



f DLC-Si 表面におけるシラノール基の NEXAFS 分析

Analysis of Silanol on DLC-Si surface by NEXAFS

○高橋直子 森広行 小坂悟 北住幸介 磯村典武 野中敬正 木本康司
Naoko Takahashi Hiroyuki Mori Satoru Kosaka Kosuke Kitazumi
Noritake Isomura Takamasa Nonaka Yasuji Kimoto

株式会社 豊田中央研究所
Toyota Central R&D Labs., INC.

1. 測定実施日

2013年12月17日 10時 - 14時 (1シフト), BL6N1
2014年2月19日 10時 - 14時 (1シフト), BL6N1
2014年3月20日 10時 - 18時30分 (2シフト), BL7U

2. 概要

DLC-Si の低摩擦発現機構解明の一環として、NEXAFS でシラノール基の検出を試みた。Si-OH のモデル試料の Si K-edge スペクトルでは 1850eV 付近に特異なピークが認められ、低摩擦を有する High-Si DLC の摺動面からも同様の信号が認められた。ただし SiO₂ のモデル試料からもこのエネルギー付近にピークが検出されたため、Si K-edge スペクトルからシラノール基の存在を断定するのは困難であることがわかった。そこで O K-edge 側からもシラノール基の検出を試みた。しかし、Si-OH と SiO₂ の O K-edge の波形に差異は認められなかった。計算では両者の波形は大きく異なることから、要因として今回使用したモデル試料表面の変質が推察された。

3. 背景と研究目的

DLC (Diamond - Like Carbon) は非晶質の硬質炭素薄膜で、低摩擦特性、高耐摩耗性を有することから、多くの自動車摺動部品や工具、金型などへ応用されている。とりわけ、弊社で開発したケイ素を含有する DLC (以下 DLC-Si と示す) は、大気中無潤滑下および潤滑油中において低い摩擦係数を示す¹⁾。同様に Si を含有した材料である窒化ケイ素 (Si₃N₄) や炭化ケイ素 (SiC) も、水中で極めて低い摩擦係数を示すことが報告されており、DLC-Si の低摩擦発現には表面シラノール基を吸着活性点とした吸着水層が関与していることが推察された。

表面官能基を分析する代表的な手法としては XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) があり、その分析深さ、定量性からこれまで様々な表面官能基の評価に利用されてきた。しかし、エネルギーシフトから化学状態を識別する XPS では、シフト範囲が小さい成分同士の場合、個々の官能基を区別することが困難である。特にシラノール基と SiO₂ との間にはケミカルシフトがほとんどなく、XPS で選択的にシラノール基を検出することはほぼ不可能である (図 1)。このため筆者らは、シラノール基をトリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチルジメチルクロロシランと反応させ、F を定量することでシラノール基を分析する誘導体化 XPS 法を開発し、DLC-Si の低摩擦要因解析を行ってきた²⁻⁵⁾。しかし、誘導体化 XPS 法はシラノール基を脱塩酸反応によって F に置換するものであり、間接的な分析手法である。

そこで、本研究において放射光を用いた NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) により、シラノール基を直接検出することを試み

た。NEXAFSはXPSと同様、表面敏感な分析手法であるため、DLC-Si表面に存在するシラノール基の検出に適していると考えられる。また、内殻準位の情報のみが反映されるXPSに対し、NEXAFSは内殻準位から空準位への遷移に関する情報まで反映されるため、XPSでは波形に差異がない成分同士も、NEXAFSでは異なった波形を示す可能性がある。

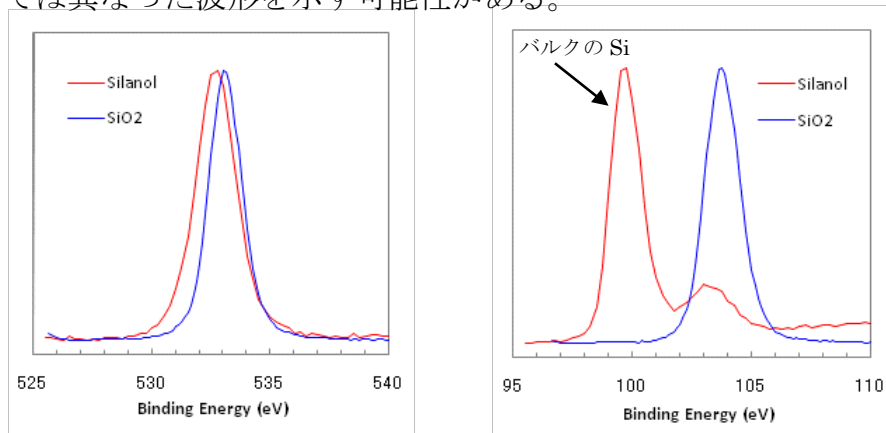


Fig.1 シラノール基とSiO₂におけるO1s(左)およびSi2p(右)のXPSスペクトル

4. 実験内容

実験には、モデル試料として表面をH終端したSiウェハ（以下Si-Hと示す）、OH終端したSiウェハ（シラノール基のモデル試料。以下Si-OHと示す）およびSiO₂の厚みが100nmの熱酸化膜を用いた。Si-Hはp型シリコンウェハ（100）を0.5%のフッ酸を含んだイオン交換水に浸漬し、表面に生成した自然酸化膜を除去してH終端することにより作製した。Si-OHはSi-Hを硫酸：過酸化水素水が1：4の溶液に浸漬し、表面をOH終端することにより作製した（Fig.2）。また、実サンプルとして高濃度Si含有DLC膜（Si量17atomic%。以下High-Si DLCと示す）および低濃度Si含有DLC膜（Si量4atomic%。以下Low-Si DLCと示す）を用いた。両者は、SUS440Cのブロック表面に、約2μmの膜厚になるよう、テトラメチルシランとメタンガスを流しながら直流プラズマCVD法により成膜した。なお、摩擦試験の結果、High-Si DLCの方が、Low-Si DLCよりも低摩擦を発現した。



Fig.2 Si-HとSi-OHの終端処理プロセス

Si K-edgeのNEXAFS測定はあいちSRのBL6N1で実施した。X線の入射角は直入射、出射角は0~数度で、X線の照射領域は0.5×2mmである。測定環境は大気圧のHe下（SiO₂は1×10⁻⁶Paの真空下）で、蛍光収量法によりスペクトルを取得した。ビームライン横の化学準備室で作製したSi-HとSi-OHは、終端処理後10分以内に測定チャンバーへ導入し、直ちに分析に供した。なお、SiO₂の測定は真空チャンバー内で300℃10分の熱処理をした後に行った。また、O K-edgeのNEXAFS測定はBL7Uで実施した。X線の入射角は直入射で、X線の照射領域は0.5×1mmである。測定環境は2~8×10⁻⁸Paの真空で、全電子

収量法によりスペクトルを取得した。なお、分析に供した Si-H と Si-OH は、終端後 20 時間が経過しており、SiO₂ は熱処理なしで測定した。

また、第一原理計算により NEXAFS スペクトルを求めた。密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT) 計算プログラム CASTEP を用い、汎関数は GGA-PBE とした。Si-H および Si-OH の計算にはスラブモデルを用い、Si を 3 原子層、真空層を 2 nm とした。スペクトルの計算は、一般的には内殻空孔を導入して行うが、本計算では簡易的に導入しなかった。

5. 結果および考察

Si-OH および Si-H における Si K-edge スペクトルを NEXAFS で測定した結果、両者の波形は類似していたものの、Si-OH からは、Si-H にはないピークが 1850eV 付近に認められた。また、SiO₂ を測定した結果、Si-OH や Si-H とは大きく異なる波形を示した。なお、これらの Si K-edge スペクトルと OH-Si (111)、H-Si (111) および bulk SiO₂ モデルの計算スペクトルとはよい一致を示した (Fig.3)。

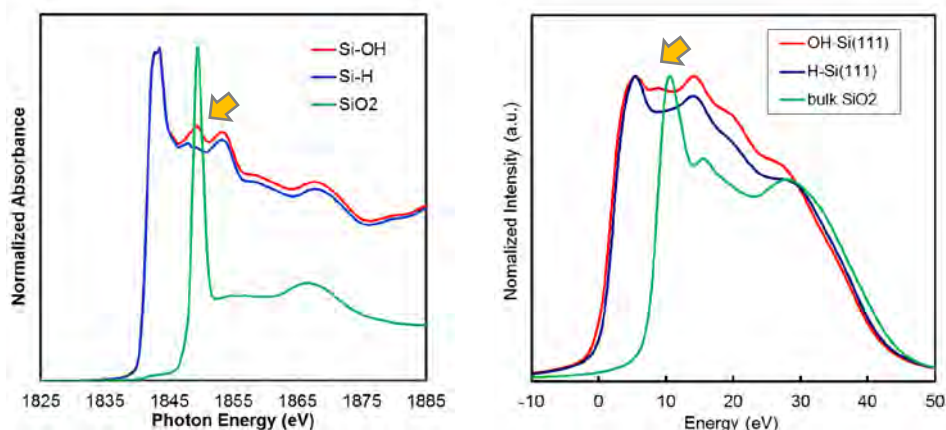


Fig.3 各モデル試料における Si K-edge の実スペクトル (左)および計算スペクトル (右)

次に、High-Si DLC と Low-Si DLC の摺動面を NEXAFS で分析し、Si K-edge スペクトルを比較した。この結果、High-Si DLC からは Low-Si DLC にはないピークが 1850eV 付近に認められた。なお、出射角 1 度または 5 度で自己吸収補正を行った後の波形においても同様の差異が認められたことから、低摩擦を発現した High-Si DLC の表面には、より多くの Si-OH (シラノール基) が存在している可能性が推察された (Fig.4)。しかし、SiO₂ もこのエネルギー付近にピークを持つ。このことから Si K-edge スペクトルからシラノール基の存在を断定するのは困難である。

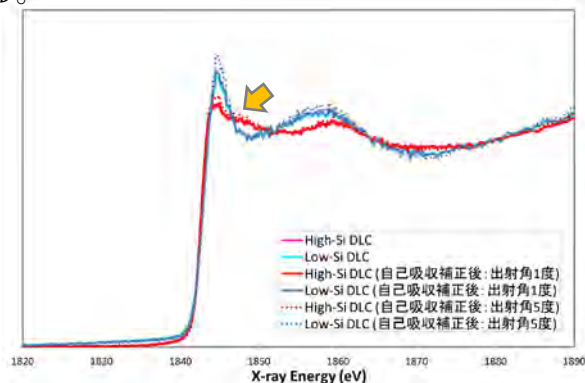


Fig.4 各 DLC-Si の摺動面における Si K-edge スペクトル
High-Si DLC と High-Si DLC (自己吸収補正後：出射角 1 度)はほぼ重なっている

そこで、O K-edge 側からシラノール基の存在を確認することができないか検討した。しかし、Si-OH と SiO₂ の O K-edge スペクトルを比較した結果、両者の波形に差異は認められなかった。ただし、OH-Si (111) と bulk SiO₂ モデルにおける O K-edge の計算スペクトルでは、両者に明確なシフトが認めれ、Si-OH と SiO₂ は識別できると判断された (Fig.5)。今回、Si-OH と SiO₂ の実スペクトルに差異が認められなかった理由として、経時による Si-OH 表面からのシラノール基の脱離が考えられた。Si-OH 表面は、終端処理直後に対し、経時後で接触角が高くなるため、時間に伴い Si-OH は消失することが懸念される。なお、Si-OH が SiO₂ に変化した場合にも差異がなくなると推察されるが、一般的にそのような反応は起こりにくいと考えられている。また、他の理由として SiO₂ 表面におけるシラノール基の残存も考えられた。BL6N1 の Si K-edge 測定では、SiO₂ を測定チャンバー内で熱処理し、大気に曝さず分析したのに対し、BL7U の O K-edge 測定では未処理の SiO₂ 表面を分析した。Si K-edge は蛍光収量法による測定に対し、O K-edge は電子収量法による測定のためより表面敏感であることから、SiO₂ の O K-edge スペクトルにはシラノール基の情報が含まれている可能性がある。

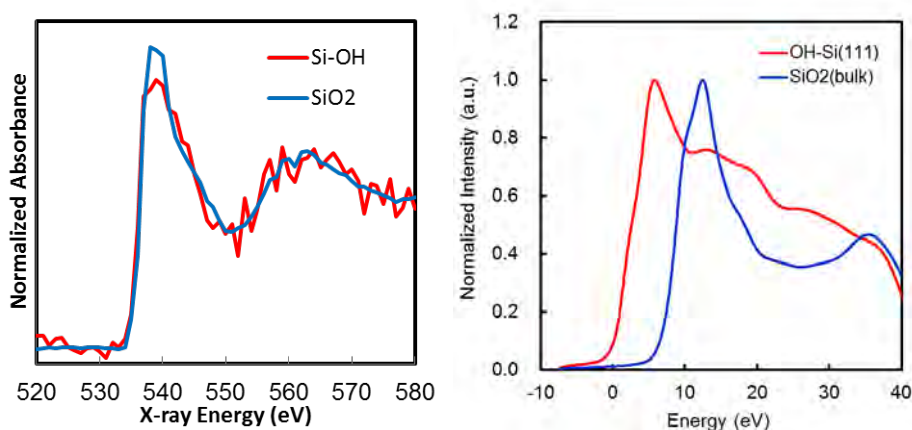


Fig.5 各モデル試料における O K-edge の実スペクトル (左)および計算スペクトル (右)

6. 今後の課題

より精度の高い Si-OH と SiO₂ の O K-edge スペクトルを得るため、Si-OH は終端処理後、直ちに測定を行うなど、経時変化を避ける必要がある。また SiO₂ 表面にはシラノール基が存在する可能性があることから、熱処理またはイオンスパッタにより理想的な SiO₂ 表面を得た上で測定を行うべきである。Si-OH と SiO₂ の O K-edge スペクトルに差異があることを確認した上で、DLC-Si 表面における O K-edge スペクトルからのシラノール基の評価を試みたい。

7. 参考文献

- 1) H. Mori and H. Tachikawa : Surf. Coat. Technol., 149, 225 (2002)
- 2) 高橋直子, 森広行, 木本康司, 村瀬篤, 大森俊英 : 表面科学, 26, 492 (2005)
- 3) H. Mori, N. Takahashi, K. Nakanishi, H. Tachikawa, T. Ohmori : SAE Paper, 01-1015 (2007)
- 4) 森広行, 高橋直子, 中西和之, 太刀川英男, 大森俊英 : 表面技術, 59, 6, 401 (2008)
- 5) 森広行, 中西和之, 高橋直子, 加藤直彦, 大森俊英 : トライボロジスト, 54, 2 (2009)