

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 15 日現在

機関番号：82670

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820037

研究課題名(和文) 固体NMRを用いたDLC膜構造の定量評価手法の開発

研究課題名(英文) Possibility of quantitative analysis for DLC films by solid-state NMR

研究代表者

川口 雅弘 (Kawaguchi, Masahiro)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・開発本部開発第二部表面・化学技術グループ・主任研究員

研究者番号：40463054

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、固体NMRによるDLC膜のsp³定量評価の可能性について検討した。12Cメタン、13Cメタンを用いて同条件で成膜したDLCは、材料的特性、機械的特性ともに概ね同じ膜が形成できることが判明した。また、固体NMRによるsp³評価は、XPS、TEM-EELS評価結果と比較し得ること、および膜の粉末化による膜構造変化の影響は小さいことから、固体NMRはsp³定量評価として十分可能であると考えられる。一方、粉末化による膜の内部応力緩和の影響について、さらに検討する必要がある。また、膜の粉末化処理の簡便化については解決策を見出せなかった。

研究成果の概要(英文)：In order to evaluate sp³ ratio of DLC films quantitatively, powdering process of DLC films and its material and mechanical properties are discussed by using several equipment in this study. 12C-DLC and 13C-DLC films were deposited on silicon wafer and iron sheet under same deposition conditions by PBI&D. From the results of TOF-SIMS, XPS, ERDA, and TEM-EELS measurements, material properties of 13C-DLC were almost same in comparison with that of 12C-DLC. From the results of nanoindentation test, friction test, and MSE test, mechanical properties of 13C-DLC were almost same in comparison with that of 12C-DLC. In addition, the effect of powdering process on change in structure of DLC films could be negligible in case of both 12C- and 13C-DLC films. On the other hands, residual stress of the films were released after the powdering process so that the effect of stress relaxation on each analytical process should discuss more and more as future works.

研究分野：トライボロジー

キーワード：DLC 固体NMR 13C

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドライクカーボン(Diamond-like carbon; DLC)膜は sp^2 結合と sp^3 結合の炭素により構成された非晶質構造を有しており、高硬度、高耐摩耗性、低摩擦係数などの優れた摺動特性を示すことが知られている。最近の日本の DLC 受託成膜市場は 100 億円規模に成長しており、一つの大きな産業市場として確立したと言っても過言ではない。一方、DLC は無機炭素材料の中でも非晶質な炭素として位置付けられるが、その発現し得る特性の多様性ゆえに、未だ明確な定義が存在しない。数年前より、(一社)ニューダイヤモンドフォーラムの DLC 標準化事業において DLC の分類や各種評価法に関する ISO 規格の作成・提案が行われており、その取り組みの第 1 弾が 2016 年 3 月より ISO 規格として発行された。今後、DLC 膜を分類する上で、世界的な共通認識として重要な課題となるのは、 $sp^3/(sp^3+sp^2)$ 比、および水素含有量をどのように定量するかであると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、 $sp^3/(sp^3+sp^2)$ の定量性が最も高いと考えられる固体 NMR による分析評価に着目した。固体 NMR は炭素の同位体である ^{13}C を対象として、高周波磁場の照射による核種の共鳴・緩和を利用して sp^3 結合、 sp^2 結合を定量する方法である。固体 NMR による $sp^3/(sp^3+sp^2)$ 比の定量評価法について、前処理を含む試料準備、評価方法、他の評価手法によるクロスチェック、などを行い、固体 NMR による定量評価の可能性について検討することを目的とした。

3. 研究の方法

固体 NMR 分析用の母材に純 Al シート(厚さ約 30 μ m)を用いた。また、各種分析評価用の母材に Si ウェハ(厚さ 0.65 mm)を用いた。 $^{13}CH_4$ (^{13}C の純度 99%以上)を原料ガスとして、重畳型プラズマイオン注入成膜装置(Plasma based ion implantation & deposition; PBII&D)による DLC 成膜を行った。また、通常メタン(CH_4)を原料ガスとして、同じ条件で DLC を成膜し、比較対象とした。さらに必要に応じて、Al シート状に成膜した DLC 膜を希塩酸(6mol/L)に浸漬し、残留した DLC 粉末を回収して(粉末処理)、各種分析を行った。本研究では、固体 NMR 法(solid-state NMR)、ラマン分光分析(Raman spectroscopy)、飛行時間型二次イオン質量分析(Time-of-flight secondary ion mass spectroscopy; TOF-SIMS)、X 線光電子分光分析(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)、弾性反跳検出分析(Elastic recoil detection analysis; ERDA)、ナノインデンテーション法、ポールオンディスク型摩擦摩耗試験機、マイクロスラリーエロージョン法(Micro-slurry jet erosion; MSE)などを用いて膜や粉末の評価を行った。

4. 研究成果

(1) DLC 膜の評価

成膜した ^{13}C -DLC 膜の TOF-SIMS 分析結果を図 1 に示す。図より、 ^{13}C 由来のピークを確認できることから、DLC 膜は確かに ^{13}C で構成されることがわかる。 ^{12}C -DLC、 ^{13}C -DLC 膜およびそれらの粉末のラマン分光分析結果を図 2、図 3 に示す。図 2、図 3 より、 ^{12}C -DLC、 ^{13}C -DLC 膜ともに膜上では典型的な DLC 膜のラマンピークを示すことがわかる。また、 ^{13}C -DLC 膜は、 ^{12}C -DLC 膜と比較してピークが全体的に約 50 cm^{-1} 程度低波数側にシフトしているが、これは中性子数の違いによると考えられる。一方、粉末のラマンピークは、 ^{12}C -DLC、 ^{13}C -DLC ともに G ピークと D ピークが明確に分離した。 ^{12}C -DLC、 ^{13}C -DLC 膜およびそれらの粉末の XPS 分析結果(C1s)を図 4 に示す。図より、C1s ピークは膜、粉末のいずれも概ねよく似たピークを示しているが、それぞれのピークを sp^2 (284.5 eV)および sp^3 (285.3 eV)ピークに分離してピーク解析を行うと、 ^{12}C -DLC 膜と ^{13}C -DLC 膜で $sp^3/(sp^3+sp^2)$ 比に違いがあることがわかった(結果は後述する)。 ^{13}C -DLC 膜の固体 NMR 分析結果を図 5 に示す。図より、 sp^2 、 sp^3 混成軌道由来のピークが明確に現れていることがわかる。

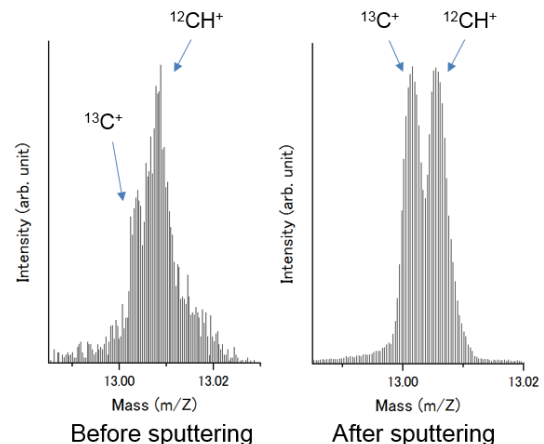


図 1 TOF-SIMS 分析結果

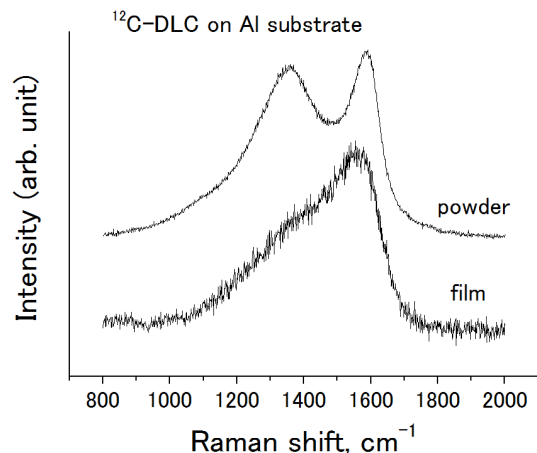


図 2 ^{12}C -DLC 膜のラマン分光分析

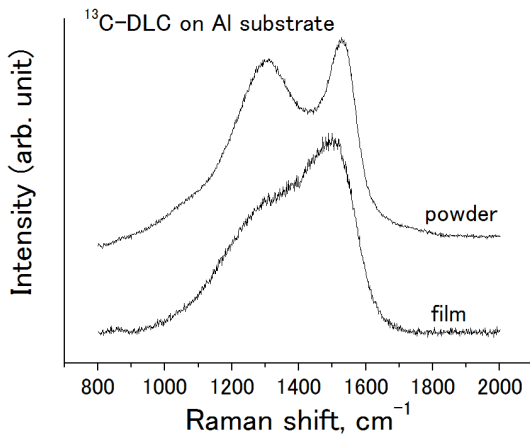


図3 ¹³C-DLC 膜のラマン分光分析

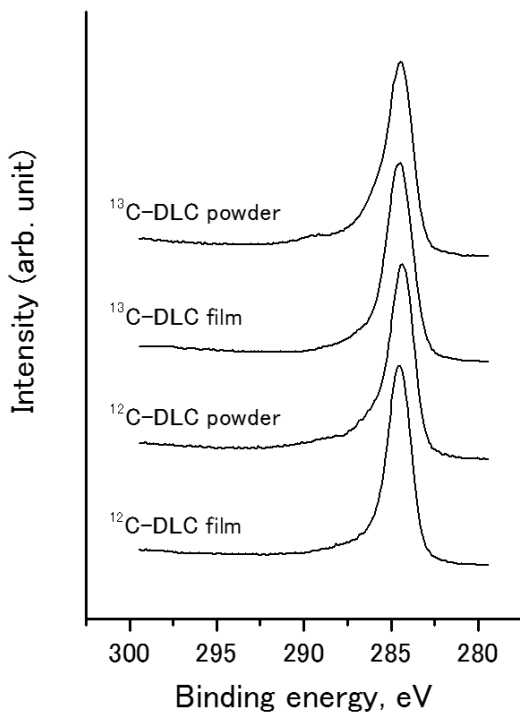


図4 XPS 分析結果

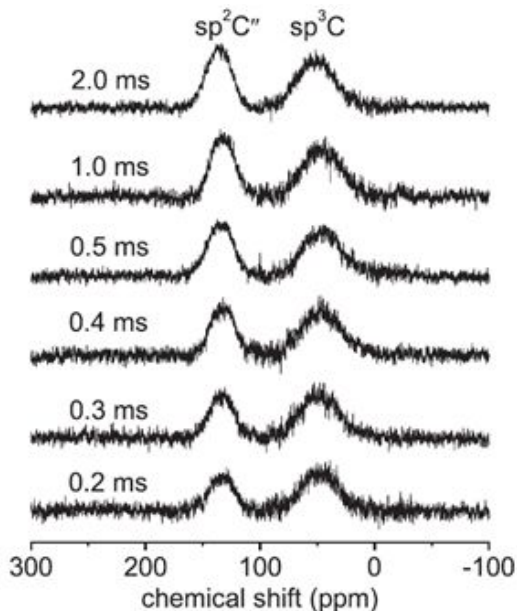


図5 固体 NMR 分析結果

(2) DLC 膜の構造におよぼす粉末処理の影響

各種分析結果およびピーク解析結果を整理したものを表 1 に示す．表より，固体 NMR 分析，XPS 分析において， $sp^3/(sp^3+sp^2)$ 比の傾向は概ね一致することがわかる．一方，図 2，図 3 より，粉末処理によりラマンピークが変化することを確認した．したがって，DLC 膜の $sp^3/(sp^3+sp^2)$ 比におよぼす粉末の影響はほとんどないにもかかわらず，ラマンピークが変化するため，膜の構造におよぼす粉末処理の影響を明確に説明できない．¹³C-DLC 粉末の観察結果を図 6 に示す．図より，粉末はカールしていることがわかる．これは，粉末処理時の内部応力緩和により，膜表面側を内側としてカールしていると考えられる．DLC 膜に圧縮応力，及び引張応力を図 7 のように負荷しつつ(ともに約 180MPa)，ラマン分光分析を行った結果を図 8 に示す．図より，無負荷時と比較して，圧縮応力負荷時のラマンピークは変化が極めて小さいが，引張応力負荷時は G ピークと D ピークが明確に分離することがわかる．したがって，図 2，図 3 にみられる G ピーク D ピークの明確な分離は，構造変化よりむしろ応力解放の影響が大きいと判断できる．以上より，DLC 膜の構造におよぼす粉末処理の影響をまとめると，膜の構造におよぼす粉末処理の影響は小さい，粉末処理により，膜の内部応力は緩和される，と結論付けることができる．

表 1 各種分析結果のまとめ

	Raman			solid NMR	XPS	ERDA
	G position (cm-1)	G width (cm-1)	ID/IG	$sp^3/(sp^3+sp^2)$	$sp^3/(sp^3+sp^2)$	Hydrogen at%
13C-DLC-1	1508.2	143.7	1.05	0.31	0.37	22.5
12C-DLC-1	1567.3	140.1	0.95	0.28	0.23	23.6
13C-DLC-2	1498.3	120.6	0.97	0.39	0.42	21.4
12C-DLC-2	1546.5	118.7	0.89	0.36	0.36	22.3

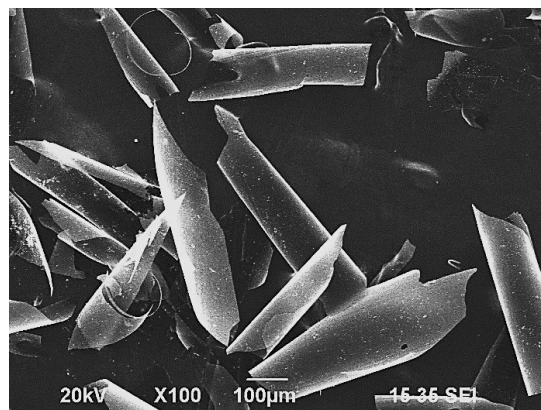
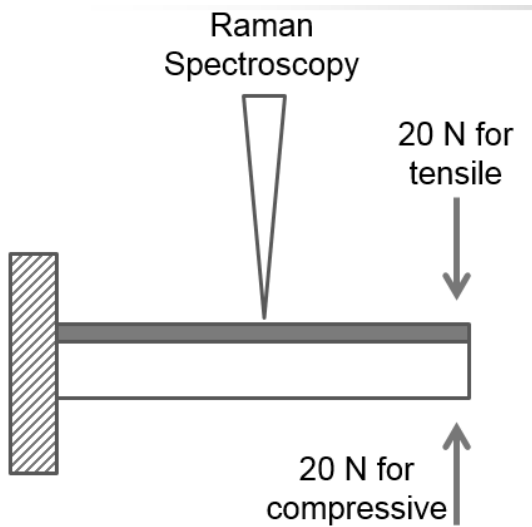


図6 ¹³C-DLC 粉末の SEM 観察結果



Calculated stress \doteq 180MPa

図7 圧縮応力，引張応力負荷試験の概要

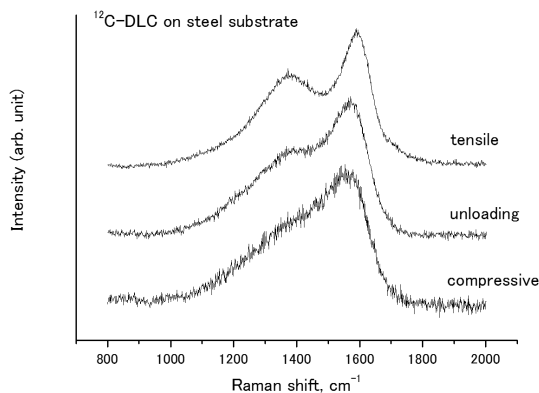


図8 引張/圧縮応力負荷時のDLC膜のラマン分光分析

(3) ¹³C-DLC膜の硬さ，摩擦摩耗特性

¹³C-DLC膜，および¹²C-DLC膜の摩擦摩耗試験結果を図9，図10に示す．図より，各試料ともに摩擦係数は終始安定していることがわかる．¹²C-DLC，¹³C-DLCともに2つの成膜条件(¹²C-DLC-1と¹³C-DLC-1，および¹²C-DLC-2と¹³C-DLC-2，がそれぞれ同じ成膜条件)で成膜し，摩擦係数の変化を比べてみると，成膜条件が同じであれば，¹²C-DLC，¹³C-DLCで摩擦係数に大きな差異はないことがわかる．¹²C-DLC，¹³C-DLC(成膜条件は図9，図10の¹²C-DLC-1と¹³C-DLC-1に相当する)のMSE試験結果を図11に示す．図より，全ての試験結果について深さに対する粒子量の変化率がほとんど同じであることから，¹²C-DLCと¹³C-DLCで膜内部の強度に大きな差異がないことがわかる．各試料に関して，しゅう動距離が100~400mまでの平均摩擦係数，試験後のしゅう動痕の断面積より概算した摩耗体積，摩耗体積より算出される摩耗率，膜のインデンテーション硬さ，をまとめた結果を表2に示す．表2より，成膜条件によって摩擦

係数，摩耗率(摩耗体積)，硬さは異なるが，同一成膜条件における¹³C-DLC膜と¹²C-DLC膜で結果に有意差は見られない．したがって，DLC膜のトライボロジー特性および硬さによらず¹³Cの影響は小さいと考えられる．一方，成膜条件1よりも，成膜条件2の方が平均摩擦係数や摩耗率が低かった(すなわちトライボロジー特性が良かった)．これは，硬さの違いによりしゅう動界面の真実接触面積に差が現れたためと考えられる．

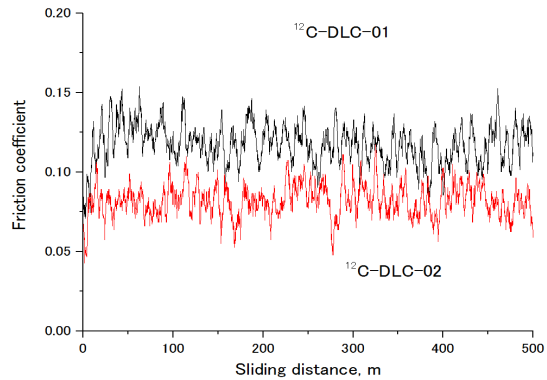


図9 ¹²C-DLC膜の摩擦試験結果

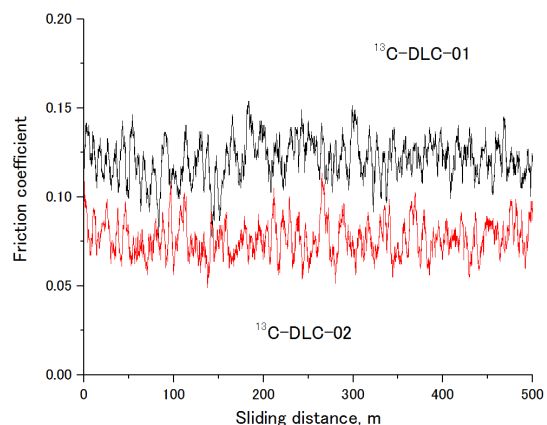


図10 ¹³C-DLC膜の摩擦試験結果

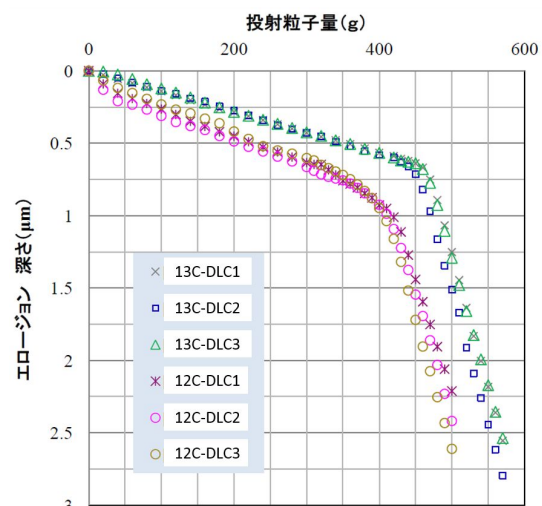


図11 MSE試験における投射粒子量とエロージョン深さの関係

表2 摩擦係数, 摩耗率, 硬さのまとめ

	Friction coefficient	Wear volume mm ³	Wear rate mm ³ /Nm	Hardness GPa
13C-DLC-1	0.122	4.8E-05	9.7E-09	9.7
12C-DLC-1	0.125	5.7E-05	1.1E-08	10.1
13C-DLC-2	0.079	2.7E-05	5.4E-09	13.8
12C-DLC-2	0.082	2.5E-05	4.9E-09	13.6

(4)まとめ

本研究では,同一条件で¹³C-DLCを成膜し,各種材料の特性,機械的特性に関して¹²C-DLCと比較検討した.その結果以下のことがわかった.

- ・膜の構造におよぼす希塩酸を用いた粉末処理の影響は小さい.
- ・粉末処理により膜の内部応力が緩和する.
- ・機械的特性の差異は小さい.

以上より,膜の構造におよぼす粉末処理の影響は小さいことから,DLC膜の固体NMRは構造を調べる上で有効な手段である.また,膜の内部応力の緩和の影響について十分検討することで,固体NMRの定量性が向上すると考えられる.一方,¹²Cと¹³Cで膜の諸特性に大きな差異はないことから,¹³C-DLCを用いた固体NMRは大変有効である.

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)

[学会発表](計7件)

・J. Takahashi, H. Uchida, S. Kunimura, M. Kawaguchi, Deposition of ¹³C DLC films and its structural analysis, ISPlasma2015, Nagoya.

・M. Kawaguchi, Y. Tokuta, J. Takahashi, H. Uchida, S. Kunimura, MECHANICAL PROPERTIES OF ¹³C DLC FILMS DEPOSITED BY PBII&D, Proceedings of 42nd Leeds&Lyon Symposium on Tribology, Lyon, France(2015).

・M. Kawaguchi, J. Takahashi, H. Uchida, Y. Tokuta, S. Kunimura, ¹³C DLC films deposited by PBII&D, ITC Tokyo(2015).

・川口雅弘, DLC コーティングの評価技術,材料機能ドライプロセス部会第100回例会(2016).

・川口雅弘, ラウンドロビンテストに関する全体討論,平成28年度産業技術連携推進会議技術向上支援事業「ドライコーティング膜の摩擦摩耗評価に関する検討」第1回検討会,産業技術連携推進会議表面プロセス部会DLC技術研究会,岡山県工業技術センター(2016).

・川口雅弘, DLC 分析評価の現状と展望,平成28年度神奈川県産業技術センターものづくり技術交流会(2016).

・川口雅弘, 徳田祐樹, ¹³C-DLC膜の摩擦摩耗評価,日本機械学会関東支部第23期総会・講演会,東京理科大(2017)

[解説](計1件)

・川口雅弘, プラズマイオン注入法による表面改質技術,機能材料,36,10,(2016)21-27.

[図書](計1件)

川口雅弘,アモルファス炭素膜の開発と今後の動向,先進無機高分子材料の開発,CMC出版,(2016)51-59.

[産業財産権]

出願状況(計2件)

名称:ナノ粒子の製造方法

発明者:川口雅弘, 渡邊禎之, 林英男

権利者:(地独)東京都立産業技術研究センター

種類:特許権

番号:特願2014-250421

出願年月日:平成26年12月10日

国内外の別:国内/国際(B02 17/16)

名称:強度確知評価方法

発明者:松原亨,勝俣力,川口雅弘

権利者:株式会社パルメソ,(地独)都産技研

種類:特許権

番号:特願2015-110645

出願年月日:平成27年5月29日

国内外の別:国内

6.研究組織

(1)研究代表者

川口雅弘(KAWAGUCHI, Masahiro)

地方独立行政法人 東京都立産業技術研究センター 開発本部開発第二部 表面・化学技術グループ

研究者番号:40463054