

# 博士論文

プラズマイオン注入法を用いた  
集積化カーボンナノ粒子薄膜の合成と  
トライボロジー応用に関する研究

澤井 周



## 目次

第1章 緒論.....	1
1.1. 緒言.....	2
1.1.1. ナノ粒子のトライボロジーへの応用.....	2
1.1.2. カーボンナノ粒子の境界潤滑条件における摩擦摩耗低減メカニズム.....	7
1.1.3. 乾燥雰囲気への応用に関する課題とナノ粒子の集積薄膜化.....	11
1.1.4. カーボンナノ粒子の集積薄膜化の課題.....	14
1.1.5. プラズマイオン注入法を用いたカーボンナノ粒子合成と課題.....	15
1.2. 本研究の目的.....	16
1.3. 本論文の構成.....	17
第2章 イオン注入法による CNP 合成原理および集積 CNP 薄膜合成手法の検討.....	19
2.1. 緒言.....	20
2.2. イオン注入法の概要と CNP 合成メカニズム.....	21
2.2.1. イオン注入法の概要.....	21
2.2.2. イオン注入法による CNP 合成の先行研究および合成メカニズム.....	23
2.3. バイポーラ PBII 装置の原理と課題.....	30
2.3.1. バイポーラ PBII 装置の原理.....	30
2.3.2. バイポーラ PBII 装置による CNP 合成の課題.....	33
2.4. プラズマ計測によるイオン注入パラメータの検討.....	37
2.4.1. ラングミュアプローブを用いたプラズマ計測.....	37
2.4.2. プラズマ計測の結果.....	41
2.5. PBII 注入パラメータの選定.....	44
2.6. 小結.....	46
第3章 バイポーラ PBII 装置を用いた CNP 薄膜合成プロセスの提案と検証.....	47
3.1. 緒言.....	48
3.2. CNP 薄膜合成プロセスの提案.....	49
3.2.1. 合成プロセスの概要.....	49
3.2.2. ECR スパッタリング装置を用いた銀薄膜成膜.....	49
3.2.3. バイポーラ PBII 装置を用いたカーボンイオンの注入.....	50
3.2.4. 蒸着セルを用いた銀薄膜の加熱除去.....	51
3.3. 合成プロセスにおける条件.....	52

3.4. 構造解析手法.....	56
3.4.1. SEM および TEM を用いた CNP 観察.....	56
3.4.2. ラマン分光分析とラマンパラメータによる CNP 構造解析 .....	56
3.4.3. XPS による組成および化学結合分析 .....	58
3.4.4. EDX による組成分析.....	59
3.5. CNP 合成プロセスの検証と CNP の構造解析 .....	60
3.5.1. イオン注入後のカーボンイオンの挙動と CNP 合成の確認 .....	60
3.5.2. 加熱処理による銀薄膜蒸発の確認.....	66
3.5.3. 加熱処理後に得られた CNP 薄膜の構造観察 .....	69
3.5.4. CNP 薄膜の構造解析 .....	70
3.5.5. CNP 薄膜合成プロセスにおける CNP 構造変化への影響 .....	73
3.6. 小結.....	75
第 4 章 CNP 薄膜形成に及ぼす合成プロセスの影響 .....	77
4.1. 緒言 .....	78
4.2. イオン注入量による CNP 薄膜形成過程への影響.....	79
4.2.1. 実験・解析条件 .....	79
4.2.2. イオン注入に伴う銀薄膜構造の変化 .....	81
4.2.3. CNP 薄膜の構造変化 .....	85
4.2.4. CNP 粒径の変化.....	88
4.2.5. イオン注入プロセスにおける CNP 合成メカニズムの考察 .....	90
4.3. 銀薄膜構造による CNP 成長への影響.....	93
4.3.1. 実験・解析条件 .....	93
4.3.2. 銀結晶構造観察 .....	95
4.3.3. イオン注入後および加熱処理後の CNP 構造観察および構造解析 .....	95
4.3.4. CNP 成長および薄膜形成に及ぼす銀結晶構造の影響の考察 .....	102
4.4. 小結.....	104
第 5 章 CNP 薄膜の固体潤滑剤としての摩擦摩耗特性の検討.....	105
5.1. 緒言 .....	106
5.2. CNP 薄膜の大気中摩擦特性と集積化の効果.....	107
5.2.1. 実験・解析条件 .....	107
5.2.2. 摩擦試験の結果 .....	113
5.2.3. SUJ2 球上移着膜の解析.....	114



5.2.4. 基板上しゅう動痕の解析.....	119
5.2.5. 考察 .....	124
5.3. 水素雰囲気下における低摩擦挙動の発現とそのメカニズム.....	127
5.3.1. 実験・解析条件 .....	128
5.3.2. 摩擦係数の推移 .....	130
5.3.3. 摩耗痕の観察・解析 .....	133
5.3.4. 考察 .....	141
5.4. 小結 .....	148
第6章 結論.....	149
参考文献 .....	153
謝辞.....	165



# 第 1 章 緒論

## 1.1 緒言

### 1.1.1 ナノ粒子のトライボロジーへの応用

グローバル化する世界において、先進国のみならず新興国や途上国におけるエネルギー消費量が急速に増大し、かつ大気汚染や土壌汚染といった環境問題が顕在化している。日本においても東日本大震災における原子力発電事故の発生以来、環境・エネルギー戦略の見直しが迫られている。例えば輸送機器においては摩擦・摩耗によるエネルギー損失は全エネルギーの33%を占めており [1]、そのうち半分が車両の動力での損失である [2]。エネルギー損失の低減および摩擦部機械要素の高経年化を達成するためには、摩擦によるエネルギー損失を少なくすること、および固体接触部における摩耗の低減が必要である。

近年これらの課題を解決するために新たに注目されているトライボ材料が、いわゆるナノ粒子と呼ばれる材料である。ナノ粒子はナノスケールサイズの単数または複数の元素からなる集合体であり、化学的安定性、量子サイズ効果などの特異的な性質から、各分野にて幅広く研究されている。例えば金属ナノ粒子については、ナノ粒子一つを1ビットとして扱うパターンドメディア [3]や、局在表面プラズモン現象を用いたセンサ [4]、カーボンナノチューブ成長の触媒 [5-7]として活用されており、また金属ナノ粒子の形成技術についても幅広く研究されている [8-10]。

トライボロジー分野においても現在ナノ粒子の潤滑材としての応用研究が進められている。最も注目されているナノ粒子の一つが、無機フラーレン様ナノ粒子 (Inorganic Fullerenes, IFs) である [11-16]。IFs とは二硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ ) や二硫化タングステン ( $\text{WS}_2$ ) などのタマネギ状のフラーレン球構造を形成する、大きさが約 100 nm 程度のナノ粒子である (図 1.1)。IFs のトライボロジー特性については多く研究されており、例えば合成潤滑油ポリ  $\alpha$  オレフィン (PAO) に IFs を添加することにより、境界潤滑条件において摩擦係数が 0.05 まで減少することが確認されており、かつ 1 GPa 以上の高面圧下において摩耗現象がほとんど認められないことが確認された [13, 14]。IFs は既に大量合成手法が確立されており [17]、欧州ではベンチャー企業がエンジンオイルの添加剤として市場に供給しており [18] 注目されている。

しかし以上に述べた IFs をトライボロジー分野に広く応用させるためにはまだ多くの課題を抱えている。例えば IFs の応用は潤滑油などの液体中への添加剤としての応用のみ研究されており、例えば従来の  $\text{MoS}_2$  薄膜については大気中での潤滑特性は芳しくなく [19]、真空中や油中での応用に留まってきた。そのため用途の拡大において課題が多く残る。また IFs はモリブデンやタングステンなどのレアメタルが使用されているため、将来的な応用においては潜在的なコスト上昇の問題が残る。また硫黄化合物であるため、排出時・廃棄時において環境負荷が大きくなるという課題も存在する。

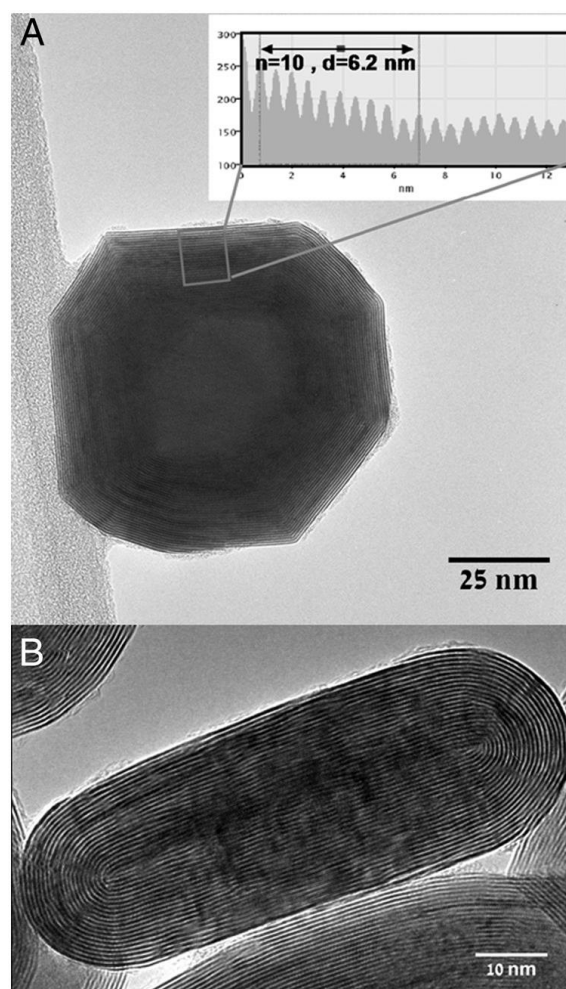


図 1.1: (A)二硫化タングステン ( $\text{WS}_2$ ) および  
(B)二硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ ) ナノ粒子の TEM 観察像 (文献 [12])

そのため IFs に代わるナノトライボ材料として、近年はグラフェンやカーボンナノチューブなどの炭素ナノクラスタが注目されている (図 1.2)。最初に応用研究が開始されたのはフラーレン・ $\text{C}_{60}$  である [20]。 $\text{C}_{60}$  については例えば分子ベアリングとしての役割を見据えて固体潤滑材として、また添加剤としての応用 [21-23] を見込んで多くの研究がなされてきたが、実際は  $\text{C}_{60}$  の表面に存在する  $\pi$  共役電子系が接触面で相互作用を持つため、回転作用を阻害するとされる。これについて小野寺は、 $\text{C}_{60}$  が境界潤滑下において接触界面の真実接触部では、 $\text{C}_{60}$  が回転しベアリングの役割を果たすのではなく、 $\text{C}_{60}$  の構造が破壊され、隣接する  $\text{C}_{60}$  がお互い凝集し DLC トライボ膜を相手材に生成するという現象を、実験、理論の両面から明らかにした [24]。しかし実際の応用においてはエンジンオイルの添加剤としては液中で分散させるのが困難であり、実用化においては液中における

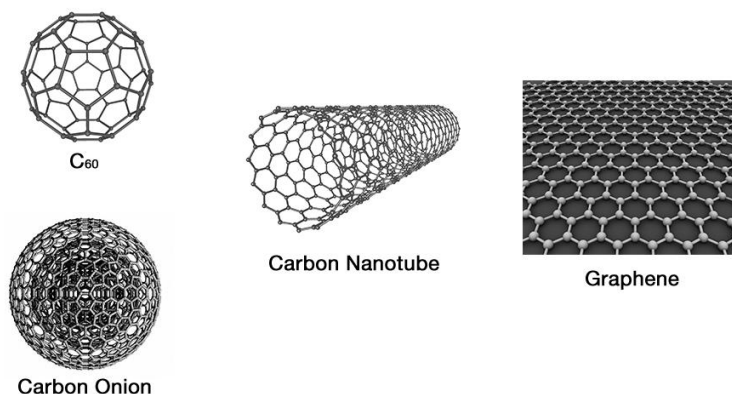


図 1.2: カーボンナノ材料の種類

(左上から順に C<sub>60</sub>, カーボンオニオン, カーボンナノチューブ, グラフェン)

分散性の向上が重要となっている。またグラファイト層間に C<sub>60</sub> が挿入されると、摩擦係数が 0.01 以下となる、いわゆる超低摩擦を発現することも報告されている [21]。また、カーボンナノチューブについてもその特異的な機械的特性から、多くのトライボロジーに関する研究が行われている。例えば Joly-Pottuz らはニッケルを触媒として合成された単層カーボンナノチューブを PAO 中に分散させて境界潤滑下において摩擦試験を行い、0.07 という低摩擦を安定的に示すことを明らかにしている [25]。さらに、実用的な研究も数多く行われており、アルミナなどのセラミクス材 [26] や PTFE [27] および金属母材 [28] などに複合化させることにより摩擦および摩耗特性を改善する試みが行われている。また最近ではグラフェンについても固体潤滑材としての応用を目指した研究が行われている [29-31]。

カーボンオニオン (Carbon Onion, CO または Onion-Like Carbon, OLC) はカーボンナノ粒子 (Carbon Nano Particle, CNP) の一つであり、上で述べた IFs と同じタマネギ状の複層フラレン構造をもつクラスターである (図 1.3) [33, 34]。大きさは 5 nm から 100 nm 程度まで存在しており、外殻の構造は製法によって大きく異なるが、球形やポリヘドラルな構造を持つものなど、多種存在する。CO については様々な分野において特性評価が行われている。例えば電気的特性においては、CO のサイズ効果により比表面積が非常に大きく、サブミリメートルオーダの電気二重層キャパシタとして高容量高出力を発揮することが示されている [35]。

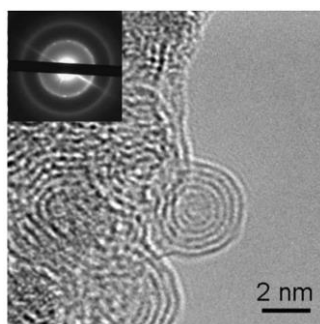


図 1.3: 熱処理法によって合成された CO の TEM 像 (文献 [32])

また蛍光特性より、バイオイメージングの造影剤としての応用も研究されている [36].

トライボロジー分野においても従来の添加剤の代替品としての応用を目指して様々な研究が行われている。例えば Joly-Pottuz らは CO を添加剤として PAO に分散させたところ、図 1.4 に示すように接触圧力が 1 GPa 以上で摩擦係数を 0.1 以下に保ち、かつグラファイトを添加した場合と比較して摩擦が減少したと報告している (表 1.1) [32]。ほかにも CO は特に過酷な条件下において優れた摩擦特性を示すということが報告されている [37-39].

また、コーティング材との複合化によるトライボ特性の改質に関する研究も進んでいる。例えば Cabioc'h らは銀薄膜中に CO を合成し、大気中の摩擦試験において、従来の銀薄膜と比較して 15 倍もの耐摩耗性があることを示した [40]。また岸、平田らは金薄膜中にカ CO を分散させ、かつ自己組織化単分子 (Self-Assembled Monolayer, SAM) を併用することにより、低摩擦・摩耗を示した [41]。また益富、平田らによってエポキシ樹脂への CO 添加による改質も行われている [42].

このように、CO に代表されるカーボンナノ粒子、CNP は、トライボロジー分野においては添加剤として、または固体潤滑膜の複合材としての応用が見込まれている。その上従来の IFs とは異なり硫黄分やレアメタルを含まないため、環境負荷の低い新たな潤滑剤としての応用が大きく広がるものと考えられる。

またカーボン系ナノ粒子の例として、CO とは構造が異なるカーボンブラックについても近年注目が集まっている。カーボンブラックは CO とは異なり結晶性を持たない、いわゆる煤のようなアモルファス構造を形成する物質ではあるが、大量合成手法が確立しており [43]、工業製品に多く応用されている。例えばタイヤなどのゴム製品の補強材、黒色着色料、乾電池などの導電性材料に用いられている [44]。またトライボロジー分野においては耐摩耗性に優れていることから摩擦材料の補強材として、ブレーキやクラッチライニングの成分に応用されている [45].

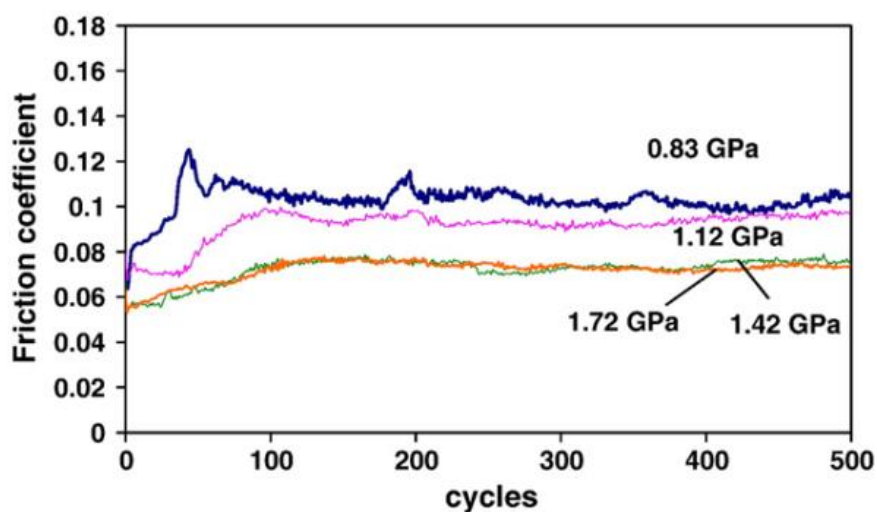


図 1.4: Poly- $\alpha$ -Olefin (PAO) 中に CO を分散させ (質量比 1%), 異なる面圧において摩擦試験を行った際の摩擦係数の推移 (文献 [37])

表 1.1: 各面圧における, 異なる添加剤 (CO・グラファイト) を分散させた PAO および 無添加 PAO による境界潤滑条件下で行われた摩擦試験 (500 回) 後の ピン部摩耗痕径の比較 (単位は Contact pressure 以外は  $\mu\text{m}$ ) (文献 [32])

Contact pressure(GPa)	PAO + 0.1 wt.% COs	PAO + 0.1 wt.% graphite	PAO	Hertz diameter
0.83	90	130	170	68
1.12	115	145	175	92
1.42	135	155	180	116
1.72	115	140	150	106



### 1.1.2 カーボンナノ粒子の境界潤滑条件における摩擦摩耗低減メカニズム

トライボロジーにおけるナノ粒子の優位性については様々の議論がなされている [46]. ここではまずナノ粒子のトライボロジー特性について解明が最も進んでいる IFs に関する摩擦摩耗低減メカニズムについて説明する.

境界潤滑下において優れたトライボロジー特性を発揮する IFs の摩擦摩耗低減メカニズムについては様々な検討が行われている [11-15, 47]. Tevet らは IFs が接触界面において図 1.5 に示すような 3 つのメカニズムを発現し, 優れたトライボロジー特性を発揮すると述べている [12]. ナノスケールにおける接触面圧が低い場合は IFs が接触界面においてアリングのように回転することにより, 摩擦面の直接的な接触を回避し, 摩擦摩耗特性を改善していると述べている. 実際に Tevet らは走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) を用いて [12], また Lahouij らは透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) を用いて [15], 単数および複数の IFs を接触界面で挟みしゅう動させると IFs が回転することを発見した. また, より高い接触面圧をかけた場合, IF は回転せず接触界面においてすべり挙動が見られることを発見した. さらにより高い接触面圧を与えた場合は, IFs の層状構造が外側から破断し, 最終的には硫化物の層状のトライボ膜を形成することが明らかになった [12]. トライボ膜とは境界潤滑下や無潤滑下において摩擦による物理的, または化学的な作用によって摩擦界面に形成する潤滑材由来の薄膜である. 通常スケールの境界潤滑下においては, 最後に述べたナノ粒子の破壊とトライボ膜の形成によるメカニズムが最も支配的であると報告されている [13].

トライボ膜形成メカニズムは以下のとおりである. まず IFs は油中において接触界面のわずかな隙間に入り込む [48]. IFs の粒径は高々 100 nm 程度であり, 潤滑油中では容易に接触界面に侵入することが可能である. IFs が接触界面に侵入したのち, IFs の構造が高面圧下で破壊される. IFs は粒子形状であるので, 相手材とは点接触で力を受けることになるため, その圧力は著しく高く, 容易に構造が破壊されるものと考えられる [49]. 破壊された IFs はお互い凝集し接触界面においてトライボ膜を基材上に形成する. TEM などの観察によって IFs の構造が壊れ, 平坦なフィルムを形成していることが確認されている [13]. 興味深い点は, 接触界面に侵入した IFs は真実接触面にのみトライボ膜を形成することである [24, 48] (図 1.6). そのため元々コーティングが施されていない接触面においてもトライボ膜が形成され, 表面を保護し摩耗現象を低減させるというメカニズムが機能していると考えられる. このメカニズムは, 薬学においてガン細胞などの患部に薬剤がピンポイントに作用する, 所謂「ドラッグデリバリーシステム(Drug Delivery System)」と同様の効果を示すものであると Joly-Pottuz らは説明している [48].

一方で CO を代表とする CNP の摩擦・摩耗低減メカニズムについては IFs と異なり, 明らかにされていない点が多い. しかし上述した IFs の摩耗低減メカニズムと同じく, 粒

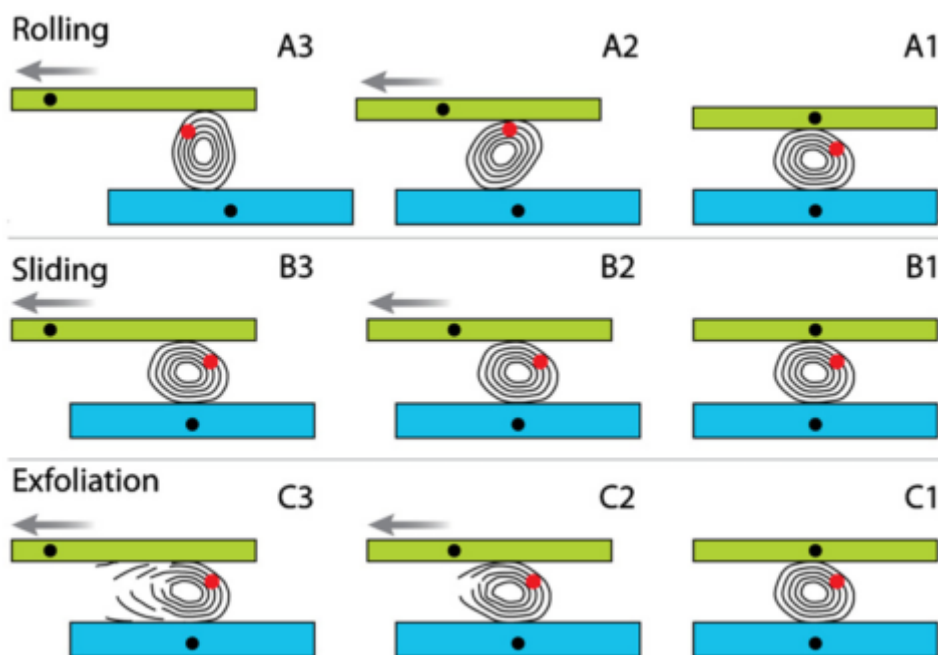


図 1.5: 接触界面における IFs の挙動  
(A)回転現象, (B)すべり現象, (C)外殻からの破壊現象 (文献 [12])

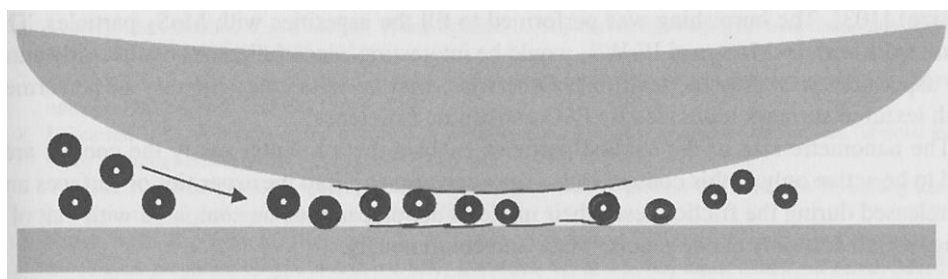


図 1.6: 接触界面においてナノ粒子が侵入し, 接触部においてトライボ膜が形成されるメカニズムの概略図 (文献 [48])

子が回転もしくはすべりの効果を発揮することや, もしくは粒子が破壊されて接触面上にトライボ膜を形成することによって摩擦摩耗を低減させることが考えられている [50]. 例えば CO や結晶性を持たないアモルファス構造の CNP において, 接触界面において流動し, ナノベアリング効果が発揮される可能性があることがシミュレーションで示されている [39, 51]. しかし高面圧下においては, 実際は回転現象やすべりの現象が起きてはおらず, 接触界面において CNP の構造が破壊されると考えられている. 米谷らは C<sub>60</sub> の粉末

を乳鉢ですり潰したところ、電子スピン共鳴解析によってスペクトルの強度が増加したことを報告している [52]. つまり本来ダングリングボンドが存在しない  $C_{60}$  の構造内でダングリングボンドが発生したことから、構造が破壊されたものと考えられる. そして破壊された CNP は、お互い凝集し、表面の真実接触部においてトライボ膜を形成するものと予想される. ほかにカーボンナノチューブを油中に添加した場合に摩擦表面のラマン分光分析を行ったところ、摩擦試験前後で得られるスペクトルが大きく異なっており、カーボンナノチューブ由来の RBM モードが消失し、アモルファスの膜状構造を形成したことが報告されている [53]. また小野寺らもフラーレンが境界潤滑下において構造が破壊され他の粒子と凝集し、アモルファス構造を持つトライボ膜が真実接触界面に形成されたことを計算で示した [24]. 以上で述べたように、CNP が真実接触界面に入り込むことにより、真実接触面で構造が破壊され、粒子間に新たな結合を生成し、アモルファス構造のトライボ膜が形成し、結果として真実接触面が保護されると考えられている.

また CNP の形状自体にも大きなメリットが存在する. 同じカーボン材料であるグラファイトについては、価格の面からはカーボンナノチューブ等に比べて圧倒的に有利であり、そのためナノスケールに粉碎したグラファイト粉末を添加剤として利用することが最も実現性が高いと考えられる. しかし Joly-Pottuz らは単純に CNP とグラファイト粉末を置き換えることは、摩擦係数を低減させる観点からは相違がないものの、摩耗の度合いが全く異なると報告している [32]. 表 1.1 の摩擦痕径で示したように、PAO 単独の場合と比較してグラファイトを用いた場合摩耗痕径は低減しているものの、CO を添加した場合よりも摩擦痕径は増加しており、その性能は劣っていると言える. また図 1.7 の光学顕微鏡図に示すとおり、グラファイトを添加した場合は摩耗トラック上に傷が散見される. これに対して、CO においては (図 1.7(a)) 摩耗トラック上に目立った傷は見られず、基板への攻撃性が低く、潤滑材として適当であることが示唆された.

このような図 1.7(b)で示す摩耗痕がグラファイト粉末で発生した理由が、その粉末形状にあると Joly-Pottuz らは指摘する [32]. グラファイトの平面構造がいわゆる工具のノミのような役割を果たし、基板表面を切削してしまう. グラファイトの平面方向のヤング率は  $1.1 \text{ TPa}$  に相当すると言われており、代表的な鋼材の約  $200 \text{ GPa}$  よりも非常に大きい値である. 接触界面でグラファイト粉末が浮遊している場合は、グラファイトが必ずしも接触界面と平行な状態になっているとは限らず、基板に傷を付けるという結果をもたらしたと考えられる. 一方 CO などの粒子においてはその球状構造ゆえ等方的に点接触するため切削作用が低いと考えられる. また点接触であるために容易に構造が変化し、アモルファス構造を形成すると考えられる.

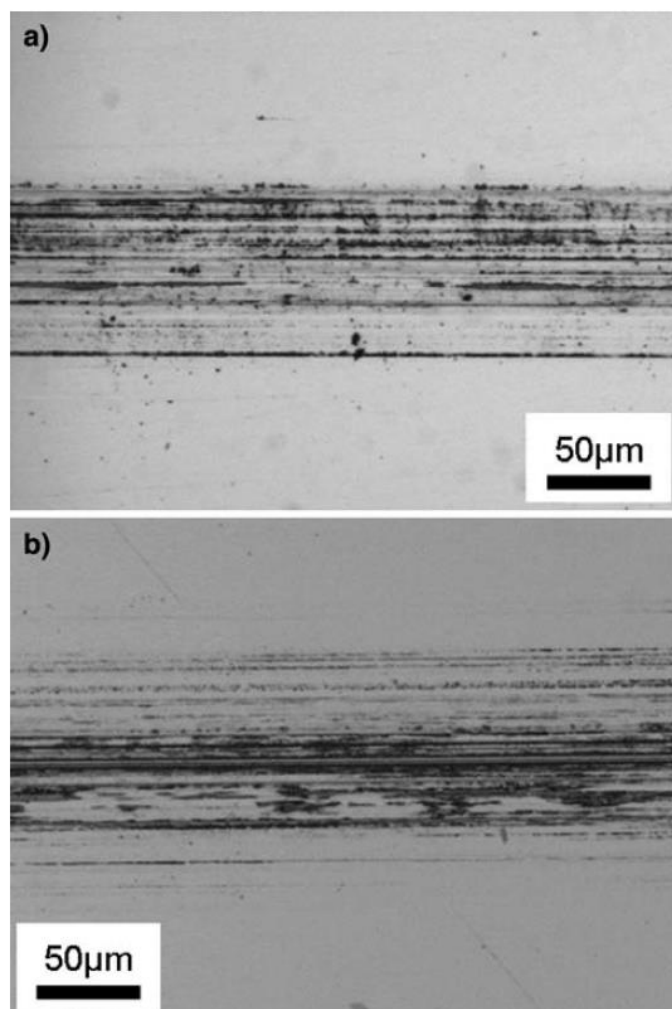


図 1.7: 摩耗痕の光学顕微鏡図

(a)CO 添加 PAO, (b)グラファイト添加 PAO (文献 [32])

さらに小野寺は形状の化学反応性についても言及しており、粒子表面に存在する  $\pi$  電子が歪んでおり  $sp^3$  混成軌道を形成する反応が起りやすくなっていると考察している [24]。そのため粒子間で分子間結合が発生し、トライボ膜の形成を粒子構造が促進していると示唆している。小野寺がコロネン ( $C_{24}H_{12}$ ) および  $C_{60}$  の分子間のダイマー化エネルギーを計算しているが、図 1.8 に示すとおり  $C_{60}$  同士においては、コロネン分子の層間と比較してダイマー化するためのエネルギー障壁が低いことを示している [24]。つまり粒子構造を形成するほうが効果的なトライボ膜を真実接触面で形成しやすいということが示唆されており、粒子構造が幾何的な観点から保護膜形成に重要な役割を担っていると考えられる。

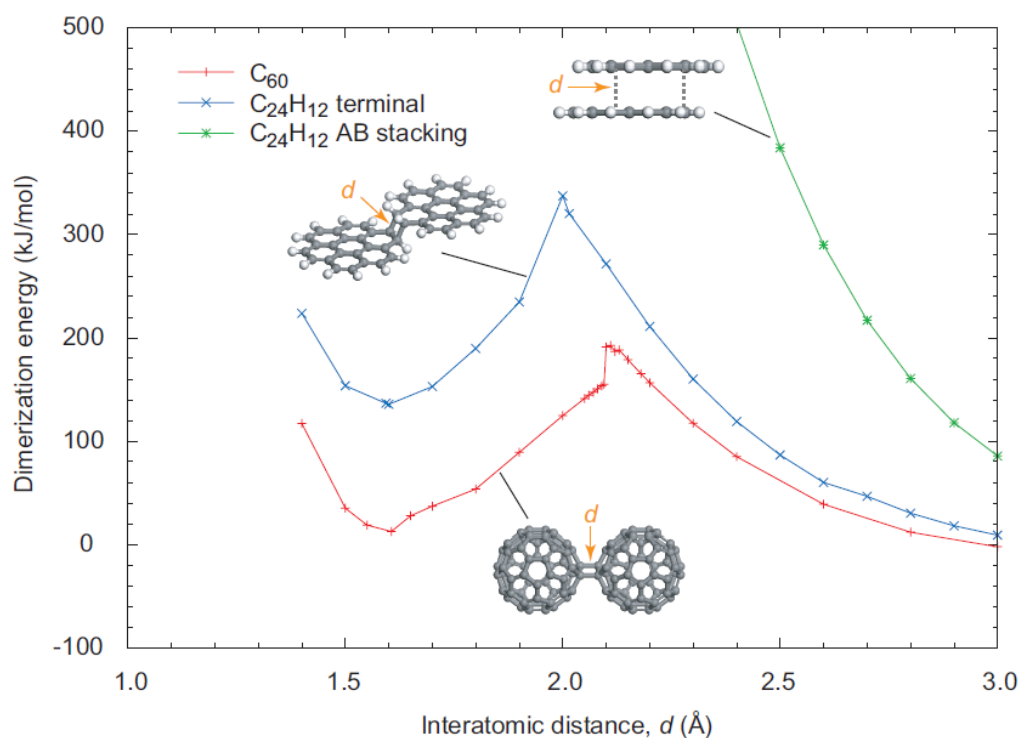


図 1.8: 球状  $C_{60}$  分子および平面上コロネン分子のダイマー化エネルギー (文献 [24])

### 1.1.3 乾燥雰囲気への応用に関する課題とナノ粒子の集積薄膜化

1.1.2 項で述べたとおり, CNP は境界潤滑下における高面圧下において接触界面に侵入し, 真実接触部において破壊されトライボ膜を形成することにより, 未コーティング箇所を保護する機能があることが示唆された. その理由として CNP の粒径が 100 nm 以下であり接触界面に侵入できる大きさである点や, 物理的にも表面化学的にもその粒子構造ゆえに構造変化が促進され, トライボ膜に変形しやすいという点が挙げられた. ここで述べられたメカニズムに則り, 潤滑油中に CNP を分散させることで, 従来の IFs に代わるナノ粒子添加剤として, 境界潤滑下における低摩擦・耐摩耗性を向上させることが可能であると考えられ, 研究室レベルにおいてはその効果が確認できる [32, 38, 39].

しかし冒頭で述べたとおり, エネルギーの効率的な利用および環境負荷の低減を将来的に持続的に達成するためには, 従来の潤滑システムと比較して, より厳しい条件において効果的な潤滑システムを達成しなければならない. 例えば高粘度の潤滑油の使用を制限し, 代替として水やアルコールなどの粘度の低い液体を用いた潤滑や, オイルミスト潤滑, オイルフリー環境, 水素雰囲気などの特殊な環境における固体潤滑など, 界面での固体同士の接触が不可避でシビアである状態を想定したシステムを構築する必要がある.

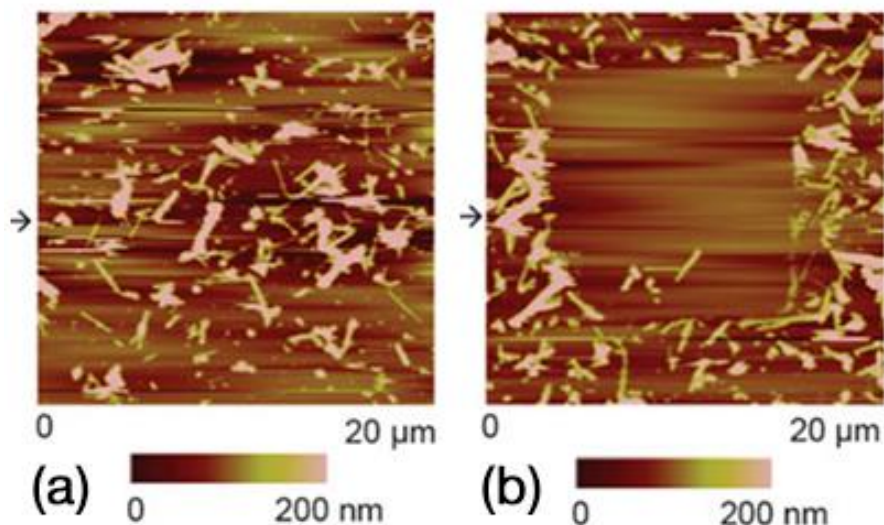


図 1.9: シリコン基板上に分散させた  $\text{MoS}_2$  を乾燥雰囲気下にてしゅう動させた際の AFM 観察像. それぞれしゅう動回数が(a)1 回, (b)10 回 (文献 [16])

また、輸送機器の部品であるエンジン軸受などではエネルギー効率化の観点から小型軽量化が求められ、それに伴い高面圧の軸受設計をしなければならないなど、潤滑油を用いたシステムであってもより厳しい潤滑条件が既に付きつけられている。

このような厳しい潤滑条件では、CNP を含むナノ粒子を接触界面において有効に活用することは非常に難しいと考える。その理由は 2 点挙げられる。

まず、潤滑油のない固体接触状態となるため、基板上で分散したナノ粒子がその接触界面に侵入できないという点が挙げられる。潤滑油中においては接触界面において油膜が形成され数十 nm 程度の隙間が発生する。その隙間にナノ粒子が流動して侵入するため、高面圧部に移着膜が形成可能であるというメカニズムが成立する。しかし潤滑油がない状態においては油膜が形成されないため、接触界面において、特に真実接触部においては隙間が存在しない状態と言える。その箇所においてはナノ粒子のようなナノサイズの構造であっても侵入することは出来ない。

もう一点は、分散されたナノ粒子は相手材とのしゅう動により容易に潤滑領域（接触領域）外へ掃き出されてしまう点である。Maharaj らは  $\text{MoS}_2$  や  $\text{WS}_2$  などのナノ粒子をシリコン基板上に分散させ、乾燥雰囲気下においてガラス球をカンチレバー先端に取り付けた原子間力顕微鏡（Atomic Force microscope, AFM）を用いて摩擦試験を行ったところ、図 1.9 で示すように 10 回程度の摩擦で多数のナノ粒子が摩擦面の外側に排出されることを確認している [16, 54]。またマクロスケールの試験においても未処理のシリコン基板と

## (a) Dispersed nanoparticles (b) Accumulated nanoparticles

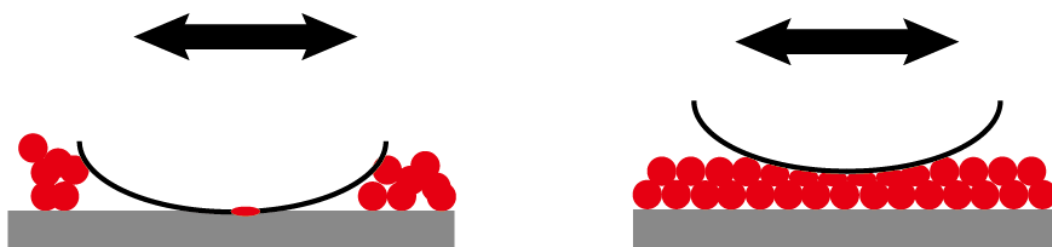


図 1.10: ナノ粒子の配置手法による予想される潤滑メカニズムの違い。

(a)基板上に分散させたナノ粒子は、図 1.9 の例のようにほんの一部のみ移着膜を形成し、他は掃き出される。(b)基板上にナノ粒子を薄膜状に配列した場合は、接触段階からナノ粒子が接触界面に存在するため、確実にトライボ膜を形成すると考えられる。

比較して摩擦係数の大きな低減はみられない。つまりトライボ膜の形成が不十分であることを示している。

以上述べたようにナノ粒子を固体潤滑条件に応用するためには、接触界面にナノ粒子を侵入させ、トライボ膜を形成させる状況を構築することが大きな課題となる。その課題を解決するためには、基板上にナノ粒子を分散させるのではなく、高密度に集積し膜状に構築することが重要となる。ナノ粒子の集積化の概念を図 1.10 に示す。従来の分散したナノ粒子においては上述したとおり乾燥雰囲気下では接触界面にほとんど侵入出来ず、かつ摩擦面から排出されてしまうという問題がある。しかし基板表面上においてナノ粒子を薄膜状に配置することによって、しゅう動前の接触段階からナノ粒子が接触界面において必然的に存在するようになり、その結果として相手材の真実接触部に移着膜を形成することが可能であると考えられる。

このようなナノ粒子を薄膜化した先行研究は、例えば広中らによる真空蒸着法やイオンプレーティング法による  $C_{60}$  薄膜の合成とトライボロジー特性の評価がある [55, 56]。その報告においては、 $C_{60}$  薄膜は基板との密着性が低く最終的な結論としては  $C_{60}$  がアモルファスカーボンのマトリクス内において分散されている構造の状態において良好な摩擦特性を示しているとしており、あくまでも従来の薄膜と比較して評価されている。

本研究では一歩進んで、従来のナノ粒子の潤滑材としての役割を固体潤滑材として活かすために集積化を行うことを念頭に置いており、このような応用を見据えた研究はこれまでに報告されていない。本研究では集積化 CNP 薄膜を合成し、それによる無潤滑雰囲気下での固体潤滑材としての応用可能性を示すことを目的とする。



#### 1.1.4 カーボンナノ粒子の集積薄膜化の課題

CNP を薄膜状に合成した例は広中ら[55, 56]や Bhushan ら [57-59]の報告による C<sub>60</sub> 薄膜の例しか存在せず，例えば CNP の一種である CO を薄膜化したという報告は存在しない．と言うのも CO を含む CNP を得るための従来の合成法では，基板表面上に薄膜状に形成することが不可能であるからである．CO の合成手法については以下のような手法が存在する [60]．

- (1) ナノダイヤモンドを出発原料とする熱処理プロセス
- (2) アセチレンを出発原料とするプラズマ CVD 法と熱処理法の複合プロセス
- (3) 貴金属中のカーボンイオン注入による合成プロセス

現在基礎研究レベルにおいて CO の合成に最も用いられている手法は(1)の熱処理法である．平均一次粒径が 5 nm 程度のナノダイヤモンドを原料として，高真空下において千数百度の温度で粉末をアニーリングする手法である [34, 48, 61-64]．加熱温度によってダイヤモンド構造からオニオン構造へと粒子の内部構造の変化の程度の差異が観察されている [38, 64]．加熱温度を適切に制御することにより，所望の構造をもつ CO を合成することができる．これまでに CO の摩擦特性を評価する際は，この熱処理法で得られた CO を用いて評価されている [32, 37, 38]．また(2)のプラズマ CVD 法と熱処理法の複合プロセスはアセチレンを出発原料としているため，(1)と比較して製造コストが低く抑えられており注目されている [65]．まずアセチレンとアルゴンの混合ガスをプラズマ CVD 法によって DLC 粉末を合成する．その DLC 粉末を 1600 °C において真空加熱することにより DLC の sp<sup>3</sup> 結合が sp<sup>2</sup> 結合に変化し CO を形成する．(1)，(2)のいずれの手法においても再現性を持って CNP を得ることが出来るため信頼性は高い．しかしその一方で熱処理プロセスにおいてナノダイヤモンドおよび DLC 粉末が構造変化する際に，図 1.11 に示す通り物理的に凝集した粒子間で新たに化学結合を形成し，二次粒子化してしまうという問題がある．つまり実際の一次粒子径が数 nm 程度であっても，二次粒子径が場合によってはサブミクロンオーダーとなってしまう．そしてその CNP の凝集体は三次元に成長するため，本研究の目的である CNP の薄膜化には適していない．また基板上に均一に分散することも不可能であり，薄膜化は困難である．

これに対して，(3)のイオン注入法は(1)および(2)の熱処理プロセスとは異なり，貴金属中にカーボンイオンを注入し，核生成・核成長原理を用いて CNP の合成を行う手法である．具体的な合成プロセスに関しては次章において説明するが，イオン注入装置を用いてカーボンイオンを貴金属中に照射し，核生成させて CNP を得る方法である [40, 66-74]．



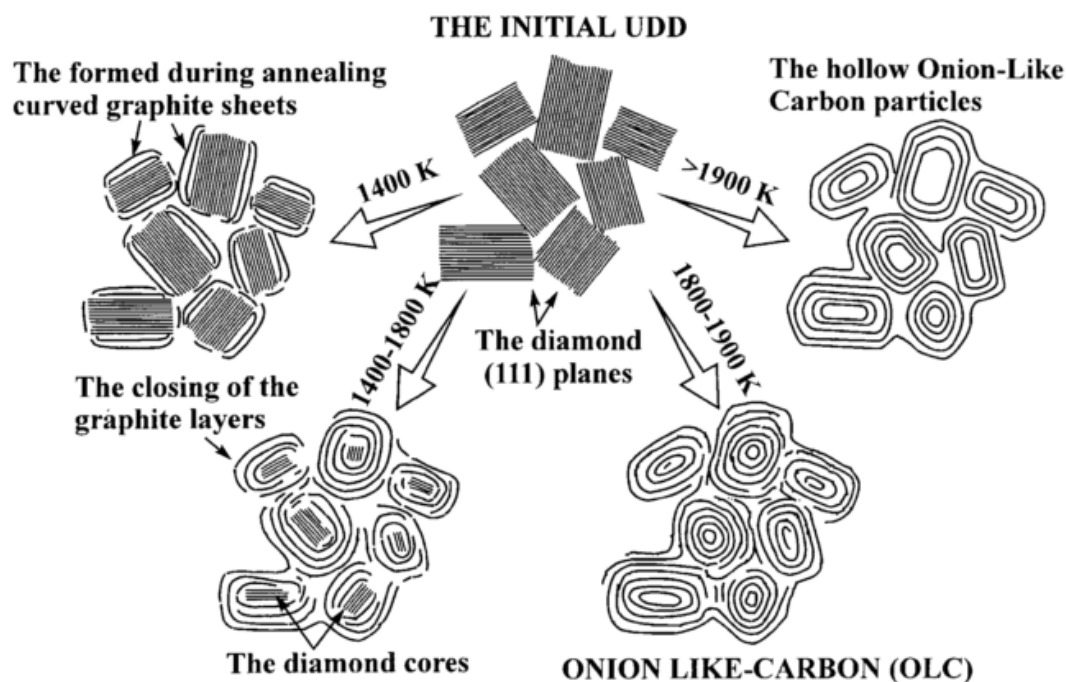


図 1.11: ナノダイヤモンドを高真空下において 1400K 以上で加熱した際の構造変化の模式図 (文献 [64])

この手法を用いることにより CNP が隣接する粒子と凝集することなく成長する。さらに Cabioch らは銀薄膜中にカーボンイオンを注入しその後銀を除去することにより基板上に直接 CNP を配置させることに成功している [40, 66-70]。そのためイオン注入法を用いることが基板上への集積化 CNP 薄膜の生成に適していると考えられる。

しかしイオン注入法においては照射面積が限られていること、またイオンビーム電流が低く単位時間あたりのイオンのドープ量が少ないことから、CNP の集積化・薄膜化までは至っていない。実際に Cabioch らの報告 [40] ではイオン注入直後に得られた銀薄膜については、銀薄膜構造の破断に至るまでのしゅう動距離が 15 倍に増加したという報告がなされたことは 1.1.1 項 (p.2) において述べたとおりだが、CNP 単体については固体潤滑におけるトライボロジー特性が評価できる状態には至っていない。

### 1.1.5 プラズマイオン注入法を用いたカーボンナノ粒子合成と課題

そこで本研究では、従来のイオン注入法に代わり、プラズマイオン注入法 (Plasma-Based Ion Implantation Method, PBII 法) を用いて銀薄膜にカーボンイオンを注入し、CNP を合成することを提案する。PBII 法は基材に直接正負の高電圧を印加することにより基材周辺において原料ガスをプラズマ化し、基材にイオン注入を行う手法である [75]。

プラズマシースは基材の周囲のごく近傍に均質に発生するため、高密度のイオンを大面積に均一に注入することが可能である。PBII法を用いることにより、大面積の基板に均一にCNPを成長させることができる、したがってCNPが基板全体に集積化し、薄膜構造を形成させることが可能であると考えられる。

そもそもPBII法は、鋼材の窒素注入や自動車部品や磁気記録媒体へのDLC膜コーティングなどの表面改質のために用いられてきた装置である [76-79]。PBII法による粒子合成が確立すれば、CNPの応用の可能性が広がるだけでなく、PBII法の新たなプロセス応用にも繋がると考える。

ここで注意すべきは、単にイオン注入法をPBII法に置き換えれば良いというわけでは全くない。その理由としては2章で詳細を述べるが、イオン注入法とPBII法において、イオンソースからターゲット内部へのイオン注入に至るまでのプロセスが大きく異なるからである。PBII法のプロセス圧力はプラズマ励起のため0.1 Pa~1 Paと高いため発生するイオンの量が顕著に多く、またPBII装置の開発者である西村は、PBIIプロセスにおいては大量のイオンだけでなくラジカルなどの中性粒子が基板周囲に高密度に発生されるため、高効率にDLC膜を成膜することが出来ると述べている [80]。ラジカルなどの中性粒子は、プラズマ中に存在するイオンや電子の粒子間の衝突によって生じるため、イオンを含めたすべての粒子は運動エネルギーが非常に低い状態で基材に到達するということが考えられる。その場合第2章において検証するが、CNPの合成に欠くことのできない銀薄膜が、運動エネルギーが低下したカーボンイオンやラジカルによってスパッタリングされ消失する可能性がある。そのため集積化CNP薄膜の合成を達成するためには大面積の注入が可能であるPBII法を用いることが不可欠ではあるが、確実にイオン注入を行うためにはイオン注入プロセスにおける注入エネルギーを適切に制御することが必要となる。

## 1.2 本研究の目的

本研究では、PBII法を用いて集積化CNP粒子薄膜の合成を行うとともに、集積化CNP薄膜の固体潤滑材としての応用を目指すことを目的とする。解決すべき課題は以下の通りである。はじめに銀薄膜中にCNPを合成するためのPBIIプロセスの検討を行い、集積化CNP薄膜を合成するプロセスを提案し、その妥当性について評価する。次に集積化CNP薄膜を合成するプロセスにおいて、各プロセスのパラメータがCNP薄膜構造に与える影響について検討する。そして提案したプロセスで得られた集積CNP薄膜を用いて無潤滑環境下で摩擦試験を行い、ナノ粒子集積化による摩擦摩耗低減効果について評価するとともに、水素雰囲気という特殊環境下で発現するトライボロジー特性のメカニズムについて検討する。

### 1.3 本論文の構成

本論文は全 6 章で構成される。

第 1 章「緒言」では本研究の背景として CNP のトライボロジー応用に関する先行研究について概説し、CNP を集積化・薄膜化し固体潤滑材として応用するために解決すべき課題について整理する。また、本研究の目的および本論文の構成について述べる。

第 2 章「イオン注入法による CNP 合成原理および集積 CNP 薄膜合成手法の検討」では、イオン注入法による CNP の合成の理論について先行研究を挙げて説明する。そこで得られた知見をもとに、PBII 法を用いて CNP の合成を確実に行うための条件について、イオン注入シミュレーションおよびプラズマ解析を用いて検討しその結果および得られた知見について述べる。

第 3 章「バイポーラ PBII 装置を用いた CNP 薄膜合成プロセスの提案と検証」では、前章で得られた知見をもとに PBII 法を用いた CNP 薄膜合成プロセスを提案し、実際に得られた CNP 薄膜の構造について評価する。

第 4 章「CNP 薄膜形成に及ぼす合成プロセスの影響」においては、提案した CNP 薄膜の合成プロセスにおいて、イオン注入量や銀薄膜構造が CNP 薄膜の形成に与える影響について検討し、CNP の集積薄膜化における最適なパラメータについて検討する。

第 5 章「CNP 薄膜の固体潤滑剤としての摩擦摩耗特性の検討」では、第 4 章で得られた CNP 薄膜に対して無潤滑環境下において摩擦試験を行い、摩擦摩耗低減効果について評価した結果を示し、CNP の集積薄膜化の有効性について述べる。また水素エネルギー社会の到来に伴い水素環境下での応用を見据え、水素雰囲気下において CNP 薄膜が発現するトライボロジー特性について評価し、特性を発現させるメカニズムについて DLC 膜の場合と比較しながら考察する。

第 6 章「結論」では以上の結果を総括する。



## 第 2 章

# イオン注入法による CNP 合成原理 および集積 CNP 薄膜合成手法の検討

### 2.1 緒言

第1章で述べたとおり、本研究の目的は集積化した CNP 薄膜を PBII 法によって基材上に合成する手法を開発すること、そして得られた CNP 薄膜のトライボロジー特性を評価し、無潤滑環境下における固体潤滑材としての適用可能性を実証することである。本章においては、集積化 CNP 薄膜の開発手法について述べる。

集積化 CNP 薄膜の開発の第一歩は、銀のマトリクス（薄膜）にカーボンイオンを注入し、CNP の核を生成させ、そこから CNP を成長させることである。しかし、従来のイオン注入装置においては照射面積およびイオン注入量が限られているという欠点があり、CNP の集積化、薄膜化には至っていない。それゆえ Cabioch らによる高エネルギーイオン注入装置を用いた CNP 合成の研究 [40]においては、合成以降の応用化に関する研究は進展していない。これに対して、本研究では従来のイオン注入装置に代わり、高密度のイオンを大面積に均一に注入できる PBII 装置を用いることで基材全体にカーボンイオンを注入し、集積化 CNP 薄膜の合成する方法を選ぶ。ただし、PBII 装置は基材表面上にカーボンイオンを一様に堆積させるという用途に用いられることが多く [76, 78]、イオン注入装置としての実績が乏しい。そのため、本章では効率的なイオンの銀薄膜内に注入法 [81] するための手段を検討する。すなわち、イオン注入法による CNP の合成メカニズムについて理解し、PBII 装置におけるイオン注入プロセスと従来のイオン装置のイオン注入プロセスとの相違点を整理し、プラズマ解析手法を用いて PBII による注入手法のパラメータの最適化を行う。

以下、2.2 節「イオン注入法の概要と CNP 合成メカニズム」においては、従来のイオン注入法および CNP 合成に関する先行研究について整理し、CNP 合成メカニズムについて核生成理論に基づき検証する。また、2.3 節「バイポーラ PBII 装置の原理と課題」においては、本研究で用いるバイポーラ PBII 装置のイオン注入原理について把握し、従来のイオン注入装置との比較したうえで PBII 法の導入において解決すべき課題を整理する。さらに、2.4 節「プラズマ計測によるイオン注入パラメータの検討」においては、ラングミュアプローブを用いたプラズマ計測手法を利用して PBII プロセスにおける各パラメータがイオン注入に及ぼす影響について考察し、銀薄膜へ確実にイオン注入を行う条件について検証した。そして、2.5 節「PBII 注入パラメータの選定」においては、2.4 節で得られた知見をもとに、PBII プロセスにおける注入パラメータの選定を行い、次章以降の CNP 薄膜合成プロセスに用いる PBII プロセスの条件の整理を行う。最後に、2.6 節「小結」では本章で得られた結果について総括する。

## 2.2 イオン注入法の概要と CNP 合成メカニズム

### 2.2.1 イオン注入法の概要

イオン注入法とは、イオン化した原子あるいは分子を、数 kV から数 MeV までの範囲において加速させ、基材に注入する技術である [82]。イオン注入法によって加速されて基材に衝突したイオンは図 2.1 のようなふるまいをみせる [83]。高エネルギーで加速されたイオンは基材に衝突すると、そのまま基材内部へ侵入する場。基材中のイオンのエネルギー散乱過程は、衝突時に両原子の電子状態が変化しない弾性散乱（核的阻止能）と電子状態が変化する非弾性散乱（電子的阻止能）とに区別でき、基材内部へ侵入したイオンは衝突を繰り返しながら運動エネルギーを失って静止する。静止に至るまでにおいては多くの照射欠陥を生じさせ、例えば原子空孔や格子間原子を多く生じ、ひいては転位などの大きい欠陥を形成する。またイオンの運動エネルギーを得た固体原子から熱エネルギーが放出され、局所的に急激な温度変化をもたらすいわゆる熱スパイク効果なども起こる。イオンはこのような散乱過程を経て静止するが、静止に至った深さ方向の位置についてはある分布を持つ。これはイオンと原子の衝突が確率的に発生するからである。この分布は一般的にガウス分布になると言われている [83]。しかし注入イオンまたは基材の元素の軽重によりその挙動は大きく異なってくる。侵入深さの解析についてはシミュレーション手法が発達しており [84]、本章においてもカーボンイオン注入時のイオン注入深さの推定を、シミュレーションを用いて行う。

図 2.2 に典型的なイオン注入装置の概略図を示す [85]。イオン源において原料を電離させ、その後加速器において電場を通過しイオンを加速させる。加速されたイオンはディフフレクタやスリットを通過し、質量分析器において必要な質量のイオンが選択され、基材へと照射される。チャンバー内は約  $10^{-4}$  Pa 以下に減圧され、加速したイオンが衝突する確率を下げ、注入エネルギーが基材照射時まで低下しないような仕組みとなっている。また基材ステージには熱処理機構も多くの場合装備されており、これはドーパント注入時に受ける照射ダメージによる基材のアモルファス化に対して、再結晶化を促進させるためである。従来のイオン注入法においては主に半導体へのドーパント導入 [82] に用いられてきた。しかしその後は基材の表面改質にイオン注入法が用いられることが多くなっている。例えば鉄鋼材料に対して窒素、チタン、ホウ素、クロムイオンなどの注入による耐摩耗性・耐食性・耐摩擦性の改善による長寿命化などの研究が多く行われている [82]。またセラミクスやポリマーへの注入による表面活性化、表面多機能化の研究にも関心が集まっている。応用も工業界だけではなく、チタン合金への窒素注入や生体活性セラミクス人工骨への各種イオン注入など、医用機器への応用にも注目が集まっている。

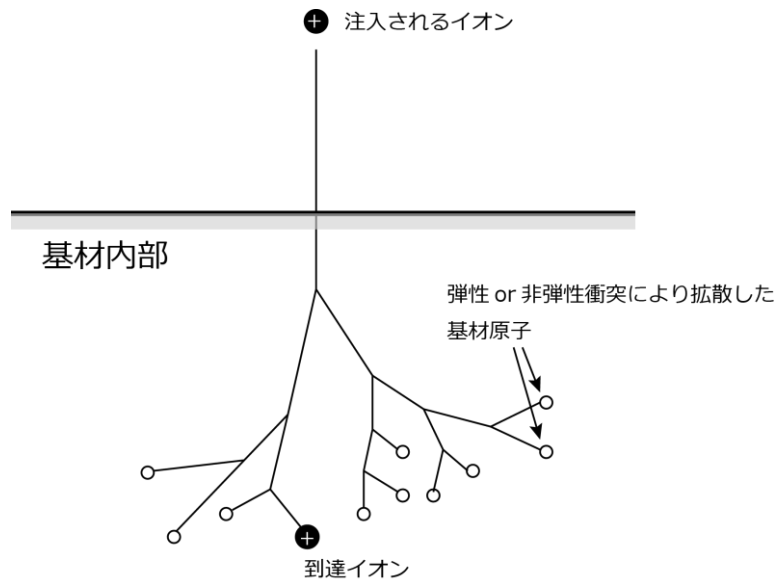


図 2.1: 基材中に注入されたイオンのふるまい

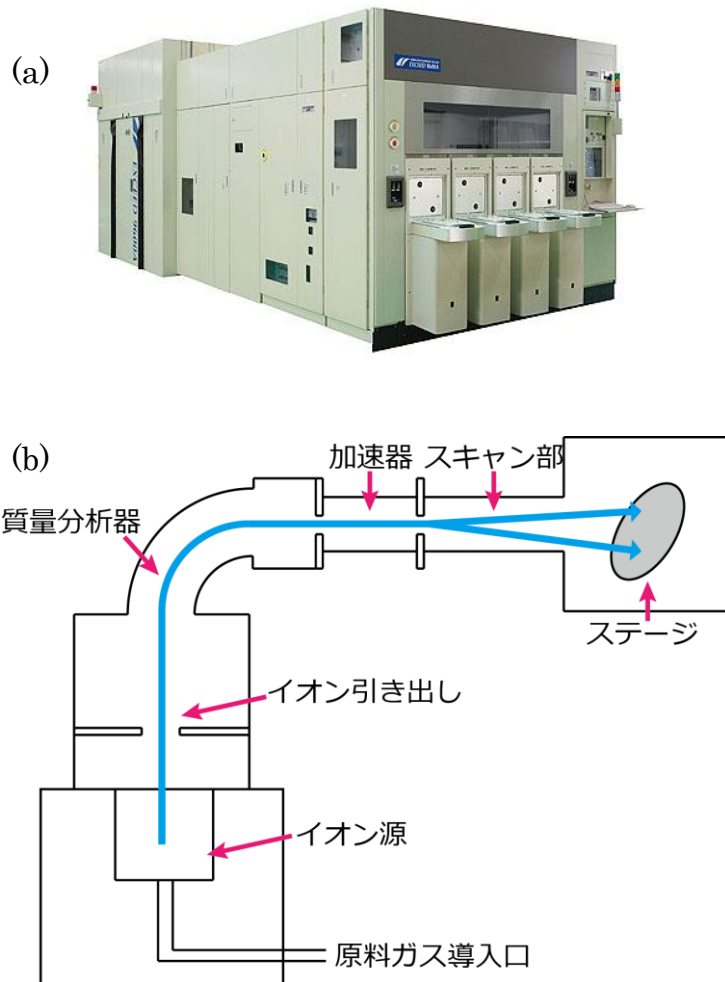


図 2.2: 典型的なイオン注入装置の(a)外観 (文献 [85]) および(b)構造概略図



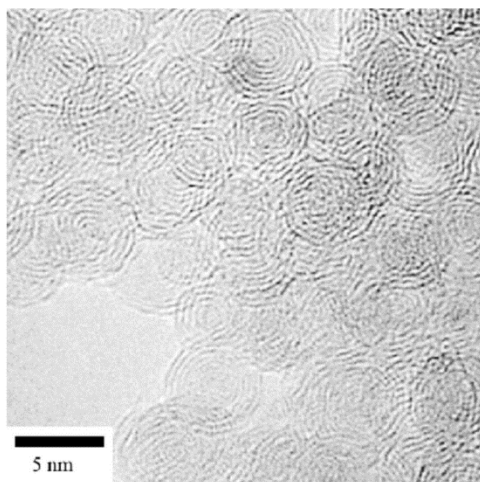


図 2.3: イオン注入法によって合成された CO (文献 [70])

### 2.2.2 イオン注入法による CNP 合成の先行研究および合成メカニズム

銅や銀など貴金属へのイオン注入を最初に行った Prins らはこの手法を用いてダイヤモンドの合成に成功したとされている [86]. 注入エネルギーは 120 keV, 基板温度は 650 °C 以上という条件において, 銅の単結晶箔に対してイオン注入を行った. 銅は炭素と固溶体を作らないこと, また銅の格子定数( $a = 3.61 \text{ \AA}$ )とダイヤモンドの格子定数( $a = 3.57 \text{ \AA}$ )が非常に近いことから, 注入されたカーボンイオンが銅の表面からエピタキシャルにダイヤモンド構造を形成しながら成長したと推察した. しかしその後他のグループが追試験したが, 最終的にダイヤモンドを得られたという報告はされていない. 唯一報告された例においても, 室温において銅に対してイオン注入を行い, その後レーザー照射を行いカーボンイオンの拡散を活性化させた場合に, 銅表面にエピタキシャルに合成されたということであり [87], イオン注入法のみにおいて合成された例ではない. Lee らは Prins らとほぼ同じ条件でイオン注入を単結晶銅に対して行い, アモルファスおよびグラファイト構造が銅表面に形成されることを確認した [88]. 合成が困難な理由としては, ダイヤモンドの表面エネルギーが銅と比較して非常に高いため, エピタキシャル成長が出来ないとされている [88]. また, ダイヤモンドが合成されたが, 銅表面からのエピタキシャル成長ではなく, グラファイトのエッジ部において成長するというメカニズムが報告されている [89].

イオン注入法を用いて初めて CO の合成に成功した Cabioc'h らは, 単結晶の銅基板を予め 980 °C,  $10^{-4} \text{ Pa}$  の条件の下で 6 時間プレアニーリングを行い, その後基板温度を 700 °C から 900 °C の間に設定し,  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  のドーズ量をイオン注入した.

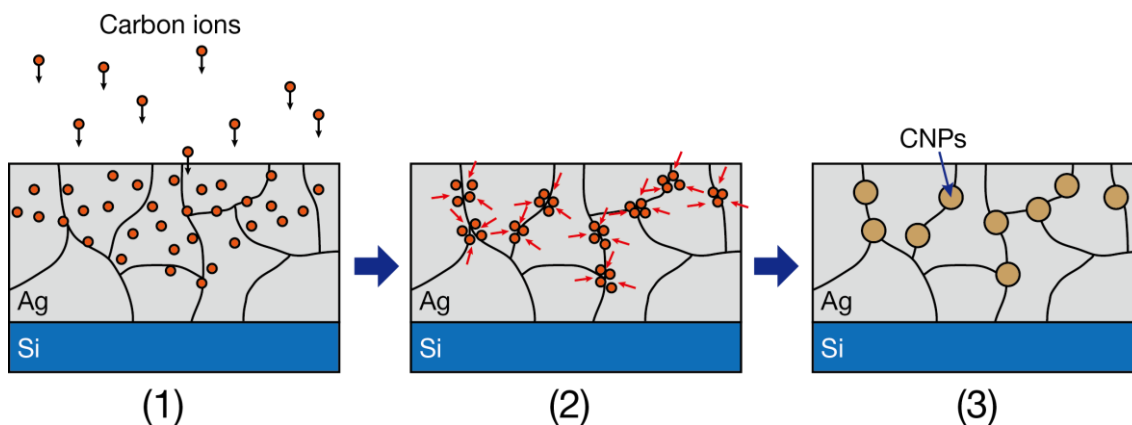


図 2.4: 銀薄膜中へのカーボンイオン注入による CNP 合成プロセス。  
 (1)カーボンイオン注入, (2)固相におけるカーボンイオンの拡散と核生成,  
 (3)カーボン粒子の成長

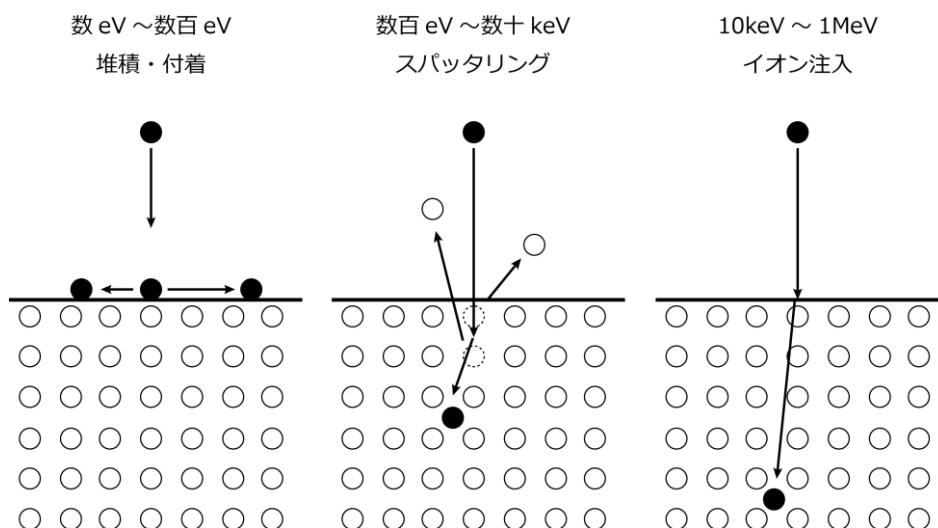


図 2.5: イオン注入エネルギーに対する, 注入イオンと基材固体との相互作用現象

その結果図 2.3 に示すように球状の CO 粒子が得られることを解明した [66]. またその後 Cabioch らは銀基板を使うことにより, 注入温度を低く抑え, かつ CO の構造の制御が可能であることを示した [67-70, 73].

貴金属へのカーボンイオン注入による CNP 合成メカニズムについては, 図 2.4 の概略図が示すように 3 段階のプロセスで構成されていると考えられている [66, 72, 74]. (1)カーボンイオン注入, (2)固相におけるカーボンイオンの拡散と核生成, (3)カーボン粒子の成長で成立していると提案されている.

### (1) カーボンイオン注入

イオン注入法によりカーボンイオンが銀または銅に注入される際、その基材の内部では注入による基材原子との衝突が生じる。注入された原子は図 2.1 で示されるように基材マトリクス内に存在する原子を次々と弾く、いわゆる衝突カスケード (collision cascade) が起こる。弾性衝突により弾き飛ばされた原子が元にあった場所には、結果的に基材マトリクスにあらたな格子欠陥や空孔などの照射欠陥を生じさせる。注入されたイオンは基材原子との弾性散乱や、電子状態に変化を及ぼす非弾性散乱により徐々に運動エネルギーを失い、ある程度の深さで静止する。また、イオン注入の際に起こる付随現象としてはスパッタリングや堆積が存在する。イオン等が基材表面に到達した際の現象について、図 2.5 に示す。イオンのエネルギーが十分低い場合 (数 eV~数百 eV) においては、イオンは基材表面で付着する。運動エネルギーが上昇し数百 eV から数十 keV の領域になると、イオンは基材表面をスパッタリング (エッチング) する現象を起こす。つまり基材表面に存在する原子が注入されたイオンからエネルギーを受け取り、結合を切って基材から飛び出す。さらに高いイオンエネルギー (10 keV~) になると、イオン注入現象が支配的となる。これら 3 つの現象のうち、どの現象が支配的であるかはイオン注入エネルギーに依存しており、本研究において最も考慮すべきパラメータの一つである。

### (2) 固相におけるカーボンイオンの拡散と核生成

イオン注入で生じた照射欠陥においては、基材マトリクス中の格子よりもエネルギー的にはるかに活性である。注入されたカーボンイオンはこれらの生じた欠陥を経路として固相中を拡散する。特にカーボンイオンは銀とは固溶体を生じにくい [90]、カーボンと基材間のインタラクションは非常に弱く、容易に欠陥中を拡散すると考えられる。拡散したカーボンイオンは欠陥や表面および粒界など、基材マトリクスにおける活性サイトに凝集し、そこで核生成・成長が起こると考えられている [91]。核生成は一般的に基材の粒界や欠陥上に生じやすい。これは基材中の粒界や欠陥は通常の結晶中の格子と比較して活性な状態であるためである。核生成によって炭素と銀との間で新たに生じた異相界面のエネルギーが系における界面エネルギーより低くなるとすれば、系全体のエネルギーが低下するので、そのような活性サイトにおいて優先的に凝集する仕組みとなると考えられる [91]。

核生成理論において、母相  $\alpha$  から新相  $\beta$  のエンブリヨ (embryo) が生成され、熱力学的に安定した大きさに成長したものを核と一般に呼称する。その核生成に伴う自由エネルギー変化 ( $\Delta g$ ) は式 2-1 のようにあらわされる [92]。

$$\Delta g = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (2-1)$$

$\Delta G_V$ は単位体積あたりの新相核と母相の体積自由エネルギーの差であり、 $\Delta G_V < 0$ の場合、熱力学的に安定とされる。第一項はマイナスの値を取り、この $\Delta G_V$ は駆動力と呼ばれる。第二項に現れる $\sigma$ は新相生成によって発生する母相との界面エネルギーであり、プラスの値を示す。図 2.6 で示すグラフ上で極大値を取る場合のサイズが核の臨界半径であり、 $r^*$ と示される。 $r^*$ を超える原子クラスタが凝集すると、そこで核生成が発生する。そのときの $\Delta g^*$ を臨界エネルギーと呼称する。 $\Delta g$ がマイナスになると、エネルギー収支から核生成が活性化される方向に向かう。臨界半径は、 $\frac{d\Delta g}{dx} = 0$ を満たすときの $r$ なので、

$r^* \left( \frac{d\Delta g}{dx} = 0 \right)$ は

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad (2-2)$$

となる。

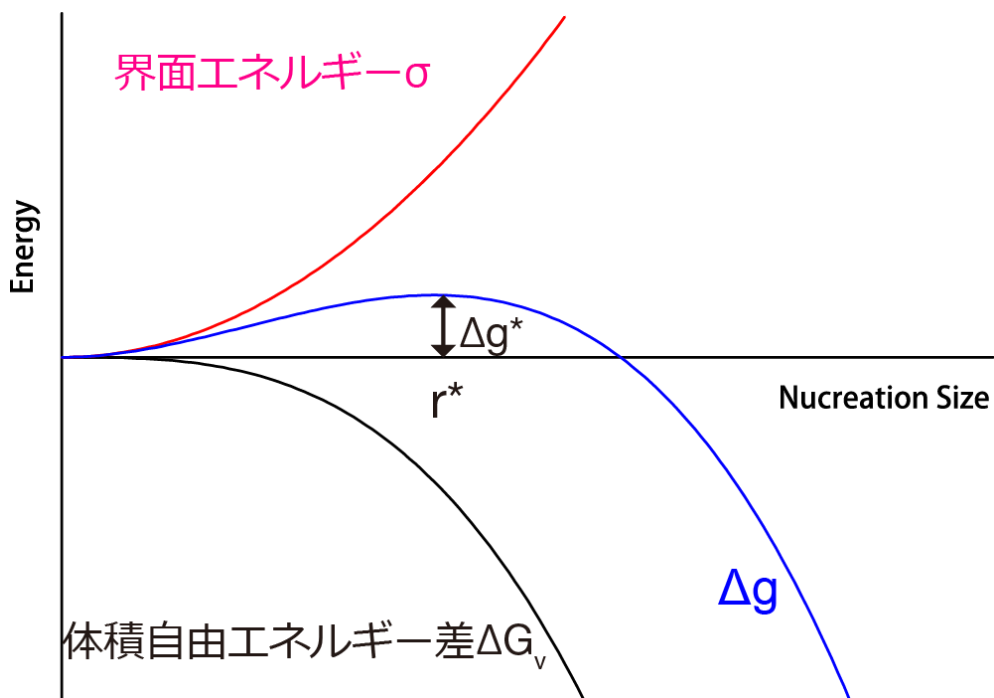


図 2.6: 核半径と、体積自由エネルギーおよび界面エネルギーの関係

一方、不均一核生成、とくに粒界上核生成について注目する。図 2.7 のような粒界上の不均一核生成モデルを考える。粒界上においては粒界エネルギーが蓄えられており、非常に不安定な状態となっている。その粒界上に核生成が起きると、異相界面のエネルギーが粒界エネルギーよりも低い場合、粒界同士が接する面積を少なくするように粒子が成長する。このとき母相  $\alpha$  の粒界において等方的に（すなわち球状に）粒子  $\beta$  が成長すると仮定する。界面エネルギーを  $\sigma_{\alpha\beta}$ 、母相の粒界エネルギーを  $\sigma_{\alpha\alpha}$  とすると、 $\Delta g$  は式 (2-3) で表現できる。

$$\Delta g = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma_{\alpha\beta} - \pi r^2 \sigma_{\alpha\alpha} \quad (2-3)$$

そして粒界上核生成において臨界核半径  $r^*$  は、式 (2-2) と同様に求められる。

$$r^* = -\frac{4\sigma_{\alpha\beta} - \sigma_{\alpha\alpha}}{2\Delta G_V} \quad (2-4)$$

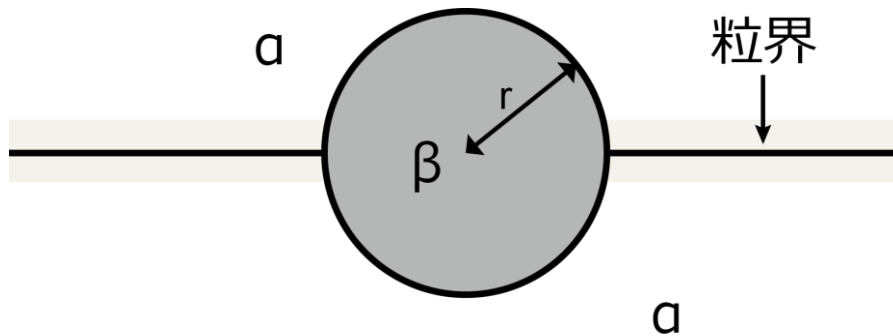


図 2.7: 母相  $\alpha$  粒界上における  $\beta$  粒子の不均一核生成モデル

するとこの場合図 2.8 の赤色のグラフに示すように、臨界核半径  $r^*$  および  $\Delta g$  が均一核生成の場合と比較していずれも小さい値となる。つまり粒界中においては核成長を始める粒径が小さく、かつ成長が促進されやすいということを表している。

また粒界のみならず表面や注入時に生じた照射欠陥においても同様の原理によるエネルギーの利得により優先的に核生成が発生すると考えられている [72, 91]。Abe らは、イオン注入時の注入量、注入エネルギーおよび基材温度によって核生成が優先的に発生するサイトが変化することを確認している。例えば先に挙げた 3 つのパラメータを高めに設定す

れば、核生成が粒内または表面で起こり、いずれかのパラメータが低くなれば、粒界上で起こると述べている [71, 72]. その理由については明らかではないが、おそらく注入されたカーボンイオンのもつ運動エネルギー、イオン周囲のエネルギー障壁の大きさなどの複数の要因があると考えられる.

### (3) カーボン粒子の成長

銀マトリクス内で核生成が発生すると、先に述べたとおり粒子の体積エネルギーと異相界面エネルギーの収支 $\Delta g$ がマイナスになる限界まで粒子は成長を続ける. Thune らによれば、核生成後においては、銀マトリクス中に注入されたカーボンイオンは優先的に粒界上に存在する核に向かって拡散する [74]. その効果により、Cabioch らが図 2.9 において示すように、粒径分布が極めてシャープになることが示されている [69].

カーボン粒子が銀マトリクス中で成長する一方、イオン注入が進むに連れて銀表面がスパッタ効果により消失し、粒子が表面へ露出する現象が発生する. するとカーボン粒子、銀および真空の 3 つの界面が生じることにより非常に不安定な状態となる. このうちもっとも界面エネルギーの高い銀自由表面からエネルギーを消費しようとするため、粒子間に注入されたカーボンイオンが拡散し、粒子間に disordered なカーボンレイヤーが生じる. これ以降は粒子間に連続的な膜構造が形成され、粒子の成長は止まるとされる [74, 91].

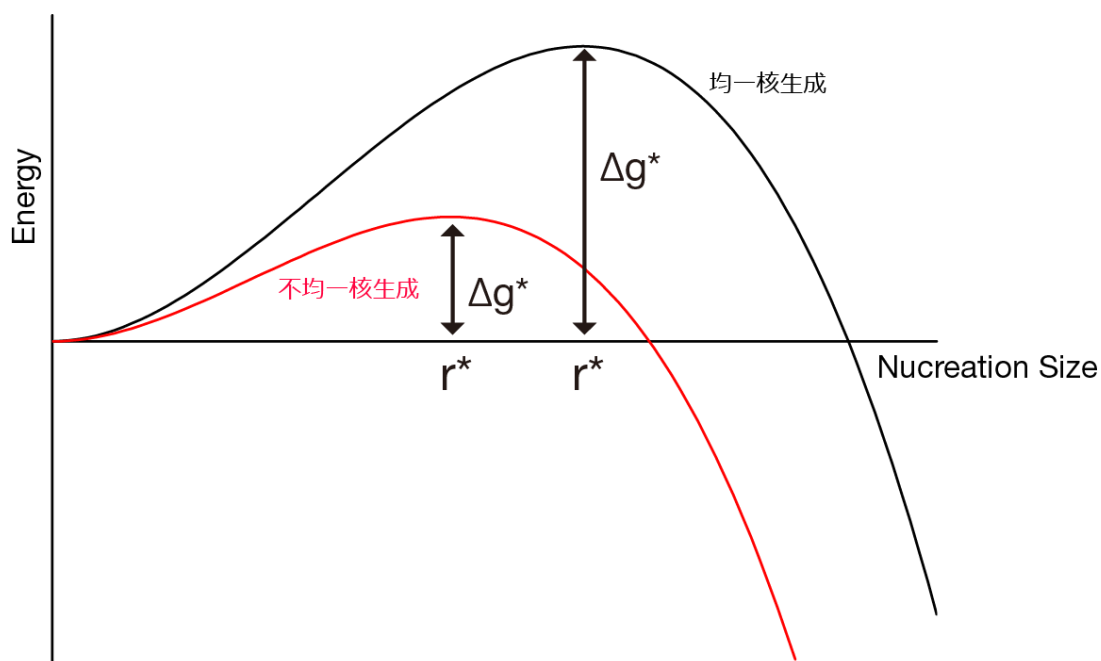


図 2.8: 不均一核生成における臨界核半径の変化

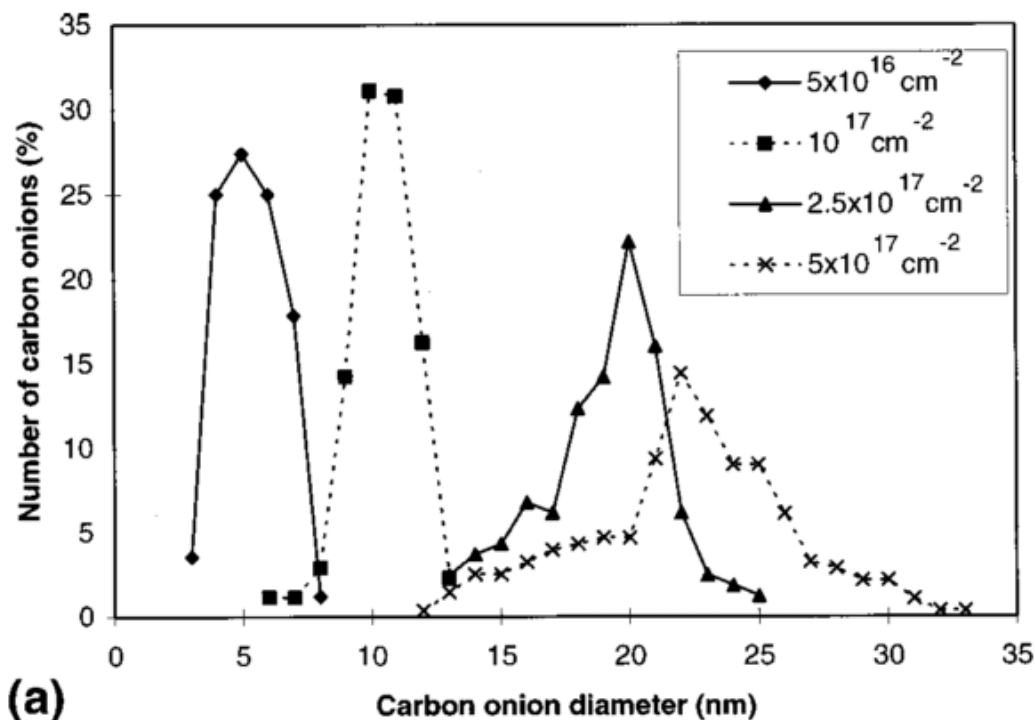


図 2.9: 従来のイオン注入法によって合成された CNP の粒径分布 (文献 [69])

また基材温度によってグラファイト構造の結晶性が異なることも確認されるが、これは基材温度によるカーボンイオンの拡散係数に変化し、より安定したサイトへと拡散される確率が上昇するためと考えられている [91].

#### (4) CNP の構造に影響するイオン注入パラメータ

続いてイオン注入法によって合成された CNP の構造に影響する注入パラメータの影響について述べる。Cabioc'h らや Abe らは(1)イオン注入量(2)銀マトリクスの結晶構造(3)注入時の基板温度が合成された CNP の構造や粒径に影響を与えることを示した [72, 91].

##### (4-1) イオン注入量

イオンフラックスと基板温度が一定の条件のもと、イオン注入量を  $5.0 \times 10^{16} \sim 5.0 \times 10^{17}$  の間で制御して注入すると、注入量に従って粒径がほぼ線形に増加する傾向にある [69]. 理論的には粒径は注入量の三乗根に比例するはずではあるが、銀マトリクス中に注入されたカーボンイオンは優先的に粒界上に存在する核に向かって拡散するため、粒径は線形に増加するものと考えられている [74]. また、ある程度注入が進むと粒径が大きくなることも確認されている [69].

### (4-2) 銀マトリクスの結晶構造

Cabioch らは表面を化学鏡面研磨した多結晶銀板とマグネトロンスパッタリングによって成膜した銀薄膜にそれぞれカーボンイオンを同条件で注入した。その結果、銀板と比較して銀薄膜中で合成された CNP の粒径は小さくなった。理由として、スパッタ膜は粒界などの欠陥が多く核生成サイトが増えることが原因であると推察されている [40]。

### (4-3) 注入時の基板温度

注入時の基板温度を高くすると、同じイオン注入量において粒径が増大し、かつ粒子構造内の欠陥が減少することが確認されている [73]。これは基板温度の増加によりカーボンイオンの拡散が促進され、より安定なサイトを求めて結晶性の高い構造を形成しやすくなったことが原因である。また Cabioch らは注入時の基板温度が 400 度以下の場合、CNP の結晶構造が観察されないことを確認している [70]。また基板温度が高温の場合は CNP の数密度は減少しており、かつ粒径分布も比較的ブロードになっているため、均一な CNP の合成は困難である。

## 2.3 バイポーラ PBII 装置の原理と課題

### 2.3.1 バイポーラ PBII 装置の原理

本節では従来のイオン注入プロセスから PBII 法に転換するにあたり、まずバイポーラ PBII 装置の原理について整理し、従来のイオン注入法との比較を行い、解決すべき課題について整理する。バイポーラ PBII 装置は真空チャンバー内に電極が付随したステージにサンプルを固定し、そのサンプルに正負の高電圧を交互に直接印加することによって、サンプル近傍にプラズマを励起させ、かつシース内に存在するイオンを引き寄せて注入を行う手法である。バイポーラ PBII 装置によるイオン注入プロセスの概略図を図 2.10 に示す。まずサンプルに正電圧パルスを印加することにより、サンプル近傍に存在する分子が電離する。電離した電子は電界によって加速され、チャンバー内において多くの粒子と衝突し、電極を中心にプラズマを発生させる。正電圧印加後わずかなインターバルを設けて負電圧を電極に印加することによって、サンプル周辺にイオンシースが生成され、正の電荷を帯びているイオンがサンプルへと引き込まれ、サンプル表面全体に注入（もしくはスパッタ・堆積）される。実際に注入されるパルスの時系列は図 2.11 に示される通りであり、正負のパルスを交互に繰り返すことにより、注入プロセスを連続的に実施することができる。



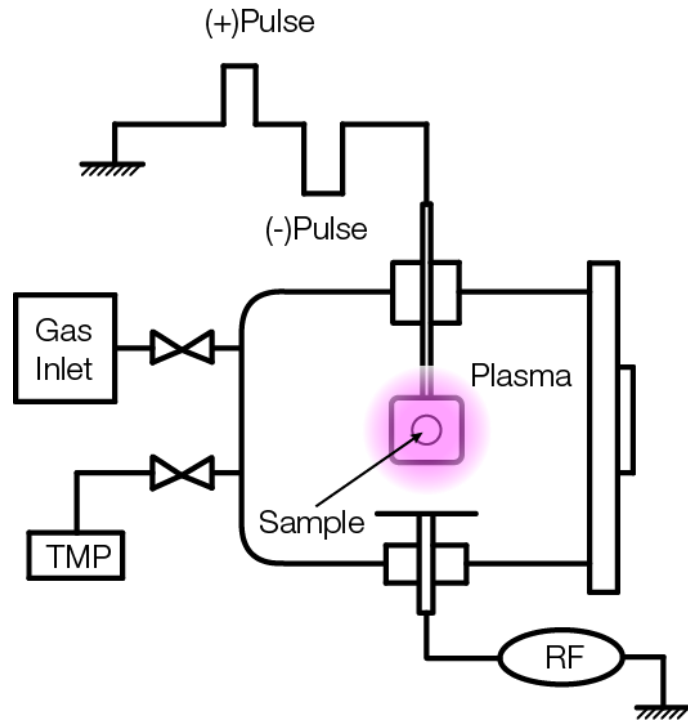


図 2.10: バイポーラ PBII 装置の概略図

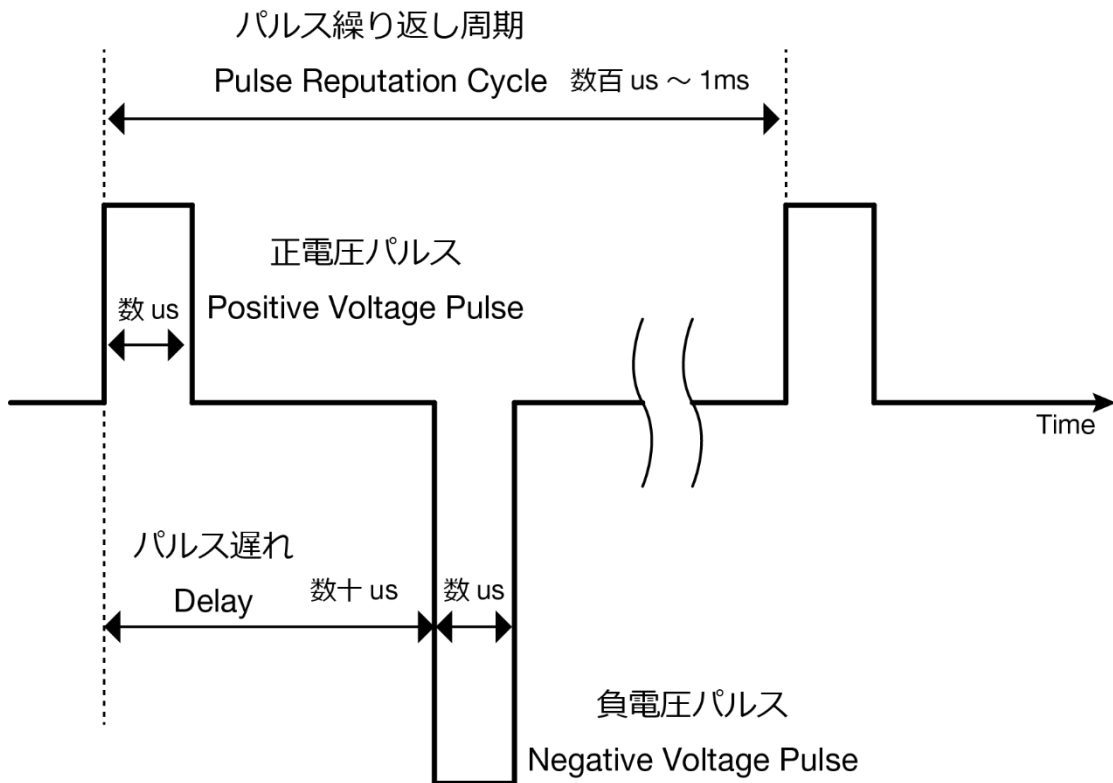


図 2.11: バイポーラ PBII における印加パルス形状と時系列

バイポーラ PBII 装置におけるパラメータがプラズマプロセスおよびイオン注入プロセスへおよぼす影響について表 2.1 に示す。正電圧パルスによってチャンバー内ガスに電力が供給され、プラズマの励起と電離した電子の電極への注入現象が起こる。このとき正電圧パルスの条件により、イオン密度が決まる。正電圧が上昇すれば、ガスに与える電力が大きくなり、より多くの分子の電離を促し、また電離した電子の数が多くなるためである。そして負電圧パルスの条件によって基材に注入されるイオンのエネルギーが決定する。

次に容器内の圧力の影響も重要である。容器内圧力が高ければイオン密度は高くなる。供給電力と容器内圧力がイオン密度におよぼす影響については図 2.12 で示すように、電力と圧力が上昇するに従いイオン密度が上昇する傾向を示す。またイオン密度が上昇するとそれに応じて負電圧パルス印加時のイオン注入量も増加する。もちろん注入時間を長くすることにより注入量は増加する。

表 2.1: バイポーラ PBII 装置におけるパラメータとプラズマプロセスへの影響

パラメータ	注入に与える影響
正電圧	イオン密度, 注入量
負電圧	注入エネルギー
圧力	イオン密度, 注入量
注入時間	注入量

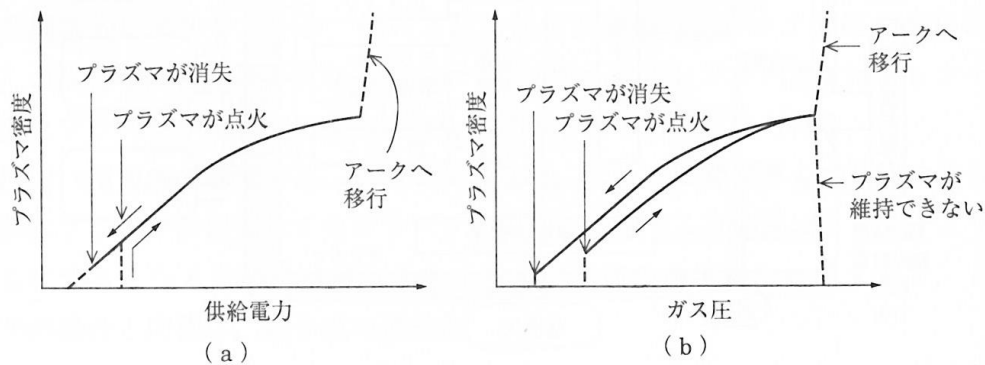


図 2.12: (a)供給電力および(b)チャンバー内ガス圧力がプラズマ密度（イオン密度）に与える影響（文献 [83]）

このようなバイポーラ PBII 法においては、例えば三次元機械構造物への均一なコーティング [76, 78] や、鋼材への窒化処理 [77, 79] などに用いられており、基材表面全体に対して均一なイオン注入を行うことが可能であることが大きな利点である。本研究ではこの利点を活かして従来のイオン注入プロセスに替えて PBII 法によるイオン注入プロセス手法を導入し、集積 CNP 薄膜の合成を目指すものである。

### 2.3.2 バイポーラ PBII 装置による CNP 合成の課題

#### (1) 低注入エネルギーによるイオン注入とスパッタ現象の同時発生

従来のイオン注入法とバイポーラ PBII 法とを比較すると、大きく異なる点が 2 点存在する。一点目は、イオン加速のために印加されるバイアス電圧値のオーダーが低いことである。イオン注入装置においては高真空プロセスであるためイオンに比較的高いエネルギー（～2000 keV）を安定して印加することが可能である。しかしバイポーラ PBII 装置においては、負の高電圧を印加するとチャンバー内でアークが生じ、基材のみならず電源装置に大きなダメージを与える可能性がある。そのため保安の観点から電圧値は本研究で用いる装置に関しては最大でも 20 kV であり、イオンに与えられるエネルギーに換算すると最大でも 20 keV となる。したがって、従来のイオン注入法に比べてバイポーラ PBII の場合は基材内部へのイオン注入深さ（侵入深さ）が減少する。このエネルギー帯においては図 2.5(p.24)で示したとおり、イオン注入現象とスパッタリング現象が両方支配する領域であると考えられる。

イオン注入において重要な指標として、イオン侵入深さ(Implantation depth)およびスパッタ率(Sputter yield)が挙げられる。前者は加速されたイオンが基材へ到達し、基材表面からどの程度基材内部へ侵入したかを示す値であり、後者は注入される 1 イオンに対してスパッタされる基材の原子数を示す。イオン注入とスパッタは基材表面で同時に発生するため、より多くのイオンを銀基材中に注入するためには、イオン侵入深さを大きくしつつ、かつスパッタ率を下げるのが重要である。

さて、イオン侵入深さおよびスパッタ率は解析的に推定することも可能であるが [93]、軽元素によるイオン注入においては基材中において基材原子との衝突により運動が大きく変化するため、解析結果とは必ずしも一致しない。本研究では、モンテカルロ法によるイオン注入過程のシミュレーションを行うソフトウェア、SRIM(the Stopping and Range of Ion in Matter)/TRIM(the Transport of Ions in Matter) [84]を用いてイオン侵入深さおよび銀のスパッタ率について推定した。SRIM は Ziegler によって開発された固体中のイオン飛程シミュレーションソフトウェアであり、特定のエネルギーを持ったイオンを固体中に注入し、そのイオンの経路長、侵入深さや、またイオンの反跳やスパッタリングの効果についても推定することが可能である。そこで SRIM を用いて、本研究で用いるバイポーラ

表 2.2: SRIM を用いたイオン注入シミュレーションの計算条件

条件	パラメータ
注入イオン	$C_{12}^+$
ターゲット	単結晶 Ag 密度 : $10.49 \text{ g/cm}^3$
注入エネルギー	5, 10, 15, 20, 25 (keV)
注入回数	各 100,000 回
ダメージ現象	カスケード衝突・スパッタリング

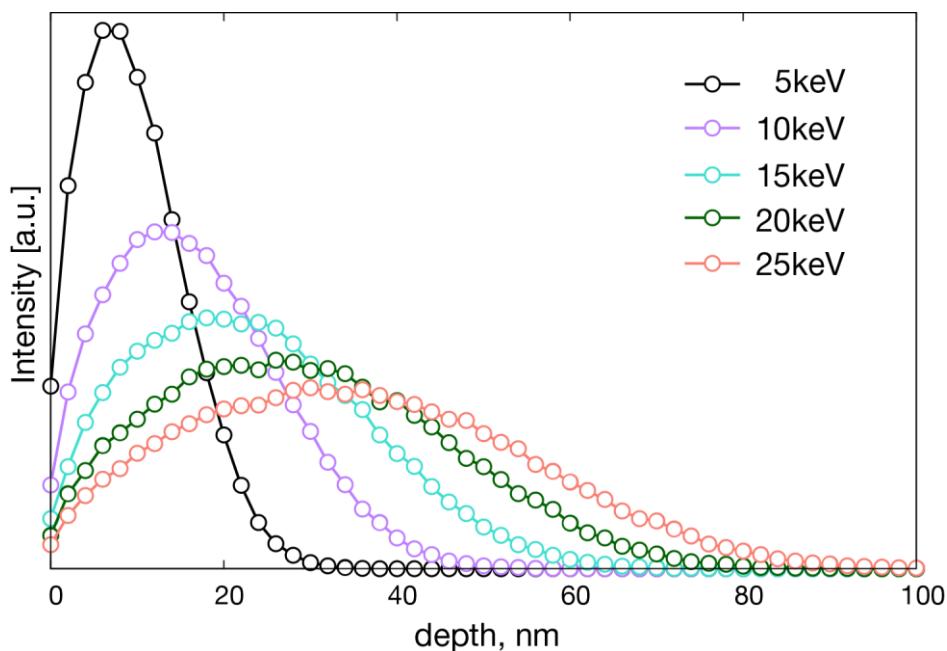


図 2.13: SRIM/TRIM シミュレーションによる、カーボンイオン注入エネルギーに対するイオンの注入深さ

ラ PBII 装置でイオンに与えることができる注入エネルギーの範囲におけるカーボンイオンの銀固体中における侵入深さ及びスパッタ率を推定した。条件は表 2.2 のとおりである。注入エネルギーは 5 keV から 25 keV まで設定し、単結晶の銀バルク材（密度： $10.49 \text{ g/cm}^3$ ）に単体のカーボンイオン（分子量：12）を注入した。カーボンイオンの注入回数を 100,000 回とし、カスケード衝突およびスパッタリングの影響も考慮した。

カーボンイオンの侵入深さおよびスパッタ率について、結果を図 2.13 および図 2.14 に示す。侵入深さは注入エネルギーの上昇に伴い、より大きくなる傾向を示した。20 keV に

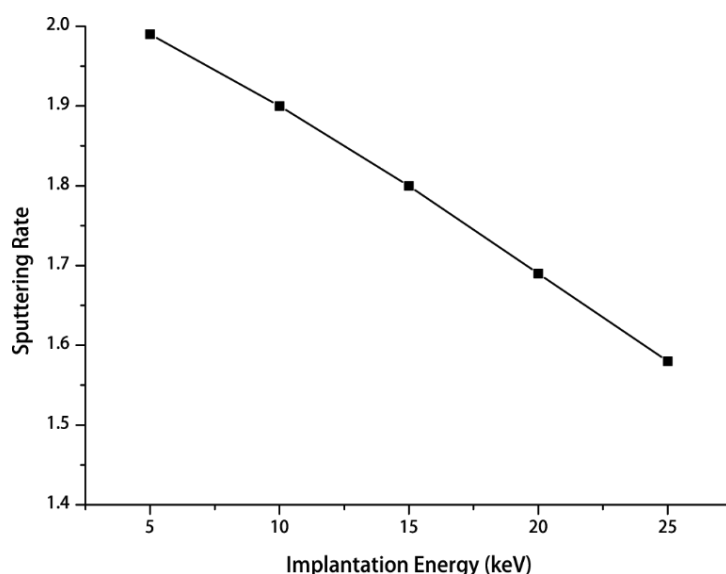


図 2.14: SRIM/TRIM シミュレーションによる、カーボンイオン注入エネルギーに対する銀のスパッタ率

においては、注入深さは最大で 75 nm 程度、また 20 nm から 40 nm の間に多くカーボンイオンが凝集することが確認できる。一方スパッタ率については、25 keV においてもスパッタ率は 1.5 と高い値を示しているが、注入エネルギーの減少に対してスパッタ率が上昇する傾向を示している。また SRIM では選択した基材は単結晶であるため、例えば銀薄膜などの多結晶体については、スパッタ率は計算結果よりも大きくなるものと考えられる。

一方でなお、Thune らが SRIM を用いて 90 keV から 120 keV という従来のイオン注入装置で用いられる注入エネルギーにおける銀のスパッタ率を計算した結果、その注入エネルギーの範囲において約 0.5 であると報告しており [74]、従来のイオン注入装置においては銀のスパッタ率が低く、確実に銀薄膜中にカーボンイオンを注入することが可能であることを示している。しかし、上で示したようにバイポーラ PBII 装置を用いる上では銀のスパッタ率が高く、注入よりもスパッタ現象が優先的に起こることを示唆する結果となっている。そのためバイポーラ PBII プロセスを導入するにおいては、出来るだけ高い注入エネルギーをイオンに与え、基材へ到達するという必要がある。

## (2) プラズマプロセスにおけるイオン衝突によるエネルギーの低下

留意すべきもう一つの点は、プラズマ発生時によるイオンの衝突によるエネルギーの低下である。従来のイオン注入装置の場合は図 2.2(b)(p.22)で示したように、原料ガスをプラズマプロセスによってイオン化する場所とイオン注入が行われるステージとは離れており、その間に設置されている質量分析器によって必要なイオンのみ抽出し、かつ加速器に

表 2.3: イオン注入装置とバイポーラ PBII 装置におけるプロセスの差異

手法	従来のイオン注入装置	バイポーラ PBII 装置
イオン注入エネルギー	90 keV~120 keV 注入深さ：最大 300 nm 銀スパッタ率：0.5	最大で 20 keV 注入深さ：最大 80 nm 銀スパッタ率：1.7
イオンソースからイオン注入に至るプロセス	<ul style="list-style-type: none"> <li>●イオンソースと注入ターゲットが隔離されている。</li> <li>●平均自由行程が長く、イオンの注入エネルギーが保持される</li> <li>●イオン電流が低く、注入過程で衝突が発生しない。</li> <li>●所望のイオン注入エネルギーにおいて注入可能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●ターゲット近傍にイオンソースが存在する。</li> <li>●プラズマ維持のため圧力が高く、平均自由行程が短いため、イオンがエネルギーを失いやすい。</li> <li>●注入過程で衝突が発生し、ラジカルや中性粒子を生成する。</li> <li>●注入プロセスにおいてエネルギー損失が大きく、銀のスパッタが発生しやすい。</li> </ul>

よって確実に所望のイオン注入エネルギーに到達するまでイオンは加速され、基材へ注入される。プロセス圧力は  $10^{-5}$  Pa 以下の超高真空であり。例えばアルゴン原子が  $25^{\circ}\text{C}$ 、 $10^{-5}$  Pa の空間に存在するとき、平均自由行程は約 700 m となり、加速器内でイオンが他の粒子と衝突する確率は非常に低いと言える。要するに従来のイオン注入装置では、必要なイオンを、必要なエネルギーを与え基材へ注入することが非常に容易である。

しかし PBII プロセスにおいては、イオンソースであるプラズマが基材周囲に発生している状態である。そしてプラズマを維持するためには、本研究で用いるバイポーラ PBII 装置においては最低でも 0.1 Pa 程度必要であるため、平均自由行程は数 cm まで低下する。そのためイオンの衝突は免れない。負電圧バイアス印加時にイオンが電極に引き寄せられる過程で他のイオンや電子と衝突することによってラジカルや中性粒子などが生成される [80, 83]。これらは荷電粒子ではないため、負電圧バイアスによってエネルギーは与えられず、衝突によって得られたエネルギーのみしか保持せず、イオンに与えた当初の注入エネルギーも低くなる。これらのラジカルや中性粒子が大量に基材に到達するとイオンは注入されずに銀をスパッタする可能性が非常に高くなる。

以上を要約すると表 2.3 のとおりである。バイポーラ PBII 装置は大面積でイオン注入を行うためには必須の装置であるが、これを用いて CNP 合成を行うためには、何よりも銀のスパッタを防ぐことが第一である。銀薄膜はイオン注入による合成に不可欠であるため、銀が消失することを回避しなければならない。それを達成するためには、まずイオン注入エネルギーを高く設定すること、そしてイオンの衝突を防ぐことが重要であると考えられる。

## 2.4 プラズマ計測によるイオン注入パラメータの検討

### 2.4.1 ラングミュアプローブを用いたプラズマ計測

イオンの衝突確率を低下させるためには、イオンの平均自由行程を長くすることが求められる。そのためチャンバー内の圧力を下げることが望まれる。すると図 2.14 のグラフより、圧力を下げるとプラズマ密度（イオン密度）が低下することが分かる。つまりイオン密度を下げることでイオンの衝突確率が減少すると考えられる。そこで実際に圧力と供給電力、つまり正電圧バイアスの値によってイオン密度が低下し、それによりイオンの衝突確率が減少するかどうかを検討する必要がある。

そこで本研究ではプラズマプロセスにおけるプラズマ内のイオンの状態を調査するために、ラングミュアプローブを用いた静電プローブ法によってプラズマ解析を行った。ラングミュアプローブとは、プラズマ中のプラズマ電位や電子密度およびイオン密度を測定できる装置である。プローブの先端の導体に電圧を掃引することによりプローブに電流が流れる。その電流電圧特性より電子密度や電子温度、イオン密度などの必要なデータを解析的に得ることができる。

プラズマ計測の原理について説明する [83, 95]。プラズマ中のプローブに外部から電圧  $V_p$  を印加すると、プローブ電流  $I_p$  が流れる。すると図 2.15 に示すように電圧-電流特性 ( $V$ - $I$  特性) を得られる。プローブ電流は電子電流成分とイオン電流成分の和となっており、電流変化の様子から  $V$ - $I$  特性は、電子飽和領域とイオン飽和領域、その中間の遷移領域の 3 つの領域に分けられる。電子飽和領域と遷移領域の変曲点での電位  $V_s$  をプラズマ電位とし、遷移領域において  $I = 0$  となる電位  $V_f$  を浮動電位と呼ぶ。電子飽和領域では  $V_p > V_s$  なので電子のみの電流  $I_{es}$  (電子飽和電流) が、また遷移領域では  $V_p < V_s$  なのでイオンのみの電流  $I_{is}$  (イオン飽和電流) が流れる。これらは電子飽和フラックス  $\Gamma_{es}$  およびイオン飽和フラックス  $\Gamma_{is}$  にプローブ表面積  $A$  をかけたものに比例し、以下の式で表される。

$$I_{es} = e\Gamma_{es}A = \frac{e}{4}n_e\sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}}A \quad (2-5)$$

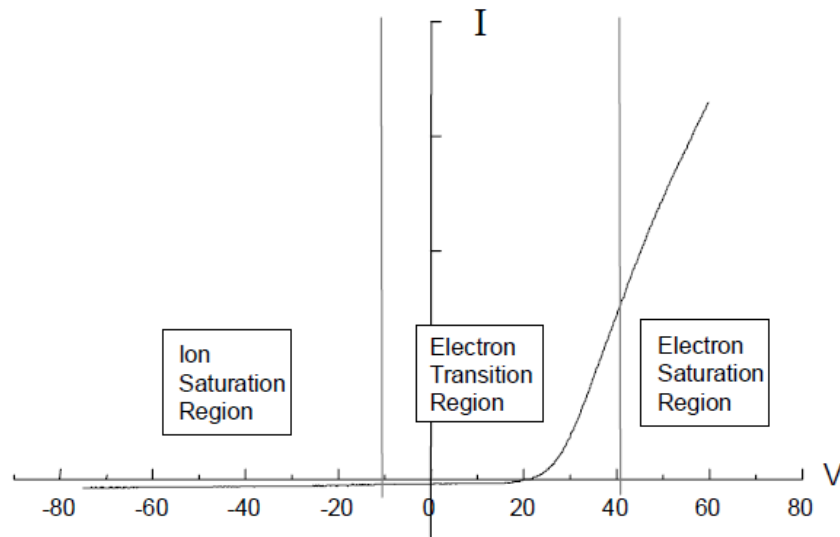


図 2.15: ラングミュアプローブより得られる V-I 特性曲線 (文献 [94])

$$I_{is} = e\Gamma_{is}A = \frac{3e}{5}n_i\sqrt{\frac{kT_e}{\pi m_i}}A \quad (2-6)$$

ここで $e$ は電荷量,  $n_e$ は電子密度,  $n_i$ はイオン密度,  $T_e$ は電子温度,  $k$ はボルツマン定数,  $m_e$ は電子質量,  $m_i$ はイオン質量を表す.

電子飽和電流が得られる $V_p = V_s$ の領域では電子はプローブ電極に加速されないので, 電子飽和フラックスには等方的運動をしている場合のフラックスを適用する. またイオン飽和電流が得られる $V_p \ll V_s$ の領域ではイオンはプローブ電極の法線方向に強く加速されるので, イオン飽和フラックスにはビーム運動をしている場合のフラックスを適用している. またシースではガス分子などとの衝突はないものと仮定している. ここで,  $I_{es}$ や $I_{is}$ は測定値なので, もし $T_e$ がわかれば式を使って $n_e$ を求めることができる. また負のイオンをふくまずイオンの種類が一つの場合は,  $n_e = n_i$ なので式を使っても $n_e$ を求めることが可能である.

問題の電子温度 $T_e$ は遷移領域の V-I 特性から導くことが出来る. なお電子温度 $T_e$ は eV の単位で表記され, 1 eV の平均エネルギーをもつ気体の温度は

$$1 \text{ eV} = 11604 \text{ K} \quad (2-7)$$

である. 電子温度が $T_e$ で, 電子の速度の大きさに関する分布関数 $f(v_e)$ がマクスウェル分布に従うとき,  $f(v_e)$ は,



$$f(v_e) = n_e \left( \frac{m_e}{2\pi k T_e} \right)^{3/2} \exp\left( \frac{-m_e v_e^2}{2k T_e} \right) \quad (2-8)$$

のように与えられる。イオン飽和領域ではプローブ電圧 $V_p$ がプラズマ電位 $V_s$ より十分低い  
ため、シースで電子が追い返され、電子電流はほとんど流れない。しかし遷移領域では、  
プローブ電位 $V_p$ をプラズマ電位 $V_s$ に近づけるにつれてシースでのポテンシャル障壁が減少  
し、電子が少しずつプローブに到達できるようになるので、電子電流が流れるように  
なる。そのときの電子電流 $I_e$ の増え方は、

$$I_e = e\Gamma_{es} A \exp\left[ \frac{e(V_p - V_s)}{k T_e} \right] = \frac{e n_e \langle v_e \rangle}{4} A \exp\left[ \frac{e(V_p - V_s)}{k T_e} \right] \quad (2-9)$$

に従う。つまり電子温度 $T_e$ とシース電圧( $V_p - V_s$ )の比に対して指数関数的に変化する。し  
たがって、 $V_p$ に対する電子電流を片対数グラフにプロットすることにより、その傾きから  
 $T_e$ を求めることができる。

ラングミュアプローブにより以下の手順で各パラメータを得ることができる。

- (1) プローブの V-I 特性から電子電流成分 $I_e$ を得る。
- (2) プローブ電位 $V_p$ に対する電子電流成分 $I_e$ の変化を片対数グラフにプロットするこ  
とにより、プラズマ電位 $V_s$ と電子温度 $T_e$ を得る。(式 2-9)
- (3) 電子飽和電流 $I_{es}$ およびイオン飽和電流 $I_{is}$ を図から算出する。
- (4) 式 2-5 および式 2-6 から電子密度 $n_e$ およびイオン密度 $n_i$ を算出する。

しかしここにおいて計測しているのはイオン密度のみであり、ラジカルを含む中性粒子  
の密度はカウントされていない。そのためプラズマ励起後にチャンバー内に存在するラジ  
カルを含む全体の粒子数を直接算出することは不可能である。そこで電子温度 $T_e$ の分布か  
らプラズマ全体の密度がどの程度であるかを推測する手法を用いる。先に述べたようにプ  
ラズマ内に存在する電子の平均的なエネルギーは電子温度 $T_e$ と表されている。その電子温  
度 $T_e$ は一般的にブロードな分布をなしており、先に述べたマクスウェル分布と似たような  
分布をとることが知られているが、実際は電界を印加して電子を加速しているため、高エ  
ネルギー側にロングテールをなす分布となる [95]。この分布は電子エネルギー分布

(EED) と表される。そのため実際の EED を算出することにより、電子がどの程度活性  
な状態を保っているかを推定できる。すると電子が活性であればイオンとの衝突確率が低  
い状態であると推測できる。

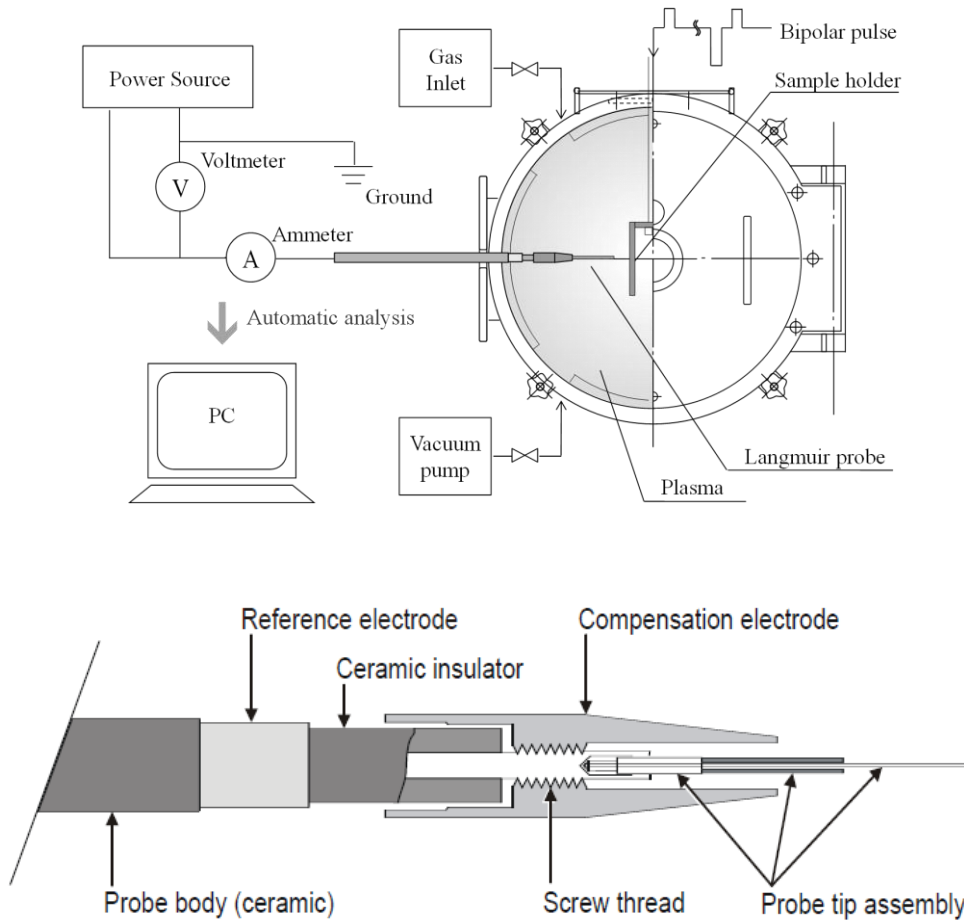


図 2.16: ラングミュアプローブの設置図および構造

EED の算出については雨宮ら [95] や Druybesteyn [96] の研究において詳しく説明がなされているためここでは簡略して説明する。EED は電子電流  $I_e$  のプローブ電圧  $V_p$  に対する二回微分  $I_e''$  から算出できる [96]。厳密にはイオン電流の影響も受けるが、二次微分の値は  $I_e''$  に比べて十分小さいので、その影響を無視できる。EED を  $F(T_e)$  とし、式 2-10 のように表される。

$$F(T_e) = \frac{4}{Ae^2n_e} \sqrt{\frac{m_e(V_p - V_s)}{2e}} I_e'' \quad (2-10)$$

次にラングミュアプローブの構造と簡単な計測原理について述べ、バイポーラ PBII における各条件におけるプラズマ密度を解析する。ラングミュアプローブの PBII チャンバ

一内の設置図およびプローブの構造を図 2.16 に示す。アルミナ製の碍子によって覆われたプローブをチャンバー内に挿入し、プローブに電圧を掃引する。各電圧における電流値を計測し、その V-I 特性から先に述べた各種パラメータを解析する。電圧の掃引範囲は-200 V から 100 V までとした。なお、PBII のパルスと電圧の掃引を開始するトリガーは外部機器により同期させているため、任意のタイミングでプラズマ計測することが可能である。

### 2.4.2 プラズマ計測の結果

本実験におけるバイポーラ PBII プロセスの条件を表 2.4 に示す。ここでは主に正電圧バイアス、圧力、パルス発振数をパラメータとしてプラズマ密度を解析した。使用した原料ガスはアルゴンである。これはメタンの場合計測中にチャンバー内にてカーボンがプローブに付着し、同一プローブにおいて V-I 特性が変化してしまう可能性があるため、アルゴンガスを用いた。プラズマ計測は正電圧パルス立ち上がり後 21.5  $\mu$ s、つまり負電圧印加中のタイミングにおいて計測した。計測箇所は電極から 15 cm 離れた地点であり、プラズマシースの外部にてバルクプラズマ中の電圧電流特性を計測した。

各圧力、正電圧バイアスにおけるイオン密度を図 2.17 のグラフに示す。ここで得られた値は一点（注入条件：1 kV  $\cdot$  0.15 Pa）を除いて実測値であり、この一点においてはイオン密度の算出が計測限界を下回っていたため、電子密度からおおよその値を算出した。実験結果から以下の結果を得た。まず正電圧の上昇に伴い、イオン密度が上昇する傾向が得られた。正電圧バイアスの上昇は供給する電力の上昇となり、分子の電離を促していることが原因と考えられる。また、圧力の低下に伴いイオン密度が減少する傾向が得られた。グラフの傾きからプラズマ密度は正電圧バイアスの値および圧力と相関があると考えられることができる。

次に電子エネルギー分布(EED)の解析結果を図 2.18(a)に示す。チャンバー圧力 0.2 Pa 中における EED の結果である。いずれの分布においても 1-2 eV の間に最大のピークを持つことがわかる。この領域においてはプラズマにおける非弾性衝突断面積が最大となり、また分子の解離エネルギーはこの領域よりも高いエネルギー帯に存在する。そのため電離や解離などの衝突が多く発生すれば発生するほど、電子温度は非弾性衝突断面積が最大となるこの 1-2 eV の領域に収束する。一般的に電子温度が 1-2 eV であれば非弾性衝突により大量のラジカルが発生するため、DLC などの成膜においては効率的ではあるが [80]、高エネルギーが必要なイオン注入においては望ましい状態ではないと言える。

また、図 2.18(a)より正電圧バイアスが 1 kV の場合は高エネルギー側のロングテール強度が高く、特に 4 eV, 6.5 eV および 9.2 eV においてピークが確認される。これはパルス印加時に加速された電子が他の粒子と衝突する確率が低かったため、高い電子エネルギー

表 2.4: プラズマ計測におけるバイポーラ PBII パラメータ

計測対象	正電圧	負電圧	パルス遅れ	圧力
Ar <sup>+</sup> , e <sup>-</sup>	1, 1.5, 2 (kV)	-5 kV		0.15, 0.2, 0.4 (Pa)
	5 μs	2.5 μs	20 μs	3 sccm

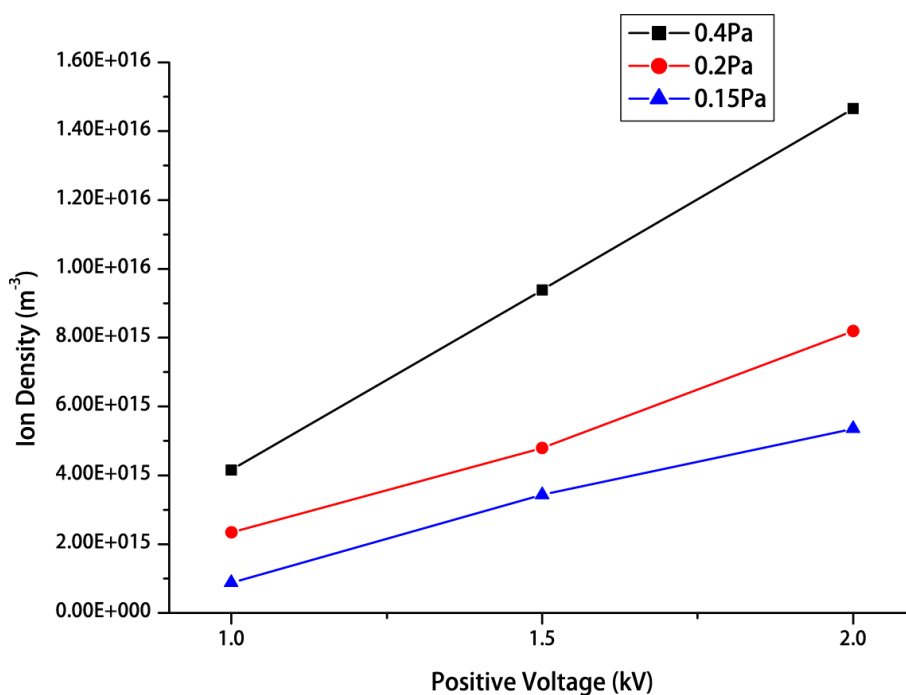


図 2.17: 正電圧および圧力と、イオン密度の関係

を保持していると考えられる。つまりイオンだけではなく粒子全体の密度が低いため、高エネルギー側にピークが散見されたものと考えられる。

同様に、正電圧バイアスが 1 kV 一定の場合における電子温度の分布を図 2.18(b)に示す。0.2 Pa と 0.4 Pa の場合を掲載する。圧力が低い場合、1-2 eV のピークが低くなり、高エネルギー側のロングテールが大きくなることが示されている。また、0.4 Pa においても、6 eV 付近にピークが示されている。

以上の結果より、イオン密度を下げるためには正電圧およびチャンバー内圧力を低くすることが求められることが明らかとなった。また、イオン密度が低いプラズマ中の電子温度はブロードに分布しており、プラズマ内のイオンと電子の衝突確率が低減することが分かった。そのためラジカルや中性粒子の発生を抑制し、高いエネルギーを保ったままイオンを注入できる環境を保持することが可能であるということが推察できる。

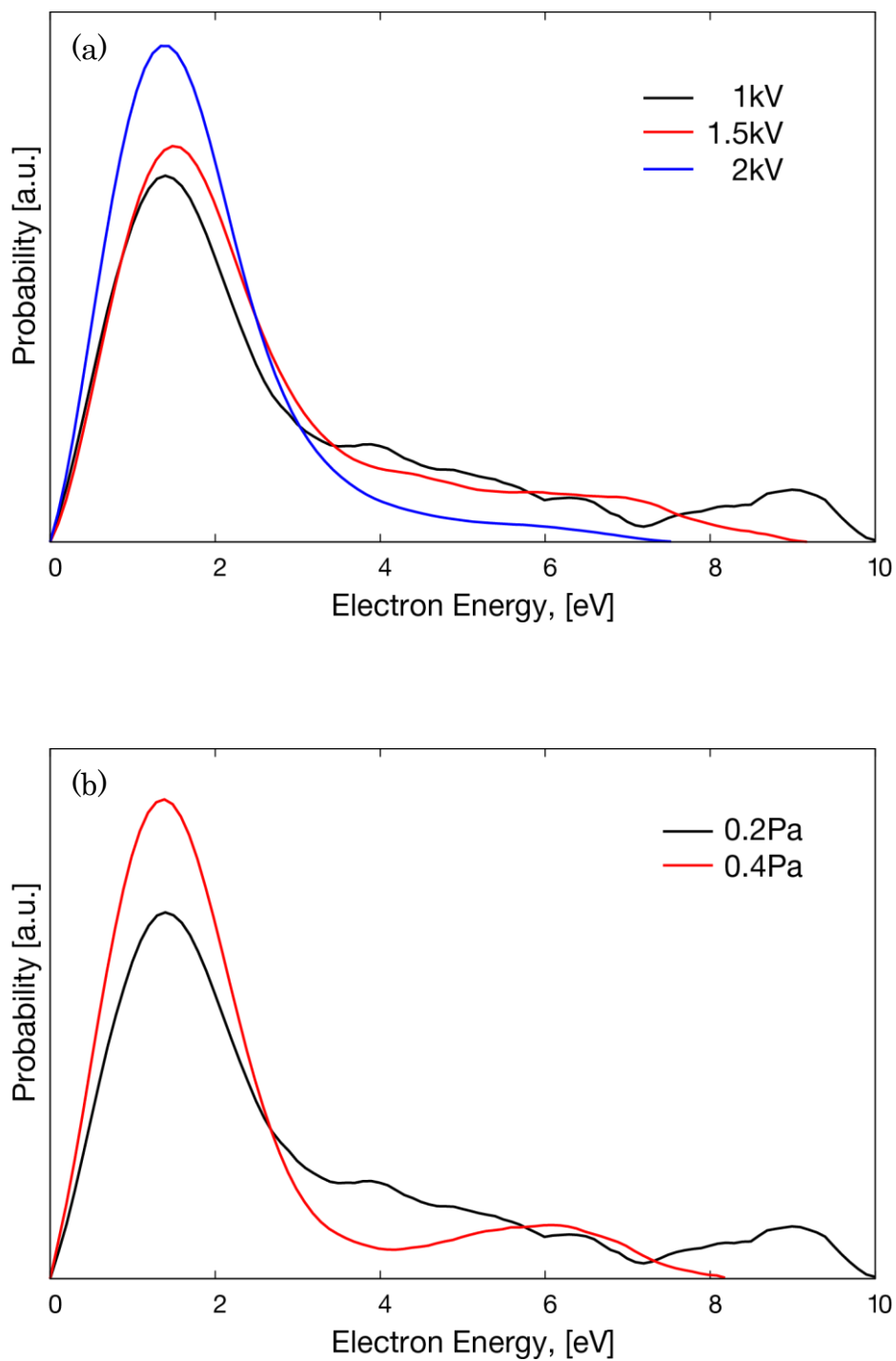


図 2.18: 電子エネルギー分布 (EED) の分布  
(a) 圧力を 0.2 Pa で一定, (b) 正電圧を 1 kV で一定

## 2.5 PBII 注入パラメータの選定

本節では 2.4 節の結果をもとに、バイポーラ PBII 装置におけるイオン注入パラメータ値の選定を行う。前節までの結果を総括すると、イオン注入エネルギーを高く設定し、かつエネルギー損失を防ぐことが求められる。よってイオン密度を極力低くすることが必要となる。そのためには、(1)正電圧バイアスを低く、(2)チャンバー内圧力を低く、(3)負電圧バイアスを最大に設定することが重要である。このうち(3)については設定可能範囲の最大値に設定することで問題ないが、(1)および(2)については図 2.12(p.32)で示したように、最低限の圧力と供給電力がなければプラズマを維持することができない。以上を総括して、本研究においては表 2.5 に示すようなパラメータを用いてイオン注入を行うこととする。

正電圧バイアスに関しては、本研究で用いるバイポーラ PBII 装置における保安の観点から 1 kV と設定した。これ以上電圧値を低く設定して長時間用いると、プラズマ挙動が不安定となり、電圧パルスを制御する真空管への負担が大きくなるためである。負電圧は当該装置の仕様最大値である -20 kV を採用した。一方でパルス幅は 2.5  $\mu\text{s}$  と設定した。チャンバー内圧力は 0.1 Pa がプラズマを維持できる下限値であったため、このパラメータを採用した。しかしプラズマ励起時においては図 2.12(p.32)に示したように、プラズマが消失する限界と比較して高い供給電力およびガス圧力が必要となる。そのため、励起時にはまず通常のガス圧力よりも若干高い値 (0.13 Pa 程度) に設定し、かつ電極下に RF 電源から電力が供給されるアンテナを設け、プラズマの励起時のみ電力を供給するような仕組みとした。RF 電源はあくまでもプラズマ励起時のみ使用し、プラズマが励起されたことを確認したのちは RF 電源の使用を停止した。これは、イオン注入時においても RF 電源を引き続き使用すると、イオン密度が高い状態になり、スパッタリング現象が発生しやすくなるためである。また、プラズマ励起を確認したのち、ガス圧力を瞬時に 0.1 Pa に設定した。パルスの繰り返し数については実際の注入プロセスの状況によってどれが適切か判断する。注入に用いたガスはメタンである。注入時には質量が軽いイオンのほうがより侵入し、かつ基材をスパッタする確率が低下するためである。ガス流量は圧力が保持できる限界を調べた結果、 $5.07 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$  (3 sccm) とした。

表 2.5: CNP 合成プロセスに用いるプラズマイオン注入パラメータ

イオンソース	CH <sub>4</sub>	
正電圧パルス	バイアス電圧	1 kV
	パルス遅れ	-
	パルス幅	5 μs
負電圧パルス	バイアス電圧	-20 kV
	パルス遅れ	20 μs
	パルス幅	2.5 μs
圧力	0.1 Pa	
流量	5.07 × 10 <sup>-3</sup> Pa · m <sup>3</sup> /s (3 sccm)	
外部 RF 電源	プラズマ励起時のみ使用	
	RF 出力	300 W

## 2.6 小結

銀などの貴金属のマトリクス中に注入されたカーボンイオンは貴金属には固溶せず自ら照射欠陥をマトリクス中に生成しながら，粒界や転位，表面などエネルギー利得の多いサイトへと拡散される．欠陥においてはエネルギー的な利得が大きく，核成長を始める臨界核半径が小さい．生成された核は，注入されたカーボンイオンが連続的に供給されエネルギー的に安定する大きさまで球形に成長する．そのため，従来のイオン注入法に代えて，バイポーラ PBII 法を用いれば等粒径で集積化した CNP を得られるものと期待できることを示した．

続いて，従来のイオン注入法にかわり，バイポーラ PBII 法を導入するに際して問題となる点について整理し，バイポーラ PBII 法を用いてカーボンイオン注入を行うための最適な条件について検討を行った．まず，イオン注入シミュレーションの結果より，バイポーラ PBII 装置を用いて CNP 合成を行うためには，CNP 合成に欠かせない銀薄膜がスパッタされにくい条件を設定することが重要であると明らかにした．そのためにはまずイオン注入エネルギーを高く設定すること，そしてイオンの衝突を防ぎ，ラジカルや中性粒子の励起を抑制することが重要であることを示した．次に，ラングミュアプローブを用いたプラズマ計測を行い，正電圧バイアスおよびチャンバー内圧力を低くすればイオン密度を低くすることができ，これによって電子とイオンの非弾性衝突によるエネルギー損失およびラジカルや中性粒子の発生を防ぐことができる可能性を示した．

以上の結果から，従来のイオン注入法にかえてバイポーラ PBII プロセスを導入しても高いエネルギーを保ったまま銀薄膜に注入できることを示した．そして，バイポーラ PBII プロセスにおけるイオン注入時のパラメータを提案し，次章以降の CNP 薄膜合成および評価を実施するための条件を示した．



## 第3章

# バイポーラ PBII 装置を用いた CNP 薄膜合成プロセスの提案と検証

### 3.1 緒言

第2章において、バイポーラ PBII 装置を用いて CNP 薄膜を合成するためのイオン注入プロセスにおける指針について検討した。バイポーラ PBII 装置を用いてイオン注入を行う場合、そのプラズマプロセスにおいては、チャンバー内の圧力およびプラズマ励起に必要な正電圧バイアスを低くすること、およびイオン注入時の負電圧バイアスを高く設定することが必要であると結論付けた。本章では上述した知見をもとに、バイポーラ PBII 装置を含めた CNP 薄膜の合成プロセスを提案し、実際にそのプロセスを用いて合成を行い、CNP および CNP 薄膜が合成されるかについて検証し、その有効性を示すことが第一の目的である。また実際に得られた CNP 薄膜がどのような構造をしているか分析し、CNP の構造について明らかにすることが二つめの目的である。

以下 3.2 節「CNP 薄膜合成プロセスの提案」においては、3 段階にわたる CNP 薄膜の合成プロセスを提示するとともに、各プロセスで用いる装置の説明を行う。3.3 節「合成プロセスにおける条件」においては、CNP 薄膜合成における各プロセスの合成条件および合成手順について整理する。3.4 節「構造解析手法」においては、各プロセスにおける銀薄膜や CNP、CNP 薄膜の構造について観察する手法および構造を解析する手法について述べる。3.5 節「CNP 合成プロセスの検証と CNP の構造解析」においては、PBII 装置によるイオン注入によって銀マトリクスにカーボンイオンが注入され、CNP が合成されているかどうかを確認し、その後加熱処理による CNP 薄膜を得るプロセスについて検証する。また得られた CNP および CNP 薄膜の構造について分析を行い、その特徴について明らかにする。3.6 節「小結」では本章で得られた結果について総括する。

## 3.2 CNP 薄膜合成プロセスの提案

### 3.2.1 合成プロセスの概要

本章では CNP 薄膜を合成するためのプロセスを提案，その検証を行う．合成プロセスは大きく 3 つの段階に分かれている．プロセスの概略図を図 3.1 に示す．

一段階目は ECR スパッタリング装置（エリオニクス製：EIS-220）を用いて銀薄膜を成膜する．前章までに述べたとおり，銀薄膜はカーボンイオンを注入する基材として用いられ，銀薄膜の結晶粒界においてカーボンイオンが凝集し，CNP が生成されると考えられる．本研究では所望の基板の上に直接 CNP 薄膜を合成することを目的としているため，銀のバルク材は採用せず，銀薄膜を用いた．

二段階目においては成膜したシリコン基板をバイポーラ PBII 装置内の電極に固定し，イオン注入を行う．Cabioch らはこのプロセスにおいて高エネルギーイオン注入装置を用いていたが [40]，本研究ではバイポーラ PBII 装置を用いて，基板表面全体にカーボンイオンを一斉に銀薄膜中へ注入する．

三段階目においては蒸着セルを用いて熱処理を行い，イオン注入した銀薄膜のうち，銀のみを蒸発させる．高真空中で熱処理を行うことにより，銀の融点を下げることが可能であり，銀のみ選択的に蒸発させることが可能である．結果として基板の上に CNP のみを残留させることができる．本章ではまず，上に掲げる三段階の合成プロセスを経て，CNP 薄膜が合成可能であるかということ，そして得られる CNP 薄膜構造がどのような構造をしているか，ということ进行を明らかにする．

### 3.2.2 ECR スパッタリング装置を用いた銀薄膜成膜

銀薄膜の成膜プロセスにおいては株式会社エリオニクス製の電子サイクロトロン共鳴（Electron Cyclotron Resonance, ECR）型のイオンビームスパッタリング装置 EIS-220 を用いた．図 3.2 にスパッタリング装置の概観図を示す．本装置は ECR 型のイオン銃と，スパッタターゲットを固定する下部の回転ステージ，および上部の試料ステージで構成されている．上部の試料ステージは加熱処理が可能であり，最大 350 °C まで安定して加熱することが可能である．チャンバー内は油拡散ポンプおよび回転ポンプによって排気される．イオンソースガスを導入していない状態における真空度は  $2 \times 10^{-3}$  Pa 程度である．

スパッタリングは，イオン銃室内に形成されたプラズマ中のアルゴンイオンを電場により引き出し加速させ，ターゲットに衝突させることにより行う．プラズマはイオン銃室内にアルゴンを導入し，直流磁場とマイクロ波によって電子サイクロトロン共鳴を起こすことによって励起させる．銀薄膜成膜プロセスは，まず銀ターゲット（純度 99.9999 %，株

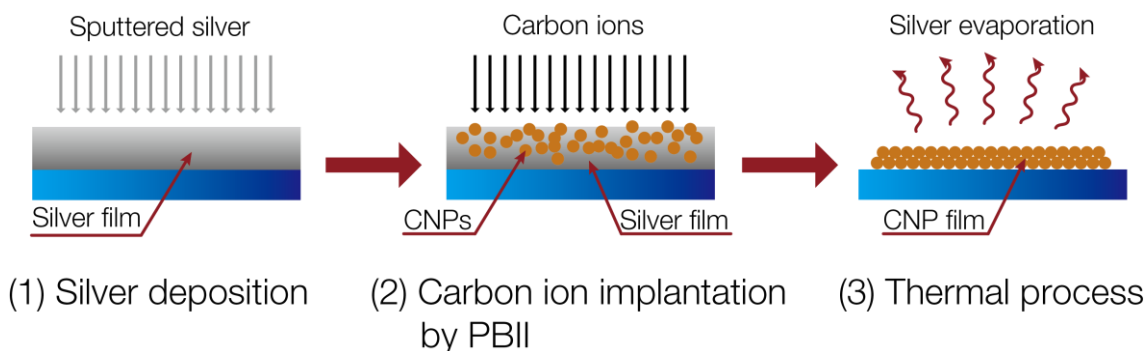


図 3.1: 合成プロセスの概略図. (1)銀薄膜の成膜, (2)バイポーラ PBII 装置によるカーボンイオンの注入, (3)加熱処理による銀除去

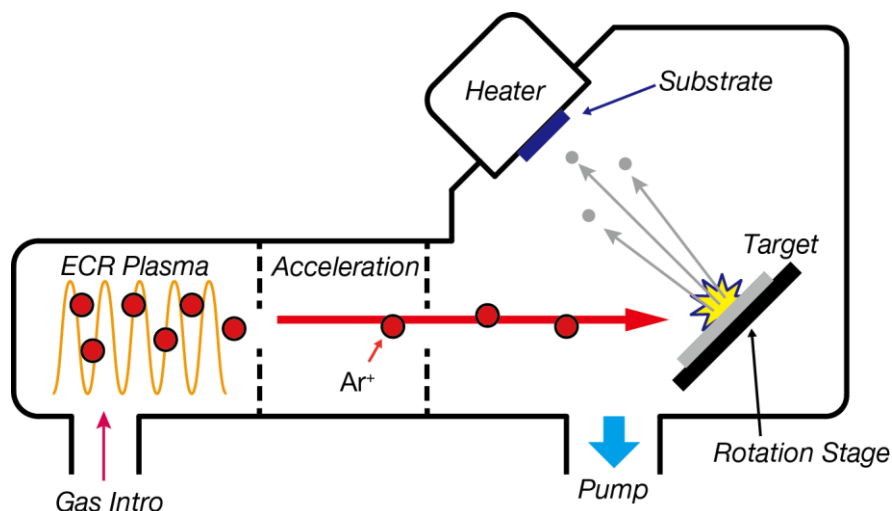


図 3.2: ECR スパッタリング装置の概観図

ニラコ製) を下部の回転ステージに固定し、洗浄したシリコン基板を上部の試料ステージに固定する。続いて電場によって加速したアルゴンイオンを銀ターゲットに衝突させて、銀のスパッタリングを発生させる。スパッタリングされた銀粒子がチャンバー内を飛行し、試料ステージ上のシリコン基板上に付着し銀薄膜を形成する。

### 3.2.3 バイポーラ PBII 装置を用いたカーボンイオンの注入

二段階目のイオン注入プロセスにおいては、第2章でも用いた株式会社栗田製作所製バイポーラ型 DLC コーティング装置 KJ08-3696 を用いた。PBII 装置におけるイオン注入プロセスの原理については 2.3 節にて記述しているため、ここでは詳細を割愛する。

## 3.2.4 蒸着セルを用いた銀薄膜の加熱除去

イオン注入後、サンプルを真空加熱装置へと移動させ、加熱処理を行った。加熱処理に用いた装置はエイコーエンジニアリング製真空蒸着装置の蒸着源セルである。サンプルはセルのルツボ（アルミナ製）に導入した。ルツボへは最大でも 10 mm 角程度の大きさのサンプルのみ導入可能である。イオン注入したサンプルを約 10 mm 角の大きさに切り出し、ルツボ内に導入した。ルツボはタングステンコイルによって所定の温度に加熱される。加熱は  $10^{-4}$  Pa 以下の真空中で行われた。真空中では銀の蒸気圧が低下するため、融点を下げることが可能となる。銀の蒸発曲線を図 3.3 に示す [97]。また数百 nm 程度の薄膜であるため、熱処理温度は 750 °C とした。無論これより高い温度での加熱処理も可能ではあるが、銀の蒸発速度が上昇することにより、CNP が同時に消失するおそれがある。そのため予備試験を繰り返し、その結果 750 °C に設定すると安定して CNP が得られることを確認した。

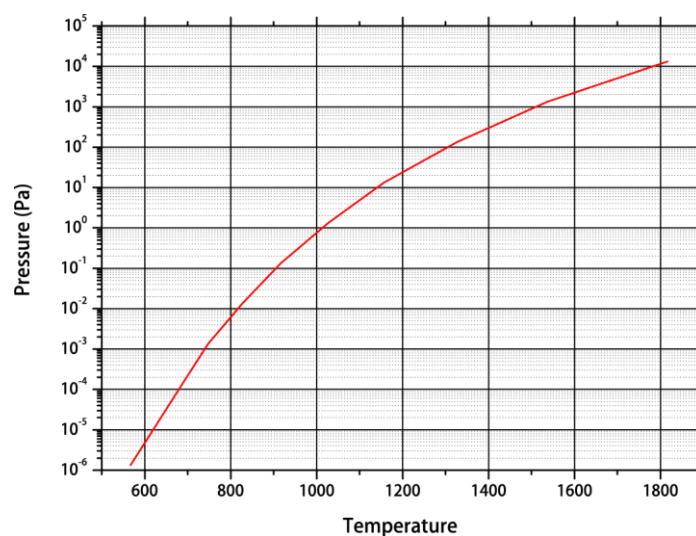


図 3.3: 銀の蒸発曲線（文献 [97]より引用し再編集した。）

### 3.3 合成プロセスにおける条件

前節で提案した合成プロセスに基づき CNP 薄膜の合成を行う。本実験ではまず CNP 薄膜の合成が可能かどうかの検証を行い、また合成された CNP 薄膜について確認の観察を行った。次に、銀薄膜構造およびイオン注入量をパラメータとして、CNP 薄膜成長への影響について考察を行った。共通するパラメータについては、ECR スパッタリングによる銀成膜条件については表 3.1 に、バイポーラ PBII 装置によるイオン注入条件については表 3.2 に、また注入前の基板表面アルゴンクリーニング条件を表 3.3 に、および真空加熱装置による銀蒸発条件については表 3.4 に示す。

まずシリコン基板(001)を適当な大きさに切り、エタノールおよびアセトン液中でそれぞれ 10 分ずつ超音波洗浄を行った。洗浄したシリコン基板上に ECR スパッタリング装置を用いて銀薄膜を成膜する。イオンソースは Ar、ターゲットは銀板（純度 99.9999 %、ニラコ製）を用いた。2×10<sup>-3</sup> Pa 程度まで真空引きした後、基板を 150 °C で 1 時間ベーキングを行った。成膜中の基板温度は特に決まりがない限り、150 °C から自然降温させ、1 時間で最終的には 75 °C 程度となった。Ar は 1 sccm 程度流した。10 分間チャンバー内をパージさせたのち、ECR の出力を 100 W とし、Ar プラズマを発生させた。そして加速電圧を 2 kV として、Ar イオンをターゲットに衝突させた。ファラデーカップの値は約 1.5~2.0 mA/cm<sup>2</sup> であり、成膜レートは通常の基板温度で約 4~7 nm/min であった。

成膜後サンプルをチャンバーから取り出し、バイポーラ PBII 装置に移した。チャンバーの中央にホルダーをセットし、ホルダーにサンプルを装着する。表 3.2 に示す通り低圧および低電圧の条件下でプラズマを維持することになるが、発生させるには十分な条件ではない。そのため 2.5 節で述べたとおりプラズマ発生補助装置として、RF (Radio Frequency) 発生装置を用いた。RF 発生装置はステージ下部に設置されており、パルス電圧とは独立している。

まずプラズマイオン注入プロセスについて説明する。10<sup>-4</sup> Pa オーダまで真空引きを行ったのち、まず Ar ガスを導入してチャンバー内を 10 分間パージし、その後 Ar イオンによる銀薄膜表面クリーニングを 1 分間行った。これは銀表面の酸化層を除去するためである。その後 Ar をチャンバー内から完全に排出し、その後 CH<sub>4</sub> ガスを導入した。CH<sub>4</sub> は CNP 合成におけるソースである。チャンバー内を 10 分間パージしたのち、イオン注入を実施した。所定の圧力において RF 発生装置の電源を ON にし、プラズマが励起したことを確認すると、即時に所定のバイアス電圧に設定した。RF はプラズマ励起後は不要なので、負電圧を上昇させる過程でプラズマが消失しない程度の値 (-5 kV 程度) で電源をオフにした。RF 発生装置の出力は 300 W とした。プラズマ維持の確認には付属しているオシロスコープを用い、電圧パルスが正常に印加されているかを確認した。(図 3.4)。

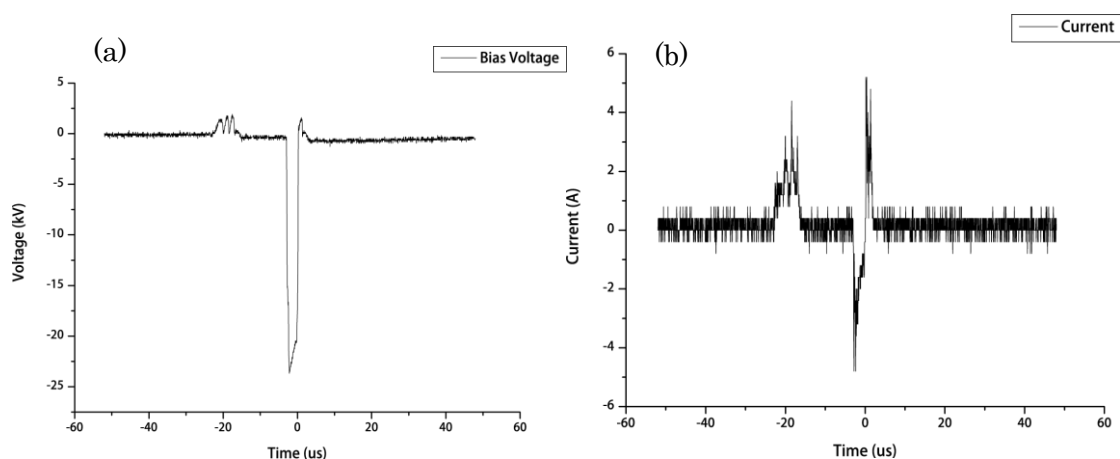


図 3.4: オシロスコープにおける電圧印加時のパルス波形  
 (a)電極にかかる電圧 (単位は kV), (b)電極で発生する電流 (単位は A)

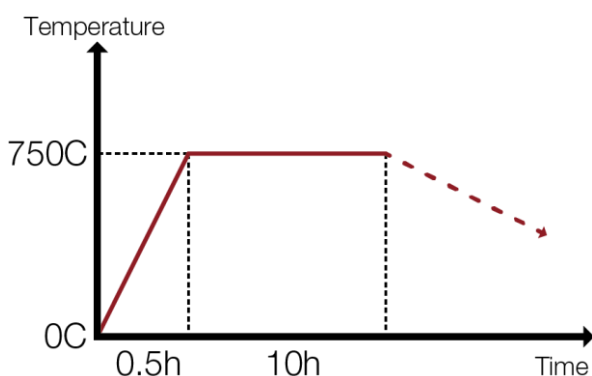


図 3.5: 銀蒸発の加熱プロセスにおける温度履歴

なお負電圧印加時において電流値を取得し積分することにより、単位時間当たりの注入量を見積もることが可能である [83]. 今回の注入条件におけるカーボンイオンの注入量は、1パルスあたり約  $7.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  であることを確認した. 注入条件は第2章の結果を踏まえて、表 2.4(p.45)に準じて設定し、表 3.2 のとおりとした.

所定時間の注入を行った後、サンプルをチャンバーから取り出し、真空加熱プロセスに移した. ルツボにサンプルを導入し、チャンバー内にセルを挿入した後真空引きを開始した. 圧力が  $10^{-4} \text{ Pa}$  以下になったことを確認したのち、加熱処理を開始した. 設定した温度履歴を図 3.5 に示す. まず  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  まで 2 時間かけて上昇させたのち、10 時間その温度を保持した. 所定時間経過後は自然冷却させ、温度が  $50^\circ\text{C}$  以下にまで到達したのちサンプルをチャンバーより取り出し保存した.

表 3.1: ECR スパッタリングによる銀成膜条件

イオンソース	Ar
ターゲット	Ag
チャンバー圧力	$1.5 \times 10^{-2}$ Pa
ビーム電流密度	1.5~2 mA/cm <sup>2</sup>
基板加熱温度	初期温度 150 °C → 成膜開始後自然冷却
膜厚	200 nm~300 nm
前処理	150 °C で 1 h ベーキング

表 3.2: バイポーラ PBII 装置によるイオン注入条件

イオンソース	CH <sub>4</sub>	
パルス繰り返し数	1 kHz (3.5.2 項のみ 4 kHz)	
正電圧パルス	バイアス電圧	1 kV
	パルス遅れ	-
	パルス幅	5 μs
負電圧パルス	バイアス電圧	-20 kV
	パルス遅れ	20 μs
	パルス幅	2.5 μs
圧力	0.1 Pa	
流量	3 sccm	
外部 RF 電源	プラズマ励起時のみ使用	
	RF 出力	300 W



表 3.3: バイポーラ PBII 装置によるサンプル表面アルゴンクリーニング条件

イオンソース	Ar	
パルス繰り返し数	4 kHz	
正電圧パルス	バイアス電圧	1.5 kV
	パルス遅れ	-
	パルス幅	5 $\mu$ s
負電圧パルス	バイアス電圧	-2.5 kV
	パルス遅れ	20 $\mu$ s
	パルス幅	5 $\mu$ s
圧力	0.4 Pa	
流量	5 sccm	
外部 RF 電源	未使用	
スパッタ時間	1 min	

表 3.4: 真空加熱装置による銀蒸発条件

加熱温度	750 $^{\circ}$ C
加熱時間	10 h (詳細な温度履歴は図 3.5)
チャンバー圧力	$< 10^{-4}$ Pa

## 3.4 構造解析手法

### 3.4.1 SEM および TEM を用いた CNP 観察

サンプルの観察においては走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) および透過型電子顕微鏡 (Transparent Electron Microscope, TEM) を用いた。用いた SEM はエリオニクス製 ERA-9000 および日立ハイテク製 S-4800 を用いた。

SEM の観察は主に、ECR スパッタリング装置を用いて成膜した銀薄膜や、イオン注入後の銀薄膜、および CNP 薄膜などの構造観察を目的として行った。表面観察においては、電子銃の加速電圧を 0.5 kV から 1 kV の低圧に設定した。従来、サイズが 100 nm 以下のナノ粒子を観察するためには 10 万倍から 20 万倍程度の倍率が必要となり、そのためには加速電圧を高く設定する必要がある。しかし加速電圧が高い場合二次電子がサンプルの最表面ではなく深部から飛び出すため、精緻な表面情報を得ることが出来ない。そのため 0.5 kV から 1 kV という低圧で観察を行った。一方断面形状については 5 kV の加速電圧を用いて観察を行った。

TEM は東京大学先端ナノ計測ハブ拠点に設置されている JEM-2000FX を使用した。CNP の構造観察を目的として TEM 観察を行った。CNP の観察は粉砕法を用いて行った。得られた CNP 薄膜構造について基板から物理的に剥離させ、エタノール液中に導入した。超音波洗浄器を用いて 15 分間超音波洗浄を行い、CNP を分散させた。その後、カーボン支持膜付銅マイクログリッドに CNP 分散エタノール液を滴下させ、エタノールを蒸発させた。作製した TEM サンプルをチャンバー内に導入し 200 kV の加速電圧において観察を行った。

### 3.4.2 ラマン分光分析とラマンパラメータによる CNP 構造解析

ラマン分光分析とは、ラマン散乱光を分析し、得られたラマンスペクトルより分子レベルの構造を解析する手法である。ラマン散乱現象は物質内の特定の伸縮振動由来で発生しやすい。そのため例えばダイヤモンドやグラファイトの炭素結晶や [98]、カーボンナノチューブ [99] やフラーレン [100]、グラフェン [101] などのナノ炭素クラスタにおいてもラマン分光分析を用いることにより、その特異な振動モードから特定の構造を同定することが可能である。また、六員環や  $sp^2$  結合など DLC 膜中に存在するグラファイトライク構造に由来する振動モードによっても、ラマン散乱現象が発生する。ゆえに DLC 膜の構造評価においてはラマン分光分析が非常に有効であり、広く一般的に用いられている手法である [102]。

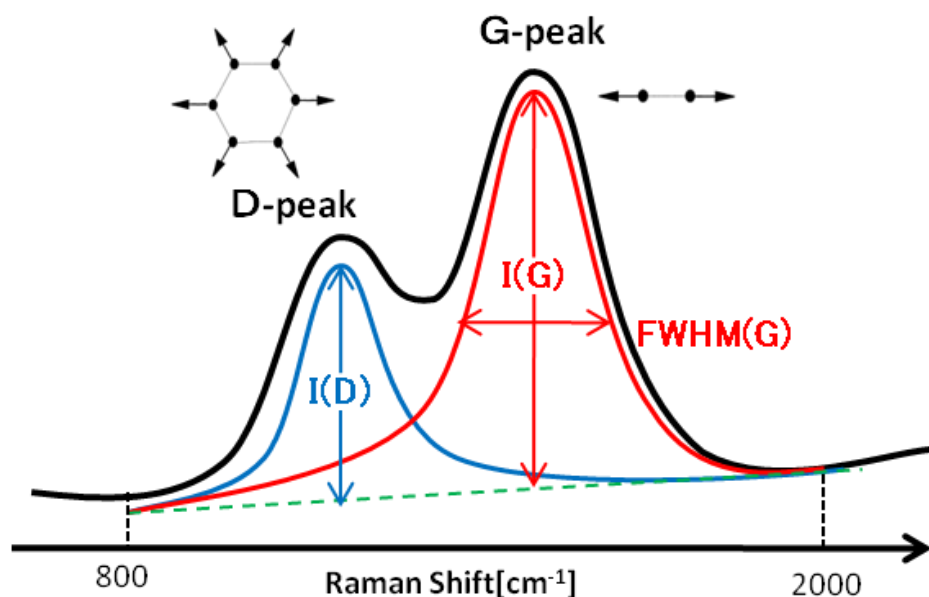


図 3.6: アモルファスカーボンの典型的なラマンスペクトル [102]

DLC 膜などのアモルファスカーボンをラマン分光法によって測定した場合、一般的に図 3.6 のようなラマンスペクトルを示す。アモルファスカーボンのラマンスペクトルは G ピークと D ピークの二つのピークに大別できる。G ピークは  $sp^2$  結合の伸縮モード、D ピークは六員環構造由来のブリージングモードである。どちらも  $sp^2$  結合由来のピークではあるが、D ピークにおいては六員環構造が、アモルファスカーボンのマトリクスにおいては厳密には六員環構造クラスターの結晶粒の縁のみに由来する。単結晶のグラファイトにおいては、六員環のクラスターの縁が存在せず振動が起こらないため D ピークは得られないが、*nc-graphite* と記されているような六員環のナノクラスターがアモルファスのマトリクスにおいて大量に存在している場合は、六員環ナノクラスターの縁も多量に存在しているため、D ピークの強度は G ピークの強度と比較して大きくなる。しかしアモルファスの構造がポリマー化するにつれて六員環のナノクラスター構造が減少するため、D ピークの強度は減少する。このように G ピークおよび D ピークの位置や強度などは、アモルファスカーボンが形成するマトリクス構造に由来するため、アモルファスカーボンの構造を予測することが可能である。そして各ピークがガウス分布であると仮定してスペクトルを二つのピークに分離することにより、ラマンパラメータと呼ばれる値を得ることができる。ラマンパラメータは G ピーク位置、 $I(D)/I(G)$ 、 $FWHM(G)$  が存在しており、これらを総合的に評価してアモルファスカーボンにおけるマトリクス構造を特徴づけるものである。

G ピーク位置は、アモルファスカーボンの炭素同士の  $sp^2$  結合長に由来する。ピーク位置が高波数側にシフトすると、結合長が短くなるということから、アモルファスカーボンマトリクス内においてグラファイト結晶化が進展していると推察できる。

$I(D)/I(G)$ は、G ピークの強度に対する D ピーク強度の比率を表している。 $I(D)/I(G)$ の値が高い場合は、アモルファスカーボンマトリクスに六員環のナノクラスタが多数存在しているということを示唆している。

G ピークの半値幅である  $FWHM(G)$  (Full Width Half Maximum of G peak) は、アモルファスカーボンの非晶質の度合いを示している。 $FWHM(G)$ が大きい値を示す場合、 $sp^2$ 結合長の分布がブロードとなっていることを示している。つまりアモルファスマトリクスの非晶質度が高くなっていることが確認される。逆に  $FWHM(G)$ が小さい場合は、グラファイト結晶性の高い構造になっているということが示唆される。

また、アモルファスカーボンから得られたラマンスペクトルにおいては、マトリクス内の  $sp^2$  結合を持つ炭素原子が水素原子と結合している場合、正孔電子の再結合が発生し、その影響が蛍光成分としてスペクトルのバックグラウンドに現れる [103]。G ピークにおけるバックグラウンド強度とバックグラウンドを差し引いた G ピーク強度の比から DLC 膜の水素含有率を推定する手法も存在するが [78, 104]、水素含有推定量を得られる回帰式は DLC 膜の成膜方法に依存しているため、弾性反跳粒子検出法 (Elastic Recoil Detection Analysis, ERDA) と比較すると定量性には欠ける。

ラマンスペクトルによるアモルファスカーボンの構造予測については、例えば  $sp^2$  結合と  $sp^3$  結合の比率や水素含有率などの定量的な評価は不可能であるが、ピーク分離によって得られるラマンパラメータと、ERDA や電子エネルギー損失分光分析 (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) から得られる定量的な結合状態および水素含有量などのデータと紐付けることにより、分析したアモルファスカーボンの構造を予測することが可能となっている [78, 104]。

本研究では RENISHAW 製の inVia Raman Microscope を用いた。

### 3.4.3 XPS による組成および化学結合分析

CNP 膜や注入後銀薄膜の組成分析および化学結合分析には X 線光電子分光分析 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) を用いた。XPS とは物質に X 線を照射したときに放出された電子のエネルギーを計測することにより物質の結合状態を分析する手法である。物質に X 線を当てると、光電効果により物質から光電子と呼ばれる電子が放出される。放出される光電子エネルギー  $E_{kin}^v$  は次の式で表される。

$$E_{kin}^v = h\nu - E_b - \Phi \quad (3-1)$$

$h$ はプランク定数、 $\nu$ は照射する X 線の振動数、 $E_b$ は放出した電子の試料中における結合エネルギー、 $\phi$ は試料の仕事関数である。電子の運動エネルギーはフェルミレベルから測定すると物質間の比較が容易となる。この場合は上記の式は

$$E_{kin}^{\nu} = h\nu - E_b \quad (3-2)$$

と表される。各軌道の結合エネルギーは元素ごとに異なり、また同一元素においても各軌道の結合エネルギーは原子の周囲の電子状態に作用されるため、微妙に変化する。この変化量から化学結合分析が可能となる。

また、X 線照射により光電子は固体試料の内部深くでも生成されるが、非弾性散乱および弾性散乱により光電子はエネルギーを失い、大部分は試料に吸収される。そのため XPS による解析で得られる情報は、試料の最表面から数 nm 程度の深さまでに限定される [105]。

本研究では ULVAC-PHI 製の XPS PHI Quantera SXM を用いた。

#### 3.4.4 EDX による組成分析

エネルギー分散型 X 線分析 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX) は、電子線を物体に照射した際に発生する特性 X 線を半導体検出素子を用いて検出し、そのエネルギーと強度から物体を構成する元素と濃度を調べる元素組成分析手法である。EDX の X 線検出器は SEM の試料室内に設置されており、SEM の電子銃より発射された電子が試料に注入されると、二次電子を発生させ、または反射電子として跳ね返る。この電子注入時においてはそれらのみではなく、特性 X 線および連続 X 線を放出する。そのうち特性 X 線は元素によって異なる固有のエネルギーを持っており、この特性 X 線が X 線検出器で検知することにより、試料に存在する元素を同定することが出来る [106]。

X 線の発生領域は電子の加速電圧および試料の元素に依存する。電子の加速電圧が高いほど、また試料が軽元素になるほど、発生領域は深さ方向に拡大される。そのため、試料が薄膜の場合、下層の情報が支配的になることも考えられるため、加速電圧については十分吟味する必要がある。一般的に最も適切な加速電圧は、所望の元素の持つピークにおけるエネルギーの 3 倍程度が適切であると言われている。例えば銅の K 核で励起されるエネルギーは 8.04 keV であるため、加速電圧は約 24 kV に設定することが望まれる。

本研究では Elionix 製 SEM ERA-8900W に設置された AMETEK 製 Genesis APEX4 を用いた。

### 3.5 CNP 合成プロセスの検証と CNP の構造解析

#### 3.5.1 イオン注入後のカーボンイオンの挙動と CNP 合成の確認

本節でははじめにバイポーラ PBII 装置を用いたプロセスによって CNP が合成できるかどうか検討した。ここではまず銀薄膜にカーボンイオンを注入し、CNP が合成されるかどうか実験を行った。最初にシリコン基板に銀薄膜を表 3.1 で示す条件に基づき成膜した。成膜直後の銀表面構造を図 3.7 に示す。ECR スパッタリング装置で合成された銀薄膜は多結晶膜である。粒界の大きさは図 3.7 から約 60 nm～300 nm 程度と確認できる。

この銀薄膜に対してバイポーラ PBII 装置を用いてカーボンイオン注入を行った。ここでの条件はパルス繰り返し数を 4 kHz とし、15 分および 30 分注入を行った。他の条件については表 3.2 のとおりである。イオン注入後の銀薄膜の SEM 観察像を図 3.8 に示す。まず(a)については、表面に黒い穴が多数存在することが確認できる。また、銀薄膜表面が図と比較して平坦になっていることが観察像から確認できる。いずれもイオン注入による照射効果によるものであり、銀表面がスパッタリングされたこと、また照射欠陥が銀表面に生じたことがわかる。一方(b)については、銀マトリクス上において、黒い穴および白い粒状の物質が多数観察された。黒い穴は(a)と同じく注入によって生じた欠陥であると思わ

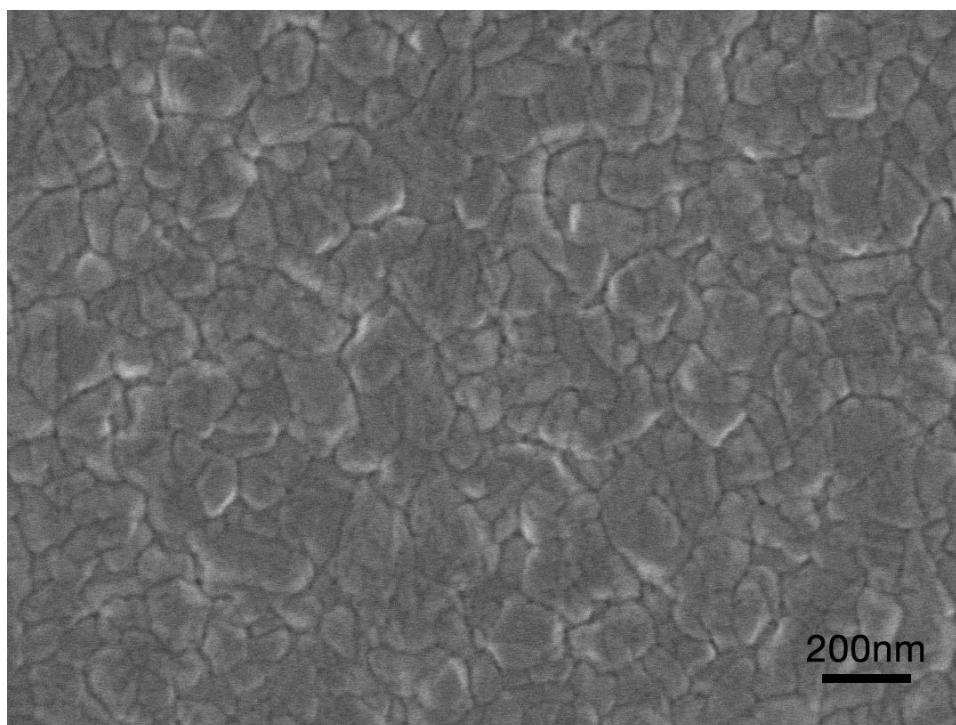


図 3.7: 銀薄膜の表面構造 (SEM 1.0 kV, 5 万倍)

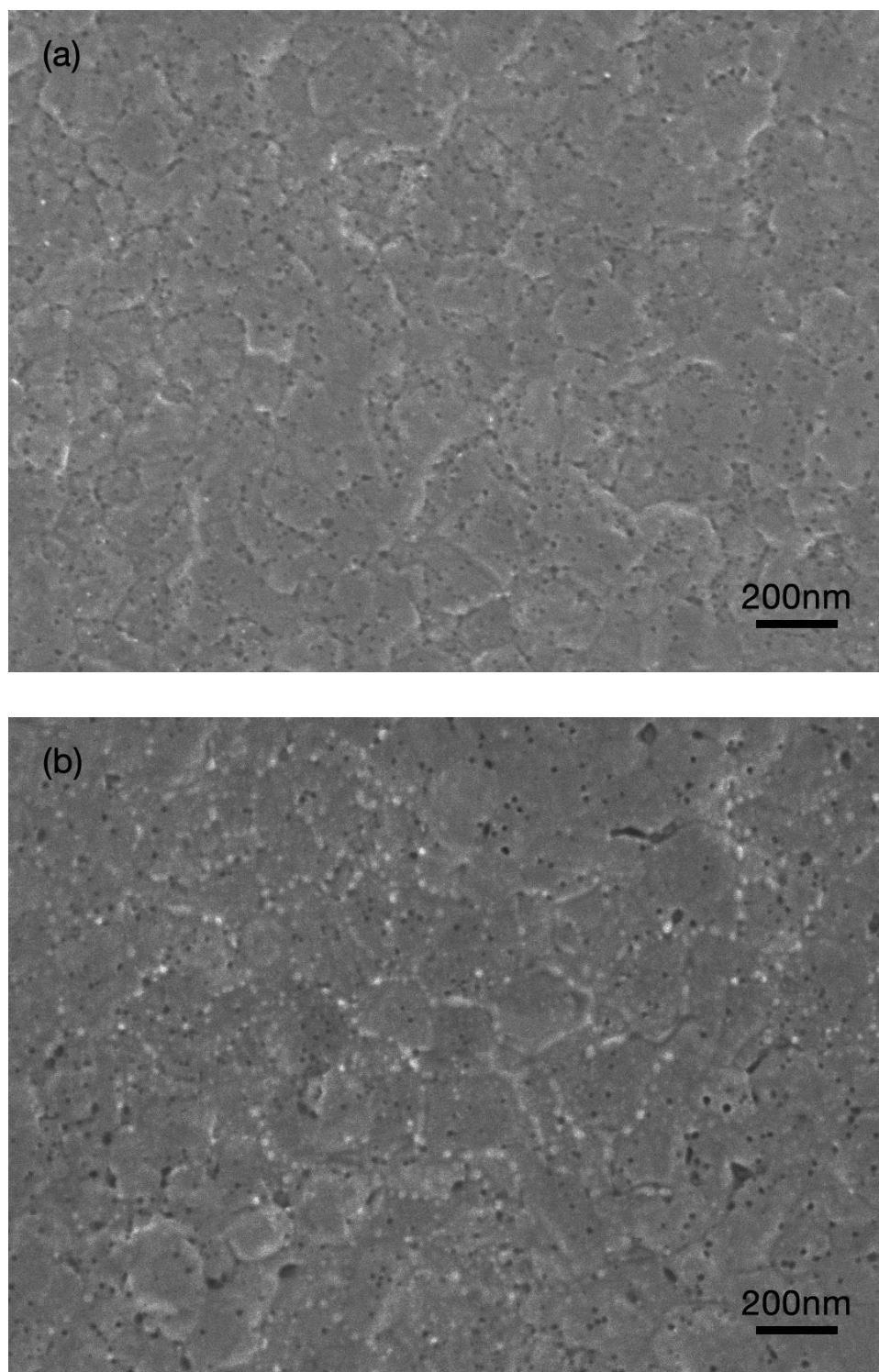


図 3.8: イオン注入直後の銀薄膜  
(a)注入時間:15分, (b)注入時間:30分 (SEM 1.0 kV , 5万倍)

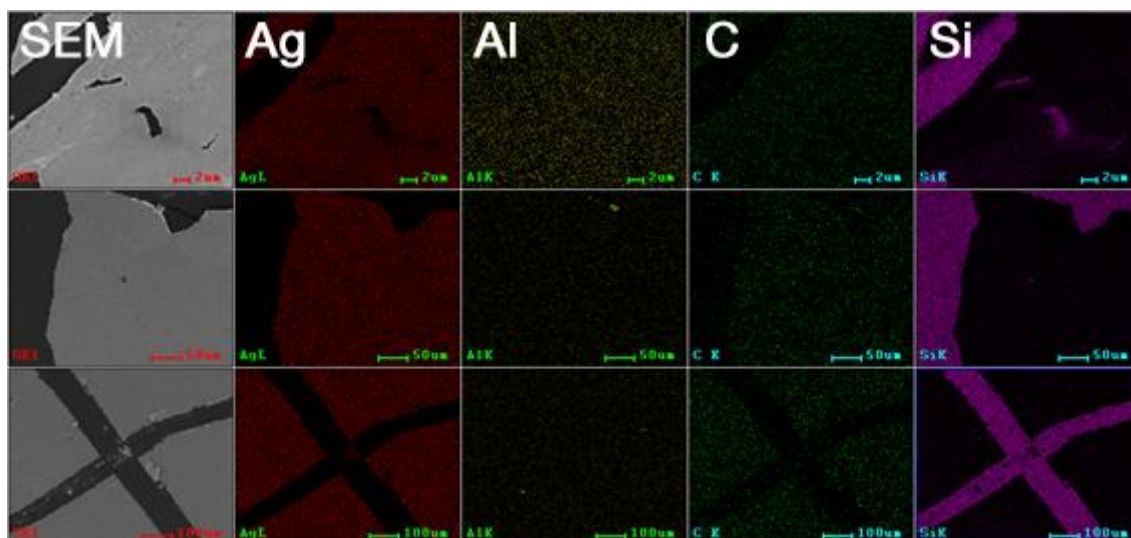


図 3.9: EDX によるイオン注入直後の銀薄膜の元素分析マッピング  
 左から SEM 像, 銀, アルミニウム, 炭素, シリコン.  
 スケールバーは, 上段から 2 $\mu$ m, 50 $\mu$ m, 100 $\mu$ m.

れる。また白い粒子は主に銀の粒界上において成長していることが観察された。(a)においては注入されたカーボンイオン濃度がまだ十分でなく、かつ表面に現れていない。しかし注入量が増加したことにより銀中のカーボンイオン濃度が増加し、粒界に拡散して成長していることが考えられる。

実際にカーボンイオンが銀薄膜に注入されたかどうか確認するために、EDX によるマッピングを行った。マッピング元素解析の結果を図 3.9 に示す。電子ビームの加速電圧は 15 kV とした。カーボンイオンが注入された銀薄膜についてはピンセットを用いて銀薄膜の一部を剥離させ、シリコン基板の一部を露出させた。左から SEM 像, 銀, アルミニウム, 炭素, シリコンの各元素の分布を示す。なおアルミニウムについては、電子の散乱による影響を受けているためスペクトルが得られており、サンプルから検知されたものではない。SEM 像において明るい灰色で示される領域が銀薄膜であり、EDX のマッピング分析の結果では赤いドットで示されている。そして銀の分布と炭素の分布がほぼ一致している。一方銀薄膜を剥離させたシリコン基板上においては炭素の分布は比較的少ない。つまり銀マトリクス内にカーボンイオンが注入され、銀薄膜内部にカーボンが蓄積していることがこの結果から考えられる。

次に長時間イオン注入を行い、銀薄膜の構造変化について示す。注入条件はパルス繰り返し数を 1 kHz とし、注入時間を 4 時間とした。イオン注入後の銀薄膜の SEM 観察像を図 3.10 に示す。図 3.10(a)は上から、図 3.10(b)は側面から観察した図である。表面構造は



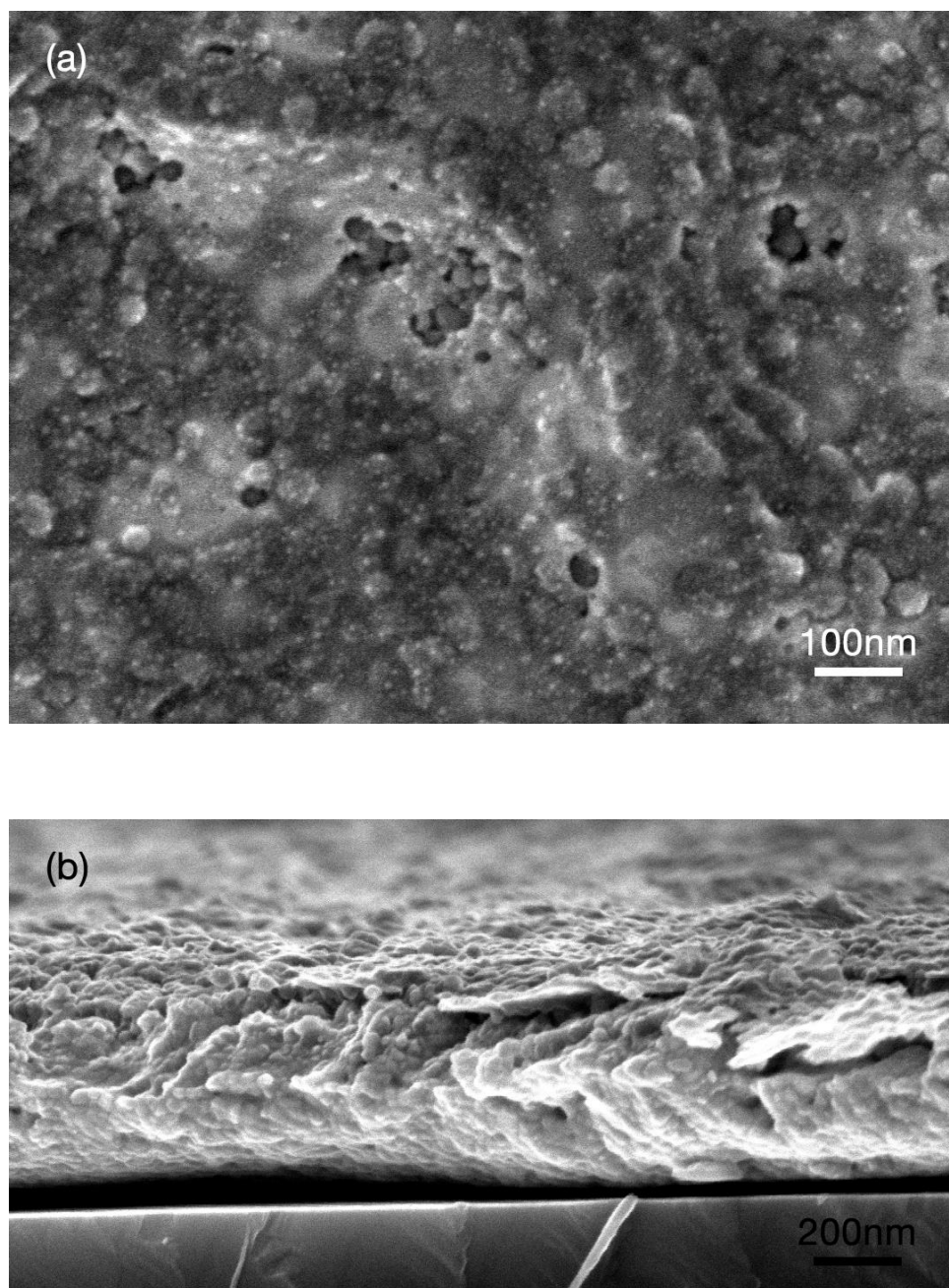


図 3.10: イオン注入直後 (1 kHz, 4 h) の銀薄膜  
(a)表面構造 (1.0kV, 10 万倍), (b)断面構造 (5.0kV, 5 万倍)

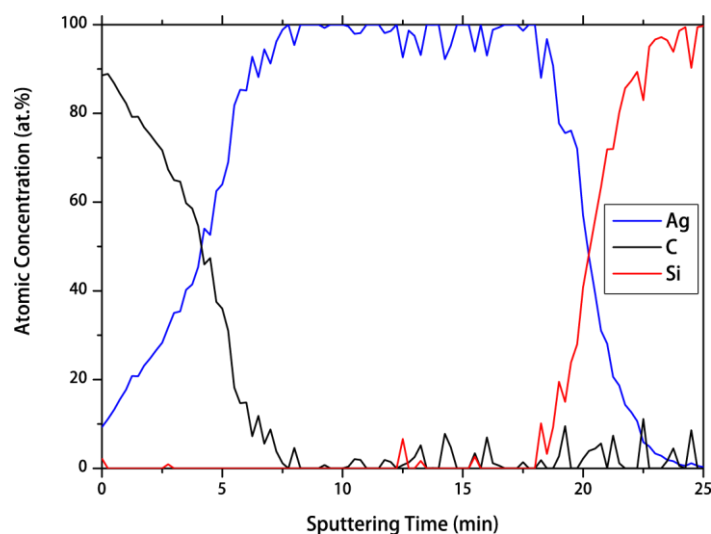


図 3.11: 4 時間注入を行った場合の XPS を用いた銀薄膜の深さ方向組成分析  
(青: 銀, 黒: 炭素, 赤: シリコン)

大きさが約 50 nm 程度の粒子状の構造, 約 5 nm 程度の白いドット状の構造および像の画面全体に薄い膜状のような構造が形成していることが確認できる。一方, 元の銀薄膜表面の多結晶構造や粒界を図 3.10(a)から確認することは出来ない。また, 図 3.10(b)の側面から見た図においては, 特に薄膜の表面側において, コントラストの濃い層状構造が確認できる。そしてその層状構造の少し下部において粒子状の構造が確認でき, CNP が合成されているものと推察される。

続いて XPS による深さ方向分析の結果を図 3.11 に示す。深さ分析は Ar イオンビームによるエッチングと XPS 分析を繰り返し実施することによりスペクトルを得た。エッチングは 1 回につき 6 秒間行い, 計 250 回行った。黒は C1s, 青は Ag3d, 赤は Si2p のピークから得られた相対組成率を示す。銀の厚さからスパッタリングレートは 16 nm/min と考えられる。カーボンが含まれる層の厚さは表面から 100 nm から 150 nm 程度と推察できる。2 章で実施した SRIM/TRIM によるシミュレーション結果においてはイオン注入深さは最大でも 75 nm 程度だったが, 理論上よりも見かけ上, 大きく注入されているように見える。これはイオン注入によって銀内部に注入できなかったカーボンイオンが銀薄膜上に堆積し薄膜化したことが原因と思われる [83]。

次にイオン注入後の銀薄膜に関してラマン分光分析を行い, 銀マトリクスに CNP が合成されているかどうか検証した。イオン注入の条件は, パルス繰り返し数 1 kHz, 注入時間は 3 時間である。使用した光源は波長 532 nm の YAG レーザである。積算回数は 50 回であり, 露光時間は 1 回あたり 10 秒である。レーザ出力は, レーザからの熱エネルギーによる構造変化を防ぐため 0.1 %とした。カーボンイオンを 3 時間注入して得られたスペ

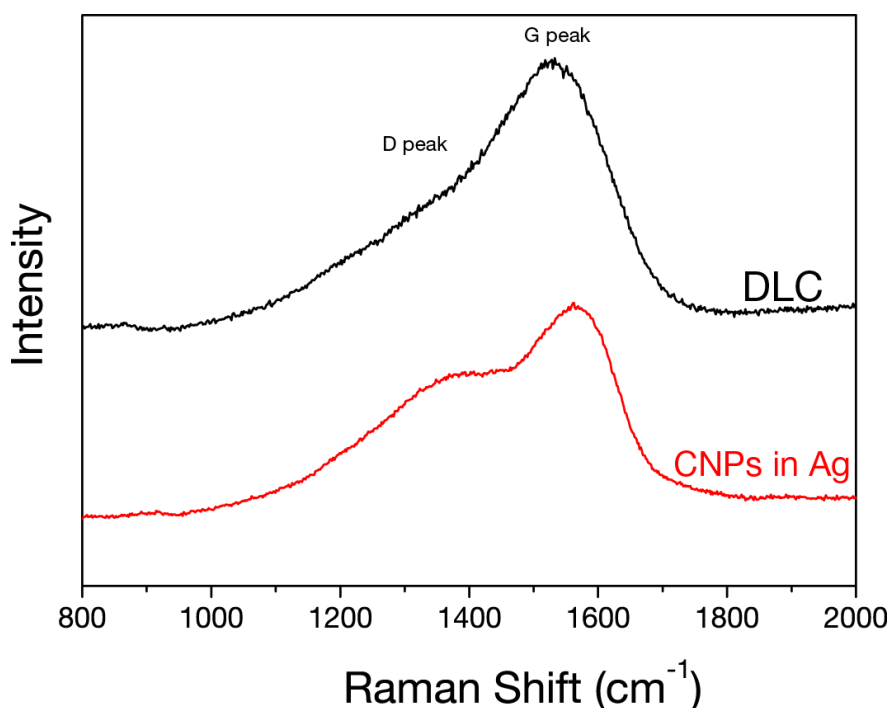


図 3.12: イオン注入直後の銀薄膜およびシリコン基板上に堆積した DLC 膜から得られたラマンスペクトル

表 3.5: イオン注入直後の銀薄膜およびシリコン基板上に堆積した DLC 膜から得られたラマンパラメータ

サンプル	G ピーク位置( $\text{cm}^{-1}$ )	I(D)/I(G)	FWHM(G) ( $\text{cm}^{-1}$ )
イオン注入銀薄膜	1574	0.98	125
DLC 膜	1544	0.61	175

クトルを、PBII 法で成膜された DLC 膜（イオン注入と同条件であり、成膜時間は 4 時間）のラマンスペクトルと併せて図 3.12 に示す。なおイオン注入時間を 3 時間としたのは、詳細は後述するが、図 3.10(a)で観察されるような表面に形成された粒子とは異なる連続的な構造の影響を排し、粒子構造のみを評価するためである。ここで得られたラマンスペクトルに由来するイオン注入直後の銀薄膜の表面構造は、図 4.1(c)(p.82)および図 4.2(c)(p.83)で示されている。

結果は以下の通りである。1575  $\text{cm}^{-1}$  付近に G ピークが、そして 1370  $\text{cm}^{-1}$  付近に D ピークが確認される。つまり銀薄膜中にカーボンイオンを注入したことにより、アモルファスの構造体が合成されていることが確認される。また表 3.5 にラマンパラメータの比較を

示す。DLC 膜のスペクトルと比較して、G ピーク位置が高波数側にシフトしていること、また D ピークのショルダーが明確に存在していることが分かる。さらにラマンパラメータの各値の傾向から、構造のグラファイト結晶化が進展していることが推察できる。つまり銀薄膜中に注入することにより、通常の DLC 膜とは異なり  $sp^2$  結合が多くナノグラフェン構造をその構造中に多く形成すると考えられる。

#### 3.5.2 加熱処理による銀薄膜蒸発の確認

前項において、バイポーラ PBII 装置を用いてカーボンイオンを銀薄膜に注入し、CNP が銀マトリクスにおいて合成されることを確認した。次に、真空加熱処理を用いて銀を蒸発させ、CNP 薄膜を取得するプロセスを実施した。まず銀の蒸発プロセスの妥当性を示すために、EDX および XPS を用いて銀のピークが発現しないことを確認した。

図 3.13 および図 3.14 に加熱処理したサンプルの EDX および XPS の全体スペクトルを示す。EDX においては銀の検出を可能とするため、電子ビームの加速電圧を 15 kV とした。また XPS を用いて結合エネルギーのスペクトルを 0 eV から 1100 eV まで取得した。いずれにおいても銀を示すピークの存在は認められない。これらの結果より、真空加熱処理によって銀が確実に蒸発されていることが確認された。

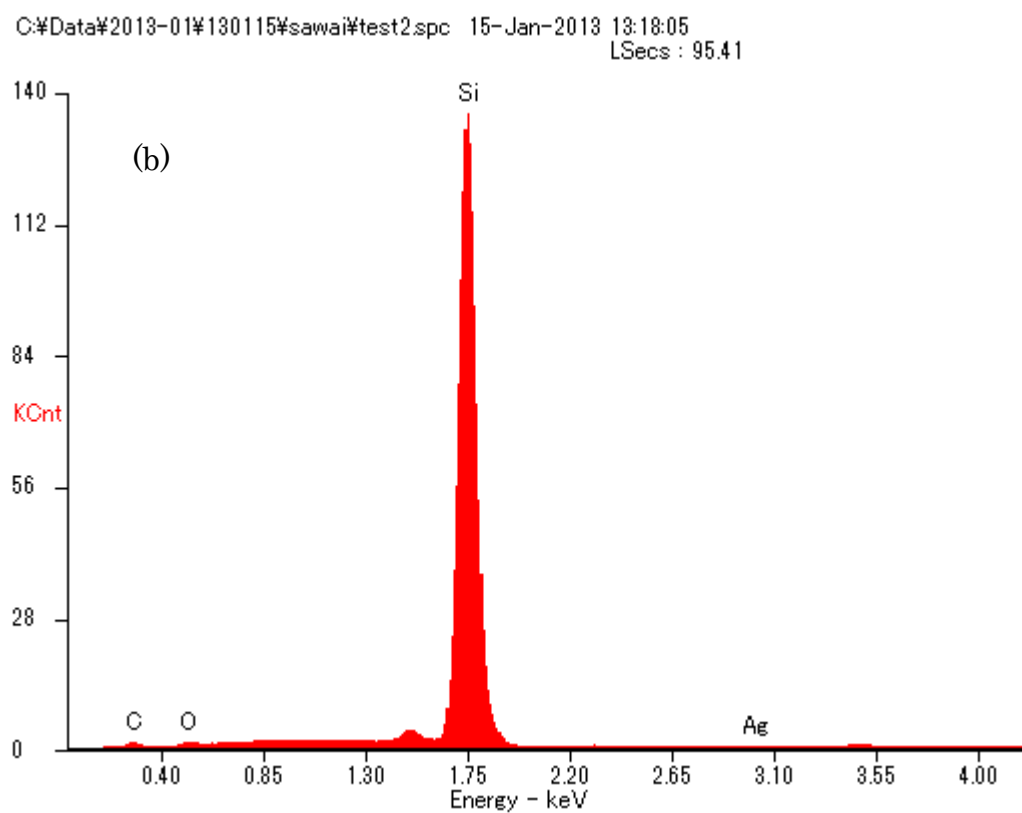
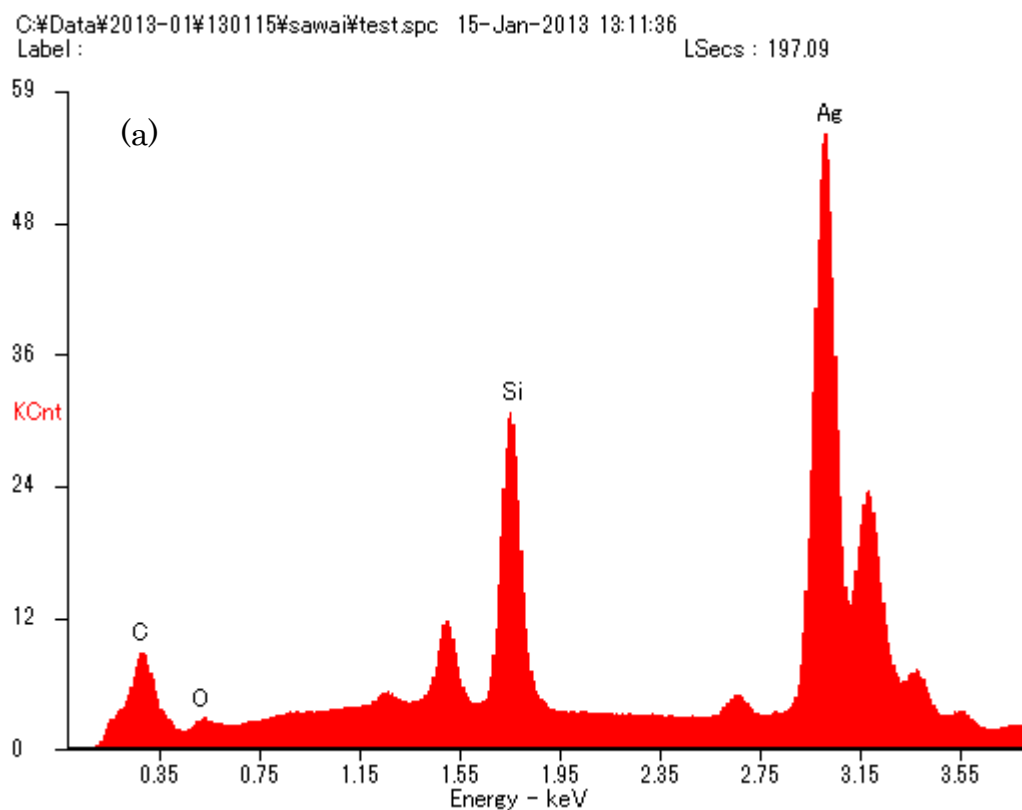


図 3.13: EDX による加熱処理前後の CNP 薄膜のスペクトル

(a)加熱前, (b)加熱後

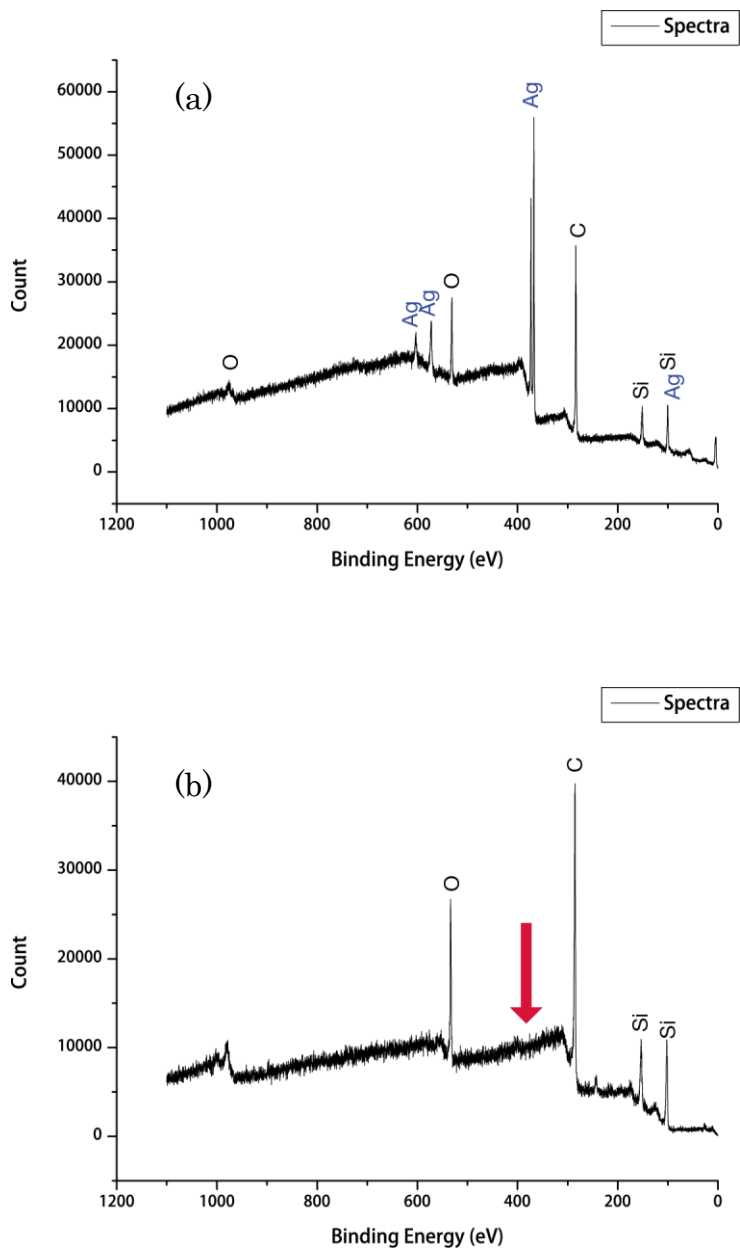


図 3.14: XPS による加熱処理後の CNP 薄膜のサーベイスpekトル(a)加熱前, (b)加熱後. 赤の矢印は銀のピーク位置 (368 eV 付近) を指す.

### 3.5.3 加熱処理後に得られた CNP 薄膜の構造観察

次に、銀薄膜に4時間カーボンイオン注入を行い、その後加熱処理によって得られたサンプルについて構造観察を行った。得られた CNP 薄膜の SEM 観察像を図 3.15 に示す。(a)は表面構造、(b)は断面構造の観察像である。得られたサンプルの SEM 観察像を図に示す。イオン注入直後の銀薄膜の SEM 観察像(図 3.10)とほぼ同じような構造であることが観察された。しかし図 3.10 で見られたような白色ドットに関しては観察されず、50 nm ~100 nm 程度の粒子構造および、一部 20 nm 程度の白い粒子が確認された。また構造全体を膜状構造でおおわれていることも確認された。また、図に得られたサンプルの断面から見た SEM 像を示す。厚さは約 120~150 nm 程度であるが、二層構造になっていることが観察された。下部は粒子が凝集した構造となっており、上部は連続的な膜状の構造を形成していることが確認できる。下部の厚さは約 100 nm 程度、上部は場所により 20~50 nm 程度と推察される。

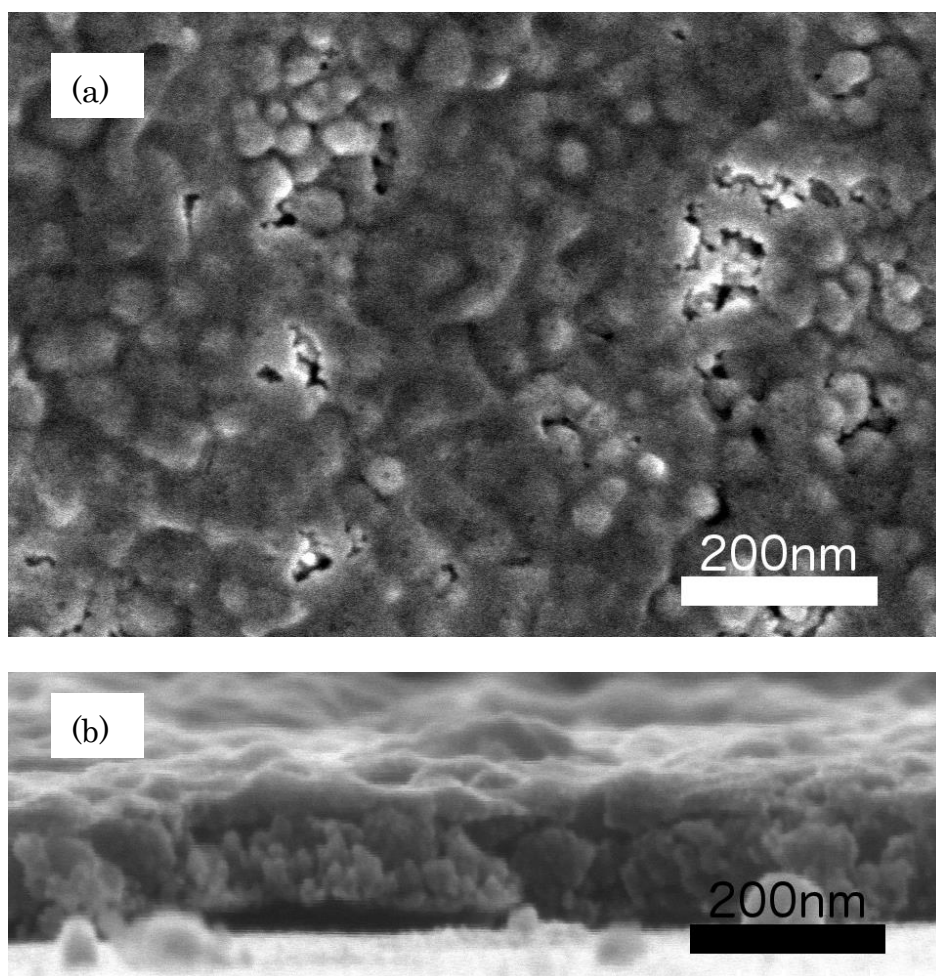


図 3.15: 4 時間注入を行って得られた CNP 薄膜の SEM 観察像(a)表面構造, (b)断面構造

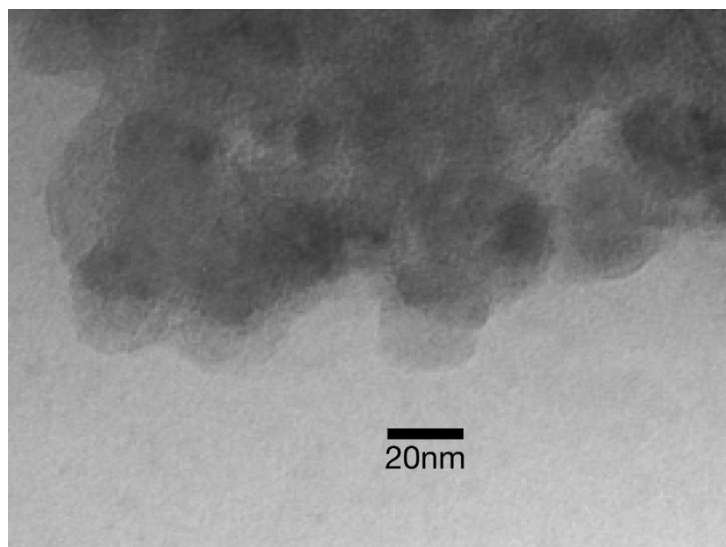


図 3.16: TEM を用いた CNP の観察像

CNP 薄膜の粒子に関して TEM を用いて観察した。図 3.16 に TEM 像を示す。大きさは約 20 nm 程度で凝集していることが観察された。CO 粒子とは異なりグラファイト結晶は TEM 像では確認できなかったため、本プロセスで合成された CNP はアモルファス構造を形成していることが推察される。図 3.15 では大きさ約 50 nm から 100 nm 程度の粒子が観察されたが、図から表面は膜状の構造で覆われていたことが分かる。つまり表面には実際は粒子が存在しておらず、下部のクラスタに存在する粒子を膜状構造が覆いかぶさっているため、図 3.15 のように見た目の粒径が大きくなっていることが考えられる。本プロセスで得られた粒子は約 20 nm 程度のサイズであることが分かった。

#### 3.5.4 CNP 薄膜の構造解析

次に得られた CNP に関してラマン分光分析および XPS 分析を行い、結合状態や血相性などの CNP の内部構造について評価を行った。しかし図 3.15 で示すように、ここで得られた CNP 薄膜は二層構造となっており、純粋な CNP のみで構成されているとはいえない。つまり下部の CNP のクラスタ構造と上部の連続体構造のそれぞれ異なる構造から同時にスペクトルが得られるため、もしくは上部のみの情報のみしか得られないため、このままでは分析には適さない。そのため XPS 装置を用いて Ar イオンによるスパッタリングを行い、上層の連続体構造を除去したのち、CNP 薄膜の分析を行った。その表面構造を図 3.17 の SEM 像に示す。図より CNP が表面に露出していることがわかる。



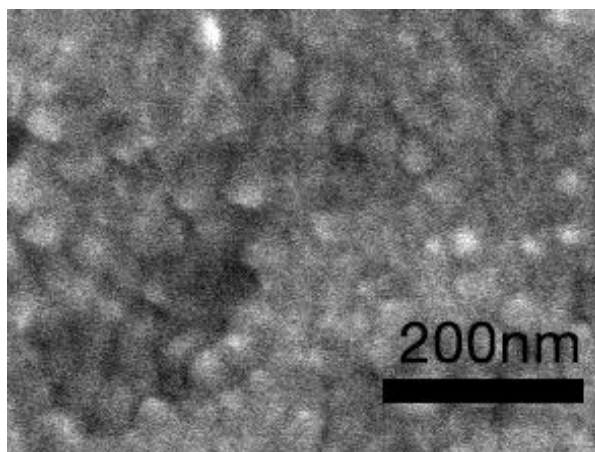


図 3.17: Ar イオンビームでスパッタリングを行った CNP 薄膜 (1 kHz, 4 h) の表面 SEM 像

ここで, Ar イオンビームスパッタによる CNP が露出したサンプル表面に対し, まずラマン分光分析を行った. 使用した光源は波長 532 nm の YAG レーザである. 積算回数は 50 回であり, 露光時間は 1 回あたり 10 秒である. レーザ出力は, CNP 薄膜が比較的薄く, またレーザからの熱エネルギーによる構造変化を防ぐため, 0.1 %とした. 得られたスペクトルを, 図 3.12 で示したカーボンイオン注入直後の銀薄膜から得られたラマンスペクトル, およびシリコン基板上に銀薄膜を成膜せず, 直接カーボンイオンを注入・堆積して形成された DLC 膜のラマンスペクトルに加え, ここでは市販の CO 粉末 (CO 粉末, 神港精機製) から得られたラマンスペクトルと併せて図 3.18 に示す. またそれぞれのラマンパラメータを表 3.6 に示す.

$1360\text{ cm}^{-1}$  および  $1590\text{ cm}^{-1}$  付近に二つのピークが存在することが確認できる. これらはそれぞれアモルファスカーボンにおける D ピークおよび G ピークに相当し, またピークがはっきり分離している. CNP 薄膜の G ピーク位置はイオン注入直後の銀薄膜から得られたスペクトルと比較してさらに高波数側にシフトしており, また  $I(D)/I(G)$  も 1.09 と高い値を示している. 一方で  $\text{FWHM}(G)$  は変化していない.

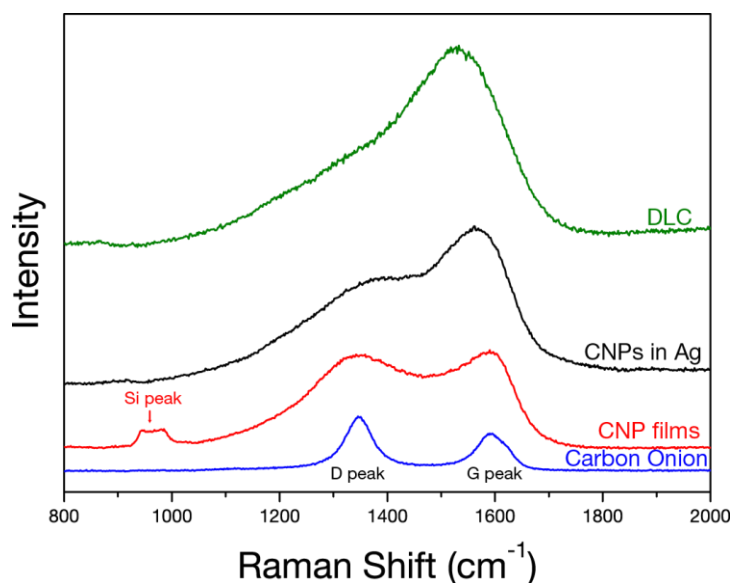


図 3.18: 得られた CNP 薄膜, イオン注入直後の銀薄膜, シリコン基板上に堆積した DLC 膜および CO 粉末から得られたラマンスペクトル

表 3.6: 得られた CNP 薄膜, イオン注入直後の銀薄膜, シリコン基板上に堆積した DLC 膜および CO 粉末から得られたラマンパラメータ

サンプル	G ピーク位置( $\text{cm}^{-1}$ )	I(D)/I(G)	FWHM(G) ( $\text{cm}^{-1}$ )
CNP 薄膜	1585	1.09	126
CO 粉末	1593	1.41	71
イオン注入銀薄膜	1574	0.98	125
DLC 膜	1544	0.61	175

続いて XPS を用いて CNP 薄膜構造内部の化学結合状態について評価した.  $\text{C1s}$  におけるスペクトル及びピーク分離を行ったスペクトルを図 3.18 に示す. なおスペクトルのピーク位置はサンプルの導電性に影響し, 表面の帯電状態によって従来のピークより多少シフトする可能性がある. そのためスパッタの際に表面に残留した Ar 原子のピークシフト量をベースに, スペクトルの補正を行った. Ar は単原子分子であり他の元素と化学結合を形成しにくいいため, 化学結合によるピークのズレが生じないためである. また文献値より,  $\text{sp}^2$  結合のピークを 284.5 eV,  $\text{sp}^3$  結合のピークを 285.3 eV, C-O 結合のピークを 286.6 eV とし [107], Gaussian-Lorentzian の比率を 80:20 とする分布曲線をフィットさせた [108]. ピーク分離により得られた各ピークの面積比, および面積比から得られた  $\text{sp}^2/(\text{sp}^2+\text{sp}^3)$  結合比を表 3.7 に示す. 比較として同条件でシリコン基板にカーボンイオン

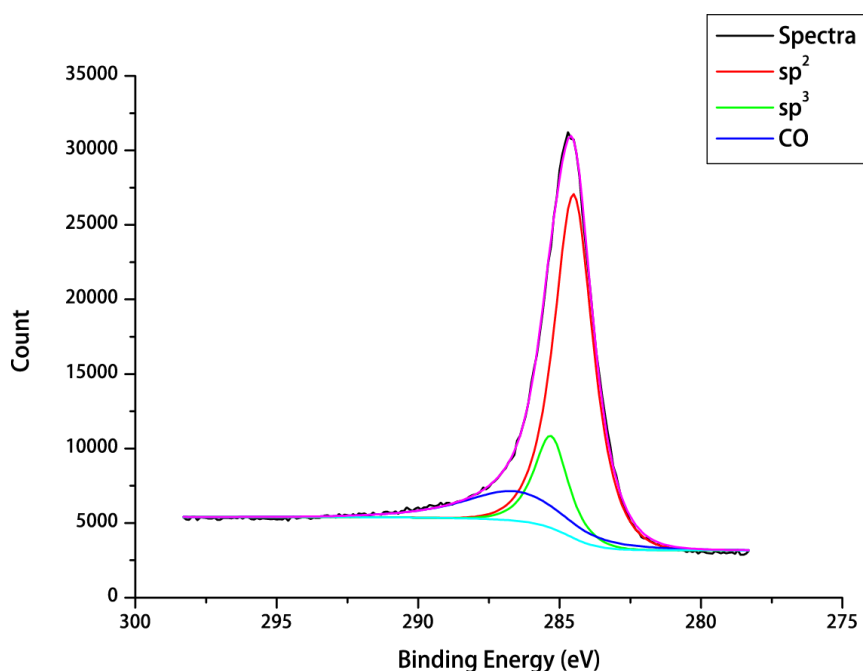


図 3.19: CNP 薄膜の粒子クラスタにおける XPS 分析による C1s スペクトル

表 3.7: CNP 薄膜および同条件で成膜した DLC 膜の XPS 分析より得られた C1s スペクトルをピーク分離した 3 成分結合比率および  $sp^2/(sp^2+sp^3)$  比率

サンプル	$sp^2$ 結合 (%)	$sp^3$ 結合 (%)	C-O 結合 (%)	$sp^2/(sp^2+sp^3)$ (%)
CNP 薄膜	68.85	15.93	15.22	81.2
(参考)DLC 膜	58.24	28.13	13.63	67.4

注入を行った DLC 膜に関する評価値を併せて示した。通常の DLC 膜と比較して  $sp^2$  比率が上昇しているが、粒子内の構造は  $sp^2$  結合と  $sp^3$  結合が混在しているアモルファス構造であることが示された。

### 3.5.5 CNP 薄膜合成プロセスにおける CNP 構造変化への影響

前項で得たラマン分光分析および XPS 分析の結果から、CNP 薄膜の構造について考察する。まず銀薄膜中にカーボンイオン注入した際に得られた CNP の構造においては、同条件で成膜された DLC 膜と比較して、G ピーク位置が高波数側にあり、 $I(D)/I(G)$  の値も上昇し、また  $FWHM(G)$  が減少したため、CNP は DLC 膜よりもグラファイト結晶化が進んでいるアモルファス構造を形成していると言える。この構造を形成する理由は以下の通

りと考えられている [73]. 銀中で注入された炭素原子が凝集し粒子を形成する際、まず銀との界面においてエネルギーを最小にするために、初期の段階では銀の構造に沿ってグラフェン構造を形成しようとする。しかし次第に炭素原子が多く集まり濃度が上昇すると、銀との界面においてエネルギー的に安定させるために球状構造を取ろうとする。その結果最終的に粒子が成長した際に、粒子内にナノグラフェン構造を取ると考えられている [73]. その結果、合成された CNP は通常の DLC 膜よりも  $sp^2$  結合が多く結晶性の高い構造を形成したと考えられる。

そして加熱処理により銀を蒸発させた場合、G ピーク位置の高波数シフトおよび  $I(D)/I(G)$  の増加が見られた。これは加熱処理によって焼成され、銀薄膜中に存在していた CNP の構造がさらにグラファイト結晶化したと考えられる。先行研究においては、富田がナノダイヤモンドから加熱処理によって CO を得るプロセスを実施した際に加熱温度を  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  と  $2200\text{ }^\circ\text{C}$  に設定した場合、得られたラマンスペクトルも温度の上昇に従って G ピークと D ピークの間の谷が深くなる傾向を示すことを報告している [109]. 加熱処理がさらなる結晶化を促しているものと考えられる。

一方で CO 粉末のピークと比較すると、ラマンパラメータの各値から、CNP のグラファイト結晶化が完全には進展していないことが推察される。カーボンイオン時の注入温度は計測して高々  $130\text{ }^\circ\text{C}$  前後であり、また加熱処理の温度も  $750\text{ }^\circ\text{C}$  である。Cabioch らは CO 合成においては注入温度を  $500\text{ }^\circ\text{C}$  以上に設定しており [40], またナノダイヤモンドから真空加熱処理によって CO を得る際は、Kuznetsov らの示すように最低  $1420\text{ }^\circ\text{C}$  以上必要とされている [64]. 彼らの結果によれば、本プロセスにおいてはグラファイト結晶化に必要な温度に到達していないため、アモルファス構造を形成しているものと推測できる。

### 3.6 小結

本章では第2章で得られた知見をもとに、バイポーラ PBII 装置を含めた CNP 薄膜の合成プロセスを提案し、実際にそのプロセスを用いて合成を行い、CNP および CNP 薄膜が合成されたことを確認した。また各プロセスにおける CNP の構造変化を考察した。

第2章で提案した合成パラメータをもとに PBII 装置を用いて銀薄膜にカーボンイオン注入を行った結果、銀薄膜中にカーボンイオンが確実に注入されていること、そして銀薄膜にカーボンイオンを注入した段階で CNP が合成されていることを明らかにした。銀薄膜中で合成された CNP は通常の DLC 膜よりも  $sp^2$  結合が多いアモルファス構造であるとラマン分光分析から明らかになった。

その後加熱処理のプロセスを実施し、CNP が凝集した薄膜が得られることを明らかにした。個々の CNP の粒径は観察の結果から 20 nm 程度であると確認された。一方4時間カーボンイオンを注入して得られた CNP 薄膜は二層構造を形成しており、下部は CNP の粒子がクラスタ化した構造を形成しているが、上部は粒子状ではなく連続的な膜状構造が形成されていた。そのため純粋な CNP 薄膜を得るためには、注入量の制御などを調整し、最適な条件を探索する必要がある。

また実際に得られた CNP 薄膜がどのような構造をしているか分析し、本合成プロセスで得られる CNP 薄膜の特徴づけを行った。CNP はアモルファス構造を形成しているが、DLC 膜と比較してその結合状態は  $sp^2$  結合が支配的でありナノグラフェン構造が多く分布していることを示唆していることを、TEM 観察、ラマン分光分析および XPS 分析から明らかにした。また加熱処理の影響により、CNP が構造変化を起こしている可能性を示した。つまり加熱処理によって CNP が焼成され、よりグラファイト結晶化が進んだことが示された。



## 第 4 章

# CNP 薄膜形成に及ぼす 合成プロセスの影響

### 4.1 緒言

第3章では CNP 薄膜の合成プロセスを提案し、一連のプロセスを経て CNP 薄膜が合成可能であることを示した。しかし得られた CNP 薄膜の構造は完全ではなく、CNP の粒子クラスターと膜状構造による二層構造が形成されていた。そのため純粋な CNP 薄膜を得るためには、注入量の制御などを調整し、最適な条件を探索する必要がある。第2章において、カーボンイオン注入の際に CNP の成長に影響するパラメータとして、イオンの注入量および銀の結晶構造があるという報告について確認した [72, 74, 91]。バイポーラ PBII 装置を用いたイオン注入プロセスにおいても、注入量および銀の結晶構造は CNP の成長や薄膜形成に影響を及ぼすものと考えられる。そこで本章においてはカーボンイオンの注入量および CNP 合成時に不可欠な銀薄膜の構造を制御することにより、CNP の成長や CNP 薄膜形成に及ぼす影響について検証し、そしてその結果をもとに、本合成プロセスにおいて CNP 薄膜の構造を制御することが可能かどうかを検討する。

以下 4.2 節「イオン注入量による CNP 薄膜形成過程への影響」においては、バイポーラ PBII 装置によるイオン注入プロセスにおける注入時間を制御し、カーボンイオン注入量と CNP の成長および CNP 薄膜形成の過程を観察し、それらへの影響について考察する。4.3 節「銀薄膜構造による CNP 成長への影響」においては、銀薄膜成膜時に基板温度を制御し銀薄膜構造の結晶性を変化させ、その構造が CNP の成長および CNP 薄膜形成に与える影響について考察する。4.4 節「小結」では本章で得られた結果について総括する。



## 4.2 イオン注入量による CNP 薄膜形成過程への影響

### 4.2.1 実験・解析条件

イオン注入量および加熱処理プロセスの CNP 薄膜形成に及ぼす影響について検証を行う。本節ではまず同一の銀薄膜を複数用意し、バイポーラ PBII 装置を用いたイオン注入プロセスにおいて異なる時間注入を行う。注入後はサンプルの一部を切り取り加熱処理プロセスへと移し、銀薄膜の除去および CNP 薄膜の合成を行った。得られたサンプルについて、観察および構造解析を行い、イオン注入量が CNP 薄膜形成に及ぼす影響について考察を行った。

まず CNP 薄膜の合成プロセスについて述べる。合成プロセスは第3章で提案したプロセスに準ずる。合成条件は表 4.1～表 4.3 に示すとおりである。シリコン基板に銀薄膜を成膜し（膜厚約 250 nm）、その後バイポーラ PBII 装置を用いて Ar イオンによるクリーニングを1分間行ったのち、カーボンイオンを銀薄膜へ注入した。ただし注入時間を1時間、2時間、3時間とした。注入した銀薄膜のサンプルの一部を加熱処理へと移した。 $10^{-4}$  Pa 以下の圧力で10時間、750°Cの条件で加熱し銀を除去した。

得られたサンプルについては、SEM を用いて構造観察を行い、またラマン分光法を用いて構造解析を行った。また銀薄膜に注入されたカーボンイオンの注入深さおよび銀の膜厚の変化を測定するために、XPS を用いた組成深さ分析も実施した。

表 4.1: ECR スパッタリングによる銀成膜条件

イオンソース	Ar
ターゲット	Ag
チャンバー圧力	$1.5 \times 10^{-2}$ Pa
ビーム電流密度	1.5 ~ 2 mA/cm <sup>2</sup>
基板加熱温度	初期温度 150 °C → 成膜開始後自然冷却
膜厚	200 nm ~ 300 nm
前処理	150 °Cで1時間ベーキング

表 4.2: バイポーラ PBII 装置によるイオン注入条件

イオンソース	CH <sub>4</sub>	
注入時間	1 h, 2 h, 3 h	
パルス繰り返し数	1 kHz	
正電圧パルス	バイアス電圧	1 kV
	パルス遅れ	-
	パルス幅	5 μs
負電圧パルス	バイアス電圧	-20 kV
	パルス遅れ	20 μs
	パルス幅	2.5 μs
圧力	0.1 Pa	
流量	3 sccm	
外部 RF 電源	プラズマ励起時のみ使用	
	RF 出力	300 W
前処理	Ar イオンによる銀表面クリーニング。 表 3.3(p.55)と同条件で実施。	

表 4.3: 真空加熱装置による銀蒸発条件

加熱温度	750 °C
加熱時間	10 h (詳細な温度履歴は図 3.5(p.53))
チャンバー圧力	<10 <sup>-4</sup> Pa

#### 4.2.2 イオン注入に伴う銀薄膜構造の変化

まず各所定時間のイオン注入を行った直後の銀薄膜の SEM 観察像をそれぞれ図 4.1 および図 4.2 に示す。加速電圧は 1 kV であり、倍率は図 4.1 では 5 万倍、および図 4.2 では 15 万倍の条件で観察を行った。(a)は 1 時間、(b)は 2 時間、(c)は 3 時間注入を行ったあとの銀薄膜の表面像である。1 時間後の銀薄膜表面は多結晶粒界が残っており、粒界上、および 3 つ以上の結晶粒が集合する結合点において黒い穴が確認できる。これについては第 3 章の図 3.8(p.61)と同じく注入による照射欠陥であると考えられる。2 時間後においては、表面に白色コントラストの粒子が表面上で散見される。粒子は銀薄膜の粒界上だけでなく結晶粒上の平面にも確認できる。銀結晶粒に関しても粒界の存在が確認できる。一方、3 時間注入した場合は銀粒界面がほぼ消失しており、白色粒子が薄膜状に一面に分布していることが観察された。また薄膜表面上において黒色のコントラストの断片的な領域が存在していることも確認できる。

続いて XPS を用いた深さ方向組成分析を行い、銀薄膜中のカーボンイオンの注入深さおよび銀薄膜の膜厚の変化について検証した。XPS の光源は単色化された X 線を用いた。深さ分析は Ar イオンビームによるエッチングを繰り返し行い、各繰り返しの後に分析を行うことで実施した。エッチングは 6 秒ごとに行い、計 20 分を行った。しかし計 10 分エッチングを行った時点で全てのサンプルについてシリコン基板に到達していた。この結果からエッチングレートは約 20 nm/min 程度であることが分かった。

図 4.3 に各サンプルについて XPS による深さ方向組成分析を行った結果を示す。まず炭素の深さ方向分布について論じる。1 時間では 1.5 分、2 時間では 2 分エッチングした時点で炭素のスペクトルは確認できなかった。よって注入深さは最大でも 30 nm から 40 nm であると推察される。また銀の深さ方向分布に着目すると、イオン注入時間が長くなるにつれ、より浅い段階でスペクトルが消失することがグラフの傾向から確認できる。使用した銀薄膜の厚さは一定であるため、注入時間に伴い銀薄膜がスパッタされ、厚さが減少している結果であると考えられる。相対組成率が 0%となった点を消失点と定義した場合。1 時間から 2 時間においては銀膜厚の減少量が約 40 nm に対し、2 時間から 3 時間においては減少量が 10 nm と小さくなっていた。2 時間および 3 時間の炭素の組成比率を比較した場合、表面から 40 nm の領域において 3 時間のほうが相対的に上昇していた。

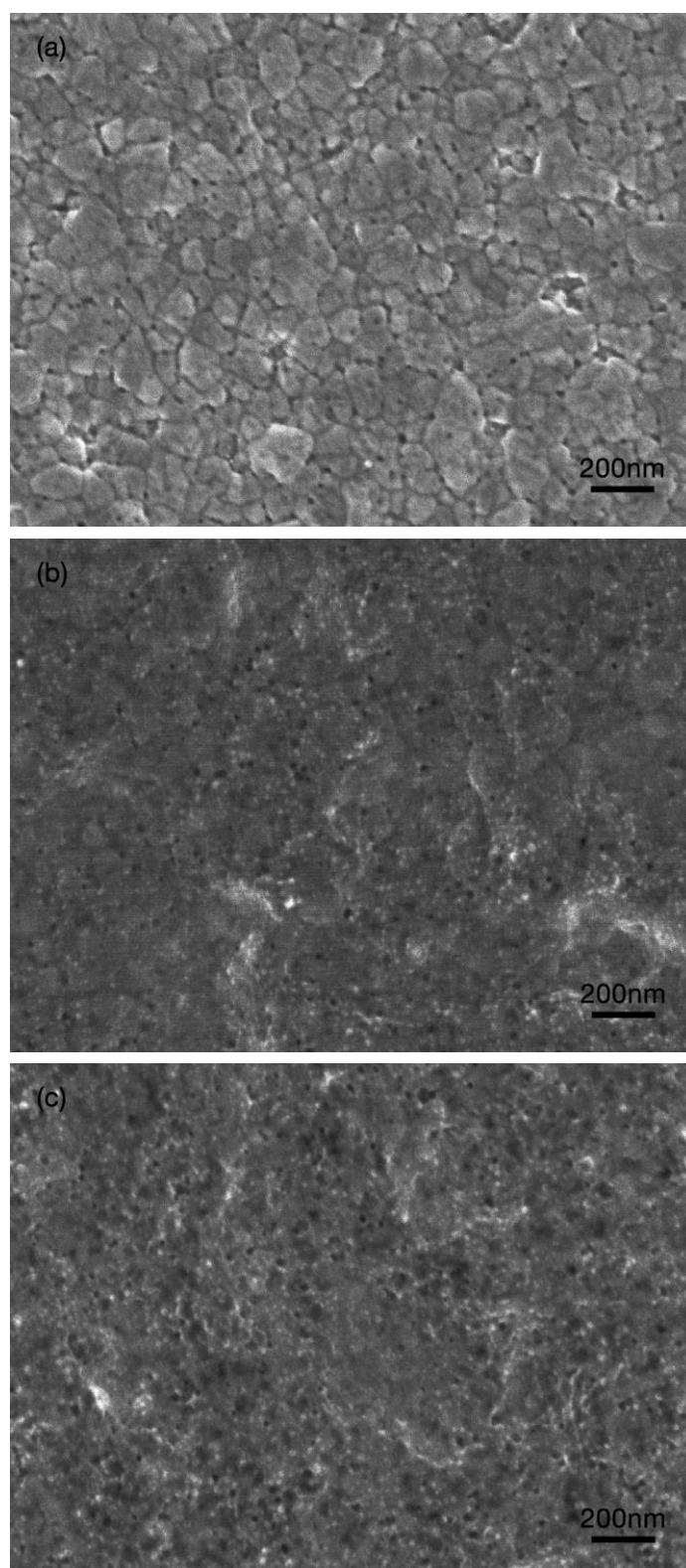


図 4.1: イオン注入直後の銀薄膜の表面構造 (5 万倍)  
(a)1 時間, (b)2 時間, (c)3 時間

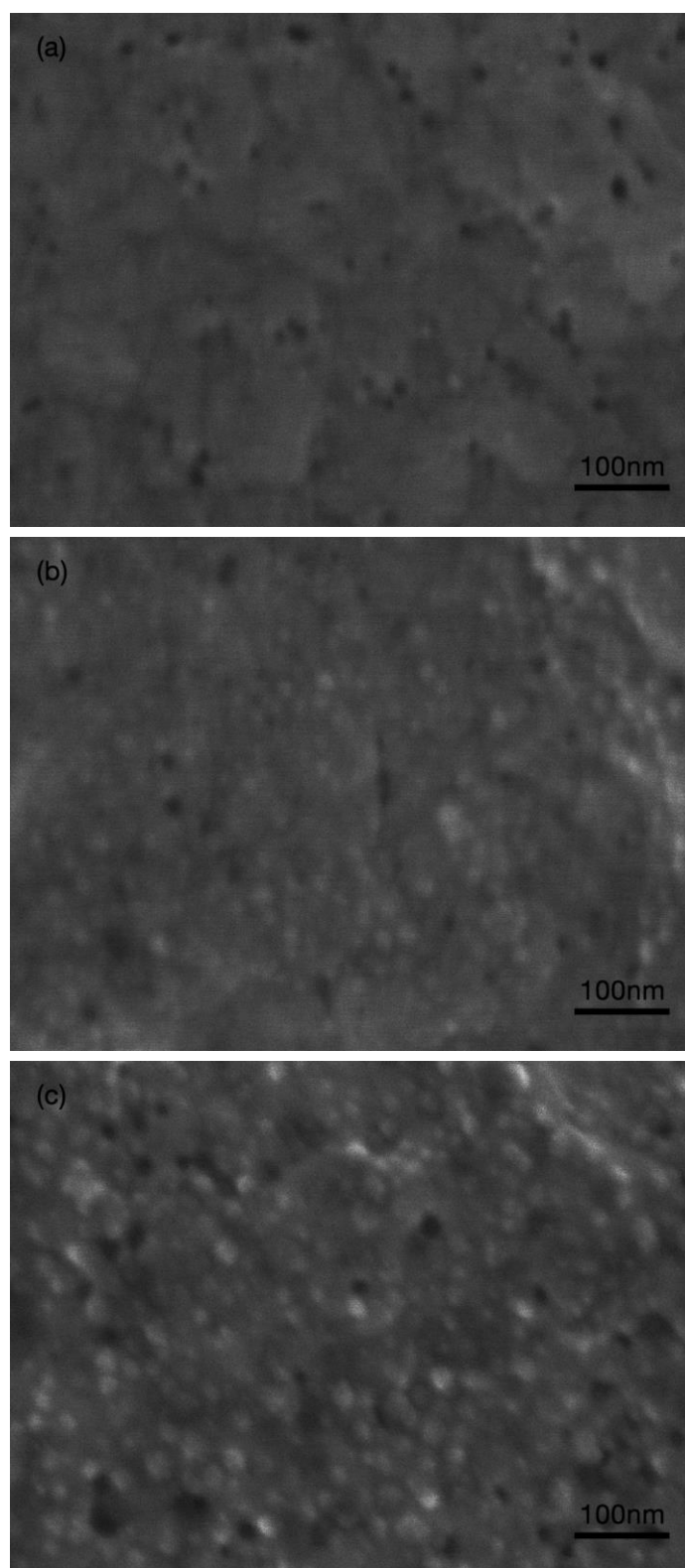


図 4.2: イオン注入直後の銀薄膜の表面構造 (15 万倍)  
(a)1 時間, (b)2 時間, (c)3 時間

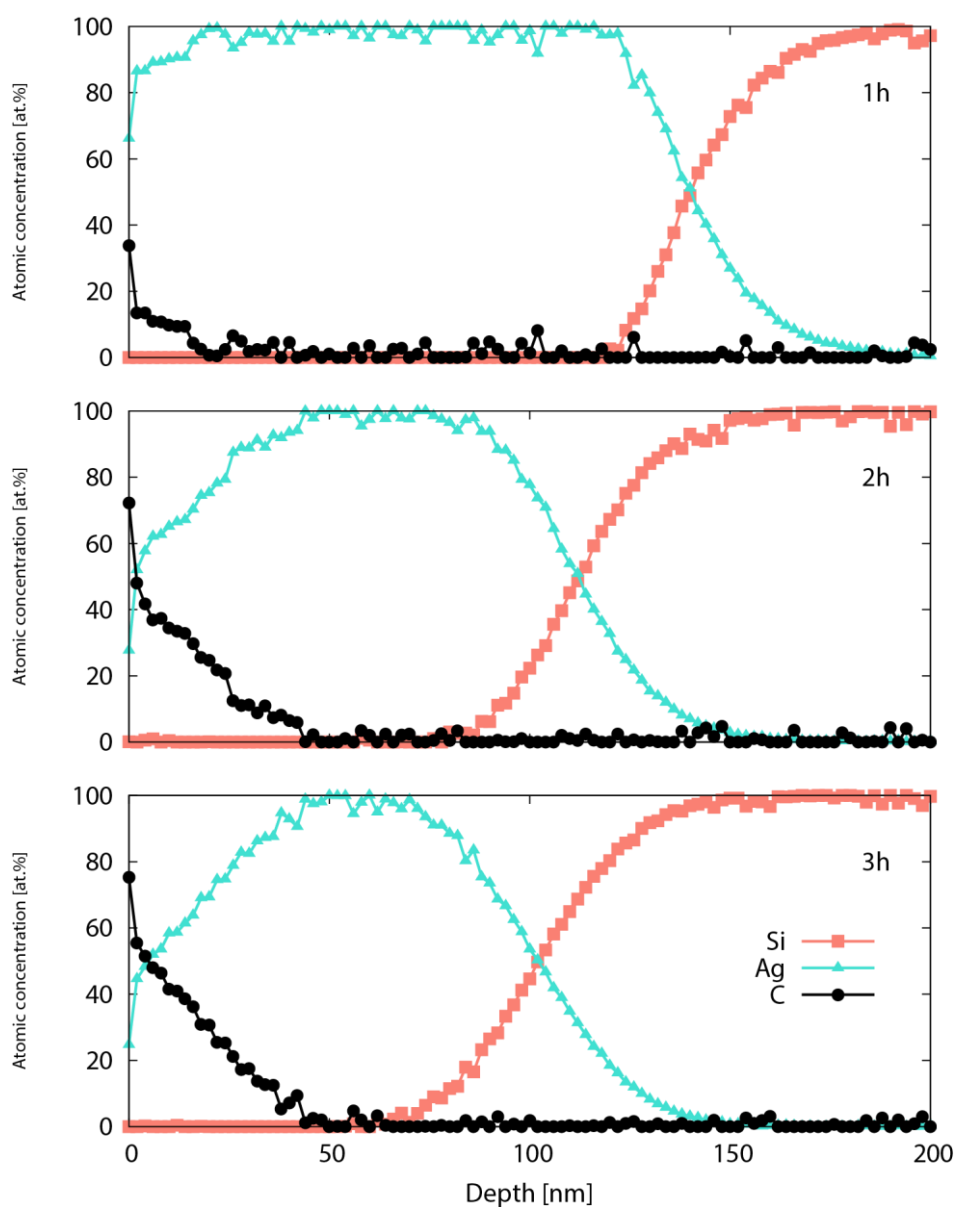


図 4.3: XPS による注入時間を変化させたカーボンイオン注入銀薄膜の深さ方向分析  
(a)1 時間, (b)2 時間, (c)3 時間

### 4.2.3 CNP 薄膜の構造変化

イオン注入した銀薄膜を蒸着セルに導入し、 $10^{-4}$  Pa 以下で  $750$  °C の条件で  $10$  時間加熱した。得られたサンプルの SEM 像を図 4.4 に示す。加速電圧は  $1$  kV、倍率は  $15$  万倍である。1 時間後と比較して 2 時間後および 3 時間後は粒子が成長していることが観察像から確認できた。1 時間で得られたサンプルにおいては粒子を判別することは困難であるが、2 時間および 3 時間で得られたサンプルについては粒子を判別することが可能である。多数の粒子は独立して存在している一方、3 時間のサンプルでは独立した粒子だけではなく、粒子同士が凝着したような連続体を形成している構造も部分的に観察された。

図 4.5 に、得られたサンプルの広域的な SEM 像（倍率  $5$  万倍）を示す。1 時間のサンプルにおいて、CNP が凝集して膜状構造を形成している部分およびシリコン基板が露出している部分が観察できた。そして CNP 薄膜の端部のき裂形状は、対向するき裂形状とほぼ一致することが確認された。つまり注入後の熱処理において銀が蒸発する過程で、CNP が凝集し膜状の構成を形成すると考えられるが、CNP の密度が低いため凝集の過程でクラスタリングした CNP が引き裂かれたものと考えられる。注入時間が増加するにつれて基板の被覆面積も増加していることが観察される。2 時間のサンプルにおいては亀裂がいくつか確認できるものの、基板全体をほぼ覆いつくしている。3 時間ではほぼ一面に CNP で覆われている。

2 時間および 3 時間注入を行った後に取得した CNP 薄膜についてラマン分光分析を行い、構造の比較を行った。ラマンスペクトルを図 4.6 に示す。G ピークおよび D ピークの強度は大きく異なるものの、G ピーク位置および D ピーク位置はほぼ移動していない。また表に示すとおり、 $I(D)/I(G)$  および G ピーク半値幅はほとんど同じ値を示している。つまり注入時間によって CNP の構造が大きく変化することはないと言える。一方で  $950\text{ cm}^{-1}$  付近に存在するシリコン基板由来のピーク強度と G ピークおよび D ピークの強度を比較すると、2 時間は 3 時間よりもシリコンのピーク強度が相対的に高くなっていることが示されている。理由としては図 4.5 で示されているように 3 時間注入したサンプルにおいてはシリコン基板が露出している面積が少なく、CNP の密度が大きいため、ラマン散乱光がより多く放出されたためと考えられる。また、3 時間注入で得られた CNP 薄膜においては、粒子間に注入されずに表面で拡散したカーボンイオンによって形成されたとされるアモルファスの連続体が断片的に存在していたため、それによってスペクトルの強度が増強されたと考えられる。3 時間においては図 4.5 で示したとおり基板全体を覆う、ほぼ粒子のみで構成された薄膜構造を形成しているため、CNP 薄膜としては最適な状態であると観察結果から判断できる。

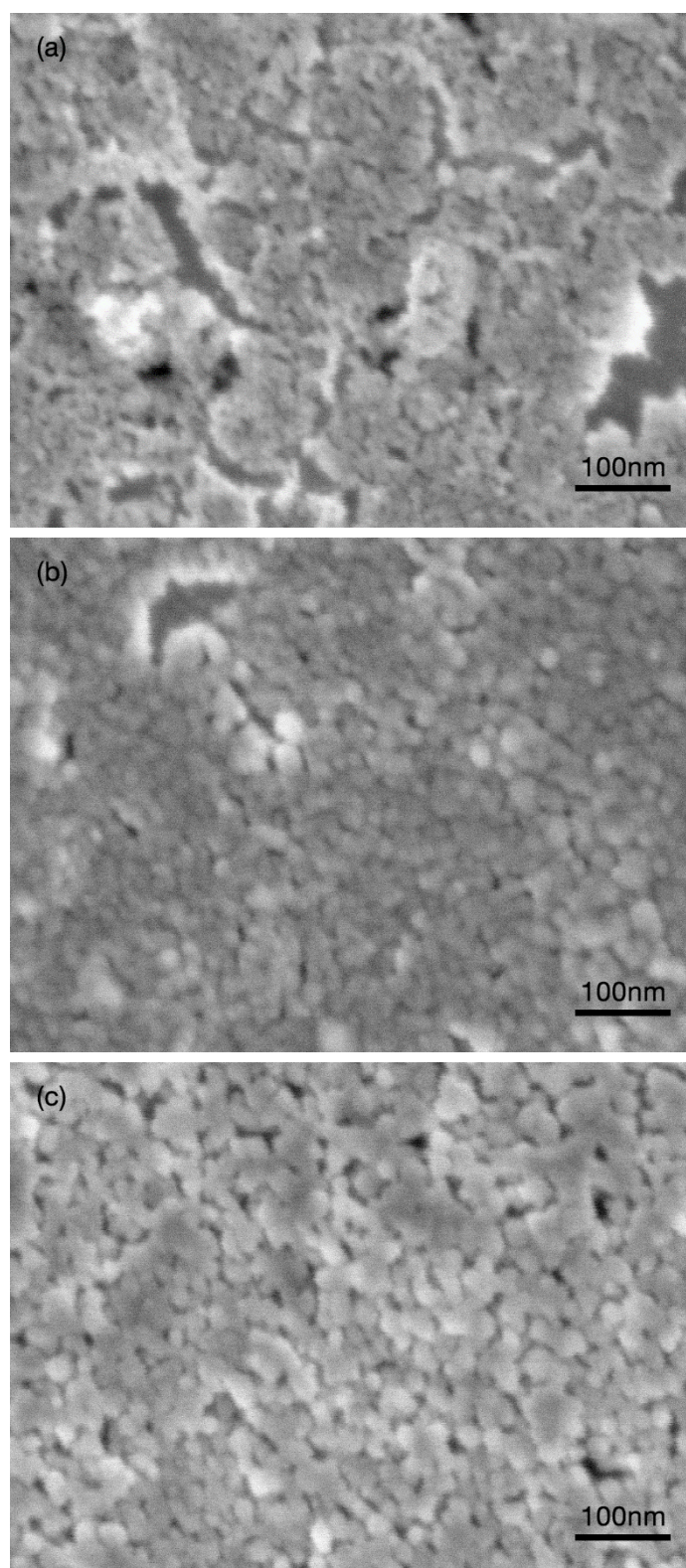


図 4.4: CNP 薄膜の表面構造 (15 万倍)

(a)1 時間, (b)2 時間, (c)3 時間



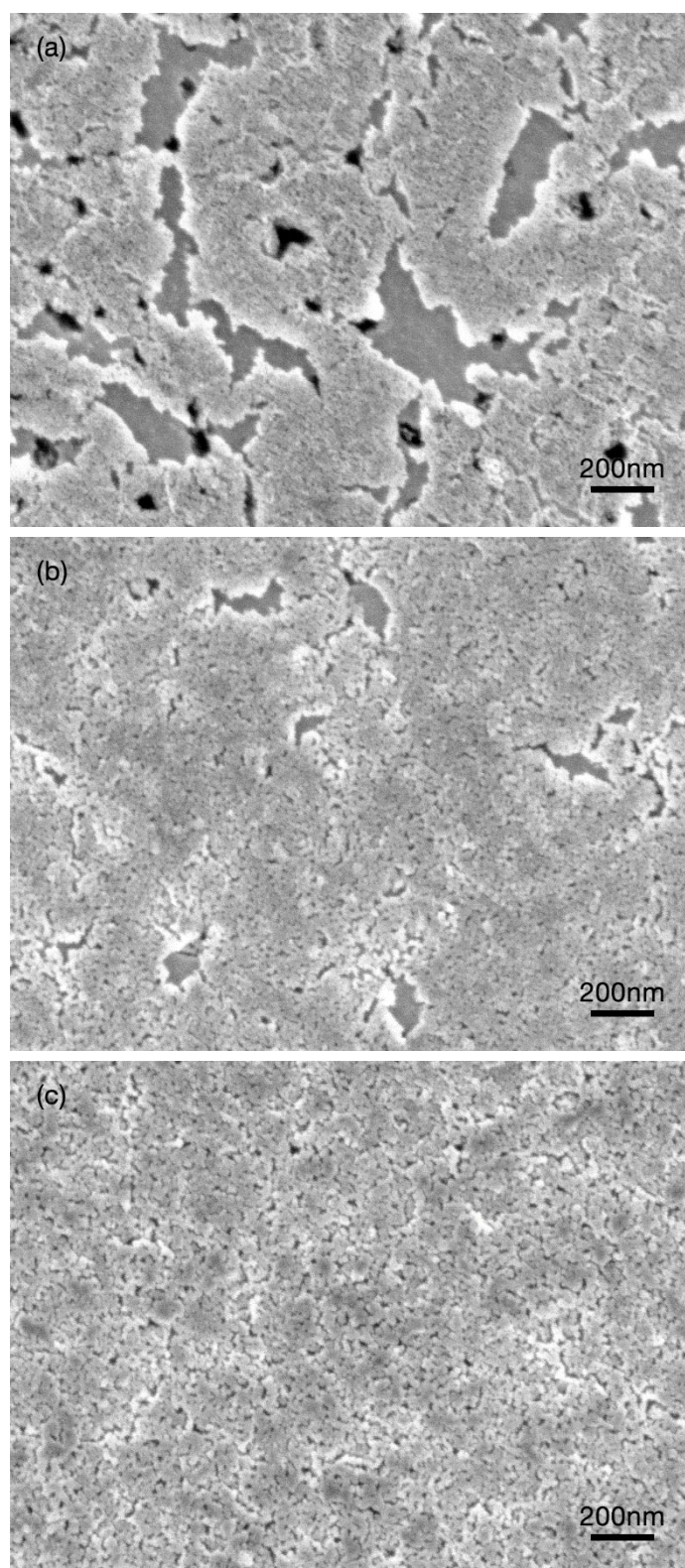


図 4.5: CNP 薄膜の表面構造 (5 万倍)

(a)1 時間, (b)2 時間, (c)3 時間

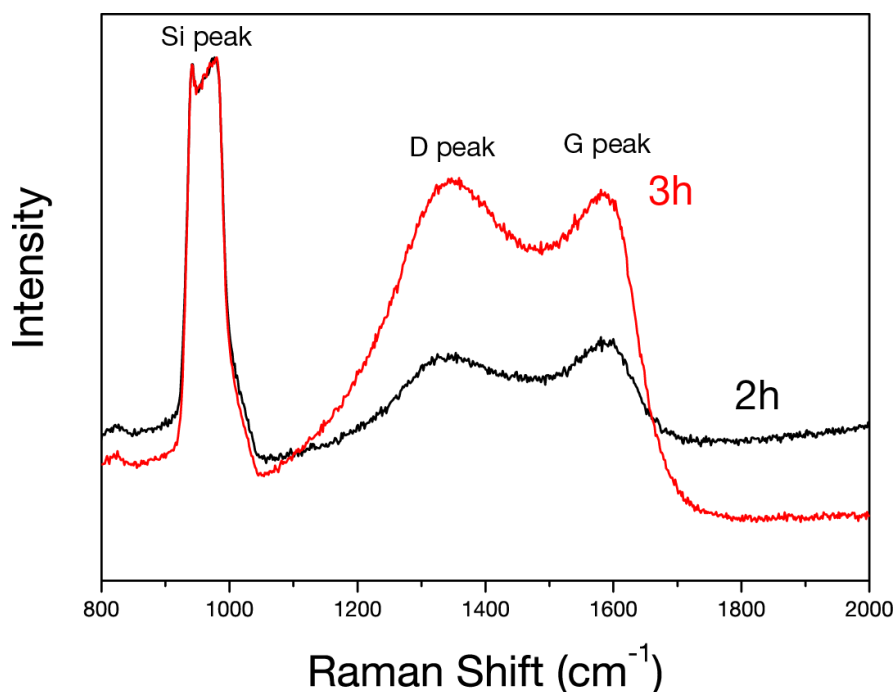


図 4.6: CNP 薄膜 (2 時間および 3 時間注入) から得られたラマンスペクトル.

#### 4.2.4 CNP 粒径の変化

イオン注入直後の CNP および熱処理後の CNP の粒径の変化についてまとめた。粒径の解析は以下の手順で行った。まず図 4.2 (注入直後) および図 4.4 (熱処理後) から得られた粒子クラスター像から粒子を、画像解析手法を用いて抽出し、その粒子の面積を求めた。粒子を球状と仮定して、得られた面積から粒径に換算し、その分布を求めた。粒子のサンプル数は 1 時間注入した銀薄膜サンプルを除いて全て 200 以上使用している。1 時間注入した銀薄膜サンプルにおいては表面に露出している粒子が僅かであった。そのためサンプル数は 40 として解析を行った。図 4.7 および図 4.8 に注入時間を変化させた際のイオン注入直後および熱処理後 CNP の粒径分布を示す。図 4.7 より、1 時間注入後の銀薄膜中の CNP においては約 13 nm 程度であるのに対し、2 時間および 3 時間注入後では約 19 nm 程度であり、また両者の分布がほぼ一致する。一方で、図 4.8 より、熱処理後の CNP においては、1 時間後では約 11 nm、2 時間後および 3 時間後においては分布が少し広く、10 nm から 30 nm 程度まで広く分布するものの、いずれもほぼ左右対称の分布となっている。

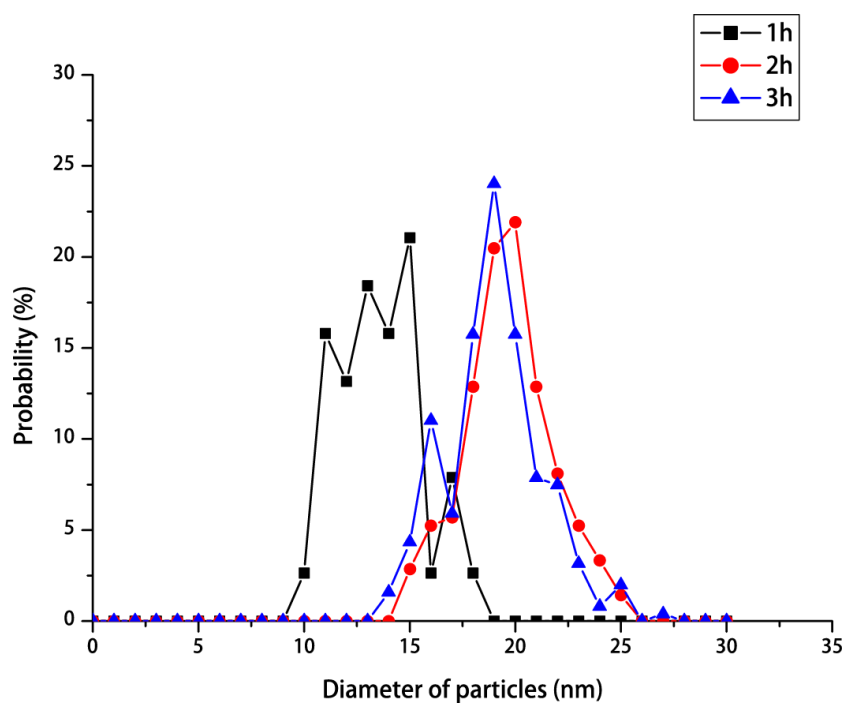


図 4.7: イオン注入銀薄膜上で観察された CNP 粒径分布

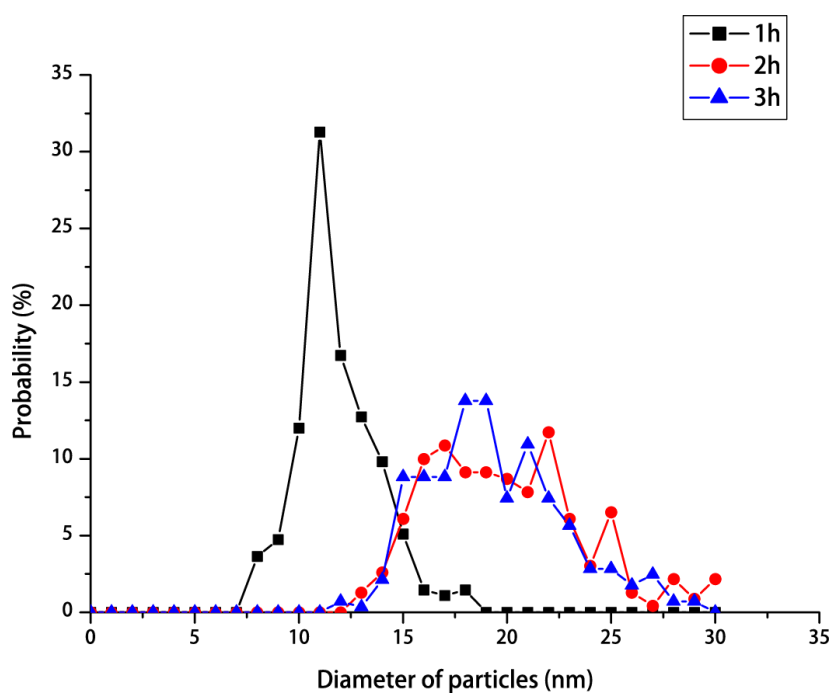


図 4.8: CNP 薄膜における CNP の粒径分布

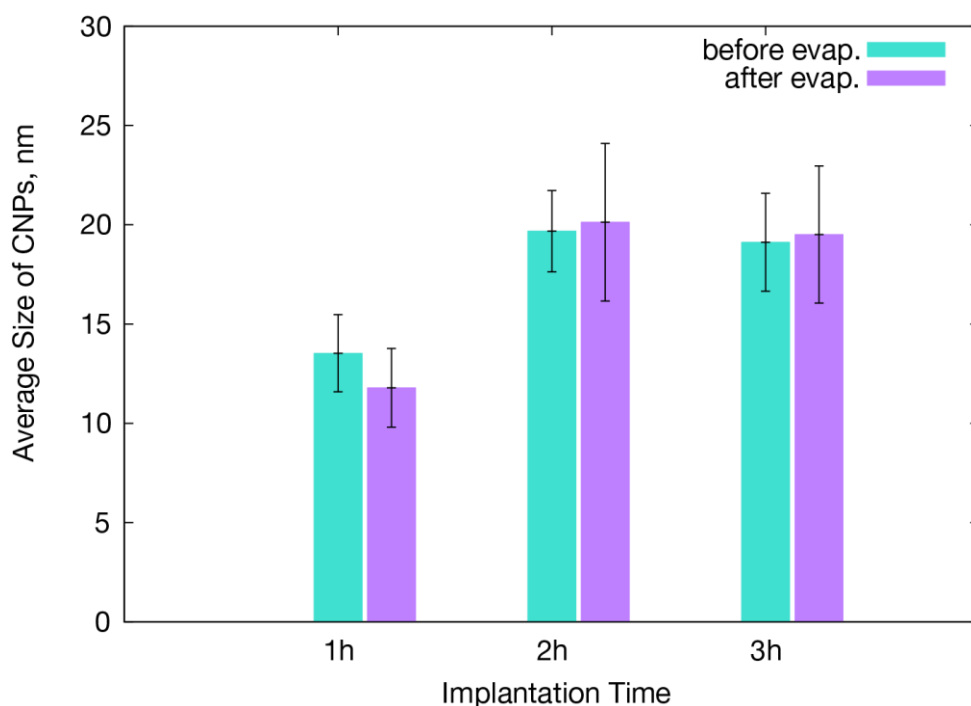


図 4.9: 各注入時間における粒径変化 (青: 加熱処理前, 紫: 加熱処理後).  
エラーバーは標準偏差を示す.

加熱前と加熱後の CNP 粒径の平均および標準偏差をグラフ化したものを図 4.9 に示す. 加熱処理前と後では, いずれの注入時間においても粒径に大きな変化がないことが示されている. 図 4.7 と図 4.8 の分布を比較すると加熱処理後の方が多少ブロードな分布になっていることが示されているが, 標準偏差を評価する限りでは有意な差は存在するとは言えないと考えられる. つまり CNP の粒子の成長においてはイオン注入の過程のみ起こっており, 加熱処理プロセスにおいては粒径が大きく変化することはないと考えられる.

#### 4.2.5 イオン注入プロセスにおける CNP 合成メカニズムの考察

注入時間を 1 時間から 3 時間まで変化させた際に観察および解析した結果より, バイポーラ PBII 装置を用いた CNP 合成および成長メカニズムを解明する. まず注入プロセスにおけるカーボンイオンおよび銀の挙動について考察する. イオン注入プロセスにおいては先述したとおり, イオンが基材中へ侵入するだけでなく, 表面のスパッタリングや堆積現象も発生する. まず図 4.2(a)から(c)に示すように, 1 時間後から 3 時間後にかけて銀薄膜の粒界が徐々に曖昧になり, かつ粒子が表面に露出する数が増加していることから, 注入プロセスにおいて銀薄膜のスパッタリングが同時に発生していることが分かる. しかし図

4.2(b)や(c)のように銀薄膜内部で合成された CNP が銀のスパッタリングにより徐々に表面へ露出することにより，銀が表面に露出している箇所は少なくなる．すると CNP で覆われている銀は CNP が障壁となりスパッタされなくなると考えられる．図 4.3 における銀の深さの変化が示すように 2 時間後から 3 時間後にかけて銀のスパッタ率が減少している理由は，CNP が表面に露出したことが原因であると考えられる．

また，2 時間後および 3 時間後の CNP の粒径を比較すると，図 4.9 に示すとおりほとんど変化がない．つまり 2 時間後から 3 時間後においては CNP の粒子自身は成長していないと考えられる．しかし一方で図 4.5(b)および(c)で示したとおり，2 時間後と 3 時間後では CNP の密度が異なっているため，CNP の総数自体は増加しているものと思われる．つまり合成プロセスにおいて合成される CNP の粒径があるところまで増大するとそれ以上成長しないと考えられる．

以上の考察よりカーボンイオン注入量が CNP の成長および CNP 薄膜形成に与える影響について，図 4.10 で示す．カーボンイオンは，プロセス開始直後は銀薄膜の内部へと注入され，粒界などのエネルギー的に優位なサイトにおいて核生成を行う．その一方で銀表面のスパッタリングが同時に発生する．ある程度注入プロセスが進行すると，銀マトリクス内部で成長を続けていた CNP が銀のスパッタリングにより表面に露出する．この時点で CNP の成長は停止するものと考えられる．一方で CNP の露出により銀表面に衝突するカーボンイオンの数が全体的に減少する．銀が露出している箇所においては引き続きイオン注入およびスパッタリングが行われ，表面下部では CNP が成長しているが，CNP が露出している箇所においては，カーボンイオンは銀マトリクス内部に注入されないため，CNP の成長に寄与しないと考えられる．また注入されなかったイオンは表面で拡散し，適当なサイトにて堆積する．これが図 4.4(c)の 3 時間注入後の表面にて確認された薄黒い断片，つまり堆積カーボンによるアモルファス膜を構成するものと考えられる．このアモルファス膜構造は熱処理プロセス後も CNP 薄膜の上部に残存する．第 3 章で得られた二層構造の CNP 薄膜は，4 時間もの長時間の注入プロセスにおいて銀薄膜中へ侵入出来なかったカーボンイオンが表面付近で堆積し，CNP を全面的に覆う膜状構造を形成したものと考えられる．これは本項で提案する CNP 成長メカニズムと合致すると言える．

一方，加熱処理プロセスにおいては粒径が変化しなかったことを確認した．つまり CNP の成長は加熱処理プロセスでは発生せず，銀を介したイオン注入プロセスでのみ発生するということを明らかにした．これは Thune らが指摘するように [74]，カーボンイオンの注入エネルギー由来の拡散現象に限り CNP の成長に寄与するものと考えられ，熱のみによる拡散は発生しないとされている．つまりバイポーラ PBII 装置によるイオン注入プロセスは CNP 成長において欠かせないプロセスであり，単純に炭素原子を銀マトリクス中で熱拡散するだけでは CNP が生じないことを意味するものである．

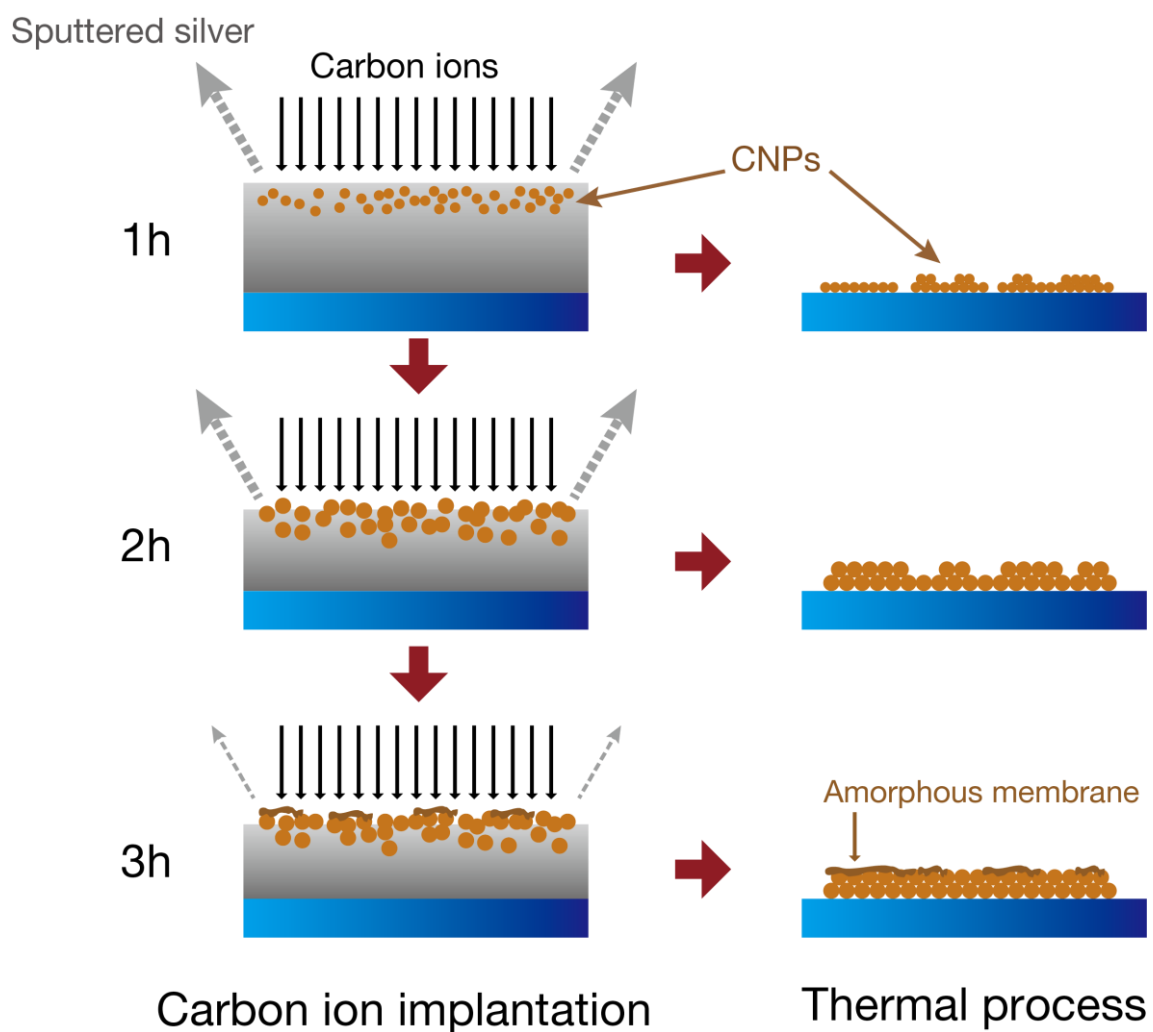


図 4.10: CNP 合成プロセスにおける注入量が CNP の成長および CNP 薄膜形成に与える影響の概要図

### 4.3 銀薄膜構造による CNP 成長への影響

#### 4.3.1 実験・解析条件

次に、CNP 成長の下地となる銀薄膜の結晶構造が CNP の成長および薄膜形成に及ぼす影響について検討する。本節では、異なる成膜温度で成膜した銀薄膜を用意し、バイポーラ PBII 装置を用いてイオン注入を行う。注入後はサンプルの一部を切り取り加熱処理プロセスへと移し、銀薄膜の除去および CNP 薄膜の合成を行った。得られたサンプルについて、観察および構造解析を行い、銀薄膜の結晶性が CNP 薄膜形成に及ぼす影響について考察を行った。

まず本節における合成プロセスについて述べる。合成条件は表 4.4～表 4.6 に示すとおりである。シリコン基板に銀薄膜を成膜するが、その際、基板温度を室温もしくは 350°C とした。一般的に成膜時の基板温度が高くなると、基板表面に到達した原子の拡散係数が増加する。そうすると原子は表面を移動しやすくなり、他の粒子と衝突して結晶核を作りやすくなり結晶性の高い薄膜構造を形成しやすくなると考えられている [110]。成膜後、バイポーラ PBII 装置を用いてカーボンイオンを銀薄膜へ注入した。注入した銀薄膜のサンプルの一部を加熱処理へと移した。10<sup>-4</sup> Pa 以下の圧力で 10 時間、750°C の条件で加熱し銀を除去した。

得られたサンプルについては、SEM を用いて構造観察を行い、またラマン分光法を用いて構造解析を行った。

表 4.4: ECR スパッタリングによる銀成膜条件

イオンソース	Ar
ターゲット	Ag
チャンバー圧力	1.5 × 10 <sup>-2</sup> Pa
ビーム電流密度	1.5 ~ 2 mA/cm <sup>2</sup>
膜厚	200 nm ~ 300 nm
前処理	150 °C で 1 h ベーキング
成膜温度	室温 (初期温度 150°C から自然冷却), 350 °C (初期温度 350°C から維持)

表 4.5: バイポーラ PBII 装置によるイオン注入条件

イオンソース	CH <sub>4</sub>	
注入時間	3 h	
パルス繰り返し数	1 kHz	
正電圧パルス	バイアス電圧	1 kV
	パルス遅れ	-
	パルス幅	5 μs
負電圧パルス	バイアス電圧	-20 kV
	パルス遅れ	20 μs
	パルス幅	2.5 μs
圧力	0.1 Pa	
流量	3 sccm	
外部 RF 電源	プラズマ励起時のみ使用	
	RF 出力	300 W
前処理	Ar イオンによる銀表面クリーニング。 表 3.3(p.55)と同条件で実施。	

表 4.6: 真空加熱装置による銀蒸発条件

加熱温度	750°C
加熱時間	10 h (詳細な温度履歴は図 3.5(p.53))
チャンバー圧力	<10 <sup>-4</sup> Pa



### 4.3.2 銀結晶構造観察

成膜直後の銀薄膜の構造を SEM を用いて観察した。図 4.11 に観察した SEM 像を示す。(a)は基板温度を 350 °C に保ちながら成膜した銀薄膜、(b)は 150 °C でベーキングしたのち室温で成膜した銀薄膜である。基板温度の差異により形成される銀薄膜の構造が異なることが観察された。基板温度 350 °C を保持して成膜したサンプルは、連続的な構造を形成せず、Volmer-Weber 型の島状成長 [110]を示した。結晶粒の形状を観察すると粒界が直線的であり、結晶性が高くなっていることが確認できる。また、結晶粒のサイズは室温で成膜した場合と比べて著しく増加しており、数ミクロン以上となっている。一方、室温で成膜した銀薄膜は、結晶粒界を同倍率では確認できなかった。これら二種類の銀薄膜に対してバイポーラ PBII 装置によるカーボンイオン注入を行った。

### 4.3.3 イオン注入後および加熱処理後の CNP 構造観察および構造解析

続いて、図 4.11 で示した銀薄膜に対し、バイポーラ PBII 装置を用いてカーボンイオン注入を行った。カーボンイオン注入後の銀薄膜を SEM で観察した結果を図 4.12 にそれぞれ示す。(a)は基板温度を 350 °C に保ちながら成膜した銀薄膜、(b)は 150 °C でベーキングしたのち室温で成膜した銀薄膜である。いずれの銀薄膜表面にも粒子状の物質が形成されていることが確認できる。(a)においては、銀の粒界が丸みを帯びた構造となっている。これはイオン注入による銀表面のスパッタリングの影響によるものと考えられる。

その後加熱処理を行い、銀を蒸発した。銀蒸発後に得られた CNP 薄膜の表面 SEM 画像を図 4.13 に示す。(b)のサンプルにおいては粒子が集積した薄膜状の構造となっていることが確認できるが、その一方で(a)の 350 °C で銀薄膜を成膜したサンプルにおいては、CNP の粒径が小さく、また連続的な膜状構造が粒子の間で形成されていることが確認できる。また表面構造については全体的に起伏が大きい構造となっている。図 4.14 に図 4.13(a)で示した銀薄膜の低倍率の SEM 像を示す。CNP 薄膜の表面構造は図 4.11(a)で見られるような島状構造の表面形状がそのまま残存した構造になっていることが分かる。その構造については断面構造では顕著に表れている。その様子を図 4.15 に示す。(a)が成膜温度 350 °C、(b)が室温で成膜した銀薄膜由来の CNP 薄膜の断面図である。成膜温度 350 °C のサンプルにおいては、元の銀薄膜の島状構造の形状が、イオン注入および加熱処理を経た後になってもそのまま残存していることが、断面図から改めて確認できる。さらに CNP 薄膜の断面を拡大した SEM 像を図 4.16 に示す。薄膜構造中において、(b)の場合は粒子のみで薄膜が構成されていることが確認できるが、(a)においては粒径が小さく、また粒子間は膜状構造が形成されていることが分かる。これは図 4.13 で得られた観察像からも併せて判断できる。

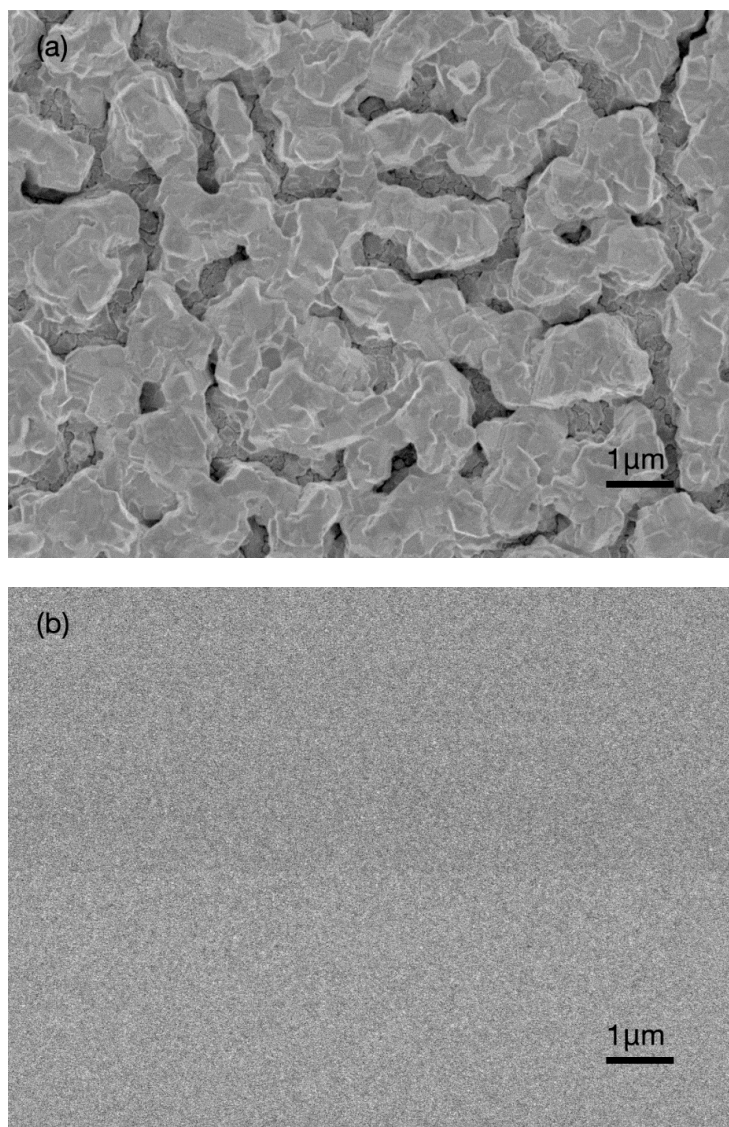


図 4.11: イオン注入前の銀薄膜の構造 (1 万倍).  
成膜時の基板温度は(a)350 °C, (b)室温

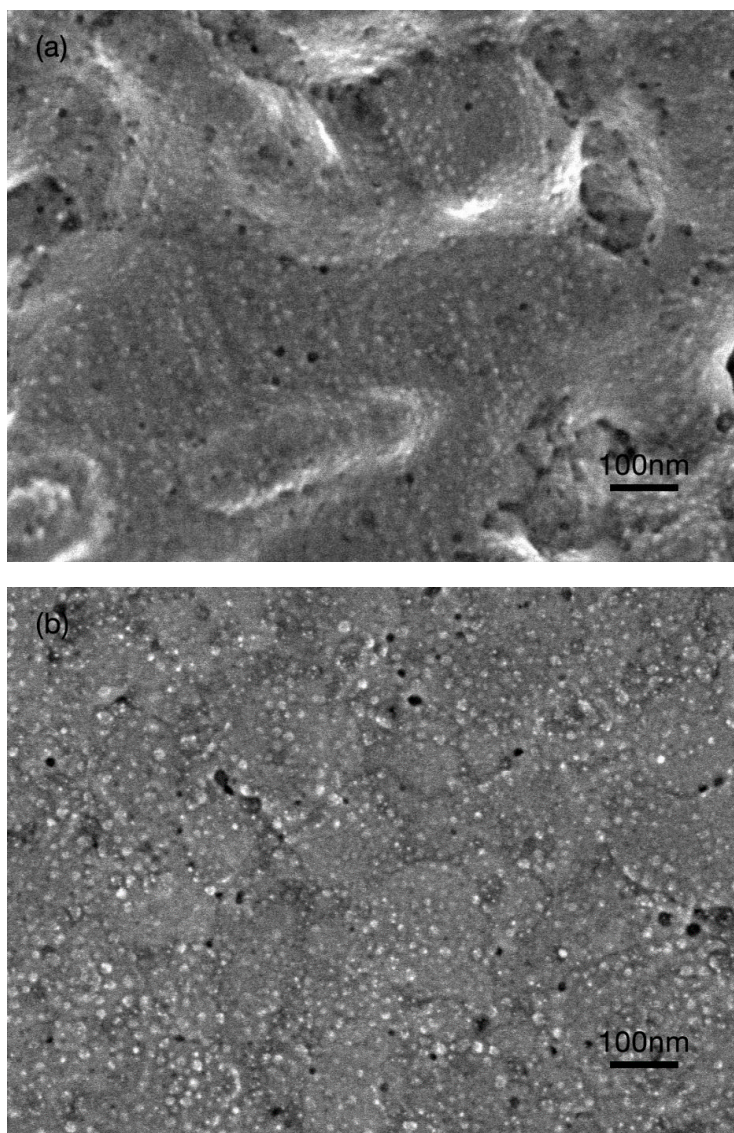


図 4.12: イオン注入直後の銀薄膜の構造 (10 万倍).  
成膜時の基板温度は(a)350 °C, (b)室温.

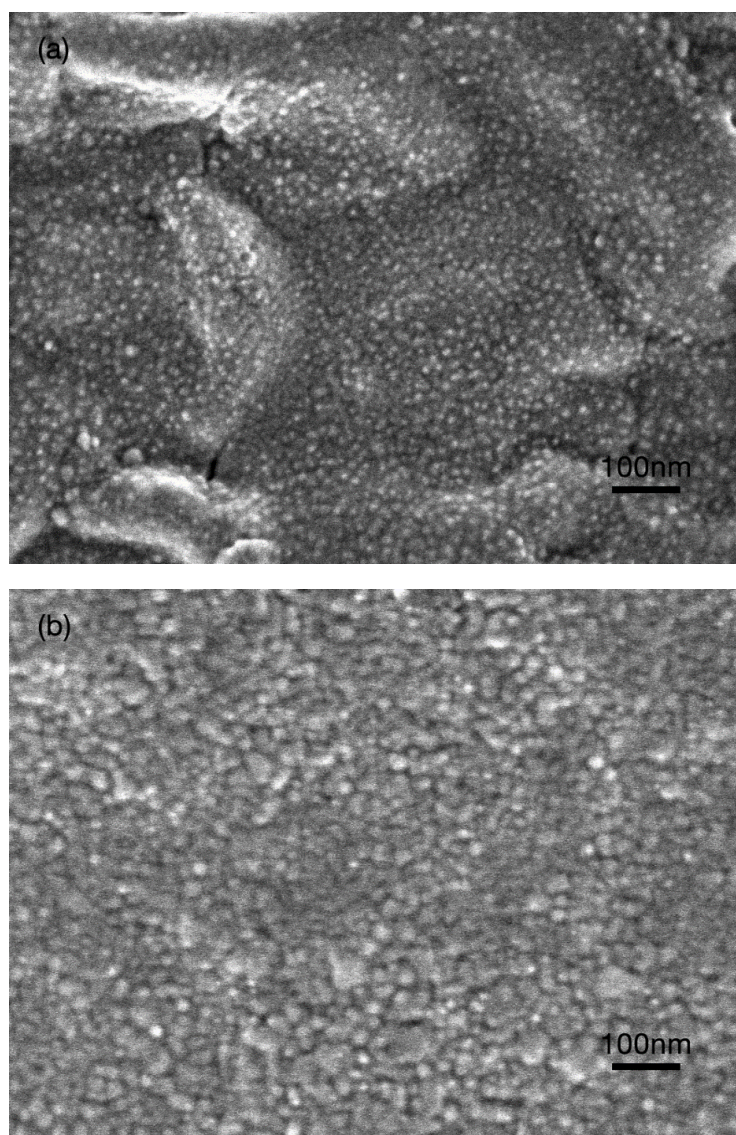


図 4.13: 加熱処理後の CNP 薄膜の構造 (10 万倍).  
成膜時の基板温度は(a)350 °C, (b)室温.



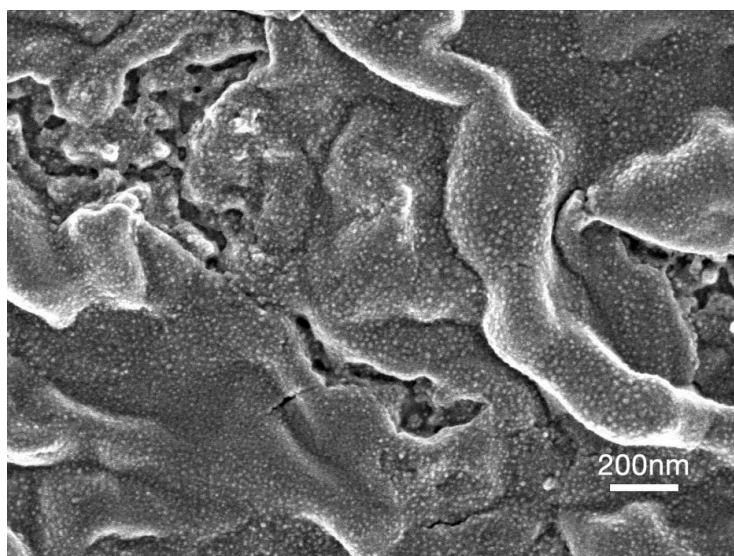


図 4.14: 加熱処理後の CNP 薄膜の構造 (5 万倍). 成膜時の基板温度は 350 °C.

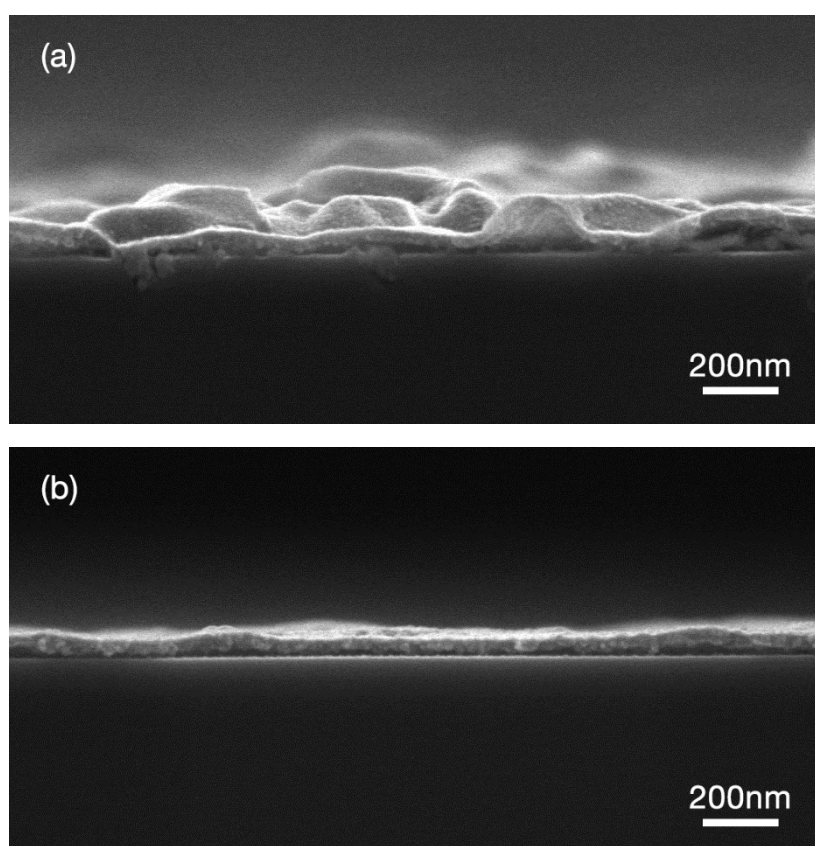


図 4.15: 加熱処理後の CNP 薄膜の断面構造 (5 万倍).  
成膜時の基板温度は(a)350 °C, (b)室温.

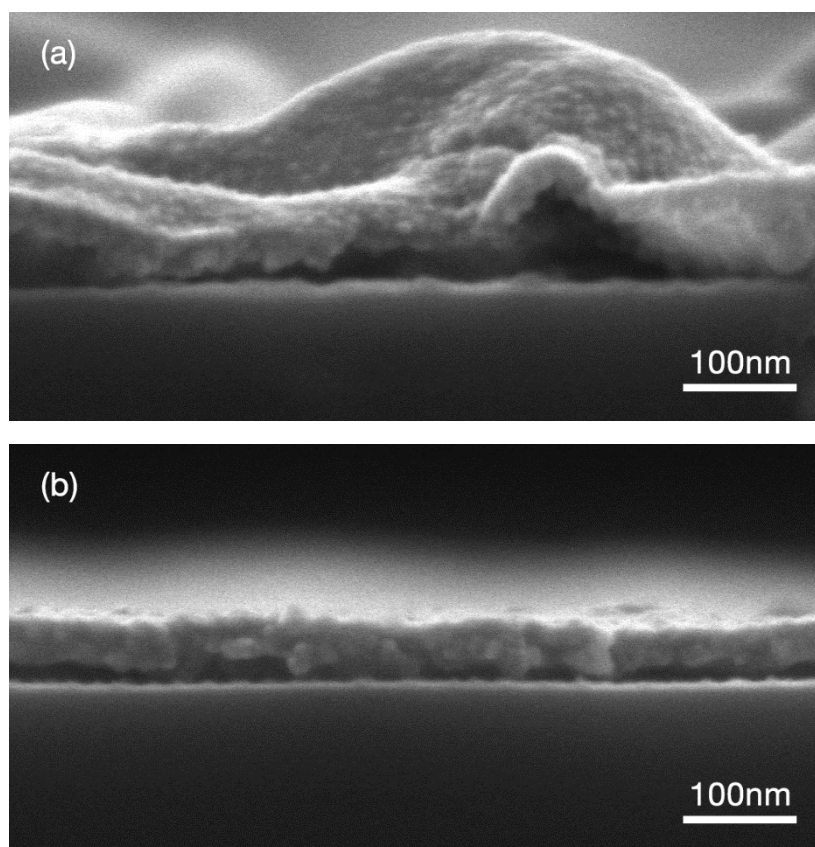


図 4.16: 加熱処理後の CNP 薄膜の断面構造 (15 万倍).  
成膜時の基板温度は(a)350 °C, (b)室温.

続いてラマン分光分析による CNP 構造解析の結果を示す. ラマンスペクトルを図 4.17 に示し, またラマンパラメータを表 4.7 に示す. スペクトルの形状は類似した形状となっているが, 350 °C で製膜された銀薄膜から得られた CNP 薄膜のラマンパラメータに関しては, 通常の CNP 薄膜と比較して  $I(D)/I(G)$  が相対的に高く, または  $FWHM(G)$  の値が相対的に低くなった. つまり 350 °C のサンプルから得られた CNP 薄膜の構造はにおいてはナノグラフェン構造が多少増加していると考えられる. しかし G ピーク位置は同じであり, 全体的な差異は大きくない. これらの結果からアモルファス構造内部の結合状態に差はなく, 表面形状およびアモルファスマトリクスのマクロな構造のみ異なるものと考えられる.

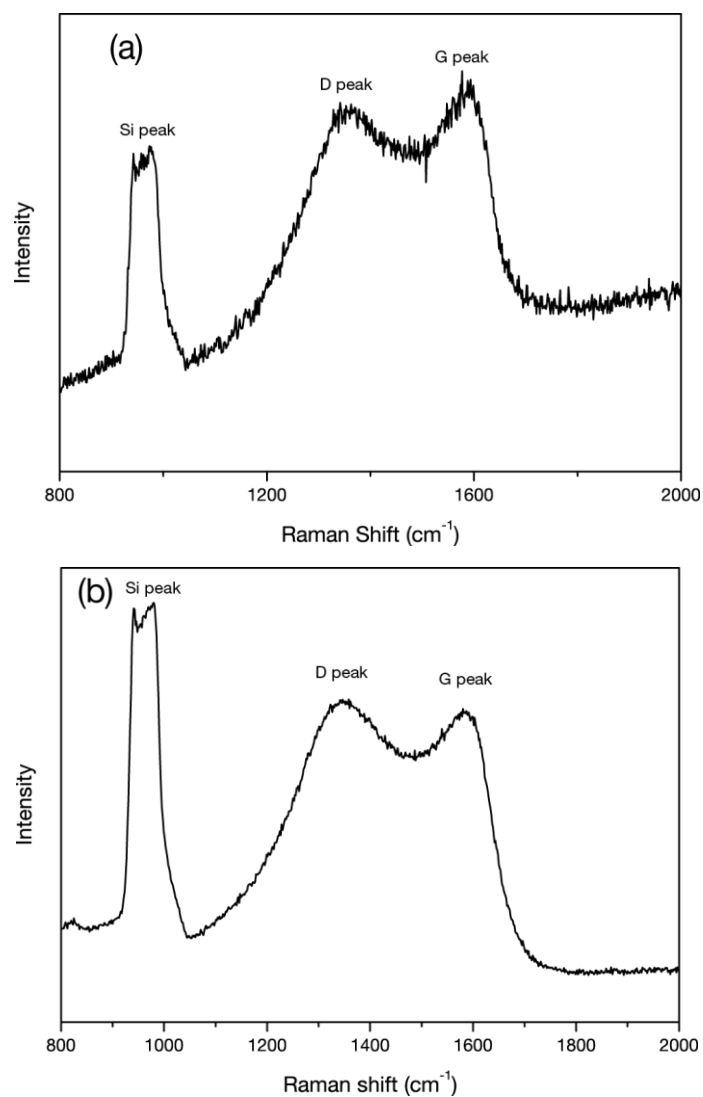


図 4.17: CNP 薄膜のラマンスペクトル. 成膜時の基板温度が(a)350°C, (b)室温.

表 4.7: CNP 薄膜から得られたラマンパラメータ

サンプル	G ピーク位置(cm <sup>-1</sup> )	I(D)/I(G)	FWHM(G) (cm <sup>-1</sup> )
室温	1585	1.09	126
350°C	1584	1.17	116

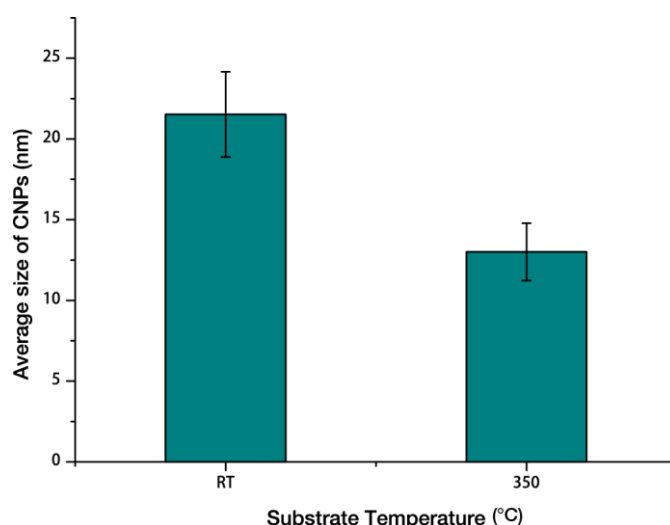


図 4.18: CNP の粒径. (左) 室温 (右) 350 °C. エラーバーは標準偏差を示す.

CNP 成長に及ぼす銀結晶構造の影響について明らかにするために、CNP の粒径について調べた。粒径分布は 4.2.4 項と同様に画像処理を用いて CNP 粒径の平均およびばらつきについて評価した。得られた平均および標準偏差 (エラーバー) を図 4.18 に示す。室温から得られたサンプルについては  $21 \pm 3$  nm 程度であるのに対し、350 °C のサンプルにおいては、 $13 \pm 2$  nm 程度と、粒径が小さいことが確認できる。注入時間はどちらも 3 時間であるため、CNP の成長が 13 nm 程度で停止したということが考えられる。

#### 4.3.4 CNP 成長および薄膜形成に及ぼす銀結晶構造の影響の考察

基板温度を 350°C で加熱した状態で銀薄膜を成膜し、その後 CNP 合成プロセスを経て得られた CNP 薄膜は、膜状構造を形成しつつも、島状に成長した銀薄膜の表面形状をそのままの状態で形成されていたことが、図 4.14 や図 4.15 から明らかとなった。このような形状を保持している理由は二点あると考えられる。

まず銀マトリクスに注入されるカーボンイオンが表面付近で CNP となり、銀の形状にそって集積化されることが原因であると考えられる。第 2 章で示されたイオン注入シミュレーションの結果より、注入されたカーボンイオンは理論的には高々 75 nm 程度までしか侵入できない。つまり銀薄膜表面付近にのみカーボンイオンが滞留する。また、4.2 節の結果より、イオン注入量が増加するにつれて銀表面のスパッタも進行し、銀マトリクス中で成長した CNP が表面に露出する。成長した CNP は銀表面付近にのみ集積しているため、銀を蒸発する段階において銀の元の表面形状を保持したまま CNP 薄膜が形成されるものと考えられる。



もう一点は、CNP の成長に寄与しないカーボンイオンが粒子間に膜状構造を形成したことが原因であると考えられる。図 4.13 や図 4.16 で示されるように、平均 13 nm 程度の粒子の周囲に膜状組織が形成されていることが確認できる。CNP は室温で成膜した銀薄膜の場合と比べて粒径が小さいということは、CNP の成長に寄与したカーボンイオンの総量が室温で成膜した銀薄膜に注入した場合と比較して少ない。すると CNP の成長に寄与していないカーボンイオンは、かわりにこの膜状組織の形成に寄与しているものと考えられる。よって CNP 薄膜の構造は純粋な粒子のみで構成しておらず、アモルファス構造の膜中に CNP が埋め込まれたような構造となっていると考えられる。

しかし、Cabioch らの研究においては、CNP の粒径は単結晶の銀板において合成した場合は 20 nm 程度、一方スパッタリングによる多結晶膜に注入して合成した場合は平均 4 nm から 8 nm 程度という結果を示しており [40]、本章で示すように銀薄膜中の結晶子サイズが小さいと CNP の粒径が小さくなるという相関関係に反している。本章においては結晶子サイズが小さいほど CNP の粒径は大きい結果が得られている。その理由は以下の通り考えられる。Abe らの報告によれば、注入時における基板温度がある閾値以下にあっては、CNP の核生成は粒界や欠陥のみで発生するとされている [72]。本研究で用いたバイポーラ PBII 装置によるイオン注入においては、注入時の温度が約 130 °C (403 K) であるため、粒界でのみ CNP の成長が起こっていると考えられる。すると 350 °C で成膜した銀薄膜においては従来のスパッタ膜と比較して結晶粒の界面における欠陥が少ないため、粒界エネルギーが低くなる [110]。そのため CNP が粒界上で成長しても粒界のエネルギーが低いため、CNP と銀の界面エネルギーと粒界のエネルギーの差が小さく、CNP の成長が抑制されたと考えられる。CNP の形成に寄与できなかったカーボンイオンは上述のとおり銀表面拡散し、アモルファスの膜状構造を形成するものと考えられる。

## 4.4 小結

本章では CNP 薄膜の構造制御を視野に入れ、カーボンイオンの注入量および下地となる銀薄膜構造が、CNP の成長および CNP 薄膜の形成に与える影響について調査し、影響をもたらすメカニズムについて検討を行った。得られた結果について以下に記す。

はじめにカーボンイオン注入量を制御し、カーボンイオンの注入量の変化が CNP の成長および CNP 薄膜の形成に及ぼす影響を検討した。まず注入時間が 2 時間を超過すると CNP の粒径は約 20 nm 程度で高止まりすることを明らかにした。また注入時間の経過につれて、銀薄膜のスパッタリングが発生するが、銀マトリクス中で成長した CNP が表面へ露出すると銀のスパッタ率が低下し、アモルファス構造を表面に形成することを明らかにした。さらに CNP サイズの成長はイオン注入プロセスにおいて主として生じ、加熱処理は CNP の結合状態の変化を主として促すことを明らかにした。また CNP 薄膜の形成については、3 時間注入した場合において、亀裂が発生せず基板全体を覆うため最適な注入時間であると判断した。

結晶性の異なる銀薄膜に対してカーボンイオン注入を行い、銀薄膜の構造が CNP の成長および CNP 薄膜の形成に及ぼす影響について検討した。350 °C の基板温度で成膜した銀薄膜は島状構造をしており、室温で成膜した銀薄膜と比べて結晶粒径が大きいことを確認した。カーボンイオン注入後の観察結果より、350°C のサンプルにおいては CNP の粒径が 13 nm と小さいこと、またアモルファスカーボンの膜状構造が CNP を埋めるように形成されていることを明らかにした。結晶粒の粗大化により粒界エネルギーが低くなるため、CNP の成長が 13 nm 程度で停止し、CNP の成長に寄与しなかったカーボンイオンは銀表面を拡散したのち、アモルファス構造を粒子間に形成したものと考えられる。

## 第 5 章

# CNP 薄膜の固体潤滑剤としての 摩擦摩耗特性の検討

## 5.1 緒言

第4章ではカーボンイオンの注入量および下地となる銀薄膜構造が合成される CNP の成長および CNP 薄膜形成に与える影響について考察した。特に室温で成膜した銀薄膜に対して適切な時間カーボンイオンを注入することにより、アモルファスの生成を抑制しつつ被覆率の高い CNP 薄膜を生成することが可能であることを示した。

さて背景でも述べたように、トライボロジー材料としてのナノ粒子は潤滑油などの液体中における添加剤としての応用に関する研究は進展しているものの、オイルフリーなどの無潤滑環境における固体潤滑材としての応用は進んでいない。なぜなら乾燥雰囲気においては、分散したナノ粒子は摩擦低減の傾向をわずかに示すものの、摩擦面からはナノ粒子が完全に除去されてしまうからである [16]。そこで本研究ではナノ粒子である CNP を集積薄膜化することにより、基材と相手材の界面において確実に接触し、トライボフィルムを形成する状況を構築することを着想した。本章では、前章にて確認した最適条件を以て合成した CNP 薄膜の摩擦摩耗特性に関して基礎的な知見を得て、集積薄膜化の有効性を明らかにした。水素はクリーンなエネルギー源として、燃料電池や水素エンジンなど将来的に水素エネルギー社会の到来が見込まれている。そのような社会においては水素雰囲気下において多くの機械要素を用いることとなり、機械要素における摩擦摩耗によるエネルギー損失が課題となる。DLC 膜においては水素雰囲気下において超低摩擦を示すという報告が多数存在しており、同じ炭素ナノ材料である CNP 薄膜についても、同様に水素雰囲気下において優れた摩擦特性を示すのではないかと着想した。そこで水素雰囲気下における、CNP 薄膜の摩擦特性について調べた。

以下 5.2 節「CNP 薄膜の大気中摩擦特性と集積化の効果」においては、大気中において CNP 薄膜およびシリコン基板に分散したカーボンオニオン (CO) に関して摩擦試験を行い、集積化の効果について評価するとともに、その摩擦摩耗低減メカニズムについて考察する。5.3 節「水素雰囲気下における低摩擦挙動の発現とそのメカニズム」においては、今後の水素エネルギー社会の到来を見据え、水素ガス雰囲気下における低摩擦表面の創生を目的として、水素雰囲気下において摩擦試験を行い、その低摩擦挙動について評価するとともに、相手材に生成された CNP 薄膜による移着膜の構造とその低摩擦発現メカニズムについて、DLC 膜との差異を比較し考察する。5.4 節「小結」では本章で得られた結果について総括する。

## 5.2 CNP 薄膜の大気中摩擦特性と集積化の効果

本節においては大気中において CNP 薄膜および分散 CO について摩擦試験を行い、摩擦特性を比較して集積化の有効性を示すとともに、CNP 薄膜の摩擦摩耗低減効果をもたらすメカニズムについて考察した。従来の CNP は緒言や第1章で述べたように油中に分散させることにより、境界潤滑条件において接触界面に侵入し高面圧下においてその構造を破壊しトライボフィルムを形成することが低摩擦・低摩耗特性を発現させるメカニズムとなっている。しかし無潤滑状態においては基材と相手材とは直接接触するためトライボフィルムを形成することは困難である。そこで CNP を集積薄膜化することにより、基材と相手材の界面に確実に CNP が入り込む状態をこしらえ、境界潤滑下と同様のトライボフィルムによる低摩擦低摩耗特性の発現を狙うことを着想した。

本節ではまず CNP 薄膜とシリコン基板上に分散させた CO とを大気中における無潤滑環境での摩擦試験を実施し、集積化の効果を検証した。また CNP 薄膜によるトライボロジー特性に関する考察を行った。

### 5.2.1 実験・解析条件

#### (1) 供試材

摩擦試験に用いたサンプルは三種類である。ひとつは本研究で開発した CNP 合成プロセスによって得られた CNP 薄膜である。CNP 薄膜の合成条件は表 5.1 のとおりである。第4章から得られた知見をもとに、銀薄膜は成膜時の基板温度が室温のもの、および注入時間を3時間としたサンプルを用いた。図 5.1 に使用した CNP 薄膜の原子間力顕微鏡

(Atomic Force Microscope, AFM) による表面構造を示す。得られた CNP 薄膜の表面粗さは、JIS 規格 B0601:2001 において定義される二乗平均平方根高さ  $R_q$  を用いて評価した場合 [111]、500 nm 四方において 5.83 nm であった。また比較材料として、無処理のシリコン基板およびシリコン基板上にカーボンオニオン (CO, 神港精機製) を分散させた試料を用いた。まずいずれのシリコン基板もエタノールに浸し 10 分間超音波洗浄を行い、その後アセトンに浸し 10 分間超音波洗浄を行った。続いて CO のシリコン基板への分散方法を説明する。分散方法は Maharaj らの手法に準じて行った [16, 54]。CO 粉末 1 mg をエタノール 20 ml 中に投入し、その後超音波洗浄機を用いて 30 分間分散させた。終了後すぐにピペットを用いて CO 混濁エタノール液を取り、数滴 (合計 0.5 ml 程度, CO 粉末 25  $\mu$ g 相当) をシリコン基板上に滴下させ、均一に分散させた。その後ドラフトチャンバー内において、ホットプレートを用いてエタノールを蒸発させた。ホットプレートの温度は 75  $^{\circ}$ C であり、1 分以内に蒸発した。分散した CO のシリコン基板の表面像を図 5.2 に示す。

表 5.1: CNP 薄膜合成条件

基材	シリコン基板の上に作成した銀薄膜（表 3.1(p.54)の合成条件に準ずる）	
イオンソース	CH <sub>4</sub>	
パルス繰り返し数	1 kHz	
正電圧パルス	バイアス電圧	1 kV
	パルス遅れ	-
	パルス幅	5 μs
負電圧パルス	バイアス電圧	-20 kV
	パルス遅れ	20 μs
	パルス幅	2.5 μs
圧力	0.1 Pa	
流量	3 sccm	
外部 RF 電源	プラズマ励起時のみ使用	
	300 W	
注入時間	3 h	
銀蒸発プロセス	表 3.4(p.55)のプロセス条件に準ずる	

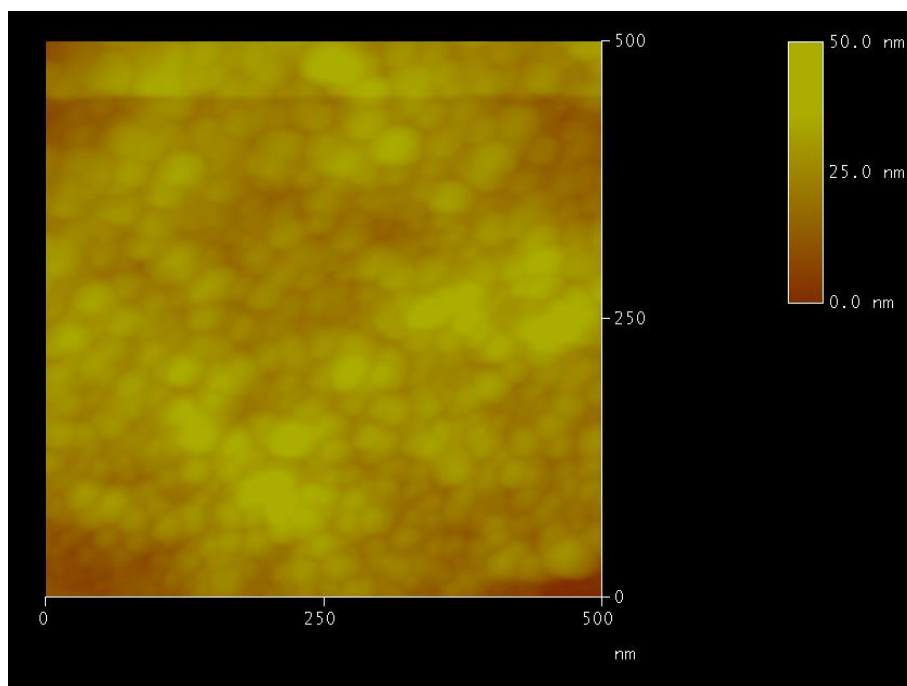


図 5.1: CNP 薄膜の AFM 像 (500nm 四方)

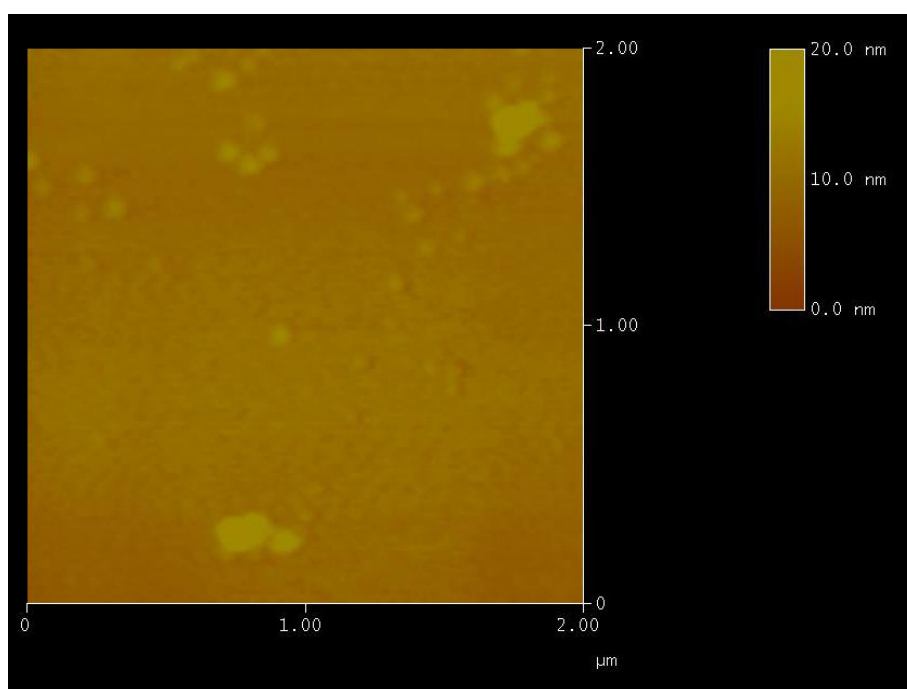


図 5.2: 分散 CO シリコン基板の表面 AFM 像 (2μm 四方)

(2) 摩擦試験装置と試験条件

摩擦試験にはボールオンディスク型回転摩擦試験機を用いた。試験機は CSM Instruments 製トライボメーターTRB を用いた。試験機の写真を図 5.3 に、構造の概要図を図 5.4 に示す。まずピンに使用する相手材（球）を固定する。次にステージ部にサンプルを固定し、サンプルとピンを接触させ、ピン上部に所望の重量をかけることにより、サンプルに負荷を与える。そしてステージが回転することにより摩擦が開始する仕組みである。トライボメーターの仕様を表 5.2 に示す。

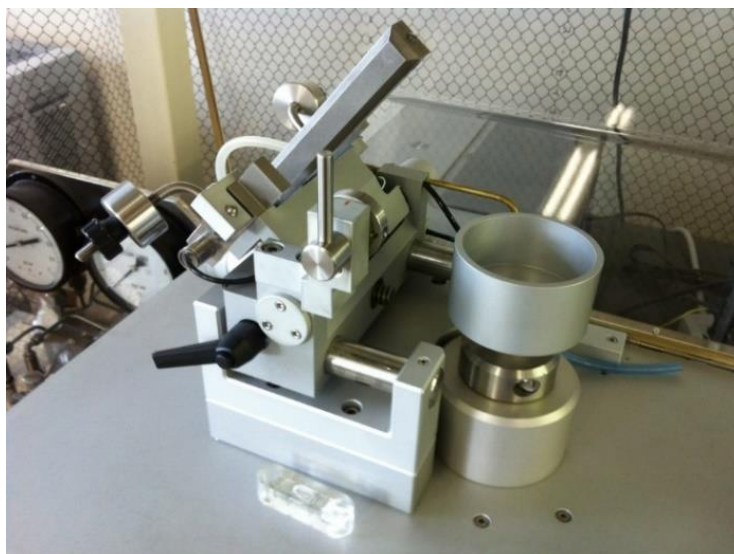


図 5.3: トライボメーターの外観図

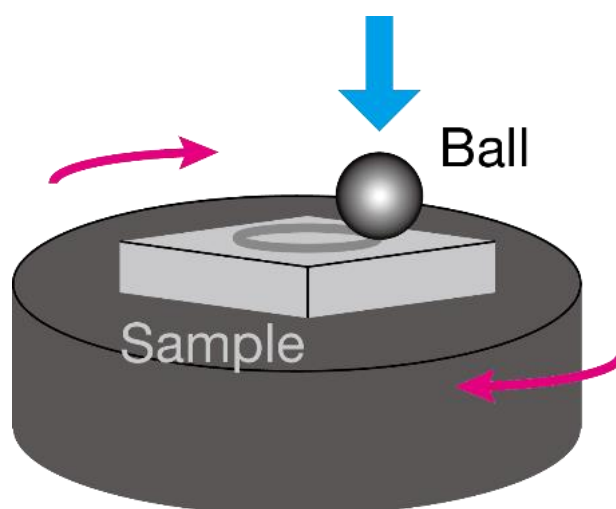


図 5.4: 摩擦試験の概要図



表 5.2: トライボメーターの仕様

負荷荷重	Max 60 N
最大摩擦力	10 N
摩擦力分解能	0.005 N
回転速度	0.3~500 rpm
試料径	Max 30 mm

使用した相手材は JIS SUJ2 (AISI52100, 高炭素クロム軸受鋼) 球であり, 等級 G20 (直径不同:  $0.5 \mu\text{m}$ , 真球度:  $0.5 \mu\text{m}$ , 表面粗さ:  $0.032 \mu\text{m}$ , いずれも最大値) のものを使用した. 表 5.3 に SUJ2 の添加物組成表を, および表 5.4 に使用した SUJ2 球の機械的特性を示す. 球の直径は  $6.0 \text{ mm}$  である. SUJ2 球はサビ防止のため, 表面に油膜を施して保管されているため, 初めに水で薄めた中性洗剤液に球を入れて 10 分間超音波洗浄を行う. 次に球を取り出したのち蒸留水でリンスする. 球をドライヤーで乾燥させたあと, エタノール液に浸し, 10 分間超音波洗浄を行う. 続いてアセトン液中で 10 分間超音波洗浄を行い, その後乾燥させる. ピンにセットする際は表面に目視で確認できる大きさのコンタミが付着していないかどうかを, 光学顕微鏡を用いて確認する. その後ただちにピンに球を設置し, 摩擦試験機に固定する. サンプルはステージに固定するが, 固定用治具の設計の都合上, サンプルの大きさが最低  $20 \text{ mm}$  角必要である. しかし今回用いた CNP 薄膜のサンプルは高々  $10 \text{ mm}$  角のサイズである. そのため新たに  $20 \text{ mm}$  角以上のシリコン基板を別に用意し, 接着剤を用いてサンプルをシリコン基板の上に固定した. この処置によりサンプルをステージ上に固定でき, 摩擦試験を行うことが可能となった.

摩擦試験の各条件を表 5.5 に示す. 荷重は  $1 \text{ N}$  とし, シリコン基板を相手材とするヘルツ接触直径および接触圧力を計算すると [112], 約  $58 \mu\text{m}$  および約  $581 \text{ MPa}$  程度である. 速度は  $10 \text{ mm/s}$ ,  $1000$  回回転させ, 約  $6 \text{ m}$  しゅう動させた. 試験時の室温は  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 湿度は  $22 \%$  であった.

表 5.3: SUJ2 の添加元素の組成 (値は%) (文献 [113])

材料	C	Si	Mn	Cr	Mo
SUJ2	0.95~1.10	0.15~0.35	~0.50	1.3~1.6	~0.08

表 5.4: SUJ2 球およびシリコンの機械的特性 (文献 [114, 115])

材料	ヤング率 (GPa)	ポアソン比
SUJ2	210	0.3
Si	188	0.177

表 5.5: 摩擦試験条件

試験球	SUJ2 Ball ( $\phi$ 6 mm)
荷重	1 N
線速度	10 mm/s
雰囲気	大気中 (25 °C 22 RH%)
摺動距離	6.28 m (1000 laps)
供試材	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. CNP 薄膜</li> <li>2. 分散 CO シリコン基板</li> <li>3. 無処理シリコン基板</li> </ol>

### (3) 観察・解析手法

試験後, CNP 薄膜等の摩耗痕の観察は光学顕微鏡および SEM を用いて行った. また摩耗痕の分析はラマン分光分析および XPS を用いて行った.

## 5.2.2 摩擦試験の結果

CNP 薄膜，分散 CO シリコン基板および無処理シリコン基板の摩擦係数の推移を図 5.5 に示す．CNP 薄膜の摩擦係数は初期の摩擦段階では 0.2 から 0.1 までゆるやかに減少したが，その後上昇に転じ，最終的には 0.2 前後まで振動を伴いながら上昇した．一方分散 CO においては，摩擦係数は 0.4 から 0.5 の間において推移した．表面に何も処理を施していないシリコン基板は 0.7 程度で推移した．以上の結果から，CNP 薄膜が大気中において摩擦低減に効果的であることが示されたが，摩擦係数は徐々に上昇しているため，薄膜が徐々に摩滅している可能性も示唆している．

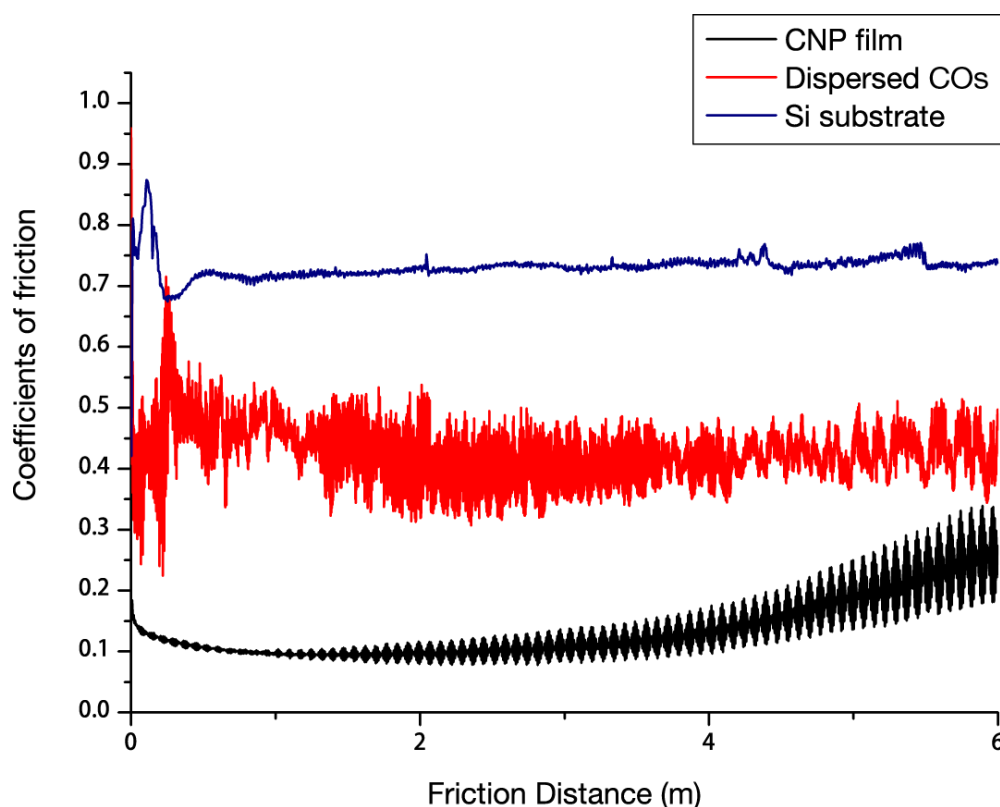


図 5.5: 大気中における各サンプルの摩擦係数の推移

(黒：CNP 薄膜，赤：分散 CO シリコン基板，青：無処理シリコン基板)

## 5.2.3 SUJ2 球上移着膜の解析

図 5.6 に CNP 薄膜, 分散 CO シリコン基板および無処理シリコン基板の摩擦試験の相手材として使用した SUJ2 球の摩擦試験後の摩耗痕を, 光学顕微鏡で撮影した画像を示す. 摩耗痕の直径は, 無処理シリコン基板が  $298\ \mu\text{m}$  であり, CNP 薄膜の場合は  $168\ \mu\text{m}$  であった. 摩耗痕の直径の増加は基板との接触による摩耗現象の進行による影響である. CNP 薄膜の場合は無処理シリコン基板の場合と比較して摩耗量が減少されていることが分かった. 一方分散 CO シリコン基板の場合は  $135\ \mu\text{m}$  と CNP に比べて小さい. しかし実際の摩耗痕表面を観察してみると, 移着膜が半分程度にのみ形成されており, 移着膜が存在しない部分においては完全に摩耗されていることが分かる. 一方で CNP 薄膜の摩耗痕は先端に茶色の付着物が存在し, 接触面には黒および虹色の移着膜が形成されている様子が確認できる. つまり SUJ2 球の接触面を移着膜が保護していると考えられる.

CNP 薄膜の相手材となった SUJ2 球の摩耗痕に関して, より詳細な分析を行った. 摩耗痕のラマン分光分析結果について示す. SUJ2 球上の摩耗痕の拡大像およびラマン分光分析の結果を図 5.7 に示す. (a)は SUJ2 球の摩耗痕の拡大像であり, (b)は黒のスペクトルが摩耗痕から得られたスペクトル, 赤のスペクトルは基板上的 CNP 薄膜から得られたスペクトルである. 移着膜のスペクトルは元の CNP 薄膜と同じく G ピークおよび D ピークが分離したスペクトルとなっている. しかしスペクトルのバックグラウンドが低波数側から高波数側にかけて上昇していることが分かる. アモルファスカーボン構造においてラマンスペクトルを取得した際, このようにバックグラウンドが上昇する原因としては, アモルファス構造内で炭素と水素原子の結合に由来する蛍光現象であるとされている [103, 116]. つまり移着膜においては水素と結合した炭素が増加した可能性が考えられる.

一方分散 CO シリコン基板の相手材の SUJ2 球上の摩耗痕からは, ラマン分光分析の結果 G ピークおよび D ピークに相当するスペクトルを得ることは出来なかった. つまり分散 CO の場合はドライな環境下においては, 摩擦面上に効果的な移着膜が形成されなかったと考えられる.

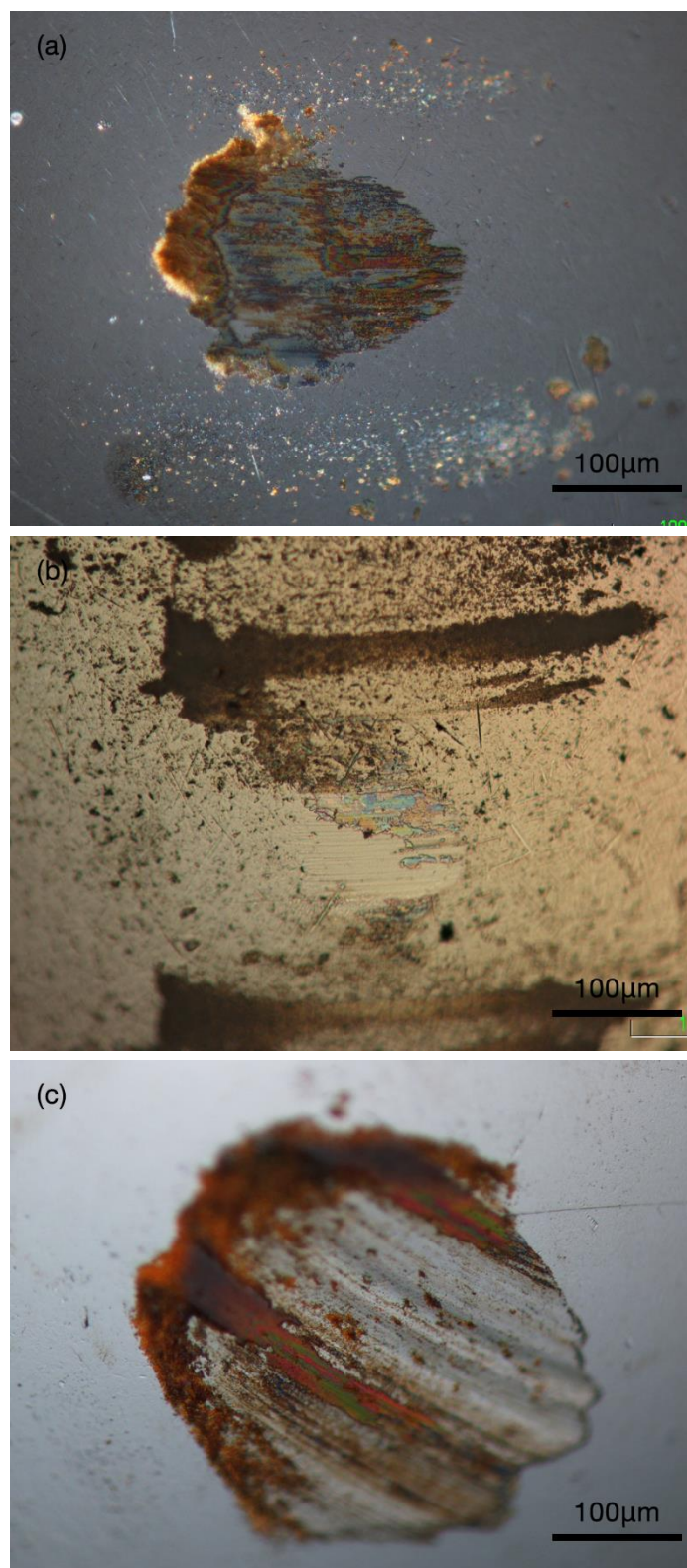


図 5.6: 光学顕微鏡による SUJ2 球上摩耗痕の観察像。  
(a)CNP 薄膜, (b)分散 CO シリコン基板, (c)無処理シリコン基板

話題を CNP 薄膜の摩耗痕の解析に戻す。表 5.6 にラマンスペクトルを基に得られたラマンパラメータを示す。元の CNP 薄膜のパラメータを比較すると G ピーク位置は  $1600 \text{ cm}^{-1}$  にまでシフトしており、グラファイト結晶化がさらに進展していることが考えられる。FWHM(G)の値も減少していることからその可能性が示される。しかしその一方で、 $I(D)/I(G)$ の値が減少している。DLC の移着膜の場合、 $I(D)/I(G)$ は増加する傾向を示すことが報告されており [117]、せん断によって DLC 表面のグラファイト結晶化が進展するためと言われている。その場合においては、G ピーク位置は高波数側にシフトし、半値幅も減少する。

CNP 薄膜由来の移着膜および摩耗粉については、次のような可能性が考えられる。CNP 薄膜は先に述べたように  $I(D)/I(G)$ が元々高い値を示し、CNP 構造中にナノクリスタルグラファイト構造を多く持つ。G ピークは炭素原子の二重結合の振動モードに対応しているのに対し、D ピークは六員環構造のエッジ部における周方向へのブリージングモードに起因している [102, 118]。D ピークの強度はナノクリスタルグラファイトが構成するクラスタのエッジの長さに比例する。つまり  $I(D)/I(G)$ とは、六員環構造の総数に対するナノクリスタルグラファイトが占める領域の外周部における六員環の数の比ということになる。その比はナノクリスタルグラファイトのクラスタの大きさだけでなく、クラスタの個数にも依存するため、図 5.8 に示すように、 $I(D)/I(G)$ は単純にナノクリスタルグラファイトのサイズが大きいきに最大となるわけではない。ナノクリスタルグラファイトのサイズがある程度増加するにつれて、ナノクリスタルグラファイト構造を形成する炭素原子数に比例して D ピークの由来となるナノクリスタルグラファイトのエッジ部を構成する炭素原子数が減少するため、またアモルファス構造に存在するナノクリスタルグラファイトの数は減少するため、 $I(D)/I(G)$ は減少すると考えられている。通常の DLC 膜はナノクリスタルグラファイトクラスタの数が少ないため  $I(D)/I(G)$ は比較的低い値をとるが [102]、摩擦によって DLC の移着膜の構造は欠陥や結合角などの乱れが減少するため、 $\pi$ 結合によるナノクリスタルグラファイトクラスタが増加し、 $I(D)/I(G)$ が大きくなると考えられている [119]。しかし CNP においては元から  $I(D)/I(G)$ が高く、ナノクリスタルグラファイトクラスタを多く生成していると考えられる。するとせん断力によってよりグラファイト結晶化が進行し、ナノクリスタルグラファイトクラスタがそれぞれの領域の間で結合し、より大きなクラスタを生成することになる。するとクラスタサイズが大きくなる一方で、クラスタの数は減少する。それによりクラスタの外周部が減少し、D ピークが相対的に低くなったと考えられる。つまり、移着膜や摩耗痕はしゅう動後よりドメインの大きいナノクリスタルグラファイト構造を形成したということが考えられる。

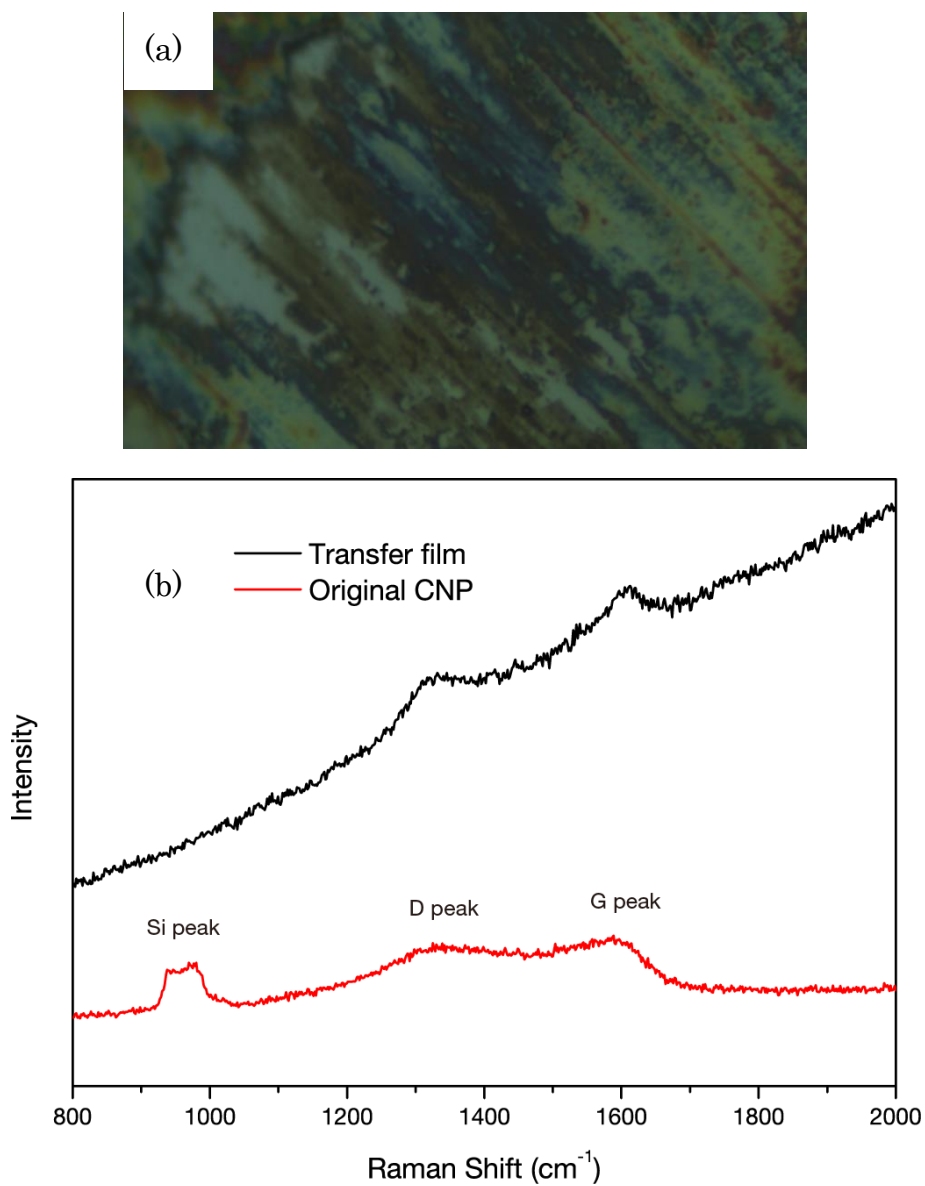


図 5.7: SUJ2 球上の摩耗痕の拡大像とラマンスペクトル.

(a) 摩耗痕の拡大像, (b)SUJ2 球上の移着膜および CNP 薄膜のラマンスペクトル

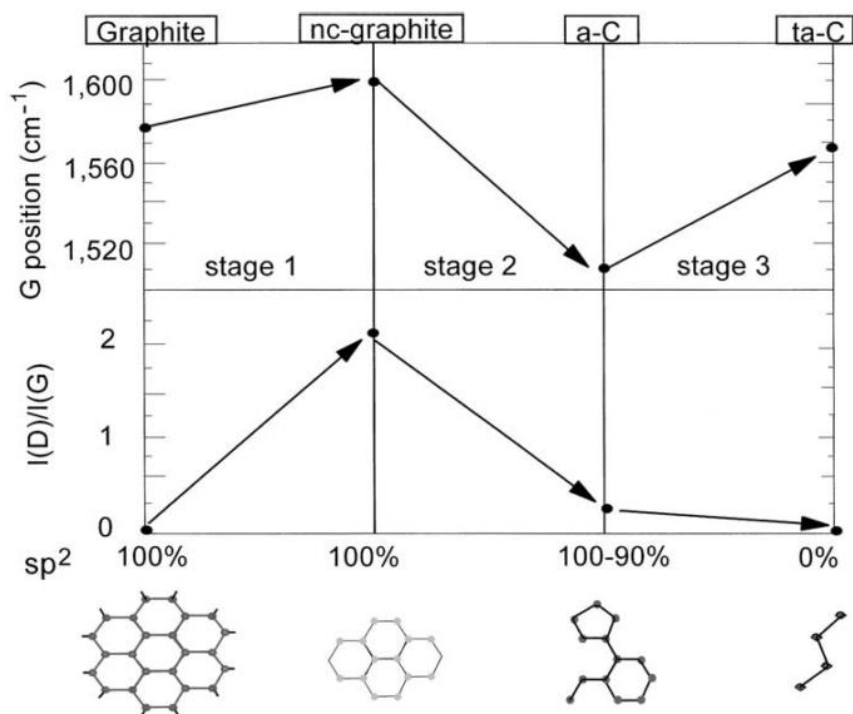


図 5.8: G ピーク位置および ID/IG 比に与えるナノクリスタルグラファイト構造の影響  
(文献 [102, 118])

表 5.6: 摩耗痕におけるラマンパラメータ

	G ピーク位置 (cm <sup>-1</sup> )	I(D)/I(G)	FWHM(G) (cm <sup>-1</sup> )
SUJ2 球上移着膜	1601	0.85	101
元の CNP 薄膜	1591	1.13	125



#### 5.2.4 基板上しゅう動痕の解析

次に CNP 薄膜基板の上しゅう動痕について、光学顕微鏡で観察した像を図 5.9 に示す。しゅう動痕中央部において変色した層状構造(c)が観察された。一方しゅう動痕内ではあるが中央部より少し外れた部分(b)においては摩耗痕の外側の CNP 薄膜と比較してコントラストが薄いことが確認できる。また(d)においては白色となっている。図 5.9 中の白矢印で示す部分がしゅう動痕の内部であるが、しゅう動痕の外側に摩耗粉が掃き出された様子は観察されなかった。

一方分散 CO シリコン基板における摩擦痕を図 5.10 に示す。しゅう動痕上には図 5.9 で観察されるような変色した膜状構造は存在せず、その周囲に CO 粉末が掃き出されている様子が観察された。つまり CO は基板と相手材の界面に侵入しなかった可能性が考えられる。

CNP 薄膜上のしゅう動痕についてラマン分光分析を行った。分析箇所は図 5.9 中の(a)～(d)に対応する。(a)は元の CNP 薄膜、(b)は摩耗痕中央部、(c)は摩耗痕中央部より外れた部分、(d)は白色部分である。ラマンスペクトルを図 5.11 にそれぞれ示す。(c)については G ピークと D ピークが分離し、かつ蛍光の影響によるバックグラウンドの上昇の伴うスペクトルが得られた。一方で(b)においては(a)の元の CNP 薄膜と同じ形状のスペクトルが得られた。(d)については炭素を示すスペクトルは得られなかった。表 5.7 に各ラマンスペクトルから得られたラマンパラメータを示す。(c)に関しては、表 5.6 における移着膜と似たようなパラメータが得られた。すなわち G ピーク位置が高波数側にシフトし、 $I(D)/I(G)$ が減少、半値幅が減少したデータが得られた。このスペクトルは図 5.7(b)で示す移着膜のスペクトルと同じ傾向を示しており、移着膜と同様の構造を形成していると考えられる。

一方で(b)に関しては元の CNP 薄膜と同じ傾向のスペクトルが得られた。 $950\text{ cm}^{-1}$ 付近のシリコン基板由来のピークと相対的に比較すると、(b)の部分から得られた強度は(a)と比較して減少したことがわかる。つまり(b)の部分は CNP が摩擦により損耗しているものの元の CNP 薄膜の構造を保持していることが考えられる。しかし(d)においては G ピークおよび D ピークが得られないため、CNP が完全に摩耗し基板が露出したと考えられる。

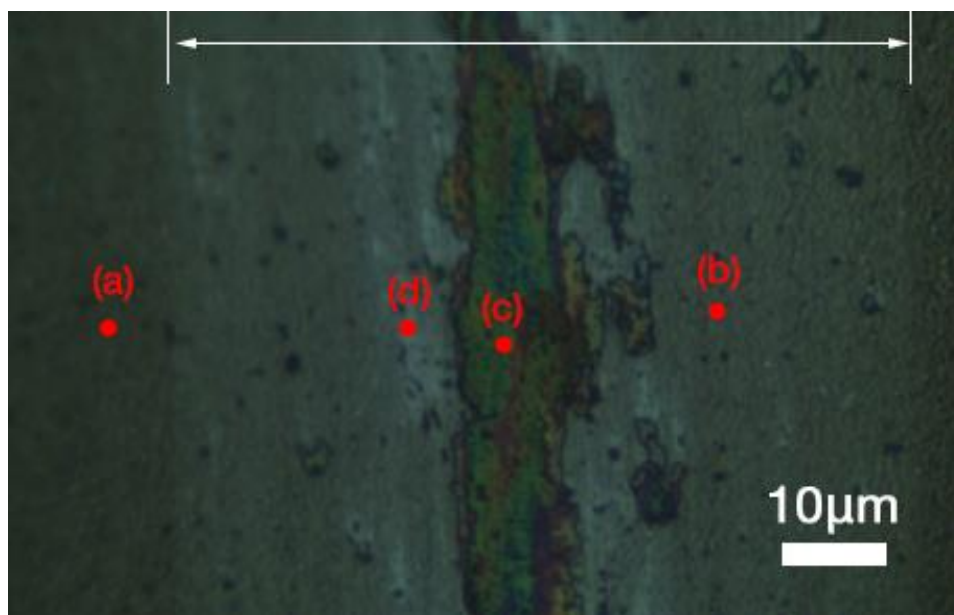


図 5.9: CNP 薄膜の基板上しゅう動痕 (白矢印はしゅう動痕の範囲を示す)

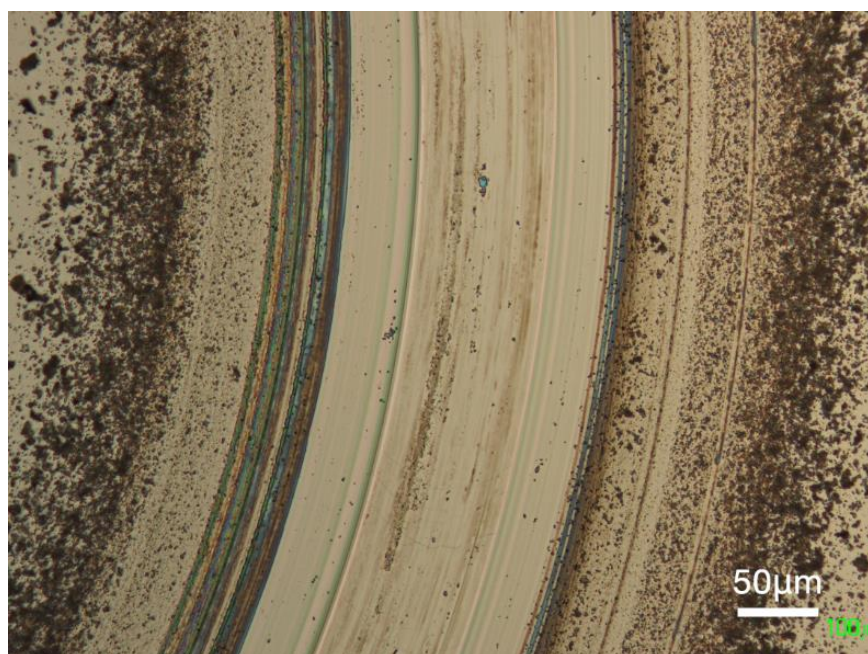


図 5.10: 分散 CO シリコン基板の上のしゅう動痕

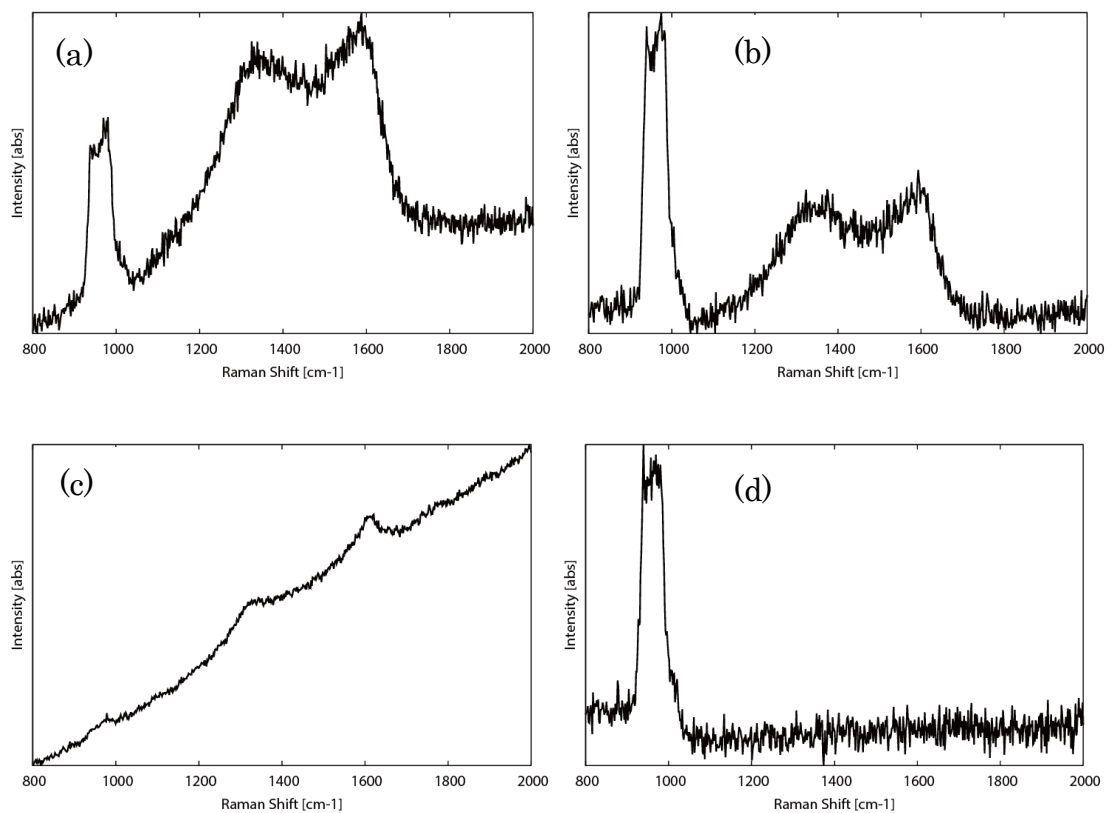


図 5.11: しゅう動痕内の各箇所 (図 5.9 の(a)~(d)に対応) におけるラマンスペクトル  
 (a)CNP 薄膜, (b)中央部とは異なるしゅう動痕,  
 (c)しゅう動痕中央部, (d)中央部とは異なるしゅう動痕白色部

表 5.7: 基板上摩耗痕のラマンパラメータ

	G ピーク位置 (cm <sup>-1</sup> )	I(D)/I(G)	FWHM(G) (cm <sup>-1</sup> )
(a) CNP 薄膜	1591	1.13	125
(b) 摩耗痕サイド	1593	1.03	121
(c) 摩耗痕中央部	1603	0.88	107
(d) 基板露出部	-	-	-

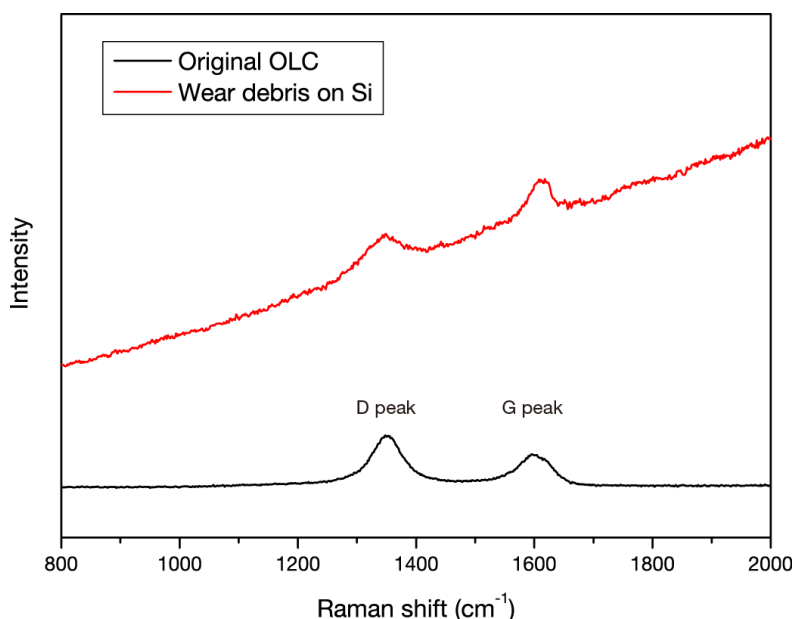


図 5.12: 分散 CO のラマンスペクトル (黒) および摩擦後にしゅう動痕外に掃き出された摩耗粉のラマンスペクトル (赤)

しかし、分散 CO シリコン基板においては、しゅう動痕上ではラマンスペクトルを得ることが出来なかった。そのためしゅう動痕には界面の接触を保護するような膜などが存在しないと考えられる。しゅう動痕外に掃き出された粉末から得られたラマンスペクトルを図 5.12 に示す。比較として元の CO のピークを併せて示す。掃き出された粉末は図 5.11(c) で示したものと同様に、G ピーク位置が高波数側にシフトし、蛍光によるバックグラウンドを有するラマンスペクトルを持つので、摩擦によって CO が変形すると考えられる。しかし摩擦によって変形した粉末はしゅう動痕外に掃き出されてしまい、移着膜の形成には寄与していない。

次に、SEM を使用してしゅう動痕中央部に存在する膜状構造を観察した。図 5.13 に CNP 薄膜基板の上のしゅう動痕中央部 (図 5.9(a)) の表面構造の観察像を示す。膜状構造は魚の鱗のような層状の構造をしていることがわかる。しかし層状構造の中には粒子が観察され、その粒子の大きさは、最小で約 20 nm 程度である。つまりこの粒子は CNP であると推察できる。この層状構造の膜は CNP 薄膜が摩擦によって生じたものと考えられる。

しゅう動痕中央部の表面構造についてさらに XPS で分析を行い、炭素原子の結合状態について調べた。C1s のスペクトルおよびピーク分離したものを図 5.14 に示す。また表 5.8 にピーク分離によって得られた化学結合比率を示す。 $sp^2/(sp^2+sp^3)$  の値が 83.8 % を示しており、元の CNP 薄膜の 74.8 % と比較すると増加している。つまりしゅう動痕の表面は摩擦により  $sp^2$  結合が増加したことが考えられる。

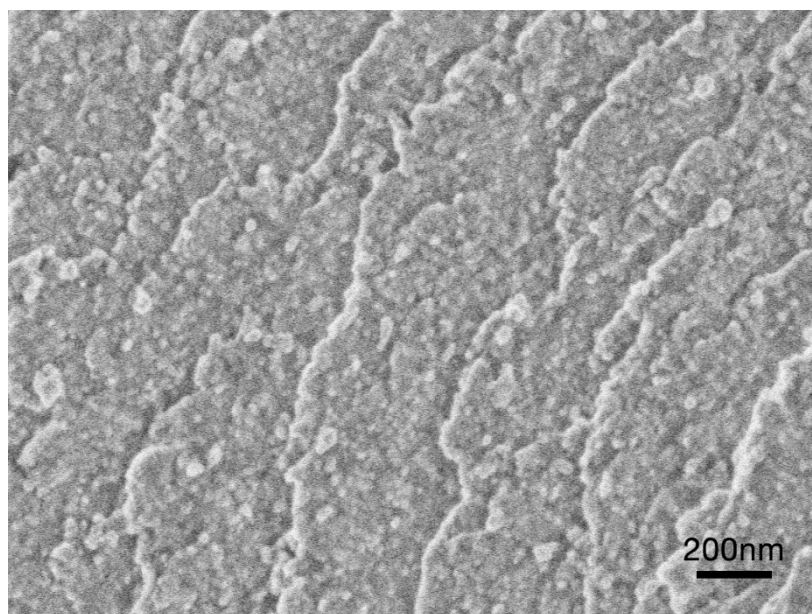


図 5.13: しゅう動痕中央部の SEM 観察像

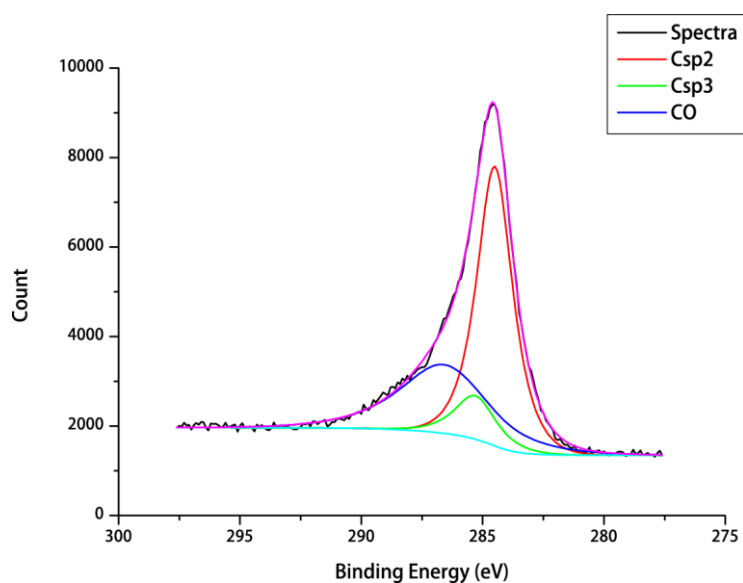


図 5.14: しゅう動痕中央部の C1s スペクトルおよびピーク分離

表 5.8: XPS 分析による摩耗痕中央部の化学結合比率

測定箇所	sp <sup>2</sup> 結合 (%)	sp <sup>3</sup> 結合 (%)	C-O 結合 (%)	sp <sup>2</sup> /(sp <sup>2</sup> +sp <sup>3</sup> ) (%)
CNP 薄膜	63.88	21.51	14.62	74.8
しゅう動痕中央部	55.94	10.00	34.06	83.8

### 5.2.5 考察

#### (1) 集積化の有効性

まず CNP 薄膜による集積化の有効性について、分散 CO シリコン基板との比較をもとに明らかにした。摩擦係数は CNP 薄膜において 0.1 から 0.2 を示し、分散 CO シリコン基板において示された 0.4 から 0.5 と比較して低い値であることが示された。摩擦試験後に SUJ2 球および基板上のしゅう動痕を観察・解析した結果から、CNP 薄膜においては接触界面において、移着膜およびしゅう動痕上に膜状構造が形成されていたのに対し、分散 CO シリコン基板においては移着膜および膜状構造は確認されず、しゅう動の外部に摩耗粉が掃き出されていたことが確認された。この移着膜および膜状構造の形成の有無が、摩擦挙動に影響を与えたと考えられる。

接触界面に移着膜の形成が CNP 薄膜においては実現し、分散 CO シリコン基板においては得られなかった理由は以下の通りであると推察される。まず CNP 薄膜はシリコン基板全体を覆っているため、相手材との接触界面において CNP が必ず挟まれる。CNP は摩擦によって変形し、膜状構造を生成したと考えられる。一方で分散 CO シリコン基板の場合は、初期の基板と相手材が直接接触しているため、摩擦試験時に基板と相手材の界面に必ずしも CO が入り込むとは限らない。その結果しゅう動面に CO が残存しなかったと考えられる。しゅう動面に CO が残存しなかった結果、相手材である SUJ2 球の接触面においても移着膜が形成されていないといった結果になったと言える。

以上より、CNP の集積化が摩擦低減に有効であった理由として、CNP が確実に接触界面に入り込み、相手材に移着膜を、およびしゅう動面上に膜状構造を形成したことが考えられる。このような移着膜や膜状構造などが、接触界面を保護する役割を果たすいわゆるトライボ膜として機能し、摩擦摩耗の低減に大きな役割を果たしていると考えられる [24, 48]。先行研究において、 $\text{MoS}_2$  や  $\text{C}_{60}$  のナノ粒子を集積化させた際に接触界面上において、基材および相手材の表面にナノ粒子由来のトライボ膜が生成され、摩擦摩耗を低減したという報告が存在する [11, 24]。本研究においても、無潤滑環境下においても CNP 薄膜によって接触界面にトライボ膜が生成され、基材と相手材の直接的な接触を避ける保護膜としての役割を果たしたということが考えられる。



## (2) トライボ膜の生成メカニズムと摩擦低減への寄与

続いて、SUJ2 球接触面上や CNP 薄膜のしゅう動痕上にトライボ膜が生成したメカニズム、およびトライボ膜による摩擦摩耗低減メカニズムについて考察した。形成された移着膜およびしゅう動痕上の膜状構造は、図 5.7 および図 5.11(c)に示すラマン分光分析のスペクトルから、その構造は同様の構造であること、大規模なグラファイト結晶化が進行したアモルファスカーボン構造を形成していることであることが確認された。また図 5.13 の膜状構造の SEM 像より、層状の構造を形成しており、構造において CNP と思われる粒子が多数存在していることが確認された。つまりこれらの移着膜や膜状構造は CNP 薄膜由来であると考えられる。

CNP 薄膜は摩擦により、相手材と接触する。このとき CNP は接触界面における極圧場によってその粒子構造が破壊され、他の粒子と結合し、連続的な構造を形成すると考えられる。この現象は大気中においても同様に観察された。機械的な力場において CNP が破壊され、他の粒子と結合する際、多量のダングリングボンドが生成されると考えられる。

例えば第 1 章でも示したように大前らは C<sub>60</sub> 粉末を乳鉢に入れ手で粉碎実験を行った [52]。粉碎を行った C<sub>60</sub> 粉末について電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance, ESR) により分析を行った結果、C<sub>60</sub> にはダングリングボンドが存在しないため ESR のスペクトルは理論的には検出されないが、粉碎時間が長くなるにつれそのスペクトル強度が大きくなることが確認されている。つまり機械的な粉碎により C<sub>60</sub> 構造の内部の C-C 結合が解離し、ダングリングボンドが増加していることを示している。小野寺は C<sub>60</sub> が極圧場における摩擦現象を、分子シミュレーションを用いて評価し、その結果図 5.15 に示すように C<sub>60</sub> の内部の C-C 結合が解離し、他の C<sub>60</sub> との結合が増加していることを明らかにした [24]。つまり、摩擦により C<sub>60</sub> 内部に多量のダングリングボンドを発生し、他の元素と結合しやすい状態となっていることが分かる。このように接触界面における C<sub>60</sub> はダングリングボンドが増加し、他の C<sub>60</sub> と結合し、アモルファスカーボンのトライボ膜を形成するものと考えられている [24]。

この現象が CNP においても同様に発現しており (小野寺も CO において同じメカニズムによるトライボ膜の生成の可能性を指摘している)、摩擦によって CNP 中の C-C 原子同士の間が解離が発生し、他の CNP と凝着して、SUJ2 球上およびしゅう動痕上にトライボ膜を生成したと考えられる。得られたトライボ膜は、元の CNP よりも G ピーク位置が高波数側にシフトし、FWHM(G)の値も減少している。そのため摩擦によりトライボ膜はグラファイト結晶化が進展したものと考えられる。

また、形成されたトライボ膜の表面層は XPS の C1s スペクトルから、sp<sup>2</sup> 結合状態が多く占めていること、また酸素および水分を由来として酸化されたと考えられる。これらの相対する接触面では、相対するグラファイト構造に起因する潤滑現象によって低摩擦を発

揮していたと考えられる [120]. また, トライボ膜表面の酸化による表面の不活性化により, 相対する界面における凝着現象を抑制し, 低せん断抵抗を発現させたとも考えられる. 大気中においては大気中の酸素や水分によって固体表面や CNP 薄膜の表面, 移着膜の表面に様々な影響を与えるため, 摩擦面においては種々の化学反応が発生しており複合的な要因が存在すると考えられる. いずれにせよ, CNP 薄膜が接触界面において連続的なトライボ膜を形成し, 低せん断抵抗を発現することから, 無潤滑下において CNP 薄膜が摩擦摩耗低減に寄与したと考えられる.

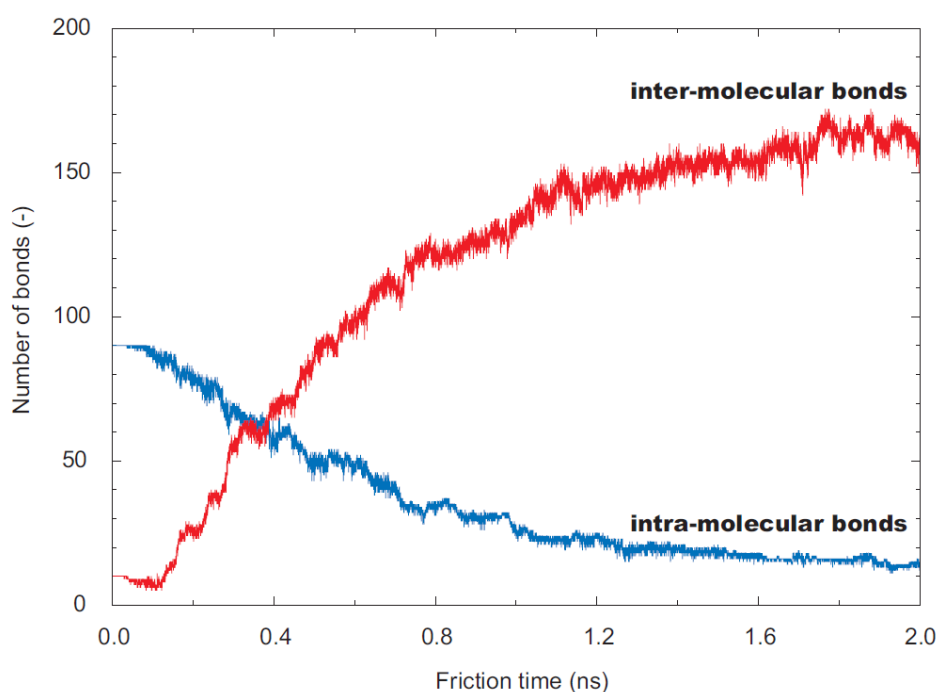


図 5.15: ある 1 つの  $C_{60}$  分子がもつ分子内結合 (青) と分子間結合 (赤) の数の摩擦による変化 (文献 [24])



### 5.3 水素雰囲気下における低摩擦挙動の発現とそのメカニズム

第1章でも述べたとおり、ナノ粒子は接触界面において接触面積の最も高い箇所において自らの構造を破壊させ、トライボ膜を形成するという利点がある。前節においては、CNP 薄膜は無潤滑状態においても同様のトライボ膜を形成し、それにより低摩擦・低摩耗特性を発揮したという結果が得られた。

これに加えて注目すべきは、水素雰囲気下における固体潤滑材としての応用可能性である。緒言で述べたように、同じ炭素系被膜である DLC 膜に関しては、水素雰囲気下や窒素雰囲気下で摩擦試験を行うと、摩擦係数が 0.001 以下を維持するというトライボロジー特性を発見したことが報告されている [121]。その後水素環境における DLC 膜のトライボロジー特性に関する研究が、実験と理論の両面から行われてきた。例えば DLC 膜に含まれる水素濃度が増加すると摩擦係数が低下する報告がある [122]。低摩擦を発現するメカニズムについては諸説存在する。例えば Erdemir らによれば、表面が水素によって終端化された DLC 膜は、図 5.16 のように接触界面において表面に存在する水素基が相対することにより、界面で反発力が生じ非接触状態となり、せん断抵抗を低減させることから、低摩擦を実現すると報告している [121]。一方 Donnet や Fontaine らは、水素雰囲気下においては DLC 膜が相手材に対して凝着力の低いポリマー状の炭化水素系移着膜を形成することで、界面におけるせん断抵抗が非常に低くなり、摩擦係数が減少すると報告している [122]。また田中らによれば、水素雰囲気下において水素含有 DLC 膜が低摩擦を発現した際の表面構造は、グラファイト結晶化が非常に高い状態であることを示している [123]。しかし水素雰囲気下で低摩擦を実現するメカニズムについては複合的な要因で発生すると考えられており、未だ明らかにされていない要因なども多く存在する。いずれにせよ DLC 膜は水素雰囲気下において非常に優れた摩擦特性を示しており、水素暴露環境における機械構造物へのコーティング材として応用されつつある。

そして同じ炭素系材料である CNP 薄膜においても、前節で得られたようなトライボフィルムを形成することによって、ナノ粒子でありながら無潤滑条件において低摩擦を発揮するのではと着想した。そこで本節では、水素雰囲気下において CNP 薄膜について摩擦試験を行い、その摩擦挙動を評価するとともに、低摩擦現象を引き起こすメカニズムについて検証を行った。

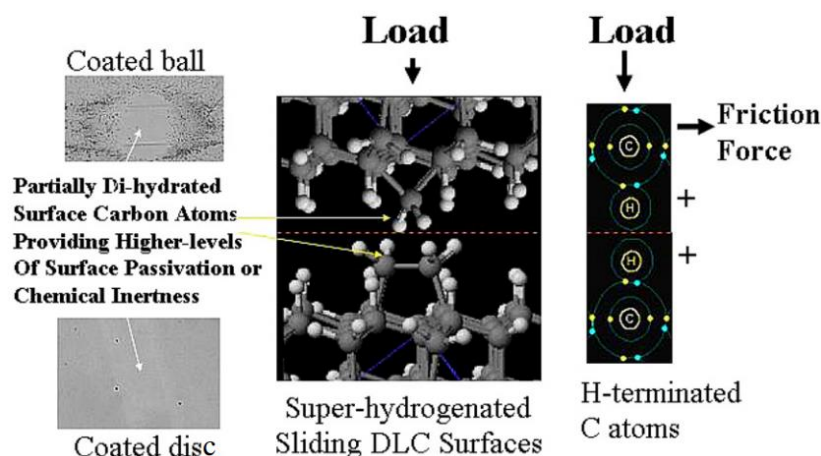


図 5.16: 相対する水素終端化 DLC 膜の摩擦低減メカニズムの一例 (文献 [121])

### 5.3.1 実験・解析条件

#### (1) 供試材

摩擦試験に用いたサンプルは 5.2 節で用いたものと同じ CNP 薄膜である。合成条件は表 5.1 のとおりである。また、摩耗痕の比較を行うために、DLC 膜を使用した。洗浄したシリコン基板をバイポーラ PBII 装置に設置し、表 5.1 におけるイオン注入条件に準じた成膜条件のもと DLC 膜の成膜を行った。

#### (2) 摩擦試験装置と試験条件

使用した摩擦試験機は、雰囲気制御型ピンオンディスク往復動摩擦試験機 FRP-2000 (レスカ製) である。図 5.17 に摩擦試験機の外観図および構成を示す。まずピンに使用する相手材を固定する。次にステージ部にサンプルを固定し、サンプルとピンを接触させ、ピン上部に所望の重量をかけることにより、サンプルに負荷を与える。そしてステージが回転することにより摩擦が開始する仕組みである。摩擦試験機 FRP の仕様を表 5.9 に示す。

使用した相手材は 5.2 節と同じく JIS SUJ2 (AISI52100, 高炭素クロム軸受鋼) 球であり、等級 G20 (直径不同: 0.5  $\mu\text{m}$ , 真球度: 0.5  $\mu\text{m}$ , 表面粗さ: 0.032  $\mu\text{m}$ , いずれも最大値) のものを使用した。SUJ2 の組成表および諸特性については、表 5.3 および表 5.4 と同じである。使用した球の直径は 3/16 inch (約 4.76 mm) である。洗浄後ただちにピンにセットし、試験機に固定する。

サンプルはステージに固定する。固定用の治具はツメになっており、設計上サンプルの大きさが最低 20 mm 必要である。よって 5.2 節と同じく、接着剤を用いてサンプルを別

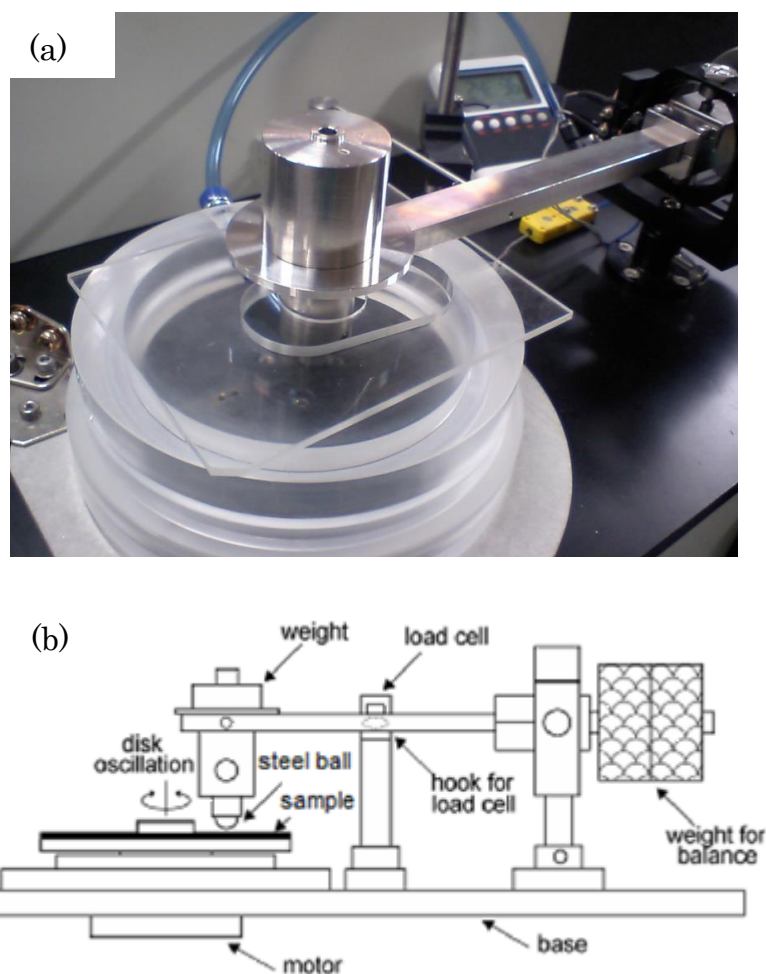


図 5.17: 雰囲気制御型往復摩擦試験機 FRP の(a)外観図および(b)構成図

のシリコン基板の上に固定した．この処置によりサンプルをステージ上に固定でき、摩擦試験を行うことが可能となった．

摩擦試験の各条件を表 5.9 に示す．荷重は 0.49 N とし、この値からヘルツ接触直径および接触圧力を計算すると、約 42  $\mu\text{m}$  および約 525 MPa 程度に相当する．ストロークは 10 mm、速度は 4.0 mm/s とし、片道 2.0 mm であり、往復動において通過するトラックは装置の仕様上重ならないようになっていた．試験時の室温は 24°C であった．摩擦試験は水素雰囲気で行った．水素の流量は 2 l/min とした．

試験を開始する前に、試験室を水素ガスで満たす必要があるため、その手順を説明する．試験機は図 5.17(a) で示されているように、球と基板が摩擦する部分に青いチューブを通してガスが供給され、プラスチック板などで外気の流入を遮断するように設計されている．まず初めに窒素ガスを 2 l/min の流量で 1 分間パージを行う．次に水素ガスを 4 l/min

表 5.9: 摩擦試験条件

試験球	SUJ2 Ball (φ 3/16 inch)
荷重	50 gf (0.49 N)
線速度	4.0 mm/s
雰囲気	水素ガス雰囲気 (25°C) 流量 : 2 l/min
1 回あたりの摺動距離	片道 2.0 mm
供試材	CNP 薄膜

の流量で最低 1 分間パージを行い、その後所定の流量にセットし摩擦試験を開始する。なお純粋な水素ガスを用いているため、ガス使用時は必ずブロワーを使用し、空気で 3%以下に希釈して建物の外に排出する。また試験機自体もボックス内に収納されており、水素ガスが実験室内に漏えいしないよう設計されている。

### (3) 観察・解析手法

試験後、CNP 薄膜等の摩耗痕の観察は光学顕微鏡および SEM を用いて行った。また摩耗痕の分析はラマン分光分析および XPS を用いて行った。

### 5.3.2 摩擦係数の推移

図 5.18 および図 5.19 に水素雰囲気下で行った摩擦試験における CNP 薄膜の摩擦係数の推移を示す。図 5.18 は通常のリニアスケールで、図 5.19 は対数スケールで表示しているが同じデータを示している。しゅう動回数約 1500 回の時点で試験を終了した。試験開始直後は 0.2 から 0.3 程度の摩擦係数で推移していたが、しゅう動回数が 100 回を超えたところから摩擦係数が低下し、しゅう動回数約 200 回のあたりで 0.01 に到達した。その後 0.01 の低摩擦を保持していたが、840 回を超えたところで一度摩擦係数が急上昇し、0.02 あたりで推移していた。その後徐々に摩擦係数の値は徐々に上昇していき、1130 回を超えたところで 1.0 まで急激に上昇し、その後は高摩擦係数を示し続けた。

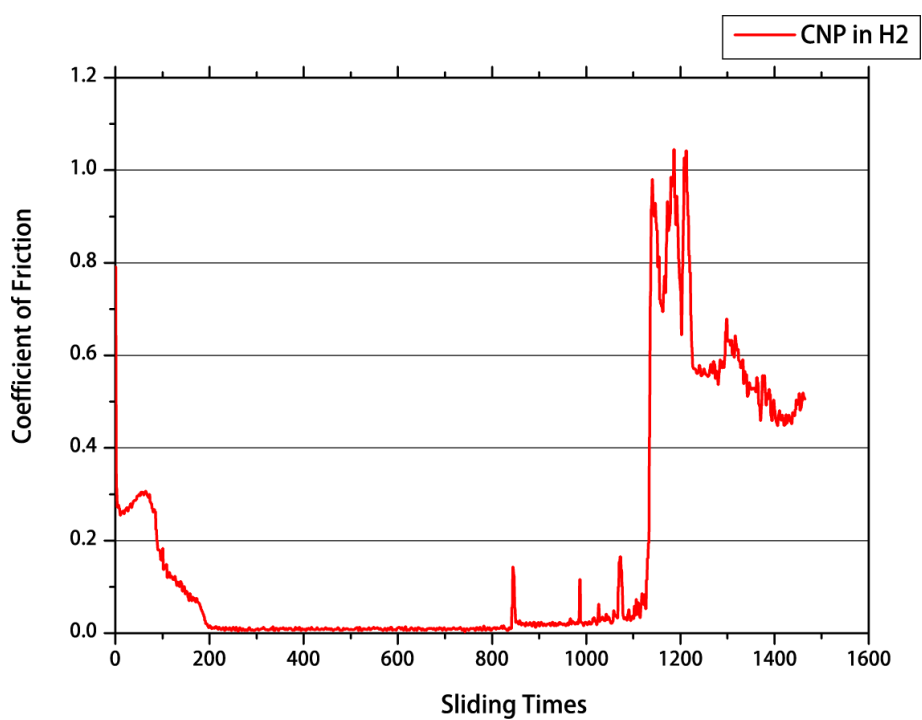


図 5.18: CNP 薄膜の摩擦係数の推移 (常数表示)

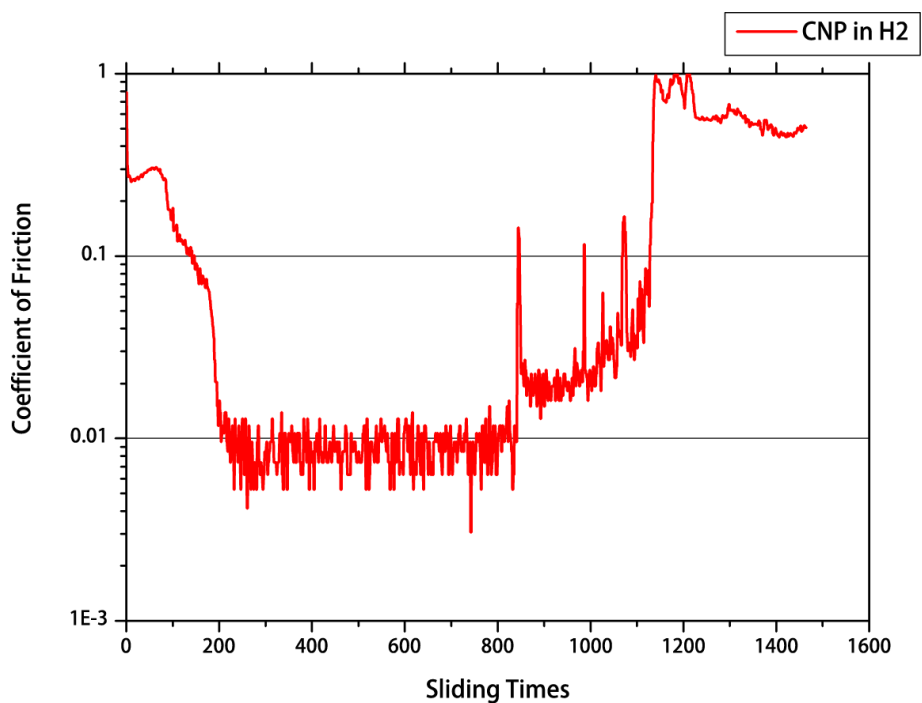


図 5.19: CNP 薄膜の摩擦係数の推移 (片対数表示)

摩擦試験終了後の SUJ2 球および基板の摩耗痕を図 5.20 に示す。(a)は SUJ2 球、(b)は基板上の CNP 薄膜のしゅう動痕である。まず(a)については、接触面と思われる箇所に円状に移着膜が形成されていることが観察されたが、接触面の内部には移着膜が生成している様子は観察されなかった。また(b)のしゅう動痕については、青色の膜状構造がしゅう動痕上に観察されたが、あくまでも断片的であった。

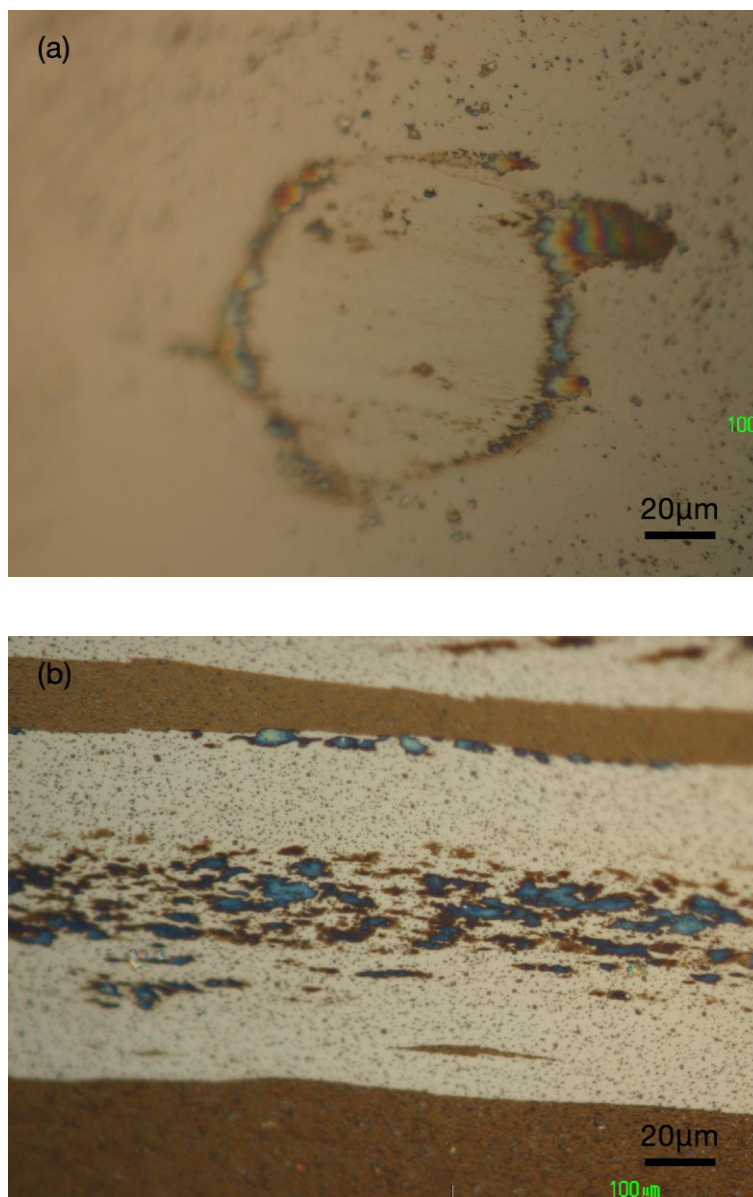


図 5.20: 摩擦試験後の光学顕微鏡観察像  
(a)SUJ2 球上の摩耗痕, (b)CNP 薄膜基板上のしゅう動痕

ここで得られた摩耗痕は既に低摩擦状態を脱したあとであり、高摩擦係数時に激しい摩擦現象が起こったことが考えられる。つまりここから低摩擦を示した原因を調べることは困難である。そこで次に同様の摩擦試験をもう一度行い、低摩擦が発現される程度安定した時点で試験を終了し、その後摩耗痕などの構造観察を行った。

図 5.21 および図 5.22 に水素雰囲気下で行った摩擦試験における CNP 薄膜および同条件でバイポーラ PBII 装置を用いてシリコン基板上に成膜した DLC 膜の摩擦係数の推移を示す。図 5.21 はリニアスケールで、図 5.22 は対数スケールで表示しているが同じデータである。いずれの試験においても、約 320 回の摺動後に中断した。先程の試験と同じく摩擦係数は、試験開始直後は 0.2 から 0.3 の間で推移しており、その後しゅう動回数が 100 回を超えたあたりから減少した。240 回しゅう動した時点では一度摩擦係数が 0.0005 まで減少した。その後しゅう動回数約 250 回から試験終了まで 0.01 前後で推移した。一方 DLC 膜においては、摩擦試験開始から 20 回程度で摩擦係数は安定するが、0.03 から 0.04 と、CNP 薄膜よりも高い値を示した。

### 5.3.3 摩耗痕の観察・解析

CNP 薄膜における SUJ2 球および基板の摩耗痕の光学顕微鏡像を図 5.23 に示す。(a)は SUJ2 球、(b)は基板上的 CNP 薄膜である。(a)に示された SUJ2 球においては、接触面にわずかに茶色の移着物が付着していることが確認された。移着物は円形であり、その直径はヘルツ接触直径とほぼ等しい。一方(b)についてはわずかにしゅう動痕が確認される程度であり、判別が厳しいほどその摩耗量は低い。そのため摩耗痕上においても元の CNP 薄膜の構造をほとんど保持していることが考えられる。また比較のため図 5.24 に DLC 膜由来の SUJ2 球上の摩耗痕を示す。図 5.23(a)と比較して、移着膜がはっきりと形成されることが確認できた。しかし移着膜の周囲には DLC 由来の摩耗粉が散乱しており、DLC 膜の表面が摩耗し、その摩耗粉が付着したものと考えられる。

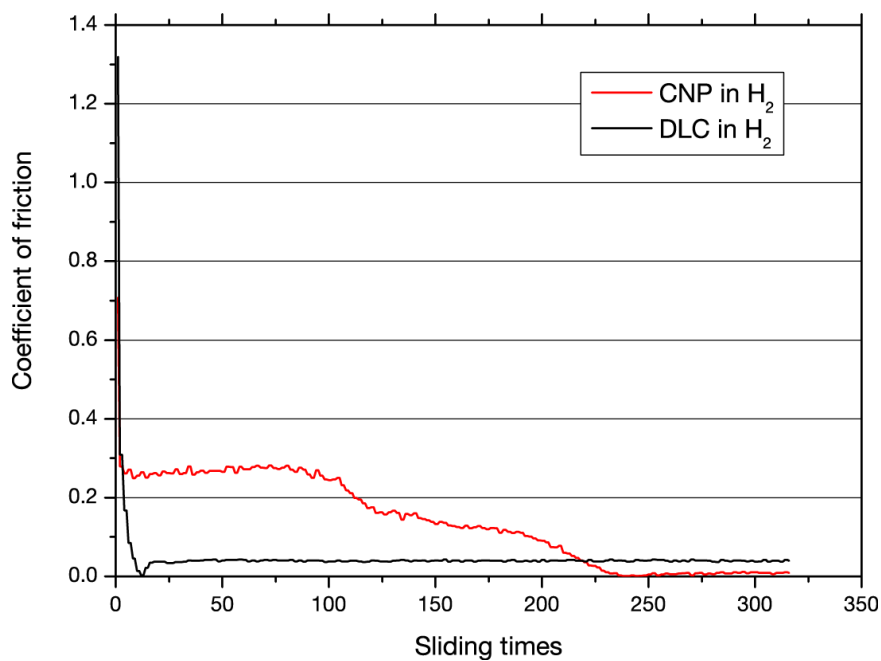


図 5.21: 摩擦係数の推移 (赤 : CNP, 黒 : DLC) (常数表示)

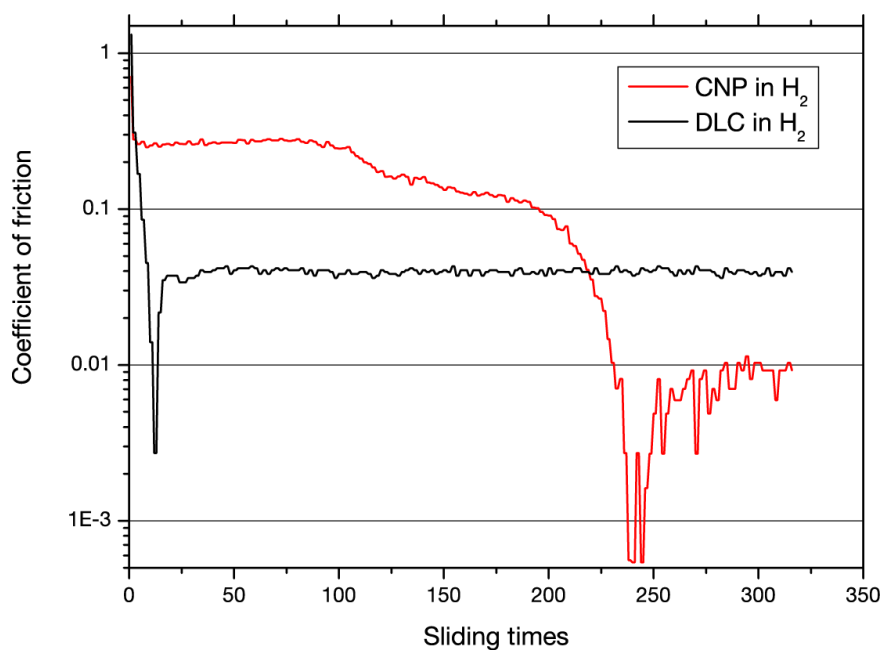


図 5.22: 摩擦係数の推移 (赤 : CNP, 黒 : DLC) (片対数表示)



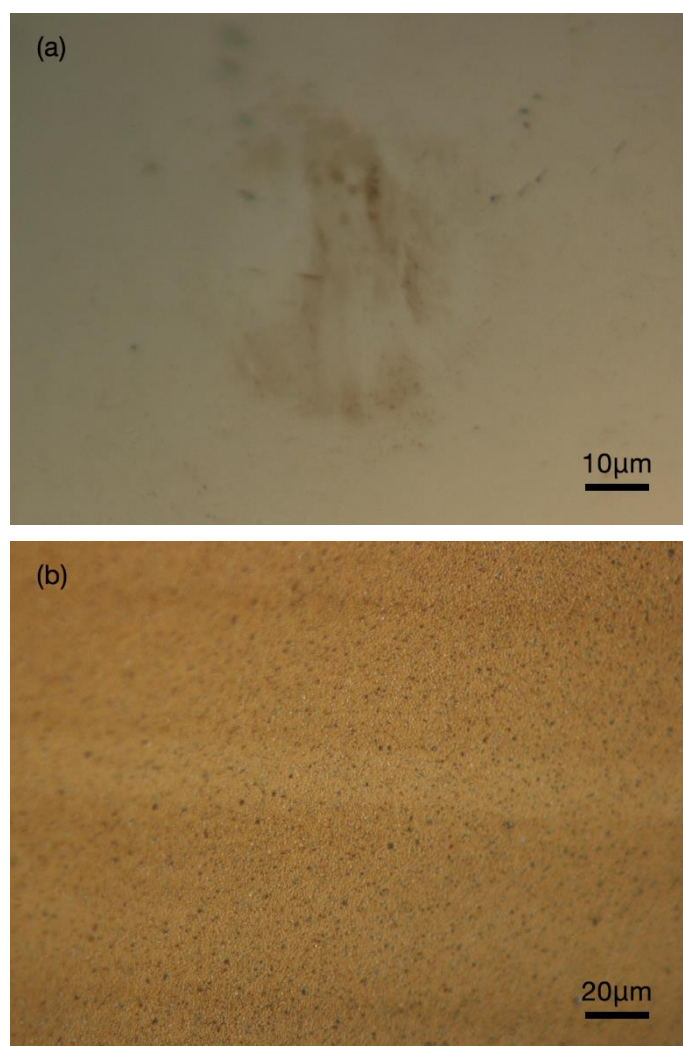


図 5.23: CNP 薄膜の摩擦試験によって形成された  
(a)SUJ2 球上の接触面における移着膜, (b)CNP 薄膜しゅう動痕

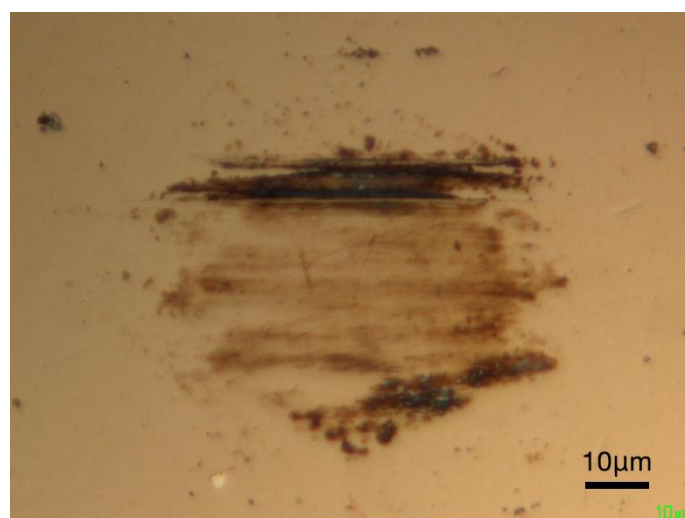


図 5.24: DLC 膜の摩擦試験によって形成された SUJ2 球上の接触面における移着膜

図 5.25 に SUJ2 球に形成された移着膜の SEM 像を示す。(a)は CNP 薄膜由来の、(b)は DLC 膜由来の移着膜である。特筆すべきは(a)において、膜がポーラス構造のように部分的に形成されており、その空孔の中に粒子状の構造が確認できた。一方(b)においては粒子状の構造などは確認されず、DLC 由来の移着膜が付着したものと考えられる。

これらの移着膜についてラマン分光分析を行い、移着膜の構造の変化について評価を行った。まず、CNP 薄膜と CNP の移着膜のラマンスペクトルを図 5.26 に示す。赤が CNP 薄膜と摩擦させて形成された移着膜、黒が元の CNP 薄膜から得られたスペクトルである。CNP 薄膜の移着膜から得られたスペクトルは G ピーク位置が低波数側にシフトしており、また D ピーク強度が低くなっていることが示された。

また、CNP 薄膜のしゅう動痕の構造から得られたラマンスペクトルを図 5.27 に示す。赤がしゅう動痕から得られたスペクトル、黒がしゅう動痕外で得られたスペクトル、つまり元の CNP 薄膜から得られたスペクトルである。スペクトルの強度がしゅう動後は減少したので、CNP が摩耗したことが分かる。しかしスペクトルの形状は元の CNP 薄膜から得られたスペクトルと変化していないことから、しゅう動部の CNP の構造が変質していないことが分かる。

表 5.10 に CNP 薄膜および移着膜のラマンパラメータの値を示す。まず CNP 薄膜に関して、移着膜のラマンパラメータが元の CNP から得られるラマンパラメータとは大きく異なっていることが分かる。具体的には、G ピーク位置は  $1542\text{ cm}^{-1}$  と低波数側にシフトしており、 $I(D)/I(G)$ の値は 0.65 に減少し、また  $\text{FWHM}(G)$ は  $184\text{ cm}^{-1}$  と増加している。この結果より移着膜は元の CNP の持つグラファイト結晶質構造は保持しておらず、アモルファス化が進展したと考えられる。

移着膜がどのような構造に変化したかを検討するために、先行研究より DLC 膜から得られるラマンパラメータと膜内の構造との相関を参照する[124]。一般的に DLC 膜の構造は 3 種類に分類することができ、 $\text{sp}^3$ 結合と  $\text{sp}^2$ 結合が入り混じったアモルファス構造を持つ Diamond-Like Carbon の他に、PLC (Polymer-Like Carbon) と呼ばれる、膜が主として直線的なポリマー鎖が複雑に絡み合った構造、および GLC (Graphite-Like Carbon) と呼ばれるナノクリスタルグラファイト構造を多く含むグラファイト質な膜構造を持つものに分類される。CNP 薄膜はこれらのうち GLC に分類されると言える。しかし CNP 薄膜の移着膜についてはその G ピーク位置と  $\text{FWHM}(G)$ の値から DLC 構造を形成していると考えられる。だがラマンスペクトルにおいては炭素と結合した水素原子が由来と思われる蛍光成分のバックグラウンドが出ているため、実際の構造は水素が多く含むポリマーに近い構造になっているとも考えられる。

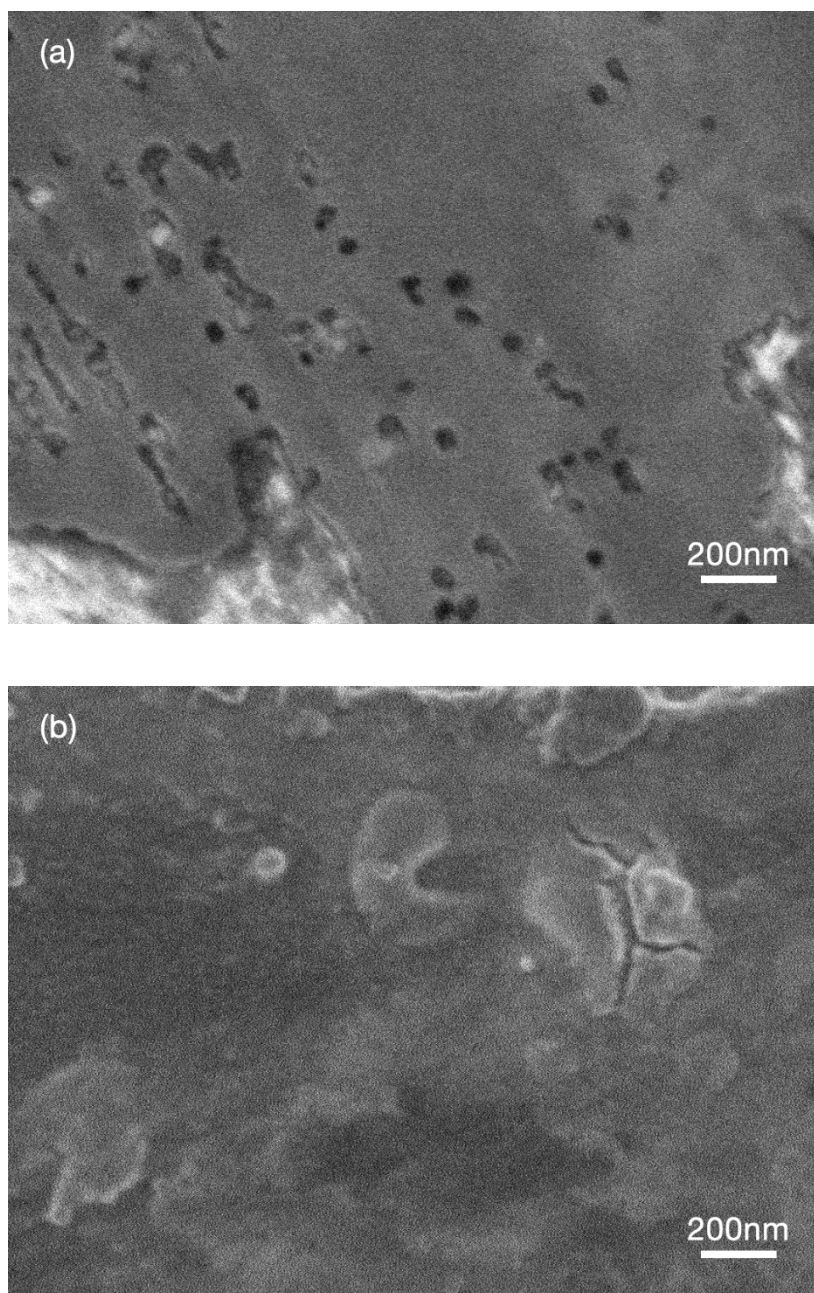


図 5.25: SUJ2 球上の接触面に形成された移着膜  
(a)CNP 薄膜との摩擦, (b)DLC 膜との摩擦

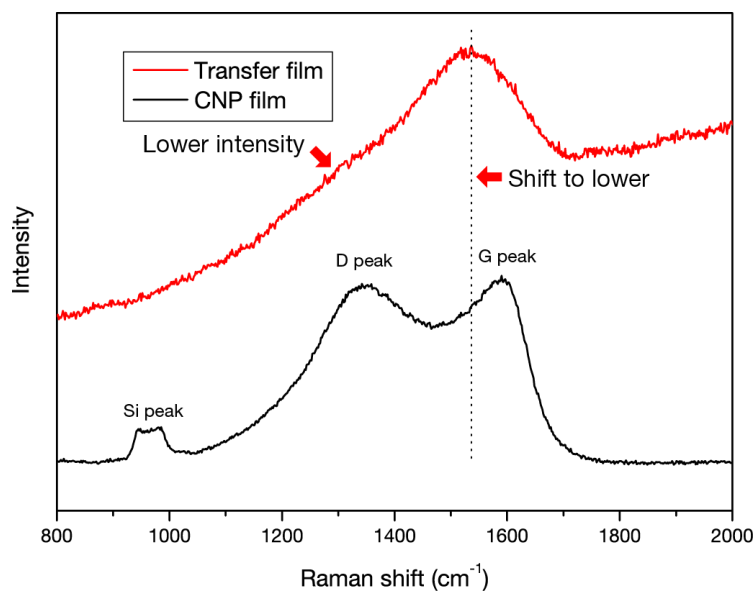


図 5.26: CNP 薄膜および SUJ2 球上の移着膜のラマンスペクトル  
(赤：移着膜，黒：CNP 薄膜)

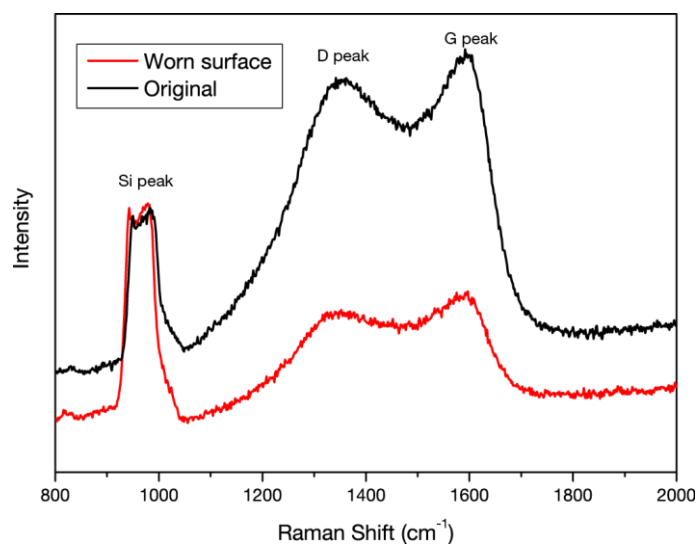


図 5.27: CNP 薄膜およびしゅう動痕上のラマンスペクトル  
(赤：しゅう動痕，黒：CNP 薄膜)

表 5.10: CNP 薄膜と摩擦させた SUJ2 球上移着膜, CNP 薄膜しゅう動痕および CNP 薄膜の各ラマンパラメータ

	G ピーク位置 (cm <sup>-1</sup> )	I(D)/I(G)	FWHM(G) (cm <sup>-1</sup> )
SUJ2 球上移着膜	1542	0.65	184
CNP 薄膜しゅう動痕	1585	1.10	126
CNP 薄膜	1586	1.07	127

一方 DLC 膜の移着膜の場合は全く逆の性質を示している. 図 5.28 および表 5.11 に DLC 膜およびその移着膜のラマンスペクトルおよびラマンパラメータをそれぞれ示す. DLC 膜の移着膜は典型的なスペクトルを示しており [117], G ピークと D ピークが分離されたグラファイト結晶化が進展した構造であることを示した. 一方で DLC 膜の移着膜は GLC 構造を示している. 一般的に表面無処理の相手材と DLC 膜とを摩擦させた場合は, 先行研究で示されるように相手材に生成された移着膜はこのようなグラファイト結晶化した構造を形成する [117].

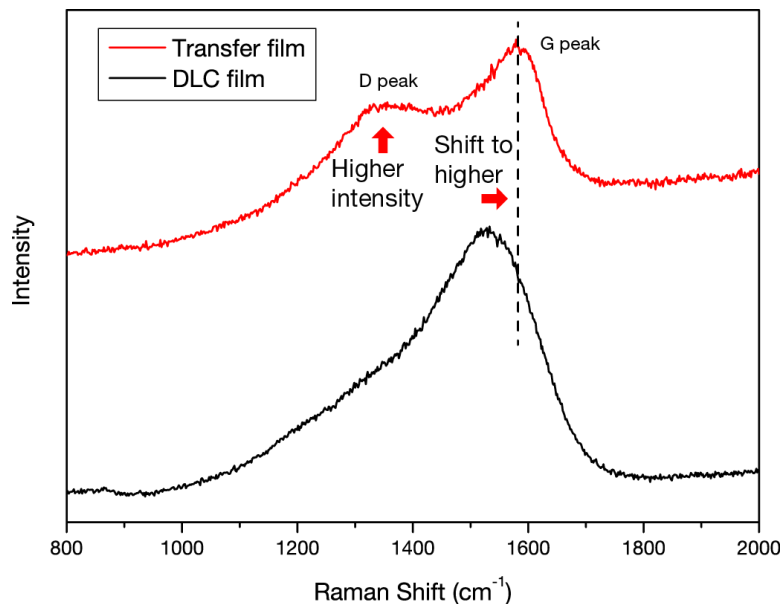


図 5.28: DLC 薄膜および SUJ2 球上の移着膜のラマンスペクトル (赤: 移着膜, 黒: DLC 膜)

ここまでの結果について要約すると、CNP 薄膜を水素雰囲気下でしゅう動させて生成した移着膜は、まず空孔のある膜状構造を形成し、その空孔の内部には CNP と思われる粒子が存在するということが明らかとなった。つまり相手材に移着した CNP がしゅう動によって変成し、膜となったことが考えられる。これは大気中において CNP 薄膜が変成し膜状構造を形成した現象と同じ傾向であると考えられる。しかしその移着膜は DLC 構造を形成していることがラマン分光分析で確認された。DLC 膜をしゅう動した場合に生成される移着膜は通常 GLC 構造を形成するが、CNP 薄膜の場合は DLC 構造を形成することが分かった。これは大気中においては発現しなかった現象であり、水素雰囲気下特有の現象であると考えられる。

さらに移着膜および CNP 薄膜のしゅう動面の表面における炭素の結合状態の割合を得るために、XPS を用いて分析を行った。C1s スペクトルを得て、ピーク分離を行った。ピーク分離によって得られた炭素原子の結合比率を表 5.12 に示す。いずれも元の CNP 薄膜と比較して  $sp^2$  結合比率が約 75% から約 90% に増加した。つまり移着膜および CNP 薄膜のしゅう動面の表面数 nm の範囲においては  $sp^2$  結合が支配的な領域に変化したことが考えられる。

表 5.11: DLC 膜と摩擦させた SUJ2 球上移着膜および DLC 膜の各ラマンパラメータ

	G ピーク位置 ( $cm^{-1}$ )	I(D)/I(G)	FWHM(G) ( $cm^{-1}$ )
SUJ2 球上移着膜	1579	0.90	118
DLC 膜	1544	0.61	175

表 5.12: CNP 薄膜の摩擦試験後に得られた XPS C1s スペクトルのピーク分離によって得られた各結合比率および  $sp^2$  比率

測定箇所	$sp^2$ 結合 (%)	$sp^3$ 結合 (%)	C-O 結合 (%)	$sp^2/(sp^2+sp^3)$ (%)
SUJ2 球上移着膜	77.7	9.39	3.49 + 9.42*	89.2
CNP 薄膜しゅう動痕	70.49	6.74	22.78	91.3
CNP 薄膜	63.88	21.51	14.62	74.8

\*288 eV 付近のピーク由来

### 5.3.4 考察

#### (1) CNP の移着と移着膜形成メカニズム

CNP 薄膜は水素雰囲気下において図 5.26 のラマンスペクトルが示すように DLC 構造の移着膜を形成した。この移着膜がトライボ膜として有効に作用し、0.01 以下の超低摩擦を発現したと考えられる。この移着膜の形成メカニズムについてまず考察する。

まず初期の移着の状態を確認するために、窒素雰囲気下において同様の摩擦試験を行い、試験後 30 往復程度で停止した試験を行った。使用した SUJ2 球の接触面の光学顕微鏡像を図 5.29 に示す。赤破線の示す領域の内部において、茶色の移着物が確認できる。さらに細かく観察するために、移着物の付近を SEM で観察した。SEM 像を図 5.30 に示す。図 5.30(a)の赤破線で示す領域の内部が摩耗痕であり、そのうち図 5.30(b)で示す領域は、接触部において摩擦前より存在していたき裂部である。さらに拡大した図 5.30(c)で示すように、球表面のき裂部に粒子状の構造が確認できる。

き裂部に存在する粒子状の構造についてラマン分光分析を行った。その結果、元の CNP と同じようなパラメータを示すことが分かった。一方 SUJ2 球の接触面においては CNP の粒子構造が確認されなかったが、図 5.30(b)で示すき裂周囲にはうっすらと膜状の構造物が覆いかぶさっているように見える。一方(b)の左下である摩耗痕の外部は多少荒れた表面が観察できる。つまり初期の段階では、基材と相手材と接触する箇所においては CNP がせん断力により変成し膜状の構造を形成するが、一方で凹部であるき裂のような表面の凹部には CNP が入り込んでいることが考えられる。図 5.21 および 5.22 に示すように、摩擦試験後から 100 往復までは摩擦係数が 0.2 から 0.3 を示しており、このなじみの期間においては、CNP は相手材表面の凹凸を埋めるように移着していると考えられる。凹部では相手材との接触が起こりにくいので、移着した CNP の粒子構造がそのまま残留すると思われる。一方で凸部では相手材との接触が起こる、いわゆる真実接触面に相当し、その界面に存在する CNP は摩擦によって変形し、膜状構造を生成するものと考えられる。

CNP 薄膜の移着膜は、図 5.25(a)で示した通りポーラス構造をしており、また接触面を全て覆っているわけではない。移着膜中には平滑な膜を形成している部分と、粒子構造が残存している部分が存在する。平滑な膜を形成している部分は SUJ2 球における凸部であり、相手材と高い面圧で接触する箇所である。つまりこの界面における真実接触面においてのみ CNP の粒子構造が破壊し、構造変化し膜状化するものと思われる。Rapoport らは IF においても表面の凹部に粒子が堆積し、真実接触面となる凸部は IF の構造が破壊され膜状構造を形成することを明らかにしている [125]。CNP 薄膜においても IF と同様に、真実接触面において CNP が相手材に移着し、構造を変化させ移着膜を形成するという「ドラッグデリバリーシステム」と同じメカニズムを発現していると考えられる。

## (2) 移着膜の DLC 化

さて、CNP 薄膜を水素雰囲気中で低摩擦を発現した時点の SUJ2 球の移着膜は、構造はラマン分光分析の結果から  $sp^2$  結合および  $sp^3$  結合が混在した DLC 構造であることが分かった。CNP 薄膜が DLC 構造の移着膜を形成した理由については以下の通りであると考えられる。本研究の合成プロセスで得られた CNP は銀薄膜除去時による熱処理によって焼成し、CNP の表面において特にグラファイト結晶化が進展したということが考えられる [64] が、粒子の内部構造は基本的に  $sp^2$  結合と  $sp^3$  結合が混在したアモルファス構造であることがラマン分光分析の結果より考えられる。CNP 薄膜が接触界面においてしゅう動した際、そのせん断力により  $C_{60}$  と同じく構造の破壊が生じると考えられる。その結果 CNP の表面は多量のダングリングボンドが生じると考えられる。ここまでは前節の大気中における摩擦試験で移着膜が生じるメカニズムと同じである。しかし水素雰囲気においてはダングリングボンドや、ダングリングボンドの発生により  $\pi$  電子が局在化した  $sp^2$  結合のサイトに水素が近づき炭素と結合する [122]。水素による炭素原子のダングリングボンドの終端化によって移着膜全体の  $sp^2$  結合が減少し、 $sp^3$  結合が増加するものと考えられる。つまり CNP が破壊されかつ他の粒子と結合する際に、構造緩和によるグラファイト結晶化ではなく、水素によるダングリングボンドを持つ炭素原子の終端化が優先的に起こったため、GLC ではなく DLC 構造を形成したのと考えられる。

しかし移着膜の表面近傍の炭素の結合状態は、ラマンスペクトルで示唆される結合状態とは大きく異なる結果となっている。XPS 分析の結果、炭素の結合状態は  $sp^2$  結合で約 90% 占められていることが示された。この結果から、移着膜の表面のみグラファイト構造が形成されているということが考えられる。移着膜の構造全体は DLC 構造であるが、表面のみがグラファイト結晶化しているというように解釈できる。



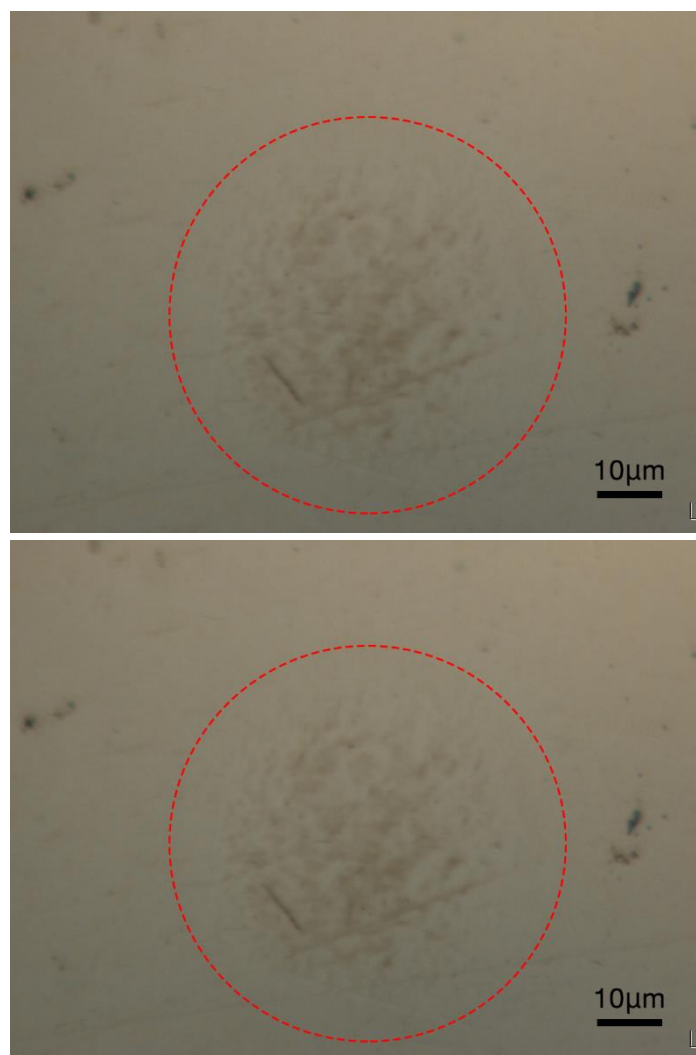


図 5.29: 摩擦試験後の SUJ2 球上摩擦面の光学顕微鏡像

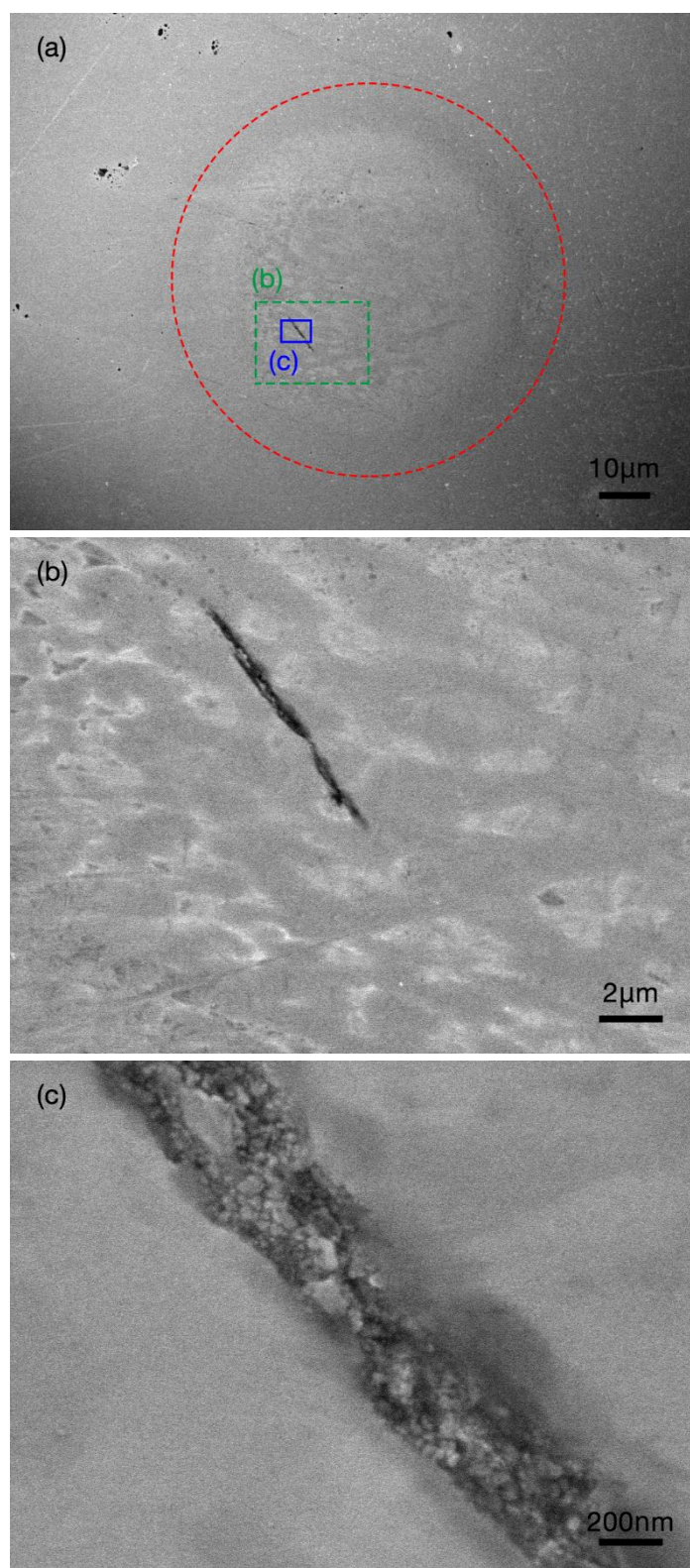


図 5.30: 窒素雰囲気下における SUJ2 球摩擦面 (30 往復後) の SEM 像  
(a) 800 倍, (b) 5000 倍, (c) 5 万倍

### (3) CNP 薄膜による摩擦機構と DLC 由来の移着膜との違い

CNP 薄膜による移着膜は、(1)で総括したように SUJ2 球表面の接触面全面ではなく、真実接触面において局所的に形成されることを示した。また(2)において、水素雰囲気下においては CNP の移着膜は DLC 構造を形成すること、また移着膜の表面近傍のみグラファイト結晶化していることを示した。一方 DLC の移着膜は(2)の最後に述べたように構造全体が GLC 化していることを示した。

一方 DLC 膜の移着膜は図 5.26 の黒色のスペクトルで示されるように、D ピークと G ピークが明確に分離した GLC 構造を形成した。先行研究においても同様のスペクトルが得られており [117]、このグラファイト結晶化した移着膜の形成が水素雰囲気下において低摩擦を発現していると言われている [122]。また基板側のしゅう動痕の表面においては、表面に存在する炭素原子が水素雰囲気由来の水素と結合していることが確認されており、低摩擦に寄与しているという報告も存在する [126]。総括すると、DLC の移着膜は GLC 構造をしており、表面に存在する炭素原子は水素雰囲気由来の水素との結合が生じていると考えられる。また図 5.31 に DLC 膜による移着膜の SEM 像を示すが、膜は接触面全体を覆うように形成されているが、表面において DLC 由来の摩耗粉が積層している様子が確認できる。

DLC 膜由来の移着膜は次のようなプロセスを経て形成されると報告されている [119]。まず初期のしゅう動によって DLC 膜の表面が構造変化し、グラファイト結晶化が進んだ構造を形成する。その一部表面が摩耗痕として表面から離脱し、しゅう動面に入り込み、相手材に移着して移着膜を形成する、というメカニズムが提案されている [127]。つまり GLC の構造をもったアモルファスカーボンのナノスケールの破片が相手材へと移着することにより形成される。このように積層する過程では、移着膜の表面モロロジーはうねりを生じ、表面粗さが大きくなると考えられる。また、GLC 構造は DLC 構造と比較して、ナノクリスタルグラファイト構造のクラスタリングの影響で表面粗さが大きくなるということも報告されている [128, 129]。

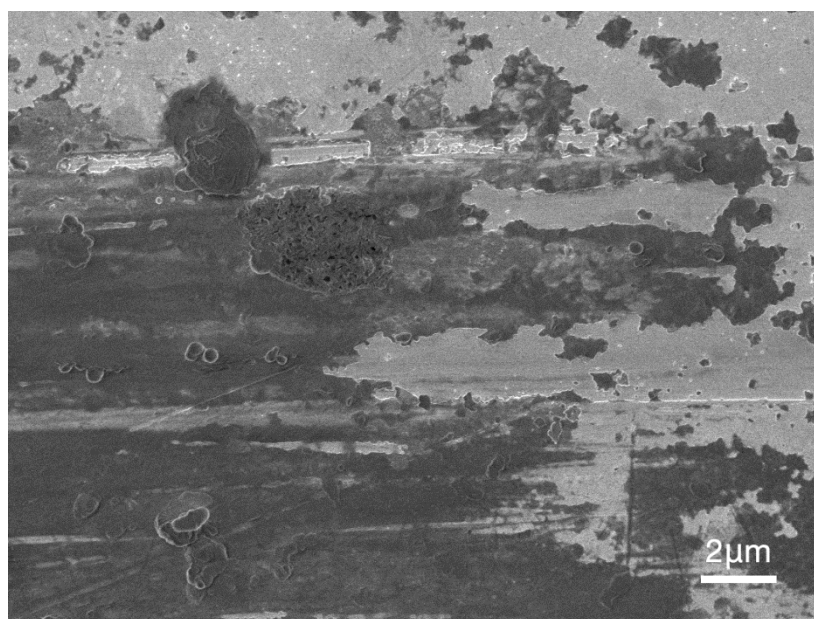


図 5.31: DLC 膜由来の移着膜の SEM 像 (5,000 倍)

以上を総括すると、CNP 薄膜による摩擦機構は以下のようなメカニズムが作用していると予想できる。摩擦により CNP は相手材へと移着しつつ、真実接触面においては水素ガスの影響も含めて構造変化が起こり、DLC 構造を形成し、接触面を保護するように形成する。このとき図 5.25(a)から推察できるのは、表面モロロジーが平滑であるということである。DLC 構造の移着膜の形成時に表面においては基板とのせん断の影響により、グラファイト結晶化した表面を形成するものと考えられる。Ma らは分子シミュレーションを用いて DLC 膜とダイヤモンドとを摩擦させ、その界面においてはいずれの表面もグラファイト構造を形成することを報告している [130] (図 5.32)。移着膜形成時には、CNP の構造破壊と水素による終端化によって比較的柔軟にその構造を変化させることが可能であるとされる。よって移着膜の表面においても基板と水平方向にグラファイト結晶化した平滑な構造を形成したものと考えられる。このグラファイト結晶化した平滑な構造が低摩擦を発現した理由であると考えられる。足立は固体接触における低摩擦発現の条件を以下の 3 点を定義している [131]。

- ① 低せん断強度を有する層または膜が存在すること。
- ② 真実接触面積が少ないこと。
- ③ 2 つの固体間が①の膜により直接接触を妨げられるのに十分馴染んだ界面であること。

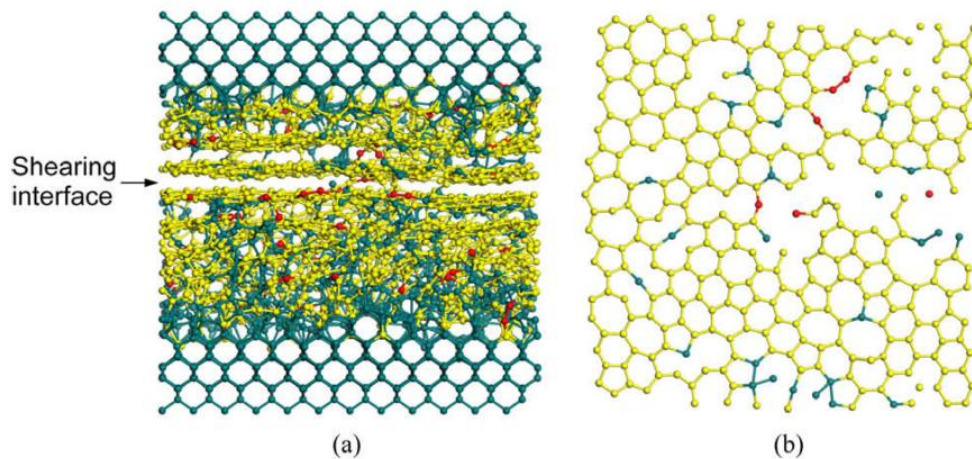


図 5.32: 分子動力学法による DLC 界面におけるせん断プロセス後の炭素原子の状態像.

(a)断面方向より観察した界面の原子状態図 (緑:  $sp^3$ , 黄色:  $sp^2$ , 赤:  $sp$ )

(b)せん断界面の平面像. (文献 [130])

実際に足立が開発した窒素炭化膜 ( $CN_x$  膜) を各種雰囲気中で摩擦試験を行った場合, 0.26 の摩擦係数を示した場合の相手材の移着膜の厚さは 200 nm 程度となっているのに対し, 0.003 の超低摩擦を示した場合の移着膜の厚さはわずか 10 nm から 20 nm 程度であり, 表面がグラファイト構造を形成していたと報告している [132]. また, 超低摩擦は不活性ガス中では発現せず, わずかに湿度を含んだ状態で発現し, 水分由来の-H 基や-OH 基が摩擦表面に存在する炭素のダングリングボンドを終端化することが不可欠であると解釈している [132]. CNP 薄膜を水素雰囲気下において摩擦させて形成された移着膜も, 真実接触面を覆うように DLC 膜が形成され, 固体間の直接接触を妨げていること, 移着膜表面近傍に  $sp^2$  結合で支配的な層が存在すること, 水素雰囲気による表面の炭素原子の終端化による可能性があることから, 足立が定義する固体接触における低摩擦発現の条件を満たしており, 実際に低摩擦を発現したものと考えられる.

また摩擦係数が DLC 膜では 0.04 だったのに対し CNP 薄膜の場合は 0.01 とわずかではあるが低い値を示したが, 移着膜の表面形状および表面の状態が影響を及ぼしていると考えられる. CNP 薄膜の移着膜の表面形状は平滑であるが, DLC 膜の移着膜においては表面形状に凹凸が存在すること, また図 5.30 で示すように摩耗による破片が接触面に付着している状態が見られることから, しゅう動時におけるせん断抵抗が DLC の移着膜において大きくなり, 摩擦係数が高くなったと考えられる. 野老山は  $CN_x$  膜の移着膜の表面粗さと摩擦係数の正の相関があること, つまり表面粗さが増加するにつれて, 摩擦係数が増加する傾向があることを示している [133]. CNP 薄膜による移着膜の表面構造がほぼ平滑であるため, より低摩擦を示したものと考えられる.



## 5.4 小結

本章では CNP 薄膜の摩擦摩耗特性に関して集積薄膜化の有効性を明らかにし、また水素雰囲気下における、CNP 薄膜の低摩擦現象について調べた。また効果的な摩擦摩耗特性を発現するメカニズムについて考察した。以下に得られた知見を記す。

まず大気中にて実施した摩擦試験の結果について述べる。CO を分散させたシリコン基板においては無潤滑条件でトライボロジー特性を発揮できず SUJ2 球接触面が摩耗したのに対し、CNP 薄膜を使用した場合においては、0.2 程度の低摩擦係数を示し、接触面には移着膜が形成されていることを明らかにした。移着膜およびしゅう動痕上に残存していた粒子膜は同じ構造を形成しており、グラファイト結晶化した構造による低せん断性、および高接触面圧下における接触界面の保護により、低摩擦・低摩耗特性を発現したものと考えられる。以上から CNP の集積薄膜化による利点が示され、かつトライボロジー特性のメカニズムを明らかとした。

次に水素雰囲気において実施した CNP 薄膜の摩擦試験の結果について述べる。摩擦係数ははじめ 0.2 から 0.3 の間で推移していたが、その後しゅう動回数 200 回付近から 0.01 程度の値を示した。低摩擦時の相手材への移着膜を観察した結果、移着膜はポーラス状の構造を形成し、表面が非常に平滑であり、かつ空孔には CNP と思われる球状構造を含んでいることを示した。ラマン分光分析および XPS 分析の結果、移着膜は DLC 構造を形成しており、かつ表面層のみグラファイト結晶化していることが示唆された。通常の DLC 膜の移着膜は全体的にグラファイト構造を形成しているので、しゅう動による移着膜の形成メカニズムが、DLC 膜と CNP 薄膜で大きく異なることが示された。CNP 薄膜による移着膜は相手材の真実接触面において DLC 構造を形成し、かつ低せん断抵抗を発現させるグラファイト結晶化させた表面構造を形成し、また水素原子による炭素ダングリングボンドの終端化により表面が不活性な状態となり、低摩擦を発現させたものと考えられる。

## 第 6 章 結論

本研究ではバイポーラ PBII 法を用いて集積化 CNP 薄膜をシリコン基板上に形成できることが可能であることを示し、またその合成プロセスにおいて CNP 薄膜の形成におよぼす影響について明らかにした。その後集積化 CNP 薄膜のトライボロジー特性について評価を行った。その結果大気中の試験では摩擦摩耗ともに低減させる効果があることを明らかとした。また水素雰囲気下においては 0.01 という低摩擦を示し、また CNP が相手材の接触面にそのまま移着し CNP 自体の構造を変化させて DLC 構造の保護膜を形成することを明らかにした。

以下に本研究で得られた知見を章ごとに示す。

第2章では、はじめにイオン注入法による CNP 合成メカニズムを核生成理論から説明したのち、従来のイオン注入装置とバイポーラ PBII 装置の特徴とその差異を述べ、バイポーラ PBII 法を用いて銀薄膜中にカーボンイオンを確実に注入し CNP を合成するためのパラメータの最適化を行った。SRIM/TRIM イオン注入シミュレータを用いてカーボンイオンの注入深さおよび銀基材のスパッタ率を計算し、その結果よりイオン注入プロセスにおけるイオン飛程時に運動エネルギーを損失せずに基材へ到達させることが重要であると考察した。そしてラングミュアプローブを用いたバイポーラ PBII 装置におけるプラズマ計測を行った。その結果、まずイオン注入に必要な負電圧バイアスを極力高く設定すること、そしてプロセス圧力およびプラズマ励起に必要な正電圧バイアスを可能な限り低く設定することによって注入時の運動エネルギーを損失する確率が低減することを、イオン密度計測および電子エネルギー分布から明らかにした。

第3章では、第2章で得られた知見をもとにバイポーラ PBII 装置を用いた集積化 CNP 薄膜の合成手法を確立し、カーボンイオン注入および粒子合成に成功したことを示した。また CNP 薄膜合成プロセスにおいて CNP および CNP 薄膜の構造の観察および分析を行い、合成プロセスが CNP 薄膜形成におよぼす影響について考察を行った。集積化 CNP 薄膜の合成プロセスは図1で示すように3ステップで構成される。まず銀薄膜がスパッタされず銀マトリクス中で CNP が合成されていることを SEM 像およびラマン分光法から明らかにした。得られた CNP はアモルファス構造で形成されていることが明らかとなった。続いてカーボンイオン注入した銀薄膜を熱処理し銀を除去するプロセスを行い、集積化 CNP 薄膜が得られることを示した。また TEM による観察結果から、CNP の粒径は約 20 nm であることを明らかにした。

第4章では、合成プロセスにおける、注入時間の影響、銀薄膜構造の影響および熱処理による CNP 薄膜形成への影響を明らかにした。注入時間を長くするに従い CNP は 20 nm 程度まで成長するが、2時間以降は、CNP は成長しないことが確認された。またイオン注入と同時に銀のスパッタリング現象が発生し、銀表面下で合成された CNP が表面へ露出し、それが障壁となってカーボンイオンが銀に到達しなくなることで、成長が止まる要因であ



ると考察した。また銀薄膜の結晶性が高い場合はCNPの粒径が減少し、かつ連続体構造となることが明らかとなった。また、熱処理によってCNPの構造が変化していることをラマン分光法から確認された。以上の結果より、各プロセスにおけるパラメータが集積化CNP薄膜の形成におよぼす影響について明らかにするとともに、独立した粒子で集積化されたCNP薄膜形成の最適条件を確立した。

第5章では、第4章で最適化された集積化CNP薄膜の固体潤滑材としてのトライボロジー特性について検証し、その摩擦摩耗低減メカニズムについて考察を行うとともに、その有効性を示した。まず初めに大気中において摩擦試験を実施し、摩擦摩耗低減効果について明らかにした。シリコン基板上においてCNP薄膜が成膜されたサンプルとシリコン基板上にCOを分散させたサンプルとを比較した。相手材はJIS SUJ2（高炭素クロム鋼）の直径6.0 mmの球を使用した。その結果、CNP薄膜が成膜されたサンプルについては摩擦係数0.2という値を示し、分散CO基板の摩擦係数0.4~0.5という値より低減し、接触面の摩耗損傷を防いだ。これより無潤滑環境下におけるCNP集積薄膜化のトライボロジー応用の有効性を示した。球上および摩擦界面における摩耗痕を観察・分析した結果、粒子が凝集した、グラファイト構造で形成された保護膜を形成しており、この保護膜の存在が摩擦および摩耗の低減に寄与していると示唆した。

またさらなるトライボロジー応用を目指し、水素雰囲気下において、SUJ2球を用いたCNP薄膜の摩擦試験を実施した。その結果、SUJ2球が未処理であるにも関わらず、水素雰囲気下においては摩擦係数0.01という低摩擦現象を示した。摩耗痕に関してラマン分光分析を行った結果、初期のなじみにおいて基板上的CNPが相手材であるSUJ2球の接触面に移着し、そして移着した粒子がDLC膜に近い保護膜を形成し、かつ表面層がsp<sup>2</sup>結合で支配的であり平滑な表面構造を形成することがSEM観察、ラマン分光分析およびXPS分析によって確認された。この特徴的な移着膜の構造が低せん断抵抗をもたらし、低摩擦を発現したものと考えられる。以上の結果より、集積化CNP薄膜が摩擦によって相手材の接触界面に移着し、高面圧部に効果的にDLC構造の保護膜を形成することにより、摩擦および摩耗を低減することが可能であるということを示した。

第6章では各章で得られた結果を総括した。

本研究で得られた成果は、CNPを集積薄膜化することによって固体潤滑条件においても摩擦摩耗を低減することが可能であることを示し、無潤滑環境や水素雰囲気などの特殊環境におけるCNPの固体潤滑材としての活用が期待できることを示した。



## 参考文献

- [1] K. Holmberg, P. Andersson, A. Erdemir, “Global energy consumption due to friction in passenger cars,” *Tribology International*, **47** (2012) 221-234.
- [2] 鈴木, 石野, 伊藤, “次世代パワートレインの紹介,” *自動車技術*, **65** (2011) 26-31.
- [3] T. J. Klemmer, C. Liu, N. Shukla, X. W. Wu, D. Weller, M. Tanase, D. E. Laughlin, W. A. Soffa, “Combined reactions associated with L10 ordering,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **266** (2003) 79-87.
- [4] K. Mitsui, Y. Handa, K. Kajikawa, “Optical fiber affinity biosensor based on localized surface plasmon resonance,” *Applied Physics Letters*, **85** (2004) 4231.
- [5] M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, W. I. Milne, “Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition,” *Journal of Applied Physics*, **90** (2001) 5308.
- [6] D. Takagi, Y. Homma, H. Hibino, S. Suzuki, Y. Kobayashi, “Single-Walled Carbon Nanotube Growth from Highly Activated Metal Nanoparticles,” *NANO Letters*, **6** (2006) 2642-2645.
- [7] S. J. Henley, C. H. P. Poa, A. A. D. T. Adikaari, C. E. Giusca, J. D. Carey, S. R. P. Silva, “Excimer laser nanostructuring of nickel thin films for the catalytic growth of carbon nanotubes,” *Applied Physics Letters*, **84** (2004) 4035.
- [8] C. J. Kiely, J. Fink, M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, “Spontaneous ordering of bimodal ensembles of nanoscopic gold clusters,” *Nature*, **396** (1998) 444-446.
- [9] Y. Kojima, T. Kato, “Nanoparticle formation in Au thin films by electron-beam-induced dewetting,” *Nanotechnology*, **19** (2008) 255605.
- [10] S. Horikoshi, N. Matsumoto, Y. Omata, T. Kato, “Growth of Au nanoparticle films and the effect of nanoparticle shape on plasmon peak wavelength,” *Journal of Applied Physics*, **115** (2014) 193506.
- [11] M. Chhowalla, G. Amaratunga, “Thin films of fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanoparticles with ultra-low friction and wear,” *Nature*, **407** (2000) 164-167.
- [12] O. Tevet, P. Von-Huth, R. Popovitz-Biro, R. Rosentsveig, H. D. Wagner, R. Tenne, “Friction mechanism of individual multilayered nanoparticles,” *PNAS*, **108** (2011) 19901-19906.

- [13] L. Joly-Pottuz, F. Dassenoy, M. Belin, B. Vacher, J. M. Martin, N. Fleischer, “Ultralow-friction and wear properties of IF-WS<sub>2</sub> under boundary lubrication,” *Tribology Letters*, **18** (2005) 477-485.
- [14] J. Tannous, F. Dassenoy, I. Lahouij, T. Le Mogne, B. Vacher, A. Bruhacs, W. Tremel, “Understanding the Tribochemical Mechanisms of IF-MoS<sub>2</sub> Nanoparticles Under Boundary Lubrication,” *Tribology Letters*, **41** (2010) 55-64.
- [15] I. Lahouij, F. Dassenoy, L. de Knoop, J. M. Martin, B. Vacher, “In Situ TEM Observation of the Behavior of an Individual Fullerene-Like MoS<sub>2</sub> Nanoparticle in a Dynamic Contact,” *Tribology Letters*, **42** (2011) 133-140.
- [16] D. Maharaj, B. Bhushan, “Effect of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> Nanotubes on Nanofriction and Wear Reduction in Dry and Liquid Environments,” *Tribology Letters*, **49** (2012) 323-339.
- [17] Y. Feldman, G. L. Frey, M. Homyonfer, V. Lyakhovitskaya, L. Margulis, H. Cohen, G. Hodes, J. L. Hutchison, R. Tenne, “Journal of American Chemical Society,” *Bulk Synthesis of Inorganic Fullerene-like MS<sub>2</sub> (M = Mo, W) from the Respective Trioxides and the Reaction Mechanism*, **118** (1996) 5362-5367.
- [18] “APNANO,” <http://www.apnano.com/>
- [19] C. Donnet, J. M. Martin, T. Le Mogne, M. Belin, “Super-low friction of MoS<sub>2</sub> coatings in various environments,” *Tribology International*, **29** (1996) 123-128.
- [20] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, “C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene,” *Nature*, **318** (1985) 162-163.
- [21] N. Itakura, K. Miura, N. Sasaki, “Analysis of Mechanism of Low Lateral Stiffness of Superlubric C<sub>60</sub> Bearing System,” *Japanese Journal of Applied Physics*, **48** (2009) 030214.
- [22] 松岡, 小野, 劉, “極微量切削油供給によるホブ切りの基礎的研究 (フラーレン添加剤の効果),” *日本機械学会論文集 (C編)*, **78** (2012) 327-340.
- [23] J. Lee, S. Cho, Y. Hwang, “Enhancement of lubrication properties of nano-oil by controlling the amount of fullerene nanoparticle additives,” *Tribology Letters*, **28** (2007) 203-208.
- [24] 小野寺, 博士論文 “計算化学手法による自動車エンジン油添加剤の ナノトライボロジーの解明を通じた 環境配慮型添加剤の提案,” (2011).

- [25] L. Joly-Pottuz, B. Vacher, T. Le Mogne, J. M. Martin, T. Mieno, C. N. He, N. Q. Zhao, "The role of nickel in Ni-containing nanotubes and onions as lubricant additives," *Tribology Letters*, **29** (2008) 213-219.
- [26] J. W. An, D. H. You, D. S. Lim, "Tribological properties of hot-pressed alumina-CNT composites," *Wear*, **255** (2003) 677-681.
- [27] W. X. Chen, F. Li, G. Han, J. B. Xia, L. Y. Wang, J. P. Tu, Z. D. Xu, "Tribological behavior of carbon-nanotube-filled PTFE composites," *Tribology Letters*, **15** (2003) 275-278.
- [28] W. X. Chen, J. P. Tu, L. Y. Wang, H. Y. Gan, Z. D. Xu, X. B. Zhang, "Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites," *Carbon*, **41** (2003) 215-222.
- [29] D. Berman, A. Erdemir, A. V. Sumant, "Few layer graphene to reduce wear and friction on sliding steel surfaces," *Carbon*, **54** (2013) 454-459.
- [30] D. Berman, A. Erdemir, A. V. Sumant, "Reduced wear and friction enabled by graphene layers on sliding steel surfaces in dry nitrogen," *Carbon*, **59** (2013) 167-175.
- [31] H. Kinoshita, Y. Nishina, A. A. Alias, M. Fujii, "Tribological properties of monolayer graphene oxide sheets as water-based lubricant additives," *Carbon*, **66** (2014) 720-723.
- [32] L. Joly-Pottuz, B. Vacher, N. Ohmae, J. M. Martin, T. Epicier, "Anti-wear and friction reducing mechanisms of carbon nano-onions as lubricant additives," *Tribology Letters*, **30** (2008) 69-80.
- [33] D. Ugarte, "Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation," *Nature*, **359** (1992) 707-709.
- [34] V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Y. V. Butenko, I. Y. Malkov, V. M. Titov, "Onion-like carbon from ultra-disperse diamond," *Chemical Physics Letters*, **222** (1994) 343-348.
- [35] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P. L. Taberna, P. Simon, "Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon," *Nature nanotechnology*, **5** (2010) 651-654.
- [36] M. Ghosh, S. K. Sonkar, M. Saxena, S. Sarkar, "Carbon nano-onions for imaging the life cycle of *Drosophila melanogaster*," *Small*, **7** (2011) 3170-3177.

- [37] N. Matsumoto, L. Joly-Pottuz, H. Kinoshita, N. Ohmae, "Application of onion-like carbon to micro and nanotribology," *Diamond and Related Materials*, **16** (2007) 1227-1230.
- [38] L. Joly-Pottuz, N. Matsumoto, H. Kinoshita, B. Vacher, M. Belin, G. Montagnac, J. M. Martin, N. Ohmae, "Diamond-derived carbon onions as lubricant additives," *Tribology International*, **41** (2008) 69-78.
- [39] L. Joly-Pottuz, E. W. Bucholz, N. Matsumoto, S. R. Phillpot, S. B. Sinnott, N. Ohmae, J. M. Martin, "Friction properties of carbon nano-onions from experiment and computer simulations," *Tribology Letters*, **37** (2010) 75-81.
- [40] T. Cabioch, E. Thune, J. P. Riviere, S. Camelio, J. C. Girard, P. Guerin, M. Jaouen, L. Henrard, P. Lambin, "Structure and properties of carbon onion layers deposited onto various substrates," *Journal of Applied Physics*, **91** (2002) 1560-1567.
- [41] 岸, 平田, "自己組織化単分子膜および金を複合したカーボンオニオン固体潤滑層の形成," *精密工学会誌論文集*, **72** (2006) 106-110.
- [42] 益富, 定永, 平田, "カーボンオニオン添加によるエポキシ樹脂基複合材コーティングへの自己潤滑性付与," *精密工学会誌論文集*, **78** (2012) 327-331.
- [43] 三菱カーボンブラック : 三菱カーボンブラックの製造工程,  
<http://www.carbonblack.jp/product/koutei.html>
- [44] カーボンブラックの用途例 : 三菱カーボンブラック,  
<http://www.carbonblack.jp/cb/youto.html>.
- [45] 摩擦材料用の特殊カーボンブラック - Cabot Corporation, <http://www.cabot-corp.jp/Specialty-Carbon-Blacks/Friction-Materials/>
- [46] J. M. Martin, N. Ohmae, "Nanolubricants", John Wiley & Sons Ltd, (2008).
- [47] L. Rapoport, Y. Feldman, M. Homyonfer, S. R. Cohen, R. Tenne, "Hollow nanoparticles of WS<sub>2</sub> as potential solid-state lubricants," *Nature*, **387** (1997) 791-793.
- [48] L. Joly-Pottuz, F. Dassenoy, "Nanoparticles Made of Metal Dichalcogenides," in "Nanolubricants", John Wiley & Sons Ltd, (2008), 84-88.
- [49] L. Joly-Pottuz, J. M. Martin, F. Dassenoy, M. Belin, G. Montagnac, B. Reynard, N. Fleischer, "Pressure-induced exfoliation of inorganic fullerene-like WS<sub>2</sub> particles in a Hertzian contact," *Journal of Applied Physics*, **99** (2006) 023524.

- [50] L. Joly-Pottuz, N. Ohmae, “Carbon-Based Nanolubricants,” in “*Nanolubricants*”, John Wiley & Sons Ltd, (2008), 118-122.
- [51] E. W. Bucholz, S. B. Sinnott, “Computational investigation of the mechanical and tribological responses of amorphous carbon nanoparticles,” *Journal of Applied Physics*, **113** (2013) 073509.
- [52] 米谷, 木之下, 大前, “電子スピン共鳴法による C<sub>60</sub> のトライボロジー特性評価,” トライボロジー会議予稿集, 佐賀 (2007) 383-384.
- [53] L. Joly-Pottuz, J. M. Martin, M. Belin, F. Dassenoy, G. Montagnac, B. Reynard, “Study of inorganic fullerenes and carbon nanotubes by in situ Raman tribometry,” *Applied Physics Letters*, **91** (2007) 153107.
- [54] D. Maharaj, B. Bhushan, S. Iijima, “Effect of carbon nanohorns on nanofriction and wear reduction in dry and liquid environments,” *Journal of colloid and interface science*, **400** (2013) 147-160.
- [55] 広中, 浅川, 吉本, 鯉沼, “イオンプレーティング C<sub>60</sub> フラーレン薄膜の摩擦特性と膜強度,” *日本セラミックス協会学術論文誌*, **105** (1997) 756-760.
- [56] 広中, “C<sub>60</sub> 薄膜の摩擦特性,” *トライボロジスト*, **41** (1996) 772-776.
- [57] B. Bhushan, B. K. Gupta, G. W. Van Cleef, C. Capp, J. V. Coe, “Fullerene (C<sub>60</sub>) Films for Solid Lubrication,” *Tribology Transactions*, **36** (1993) 573-580.
- [58] B. Bhushan, B. K. Gupta, G. W. Van Cleef, C. Capp, J. V. Coe, “Sublimed C<sub>60</sub> films for tribology,” *Applied Physics Letters*, **62** (1993) 3253-3255.
- [59] B. K. Gupta, B. Bhushan, C. Capp, J. V. Coe, “Materials characterization and effect of purity and ion implantation on the friction and wear of sublimed fullerene films,” *Journal of Materials Research*, **9** (1994) 2823-2838.
- [60] 平田, “球状ナノカーボン粒子とトライボロジー,” *トライボロジスト*, **57** (2012) 669-675.
- [61] S. Tomita, T. Sakurai, H. Ohta, M. Fujii, S. Hayashi, “Structure and electronic properties of carbon onions,” *The Journal of Chemical Physics*, **114** (2001) 7477-7482.
- [62] S. Tomita, A. Burian, J. C. Dore, D. LeBolloch, M. Fujii, S. Hayashi, “Diamond nanoparticles to carbon onions transformation: X-ray diffraction studies,” *Carbon*, **40** (2002) 1469-1474.

- [63] O. E. Andersson, B. L. V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, M. Yoshikawa, S. Bandow, "Structure and electronic properties of graphite nanoparticles," *Physical Review B*, **58** (1998) 16387-16395.
- [64] V. L. Kuznetsov, Y. V. Butenko, A. L. Chuvilin, A. I. Romanenko, A. V. Okotrub, "Electrical resistivity of graphitized ultra-disperse diamond and onion-like carbon," *Chemical Physics Letters*, **336** (2001) 397-404.
- [65] 神港精機株式会社, <http://www.shinko-seiki.com/>
- [66] T. Cabioch, J. P. Riviere, J. Delafond, "A new technique for fullerene onion formation," *Journal of Materials Science*, **30** (1995) 4787-4792.
- [67] T. Cabioch, J. C. Girard, M. Jaouen, M. F. Denanot, G. Hug, "Carbon onions thin film formation and characterization," *Europhysics Letters*, **38** (1997) 471-475.
- [68] T. Cabioch, M. Jaouen, J. C. Girard, "Thin film of spherical carbon onions onto silver," *Carbon*, **36** (1998) 499-502.
- [69] T. Cabioch, M. Jaouen, M. F. Denanot, P. Bechet, "Influence of the implantation parameters on the microstructure of carbon onions produced by carbon ion implantation," *Applied Physics Letters*, **73** (1998) 3096-3098.
- [70] T. Cabioch, M. Jaouen, E. Thune, P. Guerin, C. Fayoux, M. F. Denanot, "Carbon onions formation by high-dose carbon ion implantation into copper and silver," *Surface and Coating Technology*, **128-129** (2000) 43-50.
- [71] H. Abe, "Nucleation of carbon onions and nanocapsules under ion implantation at high temperature," *Diamond and Related Materials*, **10** (2001) 1201-1204.
- [72] H. Abe, S. Yamamoto, A. Miyashita, K. E. Sickafus, "Formation mechanisms for carbon onions and nanocapsules in C<sup>+</sup> ion implanted copper," *Journal of Applied Physics*, **90** (2001) 3353-3358.
- [73] T. Cabioch, E. Thune, M. Jaouen, "Mechanisms involved in the formation of onionlike carbon nanostructures synthesized by ion implantation at high temperature," *Physical Review B*, **65** (2002) 132103.
- [74] E. Thune, T. Cabioch, M. Jaouen, F. Bodart, "Nucleation and growth of carbon onions synthesized by ion implantation at high temperatures," *Physical Review B*, **68** (2003) 115434.
- [75] A. Anders, "Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition," John Wiley & Sons Ltd, (2000).



- [76] S. Miyagawa, S. Nakao, M. Ikeyama, Y. Miyagawa, "Deposition of diamond-like carbon films using plasma based ion implantation with bipolar pulses," *Surface and Coating Technology*, **156** (2002) 322-327.
- [77] V. Fouquet, L. Pichon, A. Straboni, M. Drouet, "Nitridation of Ti6Al4V by PBII: study of the nitrogen diffusion and of the nitride growth mechanism," *Surface and Coatings Technology*, **186** (2004) 34-39.
- [78] J. Choi, K. Ishii, T. Kato, M. Kawaguchi, W. Lee, "Structural and mechanical properties of DLC films prepared by bipolar PBII&D," *Diamond and Related Materials*, **20** (2011) 845-848.
- [79] J. Choi, K. Soejima, T. Kato, M. Kawaguchi, W. Lee, "Nitriding of high speed steel by bipolar PBII for improvement in adhesion strength of DLC films," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **272** (2012) 357-360.
- [80] 西村, 博士論文 "RF・高電圧パルス重畳プラズマイオン注入法による高密着性厚膜 DLC の形成に関する研究" (2004).
- [81] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, H. Tawara, "Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids," *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **31** (1984) 1-80.
- [82] 平尾, 岩本, 尾浦, 鯉沼, 笹部, 松波, 水野, "イオン工学ハンドブック: ナノテクノロジーへの道を拓く," イオン工学研究所 (2004).
- [83] 電気学会・プラズマイオン高度利用プロセス調査専門委員会, "プラズマイオンプロセスとその応用," オーム社 (2005).
- [84] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Solids," Pergamon Press (1985).
- [85] 日新イオン機器株式会社, <http://www.nissin-ion.co.jp/>
- [86] J. F. Prins, "Diamond growth" USA Patent 4997636, 5 3 (1991).
- [87] S. T. Lee, S. Chen, J. Agostinelli, G. Braunstein, L. J. Huang, W. M. Lau, "Laser processing of carbon-implanted Cu, Ni, and Co crystals: An attempt to grow diamond films," *Applied Physics Letters*, **60** (1992) 2213-2215.
- [88] S. T. Lee, S. Chen, G. Braunstein, X. Feng, I. Bello, W. M. Lau, "Heteroepitaxy of carbon on copper by high-temperature ion implantation," *Applied Physics Letters*, **59** (1991) 785-787.

- [89] T. P. Ong, F. Xiong, R. P. H. Chang, C. W. White, "Nucleation and growth of diamond on carbon-implanted single crystal copper surfaces," *Journal of Materials Research*, **7** (1992) 2429-2439.
- [90] I. Karakaya, W. T. Thompson, "The Ag-C (Silver-Carbon) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **9** (1988) 226-227.
- [91] T. Cabioch, J. P. Riviere, J. Delafond, M. Jaouen, M. F. Denanot, "Carbon-based hard films produced by high-temperature carbon-ion implantation," *Thin Solid Films*, **263** (1995) 162-168.
- [92] C. R. Barrett, W. D. Nix, A. S. Tetelman, "The Principles of Engineering Materials," Prentice-Hall, Inc. (1997).
- [93] V. Nielsen, M. Sharff, H. E. Schiøtt, "Range Concepts and Heavy Ion Ranges," *Matematisk-fysiske Meddelelser Danske Videnskabernes Selskab*, **33** (1963) 1-14.
- [94] Hiden Analytical, "Plasma Diagnostics - Plasma Characterisation Using a Langmuir Probe by Hiden Analytical"(2008).
- [95] 雨宮, 和田, 豊田, 中村, 安藤, 上原, 小山, 酒井, 橘, "集中講座：プローブ計測の基礎から応用まで," *プラズマ・核融合学会誌*, **81** (2005) 482-525.
- [96] M. J. Druyvesteyn, "Der Niedervoltbogen," *Zeitschrift für Physik*, **64** (1930) 781-798.
- [97] R. E. Honig, "Vapor pressure data for the solid and liquid elements," *RCA review*, **23** (1962) 567-586.
- [98] F. Tuinstra, J. L. Koenig, "Raman spectrum of graphite," *The Journal of Chemical Physics*, **53** (2003) 1126-1130.
- [99] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes," *Science*, **275** (1997) 187-191.
- [100] D. S. Bethune, G. Meijer, W. C. Tang, H. J. Rosen, W. G. Golden, H. Seki, C. A. Brown, M. S. de Vries, "Vibrational Raman and infrared spectra of chromatographically separated C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerene clusters," *Chemical Physics Letters*, **179** (1991) 181-186.

- [101] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, “Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers,” *Physical Review Letters*, **97** (2006) 187401.
- [102] J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **37** (2002) 129-281.
- [103] B. Marchon, J. Gui, K. Grannen, G. C. Rauch, J. W. Ager III, S. R. P. Silva, J. Robertson, “Photoluminescence and Raman Spectroscopy In Hydrogenated Carbon Films,” *IEEE Transactions on Magnetism*, **33** (1997) 3148-3150.
- [104] J. G. Buijnsters, R. Gago, I. Jimenez, M. Camero, F. Agullo-Rueda, C. Gomez-Aleixandre, “Hydrogen quantification in hydrogenated amorphous carbon films by infrared, Raman, and x-ray absorption near edge spectroscopies,” *Journal of Applied Physics*, **105** (2009) 093510.
- [105] 日本表面科学学会, “表面技術分析選書 X線光電子分光法,” 丸善株式会社 (1998).
- [106] 合志, 佐藤, “エネルギー分散型 X線分析 : 半導体検出器の使い方,” 学会出版センター (1989).
- [107] M. Yoshida, T. Tanaka, S. Watanabe, M. Shinohara, J. W. Lee, T. Takagi, “Improvement of oxygen barrier of PET film with diamond-like carbon film by plasma-source ion implantation,” *Surface and Coating Technology*, **174-175** (2003) 1033-1037.
- [108] J. Filik, P. W. May, S. R. J. Pearce, R. K. Wild, K. R. Hallam, “XPS and laser Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films,” *Diamond and Related Materials*, **12** (2003) 974-978.
- [109] 富田, 博士論文 “Formation and Physical Properties of Novel Carbonaceous Nano-Materials” (2002).
- [110] 日本真空協会スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会, “生産現場・開発現場において役立つ薄膜作製技術,” リアライズ理工センター (2006).
- [111] 財団法人規格協会, 製品の幾何特性仕様(GPS)ー表面性状 : 輪郭曲線方式ー用語, 定義及び表面性状パラメータ JISB0601 (2013).
- [112] 加藤, 益子, “トライボロジーの基礎,” 培風館 (2004).
- [113] 竹林, “特殊環境用軸受け (Koyo EXSEV 軸受) について(1), 軸受材料と固体潤滑材に関して,” *KOYO Engineering journal*, **156** (1999) 66-72.

- [114] 御船, 修士論文 “水素雰囲気下における PLC 膜の摩擦特性に及ぼす相手材の影響” (2014).
- [115] 国立天文台, “理科年表,” 丸善出版 (2006).
- [116] G. Adamopoulos, J. Robertson, N. A. Morrison, C. Godet, “Hydrogen content estimation of hydrogenated amorphous carbon by visible Raman spectroscopy,” *Journal of Applied Physics*, **96** (2004) 6348-6352.
- [117] M. Suzuki, T. Saito, A. Tanaka, “Tribological properties of DLC films against different steels,” *Wear*, **304** (2013) 83-87.
- [118] A. C. Ferrari, J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,” *Physical Review B*, **61** (2000) 14095-14107.
- [119] J. C. Sanchez-Lopez, A. Erdemir, C. Donnet, T. C. Rojas, “Friction-induced structural transformations of diamondlike carbon coatings under various atmospheres,” *Surface and Coating Technology*, **163-164** (2003) 444-450.
- [120] 上村, “グラファイト材料のトライボロジー,” *トライボロジスト*, **54** (2009) 4-9.
- [121] A. Erdemir, “Genesis of superlow friction and wear in diamondlike carbon films,” *Tribology International*, **37** (2004) 1005-1012.
- [122] J. Fontaine, M. Belin, T. Le Mogne, A. Grill, “How to restore superlow friction of DLC the healing effect,” *Tribology International*, **37** (2004) 869-877.
- [123] 田中, 和泉, 杉村, “水素ガス雰囲気における DLC 膜の摩擦摩耗,” *トライボロジスト*, **54** (2009) 701-709.
- [124] 古野, 修士論文 “ラマン分光法による DLC 膜の構造および機械的特性評価” (2011).
- [125] L. Rapoport, O. Nepomnyashchy, I. Lapsker, A. Verdyan, A. Moshkovich, Y. Feldman, R. Tenne, “Behavior of fullerene-like WS<sub>2</sub> nanoparticles under severe contact conditions,” *Wear*, **259** (2005) 703-707.
- [126] S. Sasaki, “Role of hydrogen for tribological properties of DLC,” in *HYDROGENIUS & I2CNER Tribology Symposium*, Fukuoka, Japan (2014).
- [127] 鈴木, 田中, “DLC 膜の摩擦挙動に及ぼす荷重および速度の影響,” *電子情報通信学会 技術研究報告*, **103** (2003) 29-33.
- [128] X. L. Peng, Z. H. Barber, T. W. Clyne, “Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques,” *Surface and Coatings Technology*, **138** (2001) 23-32.

- [129] J. Qi, J. Luo, S. Wen, J. Wang, W. Li, "Mechanical and tribological properties of non-hydrogenated DLC films synthesized by IBAD," *Surface and Coatings Technology*, **128-129** (2000) 324-328.
- [130] T. B. Ma, Y. Z. Hu, H. Wang, "Molecular dynamics simulation of shear-induced graphitization of amorphous carbon films," *Carbon*, **47** (2009) 1953-1957.
- [131] 足立, "超低摩擦のためのナノ界面創成," トライボロジー会議 2013 秋福岡, 福岡 (2013).
- [132] 足立, "窒素ガスによる超低摩擦," トライボロジスト, **51** (2006) 861-868.
- [133] 野老山, 博士論文 "CN<sub>x</sub> 膜の摩擦に関する基礎と応用" (2006).



## 謝辞

本研究は2011年10月より博士後期課程の3年間、東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 加藤・崔研究室において行われました。ここにご指導、ご協力をいただきました皆様に深い謝意を述べさせていただきます。

本研究を遂行し論文にまとめるにあたり、東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 加藤孝久教授には終始的確かつ懇切丁寧なご指導とご助言を賜りました。研究に関しては国際学会での発表など多くの貴重な機会を与えてくださり、また公私にわたり研究生活をサポートしてくださいました。私が出演するコンサートにも数多く足をお運びくださいました。ここに謹んで深く御礼を申し上げます。

また、本研究を遂行するにあたり、バイポーラPBII装置をはじめとする多くの実験・解析装置に関して東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 崔峻豪准教授にご指導とご助言を賜りました。また同じ年頃の子を持つ身として、子育ての悩みやトラブルについて多く情報を共有させていただきました。ここに篤く感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、分析装置に関して東京都立産業技術研究センター高度分析開発センター 川口雅弘博士には、装置の詳細な使用方法や結果の解釈についてご指導とご助言、またご討論を賜りました。深く御礼申し上げます。

また、東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 塩見淳一郎准教授、および長藤圭介講師には本論文の審査に際し、多くの有益なご助言とご討論を賜りました。篤く御礼申し上げます。

本研究で得られた試料の分析にあたり設備を利用させていただきました。東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 千足昇平講師、株式会社エリオニクス 小俣有紀子様、久保川達矢様、東京大学先端ナノ計測ハブ拠点 伊藤俊男様、綱川英男様、東京大学大学院工学系研究科総合研究機構 加藤雄一郎研究室の皆様にご心から感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、ご助言およびご協力をいただきました。東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻 益子正文教授、青木才子准教授、富山県立大学大学院機械システム工学専攻 春山義夫教授、宇宙航空研究開発機構 野木高博士、松本康司博士、河合範子様、株式会社豊田中央研究所 鷺津仁志博士、東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科海洋システム工学専攻 田中健太郎准教授、株式会社ジェイテクト 鈴木雅裕博士、株式会社栗田製作所 西村芳実博士には、心より深く御礼を申し上げます。

東京大学大学院加藤・崔研究室 野坂正隆博士には、トライボロジーに関する基礎的素養と摩擦試験装置の使用法に関して懇切丁寧なご指導とご助言を賜りました。同研究室 三宅晃司准教授には、ナノスケールのトライボロジーに関するご助言をいただきました。深く感謝の意を表します。

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 山内政司技術職員には、研究室および実験室の生活環境の整備、物品発注および経理から実験装置の工作、配線作業まで幅広くご協力を賜りました。篤く御礼を申し上げます。また、堀越理子博士には私が修士課程在籍時から多くの討論を重ねてきました。心より感謝の意を表します。

加藤・崔研究室に在籍しておりました松本直浩博士（現東レ株式会社）、中原優也氏（現三菱重工業株式会社）、柳本史教氏（現東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻柴沼研究室）には、カーボンナノ粒子の合成・トライボロジー応用に関して多くのご助言、ご討論をいただきました。松本博士は私が研究の世界に戻るきっかけを与えていただきました。中原氏とは二人三脚で研究を進め、成果がなかなか出ないときも常に支えあってきました。柳本氏には卒論の研究テーマの変更など多大なご迷惑をおかけしましたが、最終的に形にすることができ安堵しました。本研究をまとめるにあたり、多大なるご協力を賜りましたことを篤く御礼申し上げます。

加藤・崔研究室の研究員および学生の皆様には、これまでに研究室が取り組んだことのない研究テーマであるにも関わらず、多くのご討論、ご助言をいただきましたことを篤く御礼を申し上げます。

特に同時期に中国から留学し博士課程に入学した陳新春氏、許佼氏とはお互い切磋琢磨しつつ誼を深めてきました。博士論文をまとめるにあたり、彼らの存在無しでは完成出来なかったと言っても過言ではないと思います。また博士課程の平田祐樹氏とは研究に関する事柄のみならず、研究室運営を円滑に進めるための調整や雑務に関して議論を交わし、多大なご協力をいただきました。ここに感謝の意を表するとともに、これからの益々のご活躍を祈念いたします。

キヤノン株式会社 山本陽治博士、佐藤元博士、現代自動車株式会社 巖翼鎮博士には研究室におきまして多くのご助言をいただきました。心から感謝の意を表します。

また修士課程および学部在籍する学生およびOBの皆様には、実験室の備品管理、研究会の運営など数多くの注文を押し付けてしまったことを深くお詫びするとともに、様々な考察の機会を与えてくださり、深く御礼を申し上げます。皆様のこれからのご活躍を祈念いたします。

最後に、会社を辞めて大学院に戻る決断を認めていただき、研究生生活を支えてくださった家族の皆様と、そして生活が大変なときも常に明るく気丈にふるまい、また私の無計画な人生設計に理解を示してくれた妻由実、そしていつも私の心の支えとなったふたりの子、凜太郎と紫には心から感謝を申し上げます。

2014年 8月

澤井 周