

# 放射光を用いた超ナノ微結晶ダイヤモンド/ アモルファスカーボン薄膜の評価

九州大学大学院 総合理工学研究院

融合創造理工学部門 吉 武 剛

# 放射光を用いた 超ナノ微結晶ダイヤモンド/アモルファスカーボン薄膜の評価

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

非平衡性の高い物理気相成長法を用いて、高温基板上(500°C 付近)に成長されるカーボン膜は、超ナノ微結晶ダイヤモンド(UNCD)[1]に代表されるように、従来の低温で形成されるダイヤモンド状炭素(DLC)とは異なり、熱安定性が高く、大きな光吸収係数を有するなどのユニークな特徴がある[2]。物理蒸着法の 1 つとして知られるアークプラズマ法は、i)蒸着粒子のイオン化率が高い、ii)高エネルギー粒子のパルス堆積であるため非平衡性が高い、iii)膜堆積速度が極めて大きい、iv)装置構造が単純でランニングコストが安価、等の特徴を有する。特に同軸型のアークプラズマ銃を用いた場合には、ターゲットからの放出粒子が集められて基板の上に供給されるために、より非平衡性が高くなる。アークプラズマ銃を用いて極めて硬質のカーボン膜(modulus: 195 GPa, hardness: 25 GPa)を成長できているが、それらの硬さは膜成長パラメーターの変化に対して敏感に大幅に変化する。今回、硬さと膜構造との相関を明らかにするために、吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)スペクトル測定を行った。NEXAFS は結晶サイズや  $sp^2$  と  $sp^3$  結合の有効断面積差の影響を受けないために、カーボンの構造分析を行う上で極めて有用である。

アークプラズマ銃(アルバック製)を基板に対向するようにチャンバーに装着した。使用したコンデンサ容量は 720  $\mu\text{F}$ 、印加電圧は 100 V とした。チャンバー内はターボ分子ポンプを用いて 10–4 Pa 以下まで排気し、その後水素を流入して 53.3 Pa の水素圧力で膜作製を行った。基板には石英と Cz-Si (100)基板を使用し、基板温度は 550°C とした。膜構造を NEXAFS スペクトル測定(九州シンクロトロン光研究センター, BL12)、光学特性をフーリエ変換赤外分光測定、レーザーラマン分光測定、200 nm~2000 nm の範囲での光透過率・反射率測定により調べた。

Figure 1 に典型的なカーボン膜の NEXAFS スペクトルを示す。観測された NEXAFS スペクトルをピーク分離して、膜の内部構造に関して考察を行った。

水素雰囲気中でアークパルスの繰り返し周波数(RR) 5 Hz で形成された膜で、最も硬い modulus 195 GPa が得られた。この膜では、C-H  $\sigma^*$  が強く観測されるのが特徴的である。一方、真空中で作製した膜の場合、C-H  $\sigma^*$  は全く観測されずに C1s- $\pi^*$   $sp^2$  と、更には C1s- $\sigma^*$   $sp$  のピークが強く観測される。真空中では軟化の原因となる三重結合が形成されるのに対して、硬質の水素化カーボン膜では三重結合の割合が減少して、その代わりに水素を含む強固な  $\sigma^*sp^3$  が形成される。一般的に水素化はカーボン膜の硬度を低下させると考えられているが、水素化の具合をうまく調整すれば、三重結合を  $\sigma^*sp^3$  に置き換えることができ、硬度を改善できることがわかる。膜の結晶学的評価は、シンクロトロン光による X 線回折により進行中である。

[1] Olga A. Shenderova and Dieter M. Gruen, "Ultranano-crystalline Diamond: Synthesis, Properties, and Applications", Noyes Pubns (2006).

[2] T. Yoshitake, A. Nagano, M. Itakura, N. Kuwano, T. Hara, and K. Nagayama, Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) L936.

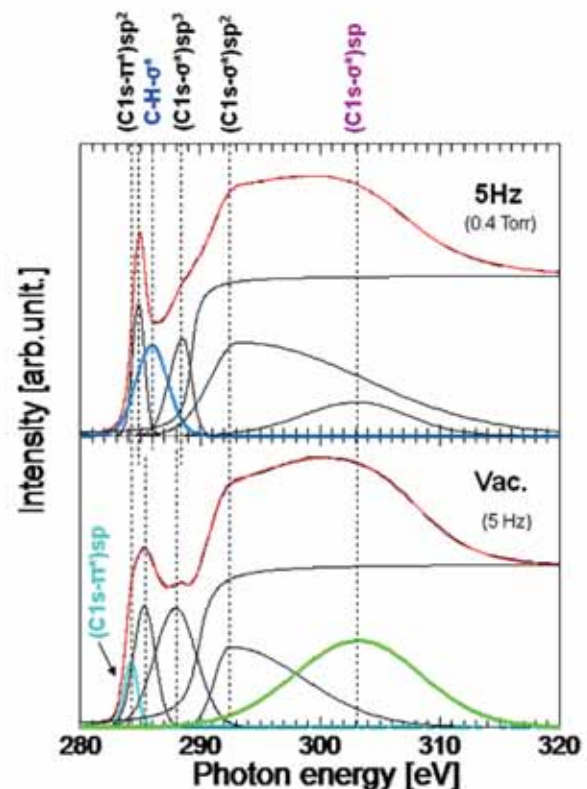


Fig. 1 NEXAFS spectra of the films deposited in vacuum and in 53.3 Pa hydrogen.



## 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	◎容易	○可能	△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

### UNCDの応用分野

基本的にダイヤモンドの応用分野と同じであるが、基板に依らず成長できる。

**硬質皮膜:** アルミ切削用金型やレンズ金型のコーティング

**フィールドエミッション:**

**ヒートシンク:**

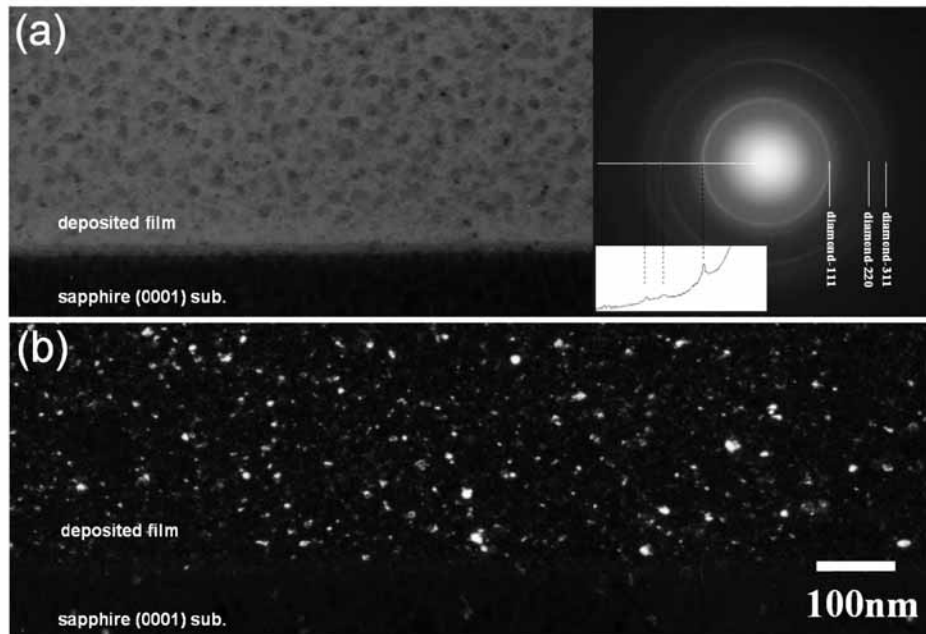
**受光素子, 太陽電池:**

**MEMS:**

**SAW(表面弾性波デバイス) など**

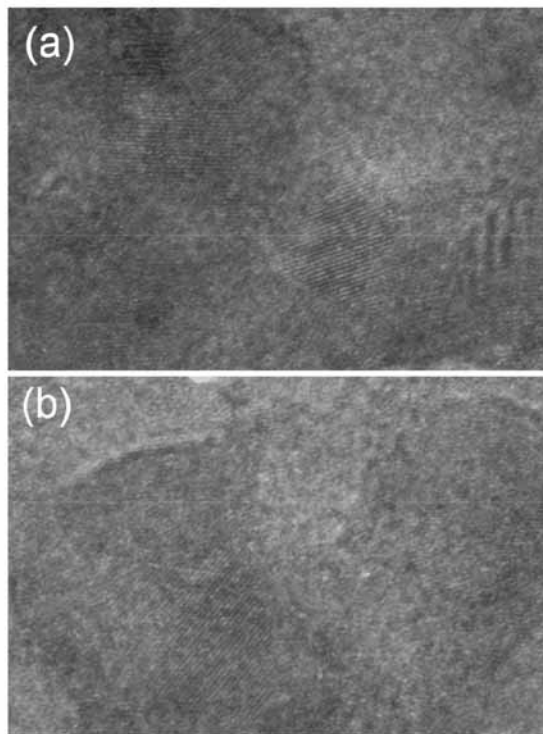


### PLD法により成長させたUNCD膜①

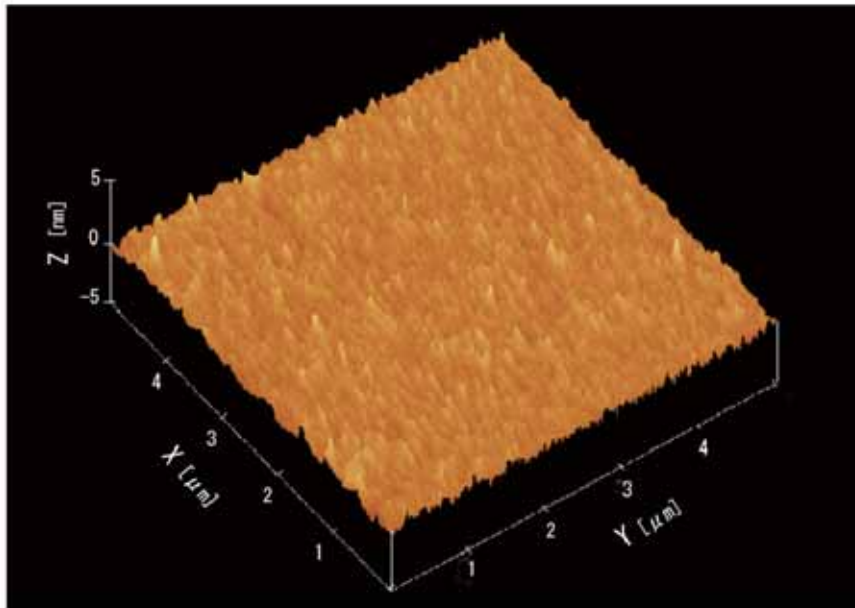


### PLD法により成長させたUNCD膜②

アモルファスカーボンが残留するが、直径5 nm前後のUNCDから成る。



### PLD法により成長させたUNCD膜③



原子レベルの膜平坦性

### アークプラズマ蒸着の位置づけ

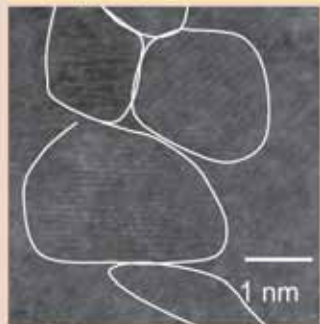
	CVD	蒸着法	スパッタリング	PLD	アークプラズマ蒸着
粒子エネルギー	-	~0.3 eV 中性粒子	1-100 eV 主に中性粒子	10-数百 eV 主に中性粒子	10-数百 eV イオン
堆積プロセス	連続	連続	連続	パルス	パルス
膜厚制御性	△	△	○	◎	◎
真空度		UHV~1mTorr	Ar 0.1-10 mTorr	UHV~	UHV~
基板との密着性	△	△	○	◎	◎
膜厚制御性	△	△	○	◎	◎
高融点材料	-	×	◎	◎	◎
組成ずれ	-	×	△	◎	◎
ドロップレット	無	無	ほぼ無	多量	多量
堆積速度	◎	△	○	○	○
大面積化	◎	◎	◎	×	△
コスト	◎	○	○	×	△
その他	高温成長 有毒ガス		PVD法の中心	非平衡・準安定 相	非平衡・準安定 相

# PLD法により作製したUNCD/a-C膜

## 膜構造と光学特性

### 背景

#### PLD法によるUNCD/a-C:H膜作製の報告



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

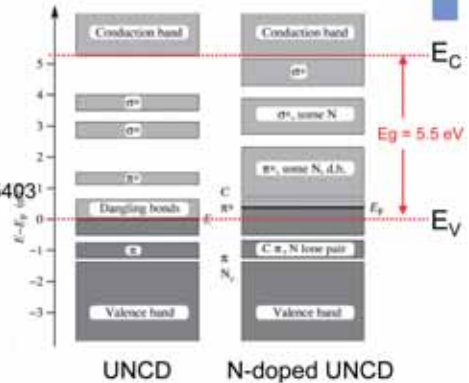
### 理論予測

- ・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混相膜の光学特性を明らかにする

## 実験方法

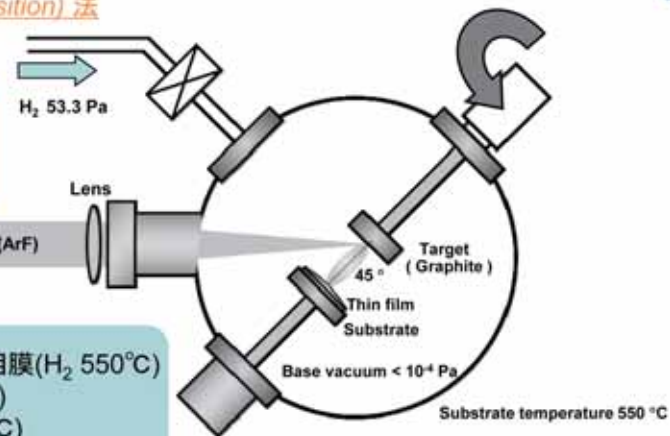
### PLD (Pulsed laser deposition) 法

#### レーザー条件

$\lambda = 193 \text{ nm}$  (ArF)  
 $F = 10 \text{ J/cm}^2$   
 $I = 3.0 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$   
 $RR = 50 \text{ Hz}$

#### 作製膜

- UNCD/a-C:H 混相膜 ( $\text{H}_2$  550°C)
- a-C:H 膜 ( $\text{H}_2$  R.T.)
- a-C 膜 (vac. 550°C)

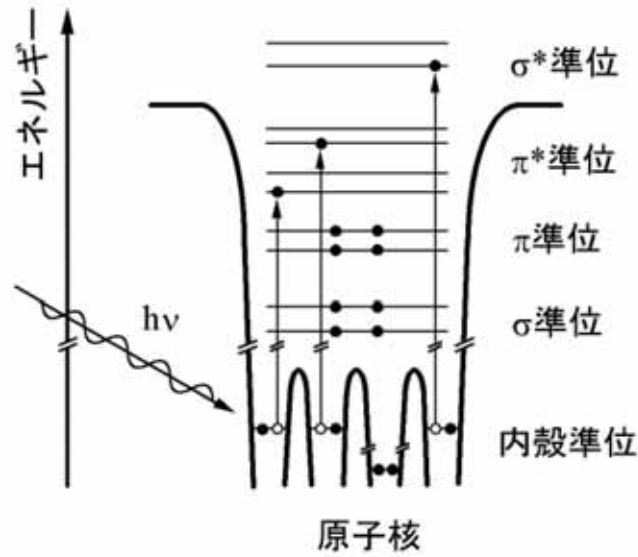


### 解析方法

- 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  
 (九州シンクロトロン光研究センター BL12)

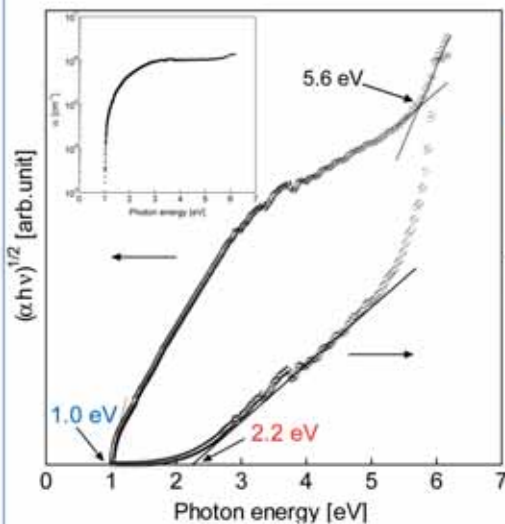


# NEXAFS



NEXAFSは結晶サイズや $sp^2$ と $sp^3$ 結合の有効断面積差の影響を受けないために、カーボンの構造分析を行う上で極めて有用である。

# 光吸収スペクトル



吸収係数  $\alpha = 10^6 \text{ cm}^{-1}$  (3~5.5 eV)  
 → ダイヤモンドの約 $10^4$ 倍

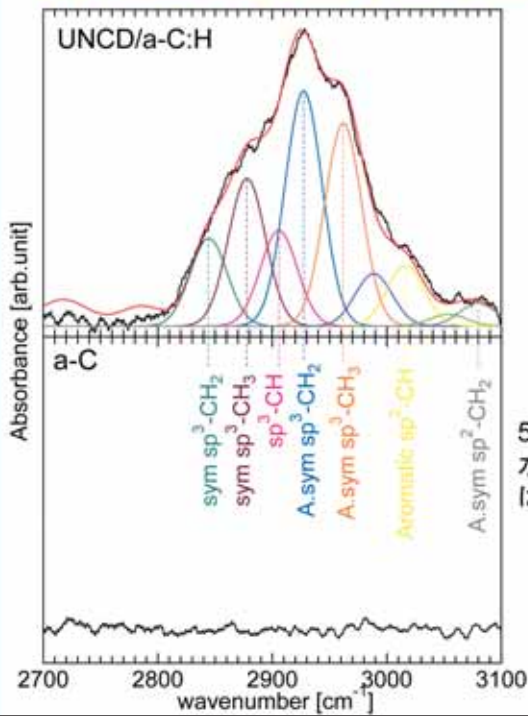
間接遷移バンドギャップ  $E_{ig} = 1.0 \text{ eV}$   
 $sp^3/sp^2$ 結合をもつa-Cはその比率により  
 0~3.0 eVの間接遷移バンドギャップを持つ

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~

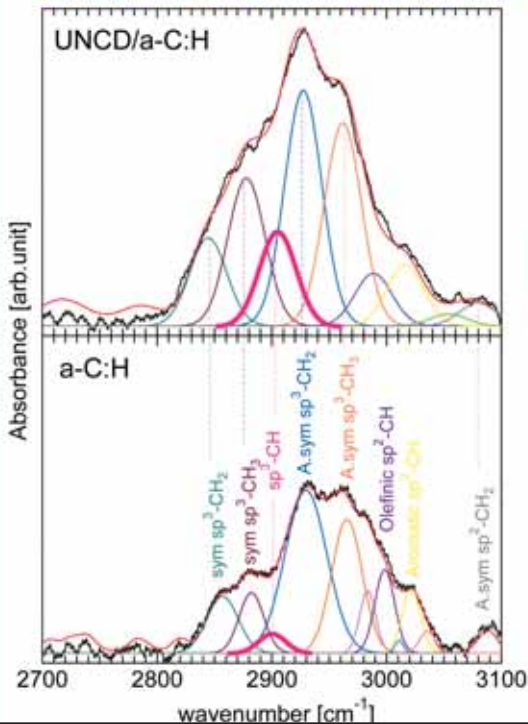


2850~3050 [cm<sup>-1</sup>]  
C-H伸縮振動を観測

粒界、a-C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~



sp<sup>3</sup>-CH結合の割合

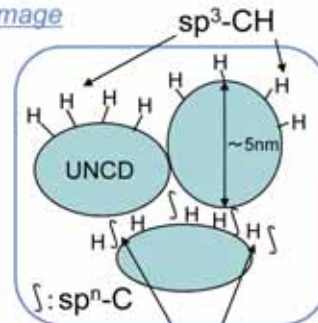
UNCD/a-C膜 > DLC膜

起源として

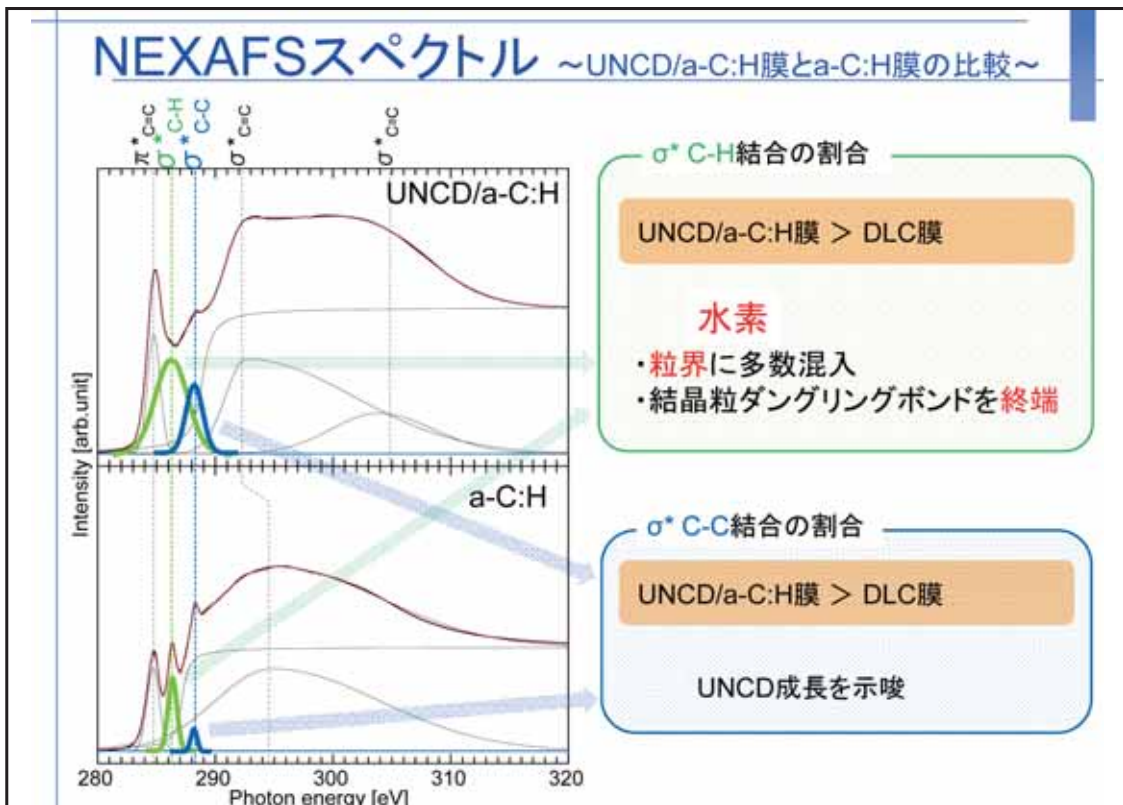
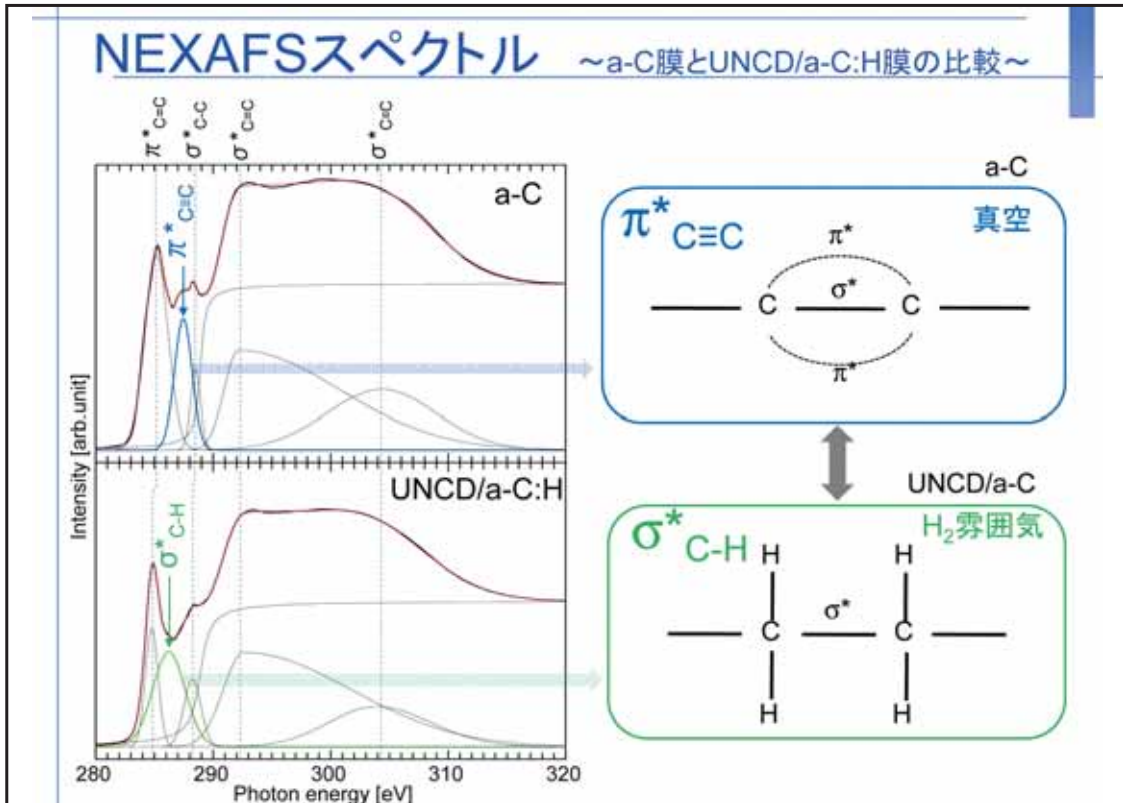
水素

UNCD/a-C間の粒界  
結晶粒ダングリングボンドの終端

Image



Mixed sp<sup>n</sup>-CH<sub>n</sub> (n=1~3)



## まとめ

### 光吸収スペクトル

光吸収係数  $\alpha = 10^6$  [cm<sup>-1</sup>] (ダイヤモンドの約10<sup>4</sup>倍)

間接遷移バンドギャップ 1.0 eV (a-C)  
5.6 eV (UNCD)

直接遷移バンドギャップ 2.2 eV (UNCD/a-C間の粒界)

### 赤外吸収スペクトル・NEXAFSスペクトル

#### 水素

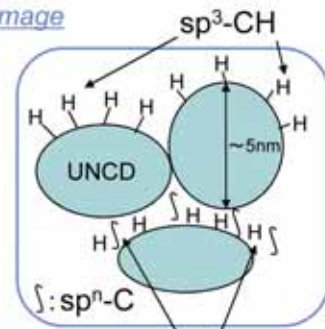
- ・粒界に多数混入
- ・結晶粒ダングリングボンドを終端



直接遷移バンドギャップの出現などに影響

理論予測と定性的に一致

Image



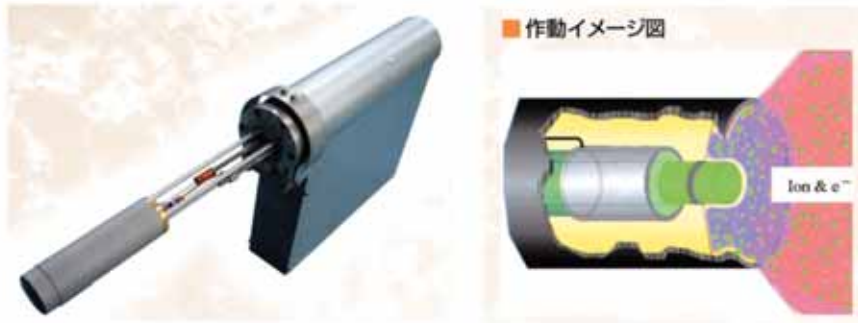
Mixed  $sp^n-CH_n$  (n=1~3)

## アークプラズマ銃により作製したUNCD/a-C膜

### 膜構造と硬度



## アーク蒸着法とは



### ■ 特長

- 超高真空中で動作可能  
プロセスガスは不要です。  
作動中にもチャンバが暖まりません。
- 冷却不要  
電気以外のユーティリティは不要です。
- 操作は簡単  
初期設定以外はボタンを押すだけです。
- 1nmの膜厚制御  
極薄膜・多層膜の作製に最適です。

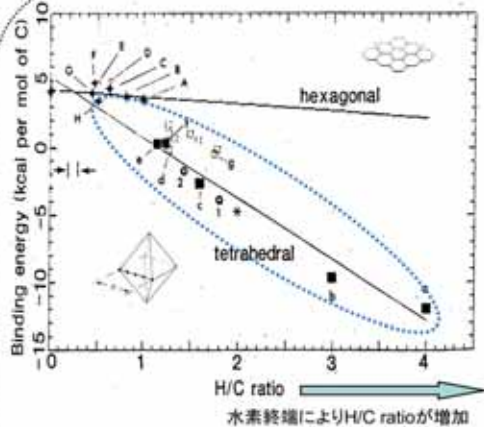
- ・ 帯電粒子による高エネルギー粒子付着  
→ 高付着強度、低温成長、非平衡相成長
- ・ パルス毎の堆積による詳細な膜成長制御  
→ 超格子、ナノチューブ下地膜
- ・ ターゲットからの組成ずれが少ない  
→ 合金・化合物に適する

## 背景①

### 非平衡・高温中で作製されるa-C膜と従来のDLCとの比較

	水素化アモルファス カーボン DLC(a-C:H)	水素フリーアモルファス カーボン a-C	UNCD /a-C:H
作製法	CVD	CVD,AIP	PLD,同軸型アーク (本研究)
形態	非晶質	非晶質	微結晶 / 非晶質
異種基板への成長	容易 ◎	容易 ◎	可能 ○
温度安定性	300°Cより 変質	400°Cより 変質	少なくとも550°Cまで 安定
硬度(GPa)	10~14	15~27	10~25
膜の平滑性	◎	◎	◎

## 背景②

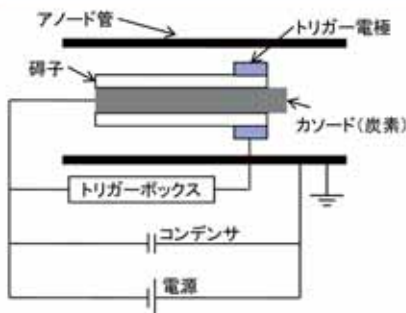


3 nm以下のカーボンクラスターはダングリングボンドをHで終端すれば,hexagonal(グラファイト)より,tetrahedral(ダイヤモンド)の方が安定

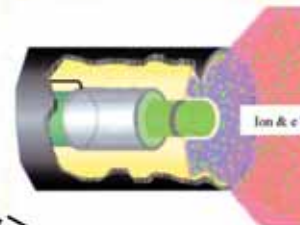
P. Badziag, W. S. Verwoerd, W. P. Ellis and N. R. Greiner,  
Nature 343 (1990) 244-245.

水素はDLCを軟化させることで知られているが,うまく利用すれば,tetrahedral構造リッチな,すなわち $sp^3$ 結合リッチな硬質膜を作製できる?

## 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

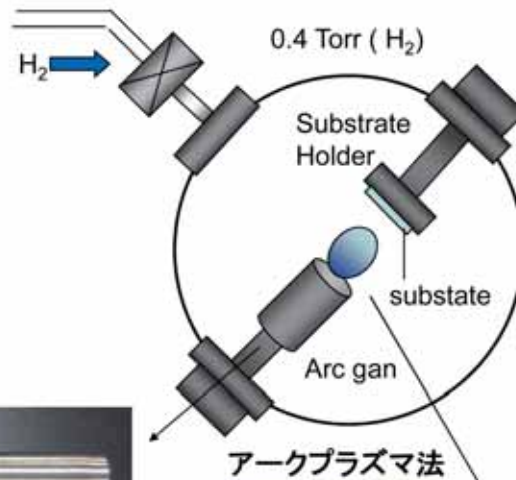
### 目的

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 °C
R.R	1 Hz or 5 Hz
Depo.time	1 min
Depo.speed	1.46 nm / pulse
Capacitance	720 μF
Voltage	100 V



## 評価方法

紫外可視近赤外分光測定  
 フーリエ変換赤外分光測定(FTIR)  
 NEXAFSスペクトル測定  
 (@九州シンクロトン光研究センター BL12)



# 硬度

	過去の報告		今回作製したサンプル		
	DLC:H	a-C	Vac. (5Hz)	1 Hz (H <sub>2</sub> 雰囲気)	5 Hz (H <sub>2</sub> 雰囲気)
	Hardness (GPa)	14	27	21	10
Modulus (Gpa)	111	210	190	94	180
H / M	0.126	0.128	0.111	0.106	0.139

## 従来のDLC

・一般にH<sub>2</sub>が膜中に入ると膜の硬度は低下  
 ↓  
 硬度  
 a-C > DLC:H  
 (水素フリー)

## 今回作製したサンプル

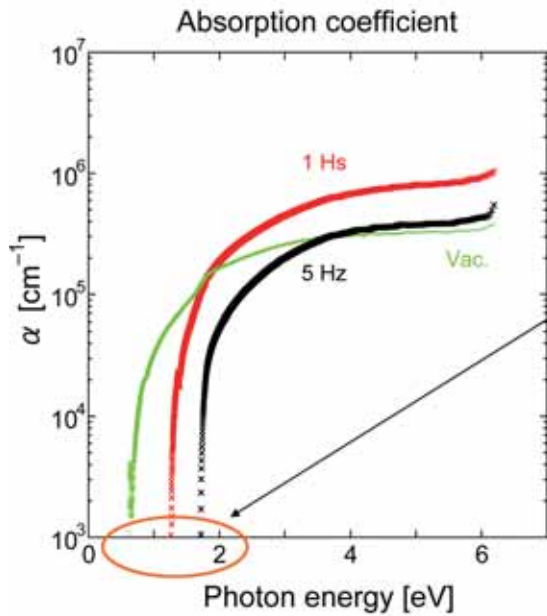
硬度  
 Vac. < 5 Hz  
 (水素フリー) (H<sub>2</sub>雰囲気)  
 tetrahedral構造の増加によるものと考えられる

$$\frac{H}{M} \propto \text{耐摩耗性}$$

H: Hardness  
 M: Modulus



## 紫外可視近赤外分光測定



参考文献より

バンドギャップ  $\propto$   $sp^3$ 比

(A.C.Ferrari etc. Phys.Rev.B 61 (2000)14095)

※ $sp^3$ 比  $\propto$  硬度

バンドギャップ

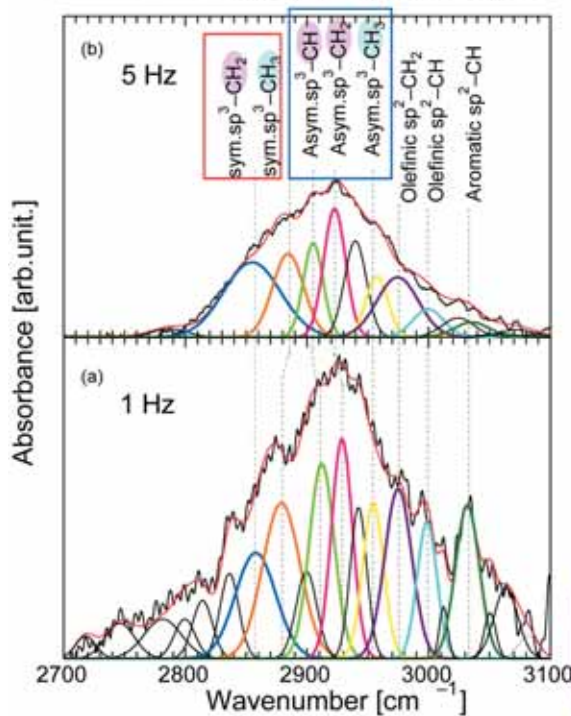
Vac. < 1 Hz < 5 Hz

※5 Hzのとき硬度最大

結論

・5 Hzのとき $sp^3$ 比が最大  
(硬度とうまく対応)

## フーリエ変換赤外分光測定(FTIR)



参考文献より

・  $\frac{(\text{CH}_2 + \text{CH})sp^3}{(\text{CH}_3)sp^3}$  に硬さは比例

・  $H_2$ の量により $(C-\sigma^*)sp^3$ の割合は変動  
※ $H_2$ 量が過剰のとき $(C-\sigma^*)sp^3$ は減少

・  $H_2$ の量が過剰になると、結合はより polymeric

(A.C.Ferrari etc. Phys.Rev.B 61 (2000)14095)

分析結果

・ 5 Hz膜は $(\text{CH}_3)sp^3$ のピーク比小さい

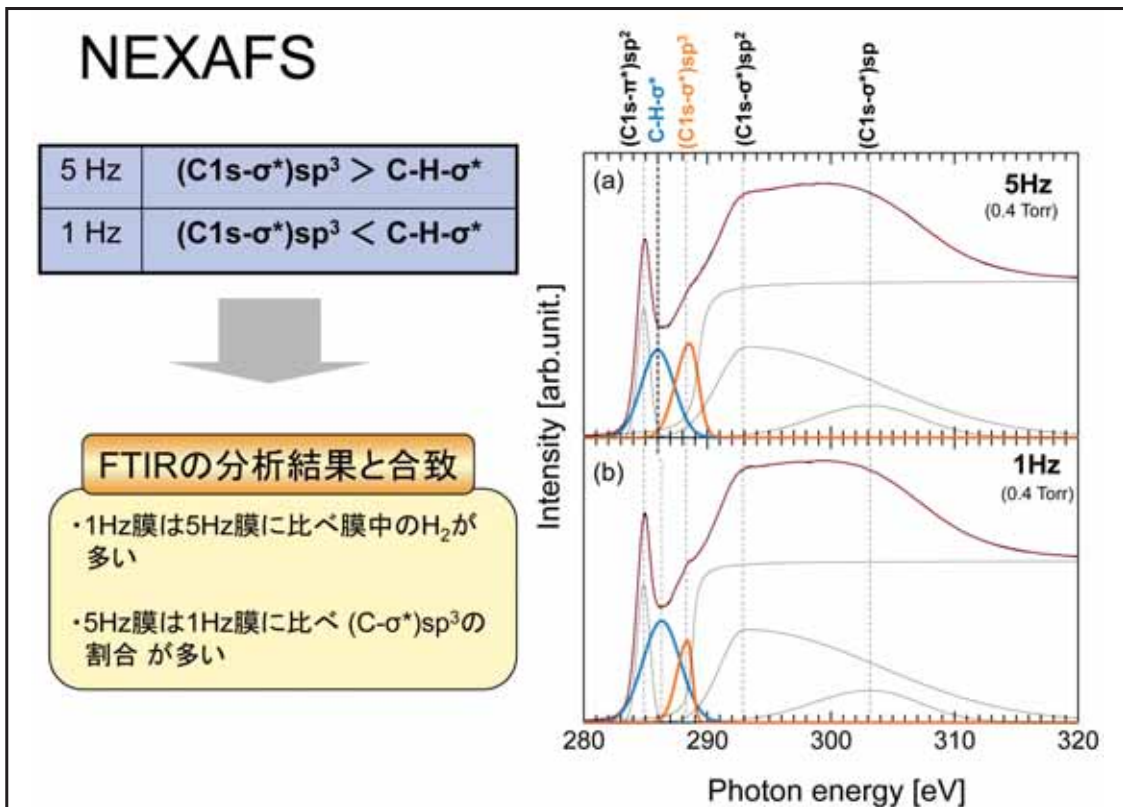
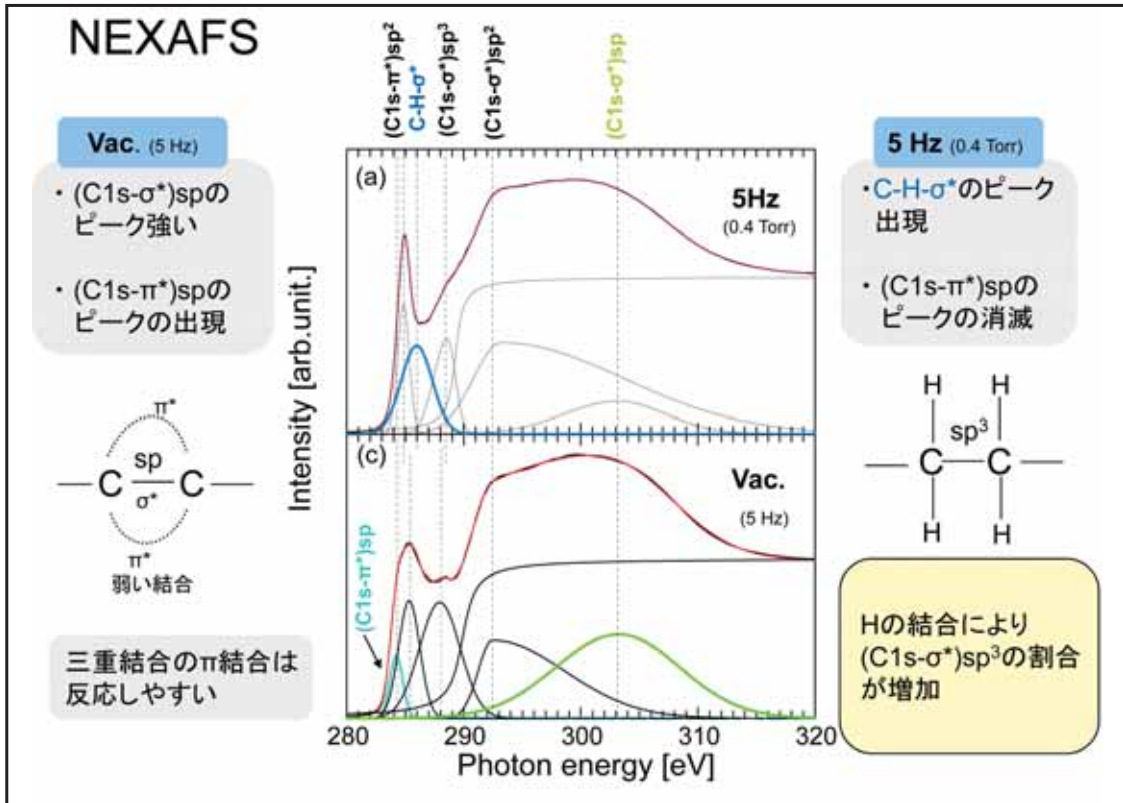
・ 1 Hzは5 Hzに比べ、結合がより polymeric

結論

・ 1 Hz・・・膜中の polymeric 成分の増加

・ 5 Hz・・・1 Hz膜より $(C-\sigma^*)sp^3$ の割合増加





## まとめ

- 同軸型アークプラズマガンにより高硬度なa-C:H(UNCDの存在は調査中)膜を作製できた
- 水素化による硬質化の原因

1) 水素化により軟化の原因である三重結合(sp- $\pi$ )が強固な $\sigma^*$ sp<sup>3</sup>に変化



2) 適量のHの含有で(C1s- $\sigma^*$ )sp<sup>3</sup>が増加  
※Hが多すぎると軟弱なpolymeric構造となる

(from FTIR, NEXAFS)