

原 著 論 文 (3)

修飾法による無機炭素の XPS 分析

堂 前 和 彦・田 嶋 一 郎

(株)豊田中央研究所 〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41 番地の 1

(1989 年 2 月 27 日 受理)

XPS Study of Inorganic Carbons by Using Surface Derivatization

Kazuhiko DOHMAE and Ichiro TAJIMA

Toyota Central Research & Development Laboratories, INC
41-1, Aza Yokomichi, Oaza Nagakute, Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi-ken 480-11

(Received February 27, 1989)

A surface derivatization technique was applied to the XPS analysis of inorganic carbons. Radio-frequency (13.56 MHz) plasma with CF_4 gas has been used for the surface derivatization. Various kinds of graphites and diamonds that had been analysed by XRD and EELS were studied. The XPS data were analyzed with regard to the difference of binding energy between $\text{C}_{1s}-\text{F}_{1s}(\Delta E_{\text{F-C}})$, and the ratio of fluorine and carbon (F/C). It was found that diamond, graphite and amorphous-carbon could be discriminated with $\Delta E_{\text{F-C}}$, and that crystallinity could be estimated with F/C .

1. はじめに

X線光電子分光法 (XPS) は、試料の組成に加え、ピークのケミカルシフトから元素の化学結合状態に関する情報も得ることができるため、物質表面の数〜数十Åの分析手法として多くの分野で利用されている。しかし、グラファイトやダイヤモンドに代表される無機の炭素に対しては、結合状態の違いによるケミカルシフトがわずかであったり、チャージアップを生じたりするため、各状態を明確に区別することは困難であった。

試料表面に他の原子・分子を結合 (修飾) させることにより、試料の結合状態に応じて生じる修飾反応性の違いや修飾原子 (分子) との結合の違いから、特定の結合状態だけを特徴付ける方法がある¹⁻⁴⁾。しかし、無機炭素はもともと非常に不活性な物質であるため、化学的に修飾することは困難と考えられる。最近、岡崎らにより炭素の表面をプラズマでフッ素化処理した後に XPS 測定するという方法を用いて、表面構造を推定した報告が行なわれている⁵⁻⁷⁾。しかし、ここではダイヤモンドやグラファイトなどの構造の違いは完全には区別されていない。

我々は、あらかじめ構造が決定された各種の無機炭素を試料として、プラズマでフッ素化した後に XPS 分析を行ない、試料の構造とフッ素化の関係を詳細に検討した。これにより無機炭素の状態分析及び結晶性・配向性の評価につながると考えられる知見が得られた。

2. 実 験

2.1 試 料

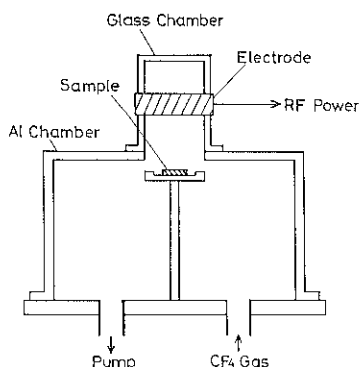
Table 1 に使用した試料を示す。G-1〜G-4 はグラファイト系で、D-1 と D-2 はダイヤモンドである。さらに、D-2 以外の試料については、Ar イオン照射を行なった後にフッ素化処理をしたものに対しても測定を行ない、イオン照射の効果を調べた。イオン照射は XPS 装置 (後述) に付属のイオンガンを用い、加速電圧 10 kV で 1 分間行なった。イオン照射を行なった試料は*印を付けて表記する。

2.2 フッ素化処理

Fig. 1 にフッ素化処理に用いたラジオ波 (RF: 13.56 MHz) によるプラズマ処理装置を示す。原料ガスには CF_4 を用いた。処理条件については、安定にフッ素化処理が行なわれ、同時に試料がプラズマから受けるダメージがなるべく少なくなるように設定した。G-1 と

Table 1 Samples of various graphites and diamonds.

Sample	Material	Source of sample
G-1*	Natural graphite sheet Density=1.1 g/cm ³	Union Carbide Co.
G-2*	Molding graphite Density=1.7 g/cm ³	Nihon Carbon Co.
G-3*	Glassy carbon Density=1.5 g/cm ³	Tokai Carbon Co.
G-4*	Vapor deposited graphite Substrate: Si	Synthesized
D-1*	Natural diamond Single crystal	Osaka Diamond Co.
D-2	Natural diamond Powder, diameter <2 μ m	Triefus Co.

**Fig. 1** Schematic diagram of the plasma reactor.**Table 2** RF plasma treatment condition.

Power (W)	100
Time (min)	1
Pressure (Torr)	0.1
	(10 ⁻³ : Base pressure)
Gas	CF ₄

G-3 に対し入力電力・処理時間を変化させてフッ素化処理を行ない、最適条件を求めた後に全試料のフッ素化を行なった。その時の条件を **Table 2** に示す。

2.3 分 析

試料の構造を調べるため、Co K α 線によるX線回折 (XRD) を行なった。さらにグラファイト系の試料に対しては電子エネルギー損失分光 (EELS) 分析も行なった。EELS 分析は、XPS 装置に付属している電子銃を用い、加速電圧 1 kV・電流 10 nA とした。

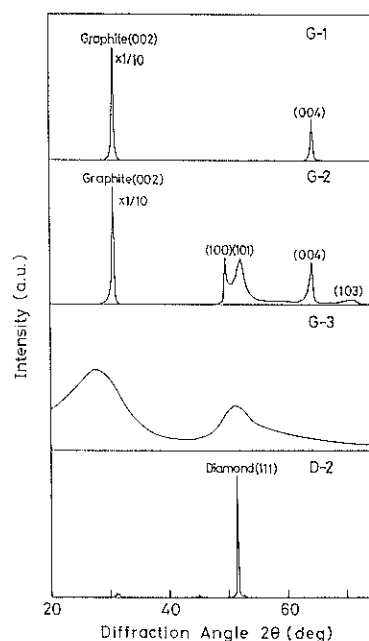
XPS 分析には、VG 製 ESCALAB MK IIを用いた。X線源は Mg K α を使用し、測定時の真空度は約

10⁻⁸Pa であった。

3. 結 果

3.1 試料の構造

XRD 分析及び EELS 分析の結果を、それぞれ **Fig. 2**, **Fig. 3** に示す。EELS のスペクトルには、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起によるエネルギーロスピークとプラズモンエネルギーロスピークが観測されている。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起によるエネルギーロスピークの有無からは、六員環構造の存在がわかる⁸⁻¹⁰⁾。これらより判明した試料の構造を以下に示す。

**Fig. 2** X-ray diffraction spectra of graphite and diamond samples.

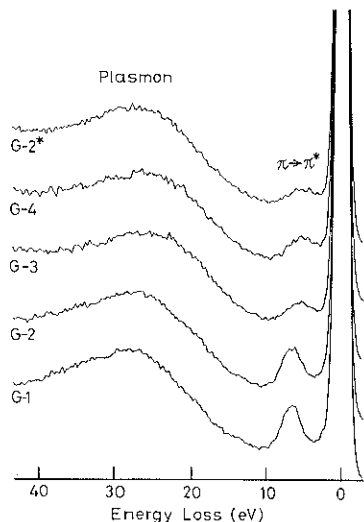


Fig. 3 EELS spectra of graphite and diamond samples.

G-1: XRD 測定の結果においては、グラファイト C面からの回折ピークしか観測されなかった。また、EELS の結果において $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起によるエネルギーロスピークが観測されることより、C面が試料面に平行に配向した黒鉛構造と考えられる。

G-2: EELS の結果においては、G-1 とほぼ同様の $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起によるエネルギーロスピークが観測された。しかし、XRD 測定の結果において、C面方向以外のグラファイトの回折ピークが観測されていることより、一般的無配向性多結晶黒鉛と考えられる。

G-3: XRD 測定においてはハローしか見られず、明瞭なピークは観測されなかった。また、EELS 測定においても $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起によるエネルギーロスピークは G-1, G-2 に比べると弱いものしか観測されていないことより無定形黒鉛と考えられる。

G-4: EELS 測定において、G-3 とほぼ同じスペクトルが得られていることより、G-3 と同じ無定形黒鉛と考えられる。なお試料が薄いため、XRD 測定は行っていない。

D-2: XRD 測定の結果では、試料ホルダーの Al のピークが弱く観測される他は、ダイヤモンドのピークしか観測されなかった。

G-1*~G-4*: イオン照射を行なった試料は、いずれも $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起によるエネルギーロスピークがほとんど観測されなくなった (図には G-2* のみを示してある)。これより、イオン照射を行なった試料の表面はほぼアモルファス化していると考えられる⁹⁾。

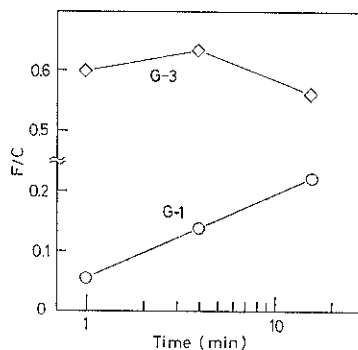


Fig. 4 Dependence of F/C on plasma treatment time.

3.2 フッ素化処理条件

フッ素化処理条件を決めるため、G-3 に対し処理時間を 1 分とし、入力電力を変化させて処理を行なった後 XPS 分析をした。その結果 50 W ではフッ素化が認められず、100 W 及び 200 W ではフッ素化されていることが確認された。しかし、200 W では試料表面にガラス壁から放出されたと考えられる Na の汚染が生じた。

そこで、入力電力を 100 W とし処理時間に対するフッ素化の変化を、G-1 と G-3 に対して調べた。フッ素化の程度を、 F_{1s} と C_{1s} のピーク強度にそれぞれの感度係数を乗じた値の比 (F/C) により評価した。Fig. 4 に処理時間に対する F/C の関係を示した。これより、G-3 は処理時間の変化に対し 1 分以上の処理では F/C の変化は 20% 以下であり、4 分でほぼフッ素化が飽和することがわかった。一方、G-1 は処理時間の増加とともにフッ素化が進んでいる。これはプラズマ処理により試料が破壊されながらフッ素化が進んでいるためと考えられる。以上の結果より試料へのダメージを考慮して、フッ素化処理の条件を入力電力 100 W、処理時間 1 分とした (Table 2 参照)。

3.3 XPS

Fig. 5 にフッ素化処理後の各試料の炭素 (C_{1s}) の XPS スペクトルを示す。図ではメインピークである炭素同士の結合 (C-C) のピークを、G-1 に一致するように示した。未処理の試料では C-C 結合に対応する単一ピークしか観測されていなかったが、フッ素化処理後には G-1 と D-1 の試料を除き高結合エネルギー側に新たなピークが観測されている。これは、フッ素化処理によって試料の表面がフッ素化されたことを示しており、約 288, 290.5, 293 eV に表れたピーク (それぞれ、図の CF_1 , CF_2 , CF_3) はそれぞれフッ素原子が 1 個, 2 個, 3 個結合した炭素に対応している¹³⁾。なお、G-1 の 290 eV 付近に見られるピークは、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起によるエネル

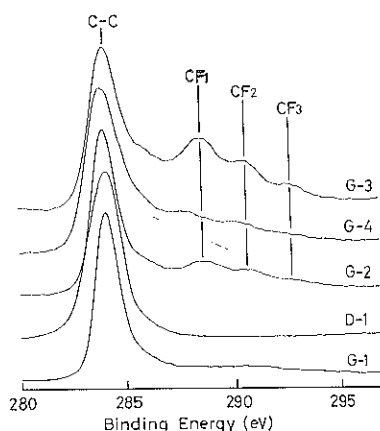


Fig. 5 XPS spectra of graphite and diamond samples after plasma treatment.

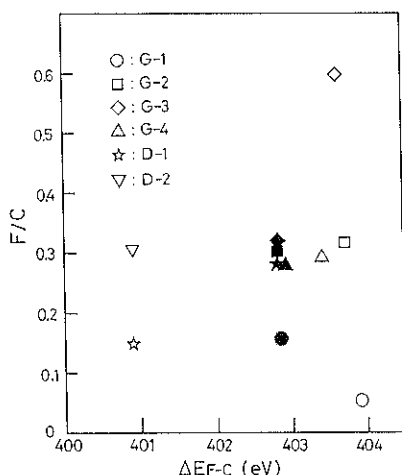


Fig. 6 Plot of F/C vs. ΔE_{F-c} . Filled marks indicate ion-irradiated samples.

ギーロスピークである⁸⁾。

試料の構造によるフッ素化の違いを明らかにするため上記の F/C の他に、各試料の F_{1s} と C_{1s} (C-C 結合のピーク) のピーク間隔 (ΔE_{F-c}) を求め、両者の値により試料の分類を試みた。その結果を Fig. 6 に示す。

4. 考 察

Fig. 6 においてまず ΔE_{F-c} に注目すると、400.9, 402.8, 403 eV 以上の値の3つのグループに分けられ、それぞれ、1) ダイヤモンド系試料、2) イオン照射した試料 (黒塗りの印)、3) グラファイト系試料となる。2) のイオン照射した試料の表面は完全なアモルファス状態であることより、 ΔE_{F-c} の値によりダイヤモンド、アモルファスカーボン及びグラファイトの区別が可能であることがわかった。さらに、グラファイト系試料におい

ては、結晶性の低い G-3, G-4 ほどの値が小さいことより、 ΔE_{F-c} の値はグラファイトの結晶性も反映していると考えられる。

次に各グループごとに F/C の値で比較する。

1) ダイヤモンドは単結晶 (D-1) とパウダー (D-2) で ΔE_{F-c} の値はほぼ一致したが、 F/C の値はパウダーが単結晶の約2倍となった。本来ダイヤモンドに対してフッ素は表面のダングリングボンドにしか結合しないことより¹²⁾、 F/C 値の違いはダイヤモンドの表面形状の違いによるものと考えられる。

2) イオン照射した試料は試料 G-1* を除きほぼ同じ F/C の値 (~ 0.3) であった。これはイオン照射により炭素の表面は、本来の構造には関係なくアモルファス状態になっているためと考えられる。また、試料 G-1* だけ F/C の値が小さかった (~ 0.15) のは、同じイオンの照射量でも試料に与えたダメージが少なかったためと思われる。

3) グラファイト系試料の F/C の値は、G-1 の 0.06 から G-3 の 0.6 までと広範囲の値になった。G-1 の F/C の値は測定した試料中で最も小さな値であった。これは G-1 が配向性の高い構造で、またフッ素化処理前後の差スペクトル (図示は略) において CF_1 の結合しか観測されなかったことから、フッ素原子は個々のグラファイト結晶の周辺にしか結合せず、C面方向には結合しないためと考えられる。一方、G-3 と G-4 は EELS のスペクトルはほぼ同じであったが、 F/C 値は大きく異なり特に G-3 は測定試料中で一番大きい値 (0.6) になった。これは、G-3 は構造にあまり影響しないフッ素化されやすい部分 (ダングリングボンドや H-C 結合等) を多く含んでいるためと考えられる。以上より、グラファイト系の試料では結晶性及び配向性の良好な試料ほど F/C の値は小さくなると考えられる。しかし、ほぼ同じ構造の試料でも違う F/C の値になることより、この値からだけでは結晶性又は配向性を推察することは困難であろう。

5. ま と め

表面修飾法を用いて、XPS 分析法による無機炭素の状態分析を検討した。表面修飾の方法として、 CF_4 ガスを原料とした RF プラズマによるフッ素化処理を用いた。あらかじめ構造が決定された各種の無機炭素試料に対し、フッ素化処理を施した後に XPS 分析を行ない、試料の構造とフッ素化の関係を調べた。その結果以下のことが判明した。

1) ΔE_{F-c} による評価により、試料の構造が明確に判別でき、次の関係が成り立つことがわかった。

炭素の構造：ダイヤモンド-アモル-グラファイト(sp^3)-ファスイト(sp^2)

ΔE_{F-C} (eV): 401—402.8—404

また、グラファイト試料に関しては ΔE_{F-C} の値が結晶性を反映していることがわかった。

2) F/C による評価から、ダイヤモンドにおいては表面構造を反映していると考えられる。また、グラファイト試料に関しては結晶性及び配向性が良いほど F/C の値が小さくなることがわかった。

謝 辞 本研究を行なうにあたり、貴重な助言と一部の試料を提供していただきました樋口和夫氏に感謝いたします。

文 献

- 1) D. S. Everhart and C. N. Reilley: Anal. Chem. **53**, 665 (1981).
- 2) R. A. Dickie, J. S. Hammond, J. E. deVries and J. W. Holubka: Anal. Chem. **54**, 2045 (1982).
- 3) L. J. Gerenser, J. F. Elman, M. G. Mason and J. M. Pochan: Polymer **26**, 1162 (1985).
- 4) Y. Nakayama, T. Takahagi and F. Soeda: J. Polym. Sci. **A** **26**, 559 (1988).
- 5) 岡崎幸子, 小駒益弘: 化学工業 **36**, 559 (1985).
- 6) 河西英一, 高橋和夫, 小駒益弘, 森脇隆生, 岡崎幸子: 表面科学 **6**, 116 (1985).
- 7) H. Kasai, M. Kogoma, T. Moriwaki and S. Okazaki: J. Phys. **D** **19**, L225 (1986).
- 8) F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, L. Ley, R. G. Cavell, R. A. Pollak and D. A. Shirley: Phys. Rev. B **9**, 5268 (1974).
- 9) S. D. Berger and D. R. McKenzie: Phil. Mag. Lett. **57**, 285 (1988).
- 10) 小間 篤: 表面科学 **7**, 265 (1986).
- 11) D. T. Clark and K. R. Musgrave: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **13**, 875 (1975).
- 12) J. F. Morar, F. J. Himpsel, G. Hollinger, J. L. Jordan, G. Hughes and F. R. McFeely: Phys. Rev. **B** **33**, 1340 (1986).