研究論文

ボロンドープした CVD ダイヤモンド膜の機械的特性評価

竹内 貞雄^{a,*}, 村石 貴志^b^a 日本工業大学 機械工学科 (〒 345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1)^b 日本工業大学 大学院工学研究科 (〒 345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1)

Mechanical Properties of Boron-Doped CVD Diamond Films

Sadao TAKEUCHI^{a,*} and Takashi MURAISHI^b^a Department of Mechanical Engineering, Nippon Institute of Technology (4-1, Gakuendai, Miyashiro-machi, Minamisaitama-gun, Saitama 345-8501)^b Graduate School of Engineering, Nippon Institute of Technology (4-1, Gakuendai, Miyashiro-machi, Minamisaitama-gun, Saitama 345-8501)

For this study, single-crystal and polycrystalline diamond films with different boron contents were synthesized in a hot-filament chemical vapor deposition (CVD) apparatus to evaluate the mechanical properties of these films. Boron was added to the diamond by introducing B (CH_3)₃:trimethyl boron diluted to 1000 ppm with hydrogen into the diamond-synthesis atmosphere. The synthesized diamond film's crystallinity was evaluated using Raman spectroscopy. The Hertz fracture strength was measured using a diamond-ball indenter. Furthermore, the wear resistance of the film was evaluated using a wear testing machine.

The results indicate that the crystallinity of the single-crystal diamond film increased concomitantly with increasing boron content. Furthermore, the Hertz fracture strength increased by 20 % with the addition of boron. Results clarified that the wear volume of polycrystalline diamond film decreased to approximately one-third its usual value by the addition of boron. These results show that the mechanical properties of boron-doped diamond films can be improved considerably by adding an appropriate amount of boron.

Keywords : Diamond Film, Boron Doping, Mechanical Property, Wear Resistance

1. 緒 言

ダイヤモンドは全物質中で最高の硬度を有しており、古くから工具として利用されてきた。特に超精密切削用の単結晶ダイヤモンドバイト¹⁾は、最も鋭利な切れ刃が要求され、ダイヤモンド以外の素材で代替することが不可能である。このため、天然や高温高压合成による単結晶ダイヤモンドをシャंकにろう付けした切削バイトが用いられている。しかし、天然品は、不純物である窒素の含有量や偏析の程度が異なるために耐欠損性にばらつきがあり、高濃度の窒素を含む高温高压合成品は耐摩耗性が劣るという問題がある²⁾。一方、ダイヤモンドにおいて窒素と同様に置換型として含有可能なボロンの効果に関して、P型半導体特性を示すことが知られており³⁾、半導体としての特性評価は広く行われている^{4),5)}。しかしながら、ボロン添加がダイヤモンド膜の機械的特性に及ぼす影響、すなわち、ボロン添加量と破壊強度、耐摩耗性の関係については不明である。

そこで本研究では、熱フィラメント CVD 装置により、ボロン添加量の異なる単結晶ダイヤモンドと多結晶ダイヤモンド膜を合成して各種の機械的特性評価を行い、ボロン添加がダイヤモンド膜の機械的特性に及ぼす影響について検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 ボロンドープダイヤモンド膜の合成方法

ダイヤモンドの合成には図 1 に示す CH_4 :メタンを原料とする熱フィラメント CVD 装置を用いた。ダイヤモンド中へのボロン添加は、水素で 1000 ppm に希釈した B (CH_3)₃:トリメチルボロンを合成室中に供給することで行った。今回の合成では、水素流量 (150 cc/min)、メタン流量 (1.5 cc/min) を一定としてボロン供給量を変化させてダイヤモンド膜の合成

Fig. 1 Schematic view of the hot filament chemical vapor deposition system.

* E-mail : take@nit.ac.jp

を行った。ボロン供給量(以下B/Cと称する)は供給する炭素量に対して0～12000 ppmの範囲とした。なお、合成圧力は50 Torr、基板温度は900℃である。

機械的特性評価に供するダイヤモンドには、合成基板を選択することで単結晶ダイヤモンド膜と多結晶ダイヤモンド膜を合成したものをを用いた。高温高压法で合成したIb型(2.0×2.0×0.5t mm:[100]面)基板を用いて、ホモエピタキシャル成長による単結晶ダイヤモンド膜を合成した。この場合特別な基板前処理は行っていない。多結晶ダイヤモンド膜の合成にはSiウェハー基板(20×20×0.5t mm:[100]面)を用い、ダイヤモンドペーストによる傷付け処理を施した。

2.2 結晶性とボロン含有量の評価

合成したダイヤモンドの結晶性の評価とボロン含有の有無をラマン分光分析により行った。同測定では波長532 nmのグリーンレーザ光を用い、測定波数範囲1800～200 cm⁻¹、ステップ1 cm⁻¹で行った。このほか四端子法(van der pauw法)による電気抵抗率の測定を行い、ボロン供給量とダイヤモンド膜中に取り込まれるボロン量の関係について定性的な評価も行った。

ダイヤモンド中に取り込まれたボロンの存在形態の確認には、カソードルミネッセンス分光分析⁶⁾を用いた。加速電圧20 kV、試料電流20 nA、測定温度は、80 Kである。

2.3 強度特性の評価

ダイヤモンドは典型的な脆性材料であるとともに、合成可能な試料サイズの制約から、適用可能な強度試験法は限定されている。今回の評価では、ホモエピタキシャル成長した単結晶ダイヤモンド膜についてヘルツ破壊強度を求め、多結晶膜については自立厚膜を用いて抵折力を評価した。

ヘルツ破壊強度はダイヤモンドの球圧子を試料平面に押し付けていき、接触円近傍にリングクラックが発生するときの荷重をアコースティックエミッションセンサー(AE)により検出し、ヘルツの弾性接触論にもとづく式(1)、式(2)から、ヘルツ破壊応力(σ_m)を求めた。用いた球圧子の先端半径は100 μ mであり、荷重速度は100 N/minとした。

$$a = [3/4PR \{ (1-\nu_i^2)/E_i + (1-\nu_s^2)/E_s \}] \dots\dots\dots (1)$$

$$\sigma_m = 3/2 \{ P/(\pi a^2) \} \dots\dots\dots (2)$$

σ_m :最大接触応力, a :接触円半径, P :荷重, R :圧子半径, E :ヤング率, ν :ポアソン比, (添字i:圧子, 添字s:試料)

多結晶ダイヤモンド膜の抵折力の測定は自作の3点曲げ試験機を用いて行った。厚さ(t) 0.4 mm程度の自立膜からYAGレーザにより幅(w) 3.5 mmの板を切出し、曲げスパン(L) 9 mm、荷重速度は0.5 mm/minとし、曲げ変形時の引張り側がシリコン基板の表面を転写した平滑面となるように設置した。得られた破断荷重(P)より以下の(3)式を用いて抵折力(σ_b)を算出した。

$$\sigma_b = 3 PL / 2 w t^2 \dots\dots\dots (3)$$

2.4 耐摩耗性の評価

ボロン含有量の異なるダイヤモンド膜の摩耗量は市販の切断用ダイヤモンドカッターを改造した摩耗試験機⁷⁾を用いた。ホイールには ϕ 100 mm、厚さ0.7 mmの#1000メタルボンド

ダイヤモンドホイールを使用した。ホイールの周速は37.5 m/s、押付力は3 N、押付時間は120 sとし、この間ホイールの目詰まりを防止するために、30 sごとにドレッシングを行った。なお、摩耗時の温度上昇を防止するために水溶性の冷却液を用いた。得られたダイヤモンド膜の摩耗痕の幅(b)と長さ(l)を工具顕微鏡で測定しダイヤモンド膜の摩耗量(除去体積)を算出した。また、比較のために焼結ダイヤモンド(平均粒径:12 μ m, Co:12 vol%)も用意した。

2.5 残留応力の評価

多結晶ダイヤモンド膜に残留する応力の測定⁷⁾はX線応力測定専用装置(Rigaku MSF-2M)を用いた。並傾法によりX線照射範囲を2×3 mmとして、ダイヤモンド結晶の配向(柱状成長)の影響を低減するために試料を回転させながら残留応力の測定を行った。なお、X線応力定数を決定するためのヤング率(E)、ポアソン比(ν)は多結晶ダイヤモンドの膜の実測値⁸⁾であるE = 1050 GPa, ν = 0.2を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 ボロン添加にともなう結晶性の評価

まずはじめに、合成雰囲気中へのボロン添加量(B/C)をゼロから12000 ppmの間で変化させて合成した多結晶ダイヤモンド膜のSEM観察結果を図2に示す。いずれのダイヤモンド膜も膜厚は50～60 μ mであり、合成速度は0.53～0.65

Fig. 2 SEM micrographs of various polycrystalline diamond films.

$\mu\text{m/h}$ の範囲を示し合成速度に違いは認められなかった。モルフォロジーについてもタイル状の(100)面は認められずダイヤモンド結晶特有の(111)面が支配的な自形面が観察された。すなわち、ボロン添加量を変化させても合成されるダイヤモンドの合成速度とモルフォロジーに際だった違いは認められない。

図3にこれらの膜のラマン分光分析結果を示す。ボロン添加量の増大にともないダイヤモンドピーク(1332 cm^{-1})の強度が低下し、(f) B/C 8000 ppmでは、無添加で合成した(a) B/C 0 ppmの1/5程度を示し、最もボロン添加量の多い(g) B/C 12000 ppmでは、鋭いダイヤモンドピークは認められない。このため、スペクトルを比較できるように最大強度が1となるように基準化して表記してある。

ボロンドープCVDダイヤモンド中のボロン量(SIMSによる測定)と、ラマンスペクトルの関係については、Ushizawaらが詳しく報告⁹⁾している。具体的には、膜中のボロン量の増大にともないそれまで観察されなかった 1332 cm^{-1} のダイヤモンドピークの両側のバックグラウンドの段差(カウント数)が明瞭に認められる段階[図3(c), (d)に該当]で、ボロン量は $5 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 程度、ダイヤモンドピークが消失する場合[図3(g)に該当]で $2.3 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ 程度のボロンを含むことが報告されている。また、ダイヤモンドピークの強度低下にともない(e), (f), (g)には 500 cm^{-1} 付近のブロードなピークが認められる。これはボロンのヘビードープに起因するピーク⁹⁾である。これらのことより、今回の合成においてボロンの添加量(B/C)が2000～3000 ppmの場合で $5 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 程度、12000 ppmの添加で $2.3 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ 程度のボロンがダイヤモンド膜中に含有されていることがわかる。

Fig. 3 Raman spectra of the various polycrystalline diamond films.

通常のダイヤモンド合成において(e), (f), (g)に示すようなダイヤモンドのピーク強度の大幅な低下や消失が認められた場合、モルフォロジーは自形面からボールライク状に変化するとともに、 1550 cm^{-1} 付近に非晶質成分(アモルファスカーボン)に起因するブロードなピークの強度が増大する。これに対してボロン添加して得られたダイヤモンド膜においては、添加量の増大にともないダイヤモンドのピーク強度は低下するものの、非晶質成分の生成は認められずダイヤモンドピークが認められないような場合でも明瞭な自形面が得られることがわかる。

図4に単結晶ダイヤモンド基板(100)面にホモエピタキシャル成長させた場合のラマン分光分析結果を示す。なお、単結晶基板は先に示した多結晶膜の合成時のSi基板上に設置しておりB/Cが同一であれば同一ロットでの合成を意味している。(a) B/C 0 ppmの半価幅は、Ib型基板よりも大きな値を示した。また、最もボロン添加量の多いB/C 12000 ppmの場合も多結晶膜ではダイヤモンドピークが消失しているのに対して、(c)単結晶膜ではダイヤモンドピークが明瞭に認められる。先に示した、ラマンスペクトルにおけるダイヤモンドピークとボロン含有量の関係から単結晶(100)ダイヤモンド膜にボロンは含有しづらいことがわかる。Ushizawaらによれば同じボロン添加量で合成した(100)面に対して(111)面へのボロン含有量は、SIMSの分析では8～10倍程度と報告されている⁹⁾。多結晶膜にボロンが多く含有した原因は、モルフォロジーの観察結果より(111)面が支配的な膜だったことが原因と考えられる。

ボロン添加量と合成されるダイヤモンドの結晶性(半価幅)に着目すると、(b) B/C 8000 ppmで合成した場合に 5.07 cm^{-1} と最も低い値を示し、(c) B/C 12000 ppmでは 8.33 cm^{-1} と増大した。すなわち、適度なボロンのドーピングにより合成されるダイヤモンドの結晶性は向上することがわかる。

3. 2 ボロン添加量とヘルツ破壊強度の関係

図5にボロン添加量を変えて合成した単結晶ダイヤモンド

Fig. 4 Raman spectra of the various single crystal diamond films.

膜のヘルツ破壊強度の測定結果を示す。図中には代表的な圧痕(ヘルツクラック)の観察結果を示してある。球圧子を用いたにもかかわらず圧痕は4角形を示した。球圧子によるダイヤモンドの圧壊は(100)面では4角形の圧痕が形成¹⁰⁾されることが知られており、圧痕形状からホモエピタキシャル成長したダイヤモンド膜であることがわかる。なお、膜厚は120～150 μm の範囲で、圧痕の直径(60 μm 程度)に対して十分な膜厚が得られている。

合成方法が確立している高温高压Ib型ダイヤモンドを基準に比較すると、熱フィラメント法で合成した単結晶ダイヤモンド膜はボロンを8000 ppm添加することでヘルツ破壊強度が20%程度向上していることがわかる。また、さらに高濃度(12000 ppm)のボロンを添加すると強度の低下が認められた。すなわち、ボロン添加の効果は結晶性を向上できる範囲(半価幅が小さくなる)であれば破壊強度の向上に寄与していることがわかる。

3.3 ボロン添加量と電気電導度の関係

図6にボロン添加量を変えて合成した多結晶ダイヤモンド膜について四端子法により電気抵抗率を測定した結果を示す。

Fig. 5 Relationship between Boron concentration and the Hertzian fracture strength.

Fig. 6 Relationship between Boron concentration and electric resistivity.

B/C 1000 ppmの試料については抵抗が大きく測定レンジをオーバーしたため $0.55 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と表記してある。ボロン添加量が2000 ppm (ボロン濃度: $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)以上の場合、添加量の増大にともないダイヤモンド膜の電気抵抗率は減少する傾向を示し、B/C 12000 ppm (ボロン濃度: $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度)では $4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ まで低下した。

3.4 ボロン添加量と機械的特性の関係

図7には、両ダイヤモンド膜について摩耗痕中央部のラマンスペクトル測定結果を示す。ボロン添加の有無にかかわらず摩耗痕中央部のスペクトルには 1550 cm^{-1} 付近のアモルファスカーボンの存在を示すブロードなピークは認められず、摩耗試験前のスペクトルと比較しても変化は認められない。すなわち、摩耗部の温度上昇によるダイヤモンドのグラファイト化は認められず、今回のダイヤモンド膜の摩耗は主にアプレッシブな摩耗であることを示している。

図8にボロン添加量の異なるダイヤモンド膜の摩耗量の測定結果を示す。同図中には代表的な摩耗痕の観察結果とともに比較のための焼結ダイヤモンドのデータも示してある。ボ

Fig. 7 Raman spectra of diamond surfaces as deposited and worn.

Fig. 8 Relationship between Boron concentration and wear volume.

ロンを添加することでダイヤモンド膜の耐摩耗性が大きく向上することが認められる。合成雰囲気中のボロン添加量(B/C)が3000 ppm までは、添加量の増加にしたがい耐摩耗性が向上し、8000 ppm 以上の添加量では摩耗量は漸増するものの無添加の場合に比べて摩耗量は50%程度を示している。最も少ない摩耗体積を示した試料(B/C 3000 ppm)の摩耗量は無添加ダイヤモンド膜の1/3、焼結ダイヤモンドの1/2程度を示した。

多結晶ダイヤモンド膜の耐摩耗性は膜中の残留応力により大きく変動することが知られている。具体的には高い圧縮応力の存在は微少チップングを低減し耐摩耗性が向上する¹¹⁾。そこで、摩耗試験を行った多結晶膜について膜中の残留応力の測定を行った。測定結果を図9に示す。合成時のボロン添加濃度とダイヤモンド膜中の残留応力に相関関係は認められない。むしろ、無添加のダイヤモンド膜に-800 MPa程度の圧縮残留応力が認められたのに対して、ボロンを添加して合成したダイヤモンド膜は添加量にかかわらず-200~-500 MPa程度の低い圧縮残留応力を示した。すなわち、ダイヤモンド膜の耐摩耗性の向上の理由は圧縮残留応力によるものではなくダイヤモンドの破壊強度が向上したためと考えられる。

このことを検証するために、最も優れた耐摩耗特性を示したボロン添加量 B/C 3000 ppm の条件で合成した厚さ400 μm 程度の自立ダイヤモンドについて3点曲げ試験による抵折力

Fig. 9 Relationship between Boron concentration and residual stress.

Fig. 10 CL spectrum of Boron-doped polycrystalline diamond film recorded at 80 K : B/C = 3000 ppm.

の測定を行った。比較材であるボロン添加無しの抵折力が1.0~1.1 GPaを示したのに対してボロンドープしたダイヤモンド膜の値は、1.2~1.5 GPaの範囲を示し、20~40%も向上することが明らかとなった。

同膜においてボロンの存在形態を確認するためにCL(カソードルミネッセンス)スペクトルの測定を行った。図10にその結果を示す。波長239 nmにボロンの束縛励起子¹²⁾に起因する発光が認められ、ボロンがダイヤモンド格子中に置換型でドーピングされていることがわかる。

すなわち、合成雰囲気中にボロンを3000 ppm程度添加することで $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度のボロンがダイヤモンド格子中に置換型で存在するダイヤモンド膜は無添加のそれに比べて摩耗量は1/3程度に減少し、抵折力も20~40%程度向上していることが明らかとなった。

4. 結 言

熱フィラメントCVD法において、合成雰囲気中にボロンを添加してボロンドープダイヤモンドを合成し、機械的特性の評価を行い以下の結果を得た。

- 1) 単結晶ダイヤモンド膜におけるボロン添加では結晶性を向上させる範囲内ではヘルツ破壊強度を約20%向上できることを明らかにした。
- 2) 多結晶ダイヤモンド膜において、合成雰囲気中にボロンを1000~12000 ppm添加することで耐摩耗性を向上させることができる。特にボロンを約3000 ppm添加して、 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度をダイヤモンド格子中に含有させることで摩耗量を無添加ダイヤモンド膜の1/3、焼結ダイヤモンドの1/2程度に低減できること、ならびに抵折力を20~40%程度向上できることを明らかにした。

謝 辞

本研究の一部は科学研究費補助金(19560122)の助成を受けて行われた。

(Received August 17, 2009 ; Accepted December 28, 2009)

文 献

- 1) N. Ikawa, S. Shimada ; *Kikaigakkaishi*, **87**, 1126 (1984).
- 2) S. Takeuchi ; *Kikaitokougou*, **47**, (7), 14 (2003).
- 3) A. T. Collins ; *Phil. Trans. R. Soc. London Ser.*, **A342**, 233 (1993).
- 4) H. Shiomi, Y. Nishibayashi, N. Fujimori ; *J. J. Appl. Phys.*, **30**, 1363 (1991).
- 5) D. M. Malta, J. A. von Windheim, B. A. Fox ; *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2926 (1993).
- 6) S. Takeuchi, M. Murakawa ; *Thin Solid Films*, **377-378**, 290 (2000).
- 7) S. Takeuchi, S. Oda, M. Murakawa ; *Hyomen Gijutsu*, **52**, 866 (2001).
- 8) C. A. Klein, G. F. Cardinale ; *Diamond Relat. Mater.*, **2**, 918 (1993).
- 9) K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Ando, I. Sakaguchi, M. N-Gamo, Y. Sato, H. Kanda ; *Diamond Relat. Mater.*, **7**, 1719 (1998).
- 10) D. A. Nelson, Jr., A. Ruiff ; *J. Appl. Phys.*, **50**, (4), 2763 (1979).
- 11) S. Takeuchi, M. Murakawa ; *Hyomen Gijutsu*, **50**, 341 (1999).
- 12) H. Kawarada, Y. Yokota, A. Hiraki ; *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1889 (1990).