

(様式第4号)

NEXAFS による DLC 膜の構造解析(Ⅲ)

伊関 崇, 高橋直子
㈱豊田中央研究所

Structural analysis of DLC films by NEXAFS (III)

Takashi Iseki, Naoko Takahashi
TOYOTA Central R&D Labs., INC.

1. 概要

表面の酸素量を変化させたダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜を作製し、これらの試料をXPSおよびNEXAFS分析に供した。XPSではC1s、O1sスペクトルとも酸素量の影響がわずかに認められるものの、その形状はモノモーダルであった。一方、NEXAFSにおいては、C K-edgeおよびO K-edgeのスペクトル双方に3つの明瞭なシグナルが観察された。表面に酸素が最も多い試料において、C K-edgeスペクトルのC=O(π 結合)、C-O(σ 結合)に起因するピークとO K-edgeスペクトルのCOOH(π 結合)に由来するピークの強度が増大した。

(English)

We carried out XPS and NEXAFS analyses of diamond-like carbon (DLC) thin films with different oxygen contents on the surface. Although both of the C1s and O1s XPS spectra exhibited single peaks that oxygen content slightly affected, the NEXAFS spectra of C K-edge and O K-edge were comprised of three obvious signals, respectively. In the case of the sample most oxygen enriched on its surface, intensity of the peaks assignable to C=O (π bond), C-O(σ bond) in the C K-edge spectrum, and COOH (π bond) in the O K-edge spectrum increased, compared with the other samples.

2. 背景と研究目的

DLC は非晶質の硬質炭素薄膜で、低摩擦係数など優れたトライボ特性を示すことから、自動車部品や工具・金型等へ利用されている¹⁾。とりわけ、自動車においては部品の摩擦特性が直接燃費に寄与するため、DLCの低摩擦化は重要な研究課題となっている。

DLCの摩擦特性には膜の平滑性や表面官能基の影響などが考えられており、弊社が開発したケイ素含有ダイヤモンドライクカーボン(DLC-Si)においては、表面官能基であるSi-OH基を介して吸着した水分子層が境界膜として作用することにより、低摩擦化すると結果が得られている²⁾。また、水素を含有しないDLCにおいても同様に、膜表面の水酸基が低摩擦化に関与することが指摘されている³⁾。

このように表面官能基は摩擦特性に対して重要な因子となり得るが、その結合状態をIR(Infrared absorption spectrometry)やXPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)のみで評価するのは困難である。前者は、分析深さが数 μm と深く、膜表面のみに存在する官能基を検出するには感度が不足している。

また後者はケミカルシフト差が大きい官能基同士を識別することは可能であるが、例えば水酸基とエーテル結合ではほぼ同じ結合エネルギー値となり、官能基の識別には限界がある。

そこで筆者らは表面敏感でかつ詳細な電子状態解析が可能な NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure: 吸収端近傍 X 線吸収微細構造) に着目し、DLC 膜表面における官能基の評価を試みた。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が、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。このような特徴を有する NEXAFS を用いれば、DLC の表面官能基をより精細に得られると期待される。

トライボ特性に影響を与えると考えられる DLC 膜上の水酸基は酸素との相互作用により形成されるため、今回、DLC 表面に存在する酸素量の異なる試料を作製し、これらを NEXAFS 分析に供した。官能基の同定を行うとともに、同一試料の XPS スペクトルとの比較も実施した。

3. 実験

XPS および NEXAFS の試料として、最表面の O/C 比の異なる 4 種類の DLC (試料 A:0.12、試料 B:0.13、試料 C:0.14、試料 D:0.15) を作製した。

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) を使用し、C1s (280~295eV) および O1s (525~530eV) のスペクトルを取得した。X 線の照射面積は約 200 $\mu\text{m}\phi$ 、光電子の取出し角は 45°であり、電子と Ar⁺イオンの同時照射による帯電中和を施しながら分析を行った。

また、NEXAFS 分析は佐賀 Light Source の BL12 にて実施し、スペクトルは試料電流測定による全電子収量法 (TEY) により取得した。測定した NEXAFS スペクトルは C K-edge (280~320eV) および O K-edge (530~550eV) である。スリットサイズは 25×25 μm 、試料に対する X 線の入射角は 90°であり、スペクトルの積算時間を各 30 分とした。

4. 結果

試料 A~D の各 DLC 膜の C1s および O1s の XPS スペクトルを図 1 に示す。C1s スペクトルにおいて、O/C 比が大きい試料 D では 287eV 付近に CO 結合に起因するショルダーが認められるものの、いずれのスペクトルも 1 本のブロードな波形となった。また、O1s スペクトルにおいても、CO 結合に由来する 532eV 付近のピークが O/C 比の増加で僅かに高エネルギー側にシフトするものの、C1s 同様モノモーダルなスペクトル形状を示した。

一方、NEXAFS においては、図 2 のように C K-edge スペクトルおよび O K-edge スペクトル双方に、複数のピークが観察された。C K-edge スペクトルでは、287eV 付近の C-C (π 結合)、288-289eV 付近の C=O (π 結合) および C-O (σ 結合)、295eV 以降の C-C (σ 結合) に帰属される 3 つの明瞭なシグナルが検出された。また、O K-edge スペクトルも 3 つのピークから構成され、533eV 付近の C=O (π 結合)、535eV 付近の COOH (π 結合)、543eV 付近の C-O (σ 結合) に起因するシグナルが認められた。

図 2 の C K-edge スペクトルにおいて、O/C 比の大きい試料 D は他の試料と比較し、287eV 付近の C-C (π 結合) が減少し、288-289eV 付近の C=O (π 結合)、C-O (σ 結合) の割合が増大していることがわかる。また、O K-edge スペクトルにおいても試料 D は 535eV 付近の COOH (π 結合) のピーク比が他の試料と比較して大きくなっている。以上の結果から、DLC の表面酸化はカルボキシル基 (-COOH) による末端構造の形成を伴いながら進行することが示唆された。

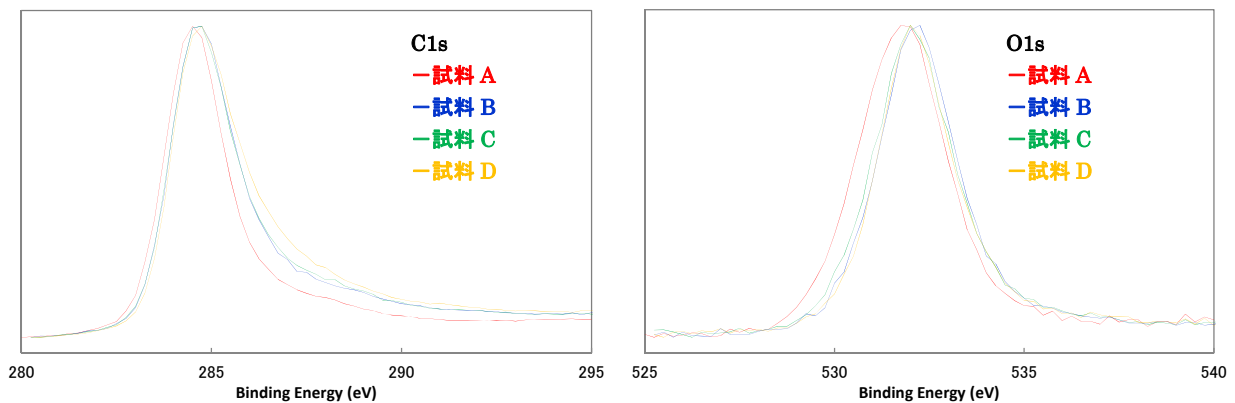


図1 各DLC膜のC1sおよびO1s XPSスペクトル

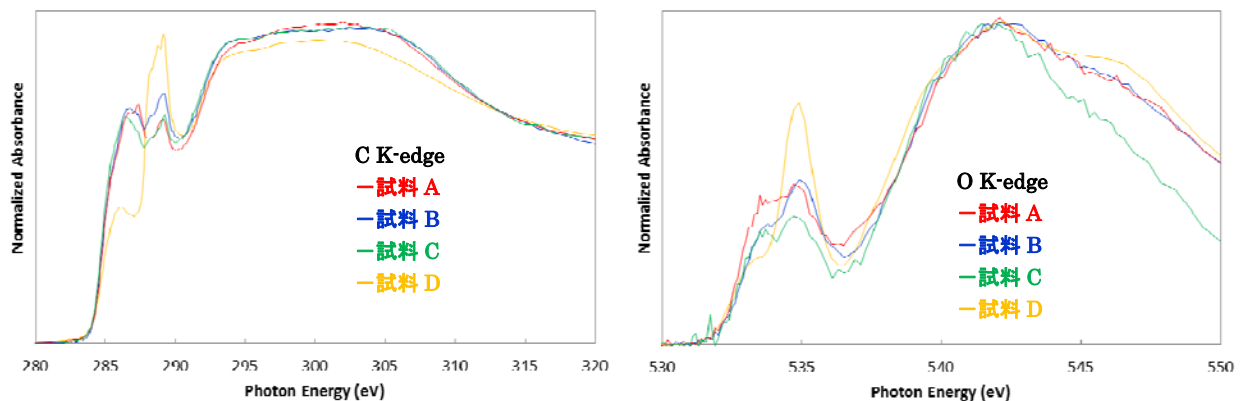


図2 各DLC膜のC K-edgeおよびO K-edge NEXAFSスペクトル

5. 今後の課題

本実験において、XPSでは明確に区分できない最表面に存在するCOOHなどの官能基を、NEXAFSでは高感度に捕えられることができた。今後は、-CO基以外の官能基にも着目し、摩擦係数など膜特性との相関を調査する。

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21年度

7. 参考文献

- 1) J. Ando, T. Saito *etal*, Annual Tribology Meeting, p.89 (2004).
- 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) M. Kano *etal*, Tribology Letters, 18, 245 (2005).

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。