

# Application News

## No. K78

### X線光電子分光法

# XPSによるDLC（Diamond Like Carbon）の分析

XPS（X線光電子分光法：X-ray Photoelectron Spectroscopy）は、物質表面約10 nmに存在する元素の定性・定量分析に加え、化学結合状態の分析が可能な表面分析手法です。

DLC（Diamond Like Carbon）は、物質の表面にコーティングすることで、耐摩耗性や摺動性などを付加することができ、自動車、精密部品など様々なところで用いられています。DLCを構成する炭素の結合は、ダイヤモンド構造の $sp^3$ とグラファイト構造の $sp^2$ からなり、目的に応じてその比率を変えることで特性を変化させることができます。図1に $sp^3$ と $sp^2$ 結合の模式図を示します。

XPSによるDLCの精度の高い化学結合状態解析には、エネルギー分解能の高いスペクトルが必要です。ここでは、高いエネルギー分解能を持つKRATOS ULTRA2™（英国名AXIS Supra）を用いて測定したスペクトルデータより、 $sp^3$ 結合と $sp^2$ 結合の比率を推定した例をご紹介します。

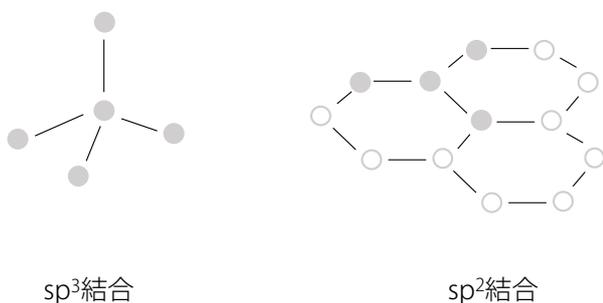


図1  $sp^3$ と $sp^2$ 結合の模式図

S. Watanabe

## ■分析試料・条件

分析試料は、異なる3種類の成膜装置で金属部品上に作製したDLC膜です。No.1、2は真空アーク蒸着法、No.3はスパッタ蒸着法で成膜しました。試料は、導電性カーボンテープで試料台に固定しました。分析位置は、試料導入室の光学像と分析室の光学顕微鏡を用いて、試料の中心部を指定しました。励起源にはモノクロAlK $\alpha$ 線を使用し、分析面積は700×300  $\mu$ mを選択しました。また、帯電中和機構は使用せず、測定したスペクトルのエネルギー軸較正は行いませんでした。スペクトルはWideとNarrowを測定しました。各試料のC 1sスペクトルを波形分離し、 $sp^2/sp^3$ の比率を解析することで、DLC膜の違いを調べました。

## ■Wide スペクトルの比較

図2に各試料のwide スペクトルを示します。定性の結果、No.3からArが検出されていることがわかりました。これは成膜方法に起因するものと考えられます。また、No.3からはDLCにドーブされているCrも確認することができました。No.2、3から検出されたNaは、コンタミネーション由来であると思われます。

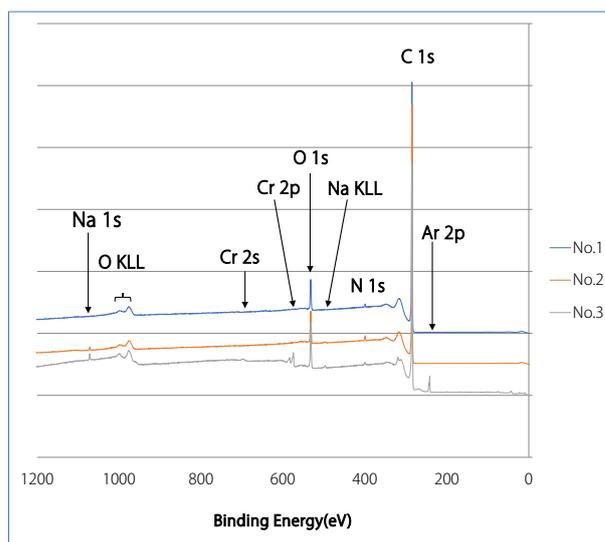


図2 各試料のwide スペクトル（オフセット表示）

表1に、wide スペクトルから算出した定量結果を示します。いずれの試料も炭素の比率が最も高いことがわかりました。また、No.1と2では組成に大きな差は見られませんでした。No.3から検出されたCr、Arは2%以下と微量であることがわかりました。

表1 wide スペクトルからの定量結果

	Atomic concentration (%)		
	No. 1	No. 2	No. 3
O 1s	5.4	5.6	8.2
N 1s	0.6	1.1	0.5
C 1s	94.0	93.2	87.8
Na 1s	0.0	0.2	0.4
Cr 2p	0.0	0.0	1.4
Ar 2p	0.0	0.0	1.7

## ■ C 1s スペクトルの形状比較

図3にC 1s スペクトルの重ね描きを示します。No.1、2のメインピークは285.5 eV 付近 (sp<sup>3</sup>由来) にあるのに対して、No.3は284.5 eV 付近 (sp<sup>2</sup>由来) であることがわかりました。

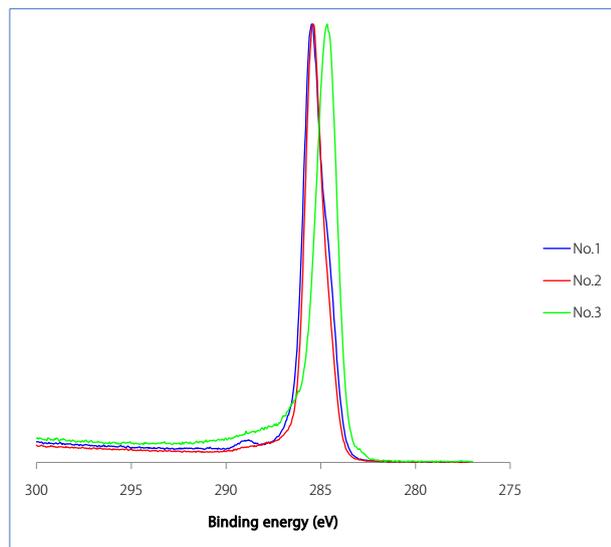


図3 C 1s スペクトル (重ね描き)

## ■ C 1s スペクトル波形分離

図4、5、6に各試料のC 1s スペクトルを波形分離した結果を示します。コンポーネントとして、sp<sup>2</sup>、sp<sup>3</sup>、C-O、C=O、COOの化学状態に相当する5つのピークを用いました。表面に付着しているコンタミネーション由来の hidrocarbon は、通常285 eV 付近に検出されます。本稿では、各試料表面への吸着量は同程度であると仮定し、コンタミネーションによる誤差を含んだ sp<sup>2</sup> / sp<sup>3</sup> 比で試料間の比較を行いました。sp<sup>2</sup>の成分はグラファイトの実測波形を用い、sp<sup>3</sup>は Gaussian:Lorentzian = 7:3 の疑似Voigt 関数を用いました。各コンポーネントの半値幅は固定し、sp<sup>2</sup>は1.1 eV、sp<sup>3</sup>は1.0 eV としました。これらの結果より sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup>比は、No.3 > No.1 > No.2 となりました。

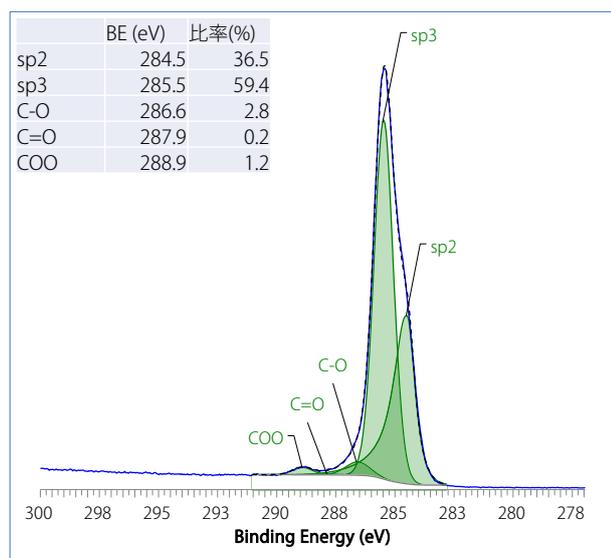


図4 試料 No. 1 の C 1s スペクトル波形分離

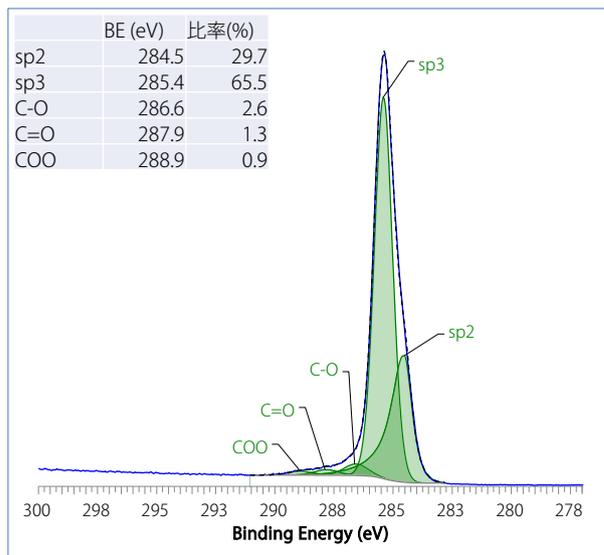


図5 試料 No. 2 の C 1s スペクトル波形分離

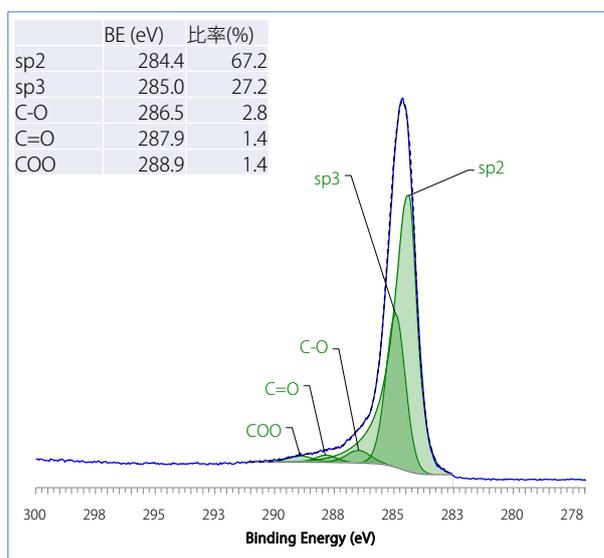


図6 試料 No. 3 の C 1s スペクトル波形分離

## ■ まとめ

高性能 XPS 装置 KRATOS-ULTRA2 を用いて、DLC 膜の化学結合状態を評価しました。高エネルギー分解能で測定した C 1s スペクトルの波形分離結果より、sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup>比は No.1、2 が同程度で、No.3 は他の2つに比べて大きいことがわかりました。

以上の結果より、No.3 の DLC 膜は No.1、2 とは特性が異なる可能性が示唆されました。

ULTRA2 は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。