

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06799

研究課題名(和文) Si含有DLC膜の全構造因子による構造分析：次のISO規格提案に向けて

研究課題名(英文) Structural analysis by the determinant of all structure factors of the Si containing DLC film

研究代表者

神田 一浩 (Kanda, Kazuhiro)

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・教授

研究者番号：20201452

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：ヘテロ原子含有DLC膜の国際標準となる評価手法の確立が要求されている。本研究ではSi含有DLC膜の局所構造と物性の組成依存性に関して、X線吸収分光と陽電子消滅法が有効な評価手法であることを実証し、さらに次のような科学的知見を得た。1) Si-DLC膜中のC原子はSi/C比より大きく化学状態が変化するが、Si原子は影響が少ない。2) DLC膜中の自由体積は硬度と良い相関にある。Siを含有させると放出される線のドップラー拡がりは大きく増加する。3) 軟X線照射により、水素化DLC膜の自由体積は減少する。Siを含有させることで減少は抑制される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の実施期間内に日本が提案した炭素膜の分類・評価方法に関する国際標準規格ISO20523が発行されるなど、国際的なDLCの学術研究・産業利用の環境は大きな変わり目にあり、この動きは日本のDLC研究者が主軸となって新たなISO提案を行うことで先導している。本研究もこの流れをさらに進めるべく近年開発が盛んとなっているヘテロ元素含有DLC膜の標準構造評価法の確立を目指して、Si-DLC膜に関して、X線吸収分光法によるC原子およびSi原子の化学状態、低速陽電子線による陽電子寿命測定による自由体積評価が有効であることを明らかにすることができた。次のISO規格提案への基軸とすることができた。

研究成果の概要(英文)：Today, establishment of the evaluation methods of the heteroatom-containing DLC film as the international standard is required. In this study, I demonstrated that an X-ray absorption spectroscopy and the positron annihilation spectroscopy were effective evaluation methods about local structure and material properties of the Si-containing DLC film. In addition, the following scientific knowledge was provided. 1) As for the C atom of Si-DLC films, a chemical state more greatly than the Si/C ratio changes, but, as for the Si atom, there is little influence. 2) Good correlation has the free volume in DLC film estimated from PAS study and nano-indentation hardness. Doppler profile of the gamma ray that is emitted from pair production broadened when Si atoms incorporated into DLC film. 3) By soft X-radiation, the free volume of the hydrogenated DLC film decreases. The decrease is suppressed by incorporating Si atom into DLC films.

研究分野：材料物性

キーワード：炭素膜 アモルファス材料 国際標準規格 X線吸収分光 陽電子消滅法 構造解析 局所構造 自由体積

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドライクカーボン(Diamond-like Carbon: DLC)膜は、アモルファスの炭素膜であり、ダイヤモンドに似た高硬度や耐磨耗性、低摩擦係数、耐食性、ガスバリア性などの性質から、現在の社会において非常に広い産業分野に展開が行われ、市場規模が拡大している。DLC膜のシェアは日本が世界トップであるが、アモルファスという特性から構造評価が難しく、分類に関する具体的な基準がないため、知的財産の保護が困難であった。このような状況に国内のDLC研究者は危惧を抱き、DLC膜の評価方法や分類の標準化—国際標準規格の制定を目指すこととなった。我々のグループは放射光を用いたX線吸収分光でDLC膜中の炭素の局所構造( $sp^2/sp^3$ 比)の決定に有効であることを見出し[1]、多くの実例を提供することで国際的に有効な手法であると認められた。その結果、DLC膜の標準化プロジェクトに当初より参画を求められ、主に放射光吸収分光法を用いてた造決定に携わり、プロジェクトで行ったラウンドロビンのDLC膜中の炭素の局所構造の決定などを担当した。これらのデータを基に2017年にDLC膜の分類規格をISO/TC107に提案した。本研究の開始後になるが、2019年7月にこの提案はISO20523として発行した[2]。ISO20523においてもDLC膜の局所構造の決定法として放射光吸収分光が標準手法であることが示されるに至っている。

上記のように優れた物性を持つDLC膜であるが、更なる機能特性—例えば、耐熱性・密着性・撥水性など—が要求されるようになり、この要求に応えるために第3元素をDLC膜に添加した膜が実用化されている。これらのヘテロ元素含有DLC膜の構造に関して未知の部分が多く、標準的な構造評価方法が確立されておらず、ISO20523においても、一括して1グループにまとめているだけである。国際的な産業界のニーズの高まりから、次に機能性DLC膜のISO規格制定の機運が生まれることは予測でき、こちらでも日本が主導するためには、ヘテロ元素含有DLC膜について構造評価方法を世界に先駆けて科学的に確立することが必要である。ヘテロ元素含有DLC膜の中で、大気中無潤滑下で低摩擦係数を示す、耐酸化性に優れる、Al合金との密着性に優れるなど秀でた特徴を持ち、産業界で最もシェアとニーズの高いSi含有DLC(Si-DLC)膜をターゲットとした。

### 2. 研究の目的

本研究においては、以下のことを明らかにすることを目的とした。

(1) Si-DLC膜のC原子およびSi原子の局所構造を、放射光を利用したX線吸収分光法を利用して測定し、その膜組成によりC原子・Si原子の化学状態がどのように変化するかを明らかにする。

(2) これまで注目されていなかったDLC膜中の自由体積に着目し、陽電子消滅法を用いた空隙の観測を行う。対象のDLC膜が数十～数百nmの超薄膜であるため、低速陽電子を用いて、陽電子消滅寿命の測定を行える観測装置を整備する。

(3) DLC膜、Si-DLC膜の組成および硬度・密度など直接的に構造と相関を持つ膜物性を測定する。

(4) 以上の結果から、Si元素を含んだDLC膜に関して、組成による構造変化と物性の変化の相関を把握し、次なるISO規格提案に向けて標準的な評価手法を確立する。

### 3. 研究の方法

#### 3-1. 放射光を用いたX線吸収分光測定

試料のSi-DLC膜およびDLC膜の局所構造を決定するために、膜中のC原子K端、Si原子L端の吸収端近傍X線吸収微細構造(Near Edge X-ray Absorption Fine Structure: NEXAFS)の測定を行った。エネルギーが285 eV、100 eVのC原子K端、Si原子L端の吸収分光スペクトルは回折格子分光器を備えた兵庫県立大学所有の中型放射光施設ニュースバルのビームライン09Aで、エネルギーが1840 eVのSi原子K端の吸収分光スペクトルは二結晶分光器を備えたビームライン05Aを用いて全電子収量法にて測定した。

#### 3-2. 低速陽電子線を用いた陽電子消滅測定

試料のSi-DLC膜およびDLC膜の自由体積を評価するために、陽電子消滅法(Positron Annihilation Spectroscopy: PAS)の測定を行った。陽電子は物質中の空隙に自己探索的に集まって対消滅を起こし、511 keVの2光子( $\gamma$ 線)を放出する。このために、陽電子のドップラープロファイルや寿命を測定することで、空隙の大きさや分布などの情報を得ることができる。試料が薄膜であるために低速の陽電子線が必要であり、京都大学複合原子力研究所の研究用原子炉KURのB-1孔に低速陽電子ビームシステムを設置して、ドップラープロファイルや陽電子寿命測定を行った。

#### 3-3. DLC膜およびSi-DLC膜の軟X線照射実験

水素含有率の多いDLC膜は軟X線照射により、局所構造・密度・硬度などが変化することが知られている。製膜時の組成・構造の分布だけでなく、このような改質現象を追うことができるかは評価手法にとって非常に重要である。また、ヘテロ元素であるSiのX線改質における機能性を調べることが期待できる。試料のSi-DLC膜およびDLC膜をニュースバルのビームライン06で軟X線照射を行った。BL06では1000 eV以下の白色光が照射される。

#### 3-4. Si-DLC膜の組成・物性の測定

得られたSi-DLC膜の構造因子を標準化に用いるためには、組成および物性との相関を明らかに

する必要がある、組成に関しては、長岡技術科学大学の極限エネルギー密度工学研究センターの静電加速器を用いて、水素含有率は弾性反跳検出分析法(Elastic Recoil Detection Analysis: ERDA)とラザフォード後方散乱分光法(Rutherford Backscattering Spectrometry: RBS)。物性に関しては、自由空間との相関の高い密度をX線反射率(X-ray Reflectometer: XRR)で、構造との相関の高い硬度をナノインデンテーション法にて測定した。

#### 4. 研究成果

##### 4-1. Si-DLC 膜の Si/C 組成比の変化による C 原子および Si 原子の化学状態変化

Si K 端 NEXAFS および Si L 端、C K 端 NEXAFS の測定を、ニュースバル放射光施設の BL05A と BL09A を用いてそれぞれ行った。両方のビームラインにおいて NEXAFS の測定は全電子収量法を用い、放射光と試料の入射角度はマジックアングル(54.7°)とした。

様々な手法により Si ウェハ上に製膜した Si-DLC 膜 12 種類を測定した。Si/C 比は 0.03~0.39 の範囲に分布している。Si-K 端および Si-L 端 NEXAFS 領域の測定から、Si-DLC 膜中の Si 原子のイオン化エネルギーが、SiC 結晶もしくは a-Si:H と近い領域にあることを見出した。図に測定した Si K 端 NEXAFS と C K 端 NEXAFS を Si/C 比の順に記載する。Si/C 比が変わると C K 端 NEXAFS のスペクトル形状は大きく変化する。膜中で  $sp^2$  混成軌道を持つ炭素原子の量を反映する 285 eV の  $\pi$  ピークの強度は Si/C 比が増加するにつれて減少する。解析の結果、膜中の炭素の  $sp^2/(sp^2+sp^3)$  比は、Si/C 比が 0.03 の時は 0.63 だが、Si/C 比が 0.39 に増加すると 0.37 と減少する。これは膜中に Si 原子が増え、二重結合にならない C-Si 結合が増加するため C=C 二重結合が減少したためと考えることができる。また、290-310 eV に現れる  $\sigma$  ピークは Si/C 比が増加するに連れて、低エネルギー側にシフトし、バンド幅が減少する。これは Si に結合した C 原子が増加したことによって C 原子の空準位のエネルギーが低下していると結論される。一方、Si K 端 NEXAFS は吸収端の位置やスペクトル形状がほとんど変化しない。これは C-C 結合のみで形成された C 原子は Si と結合することで大きく化学シフトを受けるが、Si はこの範囲の組成比の範囲では Si 原子は Si 同士で結合するのではなく、C-C の間に入る形でアモルファス構造骨格に存在することを突き止めた[3]。

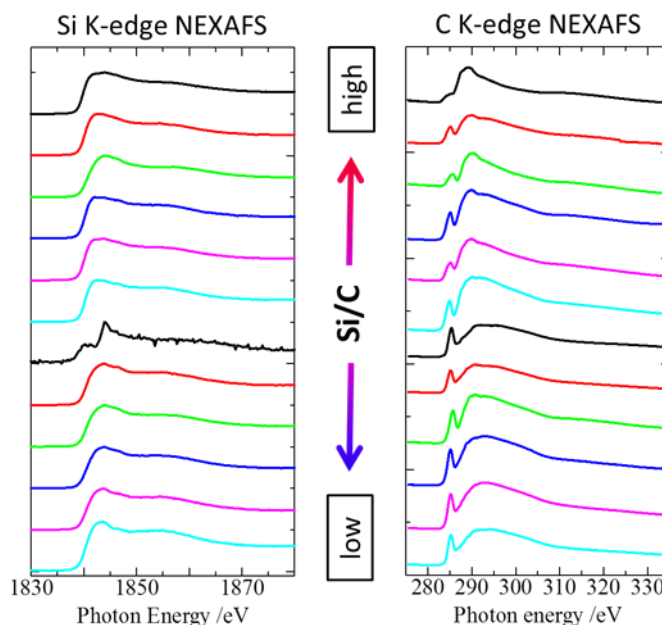


図1 Si-DLC 膜の Si K 端 NEXAFS と C K 端 NEXAFS の Si/C 比依存性

##### 4-2. PAS 法による DLC 膜の自由体積評価

京都大学複合原子力研究所研究用実験炉 (KUR) の B-1 実験孔に設置された低速陽電子ビームシステムに陽電子の寿命を観測する装置を立ち上げ、数十 nm 膜厚の DLC 薄膜を対象とした陽電子寿命測定に成功した。陽電子は物質中の原子のイオン芯からクーロン反発を受け、自己組織的に空隙-自由空間に移動してそこで価電子と対消滅して 511 keV の 2 光子 ( $\gamma$  線) を放出する。空隙の大きさが広いほど、陽電子の寿命は長くなる。また、2 個の  $\gamma$  線のエネルギー広がり、対消滅する相手価電子の運動量によるドップラー広がりとなり、s パラメータと呼ばれる因子で評価する。インデンテーション硬度の異なる 4 種類の DLC 膜の陽電子寿命と s パラメータの測定を行った結果、硬度が増加するにしたがって陽電子寿命が減少することを見出した。これは硬度の固い DLC 膜ほど空隙のサイズが小さいと解釈される。s パラメータも硬度の増加にしたがって減少する傾向にあるが、一部の膜ではこの傾向から外れるものがあった。これは DLC 膜中存在し、価電子のエネルギーが大きく異なる水素の影響と考えられる。また、DLC 膜に Si を含有させると大きく s パラメータが増加することを見出した。また、Si 原子の含有率による s パラメータの違いは大きくなく、自由体積中の価電子の運動量は Si/C 比によって大きく変化しないことがわかった。これは Si-DLC 膜中で空隙の周辺に Si 原子が存在していることを示していると考えられる。

表1 PAS 法によって得られた陽電子寿命と  $s$  パラメータ、および硬度

Deposition method	Bias voltage [V]	Positron lifetime [ns]	Relative $s$ parameter	Indentation hardness [N/mm <sup>2</sup> ]
FCVA	100	0.202	0.891	211795
FCVA	400	0.267	0.914	62303
Ion Plating		0.339	0.952	75960
PE-CVD		0.379	0.932	2488

#### 4-3. 軟 X 線照射による局所構造変化

XAS の測定から、軟 X 線を照射することで水素化 DLC 膜、Si 含有水素化 DLC 膜の炭素原子の局所構造が変化すること、一方、Si 原子の局所構造はほとんど変化しないことを観測した。一方、PAS 法の測定により、軟 X 線照射によって水素化 DLC 膜および Si 含有水素化 DLC 膜の  $s$  パラメータが減少することを突き止めた。軟 X 線照射により、DLC 膜の元素組成・C 原子の局所構造だけでなく、膜中の自由体積が減少することを明らかにした。さらに X 線反射率 (XRR) 測定の結果、軟 X 線照射により、水素化 DLC 膜・Si 含有水素化 DLC 膜の密度が増加し、膜厚が減少することを見出した。また、Si 含有水素化 DLC 膜ではこの変化に要する照射 Dose 量が多く、Si がこの過程を抑制していることを明らかにした。

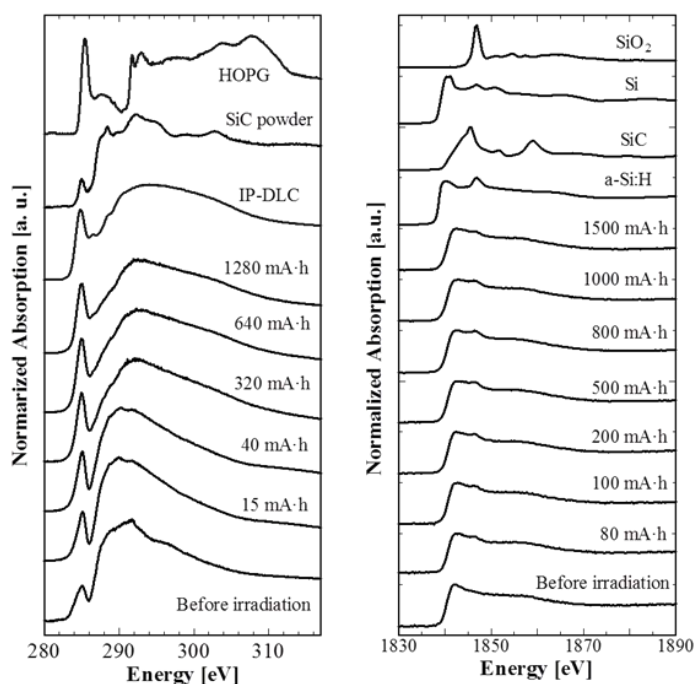


図2 Si-DLC 膜の C K 端 (左) および Si K 端 NEXAFS スペクトル (右) の軟 X 線照射量依存性

#### 4-4. まとめ

本研究の実施期間内に ISO20523 が発行されるなど、国際的な DLC の学術研究・産業利用の環境は大きな変わり目にあり、この動きは日本の DLC 研究者が主軸となって新たな ISO 提案を行うことで先導している。本研究もこの流れをさらに進めるべく近年開発が盛んとなっているヘテロ元素含有 DLC 膜の標準構造評価法の確立を目指して、代表的なヘテロ元素含有 DLC 膜である Si-DLC 膜の構造評価を模索し、X 線吸収分光法による C 原子および Si 原子の化学状態、低速陽電子線を用いた陽電子寿命測定による自由体積の測定が物性と高い相関があることを突き止め、標準的な評価方法として有効であることを明らかにすることができた。また、本研究を進める過程において、軟 X 線の照射により水素化 DLC 膜から水素が脱離し、炭素-炭素結合が構築され、その結果自由体積が減少し、密度の増加と体積の減少が起きることを明らかにし、さらにこれらの過程が Si 原子の存在で抑制されることを明らかにした。

#### [引用文献]

- [1] K. Kanda, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002) 4295.
- [2] ISO20523 “Carbon based films-Classification of carbon based films and designation of diamond-like carbon”]
- [3] K. Kanda, et al., Coatings, 10 (2020) 330.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takamatsu Hiroki, Niibe Masahito, Zhou XiaoLong, Komatsu Keiji, Saitoh Hidetoshi, Akasaka Hiroki, Saiga Akihiro, Tamada Koji, Tagawa Masahito, Yokota Kumiko, Furuyama Yuichi, Kanda Kazuhiro	4. 巻 79
2. 論文標題 Soft X-ray irradiation effect on the fluorinated DLC film	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Diamond & Related Materials	6. 最初と最後の頁 14 ~ 20
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.diamond.2017.08.004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kazuhiro Kanda, Ryo Imai, Masahito Niibe, Hisashi Yoshioka, Keishi Komatsu, and Hidetoshi Saitoh	4. 巻 29
2. 論文標題 Modification Processes for Highly Hydrogenated Diamond-Like Carbon Thin Films by Soft X-ray Irradiation	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Sensors and Materials	6. 最初と最後の頁 817 ~ 817
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.18494/SAM.2017.1476	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kanda Kazuhiro, Takamatsu Hiroki, Miura-Fujiwara Eri, Akasaka Hiroki, Saiga Akihiro, Tamada Koji	4. 巻 57
2. 論文標題 Erosion of fluorinated diamond-like carbon films by exposure to soft X-rays	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 045501 ~ 045501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.57.045501	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 2件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 神田一浩, 鈴木就斗, 新部正人, 長谷川孝行, 齋藤秀俊
2. 発表標題 Si含有DLC膜の局所構造解析
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takayuki Hasegawa, Masaharu Uemura, Tohru Awane, Noboru Fukada, Kazuhiro Kanda, Sei Fukushima
2. 発表標題 NewSUBARU BL05 - A industrial analysis beam line in soft and tender X-ray region
3. 学会等名 ICG Annual Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuhiro Kanda
2. 発表標題 Local structure analysis of Si-containing DLC films by X-ray absorption spectroscopy
3. 学会等名 the 3rd SLRI-NUT-SIAT Colloquium 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 粟根徹, 長谷川孝行, 上村雅治, 深田昇, 福島整, 神田一浩
2. 発表標題 産業用分析ビームライン: BL05の現状
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神田一浩, 長谷川孝行, 赤坂大樹
2. 発表標題 Si含有DLC膜の局所構造解析 ( )
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木野村淳, 井上耕治, 佐藤紘一, 西村智朗, 秋吉優史, 鬼塚貴志, 神田一浩, 中尾節男
2. 発表標題 高エネルギー粒子照射研究における評価手法の高度化
3. 学会等名 京都大学複合原子力科学研究所第53回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuhiro Kanda, Hiroki Takamatsu, Eri Miura-Fujiwara, Hiroki Akasaka, Akihiro Saiga, Koji Tamada, Masahito Tagawa, Kumiko Yokota, Yuichi Furuyama
2. 発表標題 Erosion process of fluorinated diamond-like carbon films by exposure to soft X-rays
3. 学会等名 the Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 長谷川孝行, 上村雅治, 深田昇, 梅咲則正, 福島整, 神田一浩
2. 発表標題 1keV近傍における二結晶分光器を用いたXANES測定
3. 学会等名 第20回XAFS討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 神田一浩, 高松大樹, 三浦永理, 赤坂大樹, 雑賀章浩, 玉田耕治
2. 発表標題 軟X線照射によるフッ化DLC膜の改質過程
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鈴木就斗, 田中祥太郎, 神田 一浩
2. 発表標題 Si含有水素化DLC膜に対する軟X線照射効果
3. 学会等名 第31回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 長谷川孝行, 上村雅治, 深田昇, 梅咲則正, 福島整, 神田一浩
2. 発表標題 産業用分析ビームライン (BL05) を用いた軟X線XAFS測定
3. 学会等名 第31回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 神田 一浩, 福室 直樹
2. 発表標題 フッ素含有DLC膜のX線照射と昇温による脱離過程の比較
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----