

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：93901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420783

研究課題名(和文)放射光が解き明かすDLC膜の微細構造

研究課題名(英文)Structural analysis of DLC film by means of synchrotron light

研究代表者

伊関 崇 (ISEKI, TAKASHI)

株式会社豊田中央研究所・材料・プロセス1部 表面改質研究室・主任研究員

研究者番号：60394897

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマCVD法により作製したダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜を放射光による微小角入射X線散乱(GIXS)測定に供した。得られた散乱スペクトルから動径分布関数を算出したところ、成膜時の投入電力の増大により、膜中のsp²炭素に起因する中距離秩序性の増大が認められた。本結果は可視光ラマン散乱やナノインデントレーションの結果とも良い相関性を示した。また、重水素化したDLCを中性子散乱に供することで、RDFを導出した結果、グラファイト骨格中にC-D結合の存在が確認された。

研究成果の概要(英文)：Structural analysis of diamond-like carbon (DLC) prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition was carried out by means of grazing incidence synchrotron X-ray scattering (GIXS). The obtained radial distribution functions analyzed by the X-ray scattering spectra suggested that an increase of the electric power input enhanced long-range ordering due to sp² carbon in the film. These results showed good correlations with those of Raman spectra and hardness measurements of the films. In addition, the existence of C-D covalent bonds in a graphite network was confirmed by the RDFs calculated with neutron scattering measurements of deuterized DLC powder.

研究分野：薄膜工学、非晶質材料、表面処理

キーワード：DLC 動径分布関数 構造解析 X線散乱 中性子散乱

1. 研究開始当初の背景

DLC 膜は低い摩擦係数と高い耐摩耗性を兼ね備えることから、実用的なカーボン系薄膜として産業界から広く注目されている。その市場規模は拡大を続けており、工具・金型、自動車部品のみならず、近年では太陽電池など機能性材料への適用もされ始め、その存在価値は年々高まっている。

これらの膜は作製するパラメータ（電力、圧力など）を制御することで、膜構造を変化させ、所望の特性を得ることができる。このため、特性に大きな影響を与える DLC の膜構造を十分に解き明かすことは必要不可欠なプロセスであると言える。

しかし、DLC 膜の構造解析は非常に難解で、まだ十分理解されていないのが現状である。その理由は、①膜の主成分である sp^2 炭素（グラファイト成分）と sp^3 炭素（ダイヤモンド成分）の量比を正確に求めることが困難なこと、②膜中の水素原子が C-H 結合や原子状、分子状など様々な形態で存在しうること、③ランダムな非晶質構造となっており、その秩序性の定量値がラボレベルの X 線回折を用いても分からないことが挙げられる。これらの課題に対し、①については固体核磁気共鳴（NMR）や放射光を利用した吸収端近傍 X 線吸収微細構造（NEXAFS）なども用いられ始めた。一方、②や③についてのアプローチはまだ十分と言えない状況であり、これらを明らかにすることで、膜の新機能発現やさらなる性能向上が期待される。

2. 研究の目的

上記の背景をもとに、本計画では DLC 膜を SPring-8 の高輝度シンクロトロン放射光による微小角入射 X 線散乱（Grazing Incidence

X-ray Scattering : GIXS) に供した。得られたスペクトルから DLC の動径分布関数（Radial Distribution Function : RDF）を導出し、中距離秩序構造の相違を定量的に明らかにするとともに、ラマン散乱や特性評価を行い、これらの関連性を調査することを目的とした。

一方、X 線散乱では水素原子の感度が低いので、膜中に水素原子が存在する DLC 膜では水素原子周りの情報が得られない課題がある。そこで、J-PARC の中性子利用ビームラインを用い、粉末状 DLC にパルス中性子を照射し、中性子散乱を行うことにより RDF を導出し、DLC 中における水素の存在位置の明確化を試みた。

3. 研究の方法

GIXS 測定に供した DLC 膜は高周波プラズマ CVD 法により Si 基板上に作製した。成膜時の圧力は 10 Pa、RF 周波数は 13.56 MHz、処理時間は 30 min に固定し、投入電力を 500 W、1000 W、1500 W と変化させた。GIXS 測定は SPring-8 の BL16XU に設置された X 線回折装置（8 軸回折計 : Huber 製）を用い、入射 X 線のエネルギーは 12 keV に設定した。図 1 にそのレイアウトの概略を示す。試料の全反射条件を確認した後、その全反射状態で $2\theta=5\sim 125^\circ$ の範囲で走査した。また散乱 X 線の低減

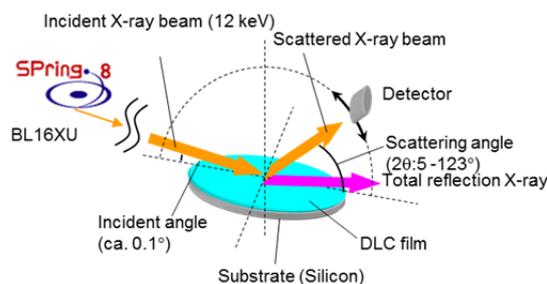


図 1 GIXS 測定の概略図

を目的に、DLC が被覆された Si 基板はカプトン製半球ドーム内に設置し、ドーム内を He で置換した。ソーラースリットを通った散乱 X 線を YAP 検出器で計測することで、面外 X 線散乱スペクトルを得た。これらのスペクトルを解析し、各試料の RDF を算出した。

一方、中性子散乱用の DLC 膜は重水素化炭化水素を前駆体とするプラズマ CVD 法で鉄系基材上に成膜を行い、これを剥離させ、粉末状とした。その後、本試料をバナジウム管に封入し、J-PARC の BL21 (NOVA) で中性子散乱測定に供した。

実験には核破砕反応で発生した白色の中性子を用い、試料で散乱された中性子を ^3He 中性子検出器で検出した。散乱中性子の波数 (Q) が中性子の速度に比例することを利用して、 Q 範囲が $0.2\sim 100$ ($1/\text{\AA}$) の散乱スペクトルを得た。

4. 研究成果

図 2 に各 DLC 膜の GIXS スペクトルから導出した RDF を示す。RF 出力が 500 W の RDF 算出には元のスペクトルに存在する基板由来の信号が一部存在したため、これを除して計算を実施した。図の下部には参考としてグラファイトおよびダイヤモンドの RDF も同時に示す。

すべての試料で 1.5\AA および 2.5\AA 付近に第 1、第 2 隣接ピークが認められた。これらのピークはダイヤモンドまたはグラファイトの第 1、第 2 隣接ピーク位置とほぼ同じ領域にあることから、DLC の局所構造はこれらの物質と類似していると考えられる。

また、投入電力の大きい試料ほど、第 1 隣接の RDF ピーク位置は小さくなる傾向を示した。グラファイト、ダイヤモンドの第 1 隣接ピークはそれぞれ、 1.42\AA 、 1.55\AA となり、C-C

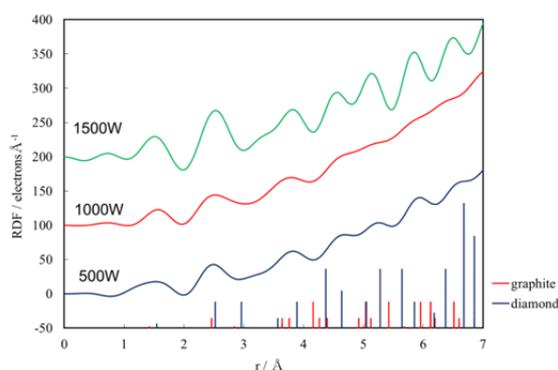


図 2 各 DLC 膜の RDF

の結合間距離はグラファイトの方が短い。この点を考慮すると、投入電力の増大により C-C の結合間距離が短いグラファイト的な構造が増大し、第 1 隣接の RDF ピーク位置が小さくなったと推察される。

さらに、1500 W 条件の試料で RDF が 4\AA 以降にもいくつかの明確なピークが認められ、中距離秩序性が他の試料より増していることが確認された。本試料は sp^2 炭素のクラスター化がより進行していると推察される。

一方、上記の DLC 膜の可視光ラマンスペクトルを測定した結果、 1550 cm^{-1} 付近と 1350 cm^{-1} 付近にそれぞれ G ピークと D ピークが認められた。G ピークは投入電力の増大に従い、高波数側へシフトしており、 sp^2 炭素のクラスター化を示す結果が得られた。図 3 に投入電力と、D/G 比との関係を示す。投入電力の増大とともに、D/G 比は大きくなる傾向を示した。一般に、DLC では D バンドの発現は sp^2 炭素による環構造の形成と理解されている。このことから、投入電力の増加に伴う D/G 比の増加は、膜中の環構造の増大を示唆していると考えられる。G バンドの高波数シフトも考慮すると、投入電力の増大により、 sp^2 炭素のクラスター化が進行した結果、中距離構造の秩序性が増大したと考えられる。本結果は、RDF の結果と良い一致を示した。

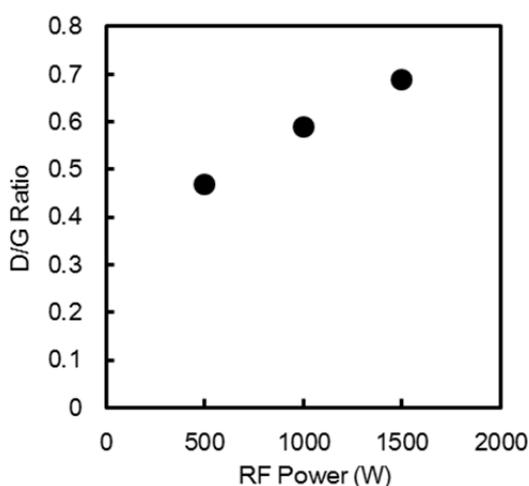


図3 RF出力とD/G比の関係

次に投入電力とDLC膜の硬度との関係を図4に示す。投入電力の増大に伴って、膜硬度は低下する傾向を示した。RDFとラマン散乱の結果から、投入電力の増大により膜中の sp^2 炭素の増大とクラスター化を促進させることが示唆されており、結果として、高硬度化の因子である sp^3 炭素の比率が低下し、膜の硬さが低下したと考えられる。

一方、重水素化DLCの中性子散乱スペクトルからRDFを算出した結果、5Åまでの領域に7つのピークが認められた。そのうち5つのピークはグラファイトのピークの位置と一致したことから、これらのピークは炭素原子

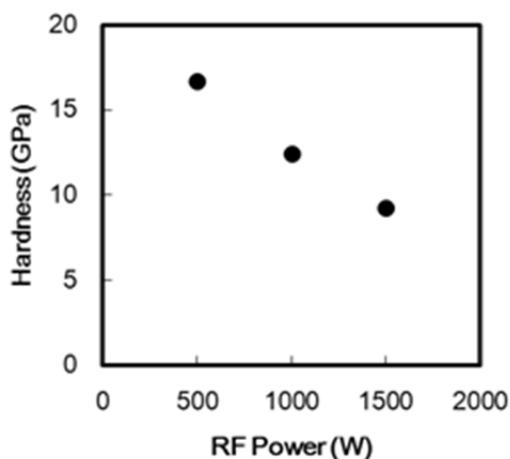


図4 RF出力と硬さの関係

同士の原子間距離に由来すると考えられる。また、グラファイトにはないピークとして1.1Å、2.1Åにそれぞれ、C-D間距離、C-D結合したDと隣接するCとの距離に相当するピークが確認された。このような水素に起因する構造はX線散乱などでは認められておらず、DLCの終端構造を知る上で重要な知見が得られた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① T. Iseki, S. Yamaguchi, Y. Ozawa, T. Uyama, Y. Kato, Y. Seno, Structural analysis of diamond-like carbon film by grazing incidence X-ray scattering, Sunbeam Annual Report with Research Results, 査読有, 5巻, 2015, 76-79.
https://sunbeam.spring8.or.jp/top/seika/annual_report/vol5_2015.pdf

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊関 崇 (ISEKI TAKASHI)

株式会社豊田中央研究所・材料・プロセス
1部 表面改質研究室・主任研究員

研究者番号：60394897

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

山口 聡 (YAMAGUCHI SATOSHI)

株式会社豊田中央研究所・分析部 量子ビーム解析研究室・研究員

研究者番号：10394892

野崎 洋 (NOZAKI HIROSHI)

株式会社豊田中央研究所・分析部 量子ビー
ム解析研究室・主任研究員

研究者番号：90394890

高橋 直子 (TAKAHASHI NAOKO)

株式会社豊田中央研究所・分析部 組織解析
研究室・技師

研究者番号：90394981

小澤康弘 (OZAWA YASUHIRO)

株式会社豊田中央研究所・材料・プロセス
1部 表面改質研究室・技師補

研究者番号：60557940

(4) 研究協力者

なし