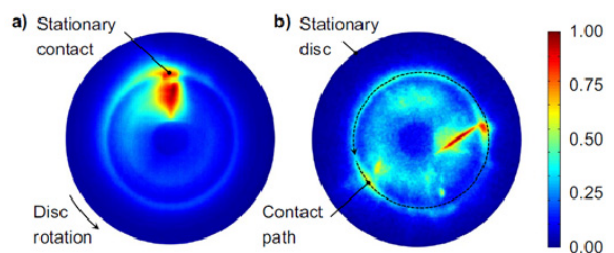


図2 DLC膜の摩擦時に観測された電子エミッション分布の様子⁷⁾。

るためなどに使用されてきた。一方で近年、金型コーティングの一つである DLC 膜の摩擦中においてもそのような電子エミッションが観測されることが報告され(図2)、薄膜コーティングの破壊現象の観測においても電子エミッションが活用されることが期待される⁷⁾。一方で、薄膜コーティングの破壊靱性値と電子エミッションを関連付けた研究は現在までのところ実施されていない。そこで本研究では、薄膜コーティング破壊時に生じる電子エミッションを測定するという新しい装置の開発を実施し、将来的な破壊靱性値測定のための基礎的実験を実施する。

2. 実験方法

2-1 摩擦しゅう動時の薄膜コーティング破壊による電子エミッション検出装置の開発

本研究では、薄膜コーティングが施された試験片に対して摩擦しゅう動を与えることによりコーティング表面に応力を発生させる破壊応力付加機構を構築した。コーティングに応力が与えられることで薄膜コーティングに亀裂の発生や進展が生じるが、その際に生じる電子エミッションを MCP(micro channel plate)装置を用いることで測定する機構を構築した。MCP は、表面にマクロスケールの微小穴が無数に空いている構造を有している。この微小穴の一つ一つの内面に高電圧を印加することで、電子が微小穴側面に衝突した場合に衝突した電子よりも多くの電子が側面から放出される。この電子の増倍が繰り返されることで微量の電子エミッションを観測可能にするものが MCP 装置の概要である(図3)。本研究では、増倍された電子が MCP 装置に取り付けられた蛍光版に衝突する際に生じる発光を高感度カメラで捉えることで、摩擦時の応力に応じた電子エミッション放出量の測定を可能とした。電子エミッションは大気中分子と衝突することで消失するため、電子エミッションの計測系は 1.3×10^{-4} Pa 以下の高真空環境にする必要がある。従って MPC 装置や試験片は真空チャンバー内に配置されている(図4)。

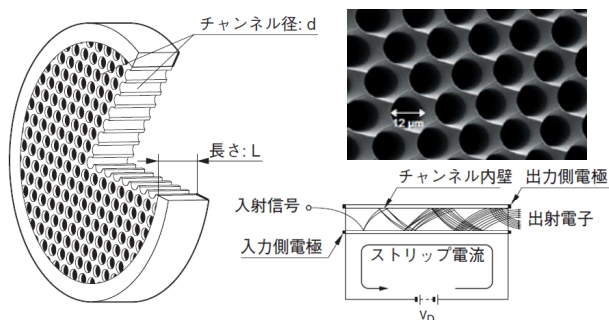


図3 MCP装置の概略。

摩擦しゅう動による応力付加機構の概要を図4に示す。薄膜コーティングに対する摩擦相手材には、曲率を有する試験片を用いる。この曲率を有する試験片は6分力計と直接接続されており、摩擦面に加わる垂直力としゅう動時に発生する水平力が測定される。試験片に加わる垂直力は6

分力計の上方に存在するペローズを介してスライダの押し付け力を調整することで制御する。コーティングされたフラット試験片は、ペローズを介して真空チャンバー外部に設置されたモーターとスライダーにより水平方向にしゅう動させられる。これらの機構を搭載した摩擦試験機を図5のように設計した。そして、実際に図6に示すように装置を完成させた。

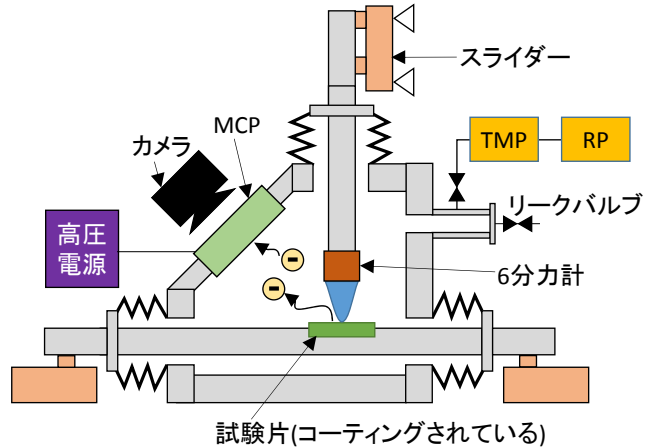


図4 摩擦しゅう動により薄膜コーティングから生じる電子エミッションの測定装置概略。

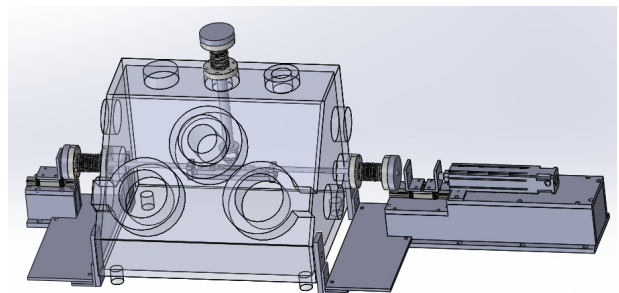


図5 3D-CADにより設計された電子エミッション測定摩擦装置。

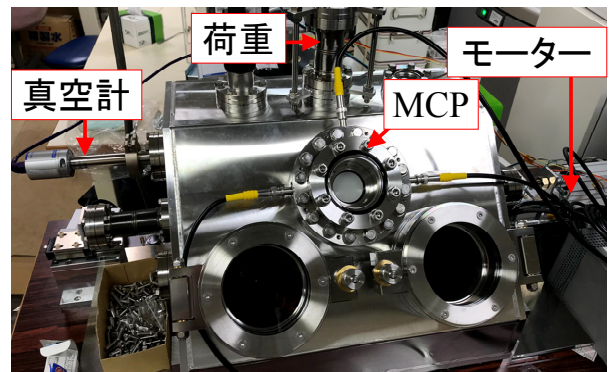


図6 実際に開発された電子エミッション測定摩擦装置の外観写真。

2・2 摩擦時電子エミッション測定実験

電子エミッションを測定する為、MCP 装置へ 5 kV の高圧電圧を印加した。この電圧は、MCP 内の In-Out 端子間に 2 kV、MCP-蛍光面間に 3 kV の電圧を印加することで、電子の増倍と蛍光面への電子の誘因を行った。真空チャンバー内の電離真空計から発生する電子を実際に測定した様子を図 7 に示す。この結果より、本実験装置構成により電子エミッションが観測されることが明らかにされた。

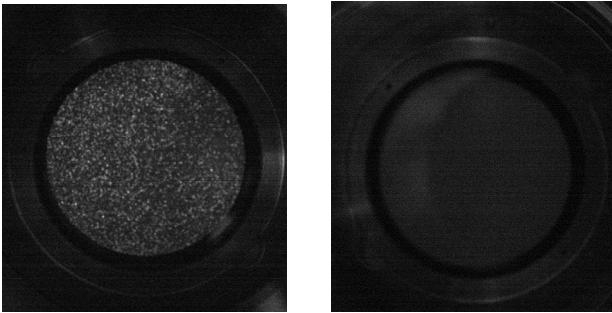


図 7 電離真空計から発生する電子のMCP装置を用いた測定結果。(左)電離真空計稼働時、(右)電離真空計停止時。

摩擦しゅう動試験においては、相手側摩擦球材料に窒化ケイ素を用いた。しゅう動速度は 25 mm/s とし、往復時の加速度は 0.25 m/s² とした。薄膜コーティング材料として、窒素含有 ta-C 膜(ta-CN_x 膜)を用いた。また、しゅう動による電子エミッション観測に関する予備実験として、摩擦帯電を生じやすい樹脂材料である PTFE を用いた摩擦試験を実施した。

2・3 薄膜コーティング成膜試験

本研究では、FCVA 法(filtered cathodic vacuum arc deposition)を用いた ta-CN_x 成膜を実施した。DLC 膜の成膜手法には大別して CVD 法(chemical vapor deposition)と PVD 法(physical vapor deposition)が存在するが、一般的に PVD 法を用いた成膜方法により硬質な DLC 膜を成膜できることが知られている。しかし、PVD 法においては炭素ターゲットよりドロップレットと呼ばれるナノメートルからマイクロメートルスケールのクラスターが形成されてしまうことが知られている。このドロップレットは表面粗さの増加につながり、摩耗の起点、酸化の起点になるため、成膜時にそれを取り除く手法が望まれる。そこで考案された手法が FCVA 法である。FCVA 法では図 8 に示すように炭素ターゲットと成膜基盤が直交する配置になっている。アーク放電によりイオン化された炭素原子はダクトに配置されたコイルが発生させる電磁場により進行方向を曲げられ、最終的に成膜基盤へ到達する。一方で、イオン化することなくターゲットから脱離した炭素クラスターであるドロップレットはコイル電磁場で曲げられることなく直進し、成膜基盤に到達することなく回収される。

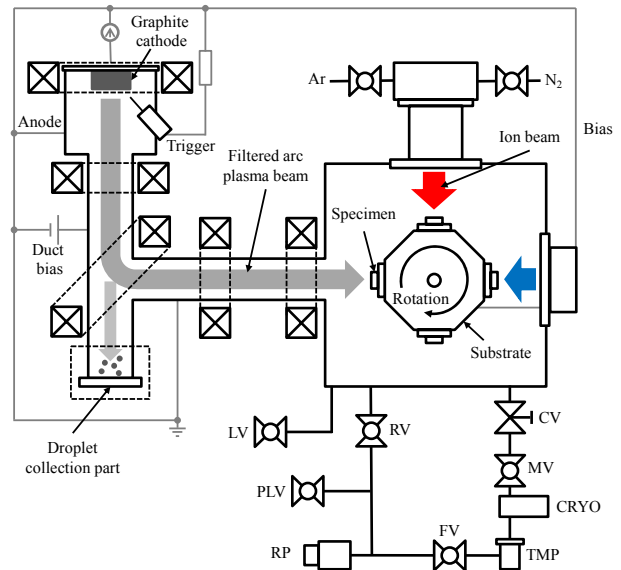


図 8 FCVA 法による ta-CN_x の成膜。

本実験においてもこの FCVA 法を用いることでドロップレットが少なくかつ高硬度の ta-C を成膜した。また本実験では、アーク放電による炭素のイオン化と同時に、イオンビームガンを用いた窒素イオンの照射により ta-C 膜内に窒素原子をドーピングすることで ta-CN_x を成膜した。本実験においては、すでに破壊靱性値が既知であるシリコンウェハ上に ta-CN_x 膜を成膜した。

3. 実験結果と考察

3・1 PTFE を用いた摩擦試験による電子エミッション測定実験

PTFE と窒化ケイ素球を用いた摩擦試験を荷重 3 水準で実施した(0.8 N, 1.5 N, 3.0 N)。また摩擦試験中に放出される電子エミッションを同時に測定した。それらの結果を図 9 に示す。結果として、荷重が 0.8 N から 3.0 N へ増加するにしたがって摩擦係数が減少するという傾向が確認された。電子エミッションに関しては、いずれの試験荷重においても摩擦初期にはほとんど観測されなかったが、摩擦サイクルが 350 秒程度を過ぎたあたりで多くの電子エミッションが観測され始めた。これは、摩擦による帯電により PTFE 表面に電荷がチャージされ、それが摩耗による破壊現象により放出されることで生じたと考えられる。特に、垂直荷重が 0.8 N の試験においては摩擦サイクル 400 秒以降に継続的な激しい電子エミッションが確認された。

今回得られた電子エミッションカウント数の合計と、その試験片における摩耗量を比較した結果を図 10 に示す。この結果より、電子エミッションが多く観察された試験片ほど摩耗量が多いことが明らかにされた。通常摩耗量は試験後に表面を観察することでしか分析できないが、本試験手法を用いることで、摩擦が進行するに従いどのように摩耗量が推移するかを測定することが可能となる可能性が

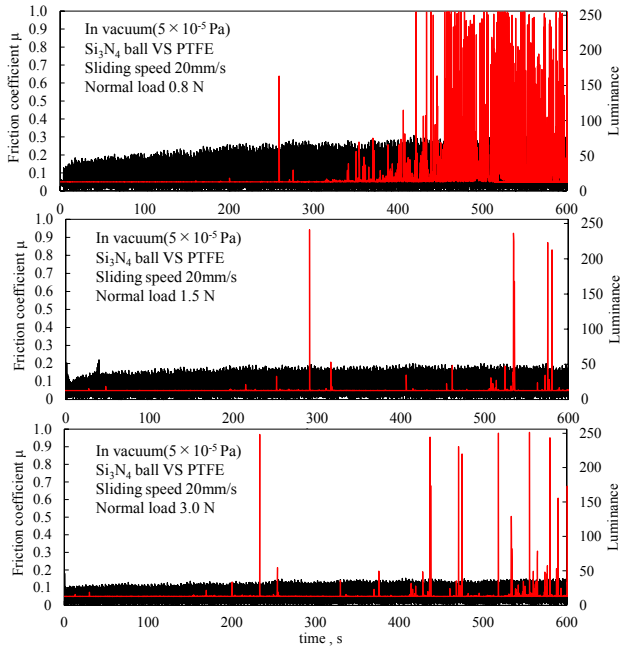


図9 PTFE と窒化ケイ素を用いた場合の摩擦係数の時間変化と検出された電子エミッション量。

示され、本研究で新しく開発された試験装置の別の利用可能性が示された。垂直荷重の増加により摩擦耗量も増加するというものが一般的な摩擦現象であるが、今回は最も小さい荷重である 0.8 N の条件において最も電子エミッション量と摩擦耗量が大きくなること示された。PTFE は自己潤滑性を有する低摩擦材料として知られているが、低摩擦荷重条件においては良好なトライボフィルムを形成しないことが知られている⁸⁾。本研究においてもその現象により、0.8 N の軽荷重においては潤滑性を有するトライボフィルムが形成されず大きな摩擦が生じたと考えられる。

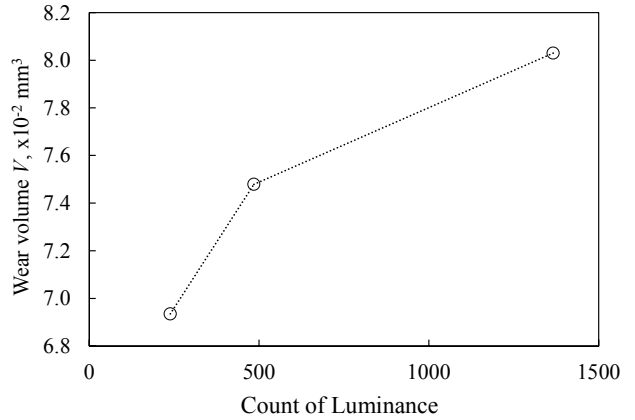


図10 PTFE と窒化ケイ素を用いた摩擦試験における摩擦耗量と電子エミッションカウントの関係。

3・2 ta-CN_x を用いた摩擦試験による電子エミッション測定実験

図11に ta-CN_x を用いた場合の摩擦係数の推移とその際の電子エミッション測定結果を示す。荷重が 0.75 N の場合には、摩擦サイクル 100 秒までは平均 0.1 程度の摩擦係数を示したが、それ以降の急激な摩擦係数の増大が確認された。この試験片の電子顕微鏡(SEM)を用いた表面観察を実施したところ、ta-CN_x 膜の摩滅が確認され、この摩擦係数の増大は基材のシリコンウェハと窒化ケイ素球の摩擦に推移したために発現したと考えられる。また、摩擦係数の急激な増大の直前に電子エミッションの放出が確認されており、この瞬間に ta-CN_x 膜とシリコンウェハの界面で剥離が生じ、電子エミッションが観察されたと考察される。垂直荷重が 4.0 N の場合には、摩擦初期から非常に大きな摩擦係数を示した。SEM 表面観察からは、垂直荷重 0.75 N の時と同じようにしゅう動部における

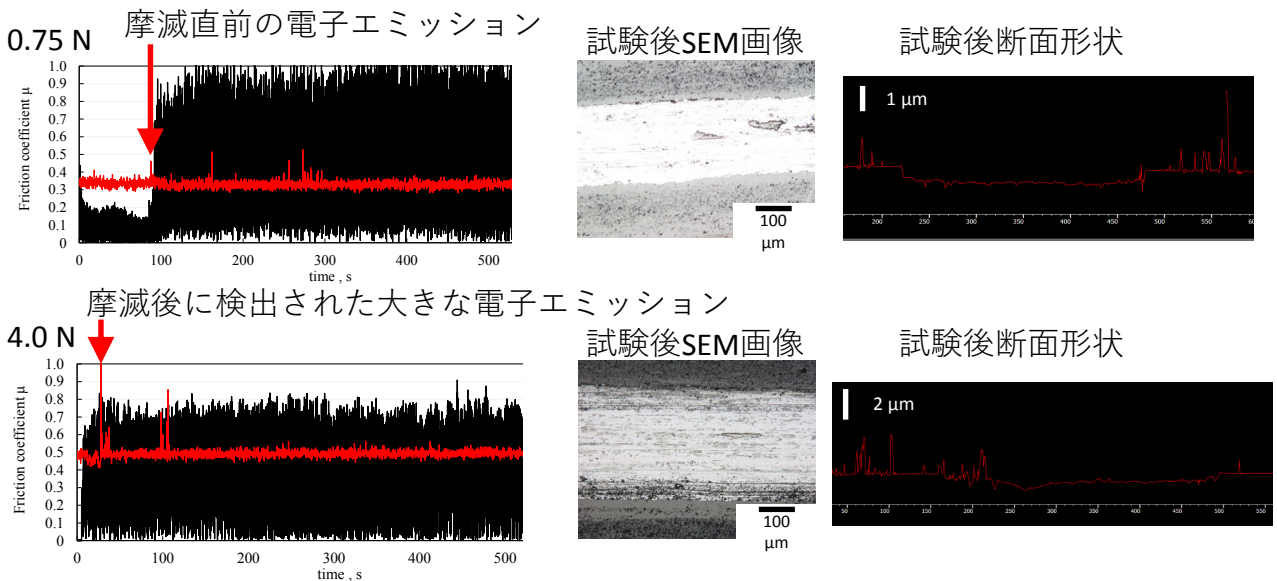


図11 ta-CN_x 膜と窒化ケイ素を用いた摩擦試験における摩擦係数の推移、電子エミッション量、摩擦試験後の SEM 表面観察画像と摩耗痕の断面形状測定結果

ta-CN_x 膜の摩滅が観察された。また、摩擦係数が最大の値に漸近するタイミングで大きな電子エミッションの放出が観察された。従って、電子エミッションの計測は ta-CN_x 膜が完全に摩滅する瞬間の測定に成功したと考えられる。

4. 研究のまとめ

本研究は、薄膜コーティングに摩擦応力を与えることにより微小破壊現象を生じさせ、その際の電子エミッションを測定することで破壊靱性値を算出することを可能とする装置を新しく開発した。開発された装置は、摩擦時に発生する電子エミッションを測定することに成功した。

PTFE を用いた摩擦試験では、摩擦帯電と摩耗に起因すると考えられる電子エミッションの測定に成功した。また、摩耗量と電子エミッション量が線形の関係の有ることが明らかにされた。従って、電子エミッションカウント数の経時変化を解析することで、摩擦試験後の表面観察以外で測定することが難しい摩耗量の摩擦中推移を推定することが可能であるという新しい装置の応用可能性が明らかにされた。

ta-CN_x を用いた摩擦試験では、摩擦係数が急激に増大するタイミングでの電子エミッションが観察され、ta-CN_x 膜と基材間の剥離現象が電子エミッションにより観察されていることが明らかにされた。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団の研究助成により実施されました。貴重なご支援に感謝いたします。

参考文献

- 1) Motoyuki MURASHIMA・Noritsugu UMEHARA,・Hiroyuki KOUSAKA :Tribology Online, 159-167 (2016), 11.
- 2) 大山慎太郎・梅原徳次・上坂裕之・鄧興瑞・村島基之・堀江茂・松山洋介:日本機械学会論文集, 1-10 (2017), 83.
- 3) Motoyuki Murashima・Koki Hojo・Shigehiro Ito・Noritsugu Umehara・Takayuki Tokoroyama・Tomonori Takahashi・Minoru Imaeda:Langmuir, (2021), in press.
- 4) Mohd Myhyiddin Bin Mustafa・Noritsugu Umehara・Takayuki Tokoroyama・Motoyuki Murashima・Akinori Shimata・Yoshiharu Utsumi・Hideki Moriguchi : Tribology Online, 388-397 (2019), 14.
- 5) Mohd Myhyiddin Bin Mustafa・Noritsugu Umehara・Takayuki Tokoroyama・Motoyuki Murashima・Akinori. Shibata・Hideki Moriguchi:Tribology International, 1-14 (2020), 147.
- 6) M. Nastasi・P. Kodali・K. C. Walter・J. D. Embury・R. Raj・Y. Nakamura:Journal of Materials Research, 2173-2180 (2011), 14.
- 7) Alessandra Ciniero・Julian Le Rouzic・Lain Baikie・Tom Redyhoff :Wear, 133-199 (2017), 374-375.
- 8) Yuan Xiang-Dong・Xiao-Jie Yang:Wear, 291-297(2010), 296.