

講義

## 反射 EELS による DLC の結合状態の評価

横溝 臣智\*

株式会社コベルコ科研 エレクトロニクス事業部 物理解析センター

〒651-2271 兵庫県神戸市西区高塚台 1-5-5

\*yokomizo.mitsutoshi@kki.kobelco.com

(2013 年 4 月 2 日受理; 2013 年 4 月 25 日掲載決定)

DLC 膜は複数の炭素の結合状態が混在した非晶質膜であり、その結合状態と特性は密接な関係がある。炭素の結合状態を評価する最も有効な分析手法の一つである EELS の原理を紹介し、反射 EELS を用いた DLC 膜の評価例について紹介する。

## Bonding State Analysis of DLC by Using Reflective EELS

Mitsutoshi Yokomizo\*

Physical Analysis & Evaluation Center, Electronics Division, KOBELCO Research Institute, Inc.

1-5-5, Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651-2271, Japan

\*yokomizo.mitsutoshi@kki.kobelco.com

(Received: April 2, 2013; Accepted: April 25, 2013)

In this review, the principle of EELS is described, which is one of the most effective techniques to evaluate bonding states of carbon. Evaluation of DLC film using Reflective EELS is also given details.

### 1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (Diamond Like Carbon, DLC) はコーティング膜の材料として広く用いられている。硬い、摩擦係数が低いといった DLC 膜の特性は炭素の結合状態に左右されるため [1]、膜中の炭素の結合状態を知ることは大変重要である。今回は炭素の結合状態を調べる最も有効な手段の一つである電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) を紹介する。EELS の原理を簡単に説明し、反射法での EELS による DLC 膜の評価例を紹介する。

### 2. DLC 膜と炭素の結合状態

DLC 膜は主に耐摩耗性、耐食性を目的とした硬質のコーティング膜として用いられており、工具や刃物の硬度向上から車のエンジン等の機構部品の摩擦抵抗軽減、電池等の反応系における耐食性向上にい

たるまで幅広く利用されている [1,2]。DLC 膜という名称は“炭素を主成分とするダイヤモンドに類似した膜”として付けられているが、組成や特性についての明確な規定はない [3]。

炭素の結合状態には  $sp^3$  構造、 $sp^2$  構造、 $sp$  構造があり、それぞれ  $\sigma$  結合 4 つ、 $\sigma$  結合 3 つと  $\pi$  結合 1 つ、 $\sigma$  結合 2 つと  $\pi$  結合 2 つを持っている。DLC 膜の多くは  $sp^3$  構造、 $sp^2$  構造とそれらの中間的な構造を複雑に含んだ非晶質な膜となっており、その特性は  $sp^3$  構造、 $sp^2$  構造の割合と H 含有量によって大きく変化するため [4,5]、炭素の結合状態を知ることは DLC 膜の特性を制御する上でとても重要である。

非晶質な DLC 膜の結合状態を調べる主な手法としてラマン分光法、X 線光電子分光法、核磁気共鳴分析、EELS や X 線吸収微細構造法 (X-ray absorption fine structure, XAFS) が挙げられる。この中でも EELS は実験室の装置を用いて試料の表面・局所の測定が

できるため、DLC膜の実用状態に近い形での評価・比較に適している。

### 3. EELS について

#### 3.1. EELS の原理

試料に電子を入射すると多くは試料とエネルギーのやり取りをせずにそのまま散乱（弾性散乱）するが、一部は試料中の原子が持つ電子と相互作用してエネルギーの一部を受け渡して散乱する（非弾性散乱）[6]。このエネルギーを受け渡す過程に着目して試料の組成や化学状態、結合状態を調べる手法がEELSである。

入射電子のエネルギーを  $E_i$  とし、主な2つの受け渡し過程を模式的に示したものを Fig. 1 の(a)と(b)に示した。

(a)は外殻電子を集团的に振動させて固体全体を固有の振動状態に励起させる過程である。この時必要なエネルギー  $E_p$  は固体の固有振動とその整数倍のエネルギー（数～数十 eV）で、試料から出てくる電子のエネルギーは  $E_i - E_p$  となる。

(b)は原子の内殻電子をエネルギーの高い空軌道に励起させる過程である。この時必要なエネルギー  $E_c$  は内殻電子が持っていたエネルギーと遷移後の軌道の持つエネルギーとの差に対応し、試料から出てくる電子のエネルギーは  $E_i - E_c$  となる。

試料から出てくる電子の強度分布について、グラフの横軸を電子のエネルギーとしてプロットした場合の模式図を Fig. 1 の(c)に示す。弾性散乱が  $E_i$  の位置に強いピークとして観測され、(a)と(b)の過程を経た電子がそれぞれ失ったエネルギー分だけ  $E_i$  より低いエネルギーで弱いピークとして観測される。(a)によるものはプラズモンロスピーク、(b)によるものはコアロスピークと呼ばれている。一般的に、これらはまとめてEELSピークと呼ばれている。

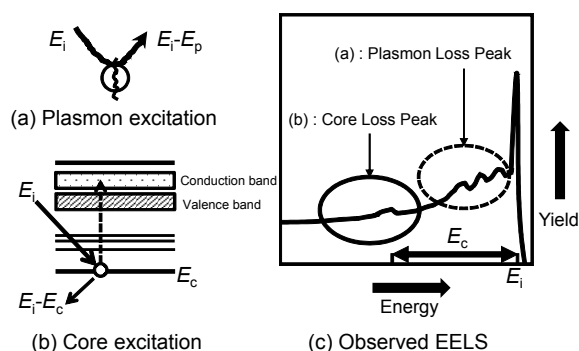


Fig. 1. Basic principles of EELS.

プラズモンロスピークは試料の電子密度を反映するため、試料の平均的な電子密度を調べることができる。一方コアロスピークは元素に固有な値を持つことから、組成や元素毎の結合状態を調べることができる。

#### 3.2. コアロスピークの特徴

コアロスピークは原子の結合状態、化学状態によって形状が変化する。電子のエネルギー損失量を横軸に取った場合の一般的な形状を Fig. 2 に示した。コアロスピークの形状は低エネルギー側が急峻で、損失端と呼ばれている。損失端近傍の数十 eV の範囲は主に励起された内殻電子が遷移した電子軌道の分布を反映し、電子エネルギー損失端近傍構造（Electron Energy Loss Near Edge Structure, ELNES）と呼ばれている。炭素の  $K$  殻 ( $1s$ ) 電子が励起される場合 ( $C-K$  損失端)、主に  $\pi^*$  軌道への遷移ピーク ( $\pi^*$  ピーク) と  $\sigma^*$  軌道への遷移ピーク ( $\sigma^*$  ピーク) の2つが現れる。

ELNES よりも高いエネルギー領域には励起された二次電子が隣接原子と相互作用することによって生じた振動構造が現れる。これは電子エネルギー損失微細構造（Electron Energy Loss Fine Structure, EELFS）と呼ばれている。EELFS を抽出してフーリエ変換することで隣接原子の存在状態（原子間距離や配位数）を調べることができる。

ELNES, EELFS はそれぞれ XAFS における X 線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES), 広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) と同様の解析を行うことができる[7,8]。試料間のピーク形状を比較する指紋法的な解析の他、多重散乱法による振動構造の解析[9]や第一原理計算の DV- $X\alpha$  法[10]等による電子状態の解析も可能である[7]。

コアロスピークはエネルギーの損失量が小さいほど観測しやすいため、C や O といった軽元素の評価

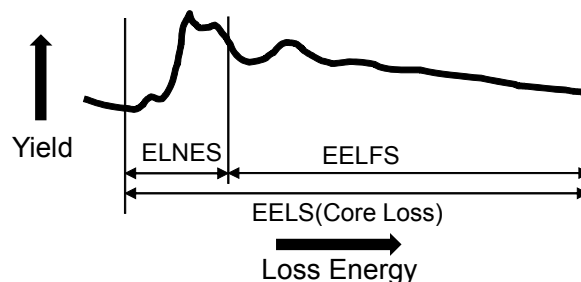


Fig. 2. Schematic spectrum of core loss EELS.

に適している。EELS は実験室型の装置で測定可能であり、XAFS の代替手法としても有用である[8]。

### 3.3. EELS の種類

EELS は分析方法や用途によって幾つかの種類がある。主なものとしては透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) を用いて試料を透過させて測定する透過 EELS と、オージェ電子分光スペクトル (Auger Electron Spectroscopy, AES) 測定装置を用いて試料表面からの反射を測定する反射 EELS がある。その他にごく表面の吸着物などの振動状態を詳細に測定する高分解能 EELS (High Resolution EELS, HREELS) もあるが、清浄な表面が必要であり用途が限られるため詳細は割愛する。

次に透過 EELS と反射 EELS の主な特徴を挙げる。

透過 EELS の特徴：

- ナノスケールで試料を観察しながら特定部位を狙って分析することが可能である。
- 試料を薄片化する必要がある。
- 電子のエネルギーが高い (100 keV~200 keV) ため、試料へのダメージが懸念される。

反射 EELS の特徴：

- 分析領域が広く、選択可能である (数十 nm~数  $\mu$ m)。
- 試料を加工する必要がなく表面からそのまま分析することができるが、表面近傍のコンタミネーション等の影響を受けやすい。
- 電子のエネルギーが低い (100 eV~2000 eV) ため、試料へのダメージが透過 EELS に比べて少ない。

DLC 膜等の炭素材料は TEM 観察における薄片化や電子線照射で変質が起きやすい材料であるため [11], ナノスケールで特定部位を狙った分析が必要でない場合は反射 EELS が適している。今回は透過 EELS の詳細については解説 [12,13] や成書 [14,15] に譲り、反射 EELS での炭素の評価に絞って紹介する。

## 4. 炭素材料における反射 EELS

反射 EELS の特徴として、コンタミネーション等の影響を受けやすい、試料へのダメージが少ない、の 2 点を挙げた。これらが実際の測定に及ぼす影響について、グラファイトを用いて確認した例を紹介する。

### 4.1. 検出深さの確認

反射 EELS ではコンタミネーション等の影響が大きい表面近傍しか測定できず、試料のバルク状態が測定できないのではないかと、思われがちである。測定直前に剥離した高配向グラファイトを用いて、試料を傾けて検出角を変えて測定した例を Fig. 3 に示した。

測定は当社所有の AES 測定装置に EELS 測定用の同心半球型分光器を取り付けたものを使用した。この装置の入射電子と検出器のなす角は 90 度となっている。

(a) のプラズモンロスピークは、ピーク頂点 (A) の高さで規格化を行った。(A) は検出角 45 度において約 27eV で、透過 EELS で報告されているグラファイトの  $\sigma$  結合の値とほぼ一致しており [16], グラファイトの面内の  $\sigma$  結合を捉えることができている。10 度, 80 度で増えている 20eV 付近のブロードなピークは  $\pi + \sigma$  のプラズモンと表面プラズモンが

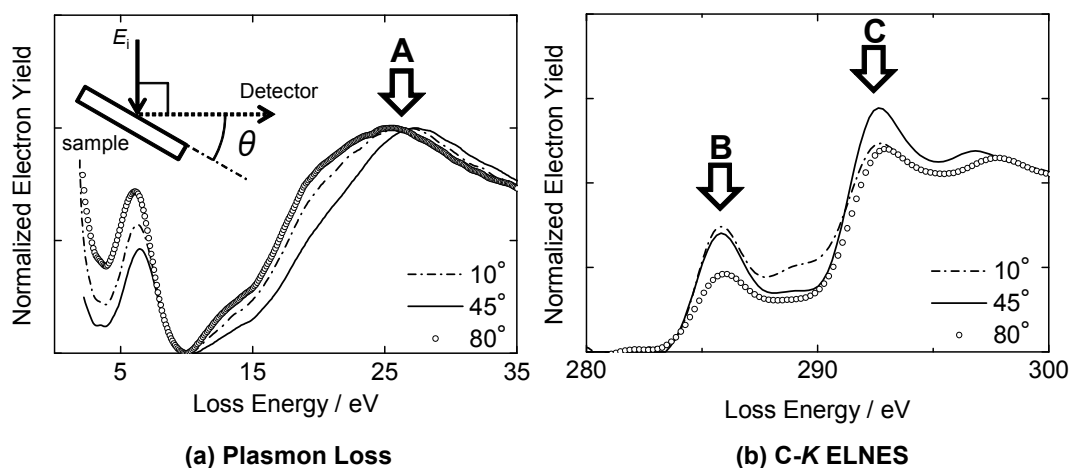


Fig.3. (a) Plasmon loss and (b) C-K ELNES spectra of graphite at certain take-off angles ( $\theta$ ).

重なったものである[16].

(b)の C-K 損失端 ELNES ピークは、損失端が現れる前と損失端近傍の顕著な構造が見られなくなる EELFS 領域でそれぞれバックグラウンド曲線を求めて外挿することで、ピークの抽出と高さの規格化を行った。検出角 45 度において (B) の  $\pi^*$  ピークと (C) の  $\sigma^*$  ピークの両方が顕著で、グラファイトの  $\pi$  結合と  $\sigma$  結合の両方が観測されている。10 度では (C) の  $\sigma^*$  ピークのみ低くなっており、検出角が低い層間の  $\pi$  結合の情報が相対的に多くなっている。80 度では (B), (C) 両方のピークが低くなっており、表面近傍のコンタミネーションの影響が大きくなっている。入射角、検出角ともに検出深さに影響を及ぼすが、この装置における反射 EELS 測定では、入射角による照射面積の影響が大きいと考えられる。

反射 EELS でも試料のバルク状態が測定可能であることを確認した。この装置では入射、検出角ともに試料表面に対して非常に浅い状態とならない検出角 45 度で試料の平均的な情報を捉えることができると考えられたため、以降の例はこの条件で測定を行った。

#### 4.2. 試料へのダメージ

反射 EELS は十分な信号強度を得るのに必要な時間が長く、測定に数十分から数時間必要である。同じ高配向グラファイトを用いて、電子を連続して照射した場合のダメージについて確認した。測定開始直後と 24 時間連続照射後の C-K 損失端の ELNES ピークを Fig. 4 に示した。それぞれの測定時間は約 3 時間である。

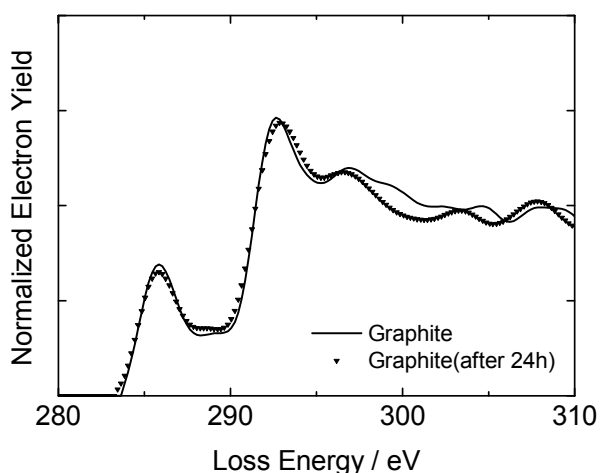


Fig. 4. C-K ELNES spectra of graphite at the beginning and after 24 hours irradiation.

長時間電子を照射した後も  $\pi^*$  ピーク、 $\sigma^*$  ピークの形状にほとんど変化は見られない。ピーク形状も XAFS で得られているものに対応し[17], TEM の電子照射に弱いグラファイト[11]でも反射 EELS の電子照射によるダメージは少ないと考えられる。

#### 4.3. 標準的な炭素材料の反射 EELS による測定例

DLC 膜は  $sp^3$  構造,  $sp^2$  構造などを含む膜であるが、それぞれの構造が反射 EELS で識別可能である例を紹介する。ダイヤモンド (CVD), グラファイト,  $C_{60}$ , グラッシーカーボンの C-K 損失端の ELNES ピークを Fig. 5 に示し,  $\pi^*$  ピークと  $\sigma^*$  ピークの位置を範囲で示した。

グラファイトは  $sp^2$  構造のため,  $\pi^*$ ,  $\sigma^*$  両方でピークが見られている。ダイヤモンドは  $sp^3$  構造のためグラファイトとは異なる位置に  $\sigma^*$  ピークが見られているが、一部  $\pi^*$  ピークも見られている。これは表面近傍のコンタミネーションの影響によるものである。 $C_{60}$  とグラッシーカーボンは  $\pi^*$ ,  $\sigma^*$  ピークともブロードになっている。これらは  $sp^2$  構造に近いが、歪んだ複雑な構造で細かなピークが複数出現するため、ELNES ではブロードなピークとなっている[7].

ELNES ピークの形状は複雑であるが、同じ炭素のみからなる材料であっても構造が異なると大きな差が見られるため、構造の識別や分離が可能である。

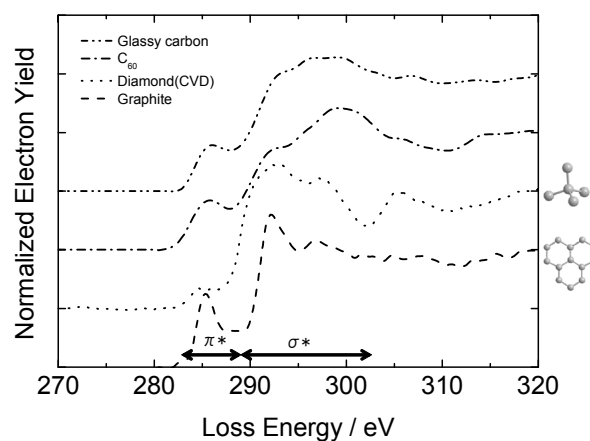


Fig. 5. C-K ELNES spectra of diamond, graphite, fullerene and glassy carbon.

#### 5. DLC 膜の反射 EELS による解析

実際の DLC 膜への適用例として、硬さの異なる DLC 膜について反射 EELS で結合状態を比較したものを紹介する。アンバランスドマグネトロンスパッ

タ法で成膜した硬さの異なる DLC 膜(A) (硬度約 15GPa, 水素濃度 27%) と DLC 膜(B) (硬度約 40GPa, 水素濃度 7%) の C-K 損失端の ELNES ピークを Fig. 6 に示し, 図中に  $\pi^*$  ピークの位置を示した. ピーク形状に差が見られているが, ピークがブロードなため具体的にどのような構造の差があるのか分かりにくい. このピークについて解析を行った.

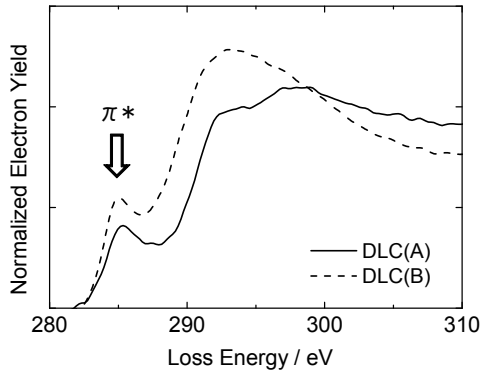


Fig. 6. C-K ELNES spectra of DLC(A)(hardness:15 GPa) and DLC(B) (hardness:40 GPa).

### 5.1. 面積比による $sp^2$ 構造の相対比

DLC 膜のピーク面積による解析は Ferrari らの研究が有名である[4]. 水素を含まない DLC 膜の場合, エネルギー範囲で区切って  $\pi^*$  ピークの面積を求め, ピーク全体の面積との比を取ることで  $sp^2$  構造の相対比が求まる[4]. しかし水素を含む膜の場合, 今回のようにピークがブロードになって正味の  $\pi^*$  ピークの範囲が分かりづらいケースがある. このため  $\pi^*$

ピークからピークトップまでの形状をピーク分離することで  $\pi^*$  ピークの面積を求めて  $sp^2$  構造の相対比を求める方法が考えられている[18].

$\pi^*$  ピークからピークトップまでの 280~295eV の範囲に 2 つのピークがあるとみなし, 低エネルギー側を  $\pi^*$  ピーク, 高エネルギー側を  $\sigma^*$  ピーク (C-C, C-H やアモルファス由来のピーク) として Gauss 関数を用いて分離した. 求めた  $\pi^*$  ピークの面積と ELNES ピーク全体 (280 ~310 eV) の面積の比を取り,  $\pi^*$  ピークの割合を求めた (式 1). 反射 EELS ではダイヤモンドでも  $\pi^*$  ピークが若干見られていたため, これを測定上の一種のバックグラウンドとみなし, グラファイト, DLC 膜それぞれの値から差し引いて  $sp^2$  構造の相対比 ( $sp^2$  ratio) を求めた (式 2). ピーク分離結果と  $sp^2$  構造の相対比を Fig. 7 に示した.

$$[sp^2] = \frac{\pi^* \text{の面積}}{\text{ピーク全体の面積}} \quad (\text{式 1})$$

$$sp^2 \text{ ratio} = \frac{(\text{DLC膜の}[sp^2]) - (\text{ダイヤモンドの}[sp^2])}{(\text{グラファイトの}[sp^2]) - (\text{ダイヤモンドの}[sp^2])} \quad (\text{式 2})$$

DLC(A)はDLC(B)に比べ  $sp^2$  構造の割合が高く,  $sp^2$  構造が多いと硬度が下がる傾向が得られた.

### 5.2. EELFS による動径分布関数の比較

C-K 損失端は損失エネルギーが低いため, EELFS 領域で得られる振動関数は微弱である. また DLC 膜のように複数の構造が混在した系ではブロードなピーク分布を持ち, 動径分布関数から配位数や距離

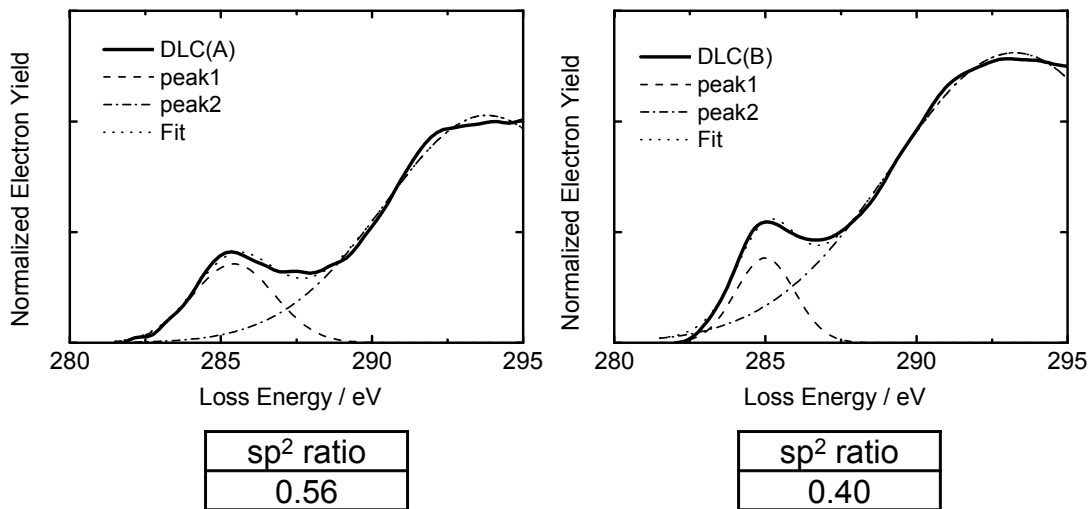


Fig. 7. Peak-fitted analysis results and  $sp^2$  ratios of DLC (A) and DLC (B).

を求めることは難しい。しかし振動構造の抽出範囲やフーリエ変換の条件などの解析条件を揃えた上での相対比較は可能である。

4種の標準的な炭素材料の動径分布関数を Fig. 8の(a)に、DLC(A)、DLC(B)をダイヤモンド、グラファイトと比較したものを(b)に示した。横軸は隣接原子との距離、縦軸は原子の存在確率であるが、位相シフトの影響で距離は実際より  $0.5\text{Å}$  程度小さく見積もられている[19]。

(a)の最近接原子 ( $1.4\sim 1.5\text{Å}$ ) に相当する  $1\text{Å}$  付近のピークと第二近接原子 ( $2.4\sim 2.5\text{Å}$ ) に相当する  $2\text{Å}$  付近のピークの高さに着目すると、ダイヤモンドだけが他の試料より高くなっている。これは配位数 ( $sp^2$  構造が 3 配位,  $sp^3$  構造が 4 配位) と結晶性の高さによるものと考えられる。

(b)のDLC膜の  $1\text{Å}$  付近のピーク高さは2試料ともグラファイトと同程度であるが、 $2\text{Å}$  付近のピーク高さはDLC(A)でグラファイトと同程度、DLC(B)でダイヤモンドとグラファイトの中間付近となっている。このため、DLC(B)はDLC(A)よりも  $sp^3$  構造の割合が高いと推定される。

### 5.3. 結合状態の比較結果

今回紹介した DLC 膜では硬さと結合状態の割合に相関が見られた。硬度が高いと  $sp^3$  構造が多く、低くなると  $sp^2$  構造が増えるという傾向が見られた。

### 6. まとめ

EELS の原理と反射 EELS による DLC 膜の評価例を紹介した。DLC 膜のピーク形状はブロードで試料間の差が分かりづらい場合が多いが、面積比や動径

分布関数から試料間の結合状態の差を見出すことができた。反射 EELS は、DLC 膜の炭素の結合状態を解析する有効な手段といえる。

### 7. おわりに

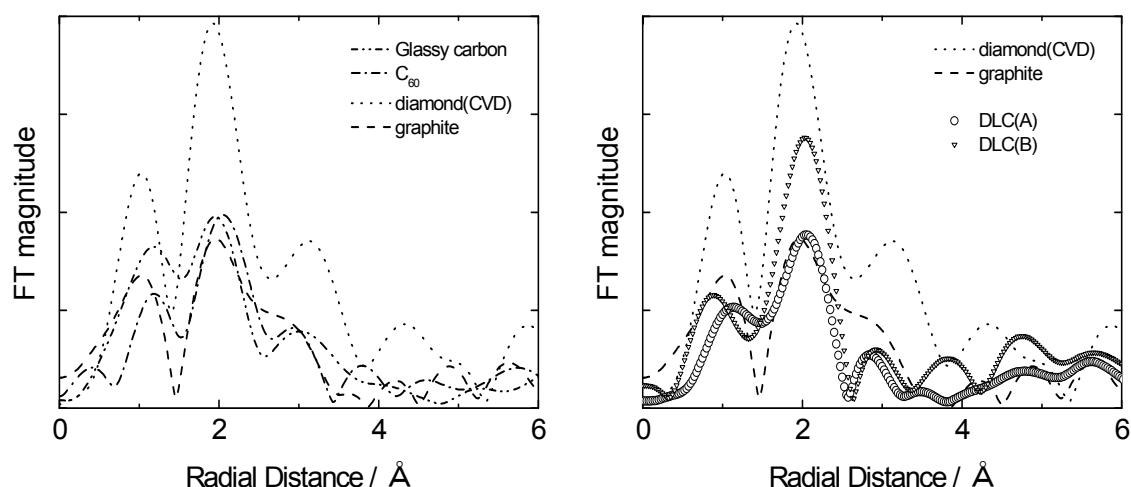
DLC 膜は目的に応じて様々な方法・組成で作成され、その種類や用途は増え続けている。反射 EELS による結合状態の解析を通して、更なる DLC 膜の発展に寄与したい。

### 8. 謝辞

本稿を書くにあたり、弊社の笹川薫技監および渡部孝主任研究員に測定技術から DLC 膜の評価に至るまで多大なご指導を頂きました。心より感謝申し上げます。

### 9. 参考文献

- [1] 齋藤秀俊, DLC 膜ハンドブック, エヌ・ティー・エス (2006).
- [2] 大竹尚登, DLC の応用技術, シーエムシー出版 (2007).
- [3] W. Kulisch, Deposition of Diamond-Like Superhard Materials, Springer (1999).
- [4] A.C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **61**, 14095 (2000).
- [5] 大竹尚登, 青木佑一, 近藤好正, ダイヤモンド技術総覧 第1章4節, NGT コーポレーション (2007).
- [6] 田沼繁夫, ユーザーのための実用オージェ電子分光法, 志水隆一・吉原一紘編, 第2章 共立出版 (1989).



(a) diamond, graphite, fullerene and glassy carbon. (b) DLC(A), DLC(B) and diamond, graphite.

Fig. 8. Radial distribution functions of DLC(A), DLC(B) and carbon standards.

- [7] T. Watanabe, *Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan* **34**, 173 (2003).
- [8] J. Kawai, *Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan* **36**, 171 (2005).
- [9] University of Washington の J. J. Rehr らのグループが配布している XAFS 解析プログラムパッケージ“FEFF”が最も有名である (<http://leonardo.phys.washington.edu/feff/>).
- [10] 小和田善之, 田中功, 中松博英, 水野 正隆, はじめての電子状態計算 DV-X $\alpha$  分子軌道計算への入門, 足立裕彦監修 三共出版 (1998).
- [11] 例えば, 武藤俊介, 田辺哲朗, TEM-EELS 法による黒鉛の電子照射誘起構造変化, まてりあ, **37**, 873 (1998).
- [12] 寺内正己, 日本結晶学会誌 **44**, 277 (2002).
- [13] 寺内正己, 日本結晶学会誌 **44**, 347 (2002).
- [14] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 2nd edition, Plenum Press (1996).
- [15] L. Reimer, *Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy*, Springer-Verlag (1995).
- [16] T. Stockli, J. Bonard, et al., *Z. Phys. D* **40**, 425 (1997).
- [17] J. A. Brandes, G. D. Cody, D. Rumble, P. Haberstroh, S. Wirick, Y. Gelinas, *Carbon*, **46**, 1424 (2008).
- [18] 例えば, S. Urbonaite et al, *Carbon*, **45**, 2047 (2007).
- [19] 太田俊明, X線吸収分光法 —XAFS とその応用—, アイピーシー (2002).