SHIMADZU
Excellence in Science

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。

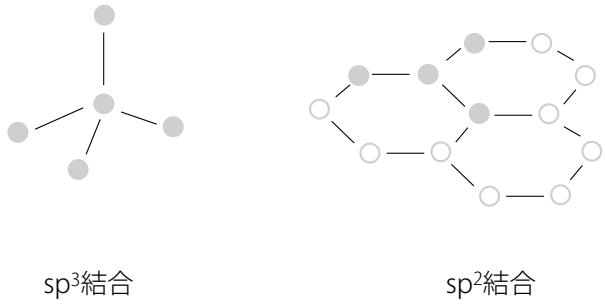

図 1　sp^3 と sp^2 結合の模式図

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 Al Kα 線を使用し、分析面積は 700 ×300 μm 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 にドープされている 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。

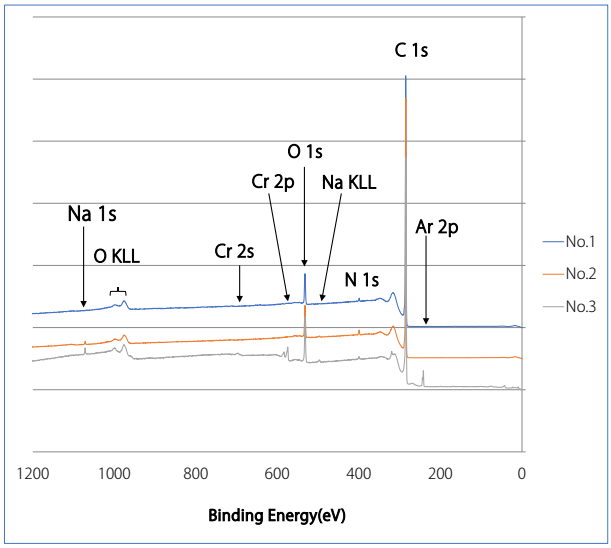

図 2　各試料の wide スペクトル（オフセット表示）

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^3 由来）にあるのに対して、No. 3 は 284.5 eV 付近（sp^2 由来）であることがわかりました。

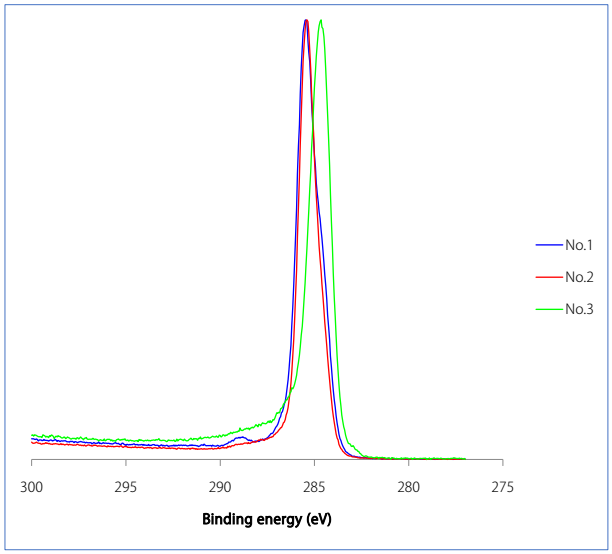

図 3　C 1s スペクトル（重ね描き）

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^2、sp^3、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ハイドロカーボンは、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^2 / sp^3 比で試料間の比較を行いました。sp^2 の成分はグラファイトの実測波形を用い、sp^3 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^2 は 1.1 eV、sp^3 は 1.0 eV としました。これらの結果より sp^2 / sp^3 比は、No. 3 > No. 1 > No. 2 となりました。

	BE (eV)	比率(%)
sp2	284.5	36.5
sp3	285.5	59.4
C-O	286.6	2.8
C=O	287.9	0.2
COO	288.9	1.2

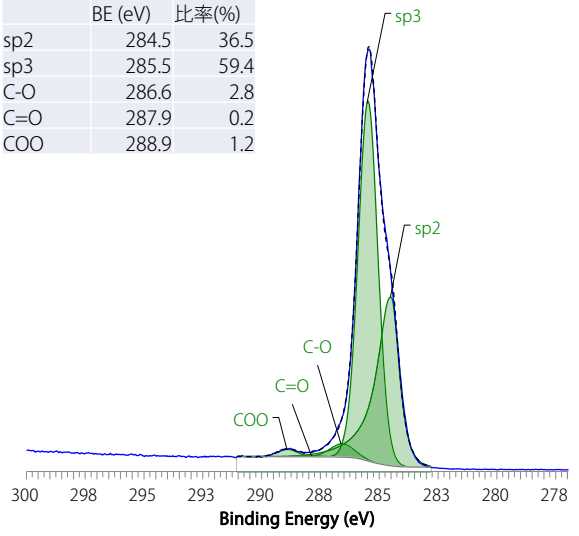

図 4　試料 No. 1 の C 1s スペクトル波形分離

	BE (eV)	比率(%)
sp2	284.5	29.7
sp3	285.4	65.5
C-O	286.6	2.6
C=O	287.9	1.3
COO	288.9	0.9

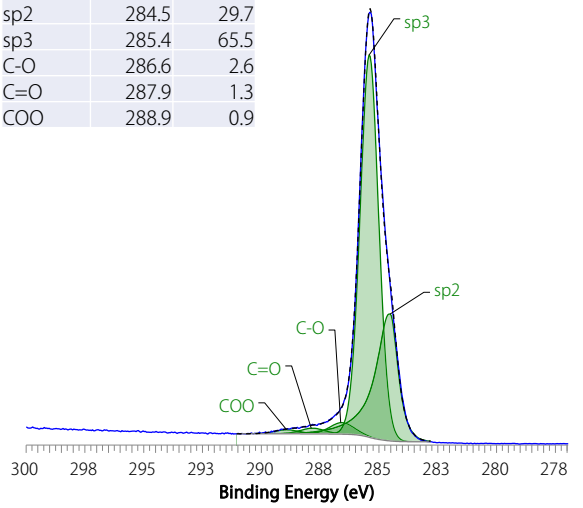

図 5　試料 No. 2 の C 1s スペクトル波形分離

	BE (eV)	比率(%)
sp2	284.4	67.2
sp3	285.0	27.2
C-O	286.5	2.8
C=O	287.9	1.4
COO	288.9	1.4

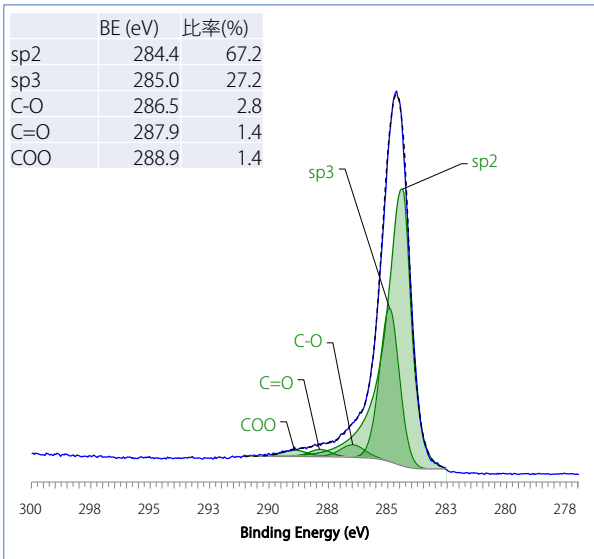

図 6　試料 No. 3 の C 1s スペクトル波形分離

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^2 / sp^3 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。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部 グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020 年 9 月

島津コールセンター 0120-131691 (075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。
https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
https://solutions.shimadzu.co.jp/
会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。