

(様式第4号)

**実施課題名** ボロンおよび窒素ドーブされた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構造解析

**English** Structural evaluation of Boron- and Nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite films

**著者氏名** 吉武 剛

**English** Tsuyoshi YOSHITAKE

**著者所属** 九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学部門

**English** Department of Applied Science for Electronic and Materials, Kyushu University

### 1. 概要

レーザーアブレーション法で作製したボロンドープ UNCD/a-C:H 膜に関して、NEXAFS による構造評価を行った。C-K 端のピーク分離解析により、超ナノ微結晶ダイヤモンドのダングリングボンドを終端している水素ピーク ( $\sigma^*C-H$ ) がドーブするボロン量を上昇させる事によって減少する傾向がみられ、ボロンに起因する  $\sigma^*C-B$  のピークが出現した。これは膜中に含まれる多数の水素原子の一部がボロンに置き換わったことに因るものだと考えられる。また、アークプラズマ銃によって作製された窒素ドーブ UNCD/a-C:H 膜に関して粉末 XRD 測定を行った。ノンドープ時同様、窒素ドーブしたサンプルに関してもダイヤモンド(111), (220)に起因するピークが観測され、UNCD の膜中での成長が明らかになった。

(English)

Boron-doped UNCD/a-C:H films prepared by pulsed laser deposition were structurally evaluated by Near-edge X-ray absorption fine-structure (NEXAFS). The Carbon K-edge spectra were decomposed into component spectra. The  $\sigma^*C-H$  peaks that originated from the hydrogen atoms in films were decreased by increasing doped amount of boron, while  $\sigma^*C-B$  peaks were increased. This implies that a huge number of hydrogen atoms terminating dangling bounds of ultrananocrystalline diamond crystallites are partially replaced with boron atoms. Nitrogen-doped UNCD/a-C:H films prepared by a coaxial arc plasma gun were evaluated by powder XRD. 111- and 220- diffraction images of diamond were obviously confirmed. This might result from the ultrananocrystalline diamond existence in films.

### 2. 背景と研究目的：

超ナノ微結晶ダイヤモンド (UNCD) 膜は、DLC とダイヤモンドそれぞれの短所を補ったような特性を持つ[1]。すなわち、温度安定性は良好で、どんな異種基板にも成長可能であり、かつ平滑な膜を有する。さらには、UNCDs の粒界に起因する強い光吸収が発現し、太陽電池などへの応用も期待できる[2]。UNCDs の集合体である膜は、厳密には 10 nm 以下の UNCDs の周りを水素化アモルファスカーボン (a-C:H) が取り巻く構造をとるので UNCD/a-C:H と以降呼ぶことにする。

UNCD/a-C:H 膜は、確たる同定法が透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察およびそれを用いた電子

線回折 (ED) しか存在しなかった。前回の測定では、非破壊な同定法として高輝度光を用いた X 線回折 (XRD)、光電子分光 (PES)、吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) 測定を行い、それらの方法が膜の同定に関して有効であることが分かってきた。そこで今回、半導体及び硬質皮膜としての応用を目指したボロンドープ UNCD/a-C:H 膜、アークプラズマガンにより作製した窒素ドーブした UNCD/a-C:H 膜の構造評価を粉末 X 線回折を用いて行った。

### 3. 実験内容：

n 型 Si(100)基板上に、レーザーアブレーション法によりボロンドープ UNCD/a-C:H 膜を堆積

させる。膜厚を 100 nm とし、ドーピングするボロン量を 5, 10, 20 at.% と系統的に変化させた。膜の構造評価としては、前回 Non-doped UNCD/a-C:H のサンプル同様に BL-12 にて NEXAFS, PES を行った。また同軸型アークプラズマ銃を用いて窒素ドーピング UNCD/a-C:H 膜の粉末を作製し、粉末 X 線回折を BL-15 にて行った。

#### 4. 結果, および, 考察:

Figure 1 に PLD 法で作製したボロンドーピング UNCD/a-C:H 膜の NEXAFS スペクトルを示す。ドーピング量はグラファイトターゲット中に含まれるボロン量により制御した。XPS によって見積もられたカーボンとボロンの組成比から、膜中には 3 at.%, 13 at.% とターゲット中の組成比よりも 30% 低いボロン原子が膜中にドーピングされているものと思われる。C-K 端のスペクトルは Gaussian 関数によって分離された。ボロン量を上昇させることにより  $\sigma^*C-H$  のピークが

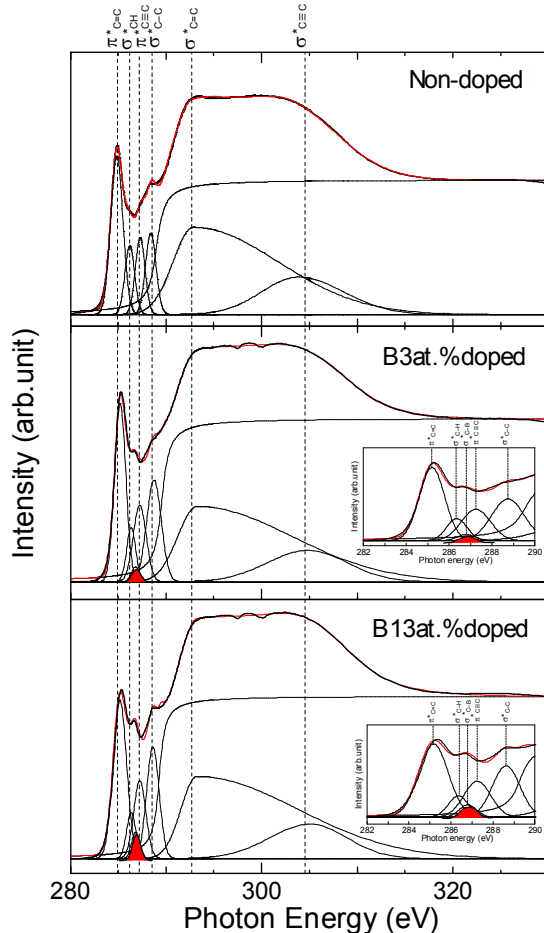


Figure 1. C-Kedge NEXAFS spectra of boron-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films (UNCD/a-C:H) prepared by pulsed laser deposition.

減少しており、 $\sigma^*C-B$  のピークの上昇がみられた。これは膜中の超ナノ微結晶ダイヤモンドの無数のダングリングボンドを終端する水素原子の一部がボロン原子に置き換わった事に因るものと考えられる。

Figure 2 に同軸型アークプラズマ銃を用いて作製した窒素ドーピング UNCD/a-C:H の粉末 XRD 測定結果を示す。ダイヤモンド (111), (220) に起因するピークを確認し、グラファイトに起因するピークは検出されなかった。これは、膜中に含まれる無数の超ナノ微結晶ダイヤモンドの存在を明らかにしており、窒素ドーピングした膜に関してもそれらの存在が明らかとなった。

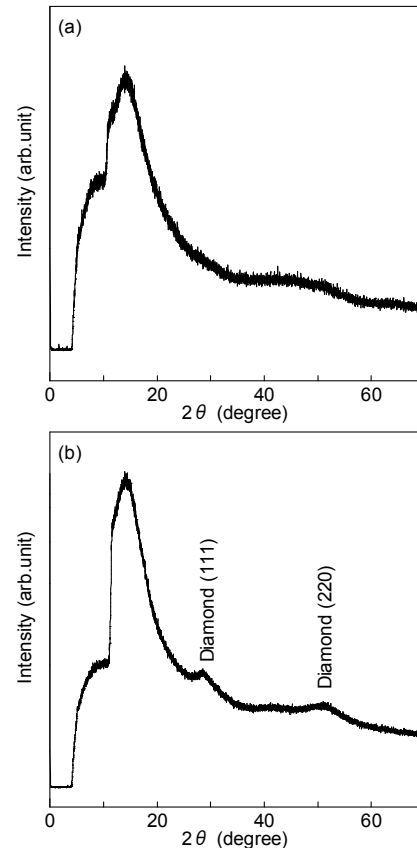


Fig. 2 Powder XRD patterns of (a) background (empty capillary), and (b) Nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by a coaxial arc plasma gun.

#### 5. 今後の課題:

今回測定したボロンドーピング UNCD/a-C:H 膜に関して NEXAFS, PES 測定が膜の詳細な構造を知る上で大変有益であることが分かった。また窒素ドーピング UNCD/a-C:H 膜に関して行った粉末 XRD 解析でも超ナノ微結晶ダイヤモンドの存在が明らかとなり、ナノ材料の同定法として有効であることが分かった。今後の課題は、窒素ドーピング UNCD/a-C:H の n 型化の発現機構を解明

することである。系統的に作製された試料をもう少し測定し、詳細に解析を行う必要がある。

## 6. 論文発表状況・特許状況

論文発表は以下の通りである。

Shinya Ohmagari, Tsuyoshi Yoshitake, Akira Nagano, Sausan AL-Riyama, Ryota Ohtani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi and Kunihito Nagayama: "Near-edge X-ray absorption fine-structure of ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon films prepared by pulsed laser deposition", *J. Nanomater.* to be published

大曲新矢, 花田賢志, 西山貴史, 吉武剛, 永野彰, 板倉賢, 桑野範之, 大谷亮太, 瀬戸山寛之, 小林英一, 永山邦仁: "レーザーアブレーション法による超ナノ微結晶ダイヤモンド膜の創製とその成長プロセス", 電気学会 光・量子デバイス研究会 研究会資料, OQD-09-36, 2009.

Tsuyoshi Yoshitake, Akira Nagano, Shinya Ohmagari, Masaru Itakura, Noriyuki Kuwano, Ryota Ohtani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, and Kunihito Nagayama: "Near-edge X-ray absorption fine-structure, X-ray photoemission, Fourier transfer infrared spectroscopies of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 48, No. 2 (2009) 020222.

学会発表は以下の通りである：

ULTRANANOCRYSTALLINE DIAMOND/HYDROGENATED AMORPHOUS CARBON COMPOSITE FILMS PREPARED BY PHYSICAL VAPOR DEPOSITION: T. Yoshitake, A. Nagano, Y. Nakagawa, K. Hanada, S. Ohmagari, M. Itakura, N. Kuwano, R. Ohtani, K. Sumitani, H. Setoyama, E. Kobayashi, M. Hirakawa, K. Yamaguchi, N. Tsukahara, Y. Agawa, and K. Nagayama: International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC'2009), August 25-29, 2009, Technical University-Berlin, Germany. planned

同軸型アークプラズマガン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成長, 中川 優, 花田賢志, 吉武 剛, 永野 彰, 大谷亮太, 瀬戸山寛之, 小林英一, 隅谷和嗣, 岡島敏浩, 平川正明, 山口広一, 塚原尚希, 阿川義昭, 永山邦仁: 平成 21 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009 年 3 月, 筑波大学

PLD 法によるボロンドープ p 型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, 大曲新矢, 吉武 剛, 永野 彰, 原 武嗣, 大谷亮太, 瀬戸山寛之, 小林英一, 永山邦仁: 平成 21 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009 年 3 月, 筑波大学

“同軸型アークプラズマガン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作製と膜構造評価”, 中川 優, 花田賢志, 吉武剛, 永野 彰, 大谷亮太, 瀬戸山寛之, 小林英一, 隅谷和嗣, 岡島敏浩, 平川正明, 山口広一, 塚原尚樹, 阿川義昭, 永山邦仁: 平成 20 年応用物理学九州支部学術講演会, 2008 年 11 月 29-30 日, 宮崎大学.

“Near-edge X-ray absorption fine structure of Ultrananocrystalline diamond / hydrogenated amorphous carbon composite films” : Shinya Ohmagari, Akira Nagano, Tsuyoshi Yoshitake, Ryota Ohtani, Hiroyuki Setoyama, Eiichi Kobayashi, and Kunihito Nagayama: The 10th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environment Sciences, November 13-14, 2008, Fukuoka.

“Near-edge X-ray absorption fine-structure of ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite films prepared by pulsed laser deposition” T. Yoshitake, A. Nagano, Y. Nakagawa, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, and K. Nagayama: 19th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Sitges, Spain, 7-11 September 2008

“Hard carbon thin film grown at a high substrate temperature by a coaxial arc plasma gun” Y. Nakagawa, T. Yoshitake, A. Nagano, M. Itakura, N. Kuwano, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, K. Yamaguchi, N. Tsukahara, Y. Agawa, K. Nagayama: 19th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Sitges, Spain, 7-11 September 2008

## 7. 参考文献

- 1 *Ultrananocrystalline diamond*, edited by Olga A. Shenderova and Dieter M. Gruen (William Andrew Publishing, New York, 2006).
- 2 T. YOSHITAKE, A. NAGANO, M. ITAKURA, N. KUWANO, T. HARA, and K. NAGAYAMA, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **46**, L936 - L938, 2007.

## 8. キーワード

・ ultrananocrystalline diamond (UNCD)

直径が 10 nm 以下のダイヤモンドあるいはそれらによって構成される集合体を指す。後者の場合, UNCDs の間にはアモルファスカーボン(a-C)がマトリックスとして存在することになる。粒径が 10-数百 nm のものを nanocrystalline diamond (NCD), それ以上の径のものを多結晶ダイヤモンドとして区別するのが慣例となっている。