

(様式第4号)

NEXAFS による金属含有 DLC 膜の表面官能基分析

Analysis of surface functional group on the metal containing DLC film by NEXAFS

高橋直子¹⁾、森広行¹⁾、梶田晴司¹⁾、野崎洋¹⁾、大森俊英¹⁾、小林英一²⁾

Naoko Takahashi¹⁾, Hiroyuki Mori¹⁾, Seiji Kajita¹⁾,
Hirosaki Nozaki¹⁾, Toshihide Ohmori¹⁾, Eiichi Kobayashi²⁾

1) 株式会社 豊田中央研究所 TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.

2) 九州シンクロトロン光研究センター Kyusyu Synchrotron Light Research Center

1. 概要

放射光を用いた NEXAFS 分析により、シラノール基と SiO₂ が識別可能か否かを検討するとともに、低摩擦特性を示す DLC-Si 膜の表面分析を実施した。この結果、DLC-Si 膜表面から、SiO₂ とは異なる O K-edge スペクトルが検出され、シラノール基または吸着水層の存在が推測された。

This study clarified that NEXAFS was effective to recognize silanol group and SiO₂, and was carried out to analyze the low friction mechanism of DLC-Si film. The O K-edge spectrum different from SiO₂ was detected from the surface of DLC-Si film. This result suggested the existence of silanol group or adsorbed water.

2. 背景と研究目的

弊社で開発したケイ素を含有するダイヤモンドライクカーボン(以下 DLC-Si と示す)は、大気中無潤滑下および潤滑油中で低い摩擦係数を示すことから、自動車摺動部品や工具・金型に数多く採用されている¹⁾。同様に Si を含有した材料である窒化ケイ素(Si₃N₄)や炭化ケイ素(SiC)も、水中で極めて低い摩擦係数を示すことが報告されており、DLC-Si の低摩擦発現には表面シラノール基を吸着活性点とした吸着水層が関与していることが推察された²⁻⁴⁾。

表面官能基を分析する手法としては XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)が代表的であり、その分析深さ、定量性からこれまで様々な表面官能基の評価に利用されてきた。しかし、エネルギーシフトにより状態分析を行う XPS では、シフト範囲が小さい成分同士の場合、個々の官能基を区別することが困難である。特にシラノール基は SiO₂ との識別が難しく、通常の XPS 分析ではシラノール基を選択的に分析することは不可能である。

そこで、本研究では放射光を用いた NEXAFS(Near Edge X-ray Absorption Fine Structure)により、シラノール基と SiO₂ との識別が可能か否かを検討し、DLC-Si 膜表面を評価した。電子収量法による NEXAFS は XPS と同様、表面敏感な分析手法であるため、DLC-Si 表面に存在するシラノール基の検出に適している。ま

た、内殻準位の情報が反映される XPS に対し、NEXAFS は内殻準位から様々な空準位への遷移に対応した情報が反映されるため、XPS スペクトルでは相違のない成分同士を識別できる可能性がある。

3. 実験内容

3-1 試料

実験には、DLC-Si膜と比較試料であるDLC膜、さらに標準試料としてシラノール基終端ウェハとSiO₂膜を用いた。DLC-Si膜は、成膜温度500にて直流プラズマCVD法により成膜した。基材にはマルテンサイトステンレス鋼(SUS440C)を用い、膜厚は2.6μmとした。次に、この膜をブロックオンリング摩擦試験に供した。荷重は300N、摺動速度は0.2mm/s、潤滑環境は80の無添加鉱油である。また、DLC膜はマグネトロンスパッタリング法により成膜した。基材はSUS440Cであり、膜厚は1.5μmである。なお、DLC膜にもDLC-Si膜と同様の摩擦試験を施した。

標準試料であるシラノール基終端ウェハは、p型シリコンウェハ(100)を0.5%のフッ酸を含んだイオン交換水に浸漬し、表面に生成した自然酸化膜を除去した後、硫酸:過酸化水素水が1:4の溶液で表面をOH終端することにより作製した。また、SiO₂膜は、表面に生成したシラノール基を除去する目的で、Siウェハ上に100nmの熱酸化膜(SiO₂膜)が成膜された試料を、20%O₂/N₂雰囲気中にて400で加

熱することにより作製した。この時の昇温速度は 50 /min. であり、保持時間は60分、圧力は0.5気圧である。なお、処理後はトランスファーベッセルを用いて輸送し、測定の前まで大気曝露を行わなかった。

3-2 NEXAFS分析

NEXAFS分析は佐賀Light SourceのBL12にて実施した。NEXAFSスペクトルは試料電流測定による全電子収量法(TEY)および蛍光収量法(FY)により取得した。それぞれの分析深さは数nm、および数 μ mである。測定したスペクトルはO K-edge(520~565eV)、試料に対するX線の入射角は90°である。なお、スリットサイズは0.1×0.1mmでありスペクトルの積算時間を約20分とした。

4. 結果および考察

4-1 標準試料のNEXAFSスペクトル

全電子収量法によるシラノール基終端ウェハのNEXAFSスペクトルおよび全電子収量法、蛍光収量法によるSiO₂膜のNEXAFSスペクトルを図1に示す。いずれもO K-edge付近のXANESスペクトルである。両試料からSiO₂に由来すると推察されるピークAが検出されたが、シラノール基終端ウェハからは、このピークに加え、数eV高エネルギー側にピークBが認められた。試料内部の情報が反映される蛍光収量法でSiO₂膜を分析した場合、ピークBは検出されなかったが、表面敏感な全電子収量法では微弱なピークBが認められた。今回、SiO₂膜には表面に存在するシラノール基を除去するため熱処理を施したが、試料導入時の大気曝露等によるシラノール基の再生成や水の吸着の可能性が懸念される。これらの理由から、ピークBは表面シラノール基、またはこれを介して生成した吸着水層に由来するピークと推測される。

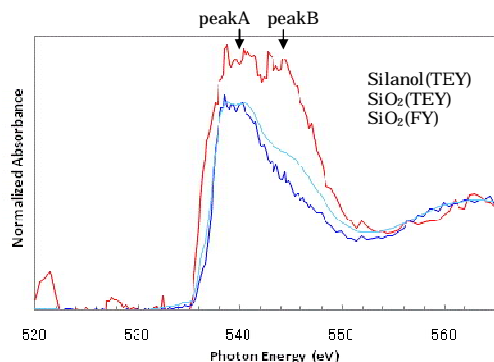


図1. 標準試料のO K-edge NEXAFSスペクトル

4-2 DLC-Si膜およびDLC膜のNEXAFSスペクトル

次に、摩擦係数の低いDLC-Si膜の摺動面と、これより摩擦係数の高いDLC膜の摺動面のNEXAFSスペクトルを比較した。いずれも表面官能基を高感度に検出する目的で、全電子収量法により測定を行った。この結果を図2に示す。DLC-Si膜の摺動

面はDLC膜の摺動面と比較して、ピークBの強度が強くなっていた。また、DLC-Si膜およびDLC膜の摺動面からは新たに(C=O)と推測されるピークCが、DLC膜の摺動面のみからカーボンと結合した酸素と推測されるピークDが認められた^{5,6)}。

以上の結果、DLC-Si膜の摺動表面にはシラノール基または吸着水層が、DLC膜の摺動表面にはカーボンと結合した酸素が比較的多いことが、NEXAFS分析により示唆された。

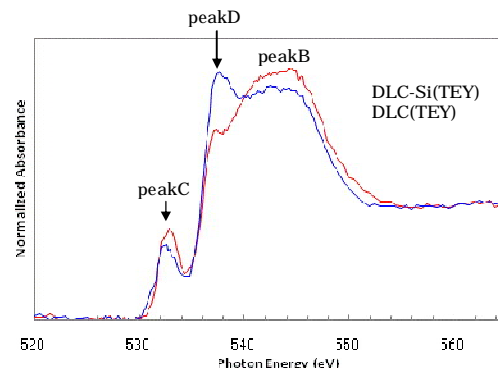


図2. DLC-Si膜およびDLC膜における摺動面のO K-edge NEXAFSスペクトル

5. 今後の課題

本実験によりシラノール基、または吸着水層と推測されるO K-edgeスペクトルを検出した。今後は、このピークが両者のいずれに由来するか帰属を行うのと同時に、本手法を各種DLC膜やその他の材料における摩擦特性解析に役立てていきたい。

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 参考文献

- 1) H.Mori and H.Tachikawa: Surf. Coat. Technol., 149, 225 (2002)
- 2) 高橋直子, 森広行, 木本康司, 村瀬篤, 大森俊英: 表面科学, 26, 492 (2005)
- 3) 森広行, 高橋直子, 中西和之, 太刀川英男, 大森俊英: 表面技術, 59, 6, 401 (2008)
- 4) 森広行, 中西和之, 高橋直子, 加藤直彦, 大森俊英: トライボロジスト, 54, 2 (2009)
- 5) 岡島敏浩: 表面科学, 23, 6, 359 (2002)
- 6) S.C.Ray et al: J.Phys.Condens.Matter, 16, 5713 (2004)

8. キーワード

DLC/トライボロジー/シラノール基/NEXAFS