

課題名	人工多層膜の水素/重水素トラップサイト解析 Analysis of hydrogen / deuterium trapping site of artificial multilayers	
実験代表者;宮川進	所属;株式会社 デンソー	

**背景;**金属材料中に水素が侵入しトラップされると、金属材料に歪が生じ、遅れ破壊することが知られている。この対策として、表面に膜を形成することにより、金属材料中への水素侵入を抑える試みがなされている。こうした膜形成による水素侵入抑制の手法は低廉な高強度炭素鋼や合金鋼等へ適用が期待されている。この水素侵入抑制膜の探索においては、ガス透過性評価試験や水素量を求める昇温脱離ガス分析などにより水素侵入の状態が評価されている。しかし、この方法では問題とされる金属そのものに水素が侵入したかどうか、直接的な観測はできていない。この直接的な観測は最適膜の開発指針を与えると同時に、商品化の前提となる信頼性を保証する重要な情報となる。

**中性子実験の必要性;**中性子反射率法は、薄膜内における水素の存在を非破壊で調べるのに有効な手段であることが知られている<sup>1,2)</sup>。特に、ガス透過性評価試験では得られない水素の多層膜中でのトラップ位置を同定することができる。

**試料;**サファイア( $Al_2O_3$ )の表面にTiN単層膜をPVD法により形成して試験片とした。  
 (1)試験片サイズ サファイア:  $25mm \times 25mm \times 0.5mm$  TiN: 膜厚 $t100nm$   
 (2)供試試験片 ①水素チャージ無品 ②水素チャージ有品(高压・高温下の水素ガス中で処理した試料)  
**実験方法**  
 (a) 中性子反射率実験 試料垂直型偏極中性子反射率計(SHARAKU) 測定範囲: $0.001 < Q < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$   
 (b) 低角入射X線回折実験;RIGAKU製 X線回折装置:RINT-Ultima III(CBO) Model:SA-HF3  
 特性X線:CuK $\alpha$  測定範囲: $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$  入射角度: $2^\circ$  スキャンスピード: $0.01^\circ / min$

**結果と考察**

(a) 中性子反射率実験結果

中性子反射率計による試験片①と②の実験結果をエラーバー付きで図1に示す。試験片①と②共に、膜構造を反映したピークが複数存在している。図中には $Q=0.02 \text{ \AA}^{-1}$ 付近のピークの拡大図も併せて示す。この $Q_z=0.02 \text{ \AA}^{-1}$ 付近のピークより、試験片①と②の両者には統計誤差を超えた違いが僅かに確認できる。この違いは他のピークでも同様に認められる。

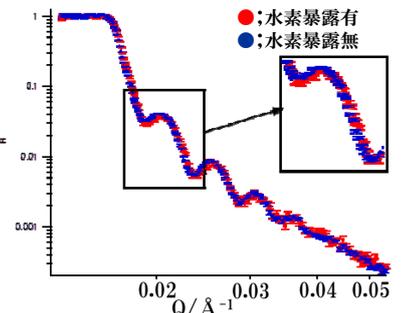


図1 中性子反射率プロファイル

(b) 低角入射X線回折実験結果

中性子回折実験に用いた試験片の低角入射X線回折実験を実施した。この実験によるX線侵入深さは350nmと計算された。試験片①と②からはサファイアとTiNの回折ピークが観測された。さらにサファイア基板測定結果および松英等<sup>1)</sup>と松野等<sup>2)</sup>の結果と比較検討しても同定できないピークも観測された。このピークはX線の侵入深さからTiNに関連したピークと推定される。水素チャージにより、これらの回折ピーク位置が変化し、積分幅(半価幅)は増大した。水素を吸蔵する事により半価幅が大きくなるとしている蒲地ら<sup>3)</sup>の軟鋼の実験結果と同様と思われる。

(c) モデル計算による中性子反射率プロファイル解析結果

サファイア基板とTiN膜の2層を仮定したモデル計算では得られた反射率プロファイルは説明できなかった。両者の間に中性子散乱長密度がTiNより低い層が存在するとして表1に示したモデルによる計算値(図2)が実験結果とよく一致した。

参考文献

- 1) 松英等, 材料, Vol.48, No.7, pp699-704, July 1999
- 2) 松野等, 応用物理学会シンポジウム 2002
- 3) 蒲地等, 材料, Vol18, No190, pp599-602, July 1969

表1. 界面層(Layer2)が存在するモデル

		水素暴露有り	水素暴露なし
layer 1 (TiN)	thickness (Å)	1073.1	1090.1
	SLD ( $\times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ )	3.0091	3.0091
	roughness (Å)	66.546	65.107
layer 2 (interface -layer)	thickness (Å)	19.742	16.289
	SLD ( $\times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ )	2.0466	2.11
	roughness (Å)	0	0
substrate ( $Al_2O_3$ )	SLD ( $\times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ )	5.7	5.7
	roughness (Å)	0.08288	0.099226
	background	4.086E-08	3.018E-08

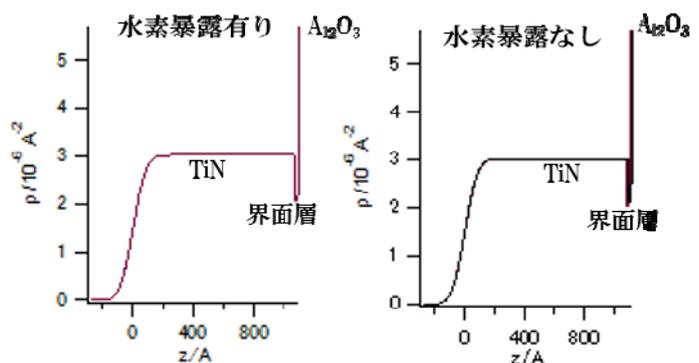


図2. 表1のパラメータによる散乱長密度プロファイルモデル