

(様式第4号)

**実施課題名** 超ナノ微結晶ダイヤモンド薄膜の構造解析  
**English** Structural analysis of Ultrananocrystalline diamond

**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  
**English** Kyushu University

## 1. 概要

X線吸収端近傍微細構造(XANES)測定およびX線回折(XRD)測定を、超ナノ微結晶ダイヤモンド(UNCD)/アモルファスカーボン(*a*-C)膜、室温で水素雰囲気中で成長させたダイヤモンド状炭素(DLC)、高温で水素フリーで成長させた *a*-C 膜に対して行った。UNCD/*a*-C 膜の XANES スペクトルでは(C-H) $\sigma^*$ のピークが強かつ大面積で観測され、特徴的であった。これは UNCDs 界面のダングリングボンドを H が終端した際に形成される C-H 結合に起因すると考えられる。XRD 回折では UNCDs からのピークは感度不足のため観測されなかった。

### (English)

The X-ray absorption near-edge structure (XANES) and the X-ray diffraction (XRD) measurements were conducted for ultrananocrystalline diamond (UNCD)/amorphous carbon (*a*-C) films deposited at a substrate temperature of 550°C in 0.4 Torr hydrogen, diamond-like carbon (DLC) films deposited at room temperature in 0.4 Torr hydrogen, and *a*-C films deposited at the substrate temperature of 550°C in vacuum. The XANES spectrum of the UNCD/*a*-C showed an intense and wide (C-H) $\sigma^*$  peak. This might be because of the C-H formation in which a large number of dangling bonds in the grain boundaries between UNCDs are terminated with atomic hydrogen. In the XRD measurement, no peaks were observed due to insufficiency of sensitivity.

## 2. 背景と研究目的：

ダイヤモンド状炭素 (DLC) は Si やガラスなどの異種基板上に容易に成長可能であり、極めて滑らかな膜表面を有する膜を堆積可能である。硬度、バンドギャップ、透過性は  $sp^3/sp^2$  比が高いほど、ダイヤモンドに近づく。短所としては、非平衡相であるために温度安定性が悪く、300°C から変質が始まる事が挙げられる。多結晶・単結晶ダイヤモンドは極めて優れた特性を有するが異種基板への成長自体が困難である。多結晶ダイヤモンド膜は、スクラッチング処理や基板種の選定で成長可能であるが、膜表面はダイヤモンドの無配向に並んだファセット面により凸凹となってしまう。それに対して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もつ[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 の周りをアモルファスカーボン(*a*-C)が取り巻く構造をとるので UNCD/*a*-C と以降呼ぶことにする。

UNCD/*a*-C 膜は、現在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) しかない。非破壊で簡便な同定法が、特に工業的応用の視点から、切望されている。今回、非破壊な同定法として高輝度光を用いた X線吸収端近傍微細構造(XANES)測定および X線回折 (XRD) を行い、それらの同定法としての可能性を調べた。

## 3. 実験内容：

15 mm×15 mm×0.5 mm の Si あるいは石英基板上に、レーザーアブレーション法あるいは同軸型アークプラズマ銃を用いて、膜厚 100 nm～2  $\mu$ m の UNCD/*a*-C (基板温度 550°C, 水素雰囲気中)、DLC (基板温度 室温, 水素雰囲気中)、*a*-C (基板温度 550°C, 真空中) 膜を堆積した。

XANES 測定では、C の吸収端付近 280-320 eV を測定範囲とし、測定されたスペクトルをピー

ク分離して解析を行った[3].

XRD 測定は, grazing incidence 法による, デテクターを用いた検出方法(2 $\theta$ 法)と, 蛍光板を設置させて長時間露光させる方法の 2 通りで行った.

#### 4. 結果, および, 考察:

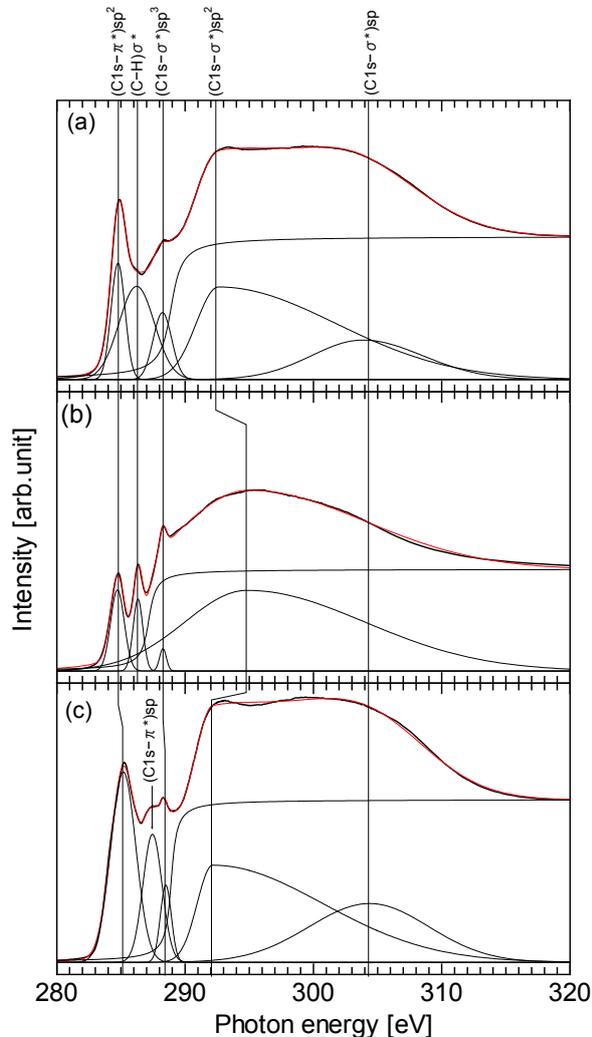


Fig. 1 XANES spectra of (a) the UNCD/a-C film deposited at a substrate temperature of 550°C in 0.4 Torr hydrogen, (b) the DLC film deposited at room temperature in 0.4 Torr hydrogen, and (c) a-C film deposited at the substrate temperature of 550°C in vacuum.

Figure 1 に UNCD/a-C, DLC, a-C の典型的な XANES スペクトルを示す. 水素化されていない a-C では(C1s- $\pi^*$ )sp ピークが観測されるのに対して, 水素化膜では(C-H) $\sigma^*$ が観測された. 水素フリーの a-C 膜では sp 結合が内在して膜の硬度を損ねていることが予想される. UNCD/a-C 膜では(C-H) $\sigma^*$ のピークが強かつ大面積で観測されるのが特徴的である. これは, UNCDs 界面のダングリングボンドが H により終端されるこ

とによって形成される C-H 結合が含まれることに起因すると考えられる.

XRD 測定では, UNCDs からの, すなわちダイヤモンドの回折線は観測されなかった. TEM の ED では確認しており, 感度がまだ不十分であるといえる.

#### 5. 今後の課題:

UNCD/a-C では, XANES 測定により(C-H) $\sigma^*$ のピークが強かつ大面積で観測されることが明らかとなり, UNCD 生成の有無を判断する一つの指標となる. 結合状態を判断するのに定量性のある X 線光電子分光 (XPS) でも測定も行い, 膜構造を総合的に判断していく必要がある.

XRD 測定では, 回折ピークが全く観測されず, 明らかに感度が足りないことがわかった. 試料を薄膜から粉末に変えることで大幅な感度の向上が期待できるので, 次回はその方法で再挑戦したい.

#### 6. 論文発表状況・特許状況

以下の学会発表を行う予定であり, XANES の結果を用いた論文を執筆中である.

“アークプラズマ銃による硬質カーボン膜の作製”

中川 優, 永野 彰, 吉武 剛, 板倉 賢, 桑野 範之, 原 武嗣, 大谷亮太, 瀬戸山寛之, 小林英一, 山口広一, 阿川義昭, 永山邦仁

平成 19 年応用物理学会九州支部学術講演会, 2006 年 12 月 1-2 日, 九州工業大学.

#### 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.
- 3 Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Series in Surface Science Vol. 25 (Springer-Verlag, New York, 1992).

#### 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.