平成 31 年度

戦略的基盤技術高度化·連携支援事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「電気分解用導電性ダイヤモンドを高効率かつ安定品質で供給出来る

革新的な成膜プロセスの開発」

研究開発成果等報告書

令和2年3月

担当局

関東経済産業局

補助事業者 公益財団法人千葉県産業振興センター

目 次

第1章 研究開発の概要

1 - 1.	研究開発の背景・研究目的及び目標	P-1
1 - 2.	研究体制	P - 2
	(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	
1 - 3.	成果概要	P - 4
1 - 4.	当該研究開発の連絡窓口	P - 4

第2章 本論

- 2-1. 従来にない高効率熱フィラメント CVD プロセスの開発 P-5
 - 2-1-1 研究開発用プラットホームの設計および製作
 - 1) テスト用熱フィラメント CVD 装置の完成
 - 2) プロト用熱フィラメント CVD 装置の完成
 - 2-1-2 反応ガスのその場分析手法とフィードバック制御の確立
 - 1) グラファイト基板上へ成膜時のメタン流量フィードバック制御方法の確立
 - 2) FT-IR分析による「その場ガス分析」手法の確立
- 2-2. 気相合成反応場の最適化による高成膜レートの達成 P-9
 - 2-2-1 新型装置条件が成膜に及ぼす影響の検証
 - 1) プロセス条件の最適化
 - 2) プロセス流量の検討
 - 3) ホウ素ソース流量の影響
 - 4) 基板バイアスの影響
 - 5) プロセス条件によるダイヤモンド粒径の微細化
 - 2-2-2 基板条件の最適化
 - 1) スピンドライヤー製作による基板の清浄化
 - 2) 金属基板へ対応した前処理条件の検討
- 2-3. 電気分解用途としての品質評価方法の確立と製造条件への反映 P-14
 - 2-3-1 電気化学測定による被膜構造評価方法の確立
 - 2-3-2 導電性分布測定結果を反映した被膜品質安定化
 - 1) 四端子法を用いた被膜品質の安定化
 - 2) 走査型電気化学顕微鏡 (SECM) システムによる検証

2-4. マーケティング調査への対応

P - 1 9

- 1) エンドユーザー評価結果
- 2) 特許出願

第3章 全体総括

3 - 1.	研究開発の成果	Р-	$2\ 0$

3-2. 成果に係る事業化展開 P-20

第1章 研究開発の概要

電気分解に用いる導電性ダイヤモンドは今後大幅な需要の増加が予想される。従来海外からの輸入に 頼っていた大面積導電性ダイヤモンドについては、高品質かつ低価格で必要数量の安定供給に対する川 下ユーザーからの強いニーズがある。これらのニーズに対応するため、その場分析によるガス組成の制 御やロードロック機構の導入といった革新的な成膜プロセスを開発すると共に、基板状態の最適化を行 い高効率でフレキシブルな製造技術を確立する。

1-1. 研究開発の背景・研究目的及び目標

【背景】

ダイヤモンドには宝石としての魅力だけでなく、硬さや大きな屈折率といった物理的特性に加え、化 学的安定性といった優れた特性を有するため、工業的にさまざまな応用の可能性を持っている。そのた

め、天然ダイヤモンドの利用だけではな く、人工的にダイヤモンドを合成するこ とも数多く研究され、これらは表1に示 すような各種用途に使用されてきた。非 導電性のダイヤモンドは、優れた硬さ、 熱伝導率、および光学的特性を利用して きたが、導電性ダイヤモンドは、さらに 優れた電気化学的特性を持つため、近年 人工合成ダイヤモンドの用途を飛躍的に 広めている。

一般にダイヤモンドは常温で約 10¹⁶Ωcm 以上の抵抗率を示す絶縁物で ある。これに対してダイヤモンドを合 成する際に不純物としてホウ素を添加 (ボロンドープ) すると p 型半導体的 な性質を示すことが知られている。こ の導電性ダイヤモンドには、図1に示 すように、水溶液系での電気分解にお いて水素および酸素の発生しない電圧 範囲(電位窓)が広いといった他の物 質にない優れた特徴がある。図中には 導雷性ダイヤモンドで期待される電気 分解反応の電位を示した。例えば過硫 酸を生成させるためには 2.12V の電位 が必要であるが、白金電極ではこれ以 下の電位で酸素が発生し、過硫酸の生 成反応は起きない。このように、導電 性ダイヤモンドは電位窓が広いので、

	表 1.	合成ダイ・	ヤモン	ドの主な用途
--	------	-------	-----	--------

非導電性ダイヤモンド	導電性ダイヤモンド
レコード針	電気分解用電極
<u>砥粒</u> 切削工具	・廃水処理用途 ・ペルオキソニ硫酸の生成
耐摩耗材	・オゾン水生成 ・めっき用電極 など
ヒートシンク/スプレッター	
スピーカー振動板	高感度センサー



図1. 導電性ダイヤモンドの特長(広い電位窓)

他の電極材料ではできない反応を起こすことがわかる。さらに化学的安定性が優れているので、強酸や 強アルカリ中でも使用することができる。

近年、この性質を利用した新たな用途開発が大きな注目を浴びており、今後も更なる用途拡大が期待 されている。具体的には、

- a) OH ラジカルやオゾン発生電極としての活用技術(廃水処理(有機物分解)等)
- b) 電解過硫酸(ペルオキソ二硫酸、H₂S₂O₈)の電気分解用電極としての応用技術 (半導体のレジスト洗浄プロセス、アルミの陽極酸化、樹脂の表面処理等)

といった用途での導電性ダイヤモンド電極の需要が急増している。

これらの用途に耐え得る導電性ダイヤモンド電極の供給業者は国内では少なく、ほぼ全数を欧米から の輸入に頼っている状況にあり、川下ユーザーからは、以下の声が上がっている。

・必要な時に必要な数量が確保出来ない

(為替レートによる価格変動があると共に納期管理も困難である、など)

・品質が不安定である

(反応が不十分で所定の電極特性が得られない部分、膜厚が不安定な上に局所的に基板が露出している部分が混在し、所定の性能が得られないことが、ユーザー製品の品質検査で顕在化する、など)

このような状況の中、製品自体の単価に加え、輸入コストや歩留まりロスなどもあり、高品質かつ低価格での必要数量の安定供給に対する川下ユーザーからの期待は大きい。

【目的】

必要な時に必要な数量を安定した品質で確保したいとの顧客要求に応えるため、直径 150mm の大面積 導電性ダイヤモンドを製造可能な熱フィラメント CVD 装置の高度化を図る。それには導電性ダイヤモン ドを製造するメーカー自身が蓄積してきた技術を活かした独自開発が必要であり、品質の安定化を前提 とした新しい考え方による高効率成膜プロセスの開発に取り組む。

【目標】

ユーザーニーズに即応した柔軟な生産体制(小ロット、短納期、安定品質、これらを満足した上での 高生産性)を構築するには、平日昼間に段取り作業を行うことで昼夜連続操業を可能とする装置設計・ 反応速度向上・品質安定化対策が必要である。従来のバッチ式から連続式とし、①成膜速度の向上、② フィラメントの繰り返し使用の実現により、1日(24時間)以内での高効率プロセスを実現する。この 際、課題となる品質(ダイヤモンドの膜厚、電位窓の大きさ)のバラツキも安定化させることを目標と する。

- 1. 従来にない高効率熱フィラメントCVDプロセスの開発
- 連続処理を実現することで、従来比 67%up の生産性向上が可能な新プロセスを確立する。
- 2. 気相合成反応場の最適化による高成膜レートの達成 従来比40%以上の成膜レート向上を図る。
- 3. 電気分解用途としての品質評価方法の確立と製造条件への反映 ロット間/ロット内の品質変動を従来比1/3 に抑制する。
- マーケティング調査への対応 成果物の展示会出展、アドバイザー評価による事業化にむけた準備を行う。

1-2. 研究体制

【研究組織(全体)】



【研究者氏名】

株式会社MPS

氏名	所属・役職
高橋 善則	代表取締役
尾形 聡	技術部・部長
根本 夕子	技術部
岡本 昴	技術部
鎗田 健世	技術部
松山 隼也	社長付

学校法人千葉工業大学

氏名	所属・役職
坂本 幸弘	工学部先端材料工学科・教授
丸子 拓也	工学研究科機械サイエンス専攻博士前期課程
田中諒	工学部先端材料工学科

千葉県産業支援技術研究所

氏名	所属・役職
篠田 清	材料技術室 室長
根本 久志	材料技術室 主任上席研究員
吉田 浩之	材料技術室 上席研究員
吉川 峻	材料技術室 研究員
山本 貴之	材料技術室 研究員
近間 真澄	プロジェクト推進室 主任上席研究員
田中弥	プロジェクト推進室 上席研究員

【アドバイザー】

氏名	所属・役職
溝上 利文	KOA株式会社 技術イニシアティブ 技創りセンター マイスター
小谷 和也	松尾産業株式会社 リーセントテクノディビジョン 部長
大喜多 晃	松尾産業株式会社 リーセントテクノディビジョン リーダー
福井 長雄	栗田工業株式会社開発本部開発第二グループ
永井 達夫	ミクロエース株式会社 特別研究員
黒川明彦	公益財団法人千葉市産業振興財団 産業創造課 コーディネーター

1-3. 成果概要

<装置開発、導入>

・新しい設計思想に基づき熱フィラメントCVD装置を試作した。これにロードロック装置を接続することで、当初構想していた新型装置として完成した。これにより従来に比べて生産性が67%upした。また、欠陥発生率が低減し、製品歩留まりが従来の70%から90%以上に向上した。

・CVD装置内反応ガスのその場分析出来る装置環境が得られた。これにより、実際の導電性ダイヤモンド 電極成膜での管理指標を提示出来た。また、フィードバック制御による成膜安定化が可能となった。

・走査型電気化学顕微鏡システムによる測定手法が確立された。 φ150mmまでの導電性ダイヤモンド電極の強酸溶液系での測定が可能となった。今後は、引き続き導電性ダイヤモンドの評価に活用する。

<成膜速度向上>

・ホウ素ソースや成膜条件の検討に加え、メタン/水素流量比率の最適化、排気方法の改善といった検討 を進めた。これにより、当初目標とした成膜速度を達成した。

<品質制御および安定化>

・成膜過程のプロセス条件により2次的な結晶核を制御することで、結晶サイズが制御出来ることを見出した(バイアス電圧印加で期待していた効果と同等な効果)。

・チタン、グラファイト、ニオブを基板とした成膜が可能な条件が得られた。これにより、電極としての 活用範囲の広がりが期待される。

・成膜中の基板を回転させることで、従来に比べて品質バラツキが1/3以下に低減できることを確認した。 この点を四端子法に加えて、走査型電気化学顕微鏡(SECM)システムにより微視的観点から裏付けた。

1-4. 当該研究開発の連絡窓口

事業者名	株式会社MPS
役職・氏名	代表取締役・高橋 善則
連絡先	Tel: 043-259-5185
	Fax: 043-216-3858
	E-mail : y. takahashi@mpstudio.jp

第2章 本論

本研究を遂行するにあたり、従来の熱フィラメント CVD 装置の大きな問題点を下記の3つ挙げた。 1)品質が不安定

従来の熱フィラメント CVD 装置で φ 150mm もの大面積に高速に成膜するためには、基板に対向した面 にシャワープレートのようなガスを分散させる構造物が必要となる。しかしながら、このシャワープレ ートもフィラメントで加熱されるため、シャワープレート内にススや成膜物質が徐々に蓄積され、経時 的にダイヤモンド膜の膜質を変化させる要因となり、品質が不安定である。

2) 歩留まりが悪い

従来の熱フィラメント CVD 装置では、基板は水平に設置されたステージ上に載せているため、合成し たダイヤモンド膜は基板だけでなく、基板ステージにも付着する。この付着したダイヤモンド膜が何ら かのきっかけで剥離し、基板上に載ると欠陥となり、不良品となる。

3) 生産性が悪い

従来装置で大面積に均一な膜厚・抵抗率分布を持つダイヤモンド膜を成膜するためには、フィラメントと基板を充分に離す必要があり(10mm以上)、そのため成膜レートは0.5µm/hr程度しか出ない。また、基板を取り出す時にフィラメントの温度を下げる必要があるため、そのたびにフィラメントが切れ、毎バッチフィラメントを張替える必要があり生産性が悪い。

これらの課題解決に向けたサブテーマの研究成果を以下に報告する。

2-1. 従来にない高効率熱フィラメント CVD プロセスの開発【サブテーマ1】

2-1-1 研究開発用プラットホームの設計および製作

1)テスト用熱フィラメント CVD 装置の完成

量産装置を見据えた新しい熱フィラメント CVD 装置の高度化を実現するために、データの採取を行う とともに、新しい制御方法の実証検証を行うためのテスト用熱フィラメント CVD 装置を設計・製作し た。その外観写真を図 2-1-1 に示す。内部構造はノウハウが多分に含まれるため、写真は外観のみとす る。

この装置の特徴は下記のとおり。

〈特徴〉

・フィラメントを垂直に張り、回転する基板ステージにシリコン基板を取り付けた状態で成膜が可能。

・基板の回転が可能、また基板バイアスを印加するためのスリップリング機構を採用。

- ・フィラメント加熱用電源とは別にバイアス用電源を設置。
- ・原料ガスとして水素、メタンとホウ素ソースの供給が可能。
- ・自動成膜、自動排気が可能。

本装置は大きく分類すると7つのユニットから構成されている。

- A) 真空チャンバー
- B) フィラメント加熱用電源
- C) 基板バイアス用電源
- D) 排気系
- E) ガス導入系
- F) 基板回転機構
- G) 制御系

この装置を使ってプロセス条件出しを行い、下記で記載する 量産装置を見据えたプロト用熱フィラメント装置を完成させ た。



図 2-1-1. テスト用熱フィラメント CVD 装置

2) プロト用熱フィラメント CVD 装置の完成

テスト用熱フィラメント CVD 装置の成膜、試運転結果 を受け、量産を見据えたロードック室(以下「LL 室」と する)を備えたプロト用熱フィラメント CVD 装置の設計・ 製作を行った。外観写真を図 2-1-2 に示す。写真の手前 がダイヤモンド膜を成膜するための成膜室で、奥側が LL 室となっている。内部構造はノウハウが多分に含まれる ため、写真は外観のみとする。

<テスト用と異なる点>

- ①ロードロック機構(以下「LL機構」とする)を備えており、真空、及びフィラメントの加熱を保持したまま 基板を交換することが可能。
- ②質量分析装置(QMS)を備えており、成膜中のその場 ガス分析を行うことで、プロセスガス流量のフィード バックが可能。



図 2-1-2. プロト用熱フィラメント CVD 装置

その場分析手法として複数の分析方法を段階的に検討(後述 2-1-2 項を参照)したが、量産装置に取り付けることを考慮した場合、取り付け時の構造の簡便さや成膜中の雰囲気を壊さずに分析できるため、質量分析装置が最も良いと判断し、これを採用した。

LL 機構の構造を簡単に記載する。LL 室側に図 2-1-3 の左側に記載する LL 機構を設けており、基板の回転、スライド、交換ができるようになっている。また基板の交換方法は、図 2-1-3 の右側に記載している通り 4 つの STEP を行う。

STEP1:成膜終了前に、予めLL室側の基板フォルダに未成膜基板をセットしておく。

STEP2:成膜終了後、LL 機構をLL 室側にスライド(後退)させる。この時、成膜室側、LL 室側共に真空は 保持されており、またフィラメントも加熱したままである。

STEP3:LL 室側でLL 機構を180°回転させる。

STEP4:LL 機構をスライド(前進)させ成膜を開始する。一方、LL 室側の成膜済みの基板は、LL 室を大気開放し、取り出すことが出来る。



図 2-1-3. LL 機構(左)及び基板の交換方法

後述の 2.2 項で記載するプロセス条件の最適化による成膜レートの向上、及びこの LL 機構の導入により、従来よりも生産性が 67%向上した。

また、基板を垂直に設置することで、基板の上にパーティクルやゴミの付着がなくなり、製品の歩留 まりが従来の70%程度から90%に向上した。

2-1-2 反応ガスのその場分析方法とフィードバック制御の確立

1) グラファイト基板上へ成膜時のメタン流量フィードバック制御方法の確立

グラファイト基板へのダイヤモンド膜の成膜は、基板自身からカーボン成分がエッチングされるため、成膜雰囲気中のカーボン成分が増加し、通常条件では良質なダイヤモンド 膜が形成できない。そこで予めシリコン基板にダイヤモンド膜を成膜した時の(m/z=15)/(m/z=2)の分圧比率(以下メタン比率と記載する)を質量分析装置で測定しておき、そのデータを標準データとし、グラファイト基板成膜時においても、そのメタン比率が同じになるようにメタン流量を制御して成膜を行った。図 2-1-4 は成膜開始から4 時間過ぎたところで制御開始し、シリコン基板の時と同じメタン比率となるようにメタン流量を下げている。結果、図 2-1-5 の顕微鏡写真の通り、グラファイト基板上にも良質なダイヤモンド 膜を成膜することができた。



図 2-1-4. 質量分析装置によるメタン流量の フィードバック制御



図 2-1-5. グラファイト基板上の ダイヤモンド膜の顕微鏡写真

2) FT-IR 分析による「その場ガス分析」手法の確立

熱フィラメントを活用した本プロセスでは発光が強いためガス種の分離解析が難しく、従来とは異なる「その場観察」手法を確立する必要があることから、段階的な検討を実施した。前項記載の質量分析 装置の検討に引き続き実施した FT-IR での検討結果を以下に報告する。

必要となる FT-IR に加えて、FT-IR で直接反応場を観察するための専用 CVD チャンバーを導入し、実験環境を整備した。図 2-1-6 に装置概略図を、図 2-1-7 に装置外観図を示す。



図 2-1-6. 装置概略図



図 2-1-7. 装置の外観

この装置を用いて、ダイヤモンド生成領域である条件で合成雰囲気の測定を行った。測定条件を表 2-1-1 に示す。

H ₂ 流量	(sccm)	200					
CH ₄ 流量	(sccm)	4					
ホウ素ソース流量	(sccm)	0.10	0.2	20	0.3	30	0.40
測定圧力	(kPa)	1.3		2.	6		4.0
フィラメント温度	(K)	2273					

表 2-1-1. 測定条件

予備実験として、測定雰囲気にホウ素ソースが存在する場合と存在しない場合について、FT-IRの測定を行った。図 2-1-8 にホウ素ソースの有無による IR スペクトルの変化を示す。ホウ素ソースが存在する条件では B-0 結合が認められ、FT-IR により合成雰囲気でのホウ素ソースの存在を測定することが可能なことを確認した。



図 2-1-8. ホウ素ソース有無での IR スペクトル

異なる電気抵抗が得られる条件を再現するために、ホウ素ソース流量を変化させて測定を行った。図 2-1-9 に各ホウ素ソース流量で得られた IR スペクトルを示す。いずれの条件においても1350cm⁻¹付近に B-0 結合に起因する吸収が認められる。

図 2-1-10 に IR スペクトル中の(B-0)/(C-H)の相対強度を示す。ホウ素ソース流量の増加に伴い相対強度は増加している。ボロンドープダイヤモンドの合成において、ホウ素ソース流量の増加に伴い電気抵抗は低下するため、IR スペクトルの(B-0)/(C-H)の相対強度をその場制御することにより、得られるダイヤモンド膜の電気抵抗が制御できる可能性が示唆された。



図 2-1-9. ホウ素ソース流量による IR スペクトルの変化

これにより反応場の活性種のその場分析が可能となり、反応状態を把握する上での有用なデータが採

取された。具体的には、成膜中に(B-0)/(C-H)強度比を制御することで、狙った抵抗値の安定した被膜が 得られることを確認した。

CVD 装置内の反応ガスを様々な角度からその場分析出来る装置環境が得られたことで、実際の導電性 ダイヤモンド電極成膜での管理指標を提示出来た。また、フィードバック制御による成膜安定化が可能 となった。今後、引き続き反応場の解析を進め、得られた知見を事業ベースのダイヤモンド成膜の高度 化に活用出来る。

2-2.気相合成反応場の最適化による高成膜レートの達成【サブテーマ2】

2-2-1 新型装置条件が成膜に及ぼす影響の検証

1) プロセス条件の最適化

熱フィラメント CVD 法でダイヤモンド膜の性質を決定づけるパラメータは、主にメタン流量、水素流 **量、メタン/水素混合比、プロセス圧力、フィラメントの温度(電力)、基板の温度、フィラメントと** 基板との距離(以下「FS 距離」とする)となる。研究開発用プラットホームで成膜したダイヤモンド膜 をラマン分光分析、顕微鏡で分析しながら、高成膜レートとなるプロセス条件を探索した。

ラマン分光分析法はダイヤモンド膜を評価する上で最も有効な手段であることが知られており良質な ダイヤモンド膜では1332cm⁻¹付近にシャープなピークが出現し、非ダイヤモンド成分がある場合は、 1350, 1500, 1650cm⁻¹付近などにブロードなピークが観測されることが分かっている。そこで、1332cm⁻¹付 近にシャープなピークが検出されるようなプロセス条件を検討した。

プロセス条件は、フィラメント加熱電力(温度)、メタン/水素混合比、FS 距離とした。図 2-2-1 に示 すように、フィラメント加熱電力(温度)を上げることにより1500cm⁻¹付近のブロードなピークが小さく なり、非ダイヤモンド成分の減少が確認された。また、図 2-2-2 に示すように、FS 距離を離すことで、 1332cm⁻¹のピークがシャープになることがわかった。また、図 2-2-3 に示すようにメタン/水素混合比 を下げることにより、1500cm⁻¹付近のブロードのピークが小さくなることがわかった。以上の結果か ら、本装置で非ダイヤモンド成分の少ない良質なダイヤモンド膜を生成するには、①フィラメント加熱 電力を 9kW 程度に上げる、②FS 距離を離す、③メタン/水素混合比を 2.4%程度まで下げることが重要で あることがわかった。







図 2-2-2. FS 間距離の影響検討

図 2-2-3. 混合比の影響検討

2) プロセス流量の影響

上記で良質なダイヤモンド膜を成膜するには、FS 距離を離し、メタン/水素混合比を下げる方が良い ことがわかった。しかしながら、FS 距離を離し、メタン/水素混合比を下げることは成膜レートが低下 し、生産性が低下する結果となる。そこで、成膜レート向上を目的として、プロセス流量の影響を検討 した。メタン/水素混合比を 2.44%のままメタンおよび水素の流量を増加させた。結果、メタン 3sccm・ 水素 120sccm の時の膜厚が約 2.5 μm(8 時間成膜時)だったのに対し、メタン 6sccm・水素 240sccm の時 の膜厚は、5.6~5.9 μm(8 時間成膜時)に増加することが分かり、目標の成膜レートである 0.7 μm/hr を 達成した。このプロセス条件を通常条件とし、以下で記載しているテストを行った。

3) ホウ素ソース流量の影響

ダイヤモンド膜特性に及ぼすホウ素ソース流量の影響を確認した。ホウ素ソース流量以外のプロセス 条件は通常条件と同じとし、ホウ素ソース流量を0~0.05sccmの範囲で振った。その時の四端子法で測 定した抵抗率の変化と二端子法で測定した抵抗変化を図 2-2-4 に示す。ホウ素ソース流量に増加に従 い、抵抗率が低下することが確認できた。また、ホウ素ソース流量0.05sccm時のダイヤモンド電極の 0.1M 硫酸中の CV 測定を行った結果を図 2-2-5 に示す。文献などに記載されている通り電位窓は 2V 程度 あり、広いことがわかった。

また、ホウ素ソース流量が 0sccm の時と 0.05sccm の時のラマン分光分析結果を図 2-2-6 に示す。ホウ 素ソースを添加することで 1332cm⁻¹のピークが減少し、500cm⁻¹及び 1200cm⁻¹付近に出現するホウ素由来 のピークを確認することができた





図 2-2-4. 抵抗率に及ぼすホウ素ソース流量の影響

図 2-2-5. 0.1M 硫酸中での CV 測定結果



図 2-2-6. ラマン分光分析結果

4) 基板バイアスの影響

ダイヤモンド膜は、成膜時間(膜厚)の増加と共に結晶粒径が大きくなることがわかっている。しか し、電気分解に使用する導電性ダイヤモンド膜は結晶粒界等の欠陥から溶液が基板に浸透し、膜剥離等 の問題を起こすことが報告されている。そこで、成膜工程の途中で基板にプラスバイアス電圧を印加 し、結晶粒が微細なナノ粒子層を形成させることで、ダイヤモンド膜の積層化が可能か試みた。

バイアス電圧を印加前後の顕微鏡写真を図 2-2-7 に示す。写真は左側が 20 時間通常条件で成膜した直後の写真であり、右側は通常条件成膜後に更に+50V(約 4.0~4.5A)のバイアスを 7 時間印加した直後の写真である。結果、成膜前後で結晶粒径の変化はほとんど見られなかった。

これは今回準備したバイアス電源の電流値の上限が 5A であり、それでは電流値が足りなかった可能性がある。



図2-2-7. バイアス電圧印加前後の組織(顕微鏡写真)

5) プロセス条件によるダイヤモンド粒径の微細化

そこで、成膜工程の途中でプロセス条件を変更することにより、結晶粒の微細化が可能か試みた。結果を図 2-2-8 に示す。左側は 20 時間通常条件で成膜した直後の写真であり、右側は通常条件で 20 時間 通常条件で成膜した後、水素流量を減らしメタン/水素混合比を 3.8%まで高めて 3 時間成膜した時の写 真である。写真を見てわかるように大きな結晶粒の粒界に沿って結晶粒の小さい 2 次核が多数発生して いることがわかった。



図 2-2-8. 微細化条件の効果(顕微鏡写真)

従って、成膜工程の途中でプロセス条件を変えることにより、バイアス電圧印加で期待していた微細 化したダイヤモンド膜を形成することができ、積層化が可能となることがわかった。

この積層化が膜剥離を抑制し、耐久性向上に寄与するかどうかは現時点で検証できておらず、今後の課題である。

2-2-2 基板条件の最適化

1) スピンドライヤーの製作による基板の清浄化

基板の前処理後の洗浄が不十分な場合、前処理に使用したメディアが残留したまま成膜したり、フィンガースタンプの様なシミが発生し、外観不良となることがある。外観不良例の写真を図 2-2-9 に示す。



図 2-2-9. 外観不良例

そこで、基板の精密洗浄を行うためにスピンドライヤーの設計・製作を行った。図 2-2-10 にスピンド ライヤーの外観を示す。本スピンドライヤーは φ 150mm の基板を回転させながら超純水で洗浄し、その 後ドライエアーで乾燥することができる様になっている。これを使用することにより、外観不良は見ら れなくなり、スピンドライヤーの効果が確認できた。



図 2-2-10. スピンドライヤー

2) 金属基板へ対応した前処理条件の検討

ダイヤモンド膜の成膜に用いられる基板は、密着性の良さや入手のし易さ、各種溶液などの安定性な どから、シリコン基板が採用されることが多い。しかしながら、シリコン基板は加工が難しく、比較的 高価であることからその他の金属基板への成膜を望まれるユーザーも多い。そこで、チタン、ニオブ基 板上へのダイヤモンド膜の成膜条件の最適化を、特に前処理の条件(メディアの粒径、種類)を変えて行 った。

結果、チタン、ニオブ共に密着性の良い表面粗さの最適範囲があることがわかった。今回の結果では、チタンは表面粗さ Ra が約2µm 前後が最も密着性が良く、ニオブは表面粗さ Ra が4~5µm 程度が最も密着性が良いことがわかった。

チタン基板上、ニオブ基板上へダイヤモンド膜を成膜した時の顕微鏡写真を図 2-2-11、図 2-2-12 に示す。

ニオブ基板上のダイヤモンド膜は前処理時の基板表面が粗いためか、ダイヤモンド粒径が不揃いとなっている。しかし、ラマン分光分析結果では、シリコン基板で得られた結果と同等の分析結果が得られており、良好なダイヤモンド膜が形成できたと考えている。



図 2-2-11. チタン基板上のダイヤ膜



図 2-2-12. ニオブ基板上のダイヤ膜

2-3. 電気分解用途としての品質評価方法の確立と製造条件への反映【サブテーマ3】

2-3-1. 電気化学測定による被膜構造評価方法の確立

サブテーマ3では、サブテーマ1により開発された熱フィラメント CVD 措置で作製した導電性ダイヤ モンドについて品質評価手法を確立するとともに、評価結果を製造条件に反映し、被膜品質の安定化に 取り組んだ。

まず、電気化学測定により電極内の導電性分布を評価するための環境整備として、走査型電気化学顕 微鏡(SECM)システム(図 2-3-1)を導入した。



図 2-3-1. 走査型電気化学顕微鏡 (SECM) システム



図 2-3-2. 評価セル

SECM と評価セル (図 2–3–2) を用い、 セルの開口部に電解質溶液を満たし、探 針となるマイクロ白金電極をサンプルと なる導電性ダイヤモンドに限りなく近づ け縦横それぞれ 1 mmの範囲を XY 方向に $100 \mu m$ 間隔でスキャンし、プローブに流 れる電流量を測定するという手法によ り、直接電極性能の評価を行った。な お、1mm 四方の測定点を開口部全体に分 布させ、さらに開口部を回転させること で、電極全体の性能を確認することが可 能となる (図 2–3–3)。



得られた電流値を1mA以上は赤色、0mAを青色とするカラースケールで表現し、電極性能を電流がよく流れる(導電性が高い)部分(赤)と電流の流れない(導電性が低い)部分(青)のマトリクスとして視覚的に表した結果を図2-3-4に示す。この結果、導電性ダイヤモンドでは特異的に電流が流れる部分と全く電流が流れない部分が存在していることがわかった。



図 2-3-4. 評価セルにセットした導電性ダイヤモンドの測定点と測定結果

ダイヤモンド電極では、結晶構造や凹凸等形状により電子授受の起こりやすさが異なると言われていることから、電気化学測定においてもそれを反映した結果が得られたものと考えられる。 この手法の有効性を確かめるため、ホウ素ソース流量と導電性の分布状況の相関を確認した結果を図

2-3-5 に示す。



図 2-3-5. ホウ素ソース流量の異なる試作ダイヤモンドの電気化学測定結果

この結果から、ホウ素ソース流量の増加に伴 い、電流の流れるサイト(=電気化学反応が起こ る部分)の数が増加することを直接確認できるこ とがわかった。

同一の試作電極をラマン分光分析装置により評価した結果を図 2-3-6 に示す。ダイヤモンド由来のピーク(sp³)が減少しているところから、ホウ素が取り込まれ結晶構造に変化が生じていることが確認できるが、SECMによれば、ホウ素添加量の増加が、導電性の高い部分の増加に直結することを確認できたことから、本電気化学測定手法が、導電性ダイヤモンドの微量ホウ素の存在を間接的に評価できる手法であることが示された。



図 2-3-6. ホウ素添加量の異なる試作ダイヤモンド のラマン分光分析結果

2-3-2. 導電性分布測定結果を反映した被膜品質安定化

1) 四端子法を用いた被膜品質の安定化

被膜品質の安定化を図り品質変動を従来比1/3に抑制するため、成膜条件の最適化に取り組んだ。 サブテーマ1・2によりガス供給の安定化やガス組成の最適化が図られ安定した成膜が可能となった が、品質変動の一層の抑制には、反応室内における成膜条件のわずかな不均質が与える影響も排除する 必要がある。そこで、その影響を排除する手法として、成膜過程において導電性ダイヤモンドを形成す る基板を定期的に回転させる工程を追加することによりどのような効果が得られるか検証を行った。

また、被膜品質の安定化のためには、シャワーヘッドのようなススや成膜物質が溜まる構造物はでき るだけフィラメントで加熱されない位置に配置する必要がある。そこで、フィラメントで加熱されない 真空装置の下側にガスの導入口を設置し、基板を回転することで抵抗率分布の均一・安定化を試みた。

 ϕ 150mm 基板上の抵抗率分布を四端子法で測定した時の結果を図 2-3-7 に示す。基板回転なしの場合 抵抗率分布は 1.3×10⁻²~3.3×10⁻³ Ω ・cm と±60%と大きかったが、基板を回転させることで 3.7×10⁻³~ 5.4×10⁻³ Ω ・cm と±15%程度とバラツキを 1/3 以下と大きく低下することができた。また、基板回転時 の 5 ヶ月間のバッチ間の再現性も取れており、被膜品質の安定化が実現できていることがわかった。



図 2-3-7. φ150mm 基板上の抵抗率分布測定結果

2) 走査型電気化学顕微鏡 (SECM) システムによる検証

電極全体の導電性についての傾向を把握する必要があることから、四端子法による測定に加え、微視的(ミクロンオーダー)な導電性の分布状況の評価が可能な SECM による評価を行い、これら2つの手法を組み合わせて導電性を評価した(図 2-3-8)。

四端子法による測定の結果、基板を回転させない場合、抵抗率が±60%の範囲でばらつくのに対し、 基板を回転させることにより±15%以内に抑制でき、ばらつきが 1/3 以下に低減されることが確認できた。

また、SECMにより微視的な導電性分布状況について確認を行ったが、一定量のホウ素が添加されているため、回転の有無にかかわらず、いずれも場合も導電性の高い部分が一定量存在しているが、回転無しの場合には 電流の流れない領域がスポット的に存在しており、回転させることにより導電性をより 網羅的に付与できたものと考えられる。



図 2-3-8. 基板回転の有無による導電性分布の比較

また、今回新たに導入したLL機構が製品品質に与える影響について確認を行ったが(図 2-3-9)、LL 機構の有無にかかわらず全体的に導電性が付与されており、導電性分布状況をより詳細に確認(1mm 四 方の測定点をXY 方向に 10 µm 間隔でスキャンし電流測定を実施)した結果についても、LL機構の有無 による明確な差が認められなかったことから、LL機構が適切な成膜を阻害しないことがわかった。



2-4. マーケティング調査への対応【サブテーマ4】

1) エンドユーザー評価結果

研究開発用プラットホームで試作した導電性ダイヤモンド電極を、アドバイザー企業でもある KOA(株)の実際のプラント設備で使用してもらい評価を行った。電気分解開始後、約5ヶ月を経過した時点においても著しい剥離や損耗は見られず、良好な結果であるとの評価を得ている。

その他アドバイザー企業である栗田工業(㈱、ミクロエース(㈱にも試作サンプルを提出し評価を受けて いるところだが、耐久性評価には一定期間継続して使用する必要があることから、現時点では評価継続 中である。

2) 特許出願

ホウ素ドープされたダイヤモンド電極の製造方法、製造装置を中心に特許調査を実施し、457件の対象特許が確認できた。内容を精査し、7つに分類した結果を表 2-4-1 に示す。

	分類内容	件数
1	ホウ素をドープしたダイヤモンド膜	42
2	ダイヤモンドの素子・構造	63
3	層・膜の組成・構造	98
4	製造方法·製造装置	48
5	ダイヤモンド電極の用途	71
6	ラマン分光関連	13
7	その他	122

表 2-4-1. 特許調查分類結果

装置関連の特許も多数見られたが、本事業で開発した LL 機構を含み、基板を垂直にし、且つ回転させて成膜する方式は、同等のものが見られたかったため、特願 2020-57142「熱フィラメント CVD 装置」として特許出願を行った。

第3章 全体総括

3-1. 研究開発の成果

品質の安定化

ガス導入口をフィラメントの加熱されない位置へ配置し、基板を回転させて成膜することで導 電性ダイヤモンド膜の抵抗率のバラツキを1/3以下とした。また、5ヶ月間もの間安定した成膜が 可能であった。

- ② 生産性の向上 成膜レートを従来の0.5µm/hrから0.7µm/hrへ向上させたこと、LL機構を設けることで、真空を保持、及びフィラメントを加熱したまま基板を交換できるようになったため、従来装置よりも生産性が67%向上した(当社比)。
- ③ 歩留まりの向上 基板を垂直に配置することで、パーティクルや基板ステージから剥離したダイヤモンド膜が基板に載りにくくなったため、歩留まりが従来装置の70%から新型装置では90%に向上した。
- ④ チタン、ニオブ、グラファイト等の各種金属基板への成膜 前処理条件の最適化や、質量分析装置によるメタン流量のフィードバック制御を行うことで、 チタン、ニオブ、グラファイトへの成膜が可能となった。
- ⑤ 検査方法の確立 走査型電気化学顕微鏡(SECM)システムを使用し、導電性ダイヤモンド膜の電気化学特性の直接 評価手法を確立した。
- 6)特許出願

本事業で開発を行った成果の特許出願を行った。 特願 2020-57142 発明の名称:熱フィラメント CVD 装置 発明者:高橋善則、尾形聡 出願日:2020 年3月27日

3-2. 成果に係る事業化展開

導電性ダイヤモンド電極は、廃水処理、水の浄化、オゾン水生成、電気分解・合成、センサー等多岐 にわたり利用することができる。

特に昨今のコロナウィルスの影響もあり、殺菌効果のあるオゾン水生成用途の引合いも多い。

しかしながら、現在導電性ダイヤモンド電極単品で購入していただけるお客様は、その導電性ダイヤ モンド電極を用いた電解セルユニットを設計・製作できるユーザーのみとなっている。また、展示会に 出展したところ、導電性ダイヤモンド電極単品ではなく、電解セルユニットとして販売して欲しいとの 要望が多数あった。

そこで、導電性ダイヤモンド電極単体だけでなく、導電性ダイヤモンド電極を使用した電気分解用電解 セルユニットの開発を行い、その電解セル

販売まで行う計画にしている。

また、本事業のアドバイザーでもある松 尾産業(株)と業務提携を行い、2019年11月に 新工場(約685m²)を借り、量産体制構築に向 けた準備を開始した(図3-1)。この工場で は、新型装置が10台設置できるスペースを 確保しており、ユーザーのニーズの増加に 伴い、装置を随時導入する計画としてい る。



図 3-1. 新工場