

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560812

研究課題名(和文) シリコンおよび窒素を添加した新規ダイヤモンドライクカーボンの機能発現機構の解明

研究課題名(英文) Elucidation of mechanisms of function development of novel silicon/nitrogen-doped diamond-like carbon

研究代表者

中澤 日出樹 (Nakazawa, Hideki)

弘前大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：90344613

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は高硬度、高耐摩耗性、低摩擦係数、高化学安定性、高生体親和性、高赤外線透過性などの特徴を有しており、保護膜、固体潤滑膜などへの応用が進められている。本研究では、従来のDLC膜に比べて摩擦摩耗特性、熱的安定性などが向上するシリコン(Si)および窒素(N)を共添加したDLC膜の研究開発を行った。また、膜特性と組成・化学結合状態・構造との相関関係を調べることで、DLCの機能を更に高度化させるための基礎的知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Diamond-like carbon (DLC) films have attracted considerable attention because they have unique properties such as high hardness, high wear resistance, low friction, chemical inertness, biocompatibility, and optical transparency. Therefore, DLC films are used for a wide range of industrial applications such as protective and solid lubricant coatings. In this study, we have developed silicon/nitrogen-codoped DLC films that were superior to conventional DLC films in tribological and mechanical properties and these thermal stabilities. In addition, we investigated correlations between the structure and the tribological and mechanical properties of the DLC films to obtain new knowledge for the further improvement of their properties.

研究分野：薄膜工学

キーワード：カーボン材料

### 1. 研究開始当初の背景

今後の環境規制を考えた場合、環境負荷の大きな油の使用量を削減したり、あるいは油を全く使わない究極の固体潤滑への移行が強く求められる。近年環境への適合性が強く求められており、しゅう動部品材料に優れた表面潤滑性と耐摩耗性を付与させることがきわめて重要な課題である。ダイヤモンドライクカーボン (diamond-like carbon; DLC) は非晶質炭素膜であり、高硬度、高耐摩耗性、低摩擦係数、高化学安定性、高生体親和性、高赤外線透過性などの特徴を有しており、保護膜、固体潤滑膜として応用が進められている。最近研究代表者は、シリコン(Si)と窒素(N)を共添加したダイヤモンドライクカーボン(DLC)薄膜を開発し、従来 DLC 膜に比べて優れた機械的特性と摩擦摩耗特性を示すことを明らかにした(引用文献)。

DLC はグラファイトの  $sp^2$  結合とダイヤモンドの  $sp^3$  結合からなる非晶質炭素膜であり、高硬度、高耐摩耗性、低摩擦係数、高表面平滑性、高化学安定性、高生体親和性、高赤外線透過性などの特徴を持っていることから、金型、機械部品、光学部品など幅広く応用されている。優れた耐摩耗性と低い摩擦係数を兼備する DLC だが、高温、高負荷条件下において、潤滑油を使用しない究極の固体潤滑への移行を可能にするためには、現状の DLC の機械的特性、摩擦摩耗特性および DLC 膜自体の耐熱性が不十分であり、膜の剥離、破壊や分解が生じてしまう。

Si 添加は内部応力の低減(付着力の向上)および 500 程度の耐熱性を持つことが示され、その上大気中において 0.1 未満の低摩擦係数を示すことが実証されている。Si 添加 DLC(Si-DLC)は大気中、水中などにおける固体潤滑材として多くの実績を有しているが、Si 添加による耐摩耗性の劣化が問題である。すなわち、付着力や耐熱性を向上させるために Si 添加を行うと、DLC の最大の特徴である耐摩耗特性が劣化してしまう。

研究代表者は、Si および N 源にヘキサメチルジシラン ( $(CH_3)_6Si_2NH$ ; HMDS)、メタン ( $CH_4$ ) およびアルゴン (Ar) を用いたプラズマ化学気相成長(CVD)法により Si-N-DLC 膜を作製し、従来 Si-DLC に比べて機械的特性や摩擦摩耗特性が優れていることを実証している(引用文献)。

### 2. 研究の目的

本研究の全体構想は、独自の実験事実に基づくプロセス技術を開拓することで、Si と N を共添加した DLC (Si-N-DLC) を作製し、諸特性と組成・化学結合状態・構造との相関関係を明らかにすることで、Si-N-DLC の更なる高性能化を実現することである。

本研究では、従来の DLC 膜に比べて機械的特性、熱的安定性などが向上する Si および N を共添加した Si-N-DLC 膜の研究開発を行う。また、膜特性と組成・化学結合状態・構造との

相関関係を詳細に調べることで、新規 DLC のもつ機能を最大限に発現させるための基礎的知見を得ることを目的とする。

### 3. 研究の方法

プラズマ化学気相成長(CVD)法およびレーザーアブレーション法により Si-N-DLC 膜を作製し膜特性を評価した。レーザーアブレーション法は、所望とする化学結合状態・組成の Si-N-DLC 膜の作製が可能である。また、実用的な高周波(RF)プラズマ CVD 法による薄膜作製と特性評価を行った。作製条件を変化させて化学結合状態・組成を変化させ膜特性を評価すると共に、熱的安定性を向上させるための指針を得るために、耐熱性試験を行った。

### 4. 研究成果

(1) Si および N 源としてヘキサメチルジシラン (HMDS) を用いた RF プラズマ CVD 法により Si-N-DLC 膜を作製し、Si 源にジメチルシラン ( $SiH_2(CH_3)_2$ ; DMS) を用いて作製した Si-DLC 膜との構造、機械的特性および熱処理前後のトライボロジー特性の比較を行った。組成分析の結果、Si 組成は HMDS または DMS 流量比 ( $HMDS(DMS)/[HMDS(DMS)+CH_4]$ ) の増加に伴い増加し、N 組成は HMDS 流量比の増加に伴い増加することが確認された。Si-N-DLC 膜中の N/Si 比は、HMDS 流量比に関わらず約 0.5 を示したが、これは HMDS 分子中の N/Si 比(0.5)とほぼ等しい。

Si-N-DLC および Si-DLC 膜の内部応力は Si 組成の増加に伴い減少した。FTIR によって Si-C 結合の形成が確認されており、 $sp^3$ C-C 結合よりも結合エネルギーの小さい Si-C 結合が形成されることで、Si-C 結合において歪みが緩和されていることが考えられる。Si-N-DLC の方が Si-DLC 膜に比べて内部応力が小さくなる傾向がみられた。また、パルスバイアス電圧-1000 V の方が-500 V に比べて内部応力が小さくなった。ラマン分光測定により、N 添加やバイアス電圧増加により  $sp^2$  炭素のクラスター化の促進が示唆されており、DLC 膜の構造変化が内部応力の減少に関係している可能性がある。

無添加 DLC 膜、HMDS または DMS 流量比 2.27% で作製した Si-N-DLC 膜および Si-DLC 膜の熱処理前と 600°C の熱処理後の膜表面の観察を行った。600°C の熱処理後、無添加 DLC 膜は完全にエッチングされ Si 基板が露出したが、Si-N-DLC 膜および Si-DLC 膜は熱処理後も基板上に存在していることが確認された。

無添加 DLC 膜、HMDS または DMS 流量比 2.27% で作製した Si-N-DLC 膜および Si-DLC 膜の熱処理前後のトライボロジー特性を評価した。Si-N-DLC および Si-DLC 膜中の Si 含有量の増加に伴い摩擦係数は減少し、Si-N-DLC の摩擦係数の方が小さくなる傾向があった。熱処理後、摩擦試験初期において

無添加 DLC の摩擦係数は大きく増加した。これは熱処理によって膜表面がグラファイト化したことが考えられる。バイアス電圧 -1000 V で作製した Si-N-DLC 膜の摩擦特性を評価した結果、熱処理による摩擦係数の変化は小さく、600°C の熱処理に対しても低い摩擦係数を維持した。一方 Si-DLC 膜の場合、500°C の加熱に対しては低摩擦係数を示したが、600°C では摩擦試験中に膜剥離が発生し、摩擦係数を得ることができなかった。HMDS または DMS 流量比 2.27% で作製した Si-N-DLC および Si-DLC 膜の熱処理前後の比摩耗量を評価した。熱処理前は、Si-N-DLC 膜の比摩耗量の方が小さくなる傾向があった。600°C の熱処理後、約 10% の Si を含む Si-N-DLC 膜の比摩耗量の増加は小さかったが、同程度の Si を含む Si-DLC 膜は 500°C で比摩耗量が増加した。

プラズマ CVD 法により Si-N-DLC 膜を作製し、Si-DLC 膜との膜特性の比較を行った結果、以下のことが明らかになった。Si-N-DLC 膜の内部応力は Si-DLC 膜と比べて小さくなる傾向があった。大気中で熱処理後、無添加 DLC 膜の摩擦係数は増加したが、Si-N-DLC および Si-DLC 膜は熱処理前とほぼ同じ低い摩擦係数を示した。また 450°C ~ 600°C の大気中熱処理により、約 10% の Si を含む Si-N-DLC 膜の比摩耗量の増加は小さかったが、同程度の Si を含む Si-DLC 膜は耐摩耗性が劣化することがわかった。

(2) Si 源にジメチルシラン (DMS) および N 源に窒素ガス (N<sub>2</sub>) を用いた RF プラズマ CVD 法により Si-N-DLC(DMS+N<sub>2</sub>) 膜を作製し、Si および N 源としてヘキサメチルジシラザン (HMDS) を用いて作製した Si-N-DLC(HMDS) 膜との構造、化学結合状態、機械的特性およびトライボロジー特性の比較を行った。組成分析の結果、DMS 流量比 (DMS/(DMS+N<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>)) を 2.27% に固定した場合 Si 組成は N<sub>2</sub> 流量比 (N<sub>2</sub>/(DMS+N<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>)) の変化に関わらず約 9% とほぼ一定であった。また N 組成は N<sub>2</sub> 流量比の増加に伴い増加することが確認された。N<sub>2</sub> 流量比 6.81% で作製した Si-N-DLC 膜の Si および N 組成は、Si-N-DLC(HMDS) の組成とほぼ等しくなった。また AFM 観察から、作製した無添加 DLC、Si-DLC および Si-N-DLC 膜の RMS 値は約 0.2 nm 以下と小さく、平坦性が良好であることが確認された。

Si-DLC 膜の内部応力は無添加 DLC 膜に比べて小さくなった。X 線光電子分光 (XPS) およびフーリエ変換赤外吸収分光 (FTIR) によって Si-C 結合の形成が確認されており、sp<sup>3</sup>C-C 結合よりも結合エネルギーの小さい Si-C 結合が形成されることで、Si-C 結合において歪みが緩和されていることが考えられる。また、Si-N-DLC(HMDS) 膜および N<sub>2</sub> 流量比が約 10% 以下の Si-N-DLC(DMS+N<sub>2</sub>) の内部応力は Si-DLC 膜よりも小さくなること

がわかった。ラマン分光および XPS スペクトルから、N 添加による sp<sup>2</sup> 炭素のクラスター化の促進および sp<sup>2</sup>C-N 結合の形成が示唆されており、これらの構造の変化が内部応力の減少に関係している可能性がある。更には、N<sub>2</sub> 流量比 6.81% で作製した Si-N-DLC(DMS+N<sub>2</sub>) 膜の内部応力は、Si および N 組成がほぼ等しい Si-N-DLC(HMDS) 膜に比べて小さくなることわかった。また、Si-N-DLC 膜の臨界荷重は無添加 DLC 膜に比べて遥かに大きくなった。

Si-N-DLC(DMS+N<sub>2</sub>) 膜の摩擦係数は、Si-DLC 膜および Si-N-DLC(HMDS) 膜と同程度かそれ以下の低摩擦係数を示すことがわかった。しかし、N<sub>2</sub> 流量比が 27.27% では摩擦係数は増加し Si-DLC 膜よりも大きな値になった。無添加 DLC、Si-DLC および Si-N-DLC 膜の比摩耗量を評価した結果、Si-N-DLC(DMS+N<sub>2</sub>) 膜の比摩耗量は、N<sub>2</sub> 流量比 6.81% において Si-N-DLC(HMDS) 膜よりも小さく、無添加 DLC 膜と同程度の比摩耗量を示すことがわかった。

Si 源に DMS、N 源に N<sub>2</sub> を用いたプラズマ CVD 法により Si-N-DLC(DMS+N<sub>2</sub>) 膜を作製し、HMDS を用いて作製したほぼ同組成の Si-N-DLC (HMDS) 膜との膜特性の比較を行った結果、以下のことが明らかになった。Si-N-DLC(DMS+N<sub>2</sub>) 膜の N 組成は N<sub>2</sub> 流量比の増加に伴い単調に増加し、Si 組成は N<sub>2</sub> 流量比に関わらずほぼ一定の値を示した。N<sub>2</sub> 流量比 6.81% で作製した Si-N-DLC(DMS+N<sub>2</sub>) 膜の Si および N 組成は Si-N-DLC(HMDS) 膜の組成とほぼ等しくなった。N<sub>2</sub> 流量比 6.81% で作製した Si-N-DLC(DMS+N<sub>2</sub>) 膜の内部応力は Si-N-DLC(HMDS) 膜より低く、無添加 DLC に比べて遥かに高い臨界荷重を示すことがわかった。Si-N-DLC の摩擦係数は Si-DLC と同程度かそれ以下であった。また N<sub>2</sub> 流量比 6.81% で作製した Si-N-DLC(DMS+N<sub>2</sub>) の比摩耗量は Si-N-DLC(HMDS) より低く、無添加 DLC 膜と同程度であることがわかった。また、適切な作製条件で作製した Si-N-DLC 膜は 600 °C までの大気中熱処理に対しても優れた摩擦摩耗特性を維持することを見出した。

(3) Si 含有炭素ターゲットおよび窒素ガスを用いたレーザーアブレーション法により Si-N-DLC 膜を作製し、構造、機械的特性およびトライボロジー特性を評価した。成膜速度は窒素圧力を増加させることで減少する傾向を示した。これは、アブレーション粒子が気相中で窒素分子により散乱され、基板に到達する粒子数が減少したことが考えられる。N 組成は窒素圧力の増加とともに単調に増加し、Si 組成はわずかに減少した。窒素圧力を増加させると、ラマンスペクトルの G ピーク位置は高波数側へシフトし、強度比 I(D)/I(G) が増加する傾向がみられたことから、sp<sup>2</sup> 炭素のクラスターリングが促進されていることがわかった。臨界荷重は、窒素圧力を増加させ

ると増加し最大値を示し、更に窒素圧力を増加させると減少する傾向を示した。また無添加 DLC や Si-DLC 膜に比べて、Si-N-DLC 膜の臨界荷重は高くなることがわかった。また、Si-N-DLC 膜の摩擦係数は、無添加 DLC 膜よりも低くなることがわかった。

Si 含有炭素ターゲットおよび窒素ガスを用いたレーザーアブレーション法による Si-N-DLC 膜を評価した結果、以下のことが明らかになった。適切な作製条件において、同法で作製した Si-DLC 膜よりも Si-N-DLC 膜の密着性は高く、無添加 DLC 膜よりも摩擦係数は小さくなることがわかった。

#### <引用文献>

H. Nakazawa, S. Miura, R. Kamata, S. Okuno, Y. Enta, M. Suemitsu, T. Abe, Japanese Journal of Applied Physics, 51, pp.015603-1-7, 2012.

#### 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

H. Nakazawa, R. Kamata, S. Okuno, Deposition of silicon-doped diamond-like carbon films by plasma-enhanced chemical vapor deposition using an intermittent supply organosilane, Diamond and Related Materials, 51, pp.7-13, 2015. 査読有

DOI: 10.1016/j.diamnd.2014.10.010

H. Nakazawa, R. Kamata, S. Miura, S. Okuno, Effects of frequency of pulsed substrate bias on structure and properties of silicon-doped diamond-like carbon film by plasma deposition, Thin Solid Films, 547, pp.93-98, 2015. 査読有

DOI: 10.1016/j.tsf.2014.11.078

H. Nakazawa, R. Kamata, S. Miura, S. Okuno, Influence of duty ratio of pulsed bias on structure and properties of silicon-doped diamond-like carbon films by plasma deposition, Thin Solid Films, 539, pp.134-138, 2013. 査読有

DOI : 10.1016/j.tsf.2013.05.089

H. Nakazawa, S. Miura, R. Kamata, S. Okuno, M. Suemitsu, T. Abe, Effects of pulse bias on structure and properties of silicon/nitrogen-incorporated diamond-like carbon films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition, Applied Surface Science, 264, pp.625-632, 2013. 査読有

DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.10.082

H. Nakazawa, R. Kamata, S. Miura, S. Okuno, Hydrogen effects of the properties of silicon/nitrogen-coincorporated diamond-like carbon films prepared by

plasma-enhanced chemical vapor deposition, Japanese Journal of Applied Physics, 51, pp.075801-1-7, 2012. 査読有

DOI: 10.1143/JJAP.51.075801

[学会発表](計 16 件)

M. Tsuchiya, K. Magara, K. Tokuda, Y. Enta, Y. Suzuki, T. Takami, H. Ogasawara, H. Nakazawa, Electrical and optical properties of nitrogen-doped DLC films Prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition, 9<sup>th</sup> International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2015, 24-28 May, 2015, Shizuoka Granship (Shizuoka, Shizuoka).

H. Nakazawa, K. Magara, M. Tsuchiya, K. Tokuda, Influence of source gases on properties of silicon/nitrogen codoped diamond-like carbon films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition, Diamond and Carbon Materials 2014, 7-11 September, 2014, Madrid (Spain).

H. Nakazawa, R. Kamata, S. Okuno, deposition of silicon-doped diamond-like carbon films by plasma-enhanced chemical vapor deposition using an intermittent supply of organosilane, International Conference on Diamond and Carbon Materials 2013, 2-15 September, 2013, Riva del Garda (Italy).

H. Nakazawa, R. Osozawa, Mechanical and tribological properties of boron, nitrogen-incorporated diamond-like carbon films prepared by pulsed laser deposition, The 15<sup>th</sup> IUMRS-International Conference in Asia, 24-30 August, 2014, Fukuoka University (Hakata, Fukuoka).

S. Okuno, R. Kamata, H. Nakazawa, Influence of parameter of pulsed substrate bias on structure and properties of silicon-doped diamond-like carbon films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition, 11<sup>th</sup> Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology and 25<sup>th</sup> Symposium on Plasma Science for Materials, 2-5 October, 2012, Kyoto University (Kyoto, Kyoto)

#### 6 . 研究組織

(1)研究代表者

中澤 日出樹 (NAKAZAWA, Hideki)

弘前大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号 : 90344613