

異種元素ドーパダイヤモンドライクカーボン薄膜の化学結合状態 Chemical bonding states of foreign element doped diamond-like carbon films

中澤日出樹*

弘前大学大学院理工学研究科 〒036-8561 青森県弘前市文京町 3

Hideki Nakazawa*

Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, 3 Bunkyo, Hirosaki,
Aomori 036-8561, Japan

1 はじめに

ハードコーティング材料として実用化が進められているダイヤモンドライクカーボン (DLC) 薄膜の内部応力の低減のために、DLC 膜への他元素添加が行われている。特に Si は、資源が豊富で無公害であり Si 添加によって摺動特性や耐熱性の向上などの効果があることから、Si 添加 DLC (Si-DLC) 膜の研究開発が精力的に行われている[1]。DLC 膜を基材から除去するためには、従来は酸素プラズマを用いたアッシング処理が行われてきたが、Si-DLC 膜の場合は酸素アッシングによる膜の除去が困難である。

以前われわれは、水素を含まない Si-DLC 膜の Si 2p 内殻スペクトルには、Si-C 結合成分の他に Si 酸化成分が存在しており、検出極角を 0° から 60° にすると酸化成分の強度が増加することから、表面に自然酸化膜が形成されていることを明らかにした[2]。この酸化成分はベース圧力 1.33×10^{-7} Pa 以下の超高真空容器内でのアニールにおいて 850°C でその強度が減少し、1050°C では完全に消失して Si-C 結合成分が優勢になることがわかった[2]。また、原子状水素によるエッチング速度は DLC 膜への Si 添加によって大きく減少することがわかった[2]。Si-DLC 膜にフッ酸処理を施したところ、エッチング速度が大きく増加することを見出した。この結果は Si-DLC 膜の表面に形成された酸化膜のためにエッチングが抑制されることを示唆している。

本研究では、レーザーアブレーション (PLD) 法による Si-DLC 膜に原子状水素を照射し、DLC 膜への Si 添加による水素エッチングへの影響をさらに詳細に調べた。

2 実験

成膜は到達真空度 3×10^{-5} Pa 以下の真空容器内で行った。KrF エキシマレーザー (248 nm) の強度を 0.25 J、繰り返し周波数を 20 Hz とし、室温で Si(100)基板上に成膜した。ターゲットには C、10% Si 含有 C および 20% 含有 C を用いた。水素化 Si-DLC の作製のために、成膜中に水素を 0.1 Pa 導入し、約 1700°C に加熱したタングステンフィラメントにより原子状水素を生成した。水素エッチングは水素を 0.1~10 Pa 導入し、約 1700°C に加熱したタングステ

ンフィラメントにより原子状水素を生成することで行った。

Si-DLC 膜の化学結合状態は、KEK 放射光科学研究施設の BL-3B において光電子分光 (PES) を用いて評価した。PES 測定は検出極角を 0° と 60° とした。組成分析は電子プローブ微小部分分析 (EPMA) およびオージェ電子分光 (AES) を用いて評価した。膜厚は触針式段差測定法を用いて評価した。

3 結果および考察

図 1 は水素化 DLC 膜および DLC 膜のエッチング速度の Si 含有量依存性を示している。水素圧力は 10 Pa である。Si 添加によってエッチング速度が大きく減少する。以前われわれは、表面の Si 酸化物が水素エッチングを抑制することを報告した[2]。一方、水素を含む Si-DLC 膜は水素を含まない膜に比べて、エッチング速度が大きくなることがわかった。水素を含む Si-DLC 膜表面の酸化成分は含まない膜に比べて減少していることが予想され、表面水素終端が大気暴露による自然酸化を抑制している可能性が考えられる。また、水素化 DLC 膜の方が CH_4 や SiH_4 などの揮発性の水素化物を形成しやすく、エッチング速度が大きくなると考えられる。

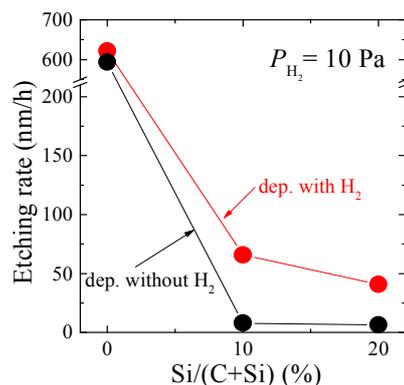


図 3 : DLC 膜および水素化 DLC 膜のエッチング速度の Si 含有量依存性。

図 2 は、アニール温度を変化させたときの DLC および Si-DLC 膜 (Si:20%) の価電子帯スペクトルを示している。フォトンエネルギーを 60 eV とした。ア

ニールは、到達圧力 1.33×10^{-7} Pa 以下の超高真空容器内で行った。結合エネルギーが 2.0~4.2 eV は π バンド、6.0~7.9 eV は σ バンド、13.5~20 eV は s バンドに対応していると考えられる。DLC 膜のスペクトルにおいて、室温では π バンドがみられないが、600°C アニールによって π バンドが出現する。これは、表面吸着種が脱離したためだと考えられる。室温およびアニール温度が低いときの Si-DLC 膜の価電子帯スペクトルは、DLC とスペクトル形状が大きく異なる。これは Si-DLC 膜の表面酸化成分によるものと考えられる。850°C でスペクトル形状が変化し始め、1050°C では π バンドが明確にみられる。これは表面酸化成分が脱離したためだと考えられる。以前われわれは、Si 添加により原子状水素によるエッチング速度が大きく減少することを報告している[2]。これは、Si-O の結合エネルギーが 4.68 eV と大きいためだと考えられる。

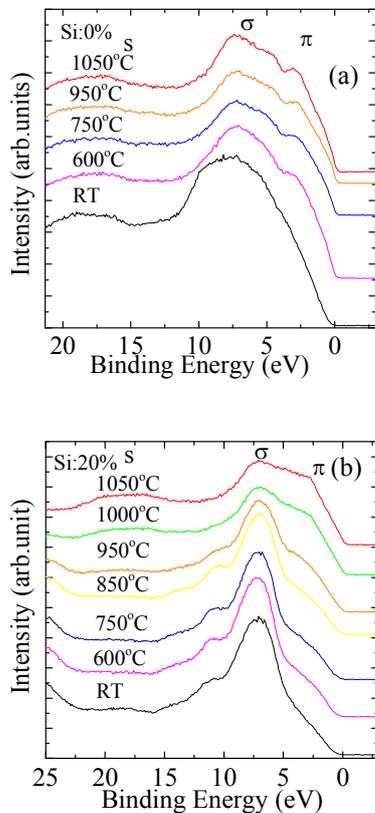


図 2 : アニール温度を変化させたときの(a)DLC および(b) Si-DLC 膜の価電子帯スペクトル。

図 3 は Si-DLC 膜および水素化 Si-DLC 膜の Si2p 内殻準位スペクトルを示している。光子エネルギーを 135 eV とした。結合エネルギー 100.4 eV は Si-C 結合、102 eV は SiO_x 結合、103.1 eV は SiO_2 結合に対応していると考えられる。検出角度 60° で Si 酸化成分の相対強度が増加している。これは、表面近傍にのみ Si 酸化成分が存在していることを示している。図 2 に示すようにフッ酸処理を施すことによって表面酸化成分が減少することが確かめられた。また、

水素化 DLC 膜の表面酸化成分は Si-DLC 膜に比べて減少している。このことから、表面水素終端が大気暴露による自然酸化を抑制していることがわかる。

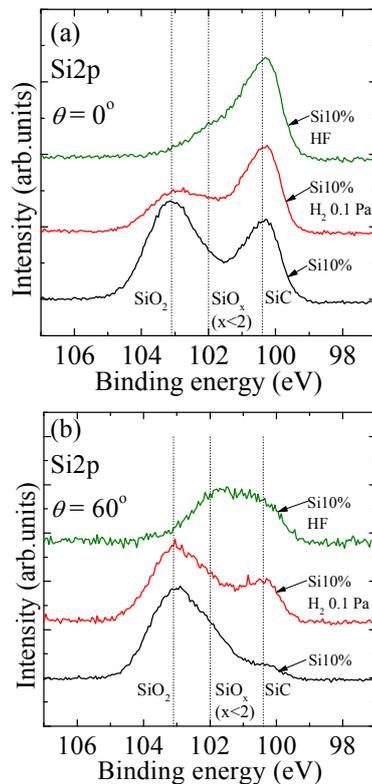


図 3 : フッ酸処理前後の Si-DLC 膜および水素化 Si-DLC 膜の Si2p 内殻準位スペクトル。検出極角は(a) 0° および(b) 60° 。

図 5 は水素圧力を変化させて原子状水素を照射した Si-DLC 膜 (Si:10%) の AES スペクトルを示している。原子状水素の照射により膜表面での C 組成の相対強度が減少していることがわかる。これは、原子状水素により Si 原子や O 原子に比べて C 原子の方がエッチングされやすく、表面には Si と O が濃縮することを示唆している。Si-H (SiH_4) および C-H (CH_4) の平均結合解離エネルギーはそれぞれ 3.28 eV と 4.26 eV であり、C-H 結合をもつ炭化水素分子の方がエネルギー的に安定しているため、C 原子がエッチングされやすいと考えられる。

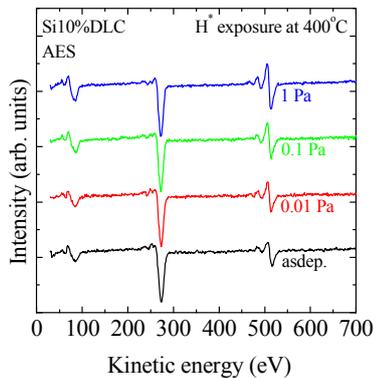


図 4 : 水素圧力を変化させて原子状水素を照射した Si-DLC 膜の AES スペクトル。

図 5 は水素圧力を変化させて原子状水素を照射した Si-DLC 膜 (Si:10%) の Si2p 内殻準位スペクトルを示している。Si2p 内殻準位スペクトルは、光子エネルギー135 eV、検出極角 0° と 60° で測定した。Si2p スペクトルから、原子状水素の照射により Si 酸化成分の相対強度が減少し、Si-C 結合成分の相対強度が増加している。したがって、Si 酸化成分も原子状水素によりエッチングされることを示唆している。

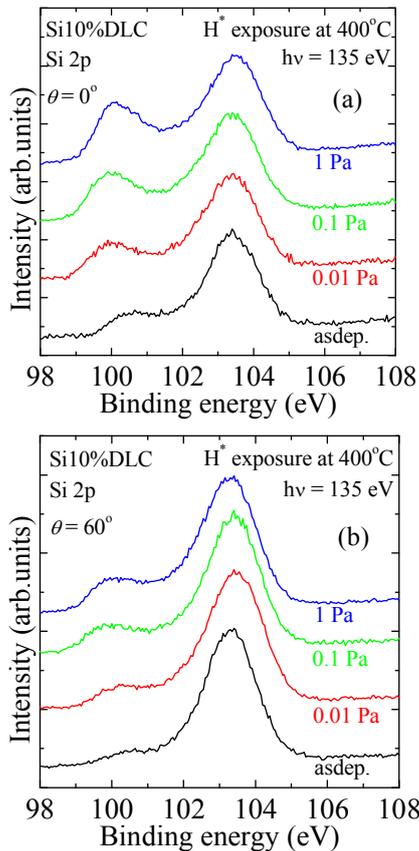


図 5 : 水素圧力を変化させて原子状水素を照射した Si-DLC 膜の Si2p 内殻準位スペクトル。検出極角は(a)0° および(b)60° .

4 まとめ

本研究では、PLD 法を用いて Si-DLC 膜および水素化 Si-DLC 膜を作製し、水素エッチング前後の Si-DLC 膜および水素化 Si-DLC 膜の化学結合状態を調べた。Si-DLC 膜の表面には極薄の酸化層が形成されていることを確認した。Si-DLC 膜の表面酸化成分はフッ酸処理を施したり、成膜中に水素を導入することで減少した。大気暴露した Si-DLC 膜の水素によるエッチング速度は大きく減少することがわかった。これは表面酸化層によってエッチングが抑制されたからだと考えられる。Si-DLC 膜を効果的にエッチングするためには、フッ酸処理などによる表面酸化層の除去、または表面水素終端により表面酸化層の形成を防ぐことが必要である。

参考文献

- [1] H. Nakazawa *et al.*, *Diamond and Related Materials* **20**, 485 (2011).
- [2] H. Nakazawa *et al.*, *Diamond and Related Materials* **18**, 831 (2009).

* hnaka@cc.hirosaki-u.ac.jp