

氏名（本籍）	佐久間 友也（東京都）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲第 224 号
学位授与の日付	平成 31 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	マイクロ波プラズマ CVD によるホウ素ドーパダイヤモンドの合成と加工に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 坂本 幸弘 (副査) 教授 井上 泰志 准教授 徳永 剛 准教授 高橋 芳弘 関東学院大学 教授 高井 治

## 学位論文の要旨

### マイクロ波プラズマ CVD によるホウ素ドーパダイヤモンドの合成と加工に関する研究

近年、工業会において製品要求仕様が高度化していることから、工業材料として形状精度、電気伝導特性および熱伝導特性などの諸特性に優れる単結晶体のホウ素ドーパダイヤモンド (BDD) の工具類への適用が望まれている。しかしながら、工業材料として入手可能な BDD は多結晶体である板状あるいは異種基材への成膜製品のみである。そのため単結晶 BDD の合成手法を確立し、その被加工特性を明らかにすることが工業発展に大きく貢献すると考えられる。また、バックグラウンド電流が極めて低く、電位窓が広くかつ化学的に安定であることから電極材として優れた性能を発揮する BDD は、各種基材へ被覆した BDD 電極として用いられつつある。その基材の一つである Ti は、比較的容易に入手可能かつ安価であるが、他の基材に比較して BDD との密着性が低いことおよび BDD 膜との中間層である TiC が電気化学的に溶出することから、たの基材に比較して製品寿命が極短いことが問題である。この解決手法として成膜時の基板温度を低温化し、得られる BDD 膜をナノ結晶化することで熱膨張率の差異による応力を抑制し、なおかつ結晶粒径微細化効果を用いることが報告されているが、中間層 TiC の溶出に関しては検討されておらず、さらに新たな問題として、極端な成膜速度の低下および粒界増加による非ダイヤモンド状炭素析出量の増加が報告されている。

本論文は「マイクロ波プラズマ CVD によるホウ素ドーパダイヤモンドの合成と加工に関する研究」と題し、比較的ホウ素量の制御が容易かつ異種基材への成膜が可能なマイクロ波プラズマ

CVD 法を取り上げ、マイクロ波プラズマ CVD による BDD 合成における基礎的な知見を取得し、Ti 基板への BDD 成膜における界面設計視点での密着性改善手法を検討する。さらに、市場より入手不可能である単結晶バルク体の BDD 作製手法に関して検討し、応用に向けた各種加工法における被加工特性を明らかにすることで、BDD の工業応用に関する指針を示すものである。

第 1 章では序論として、ダイヤモンドの特性および合成に関する歴史的背景を示し、工業材料としての BDD の問題を提起した。

第 2 章では、モード変換型マイクロ波プラズマ CVD による BDD 合成におけるマイクロ波出力および基板温度が与える影響について調査した。その結果、基板温度はマイクロ波出力により線形的に制御可能であり、マイクロ波出力 750 W 以上においては、成膜速度は基板温度に比例することが明らかとなった。マイクロ波出力 750 W 未満では、プラズマ中の  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  の解離が進まず原子状ホウ素の生成が少ないことから、生成物中に取り込まれるホウ素量が著しく低下すること、加えてプラズマ中の各発光種の強度比は、マイクロ波出力 750 W を境界にほぼ一定となることが明らかとなった。

第 3 章では、ホウ化処理を用いた Ti 基板への BDD 成膜を行い、ホウ化処理が BDD 膜の密着性に及ぼす影響について検討した。XPS によるスペクトルから、処理時間の増加に伴い Ti-B ピーク強度が上昇し、自然酸化膜に起因する  $\text{Ti}^{4+}$  のピーク強度は低下した。また、いずれの処理時間においても Ti-C ピークは認められず、かつ C-C ピークは処理時間の増加に伴い強度が低下したことから、非ダイヤモンド状炭素の生成は抑制され、処理時間の増加に伴い Ti-B の生成が進行する事が明らかとなった。ホウ化処理後に連続して BDD を成膜した結果、ホウ化処理時間の差異が BDD 膜のホウ素量、粒径および配向方向に影響しないことが明らかとなり、密着性はホウ化処理時間の増加に伴い向上した事から、中間層に Ti-B を導入することが密着性完全に有効であることが明らかとなった。

第 4 章では、モード変換型マイクロ波プラズマ CVD による断続および連続での長時間合成を行い、バルク体単結晶 BDD を作製した。断続での長時間合成においては、得られた生成物は多量にホウ素が導入された BDD であることが明らかとなり、断面は、断続回数と同一数の線状の生成物により積層状となることが明らかとなり、線状部は他の層部に比較してホウ素量が少なかった。また、得られた BDD の膜厚は 249  $\mu\text{m}$  であるが、各層の厚さは大きくばらついていた。これは、合成断続時のプラズマ生成位置の制御が重要であることが示唆された。連続での長時間合成においては、得られた生成物は多量にホウ素が導入された BDD であった。また、生成物の表面は多結晶 BDD によって覆われていたが、その直下部には単結晶成長層の存在が示唆された。断面は、ホウ素量および結晶性が前面に渡って均一な BDD であることが分かり、積層状の生成物は認められなかった。BDD の厚さは 90  $\mu\text{m}$  と断続合成時の平均成膜速度よりも明らかに遅く、合成における基板表面温度の変動が生成物表面の多結晶化および膜厚の低下に大きく寄与していることが考えられ、基板温度および基板高さの動的な制御が重要であることが示唆された。

第 5 章では、前章において連続合成で作製した BDD に対して、水を反応ガスに用いた ICP 型 RF プラズマによる水プラズマ処理、および超砥粒とスカイフ盤を用いた研磨加工を行い、各加工面における表面状態を評価した。その結果、水プラズマ処理により多結晶 BDD 層の除去が可能であることが明らかとなり、処理前後での表面におけるホウ素量に顕著な変化は起こらず、かつ非ダイヤモンド状炭素成分の残留がしないことが明らかとなった。また研磨加工においては、加工後の表面

においてオーダー以下でのホウ素量の低下が認められた。

以上の事から、基礎的な知見としてマイクロ波出力が基板温度および BDD の合成に及ぼす影響を明らかにし、その得られた知見を用いてダイヤモンド成膜技術における課題となっていた Ti 基板への BDD 成膜における密着性改善に関し、界面設計の視点から新たな改善手法を示したものの、中間層 TiC の電気化学的な溶出がもたらす BDD 膜のはく離現象が抑制され、実使用に耐えうることを確認する必要がある。一方、単結晶 BDD においても、バルク体合成手法の指針となる知見を得る事ができ、本手法により得られたバルク体単結晶 BDD の応用に向けた被加工特性を明らかにしたが、工具として用いられる際には加工性能が重要となる。そのため、工具の試作およびその性能評価を行う必要があり、加工精度や工具寿命の向上などの期待できる効果を確認できれば、BDD の工業応用を大きく加速することとなる。

## 審査結果の要旨

BDD は、優れた機械的、化学的および電気的特性を併せ持つことから、切削工具、耐摩耗製品および電極などへの工業応用が望まれている。しかしながら、機械部材として利用可能な BDD 材料は、多結晶での板状あるいは異種基材上に成膜した薄膜状のみである。そのため、単結晶 BDD の合成方法を確立し、得られた生成物の被加工特性を明らかにすることは、BDD の工業利用範囲の拡大に非常に重要である。また、成膜製品としては各種基材へ BDD を被覆したものが電極として用いられているが、Ti/BDD は、他の基材に被覆した電極に比較して密着強度が低いこと、Ti と BDD との中間層である TiC が電気化学的な腐食により溶出するといった問題が報告されている。そこで本研究の目的は、BDD の単結晶バルク体の作製方法を明らかとし、本手法で得られる生成物の特性評価を行い、被加工特性を明確にすること、および成膜技術において課題となっている、Ti への BDD の密着性改善に関し、界面設計の視点からの指針を示し、BDD の工業適用拡大を図った。

第 1 章では、研究背景および研究目的を述べた。

第 2 章では、モード変換型マイクロ波プラズマ CVD によるマイクロ波出力が基板温度および BDD の合成に及ぼす影響について調査した。その結果、基板温度はマイクロ波出力により線形的に制御可能であり、マイクロ波出力：750 W 以上においては、成膜速度は基板温度に比例することが明らかとなった。マイクロ波出力：750 W 未満では、プラズマ中の  $B(OCH_3)_3$  の解離が進まず、原子状ホウ素の生成が少ないことから、生成物中のホウ素量が著しく低下することが明らかとなった。プラズマ中の各発光種の強度比は、マイクロ波出力：750 W を境界にほぼ一定となることが明らかとなった。

第 3 章では、前処理としてホウ化処理を用いた Ti 基板への BDD 成膜を行い、ホウ化前処理が BDD 膜の密着性に及ぼす影響について検討した。ホウ化処理時間が Ti 基板表面の化学結合状態へ及ぼす影響を調査した結果、XPS により取得したスペクトルより、処理時間の増加に伴い Ti-B ピーク強度が上昇し、Ti-C ピークは認められず、かつ C-C ピーク強度が低下したことからアモルファスカーボン は生成されていない事が明らかとなり、処理時間の上昇に伴い Ti-B 生成が進行する事が明らかとなった。上記ホウ化処理を前処理として用い、前処理後に  $CH_4$  をチャンバーに導入することで連続して BDD を

成膜した。前処理時間の差異が成膜されたBDDのホウ素濃度、粒径および配向方向に顕著な差異は与えないことが明らかとなり、密着強度は、前処理時間の上昇に伴い上昇する事が明らかとなった。

第4章では、モード変換型マイクロ波プラズマCVDを用いた断続および連続での長時間合成を行い、バルク体単結晶BDDを作製した。断続での長時間合成においては、得られた生成物は多量にホウ素がドーピングされた単結晶ダイヤモンドであることが明らかとなり、断面評価結果からは、断続回数と同一数の線状の生成物により積層状の生成物であることが認められ、線状層部は他の層部に比較してホウ素量が低いことが明らかとなった。また、得られたBDD膜厚は249  $\mu\text{m}$ であるが、各膜厚大きくばらついていたことから、合成時のプラズマ生成位置の制御が重要であることが示唆された。連続での長時間合成においては、得られた生成物は多量にホウ素がドーピングされたダイヤモンドであることが明らかとなった。また、生成物の表面は多結晶BDDによって覆われていたが、その直下部には単結晶成長層の存在が示唆された。断面評価より、いずれの部分においてもホウ素濃度および結晶性が均一なBDDであり、積層状の生成物は認められなかった。また、生成物の膜厚は90  $\mu\text{m}$ と断続合成時よりも薄く、合成における基板表面温度の変動が生成物表面の多結晶化および膜厚の低下に大きく寄与していることが考えられ、基板温度および基板高さの動的な制御が非常に重要であることが示唆された。

第5章では、単結晶BDDに対して、ICP型RFプラズマおよび反応ガスに水を用いた水プラズマ処理、および超砥粒とスカイフ盤を用いた研磨を行い、各加工面における表面状態を評価した。その結果、水プラズマ処理により多結晶BDD層の除去が可能であることが明らかとなり、処理前後での表面におけるホウ素量に顕著な変化は起こらず、かつアモルファスカーボンの残留のないことが明らかとなった。また研磨加工においては、加工後の表面においてオーダー以下でのホウ素量の低下が認められた。

以上の事から、基礎的な知見としてマイクロ波出力が基板温度およびBDDの合成に及ぼす影響を明らかにし、ダイヤモンド成膜技術における既存課題となっているTi基板へのBDDの密着性改善に関して界面設計の視点からの改善手法を示したものの、中間層の電気化学的な溶出によるBDDのはく離が改善された確認する必要がある。また、単結晶BDDのバルク体作製における合成手法の指針となる知見を得る事ができ、本手法により得られたBDDの応用に向けた被加工特性を明らかにしたが、工具として用いられる際には加工性能がより重要となる。そのため、工具の試作およびその性能評価を行う必要があり、加工精度や工具寿命の向上などの期待できる効果を確認できれば、BDDの工業応用を大きく加速することとなる。

本論文は、ホウ素ドーピングダイヤモンドの合成、加工と工業的応用の可能性に対して非常に重要な知見を得たものとして価値のある集積である。

従って学位論文申請者の佐久間友也は、博士(工学)の学位を得る資格があると認められる。