

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 線回折，吸収端近傍 線吸収微細構造， および光電子分光による評価

吉武 剛

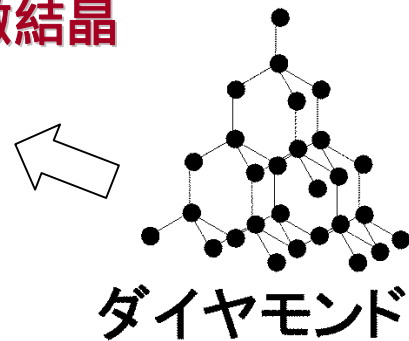
九州大学 大学院総合理工学研究院

融合創造理工学部門

UNCDの位置づけ

ウルトラナノ微結晶
ダイヤモンド
(UNCD)

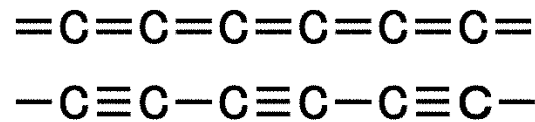
高温・高圧相
(安定相)



ダイヤモンドライク
カーボン (DLC)

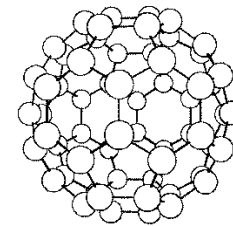
非平衡相

sp

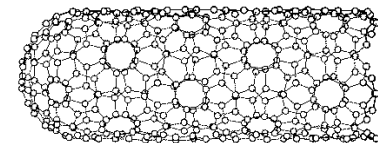


カルビン

sp^3

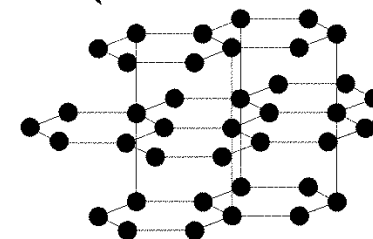


フラーレン



ナノチューブ

sp^2



グラファイト

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

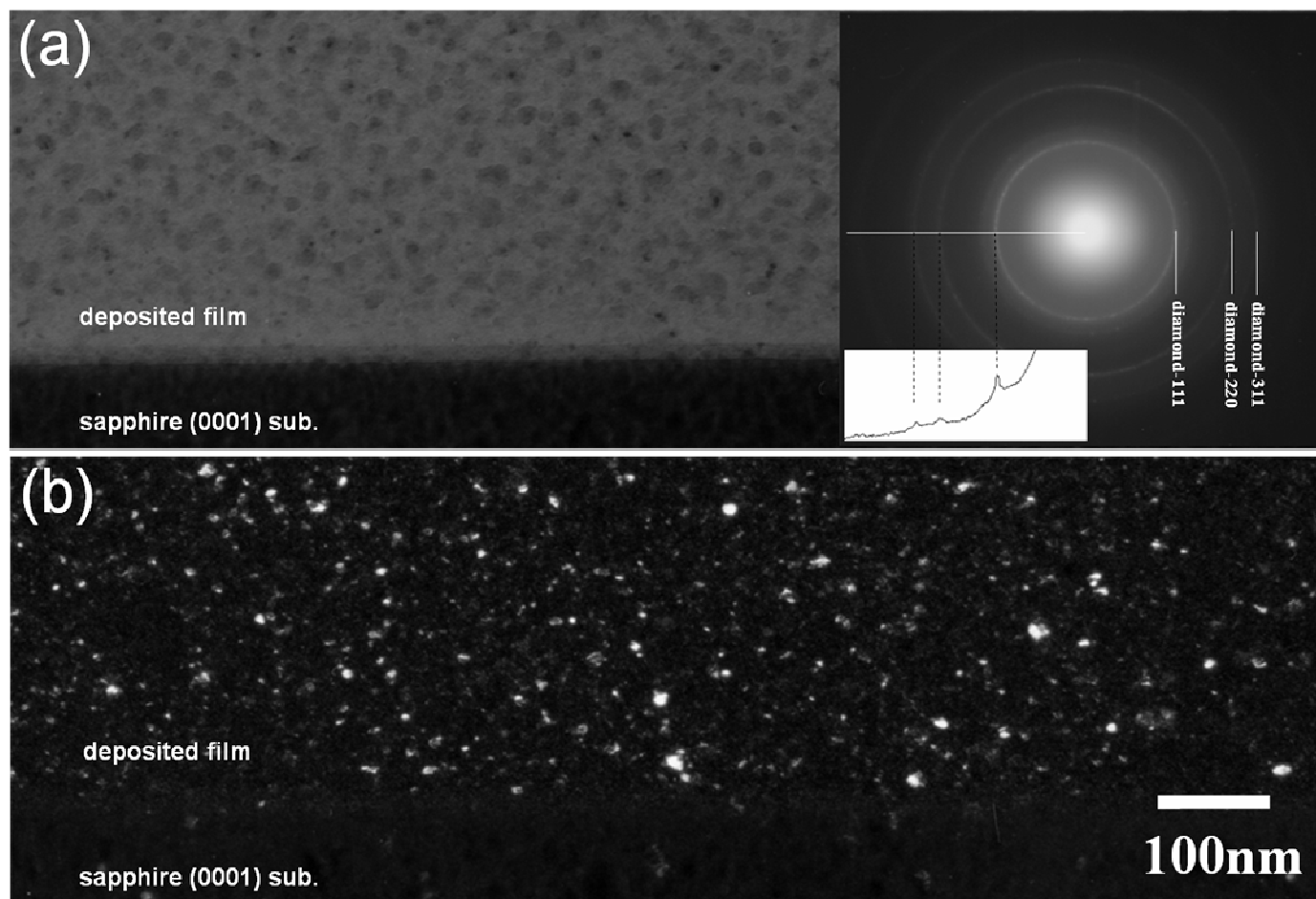
(NCDの粒径は数十nmから数百nmで、UNCDとは区別される)

	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

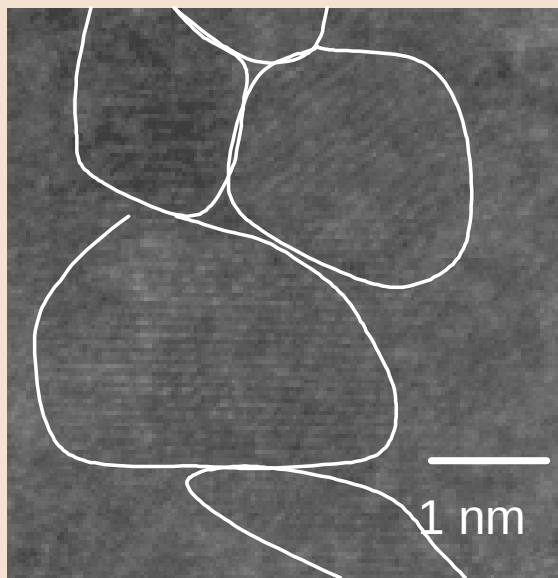
PLD法によるUNCD/a-C:H混相膜



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

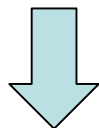


UNCD/a-C:H膜の高分解能TEM像

- ・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

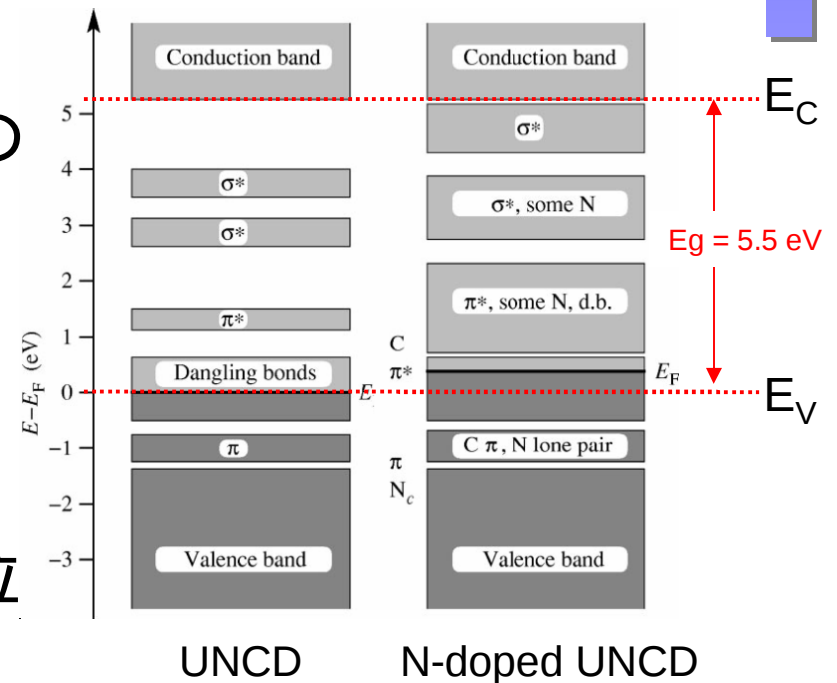
理論予測

- ・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)

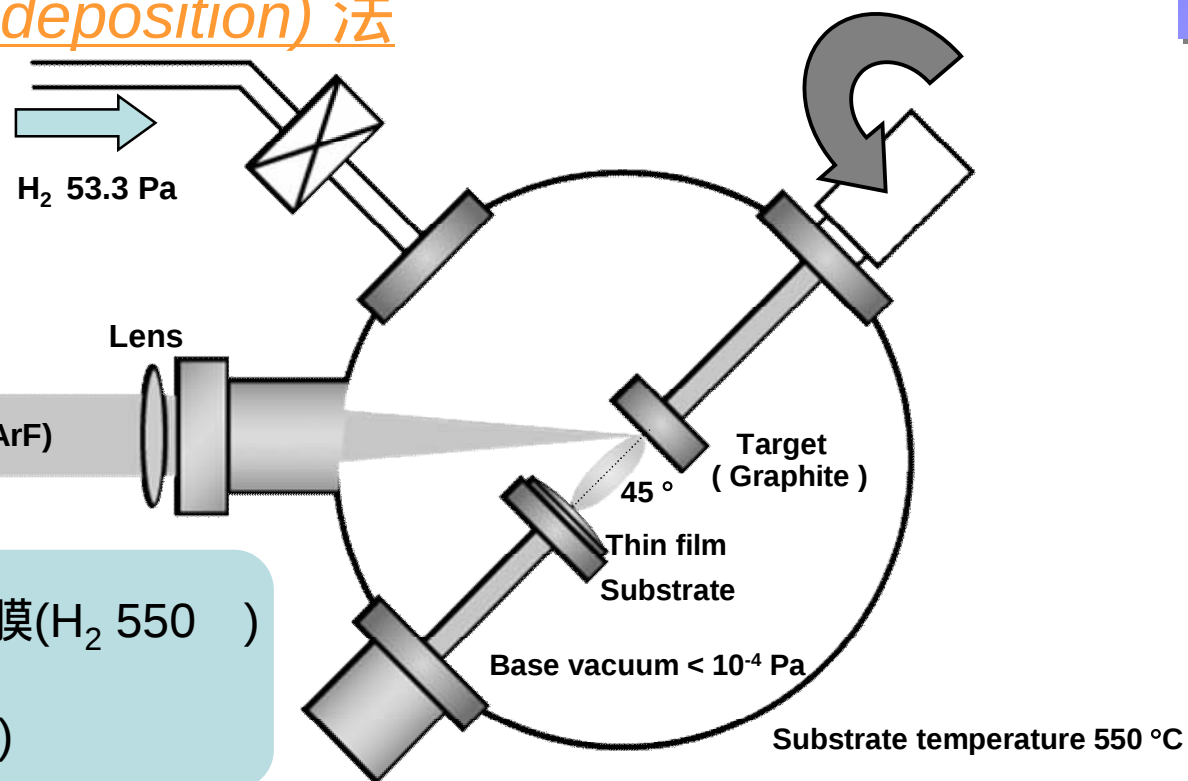
$F = 10 \text{ J/cm}^2$

$I = 3.0 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$

$RR = 50 \text{ Hz}$

作製膜

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

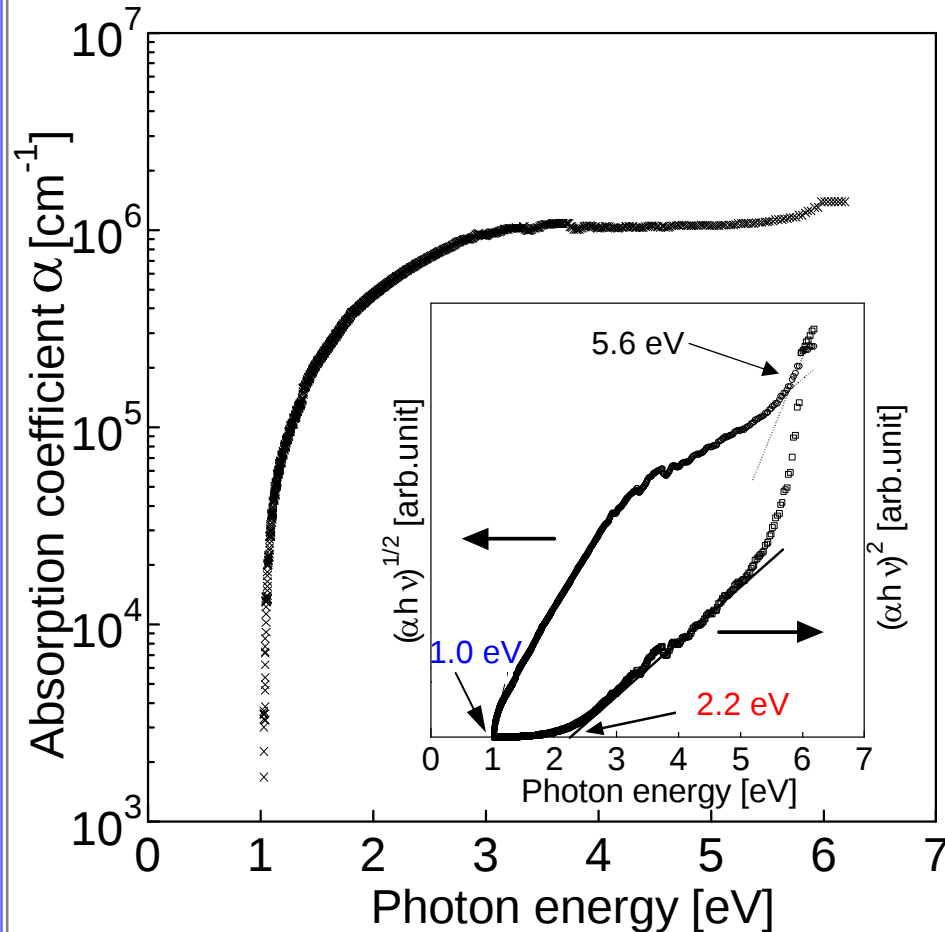


解析方法

- 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 $E_{dg} = 2.2 \text{ eV}$

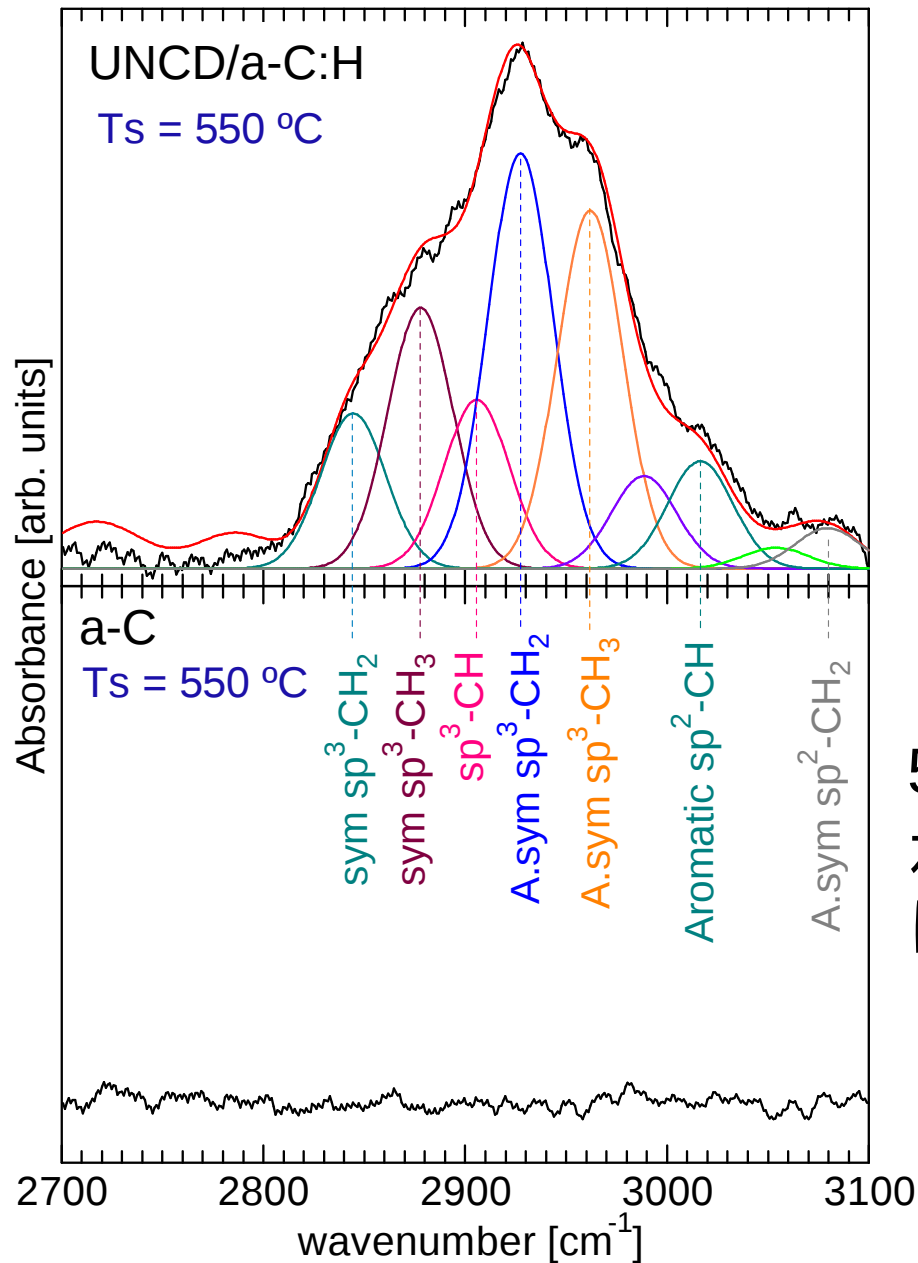
UNCD/a-C:H混相膜に特有なもの

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 ～

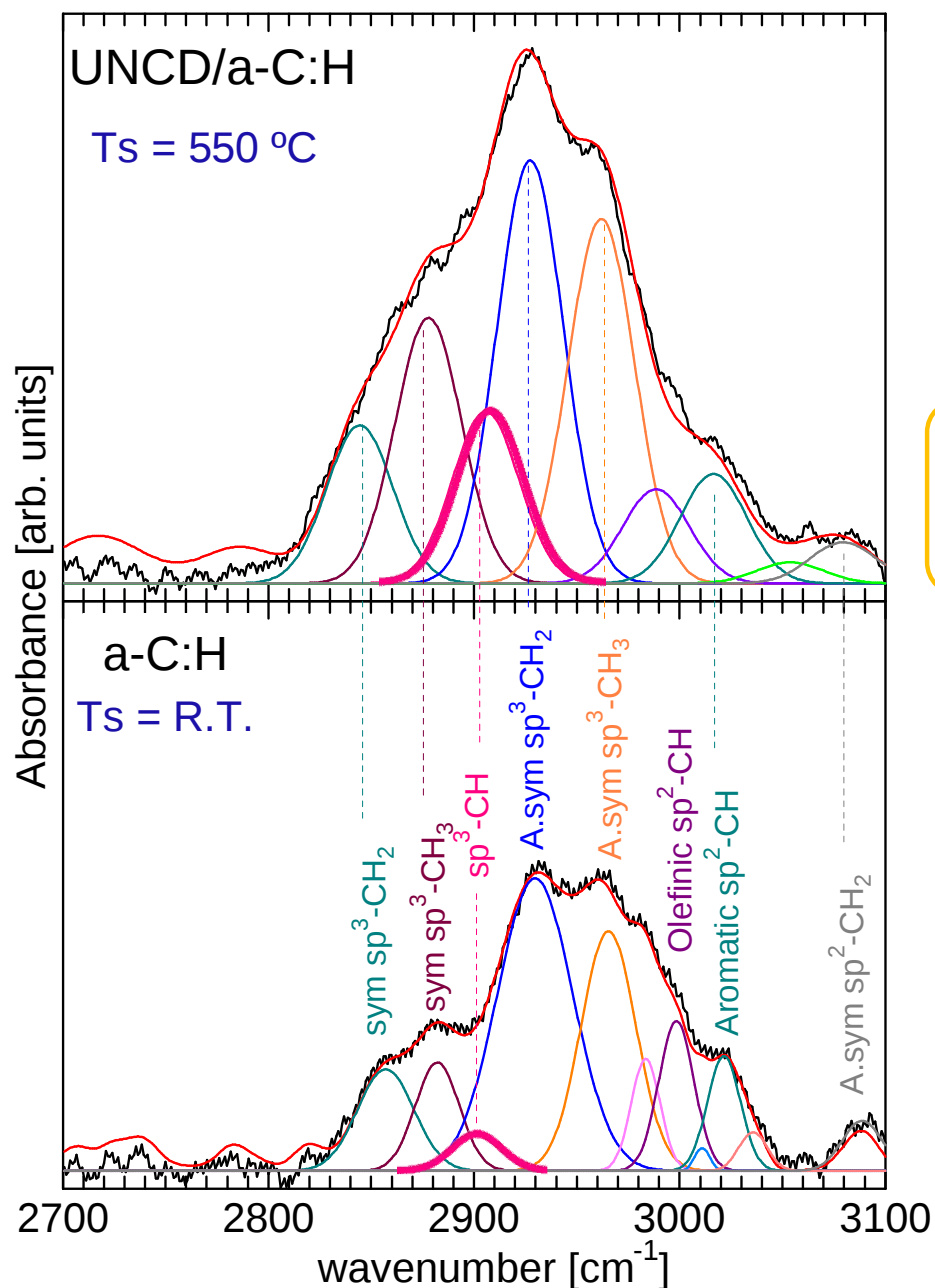


2850 ~ 3050 [cm^{-1}]
C-H伸縮振動を観測

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 ~



$\text{sp}^3\text{-CH}$ 結合の割合

UNCD/a-C膜 > a-C:H膜

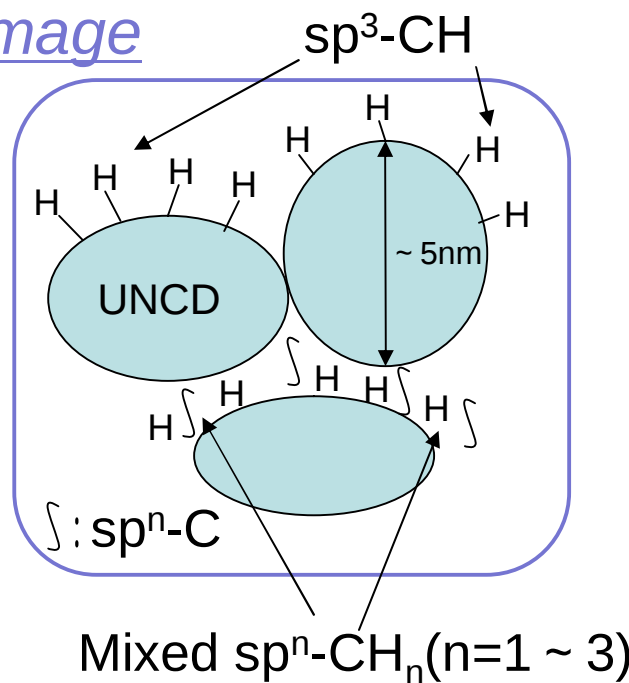


起源として

水素

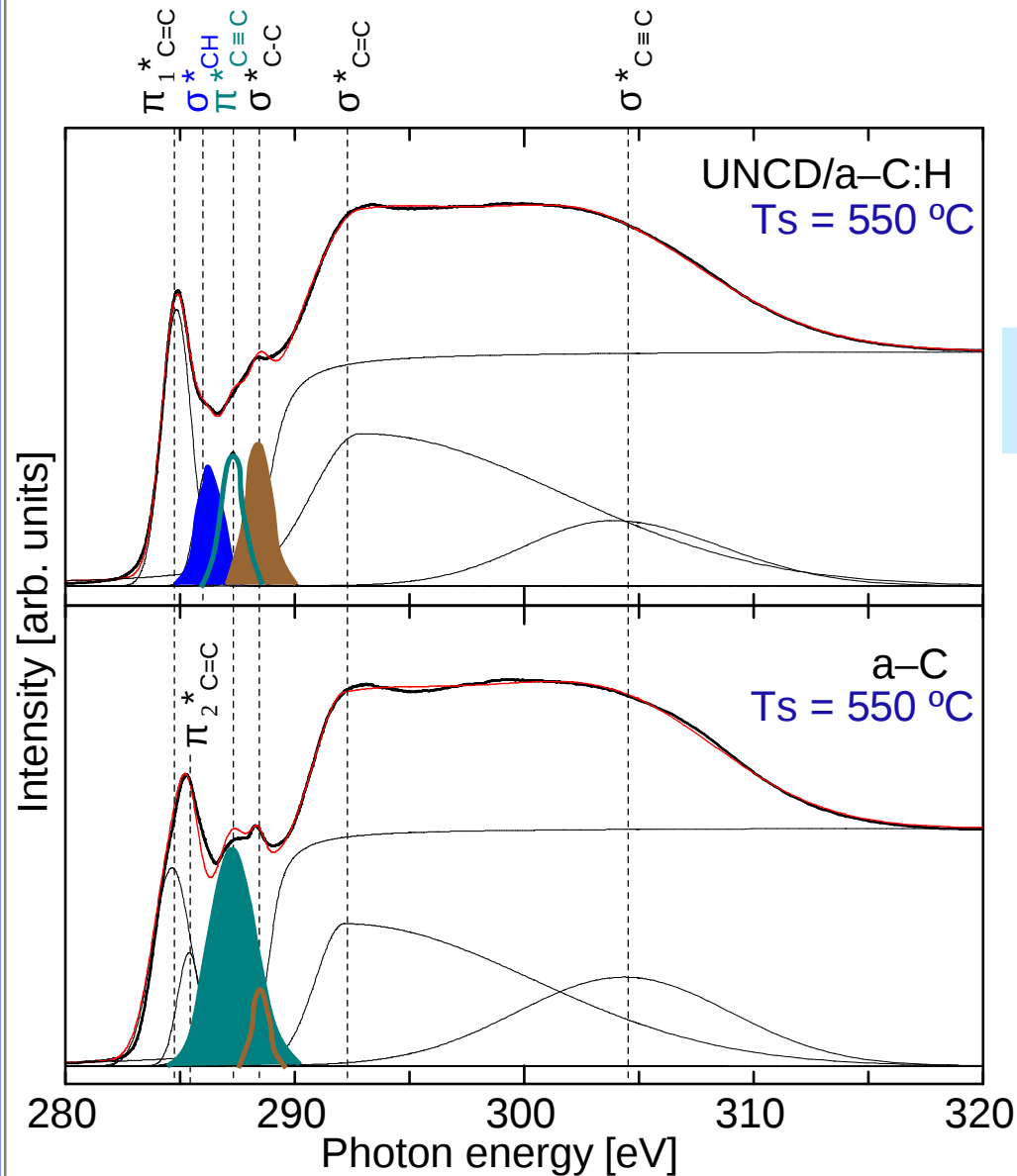
UNCD/a-C:H間の粒界
結晶粒ダングリングボンドの終端

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

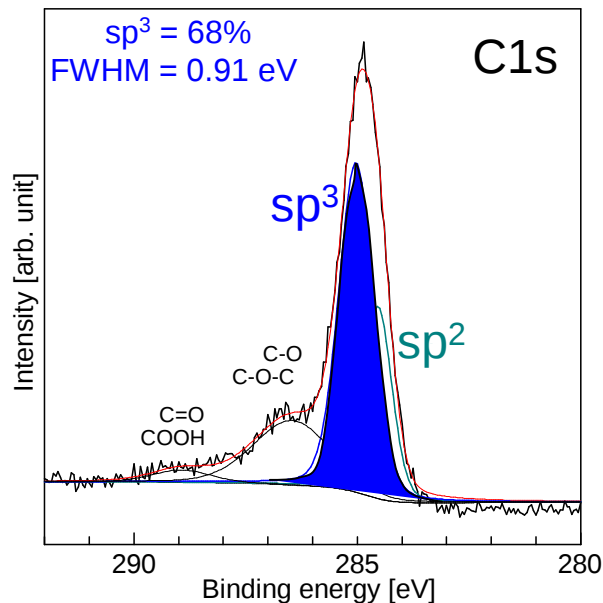
σ^*_{C-C} のピーク強度が強い

- 膜中のUNCDsに起因する

SR-PESスペクトル

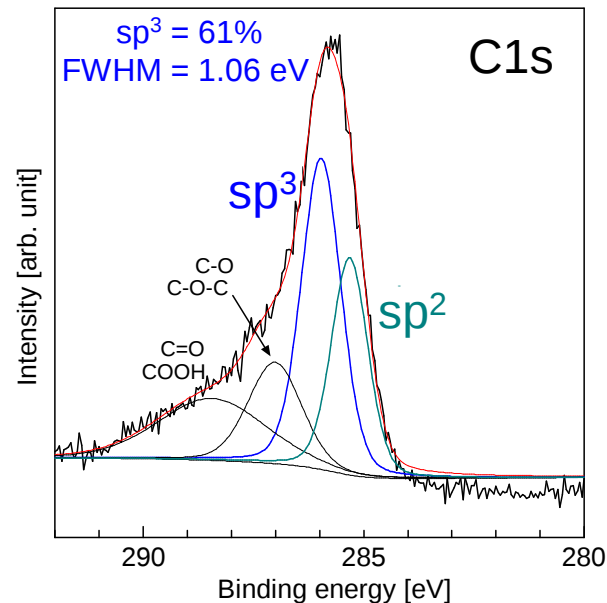
UNCD/a-C:H

550 , 0.4 Torr H₂



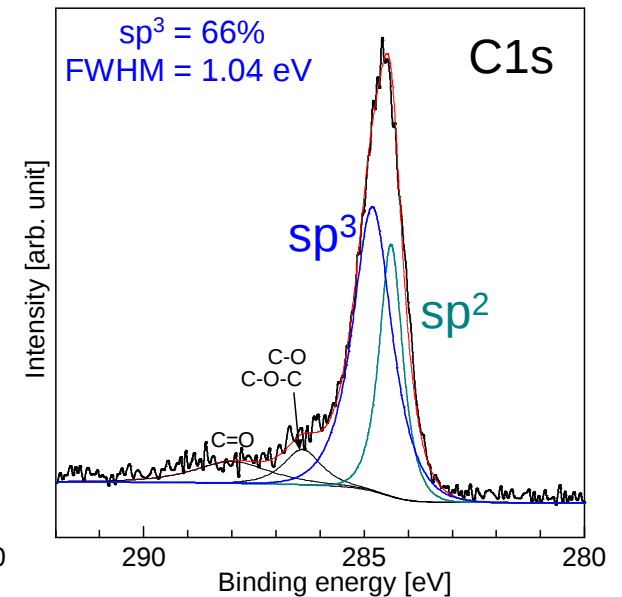
a-C:H

RT , 0.4 Torr H₂



a-C

550 , 0.4 Torr H₂



UNCD/a-C:H混相膜

sp³結合比 = 68 %

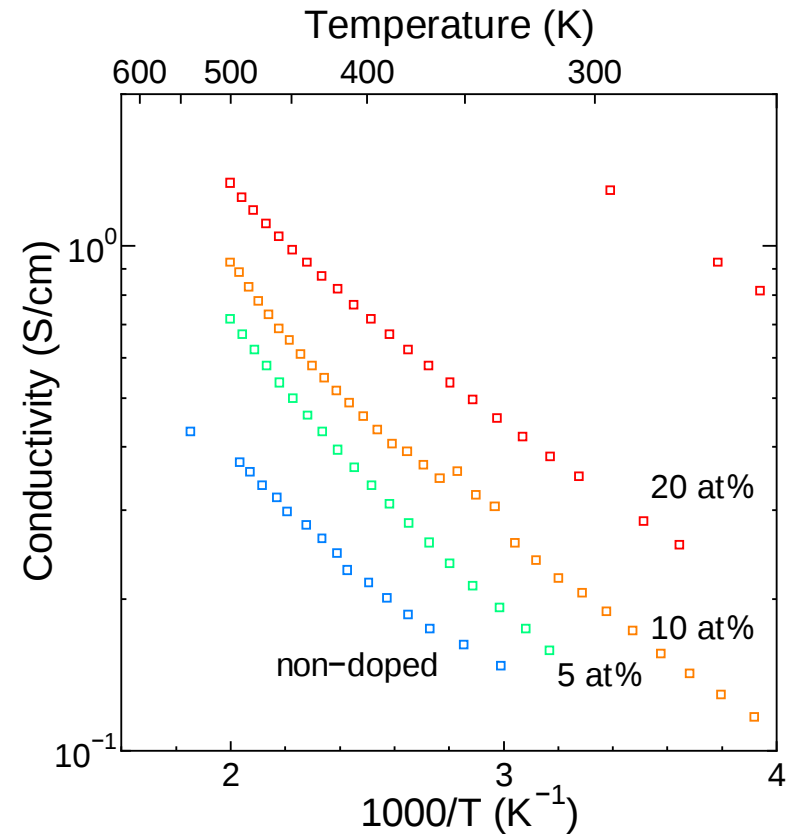
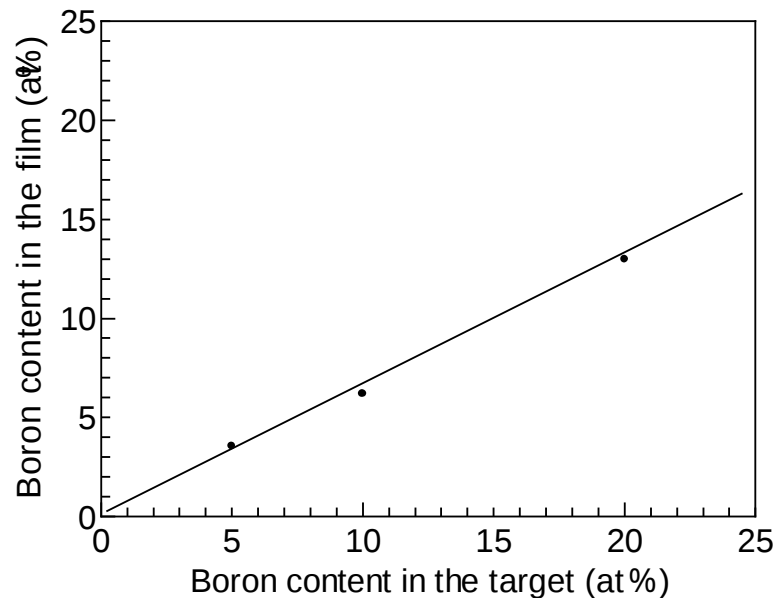
FWHM = 0.91 eV (最も狭い)



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.

Experimenta

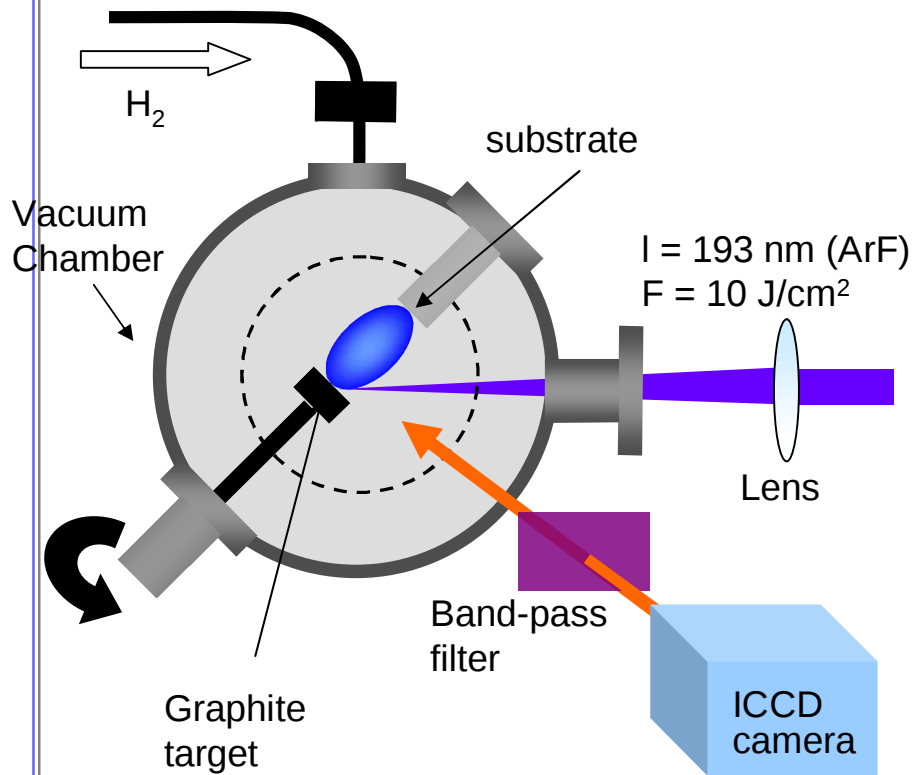
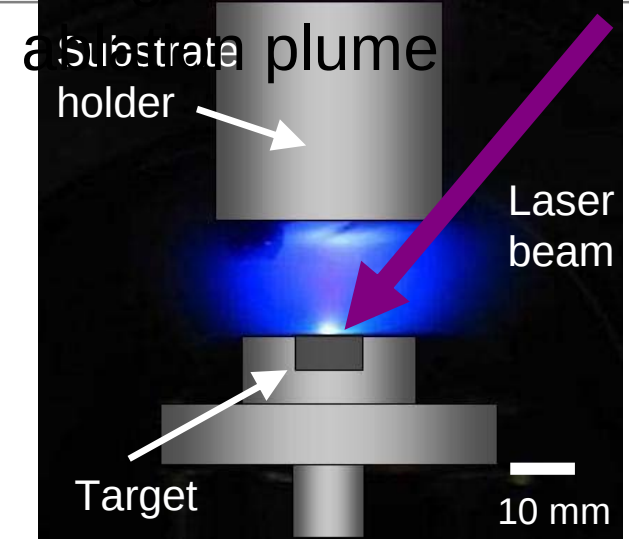


Image of the

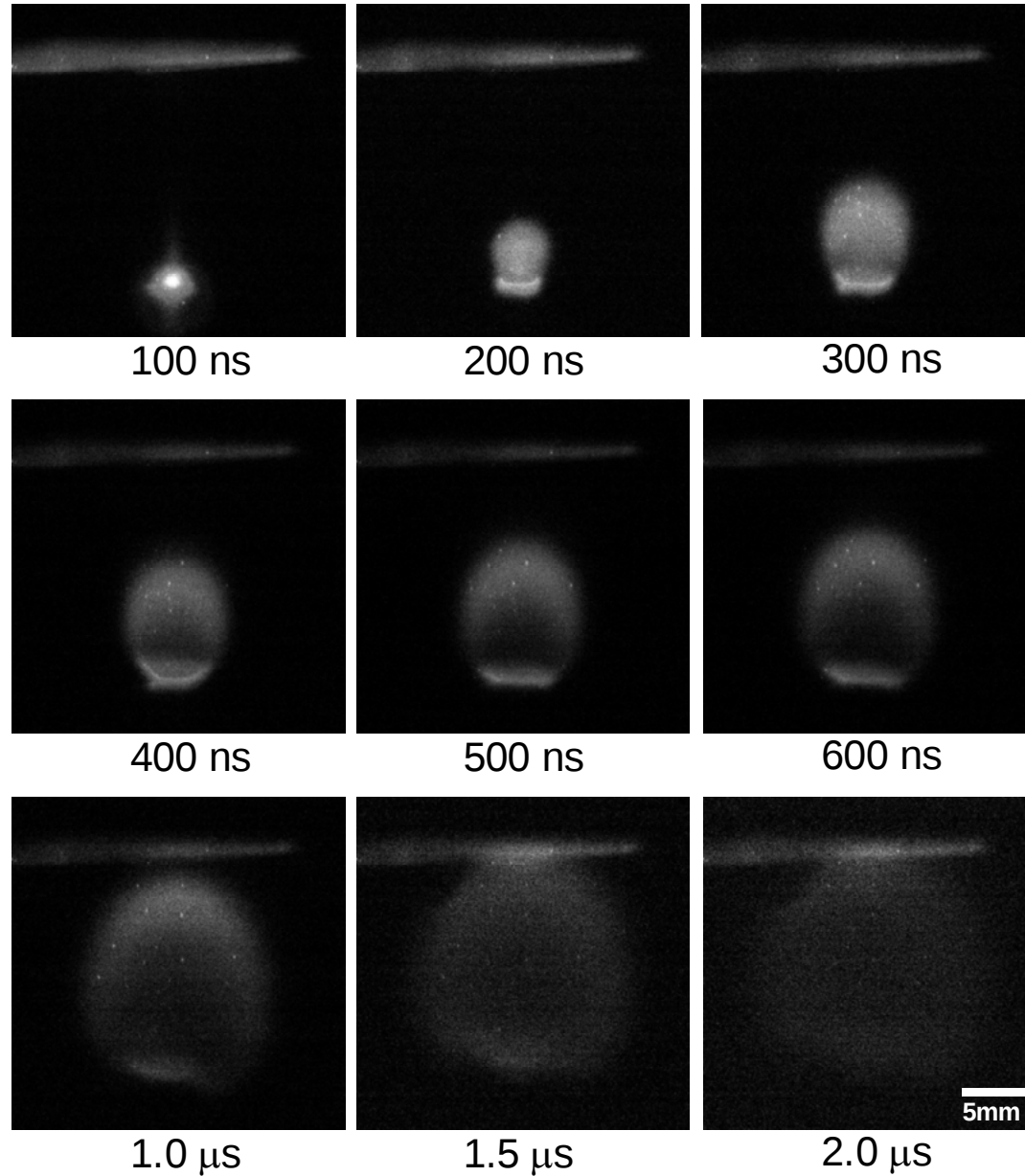


fabrication conditions

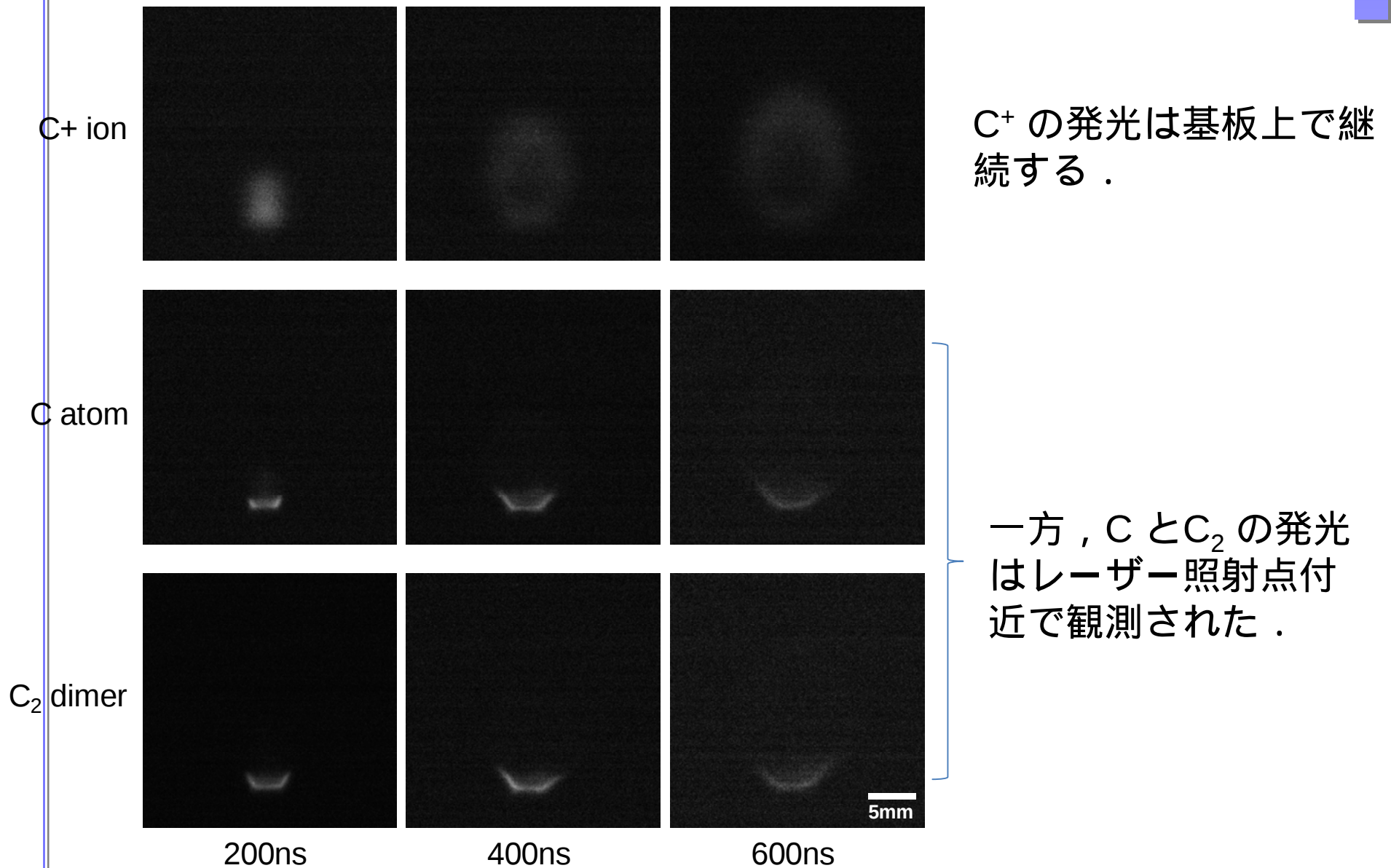
Target	carbon
Ambient gas	H_2 , 53.3Pa
Energy of the	$50 \times 10^3 \text{ J/m}^2$
The distance between the target and	15mm
The temperature of the substrate	550°C

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。

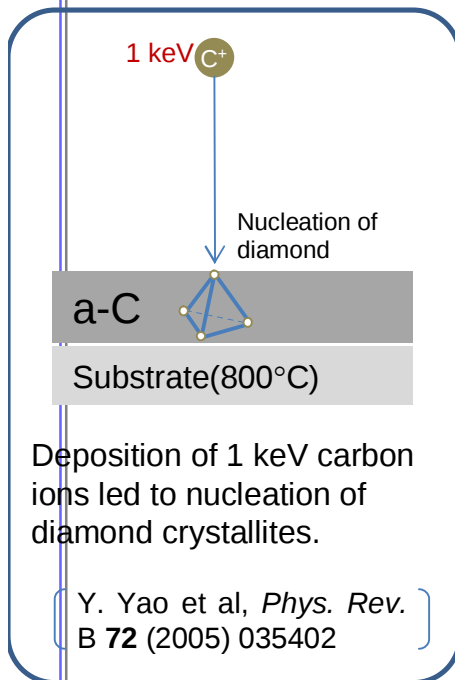


Time resolved photographs with 394-nm, 505-nm, and 515 nm filters

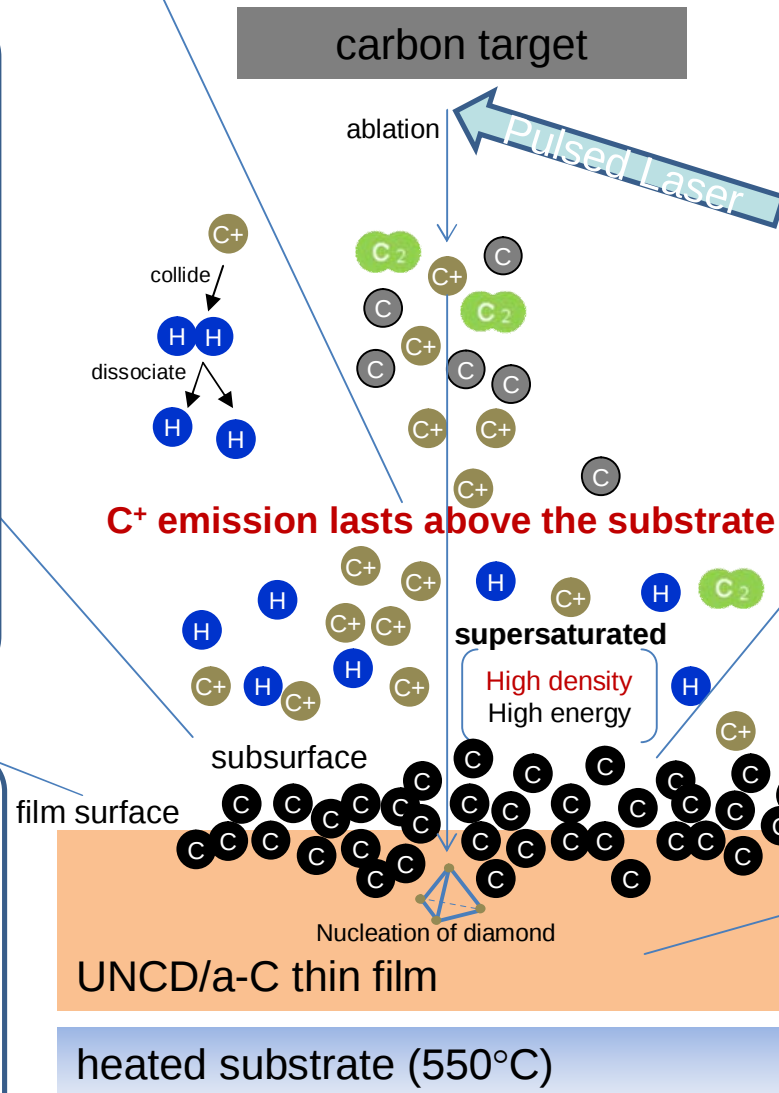
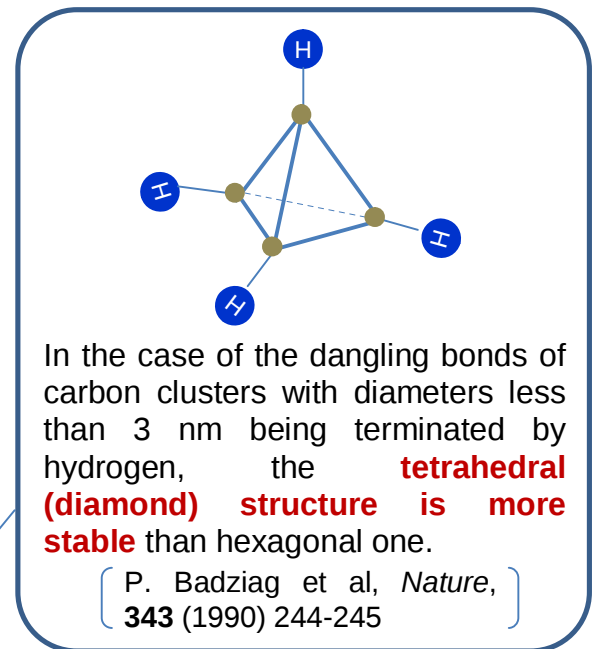


Emission from C^+ ions lasts above the substrate: Since the emission lifetime is approximately 10 ns, the prolonged emission indicates that the density of C^+ ions above the substrate is sufficiently high, causing them to collide with each other.

Bombardment effect of energetic C^+ ions

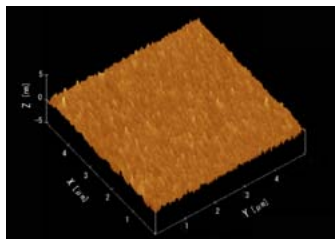


The effect of hydrogen on carbon clusters



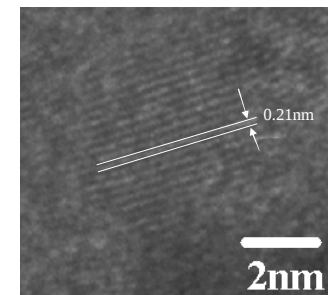
film surface

RMS roughness < 0.6 nm



AFM

TEM



Diameter of UNCD crystals is approximately 5 nm.

[T. Hara et al, *Diamond & Related Materials* **15** (2006) 649-653]

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 $\text{sp}^3\text{-CH}$ が強く観測された.

NEXAFS

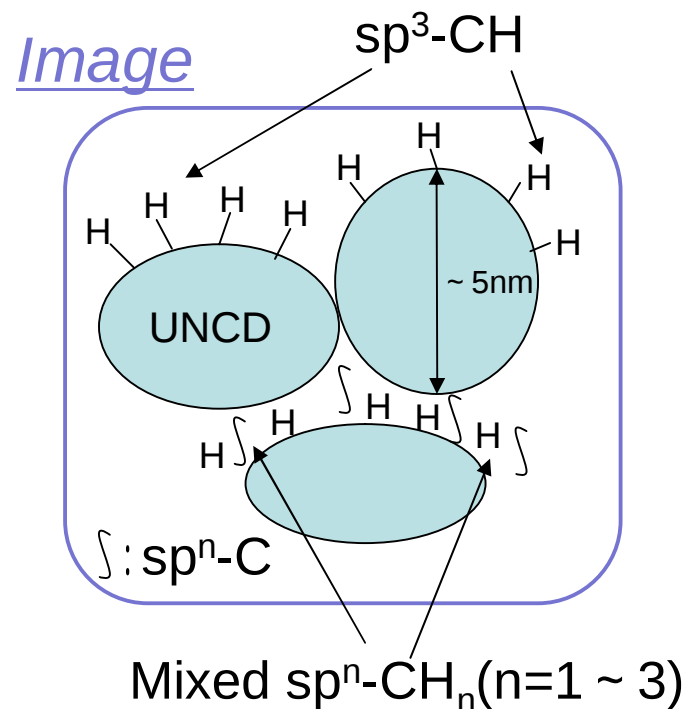
- UNCDの生成を示す σ^* C-Cが強く観測された.

PES

- sp^3 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

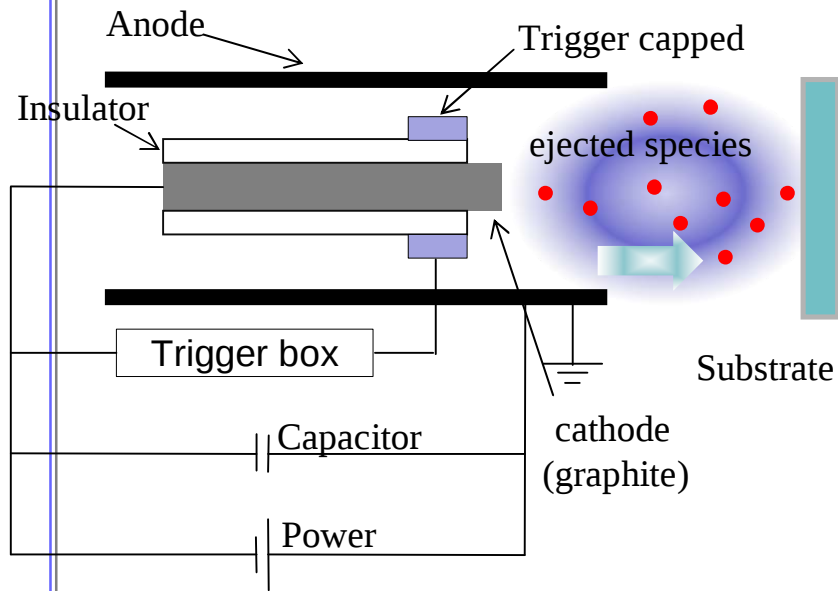
- C^+ がUNCDの成長に関与している可能性がある.



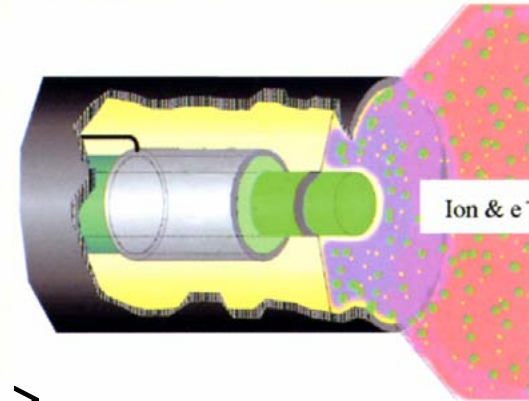
同軸型アークプラズマガンへの展開

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

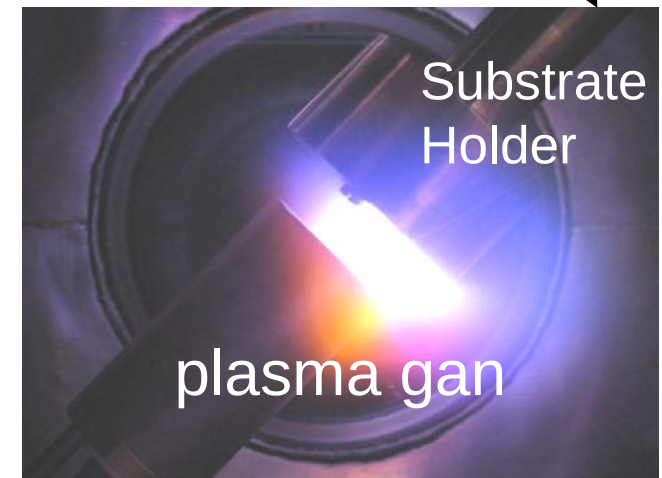
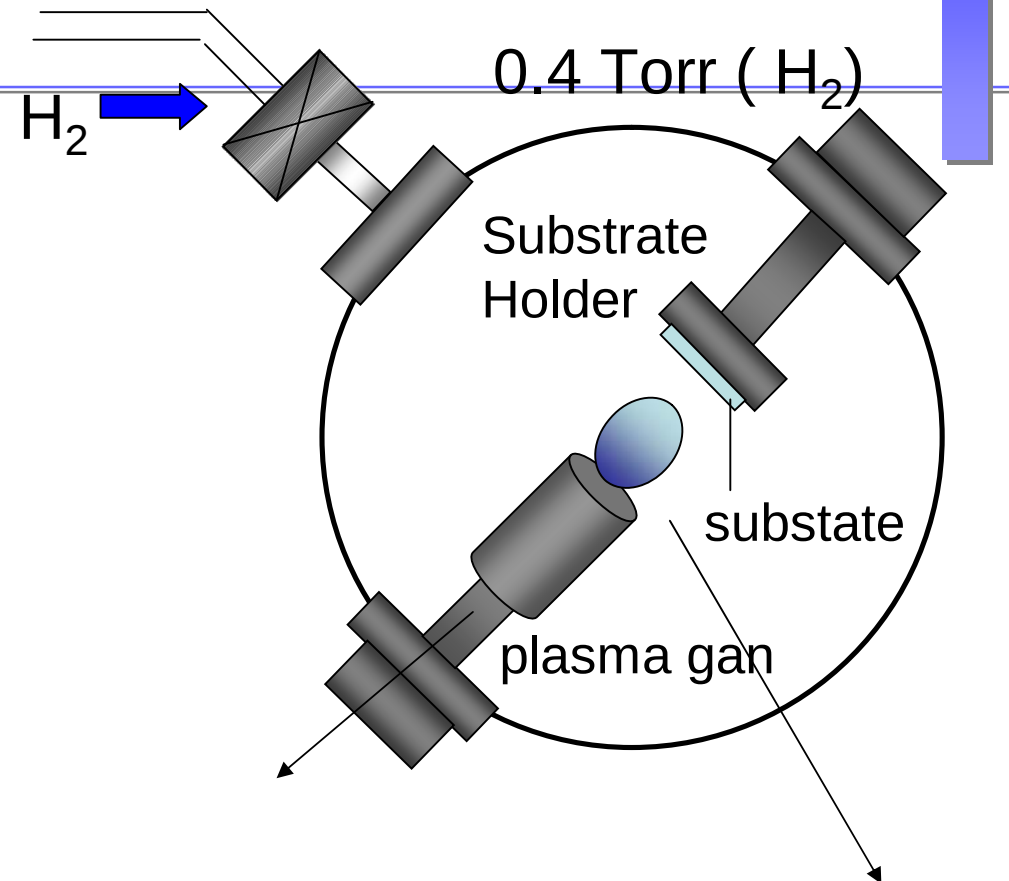
目的

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

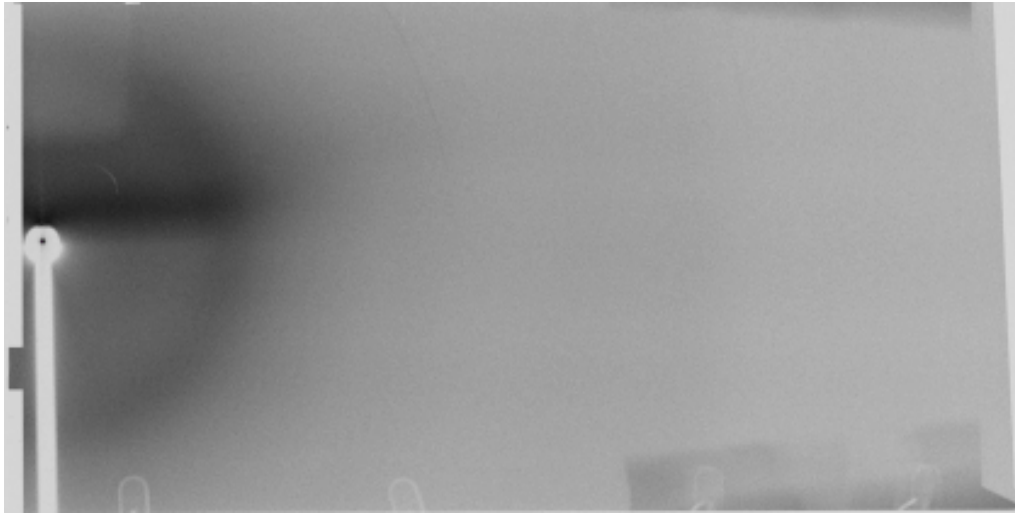
条件

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



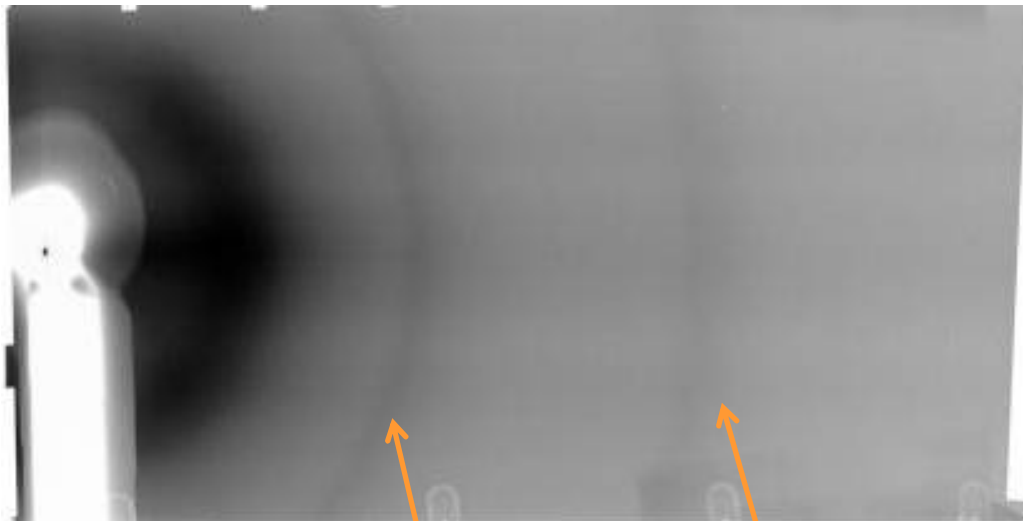
XRD

(a) capillary

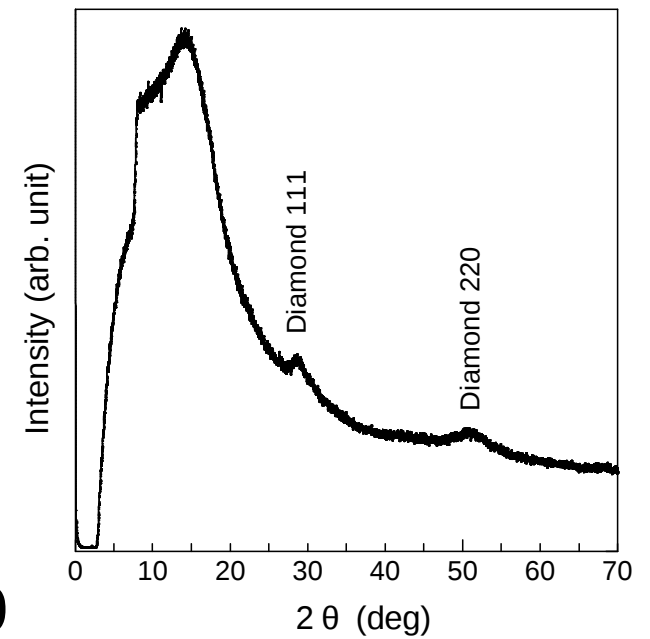


(SAGA-LS, BL15)

(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