

第2回 SPring-8金属材料評価研究会 (2010/03/01)

DLC膜の実用化とX線散乱による構造解析

住友電気工業(株) 解析技術研究センター

○齋藤 吉広、飯原順次、山口浩司

1. DLC膜の概要： 特徴、用途、製法、etc
2. 構造解析の手法： X線散乱測定と動径分布関数(RDF)
分子動力学法などのシミュレーション
3. X線散乱の測定： 各種DLCの散乱スペクトルとRDF
標準試料(有機液体)を用いた測定
4. シミュレーション解析： DLC構造モデルなど
5. まとめ

特長 高硬度、低摩擦、etc

用途 コーティング膜として実用化
(工具, 金型, 摺動部品, ハードディスク等)

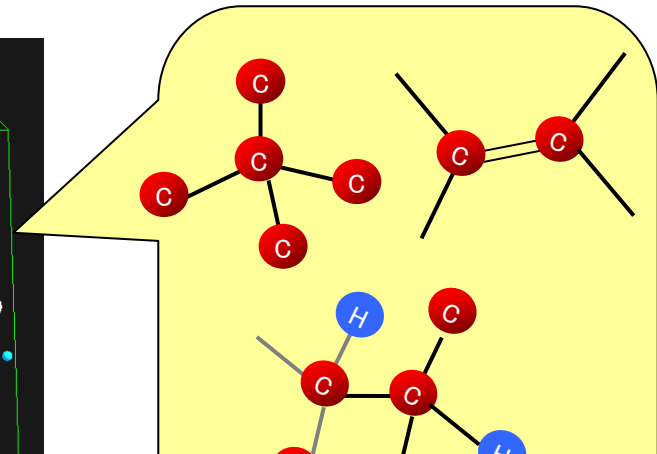
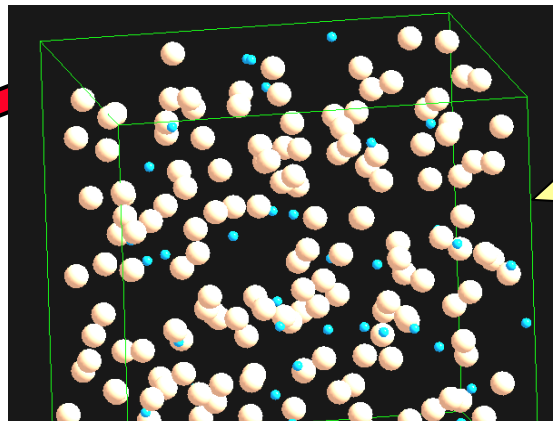
構造的な特徴

炭素を主成分とする非晶質 (単結合/二重結合など混在)



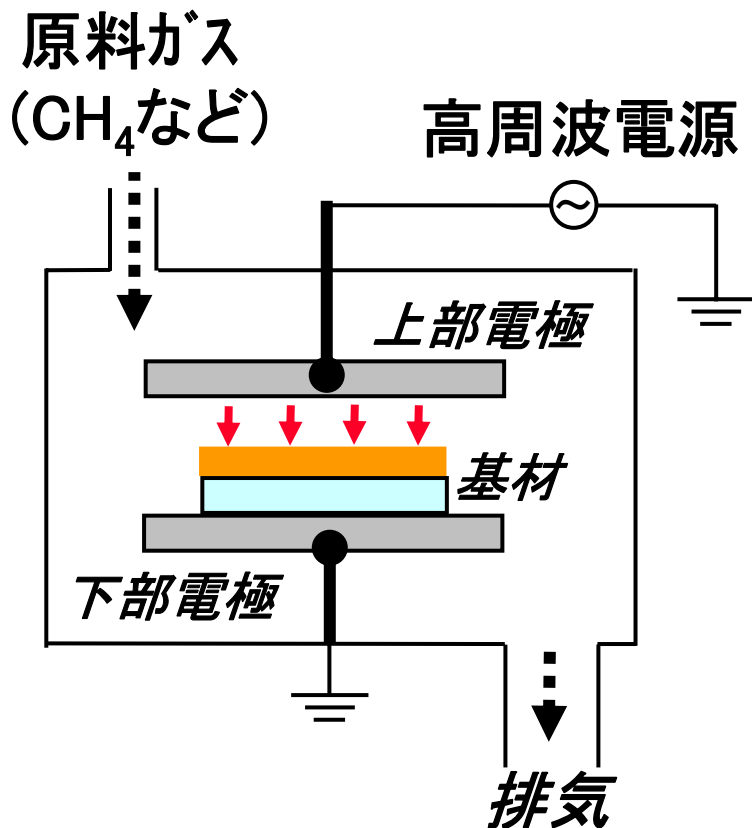
DLCコーティング膜

基材 (SUSなど)



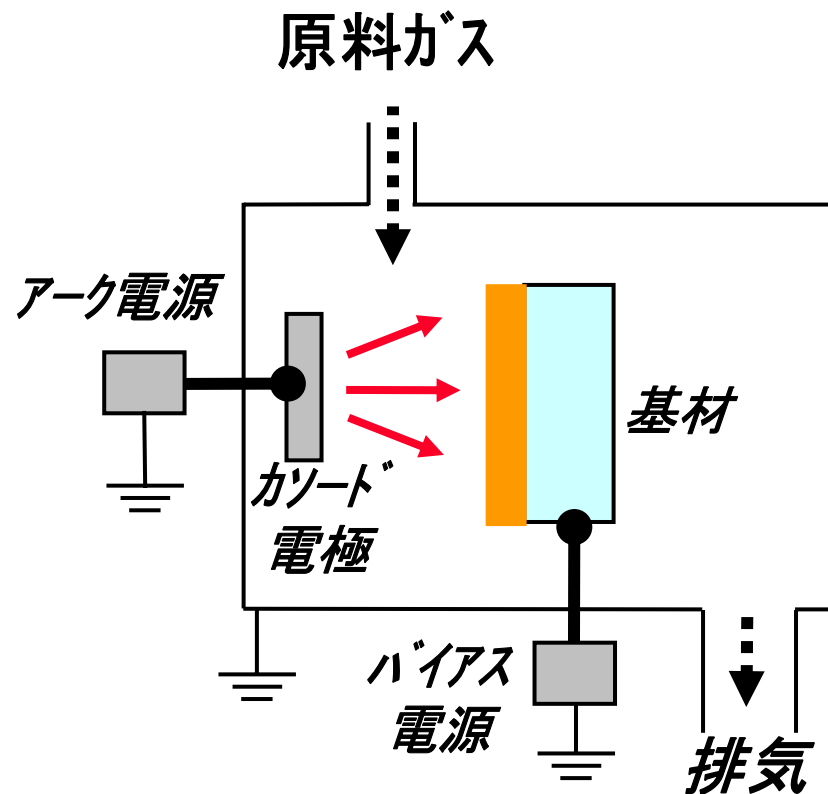
DLCの構造 & 特性には、大きなバリエーションあり

プラズマCVD



水素～多、硬度～中

アーク式イオンプレーティング

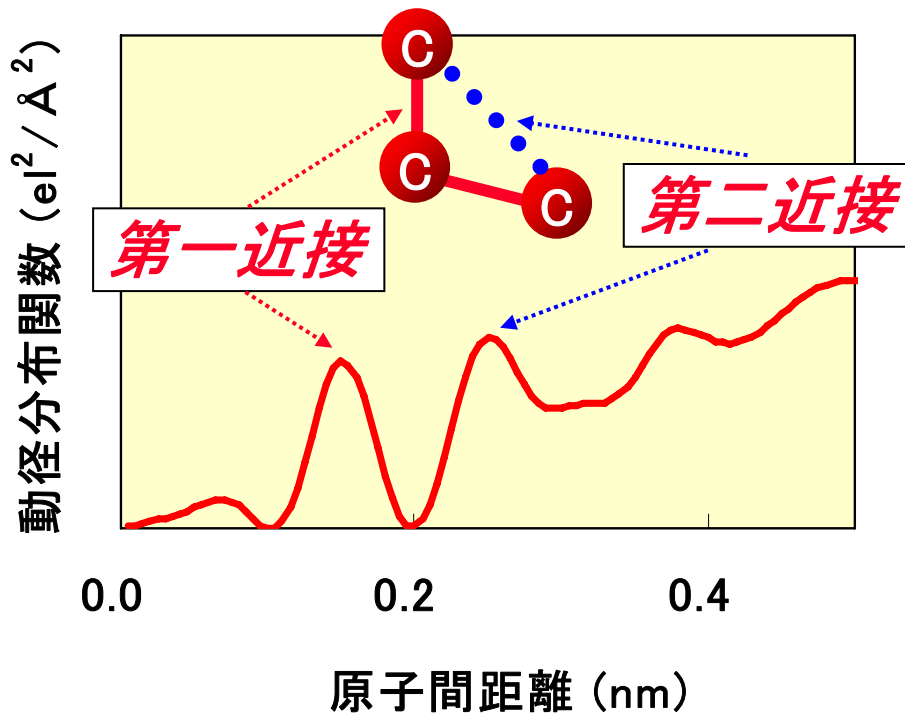


水素～少、硬度～高

目的 構造⇔特性の相関
(… 特性改善の指針)

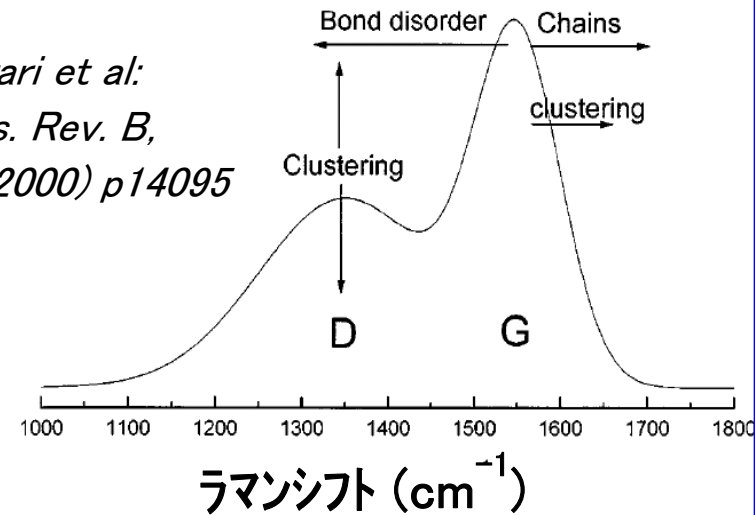
手法 ・ラマン、EELS、IR

・X線散乱



[ラマンスペクトルの例]

Ferrari et al:
Phys. Rev. B,
61 (2000) p14095

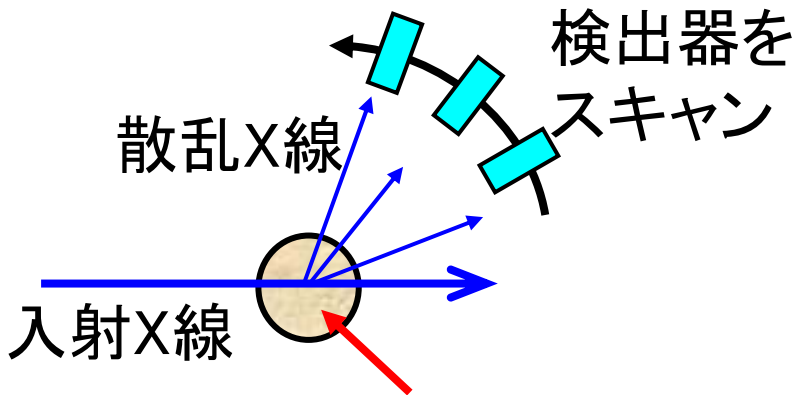


動径分布関数 (RDF)

- ・ピーク位置⇒原子間距離
- ・ピーク面積⇒配位数
(より直接的な構造情報)

1. DLC膜の概要： 特徴、用途、製法、etc
2. 構造解析の手法： X線散乱測定と動径分布関数(RDF)
分子動力学法などのシミュレーション
3. X線散乱の測定： 各種DLCの散乱スペクトルとRDF
標準試料(有機液体)を用いた測定
4. シミュレーション解析： DLC構造モデルなど
5. まとめ

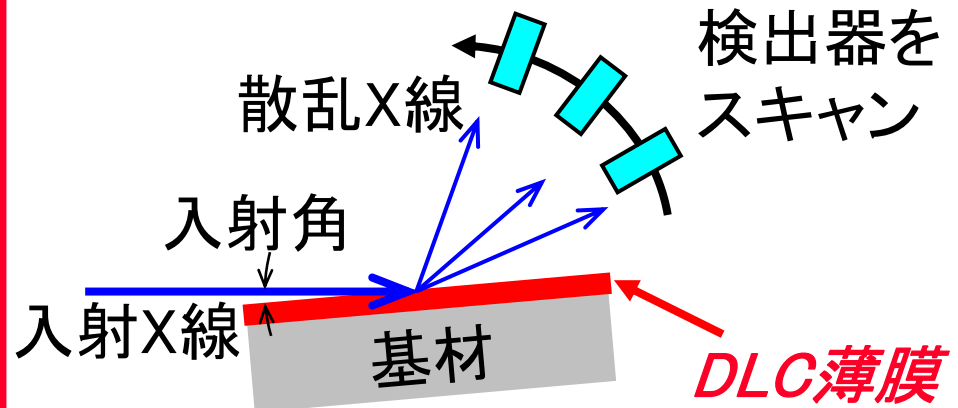
[キャピラリでの測定]



*DLC膜を基板から
剥離して、キャピラリに充填*

- ・比較的、オールマイティな手法
- ・難易度・・・比較的容易
- ・試料少/剥離困難→適用不可

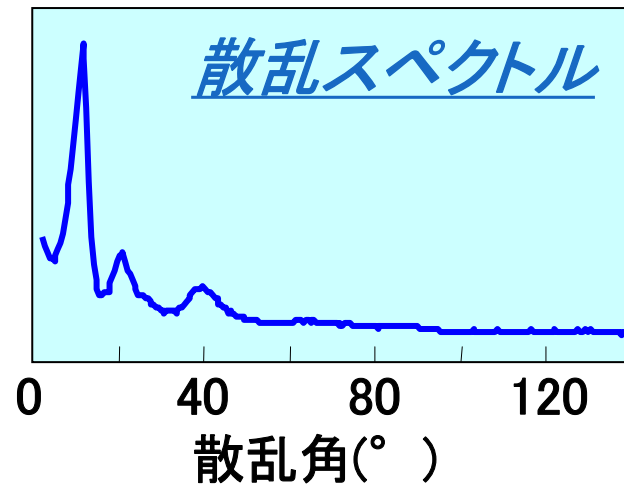
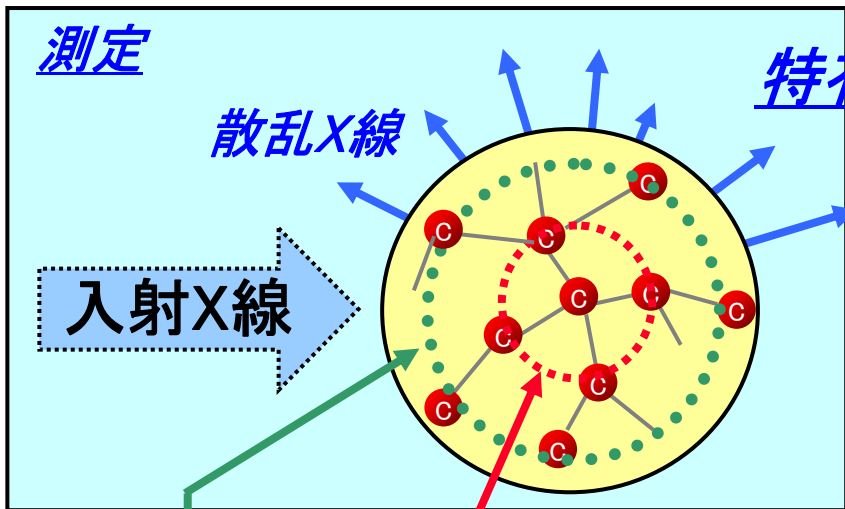
[薄膜での測定]



*GIXS = Grazing Incident X-ray
Scattering (微小角入射X線散乱)*

- ・薄膜試料を非破壊で分析可能
- ・難易度・・・比較的難しい
- ・基材からの散乱混入に要注意

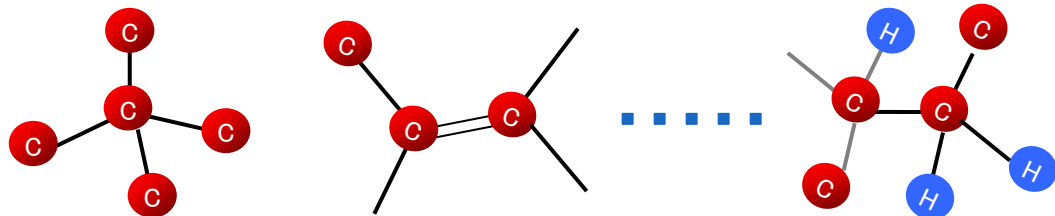
*cf. GIXS測定技術⇒2004B期にJASRI殿よりご指導頂き開発
(産業界ビームライン5社での共同研究成果・・・C04B16XU-3000-N)*



第一近接 (~0.15nm)

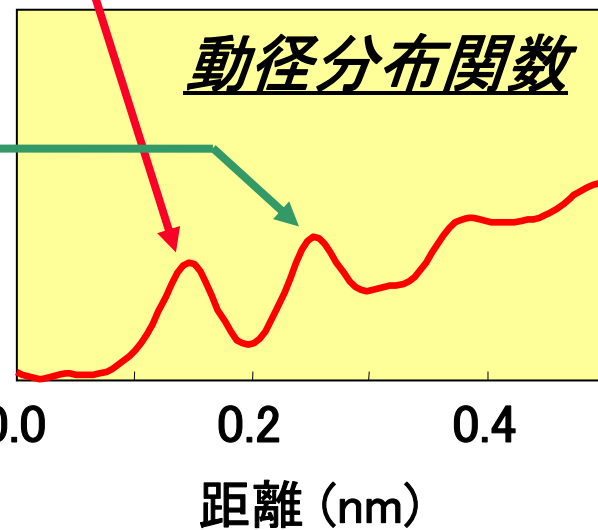
結合距離: $C=C < C-C$
 $C=C$ が多い → 短距離側にシフト

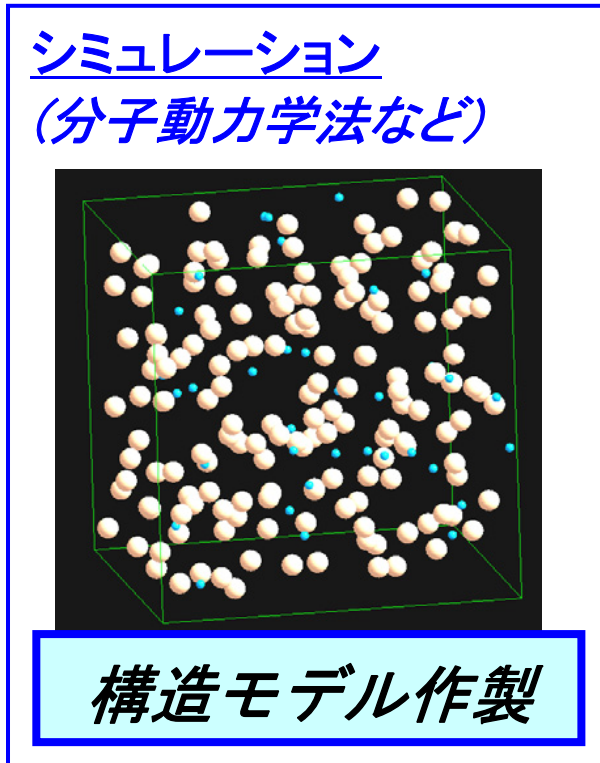
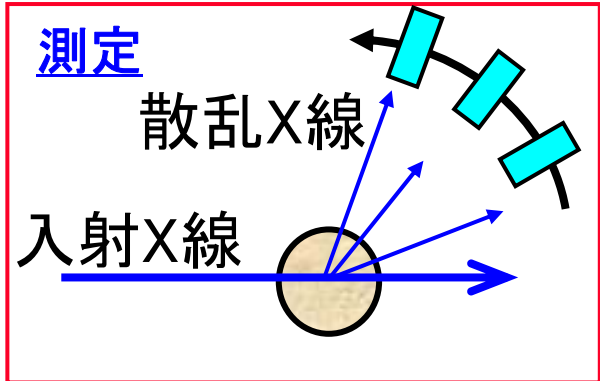
第二近接 (~0.24nm)



面積大 ← → 面積小

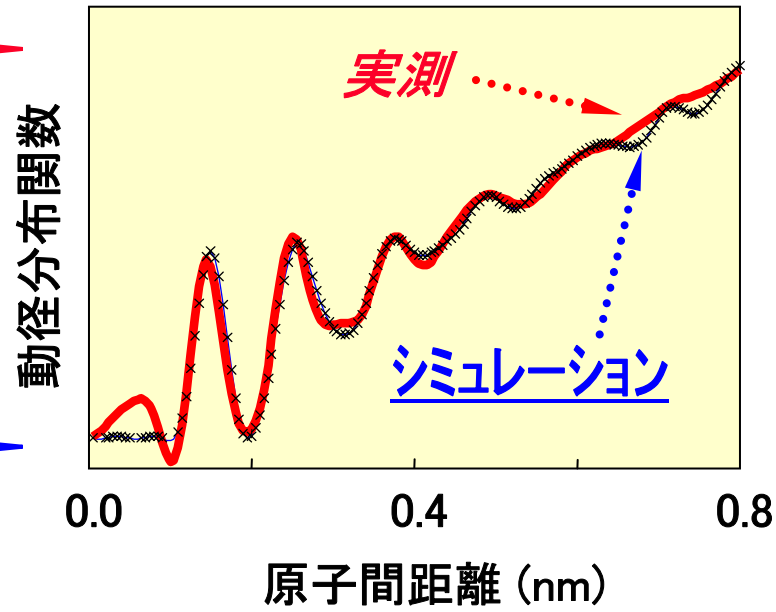
規格化&FT





(1) 実測と比較
(妥当性の検証)

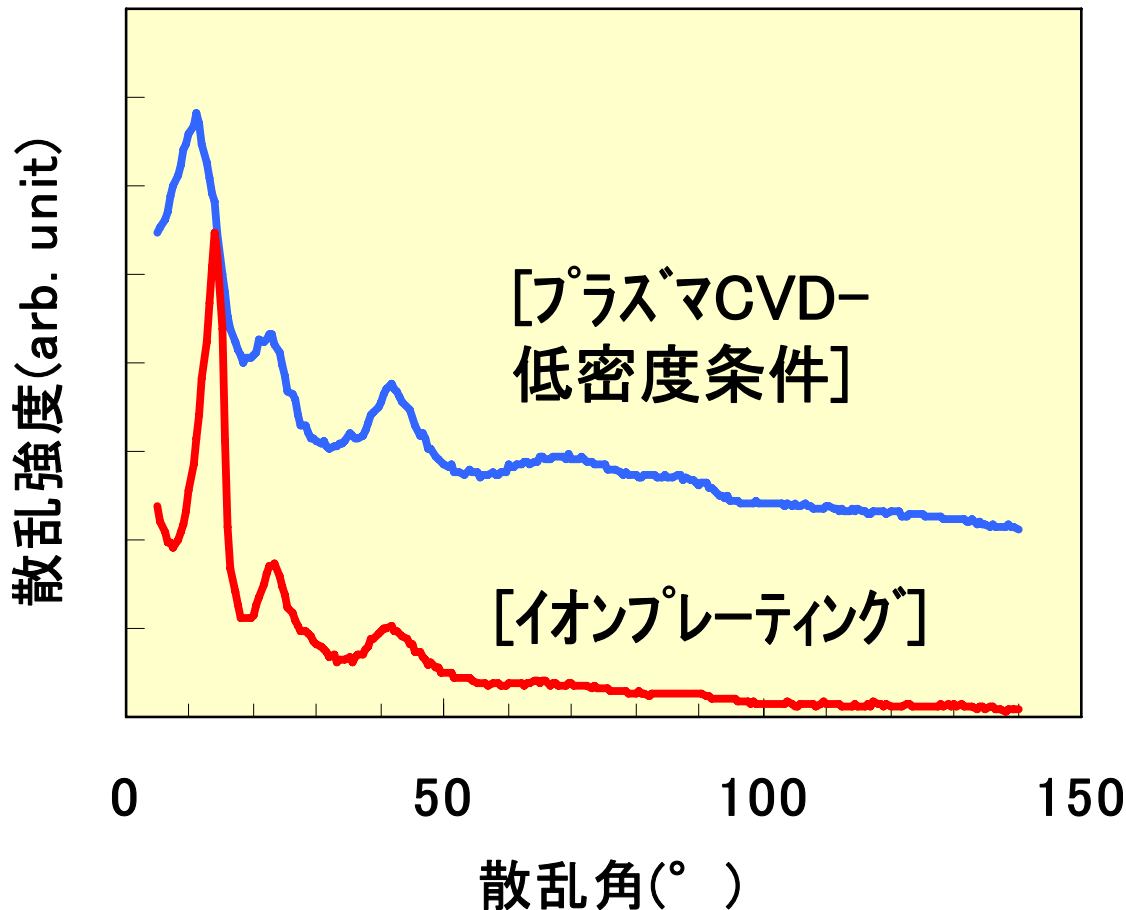
(2) 物性の計算
(材料設計)



- ・ヤング率 (硬度の推定)
- ・振動スペクトル (ラマン/赤外)
- ・油分子との親和性
(摺動特性の予測)

1. DLC膜の概要： 特徴、用途、製法、etc
2. 構造解析の手法： X線散乱測定と動径分布関数(RDF)
分子動力学法などのシミュレーション
3. X線散乱の測定： 各種DLCの散乱スペクトルとRDF
標準試料(有機液体)を用いた測定
4. シミュレーション解析： DLC構造モデルなど
5. まとめ

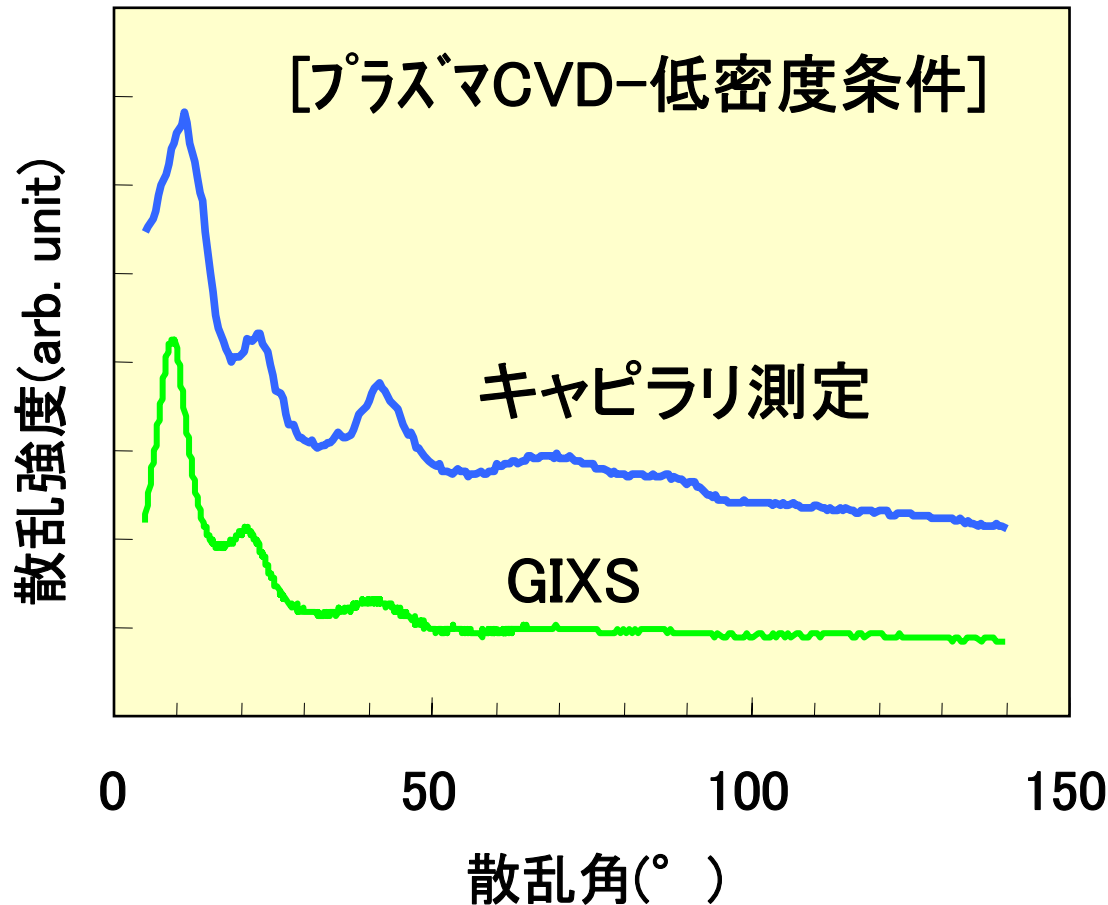
散乱スペクトル⇒バックグラウンド&コンプトン散乱補正



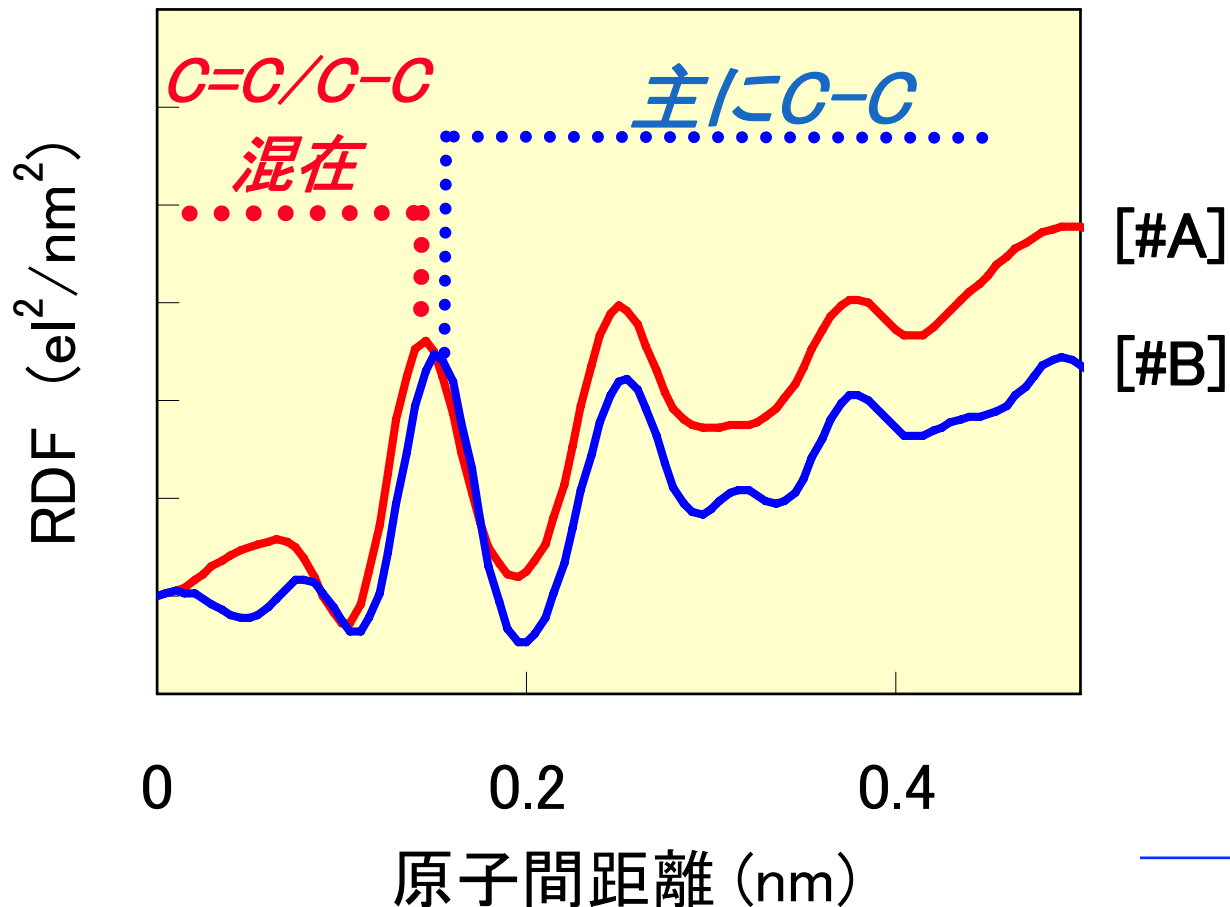
- ・SPring-8、BL16XU
- ・サンプル:DLC膜
- ・X線エネルギー=15keV
- ・キャピラリ使用

製造条件の違い
によるスペクトルの
差を検出

キャピラリ測定とGIXSの比較

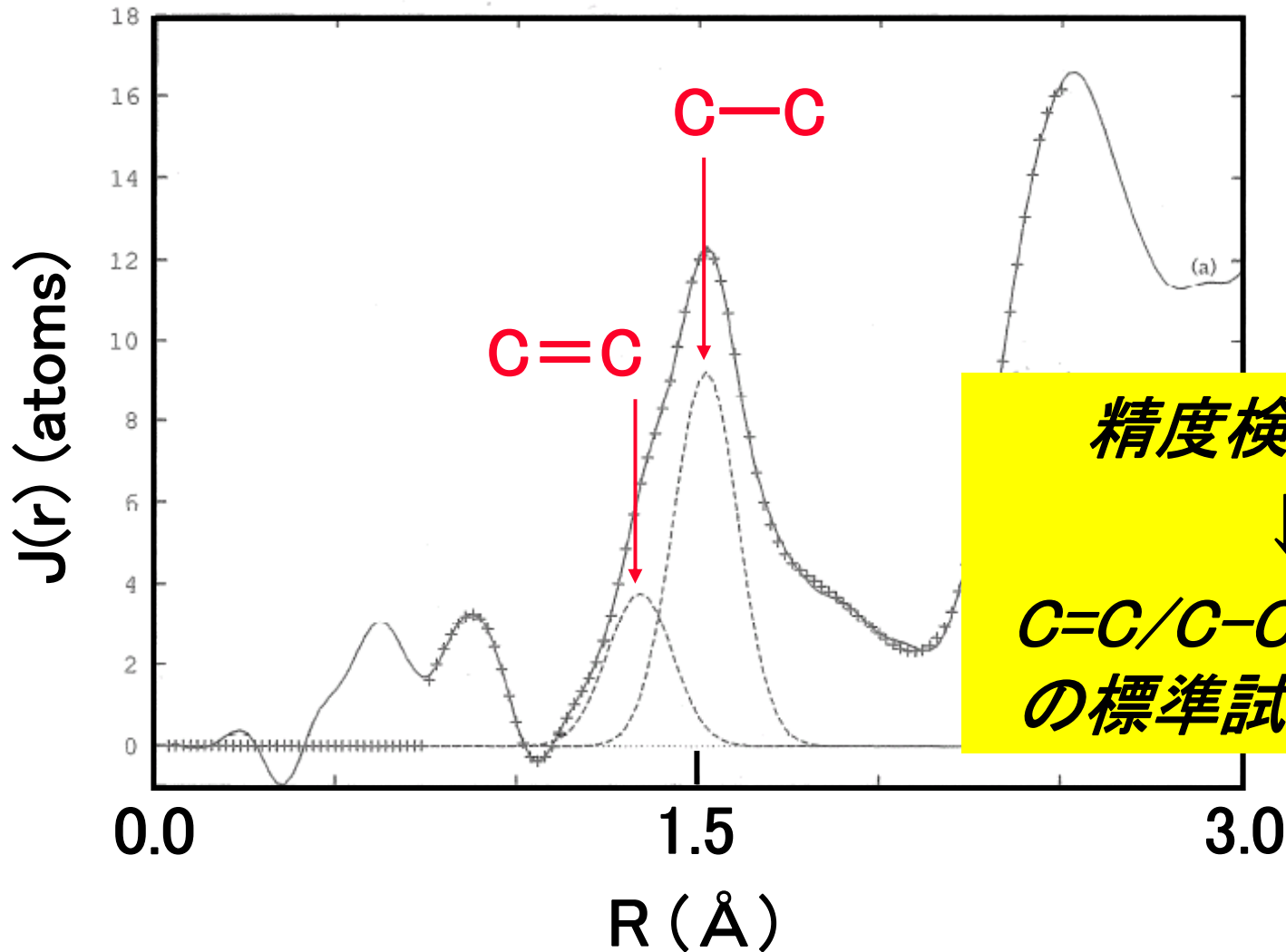


	原料	密度	含有水素	予想構造
#A	C ₂ H ₂ + CH ₄	1.94	少ない	3次元的 (C=C/C-C混在)
#B	パラフィン系分子	1.20	多い	ホリマー的 (主にC-C、鎖状)



実測のRDF
⇒予想と整合

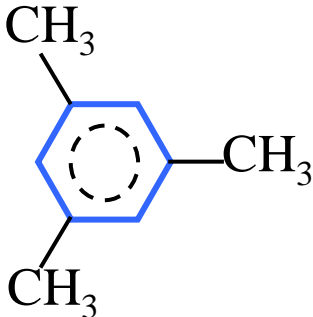
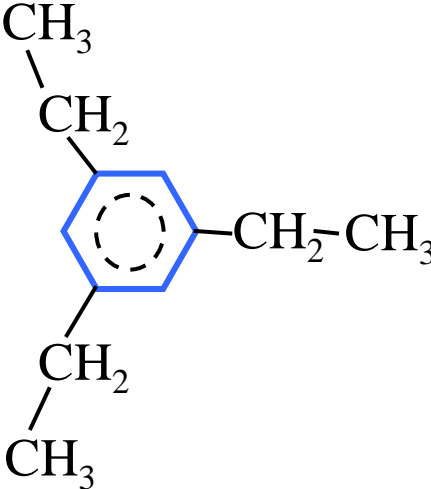
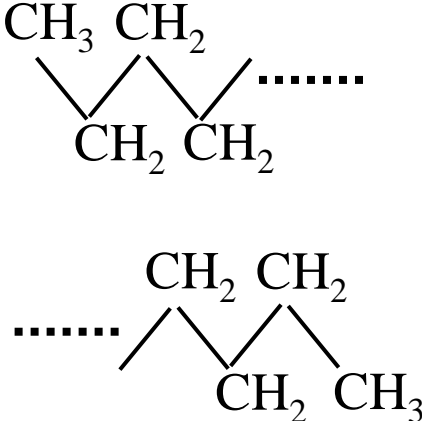
- J. Walter et al : Phys. Rev. B, 50(2) (1994) p831



精度検証には

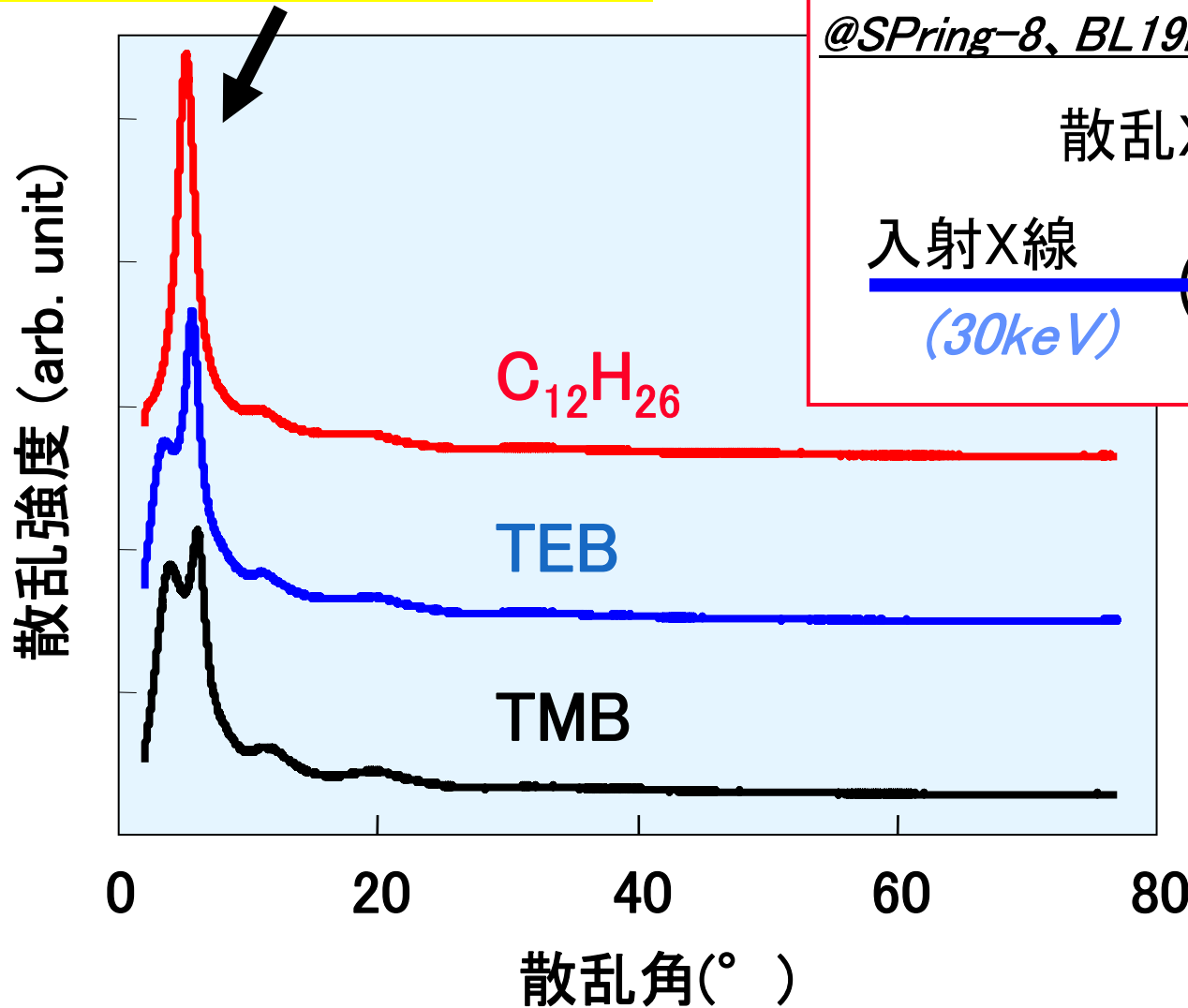


C=C/C-C比が既知
の標準試料が必要

有機分子	トリメチルベンゼン (TMB)	トリエチルベンゼン (TEB)	ドデカン (C ₁₂ H ₂₆)
分子構造			
密度 (g/cm ³)	0.87	0.86	0.75
C=C : C-C	6 : 3	6 : 6	0 : 11

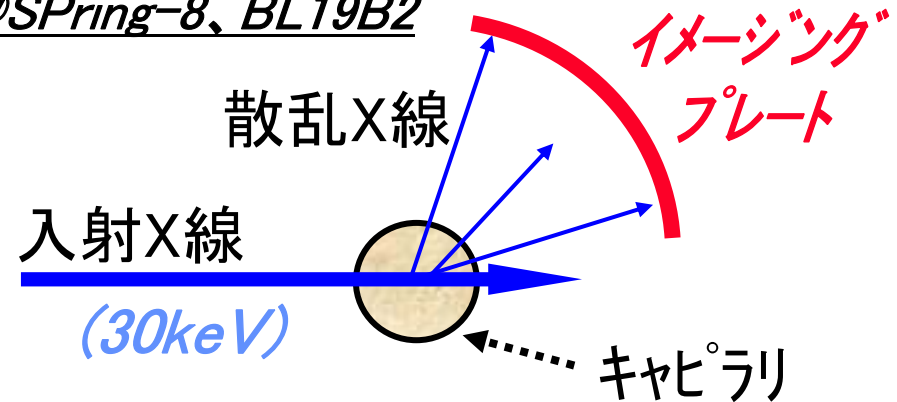
3種の液体をX線散乱測定→RDFを比較

・低角部に特徴的なピーク

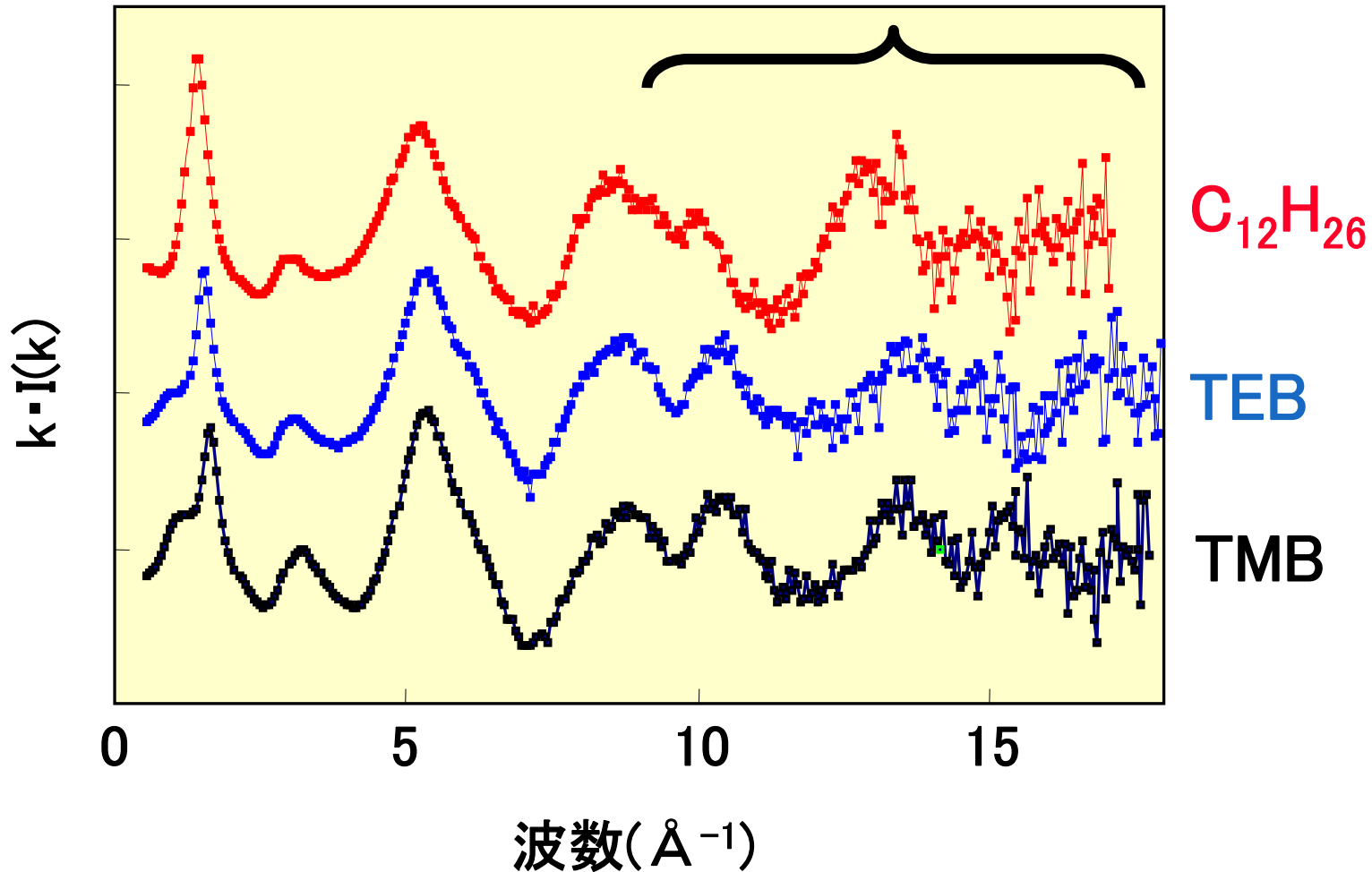


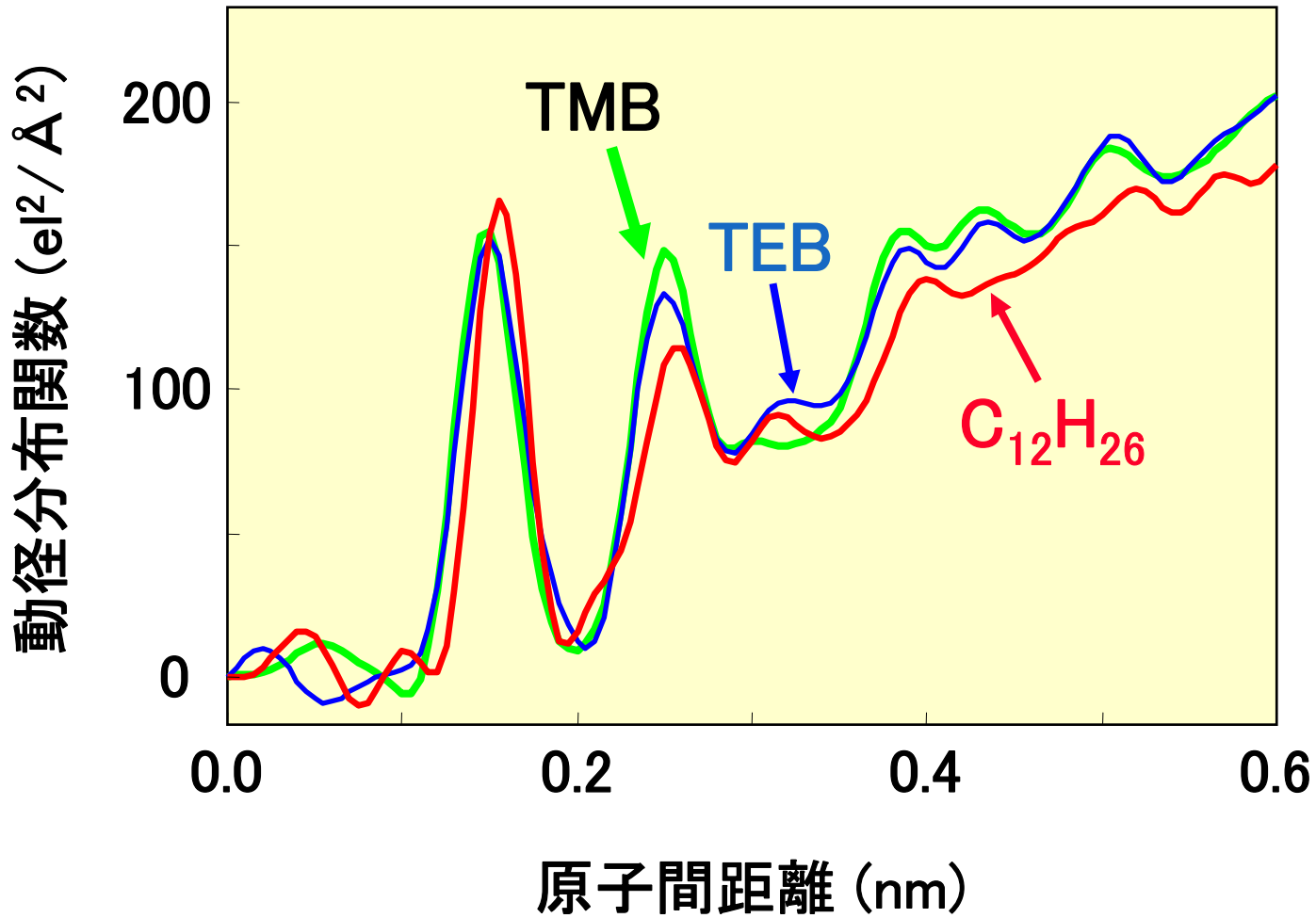
重点産業利用課題 (2009A1916)

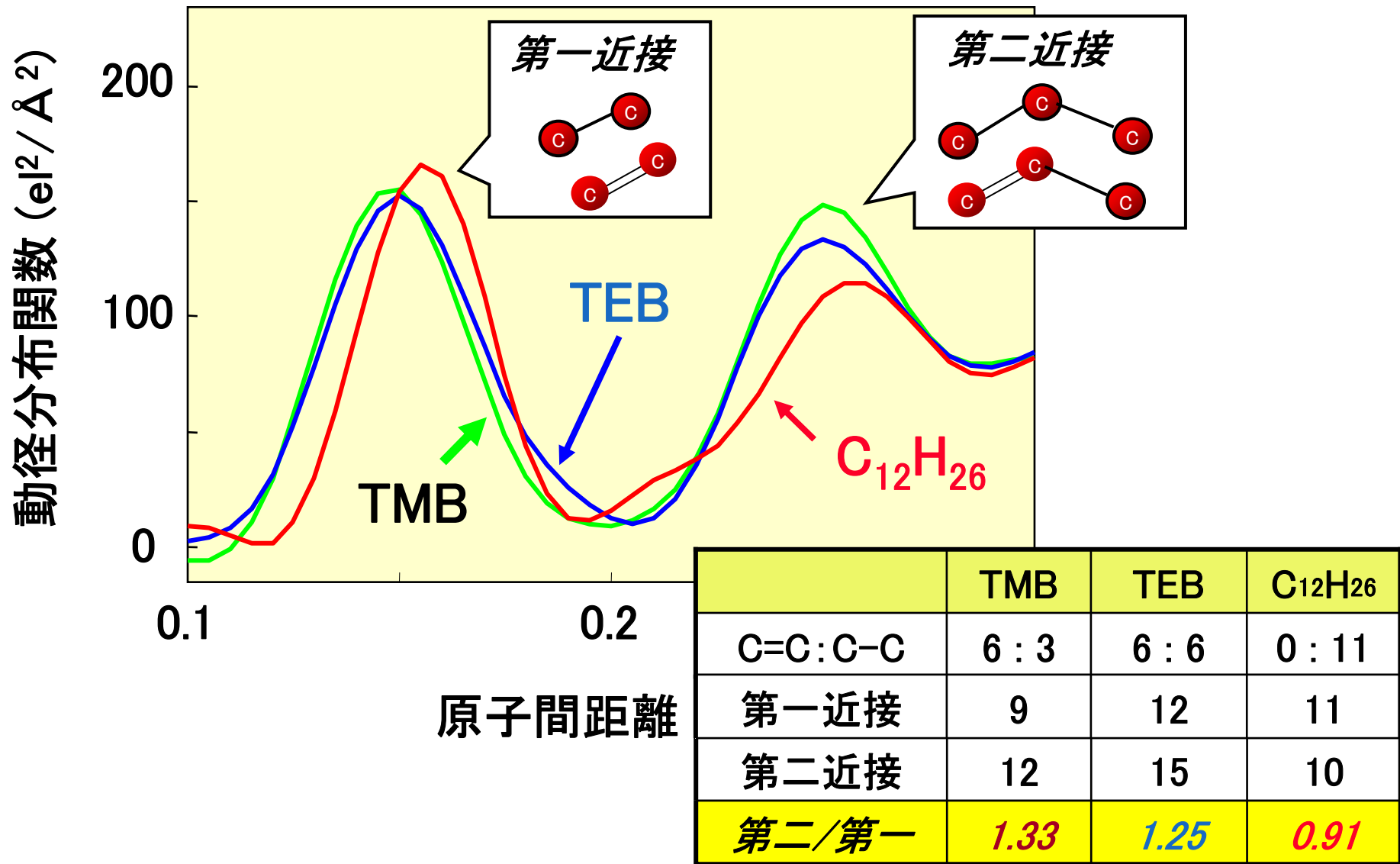
@SPring-8, BL19B2



・高角部(=高波数領域)で差



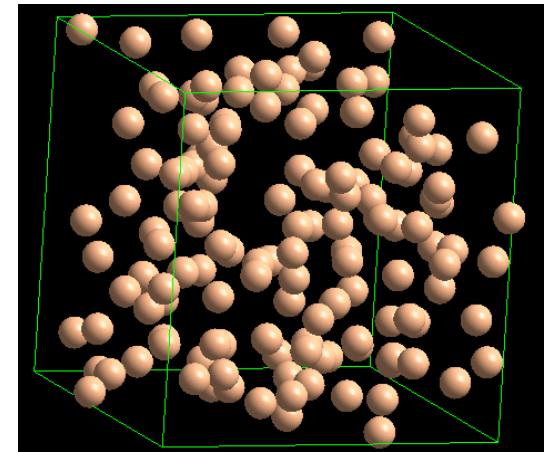
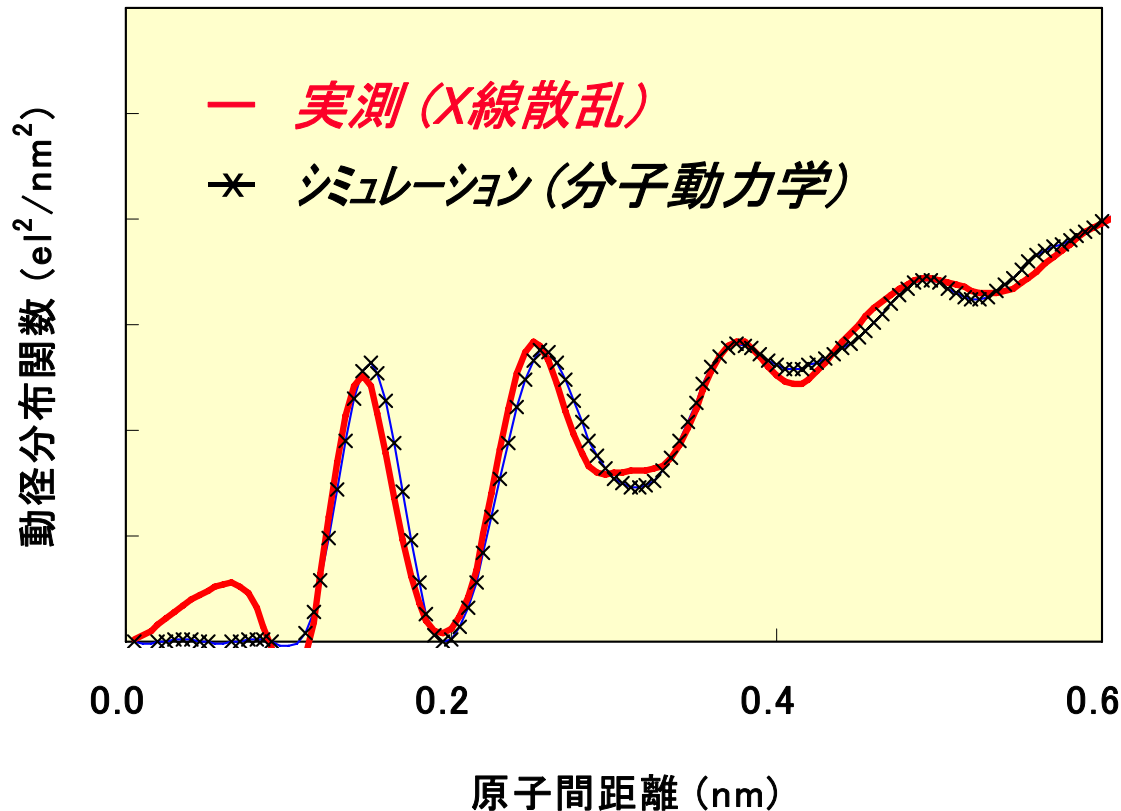




1. DLC膜の概要： 特徴、用途、製法、etc
2. 構造解析の手法： X線散乱測定と動径分布関数(RDF)
分子動力学法などのシミュレーション
3. X線散乱の測定： 各種DLCの散乱スペクトルとRDF
標準試料(有機液体)を用いた測定
4. シミュレーション解析： DLC構造モデルなど
5. まとめ

- ・原子数=200個 (C/H=140/60)
- ・ラフなモデル作製(経験的パラメータ使用)
- ⇒第一原理計算で精密化(構造緩和)

DLC動径分布関数の例



シミュレーションにより
実測の動径分布を
ほぼ再現

■ DLC膜の構造をX線散乱法で分析：

- ・キャピラリ(またはGIXS)で散乱スペクトル測定可能
- ・DLC動径分布関数⇒原料から予想される構造を反映
- ・有機液体の測定⇒C=C/C-C比など分子構造を反映

■ 分子動力学シミュレーション

- ・原子間ポテンシャルに基づいて安定構造を探索
- ・実測の動径分布関数をほぼ再現

本研究の実施にあたり、多大なご助力を頂きました
JASRI 産業利用推進室の古宮 聡様、廣澤 一郎様、
佐藤 真直様、大坂 恵一様 に心より感謝いたします。

また、産業界ビームライン(BL16XU)でのGIXS共同実験でお世話になりました 竹村 モモ子様、三上 朗様、
西野潤一様、尾崎 真司様、田沼 良平様、他関係者の皆様に深く感謝いたします。