

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03142

研究課題名(和文) DLC膜の熱分解反応の解明と同位体元素・多原子価イオン添加による耐熱性向上

研究課題名(英文) Investigation of thermal decomposition reaction on DLC films and improvement of heat-resisting property

研究代表者

赤坂 大樹 (AKASAKA, HIROKI)

東京工業大学・工学院・准教授

研究者番号：80500983

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,800,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンド状炭素(DLC)膜はsp<sup>3</sup>とsp<sup>2</sup>結合性の炭素及び水素からなるアモルファス炭素膜の総称である。DLC膜の構造と膜の耐熱性の関係を評価し、DLC膜の熱分解反応過程から、耐熱性の向上指針を得る事を目的とし、各種構造を有するDLC膜を準備して、各膜の構造を把握した上で加熱時に脱離してくる脱離分子の温度依存性とその際の膜のsp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup>結合性炭素比の変化を評価した。その結果、熱分解はDLC膜の初期構造が均一である場合には加熱によって均一に進行し、400 程度で水素脱離が始まり、その後、炭化水素の脱離が起きる事が示された。このため耐熱性を決める因子として膜内の水素が重要である事が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ダイヤモンド状炭素(DLC)膜の熱分解過程が膜の水素量に大きく依存し、400 程度で水素脱離が始まり、800 程度で炭化水素成分の脱離が起きる事を本研究の結果、明らかにでき、使用温度によって適切な膜構造を示す事ができた。これらは例えば切削等の高温での使用に耐えるDLC膜の構造を示す事となり、DLC膜の適用環境の最適化に貢献する。更にDLC膜の熱分解挙動に膜内部の水素が大きく影響している事から、この水素の脱離を抑制する成分のDLC膜への添加による耐熱性の向上の可能性を示す事ができ、今後のDLC膜の高機能化への基礎的要素を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Diamond-like carbon (DLC) film is a general term for amorphous carbon film composed of sp<sup>3</sup> and sp<sup>2</sup> bonded carbon and hydrogen. By the evaluation of the relationship between the film structure and their heat resistance, the objective was to clarify the guidelines for improving the heat resistance from the thermal decomposition reaction process of the DLC film. DLC films with various structures were prepared. After investigation of the film structure, we evaluated the temperature dependence of the desorbed molecules released during heating and the change in the sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> bonding carbon ratio of the film by heating. These were indicated that the thermal decomposition progressed uniformly by heating when the initial structure of the DLC film was uniform. These results indicated that hydrogen atom desorption started at about 400 °C, and then hydrocarbon desorption occurred. Therefore, it was shown that hydrogen in the film is important as a factor that determines heat resistance.

研究分野：材料工学

キーワード：アモルファス炭素膜 水素 熱分解 耐熱性

様式 C-19, F-19-1, Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンド状炭素(Diamond-Like Carbon: DLC)膜は  $sp^3$  と  $sp^2$  結合性の炭素および水素からなる図 1 の A 領域にあるアモルファス炭素膜の総称である<sup>1)</sup>。本膜関連技術は日本中心に発展し、高い硬さや低い摩擦係数等の優れた機械特性から工具や摺動部の表面に適用されている<sup>2)</sup>。一方で DLC 膜は約 300~600°C で熱分解し、高温になる摺動部や切削工具の刃先等に適用できない<sup>3)</sup>。そもそも、DLC 膜の熱分解についての統一的な理論や知見は無く、 $sp^3$  及び  $sp^2$  結合性炭素の比及び水素量の構造の何れに耐熱性が依存するか明らかでなかった。

この熱分解の反応過程の構造との関係に関する統一の見解がない理由は図 1 中の A の領域の全てが DLC 膜と呼称され、膜構造が作製法によって大きく異なり、各特性がこれに依存して異なる点にある。この為、統一的に研究され、3 元図のどの領域の DLC 膜が何°C で熱分解が始まるか明らかで無い。機械的応用分野において耐熱性は硬さや摩擦係数等と並んで極めて重要な因子であり、機械材料として、硬さ等と並んで耐熱温度が明確に示されなければならない特性である。

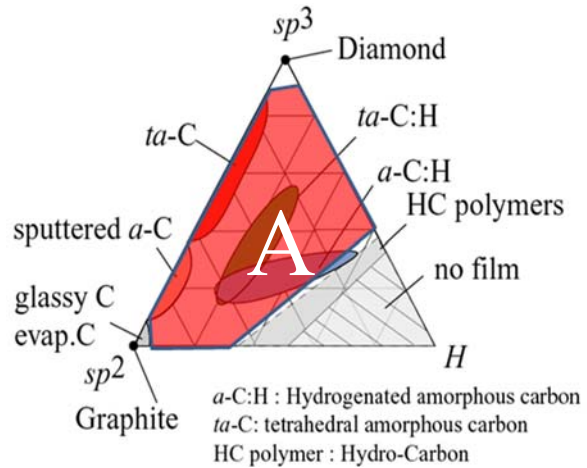


図 1  $sp^2$ ,  $sp^3$  炭素と水素からなる DLC 膜の 3 元図

### 2. 研究の目的

本研究は DLC 膜の構造(水素量・ $sp^2/sp^3$  結合性炭素比)と膜の耐熱性の関係性を評価し、各構造を有する DLC 膜の熱分解過程を明らかとし、DLC 膜の熱分解反応過程から、耐熱性の向上を図る指針を得ることにある。

### 3. 研究の方法

フィルタードカソードディックアーク(FCVA)、スパッタリング、パルスプラズマ化学気相析出(CVD)法によって DLC 膜をシリコン基板(Si(100))上に作製し、図 1 の 3 元図の A の領域を網羅する DLC 膜を準備した。図 1 の  $sp^2$  と  $sp^3$  を結んだ直線上の水素を含まない膜は、FCVA およびスパッタリング法で作製した。これら手法は膜の前駆体となる炭素イオンのエネルギーに依存し  $sp^3$  量が決まることから<sup>4)</sup>、イオンの運動エネルギーを基板にバイアス電圧を印加して調整し、作製した。水素を含む DLC 膜はパルスプラズマ CVD 法で作製した。CVD 法では原料分子中の炭素比率に依存して膜内の水素量を制御できる事から<sup>5)</sup>、原料となる炭化水素の炭素と水素の原子比率を変えて制御した。原料分子中の炭素と水素が 1:1 の  $C_2H_2$  およびこの比率より水素量の多い原料として、 $CH_4$  とこれらに  $H_2$  を加えた原料から DLC 膜を作製し、水素量を変化させた。

作製した膜の水素量はラザフォード後方散乱・弾性反跳原子検出(RBS/ERDA)もしくはグロー放電発光分析(GD-OES)により、 $sp^2/sp^3$  結合性炭素比はタイ放射光科学研究所のシンクロトロン放射光施設の BL3 を用いた X 線吸収微細構造(NEXAFS)に於いて高配向性熱分解グラファイト(HOPG)を標準物質として用いて定量評価した。更に当初計画にはなかったが、膜の崩壊の均一性を評価するために本 NEXAFS 装置に併設されている X 線光電子顕微鏡(XPEEM; X-ray Photoemission Electron Microscope)により、DLC 膜の加熱時の  $sp^2/sp^3$  結合性炭素比の局所変化も評価した。熱分解過程の評価には低質量数の元素についても高感度検出できる赤外線加熱型の昇温熱脱離測定システムを設計製作し、DLC 膜から分解放出するガス分子を計測・特定した。真空下で赤外線により 15°C/min で 1000°C まで DLC 膜を加熱した際に膜から脱離したガス分子を捉え、DLC 膜が如何に熱により崩壊するかを評価した。

### 4. 研究成果

作製した各 DLC 膜の構造を NEXAFS, RBS/ERDA, GD-OES により評価した。非水素化 DLC 膜 2 種類を FCVA およびスパッタリング法により、3 種の非水素化 DLC 膜を、パルスプラズマ CVD 法を用いて 3 つの炭化水素原料及び水素から構造の異なる図 2 に代表される各種構造を有する DLC 膜を準備した。

これら DLC 膜を昇温熱脱離法により、加熱前圧力  $10^{-6}$  Pa 以下で 1000°C まで加熱し、図 3 に示す各 DLC 膜の昇温熱脱離スペクトルを得た。これら結果より、DLC 膜から炭素水素分子の放出が開始される温度を比較した。その結果、FCVA 等で作製した非水素化 DLC 膜に比べて CVD 法で作製した水素を含む DLC

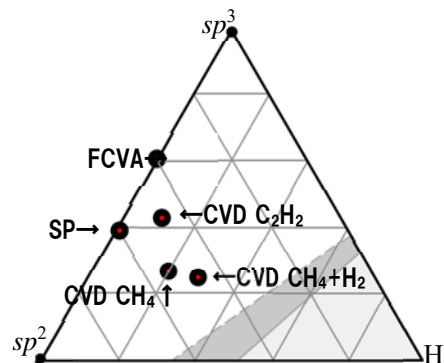


図 2 作製した DLC 膜の 3 元図上の構造

膜の熱分解温度が低く、放出分子の分子量が低い傾向が示された。特に水素を最も多く含む DLC 膜では 350°C 程度から水素放出が継続的に発生し、一方で非水素化 DLC 膜では質量数 44 以上の大きな分子の脱離が観測された。これらより、特に水素量が多い DLC 膜の耐熱性が低く、分解過程に膜中の水素が大きく関与する事が示された。各膜の脱離分子の質量数も異なり、脱離分子の分子量も低い概ね質量数 50 以下が中心であった。一方で、非水素化 DLC 膜は 800°C 以上でも熱分解しない試料もあり、放出分子の質量数も質量数 2 の水素に加え 44 以上の比較的分子量の大きな構造の脱離が多く観測された。これらの結果より DLC 膜の構造の内、特に水素量が多い DLC 膜の耐熱性が低く、分解過程に膜中の水素が大きく関与する事が示唆された。

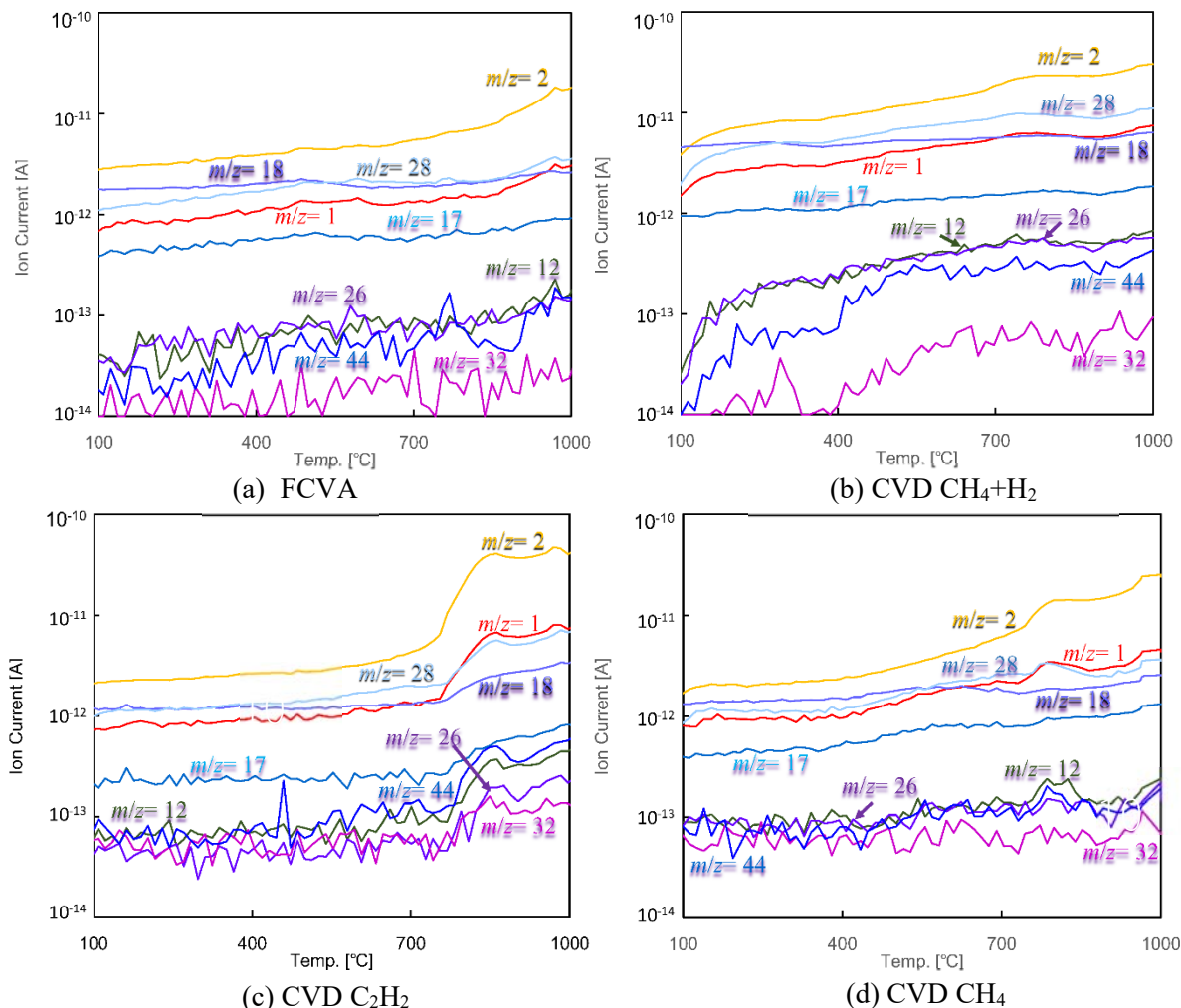


図 3 作製した各 DLC 膜の昇温脱離スペクトル

次に DLC 膜の熱分解が均一に進むかを評価するため、NEXAFS-XPEEM によって  $sp^2/sp^3$  結合性炭素比の局所的な加熱による構造変化も評価した。まず、作製した DLC 膜の中で初期構造が均一な  $sp^2/sp^3$  結合性炭素比を有する領域について、各温度で加熱後の  $sp^2/sp^3$  分布を評価した。図 4 に CVD 法によって  $CH_4$  から作製した DLC 膜の各温度で加熱後の 284.6, 287.2, 289.8 eV の光子エネルギーを有する X 線照射時の XPEEM 像を示す。これらの X 線の吸収は其々、DLC 膜内の構造の内、 $\pi^*$  (C=C),  $\sigma^*$  (C-H),  $\sigma^*$  (C-C) の構造による X 線吸収を示している。加熱温度の上昇とともに  $sp^2$  結合性炭素のクラスタリングや C-H 構造の局所的な脱離等は観測されず、初期構造が均一である場合は、DLC 膜の  $sp^2/sp^3$  結合性炭素比は加熱によってサブミクロンオーダーで均一に進行する事が示された。一方で、DLC 膜の作製過程において局所的構造欠陥やプラズマ CVD などでの局所アークの発生等による  $sp^2/sp^3$  結合性炭素比が局所的に分布した場合の熱分解過程を評価する為、加熱前の DLC 膜の  $sp^2/sp^3$  結合炭素比に分布が観測された各領域についても評価した。図 5 に CVD 法により同様に  $CH_4$  から作製した DLC 膜内で膜の堆積後に、構造に不均一な分布が図 5 中の矢印の様に  $sp^2/sp^3$  結合性炭素比に分布を有する領域の各温度での 284.6, 287.2, 289.8 eV の光子エネルギーを有する X 線照射時の XPEEM 像を示した。加熱前の XPEEM 像のコントラストは各結合状態の分布を意味する。これら分布は加熱と共に、均一になって行き 400°C で加熱後はコントラストの分布が小さくなり、更に 500°C では観察できない。

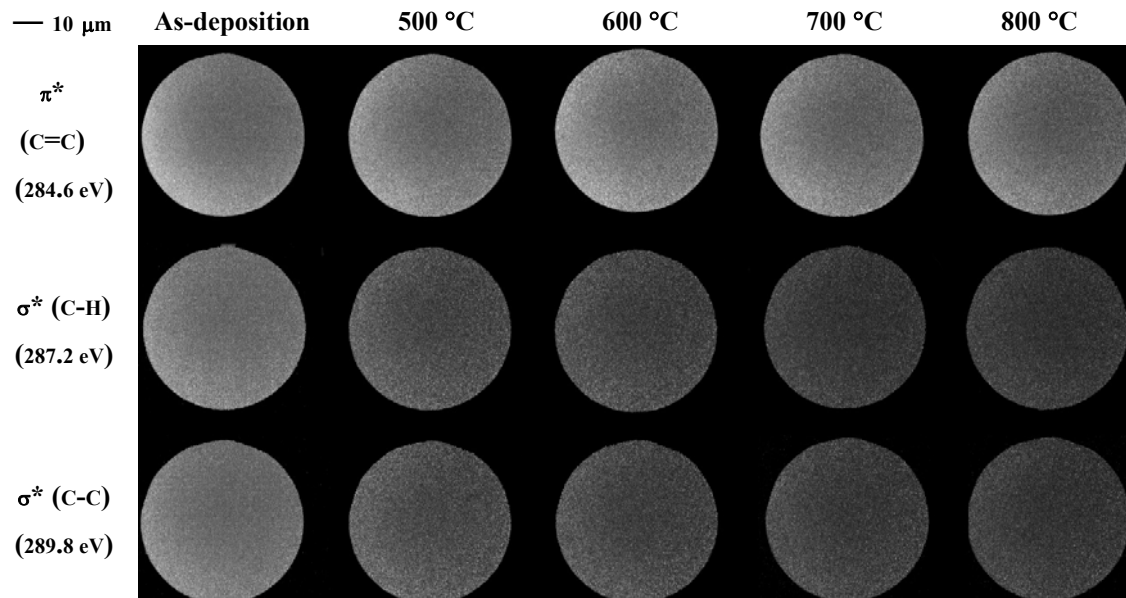


図 4  $\text{CH}_4$  から作製した DLC 膜を 500, 600, 700, 800  $^{\circ}\text{C}$  で加熱後の XPEEM 像.

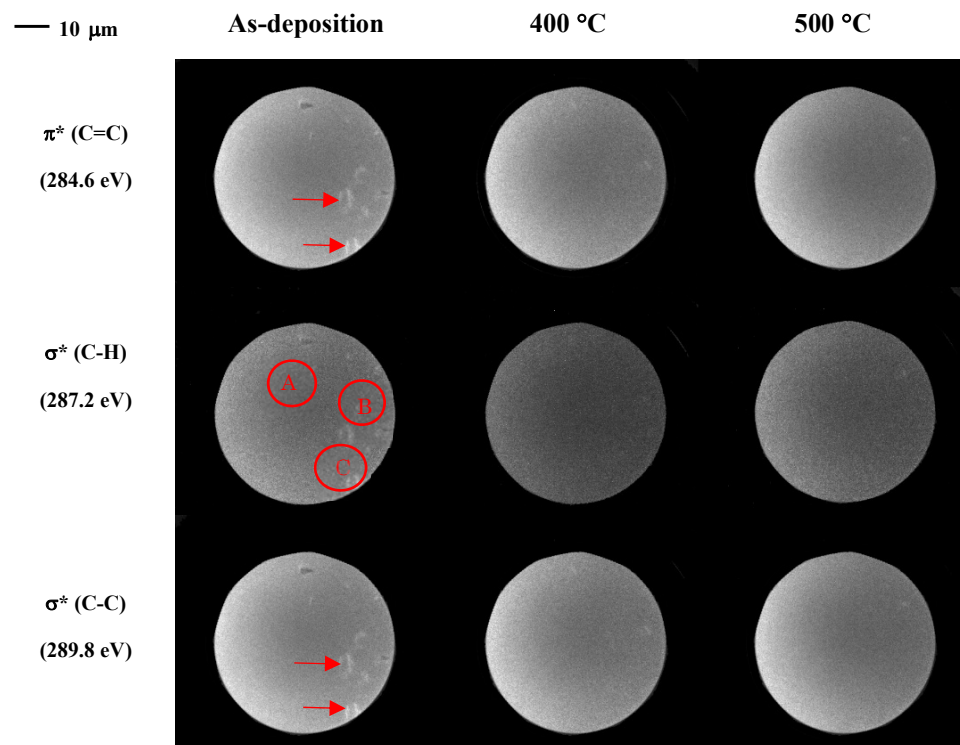


図 5  $\text{CH}_4$  から作製した DLC 膜の初期構造が不均一部での各温度で加熱処理後の XPEEM 像

DLC 膜の加熱により変化し、XPEEM 像は最終的に均一な輝度分布となったことから堆積後に  $sp^2/sp^3$  結合性炭素比が局所的に分布していたとしても、DLC 膜を構成する各構造の耐熱性が  $sp^2/sp^3$  結合炭素比に依存する事を示し、その構造の耐熱温度を超えるとそれら各炭素の結合状態が変化することで加熱に耐えられる結合構造に変化する事を示唆している。

図 4 の XPEEM 像の輝度の入射 X 線エネルギー依存性から作製した NEXAFS スペクトルから通常の HOPG の NEXAFS を標準試料としてフィッティングした  $\text{CH}_4$  から作製した DLC 膜内の各結合状態および  $sp^2(sp^2+sp^3)$  炭素結合比率を表 1 に示す。この結果、温度上昇に従って  $sp^2$  結合性炭素が上昇していく事が示され、特に 500~600 $^{\circ}\text{C}$  で変化が大きい事が示された。これを図 3 の昇温熱脱離スペクトルと合わせて考えると約 400 $^{\circ}\text{C}$  で水素に関連する  $m/z=1$  と 2 の脱離が観測され、その脱離速度が 500~600 $^{\circ}\text{C}$  で上昇している。これに伴い  $m/z=12, 17, 18, 26$  等の炭素を含有成分の脱離が観測され始めている。更にこの時の図 4 の XPEEM 像に輝度分布がないことから、水素化された DLC 膜では 400 $^{\circ}\text{C}$  程度での水素の脱離が均一に始まり、その後 500 $^{\circ}\text{C}$  程度で膜の骨格構造をなす炭素原子がやはり均一に熱により切断される事を示している。これは丁度、メタンは平衡状態では、600 $^{\circ}\text{C}$  で 93.1% の水素が除去され、理論的には 800 $^{\circ}\text{C}$  で 99% 以上の

水素が水素と炭素に変換されることに似ており<sup>6)</sup>, 実際 DLC 膜には, メチル基等の炭化水素基が含まれ, これらの官能基に含まれる水素原子は, 前述の炭化水素ガスと同様に, それらの結合エネルギーよりも高い熱エネルギーを加えることで脱離すると考えられた. 更に温度を上昇させると 800°C程度で  $m/z=44$  等の高次の炭素化水素分子の脱離が示された. XPEEM 像にコントラストがない事から, 高次構造分子の熱分解による脱離も均一に変化しており, これらの脱離は  $m/z=1, 2$  の勾配が同温度域で変化していることから, 水素の脱離を伴っていると考えられる. 一方の非水素化 DLC 膜は 800°Cまで  $m/z=12$  の脱離は顕著ではなく, この脱離と共に吸湿していたと考えられる, 成分が脱離してくる. このことから, この 800°Cまでは炭素の骨格構造は保持されることが示唆された. このことから DLC の耐熱性は水素に大きく依存し, 水素含有量の多い膜の耐熱性が低いのは, 低温で水素が脱離することによる膜構造の崩壊にあると考えられ, さらに高温の 800°Cまでは炭素の骨格構造が直接的な膜の崩壊要因ではないことが示唆された.

表 1 NEXAFS スペクトルから得た各結合比と  $sp^2/(sp^2+sp^3)$  炭素比

Treatment	Areal Intensities			$sp^2/(sp^2 + sp^3)$ (Relative value)
	$\pi^*$ (C=C)	$\sigma^*$ (C-H)	$\sigma^*$ (C-C)	
<sup>†</sup> As-depo.	0.82	0.23	0.10	0.65
500 °C	0.95	0.38	0.20	0.69
600 °C	1.02	0.44	0.28	0.76
700 °C	1.12	0.53	0.41	0.83
800 °C	1.17	0.66	0.40	0.86

<引用文献>

- 1) J. Robertson, Property of diamond like carbon, Surf. Coat. Technol., 50, (1992) 185.
- 2) M. Hiratsuka et.al.: J. Solid Mech. Mater. Eng., 7 (2013) 187.
- 3) H. Akasaka et.al.: Trans. Mater. Res. Soc. Japan. 36 (2011) 505.
- 4) M. Chhowalla et.al.: J. Appl. Phys. 81 (1997) 139.
- 5) J. Wagner et.al.: Plenum. New York, 1991.
- 6) R. C. Cantelo: J. Phys. Chem. 31 (1927) 124-130.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ukit Rittihong, Hiroki Akasaka, Chanan Euaruksakul, Masashi Tomidokoro, Nuntaporn Kamonsuttipajit, Hideki Nakajima, Ratchadaporn Supruangnet, Catleya Rojviriyaya, Artit Chingsungnoen, Phitsanu Poolcharuansin, Naoto Ohtake, Sarayut Tunmee	4. 巻 173
2. 論文標題 Synchrotron-based spectroscopic analysis of diamond-like carbon films from different source gases	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Radiation Physics and Chemistry	6. 最初と最後の頁 108944-108956
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108944">https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108944</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hiroki Akasaka, Sarayut Tunmee, Ukit Rittihong, Masashi Tomidokoro, Chanan Euaruksakul, Souta Norizuki, Ratchadaporn Supruangnet, Hideki Nakajima, Yuki Hirata, Naoto Ohtake	4. 巻 101
2. 論文標題 Thermal decomposition and structural variation by heating on hydrogenated amorphous carbon films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Diamond & Related Materials	6. 最初と最後の頁 107609
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107609">https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107609</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 赤坂 大樹, Sarayut Tunmee, Chanan Euaruksakul, Ukit Rittihong, Ratchadaporn Supruangnet, 平田 祐樹, 大竹 尚登
2. 発表標題 アモルファス炭素膜の熱分解挙動と構造変化の均一性
3. 学会等名 2019年 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masashi Tomidokoro, Sarayut Tunmee, Yuki Hirata, Naoto Ohtake, Hiroki Akasaka
2. 発表標題 STRUCTURE AND ELECTRICAL CONDUCTION CHARACTERISTICS IN HYDROGENATED AMORPHOUS CARBON FILMS
3. 学会等名 The 5th Asian Symposium on Materials and Processing (ASMP2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Keisuke Suzuki, Tetsuya Yamamoto, Yuki Hirata, Naoto Ohtake, Hiroki Akasaka
2. 発表標題 TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF a-BCN:H ON BALL AGAINST DLC FILMS
3. 学会等名 The 5th Asian Symposium on Materials and Processing(ASMP2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoki Sugihara, Naoto Ohtake, Hiroki Akasaka
2. 発表標題 LONG TERM INVESTIGATION OF CORROSION RESISTANCE ON THE DIAMOND-LIKE CARBON FILMS USING SPR PHENOMENON
3. 学会等名 The 5th Asian Symposium on Materials and Processing(ASMP2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Keisuke Suzuki, Nasa Kawagoshi, Tetsuya Yamamoto, Naoto Ohtake, Hiroki Akasaka
2. 発表標題 Deposition of a BCN: H and DLC films on ball and their tribological properties
3. 学会等名 6th JSME/ASME 2017 International Conference on Materials and Processing, ICM&P2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 松原 沙彩, 河越 奈沙, 山本 哲也, 大竹 尚登, 赤坂 大樹
2. 発表標題 トリメチルボラジンからのa-BCN:H膜の作製と作製時の条件が密度に与える影響
3. 学会等名 第31回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 西川 純平, 大竹 尚登, 赤坂 大樹
2. 発表標題 アモルファス炭素系膜と水酸化ナトリウム水溶液の反応検出
3. 学会等名 第64回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 H. Akasaka, K. Suzuki, S. Tunmee, C. Euaruksakul, U. Rittihong, R. Supruangnet, Y. Hirata, N. Ohtake
2. 発表標題 X-PEEM observation of sliding mark on the amorphous carbon film surface after ball on disk test
3. 学会等名 30th International Conference on Diamond & Carbon Materials 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroki Akasaka, Keisuke Suzuki, Norizuki Sota, Sarayut Tunmee, Chanan Euaruksakul, Ukit Rittihong, Ratchadaporn Supruangnet, Yuki Hirata, Naoto Ohtake
2. 発表標題 NEXAFS and X-PEEM observation of the damaged area on the amorphous carbon film surface
3. 学会等名 ASIAN Conference on X-ray Absorption Spectroscopy (ACXAS 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 赤坂 大樹, Tunmee Sarayut, Rittihong Ukit, 富所 優志, Euaruksakul Chanan, Supruangnet Ratchadaporn, Nakajima Hideki, 法月 奏太, 平田 祐樹, 大竹 尚登
2. 発表標題 X線光電子顕微鏡を用いたDLC膜の損傷解析
3. 学会等名 日本機械学会第27回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2019)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 Hiroki Akasaka, Sarayut Tunmee, Chanan Euaruksakun, Ukit Rittihong, Ratchadaporn Supruangnet, Yuki Hirata, Naoto Ohtake
2. 発表標題 Decomposition and their structural change by heating on amorphous carbon films
3. 学会等名 13th New Diamond and Nano Carbon Conference(NDNC 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 赤坂大樹
2. 発表標題 炭素材料の更なる展開を目指して～機能性炭素材料コンポジット厚膜の合成とDLC膜への面分析の導入～
3. 学会等名 表面技術協会高機能トライボ表面プロセス部会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考