

1. 課題番号 : 2006B0193
2. 実施課題 : 微小角入射 X 線散乱 (GIXS) 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 森 広行、山田由香、山口 聡、大島 正、
中西和之、妹尾与志木
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、機械特性や摩擦・摩耗特性に優れることから、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し、優れたトライボロジー特性を有する [1, 2]。さらに、回転機構なしでも 3 次元形状物への適用が容易でプロセス面での多くの利点をもつ [3]。

一方、機械特性をはじめとする DLC-Si 膜の諸物性はその構造が深く関与していると考えられ、その解析は極めて重要な課題である。しかし、DLC-Si 膜中には sp^2 および sp^3 混成軌道を有する 2 種類の C 原子 (C_{sp^2} 、 C_{sp^3}) が混在しており、さらに H 原子、Si 原子との配位まで考慮するとその構造解析は非常に難解である。我々はこれまで、固体 NMR や FT-IR などを用い、配位形態の解析や C_{sp^2}/C_{sp^3} の定量化を行い、DLC-Si の局所構造について明らかにしてきた [4]。しかし、その短距離秩序性についてはラマン分光法による C=C 結合の定性的な情報に限られており、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。また、特性と膜構造の関係をより正確に求めるには、実環境下で使用される鋼基材を用いた測定が望ましい。そこで今回、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、鋼基材上に成膜された DLC-Si の構造解析を試み、短距離秩序性および Si 原子が構造に与える影響について調べた。

【実験】

DLC-Si 膜 (Si : 4 at%, C: 67 at%, H: 29 at%) は、メタンとテトラメチルシランを前駆体として直流プラズマ CVD 法により合成した。成膜温度は 500°C、基材には SUS440C (ϕ : 30mm, t: 3mm, Rz : 0.1) を使用し、膜厚は 3 μ m とした。Si を含有しない比較試料として、PVD 法で合成された水素フリーDLC (C: 100 at%) とプラズマ CVD 法で合成された水素含有 DLC (C: 73 at%, H: 27 at%) を用いた。

GIXS 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

2θ : 3~123°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】

図 1 に各試料の X 線散乱スペクトルを示す。鋼基材に起因する回折線は観察されず、 μm オーダの膜でも良好な散乱スペクトルが得られることが確認された。また、スペクトルは総じて非晶質特有のハローパターンを示した。

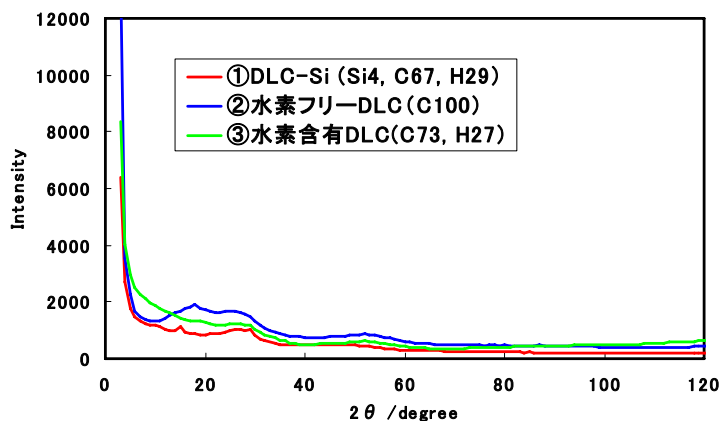


図1 各DLC膜のX線散乱スペクトル

図 2 に各試料の RDF 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。

水素フリーDLC は水素含有 DLC と比較し、 2.5Å 付近のピークに対する 3Å 付近のピーク (ダイヤモンド的構造) の比が大きく、水素フリーDLC の硬度が 49GPa と高いことを考慮すると、膜中に Csp^3 が多く存在していると推察される。また、水素含有 DLC は 3Å 付近のピーク強度が弱く、 2.5Å の強いピーク以降も比較的明確なピークがいくつか観察されることから、グラファイト的な Csp^2 によるクラスター構造を有すると考えられる。これは、可視光ラマン分光における G バンド域の強い吸収や硬度が 23GPa と水素フリーDLC より軟質である結果とも合致する。このように Si を含有しない DLC には 2.5Å 以降にもピークが観察され、一定の短距離秩序性を有することがわかった。

一方、DLC-Si は 2.5Å 以降にブロードなピークしか認められず、他の DLC に比べ、よりランダムな非晶質構造となることが明らかとなった。また、DLC-Si の第 1、第 2 ピークは他の DLC と比べ長距離側にシフトしており、炭化ケイ素の第 1、第 2 ピーク位置に近いことから、このシフトは Si-C 結合に起因すると考えられる。膜中の Si 量は $4\text{at}\%$ とわずかであるが、Si 原子が C=C 結合によるクラスター化に対し、インヒビター的な働きをすることで、よりランダムな非晶質構造を形成させると推察される。

このように、Si や H 含有の有無により DLC の構造が大きく変化することが明らかとなった。今後はこれらの結果と、機械特性、電気特性との関係を調べるとともに、さらなる比

較実験を行い、第 2 隣接以降のピークからクラスターサイズなどを計算し、より詳細な解析を行いたい。

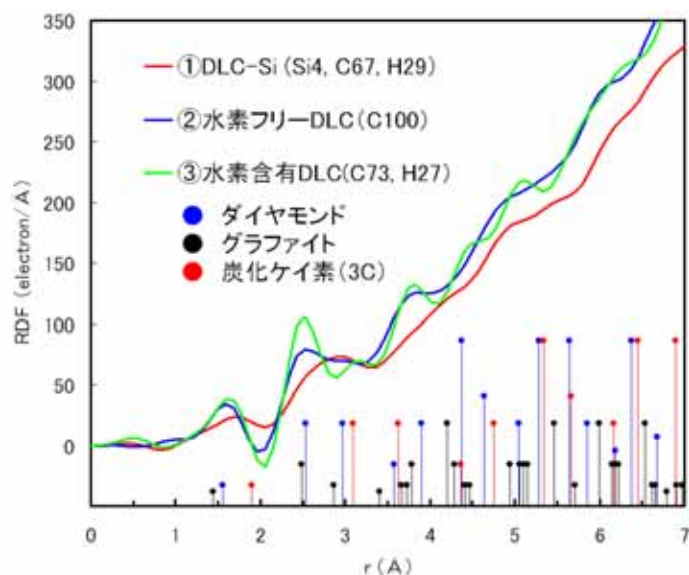


図2 各DLC膜の動径分布関数

【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真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] K. Nakanishi, H. Mori, H. Tachikawa, K. Itou, M. Fujioka, Y. Funaki, Surf. Coat. Technol. **200** 4277-4281 (2006).
- [4] T. Iseki, H. Mori, H. Hasegawa, H. Tachikawa, K. Nakanishi, Diam. Relat. Mater. **15** 1004-1010 (2006).