

## トライアルユース実施報告書

実施課題番号：2003A 0840-RI-np

実施課題名：微小角入射 X 線散乱測定によるダイヤモンドライクカーボン（DLC）膜の非晶質構造解析

実験責任者所属機関及び氏名：松下電工株式会社 電器 R&D センター 濱田 糾

使用ビームライン：BL19B2

### 実験結果：

目的：

ダイヤモンドライクカーボン（DLC）と称される非晶質カーボン膜はダイヤモンド的な高硬度による耐磨耗性とグラファイト的な優れた固体潤滑性を併せ持っており、摺動機械部品の次世代硬質コーティング膜として注目されている。その特性は一口に DLC と言っても組成、製造プロセスにより多種多様であり、その中で近年、膜中の水素含有量と硬度、摩擦係数の間に相関があることが報告されている。現在このメカニズムについて特にその表面構造に注目した議論がなされており、様々なモデルが提唱されている。しかしながら、膜の非晶質構造が実験的に解明されていないため、そのモデルの検証が進んでいないのが現状である。この非晶質構造が解明され特性の水素含有率依存性のメカニズムの検証が進めば、今後の特性改善の明確な開発指針が得られることが期待される。そこで本研究の目的は、放射光を用いた X 線散乱測定により DLC 薄膜の非晶質構造を解明し、その水素含有率依存性を調べることにある。まず今回の実験は DLC 薄膜の X 線散乱を非破壊で測定する技術を確立することを目標とした。

実験：

非晶物質の原子構造の解明には X 線散乱のハローパターンから物質中の原子動径分布関数を導出する手法が最も有効である。しかし薄膜の X 線散乱は、実験室系の装置では信号強度が微弱であるため難しい。さらには通常的手法では基板からの散乱による大きな Background に薄膜からの微弱な信号が埋もれてしまうため、膜を基板からはがして量を集めるなどの処理をする必要があり、非破壊での測定は不可能である。

そこで我々は、図 1 に示すような放射光を利用した微小角入射 X 線散乱測定法（GIXS）により、DLC 薄膜の X 線散乱測定を行った。この手法は X 線を試料表面に対し、全反射条件を満たす入射角で入射することにより X 線侵入深さを抑制し、基板からの Background を抑えて薄膜からの信号のみを検出することができる。これにより、非破壊で測定を行うことが可能となる。

試料はステンレスの基板（サイズ 100×100mm、厚み 10mm）の上に成膜した水素ドーパした DLC 薄膜（厚さ：3.5 μm。傾斜組成層 1.5 μm を含む）を測定した。

測定は産業利用ビームライン BL19B2 の第 2 ハッチに設置された多軸回折計を用いて行った。入射 X 線のエネルギーは 13KeV に設定した。単色化に使用したモノクロメータの Si の結晶面は(111)、モノクロメータ下流に設置された高調波成分除去用の X 線ミラーの角度は 4mrad とした。試料は回折計の φ ステージ上の試料ステージに水平にセットし、回折計の θ 軸を用いて X 線の入射角を設定し、2θ アーム上に設置した検出器（シンチレーションカウンター）を入射 X 線を含む鉛直面内を回転させて散乱 X 線を検出した。試料表面における照射領域の広がりによる散乱角の角度分解能の劣化を防ぐために、検出器の前にソーラーズリット（角度分解能 FWHM0.1°）を設置した。

まず入射角を全反射臨界角以下に設定するために、試料の X 線反射率を測定した。図 2 はその結果である。計算上では E=13KeV の X 線のグラファイトに対する臨界角は約 0.13° であり、測定試料についても同程度であることが予想されるが、図を見てわかるように全反射臨界角がはっきりしない。これは試料表面がひずんでいるため、全反射条件がきれいに作れないことが原因である。ここではまず、グラファイトの計算上の臨界角以下になる 0.1° に入射角を設定した。この入射角は X 線の侵入深さがグラファイトでは計算上約 60nm になる角度である。図 3 はこの入射条件で測定したデータで、横軸は回折角を波数ベクトル Q に変換してある。

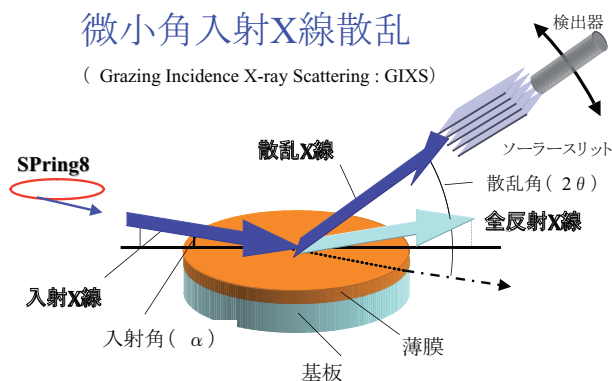


図 1

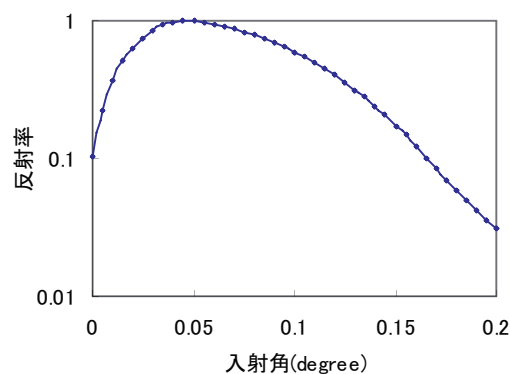


図 2

解析：

X 線散乱強度と膜中の原子動径分布関数  $D(r) = 4 \pi r^2 \rho(r)$  の関係は以下の式で表される  $f(Q)$  は原子形状因子、 $\rho_0$  は膜中の平均の原子密度である。

$$Intensity(Q) = A \cdot f^2(Q) \left( 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 (\rho(r) - \rho_0) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \right)$$

この散乱強度を原子形状因子で規格化し、形状因子に対する振動成分

$I(Q)=\text{Intensity}(Q)/(A \cdot f^2(Q)) - 1$  と  $Q$  の積を下記のようにフーリエ変換すると、膜中の原子動径分布の平均原子密度との差分動径分布関数  $H(r)$  が得られる。

$$H(r) = 4\pi r^2 (\rho(r) - \rho_0)$$

$$= \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty Q \cdot I(Q) \sin(Qr) dQ$$

解析にはまずデータを薄膜からの散乱信号と Background noise を分離し、散乱信号を炭素の原子形状因子  $f^2(Q)$  で規格化する必要がある。ここでは水素の散乱の寄与は無視した。図 3 の挿入図は、生データに対し  $BG(Q) = e^{-B \cdot Q} + C$  のプロファイルの Background を仮定して  $I_0(Q) = A \cdot f^2(Q) + BG(Q)$  の関数の fitting を行った結果を示している。実線が fitting 結果、点線が fitting 結果から見積もった Background である。この図が示すように、低波数領域に非常に大きな Background が存在しており、薄膜の散乱信号の抽出に障害となっている。これは反射率測定の結果から示されているように試料の表面がひずんでいるため、反射光が広く散乱していることが主な原因と考えられる。

図 3 はこの fitting 結果から見積もった DLC 薄膜の散乱信号と炭素の原子形状因子  $f^2(Q)$  (実線) を示している。非晶質構造に由来する振動構造が認められ、この振動成分と波数の積  $Q \cdot I(Q)$  のスペクトルを示した図 4 を見るとデータの波数範囲の上限  $10 \text{ \AA}^{-1}$  まで振動が確認できる。このスペクトルをフーリエ変換し、差分原子動径分布関数を求めたのが図 5 である。横軸は原子対間の距離  $r$  である。矢印で示した第 1 近接原子対の原子間距離は約  $1.45 \text{ \AA}$  であり、グラファイト ( $1.421 \text{ \AA}$ )、ダイヤモンド ( $1.544 \text{ \AA}$ ) の最短原子間距離に近い値が得られている。ただしこの解析結果は、散乱信号の見積の際の Background の障害の問題があり、まだ定量的な議論に耐え得る物ではない。

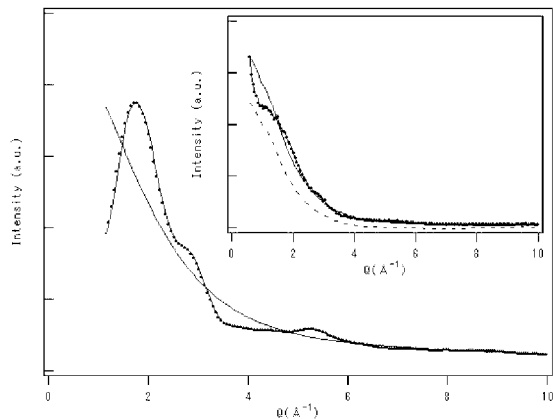


図 3

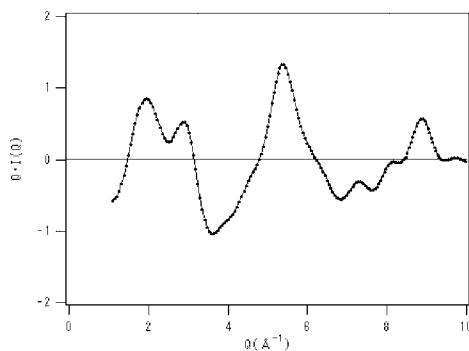


図 4

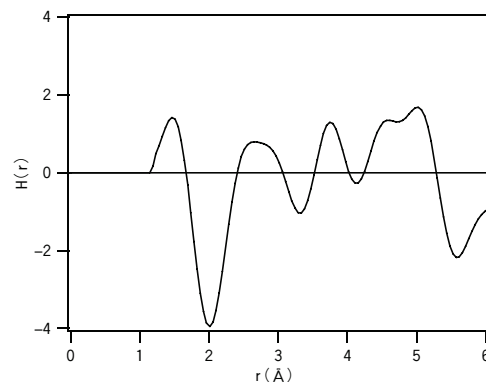


図 5

結果：

DLC 薄膜の微小角入射 X 線散乱測定を行い、薄膜の非晶質構造に起因する X 線散乱のハローパターンを検出することに成功した。しかしながら、試料表面の歪に起因する入射 X 線の反射光の散乱による大きな Background の存在のためにまだ定量的な議論を行うにはデータの精度に問題がある。今後、DLC 膜の非晶質構造の水素含有量依存性を検討するためには、まずこの問題を解決する必要がある。この問題を解決する手段としては、

1. 試料表面の平坦性を改善する。
2. 入射 X 線のエネルギーを低くする。

等のことが考えられる。

今後、上記のことを考慮して再度実験を行い、理想的な実験条件を確立したい。