

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X線回折、 吸収端近傍X線吸収微細構造、および光電子分光による評価

九州大学 大学院総合理工学研究院融合創造理工学部門 吉武 剛

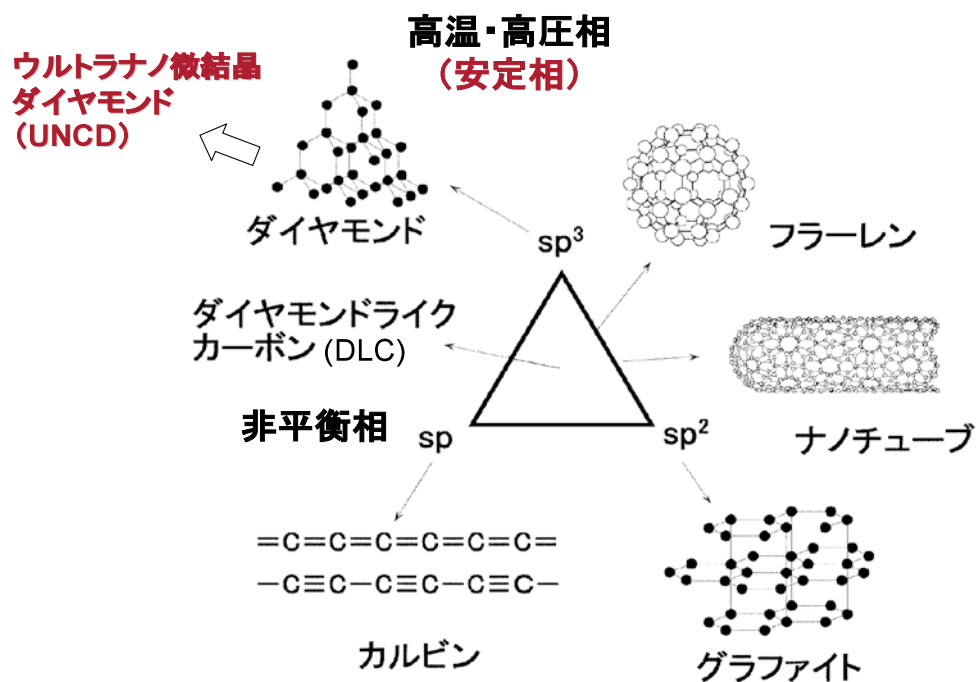
超ナノ微結晶ダイヤモンド(UNCD)膜は、粒径が 10 nm 以下のダイヤモンド微結晶がアモルファスカーボンマトリックス中に詰まった集合体であり、近年注目を集める材料である。我々はこれまでに、レーザーアブレーション法と同軸型アークプラズマガンを用いた蒸着法でその創製に成功している。UNCD 膜の特徴は、無数の UNCD 微結晶によって極めて多くの粒界が膜中に内在することで、結晶ダイヤモンドとは異なる機構での窒素ドーピングによる n 型化や、大きな光学吸収の発現が報告されている。単結晶や多結晶ダイヤモンドの研究では、構造評価にラマン分光が最も有効であるが、UNCD では結晶粒径が小さいために通常の可視ラマンでは感度がない。本研究では、シンクロトロン光を用いた X 線回折、吸収端近傍 X 線吸収微細構造、光電子分光測定、UNCD 膜の評価への有効性を確認でき、また膜内部の化学結合構造に関して UNCD 膜に特有な極めて興味深い結果を得た。

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 X線回折，吸収端近傍X線吸収微細構造， および光電子分光による評価

吉武 剛

九州大学 大学院総合理工学研究院
融合創造理工学部門

UNCDの位置づけ



DLC, UNCD, ダイヤモンドの比較

超ナノ微結晶ダイヤモンド(UNCD) とは・・・

10 nm以下のダイヤモンド結晶の集合体

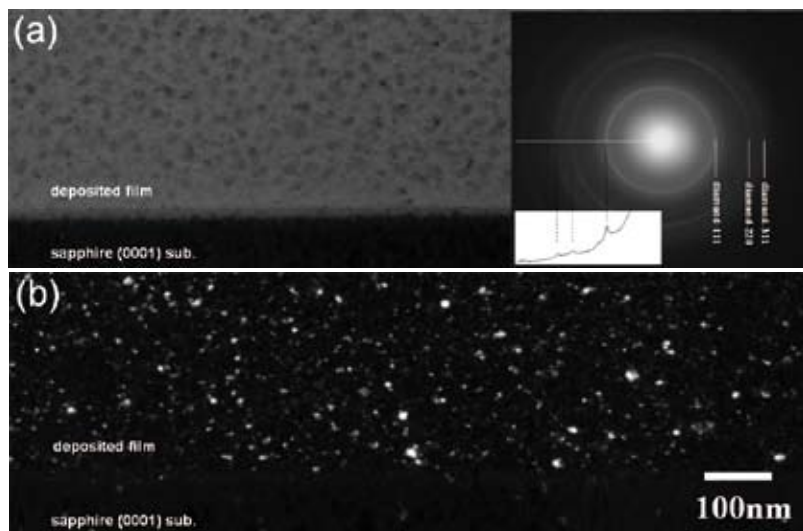
(NCDの粒径は数十nmから数百nmで、UNCDとは区別される)

	ダイヤモンド状炭素 DLC (a-C:H)	超ナノ微結晶 ダイヤモンド UNCD	多結晶 ダイヤモンド	単結晶 ダイヤモンド
形態	非晶質	ナノ微結晶	多結晶	単結晶
異種基板への成長	◎	◎	△困難	×極めて困難
温度安定性	×	◎	◎	◎
バンドギャップ	< 5.5 eV	5.5 eV ?	5.5 eV	5.5 eV
絶縁性	○	○	◎	◎
膜の平滑性	◎	◎	×	◎
熱伝導度	×	○	◎	◎
透過性	○	○	◎	◎



DLC, 多結晶・単結晶ダイヤモンドの良い点を併せ持つ

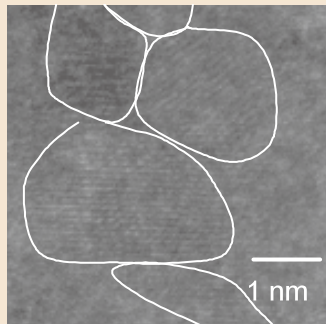
PLD法によるUNCD/a-C:H混相膜



PLD法で作製したUNCD/a-C:H混相膜の断面TEM像
(a)明視野像と電子線回折、(b)暗視野像

背景

PLD法によるUNCD/a-C:H膜



UNCD/a-C:H膜の高分解能TEM像

- ダイヤモンド-111に対応するフリンジを観測
- 粒径は数nm
- 結晶粒の周りにはアモルファスカーボン(a-C:H)が存在

UNCD/a-C:H混相膜の特徴

無数のUNCDにより極めて多くの粒界が膜に内在



特有の光学・電気特性を持つことが、理論的に予測あるいは実験的に報告されている

背景・目的

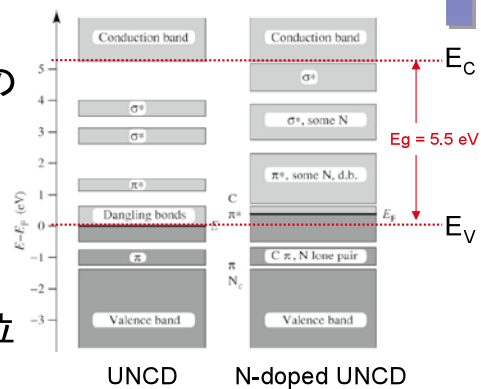
理論予測

- 粒界での無秩序な結合や水素などの不純物により、ダイヤモンドのバンドギャップ間にエネルギー準位が発現

P. Zapol et al. *Phys. Rev. B* 65 (2001) 045403

- 結晶のダングリングボンドを水素で終端することにより、エネルギー準位が発現

F. Cleri et al. *Europhys. Lett.* 46 (1999) 671.



実験報告

粒界に窒素をドーピングすることにより、n型化が実現

S. Bhattacharyya et al. *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 1441.

目的

UNCD/a-C:H混相膜の光・電気特性を、膜構造と関連付けて明らかにしていく

実験方法

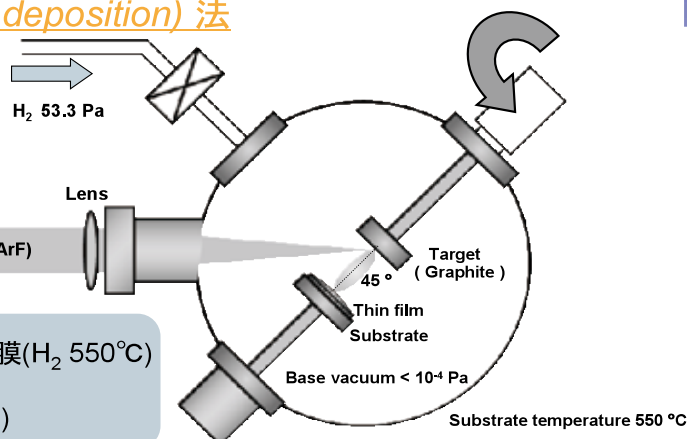
PLD (Pulsed laser deposition) 法

レーザー条件

$\lambda = 193 \text{ nm}$ (ArF)
 $F = 10 \text{ J/cm}^2$
 $I = 3.0 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$
 $RR = 50 \text{ Hz}$

作製膜

- (a) UNCD/a-C:H 混相膜 (H_2 550°C)
- (b) a-C:H 膜 (H_2 R.T.)
- (c) a-C 膜 (vac. 550°C)

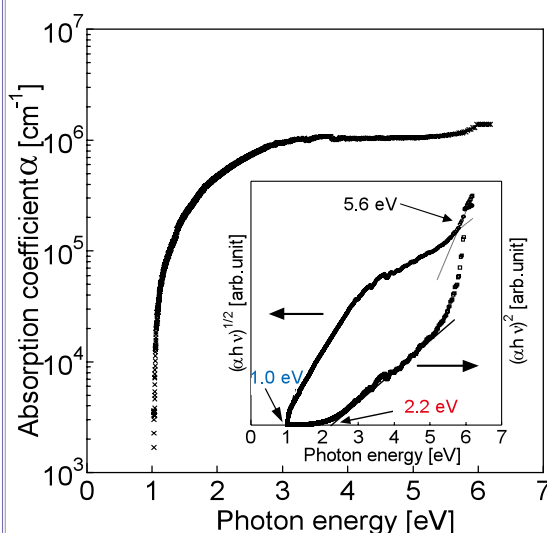


解析方法

- 光学測定 紫外可視近赤外分光光度計
- 構造解析 フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR)
 吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) 解析法
 光電子分光法 (SR-PES)

(九州シンクロトロン光研究センター BL12)

光吸収スペクトル



吸収係数 $\alpha = 10^6 \text{ cm}^{-1}$ (3~5.6 eV)

→ ダイヤモンドの約 10^4 倍

間接遷移バンドギャップ $E_{ig} = 1.0 \text{ eV}$

sp^3/sp^2 結合をもつ a-C:H はその比率により
 0~3.0 eV の間接遷移バンドギャップを持つ

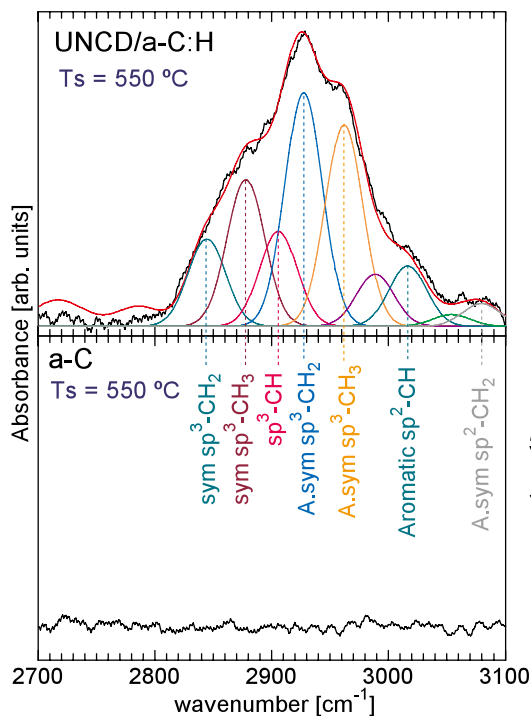
直接遷移バンドギャップ $E_{dg} = 2.2 \text{ eV}$

UNCD/a-C:H 混相膜に特有なもの

↓
 起源は不明であるが
 一つの可能性として、

UNCD/a-C:H 混相膜の構造的特徴である、
 UNCD と a-C:H 間の **粒界**

赤外吸収スペクトル ~UNCD/a-C:H膜とa-C膜の比較~

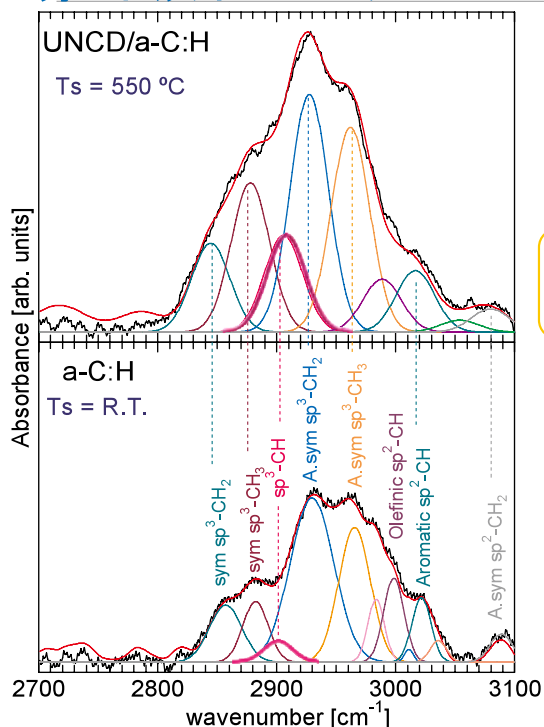


2850~3050 [cm⁻¹]
C-H伸縮振動を観測

粒界、a-C:Hマトリックスに
よるもの

5nm程度の小さな結晶(UNCD)に
水素などの不純物が混入すること
は困難

赤外吸収スペクトル~UNCD/a-C:H膜とa-C:H膜の比較~



sp³-CH結合の割合

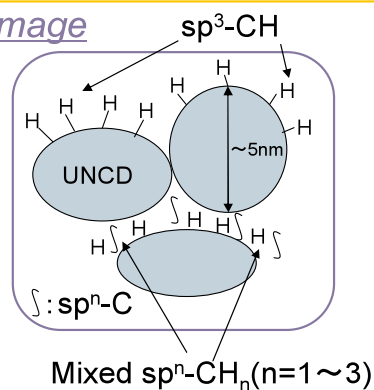
UNCD/a-C膜 > a-C:H膜

↓ 起源として

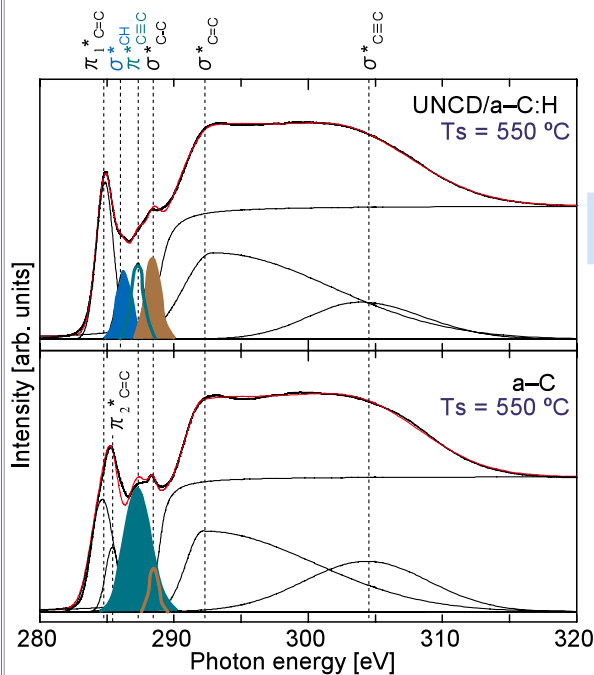
水素

UNCD/a-C:H間の粒界
結晶粒ダングリングボンドの終端

Image



NEXAFSスペクトル ~UNCD/a-C:H膜とa-C膜の比較~



σ^*_{CH} が観測される

- マトリックスa-Cの水素化
- UNCDダングリングボンドの終端

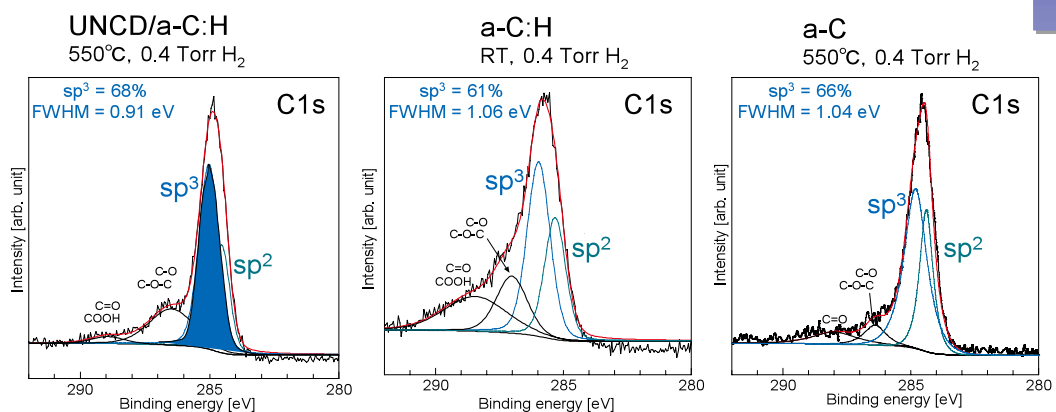
$\pi^*_{C\equiv C}$ のピーク強度は小さい

- 膜中にUNCDsが生成したことにより、a-Cの割合が減ったため
- 水素化により $\pi^*_{C\equiv C} \rightarrow \sigma^*_{CH}$ に変わった

σ^*_{C-C} のピーク強度が強い

- 膜中のUNCDsに起因する

SR-PESスペクトル



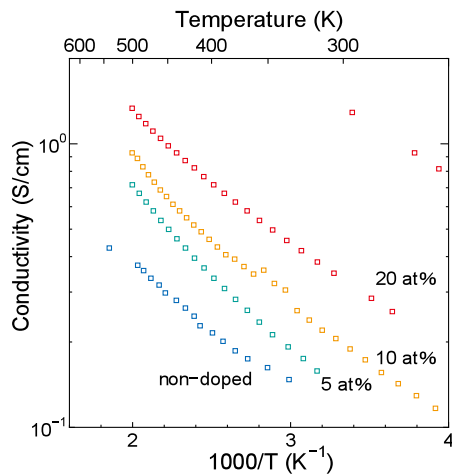
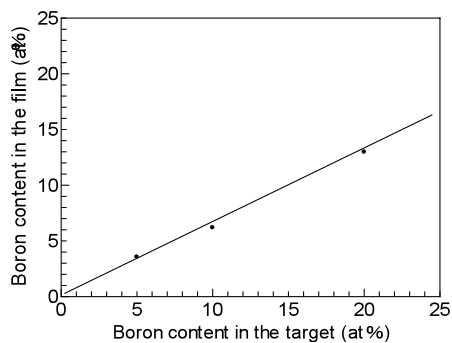
UNCD/a-C:H混相膜

sp^3 結合比 = 68 %
FWHM = 0.91 eV (最も狭い)

→ UNCD成長を示唆

※FWHMは結晶構造を反映
(狭いほど結晶性が高い)

Boronドーピングによるp型化



- 熱起電力の極性から, p型化を確認した.
- Bドーピング量の増加とともに, 電気伝導度は増加する.
 ⇔ DLC: Bドーピング量に対して電気伝導度はほとんど変化しない.
- P型化がどのような機構で実現されているかを, NEXAFS, PESで調査中.

Experimental

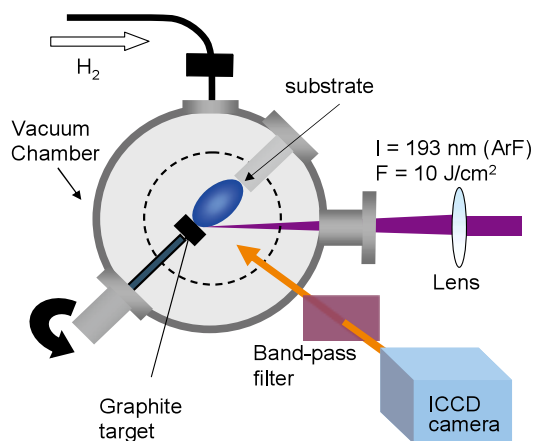
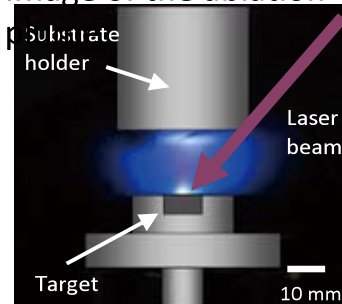


Image of the ablation

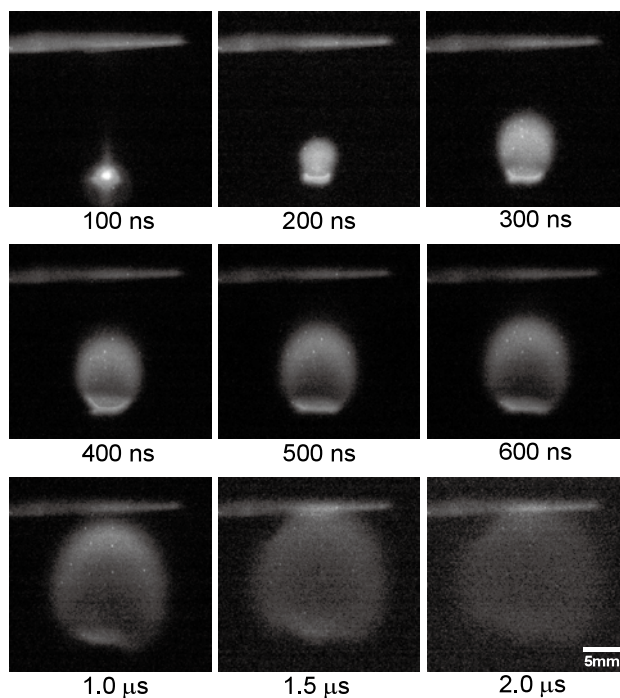


fabrication conditions

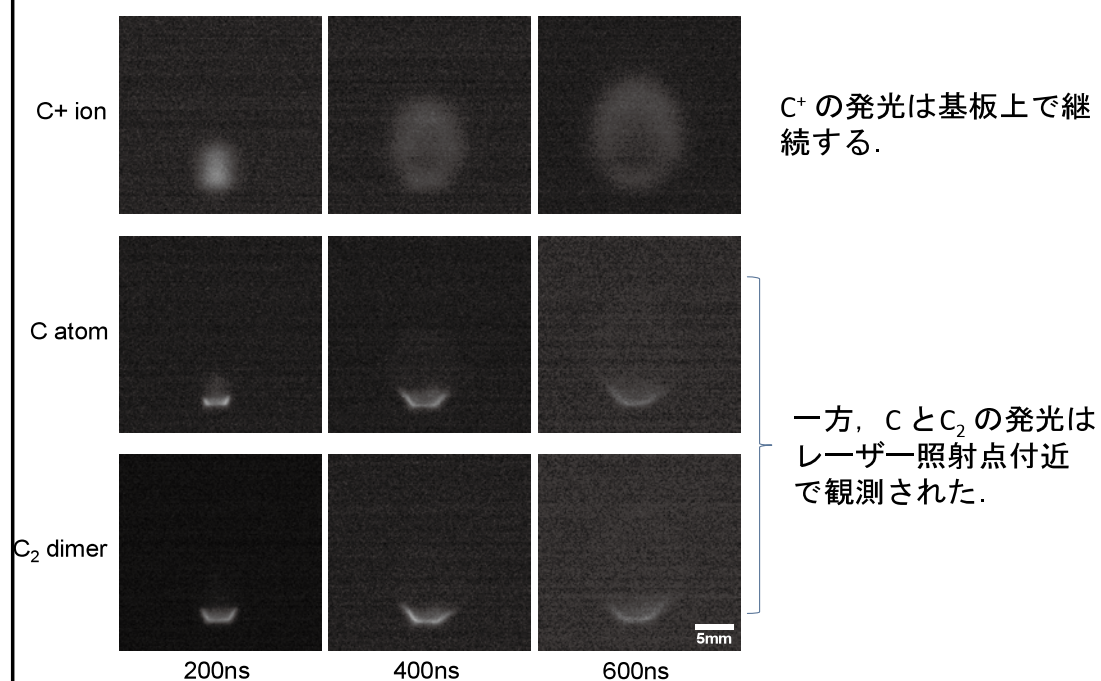
Target	carbon
Ambient gas	H ₂ , 53.3Pa
Energy of the laser	50×10 ³ J/m ²
The distance between the target and substrate	15mm
The temperature of the substrate	550°C

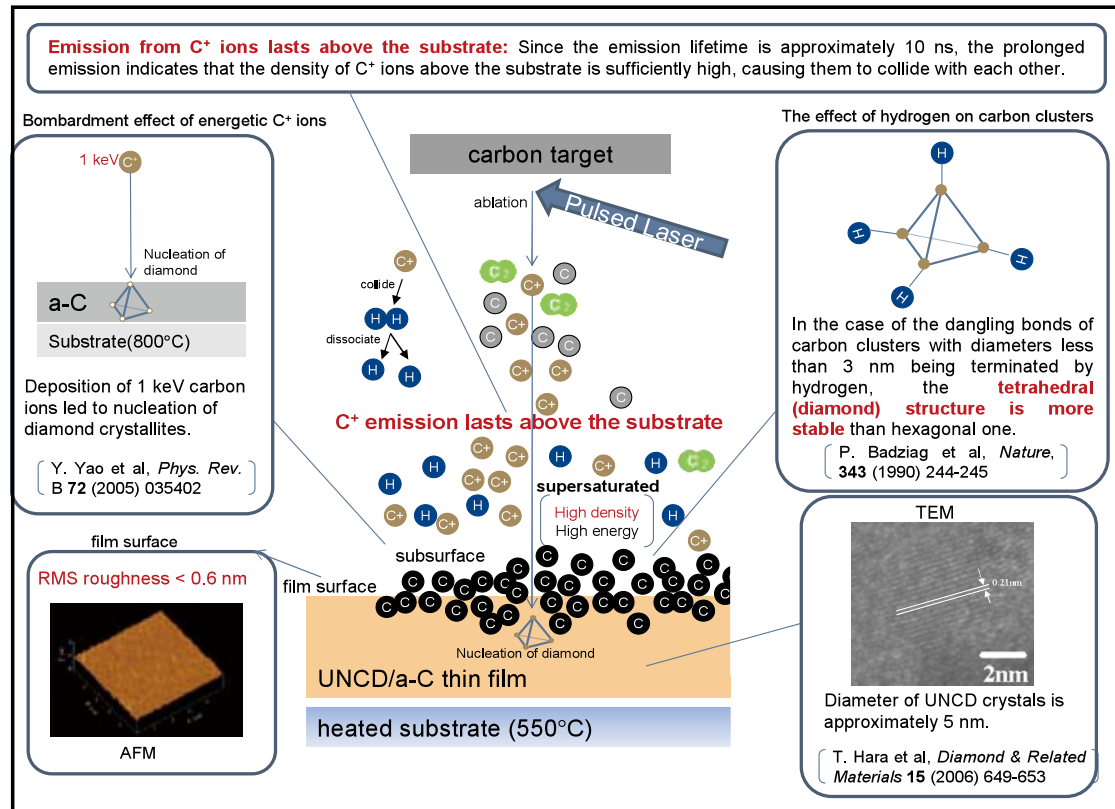
Time resolved photographs without filters

発光種の寿命は10 ns前後にも関わらず，プルームの発光は数 μ s観測された．



Time resolved photographs with 394-nm, 505-nm, and 515 nm filters





まとめ

光吸収スペクトル

光吸収係数 $\alpha = 10^6 \text{ cm}^{-1}$ at $h\nu > 3 \text{ eV}$ (ダイヤモンドの約 10^4 倍)

間接遷移バンドギャップ 1.0 eV (a-C:H)
5.6 eV (UNCD)

直接遷移バンドギャップ 2.2 eV (UNCD/a-C:H間の粒界)

FTIR

- UNCDのダングリングボンドを終端したことを示すsp³-CHが強く観測された。

NEXAFS

- UNCDの生成を示すσ* C-Cが強く観測された。

PES

- sp³結合の割合は約70%
- ピーク幅の細いのが特徴的で結晶のUNCDの生成によると考えられる。

成長メカニズム

- C⁺がUNCDの成長に関与している可能性がある。

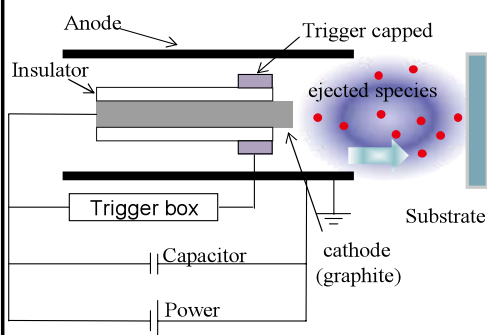
Image

Diagram showing UNCD crystals (blue circles) and a-C:H (grey circles) on a substrate. Labels include: sp³-CH, UNCD, a-C:H, spⁿ-C, and Mixed spⁿ-CH_n (n=1~3). A scale bar indicates ~5nm.

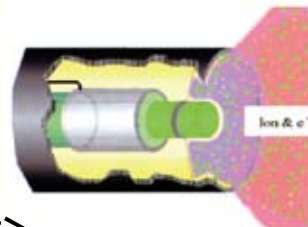
同軸型アークプラズマガンへの展開

制御性が広くかつ高い
産業応用

同軸型アークガンについて



■ 作動イメージ図



<特徴>

- 放出粒子に占めるイオンの割合が極めて大きい
- 高エネルギー粒子のパルス堆積 (非平衡性が強い)

利点: 大面積化が容易でランニングコストが低いために
産業応用に向く

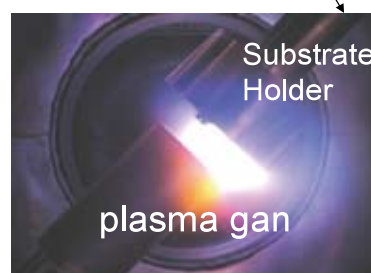
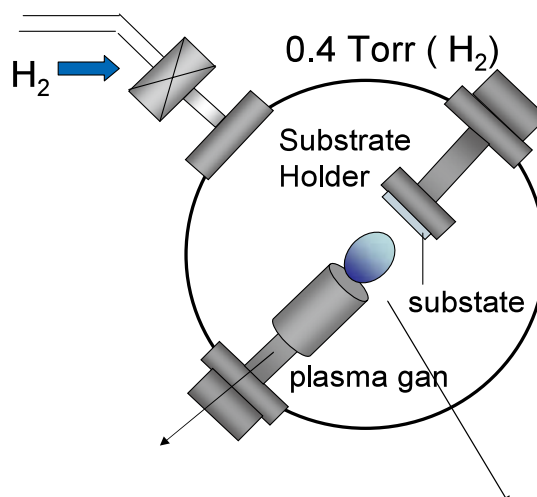
目的

同軸型アークガンによりUNCD/a-C:Hの作製を試み、
硬さと膜構造の相関を明らかにすること

実験方法

条件

Target	Graphite
Substrate	Si
Temperature	550 °C
R.R	5 Hz
Depo.time	1 min
Depo. rate	15 nm / pulse
Capacitance	720 μ F
Voltage	100 V



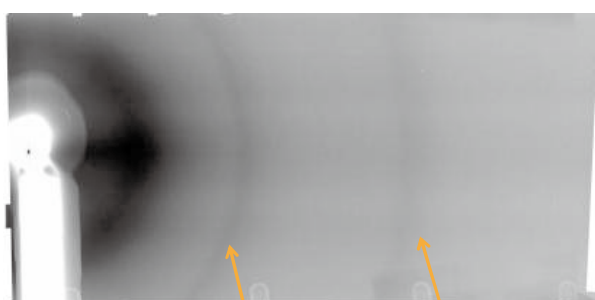
XRD

(a) capillary

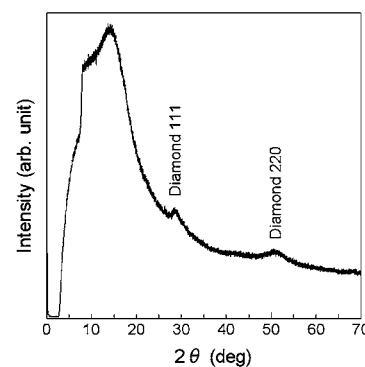


(SAGA-LS, BL15)

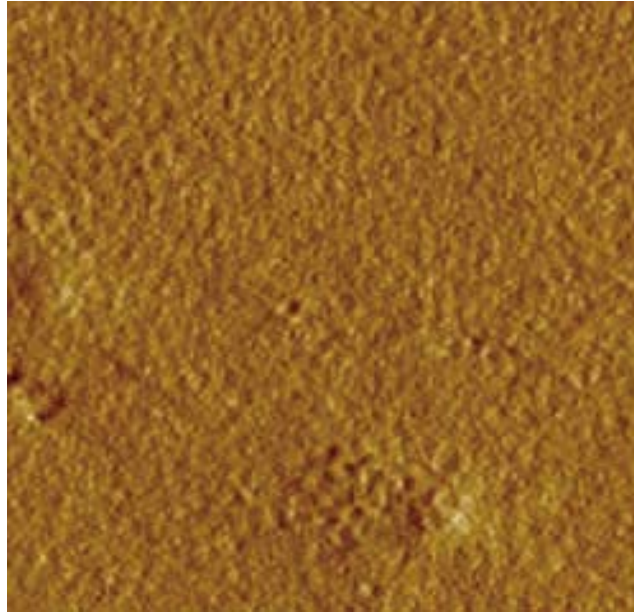
(b) the resultant film



Diamond 111 Diamond 220



AFM



The film surface is extremely smooth (RMS = 0.2 nm).

硬度 & 弾性率

The result of Nano Indenter

Hardness : 23~35 GPa

Modulus : 184~300 GPa

任意の9か所で測定を行った平均値

まとめ

- 同軸型アークプラズマガンでもUNCD/a-C:H膜を成長できることを実証した.
- 水素フリーDLCレベルの硬度を達成できている.
- 膜表面はRMSが0.2 nmと極めてなめらかである.
- $sp^3/(sp^2 + sp^3)$ は64 %であった.

● コーティングへの応用

レンズ金型：離型性，耐熱性

アルミ切削工具：離型性，耐熱性

機械部品：安価，耐熱性，低い摩擦係数（まだ未測定）

**実証試験を含め実用化を検討してくれる企業を募集中
製膜装置の開発は進行中**

セミナーの記録

放射光産業利用セミナー

SPring-8 / SAGA-LS コラボレーション



'08.11.7 FRI 10:30 - 18:30

主催／(財)高輝度光科学研究センター
(財)佐賀県地域産業支援センター 九州シンクロトロン光研究センター
共催団体／(独)理化学研究所 播磨研究所・SPring-8利用推進協議会
佐賀県・九州シンクロトロン光研究センター 利用推進協議会

参加予定人数
約200名
参加費
無料

見学会

集合場所：JR鳥栖駅前

10:30-12:00 九州シンクロトロン光研究センター見学会

セミナー会場と研究センターはバスにて送迎致します。

セミナー

会場：サンメッセ鳥栖

12:00-13:30 ポスターセッション および 相談会

13:30-17:05 講演会

安川 勝正	京セラ(株)	田端 正明	佐賀大学
白石 敦則	佐賀県産業技術センター	西村 直之	ナカシマプロペラ(株)
吉武 剛	九州大学大学院	小幡 誉子	星薬科大学
平井 康晴	SAGA-LS	廣沢 一郎	JASRI

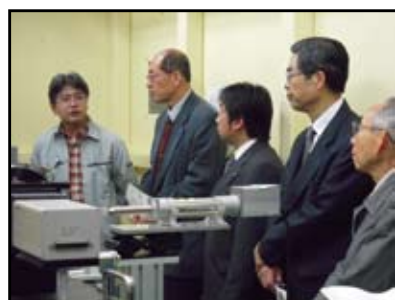
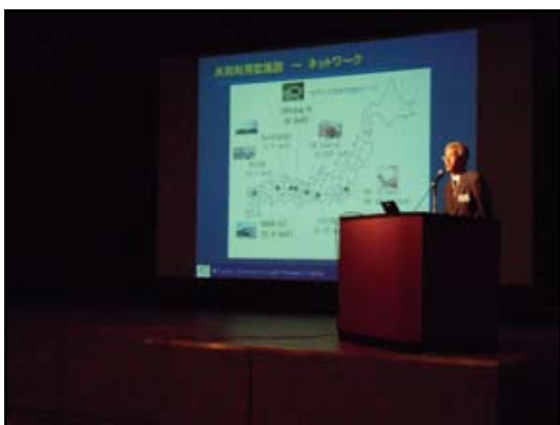
17:15-18:30 技術交流会 (1,000円)

お問い合わせ先

(財)高輝度光科学研究センター 産業利用推進室
TEL:0791-58-0924 FAX:0791-58-0830
e-mail: industry@spring8.or.jp
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1丁目1-1

(財)佐賀県地域産業支援センター
TEL:0942-83-5017 FAX:0942-83-5196
e-mail: motomura@saga-ls.jp
〒841-0005 佐賀県鳥栖市弥生が丘八丁目7番地

申込ページ▶ https://support.spring8.or.jp/event/announce/kyushu_081107_form.html



あ と が き

九州シンクロトロン光研究センターは、産学官に門戸を開いた共同利用型のシンクロトロン放射光施設として、地域産業の高度化や新産業の創出を支援することを目指し、施設の充実を図りながら利用の拡大に努めております。一方、皆様良くご承知のように、SPring-8は産学官に門戸を開いた世界最先端の大型研究施設であり、学術研究や産業利用の幅広い分野等についての対応と共に高度な技術支援を提供することにより、産業科学並びに産業基盤技術の向上に寄与されています。

今回、このように個々の施設で進められている産業利用支援に関して、複数の施設で連携しつつユーザーのニーズを受け入れる産業利用ネットワークの構築を目指し、その第一歩としてSPring-8と九州シンクロトロン光研究センターは合同で2008年11月7日にセミナーを開催致しました。本報告書はその発表内容をまとめたものです。当日は産学官のそれぞれの立場から産業利用に結びついた大変興味深いご発表をいただき、両施設の利用経験とそれに基づく効果的な利用方法等についても議論いただきました。また、企業の皆様を対象とした利用相談会、および九州シンクロトロン光研究センターの見学会を同時に開催しました。なお、当日は産学官の各界から多数のご参加をいただきました(約100名)。

今後は、今回の経験を踏まえ当施設の特徴を活かした多様で充実した施設間連携ネットワークの形成に寄与すべく努力する所存です。一層のご指導ご鞭撻を宜しくお願い申し上げます。

九州シンクロトロン光研究センター

副所長 平井 康晴

ACCESS



鉄道

■JR『鳥栖駅』より

- ・車（約 10 分）
- ・バス：鳥栖駅⇒鳥栖プレミアムアウトレット（約 15 分）

■JR『弥生が丘駅』より

- ・車（約 5 分） ・徒歩（約 20 分）
- ・バス：弥生が丘駅⇒鳥栖プレミアムアウトレット（約 6 分）

自動車

■高速道路[鳥栖インター]より（約 5 分）

■久留米基山筑紫野線[柚比インター]より（約 1 分）

飛行機

■【福岡空港】より

- ・車（約 30 分）
- ・地下鉄～JR 乗り継ぎ
地下鉄『福岡空港駅』⇒JR『博多駅』（約 5 分）
JR『博多駅』⇒JR『鳥栖駅』（約 20 分 ※特急）

■【佐賀空港】より

- ・車（約 50 分）

主要駅間の時間距離（特急）

- JR『佐賀駅』⇒JR『鳥栖駅』（約 15 分）
- JR『博多駅』⇒JR『鳥栖駅』（約 20 分）
- JR『熊本駅』⇒JR『鳥栖駅』（約 55 分）

財団法人佐賀県地域産業支援センター 九州シンクロトロン光研究センター

〒841-0005 佐賀県鳥栖市弥生が丘八丁目 7 番地
TEL:(0942)83-5017 FAX:(0942)83-5196
URL:<http://www.saga-ls.jp> E-Mail:info@saga-ls.jp

複写について

本書に掲載された著作物は、著者から本目的に限った許諾を受けております。
複写したい場合は、下記までご連絡ください。

(連絡先)

九州シンクロトロン光研究センター 利用・企画グループ

TEL 0942-83-5017 FAX 0942-83-5196

E-mail riyou@saga-ls.jp

SPring-8

SAGA-LS