

炭素中の sp^2/sp^3 比に関する考察

高田昇治、
名古屋大学工学部・工学研究科

Consideration of the sp^2/sp^3 ratio in carbon

Noriharu TAKADA

School of Engineering, Nagoya University

近年、炭素を用いた代表的なデバイスとしては、 C_{60} や C_{70} などのフラーレン、ナノチューブ、ダイヤモンドフィルムおよび水素化アモルファスカーボン(a-C:H)膜などが挙げられる。これらは、光学フィルターやフラットディスプレイの電子放出源などとしてその応用が期待され、研究が精力的に行われている¹⁻³⁾。固体中の炭素には、その構造によって導電性の sp^2 と絶縁性の sp^3 があり、その混在比がこれらのデバイスの果たす機能に重要な役割を演じている。そこで、この sp^2/sp^3 比が材料評価を行う方法の一つとして考えられている。表面分析における sp^2/sp^3 比の評価には、XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)⁴⁾、Auger Electron Spectroscopy⁵⁾、Raman Spectroscopy⁶⁾などが報告されているが、その他にもSolid-NMR(Nuclear Magnetic Resonance) Spectroscopy⁷⁾、Photoelectron Energy Loss Spectroscopy⁸⁾及びCarbon K Edge Synchrotron Radiation Spectroscopy⁹⁾による分析手法も報告されている。本報告では、文献[1,2]を参考にしてXPSを用いて、ダイヤモンド膜、グラファイトおよび C_{60} 膜の表面をArイオンの照射の有無による sp^2/sp^3 比の違いについて評価を行った。また、a-C:H膜に対しては文献[4]を参考にしてNMRによる分析を行った。講演の際には、分析結果に加えて、細かな分析のノウハウについても報告する。

分析に用いた試料について表1にまとめた。ダイヤモンド膜およびa-C:H膜は、Si基板上にマイクロ波プラズマを用いて生成されたものを使用した。また、 C_{60} 膜は、Si基板上に真空蒸着法で成膜した後、250に加熱処理した膜を使用した。この際、膜表面は直径50-200nmサイズの島模様が多数存在していた。加熱処理により、 C_{60} 分子同士が再結合しているものと予想される。SEMによる膜の表面写真を図1に示した。グラファイトは直径10mmのロッドを切断し、表面を平らに加工したものを使用した。NMR分析したa-C:H膜は、膜生成後、粉末状に整形をし、NMR測定用試料管に詰めて分析した。なお、これらのサンプルは名古屋大学工学部電気系教室より提供して頂いた。

表1 分析に用いたサンプル

	ダイヤモンド膜	グラファイト	C_{60} 膜	a-C:H膜
分析機器	XPS	XPS	XPS	NMR
生成法	マイクロ波プラズマ	10mm rod	真空蒸着	マイクロ波プラズマ
生成条件	パワー:1.3kW 放電ガス:H ₂ +CH ₄ ガス圧力:50Torr 基板加熱温度:630 生成時間:7 hour	切断後、表面を平らに加工	成膜後 250で加熱処理	パワー:0.7kW 放電ガス:He+CH ₄ ガス圧力:200mTorr

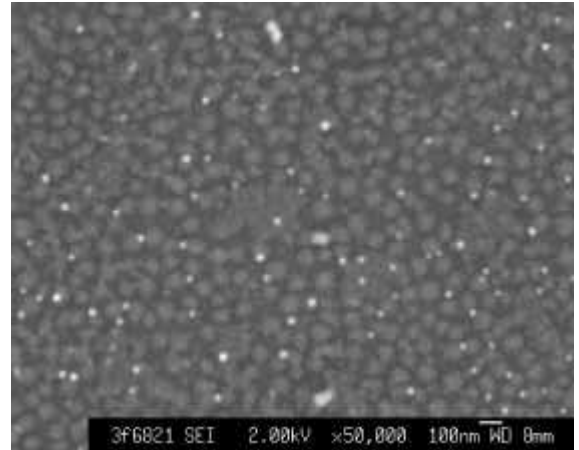
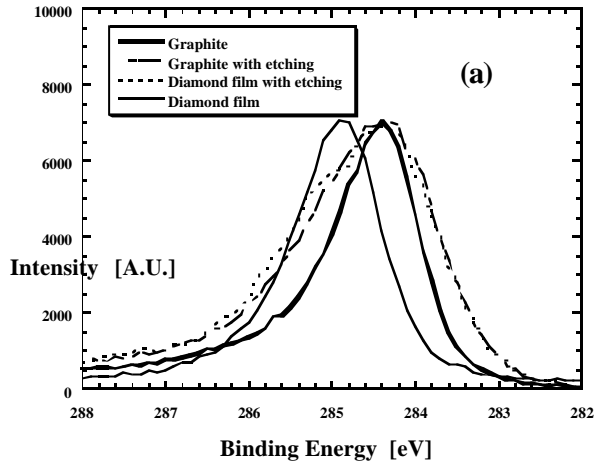


図1 C₆₀ 薄膜試料の SEM 写真

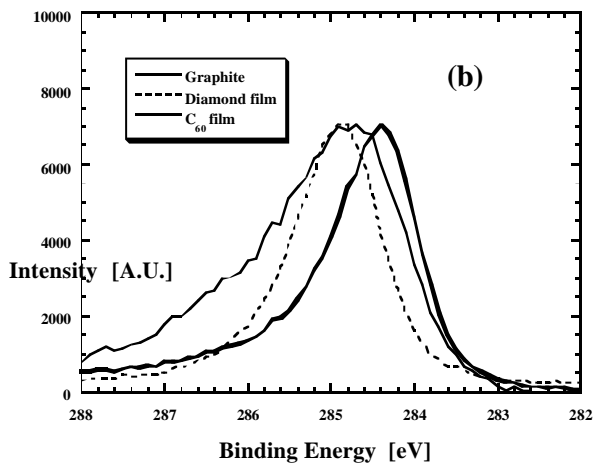


図2 C_{1s} のスペクトル(XPS)

酸素含有量は、<1%、~2%、~4%にそれぞれ減少した。ここで、イオン銃の加速電圧およびエミッション電流は、それぞれ 2kV, 20mA で行った。得られた C_{1s} のスペクトルのピーク強度を揃えて図 2(a),(b) に示した。図 2(b)では、照射前のグラファイトとダイヤモンド膜と C₆₀ 膜を比較している。ダイヤモンド膜のピークはグラファイトに比べて高結合エネルギー側にシフトしていた。また、C₆₀ 膜はグラファイトとダイヤモンド膜の間にピークをもっていた。ところが図 2(a)に示したように、照射後のピークの結合エネルギー値は共に照射前のグラファイトの値とほぼ同じであり、高結合エネルギー側により広がった分布を示した。図には示していないが、C₆₀ 膜も同様なスペクトルを示した。そこで、各スペクトルに対して波形分離を試みると、C₆₀ 膜以外は、sp²:284.3eV, sp³:285.3eV, sp² satellite peak:287eV, C-O:286.5eV の 4 つの波形で精度良く fitting 出来ることがわかった。ここで、sp² satellite peak は、

*電子遷移に起因していると考えられる。また、sp² satellite peak は全体の sp² の約 10%であった。各サンプルにおいて sp²

表2 sp² および sp³ の含有率

A:Diamond film, B:Diamond film with etching, C:Graphite,
D:Graphite with etching, E:C₆₀ film, F:C₆₀ film with etching

	A	B	C	D	E	F
sp ² (%)	9.16	66.37	89.32	70.87	?	74
sp ³ (%)	90.84	33.63	10.68	29.13	?	26

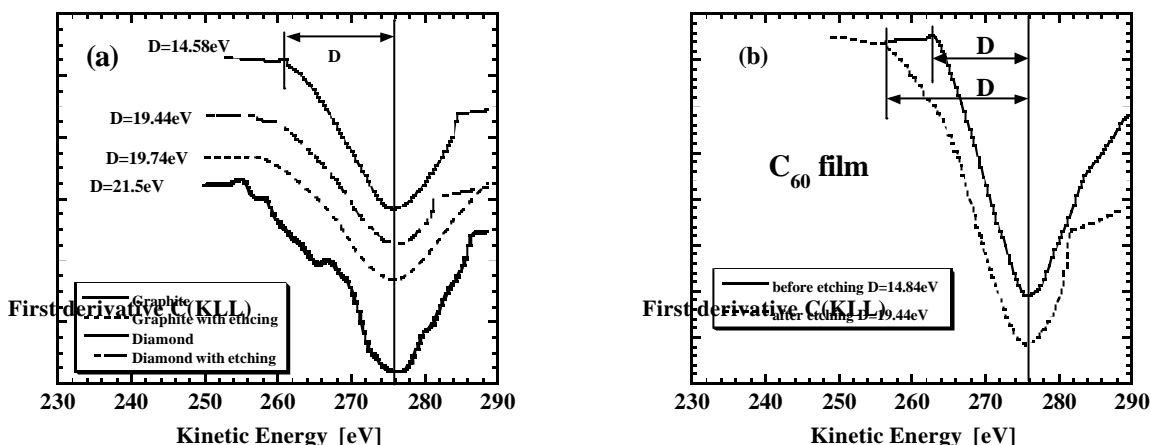


図 3 Parameter D の導出

および sp^3 構造の含有割合を表 2 にまとめた．この際、C-O 結合による成分を取り除いて評価した．使用したグラファイトおよびダイヤモンド膜は、本来純度が高ければそれぞれ sp^2 および sp^3 が 100% にならなければならないが、これらのサンプルでは若干異なる構造が含まれていたと考えられる．また、イオン照射を行った場合には、共によく似た含有比率になっていた． sp^2/sp^3 比は約 2-3 の範囲内であった．また、表 2 の中で値が未記入になっている C_{60} 膜に関しては、後で議論する．次に、上記 4 つのサンプルに対する C KLL (オージェ電子) のスペクトルを分析した．参考文献[2]では、得られた波形を微分し、その最大値と最小値での結合エネルギーの差(D)に比例して sp^2 の含有量が変化すると報告している．そこで、上記サンプルでも同様な結果が得られるかどうかを調べた．得られた波形をフィッティング整形した後に微分をして D を導出した．この結果は図 3(a)、(b) に示した．図では、容易に比較が出来るように最小値の位置を合わせて表示している．ダイヤモンド膜の場合が最も D の値が小さく、グラファイトの場合が最も大きくなった．また、イオン照射した場合には、いずれもグラファイトより若干小さな値となった．また、図 3(b) に示したように、 C_{60} 薄膜のイオン照射後の D 値は、グラファイトやダイヤモンド膜の D の値に近い 19.44eV であった．このようにして求めた D の値と sp^2/sp^3 比の関係を図 4 に示した．これまでに報告されている値と今回行った分析結果とは、ほぼ矛盾しない結果となった．また、波形分離をした結果から求めた sp^2/sp^3 比は 2.8 であった．以上のことから、イオン照射を行った場合には、必ずほぼ同じ sp^2/sp^3 比および D の値になると考えられる．最後に、未照射の C_{60} 膜では、D 値が 14.84eV となり、 sp^2 の含有率が少ない結果になった．C1s の波形の分離を試みたが、他のスペクトルのように、284.3eV(sp^2)と 285.3eV(sp^3)にピークを有する波形として解析することができなかった．したがって、 C_{60} 膜では、 sp^2 と sp^3 の中間的な位置にピークを持つ成分が存在しているのではないかと考えられる．

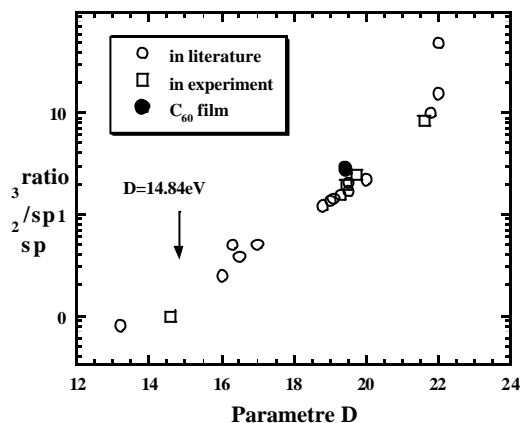


図 4 sp^2/sp^3 ratio

Solid-NMR 分析結果

NMRを利用した sp^2/sp^3 比の評価も行った。測定には、Chemagnetics社のmodel:CMX-300を使用した。この装置では、固体のまま直接解析することにより、固体状態固有の分子間相互作用を調べることができる。サンプルには、a-C:H膜を粉末状に整形したものを、約30mg準備して試料管に充填後、約10000回スキャンをして平均化を行い、測定を行った。

図5に分析結果を示した。図では、プロトンをデカップリングした場合としない場合のスペクトルを示している。図では、グラウンドレベルが一致するようにそろえて示している。 sp^2 ^{13}C によるピークが約140ppmに見られ、約50ppmには sp^3 によるピークが観測されている。プロトンをデカップルした場合には、 sp^3 の構造が支配的であり、スペクトルの面積比から sp^2/sp^3 比は0.326であった。デカップルしない場合には、水素が結合していない炭素核による信号のみが検出される。

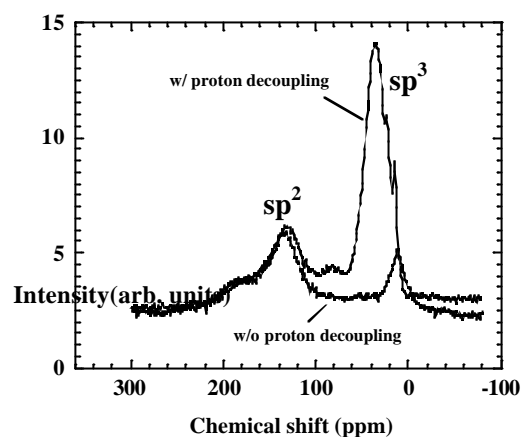


図5 Solid-NMRによるa-C:H膜の分析

したがって、 sp^3 の炭素のほとんどが水素原子1個以上と結合していることがわかった。更に、試料中に水素がどの程度含まれているかを調べるために、CHNコーダーを用いてその含有量を調べた。用いた装置

は、ヤナコMTC-6型である。同様な粉末サンプルを約2mg使用し、分析した。測定結果からは、C、H、N以外の不純物が約22.4%検出された。これは、粉末にした際に水分が付着したためと考えられる。そこで、 H_2O によるHの含有量を考慮して、試料中に含まれていた水素の量を評価すると、1:1 (C:content~50%)となった。

まとめ

本分析では、これまでに報告されている分析手法を参考にして炭素系材料中に含まれる sp^2/sp^3 比の導出を試みた。XPSは表面の5nm程度の分析であるのに対して、NMRでは膜全体に含まれる sp^2/sp^3 比が求めることができる。XPSのC1sスペクトルを各成分に分離して評価した結果とCKLLスペクトルのfirst derivativeの最大値と最小値の結合エネルギーの差より求めた sp^2/sp^3 比はほぼ同じ結果となり、これらの分析手法の有効性を確認することができた。NMR測定では、炭素に関する情報だけでなく、水素と結合した炭素の情報も容易に得ることができた。これらの分析結果の一部は、名古屋大学技術職員研修(平成13年4-7月)の中で行った成果を含んでいる。また、本研究を進めるにあたり多大なる協力と指導をいただいた名古屋大学の技官である前田裕氏、山田真志氏、池田晃子氏に感謝する。更に、貴重な助言等を頂いた名古屋大学高木誠技官に感謝する。

参考文献

- [1] J.E.Jaskie: Mater. Res. Soc. Bull. 21(1996)59.
- [2] J.Robertson: Diamond Films & Technol. 8(1998)225.
- [3] F.J.Himpfel, J.S.Knapp, J.A.Van Vechten and D.E.Eastman:Phys.Rev.B 20(1979)624.
- [4] Stuart T. Jackson, Ralph G. Nuzzo: Applied Surface Science 90(1995)195.
- [5] J. C. Lascovich, R. Giorgi and S. Scaglione: Applied Surface Science 47(1991)17.
- [6] X. He, W. Li and H. Li: Vacuum 45(1994)977.
- [7] A. Grill, B. S. Meyerson, V. V. Patel, J. A. Reimer and M. A. Petrich: J. Appl. Phys. 61(1987)2874.
- [8] J. Biener, A. Schenk, B. Winter, C. Lutterloh, U. A. Schubert and J. Koppers: Surf.Sci. 307-309(1994)228.
- [9] J. Nithiandam, J. C. Rife and H. Windischmann: Appl. Phys. Lett. 60(1992)17.