X線光電子分光法を用いたダイヤモンドライクカーボンの化学構造解析

Chemical structural analysis of diamondlike carbon by X-ray photoelectron spectroscopy

鷹林 将*,[✧], 岡本圭司*,^{**}, 中谷達行*,^{**}, 坂上弘之*, 高萩隆行*

Susumu Takabayashi*,[✧], Keishi Okamoto*,^{**}, Tatsuyuki Nakatani*,^{**}, Hiroyuki Sakaue* and Takayuki Takahagi*

Diamondlike carbon (DLC) is an amorphous carbonaceous material composed of sp^2 carbon, sp^3 carbon, and hydrogen. We have analyzed the chemical structure of DLC by using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). In this paper, we reviewed our DLC analysis. The C 1s spectra of the DLC films were analyzed using the Doniach-Šunjić function convoluted with a Gaussian function. The spectra were decomposed into four components as follows: sp^3 carbon with carbon-carbon bonds (C-C sp^3 carbon, 283.8 eV), sp^2 carbon with carbon-carbon bonds (C-C sp^2 carbon, 284.3 eV), sp^2 carbon with hydrogen-carbon bonds (H-C sp^2 carbon, 284.8 eV), and sp^3 carbon with hydrogen-carbon bonds (H-C sp^3 carbon, 285.3 eV).

KEYWORDS : Diamondlike carbon (DLC), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Au nanocolloids, Electrical resistivity, Elastic recoil detection analysis (ERDA)

1. 序 論

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) は, sp^2 炭素・ sp^3 炭素・水素の三成分から構成されるアモルファス炭素物質である^{1), 2)}。DLCはダイヤモンド並みの高硬度性をもちながら低摩擦性をも有する安価な材料であることから, 金型やハードディスクなどの表面摩擦が耐久性に影響するような工業材料の表面コーティングに用いられている³⁾。さらに近年では, 炭素質のために金属よりも生体拒絶反応が低いと考えられて, ステント・カテーテルなどの人体中へ直接導入する医療材料の表面コーティング材としても研究されている⁴⁾⁻⁷⁾。以上のように, DLCは今後の産業的価値が大きい材料として注目されており, より一層の開発進展にはその化学構造解析が欠かせない。

現在, 最も広範に用いられているDLCの解析法はラマン分光法である⁸⁾⁻¹⁵⁾。Fig.1 (a)~(c)に, それぞれDLC, HOPG (highly oriented pyrolytic graphite, 高配向性熱分解グラファイト), およびダイヤモンドのラマンスペクトルを示す。HOPG, ダイヤモンドのスペクトルはともにシャープな単一ピークを示すが, DLCのスペクトルは, 脂肪族および芳香族の sp^2 炭素間の伸縮振動を示す 1560 cm^{-1} 付近のG (graphite) バンドと, 芳香環の sp^2 炭素のbreathing modeを示す 1380 cm^{-1} 付近のD (disordered) バンドとが滑らかに融合した形状を示し, かつスペクトル位置に励起波長

Fig.1 Raman spectra of (a) a DLC film prepared by the ionized deposition method, (b) HOPG, and (c) diamond. The incident laser lines using an Ar⁺ laser are the 514.5-nm line for the solid lines and the 457.9-nm line for the broken line in (a). The spectrometer is calibrated by the 520.3-cm^{-1} plasma line of the 514.5-nm line.

[✧] Corresponding Author, E-mail: stak@hiroshima-u.ac.jp

(平成20年6月24日受理, 平成20年9月19日採択)

* 広島大学大学院先端物質科学研究科量子物質科学専攻: 〒739-8530 広島県東広島市鏡山1-3-1

Department of Quantum Matter, Graduate School of Advanced Sciences of Matter, Hiroshima University: 1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8530, Japan

** トーヨーエイトック(株): 〒734-8501 広島県広島市南区宇品東5-3-38

Toyo Advanced Technologies Co., Ltd.: 5-3-38 Ujina-Higashi, Minami-ku, Hiroshima 734-8501, Japan

依存性がある。異なる成分比・製膜方法間のラマンスペクトルの差異をわかりやすくするために、Dバンド/Gバンド強度比 ($I(D)/I(G)$)¹²⁾ やGバンド位置の励起波長依存性¹⁵⁾ がFerrariらによって提案されている。 $I(D)/I(G)$ の変化は sp^2 サイトのクラスターサイズ変化に対応することが、three-stage modelによって説明されている。Gバンド位置の励起波長依存性はDLC特有のもので、その励起波長との対応関係はDLCの種類によって異なることから、DLCの種別法として提案されている。

DLCの特性は原料である sp^2 炭素・ sp^3 炭素・水素の三成分比に依存することから、「 sp^2/sp^3 炭素原子数比」は特に注目される因子である。両炭素原子の違いは、隣接原子との結合状況の違いである。しかしながら、ラマン分光法は、原理的に結晶格子の対称性を反映する評価対象範囲の広い測定法のために、直接的に sp^2/sp^3 炭素原子数比を求めることはできない。 $I(D)/I(G)$ が sp^3 炭素原子量を見積もる因子として検討されているが、DLCの種類(著者間)の違いによって sp^3 炭素原子量との対応関係は異なっている¹²⁾。

X線光電子分光法(XPS)は、最も広範に用いられている固体表面分析法である¹⁶⁾⁻²⁰⁾。あるエネルギー $h\nu$ をもつ軟X線を固体表面に入射することによって、対象原子の内殻軌道(例えばC 1s軌道)の電子が励起され、ある運動エネルギー E_K をもった光電子として系外へ叩き出される。その関係を(1)式に示す。

$$E_B = h\nu - E_K - \Phi - C \quad (1)$$

ここで E_B は光電子の結合エネルギー、 Φ は装置の仕事関数、 C は測定物質の帯電(チャージアップ)量である。光電子は、放出元原子の最隣接原子との化学結合状態の影響を大きく受けている。そのため、 E_B の値およびシフト(化学シフト)量を解析することによって、放出元原子の局所化学構造を解析することができる。以上のことから、XPSを用いることによって、 sp^2/sp^3 両炭素原子間の差を直接的に測定できるものと期待される。そこでわれわれのグループは、これまでDLC薄膜のC 1s XPSスペクトルを解析し、 sp^2/sp^3 両炭素成分を識別することによって、その化学構造を議論してきた²¹⁾⁻²⁵⁾。本総合論文では、これまでに得られた成果について紹介する。

Fig.2 Schematic illustration of the AR-XPS method.

2. 角度分解XPS法による解析^{21), 22)}

まずわれわれは、ベンゼンガスを原料としたイオン化蒸着(ionized deposition, ID)法を用いて製膜したDLC(ID-DLC)薄膜を、角度分解XPS(angle-resolved XPS, AR-XPS)法を用いて解析した。なお、製膜条件の子細については、本論文ではページ数に限りがあるので割愛する。文献を参照していただきたい²¹⁾。

AR-XPS法は、光電子の脱出角(emission angle, θ)*1を変えることによって、光電子の試料表面からの脱出深さ d を変える測定法である。Fig.2に示すように、光電子の非弾性平均自由行程(inelastic mean free path, IMFP)を λ とすると、 θ における表面から垂直方向への平均脱出深さ $d_{ave}(\theta)$ は(2)式のように表される。

$$d_{ave}(\theta) = \lambda \cos \theta \quad (2)$$

Al K α 線($h\nu = 1486.6$ eV)を用いた際のC 1s光電子の λ ($E_K \approx 1200$ eV)は、Tanumaらによって、結晶性の違いによって多少の差はあるが、約2.0 nmと報告されている²⁶⁾。光電子信号強度は脱出距離に対して指数関数的に減衰し、結果的に3 λ までの深さの光電子信号が検出される。

Fig.3(a)にID-DLC薄膜のC 1s AR-XPSスペクトルを、同(b)に結合エネルギー位置(E_B position)の光電子脱出角依存性を示す。なお本論文の一連のXPS実験においては、すべて非単色化Al K α 線を用い、バックグラウンド除去にはShirley法を用いた^{27), 28)}。 E_B 軸較正についてはAuナノ粒子を用いた手法を用いたが、これについては次章で詳細に説明する²³⁾。

Fig.3 (a) C 1s AR-XPS spectra of the ID-DLC films. The emission angles are 10°(solid line), 45°(dotted line), and 75°(broken line) with respect to the surface normal. (b) E_B position of the C 1s spectra as a function of the emission angle.

*1 本論文において、光電子の脱出角 θ は、試料法線から測定した値を用いている。

Fig.3 (b) より, C 1s AR-XPS スペクトルは, θ を大きくするにつれて高 E_B 側へシフトしていった。この結果は, ID-DLC 薄膜の表面層成分とバルク層成分とが異なる二層構造を示唆している。表面層成分を強調する大きい θ でスペクトルが高 E_B 側へシフトしたことは, 高 E_B 側に表面層成分に関するピーク, 低 E_B 側にバルク層成分に関するピークが存在することを示唆している。

この二層構造と実際のDLCの化学構造との対応関係について考察してみる。まず考えられるのは, 表面層成分が sp^2 炭素(もしくは sp^3 炭素)成分で, バルク層成分が sp^3 炭素(もしくは sp^2 炭素)成分という積層構造である。もしこの積層構造がDLCの化学構造を正しく表すものであるならば, DLCのラマンスペクトル(Fig.1 (a))は, 同(b) HOPGおよび(c)ダイヤモンドの両スペクトルを重ね合わせたものにほぼ等しくなるものと考えられる。しかし, 重ね合わせたスペクトルとDLCのスペクトルとはまったく異なる。ゆえにこの仮定は否定される。それでは, 表面層とバルク層それぞれにおいて sp^2 , sp^3 炭素成分が共存すると仮定してみる。そうすると, C 1s スペクトルを構成している総成分数は, 2 (sp^2 , sp^3) $\times$ 2 (表面, バルク) = 4成分, すなわち「表面 sp^2 炭素, 表面 sp^2 炭素, バルク sp^2 炭素, およびバルク sp^3 炭素」と帰結できる。この仮定はFig.3の結果と矛盾しない。そこでDLCのC 1s スペクトルの構成成分を4つと決めて, その成分解析を行うことにした。

さて, 一般に金属物質のXPS スペクトルは非対称な形状を示す²⁹⁾。これは, X線励起によって対象原子の内殻電子が脱出し, 生じた内殻正孔によって高エネルギーとなった系を緩和するために, フェルミレベル(E_F)付近の価電子が伝導帯に励起して, E_F 近傍に無数の励起電子-正孔対を形成するためである^{30), 31)}。この解析関数には, (3)式に示されるDoniach-Šunjić(DŠ)関数が用いられている³²⁾。

$$DS(E_B) = I\Gamma(1-\alpha) \frac{\cos\left\{\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha)\tan^{-1}\left(\frac{E_0 - E_B}{\frac{\Gamma_L}{2}}\right)\right\}}{\left\{(E_0 - E_B)^2 + \left(\frac{\Gamma_L}{2}\right)^2\right\}^{\frac{1-\alpha}{2}}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで $\Gamma(x)$ はGamma関数, Γ_L はLorentz関数^{33), 34)}の自然幅(=半値幅, full-width at half maximum, FWHM)である。 α は特異性指数(singularity index)で, この値が大きいくほどスペクトルの非対称性が強くなる。 E_0 は $\alpha=0$ のとき(このときDŠ関数はLorentz関数に還元される)のピーク位置, I は強度比例定数である。Fig.4にDŠ関数の α 値依存性をシミュレーションした結果を示す。 α 値が大きくなるにつれて, ピーク強度が若干減少し, かつピーク位置が若干高 E_B 側へシフトしていくことがわかる。

DŠ関数による解析は, 金属物質だけではなく, 同様に非対称な形状を示すグラファイトのC 1s スペクトル解析にも適用されている³⁵⁾⁻³⁷⁾。DLCのC 1s スペクトルも同様の非対称形状を示し, その解析にも同様にDŠ関数が用いられてきた³⁸⁾⁻⁴¹⁾。これを踏まえて, われわれのDLCのC 1s スペクトル解析にもDŠ関数を用いることにした。ただし, 実際に検出されるスペクトルには分光器性能などが重畳されるために, (4)式に示すように, 実際の関数

Fig.4 (a) Simulation of the Doniach-Šunjić function and the variations in (b) peak intensity and (c) E_B position as a function of α .

は, DŠ関数にこれら諸性能を表現したGauss関数が重畳されたものとなる。

$$\begin{aligned} DS(E_B) \otimes G(E_B) &= \int_{-\infty}^{+\infty} DS(E_B) \otimes G(E_B - E') dE' \\ &= I\Gamma(1-\alpha) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Gamma_G} \frac{\cos\left\{\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha)\tan^{-1}\left(\frac{E_0 - E_B}{\frac{\Gamma_L}{2}}\right)\right\}}{\left\{(E_0 - E_B)^2 + \left(\frac{\Gamma_L}{2}\right)^2\right\}^{\frac{1-\alpha}{2}}} \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-4\ln 2 \left\{\frac{E_0 - (E_B - E')}{\Gamma_G}\right\}^2\right] dE' \quad \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

ここで Γ_G はGauss関数の半値幅である。

(4)式を用いて解析する場合, 1つの成分カーブについてのパラメーターは, 「 Γ_L , Γ_G , α , E_0 , I 」の計5個となる。先の二層構造モデルの検討から総成分数は4つと決定したので, 総パラメーター数は20個となる。しかし, このパラメーター数での解析は困難である。

そこでパラメーター数の削減を考えてみる。 Γ_L はX線励起によって生じた内殻正孔が再び埋められるまでの寿命を表す^{33), 34)}。アモルファス物質の場合, 内殻正孔の緩和にかかわる外殻電子は平均化されていると想定されることから, Γ_L を各成分共通と仮定できる。 Γ_G には, 装置の分解能やアモルファス性が関与する。アモルファス物質の場合, 各成分において, 結合長などの化学結合

Fig.5 C 1s AR-XPS spectra of the ID-DLC films analyzed by the Doniach-Šunjić function convoluted with a Gaussian function. The emission angles are (a) 10°, (b) 45°, and (c) 75° with respect to the surface normal. The assignments are bulk sp^3 carbon (283.8 eV), bulk sp^2 carbon (284.3 eV), surface sp^2 carbon (284.8 eV), and surface sp^3 carbon (285.3 eV), and C-O (or C-O-C) bond (285.9 eV).

状態がさまざまに変化し、それに応じて化学シフトに分布が生じることが考えられる。この分布がランダムなものと考え、各成分における分布は共通のGauss分布で表されるものと想定できる。最後に α について考える。C 1sスペクトルを sp^2 炭素成分と sp^3 炭素成分の「2個」に分割した報告³⁸⁾⁻⁴¹⁾によると、 sp^2 炭素は導電性のグラファイトと同成分で、 sp^3 炭素は絶縁性のダイヤモンドと同成分であるから、 sp^2 炭素成分のみが非対称性に寄与すると仮定している。しかしながら、各成分カーブの全体スペクトルの非対称性への寄与の割合は現段階では明らかでなく、なおかつDLCは絶縁性のダイヤモンド的部分と導電性のグラファイト的部分に二相分離しているわけではないので、 α を各成分共通と仮定することに無理はない。以上の考察から、 Γ_L , Γ_G , α の3パラメーターを各成分カーブ共通の値として、総パラメーター数を、「 $3 + 2 \times 4 = 11$ 個」に削減した。

続いて、各成分の E_0 について検討する。 sp^2 炭素成分に関しては、Prince³⁵⁾, Balasubramanian³⁶⁾, Smithら³⁷⁾のグループによるHOPGの解析結果を適用した。 sp^3 炭素成分に関しては、Reinke⁴²⁾, Bobrovら^{43), 44)}のグループによるダイヤモンドの解析結果を適用した。 sp^2 炭素成分の場合、HOPGのC 1sスペクトルは、その $h\nu$ 依存性およびAR-XPS解析より、二成分に分割される。 sp^3 炭素成分の場合、283.8 eVおよび285.3 eVに2種類のピークが存在することが報告されている。以上の報告を基にして、各成分の E_0 を、「バルク層 sp^3

Fig.6 Relative intensities of the chemical components ($\square$ bulk sp^3 carbon, $\circ$ bulk sp^2 carbon, $\bullet$ surface sp^2 carbon, and $\blacksquare$ surface sp^3 carbon) as a function of the emission angle analyzed on the assumption of $\alpha(sp^2) : \alpha(sp^3) = 5 : 5$.

炭素 (283.8 eV), バルク層 sp^2 炭素 (284.3 eV), 表面層 sp^2 炭素 (284.8 eV), および表面層 sp^3 炭素 (285.3 eV)」と同定した。

以上の仮定に基づいて各 θ で関数解析を行った結果をFig.5に示す。各成分の E_0 は異なる試料間で変化はしないが、Fig.4で示したDŠ関数の特性より、 α 値の設定によってピークが若干高 E_B シフトすることに注意しておかなければならない。Fig.6に、得られた各成分の相対強度 (relative intensity) と θ との関係を示す。成分量はその成分カーブの面積で表されるが、 Γ_L , Γ_G , α の3パラメーターを各成分カーブ共通の値とした仮定より、面積比 (成分比) はピーク強度比に置き換えることができる。表面層成分およびバルク層成分のピーク強度をそれぞれ I_s , I_B とすると、これらは次の(5)式で表される*2。

$$I_s = I_s^0 \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{d}{\lambda_{s,s} \cos \theta} \right) \right\} \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$I_B = I_B^0 \exp \left(- \frac{d}{\lambda_{B,s} \cos \theta} \right)$$

ここで $\lambda_{s,s}$ および $\lambda_{B,s}$ は、それぞれ表面層中における表面層成分およびバルク層成分のIMFPである。 I_s^0 および I_B^0 は強度比例定数である。(5)式を用いた理論曲線を、Fig.6中の点線で示している。実験値は理論曲線によく合っていることから、DŠ関数を用いた4成分分割法は妥当であると言える。

α に関する仮定の解析結果への影響を検証するために、 sp^2 炭素成分の α と sp^3 炭素成分の α との比「 $\alpha(sp^2) : \alpha(sp^3)$ 」を変えて同一スペクトルをフィッティングした際の各成分強度変化をFig.7に示す。ここで表面層成分とバルク層成分間にも α 値の違いが考えられるが⁴⁵⁾、解析が煩雑になるので、 sp^2/sp^3 炭素原子間における違いに焦点を絞った。Fig.7より、 $\alpha(sp^2) : \alpha(sp^3) = 5 : 5$ から10 : 0の間では、各成分強度はほぼ一定値を示した。これ

*2 文献21中において、Eq.(3)および(4)を用いて同様の考察をしているが、これらの式の記述は間違いで、本文(5)式の記述が正しい。ただし、文献21中の対応するプロットは正しい式を用いて求めている。

Fig.7 Relative intensities of the chemical components (□ bulk sp^3 carbon, ○ bulk sp^2 carbon, ● surface sp^2 carbon, and ■ surface sp^3 carbon) as a function of the ratio of α for sp^2 carbon to α for sp^3 carbon. “Ratio of $\alpha(sp^2) = 1.0$ ” and “0.5” mean “ $\alpha(sp^2) : \alpha(sp^3) = 10 : 0$ ” and “5 : 5”, respectively. The emission angle is 45° .

は、非対称性の起因を sp^2 炭素のみに求めても、 sp^3 炭素にいくぶん求めても、結果として成分強度にはほとんど影響しないことを示している。ゆえに以降のスペクトル解析においては、「 $\alpha(sp^2) : \alpha(sp^3) = 5 : 5$ 」の仮定を用いた。

以上、AR-XPS 解析によって、DLC の C 1s スペクトルは、「バルク層 sp^3 炭素 (283.8 eV)、バルク層 sp^2 炭素 (284.3 eV)、表面層 sp^2 炭素 (284.8 eV)、および表面層 sp^3 炭素 (285.3 eV)」の計4成分に分割できることがわかる。

3. 結合エネルギー較正法^{22), 23)}

前章で少し紹介したが、本章では E_B 軸の較正法について詳細に述べる。(1) 式より、 E_K を測定することによって E_B が求められる。ただし、 $h\nu$ は固定値であるが、 Φ と C はその測定環境における値を決定しなければならない。そこで、あるスペクトルピーク位置を絶対値とする E_B 軸較正法が一般的に用いられており、代表的には、(i) C 1s ピークを 284.6 eV とする手法⁴⁶⁾⁻⁴⁸⁾、および (ii) Au $4f_{7/2}$ ピーク (= 83.98 ± 0.02 eV for Al K_α line, 84.0 eV for Mg K_α line) を用いる手法⁴⁹⁾ の2種類が挙げられる。

これらの較正法を DLC に適用する場合を考えてみる。まず、DLC は炭素材料の一種であることから、(i) の適用が考えられる。しかし、今回は炭素成分そのものを解析するのであるから、解析されるものを基準としては自己矛盾となってしまう。そのため (ii) を検討しなければならない。測定表面への Au の導入については、一般に測定表面局所への Au 薄膜の蒸着が用いられている。しかしながら、較正量が蒸着量に依存することが報告されていることから、条件制御に注意を払わなければならない⁵⁰⁾⁻⁵⁴⁾。

一方、金属ナノ粒子を用いた結合エネルギー較正法が Unger らによって提案されている⁵⁵⁾⁻⁵⁹⁾。われわれの研究グループでは、Au ナノ粒子の合成とその応用についても研究していることから⁶⁰⁾、Au ナノ粒子を用いた E_B 軸較正法を用いることにした。これは、Au ナノ粒子の希薄水溶液をマイクロシリンジを用いて撥水性の DLC 表面局所に数 μL 玉状に滴下した後、ロータリーポンプなどの

Table 1 List of the correlation between the ratio of CH_4/Ar gas in the plasma during the preparation process by the UBMS method and electrical resistivity of the UBMS-DLC films.

Sample	Ratio of CH_4/Ar gas	Electrical resistivity (Ωcm)
(a)	0/100	$(2.4 \pm 0.1) \times 10^{-1}$
(b)	6/100	$(2.7 \pm 2.0) \times 10^2$
(c)	12/100	$(2.0 \pm 1.4) \times 10^5$
(d)	36/100	$(2.4 \pm 2.8) \times 10^{10}$

低真空用ポンプを用いて水分だけ飛ばして、Au ナノ粒子を DLC 表面へ付着させる手法である。この付着 Au ナノ粒子の Au $4f_{7/2}$ ピーク位置を用いることによって、(1) 式の仕事関数 Φ を較正することができる。DLC 測定表面は Au ナノ粒子のない箇所を選べばよい。

次にチャージアップ量 C 、すなわちともに仕事関数較正した Au ナノ粒子付着 DLC 表面と未処理 DLC 表面間のチャージアップ差を考える。チャージアップは、光電子放出による電子欠損量と、これを中和するためにアース電位の装置から補充される電子量とのバランスが崩れるために生じる。この現象は、特に DLC 薄膜の電気抵抗が大きく、膜内の電子移動が妨げられやすい場合に起こりやすい。これらの現象について検討するため、われわれは電気抵抗率を変えた DLC 薄膜の XPS スペクトルについて検討した。

サンプルには、電気抵抗率の異なる4種類の DLC 薄膜を用いた。DLC 薄膜の電気抵抗率は、膜中への水素導入量に依存することが知られている^{61), 62)}。これは、水素導入によって生じた H-C 結合が DLC 薄膜の化学構造を歪ませることによって、密度を減少させて伝導パスを阻害するためであると考えられている⁶³⁾⁻⁶⁶⁾。今回はグラファイトをターゲットとした非平衡マグネトロンスパッタリング (unbalanced magnetron sputtering, UBMS) 法⁶⁷⁾⁻⁷²⁾を用いて、製膜時の Ar プラズマ中へのメタンガス導入量比 (CH_4/Ar) を変えることによって、膜中への水素導入量を制御して、電気抵抗率の異なる DLC (UBMS-DLC) 薄膜を作製した。その一覧を Table 1 に示す。

Fig.8 に電気抵抗率の異なる UBMS-DLC 薄膜の C 1s スペクトルを示す。実線は UBMS-DLC 表面、点線は Au ナノ粒子付着 UBMS-DLC 表面上のスペクトルである。なお各スペクトルは、付着 Au ナノ粒子の Au $4f_{7/2}$ ピーク位置によって仕事関数較正してある。このとき、(1) 式は次の (6) 式のように展開される。

$$E_B = h\nu - E_K - \Phi - C$$

$$= h\nu - E_K - \Phi - (E_{\text{BC } 1s, \text{ native}} - E_{\text{BC } 1s, \text{ nano-Au}}) \quad \text{..... (6)}$$

ここで $E_{\text{BC } 1s, \text{ native}}$ および $E_{\text{BC } 1s, \text{ nano-Au}}$ は、それぞれ未処理 UBMS-DLC 表面および Au ナノ粒子付着 UBMS-DLC 表面の C 1s スペクトルのピーク位置である。Figs.8 (a), (b) より、DLC の電気抵抗率が $10^5 \Omega\text{cm}$ 未満においては、 C 値は考慮しなくても問題ないが、(c) より、 $10^5 \Omega\text{cm}$ オーダーとなると、0.2 eV ほど考慮しなければならない。Fig.8 (d) より、電気抵抗率が $10^{10} \Omega\text{cm}$ と非常に大きくなると、C 1s スペクトル位置はほかと大きく異なった。これは、DLC の電気抵抗率が大き過ぎて、装置と表面間の電子移動が大きく妨げられたために、付着 Au ナノ粒子を用いた較正法がもは

Fig.8 C 1s spectra of the UBMS-DLC films with different electrical resistivities of (a) 2.4×10^{-1} , (b) 2.7×10^2 , (c) 2.0×10^5 , and, (d) $2.4 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}$. The solid lines indicate the spectra of the DLC surfaces, and the dotted lines indicate those of the surfaces with Au nanocolloids.

や有効ではなくなったことを示している。

さらに、DLCは複数成分から構成されるアモルファス物質であることから、XPS測定範囲(本実験の場合、直径0.8 mm)内の任意の微小領域間で、不均一帯電(不均一チャージアップ, differential charging)が発生し、結果としてスペクトルが歪む可能性が考えられる⁷³⁾⁻⁷⁸⁾。XPS測定範囲内の任意の微小領域 x_n におけるチャージアップ量を $dC(x_n)$ (>0)とする。 x_n から放出された光電子の結合エネルギーを $E'_B(x_n)$ 、そのときの運動エネルギーを $E'_K(x_n)$ とする。光電子の運動エネルギーは $dC(x_n)$ 分減少させられることから、(7)式に示す関係式が得られる。

$$E'_K(x_n) = E_K - dC(x_n)$$

$$E'_B(x_n) = h\nu - E'_K(x_n) - \Phi \dots\dots\dots (7)$$

$$= E_B + dC(x_n)$$

したがって $dC(x_n) > 0$ より、 x_n における光電子の結合エネルギーは、チャージアップの影響によって高シフトする。本章冒頭で示した E_B 値の絶対値を採用して、 $dC(x_n)$ 分を差し引くことによって、本来の E_B を求めることができる。

しかし、Auナノ粒子付着DLC表面においては、Auナノ粒子はDLC表面上にまばらに散らばっていることから、異なる微小領域

Fig.9 Au 4f_{7/2} spectra of the UBMS-DLC surfaces with Au nanocolloids. The electrical resistivities of the films are (a) 2.4×10^{-1} , (b) 2.7×10^2 , (c) 2.0×10^5 , and, (d) $2.4 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}$. (e) The spectrum of a Au plate as a reference. The dotted lines indicate the background lines.

x_m , x_n 間のチャージアップ量は互いに独立していると見なすことができる。このときの全体のスペクトル形状 $f(E_B)$ は、(8)式のように表される。

$$f(E_B) = \sum_{x_n} f(x_n, E'_B(x_n)) = \sum_{x_n} f(x_n, E_B + dC(x_n)) \dots\dots\dots (8)$$

したがって、不均一チャージアップ($dC(x_m) \neq dC(x_n)$)が生じた場合には、個々の付着Auナノ粒子のAu 4f_{7/2}スペクトルの総和として実際に測定されるAu 4f_{7/2}スペクトルは、高 E_B 側へシフトするだけでなく、幅広く歪んでしまい、 E_B 軸較正が困難になるものと考えられる。そこで**Fig.9**に、Auナノ粒子付着UBMS-DLC表面および標準試料としてのAu板のAu 4f_{7/2}スペクトルを示し、これらの半値幅を比較した結果を**Table 2**に示す。

Table 2より、DLCの電気抵抗率が $10^5 \Omega \text{ cm}$ 以下では、Auナノ粒子付着DLC表面とAu板とのAu 4f_{7/2}スペクトル半値幅は一致した。すなわち $10^5 \Omega \text{ cm}$ 以下では、不均一チャージアップの影響は無視でき、スペクトルは歪んでいないことがわかる。一方 $10^{10} \Omega \text{ cm}$ においては、半値幅はAu板のものと大きく異なったことから、

Table 2 List of the FWHM's of the Au $4f_{7/2}$ spectra at the surfaces with Au nanocolloids of the UBMS-DLC films with different electrical resistivities. The spectrum of a Au plate is listed as a reference.

Sample	Electrical resistivity (Ωcm)	FWHM (eV)
(a)	$(2.4 \pm 0.1) \times 10^{-1}$	1.14 ± 0.02
(b)	$(2.7 \pm 2.0) \times 10^2$	1.14 ± 0.02
(c)	$(2.0 \pm 1.4) \times 10^5$	1.14 ± 0.01
(d)	$(2.4 \pm 2.8) \times 10^{10}$	1.37 ± 0.18
(e)	Au plate (reference)	1.12 ± 0.02

$10^{10} \Omega\text{cm}$ においては、不均一チャージアップが生じてスペクトルは歪んでしまい、 E_B 軸較正は不可能となることがわかる。なお、2章のID-DLC薄膜の場合、その上に滴下させたAuナノ粒子のAu $4f_{7/2}$ スペクトルの半値幅はAu板のものと一致したことから、本手法を用いた E_B 軸較正ができていていることがわかる。

以上、DLC表面に付着させたAuナノ粒子のAu $4f_{7/2}$ スペクトルを測定することによって、DLC薄膜の E_B 軸較正ができることがわかる。電気抵抗率の大きいDLC薄膜は、不均一チャージアップを引き起こしてスペクトルを歪ませてしまい、 E_B 軸較正は不可能となる場合があるが、その是非はAuナノ粒子のAu $4f_{7/2}$ スペクトルの半値幅測定より判定できる。

4. 二層構造モデルと実際の化学構造との関係^{24), 25)}

2章において、ID-DLC薄膜のC 1s AR-XPSスペクトル解析より、「表面／バルク層」の二層構造モデルを提案し、スペクトルは4成分に分割できることを導いた。しかしながら、このモデルと実際の化学構造との整合性はとれていない。そこで、3章で用いたUBMS-DLC薄膜の電気抵抗率とその水素導入量に依存することに着目して、そのC 1sスペクトルの水素導入量依存性を検討し、二層構造モデルと実際の化学構造との関係を調べた。

Fig.10に、製膜時CH₄/Arガス比の異なるUBMS-DLC薄膜のC 1sスペクトルを示す。製膜時CH₄/Arガス比と薄膜電気抵抗率との関係については、すでに**Table 1**に示している。**Fig.10**より、C 1sスペクトルの形状・位置は、UBMS-DLC薄膜中に導入された水素量に依存していることがわかる。これらのスペクトルを2章で述べた手法に従って4成分分割した結果を**Fig.11**に示す。**Fig.12** (a)に、**Fig.11**の解析結果より得られた、 α および電気抵抗率の製膜時CH₄/Arガス比依存性を、同(b)に各成分強度の製膜時CH₄/Arガス比依存性を示す。**Fig.12** (a)より、 α はCH₄/Arガス比が増大するにつれて減少し、逆に電気抵抗率は増大していった。これらはともに、 E_F 付近の電子状態密度がCH₄/Arガス比の増大によって減少したことを示唆している。**Fig.12** (b)より、表面層成分(塗りつぶし点)はCH₄/Arガス比が増大するとともに増大し、逆にバルク層成分(白抜き点)は減少した。これより、表面層成分は、DLC薄膜中の水素原子と何らかの関係をもっていることがわかる。

そこで、2章のID-DLC薄膜のAR-XPS解析におけるC 1sスペクトルの各成分の同定の軌跡について振り返ってみる。 sp^2 炭素成分においては、HOPGの表面／バルク層2成分分割結果を当てはめ

Fig.10 C 1s spectra of the UBMS-DLC films with different ratios of CH₄/Ar gas in the plasma during the preparation process: (a) 0, (b) 0.06, and (c) 0.12. (d) The spectrum of HOPG.

Fig.11 C 1s spectra of the UBMS-DLC films analyzed by the Doniach-Sunjić function convoluted with a Gaussian function. The ratios of CH₄/Ar gas in the plasma during the preparation process are (a) 0, (b) 0.06, and (c) 0.12. The assignments are bulk sp^3 carbon (283.8 eV), bulk sp^2 carbon (284.3 eV), surface sp^2 carbon (284.8 eV), and surface sp^3 carbon (285.3 eV), and C-O (or C-O-C) bond (285.9 eV).

た^{36), 37)}。 sp^3 炭素成分においては、283.8 eVのピークは、実際にはダイヤモンド再構成表面C-Cダイマーに対応し、一方の285.3 eVのピークは、ダイヤモンド表面の水素終端化によって生じた水素-炭素結合に対応している⁴²⁾⁻⁴⁴⁾。後者の sp^3 炭素成分解析に着目すると、「表面成分=水素-炭素(H-C)結合を伴った炭素成分」、「バルク成分=炭素-炭素(C-C)結合を伴った炭素成分」と視点を変えれば、UBMS-DLC薄膜解析の一連のつじつまが合うことがわかる。すなわち、DLCのC 1sスペクトルの成分解析は、「C-C sp^3 炭素 (283.8 eV), C-C sp^2 炭素 (284.3 eV), H-C sp^2 炭素 (284.8 eV),

Fig.12 (a) Singularity index (◆) of the C 1s spectra and electrical resistivity (◇) of the UBMS-DLC films as a function of the ratio of CH_4/Ar gas in the plasma during the preparation process. (b) Relative intensities of the chemical components (□ bulk sp^3 carbon, ○ bulk sp^2 carbon, ● surface sp^2 carbon, and ■ surface sp^3 carbon) of the C 1s spectra of the UBMS-DLC films as a function of the CH_4/Ar gas ratio. As a result, these assignments are improved as follows: □ bulk sp^3 carbon $\rightarrow$ sp^3 carbon with carbon-carbon bond (C-C sp^3 carbon), ○ bulk sp^2 carbon $\rightarrow$ sp^2 carbon with carbon-carbon bond (C-C sp^2 carbon), ● surface sp^2 carbon $\rightarrow$ sp^2 carbon with hydrogen-carbon bond (H-C sp^2 carbon), and ■ surface sp^3 carbon $\rightarrow$ sp^3 carbon with hydrogen-carbon bond (H-C sp^3 carbon).

およびH-C sp^3 炭素 (285.3 eV)」と改められる。

それでは、なぜID-DLC薄膜のC 1s AR-XPS スペクトルは、Fig.3に示すような光電子脱出角依存性を示したのであろうか？ この疑問を解くために、われわれは、ID-DLC薄膜中の実際の水素量を、弾性反跳検出法 (elastic recoil detection analysis, ERDA) を用いて調べた^{79), 80)}。ERDAは、薄膜中の水素原子に加速された重い原子イオン (例えばC⁺やN⁺) を衝突させて、水素原子を前方へ弾き飛ばすことによって、水素量の深さ分布 (depth profile) を調べる手法である。以前のERDAは分解能が低く、原子層レベルの議論をすることはできなかった。しかし近年、木村らによって0.28 nmという高分解能を有するERDAが開発されたことによって、原子層レベルの議論をすることが可能となった⁸¹⁾。

Fig.13 (a) にID-DLC薄膜のERDAスペクトル、および (b) にこれより算出した水素量の深さ分布を示す。ID-DLC薄膜の水素量は表面に近づくにつれて増大していることから、本論文で述べてきた4成分分割が支持されることがわかる。

それではなぜID法は表面近傍にH-C成分を集中させたDLC薄膜の作製を可能にしたのであろうか？ 子細は現在検討中であるが、ID法の原理から次のように説明できる。ID法は、簡潔に言えば、「炭化水素ガスをフィラメントからの熱電子によってイオ

Fig.13 (a) ERDA spectrum of the ID-DLC film and (b) its depth profile of hydrogen atoms.

ン化させ、これを負「DC」バイアスを印加した基板に衝突・堆積させることによって、DLCを製膜する手法」である⁸²⁾⁻⁸⁵⁾。系中のイオンは、負電位の炭化水素堆積膜に衝突して、堆積膜中の軽い水素原子を弾き飛ばす。しかし、得られたID-DLC薄膜の電気抵抗率が比較的大きいことを考慮すると、印加バイアスは「DC」のために、堆積膜厚が増大するにつれて、膜にかかる実効バイアス電圧は小さくなっていく。そのためイオンによって弾き飛ばされる水素原子量が、膜厚増大とともに減少していく。ゆえにID-DLC薄膜の表面層には、弾き飛ばさずに残ったH-C成分が集中することになるものと予想される。

以上、水素導入量の異なるUBMS-DLC薄膜のC 1sスペクトル解析を行うことによって、2章のAR-XPS二層構造モデルと実際の化学構造との関係を調べた。その結果、C 1sスペクトル成分は、「C-C sp^3 炭素 (283.8 eV), C-C sp^2 炭素 (284.3 eV), H-C sp^2 炭素 (284.8 eV), そしてH-C sp^3 炭素 (285.3 eV)」となることがわかる。そしてこの解析結果は、ID-DLC薄膜のERDA測定による水素量深さ分布に対応することによって支持される。

5. まとめ

DLC薄膜のC 1s XPSスペクトル解析を行うことによって、その化学構造について議論した。ID-DLC薄膜のC 1s AR-XPSスペクトルは、解析関数にDoniach-Šunjić (DŠ) 関数を用いることによって、「表面/バルク層」二層構造モデルに基づく4つの成分から構成されることがわかる。続いて、水素導入量の異なるUBMS-DLC薄膜のC 1sスペクトル解析を同様にを行うことによって、その4成分は、「C-C sp^3 炭素 (283.8 eV), C-C sp^2 炭素 (284.3 eV), H-C sp^2 炭素 (284.8 eV), およびH-C sp^3 炭素 (285.3 eV)」となることがわかる。この解析結果は、ID-DLC薄膜のERDA測定による水素量深さ分布に対応することによって支持されることがわかる。

最後に、内殻XPSスペクトル解析は局所構造解析であり、対象物質の結晶構造には依存しないことから、今回のDLCに関する一連の解析結果は、フラーレン、ナノチューブなどのほかの炭素材料へも適用できるものと考えられる。われわれの成果が今後の炭素材料解析の発展に少しでも寄与することができたら幸いである。

謝 辞

今回紹介したXPSの理論的考察に関して貴重なご助言をいただいた、広島大学放射光科学研究センターの島田賢也准教授に謝意を表す。また、一連の実験にご尽力いただいた学生諸氏、広島大学大学院先端物質科学研究科量子物質科学専攻の元光邦彦氏、本山裕彬氏、および広島大学工学部第二類の寺山 彰氏に謝意を表す。

文 献

- 1) S. Aisenberg and R. Chabot, *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 2953-2958.
- 2) J. Robertson, *Mater. Sci. Eng., R* **37** (2002) 129-281.
- 3) T. Nakatani, K. Okamoto, A. Araki and T. Washimi, *New Diamond Front. Carbon Technol.* **16** (2006) 187-200.
- 4) F. Z. Cui and D. J. Li, *Surf. Coat. Technol.* **131** (2000) 481-487.
- 5) A. Grill, *Diamond Relat. Mater.* **12** (2003) 166-170.
- 6) R. Hauert, *Diamond Relat. Mater.* **12** (2003) 583-589.
- 7) T. Nakatani, K. Okamoto, I. Omura and S. Yamashita, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **20** (2007) 221-228.
- 8) M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani and T. Akamatsu, *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 1639-1641.
- 9) M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani and T. Akamatsu, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 6464-6468.
- 10) M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani and T. Akamatsu, *Solid State Commun.* **66** (1988) 1177-1180.
- 11) M. Yoshikawa, K. Iwagami, T. Matsunobe, N. Morita, Y. Yamaguchi, Y. Izumi and J. Wagner, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 045410.
- 12) A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 14095-14107.
- 13) A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 075414.
- 14) A. C. Ferrari, *Diamond Relat. Mater.* **11** (2002) 1053-1061.
- 15) A. C. Ferrari and J. Robertson, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **362** (2004) 2477-2512.
- 16) D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis : Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* 2nd ed. (1990), John Wiley & Sons, Chichester, U. K.
- 17) 表面分析—基礎と応用—(D.ブリッグス, M. P. シーア編, 合志陽一, 志水隆一監訳, 表面分析研究会訳) (1990), アグネ承風社 (※文献16の初版 (1983) の邦訳).
- 18) 高萩隆行, 新高分子実験学7—高分子の構造 (3) 分子分光法—, (高分子学会編) (1996) 377-426, 共立出版.
- 19) X線光電分光法 (日本表面科学会編) (1998), 丸善.
- 20) S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy : Principle and Applications* 3rd ed. (2003), Springer-Verlag, Berlin.
- 21) S. Takabayashi, K. Motomitsu, T. Takahagi, A. Terayama, K. Okamoto and T. Nakatani, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 103542.
- 22) 鷹林 将, 高萩隆行, 岡本圭司, 中谷達行, 特願2007-229326 (2007).
- 23) S. Takabayashi, K. Okamoto, K. Motomitsu, A. Terayama, T. Nakatani, H. Sakaue, H. Suzuki and T. Takahagi, *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 2666-2670.
- 24) 鷹林 将, 高萩隆行, 島田賢也, 岡本圭司, 中谷達行, 特願2007-229379 (2007).
- 25) S. Takabayashi, K. Okamoto, K. Shimada, K. Motomitsu, H. Motoyama, T. Nakatani, H. Sakaue, H. Suzuki and T. Takahagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (2008) 3376-3379.
- 26) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **37** (2005) 1-14.
- 27) D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5** (1972) 4709-4714.
- 28) A. Proctor and P. M. A. Sherwood, *Anal. Chem.* **54** (1982) 13-19.
- 29) P. H. Citrin, G. K. Wertheim and Y. Baer, *Phys. Rev. B* **27** (1983) 3160-3175.
- 30) P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **18** (1967) 1049-1051.
- 31) G. D. Mahan, *Phys. Rev.* **163** (1967) 612-617.
- 32) S. Doniach and M. Šunjić, *J. Phys. C* **3** (1970) 285-291.
- 33) W. Heitler, *Quantum Theory of Radiation* 3rd. ed. (1954), Oxford University Press, Oxford.
- 34) ハイトラー, 輻射の量子論 (沢田克郎訳) (1958), 吉岡書店 (※文献33の邦訳).
- 35) K. C. Prince, I. Ulrych, M. Peloi, B. Ressel, V. Chab, C. Crotti and C. Comicioli, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 6866-6868.
- 36) T. Balasubramanian, J. N. Andersen and L. Wallden, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 205420.
- 37) R. A. P. Smith, C. W. Armstrong, G. C. Smith and P. Weightman, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 245409.
- 38) J. Díaz, G. Paolicelli, S. Ferrer and F. Comin, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 8064-8069.
- 39) J. Díaz, S. Anders, X. Zhou, E. J. Moler, S. A. Kellar and Z. Hussain, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 125204.
- 40) R. Haerle, A. Pasquarello and A. Baldereschi, *Comput. Mater. Sci.* **22** (2001) 67-72.
- 41) R. Haerle, E. Riedo, A. Pasquarello and A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 045101.
- 42) P. Reinke, G. Francz, P. Oelhafen and J. Ullmann, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 7067-7073.
- 43) K. Bobrov, G. Comtet, G. Dujardin, L. Hellner, P. Bergonzo and C. Mer, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 165421.
- 44) K. Bobrov, A. Mayne, G. Comtet, G. Dujardin, L. Hellner and A. Hoffman, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 195416.
- 45) M. Kato, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 10915.
- 46) P. Swift, *Surf. Interface Anal.* **4** (1982) 47-51.
- 47) S. Kohiki and K. Oki, *J. Electron Spec. Relat. Phenom.* **33** (1984) 375-380.
- 48) T. L. Barr and S. Seal, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (1995) 1239-1246.
- 49) M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **14** (1989) 488-488.
- 50) C. R. Ginnard and W. M. Riggs, *Anal. Chem.* **46** (1974) 1306-1308.
- 51) V. I. Nefedov, Y. V. Salyn, G. Leonhardt and R. Scheibe, *J. Electron Spec. Relat. Phenom.* **10** (1977) 121-124.
- 52) Y. Uwamino, T. Ishizuka and H. Yamatera, *J. Electron Spec. Relat. Phenom.* **23** (1981) 55-62.
- 53) S. Kohiki, *Appl. Surf. Sci.* **17** (1984) 497-503.
- 54) S. Kohiki and K. Oki, *J. Electron Spec. Relat. Phenom.* **36** (1985) 105-110.
- 56) T. Gross, K. Richter, H. Sonntag and W. Unger, *J. Electron Spec. Relat. Phenom.* **48** (1989) 7-12.
- 56) T. Gross, M. Ramm, H. Sonntag, W. Unger, H. M. Weijers and E. H. Adem, *Surf. Interface Anal.* **18** (1992) 59-64.
- 57) T. Gross, A. Lippitz, W. E. S. Unger, A. Lehnert and G. Schmid, *Appl. Surf. Sci.* **78** (1994) 345-355.
- 58) O. Böse, E. Kemnitz, A. Lippitz and W. E. S. Unger, *Fresenius J. Anal. Chem.* **358** (1997) 175-179.
- 59) W. E. S. Unger, T. Gross, O. Böse, A. Lippitz, T. Fritz and U. Gelius, *Surf. Interface Anal.* **29** (2000) 535-543.

- 60) G. Tsutsui, S. J. Huang, H. Sakaue, S. Shingubara and T. Takahagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 346-349.
- 61) R. D. Mansano, M. Massi, L. S. Zambom, P. Verdonck, P. M. Nogueira, H. S. Maciel and C. Otani, *Thin Solid Films* **373** (2000) 243-246.
- 62) M. Massi, H. S. Maciel, C. Otani, R. D. Mansano and P. Verdonck, *J. Mater. Sci.* **12** (2001) 343-346.
- 63) E. Findeisen, R. Feidenhans'l, M. E. Vigild, K. N. Clausen, J. Bindslev Hansen, M. D. Bentzon and J. P. Goff, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 4636-4642.
- 64) C. Barholm-Hansen, M. D. Bentzon, M. E. Vigild, E. Findeisen, R. Feidenhans'l and J. Bindslev Hansen, *Surf. Coat. Technol.* **68** (1994) 702-707.
- 65) M. E. Vigild, E. Findeisen, R. Feidenhans'l, C. BarholmHansen, M. D. Bentzon and J. B. Hansen, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 4050-4056.
- 66) E. Neyts, A. Bogaerts and M. C. M. van de Sanden, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 141922.
- 67) B. Window and N. Savvides, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) 196-202.
- 68) B. Window and N. Savvides, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) 453-456.
- 69) N. Savvides and B. Window, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) 504-508.
- 70) B. Window and G. L. Harding, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** (1990) 1277-1282.
- 71) S. C. Seo, D. C. Ingram and H. H. Richardson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (1995) 2856-2862.
- 72) X. T. Zeng, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** (1999) 1991-1995.
- 73) T. L. Barr, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** (1989) 1677-1683.
- 74) T. L. Barr, S. Seal, L. M. Chen and C. C. Kao, *Thin Solid Films* **253** (1994) 277-284.
- 75) B. J. Tielsch and J. E. Fulghum, *Surf. Interface Anal.* **24** (1996) 422-427.
- 76) B. J. Tielsch, J. E. Fulghum and D. J. Surman, *Surf. Interface Anal.* **24** (1996) 459-468.
- 77) B. J. Tielsch and J. E. Fulghum, *Surf. Interface Anal.* **25** (1997) 904-912.
- 78) J. B. Metson, *Surf. Interface Anal.* **27** (1999) 1069-1072.
- 79) W. M. A. Bik and F. H. P. M. Habraken, *Rep. Prog. Phys.* **56** (1993) 859-902.
- 80) D. K. Avasthi and W. Assmann, in *Ion Beam Analysis of Surfaces and Interfaces of Condensed Matter Systems*, edited by P. Chakraborty (Nova Science Publishers, Hauppauge, New York, 2003), p.137-192.
- 81) K. Kimura, K. Nakajima and H. Imura, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **140** (1998) 397-401.
- 82) T. Môri and Y. Namba, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1** (1983) 23-27.
- 83) T. Môri and Y. Namba, *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 3276-3279.
- 84) Y. Namba and T. Môri, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** (1985) 319-323.
- 85) Y. Namba, J. Wei, T. Mohri and E. A. Heidarpour, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** (1989) 36-39.