

## 放射光励起反応による機能性表面の創製

神田一浩 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所 〒678-1205 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-1-2, CAST

**要旨** 軟 X 線領域の放射光を用いた内殻励起反応は高い反応速度で表面改質をおこなうことができる。本稿では機能性表面創製に用いられる放射光励起プロセスの特徴を説明し、 $\text{GeO}_2$  添加  $\text{SiO}_2$  ガラス薄膜の屈折率変化、低温 Si エピタキシャル成長、PTFE のぬれ性制御など放射光励起反応の特徴を生かした研究例を紹介する。

### 1. はじめに

現在の「ものづくり」分野ではバルクとして新しい性質を持つ素材の開発だけでなく、プラスチック、セラミック、金属などの本来素材が有する特有な性質は生かしたまま、機械や工業製品等の性能に大きな影響を与える表面だけに別の性質を付与することによって、親水性、親油性、接着性、染着性、導電性、耐磨耗性、透過性、抗血栓性などの機能を発現する機能性表面の創製開発が重要な課題である。表面改質の手法としては溶液処理、プラズマ処理、CVD コーティング、イオン注入など様々な表面処理技術が用いられている<sup>1)</sup>。

放射光は遠赤外から X 線までの非常に広いエネルギー範囲に強度が分布した連続光であり、通常のレーザーでは励起不可能な短波長の光源として利用できる特長を持っている。さらに、高い指向性、偏光性、パルス性、清浄性などの特徴を有している。特に真空紫外光から軟 X 線、硬 X 線領域の従来にない強力な連続光源として、X 線吸収分光や X 線蛍光分光、光電子分光もしくは X 線回折による構造解析などの分析に利用されており、さらに近年ではその高い指向性を利用して X 線リソグラフィなどの微細加工に用いられている。このような特徴を持つ放射光励起プロセスを機能性表面の創製のための表面処理手段に利用することで、次のような利点がある。①反応断面積の大きい内殻電子励起を用いることができる。②白色光を用いるとすべての反応ガスを励起でき、多様かつ複合的な化学反応が進むことを期待できる。③波長選択した光を用いて内殻電子励起を行うことで分子メスと呼ばれる選択的な反応が期待できる。ほかにも超高真空系を用いるので高清浄なプロセスが期待できるなどの特徴的な利点が存在するため、大きな期待が掛けられている。本稿では放射光励起反応による機能性表面の改質に関して反応の種類によって類別し、その特徴とどのような改質に用いられているかを紹介しよう。

### 2. 放射光励起反応の特徴

軟 X 線領域は原子の内殻軌道エネルギーに相当するため、軟 X 線放射光を用いた励起反応は、すべての分子について結合の切断、イオン化が高い効率で生じる特長を持っている。機能性表面の創製に関連する放射光励起反応を大別すると、気相励起反応と表面励起反応に分けることができる。放射光による気相分子の励起反応に関しては放射光の偏光性を利用した対称性に基づいた研究や短パルス性を利用した時間分解測定など、様々な研究が行われており、分子動力学に基づいた報告がされている<sup>2)</sup>。特に内殻電子軌道が特定の原子上に局所的に分布し、離散的なエネルギー準位をとることを利用して特定の結合を選択的に切断する分子メス反応は、表面励起反応にもおいても適用が期待される特異な反応で多くの研究がなされている<sup>3)</sup>。表面励起反応では、光吸収による基底状態から励起状態への電子遷移に伴って結晶格子の局所的な不安定性が誘起され、原子の移動や化学結合の切断が引き起こされる<sup>4,5)</sup>。化学結合の切断により表面からイオンなどが放出される現象は光刺激脱離 (PSD) と呼ばれ、その基礎過程について 2 つのモデルが提唱されている。Menzel-Gomer-Redhead により提唱された MGR モデルでは、Franck-Condon shift を伴う価電子の励起あるいはイオン化により脱離が生じ、特に反結合性の軌道に電子が励起された場合に PSD が大きくなる<sup>6)</sup>。もうひとつは Knotek-Freibellmann によりイオン性結合の解離モデルとして提唱され<sup>7)</sup>、Ramaker によって共有性結合の解離にまで拡張された KF モデルであり<sup>8)</sup>、内殻電子励起により内殻軌道に正孔が生成し、引き続くオージェ過程などの失活過程により vacancy cascade が起こり、価電子準位に 2 つ以上の空孔が生成する。正電荷は異なる原子上に局在するのでクーロン反発力により結合の解離を引き起こす。KF モデルでは PSD の大きさは吸収の大きさを反映する。

雰囲気ガスを用いない、基板照射のみの改質プロセスであれば、上記の表面励起反応のみを考慮すれば良い。しか

し、雰囲気ガスを用いた表面改質プロセスは表面構成元素と異なるヘテロ元素を表面に導入することで、大きく表面物性を変化させることができるため機能性表面の創製には非常に有効であり、このようなガス雰囲気下での放射光励起プロセスでは放射光の吸収は気相分子、表面吸着分子、そして固体分子の3箇所が生じ、それらが同時に進行するために複雑な様相を呈する<sup>5,9)</sup>。気相分子の光吸収では正イオンや中性ラジカルなどの活性種が生成され、これらの活性種が基板表面に到来して化学反応が起きる。活性種が表面に存在する原子と結合する場合は表面にヘテロ原子を導入することができる。活性種が表面構成元素と結合するだけでなく、さらに活性種同士で結合して表面に堆積する場合にはコーティングから薄膜形成を行うことができる。また活性種が表面の元素と結合して、表面から元素を引き抜く反応も知られており、エッチング反応の促進に利用されている。吸着分子による光吸収では活性種が表面に結合している状態で反応が開始されるので非常に反応断面積が大きく、改質や堆積の反応速度を大きくすることができる。固体分子による光吸収では、光誘起欠陥生成から結晶化などの構造変化を起こしたり、正孔対生成から光刺激脱離を起こして表面の化学組成の変化やエッチングを引き起こす。吸着分子および固体分子の光吸収では光電子や2次電子が基板・表面吸着層や表面近傍の気相に存在する分子の電子刺激解離やイオン化を起こす。光イオン化断面積にくらべて電子による反応断面積が大きいこと、固体中では2次電子が多量に生成されることから、このような電子励起過程による表面化学反応は大きな効果を持ち、X線リソグラフィでは支配的な反応過程となっている。

放射光は非常に広いエネルギー範囲で光源として利用されるが、価電子励起となる真空紫外光領域や透過力の強い硬X線領域では反応断面積が小さいために、表面改質に利用される放射光励起化学反応では数+eVから数keVの軟X線領域が主として利用されている。しかし、真空紫外光領域ではLiF、石英などを用いた窓を用いて蓄積リングと照射を行うエンドステーションを繋ぐことができ、硬X線領域では金属窓を用いて放射光を大気中に導き出すことができるのに対し、軟X線領域では適した窓材が存在しないため、超高真空下にある蓄積リングとエンドステーションまでを真空中で接続する必要がある。このため、上述したように表面改質に極めて有効なガス雰囲気条件での照射を行う場合、十分な性能の差動排気システムなどを設置する必要がある。

上記のような過程によって生じる表面改質をどのような原因で表面特性が変化したという観点から分類すると次の4通りに大別できる。

- (1) 元素組成は変化せず原子分子レベルの構造が変化するプロセス
- (2) 特定の原子・分子を表面から脱離させて元素組成が変化するプロセス

- (3) 特定の原子・分子を表面に結合させて元素組成が変化するプロセス

- (4) 表面の構造が変化するプロセス

プロセス(1)は放射光の照射による表面と気相の間に原子分子のやりとりがなく、原子間の結合だけが変化的ことで表面物性を変化させる過程であり、例えばアモルファスが結晶に変わるようなプロセスを意味している。アモルファスシリコン(a-Si)<sup>10)</sup>やアモルファスカーボン(a-C)<sup>11)</sup>で報告されているが、全く原子分子のやりとりにないという研究対象はあまり多くない。プロセス(2)は表面から特定の元素が脱離することで表面の化学組成を変化させて表面物性を変化させる過程である。プロセス(1)と(2)は放射光の照射だけでも進行するが、プロセス(2)では雰囲気ガスを利用する照射が有効な場合もある。プロセス(3)はプロセス(2)と同様に固体表面を構成する元素の化学組成比を変えて表面物性を変化させることも可能であるが、固体表面に存在しないヘテロな元素を表面に分布させることで、様々な化学・物理表面特性を容易に大きく変えることができる。このような表面改質プロセスには雰囲気ガス下での照射が非常に有効である。プロセス(4)には、放射光を光源としてマスクを用いてパターン転写を行う微細加工プロセスが含まれるが、パターン転写技術は半導体産業の中で活発に用いられてLIGAプロセスの基盤となっており、非常に多くの成書の報告もあるので他稿に譲り、本稿では放射光照射によって表面構造の変化が引き起こされるプロセスのみを扱う。次節より、(2)-(4)の改質プロセスを含んだ代表的な例を紹介する。

### 3. SiO<sub>2</sub> ガラス膜の屈折率変化

固体表面から特定の元素を放出させることで化学組成比を変化させ、表面物性を変えることができる。放射光を用いた半導体デバイスのクリーニングプロセスもこの分類に含めることができる。特にシリコン酸化膜が放射光照射によって低温で蒸発する現象が知られており、Si表面の清浄化技術に関して非常に多くの研究が行われている<sup>12)</sup>。本稿では表面改質に重きを置いた研究として石英系ガラスの屈折率変化を取り上げる。

波長多重光通信(WDM: Wavelength Division Multiplexing)方式は、一本の光ファイバに波長が少しずつ異なる多数の信号光を光合波回路によって多重化して伝送し、受信側で任意の波長の信号光を選択的に取り出す方式で、大容量通信が可能になるため、現在精力的に研究が行われている。光通信に应用されている多くの種類の光導波路部品の中でも光グレーティング素子は応用範囲が広く、波長フィルタ素子・分散補償素子・外部共振器・光学センサとしての利用が期待されている<sup>13)</sup>。現状では光グレーティングは、光ファイバコア(GeO<sub>2</sub>添加SiO<sub>2</sub>ガラス)に紫外線(主にエキシマレーザによる)を照射して屈折率

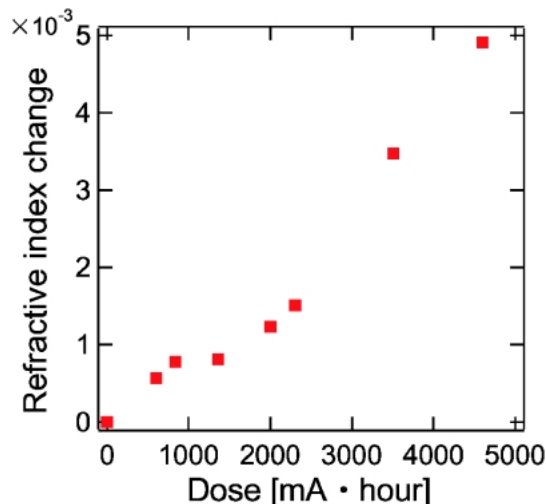


Fig. 1 Refractive index changes in GeO<sub>2</sub>-doped SiO<sub>2</sub> glass as a function of SR dose.

を周期的に変化させることにより形成しているが、屈折率変化量としては、 $10^{-5} \sim 10^{-4}$  程度の変化が一般的である<sup>14)</sup>。今後、より高い屈折率変化量が望まれると共に、同じ屈折率変化を起こすプロセスでも、特殊な処理なしで短時間で効率よく作製できることが求められており、放射光照射による光誘起屈折率変化の研究が試みられている<sup>15,16)</sup>。

Si 基板の上に火炎加水分解堆積 (FHD: Flame Hydrolysis Deposition) 法によって作製した GeO<sub>2</sub> 添加 SiO<sub>2</sub> ガラス膜に 1 keV 以下の白色放射光を照射した。照射部分の屈折率と非照射部分の屈折率の差を測定した屈折率変化量と照射ドーズ量の関係を Fig. 1 に示す。照射ドーズ量を 4600 mA·hour まで増加させて照射を行ったが、屈折率変化量に飽和の傾向は見られない。屈折率変化量は、膜厚 4.5  $\mu\text{m}$  の試料ではドーズ量 4600 mA·h の時に、最大  $4.91 \times 10^{-3}$ 、膜厚 0.5  $\mu\text{m}$  の試料ではドーズ量が 3500 mA·hour の時に  $2.54 \times 10^{-2}$  という非常に大きい屈折率変化が得られた。

SiO<sub>2</sub> ガラス膜に紫外線照射を行った際の屈折率変化の原因として、欠陥による光吸収と共に、体積圧縮の効果が知られている。この体積圧縮の効果を調べるため、放射光の照射部分・非照射部分の膜厚差を触針式段差計で測定した。初期膜厚 4.5  $\mu\text{m}$  の試料で、照射ドーズ量と膜厚変化量の関係を Fig. 2 に示す。図の縦軸は正方向が膜厚減少を示し、照射ドーズ量を増加させていくと膜厚の減少が大きくなっているのがわかる。また、AFM によりガラス表面の粒径を詳細に観察した結果、ドーズ量の増加につれて、少なくとも表面ではガラス粒径が増大していることがわかった。Fig. 3 と Fig. 4 に非照射と、4600 mA·h の照射を行った SiO<sub>2</sub> ガラス膜の AFM 像を示す。これは粒径の増大により膜の充填率が上がっているとも考えられ、もしそう

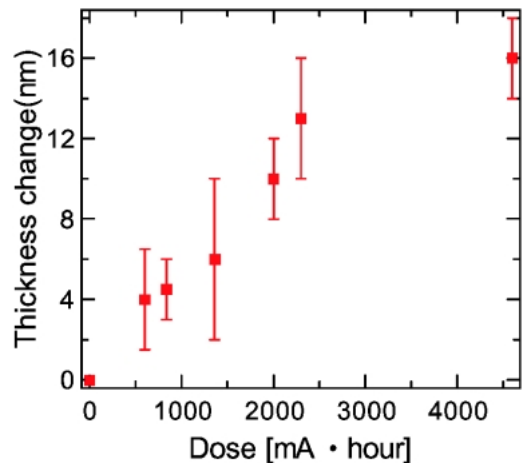


Fig. 2 Thickness changes in GeO<sub>2</sub>-doped SiO<sub>2</sub> glass as a function of SR dose.

であれば膜の高密度化 (膜厚は減少) という段差測定結果と一致する。

Fig. 5 に SiO<sub>2</sub> ガラス膜の光吸収スペクトルを示した。示したように照射ドーズ量を増加させていくと、吸収係数が全体的に増大する。5.0 eV 付近にブロードなピークが見られるが、照射ドーズ量が増加するにつれてこのピークは見られなくなる。また矢印で示した 6.3 eV 付近のピークは照射ドーズ量が増加するにつれて、より大きくなっている。5.0 eV と 6.3 eV の変化は、酸素欠損欠陥の一種の吸収ピークがブリーチされ、対電子をもつ GeE' センターの吸収ピークが生成する変化と考えられる<sup>17)</sup>。吸収が増えると Kramers-Kronig の関係によって屈折率は上昇する。まだ詳細は不明であるが、軟 X 線放射光の照射により、前述の体積圧縮と共に酸素欠陥を起こすことで GeO<sub>2</sub> 添加 SiO<sub>2</sub> ガラス膜の屈折率を大きく変化させられることが示唆されている。

#### 4. 放射光 CVD によるシリコンのエピタキシャル成長

気相・吸着層に存在する活性種が表面の原子と結合することで表面改質を行うプロセスは、大きく表面物性を変化させることが期待できる。表面数層に活性種を結合させて表面物性を変化させるプロセスについては次節で触れ、ここでは表面に結合した活性種にさらに活性種が結合して表面に堆積することにより薄膜形成を行う放射光 CVD を紹介しよう。放射光 CVD はプラズマプロセスと異なり、低温・低損傷を実現する可能性から様々な研究がされており、Ge, Al, C, B, Sn などの各種単体の材料や SiN, ZnTe, ZnSe, ZnO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの化合物について薄膜形成が報告されている<sup>18)</sup>。また、原料ガスの供給と膜成長の手法によって SR 励起原子層エピタキシーや SR 励起結晶成長、SR 励起化学的気相成長と類別して呼ばれることもあ

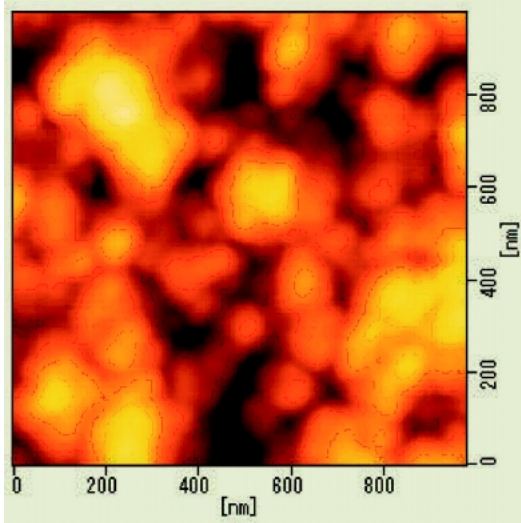


Fig. 3 AFM image of not-irradiated area.

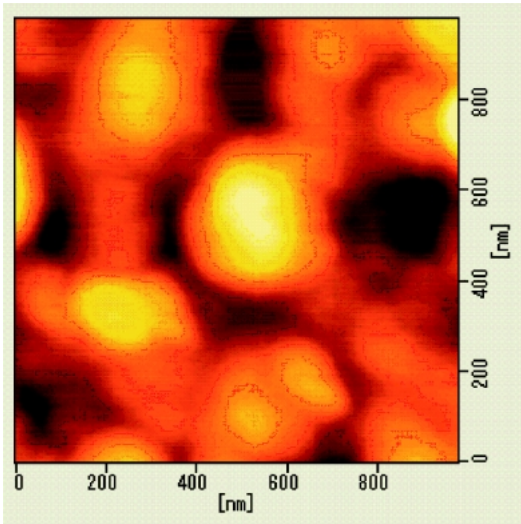


Fig. 4 AFM image of irradiated area.

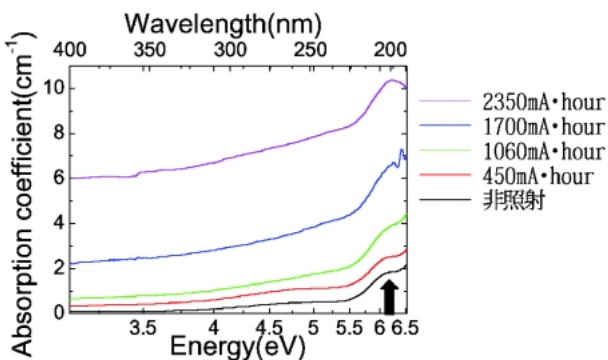


Fig. 5 Absorption spectra of GeO<sub>2</sub>-doped SiO<sub>2</sub> glasses.

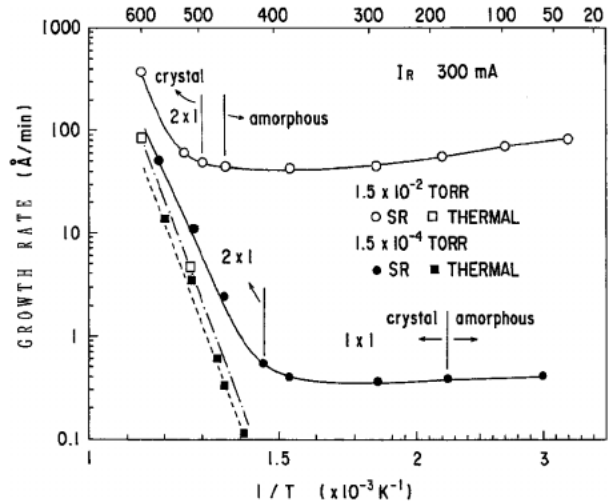


Fig. 6 Growth rates of Si film as a function of substrate temperature. Pressures of disilane were  $1.5 \times 10^{-2}$  and  $1.5 \times 10^{-4}$  Torr. Open and closed dots represent SR-excited growth. Growth rates of thermal growth are also shown by the open and closed squares.

る。放射光 CVD の例としてシリコンエピタキシーの例を挙げる<sup>19)</sup>。

非晶質や多晶質のシリコンが低温で堆積できるのに対し、エピタキシャル成長には高い温度が必要である。これは結晶の完全性を確保するために必要な条件であり、比較的低温の SiH<sub>4</sub> 熱分解法でも 900°C 以上の温度が使用される。このような高温の製膜プロセスでは、成長中にシリコン基板と成長膜の間で不純物の拡散が起きたり、基板中に形成した浅い pn 結合が深くなるといった問題も起きる。放射光照射のもとでジシランを原料ガストしてシリコンのエピタキシャル膜を成長させたときの製膜速度と基板温度は Fig. 6 に示した関係にある。500°C 以上の高温で成長速度が高いのは、熱反応の反応速度が大きく、製膜は熱反応により進んでいると考えられる。温度が低下するにつれて、熱反応の反応速度は小さくなり、製膜速度は低下する。400°C 以下では温度の低下とともに製膜速度は増加する。この温度領域で原料ガスは熱分解しないため、成長は主に放射光がガスあるいは吸着種を励起、分解した結果である。製膜速度が温度の低下にしたがって増加するのは、原料ガスの表面吸着速度が温度低下とともに増すためと考えられる。Fig. 7 に成長膜厚の基板温度依存性を示す。放射光照射部から 3 mm 離れた非照射部にも膜の成長が見られるが、その厚さが薄いことから、気相で発生した活性種が基板表面に到達して膜が成長する効果は少なく、基板照射や吸着ガス分子の励起が成長の主な過程であることが推測できる。これは上述したように 400°C 以下の領域で、原料ガスの表面吸着速度が律速になっていることを裏付ける。

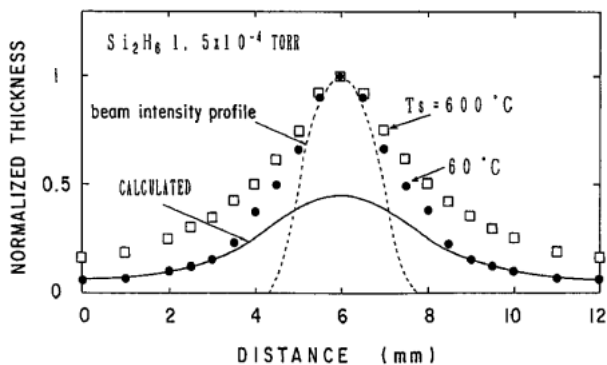


Fig. 7 Substrate temperature dependence of the thickness profile for the grown film. Peak values are normalized to that of the beam intensity profile shown by the broken line. The gas pressure was  $1.5 \times 10^{-4}$  Torr. Calculated profile assuming a gas-phase excitation mechanism is also shown by the solid line.

## 5. テフロンの表面改質

最後にいくつかの反応素過程が存在する表面改質プロセスとして著者らの行ったテフロンの表面改質反応を紹介する。ポリテトラフルオロエチレン (Polytetrafluoroethylene: PTFE) は代表的なエンジニアリングプラスチックの一つであり、化学的・熱的に安定性が高く、絶縁性に優れるなど多くの特長を持つことから産業用素材として盛んに利用されており、生化学や医療分野に用いるマイクロパーツ作製において極めて魅力的な素材である。しかし逆にこのような特長から、熔融する溶剤がなく、融点を越えて加熱してもモールドに必要な十分な粘性が得られないためにLIGAプロセスに適さないこと、赤外から紫外領域でほとんど吸収を示さないためレーザーアブレーション加工が困難であること、良好な絶縁体のため放電加工ができないことから微細加工が難しく、ナノテク分野への応用が制限されていた。しかし、近年軟X線領域の放射光照射によりアスペクト比良く微細加工が行えることがわかり、様々な研究が行われている<sup>20)</sup>。PTFEの特長としてはこのほかに高撥水性があり、容器などの用途に有効に生かされているが、これは逆に接着性が悪い・塗布性が悪いなどの短所になり、特に局所表面物性の制御が必要なナノパーツとしての応用が限られることから放射光を用いた表面改質を行った。

放射光を用いたテフロンの表面改質は基板温度により、表面改質の支配的な反応が異なり、表面ぬれ性を親水性から撥水性まで制御ができるという面白い様相をみせる。Fig. 8に未照射および様々な基板温度条件で放射光照射したテフロン表面に微小水滴を静置した写真を示す。未照射のものに比べて基板温度を室温で放射光照射した表面では水滴は横に広がって、親水性が増しているのに対し、基板温度200°Cに保持して放射光を照射した表面では水滴は未

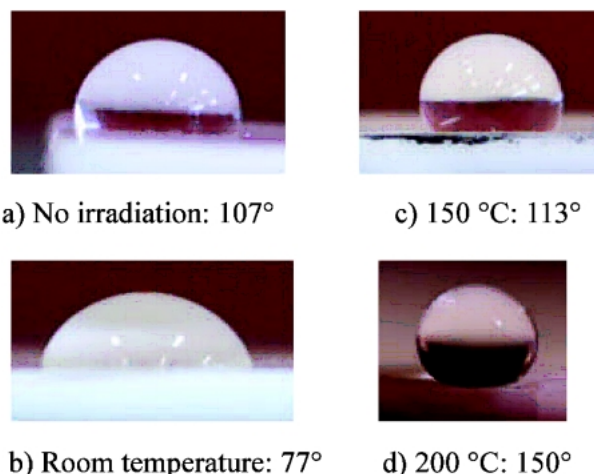


Fig. 8 Photograph of a water drop on the pre-irradiated PTFE sheet (a), on the PTFE sheet irradiated with 80 mA·h SR dose at room temperature (b), on the PTFE sheet irradiated with 80 mA·h SR dose at 150°C (c) and on the PTFE sheet irradiated with 80 mA·h SR dose at 200°C (d).

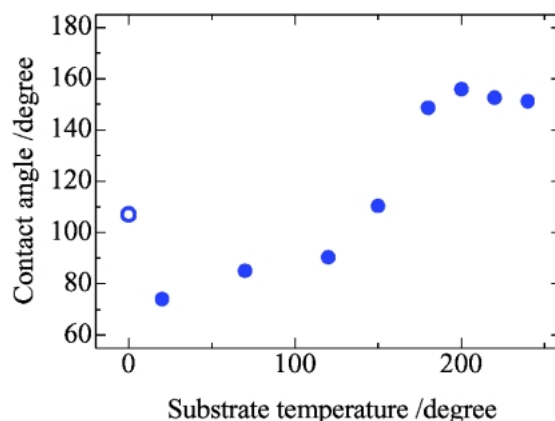


Fig. 9 Substrate temperature dependence of contact angle of PTFE surface with water drop. The closed circle indicates the contact angle of a water drop on the PTFE surface irradiated with 80 mA·h SR dose; the open circle indicates the contact angle of a water drop on the PTFE surface before SR irradiation.

照射の時よりも丸く、撥水性が増している。PTFE表面に静置した微小水滴の表面に対する接触角の基板温度依存性をFig. 9に示す。接触角が小さいほど親水性であることを、大きいほど疎水性であることを示している。左端の黒丸は未照射のPTFE板の接触角107°を示している。室温条件では軟X線照射により未照射のPTFEよりも接触角が減少しており、接触角77°の親水性表面が得られた。基板温度を上昇させると接触角は増大し、150°C以上では元の試料表面より接触角が増加する。基板温度200°Cの照射では接触角が150°を越える超撥水性表面が得られた<sup>21)</sup>。200°C以上では基板温度を上げて接触角の上昇はなく、この手法により得られる撥水性表面の上限の接触角は

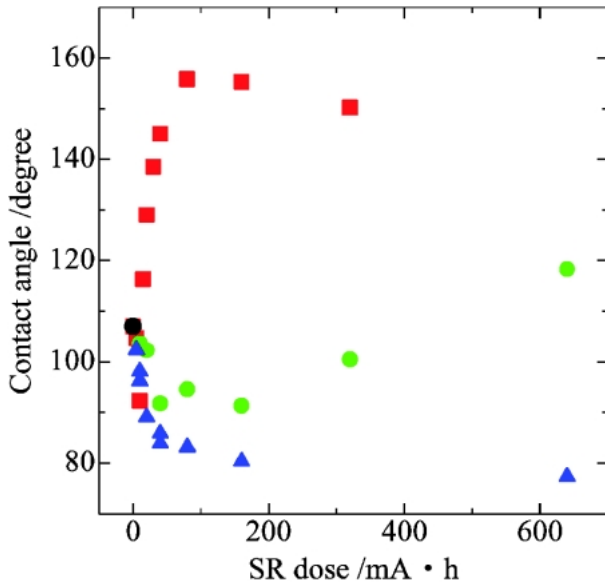


Fig. 10 Dose dependence of contact angle of PTFE surface with water drop at room temperature (triangle), 120°C (circle) and 200°C (square). The black circle indicates the contact angle of the PTFE surface before SR irradiation.

およそ150°である。Fig. 10に接触角のDose量依存性を示す。室温照射の場合は、接触角はDose量の増加に伴って単調に減少して親水性表面が形成される。一方、高温照射の場合は、Dose量の低い領域では接触角はDose量の増加に伴って低下し、最低値に到達した後はDose量に伴って接触角が増加する。接触角が最低値を示すDose量は基板温度の上昇とともに低Dose量にシフトし、基板温度の上昇に伴って撥水化反応の反応速度が速くなっていることがわかる。この結果から軟X線によるPTFEの表面改質では基板温度依存性が小さく、低温の時に現れる親水化過程と、大きな正の基板温度依存性があり、高温の時に顕著に現れる撥水化過程のふたつの反応が起きていることがわかる<sup>22)</sup>。

放射光照射による表面化学組成の変化を調べるためにX線光電子スペクトル(XPS)を測定した。Fig. 11, 12に全領域とC1sピーク付近のXPSスペクトルを示す。室温で照射を行ったサンプルは未照射のサンプルに比べてF1sのピークが減少し、新たにO1sのピークが現れる。また、C1sピーク付近のスペクトルからは放射光照射によりCF<sub>2</sub>コンポーネントが急激に減少してC-CまたはC=Oコンポーネントで構成される表面に変化することがわかった。一方、基板温度を上げると再びCF<sub>2</sub>コンポーネントが支配的な表面に戻ることがわかる<sup>23)</sup>。Fig. 13に金メッシュをマスクとして照射を行ったテフロン表面の電子顕微鏡(SEM)写真を示す。マスクにより、光の当たらない面が残りに、エッチングが進んでいる。照射部分の表面形状を見ると室温では照射面にしわが見られ(Fig. 13(a))、150°Cでは小穴が観測される(Fig. 13(b))。200°Cでは舌状の微

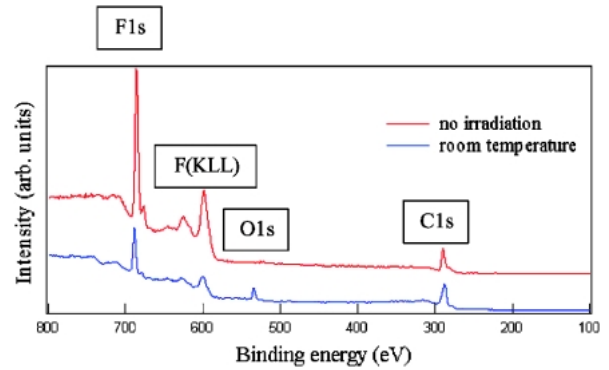


Fig. 11 Wide scan of the X-ray photoelectron spectra of the SR irradiated PTFE at room temperature and the not-irradiated PTFE.

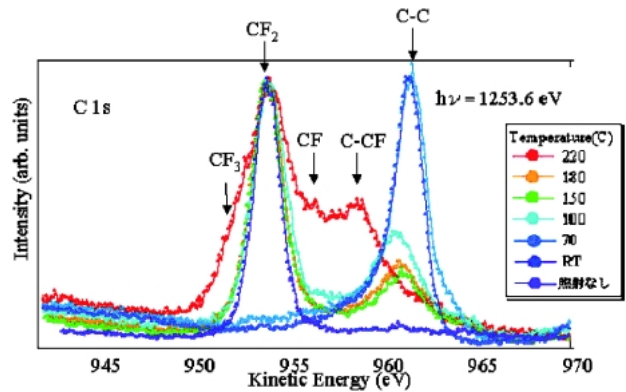


Fig. 12 C 1s core-level photoelectron spectra of the not-irradiated PTFE and the SR irradiated PTFE at the several substrate temperatures.

小突起が観測された(Fig. 13(c))。マスクにより影となった部分では微小突起の形成は見られず、突起形成には熱だけでなく、光が必要であることを示している。

XPSの結果から低温における親水化は表面の化学組成の変化に起因すると考えられる。このことを確かめるために酸素ガス雰囲気下での照射実験を行った。O<sub>2</sub>ガス雰囲気下でのPTFE表面の接触角のSR照射Dose量依存性を、比較のために真空下の照射実験の結果とともにFig. 14に示す。どちらの照射条件下においてもDose量の増加とともに、接触角が減少しているが、接触角の減少速度はO<sub>2</sub>ガス雰囲気下の方が大きく、酸素ガスの存在により親水化の反応速度が加速されている。接触角の最小値も66°と減少し、照射を酸素ガス雰囲気下で行うことにより、真空下照射よりもさらに親水化の進んだ表面を作成することができた。接触角の減少速度は雰囲気中の酸素ガス圧を増加させるにつれて増加するが、0.4 Pa以上では変化がなくなり、この圧力で十分な酸素ガスが供給されていることがわかった。親水化した表面のFT-IRスペクトルでは-C=Oや-OHなどの親水性官能基が観測され、これらの表面

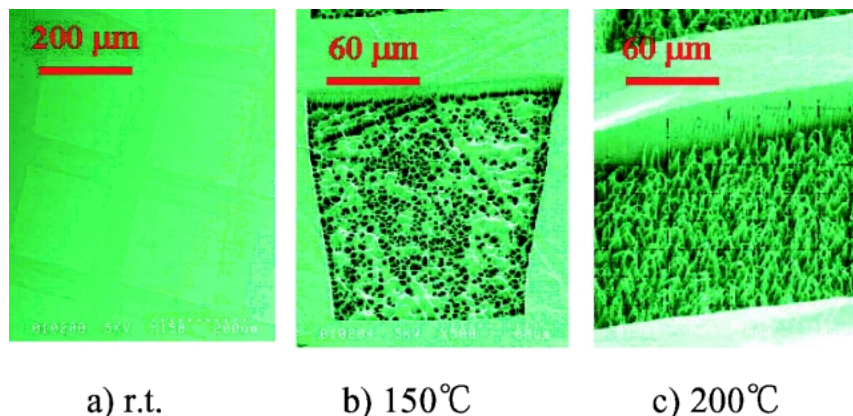


Fig. 13 SEM pictures of the PTFE surface irradiated with 80 mA·h SR dose at room temperature (a), at 150°C (b) and at 200°C (c).

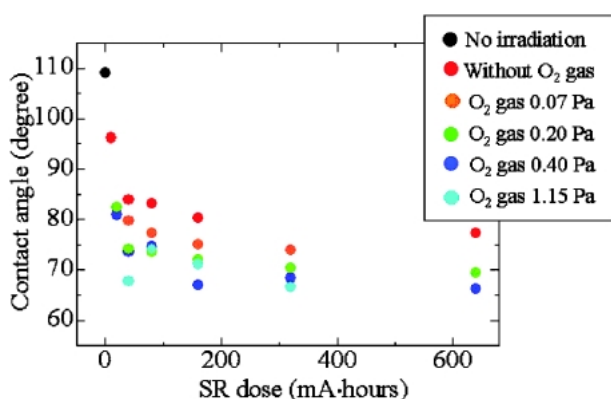


Fig. 14 The SR dose-dependence of contact angle of PTFE surface under the O<sub>2</sub> gas atmosphere at the several pressures and under the vacuum.

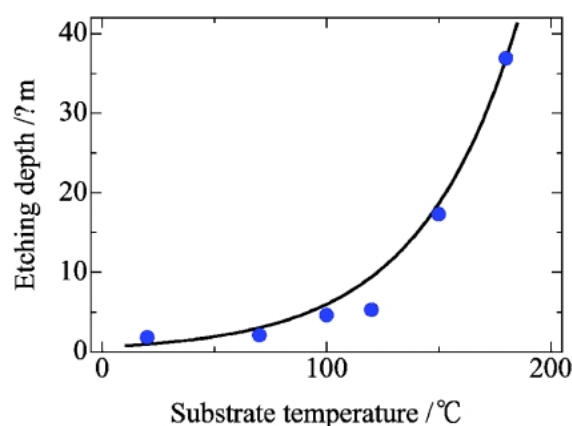


Fig. 15 Substrate temperature dependence of etching depth of PTFE irradiated at 80 mA·h SR dose.

化学修飾により表面が親水化したことが明らかになった。すなわち、親水化過程は軟X線照射によりC-F結合の切断されたところにO原子などの親水性なヘテロ原子が結合し、PTFE表面に親水基が増したためと解釈することができる<sup>24)</sup>。

前述したように高温での照射ではPTFE表面は未照射と同じCF<sub>2</sub>コンポーネントで構成されている。SEM観測から明らかのように高温照射ではPTFE表面のエッチングが進んでいるので、C-F結合が切断されて親水基が表面に結合しても、主鎖であるC-C結合の切断によるエッチングが起きて表面から脱離して常に新しいバルクのPTFEが表面に現れていると解釈できる。高温照射において化学組成比が変わらないにも拘わらず、未照射のサンプルよりも撥水性が上昇する原因は微小突起の形成による表面構造の変化と考えられる。微小突起の形成はエッチング反応と密接に関わりを持つことが推測される。Fig. 15にエッチングレートの基板温度依存性を示す。実線は最小自乗法により求めたArrheniusプロットである。図のようにPTFEのエッチングの反応速度はArrhenius則に従

い、活性化エネルギーは約0.1 eVと求められた。微小突起の形成過程を調べるために、基板温度・Dose量を変化させて表面形状のSEM観測を行った。基板温度150°Cで照射を行った場合は20 mA·hで表面に小穴が観測される(Fig. 16(a))。Dose量を増やすにしたがって小穴の数と穴の径が増大し、640 mA·hの照射では穴が結合し始め(Fig. 16(b))、1280 mA·hの照射ではFig. 16(c)のように突起の形成が見られた。Fig. 16(d)に基板温度120°CでSR dose 1280 mA·hの照射を行ったPTFE表面のSEM像を示す。Fig. 16(c)と等量の照射を行ったにも拘わらず、数箇所に穴が開いただけである。PTFEのガラス転移温度は126°Cであり、ガラス転移温度を境に微小突起の形成速度が大きく異なっていることが見出された。このように微小突起の形成はエッチング過程とは異なり、Arrhenius則に従わず、基板温度がガラス転移温度以上にあることが必要であることが明らかになった<sup>25)</sup>。

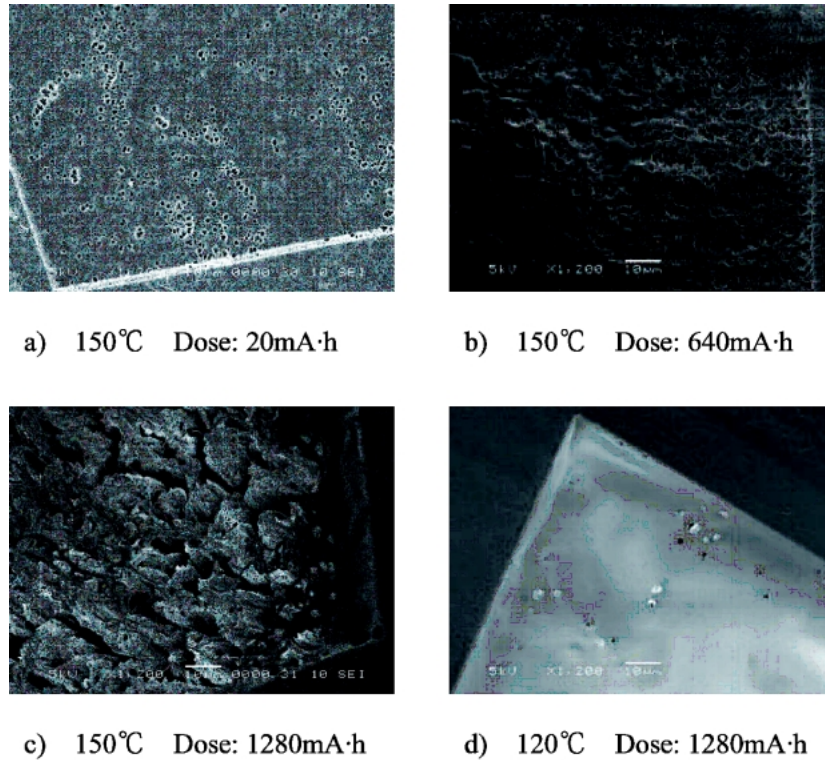


Fig. 16 SEM pictures of the PTFE surface: (a) the PTFE sheet irradiated with 20 mA·h SR dose at 150°C, (b) the PTFE sheet irradiated with 640 mA·h SR dose at 150°C, (c) the PTFE sheet irradiated with 1280 mA·h SR dose at 150°C, (d) the PTFE sheet irradiated with 1280 mA·h SR dose at 120°C.

## まとめ

紹介したように放射光励起を利用した表面処理プロセスには、既存の表面処理手法では行えない内殻電子励起が行える特徴を持っており、質量ともに今後発展することが予測される。また、現在のナノテクノロジー分野においては機能性表面の創製もナノマイクロシステムに応用できることが求められている。すなわち、マクロなパーツでは特性の異なる素材を接合して構成することが可能であったが、マイクロパーツでは接合や配線が困難であるために局所的に表面物性を制御することが要求される。このため、既存の熱処理、溶液処理、プラズマ処理といった処理手段よりも空間分解能の高い表面処理技術が必要とされている。放射光励起を利用した表面処理プロセスは確立した放射光利用微細加工と結合することでマイクロスケールでのパターンニング技術が適用でき、ナノスケールで局所的な表面物性制御が可能である。これを利用して、マイクロパーツに付加価値を付けることができるため、未来型プロセス技術として囑望されている。

## 謝辞

本稿を執筆するに当たり、神戸大学自然科学研究科 森脇和幸先生、兵庫県立大学高度産業科学技術研究所 内海裕一先生・松井真二先生・春山雄一先生にご助言やデータ

のご提供を頂きました。深く感謝の意を表します。また、テフロン®の表面改質研究は研究室の加藤有理さんが主力となって実験されたものです。

## 参考文献

- 1) 水町 浩, 鳥羽山満, 内藤壽夫: 表面処理技術ハンドブック (エス・ティー・エス, 2000).
- 2) C. Y. Ng: Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters (World Scientific, 1991).
- 3) 菅野 暁, 藤森 淳, 吉田 博: 新しい放射光の科学 (講談社, 2000).
- 4) 高橋 清: 光励起プロセスの基礎 (工業調査会, 1994).
- 5) 渡辺 誠, 佐藤 繁: 放射光科学入門 (東北大学出版会, 2004).
- 6) D. Mendel and R. Gomer: J. Chem. Phys. 41, 3311 (1964).
- 7) M. L. Knotek and P. J. Feibelman: Phys. Rev. Lett. 40, 964 (1978).
- 8) D. E. Ramaker: J. Vac. Sci. Technol. A1, 1137 (1983).
- 9) H. Kyuragi: J. Vac. Sci. Technol. B5, 2644 (1987).
- 10) F. Sato, Y. Hirano, H. Kajiyama, R. Suzuki, T. Motoooka, J. Chikawa and K. Takizawa: Optoelectronics-Devices and Technologies, 11, 43 (1996).
- 11) F. Sato, N. Saito, J. Kusano, K. Takizawa, S. Kawado, T. Kato, H. Sugiyama, Y. Kagoshima and M. Ando: J. Vac. Sci. Technol. A16, 2553 (1998).
- 12) 例えば H. Akazawa, J. Utsumi, J. Takahashi and T. Urisu: Appl. Phys. Lett. 57, 2302 (1990).
- 13) K. O. Hill, Y. Fujii, D. C. Johnson and B. S. Kawasaki: Appl.



- 
- Phys. Lett. 32, 647 (1978).
- 14) H. Hosono, Y. Abe, D. L. Kinser, R. A. Weeks, K. Muta and H. Kawazoe: Phys. Rev. B, 46, 11445 (1992).
- 15) K. Moriwaki, K. Kanda, S. Matsui and M. Itoh: LASTI Annual Report 4, 42 (2002).
- 16) K. Moriwaki, K. Kanda, S. Matsui and M. Itoh: LASTI Annual Report 5, 101 (2003).
- 17) D. Attwood: SOFT x-RAYS AND EXTREME ULTRAVIOLET RADIATION (Cambridge Univ. Press, 1999) 428.
- 18) 宇理須恒雄, 西尾光弘, 小川博司: 放射光 8, 2 (1995) 参照.
- 19) Y. Utsumi, J. Takahashi, H. Akazawa and T. Urisu: Jpn. J. Appl. Phys. 30, 3195 (1991).
- 20) 例えば Y. Zhang, T. Katoh, M. Washio, H. Yamada and S. Yamada: Appl. Phys. Lett. 67, 872 (1995).
- 21) K. Kanda, T. Ideta, Y. Haruyama, H. Ishigaki and S. Matsui: Jpn. J. Appl. Phys. 42, 3983 (2003).
- 22) K. Kanda, Y. Kato, T. Ideta, Y. Haruyama, H. Ishigaki and S. Matsui: Jpn. J. Appl. Phys. 44, 3242 (2005).
- 23) Y. Haruyama, T. Ideta, H. Ishigaki, K. Kanda and S. Matsui: Jpn. J. Appl. Phys. 42, 1722 (2003).
- 24) Y. Kato, K. Kanda, Y. Haruyama and S. Matsui: J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom. in press.
- 25) Y. Kato, K. Kanda, Y. Haruyama and S. Matsui: LASTI Annual Report 6, in press.

● 著者紹介 ●



**神田一浩**

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

E-mail: kanda@lasti.u-hyogo.ac.jp

専門: 放射光化学

**【略歴】**

東京大学大学院理学系研究科修士課程修了。博士(理学)。いわき明星大学理工学部助手を経て、姫路工業大学高度産業科学技術研究所助教授。大学改名により現職。

---

## Development of functional surface-new-materials by SR excitation in the soft x-ray region

**Kazuhiro KANDA** Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo CAST, Kouto 3-1-2, Kamigori-cho, Ako-gun, Hyogo, 678-1205, Japan

**Abstract** Inner-shell reaction using SR in the soft x-ray region produces the surface modification with high reaction rate. I introduce characteristics of SR excitation process for development functional surface-new-materials and several representative research results on surface modification using SR; refractive-index change in GeO<sub>2</sub> doped SiO<sub>2</sub> glass, low-temperature Si epitaxial growth and wettability control of PTFE surface.

---