

# 学位申請論文

マイクロ波液中プラズマ CVD 法を用いた  
ダイヤモンド合成に関する研究

2019 年 3 月

湯浅・近藤研究室

原田 洋平

## 目次

### 第 1 章 序論

1.1. 緒言	1
1.2. ダイヤモンドの分類と不純物	1
1.3. ダイヤモンドの優れた特性と応用	3
1.4. ダイヤモンドの合成手法	7
1.4.1. 高温高圧法	
1.4.2. 爆轟法	
1.4.3. 化学気相成長法	
1.5. マイクロ波液中プラズマ CVD 法	14
1.6. 本研究の意義と目的	21
1.7. 本論文の構成	21
1.8. 引用文献	23

### 第 2 章 マイクロ波液中プラズマ CVD 法によるダイヤモンドの合成と表面形態

2.1. 緒言	26
2.2. ダイヤモンドの結晶形状の指標	28
2.3. 実験	30

2.4.ダイヤモンドの結晶形態制御	33
2.5. ダイヤモンドの高速成長と形態の制御性に関するまとめ	39
2.6. 引用文献	40

### 第3章ホウ素ドーパダイヤモンドの合成と高速成長メカニズム

3.1.緒言	41
3.2. 実験	42
3.3.BDD の合成と電気化学特性の評価	44
3.4.BDD の成膜速度	48
3.5.高速成長における水の影響	49
3.6.ホウ素ドーパダイヤモンドの合成と高速成長メカニズムまとめ	55
3.7 引用文献	56

第 4 章原料溶液がダイヤモンドの成長速度に及ぼす影響	
4.1. 緒言	58
4.2. CVD 法における原料の影響	58
4.3. 実験	64
4.4. 成膜速度の原料依存性	66
4.5. 原料溶媒の影響に関するまとめ	70
4.6. 引用文献	71
第 5 章 総括	73
第 6 章 論文リスト	75
謝辞	76

## 第 1 章 序論

### 1.1. 緒言

古くよりダイヤモンドは様々な優れた性質から人々を魅了してきた。紀元前 2 世紀にはダイヤモンドが彫刻用の工具として使用されていたと言われており、14 世紀にインドでダイヤモンドのカット技術が確立されると、高い透明性と屈折率、そして極めて強靱な性質から宝石として重用されるようになった[1-1]。しかし、天然のダイヤモンドが形成される温度圧力条件となるのは地中約 120 km 以深であり、人類による掘削可能深度をはるかに超えることから、火山活動をはじめとする地球のテクトニクスによって地表にもたらされたものを利用する他なく[1-2]、限られた地域からのみ産出する極めて希少な物質であった。しかし、1798 年にスコットランドのテナントによってダイヤモンドが炭素のみで構成されることが実証されてからは、ダイヤモンドの合成に関する研究が活発に行われるようになる[1-3]。そして、1955 年ゼネラル・エレクトリック社によってダイヤモンド合成の報告がなされて以来、ダイヤモンドの生産が盛んに行われる様になり、ダイヤモンドは様々な材料の加工に広く使用されるようになった[1-4]。ダイヤモンドの主たる生産国である中国における年間生産量は、1990 年においては 1 億カラット(20 トン)であったが、2015 年には 150 億カラット(3000 トン)に達しており[1-5]、今後も工業用ダイヤモンドの需要は伸び続けると予測される。そして、ダイヤモンドの硬度以外の優れた特性を活かし、幅広い応用が期待されている。

### 1.2. ダイヤモンドの分類と不純物

ダイヤモンドは結晶中の不純物によって分類される[1-3]。図 1-1 に代表的なダイヤモンド中の不純物の模式図を示す。天然ダイヤモンドの 98%は Ia 型に分類され、不純物として  $10^3$  ppm オーダーの凝集窒素を含み、無色～黄色を呈する。さらに、凝集窒素の配列によって IaA 型(図 1-1 A)と IaB 型(図 1-1 B)に細分される。Ib 型は  $10^2$  ppm オーダーの孤立置換型の窒素不純物(図 1-1 C)を含んでおり、窒素に起因する可視吸収によって図 1-1 に示すように黄色を呈する。一般的に高温高压法で合成されたダイヤモンドは Ib 型に分類される。IIa 型は窒素不純物濃度が極めて少なく、無色である。IIb 型はホウ素不純物を含むダイヤモンドであり、青色を呈する。光学的性質だけではなく、その他の性質も、不純物の量や配列に依存することから、応用に向けては不純物の制御が重要となる。

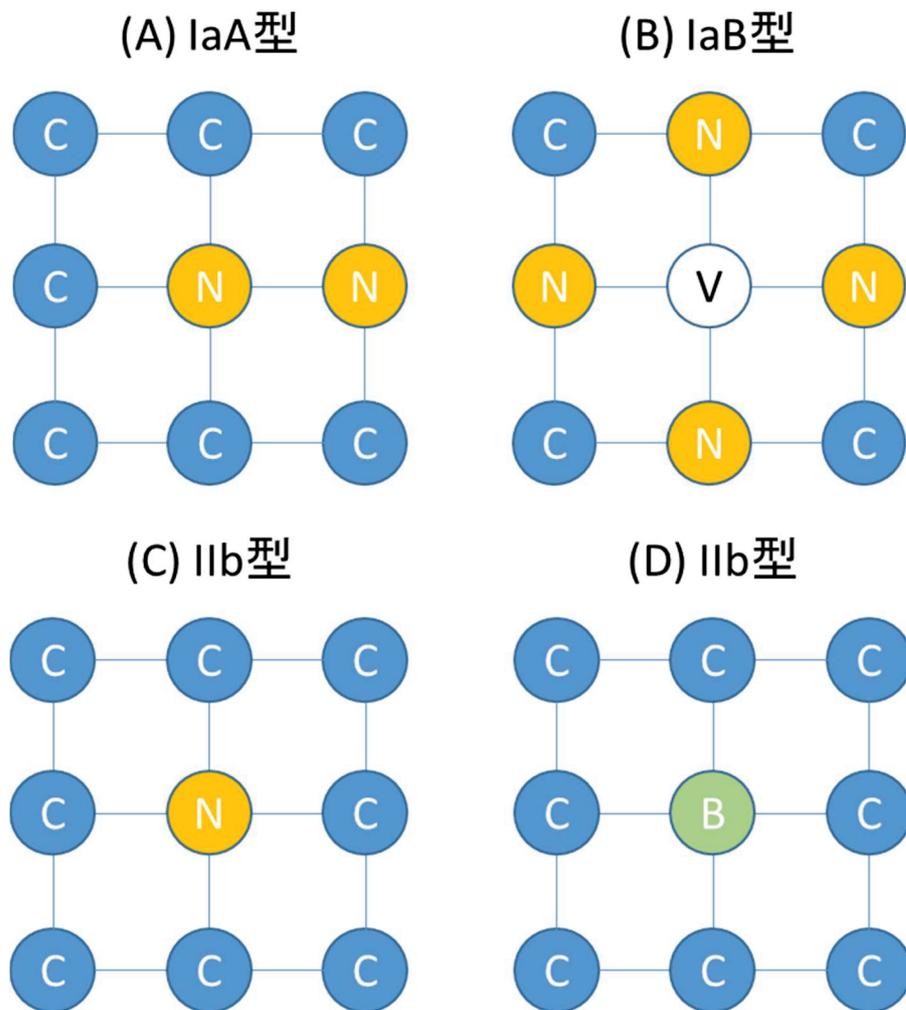


図 1-1 代表的なダイヤモンドの分類と結晶中の不純物

(A) IaA 型 (B) IaB 型 (C) Ib 型 (D) IIb 型

C: 炭素、N: 窒素、B: ホウ素、V: 空孔

### 1.3.ダイヤモンドの優れた特性と応用

ダイヤモンドは天然物質中で最高硬度を示し、高い耐摩耗性を持つことは一般に広く知られている。そのため、工具、触針、硬度測定用圧子、レコード針等の高い耐摩耗性が求められる分野で広く用いられている。ダイヤモンドの硬度や耐摩耗性は結晶面、結晶方位、不純物、欠陥等に依存する。Sumiya らは、窒素含有量の異なる Ib 型、IIa 型のダイヤモンドのヌープ硬度を評価している[1-6]。その結果、(100)面 <100>方向の測定において、窒素含有量の少ない IIa 型の方が孤立置換型の窒素を数百 ppm 含む Ib 型に比べて高いヌープ硬度を示す傾向にあることを明らかにしている(図 1-2)。さらに、<100>方向から徐々に<110>方向へと測定方向を変えたときに、孤立置換型の窒素を含む Ib 型では<100>方向から<110>方向へかけてヌープ硬度の低下が見られるのに対し、IIa 型はヌープ硬度が向上し、<110>方向においては明瞭な圧痕が得られないほどの高硬度であると述べている。これらの結果は、不純物がダイヤモンドの硬度と異方性に影響を及ぼすことを示している。また、ダイヤモンドの異方的な耐摩耗性についても多くの研究がなされている。Wilks らは、ダイヤモンドの各面の耐摩耗性を異なる摺動方向で評価を行い、耐摩耗性は結晶方位と摺動方向に強く依存することを示している(表 1-1)[1-7]。

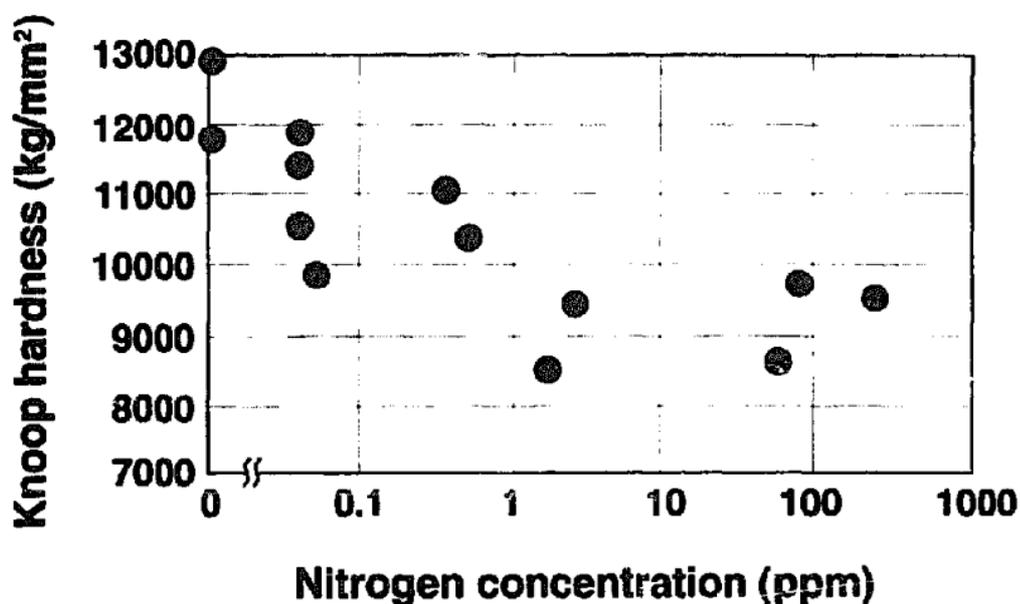


図 1-2 ダイヤモンドのヌープ硬度の窒素濃度依存性[1-6]

表 1-1 ダイヤモンドの異方的な摩耗量 [1-7]

(011)面<100>方向の摩耗量を 10 とした時の各面、各摺動方向の相対的な摩耗量

結晶面	(011)		(001)		(111)	
	<100>	<110>	<100>	<110>	<11 $\bar{2}$ >	< $\bar{1}12$ >
相対摩耗量	10	1.8	8.5	1.1	3.9	2.1

ダイヤモンドは通常、優れた絶縁性を示すが、ホウ素等の不純物をドーピングすることによって導電性を獲得する。ホウ素をドーピングしたホウ素ドーピングダイヤモンド(Boron-Doped Diamond: BDD)の導電性は、図 1-3 に示すようにダイヤモンドの導電性はホウ素濃度に強く依存しており、高濃度でホウ素をドーピングした場合には低温で超伝導性を示す[1-8~10]。図 1-4 に各種電極材料を用いた時の硫酸水溶液中でのサイクリックボルタモグラムを示す[1-11]。赤で示される BDD はグラッシーカーボンや金、白金といった他の電極材料に比べ水の酸化還元電位の差(電位窓)が広く、バックグラウンド電流が小さいことがわかる。広い電位で溶媒や指示電解質の分解等の酸化還元反応が起こらないことから、BDD は電解や高感度センサ用途の電極材料として極めて優れた特性を有しており、ダイヤモンド電極に関する研究が盛んに行われている[1-12~17]。

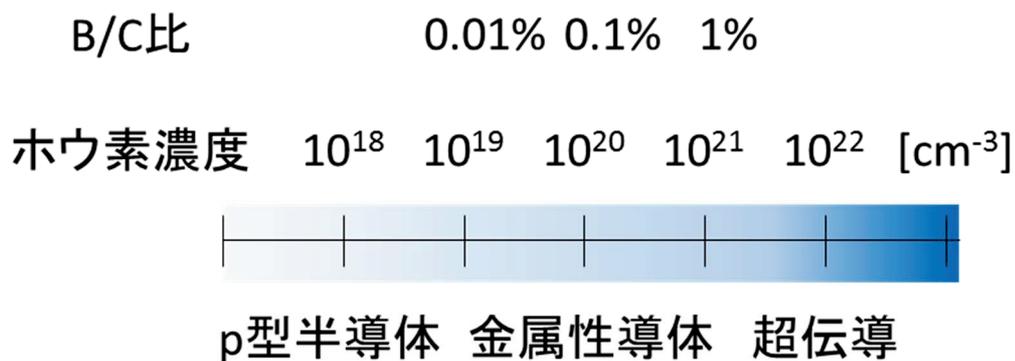


図 1-3 BDD の導電性のホウ素濃度依存性[1-8~10]

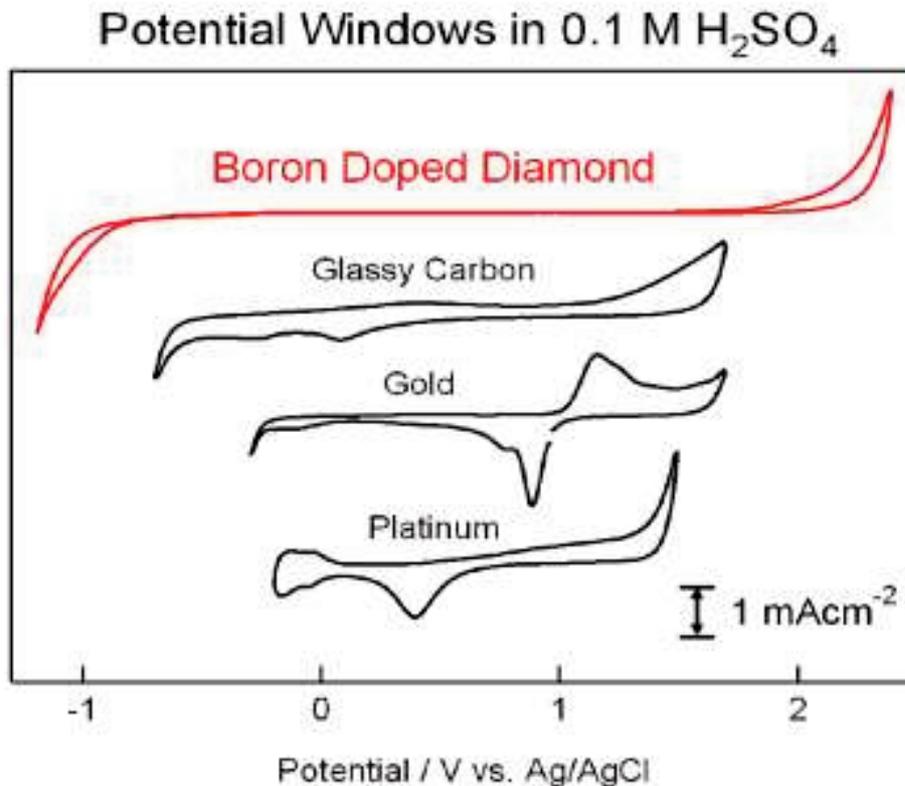


図 1-4 各種電極材料の電位窓[1-11]

さらに、ダイヤモンドは全物質中最大の熱伝導率を示すことが知られている。図 1-5 に各種放熱材料の熱伝導率を示す。ダイヤモンドの中では低い熱伝導率を示す多結晶であってもアルミニウムのおよそ 10 倍もの熱伝導率を示すことが知られている [1-18~19]。多結晶ダイヤモンドの熱伝導率は、結晶中の不純物量に強く依存し、結晶粒界に主に存在する sp<sup>2</sup> 炭素成分が少ないほど高い熱伝導率を示す(図 1-6) [1-18]。そのため、熱伝導を阻害する結晶粒界を持たない単結晶ダイヤモンドは更に高い熱伝導率を示す。さらに、<sup>12</sup>C を濃縮した単結晶ダイヤモンドの熱伝導率は、通常の単結晶ダイヤモンドよりも 1.5 倍も高い値を示すことが報告されている[1-19]。したがって、放熱材料としてダイヤモンドを扱う場合には結晶中の sp<sup>2</sup> 炭素成分や同位体組成の制御が必要となる。

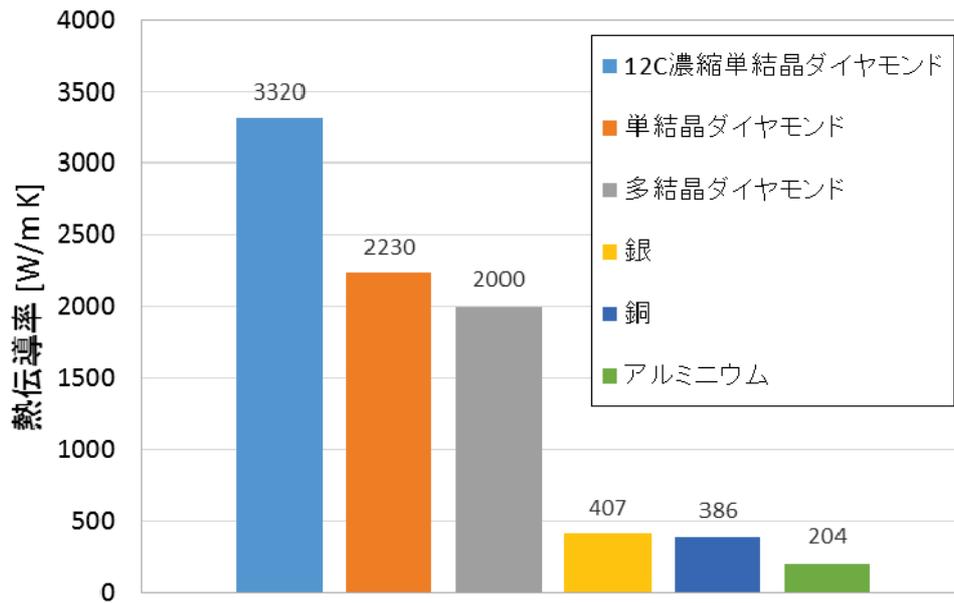


図 1-5 単結晶ダイヤモンド[1-19]、多結晶ダイヤモンド[1-18] および金属材料[1-20]の熱伝導率

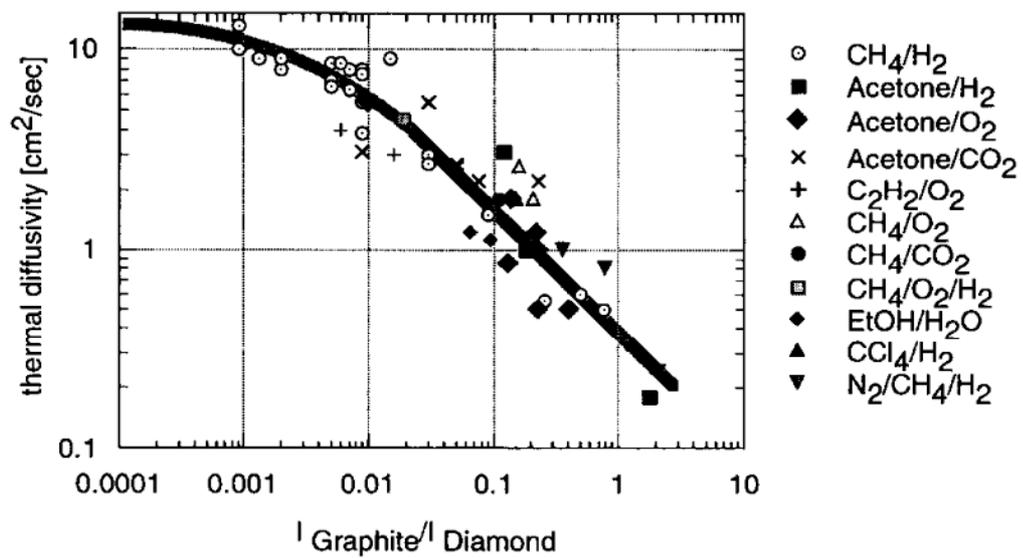


図 1-6 多結晶ダイヤモンドの熱拡散率の  $sp^2$  炭素比率依存性[1-18]

その他にも、透明性と高屈折率から光学部品や高出力 CO<sub>2</sub> レーザ窓として[1-21]、リンをドーピングすることで n 型半導体としての性質を示し[1-22~23]、広いバンドギャップを持つことから高耐圧デバイスや紫外発光ダイオードとして[1-24~25]、高い放射線耐性から原子炉内部のデバイスとしての応用が検討されている[1-26]。また、N-V センタと呼ばれる孤立置換型窒素と空孔のペアに起因する 575 nm の発光センタは、長いスピンコヒーレンス時間と室温で動作観測可能であることからダイヤモンドの発光中心は高感度磁気センサや量子コンピューティングの単一フォトン源としても期待されている[1-27]。

以上の様に、ダイヤモンドは硬度、耐摩耗性、導電性、化学的不活性、熱拡散性、光学特性、化学的安定性、放射線耐性等の多くの優れた特性を持っていることから、広い分野への応用が期待される物質である。そして、その特性は結晶中の不純物に強く依存する。従って、必要な特性を持つダイヤモンドを効率的に合成する手法が求められている。

#### 1.4. ダイヤモンドの合成手法

ダイヤモンドの合成は主に高温高压法、爆轟法、CVD 法の 3 手法に大別される。高温高压法および爆轟法はダイヤモンドの安定な温度圧力条件を満たすことで、sp<sup>2</sup> 炭素の相転移によってダイヤモンドの合成を実現している。一方で、CVD 法においては、ダイヤモンドが準安定な低圧力条件下でのガスによる化学反応を用いて合成が行われる。それぞれの手法について以下に詳しく述べる。

##### 1.4.1. 高温高压法

高温高压法は黒鉛質炭素を原料としたダイヤモンド合成手法であり、1955 年の世界で初めてのダイヤモンド合成もこの手法によってなされた。高温高压法には、黒鉛を超高温高压下で相転移させる直接変換法と金属触媒を利用する融剤法がある。

直接変換では十分な温度と圧力を黒鉛に与えることによって相転移を引き起こす手法だが、炭素は強固な結合を有することから原子の組み換えは容易には起こらない。そのため、直接変換に必要な圧力および温度はおよそ 13 GPa、1300 K 程度だとされている[1-28]。このような超高压条件を得るには、莫大なエネルギーが必要であることから、コスト面から直接変換法は工業的にあまり使用されていない[1-4]。

融剤法は炭素を溶解する鉄、ニッケル、コバルト等の金属を触媒として用いる手法で

あり直接変換に比べて低圧条件下(7 GPa)でダイヤモンド合成が可能であることから、工業的に広く利用される手法である[1-4]。高温高圧下において、触媒金属は溶融しグラファイトを溶解する。このとき、 $sp^2$ 炭素に対しては飽和状態であり、 $sp^3$ 炭素に対しては過飽和となることからダイヤモンドが析出する。金属への溶解によって原子の組み換えを引き起こすことによって、ダイヤモンドの合成が比較的低压力で可能になる。この手法で合成されたダイヤモンドには触媒金属が不純物としてダイヤモンド中に取り込まれることが知られている[1-29]。大気中の窒素もまた不純物として取り込まれ、窒素に由来する吸収によって黄色を呈するダイヤモンドとなる[1-30]。一方で、ホウ素ドーピングは難しく、高濃度でホウ素源を導入すると結晶は適切に成長しないことが報告されている[1-30]。以上の様に、高温高圧法では、不純物の制御が困難であることから、電極やデバイス用途のダイヤモンド合成には用いられていない。

#### 1.4.2. 爆轟法

爆轟法は爆薬を爆発させることによって、爆発によって生じる高温高圧環境下でダイヤモンドを形成する手法である。この時、爆薬を構成する分子がダイヤモンドの炭素源となる。この手法においては、高温高圧となる時間が極めて短いことから、粒径 4-5 nm の極めて小さなナノダイヤモンド粒子が得られることが知られている[1-31]。爆薬には、トリニトロトルエン(TNT)が使用されるが、TNT のみを用いた場合にはダイヤモンドの収率は3%に満たない。収率を向上させるためにRDXやHMXと呼ばれるより爆轟圧力の高い爆薬と混合して使用されている。爆轟法によるナノダイヤモンドは、後述するCVD法における核発生の促進[1-32]や高い屈折率からヘッドアップディスプレイなどへの応用へ向けた透明ディスプレイ[1-33]、そして化学的に極めて安定な性質と生体適合性の高さからドラッグデリバリーの基材として期待されている[1-34]。

### 1.4.3. 化学気相成長法

化学気相成長(Chemical Vapor Deposition: CVD)法は化学反応を伴った気相からの成長手法であり、メタンと水素の混合ガスを活性化させることでダイヤモンドの成長が可能である。CVD法の特徴は合成条件の精密な制御性にある。先述の高温高压法では、大気中の窒素や触媒として用いる金属が必ず混入する。また、天然のダイヤモンドの多くは、高温高压法によって合成されたダイヤモンドよりも遥かに多量の窒素を不純物として含んでいる。一方でCVD法では、真空チャンバーを用いて高純度ガスを原料としてダイヤモンドを成長させるため、不純物の極めて少ないダイヤモンドの合成が可能である。また、不純物を含む原料ガスを用いることで、ダイヤモンドに不純物をドーピングすることが出来る。そのため、導電性・半導体特性を制御する必要のある電極やデバイス用途のダイヤモンドの合成に用いられる。近年では、不純物ドーピングによる光学的特性を変化を利用して、宝飾用のカラーダイヤモンドの合成が盛んに行われている[1-35]。

ガスの活性化の手法によって多くのCVD法が存在するが、ダイヤモンドの合成に広く使用されるのはマイクロ波プラズマCVD (MPCVD)法と熱フィラメントCVD (HFCVD)法である。MPCVD法ではマイクロ波による気体分子の電子加速によって発生するプラズマによってガスを分解することで、ダイヤモンドの成長に関与する活性種を発生させている。HFCVDに比べて活性種を高密度に発生させることができるため、高い成長速度が得られる。一方で、プラズマの大きさはマイクロ波の波長に依存することから、均一なダイヤモンド膜が得られる領域は直径2-3インチに限られる。HFCVD法では2000°C以上に加熱されたフィラメントを用いてガスを分解する手法であり、十分な電力さえあれば、原理上合成面積に制約は無いが活性種の密度がMPCVD法に比べ低いことから、MPCVDには成膜速度で劣る。

CVD法によるダイヤモンド合成では、メタンと水素の混合ガスの分解と再結合によって、原子状水素や様々な炭化水素種が生成され、ダイヤモンドの成長に寄与していると考えられている[1-38]。代表的なガス中での分解・再結合反応を次に示す。

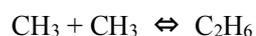
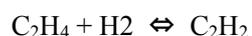
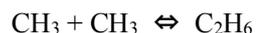
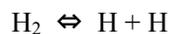


図1-8にMcMasterらによるプロセスガスの質量分析結果を示す。MPCVDおよびHFCVDどちらの手法においても原料ガスであるメタンおよび水素が分解され、原子状水素、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ などの活性種が生成されることを示している[1-36, 37]。

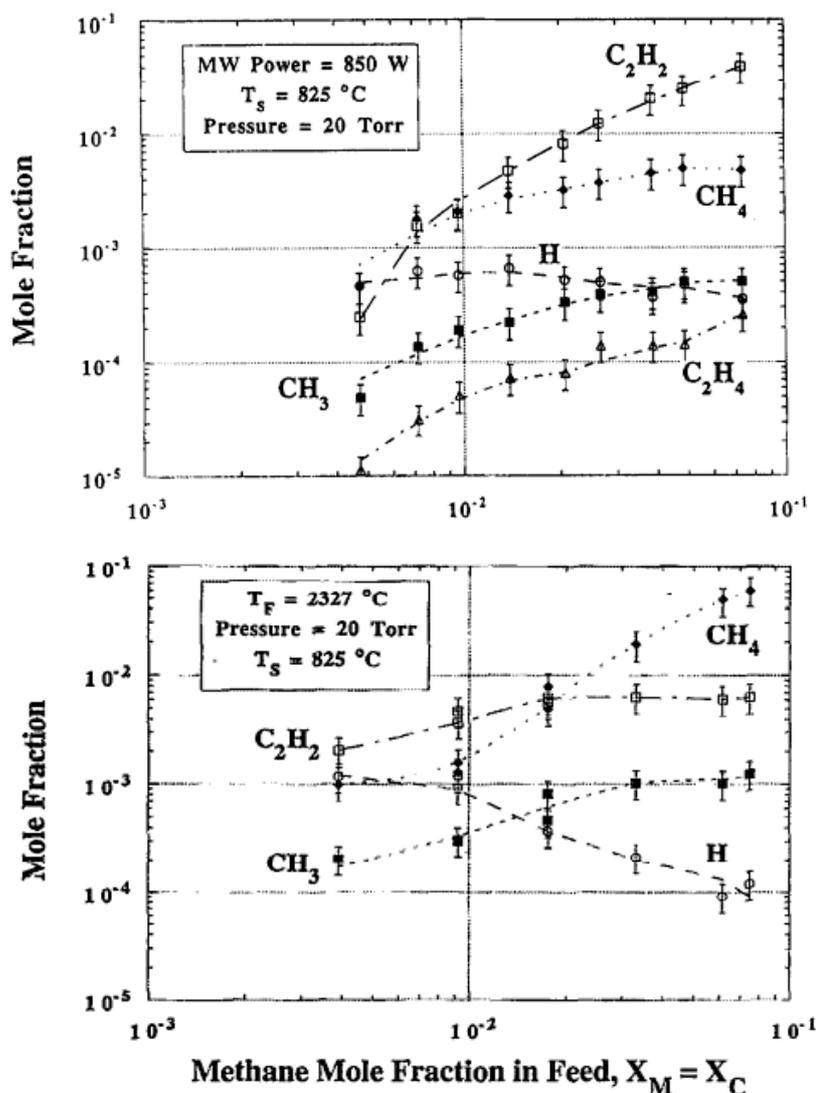


図 1-8 ガス中炭化水素種のモル分率(上段)MPCVD、(下段)HFCVD [1-36, 37]

CVD 法におけるダイヤモンドの成長はガス中のラジカルによって引き起こされる核発生・成長・エッチングの3現象から説明される[1-39]。生成された活性種が基板へ到達し、傷や基板に付着したダイヤモンド片が核として働く。そして、その核上へと炭素が堆積することによってダイヤモンドが成長する。このとき、ダイヤモンド( $\text{sp}^3$ 炭素)とグラファイト( $\text{sp}^2$ 炭素)の両方が堆積するが、原子状水素に代表されるエッチャントがグラファ

イト成分を選択的にエッチングすることでダイヤモンドが成長する。また、成長したダイヤモンド上に新たな核が形成される二次的な核発生も CVD プロセス中には起こる。エッチングによって核発生が抑制されることから、核発生とエッチングのバランスによって多結晶ダイヤモンド膜における一次粒子径が決定される。図 1-9 に示すように原料ガスのメタン濃度が高いほど二次的な核発生(および成長)が促進され、粒径が小さくなる傾向が見られる[1-40]。これは、高メタン濃度条件では図 1-8 に示すように炭素を含む活性種の割合が増加することに起因する。

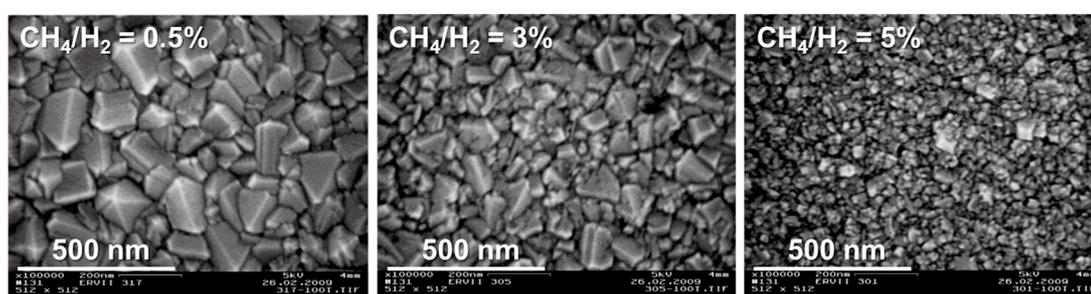


図 1-9 ダイヤモンドの結晶粒径のメタン濃度依存性 [1-40]

Harris は CVD 法によるダイヤモンドの成長を水素の引き抜きとメチルの付加を用いてモデル化している[1-41]。図 1-10 にダイヤモンド成長モデルの模式図をしめす。CVD 法によるダイヤモンドの成長においてダイヤモンド表面は水素で終端されている。始めに、ガス中の原子状水素による(i)表面水素の引き抜きが起こり、表面が活性化される。次に(ii)活性サイトにメチルが付加する。そして、(iii)近傍水素の引き抜きもしくは、(iv)メチル基の水素の引き抜きが起こった後に、もう一方の水素の引抜が生じることでダイヤモンド構造が形成されるとしている。このモデルに従うと、ダイヤモンドの成長速度は、ガス中の原子状水素濃度とメチルラジカル濃度に依存することになる。Harris らはこのモデルから、図 1-11 に示すようにダイヤモンドの成長速度と原子状水素およびメチルラジカル濃度が正相関すると論じている。従って、高効率に CVD ダイヤモンドを合成するためには、ダイヤモンドの成長に関わる活性種濃度を高めることが必要となる。

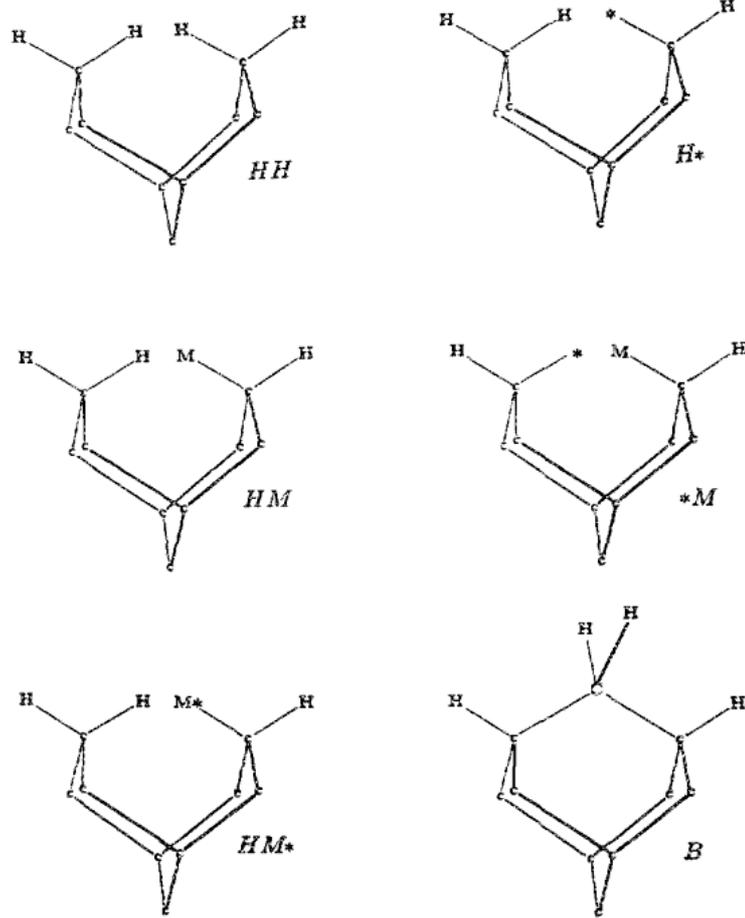


図 1-10 水素の引き抜きとメチルラジカルの付加によるダイヤモンド成長モデル[1-41]

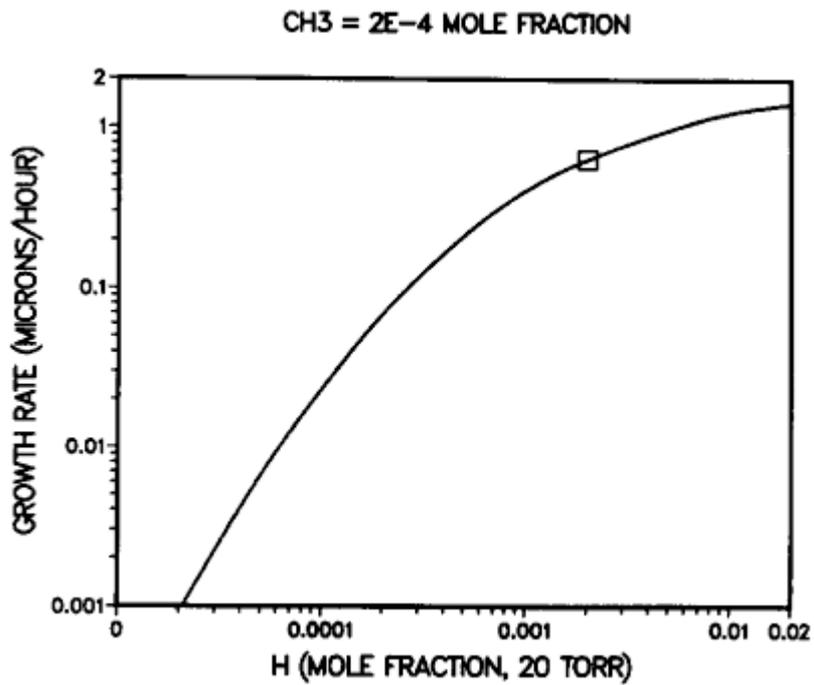
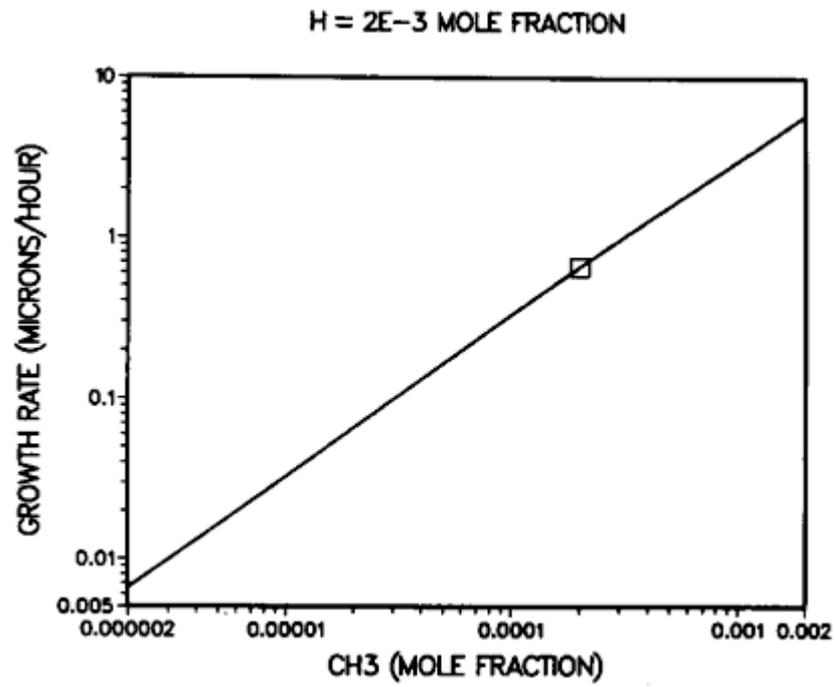


図 1-11 ダイヤモンドの成長速度とメチルラジカル濃度および原子状水素濃度依存性

[1-42]

### 1.5. マイクロ波液中プラズマ CVD 法

液体中でプラズマを発生させる液中プラズマ法は、金属ナノ粒子の合成や水の浄化などへの応用が検討されている[1-43~45]。Hattori らは図 1-12 に示す装置を用いて水中でのマイクロ波プラズマの発生における同軸電極設計について検討を行っている[1-46]。マイクロ波は進行方向に平行で偏波面に垂直な金属板の間では自由空間と同様に進行する。そして同軸管は平行平板を変形させ、丸めたものであるため、図 1-13 に示すように TEM モードと呼ばれる電磁界によってマイクロ波は伝送される[1-47]。文献では、同軸電極 (coaxial electrode) と呼称しているが、これは同軸管を用いてマイクロ波を反応器へ導入、照射する機構であることから、以降アンテナと記す。装置は主にマイクロ波発振器、導波管、アンテナ、反応器、ポンプから構成される。反応器内部には純水が入っており、圧力は 6 kPa に調整されている。マイクロ波は導波管を通り、同軸導波管変換により反応器下部に挿入されたアンテナを通じて反応器内部へと照射される。アンテナ模式図とアンテナ近傍の電界集中の計算結果を図 1-14 (a), (b) にそれぞれ示す。電界集中は 0, 8, 16 mm の異なる電極高さで計算が行われており、どの場合も電極先端に電界が集中することから、電極先端にマイクロ波プラズマが発生する。これが液中でのマイクロ波プラズマ発生過程である。

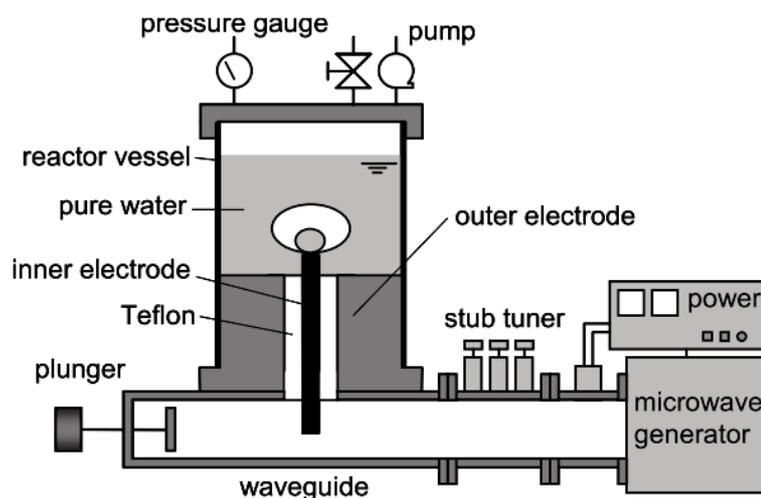


図 1-12 マイクロ波液中プラズマ装置模式図[1-46]

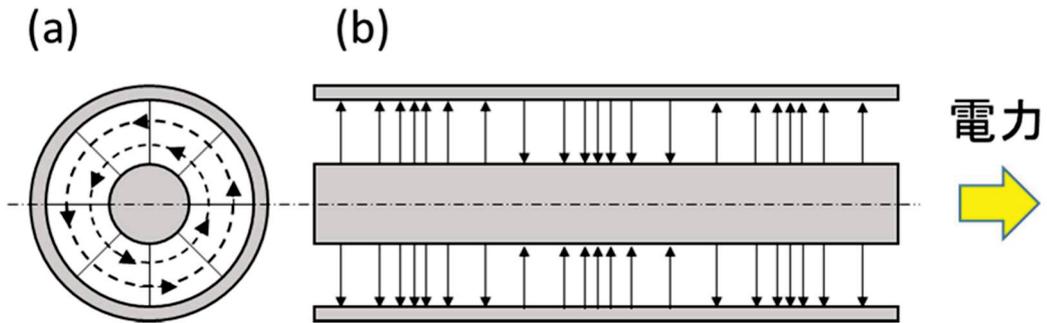


図 1-13 同軸管内でのマイクロ波による電磁界。実線:電界、破線:磁界  
(a)軸に垂直な断面と(b)軸に平行な断面 [1-47]

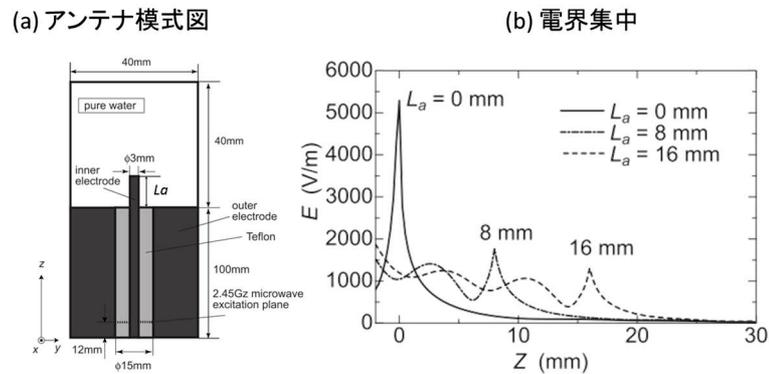


図 1-14 (a)アンテナ模式図 (b)アンテナ近傍の電界集中[1-46]

そして、この手法はアルコールを原料として用いることでダイヤモンドの合成が可能であることも報告されている[1-48~54]。マイクロ波液中プラズマ CVD 法によるダイヤモンド合成は、2008年に Toyota らによって初めて報告された[1-48]。図 1-14 にマイクロ波液中プラズマ CVD 装置の模式図を示す。Hattori らによる純水中でのマイクロ波液中プラズマ装置と同様に、マイクロ波発振器から照射された 2.45 GHz のマイクロ波は導波管、アンテナを通じてアルコールの入った反応器に導入される。そして、アンテナ先端への電界集中によってアルコール蒸気を分解したプラズマが発生する。このプラズマに基板が接触することによってダイヤモンドが成長する。Toyota らは、原料にメタノール (MeOH) とエタノール (EtOH) を体積比 9 : 1 の割合で混合した溶液を用いることで 100  $\mu$  m/h の高い成長速度を報告している。

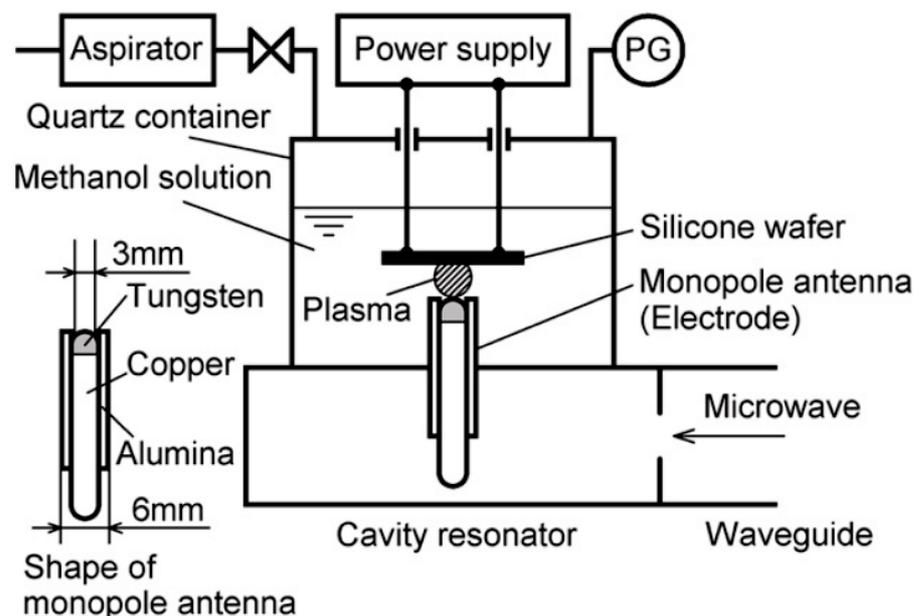
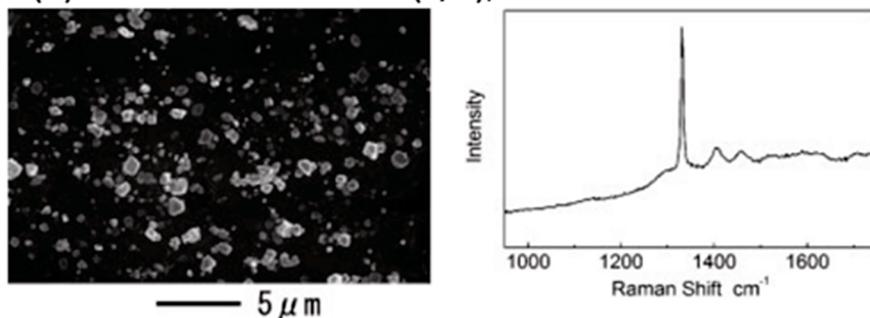


図 1-15 マイクロ波液中プラズマ CVD 装置模式図 [1-48]

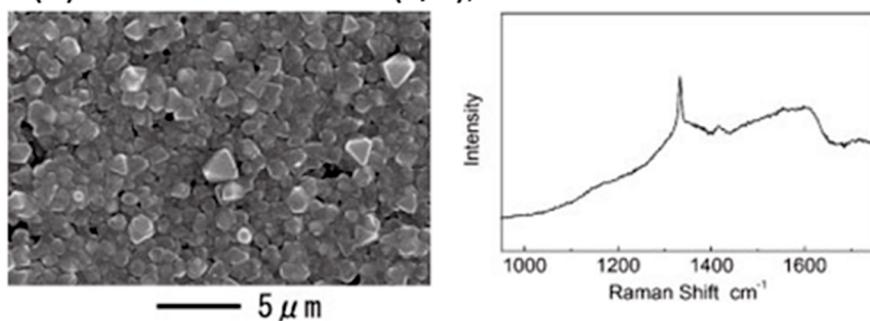
Takahashi らは、原料である MeOH と EtOH の混合比について検討を行っている[1-49] 図 1-16 異なる比率の MeOH および EtOH の混合溶液からの合成結果を示す。Takahashi らは、ダイヤモンドの成長が可能な溶液組成について Bachmann による C-H-O ダイアグラムを用いて説明している。Bachmann C-H-O ダイアグラムは、CVD 法によるダイヤモンド合成の原料を網羅的にまとめることで明らかになったダイヤモンドの成長可能な原料の C-H-O 組成を示したものである[1-55]。図 1-17 に Bachman C-H-O ダイアグラムを示す。Bachmann らは、左図の中央部に当たる網掛けの領域がダイヤモンドの成長する領域であり、上部に位置する炭素に富む領域では非ダイヤモンド炭素が成長し、炭素比率が酸素比率よりも小さい( $[C] < [O]$ )の領域では成長が起こらないとしている。左図点線部領域の拡大を図 1-17 右に示す。MeOH 単体は分子中の炭素と水素が 1 : 1 の割合で存在することから、ダイヤモンドの成長領域と成長の起こらない領域の境界に位置する。そのため、MeOH のみからの合成では、ダイヤモンドの核発生および成長が不足し、連続的なダイヤモンド膜は形成されなかった。MeOH に EtOH を添加することによって、MeOH:EtOH = 9:1 (v/v)の組成の時に明瞭な結晶面を持つ多結晶ダイヤモンド膜が 96  $\mu$  m/h の成膜速度で高速成長している。この組成はダイヤモンドの成長領域の中央部に位置する。さらに EtOH を添加量を増やした MeOH:EtOH = 7:3 (v/v)の溶液は、図 1-17 右図 (c)に位置し、ダイヤモンドの成長領域と非ダイヤモンドの成長領域との境界の組成であ

る。MeOH:EtOH = 9:1 の組成から成長させたダイヤモンドのような明瞭な結晶面見られず、ラマンスペクトル中のグラファイト成分を示す  $1580\text{ cm}^{-1}$  付近のピークの相対強度が増大している。これらの結果は EtOH の添加によって核発生及び成長が促進されることを示しており、従来のメタン/水素ガスを原料とする CVD 法におけるメタン濃度の増大と同様な傾向である。また、Takahashi らは合成圧力の最適化を行い、MeOH:EtOH = 9:1 の組成の混合溶液から  $80\text{ kPa}$  の圧力下においてマイクロ波液中プラズマ CVD 法を用いたダイヤモンド合成における最大の成膜速度  $192\text{ }\mu\text{m/h}$  を報告している。さらに、マイクロ波液中プラズマ CVD 法とメタンと水素の混合ガスを原料に用いた従来の MPCVD 法とを比較し、どちらの手法を用いた場合にも、単位体積のダイヤモンド合成に必要なエネルギーは変わらないことを示している(図 1-18)[1-50, 51]。従って、マイクロ波液中プラズマ CVD 法は高効率化することが出来れば、ガスを原料とする CVD 法よりもエネルギー効率の高い成長手法となり得ると考えられる。

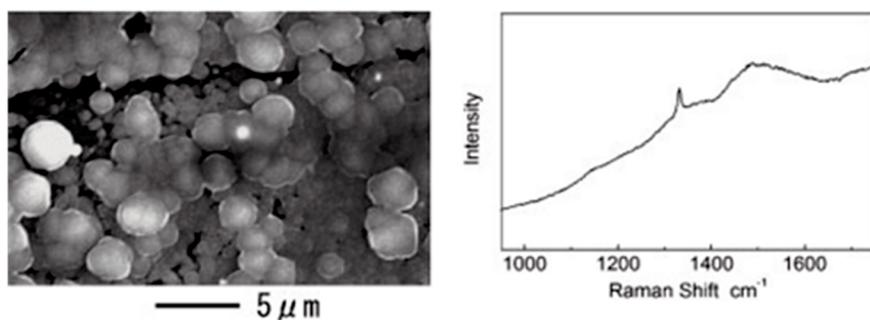
(a) MeOH:EtOH = 10:0 (v/v), 60 kPa



(b) MeOH:EtOH = 9:1 (v/v), 60 kPa



(c) MeOH:EtOH = 7:3 (v/v), 60 kPa



(d) MeOH:EtOH = 9:1 (v/v), 80 kPa

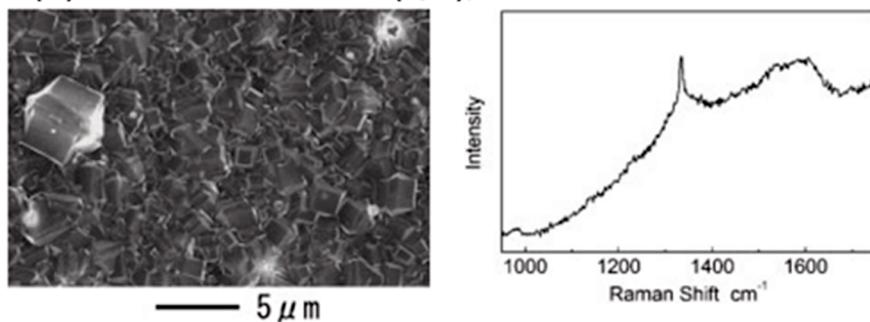


図 1-16 異なる条件で成長させたダイヤモンド (a) MeOH:EtOH = 10:0, 60 kPa, (b) MeOH:EtOH = 9:1, 60 kPa (c) MeOH:EtOH = 7:3, 60 kPa, (d) MeOH:EtOH = 9:1, 80 kPa

[1-49]

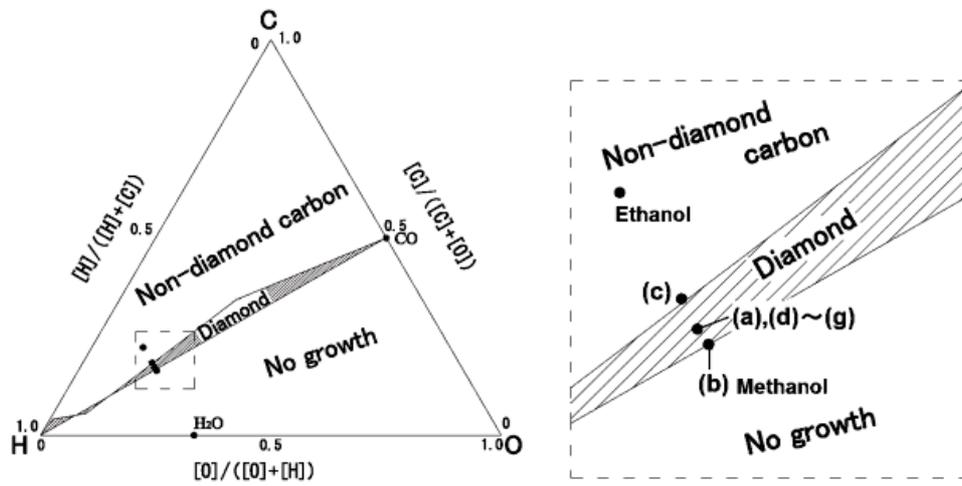


図 1-17 (左)Bachmann C-H-O ダイアグラムと(右)左図点線部拡大[1-49]

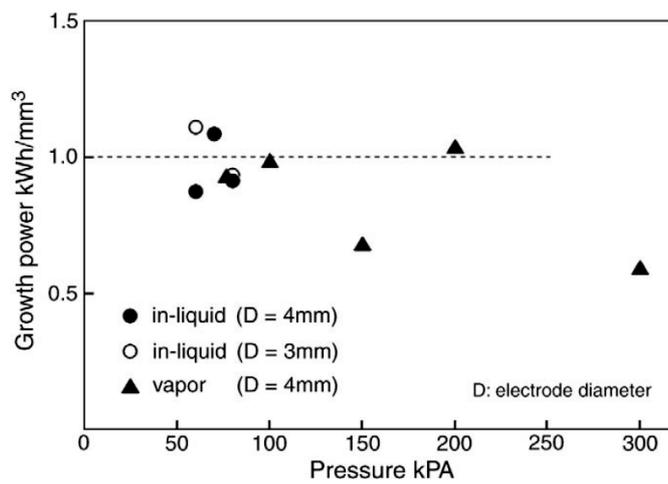


図 1-18 単位体積あたりのダイヤモンド合成に必要なエネルギー[1-51]

Toyota らはプラズマ中でのアルコールの反応経路について検討を行っており、マイクロ波液中プラズマ CVD 法によってダイヤモンドが成長可能な溶液の組成を Bachmann C-H-O ダイアグラムに新たに定義している[1-51]。プラズマ中での熱力学的安定性から、分解されたアルコール混合溶液中の全ての酸素が CO へ変換され、残りの水素と炭素の比率 H/C が 20 を超えたときにのみダイヤモンドが成長することを示している。そして、炭素よりも酸素が多い組成では成長は起こらないと結論付けている。これらをまとめると、 $[C] > [O]$ かつ $[H] / [C] - [O] > 20$  を満たす時にダイヤモンドの成長が可能になる。図 1-19 に Toyota らによって定義されたダイヤモンドの成長領域を C-H-O ダイアグラム中に斜線で示す。また、図中の破線で囲われた領域は Bachmann らによるダイヤモンド成長可能領域である。

また、使用する基板についても検討が行われている。鉄系金属のように炭素が固溶する基板よりも炭化物を形成するシリコンのような物質を基板に用いたほうが核発生までの時間が少ないことが示されている[1-52]。さらに、単結晶ダイヤモンド粒子上へのホモエピタキシャル成長についても報告がなされており、(100)面上へのエピタキシャル成長に成功している[1-53]。

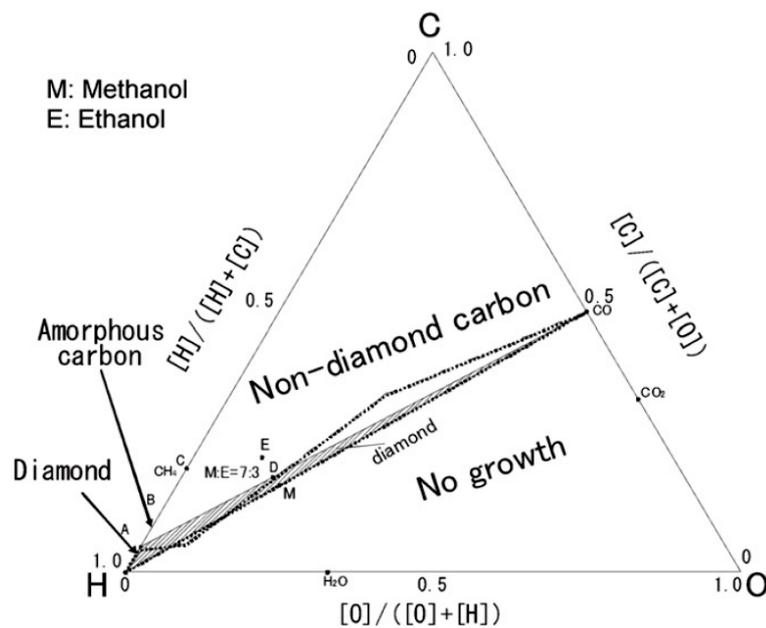


図 1-19 Bachmann C-H-O ダイアグラム

斜線部は  $[C] / [O] > 0, [H] / ([C] - [O]) > 20$  の両方満たす Toyota らによって提案されたマイクロ波液中プラズマ CVD 法におけるダイヤモンドが成長可能な溶液組成[1-51]

## 1.6. 本研究の意義と目的

ダイヤモンドは硬度、耐摩耗性、摺動特性、導電性、広い電位窓、広いバンドギャップ、光学的特性など、数多くの極めて優れた特性を有する物質であり、幅広い分野への応用が期待されている。ダイヤモンドの特性はダイヤモンドの結晶構造に起因していることから、不純物や結晶性に強く依存する。高温高圧法によるダイヤモンドの量産は既の実現されているが、ダイヤモンドの物性を決定付ける不純物の制御性に課題がある。一方で、CVD法はダイヤモンド中の不純物の精密な制御が可能であり、高付加価値なダイヤモンドが得られるが、成膜速度が低く生産性に課題がある。

マイクロ波液中プラズマ CVD 法は、ダイヤモンドの高速成長が可能な手法であることから、効率的な CVD ダイヤモンド合成手法として期待される。しかし、先行研究においては、ダイヤモンドの耐摩耗性に強く影響を与える結晶形態や、電極として用いる導電性ダイヤモンドの合成や電気化学的特性についての検討が行われていないことから、同手法を用いた工業化には至っていない。また、ダイヤモンド合成におけるエネルギー効率も従来の CVD 法と同等である。そこで、本研究では、マイクロ波液中プラズマ CVD 法を用いたダイヤモンド合成に関する工業的応用に向けた知見を得ることを目的として定めた。本論文では、工具と電極をアプリケーションに見据え、マイクロ波液中プラズマ CVD 法によるダイヤモンド合成手法について検討を行うとともに、より高効率なダイヤモンド合成手法の開発について論じている。

## 1.7. 本論文の構成

第 1 章では、ダイヤモンドの特性と応用について述べ、効率的な CVD ダイヤモンド合成手法の必要性について説明した。そして、マイクロ波液中プラズマ CVD 法の研究例を紹介し、本論文における目的がマイクロ波液中プラズマ CVD 法によるダイヤモンド合成における工業化に向けた知見の蓄積と応用の検討、そして高効率なダイヤモンド合成手法開発であることを示した。

第 2 章では、被削材量によってダイヤモンド膜の形態を制御する必要がある CVD ダイヤモンド工具への応用を視野に、マイクロ波液中プラズマ CVD 法におけるダイヤモンドの表面形態の制御性について論じている。ダイヤモンドの高速成長を実現するとともに表面形態制御が可能であることを示している。

第 3 章では、ホウ素ドープダイヤモンド(BDD)の合成と高速成長メカニズムについて論じている。導電性ダイヤモンドである BDD は電極材料として優れた特性を持つが、そ

の高速成長手法は十分に検討が行われていない。そこで、ダイヤモンドの高速成長が可能なマイクロ波液中プラズマ法を BDD の成長に適用した。MeOH と EtOH の混合溶液に酸化ホウ素を添加することによって、マイクロ波液中プラズマ CVD 法を用いた BDD の合成に初めて成功した。また、合成した BDD が MPCVD 法を用いて合成した高品質な BDD と同等な電気化学特性を有することが明らかになった。さらに、BDD 高速成長の要因が酸化ホウ素由来の水であることを明らかにし、マイクロ波液中プラズマ CVD 法において C-H-O 組成だけではなく、原料選択が極めて重要なパラメータとなることを示した。

第 4 章では、原料溶液がダイヤモンドの成長速度に与える影響について論じている。異なる原料溶媒から合成したダイヤモンドの成膜速度は大きく異なっており、ブタノールをメタノールで希釈したときに極めて高い成膜速度が得られた。そして、そのメカニズムについて議論している。

第 5 章では、第 1 章から第 4 章までの内容を総括する。そして、得られた知見をもとにマイクロ波液中プラズマ CVD 法の今後の展望について論じている。

## 1.8. 引用文献

- [1-1] 鈴木常夫, “ダイヤモンド その神話・魅力そして現実(砂川一郎監修)”, 山陽出版貿易.
- [1-2] 小笠原義秀, “超高压変成作用起源のダイヤモンド”, 早稲田大学出版部.
- [1-3] 小南廣徳, “ダイヤモンド合成技術とその応用・例”, 応用技術出版.
- [1-4] 本山裕孝, “人造ダイヤモンド技術ハンドブック”, サイエンスフォーラム.
- [1-5] 賈 曉鵬, CGL 通信 “中国におけるダイヤモンドの高圧合成” Vol. 35, [http://www.cgl.co.jp/latest\\_jewel/tsushin/35/54.html](http://www.cgl.co.jp/latest_jewel/tsushin/35/54.html), 2018年9月21日閲覧.
- [1-6] H. Sumiya, N. Toda, S. Sato, *Diam. Relat. Mater.* **6** (1997) 1841.
- [1-7] E. M. Wilks, J. Wilks, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **5** (1972) 1902.
- [1-8] J. V. Macpherson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 2935.
- [1-9] E. A. Ekimov, V. A. Sidrov, E. D. Bauer N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson, S. M. Stishov, *Nature* **482** (2004) 542.
- [1-10] 栄長泰明, “ダイヤモンド電極”, 共立出版.
- [1-11] A. Fujishima, *Diamond Electrochemistry* (2005) Tokyo Elsevier.
- [1-12] H. Uetsuka, D. Shin, N. Tokuda, K. Saeki, C. E. Nebel, *Langmuir* **23** (2007) 3466.
- [1-13] T. Kondo, H. Sakamoto, T. Kato, M. Horitani, I. Shitanda, M. Itagaki, M. Yuasa, *electrochem. commun.* **13** (2011) 1546.
- [1-14] C. Terashima, R. Hishinuma, N. Roy, Y. Sugiyama, S. S. Latthe, K. Nakata, T. Kondo, M. Yuasa, A. Fujishima, *Appl. Mater. Interfaces* **8** (2016) 1583.
- [1-15] C. Le'vy-Cle'ment, N. A. Ndao, A. Katty, M. Bernar, A. Deneuille, .Comninellis, A. Fujishima, *Diam. Relat. Mater.* **12** (2003) 606.
- [1-16] C. H. Goeting, F. Marken, A. Gutie'rrez-Sosa, R. G. Compton, J. S. Foord, *Diam. Relat. Mater.* **9** (2000) 390.
- [1-17] T. A. Ivandinia, Y. Einaga, *Chem. Commun.* **53** (2017) 1338.
- [1-18] P. K. Bachmann, H. J. Hagemann, H. Lade, D. Leers, D.U. Wiechert, H. Wilson, D. Fournier, K. Plamann, *Diam. Relat. Mater.* **4** (1995) 820.
- [1-19] T. R. Anthony, W. F. Banholzer, J. F. Fleischer, *Phys. Rev. B*, **42** (1990) 1140.
- [1-20] 日本金属学会, 金属便覧, 丸善.
- [1-21] R. P. Mildren, J. R. Rabeau, “Optical Engineering of Diamond”, WILEY-VCH.
- [1-22] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, S. Mita, A. Sawabe, A. Reznik, C. Uzan-Saguy, R. Kalish, *Diam. Relat. Mater.* **7** (1998) 540.
- [1-23] R. Ohtani, T. Yamamoto, S. D. Janssens, S. Yamasaki, S. Koizumi, *Appl. Phys. Lett.* **105**

(2014) 232106.

[1-24] H. Umezawa, M. Nagase, Y. Kato, S. Shikata **24** (2012) 201.

[1-25] D. Kuwabara, T. Makino, D. Takeuchi, H. Kato, M. Ogura, H. Okushi, S. Yamasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 05FP02.

[1-26] T. Shimaoka, J. H. Kaneko, M. Tsubota, H. Shimmyo, H. Watanabe, A. Chayahara, H. Umezawa, S. Shikata, *EPL (Europhysics Letters)* **113** (2016) 62001.

[1-27] L. Childress, R. Hanson, *MRS bulletin* **38** (2013) 134.

[1-28] J. T. Wang, C. Chen, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **84** (2011) 012102.

[1-29] A. Yelisseyev, S. Lawson, I. Sildos, A. Osvet, V. Nadolinny, B. Feigelson, O. Yuryeva *Diam. Relat. Mater.* **12** (2003) 2147.

[1-30] Y. N. Palyanov, Y. M. Borzdov, A. F. Khokhryakov, I. N. Kupriyanov, A. G. Sokol, *Crystal Growth & Design* **10** (2010) 3169.

[1-37] J.Q. Zhang et al., *Diam. Relat. Mater.* **16** (2007) 283.

[1-31] E. Ōsawa, *Pure and Applied Chemistry* **80** (2008) 1365.

[1-32] O. A. Williams, O. Douh eret, M. Daenen, K. Haenen, E. Ōsawa, M. Takahashi, *Chemical Physics Letters* **445** (2007) 255.

[1-33] Y. Kasahara, Y. Guo, T. Tasaki, Q. Meng, M. Iizuka, S. Akasaka, A. Fujimori, *Polym. Bull.* **75** (2018) 4145.

[1-34] K. K. Liu, W. W. Zheng, C. C. Wang, Y. C. Chiu, C. L. Cheng, Y. S. Lo, J. I. Chao, *Nanotechnology* **21** (2010) 315106.

[1-35] C. M. Breeding J. E. Shigley, *Gems & Gemology* **45** (2009) 96.

[1-36] M. C. McMaster, W. L. Hsu, M. E. Coltrin, D. S. Dandy, C. Fox, *Diam. Relat. Mater.* **4** (1995) 1000.

[1-37] M. C. McMaster, W. L. Hsu, M. E. Coltrin, D. S. Dandy, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 7567.

[1-38] B. W. Yu S. L. Girshick, *J. App. Phys.* **75** (1994) 3941.

[1-39] J. Asmussen, D. K. Reinhard, "Diamond Films Handbook", Marcel Dekker.

[1-40] O.A. Williams, A. Kriele, J. Hees, M. Wolfer, W. M uller-Sebert, C.E. Nebel, *Chem. Phys. Lett.* **495** (2010) 84.

[1-41] S. J. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 2298.

[1-42] S. J. Harris, D. N. Belton, *Thin Solid Films* **212** (1992) 193.

[1-43] S. Sato, K. Mori, O. Ariyada, H. Atsushi, T. Yonezawa, *Surface and Coatings Technology*

**206** (2011) 955.

[1-44] T. Yonezawa, A. Hyono, S. Sato, O. Ariyada, Chem. Lett. **39** (2010) 783785.

[1-45] T. Ishijima, a H. Hotta, H. Sugai, Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 121501.

[1-46] Y. Hattori, S. Mukasa, S. Nomura, H. Toyota, J. Appl. Phys. **107** (2010) 063305.

[1-47] 阿部栄太郎, “マイクロ波”, 東京大学出版.

[1-47] H. Toyota, S. Nomura, Y. Takahashi, S. Mukasa, Diam. Relat. Mater. **17** (2008) 1902.

[1-48] Y. Takahashi, H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, T. Inoue, S. Okuda, Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 031601.

[1-49] Y. Takahashi, H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, T. Inoue, J. Appl. Phys. **105** (2009) 113306.

[1-50] H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, Y. Takahashi, S. Okuda, Diam. Relat. Mater. **19** (2010) 418.

[1-51] H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, H. Yamashita, T. Shimo, S. Okuda, Diam. Relat. Mater. **20** (2011) 1255.

[1-52] P. Gautama, H. Toyota, X. Zhu, Y. Iwamoto, S. Nomura, S. Mukasa, Key Engineering Materials **749** (2017) 211.

[1-53] P. Gautama, H. Toyota, Y. Iwamoto, X. Zhu, S. Nomura, S. Mukasa, Precision Engineering, **49** (2017) 412.

[1-54] P.K. Bachmann, D. Leers, H. Lydtin, Diam. Relat. Mater. **1** (1991) 1.

[1-55] P.K. Bachmann, H.J. Hagemann, H. Lade, et al., MRS Proc. **339** (1994) 267.

## 第2章

### マイクロ波マイクロ波液中プラズマ CVD 法によるダイヤモンドの合成と表面形態

#### 2.1. 緒言

ダイヤモンドは高い耐摩耗性と低い摺動摩擦係数から、石材、金属、シリコン、ガラスなど、あらゆる材料の加工に用いられている。また、CVD 法を用いることで、立体表面への多結晶ダイヤモンドの成膜が可能になることから、図 2-1 に示すようなドリル、エンドミル、スローアウェイチップ等に多結晶ダイヤモンドを被覆することで、長寿命かつ加工精度に優れた工具を作成することが出来る[2-1]。この様な CVD ダイヤモンド工具は放電加工用途のカーボン金型や航空機の材料となる CFRP 等の加工に用いられている。図 2-2 にアルミ合金の加工によって生じた CVD ダイヤモンド工具の摩耗と剥離の様子を示す。CVD ダイヤモンド工具におけるダイヤモンド膜が摩耗や剥離することで、加工抵抗が増大し、加工が困難になる。従って、CVD ダイヤモンド工具には高い耐摩耗性と耐剥離性が求められる[2-2~6]。被覆される多結晶ダイヤモンドは、結晶の一次粒子径がミクロンオーダーの MCD 膜(Micro-Crystalline Diamond film)とナノオーダーの NCD 膜(Nano-Crystalline Diamond film)に分類される。粒径が大きく非ダイヤモンド炭素成分の少ない MCD 膜は耐摩耗性に優れ、粒径の小さな NCD 膜は耐剥離性に優れる[2-5,6]。さらに、表 2-1 に示すように、ダイヤモンドの耐摩耗性は面方位や面内摺動方向に強く依存することが古くから知られている[2-5]、従って、CVD ダイヤモンド工具としての応用を考えるの上では、結晶粒径と結晶形状の制御は重要な課題である。工具への成膜には、HFCVD 法が広く用いられるが、HFCVD 法によるダイヤモンド合成は成膜速度に乏しく生産性に課題がある。マイクロ波液中プラズマ CVD 法は高い成膜速度が得られることから[2-8~12]、生産性の向上が期待される。しかし、同手法を用いたダイヤモンド合成において、ダイヤモンドの形態制御についての議論は行われていない。本章では、マイクロ波液中プラズマ CVD 法を用いた多結晶ダイヤモンドの高速成長とその表面形態の制御性について論じる。



図 2-1 CVD ダイヤモンド工具[2-1]

(a) 摩耗

(b) 剥離

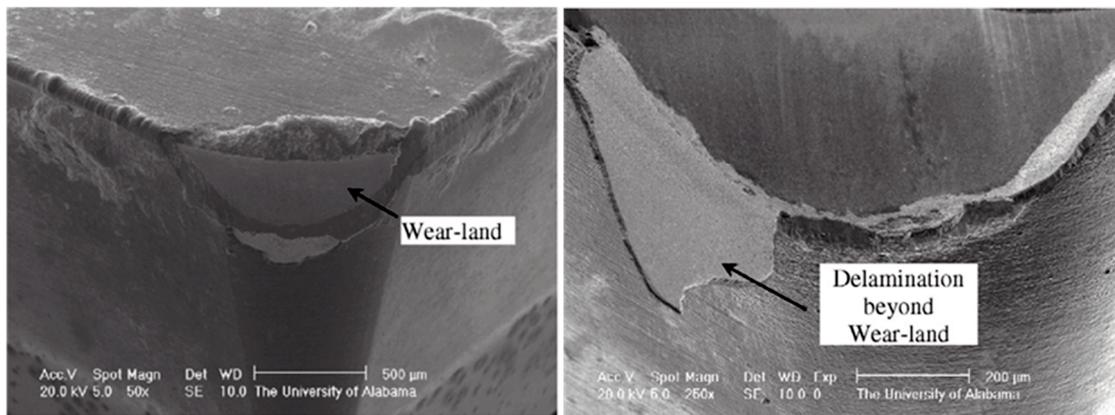


図 2-2 CVD ダイヤモンドインサートチップの(a)摩耗と(b)剥離[2-2]

表 2-1 ダイヤモンドの摩耗の異方性 [2-5]

(011)面  $\langle 100 \rangle$  方向の摩耗量を 10 とした時の相対的な摩耗量

結晶面	(011)		(001)	
摺動方向	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$
相対摩耗量	10	1.8	8.5	1.1

## 2.2.ダイヤモンドの結晶形状の指標

図 2-3 に示すように単結晶のダイヤモンドは立方体から八面体までの連続した形状をとる。この結晶形状は $\alpha$ 値という指標を用いて数値化できる。 $\alpha$ 値は(100)方向の成長速度  $V_{(100)}$ と(111)方向の成長速度  $V_{(111)}$ を用いて以下の式で定義される[2-13]。

$$\alpha = \sqrt{3} \frac{V_{(100)}}{V_{(111)}}$$

立方体は $\alpha = 1$ 、八面体は $\alpha = 3$ の値をとる。その間の六八面体は $1 < \alpha < 3$ となる。MPCVD 法や HFCVD 法においては、基板の温度とメタン濃度によって制御出来ることが明らかとなっている[2-13, 14]。図 2-4 に MPCVD における表面形態の基板温度とメタン濃度依存性を示す。高温かつ低メタン濃度の条件で $\alpha$ は小さくなり、低温かつ高メタン濃度の条件で $\alpha$ が大きくなる傾向にあることが分かる[2-14]。この関係は HFCVD においても同様である[2-13]。

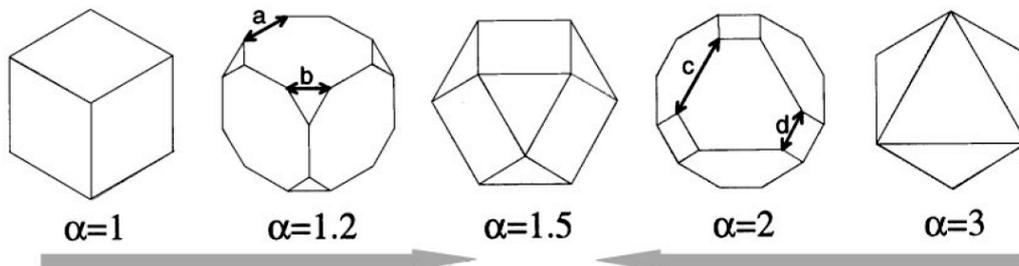


図 2-3  $\alpha$  値と結晶形状 [2-13]

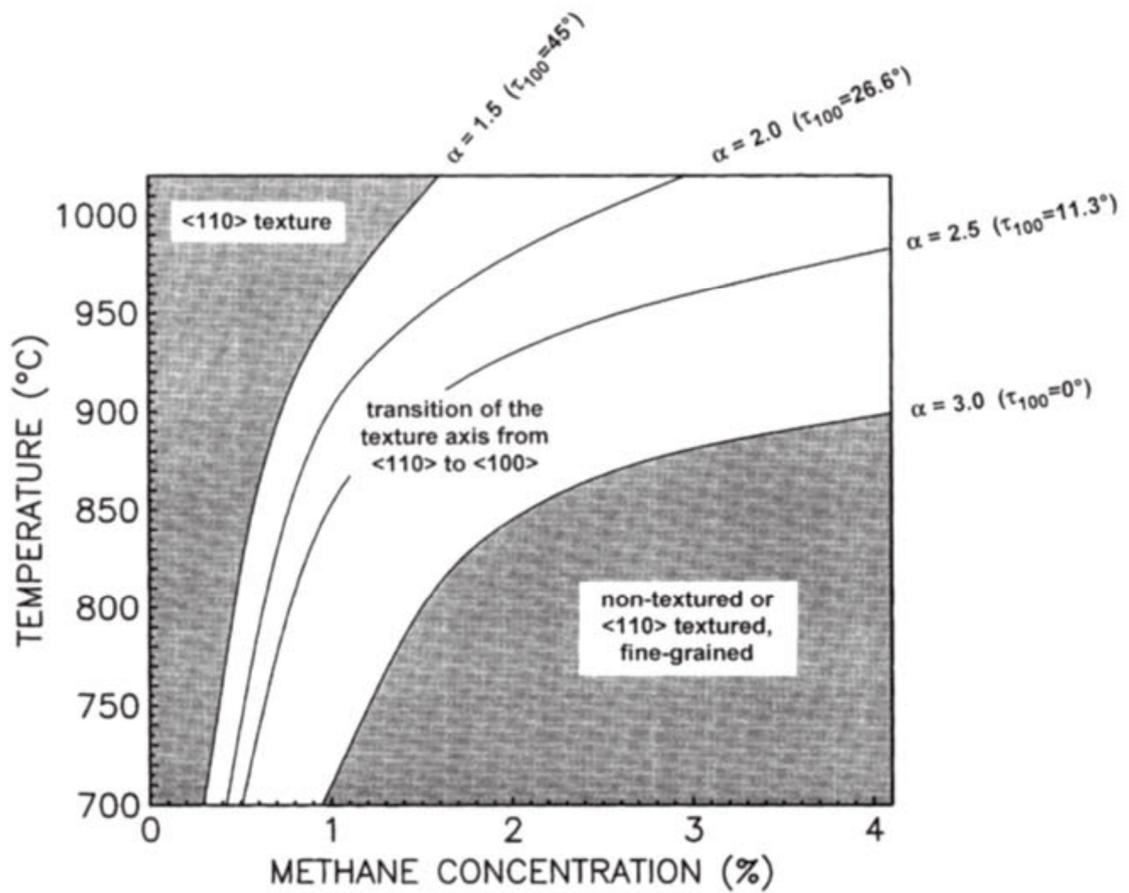


図 2-4 MPCVD における表面形態の温度とメタン濃度依存性[2-14]

高温・低メタン濃度条件で  $\alpha$  値は減少し、低温・高メタン濃度条件で  $\alpha$  値は増大する。

### 2.3. 実験

図 2-5 (a)に実験に使用したマイクロ波液中プラズマ CVD 装置の模式図を示す。装置は、2.45 GHz マイクロ波発振器、導波管、タングステン製アンテナ( $\phi 3$  mm)、反応器、基板ホルダ、マイクロメータ、圧力計、ポンプから構成される。反応器は直径 100 mm 高さ 120 mm の石英ガラス製であり、反応器上部から排気することで圧力を 60 kPa に調整している。反応器内には MeOH : EtOH の混合溶液が入っており、アンテナの先端は液面よりも下に位置する。導波管内のマイクロ波は導波管端面で反射され、導波管内部に定在波を生ずる。そして、同軸導波管変換器によってアンテナを通じて反応器内にマイクロ波が照射される。そして、アンテナ先端に電界が集中することで、プラズマが発生する。

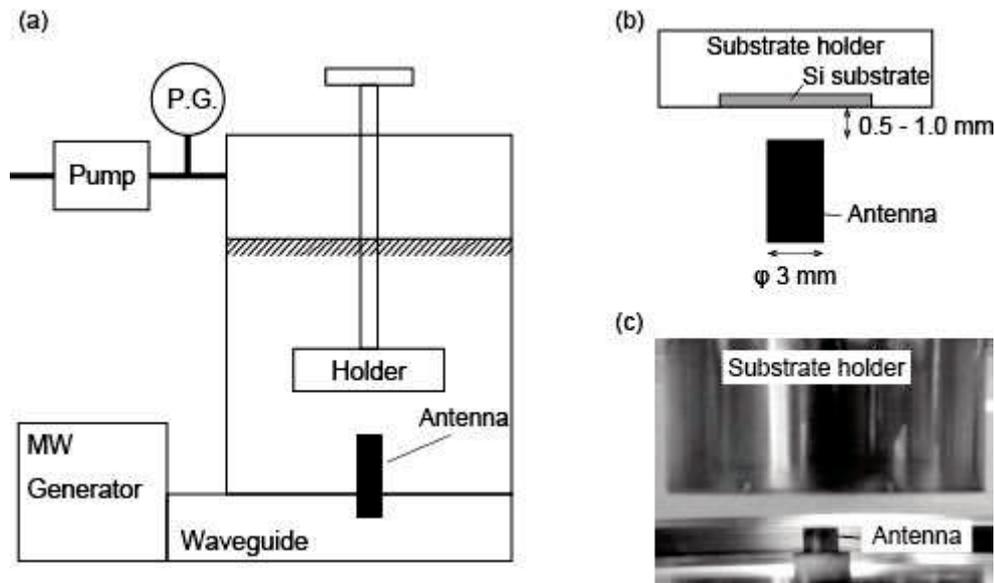


図 2-5 マイクロ波液中プラズマ CVD 装置

(a)装置模式図およびアンテナ部の(b)拡大模式図と(c)写真

図 2-6 に高速度カメラ(CASIO HIGH SPEED EXILIM EX-FC 150)を用いて撮影したプラズマの写真を示す。観察のため、基板ホルダはアンテナ先端から 10 mm 程度遠ざけた。アルコールの蒸発によって生じた気泡内部に直径およそ 10 mm 程度の青白色の発光がアンテナ先端に約 50 ms 周期繰り返して発生する様子が観察された。COMSOL Muctiphysics を用いて、アンテナ周辺の電界集中シミュレーションを行った(図 2-7)。この時、各材料の導電率、比透磁率、比誘電率は表 2-2 に示す通りに設定した。導波管および同軸管を通じて投入されたマイクロ波によって、タングステン製アンテナの先端に電界が集中していることが分かった。マイクロ波加熱によって生じる気泡内部のアルコール蒸気がこの電界によって電離することでプラズマが発生する。従って、このプラズマは反応器内の液体蒸気が分解されたものであることから、反応器内のアルコール混合液がダイヤモンドの原料となる。このプラズマにマイクロメータによって上下に可動するホルダに支持された  $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$  のシリコン (Si)基板を接触させることによって、基板上にダイヤモンドが成長する。Si 基板は、ダイヤモンド粒子を分散させたアルコール中で超音波処理をすることで核発生促進促進処理を施した。図 2-5 (b)および(c)にアンテナ部の模式図と写真を示す。成膜の際には、アンテナと基板間の距離は 0.5 mm もしくは 1.0 mm に設定した。このとき、図 2-6 に示したような断続的な発光ではなく連続的な発光が見られたことから、基板とアンテナ間には常にプラズマが存在していると考えられる。ダイヤモンドの合成には異なる 2 つの条件を用いた。それぞれの条件を表 2-3 に示す。試料 1 はマイクロ波出力の大きい条件であり、試料 2 は低出力条件である。ダイヤモンドの原料には MeOH:EtOH = 9:1 (v/v)を用いた。成膜した試料は走査型電子顕微鏡 S-3000N(日立ハイテクノロジーズ)を用いて観察を行い、生成物の同定と結晶性評価にはレーザーラマン分光器 inVia Reflex (Renishaw)により 532 nm のレーザを用いた。また、合成中のプラズマ発光は、浜松ホトニクス社製のプラズマ発光モニターC7460 を用いてプラズマ発光スペクトルを測定した。

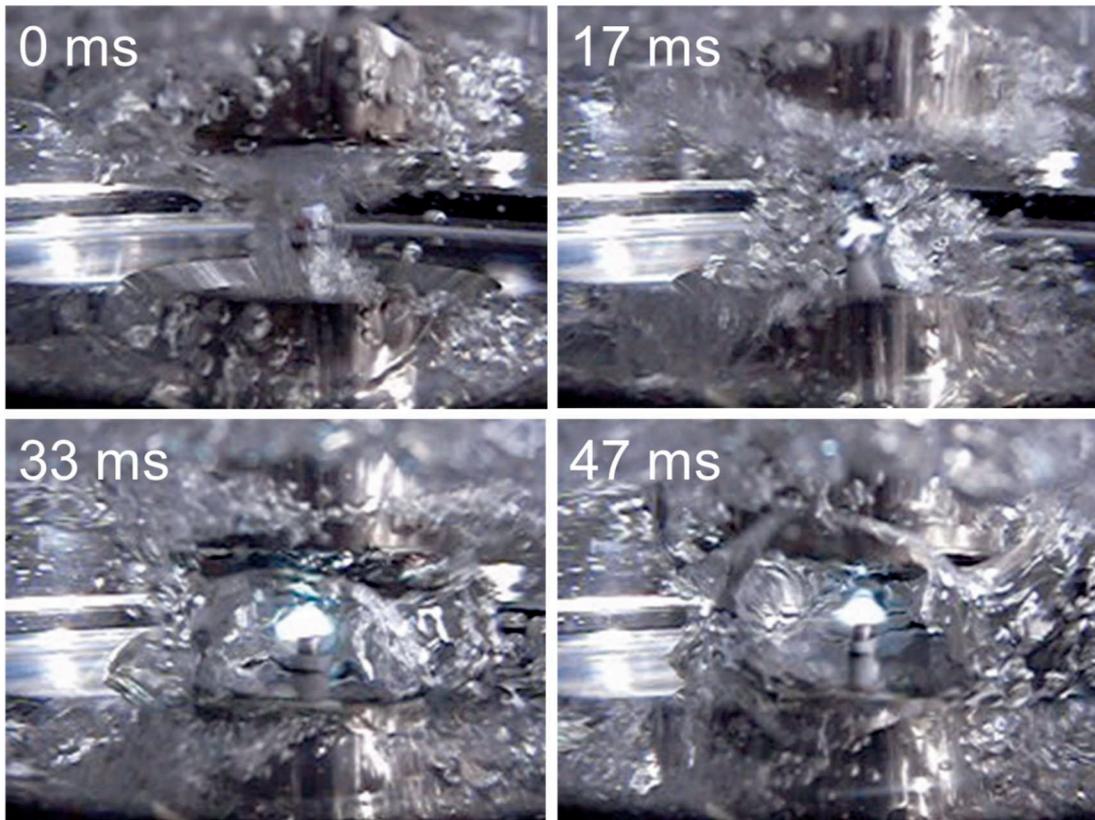


図 2-6 液中プラズマの高速度カメラ像

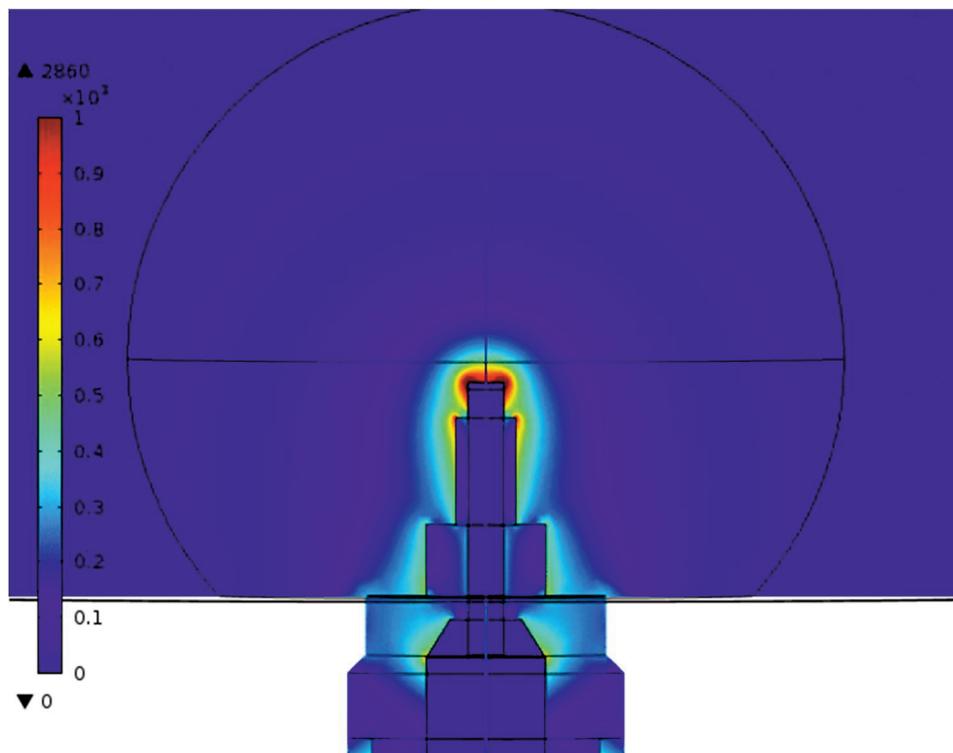


図 2-7 電界集中シミュレーション結果

表 2-2 電界集中シミュレーションに用いた各材料の物性値

	エタノール	気泡	アルミナ	タングステン
導電率 (S/m)	0	0.01	0	$1.8 \times 10^7$
比透磁率	1	1	1	1
比誘電率	24	1	9.9	1

表 2-3 合成条件

	MeOH:EtOH	マイクロ波出力	基板距離	成膜時間
試料 1	9:1 (v/v)	650 W	1.0 mm	5 min
試料 2	9:1 (v/v)	400 W	0.5 mm	10 min

#### 2.4.ダイヤモンドの結晶形態制御

成膜後の Si 基板には直径およそ 3 mm の範囲にダイヤモンドの成長が見られた。図 2-8 に試料 1 の表面 SEM 像を示す。(a)中央部および(b)周縁部において明瞭な結晶面を持つ多結晶ダイヤモンド膜が観察された。一次粒子径は中央部で 3-5  $\mu\text{m}$ 、周縁部で 2-3  $\mu\text{m}$  程度の MCD 膜が形成されていることがわかる。図 2-8 (c)に膜断面の SEM 像を示す。SEM による観察によって測定した断面膜厚から見積もられる中央部の成膜速度は 170  $\mu\text{m/h}$  であり、先行研究における最大の成膜速度 192  $\mu\text{m/h}$  [2-10]と同様に非常に高い成膜速度が得られていることが分かった。図 2-9 に試料 1 のラマンスペクトルを示す。中央部、周縁部ともに  $1332\text{ cm}^{-1}$  にダイヤモンドに特有なピークが確認された。ダイヤモンドのピーク半値幅は(a)中央部で  $18.4\text{ cm}^{-1}$ 、(b)周縁部で  $7.5\text{ cm}^{-1}$  の値を示し、周縁部では良好な結晶性が得られたことが分かった。また、ダイヤモンド膜中の  $\text{sp}^2$  炭素成分を示す  $1580\text{ cm}^{-1}$  近傍の G-band のピークのダイヤモンドに対する相対強度も周縁部の方が小さいことから、周縁部には  $\text{sp}^2$  炭素の少ないダイヤモンド膜が形成されていることが分かった。結晶の形態を比較すると、中央部には(111)面および(100)面が見られる六八面体状( $1 < \alpha < 3$ )であるのに対し、周縁部では(111)面のみで構成される八面体状( $\alpha = 3$ )の

ダイヤモンドが観察された。従来の気相 CVD 法において、基板温度が高いときに、 $\alpha$  が減少することが知られている[2-13, 14]。図 2-6 の高速度カメラ像に示したように、プラズマは気泡内部の気相中に存在することから、マイクロ波液中プラズマ CVD 法においても成長メカニズムは同様であると考えられ、 $\alpha$  値の変化も同様な傾向となると考えられる。従って、基板の中央部は周縁部に比べ高温であったと推測される。この温度差は中央部に比べ周縁部は液体に近いことから基板の冷却効果が高かったことに起因すると考えられる。

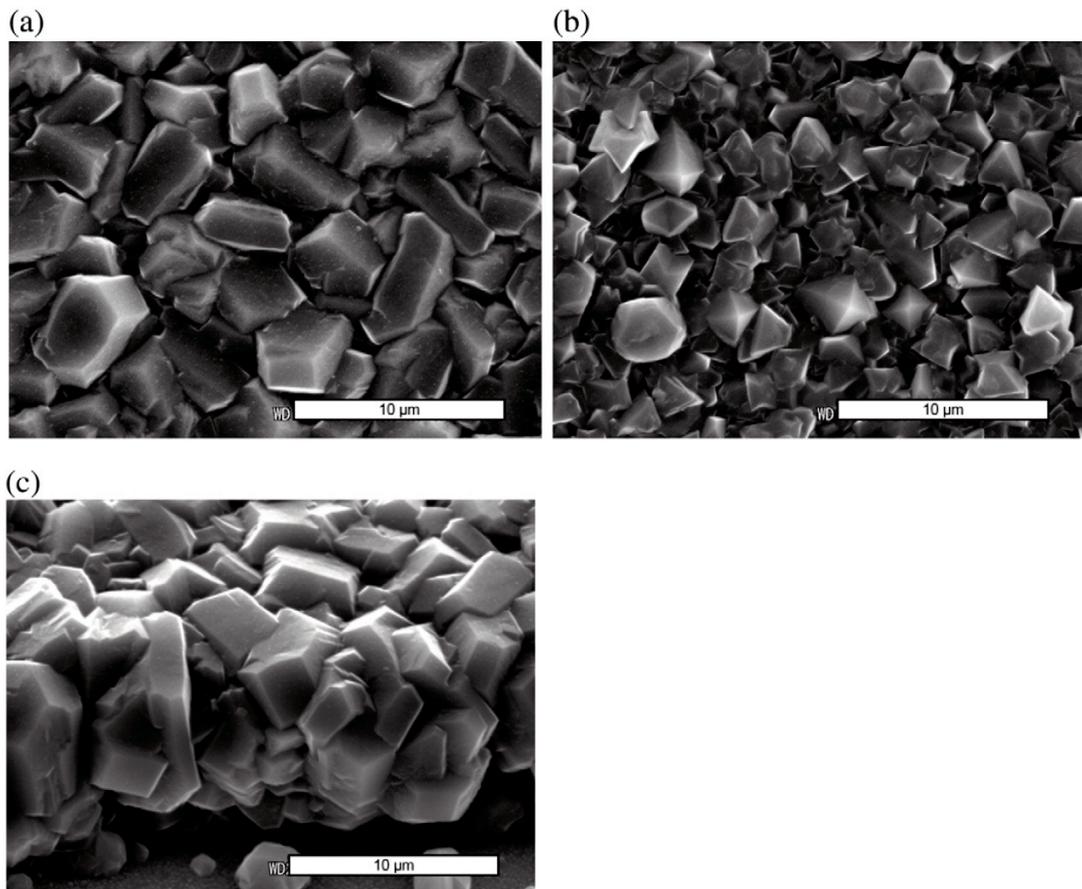


図 2-8 試料 1 の表面 SEM 像(a)中央部(b)周縁部(c)中央部断面

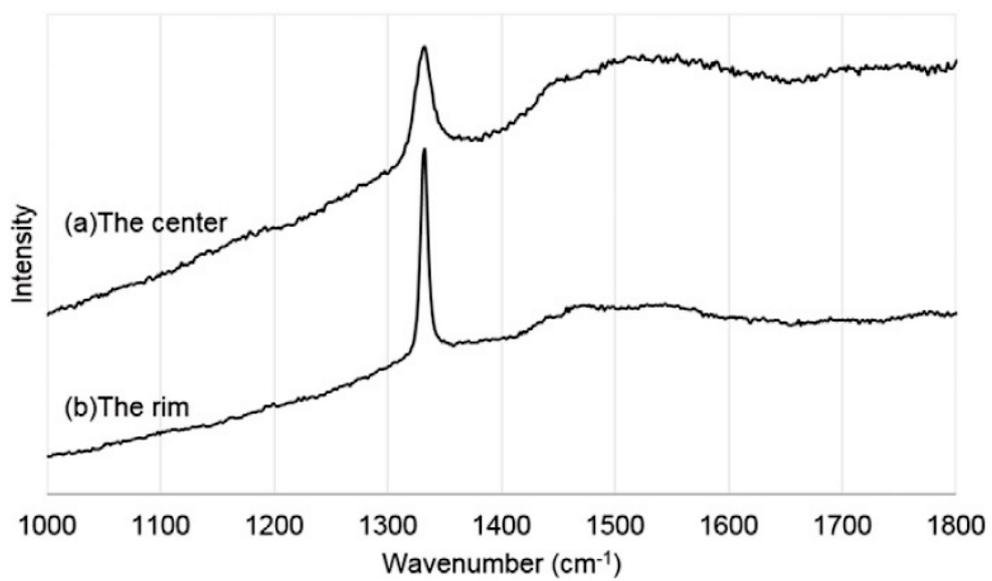


図 2-9 試料 1 のラマンスペクトル

試料 2 は試料 1 に比べ低いマイクロ波出力で合成された試料である。膜厚から算出される成膜速度は  $8.5 \mu\text{m/h}$  であり、試料 1 に比べ低い値を示した。図 2-10 に試料 2 の表面 SEM 像を示す。(a)中央部、(b)周縁部ともに球状の構造が確認されたが、(a)中央部における球状構造は 1 次粒子径が  $100 \text{ nm}$  未満の更に細かな粒子から構成されている。一方で(b)周縁部においては粒径約  $300 \text{ nm}$  程度の球状粒子が見られたが、それよりも細かい粒子は確認できなかった(図 2-10 (b)右上)。

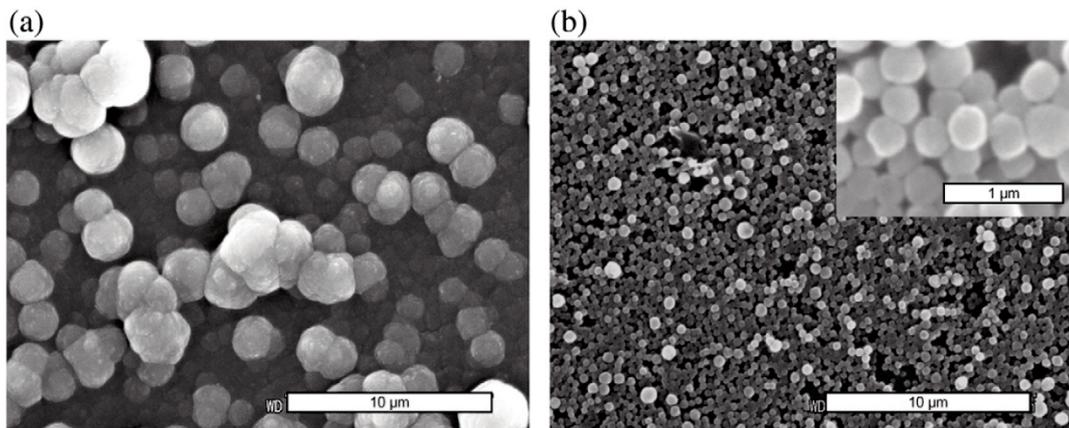


図 2-10 試料 2 の表面 SEM 像(a)中央部(b)周縁部

図 2-11 に試料 2 のラマンスペクトルを示す。(a)中央部ではわずかに  $1332 \text{ cm}^{-1}$  にダイヤモンドのピークが見られる。その他に  $\text{sp}^2$  炭素由来の G-band と D-band ( $1350 \text{ cm}^{-1}$ )、そして  $1150 \text{ cm}^{-1}$  および  $1450 \text{ cm}^{-1}$  に粒界成分であるトランスポリアセチレン様物質に起因するピークが見られる NCD 膜に特有なスペクトル[2-17]が得られたのに対し、(b)周縁部においてはダイヤモンドのピークは検出されず、 $\text{sp}^2$  炭素の G-band と D-band のみが確認された。すなわち、試料 2 の周縁部においては非晶質炭素膜が形成されていることが明らかとなった。

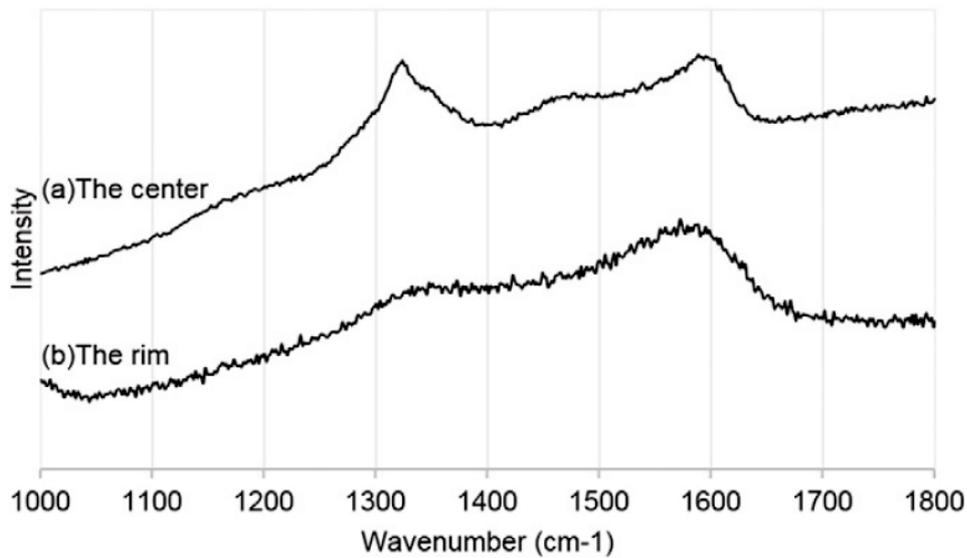


図 2-11 試料 2 のラマンスペクトル

図 2-12 にそれぞれの試料の成膜時のプラズマ発光スペクトルを示す。CO, CH, C<sub>2</sub>, H<sub>α</sub> の発光が確認された。CO の発光を除けば、従来の MPCVD 法と同様な発光である[2-16]。CO はダイヤモンドの成長に寄与しないと考えられており[2-17]、マイクロ波液中プラズマ CVD 法においても気相法と同様な化学種からダイヤモンドが成長していると考えられる。また、試料 1 の成膜時に 700 nm 以上の領域に見られるブロードな発光は赤熱であり、試料 1 の方が高温で成膜されたことが分かる。ダイヤモンドが形成される温度はおよそ 600-1200°C の間であり、試料 2 の周縁部はダイヤモンドが成長しないほどの低温だったために非晶質炭素が形成されたと考えられる。また、試料 1 と試料 2 は同じ溶液組成からの合成であるが、発光強度比に大きな違いが見られる。C<sub>2</sub>/H<sub>α</sub> の発光強度比を比較すると試料 2 の方が大きな値をとる。Williams らは、NCD 膜と更に粒径の小さな UNCD 膜(Ultrananocrystalline diamond film)の成長時のプラズマ発光スペクトルを比較しており、UNCD 膜の成膜時の C<sub>2</sub>/H<sub>α</sub> が大きいことを示しており、C<sub>2</sub> がダイヤモンド上への二次的な核発生に寄与している可能性があるとして述べている[2-18]。同様に、試料 2 の条件においては C<sub>2</sub>/H<sub>α</sub> の値が大きいことから、炭素に富んだプラズマが発生したと考えられる。その結果としてダイヤモンド上での二次的な核発生が促進されたことで NCD 膜が形成されたと考えられる。

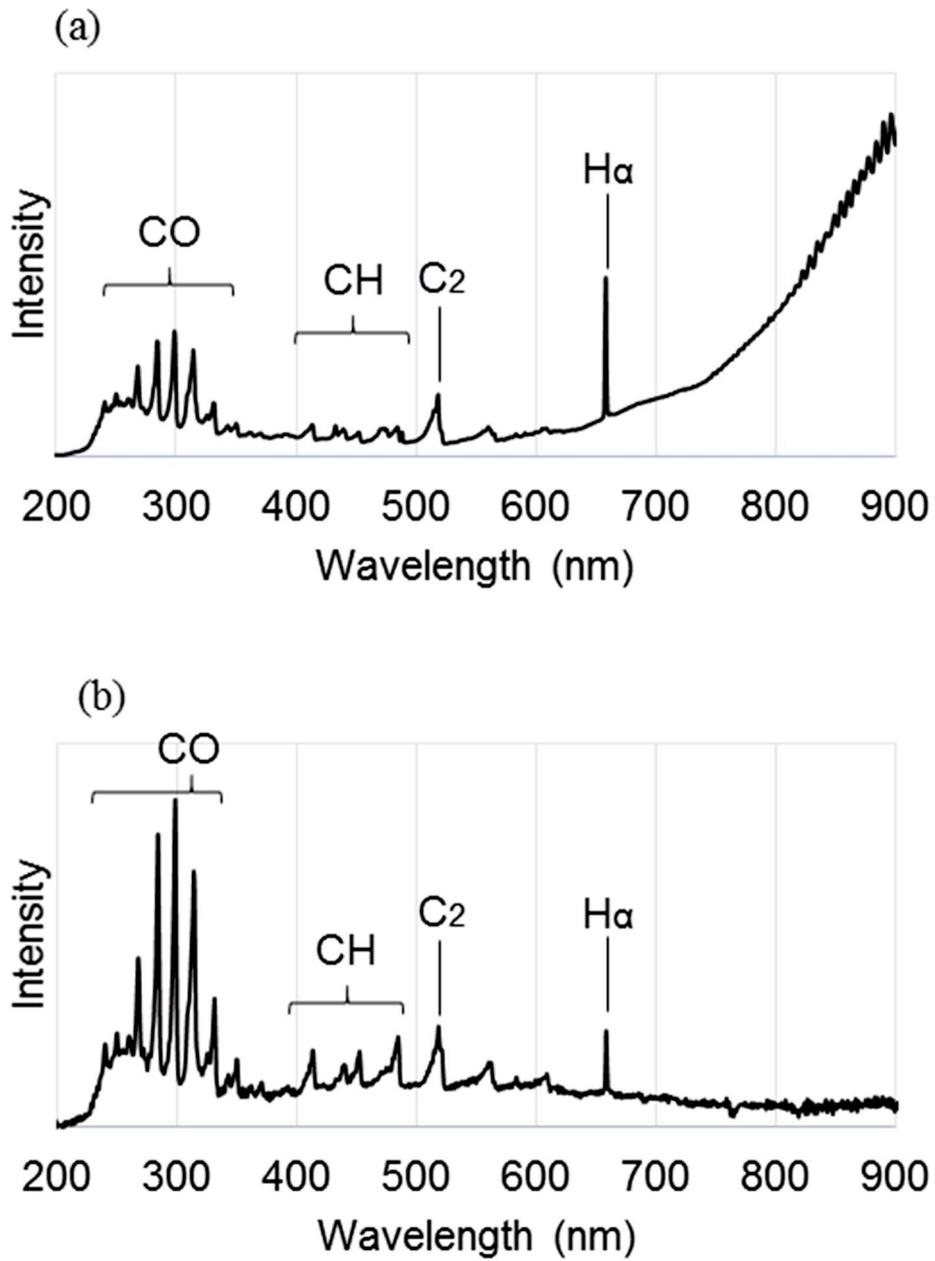


図 2-12 各試料成膜時のプラズマ発光スペクトル(a)試料 1 および(b)試料 2

## 2.5. ダイヤモンドの高速成長と形態の制御性に関するまとめ

あらためて試料 1 および試料 2 の中央部と周縁部の生成物の形態をまとめる(表 2-4)。

表 2-4 生成物の位置依存性と  $C_2/H_\alpha$  発光強度比

位置	試料1		試料2	
	中央部	周縁部	中央部	周縁部
結晶粒径	MCD	MCD	NCD	(非晶質)
$\alpha$ 値	$\alpha < 3$	$\alpha = 3$	-	-

試料 1 では MCD 膜が形成され、中央部は  $1 < \alpha < 3$  の六八面体状のダイヤモンドが形成された。一方、周縁部は  $\alpha = 3$  となる八面体状の形状を示した。中央部と周縁部の形状の差異は表面温度によって説明できる。冷却効率の低い中央部では表面温度が高かったことから  $\alpha$  値が周縁部に比べ小さかったと考えられることから、マイクロ波液中プラズマ CVD 法においても基板温度によって  $\alpha$  値が制御できることが示された。試料 2 においては中央部では NCD 膜が、周縁部では非晶質炭素膜が形成された。これも同様に周縁部では基板温度が低く、ダイヤモンドが成長する温度に達しなかったためだと考えられる。また、プラズマ発光スペクトルの測定から、従来の気相法と同様なラジカルの発光が確認された。そして  $C_2/H_\alpha$  の発光強度比は核発生の指標として用いることができると考えられる。以上のようにマイクロ波液中プラズマ CVD 法を用いることで、非常に高い成膜速度が得られるとともに合成条件によってダイヤモンドの結晶粒径や形状を制御可能であることが示された。よって、耐摩耗性と耐剥離性が求められる CVD ダイヤモンド工具への応用の可能性が見出された。

## 2.6. 引用文献

- [2-1] 旭ダイヤモンド工業株式会社 製品紹介, <http://www.asahidia.co.jp/products/1626/>, 2019年1月16日閲覧.
- [2-2] J. Hu, Y. K. Chou, R. G. Thompson, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **26** (2008) 135.
- [2-3] Q. P. Wei, Z. M. Yu, M. N. Ashfold, J. Ye, L. Ma., *Applied Surface Science* **256** (2010) 4357.
- [2-4] F. H. Sun, Z. M. Zhang, M. Chen, H. S. Shen, *Diam. Relat. Mater.* **12** (2003) 711.
- [2-5] H. Sein, W. Ahmed, M. Jackson, R. Woodward, R. Polini, *Thin Solid Film* **447** (2004) 455.
- [2-6] Y. P. M, F. H. Sun, H. G. Xue, Z. M. Zhang, M. Chen, *Diam. Relat. Mater.* **16** (2007) 481.
- [2-7] E. M. Wilks J. Wilks, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **5** (1972) 1902.
- [2-8] H. Toyota, S. Nomura, Y. Takahashi, S. Mukasa, *Diam. Relat. Mater.* **17** (2008) 1902.
- [2-9] Y. Takahashi, H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, T. Inoue, S. Okuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 031601.
- [2-10] Y. Takahashi, H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, T. Inoue, *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 113306.
- [2-11] H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, Y. Takahashi, S. Okuda, *Diam. Relat. Mater.* **19** (2010) 418.
- [2-12] H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, H. Yamashita, T. Shimo, S. Okuda, *Diam. Relat. Mater.* **20** (2011) 1255.
- [2-13] Bühler & Prior, *J. Crystal Growth* **209** (2000) 779.
- [2-14] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert, P. Koidl, *Diam. Relat. Mater.* **3** (1994) 373.
- [2-15] S. Prawer, R.J. Nemanich, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362** (2004) 2537.
- [2-16] Y. Mitsuda, Y. Kojima, T. Yoshida, K. Akashi, *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 1557.
- [2-17] S. Eaton and M. Sunkara, *Diam. and Relat. Mater.* **9** (2000) 1320.
- [2-18] O. Williams, M. Daenen, J. D'Haen, K. Haenen, J. Maes, V. Moshchalkov, M. Nesládek, D. Gruene, *Diam. Relat. Mater.* **15** (2006) 654.

### 第3章

## ホウ素ドーパダイヤモンドの合成と高速成長のメカニズム

### 3.1. 緒言

ダイヤモンドは一般的に優れた絶縁性を示す物質であるが、ホウ素をドーピングすることによって半導体から超伝導まで、その電気的特性を変化させる[3-1]。また、ホウ素ドーパダイヤモンド(BDD)は、広い電位窓と低いバックグラウンド電流を示し、極めて安定な性質を持つことから、センシングや電解用途の電極として有用な物質である。そのため、ダイヤモンド電極を使用した多くの研究が行われている[3-2~8]。多結晶 BDD 膜の主たる合成手法として MPCVD 法と、HFCVD 法が挙げられるが、その成膜速度は低く( $\leq 5 \mu\text{m/h}$ ) [3-5~8]生産性に乏しい。従って、BDD の効率的成長手法が求められている。表 3-1 にノンドープのダイヤモンドの高速成長例と BDD の成長例の成膜速度の比較を示す。ノンドープダイヤモンドの高速成長手法についてはこれまでに多くの検討が行われており、高周波熱プラズマ CVD 法、直流プラズマジェット CVD 法を用いることで 60-80  $\mu\text{m/h}$  の成膜速度が報告されている[3-9,10]。さらにアークジェットプラズマ CVD 法を用いることで 930  $\mu\text{m/h}$  [3-11]で高速にダイヤモンドが成長することが知られているが、いずれの高速成長手法も BDD の合成には適用されていない。

表 3-1 ノンドープと BDD 合成例の成膜速度の比較

	手法	成膜速度	引用文献
ノンドープ	アークジェットプラズマ CVD	930 $\mu\text{m/h}$	[3-11]
	液中プラズマ法	192 $\mu\text{m/h}$	[3-14]
	直流プラズマジェット CVD	80 $\mu\text{m/h}$	[3-10]
	高周波熱プラズマ CVD	60 $\mu\text{m/h}$	[3-9]
BDD	MPCVD	5 $\mu\text{m/h}$	[3-8]
	HFCVD	5 $\mu\text{m/h}$	[3-7]
	MPCVD	4 $\mu\text{m/h}$	[3-6]
	MPCVD	1.6 $\mu\text{m/h}$	[3-5]

第 1 章および第 2 章で述べたとおり、マイクロ波液中プラズマ CVD 法は多結晶ダイヤモンドの高速成長が可能な手法であり[3-12~19]、同手法を用いた最大の成膜速度はアークジェットプラズマ CVD 法に次ぐ  $192 \mu\text{m/h}$  であることから BDD の高速成長が期待される。しかし、同手法による BDD の合成例はこれまでに報告がなされておらず、ダイヤモンド電極として用いた場合の電気化学的特性評価は行われていない。本章では、ダイヤモンド電極をアプリケーションとして、マイクロ波液中プラズマ CVD 法を用いた BDD の高速合成と電気化学特性評価について初めて報告するとともに、その高速成長メカニズムについて議論する。

### 3.2. 実験

第 2 章で使用したものと同様な装置(図 3-1)を用いて BDD の成長を試みた。BDD の炭素源には MeOH と EtOH の混合溶液を用いた。ホウ素源には酸化ホウ素( $\text{B}_2\text{O}_3$ )を使用し、MeOH と EtOH の混合溶液に溶解させた。表 3-2 に試料の合成に使用した溶液組成と C:H:O 原子数比を示す。合成条件は、マイクロ波出力 500 W、アンテナ-基板間距離 1.0 mm、合成圧力 60 kPa、合成時間 3 分とした。基板にはナノダイヤモンド粉末を分散させたアルコール中での超音波処理によって基板上への核発生を促進した  $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$  の Si (100)を用いた。成膜したダイヤモンドは走査型電子顕微鏡 SU3500(日立ハイテクノロジー)またはレーザー顕微鏡 VK-X(キーエンス)を用いて観察を行った。また、生成物の同定およびホウ素ドーピングの確認にはレーザーラマン分光器 inVia Reflex (Renishaw)により 325 nm もしくは 532 nm のレーザーを用いて分析を行った。成膜中のプラズマ発光は浜松ホトニクス社製のプラズマ発光モニター C7460 を用いてプラズマ発光スペクトルを測定した。

マイクロ波液中プラズマ CVD 法を用いて合成した BDD の電気化学特性を評価するためにサイクリックボルタンメトリー測定を行った。試料はダイヤモンドのみが電解質に露出するよう紫外硬化樹脂を用いて被覆した後、北斗電工製のポテンショスタット HZ-7000 を用いて、走査速度は  $100 \text{ mV/sec}$  でスキャンを行った。走査範囲は 0.1 M 硫酸水溶液中で  $\pm 3.0 \text{ V}$ 、フェリシアン化カリウム水溶液中で  $0-0.5 \text{ V}$  とした。対極および参照極には、白金メッシュと銀塩化銀電極をそれぞれ用いた。

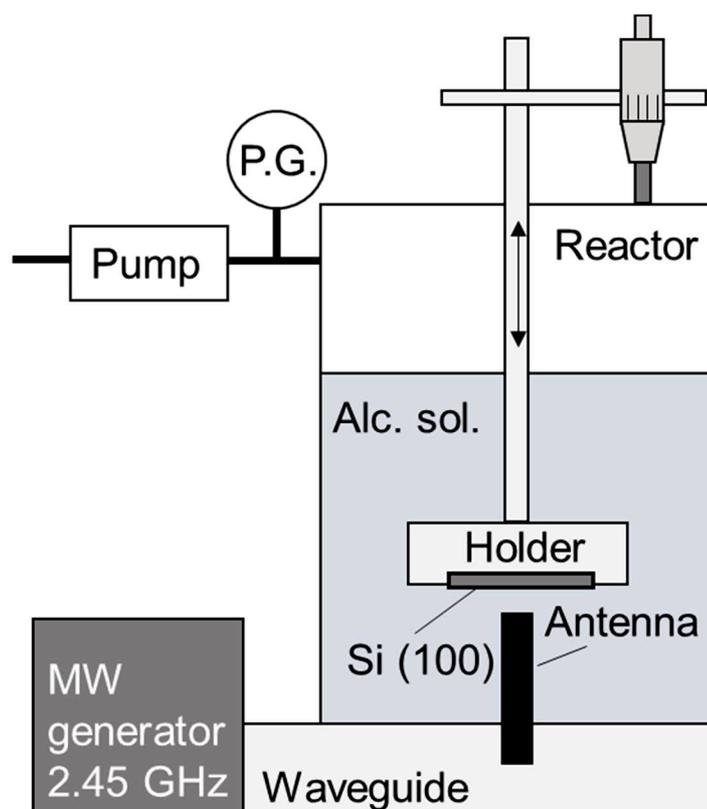


図 3-1 マイクロ波液中プラズマ CVD 装置模式図

表 3-2 各試料の原料溶液の組成と C:H:O 原子数比

試料	MeOH (mL)	EtOH (mL)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	H <sub>2</sub> O (mL)	TMB (mL)	C:H:O
(A) M:E = 360:40	360	40	-	-	-	17.2 : 66.7 : 16.1
(B) B/C = 1000 ppm	360	40	0.357	-	-	17.2 : 66.6 : 16.1
(C) B/C = 8600 ppm	360	90	3.57	-	-	17.8 : 66.5 : 15.7
(D) B/C = 15000 ppm	360	130	7.14	-	-	18.1 : 66.4 : 15.5
(E) M:E = 360:130	360	130	-	-	-	18.2 : 66.7 : 15.2
(F) H <sub>2</sub> O 2 mL	360	130	-	2	-	18.1 : 66.7 : 15.3
(G) H <sub>2</sub> O 5.53 mL	360	130	-	5.53	-	18.0 : 66.7 : 15.4
(H) H <sub>2</sub> O 10 mL	360	130	-	10	-	17.8 : 66.7 : 15.6
(I) H <sub>2</sub> O 24.1 mL	360	130	-	24.1	-	17.2 : 66.7 : 16.1
(J) M:E = 360:110	360	110	-	-	-	18.0 : 66.7 : 15.4
(K) TMB 23 mL	360	130	-	-	23	18.3 : 66.4 : 15.3

### 3.3.BDD の合成と電気化学特性の評価

図 3-2 に異なる仕込みホウ素濃度で合成したダイヤモンドの表面 SEM 像と成膜速度を示す。(A) M:E = 360:40 は酸化ホウ素を添加していないノンドーパダイヤモンドであり、160  $\mu\text{m/h}$  の成膜速度を示した。(B) B/C = 1000 ppm は(A)の溶液に対して炭素に対するホウ素の原子数濃度(B/C)が 1000 ppm になるように酸化ホウ素を添加した溶液から合成された試料である。酸化ホウ素の添加によってダイヤモンドの成膜速度は 60  $\mu\text{m/h}$  に低下した。更に酸化ホウ素の添加量を増加し、(A) M:E = 360:40 の組成のアルコール混合液に対して B/C 原子数比が 10000 ppm となるよう調整した場合には、図 3-3 に示すレーザ顕微鏡像の様にダイヤモンドは膜状ではなく粒子状に成長する。これらの結果は、酸化ホウ素の添加量の増加にともなってエッチングが促進され、ダイヤモンドの成長及び核発生が抑制されたことに起因すると考えられる。従って、ホウ素を高濃度に調整した溶液からダイヤモンド電極として用いるために必要な連続したダイヤモンド膜を得るには、ダイヤモンドの成長と核発生を促進する必要がある。先行研究において、分子中により多くの炭素原子を含む EtOH 比率を増大させることによって、核発生および成長が促進されることが分かっている[3-14]。そこで、MeOH:EtOH = 9:1 (v/v)の溶液に対して B/C = 10000 ppm および B/C = 20000 ppm となる様、酸化ホウ素を添加した後、連続したダイヤモンド膜が得られるまで EtOH を添加した。その結果、溶液中の B/C 原子数比は(C) B/C = 8600 ppm および(D) B/C = 15000 ppm となった。(C) B/C = 8600 ppm、(D) B/C = 15000 ppm の成膜速度はそれぞれ 105  $\mu\text{m/h}$  および 287  $\mu\text{m/h}$  を示した。(A) M:E = 360:40 から(D) B/C = 15000 ppm の表面形態を比較すると、(A) M:E = 360:40 では正方形の(100)面が表面に見られるのに対し、酸化ホウ素の添加にともなって正三角形の(111)面へと変化した。Ushizawa らは、MPCVD 法を用いてメタン、水素、ジボランの混合ガスから異なる B/C 原子数比の原料ガスを用いて多結晶 BDD を成膜し、各試料のラマンスペクトルの比較比較から、ホウ素添加によって 500  $\text{cm}^{-1}$  および 1230  $\text{cm}^{-1}$  にブロードなバンドが出現することを報告している。そして、ホウ素濃度の増加とともにそれらのピーク強度は増大し、ダイヤモンドのピークは非対称になり低波数側へシフトすることを示した(図 3-4)[3-20]。Bernard らは、二次イオン質量分析(SIMS)の結果、ダイヤモンド膜中のホウ素濃度が  $4 \times 10^{20}$  から  $1 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$  までの多結晶 BDD 膜のラマン分析を行い、ホウ素濃度と 500  $\text{cm}^{-1}$  近傍のローレンツ分布に従うピーク位置と次のような関係にあることを示している(図 3-5) [3-21]。

$$[B] \text{ cm}^{-3} = 8.44 \times 10^{30} \exp -0.048W (\text{cm}^{-1})$$

ここで  $W$  は  $500\text{ cm}^{-1}$  近傍のピークのローレンツ成分の波数である。図 3-6 に合成した BDD のラマンスペクトルを示す。(B)  $B/C = 1000\text{ ppm}$  の試料にはホウ素に起因する  $500\text{ cm}^{-1}$  および  $1230\text{ cm}^{-1}$  近傍のブロードなバンドは見られないが、(C)  $B/C = 8600\text{ ppm}$  および(D)  $B/C = 15000\text{ ppm}$  の試料においては典型的な BDD のラマンスペクトルが得られたことからダイヤモンド膜中へのホウ素ドーピングが確認された。Bernald らによって提案されたラマン分光分析によるホウ素濃度の推定手法から、(C)  $B/C = 8600\text{ ppm}$  および(D)  $15000\text{ ppm}$  の試料中にドーピングされたホウ素濃度はそれぞれ  $4 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$  および  $7 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$  と推定された。

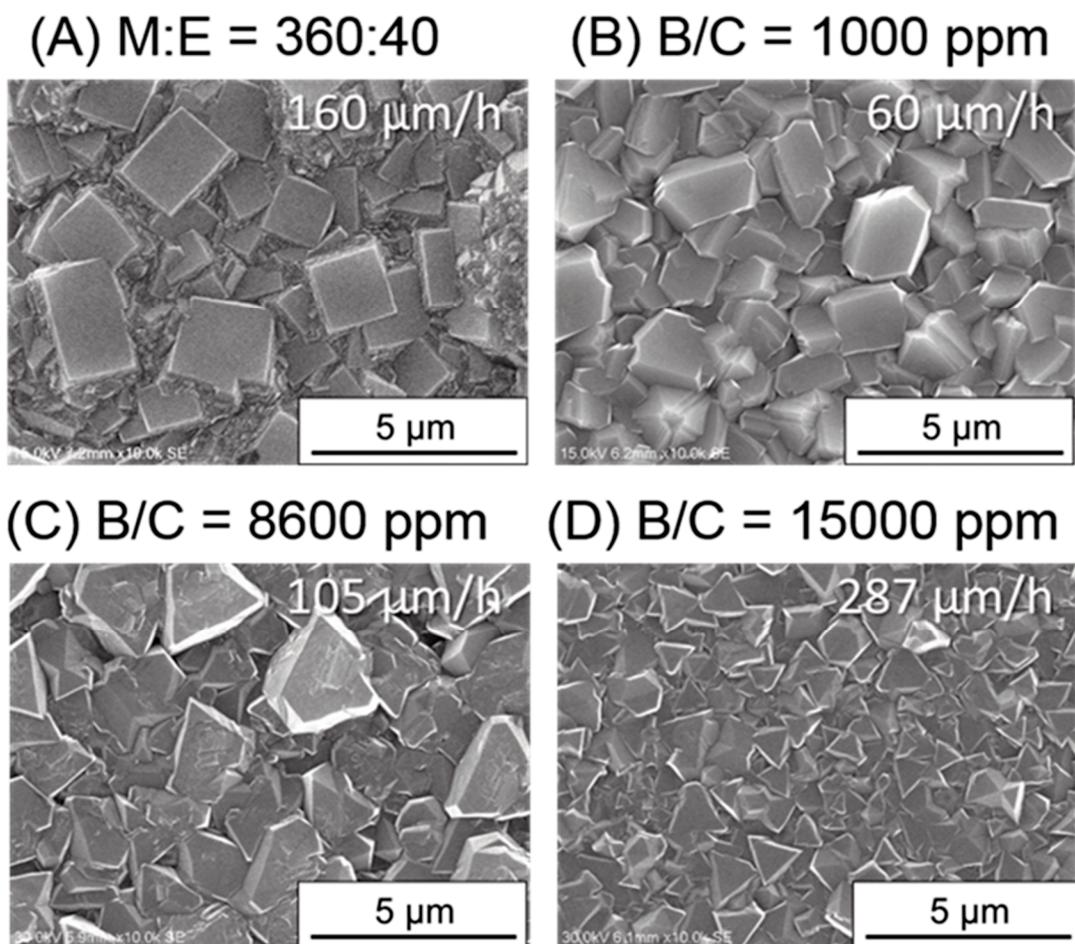


図 3-2 異なるホウ素濃度の溶液から成長したダイヤモンド膜。図中右上の値はそれぞれの試料の成膜速度を示す。

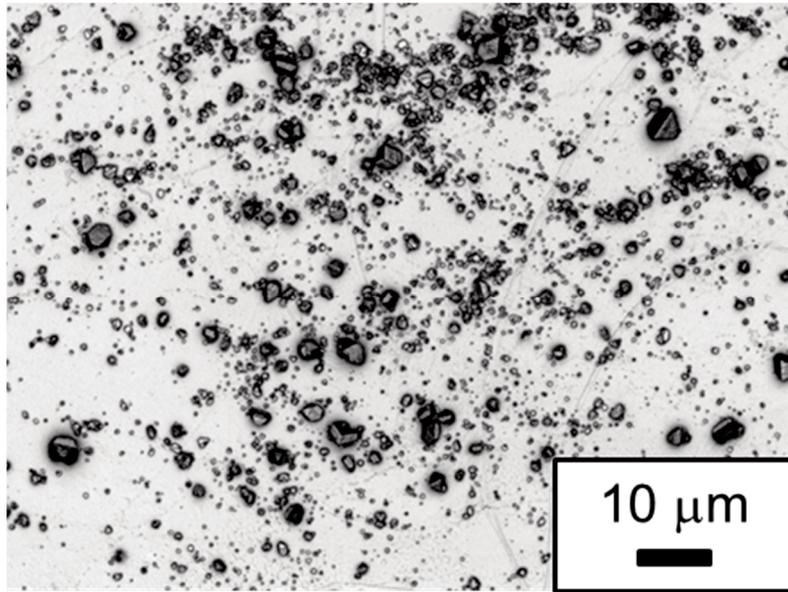


図 3-3 M:E = 9:1 (v/v), B/C 10000 ppm の溶液から成長した  
ダイヤモンドのレーザー顕微鏡像

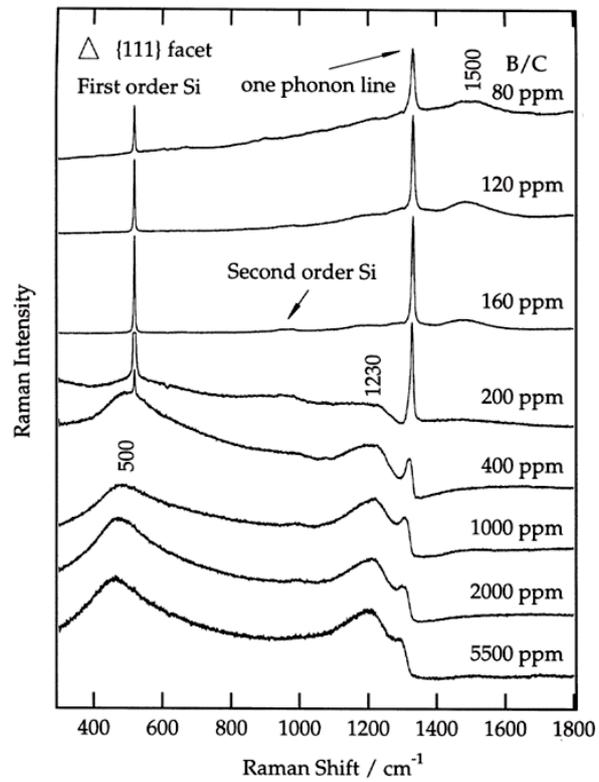


図 3-4 MPCVD 法を用いて合成した  
BDD のラマンスペクトルのホウ素濃度依存性[3-20]

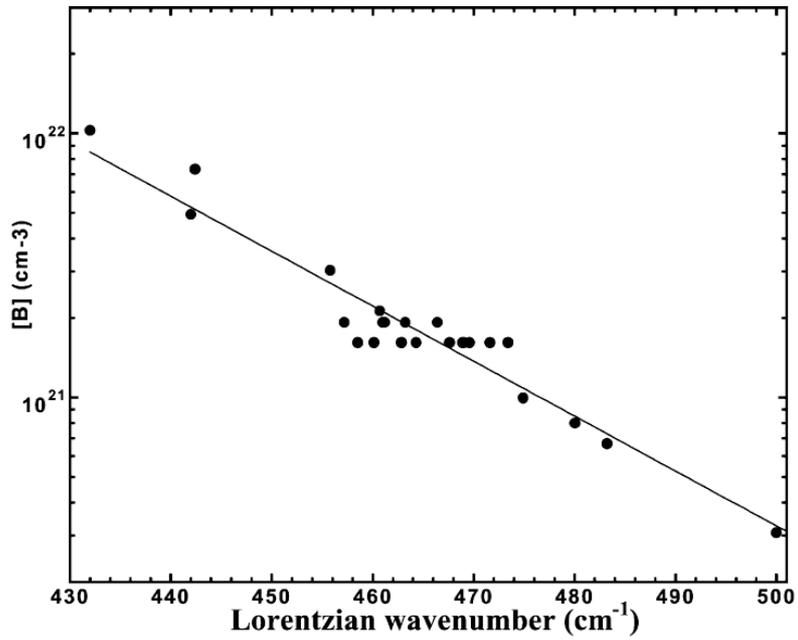


図 3-5 SIMS によるダイヤモンド中のホウ素濃度と 500 cm<sup>-1</sup> 近傍のラマンピークのローレンツ成分のピーク位置の関係 [3-21]

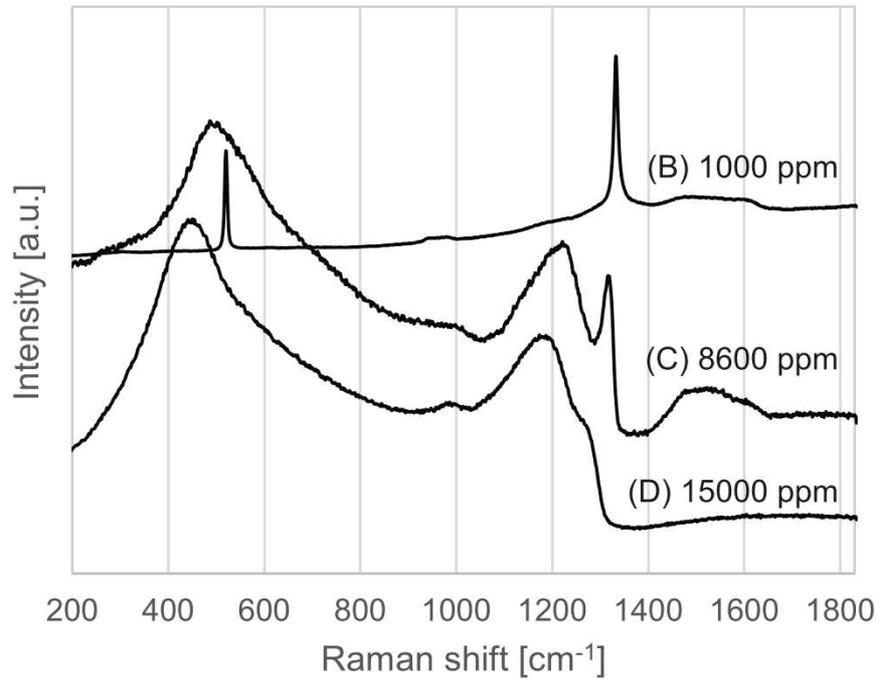


図 3-6 BDD 膜のラマンスペクトル

図 3-7 にマイクロ波液中プラズマ CVD 法によって合成された BDD を用いて測定したサイクリックボルタンメトリー測定の結果を示す。測定には、MeOH:EtOH = 360 mL:70 mL に酸化ホウ素を添加し B/C = 9100 ppm の混合溶液から成長させた BDD を用いた。ラマン分光分析から見積もられるダイヤモンド膜中のホウ素濃度は、 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  である。(a) 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中の測定において、-1.5 V から 1.7 V の広い電位窓( $\pm 0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ )が確認された。また、(b) 1 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-} + 1 \text{ M KCl}$  中の酸化還元電位差は 85 mV であった。MPCVD 法によって  $0.25 \mu\text{m/h}$  の成長速度で合成された高品質な BDD ( $[\text{B}] = 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )において、電位窓と酸化還元電位差はそれぞれ 2.6 V と 71 mV であることから[3-22]、マイクロ波液中プラズマ CVD 法による BDD は極めて高速に成長したにも関わらず、従来法で合成した高品質な BDD と同等な電気化学特性を持つことが明らかとなった。

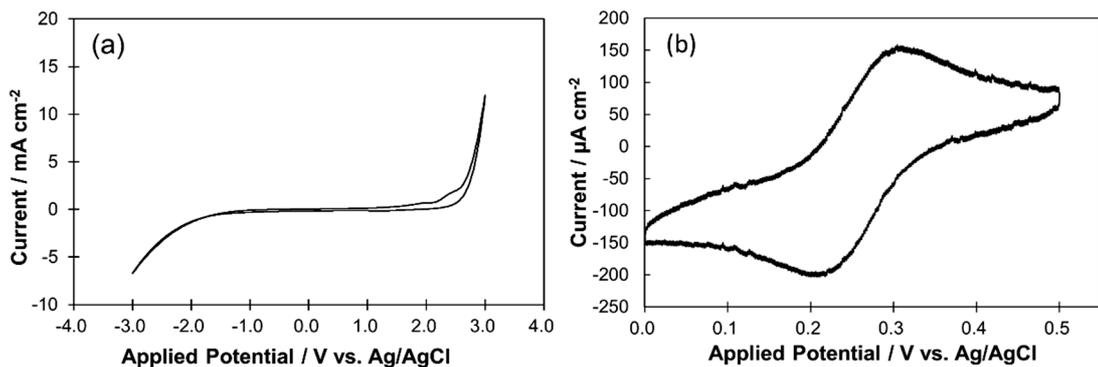


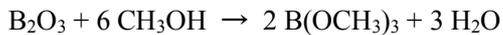
図 3-7 CV 図 (a) 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中 (b) 1 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  and 1 M KCl 中

### 3.4.BDD の成膜速度

(A) M:E = 360:40 から(D) B/C = 15000 ppm の試料の成膜速度を比較すると、原料溶液の組成によって成膜速度が大きく異なることが分かった(図 3-2)。(A) M:E = 360:40 における成膜速度  $160 \mu\text{m/h}$  であったのに対し、MeOH:EtOH = 9:1 (v/v)に酸化ホウ素を添加した(B) 1000 ppm では  $60 \mu\text{m/h}$  に減少した。そして(C) 8600 ppm と(D) 15000 ppm の試料の成膜速度はそれぞれ  $105 \mu\text{m/h}$  と  $287 \mu\text{m/h}$  となった。(D) B/C = 15000 ppm の試料の成膜速度は、これまでに報告されているマイクロ波液中プラズマ CVD 法によるダイヤモンドのうち最大の値を示した。表 3-1 に示したとおり、(A) M:E = 360:40 と(D) 15000 ppm の試料の合成に用いた混合溶液における炭素比率はそれぞれ 17.2%と 18.1%であり、

高速成長の要因として、炭素に富んだ溶液からの成長が考えられる。Takahashiらはマイクロ波液中プラズマCVD法におけるMeOHとEtOHの比率について検討を行っており、更に炭素に富むMeOH:EtOH = 7:3 (v/v) (炭素比率 18.4%)の溶液からダイヤモンドを合成しているが、形成された膜には明瞭な結晶面が見られず、ラマン分析からsp<sup>2</sup>炭素を非常に多く含むことが分かっている。また、この時の成膜速度は30 μm/hであり、MeOH:EtOH = 9:1 (v/v)から成長させたダイヤモンドの成膜速度(96 μm/h)を大きく下回ると報告している[3-14]。つまり、高すぎる炭素比率の溶液からはダイヤモンドは適切に成長せず、高速成長の要因は炭素に富む溶液組成だけでは説明ができない。

そこで、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のMeOHへの溶解反応に着目した。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のMeOHへの溶解にともなって以下の式に従って水およびホウ酸トリメチル(TMB)が生成することが知られている。



この酸化ホウ素由来の水がBDDの高速成長に関わっている可能性があると考えられたことから、水添加の影響を明らかにするために(E) M:E = 360:130から(K) TMB 23 mLまでの7試料を新たに成膜を行った(表 3-2)。

### 3.5.高速成長における水の影響

図 3-8 に各試料の表面SEM像とダイヤモンドの成膜速度を示す。また、図 3-9 に各試料のUV-Ramanスペクトルを示す。(E) M:E = 360:130の試料は、高い成膜速度を示した(D) B/C = 15000 ppmの試料と同じMeOH:EtOH比率の溶液に酸化ホウ素を添加せずに成長させた試料である。図 3-9 (E)のUV-Ramanスペクトルにおいて、ダイヤモンドに起因するピークは極わずかにしか見られないことから、非ダイヤモンド炭素が主な生成物であることが明らかとなった。この組成の溶液を原料とした場合にはsp<sup>2</sup>炭素のエッチングが不十分であったことが示唆される。(F) H<sub>2</sub>O 2 mLから(I) H<sub>2</sub>O 24.1 mLの試料は、(E) M:E = 360:130の試料と同様なMeOH:EtOH比の混合溶液に異なる量の水を添加した試料である。図 3-9のUV-Ramanスペクトルから、生成物は水の添加量に応じて非ダイヤモンド炭素からナノダイヤモンド膜、マイクロダイヤモンド膜、ダイヤモンド粒子へと徐々に変化することが分かった。また、図 3-8 中に示すようにダイヤモンドの成膜速度は水の添加に応じて減少傾向にあることが分かった。これらの現象は、酸化ホウ素の添加と

同様に水の添加量の増加にともなってエッチング効果が高まったことを示している。また、(D) B/C = 15000 ppm の試料と同様に B/C = 15000 ppm となるよう TMB を添加した (K) TMB 23 mL の試料では非ダイヤモンド炭素のみが成長したことから、高い炭素比率の原料から明瞭な結晶面を持つダイヤモンドが成長した要因は、混合溶液中の水に起因するエッチングの促進であることが明らかとなった。

(I) H<sub>2</sub>O 24.1 mL の試料は(A) M:E = 360:40 と等しい C:H:O 組成となる様調整した試料である。同じ C:H:O 組成を示す溶液からの成長であるにも関わらず(A) M:E = 360:40 は 160 μm/h の成膜速度でダイヤモンド膜が高速成長したのに対し、(I) H<sub>2</sub>O 24.1 mL は基板上には、わずかな量のダイヤモンド粒子のみ成長した。この結果は、水を添加することによって極めて強いエッチング効果が発現した結果、核発生と成長が抑制されたことに起因すると考えられる。図 3-10 に(A) M:E = 360:40 と(I) H<sub>2</sub>O 24.1 mL を成長させた際のプラズマ発光スペクトルを示す。第 2 章において C<sub>2</sub>/H<sub>α</sub> 比が核発生の指標となることを示したが、ここではエッチングの指標として H<sub>α</sub>/C<sub>2</sub> 発光強度比を用いた。H<sub>α</sub>/C<sub>2</sub> 発光強度比は(A) M:E = 360:40 の時に 2.6 であるのに対し、(I) H<sub>2</sub>O 24.1 mL の時には 3.2 であることから、水添加時に発現する強いエッチング効果は、プラズマ中の原子状水素濃度増大に由来すると考えられる。また、(G) H<sub>2</sub>O 5.53 mL は(D) B/C = 15000 ppm に添加した B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から生成される量の水を添加した試料であり、ダイヤモンドは膜状に成長し、(A) M:E = 360:40 を上回る 225 μm/h の成膜速度が得られた。(J) M:E = 360:110 の試料は(G) H<sub>2</sub>O 5.53 mL と等しい C:H:O 組成となる様に調整した MeOH と EtOH のみからなる混合溶液より成長させた試料であり、sp<sup>2</sup> 炭素成分を多く含む NCD 膜が成長した。すなわち、水を添加した場合には、プラズマ中での原子状水素濃度が増大することによってエッチングが促進され、ダイヤモンドが成長可能な原料組成が炭素に富む領域に広がることが示された。

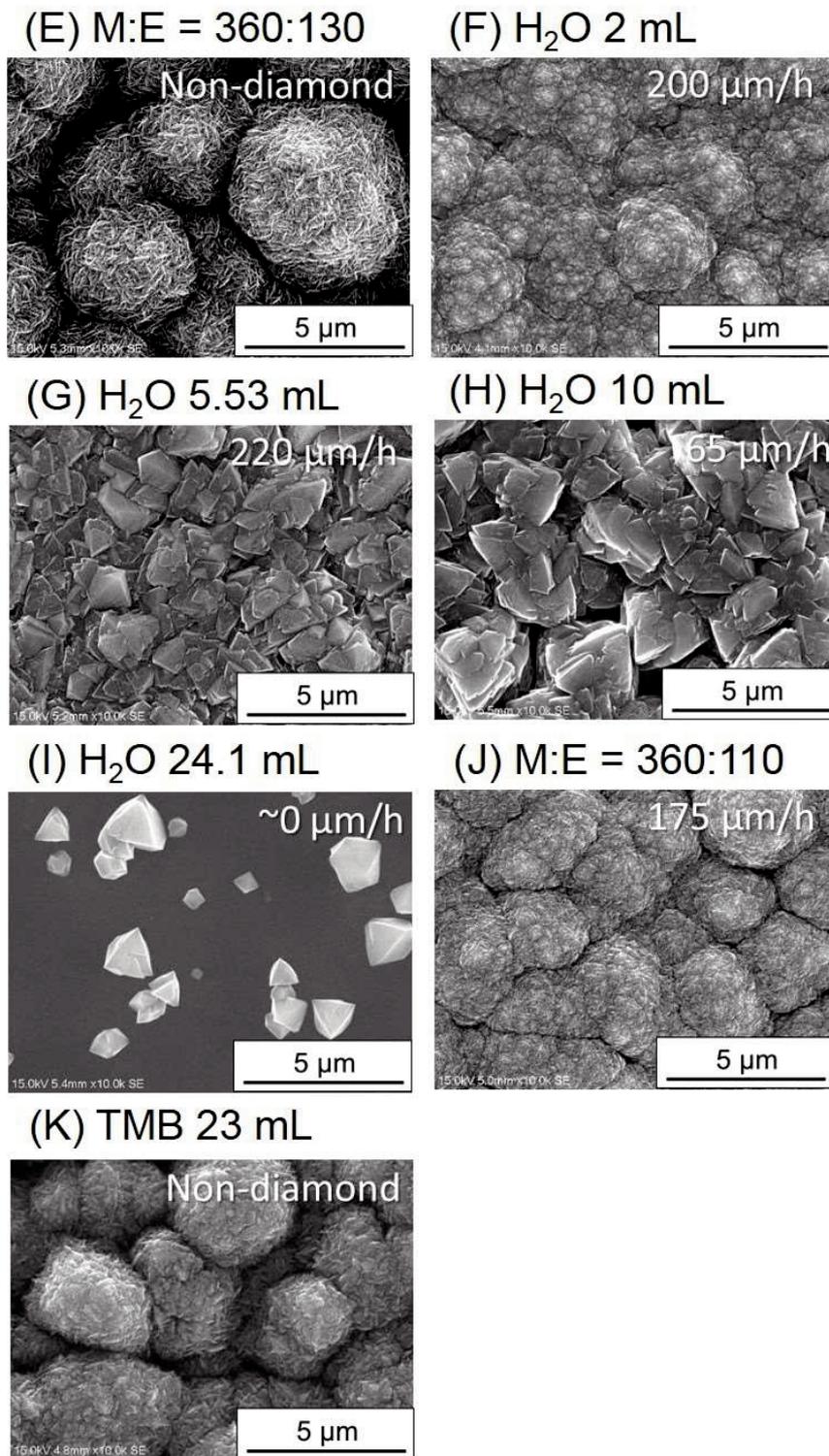


図 3-8 水を添加して合成した試料の SEM 像。(I)H<sub>2</sub>O 24.1 mL は(A) M:E = 360:40 と等しい C:H:O 組成となるよう水を添加した。(G) H<sub>2</sub>O 5.53 mL は(D) B/C = 15000 ppm の試料合成用溶液の調整時に酸化ホウ素の溶解によって生成される量の水を添加した。(J) M:E = 360:110 は(G) H<sub>2</sub>O 5.53 mL と等しい C:H:O 組成となる様調整した。

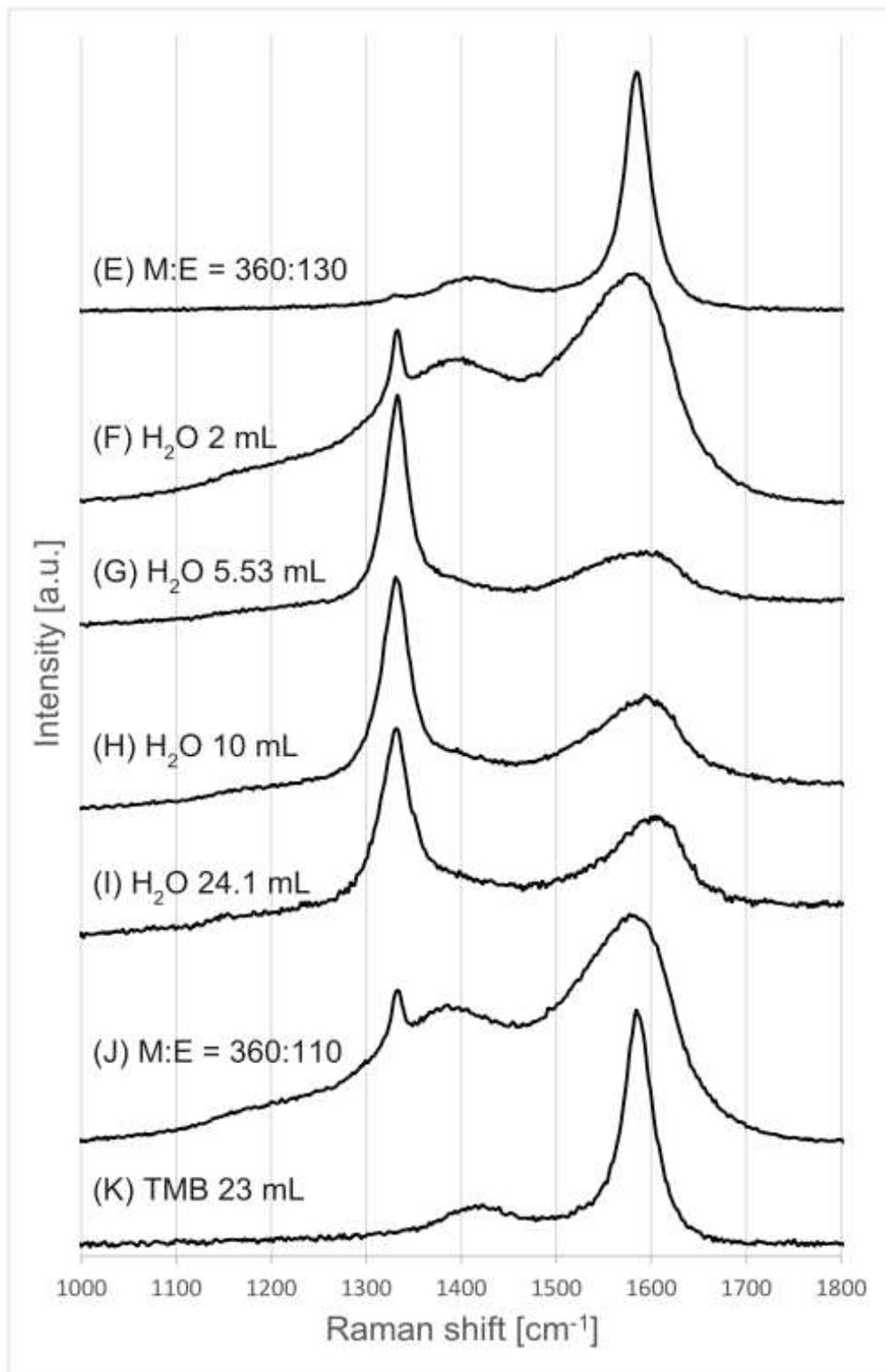


図 3-9 UV-Raman スペクトル

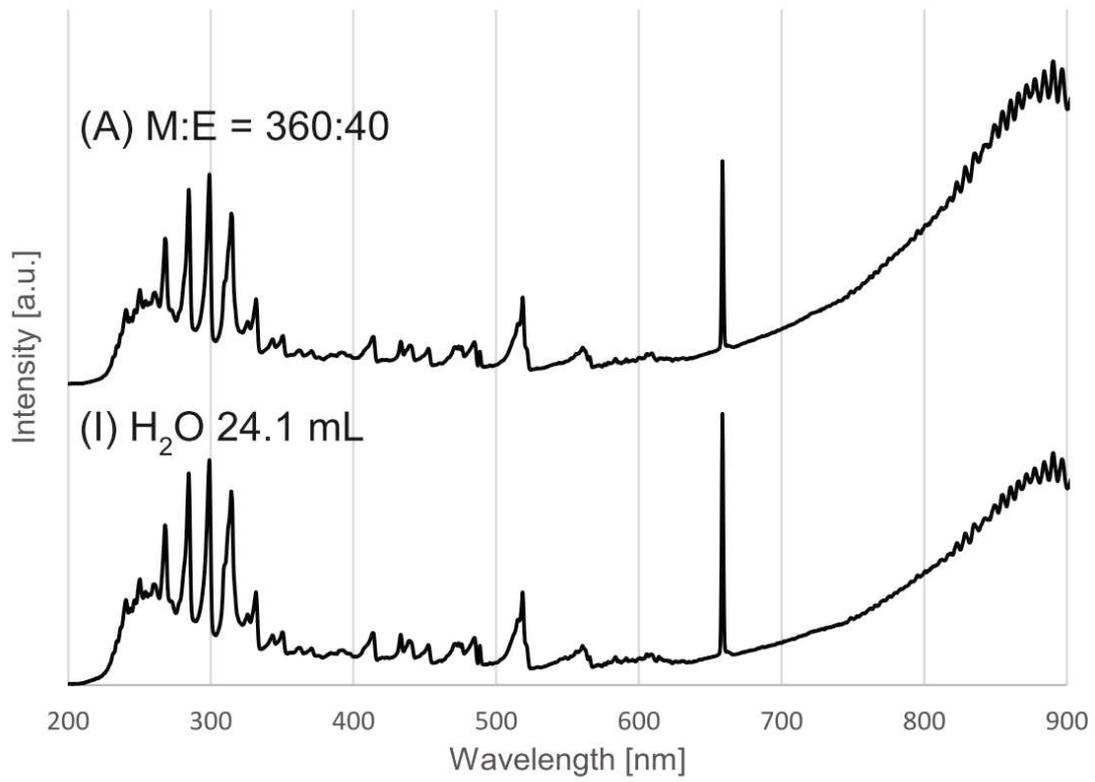


図 3-10 等しい C:H:O 組成を示す(A) M:E = 360:40 および(I) H<sub>2</sub>O 24.1 mL  
の試料成膜時のプラズマ発光スペクトル

以上の結果から、(D) B/C = 15000 ppm がノンドープダイヤモンドに比べ高い成膜速度を示した要因が、MeOH への B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解反応によって生成された水による影響であることが明らかとなった。原料となる溶液に含まれる水から、原子状水素が効率的に生成されることで、プラズマ中の原子状水素濃度が増大する((A) M:E = 360:40, (I) H<sub>2</sub>O 24.1 mL)。その結果、ダイヤモンドの成長可能領域が炭素に富む組成へとシフトした((G) H<sub>2</sub>O 5.53 mL, (J) M:E = 360:110)。そして、炭素に富む溶媒から発生したプラズマであることから、ダイヤモンドの成長に関わる CH<sub>3</sub> ラジカルをはじめとする炭化水素種濃度も増大すると予測される。Harris らは、CVD ダイヤモンドの成長をダイヤモンド表面の水素の引き抜きと、CH<sub>3</sub> ラジカルの付加によって説明している[3-23, 24]。このモデルでは、ダイヤモンド表面は水素で終端されており、原子状水素によるダイヤモンド表面水素の引き抜き(活性化)と活性サイトへのメチルの付加によって CVD ダイヤモンドは成長している(図 1-10)。すなわち、ダイヤモンド成長速度は水素の引き抜き反応と CH<sub>3</sub> ラジカルの付加反応の速度に依存することから、ガス中の原子状水素濃度および CH<sub>3</sub> ラジカル濃度が高いほど、ダイヤモンドの成長速度は向上することになる。従って、BDD の高速成長メカニズムは以下に示すプロセスによって説明される。

- (i) 酸化ホウ素の溶解による水の生成
- (ii) 水添加によるプラズマ中の原子状水素濃度の増大
- (iii) 炭素に富む原料からのダイヤモンドの成長
- (iii) ダイヤモンド表面の水素の引き抜き反応の促進 (表面活性化の促進)
- (iv) 炭素に富む原料に起因するメチルラジカル濃度増大とメチルの付加促進

これまで、CVD 法によるダイヤモンド合成においては、C:H:O の組成からダイヤモンドの成長の可否が決定されると考えられてきたが、本研究によって生成物は原料の種類に強く影響を受けることが明らかとなった。

### 3.6.ホウ素ドーパダイヤモンドの合成と高速成長メカニズムまとめ

ダイヤモンドはホウ素をドーピングすることで導電性を示し、広い電位窓と小さなバックグラウンド電流から電極材料として非常に優れた物質である。しかし、BDDの高速成長手法についてはこれまで十分な検討が行われておらず、報告されている成膜速度は $5\ \mu\text{m/h}$ 以下である。そこで、ダイヤモンドの高速成長が可能なマイクロ波液中プラズマCVD法をBDDの合成に適用した。MeOHとEtOHの混合溶液に $\text{B}_2\text{O}_3$ を添加することによって、マイクロ波液中プラズマCVD法を用いたBDD合成に初めて成功した。BDDの成膜速度は最大 $287\ \mu\text{m/h}$ に達し、従来法によるBDDの成膜速度( $\leq 5\ \mu\text{m/h}$ )をはるかに凌ぐ値が得られた。また、これまでに報告されているマイクロ波液中プラズマCVD法によるダイヤモンドの成膜速度( $192\ \mu\text{m/h}$ )を上回ることが明らかとなった。そして、BDDの高速成長の要因は酸化ホウ素由来の水が持つ強いエッチング効果であることが示された。水を添加した実験において、原子状水素由来の発光強度が強く見られたことから、水から原子状水素が効率的に生成されると考えられる。プラズマ中の原子状水素濃度増大にともない、炭素に富む溶液組成からダイヤモンドの成長が可能になった。また、原子状水素によるダイヤモンド表面の水素の引き抜き反応が促進されたことと、炭素に富む原料からダイヤモンドの成長に関わるメチルラジカルの濃度が増大したことによってBDDは高速に成長したと考えられる。そして、マイクロ波液中プラズマCVD法を用いて合成されたBDDは極めて高速に成長したにも関わらず、MPCVD法で合成されたBDDと同等な電気化学特性を示したことから、マイクロ波液中プラズマCVD法が効率的な電極用BDDの合成に有効な手法であることが示された。そして、マイクロ波液中プラズマ法によるダイヤモンド合成において、原料のC:H:O組成のみならず、原料の選択が極めて重要なパラメータとなることが明らかとなった。

### 3.7 引用文献

- [3-1] J. V. Macpherson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 2935.
- [3-2] H. Uetsuka, D. Shin, N. Tokuda, K. Saeki, C. E. Nebel, *Langmuir* **23** (2007) 3466.
- [3-3] T. Kondo, H. Sakamoto, T. Kato, M. Horitani, I. Shitanda, M. Itagaki, M. Yuasa, *electrochem. commun.* **13** (2011) 1546.
- [3-4] C. Terashima, R. Hishinuma, N. Roy, Y. Sugiyama, S. S. Latthe, K. Nakata, T. Kondo, M. Yuasa, A. Fujishima, *Appl. Mater. Interfaces* **8** (2016) 1583.
- [3-5] C. Le'vy-Cle'ment, N.A.Ndao, A.Katty, M.Bernar, A.Deneuille, .Comninellis, A.Fujishima, *Diam. Relat. Mater.* **12** (2003) 606.
- [3-6] C. H. Goeting, F. Marken, A. Gutie'rrez-Sosa, R. G. Compton, J. S. Foord, *Diam. Relat. Mater.* **9** (2000) 390.
- [3-7] T. Yano, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 1870.
- [3-8] T. A. Ivandinia, Y. Einaga, *Chem. Commun.* **53** (2017) 1338.
- [3-9] S. Matsumoto, M. Hino, T Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 737.
- [3-10] K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada, and N. Koshino, *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 437.
- [3-11] N. Ohtake, M. Yoshikawa, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 717.
- [3-12] H. Toyota , S. Nomura, Y. Takahashi, S. Mukasa, *Diam. Relat. Mater.* **17** (2008) 1902.
- [3-13] Y. Takahashi, H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, T. Inoue, *J. Appl. Phys.* **105** (2009)113306.
- [3-14] Y. Takahashi, H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, T. Inoue, S. Okuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 031601.
- [3-15] H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, Y. Takahashi, S. Okuda, *Diam. Relat. Mater.* **19** (2010) 418.
- [3-16] H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, H. Yamashita, T. Shimo, S. Okuda, *Diam. Relat. Mater.* **20** (2011) 1255.
- [3-17] Y. Harada, R. Hishinuma, C. Terashima, H. Uetsuka, K. Nakata, T. Kondo, M. Yuasa, A. Fujishima, *Diam. Relat. Mater.* **63** (2016) 12.
- [3-18] P. Gautama, H. Toyota, X. Zhu, Y. Iwamoto, S. Nomura, S. Mukasa, *Key Engineering Materials* **749** (2017) 211.
- [3-19] P. Gautama, H. Toyota, Y. Iwamoto, X. Zhu, S. Nomura, S. Mukasa, *Precision Engineering*, **49** (2017) 412.
- [3-20] K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Ando, I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, Y. Sato, H. Kanda,

Diam. Relat. Mater. **7** (1998) 1719.

[3-21] M. Bernard, A. Deneuve, P. Muret, Diam. Relat. Mater. **13** (2004) 282.

[3-22] M. C. Granger, M. Witek, J. Xu, J. Wang, M. Hupert, A. Hanks, M. D. Koppang, J. E. Butler, G. Lucazeau, M. Mermoux, J. W. Strojek, G. M. Swain, Anal. Chem. **72** (2000) 3793.

[3-23] S. J. Harris, Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 2298.

[3-24] S. J. Harris, D. N. Belton, Thin Solid Films **212** (1992) 193.

## 第4章 原料溶液がダイヤモンドの成長速度に及ぼす影響

### 4.1. 緒言

第1章において、ダイヤモンドには数多くの優れた特性を有することから、工具や電極をはじめとして、その応用先は多岐に渡ることを説明した。そして、CVD法を用いることで、ダイヤモンドの結晶中の不純物の精密な制御に可能になり、高付加価値なダイヤモンドが得られるが、成膜速度に乏しく生産性に課題が挙げられる。マイクロ波液中プラズマCVD法はアルコールを原料とするダイヤモンド合成手法であり、極めて高い成長速度が得られることを特徴とする[4-1~9]。第3章において、水の添加によって、プラズマ中の原子状水素濃度が増大し、同じC:H:O組成の原料を用いた場合にも生成物や成膜速度が大きく変わることが明らかになった。従って、用いる原料の種類を検討することによって更なる高速成長が期待できる。しかし、マイクロ波液中プラズマCVD法によるダイヤモンド合成では、原料に関する検討がほとんど行われていない。本章では、様々な原料からダイヤモンドを成長させることで、ダイヤモンド合成の更なる高効率化について検討を行った。

### 4.2. CVD法における原料の影響

CVD法におけるダイヤモンド合成では、炭素を含む様々なガスが原料として用いられてきた。そして、 $\text{CH}_4/\text{H}_2$  ガスを用いた場合に、メタン濃度が重要なパラメータとなることと同様に、ダイヤモンドの成長は原料のC-H-O組成に強く依存すると考えられている。Bachmannらは表1に示すような様々な原料ガスからの熱CVD、HFCVD、MPCVD、DCプラズマジェット法を用いたダイヤモンド合成の結果を網羅的にC-H-Oダイアグラム上にまとめ、原料ガスが特定のC-H-O組成を示す時にダイヤモンドが成長可能であると結論付けている[4-10~14]。図4-1にBachmannらによるC-H-Oダイアグラムを示す。図中央部の点線で囲われた領域でのみダイヤモンドの成長は可能で、炭素に富む領域では非ダイヤモンド( $\text{sp}^2$ )炭素が成長し、右下の酸素に富む領域においては成長が起こらないと述べている。

表 4-1 CVD ダイヤモンド合成に用いられる原料ガス

原料	合成手法	引用
CO-H <sub>2</sub>	MPCVD	[4-15]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	燃焼炎	[4-16]
MeOH	MPCVD	[4-17]
CH <sub>4</sub> -Acetone-O <sub>2</sub>	MPCVD	[4-10]
Acetone	MPCVD	[4-10]
Acetone-O <sub>2</sub>	MPCVD	[4-10]
CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>	MPCVD	[4-18]
CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	MPCVD	[4-10]
CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	MPCVD	[4-19]
CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	MPCVD	[4-20]
CH <sub>4</sub> -CO-H <sub>2</sub>	MPCVD	[4-20]
Acetone-H <sub>2</sub>	HFCVD	[4-21]
CO-CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	MPCVD	[4-22]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	MPCVD	[4-23]

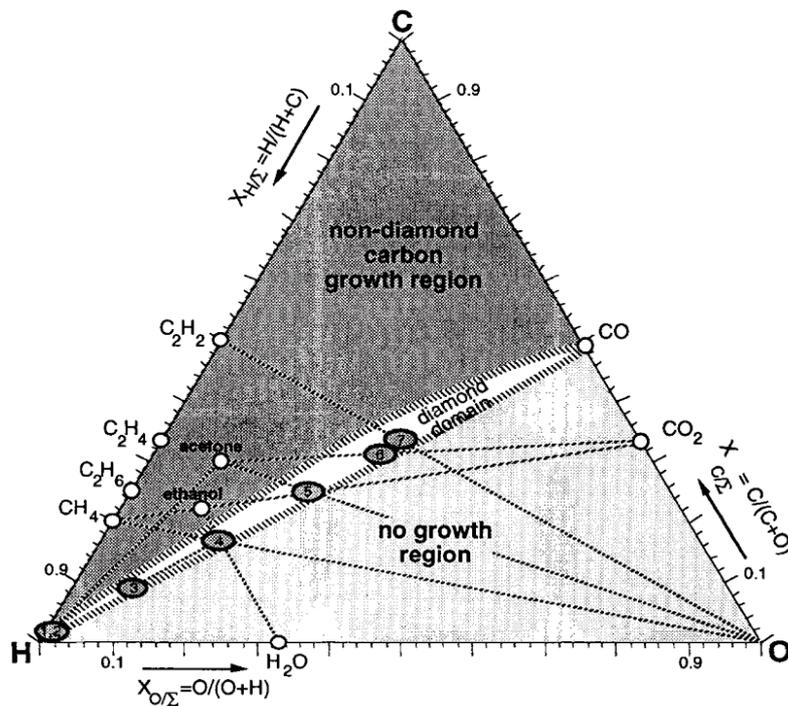


図 4-1 Bachmann C-H-O ダイアグラム [4-10]

従来の CVD 法におけるダイヤモンドの成長メカニズムについては、多くの研究がなされている。Wu らはホットチューブシステムと呼ばれるガス滞留時間の短い手法を用いて、 $\text{CH}_4$  と  $\text{C}_2\text{H}_2$  を炭素源としてダイヤモンドを成長させ、 $\text{CH}_4$  を用いた場合には連続的なダイヤモンド膜が得られるのに対し、 $\text{C}_2\text{H}_2$  からはダイヤモンドはほとんど成長しないことを明らかにしており、 $\text{CH}_4$  からの  $\text{C}_2\text{H}_2$  の生成および  $\text{C}_2\text{H}_2$  からの  $\text{CH}_4$  の生成が抑制され、それぞれの原料の影響が現れていることから、 $\text{CH}_3$  を主なダイヤモンドの成長に関わるラジカルだと結論付けている[4-24]。また、Harris らもまた、 $\text{CH}_3$  が主たる活性種だと考え、ダイヤモンド表面の水素の引き抜きと  $\text{CH}_3$  ラジカルの付加による CVD ダイヤモンドの成長をモデル提唱している[4-25, 26]。一方で、Frenklach らは水素の引き抜きの後に  $\text{C}_2\text{H}_2$  が付加するモデルを提唱している[4-27, 28]。また、McMaster らは、HFCVD 法を用いて等しい炭素分率に調整した  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  混合ガスと  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$  混合ガスからダイヤモンドを合成し、基板近傍の  $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$  のモル分率を質量分析計を用いて測定し(図 4-2)、各種炭化水素種のモル分率は導入する原料には依存しないことを示すとともに、異なる原料ガスから成長したダイヤモンド膜は成長速度、表面形態、ラマンスペクトルに差は見られないと結論付けている[4-29]。以上の様に、従来の CVD 法におけるダイヤモンドの成長メカニズムについては、多くの先行研究例があるが、未解明の部分が多い。しかし、ダイヤモンドの成長には原子状水素、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  が関わっていると広く考えられている[4-24~33]。

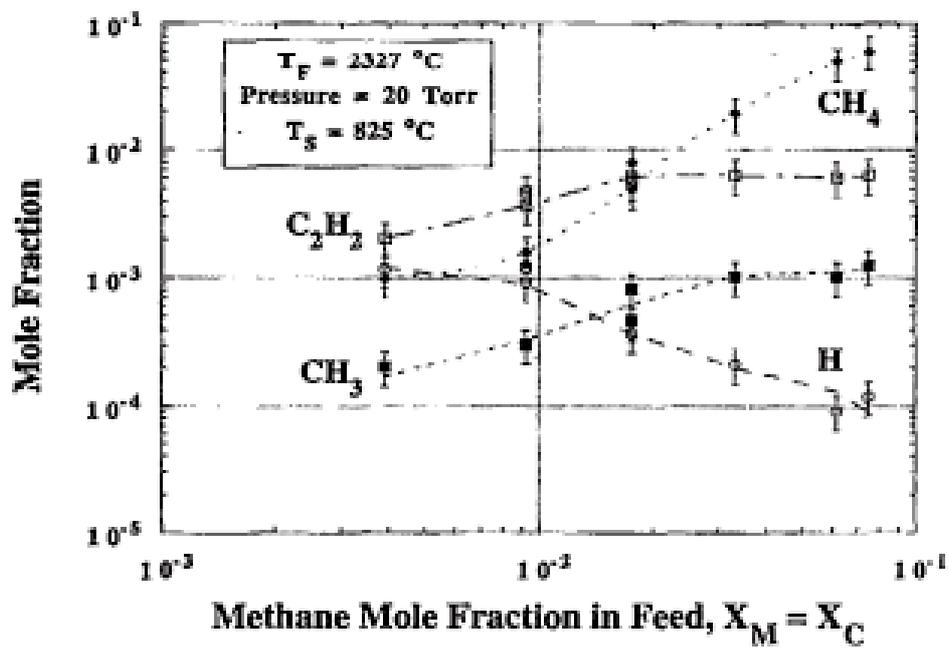
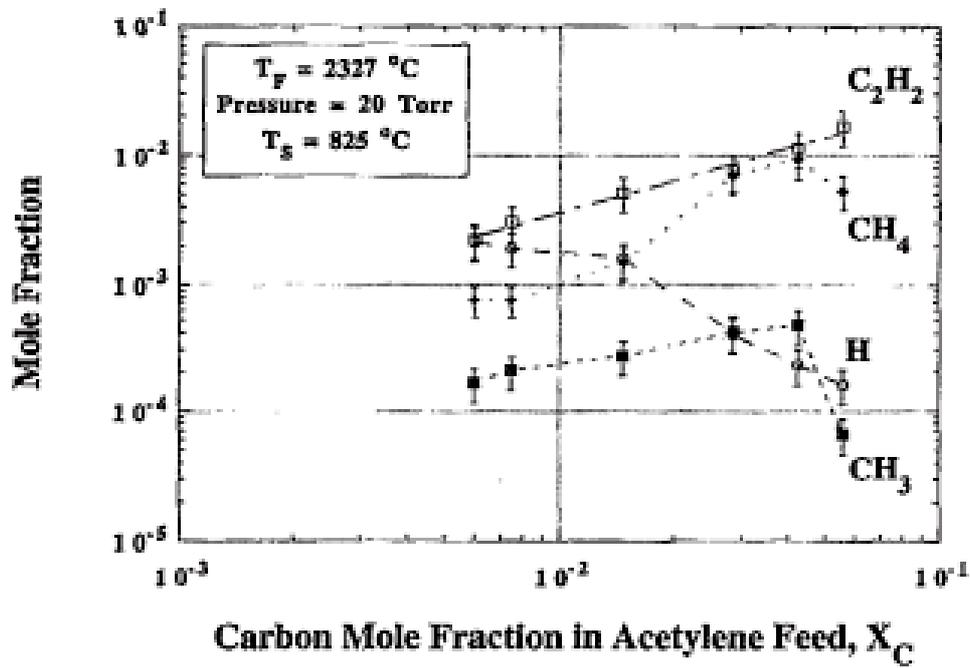


図 4-2 HFCVD 法におけるプロセス中の炭化水素種  
 (上) $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$  ガス(下) $\text{CH}_4/\text{H}_2$  ガス[4-29]

マイクロ波液中プラズマ CVD 法では、アルコール等の液体を原料としたダイヤモンド合成手法だが、これまでに報告されているのは MeOH、EtOH、H<sub>2</sub>O の混合溶液のみからである。Takahashi らは、MeOH と EtOH の混合比について検討を行い、Bachmann C-H-O ダイアグラムにおけるダイヤモンドの成長領域と成長が起こらない領域の境界(C=O 線上)の組成を示すメタノール単体からは連続的なダイヤモンド膜が得られないことを示している。そして、分子中の炭素比率の高い EtOH を加え、Bachmann C-H-O ダイアグラム中のダイヤモンド成長領域内に調整することで連続的なダイヤモンド膜が得られることを示している[4-3]。また Toyota らは、マイクロ波液中プラズマ法によるダイヤモンドの成長メカニズムについてプラズマ中での活性種の熱力学的安定性を用いて議論し、アルコールが分解されて出来たプラズマでは、全ての酸素が CO に変換された後に、他の活性種が生成すると考えており、[C] < [O]の時にはダイヤモンドは成長しないとしている。これは、Beckman らによる HFCVD 法によるダイヤモンド合成において、原料ガス中の炭素濃度が酸素濃度を下回ったときに CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> が消失し、原子状水素と CO のみが検出されたことから支持される(図 4-4) [4-13]。また、MeOH:EtOH = 7:3 (v/v)が MeOH と EtOH を混合した場合のダイヤモンドの成長領域と、非ダイヤモンド炭素の成長領域の境界として定め、ガスを原料としたダイヤモンド合成と合わせて、マイクロ波液中プラズマ CVD 法におけるダイヤモンド成長領域を図 4-3 中に示す斜線の領域を CO の生成後の H/C が 20 以上の値の時にダイヤモンドが成長可能だと述べている[4-5]。これは言い換えれば、原料中の原子割合が以下の 2 式を満たす時にダイヤモンドが成長可能な溶液組成となる。

$$[C] > [O] \quad \textcircled{1}$$

$$[H] / ([C] - [O]) > 20 \quad \textcircled{2}$$

以上のようにマイクロ波液中プラズマ法によるダイヤモンド合成において原料は C:H:O の原子数比のみがパラメータとなるとされてきた。しかし、第 3 章で論じた BDD の高速成長メカニズムに関する検討の中で、原料の種類が生成物に強く影響を与えることが明らかになったことから、さらなる高効率化に向けて原料溶媒に関する検討が不可欠である。

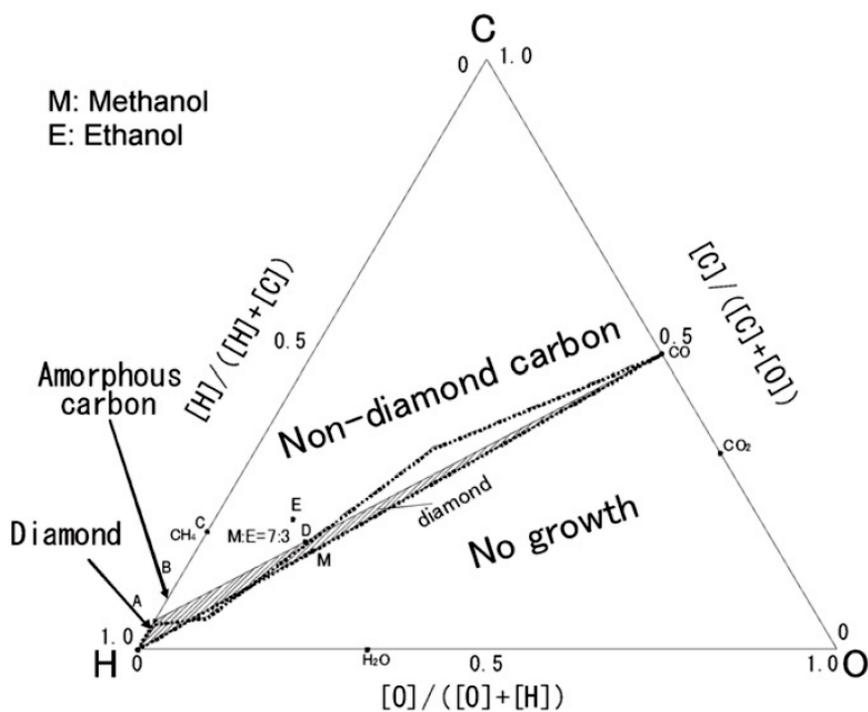


図 4-3 Bachmann C-H-O ダイアグラム

斜線部がマイクロ波液中プラズマ CVD 法におけるダイヤモンドの成長可能領域[4-5]

( $[C]/[O] > 0$ ,  $[H]/([C] - [O]) > 20$  の両方を満たす領域)

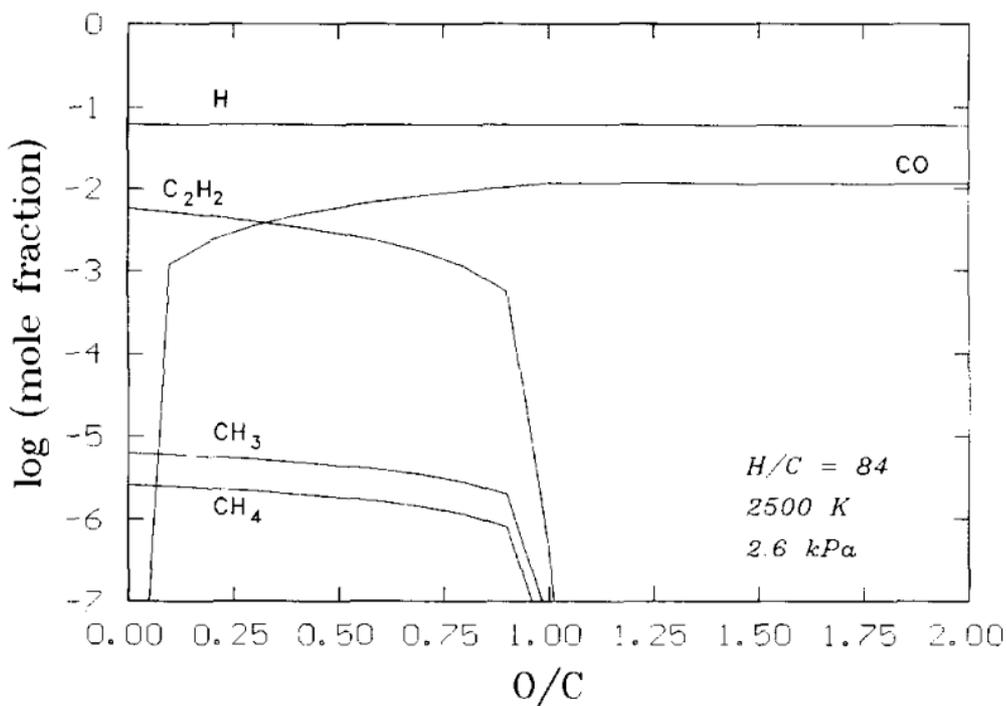


図 4-4 HFCVD プロセスにおける各種活性種のモル分率の酸素割合依存性[4-13]

### 4.3. 実験

実験には、図 4-5 に示すマイクロ波液中プラズマ CVD 装置を用いた。ダイヤモンドの原料として MeOH と EtOH に加えて、直鎖アルコールからプロパノール(PrOH)とブタノール(BtOH)、ケトン類からアセトン(Ac)とジエチルケトン(DEK)を用いた。また、2 価アルコールとして、エチレングリコール(EG)を用いた。これらの原料を MeOH で希釈し、MCD 膜が得られる割合でダイヤモンドの合成を行った。図 4-6 に使用した有機溶媒の組成を C-H-O ダイアグラムに示す。表 4-2 合成に使用した溶液の組成およびマイクロ波出力と圧力を示す。EG/MeOH 以外の溶液では、マイクロ波出力、アンテナ - 基板間距離、合成圧力、合成時間、は第 3 章と同様に 500 W、1.0 mm、60 kPa、3 分に固定した。しかし、この条件では EG/MeOH 混合溶液を用いた時に安定したプラズマが得られなかったことから、マイクロ波出力および圧力をそれぞれ 750 W および 40 kPa に調整した。成膜した試料は、SEM (SU-3500, 日立ハイテクノロジー)を用いて表面観察を行った。

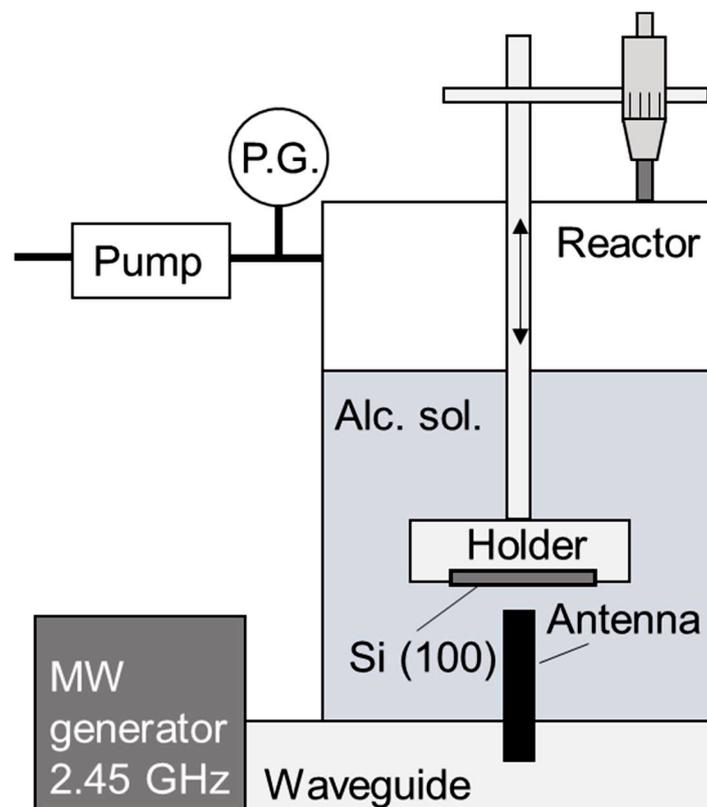


図 4-5 液中プラズマ装置模式図

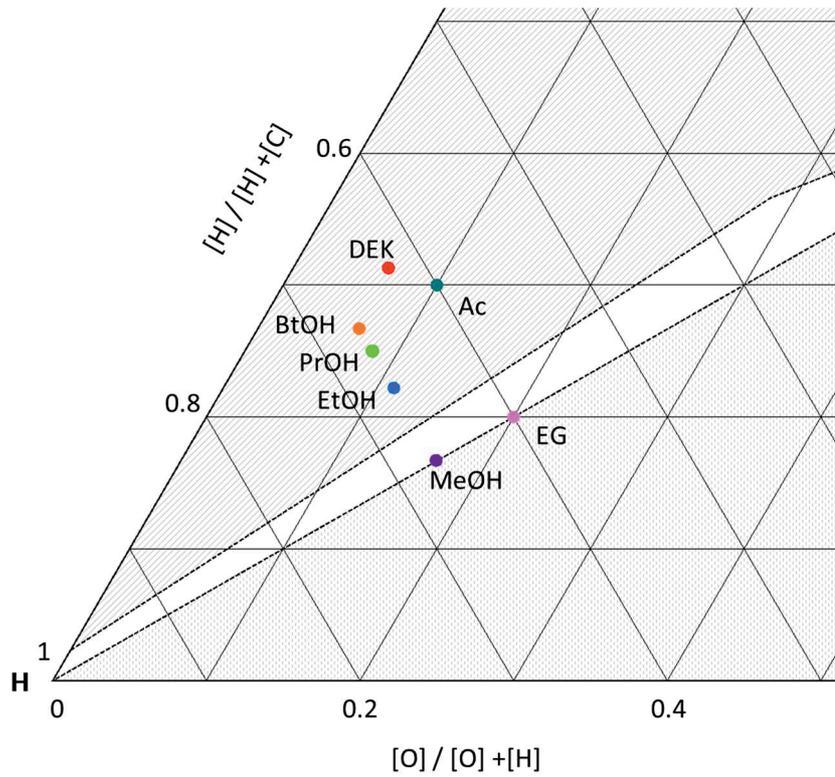


図 4-6 使用した有機溶媒単体の C:H:O 組成

表 4-2 各混合溶液の混合比および C:H:O 組成

原料溶媒	体積比 (v/v)	C:H:O
MeOH	-	16.7 : 66.7 : 16.7
EtOH/MeOH	20/180	17.2 : 66.7 : 16.1
PrOH/MeOH	25/180	17.8 : 66.7 : 15.6
BtOH/MeOH	25/180	18.0 : 66.7 : 15.3
Ac/MeOH	10/190	17.2 : 66.7 : 16.4
DEK/MeOH	8/190	17.3 : 66.5 : 16.2
EG/MeOH	40/200	17.0 : 65.9 : 17.0

#### 4.4. 成膜速度の原料依存性

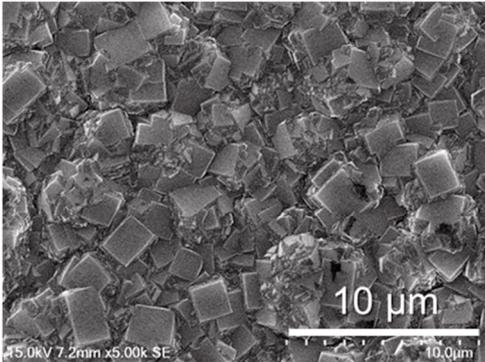
図 4-7 に異なる種類の有機溶媒から成長させたダイヤモンドの表面 SEM 像とそれぞれの試料の成膜速度を示す。全ての混合溶液から連続したダイヤモンド膜が得られることが明らかとなった。EtOH/MeOH 混合溶液を用いた時、成膜速度は  $160 \mu\text{m/h}$  を示したのに対し、PrOH/MeOH および BtOH/MeOH 混合溶液を用いた時には、成膜速度はそれぞれ  $200 \mu\text{m/h}$  および  $325 \mu\text{m/h}$  となり、炭素鎖が長くなるほど成膜速度が向上する傾向が見られた。また成膜速度向上と同時に、表面に見られる結晶面も(100)面から(111)面へと変化することが分かった。

Sun らは  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  と  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$  から単結晶ダイヤモンド基板の上にダイヤモンドをエピタキシャル成長させることによって、(100)面と(111)面の成長速度を比較し、 $\text{C}_2\text{H}_2$  を用いた場合に(111)面の成長を促進されることを示しており(図 4-8)、プラズマ中の  $[\text{C}_2\text{H}_2]/[\text{CH}_3]$  が大きな値をとる場合に、(100)面が多結晶膜の表面に現れると述べている[4-30]。また、Goodwin はダイヤモンドの成長速度(G)をシミュレーションによって求められた  $\text{CH}_3$  濃度と原子状水素濃度から次の式で求められると述べている[4-32, 33]。

$$G = 1.8 \times 10^{11} \frac{[\text{CH}_3][\text{H}]}{5 \times 10^{-9} + [\text{H}]}$$

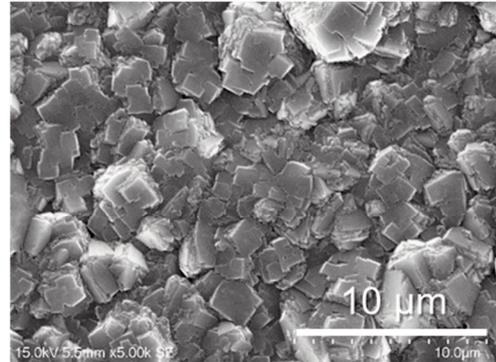
成膜速度は  $[\text{CH}_3]$  に比例することから、 $[\text{CH}_3]$  が大きいときには成膜速度が高く、また同時に  $[\text{C}_2\text{H}_2]/[\text{CH}_3]$  が低下する。従って、BtOH/MeOH を原料とすることによって  $[\text{CH}_3]$  濃度が高まった結果、成膜速度が向上し、(111)面が出現したと考えられる。

EtOH/MeOH  
20 / 180 (mL)



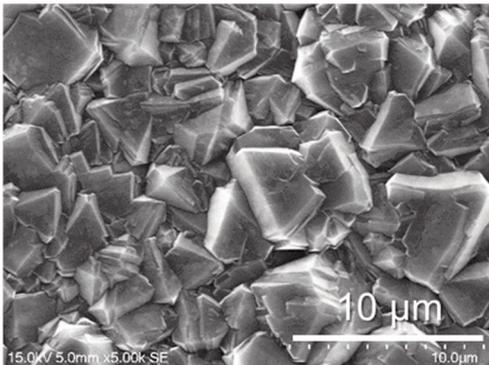
160 μm/h

PrOH/MeOH  
25 / 180 (mL)



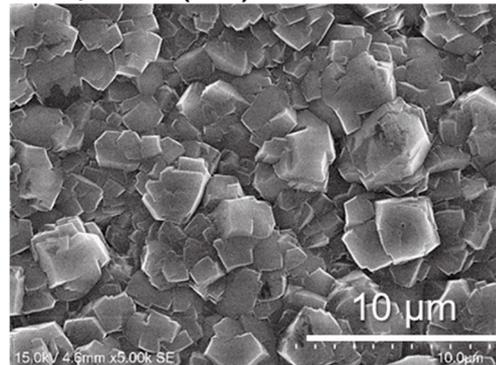
200 μm/h

BtOH/MeOH  
25 / 180 (mL)



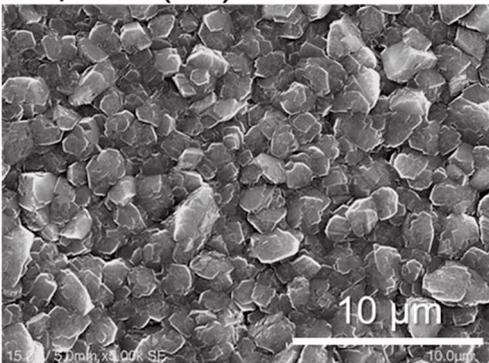
325 μm/h

Ac/MeOH  
10 / 190 (mL)



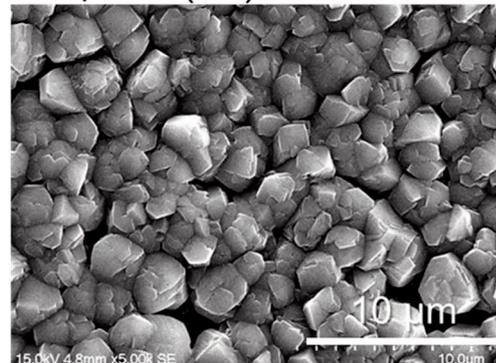
260 μm/h

DEK/MeOH  
8 / 190 (mL)



305 μm/h

EG/MeOH  
40 / 200 (mL) 低圧・高出力



30 μm/h

図 4-7 異なる原料溶液から成長させたダイヤモンド膜の表面 SEM 像

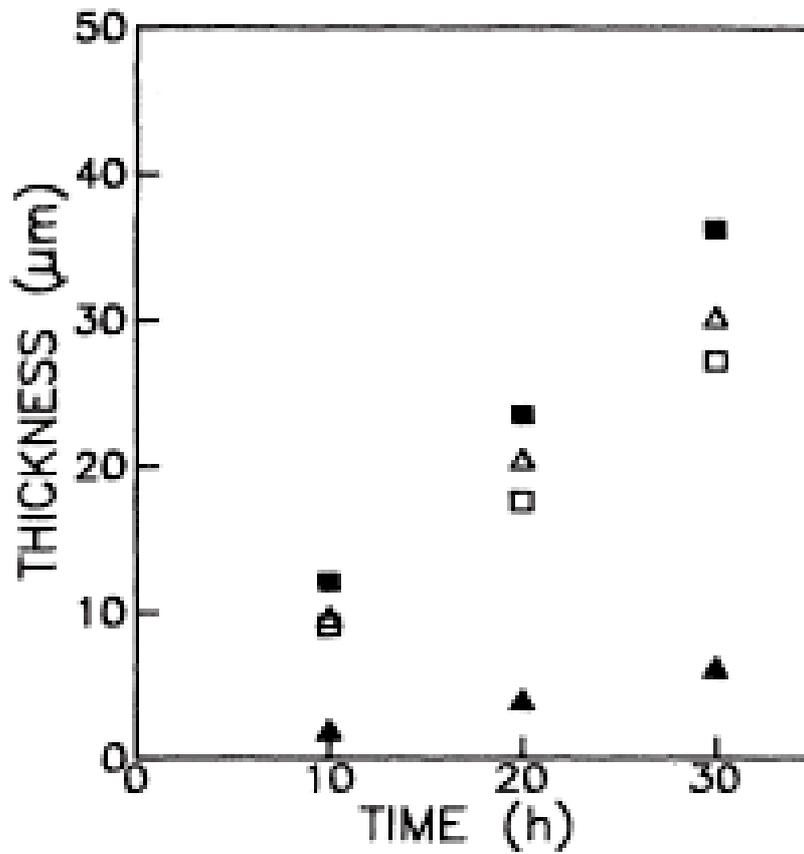


図 48 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 0.8% と C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 0.4% の混合ガスから成長させたダイヤモンド

(100)面および(111)面の成長時間と膜厚[4-30]

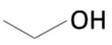
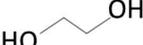
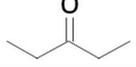
■ : (100)面 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>、□ : (111)面 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>、▲ : (100)面 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>、△ : (111)面 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>

ケトン類を用いた場合においては、Ac/MeOH を用いた時に 260  $\mu\text{m/h}$  の成膜速度を示した。また、DEK/MeOH を用いた場合には、成膜速度は 305  $\mu\text{m/h}$  を示した。ケトン類においても直鎖アルコールと同様に炭素鎖が長いほど高い成膜速度が得られることが分かった。 $[\text{CH}_3]$ に代表されるダイヤモンドの成長に関わる活性種の濃度が原料に依存するためだと考えられる。

EG/MeOH 混合溶液を用いた時には、他の溶液を用いた場合のマイクロ波出力 500 W、圧力 60 kPa の条件では、安定したプラズマが得られなかったため、マイクロ波出力 750 W、圧力 40 kPa の条件で合成を行った。条件変更の結果、安定したプラズマが発生し、ダイヤモンド膜が成長した。しかし、成膜速度は 30  $\mu\text{m/h}$  であり、他の場合に比べ低い値を示した。その要因として、混合溶液の C:H:O 組成が挙げられる。図 4-6 に示されるように、MeOH および EG は  $[\text{C}] = [\text{O}]$  となるダイヤモンドの成長領域と成長が起こらない領域の境界に位置する。従って、MeOH と EG の混合溶液もまた、同じ境界に位置する。そのため、成長に乏しく成膜速度が低かったと考えられる。また、他の混合溶液と同じ条件でプラズマが安定しなかった原因は、EG の沸点が高いためだと考えられる。EG の沸点は 198  $^{\circ}\text{C}$  であり、他の溶液に比べ高い値を示す。第 2 章の図 2-6 に示したプラズマの高速度カメラを用いた観察において、溶液の蒸気内にプラズマが発生することが分かった。EG は沸点が高いことから、気泡の形成に大きなエネルギーが必要となったために、プラズマが不安定であったと推測される。つまり、混合溶液の揮発性もまたマイクロ波液中プラズマ CVD 法によるダイヤモンドの成長に影響を与えることを示している。

#### 4.5. 原料溶媒の影響に関するまとめ

表 4-3 各種有機溶媒を用いた時の成膜速度まとめ

	直鎖アルコール					ケトン	
							
化学式	CH <sub>4</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O
沸点	65 °C	78.5 °C	97 °C	117 °C	198 °C	56.5 °C	102 °C
成膜速度	~0 μm/h	160 μm/h	200 μm/h	325 μm/h	30 μm/h	260 μm/h	305 μm/h

本章ではダイヤモンドの成長に原料溶媒が与える影響について検討を行った。表 4-3 に各種有機溶媒を用いた時の成膜速度をまとめる。メタノールで希釈した混合溶液を用いることで全ての有機溶媒からダイヤモンドの合成が可能であることが明らかとなった。直鎖アルコール同士の成膜速度を比較すると、エタノール < プロパノール < ブタノールと長鎖のアルコールほど成膜速度が高い傾向が見られ、ブタノールを用いることでマイクロ波液中プラズマ CVD 法によるダイヤモンド合成において最大の成膜速度 325 μm/h が得られた。ケトン類においても同様にジエチルケトンはアセトンよりも高い成膜速度を示した。この理由は、プラズマ中のラジカル濃度比が、原料に依存するためだと考えられる。一方で、エチレングリコールを使用した際には、他の溶液と同じマイクロ波出力と反応器圧力では安定したプラズマが得られなかった。エチレングリコールの沸点が高く、混合溶液の気化に必要なエネルギーが大きいことに起因すると推察される。同じ鎖長のプロパノールとアセトンと比較すると、沸点の低いアセトンを使用したときに高い成膜速度が得られることから、原料溶媒の揮発性もまたダイヤモンドの成膜速度を決定する要素となると考えられる。マイクロ波液中プラズマ CVD 法では、液体状の様々な試薬をプラズマに導入できる。原料の豊富さが液中プラズマ法の利点であり、適切な原料溶液の選定によって更なる成膜速度の向上が可能だと予想される。そしてガスを原料とする従来法ではプラズマへの導入が難しい元素をダイヤモンドヘッドも実現できると考えられる。例えば、従来法では高濃度ドーピングが難しい、リンドーピングダイヤモンドなど、従来法では得られないダイヤモンドを合成できる可能性がある。そして、これまでに無い特性のダイヤモンドが得られる可能性もあることから、ダイヤモンドの応用先がさらに広がることを期待している。

#### 4.6. 引用文献

- [4-1] H. Toyota, S. Nomura, Y. Takahashi, S. Mukasa, *Diam. Relat. Mater.* **17** (2008) 1902.
- [4-2] Y. Takahashi, H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, T. Inoue, *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 113306.
- [4-3] Y. Takahashi, H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, T. Inoue, S. Okuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 031601.
- [4-4] H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, Y. Takahashi, S. Okuda, *Diam. Relat. Mater.* **19** (2010) 418.
- [4-5] H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, H. Yamashita, T. Shimo, S. Okuda, *Diam. Relat. Mater.* **20** (2011) 1255.
- [4-6] Y. Harada, R. Hishinuma, C. Terashima, H. Uetsuka, K. Nakata, T. Kondo, M. Yuasa, A. Fujishima, *Diam. Relat. Mater.* **63** (2016) 12.
- [4-7] P. Gautama, H. Toyota, X. Zhu, Y. Iwamoto, S. Nomura, S. Mukasa, *Key Engineering Materials* **749** (2017) 211.
- [4-8] P. Gautama, H. Toyota, Y. Iwamoto, X. Zhu, S. Nomura, S. Mukasa, *Precision Engineering*, **49** (2017) 412.
- [4-9] Y. Harada, R. Hishinuma, N. Spătaru, Y. Sakurai, K. Miyasaka, C. Terashima, H. Uetsuka, N. Suzuki, A. Fujishima, T. Kondo, M. Yuasa, *Diam. Relat. Mater.* **92** (2016) 41.
- [4-10] P. K. Bachmann, D. Leers, H. Lydin, *Diam. Relat. Mater.* **1** (1991) 1.
- [4-11] P. K. Bachmann, W. Enkevort, *Diam. Relat. Mater.* **1** (1991) 1021.
- [4-12] G. Balestrino, M. Marinelli, E. Milani, A. Paoletti, P. Paroli, I. Pinter, A. Tebano, *Diam. Relat. Mater.* **2** (1993) 389.
- [4-13] R. Beckmann, B. Sobich, W. Kulisch, *Diam. Relat. Mater.* **4** (1995) 256.
- [4-14] P.K. Bachmann, H. J. Hagemanna, H. Lade, D. Leers, D.U. Wiechert, H. Wilson, D. Fournier, K. Plamann, *Diam. Relat. Mater.* **4** (1995) 820.
- [4-15] Idemitsu Petrochemical, *Eur. Patent Appl.* EP 0327110A 1, 1988.
- [4-16] A. R. Badzlan, P. K. Bachmann, T. Hartnett, T. Badzian R. F. Messier, in P. Oelhafen P. Koidl (eds.), *Amorphous Hydrogenated Carbon Films*, European Material Research Society Symposium Proceedings. **17** (1987) 63.
- [4-17] M. Buck, T. J. Chang, J. H. Kaufman, H. Seki, in J. T. Glass, R. Messier, N. Fujimori (eds.) *Diamond, Silicon Carbide and Related Wide Bandgap Semiconductors*. MRS Symposia Proceedings. **162** (1990) 97.

- [4-18] Y. Sato, M. Kamo, Surf. Coat. Technol. **39/40** (1989) 183.
- [4-19] Y. Saito, K. Sato, H. Tanaka, K. Fujita, S. Matuda, J. Mater. Sci. **23** (1988) 842.
- [4-20] C. F. Chen, Y. C. Haung, S. Hosomi, I. YOshida, Hyomen Gijutsu, **40** (1989) 301.
- [4-21] J. S. Kim, M. H. Kim, S. S. Park J. Y. Lee, J. Appl. Phys. **67** (1990) 3354.
- [4-22] C. F. Chen, Y. H. Huang, S. Hosomi, Hyomen Gijutsu **40** (1989) 916.
- [4-23] C. F. Chen, T. M. Hon, C. L. Lin. Presented at 18<sup>th</sup> Int. Conf. on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF), San Diego, CA, April 23. 1991.
- [4-24] J. J. Wu, F. C. Hong, Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 185.
- [4-25] S. J. Harris, D. N. Belton, Thin Solid Films **212** (1992) 193.
- [4-26] S. J. Harris, L. R. Martin, J. Mater. Res. **5** (1990) 2313.
- [4-27] M. Frenklach, H. Wang, Phys. Rev. B **43** (1991) 1520.
- [4-28] D. Huang, M. Frenklach, M. Maroncelli, J. Phys. Chem. **92** (1988) 6379.
- [4-29] M. C. McMaster, W. L. Hsu, M. E. Coltrin, D. S. Dandy, C. Fox, Diam. Relat. Mater. **4** (1995) 1000.
- [4-30] B. Sun, X. Zhang, and Z. Lin, PHYSICAL REVIEW B **47** (1993) 47.
- [4-31] W.L. Hsu, Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 1427.
- [4-32] J. Y. Zhang, P. F. Wang, S. J. Ding, D. W. Zhang, J. T. Wang, Z. J. Liu, Thin Solid Films **368** (2000) 266.
- [4-32] D. G. Goodwin and G. G. Gavillet, J. Appl. Phys. **68** (1990) 6393.
- [4-33] D. G. Goodwin, J. Appl. Phys. **74** (1993) 6888.

## 第 5 章 総括

第 1 章では、ダイヤモンドの優れた特性と多岐に渡る応用を説明し、CVD ダイヤモンドの効率的な合成手法の必要性について述べた。そして、マイクロ波液中プラズマ CVD 法が潜在的な CVD ダイヤモンドの高効率な成長手法であり、本研究の目的をマイクロ波液中プラズマ CVD 法によるダイヤモンドの工業的応用のための知見の取得と定め、工具や電極への適用に必要な結晶形態制御と更なる高効率化の必要性について述べた。

第 2 章では、ダイヤモンドの高速成長と結晶形態の制御性について論じた。合成条件によってダイヤモンドの粒径を制御できることが実証された。そして、基板温度によってダイヤモンドの形状が変わることから、従来法と同様に結晶形態を制御出来ることが明らかになった。従って、マイクロ波液中プラズマ CVD 法は、高い耐摩耗性と耐剥離性が求められる CVD ダイヤモンド工具上への高速成長手法として期待される。

第 3 章では、マイクロ波液中プラズマ CVD 法を BDD の合成に適用し、原料溶液に酸化ホウ素を溶解させることで容易に BDD が成長することが明らかとなった。また、従来法の 100 倍に及ぶ高い成膜速度が実現されると同時にホウ素が高濃度でドーピングされていることが確認された。また、マイクロ波液中プラズマ CVD 法で合成された BDD は、従来法で合成された高品質な BDD と同等な電気化学特性を有することが明らかになった。従って、マイクロ波液中プラズマ CVD 法は電極用途の BDD 合成にとって高効率な手法であることが示された。そして、水の添加によって強いエッチング効果が発現することが明らかとなった。この強いエッチング効果によって、通常ダイヤモンドが適切に成長しない炭素に富んだ溶液からダイヤモンドの成長が可能になったことが、BDD の高速成長の要因だと明らかとなった。そして、ダイヤモンドの成長速度が C:H:O 組成だけでなく、原料選択の重要性が見出された。

第 4 章では、原料溶液がダイヤモンドの成長速度に与える影響について検討を行った。メタノールで希釈することによって様々な有機溶媒からダイヤモンドが成長することが確認され、マイクロ波液中プラズマ CVD 法を用いたダイヤモンド合成において最大の成膜速度  $325 \mu\text{m/h}$  が得られた。成膜速度は使用する溶液に強く依存し、長鎖の溶液ほ

ど高い成膜速度を示す傾向が見られたことから、プラズマ内のラジカル濃度が出発物質に依存することが示唆された。適切な原料を選択することで更なる成膜速度向上が期待できる。

本論文では、工具や電極への応用に向けた知見として、マイクロ波液中プラズマ CVD 法を用いた結晶形態制御とホウ素ドーピングを実現し、同手法が高効率な CVD ダイヤモンドの成長手法であることを示した。さらに、原料の種類がダイヤモンドの成長に強く影響を与え、原料の選定次第で更なる高速成長が期待される。また、従来の CVD 法では、マスフローコントローラを介して反応器内へ原料ガスを導入することから、使用できる原料には制限が多い。一方で、マイクロ波液中プラズマ CVD 法は、液体であればあらゆる物質をプラズマ中に導入、分解することが可能である。これがマイクロ波液中プラズマ CVD 法における最大の利点だと結論付ける。これまでダイヤモンドへのドーピングが確認されていない元素をドーピングしたダイヤモンドの合成や、そのようなダイヤモンドがこれまでにない特性を有することが期待される。

## 第6章 論文リスト

主論文を構成する論文は以下の通りである。

### 1. Rapid growth of diamond and its morphology by in-liquid plasma CVD

(マイクロ波液中プラズマ CVD 法によるダイヤモンドの高速成長と形態)

Yohei Harada, Ryota Hishinuma, Chiaki Terashima, Hiroshi Uetsuka, Kazuya Nakata, Takeshi Kondo, Makoto Yuasa, Akira Fujishima

Diamond & Related Materials **63** (2016) 12.

### 2. High-speed synthesis of heavily boron-doped diamond films by in-liquid microwave plasma CVD

(マイクロ波液中プラズマ CVD 法によるホウ素ドーパードダイヤモンドの高速合成)

Yohei Harada, Ryota Hishinuma, Nicolae Spătaru, Yusei Sakurai, Kazuya Miyasaka, Chiaki Terashima, Hiroshi Uetsuka, Norihiro Suzuki, Akira. Fujishima, Takeshi Kondo, Makoto Yuasa

Diamond & Related Materials **92** (2019) 41.

## 謝辞

本博士論文をまとめるにあたり、多くの方々のご支援とご協力を賜りました。皆様に厚く御礼申し上げます。

指導教官である湯浅真教授には、暖かいご指導と激励を賜りました。厚く御礼申し上げ、心より感謝の意を表します。

先端化学科の板垣昌幸教授、酒井秀樹教授、研究推進機構総合研究院の寺島千晶教授、応用生物科学科の中田一弥准教授には、副査として多くの示唆やご助言を賜りました。心より感謝申し上げます。

先端化学科の近藤剛史講師、東條敏史助教には、研究発表について多くのご助言を賜りました。厚く御礼申し上げます。

共に実験を行った菱沼良太さん、櫻井悠生さん、宮坂和弥さん、内田晃弘さんや光触媒国際研究センターの皆様には多大なご支援を賜りました。厚く御礼申し上げます。

旭ダイヤモンド工業株式会社の皆様には大変感謝しております。技術研究所所長の上塚洋博士には、入社以来、熱心にご指導賜りました。厚く御礼申し上げ、深く感謝の意を表します。同研究所の菅谷樹さん、軽部瑠美さんには、ご助言や励ましの言葉を賜りました。心より御礼申し上げます。

今後もこの経験を活かし、より一層、研究に励んで参りたいと思います。

2019年1月