

(様式第4号)

NEXAFS による DLC 膜の構造解析 Structural analysis of DLC films by NEXAFS

伊関 崇, 高橋直子, 野中敬正, 荒木暢

Takashi ISEKI, Naoko TAKAHASHI, Takamasa NONAKA, Tohru ARAKI

豊田中央研究所

Toyota Central R&D Labs., Inc.

1. 概要

製法の異なるダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜を NEXAFS (吸収端近傍 X 線吸収微細構造) 測定に供し、膜中の $1s$ 電子、 π 電子の評価を行った。得られた C_{1s} スペクトルは 285eV ($1s \rightarrow \pi^*$ 遷移)、295-300eV ($1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移) に 2 つのピークが認められ、高密度の DLC は高い $1s \rightarrow \sigma^*$ ピーク強度を示した。

NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure) measurements of diamond-like carbon (DLC) films prepared by different methods, were carried out for the evaluation of the σ and π electron states. The C_{1s} spectra exhibited mainly two peaks attributable to $1s \rightarrow \pi^*$ and $1s \rightarrow \sigma^*$ around 285 eV and 295 eV, respectively. The specimen with a higher film density showed a stronger intensity of the $1s \rightarrow \sigma^*$ peak.

2. 背景と研究目的

DLC (ダイヤモンドライクカーボン) は非晶質の硬質炭素薄膜で、優れたトライボ特性 (低摩擦係数、高耐摩耗性) を示すことから、工具・金型をはじめ、自動車・機械部品などへ応用されている [1]。近年では、電子デバイスへの適用も検討され始め、その用途も広がりを見せつつある。

DLC の機械・電気特性は構造と深く関与していると考えられ、とりわけ、膜を構成する sp^2 炭素と sp^3 炭素の情報は重要となる。そのキャラクタリゼーションには FT-IR、ラマン散乱、XPS [2] などがしばしば用いられるが、問題も少なくない。例えば、XPS では C_{1s} スペクトルをピーク分離することにより、 sp^2/sp^3 比を計算上求めることは可能である。しかしながら、DLC は、 sp^2 と sp^3 炭素の電子密度差が小さく、モノモーダルなピークであるため、ピーク分離の妥当性には十分な注意を要する。他の分析手法についてもいくつかの問題が指摘されており [3]、汎用機器のみの分析では必ずしも十分とは言えない。

近年、DLC の新しい分析技術として、NEXAFS

(吸収端近傍 X 線吸収微細構造) が注目されている [4]。NEXAFS 測定では直線性の高い軟 X 線を内殻電子に作用させ、反結合性の空軌道まで励起するため、同じ軟 X 線を用いる XPS と比較し、各原子における電子状態の情報をより詳細に得られる利点がある。今回、製法の異なる DLC の電子状態 (sp^2 、 sp^3) の解析を目的に、佐賀 LS において NEXAFS 測定を行った。

3. 実験内容

【試料】

PVD (物理気相蒸着) 法、および CVD (化学気相蒸着) 法を用いて、鋼基板上に合成された以下の DLC 膜を用いた。

1. DLC1 (PVD 法)
2. DLC2 (CVD 法)

【NEXAFS 測定】

BL12 において、上記試料を C_{1s} 吸収端の NEXAFS 測定を行った。基板が数ミリ厚の試料であるため、検出方法は試料電流測定による全電子収量法 (TEY) を用いた。

測定は、試料をセットしたチャンバー内を 2×10^{-8} Pa まで減圧した後、入射 X 線が試料表面に対し垂直となる直入射条件を用いた。 C_{1s} の

吸収端である270 - 340 eVのエネルギー範囲を、エネルギー分解能が約0.1eV程度となる光学系で行った。

4. 結果

図1にDLC1およびDLC2のC1s NEXAFS スペクトルを示す。スペクトルは285eVで規格化した。両スペクトルとも285eVと295-300eV付近にそれぞれ、 $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移、 $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移によるピークが認められる。前者は膜中の sp^2 炭素の電子、後者は sp^2 および sp^3 炭素の電子に起因する。

PVD法で合成されたDLC1はCVD法のDLC2に対して π^* ピークに対する σ^* ピークの強度比が大きい。このことから、DLC1はDLC2と比較し、電子が多い、すなわち sp^3 炭素が多いことを示唆している。実際、DLC1はほとんど水素を含有しておらず、密度が 2.5g/cm^3 と比較的高い。四配位の sp^3 炭素が多いため、高密度化すると推察される。一方、DLC2はC-C()結合の割合が少なく、3配位の平面構造の sp^2 炭素が多くなるため、密度が 1.7g/cm^3 と低くなると考えられる。以上の結果から、膜密度と構造の間に相関があることが示唆された。

佐賀LSのNEXAFS測定は軟X線の安定性も高く、TEM-EELSなどと比較し、非破壊で高分解能のスペクトルが得られ、DLCの構造解析に有用であることがわかった。

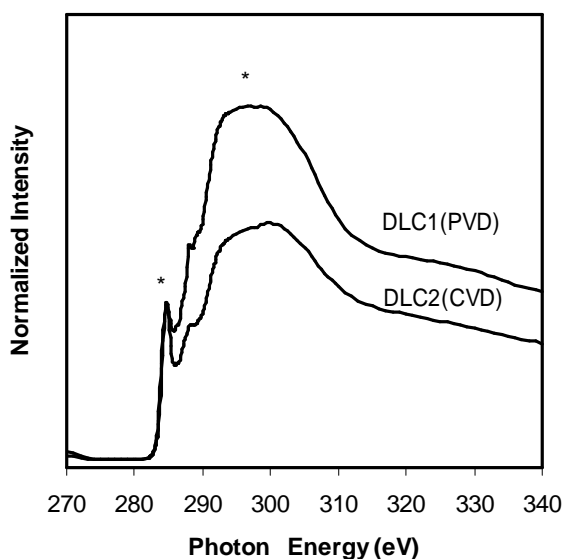


図1 各DLCのC1s NEXAFSスペクトル

5. 今後の課題

NEXAFSスペクトルから得られる情報は単に $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移、 $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移に起因する明確なピークだけではなく、スペクトルの形状そのものが電子状態を反映していると推察されるが、それが何かは判らなかった。ナノレベルの中距離的な構造情報も関与している可能性もあり、今後他の分析手法と併せて検討したい。

また、 $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に帰属されるピークは電子を有する sp^2 炭素に起因することは間違いなが、 $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移は sp^2 、 sp^3 炭素に属する両方の電子に起因する。このため、 $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移のピークから sp^3 炭素のみの構造情報を抽出することは現状難しい。今後は、 sp^2 、 sp^3 炭素の定量化を得意とするNMRのスペクトル測定を行い、NEXAFSのピーク強度比などから定量化が可能か判断したい。

6. 参考文献

- [1] 斎藤 秀俊ら、「DLC 膜ハンドブック」. エヌ・ティー・エス (2006).
- [2] J. Robertson, Materials Science & Engineering R-Reports **37** 129 (2002).
- [3] 伊関 崇, ニューダイヤモンド, **81**, 16 (2006).
- [4] F. Coffman, Appl. Phys. Lett. **69**, 568 (1996).

7. キーワード

・NEXAFS ・DLC ・電子 ・電子

