

(様式第4号)

**実施課題名** 超ナノ微結晶ダイヤモンド薄膜の構造解析  
**English** Structural analysis of Ultrananocrystalline diamond

**著者氏名** 吉武 剛  
**English** Tsuyoshi YOSHITAKE

**著者所属** 九州大学大学院総合理工学研究院  
**English** Kyushu University

**1. 概要**

同軸型アークプラズマ銃を用いて作製したカーボン膜に対して X 線回折(XRD)測定を行い, diamond 111 および 220 ピークを観測した. 高輝度シンクロトロン光を用いた XRD 測定が UNCD/*a*-C 膜の構造評価に適用できることを実証できた. 透過型電子顕微鏡の観察で UNCD/*a*-C 混相膜となっていることが既知であるレーザーアブレーション法で作製した試料に対して, 光電子スペクトル(PES)および吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)測定を行った. PES 測定から, UNCD/*a*-C 膜に占める  $sp^3$  結合成分の割合は約 70%で,  $sp^3$  結合ピークの半値全幅が *a*-C および室温で作製した水素化ダイヤモンド状炭素(DLC:H)膜に比べて小さいことが明らかとなった. このピーク幅の差異は UNCD が膜中に高密度で存在することに因ると考えられる.

**( English )**

X-ray diffraction (XRD) measurement was conducted for ultrananocrystalline diamond (UNCD)/amorphous carbon (*a*-C) composite films deposited at a substrate temperature of 550°C in 0.4 Torr hydrogen by an arc-plasma gun. Diffraction rings due to diamond 111 and 220 could be detected. It was confirmed that XRD diffraction measurement using a high power synchrotron beam is effective for a structural evaluation of UNCD films. For the UNCD/*a*-C composite films prepared by pulsed laser deposition, Near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) and photoelectron emission spectroscopy (PES) were applied for UNCD/*a*-C composite films prepared by pulsed laser deposition (PLD) whose structures have ever been observed by transmission electron microscopy. From the PES spectrum,  $sp^3$  bond amount was estimated to be approximately 70% for the UNCD/*a*-C film. In addition, the full width half maximum (FWHM) of the  $sp^3$  bonding peak of the UNCD/*a*-C film was apparently smaller than those of the hydrogenated diamond like carbon (DLC:H) that was deposited at room temperature in 0.4 Torr hydrogen film and *a*-C film that was deposited at 550°C in vacuum. This might be due to UNCDs existence in the film since generally the FWHM of a crystal is smaller than that of amorphous structure.

**2. 背景と研究目的:**

超ナノ微結晶ダイヤモンド(UNCD)膜は, DLC とダイヤモンドそれぞれの短所を補ったような特性をもつ[1]. すなわち, 温度安定性は良好で, どんな異種基板にも成長可能である. さらには, UNCDs の粒界に起因する強い光吸収が発現し, 太陽電池などへの応用も期待できる[2]. UNCDs の集合体である膜は, 厳密には 10 nm 以下の UNCDs の周りをアモルファスカーボン(*a*-C)が取り巻く構造をとるので UNCD/*a*-C と以降呼ぶことにする.

UNCD/*a*-C 膜は, 現在確たる同定法が透過型

電子顕微鏡(TEM)観察およびそれを用いた電子線回折(ED)しかない. 非破壊で簡便な同定法が, 特に工業的応用の視点から, 切望されている. 今回, 非破壊な同定法として高輝度光を用いた X 線回折(XRD), 光電子分光(PES), 吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)測定を行い, それらの同定法としての可能性を調べた.

**3. 実験内容:**

15 mm × 15 mm × 0.5 mm の石英基板上に, レーザーアブレーション法あるいは同軸型アークプラズマ銃を用いて, 膜厚 100 nm ~ 2 μm の

UNCD/*a*-C (基板温度 550°C, 水素雰囲気中), 水素化ダイヤモンド状炭素(DLC) (基板温度 室温, 水素雰囲気中), *a*-C (基板温度 550°C, 真空中) 膜を堆積した.

前回の XRD 測定では膜に対してイメージングプレートを用いた測定を行ったが, 全く回折光を感知できなかった. そこで今回は試料側の改善として, 複数の試料を同軸型アークプラズマ銃を用いて作製し, それらを剥離させることで生成した粉末をキャピラリーに入れて測定を行った. 光源には 12 keV の X 線を用いた.

また UNCD/*a*-C 膜となっていることが明らかかなレーザーアブレーション(PLD)法を用いて作製した膜に対して, PES および NEXAFS 測定を行った.

#### 4. 結果, および, 考察:

Figure 1 にアークプラズマ銃で作製した膜の XRD パターンを示す. 内側よりダイヤモンドの 111, 220 の回折リングが観測された. リングは極めて不明瞭であり, PLD 法で生成する UNCD/*a*-C 膜と同様に, ダイヤモンド結晶の粒径は 10 nm 以下になっていると予想される.

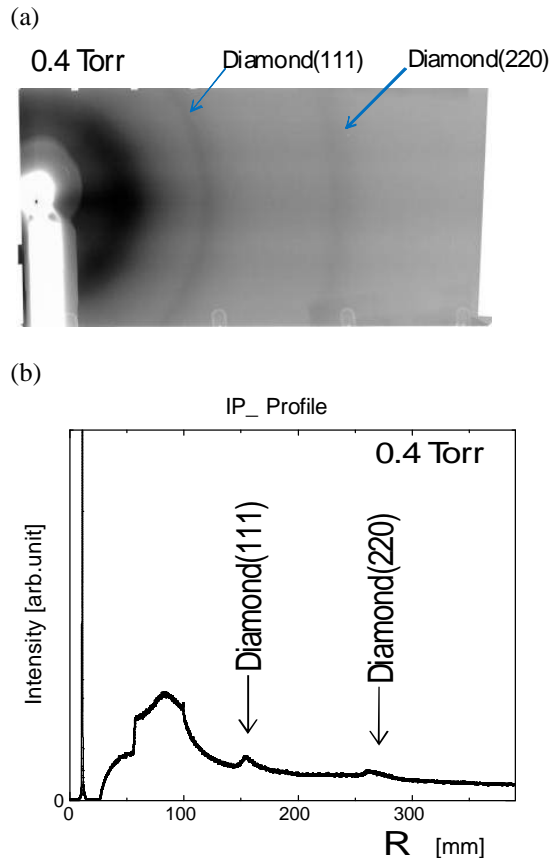


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of UNCD/*a*-C composite film deposited by an arc-plasma gun.

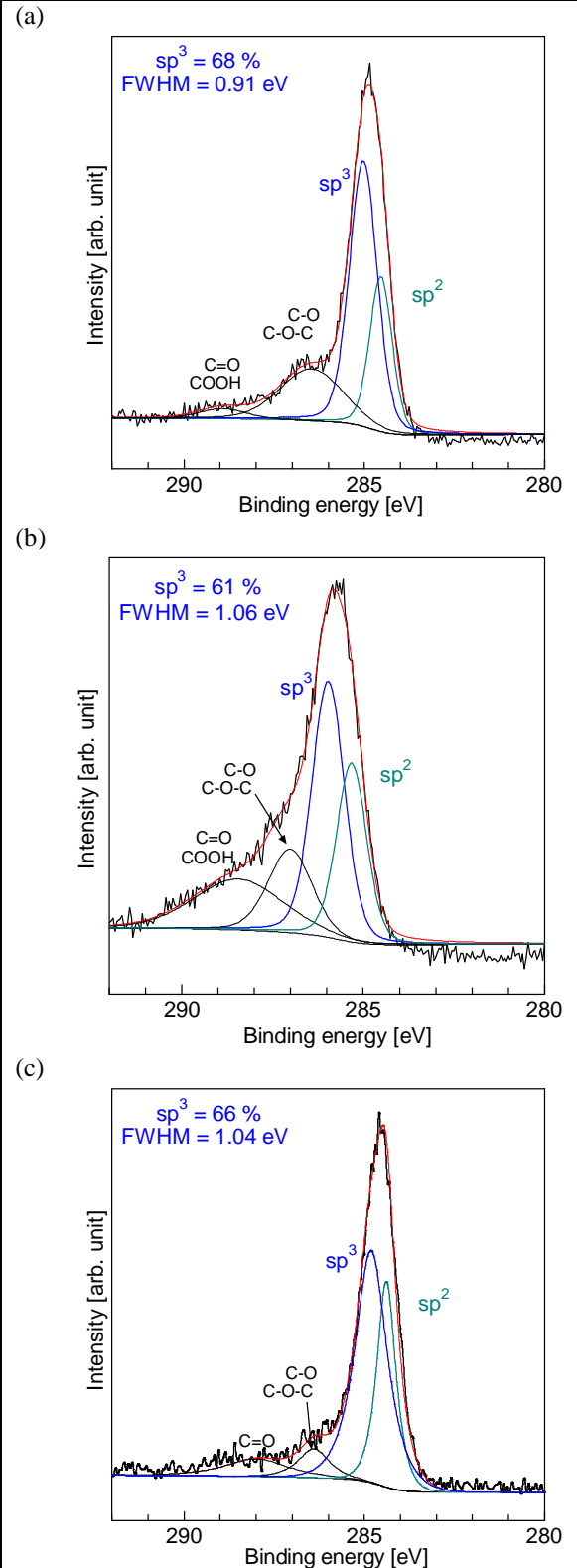


Fig. 2 PES spectra of (a) UNCD/*a*-C composited film deposited at a substrate temperature of 550°C in 0.4 Torr ambient hydrogen, (b) DLC film deposited at room temperature in 0.4 Torr ambient hydrogen, and (c) *a*-C film deposited at 550°C in vacuum, by PLD.

Figure 2 に UNCD/a-C, DLC, a-C の PES スペクトルを示す. UNCD/a-C の  $sp^3$  結合の割合は 68% と見積もられた. 他の DLC, a-C と比べて,  $sp^3$  結合に起因するピークの半値全幅が狭いことが特徴的である. 定性的に, 非晶質より結晶の方がピーク幅が狭くなることが知られており, 膜中に無数の UNCD が存在することが主な原因と考えられる.

#### 5. 今後の課題:

シンクロトロン光の高輝度 X 線を用いた回折により, UNCD/a-C 膜からダイヤモンドの回折線を検知できることを実証できた. 従来, UNCD 生成の確認は透過型電子顕微鏡以外にはなかった. 今回の実証は UNCD の研究にとって極めて画期的である. 今後の課題としては, i) 試料側および測定系で感度を上げて回折リングをより明確に観測すること, ii) イメージングプレート配置の精度を高め格子定数の見積もりをより高精度にする, ことが挙げられる.

PES 測定では,  $sp^3$  の割合を見積もることができ, また UNCD/a-C では  $sp^3$  ピークの半値全幅が狭くなることを見いだした. 測定試料数を増やして系統的にデータ解析を行えば, ピーク幅のみならずケミカルシフトに関して膜の微細構造を反映した有益なデータが得られると期待される.

#### 6. 論文発表状況・特許状況

以下の学会発表を行った. 論文は執筆中である.

“同軸型アークプラズマ銃により作製した硬質カーボン膜の膜構造評価”

中川 優, 吉武 剛, 永野 彰, 板倉 賢, 桑野 範之, 原 武嗣, 大谷 亮太, 瀬戸山 寛之, 小林 英一, 山口 広一, 塚原 尚樹, 阿川 義昭, 永山 邦仁  
ナノ学会第 6 回大会, 2008 年 5 月 7-9 日, 九州大学

“アークプラズマ銃により作製した硬質カーボン膜の膜構造評価”

中川 優, 永野 彰, 吉武 剛, 板倉 賢, 桑野 範之, 原 武嗣, 大谷 亮太, 瀬戸山 寛之, 小林 英一, 山口 広一, 塚原 尚樹, 阿川 義昭, 永山 邦仁  
平成 20 年春季第 55 回応用物理学関係連合講演会, 2008 年 3 月, 日本大学理工学部

“レーザーアブレーション法による超ナノ微結晶ダイヤモンド/アモルファスカーボン混相膜の構造と光学特性”

永野 彰, 中川 優, 吉武 剛, 板倉 賢, 桑野 範之, 原 武嗣, 大谷 亮太, 瀬戸山 寛之, 小林 英一,

永山 邦仁

平成 20 年春季第 55 回応用物理学関係連合講演会, 2007 年 3 月, 日本大学理工学部

#### 7. 参考文献

- 1 *Ultranano-crystalline diamond*, edited by Olga A. Shenderova and Dieter M. Gruen (William Andrew Publishing, New York, 2006).
- 2 T. YOSHITAKE, A. NAGANO, M. ITAKURA, N. KUWANO, T. HARA, and K. NAGAYAMA, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **46**, L936 - L938, 2007.
- 3 Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Series in Surface Science Vol. 25 (Springer-Verlag, New York, 1992).

#### 8. キーワード

・ultranano-crystalline diamond (UNCD)

直径が 10 nm 以下のダイヤモンドあるいはそれらによって構成される集合体を指す. 後者の場合, UNCDs の間にはアモルファスカーボン(a-C)がマトリックスとして存在することになる. 粒径が 10-数百 nm のものを nanocrystalline diamond (NCD), それ以上の径のものを多結晶ダイヤモンドとして区別するのが慣例となっている.