

(様式第4号)

## NEXAFS による DLC 膜の構造解析(II)

高橋直子<sup>1</sup>, 伊関崇<sup>1</sup>, 荒木暢<sup>1</sup>, 小坂悟<sup>1</sup>, 瀬戸山寛之<sup>2</sup>, 小林英一<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>(株)豊田中央研究所, <sup>2</sup>九州シンクロトロン光研究センター

## Structural analysis of DLC films by NEXAFS(II)

Naoko Takahashi<sup>1</sup>, Takashi Iseki<sup>1</sup>, Tohru Araki<sup>1</sup>, Satoru Kosaka<sup>1</sup>  
Hiroyuki Setoyama<sup>1</sup>, Eiichi Kobayashi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>TOYOTA Central R&D Labs., INC., <sup>2</sup>Kyusyu Synchrotron Light Research Center

### 1. 概要

Si 含有 DLC (DLC-Si) における低摩擦要因解析の一環として、放射光を用いた NEXAFS 分析により、シラノール基と SiO<sub>2</sub> が識別可能か否かを調査した。この結果、Si L-edge スペクトルに相違が認められた。

#### (English)

In this study, we examined whether NEXAFS was effective to distinguish between silanol group and SiO<sub>2</sub> to figure out the low friction mechanism of DLC-Si films. As a result, the Si L-edge spectra showed that it was difficult to distinguish both structures, while the spectra exhibited a slight difference.

### 2. 背景と研究目的

DLC は非晶質の硬質炭素薄膜で、低摩擦、高耐摩耗性と優れたトライボ特性を示す。なかでも弊社が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<sup>1-3)</sup>。同様に Si を含有した材料である窒化ケイ素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)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<sup>4-6)</sup>。

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 SiO<sub>2</sub> 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 SiO<sub>2</sub> との識別が可能であるか否かを検討した。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と考えられる。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

#### 3-1 試料

実験には表面にシラノール基を終端したシリコンウェハと、比較試料として SiO<sub>2</sub> 膜が成膜されたシリコンウェハを用いた。シラノール基終端シリコンウェハの作製方法は、まず 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て水

素末端した後、イオン交換水で洗浄を行う。その水素末端ウェハを、硫酸:過酸化水素水が 1:4 の溶液に浸漬した後、イオン交換水で洗浄し、表面を OH 末端することにより作製した。また SiO<sub>2</sub> 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(SiO<sub>2</sub> 膜)が成膜された試料を、BL12 の NEXAFS/XPS 装置の真空雰囲気中にて 400°C で 10 分間加熱することにより作製した。なお、シラノール基の生成反応は、脱離を最小限に抑えるため、佐賀 LS のケミカルラボで測定の直前に行った。また SiO<sub>2</sub> 膜についてもシラノール基の表面への吸着を防ぐため、加熱後は真空雰囲気から大気へ曝露することなく測定を行った。

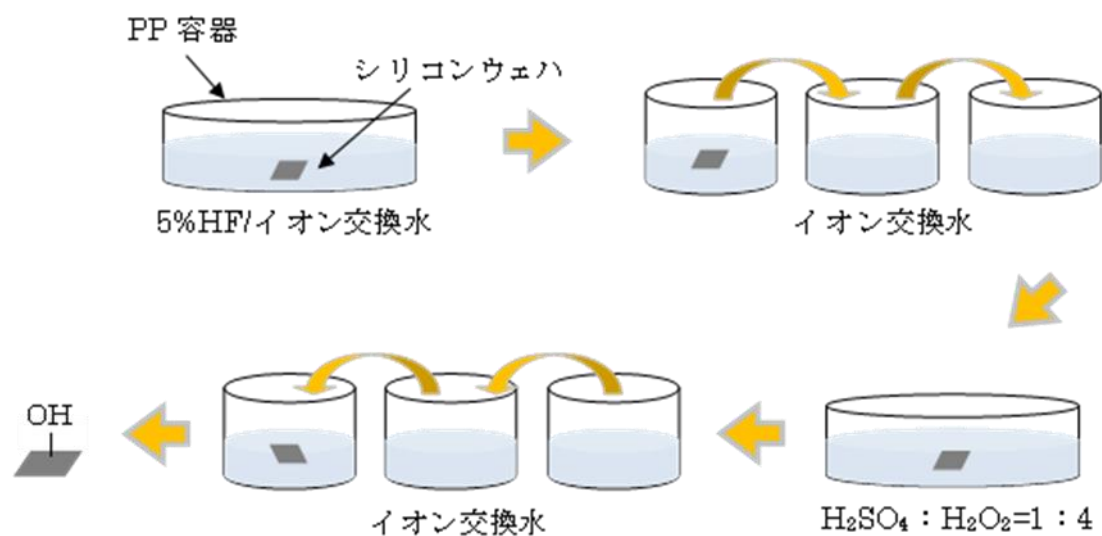


図1 シラノール基末端シリコンウェハの生成反応

### 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。TEYの分析深さは約10nm、FYは約1 μmと推察される。測定したNEXAFSスペクトルはSi L-edge (95~115eV)、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TEYで25×25 μm、FYで30×30 μmであり、スペクトルの積算時間を約30分とした。

## 4. 結果

シラノール基末端シリコンウェハおよびSiO<sub>2</sub>膜付加シリコンウェハの表面をTEYで分析した際に得られたSi L-edgeのNEXAFSスペクトルを図2に示す。シラノール基末端シリコンウェハからは101eV付近、106eV付近および108eV付近にピークが検出された。一方、SiO<sub>2</sub>膜からは106eV付近と108eV付近にピークが検出され、前者はダブルピークの波形を示した。TEYの分析深さ(約10nm)に対して、シラノール基はシリコンウェハの最表面のみに存在すること、また、SiO<sub>2</sub>膜は100nmの厚みであることを考慮すると、101eV付近のピークがSi-Si結合に由来するピーク、106eV付近と108eV付近のピークはSi-OSiの結合に由来するピークと推察された<sup>7)</sup>。さらに、シラノール基末端シリコンウェハをTEYまたはFYで分析した際に得られたSi L-edgeのNEXAFSスペクトルを図3に示す。検出深さが浅いTEYに対し、検出深さが1 μmと深いFYで分析を行った場合、106eV付近と108eV付近のピーク強度が小さくなっていたことから、これらのピークは表面のみに存在する成分であり、シラノール基に由来するピーク、シリコンの酸化物に由来するピークまたは両者が混在したピークであると推察された。

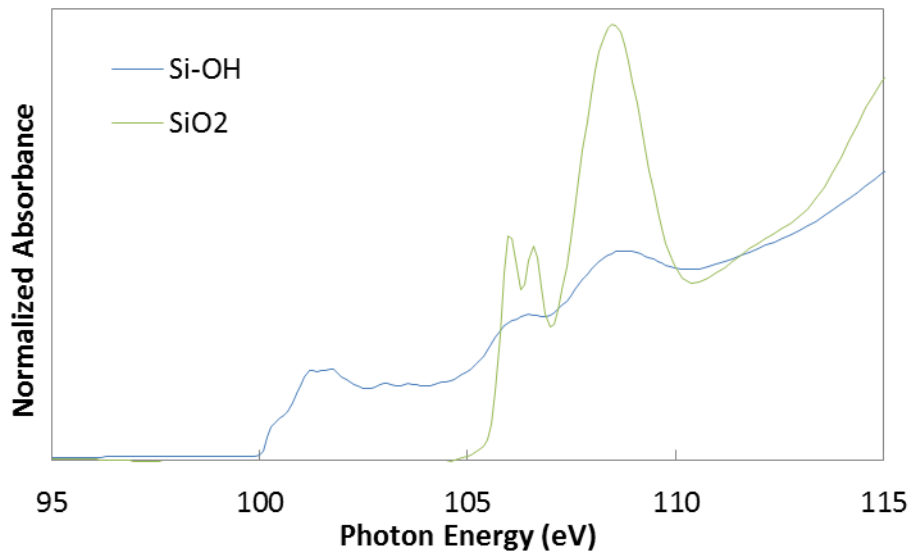


図2 TEY分析によるシラノール基終端シリコンウェハおよびSiO<sub>2</sub>膜付加シリコンウェハのSi L-edge NEXAFSスペクトル

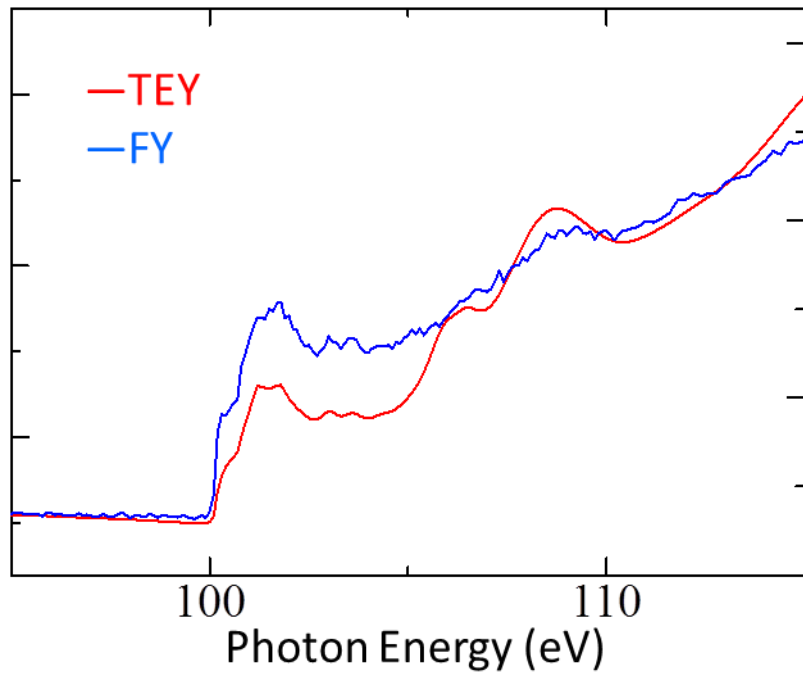


図3 シラノール基終端シリコンウェハにおけるTEYおよびFYのSi L-edge NEXAFSスペクトル

## 5. 今後の課題:

本実験において Si L-edge の NEXAFS 分析を実施し、シラノール基の Si のピークは 105~110eV 付近に現れること、SiO<sub>2</sub> のピークとは異なる波形を示すことなどが分かった。ただし、両者を定量的に識別することは今後の課題である。具体的には計算を用いてピークの帰属を行い、シラノール基の Si L-edge ピークの特定を試みる。

## 6. 論文発表状況・特許状況

- ・伊関崇, 高橋直子, 野中敬正, 荒木暢:九州シンクロトロン光研究センター利用報告書平成 19 年度
- ・高橋直子, 森広行, 梶田晴司, 野崎洋, 大森俊英, 小林英一:九州シンクロトロン光研究センター利用報告書平成 12 年度

## 7. 参考文献

- 1) T.Iseki, H.Mori, H.Hasegawa, H.Tachikawa, K.Nakanishi:Diam. Relat. Mater., 15, 1004 (2006)
- 2) 伊関崇:ニューダイヤモンド, 81, 16(2006)
- 3) H.Mori and H.Tachikawa:Surf. Coat. Technol., 149, 225 (2002)
- 4) 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)
- 5) 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)
- 6) 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)
- 7) Tsun-Kong Sham:Chemical Applications of Synchrotron Radiation X-ray applications, 1099 (2002)

## 8. キーワード

### DLC:

Diamond-like Carbon の略で主に炭化水素から成る非晶質の硬質膜。膜厚は数十 nm~数十  $\mu$  m、硬さは 1500~7000Hv(ビッカース硬さ相当)である。

### シラノール基:

ケイ素にヒドロキシ基が直接結びついたもの。