

STEM-EELS 分析による窒化 炭素膜の超低摩擦メカニズムの 検討

井上 宙

目 次

第1章	緒 論	1
1.1	本研究の位置づけ	1
1.2	従来の研究	3
1.2.1	DLC 及び CN_x の成膜	3
1.2.2	DLC 膜の低摩擦機構メカニズム	4
1.2.3	CN_x 膜の低摩擦メカニズム	6
1.3	本研究の目的	8
1.4	本研究の構成	10
1.5	参考文献	12
第2章	繰返し摩擦後の CN_x 膜の摩耗痕最表面の STEM EELS 構造解析	16
2.1	緒 言	16
2.2	実験方法	18
2.2.1	成膜	18
2.2.2	摩擦試験	22
2.2.3	STEM EELS	24
2.3	実験結果及び考察	30
2.3.1	摩擦係数の雰囲気依存性	30
2.3.2	STEM EELS 分析	32
2.3.2.1	摩耗痕のプラズモンピークの深さ依存性	32
2.3.2.2	摩耗痕の密度及び sp^3 割合の推定	38
2.3.2.3	摩耗痕の基底面の大きさ及び基底面間の距離の推定	44
2.4	結言	49
2.5	参考文献	51
第3章	繰返し摩擦後の移着膜と構造変化層の STEM EELS 構造解析	54

3.1 緒 言	54
3.2 実験方法	55
3.2.1 STEM EELS	55
3.3 実験結果及び考察	58
3.3.1 STEM EELS 分析	58
3.3.1.1 摩耗痕及び移着膜の窒素濃度の深さ依存性	58
3.3.1.2 摩耗痕及び移着膜の C=C π^* ピークの深さ依存性	66
3.3.1.3 摩耗痕及び移着膜のプラズモンピークの深さ依存性	71
3.4 結 言	76
3.5 参考文献	79
第4章 密度汎関数法による CN_x 構造の窒素添加による不活性化の解析	81
4.1 緒 言	81
4.2 計算方法及び計算モデル	82
4.3 計算結果及び考察	86
4.3.1 sp^2 結合の CN_x 構造の安定化	86
4.3.2 窒素添加による CN_x 構造の不活性化	91
4.4 結 言	94
4.5 参考文献	96
第5章 結 論	97
謝 辞	103
付録	104

第1章 緒論

1. 1 本研究の位置づけ

近年、機械の代表として自動車及びハードディスクが挙げられる^{1,2)}。これらは多くの機械要素の集合体であり、部品の摺動部が多いため、トライボロジーとの関連性が深い。近年、自動車において低燃費化のニーズが多く、省エネルギー効果として低摩擦化の研究が多く行われている^{3,4)}。Holmberg らの調査では、燃料の有するエネルギーを基準として、駆動に使用されるエネルギーの 21.5%に対して、駆動に使用されない摩擦損失は 16.5%と近い値が示されている⁴⁾。そのため、駆動に使用されない摩擦損失は非常に大きな損失である。

このような摩擦損失を低減するため、低摩擦化の技術が必要である。高滑り速度、低面圧下の連続摩擦においては従来の流体潤滑が適用可能である。一方、高面圧、低滑り速度、高温下では固体潤滑やカーボン傾向質膜が期待されている。

固体潤滑剤において、グラファイトは大気中で、二硫化モリブデンは真空中で潤滑剤自体の低せん断抵抗により低摩擦を示す事が知られているが、寿命に問題がある^{5,6)}。一方、ダイヤモンドライクカーボン(Diamond like carbon coatings, DLC 膜)や窒化炭素(Carbon nitride coatings, CN_x 膜)のようなカーボン系硬質膜は、摺動部品表面の低摩擦化とともに、耐摩耗性の向上において期待されている^{7,8)}。 CN_x 膜は結晶構造が β - C_3N_4 結晶の結合を示す場合、ダイヤモンド以上の硬さを有すると理論計算が行われた⁹⁾。また、 CN_x 膜は炭素系の材料であることから、低摩擦特性が期待され、産業部品の保護膜の応用が検討された⁸⁾。このような期待された CN_x 膜について、野老山、梅原らは乾燥窒素雰囲気下において相手材料に窒化ケイ素 (Si_3N_4) 球を用い、繰り返し摩擦によって摩擦係数が 0.01 と低くなることを報告している^{10,11)}。このような雰囲気下で繰り返し摩擦により、低せん断な潤滑性の高いグラファイト化した構造等が生成されることが報告されている^{10,11)}。しかし、グラファイトは乾燥窒素中や真空中で低摩

擦とはならないため，ここで生成された構造変化層は通常のグラファイトとは異なる構造が予想される． CN_x 膜の超低摩擦のメカニズムを検討する上で構造変化層に関する研究は充分に行われていない．

1. 2 従来の研究

1. 2. 1 ダイヤモンド、DLC 及び CN_x の成膜

天然ダイヤモンドは紀元前 500～600 年ごろにインドで発見され、1797 年に炭素の結晶であるということが明らかにされた¹²⁾。また、合成ダイヤモンドは 1955 年 General Electric 社の F.P. Bundy et al.らによって、超高压高温発生装置で合成された¹³⁾。天然ダイヤモンド及び合成ダイヤモンドは超高硬度、化学的安定性、低摩擦、耐摩耗性の特徴を有するため、トライボロジー分野において魅力的な材料である。このようなバルクダイヤモンドのトライボロジー特性は理想的であるが、下地材料に固着させる工夫が必要であり、コスト及びサイズの点からトライボロジー分野にあまり応用されていない。1970 年代から、新材料として化学的気相成長法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) や物理蒸着法 (Physical Vapor Deposition, PVD) で成膜するダイヤモンド膜が注目された¹⁴⁾。このようなダイヤモンド膜や DLC 膜は、二次元的な平らな膜として広い表面に成膜することが可能である。成膜の汎用性やサイズやコストの点からトライボロジー部品への応用が注目された¹⁴⁾。また、1989 年、A.Y. Liu と M.L. Cohen は、ダイヤモンドより高硬度な安定な構造として、 $\beta-C_3N_4$ 結晶モデルを第一原理計算より理論的に検証した¹⁵⁾。この $\beta-C_3N_4$ 構造は、常温、常圧下で準安定な状態である可能性を報告した。この窒化炭素の結晶は $\beta-Si_3N_4$ の Si を C に置き換えた構造で、ダイヤモンドの C-C 結合と比較し、窒化炭素の C-N 結合は結合間距離が短いため、ダイヤモンド以上の硬度を持つと予想した。その後、 CN_x 膜の合成の研究が行われ、アモルファス構造が多く報告されたが、 $\beta-C_3N_4$ 構造のバルク材は未だに得られていない^{16, 17)}。

1. 2. 2 DLC 膜の低摩擦メカニズム

DLC 膜の低摩擦の研究は、成膜用ガスの種類、摩擦中の雰囲気ガス、速度、荷重、相手材の様々な組合せが盛んに調べられてきた⁷⁾。特に超低摩擦メカニズムとして A. Erdemir らの研究グループと C. Donnet らの研究グループによって以下の事が報告された。

1990 年代に、米国アルゴンヌ国立研究所の A. Erdemir らは、DLC 膜を雰囲気条件、速度、相手材等の様々な組合せで摩擦試験を行い、1991 年に乾燥 Ar 雰囲気下で DLC 膜を相手剛球と繰り返し摩擦することで、0.02 以下の低摩擦となることを報告した¹⁸⁾。1995 年に、乾燥窒素雰囲気下において水素含有 DLC 膜を相手剛球と繰り返し摩擦することで、0.01 以下の摩擦係数を示し、超低摩擦現象を報告した。この繰り返し摩擦中に、水素含有 DLC 膜が摩耗し、相手球へ移着膜が形成されていた¹⁹⁾。この移着膜の構造においてラマン分光分析により、グラファイトのような構造に変化することが報告された。このような低摩擦のメカニズムにおいて、構造変化した摩耗痕表面と移着膜が摩擦することが重要であると報告した¹⁹⁾。特に最表面の水素原子同士が反発力を発生し、荷重を支えることで摩擦が著しく減少するなる超低摩擦メカニズムを提案した²⁰⁾。

1994 年に、仏国リヨン工科大学の C. Donnet らも、乾燥窒素雰囲気下において水素含有 DLC 膜を相手球と繰り返し摩擦することで低摩擦を示したことを報告した²¹⁾。また、高真空中においても低摩擦を報告した。この繰り返し摩擦中に、DLC 膜が摩耗し、移着膜が相手材に形成された。この結果から、低摩擦のメカニズムについて、DLC 膜の摩耗痕表面と移着膜の間に発生するせん断抵抗が、非常に小さくなったためと提案した^{21,22)}。

このような水素含有 DLC 膜について、水素は摩擦係数を支配する要因と考えられるようになり、2000 年以降も水素と摩擦係数の関係性が報告された^{23,24)}。水素含有 DLC 膜の水素が少ない場合、高真空下において摩擦の初期に超低摩擦を示した後、摩擦表面の水素が膜外部へ放出すると急激に摩擦係数が増加する事が明らかにされた^{24,25)}。また、水素雰囲気下に

において、DLC 膜の摩擦表面でトライボケミカル反応 が起こり、ポリマータイプの炭化水素が摩擦表面に形成した．この構造が凝着力を減少させ、低剪断であると解釈された低摩擦モデルが提案された²⁵⁾．

1. 2. 3 CN_x 膜の超低摩擦メカニズム

CN_x 膜の低摩擦メカニズムの研究において、1998 年に龍野、梅原、加藤らは、イオンビームミキシング法により、窒素を 10at.%程度含有し、押し込み硬さが約 20GPa のアモルファス窒化炭素膜を Si 基板に成膜し、乾燥窒素中で窒化ケイ素球との摩擦実験を行った¹⁰⁾。その結果、初期の摩擦係数は 0.16 と高かったが、摩擦の繰り返し数の増加とともに摩擦係数は 0.01 以下まで減少することを明らかにした。また、雰囲気ガスの影響を明らかにするために、乾燥窒素ガスとの比較として真空中及び大気中についても摩擦試験を行った。真空中の摩擦係数は 0.05 を示し、大気中の摩擦係数は 0.2 を示した¹⁰⁾。乾燥窒素雰囲気下で最も摩擦係数が最小となることを報告した。このような超低摩擦のメカニズムを考察にするにあたり、摩擦部の構造を明らかにするために、2000 年にラマン分光法 (Raman spectroscopy)、X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) によってディスク側の CN_x 膜の摩耗痕を分析した。乾燥窒素中で超低摩擦を発現した場合に、炭素の sp^2 結合の割合が相対的に増加し、構造変化した表面が確認された^{10, 11)}。これにより、摩耗痕表面はグラファイト化していることを明らかにした。さらに、2002 年、野老山及び梅原らは、窒化ケイ素球への移着物の構造や機械的特性の変化を調べた。繰り返し摩擦後に超低摩擦を示す際、 Si_3N_4 球上の移着膜の形成及び摩擦に伴うなじみ過程による摩擦面の平滑化が重要であることを明らかにした²⁶⁾。

2006 年に、グラファイト化した摩耗痕表面の窒素の割合を調べるため、オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy, AES) によって、摩擦試験後に、摩耗痕表面の窒素濃度が摩擦試験前より相対的に減少した事が確認された¹¹⁾。摩耗痕表面の機械的特性の変化について、AFM スクラッチ試験を行い、摩耗痕表面の硬度が減少した。このような硬度変化から摩擦表面は低せん断抵抗を有する層に変化していたことを明らかにした²⁷⁾。

このように乾燥窒素雰囲気下で CN_x 膜が超低摩擦を発現する際に、構造

変化層が表面に生成され、グラファイトのような構造変化層が低せん断層として作用すると提案された²⁷⁾。

なお、J.C. Sanchez-Lopez らの研究グループは以下に示す CN_x 膜の低摩擦のメカニズムを報告している。2002 年、J.C. Sanchez-Lopez らは、窒素雰囲気中において CN_x 膜とサファイア及び鋼球を摩擦した場合 0.008 程度の非常に低い摩擦係数が得られ、相手材料表面には移着膜が形成されていたと報告した²⁹⁾。また摩擦時雰囲気の窒素は摩擦面に水分が吸着するのを防ぎ、摩擦係数の増大を防止していると提案した²⁹⁾。このように低摩擦のメカニズムについて、J.C. Sanchez-Lopez らは野老山、梅原らの研究グループと同様に、摩耗痕の構造変化だけでなく、繰り返し摩擦後の CN_x 膜の相手表面への移着に伴う移着膜の形成が重要であると報告している。

1. 3 本研究の目的

従来の研究において CN_x 膜の乾燥窒素中超低摩擦メカニズムは低せん断な構造変化層の形成に由来すると提案された。しかし、摩擦に伴う摺動面の nm スケールの微細構造とその分布の超低摩擦現象に及ぼす影響は明らかにされていない。特に、グラファイトは真空中では低摩擦とならないことが知られ⁵⁾、本 CN_x 膜の場合は真空中でも低摩擦となるため、摩擦により形成される構造変化層は一般のグラファイトとは異なる構造であると考えられる。 CN_x 膜の超低摩擦メカニズム解明のためには摩耗痕表面と移着膜の両方の構造解析は非常に重要と考えられる。

そこで本研究では、乾燥窒素雰囲気下で繰り返し摩擦後の摩耗痕及び移着膜について、微細構造分析を用いて、従来の XPS 及びラマン分光分析で得られない局所領域の分布を nm 分解能で明らかにする。また、分析で得られた構造についてグラフェンの微結晶構造のモデル及び窒素をドーピングしたモデルを作成し、電子状態が安定した構造を計算する。理論的に平均構造の電子状態の妥当性を検証し、結合状態から窒素がグラフェン構造に及ぼす影響を検証する。このように局所領域の構造変化層の特徴に基づいて、摩擦モデルを提案し、 CN_x 膜の超低摩擦のメカニズムを明らかにする事が目的である。

以上のように詳細な空間構造情報を得るために、走査透過型電子顕微鏡 (Scanning transmission electron microscope, STEM) 及び電子エネルギー損失分光法 (Electron energy-loss spectroscopy, EELS) を用いる。具体的に以下の 3 項目を明らかにする。

1. 乾燥窒素雰囲気下で繰り返し摩擦した摩耗痕表面において nm の空間分解能で局所構造に関するデータを得る。具体的に摩耗痕の表面から各深さにおける構造の変化について、 σ プラズモンピークを取得して、密度、 sp^3 結合の割合、基底面の大きさ及び基底面間の距離を明らかにする。

2. 摩耗痕と移着膜の局所構造について炭素と窒素の K 殻電子励起スペクトルを取得する．炭素と窒素の K 殻電子励起スペクトルから構造変化層の窒素濃度を明らかにし，炭素の K 殻電子励起スペクトルの π^* ピーク成分から構造変化層の基底面の特徴を明らかにする．乾燥窒素雰囲気下の繰返し摩擦によって生成された移着膜についても， σ プラズモンピークを取得して，密度，基底面の大きさを明らかにする．
3. CN_x 膜の乾燥窒素雰囲気下の繰返し摩擦中に形成される構造変化層と移着膜に窒素が残存する．このような構造変化層は通常のグラファイトとは異なる構造と考えられるため，これを明らかにするため，グラフェン微結晶構造のモデルとそれに窒素をドーピングしたグラフェン微結晶構造のモデルを作成し，密度汎関数法を用いて窒素添加による sp^2 結合の CN_x 構造の安定化及び窒素添加による基底面の不活性化を明らかにする．

1. 4 本論文の構成

本論文は以下の章から構成される.

第1章の緒論では, 本研究の位置づけ及び従来研究, 本研究の目的を述べる.

第2章では, 繰返し摩擦後の CN_x 膜の摩耗痕表面の STEM EELS 構造解析について述べる. この章では繰返し摩擦後の摩耗痕表面の局所構造について σ プラズモンピークのスペクトルを得る. σ プラズモンピークで得られた構造変化の特徴について, 密度と sp^3 結合の割合, 基底面の大きさ, 基底面の面間距離を明らかにし, 摩耗痕表面の構造変化を述べる.

第3章では繰返し摩擦後の構造変化層と移着膜の STEM EELS 構造解析について述べる. この章では摩耗痕と移着膜の局所構造について C 及び N の K-edge スペクトルを得る. 炭素と窒素の K 殻電子励起スペクトルから構造変化層の窒素濃度を明らかにし, 炭素の K 殻電子励起スペクトルの π^* ピーク成分から構造変化層の基底面の特徴を明らかにする. 乾燥窒素雰囲気下の繰返し摩擦中に形成された移着膜についても, σ プラズモンピークを取得して, 密度, 基底面の大きさを明らかにし, 乾燥窒素雰囲気下の繰返し摩擦後の構造変化層と移着膜の特徴を述べる.

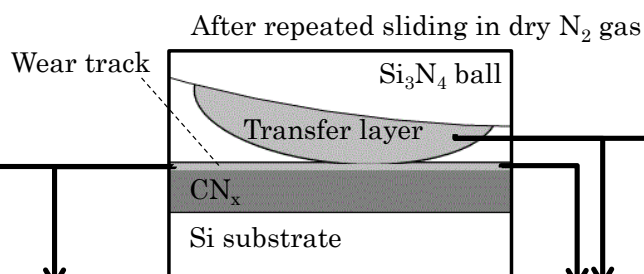
第4章では密度汎関数法による CN_x 構造の窒素添加による不活性化の解析を述べる. 第2章と第3章で得られた CN_x 膜の乾燥窒素雰囲気下の繰返し摩擦中に形成される構造変化層と移着膜は通常のグラファイトとは異なる構造を明らかにするため, グラフェン微結晶構造のモデルとそれに窒素をドーブしたグラフェン微結晶構造のモデルを作成し, 密度汎関数法を用いて窒素添加による sp^2 結合の CN_x 構造の安定化及び窒素添加による基底面の不活性化を述べる.

第5章は結論であり, 本研究で得られた結果をまとめたものである. Fig. 1-1 に本研究の構成を示す.

Consideration of ultra-low friction mechanism of CN_x coating using STEM EELS

Chapter1. Introduction

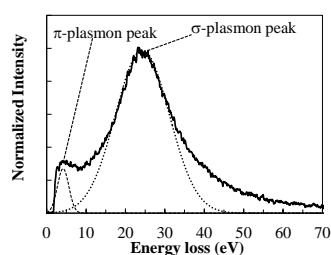
Clarification of micro structure of wear track and transfer layer



Chapter 2.

Structural analysis of wear track after repeated sliding using STEM EELS.

Structural change from plasmon peak

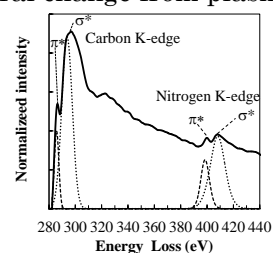


- Density, sp^3 fraction, Basal plane, Inter layer

Chapter 3.

Structural analysis of wear track and transfer layer after repeated sliding using STEM EELS

Structural change from C and N K-edge
Structural change from plasmon peak

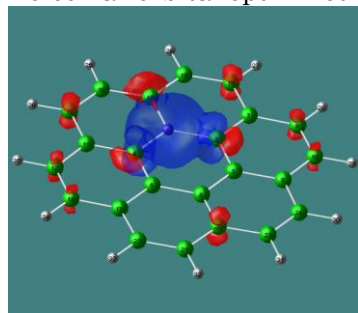


- N/C ratio, π^* peak of C K-edge, Density, Basal plane

Chapter 4.

Analysis of stable structure of CN_x with sp^2 type bonding and that of inert surface using a molecular orbital calculation method based on density functional theory

Total energy, π orbital orbital and differential density from molecular orbital optimized sp^2 carbon structure



- Stable structure of CN_x
- Nitrogen bonding property
- inert surface of CN_x and role of N

Chapter 5. Conclusion

Consideration of mechanism for ultra-low friction of CN_x coating

Fig. 1-1 Structure of the study

1. 5 参考文献

- 1) J. Vetter, 60 years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications, *Surf. Coat. Technol.* 257 (2014) 213–240.
- 2) B. Bhushan, Chemical, mechanical and tribological characterization of ultra-thin and hard amorphous carbon coatings as thin as 3.5 nm: recent developments, *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) 1985–2015.
- 3) C. Donnet, A. Erdemir, Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings, *Surf. Coat. Technol.* 180–181 (2004) 76–84.
- 4) K. Holmberg, P. Andersson, A. Erdemir, Global energy consumption due to friction in passenger cars, *Tribology International*, 47(2012)221-234.
- 5) R. H. Savage, Graphite Lubrication, *J. Appl. Phys.* 19 (1948) 1-10.
- 6) M. Matsunaga, K. Hoshimoto, Y. Uchiyama, Frictional behaviour of molybdenum disulphide in high vacuum, *Wear* 22 (1972) 185-192.
- 7) A. Erdemir, Design criteria for superlubricity in carbon films and related microstructures, *Tribol. Inter.* 37 (2004) 577–583.
- 8) T. W. Scharf, R. D. Ott, D. Yang, and J. A. Barnard, Structural and tribological characterization of protective amorphous diamond-like carbon and amorphous CN_x overcoats for next generation hard disks, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 3142-3154.
- 9) A. Y. Liu and R. M. Wentzcovitch, Stability of carbon nitride solids, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 10362-10365.
- 10) N. Umehara, M. Tatsuno, K. Kato, Nitrogen lubricated sliding

- between CNx coatings and ceramic balls, Proceedings of International Tribology Conference, Nagasaki, Japan (2000) 1007-1012.
- 11) T. Tokoroyama, M. Goto, N. Umehara, T. Nakayama, F. Honda, Effect of nitrogen atoms desorption on the friction of the CNx coating against Si₃N₄ ball in nitrogen gas, Tribol. Lett. 22 (2006) 215-220.
 - 12) 鈴木数夫, ダイヤモンド砥粒について, 潤滑. 25 (1980) 206-207.
 - 13) F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf, Man-made Diamond, Nature. 176 (1955) 51-55.
 - 14) 三好和寿, ダイヤモンド膜のトライボロジー—耐摩耗, 自己潤滑面—, 潤滑. 9 (1996) 742-747.
 - 15) A. Y. Liu and M. L. Cohen, Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials: β -Si₃N₄ and hypothetical β -C₃N₄, Phys. Rev. B 41 (1990) 10727-10734.
 - 16) K. M. Yu, M. L. Cohen, E. E. Haller, W. L. Hansen, A. Y. Liu, Observation of crystalline β -C₃N₄, Phys. Rev. B 49 (1994) 5034-5037.
 - 17) J. P. Riviere, D. Texier, J. Delafond, M. Jaouen, E.L. Mathe, J. Chaumont, Formation of the crystalline β -C₃N₄ phase by dual ion beam sputtering deposition, Phys. Materials Letters 22 (1995) 115-118.
 - 18) A. Erdemir, M. Switala, R. Wei, P. Wilbur, A tribological investigation of the graphite-to-diamond-like behavior of amorphous carbon films ion beam deposited on ceramic substrates, Surf. Coat. Technol. 50 (1991) 17-23.
 - 19) A. Erdemir, C. Bindal, J. Pagan, P. Wilbur, Characterization of transfer layers on steel surfaces sliding against diamond-like

- hydrocarbon films in dry nitrogen, *Surf. Coat. Technol.* 76-77 (1995) 559-563.
- 20) A. Erdemir, The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films, *Surf. Coat. Technol.* 146-147 (2001) 292-297.
- 21) C. Donnet, M. Belin, J.C. Auge, J.M. Martin, A. Grill, V. Patel, Tribochemistry of diamond-like carbon coatings in various environments, *Surf. Coat. Technol.* 68-69 (1994) 626-631.
- 22) C. Donnet, A. Grill, Friction control of diamond-like carbon coatings, *Surf. Coat. Technol.* 94-95 (1997) 456-462.
- 23) C. Donnet, J. Fontaine, A. Grill, T. Le Mogne, A. Grill, The role of hydrogen on the friction mechanism of diamond-like carbon films, *Tribol. Lett.* 9 (2000) 137-142.
- 24) J. Fontaine, C. Donnet, A. Grill, T. Le Mogne, Tribochemistry between hydrogen and diamond like carbon films, *Surf. Coat. Technol.* 146-147 (2001) 286-291.
- 25) J. Fontaine, M. Belin, T. Le Mogne, A. Grill, How to restore superlow friction of DLC the healing effect, *Tribol. Lett.* 37 (2004) 869-877.
- 26) 野老山, 梅原, 富田, 竹之下: 窒化炭素膜の極低摩擦現象に及ぼす相手表面粗さと移着膜の影響, 日本機械学会論文集(C 編), 69 686 (2003) 2824-2829.
- 27) 木村徳博, 月山陽介, 野老山貴行, 梅原徳次, 窒素中で超低摩擦を発現する CN_x 膜の極表面層の機械的特性の評価, 日本機械学会論文集(C 編) 76 772 (2010) 3794-3799.
- 28) R.F. Egerton, M.J. Whelan, Electron energy loss spectra of diamond, graphite and amorphous carbon, *J. Electron Spec. Rel. Phen.* 3 (1974) 232-236.

- 29) J.C. Sanchez-Lopez, M. Belin, C. Donnet, C. Quiros, E. Elizalde, Friction mechanisms of amorphous carbon nitride films under variable environments, a triboscopic study, Surf. Coat. Technol. 160 (2002) 138–144.

第2章 繰返し摩擦後の CN_x 膜の摩耗痕最表面の STEM EELS 構造解析

2. 1 緒言

Umehara らは、乾燥窒素中で押し込み硬さ約 20GPa のアモルファス CN_x 膜^{1,2)}を窒化ケイ素球との繰返し摩擦を行った場合、摩擦の繰返し数の増加とともに摩擦係数は 0.007 まで減少した事を明らかにした¹⁾。このような乾燥窒素中における繰返し摩擦による超低摩擦の発現の原因として、CN_x 膜の構造及び摩耗痕の構造に注目した。ラマン分光法、XPS によって CN_x 膜の摩耗痕を分析することで、乾燥窒素中で超低摩擦が発現した場合に炭素の sp² 結合の割合が相対的に増加し、構造変化した表面を明らかにした^{1,2)}。また、AES によって、摩擦試験後には摩耗痕表面の窒素が摩擦試験前より相対的に減少した事を明らかにした²⁾。

このように CN_x 膜が超低摩擦を発現する際に、グラファイト化した構造変化層が表面に生成され、低せん断な構造変化層の形成に由来すると報告した。しかし、グラファイトは真空中では低摩擦とならないことが知られ、本 CN_x 膜の場合は真空中でも低摩擦となる¹⁾ため、摩擦により形成される構造変化層は一般のグラファイトとは異なる構造であると考えられる。そのため、従来のラマン及び XPS 分析では摩耗痕のグラファイト化した構造を詳細に明らかにしていない。このような構造変化層を微細構造の分布から明らかにすることが必要である。

そこで、本章では、ディスク側の摩耗痕について更に詳細な微視的構造の情報を得るために、STEM EELS を用いて、摩耗痕の表面から深さ方向に対してナノメートル分解能で分析を行った。乾燥窒素雰囲気下及び大気中で摩擦試験を行ったディスク側の CN_x 膜の摩耗痕断面に対して、プラズモンピークの深さ依存性を調べ、未摺動部の被膜と比較することにより摩耗痕表面付近の構造変化に関する情報を得た。これらの情報から膜密度や化学結合変化に伴う摩耗痕の微視的な構造変化を考察し、超低摩擦を示し

第2章 繰返し摩擦後の CN_x 膜の摩耗痕最表面の STEM EELS 構造解析

た摩耗痕の構造を明らかにした.

2. 2 実験方法

2. 2. 1 成膜

摩擦試験に用いた CN_x 膜は、Fig. 2-1 に示すようなイオンビームミキシング法 (Ion beam assisted deposition, IBAD) により、2 inch サイズの Si(100)基板上に成膜させた^{1,2)}。Table 2-1 に成膜条件を示す。Si 基板を基板ホルダに取付け、真空チャンバ内をクライオポンプ(真空ポンプ)で成膜前に 1.0×10^{-4} Pa まで真空排気した。表面の汚れを除去するため、加速電圧 1 kV、イオン電流密度 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の N^+ イオンにより Si 基板を 5 分間スパッタクリーニングした。成膜に関して、加速電圧 1 kV、加速電流 100 mA の Ar^+ イオンにてカーボンターゲット(純度 99.999 %)をスパッタし、同時に加速電圧 1 kV、イオン電流密度 $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の N^+ イオンを Si 基板に照射し、この C^+ イオンと N^+ イオンを Si 基板上にてミキシングすることで成膜した。100min で約 165 nm の成膜を行った。Table 2-2 に、 CN_x 膜の膜特性として、C/N 比、インデンテーション硬さ、ヤング率、表面粗さを示す。C/N 比の測定は日本電子製 JEM-2100 (加速電圧 200 kV)TEM 及び Gatan 社製 ENFINA1000 EELS 分光器を使用した。表面粗さの測定は、原子間力顕微鏡 セイコーインストルメント製 SPA400 を使用した。インデンテーション硬さ及びヤング率の測定は、超微小押し込み硬さ試験機 エリオニクス製 ENT110a を使用した。

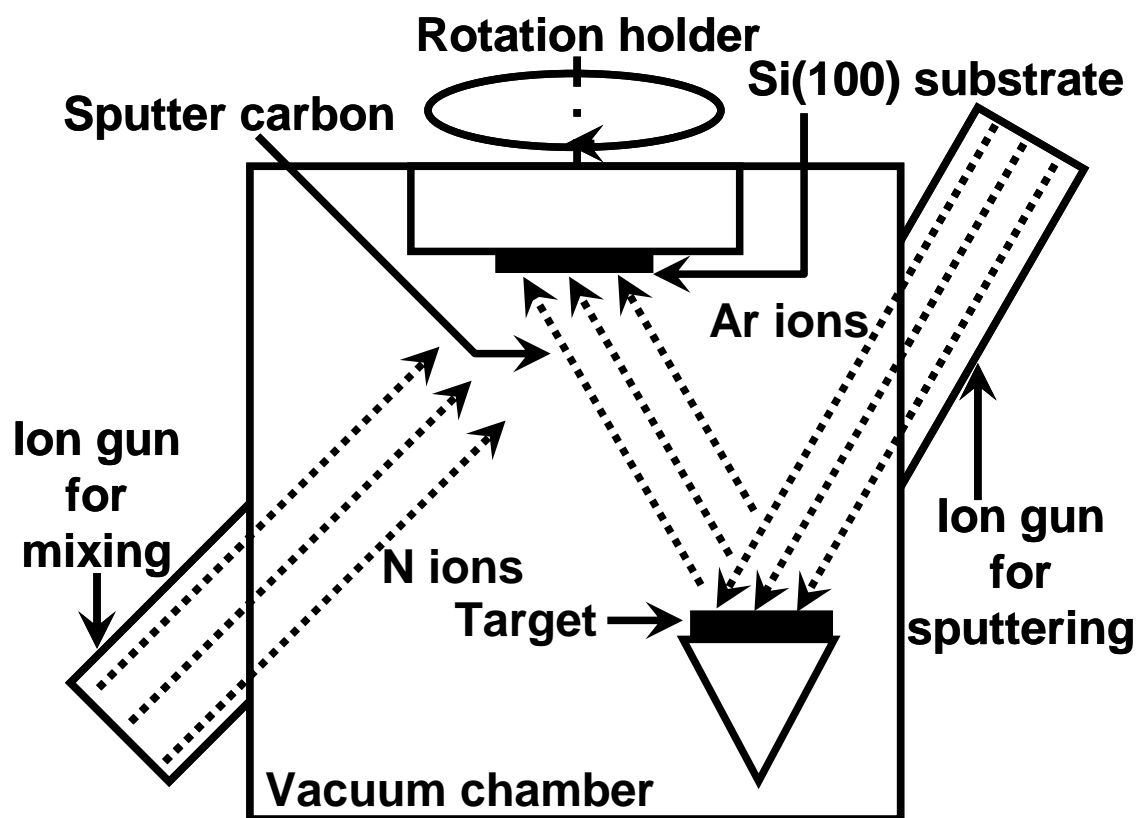


Fig. 2-1 Schematic of IBAD.

Table 2-1 Deposition condition

Sputtering	Target	Carbon (99.999%)	
	Ar ion beam	Acc.voltage	1 kV
		Acc.current	100 mA
	Gas flow	Ar : 4.0 SCCM*	
Mixing	N ion beam	Acc.voltage	0.5 kV
		Current density	30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
	Gas flow	N ₂ : 2.0 SCCM*	
Pressure	Background	$< 1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$	
	Operating	$1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$	
Substrate		Si (100)	
Coating thickness		about 100 nm	
Rotation speed		4 rpm	
Substrate temperature		$< 100 \text{ }^\circ\text{C}$	

Sputter cleaning	N ion beam	Acc.voltage	1 kV
		Current density	100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
	Gas flow	N ₂ : 2.0 SCCM*	
	Duration	5 min	

Table 2-2 Properties of CN_x coating

N/C ratio	Hardness H GPa	Young's modulus E GPa	Roughness Ra nm
0.12	20	200	0.72

2. 2. 2 摩擦試験

摩擦係数の測定には既報で報告されたピンオンディスク型摩擦試験機²⁾を用いた。ピンオンディスク型摩擦試験機の概略図を Fig. 2-2 に示す。荷重は、チャンバー内に取りつけられたピン試験片を上下させ、ディスクに押し付けて与えられる。荷重及び摩擦力は、平行板バネに貼付けたひずみゲージ式ロードセルにより測定される。

摩擦試験の条件は、雰囲気温度を室温下とし、荷重を 0.1N、すべり速度を 0.13 m/s とし、ピン試験片側に窒化ケイ素球(Si_3N_4 球, 直径 8 mm) を用い、ディスク側に CN_x 膜を用いた。ディスク側の CN_x 膜として同一基板から分割したものを各摩擦試験に用いた。 Si_3N_4 球は摩擦試験前にアセトンにより 15 分間超音波洗浄し、乾燥させた。乾燥室素雰囲気下及び大気中でそれぞれ摩擦試験を行った。乾燥室素雰囲気下の摩擦試験は、チャンバー内をロータリポンプで 270 Pa まで排気し、その後窒素ガスを封入して行った。摩擦試験の回数は摩擦係数が安定するまで行い、8300 回まで実施した。

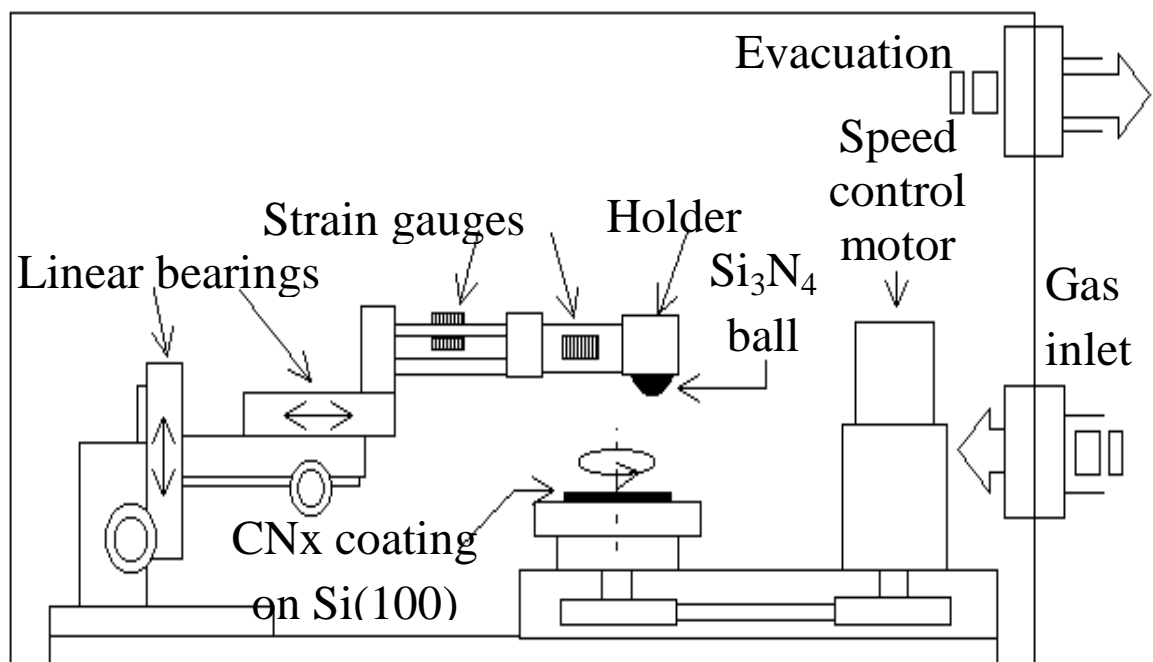


Fig. 2-2 Schematic of pin-on-disk friction tester.

2. 2. 3 STEM EELS

乾燥窒素雰囲気下及び大気中の摩擦試験を行った後、走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) を用いて、Fig. 2-3 a-c に示したようにディスク側の CN_x 膜の摩耗痕の確認を行った。

次に、集束イオンビーム装置 (Focused Ion Beam, FIB: 日立製 FB-2100(加速電圧 40kV)) によって摩耗痕断面の薄膜加工を行い、断面試料を作製した。一方比較のために、Fig. 2-3a の(II)で示す乾燥窒素雰囲気下で摩擦試験を行った CN_x 膜から未摺動部の被膜の断面試料を作製した。これらの試料の膜厚を非弾性散乱平均自由行程の 1/5 の約 40 nm にした。このことによって多重散乱効果による EELS スペクトル強度の非線形な強度重畳効果を避ける事ができる³⁾。

乾燥窒素雰囲気下及び大気中で摩擦された摩耗痕、未摺動部の被膜の EELS 分析を日本電子製 JEM-2100 (加速電圧 200 kV) STEM 及び Gatan 社製 ENFINA1000 EELS 分光器を使用し、表面から深さ方向に STEM-EELS 測定を行った。直径約 2 nm の電子ビームを、3 nm 間隔で摩耗痕の表面から深さ方向 (Y 方向) に走査し、各位置に対応した EELS スペクトルを Fig. 2-5 のようなデータキューブとして取得し、Fig. 2-4 に示すように X 方向に 10 nm 間隔で位置を変えて 4 回走査を行った。電子ビーム径に対し走査位置が重ならない範囲で、X 方向と Y 方向の測定間隔をかえることで、位置に対する測定データの再現性を確認した。ここでは特に損失エネルギー 0~50 eV の範囲内に見られるプラズモンピーク⁴⁾ (Plasmon peak) に注目した。各走査点で測定されるプラズモンピーク⁵⁾ の一例を Fig. 2-5 に示した。プラズモンピークは、一般的に価電子が集団励起されることに由来するプラズマ振動に対応するピークとして知られている⁶⁾。グラファイト、a-C (Amorphous carbon, a-C) 及びダイヤモンドなどの炭素系物質では、sp²-σ結合及び sp³-σ結合に由来するσ-Plasmon (23-27 eV) とグラファイトや a-C の sp²-π結合に特有のπ-Plasmon (5-8 eV) の二種類のプラズモンピークが現れる⁶⁻⁸⁾。自由電子ガスモデルによ

るとプラズモンエネルギーは価電子密度の二分の一乗に比例し，大きな組成及び化学結合状態の変化を伴わなければ，近似的に物質の密度を反映する⁷⁾．また一般に σ -Plasmon または炭素系非晶質膜の密度は sp^2/sp^3 比と密接な関係にあることが知られている⁹⁾．このことにより，未摺動被膜と摩耗痕におけるプラズモンピークの深さ依存性の評価を行うことにした．

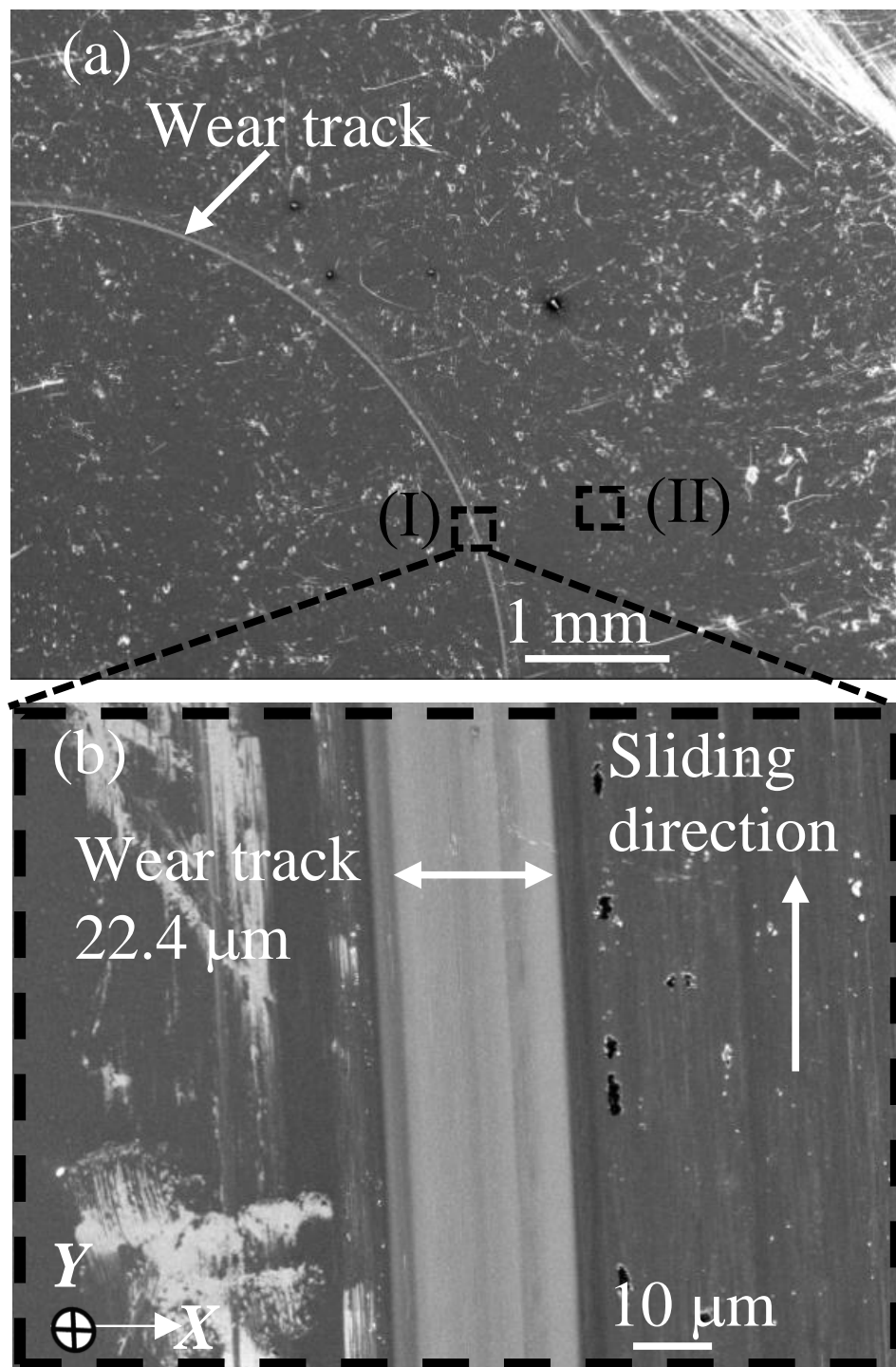


Fig. 2-3

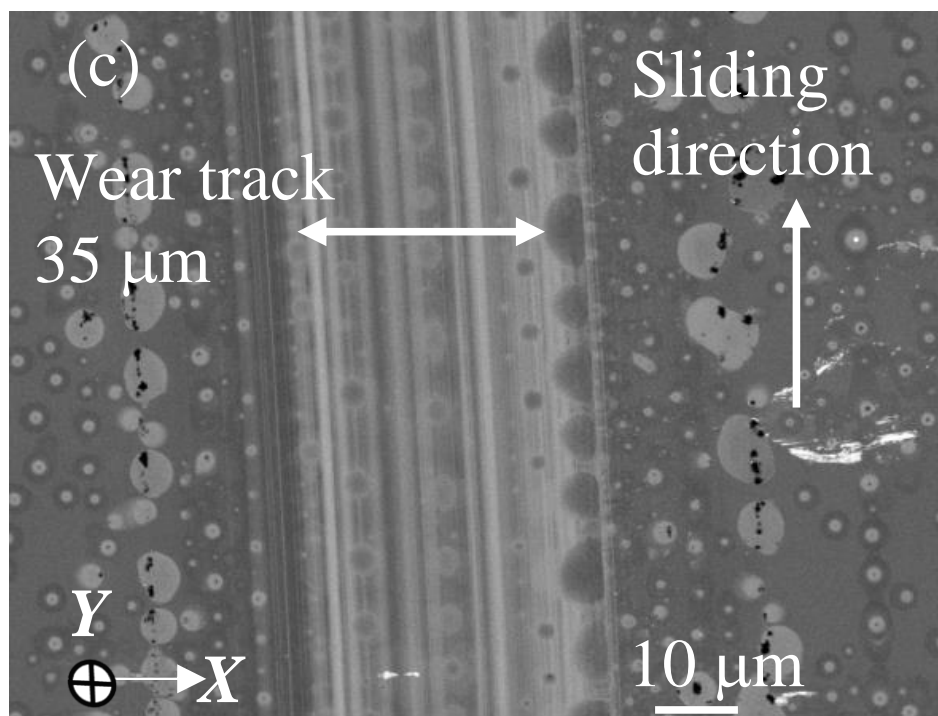


Fig. 2-3 Scanning electron micrographs of CN_x coating after sliding in different atmospheres. (a) Low magnification in dry N_2 . (b) High magnification of area within dotted frame (I) in (a). (c) High magnification in ambient air. Wear tracks are shown in all images. The wear track regions shown in (b) and (c) were used to prepare cross-sectional samples for EELS analysis. The dotted frame (II) shows the non-contact area of the CN_x specimen used to prepare the non-contact cross-sectional reference samples for the EELS analysis.

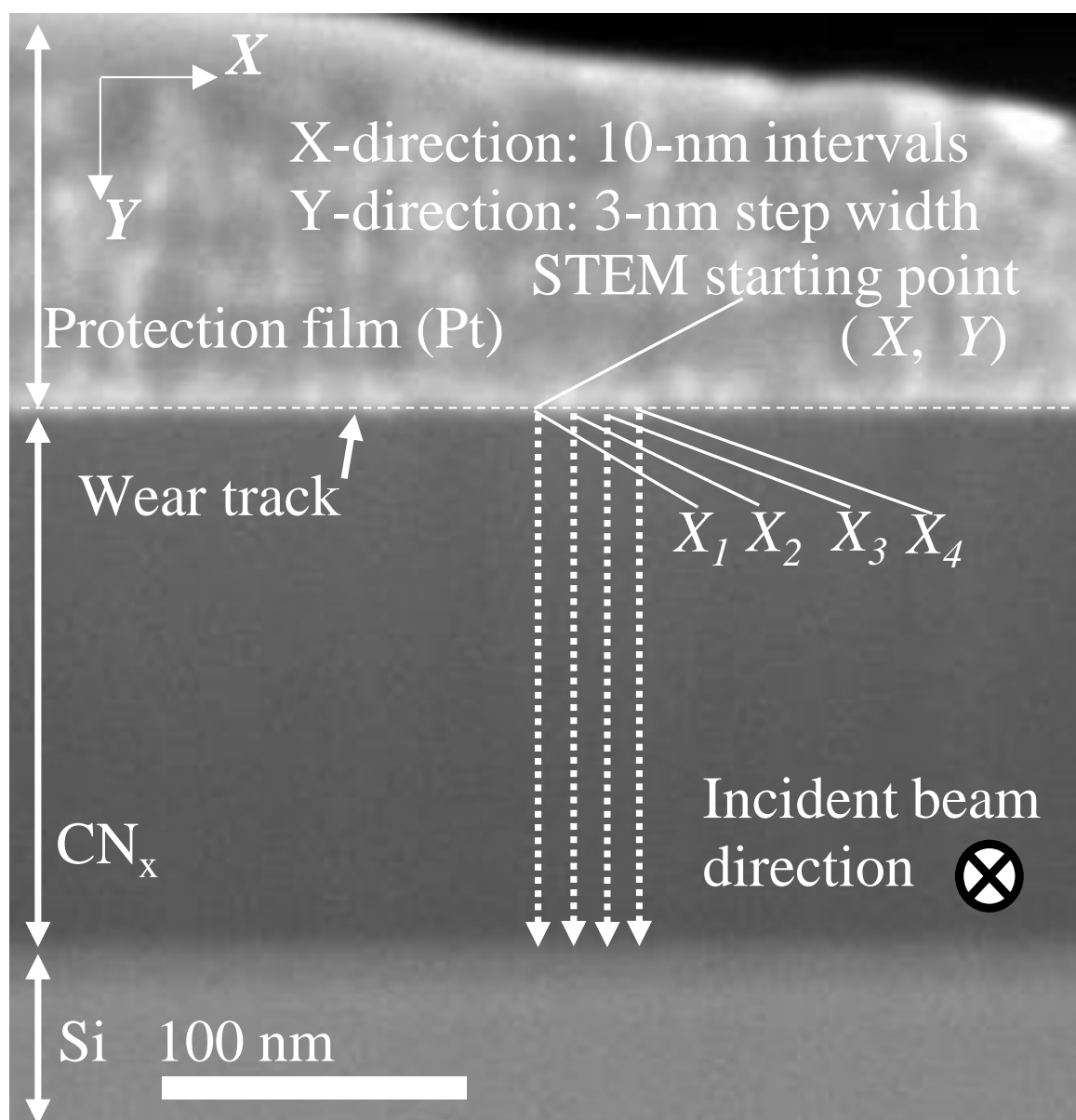


Fig. 2-4 Measurement area of cross-sectional TEM sample. (X, Y) indicates the measurement starting point. The Y axis is in the depth direction. EELS spectra were measured from the surface of the wear track to the Si substrate along the dotted lines shown in the figure and at 3-nm intervals, using STEM EELS. The same measurement was repeated four times along the dotted lines, which have 10-nm separation.

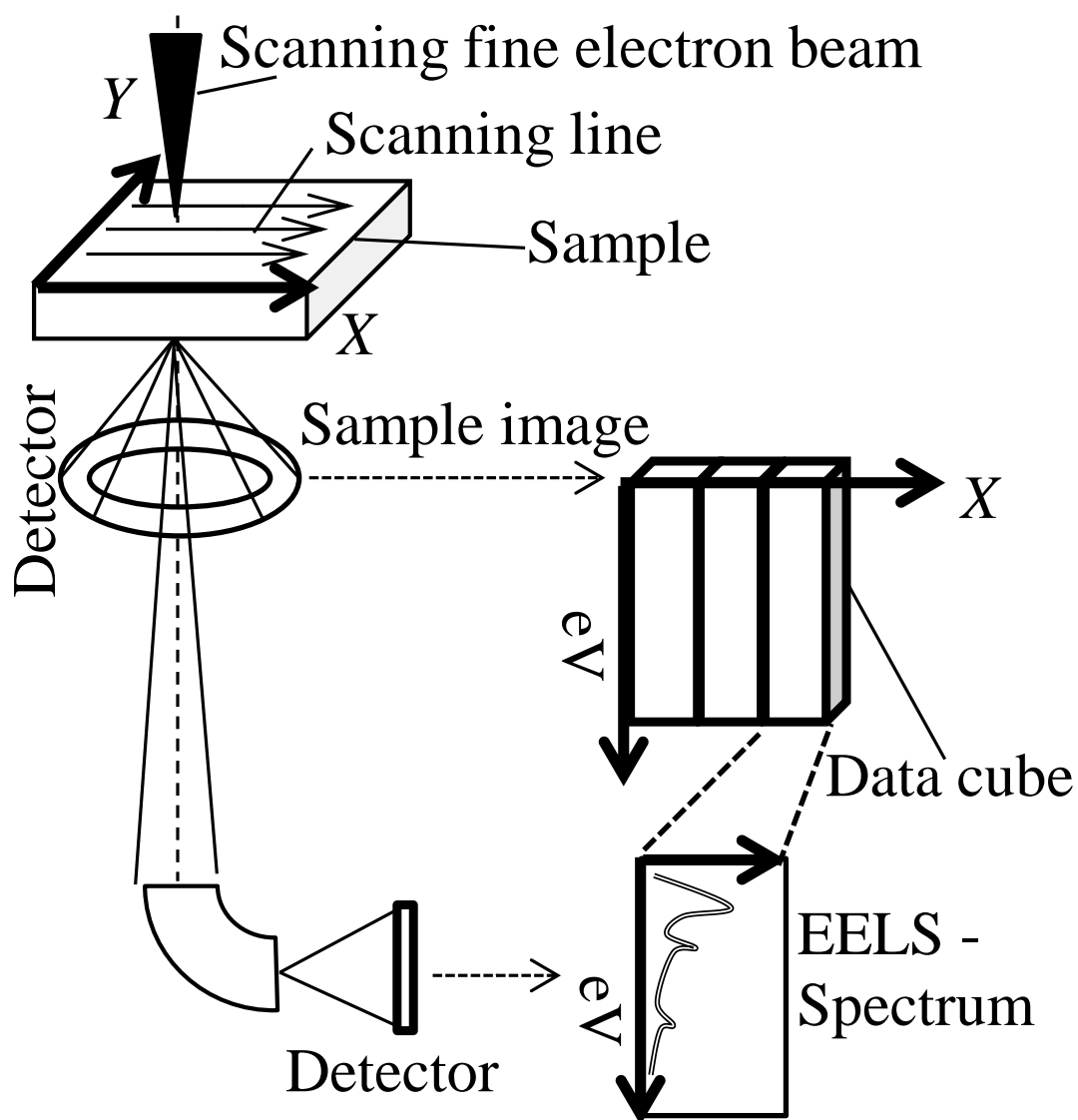


Fig. 2-5 Schematic of spectroscopic and imaging systems using STEM equipped with EELS. The experimental setup and the obtained data types are shown in this figure.

2. 3 実験結果及び考察

2. 3. 1 摩擦係数の雰囲気依存性

CN_x 膜は乾燥窒素雰囲気下条件で超低摩擦を示す事を確認するため、既報¹⁾と同様にして、 CN_x 膜について摩擦係数の雰囲気による依存性を確認した。摩擦回数による摩擦係数 μ の変化は、乾燥窒素雰囲気下と大気中と比較して Fig. 2-6 に示す。

乾燥窒素雰囲気下の場合、初期摩擦 50 回で摩擦係数は 0.16 程度と高く、その後摩擦係数は低下し、500 回付近で摩擦係数 μ は 0.03、8300 回で 0.008 まで低下した。

一方、大気中の場合、550 回まで摩擦係数は急上昇した後、低下に転じ、1500 回で摩擦係数 μ は 0.40 を示した。その後ふたたび 8300 回にむけて摩擦係数は徐々に高くなり、8300 回で摩擦係数 μ は 0.53 を示した。J.C. Sanchez-Lopez, C. Donnet らや Kato, Umehara らが報告しているように^{10, 11)}, CN_x 膜は、乾燥窒素雰囲気下の条件において超低摩擦を示した。

これらのディスク側の摩耗痕の幅は Fig. 2-3 (b) および (c) に示したように、乾燥窒素雰囲気下条件の場合約 22.4 μm 、大気中の場合約 35 μm であった。大気中での摩耗痕幅は乾燥窒素雰囲気下に比して 1.6 倍であった。

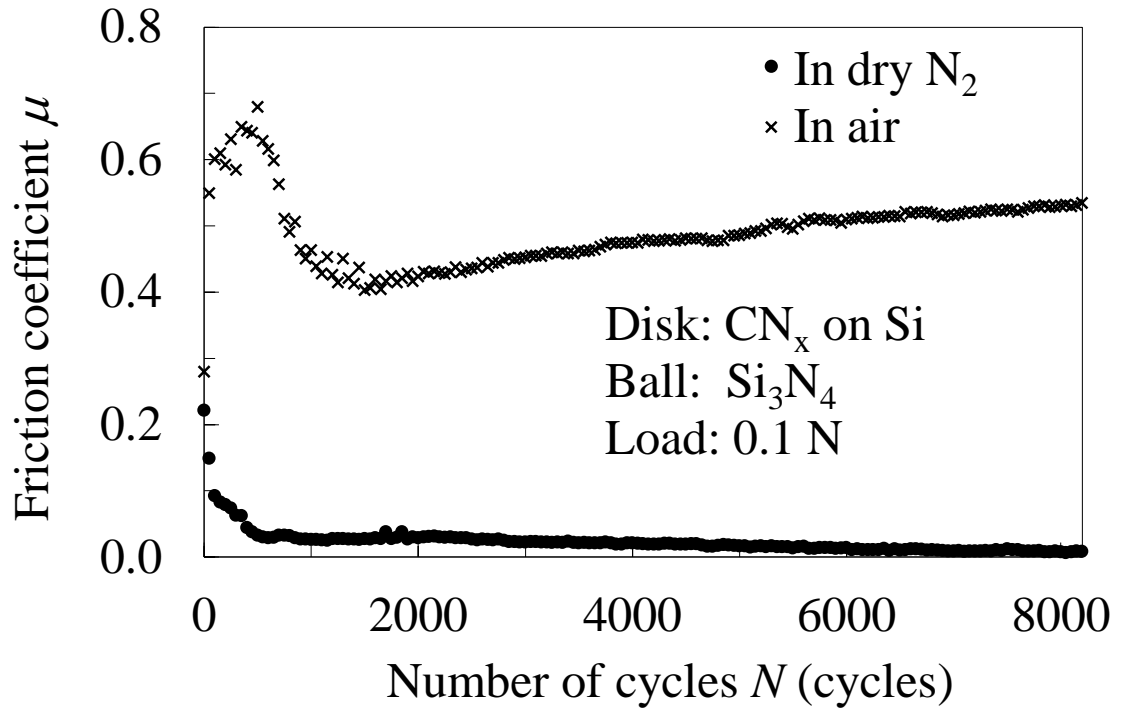


Fig.2-6 Variation of friction coefficient μ of CN_x -coated Si substrate for repeated sliding against a Si_3N_4 ball in dry N_2 and ambient air atmospheres.

2. 3. 2 STEM EELS 分析

2. 3. 2. 1 摩耗痕のプラズモンピークの深さ依存性

CN_x 膜の未摺動被膜と雰囲気条件の違いによる摩耗痕の深さ方向分析を Fig. 2-4 で示したような測定領域(X_1 , X_2 , X_3 , X_4)で行い, Fig. 2-7 のような σ プラズモンピークから摩耗痕の構造変化を調べるため, 深さ方向について各走査点の σ プラズモンピーク (E_p) をプロットした. なお, ガウシアンフィッティングを行い, σ プラズモンピークを算出した. 摩耗痕の表面からの深さを Y (nm) とした. その結果について, 乾燥窒素雰囲気下, 大気中の摩擦試験で形成された摩耗痕及び未摺動領域の被膜における E_p の深さ依存性を Fig. 2-8 に示した. Table 2-3 に, Fig. 2-8 で示された深さの値と σ プラズモンピークの値を示した.

乾燥窒素雰囲気下で摩擦された場合, σ プラズモンピークは膜内部 (Si 基板側) から表面にむかって低エネルギー側へシフトした. 乾燥窒素雰囲気下での摩擦では摩耗痕表面から深さおよそ 9 から 12 nm の間まで構造変化が及ぶとみなされる. このとき膜内部の平均プラズモンピーク約 24.6 eV (標準偏差 $\sigma^* = 0.1$ eV) に対し, プラズモンピークは表面にむかって低エネルギー側へ約 0.8 eV 減少した. ただし, 膜内部の平均プラズモンピークと標準偏差は深さ 12 から 63 nm までの 4 回の測定結果の平均値と標準偏差であり, 表面位置のプラズモンピークと標準偏差は同様に 4 回の測定結果から平均値と標準偏差を算出した. このプラズモンピークの変化 0.8 eV は, 膜内部と表面の平均プラズモンピークの差から算出した.

一方, 大気中で摩擦試験を行った場合, Fig. 2-8 に示すように, 表面から膜内部のプラズモンピークは平均して約 24.4 eV (標準偏差 $\sigma^* = 0.2$ eV) であり, 大きな変動はなかった. また未摺動被膜のプラズモンピークも, Fig. 2-8 に示すように, 平均約 24.5 eV (標準偏差 $\sigma^* = 0.1$ eV) であり, 深さに対して大きな変動はなかった. これらのプラズモンピークと標準偏差も表面から深さ 63 nm までの 4 回の測定結果の平均値と標準偏差である. 以上の結果から大気中で摩擦試験を行った摩耗痕のプラズモンピ

第2章 繰返し摩擦後の CN_x 膜の摩耗痕最表面の STEM EELS 構造解析

ークは未摺動被膜のプラズモンピークと大きな差が無いことが示され、顕著な深さ依存性はみられなかった。

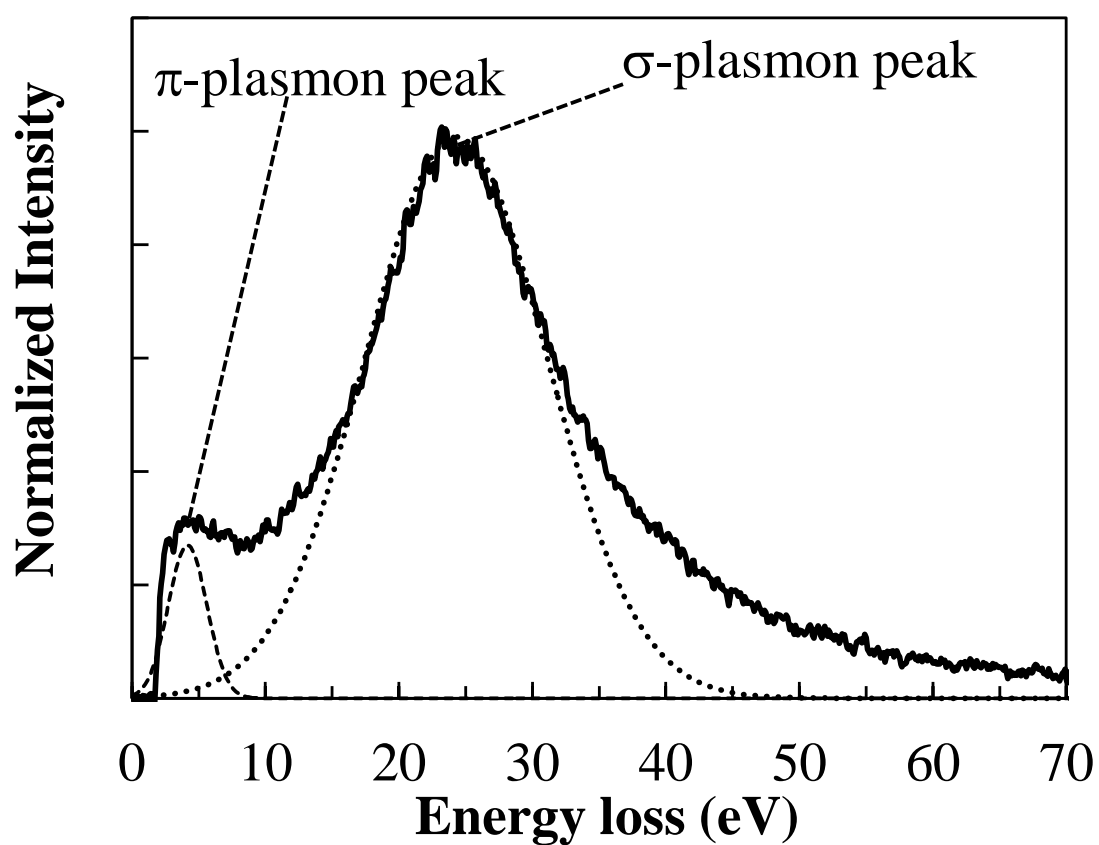


Fig.2-7 Low energy-loss region of EELS spectrum showing CN_x plasmon peaks, measured via STEM EELS.

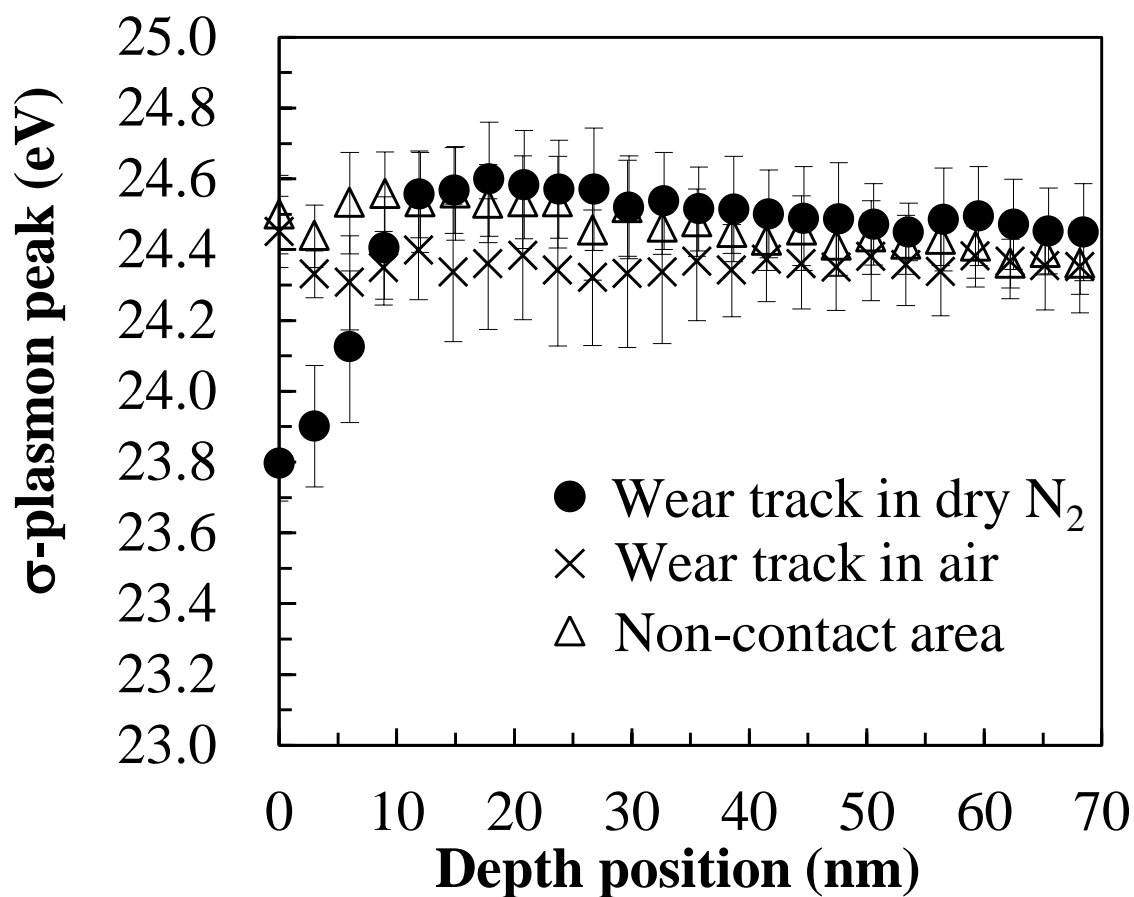


Fig.2-8 σ -plasmon energy depth dependence of cross-sectional TEM samples, for wear tracks formed on CN_x after sliding in dry N_2 and ambient air. The results are the averages at the same depth for four measurement positions, X_1 , X_2 , X_3 , X_4 . The error bars indicate the standard deviations. The non-contact area measurements were obtained from the region indicated by II in Fig. 2-3(a).

Table 2-3 σ -plasmon energy of cross-sectional TEM samples, for wear tracks formed on CN_x after sliding in dry N₂ and ambient air. The σ -plasmon energy at each depth position indicated the average and standard deviation (SD) shown in Fig. 2-8.

Depth position (nm)	Sample					
	Wear track in dry N ₂		Wear track in air		Non-contact area	
	E_p	SD	E_p	SD	E_p	SD
0	23.8	0.1	24.5	0.1	24.5	0.1
3	23.9	0.2	24.3	0.1	24.4	0.1
6	24.1	0.2	24.3	0.1	24.5	0.1
9	24.4	0.1	24.3	0.1	24.6	0.1
12	24.6	0.1	24.4	0.1	24.5	0.1
15	24.6	0.1	24.3	0.2	24.6	0.1
18	24.6	0.2	24.4	0.2	24.5	0.1
21	24.6	0.2	24.4	0.2	24.5	0.1
24	24.6	0.1	24.3	0.2	24.5	0.1
27	24.6	0.2	24.3	0.2	24.5	0.1
30	24.5	0.1	24.3	0.2	24.5	0.1
33	24.5	0.1	24.3	0.2	24.5	0.1
36	24.5	0.1	24.4	0.2	24.5	0.1
39	24.5	0.1	24.3	0.1	24.4	0.1
42	24.5	0.1	24.4	0.1	24.4	0.1
45	24.5	0.1	24.4	0.1	24.5	0.1
48	24.5	0.2	24.3	0.1	24.4	0.1
51	24.5	0.1	24.4	0.1	24.4	0.1
54	24.4	0.1	24.4	0.1	24.4	0.1
57	24.5	0.1	24.3	0.1	24.4	0.1

Table 2-3

Depth position (nm)	Sample					
	Wear track		Wear track		Non-contact area	
	in dry N_2 gas		in air			
	E_p	SD	E_p	SD	E_p	SD
60	24.5	0.1	24.4	0.1	24.4	0.1
63	24.5	0.1	24.4	0.1	24.4	0.1
66	24.5	0.1	24.4	0.1	24.4	0.1
69	24.4	0.1	24.3	0.1	24.4	0.1

2. 3. 2. 2 摩耗痕の密度及び sp^3 割合の推定

本項ではプラズモンピークの変化から CN_x 膜の原子密度や化学結合状態の微視的な変化を考察する. R. F. Egerton らによると^{5,6)}, ダイヤモンド及びグラファイトの σ プラズモンピークはそれぞれ 34, 27 eV であり, 各炭素が価電子として出す電子の数を 4 としたときの密度(それぞれ 3.52, 2.27 g/cm³) の二分の一乗則におよそ一致している. 一方典型的なアモルファスカーボンの σ プラズモンピークは 24.0 eV, 密度が 2.0 g/cm³ と報告されており, 同じく密度に対する二分の一乗則に一致する.

このことを微視的に考えると, 共有結合長は各結合様式においてほぼ一定(炭素間 σ 結合長は sp^2 結合で 0.142 nm, sp^3 結合では 0.154 nm)であるのに対し, 四面体配位立体構造の sp^3 結合と三配位平面結合した基底面間の間隔が広い(黒鉛で 0.335 nm) sp^2 結合では原子密度が大きく異なり, したがって σ プラズモンピークが原子密度を通して, 結合様式を議論する一つの指標となる.

窒素を含んだ CN_x 膜のプラズモンピークについて, 窒素濃度は 12%程度で膜全体に一様に分布していること, Fig. 2-7 のように炭素系材料と同様に σ プラズモンと π プラズモンが共存することから, sp^2 結合を多く含む炭素系材料として考察する¹²⁾. また, 本 CN_x 膜のようなプラズモンピークについて, Laffont らは様々な種類のアモルファス系カーボン材料のプラズモンピークを分析している¹²⁾. 2-14%の窒素を含有した PAN 系のカーボン系材料において, 窒素は環状構造に含まれ, 炭素の代わりに置き換わることで, sp^2 結合した環状構造を維持していると報告されている¹²⁾. このことから, 12%程度の窒素を含む炭素系材料は sp^2 結合を多く含む炭素系材料としてみなされる.

2.3.2 の結果より本 CN_x 膜の σ プラズモンピークは膜内部で約 24.5eV であり, 本 CN_x 膜の密度は約 2.0-2.15 g/cm³ とみなされる. Fig. 2-8 から, 乾燥窒素雰囲気下で摩擦された摩耗痕は膜内部から表面にむかって原子密度が低下した, あるいは sp^2 結合の割合が増加したとみなされる. 一方,

Fig. 2-8 のように大気中で摩擦された摩耗痕は未摺動被膜に近く，摩擦によって表面付近の密度が大きく変化しなかったとみなされる．

このような摩耗痕の密度の変化をプラズモンピークから推定するため，以下の半定量的に適用されたプラズモンピークと密度の関係式を用いた^{13,14)}．まず，自由電子ガスモデルにおいてプラズモンエネルギーは以下の式(2-1)で表わされる¹³⁾．

$$E_p = \frac{h}{2\pi} \omega_p = \hbar \left(\frac{ne^2}{\epsilon m} \right)^{1/2} \quad (2-1)$$

ただし， h はプランク定数， ω_p はプラズマ周波数， \hbar は $h/2\pi$ ， n は価電子密度， ϵ は物質の誘電率， m は電子質量， e は電子電荷である．

また，価電子密度 n と原子密度 ρ の関係は以下の式(2-2)で表わされる¹⁴⁾．

$$n = \frac{Z\rho}{uA} \quad (2-2)$$

ただし， Z は価電子数， u は原子質量単位， A は原子質量である．

式(2-1)に式(2-2)を代入し，密度とプラズモンピークの関係式は以下の式(2-3)で表わされる．

$$E_p = 28.82 \sqrt{\frac{Z\rho}{A}} \text{ eV} . \quad (2-3)$$

Fig. 2-8 のプラズモンピーク E_p から式(2-3)に代入し，密度を算出した．

Fig.2-9 に，それぞれの試料について得られた密度の深さ依存性を示した．

乾燥窒素雰囲気下で摩擦された摩耗痕は膜内部から表面に向かって密度が低下した．一方，Fig. 2-9 のように大気中で摩擦された摩耗痕は未摺動被膜に近く，摩擦によって表面付近の密度が大きく変化しなかった．

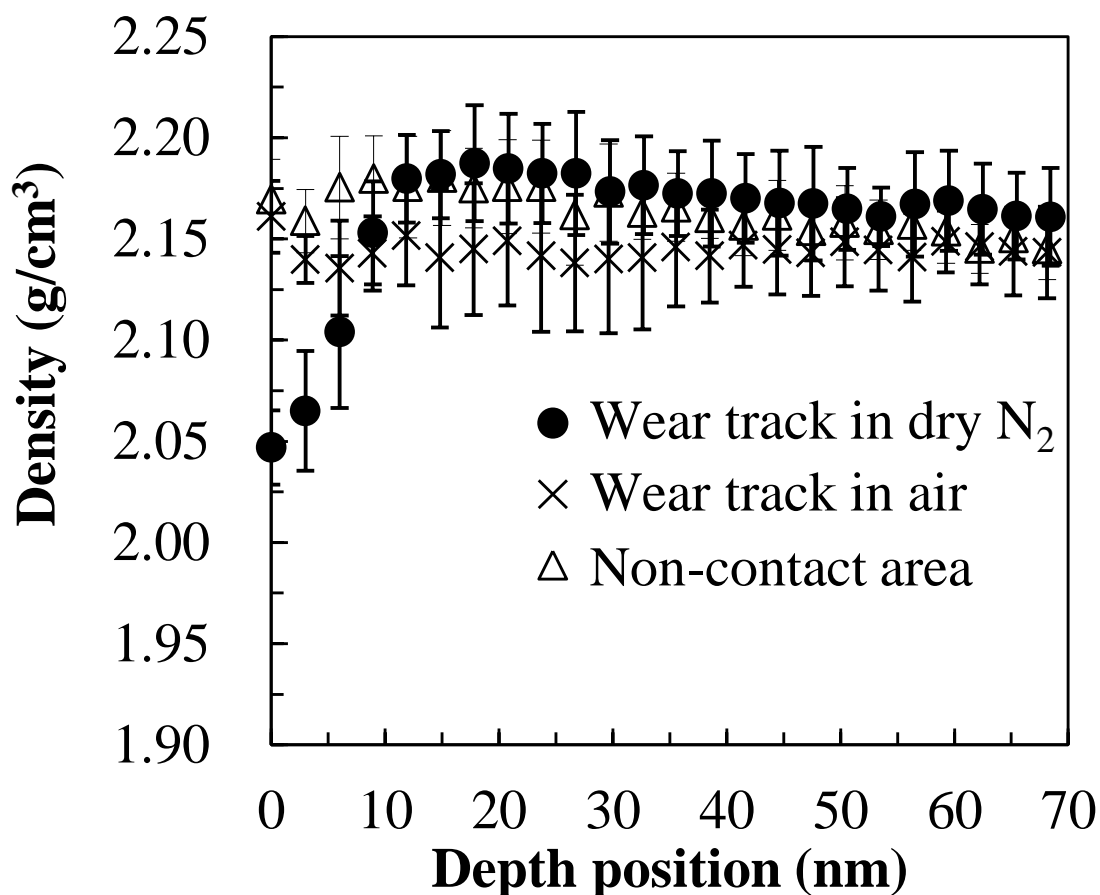


Fig.2-9 Depth dependence of density of wear tracks formed on CN_x after sliding in dry N_2 , in air, and for the non-contact area. The atomic densities were calculated based on the σ -plasmon energies shown in Fig. 2-8, using the empirical formula (Eq. (2-3)). The results are the averages of measurements obtained at four measurement positions, X_1 , X_2 , X_3 , X_4 . The error bars indicate the standard deviations.

sp³ 結合の割合をσプラズモンピークから推定するため, A. C. Ferrari, R. Haerle らによる経験式¹⁵⁾を用い, 摩耗痕と未摺動被膜の sp³ 結合の割合について考察を行う. この経験式は EELS 分析で取得したσプラズモンピークから a-C や DLC (Diamond like carbon, DLC) 等の sp³ 結合の割合を推定する指標である. 我々はこの関係を利用し, 取得したσプラズモンピークから sp³ 結合の割合を以下のように近似的に算出する.

次に, A. C. Ferrari, R. Haerle らが報告したプラズモンエネルギーの密度と sp³ 結合の割合の関係は以下の式(2-4)で表わされる. なお, A. C. Ferrari, R. Haerle らが報告したプラズモンエネルギーは EELS の測定から得たσプラズモンピークである.

$$N_{sp^3}[\%] = \frac{\rho[g/cm^3] - 1.92}{0.0137} \quad (2-4)$$

ただし, N_{sp^3} は sp³ 結合の割合, ρ は物質の原子密度である.

式(2-2)を式(2-1)に代入し, ρ を変数 E_p の式として式(2-3)に変換した. こうして得られた式(2-3)を式(2-4)に代入し, Fig. 2-8 のプラズモンピーク E_p から sp³ 結合の割合を算出した. ここで近似的に A は 12.01, Z は 4 とした. Fig. 2-10 に, それぞれの試料について得られた sp³ 結合の割合の深さ依存性を示す.

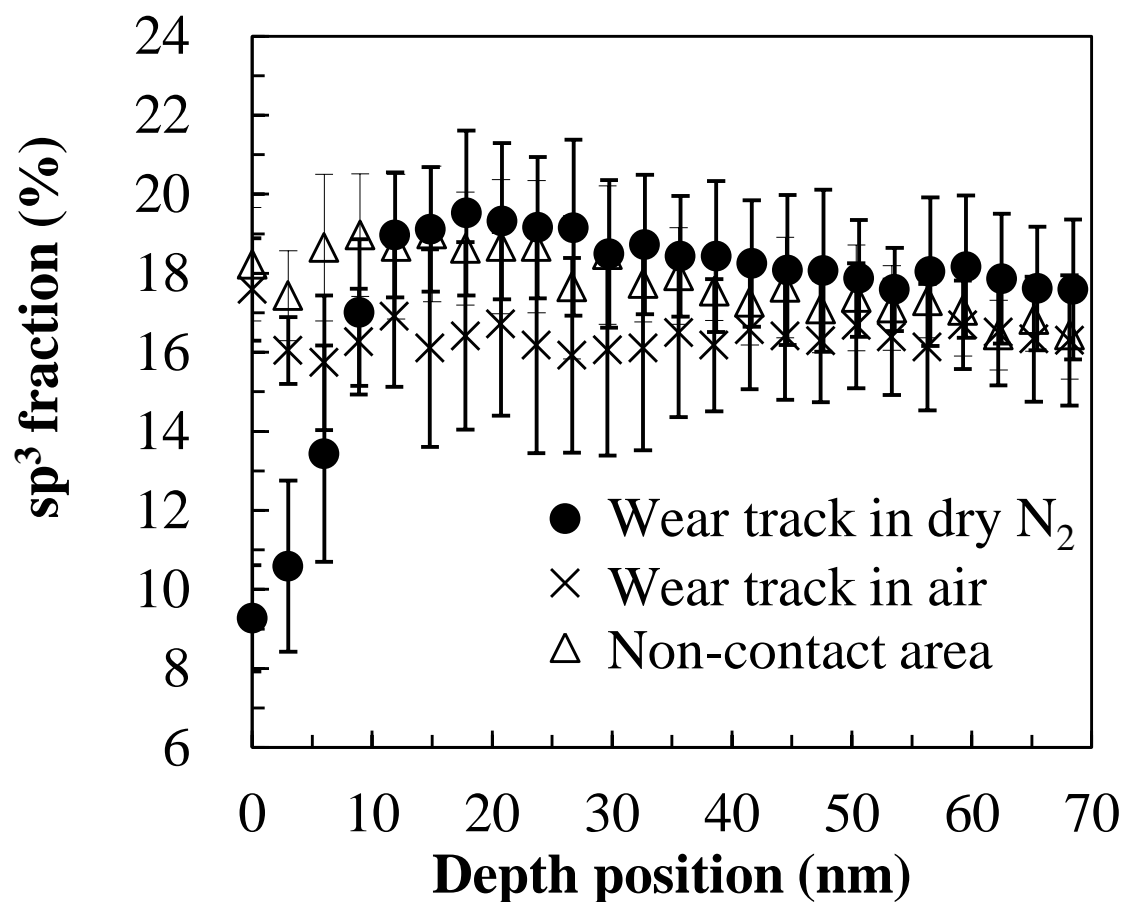


Fig.2-10 Depth dependence of sp^3 fraction of wear track formed on CN_x after sliding in dry N_2 , in air, and for the non-contact area. The sp^3 bonding fraction was calculated based on the σ -plasmon energy shown in Fig. 2-8, using the empirical formula (Eq. (2-4)). The results are the averages of measurements obtained at four measurement positions, X_1 , X_2 , X_3 , X_4 . The error bars indicate the standard deviations.

膜内部の sp^3 結合の平均割合 (N_{sp^3}) は, およそ 17・20%であった. ただし, 乾燥窒素雰囲気中で摩擦された摩耗痕では構造変化していない深さ 12 nm から 63 nm までの sp^3 結合の割合から平均値を算出, 大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動被膜では全領域の平均値を算出した.

しかし乾燥窒素雰囲気下で摩擦された場合, 表面へ向かっての sp^3 結合の割合は平均で約 10 %まで減少した. ただし, 表面の sp^3 結合の割合は平均値で算出した. 一方, 大気中で摩擦試験を行った摩耗痕の sp^3 結合の割合は未摺動被膜と大きな差が無いことが示された. ここで, 既報^{1,2)}の表面分析において, 超低摩擦を発現した摩耗痕の表面は相対的に sp^3 結合の割合が減少し, sp^2 結合の割合が増加すると報告されている. この表面側の sp^3 結合と sp^2 結合の変化は 本評価結果と定性的に一致した.

2. 3. 2. 3 摩耗痕の基底面の大きさ及び基底面間の距離の推定

密度が低く、sp³ 結合の少ない摩耗痕において sp² 結合の構造をσプラズモンピークから推定するため、Laffont らによる経験式¹²⁾ を用い、摩耗痕と未摺動被膜の sp² 結合の構造について考察を行う。Laffont らは X 線散乱測定、EELS 測定、電気特性測定を行い、様々な種類のアモルファス系カーボン材料を調べている¹²⁾。プラズモンピーク E_p と平均的な基底面間の距離 d_{002} の相関関係、基底面サイズ L_{10} と電気抵抗 R の相関関係、プラズモンピーク E_p と電気抵抗の相関関係を議論した。これらの実験で得られた経験式は以下の式(2-5)-式(2-7)で表される。これらの経験式は EELS で得られたプラズモンピーク E_p からカーボン系材料の局所構造を見積もる事ができる。

$$R = -36.737E_p + 916.13, \quad (2-5)$$

$$R = -63.126L_{10}^{(-0.9595)}, \quad (2-6)$$

$$d_{002} = -0.0497E_p + 4.6993. \quad (2-7)$$

式(2-5)と式(2-6)から基底面サイズを算出し、式(2-7)から基底面間の距離 d_{002} を算出した。Fig. 2-11, Fig. 2-12 は基底面サイズ L_{10} 、基底面間の距離 d_{002} の深さ依存性を示す。

Fig. 2-11 より、sp³ 結合の割合と同様に、乾燥窒素雰囲気下で摩擦された場合、表面へ向かって基底面サイズは減少した。CN_x 膜の基底面サイズは約 4nm と推定され、超低摩擦を示した摩耗痕の表面は繰返し摩擦中に約 1nm の基底面サイズまで変化したと推定された。一方、大気中で摩擦試験を行った基底面サイズは未摺動被膜と大きな差が無いことが示された。

Fig. 2-12 より、乾燥窒素雰囲気下で摩擦された場合、表面へ向かっての基底面間の距離は増加した。CN_x 膜の基底面間の距離は 0.348nm、深さ 10nm 以上の摩耗痕内部の基底面間の距離は 0.348nm と推定され、摩耗痕

第2章 繰返し摩擦後の CN_x 膜の摩耗痕最表面の STEM EELS 構造解析

の表面の面間距離は 0.352nm まで変化したと推定された．一方，大気中で摩擦試験を行った基底面間の距離は未摺動被膜と大きな差が無いことが示された．

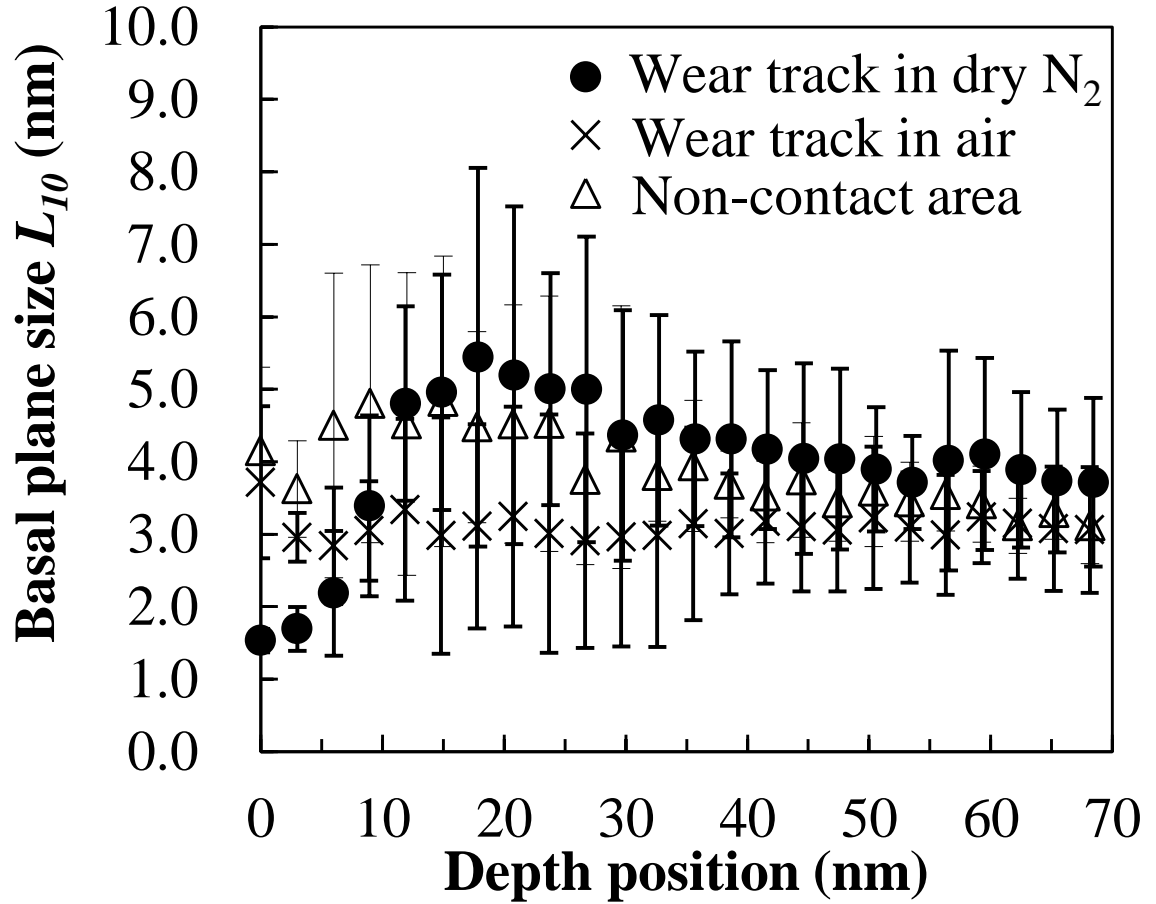


Fig.2-11 Depth dependence of basal plane size L_{10} for wear tracks formed on CN_x after sliding in dry N_2 , in air, and for the non-contact area. The average basal plane size L_{10} was calculated based on the σ -plasmon energy shown in Fig. 2-8, using the empirical formulae (Eqs. (2-5) and (2-6)). The results are the averages of measurements obtained at four measurement positions, X_1 , X_2 , X_3 , X_4 . The error bars indicate the standard deviations.

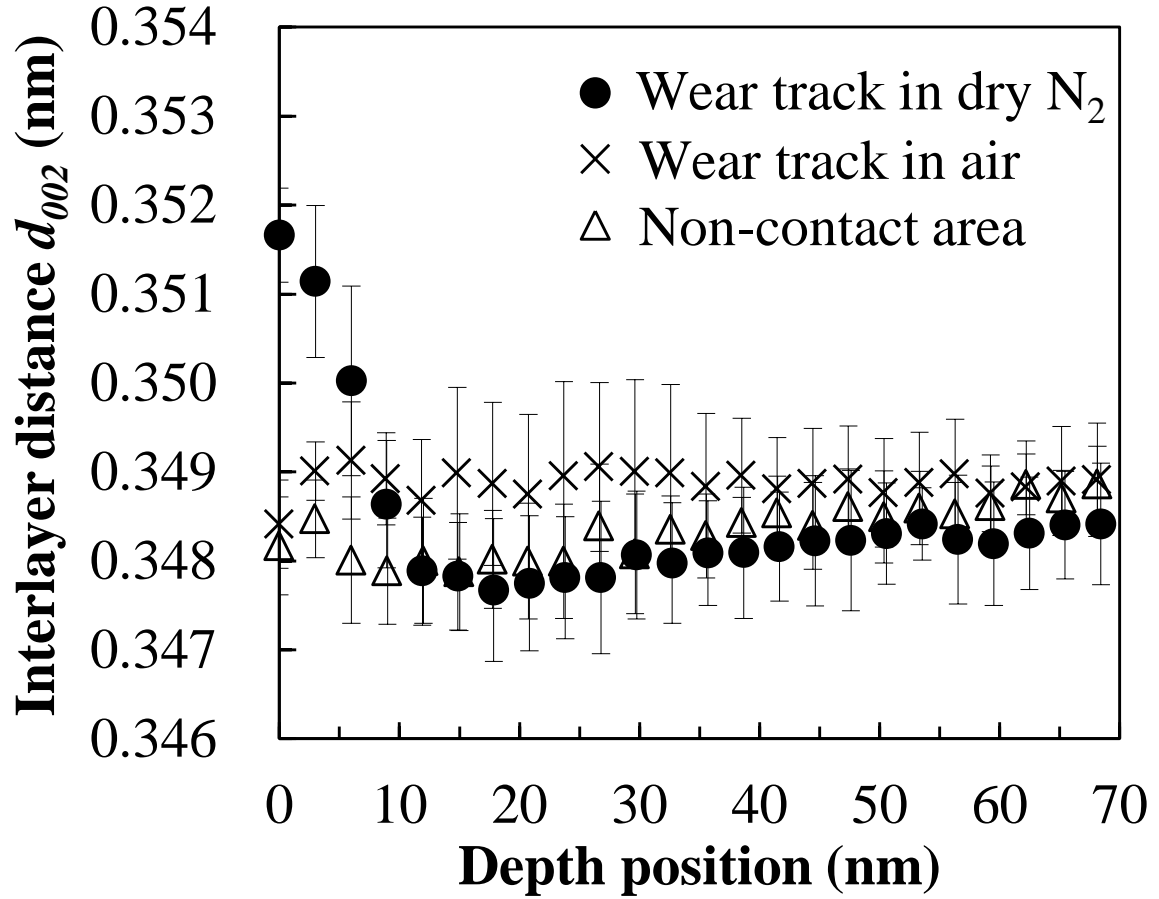


Fig.2-12 Depth dependence of interlayer distance d_{002} for wear tracks formed on CN_x after sliding in dry N_2 , in air, and for the non-contact area. The d_{002} values were calculated on the basis of the σ -plasmon energy shown in Fig. 2-8, using the empirical formula (Eq. (2-7)). The results are the averages of measurements obtained at four measurement positions, X_1 , X_2 , X_3 , X_4 . The error bars indicate the standard deviations.

第2章 繰返し摩擦後の CN_x 膜の摩耗痕最表面の STEM EELS 構造解析

このように繰返し摩擦中に CN_x 膜が構造変化を示した乾燥窒素ガスは不活性ガスと考えられ、DLC や CN_x 膜がマイクログラファイタイゼーションするために重要な役割を担っていると知られている^{10,11,16)}. Sanchez-Lopez, Erdemir, 加藤らは、繰返し摩擦中に乾燥窒素ガスは不活性ガスとして作用し、DLC や CN_x 膜の構造がグラファイト化すると報告している^{10,11,16)}. 超低摩擦を示した摩耗痕の構造変化の深さ依存性より、乾燥窒素ガスは不活性ガスとして作用したと示唆された.

2. 4 結言

CN_x 膜の乾燥窒素雰囲気下及び大気中で繰返し摩擦した摩耗痕において、STEM-EELS を用いて、摩耗痕及び未摺動被膜の σ プラズモンピークについて表面から深さ方向に対しナノメートル分解能で分析を行い、超低摩擦を発現した摩耗痕の構造変化を評価した。

プラズモンピークの深さ依存性の比較から、超低摩擦を示した摩耗痕の構造変化が大気中で摩擦した摩耗痕と異なることを明らかにした¹⁷⁾。本分析箇所において、超低摩擦を示した摩耗痕の表面から約 10nm の深さまで構造変化が示された。本章で得られた結果を以下に示す。

- 1) 乾燥窒素雰囲気下で超低摩擦を示した摩耗痕の σ プラズモンピークのエネルギーは、約 10nm 付近の深さから摩耗痕の表面にむかって、24.6 eV から 23.8 eV に減少した。10nm 以上の深さにおいて摩耗痕の σ プラズモンピークのエネルギーは一定であった。一方、大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動被膜の σ プラズモンピークのエネルギーは 24.6 eV を示し、深さによらず一定であった。
- 2) 炭素系材料の σ プラズモンピークと密度の関係を本 CN_x 膜に適用した場合、 CN_x 膜の密度は約 2.15 g/cm³ と推定され、超低摩擦を示した場合の摩耗痕表面の密度は繰返し摩擦により 2.05 g/cm³ まで減少した。一方、大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動部の被膜において、密度は約 2.15 g/cm³ と推定され、深さによらず密度は変化しなかった。さらに、 σ プラズモンピークと sp^3 結合の割合の経験式を適用した場合、 CN_x 膜の sp^3 結合の割合は約 20% と推定され、超低摩擦を示した場合の摩耗痕表面の sp^3 結合の割合は繰返し摩擦により 10% まで減少した。一方、大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動部の被膜において、 sp^3 結合の割合は約 20% と推定され、深さによらず sp^3 結合の割合は変化しなかった。大気中で摩擦された摩耗痕は未摺動部の被膜と同じ構造であることが推定された。 sp^3 結合の割合が減少した摩耗痕の表面は sp^2 結合の割合が相対的に多い構造と示唆される。

- 3) 炭素系材料の σ プラズモンピークと基底面サイズ L_a の関係及び、 σ プラズモンピークと基底面の面間距離 d_{002} の関係を本 CN_x 膜に適用した場合、 CN_x 膜の基底面サイズは約 4nm と推定され、超低摩擦を示した摩耗痕の表面は繰返し摩擦中に約 1nm の基底面サイズまで変化したと推定された。また、深さ 10nm 以上の摩耗痕内部の基底面の面間距離が 0.348nm と推定され、摩耗痕の表面の面間距離は 0.352nm まで変化したと推定された。一方、大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動被膜において基底面サイズは 4nm 、面間距離は 0.348nm と推定され、深さによらず変化しなかったと推定された。以上のように、乾燥窒素雰囲気下の繰返し摩擦中に、摩耗痕の基底面構造は粉碎され、面間距離は増加し、超低摩擦を示したと示唆された。

2. 5 参考文献

- 1) N. Umehara, M. Tatsuno, K. Kato, Nitrogen lubricated sliding between CN_x coatings and ceramic balls, Proceedings of International Tribology Conference, Nagasaki, Japan (2000) 1007–1012.
- 2) T. Tokoroyama, M. Goto, N. Umehara, T. Nakayama, F. Honda, Effect of nitrogen atoms desorption on the friction of the CN_x coating against Si₃N₄ ball in nitrogen gas, Tribol. Lett. 22 (2006) 215–220.
- 3) Egerton RF. Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope. 3rd ed. USA: Springer. 2011:293–305.
- 4) David B. Williams, C. Barry Carter: Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science, Springer (2009) 705–709.
- 5) R.F. Egerton, M.J. Whelan, Electron energy loss spectra of diamond, graphite and amorphous carbon, J. Electron Spec. Rel. Phen. 3 (1974) 232–236.
- 6) R.F. Egerton, M.J. Whelan, The electron energy loss spectrum and band structure of diamond, Philos. Mag. 30 (1974) 739–749.
- 7) P.J. Fallon, L.M. Brown, Analysis of chemical-vapour-deposited diamond grain boundaries using transmission electron microscopy and parallel electron energy loss spectroscopy in a scanning transmission electron microscope, Diamond Relat. Mater. 2 (1993) 1004–1011.
- 8) J. Robertson, E.P. O'Reilly, Electronic and atomic structure of amorphous carbon, Phys. Rev. B 35 (1987) 2946–2957.
- 9) A.C. Ferrari, A. Libassi, B.K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L.M. Brown, S.E. Rodil, B. Kleinsorge, J. Robertson, Density, sp³ fraction,

- and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by x-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 11089–11103.
- 10) J.C. Sanchez-Lopez, M. Belin, C. Donnet, C. Quiros, E. Elizalde, Friction mechanisms of amorphous carbon nitride films under variable environments, a triboscopic study, *Surf. Coat. Technol.* 160 (2002) 138–144.
 - 11) K. Kato, N. Umehara, K. Adachi, Friction, wear and N_2 -lubrication of carbon nitride coatings, a review, *Wear* 254 (2003) 1062–1069.
 - 12) L. Laffont, M. Monthieux, V. Serin, Plasmon, as a tool for in situ evaluation of physical properties for carbon materials. *Carbon* 40 (2002) 767–780.
 - 13) D. Bohm, D. Pines, A collective description of electron interactions: III. Coulomb interactions in a degenerate electron gas, *Phys. Rev.* 92 (1953) 609–625.
 - 14) D.R. Penn, Quantitative chemical analysis by esca, *J. Electron Spec. Rel. Phen.* 9 (1976) 29–40.
 - 15) R. Haerle, E. Riedo, A. Pasquarello, A. Baldereschi, sp^2/sp^3 hybridization ratio in amorphous carbon from C 1s core-level shifts, X-ray photoelectron spectroscopy and first-principles calculation, *Phys. Rev. B* 65 (2001) 045101.
 - 16) A. Erdemir, C. Bindal, G.R. Fenske, C. Zuiker, A.R. Krauss, D.M. Gruen, Friction and wear properties of smooth diamond films grown in fullerene+argon plasmas, *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) 923–931.
 - 17) H. Inoue, S. Muto, X. Deng, S. Arai, N. Umehara, Structure analysis of topmost layer of CN_x after repeated sliding using scanning transmission electron microscopy electron energy-loss spectroscopy.

第2章 繰返し摩擦後の CN_x 膜の摩耗痕最表面の STEM EELS 構造解析

Thin Solid Films, 616 (2016) 134–140.

第3章 繰返し摩擦後の移着膜と構造変化層の STEM EELS 構造解析

3. 1 緒言

第2章より、乾燥窒素雰囲気下で繰返し摩擦後の摩耗痕は未摺動部の CN_x より sp^2 の割合が多い構造を明らかにし、プラズモンピークのシフト変化から局所領域の構造変化を明らかにした。さらに、乾燥窒素中における繰返し摩擦による超低摩擦の発現の原因として、移着膜の局所領域の構造を明らかにすることは重要である。従来のラマン及び XPS 分析では移着膜のグラファイト化した構造を詳細に明らかにしていないため、このような移着膜を微細構造の分布から明らかにすることが必要である。また、Bowden と Hughes らは、2つの固体表面の摺動特性は摩耗痕表面及び移着膜の構造変化層に密接に関係すると報告している¹⁾。そのため、摩耗痕表面と移着膜の微細構造を明らかにすることは超低摩擦の固体潤滑の摩擦モデルを提案する上で重要である。

そこで、本章では摩耗痕と移着膜について更に詳細な微細構造を得るために高分解能 STEM EELS を用いて、摩擦の表面から深さ方向に対してナノメートル分解能で、炭素と窒素の K 殻電子励起スペクトル及びプラズモンピークを分析した。乾燥窒素雰囲気下で摩擦した CN_x 膜の摩耗痕及び移着膜の構造を、未摺動被膜及び大気中で摩擦した摩耗痕と比較することによって、超低摩擦を示した摩耗痕及び移着膜の構造変化情報を得た。炭素と窒素の K 殻電子励起スペクトルは炭素と窒素の濃度比、基底面構造の湾曲率に密接に関係する。また、 σ プラズモンピークは密度と基底面構造及び面間距離に関係するため、K 殻電子励起スペクトルとあわせて解析することで詳細な構造変化情報を得られる。これらの情報から、窒素の濃度や基底面構造の変化に伴う摩耗痕と移着膜の構造変化を考察し、超低摩擦を示した摩耗痕の表面から移着膜までの構造変化層の特徴を明らかにした。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 STEM EELS

乾燥窒素雰囲気下及び大気中の摩擦試験を行った後、走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) を用いて、ディスク側の CN_x 膜の摩耗痕を確認し、光学顕微鏡を用いて Si_3N_4 球上の移着膜の確認を行った。次に、集束イオンビーム装置 (Focused Ion Beam, FIB: 日立製 FB-2100(加速電圧 40kV)) によって摩耗痕断面及び移着膜断面の薄膜加工を行い、断面試料を作製した。比較のために、上記の乾燥窒素雰囲気下で摩擦試験を行った CN_x 膜から未摺動部の被膜の断面試料を作製した。これらの試料の膜厚を非弾性散乱平均自由行程の五分の一の約 40 nm にした²⁾。このことによって多重散乱効果による EELS スペクトル強度の非線形な強度重畳効果を避ける事ができる。乾燥窒素雰囲気下及び大気中で摩擦された摩耗痕, 乾燥窒素雰囲気下で摩擦された移着膜, 未摺動部の被膜の EELS 分析を日本電子製 JEM-ARM200F (加速電圧 200 kV) STEM 及び Gatan 社製 Gatan Energy Filter Quantum ER を使用し、表面から深さ方向に STEM-EELS 測定を行った。Fig. 3-1a, b に、それぞれ摩耗痕及び移着膜の断面の暗視野像を示した。直径約 0.1 nm の電子ビームを、1.5 nm 間隔で摩耗痕の表面から深さ方向 (Y 方向) に走査し、各位置に対応した EELS スペクトルを取得し、Fig. 3-1 に示すように X 方向に 1.5 nm 間隔で位置を変えて 10 回走査を行った。電子ビーム径に対し走査位置が重ならない範囲で、X 方向と Y 方向の測定間隔をかえることで、位置に対する測定データの再現性を確認した。特に損失エネルギー 280~440 eV の範囲内に見られるコアロスピークに注目し C K-edge と N K-edge で検出される σ 結合と π 結合のスペクトルを測定した。また、損失エネルギー 0~50 eV の範囲内に見られるプラズモンピークについても測定を行った。

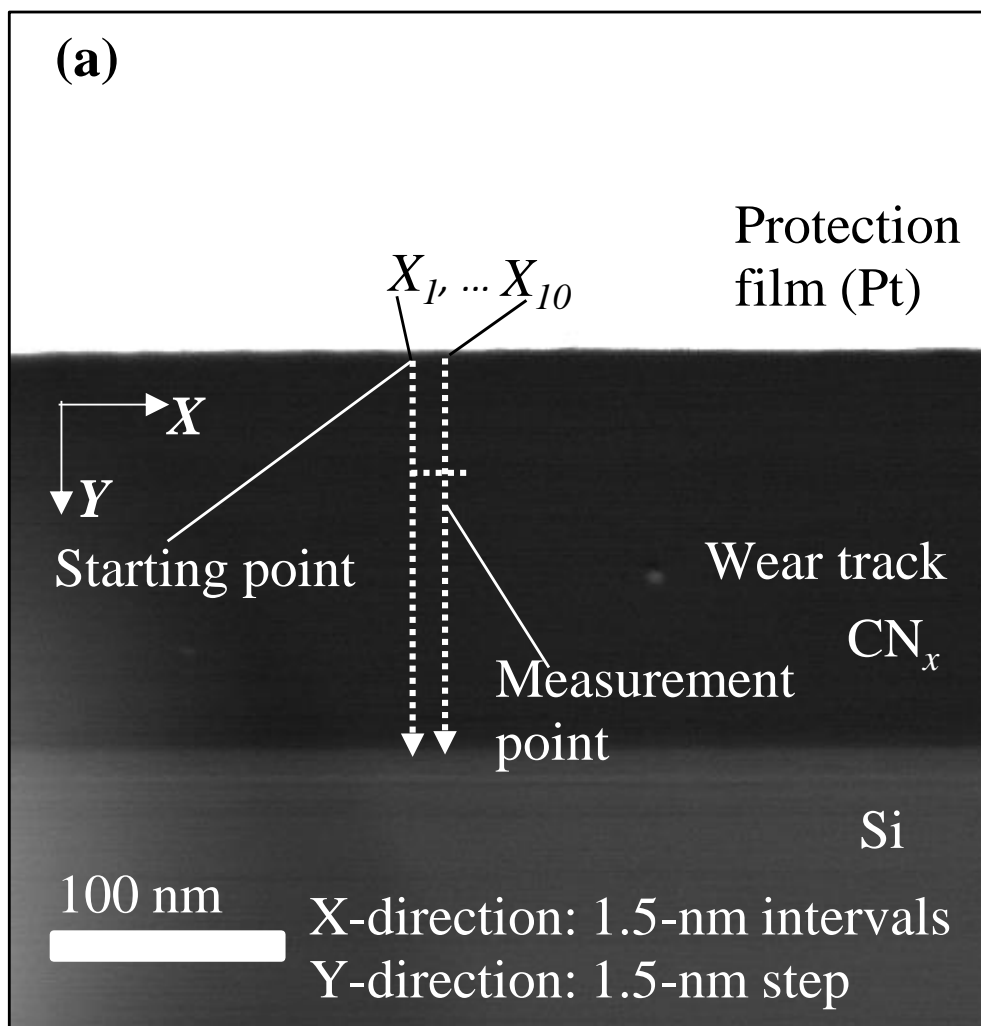


Fig. 3-1

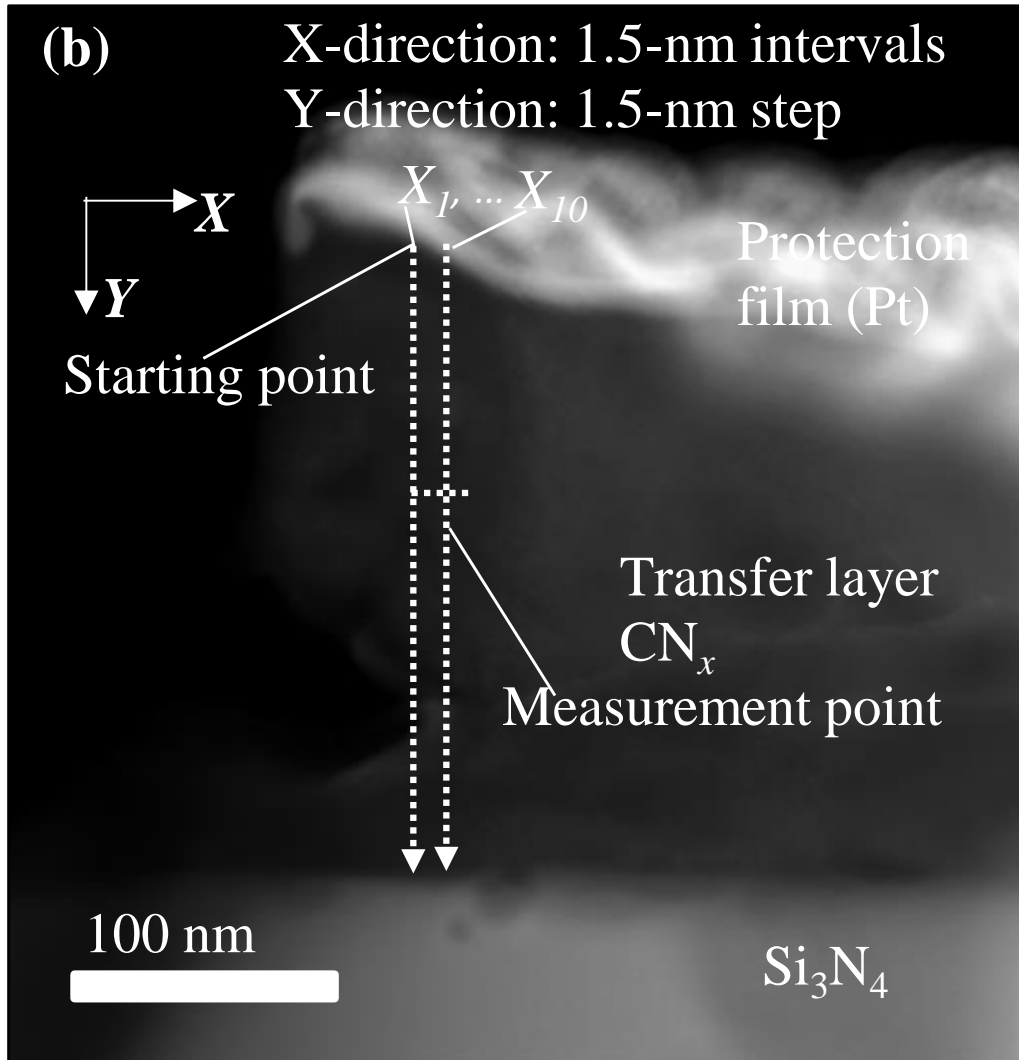


Fig. 3-1 (a) Measurement region of the cross-sectional TEM sample. (X , Y) are the coordinates for the measurement point. Direction Y is perpendicular to the surface of the sample and indicates depth. EELS spectra were obtained from the surface of the wear track to the Si substrate along the dotted lines shown at intervals of 1.5 nm; the measurements were repeated ten times. (b) Transfer layer on the Si_3N_4 ball after sliding in dry N_2 .

3. 3 実験結果及び考察

3. 3. 1 STEM EELS 分析

3. 3. 1. 1 摩耗痕及び移着膜の窒素濃度の深さ依存性

乾燥窒素雰囲気下及び大気中の摩擦試験結果を Fig. 3-2 に示し、摩耗痕及び Si₃N₄ 球上の移着膜の表面観察結果を Fig. 3-3 に示した。第2章で利用した STEM より高分解能な ARM200F を用いて、0.1nm に絞った収束ビームで移着膜、摩耗痕及び、未摺動部被膜の局所領域の K 殻電子励起スペクトルを分析した。CN_x 膜の C 及び N K-edges のスペクトルを Fig. 3-4 に示した。π*- 及び σ*-ピークの結合成分は C 及び N K-edges のそれぞれで確認した。このようなπ結合 及び σ結合由来のピークにより、CN_x 膜は sp² 混成軌道をとる構造であることを得た。

次に、乾燥窒素雰囲気下で形成された移着膜及び摩耗痕について炭素と窒素の組成を調べるため、深さ方向について組成の割合を各走査点の位置とともにプロットした。比較のために、大気中で摩擦した摩耗痕及び未摺動被膜の炭素と窒素の組成も同様にプロットした。元素組成比は Fig. 3-4 のような実験で得たスペクトルから抽出された。Digital Micrograph™ (Gatan Inc.) のスペクトル解析機能を用いて、元素組成比は以下の式(3-1)より、積分範囲 50eV で算出された³⁾。

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{I_a(\beta, \Delta_a) \sigma_b(\beta, \Delta_b)}{I_b(\beta, \Delta_b) \sigma_a(\beta, \Delta_a)} \quad (3-1)$$

N_i は原子数の密度、 a と b は異なる元素、 β と Δ は取り込み角とエネルギー積分幅、 I_i は積分強度、 σ_i は部分散乱断面積である。

Fig. 3-5a-d に、各サンプルの C and N の濃度について、サンプル表面から内部の深さ依存性を示した。

乾燥窒素雰囲気下で摩擦された摩耗痕の場合、窒素の濃度は 10nm より深い位置で 15at.% を示し、表面に向かって 8at.% まで減少した。一方で、大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動部被膜の場合、窒素濃度 15at.% を示し、

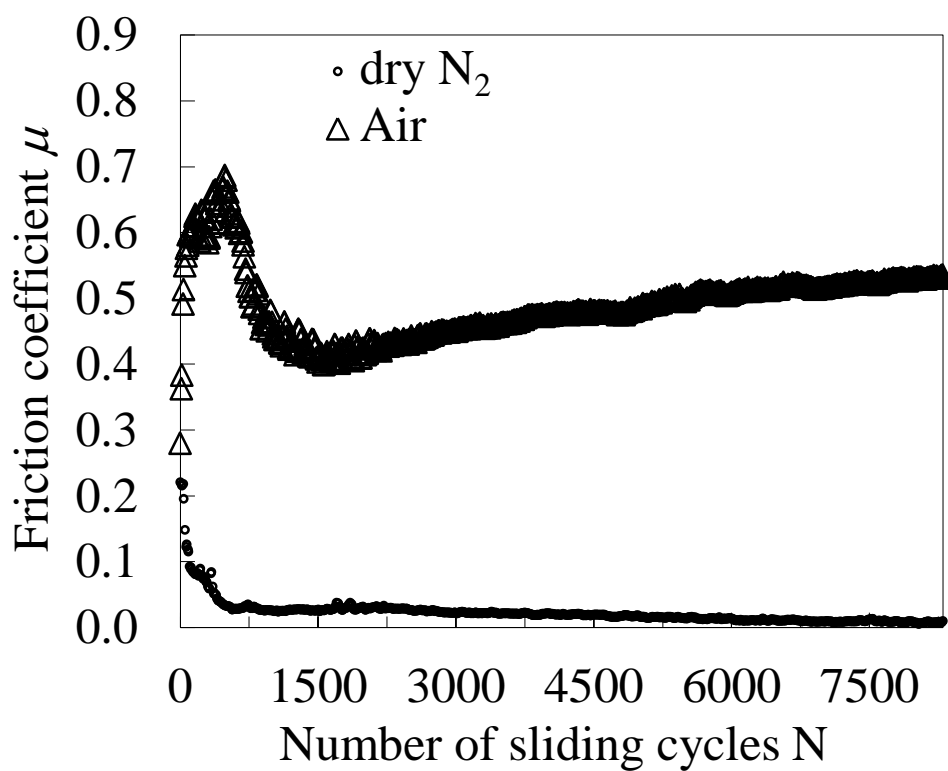


Fig. 3-2 Friction coefficient as a function of sliding cycles of CN_x-coated Si substrates when sliding against a Si₃N₄ball under dry N₂ gas or air. The figure showed the friction property shown in Fig.2-6.

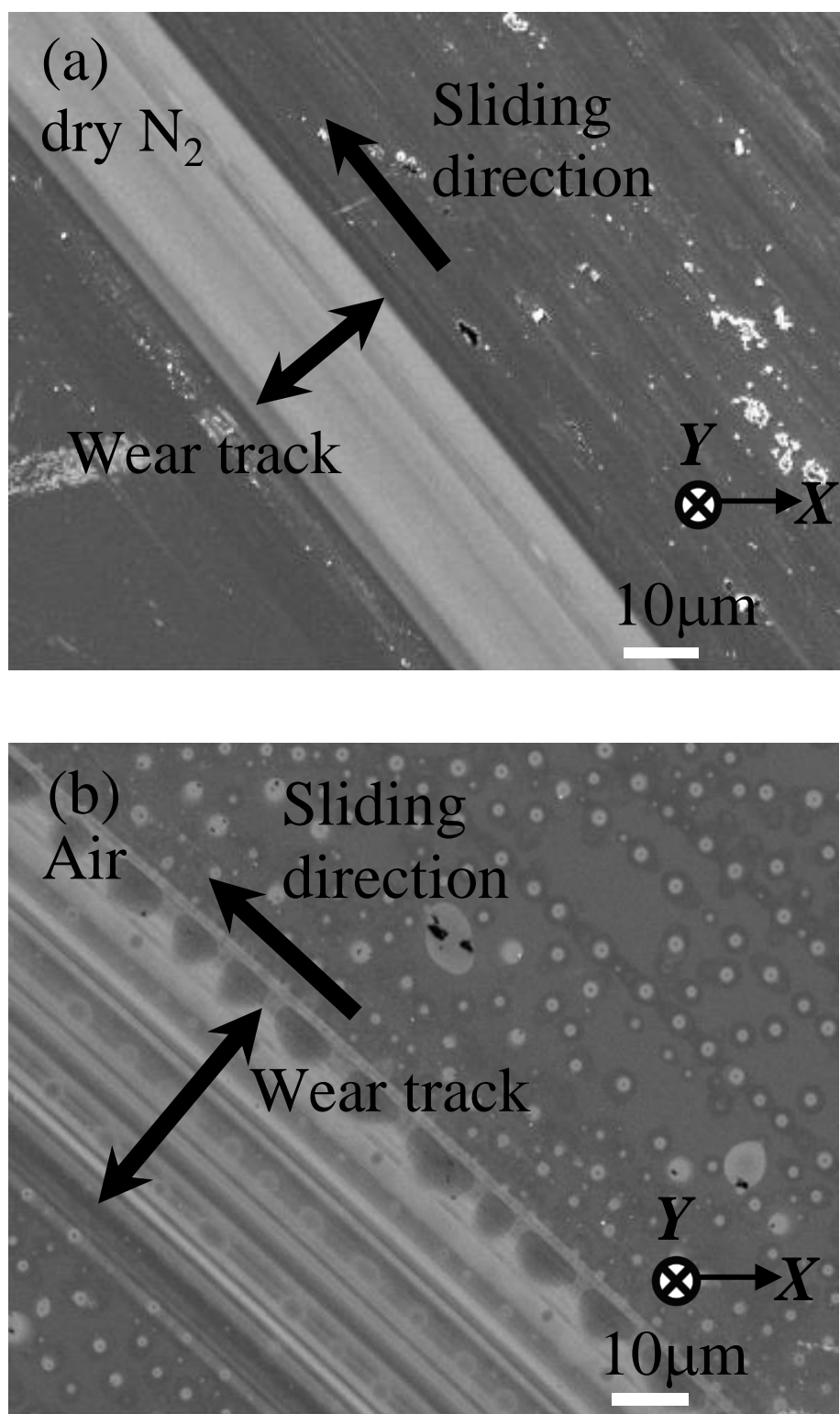


Fig. 3-3

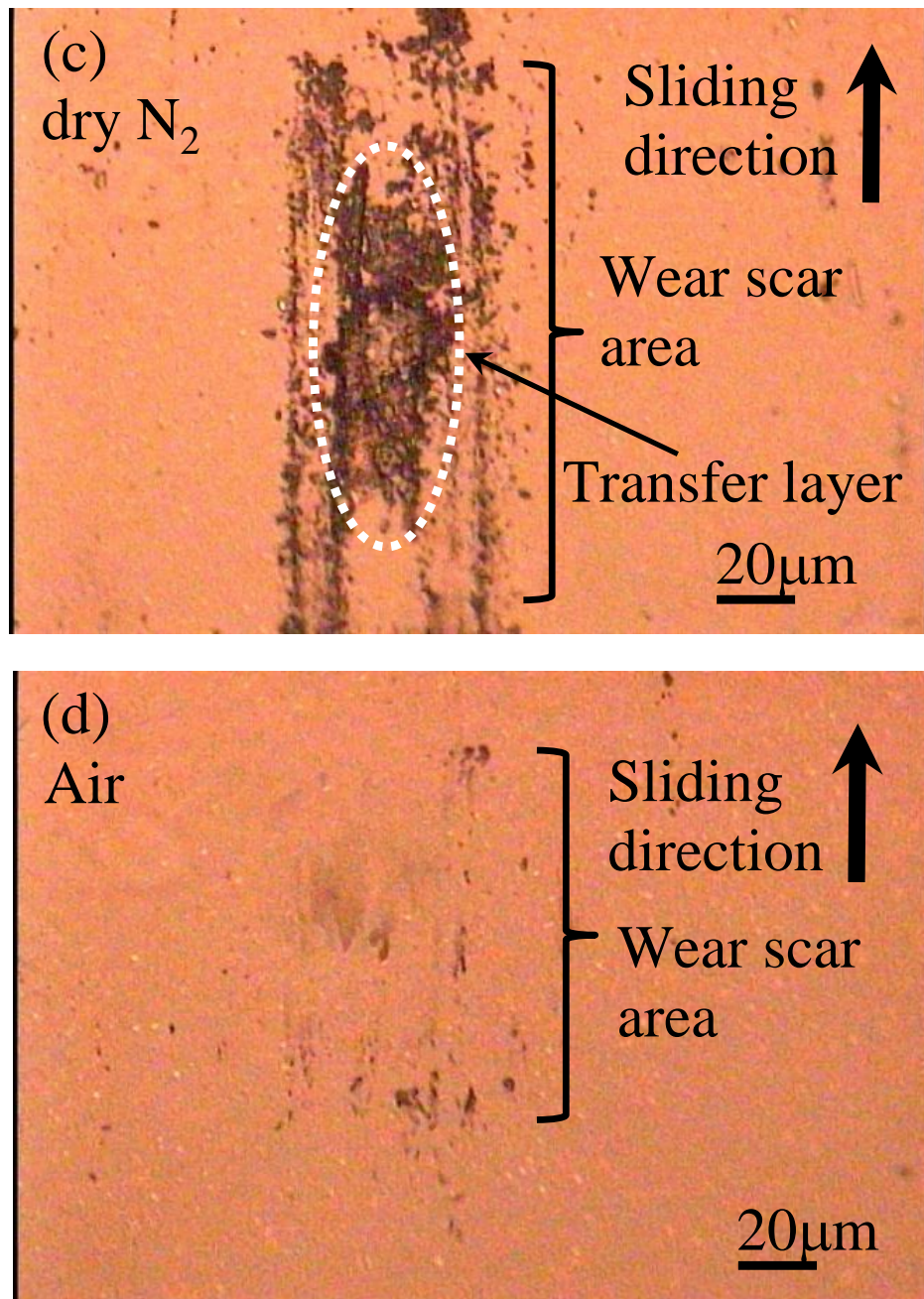


Fig. 3-3 SEM micrographs of the wear track area of the CN_x coating after sliding under (a) dry N₂ and (b) air. Optical microscopy images of the wear scar on the Si₃N₄ ball after sliding under (c) dry N₂ and (d) air. Cross-sectional samples for EELS analysis were prepared from thinned samples from the wear track areas shown in (a) and (b), regions outside the contact areas, and the transfer layer shown in (c).

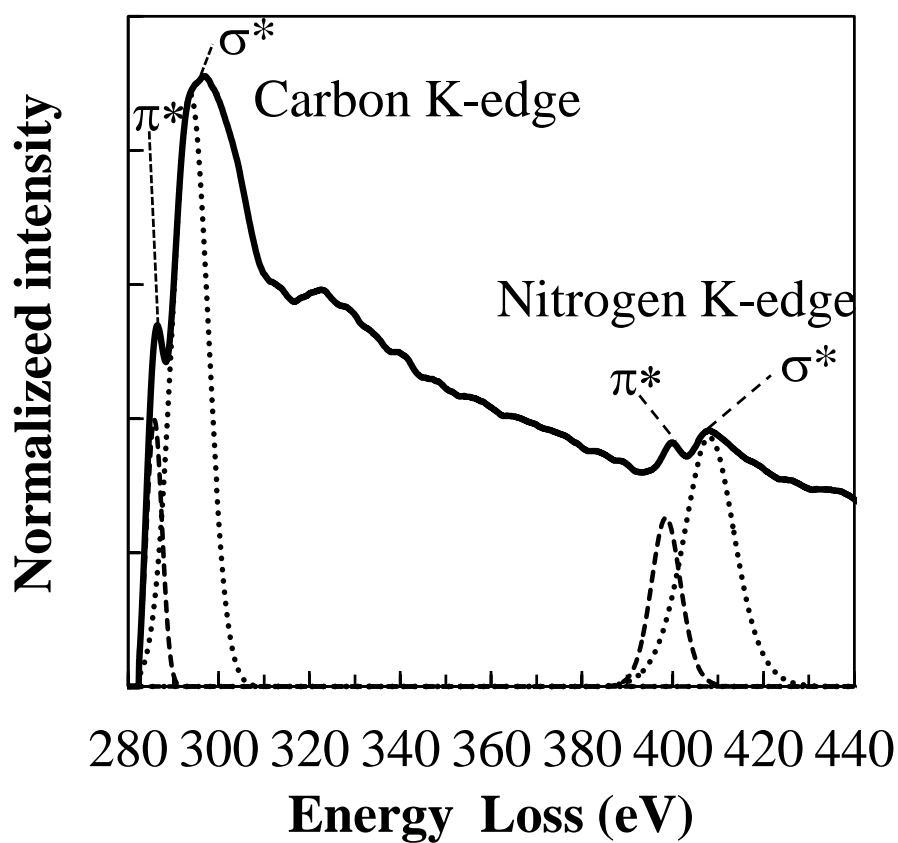


Fig. 3-4 C and N K-edge intensities of the CN_x coating, measured using STEM-EELS. The π^* and σ^* peaks of the C and N K-edge profiles are shown.

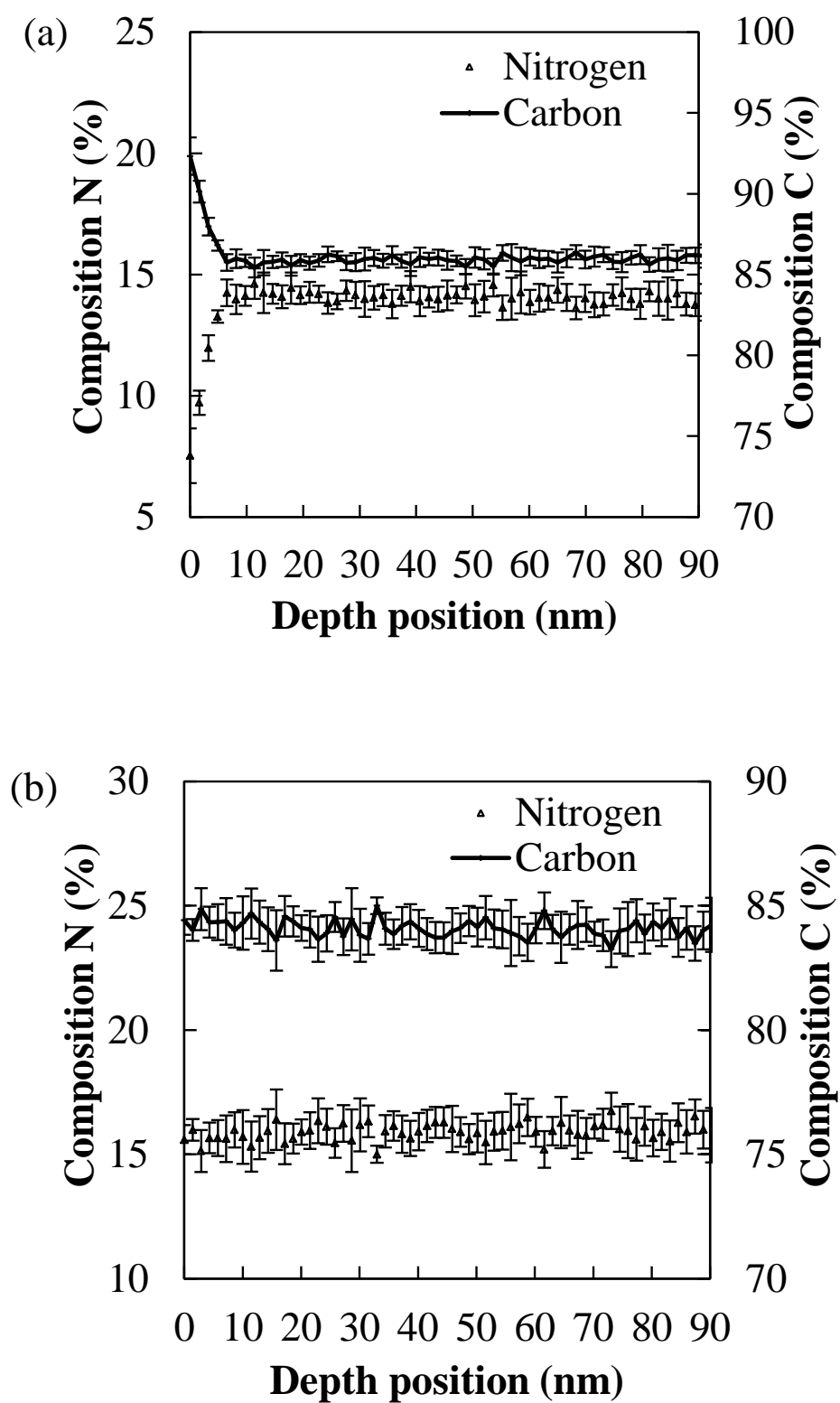


Fig. 3-5

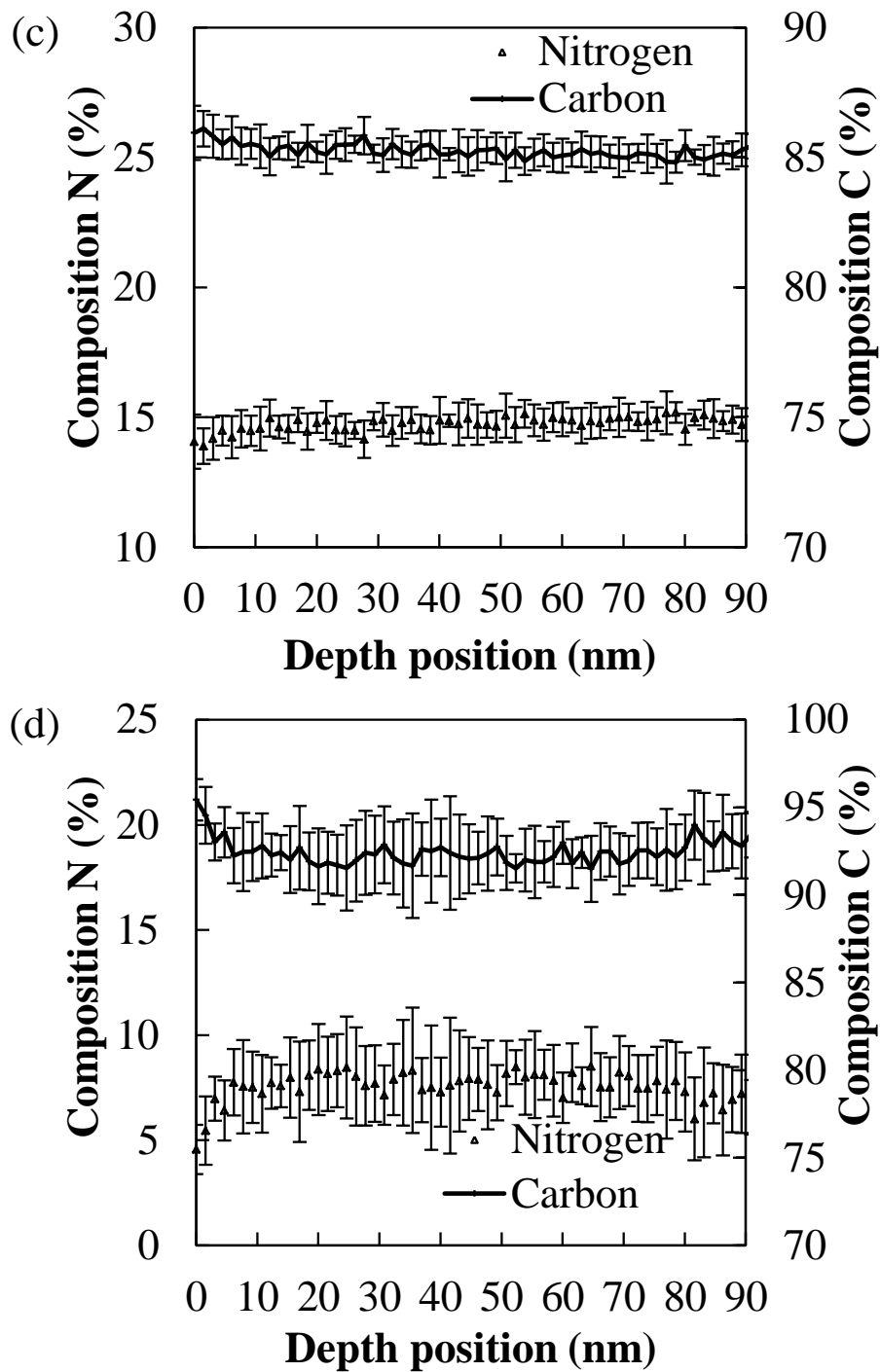


Fig. 3-5 Depth dependence of the relative chemical compositions of carbon and nitrogen. Wear track formed on CN_x after sliding under (a) dry N₂ and (b) air. (c) Non-contact area. (d) Transfer layer on Si₃N₄ ball after sliding under dry N₂. The relative compositions, measured at positions $X = X_1, X_2, \dots, X_{10}$, are shown by the average values and the error bars. The error bars indicate the standard deviation.

顕著な濃度変化はみられなかった．乾燥窒素雰囲気下で摩擦された摩耗痕表面の窒素濃度の減少傾向は Tokoroyama らが報告した表面分析の結果と一致した⁴⁾．乾燥窒素雰囲気下で摩擦された移着膜について，摩耗痕の表面の窒素濃度のよう、窒素濃度は顕著な減少を示した．移着膜全体にわたって窒素濃度は 8at.%を示した．乾燥窒素雰囲気下で繰返し摩擦された摩耗痕表面と移着膜の窒素濃度は近い、ため、超低摩擦を示した摩擦表面の窒素濃度は最適な濃度に収束したとみなされる．

3. 3. 1. 2 摩耗痕及び移着膜の C=C π^* ピークの深さ依存性

乾燥窒素雰囲気下で形成された移着膜及び摩耗痕について、C K-edge の結合性スペクトルから π 結合に関係する局所構造情報を分析した。特に Zhang らがこの構造情報の抽出を提唱している⁵⁾。C K-edge の結合性スペクトルを3つの Gaussian フィットでスペクトル分解を行った。285 eV の C=C π^* 成分、292 eV の C-C σ^* 成分及び300 eV の C=C σ^* 成分で分離した後、286 から 288 eV の間に残差強度(residual intensity)が検出される。285 eV の C=C π^* 成分より高エネルギー側に検出された残差強度は sp^2 混成軌道の結合で基底面の湾曲構造を有する結合成分に由来するとされている^{5,6)}。膜中に含有する窒素の効果を検討するため、この解析方法を CN_x のサンプルに適用し、Fig. 3-6 で示されるように基準エネルギー位置及び半値幅を固定しスペクトル分解を行った。繰返し摩擦試験を行った摩耗痕及び移着膜についても同様に、3つの Gaussian フィットでスペクトル分解を行った。各深さ位置の C=C π^* ピークの面積強度と残差ピークの面積強度をそれぞれ C K-edge の全面積強度(50 eV)で正規化を行い、サンプル表面位置から内部に向かって面積強度の深さ依存性としてプロットした。C=C π^* ピークの面積強度及び残差ピークの面積強度の深さ依存性はそれぞれ Fig. 3-7a 及び b, Fig. 3-8a 及び b に示した。また、各深さ位置の C=C π^* ピークの半値全幅、残差ピークの半値全幅は Fig. A1 及び Fig. A2 にそれぞれ示した。

乾燥窒素雰囲気下で摩擦された摩耗痕について、 π^* ピーク 強度は膜内部と比較して表面側は 15%増加した。膜内部の面積強度、表面の面積強度がそれぞれ 0.030, 0.026 であった。

乾燥窒素雰囲気下で摩擦された移着膜の全体について、 π^* ピーク 強度は摩耗痕表面より増加した。一方で、大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動膜について、 π^* ピーク 強度は表面から内部までの全域で顕著な強度変化はみられなかった。それぞれの面積強度は平均で 0.026 であった。次に π^* ピーク 強度の深さ依存性を残差ピーク強度と比較することにした。

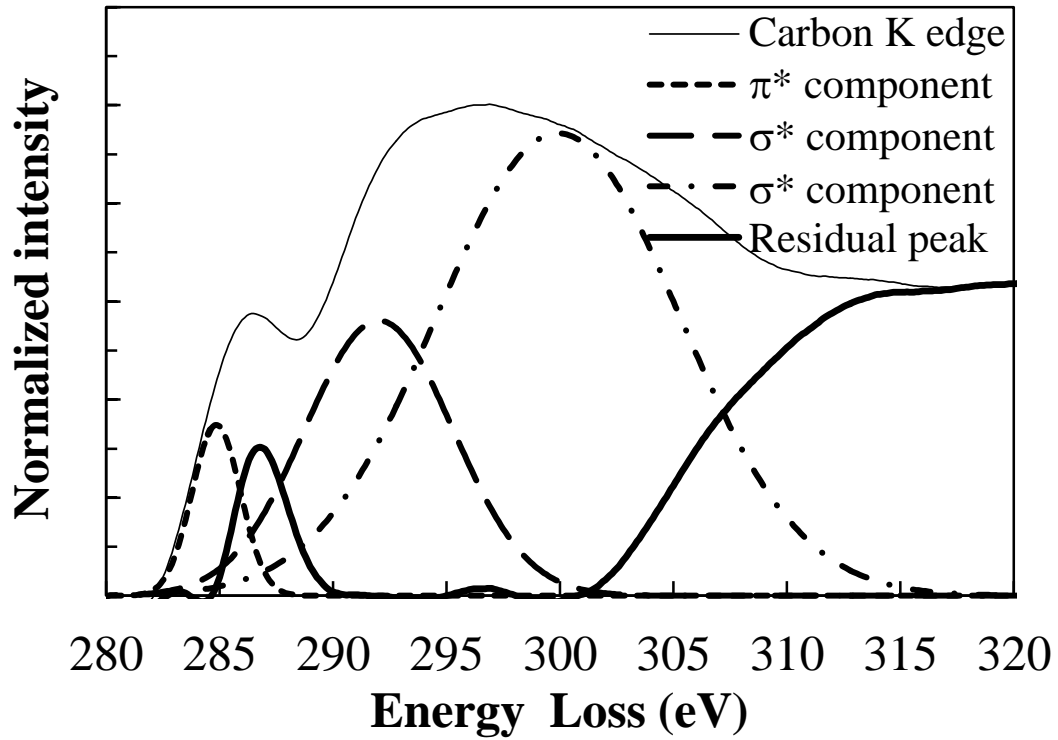


Fig. 3-6 Gaussian fit of three components contributing to the C K-edge intensity of CN_x ; the C=C π^* component (at ~ 285 eV), the C–C σ^* component (at ~ 292 eV), and the C=C σ^* component (at ~ 300 eV). The residual peak indicated between 286 and 288 eV shows a component related to the curvature characteristic of sp^2 -type carbon.

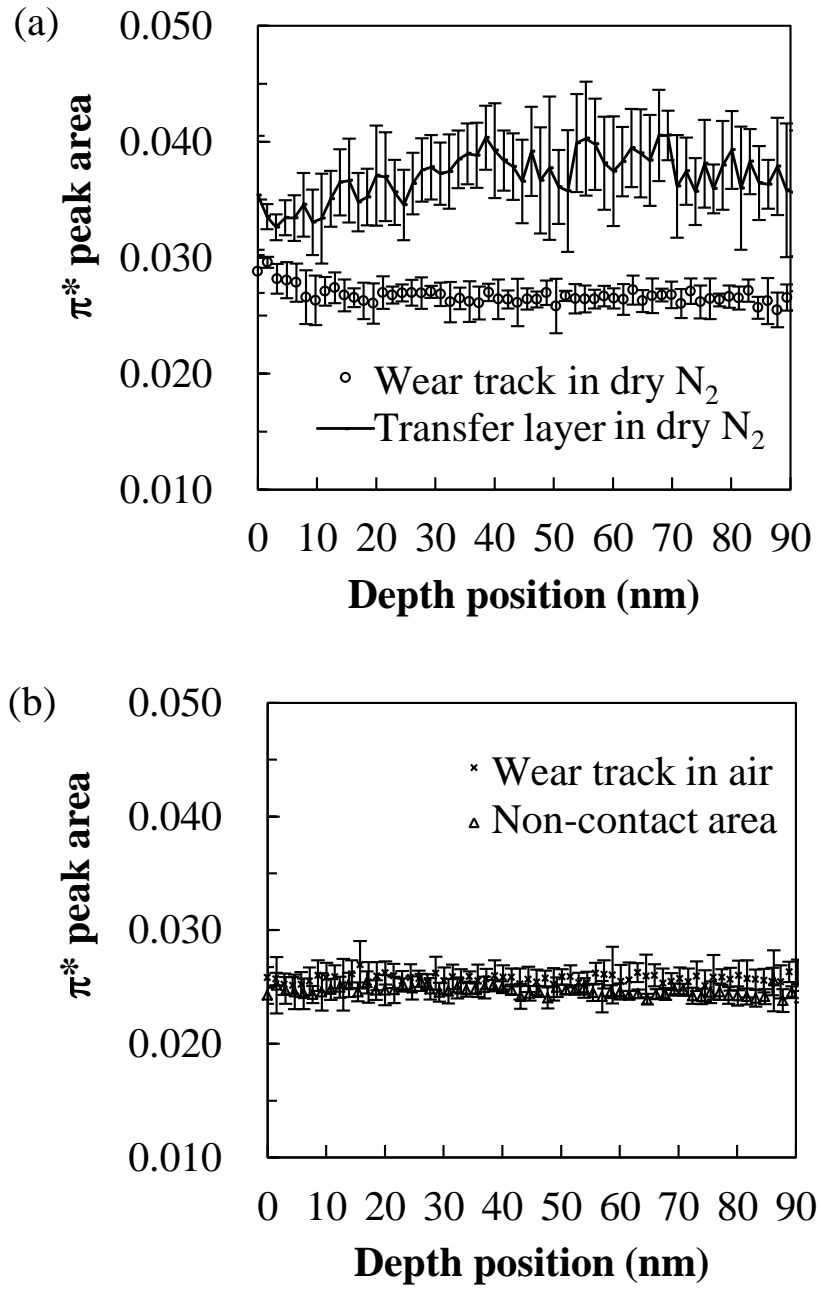


Fig. 3-7. Depth dependence of the π^* peak area of C K-edge. (a) Wear track formed on CN_x and transfer layer formed on Si₃N₄ ball after sliding under dry N₂. (b) Wear track under air and a non-contact area outside the wear track after sliding in dry N₂ gas. The results, measured at positions $X = X_1, X_2, \dots, X_{10}$, are shown by the average values and the error bars. The error bars indicate the standard deviation.

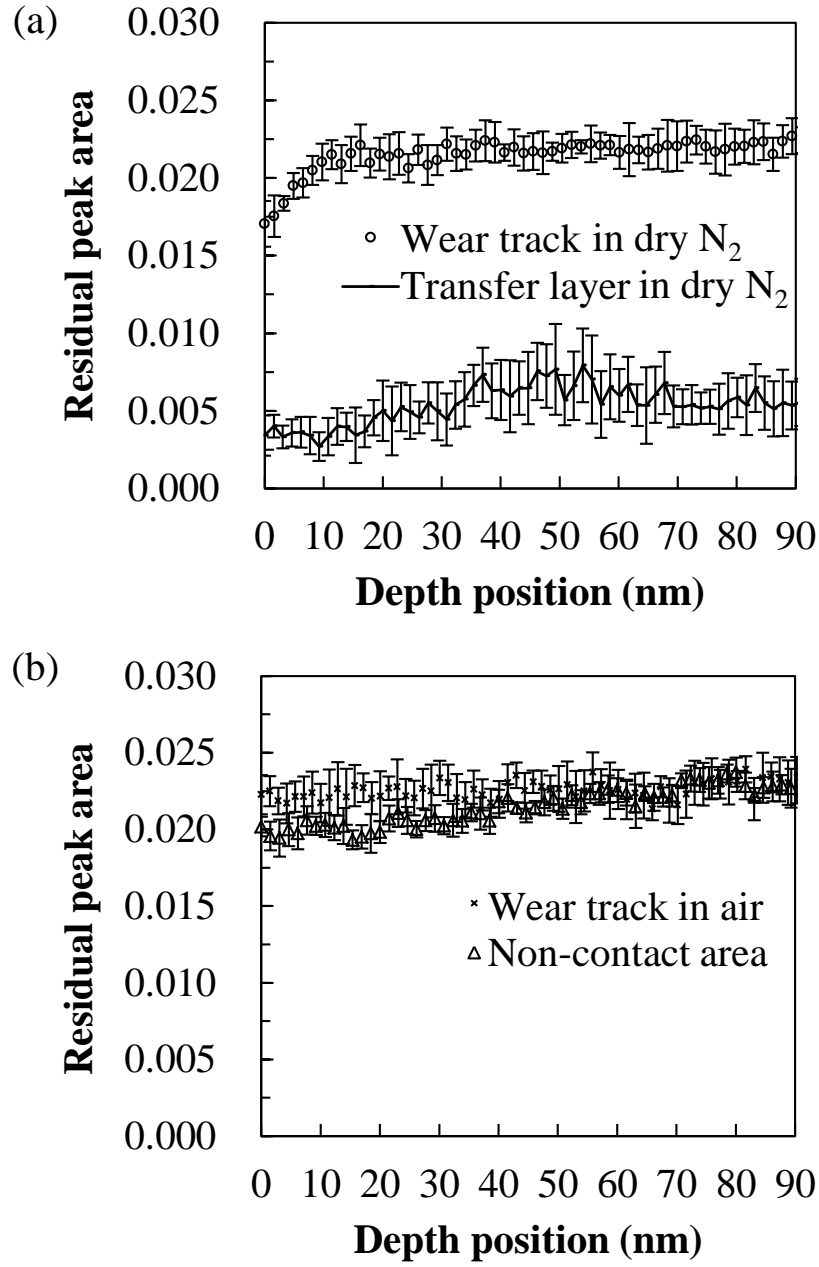


Fig. 3-8. Depth dependence of the residual peak area of the C K-edge. (a) Wear track formed on CN_x and the transfer layer formed on the Si₃N₄ ball after sliding under dry N₂. (b) Wear track under air and a non-contact area outside the wear track after sliding in dry N₂ gas. The results measured at positions $X = X_1, X_2, \dots, X_{10}$, are shown by the average values and the error bars. The error bars indicate the standard deviation.

乾燥窒素雰囲気下で摩擦された摩耗痕表面及び移着膜全域について、残差ピーク強度は減少傾向で顕著な変化を示した。乾燥窒素雰囲気下で摩擦された摩耗痕の残差ピーク強度は深さ 10nm 以上の残差ピーク強度と比較し、20%減少した。膜内部の面積強度、表面の面積強度がそれぞれ 0.022, 0.017 であった。移着膜全体の残差ピーク強度は、乾燥窒素雰囲気下で摩擦された摩耗痕表面より更に減少した。移着膜全域の平均の面積強度は 0.006 であった。一方で、大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動膜について、残差ピーク強度は表面から内部までの全域で顕著な強度変化はみられなかった。大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動膜について、それぞれの面積強度は平均で 0.022 であった。

これらの強度変化の結果は、乾燥窒素雰囲気下の移着膜に含有する粉碎された基底面の湾曲が乾燥窒素雰囲気下の摩耗痕表面より顕著に小さくなることを示唆する。このような移着膜と摩耗痕の湾曲傾向の差は被膜の構造摩擦部の構造の自由度の違いによって考えられる。摩耗痕の構造は相対的に高密度な被膜の表面に形成された。一方、移着膜は摩擦中に摩耗痕から Si_3N_4 球上に形成された。摩耗痕の表面と比較して、移着膜は摩擦によって変化した構造で形成され、構造変化が顕著にみられたと示唆された。この移着層と被膜構造の違いは、 π^* ピーク 強度及び残差ピーク強度の違いから示されたとみなされた。従って、移着物及び摩耗痕表面の基底面の平坦化傾向は sp^2 割合の増加を意味すると示唆される。

3. 3. 1. 3 摩耗痕及び移着膜のプラズモンピークの深さ依存性

摩耗痕の σ プラズモンピークの分析について第2章で報告したように、乾燥窒素雰囲気下で摩擦された摩耗痕表面の構造は顕著な変化を示した⁷⁾。さらに、移着膜の構造を分析するため、プラズモンピークの測定に JEM-2100F より高分解能な ARM200F を用いて、乾燥窒素雰囲気下で摩擦された移着膜の構造を Fig.3-9a のように分析した。 σ プラズモンピークについて、移着膜の表面から膜内部まで深さ方向にプロットし、 Fig.3-9b に示した。乾燥窒素雰囲気下で摩擦された摩耗痕についても測定し、 σ プラズモンピークを Fig.3-9b に示した。また、比較のために大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動部の σ プラズモンピークについても分析し、 Fig.3-9c に示した。第2章で報告した σ プラズモンピークを密度に換算する経験式より、 Fig.3-9b-c に密度の値をプロットした^{7,8,9)}。

大気中で摩擦された摩耗痕について σ プラズモンピークは、摩耗痕全域で未摺動部と同様に顕著な変化はなく、 24.3 ± 0.1 eV であった。

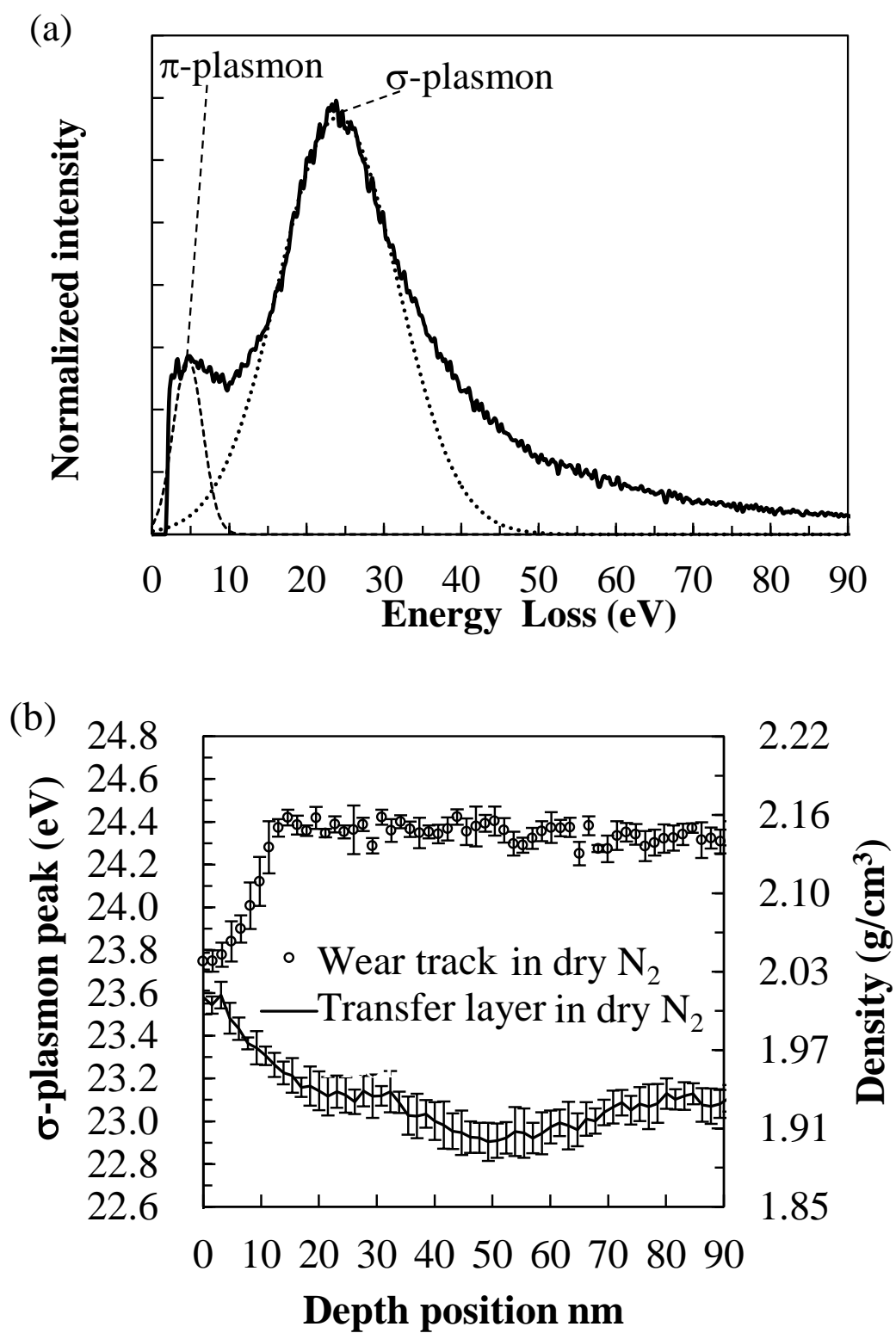


Fig. 3-9

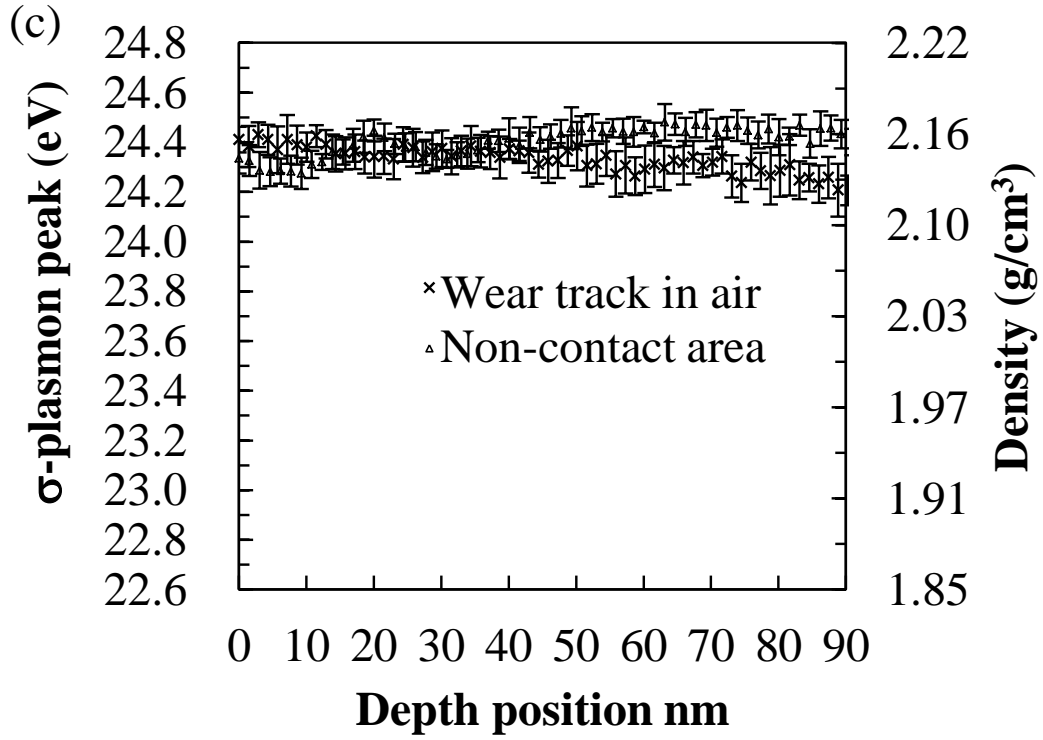


Fig. 3-9 (a) Plasmon energy of CN_x measured using STEM EELS; π - and σ -plasmon energies are shown. (b) Depth dependence of the σ -plasmon peak and that of the density for the wear track formed on CN_x and the transfer layer on the Si_3N_4 ball after sliding under dry N_2 . (c) Depth dependence of the σ -plasmon peak and the density for a wear track formed on CN_x after sliding under air, non-contact areas. Each data point and its error bar are the average and standard deviation, respectively, of the ten measurements conducted at the same depth positions (X_1 – X_{10}).

一方、乾燥窒素雰囲気下で摩擦された摩耗痕は摩耗痕内部において $E_p = 24.4 \text{ eV}$ を示し、約 10 nm の深さから表面に向かって減少した。最表面の σ プラズモンピークは、 $E_p = 23.7 \text{ eV}$ を示した。乾燥窒素雰囲気下で摩擦された移着膜はさらに減少した。表面の σ プラズモンピークは、 $E_p = 23.6 \text{ eV}$ を示し、移着膜内部の σ プラズモンピークは $E_p = 23.0 \text{ eV}$ まで変化した。

第2章で主に議論したように、 σ プラズモンピーク、基底面サイズ (L_{10})、基底面間距離 (d_{002})、電気抵抗の相関関係について、空間構造に対応したプラズモンピークの経験式はカーボン系材料について報告されている¹⁰⁾。このような経験式に従うと、プラズモンピークの変化は相対的に空間構造の変化を示す。乾燥窒素雰囲気下で摩擦された摩耗痕及び移着膜は漸近的に近い構造に変化したと示唆された。摩耗痕及び移着膜のプラズモンピークは近い値に収束したからであった。式(2-5)-(2-6)の経験式から換算すると摩耗痕及び移着膜の基底面サイズは約 1 nm と見積もられた。この 1 nm の基底面サイズは sp^2 結合したアモルファスグラファイトの最小の結晶サイズに非常に近い値である¹¹⁾。

以上の STEM EELS 分析結果より、乾燥窒素雰囲気下で繰返し摩擦によって、超低摩擦を示すために被膜の構造が変化し、摩耗痕と移着膜は形成された。摩擦表面の構造変化層の微視的な構造が $\text{C}=\text{C}$ π^* ピーク強度の変化、 $286\text{-}288 \text{ eV}$ の残差強度の変化及び σ プラズモンピークの変化より示された。このような構造変化層について、粉砕されたグラファイトのような CN_x 構造は乾燥窒素雰囲気下で繰返し摩擦中に摩耗痕と移着膜に形成され、摩擦表面に移着しやすい状態であると示唆される。摩擦中、このような構造は摩耗痕表面や移着膜間で移着をくりかえすとみなされる。従って構造変化層は粉砕されたグラファイトのような破片の集合体であり不規則で低密度であると示唆される。繰返し摩擦中の面圧下によってこのような構造は形成されたものと示唆される。

乾燥窒素雰囲気下で繰返し摩擦された摩耗痕表面と移着膜について、接触部の局所構造は、窒素濃度、基底面サイズ、 sp^2 割合が最適化された平

第3章 繰返し摩擦後の移着膜と構造変化層の STEM EELS 解析

面構造に変化したとみなされる．このような構造変化層内の窒素の役割は第4章で理論化学計算に基づいて議論する．

3. 4 結言

STEM-EELS を用いて、乾燥窒素雰囲気下で超低摩擦を示した場合の Si_3N_4 球と繰返し摩擦した CN_x の摩耗痕及び Si_3N_4 球の移着膜の構造を nm スケールで分析し、K 殻電子励起スペクトル及びプラズモンピークを分析した。摩耗痕表面と移着膜の構造変化層について、以下に示すような窒素濃度に依存した構造変化層を明らかにした¹²⁾。

- (1)炭素及び窒素の K 殻電子励起スペクトルの結合成分の分析より、被膜の窒素濃度 15at.%と一定であった。摩耗痕と移着膜全域の窒素濃度は 8at.%まで減少した。
- (2)基底面の平面構造と湾曲構造に関係する 285 eV の C=C π^* ピーク強度及び 286-288 eV の残差強度の面積強度解析より、超低摩擦を示した場合、摩耗痕の表面側の π^* ピーク強度は深さ 10nm 以上の π^* ピーク強度と比較し、15%増加した。移着膜全体の π^* ピーク強度は、摩耗痕表面より更に増加した。一方、大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動被膜の π^* ピーク強度は深さによらず一定であった。超低摩擦を示した摩耗痕の残差ピーク強度は深さ 10nm 以上の残差ピーク強度と比較し、20%減少した。移着膜全体の残差ピーク強度は、摩耗痕表面より更に減少した。一方、大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動被膜の残差ピーク強度は深さによらず一定であった。このように超低摩擦を示した場合、 π^* ピーク強度の増加及び残差ピークの減少により、摩耗痕の表面と移着膜全体の基底面構造は平面化傾向を示し、基底面の湾曲成分が減少したことが示唆される。特に移着膜の湾曲成分の減少傾向は顕著にあらわれた。一方、大気中で摩擦した摩耗痕は、湾曲成分に顕著な変化はみられず、未摺動部被膜の構造と同じであると推定された。
- (3)乾燥窒素雰囲気下で超低摩擦を示した摩耗痕の σ プラズモンピークのエネルギーは、12nm の深さから摩耗痕の表面にむかって、24.6 eV から 23.8 eV に減少した。10nm 以上の深さにおいて摩耗痕の σ プラズ

モンピークのエネルギーは一定であった．超低摩擦を示した場合の移着膜の σ プラズモンピークのエネルギーは、未摺動部被膜と比較して、表面は 23.6 eV、それより深い位置で 23.1 eV まで減少した．摩耗痕の表面と移着膜全体は最適なプラズモンピーク値に収束した、一方、大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動被膜の σ プラズモンピークのエネルギーは 24.6 eV を示し、深さによらず一定であった．

炭素系材料の σ プラズモンピークと密度の関係を CN_x 膜に適用した場合、 CN_x 膜の密度は約 2.15 g/cm^3 と推定され、超低摩擦を示した場合の摩耗痕表面の密度は繰返し摩擦により 2.05 g/cm^3 まで減少し、移着膜は 2.05 g/cm^3 以下まで減少したと推定された．一方、大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動部の被膜において、密度は約 2.15 g/cm^3 と推定され、深さによらず密度は変化しなかった．

炭素系材料の σ プラズモンピークと基底面サイズ L_{10} の関係を CN_x 膜に適用した場合、 CN_x 膜の基底面サイズは約 4nm と推定され、超低摩擦を示した摩耗痕の表面は繰返し摩擦中に約 1nm の基底面サイズまで変化したと推定され、移着膜全域は 1nm 以下の基底面サイズに変化したと推定された．

超低摩擦を示した摩耗痕表面と移着膜の局所構造は、繰返し摩擦中に窒素濃度、基底面サイズ及び sp^2 結合の割合が最適化された平面構造に変化したようにみなされる．摩擦中は乾燥窒素ガスを常に供給していたため、構造変化過程に摩耗痕と移着膜の構造に窒素は含まれたとみなされる．

以上の STEM EELS 分析結果より、不活性ガスである乾燥窒素雰囲気下で CN_x 膜と窒化ケイ素球を繰返し摩擦することによって、被膜の構造が変化し、摩耗痕と移着膜は形成され、摩擦表面に構造変化層が形成された．このような構造変化層について、被膜の sp^2 結合及び sp^3 結合を含む不規則な構造が繰返し摩擦中に粉砕され、グラフェンの微結晶構造のような CN_x 構造が摩耗痕と移着膜に形成され、摩擦

表面に移着しやすい状態であると示唆される．繰返し摩擦中，このような構造は摩耗痕表面や移着膜間で移着をくりかえすとみなされる．従って構造変化層は粉碎されたグラファイトのような微結晶破片の集合体であり，不規則な移着で低密度であると示唆される．繰返し摩擦中の面圧下によってこのような構造は形成されることが考えられる．

3. 5 参考文献

- 1) Bowden FP, Hughes TP. Physical properties of surfaces. IV. Polishing, surface flow and the formation of the Beilby layer. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1937;160(903):575–587.
- 2) Egerton RF. Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope. 3rd ed. USA: Springer. 2011:293–305.
- 3) Egerton RF. Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope. 3rd ed. USA: Springer. 2011:270–3.
- 4) Tokoroyama T, Goto M, Umehara N, Nakamura T, Honda F. Effect of nitrogen atoms desorption on the friction of the CN_x coating against Si₃N₄ ball in nitrogen gas. Tribol Lett 2006;22(3):215–20.
- 5) Zhang Z-L, Brydson R, Aslam Z, Reddy S, Brown A, Westwood A, Rand B. Investigating the structure of non-graphitising carbons using electron energy loss spectroscopy in the transmission electron microscope. Carbon 2011;49(15):5049–63.
- 6) Marriott AS, Hunt AJ, Bergstrom E, Wilson K, Budarin VL, Thomas-Oates J, Clark JH, Brydson R. Investigating the structure of biomass-derived non-graphitizing mesoporous carbons by electron energy loss spectroscopy in the transmission electron microscope and X-ray photoelectron spectroscopy. Carbon 2014;67:514–24.
- 7) Inoue H, Muto S, Deng X, Arai S, Umehara N. Structure analysis of topmost layer of CN_x after repeated sliding using scanning transmission electron microscopy electron energy-loss spectroscopy. Thin Solid Films 2016;616:134–40.
- 8) Egerton RF, Whelan MJ. Electron energy loss spectra of diamond, graphite and amorphous carbon. J Electron Spec Rel Phen 1974;3(3):232–6.

- 9) Fallon PJ, Brown LM. Analysis of chemical-vapour-deposited diamond grain boundaries using transmission electron microscopy and parallel electron energy loss spectroscopy in a scanning transmission electron microscope. *Diamond Relat Mater* 1993;2(5-7):1004–11.
- 10) Laffont L, Monthieux M, Serin V. Plasmon: as a tool for in situ evaluation of physical properties for carbon materials. *Carbon* 2002;40(5):767–80.
- 11) Muto S, Horiuchi S, Tanabe T. Local structural order in electron-irradiated graphite studied by high-resolution high-voltage electron microscopy. *J. Electron Microscopy* 1999; 48 (6): 767-776.
- 12) Inoue H, Muto S, Arai S, Wasada H, Umehara N. Microscopic origin of ultra-low friction coefficient between the wear track formed on carbon nitride coating and transfer layer on sliding ball in friction tests under dry N₂. *Surf. Coat. Technol.* 2017(Accepted).

第4章 密度汎関数法による CN_x 構造の窒素添加による不活性化の解析

4. 1 緒言

乾燥窒素雰囲気下で超低摩擦を示した CN_x の構造変化層と移着膜は、第2章及び第3章の STEM EELS 分析により、8at.%の窒素濃度、基底面サイズが最適化された平面構造であることを明らかにした。このような窒素が残存した構造変化層はグラフェンの微結晶構造で、化学的に不活性な構造であると考えられる。しかしながら、通常のグラファイトとは異なる構造であるが、その構造は明らかにされていない。窒素が残存した構造変化層が不活性な構造であることを示すため、窒素の役割を明らかにすることは重要である。

そこで、本章では sp^2 結合の CN_x 構造の安定化と窒素添加による不活性化を明らかにするため、微少なグラフェン構造のモデルと窒素をドーピングしたグラフェン構造のモデルを作成し、密度汎関数法を用いて構造を解析した。理論的に平均構造の安定性と結合特性を検証し、 CN_x 構造の安定化を明らかにした。グラフェンの微結晶構造に及ぼす窒素の影響を解析し、 CN_x 及び構造変化層の窒素添加による不活性化を明らかにした。

4. 2 計算方法

CN_x 構造の安定化を明らかにするために、量子化学計算を用いて、炭素の平均構造に含まれた窒素原子の結合状態の解析を理論的に行った。量子化学計算の方法論には密度汎関数法を使用した。

実際の CN_x の構造は非晶質であり、 sp^2 混成軌道及び sp^3 混成軌道をもつ不規則な結合状態であるとみなされるが、平均的な構造の特性を明らかにするため、グラフェンの微結晶構造あるいは四面体タイプのダイヤモンド構造を計算に用いた。密度汎関数法の計算は、GAUSSIAN 09 Suite program¹⁾を使用し、大型計算機は名古屋大学情報基盤センターに設置されている Fujitsu PRIMERGY CX400 computer を使用した。計算モデルの分子構造の可視化及び分子軌道の結合状態の等値面表示に、MOVIEW²⁾を使用した。

炭素のグラフェンの微結晶構造及びダイヤモンド構造について、それぞれの構造の中心部に窒素原子を置換したタイプを作成した。グラフェンの微結晶構造及びダイヤモンド構造ごとに2つのタイプの計算モデルを用いた。電荷の中性を保つため、構造の端と表面は水素で終端を行った。計算結果についてサイズ依存性の要素を排除するために、以下に示す異なるサイズの構造モデルを作成した。Fig. 4-1a-d に示すように、 $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ (Fig. 4-1a), $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$, 及び $\text{C}_{96}\text{H}_{24}$ のグラフェンの微結晶構造モデルを作成した。 $\text{C}_{23}\text{N}_1\text{H}_{12}$ (Fig. 4-1b), $\text{C}_{53}\text{N}_1\text{H}_{18}$ 及び $\text{C}_{95}\text{N}_1\text{H}_{24}$ は、窒素を置換したグラフェンの微結晶構造モデルとして作成した。また、 $\text{C}_{14}\text{H}_{24}$, $\text{C}_{30}\text{H}_{40}$ (Fig. 4-1c) 及び $\text{C}_{55}\text{H}_{60}$ のダイヤモンド構造モデルを作成した。 $\text{C}_{13}\text{N}_1\text{H}_{24}$, $\text{C}_{29}\text{N}_1\text{H}_{40}$ (Fig. 4-1d) 及び $\text{C}_{54}\text{N}_1\text{H}_{60}$ は窒素を置換したダイヤモンド構造モデルとして作成した。Fig. 4-1 以外の構造の外形は付録 Fig. A3 に示した。

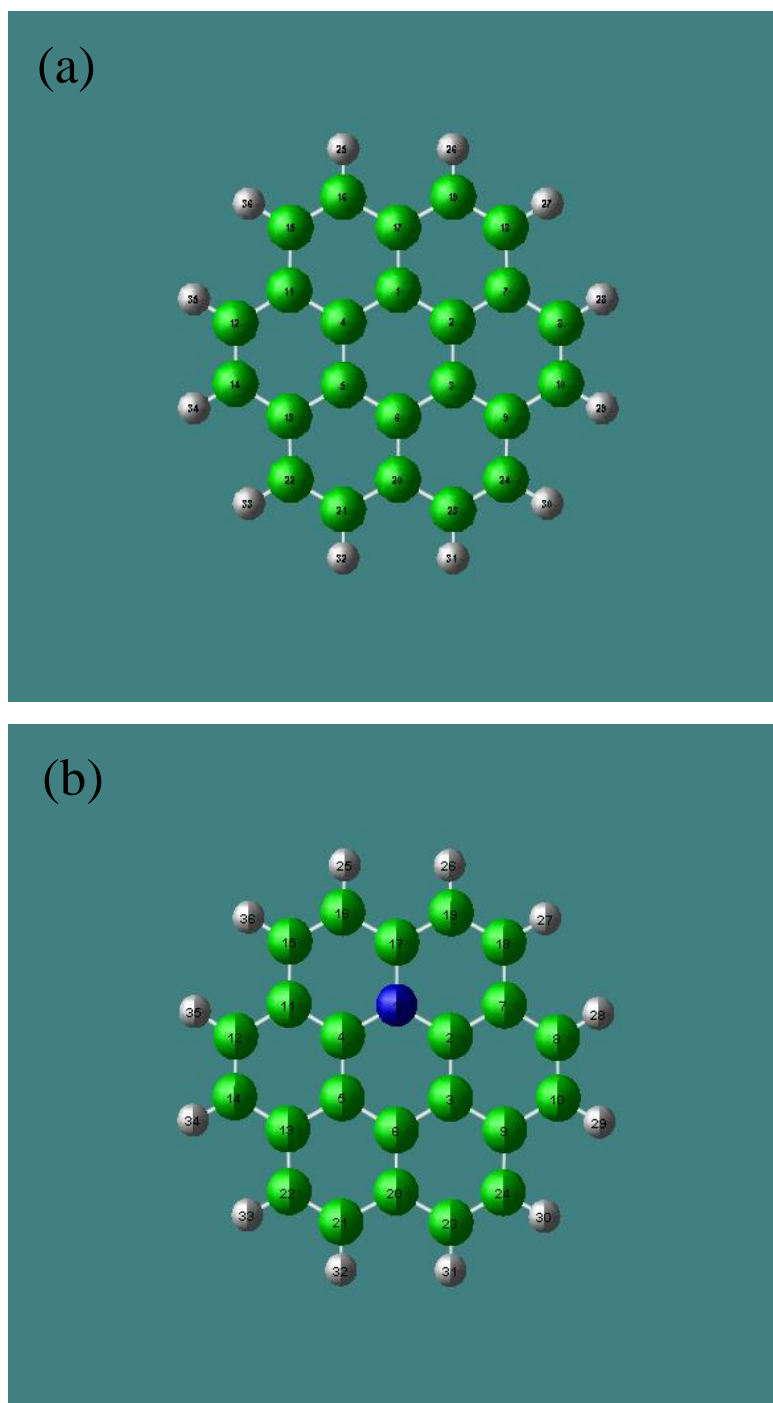


Fig. 4-1

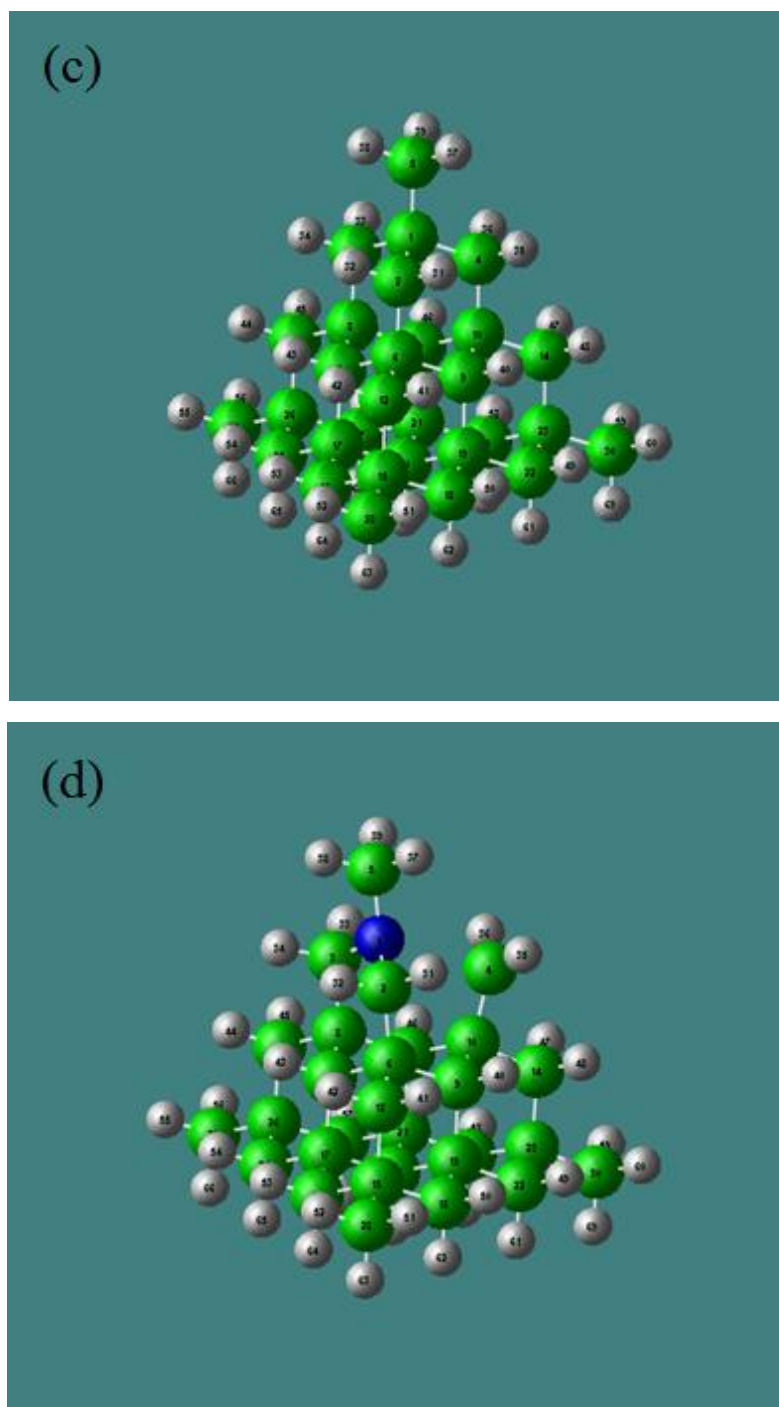


Fig. 4-1 Model structures of various hydrogen-terminated carbon layers and hydrogen-terminated carbon tetrahedral structures used in the theoretical calculations: (a) $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$, (b) $\text{C}_{23}\text{N}_1\text{H}_{12}$, (c) $\text{C}_{30}\text{H}_{40}$, and (d) $\text{C}_{29}\text{N}_1\text{H}_{40}$. The models were initially charge neutral and the figures show the final optimized structures. Green balls: carbon. Blue balls: nitrogen. White balls: hydrogen.

第4章 密度汎関数法による CN_x 構造の窒素添加による不活性化の解析

構造最適化計算の方法論は密度汎関数法の B3LYP 法³⁾を適用した．作成したモデルにおいて，B3LYP/6-31G** 及び UB3LYP/6-31G** レベルで十分に構造最適化の計算を行った．グラフェンの微結晶構造及びダイヤモンド構造の安定性と結合状態は，構造最適化された構造のトータルエネルギーや分子軌道を比較することによって見積もられた．

4. 3 計算結果及び考察

4. 3. 1 sp^2 結合の CN_x 構造の安定化

sp^2 混成軌道の CN_x 構造の安定性を示すために、 sp^2 混成軌道のグラフェンの微結晶構造及び sp^3 混成軌道のダイヤモンド構造のトータルエネルギーの比較を行った。Fig. 4-2 に構造最適化後の全モデルのトータルエネルギー値を示した。Table 4-1 に、Fig. 4-2 のトータルエネルギーの一原子当たりのエネルギーを示した。

各モデルのトータルエネルギーを比較すると、グラフェンの微結晶構造はダイヤモンド構造よりトータルエネルギーの負の値が大きく、構造が安定である事を示した。このときの一原子当たりのエネルギーを比較すると、グラフェンの微結晶構造 $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ は -696.9 eV/atom 、を示し、ダイヤモンド構造 $\text{C}_{14}\text{H}_{24}$ の -392.4 eV/atom 、 $\text{C}_{30}\text{H}_{55}$ の -453.8 eV/atom 及び $\text{C}_{55}\text{H}_{60}$ の 504.5 eV/atom と比較して、負の値が大きかった。

さらに、窒素をドーピングした構造において、Table 4-1 の一原子当たりのエネルギーより、グラフェンの微結晶構造 $\text{C}_{23}\text{N}_1\text{H}_{12}$ はダイヤモンド構造 $\text{C}_{13}\text{N}_1\text{H}_{24}$ 、 $\text{C}_{29}\text{N}_1\text{H}_{40}$ 及び $\text{C}_{54}\text{N}_1\text{H}_{60}$ と比較して、負の値は大きく、構造が安定であることを示した。従って、グラフェンの微結晶構造は、ダイヤモンド構造と比較して、構造サイズの依存性によらず、安定である事を示した。グラフェンの微結晶構造の比較において、窒素をドーピングした構造は炭素のみの構造より安定であることを示した。

次に、窒素をドーピングしたグラフェンの微結晶構造において、窒素と周囲の炭素との結合特性を解析した。Fig. 4-3a 及び b に、窒素をドーピングしたグラフェンの微結晶構造は π 軌道を示した。窒素と周囲の第一隣接炭素原子は π 結合を形成した。この π 軌道は -12.5 eV を示し、構造最適化後の単層炭素構造で複数形成される π 軌道の中で、負の値が最も大きく、最も安定な π 軌道であることを示した。このような窒素と周囲の第一隣接炭素原子が結合した π 軌道の傾向は、大きな構造サイズの $\text{C}_{53}\text{N}_1\text{H}_{18}$ 及び $\text{C}_{95}\text{N}_1\text{H}_{24}$ の構造においても同様な傾向を示した。このときの π 軌道は付録 Fig. A4 に示し

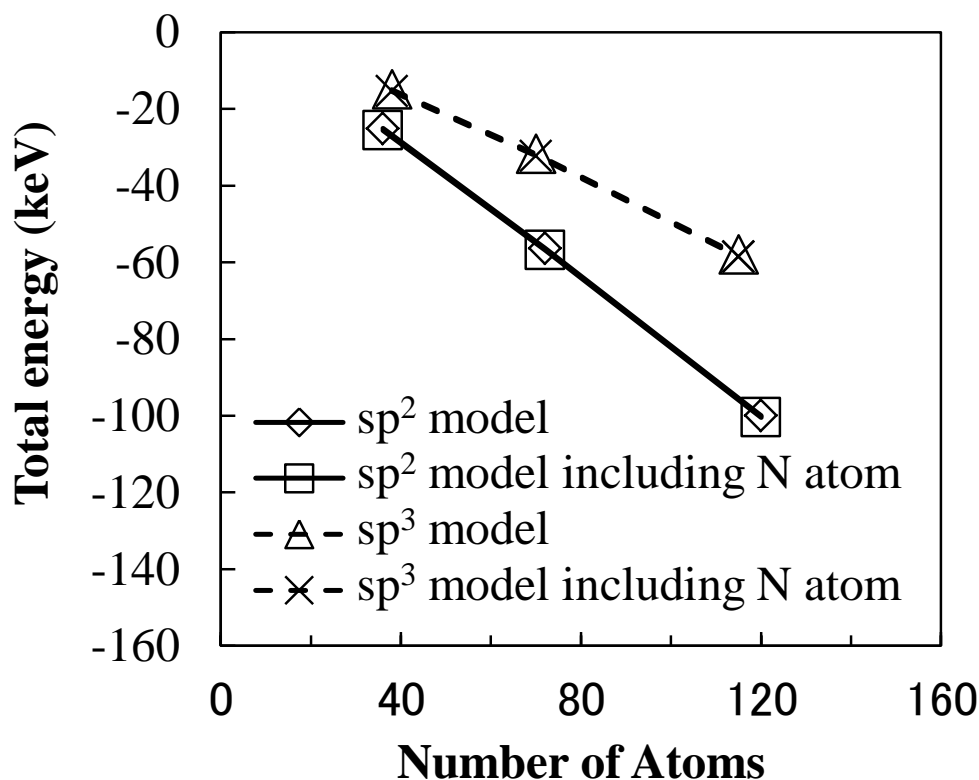


Fig. 4-2 Total energy as a function of the number of atoms in the monolayer structure (sp^2) and diamond structure (sp^3). The total energies of the optimized structures shown in Fig. 4-1(a)–(d) and Fig. A3(a)–(i) are plotted here. The H-terminated carbon monolayers ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$, $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$, and $\text{C}_{96}\text{H}_{24}$) are plotted as sp^2 model data. N-containing H-terminated carbon monolayers ($\text{C}_{23}\text{N}_1\text{H}_{12}$, $\text{C}_{53}\text{N}_1\text{H}_{18}$, and $\text{C}_{95}\text{N}_1\text{H}_{24}$) are plotted as sp^2 models including nitrogen. H-terminated diamond structures ($\text{C}_{14}\text{H}_{24}$, $\text{C}_{30}\text{H}_{40}$, and $\text{C}_{55}\text{H}_{60}$) are plotted as sp^3 models. N-containing diamond structures ($\text{C}_{13}\text{N}_1\text{H}_{24}$, $\text{C}_{29}\text{N}_1\text{H}_{40}$, $\text{C}_{54}\text{N}_1\text{H}_{60}$, and $\text{C}_{54}\text{N}_1\text{H}_{60}$) are plotted as sp^3 models including nitrogen.

Table 4-1 Total energy per atom of the monolayer (sp^2) and diamond (sp^3) structures. Using the total energies of the optimized structures shown in Fig. 4-1a–d and Fig. A3a–i, the total energy per atom was calculated.

Model	Total energy (eV/atom)	Atom	type
$\text{C}_{24}\text{H}_{12}$	-696.9	36	sp^2 model
$\text{C}_{54}\text{H}_{18}$	-781.9	72	sp^2 model
$\text{C}_{96}\text{H}_{24}$	-833.0	120	sp^2 model
$\text{C}_{23}\text{N}_1\text{H}_{12}$	-709.4	36	sp^2 model including N atom
$\text{C}_{53}\text{N}_1\text{H}_{18}$	-788.2	72	sp^2 model including N atom
$\text{C}_{95}\text{N}_1\text{H}_{24}$	-836.8	120	sp^2 model including N atom
$\text{C}_{14}\text{H}_{24}$	-392.4	38	sp^3 model
$\text{C}_{30}\text{H}_{40}$	-453.8	70	sp^3 model
$\text{C}_{55}\text{H}_{60}$	-504.5	115	sp^3 model
$\text{C}_{13}\text{N}_1\text{H}_{24}$	-404.3	38	sp^3 model including N atom
$\text{C}_{29}\text{N}_1\text{H}_{40}$	-460.3	70	sp^3 model including N atom
$\text{C}_{54}\text{N}_1\text{H}_{60}$	-508.5	115	sp^3 model including N atom
$\text{C}_{54}\text{N}_1\text{H}_{60}$	-508.5	115	sp^3 model including N atom

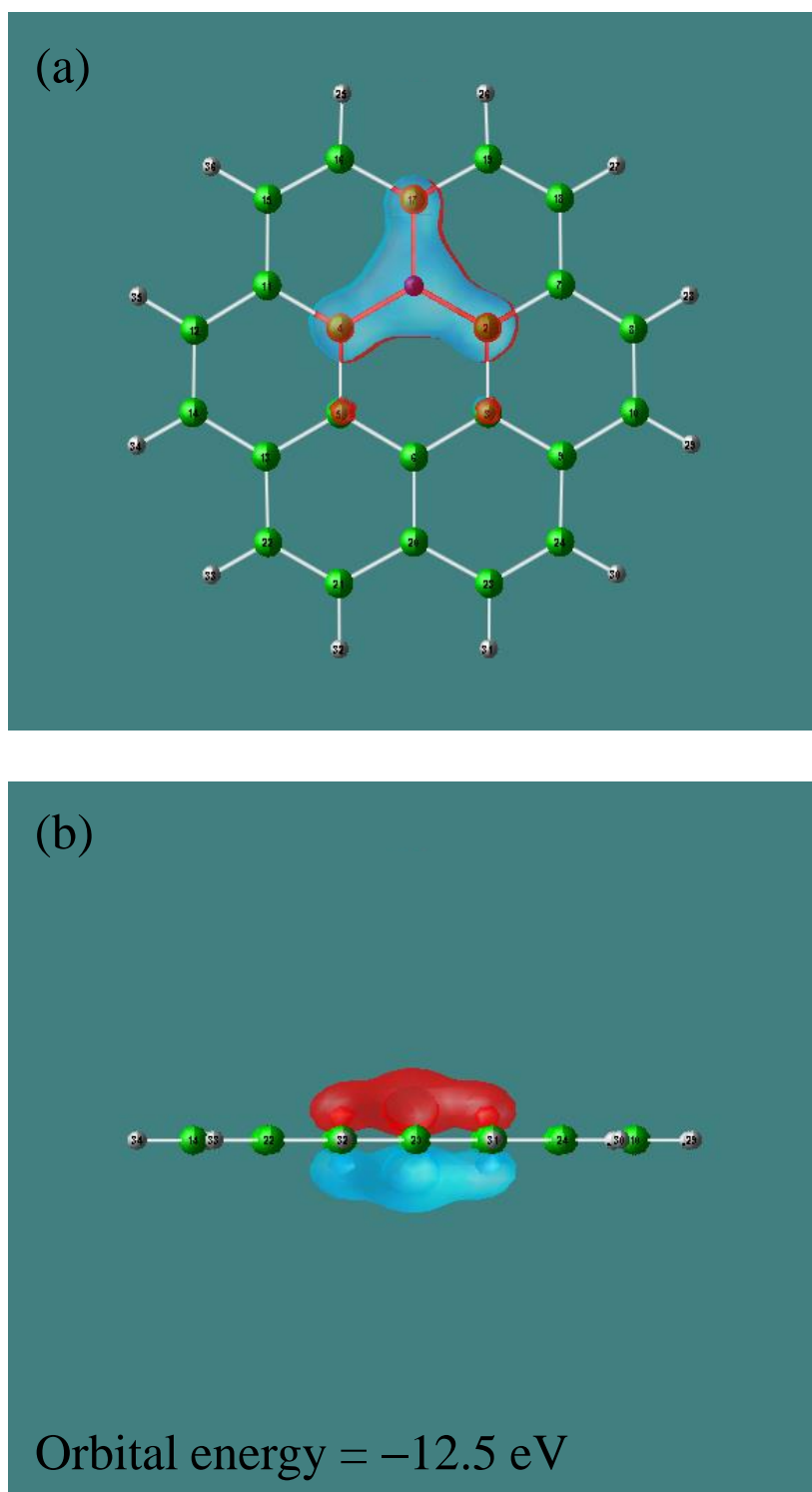


Fig. 4-3 Analysis of the molecular orbital of the carbon monolayer $\text{C}_{23}\text{N}_1\text{H}_{12}$. Structural diagrams of the orbital of the π bond between the nitrogen atom and the first neighbor carbon atoms: (a) front view and (b) side view.

第4章 密度汎関数法による CN_x 構造の窒素添加による不活性化の解析

た．このように，窒素は炭素原子と π 結合を形成することから sp^2 混成軌道の割合が多い CN_x 構造は，窒素をドーピングしたグラフェンの微結晶構造のように安定であると示唆される．

4. 3. 2 窒素添加による CN_x 構造の不活性化

窒素の余分な電子の効果及び窒素添加による CN_x 構造の不活性化を考察するため、 $\text{C}_{23}\text{N}_1\text{H}_{12}$ において差電子密度解析を行った。その結果を Fig. 4-4 に示した。差電子密度の算出方法は、モデル $\text{C}_{23}\text{N}_1\text{H}_{12}$ の電子密度を基準に、窒素原子位置が空乏した構造 $\text{C}_{23}\text{H}_{12}$ 及び窒素原子単体の構造の電子密度を差し引いた⁴⁾。これらの構造の原子座標は全て同じとすることで電子密度変化を空間分布上でみられるように行った。青色部分が窒素原子単体の電子密度の空間分布を示し、赤色部分が $\text{C}_{23}\text{N}_1\text{H}_{12}$ モデルに取り込まれた後の電子密度の位置を示した。窒素の余分な電子は窒素原子の位置で局在化を示さなかった。この余分な電子は基底面の炭素原子上に広く分散した。この余分な電子は、部分的に第1隣接炭素原子で反結合成分の領域に分散し、第2隣接炭素原子及び第3隣接炭素原子の p_z 軌道の結合成分に分散した。また、グラフェンの微結晶構造を大きくした場合についても、窒素の余分な電子は同様の分散傾向を示し、基底面全体に分散した。その結果は付録 Fig. A5 に示した。周囲の炭素数が増加した場合、多くの炭素に平均的に分散し、水素終端近くの最外周の炭素まで分散した。周囲にある炭素が多い場合、炭素1原子あたりに割あてられる電子は少ない事が示された。このような窒素の余分な電子は窒素原子の周囲の炭素原子に分散する傾向と示唆される。グラファイト構造の基底面の炭素は、電子で充足されていない p_z 軌道があり、電子を充足するために化学的に活性であるが、このような充足されていない軌道に窒素の余分な電子が充足した場合、不活性な表面を形成すると示唆される。顕著な化学結合特性を変えることなく、このような電子が充足されていない p_z 軌道に余分な電子が充足されたとした場合、グラフェンの微結晶構造は、摩擦係数の増加の要因と考えられる表面の汚染物に対して、化学的に不活性を示すと示唆される。今回の差電子密度解析の結果を考慮した場合、窒素は周囲の炭素 10-20 個の小さな基底面全体に最も効果的に不活性にするとみなされる。超低摩擦を示した場合、STEM EELS 分析で得られた基底面サイズ 1nm の構造変化層

第4章 密度汎関数法による CN_x 構造の窒素添加による不活性化の解析

及び移着層は、8at.%の窒素濃度でこのような不活性化が平均的に生じると示唆される。

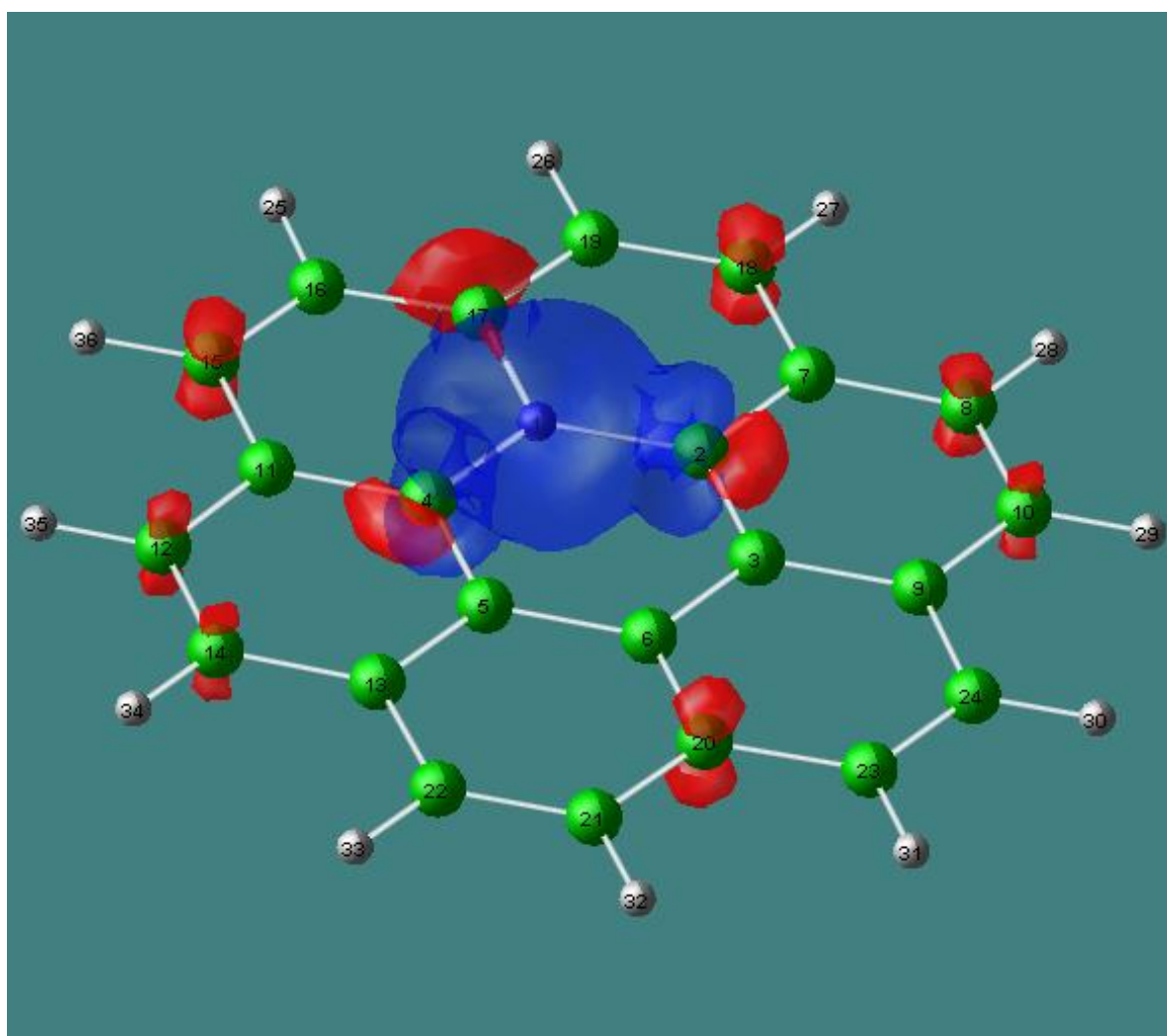


Fig. 4-4 Difference in the spatial charge distributions between the optimized $\text{C}_{23}\text{H}_{12}$ structure and the carbon portions of the carbon monolayer $\text{C}_{23}\text{H}_{12}$ without a nitrogen atom N_1 and with a single (neutral) nitrogen atom at the same atomic position. 3D surface layer representation at the threshold of 0.01 electron/a.u.³ for electron-excess areas (red) and -0.01 electron/a.u.³ for electron-deficient areas (blue). The electron-excess areas are shown around the first neighbor carbon atoms (C2, C4, and C17) of the nitrogen atom (N_1) and the carbon atoms (C8, C10, C12, C14, C15, C18, and C20) of the outermost circumference. (1 a.u. = 5.292×10^{-11} m).

4. 4 結言

第2章及び第3章で得られた CN_x 膜の乾燥窒素雰囲気下の繰り返し摩擦中に形成される構造変化層と移着膜は窒素が残存し，グラファイトの構造と異なることが示唆されるため，グラフェンの微結晶構造及びダイヤモンド構造のモデルを作成し，密度汎関数法を用いて， sp^2 結合の CN_x 構造の安定化と窒素添加による不活性化を解析し，以下の事を明らかにした⁵⁾。

- (1)密度汎関数法による構造最適化後のトータルエネルギーの比較より，グラフェンの微結晶構造がダイヤモンド構造より安定であり，窒素をドーピングした微結晶構造が最も安定である事を明らかにした。また， π 軌道のエネルギー準位より，グラフェンの微結晶構造 $\text{C}_{23}\text{N}_1\text{H}_{12}$ の π 結合の分子軌道において，窒素と第一隣接炭素と形成した π 結合の分子軌道が最もエネルギー準位が低く，窒素周囲の結合状態が安定である事を明らかにした。基底面サイズを大きくした場合の構造 $\text{C}_{53}\text{N}_1\text{H}_{18}$ 及び $\text{C}_{95}\text{N}_1\text{H}_{24}$ においても，同様に窒素と第一隣接炭素と形成した π 結合の分子軌道が最もエネルギー準位が低い値を示し， π 結合が安定であることを示した。トータルエネルギー及び π 軌道のエネルギー準位より， sp^2 結合の CN_x 構造は安定であることを明らかにした。
- (2)窒素原子をドーピングしたグラフェンの微結晶構造 $\text{C}_{23}\text{N}_1\text{H}_{12}$ の差電子密度解析より，窒素の余分な電子は，基底面の π 結合成分の空いた p_z 軌道領域を埋めるように周囲の炭素に分散した。グラファイト構造の炭素の基底面は，電子で充足されていない p_z 軌道により，活性な表面であるが，このような充足されていない軌道が窒素の余分な電子により埋められ，不活性な表面を形成したと示唆される。基底面サイズを大きくした場合の構造 $\text{C}_{53}\text{N}_1\text{H}_{18}$ 及び $\text{C}_{95}\text{N}_1\text{H}_{24}$ の差電子密度解析により，窒素の余分な電子は，同様に周囲の炭素に分散し，微結晶全体全面において不活性化した事が示唆された。 $\text{C}_{23}\text{N}_1\text{H}_{12}$ モデルで示された窒素が周囲の 10-20 個の炭素原子の p_z 軌道を最も効果的に不活性にしたとみなされた。超低摩擦を示した場合、STEM EELS 分析で得られた

第4章 密度汎関数法による CN_x 構造の窒素添加による不活性化の解析

基底面サイズ 1nm の構造変化層及び移着層は、 $8\text{at.}\%$ の窒素濃度でこのような不活性化が平均的に生じると示唆される。

4. 5 参考文献

- 1) Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. Gaussian-09 2009, Revision A.01. Gaussian, Inc, Wallingford.
- 2) Wasada H, Tsutsui Y, Hashimoto T, Funahashi S. Theoretical study of acetonitrile-exchange reactions on hexasolvated divalent cations in the first transition series elements. *Int J Quant Chem* 2009;109(10): 2208–26.
- 3) Becke AD. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys* 1993;98:5648–52.
- 4) Miyabe Y, Yoshida T, Muto S, Kiyobayashi T, Wasada H. Hydrogen trapping state associated with the low temperature thermal desorption spectroscopy peak in hydrogenated nanostructured graphite. *J Appl Phys* 2008;104:044311.
- 5) Inoue H, Muto S, Arai S, Wasada H, Umehara N. Microscopic origin of ultra-low friction coefficient between the wear track formed on carbon nitride coating and transfer layer on sliding ball in friction tests under dry N_2 . *Surf. Coat. Technol.* 2017(Accepted).

第5章 結論

CN_x膜の摩擦による構造変化層と超低摩擦メカニズムの関係を明らかにするため、乾燥窒素雰囲気下の繰り返し摩擦による CN_x膜ディスクの摩耗痕及び相手窒化ケイ素球への移着膜の構造について、STEM-EELS を用いて nm スケールの局所表面領域の構造分析を行った。具体的にはプラズモンエネルギーと炭素及び窒素の K 殻電子励起スペクトルを解析した。

CN_x膜の乾燥窒素雰囲気下繰り返し摩擦中に形成される構造変化層の不活性な構造を明らかにするため、グラフェンの微結晶構造のモデルと窒素をドーピングしたグラフェンの微結晶構造のモデルを作成し、化学的な結合と電子状態を解析した。

以下に得られた主な結論を述べる。

1. 乾燥窒素雰囲気下摩擦後の摩耗痕のプラズモンピーク分析による構造変化の特徴

乾燥窒素雰囲気下で超低摩擦を示した摩耗痕の σ プラズモンピークのエネルギーは、約 10nm 付近の深さから摩耗痕の表面に向かって、24.6 eV から 23.8 eV に減少した。10nm 以上の深さにおいて摩耗痕の σ プラズモンピークのエネルギーは一定であった。一方、大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動被膜の σ プラズモンピークのエネルギーは 24.6 eV を示し、深さによらず一定であった。

炭素系材料の σ プラズモンピークと密度の関係を本 CN_x膜に適用した場合、CN_x膜の密度は約 2.15 g/cm³ と推定され、超低摩擦を示した場合の摩耗痕表面の密度は繰り返し摩擦により 2.05 g/cm³ まで減少した。一方、大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動部の被膜において、密度は約 2.15 g/cm³ と推定され、深さによらず密度は変化しなかった。

さらに、 σ プラズモンピークと sp³ 結合の割合の経験式を適用した場合、CN_x膜の sp³ 結合の割合は約 20% と推定され、超低摩擦を示した場合の摩耗痕表面の sp³ 結合の割合は繰り返し摩擦により 10% まで減

少した．一方，大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動部の被膜において， sp^3 結合の割合は約 20%と推定され，深さによらず sp^3 結合の割合は変化しなかった．大気中で摩擦された摩耗痕は未摺動部の被膜と同じ構造であることが推定された． sp^3 結合の割合が減少した摩耗痕の表面は sp^2 結合の割合が相対的に多い構造と示唆される．

このような密度が低下した摩耗痕の表面構造について 炭素系材料の σ プラズモンピークと基底面サイズ L_{10} の関係及び， σ プラズモンピークと基底面の面間距離 d_{002} の関係を本 CN_x 膜に適用した場合， CN_x 膜の基底面サイズは約 4nm と推定され，超低摩擦を示した摩耗痕の表面は繰り返し摩擦中に約 1nm の基底面サイズまで変化したと推定された．また，深さ 10nm 以上の摩耗痕内部の基底面の面間距離が 0.348nm と推定され，摩耗痕の表面の面間距離は 0.352nm まで変化したと推定された．一方，大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動被膜において基底面サイズは 4nm，面間距離は 0.348nm と推定され，深さによらず変化しなかったと推定された．このように，乾燥窒素雰囲気下の繰り返し摩擦中に，摩耗痕の基底面構造は粉碎され，面間距離は増加し，超低摩擦を示したと示唆される．

2. 乾燥窒素雰囲気下摩擦後の摩耗痕の K 殻電子励起スペクトル分析による構造変化及び移着膜構造の特徴

炭素及び窒素の K 殻電子励起スペクトルの分析より，未摺動被膜の窒素濃度は深さによらず約 15at.%と一定であった．超低摩擦を示した場合，摩耗痕の表面と移着膜全域の窒素濃度は 8at.%まで減少した．

基底面の平面構造と湾曲構造に関係する 285 eV の C=C π^* ピーク強度及び 286-288 eV の残差強度の面積強度解析より，超低摩擦を示した場合，摩耗痕の表面側の π^* ピーク強度は深さ 10nm 以上の π^* ピーク強度と比較し，15%増加した．移着膜全体の π^* ピーク強度は，摩耗痕

表面より更に増加した．一方，大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動被膜の π^* ピーク強度は深さによらず一定であった．

超低摩擦を示した摩耗痕の残差ピーク強度は深さ 10nm 以上の残差ピーク強度と比較し，20%減少した．移着膜全体の残差ピーク強度は，摩耗痕表面より更に減少した．一方，大気中で摩擦された摩耗痕及び未摺動被膜の残差ピーク強度は深さによらず一定であった．このように超低摩擦を示した場合、 π^* ピーク強度の増加及び残差ピークの減少により，摩耗痕の表面と移着膜全体の基底面構造は平面化傾向を示し，基底面の湾曲成分が減少したことが示唆される．特に移着膜の湾曲成分の減少傾向は顕著にあらわれた．一方，大気中で摩擦した摩耗痕は，湾曲成分に顕著な変化はみられず，未摺動部被膜の構造と同じであると推定された．

超低摩擦を示した場合の移着膜の σ プラズモンピークのエネルギーは，未摺動部被膜と比較して，表面は 23.6 eV，それより深い位置で 23.1 eV まで減少した．移着膜全域の σ プラズモンピークのエネルギーは，超低摩擦を示した摩耗痕表面のように減少した．炭素系材料の σ プラズモンピークと基底面サイズ L_{10} の関係を CN_x 膜に適用した場合，約 1nm 以下の基底面サイズに変化したと推定された．

乾燥窒素雰囲気下で繰り返し摩擦された摩耗痕表面と移着膜について，接触部の局所構造は，窒素濃度，基底面サイズ， sp^2 結合の割合が最適化された平面構造に変化したようにみなされる．摩擦中は乾燥窒素ガスを常に供給していたため，構造変化過程に摩耗痕と移着膜の構造に窒素は含まれたとみなされる．

3. sp^2 結合の CN_x 構造の安定化と窒素添加による不活性化

密度汎関数法による構造最適化後のトータルエネルギーの比較より，グラフェンの微結晶構造がダイヤモンド構造より安定であり，窒素をドーピングした微結晶構造が最も安定である事を明らかにした．また，構

造のエネルギー準位の比較より，グラフェンの微結晶構造 $C_{23}N_1H_{12}$ の π 結合の分子軌道において，窒素と第 1 隣接炭素と形成した π 結合の分子軌道が最もエネルギー準位が低く，窒素周囲の結合状態が安定である事を明らかにした．基底面サイズを大きくした場合の構造 $C_{53}N_1H_{18}$ 及び $C_{95}N_1H_{24}$ においても同様に窒素と第一隣接炭素と形成した π 結合の分子軌道が最もエネルギー準位が低い値を示した．

窒素原子をドーピングしたグラフェンの微結晶構造 $C_{23}N_1H_{12}$ の差電子密度解析より，窒素の余分な電子は，基底面の π 結合成分の空いた p_z 軌道領域を埋めるように周囲の炭素に分散した．グラファイト構造の炭素の基底面は，電子で充足されていない p_z 軌道により，活性な表面であるが，このような充足されていない軌道が窒素の余分な電子により埋められ，不活性な表面を形成したと示唆される．基底面サイズを大きくした場合の構造 $C_{53}N_1H_{18}$ 及び $C_{95}N_1H_{24}$ の差電子密度解析により，窒素の余分な電子は，同様に周囲の炭素に分散し，微結晶全体において不活性化する事が示唆される． $C_{23}N_1H_{12}$ モデルで示される窒素が周囲の 10・20 個の炭素原子の p_z 軌道を最も効果的に不活性にするとみなされる．

この置換された窒素原子が，摩擦係数を上昇させるとみなされる汚染物の化学的な吸着に対して，構造変化層のグラフェン微結晶構造の大部分の炭素原子を不活性にしたと示唆される．

4. CN_x 膜の超低摩擦メカニズムと局所領域の構造変化層及び移着層の関係

以上 1~3 より，STEM EELS による CN_x の構造変化層と移着膜の局所領域の構造分析と，密度汎関数法による窒素添加のカーボン構造の差電子密度の比較より，窒素添加に伴うグラフェンシートの不活性化から超低摩擦メカニズムについて検討した．超低摩擦メカニズムと窒素が残存した構造変化層及び移着層を以下の様にまとめる．Fig. 5-1 に

CN_x の乾燥窒素雰囲気中の摩擦と構造変化のモデルを示した．乾燥窒素中で CN_x 膜と窒化ケイ素球を繰り返し摩擦すると，CN_x 膜が構造変化及び摩耗し，残存した摩耗痕の表面が構造変化する．Si₃N₄ 球に移着膜が形成される．このような構造変化層について，被膜の sp² 混成及び sp³ 混成軌道を含む不規則な構造が繰り返し摩擦中に粉碎され，グラフェンの微結晶構造が摩耗痕と移着膜に形成される．このようなグラフェンの微結晶構造は摩擦表面に移着しやすい状態となる．繰り返し摩擦された接触部の局所構造は，窒素濃度，基底面サイズ，sp² 結合の割合が最適化された平面構造に変化する．繰り返し摩擦中の面圧下によってこのような構造変化層は形成される．摩擦係数を上昇させると示唆される汚染物の化学的な吸着に対して，構造変化層に残存した窒素の電子は，基底面のπ結合成分の空いた p_z 軌道領域に埋まり，π結合成分の p_z 軌道領域を充足し，大部分の炭素原子を不活性にする．繰り返し摩擦中に，このような構造変化層は摩耗痕表面や移着膜間で移着をくりかえし，超低摩擦を発現する．

以上の本研究の結果に基づくと，カーボン系硬質膜の超低摩擦には，グラフェン微結晶の基底面の不活性化が重要と考えられる．今後超低摩擦の材料を開発するにあたって，窒素を添加した不活性な表面のように，ナノ構造の制御に着目することが重要であると考えられる．

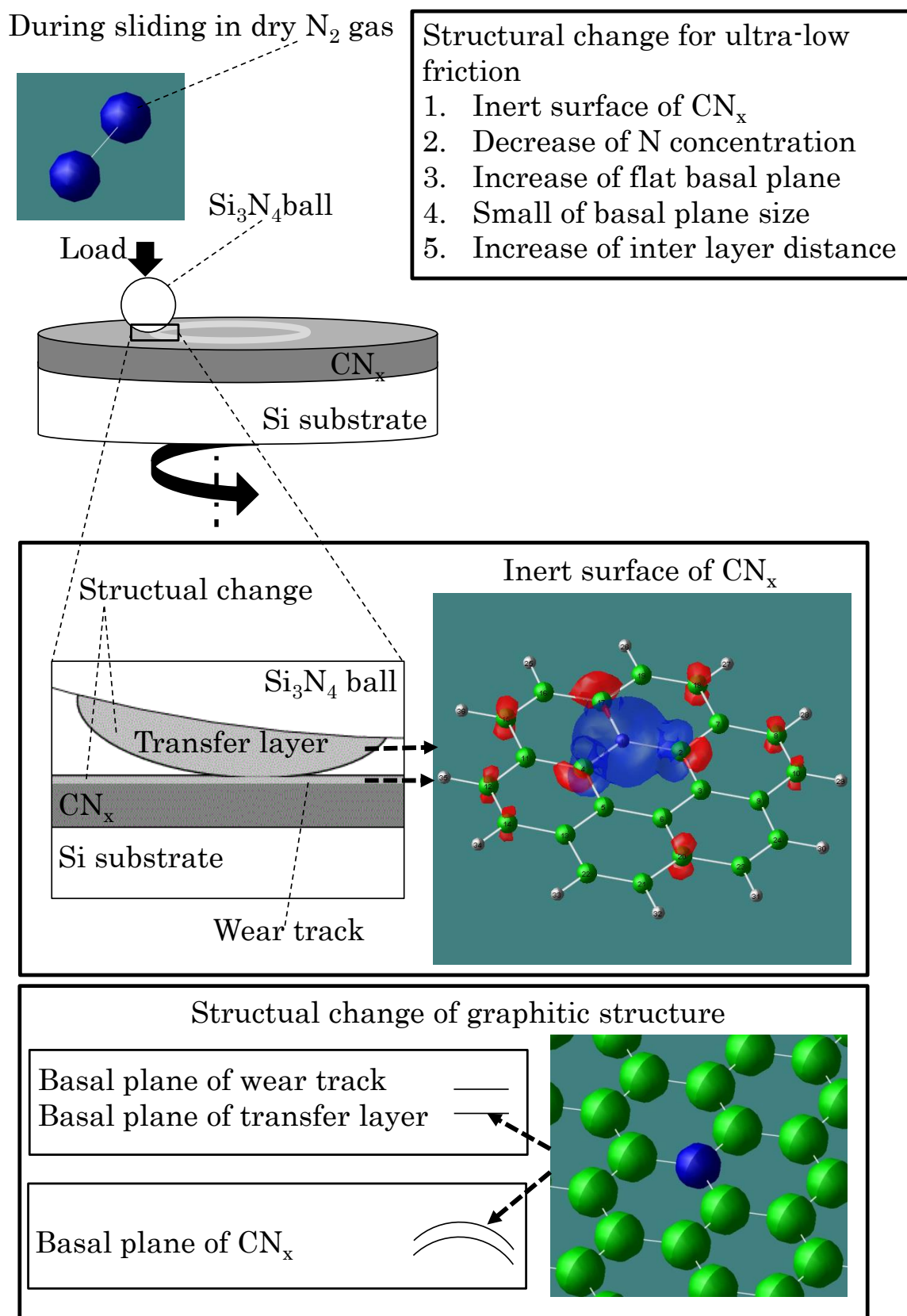


Fig. 5-1 Sliding model of CN_x for ultra-low friction in dry N₂ gas.

謝 辞

本研究をまとめるにあたり，終始丁寧なご指導を賜りました．様々な助言もしていただきました．名古屋大学 大学院工学研究科 機械理工学専攻 梅原徳次教授に深く感謝の意を表します．

本研究をまとめるにあたり，特に炭素系硬質膜の構造について STEM EELS の分析と構造に関する量子化学計算の有益なご指導ならびにご助言を賜りました未来材料・システム研究所 高度計測技術実践センター・電子顕微鏡計測部 武藤俊介教授，荒井重勇特任准教授に深く感謝の意を表します．

研究室での研究活動を遂行するにあたり，研究室の実験装置の使用ならびに実験で有益なご指導を賜りました岐阜大学 工学部 機械工学科 上坂裕之教授に深く感謝の意を表します．

本研究をまとめるにあたり，名古屋大学 工学研究科マイクロ・ナノシステム工学専攻 伊藤伸太郎准教授，名古屋大学 大学院情報科学研究科 複雑系科学専攻 張 賀東准教授に深く感謝の意を表します．

本研究をまとめるにあたり，大型計算機の使用法，量子化学理論及び分子構造計算の有益なご指導ならびにご助言を賜りました岐阜大学 地域科学研究科 和佐田裕昭教授，情報基盤センター 高橋 一郎氏に深く感謝の意を表します．

研究室での研究活動を遂行するにあたり，研究室の分析機器や実験設備の使用で大変お世話になりました秋田大学 大学院工学資源学研究科 機械工学専攻 野老山貴行准教授，名古屋大学技術職員 千田進幸氏に深く感謝の意を表します．

研究室での研究活動を遂行するにあたり，様々な価値観を知る機会となりました梅原研究室の学生の皆様に心から感謝の意を表します．

付録

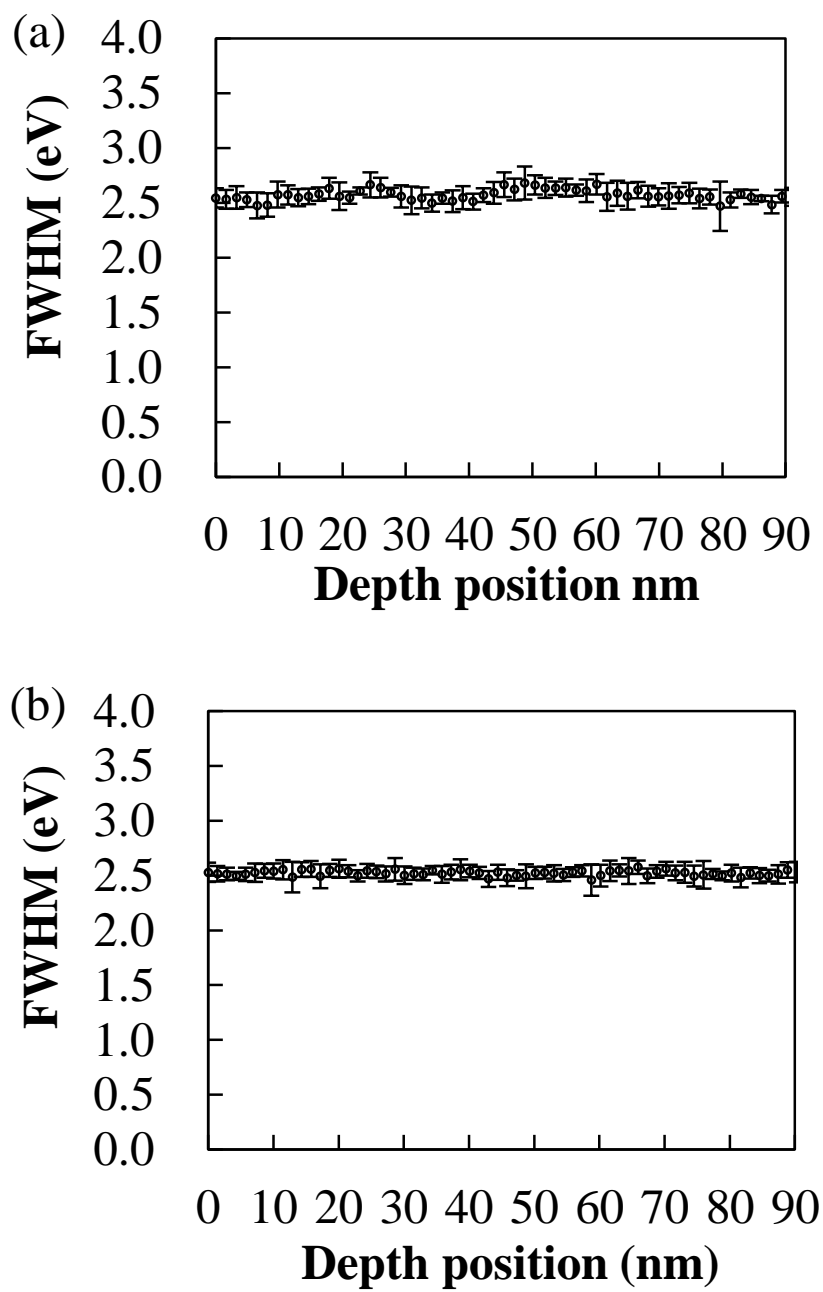


Fig. A1

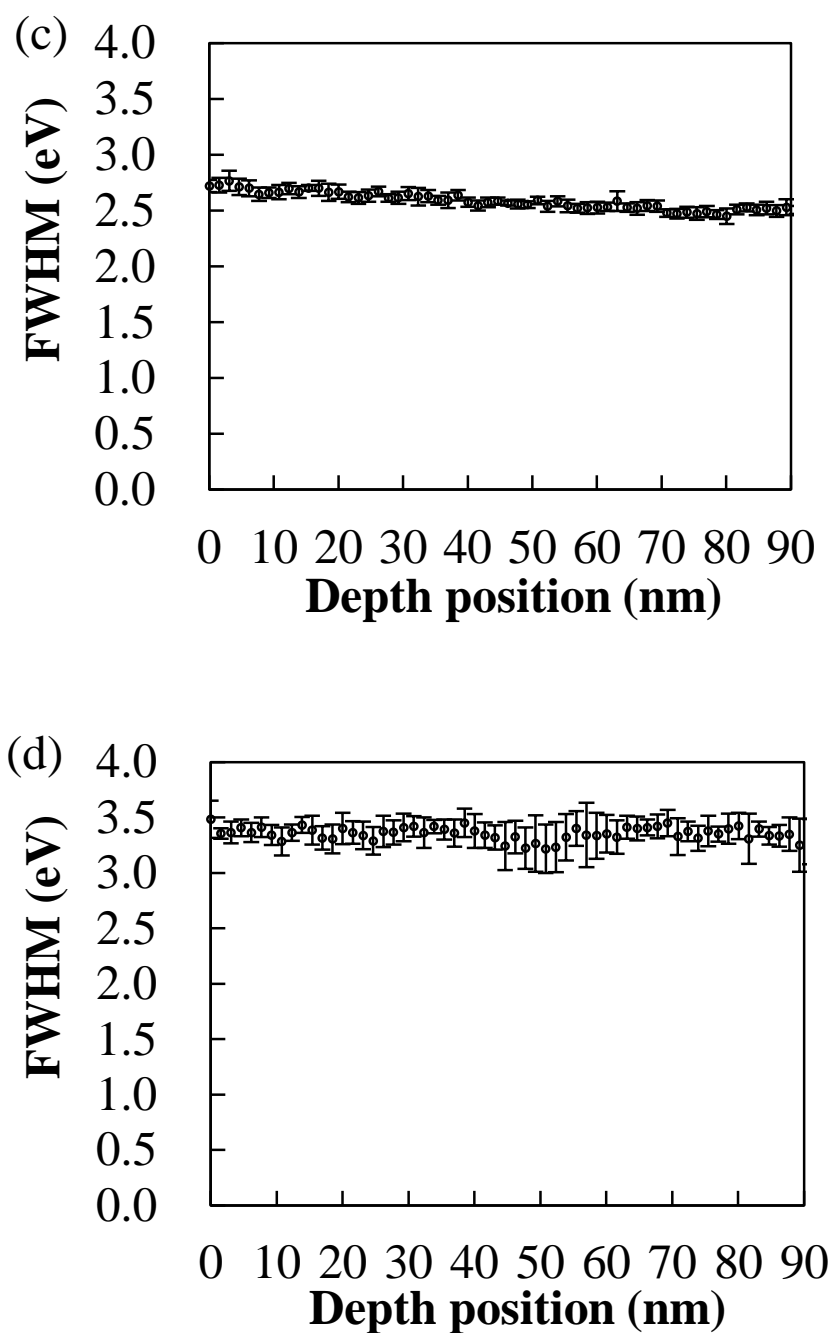


Fig. A1 Full-width at half-maximum (FWHM) of the π^* peak as a function of depth. Wear track formed on CN_x after sliding under (a) dry N_2 and (b) air. (c) Non-contact area after sliding under dry N_2 . (d) Transfer layer on Si_3N_4 ball after sliding under dry N_2 .

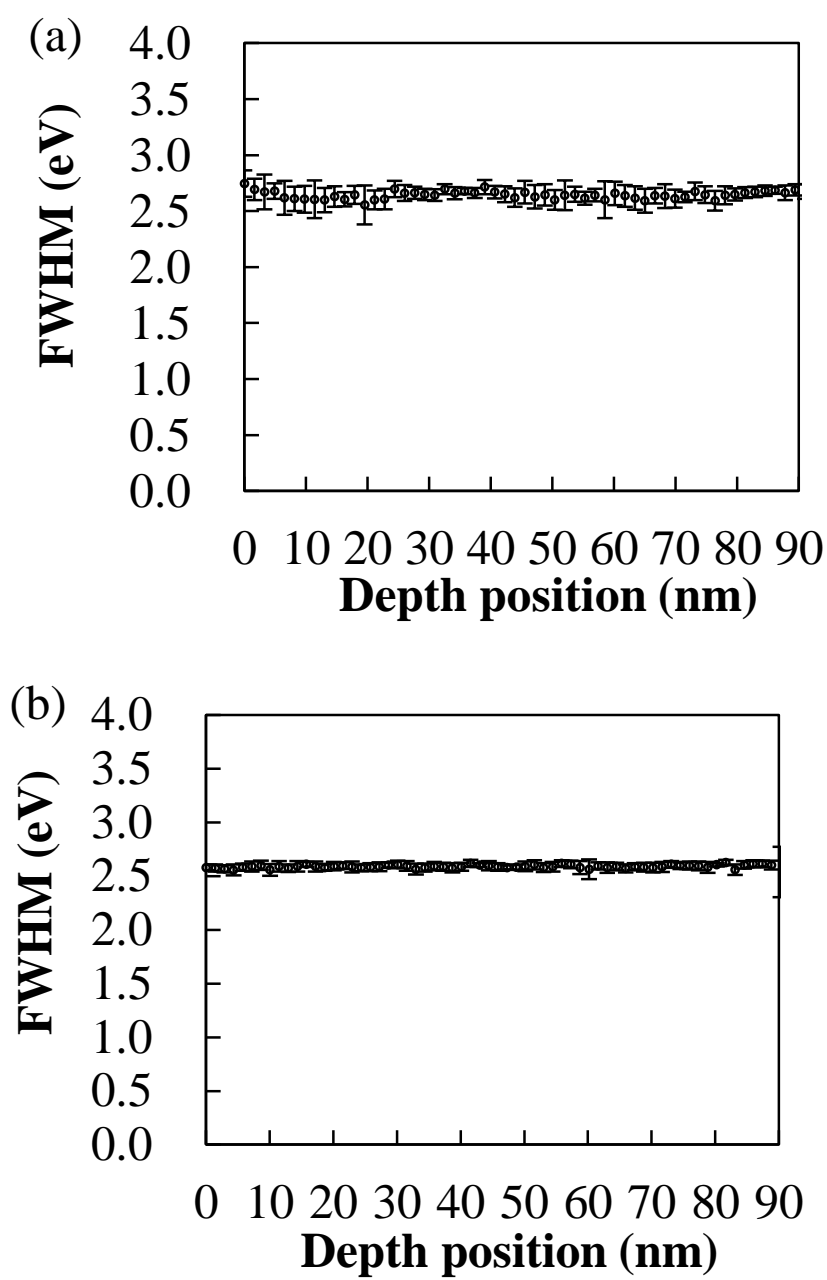


Fig. A2

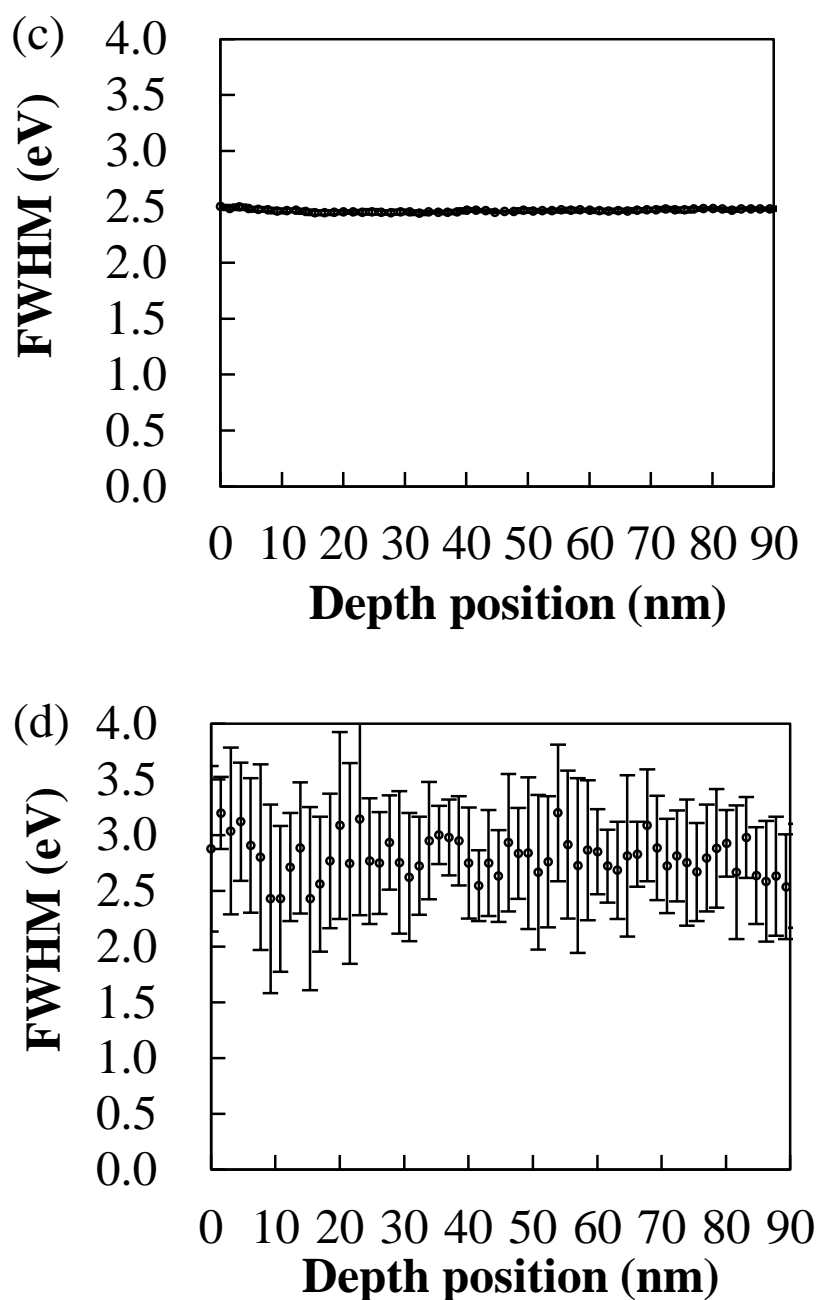


Fig. A2 Full-width at half-maximum (FWHM) of the residual peak as a function of depth. Wear track formed on CN_x after sliding under (a) dry N_2 and (b) air. (c) Non-contact area after sliding under dry N_2 . (d) Transfer layer on Si_3N_4 ball after sliding under dry N_2 .

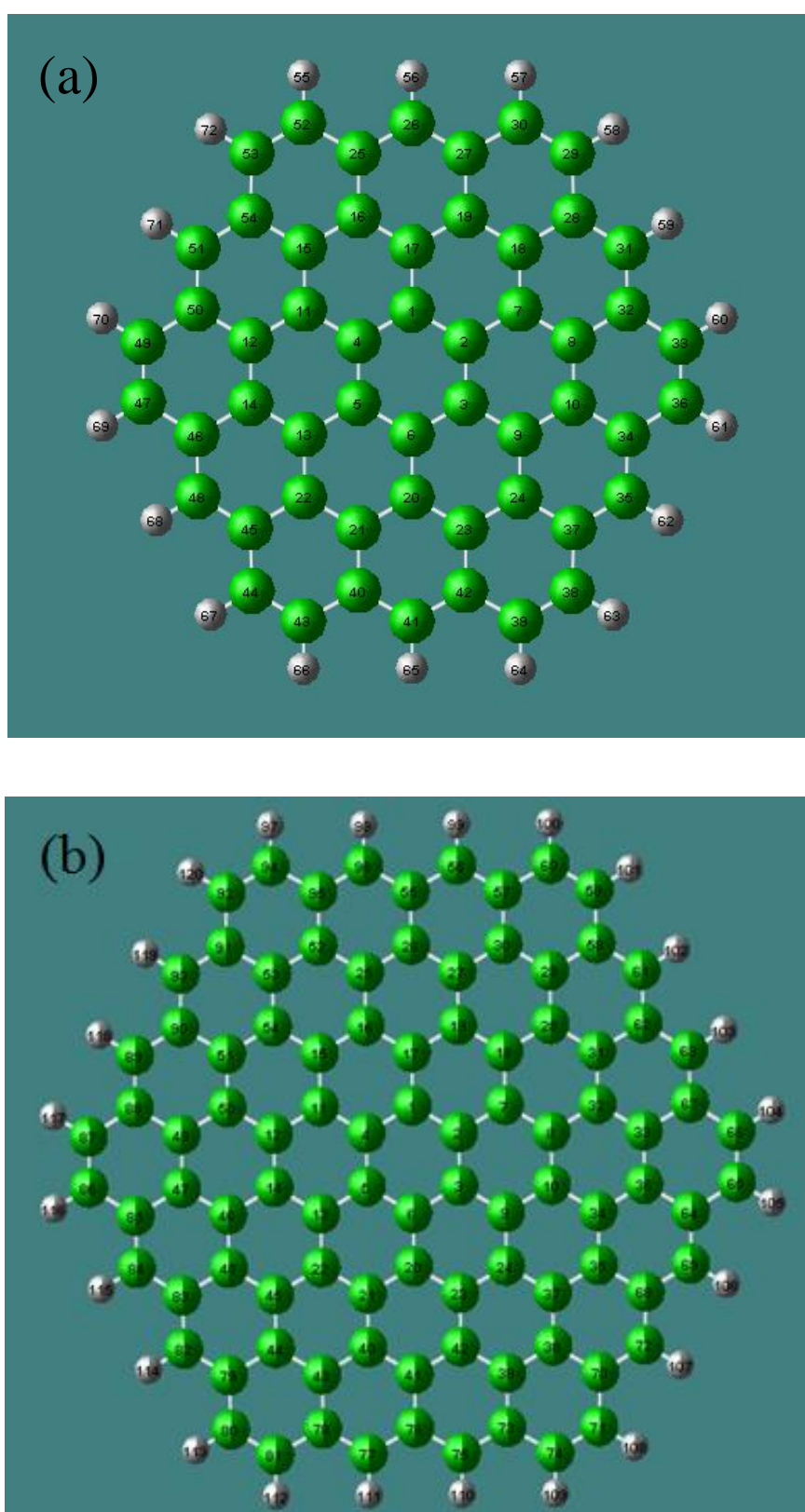


Fig. A3

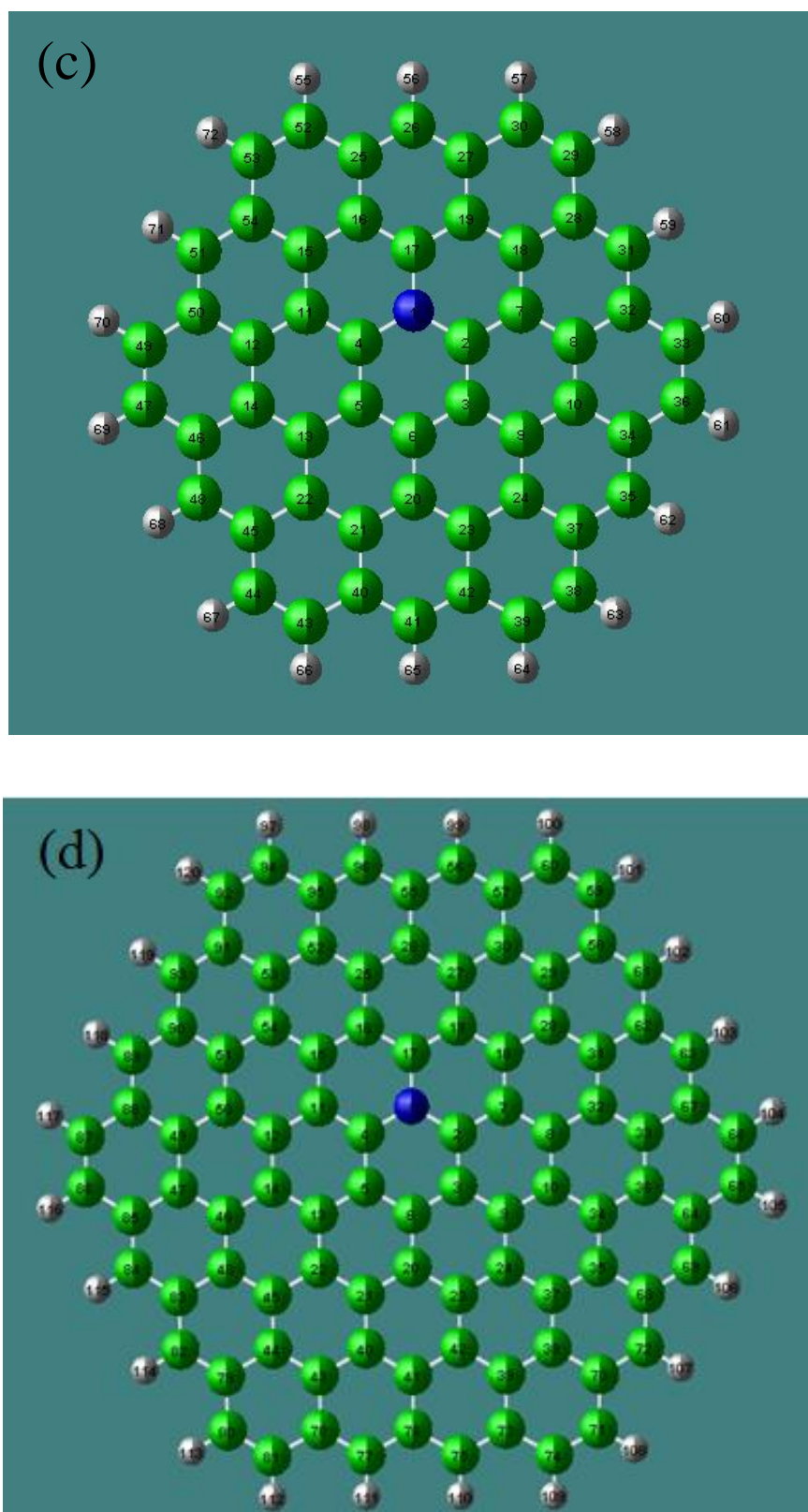


Fig. A3

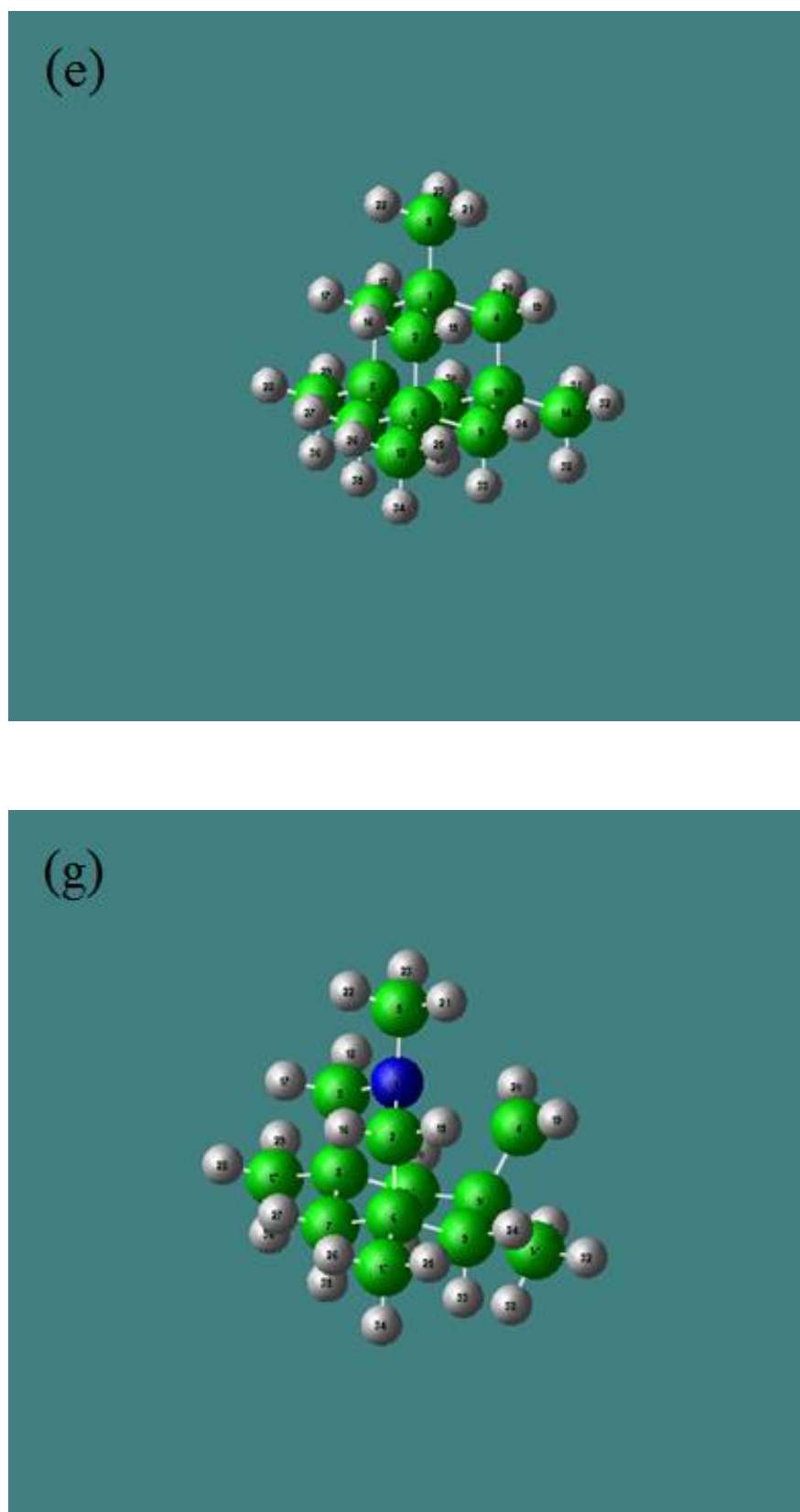


Fig. A3

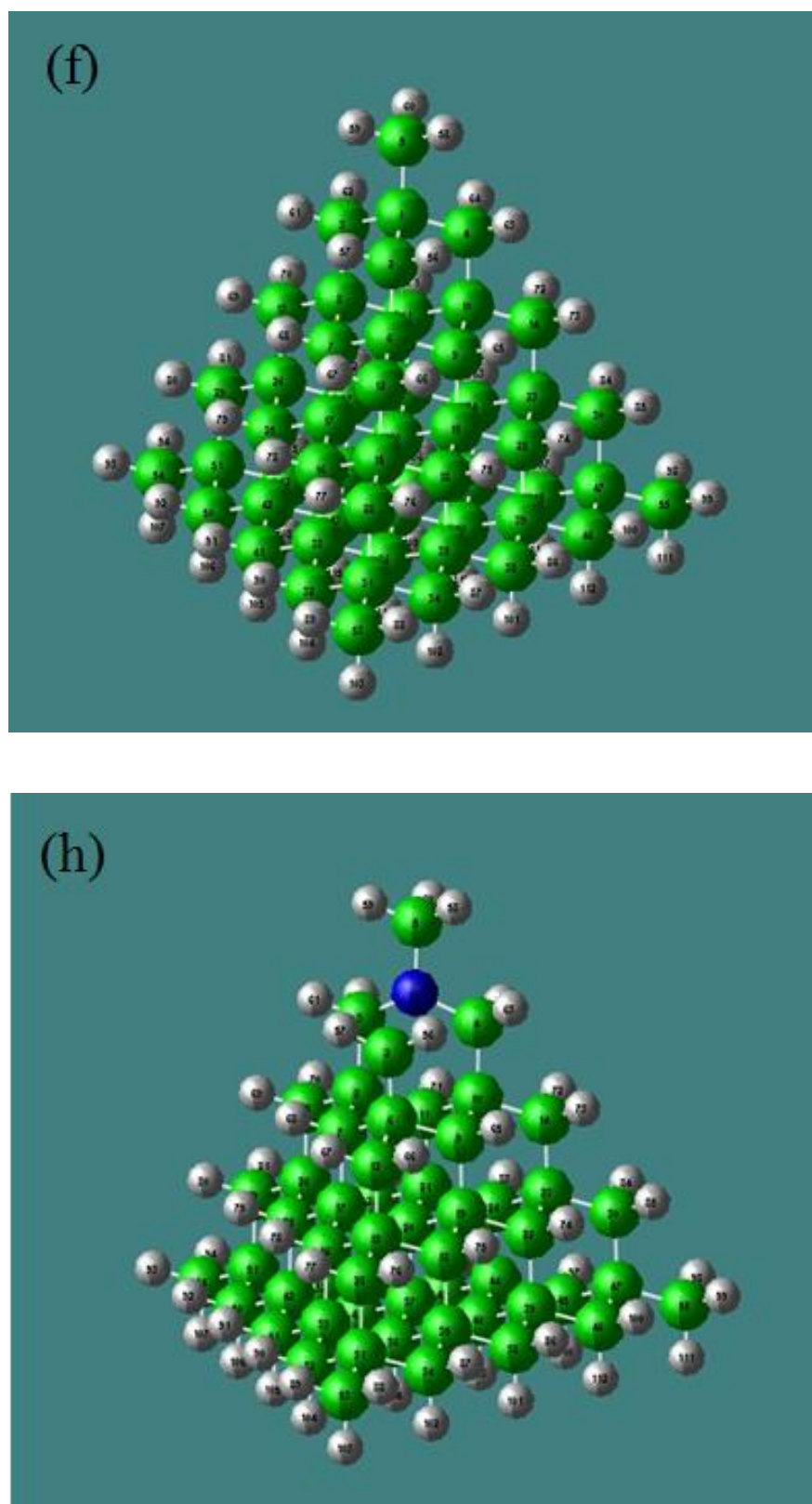


Fig. A3

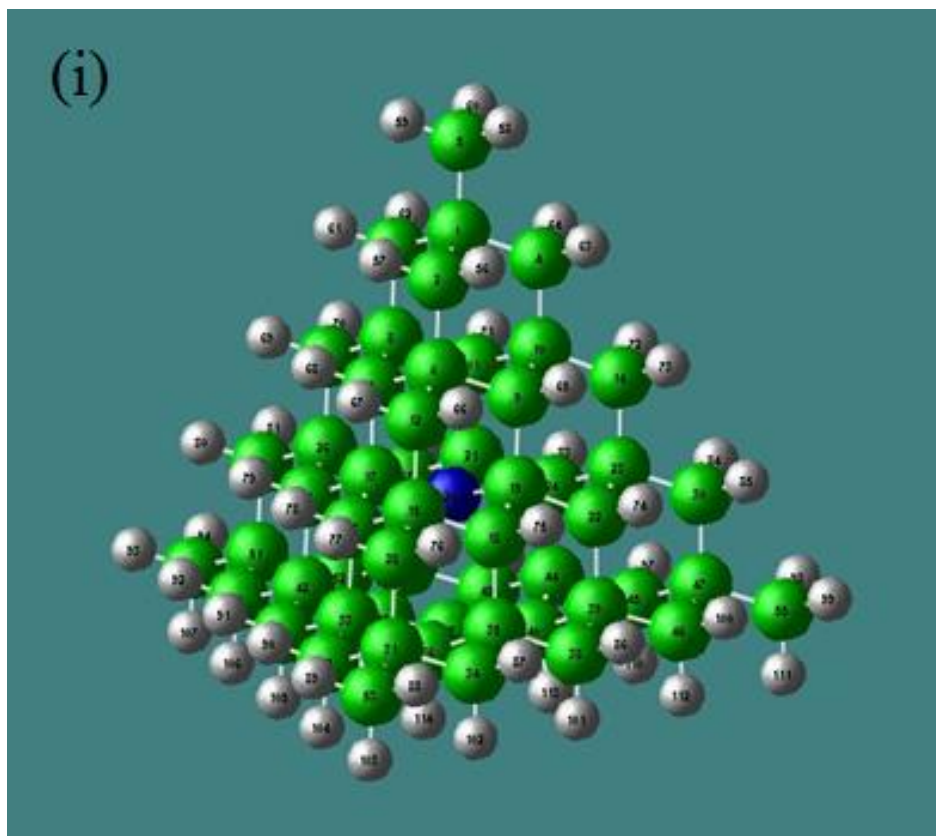


Fig. A3 Model structures of various hydrogen-terminated carbon layers and hydrogen-terminated carbon tetrahedral structures used in the theoretical calculations. (a) $C_{54}H_{18}$, (b) $C_{96}H_{24}$, (c) $C_{53}N_1H_{18}$, (d) $C_{95}N_1H_{24}$, (e) $C_{14}H_{24}$, (f) $C_{55}H_{60}$, (g) $C_{13}N_1H_{24}$, (h) $C_{54}N_1H_{60}$, and (i) $C_{54}N_1H_{60}$. The models were initially charge neutral and the figures show the final optimized structures. Green balls: carbon. Blue balls: nitrogen. White balls: hydrogen.

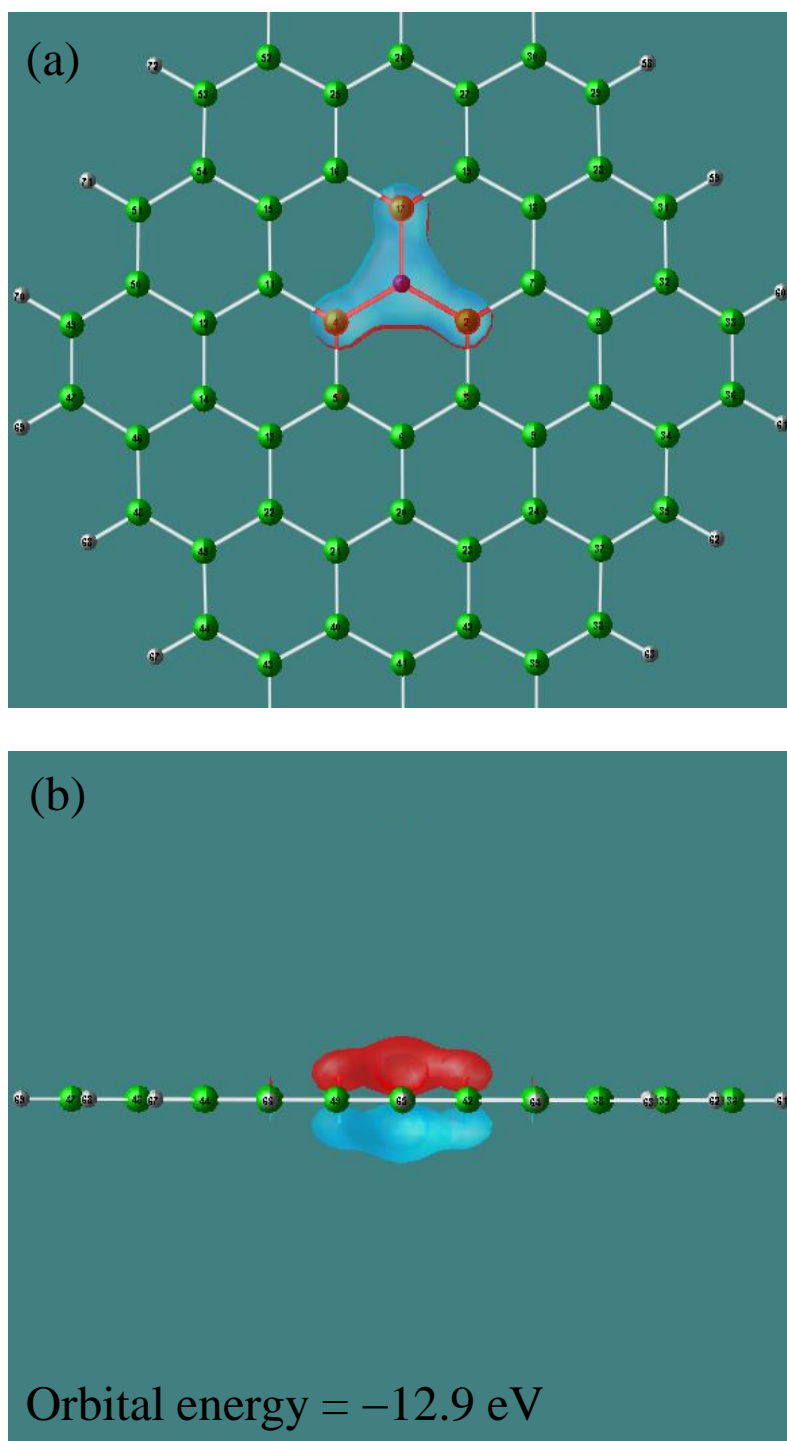


Fig. A4

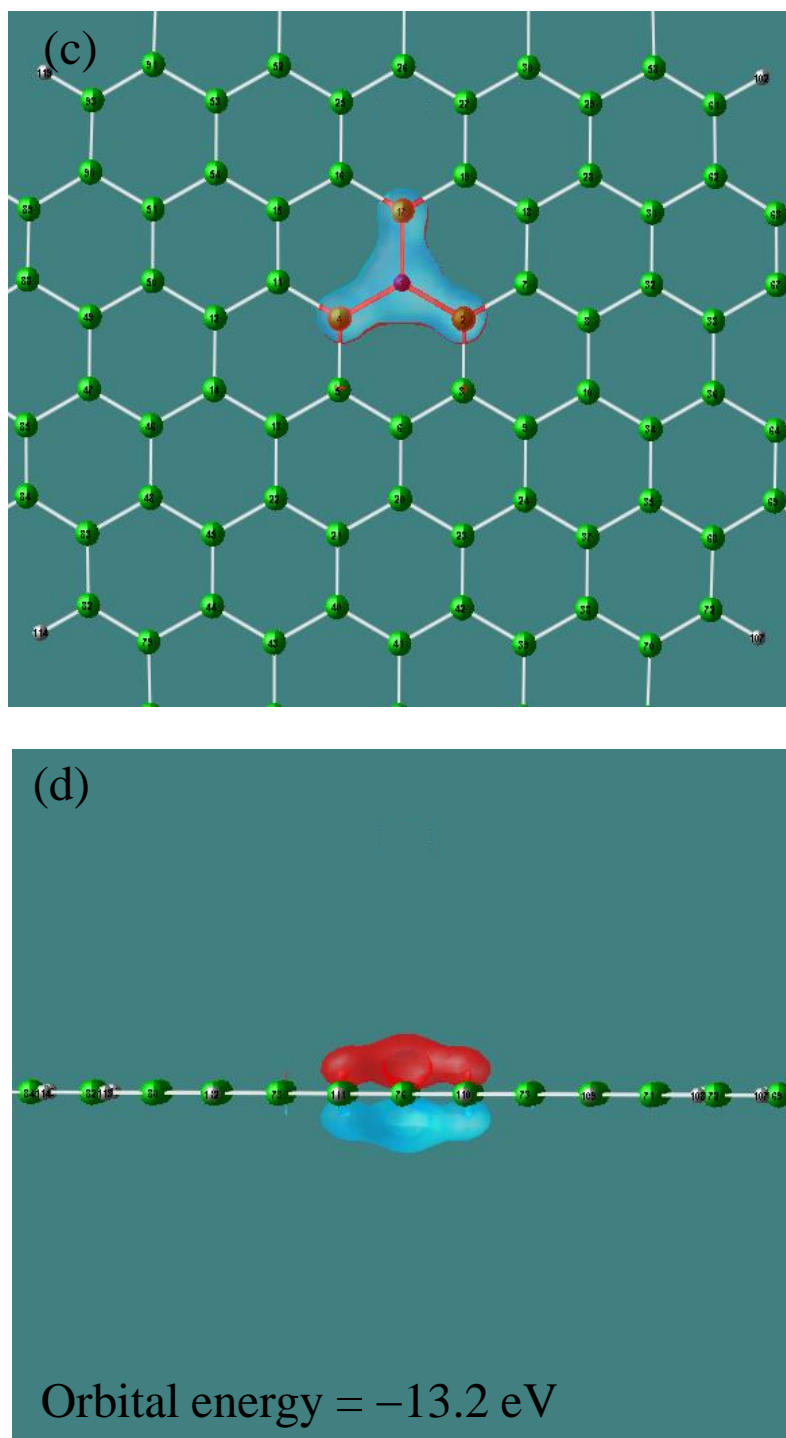


Fig. A4 Orbital of the π bonding of the carbon monolayer $C_{53}N_1H_{18}$ between the nitrogen atom and the first neighbor carbon atoms; (a) front view and (b) side view. Orbital of the π bonding of the carbon monolayer $C_{95}N_1H_{24}$ between the nitrogen atom and the first neighbor carbon atoms; (c) front view and (d) side view.

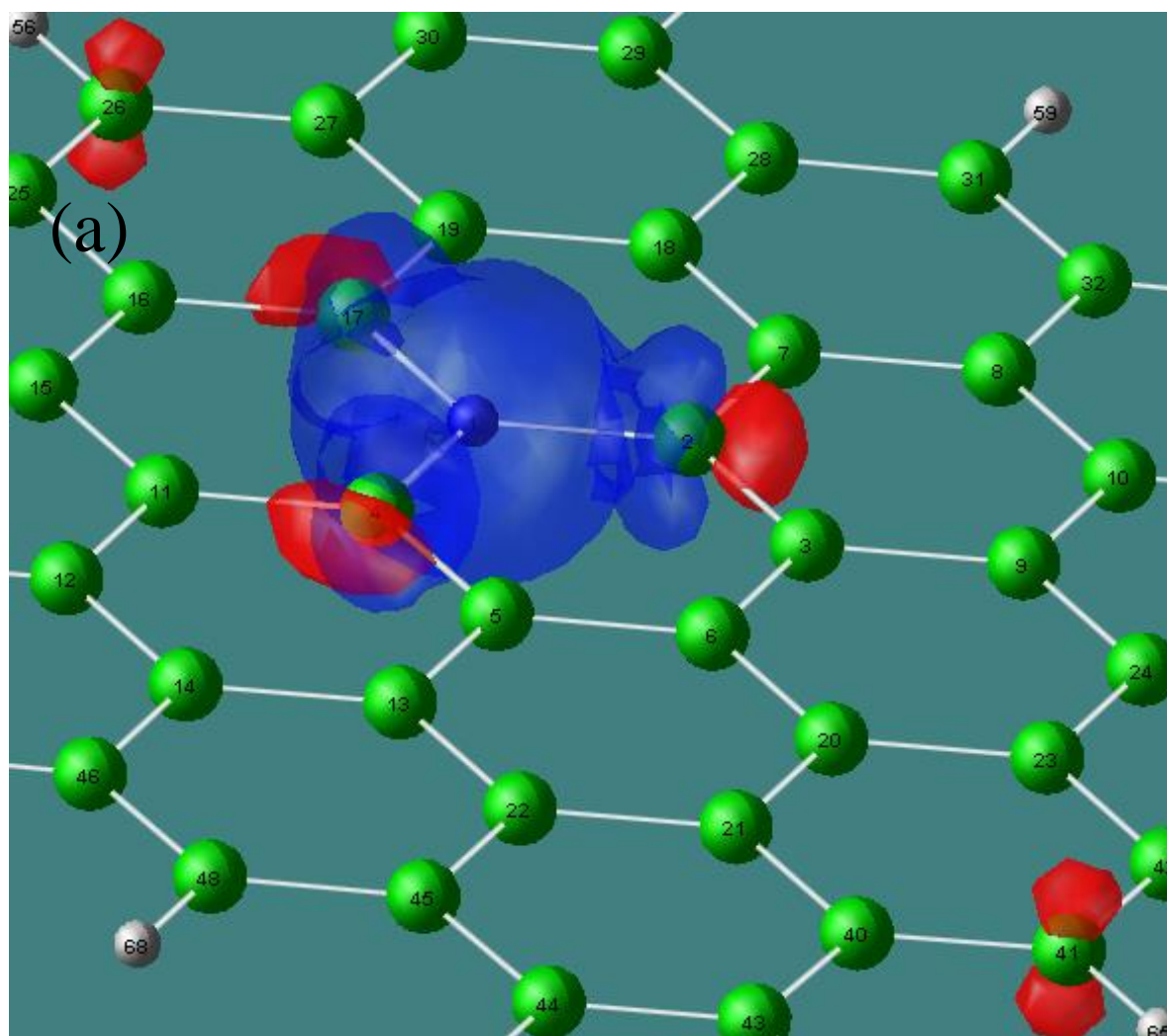


Fig. A5

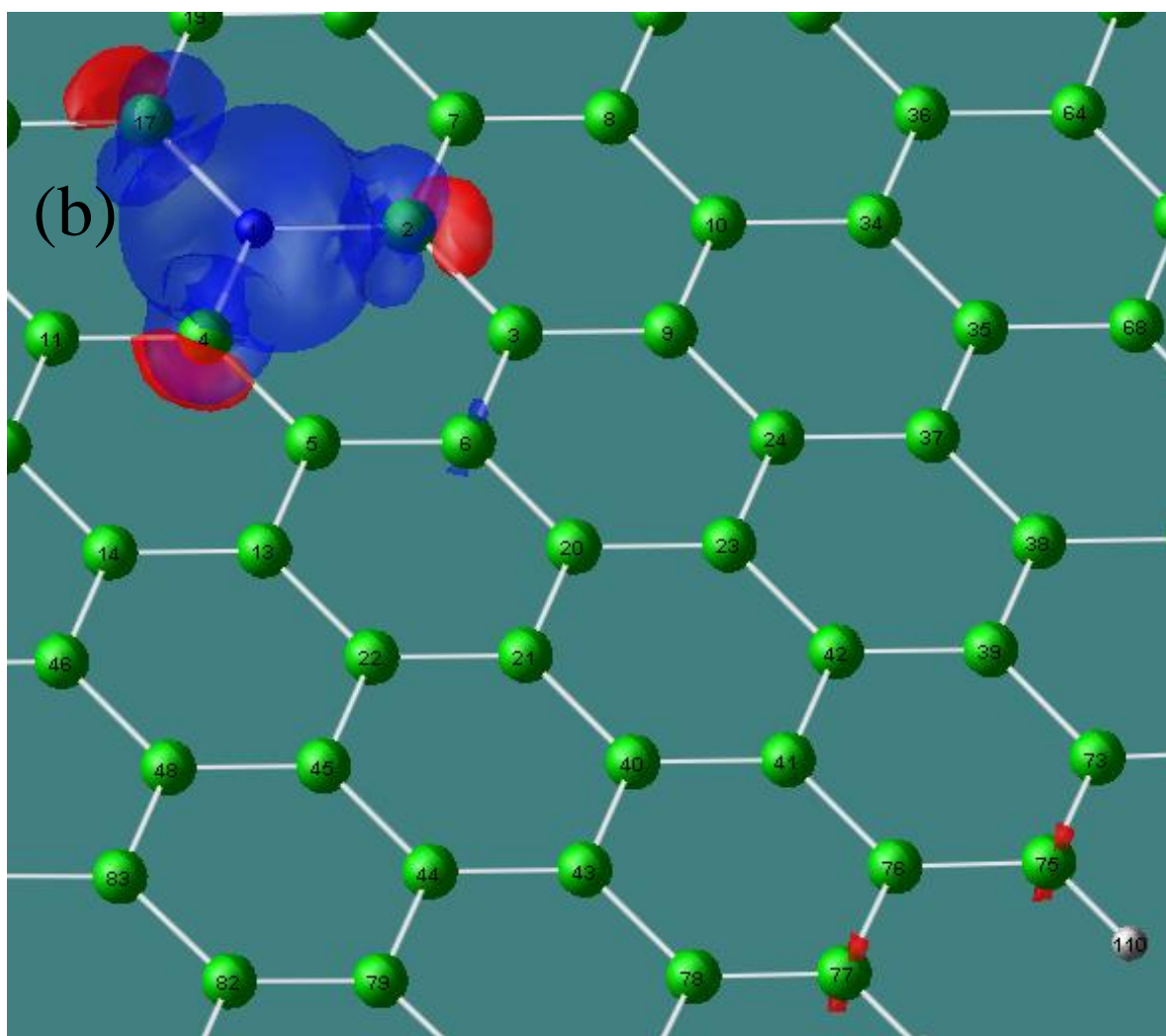


Fig. A5 (a) Difference in spatial charge distribution between the modeled structure of (a) $C_{53}N_1H_{18}$ and (b) $C_{95}N_1H_{24}$ (after optimization) and the carbon portions of the carbon monolayer, except for a nitrogen atom and a single (neutral) nitrogen atom at the same atomic positions. 3D surface layer representation at the threshold of 0.01 electron/a.u.³ for electron-excess portions (red) and -0.01 electron/a.u.³ for electron-deficient portions (blue). The electron-excess portions are shown around the first neighbor carbon atoms (C2, C4, and C17) of the nitrogen atom (N1) and the carbon atoms (C24 and C41 for (a) and C75 and C77 for (b)) of the outermost circumference. (1 a.u. = 5.292×10^{-11} m).