

令和元年6月24日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05991

研究課題名(和文) DLC膜の機能性設計を目指したSi添加DLC膜の高耐熱化メカニズムの解明

研究課題名(英文) Elucidation of mechanism of high heat resistance on Si doped DLC film for design the functionality of DLC film

研究代表者

池永 訓昭 (ikenaga, noriaki)

金沢工業大学・工学部・准教授

研究者番号：30512371

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：これまでに、DLC膜に微量のSiを添加することで1000℃でも酸化しないDLC膜の開発に成功してきたが、そのメカニズムに関しては明らかにできていなかった。本研究ではこれら耐熱性が確認された高耐熱DLC膜の耐熱性発現メカニズムを解明することで、DLC膜の機能設計の可能性を明らかにする。今回、作製した高耐熱DLC膜の膜中での元素の存在形態の分析をおこなった結果、耐熱性が改善されたSi添加DLC膜の表層に新規層が形成されており、その新規層中にはSiO<sub>2</sub>微結晶が確認された。また、微量ではあるがC元素も混在していたことから、C含有SiO<sub>2</sub>膜構造が低摩擦係数を発現することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

DLC(Diamond Like Carbon)膜は高硬度・低摩擦係数の特性を有した硬質膜としてよく知られており、自動車部品や医療部品など比較的高付加価値な産業分野に応用されている。このように、DLC膜は優れた機械的特性を有しながらも、耐熱性がTiNなどの他の硬質膜よりも低いため、その応用分野が限定されていた。そこで、高耐熱なDLC膜を実現すべく、これまでの研究で実現できていた高耐熱DLC膜の耐熱性発現メカニズムを解明することで、高温環境下でも優れた機械的特性を有する機能膜を実現するための知見を得るに至った。

研究成果の概要(英文)：The high heat resistance Si doped DLC film which isn't oxidized even 1000℃ had succeeded in development in previous study. However, the mechanism was not clearly. In this study, a possibility of the functional design of a DLC film is made clear by elucidating of mechanism of high heat resistance. The results of structure analysis on the Si doped DLC films from point of view of existence form of Si element in these film, the new layer is formed on the surface of Si doped DLC film and the SiO<sub>2</sub> microcrystal is confirmed in the new layer. So, it was clear that the low friction coefficient of Si-DLC film having high heat resistance was realized by the new layer including C element.

研究分野：プラズマ工学，機能性薄膜，薄膜評価・分析

キーワード：DLC膜 耐熱性膜 機能性膜 元素添加膜

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

DLC(Diamond Like Carbon)膜は機械的特性(硬度, 摩擦摩耗特性など)が他の硬質膜と比べて優れていることが既に多くの研究報告によって明らかにされており, それらの特性は TiAlN に代表される機能性硬質膜よりも優れているため工業応用も盛んに行われている. しかし, DLC 膜の耐熱性が低い(約 400°C)ことは以前から指摘されていた. DLC 膜の耐熱性を改善するために, 膜中の水素量を低減することで 500°C の耐熱性は実現されているものの, TiAlN 膜(約 800°C) と比べると未だ不十分である. それゆえに DLC 膜は優れた硬質膜として期待されながらも他の硬質膜の代替材料になりえていない. それにもかかわらず, 今日でも精力的に研究がなされ, その応用分野が日々拡大しているのは低摩擦で低摩耗の機能が産業応用上非常に魅力的であることを示している. このような背景の中, 原子状 Si を一定量添加したときにのみ, 従来の DLC 膜の特性(低摩擦係数)を損なうことなく 1000°C の耐熱温度を有する高耐熱 DLC 膜をこれまでの研究で確認した. その原因として膜中で熱的に安定な微結晶が形成されていると推察はできるものの, 耐熱性の改善につながる決定的な根拠が得られていなかった. そこで本研究では, 添加した原子状 Si の膜中での存在形態を明らかにすることで, 耐熱性が改善するメカニズムの解明に資する知見を得る.

### 2. 研究の目的

本研究では(1)高耐熱 Si 添加 DLC 膜の作製, (2)種々の温度で熱処理した Si 添加 DLC 膜の膜構造評価の 2 つの課題に取り組む. (1)は C ターゲットと Si チップを使った DC スパッタで種々の Si 添加率の試料を作製し, 高温熱処理した後の摩擦係数および膜硬度から耐熱性発現を確認する. (2)は(1)で作製した各種試料において, 膜中の Si の結合状態を TEM およびラマン分光分析で評価する.

### 3. 研究の方法

#### (1). 高耐熱 Si 添加 DLC 膜の作製

これまでの研究で耐熱性が確認された Si を添加元素とし, DC マグネトロンスパッタ成膜で各種添加率に調整した Si 添加 DLC 膜を Si 基板上に成膜する. 作製した各種 Si 添加 DLC 膜を, マップル炉を用いて 600~1000°C の大気圧雰囲気中で 60 分間保持して熱処理を行い, 熱処理前(as depo.) および熱処理後(600°C, 1000°C)の摩擦係数を, トライボメータを用いて測定した. また, Si の添加率測定にはエネルギー分散型 X 線分光装置(EDX)を用いた.

#### (2). Si 添加 DLC 膜の膜構造評価

(1)で作製した各種試料において, 膜中の Si の結合状態を TEM およびラマン分光分析で評価する. 耐熱性は原子状の Si を水素フリーの DLC 膜に添加した場合にのみ発現することがわかっていることから, 高温で熱処理した Si 添加 DLC 膜中の微小結晶粒の観察をもって存在形態を確認する. 仮に DLC 膜中に形成される結晶が微小な場合, 抗倍率 TEM 観察で存在形態を確認する.

### 4. 研究成果

#### (1). 高耐熱 Si 添加 DLC 膜の作製

図 1 に示す Si 添加 DLC 膜スパッタ成膜装置を用いて種々の Si 添加率に調整した試料を作製した. Si 添加 DLC 膜成膜装置は DC マグネトロンスパッタリング機構と試料表面クリーニング機構を備えており, チャンバー上部には Cr を 2 μm 成膜した Si 基板<100>(10mm×15mm)を設置して種々の Si 添加 DLC 膜を成膜する. チャンバー下部には DLC 成膜用の炭素ターゲットを設置している. 炭素ターゲット上に Si チップを円周上に配置し, 設置するチップの数を調整することで DLC に添加する Si 添加率を調整できるようにした. Si 添加 DLC 膜は表 1 に示すように, 圧力 0.2Pa, Ar 流量 2sccm の雰囲気中で DC マグネトロンスパッタによって成膜し, 膜厚が 250nm 一定となるように成膜時間を調整した. 表 2 に, 作製した Si 添加率の異なる 3 種類の試料(試料 N01~N03)の Si 添加率および摩擦係数を示す.

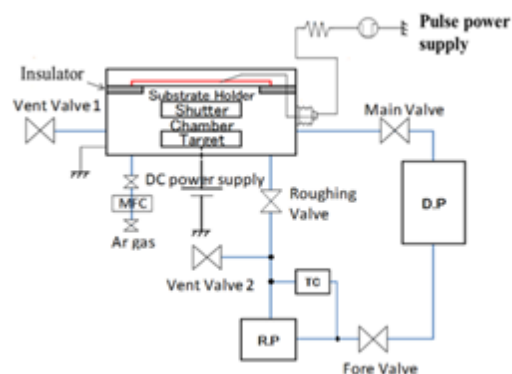


図 1 Si 添加 DLC 膜成膜装置概略図

表 1 成膜条件

Pressure [Pa]	0.2
Ar Gas flow rate [sccm]	2.0
DC current [mA]	300
Film thickness [nm]	250
Deposition time [min]	18/15/12/9
Si chip area [mm <sup>2</sup> ]	0/50/100/200

表 2 作製した Si 添加 DLC 膜の Si 添加率と摩擦係数

試料	Si 添加率 [at.%]	摩擦係数		
		as depo.	600°C	1000°C
NO1	5.70	0.052	0.842	-
NO2	11.16	0.115	0.179	0.115
NO3	18.98	0.113	0.172	0.113

(2). Si 添加 DLC 膜の膜構造評価

作製した各種 Si 添加 DLC 膜の熱処理前後のラマンスペクトル, 断面 TEM 観察および EDX 分析をおこなった。

図 3 に各種試料の熱処理前後のラマンスペクトルを示す。試料 NO1 (5.70at.%) では熱処理前に見られた 1500cm<sup>-1</sup> 付近のブロードなピークが, 熱処理後には見られず, 膜自体が DLC 膜ではなくなっている, もしくは膜自体が消失していると考えられる。一方で, 試料 NO2 (11.16at.%) および NO3 (18.98at.%) では, 1350cm<sup>-1</sup> 付近に新たなピークが確認された。これは高温に暴露した DLC 膜によく見られるピークである。これらの結果から, DLC 膜に添加した Si の濃度によって, 高温環境下での構造変化が異なることがわかる。

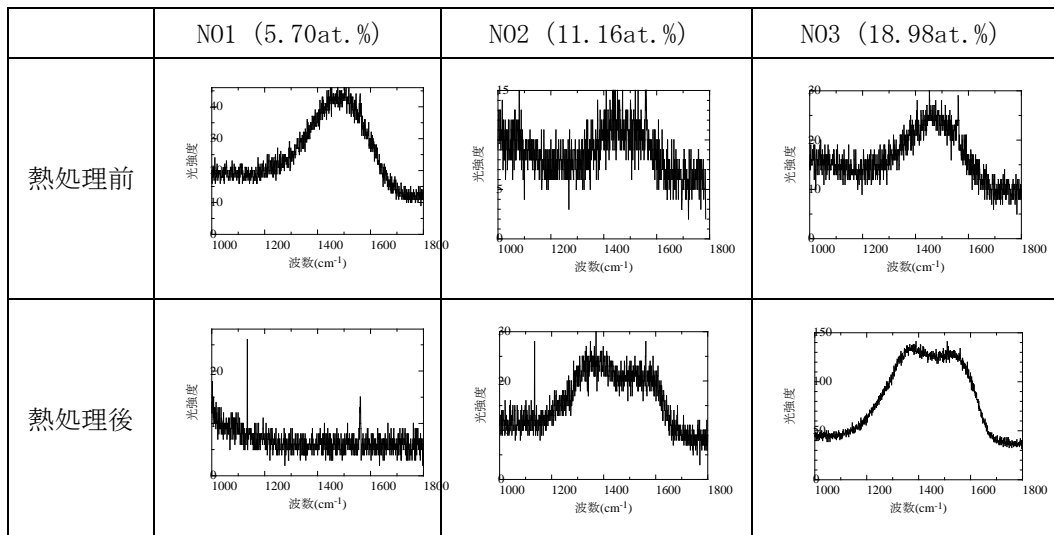
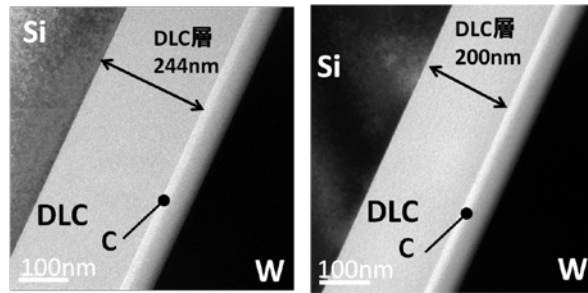


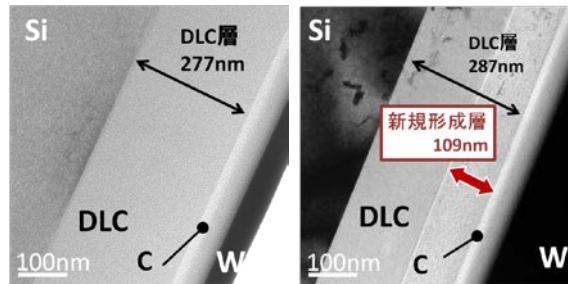
図 3 各種試料の熱処理前後のラマンスペクトル (1000°C, 60 分保持)

図 4 に熱処理前後の断面 TEM 像を示す。試料 NO1 においては, 熱処理後で膜厚が約 44nm 薄くなっているのに対し, 試料 NO2, NO3 においては膜厚が 10~40nm 程度厚くなっている。さらに試料 NO2, NO3 の最表面には, 熱処理前には見られなかった新たな層 (以下新規層) が約 100nm 形成されていることがわかる。この新規層は試料 NO1 では確認されないことから, 添加した Si 添加率によっては形成する場合としない場合があることがあり, 耐熱性の発現の一員であることが示唆される。



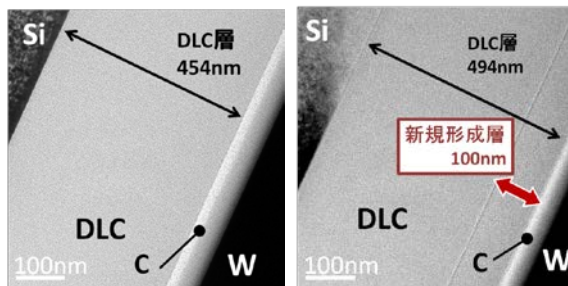
熱処理前 熱処理後

(a) NO1 (5.70at.%)



熱処理前 熱処理後

(b) NO2 (11.16at.%)



熱処理前 熱処理後

(c) NO3 (18.98at.%)

図4 各種試料の熱処理前後の断面 TEM 像

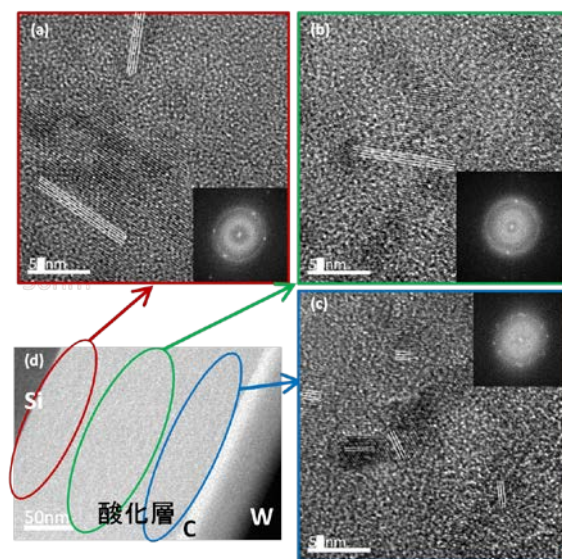
次に、断面 TEM 像で確認された新規層の組成を分析するため、EDX による元素分析をおこなった結果を表 3 に示す。なお、表 2 に示した各種 Si 添加 DLC 膜の Si 添加率は、Si と C の 2 元素で添加率の定量分析をおこなったのに対し、表 3 の分析では Si, C, O の 3 元素で分析をおこなったため、表 3 の Si 添加率は表 2 の Si 添加率と若干異なる値を示している。表 3 より、新規層の形成が確認されなかった試料 NO1 では、熱処理後に O が上昇し、C が劇的に減少しており、Si:O=1:2.16 の比率になっていることから、熱処理によって DLC 層全体が酸化し、 $\text{SiO}_2$  になっていると考えられる。一方、新規層の形成が確認された試料 NO2, NO3 の DLC 層においては、NO1 の試料と比べて C 元素の減少が小さいことがわかる。したがって、試料 NO2, NO3 の DLC 層は酸化していないと言える。しかし、新たに形成された新規層では、NO1 ほどではないものの、O 元素の上昇と C 元素の減少がみられ、参加していることがわかる。また、Si:O の組成比が約 1:2 となっていることから、新規層は NO1 と同様参加しており、 $\text{SiO}_2$  が支配的な膜に構造変化していると考えられる。

表 3 各種試料における 3 元素 (Si, C, O) の組成分析結果

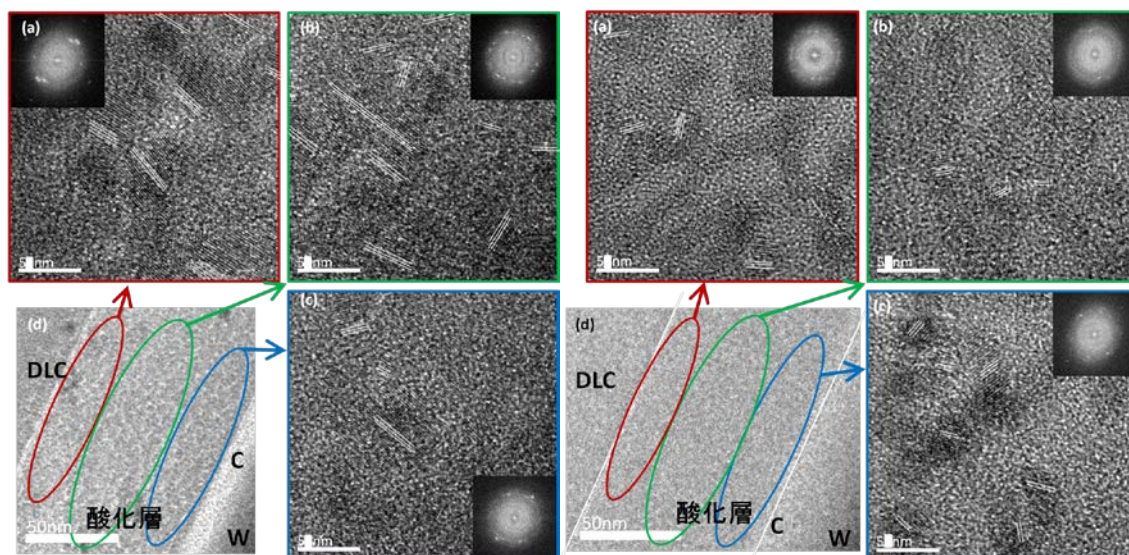
試料 (2 元素分析時 の Si 添加率)	熱処理前[at. %]			熱処理後[at. %] (DLC 層)			熱処理後[at. %] (新規層)		
	C	O	Si	C	O	Si	C	O	Si
NO1(5.70at.%)	93.20	1.64	5.16	4.06	65.63	30.32	-	-	-
NO2(11.16at.%)	88.78	2.16	9.06	85.00	1.87	13.13	12.75	57.58	29.66
NO3(18.98at.%)	79.53	4.71	15.76	90.07	3.12	6.81	59.51	27.13	13.36



試料 N01 の DLC 層および試料 N02, N03 の新規層が  $\text{SiO}_2$  に構造変化していることを確認するため、高分解能 TEM 観察を行った結果を図 5 (a) ~ (c) に示す。試料 N01 では DLC 層全体にわたって、膜中に  $\text{SiO}_2$  の微粒子が確認された。一方、試料 N02, N03 では、新規層中にも  $\text{SiO}_2$  微粒子の存在が確認された。つまり、新規層には  $\text{SiO}_2$  の微結晶粒子が混在しており、その存在によって下層である DLC 層の酸化を阻害する、バリア層として機能していることが推測される。



(a) NO1 (5.70at.%)



(b) NO2 (11.16at.%)

(c) NO3 (18.98at.%)

図 5 各種試料の熱処理前後の断面 TEM 像

以上の結果から、試料 N02, N03 において  $1000^\circ\text{C}$  の熱処理後に見られた低摩擦係数 (表 2) は、DLC 膜による低摩擦ではなく、熱処理によって最表面に形成された新規層 ( $\text{SiO}_2$  層) の摩擦係数であることが今回初めて明らかになった。ここで、 $\text{SiO}_2$  の摩擦係数は、通常 DLC よりも大きいにもかかわらず、表 2 では低摩擦係数を示している。これは、 $\text{SiO}_2$  に C 元素が添加されていることが原因であることが考えられる。

今回、Si 添加 DLC 膜が高温環境に暴露されても低摩擦を示すメカニズムを解明することを目的に、種々の Si 添加 DLC 膜の熱処理後の膜構造を評価した結果、Si 添加 DLC 膜が低摩擦係数を示しているのではなく、新規に形成された C 元素を含む  $\text{SiO}_2$  層が低摩擦を示していたことが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

- ① Go Yamamoto, Noriaki Ikenaga and Tomonaga Okabe, Fracture behavior of diamond-like carbon films deposited on polymer substrates, Journal of Vacuum Science and Technology, 36, 2, 02C101, 2018, 査読有

- ② 池永訓昭, 作道訓之, 各種基板材料上に成膜したカーボン薄膜の耐雨滴性能評価, 電気学会研究会資料 (フィジカルセンサ研究会), PHS-16, pp. 19-21, 2016, 査読無
- ③ 池永訓昭, 作道訓之, イオン照射を用いたTiNi合金薄膜の低温合成, 電子情報通信学会技術研究報告 (電子部品・材料部門), pp. 17-20, 2016, 査読無

[学会発表] (計9件)

- ① Noriaki Ikenaga, Yuki Hoshino, Naoki Osawa, Effect of TiO<sub>2</sub> interlayer in PZT thin film for improving crystal growth, 15th International Symposium on Sputtering & Plasma Process (ISSP2019), 2019
- ② 池永訓昭, 赤外線センサ用耐環境性保護膜の開発, 電気学会全国大会シンポジウム, 2018
- ③ 秋澤 充悟、中澤 諒、池永 訓昭, Si添加DLC膜の耐熱性発現メカニズムに関する研究, 応用物理学会 北陸・信越支部学術講演会, 2017
- ④ 石井一成, 池永訓昭, 炭素系薄膜を用いた赤外光学窓材料用保護膜の検討, フィジカルセンサ/バイオ・マイクロシステム合同研究会, 2017
- ⑤ N. Ikenaga, R. Nakazawa, A. Akizawa, K. Ishii, N. Osawa, Heat-resistance evaluation of Si doped DLC thin films, 14th International Symposium on Sputtering & Plasma Process (ISSP2017), 2017
- ⑥ 池永訓昭, 作道訓之, 各種基板材料上に成膜したカーボン薄膜の耐雨滴性能評価, フィジカルセンサ研究会, 2016
- ⑦ 池永訓昭, 作道訓之, イオン照射を用いたTiNi合金薄膜の低温合成, 電子情報通信学会技術研究報告 (電子部品・材料部門), 2016
- ⑧ 池永訓昭, 作道訓之, TiNi膜のスパッタ成膜におけるイオン照射の効果, 第35回電子材料シンポジウム (EMS-35), 2016
- ⑨ N. Sakudo, N. Ikenaga, Ion energy in plasma doping process, 20th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM2016), 2016

[図書] (計0件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計0件)
- 取得状況 (計0件)

## 6. 研究組織

- (1) 研究分担者: なし
- (2) 研究協力者: なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。