

(様式第4号)

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

高橋直子, 伊関崇, 荒木暢

Naoko Takahashi, Takashi Iseki, Tohru Araki

㈱豊田中央研究所

TOYOTA Central R&D Labs., INC.

1. 概要

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜は高硬度、低フリクションなどの特性を持つことから様々な用途への広がりを見せている。一般に、DLC 膜の特性はその製法に依存することから、本実験においては、化学気相蒸着法(CVD)、スパッタリング法、アークイオンプレーティング法(AIP)の異なる製法で成膜された DLC 膜の NEXAFS 解析を行った。炭素 K 吸収端の σ^*/π^* のピーク強度比を試料間で比較したところ、AIP、スパッタリング、CVD の順にピーク強度比が高くなった。これは、この序列で膜中の sp^3 炭素が多くなっていることを意味している。また、ナノインデンテーション試験の結果、 sp^3 炭素の多い試料ほど高硬度となることが分かった。

(English)

Diamond-like carbon (DLC) thin films have various applications in technology due to their unique nature such as extreme hardness and low friction. In this NEXAFS experiment, we analyzed the three types of films with different deposition processes: chemical vapor deposition (CVD), sputtering, and arc ion plating (AIP) because DLC properties generally depend on the fabrication method. The peak intensity ratio of σ^*/π^* in the C K-edge spectra increased in order of AIP, sputtering, and CVD, meaning that sp^3 carbon content of the film is rich in this order. Nanoindentation mechanical test supported this result and the specimen having more sp^3 carbon showed higher hardness.

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ことから¹⁾、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も行われており、その用途は広がりを見せている。

一般に、DLC の電気特性は絶縁体から半導体領域に属する。とりわけ半導体として利用する場合、DLC は sp^3 混成軌道のシリコン系半導体と異なり、 sp^2 混成軌道と sp^3 混成軌道の炭素原子を併せ持つ特徴を有する。この 2 種類の炭素はグラファイトやダイヤモンドのように、機械特性や電気特性に対して全く異なる挙動を示すことが知られており、DLC においても両炭素の量比を制御する技術は重要と考えられる。両炭素の比を自在に変化させ、電子物性やバンドギャップ制御したカーボン半導体が創製できれば、Si を使用しないカーボン太陽電池への応用など、低環境負荷型社会の実現に貢献できると期待される。

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 C1s スペクトルをピーク分離することにより、計算上は sp^2/sp^3 比を求め

ることが可能である。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、筆者らは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 膜を基板に成膜したままの状態での分析し、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。これまで佐賀 Light Source の軟 X 線を用いた NEXAFS 分析で各種 DLC 膜を評価したが、汎用分析機器では得られない、電子状態に関する詳細な情報を得ることができた。本課題では、特に成膜方法の異なる DLC 膜における sp^2 、 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する。

3. 実験

実験には、鋼基板上に化学気相蒸着法 (CVD)、スパッタリング法 (Sputtering) およびアーカイオンプレーティング法 (AIP) で成膜した DLC 膜を用いた。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分解し、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にエネルギーを与えて基材に衝突させる方法である。また、Sputtering はグラファイト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る方法である。さらに、AIP は Ar 中でターゲットを陰極として高電圧を印加し、グロー放電プラズマにより発生した Ar イオンをターゲットに衝突させることで、対向して配置された基材上に堆積させる方法である。

まず、各 DLC 膜の硬さを調査する目的で、ナノインデント測定を行った。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。

次に、これらの DLC 膜の構造を調査する目的で NEXAFS を用いて分析を行った。NEXAFS 分析は県有ビームラインの 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。X 線エネルギー軸の較正は、グラファイトを標準試料として行った。入出射スリットの開口は、エネルギー分解能は 0.1eV 程度で、十分な信号強度が得られるように設定した。図 1 に、実験のセットアップを示す。

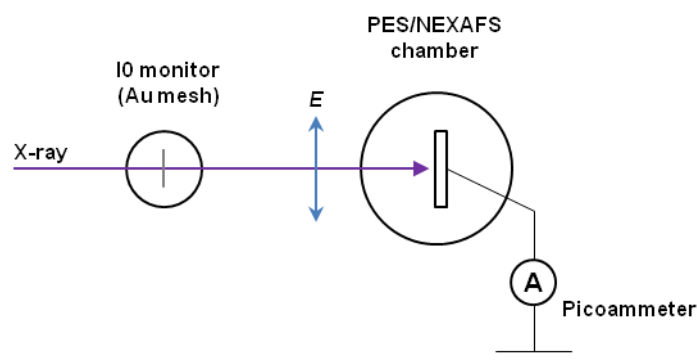


図 1 NEXAFS 測定の設定アップ

4. 結果

各 DLC 膜の硬さをナノインデント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。

次に、各 DLC 膜の構造の違いを NEXAFS で分析した。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 $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に由来するピークであり、膜中の sp^2 炭素の π 電子に起因する。また、295-300eV のピークは $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移に由来するピークであり、 sp^2 および sp^3 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。 sp^3 炭素は σ 電子のみしか有さないため、この序列は sp^3 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で測定した硬さの序列と一致しており、 sp^3 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 sp^3 成分の割合が変化していることが明らかになった。

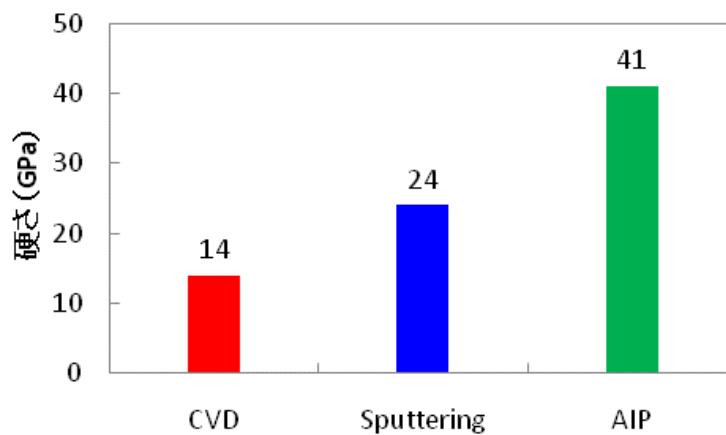


図 2 各 DLC 膜の硬さ

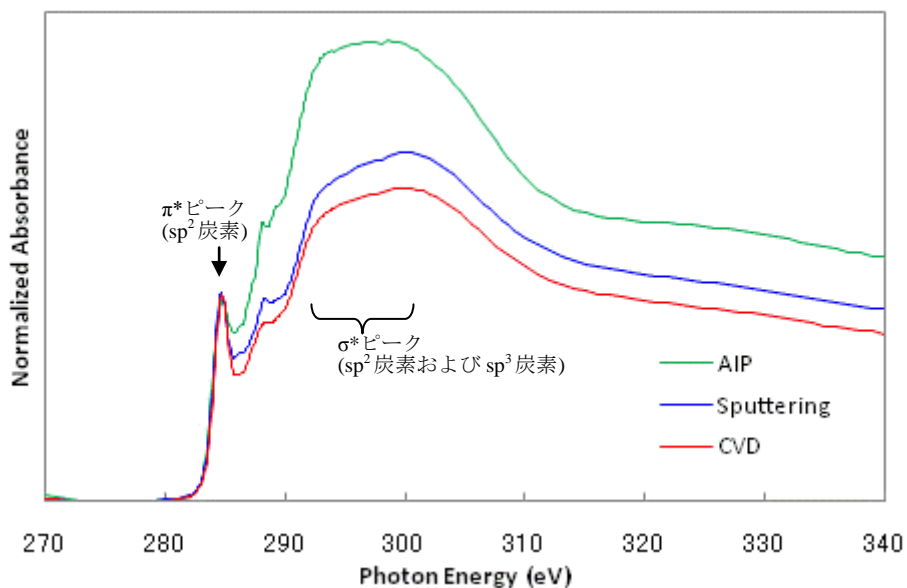


図 3 各 DLC 膜における C K-edge スペクトル

5. 今後の課題:

本実験において、NEXAFSを用いることにより sp^2 炭素および sp^3 炭素における π 電子または σ 電子を識別できることが明らかとなり、成膜条件によって DLC 膜の膜質が異なることが分かった。そこで、今後は成膜時のガス組成、流量、圧力などの成膜条件が変化した場合の π^* ピークに対する σ^* ピークの強度比などを調査し、成膜条件の最適化を図りたいと考えている。またこれに加えて、DLC 膜の摩擦特性解析として、膜表面に存在する官能基に着目した NEXAFS 分析を実施し、DLC 膜の低摩擦メカニズムに関しても調査を行う予定である。

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tron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tron光研究センター利用報告書平成 12 年度

7. 参考文献

- 1) 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)
- 2) T.Iseki, H.Mori, H.Hasegawa, H.Tachikawa, K.Nakanishi:Diam. Relat. Mater., 15, 1004(2006)
- 3) 伊関崇:ニューダイヤモンド, 81, 16(2006)

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 μ m、硬さは 1500~7000Hv(ビッカース硬さ相当)である。

sp^3 炭素:

1 つの s 軌道と 3 つの p 軌道の重ね合わせにより 4 つの等価な混成軌道になっている炭素。

sp^2 炭素:

1 つの s 軌道と 2 つの p 軌道の重ね合わせにより 3 つの等価な混成軌道になっている炭素。