

R1560

炭素系材料の C K 端 XAFS による化学状態評価

Chemical state analysis of carbon material by C K-edge XAFS

国須 正洋^a, 辻 淳一^a, 八尋 惇平^a, 三好 理子^a, 山中 恵介^b, 太田 俊明^b
Masahiro Kunisu^a, Junichi Tsuji^a, Jumpei Yahiro^a, Riko Miyoshi^a,
Keisuke Yamanaka^b, Toshiaki Ohta^b

^a(株)東レリサーチセンター, ^b立命館大学 SR センター

^aToray Research Center, Inc., ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

プラズマ CVD により作製したダイヤモンドライクカーボン試料について ¹³C NMR, C K 端 XAFS 分析を行い、sp² 成分の割合に関して試料間の比較を行った。CVD の高周波電力 300W と 900 W の 2 水準で作製した DLC 試料を比較した結果、sp² 成分の割合は、NMR, XAFS いずれの分析においても、300W よりも 900W の方が高い傾向が認められた。

Diamond-like-carbon (DLC) samples were analyzed by C K-edge XAFS as well as ¹³C-NMR in order to obtain the information about the ratio of sp² component. Two DLC samples were formed with plasma-enhanced chemical vapor deposition (CVD) in high-frequency power of 300W and 900W. Both NMR and XAFS measurements revealed that the proportion of sp² component in 900 W sample was larger than that in 300 W sample.

Keywords: diamond-like-carbon, C K-edge XANES, ¹³C-NMR, sp² ratio

背景と研究目的: ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like-carbon, DLC) は、高硬度・低摩擦係数・耐食性などの特性を有することから、鉄鋼材料や樹脂材料などに対して表面コーティングされることにより、自動車材料などの摺動部や加工用工具、電子機器など多岐にわたって使用されている。DLC 薄膜は、グラファイトやダイヤモンドなどと異なり、アモルファス構造を有し、ダイヤモンド構造に由来する sp³ 混成軌道とグラファイト構造に由来する sp² 混成軌道が混在すると考えられる。そのため、sp²/sp³ 比は DLC の特性を把握するうえで重要な因子であると考えられる。sp²/sp³ 比を算出する方法として、¹³C-NMR (nuclear magnetic resonance), ラマン分光, TEM-EELS (Transmission Electron Microscope- Electron Energy Loss Spectroscopy), XAFS (X-ray Absorption Fine Structure), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) などが報告されている。¹³C-NMR は、sp²/sp³ 比を明瞭に算出することが可能であるが、感度が低いため、nm オーダーの薄膜に適用することは困難である。今回は、厚さ μm オーダーで製膜した DLC 膜を採取した DLC 粉末試料について、¹³C-NMR および C K 端 XAFS 分析を実施

し、手法間で得られた結果と比較した。

実験: プラズマCVD (chemical vapor deposition)にてシリコン基板上に2種類のDLC膜を製膜した。製膜条件は、製膜温度150°C、膜厚10μm弱程度とし、プラズマCVDの高周波電力は、300Wと900Wの2水準とした。炭素の状態評価として、¹³C-NMR測定(DD/MAS法)およびC K端XAFS測定を実施した。各種分析の際、DLC薄膜部分を採取し、DLC粉末試料として評価した。

XAFS測定は、立命館大学SRセンターBL-2にて、C K端XANES測定をおこなった。分光器は回折格子分光器を用い、測定モードは試料電流による全電子収量(TEY)にて行った。XAFS測定は、DLC試料に加えて、カーボンブラック(CB)、ダイヤモンドなどの炭素系標準試料も併せて評価した。エネルギー校正は、HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite)のπ*ピークを285.5eVとした。

結果、および、考察: Fig. 1 に DLC 試料およびCB, ダイヤモンド, グラフェンにおけるC K 端 XANES スペクトルを示す。いずれの試料とも、約 285eV 付近に、sp² 成分に対応するπ*ピークが認められ、試料によりπ*ピーク

クの強度が異なる傾向が認められた。 π^* ピークの強度について、ダイヤモンド < DLC (300W) \approx DLC(900W) < CB < グラフェンの傾向が認められた。また、Fig. 2 に DLC 試料における C K 端 XANES スペクトルの重ね合わせを示す。300W と 900W で比較すると、XANES スペクトル全体に渡り、ほぼ重複したが、 π^* ピーク強度は、わずかに DLC (300W) \leq DLC(900W)の傾向が認められた。

Table.1 に、 ^{13}C -NMR および C K 端 XAFS により算出した、 $\text{sp}2+\text{sp}3$ 全体における $\text{sp}2$ 成分の割合を示す。 ^{13}C -NMR では、 $\text{sp}2$ 由来のピークと $\text{sp}3$ 由来のピークが明瞭に区別され、それらの面積比から、 $\text{sp}2$ 成分の割合を算出可能である。C K 端 XAFS については、種々の算出法が提案されているが[1-3]、本報告では、規格化された XANES スペクトルに対し、 π^* ピークの面積強度を試料間で比較することで、 $\text{sp}2$ 成分の算出を行った。 $\text{sp}2$ 成分の割合は、 ^{13}C -NMR と C K 端 XAFS の 2 手法間で比較すると、絶対値は若干異なる傾向が認められたが、両手法とも、DLC(300W) \leq DLC(900W)の傾向が認められた。XAFS については、①検出深さが試料表面数十 nm 程度であり、表面汚染の影響が重複する可能性があること、②着目のピークにおいて C-C 結合における $\text{sp}2$ 成分以外の成分が重複する可能性があること、などの理由により、NMR とは絶対値が異なっているものと考えられるが、XAFS により $\text{sp}2$ 成分の割合における試料間の相対的な比較は可能であると考えられる。

文献

- [1] A. Saikubo, N. Yamada, K. Kanda, S. Matsui, T. Suzuki, K. Niihara, and H. Saitoh, *Diamond Relat. Mater.* 17 (2008) 1743.
 [2] I. Jiménez, R. Gago, and J.M. Albella, *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) 110.
 [3] A. Braun, F.E. Huggins, K.E. Kelly, B. S. Mun, S.N. Ehrlich, and G.P. Huffman, *Carbon* 44 (2006) 2904.

論文・学会等発表 (予定)

未定

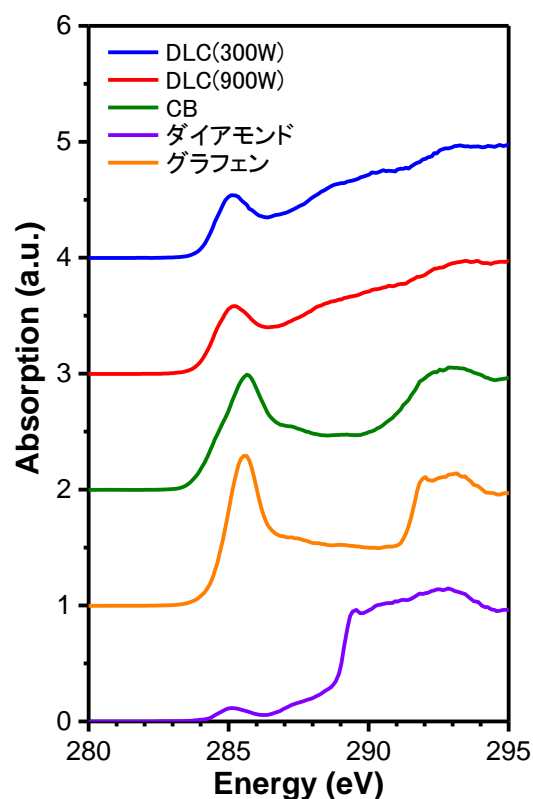


Fig. 1. C K-edge XANES Spectra of DLC and carbon standard samples

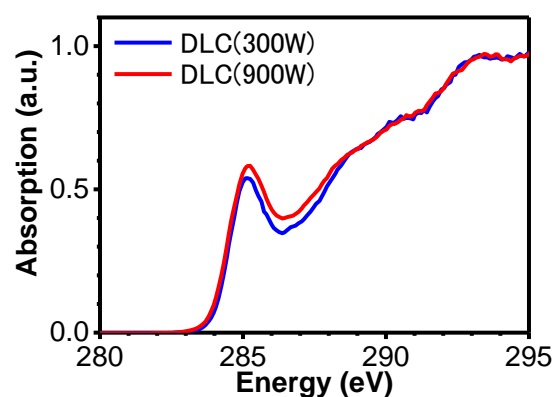


Fig. 2. C K-edge XANES Spectra of DLC

Table. 1. The fraction of $\text{sp}2$ component of DLC samples obtained by both ^{13}C -NMR and C K-edge XAFS.

	^{13}C -NMR	C K-edge XAFS
300W	66.5 %	53.2 %
900W	79.6 %	61.2 %