

氏名（本籍）	亀島 匠（千葉県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲第 257 号
学位授与の日付	令和 5 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	プラズマを用いたダイヤモンドの合成と加工における表面形状制御
論文審査委員	(主査) 教授 坂本 幸弘 (副査) 教授 井上 泰志 教授 高橋 芳弘 教授 松井 伸介 関東学院大学 材料・表面工学研究所 所長 高井 治

## 学位論文の要旨

### プラズマを用いたダイヤモンドの合成と加工における表面形状制御

ダイヤモンドは優れた様々な性質を有し、それらを利用した工業製品は一部で実現し、今後も多くの分野で実現が期待されている。また単結晶に拘らず、多結晶でもその特性を十分生かせる分野においては、単結晶と比較して形状自由度の高い CVD ダイヤモンドの適用が望まれ、素材として応用していくためには、十分な体積（面積および厚さ）が必要とされるが、合成された CVD ダイヤモンドは多くの場合表面に凹凸を有し、後工程での加工の容易さのために面粗度や平面度を低く抑制する必要がある。しかしながら CVD ダイヤモンドが有する最高硬度ゆえの難加工性に加え、さらには多結晶のため劈開性や摩耗の異方性を加工に利用することが困難であるため、機械加工に由らない加工が開発されてきたが、工業的応用に向けては加工時間の短縮と加工変質層の除去が課題となっている。そこで本研究では、ダイヤモンドのロウ付け工具や触針といった製品の素材として適用可能な十分な体積および良好な結晶性を有し、後工程のために表面を平滑化した CVD ダイヤモンドの作製を目的に、非ダイヤモンド成分の混入が少なく高品質なダイヤモンドを比較的短時間で合成可能なマイクロ波プラズマ CVD によるダイヤモンド合成と、研磨加工およびプラズマエッチングにおける CVD ダイヤモンドの表面形状、結晶性および表面に現れる結晶面の制御について検討を行った。

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、マイクロ波プラズマ CVD による多結晶ダイヤモンドの合成において、基板表面温度およびプラズマ中の炭素源濃度が成長速度、膜質および配向性に及ぼす影響について検討した

結果、基板表面温度はダイヤモンド合成における表面からの非ダイヤモンド成分の除去反応に寄与し、成長速度は基板表面温度の上昇に伴い増大するが、おおよそ 1173 K を超えると非ダイヤモンド成分の除去反応が増加することで低下し、非ダイヤモンド成分の少ないダイヤモンドが得られることが明らかとなり、圧力 10.0 から 23.3 kPa の範囲では、合成中の圧力を高くするとダイヤモンドの成長に必要なエネルギーが高くなり、生成物の成長速度に対する基板表面温度の依存が高くなることが明らかとなった。またマイクロ波出力および圧力を制御することで基板表面温度およびダイヤモンド合成に寄与する炭素濃度を制御可能であり、それらと成長速度の関係から、合成時間を制御することで任意の膜厚のダイヤモンドが得られ、さらにはプラズマ中での分解により表面での炭素濃度が上昇することでダイヤモンド(111)と比較した(100)の配向性が增大することが示唆され、配向制御の可能性が示された。

第 3 章では、吸引式 RF プラズマ装置の製作と、その装置を用いた炭素系材料のエッチングについて検討を行った結果、製作した装置により炭素系材料の局所的な除去加工が可能であり、エッチングガス中に  $O_2$  を含有する雰囲気において炭素系材料は CO としてエッチングされ、結晶質成分と比較して非晶質成分が優先的にエッチングされることが示唆された。また CVD ダイヤモンドのエッチングでは Ar イオンによるイオン衝撃により、表面で結晶質のダイヤモンドが非晶質化し、さらに炭素の非晶質成分が  $O_2$  と反応することでエッチングされるという、2 段階で進行すると考えられ、さらに反応ガス中に  $H_2O$  を添加することにより処理時のプラズマ中に活性の高い OH ラジカルを形成し、エッチング速度が向上することが明らかとなった。これによりマイクロ波プラズマ CVD により合成されたダイヤモンドが表面に有する凹凸を局所的に加工し、研磨加工に有利となる平滑な表面が得られると考えられた。

第 4 章では、CVD ダイヤモンド素材の作製について検討を行った。合成後の表面では二次核発生に由来したダイヤモンド 311 の回折ピークが顕著に認められ、合成用の基板である Si との線膨張係数の差異からダイヤモンドに対する引張応力が生じており、その後の酸浸漬により表面ではエッチピットが生じ、Si が溶解することでダイヤモンドに対する引張応力は解放されることがわかった。またスカイフ研磨により表面を平滑にする際、摩耗粉などの残滓のためダイヤモンド 311 の回折ピーク強度が増大し、加工応力により圧縮応力が生じた。その後  $H_2$  プラズマにより表面をエッチングすると、研磨後の残滓は除去され 311 ピーク強度は低減すると同時に、おおよそ 1100K の基板温度で圧縮応力が緩和されることがわかった。また CVD ダイヤモンド表面に現れる結晶面の差異によりスカイフ研磨では表面に(100)面が多く現れることで除去体積が大きくなるが、プラズマエッチングでは巨視的には差異が認められなかった。しかしながら微視的には表面にダイヤモンド(111)面の頂点が現れ、(111)面と比較して(100)面はエッチングされやすいことが示唆された。またラマンスペクトルにおけるダイヤモンドのピーク位置から、スカイフ研磨では圧縮応力を生じるがプラズマエッチングによる加工では応力を生じないことが明らかとなった。

本研究では、マイクロ波プラズマ CVD によるダイヤモンド合成時の設定条件と得られるダイヤモンドの表面状態との関係性、またその後の加工における高速での加工手法の開発と、表面状態に合わせた加工条件の最適化が示唆され、 $4 \times 4 \times 0.3$  mm の大きさで、良好な結晶性を有し、応力

が小さく、表面の平滑性に優れ、不純物の少ない多結晶ダイヤモンド板の作製が可能であり、工業的応用の可能性が示唆された。

## 審査結果の要旨

ダイヤモンドは優れた様々な性質を有し、それらを利用した工業製品は一部で実現し、今後も多くの分野で実現が期待されている。また単結晶に拘らず、多結晶でもその特性を十分生かせる分野においては、単結晶と比較して形状自由度の高い CVD ダイヤモンドの適用が望まれ、素材として応用していくためには、十分な体積（面積および厚さ）が必要とされるが、合成された CVD ダイヤモンドは多くの場合表面に凹凸を有し、後工程での加工の容易さのために面粗度や平面度を低く抑制する必要がある。しかしながら CVD ダイヤモンドが有する最高硬度ゆえの難加工性に加え、さらには多結晶のため劈開性や摩耗の異方性を加工に利用することが困難であるため、機械加工に由らない加工が開発されてきたが、工業的応用に向けては加工時間の短縮と加工変質層の除去が課題となっている。そこで本研究では、ダイヤモンドのロウ付け工具や触針といった製品の素材として適用可能な十分な体積を有する CVD ダイヤモンドの作製を目的に、マイクロ波プラズマ CVD によるダイヤモンド合成と、研磨加工およびプラズマエッチングにおける CVD ダイヤモンドの表面形状、結晶性および表面に現れる結晶面の制御について形状および応力の観点から検討を行った。

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、マイクロ波プラズマ CVD による多結晶ダイヤモンドの合成において、基板表面温度およびプラズマ中の炭素源濃度が成長速度、膜質および配向性に及ぼす影響について検討した結果、基板表面温度はダイヤモンド合成における表面からの炭素の除去反応に寄与し、成長速度は基板表面温度の上昇に伴い増大するが、おおよそ 1173 K を超えると非ダイヤモンド成分の除去反応が活性化することで低下し、非ダイヤモンド成分の少ないダイヤモンドが得られることが明らかとなり、合成中の圧力を高くすると、ダイヤモンドの成長に必要なエネルギーが高くなり、生成物の成長速度に対する基板温度依存性が上昇することが明らかとなった。またマイクロ波出力および圧力を制御することで基板温度および炭素濃度を制御可能であり、それらと成長速度の関係から、合成時間を制御することで任意の膜厚のダイヤモンドが得られ、さらにはプラズマ中での分解により炭素源濃度が上昇することで、ダイヤモンド 111 と比較した 100 の配向性が增大することが示唆され、配向の制御性が示唆された。

第 3 章では、吸引式 RF プラズマ装置の作製と、その装置を用いた炭素系材料のエッチングについて検討を行った結果、作製した装置により炭素系材料の局所的な除去加工が可能であり、エッチングガス中に  $O_2$  を含有する雰囲気において炭素系材料は CO としてエッチングされ、結晶質成分と比較して非晶質成分が優先的にエッチングされることが示唆された。また CVD ダイヤモンドのエッチングでは Ar イオンによるイオン衝撃により、結晶質のダイヤモンドが非晶質化

し、さらに炭素の非晶質成分が  $O_2$  と反応することでエッチングされるという、2 段階で進行すると考えられ、さらに反応ガス中に  $H_2O$  を添加することにより処理時のプラズマ中に活性の強い OH ラジカルを形成し、エッチング速度が向上することが明らかとなった。これにより、マイクロ波プラズマ CVD により合成されたダイヤモンドが表面に有する凹凸を局所的に加工し、研磨加工に有利となる平滑な表面が得られると考えられる。

第 4 章では、CVD ダイヤモンド素材の作製について検討を行った。合成後の表面では二次核発生に由来したダイヤモンド 311 の回折ピークが顕著に認められ、合成用の基板である Si との線膨張係数の差異から引張応力が生じており、その後の酸浸漬により表面ではエッチピットが生じ、Si が溶解することで引張応力は解放されることがわかった。またスカイフ研磨により表面を平滑にする際、摩耗粉などの残滓のためダイヤモンド 311 の回折ピーク強度が増大し、加工応力により圧縮応力が生じた。その後  $H_2$  プラズマにより表面を洗浄すると、研磨後の残滓は除去され 311 ピーク強度は低減すると同時に、おおよそ 1100K の基板温度で圧縮応力が解放されることがわかった。

本研究では、マイクロ波プラズマ CVD によるダイヤモンド合成時の設定条件と得られるダイヤモンドの表面状態との関係性、またその後の加工における高速での加工手法の開発と、表面状態に合わせた加工条件の最適化が示唆され、 $4 \times 4 \times 0.3$  mm の大きさで、良好な結晶性を有し、応力が小さく、表面の平滑性に優れ、不純物の少ない多結晶ダイヤモンド板の作製が可能であり、工業的応用の可能性が示唆された。

本論文は、ダイヤモンドのロウ付け工具や触針といった製品の素材として適用可能な十分な体積を有する CVD ダイヤモンドの作製を目的に、マイクロ波プラズマ CVD によるダイヤモンド合成と、研磨加工およびプラズマエッチングにおける CVD ダイヤモンドの表面形状、結晶性および表面に現れる結晶面の制御について系統的に検討しており、工業的に応用可能なサイズを有する CVD ダイヤモンドの合成と物理的な研磨加工および化学的なプラズマエッチングといった除去加工による表面形状および応力制御に関する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亀島匠は、博士（工学）の学位を得る資格があると認められる。