

(様式第 5 号)

同軸型マルチ、シングルアークプラズマガンにより作製した機能性ナノダイヤモンドの XRD を用いた結晶性評価 XRD Crystalline Evaluation of Functional Nanocrystalline Diamond Prepared by Coaxial Mulch and Single Arc Plasma Gun

著者・共著者 氏名

富永 亜希^{1,2}, 竹市悟志², エギザ モハメド², 檜木野 宏², 吉武 剛^{1,2}
Aki Tominaga^{1,2}, Satoshi Takeichi, Mohamed Egiza, Hiroshi Naragino², Tsuyoshi Yoshitake^{1,2}

著者・共著者 所属

九州大学大学院総合理工学研究院¹, 九州大学大学院総合理工学府²

Department of Electrical and Materials Science Faculty of Engineering Science¹,
Interdisciplinary Graduate School of Engineering Science Kyushu University²

※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。

※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

硬質皮膜に適した超ナノ微結晶ダイヤモンド（UNCD）膜を開発するため、硬度上昇を狙って新規導入のマルチアークプラズマ装置で高密度の条件を実現した UNCD を作製した。今回は、UNCD 製膜温度依存性を確認した。本膜のナノインデンターの測定により、温度の増加とともに硬度が低下する結果であった。その起源を明らかにするため、光電子分光測定及び X 線吸収端近傍微細構造測定を行った。また、結晶性の確認のために X 線回折測定を行った。その測定で、製膜温度の上昇とともに sp^3 比率が減少することと結晶性の低下を確認した。

(English)

To prepare ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon (UNCD/a-C) composited films applicable to hard coating, UNCD/a-C films were deposited by multiple coaxial arc plasma deposition (CAPD) and effects of the substrate temperature on the mechanical properties were studied. Nano-indentation measurements revealed that the hardness is degraded by increasing the substrate temperature. To study the origin of the degraded hardness, X-ray photoelectron and near-edge X-ray absorption fine-structure spectroscopic measurements were performed. In addition, the formation of diamond grains were confirmed by X-ray diffraction. From the measurements, it was found that the sp^3 fraction decreases with increasing substrate temperature, which might be a reason for the degraded hardness with increasing substrate temperature.

2. 背景と目的

超ナノ微結晶ダイヤモンド/アモルファスカーボン混相(UNCD/a-C)膜は、アモルファスカーボンマトリックス中に粒径 10 nm 以下のダイヤモンドナノ微結晶が無数に存在する構造を持つ。ダイヤモンドの粒径が小さくなることでバルクダイヤモンドとは異なる特異な性質が現れ、(i)極めて滑らかな膜表面、(ii)DLC に比べて高い高温安定性、(iii)紫外から可視域にかけて極めて大きい光吸収を示すなど物理的・化学的に興味深い材料である[1]。

我々は、これまでに同軸型アークプラズマガン(Coaxial Arc Plasma Gun: CAPG)を用いて、物理気相成長法により UNCD/a-C 膜を作製し、半導体材料やコーティング材料に応用してきた。半導体への応用としては、ホウ素(B)や窒素(N)のドーピングを行うことにより、キャリアの伝導型およびドーパ量に応じてキャリア濃度を制御することに成功している[2],[3],[4]。また、Si とのヘテロ接合ダイオードの動作及び紫外および可視域による光電流の発生を確認しており、紫外センサーや太陽電池などの受光素子への応用が期待される。パワーデバイス分野での応用のみならず、硬質皮膜としての応用も期待されている。その理由は、UNCD/a-C 膜の持つ滑らかな膜表面と硬い結晶性物質と結晶間にあるアモルファス中間材の織りなす緻密な構造ゆえである。これまでに UNCD/a-C 膜は、既に超硬合金(WC-6wt.% Co)上に硬さ 51 GPa、弾性率 520 GPa と高硬度のコーティング膜作製に成功している[4]

Y. Katamune, S. Ohmagari, and T. Yoshitake:”Boron-Induced Dramatically Enhanced Growth of Diamond Grains in Nanocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous carbon composite films deposited by coaxial arc plasma deposition”, Jpn. J. Appl. Phys. **51**(2012)078003.

[5]。

このように UNCD/a-C は、受光素子や特に切削工具へのハードコーティング[5]など、半導体的・機械的と幅広い分野への応用が期待される。

UNCD 膜は粒径 10 nm 以下の無数のダイヤモンド微結晶群から構成されており、これまでラボレベルの X 線源を用いた XRD 測定では、ダイヤモンドの存在を確認できなかった。これまでの測定より、シンクロトロン光を用いることによって、diamond-111 に起因するピークおよびピークの半値幅から粒径変化が観測可能となり、SR-XRD 測定が構造評価として非常に有効であることが分かってきた。

本課題は、ナノダイヤモンドの産業応用化に向け、以下のことを明らかにしたいと考えている。ナノダイヤモンドの粒径制御を行い、機械的性質のひとつである硬度との関係性を明らかにする。粒径制御には3つの同軸型アークプラズマガンの同時放電によりプラズマ中の炭素イオン密度を増加させる方法を用い、硬度の高い硬質皮膜の作製実現を図る。更に、基板温度変更による依存性も調べた。この膜の SR-XRD 測定によりナノダイヤモンドの粒径を測定し硬度との関係性を探り、作製条件へフィードバックすることでコーティングへの応用化を目指す。具体的には、同時放電による効果としては、膜作製時のプラズマ中の C⁺イオンの密度が増加すると考えられる。UNCD/a-C 膜中のダイヤモンドは、膜中への C⁺イオンの打ち込みにより生成されていると考えられているため、膜中のダイヤモンド成分 (sp³ 値) の増加が期待できる。現在、我々の UNCD/a-C 膜の硬さは約 50 GPa であるが、これらの方法により膜中のナノダイヤモンドの比率が増加すれば、ダイヤモンドの硬さである 100 GPa に近づき、さらに高い硬度のコーティング材料の作製が可能になると考えられる。ダイヤモンドと同程度の硬度のコーティング材料が実現できれば、ドリルやエンドミルなどの切削工具の長寿命化が可能である。さらに、UNCD/a-C 膜はダイヤモンドと比較して安価に作製可能なため、工具コストに対するコーティングコストが安くなり、切削工具の低価格供給に繋がると期待できる。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

X線光電子分光（XPS）、シンクロトロン光電子分光（SR-PES）および吸収端近傍 X 線吸収微細構造（NEXAFS）の測定では、undoped UNCD/a-C 膜の構成元素、化学結合状態に関するデータを取得した。構成元素に関するデータは XPS 測定(survey scan)、対象元素の濃度に関するデータは PES 測定(narrow scan)、化学結合状態に関するデータは PES および NEXAFS 測定より取得した。化学結合状態に関するデータは、炭素（C）のピークおよび吸収端に注目して測定を行った。測定データは、txt または cvs データに変換した。変換したデータは、持ち帰りフィッティングソフトを用いてピーク分離を行い解析に使用した。PES 測定はピーク分離を行うため、状況に応じてノイズが小さくなるように積算回数を設定した。測定には BL12 の XPS/NEXAFS 装置を使用した。また、超硬基板($\phi 10$ mm, 厚さ 4 mm)上に成膜した硬質炭素膜の XPS, PES, NEXAFS 測定(超高真空・室温下)を行えるレイアウトで行った。超硬基板の試料は窪み付きホルダーを使用した。試料は 2 つ穴または 3 つ穴マスクを用いて試料ホルダーに固定した。 $\phi 11$ mm の超硬基板の試料に関しては、持参した窪み付きホルダー(洗浄・乾燥済み)も使用した。超硬基板の試料は、固定のために底面にカーボンテープを付けた。

XPS 測定は入射光に X 線銃(Mg $K\alpha$ 線), PES および NEXAFS 測定は入射光にシンクロトロン光(350 eV)を使用した。NEXAFS 測定は全電子収量法により行った。NEXAFS 測定では、対象元素が炭素これらの元素の測定が可能な光学系のレイアウトを必要とした。測定は全て室温で行った。超硬基板は、膜との密着性を向上させる目的で、表面粗し処理を施しており比較的表面积が大きいために真空引きに 2 時間以上を要した。測定を行う順序は、1 つの試料に対して XPS, PES, NEXAFS とした。

X 線回折（XRD）測定に関し今回の測定では、回折強度を稼ぐために UNCD/a-C 膜を粉末化し、粉末 X 線回折により測定を行った。試料の形状が薄膜の場合、測定に必要な体積を得ることが困難である。そのため、基板から膜を剥離させ、キャピラリーに封入することで体積を稼ぎ測定を行った。XRD では BL15 にある粉末 X 線回折装置を用いて、イメージングプレート上に粉末試料のデバイ・シェラーリングを取得し、画像データより横軸：距離、縦軸：強度の X 線回折データを取得した。粉末試料は内径が $\phi 0.3$ mm または $\phi 0.5$ mm、長さ 15 mm 程度のボロシリケート製キャピラリーに封入し行った。シンクロトロン光は、入射光エネルギーを 12 keV とし、回転しているキャピラリー中の粉末試料に照射して、後方に設置されたイメージングプレートにより回折パターンを取得した。測定時の試料温度は室温とした。測定範囲は $2\theta=0\sim 70$ deg とし、主に diamond-111 (29.06°)、-220 (48.37°)、-311 (57.46°)に起因するピーク確認を行った。以上の方法により、取得した X 線回折のピーク幅を測定し、シェラーの式により試料に含まれるダイヤモンド結晶子の粒径を算出した。

4. 実験結果と考察

Fig. 1 に3源マルチ同軸型マルチアークで作製した超ナノ微結晶ダイヤモンド膜のNEXAFS測定結果を示す。280 eV から 288.6 eV における領域には、 sp^2 結合に起因する光吸収が出現し、成膜中の基板温度の上昇に伴い、 sp^2 結合による光吸収も上昇していることが確認できる。次に、異なる基板温度で作製した UNCD/a-C 膜の C 1s 光電子分光スペクトルから、膜中の $sp^3/(sp^2 + sp^3)$ の比率を求めた。**Fig. 2** に3源マルチ同軸型マルチアークで作製した超ナノ微結晶ダイヤモンド膜の XPS 測定結果を示す。室温で作製した UNCD/a-C 膜は sp^3 の比率が 34.9% であり、この値はこれまでに報告されているシングルの CAPG で作製した超ナノ微結晶ダイヤモンド膜の sp^3 比率 68.9% に対して大幅に減少している。このことから、 C^+ 増加によるナノダイヤモンド生成密度の上昇による sp^3 結合増加よりも、高エネルギーのプラズマにより膜の温度が上昇し、結晶粒界や a-C 中の sp^3 結合が熱分解されていると想定される。また、基板温度が上昇するにつれて、 sp^3 結合の比率が減少した。これは基板に加えた熱により、結晶粒界や a-C 中の sp^3 結合が熱分解されていると考えられ、基板温度上昇による sp^3 値の減少の結果と一致している。PES の温度依存性の結果からは、

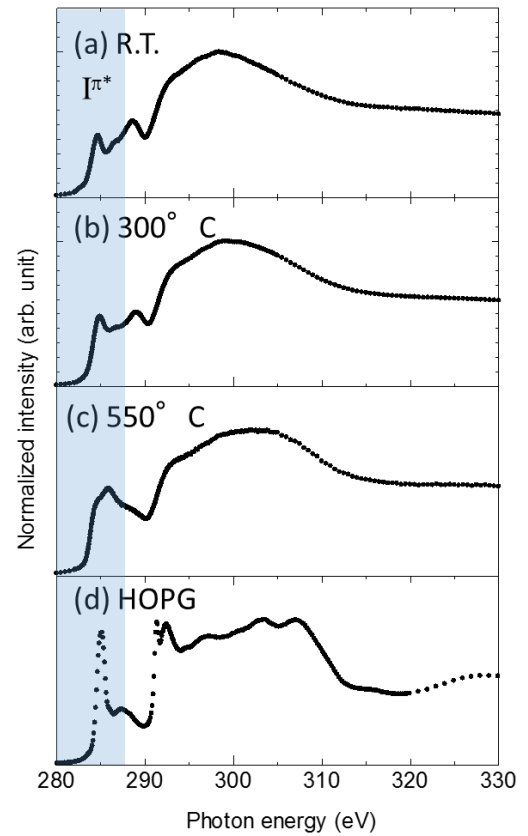


Fig. 1 (a)–(c) C K-edge NEXAFS spectra of UNCD/a-C films deposited at different temperatures by the MCAPD method. (d) C K-edge NEXAFS spectrum of HOPG.

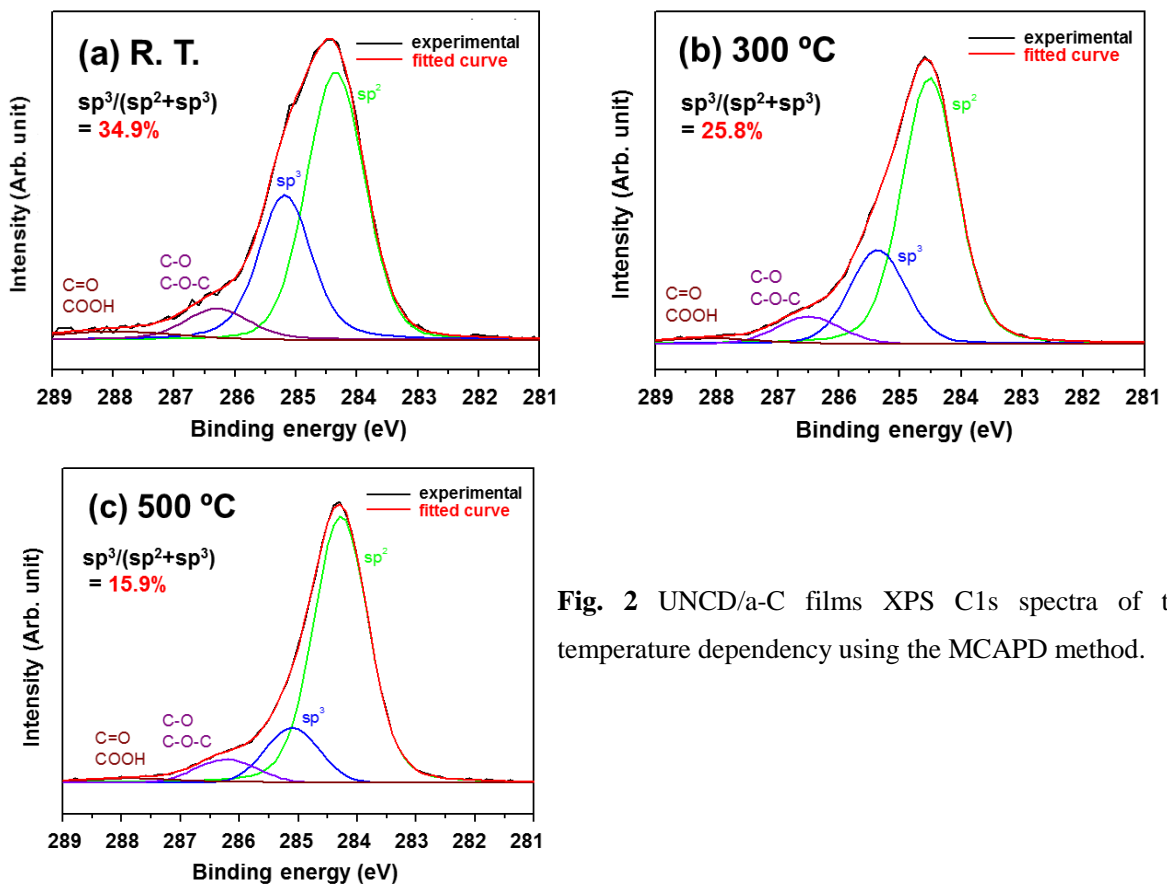


Fig. 2 UNCD/a-C films XPS C1s spectra of the temperature dependency using the MCAPD method.

本手法 (MCAPD 法) を用いた際、 sp^3 結合が豊富な UNCD/a-C 膜を形成するためには、低温度での作製が必要であることが示唆された。

Fig. 3 に 3 源同軸型アークプラズマ堆積法 (MCAPD 法) で作製した超ナノ微結晶ダイヤモンド膜の粉末 XRD 測定結果を示す。UNCD 膜の XRD 結果では diamond-111、-220 に起因する回折線が観測された。室温で作製した UNCD/a-C 膜では、diamond-111 によるピークが非常に小さかった。このため、ダイヤモンド粒径に関する見積を行えなかった。3 源の CAPG (MCAPD 法) を用いて作製した UNCD/a-C 膜から得たピーク強度は 1 源の CAPG で作製した UNCD/a-C 膜に対して減少していることから、3 源の CAPG の同時放電による C^+ イオンの増加の効果はほとんど得られていないと考えられる。また、基板温度を上昇させるとピーク強度の上昇が確認できた。このことから、膜作製時に基板温度を上昇させた方が、微結晶ダイヤモンドの生成が起こりやすいと考えられる。硬度に起因する sp^3 がダイヤモンド成分ではない別の種であることも示唆された。

5. 今後の課題

今後は、電子顕微鏡やラマン分光法を用いて硬度の上昇の誘引である sp^3 の構造特定を進めるとともに、硬度との関係性を導き出していきたいと考えている。並行して、3 連続でドーピング効果や成膜のスピード・厚膜作製の可否等についても引き続き検討して行きたいと考えている。XPS、PES 測定の間では、C-KVV スペクトルを測定し、 sp^3 種の起源となる構造特定を更に詳細に解析したいと考えている。つまりダイヤモンド構造の有無を詳細に調べたいと考えている。XRD 測定の間では、サンプルの照射体積を増やしスペクトル検出強度を上げたいと考えている。

6. 参考文献

- [1] Tsuyoshi Yoshitake, Akira Nagano, Masaru Itakura, Noriyuki Kuwano, Takeshi Hara and Kunihito Nagayama: "Spectral Absorption Properties of Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition", Jpn. J. Appl. Phys. **46**(2007)L936.
- [2] Sausan Al-Riyami, Shinya Ohmagari and Tsuyoshi Yoshitake: "Nitrogen-Doped Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Pulsed Laser Deposition", Appl. Phys. Express. **3**(2010)115102.

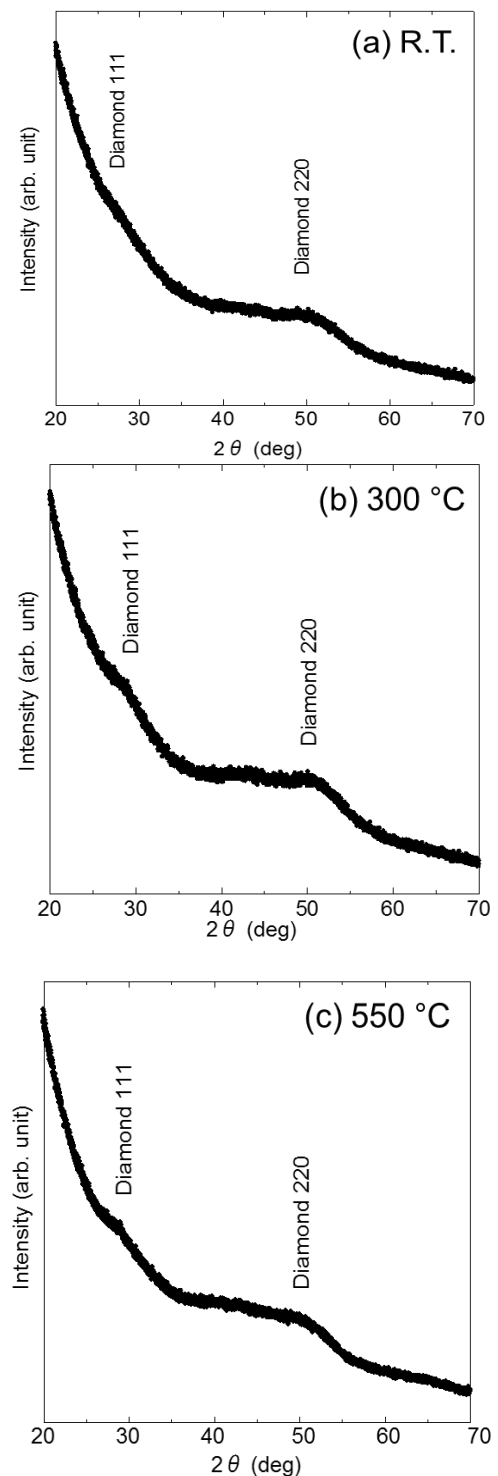


Fig. 3 XRD for UNCD/a:C temperature dependence (R.T.–550 °C) using the MCAPD method.

- [3] Shinya Ohmagari, and Tsuyoshi Yoshitake: "Deep-Ultraviolet Light Detection of p-Type Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films", Appl. Phys. Express **5**(2012)065202.
- [4] Y. Katamune, S. Ohmagari, and T. Yoshitake: "Boron-Induced Dramatically Enhanced Growth of Diamond Grains in Nanocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous carbon composite films deposited by coaxial arc plasma deposition", Jpn. J. Appl. Phys. **51**(2012)078003.
- [5] Mohamed Egiza, Hiroshi Naragino, Aki Tominaga, Kouki Murasawa, Hidenobu Gonda, Masatoshi Sakurai and Tsuyoshi Yoshitake: "Ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite films synthesis on cemented carbide substrate by coaxial arc plasma deposition", IEICES(2015), pp. 23-24.

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)

論文発表

現在執筆中である。

学位論文

現在執筆中である。

学会発表

2017年度末へ向けて発表予定がある。

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)

同軸型アークプラズマ銃 (Coaxial Arc Plasma Gun)、超ナノ微結晶ダイヤモンド (Ultrananocrystalline diamond)、硬質皮膜 (Hard Coating)

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2015年度実施課題は2017年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- | | |
|----------------|------------------|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期: 2018年 3月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期: 年 月) |