

## トピックス

## 放射光アブレーションによる炭素系機能材料薄膜の創製

三木秀二郎

立命館大学理工学部\*

Deposition of Functional Carbon Compound Thin Films  
Using Synchrotron Radiation Ablation

Hidejiro MIKI

Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University

## Abstract

Various functional carbon compound thin films such as polyethylene (PE), poly-*para*-phenylene (PPP) and fullerene were prepared by the synchrotron radiation (SR) ablation method. High quality crystalline PPP and fullerene films were obtained by room-temperature deposition using SR ablation method. The mechanism involved in the SR ablation was considered. The C-C bond in PE with a normal chain of hydrocarbon is broken after SR irradiation. However, a C-C bond with  $\pi$  electron in a six-membered ring cannot be broken.

## 1. はじめに

炭素は太古から人類にとって不可欠な元素の一つであるが、電子材料としての利用についてはシリコンなどに比べて、今一步の感がある。しかしながら最近、フラーレンやカーボンナノチューブ、ダイヤモンドなどがナノテクノロジー材料として注目を集めている。また、有機EL材料として高分子炭素系化合物が実用化されはじめた。更に、ポリテトラフルオロエチレンなどが生体適合材料として研究されている。このように、炭素系材料は次世代の機能性材料として魅力的な特性を秘めており、炭素系高機能材料は21世紀の基盤材料の一つとして注目を集めている。

一方、材料創製法についてみると、従来の熱平衡反応による材料創製から、各種の励起ビームを応用した励起ビームプロセスの開発が進められている。半導体プロセスの分野では、従来の熱励起プロセスに対して、低温プロセスの観点からプラズマ励起プロセスやイオン励起プロセスが用いられているが、損傷の問題から近年、光励起プロセスが用いられるようになってきた。更に、エキシマレーザー光源の発達により、レーザーを利用した光励起プロセスの実用化が進んでいる。また、酸化物高温超伝導体薄膜や強誘電体薄膜の形成に、レーザーアブレーション法が応用されている。しかしながら、物質にはレーザーを吸収しないものもあり、レーザーアブレーション法の適用にも限界がある。それに対して、放射光は内殻電子励起を利用するため、レーザーを吸収しない物質でも励起することが可能であり、励起ビームプロセス光源として極めて興味深い。放射光による化学反応を半導体プロセスに応用する研究はH. KyuragiやT. Urisu等により始められたが<sup>1)</sup>、その後化学気相堆積<sup>2)</sup>、固相成長<sup>3)</sup>、エッチング<sup>4)</sup>などに適用されている。

放射光励起反応は薄膜形成への適用も可能であり、ここ

では放射光アブレーション法による炭素系機能材料薄膜の創製について現在まで行ってきた研究について報告する。

## 2. 放射光 (SR) アブレーション

立命館大学に設置された小型放射光源は物質との相互作用が激しい真空紫外から軟X線領域の放射光を発生することができる。軟X線領域の光を吸収すると、物質の内殻軌道の電子が励起あるいは電離され、内殻正孔状態が形成される。この状態はオージェ過程を中心とする自動電離過程、蛍光放出、分子解離などのさまざまな崩壊過程を経てエネルギー緩和していく。適当な条件がそろえば、内殻正孔状態の形成に引き続いて起こるオージェ過程などの電子緩和によって正孔はより浅い軌道に移りつつその数を増していくが、その結果、最終的に物質は外殻の結合性価電子を失った不安定な多価イオンとなり解離し、飛散していく。従って解離、飛散していく対向面に基板を設置しておけば、基板上に薄膜の形成が可能である。内殻軌道の電子を励起し、結果的に外殻の結合性価電子を解離させる方法は熱エネルギーで励起する方法に比べて、極めて低温で行えるプロセスと言える。放射光照射による内殻電子励起を利用して物質を飛散させ、薄膜形成に利用する方法は、レーザーアブレーション法になぞらえて、放射光 (SR) アブレーション法と呼ばれている<sup>5)</sup>。放射光アブレーションによる薄膜形成はY. ZhangやT. Katoh等<sup>6)</sup>及びM. Inayoshi等<sup>7)</sup>によって、ポリテトラフルオロエチレン (テフロン) ではじめて行われた。その後筆者等により、炭素系化合物、酸化物透明導電膜、酸化物超伝導体等の薄膜形成に適用されている<sup>8-13)</sup>。

\* 立命館大学理工学部 〒525-8577 滋賀県草津市野路東1-1-1  
TEL: 077-561-5064 FAX: 077-561-2663 E-mail: miki-h@se.ritsumeikan.ac.jp

### 3. 立命館大学 SR センターの放射光源及びビームライン BL14の概要

本研究では放射光源として、立命館大学 SR センターに設置された超伝導小型電子蓄積リングを使用した。光源本体は超伝導磁石を電子ビームの偏向磁石とする弱収束型のもので電子ビームエネルギーは575 MeV、蓄積電流は300 mA である。電子の軌道は半径50 cm と小さく、実験装置を光源点の近くに設置できる特徴がある<sup>14,15)</sup>。従って光源から数 m の近距離で放射光を利用でき、小型にもかかわらず光子密度の高い放射光の利用が可能である。放射光源の周囲には16本のビームラインの設置が可能であるが、成膜実験に使用したビームラインは、BL-14である。BL-14に設置されている放射光アブレーション反応装置の概略を **Fig. 1** に示す。反応装置は大きく分けて、ミラー真空槽部、差動排気真空槽部、試料真空槽部、ロードロック部から構成されている。光源からの放射光はミラーで集光され、差動排気真空槽を経て試料真空槽のターゲットへ照射される。ミラー真空槽にはシリンドリカルミラーとトロイダルミラーが設置されている。試料真空槽部内のターゲット位置での放射光のスペクトルを **Fig. 2** に示す。光子密度は、単位時間、単位電流値、単位面積あたりに照射される光子の数を表す。ミラーを使用しないときに比べ、シリンドリカルミラー使用で約10倍、トロイダルミラー使用で約50倍の光子密度が得られる。ミラーを使用しないときのビームサイズは25 mm(H)×2.5 mm(V)、シリンドリカルミラー使用時で25 mm(H)×0.4 mm(V)、トロイダルミラー使用時で4 mm(H)×2 mm(V) である<sup>16)</sup>。ター

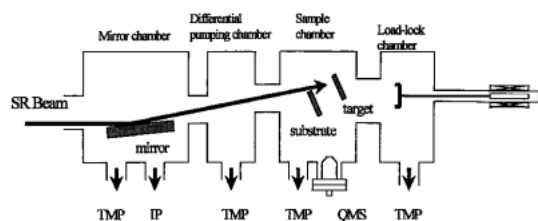


Figure 1. Schematic diagram of the reaction apparatus for SR ablation at the end of beamline BL14.

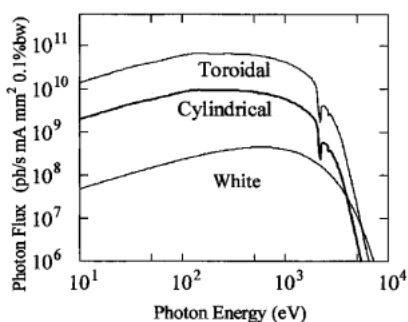


Figure 2. Energy spectra of the radiation emitted from Rits SR ring.

ゲットに用いる材料がフィルム状や板状の場合はそのままターゲットホルダーに貼り付けた。ターゲット材料が粉末の場合はアルミの板に十数個の小孔を穿ち、粉末を充填した<sup>10)</sup>。またオクタンのような室温で液体のターゲットを用いる場合は、液体窒素で冷却した凍結ターゲットを用いた<sup>8)</sup>。

### 4. 放射光アブレーションを適用した炭素系材料

成膜実験に用いた炭素系材料のターゲットは4種類に大別できる。第1は炭素 (C) 原子が直鎖型に結合した高分子類であるポリエチレン (PE) である。比較実験のため、オクタン (Octane) についても実験した。PE はレーザー光を吸収しないためレーザーアブレーション法で成膜することは困難である<sup>5)</sup>。

第2はポリパラフェニレン (PPP) である。PPP はベンゼン環がパラの位置で連鎖した比較的簡単な分子構造をもつ代表的な芳香族導電性高分子である。PPP はその不溶、不融の性質から、従来の薄膜形成法を適用することが困難であり、良質の PPP 薄膜は得られていない。PPP の成膜に現在までに最も多く用いられてきた方法は電気化学的重合法であるが、非晶質となる場合が多く、結晶性の高い薄膜を得ることは難しい。また、PPP は官能基を付与しなければ、溶解できる溶剤が存在しないため、溶剤を必要とするキャスト法やスピニング法は適さない。

第3のグループはフラーレン (fullerene) とカーボンナノチューブ (carbonnanotubes : CN) である。フラーレンの発見は比較的新しいが<sup>17)</sup>、引き続いて起こったカーボンナノチューブの発見<sup>18)</sup>とも相俟って世界的な研究が繰り広げられている。フラーレン (C<sub>60</sub>) は高い対称性を持つサッカーボール型構造をしており、直径は0.7 nm である。フラーレン分子内の C-C 結合距離は0.139 nm (6員環)、0.143 nm (5員環) となっている。結晶構造は室温では面心立方構造をとる。その際の格子定数は a = 1.4154 nm である。また、昇華温度は400°C~500°Cの間に存在する。

カーボンナノチューブはグラファイトシートを螺旋状に丸めたチューブ状の構造をもつ。アーク放電法で合成されるカーボンナノチューブの多くは円筒を入れ子状にした多層構造をしており、内包されているチューブを含めて、すべてのチューブの先端は最低でも6個の5員環を持ち閉じている。カーボンナノチューブの外径は数 nm から数十 nm、長さは数 μm である。

第4はグラファイトである。グラファイトはカーボンが平面状に6員環を形成しそれらが層状構造をなしている。

### 5. 各種炭素系化合物薄膜の堆積結果

#### 5.1 ポリエチレン薄膜の堆積結果

ポリエチレン薄膜の堆積は Si(100) 基板に行った。市

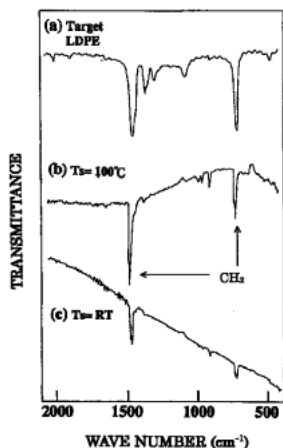


Figure 3. FT-IR spectra of PE films: (a) LDPE target (b) PE thin film deposited at 100°C (c) PE thin film deposited at room temperature.

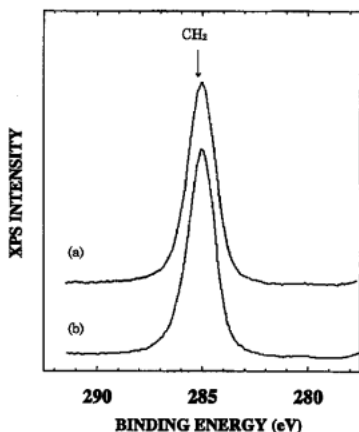


Figure 4. XPS spectra of PE films: (a) PE thin film deposited at 100°C (b) PE thin film deposited at room temperature.

販の低密度ポリエチレン (LDPE) シートをメタノールで洗浄後、ターゲットに装着し、放射光を照射した。基板温度は室温と100°Cに加熱した場合の2通りについて行った。**Figure 3** にターゲットに用いた LDPE と放射光を照射して作製したポリエチレン薄膜の FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy) の測定結果を示す。基板温度にかかわらず CH<sub>2</sub> の伸縮振動に対応するピークが 1470 cm<sup>-1</sup>, 730 cm<sup>-1</sup> に観測され、ターゲットのピークに対応していることが確認された。また、**Fig. 4** に示すように、C1s 軌道の XPS (X-ray photo-electron spectroscopy) 測定においても基板加熱の有無にかかわらず、285 eV に CH<sub>2</sub> のピークが明瞭に現れる。更に、堆積した薄膜の結晶性を X 線回折法 (XRD) によって評価した。**Figure 5** に示すように、基板温度が 100°C で堆積した薄膜には (100), (200) に起因するピークが現れ、室温で堆積した場合よりも結晶性が向上していることがわかった。これらの結果から堆積した薄膜はポリエチレンであることがわかった。

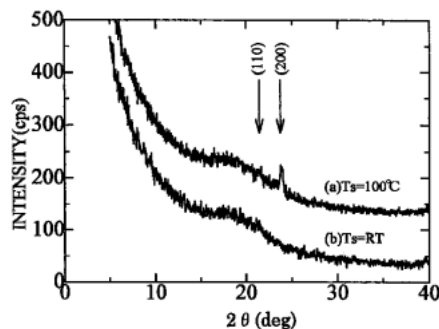


Figure 5. XRD spectra of PE thin films deposited at room temperature and at 100°C.

## 5.2 PPP 薄膜の堆積結果

放射光アブレーション法による PPP 薄膜の作製のためには、ターゲットとして用いる PPP 原料が必要である。ここでは Yamamoto 法を用いて PPP 粉末の合成を行った<sup>19)</sup>。Yamamoto 法は遷移金属錯体による芳香族ハロゲン化物の C-C カップリング反応を基礎とするものである。粉末用ターゲットホルダーに PPP 粉末をプレスして充填し、放射光に対面するように設置した。基板にはエタノールで超音波洗浄した Si(100) ウエハを用いた。成膜時の基板およびターゲットは特に加熱は行っていない。**Figure 6** に PPP のラマンスペクトルを示す。**Figure 6 (a)** は原料である PPP 粉末のラマンスペクトル、**Fig. 6 (b)** は放射光アブレーションにより作製した PPP 薄膜のラマンスペクトル、**Fig. 6 (c)** は比較のため真空加熱蒸着によって作製した PPP 薄膜のラマンスペクトルである。これらの図において、1224 cm<sup>-1</sup>, 1278 cm<sup>-1</sup>, 1595 cm<sup>-1</sup> 付近に散乱ピークが観測される。これらのスペクトルはすでに報告されている PPP の値と一致する<sup>20)</sup>。合成によって得られた粉末は PPP であり、放射光アブレーションによって作製した薄膜も、原料ターゲットと同じ PPP であることが確認できた。**Figure 7** に同じ試料の FT-IR スペクトルを示す<sup>21,22)</sup>。FT-IR スペクトルから PPP 分子の重合度を見積もることができる。690 cm<sup>-1</sup> 前後に観測されるバンドの強度 ( $I_{690}$ ) に対する 807 cm<sup>-1</sup> 前後に観測されるバンドの強度 ( $I_{807}$ ) の比、 $I_{807}/I_{690}$  は、重合度が大きくなるにつれて増加する<sup>21)</sup>。この比から見積もった PPP の重合度は 8 と算出された<sup>12)</sup>。**Figure 8** に PPP の XRD スペクトルを示す。**Figure 8 (a)** は合成した PPP 粉末、**Fig. 8 (b)** は放射光アブレーションによって作製した PPP 薄膜のスペクトルである。**Figure 8 (c)** は真空蒸着によって作製した PPP 薄膜の XRD スペクトルである。各回折ピークは、PPP 結晶として指数づけが可能である<sup>23-25)</sup>。放射光アブレーション法で作製した PPP 薄膜は、基板の温度が室温程度の低温で成膜を行ったにもかかわらず、結晶性の高い薄膜を形成できることがわかった。従来の薄膜形成法では結晶性の高い薄膜を作製するためには、基板の

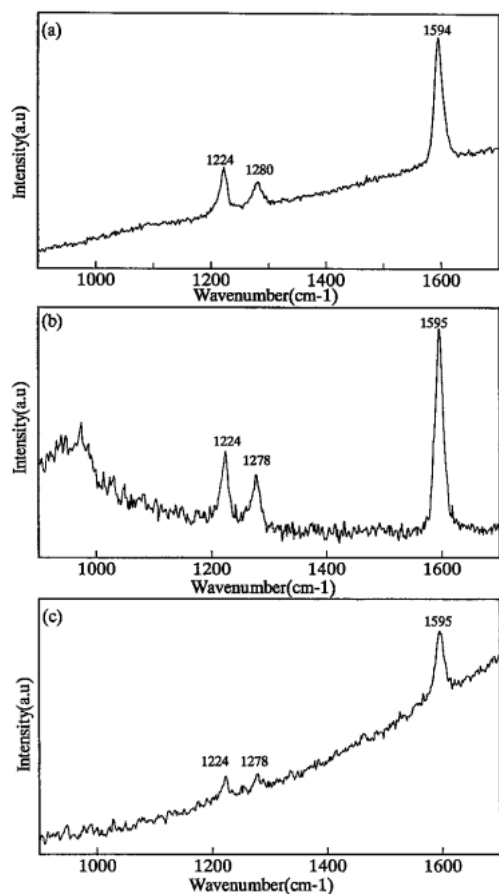


Figure 6. Raman spectra of PPP: (a) as-synthesized PPP powder (b) PPP film deposited by SR ablation (c) PPP film deposited by vacuum evaporation.

加熱を必要としたが、放射光アブレーション法による成膜では、基板温度が室温でも結晶性のよい薄膜が得られる。これは他の材料についてもみられることで、内殻電子励起を利用する放射光アブレーションの特徴の一つである<sup>11)</sup>。

### 5.3 フラーレン・カーボンナノチューブ薄膜の堆積結果

放射光アブレーションによるフラーレン薄膜の堆積に用いた原料ターゲットはフラーレン粉末 ( $C_{60}$ : 85%,  $C_{70}$ : 12%,  $C_{76}$ 以上: 3%) である。基板には Si(100) を用いた。粉末ターゲットと薄膜の XRD の結果を **Fig. 9** に示す。フラーレンのターゲットと薄膜の XRD スペクトル中には 3 本の鋭いピークと 1 本の小さいピークが見られる。放射光励起反応によって得られた薄膜は基板が室温でありながらも結晶性の良い薄膜が得られた。またフラーレンターゲットのスペクトル中にはアモルファスに起因するブロードな広いピークが見られるが、SR アブレーションで作製した薄膜ではアモルファスのスペクトルには見られない。放射光アブレーションで作製した薄膜とターゲットの FT-IR スペクトルを **Fig. 10** に示す。ターゲットの FT-IR スペクトル中には  $1428\text{ cm}^{-1}$ ,  $1182\text{ cm}^{-1}$  付近に鋭いピークが観測された。また、薄膜のスペクトル中にも同様

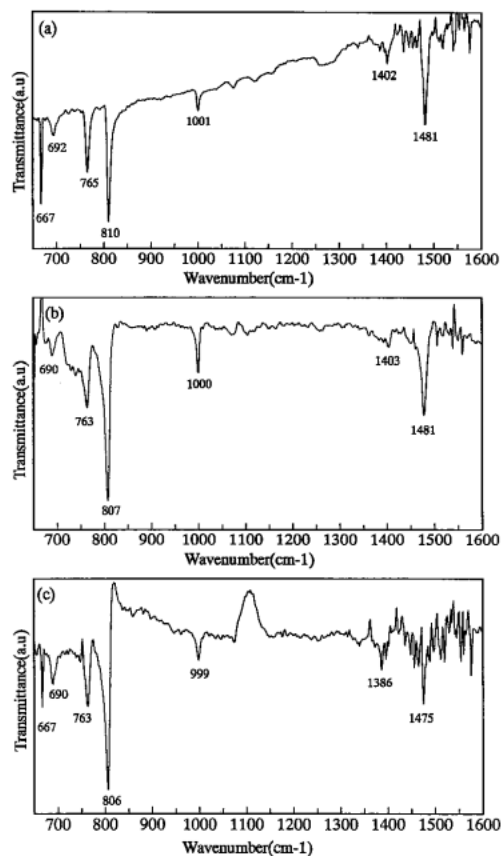


Figure 7. FT-IR of PPP: (a) as-synthesized PPP powder (b) PPP film deposited by SR ablation (c) PPP film deposited by vacuum evaporation.

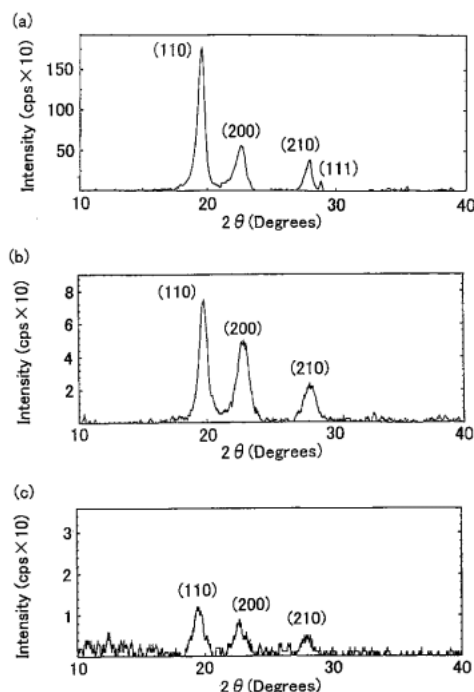


Figure 8. XRD PPP: (a) as-synthesized PPP powder (b) PPP film deposited by SR ablation (c) PPP thin film deposited by vacuum evaporation.

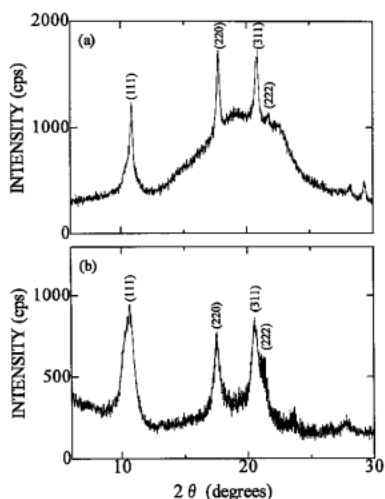


Figure 9. XRD spectra of fullerene: (a) fullerene target (b) fullerene film deposited at room temperature.

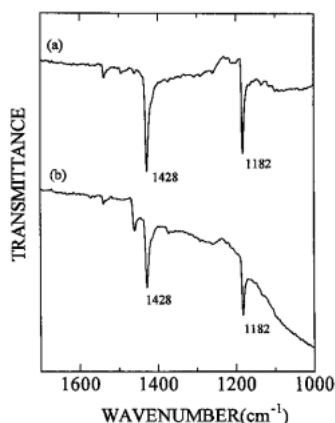


Figure 10. FT-IR spectra of fullerene: (a) fullerene target (b) fullerene film deposited at room temperature.

に $1428\text{ cm}^{-1}$ ,  $1182\text{ cm}^{-1}$ 付近に鋭いピークが観測された。 $1600\text{ cm}^{-1}\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ の範囲で薄膜のFT-IRスペクトルはターゲットのFT-IRスペクトルとほとんど同じとみなすことができる<sup>27,28)</sup>。このことから堆積した薄膜はフラーエンターゲットの組成にはほぼ等しいといえる。

放射光アブレーションで作製した薄膜とターゲットのラマンスペクトルをFig. 11に示す。薄膜、ターゲットのスペクトル両方ともに $\text{C}_{60}$ と $\text{C}_{70}$ のピークが混在したスペクトルが観測された<sup>26-28)</sup>。 $1200\text{ cm}^{-1}\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ の範囲で薄膜のラマンスペクトルはターゲットのラマンスペクトルとほとんど同じとみなすことができる。

Figure 12にターゲット温度が室温及び $200^\circ\text{C}$ のときの蓄積電流値を変化させたときの成膜速度を示す。成膜速度はターゲット温度が室温及び $200^\circ\text{C}$ のとき、両方とも蓄積電流値の増加と共に速くなった。蓄積電流値が(180 mA $\sim$ 330 mA)の領域ではレーザーアブレーションの場合に

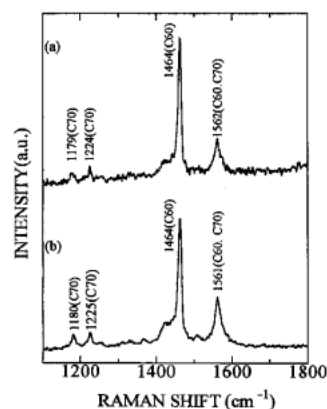


Figure 11. Raman spectra of fullerene: (a) fullerene target (b) fullerene film deposited at room temperature.

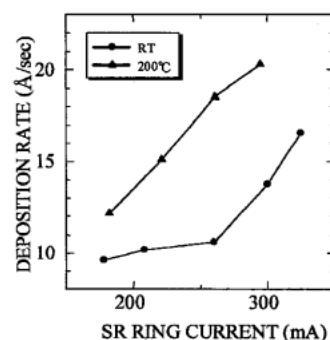


Figure 12. Deposition rate of the fullerene films.

みられるような光子密度に対するアブレーションの閾値の存在は観測されなかった。蓄積電流値の値が $250\text{ mA}$ 以上の場合、 $250\text{ mA}$ 以下の値と比較すると成膜速度が速くなっていることがわかる。これはターゲット温度が $200^\circ\text{C}$ の時の直線の傾きとターゲット温度が室温(蓄積電流値が $250\text{ mA}$ 以上)の時の直線の傾きがほぼ同じであることから考えられるように、蓄積電流値が高い場合、ターゲット表面上に照射される光子数が多くなるためにターゲット表面上で温度上昇が起り、成膜が促進された可能性が示唆される。

カーボンナノチューブはフラーエンに比べ、アブレーションされる割合が少なく薄膜の堆積速度も180分間で $10\text{ nm}$ であった。

#### 5.4 グラファイト薄膜の堆積結果

グラファイトについては室温ではアブレーションは殆ど認められず、ターゲットを加熱することにより、やっと薄膜の堆積が認められた。ターゲット温度 $900^\circ\text{C}$ のとき放射光照射時間120分でわずか $16\text{ nm}$ であった<sup>29)</sup>。

## 6. 放射光アブレーションメカニズムに関する考察

## 6.1 ポリエチレンのアブレーションメカニズムに関する考察

ポリエチレンターゲットの放射光照射による分解過程を明らかにするため、フィルターを挿入して、放出されるフラグメントをQMS (Quadrupole mass spectroscopy) によって測定した。フィルターとして、厚さ  $1\ \mu\text{m}$  の Al フォイル及び  $25\ \mu\text{m}$  の Be を用いた。その時の放射光スペクトルを Fig. 13 に示す。フィルターを使用しない場合に比べて、低エネルギー側がカットされる。Al のフィルターを使用すると光子数は約 16% に、Be フィルターを使用した場合は約 4% に減少する。Figure 14 にポリエチレンターゲットから放出されたフラグメントの QMS 結果を示す。図中、Fig. 14 (d) は放射光照射の代わりに真空中で加熱分解を行った場合である。Figure 14 (a) から 14 (c) にみられるように、放射光を照射した場合は多量の  $\text{H}_2$  の発生が認められるが、単に加熱した場合は  $\text{H}_2$  の発生は少ない。従って明らかに  $\text{H}_2$  の発生は高エネルギー光子の照射効果によって引き起こされたものであるといえる。フィルターを使用しない場合のフラグメントはメタン、エタン、プロパン、ブタンから水素がいくつか欠けた炭化水素と考えられる。Al のフィルターを用いて放射光照射を行った場合も同様のフラグメントが観測されている。しかしながら Be フィルターを使用した場合は Fig. 14 (c) にみられるように、 $\text{H}_2$  しか観測されなかった。

基板上に形成された薄膜がポリエチレンであることが確認されたが、フラグメントの QMS 測定から、ポリエチレン高分子は次元の低い炭化水素となって基板上に飛来し、基板上で再重合すると考えられる。この考えの妥当性を検証するために、オクタンについて実験を行った。オクタンは融点  $56.8^\circ\text{C}$ 、沸点  $125.7^\circ\text{C}$  の常温では揮発性の高い液体である。オクタンのアブレーションを行い、基板上に堆積させた場合、基板上で重合が生じないとすれば気化してしまい、基板上には薄膜は形成されないはずである。オクタンの凍結ターゲットを用いて放射光アブレーションを行っ

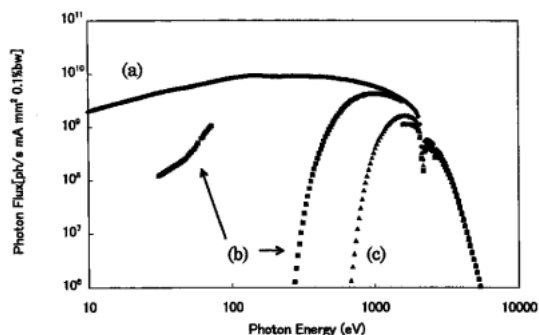


Figure 13. Energy spectra of the radiation: (a) White beam spectrum (b) SR spectrum through the Al filter (c) SR spectrum through the Be filter.

た。オクタンから離脱するフラグメントの QMS 測定結果を Fig. 15 に示す。照射する放射光の強度にかかわらず  $\text{H}_2$  が発生しており、強度が大きいほど炭素を含んだフラグメントの放出が多い結果が得られている。このことは基本的にはポリエチレンターゲットの場合と同一の反応が生じていると考えられる。凍結オクタンターゲットを用いた場合も基板上に薄膜が形成されていた。オクタンから作製した薄膜の FT-IR スペクトルもポリエチレンと同様に  $\text{CH}_2$  の存在を示すピークが認められた<sup>5)</sup>。これらの結果から低次の炭化水素で飛来してきたフラグメントは基板上で再重合するといえる。

## 6.2 ベンゼン環 (6 員環) を含む炭素系化合物の放射光アブレーションメカニズム

Figure 16 (a), (b) は PPP ターゲットに放射光を照射したときの QMS スペクトルである。Figure 16 (b) は  $m/z$

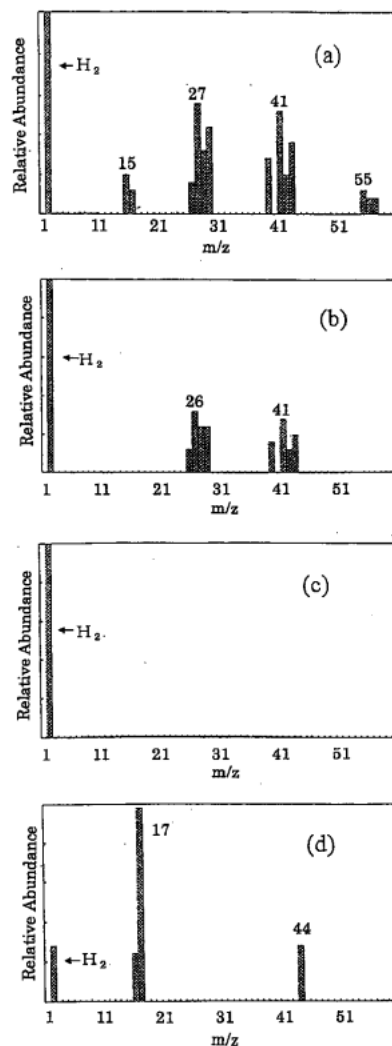


Figure 14. QMS spectra of the fragments obtained from the PE target: (a) fragment irradiated with white SR beam (b) after passing SR beam through the Al filter (c) after passing SR beam through the Be filter (d) after thermal cracking.

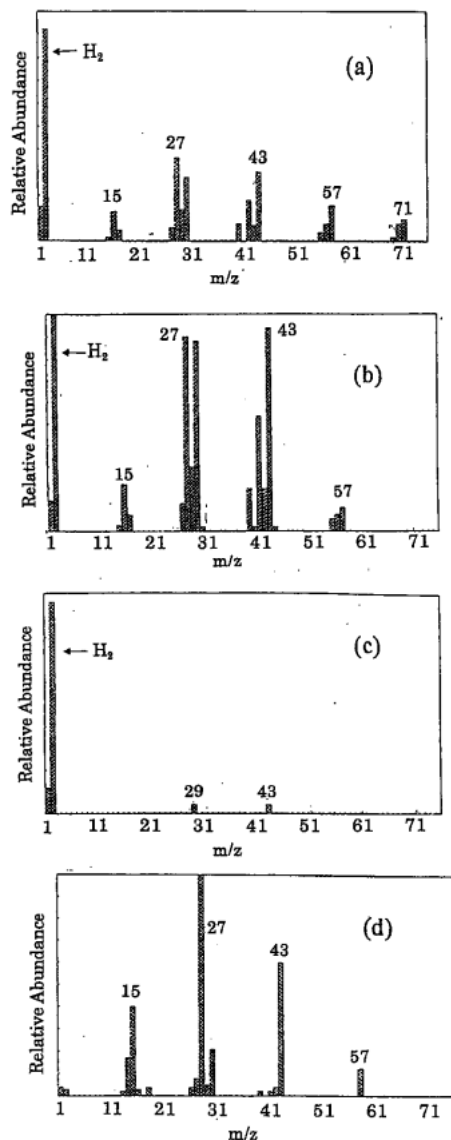


Figure 15. QMS spectra of the fragments obtained from octane ablation: (a) fragment irradiated with white SR beam (b) after passing SR beam through the Al filter (c) after passing SR beam through the Be filter (d) after thermal cracking.

が100以下の範囲を拡大したものである。QMSの結果から、炭素数が1~6の炭化水素イオンが検出された。炭素数が7以上の炭化水素イオンの存在を示す顕著なピークがみられないため、放射光照射によるPPPの分解によって生成するフラグメントは炭素数が6以下である。炭素数が5以下の炭化水素イオンはPPPを構成するベンゼン環が放射光照射によって分解し、その結果フラグメントイオンとして検出されたとも考えられるが、作製した薄膜のFT-IRスペクトルやラマンスペクトルの分析結果からは、炭素数が5以下の炭化水素の存在を示すピークが認められなかった。また、グラファイトがアブレーションされないことと併せ考えると、これらの検出されたピークは質量分析装置内のイオン化部で開裂したものである。

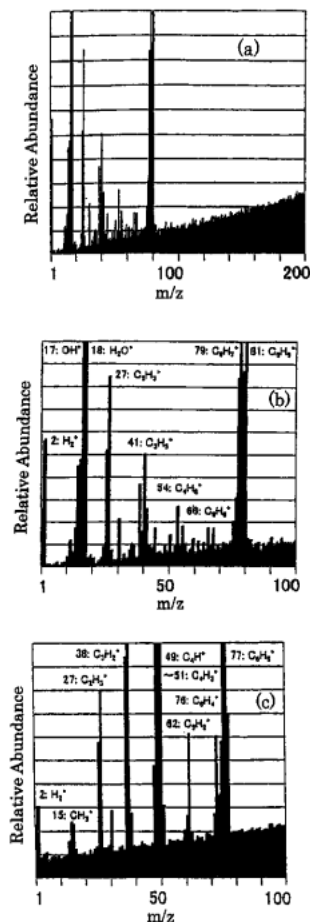


Figure 16. QMS spectra of PPP film and benzene: (a) Range below 200 m/z of PPP; and The magnified figure below 100 m/z of PPP; (c) the QMS spectra of benzene.

参考のため、ベンゼンのQMSスペクトルをFig. 16(c)に示す。Figure 16(b)と16(c)のスペクトルは類似しており、PPPへの放射光照射で得られたスペクトルは質量分析器の中で開裂した可能性が高い。

フラーレンのQMS測定では200 m/z以下の炭素系のフラグメントは検出されなかった。200 m/z以上のフラグメントは分析装置の検出限界を超えており、測定不可能であった。以上の結果からC<sub>60</sub>のフラーレン分子はSR照射では分解されないと思われる。フラーレンの場合はC<sub>60</sub>分子がそのまま飛来してくるものと思われる。

### 6.3 炭素-炭素結合の切断に関する放射光照射効果のまとめ

本実験で得られた各種炭素系化合物薄膜の堆積速度のまとめをTable 1に示す。照射された放射光のフォトンフラックス量はビーム電流と照射時間の積から求めた。ポリエチレン、PPP、フラーレンは容易にアブレーションされるのに対して、グラファイトやカーボンナノチューブはアブレーションの速度は極めて小さいか、室温では殆ど認められなかった。

Table 1. Deposition rates of various thin films deposited by SR ablation

| materials | deposition rate (nm/h) | average photon flux time product ( $\text{ph} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mA}^{-1} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}$ ) | target state | target temp. | crystal state of deposition films |
|-----------|------------------------|---|--------------|--------------|-----------------------------------|
| PE        | 1200                   | $1.0 \times 10^{13}$  | sheet        | rt           | crystal                           |
| PPP       | 6000                   | $0.97 \times 10^{13}$   | powder       | rt           | crystal                           |
| fullerene | 6100                   | $1.0 \times 10^{13}$  | powder       | rt           | crystal                           |
| fullerene | 7200                   | $1.0 \times 10^{13}$  | powder       | 200°C        | crystal                           |
| CN        | 20                     | $1.0 \times 10^{13}$  | powder       | rt           | crystal                           |
| graphite  | 8                      | $104 \times 10^{13}$  | powder       | 900°C        | amorphous                         |

rt: room temperature

これまでに、照射により固体表面からイオンが飛び出す現象は光刺激イオン脱離反応として研究されており、種々のメカニズムが提唱されている<sup>30)</sup>。MGR (Menzel-Gomer-Redhead) モデル<sup>31)</sup>、Antoniewicz モデル<sup>32)</sup>、KF (Knotek-Feibelman) モデル<sup>33)</sup>、ASD (Auger stimulated deposition) モデル<sup>34)</sup>等である。ASD モデルは内殻電子の励起に伴うオージェ遷移後の原子間クーロン反発による離脱過程を説明するものである。

原子番号が小さな原子ではオージェ過程などの非放射的な電子緩和過程が優先的に起こると考えられている。ポリエチレンのような直鎖状の炭素系高分子ではこのメカニズムにより結合切断が生じる。このときのフラグメントは  $C_mH_n$  のイオンである。

通常、分子や固体中で内殻電子励起によってつくられた内殻正孔は、一つの原子に局在している<sup>35)</sup>。内殻電子状態はその波動関数が非常にコンパクトであり、隣の原子の波動関数同士の重なりは無視できる。

ポリエチレンと同じ原子番号の炭素からなるグラファイトやフラーレン、PPP では6員環やベンゼン環を有する。これらの炭素系化合物の化学結合では  $\pi$  結合を有している。 $\pi$  電子の波動関数はベンゼン環や6員環全体に広がっており非局在化している。このため、内殻正孔の非局在化が生じる。この過程は  $10^{-15}$  秒と原子の解離に対する特性時間 (およそ  $10^{-14}$  秒) よりも短いため、オージェ過程は遮蔽される。そのためベンゼン環や6(5)員環の解離は生じない。フラーレンやPPP はベンゼン環同士や  $C_{60}$  分子の結合が壊れることなくフラグメントとして飛来が可能である。

グラファイトでは平面内の結合切断は生じない。カーボンナノチューブの場合はフラーレンに比べ、分子が巨大過ぎ、飛散できないと思われる。

Table 2 は薄膜の堆積速度の結果から推定した炭素-炭素結合の切断に関する考察結果をまとめたものである。

以上、内殻電子励起から生じるイオン化による結合開裂を利用した放射光アブレーションのメカニズムについて考察したが、これらは薄膜の堆積速度からの推定である。実

Table 2. Summary of various chemical bonds broken by SR irradiation

| group | materials | bond breaking                          |
|-------|-----------|--|
| 1     | PE        | C-C : breaking                         |
| 1     | octane    | C-C : breaking                         |
| 2     | PPP       | C-C between benzene ring : breaking    |
| 2     | PPP       | C-C in benzene ring : no breaking      |
| 3     | fullerene | C-C between $C_{60}$ : breaking        |
| 3     | fullerene | C-C in six-membered ring : no breaking |
| 3     | CN        | C-C in six-membered ring : no breaking |
| 4     | graphite  | C-C in six-membered ring : no breaking |

際の結合切断は、温度の影響、ターゲットの形態 (バルク状、粉末のサイズ) により大きな影響を受ける。例えばグラファイトでも超微粉末であれば縦のファンデルワールス結合を切断できるかもしれない。メカニズムの解明には更に詳細な検討が必要である。

## 7. まとめ

放射光アブレーション法により炭素系化合物の薄膜創製を行った。ポリパラフェニレン、フラーレン等は室温で結晶性のよい薄膜が形成できることがわかった。また、アブレーションメカニズムについて検討を行った。内殻正孔の局在化が行われる直鎖状の炭素系化合物ではアブレーションが生じるが、 $\pi$  電子を有するグラファイトはアブレーションされない。

## 参考文献

- 1) H. Kyuragi and T. Urisu: J. Appl. Phys. **61**, 2035 (1987).
- 2) J. Takahashi, Y. Utsumi, H. Akazawa, I. Kawashima and T. Urisu: Appl. Phys. Lett. **58**, 2776 (1991).
- 3) F. Sato, K. Goto and J. Chikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 1205 (1991).
- 4) H. Akazawa, Y. Utsumi, J. Takahashi and T. Urisu: Appl. Phys. Lett. **57**, 2302 (1995).
- 5) K. Nakanishi, H. Suzuki, T. Katoh, S. Imai, Y. Nakayama and H. Miki: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 863 (1999).
- 6) Y. Zhang, T. Katoh, M. Washio, H. Yamada and S. Hamada: Appl. Phys. Lett. **67**, 87 (1995).
- 7) M. Inayoshi, M. Ikeda, M. Hori, T. Goto, M. Hiramatsu and A. Hiraya: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1675 (1995).
- 8) H. Miki, T. Matsubara, T. Katoh and Y. Nakayama: SR Cent. Rep. 1996 Ritsumeikan Univ. 52 (1997).
- 9) M. Okoshi, H. Hanabusa, H. Miki, T. Matsubara and T. Katoh: Appl. Surf. Sci. **127/129**, 440 (1998).
- 10) 中西秀和, 鈴木裕之, 加藤隆典, 佐々木宗生, 中山康之, 三木秀二郎: Memoirs SR Cent. Ritsumeikan Univ. **1**, 97 (1999).
- 11) Y. Akagi, K. Hanamoto, H. Suzuki, T. Katoh, M. Sasaki, S. Imai, M. Tsydagawa, Y. Nakayama and H. Miki: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 6846 (1999).
- 12) 鈴木裕之, 中西秀和, 加藤隆典, 今井茂, 河口昭義, 中山康之, 三木秀二郎: 高分子論文集 **57**, 86 (2000).
- 13) H. Miki, K. Nakanishi, H. Suzuki, T. Katoh, Y. Akagi, H.



- Nakanishi, T. Matsubara, S. Imai, Y. Nakayama, M. Okoshi and M. Hanabusa: *Advance in Science and Tech*, **20** Surface Eng. 203 (1999).
- 14) H. Saisho: *SR Cent. Act. Rep.* 1996 Ritsumeikan Univ. 3 (1997).
  - 15) 岩崎博: *真空* **39**, 627 (1996).
  - 16) *Memoirs SR Cent. Ritsumeikan Univ.* **1**, 142 (1999).
  - 17) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley: *Nature* **318**, 162 (1985).
  - 18) S. Iijima: *Nature* **354**, 56 (1990).
  - 19) T. Yamamoto, T. Kanbara and C. Mori: *Chem. Lett.* 1211 (1990).
  - 20) S. Krinchene, S. Lefrant, Y. Pelous, G. Froyer, M. Petit, A. Digua and J. F. Fauvarque: *Synth. Met.* **17**, 607 (1987).
  - 21) M. C. Pham, S. Aeichach, J. Moslich, P. Soubrian and P. C. Lacaze: *J. Electroanal. Chem.* **277**, 327 (1990).
  - 22) P. Soubrian, S. Aeiych, J. J. Aaron, M. Delamar and P. C. Lacaze: *J. Electroanal. Chem.* **251**, 89 (1988).
  - 23) P. Covacic, M. B. Feldman, J. P. Covacic and J. B. Lando: *J. Appl. Polym. Sci.* **12**, 1735 (1968).
  - 24) A. Kawaguchi and J. Petemann: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **133**, 189 (1986).
  - 25) M. D. Levi, E. Y. Pisarevskaya, E. B. Molodkina and A. I. Danilov: *Synth. Met.* **54**, 195 (1993).
  - 26) D. S. Bethune, G. Meijer, W. C. Tang, H. J. Rosen, W. G. Golden, H. Seki, C. A. Brawn and M. S. de Vries: *Chem. Phys. Lett.* **179**, 181 (1991).
  - 27) W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman: *Nature* **347**, 345 (1990).
  - 28) P. C. Eklund, P. Zhou, K. A. Wang, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1391 (1992).
  - 29) H. Miki, S. Lin, M. Sasaki, T. Katoh, S. Imai and Y. Nakayama: *Diamon & Rel. Mat.* **10**, 937 (2001).
  - 30) 菅野暁, 藤森淳, 吉田博編: *新しい放射光の科学* 第6章 田中健一郎 放射光による化学反応の制御 2000年 講談社
  - 31) D. Mendel and R. Gomer: *J. Chem. Phys.* **41**, 3311 (1964).
  - 32) P. Antoniewicz: *Phys. Rev.* **B 21**, 3811 (1980).
  - 33) M. L. Knotek and P. J. Feibelman: *Phys. Rev. Lett.* **40**, 964 (1978).
  - 34) D. E. Ramaker, C. T. White and J. S. Murday: *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 748 (1981).
  - 35) M. C. K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, N. Ueno, M. Imamura and Matsubayashi: *J. Chem. Phys.* **100**, 5988 (1994).