

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 18 日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560820

研究課題名(和文) 常圧炭化水素熱分解による金属上の機能性炭素材料作製と評価

研究課題名(英文) Preparation and evaluation of functional carbon materials on metal substrates deposited with hydrocarbon pyrolysis method

研究代表者

田中 勝己 (Tanaka, Katsumi)

電気通信大学・情報理工学(系)研究科・教授

研究者番号：30155121

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)：メタンとアルゴンの混合ガスを1気圧下で金属基板上に800～1100 Kで反応させDLC薄膜を作製した。金属基板として、純度99.5%と99.99%の2種類の鉄と鋼材SCM440を用いた。表面生成物を顕微ラマン分光法、硬度測定、SEMによる膜厚測定から評価した。800 Kで硬度900以上、膜厚3～6 μmのDLC膜の合成に成功した。純度の低い鉄基板の場合、バルク中の酸素原子が表面に拡散し酸化鉄を生成する場合のある事が分かった。条件を変えることで純度の低い鉄基板の場合においてもDLC膜の合成が可能であった。DLC膜と金属基板の結合を強固にする界面層の構造についてラマン測定から解明する事を試みた。

研究成果の概要(英文)：The DLC thin films were prepared on metal substrates at 1073 to 1373 K under 1 atm. of methane and argon mixture gas. As metal substrates two kinds of Fe substrates with different purity at 99.5 and 99.99 % and SCM 440 substrate as one of steel materials. The surface compounds were analyzed with micro-Raman spectroscopy, hardness measurements and film thickness measurements with SEM. It was found that oxygen atoms migrate to the surface and to form Fe₃O₄ thin film on the Fe substrates with 99.5 % purity. The DLC films were successfully prepared even on Fe substrates with 99.5 % purity under optimum conditions. The intermediate compound formed between a metal substrate and the surface covering DLC film was analyzed with Raman spectroscopy.

研究分野：表面物理化学

キーワード：DLC ラマン分光法 炭化水素熱分解 炭素同素体 カーボンナノチューブ 界面構造 Nドーブ

1. 研究開始当初の背景

我々は、電気炉を用いて触媒を塗布した基板上に炭化水素(代表的にはメタン)を大気圧で熱反応させて DLC を作製できる方法を世界で初めて開発した。【ダイヤモンドカーボン膜の製造方法：特願 2005-036870：特開 2005-22616】この方法は、1)安価で簡便な誰でも理解が容易な装置で DLC を作製できる、2)セラミックスなど絶縁性の材料表面にも DLC 作製ができる、3)管状の材料でもその内部にも DLC を作製できる、などの優れた特徴を持つ。従来はプラズマを用いる方法により DLC を作製しているため、真空装置、高電圧などを利用する大掛かりな装置が必要なため、多大な設備投資を要する点がネックになり、ガス圧、プラズマ発生の仕組みなどに工夫が加えられるだけで技術の進展に限界があった。我々の DLC 作製法に中小企業数社が興味を持ち、H21,22 年度に経産省「地域イノベーション創出研究開発事業」に参加し、その成果として 800 以下で炭化水素を炭素源として金属上に DLC 膜を作製する方法(特許)を開発した。この方法は町工場レベルで材料表面に DLC を塗布できる安価で簡便な方法として着目されている。我々の方法で作製した DLC 薄膜自体の特性については、1)摩擦抵抗が 0.2-0.3 という十分な滑りやすさを持つ。2)強度はビッカース強度(HV)で HV900-1000 で硬質 Crメッキより硬く、プラズマを用いて作製した DLC の HV が 1000-3000 に比べて“硬さ”という点ではやや劣るが、DLC 膜と金属基板との結合が極めて強固、表面の割れに対する柔軟性(割れにくい)を持つ点で優れる。以上の点から、実用面での応用の広さに優位性を持ち中小企業から多くの期待が寄せられ 3 社以上との共同研究に発展している。企業は自らの実験により新しい技術開発が可能と期待している。図に我々の方法で金属(SKH51)上に DLC を作製し、DLC 表面に硬化剤を塗布し試料の切断後の断面の SEM 像を観測すると、基板金属と DLC 膜の間に特徴的な境界層が観測される。この部分を拡大すると、約 2~3 μm の領域で境界層が存在し強固な結合の原因と考えられる。堆積した DLC 膜と境界層の硬さをナインデテンジョン装置により検討し境界層の強度は DLC 膜よりかなり高いという実験結果をも得ている。

2. 研究の目的

炭化水素を炭素源として電気炉だけで材料表面上に DLC 膜を作製する特許(世界で唯一の方法)を有し、最近では 800 以下の温度で金属上に DLC 膜堆積に成功した。本方法の優れた特徴に『金属と DLC 膜が強固に結合し剥がれ難い』利点がある。界面構造の特異性を解明し、界面層の生成解明とその制御を第 1 の研究目的(機構解明)とする。また、炭素の原料となる化合物、処理温度と反応条

件を変えることで DLC の他カーボンナノチューブ、フラーレン類の薄膜合成の可能性を持つ。この探索を第 2 の研究目的とする。機能性炭素薄膜の合成に及ぼす界面層の役割を明らかにし、薄膜のデバイス、半導体等への応用を模索する。

3. 研究の方法

1)金属-DLC 界面の構造解析と界面層生成機構の解明

金属 DLC 界面にできる中間層、界面層が本提案方法で作製した DLC 膜の「剥離しにくい」優れた特徴の原因と考えられる。この界面の構造、組成について、断面を SEM、FT-IR、XPS、EPMA、顕微鏡などの分光法を用いて調べ、生成機構について研究する計画である。

2)機能性炭素薄膜作製の可能性探索(界面層の触媒機能評価)

本申請方法では、炭素源として炭化水素以外にもアルコールなど様々な化合物を変えることで金属上の熱反応により DLC の他にかarbon ナノチューブ、フラーレンを作製する可能性がある。特に熱反応により生成する金属と機能性炭素薄膜の間にできる界面層に着目して研究を行う計画である。機能性薄膜解析には主に Raman 分光法を、界面層の解析には上記 1 と同じ方法を用いた解析を行う。

4. 研究成果

4-1. 鉄基板および鋼材上での DLC 作製

鋼材では明確な界面層が観測され、この原因解明が本研究の目的の一つであった。この原因を解明するために、鋼材の主原料である鉄を基板として、研究を開始した。

初めに、純度 99.5%と 99.95%の鉄基板を用いて、純度の違いによる表面生成物の違いについて検討した。

その結果、以下が分かった。

- 1)純度 99.5%の鉄基板の場合酸化鉄 Fe₃O₄ が表面生成物となる場合がある。
- 2)純度 99.5%の鉄基板上でも常に DLC を作成できる条件がある。
- 3)純度 99.95%の鉄基板の場合、純度 99.5%の鉄基板と比較して、900 以上の温度ではグラファイト膜が生成しやすい。
- 4)鋼材 SCM440 上に DLC を作製できる。
- 5)800 で鉄基板上に DLC を作製可能

1)については、99.5%の純度の鉄基板ではメタンを流している間にも熱処理によりバルクから酸素原子が表面に拡散し酸化鉄を生成することが分かった。

4-2. DLC 膜の評価

ラマン分光法、硬さ測定器(Hardnester)、二次電子顕微鏡(SEM)により、作製された DLC 膜の平均結晶粒径、ビッカース強度、膜厚について評価した。

その結果、本研究で作製した DLC 膜は

- 1) 平均結晶粒径は 0.6 ~ 1.1nm である。
- 2) 900 以上のピッカース強度を示す膜が得られる。
- 3) 2 ~ 6 μm の膜厚を持つ。

ここで、Hardnester を用いたピッカース強度は 900 までしか求めることができない。従ってこの測定法での最大値は 900 以上となる。実際の DLC 膜でどの程度のピッカース強度が得られるかは今後の課題である。

実用に適する十分な強度の DLC 膜が作製できた、と評価できる。

4-3. DLC と基板の間の界面構造

断面 SEM を用いて解析したが明確な界面構造を得る条件を見出すことは困難であった。今回実験を行った鉄基板では明確な界面構造は作製しにくいと判断された。

次に、顕微ラマン、電子プローブ微小部分分析法 (EPMA) により界面層の解析を行った。得られた DLC 膜厚が 2 ~ 6 μm であり、顕微ラマンに用いられるレーザー光スポットが大凡 3 μm であることから、試料切断面から界面を分析することは困難であった。EPMA を用いても明確な界面層は見出すことができなかった。

唯一、ラマン分光法による焦点位置を変えて、表面からの深さ方向の分析を行い境界層と思われる部分から界面構造についての知見を得た。

鋼材において明確な界面層が観測されたことから、本研究においても鋼材 SCM440 を用いて DLC 膜作製を行い、十分な強度の膜堆積を確認した。この SCM440 において、ラマン測定スポット位置を基板方向に変えていくと、1100 cm⁻¹ をピークとするブロードなスペクトルが基板と思われる位置から得られた。ポリマーなどで観測される C-H 種とも考えられ詳細について検討が必要である。

界面層の解析は DLC 膜がどのように基板上で成長するか、すなわち界面で成長するのか DLC 膜上で成長するのか、を知る上でも重要な研究対象と考えられる。金属基板上で C-H 種の存在が確認できたとなると、我々の方法で作製する DLC は界面層で成長していくことを暗示している。この研究については引き続き解明を行っていく。

4-4. 短時間 DLC 作製法

本研究で行っている方法では、メタン等を用いると少なくとも 1 時間以上の熱処理時間が必要である。この欠点を補うべく、反応させる炭化水素源について検討を行い、10 分以内の反応時間で十分な膜厚の DLC を作製する方法を見出した。炭化水素を大気圧で熱分解させる我々の方法の応用範囲の広さを示す事例として示すことができる。特許申請した (出願状況 2)

4-5. ナノチューブ等炭素同素体の合成

本方法ではカーボンナノチューブ (CNT) の合成も可能であることが分かった。以下に要約する。

- 1) アルコール等含酸素化合物を用いると多層 CNT が生成する条件が存在する。しかし、現段階では、生成物のほとんどは DLC 等であり、選択性が低い条件しか見いだせていない。
- 2) 触媒等を工夫することで、単相 CNT が生成する。ラマンの BRM 解析から 2 種類の直径を持つことがわかった。
- 3) 基質を工夫することで CNT の配向成長が期待できる系を見出した。基質の検討を行い、再現性について検討している。

4-6. N ドープ DLC の作製と評価

DLC を作製する際の原料であるメタンに N 源としてアンモニアを混合し N ドープ DLC を作製し、以下の結果を得た。

N をドープした DLC では、

- 1) sp³ 炭素量が増加。
- 2) バンドギャップ (E_g) は増加。
- 3) フェルミ近傍に新たな準位が生成
- 4) sp³ 量は約 3-4%

XPS の C 1s スペクトルの波形解析より求めた sp³ 炭素量は不正確であり、より正確に求めるには固体 NMR 解析が必要であることより、C13-NMR 解析を行い 3 ~ 4% と定量的に評価できた。

紫外可視分光法 (UPS) より、フェルミ準位から 1eV 以内の近傍に新たな準位を見出した。現在、この準位について研究を行い、解析結果について論文として纏める準備中である。

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)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 4 件)

1. Y. Murata, C-K. Choo, H. Ono, Y. Nagai, K. Tanaka : "Characterization of N-doped DLC thin films prepared by hydrocarbons pyrolysis method" International Conference on Diamond and Carbon Materials, (平成 26 年 9 月 10 日 Melia Castilla, Madrid Spain)
2. 村田悠馬, チュウチャオキョン, 桑原大介, 田中勝己: 13C、1H 固体 NMR を用いた N-doped DLC 膜の構造解析、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 19a-PB1-3 (平成 26 年 9 月 19 日北海道大学、札幌市)
3. 村田悠馬, 田中勝己、小野洋、チュウチャオキョン、永井豊: 熱分解法による N

ドーブ DLC 膜の作製・評価、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会 18P-D1-14 (平成 25 年 9 月 19 日、同志社大学、京田辺市)

4. 西永泰隆, C.K.Choo, 永井豊, 田中勝己: 触媒を用いた炭化水素熱分解法による DLC 薄膜の作製と評価, 第 73 回応用物理学会学術講演会 14a-C12-1 (平成 24 年 9 月 14 日、愛媛大学、松山市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 3 件)

1. 名称: Metal Object with Diamond-like Carbon and Method for Forming Diamond-like Carbon Film

発明者: K.Tanaka, C-K.Choo

権利者: 電気通信大学

種類: 国際公表

番号: US 2014/0193594 A1

年月日: 2014 年 6 月 10 日

国内外の別: 国外

2. 名称: ダイヤモンドライクカーボン膜の成膜装置および形成方法

発明者: 西永泰隆, 田中勝己, Choo Cheow Keong

権利者: 電気通信大学

種類: 特願

番号: 2014-098357

出願年月日: 2014 年 5 月 12 日

国内外の別: 国内

3. 名称: ダイヤモンドライクカーボン膜の形成方法およびダイヤモンドライクカーボン膜付き金属物

発明者: 田中勝己, Choo Cheow Keng

権利者: 電気通信大学

種類: 特開

番号: 2013-040400

公開年月日: 2013 年 2 月 28 日

国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

1. 田中勝己: 市販の電気炉でダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜作製 「中小企業のための技術の宝箱 大学等知財の解説書」 p.37-42. 経済産業省関東経済産業局報告書 (平成 25 年度)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中勝己 (TANAKA Katsumi)

電気通信大学・

大学院情報理工学研究科・教授

研究者番号: 30155121

(2) 研究分担者

チュウ チャオキョン (CHOO Cheowkeong)

電気通信大学・国際交流センター・

准教授

研究者番号: 00323882