物理気相成長法による超ナノ微結晶 ダイヤモンド/水素化アモルファス カーボン混相膜の創製とその化学結合構造

吉 武 剛*

1. ま え が き

近年、直径 10 nm 以下のダイヤモンド結晶からなる集合体（ダイヤモンド微結晶の間には水素化アモルファスカーボンが存在する）の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 (UNCD/a-C:H) 膜が、物理的および工業的に注目を集めている。UNCD/a-C:H 膜の形成は、単結晶・多結晶ダイヤモンドの研究の延長として、ほとんどが化学気相成長 (CVD) 法によって行われてきた。それに対して、我々はこれまでの研究で、UNCD/a-C:H 膜の形成に物理気相成長法であるレーザーアブレーション (PLD) 法⁽¹⁾⁽²⁾と同軸型アークプラズマガンを用いたアーク蒸着法 (CAPD)⁽³⁾で成功している。

UNCD/a-C:H 膜の長所としては、(a) 硬質アモルファスカーボン (ダイヤモンド状炭素 (DLC) と呼ばれる) と同様に異種基板への形成が容易であること、(b) 多結晶ダイヤモンドとは対照的に平滑な膜表面を有すること、(c) 高い温度安定性、(d) 膜中に内在する無数の UNCD 結晶の界面・粒界が原因と考えられる大きな光吸収係数を有すること⁽¹⁾⁽³⁾や n 型化が N ドープで容易に実現できること⁽⁴⁾、が挙げられる。UNCD/a-C:H 膜は膜中に UNCD 結晶の結晶表面が多く内在することが特徴である。粒界を含めた膜の微細構造は大変興味深い。

アーク蒸着法は sp^3 結合リッチな DLC 膜を形成できるとよく知られている。その主たる理由は、アーク放電により陰極グラファイトから放出された高エネルギーな C^+ イオンが基板に供給されることにある。我々は従来のアーク蒸着法に代わり、同軸型アークプラズマガン (CAPG) を採用することで UNCD/a-C:H 膜の形成に成功した⁽³⁾。CAPG では、陰極グラファイトからの放出粒子が、陰極外側にある円筒型陽極によって集められることが特徴である。CAPD 法では高エネルギーな粒子を高密度で基板に供給できる。堆積速度はアーク放電の繰り返し周波数 5 Hz で 400 nm/min と、CVD 法の値に比べて 2~3 桁大きい。

UNCD/a-C:H 膜の形成機構に関しては CVD 法では研究がなされ、 C_2 が UNCD 結晶の成長に大きく関与することが指摘されている。CVD 法が、原料として炭化水素を用いることや、膜作製前に基板にダイヤモンドの核を植え付けるための前処理が必要であるのに対して、CAPD 法では原料がグラファイトで、基板の前処理の必要はない。また CVD 法に比べて低い温度での形成が可能で、堆積速度も桁違いに大きい。UNCD 結晶の形成機構は両方法で大きく異なる可能性が高い。

CAPD 法により形成された UNCD/a-C:H 膜の膜構造、特に化学結合構造を主に紹介する。また、CAPD 法における UNCD/a-C:H 膜形成メカニズムを調べるため、発光粒子の挙動を観測した⁽⁵⁾。その結果より考えられる UNCD/a-C:H 膜の形成機構を紹介する。

2. UNCD/a-C:H 膜の創製とプロセス観察

CAPG (アルバック製) を基板に対向させて 15 mm の距離で配置した。53.3 Pa の水素圧力下で、550°C に加熱した Si 基板上に膜作製を行った⁽³⁾。膜の構造は、原子間力顕微鏡法 (AFM)、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR)、および九州シンクロtron 光研究センター BL15 での X 線回折法 (XRD)、BL12 での光電子分光法と X 線吸収端近傍微細構造法 (NEXAFS) により評価した⁽²⁾⁽³⁾。膜堆積時における発光粒子挙動を狭帯域バンドパスフィルターが装着された高速 ICCD カメラを用いて観測した⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

(1) UNCD/a-C:H 膜の構造と機械特性

図 1 に作製した膜の粉末 X 線回折パターンを示す。Diamond-111, 220 から回折リングが観測され、UNCD 結晶が生成していることがわかる。回折リング以外はバックグラウンドであることを確認した。回折ピークの半値幅から UNCD 結晶の粒径は約 2.3 nm と見積もられた⁽³⁾⁽⁵⁾。PLD 法による膜の粒径 5 nm に比べて約半分の大きさである。膜表面は極めて滑らかで AFM 測定より得られた二乗平均平方

* 九州大学准教授；大学院総合理工学研究院融合創造理工学部門 (〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1)
Chemical Bonding Structures of Ultrananocrystalline Diamond/hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Physical Vapor Deposition; Tsuyoshi Yoshitake (Department of Applied Science for Electronics and Materials, Kyushu University, Kasuga)
Keywords: ultrananocrystalline diamond, UNCD, thin film, PVD, coaxial arc plasma, NEXAFS, XPS, hardness, modules
2010年2月26日受理

根荒さは 0.6 nm であった⁽³⁾。2800 ~ 3100 cm^{-1} での FTIR スペクトルを図 2 に示す。様々な CH_n ($n=1\sim3$) の伸縮振動のピークに分離できる⁽²⁾。PLD 法で作製された UNCD/a-C:H 膜では、UNCD 結晶を含まない a-C:H 膜に比べて、 $\text{sp}^3\text{-CH}$ ピークが強く観測されることを報告した⁽²⁾。CAPD 法で形成した UNCD/a-C:H 膜でも同様であり、UNCD 結晶の粒界が水素により終端されていることを示唆している⁽³⁾。図 3 に C1s の光電子分光スペクトルを示す。ピーク分離⁽²⁾をした sp^3 と sp^2 の面積比から、 sp^3 の割合は 64% と見積もられた。一般に sp^3 リッチな DLC 膜の成長には、低温成長が好ましいことが知られているが、本研究では 550 $^{\circ}\text{C}$ の高温で膜堆積させたにもかかわらず、 sp^3 リッチな膜とな

図 1 UNCD/a-C:H 膜の粉末 XRD パターン。

図 2 UNCD/a-C:H 膜の FTIR スペクトル。

っている。また、UNCD/a-C:H 膜では sp^3 ピークの半値全幅 (FWHM) が 1 eV 以下に小さくなる⁽²⁾。これらは膜中の UNCD 結晶の存在に起因していると考えられる。NEXAFS スペクトルを図 4 に示す。ピーク分離⁽²⁾を行った結果、 $\sigma^*\text{C-C}$ ピークが $\sigma^*\text{C-H}$ 、 $\pi^*\text{C}\equiv\text{C}$ に比べて強いことがわかる。これは PLD 法で形成された UNCD/a-C:H 膜でも同様である⁽²⁾。UNCD 結晶が膜中に多数存在することがこのピーク強度の増大に寄与していると考えられる。

ナノインデンターにより測定された硬度およびヤング弾性率はそれぞれ 23, 184 GPa であった。これらの値は CVD 法で形成される DLC 膜と同等あるいはそれ以上である。UNCD/a-C:H 膜の硬度および弾性率は UNCD 結晶個々の特性よりも UNCD 結晶間の粒界および a-C:H マトリックスの特性に強く影響されるに違いない。UNCD/a-C:H 膜は成長温度の 550 $^{\circ}\text{C}$ まで安定である。DLC に比べて極めて温度安定性が高い。これらの原因を明らかにすべく、現在研究

図 3 UNCD/a-C:H 膜の光電子分光スペクトル。

図 4 UNCD/a-C:H 膜の NEXAFS スペクトル。

(2) UNCD 結晶の形成機構について

過飽和状態が形成され、ダイヤモンドの核生成が起こった可能性が高い。UNCD 結晶の形成を“核発生”とその後の“成長”とに区分すれば、CAPD 法ではパルス放電毎の膜堆積でダイヤモンドの核発生が起こり、その後の成長はほとんど起こらない、言い換えれば、パルス放電毎の核発生のみの繰り返しで UNCD/a-C:H 膜は形成される、と考えられる。

3. む す び

UNCD/a-C:Hの膜構造と機械特性に関して紹介した。同軸型アークプラズマガンの放電は電気回路で制御されるので、その制御の自由度は大きい。今後、幅広い構造および物性制御が期待できる。UNCD/a-C:Hは環境低負荷型半導体材料としても興味深い。ドーピングにより伝導型およびキャリア濃度の制御が可能であり⁽⁴⁾⁽⁷⁾、極めて大きな吸収係数を生かして、新規太陽電池材料としての展開を進めている。

本研究の一部は九州地区ナノテクノロジーネットワーク九州シンクロトロン光研究センター(課題番号: 080623N, 081152N)の支援のもとに行われた.

文 献

- (1) T. Yoshitake, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **46**(2007), L936–L938.
- (2) T. Yoshitake, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **48**(2009), 020222.
- (3) T. Yoshitake, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **49**(2010), 015503.
- (4) S. Al-Riyami, *et al.*: Diamond Rel. Mater., **19**(2010), 510–513.
- (5) K. Hanada, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., to be published.
- (6) K. Hanada, *et al.*: Diamond Rel. Mater., in press.
- (7) S. Ohmagari, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **49**(2010), 031302.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1996年 九州工業大学大学院情報システム専攻博士
後期課程修了

1996年4月 九州大学工学部応用理学教室助手

1998年4月- 現職

専門分野：薄膜工学，応用物理

◎紹介したナノダイヤモンドの研究，鉄シリサイド半
導体による光起電力素子の開発，Fe-Si 系強磁性
体/半導体ヘテロ構造の創製と新規物性の探索，を
3本柱に研究を進めている．

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★