

1. 課題番号 : 2007A0103
2. 実施課題 : GIXS, SAXS による DLC-Si 膜の構造解析
3. 実験責任者 : (株) 豊田中央研究所 伊関 崇
4. 共同実験者 : (株) 豊田中央研究所 妹尾与志木、山口 聡、太田慎吾、大島 正、森 広行、山田由香、中西和之
5. ビームライン : BL46XU

【背景・目的】

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は、優れた機械特性、摩擦・摩耗特性を示すことから、工具・金型、自動車部品などへ実用化され始め、今後もさらなる応用が期待されている。弊社が開発した Si 含有 DLC (DLC-Si) は、一般的な DLC 膜よりもさらに低い摩擦係数を示すなど、優れたトライボロジー特性を有する [1, 2]。

DLC-Si の諸物性はその構造が深く関与していると考えられ、さらなる特性の向上にはその構造を明確化する必要がある。我々はこれまで、固体 NMR、FT-IR、ラマン分光法などを用い、DLC-Si の局所構造について明らかにしてきた [3]。しかし、その中短距離秩序性については、全原子の電子密度を考慮した定量的な情報が得られない課題があった。昨年度の戦略活用プログラム (2006B0193) において、非晶質薄膜の解析に優れる微小角入射 X 線散乱 (GIXS : Grazing Incidence X-ray Scattering) により、膜固有の散乱情報が初めて得られた。このスペクトルから動径分布関数を求めた結果、膜中の Si 原子がその非晶質性を高める役割があることが示唆された。さらにこの実験の際、小角散乱領域にも何らかの構造の痕跡が認められた。

そこで今回新たに、DLC-Si の小角 X 線散乱測定 (SAXS : Small angle X-ray Scattering) を行い、膜中の空孔サイズやドメインサイズの評価を試みた。また、特性に大きな影響を及ぼすと考えられる sp^2 、 sp^3 炭素 (C_{sp^2} 、 C_{sp^3}) 量を制御した DLC-Si および DLC を GIXS 測定に供し、 C_{sp^2}/C_{sp^3} 比が膜構造に与える影響について調べた。

【実験】

①SAXS

SAXS 測定用の試料には組成の異なる 2 種類の DLC-Si、試料 A (Si : 4 at%, C: 67 at%, H: 29 at%)、試料 B (Si : 6 at%, C: 60 at%, H: 34 at%) を用いた。測定はビームライン BL46XU に設置された多軸回折装置を用いて行った。はじめに、上記試料をカプトン製半球ドーム内に設置し、バックグラウンド低減のため He で置換した、その後、エネルギー 12 keV の X 線を試料表面に対して約 0.1° の入射角で照射した。散乱 X 線はダブルスリットを通してシンチレーションカウンターにて検出した。検出器は面内方向に 0.1° から 1.1° の範囲を 0.01° ステップで走査した。

②GIXS

GIXS 測定用の試料には C_{sp^2}/C_{sp^3} 比の異なる 2 種類の DLC-Si : 試料① ($C_{sp^2}/C_{sp^3}=2.3$, Si : 4 at%)、試料② ($C_{sp^2}/C_{sp^3}=3.1$, Si : 3 at%)、および DLC:試料③ ($C_{sp^2}/C_{sp^3}=19$, Si : 0 at%) を用いた。なお、 C_{sp^2}/C_{sp^3} 比は固体 NMR スペクトルから算出した。測定は SAXS と同様にビームライン BL46XU に設置された多軸回折装置を用いて行った。はじめに、上記試料をカプトン製半球ドーム内に設置し、バックグラウンド低減のため He で置換した。その後、エネルギー 12 keV の X 線を試料表面に対して約 0.1° の入射角で照射した。散乱 X 線はソーラースリットを通してシンチレーションカウンターで検出し、その走査範囲を $2\theta : 3 \sim 123^\circ$ とした。得られた散乱スペクトルを変換し、各試料の動径分布関数 (RDF) を求めた。RDF 計算には JASRI が開発した Igor のマクロ (RDFanalysis_ver0_5_2.ipf) を用いた。

【結果と考察】

①SAXS

SAXS の測定結果を図 1 に示す。DLC-Si 中の空孔・ドメインのサイズは試料 A (Si : 4 at%, C: 67 at%, H: 29 at%) の方が、試料 B (Si : 6 at%, C: 60 at%, H: 34 at%) より大きいことが示唆された(図中破線)。しかし、本実験では、①強度不足、②走査角 2θ 範囲の不足から空孔・ドメインサイズの定量化までには至らず、組成や特性と空孔・ドメインサイズとの因果関係の解明にまでは至らなかった。

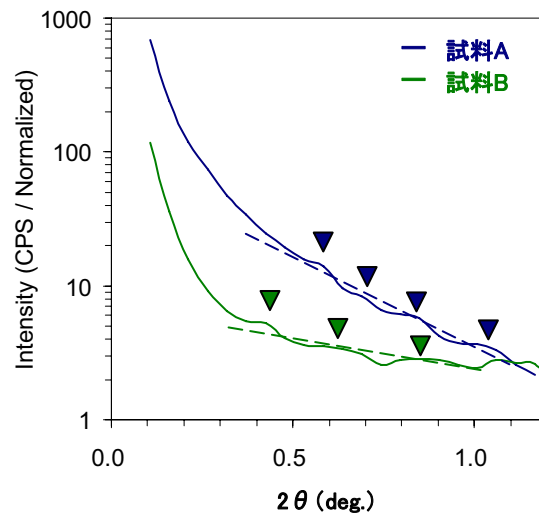


図 1 DLC-Si の SAXS 測定結果

②GIXS

図2に各試料の動径分布関数を示す。スペクトルには各DLCの他に、ダイヤモンド、グラファイト、炭化ケイ素(3C)のRDFも同時にプロットしてある(ただし、標準試料の強度は通常の4.5倍で表示している)。

試料①のDLC-Siには、2.5Å以降にブロードなピークしか認められず、よりランダムな非晶質構造となることがわかった。試料①の第1、第2ピークは炭化ケイ素の第1、第2ピーク位置に近いことから、膜中の比較的長いSi-C結合(1.9Å)の存在に起因すると推察される。一方、Csp²量の多い②のDLC-Siでは、第1、第2ピークはグラファイトのピーク位置に近づいている。この試料は比較的短いC=C結合(1.4Å)が多いため、試料①より第1隣接距離が短くなったと考えられる。また、Siが存在せず、さらに多くのCsp²を有する③のDLCにおいては、その第1、第2ピークが②よりさらに近距離側に存在している。これに加え、第3隣接以降もいくつかの先鋭なピークが観察された。これらの結果から、試料③は試料①、②と比較し、中距離的な秩序を有しており、Csp²によるクラスター化がより進行していることが示唆された。

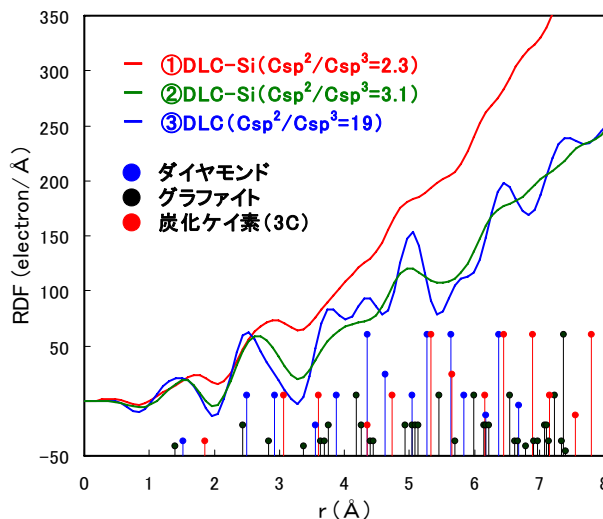


図2 DLC-Si および DLC の動径分布関数

【謝辞】

GIXS 測定にご協力いただいた廣沢一郎氏、小金澤智之氏、Igor のマクロをご提供いただいた佐藤眞直氏に感謝いたします。

【参考文献】

- [1] K. Oguri, T. Arai, Thin Solid Films **208** 158-160 (1992).
- [2] H. Mori, H. Tachikawa, Surf. Coat. Technol. **149** 225-230 (2002).
- [3] T. Iseki, H. Mori, H. Hasegawa, H. Tachikawa, K. Nakanishi, Diam. Relat. Mater. **15** 1004-1010 (2006).