

NEXAFS 法と固体 NMR 法による DLC 膜の $sp^3/(sp^3+sp^2)$ 比率の定量分析

Quantitative analysis of $sp^3/(sp^3+sp^2)$ ratio in DLC films using NEXAFS and solid-state NMR

○周 小龍¹、Sarayut Tunmee¹、鈴木 常生¹、河原 成元¹、神田 一浩²、
Pat Phothongkam³、中島 秀樹³、小松 啓志¹、齋藤 秀俊¹

(1.長岡技科大、2.兵庫県立大、3.泰国シンクロトン光研究所)

○XiaoLong Zhou¹、Sarayut Tunmee¹、Tsuneo Suzuki¹、Seiichi Kawahara¹、Kazuhiro Kanda²、
Pat Phothongkam³、Hideki Nakajima³、Keiji Komatsu¹、Hidetoshi Saitoh¹

(1. Nagaoka Univ. Tech., 2. Univ. of Hyogo, 3. SLRI)

E-mail: zhou_xiaolong@mst.nagaokaut.ac.jp

【緒言】 ダイヤモンドライクカーボン(DLC)の分類に最も重要なパラメータは、水素 (H at.%)と sp^3 構造の炭素(C- sp^3)の含有量であることが知られている¹⁾。これらは、弾性反跳散乱分析(ERDA)法及び吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)測定法によって得られる。全電子収量法を用いた NEXAFS 法では、膜を粉末することなく、定量分析が可能であるが、特に水素量が多く絶縁体に近い試料を測定する場合は、C- sp^3 含有量の値が上手く求められないことが経験的に知られている。一方、固体核磁気共鳴(NMR)法では、DLC 膜中の C- sp^2 、C- sp^3 の定量化の解析を行う際によく使われている²⁻⁴⁾。本研究では、水素量を定量した DLC 試料の $sp^3/(sp^3+sp^2)$ 比率を NEXAFS 法と固体 NMR 法で解析し、その定量性を比較する。

【実験方法】 本研究の DLC 試料は、電子サイクロトロン共鳴(ECR)CVD 法を用いてシリコン基板と Al 基板上に同時に合成された。異なる種類の DLC 試料を作製するため、基板側に負パルスバイアス電圧を 0-0.5 kV 印加した。ERDA 法、NEXAFS 法の測定にはシリコン基板に製膜した試料を用いた。一方、固体 NMR 法の測定には Al 基板で作製した試料を 0.1 M の HCl で溶かし、十分洗浄した後 60°C で一日乾燥し、粉末化したものを用いた。密度と水素含有量は X-線反射率(XRR)法と ERDA 法を用いてそれぞれ分析した。NEXAFS の C K-edge スペクトルはエネルギー範囲 275-335 eV の間にて全電子収量法で得た。DLC 試料の $sp^3/(sp^3+sp^2)$ 比率を計算する際には高配向熱分解黒鉛を標準試料とした⁵⁾。固体 NMR スペクトルは、交差分極マジックアングルスプリングモード(CP/MAS)を用いて、MAS 回転速度 5 kHz、緩和時間 20 s、積算回数 5000 回で得た。

【結果と考察】 Table 1 に負バイアス電圧を印加していない DLC 試料の分析結果を示す。XRR 法と ERDA 法の分析より密度と水素含有量は 1.24 g/cm³、32 at.% であった。今回の試料は水素量が多くポリマー

状炭素膜であると判断した。NEXAFS と NMR スペクトルのピーク面積より、DLC 試料の $sp^3/(sp^3+sp^2)$ 比率はそれぞれ 0.49 と 0.60 であった。水素量を 32 at.% 含む DLC 試料の場合、NMR 法による $sp^3/(sp^3+sp^2)$ 比率は NEXAFS 法の結果より 0.1 以上大きかった。負バイアス電圧を印加した試料の NEXAFS 法と NMR 法の解析結果は当日詳細に報告する予定である。
1) H. Saitoh, et al., *New Diamond*, **28** (2012) 3, D01/1-5; 2) A. Grill, et al., *J. Appl. Phys.*, **61** (1987) 8, 2874-2877; 3) G. Beamson, et al., *J. Poly. Sci. Part B: Poly. Phys.*, **31** (1993), 1205-1211; 4) T. Iseki, et al., *Diamond Relat. Mater.*, **15** (2006) 1004-1010; 5) K. Kanda, *New Diamond*, **28** (2012) 19-23.

Table 1 The XRR, ERDA, NEXAFS and solid state NMR results of DLC film.

Density (g/cm ³)	H at. %	$sp^3/(sp^2+sp^3)$	
		NEXAFS	NMR
1.24	32	0.49	0.60