

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630041

研究課題名(和文) プラズモンセンサを用いた原子レベル接触界面の研究

研究課題名(英文) Study on atomistic level contact interface using plasmonic sensor

研究代表者

柳沢 雅広 (Yanagisawa, Masahiro)

早稲田大学・ナノ・ライフ創新研究機構・上級研究員

研究者番号：20421224

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：薄膜や接触界面近傍の深さ方向の分子構造変化をナノスケールで観察し、接触状態における物質の挙動を明らかにすることを目的とする。新手法は、Agナノ粒子を被覆した球面のプラズモンセンサを測定対象面に接触させた際に生じる増強ラマン散乱光を観察し、そのスペクトル変化により試料の化学構造変化を観察できる。一例としてサブナノメートル厚さの潤滑膜/ダイヤモンドライクカーボン(DLC)の化学構造の深さ方向の構造変化や吸着状態を明らかにした。また接触荷重とスペクトル強度の関係からAgとDLCのナノコンタクトの状態を明らかにした。また摺動状態で摩擦力とラマンスペクトルおよび温度を同時に測定することに成功した。

研究成果の概要(英文)：New measurement tool, capable to analyze chemical structures of ultra-thin film or their interface, was developed. As a result, contact states between Ag and diamond-like carbon (DLC) film in nanoscale was observed. It was found chemical structure at around interface of lubricant and DLC film was composed of mobile and bonded layers. Simultaneous measurement of friction and Raman spectra in the sliding was also achieved.

研究分野：トライボロジー

キーワード：トライボロジー ダイヤモンドライクカーボン 潤滑剤 ラマン分光法 プラズモニクス

1. 研究開始当初の背景

トライボロジ分野において、摩擦・摩耗・潤滑のメカニズムを明らかにする上で基本となるのは接触状態の解明である。従来からさまざまな方法で接触メカニズムが研究されてきたが、固体/固体界面での観察手段は限られており、その分解能もミクロンレベルであった。接触を真に理解するには、接触界面が異種の原子や分子の相互作用の場であることから、オングストロームレベルの深さ分解能で界面近傍を探る必要がある。原子間力顕微鏡は、原子分子レベルで表面構造を観察することができるが、界面下の構造を観察することは困難である。また超高压電子顕微鏡を用いて接触界面の原子像の観察を行った例はあるが、界面の化学構造を知ることが困難である。一方、和周波発生分光法により界面の化学構造を調べることが試みられているが、オングストロームレベルでの深さ分解能を得ることは困難である。また、J. Israelachvili の開発した表面力顕微鏡は、垂直応力や剪断応力下における単分子の力学的挙動を測定することができるが、化学構造を直接測定することは困難であり、界面近傍の深さ方向の観測も困難である。提案者は、これまで表面プラズモンを効率的に集中させ、試料表面・界面近傍からのラマン散乱光を増強させるプラズモンセンサおよび、プラズモン電界勾配を利用して高い深さ分解能で表面・界面近傍の結晶や分子のラマンスペクトルを計測するツールを開発してきた。本提案では、これを発展させて、トライボロジ分野に適用し、2面の接触状態における固体/固体界面、潤滑液体/固体界面、固体/潤滑液体/固体界面近傍の化学構造の変化を0.1nmの深さ分解能で測定・解析し、垂直応力や摩擦力下での分子構造の変化のメカニズムを明らかにする。

2. 研究の目的

研究は0.1nmの深さ分解能を有する新しい計測手法を用いて、接触界面近傍の分子構造変化を1原子・分子層レベルでその場観察することにより、接触状態における物質の挙動を明らかにすることを目的とする。新手法は表面プラズモンを制御する球面センサを測定対象面に接触させた際に、センサを透過した励起光の電界強度を試料界面近傍で増強させることにより、非常に強いラマン散乱光を発光させる。次に焦点を0.1nm毎に試料内部へ移動させ、そのスペクトル変化を解析することにより試料の構造変化を観察する。特にグラファイトなどの層状固体潤滑材料における垂直荷重や摩擦力の影響をその場観察する。また液体潤滑膜における分子構造変化を同時観察・解析することにより接触・摩擦・潤滑のメカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では超高感度かつ原子レベル深さ分解能を有するプラズモンセンサを開発し、超高分解能顕微ラマン分光機と併せて同センサと試料の接触界面の化学構造を測定する。特にダイヤモンドライクカーボンや潤滑油膜の界面構造を原子レベルの深さ分解能で測定・解析する。また接触荷重を変化させる測定装置を開発し、試料表面のスペクトルの変化を観察する。また摺動試験機を開発し、前記ラマン分光機と組み合わせて摺動中の摩擦力とラマンスペクトルの同時測定と解析を行う。

4. 研究成果

(1)プラズモンセンサによる極薄ダイヤモンドライクカーボン(DLC)薄膜の構造解析
試作したプラズモンセンサを図1に示す。石英凸レンズの曲面側にAgのナノ粒子をコートした構造となっている。

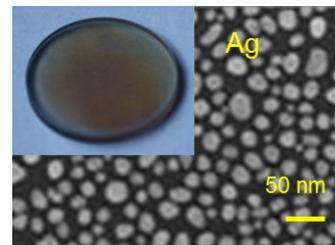


図1 プラズモンセンサの光学顕微鏡およびSEM像

本センサを膜厚2nmのDLC膜の表面に接触させ、背面から励起光を照射してセンサとDLC膜の界面に焦点を当てることにより図2に示す様に通常のラマンスペクトルに比べて1000倍以上の感度でスペクトルを観察することができた。

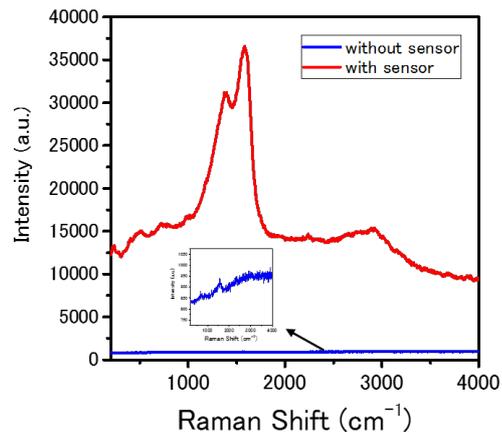


図2 プラズモンセンサによる2nm厚DLC膜のラマンスペクトル(従来ラマンとの比較)

励起光の焦点位置を深さ方向に変化させることにより極薄DLC膜のラマンスペクトルの深さプロファイルを測定することに成功した。図3にCVD法により作製した1.7nm厚DLC膜のG-ピーク強度の深さプロファイルを示す。Sp³構造の割合に関するDピークとG

ピークの強度比(I(D)/I(G))は表面近傍で大きくなるのがわかった。これは表面に潤滑剤との親和性を与える窒素ドーパ層が形成されているため欠陥が多いためと考えられる。

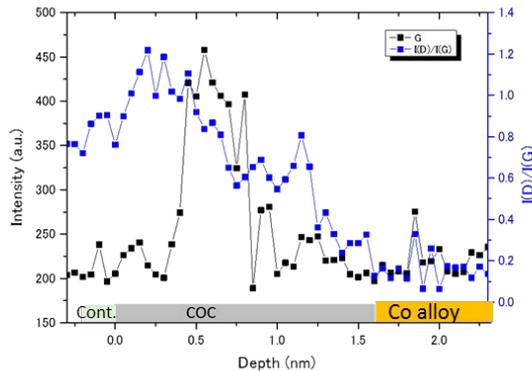
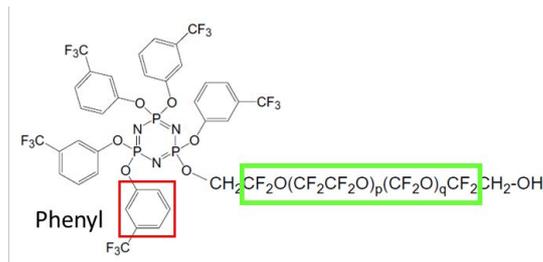


図3 CoPt膜上に成膜したDLC膜のGピーク強度とI(D)/I(G)比の深さプロファイル

(2) プラズモンセンサによる極薄潤滑膜およびダイヤモンドライクカーボン膜界面の構造解析

磁気ディスクによく使われるフォスファゼンを官能基として有するパーフロロポリエーテル(PFPE)系の潤滑剤(図4)をDLC膜の表面に被覆した1.4nm厚保の極薄潤滑膜のラマンスペクトルの測定に成功した(図5)



官能基: フェニル基、水酸基

図4 フォスファゼン修飾PFPE系潤滑剤

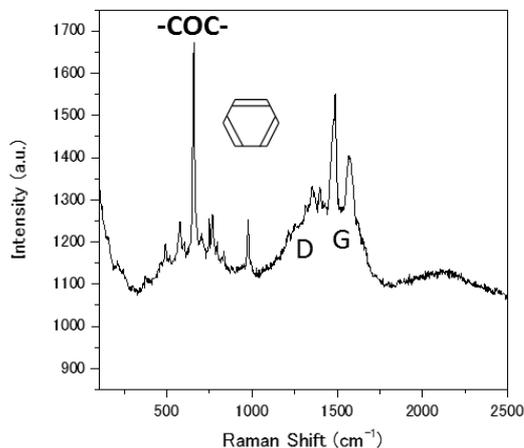


図5 DLC膜上の潤滑膜のラマンスペクトル

潤滑膜の主鎖のエーテル基とフェニル基の波数シフトの深さ分布を測定し、官能基(フェニル基)がDLC膜に吸着した結合層(低波数シフト領域)と吸着していない流動層(波数シフトの少ない領域)から形成されていることが分かった。

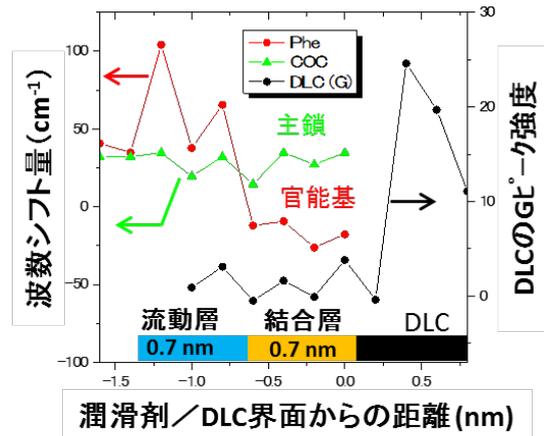


図6 潤滑膜の官能基の深さプロファイル

(3) プラズモンセンサを用いたダイヤモンドライクカーボンの接触解析

図7に示すような治具を試作し、プラズモンセンサに荷重をかけながら試料のDLC膜のスペクトル観察を行ったところ、図8に示すようにGピークの強度と荷重が比例関係にあることがわかった。これはAgナノ粒子の粒径分布から接触粒子の数が荷重に比例するために、粒子のプラズモン電界の4乗に比例する増強ラマン強度から説明できることがわかった。

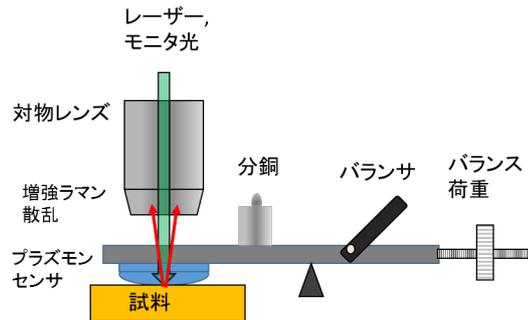


図7 ラマンスペクトルの荷重依存性を測定する治具

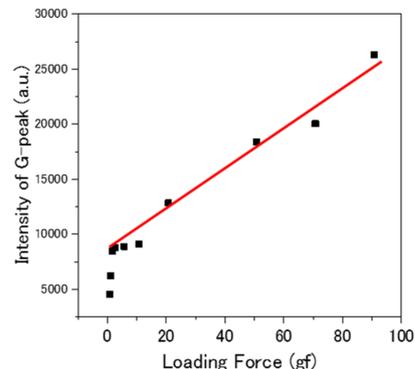
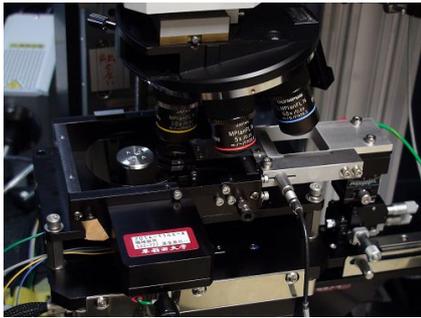


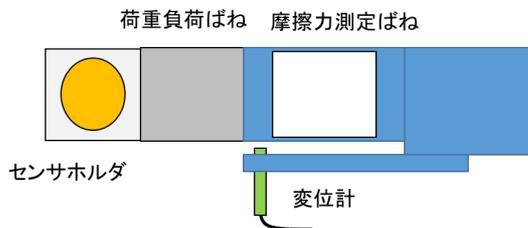
図8 DLCのGピーク強度の荷重依存性

(4) 摺動試験機の試作と摩擦力およびラマンスペクトル同時測定

図9に示すような摺動試験機を試作した。装置は、磁気ディスクの回転部と(b)のような摩擦力測定部からなっている。



(a) 摺動試験機の写真



(b) 摩擦力測定部

図9 ラマン分光機と摺動試験機の組み合わせ装置

図10にレーザー加熱しながら測定した摩擦係数と試料のラマンスペクトルから計算したCo酸化膜の強度と温度の変化を示す。それぞれ摩擦係数が大きい瞬間に酸化物の強度が増加する一方温度は低下する一方、その逆になる瞬間と繰り返すことがわかった。この変化のモデルを図11に示す。摩擦係数の大きい瞬間センサが接触してラマン強度が増加する一方、熱拡散が生じて温度が低下する一方、摩擦力の小さな瞬間その逆が生じる。このように本研究の目標は達成された。

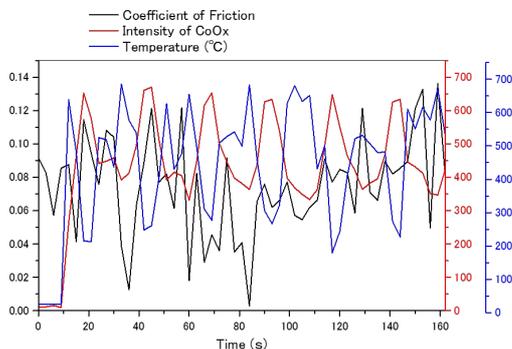


図10 摺動時の摩擦係数と酸化膜のラマン強度と温度の関係

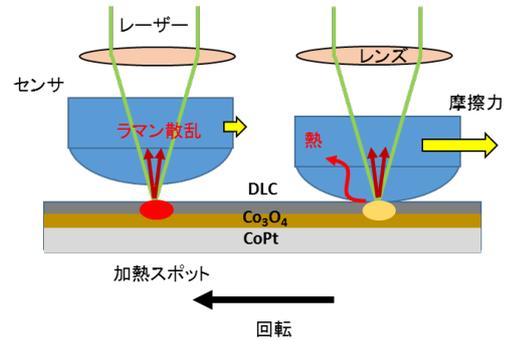


図11 摺動中の摩擦力とラマン強度および温度変化のモデル

以上、従来不明であった極薄膜の化学構造、特に界面近傍の深さ方向の化学構造の変化、および接触や摩擦における動的変化と化学構造の関係を明らかにする手法を開発しその一例を実証できた。これはナノスケールでのトライボロジーにおける新しい切り口での知見を与えることができる点で学術的に大きな貢献であると同時に、本技術を応用することにより低摩擦・低摩耗などの省資源技術の開発に利用されることが期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

柳沢雅広、プラズモンセンサによる膜表面・界面の高分解能化学構造計測、月刊トライボロジー、査読無、4巻、2015、37-39

〔学会発表〕(計6件)

M.Yanagisawa, M.Kunimoto and T.Homma, Novel Raman Spectroscopy for Tribology, ITC Tokyo 2015

M.Yanagisawa, M.Kunimoto and T.Homma, Nano-contact Analysis using Plasmonic Sensors, ITC Tokyo 2015

M.Yanagisawa, M.Kunimoto and T.Homma, IN-SITU OBSERVATION OF HDD MEDIA DEGRADATION ON LASER HEATING FOR HEATASSISTED MAGNETIC RECORDING, MIPE, Kobe, 2015.

M.Yanagisawa, Y.Sun, M.Kunimoto, and T.Homma, Chemical Analysis of Buried Interface using Surface-Enhanced Raman Sensor, ISSS-7, Matsue, 2014.

M.Yanagisawa, M.Kunimoto, T.Homma, Chemical Analysis of Ultra-Thin DLC Films and Lubricant/DLC Interface Using Plasmonic Sensors, ASME-ISPS, Santa Clara, 2014.

M.Yanagisawa, M.Saito, and T.Homma, Novel Plasmonic SERS Sensor and Its Application to Chemical Analysis for

Solid/Solid Interfaces, The
Electrochemical Society, San
Francisco, 2013.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柳沢雅広 (YANAGISAWA Masahiro)
早稲田大学 ナノ・ライフ創新研究機構
上級研究員
研究者番号：20421224

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：