

# Si, Ti 添加 DLC 膜表面酸化反応における 原子状酸素衝突エネルギーの影響

○渡邊大樹<sup>1)</sup>、初田光嶺<sup>1)</sup>、古山雄一<sup>2)</sup>、神田一浩<sup>3)</sup>、  
吉越章隆<sup>4)</sup>、寺岡有殿<sup>4)</sup>、横田久美子<sup>1)</sup>、田川雅人<sup>1)</sup>  
<sup>1)</sup>神戸大学大学院工学研究科、<sup>2)</sup>神戸大学大学院海事科学研究科、  
<sup>3)</sup>兵庫県立大学高度産業科学技術研究所、<sup>4)</sup>日本原子力研究開発機構

Hydrogenated diamond-like carbon (DLC) film is a promising candidate for next generation solid lubricant applicable in space. However, it has been reported that non-dope hydrogenated DLC films are easily eroded away by the hyperthermal O-atom collision in low Earth orbit (LEO). Metal-doping is expected to protect DLC film from a direct collision of O-atom by forming non-volatile surface oxide layer. In this study, effect of collision energy of O-atom on the oxide film formation at the Si or Ti-doped DLC surfaces was investigated. Hyperthermal O-atom collision in LEO was simulated by the laser-detonation atomic beam source which has widely been used for ground-based O-atom testing. A high-speed mechanical chopper wheel system (9000 rpm) located in front of the specimen converted the energy distribution of the O-atom pulses into the spatial distribution over the specimen. Surface oxidation states were analyzed by either conventional x-ray photoelectron spectroscopy. It was observed that the SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> were formed at the position relatively high-energy collision was occurred. In contrast, sub-oxides were observed where low-energy collision was occurred even though the fluence of O-atom is much higher than high-energy positions.

## 1. 目的および背景

水素化ダイヤモンドライクカーボン(Hydrogenated Diamond-Like Carbon: DLC)は真空中で超低摩擦を実現できることから<sup>1)</sup>、次世代の宇宙用潤滑剤として注目されている。しかしながら DLC は原子状酸素(Atomic Oxygen: AO)に対する耐性が低く、そのままでは宇宙環境での使用に耐えることができないことが報告されている<sup>2)</sup>。宇宙環境での AO による劣化を抑制するため金属元素を加えた DLC が開発されており、Si や Ti を添加した DLC は低地球軌道において AO との衝突反応により表面保護膜を形成することで高い健全性を示すことが期待されている<sup>3)</sup>。地上装置を用いて AO 照射を行う際には、衝突エネルギーを実宇宙環境と同じにすることは原理的に困難であり、レーザーデトネーション法を用いても衝突エネルギー分布幅は実宇宙環境に比べて大きくなる(エネルギー半値幅 1.7 eV に対し 5.4 eV)。しかしながら、DLC 中の Si, Ti と AO との高エネルギー衝突プロセスによる酸化膜形成における衝突エネルギーの影響については、これまで十分な知見は得られていない。

そこで本研究では Si および Ti 添加 DLC における表面酸化膜形成に対する AO 衝突エネルギーの影響を調べた。

## 2. 実験装置および実験方法

本研究では AO 照射装置として神戸大学のレーザーデトネーション装置を使用した<sup>4)</sup>。サンプルは RF-CVD 法により Si(100)基板上に成膜した DLC (15 mm×30 mm)である。Figure 1 に AO 照射装置の概略を示す。本実験では AO ビームのエネルギー分布幅を狭域化するため、レーザー動作と同期した 9000 rpm のチョッパーホイールを用いた。ビーム上流のアーチャー(30 mm)でブロードビームを形成しサンプル直前に設置したチョッパーホイールのスリッ

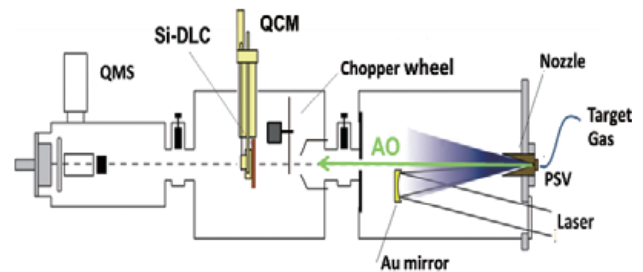


Figure 1 The configuration of the laser detonation O-atom beam source with chopper wheel.

ト(幅 5 mm)がビーム到達時刻にビームを横切るように設定することで、スリットを通過できる AO の並進運動エネルギー分布がサンプル上での空間分布へと変換される。サンプル上の各点における AO 並進運動エネルギー分布はビーム軸上に取り付けら

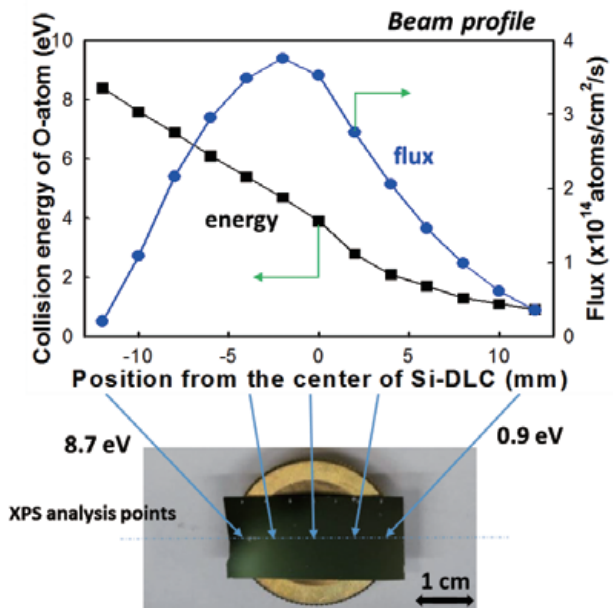


Figure 2 The beam profile and the photograph of Si-DLC specimen.

四重極質量分析管により飛行時間分布 (TOF) から測定された。本実験装置から得られた beam profile と Si-DLC サンプルの相関を Figure 2 に示す。サンプル上の位置によって AO 衝突エネルギーが 0.9~8.8 eV の範囲に変化していることが示されている。また、Figure 2 において各点におけるフラックスはビーム強度が最大となるサンプル上-2 mm の位置における TOF スペクトルの面積強度と DLC の代わりに設置したポリイミドの質量減少レートを基準とし、各点における TOF 面積強度との比から次式に従い計算した。

$$F = \frac{\Delta w}{E \cdot A \rho} \times \frac{I}{I_{-2 \text{ mm}}} \quad (1)$$

- $F$ : フラックス (atoms/cm<sup>2</sup>/s)  
 $\Delta w$ : QCM の質量減少レート (g/s)  
 $E$ : 反応率 (cm<sup>3</sup>/atom)  
 $A$ : QCM 面積 (cm<sup>2</sup>)  
 $\rho$ : QCM 密度 (g/cm<sup>3</sup>)  
 $I_{-2 \text{ mm}}$ : サンプル上-2 mm における TOF 面積強度 (arb.unit)  
 $I$ : TOF 面積強度 (arb.unit)

ここで、反応率  $3.0 \times 10^{-24}$  cm<sup>3</sup>/atom は初期の宇宙曝露実験において計測された値であり多くのフライト試験及び地上試験においても使用されている値である<sup>5)</sup>。

AO 照射後のサンプル表面は 2 mm おきに X 線光電子分光法により解析した。X 線光電子分光測定における励起光エネルギーは 1486.6 eV、測定空間分解能は 0.2 mm、脱出角度は 45 度である。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 Si-DLC

Figure 3 に AO 照射後の Si-DLC 各点における Si2p スペクトルを示している。左上の数字は Figure 2 におけるサンプル上の位置に対応し、最下段はコントロールサンプルである。Figure 3 よりコントロールサンプルでは 100 eV 付近にブロードなピークが観察されるが、AO 照射表面では 102 eV 付近に新たなピークが観測され、100 eV 付近のピークは-6 mm から 0 mm 付近ではほとんど観測されないことがわかる。これらの変化を詳細に分析するために、Si2p ピークのピーク分離を行った。Si2p 光電子ピーク分離に関してはこれまでも多くの報告があるが、本研究では高桑の報告に従い、以下の条件で 5 つのピークに分離した<sup>6)</sup>。

- Si (metallic): 98.7 eV (+0 eV)  
 SiC: 99.7 eV (+1.0 eV)  
 SiO: 100.5 eV (+1.8 eV)  
 Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 101.4 eV (+2.7 eV)  
 SiO<sub>2</sub>: 102.4 eV (+3.7 eV)

この時、半値幅は 1.5-1.7 eV としてピーク分離を行った。Si-DLC 上の各サンプル位置に対するピーク分離結果を Figure 4 に示す。コントロールサンプル

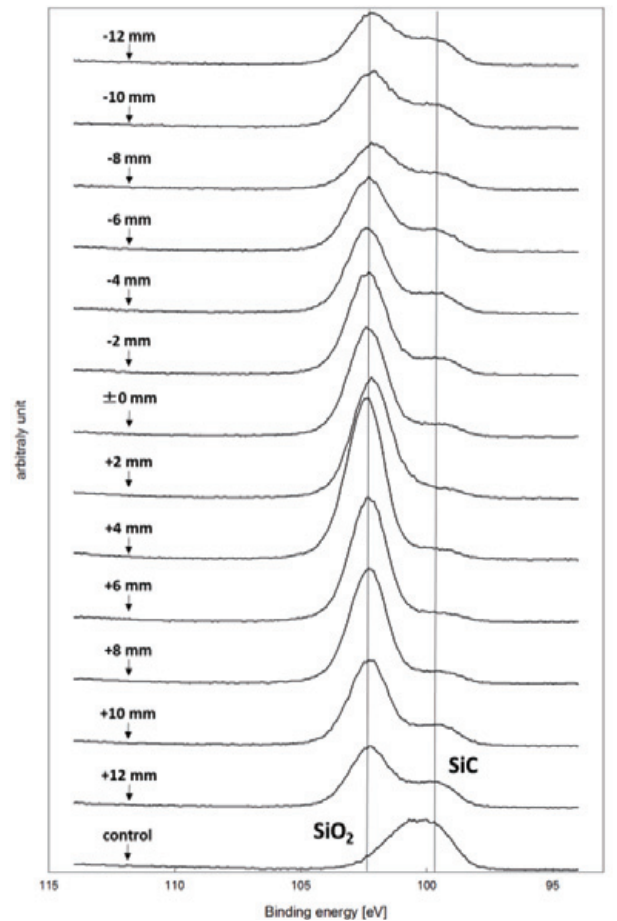


Figure 3 Si2p photoelectron spectral changes by AO beam exposures with the chopper wheel. The peak positions of Si2p for SiC and SiO<sub>2</sub> are indicated by the lines.

に対するピーク分離結果は右端に示されている。低エネルギーの AO が照射された 0 mm から +12 mm の領域では SiO や Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などのサブオキサイドや、SiC が 30~50% 含まれているが、高エネルギー AO が照射された 0 mm から -8 mm の領域では表面の 90% 以上が SiO<sub>2</sub> 酸化膜で覆われていることが明らかになった。さらに -10 mm から -12 mm の領域では再びサブオキサイドが残存している。高エネルギー側におけるサ

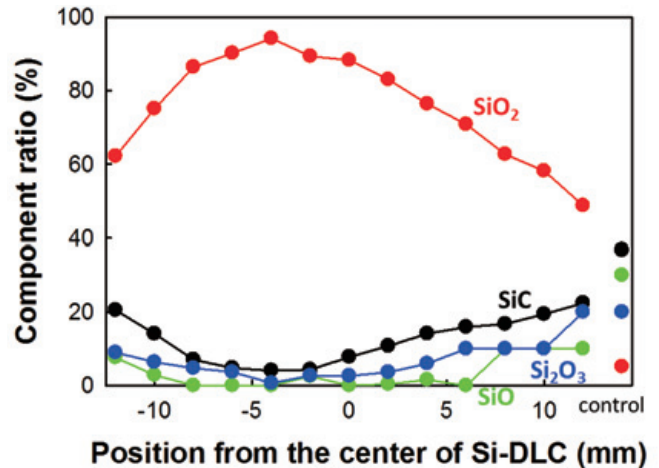


Figure 4 Peak fitting results of Si2p spectra as a function of sample positions.

ブオキシドの残存は AO フルーエンスが不十分であるためと考えられる。+10 mm から 0 mm にかけての領域で SiC あるいはサブオキシドから SiO<sub>2</sub> へ酸化状態の変化が観察されているが、これにはエネルギーの増大による酸化反応イールドの増加とフルーエンスの増大による酸化反応の促進効果の 2 つの原因が考えられる。これら 2 つの効果を切り分け、SiO<sub>2</sub> 形成に対する衝突エネルギーの効果を明らかにするため、Si-DLC サンプル上で AO フルーエンスがほぼ等しい -8 mm と +4 mm の位置における Si2p スペクトルの比較を行った結果を Figure 5 に示す。-8 mm の位置における AO 衝突エネルギーは 6.9 eV、+4 mm の位置では 2.1 eV である。Figure 5 より、SiO<sub>2</sub> は +4 mm において 76% であるのに対し、-8 mm では 86% と SiO<sub>2</sub> の割合が増加していることが分かる。さらに、+4 mm の位置では 8% であるサブオキシド量が -8 mm の位置においては 5% と減少しており、これらの値をコントロールサンプルでの値(51%)と比較すると、高エネルギー AO 照射により SiO あるいは Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から SiO<sub>2</sub> の反応イールドが増大していることが確認された。

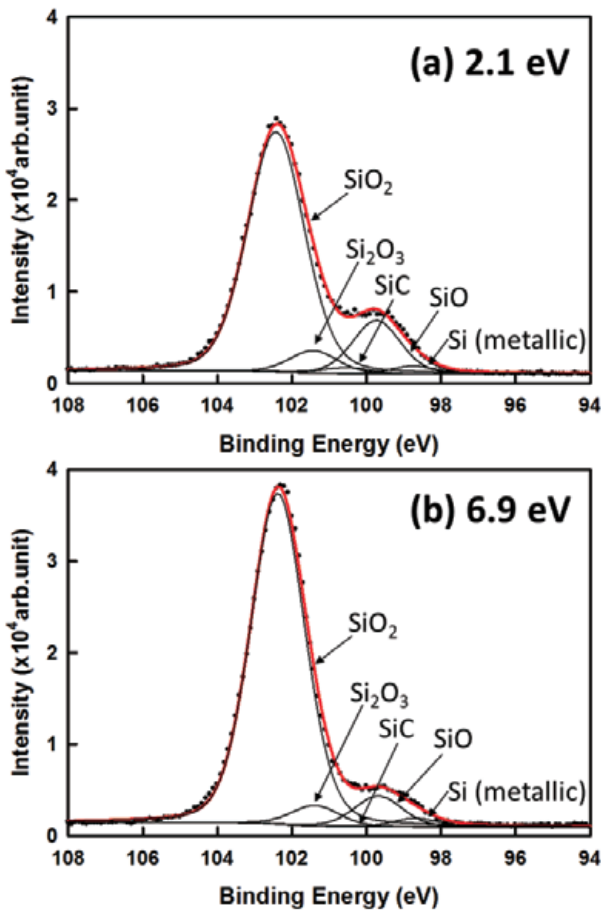


Figure 5 Si2p photoelectron spectra at the sample positions same fluence but different energies, (a): 2.1 eV, (b): 6.9 eV.

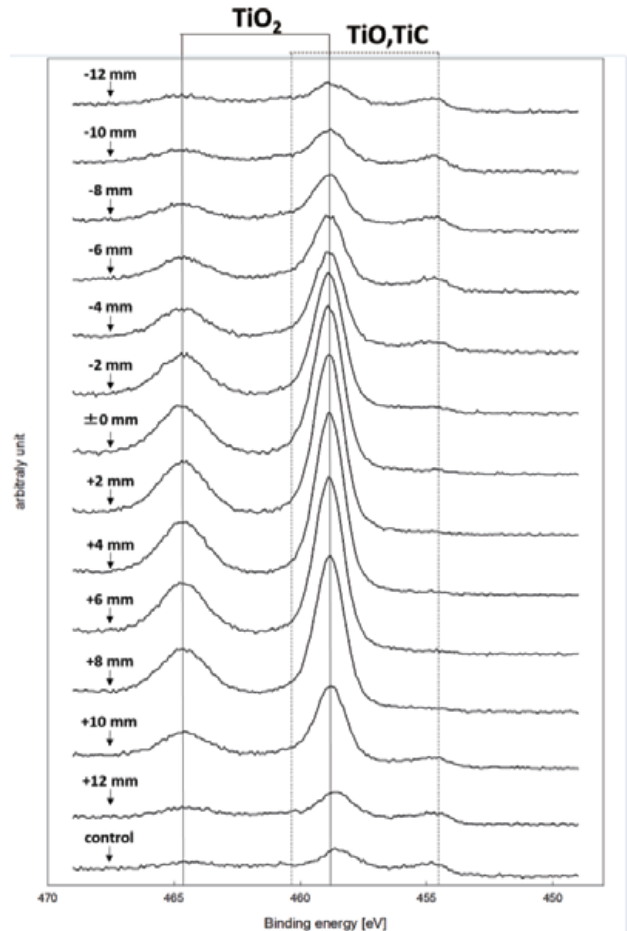


Figure 6 Ti2p photoelectron spectral changes by AO beam exposures with the chopper wheel. The peak positions of Ti2p for TiC, TiO and TiO<sub>2</sub> are indicated by the lines.

### 3.2 Ti-DLC

Figure 6 に AO を 5 時間照射した Ti-DLC サンプルにおける Ti2p の測定結果を示す。Si-DLC と同様に、左上の数字はサンプル上の位置に対応し、最下段はコントロールサンプルである。Figure 6 よりコントロールサンプルでは 454 eV, 458 eV 付近にブロードなピークが観察されるが、AO 照射表面では 458 eV と 464 eV 付近にピークが顕著に観測され、454 eV 付近

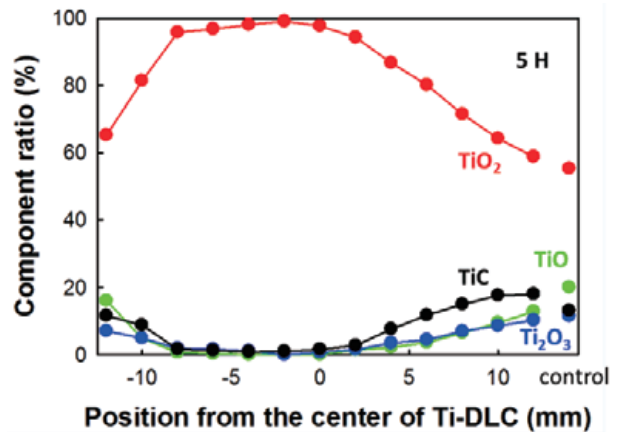


Figure 7 Peak fitting results of Ti2p spectra as a function of sample position (Exposure time: 5 hrs).

のピークは-8 mm から 0 mm 付近ではほとんど観測されないことがわかる。これらの変化を詳細に分析するために、Ti2p ピークのピーク分離を行った。Ti2p 光電子ピーク分離も Si2p ピークのピーク分離と同様に高桑の報告に従い、以下の条件で 4 つのピークに分離した<sup>6)</sup>。ただし、Ti (metallic)と TiO はピーク位置が非常に近く、ピーク分離することができない。そこで本研究では、そのピークを TiO と考えピーク分離を行った。

TiC: 454.5 eV (0 eV)

TiO: 455.4 eV (+0.9 eV)

Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 457.2 eV (+2.7 eV)

TiO<sub>2</sub>: 458.6 eV (+4.1 eV)

Peak shift = 5.75 eV

Area ratio = Ti2p 1/2 : Ti2p 3/2 = 1:2

各々のサブピークの半値幅は 1.3-1.5 eV としてピーク分離を行った。Ti-DLC 上の各サンプル位置に対するピーク分離結果を Figure 7 に示す。コントロールサンプルに対するピーク分離結果は右端に示している。Ti-DLC は Si-DLC とは異なり、初期状態ですでに 60%が TiO<sub>2</sub> として存在しており、Si-DLC の初期状態と比較すると Ti の反応性が非常に高いことがわかる。低エネルギーの AO が照射された+6 mm から+12 mm の位置では TiO や Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などのサブオキサ

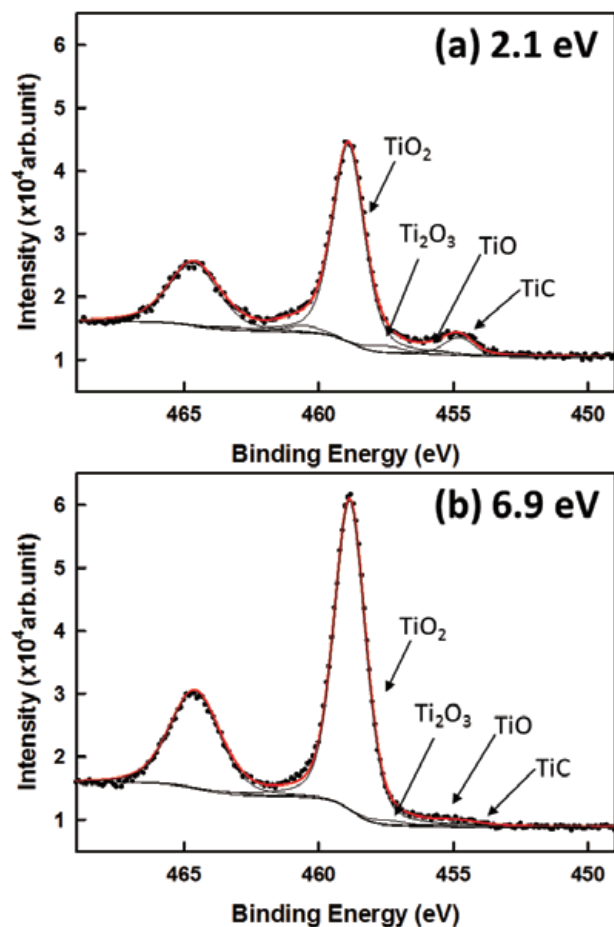


Figure 8 Ti2p photoelectron spectra at the sample positions same fluence but different energies, (a): 2.1 eV, (b): 6.9 eV.

イドや、TiC が 20~40%含まれているが、高エネルギーAOが照射された 0 mm から-8 mm の領域では表面の 96%以上が TiO<sub>2</sub> 酸化膜で覆われていることが示されている。さらに-10 mm から-12 mm の領域では再びサブオキサイドが残存している。

次に Ti-DLC においても Ti-DLC サンプル上で AO フルーエンスがほぼ等しい-8 mm と+4 mm の位置における Ti2p スペクトルの比較を行った。その結果を Figure 8 に示す。Ti2p はスピン軌道分裂により Ti2p1/2 と Ti2p3/2 のピークが観察されるが<sup>7)</sup>、ここでは Ti2p3/2 のみを表示している。-8 mm の位置における AO 衝突エネルギーは 6.9 eV、+4 mm の位置では 2.1 eV である。Figure 8 より、TiO<sub>2</sub> 酸化膜は+4 mm において 87%であるのに対し、-8 mm では 96%と TiO<sub>2</sub> 酸化膜の割合が増加していることが分かる。さらに、+4 mm の位置では 5%であるサブオキサイド量が-8 mm の位置においては 3%以下に減少しており、これらの値をコントロールサンプルでの値(23%)と比較すると、高エネルギーAO 照射により TiO<sub>2</sub> 形成の反応イールドが増大していることが確認された。

Ti-DLC に対して AO を 10 時間照射したサンプルの各位置のピーク分離結果を Figure 9 に示す。Figure 7 と Figure 9 を比較すると、+12 mm から+8 mm の低エネルギーAO 照射領域ではサブオキサイドの量は変化していないが、-8 mm~-12 mm の高エネルギーAO 照射領域ではサブオキサイドが消失し、ほぼ完全に TiO<sub>2</sub> に変化していることが示されている。このことから、Figure 7 における高エネルギーAO 照射領域でのサブオキサイドの残存は AO フルーエンスが不十分であったことが原因であるのに対し、2 eV 以下の衝突エネルギーでは原理的にサブオキサイドの TiO<sub>2</sub> への変化が生じないことが明らかである。

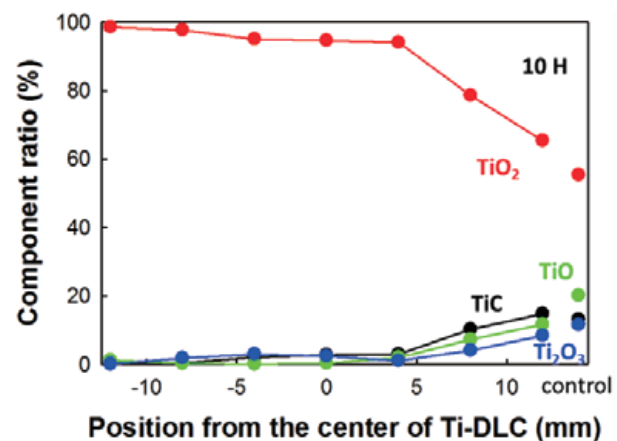


Figure 9 Peak fitting results of Ti2p spectra as a function of sample position (Exposure time: 10hrs).

### 3.3 実宇宙環境における DLC 表面酸化

宇宙環境では AO は約 5 eV の衝突エネルギーを有している。本実験において衝突エネルギー 5 eV は Figure 2 のビームプロファイルから -3 mm の位置であることがわかる。Figure 5 及び Figure 8 において、-3 mm の位置におけるオキサイド組成に注目すると、SiO<sub>2</sub> が約 91%、TiO<sub>2</sub> が約 98% であり、両サンプル共に酸化物のほとんどが SiO<sub>2</sub> もしくは TiO<sub>2</sub> であることが分かる。したがって、Si, Ti-DLC は宇宙環境では SiO<sub>2</sub> または TiO<sub>2</sub> 酸化膜が形成されることが予想できる(ただし、衝突角度によるノーマルエネルギーの変化に対しては未確認である)。一方、地上試験を行う際は、AO 衝突エネルギーを約 2 eV 以上に設定する必要があり、それ以下のエネルギーでは宇宙環境で起こる酸化反応を正しく再現できない可能性が示唆された。

### 4. 結論

レーザーデトネーション型装置とチョッパーホイールを組み合わせることで、原子状酸素の衝突エネルギーが Si, Ti 添加 DLC 膜表面酸化反応に与える影響について研究し、以下に示す結論を得た。

1. Si, Ti 添加 DLC 共に AO 衝突エネルギーに対して酸化状態が変化する。
2. AO 衝突エネルギーが低い場合にはサブオキサイドが形成され、衝突エネルギーが 2 eV 以上では、ほぼ SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> に変化する。
3. 実宇宙環境を想定した場合、AO は約 5eV の相対衝突エネルギーを有しているため、垂直入射では Si-DLC, Ti-DLC 表面は各々 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> が形成され、エロージョンを防止する効果が期待できる。

上記に示す結論より、宇宙環境下での Si, Ti 添加 DLC 表面の保護膜形成とその地上評価には AO 衝突エネルギーの効果を正しく理解する必要性が示された。

### 謝辞

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費補助金(助成金) No.25630392, 25289307, 26289322 のご支援により行われたものである。

### 参考文献

- 1) A. Vanhulsel, F. Velasco, R. Jacobs, L. Eersels, D. Havermans, E.W. Roberts, I. Sherrington, M.J. Anderson, L. Gaillard: Tribology International Vol.40 (2007) 1186–1194.
- 2) M. Tagawa, K. Yokota, K. Matsumoto, M. Suzuki, Y. Teraoka, A. Kitamura, M. Belin, J. Fontaine, J-M. Martin: Surface & Coatings Technology Vol.202 (2007) 1003–1010.
- 3) K. Yokota, M. Tagawa, A. Kitamura, K. Matsumoto, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, J. Fontaine, M. Belin: Trans. JSASS Space Tech. Japan Vol.7, No. ists26 (2009), pp.

Pc\_37-Pc\_42.

- 4) K. Yokota, S. Yasuda, A. Mizutani, M. Tagawa: Japanese Journal of Applied Physics Vol.52 (2013) 038002.
- 5) 藤本晋嗣: 神戸大学卒業論文 (2011).
- 6) Y. Takakuwa, S. Ogawa, S. Ishidzuka, A. Yoshigoe, Y. Teraoka: Journal of Surface Analysis Vol.13 No. 1 (2006) pp. 36 – 84.
- 7) 日本表面科学会 編「X 線光電子分光法」丸善株式会社, 東京 (1998) ISBN: 4-621-04469-9 C3342.