

千葉工業大学
博士学位論文

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

平成 31 年 3 月
佐久間 友也

Abstract

Boron-doped diamond (BDD) has been expected to be applied as various materials such as the cutting tools, wear resistant parts, and electrode, because they have excellent properties such as high mechanical, chemical, and electric. However, the BDD that can be able to apply as an industrial materials is only the polycrystalline plates or thin films with the substrates. Therefore, establishing the methods for synthesizing bulk size single crystalline BDD, and clarifying the workability of the synthesized BDD are very important for expanding of application of BDD. Additionally, the BDD coated Ti (Ti/BDD) electrode is inferior to BDD coated another materials (i.e. niobium, tantalum, tungsten, and silicon) electrodes in terms of service life. The delaminating of BDD on Ti was one of the causes of Ti/BDD electrode breakdown. The high thermal stress caused by coefficient thermal expansion mismatch between BDD and Ti at the substrate temperature during BDD synthesis and electrochemical corrosion of the TiC intermediate layer during the electrolysis had been reported as the adversely affecting that problem. Although nanocrystalline diamond synthesis at a low substrate temperature was reported to result in strong adhesion of BDD on Ti, this method shows the problems of inclusion of a large quantity of amorphous carbon and extremely low synthesis rate.

Therefore, this study was carried out of establishing the synthesis method of bulk size single crystal BDD, and clarifying the workability of the synthesized BDD, additionally, devised a new method to improve the adhesion strength of Ti/BDD at the interface design.

Chapter 1 is the background and the aim of the study.

Chapter 2 described the effect of microwave power and substrate temperature on BDD synthesis using mode-conversion-type microwave plasma chemical vapor deposition (MWPCVD). As a result, the substrate temperature was able to be controlled linearly by microwave power. It was revealed that the BDD deposition rate was proportional to the substrate temperature at the microwave power of 750 W or higher. The microwave power is less than 750 W, the dissociation of $B(OCH_3)_3$ in the plasma does not proceed that the amount of generation of B is small and the amount of boron taken in the deposits was remarkably reducing. It was found that the intensities ratios of each optical emission specie were constant with the microwave power: 750 W or more over.

Chapter 3 described the effects of boronizing with different reaction times on the surface of different Ti substrates are investigated. Subsequently, the BDD are deposited on each Ti substrate with boronizing pretreatment for different durations, and the structures and adhesion strength of the BDD deposits on Ti substrates are investigated. Furthermore, the correlation between the adhesion strength of Ti/BDD and the state of substrates surface after the boronizing is discussed. From the results of chemical bonding analysis by X-ray photoelectron spectroscopy of the surface of each Ti substrate after the boronizing, it was observed that the amount of synthesizing Ti-B increased with the increase of the

boronizing time. In adhesion strength of each Ti/BDD, increasing adhesion strength was accompanied the increase of boronizing time.

Chapter 4, Bulk size single crystal BDD was synthesized using mode-conversion-type MWPCVD and $B(OCH_3)_3$ as a boron source conducted intermittent and continuous process for long-term synthesis, and obtained BDD were evaluation from structure analysis. In the section 1, the BDD was synthesized by intermittent process. From the Laue pattern and the Raman spectra from the surface, it was found that the obtained deposit was single crystal BDD having high boron concentration. In the SEM observation image obtained from the cross section, the same number of line-like layers as the number of intermittent times were observed, and in the Raman spectroscopy obtained from these layers, the amount of boron were lower than the other area. In the section 2, the BDD was synthesized by continuous process. The obtained BDD was single crystalline boron-doped BDD with high boron concentration from the Laue pattern and Raman spectra. From the SEM observation and the Raman spectra of the cross section, it was revealed that the BDD was an uniform boron concentration and crystallinity in any area. In the section 3 was scribed summary of the results obtained in the sections 1 and 2.

Chapter 5, B-doped diamond grown on HPHT diamond (type Ib) having (100) substrate using mode-conversion type MWPCVD was used as a sample. The homoepitaxial layer underneath the surface was exposed using ICP type RF plasma treatment with water as a reaction gas, and a smooth surface was formed by polishing using a cast-iron scaif with diamond paste. A result of the water plasma treatment, the (111) oriented polycrystalline of B-doped diamond film of the surface layer was removed with no-residue of amorphous-carbon, and single crystal B-doped diamond present underneath the surface was exposed. In addition, it was revealed that no-synthesis of amorphous-carbon and no-remarkable reduction of boron concentration were occurred on the surface after each processing. However, at the surface after polishing, reduce of boron concentration under order.

Based on the above knowledge, this study clarified the influence of microwave power and substrate temperature on the synthesis of BDD, and a new method for improvement of adhesion of BDD on Ti substrate was presented at the viewpoint of the interface design. However, it is necessary to be confirmed that the take-off of the BDD on Ti caused by electrochemical elution of TiC of the intermediate layer is suppressed on actual use. Furthermore, in the synthesis of bulk size single-crystalline BDD, it was obtained knowledge as a guide of the synthesis method. In addition, the workability of the obtained BDD for the application were clarified. However, when used as the tools, processing performance is important. Therefore, it is necessary to produce the tools and evaluate its performance, and if it can be confirmed the expected effects such as improvement of processing accuracy and tool life, we will greatly accelerate the industrial application of BDD.

“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”

目次

第1章 序論

1.1 緒言.....	- 1 -
1.2 ホウ素ドーパダイヤモンドの合成に関する過去の研究.....	- 4 -
1.3 ダイヤモンド膜の密着性に関する過去の研究.....	- 22 -
1.4 本研究の目的.....	- 24 -
参考文献.....	- 25 -

第2章 ホウ素ドーパダイヤモンドの合成に及ぼす基板温度および マイクロ波出力
の影響

2.1 緒言.....	- 28 -
2.2 実験方法.....	- 29 -
2.3 実験結果及び考察	
2.3.1 基板温度.....	- 36 -
2.3.2 成膜速度.....	- 38 -
2.3.3 ラマン分光分析.....	- 40 -
2.3.1 ホウ素ドーパダイヤモンド合成時のプラズマ発光分析.....	- 42 -
2.4 結言.....	- 45 -
参考文献.....	- 46 -

第3章 Ti基板へのホウ素ドープダイヤモンド成膜

3.1 Ti基板のホウ化处理

3.1.1 緒言..... - 47 -

3.1.2 実験方法..... - 49 -

3.1.3 実験結果および考察

3.1.3.1 走査型電子顕微鏡を用いた表面形態観察..... - 52 -

3.1.3.2 X線光電子分光法を用いた化学結合状態解析..... - 54 -

3.1.4 結言..... - 56 -

3.2 Ti基板へのホウ素ドープダイヤモンド成膜

3.2.1 緒言..... - 57 -

3.2.2 実験方法..... - 57 -

3.2.3 実験結果および考察

3.2.3.1 走査型電子顕微鏡を用いた表面形態観察..... - 61 -

3.2.3.2 ラマン分光分析を用いた結晶構造解析..... - 63 -

3.2.3.3 ロックウェル圧痕試験法を用いた密着強度試験..... - 65 -

3.2.4 結言..... - 67 -

3.3 まとめ..... - 68 -

参考文献..... - 69 -

第4章 単結晶ホウ素ドーパダイヤモンドの合成

4.1 断続合成	
4.1.1 緒言.....	- 71 -
4.1.2 実験方法.....	- 72 -
4.1.3 実験結果および考察	
4.1.3.1 表面の評価	
4.1.3.1.1 表面形態観察.....	- 79 -
4.1.3.1.2 ラウエ法を用いた結晶性解析.....	- 81 -
4.1.3.1.3 ラマン分光分析による構造解析.....	- 83 -
4.1.3.1.4 四探針四端子法による体積抵抗率測定.....	- 85 -
4.1.3.2 断面の評価	
4.1.3.2.1 走査型電子顕微鏡を用いた形態観察.....	- 86 -
4.1.3.2.2 ラマン分光分析による構造解析.....	- 88 -
4.1.4 結言.....	- 91 -
4.2 連続合成	
4.2.1 緒言.....	- 92 -
4.2.2 実験方法.....	- 92 -
4.2.3 実験結果および考察	
4.2.3.1 表面の評価	
4.2.3.1.1 表面形態観察.....	- 98 -
4.2.3.1.2 ラウエ法を用いた X 線回折による結晶性解析.....	- 100 -
4.2.3.1.3 ラマン分光分析を用いた構造解析.....	- 102 -
4.2.3.1.4 四探針法による体積抵抗率測定.....	- 104 -
4.2.3.2 断面の評価	
4.2.3.2.1 走査型電子顕微鏡を用いた表面形態観察.....	- 105 -
4.2.3.2.2 ラマン分光分析を用いた構造解析.....	- 107 -
4.2.4 結言.....	- 109 -
4.3 まとめ.....	- 110 -
参考文献.....	- 111 -

第5章 ホウ素ドーパダイヤモンドの加工

5.1 緒言.....	- 112 -
5.2 実験方法	
5.2.1 試料の作製.....	- 114 -
5.2.2 水プラズマ処理.....	- 116 -
5.2.3 研磨.....	- 119 -
5.3 実験結果および考察	
5.3.1 水プラズマ処理	
5.3.1.1 走査型電子顕微鏡を用いた表面形態観察.....	- 120 -
5.3.1.2 ラウエ法を用いたX線回折による結晶性解析.....	- 123 -
5.3.1.3 ラマン分光分析による構造解析.....	- 125 -
5.3.2 研磨	
5.3.2.1 走査型電子顕微鏡を用いた表面形態観察.....	- 127 -
5.3.2.2 ラマン分光分析による構造解析.....	- 129 -
5.4 結言.....	- 131 -
参考文献.....	- 132 -
第6章 総括.....	- 133 -
謝辞.....	- 136 -
本研究に関する投稿論文.....	- 137 -
本研究に関する学会報告.....	- 138 -

第1章 序論

1.1 緒言

ダイヤモンドは高屈折率かつ高透過率といった優れた光学特性から、宝石としての利用が著名である。しかしながら、その産出量の98%は工業材料として利用されており、製造業においては欠かせない材料である。この工業利用されているダイヤモンドの9割程は、高温高压（HPHT）状態で人工的に生成された粉末状の合成ダイヤモンドである [1]。宝石としての利用 [2] は、インドにおいて紀元前4世紀頃から利用されていたようであるが、紀元前8世紀頃には採掘が行われていた模様である。当初はその硬さ（モース硬度10）から加工が難しいため、ダイヤモンドのカット技術が開発される15世紀頃までは、今日の様な宝石としてのダイヤモンドが重宝されることはなかったようである。一方、工業材料としての利用は、日本では1876年に炭鋳で工具として利用されたのが始まりであるとされている。粉末状以外には、HPHT環境における温度差法により合成される単結晶体、上述の粉末ダイヤモンドと結合剤を焼結させたダイヤモンド焼結体（Poly-Crystal Diamond：PCD）、化学気相合成（Chemical vapor deosition：CVD）により合成された多結晶および単結晶体が利用されている。また近年においては、高純度グラファイト原料を直接変換することで、数十nmの微細粒子で構成された多結晶ダイヤモンド単層が合成され、結晶粒の微細化効果により硬度および靱性の向上、さらには劈開性に起因した異方性弱さを克服したナノ多結晶ダイヤモンド（Nano-Polycrystalline Diamond：NPD）が開発され [3,4]、量産が開始された [5]。さらに、ホウ素を添加したNPD：B doped NPD（B-NPD）の合成とその特性も研究報告されている [6-9]。これほどまでにダイヤモンドが工業において重宝される理由は、それが持つ稀有な諸特性を、複数保有することに因る。

表 1-1 にダイヤモンドが持つ諸特性を示す。物質中最高硬度を有することから工具および耐摩耗部への利用、高い熱伝導特性を利用したヒートシンクへの適用、赤外から紫外の広波長領域において高透過率を有することから窓材への応用など、非常に多岐に渡り利用されている [10]。また電気特性の観点では、通常 $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の体積抵抗率を示す良好な絶縁体であるが、ホウ素をドーピングすることでP型半導体化が可能であり [11]、ホウ素ドーピング量を変化させることで電気伝導度の制御が行われている [12]。このホウ素ドープダイヤモンド（BDD）は、電位窓が広く、バックグラウンド電流が極めて低く、地球上のどの様な溶液にも不溶といった化学的安定性

などの特性から、電解電極、生体関連物質、および環境汚染物質の測定用電極などとしての応用もされつつある [13, 14]。

精密加工に焦点を当てると、単結晶ダイヤモンドの劈開性により得られるシャープエッジを利用した工具は、その高い形状精度および耐凝着性から超精密加工などに用いられてきた。近年では、製品の要求精度上昇に伴い、工具作製に放電加工を適用することでコストの低減、マシニングセンターに代表される工作機械の接触感知対応、およびトライボプラズマの抑制による耐摩耗性向上などを目的とし、導電性を有する単結晶 BDD 工具のニーズが高まっている。しかしながら、工業材料として入手可能なバルク体の BDD は多結晶のみであり、単結晶では薄膜状あるいは粒状での合成が報告されているのみである。そのため、工業製品として機械部材に適用された単結晶 BDD 製品は未だに見受けられない。また、Ti およびその合金は、機械部材としては耐摩耗性および耐フレッティング疲労特性を向上させる手法の一つとしてダイヤモンドコーティングが行われる。電気化学的利用においては、電解用電極として電解特性および耐蝕性を向上させるために BDD コーティングが行われる。ダイヤモンドコーティングは CVD 法でのみ得られ、近年において応用が活発になっている分野である。しかしながら、Ti へのダイヤモンドコーティングは他の基材に比較して密着強性が悪くはく離が起き易いために、他の基材を用いたものと比較して製品寿命が極端に短いことが問題視されている。すなわち、BDD の工業利用を促進し、応用範囲の拡大を促すためには「バルク体の単結晶 BDD の合成技術を確立し、その生成物の特性評価を行い、加工特性を明らかにすること」および、「成膜速度およびダイヤモンドコーティングの品質を下げる事無く、Ti へのダイヤモンドコーティングにおける膜密着性を向上させること」が重要である。

表 1-1 ダイヤモンドの特性とその比較

特 性	ダイヤモンド	c-BN	3c-SiC	サファイア	石英ガラス
硬度 (HK)	7,000 - 10,000	4500 - 4800	1875 - 3980	2,300	590 - 620
ヤング率 (GPa)	1,050	748	392 - 694	350 - 470	72 - 82
熱伝導率 [W/(m・K)]	I 型 900 II 型 2,600	1300	490	42	1.3
熱膨張係数 ($10^{-6}/K$)	2.3	4.3	5.12	40	0.4 - 0.6
電気絶縁性 ($\Omega \cdot cm$)	$10^{13} - 10^{16}$	10^{10}		10^{14}	$10^{10} <$
バンドギャップ (eV)	5.5	6.3	2.2	7	
移動度 [$cm^2/(V \cdot s)$]	電子 2,200 正孔 1,600		800 40		
比誘電率	5.5	7.1	9.7	8.5	
屈折率	2.417			c \perp 1.768, c// 1.760	1.458
光透過性	I 型 340 - 10,000 nm透明 (7,800 nmに吸収ピーク有り) II 型 225 - 60,000 nm透明			200 - 6,600 nmまで透明	250 - 4,000 nmまで透明 (2,700 nmに吸収ピーク有り)
音波伝播速度 (km/sec)	18.6		9.7	11.2	

1.2 ホウ素ドープダイヤモンドの合成に関する過去の研究

ダイヤモンドは、4つのC原子がsp³結合により正四面体構造をとり、その結晶が成長した物質である。同素体には、sp¹結合のカルビン、sp²結合のグラファイト、sp³結合のロンズデーライト(六方晶ダイヤモンド)、およびsp²とsp³結合が混在した短周期構造を持つ非晶質炭素が存在する [15]。ダイヤモンドが炭素の同素体であることは、1797年にTennantが行った、ダイヤモンドと炭素の燃焼実験により証明された [16]。これは、一端を閉じ酸素で満たした金のチューブ内でダイヤモンドと炭素を燃焼させ、その後に回収した二酸化炭素の質量を調べたところ、燃焼前後で炭素の質量に変化が無いことが明らかとなった。この報告により、黒鉛や石炭などの安価な炭素含有物質からダイヤモンド合成の可能性が見出され、合成ダイヤモンドの研究の起点となった。初めてダイヤモンドが合成された報告は、1955年のアメリカGeneral Electric (GE)社のBundy等による「Man-made Diamonds」であった [17]。これは、約20万気圧、2000°C以上のダイヤモンドの安定状態を作り出すことで合成するHPHT法の一つであり、この成果によって、1957年にGE社は高圧合成ダイヤモンドの製品化に成功した。以降、大量のダイヤモンド粉末が工業的に生産できるようになり、ダイヤモンド砥粒として、または再度高温高圧を加えて焼結成形したPCDとして広く工具に應用されている。また、合成BDDの報告も、1962年にHPHT法によるGE社のものが最初であった [18]。その一方で、気相法におけるダイヤモンド合成も、GE社によりHPHT法と同時期に研究が開始されていたようである。しかしながら最初の気相法による合成ダイヤモンドの報告は、1956年にソ連のSpitsyn等による化学輸送法での特許出願 [19] であった。しかしながら、気相法における研究では、ダイヤモンド相をなかなか得られず、転換点となったのは1980年台初頭に日本の研究グループであるNIRIM [National Institute for Research in Inorganic Materials : 科学技術庁無機材質研究所 (現 国立研究開発法人物質・材料研究機構)] から、1982年にMatsumotoらによるWフィラメントの通電加熱によりCH₄-H₂系反応ガスの励起および分解を行い、SiあるいはMo基板上にダイヤモンドを合成する熱フィラメントCVD法 [20]、および1983年にKamoらによるマイクロ波を用いたCH₄-H₂系反応ガスの励起によりSi基板上にダイヤモンドを合成するマイクロ波プラズマ (Microwave plasma : MWP) CVD法 [21]の報告である。両手法は比較的再現性が高くダイヤモンド相が得られることから、ダイヤモンド合成の研究が再度活性化し、1987年に同じ無機材質研究所のMatsumotoによる高周波 (Radio frequency : RF) プラズマCVDでの合成法 [22]、Sawabe

等による前述の熱フィラメント CVD 法を用いたダイヤモンド合成時における基板への電子照射により、核生成密度および生成速度を向上させた電子衝撃（Electron assisted : EA）CVD 法での合成 [23, 24] など、現在に至る様々なダイヤモンドの気相合成法が研究された。

図 1-1 に、現在知られているダイヤモンドの合成方法、およびそれにより得られるダイヤモンドの形態を示す。CVD 法において得られるダイヤモンドの形態は、いずれの方法においても同様であるが、各手法における堆積速度、堆積面積および膜質などに大きな差異があるため、1.2.2 に詳述する。BDD の合成はいずれの手法においても、合成雰囲気にはホウ素を導入することで得られる。しかしながら、静圧法では超高压高温下において非常に厳しい温度管理を要求されること、並びに合成原理上窒素の混入が起きやすいことから、高い結晶性を保ちつつ得られるダイヤモンドの大面积化を行うには、合成装置の開発規模およびコストが莫大となる。一方で気相法においては、比較的得られるダイヤモンドの大型化が容易であり、長時間安定して動作させることも技術的に容易である。工業利用としての BDD は、電気特性の応用を目的とすることが大半であり、その特性は結晶欠陥に大きく影響を受けるが、気相法では原理上窒素の混入を抑制し易い。また、異種基材へのダイヤモンド成膜は、気相法のみでしか得られない。さらに、ホウ素源には液体または気体の選択が可能であり、液体を用いる際には固体ホウ素源およびアルコール系溶媒を用いた任意の調製により、または気体を用いる際には流量制御装置により、ホウ素量を容易に変更可能である。これらの理由から、BDD の合成は気相法が主流となっている。

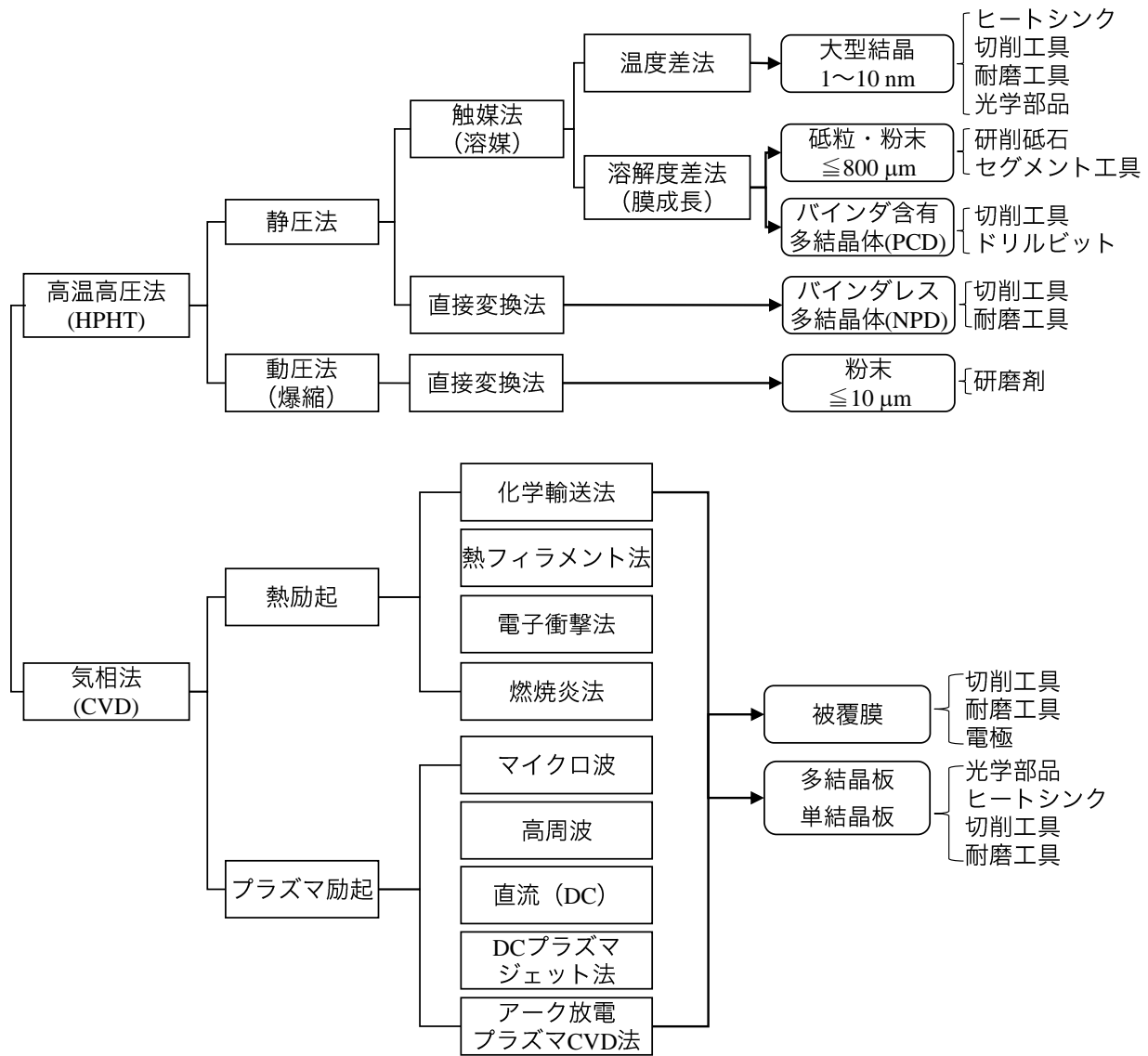


図 1-1 ダイヤモンドの合成方法と形態

1.2.1 高温高压法

HPHT法は、ダイヤモンドが安定状態となる温度と圧力にすることで合成する手法である。加圧方法により静圧法および動圧（衝撃圧縮）法の二つに分類され、また、C原料からダイヤモンドへの変換手法によっても、触媒（溶媒）を用いる間接的、もしくは無触媒での直接的な変換手法に分かれる。室温におけるダイヤモンドの安定状態は2 GPa以上、高温時にはさらに高い圧力領域にあり、その極限環境を作り出すために装置は大規模なものとなる。さらに、静圧法においては、良好な結晶を得るために、その極限環境において厳しい温度管理を要求されることから、装置開発コストが最も大きくなる手法であるともいえる。図 1-2 に示す炭素の状態図 [25] より、大気圧において黒鉛は 4000°C 付近まで安定であるのに対し、ダイヤモンドはより高温高压領域でのみ安定となる。触媒合成領域での代表的な条件は 5 GPa, 1500°C であり、金属触媒の影響により比較的到低い温度と圧力領域でダイヤモンドの合成が可能となる。さらに高温高压の領域にある直接変換領域では、触媒金属を用いずに、原料のグラファイトからダイヤモンドに直接的に相変態させることが可能である。上述のように、HPHT法は高温かつ高压領域におけるダイヤモンドの熱力学的安定性を利用し、触媒金属を介し、あるいは直接の相転移をCに起こさせ、ダイヤモンドを得る方法である。以下にHPHT法における各手法を詳述する。

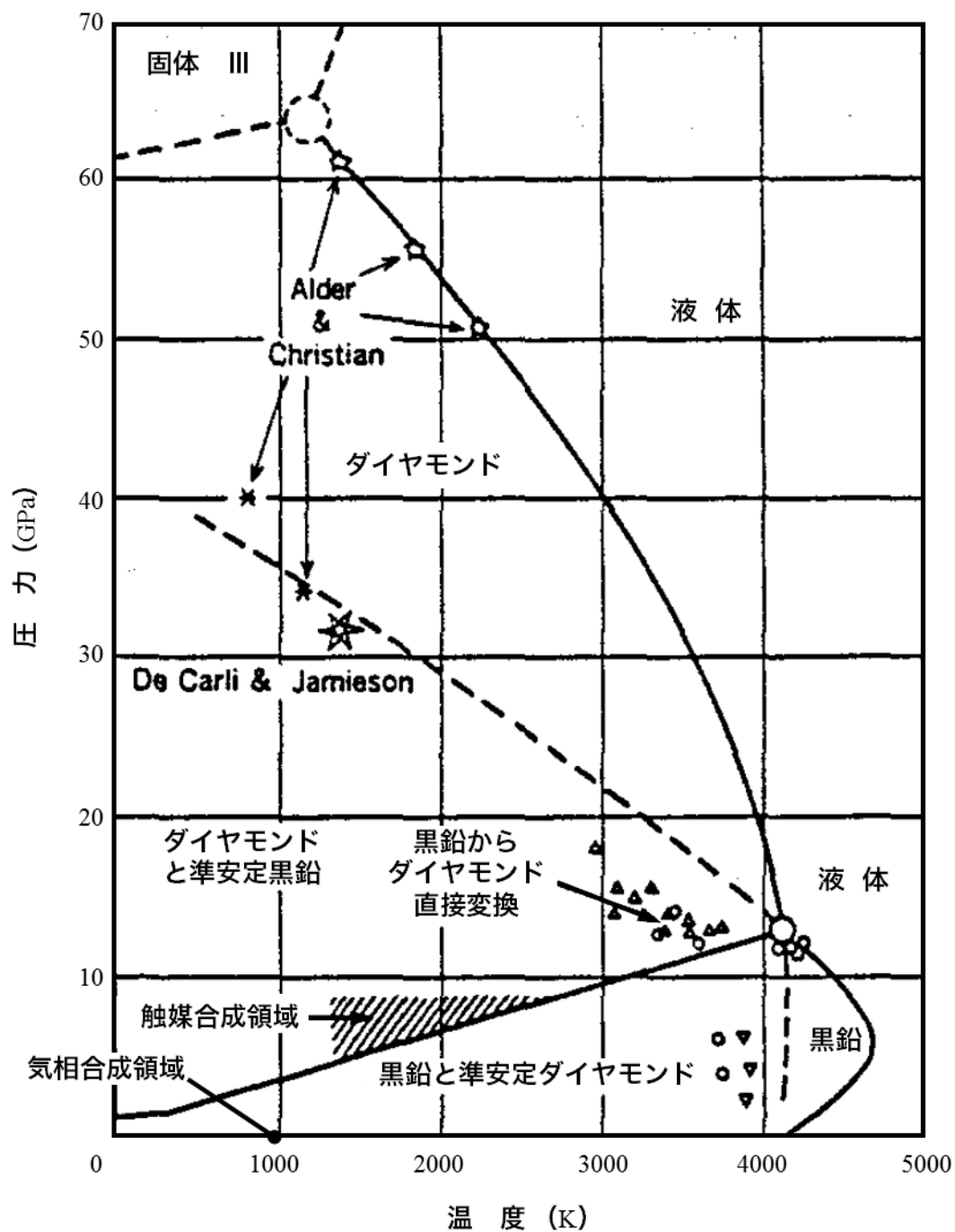


図 1-2 炭素の状態図 [25]

1.2.1.1 静圧法

静圧法には、金属触媒を用いた間接的な変換を行う膜成長法および温度差法、または触媒を用いずに超高压高温環境を用いる直接変換法があり、それぞれ得られるダイヤモンドの形態が異なる。以下に各手法における特徴を述べる。

1.2.1.1.1 溶解度差（膜成長）法

溶解度差法とは、炭素が溶融した金属の溶媒（金属膜）が後方にダイヤモンドを吐き出すことで進む方法である。図 1-3 (a) に試料構成を示す。原料炭素源として黒鉛および溶媒となる Ni が積層あるいは混合された試料を高圧容器の中に入れ、これを図 1-4 に示すベルト型の高圧装置を用いて 5 GPa、1500°C に昇圧昇温する [26]。Ni が液体となり黒鉛を溶解することで飽和濃度まで達する。溶けた C は Ni の中でダイヤモンドとして析出を始める。この現象は、Ni に対する黒鉛の溶解度が、ダイヤモンドの溶解度より大きいためであると考えられる。黒鉛の溶解限度まで溶けた C は、ダイヤモンドから視れば溶解度以上に溶けた過飽和状態となっていることになり、溶けきれない C がダイヤモンドとして析出することになる。

溶解度差法により合成されたダイヤモンドを図 1-3 (b) に示す。黒鉛と Ni との境界に、Ni に被覆される形でダイヤモンドが生成され、この Ni 膜を塩酸などで溶解することでダイヤモンドが得られる。核生成を多くした場合は成長速度も速くなり、結晶はお互いに干渉しあって成長するため、不規則な形状になる。核生成を少なくした場合、自形を持った結晶が、お互いに干渉せずに成長するため、独立した粒子が得られる。自形を持った結晶を得るには、圧力および温度の条件範囲が狭いため、非常に厳しい制御が必要とされている。この方法は、大型結晶の育成には向かないが、生成速度は速く、1 mm 以下の微粒のダイヤモンド粒子を多量かつ安価に合成するのに適しているため、砥粒や研磨材用途に利用されている。しかしながら、合成装置が高価であり、大寸法のものは得にくいといった特徴を有する。

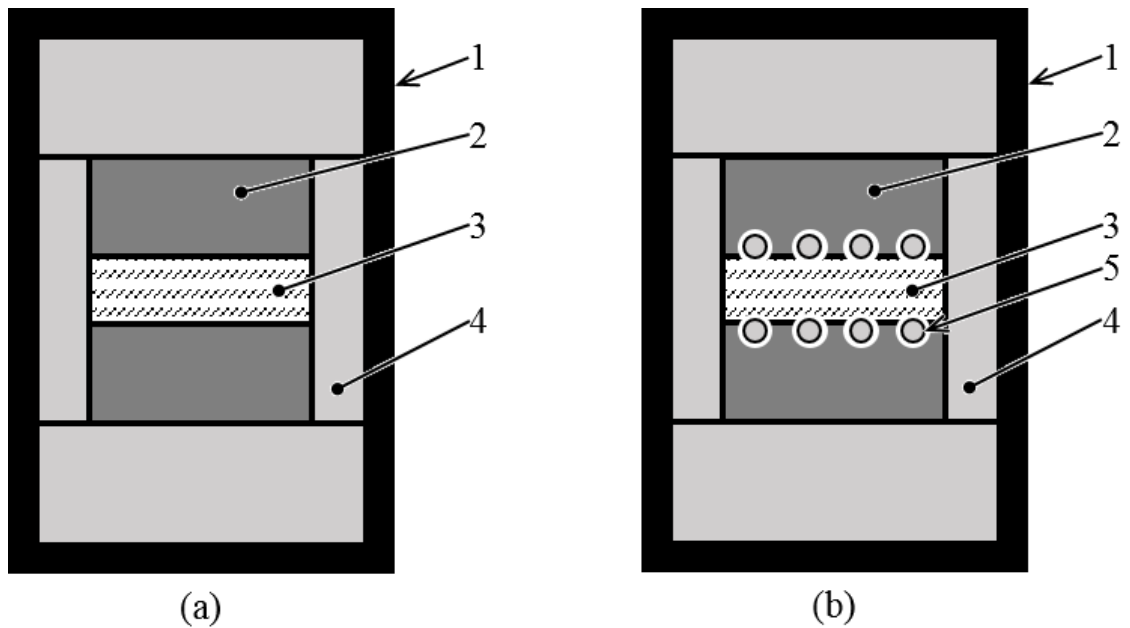


図 1-3 グラファイトからダイヤモンドを合成するための試料構成；

(a) 合成前、(b) 合成後。1：グラファイトヒーター、2：グラファイト(炭素源)、3：触媒(溶媒)金属、4：圧力媒体、5：合成されたダイヤモンド。

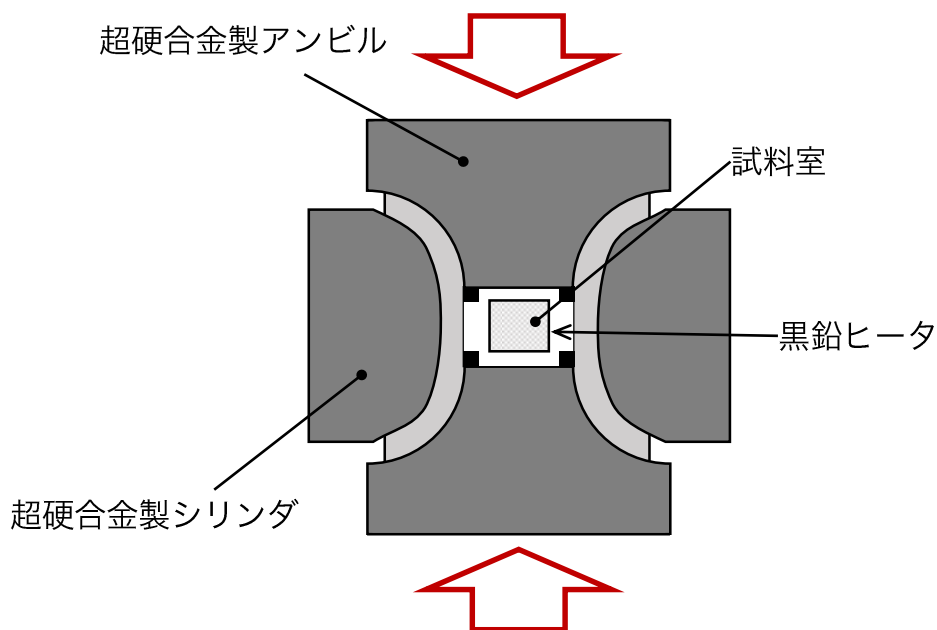


図 1-4 ベルト型高圧装置の概略

1.2.1.1.2 温度差法

金属溶媒に Ni を用いた場合、ダイヤモンドの溶融 Ni に対する溶解度は温度の上昇とともに大きくなる。Ni-C の 2 元系では、C の溶解度は共晶温度 (1394°C) で約 15atm% である [27]。高温でダイヤモンドを溶融させることで飽和させた後に、その飽和溶液を低温にすると過飽和状態になり溶融した Ni の中からダイヤモンドが析出する。そこで、図 1-5 の様な試料構成を用いることでダイヤモンド単結晶を育成することが可能となる。溶媒となる Ni 板の上面にダイヤモンド粉末を置き、Ni の下面にダイヤモンド結晶を接触させる、その試料を図 1-4 の様な高圧装置を用いることで高圧 (5 GPa)、高温 (1500°C) 状態にする。Ni 上部は下部よりも高温になるようにすることで、上部がダイヤモンドの溶解度は高いため、上部のダイヤモンドはより多く溶け、この溶けたダイヤモンドは下の方に移動していき種結晶に到達する。そこは温度が低く溶解度が小さいため、溶けきれない炭素原子がダイヤモンドとして種結晶の上に析出する。高圧高温状態を長時間安定保持すると、1 カラット (200 mg, 5-6 mm) を越える大型結晶の育成が可能である [26]。本手法は原料と種結晶の間の温度差の管理が重要であり、高温高圧状態を長時間保持する技術や、種結晶の消失を防ぎかつ核発生を防ぐ等の技術的困難を有するが、大寸法の単結晶ダイヤモンドを得ることが可能であり、各種特性の測定に適した大型でかつ高品質の結晶を得ることが可能である。

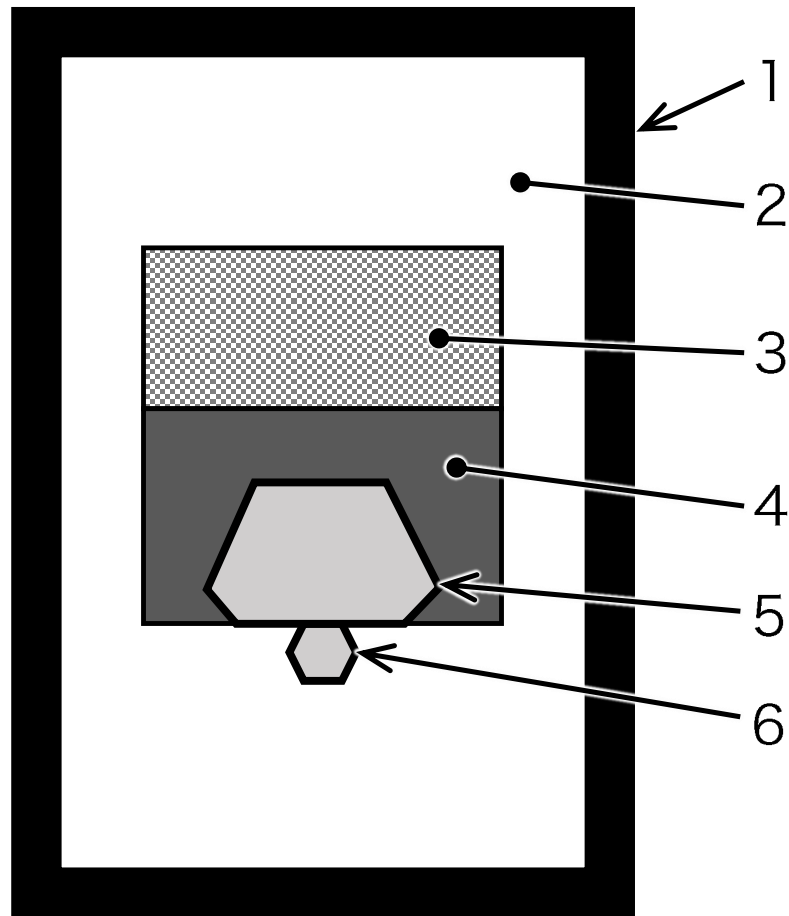


図 1-5 温度差法により単結晶ダイヤモンドを成長させるための試料構成；

1：グラファイトヒータ、2：圧力媒体 (NaCl)、3：炭素源、4：触媒 (溶媒) 金属、5：成長したダイヤモンド、6：種結晶ダイヤモンド。

1.2.1.1.3 直接変換法

前述したように、触媒を用いた合成では、5 GPa, 1500°C程度でのダイヤモンド合成が行われているが、より高い圧力温度 (15 GPa, 2000°C以上) では、触媒を介さずにダイヤモンドへ直接変換することが可能である [28]。このプロセスを発展させた、超高压高温環境下において、高純度かつ微細粒度のグラファイトを炭素源として用いた直接変換を行うことで、数十 nm の非常に微細なダイヤモンド粒子同士が強固に直接結合された NPD が得られることが報告された [3]。NPD は非常に緻密な組織を持つことから、単結晶ダイヤモンドを超える高い硬度を有する。その破壊形態は粒内破壊が支配的であることから、粒子間結合力が非常に高いことが明らかとなっている。さらに、ホウ素を添加した B-NPD は、摺動特性や耐摩耗性が大幅に向上すること、さらに導電性を有するためトライボマイクロプラズマ現象が起こらないなどといった優れた材料特性を示した。また、ホウ素添加量によっては放電加工による微細で高精度な刃先加工が可能となり、新たな工具材料として注目されている。本手法における NPD の合成には、図 1-4 に示した従来のアンビル-シリンダタイプの高圧装置では、15 GPa, 2000°C以上の環境を発生させることは不可能であり、図 1-6 に示す川井 (6-8 型) 型二段式マルチアンビル装置 [29] を用いる。高温発生には高融点ヒーターによる通電加熱法を用い、不純物の形成を防ぐために高純度の等方性グラファイト成型体を炭素原料として用いる。グラファイトからダイヤモンドへの変態温度は圧力により変化するが、15 GPa においては 1500°Cから開始し、2200-2300°C以上で完全に変態する。この変態と同時に焼結させることで、ダイヤモンド単層 (バインダレス) の多結晶体が得られる。

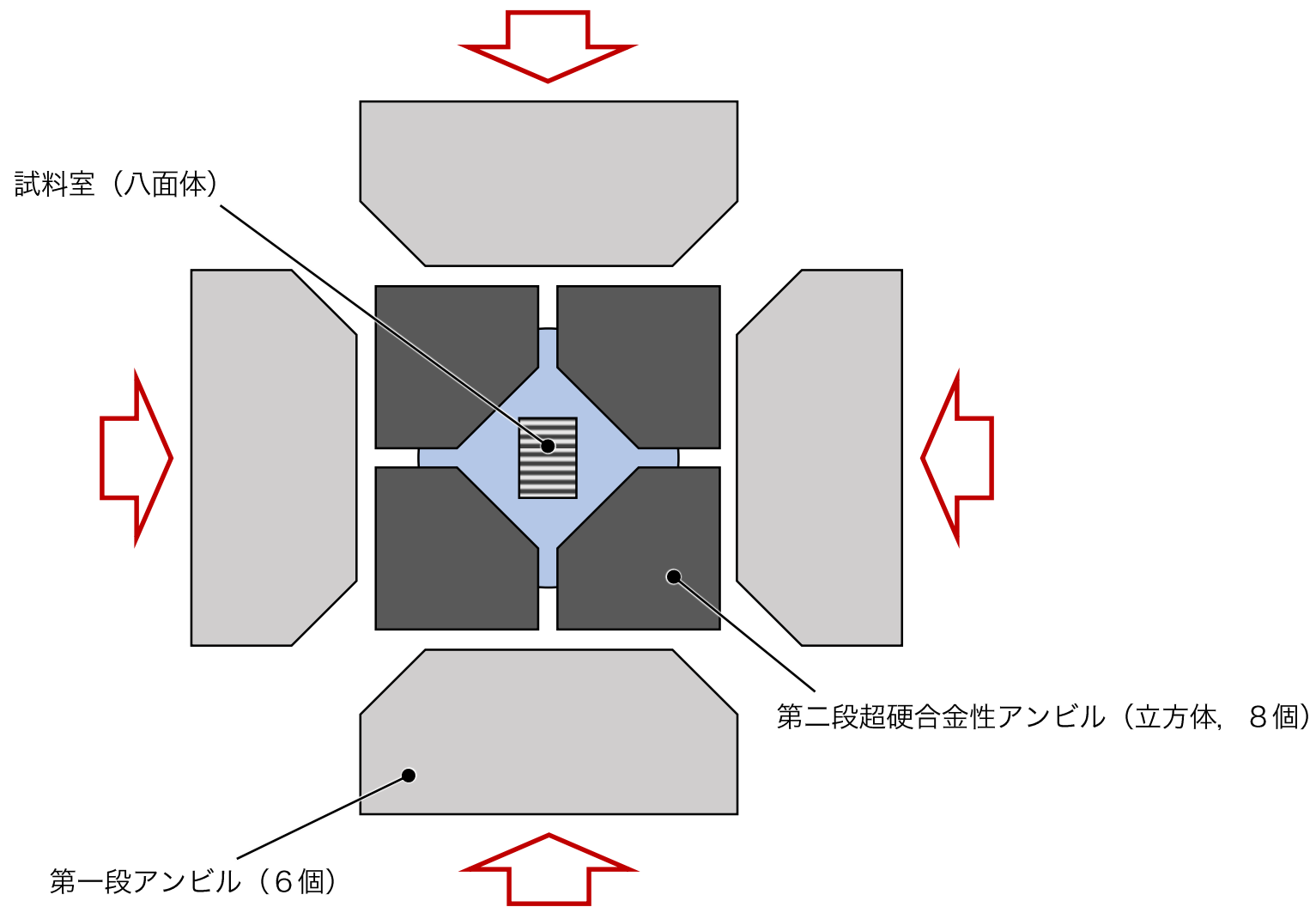


図 1-6 川井型 (6-8型) 二段式マルチアンビル装置の概略 [59]

1.2.1.2 動圧法（衝撃圧縮・爆縮）法

瞬間的に発生する高温高圧を用いて黒鉛を直接ダイヤモンドに変換する方法が衝撃圧縮法である。静圧法よりも古く、1920年に爆薬の爆発によって発生した衝撃波の干渉で噴出した黒鉛ジェットを急冷することでダイヤモンドを合成する方法である [30]。現在の方法は、1961年に発表された De Carli と Jamison による研究 [31] を基本に、点状の爆発を平面状に変換する爆薬レンズを用いるものである。これは、平面状の爆発により飛来した金属板が黒鉛ブロックに衝突して 100 万気圧 1 万°C以上の高温高圧状態を引き起こし、黒鉛がダイヤモンドに直接変換される方法である。本手法は、爆薬による方法と発射器による方法 [32] に大別され、レールガンによる合成 [33] も試みられている。その他、隕石の落下により発生する高温高圧状態により慣石から六方晶ダイヤモンドが発見されたという報告 [34] もあるが、生成メカニズムは同様であると考えられている。この方法は、いずれも C の相転移によりダイヤモンドが生成すると考えられ、合成された粉末は、1-300 nm の微細な結晶子が集合した多結晶体で鋭い角が無いので、ラッピングや研磨材として利用 [35] されている。量産化は、一度に数トンの爆薬を爆発させ合成しており、研磨材として利用されている。

1.2.2 化学気相堆積法

CVD 法によるダイヤモンドの合成原理は、反応ガスを熱や電磁波などで励起させることで活性化させ、非平衡状態においてもダイヤモンドが生成される環境を構築する。反応ガス中のアシストガスによるエッチングレートの差異を利用し、sp³ 結合を選択的に堆積させる手法である。反応ガスの選択により、窒素の混入を容易に防ぐことができるため、IIa 型ダイヤモンドを比較的容易に得ることが可能である。また、HPHT 法に比較して合成装置が小型かつ制御が簡便であり、異種材質および異形状の基板へ成膜が可能であることが特徴である。気相法により得られるダイヤモンドは表 1-2 に示すように、その手法により堆積速度、面積および膜質などに大きな差異を持つ [36]。各種 CVD 法に共通的な、ダイヤモンドの生成条件には、以下のことが挙げられる [36]。

- ① C 源には炭化水素、アルコール、一酸化炭素および二酸化炭素のような原料から生成した C を含む活性種が、気相の熱的励起あるいはプラズマ励起により存在すること。
- ② 基板上での黒鉛の生成や気相中での黒鉛のプリカーサーの生成を抑えるために、多量の原子状水素の存在が必要であり（原子状水素は黒鉛を選択的にエッチングする効果もある）。OH、O₂、O および F₂ をある程度添加することも有効なこと。
- ③ 基板にはダイヤモンドの核生成・成長を促す適当な前処理を施すことが望ましいこと。このことに付随して、基板表面には黒鉛の生成を促す触媒のようなものが存在せず、基板は C に関して飽和状態（溶解度限界）にあること。
- ④ 気相から基板に C 含有種を輸送する駆動力が必要なこと。

以下に、ダイヤモンド合成における CVD での実用技術として用いられている熱フィラメント法、マイクロ波プラズマ法およびプラズマジェット法について述べる。

表 1-2 ダイヤモンド合成における各種気相法の比較 [36]

方 法	堆積速度/ $(\mu\text{m h}^{-1})$	堆積面積/ (cm^2)	膜 質	長 所	問 題 点
燃焼炎	30-200	0.5-3	+++	プロセスが簡単	大面積化 プロセスの安定化
熱フィラメント	0.3-8	5-900	+++	プロセスが簡単 大面積	不純物レベル フィラメントの安定性
直流 (低圧)	<0.1	70	-/+	プロセスが簡単 大面積	膜質 堆積速度
直流 (中間圧)	20-250	<2	+++	高速堆積 高品質	大面積化
直流プラズマジェット	930 (25)	<2 (100)	+++	最高速堆積 高品質	不純物 プロセスの安定化
高周波プラズマ (低圧)	<0.1	100	-	スケールアップ容易	膜質, 堆積速度 不純物レベル
高周波熱プラズマ ($\sim 1 \text{ atm}$)	180 (30)	2-3 (70)	+++	高速堆積 高品質	プロセスの安定化 大面積化, 装置のコスト
マイクロ波プラズマ (0.9~2.45GHz)	1 (低圧) 30 (高圧)	80 5	+++	プロセスの安定性 高品質	堆積速度 大面積化
マイクロ波プラズマ (ECR, 2.45GHz)	0.1	100	-/+	大面積	膜質, 不純物レベル 堆積速度

1.2.2.1 熱フィラメント CVD 法

基板近くに配置したタングステンフィラメントに電流を通じて赤熱させ、これに水素とメタンの混合ガスを接触、活性化させて加熱基板上に供給し、ダイヤモンドを析出させる。初期の熱分解法においても水素の存在の重要性は指摘されていたが、タングステン熱フィラメントは水素分子を原子に解離させるのに有効な触媒的作用があることが知られている。フィラメントを単線からメッシュ状に変更することで、大面積の基板や三次元的構造物の上にもダイヤモンド堆積が可能となる。しかしタングステンフィラメントが時間経過に従い、 $W \rightarrow \alpha\text{-W}_2\text{C}$ と変化するため、初期はフィラメントの抵抗が変化する。この炭化により生じる体積膨張はフィラメントの割れの原因となり、その寿命に影響する。ダイヤモンドの堆積条件として、ガス系： CH_4 (0.5-20%) - H_2 、全圧：10-100 Torr、基板温度：700-1000°C、フィラメント温度：2000-2300°Cにおいて 1 $\mu\text{m/h}$ までの成長速度が得られる。熱フィラメント法の問題として、基板とフィラメント間の距離が極めて小さい (通常数 mm 程度) ためフィラメント温度や全圧、ガス流量により基板温度が変化しやすい。そこで基板を水冷電極で支持して通電加熱し、その温度をフィラメント温度と独立に制御する工夫がなされている。また、熱フィラメント法におけるダイヤモンド成長において、基板に正電位を与えることによって生ずる電子衝撃が、核生成・成長を促進させるという効果が認められている [37]。

1.2.2.2 マイクロ波プラズマ CVD

マイクロ波プラズマ (Microwave plasma : MWP) CVD は商用帯域である 2.45 GHz、または 916 MHz のマイクロ波を用いてメタン (CH_4) と H_2 などを混合させた反応ガスを分解、励起し、放電プラズマ中に置いた基板上にダイヤモンドを合成する。基板はマイクロ波による誘導加熱とプラズマによる衝撃によって加熱される。プラズマが無電極で発生するので不純物の混入がなく、長時間の安定した合成が可能である。マイクロ波は導波管を通して反応室へ導入され、反応室の中央に位置した基板上で、管壁に接触しないようにプラズマを発生させなければならず、高さや位置調整の精度を要する。大面積基板に対して均一なプラズマを生成させるためには、均一な電界分布が不可欠である。マイクロ波電源から出力される電磁波を伝送するための導波管において矩形導波管を用いた場合、 TE_{10} や TE_{11} モードでは導波管断面の中心と外側で均一な電界分布が得られない。 TM_{01} にモード変換することで電界は導波管断面に強度分布を生じないため、軸対象のプラズマを生成して広範囲に均一にダイヤモンドを合成することが可能になる。

1.2.2.3 プラズマジェット法

図 1-7 に DC (アーク) プラズマジェット法の概略を示す [38]。真空チャンバー内において、溶接などに使われるプラズマトーチに水素と原料ガスを投入することにより、熱プラズマを発生させることでダイヤモンドを合成する。熱プラズマは原子およびラジカルなどの中世活性種を高密度に生成できる。生成された中性活性種は、ダイヤモンドのプリカーサーであると言われている CH_3 を含むため、ダイヤモンドの生成に有効であると考えられている。放電方法には、直流 (アーク放電) および高周波放電が用いられる。アーク放電においては、ガス流速およびプラズマ冷却速度を高くできるため、ダイヤモンドの合成が容易であるという特徴がある。しかしながら、高周波放電においては、高い冷却速度を得ることは難しいが、アーク放電に比較して不純物混入量が少ないという長所を持つ。また成膜面積は、トーチをスキャンさせることにより、 $\phi 6$ inch 以上の大面積への形成が可能である。短所として、上述した二つの CVD に比べ、ガスの消費量が非常に大きく、ダイヤモンドの生成コストに大きく影響するといった問題がある。

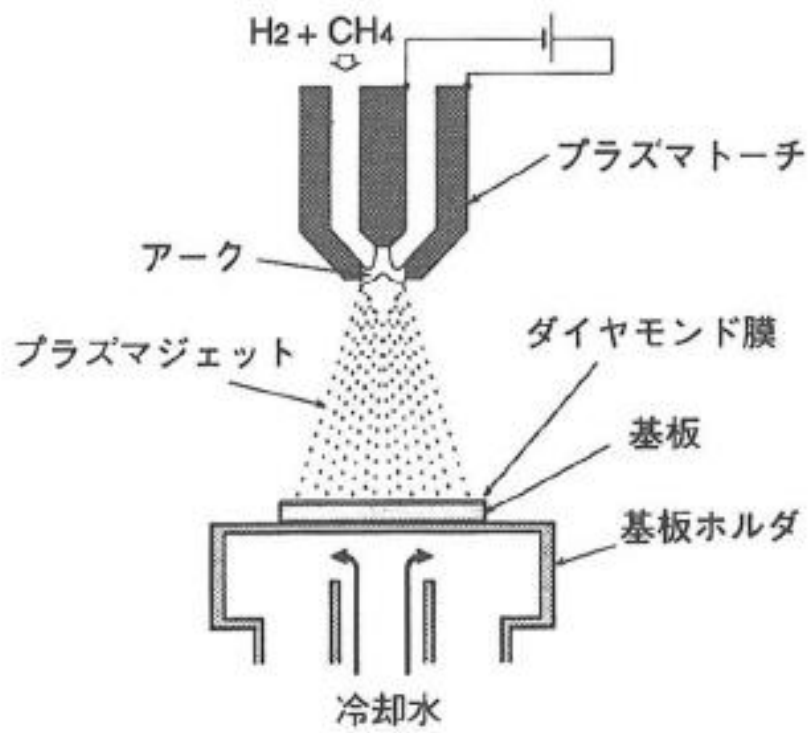


図 1-7 アークプラズマジェット法の概略 [38]

1.3 ダイヤモンド膜の密着性に関する過去の研究

ダイヤモンドは、物質中最高の硬度、劈開性に因るシャープエッジの獲得、化学的安定性を持つことから、研削研磨における超砥粒として、また超精密加工における仕上げ用刃具として利用されてきた。CVD によるダイヤモンド合成が実用化されてからは、工具基材へダイヤモンドを被覆した工具が利用されるようになり、超硬合金および CFRP に代表されるような難削材の精密加工が可能となった。この基材には、高い硬度と靱性を併せ持つ超硬合金が用いられる。この超硬合金は、WC 粉末および Co を主成分とした焼結助剤（バインダー）とを混合して焼成しており、高い硬度と靱性を持つ。しかしながら、WC-Co 基板にダイヤモンドを成膜した際には、この Co が持つ C への触媒作用により、ダイヤモンドの生成を阻害 [39] し、かつ高温ではダイヤモンドの逆変態を促す作用があるため、ダイヤモンドを超硬合金母材に直接コーティングすると母材とダイヤモンド膜の間にグラファイト層が生成して、膜の密着性が著しく劣悪なものとなる。この問題に対し Haubner らは、超硬合金母材の表面の Co を酸などで除去することで密着性の改善を示した [40] が、Co 除去による靱性の低下、成膜時における基板温度の上昇により、母材内の Co が拡散によりダイヤモンドとの界面に移動する、などのことから十分な密着性を得られない。そこで Johnston らは、ジボラン (B_2H_6) を反応ガスに用いたプラズマ CVD 処理により、超硬合金基板の表面にホウ化物を形成させた結果、Co の触媒反応が抑制され、ナノ構造ダイヤモンドの密着性が向上したことを報告している [41]。また、Co の触媒作用は CoB および Co_2B といったホウ素との結合により抑制されること、 $WCoB$ および $WCoB_2$ の存在下の表面において、ダイヤモンドの密着性が改善するという報告もある [41-43]。上述の方法では、ホウ素源に自然発火性、爆発性および人体毒性といった非常に高い危険性を有する B_2H_6 を用いることから、特殊設備での運用が必須となり、ダイヤモンド合成とは別の設備で行うのが前提となっている。Saito ら [44] は、ホウ素源に比較的危険性の低いホウ酸トリメチル [$B(OCH_3)_3$] を用いたモード変換型 MWPCVD によるホウ化前処理を行い、超硬合金基板上にホウ化物を形成後に CH_4 を反応ガスに混合することで、ホウ化処理に連続して BDD の合成を行うことを可能とし、それにより得られた BDD 膜はホウ化未処理で得られた膜に比較して密着強度が向上することを示した。

一方、Ti およびその合金は、密度が低く、機械的強度が高く、耐食性に優れているため、航空宇宙工学、化学工学、生物医学的インプラント用途などに用いられている

[45,46]。しかしながら、それらの重大な欠点は、摩耗およびフレッティング疲労や摩耗に対する抵抗が低いことにある [47,48]。そこでTi基材に対してダイヤモンドを被覆することで、高い硬度、優れた摩擦特性および化学的安定性などといった、ダイヤモンドの持つ特性により表面特性を改質することが図られている [49]。しかしながら、ダイヤモンド膜の密着強度は他の硬質皮膜に比較すると高くなく、剥離しやすいといった問題がある。また、Ti基材へBDDを被覆した電極 (Ti/BDD) は、BDDの持つ電気的特性、つまりは電位窓が広く、バックグラウンド電流が極めて低く、どの様な溶液にも不溶な化学的安定性などから、理想的な電極材料であり [50]、排水処理などへの応用が期待されている [51]。しかしながら、Ti/BDDは、耐用年数の観点では他の電極基材：Nb、Ta、W、Siなど、に被覆した電極と比較し大きく劣ることが分かっている [52]。シビアコンディション下で実施された加速寿命試験 (ALD) においては、BDD膜がTi基材からはく離することで電極破壊を起こすことが明らかとされた [53]。このBDD膜のはく離については、Ti基材とBDDの熱膨張率の不一致から合成時の基板温度昇温により発生する応力 [54]、およびクラック部などから電解溶液が浸透することで中間層であるTiCの電気化学的な溶出 [55] などが原因であると報告されている。Ti基板へのホウ素ドーパを含むダイヤモンド成膜において、機械的にも電気化学的にも、密着性の改善が工業応用を加速させることは明らかである。その密着性に関する解決法として、MWPCVDを用いた低温でのBDD合成により、得られる膜をナノ結晶化する手法が研究されている [56]。しかしながら本手法では、界面反応の視点では検討されていないため、抜本的な解決とは言い難い。さらに新たに現れた問題として、極端な成長速度の低下、およびナノ結晶化に由来する粒界への非ダイヤモンド状炭素成分の析出量増加といった問題を含んでいる。

1.4 本研究の目的

優れた物理的、化学的および電気的特性を持つことが知られている単結晶 BDD を工業的に応用するためには、天然産出品では、極めて希少性が高く、また安定した品質も望めないため、コスト、安定供給および品質の安定面から適さない。現在、工業用途に供給されている BDD は、気相法により合成された多結晶でのバルク体および薄膜製品のみである。そのため、バルク体での単結晶 BDD の特性、および被加工性において不明な点が多い。また、Si, Mo, W, Nb, Ta および Ti などへのホウ素ドーピングを含むダイヤモンドを成膜することで、基材表面へダイヤモンドの持つトライボロジカル、電気的および化学的に優れた特性を付与することが可能であり、電極、機械部材および生体関連部材などとして応用されつつある。しかしながら、Ti 上に成膜したダイヤモンドは、低い密着性および中間層である TiC の溶出などに起因したはく離が起こることが報告されている。この解決手段として、低温でのダイヤモンド成膜により得られる膜をナノ結晶化する方法が報告されているが、界面反応の側面では検討されておらず、抜本的解決には至っていない。また新たな問題として、粒界増加に起因する非ダイヤモンド状炭素成分の析出量増加および極端な成膜速度の低下が報告されており、工業利用において大きな課題となっている。

そこで本研究は、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、およびダイヤモンドコーティング技術における既存課題となっている、Ti への BDD の密着強度改善に関して界面設計の視点からの指針を示すことで、BDD の工業利用拡大を図る。具体的な研究方針は以下の通りである。

- ① モード変換型 MWPCVD におけ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を調査する。(第 2 章)
- ② モード変換型 MWPCVD およびホウ素源に $B(OCH_3)_3$ を用いたホモエピタキシャル成長による BDD の長時間合成を連続および断続で行い、得られた生成物の内部構造を調査し、単結晶 BDD 合成における合成手法の違いが生成物の構造へ与える影響を検討する。(第 3 章)
- ③ モード変換型 MWPCVD により作製した BDD に対して水プラズマ処理および研磨を行い、各加工が表面状態に与える影響を調べる。(第 4 章)
- ④ ホウ化処理 Ti 基板への BDD 成膜を行い、ホウ化処理が Ti 基板への BDD 成膜に与える影響について検討する。(第 5 章)

参考文献

- [1] 角谷均, 精密工学会誌, **76**, (12), 1319 (2010).
- [2] 石黒義, NEW DIAMOND, **7**, (4), 2 (1991).
- [3] T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue and H. Sumiya, **421**, (6923), 599 (2003).
- [4] 角谷均, 原野佳津子, 村上大介, SEI テクニカルレビュー, **181**, 13 (2012)
- [5] 角谷均, SEI テクニカルレビュー, **180**, 12 (2012).
- [6] 角谷均, 原野佳津子, 池田和寛, 有元桂子; 2015 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, p. 409 (精密工学会, 2015).
- [7] 角谷均, 原野佳津子, 池田和寛, 有元桂子; 2016 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, p. 693 (精密工学会, 2016).
- [8] 角谷均, 原野佳津子, 池田和寛, 有元桂子; 2016 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, p. 695 (精密工学会, 2016).
- [9] 角谷均, 原野佳津子, 池田和寛; 2017 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, p. 997 (精密工学会, 2017).
- [10] 原昭夫, 精密機械, **51**, (8), 1497 (1985).
- [11] 瀬高信雄, 難波義捷, 松永正久, 若槻雅男; 人造ダイヤモンド技術ハンドブック, p. 292 (株式会社サイエンスフォーラム, 1989).
- [12] 栄長泰明, 藤島昭, Electrochemistry, **77**, (4), 341 (2009).
- [13] 栄長泰明, 近藤剛史, 錦善則, 初代善, NEW DIAMOND, **27**, (1), 31 (2011).
- [14] 本多謙介, 藤嶋昭, NEW DIAMOND, **18**, (3), 17 (2002).
- [15] 吉川昌範, 大竹尚登; 図解気相合成ダイヤモンド, p. 20 (株式会社オーム社, 1995).
- [16] T. Smithson, The Philosophical Transactions of the Royal Society, **87**, 123 (1797).
- [17] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentorf, Nature, **176**, (51), 51 (1955).
- [18] R. H. Wentorf and H. P. Bovenkerk, The Journal of Chemical Physics, **36**, (8), 1987 (1962).
- [19] B. V. Spitsyn and B. V. Derjaguin ; US Pat. 339134, (1956).
- [20] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi , N. Setaka, Journal of Materials Science, **17**, (11), 3106 (1982).
- [21] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, Journal of Crystal Growth, **62**, 642 (1983).
- [22] S. Matsumoto, Journal of Materials Science Letters, **4**, (5), 600 (1985).

- [23] A. Sawabe and T. Inuzuka, *Applied Physics Letters*, **46**, (2), 146 (1985).
- [24] A. Sawabe and T. Inuzuka, *Thin Solid Films*, **137**, (1), 89 (1986).
- [25] F. P. BUNDY, *Science*, **137**, 1057 (1962).
- [26] 角谷均, 神田久, *高圧力の科学と技術*, **17**, (3), 206 (2007).
- [27] M. Singleton and P. Nash, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **10**, (2), 121 (1989).
- [28] 角谷均, 原野佳津子, 佐藤武, *精密工学会誌*, **78**, (2), 108 (2012).
- [29] N. Kawai and S. Endo, *Reviw of Scientific Instruments*, **41**, 1178 (1970).
- [30] G. A. Parson, *Roy. Soc.*, **220A**, 67 (1920).
- [31] P. S. DeCarli and J. C. Jamison, *Science*, **133**, 1821 (1961).
- [32] 松本修, 瀬高信雄, 難波義捷, 矢津修示; *ダイヤモンドの合成技術とその応用・例*, p. 56 (応用技術出版, 1987).
- [33] 澤岡昭, *日本金属学会会報*, **23**, (9), 750 (1987).
- [34] R. E. Hannemann, H. M. Strong and F. P. Bundy, *Science*, **155**, 995 (1967).
- [35] 瀬高信雄, 難波義捷, 松永正久, 若槻雅男; *人造ダイヤモンド技術ハンドブック*, p. 111 (株式会社サイエンスフォーラム, 1989).
- [36] 明石和夫, *表面技術*, **45**, (12), 1208 (1994).
- [37] A. Sawabe and T. Inuzuka, *Applied Physics Letters*, **46**, (2), 146 (1985).
- [38] 藤森直治, *表面技術*, **62**, (3), 146 (2011).
- [39] 鈴木寿, 松原秀彰, 堀江則俊, *紛体および粉末冶金*, **33**, (5), 262 (1986).
- [40] R. Haubner, S. Kubelka, B. Lux, M. Griesser and M. Grasserbauer, *Journal de physique IV*, **5**, (C5), 753 (1995).
- [41] J. M. Johnston, P. Baker and S. A. Catledge, *Diamond and Related Materials*, **69**, 114 (2016).
- [42] W. Tang, Q. Wang, S. Wang and F. Lu, *Surface and Coatings Technology*, **153**, (2-3), 298 (2002).
- [43] X. Lei, L. Wang, B. Shen, F. Sun and Z. Zhang, *Materials*, **6**, (8), 3128 (2013).
- [44] K. Saito, A. Kawana, A. Suzuki and Y. Sakamoto, *Material Sciens and Technology of Japan*, **54**, (6), 211 (2017).
- [45] T. Grögler, E. Zeiler, M. Dannenfeldt, S. M. Rosiwal and R. F. Singer, *Diamond and Related Materials*, **6**, 1658 (1997).
- [46] H. Fujii, K. Takahashi and Y. Yamashita, *NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT*, **88**, 70 (2003).

- [47] K. G. Budinski, *Wear*, **151**, (2), 203 (1991).
- [48] A. Neville and B. McDougall, *Wear*, **250**, 726 (2001).
- [49] T. Gröglera, E. Zeilera, M. Dannenfeldtb, S. M. Rosiwal and R. F. Singer, *Diamond and Related Materials*, **6**, (11), 1658 (1997).
- [50] T. Yano, D. A. Tryk, K. Hashimoto and A. Fujishima, *Journal of Electrochemical Society*, **145**, (6), 1870, (1998).
- [51] X. Chen, G. Chen and P. L. Yue, *Chemical Engineering Science*, **58**, (3-6), 995 (2003).
- [52] N. Katsuki, E. Takahashi, M. Toyoda, S. Wakita, Y. Nishiki and T. Shi, *Journal of Electrochemical Society*, **145**, (5), 2358 (1998).
- [53] L. Guo and G. Chen, *Journal of Electrochemical Society*, **154**, (12), D657 (2007).
- [54] S. A. Catledge and Y. K. Vohra, *Journal of Applied Physics*, **83**, (1), 198 (1998).
- [55] X. Chen, G. Chen and P. L. Yue, *Environmental Science & Technology*, **37**, (21), 5021 (2003).
- [56] S. J. Askari, G. C. Chen and F. X. Lu, *Materials Research Bulletin*, **43**, (5), 1086 (2008).

第2章 ホウ素ドーパダイヤモンドの合成に及ぼす基板温度および マイクロ波出力の影響

2.1 緒言

従来の NIRIM 型 MWPCVD で用いられる矩形導波管の電波モード (TE_{10} あるいは TE_{11}) は、電界成分が導波管断面に対して垂直であるため、基板中心と外側で不均一な電界の分布が生じる。そのため、大面積基板への均一な成膜が不可能といった問題がある。一方、マイクロ波の電波モードを TM_{01} に変換するモード変換型 MWPCVD 装置においては、電界の分布がチャンバー断面に対して円周方向に沿う向きであることから、基板全域において均一な電界分布を得られる特徴がある。そのため、NIRIM 型 MWPCVD と比較して広範囲かつ均一に成膜が可能である。さらに、冷却水により試料台の冷却が可能となっているため、高い投入電流密度での合成が可能となっており、最大 $\phi 2$ inch 基板への成膜が可能である。基板は Mo 製の試料台に設置し、マイクロ波の吸収、イオンおよび電子の衝突によって加熱される。そのため基板温度は、マイクロ波出力および合成圧力により制御が可能であるが、生成されるプラズマの状態も変化する。一方、ダイヤモンド合成における基板温度の制御は重要であり、異種基材への成膜においては基材の変態点あるいは融点を考慮した合成が必要である。また単結晶成長においては、ダイヤモンドの生成が可能な 1400°C 以下に基板温度を保つ必要がある。

本章では、マイクロ波出力が基板温度および BDD の合成に与える影響を調査することを目的とし、モード変換型 MWPCVD を用いた各マイクロ波出力による Si 基板への BDD の合成を行う。

2.2 実験方法

2.2.1 実験装置および実験条件

BDD の合成にはモード変換型 MWPCVD 装置を用いた。図 2-2 にモード変換型 MWPCVD 装置の概略図、図 2-1 に外観を示す。マイクロ波源には発振周波数：2.45 GHz、出力：500-5000 W の発振器を用いた。表 2-1 に BDD の合成条件を示す。反応ガスには、 H_2 、 CH_4 およびホウ素源としての $B(OCH_3)_3$ 溶液を H_2 キャリアガスによりバブリングさせた蒸気の混合ガスを用いた。 $B(OCH_3)_3$ 溶液は、 $B(OH)_3$: 25 g を CH_3OH : 500 mL に溶かすことで調製した。基板には 8 inch の P 型 Si ウェハを割断により $\square 10$ mm に成形したものを扱い、成膜面にはダイヤモンドパウダーによるスクラッチおよびアセトン中での超音波洗浄を前処理として施した。マイクロ波はアイソレーター、整合器、矩形導波管、モード変換器、円形導波管および石英板を介して上部からチャンバーに導入される。反応ガスもチャンバー上部から供給し、下部より真空ポンプで排気する。石英窓より 1/2 波長の位置に設置した反射板により、マイクロ波を共振状態とさせることで電界強度の最も高くなる石英窓から 1/4 波長の位置にプラズマを生成させ、所定圧力到達時より 3 時間の BDD 合成を行う。

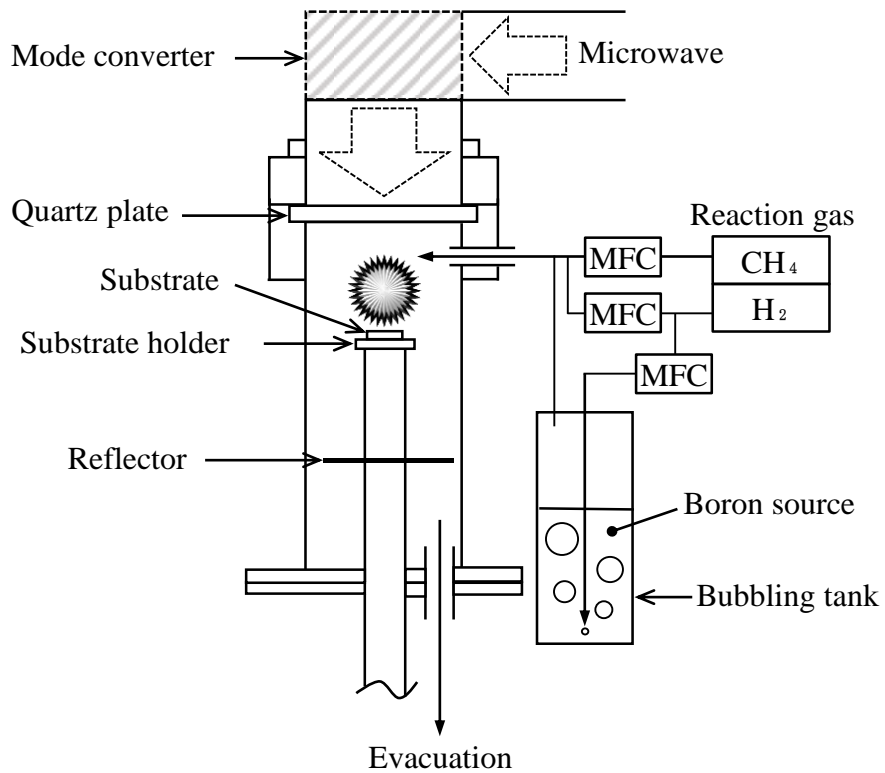


図 2-2 モード変換型マイクロ波プラズマ CVD 装置の概略

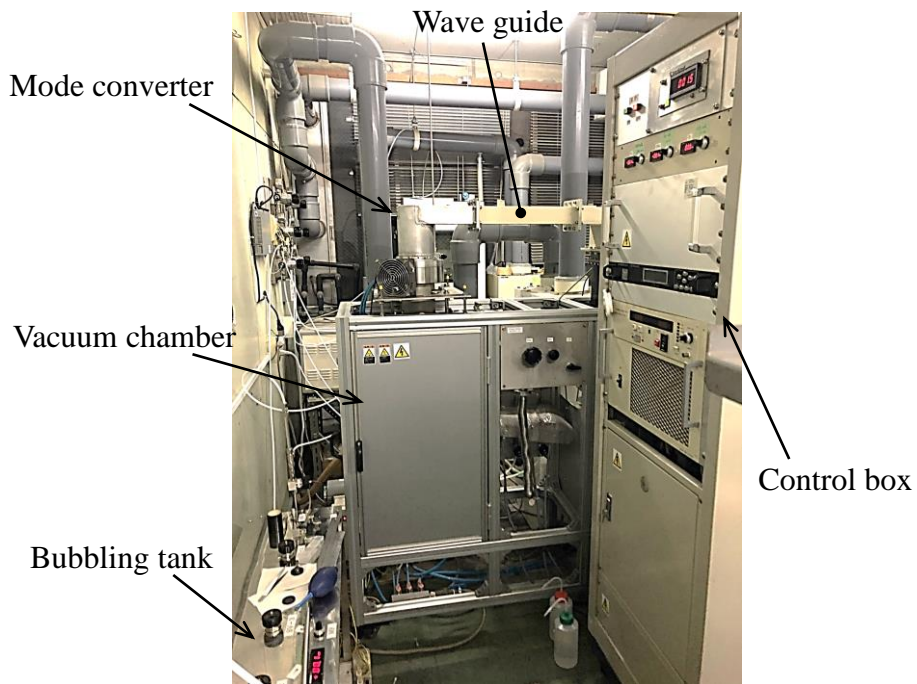


図 2-1 モード変換型 MWPCVD 装置の外観

表 2-1 ホウ素ドーパダイヤモンドの合成条件

Substrate		Si □10×0.7t
H ₂ flow rate	(sccm)	100
CH ₄ flow rate	(sccm)	15
H ₂ carrier gas flow rate	(sccm)	3
B source		B(OCH ₃) ₃
B concentration [B(OH) ₃ /CH ₃ OH]	(g/L)	50
Pressure	(kPa)	20
Microwave power	(W)	500-1500
Reaction time	(h)	3

2.2.2 評価方法

2.2.2.1 放射温度計による基板温度測定

BDD 合成時の基板温度測定には、放射温度計 (IR-AHS/CHINO Co.) を用いた。放射率には基板に用いた Si の 0.70 とし、石英板上部のモード変換器上部に設けられた孔より基板中心部に焦点 (スポット径 ϕ 5 mm) を合わせることで測定を行った。

2.2.2.2 発光分光分析によるプラズマ発光分析

BDD 合成時のプラズマ状態の評価は、発光分光分析装置 (USB2000/Ocean Optics Co.) を用いたプラズマ中の発光種測定を行った。プラズマ光の測定は、石英板上部のモード変換器上部に設けられた孔より、光ファイバー：コア径 ϕ 200 μ m の一端へプラズマ光を採光し、他端を分光器へ接続することで分光器へ導光した。測定したスペクトルより、H α : 656 nm の強度に対する各発光種の発光強度比を算出した。測定条件には露光時間:200 ms、積算回数:1 とした。各ピークの同定は The Identification of Molecular Spectra (R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon, 1976) を参照した。

発光分光分析 (Optical Emission Spectroscopy : OES) 法は、発光種から放出されるスペクトルを分光器を用いることで比較的容易に観察可能な測定手法であり、プラズマ内の発光種を同定するのに用いられている手法の一つである [1]。プラズマ内には親和分子と電子との衝突や分子、ラジカル反応などによって生成されたいろいろな発光種 (電子励起準位にある種) が存在する。広い波長を含む放電光 (積分光) から特定波長のスペクトルを分析するには、一般的に分光器が使用される。分光器にはプリズム型および回折格子型に大別されるが、放電プラズマ発光の測定には波長分解能の高い回折格子型が使用される [2]。

2.2.2.3 走査型電子顕微鏡による合成速度算出

BDD の合成速度は、走査型電子顕微鏡（Scanning electron microscope : SEM）（SM-300/TOPCON Co.）を用いた断面観察を行い、膜厚を測定することで成膜速度を算出した。測定条件には二次電子モード、加速電圧: 10 kV を用いた。

SEM は、電子銃よりつくられた約 50 μm の電子線束を 3 つの縮小レンズを用いて、約 10 nm 程度の電子線束に縮小し、走査用コイルを用いて二次元的に試料表面上を走査する。試料面から発生する二次電子をシンチレーター-光パイプ-光電子倍增管の検出器を用いて電気信号にし、その信号を電子線束と同期して走査する。陰極線チューブのビームを輝度変調し、ブラウン管と同様な方式により二次元的な走査象を得る装置である [3]。

2.2.2.4 ラマン分光分析による結晶構造解析

ラマン分光分析器 [LabRam/Dilor Jobin Yvon (現 堀場製作所)] による結晶構造解析を行った。図 2-3 に使用した顕微ラマン分光分析装置の外観を示す。測定条件には、光源に Ar⁺ レーザ (514.5 nm)、レーザ出力: 10 mW、グレーティング: 1800 line/mm、スリット: 100 μm 、ホール: ϕ 1 mm、露光時間: 10 s、積算回数: 3 およびレーザー集光に 100 倍対物レンズを用いることでスポットサイズ ϕ 1 μm とした。

ラマン分光分析とはラマン光を測定する分析方法であり、ラマン光は 1928 年に C. V. Raman 博士によって発見された現象であり、物質に単一波長光を照射した際、照射した光とは別の光が散乱される現象のことである。この散乱光は物質固有のもので、分光器により波長分解することで物質固有のスペクトルを得る手段である。原理は試料に単一の振動数 ν_0 のレーザを物質に照射する。散乱される光の振動数を調べると、 ν_0 、 $\nu_0 \pm \nu_a$ 、 $\nu_0 \pm \nu_b$ 、 $\nu_0 \pm \nu_c \dots$ となっている。入射した光の光子 (光子) の大部分は分子に激突した後も同じエネルギーおよび振動数 ν_0 の光で (弾性的に) 散乱され、これをレイリー散乱と呼ぶ。また、一部の光子は衝突の際に物質 (分子など) とエネルギーのやりとりがなされ、入射した光とは異なるエネルギー、すなわち異なる振動数 $\nu_0 \pm \nu_I$ ($I = a, b, c, \dots$) の光で非弾性的に散乱される。これがラマン散乱と呼ばれ、ラマン散乱のうち振動数の小さくなった成分 $\nu_0 - \nu_I$ がストークス散乱、振動数が大きくなった成分 $\nu_0 + \nu_I$ がアンチストークス散乱と呼ばれている。ラマン分光測定で重要なのは入射光 ν_0 とラマン散乱光 $\nu_0 \pm \nu_a$ の振動の差であり、これを入射光からのラマンシフトと呼んでいる。この時のラマンシフトのエネルギーは分子が吸収した赤外線エネルギーと同じ量である。従って横軸にラマンシフトを目盛り (Wavenumber/cm⁻¹)、縦軸に散乱光の強度を目盛られる。得られたラマンスペクトルからは赤外吸収スペクトルと同様に、分子の振動や固体結晶の格子振動などの構造に関する情報が提供され [4]、 “分子構造 (赤外吸収と補完的な役割)、化学構造、結晶構造の解析、結晶性・結晶方位・歪み” などがラマンスペクトルより読み取り可能である。使用する装置によっては、低周波数 (低波数) の測定や ϕ 1 μm の空間分解能での測定が可能である。さらにラマン分光法は炭素系材料に対して有効であり、ダイヤモンド構造および黒鉛構造の識別や X 線回折で検出が比較的困難な非晶質炭素に対して、ラマン線の移動と半値幅の変化によって結晶性の違いを判別することが可能である。ここでは生成物の評価にはこの特徴を利用した。



図 2-3 使用した顕微ラマン分光分析装置の外観 (LabRam)

2.3 実験結果及び考察

2.3.1 基板温度

図 2-4 にマイクロ波出力と基板温度の関係を示す。基板温度はマイクロ波出力に完全に比例していることから、本装置における基板温度はマイクロ波出力で線形制御が可能である事を示している。また、各マイクロ波出力における基板温度のバラつきは、マイクロ波出力の上昇に伴い（特に 1.25 kW 以上において）大きくなっていることが認められる。これは、基板角部がエッジ効果により電界が集中することで異常加熱され、その異常加熱領域が基板中心に向かってマイクロ波の出力に従い拡がる。基板角部から基板中央の温度測定領域： $\phi 5$ mm までは 4.5 mm 程度であり、この異常加熱部の拡がった部分を測定時に捕らえる量が測定毎に差異が生じ易いためであると考えられる。

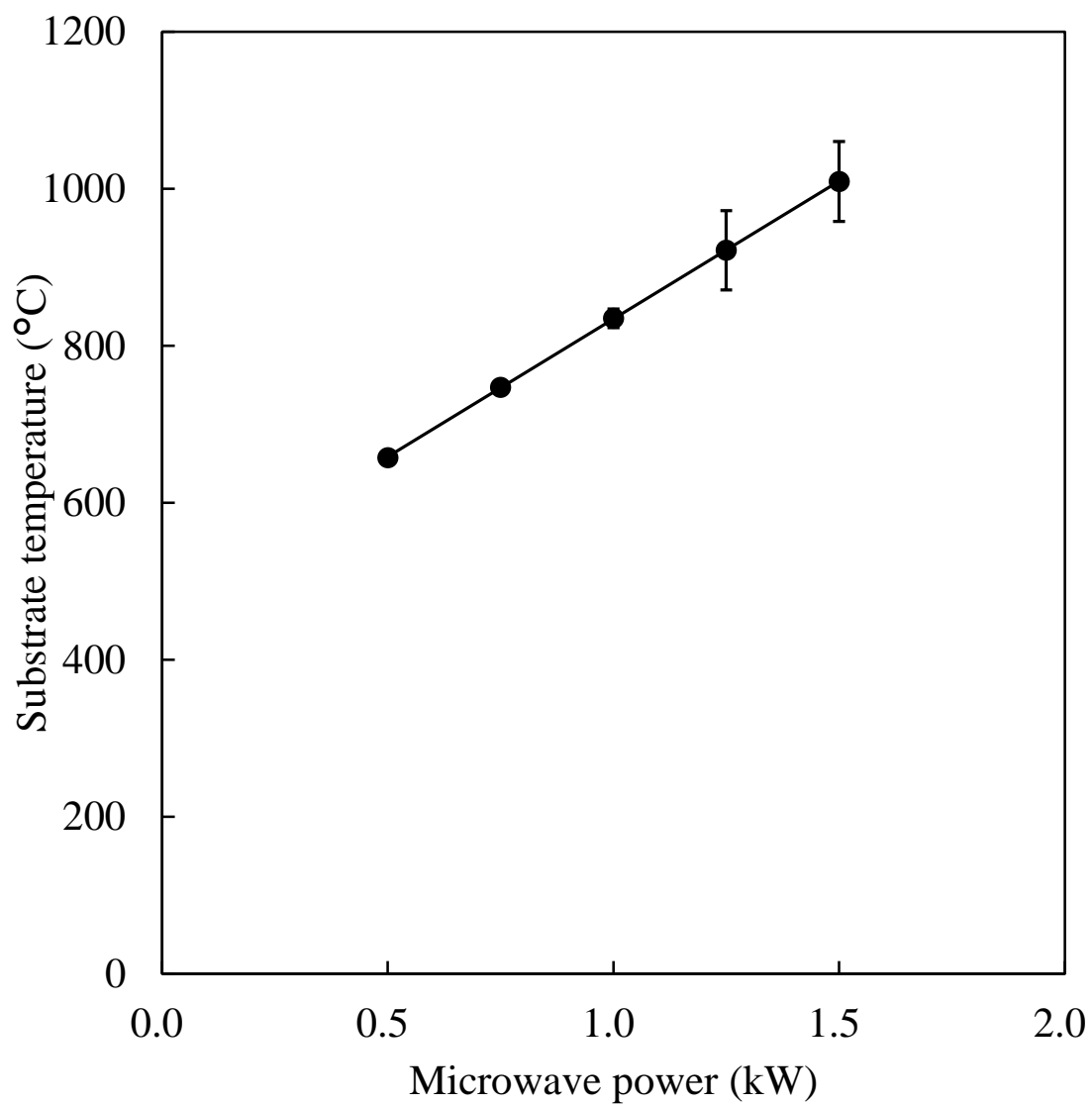


図 2-4 マイクロ波出力と基板温度の関係 (n = 3)

2.3.2 成膜速度

図 2-5 に生成物の膜厚から算出した成膜速度とマイクロ波出力の関係を示す。マイクロ波出力の上昇に伴い、成膜速度も上昇していることが認められるが、500-750 W において傾きの変化が認められ、それ以降において成膜速度が線形的に上昇している。これは、前項で述べた基板温度がマイクロ波出力に完全に比例していることを考慮すると、成膜速度は基板温度以外の要素も影響していることが明らかである。マイクロ波出力の差異は基板温度に加えプラズマ状態にも変化を与えることから、750 W 付近においてプラズマ中の活性種の傾向に差異が生じ、成膜速度曲線の傾きに影響を与えたと考えられる。

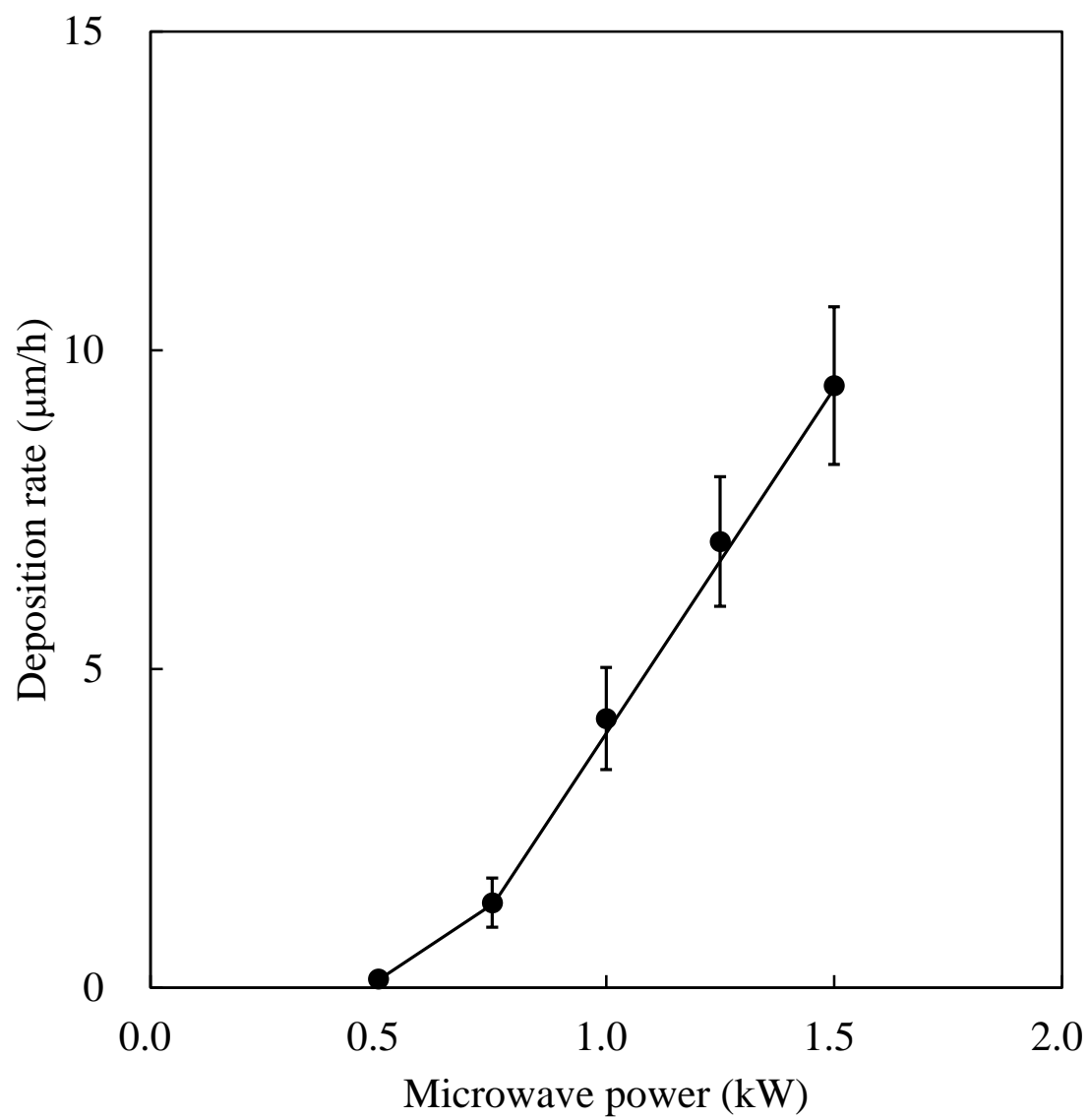


図 2-5 マイクロ波出力と成膜速度の関係 (n = 3)

2.3.3 ラマン分光分析

図 2-6 に生成物のラマンスペクトルを示す。500 W では、基板の Si に起因 [5, 6] する 520 cm^{-1} の鋭いピークおよび $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ 付近のブロードなピークが認められることから、生成物が非常に薄いと考えられる。また、 1333 cm^{-1} のダイヤモンドに起因するピーク [7] がはっきりと認められ、B-C [8] に起因する 1230 cm^{-1} 付近のブロードなバンドが若干認められることから、BDD の典型的なスペクトル [9] であり、非ダイヤモンド状炭素成分に起因 [10, 11] する G band (1580 cm^{-1}) および D band (1350 cm^{-1}) は認められない。750 W では、B-C バンドおよび B-B 起因する 500 cm^{-1} 付近のバンド [11-13] が認められ、かつダイヤモンドに起因するピークは低波数側に大きくシフト (1300 cm^{-1} 付近) していることから、500 W 時に比較して生成物にホウ素が 10^2 cm^{-3} 以上のオーダーで多く取り込まれている [9] ことがわかる。さらに出力を増加すると、1250 W までにおいてはダイヤモンドに起因するピークの低波数側へのシフト量に変化はないことから、生成物中へのホウ素の取込み量にオーダーレベルでの変化は認められず [9]、1500 W においてはダイヤモンドピークが強度を増したアモルファス炭素成分である D band のピーク裾野に埋もれて認めることが不可能となり、グラファイト成分である G band も強度を増している。一方、B-B および B-C に起因するブロードなバンドも認められることから、ホウ素が多量に導入された BDD の存在も示している。

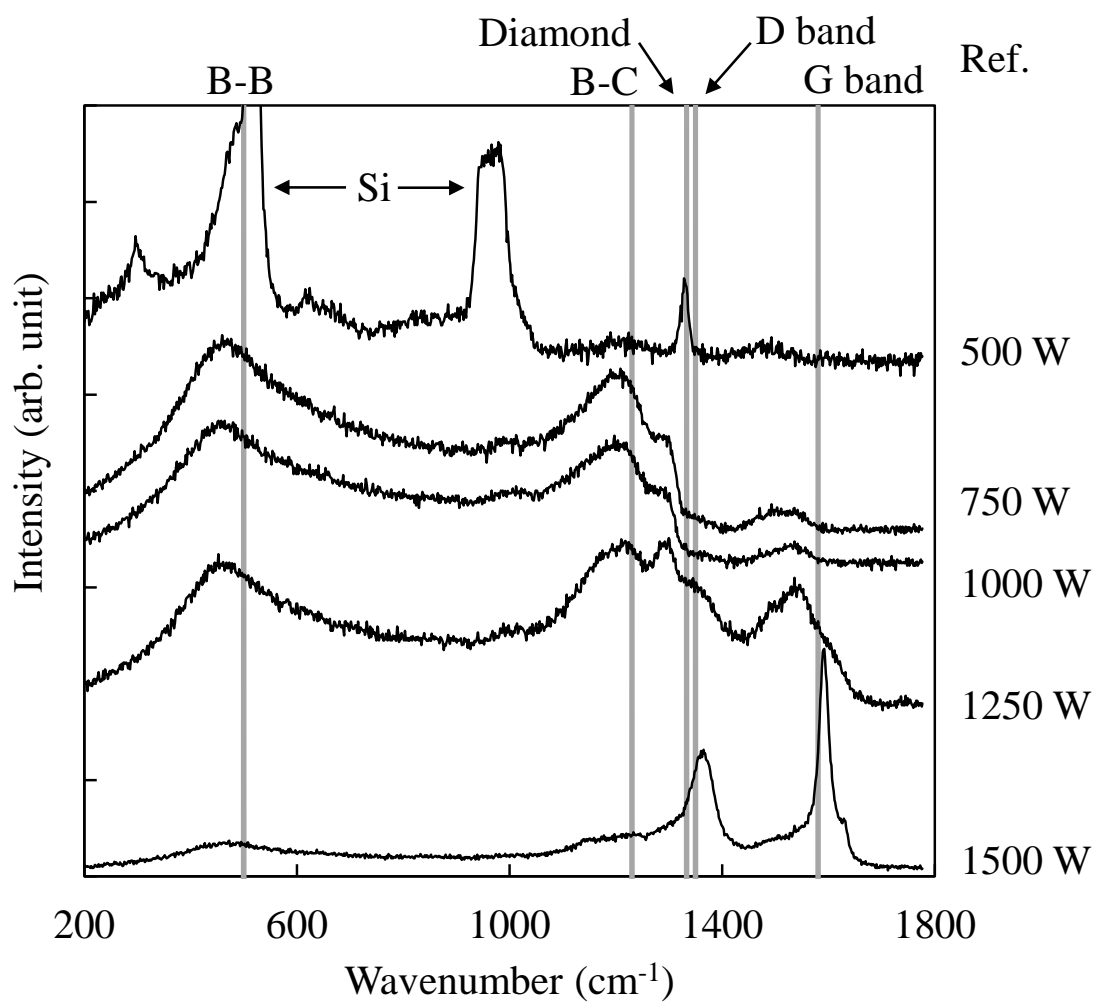


図 2-6 マイクロ波出力を変化させて合成したホウ素ドーパダイヤモンドのラマンスペクトル

2.3.1 ホウ素ドープダイヤモンド合成時のプラズマ発光分析

図 2-7 に各マイクロ波出力における BDD 合成時のプラズマ発光スペクトルを示す。いずれのスペクトルにおいても原子状水素に起因する H α (656.3 nm) および H β (486.1 nm)、B (249.7 nm)、BH (433.2 nm)、BO (367.9, 436.3 nm)、C₂ (436.5, 468.5, 516.5, 563.5 nm)、CH (387.1 nm) のピークが認められる。いずれのスペクトルにおいても発光種に変化は認められないが、出力の変化に伴い相対的なピーク強度の変化が認められる。そこで各発光スペクトル中の H α のピーク高さを基準とし、各発光種の相対強度についてまとめたものを図 2-8 に示す。いずれのピーク強度比においても、1000 W 以上の出力においてほぼ一定となっていることから、750-1000 W に境界値があると考えられる。ホウ素系発光種に関しては、BH において 750 W までは急激な減少を示しているが、B および BO においては 1000 W までは増加傾向を示している。これは、生成物のラマンスペクトルにおいて、500 W においては極めてホウ素量が少なかったことから、BH が解離して B が増加することで生成物中のホウ素量が増加すると考えられる。また、成膜速度および膜質に寄与するとされている C₂ および CH においては 1000 W までは急激な増加傾向を示しており、これは 750 W までは成膜に寄与する活性種が出力の増加に伴って増加したことを示し、1000 W 以降でその活性種量が一定となったために成膜速度は基板温度の変化のみに影響されたと考えられる。さらに、非ダイヤモンド状炭素成分は 500 W ではほとんど認められなかったのに対して、出力の増加に伴い非ダイヤモンド状炭素成分が増加していたことから、成膜に寄与する活性種量が増加し、非ダイヤモンド状炭素成分の析出量が原子状水素および OH によるエッチング量よりも上回ったためであると考えられる。

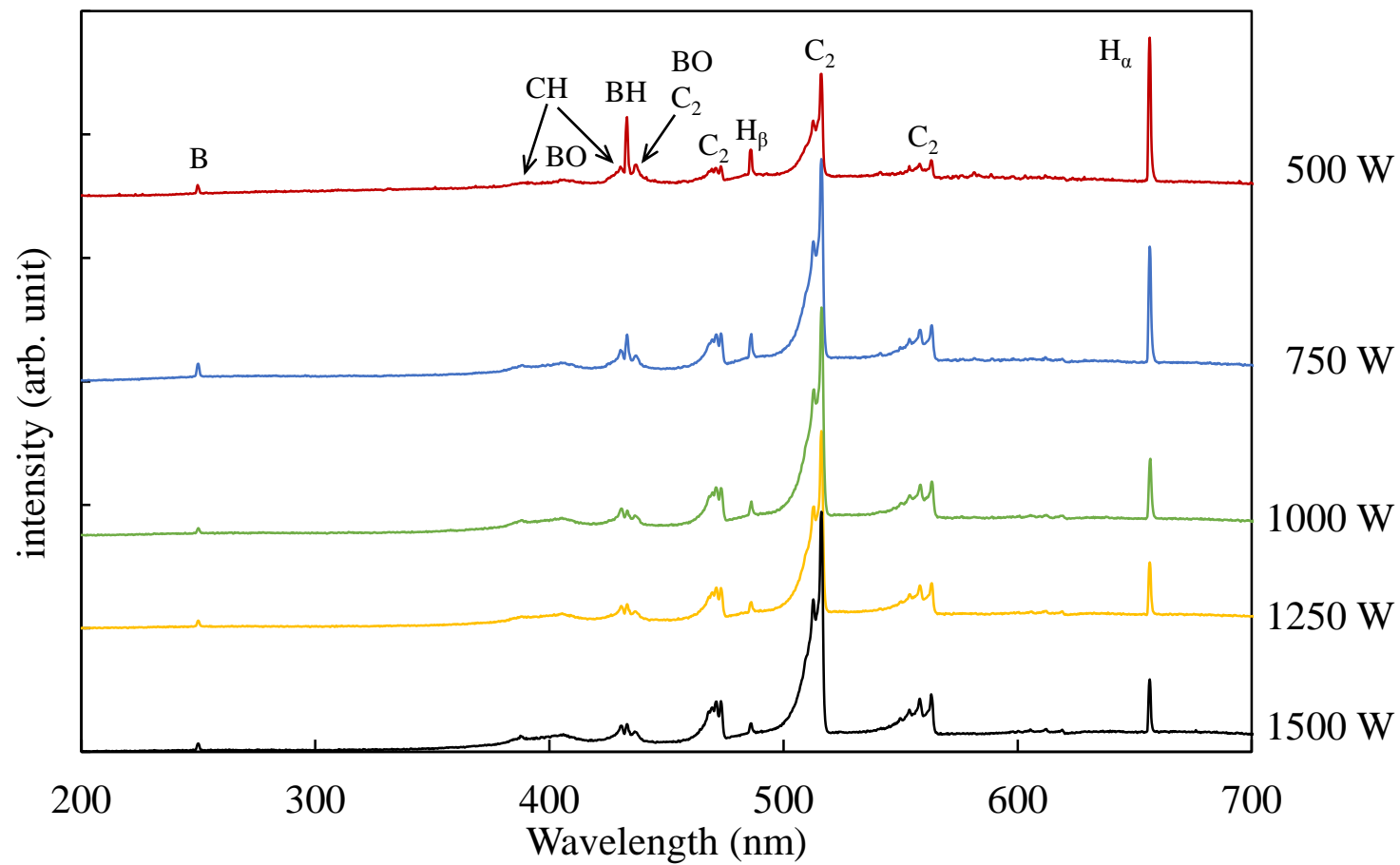


図 2-7 各マイクロ波出力におけるプラズマ発光スペクトル

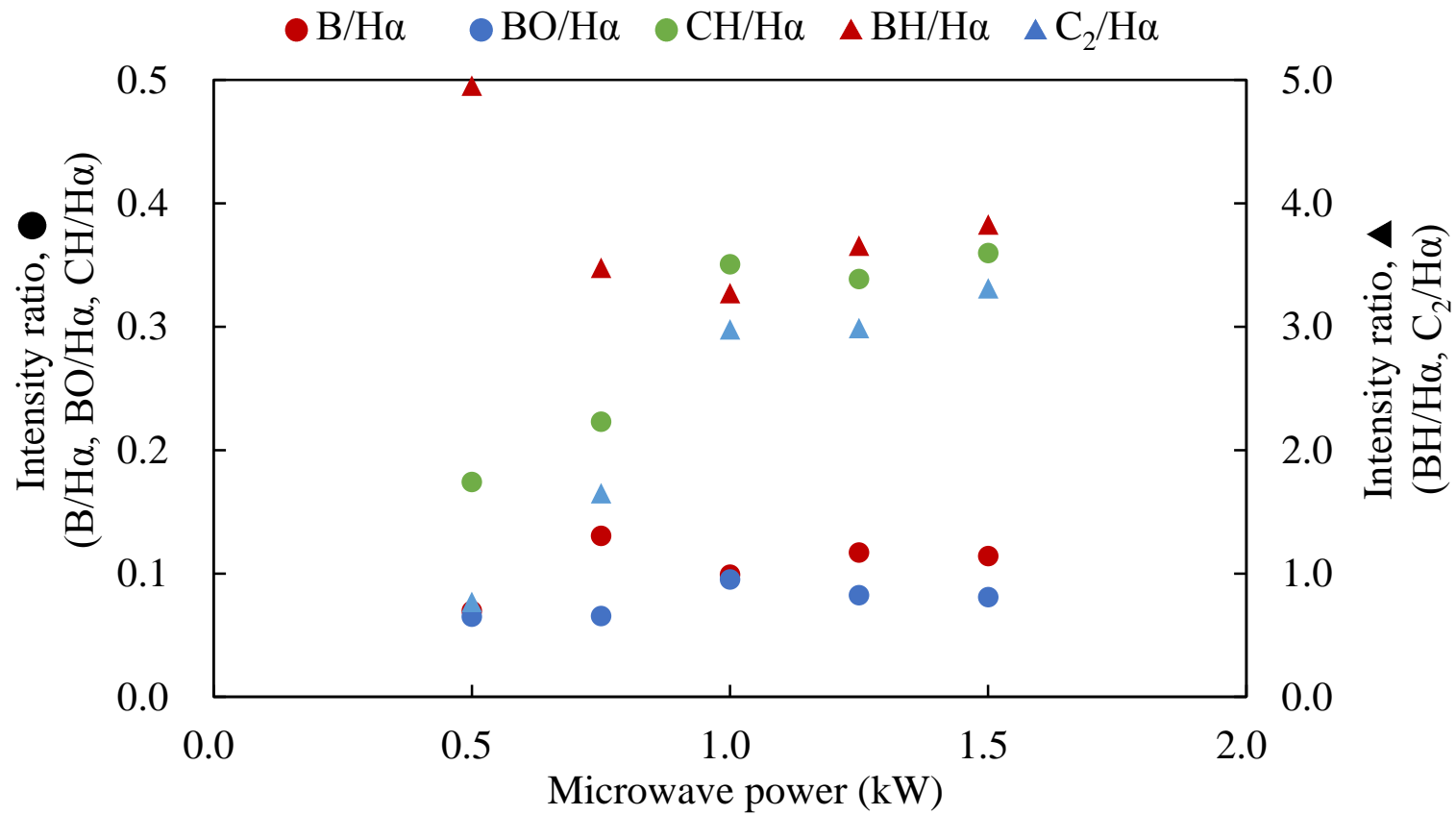


図 2-8 マイクロ波出力とプラズマ中の発光種の関係

2.4 結言

本章では、マイクロ波出力が基板温度および BDD の合成に与える影響を調査することを目的とし、モード変換型 MWPCVD を用いた各マイクロ波出力による Si 基板への BDD の合成を行った結果、以下の事が明らかとなった。

- ① 基板温度はマイクロ波出力により線形制御が可能であった。
- ② 成膜に寄与する C₂ および CH の発光強度比はマイクロ波出力：1000 W までにおいて急激に増加を示し、それ以上の出力においては C₂ および CH の発光強度比は一定となるため、750-1000 W に成膜速度曲線の境界値が存在する。そのため、750 W 以降においては成膜速度は基板温度に比例することが分かった。
- ③ BH の発光強度比は 500 W から 750 W までにおいて急激に低下を示し、B の発光強度比は 500 W から 750 W までに緩やかな増加を示したこと、および生成物中のホウ素量は 500 W から 750 W において 10² cm⁻³ オーダーでの増加を示したことから、生成物中へのホウ素の取込み量にはプラズマ中の B が大きく影響し、BH の影響は小さいことが明らかとなった。
- ④ 各発光種の相対強度は、マイクロ波出力：750-1000 W において安定化する境界値があることが明らかとなった。

参考文献

- [1] 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会; プラズマ材料科学ハンドブック, p. 65 (オーム社, 1992).
- [2] 日本表面科学学会編; 表面科学の基礎と応用, p. 205 (株式会社エヌ・ティー・エス, 1991).
- [3] 田辺良美; 走査電子顕微鏡, p. 3 (共立出版株式会社, 1976).
- [4] 大塚俊明, 表面技術, **40**, (9), 1000 (1989).
- [5] M. V. Lucia, E. M. Esposito, P. D. Veneri, G. Fameli, S. Mirabella, G. Nicotra, Applied Physics Letters, **97**, (15), 153112 (2010).
- [6] C.S. Wang, J.M. Chen, R. Becker and A. Zdzetsis, Physics Letters, **44A**, (7) 517 (1973).
- [7] S. A. Solin and A. K. Ramdas, Physical Review B, **1**, (4), 1687 (1970).
- [8] F. Pruvost and A. Deneuve, Diamond and Related Materials, **10**, 531 (2001).
- [9] K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Ando, I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, Y. Sato and H. Kanda, Diamond and Related Materials, **7**, (11-12), 1719 (1998).
- [10] R. Vidano-D, B. Fischbach, Journal of the American Ceramic, **61**, (1-2), 13 (1978).
- [11] E. Bourgeois, E. Bustarret, P. Achatz and F. Omn, Physical Review B, **74**, 094509 (2006).
- [12] M. Bernard, C. Baron and A. Deneuve, Diamond and Related Materials, **13**, 896 (2004).
- [13] V. A. Sidrov and E. A. Ekimov, Diamond and Related Materials, **19**, 351 (2010).

第3章 Ti 基板へのホウ素ドーピングダイヤモンド成膜

3.1 Ti 基板のホウ化処理

3.1.1 緒言

Ti およびその合金は、密度が低く、機械的強度が高く、耐食性に優れているため、航空宇宙工学、化学工学、生物医学的インプラント用途などに用いられている [1, 2]。しかしながら重大な欠点として、摩耗およびフレッティング疲労侵食に対する抵抗が低いことが挙げられている [3, 4]。ダイヤモンドコーティングは、その極度の硬度、低い摩擦係数、化学的不活性および高い熱伝導率をなどを含むダイヤモンドの優れた特性を用いることで、これらの問題を解決する有望な手法である [5]。ダイヤモンドは通常 $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の絶縁体であるが、ホウ素をドーピングすることにより P 型半導体化が可能であり、この P 型半導体である BDD の電気伝導度は、ホウ素ドーピング量で制御されている。BDD は電位窓が広く、バックグラウンド電流が極めて低く、どのような溶液にも不溶であることから理想的な電極材料である [6]。特に Ti に BDD を被覆した Ti/BDD は、Ti と BDD の両方の材料の利点が得られることから、排水処理での応用に有望である [7]。しかしながら、Ti/BDD は、耐用年数の観点では BDD 被覆ニオブ、タンタル、タングステンおよびシリコン材料に劣り、さらに、厳しい条件下（電流密度： 10 A/cm^2 ）で実施された加速寿命試験においては、BDD コーティングのはく離が電極損耗の理由であることが示された [8, 9]。Ti/BDD 電極における BDD コーティングのはく離については、ダイヤモンドと Ti 間の熱膨張率の不一致 [10]、および中間層である TiC の電気化学腐食 [11] などが原因であることが報告されている。このはく離に関する解決法として、低温でのナノ結晶ダイヤモンド合成による改善 [12] が報告されているが、本手法は極端な成膜速度の低下および非晶質炭素成分の増加などの問題を含んでいる。そこで BDD の成膜速度および品質を犠牲にすることなく、従来よりも強固な密着性を持つダイヤモンドコーティングの技術が必要とされている。BDD コーティングのはく離は基板との界面で発生する。そこで BDD と Ti 基板の中間層には C、B および Ti との結合解離エネルギーが高い中間層を設計することで密着強度が向上すると考えられる。従来の Ti 基板へのダイヤモンドコーティングは、いずれの方法においても中間層に TiC を生成することが前提であった。結合解離エネルギーの観点から Ti/BDD のための中間層を考慮すると TiC、TiB、

および TiB_2 が挙げられる。第 1 原理計算および実験値から、結合エネルギーは $\text{TiB} > \text{TiB}_2 > \text{TiC}$ であることが分かっている [13]。また上述の通り、 TiC (Ti-C) は電極の寿命に悪影響を与えることから、中間層として積極的に導入することは好ましくない。従って、界面に Ti-B 結合を積極的に導入することで、BDD コーティングの密着性を向上させることが可能と考えられる。 Ti-B 結合を基板表面に導入するには、 Ti 基板のホウ化処理が挙げられる。Saito ら [14] は、超硬合金基板表面上の Co の触媒作用を抑制させることを目的としたホウ化処理方法として、 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ をホウ素源として用いたモード変換型 MWPCVD によるホウ化処理方法を報告している。 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ はホウ素源としては比較的危険性が低く、モード変換型 MWPCVD を用いることでホウ化処理およびその後工程である BDD 成膜を一貫して行うことが可能であることから、本 Ti/BDD 作製におけるホウ化前処理および BDD 成膜の手法として適していると考えられる。

そこで本節では、各 Ti 基板に対してモード変換型 MWPCVD およびホウ素源として $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ を用いた異なる反応時間でのホウ化処理を行い、各 Ti 基板の表面における化学結合状態の変化について調査する。

3.1.2 実験方法

3.1.2.1 実験装置および実験条件

Ti 基板のホウ化処理には、前章と同じ図 2-2 に示すモード変換型 MWPCVD 装置およびホウ素源として $B(OCH_3)_3$ を用いた。表 3-1 に Ti 基板のホウ化処理条件を示す。基板には工業用純 Ti (JIS H 4600 1 種, サイズ: $\square 10 \times t = 1.5 \text{ mm}$) を用いた。# 400 エメリー紙を用いた研磨により Ti 基板表面の自然酸化層の除去を行った。これらの基板はダイヤモンドパウダーを用いたスクラッチ処理を行い、アセトン中での超音波洗浄を施してから真空チャンバー内の試料台に設置した。反応ガスには、 H_2 および $B(OCH_3)_3$ を用いた。 CH_3OH に $B(OH)_3$ を溶かした $B(OCH_3)_3$ 溶液は、 H_2 をキャリアガスとしたバブリングによりチャンバー内に導入した。基板の表面状態の時間変化を調査するため、10 分間隔で最大 30 分までホウ化処理を行った。各ホウ化処理時の基板温度は α - β 変態点以下となるように前章で得られた知見を用いて探索し、マイクロ波出力 750W とした。基板温度は光高温系 (IR-AHS/CHINO Co.) を用いた測定において、602-645°C であった。

表 3-1 ホウ化処理条件

H ₂ flow rate	[sccm]	100
H ₂ carrier gas flow rate	[sccm]	3
Pressure	[kPa]	20
Microwave power	[W]	750
Substrate temperature	[K]	875 - 918

3.1.2.2 評価方法

生成物の評価は、走査型電子顕微鏡を用いた表面形態観察および X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectrometry : XPS) による化学結合状態解析を行う。

• 走査型電子顕微鏡を用いた表面形態観察

表面形態観察には、SEM (SM-300) を用いる。観察条件には、二次電子モードおよび加速電圧 10 kV を用いる。

• X 線光電子分光分析による化学結合状態分析

XPS には X 線光電子分光分析装置 (AXIS ULTRA DLD/Kratos Analytical) を用いる。測定条件は、X 線源 : Al 単色化 X 線、加速電圧 : 15kV、ビーム電流 : 10 mA とし、ワイドスペクトルではアナライザー通過エネルギー : 80 eV、ステップ幅 : 1 eV、ポイント数 : 1105 点、測定時間 : 60 s、積算 : 1 回とする。ナロースペクトルではアナライザー通過エネルギー : 10 eV、ステップ幅 : 0.1 eV、測定時間 : 60 s、積算 : 5 回で測定する。ナロースペクトルのチャージアップ補正は C1s スペクトルの C-C の 285.0 eV で行う。

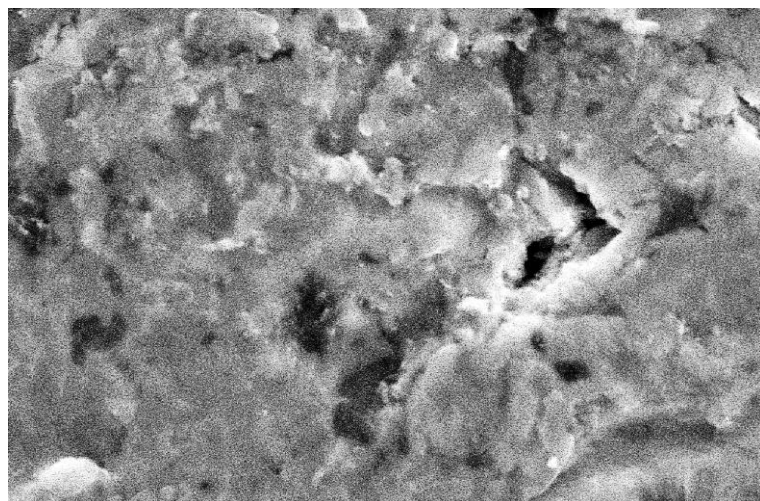
XPS は固体表面に X 線を照射し、光電効果により表面から発生する光電子のエネルギーと強度を測定することにより、表面に存在する元素の数と種類を同定する方法である。エネルギー分解能に優れた分光器を使うことにより、存在する元素の結合状態に関する情報を得ることが可能であることから、化学解析のための電子分光法 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis : ESCA) と呼ばれることもある。

3.1.3 実験結果および考察

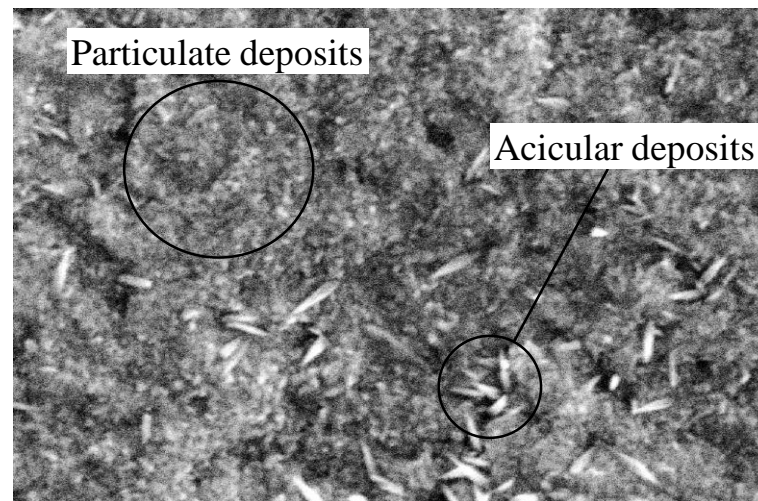
3.1.3.1 走査型電子顕微鏡を用いた表面形態観察

ホウ化処理後の各基板の表面 SEM 像を図 3-1 に示す。ホウ化未処理 (a) の基板では、スクラッチ処理の影響と考えられる非常に粗い形状であることが分かる。10 分処理後の基板表面 (b) では、ホウ化未処理では認められなかった針状組織および粒状の生成物が認められる。気相中の水素は水素化 Ti を形成することによって変態点が低下する。そのためホウ化処理時には Ti 基板の $\alpha - \beta$ 相変態が起き、処理終了後の冷却プロセスによって $\beta - \alpha$ 変態による針状水素化 Ti およびマルテンサイト組織、および TiC/Ti_xB_y の生成可能性が報告されていることから [15]、観察された針状組織は水素化 Ti と考えられる。しかしながら処理時間 20 分 (c) では針状水素化 Ti の生成は認められず、粗大化した粒状の生成物のみが認められる。さらに処理時間 30 分の基板表面 (d) では、粒状生成物の粗大化により結晶性を持った生成物であることが認められる。

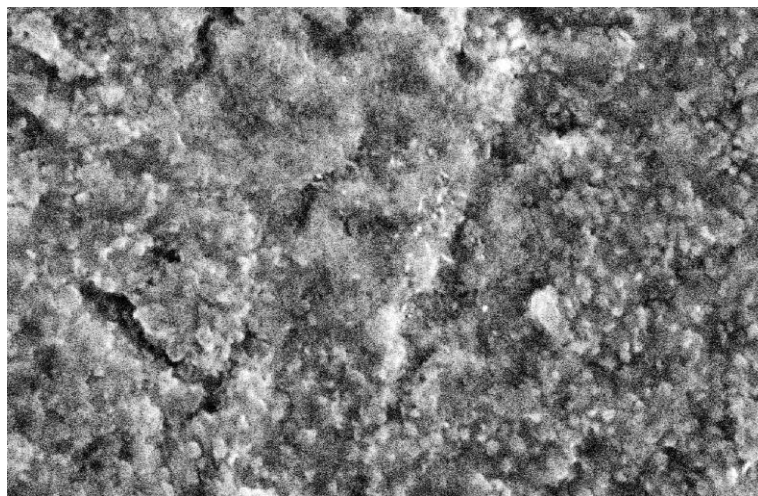
上述の結果より、いずれの処理時間においても生成物の形成が認められた。しかしながら、処理時間 10 分では針状水素化 Ti の生成により密着性の向上は期待できない。処理時間 20 分では針状水素化 Ti の生成は認められないが、Ti 基板の素地と考えられる部分の露出が多少ある。処理時間 30 分では、水素化 Ti の生成は認められず、粗大化した粒状生成物により基板表面が完全に覆われていることから、ホウ化処理により基板表面が完全に改質されるのは、30 分であることが明らかとなった。



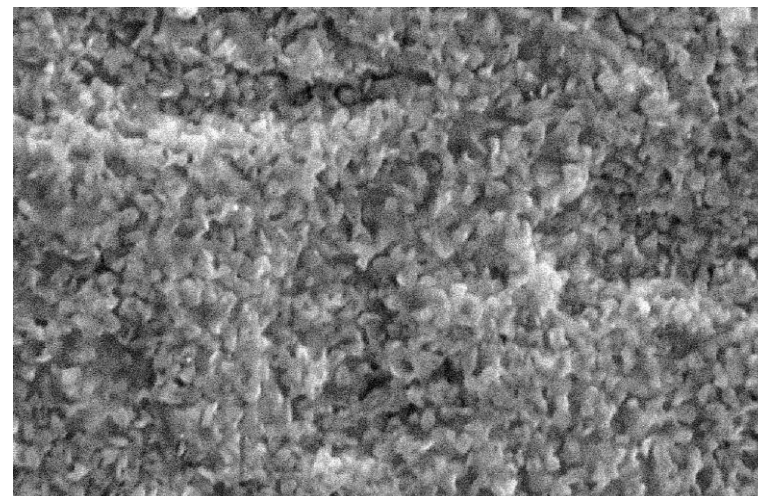
(a)



(b)



(c)



(d)

1 μm

図 3-1 ホウ化処理後の各基板の表面 SEM 像

(a) 未処理, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 30 min

3.1.3.2 X線光電子分光法を用いた化学結合状態解析

ホウ化処理が基板表面の元素組成および化学結合状態に及ぼす影響を XPS 測定により分析した。Survey scan による表面元素組成分析の結果、未処理基板では Ti、O および C の存在が認められた。一方、ホウ化処理後基板では、処理時間：10 min において Ti、O および C のみが認められ、処理時間：20 min および 30 min においては Ti、O、C に加え B の存在が認められた。そこでより詳細な化学結合状態の分析を目的とし B1s、Ti2p、O1s および C1s について Narrow scan を行った。

図 3-2 にホウ化処理後の Ti 基板表面の Narrow scan スペクトルを示す。B1s スペクトルでは Survey scan 結果と同様に、処理時間 20 および 30 min でのみ B1s ピークが認められるが、ピーク強度は微弱であり化学結合の差異に起因するシフトの判別が困難である。一方、Ti2p スペクトルでは、未処理と比較してホウ化処理後ではいずれの処理時間でも 457 eV 付近に顕著なピークが認められる。また、処理時間 20 および 30 min でのみ 455.5 eV にピークが認められる。455-459 eV には、Ti の酸化 (455-462 eV) [16, 17]、炭化 (454-456 eV) [16, 18] およびホウ化 (455-457 eV) [16, 19, 20] に起因するピークシフトが存在する。特に酸化 Ti は酸化の価数により大きくシフトが変動し、中でも TiO、Ti₂O₃ および TiB₂ と同様のシフト (455-456 eV) を示すことから、Ti2p スペクトルのピーク位置のみでの化学結合種の議論は困難である。そこで他の元素に着目すると、C1s スペクトルでは TiC のピークが存在しないことから、Ti の炭化は生じていないことが明らかである。また、処理時間の増加に伴う Ti2p のピーク (457 eV) 強度の増加と、O1s で 532 eV 付近のピーク強度の増加が対応していることから、457 eV のピークは Ti の酸化に起因すると考えられる。一方、455.5 eV 付近のピークに関しては、10 min では B の存在および 455.5 eV のピークは認められず、B が存在するホウ化処理時間 20 および 30 min でのみ 455.5 eV にピークが認められる。また、O1s スペクトルに顕著な差異が認められないことから、455.5 eV のピークは Ti のホウ化に起因すると考えられる。

上述の結果より、ホウ化処理時間 20 min 以上において、Ti-O および Ti-B 結合が認められたことから、ホウ化処理後に合成する BDD の密着性で優位性を示す可能性が示唆された。また、ホウ化処理雰囲気には C も供給されているが、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 C1s ピークの絶対量に変化していないことから、ダイヤモンド成膜を阻害する非晶質炭素も析出されていないと考えられる。

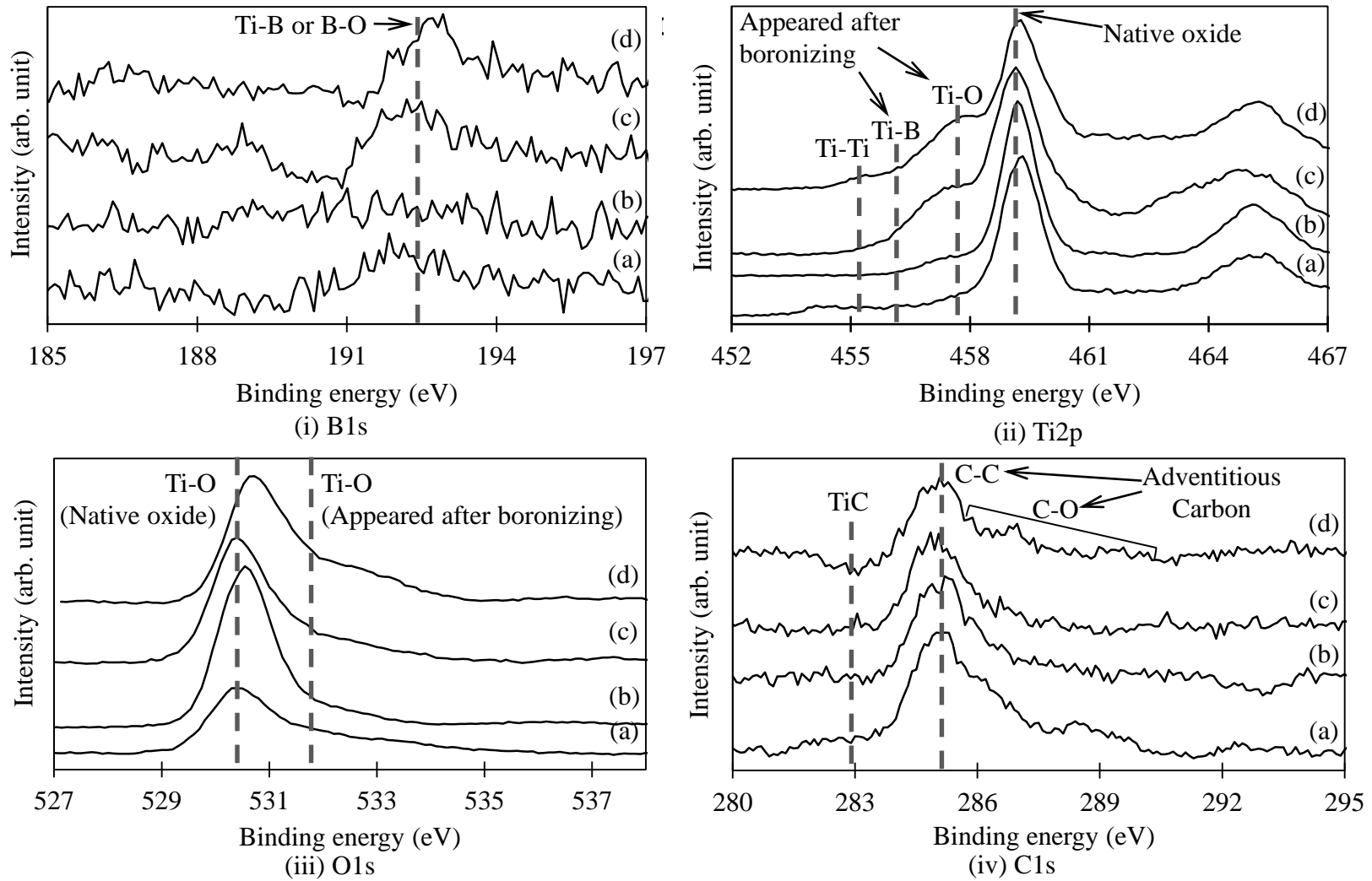


図 3-2 ホウ化処理後の Ti 基板表面の narrow scan

(a) 未処理, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 30 min

3.1.4 結言

本節では、各 Ti 基板に対してモード変換型 MWPCVD およびホウ素源として $B(OCH_3)_3$ を用いた異なる反応時間でのホウ化処理を行い、各 Ti 基板の表面における化学結合状態の変化について調査した。その結果、XPS による化学結合状態解析より、ホウ化処理時間 20 分以上では Ti 基板表面に Ti-B が認められ、ホウ化処理時間の増加に伴い Ti-B のピーク強度は増加した。また、各 Ti 基板において、C1s のピーク強度の増加および Ti-C のピークは認められなかったことから、TiC および非晶質炭素の生成は抑制された。

3.2 Ti 基板へのホウ素ドーパダイヤモンド成膜

3.2.1 緒言

前節では、Ti 基板に対して異なる処理時間でのホウ化処理を行い、Ti 基板の表面における化学結合状態の変化を調べた。そこで本節では、前節で用いたホウ化処理を前処理として用いた Ti 基板へ連続して BDD 成膜を行い、生成物の構造および密着性について調査する。

3.2.2 実験方法

3.2.2.1 実験装置および実験条件

Ti 基板へのホウ化前処理を伴う BDD の合成は、前節と同じ図 2-2 に示すモード変換型 MWPCVD およびホウ素源として $B(OCH_3)_3$ を用いた。表 3-2 に、Ti 基板への前処理および BDD 合成条件を示す。前処理としての Ti 基板へのホウ化処理条件には、前節と同様の条件を用いる。前処理完了後、速やかに所定流量の CH_4 をチャンバー内に導入することで、試料をチャンバーから取り出すことなく同一装置にて BDD の成膜を連続して行う。各 BDD 成膜時の基板温度は α - β 変態点以下となるように前章で得られた知見を用いて探索し、マイクロ波出力 750W とした。基板温度は光高温系 (IR-AHS/CHINO Co.) を用いた測定において、803-869°Cであった。

表 3-2 Ti 基板への前処理およびホウ素ドーピングダイヤモンド合成条件

Process		Boronizing	BDD deposition
H ₂ flow rate	[sccm]	100	100
CH ₄ flow rate	[sccm]	0	15
H ₂ carrier gas flow rate	[sccm]	3	3
Pressure	[kPa]	20	20
Microwave power	[W]	750	750
Reaction time	[min]	10, 20, 30	180

3.2.2.2 評価方法

3.2.2.2.1 走査型電子顕微鏡を用いた表面形態観察

SEM (SM-300) を用い、生成物の表面形態観察を行う。観察条件には、二次電子モード、および加速電圧 5 kV を用いる。

3.2.2.2.2 ラマン分光分析による結晶構造解析

ラマン分光分析装置 (LabRam) を用いて、生成物の結晶構造解析を行う。測定条件には、光源に Ar⁺レーザー (514.5 nm)、レーザー出力：10 mW、グレーティング：1800 line/mm、スリット：100 μm、ホール：φ1 mm、露光時間：10 s、積算回数：3 およびレーザー集光に 100 倍対物レンズを用いることでスポットサイズを φ1 μm とした。

3.2.2.2.3 ロックウェル圧痕試験法を用いた密着性評価

BDD/Ti の密着性の評価には、ロックウェル硬さ試験機 (FR-3/菅井計器製作所) を用いたロックウェル圧痕試験法により行う。図 3-3 に用いるロックウェル硬さ試験機の外観を示す。ロックウェル圧子の押し込みは JIS Z 2245 に準拠し、圧子に超硬合金製球：φ1.5875 mm、押し込み荷重 980.7 N を用いる (HRB スケール)。

ロックウェル圧痕試験法とは、膜の密着性評価方法の一つである圧子押し込み試験法である。圧子をコーティング膜に押し込むことで、圧痕部周辺のクラックやはく離状況を観察し、比較評価する。

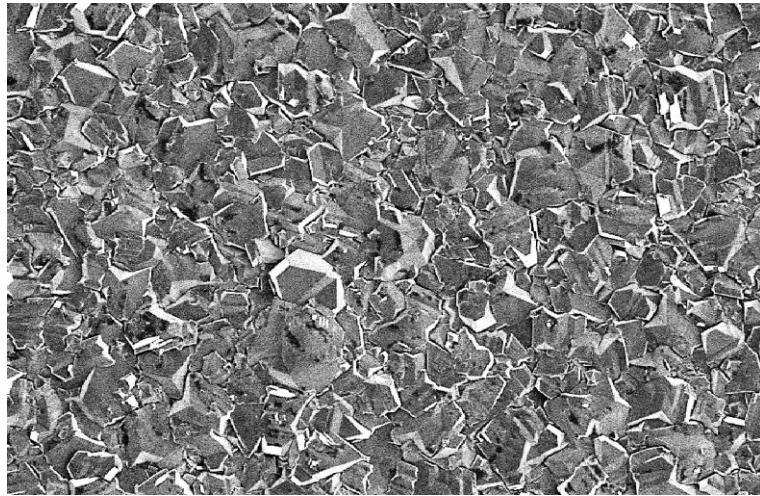


図 3-3 ロックウェル圧子押し込み試験機の外観

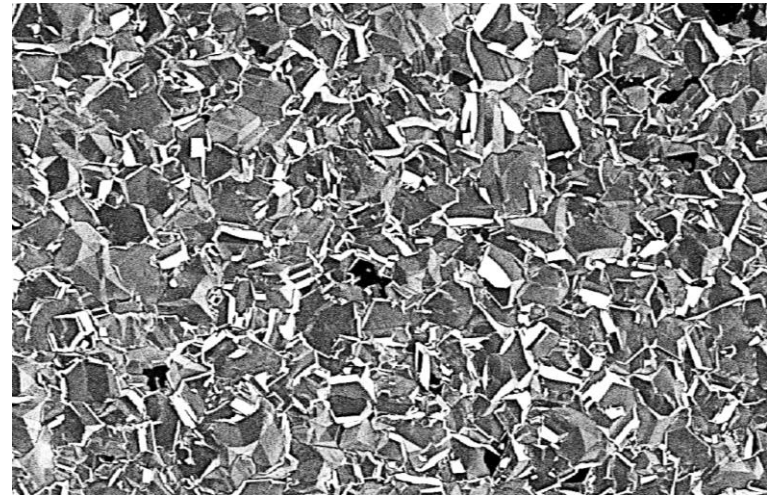
3.2.3 実験結果および考察

3.2.3.1 走査型電子顕微鏡を用いた表面形態観察

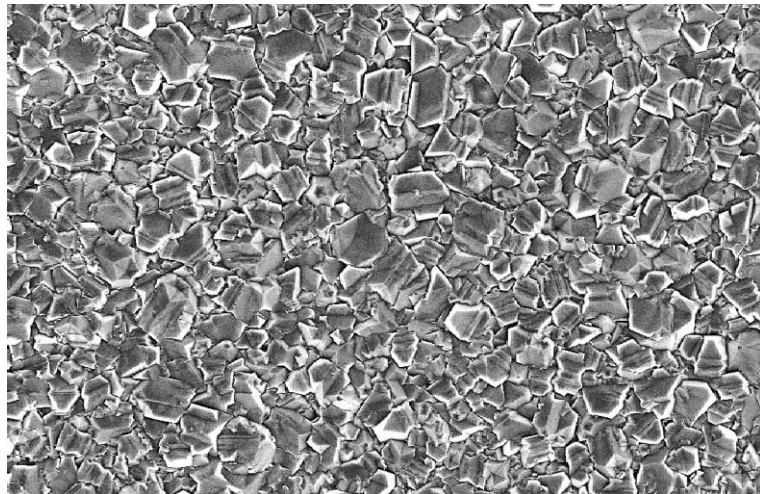
図 3-4 に BDD 合成後の試料表面から得られた SEM 像を示す。未処理およびホウ化処理時間：10、20 および 30 min のいずれにおいても、三角形状の面を持つ多結晶の生成物が認められることから、ダイヤモンド構造の (111) に起因する形状と考えられる。加えて、いずれの処理時間においても、得られた多結晶の粒径は 2-8 μm 程度であり、前処理として施したホウ化処理条件の差異により、ダイヤモンドの表面形態への影響は及ぼさないことが認められた。また、ホウ化処理時間 30 分 (d) においては、一部に矢印で図示した暗い部分が認められる。これは高倍率の観察で生成物の欠落ではないことを確認している。ホウ素のダイヤモンドへの取り込み量は面方位により差異があるため、面方位によって電気抵抗に差異が生じた結果、他の SEM 像にも認められるように、ダイヤモンドと考えられる自形の各面においてコントラストが強く表れていると考えられる。



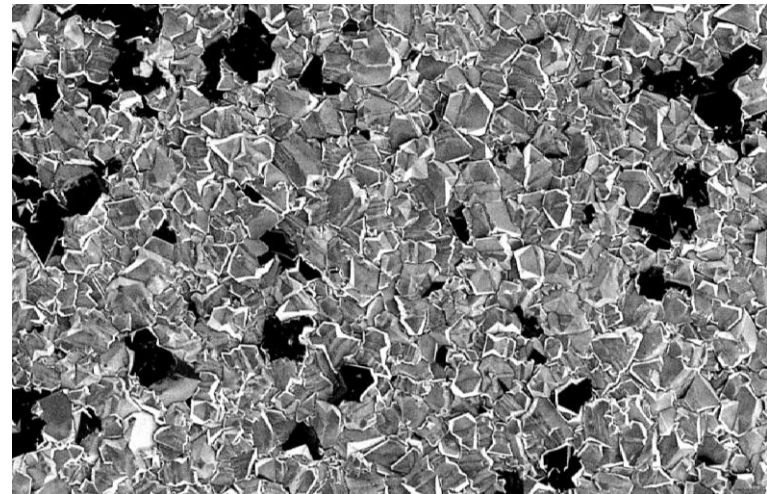
(a)



(b)



(c)



(d)

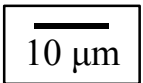


図 3-4 ホウ素ドーパダイヤモンド合成後の試料表面 SEM 像

(a) 未処理, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 30 min

3.2.3.2 ラマン分光分析を用いた結晶構造解析

図 3-5 に各前処理時間によりホウ化処理を行った Ti 基板および前処理無しの Ti 基板へ成膜した BDD のラマンスペクトルを示す。得られたラマンスペクトルは、1230 cm^{-1} 付近の B-C ピークと 1400 cm^{-1} の強度で標準化を行った。いずれのスペクトルにおいても顕著な差異は無く、B-B に起因する 500 cm^{-1} 付近のブロードなピーク [21-23]、B-C に起因する 1230 cm^{-1} 付近のブロードなピーク [24]、自由電荷の存在によって 1320 cm^{-1} にシフトおよびブロードに広がったダイヤモンドの光学中心 [24, 25] が認められた。これらは、各基板上の生成物はホウ素が多量にドーピングされた BDD であることを示す。また、非晶質炭素に起因するピークは、いずれのスペクトルからも認められなかった。

上述の結果より、ホウ化前処理の処理時間は、BDD 合成における生成物の品質には影響せず、基板には同品質のホウ素が多量に導入された BDD が生成されていることが明らかになった。

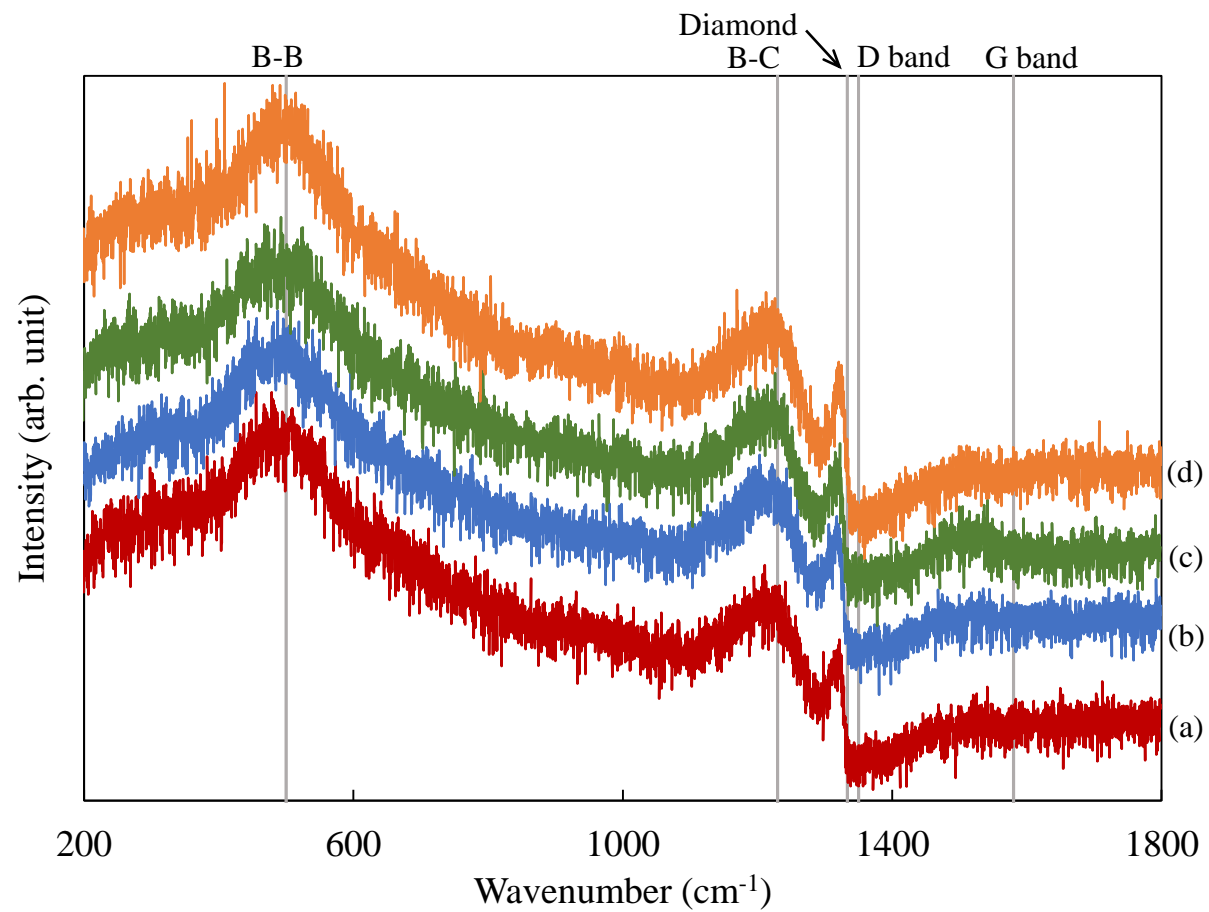
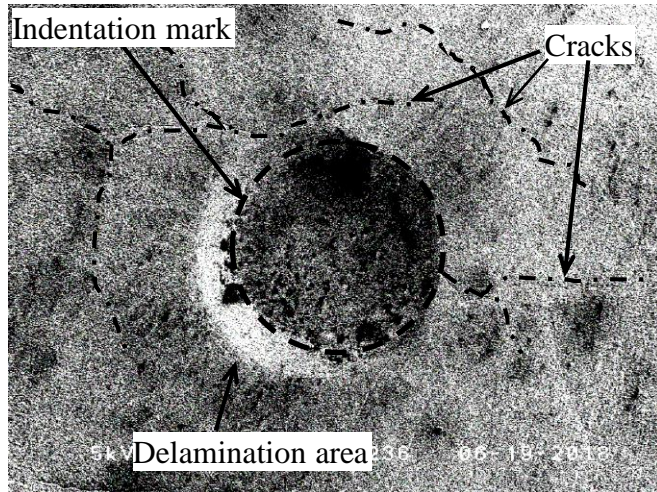


図 3-5 各前処理時間を用いた Ti 基板へ合成したホウ素ドープダイヤモンドから得られたラマンスペクトル
 (a) 未処理, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 30 min

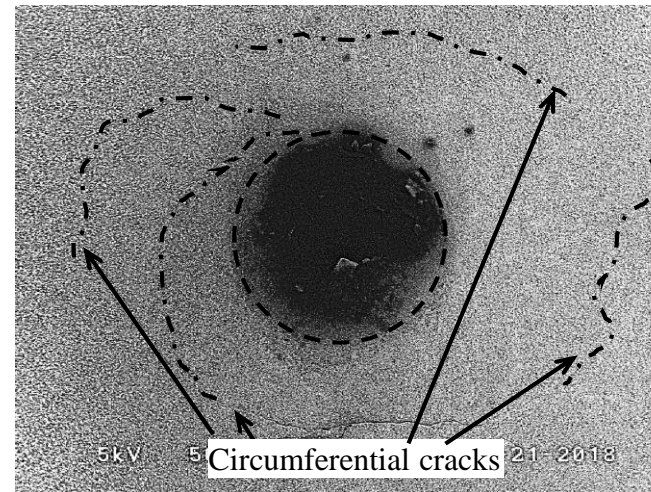
3.2.3.3 ロックウェル圧痕試験法を用いた密着強度試験

図 3-6 に SEM による圧痕周囲の観察結果を示す。前処理無しの試料においては、BDD 膜のはく離は認められない。しかしながら、像全面に渡って伸びるクラックが多数認められ、クラックの間隔は大きい。このことから、圧痕押し込みの初期段階から BDD は Ti 基板からのはく離が開始し、Ti 基板の変形に追従できないために、圧痕が押し込まれるに従って既にはく離している BDD 膜に応力が加わることで比較的に大きな間隔でクラックが生じたと考えられる。前処理時間 10 分の試料においては、未処理資料で認められた像全面に伸びるクラックは認められない。しかしながら、破線部に示すように圧痕を中心とした円周状のクラックが複数認められる。これは圧痕押し込み時に、ある程度の Ti 基板の変形に BDD 膜が追従し、ある変形量に至った時に Ti 基板よりはく離した部分でクラックが生じたことが考えられる。前処理時間 20 分においては、一部において像端部まで伸びるクラックが認められるが、円周状のクラックは認められない。処理時間 30 分においては、明確なクラックは減少し、圧痕を中心とした放射状に生じたクラックが多数認められる。これは、BDD 膜の密着性が向上したために、Ti 基板の大きな変形にも追従した結果、BDD 膜に生じたひずみがしわ状のクラックとなって応力を緩和したものであると考えられる。

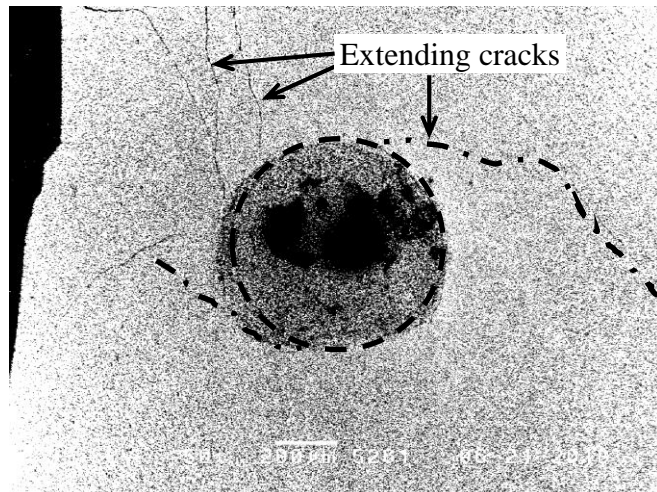
上術の結果より、ホウ化前処理時間の増加に伴い Ti/BDD の密着強度が増加したことが明らかとなり、前処理としての Ti 基板のホウ化処理が、Ti/BDD 合成における密着強度改善の手法として有効であることが明らかとなった。



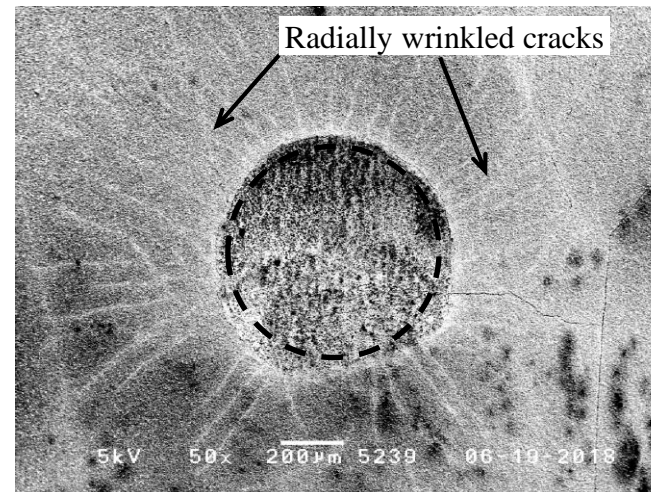
(a) 未処理



(b) 10 min



(c) 20 min



(d) 30 min

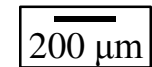


図 3-6 圧痕周辺の SEM 像

3.2.4 結言

本節では、前節で用いたホウ化処理を前処理として用いた Ti 基板へ連続して BDD 成膜を行い、生成物の構造および密着性について調査した結果、以下の事が明らかとなった。

- ① いずれの前処理時間においても BDD の成膜が可能であった。
- ② Ti 基板へ生成されたいずれの BDD においても、粒径 2-8 μm の (111) 配向多結晶体で連続膜が形成されていた。加えて、いずれの BDD 膜においても非ダイヤモンド状炭素を含まずに高いホウ素量を有し、かつホウ素量にオーダーでの変化は起こらないことが明らかとなった。
- ③ ホウ化前処理時間の増加に伴い、BDD/Ti の密着強度が上昇したことから、Ti 基板への BDD 合成におけるホウ化前処理が有効であることが明らかとなった。

3.3 まとめ

本章では、各 Ti 基板に対してモード変換型 MPCVD と $B(OCH_3)_3$ を用いた Ti 基板のホウ化処理における処理時間の差異が基板表面の化学結合状態に与える影響について調査した。続いて、同様のホウ化処理を前処理として用いた Ti 基板への BDD 成膜を行い、生成物の結晶構造および密着性について調査した。これらの結果をまとめると以下の通りである。

- ① ホウ化前処理時間の差異にかかわらず、Ti 基板への BDD の成膜が可能であり、前処理時間の差異が平均粒径、面配向およびホウ素量に顕著な差異を与えず、かつ非ダイヤモンド状炭素を含まないことが明らかとなった。
- ② ホウ化前処理時間の増加に伴い Ti 基板上の BDD の密着強度が上昇することが明らかとなった。
- ③ ホウ化処理時間の増加に伴い、XPS スペクトルにおける Ti-B 結合ピーク強度の上昇、および Ti 基板と BDD 膜との密着強度の上昇が認められたことから、Ti-B 結合の導入は Ti 基板上における BDD 膜の密着性改善に有効であることが示唆された。

参考文献

- [1] T. Grögler, E. Zeiler, M. Dannenfeldt, S. M. Rosiwal and R. F. Singer, *Diamond and Related Materials*, 6, 1658 (1997).
- [2] H. Fujii, K. Takahashi and Y. Yamashita, *Nippon Steel Technical Report*, 88, 70 (2003).
- [3] K. G. Budinski, *Wear*, 151, 203 (1991).
- [4] A. Neville and B. McDougall, *Wear*, 250, 726 (2001).
- [5] T. Gröglera, E. Zeilera, M. Dannenfeldtb, S. M. Rosiwal and R. F. Singer, *Diamond and Related Materials*, 6, 1658 (1997).
- [6] T. Yano, D. A. Tryk, K. Hashimoto and A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 1870 (1998).
- [7] X. Chen, G. Chen and P. L. Yue, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003).
- [8] N. Katsuki, E. Takahashi, M. Toyoda, S. Wakita, Y. Nishiki and T. Shi, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 2358 (1998).
- [9] L. Guo and G. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, 154, D657 (2007).
- [10] S. A. Catledge and Y. K. Vohra, *Journal of Applied Physics*, 83, 198 (1998).
- [11] X. Chen, G. Chen and P. L. Yue, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 5021 (2003).
- [12] S. J. Askari, G. C. Chen and F. X. Lu, *Materials Research Bulletin*, 43, 1086 (2008).
- [13] M. Morinaga, *Materials Transactions*, 57, 213 (2016).
- [14] S. Kunio, S. Asuka and Y. Sakamoto *Materials Science and Technology of Japan*, 54, 211 (2017).
- [15] I. Gerger and R. Haubner, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 26, 438 (2008).
- [16] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Maulder and G. E. Mui, *HANDBOOK OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY*, Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, 101 (1979).
- [17] J. H. Xing, H. Li, Z. B. Xia, J. F. Hu, Y. H. Zhang and L. Zhong, *Journal of The Electrochemical Society*, 160, C503 (2013).
- [18] E. R. Parra, P. J. A. Arango, *DYNA*, 77, 64 (2010).
- [19] K. Chu, Y. H. Lu and Y. G. Shen, *Thin Solid Films*, 516, 5313 (2008).
- [20] C. M. T. Sanchez, B. Rebollo Plata, M. E. H. Maia da Costa and F. L. Freire Jr., *Surface & Coatings Technology*, 205, 3698 (2011).

- [21] E. Bourgeois, E. Bustarret, P. Achatz and F. Omn, *Physical Review B*, 74, 094509 (2006).
- [22] M. Bernard, C. Baron and A. Deneuve, *Diamond and Related Materials*, 13, 896 (2004).
- [23] V. A. Sidrov and E. A. Ekimov, *Diamond and Related Materials*, 19, 351 (2010).
- [24] F. Pruvost and A. Deneuve, *Diamond and Related Materials*, 10, 531 (2001).
- [25] E. Gheeraert, P. Gonon and A. Deneuve, *Diamond and Related Materials*, 2, 742 (1993).

第4章 単結晶ホウ素ドーパダイヤモンドの合成

4.1 断続合成

4.1.1 緒言

本章では、導電性を持つバルクサイズでの単結晶 BDD の作製を目的とし、得られた BDD の特性を明らかにすることで、バルク体 BDD の作製における最適な合成方法を検討する。第 1 章で述べたように、いずれのダイヤモンド合成方法においても、ホウ素源を合成雰囲気中に混入することで BDD を得ることは可能である。しかしながら、HPHT 法では原理上窒素の混入を避けられず、長時間の育成において超高温高圧力下での厳しい温度管理を課せられることから品質制御が難しく、装置開発コストが大きいといった理由から現実的ではない。一方、CVD 法を用いたダイヤモンドの合成においては、ホウ素源の流量およびホウ素量を比較的に容易に制御することが可能である。特に、原料ガスの励起にマイクロ波を用いた MWPCVD では、長時間安定した動作維持が比較的に容易、かつ無電極放電のために電極材などの混入が起きないことから、本実験目的に適した手法と考えられる。通常、CVD 法における BDD の成膜速度は 0.1～数 $\mu\text{m}/\text{h}$ と言われており、バルク体を得るためには非常に長時間の成膜が必要である。そこで、マイクロ波の伝搬モードを TE_{10} から TM_{01} へモード変換するモード変換型 MWPCVD を用いることで、導波管の断面に対して円周方向の均一な電界を得られることから、より高い投入エネルギーにより高密度のプラズマを生成可能とし、広い成膜面積に均一かつ高速での合成が可能となる。千葉工業大学坂本研究室で開発されたモード変換型 MWPCVD 装置で得られた BDD の成膜速度は、6 $\mu\text{m}/\text{h}$ といった比較的高速での合成が行われている。

そこで本節では、モード変換型 MWPCVD を用いた BDD の長時間合成を断続で行い、得られる生成物の特性を評価し、断続合成が生成物の内部構造へ与える影響について調査する。

4.1.2 実験方法

4.1.2.1 実験装置および合成条件

BDD の合成にはモード変換型 MWPCVD 装置を用いた。図 2-2 に装置概略図、および図 2-1 に使用した装置外観を示す。従来の NIRIM 型 MWPCVD で用いられる矩形導波管の電波モード (TE_{10} あるいは TE_{11}) モードは、電界成分が導波管断面に対して垂直であるため、基板中心と外側で不均一な電界の分布が生じる。そのため、大面積基板への均一な成膜が不可能といった問題がある。対して、 TM_{01} モードに変換する本モード変換型 MWPCVD 装置では、電界の分布がチャンバー断面に対して円周方向に沿う向きであることから、基板全域において均一な電界分布となる。そのため、従来の NIRIM 型 MWPCVD と比較して広範囲、かつ均一に成膜することが可能である。また、冷却水により試料台の冷却が可能となっているため、高い投入電流密度での合成が可能となっており、最大 $\phi 2$ inch 基板への成膜が可能である。マイクロ波源には発振周波数：2.45 GHz, 最大出力：5 kW の発振器を用いた。マイクロ波はアイソレータ、整合器、矩形導波管、モード変換器、円形導波管および石英板を介して上部からチャンバーに導入される。反応ガスもチャンバー上部から供給し、下部より真空ポンプで排気する。石英窓より半波長の位置に設置した反射板により共振状態とさせることで、最も電界強度が高い石英窓から $1/4$ 波長の位置にプラズマが発生する。基板はモリブデン製の試料台に設置し、マイクロ波の吸収、イオンおよび電子の衝突によって加熱される。基板温度はマイクロ波出力および合成圧力により制御することが可能である。

表 4-1 ホウ素ドーパダイヤモンドの合成条件

Substrate	HPHT diamond (type Ib)	
H ₂ flow rate	(sccm)	100
CH ₄ flow rate	(sccm)	15
H ₂ carrier gas flow rate	(sccm)	3
B(OH) ₃ /CH ₃ OH	(g/L)	50
Pressure	(kPa)	20
Microwave power	(kW)	1.0
Reaction time	10 h × 6 times	

4.1.2.2 評価方法

4.1.2.2.1 表面

作製した BDD 試料表面の評価は光学接写による表面形態観察、ラウエ法による結晶性解析、ラマン分光分析による構造解析および四探針四端子法による体積抵抗率測定により行う。

• ラウエ法による結晶性解析

ラウエ法による構造解析は、ラウエパターンの撮影により行う。ラウエパターンの撮像には株式会社リガク製 Geiger Flex を用いる。X 線源ターゲット：Cu、X 線管球電圧：25 kV、電流：25 mA、試料-CCD 間距離：30 mm、X 線フォーカススリット ϕ ：0.5 mm および露光時間：30 s にて、背面反射法により撮像する。また、入射 X 線は試料表面中央部に対して [100] より入射する。

ラウエ法は静止した結晶に対して、逆格子にある一定方向から X 線を入射させることで、逆格子点からの回折を結晶の後方に置いた平板上に点 O からの投影として記録するものである。この時、一定の波長を持つ X 線（単色 X 線）を用いるとその反射球にのっている逆格子点は極めて限られた数でしかないことになる。そのため、ある範囲の波長を連続的に持つ白色 X 線を用いる。この時、最短波長を λ_{min} 、最長波長を λ_{max} とすると、各波長に対応する反射球は $1/\lambda_{max}$ から $1/\lambda_{min}$ までの半径を持つ多数の球であり、それらが点 R では互に接していることから、図 4-1 に黒点で示した逆格子点がいずれかの反射球と交わることとなり、それらからの回折が各反射球の中心 (O_{max} から O_{min}) からの投影として観測される [1]。

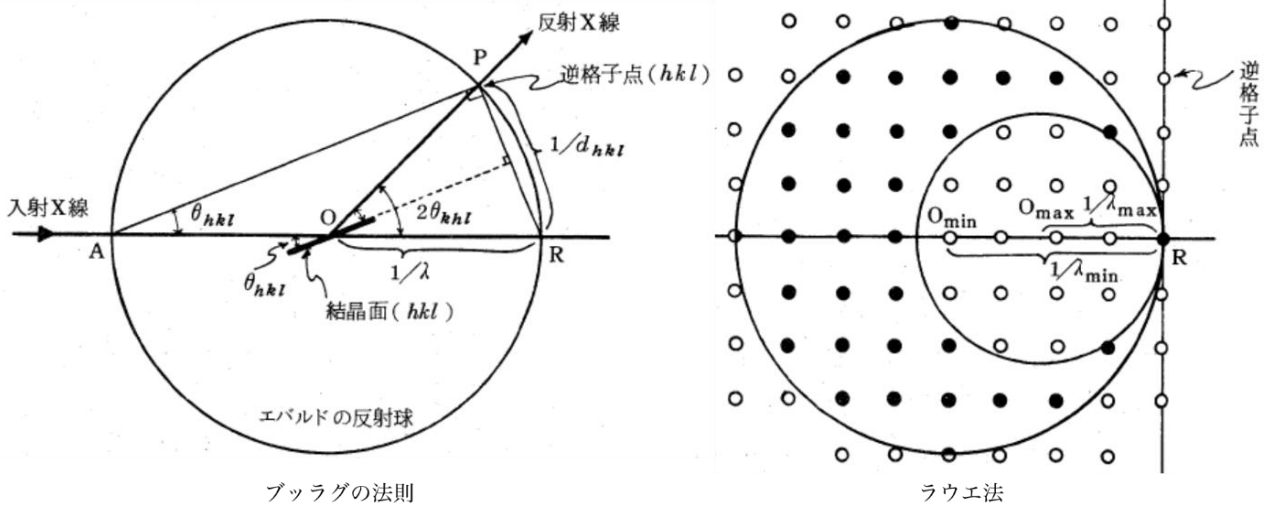


図 4-1 ブラッグの法則とラウエ法 [1]

• ラマン分光分析による構造解析

ラマン分光分析には顕微ラマン分光分析装置 (inVia Raman Microscope/レニショー) を用いる。図 4-2 に使用した顕微ラマン分光分析装置の外観を示す。測定条件には励起光源に波長 532 nm の固体レーザー、Grating : 1800 lines/mm, 対物レンズ : ×50, 露光時間 : 3 s および積算回数 : 3 を用いる。

• 四探針法による体積抵抗率測定

体積抵抗率の測定は、抵抗率計に低抵抗用抵抗率測定器 (ロレスタ-GX MCP-T700/三菱ケミカルアナリテック) および先端曲率半径 $R = 0.26 \text{ mm}$ を有する Au めっきされた W 製ピンを 1.5 mm 間隔でスクウェア配置された四探針 (MCP-QP2) を用い、四端子四探針法 (JIS K 7194 準拠) により行う。図 4-3 に使用する体積抵抗率測定装置の外観を示す。

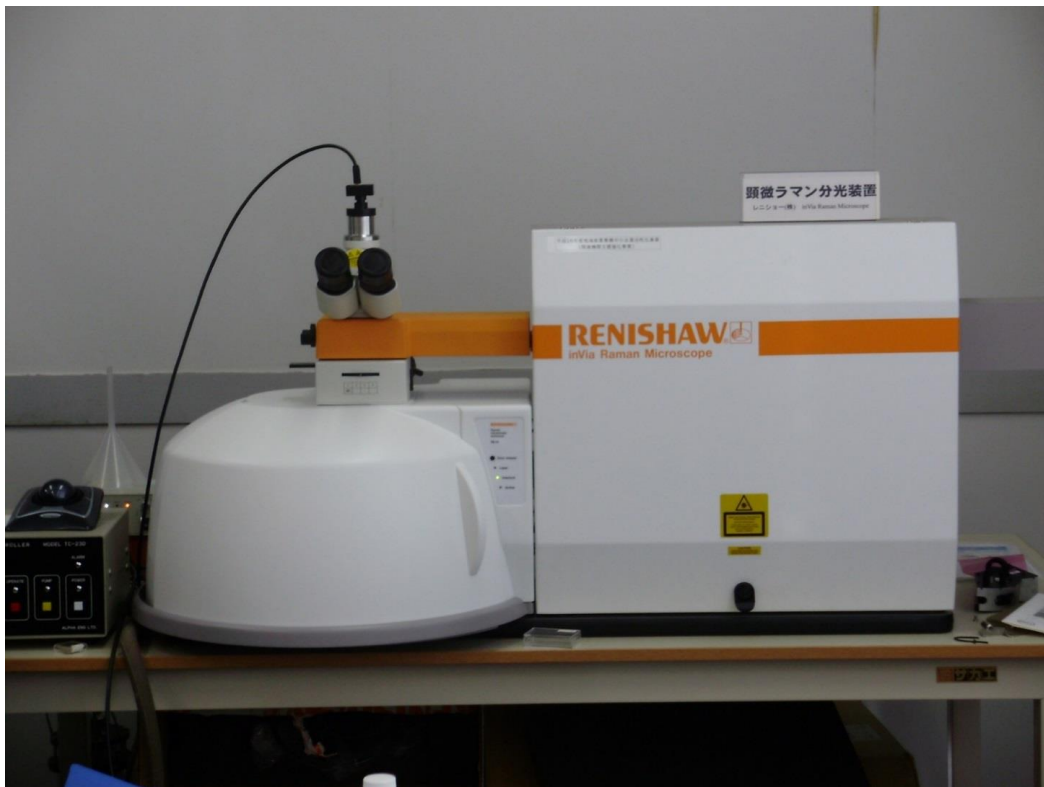


図 4-2 使用した顕微ラマン分光分析装置の外観 (inVia Raman Microscope)

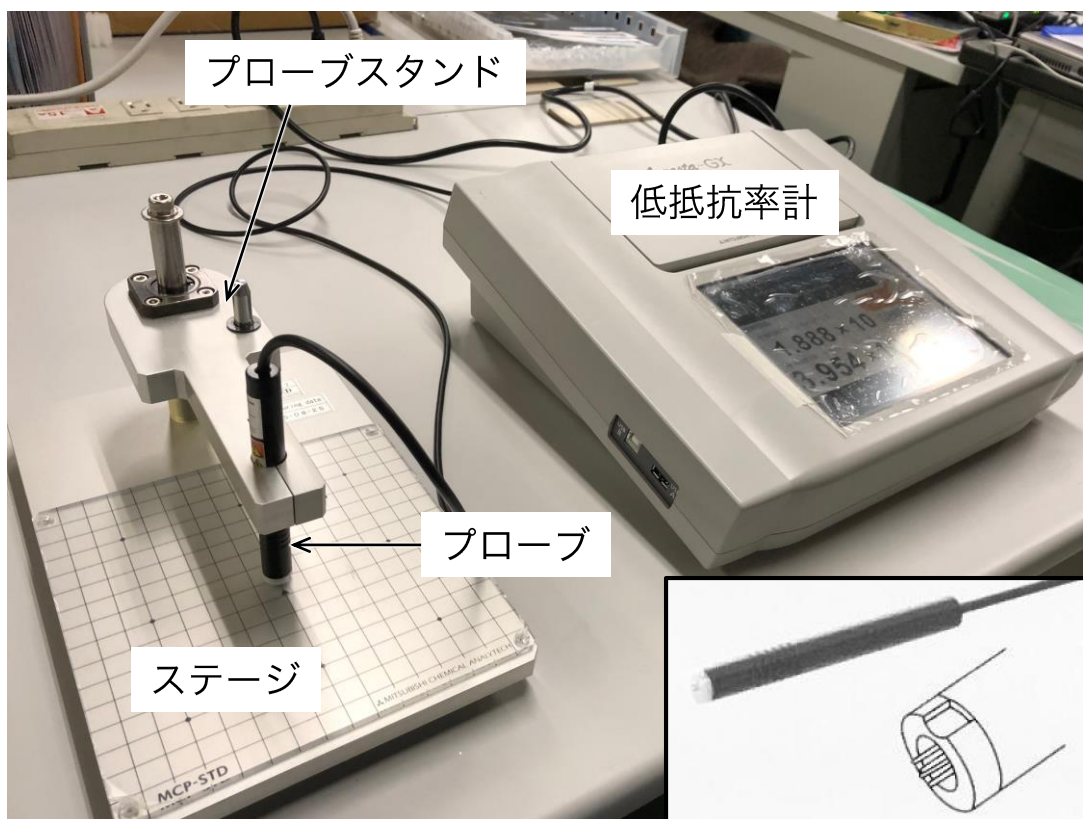


図 4-3 使用した体積抵抗率測定装置のプローブ形状

4.1.2.2.2 断面

作製した BDD 試料の内部を評価するため、レーザ切断および研磨による断面の形成を行う。試料の切断には波長：1064 nm、パルス幅：1-100 ns、および平均出力：20 W の MOPA 型ファイバーレーザー発振器 (VPFL-ISP-1-40/V-GEN Co.) を用いた。レーザ切断後の切断面は、熱による加工変質層および非平滑面を有していることから、スカイフ盤による研磨加工を行い平滑面の形成を行った。研磨剤には、2-6 μm の粒度分布を持つダイヤモンドパウダーおよび適度な粘性を持つオリーブ油を混合して作製したペーストを用いた。アーム先端に固定した BDD 試料に対して適度な荷重を加えつつ、1000-1500 rpm 程度で回転する鋳鉄製のスカイフ盤に押し当て、微分干渉顕微鏡にて平滑面が認められるまで研磨を行った。

形成した断面に対して SEM を用いた表面形態観察およびラマン分光分析を用いた結晶構造解析を行った。

• 走査型電子顕微鏡を用いた形態観察

切断面の形態観察には SEM (SM-300) を用いる。観察条件には二次電子モード、および加速電圧 10 kV を用いる。

• ラマン分光分析を用いた構造解析

ラマンスペクトルの測定には、顕微ラマン分光分析装置 (inVia Raman Microscope) を用いる。測定条件には励起光源に波長 532 nm の固体レーザ、Grating : 1800 lines/mm, 対物レンズ : $\times 50$, 露光時間 : 3 s および積算回数 : 3 を用いる。

4.1.3 実験結果および考察

4.1.3.1 表面の評価

4.1.3.1.1 表面形態観察

図 4-4 に作製した BDD 試料表面の光学接写像を示す。BDD 合成前の HPHT 基板は Ib 型ダイヤモンド特有の黄色が認められたが、BDD 合成後においては認められず、多量にホウ素が導入されたダイヤモンドの特徴である濃い青色がかった灰色が全面に渡り認められる。さらに、BDD 合成前では透過により未研磨である背面形状が認められたが、BDD 合成後では透過による背面形状は全面に渡り認められない。

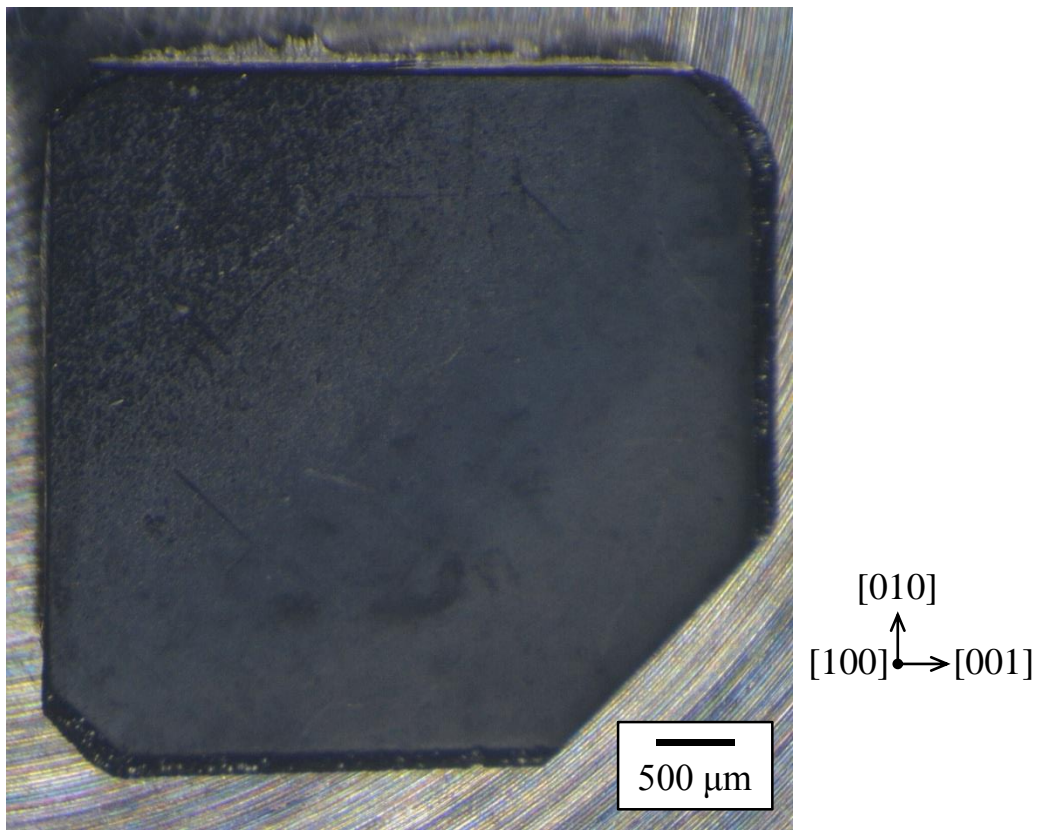
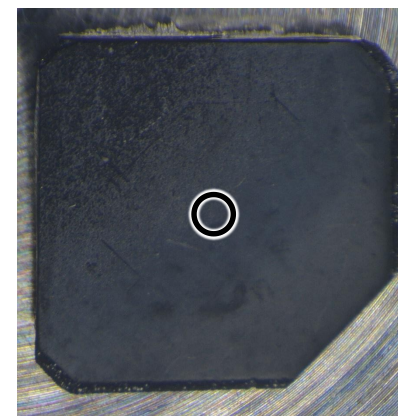
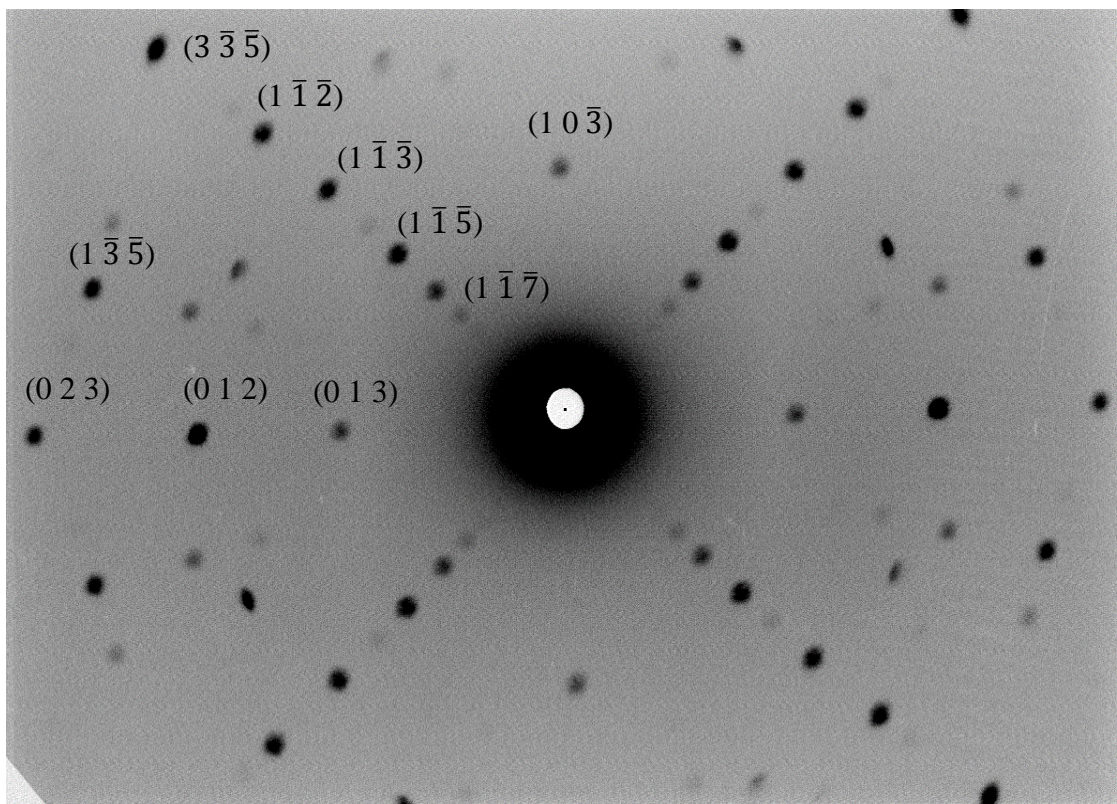


図 4-4 合成後の試料表面から得られた光学接写像

4.1.3.1.2 ラウエ法を用いた結晶性解析

図 4-5 に作製した BDD 試料の背面反射ラウエパターンを示す。測定位置は図 4-4 に示した中央部付近である。ダイヤモンドの (100) に対する輪郭の明瞭なラウエ回折斑点のみが認められ、多結晶に起因するデバイ-シェラー環および非晶質成分に起因するハローは認められない。さらに、ラウエ回折斑点には、格子不整合に起因するストリークは認められない。

上述の結果より、得られた生成物は基板 (100) に格子整合してホモエピタキシャルした単結晶ダイヤモンドであると考えられる。



X線スポット照射部
(φ 0.5 mm)

図 4-5 合成後の試料表面から得られた背面反射ラウエパターン

4.1.3.1.3 ラマン分光分析による構造解析

図 4-6 に合成後の BDD 試料表面から得られたラマンスペクトルを示す。いずれのスペクトルにおいても炭素の G バンドに起因する 1580 cm^{-1} 付近 [2, 3] および D バンドに起因する 1350 cm^{-1} 付近 [2, 3] には顕著なピークは認められない。さらに、 500 cm^{-1} および 1230 cm^{-1} にブロードなバンドが認められ、 1280 cm^{-1} にピークが認められる。これは、B-B に起因する 500 cm^{-1} 付近 [3-5]、および B-C に起因する 1230 cm^{-1} 付近 [6] のブロードなバンドが現れ、 1333 cm^{-1} のダイヤモンドに起因するピークが低波数側へ大きくシフトしてピーク強度比が低下 [6, 7] していることから、典型的な多量にホウ素が導入されたダイヤモンドのスペクトルを示している。Ushizawa ら [8] が報告した、ラマンスペクトルからホウ素量を見積もる方法を用いると、図 4-6 のスペクトルはいずれも $2.3 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ 以上のホウ素量を有しており、かつホウ素量に顕著な差異は見受けられない。上述の結果より、生成物は $2.3 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ 以上のホウ素量を有した BDD であり、非ダイヤモンド状炭素成分を含まず、面内でのホウ素量に顕著な差異なく均一に合成されていることが明らかとなった。

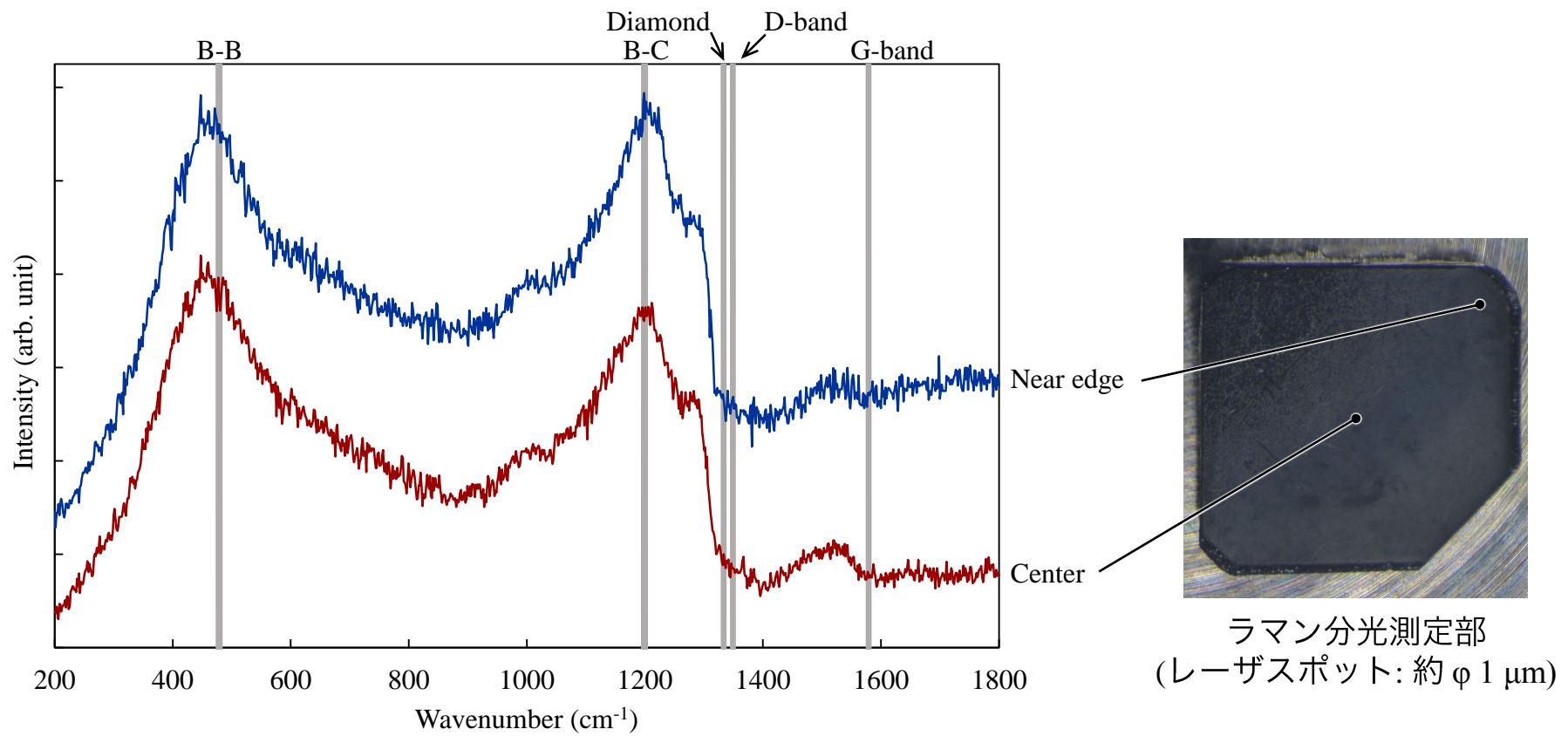


図 4-6 ホウ素ドーパダイヤモンド合成後の試料表面から得られたラマンスペクトル

4.1.3.1.4 四探針四端子法による体積抵抗率測定

生成物表面に対して、抵抗率計を用いた四探針法による体積抵抗率の測定を行った結果、 $6.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。合成前はノンドーピングであり高抵抗であったが、ホウ素ドーピング層の形成により低抵抗を示すことが明らかとなった。また、体積抵抗率は導体以下であることから、ダイヤモンドの生成部ではホウ素が多量にドーピングされたエピタキシャル成長層が形成されたと考えられる。

4.1.3.2 断面の評価

4.1.3.2.1 走査型電子顕微鏡を用いた形態観察

図 4-7 に試料断面から得られた SEM 像を示す。基板部 (Ib 型ダイヤモンド：高抵抗) および合成した BDD 部 (IIb 型ダイヤモンド：低抵抗) では抵抗率の違いに起因すると考えられる、高コントラストが認められる。さらに、画像から中心部付近の最も薄い部分の膜厚を測定した結果は 249 μm であり、平均成膜速度は 4.2 $\mu\text{m}/\text{h}$ であることが分かる。図 4-8 にエッジ部の拡大を示す。合成した BDD は、5 本の線状層により 6 層に分かれている。表 4-2 に各成長層の厚さを示す。各成長層の厚さは 33.3-64.9 μm であり、合成毎に同条件に固定しているにもかかわらずバラつきが大きい。考えられる要因として、断続時のプラズマ再点灯におけるプラズマ生成位置の変化が挙げられる。マイクロ波は自動整合器によりインピーダンスを整合させプラズマを生成させている。各成長層の合成開始時における試料表面高さは成長時間により差異があるため、プラズマ生成毎に生成位置に変化が生じ、試料表面のプラズマ中への突出し量に変化が生じたことが考えられる。さらに、線状の層数と合成断続回数とが一致することから、合成開始初期において生成物の構造に影響を与える実質的な条件の変化が起きていることが考えられる。加えて、線状層部はその上下部に比較してコントラストが高いことが認められる。観察面は研磨加工面であることから、形状に起因したハレーションではないことが明らかであり、上下部と比較して電気抵抗が高いために帯電が起こったと考えられる。これらのことから、合成開始初期では、成長部へのホウ素取り込み量が低くなっていたため、電気抵抗に差異が生じ、SEM 観察においてコントラストの差異として認められたと考えられる。

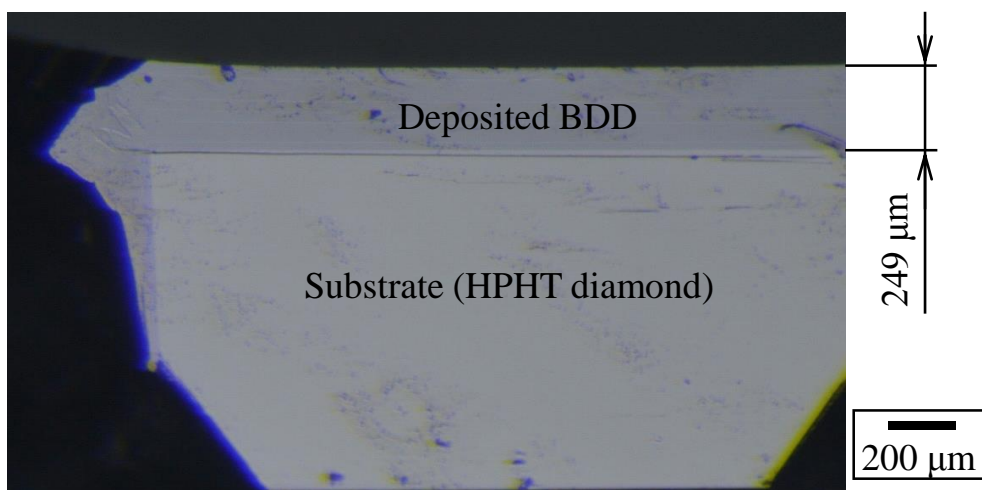


図 4-7 試料断面から得られた SEM 像

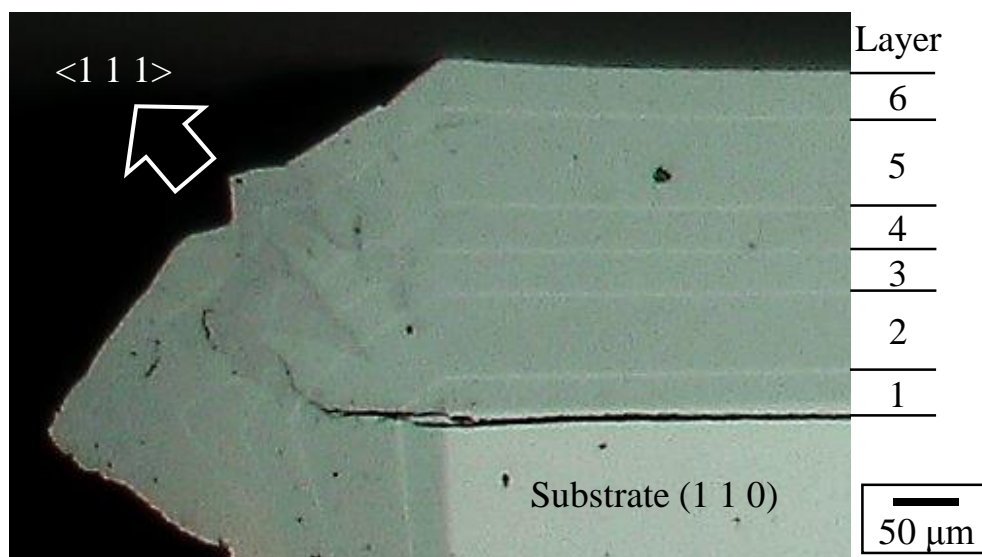


図 4-8 試料断面から得られた SEM 像の拡大

表 4-2 各成長層の厚さと平均成長速度

Layer	Thickness [μm]	Growth rate [$\mu\text{m}/\text{h}$]
1	35.1	3.5
2	60.3	6.0
3	31.6	3.2
4	33.3	3.3
5	64.9	6.5
6	35.6	3.6

4.1.3.2.2 ラマン分光分析による構造解析

ラマン分光分析により得られたスペクトルは B-C ピーク (1230 cm^{-1} 付近) [6] と 1400 cm^{-1} の強度で標準化を行った。図 4-9 に測定位置 1 から 6 を、図 4-10 に線状層である 2-3 から 5-6 より得られたラマンスペクトルを示す。いずれのスペクトルにおいても、炭素の G バンドに起因する 1580 cm^{-1} 付近 [2, 3] および D バンドに起因する 1350 cm^{-1} 付近 [2, 3] には顕著なピークは認められない。さらに、B-B に起因する 500 cm^{-1} 付近 [3-5] および B-C に起因する 1230 cm^{-1} 付近 [6] にブロードなバンドが認められ、 1332 cm^{-1} のダイヤモンドに起因するピークが低波数側へ大きくシフトしてピーク強度比が低下 [6, 7] していることから、典型的な多量にホウ素が導入されたダイヤモンドのスペクトルを示している。Ushizawa ら [8] が報告した、ラマンスペクトルからホウ素量を見積もる方法を用いると、図 4-9 のスペクトルはいずれも $2.3 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ 以上であり、かつホウ素量の顕著な差異は見受けられない。一方、線状層から得られたスペクトルのホウ素量を見積もると 2-3、3-4 および 5-6 は 10^{19} cm^{-3} オーダーであるのに対し、4-5 は 10^{20} cm^{-3} であった。上述の結果より、合成再開初期時以外の実質的な合成条件が安定している部分では、非ダイヤモンド状炭素成分およびホウ素量に顕著な差異はなく、均一に成長されていることが明らかとなった。しかしながら、断続合成による成長再開時には、実質的な合成条件の変化が現れるため、初期時にホウ素導入量が少ない層が生成されることが判明した。また、そのホウ素低下量は、 $10^{-1}\text{-}10^{-2}\text{ cm}^{-3}$ オーダーであった。

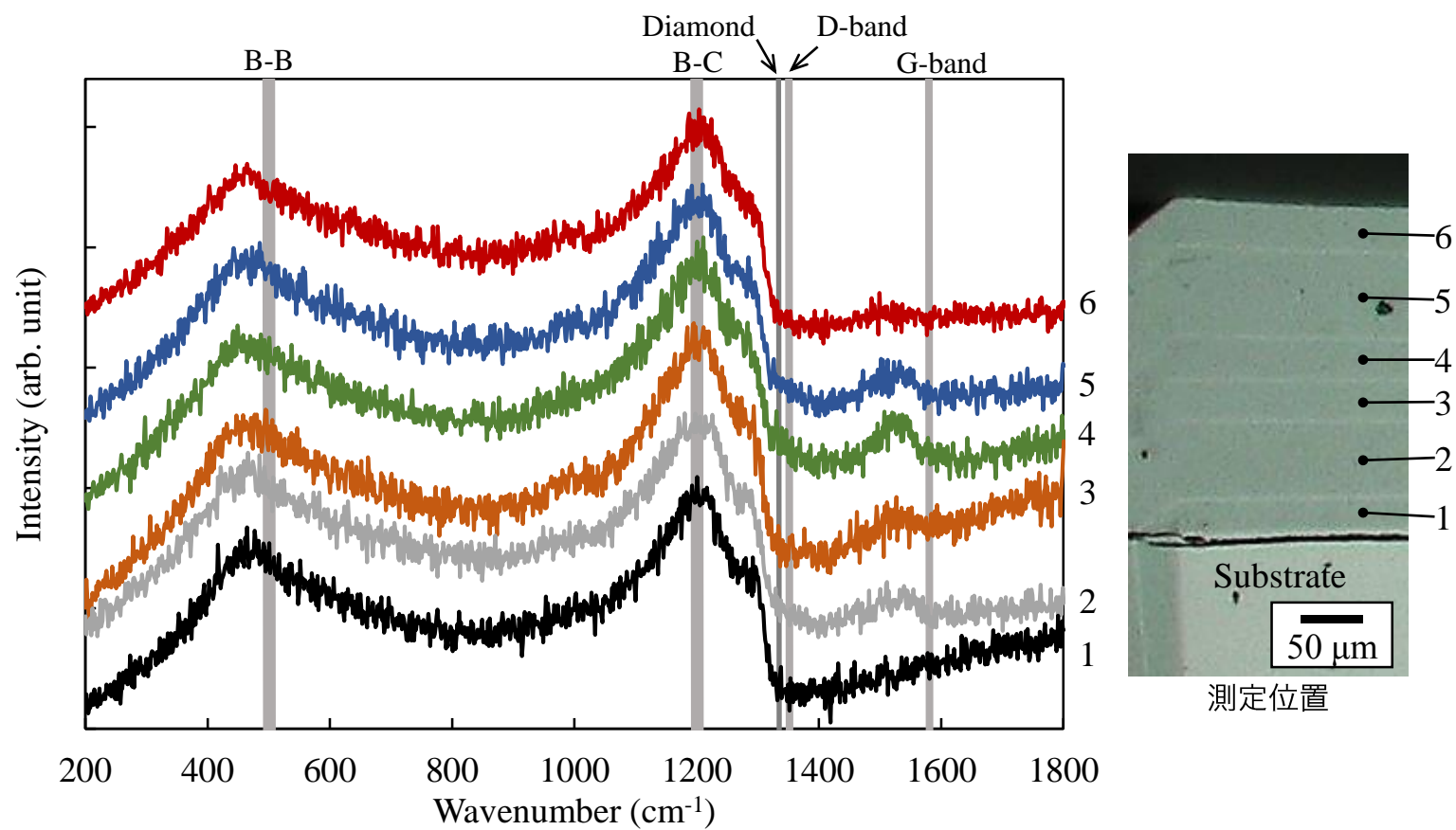


図 4-9 試料断面 (1 から 6) より得られたラマンスペクトル
(B-C ピークと 1400 cm^{-1} の強度で標準化)

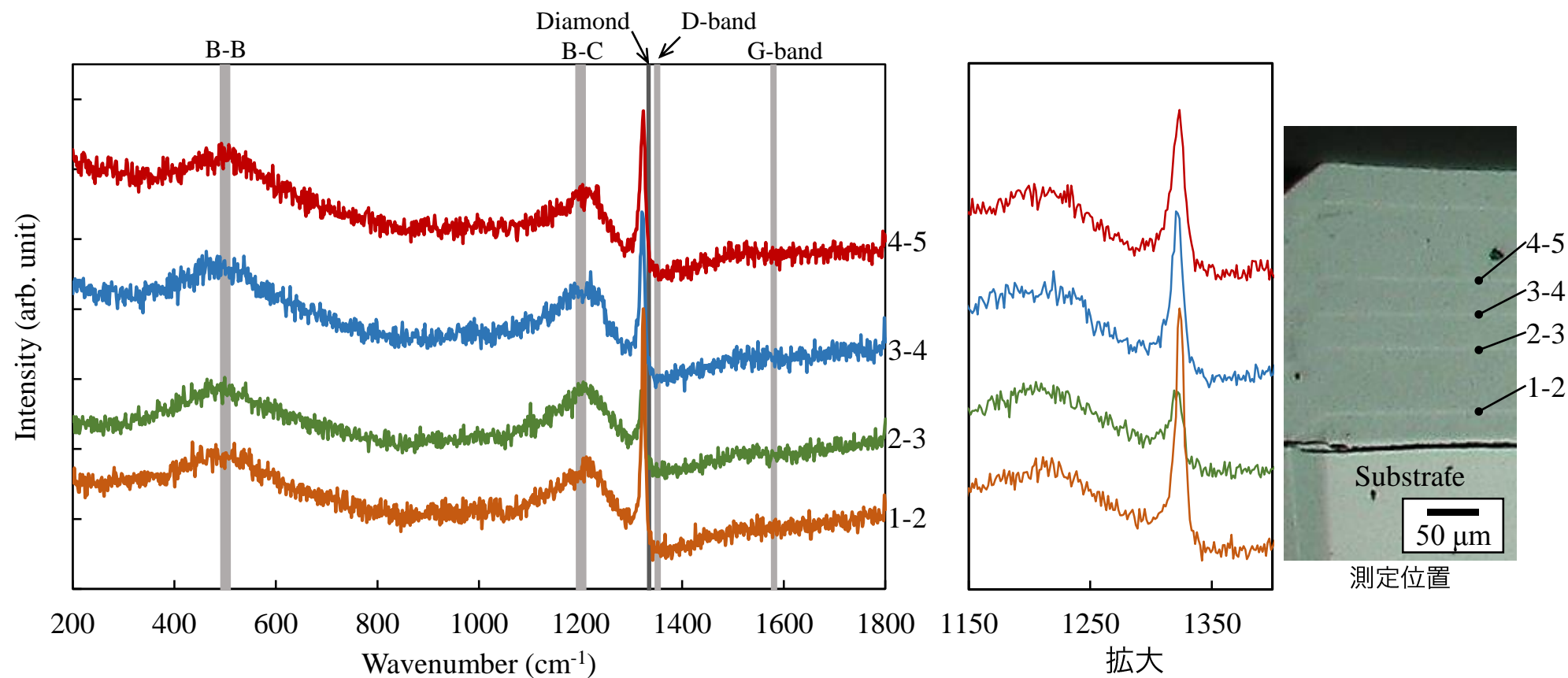


図 4-10 試料断面 (1-2 から 4-5) より得られたラマンスペクトル
(B-C ピークと 1400 cm^{-1} の強度で標準化)

4.1.4 結言

モード変換型 MWPCVD を用いた BDD の長時間合成を断続で行い、得られた生成物の特性を評価し、断続合成が生成物の内部構造へ与える影響について調査した結果、以下のことが明らかとなった。

- ① 断続運転による 60 h のホモエピタキシャル成長により、HPHT ダイヤモンド基板 (100) へ格子整合しホモエピタキシャル単結晶 BDD の成長が可能であった。
- ② 得られた単結晶 BDD は、ホウ素が多量にドーピングされたダイヤモンドのラマンスペクトルが認められ、体積抵抗率は $6.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ と非常に低い抵抗率を示した。
- ③ 断続合成による成長回数と同数の、線状層が生成されることが明らかとなった。線状層のホウ素量は、その上下の領域と比較して 10^{-1} - 10^{-2} cm^{-3} オーダーで低くなることが明らかとなった。

4.2 連続合成

4.2.1 緒言

前節では断続による長時間での BDD 合成を行い、断続合成が生成された BDD の内部構造に与える影響について調査した。そこで本節では、モード変換型 MWPCVD を用いた BDD の長時間合成を連続で行い、得られる生成物の特性を評価し、連続合成が生成物の内部構造へ与える影響について調査する。

4.2.2 実験方法

4.2.2.1 実験装置および実験条件

BDD の合成には、前節で用いたのと同様にモード変換型 MWPCVD 装置を用いた。表 4-3 に BDD の合成条件を示す。反応ガスには、 H_2 : 100 sccm、 CH_4 : 15 sccm、およびホウ素源としての $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 溶液を H_2 キャリアガス : 3 sccm でバブリングさせた蒸気の混合ガスを用いた。 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 溶液は、 $\text{B}(\text{OH})_3$: 25 g を CH_3OH : 500 mL に溶かすことで調製した。基板には板状 (約 $5 \times 5 \times 1$ mm) の、HPHT 法により製造された Ib 型ダイヤモンド (100) の研磨面を用いた。圧力は 20 kPa、マイクロ波出力を 1.0 kW に固定し、異常核成長が多数確められ、多結晶化したと判断した 54 時間までの合成を行った。

表 4-3 ホウ素ドーパダイヤモンドの合成条件

Substrate	HPHT diamond (type Ib)	
H ₂ flow rate	(sccm)	100
CH ₄ flow rate	(sccm)	15
H ₂ carrier gas flow rate	(sccm)	3
B(OH) ₃ /CH ₃ OH	(g/L)	50
Pressure	(kPa)	20
Microwave power	(kW)	1.0
Reaction time	(h)	54

4.2.2.2 評価方法

4.2.2.2.1 表面

作製した BDD 試料表面の評価は、光学接写および走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面形態観察、ラウエ法による結晶性解析、ラマン分光分析による結晶構造解析および四探針四端子法による体積抵抗率の測定により行う。

• 走査型電子顕微鏡を用いた表面形態観察

SEM を用いた表面形態観察には、株式会社トプコン製 SM-300 を用いる。図 4-11 に使用した SEM の外観を示す。観察条件は二次電子モードおよび加速電圧 10 kV を用いた。

• ラウエ法による結晶性解析

ラウエ法による構造解析には、株式会社リガク製 Geiger Flex を用いたラウエパターンの撮影により行う。ラウエパターンの撮像には X 線源ターゲット：Cu、X 線管球電圧：25 kV、電流：25 mA、試料-CCD 間距離：30 mm、X 線フォーカススリット ϕ ：0.5 mm および露光時間：30 s にて、背面反射法により撮像する。また、入射 X 線は試料表面中央部に対して [100] より入射する。

• ラマン分光分析による構造解析

ラマンスペクトルの測定には、顕微ラマン分光分析装置 (LabRam) を用いた。測定条件は励起光源に波長：514.5 nm の固体レーザを用い、出力：10 mW、Grating：1800 lines/mm、対物レンズ：×100、露光時間：3 s および積算回数：3 を用いた。

• 四探針四端子法による体積抵抗率測定

体積抵抗率の測定は、抵抗率計に低抵抗用抵抗率測定器 (ロレスタ-GX MCP-T700) および先端曲率半径 $R = 0.26$ mm を有する Au めっきされた W 製ピンを 1.5 mm 間隔でスクウェア配置された四探針 (MCP-QP2) を用い、四端子四探針法 (JIS K 7194 準拠) により行う。

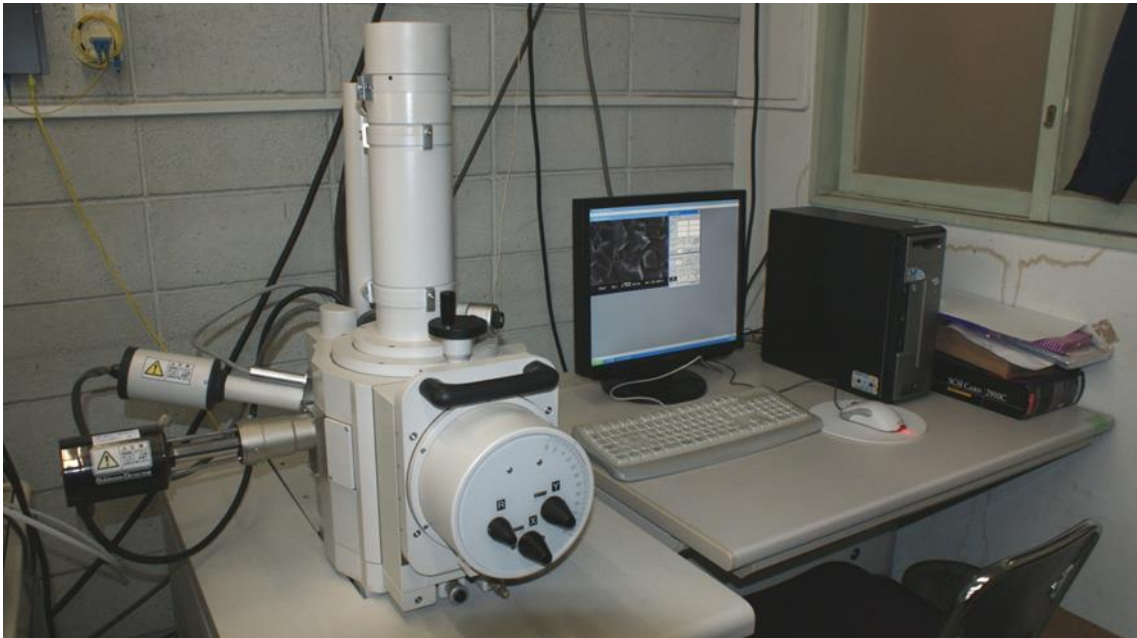


図 4-11 使用した走査型電子顕微鏡の外観

4.2.2.2.2 断面

作製した BDD 試料の内部を評価するため、レーザ切断および研磨による断面の形成を行い、断面に対して SEM を用いた形態観察およびラマン分光分析による結晶構造解析を行う。

• 断面の形成方法

試料の切断には波長：1064 nm、パルス幅：1-100 ns、および平均出力：20 W の主発振器出力増幅器（Master Oscillator Power Amplifier：MOPA）型ファイバーレーザー発振器（VPFL-ISP-1-40）を用いる。レーザ切断後の切断面は、熱による加工変質層および非平滑面を有していることから、スカイフ盤による研磨加工を行い平滑面の形成を行う。研磨剤には、2-6 μm の粒度分布を持つダイヤモンドパウダーおよび適度な粘性を持つオリーブ油を混合することで作製したペーストを用いた。アーム先端に固定した BDD 試料に対して適度な荷重を加えつつ、1000-1500 rpm 程度で回転する鋳鉄製のスカイフ盤に押し当て、微分干渉顕微鏡にて平滑面が認められるまで研磨を行う。

• 走査型電子顕微鏡を用いた表面形態観察

SEM による形態観察には株式会社トプコン製 SM-300 を用いる。観察条件は、二次電子モードおよび加速電圧 10 kV にて行う。

• ラマン分光分析による結晶構造解析

ラマンスペクトルの測定には、顕微ラマン分光分析装置（LabRam）を用いる。測定条件には、光源に Ar^+ レーザ（514.5 nm）、レーザ出力：10 mW、グレーティング：1800 line/mm、スリット：100 μm 、ホール： ϕ 1 mm、露光時間：10 s、積算回数：3 およびレーザー集光に 100 倍対物レンズを用いることでスポットサイズを ϕ 1 μm とする。

4.2.3 実験結果および考察

4.2.3.1 表面の評価

4.2.3.1.1 表面形態観察

図 4-12 に合成した BDD 試料表面の光学接写像を示す。BDD 合成前の HPHT 基板では Ib 型ダイヤモンド特有の黄色が認められたが、BDD 合成後においては認められず、多量にホウ素が導入されたダイヤモンドの特徴である濃い青色がかった灰色が全面に渡り認められる。BDD 合成前では透過により未研磨である背面形状が認められたが、BDD 合成後では透過による背面形状は全面に渡り認められない。加えて、表面全体に渡り凹凸が認められ、一部には線状の起伏が認められる。

図 4-13 に BDD 合成後の試料表面中央部における SEM 像を示す。ダイヤモンド構造の八面体に起因すると考えられる、粒径：10-40 μm 程度の明確な自形を持つ結晶状生成物によって全面が被覆されている。この生成物は、ダイヤモンドの (111) と考えられる三角面が多数認められ、かつ面方向に一貫性は認められないことから、ダイヤモンドの多結晶膜であると考えられる。

上述の結果より、多量にホウ素が導入された BDD が試料表面全体に渡り多結晶膜を形成していると考えられる。

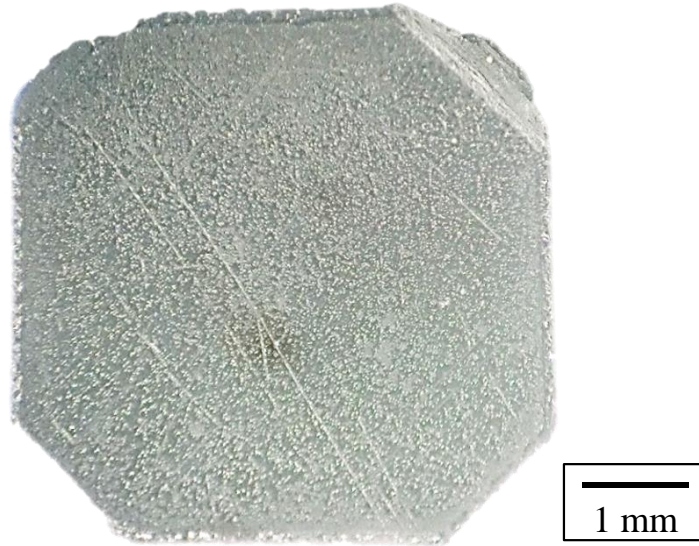


図 4-12 ホウ素ドーパダイヤモンド合成後の試料表面から得られた光学接写像

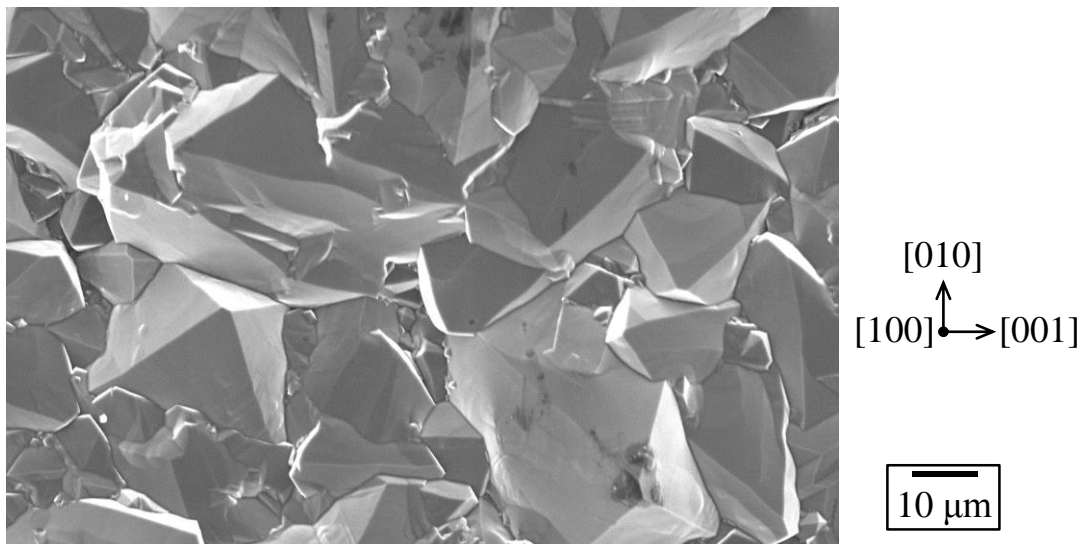


図 4-13 ホウ素ドーパダイヤモンド合成後の試料中央部から得られた SEM 像

4.2.3.1.2 ラウエ法を用いた X 線回折による結晶性解析

図 4-14 に BDD 合成後の試料表面から得た背面反射ラウエパターンを示す。ダイヤモンドの (100) に起因する輪郭の明瞭なラウエ回折斑点、および多結晶に起因するデバイーシェラー環が認められ、非晶質成分に起因するハローは認められない。さらに、ラウエ回折斑点は、格子不整合に起因するストリークは認められず、ラウエ回折斑点に対しデバイーシェラー環の色が濃いことから、基板 (100) に格子整合してホモエピタキシャル成長した単結晶層が存在し、その上部に多結晶層が存在していると考えられ、これは前述の SEM による試料表面の形態観察結果とも一致する。ホモエピタキシャルにおいて多結晶成長部が表面において認められた理由として、合成中の基板表面高さが変化することが起因していると考えられる。長時間合成により基板表面高さが高くなるに従い、基板表面とプラズマ間の距離が変化することにより、基板表面のプラズマ中への突出し量が増加すること、および合成が進むに従い試料厚さが変化することで試料台との接触による冷却速度が変化し、基板表面温度の上昇に伴い炭素過飽和度が上昇し、核生成が優位となることで多結晶となったことが考えられる。上述より、連続での長時間合成における基板表面の高さおよび温度の制御が重要であることが示唆された。

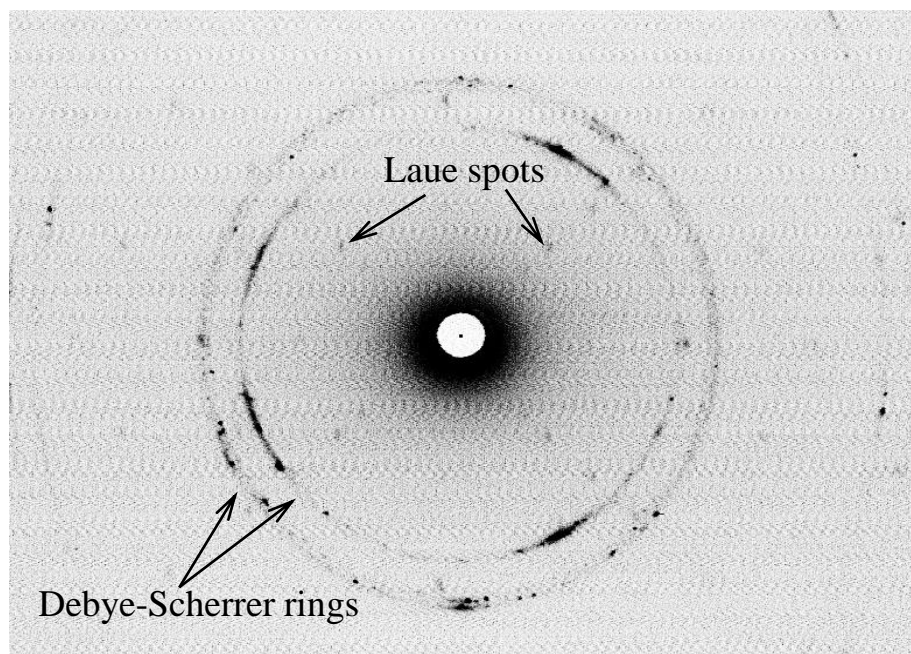


図 4-14 ホウ素ドーピングダイヤモンド試料表面から得られた背面反射ラウエパターン

4.2.3.1.3 ラマン分光分析を用いた構造解析

図 4-15 に試料表面から得られたラマンスペクトルを示す。スペクトルの標準化は、 1230 cm^{-1} 付近の B-C ピーク [6] と 1400 cm^{-1} の強度で行った。BDD 合成前の基板表面 (a) では、中心部および端部のいずれにおいても、ダイヤモンドに起因する 1333 cm^{-1} の鋭いピーク [9] のみが認められる。一方で、BDD 成長後の試料表面 (b) においては、いずれのスペクトルにおいても炭素の G バンドに起因する 1580 cm^{-1} 付近 [2, 3]、および D バンドに起因する 1350 cm^{-1} 付近 [2, 3] に顕著なピークは認められない。さらに、B-B に起因する 500 cm^{-1} 付近 [3-5]、および B-C に起因する 1230 cm^{-1} のブロードなバンド [6] が現れ、 1333 cm^{-1} のダイヤモンドに起因するピークが低波数側へのシフトおよびピーク強度比が低下 [6, 7] していることから、典型的な多量にホウ素が導入されたダイヤモンドを示している。Ushizawa ら [8] が報告した、ラマンスペクトルからホウ素量を見積もる方法を用いると、中心部および端部はいずれも $7.8 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 程度のホウ素量であり、ホウ素量の顕著な差異は見受けられない。

上述の結果より、ノンドープである基板に対して、非ダイヤモンド状炭素成分を含まずに $7.8 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 程度の高いホウ素含有量を持つ BDD が生成されたことが明らかとなった。また、中央部と端部においてホウ素量に明確な差異は認められないことから、全面に渡りホウ素量の均一な BDD であると考えられる。

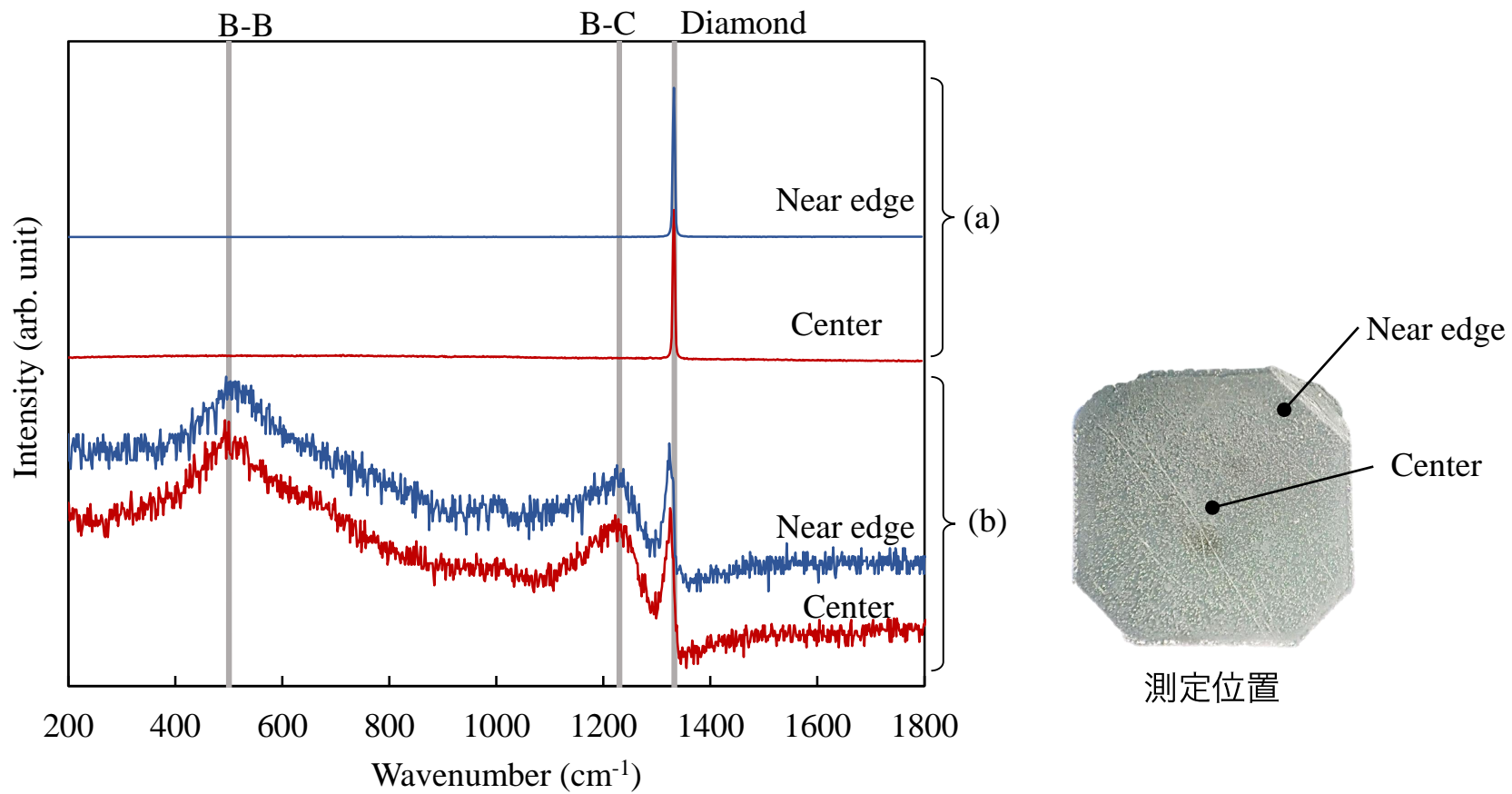


図 4-15 試料表面から得られたラマンスペクトル
 (a) HPHT ダイヤモンド, (b) BDD 合成後

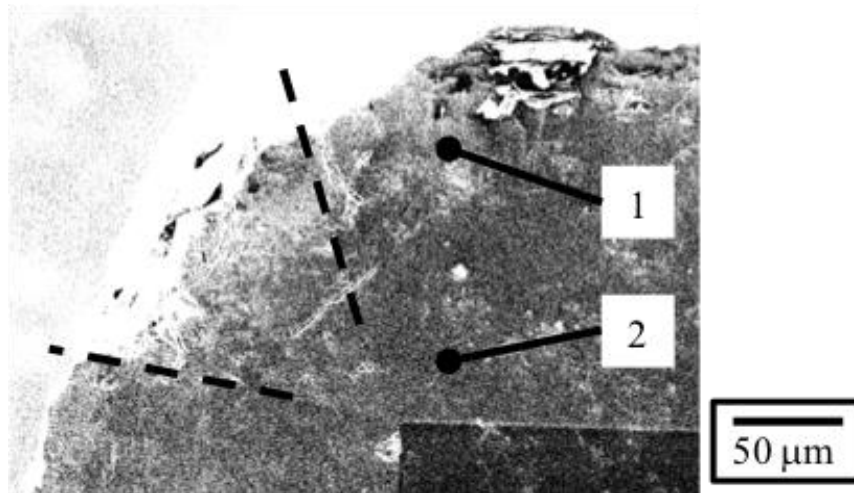
4.2.3.1.4 四探針法による体積抵抗率測定

生成物表面に対して、抵抗率計を用いた四探針法による体積抵抗率の測定を行った結果、 $4.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。合成前はノンドーピングであり高抵抗であったが、ホウ素ドーピング層の形成により低抵抗を示すことが明らかとなった。また、体積抵抗率は導体以下であることから、ダイヤモンドの生成部ではホウ素が多量にドーピングされたエピタキシャル成長層が形成したと考えられる。

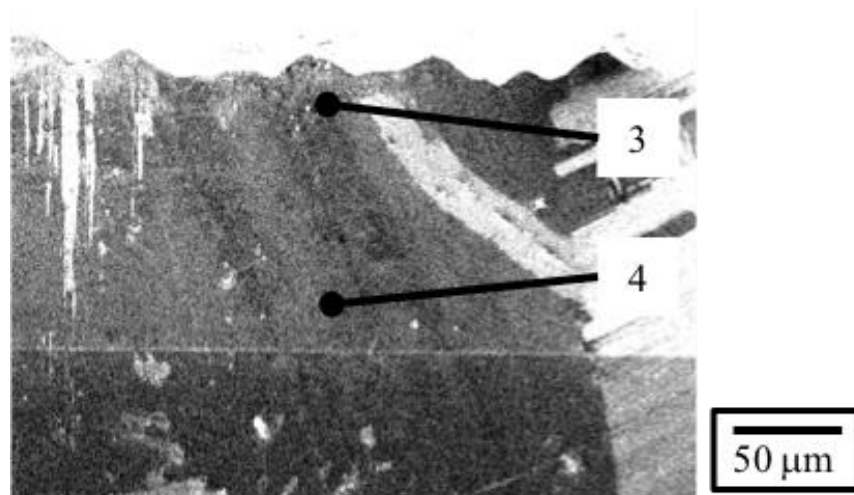
4.2.3.2 断面の評価

4.2.3.2.1 走査型電子顕微鏡を用いた表面形態観察

図 4-16 に BDD 合成後の試料断面から得られた SEM 像を示す。肩部 (a) では破線で示すように、基板エッジ部からの成長と比較し、その周囲の成長部分の明るさが大きい。これは、周囲の成長方向が基板成長面 $\{100\}$ に対して垂直な $\langle 100 \rangle$ であるのに対して、基板エッジ部の成長方向は $[110]$ であることから、ホウ素の取り込み量に差異が生じることで電気抵抗が $\langle 100 \rangle$ 成長部と差異が生じ、成長セクターとなって観察されたことが考えられる。一方、中心部 (b) においては研磨痕が認められる以外に、明らかな境界は認められない。最も膜厚の小さい部分を SEM 像から算出すると $90 \mu\text{m}$ であり、平均成膜速度は $1.7 \mu\text{m/h}$ である。前節の断続合成における平均成膜速度は $4.2 \mu\text{m/h}$ であったことから、半分以下の非常に遅い速度である事が分かる。これは前項 表面の評価において述べた様に、基板温度の上昇に伴い表面は多結晶膜が生成されていることから、核生成にエネルギーが用いられたためであると考えられる。



(a) 肩部



(b) 中心部

図 4-16 ホウ素ドーピングダイヤモンド合成後の試料断面から得られた SEM 像

4.2.3.2.2 ラマン分光分析を用いた構造解析

図 4-17 に生成した BDD の断面から得られたラマンスペクトルを示す。得られたラマンスペクトルは、 1230 cm^{-1} 付近の B-C ピーク [6] と 1400 cm^{-1} の強度で標準化を行った。各測定位置において、炭素の G バンド (1350 cm^{-1}) 付近 [2, 3] および D バンド (1580 cm^{-1}) 付近 [2, 3] に顕著なピークは認められない。また、ホウ素を添加することにより 500 cm^{-1} および 1230 cm^{-1} 付近にブロードなバンドが現れ、 1333 cm^{-1} のダイヤモンドに起因するピークは低波数側へシフトし、かつピーク強度比の低下が認められる [6, 7]。Ushizawa ら [8] が報告した、ラマンスペクトルから BDD のホウ素量を見積もる方法を適用すると、いずれのスペクトルも $5.0\times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ から $1.8\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ の高いホウ素量を示した。合成初期に形成された部分である基板接触部近傍 2 および 4 と、合成終了面付近 1 および 3 でのホウ素量はほぼ同等であること、加えて表面におけるラマンスペクトルからは $7.8\times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ のホウ素量であったことから、合成された BDD はホウ素量および結晶性が均一であると考えられる。

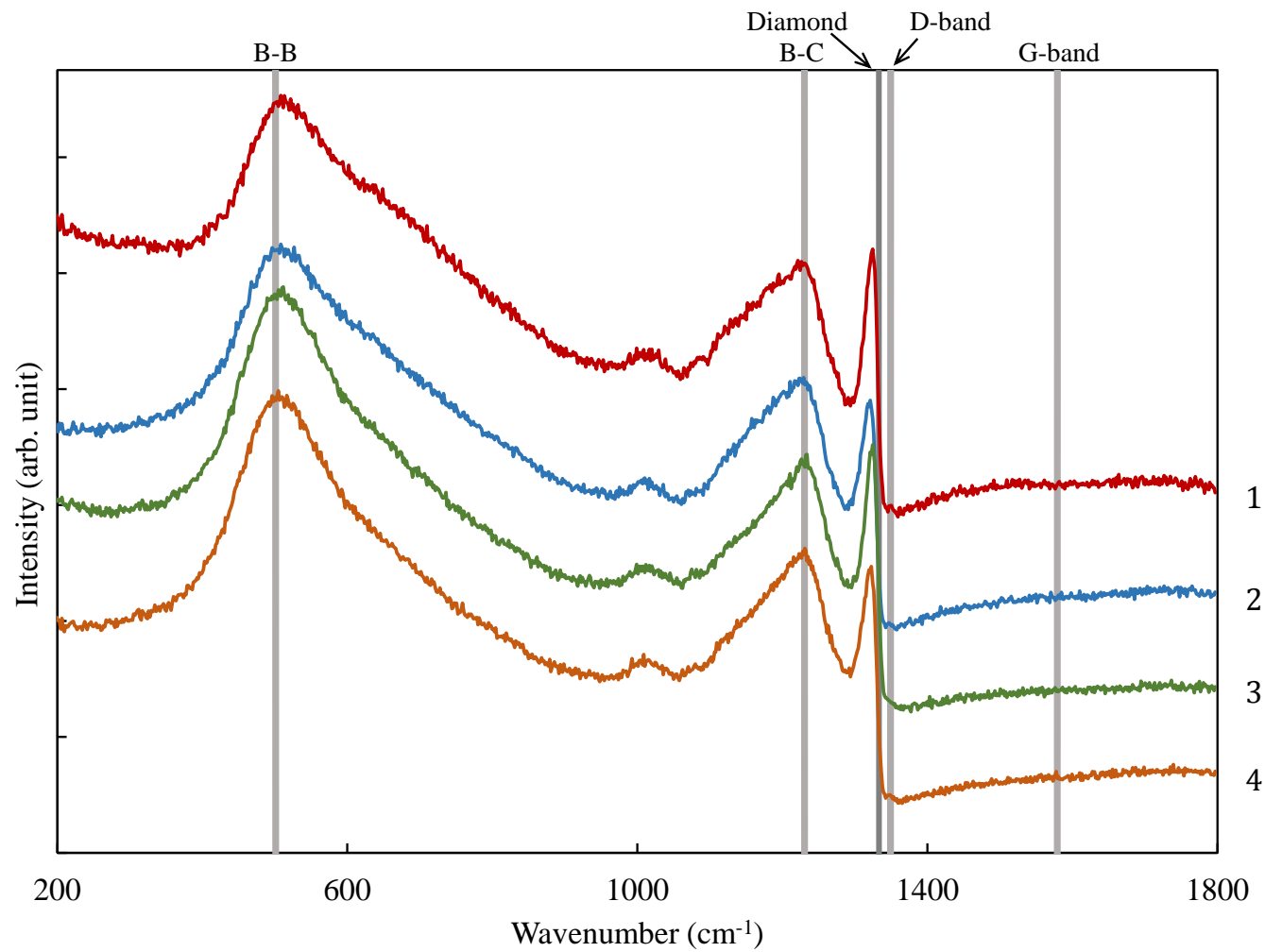


図 4-17 ホウ素ドーパダイヤモンド合成後の試料断面から得られたラマンスペクトル

4.2.4 結言

モード変換型 MWPCVD による HPHT ダイヤモンド基板への単結晶 BDD のホモエピタキシャル成長について、連続での長時間合成が得られる BDD 内部構造へ与える影響を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- ① SEM による表面形態観察において表面は多結晶で構成された膜であることが認められたが、ラウエパターンより (100) 面方向へ格子整合したホモエピタキシャル成長部が多結晶層下に存在していることが認められた。
- ② 表面および断面から得られたラマンスペクトルより、いずれのスペクトルからも、ホウ素量 $5.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ から $1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の多量にホウ素ドーピングされたダイヤモンドの波形が認められ、非晶質炭素に起因するピークは認められなかった。
- ③ 得られた BDD の体積抵抗率は $4.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、非常に低い電気抵抗を有することが明らかとなった。
- ④ 連続での長時間合成においては、核生成優位への移行を抑制するためには、合成中の基板高さおよび表面温度の制御が重要であることが示唆された。

4.3 まとめ

本章では、モード変換型 MWPCVD を用いた BDD の長時間合成を行い、得られた生成物の特性を調べた。バルクサイズを得るためには長時間での合成が不可欠であることから、断続および連続での BDD の長時間合成を行い、各合成方法が生成した BDD の内部構造へ与える影響について検討した。実験結果を要約すると以下の通りである。

- ① モード変換型 MWPCVD を用いた断続および連続での長時間合成により、いずれも導体レベルである体積抵抗率 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ オーダーの低い電気抵抗を有した BDD の合成が可能であった。
- ② 断続合成による BDD の長時間合成では、合成終了後の表面において多結晶層は認められず、ホモエピタキシャル成長層のみで構成されていた。しかしながら、断面評価の結果、合成再開時に 10^{-1} オーダー程度のホウ素ドーパ量が低い BDD 層が生成されることが明らかとなった。
- ③ 連続合成による BDD の長時間合成では、合成終了後の表面において多結晶層で構成される層が認められたが、直下層において (100) 面方向へ格子整合したホモエピタキシャル成長層が存在することが示唆された。また、断面評価の結果から、内部にホウ素量の顕著な差異は無く、均一な単結晶 BDD であることが明らかとなった。
- ④ 断続での BDD の長時間合成においては、成長再開時に低ホウ素量の成長層が生成されることから、均一な単結晶 BDD の合成には連続での合成が適していることが示唆された。
- ⑤ 連続での BDD の長時間合成においては、核生成優位への移行を抑制するためには、合成中の基板高さおよび表面温度の制御が重要であることが示唆された。

参考文献

- [1] 稲垣道夫, 炭素, **78**, 86 (1974).
- [2] R. Vidano-D , B. Fischbach, Journal of the American Ceramic, **61**, (1-2), 13 (1978).
- [3] E. Bourgeois, E. Bustarret, P. Achatz and F. Omn, Physical Review B, **74**, 094509 (2006).
- [4] M. Bernard, C. Baron and A. Deneuve, Diamond and Related Materials, **13**, 896 (2004).
- [5] V. A. Sidrov and E. A. Ekimov, **19**, 351 (2010).
- [6] F. Pruvost and A. Deneuve, Diamond and Related Materials, **10**, 531 (2001).
- [7] E. Gheeraert, P. Gonon and A. Deneuve, Diamond and Related Materials, **2**, 742 (1993).
- [8] K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Ando, I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, Y. Sato and H. Kanda, Diamond and Related Materials, **7**, (11-12), 1719 (1998).
- [9] S. A. Solin and A. K. Ramdas, Physical Review B, **1**, (4), 1687 (1970).

第5章 ホウ素ドーパダイヤモンドの加工

5.1 緒言

ダイヤモンドは、物質中最高の硬度を有することから工具や耐摩耗部材としての利用、高い熱伝導性を利用したヒートシンクへの適用、赤外から紫外までの領域で比較的広い波長領域において高い透過率を有することから窓材への応用など、工業界で広く用いられている。また電気特性としては通常 $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の体積抵抗率を示す絶縁体だが、ホウ素をドーピングすることでP型半導体化が可能であり、ホウ素のドーピング量を変化させることで電気伝導度の制御が行われている [1, 2]。電気伝導性を付与した BDD は、電位窓が広く、バックグラウンド電流が極めて低く、地球上のどの様な溶液にも不溶である化学安定性などの電気化学的特性から、電解合成や生体関連物質および環境汚染物質などの測定用電極としての応用もされつつある [3, 4]。

一方、精密加工においては従来、単結晶ダイヤモンドの劈開性を利用して得られる、シャープエッジ形状を用いた工具が用いられてきた。さらに近年では、製品の要求精度上昇およびマシニングセンターなどの工作機械による自動化対応などのため、電気伝導性を持つ単結晶 BDD 工具のニーズが高まっている。しかしながら、工業材料として入手可能な BDD は多結晶のみであり、単結晶では薄膜または粒状での合成が報告されているのみである。そのため、工業製品としての機械部材への単結晶 BDD の適用は未だに見受けられず、その加工特性も明らかとされていない。そこで、バルク体での単結晶 BDD の合成技術を確立し、その加工特性を明らかとする事が BDD 応用範囲を拡大するには重要であると考えられる。前章において、バルク体での単結晶 BDD 合成における手法の差異が及ぼす影響について調べた。そこで本章では、MWPCVD により作製した単結晶 BDD に対して各除去加工を適用し、各除去加工が加工面へ与える影響について調査する。

一般的なダイヤモンドの加工には、研削および研磨が適用される。これらは原理上、ダイヤモンド砥粒に対して試料を高荷重で押し付ける必要があり、試料自体の破損および加工面の変質層形成が問題となる [5]。また無負荷で加工を行えるレーザ加工においては、ダイヤモンドに対しては導入及び運用コストが比較的に低くかつ集光性が比較的に良い近赤外光を用いたものが主流であるが、それらは熱加工であるためにホウ素の拡散、消失および加工面の相変態が伴うことから、表面直下層の評価を目的とした試料の作製には適さないと考えられる。

そこで、モード変換型 MWPCVD により HPHT ダイヤモンド基板へ連続で長時間成長させた BDD 試料に対して、反応ガスに水を用いた ICP 型 RF プラズマ装置による水プラズマ処理により加工負荷の低い除去加工を行い、続いて従来よりダイヤモンド加工に適用されている鋳鉄製のスカイフ盤および砥粒にダイヤモンドペーストを用いた研磨による平滑面の成形を行う。各加工により形成された加工面の表面状態を評価し、各加工が BDD の表面状態へ与える影響を調べる。

5.2 実験方法

5.2.1 試料の作製

BDD 試料の作製には、第 2 章で用いたモード変換型 MWPCVD 装置を用いた。マイクロ波発振電源には発振周波数：2.45 GHz、最大出力：5 kW の装置を用いた。

表 5-1 に BDD の成長条件を示す。反応ガスには、 H_2 ：100 sccm、 CH_4 ：15 sccm、およびホウ素源としての $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 溶液を H_2 キャリアガス：3 sccm でバブリングさせた蒸気の混合ガスを用いた。 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 溶液は、 $\text{B}(\text{OH})_3$ ：25 g を CH_3OH ：500 mL に溶かすことで調製した。基板には板状（約 $5 \times 5 \times 1$ mm）の HPHT により製造された Ib 型ダイヤモンド（100）の研磨面を用いた。圧力は 20 kPa、マイクロ波出力を 1.0 kW に固定し、多結晶が形成するまでの 54 h の成長を行った。

表 5-1 ホウ素ドーパダイヤモンドの合成条件

Substrate	HPHT diamond (type Ib)	
H ₂ flow rate	(sccm)	100
CH ₄ flow rate	(sccm)	15
H ₂ carrier gas flow rate	(sccm)	3
B(OH) ₃ /CH ₃ OH	(g/L)	50
Pressure	(kPa)	20
Microwave power	(kW)	1.0
Reaction time	(h)	54

5.2.2 水プラズマ処理

5.2.2.1 実験装置および実験条件

BDD 試料の水プラズマ処理には、ICP 型 RF プラズマ装置を用いた。RF 電源には、発振周波数 13.56 MHz および最大出力 500 W の電源装置を用いた。表 5-2 に水プラズマ処理の条件を示す。試料台上に試料を設置し、減圧された石英管内に反応ガスを供給する。石英管外周部に巻いたコイルには RF 電界を印加し、石英管内部にプラズマを生成させることで実験を行った。

表 5-2 水プラズマ処理条件

Substrate	B-doped diamond on HPHT diamond	
Substrate distance from the coil center	[mm]	20
Reaction gas		H ₂ O
Pressure	[Pa]	130
RF power	[W]	100
Reaction time	[h]	0.5

5.2.2.2 評価方法

水プラズマ処理後の BDD 試料表面の SEM を用いた形態観察、ラウエ法およびラマン分光分析を用いた結晶構造解析を行った。

• 走査型電子顕微鏡を用いた形態観察

SEM による形態観察には株式会社トプコン製 SM-300 を用いた。観察条件は二次電子モード、および加速電圧 10 kV にて行った。

• ラウエ法を用いた結晶性解析

ラウエ法による構造解析には、株式会社リガク製 Geiger Flex を用いたラウエパターンの撮影により行った。ラウエパターンの撮像には X 線源ターゲット：Cu、X 線管球電圧：25 kV、電流：25 mA、試料-CCD 間距離：30 mm、X 線フォーカススリット ϕ ：0.5 mm および露光時間：30 s にて、背面反射法により撮像した。また、入射 X 線は試料表面中央部に対して [100] より入射した。

• ラマン分光分析を用いた構造解析

ラマン分光分析には、顕微ラマン分光分析装置 (LabRam) を用いた。測定条件には、光源に Ar⁺レーザー (514.5 nm)、レーザー出力：10 mW、グレーティング：1800 line/mm、スリット：100 μ m、ホール： ϕ 1 mm、露光時間：10 s、積算回数：3 およびレーザー集光に 100 倍対物レンズを用いることでスポットサイズを ϕ 1 μ m とした。

5.2.3 研磨

5.2.3.1 実験装置および実験条件

前節で示した水プラズマ処理後、BDD 試料の表面に対し、スカイフ盤による研磨加工を行った。研磨剤には 2-6 μm の粒径分布を持つダイヤモンドパウダーおよび適度な粘性を持つオリーブ油を混合して作製したペーストを用いた。アーム先端に固定した BDD に対して、適度な荷重を加えつつ 1000-1500 rpm 程度で回転する鋳鉄製のスカイフ盤に押し当て、微分干渉顕微鏡にて平滑面が認められるまで研磨を行った。

5.2.3.2 評価方法

研磨後の BDD 表面における評価は SEM による表面形態観察およびラマン分光分析による構造解析により行った。

• 走査型電子顕微鏡を用いた形態観察

SEM を用いた表面形態観察には、株式会社トプコン製 SM-300 を用いた。図 4-11 に使用した SEM の外観を示す。観察条件は二次電子モード、および加速電圧 10 kV にて行った。

• ラマン分光分析を用いた構造解析

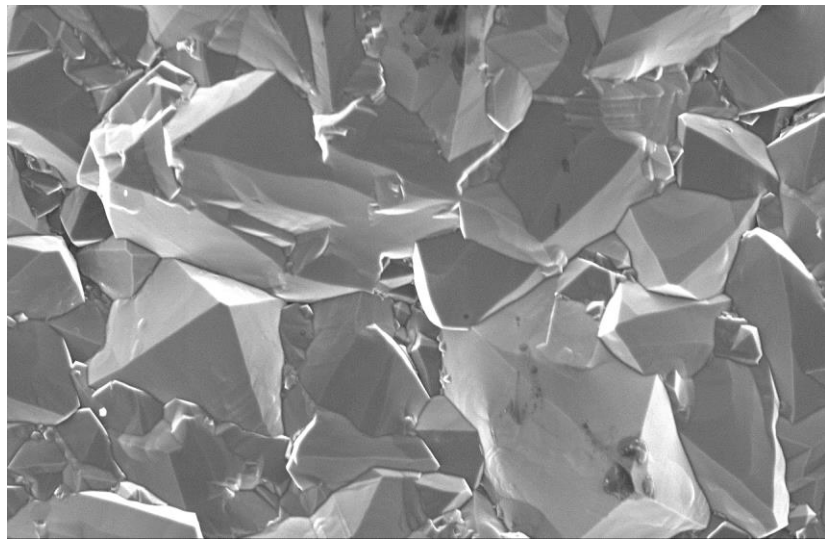
ラマン分光分析には顕微ラマン分光分析装置 (LabRam) を用いた。測定条件には、光源に Ar^+ レーザ (514.5 nm)、レーザー出力：10 mW、グレーティング：1800 line/mm、スリット：100 μm 、ホール： ϕ 1 mm、露光時間：10 s、積算回数：3 およびレーザー集光に 100 倍対物レンズを用いることでスポットサイズを ϕ 1 μm とした。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 水プラズマ処理

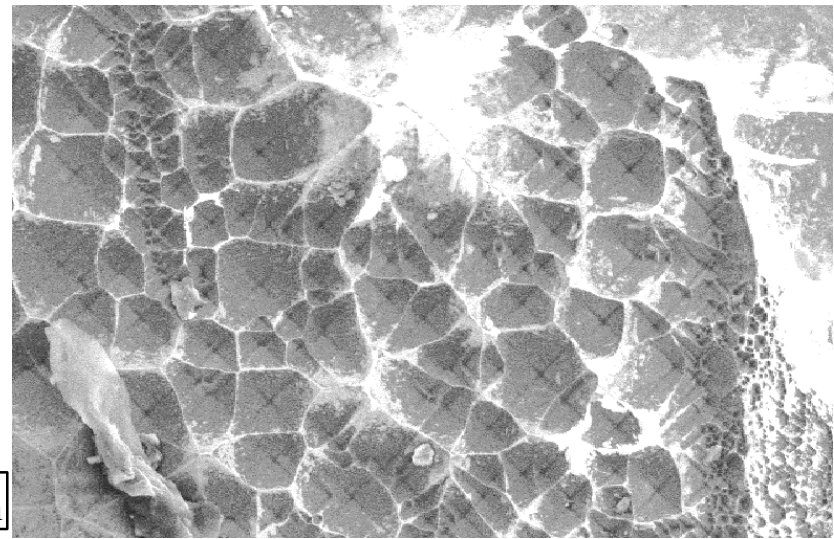
5.3.1.1 走査型電子顕微鏡を用いた表面形態観察

図 5-1 に水プラズマ処理前後の BDD 試料の表面中央部の SEM 像を示す。水プラズマ処理前 (a) では、ダイヤモンド構造の八面体に起因すると考えられる粒径 10-40 μm 程度の明確な自形を持つ結晶状生成物によって全面が被覆されている。この生成物はダイヤモンドの (111) と考えられる三角面が多数認められることから、ダイヤモンドの多結晶膜であると考えられる。一方水プラズマ処理後 (b) では、(a) に認められた多結晶膜は認められない。さらに表面形状は、エッチピット状の多数の窪みが認められることから、水プラズマ処理により表面に存在していると考えられる多結晶 BDD が除去されたことが明らかである。加えて、エッチピット状の形態とは別に、賽の目状の溝が全面に渡って認められる。図 5-2 に上述の表面形状の形成過程の概略を示す。基板 (100) を用いた BDD の合成により、 $[100]$ への単結晶成長層および最表面に多結晶成長層を持つ BDD 試料が形成される。水プラズマ処理により最表面の多結晶成長層は除去され、単結晶成長層が露出される。この露出された単結晶層表面は、試料の対角線に沿った $\langle 110 \rangle$ への賽の目状の溝が形成されている。単結晶成長層は (100) 基板へのホモエピタキシャルであるため、 $\langle 110 \rangle$ が高い結合を持ち、研磨においては難加工方向である [6]。そのため、本形状は単純な異方性に因る加工速度の差異ではないことが明らかである。単結晶ダイヤモンドのプラズマエッチングにおける窪み形状の形成には、結晶欠陥を起点としたエッチピットの形成が考えられる [7]。通常、エッチピットの対角線の交点部分が欠陥を示す、本試料ではホウ素ドーピングにより故意的に欠陥を導入しているため、ドーピングされたホウ素が起点となっている可能性が、試料全面に渡り賽の目状の均一な交点を持つことから考えられる。上述の機構より、合成時に基板表面に形成された多結晶ダイヤモンド膜は、水プラズマ処理によって除去され、表面直下に存在する単結晶ダイヤモンド (100) 成長層が露出された。



(a)

10 μ m



(b)

図 5-1 水プラズマ処理前後のホウ素ドーパダイヤモンド試料の表面中央部の SEM 像

(a) 水プラズマ処理前, (b) 水プラズマ処理後

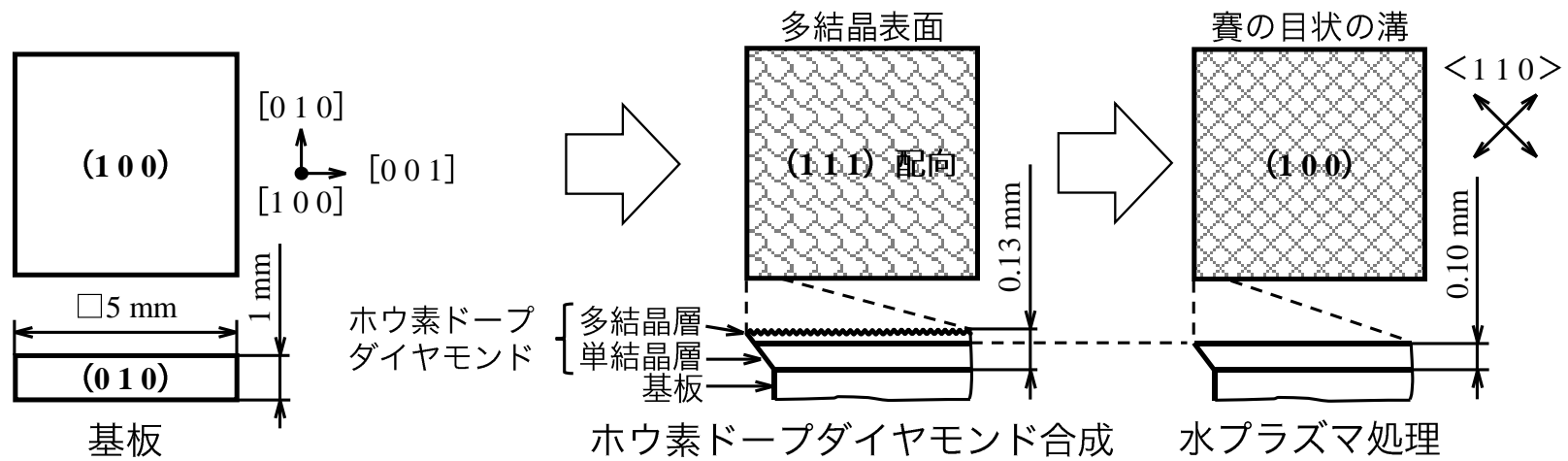


図 5-2 水プラズマ処理による表面形状の形成過程の概略

5.3.1.2 ラウエ法を用いた X 線回折による結晶性解析

図 5-3 に、水プラズマ処理前後の試料表面から得た背面反射ラウエパターンを示す。水プラズマ処理前 (a) で、ダイヤモンドの (100) に起因する輪郭の明瞭なラウエ回折斑点、および多結晶に起因するデバイ-シェラー環が認められ、非晶質成分に起因するハローは認められない。さらに、ラウエ回折斑点に格子不整合に起因するストリークは認められず、ラウエ回折斑点に対しデバイ-シェラー環の色が濃いことから、基板 (100) に格子整合してホモエピタキシャルした単結晶層が存在し、その上部に多結晶層が存在していると考えられ、これは前述の SEM による試料表面の形態観察結果とも一致する。一方、水プラズマ処理後 (b) では、(a) において認められたデバイ-シェラー環はほぼ消失している。また、ハローは認められないことから、熱の影響によるグラファイト化などの加工変質層は形成されていない。さらに、(a) においても認められたラウエ回折斑点はより明確となり、格子不整合に起因するストリークスが認められないことから、試料の表面直下は格子整合したホモエピタキシャル成長層が存在すると考えられる。また、デバイ-シェラー環が一部において認められるが、これは、水プラズマ処理では完全には除去されなかった多結晶体が、表面に僅かに残っていたためであると考えられる。

上述のラウエパターン解析結果より水プラズマ処理前の表面では多結晶膜に起因するデバイ-シェラー環が観察されたが、水プラズマ処理後の表面からは多結晶膜はほぼ除去されたため、多結晶成長に移行する以前の成長層である (100) に格子整合したホモエピタキシャル層からのラウエパターンが得られたと考えられる。

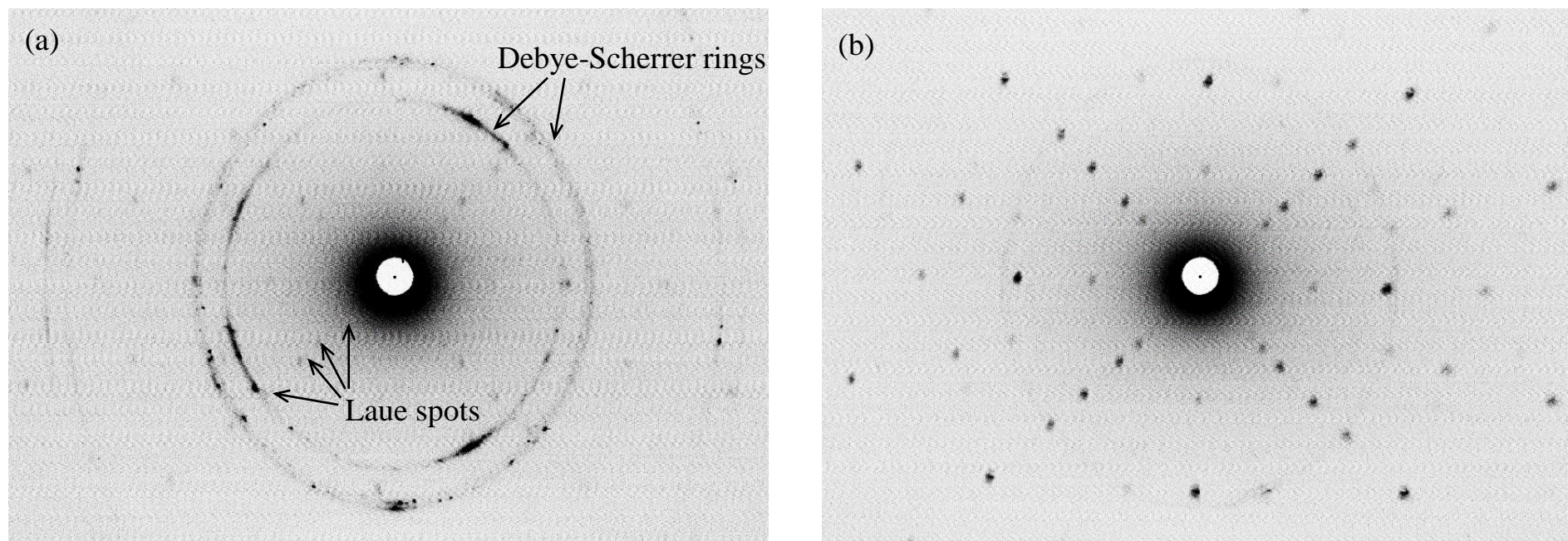


図 5-3 水プラズマ処理前後の試料表面から得た背面反射ラウエパターン

(a) 水プラズマ処理前, (b) 水プラズマ処理後

5.3.1.3 ラマン分光分析による構造解析

図 5-4 に水プラズマ処理前後の BDD 表面の中央部および端部付近のラマンスペクトルを示す。スペクトルの標準化は、 1230 cm^{-1} 付近の B-C ピーク [8] および 1400 cm^{-1} の強度で行った。いずれのスペクトルにおいても、水プラズマ処理前の試料表面と同様の特性を持った波形が認められる。すなわち、炭素の G バンド (1580 cm^{-1}) [9, 10] および D バンド (1350 cm^{-1}) [9, 10] には顕著なピークが認められず、 500 cm^{-1} および 1230 cm^{-1} にブロードなバンドが認められ、かつ 1333 cm^{-1} のダイヤモンドに起因するピーク [11] は、低波数側 (1325 cm^{-1}) にシフトし相対強度が低下していることが認められることから、多量にホウ素が導入された BDD の波形を示している [8, 12]。前述の SEM 像観察の結果より、水プラズマ処理前の試料表面は、多結晶 BDD の (1 1 1) に覆われていることから、(b) は多結晶 BDD の (1 1 1) から得られたスペクトルと考えられる。また、水プラズマ処理後の試料表面は、SEM 像観察およびラウエパターンから、(100) 単結晶と考えられる。これらを踏まえて、各面におけるホウ素量をスペクトル形状から見積もる [13, 14] と、いずれも 10^{20} cm^{-3} オーダーであることが分かる。すなわち、水プラズマ処理は加工面に対してホウ素量の減少および非晶質炭素の残留を生じずに、比較的到低い加工負荷によって CVD 多結晶 BDD の除去加工が可能であることが明らかとなった。

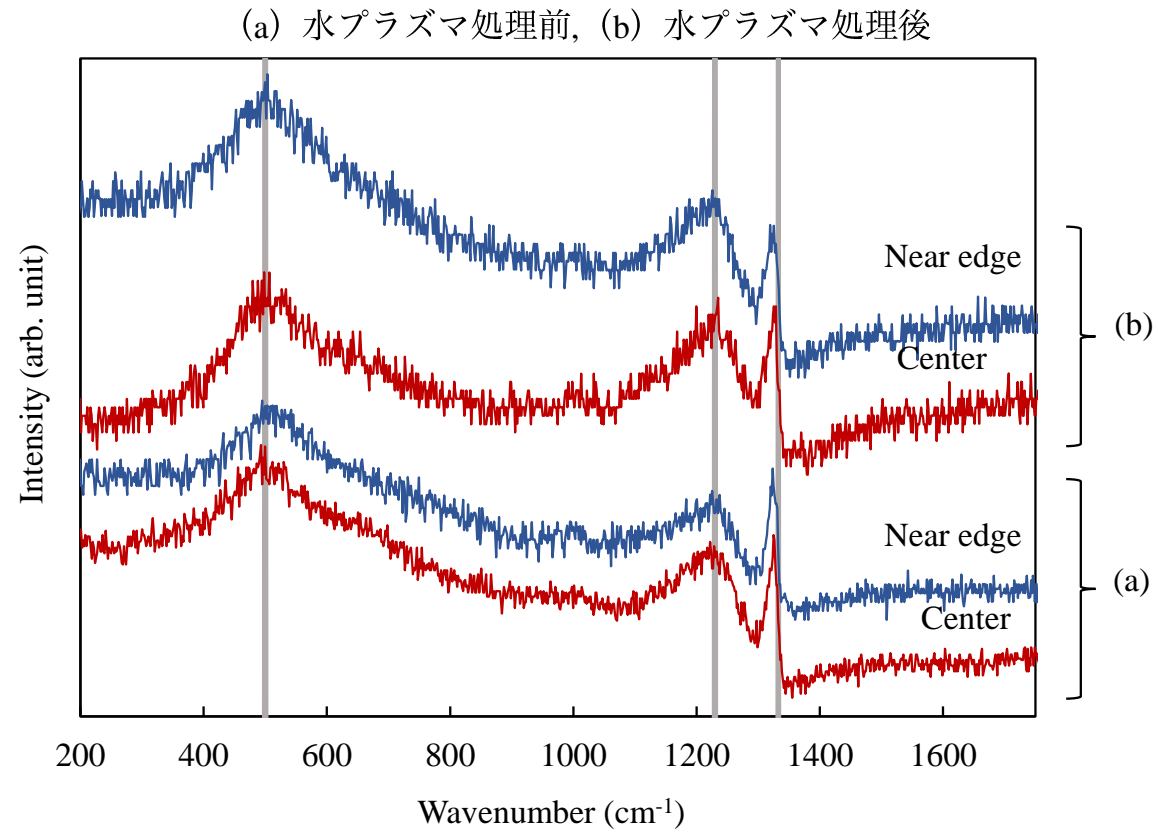


図 5-4 水プラズマ処理前後のホウ素ドーパダイヤモンド試料表面から得られたラマンスペクトル

5.3.2 研磨

5.3.2.1 走査型電子顕微鏡を用いた表面形態観察

図 5-5 に研磨後の BDD 表面から得られた SEM 像を示す。BDD の表面は、端部付近においては研磨により平滑化されている。しかしながら、図右側である基板中心寄りの部分においては、エッチピット状の窪みが認められる。さらに拡大し観察すると、研磨残りと考えられる多結晶状生成物の残留が認められる。また、研磨残りと考えられるエッチピット上のくぼみも認められる。これは、BDD 成長時の成長速度は、エッジ効果によって基板外周部では早くなるため、合成後の基板の高さに中央部と端部で違いが生じ、その結果、研磨において片当たりが発生し、基板高さの低い中央部では実際の研磨板との接触時間が端部に比較して短かったために、水プラズマ処理により形成されたエッチピットの底部が残留したと考えられる。そのため、くぼみの対角線上には溝が認められ、これは図 5-1 で認められた異方性エッチングによる賽の目状の溝と同様のものと考えられる。

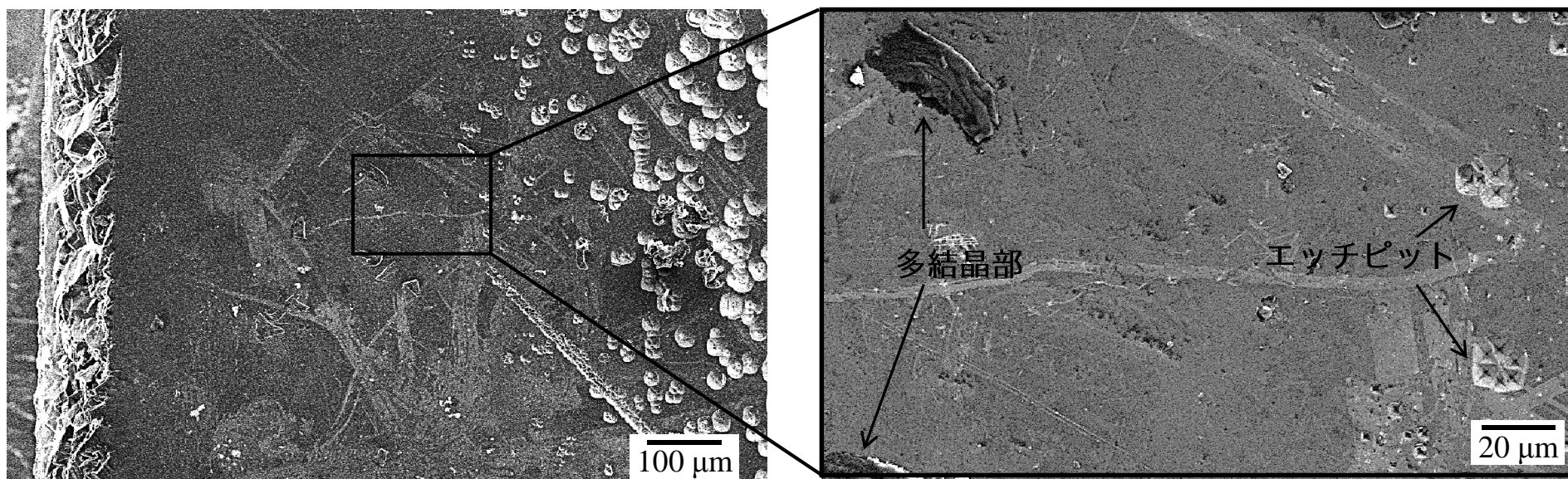


図 5-5 研磨後のホウ素ドーパダイヤモンドの表面の SEM 像

5.3.2.2 ラマン分光分析による構造解析

図 5-6 に BDD 表面の中央部、および端部付近におけるラマンスペクトルを示す。スペクトルの標準化は、 1230 cm^{-1} 付近の B-C ピーク [8] および 1400 cm^{-1} の強度で行った。いずれのスペクトルにおいても水プラズマ処理後のスペクトルと同様に、炭素の G バンド (1350 cm^{-1}) [9, 10] 付近および D バンド (1580 cm^{-1}) [9, 10] 付近にはピークが認められず、 500 cm^{-1} および 1230 cm^{-1} にブロードなバンド、かつ 1325 cm^{-1} にシフトしたダイヤモンドのピークが認められる。中央部および端部ともに (100) であると仮定してホウ素量を見積もると、中央部は 1.8×10^{19} - $7.8\times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 、端部付近は $2.1\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 以上であり、中央部においては研磨後にホウ素量が減少している様に見受けられる。しかしながら、SEM 観察の結果で述べたように、片当たりにより中央部は十分に研磨が行えていないため、エッチピットと共に多結晶部も残留していたことが考えられ、ラマンスペクトル測定時には多結晶部を捕らえていた可能性がある。この場合、中央部を (111) としてホウ素量を見積もり直すと、 5.0×10^{19} - $1.8\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ となり、エッチング処理前後と顕著な差異は無いものとなる。このため、ラマン分光測定における研磨後の中央部は、研磨残りとして残留していた多結晶部を捕らえていたと考えられる。しかしながら、同じ多結晶のラマンスペクトルである、水プラズマ処理前の試料と研磨後の試料表面中央付近を比べると、ホウ素に起因するピークに対してダイヤモンドに起因するピーク強度比が大きいことから、研磨後の表面ではホウ素量が低下していることは否めない。

上述の結果より、BDD は研磨により平滑面が得られ、かつホウ素量の顕著な変化は生じなかったが、確実にホウ素量の減少が起こることが明らかになった。

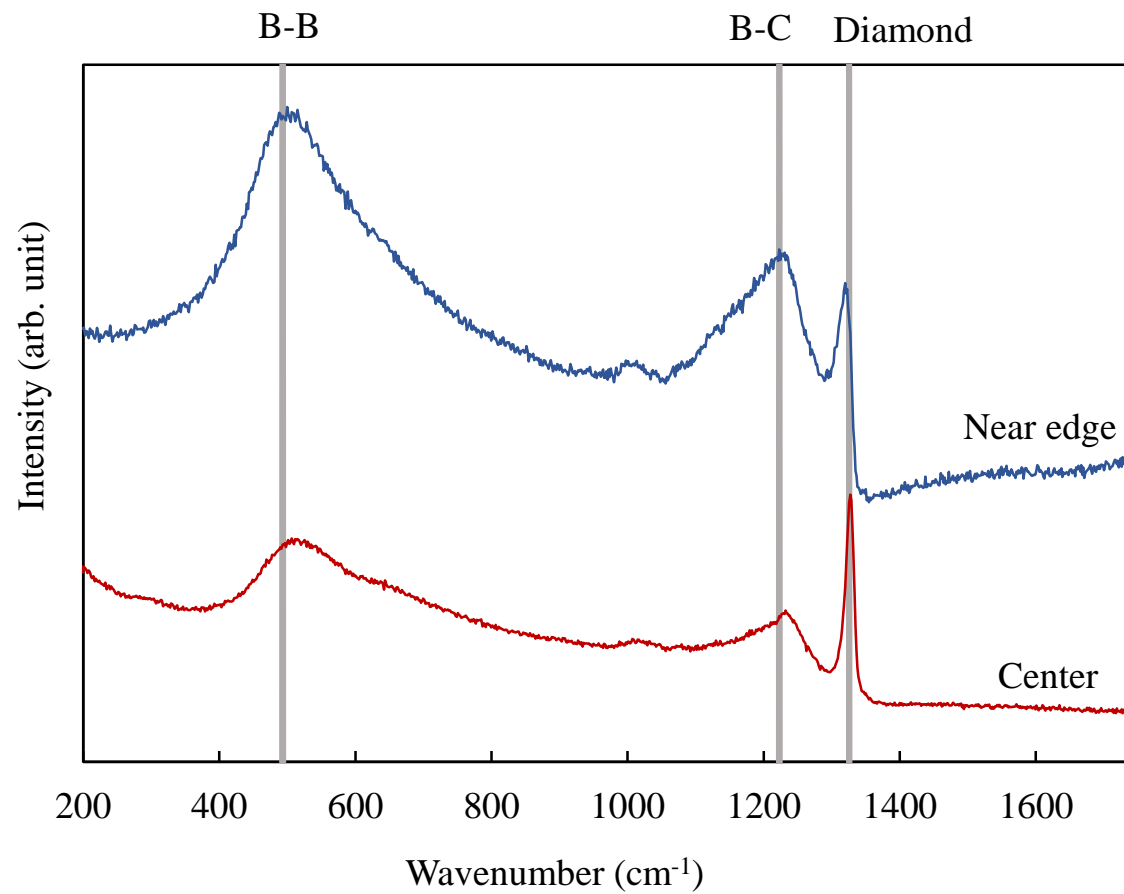


図 5-6 ホウ素ドープダイヤモンド表面の中央部および端部付近におけるラマンスペクトル

5.4 結言

MWPCVD 法により作製した BDD に対して水プラズマ処理および研磨を行い、各加工面に対して表面状態の評価を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- ① 反応ガスに H₂O を用いた ICP 型 RF プラズマ装置により、CVD 単結晶 BDD の表面に対して水プラズマ処理を行った結果、多結晶層は除去され、ホモエピタキシャルした BDD 部が認められた。また、加工面に非晶質炭素の形成は認められなかった。
- ② 水プラズマ処理前後でのホウ素量は、中央部および端部において 10²⁰ cm⁻³ オーダーであり、水プラズマ処理によるホウ素量の変化は起こらないことが明らかとなった。
- ③ 単結晶 BDD の研磨加工において、研磨面にはエッチピットの残留が認められ、ホウ素量のオーダーレベルでの顕著な変化は認められなかったが、若干の減少が起こることが明らかとなった。

参考文献

- [1] 瀬高信雄, 難波義捷, 松永正久, 若槻雅男; 人造ダイヤモンド技術ハンドブック, p. 293 (株式会社サイエンスフォーラム, 1989).
- [2] 栄長泰明, 藤島昭, *Electrochemistry*, **77**, 341 (2009).
- [3] 栄長泰明, 近藤剛史, 錦善則, 初代善, *New diamond*, **27**, (1), 31 (2011).
- [4] 本多謙介, 藤嶋昭, *New diamond*, **18**, (3), 17 (2002).
- [5] 戸倉和, 董梁, 奥住文徳, 平田敦, 吉川昌範, *精密工学会誌*, **62**, (8), 1167 (1996).
- [6] E. M. Wilks and J. Wilks, *Industrial Diamond Review*, **26**, (303), 52 (1966).
- [7] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, R. S. Sussmann, A. Gicquel, E. Rzepka, *Physica Status Solidi*, **201**, (11), 2419 (2004).
- [8] F. Pruvost and A. Deneuve, *Diamond and Related Materials*, **10**, 531 (2001).
- [9] R. Vidano-D, B. Fischbach, *Journal of the American Ceramic*, **61**, (1-2), 13 (1978).
- [10] E. Bourgeois, E. Bustarret, P. Achatz and F. Omn, *Physical Review B*, **74**, 094509 (2006).
- [11] S. A. Solin and A. K. Ramdas, *Physical Review B*, **1**, (4), 1687 (1970).
- [12] E. Gheeraert, P. Gonon and A. Deneuve, *Diamond and Related Materials*, **2**, 742 (1993).
- [13] K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Ando, I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, Y. Sato and H. Kanda, *Diamond and Related Materials*, **7**, (11-12), 1719 (1998).
- [14] F. Pruvost, E. Bustarret, A. Deneuve, *Diamond and Related Materials*, **9**, (3-6), 295 (2000).

第6章 総括

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、他の基材に比較して製品寿命が極端に短いことが問題である。この問題の解決手法として、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方法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成分の析出量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した。さらに、市場より入手不可能である単結晶バルク体 BDD の作製手法に関して検討を行い、さらに、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したものである。

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。BH の発光強度比は 500 W から 750 W までにおいて急激に低下を示し、B の発光強度比は 500 W から 750 W

までに緩やかな増加を示したことから、および生成物中のホウ素量は 500 W から 750 W において 10^2 cm^{-3} オーダーでの増加を示したことから、生成物中へのホウ素の取込み量にはプラズマ中の B が大きく影響し、BH の影響は小さいことが明らかとなった。また、マイクロ波出力 750 W 未満では、プラズマ中の BH の解離が進まずに B の生成量が少ないことから、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が明らかとなった。一方、成膜に寄与する C_2 および CH の発光強度比はマイクロ波出力：1000 W までにおいて急激に増加を示し、それ以上の出力においては C_2 および CH の発光強度比は一定となるため、750-1000 W に成膜速度曲線の境界値が存在し、750 W 以降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。さらに、各発光種の相対強度は、マイクロ波出力：750-1000 W において安定化する境界値があ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 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成分の生成は抑制され、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改善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った。断面においては、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く、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。断面においては、ホウ素量および結晶性が全面に渡って均一な 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、反応ガスに水を用いた 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生じ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レベル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の改善に関して、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、かつ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。しかしながら、工具として用いられる際には加工性能が重要となるため、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。

謝辞

本研究の遂行にあたり、終始変わらぬ御指導と御鞭撻を賜りました千葉工業大学教授 坂本幸弘博士に衷心より感謝を申し述べます。

本学位論文の査読にあたり、多くの問題点について御教示戴きました関東学院大学材料・表面工学研究所所長 高井 治博士、千葉工業大学教授 井上泰志博士、同大学准教授 徳永 剛博士、同大学准教授 高橋芳弘博士に厚く御礼を申し上げます。

また、本研究で用いたラマン分光分析の測定および解釈について御教示戴きました愛宕技研株式会社代表取締役 貝沼数敏氏に厚く御礼申し上げます。

本研究はオグラ宝石精機工業株式会社との共同研究として実施されたものであり、本学位論文へ取り組むことを快諾戴きました同社代表取締役社長 小倉教太郎氏、本研究の遂行にあたり多大な御指導を戴きました同社技監 青山 昇氏、ダイヤモンド研磨に関して多くの御指導を戴きました同社技術開発部課長 松本圭史氏に心より感謝の意を表します。

最後に、本研究を遂行するにあたり千葉工業大学機械サイエンス学科坂本研究室において、共に研究活動を通じて御協力戴いた修士課程の学生、および卒業研究生に対して心から謝意を表します。

本研究に関する投稿論文

- 1) モード変換型マイクロ波プラズマ CVD による単結晶ダイヤモンド基板への B ドープダイヤモンドの成長
佐久間友也, 鈴木飛鳥, 坂本幸弘
材料の科学と工学, Vol. 54, No. 4, 136 (2017)

- 2) 単結晶ダイヤモンド基板上へ合成した CVD ホウ素ドープダイヤモンドの構造評価
佐久間友也, 坂本幸弘
材料の科学と工学, Vol. 55, No. 3, 111 (2018)

- 3) Effect of boronizing pretreatment on B-doped diamond growth on Ti substrates using MWPCVD
Tomoya SAKUMA, Asuka SUZUKI, Takuya MARUKO, Yuta IZU,
and Yukihiro SAKAMOTO
Materials Science and Technology of Japan, Vol. 56, No. 1 (2019)

本研究に関する学会報告

- 1) モード変換型マイクロ波プラズマ CVD による HPHT ダイヤモンド基板への B ドープダイヤモンド層の形成
鈴木飛鳥, 坂本幸弘, 佐久間友也
表面技術協会第 134 回講演大会 CD-ROM (2016)
- 2) Homo-epitaxial growth of single crystal B-doped diamond on HPHT diamond substrates using mode conversion type microwave plasma CVD
Tomoya Sakuma, Asuka Suzuki, Yukihiro Sakamoto
KJMST2016 p.19 (2016)
- 3) モード変換型マイクロ波プラズマ CVD による B ドープダイヤモンド合成における反応ガスの影響
鈴木飛鳥, 佐久間友也, 坂本幸弘
第 30 回ダイヤモンドシンポジウム p.148 (2016)
- 4) CHARACTERIZATION and growth of B-DOPED DIAMOND grown on HPHT diamond substrates using mode conversion type MICROWAVE PLASMA CVD
Tomoya Sakuma, Asuka Suzuki, Yukihiro Sakamoto
ICMCTF2017 p.96 (2017)