

(論文)

## AES-REELSを用いた炭素材料の局所構造解析技術

The Application of AES-REELS in the Study of the Chemical Bonding State and Structural Analysis of Carbon Materials



渡部 孝\*(理博)

Dr. Takashi Watanabe

AES-REELS is a method used for the structural analysis and/or the chemical bonding state analysis of material surfaces. The average structural information for 50-100  $\mu\text{m}$  of the sample surface to a depth of 10nm or less can be obtained by this technique and the data is almost the same as that yielded by the SR-XAFS method. Experimental results for three kinds of Diamond Like Carbon (DLC) films, each with a different deposition process, showed that AES-REELS could effectively be used to correlate the film hardness and the film structure.

まえがき = 一般に EELS (Electron energy loss spectroscopy) は、透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission electron microscope) 付属の検出器を用いた透過法 TEELS (Transmission electron energy loss spectroscopy) が普及している<sup>1)</sup>。この手法は試料を 100nm 程度に薄片化して高エネルギー (200kV) で加速された電子を透過させ、散乱電子のエネルギー損失の分布と収量を観測する。この場合、ナノスケールで場所を選別して測定が可能となる反面、電流密度が高いことにより起こされる電子線損傷が問題となるケースがある<sup>2)</sup>。

一方、反射法による EELS は REELS (Reflection electron energy loss spectroscopy) と呼ばれ、材料の表面から深さ 10nm 以下の状態分析、構造解析にはこちらの手法が適している。数百 ~ 1500eV という低加速電圧の電子ビームを試料表面 50 ~ 100  $\mu\text{m}$  に照射し、表面で非弾性散乱された電子のエネルギー分布と強度を計測する。電子線損傷やチャージアップの影響を受けにくいという特徴がある<sup>3)4)</sup>。

AES 装置 (アルバックファイ : SAM4300) にエネルギー分解能 5meV という高分解能な静電半球型アナライザ (OMICRON : EA125) を取付け、0.1 ~ 0.2eV という高エネルギー分解能の EELS スペクトルが取得可能な装置 (AES-REELS) を、2003 年 4 月に独自に開発した。

本分析技術は機能材料表面の解析に適しており、分子軌道計算や光電子多重散乱理論計算と組み合わせることにより、試料中着目元素の化学結合状態分析、原子・分子スケールの局所構造解析の強力なツールとなる。即ち、シンクロトロン放射光 (SR : Synchrotron radiation) を用いた X 線吸収分光法<sup>5)</sup> (SR-XAFS : X-ray absorption fine structure) の代用となる評価技術といえることができる。

SR-XAFS は極めて有用な構造解析・化学状態分析のツ

ールであるが、設備利用上の制約から産業界においては汎用的なツールにはなり難い状況にある。これに対してここで取上げる技術は、ローカルな実験室において手軽にデータが得られる手法である。

本論文では、AES-REELS を摺動部材用 DLC<sup>6)</sup> (Diamond like carbon film) 被覆膜へ応用した例について紹介する。

## 1. EELS の原理

図 1 (a) のようにエネルギー  $E_i$  の一次電子が固体中の原子の内殻を励起し、エネルギー  $E_k$  にある内殻の電子の放出が起きた場合、 $E_i - E_k$  のエネルギーで散乱される電子のエネルギー分布を測定すると、図 1 (b) に示すダイヤモンドのスペクトル例のように、損失ピーク (吸収端) 近傍  $\pm$  数十 eV 程度の領域と高エネルギー損失側数百 eV にわたる領域に微細な振動的変調構造が現れる。前者を ELNES (Electron energy loss near edge structure)、後者を EELFS または EXELFS (Extended electron energy loss fine structure) と呼び、2 つの領域を合わせた領域を EELS と総称する。ELNES は XAFS の XANES (X-ray absorption near edge structure) 領域と等価となり、励起された電子が原子の外殻の空位軌道へ遷移することにより現れる。また、この領域は光電子の運動エネルギーが小さいため、周囲の原子から強い散乱を受ける (図 1 (c) 参照)。このため、多重散乱効果による電子エネルギー損失の変調の影響が、図 1 (d) に示される EELFS 振動スペクトル  $k^2 \cdot (k)$  の振幅と位相へ現れる<sup>3)4)</sup>。

損失端 (吸収端) における真空順位  $E_0$  の位置<sup>7)8)</sup> を正確に求めるためには、分子軌道計算などを用いて詳細な議論をしなければならないが、大別するとフェルミレベル  $E_f$  から  $E_0$  までは原子内の軌道間の遷移に関する情報を含んでおり、分子軌道計算 (ADF<sup>9)</sup>、DV-X 法<sup>10)</sup> な

\* 岡山大学工学部 エレクトロニクス事業部 物理解析部

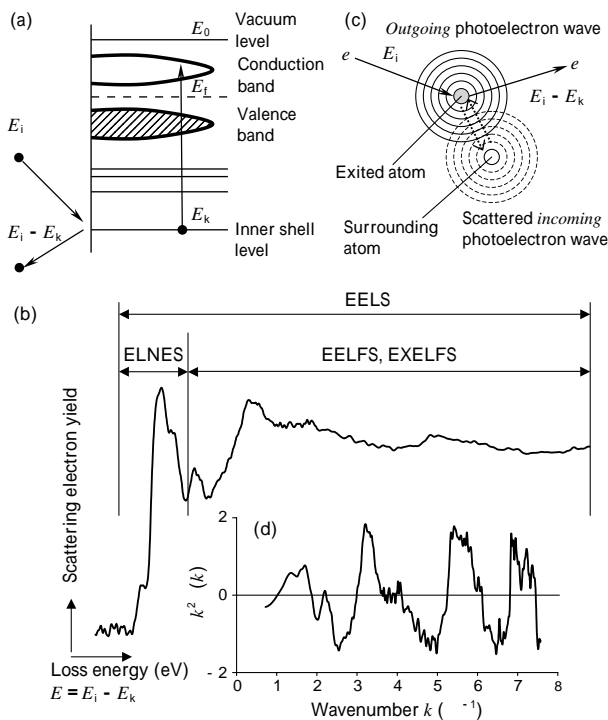


図1 EELSの発生原理とスペクトルの例 (a)内殻励起によるエネルギー損失, (b)ダイヤモンドのEELSスペクトル, (c)内殻励起に伴う光電子の伝搬と散乱, (d)ダイヤモンドのEELFS振動スペクトル $k^2 \cdot (k)$

Fig. 1 Principle of EELS (a)Schematic of the core loss and transition process in EELS, (b)Carbon K-edge EELS spectrum of diamond, (c) Schematic of the photoelectron wave scattering, (d) EELFS oscillation  $k^2 \cdot (k)$  of diamond

ど)によるアプローチで解析が行われることが多い。一方、 $E_0$ より高エネルギー側では光電子の多重散乱理論計算からのアプローチで解析が行われることが多く、例えば、ワシントン大学が発行しているFEFF<sup>11)</sup>計算コードが広く利用されている。しかし、励起状態では軌道がかなり変動しており、 $E_0$ の準位はある幅をもつため、対象試料に応じて適用範囲を選択する必要がある。EELFS領域はELNESに比べて散乱電子の運動エネルギーが大きいため、XAFSのEXAFS<sup>5)</sup>(Extended X-ray absorption fine structure)領域と光電子の多重散乱効果、単一散乱効果による振幅関数、位相関数の変化が現れることにおいて類似と考えられる。EELFSにEXAFS解析技術を適用して、着目原子周りの動径分布関数(RDF: Radial distribution function)を得ることが可能である<sup>3)4)</sup>。

## 2. 装置構成と解析手法

AES-REELS装置の外観と装置断面から見た模式図を、それぞれ写真1、図2に示す。本装置は、パーキン・エルマー社製SAM4300にオミクロン社製EA125高感度・高分解能半球型静電アナライザを装着した当社オリジナルの仕様である。エネルギー分散は0.1~0.2eVで高分解能なSR-XAFSスペクトル並の反射EELSスペクトルが取得可能である。電子銃にLaB<sub>6</sub>を採用し、200~2000Vの印可電圧で加速した電子ビームの直径は試料表面で50μm~150μmとなる。ビーム径はアパーチャで調整する。試料台は試料法線に対して0~90°の範囲で傾斜可能である。スペクトルの横軸(散乱電子のエネルギー, eV)



写真1 AES-REELS装置の外観  
Photo 1 Appearance of AES-REELS

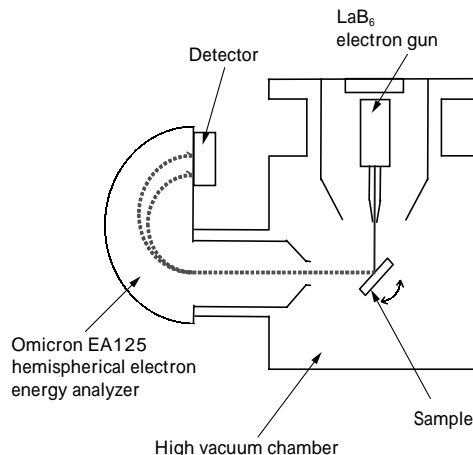


図2 AES-REELS装置の模式図  
Fig. 2 Schematic diagram of AES-REELS

校正は弾性散乱ピーク(ゼロロスピーク)を用いて行う。対象試料の着目元素のコアロスにSR-XAFS解析手法を適用し、バックグラウンド散乱は多項式関数の非線形フィットにより除去する。得られた規格化EELSスペクトルの損失端近傍構造(ELNES)に光電子多重散乱理論計算コード(FEFF8.2),密度汎関数理論計算ソフト(ADF: Amsterdam density function)<sup>9)</sup>,分子軌道計算ソフト(DV-X: Discrete variational X)<sup>10)</sup>によるモデル適合により、化学結合状態分析を行う。また、XAFS解析と同様に、損失端近傍構造ELNESの1次微分・2次微分の変曲点位置を用いて真空準位 $E_0$ を定め、スプライン補間などの手法を用いてEXAFS振動関数 $(k)$ を抽出する。その後、波数 $k$ の重みを付けるなどしてノイズ成分を除外した領域で窓関数を掛け、フーリエ変換により着目原子の周りのRDFを得る。(株)コベルコ科研ではこの一連の解析処理に、IXS<sup>12)</sup>(International XAFS Society)公認のXAFS解析用ソフトウェアモジュールであるWinXAS3.1<sup>13)</sup>とFEFF8.2<sup>11)</sup>, ATOMS3<sup>14)</sup>の組み合わせを採用している。

## 3. AES-REELSの機能材料への応用

### 3.1 DLCの化学結合状態分析

現在、AES-REELSの応用対象としては最も利用頻度が高い炭素系材料について解析例を紹介する。ここでは、エンドミルなどの切削工具類やシリンダなどの自動車部品、ゴルフクラブのヘッドなどスポーツ用品ほか様々な分野で摺動部の保護用被覆膜として用いられてい

表 1 DLC 試料の仕様

Table 1 Specification of DLC sample

Sample	Deposition method	Substrate	Thickness (μm)	H <sub>2</sub> concentration (%)	Hardness (GPa)
DLC1	AIP	HSS (SKH51)	1.0	2.0	about 26
DLC2	UBMS	Cemented carbide	0.2	6.7	about 40
DLC3	UBMS with 20%CH <sub>4</sub>	SUS316	2.0	27	about 15

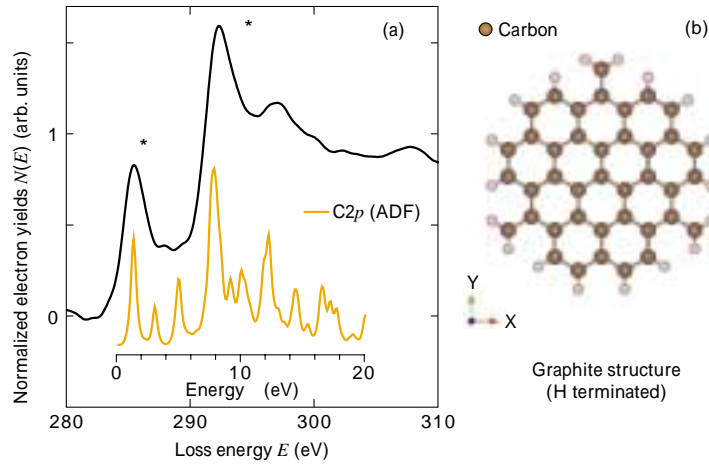


図 3 グラファイトの ELNES と ADF で計算した C<sub>2p</sub> 非占有軌道の DOS の比較 (a) また (b) は計算に用いた水素終端処理を施したクラスターモデル  
Fig. 3 Comparison of ELNES and C<sub>2p</sub> DOS calculated by ADF in graphite (a), (b) Hydrogen terminated cluster structure model of graphite

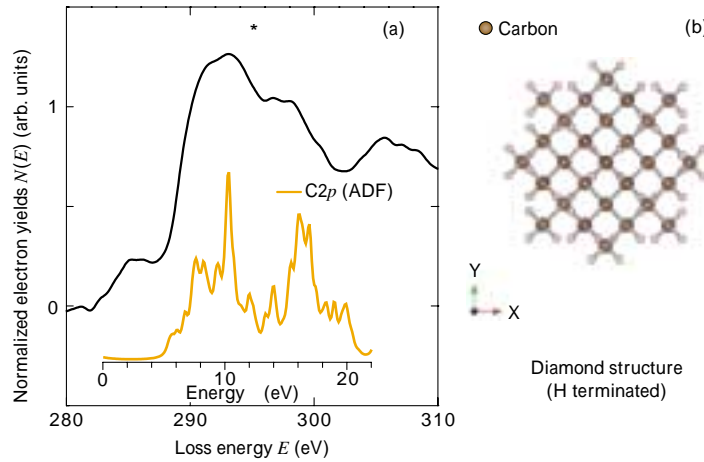


図 4 ダイヤモンドの ELNES と ADF で計算した C<sub>2p</sub> 非占有軌道の DOS の比較 (a) また (b) は計算に用いた水素終端処理を施したクラスターモデル  
Fig. 4 Comparison of ELNES and C<sub>2p</sub> DOS calculated by ADF in diamond (a), (b) Hydrogen terminated cluster structure model of diamond

る DLC 膜への応用例を紹介する。

本稿でとりあげる 3 種類の DLC の仕様を表 1 に示す。DLC1 と DLC2 は切削工具用の被覆膜で高硬度を重視したものである。一般に PVD (Physical vapor deposition) による成膜では、sp<sup>3</sup> 炭素の多いアモルファスカーボン (a-C:tetrahedral amorphous carbon) が形成される<sup>15),16)</sup>。DLC3 はエンジン部品などの摺動部に用いられる耐摩耗性を重視したもので、意図的に水素量を増やした水素化アモルファスカーボン膜 (a-CH) である。

ここで、炭素材料の代表例であるグラファイト (sp<sup>2</sup> 炭素) とダイヤモンド (sp<sup>3</sup> 炭素) の ELNES をそれぞれ図 3 (a)、図 4 (a) に示す。また、各々に対して水素原子で終端したクラスターモデル (b) を仮定し、ADF により計算した C<sub>2p</sub> の電子状態密度 DOS (Density of state) を合わせて示す。C の ELNES では主に 1s → 2p 遷移によりスペクトル形状が決まることから、ADF 計算により得られた C<sub>2p</sub> の DOS と実測スペクトルが良く一致している。

図 3 (a) の 280 ~ 288eV に現れるピークは C-C 結合の \*成分である。288eV より高エネルギー側に現れるピークは C-C 結合の \*成分である<sup>3)A)</sup>。

一方、図 4 (a) のダイヤモンドの 285eV 付近に見られるショルダは炭化水素の物理吸着によるものである。C<sub>2p</sub> の DOS ではこの位置にピークは現れない。

このように、本分析手法では 10<sup>-8</sup>Pa 台の超高真空においても炭化水素による表面汚染の影響でスペクトル形状に変化が現れることに注意を払う必要がある<sup>3)A)</sup>。グラファイトのように同じ 285eV の位置に 1s → 2s \*ピークが現れる場合は、ダイヤモンドで確認された炭化水素の影響によるピークのオーバーラップを考慮して解析を行う必要がある。

グラファイトとダイヤモンド、および表 1 に示した成膜手法の異なる 3 種類の DLC の ELNES と RDF をそれぞれ図 5、図 6 に示す。真空中に仮想的に孤立原子として存在する場合の損失スペクトルを基準とし、損失端の

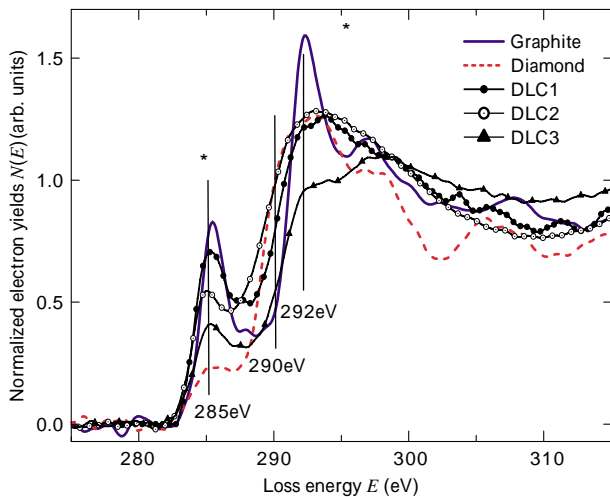


図5 成膜手法が異なる3種類のDLC膜とグラファイト( $sp^2$ 炭素)、ダイヤモンド( $sp^3$ 炭素)のELNES  
DLC1: AIPによりハイス鋼上に成膜, DLC2: UBMS法により超硬合金上に成膜, DLC3: UBMS時に20% $CH_4$ ガス雰囲気にし, SUS上に成膜

Fig. 5 ELNES of diamond( $sp^3$  carbon), graphite( $sp^2$  carbon), and DLC films

Where, DLC1 is deposited on HSS by AIP, DLC2 is deposited on cemented carbide by UBMS, DLC3 is deposited on SUS by UBMS with 20% $CH_4$  gas.

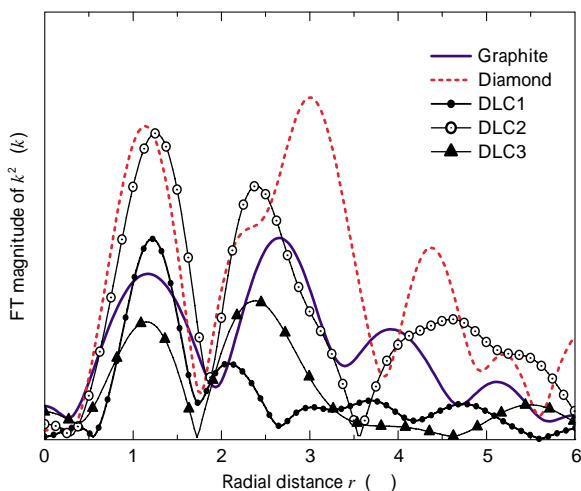


図6 成膜手法が異なる3種類のDLC膜とグラファイト( $sp^2$ 炭素)、ダイヤモンド( $sp^3$ 炭素)のRDF  
DLC1: AIPによりハイス鋼上に成膜, DLC2: UBMS法により超硬合金上に成膜, DLC3: UBMS時に20% $CH_4$ ガス雰囲気にし, SUS上に成膜

Fig. 6 RDF of diamond( $sp^3$  carbon), graphite( $sp^2$  carbon), and DLC films

Where, DLC1 is deposited on HSS by AIP, DLC2 is deposited on cemented carbide by UBMS, DLC3 is deposited on SUS by UBMS with 20% $CH_4$  gas.

ジャンプ量  $N(E)$  (吸収スペクトルでいう  $\mu t$ ) を1に規格化して285eV付近に現れる  $1s^*$  ピークの強度比較や, 292eV付近の  $1s^*$  ピークと  $1s^*$  ピークの強度比から a-C 膜中の  $sp^3$  炭素が多いか  $sp^2$  炭素が多いかを判定する試みが行われている<sup>17) 2) A)</sup>。これはレーザー・ラマン分光法を適用した場合の G (Graphite) バンドと D (Disorder) バンドの強度比を求める手法の影響を強く受けた解析手法といえる。しかし, D バンドが  $sp^3$  炭素に起因するものではなく,  $sp^2$  構造からの乱れを反映したものであることから, G バンドと D バンドの強度比を

もって直接的に  $sp^2$  と  $sp^3$  の比率を求めることはできない<sup>18)</sup>。同様に, 図5の例でも分かるように, 膜中の水素量, 表面汚染の水素量により, ELNESにおける  $1s^*$  ピークと  $1s^*$  ピークの強度は敏感に影響を受けるため, この2つのピークの比をもって  $sp^2$  と  $sp^3$  の比とすることもできない。ただし, 水素を用いない成膜手法において条件を振ったときには, グラファイトを基準にして  $sp^2$  炭素がどのくらい乱れたかということ判断する  $sp^2$  に注目した解析は可能である。

また, 図5と表1の成膜手法と硬度, 水素量の比較から, 290eV付近の損失端立上がり位置の差異が  $sp^3$  炭素量を反映している可能性がある。ダイヤモンドを基準にすると, 一番硬い DLC2 がダイヤモンドとほぼ重なっており, 次いで硬い DLC1 はグラファイトとダイヤモンドの中間に位置する。また, 一番軟らかい DLC3 はグラファイトの立上がり位置とほぼ重なっていることが分かる。DLC3 は a-CH であることから基本的には  $sp^3$  炭素を基準とするが, 膜中に存在する水素化合物(炭化水素)の影響で  $sp^3$  炭素から乱れた構造の比率が高いことを反映したスペクトルと考えられる。

このように, ELNESを用いた  $sp^2$  炭素量と  $sp^3$  炭素量の直接的な比率の議論は困難であるが, それぞれの構造からの乱れを議論し, それを硬度と比較することは可能である。即ち, 同じ条件に統一された成膜プロセスにおける製品(DLC被覆膜)の性能(硬度や摩擦係数, 耐久性, 耐腐食性)を満足する良品と不良品において化学結合状態の変化を判定し, それを成膜プロセスにフィードバックするといった試験には用いることが可能な技術である。

一方, 図6に示す RDF では, ELNESと同様にダイヤモンドのRDFを基準に, 水素量が少ない a-C 膜 DLC1 と DLC2 を比較すると, 硬度が大きい DLC2 の方がダイヤモンドの1st ピーク<sup>19)</sup>(原子間距離: 1.54 Å, 配位数: 4個)と2nd ピーク<sup>19)</sup>(原子間距離: 2.52 Å, 配位数: 12個)位置におけるピーク強度が大きい。1st ピークに注目すると硬度の高い順にピーク高さが DLC2 > DLC1 > DLC3 と関連していることが分かる。ここで DLC3 は水素量の多い a-CH 膜であることから, 炭化水素の RDF 成分のオーラップの影響を考慮しなければならない。基本的には, DLC1, DLC2 の硬度と構造の関連の議論と DLC3 のものを同一に議論すべきではなく, DLC3 は2nd ピークのマグニチュードが DLC1 より大きいにもかかわらず, 硬度は DLC3 の方が小さい。

不規則系の構造と RDF を関連づけて解析を行うとき, 上述の例のように, 基本構造が同じ  $sp^3$  で, 成膜処理により a-C の割合が増えるといった場合には硬度との関連を議論しやすい。一方で, 炭化水素といった異なる構造の情報が重なって RDF が形成されている場合には, 単純にピーク強度と硬度の議論はできなくなり, 注意を要する。

むすび = 以上, (株)コベルコ科研の独自装置である AES-REELS を DLC へ適用すると, 成膜手法の異なる DLC 膜

の構造や化学結合状態と物性値（ここでは硬さ）の相関を議論可能であることを示した。本手法はSR-XAFSの代用となりうる経済的かつ手軽な手法である。応用材料は炭素材料を始め、鉄鋼、金属・合金、光学薄膜、ゲート絶縁膜、装飾材、電池電極、タイヤなど多岐に渡る。現状装置では原子番号13(AI)以上のK損失端測定は困難なため、L端、M端、N端の測定で対応しているが、今後は高エネルギーのREELS対応も視野に入れて開発を進めていく。

また、REELSは透過電子顕微鏡付属のTEELSと比較して観察領域は50~100 $\mu$ mであり、nmオーダーで場所の選別はできないが、表面敏感であるということと、TEELSのように試料調製に時間をとられないことや電子線損傷の影響を受けにくいというメリットがある。両手法にはそれぞれに長所・短所があり、対象試料に応じて効果的に使い分け、本技術のさらなる高度化を図っていく所存である。

#### 参考文献

- 1) C. C. Ahn et al. : "EELS Atlas (1983) Gatan Inc.
- 2) 例えば, V. J. Keast et al.: Journal of Microscopy, Vol.203, Pt2, August (2001) p.135.
- 3) 渡部孝:「AES-EXELFSによる表面状態分析」,日本学術振興会製鋼第19委員会製鋼計測化学研究会提出資料(発表論文)(2001)
- 4) T. Watanabe : Advances in X-Ray Chemical Analysis, Japan 34 (2003) p.173.

- 5) 例えば, 太田俊明編:「X線吸収分光法」(2002), アイピーシー.
- 6) W. Kulisch : Deposition of Diamond-Like Superhard Materials, Springer (1999)
- 7) J. Stohr : NEXAFS Spectroscopy, Springer-Verlag (1992)
- 8) Boon K. Teo : "EXAFS : Basic Principles and Data Analysis" (1986) Springer-Verlag.
- 9) G. te Velde et al. : Journal of Computational Chemistry, Vol.22, No.9 (2001) p.931.
- 10) 足立裕彦監修:「はじめての電子状態計算」(1998), 三協出版.
- 11) J. J. Rehr et al. : Phys. Rev., B41 (1990) p.8139.
- 12) 例えば: <http://ixs.csrri.iit.edu/IXS/index.html>.
- 13) T. Ressler et al. : J. Phys. Chem. B, 103 (1999) p.6407.
- 14) 例えば: <http://leonardo.phys.washington.edu/ravel/software/atoms/>.
- 15) 岩村栄治: までりあ, Vol.41, No.9 (2002) p.635.
- 16) 日本表面科学会, 日本真空協会: 第42回表面科学研究会・日本真空協会2月研究例会要旨集, 日本表面科学会(2004) p.5.
- 17) D. R. McKenzie et al.: Thin Solid Films, 193/194(1990) p.418.
- 18) K. W. R. Gilkes et al. : App. Phys. Lett., 70 (1997) p.1980.
- 19) The Materials Information Society : "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic phases", ed. P. Villians and L. D. Calvert, 2nd ed., (ASM International, USA, 1991) p.1854.