

(様式第 2 号)

課題番号 : 1401156Pi

提出年月日 : 2014 年 5 月 12 日

光電子顕微鏡による超ナノ微結晶ダイヤモンド膜の表面状態の評価 Evaluation of surface for ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon film by photoemission electron microscope

片宗 優貴, 檜木野 宏, 饒間 弘樹, 花田 尊徳, 富永 亜希, 瀬戸山 寛之, 吉武 剛
Yuki Katamune, Hiroshi Naragino, Hiroki Gima, Takanori Hanada, Aki Tominaga,
Hiroyuki Setoyama, Tsuyoshi Yoshitake

九州大学大学院 総合理工学府 量子プロセス理工学専攻
Department of Applied Science for Electronics and Materials, Kyushu
University

1. 概要 (注 : 結論を含めて下さい)

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 (UNCD 膜) の半導体材料への応用のため, 光電子顕微鏡 (PEEM) によりドーパント元素であるホウ素の分布と膜表面構造との関係の解明を試みた. 今回の測定で PEEM 像を観測することができ, 数マイクロオーダーではホウ素は均一に分布していることが明らかとなった.

(English)

We made the attempt to study the relation between the distribution of boron atoms on the surface and morphology of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite film (UNCD film) by photoemission electron spectroscopy (PEEM), in the application of UNCD film for a new candidate semiconducting material. It was possible to observe the PEEM images of UNCD film and it was clarified that boron atoms doped into the film were uniformly distributed on the surface in a few micro-order.

2. 背景と目的

カーボン系新材料の超ナノ微結晶ダイヤモンド (UNCD) / 水素化アモルファスカーボン (a-C:H) 混相膜 (以後 UNCD 膜) は, ダイヤモンド微結晶 (数 ~ 80 nm 程度) が a-C:H マトリックス中に無数に存在する構造を持つ. UNCD 膜中では多数の UNCD 結晶がそれぞれに界面 (以後 粒界) を有し, それに起因する物性, 例えば大きな光吸収等やが発現することが考えられている. UNCD 膜は, これまでに化学気相成長 (CVD) 法によって作製されてきた. それに対して, 我々の研究室は世界で初めて物理気相成長 (PVD) 法であるレーザーアブレーション (PLD) 法および同軸型アークプラズマ成膜 (CAPD) 法によりその成長に成功している. PVD 法で形成した膜は粒界の効果が顕著に表れるため 3~6 eV のエネルギーの光を照射した場合, 10^6 cm^{-1} と極めて大きな光吸収係数を示す. この大きな光吸収係数は, 太陽電池を含めた受光素子への応用に魅力的である. ホウ素 (B) および窒素 (N) ドープによる電気伝導度の上昇, および p, n 型化できることを確認している. これは, ドーピングに対してほとんど電気伝導度が上昇しない UNCD 膜の場合と明らかに異なっており, その起源の解明は大変興味深くかつ今後のデバイス応用のために必要不可欠である. UNCD 膜は, ナノメートルのオーダーで微細構造を観察する必要がある. 現在までに, 透過型電子顕微鏡 (TEM) 像の観察, 走査型電子顕微鏡 (SEM) 像の観察を行ってきたが, 電子線やサンプル作製時のイオンビーム照射による加工でのサンプル自体の変質が起こっており, サンプル本来の状態を観察できないに至っていない.

本研究課題では, 試料を非破壊でかつ平均的に材料組成をとらえられる放射光を用いた光電子顕微鏡

(PEEM) により UNCD 膜の表面におけるドーパント分布とその形状との関係の検討を行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

本研究課題では、B ドープ UNCD 膜表面におけるドーパントである B の分布を観測するために、B 吸収端近傍を中心に表面形状の観測を行った。本測定では、測定中の光電子放出による表面のチャージアップを防ぐため、Si 基板上に成膜したものをを用いた。

測定試料は試料導入チャンバー中で既定の真空度に到達するまで十分に真空引きをした後、試料導入チャンバーからメインチャンバーに試料を移動した。メインチャンバー内の真空度が $2-3 \times 10^{-8}$ Pa 以下であることを確認した後、PEEM 本体の対物レンズ及び検出器の電気系統の昇圧により立ち上げを行った。PEEM 本体を立ち上げて測定可能な状態になったら、まず、UV ランプにより光学系の軸調整および試料表面観測の確認を行った。観察では、視野径を 100, 50, 25, 10, 5 μm の順にそれぞれの視野径において光学系の調整を行いながら、PEEM 像を取得した。放射光による光学系の調整は、全電子収量法により得られた NEXAFS スペクトルのプロファイルより強度の強い 193 eV の光を照射して行った。放射光による PEEM 像観測での光学系の調整後、光源のエネルギーを掃引して B K 吸収端の NEXAFS スペクトル及びそれぞれのエネルギーでの PEEM 像を取得した。各エネルギーの PEEM 像の強度から NEXAFS スペクトルを構成して比較を行った。得られた PEEM 像の輝度より aXis2000 を用いて NEXAFS スペクトルの描写を行った。

4. 実験結果と考察

B ドープ UNCD 膜の各視野径 (100, 50, 25, 10, 5 μm) で観察した UV ランプによる PEEM 像を Fig. 1 に示す。この像より試料表面は比較的平滑なであることが確認できた、一方で試料表面上にドット状で輝度の違いが確認された。このドット状の起源は不明であるが、今回測定した試料では、表面全体に渡って不規則に存在していることを確認した。

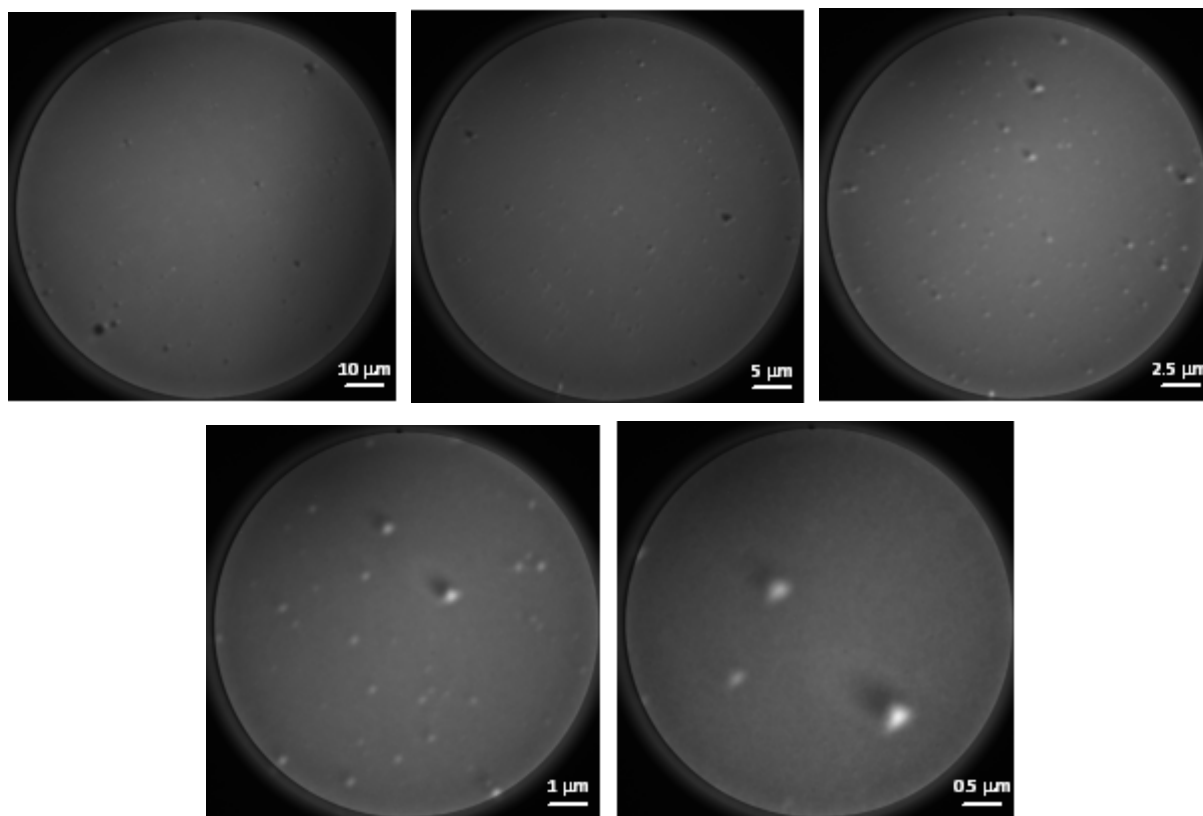


Fig. 1 各視野径にて観測した UV ランプによる UNCD 膜の試料表面の PEEM 像

Figure 2 に視野径 10 μm で観察した放射光による PEEM 像を示す。試料表面にドット状に光る箇所確認されたので、各領域にて B K-edge NEXAFS スペクトルの再現及びそのスペクトル形状の比較を行った。Figure 2 左図に示す area1, 2, 3 に注目して、入射光の強度で規格化した B K-edge の NEXAFS スペクトルを Fig. 3 に示す。スペクトル強度の違いは確認できたが、スペクトル形状の違いを見るに至らなかった。PEEM 像におけるドット状周辺はコントラストが暗く、スペクトル強度が弱くなるものの同様の NEXAFS スペクトル形状を示しているため、ドット状のものは表面の吸着物ではなく、膜に由来するものであるとわかった。

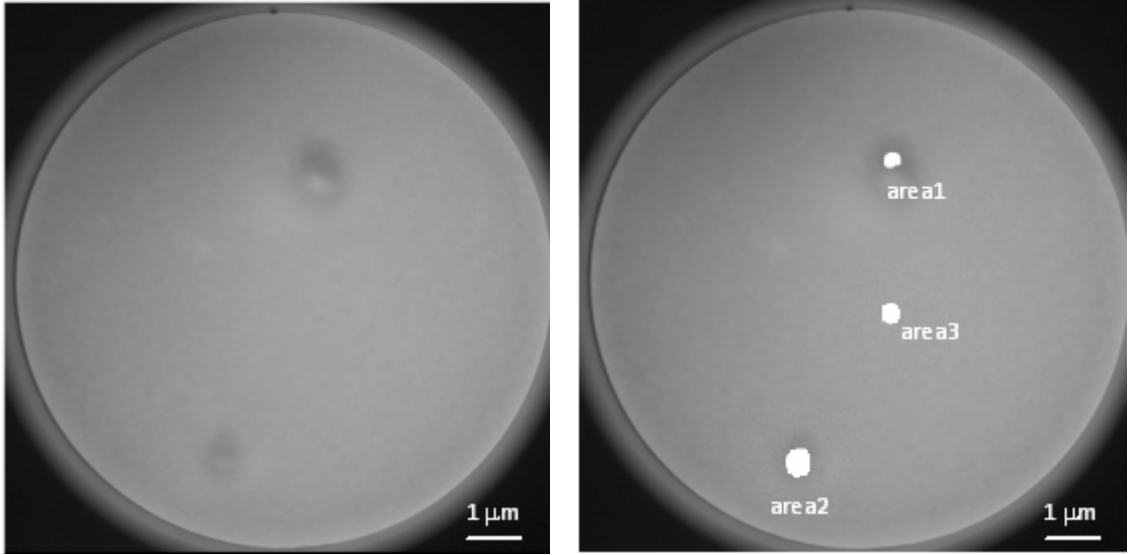


Fig. 2 放射光による PEEM 像 (左図：観察イメージ，右図：領域指定)

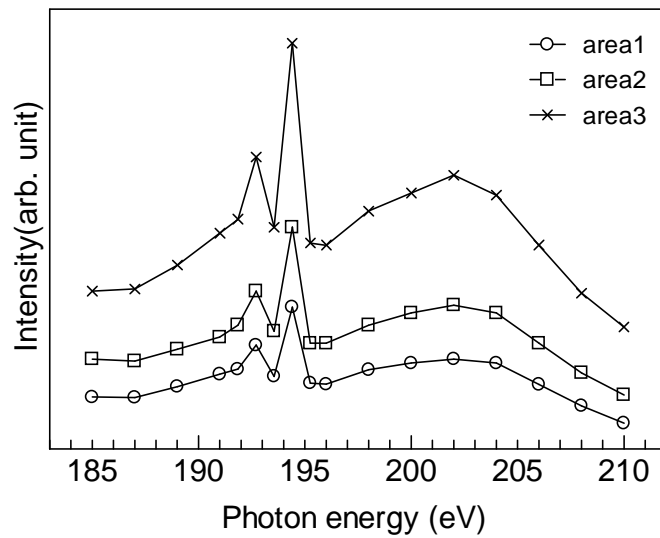


Fig. 3 Fig.2 (右図) PEEM 像中の任意の領域 area1, 2, 3 より再現した B K-edge NXAFS スペクトル

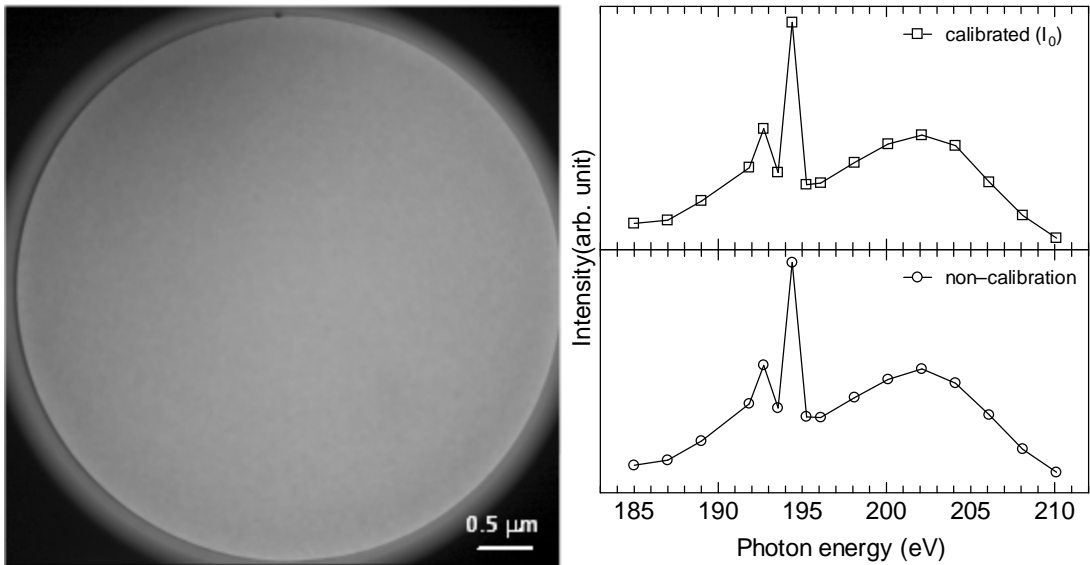


Fig.4 (左図) 放射光による PEEM 像, (右図) PEEM 像より再現した NEXAFS スペクトル

視野径 5 μm で観察した PEEM 像を Fig. 4 (左図) に示す. PEEM 像では表面形状を確認できなかった. 数ミクロンオーダーではドーピングした B は UNCD 膜表面で均一に分布していることを確認した. また, 再現した B K-edge NEXAFS スペクトルを Fig. 4 (右図) に示す. Fig. 3 と比較しても大きな変化は見られず, 均一に存在していることがわかる.

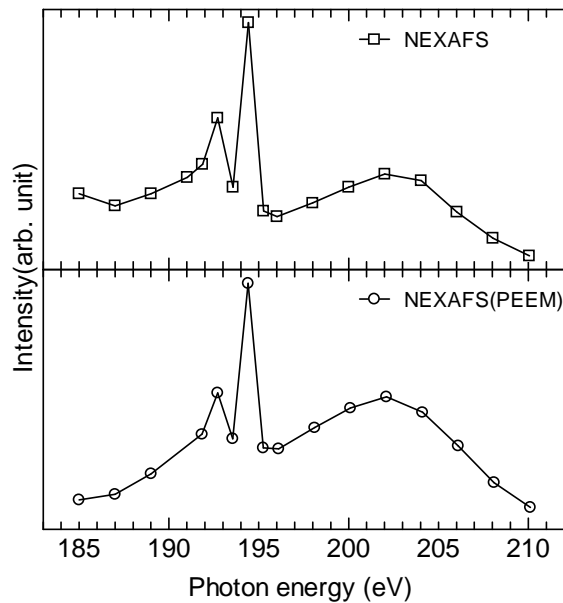


Fig. 5 電子収量法による NEXAFS スペクトル及び PEEM 像より再現した NEXAFS スペクトル

Figure 5 に B K-edge に関して電子収量法により測定した NEXAFS スペクトルと PEEM 像より再現した NEXAFS スペクトルを示す. 両者ともに非常に近い形状を示しており, またこの B ドープ UNCD 膜に特有の 192, 194 eV 付近のピークも PEEM 像から NEXAFS スペクトルを再現できることを確認した. 観察した PEEM 像より, B K-edge NEXAFS スペクトルの再現可能であることが確認できた.

5. 今後の課題

今回観察した PEEM 像の分解能は視野径 5 μm で限界であり, 今回測定した B ドープ UNCD 膜は結晶粒径 100 nm 以下のダイヤモンド微結晶で構成されているが, 膜表面構造と元素分布の関係を得るまでには至らなかった. B ドープ UNCD 膜に関して, PEEM を用いて元素マッピングをするには, 結晶粒の大きさがサブミクロン以上の試料での測定が必要であることが明らかとなった.

6. 参考文献

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

光電子顕微鏡, 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