

粉末処理前後における<sup>13</sup>C-DLCの構造変化○川口 雅弘<sup>\*1)</sup>、渡邊 禎之<sup>\*1)</sup>、林 英男<sup>\*1)</sup>、国村 伸祐<sup>\*2)</sup>■キーワード PBIID、<sup>13</sup>C-DLC、粉末処理

1. PBIID法を用いて、<sup>13</sup>CのDLCを成膜
2. 溶出法などを用いて、<sup>13</sup>C-DLCの粉末を精製
3. <sup>13</sup>C-DLCの各種材料分析

## ■研究の目的

昨今、優れたトライボロジー特性を有するDLC(diamond-like carbon)膜は、あらゆる産業製品に実装されており、日本の受託成膜加工市場は100億円を超える規模に成長している。DLCの $sp^3/sp^2$ 比の定量評価として固体NMR法が挙げられるが、試料を粉末にする必要があるため、粉末処理前後における試料の構造変化を正確に把握する必要がある。そこで本研究では、<sup>13</sup>C-DLCの構造変化について検討した。

## ■研究内容

## (1) 試料作製

本研究では、重畳型プラズマイオン注入成膜(PBIID)法を用いて成膜を行った。PBIID法は、被加工物をアンテナとすることでイオン注入と成膜を両立できる特徴を有する。原料ガスに<sup>13</sup>CH<sub>4</sub>を用いて<sup>13</sup>Cの純度100%に近いDLCを成膜した。純鉄及び純アルミ基板上に成膜した試料を、純水で希釈した塩酸溶液を用いて基板を溶解させることで、DLC粉末が得られた。

## (2) 結果

Al基板上に成膜した<sup>13</sup>C-DLC膜の、粉末処理前後のラマン分光分析結果を図1に示す。図1より、粉末処理を行うことで、ラマン分光分析結果が明らかに異なることが分かる。この結果を詳細に検討したところ、粉末処理を行うことで、総じてGピークとDピークを中心位置が高波数側へシフトすること及び各ピークの半値幅が狭くなることを確認した。一方、各試料のX線光電子分光分析(XPS)を行ったところ、粉末処理前後においてC1sピークの形状及び $sp^3/(sp^2+sp^3)$ 比に大きな変化はないことを確認した(ここで $sp^2$ は284.5eV、 $sp^3$ は285.3eVとなるようにピーク分離を行った)。粉末処理後の試料を走査電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、図2のように膜が曲面化した片状粉となっている様子を確認した。

## (3) 考察

一般に、ラマン分光分析におけるピーク中心位置の高波数側へのシフト及びピーク半値幅の狭小化は、材料構造の変化及び内部応力の緩和により引き起こされる。XPS分析結果より、C1sの分析結果に大きな差異は見出せなかったことから、材料構造の変化に及ぼす粉末処理の影響は小さいと考えられる。一方、SEM観察結果より粉末処理後の膜は曲面化した片状粉が観察されることから、膜上のDLC内部には一定の応力が掛かっていたが、粉末となることでその応力が緩和されたことが示唆される。したがって、粉末処理前後のラマン分光分析の結果の差異は、材料構造の変化よりはむしろ内部応力の緩和の影響が大きいと考えられる。以上より、構造変化に及ぼす粉末処理の影響は小さく、処理後の粉末を用いた固体NMRによる $sp^3/sp^2$ 比の定量評価は十分可能であることが示唆される。

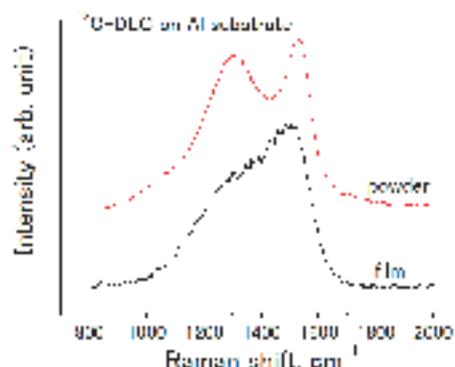


図1. ラマン分光分析結果の概略

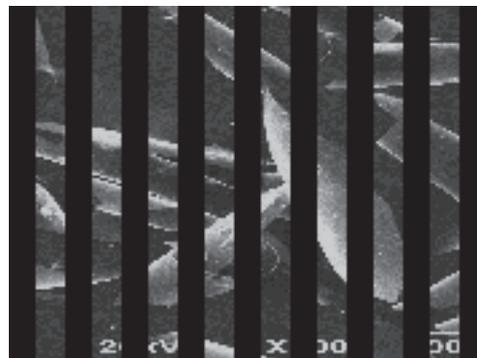


図2. 粉末処理後の試料の観察結果

## ■研究の新規性・優位性

DLC膜の構造変化に及ぼす粉末処理の影響を明確にすることで、固体NMRによる $sp^3/sp^2$ 比の定量性向上に資する成果を得ることができた。

## ■産業への展開・提案

現在遂行中の科研費若手研究Bの学術的成果として発信し、固体NMRによる $sp^3/sp^2$ 比の定量評価法として依頼試験環境の充実を図る。

\*1) 高度分析開発セクター、\*2) 東京理科大学

H26.4 ~ H29.3【科研費若手研究B】固体NMRを用いたDLC膜構造の定量評価手法の開発