

(様式第4号)

実施課題名 超ナノ微結晶ダイヤモンド・アモルファスカーボン
混相膜の構造解析

English Structural evaluation of the ultrananocrystalline
diamond amorphous carbon composite films

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融合創造理工学部門

English Department of Applied Science for Electronic and
Materials, Kyushu University

1. 概要

レーザーアブレーション法で作製したボロンドープ UNCD/a-C:H 膜に関して, NEXAFS による構造評価を行った. ボロンの吸収端近傍では $1s \rightarrow \pi^*$ のピークが 2 つに分かれて観測された. このことは, 膜中にドープされたボロンが単体で存在しているだけでなく, C や H と複合体を形成して存在していること示唆している. また同軸型アークプラズマ銃を用いて作製した UNCD の存在が既知である試料に対して, 光電子スペクトル(PES)測定を行った. PES 測定から, UNCD/a-C:H 膜に占める sp^3 結合成分の割合 64% で, sp^3 ピークの半値全幅は 0.98 eV であった. PLD 法により作製した UNCD/a-C:H 膜と同様に sp^3 リッチかつシャープな sp^3 ピークが得られたことは膜中に存在する無数の UNCD に因ると考えられる.

(English)

B-doped UNCD/a-C:H films prepared by pulsed laser deposition structurally evaluated by Near-edge X-ray absorption fine-structure (NEXAFS). Transition from B $1s$ to π^* in B-Kedge showed two peaks. This implies that incorporated B atoms certainly bonds with C or H atoms in the film. UNCD/a-C:H films prepared by arc-plasma deposition with a coaxial arc plasma gun were evaluated by photoemission spectroscopy (PES). The $sp^3/(sp^3+sp^2)$ value was estimated to be 64%, and the full-width half-maximum of the sp^3 peak was 0.98 eV. These large $sp^3/(sp^3+sp^2)$ value and sp^3 peak width might be attributed to the existence of a large number of UNCD crystallites in the film.

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り, かつ平滑な膜を有する. 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 の周りを水素化アモルファスカーボン(a-C:H)が取り巻く構造をとるので UNCD/a-C:H と以降呼ぶことにする.

UNCD/a-C:H 膜は, 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)しか存在しなかった. 前回の測定では, 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, それらの方法が膜の同定に関して有効であることが分かってきた. そこで今回, 半導体及び硬質皮膜としての応用を目指したボロンドープ UNCD/a-C:H 膜, アークプラズマガンにより作製した UNCD/a-C:H 膜の構造評価を NEXAFS, PES を用いて行った.

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:H (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. また今回新たな試みとして UNCD/a-C:H 膜中へのボロンドープを行った.

前回の XRD 測定により UNCD の存在が既知であるアークプラズマガンで作製されたサンプルに対し PES 測定を行った. また UNCD/a-C:H 膜となっていることが明ら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, NEXAFS 測定を行った.

4. 結果, および, 考察:

Figure 1 に PLD 法で作製したボロンドープ UNCD/a-C:H 膜の NEXAFS スペクトルを示す. ドープ量はグラファイトターゲット中に含まれるボロン量により制御した. Non-dope 膜に比べて, ボロン吸収端のピークの上昇が見られ, B 1s $\rightarrow\pi^*$ ピークが 2 つに分離して現われていることが特徴的である. これは膜中にドープされたボロンが単体で存在しているだけでなく, C や H と複合体を形成して存在している事を示唆している. C の NEXAFS スペクトルの詳細な解析により結合状態を明らかにしていく.

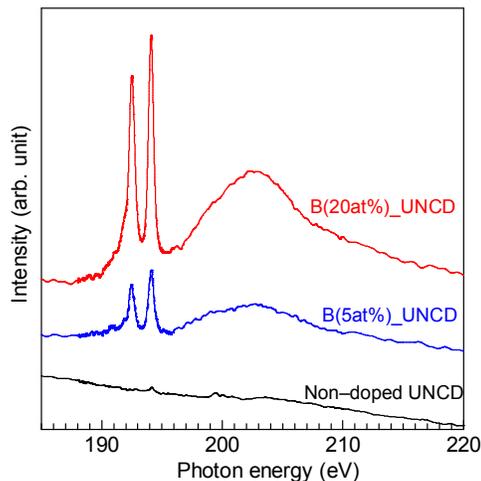


Figure 1. B-Kedge NEXAFS spectra of boron-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films (UNCD/a-C:H) prepared by pulsed laser deposition.

Figure 2 に同軸型アークプラズマガンを用いて作製した UNCD/a-C:H, Ar⁺イオン表面スパッタリング後の UNCD/a-C:H の PES スペクトルを示す. UNCD/a-C:H の sp³ 結合の割合は 64%, 半値全幅は 0.98 eV と見積もられた. sp³ リッチかつシャープな sp³ ピークは PLD 法による UNCD 膜と同様に膜中に無数に存在する UNCD

に因るものであると考えられる. また, O に起因するピークに関しては, Ar⁺イオン表面スパッタリング後, これらのピークは消滅していることがわかる. よってこれらのピークは膜表面の自然酸化層に因るものであると考えられる.

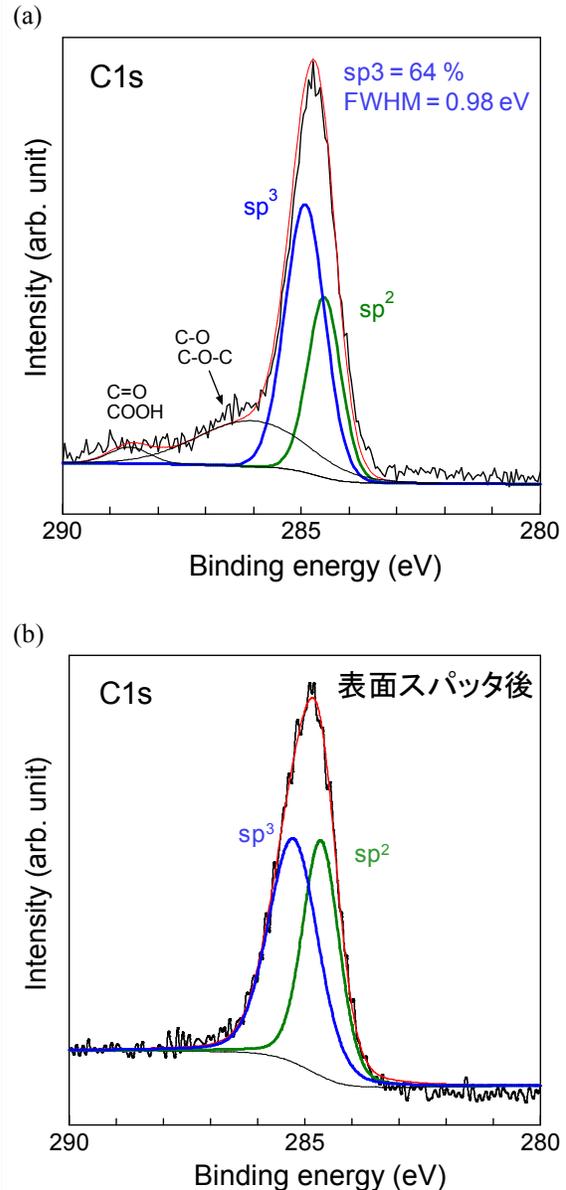


Fig. 2 PES spectra of UNCD/a-C:H composite film deposited by a coaxial arc plasma gun. (a) before and (b) after Ar⁺ ion sputtering.

5. 今後の課題:

今回測定したボロンドープ UNCD/a-C:H 膜に関して, NEXAFS が膜中の構造を詳細に知る上で有用な手法であることが分かった. 今後の課題としては, ボロンがどのサイトに入るのか(ダイヤモンド中 or 結晶粒界)を見出す必要がある.

測定試料数を増やして系統的にデータ解析を行うことで、ケミカルシフトに関しても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

論文発表は以下の通りである。

Shinya Ohmagari, Tsuyoshi Yoshitake, Akira Nagano, Ryota Ohtani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, and Kunihito Nagayama

“Near-edge X-ray absorption fine-structure of ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon films prepared by pulsed laser deposition”

J. Nanomater. に投稿中

Tsuyoshi YOSHITAKE, Akira NAGANO, Shinya OHMAGARI, Masaru ITAKURA, Noriyuki KUWANO, Ryota OHTANI, Hiroyuki SETOYAMA, Eiichi KOBAYASHI, and Kunihito NAGAYAMA

"Near-edge X-ray absorption fine-structure, X-ray photoemission, Fourier transfer infrared spectroscopies of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films"

Jpn. J. Appl. Phys., to be published

学会発表は以下の通りである：

“同軸型アークプラズマガンによる超ナノ微結晶ダイヤモンド/水素化アモルファスカーボン混相膜の作製と膜構造評価”

中川 優, 花田賢志, 吉武 剛, 永野 彰, 大谷亮太, 瀬戸山寛之, 小林英一, 隅谷和嗣, 岡島敏浩, 平川正明, 山口広一, 塚原尚樹, 阿川義昭, 永山邦仁

平成 20 年応用物理学会九州支部学術講演会, 2008 年 11 月 29-30 日, 宮崎大学.

“Near-edge X-ray absorption fine structure of Ultrananocrystalline diamond / hydrogenated amorphous carbon composite films”

Shinya Ohmagari, Akira Nagano, Tsuyoshi Yoshitake, Ryota Ohtani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, and Kunihito Nagayama

The 10th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environment Sciences, November 13-14, 2008, Fukuoka.

“ULTRANANOCRYSTALLINE DIAMOND / HYDROGENATED AMORPHOUS CARBON COMPOSITE FILMS PREPARED BY A COAXIAL ARC PLASMA GUN”

You Nakagawa, Kenji Hanada Akira Nagano, and Tsuyoshi Yoshitake, Ryota Ohtani, Hiroyuki

Setoyama, Eiichi Kobayashi, Kazushi Sumitani, and Toshihiro Okajima, Masaaki Hirakawa, Koichi Yamaguchi, and Naoki Tsukahara, Yoshiaki Agawa, and Kunihito Nagayama

The 10th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environment Sciences, November 13-14, 2008, Fukuoka.

“Near-edge X-ray absorption fine-structure of ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite films prepared by pulsed laser deposition”

T. Yoshitake, A. Nagano, Y. Nakagawa, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, and K. Nagayama

19th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Sitges, Spain, 7-11 September 2008

“Hard carbon thin film grown at a high substrate temperature by a coaxial arc plasma gun”

Y. Nakagawa, T. Yoshitake, A. Nagano, M. Itakura, N. Kuwano, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, K. Yamaguchi, N. Tsukahara, Y. Agawa, K. Nagayama

19th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Sitges, Spain, 7-11 September 2008

7. 参考文献

1 *Ultrananocrystalline 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

・ ultrananocrystalline 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。