

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760592

研究課題名(和文)高温耐磨耗性を示す窒素終端不動態化ダイヤモンド表面の創成

研究課題名(英文) Nitrogen termination of diamond for wear resistance at high temperatures

研究代表者

野瀬 健二 (Nose, Kenji)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：10451882

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンド表面の終端元素が機械特性に与える影響については、ほとんど研究がなされていないが、各種雰囲気におけるダイヤモンド表面の摩耗特性を議論する上でも欠かすことが出来ない情報を与える。本研究では水素および酸素、窒素終端表面をそれぞれプラズマ暴露、大気中アニールおよびイオン照射法により形成し、波数精度が極めて高い共焦点ラマン散乱測定を行うことで、表面の化学終端と格子の歪みを定量化した。酸素終端の表面近傍のみにおいて 0.3 cm^{-1} もの大きなダウンシフトが観察され、表面終端が機械特性に影響を与えうることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Less is known about relationship between surface termination of diamond and its mechanical properties, although it is essential to clarify wear resistances of diamond surfaces in various circumstances. In this study, hydrogen, oxygen and nitrogen terminations were prepared by plasma treatment, annealing in air, and ion irradiation, respectively. Confocal Raman spectroscopy with high accuracy was developed to clarify the lattice deformation on the surface of the terminated diamonds. We observed a down shift of bulk phonon of diamond as large as 0.3 cm^{-1} , suggesting effects of surface termination on mechanical properties of the surface.

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：ダイヤモンド 薄膜 機械特性

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドは良質の単結晶が得られることから、表面科学における重要な研究対象とされてきた。中でも、Landstrassらにより報告された水素終端ダイヤモンドの表面電気伝導は大きな注目を集め、化学センサとしての動作やpinダイオードからの高効率の電子放出が確認された。終端元素の改変はバルク反応を伴わないため短いプロセス時間で完了するという利点を有し、単原子層に起因する特異な表面物性と相まって、材料加工・処理や表面科学におけるテーマとなっている。

他方、近年の学術研究を俯瞰すれば、Koizumiらによるn型伝導の実現など薄膜の電子物性改変が主要なテーマであったため、終端が生むトライボロジーや反応性に関する報告は皆無である。すなわち、ダイヤモンドの最も顕著な性質である表面硬度や耐磨耗特性、大きな欠点である高温での酸化が終端元素により受ける影響は、学術的空白領域となっている。

このような背景の下、表面のトライボロジー特性・化学反応性を変えうる終端元素として水素、酸素に加え窒素に着目した。特に窒素原子は結合に寄与するp軌道の立体構造により、ダイヤモンド上で強い面方位依存性を持ち、表面近傍の格子ひずみを生じさせる可能性を有する。実際に、ダイヤモンドの気相合成において、バルク的には影響が無視できる数十ppmの窒素添加が結晶性を向上させるなど、窒素プラズマ雰囲気でのダイヤモンドの表面状態の変化を示唆する結果が報告されており、窒素終端の実現とそれに伴う表面改質の可能性は高いと予想された。

2. 研究の目的

このような背景の下、ダイヤモンドにおいて終端元素によるトライボロジー特性や高温での反応性の変化を調べることを本研究の目的とした。水素、酸素および窒素終端が生み出す表面の結晶格子のひずみを明らかにすることで、ダイヤモンド表面の微視的な硬度の変化を探ることとした。

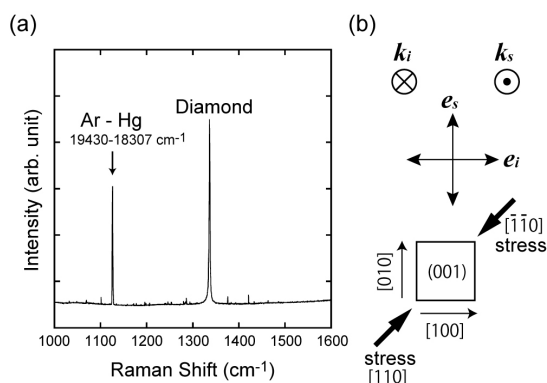
3. 研究の方法

表面処理基板として高圧合成した(111)単結晶ダイヤモンド基板を用いた。表面の水素終端化には無機材研型マイクロ波CVD装置を用いた。水素圧力を6.7 KPaとして、入力400Wにおいて15分の処理を行った。この時、基板温度は1170 K程度とした。他方、酸素終端化には、熱混酸処理と熱処理炉による大気中アニーリングを用いた。アニーリング温度は690から970 Kまでの温度域を試みた。他方、窒素終端化処理には、真空槽内における窒素イオン照射を試みた。イオンエネルギーは最大で1 keVとした。

処理後の表面の化学組成および結合状態の分析にはX線光電子分光法(XPS)、オージェ電子分光法(AES)、赤外分光法(FT-IR,ATR法)を用いた。また、表面の格子緩和の測定にはラマン散乱分光法を用いた。

4. 研究成果

はじめに、摩擦摩耗特性に直接の影響を与える、表面近傍の格子の歪みを高精度のラマン散乱測定により検出する手法を開発した。図1(a)に示されるように、水銀ランプからの参照輝線とダイヤモンドからのバルクフォノンと同時に測定した。これにより、室温の微小な変化とは無関係にダイヤモンドのラマンピークを高精度に確定することができる。測定精度の検証のため、図(b)に示される方位



から圧縮応力を印加し、(001)面へのレーザー光入射におけるラマンシフトのひずみ依存性を測定した。

図 1 (a)ラマン散乱測定において、参照光と同時測定されたダイヤモンドのバルクフォノン。(b)ラマン散乱分光計測におけるレーザー偏光方向と

従来の手法においては図 2(a)のような結果が得られた。ひずみとの正の相関は確認できる物の、その定量性は低いことがわかる。図中の矢印で示された誤差が室温 ± 0.1 K に対応し、わずかな室温の変化により、測定の再現性が低下してしまうことがわかる。他方、上述の参照光との同時測定とピークの関数当てはめから中心波数を求めた結果を図 2(b)に示す。測定の再現性は ± 0.1 cm^{-1} 程度に入り、理論式とほぼ一致するバルクフォノンのエネルギー増大が確認された。

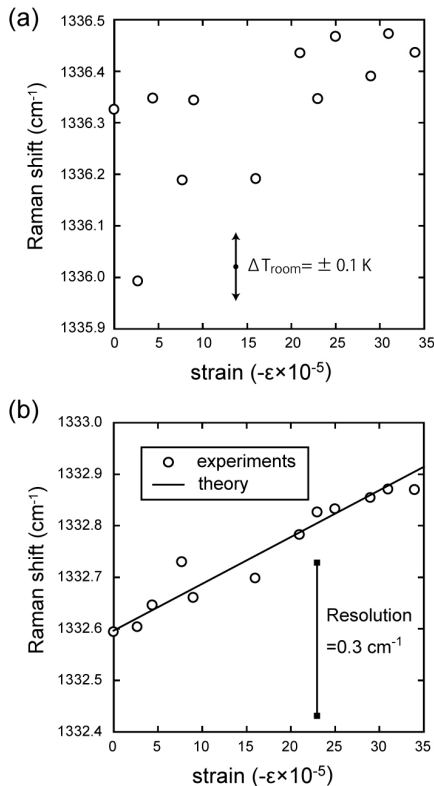


図 2 ラマン散乱測定において計測されたバルクフォノンの歪み依存性。(a)通常の測定 (b)参照光を用いた高精度測定。

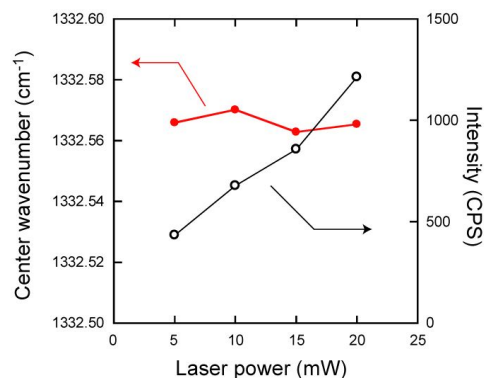
他方、レーザー照射による測定点の温度上昇は見かけ上のラマンシフトに結びつく。この測定誤差の可否を議論するため、レーザー強度を変えながらダイヤモンドのラマンピークの中心波数と強度を測定した結果が図 3 で

ある。5 から 20 mW のレーザー強度に対して強度はほぼ線形に増大しており、ラマン散乱が生じる効率がほぼ一定に保たれていることがわかる。他方、中心波数の測定再現性は $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ に入った。この結果は測定による表面の温度上昇が誤差要因にはならないことを示すものである。

以上の手法において、 $0.2 \mu\text{m}$ ステップで z ステージ移動させながら、ダイヤモンドの内部から表面へのレーザースポットをスキャンしてラマンピークの変化を計測した。スポットが試料表面から外れる位置における強度の減衰カーブから、 z 方向の共焦点性は $10 \mu\text{m}$ 程度であることがわかった。

測定試料として、大気中アニーリングおよび水素プラズマ暴露および 10 eV の窒素イオン照射、の三条件においてバルクダイヤモンド表面の処理を行った。XPS による表面組成分析においては および において、表面酸素濃度が 10 at. \% および 2 at. \% 程度であることを示していた。FT-IR による終端基の測定では、 において -C-O-C 、 C-O および >C=O 結合が強く観察された。他方、 においては、 -CH_2 や -CH_3 が確認され、水素および酸素終端表面が形成されたことが示された。他方、 においては、照射後の XPS 組成分析においても、有意な N1s ピークの増大は見られなかった。この結果は、表面結合のエネルギーの置換に必要なエネルギーを与えても、その置換効率は高くなく、大きなフラックスが必要となることを示唆していた。

図 3 ダイヤモンドのラマン散乱ピーク強度と波数のレーザー強度依存性。レーザー強度にほぼ線形に強度は増大するが、中心波数は一定値が保たれることから、表面での温度上昇や照射領域の変化によるラマンピークの



シフトが無いことがわかる。

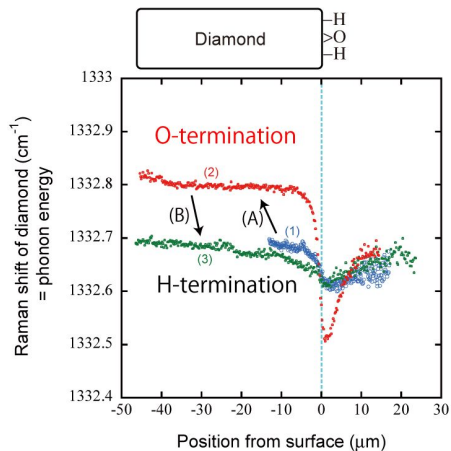


図4 表面近傍のラマンシフトの変化。水素終端表面においては、表面と垂直方向にほぼ平坦なプロファイルが得られている。他方、酸素終端化することにより、表面近傍のみで 0.3 cm^{-1} のダウンシフトが観察された。

図4に共焦点光学系における水素および酸素終端表面でのラマンシフトの深さ方向プロファイルを示す。水素終端表面(1)および(3)においては、プロファイルはほぼフラットであった。このことは、水素終端化が実現されても、ダイヤモンドの内部と表面に格子の歪みがほとんど生じていないことを示している。このことは、水素の原子径とダイヤモンド表面における原子間隔との違いにより説明される。他方、酸素終端化表面(2)においては、 0.3 cm^{-1} にも達する明確なダウンシフトが再現性良く観察された。この変化はダイヤモンドの格子が約30 ppm、外側に歪んでいることを示しており、摩耗特性も含めた表面の機械特性がバルクとは異なることを示唆している。非常に興味深いことに、このような表面の格子緩和は、水素終端/酸素終端の変化により、可逆的に消失/生成しうることを示された。それぞれの処理時間はたかだか15分程度であり、表面近傍において生じていることを示唆していた。

以上の化学終端制御による格子緩和は我々の知る限りでは報告がなく、 0.3 cm^{-1} にもおよぶ明確な変化は、本研究で初めて明らかにしたものである。

5. 主な発表論文等

(1) [発表論文] (計6件)

1. K. Nose, A. Y. Suzuki, N. Oda, M. Kamiko, and Y. Mitsuda. “Oxidation of SnO to SnO₂ thin films in boiling water at atmospheric pressure”, Applied Physics Letters **104** No.091905 pp. 1-4, American Institute of Physics (2014). (査読有り)
2. X. Fan, K. Nose, D. F. Diao, and T. Yoshida. “Nanoindentation Behaviors of amorphous carbon films containing nanocrystalline graphite and diamond clusters prepared by radio frequency sputtering”, Applied Surface Science **273** pp. 816-823, Elsevier (2013). (査読有り)
3. 野瀬健二, 神子公男, 光田好孝 “分光器の温度依存性を考慮した高精度ラマン分光測定” 表面技術 64巻 2号 pp. 53-59 (2013) 表面技術協会. (査読有り)
4. K. Nose, Y. Sasaki, M. Kamiko, and Y. Mitsuda. “Nanoindentation Fracture Behaviors of Diamond-Like Carbon Film on Aluminum Alloy with Different Interface Toughnesses”, Japanese Journal of Applied Physics **51** No.090127 pp. 1-4, Japan Society of Applied Physics (2012). (査読有り)
5. K. Nose, T. Suwa, R. Fujita, M. Kamiko, and Y. Mitsuda. “Crystallinity and electrical conductivity of sulfur-containing microcrystalline diamond thin film”, Thin Solid Films **520** pp. 4310-4313, Elsevier (2012). (査読有り)
6. K. Nose, R. Fujita, M. Kamiko, and Y. Mitsuda. “Electron field emission from undoped polycrystalline diamond particles synthesized by microwave-plasma chemical vapor deposition”, Journal of Vacuum Science and Technology B **30** pp. 011204 pp.1-6, American Vacuum Society (2012). (査読有り)

(2) [学会発表] (計9件)

福田浩太郎、野瀬健二、光田好孝” アルミニウム合金基板上へのDLCの堆積、およびその堆積速度の向上” 第10回ヤングメタラジスト研究交流会, 川崎, (P-13) 2013年12月19日.

野瀬健二、光田好孝. “炭素系薄膜材料のプラズマプロセッシング”, (依頼講演) 応用物

理学会 プラズマエレクトロニクス分科
会 新領域研究会, 名古屋, 2013年11月22日.
野瀬健二、神子公男、光田好孝. “ダイヤモンドの終端元素による表面格子緩和”, 第27回ダイヤモンドシンポジウム, 埼玉, 2013年11月21日.

K. Nose, M. Kamiko and Y. Mitsuda. “*Lattice deformation caused by hydrogen- and oxygen-termination of diamond surface*”, Abstract of the IVC-19, Paris, France, ASS-P3-06, 2013年9月5日.

野瀬健二、神子公男、光田好孝. “分光器の温度補正を用いた高精度ラマン散乱分光測” 表面技術協会 第127回講演大会 19D-29, 講演要旨集 p.241, 埼玉(日本工業大学) 2013年3月19日.

大宮功次、野瀬健二、光田好孝” 摺動部材への応用を目指したDLC薄膜の堆積と評価” 第9回ヤングメタラジスト研究交流会, 横浜, (P-5), 2012年10月28日.

K. Nose, M. Kamiko and Y. Mitsuda. “*Substrate-sputtering and redeposition method to modify interface structure between diamond-like carbon thin film and Al-alloy*”, Abstract of the APCPST & SPSM 2012, Kyoto, Japan, 2-P08, 2012年10月3日.

K. Nose, Y. Sasaki, M. Kamiko and Y. Mitsuda. “*High-resolution Raman spectroscopy for diamond-like carbon thin film*”, Abstract of the IUMRS-ICEM 2012, Yokohama, Japan, B-8 No.101587, 2012年9月25日.

野瀬健二、神子公男、光田好孝. “常圧沸騰水中でのSnO₂ 薄膜の酸化” 第73回応用物理学会学術講演会, 講演予稿集14a-H7-9. 愛媛(松山大学) 2012年9月14日.

(3) [図書](計0件)

(4) [その他]

ホームページ等

<http://www.ips.iis.u-tokyo.ac.jp/>
において研究の概略を公開している。

2012年6月1-2日、2013年5月31-6月1日に開催された「駒場リサーチキャンパス公開」において、一般向けのポスターセッションとして研究成果を公開した。

知的財産権

光田好孝、野瀬健二、森久祐弥
「ダイヤモンドライクカーボン皮膜形成部
材及びその製造方法」
特許 5433897

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野瀬 健二 (NOSE KENJI)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：10451882