

放射光 X線回折法による高圧・高温環境下 DLC 被膜の構造解析 Structural Analysis of Diamond-Like Carbon under High Pressure and High Temperature by Synchrotron X-Ray Diffraction

平山朋子^{1*}, 江口友梨², 佐伯宏一², 松岡敬¹, 亀卦川卓美³

¹同志社大学 理工学部 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷 1-3

²同志社大学大学院 理工学研究科 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷 1-3

³高エネルギー加速器研究機構 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Tomoko Hirayama^{1*}, Yuri Eguchi², Koichi Saeki², Takashi Matsuoka¹ and Takumi Kikegawa³

¹Doshisha University, 1-3 Miyakodani, Tatara, Kyotanabe 610-0394, Japan

²Graduate School of Doshisha University, 1-3 Miyakodani, Tatara, Kyotanabe 610-0394, Japan

³KEK, 1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

1. 緒言

DLC (Diamond-like Carbon) は、ダイヤモンドに類似の性質を持つアモルファスカーボンの総称であり、高硬度、低摩擦、耐焼付性等、機械摺動部に求められる多くの特性を備えている。また、窒素やケイ素などの添加元素を制御することにより、更なる材料特性の向上を図ることができる。そのため、工業分野においては、切削工具や軸部品等の摺動性能の向上に広く用いられている。

DLC はグラファイト構造を形成する sp^2 結合と、ダイヤモンド構造を形成する sp^3 結合が混在した非晶質固体であり、その特性は sp^2 , sp^3 の割合で変化することが知られている。一方、機械摺動部のような苛酷なトライボロジー環境下において、摺動面は高温、高圧状態に晒されるが、そのような高温・高圧状態における DLC の構造に関しては未だ不明な点が多い。高温・高圧下における構造変化を明らかにすることは、より汎用な機械摺動部における DLC の使用の指針を与えると考えられる。そこで、本研究では、放射光 X線回折法を用いて、高温・高圧下における DLC の構造変化を調査することとした。

2. 実験方法

2.1 試料およびサンプルセルの構成

本研究では、プラズマ CVD 法 (Chemical Vapor Deposition) により高分子基材 (ポリビニルアルコール) 上に蒸着された水素含有 DLC (a-C:H) および PBII 法 (Plasma Based Ion Implantation) により同基材上に成膜されたシリコン添加型 DLC (a-C:H:Si) の 2 試料を用意した。両者ともに、水素を 30-35%程度含む組成比となっている。高分子基材上から丁寧に剥ぎ取り、試料とした。

サンプルセルの構成を図 1 に示す。セルの外寸は $16 \times 16 \times 16 \text{mm}^3$ であり、DLC を詰めた直径 8mm のテフロン容器をセル中央に埋め込んだ^[1]。圧力同定には塩化ナトリウムプレートを用いた。高温実験用の

セル (図 1 右) には、さらにヒータとなるグラファイトプレートと電極となる純金箔および温度検出に用いるアルメル・クロメル熱電対を X線の光路上に重ならないよう配置して取り付けた。

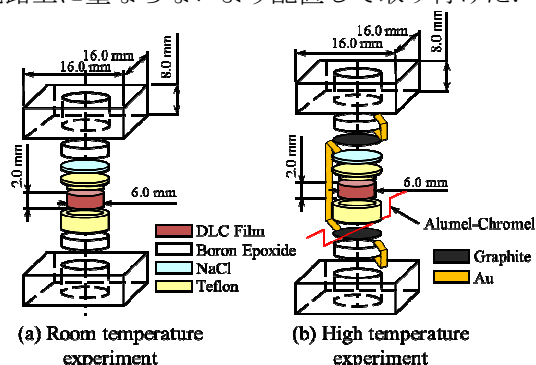


Fig. 1 Assembly of specimen

2.2 実験装置

本研究では、高温・高圧下で放射光 X線回折実験を行うことができる一段圧縮加圧方式のキュービクマルチアンビル型高温高圧発生装置を使用した。実験には高エネルギー加速器研究所機構 (KEK) 内の PF-AR (Photon Factory Advanced Ring) に設置された AR-NE5C 高温高圧実験ステーションの専用装置 MAX80 を用いた。

2.3 実験条件

a-C:H に関しては、 20°C 下において、常圧、60tonf, 120tonf 加圧状態、除荷後に測定を行った。また、 200°C 下において、5tonf, 40tonf, 80tonf, 120tonf 加圧状態、除荷後、さらに空冷後に測定を行った。

a-C:H:Si に関しては、 20°C 下において、常圧、40tonf, 80tonf, 120tonf 加圧状態、除荷後に測定を行った。また、 200°C 下において、5tonf, 40tonf, 80tonf, 120tonf 加圧状態、除荷後、さらに空冷後に測定を行った。

ただし、各条件につき、 $2\theta = 2, 3, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 25^\circ$ の 13 角度において、カウント数の最大値が 3000 に達するまで測定を継続した。

3. 解析方法

3.1 構造因子および二体分布関数の導出^[2]

測定された X 線散乱強度について、原子散乱因子から各元素の寄与を決定し、測定条件から求められる強度で規格化することにより、散乱ベクトル Q の関数として構造因子 $S(Q)$ を決定した。

また、非晶質のような短範囲規則構造をもつ物質は距離 r の関数として表される数密度分布 $\rho(r)$ を用いて記述するのが一般的である。中でも、数密度分布をその平均値で無次元化した二体分布関数 $g(r)$ は、構造因子 $S(Q)$ とフーリエ変換で結びついており、本研究でも $g(r)$ で構造を評価することとした。

3.2 ガウス関数を用いたカーブフィッティング

散乱強度プロファイルから構造を読み取ることが困難な非晶質系についても、構造因子や二体分布関数を導出することでおおよその構造を知ることができる。しかし、そのままでは定量評価を行うことは困難である。これは、各元素の散乱への寄与が単純に組成比に比例しないことに因る。

そこで、 j 番分子が中心分子から距離 r_j を中心として、ある標準偏差 l_j で分布しているとの仮定を認めると、数密度分布の関数である二体分布関数 $g(r)$ はガウス関数の足し合わせとして表される。また、第 1 近接原子について加圧による原子間距離の収縮はほぼ生じないので、第 1 近接についてガウス関数に基づくカーブフィッティングを行い、評価することとした。

DLC の構造評価には sp^2/sp^3 比が広く用いられる。前述したように、各元素の散乱への寄与率が不明であるため、フィッティングにより得られる情報を定量的に評価するのは困難であるが、本研究では、 sp^2 結合、 sp^3 結合についてはフィッティングの面積比が存在比とほぼ等価であるものと考え、 $g(r)$ におけるピーク面積比から sp^2/sp^3 比の算出を行った。

4. 結果および考察

4.1 a-C:H に関する結果および考察

室温下での実験において、塩化ナトリウム結晶からの回折 X 線のピークフィッティングにより、60tonf、120tonf 加圧状態での圧力値は 0.862GPa、1.64GPa と算定された。同様に、200°C 下での実験において、5tonf、40tonf、80tonf、120tonf 加圧状態、除荷後、空冷後の圧力値は 0.180GPa、0.280GPa、0.790GPa、1.22GPa、0.340GPa、0.270GPa と算定された。

得られた二体分布関数において、 $r=1.4, 2.5\text{\AA}$ 近傍に大きなピークが現れた。その値から、それぞれ第 1、第 2 近接原子に対応していると言える。また、得られた二体分布関数は、 $r>5.0\text{\AA}$ において $g(r)=1.0$

への収束を見せており、短範囲規則構造の特徴をよく表すものであった。

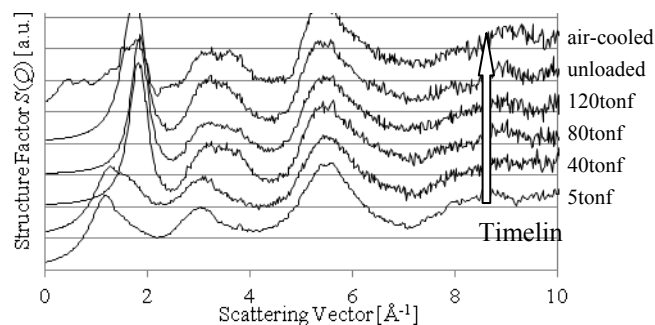


Fig. 2 Structure factor of a-C:H at 200°C

一方、室温下および 200°C 下での実験における構造因子 $S(Q)$ の変化を比較すると、その挙動には大きな差異が見受けられた。200°C 下での実験で得られた構造因子を図 2 に示す。縦軸は構造因子 $S(Q)$ 、横軸は散乱ベクトル Q である。室温下での実験結果においては、 $Q=1.2, 3.0, 5.6\text{\AA}^{-1}$ 付近にピークが見られ、加圧してもその値に大きな変化は生じなかったが、200°C 下での実験実験においては、始めに見られた同様の 3 つのピークが 0.790GPa を境に高波数側へとシフトし、同時に 1 つ目のピークが極端に先鋭化した。これより、加圧に伴う構造の規則化が生じたと言える。その後、空冷によりピーク値は元と同程度に戻ったが、ピーク位置は高波数側にシフトしたままであり、不可逆な構造変化が生じたことが見て取れる。一般に DLC の使用限界温度は 300°C 以上とされ、また、温度に伴う DLC の構造変化に関する研究報告において、300°C 程度では構造変化がほとんど生じていない様子が示されている^[3]。よって、本実験において観測された顕著な不可逆変化は、高温・高圧状態でのみ生じる現象である可能性もある。

また、得られた二体分布関数に対し、 $r=[1.2, 1.6]$ の区間でカーブフィッティングを行った。その面積比から求めた sp^2/sp^3 比を図 3 に示す。縦軸が sp^2/sp^3 比を、横軸が圧力値を表す。

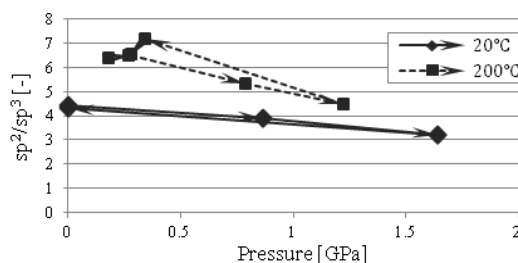


Fig. 3 Relation between pressure and sp^2/sp^3 ratio for a-C:H

まず、圧力増加に伴い sp^2/sp^3 比が減少している様子が見て取れる。すなわち、加圧により DLC の内部構造が sp^3 化したと言える。さらに、200°C 下での

実験における sp^2/sp^3 比は一様に室温での値よりも高い値を示した。すなわち、昇温により構造が sp^2 化したと言える。また、除荷後の結果において、室温、 200°C 下実験ともに加圧前の sp^2/sp^3 比の値に戻ったことから、加圧による構造変化は温度に関わらず可逆的であったと言える。

4.2 a-C:H:Si に関する結果および考察

室温下での実験において、40tonf, 80tonf, 120tonf 加圧状態での圧力値は 0.470GPa, 0.950GPa, 1.25GPa と算定された。同様に、 200°C 下での実験において、5tonf, 40tonf, 80tonf, 120tonf 加圧状態、除荷後および空冷後での圧力値はそれぞれ 0.100GPa, 0.660GPa, 0.890GPa, 1.30GPa, 0.100GPa と算定された。

得られた二体分布関数において、 $r=1.7, 2.9\text{\AA}$ 近傍に大きなピークが現れた。これらは、a-C:H のときと同様、第 1, 第 2 近接原子に対応していると考えられる。また同様に、 $r>5.0\text{\AA}$ において $g(r)=1.0$ への収束が見られた。

次に室温下、 200°C 下実験における構造因子 $S(Q)$ の変化を比較すると、その挙動はほぼ一致した。 $Q=2.5, 4.5\text{\AA}^{-1}$ 付近にピークが見られ、加圧してもその値に大きな変化は生じなかった。4.1 節で述べた a-C:H の挙動とは対照的であるが、これは Si を添加したことによる材料特性の変化に因るものと考えられる。実際、a-C:H:Si は耐熱性が向上するとの研究報告もあり^[4]、本実験の結果はそれをよく示していると言える。

得られた二体分布関数に対して、 $r=[1.3, 1.9]$ の区間でカーブフィッティングを行うことによって求めた sp^2/sp^3 比を図 4 に示す。縦軸が sp^2/sp^3 比を、横軸が圧力値を表す。加圧による sp^3 化が見て取れる一方、a-C:H と同様、この変化は圧力に対して可逆的であった。また、a-C:H:Si においては、昇温による有意な構造変化は見られなかった。

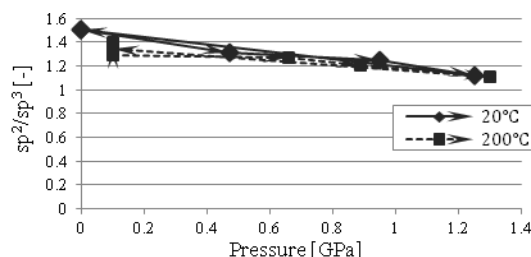


Fig. 4 Relation between pressure and sp^2/sp^3 ratio for a-C:H:Si

5. 結言

- (1) a-C:H の二体分布関数において、 $r=1.4, 2.5\text{\AA}$ 付近に第 1, 第 2 近接原子を示す大きなピークが現れた。また、加圧に伴う sp^3 化は可逆的である一方、昇温による sp^2 化は不可逆であった。
- (2) a-C:H:Si の二体分布関数において、 $r=1.7, 2.9\text{\AA}$ 付近に第 1, 第 2 近接原子を示す大きなピーク

が現れた。a-C:H:Si の構造因子においては、室温と 200°C でふるまいに差異は生じず、a-C:H:Si が a-C:H に比べて耐熱性に優れることを構造の観点から示すことができた。また、a-C:H と同様、加圧に伴う sp^3 化は可逆的であった。

参考文献

- [1] K. Tsuji et al., *Review of Scientific Instruments*, 60 (1989) 2425.
- [2] T. Hattori et al., *Physical Review B*, 68 (2003) 224106.
- [3] Y. Tokuta et al., *Tribology Online*, 7 (2012), 119.
- [4] M. Ikeyama et al., *J. Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy*, 53 (2006) 635.

* thirayam@mail.doshisha.ac.jp