

(1) NEXAFSによるDLC膜の構造解析

高橋直子、伊関崇 株式会社 豊田中央研究所

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (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ことから、クラッチ部品などの自動車摺動材や工具・金型等に幅広く採用されている。また、近年では sp^2 、 sp^3 炭素を併せもつDLC膜を利用した電子デバイスの研究開発[1]も行われており、その用途は広がりを見せている。

DLC膜の構造解析では、膜組成や、膜を構成する sp^2 炭素と sp^3 炭素の分析が重要となる。このような分析にはXPS、NMR、FT-IRおよびラマン散乱などが用いられるが、いずれの分析手法にも様々な問題点がある。例えば、XPSでは sp^2 炭素と sp^3 炭素をC1sスペクトルからピーク分離して識別することは困難である。また、筆者らはDLCの構造解析として固体NMRを用いて sp^2 、 sp^3 炭素の定量化や配位形態などを明らかにしてきた[2、3]。しかし、NMRは sp^2/sp^3 比の定量性に優れるものの、炭素核の緩和時間が長いこと測定に数日を要し、基材に膜が堆積した状態では測定できない課題もある。

そこで、NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure : 吸収端近傍X線吸収微細構造) により、DLC膜を基材に成膜したままの状態での分析、膜の構造解析を試みた。NEXAFS分析では直線偏光度の高い軟X線を内殻電子に作用させる。同じ軟X線を用いるXPS分析と比較し、局在した内殻から非占有準位への電子遷移を観測するため、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。

ここでは、成膜方法の異なるDLC膜における sp^2 炭素、 sp^3 炭素の割合に着目した分析、解析を行い、膜の機械特性との関係を調査した結果について報告する。

2. 実験

本実験では、鋼基板上に化学気相蒸着法 (CVD)、スパッタリング法 (Sputtering) およびアークイオンプレーティング法 (AIP) で成膜した3種類のDLC膜 (以下CVD、Sputtering、AIPと称する) を用いた。CVDは、カソードに電圧を印加して原料となる炭化水素ガスをプラズマ化させ、基板に負のバイアス電圧を印加することで、分解された炭素イオンを基材に衝突させ成膜した。また、Sputteringは炭素の固体ターゲットを原料とし、Arなどを用いてターゲットをスパッタリングし、ターゲットから放出される粒子を基材上に堆積させ合成した。さらに、AIPは炭素ターゲットを陰極として電圧を印加し、アーク放電により発生したArイオンをターゲットに衝突させ、対向して配置された基材上に堆積させた。

各DLC膜の機械特性を調査するため、ナノインデントによる硬さ測定を行った。各DLC膜の硬さはバーコピッチ型圧子によるナノインデントーション法を用いた。押し込み深さが100nm (膜厚の1/10以下) となるよう荷重を制御しインデントを行った。負荷時間、除荷時間はいずれも5secとした。

標準試料およびこれらのDLC膜の構造を調査する目的でXPSまたはNEXAFS分析を行った。XPS分析にはULVAC PHI社製"Quantera SXM"を用いた。X線源は単色化したAlの $K\alpha$ 線 (1486.6eV) であり、分析面積を $200\mu m\phi$ 、光電子取出し角を 45° とし、炭素の1sのエネルギー範囲 (280~295eV) を測定した。積算時間は各スペクトル15分とした。また、NEXAFS分析は佐賀Light SourceのBL12にて実施した。測定方法は試料電流測定による全電子収量法 (TEY) である。X線の入射角は90度 (直入射) で、炭素のK吸収端のエネルギー範囲 (270~340eV) を測定した。積算時間は各スペクトル20分とした。なお、標準試料には、

sp²構造を持つグラファイト、およびsp³構造をもつダイヤモンドの各粉末を用いた。

3. 結果および考察

グラファイト粉末とダイヤモンド粉末をXPSまたはNEXAFSで分析した結果を図1に示す。XPSによる各粉末のC1sスペクトルは、1本のブロードな波形を示し、両者を識別することはできなかった。しかし、NEXAFSによるC K-edgeスペクトルは複雑な波形を示し、グラファイト粉末とダイヤモンド粉末の波形は大きく異なっていた。この結果から、XPSでは識別困難であるsp²炭素とsp³炭素も、NEXAFSでは識別可能であることが示唆された。

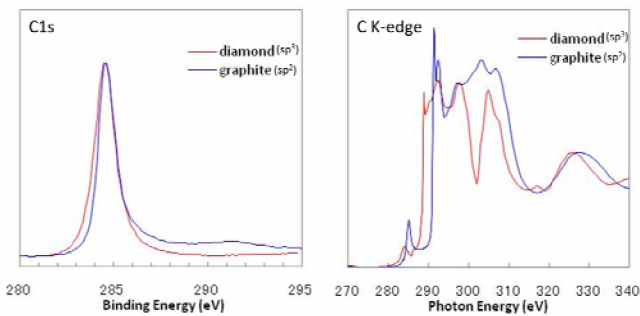


図1 グラファイト粉末とダイヤモンド粉末のXPSスペクトル(左図)およびNEXAFSスペクトル(右図)

次に、各DLC膜の硬さをナノインデントラーで測定した結果を図2に示す。成膜方法によってDLC膜の硬さが異なり、その序列はAIP法で成膜したDLCが最も硬く、次いでSputtering、CVDの順となった。

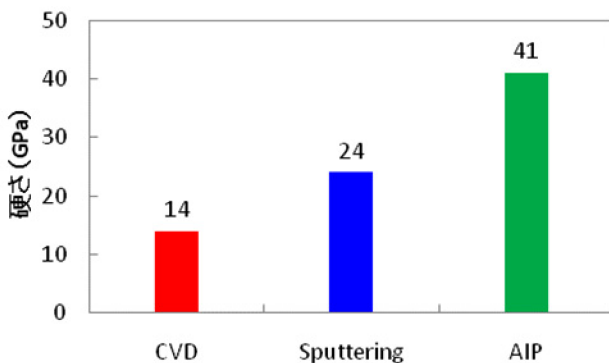


図2 各DLC膜の硬さ測定結果

さらに、各DLC膜をNEXAFSで分析し、試料間の違いを見出した。図3に285.5eVのピークを基準として各ピーク強度を規格化した各DLC膜のC K-edgeスペ

クトルを示す。285.5eVのピークは1s→π*遷移に由来するピークであり、膜中のsp²炭素のπ電子に起因する。また、295-300eVのピークは1s→σ*遷移に由来するピークであり、sp²およびsp³炭素のσ電子に起因する。

π*ピークに対するσ*ピークの強度比は、最も高いものがAIP、次にSputtering、そしてCVDが最も低かった。sp³炭素はσ電子のみしか有さないため、この序列はsp³炭素の多い順と解釈できる。また、この序列はナノインデントラーで測定した硬さの序列と一致しており、sp³炭素の多い試料ほど高硬度になる結果となった。このように、成膜条件によって硬さを支配するsp³成分の割合が変化していることがNEXAFS分析により明らかになった。

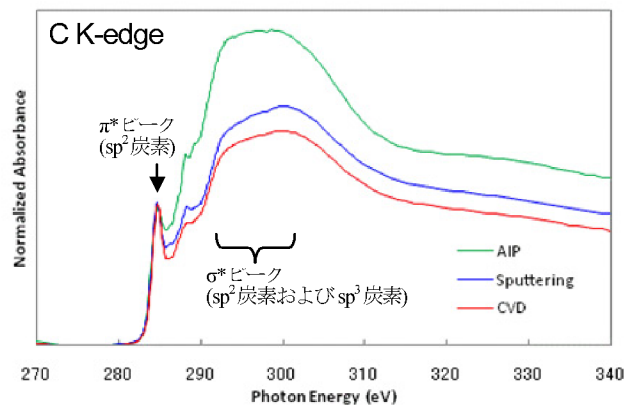


図3 各DLC膜のNEXAFSスペクトル

参考文献

- [1] Z. Q. Ma, B.X. Liu, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **69**, 339 (2001)
- [2] T. Iseki, H. Mori, H. Hasegawa, H. Tachikawa, and K. Nakanishi, *Diam. Relat. Mater.*, **15**, 1004 (2006)
- [3] 伊関崇, *ニューダイヤモンド*, **81**, 16 (2006)