

## Al ドープ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化学結合構造評価

鈴木逸良<sup>1</sup>, 大曲新矢<sup>1</sup>, 花田賢志<sup>1</sup>, 大谷亮太<sup>2</sup>, 隅谷和嗣<sup>2</sup>, 瀬戸山寛之<sup>2</sup>, 小林英一<sup>2</sup>, 吉武 剛<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> 九大院総理工, <sup>2</sup> 九州シンクロトン光研究センター  
suzukii9@asem.kyushu-u.ac.jp

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)混相膜は, 粒径が 10 nm 以下から成るダイヤモンド微結晶が a-C:H マトリックス中に内在する構造で, 近年注目を集めるダイヤモンド系新材料である. 我々はこれまでに, 同軸型アークプラズマガンにより UNCD/a-C:H 混相膜の作製に成功している[1]. UNCD/a-C:H の特徴は, 無数の UNCD 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ある. これまでに B ドープによる p 型化を実現したが, 結晶ダイヤモンドの場合とはドナー準位もキャリア伝導機構も全く異なることがわかってきた[2]. ダイヤモンド薄膜の主な作製法である化学気相成長(CVD)法は, Al のドーピングをうまく行えない. そのため, Al のドーピングは今までにほとんど調べられてこなかった. Al は未知の魅力のあるドーパント材料である. 今回, 同軸型アークプラズマガンを用いてアルミニウムによる p 型化を試みたので報告する. 化学結合構造を吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS), X 線光電子分光(XPS)で, 結晶構造評価を X 線回折(XRD)で行った. NEXAFS と XPS 測定は九州シンクロトン光研究センターのビームライン 12 で, XRD 測定はビームライン 15 で行った. Al のドーピング量の増加に伴い, UNCD 結晶のサイズが大幅に増加することが XRD 測定からわかった. その他詳細は当日報告する.

[1] T. Yoshitake *et al.*: *Jpn. Appl. Phys.* **49** (2010) 015503.

[2] S. Ohmagari *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** (2010) 031302.

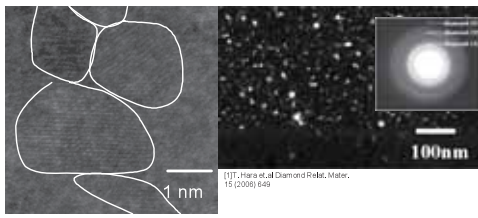
# Alドーピング超ナノ微結晶ダイヤモンド/水素化アモルファスカーボン混相膜の化学結合構造評価

鈴木逸良<sup>1</sup>, 大曲新矢<sup>1</sup>, 花田賢志<sup>1</sup>, 大谷亮太<sup>2</sup>, 隅谷和嗣<sup>2</sup>, 瀬戸山寛之<sup>2</sup>, 小林英一<sup>2</sup>, 吉武剛<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>九大院総理工, <sup>2</sup>九州シンクロトン光研究センター  
 suzuki9@asem.kyushu-u.ac.jp



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)混相膜は、粒径が10 nm以下から成るダイヤモンド微結晶がa-C:Hマトリックス中に内在する構造で、近年注目を集めるダイヤモンド系新材料である。我々はこれまでに、同軸型アークプラズマガンによりUNCD/a-C:H混相膜の作製に成功している[1]。UNCD/a-C:Hの特徴は、無数のUNCD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ある。これまでにBドーピングによるp型化を実現したが、結晶ダイヤモンドの場合とはドナー準位もキャリア伝導機構も全く異なることがわかってきた[2]。ダイヤモンド薄膜の主な作製法である化学気相成長(CVD)法は、Alのドーピングをうまく行えない。そのため、Alのドーピングは今までにほとんど調べられてこなかった。Alは未知の魅力のあるドーパント材料である。今回、同軸型アークプラズマガンを用いてアルミニウムによるp型化を試みたので報告する。化学結合構造を吸収端近傍X線吸収微細構造(NEXAFS)、X線光電子分光(XPS)で、結晶構造評価をX線回折(XRD)で行った。NEXAFSとXPS測定は九州シンクロトン光研究センターのビームライン12で、XRD測定はビームライン15で行った。Alのドーピング量の増加に伴い、UNCD結晶のサイズが大幅に増加することがXRD測定からわかった。

## 背景



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/a-C:H)  
 水素化アモルファスカーボンが粒径10nm以下のダイヤモンド微結晶を取り囲む新材料

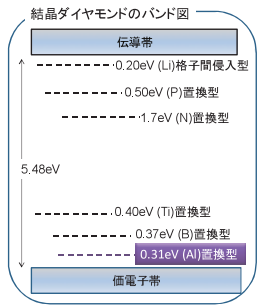
カーボン系薄膜の不純物ドーピング		
単結晶多結晶ダイヤモンド	UNCD/a-C:H	アモルファスカーボン
sp <sup>3</sup> 成分100%からなる	a-C:H中に無数のダイヤモンド	結晶構造は非晶質
<ul style="list-style-type: none"> <li>ワイドギャップ半導体</li> <li>Bドーピングでp型化 &amp; キャリア濃度制御</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>成膜が容易</li> <li>極めて大きな光吸収係数</li> <li>膜表面が極めて滑らか</li> <li>Nドーピングでn型化 &amp; キャリア濃度制御</li> <li>Bドーピングでp型化 &amp; キャリア濃度制御</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>成膜が容易</li> <li>Bドーピングでp型化</li> <li>Nドーピングでn型化</li> <li>variable Eg</li> <li>膜表面が極めて滑らか</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>ヘテロ成長が困難</li> <li>n型化が困難</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nドーピングは再現性が悪い</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>キャリア濃度の制御ができない(高抵抗)</li> <li>低い温度安定性</li> </ul>

## 目的

UNCD/a-C:H膜の新規ドーパント探索を行う

UNCD/a-C:H膜のNドーピングとBドーピング以外の報告なし  
 LiとPとAlドーピングではどうだろうか?

結晶ダイヤモンドではAlはp型ドーパントとして働く



UNCD/a-C:H膜のAlドーピングによるp型化と基本特性を明らかにする

## 実験方法

**条件**

- Target: Al (5mol%) doped Graphite
- Substrate: Si or Quartz
- Temperature: 550 °C
- R.R: 5 Hz
- Capacitance: 720 μF
- Voltage: 100 V

**評価方法**

- 構造評価: 吸収端近傍X線吸収微細構造 (NEXAFS), 粉末XRD(XRD)
- 光電子分光測定(XPS)

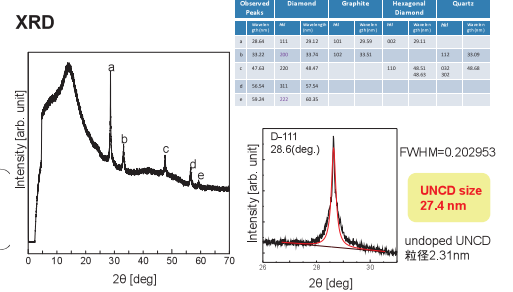
## 同軸型アークガンについて

**<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)

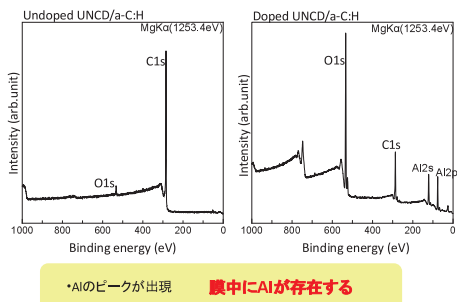
**利点:** 大面積化が容易でランニングコストが低いために産業応用に向く

## 測定結果

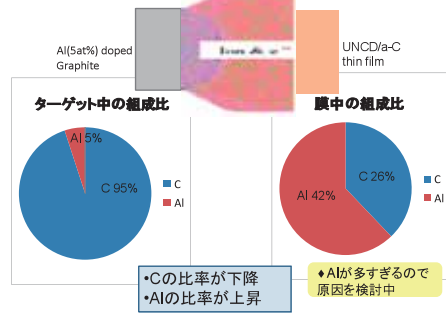


- AlドーピングによりUNCD結晶が1桁大きくなった
- 消滅側で出るはずのないピークが観測された
- Alはダイヤモンドの成長を促進する
- ダイヤモンド結晶にAlが置換型で入り込んだ可能性がある

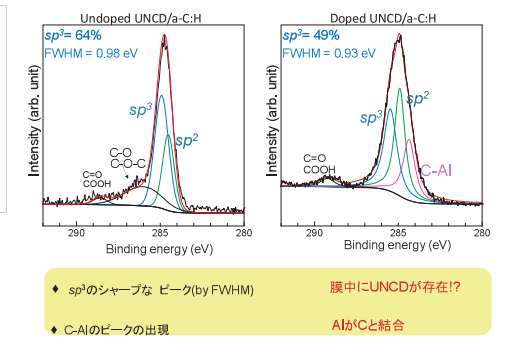
## XPS



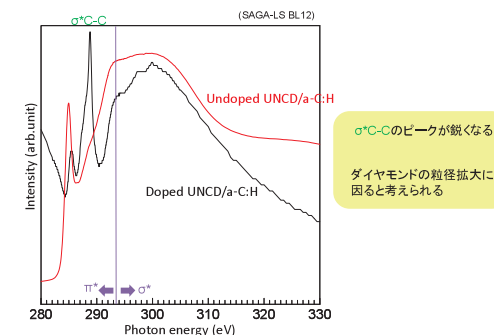
## ターゲットと膜の組成比



## SR-XPS C1s



## NEXAFS C(K-edge)



## 結論

- Alドーピング膜と比較してAlをドーピングした膜では
- XRDよりUNCDの粒径増加を確認 **Alはダイヤモンドの成長を促進する**
  - XPS C1sよりAlのCとの結合の確認
  - NEXAFS π\* C-Cのピークが鋭くなる **粒径拡大に因ると考えられる**

## 今後の展望

不純物量を変えて大幅なキャリア濃度制御の可能性を探る

