

論文

## 窒化チタン膜の摩擦挙動に及ぼすハロゲンイオン注入の影響

三尾 淳<sup>\*1)</sup> 仁平宣弘<sup>\*1)</sup> 相澤龍彦<sup>\*2)</sup>

Effect of halogen ion implantation on friction behavior of titanium nitride films

Atsushi MITSUO, Nobuhiro NIHIRA and Tatsuhiko AIZAWA

ABSTRACT The effect of halogen ion implantation into titanium nitride films on the tribological properties against steels was investigated. TiN films were prepared on high speed tool steel substrates by means of ion plating with a thickness of approximately 2  $\mu\text{m}$ . Ion implantation up to  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> was performed on the TiN surface at an energy of 50 and 100 keV for fluorine and chlorine ions, respectively. Friction and wear tests were carried out by a pin-on-disk tribometer with stainless steel balls as a counter material. No adhesion of the counter material was recognized in the wear tracks of F and Cl implanted TiN films. Further, the wear volume of the counter material was reduced by halogen ion implantation. Cl implantation significantly reduced the friction coefficient of TiN films. However, F implantation has nothing to do with the reduction of friction coefficient. Difference of F and Cl in tribological properties is thought to originate from the difference of chemical reaction with the counter material.

Keywords Ion implantation, Halogen ion, Fluorine, Chlorine, Friction, Titanium Nitride film

## 1. はじめに

ドライプロセスであるイオンプレーティングなどのPVD(物理気相蒸着)法または熱CVDなどのCVD(化学気相蒸着)法により生成される硬質膜は、金型や切削工具の寿命改善を目的とした表面処理方法として多方面に用いられるようになってきた。最近では、摺動部材への応用も実用化に入り、特にピストンリング<sup>(1)</sup>やカムフォロワー(タペットシム)<sup>(2)</sup>など自動車エンジン部品への適用は、今後のこの分野への硬質膜適用を加速するものと予測される。

これらの硬質膜に要求される特性は、被加工物より硬質で耐摩耗性があることや、化学的に安定で腐食などの変質を起こしにくいこと、摩擦係数が低く硬質膜自身のみならず摺動相手材の摩耗も抑制できることなどが挙げられる。一般に多く用いられているTiN(窒化チタン)膜やTiC(炭化チタン)膜はこの特性のいくつかを満た

し、ドライプロセスによる硬質膜の開発初期から利用され続けている。

しかしながら近年では、摩擦摩耗特性に加え、高温酸化特性などの耐熱性や、熔融金属あるいは化学物質に対する耐食性も兼ね備えるといった、より一層の性能向上が要求されるようになり、硬質膜は種々の改良が行われている。

改良法の例は、2種以上の硬質膜を積層する多層化、3種以上の元素から硬質膜を構成する多元化などである。現在PVD法またはCVD法で成膜されている多元系硬質膜としては、TiNをベースに炭素(C)を添加したTiCN<sup>(3)</sup>やアルミニウム(Al)を添加したTiAlN<sup>(4)</sup>などがある。これらの多元系硬質膜の成膜には、新規の装置開発が必要、あるいは最適な成膜条件を見出すまでの時間を要する、といった問題点がある。

そこで本研究ではイオン注入法を用いて第三元素を添加し、多元系硬質膜の模擬をすること、さらには硬質膜の表面特性改善に有用な添加元素をイオン注入法により見出すことを試みた。イオン注入法は、原理的には任意

\*1) 表面技術グループ

\*2) 東京大学 先端科学技術研究センター

の元素を任意の固体基板表面層に添加できる特徴を有している。本報告では、ハロゲンに属する元素をイオン注入したTiN膜の摩擦挙動について報告する<sup>(5),(6)</sup>。

## 2. 実験方法

基板には、市販の粉末高速度工具鋼を用いた。形状は機械加工により 25mm、厚さ約4mmに調整し、焼入れ焼戻しの後片面をダイヤモンド砥粒により鏡面研磨した。この基板の全面に中空陰極放電(HCD)型の工業用イオンプレーティング装置を用いて厚さ約2μmのTiNを成膜し、試験片とした。成膜中は、723Kに温度設定したヒーターで基板加熱を行った。

イオン注入には半導体製造用の装置を用いた。イオン注入するハロゲンには、フッ素(F)または塩素(Cl)を選んだ。フッ素イオン注入の場合には、イオン源に四フッ化メタン(CF<sub>4</sub>)ガスを導入してイオン化し、質量分離して一価のフッ素イオンのみを選択した。塩素イオン注入の場合には、イオン源に装填した固体蒸発源にて純度99.99%の三塩化アルミニウム(AlCl<sub>3</sub>)を気化した後イオン化し、質量分離して一価の塩素イオンのみを選択した。イオンの加速電圧は、フッ素イオン注入時は50kV、塩素イオン注入時は100kVとした。イオン注入量は $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>の範囲で行った。また、比較のために加速電圧100kVでアルゴン(Ar)をイオン注入したTiN膜も用意した。イオン注入中の平均イオンビーム電流密度は約2~4μA/cm<sup>2</sup>であった。なお、処理中の温度制御は行っていない。

イオン注入後の試料については、入射角度を1°に固定した薄膜X線回折法により試料表面層の構造解析を行った。一部の試料については、アルゴンイオンスパッタリングを併用したX線光電子分光分析(XPS)により、イオン注入層の深さ方向元素分布測定および化学結合状態の解析を行った。

摺動特性の評価にはボール・オン・ディスク型の摩擦摩耗試験機を用い、相手材としてステンレス鋼(SUS304)のボールを選んだ。試験条件は、荷重2または5N、相対摺動速度10または100mm/sとし、摩擦係数の変化を記録した。また、試料表面の摩耗痕を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、さらにエネルギー分散型X線分光装置(EDS)により元素分析を行った。その他、触針式表面粗さ計を用いて摩耗痕の深さ測定を行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 イオン注入層の解析

Fig.1に、イオン注入後のTiN膜のX線回折結果を、未注入のTiN膜のものと比較して示す。フッ素、塩素、ア

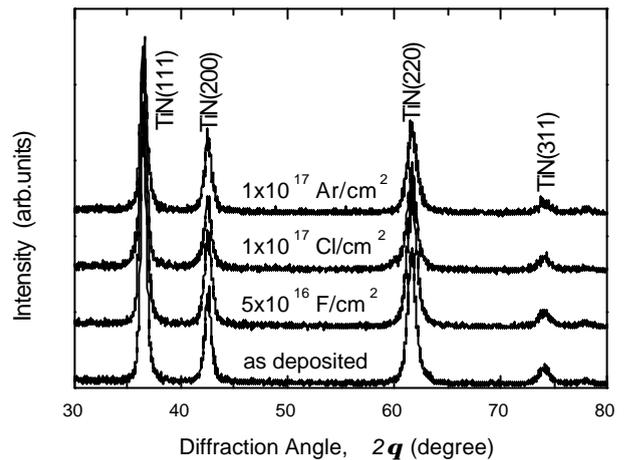


Fig.1 Friction coefficient of TiN films implanted with F- and Cl-ion, tested with stainless steel ball.

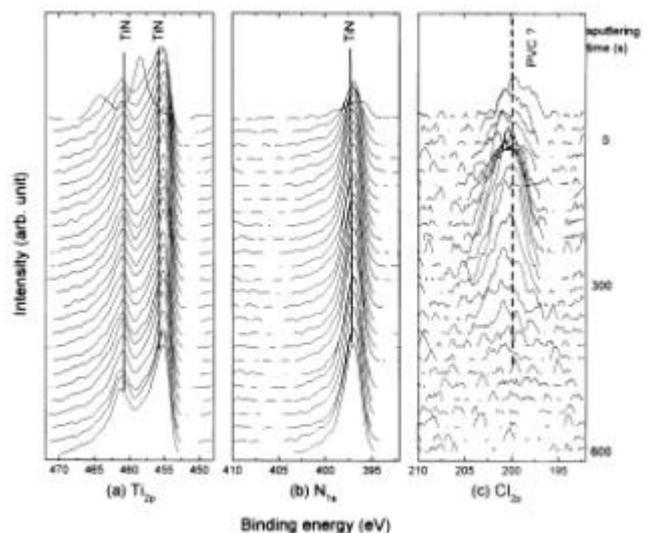


Fig.2 Depth profiles of Ti, N and Cl measured by XPS.

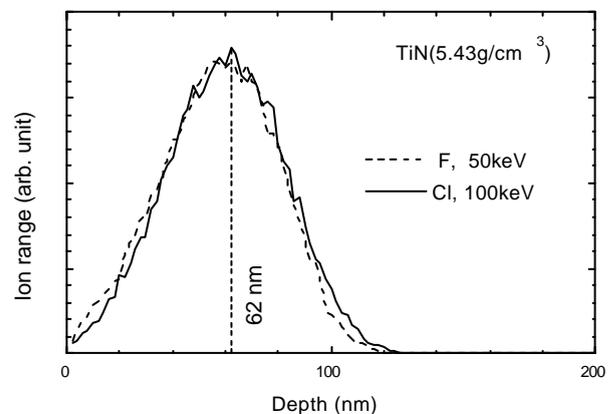


Fig.3 Calculated depth profile of F- and Cl- ion implanted TiN films.

ルゴンいずれのイオン注入においても、TiN単相以外の新たな回折ピークは出現せず、注入イオンとTiN膜の間に化合物等の形成は起こらなかったものと推測される。また、本研究におけるイオン注入量は、ピーク濃度で10mol%以下と予測されるため、TiN結晶中へ固溶しているものと考えられる。ただし、X線入射角度を1°にした場合の侵入深さはおよそ1μmと計算されるため、イオン注入層のみならずイオンが到達していないTiN膜も同時に調べていることになる。したがってイオン注入層の結晶構造については今後さらに詳細な検討が必要である。

XPSによる深さ方向分析結果をFig. 2では、最大注入量の $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>の場合に、塩素のガウス状分布を確認できた。このときの最大塩素濃度はおよそ5 mol%程度であった。また、最大塩素濃度を示す深さは、計算機シミュレーション「TRIM」コード<sup>(7)</sup>によると注入エネルギー100keVの場合約60nmであった。Fig. 3に示すように、この深さは50keVのフッ素イオン注入のものと同様であった。なお、計算にあたってはTiNの密度を5.43g/cm<sup>3</sup>と仮定した<sup>(8)</sup>。TiN中の原子配列はランダム、等の仮定を行った。

イオン注入量が少ないため明確なCl<sub>2p</sub>スペクトルが得られず、結合状態の解析は不十分であるが、現段階では約200eVの結合エネルギーを観測している。この値は、金属との塩化物に見られるものよりも、有機塩素化合物のものに近い。こうした化合物の中には、塩化パラフィンのように潤滑油中に添加される極圧添加剤として用いられるものがある。今後より詳細な検討が必要ではあるが、極圧添加剤が摩擦摩耗特性の改善に有益であることはすでに報告されており<sup>(9)</sup>、摩擦界面における塩素の存在は重要であると考えられる。実際に摩擦摩耗試験を行った結果を次に述べる。

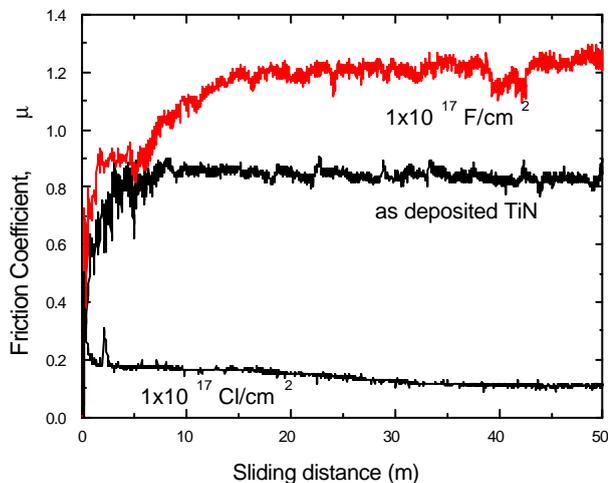


Fig.4 Friction coefficient of TiN films implanted with F- and Cl-ion, tested with stainless steel ball.

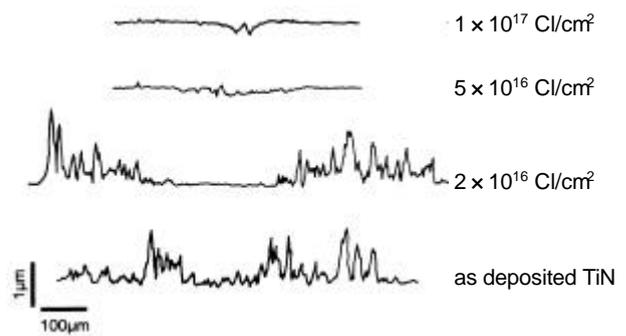


Fig.5 Cross-sectional profiles of wear track on Cl-implanted TiN film after friction tests with stainless steel ball.

### 3.2 摩擦特性

Fig. 4は、相手材にステンレス鋼を用い、荷重5N、摺動速度10mm/sとしたときの摩擦係数の変化を示したものである。未注入のTiN膜では試験開始直後から相手材の凝着が起こって摩擦係数が高くなった。この挙動は塩素イオン注入量が少ないTiN膜でも同様であった。 $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>の塩素イオン注入TiN膜では、試験開始直後には相手材の凝着が起こったが、その後解消され、摩擦係数が0.2程度まで低くなった。これは、注入イオンの濃度が表面より内部で高くなることを反映した結果と考えられる。 $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>の塩素イオン注入TiN膜では、試験開始直後から0.2程度の摩擦係数となった。

摩擦摩耗試験後にTiN膜上の摩耗痕をSEM観察した結果、未注入TiN膜の摩耗痕には付着物が認められ、EDSによる元素分析の結果相手材のステンレスであることを確認している。この部分では多量の酸素も検出され、酸化も同時に起こっていることがわかった。これに対し、塩素を $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>注入したTiN膜の摩耗痕には、このような凝着現象は認められなかった。

なお、質量数35である塩素と質量数が近いアルゴン（質量数40）をイオン注入した場合には、未注入のTiN膜とほとんど同様の結果であった。したがって上記の摩擦挙動はイオン注入にともなうエネルギー付与による構造変化の結果ではなく、塩素の添加そのものに起因することが確認された。

Fig. 5に、摩擦摩耗試験後にTiN膜上の摩耗痕の断面形状を触針式表面粗さ計を用いて測定した結果を示す。未注入TiN膜の摩耗痕の中央部には著しい突起が存在することがわかる。これは前述したように相手材のステンレスの付着によるものである。このため、TiN膜そのものは摩耗を起こしていない。最も低い $2 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>の塩素イオン注入TiN膜では、摩耗痕中央部の突起は認められなくなり、周囲に存在するようになった。SEMによる観察の結果、これらの突起は摩耗粉であることが判

明した。したがって、塩素イオン注入によりTiN膜とステンレス鋼との間の摩擦形態は凝着摩耗からざつき摩耗へと移行することが明らかとなった。 $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>以上の塩素イオン注入TiN膜では、摩耗粉の量がさらに減少した。

硬質膜を摺動部材として利用する場合、硬質膜自身が耐摩耗性を有するだけでは不十分である。つまり、相手材を摩耗させないことも重要である。

Fig. 6に、摩擦摩耗試験後の相手材の摩耗量を、アルゴンイオン注入の場合と比較して示す。アルゴンイオン注入では注入量に依らず、相手材のステンレスの摩耗量は未注入TiN膜とほぼ同様となった。塩素イオン注入TiN膜では、 $2 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>の注入量を越えると相手材の摩耗量は激減し、最大注入量の $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>では未注入の場合に比べて約三桁の減少を示した。

このとき、発生した摩耗粉をEDSにより元素分析したところ多量の塩素が検出されたため、TiN膜中の塩素は摩擦界面において何らかの潤滑作用を担っていることが予測された。

#### 4. まとめ

耐摩耗性材料として広く利用されているTiN膜の無潤滑状態における摩擦摩耗特性改善のために、2種類のハロゲン元素をイオン注入した。

フッ素イオン注入は、摩擦係数低減の効果は無く、却って悪化させることが判明した。しかしながら、相手材の摩耗量は低減させることができた。

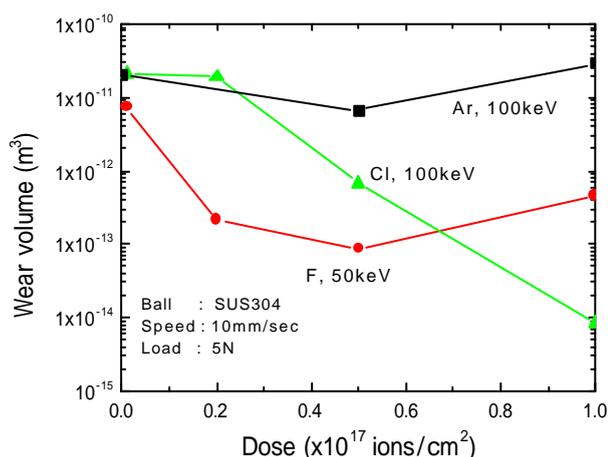


Fig.6 Wear volume of counter material after friction tests against TiN films implanted with F-, Cl- and Ar-ion.

塩素イオン注入では、注入量の増加にともない摩擦係数の大幅な低減が認められた。また、相手材の摩耗量も同時に激減することが明らかとなった。質量数が同程度のアルゴンをイオン注入してもこのような摩擦摩耗特性

改善効果は認められなかったことから、TiN膜へのイオン注入にともなう高エネルギー粒子の衝突効果ではなく、塩素の添加そのものによる効果が重要であることが判明した。イオン注入した塩素は、摩耗粉中にも存在することから、TiN膜とステンレス鋼との摩擦界面において何らかの化学反応を起こし、潤滑作用をもたらすものと考えられる。

上記2種類のイオン注入では、摩擦摩耗特性に及ぼす効果が異なったが、これは添加する元素の化学反応性の違いによるものと思われる。イオン注入したハロゲンのTiN膜中における存在状態および摩擦界面における作用機構については、さらなる検討が必要である。

今後、本研究の内容を直接一般産業へ実用することは、装置コスト・処理速度、複雑形状への対応などの点で困難と思われる。しかしながら、塩素イオン注入では通常の表面改質の目的で行われるイオン注入量より一桁近く少ない注入量で摩擦摩耗特性改善の効果が得られる点は特徴的である。

一方イオンプレーティング等による硬質膜は多方面に応用され始めてから久しく、処理コストも下がってきてその用途は拡大の一途をたどっている。現在、こうした硬質膜におけるトレンドはユーザーの用途に合った特性を実現することにあり、TiN膜に他の元素を添加した三元系・多元系膜の必要性が高くなると考えられる。

#### 参考文献

- [1] 宮本泰介 : トライボロジスト, 41, 929 (1996).
- [2] 加納 眞, 坂根時夫, 松浦正晴 : トライボロジスト, 42, 673 (1997).
- [3] E. Bergmann, H. Kaufmann, R. Schmid and J. Vogel : Surf. Coatings Technol., 42, 237 (1990).
- [4] W-D. Münz : J. Vac. Sci. Technol., A4 (6), 2717 (1986).
- [5] A. Mitsuo and T. Aizawa : Materials Transactions, JIM, 40, 1361 (1999).
- [6] A. Mitsuo and T. Aizawa : to be published in Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress, (2001).
- [7] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark : The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press, New York, (1985).
- [8] American Ceramic Society, Inc.: Ceramic Source, 6, 345 (1990).
- [9] S. Kataoka, J. Kihara and T. Aizawa : Proc. 3rd Int. Conf. on Technology of Plasticity, Kyoto, Jpn. Soc. Technol. Plasticity, Vol.1, 1990, 575.

(原稿受付 平成12年8月1日)