

## 超音速原子線によるダイヤモンド系薄膜の極表面改質と その非破壊評価

### Surface modification of diamond like carbon film with hyperthermal atom beams and its non-destructive evaluations

田川雅人<sup>1</sup>、横田久美子<sup>1</sup>、吉越章隆<sup>2</sup>、寺岡有殿<sup>2</sup>

Masahito Tagawa<sup>1</sup>, Kumiko Yokota<sup>1</sup>, Akitaka Yoshigoe<sup>2</sup> and Yuden Teraoka<sup>2</sup>

<sup>1</sup>神戸大学、<sup>2</sup>日本原子力研究開発機構

<sup>1</sup>Kobe University, <sup>2</sup>Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

水素化ダイヤモンドライクカーボン薄膜へレーザーデトネーション法を用いて発生させた超熱酸素原子ビームを照射し、その表面状態を放射光励起光電子分光法で解析した。その結果、数 eV の並進運動エネルギーを付与した酸素原子を用いることで、ダイヤモンドライクカーボン極表面において室温で酸化反応が進行していることが確認された。また、C1s スペクトルには大きな変化が見られないにも関わらず、大幅な DLC 膜厚の減少が観察されたことから、表面第 1 層で酸素原子と反応した炭素原子は極めて効率的に表面から脱離することが示唆された。これにより、超熱ビームを用いることで DLC の室温での表面改質が効率的に行われる可能性が示された。

Surface of a hydrogenated diamond-like carbon (DLC) film, which is one of the promising materials for micro/nanotechnology, was modified by a hyperthermal oxygen atom beam. The DLC surface modified was analyzed by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy (SR-PES). It was observed that the amount of oxygen increased due to hyperthermal oxygen atom exposures, however, little change of C1s high-resolution spectrum was observed even after hyperthermal oxygen atom beam exposures of  $5 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>2</sup>. Rutherford back scattering data revealed that the DLC film was almost lost by oxygen atom exposures. By combining SR-PES and RBS data, It was concluded that hyperthermal oxygen atoms with a translational energy of a few electronvolts react with DLC at the topmost layer and do not affect DLC bulk. These experimental results showed the possibility of high-efficiency surface modification of DLC with atom beams.

#### はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は、近年、その優れた機械的、光学的特性によりシリコンと並びナノテクノロジー分野での基盤材料であると考えられている<sup>1)</sup>。しかしな

がら、DLC は高温での耐性に難があり、ナノテクノロジー用表面改質には低温プロセスが不可欠である。一般に低温でのプロセスでは化学反応の活性化障壁を乗り越えることが困難であるため、反応効率が低く、十分な反応

を誘起することが困難である。そこで、低温プロセスを効率的に行うためには熱以外の方法で反応系にエネルギーを供給する必要がある。その1つの方法として、数eV程度の並進運動エネルギーを有した原子・分子線の利用が考えられる。原子・分子線を利用すれば、反応場内に存在する原子にのみ選択的にエネルギーを付与できるため、低温プロセスであっても、局所的に高温反応を誘起することが可能になると考えられる。

そこで本研究では、DLC のナノ表面プロセスへの超熱酸素原子線適用の可能性を探るため、超熱酸素原子線を用いた表面酸化実験を試みた。

#### 実験装置および試料

実験に供した DLC は Si (001) ウエハー上に CVD 法で約 1  $\mu\text{m}$  の厚さに成膜されたものである。本試料にレーザーデトネーション型原子状酸素発生装置を用いて超熱原子状酸素ビームを照射した。本装置により平均並進エネルギー 2.5 - 11.2eV、フルーエンス  $5 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^2$  を照射した。なお原子状酸素発生装置の詳細については既に報告されているが<sup>2)</sup>、パルスバルブと TEA 炭酸ガスレーザーの組み合わせによりイオンビームと超音速分子線の中間領域の並進エネルギーを有する高強度原子ビームを形成できるため、これまで十分な研究が行われてこなかったこのエネルギー領域の原子線と固体極表面の相互作用を探索できるという特徴を有している。

放射光を用いた DLC の表面解析には SPring-8 原研軟 X 線ビームライン (BL23SU) に設置された表面化学実験ステーション (SUREAC2000) を用いた。入射 X 線のエネ

ルギーを 840eV に固定して、光電子の脱出角は  $90^\circ$ 、 $20^\circ$  で測定を行った。なお、原子状酸素照射後の試料は、いったん大気中に取り出し、SPring-8, BL23SU に移送後、測定に供した。

#### 実験結果および考察

Figure 1 にレーザーデトネーション型原子ビーム発生装置により形成された並進エネルギー 4.2eV の超熱酸素原子ビームを照射する前後での放射光励起光電子分光スペクトルを示している。Figure 1 (a), 1 (b) はそれぞれ酸素原子照射前後でのサーベイスペクトルである。これを見ると、酸素原子の照射により表面での O1s 強度が約 2 倍になり、酸素吸着が生じていることが示されている。一方、C1s の

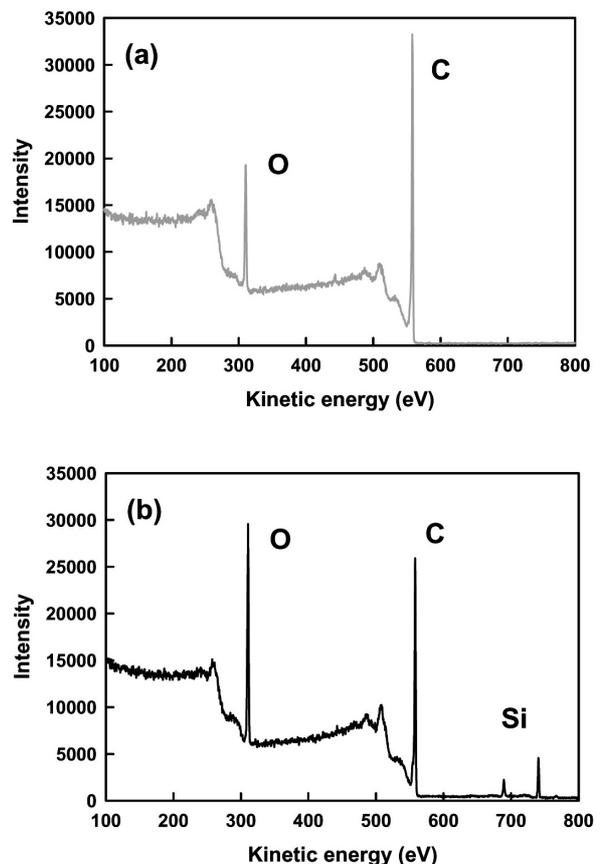


Figure 1 SR-PES survey spectra of DLCs before and after O-atom beam exposure. (a) : Before exposure, and (b) After exposure.

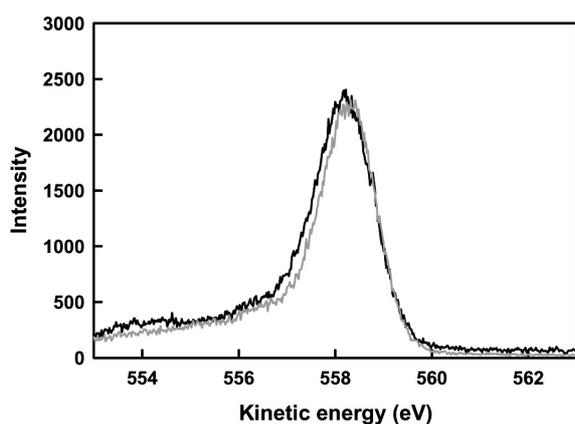


Figure 2 C1s spectra of DLCs before and after O-atom beam exposure. Gray line : Before exposure, and Black line : After exposure.

ピーク形状を比較すると、Figure 2 に示すように 558.2eV に観測される C1s のメインピーク自身にはケミカルシフトは観察されないものの、557.2eV および 554.0eV 付近にケミカルシフトによる新たなピークが認められる。これらのケミカルシフトは炭素の酸化反応に起因するものであるが、強度的には弱く、極表面の炭素のごく一部が酸化された状態にあるものと推定される。今回の測定条件（光電子の運動エネルギー 558eV，脱出角 20°）では分析深さは 0.4nm 程度と考えられることから、酸化状態にある炭素は極表面に局在しており、酸化反応は表面第一層で生じていることが示唆されている。このことは数 eV の並進運動エネルギーを有する原子と表面原子との相互作用は極めて大きいため、原子衝突が表面第 1 層で生じることに良く対応している。

一方、Figure 1 (b) には 740eV 付近に Si2p と考えられる新たなピークが観察されている。今回用いた DLC 膜中には Si は含まれておらず、その起源が不明であったが、その後行ったラザフォード後方散乱測定の結果から、酸素原子を照射した試料では DLC 薄膜がほと

んど失われていることが示され、Figure 1 (b) に示したスペクトルは Si 基板との界面付近からのものであることが明らかになった。すなわち、Figure 2 で確認された DLC の酸化状態は未脱離の揮発性反応生成物（未確認であるが、CO, CO<sub>2</sub> とと思われる）を検出したもので、酸素原子と反応した DLC 中の炭素原子の大部分は C-C 間の結合を断ち切って気相中に放出されるものと考えられる。その際の反応ダイナミクスとしては、酸素原子の並進エネルギーが酸化物の脱離プロセスに寄与する衝突励起脱離プロセス<sup>3)</sup> である可能性が大きいと思われる。これらのことより、Figure 1 (b) に認められた Si2p ピークは基板と DLC 界面に導入された Si 原子であると思われる。同様の結果は酸素原子の並進運動エネルギーを 2.5eV, 11.2eV で実験を行った場合にも観察された。

以上の結果から、数 eV の並進運動エネルギーを有する酸素原子を用いることで、高温耐性の低い DLC を室温に保ったままで効率的に表面第一層のみを改質（酸化・除去）できることが確認された。

## まとめ

水素化ダイヤモンドライクカーボン薄膜へレーザーデトネーション法を用いて発生させた超熱酸素原子ビームを照射し、その表面状態を放射光励起光電子分光法で解析した。その結果、数 eV の並進運動エネルギーを付与した酸素原子を用いることで、ダイヤモンドライクカーボン極表面において室温においても酸化反応が進行していることが確認された。また、大幅な DLC 膜厚の減少が観察されたことから、表面第 1 層で酸素原子と反応した炭

素原子は極めて効率的に表面から脱離することが示唆された。以上の結果から、数 eV の並進運動エネルギーを有する酸素原子を用いることで、高温耐性の低い DLC を室温に保ったままで効率的に表面第一層のみを改質（酸化・除去）できることが確認された。

### 今後の課題

今回の結果は揮発性反応生成物を形成する酸素原子での結果であるが、蒸気圧の低い反応性生物が形成される系での反応ダイナミクス、あるいは、このような極限環境にも耐える DLC の作成法など、多くの未解決の課題がある。さらに DLC は潤滑剤として用いた場合に、摩擦係数 0.001 という液体潤滑に匹敵する低摩擦を示すことが報告されており、特殊環境での表面化学という意味合いからは、そのメカニズムの解明も重要である。今後、これら DLC の諸問題に関する実験も計画している。

### 参考文献

- 1) 齊藤秀俊監修、DLC 膜ハンドブック、NTS、(2005)。
- 2) M. Tagawa, C. Sogo, K. Yokota, S. Hachiue, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, No. 12 (2005) 8300.
- 3) T. K. Minton and D. J. Garton, *Chemical Dynamics in Extreme Environments: Advanced Series in Physical Chemistry*, R. Dressler Ed, World Scientific, Singapore, 2000, p. 420.

### 論文発表状況・特許状況

- [1] 横田久美子, 浅田秀俊, 田川雅人, 大原久典, 中東孝浩, 吉越章隆, 寺岡有殿, J-

M, Martin, M. Belin, “水素化 DLC 薄膜への超熱原子状酸素照射の効果について”, 第 67 回応用物理学会学術講演会, 2006 年 8 月 29 日-9 月 1 日 (口頭発表予定)。

- [2] 田川雅人, 浅田秀俊, 松浦芳充, 横田久美子, “レーザーデトネーション誘起原子ビームを用いた DLC 薄膜の室温形成”, 第 67 回応用物理学会学術講演会, 2006 年 8 月 29 日-9 月 1 日 (口頭発表予定)。
- [3] M. Tagawa, H. Asada, Y. Matura, K. Yokota, Y. Teraoka, A. Kitamura, J. Fontaine, M. Belin, “Hyperthermal molecular beam deposition of DLC using laser-induced detonation phenomena”, *The 3rd International Conference on Tribology, ASIATRIB 2006, Kanazawa, October 16-19, 2006*, (口頭発表予定)。
- [4] M. Tagawa, K. Yokota, H. Oohara, T. Nakahigashi, Y. Teraoka, J-M. Martin, M. Belin, “Surface oxidation and tribological properties of a hydrogenated DLC exposed to a simulated low earth orbit space environment”, *The 3rd International Conference on Tribology, ASIATRIB 2006, Kanazawa, October 16-19, 2006*, (口頭発表予定)。