

XANES 法と PAS 法を組み合わせたアモルファスカーボン膜の構造解析に対する新しい試み

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 神田一浩

Novel Trial on Structural Analysis of Amorphous Carbon Films by Combination of XANES Method and PAS Method

Kazuhiro Kanda

Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

XANES 法と PAS 法を組み合わせて、2つのテーマについてアモルファスカーボン膜の構造解析を行った。一つは軟 X 線照射により局所構造の変化する水素化 DLC 膜であり、C K 端 XANES の測定から、DLC 膜中の炭素原子の $sp^2/(sp^2+sp^3)$ 比が増加することを突き止めた。PAS 法で測定した s パラメータは軟 X 線照射によって減少しており、水素化 DLC 膜から水素が抜けることで炭素結合が構築され、膜中の自由体積が減少したことを明らかにした。もう一つは第 3 元素として Si を含有した DLC 膜の Si 含有量依存性について検討した。C K 端および Si K 端 XANES の測定から、Si の含有量を変えると炭素原子の化学状態は大きく変化するのに対し、シリコン原子の化学状態は変化が少ないことがわかった。PAS 測定では Si の含有により、自由体積は大きく減少するが、Si 量に対する依存性は大きくないことがわかった。これらの結果から XAS 法と PAS 法の組み合わせによって、DLC 膜の構造解析に新しい評価方法を構築できることを明らかにした。

Structural analyses on amorphous carbon films about two issues were investigated by a combination of a PAS method and XANES method. One was desorption of hydrogen from hydrogenated DLC film by soft X-ray exposure. It was found that the $sp^2/(sp^2+sp^3)$ ratios of carbon atoms in hydrogenated DLC film increased by soft X-ray exposure from the measurement of C K edge XANES. On the other hand, the s parameter, estimated from PAS method, was observed to decrease by soft X-ray exposure. These results were understood that hydrogen was desorbed from the hydrogenated DLC film, and carbon-carbon bonds were formed and that the freedom volume in films decreased. Another issue was Si content dependence of the structure of Si-containing DLC film, which contained Si as the third element. From the measurement of C K edge and Si K edge XANES, chemical state of carbon atoms in Si-DLC films varied with Si content. On the other hand, that of silicon atoms hardly changed with Si content. From the PAS measurement, the free volume greatly decreased by containing of Si into DLC film, but its dependence for the quantity of Si was found to be small. From these results, a novel evaluation method for amorphous carbon films can be constructed by combination of XANES method and PAS method.

1. はじめに

アモルファス炭素膜である DLC (Diamond-like Carbon) 膜は高硬度性、低摩擦係数、耐

食性、ガスバリア性などの優れた性質から、自動車エンジン、ハードディスク、インプラント部品、食品容器へのコーティングなど、広い産業分野にて新たな利用が開拓されている¹⁻²⁾。それに伴って多種多様の DLC 膜が開発され、市場に投入されてきたが、明確・客観的な分類・評価手段がないことが生産・利用の障害となっていた。筆者も参加している経済省の省エネルギー等国際標準開発事業「DLC (ダイヤモンドライクカーボン) の分類及び特性評価試験方法に関する国際標準化」では、DLC 膜の科学的・客観的な分類や評価方法に関する国際標準化の努力を続けており、日本が中心となって 2016 年 3 月に摩擦摩耗試験に関する ISO_18535 を発行させ³⁾、さらに 2017 年 9 月には炭素膜の分類に関して ISO_20523 “Carbon based films – Classification and designation” を発行させた⁴⁾。

DLC 膜はアモルファス状炭素膜であり、 sp^3 混成炭素原子(ダイヤモンド構造)と sp^2 混成炭素原子(グラファイト構造)が混ざり合っているところに特徴がある。また、ダイヤモンド、グラファイトは純粋に炭素のみで形成されるが、DLC 膜は炭化水素を原料にすることが多いため、膜中に水素を含む場合が多い⁵⁻⁶⁾。この $sp^2/(sp^2+sp^3)$ 比と水素の存在比は DLC 膜の硬度・密度などの基本物性に強い相関を持っている重要な構造因子であり、ISO_20523 でも、この 2 つの構造因子を基に分類が進められている。しかし、アモルファス構造の DLC 膜では隣接する原子までの距離は一定でないため、ところどころに空隙(自由空間)が存在している。空隙は何もない空間であるが、DLC 膜の物性に大きく関与している。すなわち、DLC 膜の骨格構造の変位の受け皿として、硬度・ヤング率などに密接に関与し、また、末端の水素原子の運動領域・ダングリングボンドの存在領域であり、比熱・耐熱性・導電性・誘電率などの特性に影響を与えられられる。この空隙の存在は DLC 研究者の間では当然の了解であったが、マクロ量としての密度測定以外に観測手段がなく、原子レベルでの検討は全くできなかった。密度が同じであっても空隙の大きさ・分布によって物性は当然変化すると考えられる。本研究では陽電子消滅法(Positron Annihilation Spectroscopy : PAS)を用いて DLC 膜の自由空間構造の観測を行い、原子の局所構造を高精度で評価できる XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)法と組み合わせ、DLC 膜の新しい構造評価法を確立することを目標に、軟 X 線照射による水素化 DLC 膜の構造変化と、炭素と水素以外の第 3 元素として Si を含有する DLC 膜の構造の Si 含有率依存性という 2 つのテーマで実験を行ない、新たな知見を得た。

2. 実験方法

2.1 XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) の測定

XANES の測定は兵庫県立大学高度産業科学技術研究所の所有する放射光施設ニュースバルにて行った。C K 端 XANES の測定は、11m アンジュレータを光源とし、回折格子分光器を備えた BL09A を用い、280-320eV の範囲で全電子収量法にて行った⁷⁾。Si K 端 XANES の測定は二結晶分光器を備え、950~4000 eV の範囲で分光測定が可能な BL05A にて行った⁸⁾。今回の測定では分光結晶に InSb (111) 面を用い、1750-2350 eV の範囲で、全電子収量法とシリコンドリフト検出器を用いて Si K α 線の蛍光強度を観測する部分蛍光収量法により XANES スペクトルを取得した。

2.2 PAS (Positron Annihilation Spectroscopy) の測定

京都大学複合原子力科学研究所の研究用原子炉(KUR)の B-1 実験孔に設置された低速

陽電子ビームシステムを用いて測定を行った⁹⁾。原子炉炉心のガンマ線による対生成反応で生成した陽電子を熱エネルギーまで減速した後、10eV程度のエネルギーでビームラインに引き出し、試料に照射する際に最大30 keVまで加速した。陽電子が電子と再結合して消滅する時に0.511 MeVの2本のガンマ線が放出される。試料の両側に半導体検出器を設置して、ガンマ線のドップラー拡がりを観測した。

3. 結果と考察

3.1 軟X線照射による水素化DLC膜の構造変化

DLC膜はX線耐性の高い材料として知られていたが、近年開発された水素含有率の高いDLC膜は軟X線により改質が可能であることから、様々なデバイスへの応用が期待されている材料である。PAS測定がDLC膜の内部構造を反映するかを調べるために軟X線照射により構造変化することがわかっている水素DLC膜についてXANES測定およびPAS測定を行った。

用意した水素化DLC膜はERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)により水素含有率が40%と求められている膜である。この水素化DLC膜は軟X線照射により水素が脱離し、硬度が増すことが知られている¹⁰⁾。C K端XANESを測定した結果を、図1に示す。照射前の水素化DLC膜では、通常のDLC膜のC K端XANESスペクトルには現れないピークが存在するが(図中矢印)、軟X線照射によりこれらのピークが消失し、通常のDLC膜(図の一番上に典型的なDLC膜としてIon Plating法で製膜したDLC膜のスペクトルを記載)のスペクトルに近づいていくことがわかる。また、285.4 eV付近の孤立したピークは $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移によるピークであり、DLC膜中の sp^2 比を反映している¹²⁾。図2にC K端XANESの解析により求めた $sp^2/(sp^2+sp^3)$ 比の軟X線照射量依存性を示す。軟X線の照射により、急激に sp^2 組成—すなわちグラファイト成分が増加することがわかる¹¹⁾。

空孔やボイドなどの材料中の原子レベルの空隙に陽電子が捕捉されるとドップラー拡がりに変化が生じることが知られている。全体の強度に対する高速成分の比率をsパラメータという値で評価しており、sパラメータが大きいほど自由体積は大きくなる。図3に軟X線照射前と1000mA・hの軟X線を照射した後の水素化DLC膜のsパラメータの陽電子エネルギー依存性を示す。5keV付近からsパラメータが増加しているのは基板のSiウェハにおける対消滅であり、5keV以下の領域が水素化DLC

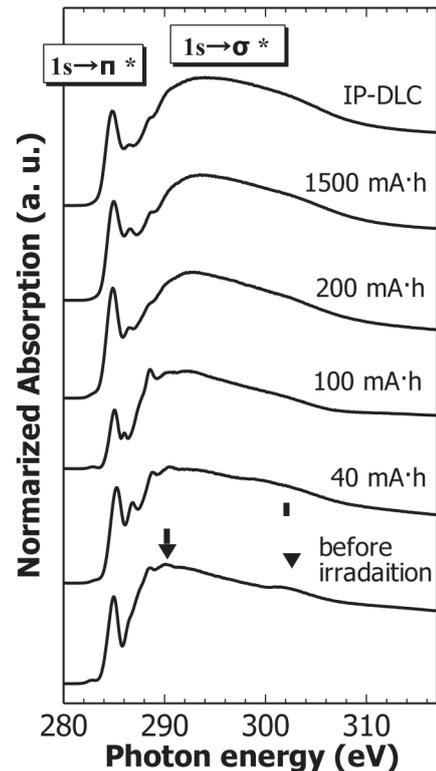


図1 水素化DLC膜のC K端XANESの軟X線照射量依存性

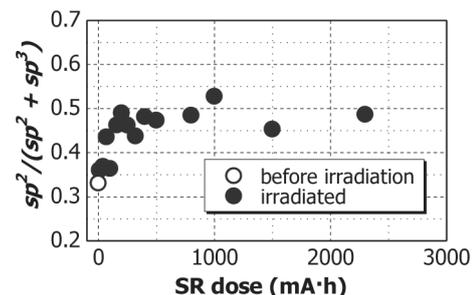
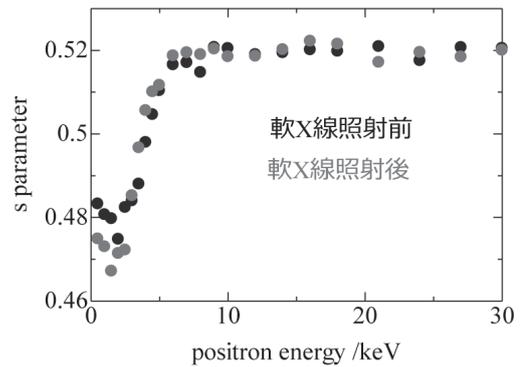


図2 $sp^2/(sp^2+sp^3)$ 比の軟X線照射量依存性

膜内の対消滅による γ 線の s パラメータである。図に示したように軟 X 線の照射により、 s パラメータは減少し、これは自由体積の減少を示している。XANES 測定と PAS 測定の結果を合わせると、水素化 DLC 膜は、軟 X 線照射により水素を放出し、それによって生成した炭素のダングリングボンドが結合し、その中のある割合で炭素-炭素二重結合を生成するために $sp^2/(sp^2+sp^3)$ 比が増加する。また、炭素-炭素結合が生成することで、自由体積が減少することが明らかになった。

図3 s パラメータの軟 X 線依存性

3.2 Siを含有するDLC膜の構造のSi含有率依存性

シリコン含有ダイヤモンドライクカーボン膜(以後 Si-DLC 膜)は、摺動性・耐熱性・耐酸化性に優れ、ヘテロ元素含有 DLC 膜の中でも最も産業利用が進んでいる被膜である。本研究では組成の異なる様々な Si-DLC 膜の、Si K 端および C K 端の XANES スペクトルを測定し、Si-DLC 膜中の Si 原子と C 原子の局所構造が組成によってどのように変化するか議論した。様々な製法により Si ウェハ上に製膜した Si-DLC 膜 12 種類について測定を行った。Si-DLC 膜の Si/C 組成比は 0.03~0.64 の範囲に分布している。図 4 に測定した Si K 端 NEXAFS と C K 端 NEXAFS を Si/C 比の順に記載した。Si/C 比が変わると C K 端 NEXAFS のスペクトル形状は大きく変化するが、Si K 端 NEXAFS は吸収端の位置やスペクトル形状がほとんど変化しない。これは C-C 結合のみで形成された C 原子は Si と結合することで大きく化学シフトを受けるが、Si はこの範囲の組成比では Si-C 結合のみを生成し、Si-Si 結合の影響は無視して良いためと考えられる。

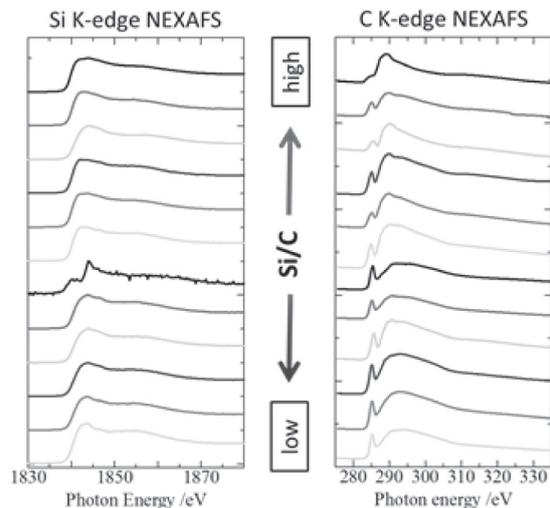
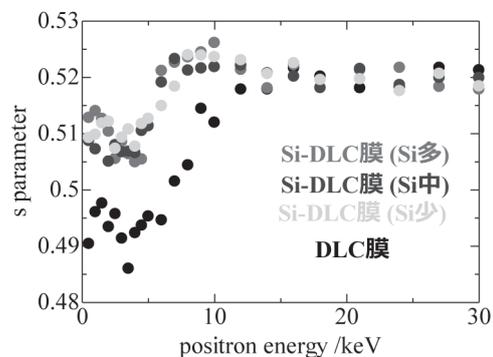


図4 Si-DLC 膜の Si K 端 NEXAFS と C K 端 NEXAFS の Si/C 比依存性

図 5 に同じ製法で原料ガス流量比を変えて製膜した Si-DLC 膜および DLC 膜の s パラメータの陽電子エネルギー依存性を示す。図 3 と同様に低エネルギー領域が Si-DLC 膜および DLC 膜内で対消滅した γ 線の s パラメータを示している。Si を含有した Si-DLC 膜は明らかに Si を含有しない DLC 膜に比べて s パラメータが大きく、Si を含有させると自由空間が増大することがわかる。3 つの Si-DLC 膜間では違いが小さく、Si/C 比の依存性は大きくなかった。Si の含有量により炭素原子の局所構造の変化は大きい、Si の局所構

図5 s パラメータの DLC 膜中の Si 含有量依存性

造および自由体積の大きさはあまり影響を受けないことが明らかになった。

4. 結論

陽電子消滅法(PAS法)とX線吸収端近傍微細構造法(XANES法)の両者の測定結果を合わせることでアモルファスカーボン膜の構造決定に新たな切り口から情報が得られることを2つのテーマにおいて実証した。

軟X線照射による水素化DLC膜の改質においては水素の脱離によりDLC膜中の炭素骨格の局所構造が変化し、膜中の自由体積が減少することを明らかにした。また、DLC膜にSiを含有させると大きく自由体積が変化することを見出した。アモルファス膜内の自由空間の作用に関しては想像でしか議論されてこなかったが、本研究によってPAS法により自由空間の原子レベル情報が得ることができ、DLC膜の構造を原子の局所構造と空隙の局所構造の2つの情報から議論できることを実証した。今後、この新しい情報を用いてDLC膜特性のより精密な制御と予測が可能になると期待できる。データの蓄積を行い、将来的に新たな国際標準規格の制定に繋げていきたい。

5. 謝辞

本研究は平成28年度日本板硝子材料工学助成金を受けて行ったものである。同助成金に心より感謝致します。

6. 参考文献

- 1) 斎藤秀俊：DLC膜ハンドブック(NTS出版, 2006).
- 2) 大竹尚登：DLCの基礎と応用展開(シーエムシー出版, 2016).
- 3) ISO 18535:2016, Diamond-like carbon films -- Determination of friction and wear characteristics of diamond-like carbon films by ball-on-disc method.
- 4) ISO 20523:2017 Carbon based films – Classification and designations.
- 5) J. Robertson, Prog. Solid. State Chem. 21, 1789 (1994).
- 6) A.C. Ferrari and J. Robertson, Phys. Rev. B 61, 14095 (2000).
- 7) M. Niibe, M. Mukai, S. Miyamoto, Y. Shoji, S. Hashimoto, A. Ando, T. Tanaka, M. Miyai, H. Kitamura, in: T. Warwick, et al., (Eds.), Synchrotron Instrumentation: 8th Int. Conf., American Institute of Physics, 2004, p. 576.
- 8) K. Kanda, T. Hasegawa, M. Uemura, M. Niibe, Y. Haruyama, M. Motoyama, K. Amemiya, S. Fukushima and T. Ohta, J. Phys.: Conf. Ser. 425 (2013) 132005.
- 9) Y. Kuzuya, N. Oshima, A. Kinomura, A. Yabuuchi, K. Sato, and Q. Xu, 14th International Workshop on Slow Positron Beam Techniques & Applications, 791 (2017).
- 10) R. Imai, A. Fujimoto, M. Okada, S. Matsui, T. Yokogawa, E. Miura, T. Yamasaki, T. Suzuki, K. Kanda, Diamond and Related Materials, 44 8-10 (2014).
- 11) K. Kanda, R. Imai, M. Niibe, H. Yoshioka, K. Komatsu, and H. Saitoh, Sensors and Materials, 29 817-826 (2017).
- 12) K. Kanda, T. Kitagawa, Y. Shimizugawa, Y. Haruyama, S. Matsui, M. Terasawa, H. Tsubakino, I. Yamada, T. Gejo, and M. Kamada: Jpn. J. Appl. Phys., 41, 4295 (2002).