

講義

X線光電子分光法によるダイヤモンドライクカーボン薄膜の表面化学構造解析

鷹林 将^{1,2*}, 高萩 隆行²

¹ 東北大学 電気通信研究所

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号

² 広島大学 大学院先端物質科学研究科 量子物質科学専攻

〒739-8530 広島県東広島市鏡山一丁目3番1号

*stak@riec.tohoku.ac.jp

(2013年2月20日受理; 2013年3月27日掲載決定)

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は、 sp^2 炭素・ sp^3 炭素・水素からなるアモルファス炭素同素体である。本報では、著者らがこれまで行ってきたX線光電子分光法(XPS)によるDLC薄膜の表面化学構造解析について解説する。DLC薄膜のC 1sスペクトルは、Gauss関数を重畳したDoniach-Šunjić関数によって解析され、 sp^2/sp^3 炭素ならびに炭素-炭素/炭素-水素結合の差異を説明する4成分に波形分離された。本解析は、高分解弾性反跳検出(ERD)法による実水素量分布に対応した。他方、DLC表面の酸素官能基分析のための、簡単な数学的処理を加味した修正気相化学誘導体化(GCD)法も解説する。本法は解析を複雑にする副反応を考慮しており、DLC表面の酸化プロセスをよく説明することができた。以上の議論より、XPSはDLC表面の包括的な分析ツールになり得ると結論する。

Surface Chemical Structural Analysis of Diamond-like Carbon Films by X-ray Photoelectron Spectroscopy

Susumu Takabayashi^{1,2*} and Takayuki Takahagi²

¹Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University,

2-1-1 Katahira, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

²Department of Quantum Matter, Graduate School of Advanced Sciences of Matter, Hiroshima University,

1-3-1 Kagamiyama, Higashihiroshima, Hiroshima 739-8530, Japan

*stak@riec.tohoku.ac.jp

(Received: February 20, 2013; Accepted: March 27, 2013)

Diamondlike carbon (DLC) is an amorphous carbonaceous allotrope, which is composed of sp^2 carbon, sp^3 carbon, and hydrogen. This paper reviews the authors' analysis of the surface chemical structure of DLC films by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The C 1s spectra of the DLC films were analyzed by the Doniach-Šunjić function convoluted with a Gaussian function and were decomposed into four components, which take account of the differences between sp^2 and sp^3 carbons and between carbon-carbon and carbon-hydrogen bonds. This analysis agrees with actual hydrogen distribution analyzed by high-resolution elastic recoil detection (ERD). On the other hand, a modified gas-phase chemical derivatization (GCD) method with the help of a simple mathematical treatment is also reviewed in order to analyze oxygen-related surface functional groups on DLC surfaces. The method takes account of the side

reactions which complicate the analysis and has well explained the oxidation process of the DLC surface. These discussions conclude that XPS would be a comprehensive analytical tool for the DLC surface.

1.1. 序論

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は, sp^2 炭素・ sp^3 炭素・水素の三成分から構成されるアモルファス炭素同素体である[1,2]. DLCはダイヤモンド並みの高硬度性を持ちながら低摩擦性をも有する安価な材料であることから, 金型やハードディスクなどの表面摩擦が耐久性に影響するような工業材料の表面コーティングに用いられている[3]. さらに近年では, 炭素質のために金属よりも生体拒絶反応が低いと期待され, スtent・カテーテルなどの人体へ直接導入する医療材料の表面コーティング材としても研究されている[4-7]. DLCは今後の産業的価値が大きい材料として注目されており, より一層の開発進展にはその化学構造解析が欠かせない.

現在最も広範に用いられているDLCの分析法は, ラマン分光法である[8-15]. Figs. 1(a)-(c)にそれぞれ, DLC, HOPG (highly oriented pyrolytic graphite, 高配向性熱分解グラファイト), およびダイヤモンドのラマンスペクトルを示す. HOPGおよびダイヤモンドのスペクトルは共にシャープな単一ピークを示す一方で, DLCのスペクトルは, sp^2 炭素対の伸縮振動を示す 1560 cm^{-1} 付近の G (graphite)バンドと, 芳香環 sp^2 炭素の breathing modeを示す 1380 cm^{-1} 付近の D (disordered)バンドとが滑らかに融合した形状を示し, かつスペクトル位置に励起波長依存性がある. 異なる成分比・製膜方法間のラマンスペクトルの差異をわかりやすくするために, D バンド/ G バンド強度比($I(D)/I(G)$) [12]や G バンド位置の励起波長依存性[15]が, Ferrariらによって提案されている. $I(D)/I(G)$ の変化は sp^2 炭素ドメインのクラスターサイズ変化に対応することが, three-stage modelによって説明されている[12]. G バンド位置の励起波長依存性はDLC特有のもので, その励起波長との対応関係はDLCの種類によって異なることから, DLCの種別法として提案されている.

DLCの特性は構成成分である sp^2 炭素・ sp^3 炭素・水素の三成分比に大きく依存することから, 「 sp^2/sp^3 炭素原子数比」は特に注目されている因子である. 両炭素原子状態の違いは, 隣接原子との結合状況の違いである. しかしながらラマン分光法は, 結晶格子の対称性を反映する評価対象範囲の広い測定法のために, 原子数比というレベルのものを求めることはできない. $I(D)/I(G)$ 比や G バンド位置の励起波長依存性が sp^2/sp^3 炭素原子数比を見積もる因子として検討されているものの, DLCの製膜条件の違いによってその対応関係は異なっている[12]. 例えば温度処理条件の違いによって, sp^3 炭素が直接 sp^2 炭素に変換されるか, もしくは sp^2 炭素クラスターサイズ自体が大きく成長するかの成長様式の違いが生じる. マクロな $I(D)/I(G)$ 比や G バンド位置の励起波長依存性では同じに見えても, ミクロな視点ではこのような成長様式の違いが生じるために, $I(D)/I(G)$ 比と sp^2/sp^3 炭素原子数比はユニークな関係とはならない (Ferrariらは, これを「ヒステリシス」と述べている). 銘記しておくべきこととして, G ・ D 両バンドは sp^2 炭素情報は示すものの, sp^3 炭素情報を直接内包しているわけではない[12,16].

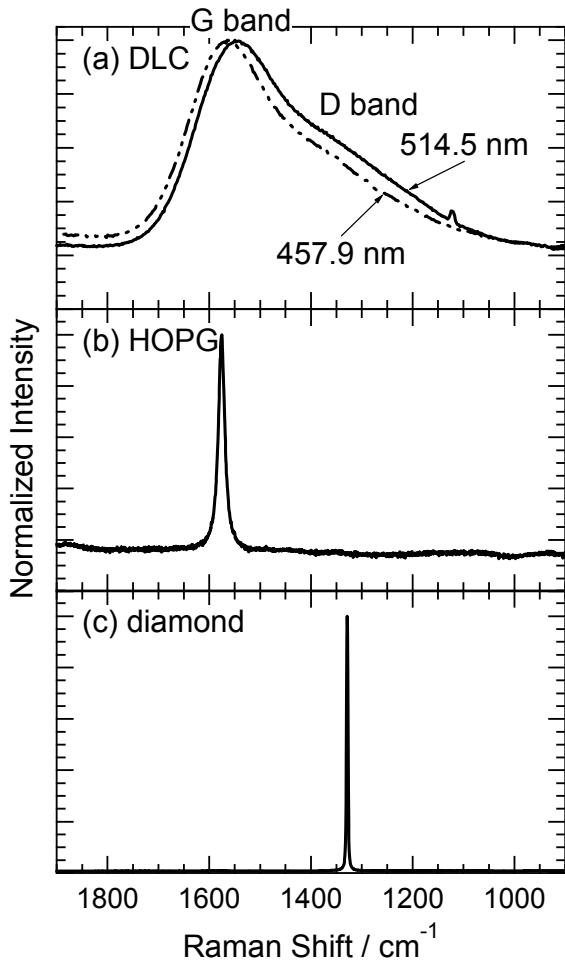


Fig. 1. Raman spectra of (a) a DLC film prepared by the ionized deposition method, (b) a HOPG, and (c) a diamond. The incident laser lines using an Ar^+ laser are the 514.5-nm line for solid lines and the 457.9-nm line for the broken line in (a). The spectrometer is calibrated by the 520.3-cm^{-1} plasma line of the 514.5-nm line.

X線光電子分光法(XPS)は、最も広範に用いられている固体表面分析法である[17-21]。あるエネルギー $h\nu$ を持つ軟 X線を固体表面に入射することによって、対象原子の内殻軌道(例えば C 1s 軌道)の電子が励起され、これがある運動エネルギー E_K を持った光電子として系外へ叩き出される。この関係を(1)式に示す。

$$E_B = h\nu - E_K - \Phi - C \quad (1)$$

ここで E_B は光電子の結合エネルギー、 Φ は装置の仕事関数、 C は測定物質の帯電(チャージアップ)量である。光電子は、放出元原子の最隣接原子との化学結合状態の影響を大きく受けており、 E_B 値およびその変化量(化学シフト)を解析することによって、放出元原子の局所化学構造を解析することができる。測定領域に複数の成分が存在すれば、観測されるスペクトルは、異なる E_B を持つ各成分スペクトルの総和となる。したがって XPS を用いることによって、 sp^2/sp^3 両炭素原子間の差異を直接的に測定できるものと期待される。そこで我々のグループではこれまで、DLC 薄膜の C 1s XPS スペクトルを解析し、 sp^2/sp^3 両炭素成分を識別することによって、その表面化学構造を議論してきた[22-31]。本解説では、これまでに得られてきた成果についてまとめる。

2.2. 炭素材料の XPS スペクトルの特異性

一般に、金属物質の XPS スペクトルは非対称な形状を示す[32]。これは、X線励起によって対象原子の内殻電子が放出されて生じた内殻正孔の存在により高エネルギーとなった系を緩和するために、フェルミレベル (E_F) 付近の価電子が伝導帯に励起して E_F 近傍に無数の励起電子-正孔対を形成することによって、内殻正孔を遮蔽するためである[33,34]。このような場合、測定されるスペクトルは低 E_K 側(高 E_B 側)に滑らかな裾を引くこととなり、結果的にスペクトルは非対称形状となる。この解析関数には、(2)式で示される Doniach-Šunjić (DŠ) 関数が用いられている[35]。

$$D\check{S}(E_B) = I \Gamma (1-\alpha) \frac{\cos \left\{ \frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha) \tan^{-1} \left(\frac{E_0 - E_B}{\frac{\Gamma_L}{2}} \right) \right\}}{\left\{ (E_0 - E_B)^2 + \left(\frac{\Gamma_L}{2} \right)^2 \right\}^{\frac{1-\alpha}{2}}} \quad (2)$$

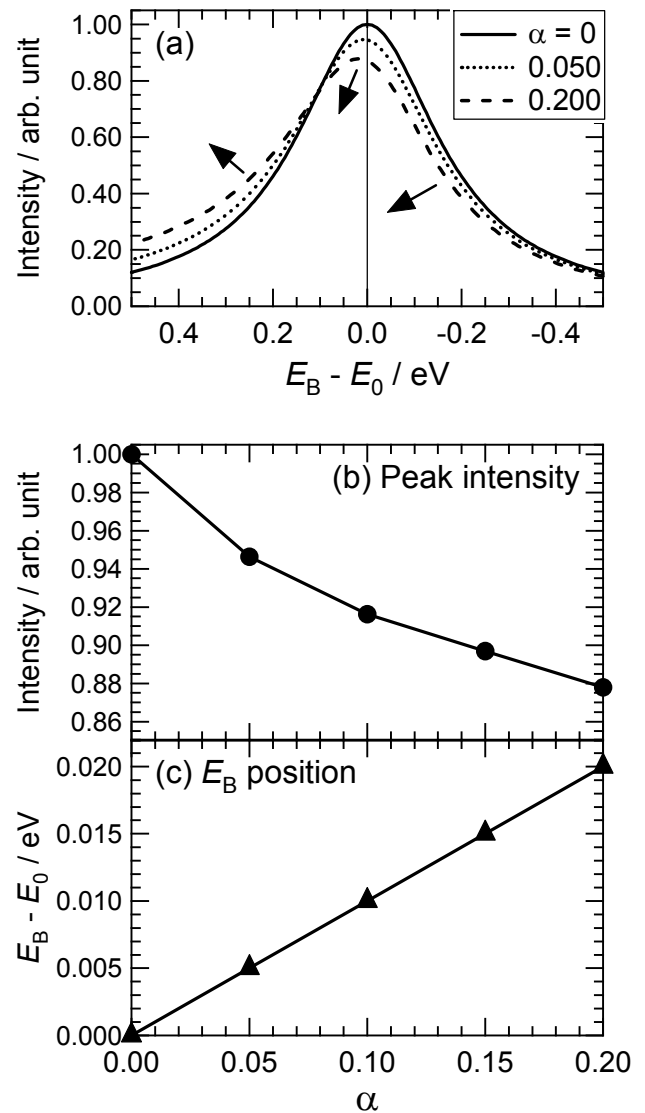


Fig. 2. (a) Simulation of the Doniach-Šunjić function and the variations in the spectrum of (b) peak intensity and (c) E_B position as a function of α .

$\Gamma(x)$ は Gamma 関数, Γ_L は Lorentz 関数[36,37]の自然幅 (= 半値幅, full-width at half maximum, FWHM)である. Γ_L の逆数は, X線励起によって生じた内殻正孔が再び埋められるまでの寿命を表す[36,37]. α は特異性指数 (singularity index)と呼ばれ, この値が大きいほどスペクトルの非対称性が強くなる. E_0 は $\alpha = 0$ のとき(このとき $D\check{S}$ 関数は Lorentz 関数に還元される)のピーク位置, I_0 は比例定数である. Fig. 2に, $D\check{S}$ 関数の α 値依存性をシミュレーションした結果を示す. α 値が大きくなるにつれて, ピーク強度が若干減少し, かつピーク位置が若干高 E_B 側へシフトしていくことがわかる.

炭素材料に目を向けると, グラファイト半金属も同様に非対称な形状を示す. したがって, その C 1s スペクトル解析にも $D\check{S}$ 関数による解析が適用されてきた

[38-40]. 一方で, 絶縁性のダイヤモンドや高分子化合物の C 1s スペクトルは対称形となり, Lorentz 関数と Gauss 関数の合成積である Voigt 関数で解析されている[19,41-43]. このように, 異なる炭素材料間, 化学構造間では C 1s スペクトルの非対称性に明らかな差異が生じ, 炭素材料の XPS 解析が他材料物質の場合と比べて困難である主要因の一つとなっている. sp^2 炭素が部分を成す DLC の C 1s スペクトルは非対称形状を示すことから, その解析には $D\check{S}$ 関数が用いられてきた[44-47]. これらを踏まえて, 我々の DLC の C 1s スペクトル解析にも $D\check{S}$ 関数を用いることにした. ただし, 実際に検出されるスペクトルには分光器性能などが重畳されるために, (3)式に示すように, 実際の関数は $D\check{S}$ 関数にこれら諸性能を表現した Gauss 関数が重畳されたものとなる.

$$\begin{aligned} & (D\check{S} * G)(E_B) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} D\check{S}(E')G(E_B - E')dE' \\ &= \Gamma(1-\alpha) \frac{2}{\Gamma_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \\ & \times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos \left[\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha) \tan^{-1} \left(\frac{E_0 - E'}{\frac{\Gamma_L}{2}} \right) \right]}{\left[(E_0 - E')^2 + \left(\frac{\Gamma_L}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1-\alpha}{2}}} \exp \left\{ -4 \ln 2 \left[\frac{E_0 - (E_B - E')}{\Gamma_G} \right]^2 \right\} dE' \quad (3) \end{aligned}$$

Γ_G は Gauss 関数の半値幅である.

3. 角度分解 XPS 法[22,23]

我々はまず, 角度分解 XPS (angle-resolved XPS, AR-XPS) 法を用いて, イオン化蒸着 (ionized deposition, ID) 法によって製膜した DLC (ID-DLC) 薄膜の表面化学構造解析を試みた. ID-DLC 薄膜は, ベンゼン原料ガスを熱フィラメントでイオン化させて, DC バイアス -2.0 kV ならびに温度 180°C に設定した Si 基板上に 150 nm 製膜した[48-51].

AR-XPS 法は, 光電子の (試料法線からの) 放出色 (emission angle, θ) を変えることによって, 光電子の試料表面からの脱出深さ d を幾何学的に変える測定法である. Fig. 3 に示すように, 光電子の非弾性平均自由行程 (inelastic mean free path, IMFP) を λ とすると, θ における光電子の平均脱出深さ $d_{\text{ave}}(\theta)$ は, 式(4)のように表される.

$$d_{\text{ave}}(\theta) = \lambda \cos \theta \quad (4)$$

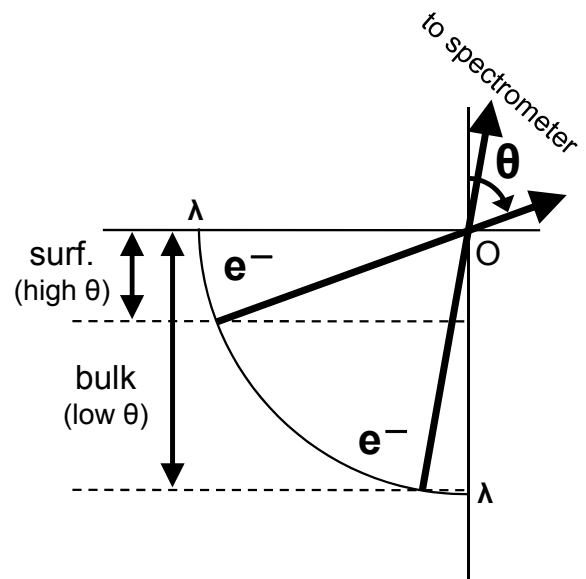


Fig. 3. Schematic of the AR-XPS method.

Al K_{α} 線 ($h\nu = 1486.6$ eV) を用いた際の C 1s 光電子の λ ($E_K \approx 1200$ eV) は, 田沼らによって, 結晶性の違いによって多少の違いはあるものの, 約 2.0 nm と報告されている[52]. 光電子信号強度は, 脱出距離に対して指数関数的に減衰していき, 最終的に 3λ までの深さの信号が検出される.

Fig. 4(a)に ID-DLC 薄膜の C 1s AR-XPS スペクトルを, 同(b)に結合エネルギー位置 (E_B position) の光電子放出角依存性を示す. なお本報の XPS 実験においては, 7 章で議論する放射光施設を用いた温度依存性評価を除いて, 非単色化 Al K_{α} 線を用いた. バックグラウンド除去には全て Shirley 法を用いた[53,54]. E_B 軸校正については, Au ナノ粒子を用いた手法を用いたが, これについては次章にて詳細に説明する[23,24].

Fig. 4(b)に示すように, C 1s AR-XPS スペクトルは, θ を大きくするにつれて高 E_B 側へシフトしていった. この結果は, ID-DLC 薄膜の表面層成分とバルク層成分とが異なる二層構造を示唆している. 表面層成分を強調する大きい θ でスペクトルが高 E_B 側へシフトしたことは, 高 E_B 側に表面層成分に関する波形が, 低 E_B 側にバルク層成分に関する波形が存在し, 合わせて全体スペクトルを構成していることを示唆している.

この二層構造と実際の DLC の化学構造との対応関係について考察してみる. まず考えられるのは, 表面層成分が sp^2 炭素 (もしくは sp^3 炭素) 成分で, バルク層成分が sp^3 炭素 (もしくは sp^2 炭素) 成分という積層構造である. もしこの積層構造が DLC の化学構造を正しく表すものであるのなら, Fig. 1(a) に示した DLC のラマンスペクトルは, 同(b) HOPG および(c) ダイヤモンドの両スペクトルを重ね合わせたものにほぼ等しくなるものと予想される. しかし, 重ね合わせたスペクトルは DLC のものとは全く異なる. ゆえにこの仮定は否定される. それでは表面層とバルク層それぞれにおいて $sp^2 \cdot sp^3$ 炭素成分が共存する, すなわち $sp^2 \cdot sp^3$ 炭素成分は, sp^2 炭素成分の大きなドメインと sp^3 炭素成分の大きなドメインとが同一層内に共存する形態ではないと仮定してみる. 1 章で述べたように, ラマン測定は空間的広がりを持つ現象を見ているために, アモルファス性で長距離秩序のない DLC のラマンスペクトルは, ブロード状となって sp^2 炭素成分と sp^3 炭素成分とを明瞭に分離できない (そもそも $G \cdot D$ 両バンドは sp^3 炭素情報を直接内包していないが) のに対して, 局所構造を見る XPS 測定では, sp^2 炭素成分と sp^3 炭素

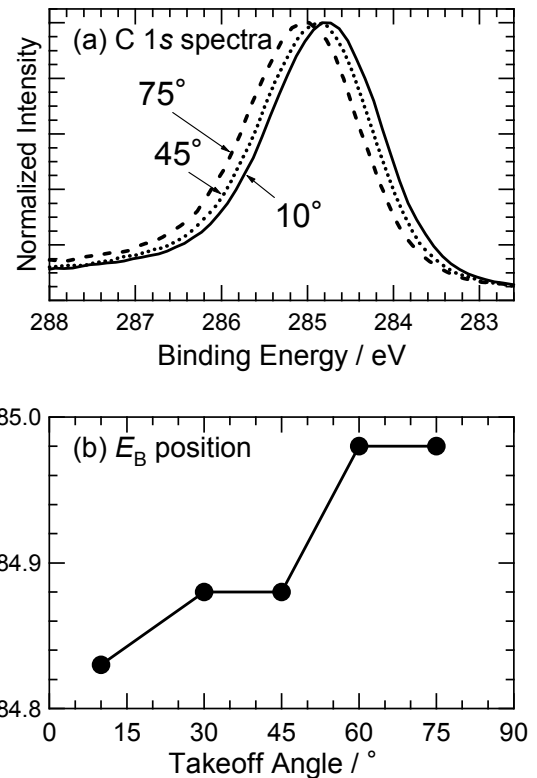


Fig. 4. (a) C 1s AR-XPS spectra of an ID-DLC film. The emission angles are 10° (solid line), 45° (dotted line), and 75° (broken line) with respect to the surface normal. (b) E_B position of the C 1s spectrum as a function of the emission angle.

成分とを分離して見分けることができるものと期待される. その光電子は放出元原子の最隣接原子との化学結合状態の影響を大きく受けているために, これを分析することによって, それぞれの化学結合状況も解析できる. そう考えると, C 1s スペクトルを構成している総成分数は, $2 (sp^2, sp^3) \times 2$ (表面, バルク) = 4 成分, すなわち「表面 sp^2 炭素, 表面 sp^2 炭素, バルク sp^2 炭素, およびバルク sp^3 炭素」と帰結できる. この仮定は Fig. 4 の結果と矛盾しない. そこで DLC の C 1s スペクトルの構成成分を 4 つと定めて, その成分解析を行うこととした.

(4)式で示した Gauss 関数を重畳した DS 関数を用いて成分解析を行う場合, 一波形成分におけるパラメーター数は, 「 $\Gamma_L, \Gamma_G, \alpha, E_0, I$ 」の計 5 つとなる. 先の二層構造モデルの検討から波形成分数は 4 つと定めたので, 総パラメーター数は 20 個となる. しかしこのパラメーター数での解析は, 数学的任意性が大きくなり困難である.

そこでパラメーター数の削減を考えてみる. アモルファス物質の場合, 内殻正孔の緩和に関わる外殻電子は平均化されていると想定されることから, Γ_L

は各成分共通と仮定できる。加えてアモルファス物質の場合、各成分において結合長などの化学結合状態が様々に変化し、それに応じて化学シフトに分布が生じることが考えられる。この分布がランダムなものと考えれば、各成分における分布は共通の Gauss 分布で表されるものと想定できるため、 Γ_G には装置の分解能の他に、アモルファス性が関与することになる。最後に α について考える。C 1s スペクトルを sp^2 炭素成分と sp^3 炭素成分の「2 個」に分割した報告[44-47]によると、 sp^2 炭素は導電性のグラファイトと同成分で、 sp^3 炭素は絶縁性のダイヤモンドと同成分であるから、 sp^2 炭素成分のみが非対称性に寄与すると仮定している。しかしながら、各波形成分の全体スペクトルの非対称性への寄与の割合は、現段階では明らかでなく、なおかつ DLC は絶縁性のダイヤモンド的部分と導電性のグラファイト的部分に二相分離しているわけではないので、 α を各成分共通と仮定することは、現段階では無理を生じないと考えられる。以上の考察から、 Γ_L , Γ_G , α の 3 パラメーターを各波形成分共通の値として、総パラメーター数を「 $3+2 \times 4=11$ 個」にまで削減した。

続いて、各成分の E_0 について検討する。 sp^2 炭素成分に関しては、Prince[38], Balasubramanian[39], Smith[40]らのグループらによる HOPG の解析結果を適用した。 sp^3 炭素成分に関しては、Morar[41], Bobrov[42,43]らのグループらによるダイヤモンドの解析結果を適用した。 sp^2 炭素成分の場合、HOPG の C 1s スペクトルは、その $h\nu$ 依存性および AR-XPS 解析より、二成分に分割されることが報告されている。 sp^3 炭素成分の場合、283.8 eV および 285.3 eV に 2 種類のピークが存在することが報告されている。以上の報告を基にして、各成分の E_0 を、「バルク層 sp^3 炭素 (283.8 eV), バルク層 sp^2 炭素 (284.3 eV), 表面層 sp^2 炭素 (284.8 eV), および表面層 sp^3 炭素 (285.3 eV)」と同定した。結果的に sp^2 炭素ならびに sp^3 炭素成分それぞれにおけるバルク/表面層成分の結合エネルギーの大小関係が、奇妙なことに両炭素成分間で反転してしまった。これについては後の 5 章において、本仮説と実際の化学構造との対応関係を論述する際に改めて議論する。

以上の仮定に基づいて、各 θ で関数解析を行った結果を Fig. 5 に示す。各成分の E_0 値は異なる試料間で変化はしないものの、Fig. 2 で示した DS 関数の特性より、 α 値の大きさによってピークが若干高 E_B シフトすることに注意しておかなければならない。Fig. 6 に、得られた各成分の相対強度 (relative intensity)

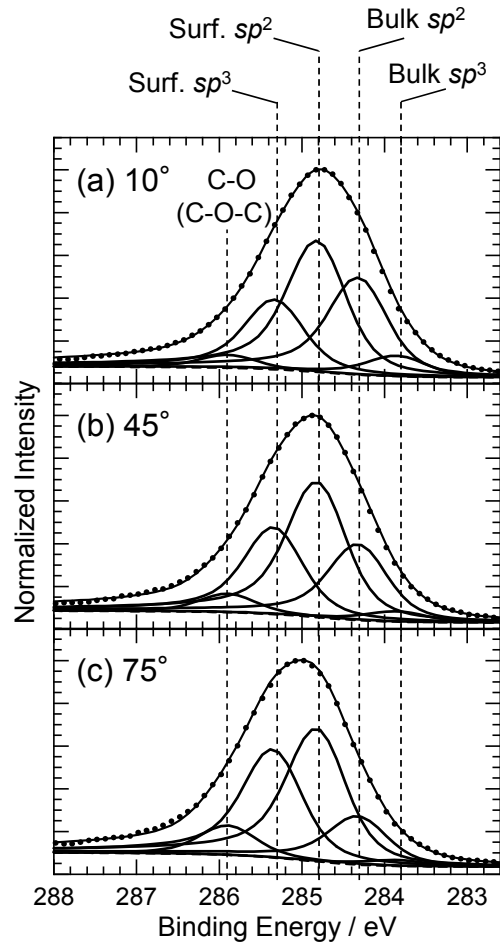


Fig. 5. C 1s AR-XPS spectra of the ID-DLC film analyzed by the Doniach-Sunjić function convoluted with a Gaussian function. The emission angles are (a) 10°, (b) 45°, and (c) 75° with respect to the surface normal. The assignments are bulk sp^3 carbon (283.8 eV), bulk sp^2 carbon (284.3 eV), surface sp^2 carbon (284.8 eV), surface sp^3 carbon (285.3 eV), and C-O (or C-O-C) bond (285.9 eV).

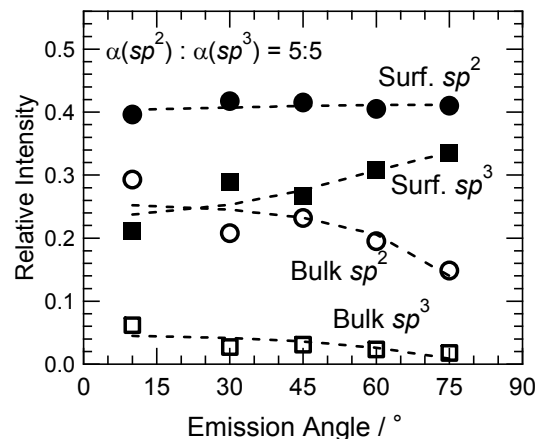


Fig. 6. Relative intensities of chemical components (\square bulk sp^3 carbon, \circ bulk sp^2 carbon, \bullet surface sp^2 carbon, and \blacksquare surface sp^3 carbon) as a function of the emission angle analyzed on the assumption of $\alpha(sp^2):\alpha(sp^3) = 5:5$.

と θ との関係を示す. 成分量はその波形成分の面積で表されるが, Γ_L , Γ_G , α の 3 パラメーターを同一スペクトル中の各波形成分共通の値とした仮定により, 面積比 (成分比) はピーク強度比に置き換えることができる. 表面層成分およびバルク層成分のピーク強度をそれぞれ I_S , I_B とすると, これらは次の(5)式で表される.

$$\begin{cases} I_S = I_S^0 \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{S,S} \cos\theta}\right) \right] \\ I_B = I_B^0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{B,S} \cos\theta}\right) \end{cases} \quad (5)$$

$\lambda_{S,S}$ および $\lambda_{B,S}$ はそれぞれ, 表面層中における表面層成分およびバルク層成分の IMFP である. $\lambda_{S,S}$ および $\lambda_{B,S}$ の正確な値を, 秩序のないアモルファス物質の場合に見積もるのは至極困難であるため (異なる製膜条件では数値が異なると考えられる), 現状では両値を, ダイヤモンドとグラファイトの値の平均値である 2.0 nm とした[52]. I_S^0 および I_B^0 は比例定数である. (5)式を用いた理論曲線を, Fig. 6 中の点線で示している. 実験値の挙動は理論曲線でおおよそ説明でき, 本 DS 関数を用いた 4 成分分割法はまず妥当であると考えられる.

α に関する仮定の解析結果への影響を検証するために, sp^2 炭素成分の α と sp^3 炭素成分の α との比「 $\alpha(sp^2):\alpha(sp^3)$ 」を変えて, 同一スペクトルを波形分

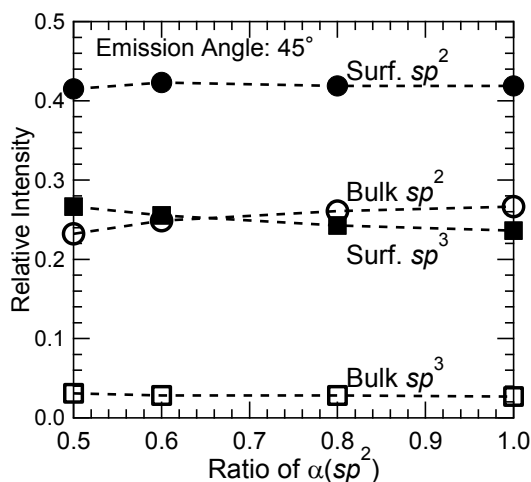


Fig. 7. Relative intensities of chemical components (\square bulk sp^3 carbon, \circ bulk sp^2 carbon, \bullet surface sp^2 carbon, and \blacksquare surface sp^3 carbon) as a function of the ratio of α for sp^2 carbon to α for sp^3 carbon. “Ratio of $\alpha(sp^2) = 1.0$ ” and “0.5” mean “ $\alpha(sp^2):\alpha(sp^3) = 10:0$ ” and “5:5”, respectively. The emission angle is 45° .

離した際の各成分強度変化を Fig. 7 に示す. ここで, 表面層成分とバルク層成分間にも α 値の差異が考えられるが[55], 解析が煩雑になるので, sp^2/sp^3 炭素原子間における差異に焦点を絞った. Fig. 7 より, $\alpha(sp^2):\alpha(sp^3) = 5:5$ から 10:0 の間では, 各成分強度はほぼ一定値を示した. これは, 非対称性の起因を sp^2 炭素のみに求めても, sp^3 炭素に幾分求めても, 結果として成分強度にはほとんど影響しないことを示している. ゆえに現状においては, 解析を単純にするために, 以降のスペクトル解析においては, 「 $\alpha(sp^2):\alpha(sp^3) = 5:5$ 」の仮定を用いた. 各成分への α 値の寄与については, 7 章において改めて議論する.

以上, AR-XPS 解析によって, DLC の C 1s スペクトルは, 「バルク層 sp^3 炭素 (283.8 eV), バルク層 sp^2 炭素 (284.3 eV), 表面層 sp^2 炭素 (284.8 eV), および表面層 sp^3 炭素 (285.3 eV)」の計 4 成分に分割できることがわかった.

4. 結合エネルギー較正法[23,24]

前章で少し紹介したが, 本章では E_B 軸の較正法について詳細に述べる. (1)式より, E_K を測定することによって E_B が求められる. ただし $h\nu$ は固定値であるが, Φ と C はその測定環境における値を決定しなければならない. そこで, あるスペクトルピーク位置を絶対値とする E_B 軸較正法が一般的に用いられており, 代表的には, (i) C 1s ピークを 284.6 eV とする手法[56-58], および(ii) Au $4f_{7/2}$ ピーク (= 83.98 ± 0.02 eV for Al K_α line, 84.0 eV for Mg K_α line) を用いる手法[59]の二種類が挙げられる.

これらの較正法を DLC に適用する場合を考えてみる. まず, DLC は炭素材料の一種であることから, (i)の適用が考えられる. しかし今回は炭素成分そのものを解析するのであるから, 解析されるものを基準としては自己矛盾となってしまう. そのため(ii)を検討しなければならない. 測定表面への Au の導入については, 一般に測定表面局所への Au 薄膜の蒸着が用いられている. しかしながら較正量が蒸着量に依存することが報告されていることから, 条件制御に注意を払わなければならない[60-64].

一方, 金属ナノ粒子を用いた結合エネルギー較正法が Unger らによって提案されている[65-69]. 我々の研究グループでは, Au ナノ粒子の合成とその応用についても研究していることから[70], Au ナノ粒子を用いた E_B 軸較正法を用いることにした. これは, Au ナノ粒子の希薄水溶液をマイクロシリンジを用いて撥水性である DLC 表面局所に数 μL 玉状に滴下

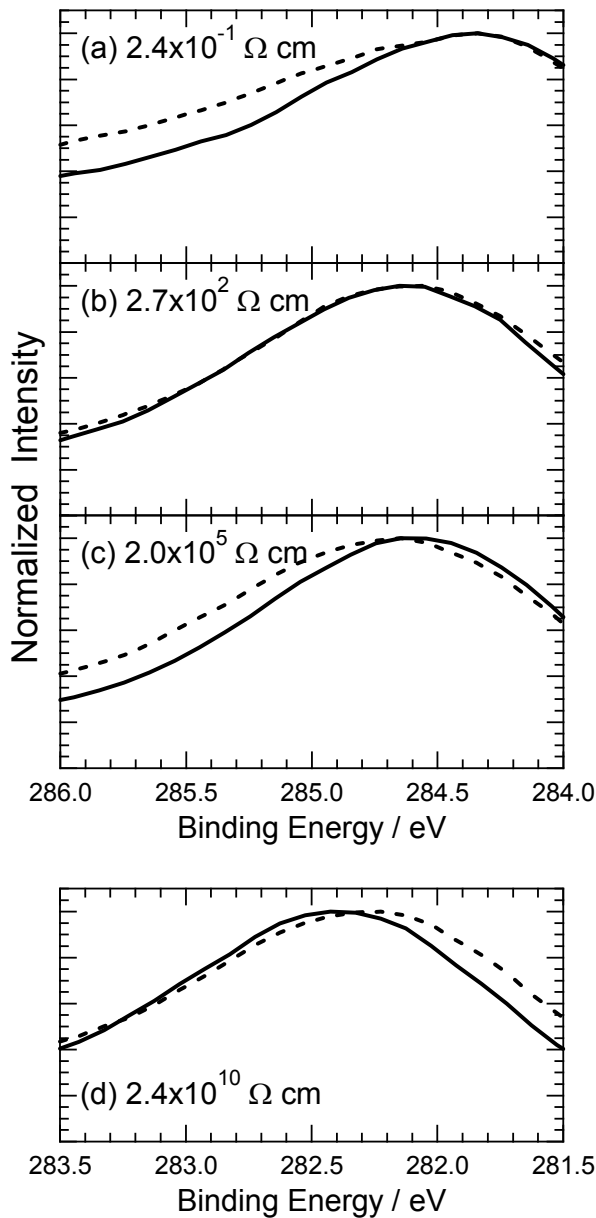


Fig. 8. C 1s spectra of UBMS-DLC films with different electrical resistivities of (a) 2.4×10^{-1} , (b) 2.7×10^2 , (c) 2.0×10^5 , and (d) 2.4×10^{10} Ω cm. Solid lines indicate the spectra of the native DLC surfaces, and dotted lines indicate those of the surfaces with Au nanocolloids.

した後、ロータリーポンプなどの低真空用ポンプを用いて水分だけを除いて、Au ナノ粒子を DLC 表面へ「しみ」として付着させるという極めて単純な手法である。この付着 Au ナノ粒子の Au $4f_{7/2}$ ピーク位置を用いることによって、(1)式の仕事関数 Φ を較正することができる。DLC 被測定表面は Au ナノ粒子

Table 1 List of correlations between the CH₄/Ar gas ratio during the preparation process by the UBMS method and electrical resistivity of the UBMS-DLC films.

Sample	CH ₄ /Ar gas ratio	Electrical resistivity (Ω cm)
(a)	0/ 100	$(2.4 \pm 0.1) \times 10^{-1}$
(b)	6/ 100	$(2.7 \pm 2.0) \times 10^2$
(c)	12/100	$(2.0 \pm 1.4) \times 10^5$
(d)	36/100	$(2.4 \pm 2.8) \times 10^{10}$

のない箇所を選べばよい。

次にチャージアップ量 C 、すなわち共に仕事関数較正した Au ナノ粒子付着 DLC 表面と未処理 DLC 表面間のチャージアップ差を考える。チャージアップは、光電子放出による電子欠損量と、これを中和するためにグラウンドに落とした装置から補充される電子量とのバランスが崩れるために生じる。この現象は、測定対象物の電気抵抗が大きくて内部電子移動が妨げられやすい場合に起こる。この現象について検討するため、我々は電気抵抗率を変えた DLC 薄膜の XPS スペクトルを考察した。

サンプルには、電気抵抗率の異なる 4 種類の DLC 薄膜を用いた。DLC 薄膜の電気抵抗率は、膜中への水素導入量に依存することが知られている[71,72]。これは、水素導入によって生じた C-H 結合が DLC 薄膜の化学構造を歪ませることによって、密度を減少させて伝導パスを阻害するためであると考えられている[73-76]。水素導入による π 共役系の切断も考えられる。今回は、グラファイトをターゲットとした非平衡マグネトロンスパッタリング (unbalanced magnetron sputtering, UBMS) 法[77-82]を用いて、製膜時の Ar プラズマ中へのメタンガス導入量比 (CH₄/Ar) を変えることによって、膜中への水素導入量を制御して電気抵抗率の異なる DLC (UBMS-DLC) 薄膜を作製した。その一覧を Table 1 に示す。

Fig. 8 に、電気抵抗率の異なる UBMS-DLC 薄膜の C 1s スペクトルを示す。実線は UBMS-DLC 表面、点線は Au ナノ粒子付着 UBMS-DLC 表面上のスペクトルである。なお各スペクトルは、付着 Au ナノ粒子の Au $4f_{7/2}$ ピーク位置によって仕事関数較正してある。このとき、(1)式は次の(6)式のように展開される。

$$\begin{aligned}
 E_B &= h\nu - E_K - \Phi - C \\
 &= h\nu - E_K - \Phi - (E_{BC1s, native} - E_{BC1s, nano-Au}) \quad (6)
 \end{aligned}$$

$E_{\text{BC1s,native}}$ および $E_{\text{BC1s,nano-Au}}$ はそれぞれ, 未処理 UBMS-DLC 表面および Au ナノ粒子付着 UBMS-DLC 表面の C 1s スペクトルピーク位置である. Figs. 8(a), (b)に示すように, DLC の電気抵抗率が $10^5 \Omega \text{ cm}$ 未満においては C 値は考慮しなくても問題ないが, (c)より $10^5 \Omega \text{ cm}$ オーダーとなると, 0.2 eV ほど考慮しなければならない. Fig. 8(d)に示すように, 電気抵抗率が $10^{10} \Omega \text{ cm}$ と非常に大きくなると, C 1s スペクトル位置は他と大きく異なった. 単純に DLC の電気抵抗率が大きいだけでは, 単に較正量が大きくなるだけであって, このような著しいずれは考えにくい. この場合, 以下で議論していく不均一帯電の影響が考えられる.

DLC は複数成分から構成される長距離秩序のないアモルファス物質であることから, XPS 測定範囲 (本実験の場合, 直径 0.8 mm) 内の任意の微小領域間で, 不均一帯電 (不均一チャージアップ, differential charging) が発生し, 結果としてスペクトルが歪む恐れがある [83-88]. XPS 測定範囲内の任意の微小領域 x_n におけるチャージアップ量を $dC(x_n)$ (>0) とする. x_n から放出された光電子の結合エネルギーを $E'_B(x_n)$, そのときの運動エネルギーを $E'_K(x_n)$ とする. 光電子の運動エネルギーは $dC(x_n)$ 分減少させられることから, (7)式に示す関係が得られる.

$$E'_K(x_n) = E_K - dC(x_n)$$

$$\begin{aligned} E'_B(x_n) &= h\nu - E'_K(x_n) - \Phi \\ &= E_B + dC(x_n) \end{aligned} \quad (7)$$

したがって $dC(x_n) > 0$ より, $E'_B(x_n)$ はチャージアップの影響によって高シフトする. 本章冒頭で示した E_B 値の絶対値を採用して, $dC(x_n)$ 分を差し引くことによって, 本来の E_B を求めることができる.

しかし Au ナノ粒子付着 DLC 表面においては, Au ナノ粒子は DLC 表面上にまばらに散らばっていることから, 異なる微小領域 x_m, x_n 間のチャージアップ量は互いに独立していると思なすことができる. このときの全体スペクトル形状 $f(E_B)$ は, (8)式のように表される.

$$f(E_B) = \sum_{x_n} f(x_n, E'_B(x_n)) = \sum_{x_n} f(x_n, E_B + dC(x_n)) \quad (8)$$

したがって不均一チャージアップ ($dC(x_m) \neq dC(x_n)$) が生じた場合には, 個々の付着 Au ナノ粒子の Au $4f_{7/2}$ スペクトルの総和として実際に測定される Au $4f_{7/2}$ スペクトルは, 高 E_B 側へシフトするだけでなく幅広く歪んでしまい, E_B 軸較正が困難になるものと考えられる. そこで Fig. 9 に, Au ナノ粒子付着 UBMS-DLC 表面ならびに標準試料としての Au 板の Au $4f_{7/2}$ スペクトルを示し, これらの半値幅を比較した結果を Table 2 に示す.

Table 2 より, DLC の電気抵抗率が $10^5 \Omega \text{ cm}$ 以下においては, Au ナノ粒子付着 DLC 表面と Au 板との Au $4f_{7/2}$ スペクトル半値幅は一致した. すなわち $10^5 \Omega \text{ cm}$ 以下においては不均一チャージアップの影響は無視でき, スペクトルは歪んでいないことがわかる. 一方, $10^{10} \Omega \text{ cm}$ における半値幅は Au 板のものと大きく異なったことから, この領域においては不均一チャージアップが生じてスペクトルは歪んでしまい, E_B 軸較正は不可能となることがわかる. 3章の ID-DLC 薄膜の場合, その上に滴下させた Au ナノ粒子の Au $4f_{7/2}$ スペクトルの半値幅は Au 板のものと一致したので, 本手法を用いた E_B 軸較正ができていくことがわかる.

ただし注意しておくべきこととして, 一般に金属をナノ粒子化していくと, 表面積が増大して, バルク成分よりも表面成分が支配的となる. その表面の酸化状態ないし吸着物の種類・吸着形態によっては, 大きな化学シフトが観測されうる [89-93]. 実際, 粒子同士の凝集を防ぐためにチオールで表面保護した平均粒径 5 nm 以下の金ナノ粒子においては, 高結合エネルギー側に観測される表面金-チオール結合成分の割合が顕著になり, 結果的にスペクトルの半値幅が広がる [94,95]. さらにこの表面状態変化によって光電子と残された光正孔 (photohole) 間のクーロン力も変化するために, バルク結合エネルギー位置自体もシフトしてしまう. トリペプチド分子で保護したさらに小さいクラスターサイズでは, 化学シフト値も半値幅もさらなる大きな変化が見て取れる [96]. しかし幸いなことに, 今回我々が使用した金ナノ粒子の平均粒径は 11 nm と比較的大きく, 上述のようにスペクトル半値幅もバルク Au 板のものと一致したことから, 今回の本較正法へのナノサイズ効果の影響は除外できる. すなわち本較正法に対しては, XPS 測定領域よりも十分小さく (x_n 数を十分大きくする), かつナノサイズ効果を引き起こさない程度に大きいサイズの金ナノ粒子 (必ずしも「ナノ」に拘る必要性はない) を用いる必要がある.

以上, DLC 表面に付着させた Au ナノ粒子の Au $4f_{7/2}$ スペクトルを測定することによって, DLC 薄膜の E_B 軸較正ができることがわかる. 電気抵抗率の大きい DLC 薄膜は, 不均一チャージアップを引き起こしてスペクトルを歪ませてしまい, E_B 軸較正は不可能となる場合があるが, その是非は Au ナノ粒子の Au $4f_{7/2}$ スペクトルの半値幅測定より判定できる.

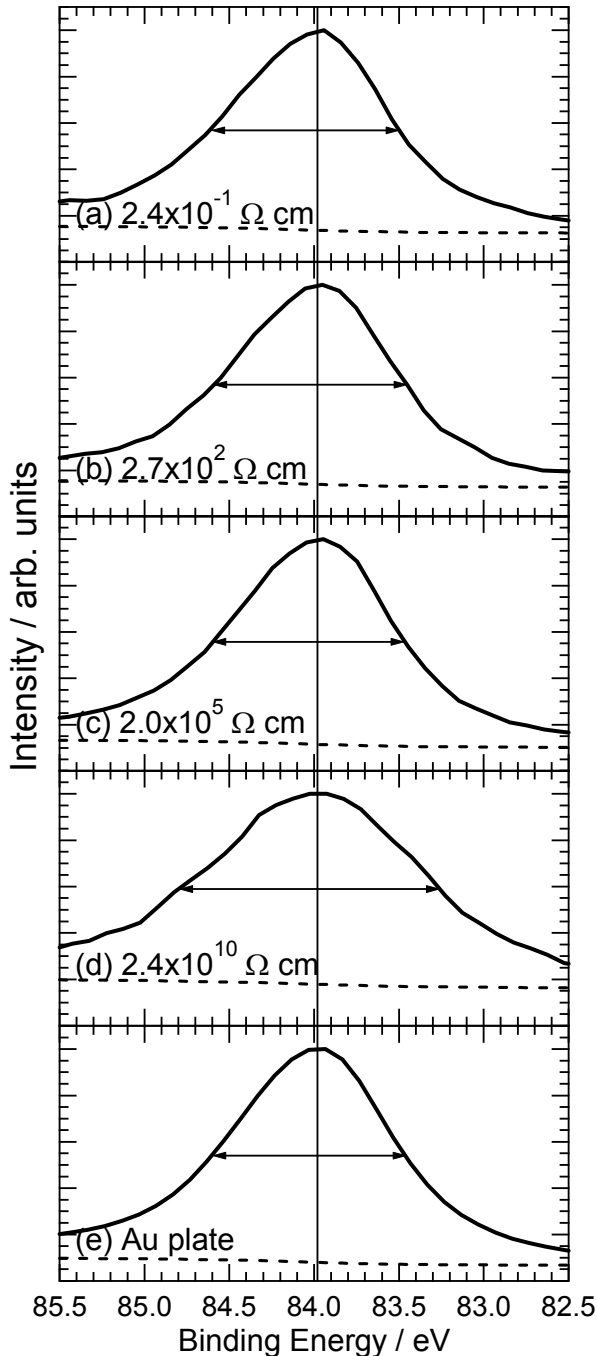


Fig. 9. Au $4f_{7/2}$ spectra of Au nanocolloids at the UBMS-DLC surfaces. Electrical resistivities of the films are (a) 2.4×10^{-1} , (b) 2.7×10^2 , (c) 2.0×10^5 , and (d) 2.4×10^{10} Ω cm. (e) The spectrum of a Au plate as a reference. Dotted lines indicate background lines.

Table 2 List of FWHM's of the Au $4f_{7/2}$ spectra of Au nanocolloids on the UBMS-DLC films with different electrical resistivities. The spectrum of a Au plate is listed as a reference.

Sample	Electrical resistivity (Ω cm)	FWHM (eV)
(a)	$(2.4 \pm 0.1) \times 10^{-1}$	1.14 ± 0.02
(b)	$(2.7 \pm 2.0) \times 10^2$	1.14 ± 0.02
(c)	$(2.0 \pm 1.4) \times 10^5$	1.14 ± 0.01
(d)	$(2.4 \pm 2.8) \times 10^{10}$	1.37 ± 0.18
(e)	Au plate (reference)	1.12 ± 0.02

5. 二層構造モデルと実際の化学構造との関係 [25,26]

3章において, ID-DLC 薄膜の C $1s$ AR-XPS スペクトル解析から「表面/バルク層」の二層構造モデルを提案し, スペクトルは4成分に分割できることを導いた. しかしながら, このモデルと実際の化学構造との整合性は取れてはいない. そこで4章で用いた UBMS-DLC 薄膜の電気抵抗率が膜中水素導入量に依存することに注目して, その C $1s$ スペクトルの水素導入量依存性を検討し, 二層構造モデルと実際の化学構造との関係を調べた.

Fig. 10 に, 製膜時 CH_4/Ar ガス比の異なる UBMS-DLC 薄膜の C $1s$ スペクトルを示す. 製膜時 CH_4/Ar ガス比と薄膜電気抵抗率との関係については, 既に Table 1 に示している. Fig. 10 より, C $1s$ スペクトルの形状・位置は, UBMS-DLC 薄膜中に導入された水素量に依存していることがわかる. これらのスペクトルを3章で述べた手法に従って4成分分割した結果を, Fig. 11 に示す. 続く Fig. 12(a)には, Fig. 11 の解析結果より得られた α および電気抵抗率の製膜時 CH_4/Ar ガス比依存性を, 同(b)には各成分強度の製膜時 CH_4/Ar ガス比依存性を示す. Fig. 12(a) より, α は CH_4/Ar ガス比が増大するにつれて減少し, 逆に電気抵抗率は増大していった. これらは共に, E_F 付近の電子状態密度が CH_4/Ar ガス比の増大によって減少したことを示唆している. Fig. 12(b) より, 表面層成分 (塗りつぶし点) は CH_4/Ar ガス比が増大すると共に増大し, 逆にバルク層成分 (白抜き点) は減少した. これより表面層成分は, DLC 薄膜中の水素原子と何らかの関係を持っていることがわかる.

そこで, 3章の ID-DLC 薄膜の AR-XPS 解析における, C $1s$ スペクトルの各成分同定の軌跡について振り返ってみる. sp^2 炭素成分においては, HOPG の表面/バルク層2成分分割結果を当てはめた (文献には具体的な化学結合形態については述べられていな

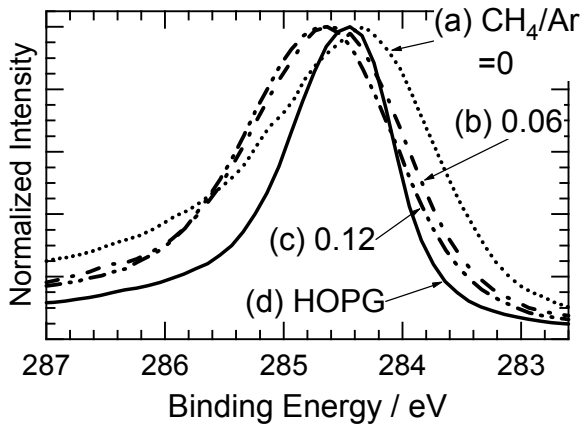


Fig. 10. C 1s spectra of the UBMS-DLC films with different CH₄/Ar gas ratios during the preparation process: (a) 0, (b) 0.06, and (c) 0.12. (d) The spectrum of a HOPG.

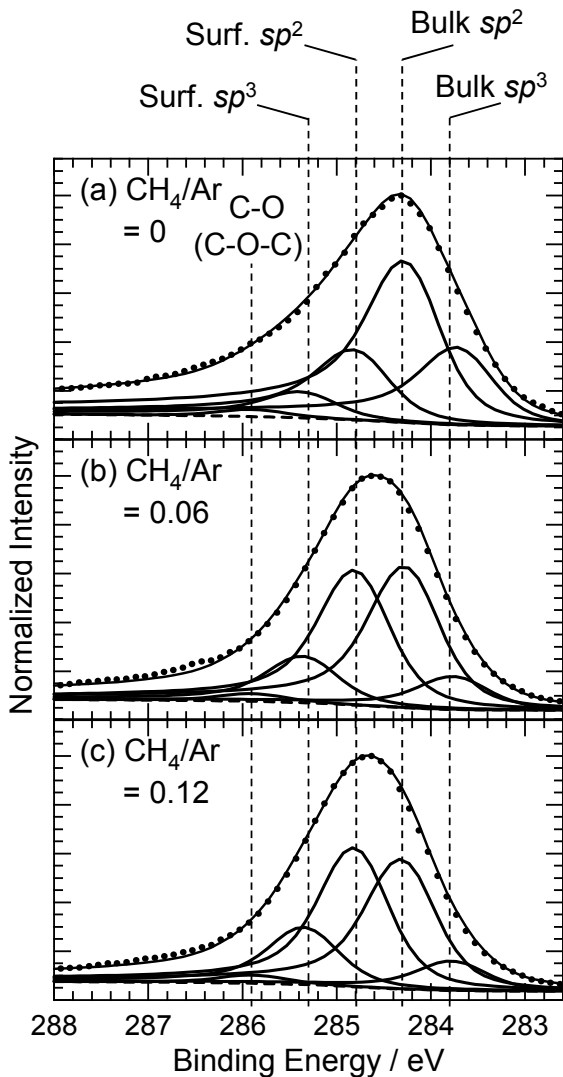


Fig. 11. C 1s spectra of the UBMS-DLC films analyzed by the Doniach-Šunjić function convoluted with a Gaussian function. The CH₄/Ar gas ratios during the preparation process are (a) 0, (b) 0.06, and (c) 0.12. The assignments are bulk *sp*³ carbon (283.8 eV), bulk *sp*² carbon (284.3 eV), surface *sp*² carbon (284.8 eV), surface *sp*³ carbon (285.3 eV), and C-O (or C-O-C) bond (285.9 eV).

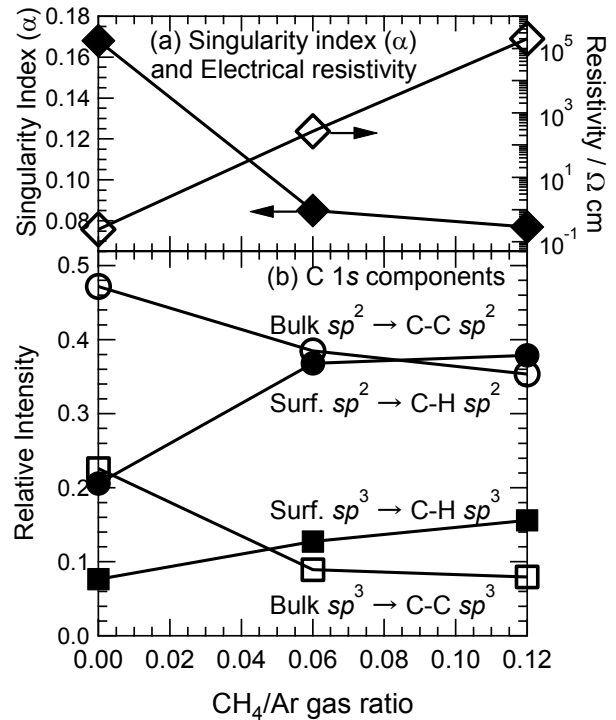


Fig. 12. (a) Singularity index (α) of C 1s spectra and electrical resistivity (\diamond) of the UBMS-DLC films as a function of the CH₄/Ar gas ratio during the preparation process. (b) Relative intensities of chemical components (\square bulk *sp*³ carbon, \circ bulk *sp*² carbon, \bullet surface *sp*² carbon, and \blacksquare surface *sp*³ carbon) in C 1s spectra of the UBMS-DLC films as a function of the CH₄/Ar gas ratio during the preparation process. As a result, these assignments are improved as follows: \square bulk *sp*³ carbon \rightarrow *sp*³ carbon with carbon-carbon bond (C-C *sp*³ carbon), \circ bulk *sp*² carbon \rightarrow *sp*² carbon with carbon-carbon bond (C-C *sp*² carbon), \bullet surface *sp*² carbon \rightarrow *sp*² carbon with carbon-hydrogen bond (C-H *sp*² carbon), and \blacksquare surface *sp*³ carbon \rightarrow *sp*³ carbon with carbon-hydrogen bond (C-H *sp*³ carbon).

い) [39,40]. *sp*³炭素成分においては、283.8 eVの波形成分はダイヤモンド再構成表面C-Cダイマーに対応し、他方の285.3 eVの波形成分はダイヤモンド表面への水素プラズマ処理によって生じた水素-炭素結合に対応している[42,43]。後者の *sp*³炭素成分解析に着目すると、「表面成分 = 炭素-水素 (C-H) 結合を伴った炭素成分」、「バルク成分 = 炭素-炭素 (C-C) 結合を伴った炭素成分」と視点を変えてみれば、UBMS-DLC 薄膜解析の一連のつじつまが合うことがわかる。すなわち DLC の C 1s スペクトルの成分解析は、「C-C *sp*³炭素 (283.8 eV), C-C *sp*²炭素 (284.3 eV), C-H *sp*²炭素 (284.8 eV), および C-H *sp*³炭素 (285.3 eV)」と改められる。

最後に、3章で保留していた、*sp*²炭素ならびに *sp*³炭素成分にそれぞれおけるバルク/表面層成分の大小関係が、奇妙にも両炭素間で反転してしまった事

象について考察する. 283.8 eV の C-C sp^3 炭素成分は, ダイヤモンド再構成表面に由来しており, 電子が不対な状態 (ダングリングボンド) と考えられる. 実際にこの波形成分は, ダイヤモンドへのイオン衝撃によっても出現し, 「欠陥」と換言することも可能である[97]. 不対電子の存在により, sp^3 炭素原子核とその内殻電子間に働くクーロン力が弱まって, 結果的に結合エネルギーは低シフトするものと考えられる. これが奇妙な反転現象の原因であると考えられる.

6. DLC 炭素-水素結合分析における弾性反跳検出 (ERD) 法と XPS との相関関係

これまでの議論で, DLC の C 1s スペクトルは, sp^2/sp^3 炭素の区別と炭素-炭素/炭素-水素結合の区別とのペアを組み合わせた計 4 成分に分割されることを示した. しかしながら XPS は原理的に水素を検出することができないために, 以上の議論においては水素の直接検出という点が欠落している. この妥当性を検証するために, これまで議論してきた ID-DLC

および UBMS-DLC 薄膜中の実水素量を弾性反跳検出 (ERD) 法[98,99]で求めて, その深さ強度分布と C 1s スペクトル解析との相関関係を調べた. ERD は, 薄膜中の水素原子に対して加速された重い原子イオン (例えば C^+ や N^+) を衝突させて, これを前方へ弾き飛ばして検出することによって, 薄膜中の実水素量の深さ分布を調べる手法である. 以前の ERD は分解能が低く, 原子層レベルの議論することはできなかった. しかし近年, 木村らによって 0.28 nm という高分解能を有する ERD が開発されたことによって, 原子層レベルの議論することが可能となった[100].

Fig. 13(a)に UBMS-DLC 薄膜の ERD スペクトル, 同(b)にこれより算出した水素量の深さ分布を示す. Fig. 14 には ID-DLC 薄膜の場合を示す. 両者を比較すると, UBMS-DLC 薄膜の場合は水素量の深さ依存性はない一方で, ID-DLC 薄膜の方は表面に多くの水素が存在していることがわかる.

さて今, XPS は直接的には水素を測定できないものの, 炭素に結合した水素は測定できる (C 1s 光電

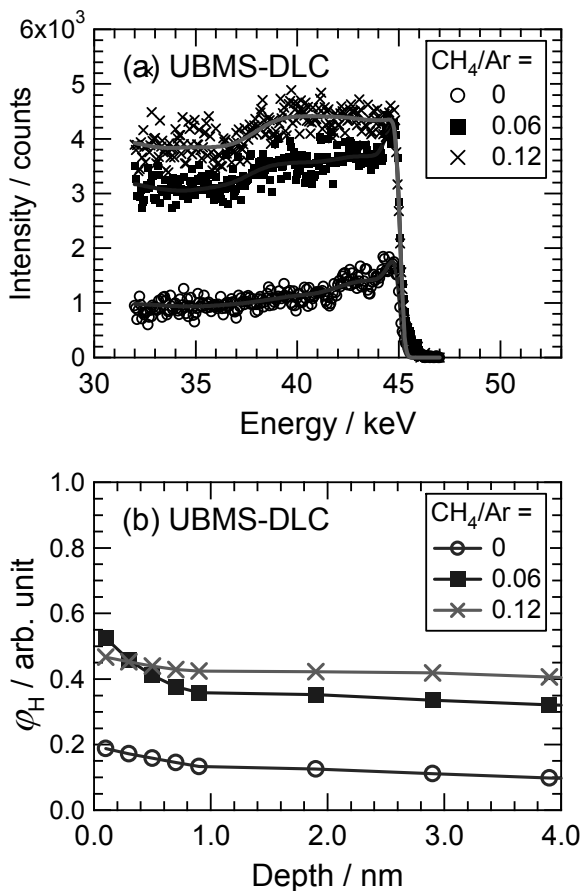


Fig. 13. (a) ERD spectra and (b) the hydrogen depth profiles of the UBMS-DLC films prepared with different CH_4/Ar gas ratios during the preparation process: \circ 0, \blacksquare 0.06, and \times 0.12.

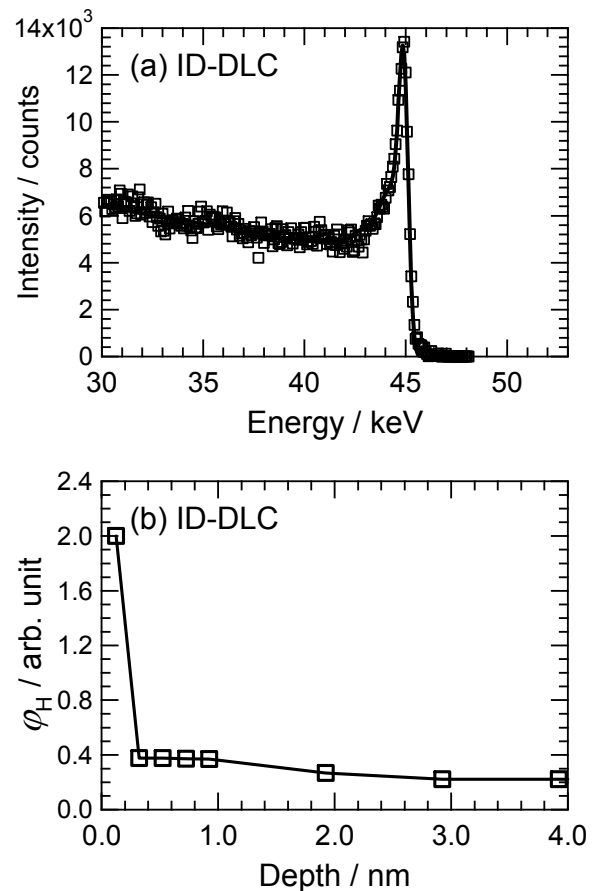


Fig. 14. (a) ERD spectrum and (b) the hydrogen depth profile of the ID-DLC film.

子がその情報を有している)と仮定しよう。XPS 信号強度は、深さに対して指数関数的に減衰していく。XPS 信号強度を ERD 信号強度 I_H で置き換えると、 I_H は XPS 検出角 θ の関数として(9)式で表される。

$$I_H(\theta) = \int_0^{\infty} \varphi_H(z) \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos \theta}\right) dz \quad (9)$$

$\varphi_H(z)$ は表面からの深さ z における ERD 水素信号強度、 λ は C 1s 光電子の平均自由行程 (3章で述べたように 2.0 nm とする) である。UBMS-DLC および ID-DLC 薄膜それぞれにおける I_H と、Fig. 5 および 11 の結果より求めた炭素-水素結合強度比 R_{C-H} との関係を示す。各々の DLC 薄膜における相関は直線的であるが、両者を合わせて俯瞰すると、水素量が多いほど炭素-水素結合比の増加は鈍化することがわかる。これは水素量が多いほど、炭素一原子あたりの結合水素量が $-CR_2H$, $-CRH_2$, $-CH_3$ と増加していくためと考えられる。

それではなぜ ID 法は、表面近傍に C-H 成分を集中させた DLC 薄膜の作製を可能にしたのであろうか? ID 法は、簡潔に言えば、「炭化水素ガスをフィラメント熱電子によってイオン化させ、これを負「DC」バイアスを印加した基板ターゲットに衝突・堆積させることによって、DLC を製膜する手法」である[48-51]。系中のイオンは負電位の炭化水素堆積膜に衝突して、既に堆積している膜表面の軽い水素原子を弾き飛ばす。これは ERD 法の原理と類似している。バイアス電圧を下げて製膜を止めると、当然に水素原子のエッチングも止まるために、結果的に ID-DLC 薄膜表面には多量の C-H 成分が残ることになる。一方 UBMS-DLC 薄膜の場合、グラファイトターゲットよりスパッタリングされた中性ラジカルが対向基板電極上で薄膜を形成する。この場合、都度のエッチング作用は ID 法よりも弱くなるために、水素量の膜厚依存変化は生じないものと考えられる。事実、いずれの UBMS-DLC 薄膜の C 1s AR-XPS スペクトルにおいても、 θ 依存性は観測されなかった。

以上、ID-DLC および UBMS-DLC 薄膜の ERD スペクトルと C 1s スペクトルとを組み合わせて解析することによって、C 1s スペクトル炭素-水素結合成分量を通じた水素量の間接的検出の妥当性が示された。ただし水素量が多くなると、一炭素原子あたりに結合する水素量が増加して、C 1s スペクトルによる炭素-水素結合成分量と ERD による実水素量との直線相関関係は崩れる。

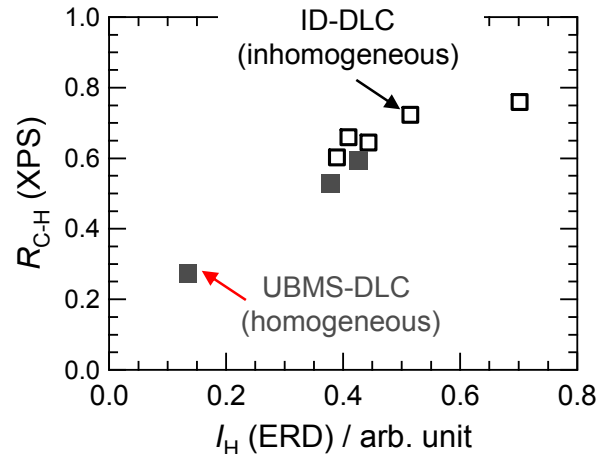


Fig. 15. Correlation between amount of hydrogen estimated by the XPS and ERD analyses of ■ the UBMS-DLC films with a homogeneous hydrogen distribution and □ the ID-DLC film with an inhomogeneous hydrogen distribution.

7. 放射光を用いた DLC 薄膜の高分解スペクトル測定および化学結合状態の温度依存性[29]

これまでの章で行ってきた XPS 測定の X 線源には、エネルギー線幅の広い非単色化 Al K_{α} 線を用いてきた[17-21]。このため、得られるスペクトルは必然的に幅広なものとなり、スペクトルを構成する成分波形の分離が見えづらい。そこで本章では、線幅が狭く分解能の高い放射光源を用いることによって、DLC C 1s スペクトルを構成する成分波形のスプリッティングの観測を試みた。今回の実験は、広島大学放射光科学研究センターの放射光ビームライン (HiSOR) BL-1 ($h\nu = 408$ eV, $\Delta E = 0.22$ eV) にて行った[101,102]。

炭素質である DLC 薄膜表面の XPS 解析を行う場合、表面のコンタミネーションの影響を無視して考えることはできない。しかしながらコンタミネーションも炭素質の一種であり、「雑草という名前の草は無い」という言にもあるように、これも正しく評価していかなければならない。本章では、超高真空中で高温アニール処理した ID-DLC 薄膜の C 1s スペクトル測定・解析を行い、スペクトルへのコンタミネーションの影響を調べた。さらにスペクトル変化のアニール温度依存性を調べることによって、DLC の熱化学構造変化を考察した。平行して、同サンプルの昇温脱離スペクトル (TDS) 測定を行い、熱脱離物質の同定も行った[103]。

Fig. 16 に、種々の温度で 30 分間超高真空中でアニール処理後の ID-DLC 薄膜の C 1s スペクトルを示

す。アニール処理は準備チャンバー内にて行い、スペクトル測定を行う本チャンバーへは、処理後に大気曝露させることなく、超高真空中を直接搬送させた。今回の結合エネルギー軸較正は、C 1s 測定直後に別途 Au(110)単結晶の Au 4f_{7/2} スペクトルを測定して行った（ナノ粒子法では、その熱化学変化が懸念されるため）。4章で議論したように、ID-DLC 薄膜上の Au ナノ粒子の Au 4f_{7/2} スペクトルは Au 板のものと同じであったことから、本手法が妥当であることがわかる。図より、加熱処理温度を変えることによって、メインピーク位置が動くことがわかる。特に(c) 450 °C から(d) 600 °C 間において、ピーク位置とスペクトル形状が著しく変化していることが見て取れる。ただし、分解能の高い放射光ビームラインを用いても、構成波形成分の明瞭なスプリットは観測されなかった。これは、DLC 構成成分の示すアモルファス性の Γ_G への寄与がかなり大きいことを示唆している。

Fig. 17 に、ピーク結合エネルギーのアニール温度依存性を示す。ピーク結合エネルギーは、室温から 300 °C までの間は、温度上昇につれて高エネルギーシフトしていく。以後は減少に転じ、特に 450 °C から 600 °C 間において劇的にシフトしていることがわかる。この挙動に基づいて、DLC の熱構造変化を、(I) 室温～450 °C、(II) 450～600 °C、(III) 600 °C～900 °C の 3 つの領域に分けて考察していく。

Fig. 18 に、Fig. 16 より求めた各成分比、および H₂ ならびにメチル (CH₃) 脱離成分の TDS スペクトルを示す。領域(I)において、室温から 300 °C にかけて C-C *sp*² 炭素成分が減少し、代わりに C-H *sp*³ 炭素成分が増加していくことがわかる。残る C-H *sp*² 炭素成分はほぼ変わらず、C-C *sp*³ 炭素成分に至ってはほとんど検出されない。したがって ID-DLC 薄膜表面には、コンタミネーション成分としての C-C *sp*² 炭素成分、すなわち基板と強固な結合膜を形成し得なかったグラファイトドメイン（煤とも言える）が吸着しているものと考えられる。コンタミネーション成分下の実薄膜表面には、水素を結合した *sp*²・*sp*³ 炭素両成分が共存していると考えられる。これは前章において、ID-DLC 薄膜の XPS と ERD スペクトルとの相関関係を議論した内容と一致する。

続く領域(II)において、表面の C-H *sp*²・*sp*³ 両炭素成分はほぼ消失する。(b)に示す H₂ の TDS スペクトルは、本法が温度をスキャンしながら得る動的測定法のために、その熱脱離ピーク温度は、一定温度で行う静的処理（アニール処理）の場合よりも 100 °C

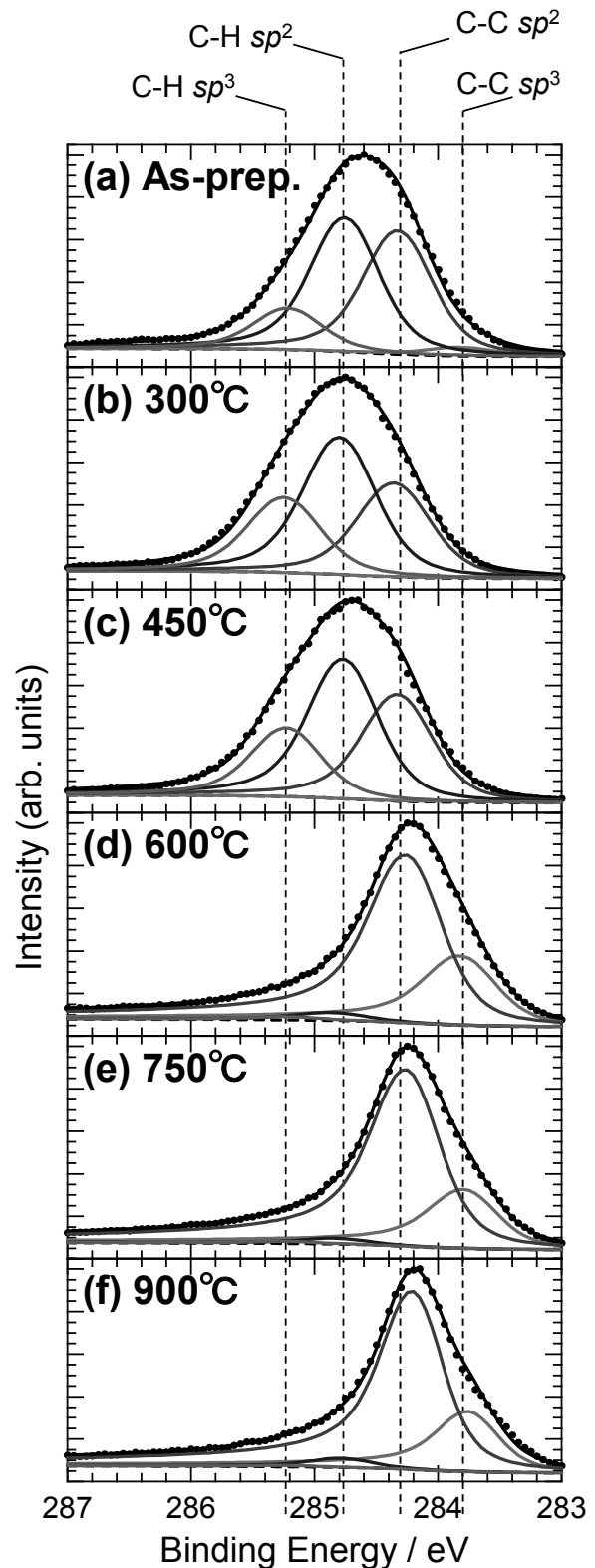


Fig. 16. C 1s photoelectron spectra of (a) an as-prepared ID-DLC film and the films annealed at (b) 300, (c) 450, (d) 600, (e) 750, and (f) 900 °C. Each spectrum includes four chemical components represented by the DS function convoluted with a Gaussian function. The assignments are as follows: *sp*³ carbon with C-C bonds (C-C *sp*³ carbon, 283.8 eV), *sp*² carbon with C-C bonds (C-C *sp*² carbon, 284.3 eV), *sp*² carbon with C-H bonds (C-H *sp*² carbon, 284.8 eV), and *sp*³ carbon with C-H bonds (C-H *sp*³ carbon, 285.2 eV).

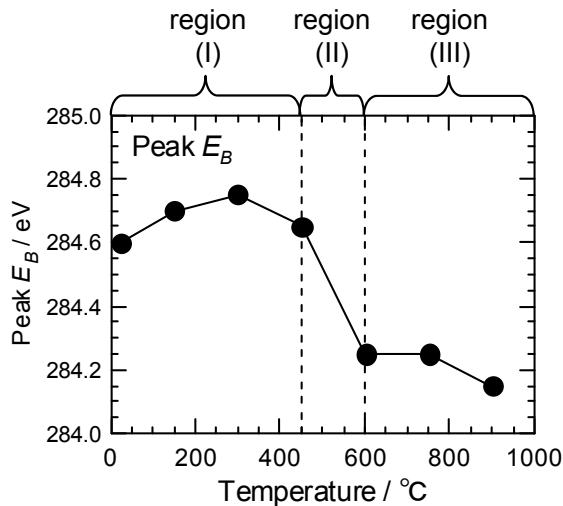


Fig. 17. C 1s peak position (peak E_B) of the ID-DLC film as a function of annealing temperature. The annealing process is divided into three regions: (I) rt – 300 °C, (II) 450 – 600 °C, and (III) above 600 °C.

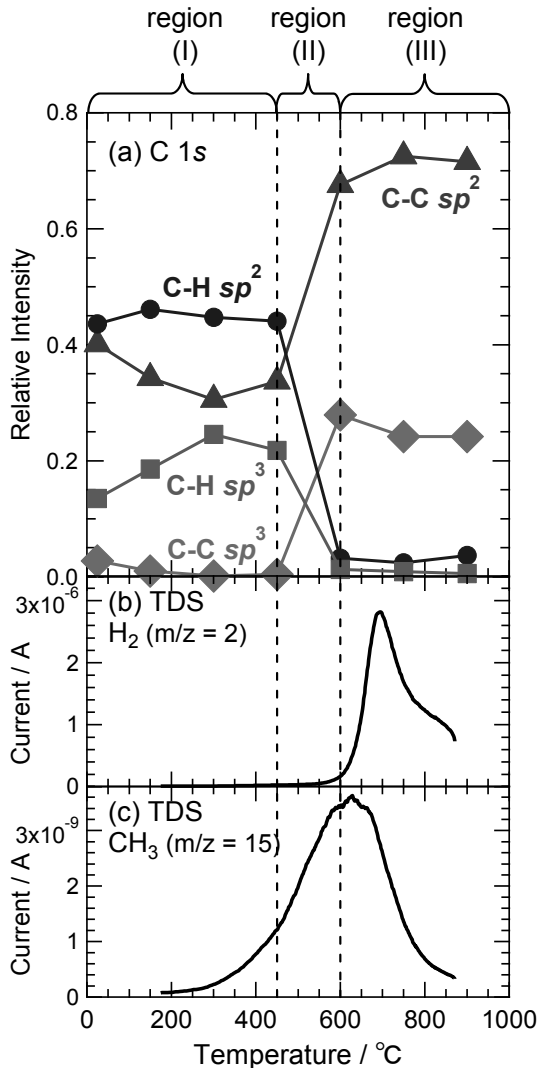


Fig. 18. (a) Relative intensities of chemical components of the ID-DLC film as a function of annealing temperature: \blacklozenge C-C sp^3 carbon, \blacktriangle C-C sp^2 carbon, \bullet C-H sp^2 carbon, and \blacksquare C-H sp^3 carbon. TDS curves of (b) hydrogen ($m/z = 2$) and (c) methyl fragment ions ($m/z = 15$).

程度高温側へずれる。したがって、C-H $sp^2 \cdot sp^3$ 両炭素成分の消失と H_2 熱脱離とはほぼ一致すると考えられる。(c)に示す CH_3 成分も同様に考えられるが、これは H_2 脱離の場合と比較して、イオン電流値が 1/1000 と小さい。検出感度の違いを考慮に入れても、量が著しく少ないことは明らかである。熱脱離ピーク温度が H_2 脱離の場合よりも 100 °C 程度低いことを踏まえると、 CH_3 脱離は領域(I)の 300 °C から 450 °C 間において見受けられる C-H sp^3 炭素成分のわずかな減少に対応すると考えられる。すなわち ID-DLC 実最表面には、弱い CH_3 結合が存在していることが示唆される。これも前章において議論した内容、すなわち水素量増加による表面一炭素原子あたりの結合水素量の増加と一致する。

領域(III)においては、水素成分が領域(II)においてほぼ脱離・消失したため、C-C $sp^2 \cdot sp^3$ 両炭素成分が支配的となる。詳しく見ていくと、750 °C までは C-C sp^2 炭素成分が増大し、代わりに C-C sp^3 炭素成分が減少していくことがわかる。領域(II)における水素熱脱離によって、C-H sp^3 炭素成分が不対電子 (ダングリングボンド) を有する C-C sp^3 炭素成分に変化し、最終的に隣接する炭素原子同士で不飽和結合、すなわち sp^2 結合を形成 (C-C sp^2 炭素成分) することで安定化していくものと考えられる。

Fig. 16 に示したこの温度領域の C 1s スペクトルを詳細に観察してみると、スペクトルの半値幅が狭まっていることが見て取れる。実際、それ以下の温度領域においては、 Γ_G 値が 0.50-0.54 eV の範囲であったのに対して、750 °C では 0.47 eV, 900 °C では 0.41 eV と次第に小さくなっている。3 章で示した DS 関数と Gauss 関数の合成積による解析関数の説明において、 Γ_G 値は成分の乱雑さ、すなわちアモルファス性を示していると考えた。したがって Γ_G 値が小さくなっていくということは、成分が結晶化して行く方向にあるものと考えることができる。これは、前段落で論じた C-C sp^2 炭素成分増加の説明に基づけば、グラファイトドメインの増大と解釈することができる。

以上の内容を他の観点から検証するために、アニール処理後のサンプルのラマンスペクトルを Fig. 19 に示す。この測定は、上述の同サンプルの C 1s スペクトル測定後に大気中に取り出して行った。ラマンスペクトル測定は XPS ほど表面状態の影響を受けないため、大気中測定で問題はない。1560 cm^{-1} 付近に見受けられるピークは G バンドピークであり、G バンドは sp^2 炭素対の伸縮振動を表している。温

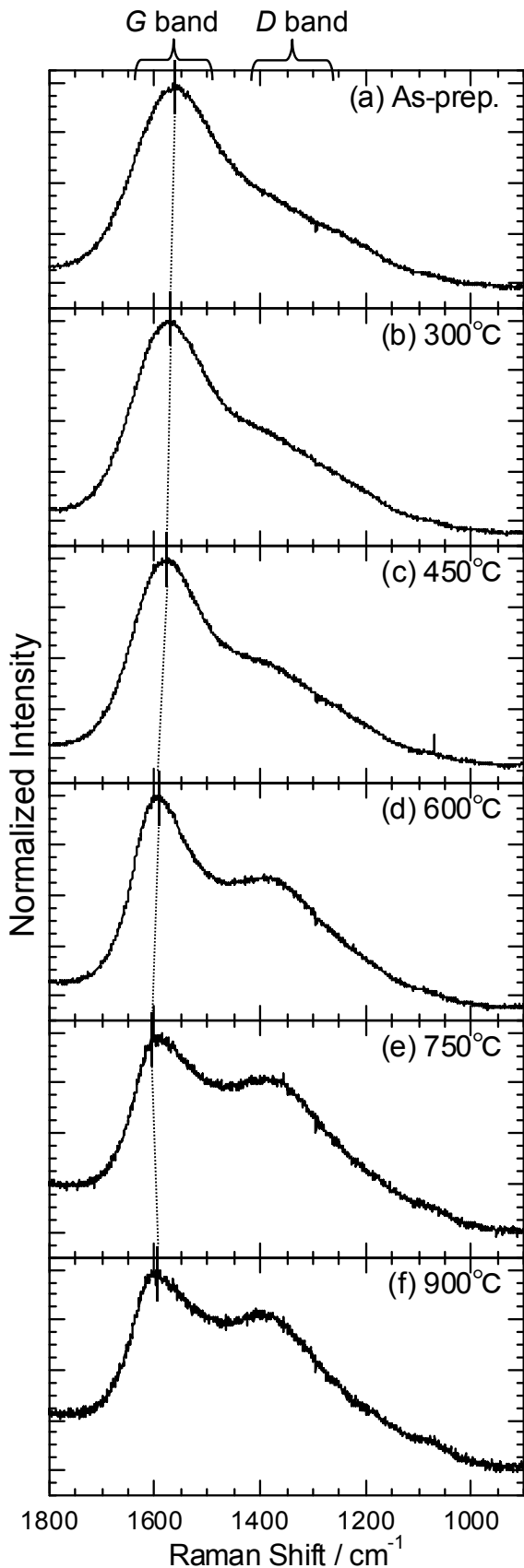


Fig. 19. Micro-Raman spectra of (a) the as-prepared ID-DLC film and the films annealed at (b) 300, (c) 450, (d) 600, (e) 750, and (f) 900 °C. Vertical solid line in each spectrum indicates the G-band peak.

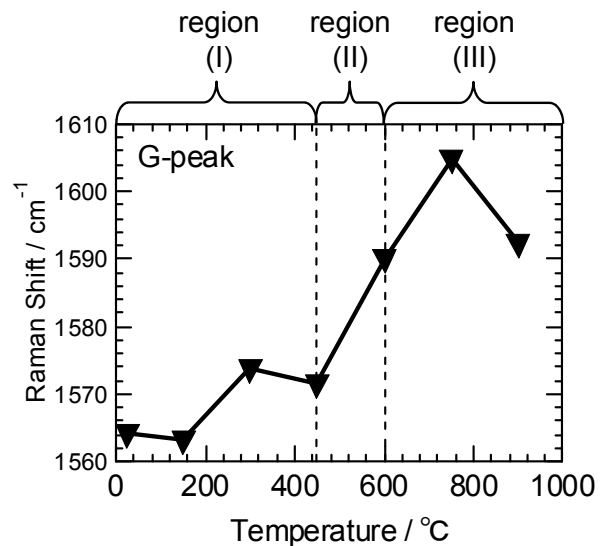


Fig. 20. G-band peak position of the ID-DLC film as a function of annealing temperature.

度が上がるにつれて、1380 cm^{-1} 付近におけるピークの成長が見受けられた。これは D バンドピークであり、D バンドは芳香環 sp^2 炭素群の breathing モードを示す[12]。結果的に両強度比 $I(D)/I(G)$ が温度が高くなるにつれて増大していくが、これは ID-DLC 薄膜の芳香族性が強くなっていくことを示唆している。

Fig. 20 に、Fig. 19 に示した各ラマンスペクトルの G バンドピーク位置の温度依存性を示す。750 °C までは高波数シフトしていることが見て取れる。G バンドピークの変化に対する Ferrari らの three-stage model[12]を踏まえると、G バンドピークの高波数シフトは、ナノ結晶グラファイトの成長を示唆している。これは先に示した $I(D)/I(G)$ 比の増大に対応する。しかしながら 900 °C になると、一転して G バンドピーク位置は低波数シフトした。これはこの温度領域において、ナノ結晶グラファイトが集合して、バルクグラファイト化し始めていることを示唆している。すなわち、本ラマンスペクトル解析結果と先の XPS・TDS 解析結果は、領域(III)におけるグラファイトドメインの成長という点において一致していることがわかる。

Fig. 21(a), (b)にそれぞれ、波形分離に用いた DS 関数の特異性指数 α の値および薄膜の電気抵抗率のアニール処理温度依存性を示す。電気抵抗率は上述のラマンスペクトルと同様の理由により、大気中において行った。温度が高くなるにつれて α 値は増大していき、逆に電気抵抗値は減少していった。特に両者とも、水素熱脱離が生じる領域(II)において著しく変化した。電気抵抗率の変化の割合は $10^7 \Omega \text{cm}$

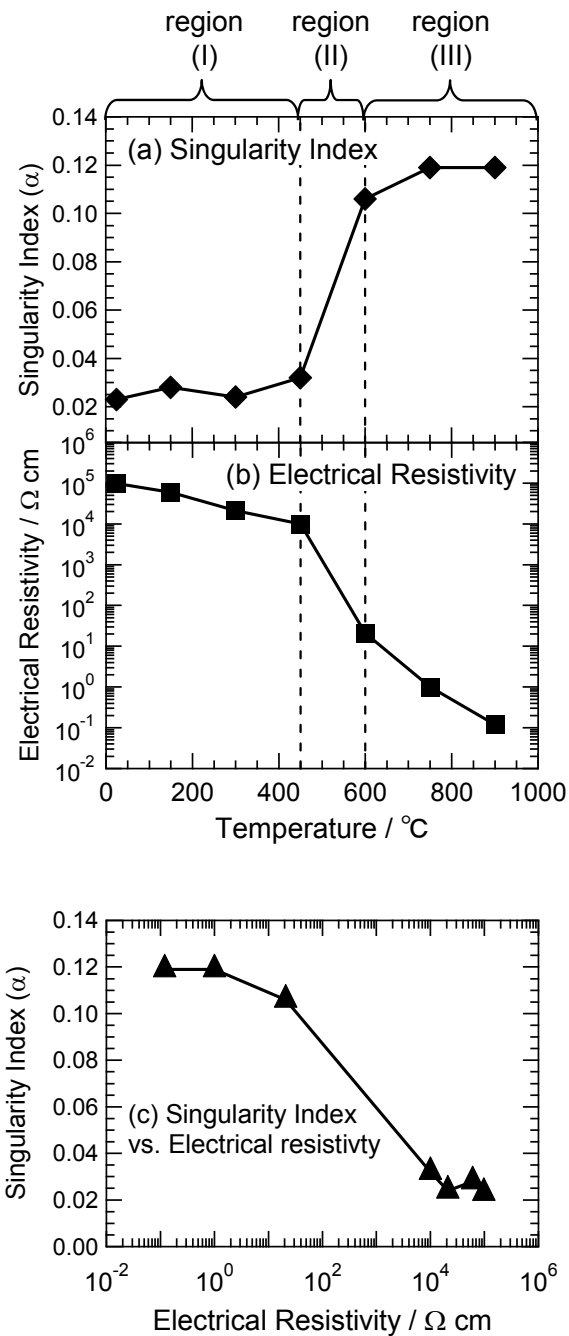


Fig. 21. (a) Singularity index and (b) electrical resistivity of the ID-DLC film as a function of annealing temperature (c) Correlation between the singularity index and the electrical resistivity.

にも行き渡り、これほどの変化は単なる膜厚の変化（電気抵抗値は膜厚に比例）では説明できない。Fig 21(c)に α 値と電気抵抗率との関係を示す。電気抵抗率の対数的増大に対して、 α 値の減少がよく対応していることがわかる。 α はフェルミレベル付近の電子状態を表すことから[35]、 α は DLC 薄膜の導電化を表す指数の一つとなり得る。ただしこれまでの XPS 波形分離解析の仮定において、総パラメーター

数を減らすために、 α 値を各成分共通の値とした。Fig. 7 に示したように、成分比は α 比の仮定にはほとんど依存しないものの、この仮定は単なる数学的処理の範疇を超えない。5 章において述べたように、283.8 eV の C-C sp^3 炭素成分は不対電子（ダングリングボンド）を有する状態であり、「欠陥」と換言することもできる。DLC においては、C-C sp^3 炭素成分は、由来を求めたダイヤモンド結晶再構成表面のように最表面に限らず、膜内に一様に分布していると考えられる（「表面/バルク」成分と「炭素-水素/炭素-炭素結合」成分との関係について改めて整理しておく。遡って、3 章において角度分解 XPS 解析より得られた表面/バルク成分の差異は、6 章において C 1s スペクトルと ERD スペクトルとの関係を議論した結果、測定した ID-DLC 薄膜表面に炭素-水素結合成分が集中していたためである）。この C-C sp^3 炭素不対電子群が α 値に寄与している可能性も棄て難い。もし sp^2 炭素成分のみに α 値への寄与を求めると、アモルファス性である DLC の電気抵抗率（電気伝導）の一様性が説明困難となるであろう。C-C sp^2 炭素成分と C-H sp^2 炭素成分間の差異も考えられる。すなわち、個々の成分の α 値への寄与のさらなる議論については、DLC の電気伝導機構を踏まえて詰めていかなければならないので、現状ではこの程度に留めておきたい。

以上、本報において提案している sp^2/sp^3 炭素の違いならびに炭素-炭素/炭素-水素結合の差異による C 1s スペクトル 4 成分分割は、DLC 薄膜の熱化学構造変化をよく説明できることが示された。

8. 気相化学誘導体化 (GCD) 法による DLC 薄膜表面官能基の定量分析[30,31]

本章では、これまで議論してきた DLC 薄膜自身の表面化学構造解析とは趣を変えて、DLC 表面上に形成された官能基（表面官能基）の定量分析について議論する。DLC を平滑コーティング材料として工業材料やハードディスク表面などに適用する場合[3]、その効果は表面官能基の化学状態に大きく依存することは言うまでもない。これまでの議論を踏まえると、表面官能基の分析にも XPS 測定ならびにそのスペクトル波形分離を用いれば良いことは容易に想像できる。しかしながら分離波形数が増すと、解析の任意性が増す上に、DLC を含む炭素同素体の場合は D \mathcal{S} 関数で表記される非対称成分が加味されるために、XPS 波形分離法による表面官能基分析はそう単純ではない。

先例を紐解けば、高萩らは炭素繊維表面の同分析において、その C 1s スペクトルの非対称性は表面酸化処理前後で変化しないとの仮定の下、前後スペクトルの差分をとり、これを波形分離することによって酸素関連官能基分析を行った[104]。一方で、表面官能基を、フッ素や窒素などの XPS 検出感度が高くかつ化学シフトも大きい元素を含んだ化合物と誘導体化反応させた後に、これら高感度元素を測定するという間接的官能基分析法が行われてきた[105-108]。本法を、「化学誘導体化 (Chemical Derivatization) 法」と言う。本法は薄膜表面上の官能基のみを分析対象とし、通常の XPS スペクトルならびにその分離波形に含まれる数層分の深さ情報 (3~5 nm) は除外されるため、吸着・粘着などの薄膜最表面特性を調べるには適した手法である。さらに、これら誘導体化試薬を気化させることによって、試薬溶媒の影響[109,110]を排除したより高感度な手法が提唱された。この手法を、「気相化学誘導体化 (Gas-Phase Chemical Derivatization, GCD) 法」と言う[107,111-114]。本法を用いて、これまで炭素繊維や DLC 薄膜表面などの様々な炭素材料表面官能基分析が行われてきた[115-119]。

しかしながら生体酵素反応を除けば、一般に化学反応が一对一で副反応なく遂行することは希である。一例を挙げると、代表的な誘導体化試薬であるトリフルオロ酢酸 (TFAA) は、水酸 (OH) 基に対して高い反応性を示す一方で、カルボキシル (COOH) 基[106,108]やアミノ (NH₂) 基[114,120-123]にもある程度反応してしまう。この難点を克服するために、誘導体化法に波形分離法を追加した手法が試みられたが[115,122,123]、これは工程の複雑さをもたらし、結果的に分析の任意性を増すことに繋がりうる。そこで我々は、GCD 法の副反応を詳細に検討し、さらにごく初歩的な数学的処理を追加することによって、副反応の影響を克服した DLC 表面官能基分析を試みた。

ID-DLC 薄膜およびこれを 30% H₂O₂/conc. H₂SO₄ (1:3)溶液中で湿式酸化処理したもの (Ox-ID-DLC) を分析サンプルとした。表面には、水酸 (OH) 基、カルボニル (C=O) 基、およびカルボキシル (COOH) 基の 3 種類の酸素関連官能基が存在していると仮定した。それぞれの官能基を単一に有する標準試料として、OH 基を有するポリビニルアルコール (PVA)、C=O 基を有するポリビニルメチルケトン (PVMK)、および COOH 基を有するポリアクリル酸 (PAA) 薄膜を、Si 基板上にスピコート製膜したものを用意

Table 3. List of reagents and experimental conditions of the main derivatization reactions for the surface functional groups.

Functional group	Reagent	Experimental condition
OH	TFAA	1 ml(0.1 M) at 80°C for 1h
C=O	HYD	1 ml(0.3 M) at 150°C for 2h
COOH	TFE/DIC	1/1 ml(0.2 / 0.1 M) at 180°C for 2h

した。誘導体化試薬として、OH 基に対してはトリフルオロ酢酸 (TFAA)、カルボニル基に対してはヒドラジン (HYD)、カルボキシル基に対してはトリフルオロエタノール/ジイソプロピルカルボジイミド (TFE/DIC) 混合溶液を用意し、これらを各々真空中で加熱気化させて試料と反応させた。反応条件を Table 3 にまとめる。

Figs. 22-24 に各試薬と反応させた PVA, PVMK, および PAA の、survey ならびに C 1s スペクトルを示す。本章の XPS 測定における X 線源には、非単色化 Al K_α線を用いた。元来絶縁物である高分子化合物を、モノクロメーターを介した線幅の狭い単色化 Al K_α線で測定した場合、安定なスペクトルを得ることはできない。Al K_α線は、フィラメントから発生した熱電子が Al ターゲット窓に衝突することによって生成されるが、同時に Al 窓からは、付随する制動 X 線によって二次電子が発生する。非単色化線源の場合、この二次電子が絶縁試料表面の正電荷を中和する働きを行うために試料帯電量が数 eV 内に収まって、2 章冒頭で示した(1)式を用いた帯電補正が可能となる。しかし単色化線源の場合は、二次電子が除外されるために帯電量が著しく大きくかつ不安定となり、不均一チャージアップの影響が懸念されて、最悪測定が不可能となりえる (中和銃を用いれば測定できるが、照射条件の最適化がまた必要である) [19,20]。一方で、分光器分解能を最大限にして (代わりに個々のエネルギー範囲における光電子カウント量 (強度) は落ちる)、落ちたスペクトルの S/N 比を回復させるために X 線照射時間を長くする (積算回数を増やす) と、高分子化合物の場合においては X 線照射ダメージが顕著になってしまう [124,125]。ゆえに測定は、条件最適化を行って、30 分以内で素早く終わらせた。

各標準高分子試料の C 1s スペクトルの波形分離は、Lorentz 関数と Gauss 関数の合成積である Voigt 関数を用いて行った。各関数の半値幅は、同一スペクトル中全ての分離波形で共通の値とし、したがってその成分比は強度比に置き換えられる。結合エネ

Table 4. List of XPS analysis results of the derivatized PVA films.

PVA (OH)	atomic ratio			C 1s curve-fitting							
	[O]/[C]	[N]/[C]	[F]/[C]	CH _x	OH	COC	N _A	π-π*	COO	F _A	F _B
<i>E_B</i> (eV)				284.6	286.1	286.4	287.5	289.1	289.2	292.3	292.9
as-prepared	0.52±0.01	-	-	0.47±0.01	0.51±0.01	-	-	0.03±0.00	-	-	-
TFAA	0.52±0.00	-	0.87±0.02	0.28±0.01	-	0.25±0.00	-	-	0.23±0.00	0.24±0.00	-
HYD	0.44±0.01	0.06±0.00	-	0.50±0.00	0.48±0.01	-	-	0.02±0.00	-	-	-
TFE/DIC	0.41±0.03	0.07±0.01	0.04±0.01	0.48±0.01	0.41±0.01	-	0.06±0.01	0.04±0.00	-	-	0.01±0.00

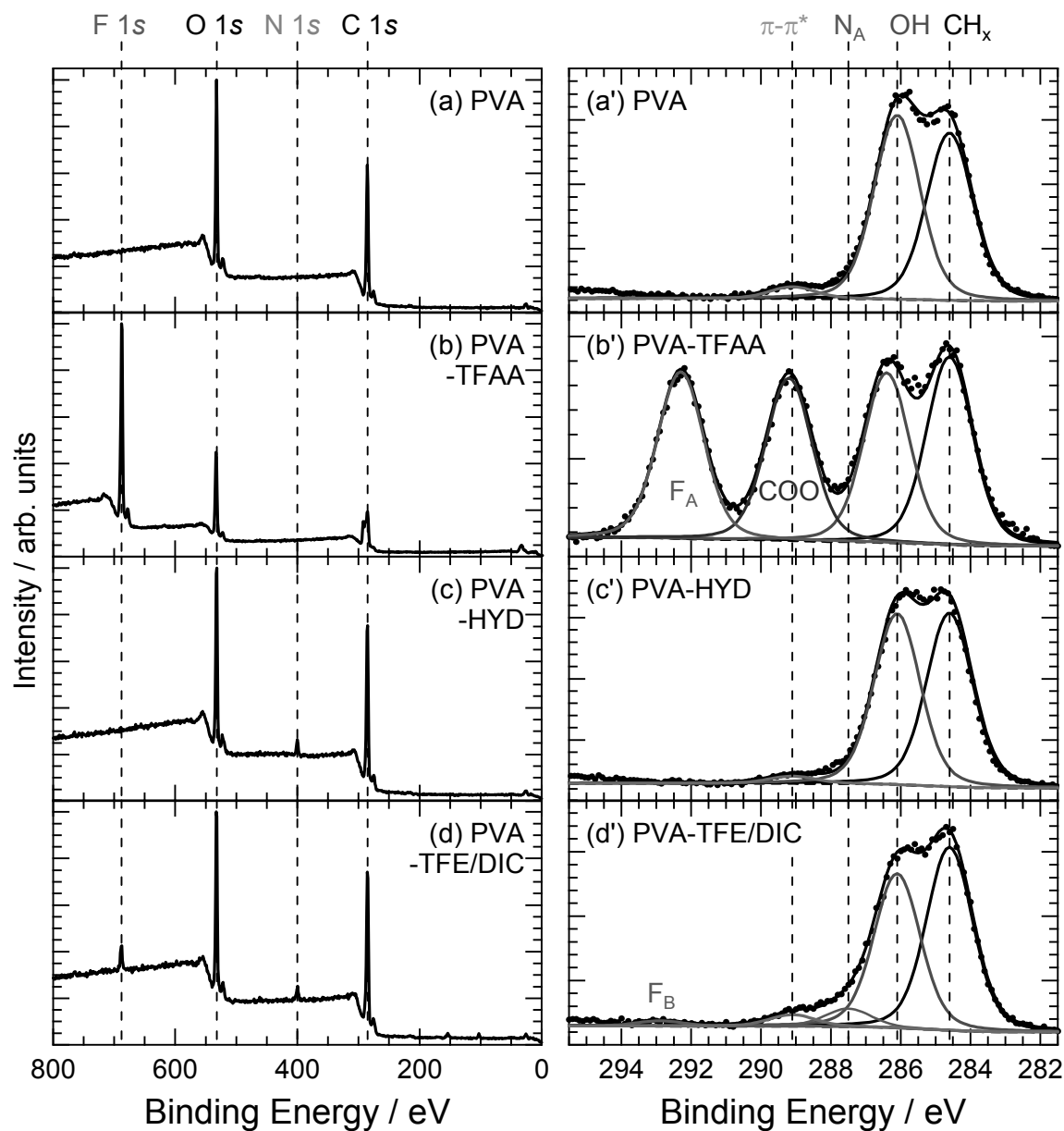


Fig. 22. (a-d) Survey and (a'-d') C 1s spectra of an as-prepared and derivatized PVA films.

Table 5. List of XPS analysis results of the derivatized PVMK films.

PVMK (C=O)	atomic ratio			C 1s curve-fitting					
	[O]/[C]	[N]/[C]	[F]/[C]	CH _x	OH	N _B	C=O	COO	F _C
<i>E_B</i> (eV)				284.6	285.9	286.4	287.2	289.6	292.8
as-prepared	0.23±0.02	-	-	0.81±0.01	-	-	0.19±0.01	-	-
TFAA	0.23±0.01	-	0.22±0.03	0.71±0.03	0.12±0.01	-	0.09±0.02	0.03±0.00	0.05±0.01
HYD	0.21±0.00	0.21±0.01	-	0.85±0.01	-	0.10±0.00	0.05±0.01	-	-
TFE/DIC	0.24±0.00	-	-	0.80±0.01	-	-	0.20±0.01	-	-

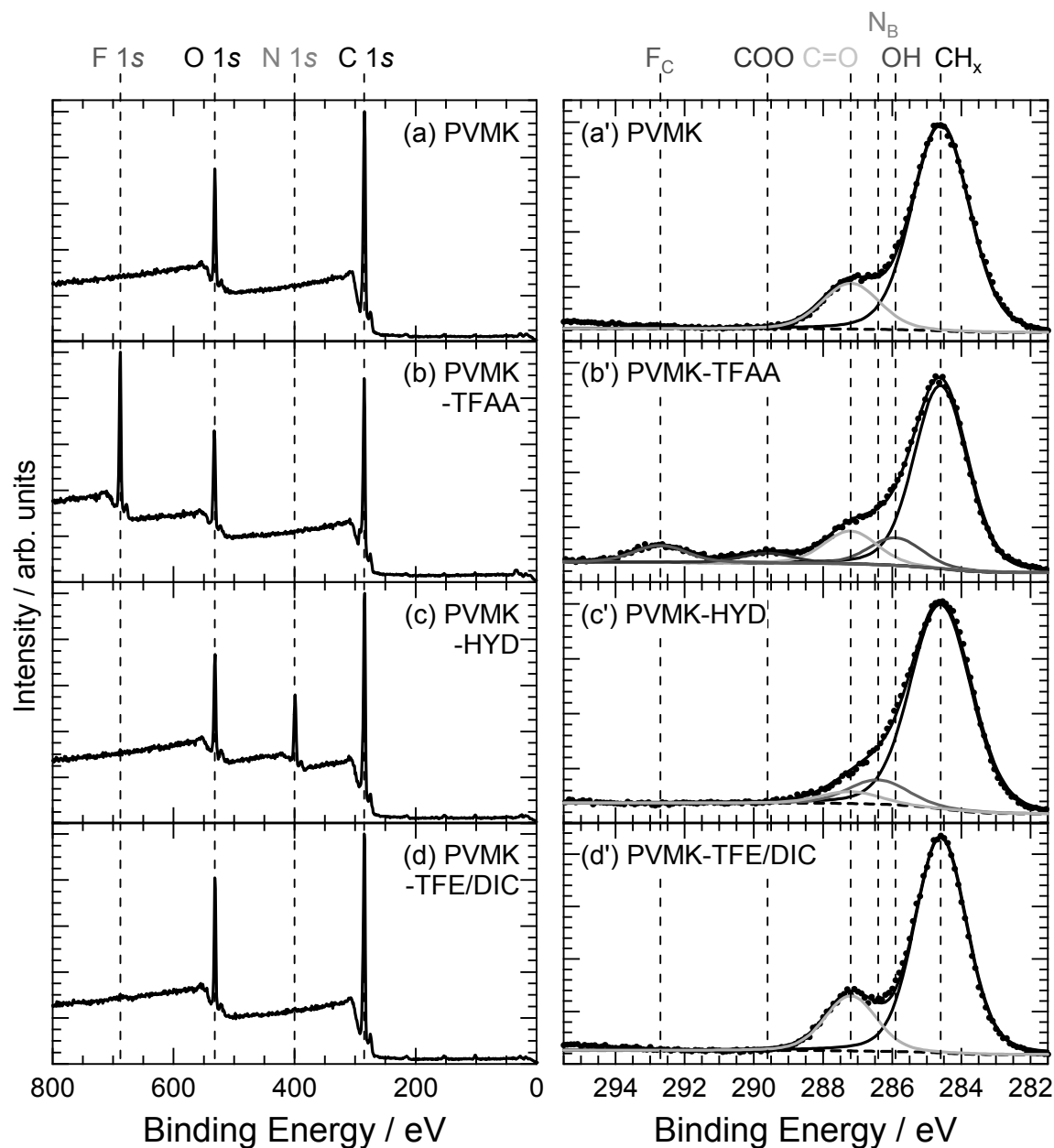


Fig. 23. (a-d) Survey and (a'-d') C 1s spectra of an as-prepared and derivatized PVMK films.

Table 6. List of XPS analysis results of the derivatized PAA films

PAA (COOH)	atomic ratio			C 1s curve-fitting					
	[O]/[C]	[N]/[C]	[F]/[C]	CH _x	N _{B2}	N _{A2}	N _{A3}	COO	F _D
<i>E_B</i> (eV)				284.6	286.4	287.6	287.6	288.6	292.4
as-prepared	0.57±0.02	-	-	0.71±0.01	-	-	-	0.29±0.01	-
TFAA	0.48±0.01	-	0.02±0.01	0.71±0.01	-	-	-	0.29±0.01	-
HYD	0.39±0.01	0.22±0.02	-	0.74±0.01	-	0.17±0.00	-	0.09±0.01	-
TFE/DIC	0.31±0.02	0.09±0.03	0.31±0.02	0.62±0.01	0.13±0.01	-	0.09±0.00	0.09±0.00	0.08±0.01

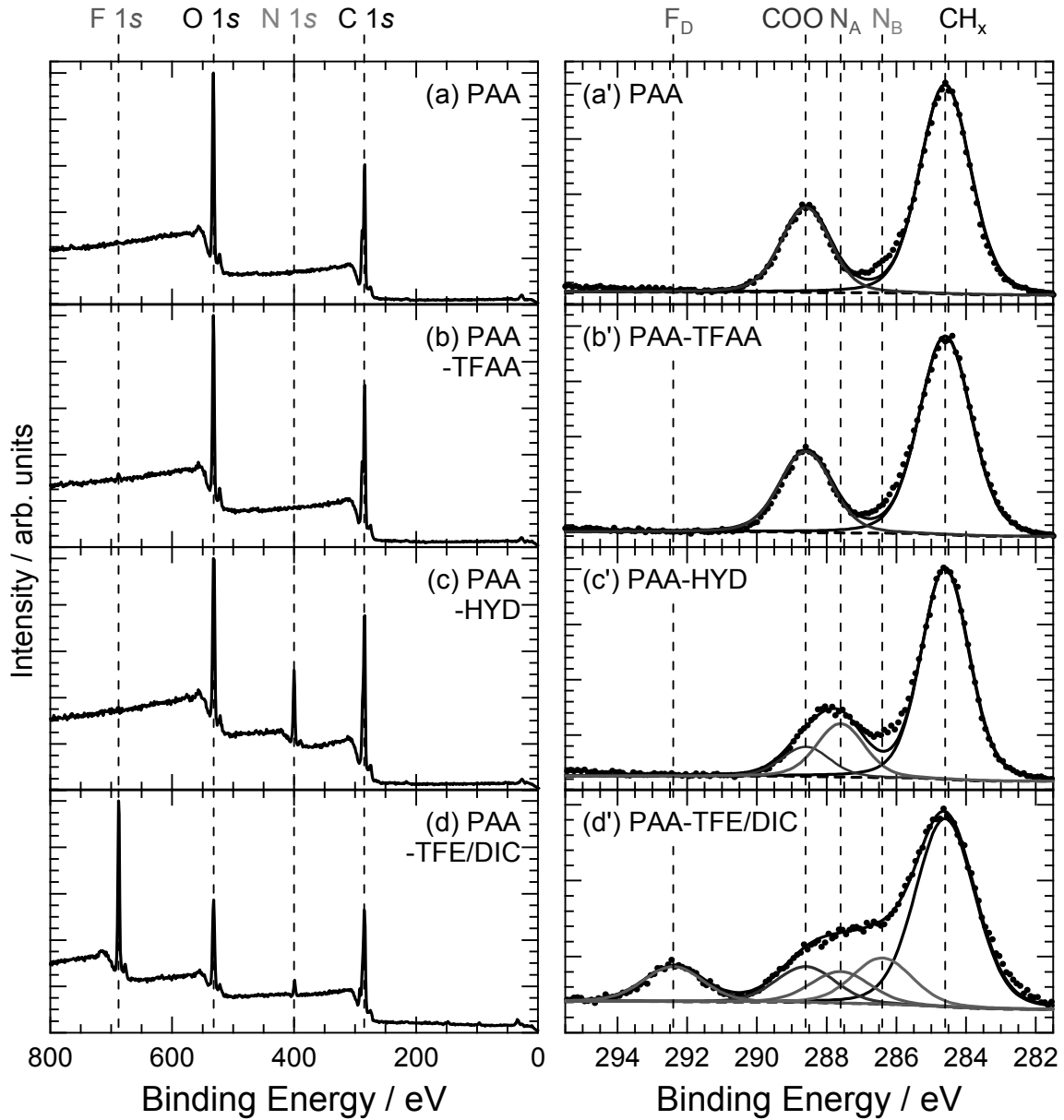


Fig. 24. (a-d) Survey and (a'-d') C 1s spectra of an as-prepared and derivatized PAA films.

ルギー軸較正は、絶縁性である高分子試料に対しては、従来の経験的知見に基づいて、炭化水素メインピーク (CH_x) を 284.6 eV とした[56-58]. Tables 4-6 にそれぞれ, Figs. 22-24 の各分離波形成成分比を示す. これらの結果を踏まえると, 各官能基および反応試薬の組み合わせに対して, Figs. 25-27 のような化学反応が示される. 以下, これら反応の詳細を説明していく.

まず, 各官能基と TFAA との反応について考察する. Fig. 22(b)に示すように, OH 基は TFAA と反応して, その survey スペクトル上には非常に強い F 1s 成分が現れる. 同(b')の C 1s スペクトル上には, カルボキシル (COO) 基成分およびフッ素関連と考えられる高結合エネルギー成分 (F_A) が現れる(「COO」と表記したのは, COOH 基だけではなく, そのエステル (COOR) 基も含むため). 同(a')の未処理薄膜のスペクトルにおいて OH 基に同定された成分が, TFAA との反応によって少し正にシフトしていることが見受けられた. 炭素原子と水素原子の電気陰性度を比較すると (2.5 と 2.1) [126], 炭素原子の方がわずかに大きい. C-O-H と C-O-C の構造を単純に比較すると, 後者の等価な炭素原子の方が前者よりも酸素原子に電子を引かれやすくなることから, この炭素原子は, OH 基に結合した炭素原子よりも少し電気陽性となったエーテル (COC) 結合炭素原子を示していると考えられる. Table 4 より, これら C 1s スペクトル上の 3 つの成分強度はほぼ等しいことから, F_A はトリフルオロメチル基のピークと同定され, OH 基は TFAA と Fig. 25(a)のように反応して, 結果的にトリフルオロ酢酸エステルを生成すると考えられる[106].

C=O 基と TFAA が反応すると, Fig. 23(b')に示すように, C 1s スペクトル上に OH 基, COO 基, およびフッ素関連と考えられる F_C 成分が新たに生成し, 一方で C=O 基強度は減少していることがわかる. TFAA が酸であることを踏まえると, Fig. 25(b)に示すように, C=O 基は酸触媒下ケト-エノール互変異性[127]に基づいてエノール ($\text{R}=\text{C}-\text{OH}$) 基に変異し, これが TFAA と反応することによって, OH 基の場合と同様にトリフルオロ酢酸エステルを生成すると考えられる. F_C 成分は, OH 基の場合と同様に, トリフルオロメチル基と同定される.

COOH 基と TFAA 基が反応すると, Fig. 24(b)に示すように, その survey スペクトル上に F 1s 成分の痕跡が観測される. しかしながら, 同(b')の C 1s スペクトル上には変化が見受けられない. したがって

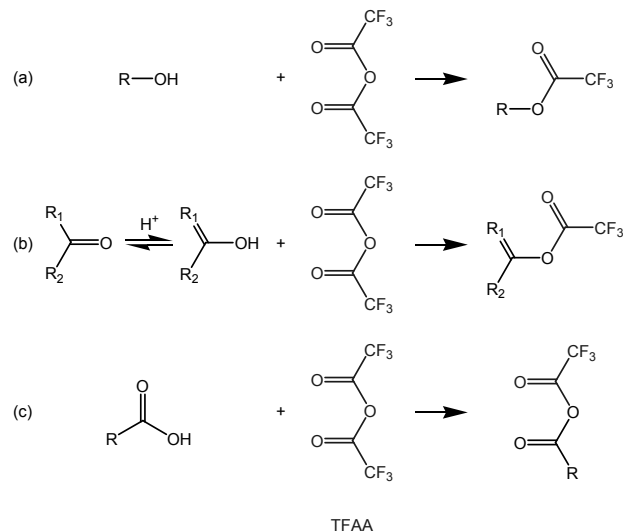


Fig. 25. Derivatization reaction schemes with TFAA for the (a) OH, (b) C=O, and (c) COOH groups.

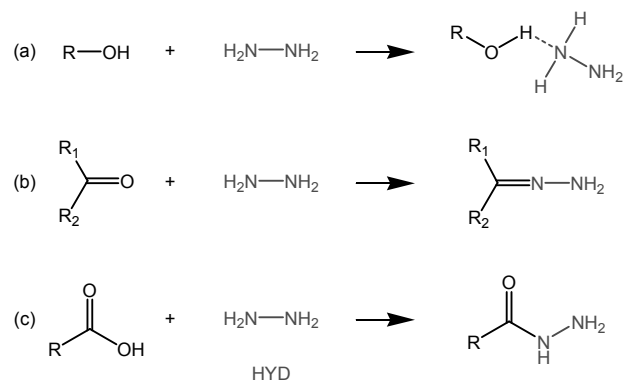


Fig. 26. Derivatization reaction schemes with HYD for the (a) OH, (b) C=O, and (c) COOH groups.

COOH 基と TFAA の間では, 極少量ではあるが, Fig. 24(c)に示すような酸無水物の交換反応が生じていると示唆される.

次に, 各官能基と HYD との反応について考察する. OH 基と HYD が反応すると, Fig. 22(c)に示すように, その survey スペクトル上にわずかな N 1s 成分が観測される. しかしながら同(c')の C 1s スペクトル上には, 窒素関連成分の新規形成は見受けられない. したがって, HYD の窒素は炭素と直接結合を形成していないことが示唆される. この反応は Fig. 26(a)に示すように, OH 基の水素と HYD の窒素との間の水素結合形成と考えられる.

C=O 基と HYD が反応すると, Fig. 23(c)に示すように, その survey スペクトル上に N 1s 成分の顕著な増大が観測される. 同(c')の C 1s スペクトルに目を

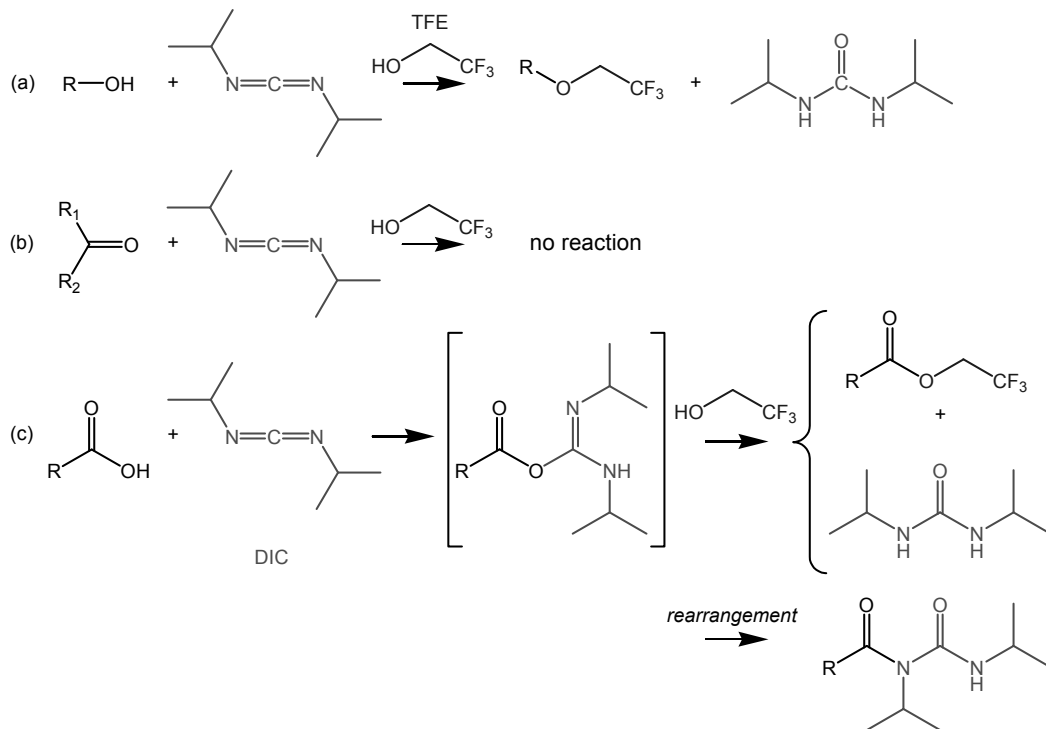


Fig. 27. Derivatization reaction schemes with TFE/DIC for the (a) OH, (b) C=O, and (c) COOH groups.

向けると、同(a')の反応前のスペクトルと比較して、高結合エネルギー側になだらかに裾を引いていることがわかる。これはC=O基成分の減少および窒素関連成分(N_B)の増大と考えられる。反応はFig. 26(b)に示すように、ヒドラゾン(C=N-NH₂)の生成であると考えられる[113]。 N_B はヒドラゾノ基(C=N-NH₂)と同定される。

COOH基とHYD基が反応すると、Fig. 24(c)に示すように、C=O基の場合と同様に、そのsurveyスペクトル上にN 1s成分の顕著な増大が観測される。同(c')のC 1sスペクトル上では、COO基成分の減少および窒素関連成分($N_A(N_{A2})$)の増大が見受けられる。この窒素関連成分は、先にFig. 23(c)に示したC=O基の場合の窒素成分ヒドラゾノ基(C=N-NH₂, 286.4 eV)よりも高結合エネルギー側(287.6 eV)に位置していることから、該当炭素原子はより電気陽性を帯びていると示唆される。したがって、COO基はHYDと、Fig. 26(c)に示すような反応をして、ヒドラジド(C(=O)-NH-NH₂)を生成すると考えられる。ヒドラジノ基の炭素原子は、電気陰性度の大きい窒素ならびに酸素が共に結合していることから、ヒドラゾノ基の場合よりも電気陽性を帯びていると考えられ、 N_{A2} 成分はヒドラジノ基と同定される。

最後に、各官能基とTFE/DICとの反応について考察する。これはDIC、TFEと2段階の反応を踏むた

めに機構が複雑になる。そこでまず、主ターゲットであるCOOH基との反応から考察する。Fig. 24(d)に示すように、COOH基は本反応によって、そのsurveyスペクトル上に強いF 1sと弱いN 1s成分が現れる。同(d)のC 1sスペクトル上には、減少したCOO基成分の他に1つのフッ素関連成分(F_D)と2つの窒素関連成分($N_A(N_{A3})$, $N_B(N_{B2})$)が現れる。反応機構は、Fig. 27(c)に示すものと考えられる。まず、COOH基はDICと反応し、「O-アシルイソ尿素」中間体を生成する。アシル基は「R-C(=O)-」を指し、「O-」はイソ尿素の酸素がアシル基に結合していることを示す。 N_{A3} および N_{B2} は、それぞれカルバミド基(O-C(=N)-NH)およびアミノ基(C-NHR)を示す。このとき N_{A3}/N_{B2} 比は1:2なるはずであるが、実験値は0.09/0.13=0.69と若干ずれる。この理由は続く反応に因る。O-アシルイソ尿素中間体はTFEと反応して、トリフルオロエチルカルボン酸エステルおよびN,N'-ジイソプロピル尿素を生成する[106,128]。しかしながらこの中間体は、転位反応を起こして安定なN-アシル尿素を形成する。このとき、N-アシル基(R-C(=O)-N)はC 1sスペクトル上で N_{A3} 成分として観測される。この存在が、 N_{A3}/N_{B2} 比を1:2からわずかにずらして、若干 N_{A3} 成分を多くするものと考えられる。

TFE/DIC と C=O 基および OH 基との反応に目を向けてみる. C=O 基との反応においては, Fig. 23(d) および(d')に示すように, 窒素およびフッ素関連成分は全く観測されなかった. したがって Fig. 27(b)に示すように, C=O 基は TFE/DIC とは反応しないことが示唆される. OH 基に関しては, Fig. 22(d)に示すように, その survey スペクトル上に小さい F 1s および N 1s 成分が現れる. 同(d')の C 1s スペクトルにおいても, フッ素 (F_B) および窒素 (N_A) 関連成分が示される. 以上の結果より, OH 基は COOH 基よりも弱い酸であるものの, わずかながらも Fig. 27(a)に示す反応が進行するものと考えられる.

さて, 以上で反応式が全て揃えられたので, 続いてこれらを元にして反応量を求めていく. ある単一表面官能基 *g* を有する高分子標準薄膜に対する, ある誘導体化反応 *d* の反応率 (標準反応率) を $R_{d/g}^{\circ}$ とする (これまでの章では, XPS 分析深さを同文字 *d* で表記したが, 混乱なきよう). 反応 *d* でもたらされた薄膜上の誘導体基量を Q_d° , 標準薄膜上の表面官能基 *g* の量を G_g° とすると, (10)式に示すような関係が得られる. なお, 「[∘]」は標準状態を表す.

$$\begin{cases} R_{d/g}^{\circ} = \frac{Q_d^{\circ}}{G_g^{\circ}} \\ Q_d^{\circ} = \frac{[\text{der}]}{[\text{C}]_{\text{Film,der}}} \\ G_g^{\circ} = \frac{1}{n_o} \times \frac{[\text{O}]_{\text{Film,as}}}{[\text{C}]_{\text{Film,as}}} \end{cases} \quad (10)$$

ここで, [der]および[C]_{Film,der}は誘導体化薄膜上の誘導体基および炭素原子数, [O]_{Film,as}および[C]_{Film,as}は標準薄膜上の酸素原子および炭素原子数, そして *n_o* は一表面官能基あたりの酸素原子数 (OH 基ならびに C=O 基は 1, COOH 基は 2) である.

続いて, 中山らの考察[114]に倣って, TFAA, HYD および TFE/DIC を用いた反応における Q_d° (それぞれ Q_{TFAA}° , Q_{HYD}° , $Q_{\text{TFE/DIC}}^{\circ}$) を求めていく.

Fig. 25 にまとめた TFAA に関する反応では, いずれの場合においても, 2つの炭素原子と3つのフッ素原子が導入される. すなわち Q_{TFAA}° は, 次の(11)式のように表される.

$$Q_{\text{TFAA}}^{\circ} = \frac{[\text{der}]}{[\text{C}]_{\text{Film,der}}} = \frac{\frac{1}{3} \times [\text{F}]}{[\text{C}] - 2 \times [\text{der}]} = \frac{\frac{1}{3} \times [\text{F}]}{[\text{C}] - 2 \times \frac{[\text{F}]}{3}} = \frac{[\text{F}]}{3[\text{C}] - 2[\text{F}]} \quad (11)$$

[F]および[C]はそれぞれ, フッ素および炭素原子数を表す.

Fig. 26 にまとめた HYD に関する反応では, いずれの場合においても2つの窒素原子が導入される. すなわち Q_{HYD}° は, 次の(12)式のように表される.

$$Q_{\text{HYD}}^{\circ} = \frac{\frac{1}{2} \times [\text{N}]}{[\text{C}]} = \frac{[\text{N}]}{2[\text{C}]} \quad (12)$$

[N]は窒素原子数を表す.

最後に Fig. 27 にまとめた TFE/DIC に関する反応では, 無反応の C=O 基を除いて, フッ素主反応物に関しては3つのフッ素原子と2の炭素原子, 窒素副反応物に関しては7つの窒素原子と2つの炭素原子が導入される. すなわち $Q_{\text{TFE/DIC}}^{\circ}$ は, 次の(13)式のように表される.

$$Q_{\text{TFE}}^{\circ} = \begin{cases} \frac{\frac{1}{3} \times [\text{F}]}{[\text{C}] - 2 \times [\text{C}]_m - 7 \times [\text{C}]_b} = \frac{\frac{1}{3} \times [\text{F}]}{[\text{C}] - 2 \times \frac{[\text{F}]}{3} - 7 \times \frac{[\text{N}]}{2}} = \frac{2[\text{F}]}{6[\text{C}] - 4[\text{F}] - 21[\text{N}]} \\ 0 \quad (\text{for C} = \text{O}) \end{cases} \quad (\text{for OH and COOH}) \quad (13)$$

Table 7. List of standard reactivities of the surface functional groups ($R_{d/g}^{\circ}$'s) for the derivatization reactions with TFAA, HYD, and TFE/DIC.

$R_{d/g}^{\circ}$'s(%)	PVA(OH)	PVMK(C=O)	PAA(COOH)
TFAA	131±9	35±5	3±0
HYD	6±0	41±2	39±3
TFE/DIC	4±1	0	85±12

$[C]_m$ および $[C]_b$ はそれぞれ、主反応物 (main product) および副反応物 (by-product) 中の炭素原子数を表す。以上の式(10)-(13)を用いて求めた $R_{d/g}^{\circ}$ 値を Table 7 に示す。 $R_{TFAA/OH}^{\circ}$ が 100%を超えてしまったが、これは標準試料上の OH 基が十分に反応したために、下地の炭素原子がフッ素原子に覆われてその XPS 信号強度が減少したためと考えられる。反応が複雑な $R_{TFE/COOH}^{\circ}$ は分散が大きくなった。副反応である $R_{TFAA/C=O}^{\circ}$ および $R_{HYD/COOH}^{\circ}$ の値は大きくなったことから、官能基量分析には副反応の影響が大きいことが予想される。

以上で表面官能基標準試料の分析を終えて、ようやく DLC 薄膜表面官能基の定量分析に入る。DLC 薄膜表面には、これまで述べてきた3種の酸素表面官能基が任意の割合で混在していることは想像に難くない。誘導体化反応 d によって DLC 薄膜表面に導

Table 8. List of concentrations of the derivatized groups (Q_d 's) on the ID-DLC and Ox-ID-DLC films derivatized with TFAA, HYD, and TFE/DIC

Q_d (%)	ID-DLC	Ox-ID-DLC
TFAA	1.1±0.1	1.4±0.3
HYD	2.0±0.2	2.9±0.6
TFE/DIC	0.6±0.0	1.4±0.4

入された誘導体化基の総量を Q_d とすると、これは次の式(14)で表される。

$$Q_d = \sum_g R_{d/g}^{\circ} G_g \quad (14)$$

ここで G_g は DLC 薄膜上のある表面官能基 g の量である。

ID-DLC およびこれを湿式酸化処理した (Ox-ID-DLC) 薄膜の、誘導体化後の survey スペクトルを Fig. 28 に示す。これらの結果を用いてそれぞれの Q_d を、 Q_d° と同様に求めた結果を Table 8 に示す。いずれの場合においても Q_d は小さくなったことから、ID-DLC 薄膜表面は元来安定であることが示唆される。

いよいよ式(14)を解いて、それぞれの G_g 値、すなわち各表面官能基量を求めていく。式(14)は、式(15)のように行列表記することができる。

$$\mathbf{Q} = \mathbf{R}^{\circ} \mathbf{G} \quad (15)$$

ここで、

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} Q_{TFAA} \\ Q_{HYD} \\ Q_{TFE} \end{bmatrix}, \mathbf{R}^{\circ} = \begin{bmatrix} R_{TFAA/OH}^{\circ} & R_{TFAA/C=O}^{\circ} & R_{TFAA/COOH}^{\circ} \\ R_{HYD/OH}^{\circ} & R_{HYD/C=O}^{\circ} & R_{HYD/COOH}^{\circ} \\ R_{TFE/OH}^{\circ} & R_{TFE/C=O}^{\circ} & R_{TFE/COOH}^{\circ} \end{bmatrix}, \mathbf{G} = \begin{bmatrix} G_{OH} \\ G_{C=O} \\ G_{COOH} \end{bmatrix}$$

である。 \mathbf{Q} の行は誘導体化反応の種類を示す。 \mathbf{R}° の行は誘導体化反応の種類、列は官能基の種類を示す。 \mathbf{G} の行は官能基の種類を示す。

式(16)に示すように、逆行列 $\mathbf{R}^{\circ-1}$ を用いると、 \mathbf{G} を求めることができ、副反応の影響を考慮した表面官能基の定量分析を行うことができる。

$$\mathbf{G} = \mathbf{R}^{\circ-1} \mathbf{Q} \quad (16)$$

本計算法を ID-DLC および Ox-ID-DLC 薄膜に適用した結果を、 Table 9 に示す。どちらの場合も OH 基が負の値を示した。これは、OH 基の存在を仮定し

たことが間違っていることを示唆している。そこで、OH 基の項を省いた 2×2 行列で解いた結果を、 Table 10 に示す。OH 基の存在を仮定した場合と結果的に数値に変化はないものの、どちらの薄膜においても C=O 基が支配的であることがわかる。

湿式酸化処理による官能基の増加量は、COOH 基が 0.9%だったのに対して、C=O 基は 2.3%と 2.5 倍も大きくなった。これは Fig. 29 のように説明できる。酸化処理によって、酸素官能基は OH, C=O, COOH の順に酸化されていく。単純に考えれば、最も酸化数の大きい COOH 基が支配的となるはずであるが、実験結果は中途の C=O 基が支配的であることを示

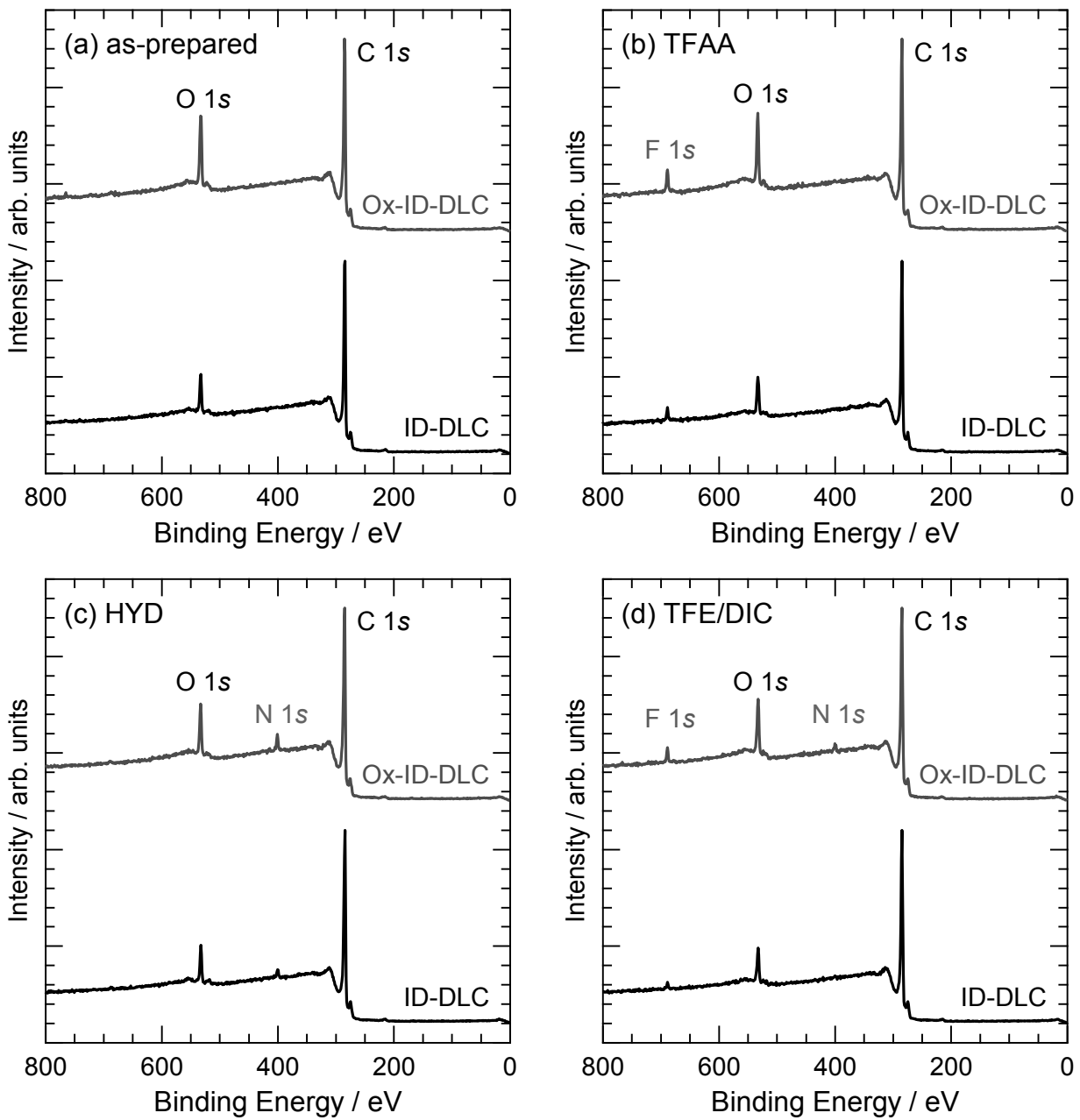


Fig. 28. Survey spectra of an ID-DLC film and an Ox-ID-DLC film: (a) as-prepared, (b) TFAA-derivatized, (c) HYD-derivatized, and (d) TFE/DIC-derivatized films.

Table 9. List of concentrations of the surface functional groups (G_g 's) on the DLC and Ox-ID-DLC films

G_g (%)	ID-DLC	Ox-ID-DLC
OH	-0.3	-0.5
C=O	4.2	5.6
COOH	0.7	1.6

Table 10. List of concentrations of the surface functional groups (G_g 's) on the DLC and Ox-ID-DLC films without considering the presence of the OH group

G_g (%)	ID-DLC	Ox-ID-DLC
OH	-	-
C=O	4.2	5.5
COOH	0.7	1.6

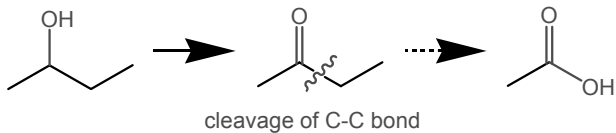


Fig. 29. Oxidation steps of the oxygen-related surface functional groups on the ID-DLC film. The C=O group requires the cleavage of carbon-carbon bonds to change into the COOH group.

している。これは C=O 基から COOH 基へと変換される際に、C-C 結合の切断を伴うためだと考えられる。この障壁が比較的高いため、C=O 基から COOH 基への変換量は抑制されるものと考えられる。

以上、GCD 法を用いることによって、DLC 表面の複数の酸素表面官能基を定量分析することができる。簡単な数学処理を施すことによって、誘導体化反応の副反応の影響を考慮した、より精度の高い分析を行うことができる。

9. まとめ

DLC 薄膜の C 1s XPS スペクトル解析を行うことによって、その化学構造について議論した。ID-DLC 薄膜の C 1s AR-XPS スペクトルは、解析関数に Doniach-Sunjić (DŠ) 関数を用いることによって、「表面/バルク層」二層構造モデルに基づく 4 つの成分から構成されることが示された。続いて、水素導入量の異なる UBMS-DLC 薄膜の C 1s スペクトル解析を同様に行うことによって、その 4 成分は、「C-C sp^3 炭素 (283.8 eV), C-C sp^2 炭素 (284.3 eV), C-H sp^2 炭素 (284.8 eV) および C-H sp^3 炭素 (285.3 eV)」となることが示された。この解析結果は、両 DLC 薄膜の ERD 測定による水素量深さ分布に対応することによって支持される。本解析法によって、XPS を用いて DLC 薄膜の sp^2 炭素・ sp^3 炭素・水素比が検討できることが示される。

他方、気相化学誘導体化 (GCD) 法を用いることによって、DLC 薄膜表面の酸素官能基の定量分析を行った。従来の手法では誘導体化副反応を考慮しえなかったが、今回副反応を子細に検討し、さらに簡単な数学的処理を用いることによって、副反応の影響を考慮したより定量性の高い表面官能基分析法が示される。

最後に、内殻 XPS スペクトル解析は局所構造解析であり、対象物質の結晶構造には依存しないことから、今回の DLC に関する一連の解析結果は、フラーレン、ナノチューブ、グラフェン、炭素繊維などの他の炭素材料へも適用できるものと考えられる。

我々の炭素材料解析はまだ端緒に着いたばかりで課題はまだ山積しているが、我々の成果が今後の炭素材料解析の発展に少しでも寄与することができたら幸甚である。

10. 謝辞

本一連の研究に関して、共同研究者である広島大学 大学院先端物質科学研究科 量子物質科学専攻 鈴木仁准教授、坂上弘之助教、同放射光科学研究センター 島田賢也教授、ならびにトーヨーエテック株式会社 中谷達行博士、岡本圭司博士に謝意を表す。一連の実験にご尽力いただいた卒業生諸氏、元光邦彦氏、本山裕彬氏、寺山彰氏に謝意を表す。

11. 参考文献

- [1] S. Aisenberg and R. Chabot, *J. Appl. Phys.*, **42**, 2953 (1971).
- [2] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R* **37**, 129 (2002).
- [3] T. Nakatani, K. Okamoto, A. Araki, T. Washimi, *New Diamond Front. Carbon Technol.*, **16**, 187 (2006).
- [4] F. Z. Cui and D. J. Li, *Surf. Coat. Technol.* **131**, 481 (2000).
- [5] A. Grill, *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 166 (2003).
- [6] R. Hauert, *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 583 (2003).
- [7] T. Nakatani, K. Okamoto, I. Omura, S. Yamashita, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **20**, 221 (2007).
- [8] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, T. Akamatsu, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1639 (1988).
- [9] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, T. Akamatsu, *J. Appl. Phys.* **64**, 6464 (1988).
- [10] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, T. Akamatsu, *Solid State Commun.*, **66**, 1177 (1988).
- [11] M. Yoshikawa, K. Iwagami, T. Matsunobe, N. Morita, Y. Yamaguchi, Y. Izumi, J. Wagner, *Phys. Rev. B* **69**, 045410 (2004).
- [12] A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **61**, 14095 (2000).
- [13] A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **64**, 075414 (2001).
- [14] A. C. Ferrari, *Diamond Relat. Mater.*, **11**, 1053 (2002).
- [15] A. C. Ferrari and J. Robertson, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **362**, 2477 (2004).
- [16] ただし紫外光励起ラマン分光においては、「T バンド」という sp^3 炭素に由来するピークが 1060 cm^{-1} 付近に観測される (A. C. Ferrari and J.

- Robertson, *Phys. Rev. B* **64**, 075414 (2001)). しかしながらラマン分光は定量分析法ではないので、一般に sp^2/sp^3 炭素原子数比を定量することは難しい。
- [17] D. Briggs and M. P. Seah (Eds.), *Practical Surface Analysis: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Vol. 1*, 2nd ed., Wiley, Chichester, UK (1990).
- [18] 表面分析 -基礎と応用-, D. ブリッグス, M. P. シーア編 アグネ承風社 (1990).
- [19] 高萩隆行, 新高分子実験学 7 -高分子の構造(3) 分子分光法-, Vol. 7, 高分子学会編, p. 377 共立出版 (1996).
- [20] X線光電分光法, 日本表面科学会編 丸善 (1998).
- [21] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principle and Applications*, 3rd ed., Springer-Verlag, Berlin (2003).
- [22] S. Takabayashi, K. Motomitsu, T. Takahagi, A. Terayama, K. Okamoto, T. Nakatani, *J. Appl. Phys.* **101**, 103542 (2007).
- [23] 鷹林将, 高萩隆行, 岡本圭司, 中谷達行, 特許第 5099824 号 (2012)
- [24] S. Takabayashi, K. Okamoto, K. Motomitsu, A. Terayama, T. Nakatani, H. Sakaue, H. Suzuki, T. Takahagi, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 2666 (2008).
- [25] 鷹林将, 高萩隆行, 島田賢也, 岡本圭司, 中谷達行, 特開 2009-063325 (2007)
- [26] S. Takabayashi, K. Okamoto, K. Shimada, K. Motomitsu, H. Motoyama, T. Nakatani, H. Sakaue, H. Suzuki, T. Takahagi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 3376 (2008).
- [27] 鷹林将, 岡本圭司, 中谷達行, 坂上弘之, 高萩隆行, 炭素, **235**, 280 (2008).
- [28] S. Takabayashi, K. Okamoto, T. Nakatani, H. Sakaue, T. Takahagi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 092304 (2009).
- [29] S. Takabayashi, K. Okamoto, H. Sakaue, T. Takahagi, K. Shimada, T. Nakatani, *J. Appl. Phys.* **104**, 043512 (2008).
- [30] S. Takabayashi, K. Okamoto, H. Motoyama, T. Nakatani, H. Sakaue, T. Takahagi, *Surf. Interface Anal.*, **42**, 77 (2010).
- [31] 鷹林将, 坂上弘之, 高萩隆行, 岡本圭司, 中谷達行, 特開 2011-69725 (2011)
- [32] P. H. Citrin, G. K. Wertheim, Y. Baer, *Phys. Rev. B* **27**, 3160 (1983).
- [33] P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, **18**, 1049 (1967).
- [34] G. D. Mahan, *Phys. Rev.*, **163**, 612 (1967).
- [35] S. Doniach and M. Šunjić, *J. Phys. C* **3**, 285 (1970).
- [36] W. Heitler, *Quantum Theory of Radiation*, 3rd ed., Oxford University Press, Oxford (1954).
- [37] ハイトラー, 輻射の量子論 吉岡書店 (1958).
- [38] K. C. Prince, I. Ulrych, M. Peloi, B. Ressel, V. Chab, C. Crotti, C. Comicioli, *Phys. Rev. B* **62**, 6866 (2000).
- [39] T. Balasubramanian, J. N. Andersen, L. Wallden, *Phys. Rev. B* **64**, 205420 (2001).
- [40] R. A. P. Smith, C. W. Armstrong, G. C. Smith, P. Weightman, *Phys. Rev. B* **66**, 245409 (2002).
- [41] J. F. Morar, F. J. Himpsel, G. Hollinger, J. L. Jordan, G. Hughes, F. R. McFeely, *Phys. Rev. B* **33**, 1340 (1986).
- [42] K. Bobrov, G. Comtet, G. Dujardin, L. Hellner, P. Bergonzo, C. Mer, *Phys. Rev. B* **63**, 165421 (2001).
- [43] K. Bobrov, A. Mayne, G. Comtet, G. Dujardin, L. Hellner, A. Hoffman, *Phys. Rev. B* **68**, 195416 (2003).
- [44] J. Diaz, G. Paolicelli, S. Ferrer, F. Comin, *Phys. Rev. B* **54**, 8064 (1996).
- [45] J. Diaz, S. Anders, X. Zhou, E. J. Moler, S. A. Kellar, Z. Hussain, *Phys. Rev. B* **64**, 125204 (2001).
- [46] R. Haerle, A. Pasquarello, A. Baldereschi, *Comput. Mater. Sci.*, **22**, 67 (2001).
- [47] R. Haerle, E. Riedo, A. Pasquarello, A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **65**, 045101 (2002).
- [48] T. Mōri and Y. Namba, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1**, 23 (1983).
- [49] T. Mōri and Y. Namba, *J. Appl. Phys.* **55**, 3276 (1984).
- [50] Y. Namba and T. Mōri, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, 319 (1985).
- [51] Y. Namba, J. Wei, T. Mohri, E. A. Heidarpour, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 36 (1989).
- [52] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **37**, 1 (2005).
- [53] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5**, 4709 (1972).
- [54] A. Proctor and P. M. A. Sherwood, *Anal. Chem.*, **54**, 13 (1982).
- [55] M. Kato, *Phys. Rev. B* **38**, 10915 (1988).
- [56] P. Swift, *Surf. Interface Anal.*, **4**, 47 (1982).

- [57] S. Kohiki and K. Oki, *J. Electron Spec. Relat. Phenom.*, **33**, 375 (1984).
- [58] T. L. Barr and S. Seal, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 1239 (1995).
- [59] M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.*, **14**, 488 (1989).
- [60] C. R. Ginnard and W. M. Riggs, *Anal. Chem.*, **46**, 1306 (1974).
- [61] V. I. Nefedov, Y. V. Salyn, G. Leonhardt, R. Scheibe, *J. Electron Spec. Relat. Phenom.*, **10**, 121 (1977).
- [62] Y. Uwamino, T. Ishizuka, H. Yamatera, *J. Electron Spec. Relat. Phenom.*, **23**, 55 (1981).
- [63] S. Kohiki, *Appl. Surf. Sci.*, **17**, 497 (1984).
- [64] S. Kohiki and K. Oki, *J. Electron Spec. Relat. Phenom.*, **36**, 105 (1985).
- [65] T. Gross, K. Richter, H. Sonntag, W. Unger, *J. Electron Spec. Relat. Phenom.*, **48**, 7 (1989).
- [66] T. Gross, M. Ramm, H. Sonntag, W. Unger, H. M. Weijers, E. H. Adem, *Surf. Interface Anal.*, **18**, 59 (1992).
- [67] T. Gross, A. Lippitz, W. E. S. Unger, A. Lehnert, G. Schmid, *Appl. Surf. Sci.*, **78**, 345 (1994).
- [68] O. Böse, E. Kemnitz, A. Lippitz, W. E. S. Unger, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **358**, 175 (1997).
- [69] W. E. S. Unger, T. Gross, O. Böse, A. Lippitz, T. Fritz, U. Gelius, *Surf. Interface Anal.*, **29**, 535 (2000).
- [70] G. Tsutsui, S. J. Huang, H. Sakaue, S. Shingubara, T. Takahagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 346 (2001).
- [71] R. D. Mansano, M. Massi, L. S. Zambom, P. Verdonck, P. M. Nogueira, H. S. Maciel, C. Otani, *Thin Solid Films*, **373**, 243 (2000).
- [72] M. Massi, H. S. Maciel, C. Otani, R. D. Mansano, P. Verdonck, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **12**, 343 (2001).
- [73] E. Findeisen, R. Feidenhans'l, M. E. Vigild, K. N. Clausen, J. Bindslev Hansen, M. D. Bentzon, J. P. Goff, *J. Appl. Phys.* **76**, 4636 (1994).
- [74] C. Barholm-Hansen, M. D. Bentzon, M. E. Vigild, E. Findeisen, R. Feidenhans'l, J. Bindslev Hansen, *Surf. Coat. Technol.* **68**, 702 (1994).
- [75] M. E. Vigild, E. Findeisen, R. Feidenhans'l, C. Barholm-Hansen, M. D. Bentzon, J. B. Hansen, *J. Appl. Phys.* **79**, 4050 (1996).
- [76] E. Neyts, A. Bogaerts, M. C. M. van de Sanden, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 141922 (2006).
- [77] B. Window and N. Savvides, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 196 (1986).
- [78] B. Window and N. Savvides, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 453 (1986).
- [79] N. Savvides and B. Window, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 504 (1986).
- [80] B. Window and G. L. Harding, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 1277 (1990).
- [81] S. C. Seo, D. C. Ingram, H. H. Richardson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 2856 (1995).
- [82] X. T. Zeng, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 1991 (1999).
- [83] T. L. Barr, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 1677 (1989).
- [84] T. L. Barr, S. Seal, L. M. Chen, C. C. Kao, *Thin Solid Films*, **253**, 277 (1994).
- [85] B. J. Tielsch and J. E. Fulghum, *Surf. Interface Anal.*, **24**, 422 (1996).
- [86] B. J. Tielsch, J. E. Fulghum, D. J. Surman, *Surf. Interface Anal.*, **24**, 459 (1996).
- [87] B. J. Tielsch and J. E. Fulghum, *Surf. Interface Anal.*, **25**, 904 (1997).
- [88] J. B. Metson, *Surf. Interface Anal.*, **27**, 1069 (1999).
- [89] G. K. Wertheim, S. B. Dicenzo, S. E. Youngquist, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 2310 (1983).
- [90] M. Seidl, K. H. Meiwesbroer, M. Brack, *J. Chem. Phys.* **95**, 1295 (1991).
- [91] H. Hovel, B. Grimm, M. Pollmann, B. Reihl, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4608 (1998).
- [92] A. Tanaka, Y. Takeda, T. Nagasawa, S. Sato, *Phys. Rev. B* **67**, 113315 (2003).
- [93] A. Tanaka, Y. Takeda, T. Nagasawa, H. Sasaki, Y. Kuriyama, S. Suzuki, S. Sato, *Surf. Sci.* **532**, 281 (2003).
- [94] A. Tanaka, Y. Takeda, T. Nagasawa, K. Takahashi, *Solid State Commun.*, **126**, 191 (2003).
- [95] A. Tanaka, Y. Takeda, M. Imamura, S. Sato, *Phys. Rev. B* **68**, 195415 (2003).
- [96] Y. Negishi, K. Nobusada, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5261 (2005).
- [97] W. M. Lau, L. J. Huang, I. Bello, Y. M. Yiu, S. T. Lee, *J. Appl. Phys.* **75**, 3385 (1994).
- [98] W. M. A. Bik and F. H. P. M. Habraken, *Rep. Prog. Phys.*, **56**, 859 (1993).
- [99] D. K. Avasthi and W. Assmann, in *Ion Beam Analysis of Surfaces and Interfaces of Condensed Matter Systems*, edited by P. Chakraborty, pp. 137, Nova Science Publishers Hauppauge, New York (2003)

- [100] K. Kimura, K. Nakajima, H. Imura, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **140**, 397 (1998).
- [101] K. Shimada, M. Arita, T. Matsui, K. Goto, S. Qiao, K. Yoshida, M. Taniguchi, H. Namatame, T. Sekitani, K. Tanaka, H. Yoshida, K. Shirasawa, N. Smolyakov, A. Hiraya, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467**, 504 (2001).
- [102] K. Shimada, M. Arita, Y. Takeda, H. Fujino, K. Kobayashi, T. Narimura, H. Namatame, M. Taniguchi, *Surf. Rev. Lett.*, **9**, 529 (2002).
- [103] H. Sakaue, Y. Katsuda, S. Konagata, S. Shingubara, T. Takahagi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 1010 (1996).
- [104] T. Takahagi and A. Ishitani, *Carbon*, **22**, 43 (1984).
- [105] W. M. Riggs and D. W. Dwight, *J. Electron Spec. Relat. Phenom.*, **5**, 447 (1974).
- [106] D. S. Everhart and C. N. Reilley, *Anal. Chem.*, **53**, 665 (1981).
- [107] R. A. Dickie, J. S. Hammond, J. E. De Vries, J. W. Holubka, *Anal. Chem.*, **54**, 2045 (1982).
- [108] T. Takahagi and A. Ishitani, *Carbon*, **26**, 389 (1988).
- [109] D. S. Everhart and C. N. Reilley, *Surf. Interface Anal.*, **3**, 126 (1981).
- [110] D. S. Everhart and C. N. Reilley, *Surf. Interface Anal.*, **3**, 258 (1981).
- [111] J. S. Hammond, *Polym. Prepr.*, **21**, 149 (1980).
- [112] L. J. Gerenser, J. F. Elman, M. G. Mason, J. M. Pochan, *Polymer*, **26**, 1162 (1985).
- [113] J. M. Pochan, L. J. Gerenser, J. F. Elman, *Polymer*, **27**, 1058 (1986).
- [114] Y. Nakayama, T. Takahagi, F. Soeda, K. Hatada, S. Nagaoka, J. Suzuki, A. Ishitani, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **26**, 559 (1988).
- [115] Y. Nakayama, F. Soeda, A. Ishitani, *Carbon*, **28**, 21 (1990).
- [116] M. R. Alexander and F. R. Jones, *Carbon*, **33**, 569 (1995).
- [117] H. Kondo and Y. Nishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1405 (2007).
- [118] L. A. Langley, D. E. Villanueva, D. H. Fairbrother, *Chem. Mater.*, **18**, 169 (2006).
- [119] L. A. Langley and D. H. Fairbrother, *Carbon*, **45**, 47 (2007).
- [120] E. Jacobi, H. Schutzenberg, R. C. Schulz, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 397 (1980).
- [121] K. Weisskopf and G. Meyerhoff, *Polymer*, **24**, 72 (1983).
- [122] A. Holländer, F. Pippig, M. Dubreuil, D. Vangeneugden, *Plasma Process. Polym.*, **5**, 345 (2008).
- [123] F. Pippig, S. Sarghini, A. Holländer, S. Paulussen, H. Terry, *Surf. Interface Anal.*, **41**, 421 (2009).
- [124] T. Takahagi, Y. Nakayama, F. Soeda, A. Ishitani, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1451 (1990).
- [125] D. R. Baer, M. H. Engelhard, A. S. Lea, L. V. Saraf, *J. Vac. Sci. Technol. A* **23**, 1740 (2005).
- [126] 理化学辞典, 第5版, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋, 岩村秀, 佐藤文隆, 久保亮五編 岩波書店 (1998).
- [127] R. T. Morrison and R. N. Boyd, *Organic Chemistry*, 6th. ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey (1992).
- [128] T. Iwasawa, P. Wash, C. Gibson, J. Rebek Jr., *Tetrahedron*, **63**, 6506 (2007).