



炭素含有材料のXAFS測定

所属	富士電機株式会社	ビームライン	BL05
利用者氏名	森 大輔	利用分野	産業分析
利用年度	2013年度	活用技術	X線吸収分光

利用成果の概要

製法の異なるDLC(Diamond Like Carbon)極薄膜のsp²,sp³結合比率を評価するためにXAFSを適用した。この結果、Cathodic Arc(CA)法で成膜されたDLCはChemical vapor deposition(CVD)法で成膜されたDLCに比べσ*/π*の強度比が大きく、sp³結合比率が高いことを示した。これは先行研究やX線反射率法で得られた膜密度の結果と対応する結果であった。このことから、ニュースバルBL05のXAFS測定は、2nm以下のDLC極薄膜の膜評価に有用であることがわかった。

＜利用目的＞

DLC(Diamond Like Carbon)膜は、その硬さと化学的安定さから、広く産業界で使われており、その膜評価(Film characterization)は重要である。DLCの特性はsp²,sp³,CH結合比率で説明できることがよく知られている。最近では磁気記録媒体分野などで2nm以下のDLC膜の開発が進んでいる。このため、極薄膜DLC膜のsp²,sp³,CH結合比率を評価する手法が求められている。

DLCのsp²,sp³,CH結合比率を評価する手法としてラマン、XPS、EELSなどが良く知られている。しかしながら、ラマンではsp²に起因するGピークと、その乱れに起因するDピークの強度比により評価することから、直接的にsp³結合比を評価できない。また、XPSではsp³結合に関してダイヤモンドとCHの束縛エネルギー差が非常に近いため、その区別が不可能である。EELSでは、DLCには電子線によるダメージが問題となる。加えてエネルギー損失電子が試料内電子との相互作用することで、ピークがブロードになるため、CHなどの詳細な化学状態の議論は難しい。

そこで我々はXAFS法を用いて極薄膜DLC膜の膜評価を試みた。XPSでは内殻準位の情報が反映されるのに対し、XAFS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化学状態により敏感であり、XPSでは区別できないCH,sp³成分同士を識別できる可能性がある。本トライアルユース課題の目的は、XAFSにより極薄膜(2nm以下)DLCのsp²,sp³,CH結合比率が評価できるかどうか検証し、膜評価手法としての有効性を確認することである。

＜実験方法＞

Amorphous carbon (a-C)、tetrahedral amorphous carbon (ta-C)膜をそれぞれChemical vapor deposition (CVD)法とCathodic Arc (CA)法でAl基板上に成膜した。カーボン膜厚は透過型電子顕微鏡より測定し2nmとした。XAFS測定はニュースバルビームラインBL05において全電子収量法で行った。X線の入射角は54.7°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。

＜実験結果＞

図に、各試料のC-k吸収端スペクトルを示す。スペクトル形状の差異をわかりやすくするためにσ*(296.5eV)のピークトップを1として規格化してある。図中のπ*(284.5eV)は、炭素原子の1sからπ*への電子遷移に由来するピークであり、グラファイト結合(sp²)に起因する。σ*(296.5eV付近)は1sからσ*への電子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*ピークの強度比に着目すると、CVD法で成膜されたa-C膜に比べ、CA法で成膜されたta-C膜の方がσ*/π*の強度比が大きいことがわかる。sp³炭素がσ電子しか有さないこと、またta-C膜はHを含まないことから、この結果はta-C膜のsp³比率が、a-C膜よりも大きいことを示している。この結果は、先行研究とX線反射率で求めた膜密度の結果と対応しており、本測定結果が妥当であることを示している。

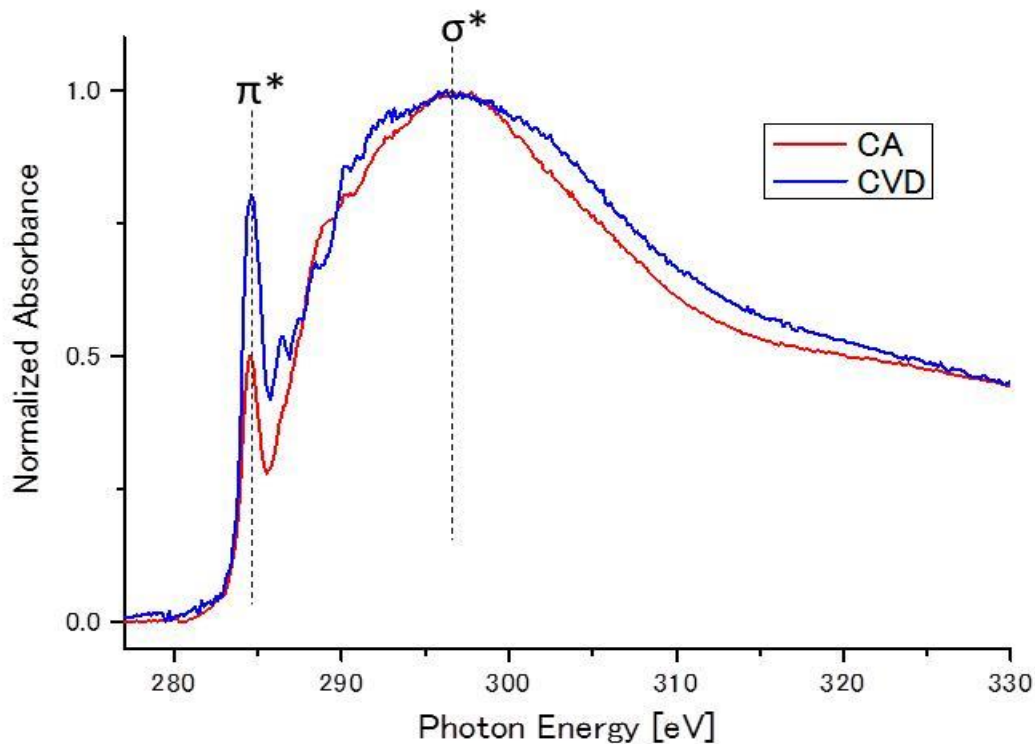
文部科学省 [先端研究施設共用促進事業トライアルユース 成果報告]

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 ニューズバル放射光施設

<今後の見通し>

今回の測定により2nm以下の極薄膜DLCに関して、そのsp³比率をニューズバルBL05のXAFSで評価できる見通しを得た。また、今回は着目しなかったが286.4eV付近のスペクトル構造の差異は膜中Hの状態を反映している可能性もある。これらのピークを定量的に解析できればXPSでは評価が難しいHに着目した評価を行うことができると考えられるため、これらピークの解析は今後の課題である。本手法は、DLC保護膜の薄膜化を進める磁気記録媒体保護膜のような分野において、薄膜化時における保護膜機能低下のメカニズム解明、機能維持のプロセス開発に、非常に有益であると考えられる。

<図面等>



図： DLC膜のC-k端 XAFSスペクトル

問い合わせ先

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所
ニューズバル放射光施設 共用促進室

〒678-1205 兵庫県赤穂郡上郡町光都1-1-2
TEL : 0791-58-2543 FAX : 0791-58-2504
E-mail : kyoyo@lasti.u-hyogo.ac.jp