研究論文

共焦点ラマン分光法を用いた c-BN 含有単結晶ダイヤモンド粒子の結晶性分析と TEM-EELS 分析によるヘテロ界面の検討

大島 龍司^{a,*}, 崔 祥仁^b, 飯塚 完司^{a,c}^a 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)^b 晶日金剛石複合材料有限公司 (〒 065201 中国河北省廊坊三河市燕郊福成 167)^c 日本工業大学 基幹工学部 (〒 345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1)

Characterization of Single Crystal Diamond Containing c-BN Particle by Confocal Raman Spectroscopy and Investigation of Hetero-Interfaces Using TEM-EELS Analysis

Ryuji OSHIMA^{a,*}, Cui Xiang Ren^b and Kanji IIZUKA^{a,c}^a Graduate School of Engineering, Nippon Institute of Technology (4-1, Gakuendai, Miyashiro, Minamisaitama, Saitama 345-8501)^b JingRi Diamond Composite Material Co., Ltd. (No.167, Fucheng Rd, Yonjiao, Sanhe, Hebei, China 065201)^c Faculty of Fundamental Engineering, Nippon Institute of Technology (4-1, Gakuendai, Miyashiro, Minamisaitama, Saitama 345-8501)

Several theories have been proposed to synthesize diamond particles from graphite using a metal solvent (also called a catalyst, flux or dissolver) under high-pressure and high-temperature (HPHT) conditions. Many researchers support the “dissolution-precipitation” theory, by which graphitic carbon dissolves in molten metal and subsequently precipitates in diamond form. An alternative is Hosomi's theory: solid state nucleation occurs to form diamond crystals. This study uses confocal Raman spectroscopy to examine the crystallinity of cubic boron nitride (c-BN) contained in a single-crystal diamond matrix synthesized using HPHT method according to Hosomi's theory. We also observed the heterointerface between c-BN and the diamond matrix using transmission electron microscopy to assess the type of bonding present. Constituent elements and the local chemical bonding state were examined using electron energy loss spectroscopy. Results demonstrated that the c-BN and diamond were not bonded directly, but revealed an approx. 5-nm-thick boron-based compound (or amorphous) layer at the interface. The respective concentrations of boron in diamond and carbon in c-BN were below the detection limits, indicating no effect on the crystallinity of either material under the HPHT conditions.

Keywords : Diamond, Synthesis, c-BN, High-Pressure High-Temperature

1. 緒 言

高温高压下で融剤(触媒, 溶媒, 溶剤ともいう)と黒鉛を用いたダイヤモンド粒子の成長理論は, 現在までに様々な仮説^{1)~6)}が立てられている。融剤を用いた高温高压下での黒鉛からのダイヤモンド合成理論は, 融剤を介して成長するダイヤモンドに, 黒鉛からの炭素が供給されることでダイヤモンド結晶が成長する溶解析出理論¹⁾を多くの研究者が支持している。

一方で, これまで報告された仮説の一つに融剤金属中に分散した黒鉛から混合物の融点以下の温度でダイヤモンド結晶が成長するという報告⁵⁾, 固体核生成が関与するという報告⁶⁾および固体状態からもダイヤモンド結晶が成長するという報告⁷⁾がある。これらの報告は, 固相でのダイヤモンド核生成を示唆した固相反応核生成理論およびダイヤモンド合成理論(細見理論^{5)~11)}である。

そこで筆者らは, 細見理論を踏襲し, 高温高压下においてダイヤモンド粒子合成時に, ダイヤモンドと格子定数および密度が近く, 結晶構造が類似である立方晶窒化ホウ素(Cubic Boron Nitride; c-BN)粒子を原料に固体成長核として添加すると, c-BN 粒子を結晶内に内包した c-BN 含有単結晶ダイヤモンド粒子が合成可能である^{12),13)}という知見を得ている。

一方でホウ素を添加したホウ素添加ダイヤモンドは, 添加したホウ素の影響により, 無添加のダイヤモンドに比して, 耐熱性および耐酸化性に優れるという特徴を有している¹⁴⁾。c-BN 含有単結晶ダイヤモンド粒子も含有した c-BN がダイヤモンドの特性へ影響を及ぼすことが期待される。しかしながら, c-BN 含有単結晶ダイヤモンド粒子は, 詳細に検討されていない。

そこで, 本報告では高温高压法で固体成長核に c-BN 粒子を用いて合成した c-BN 含有単結晶ダイヤモンド粒子について, ラマン分光法を用いダイヤモンドおよび c-BN の結晶性を検討した。また, ヘテロ界面を透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy; TEM)観察し, 結合状態を検討すると共

* E-mail : ryuji.oshima@nifty.com

に、電子エネルギー損失分光分析(Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS)で、局所領域における構成元素と化学結合状態を考察した。

2. 実験方法

c-BN 含有単結晶ダイヤモンド粒子は、融剤と黒鉛に単結晶 c-BN 粒子を添加し、高温高压法で合成した^{12),13)}。出発原料に、黒鉛粉末を用い Fe 系合金溶融金属粉末を加え、市販の c-BN 粒子研磨材を添加した。溶融金属粉末に添加した c-BN 粒子の平均粒子径は、粒子径測定で一般的に用いられているレーザ回折式粒度分布測定機(Malvern Instruments 社製、型式名 Mastersizer 2000)で、平均径(D50 値) 30 μm (株式会社ハイテックス社製、商品名 CBM-A 30-40)である。溶融金属粉末に、Fe 系合金溶融金属粉末(組成比 Fe: 64 重量%, Ni: 28 重量%, Co: 5 重量%, Mn: 3 重量%)を用い、この溶融金属粉末に c-BN 粒子を添加した。それぞれの組成比は c-BN 粒子: Fe 系合金溶融金属粉末=3: 97、黒鉛粉末: c-BN 粒子と溶融金属の混合粉末=11: 9 である。これらの出発原料を粉体混合機で混合し、100 メッシュ以下の混合粉末を作製した。この混合粉末をプレス金型内に投入し加圧成形し、 $\phi 55\text{ mm} \times 43\text{ mm}$ の円柱状原料を作製した。得られた円柱状原料はドロマイト($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)製チューブに詰め、黒鉛ヒーターで覆った。この反応合成物を断熱材としての酸化マグネシウム(MgO)を介した 75 mm^3 のパイロフェライト(Pyrophyllite; $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)製の圧力媒体容器に詰め出発原料(合成カプセル試料)とした。この合成カプセル試料を量産型中国製キュービックアンビル超高压装置に導入し、到達圧力および温度を 6.2 GPa、1350 $^{\circ}\text{C}$ に設定し高温高压処理した。高温高压処理後の合成カプセル試料から円柱状原料を取り出した。硝酸と硫酸を用いた湿式加熱による表面酸化処理¹⁵⁾を施し、合成された粒子を抽出した。得られた粒子を篩い分け法¹⁶⁾でサイズ分けし、#60/80 サイズを取り出した。

取り出した粒子を樹脂で固定し、イオンミリング装置(株式会社日立ハイテックス社製、型式名 IM-4000 Plus)を用いて、Ar ガス流量 0.07 cm^3/min 、印加電圧 1.5 kV の条件で Ar イオンビームエッチングによって断面試料を作製した。作製した断面試料をラマン分光分析した。

ラマン分光分析には、共焦点システムを有する装置(WITec 株式会社製、型式名 alpha 300R)を用いた。共焦点システムは、焦点が合っていない領域からの散乱光を極力排除することが可能である特徴を有している。レーザと試料は、TrueSurface 法を用いることで表面形状の影響を受けることなく共焦点を維持することができる¹³⁾。入射光の励起レーザ波長は、種類 Nd:YAG 532 nm であり、パワー強度は 70 mW である。レーザパワーは、対物レンズ前で実測値をモニタリングした。入射光のレーザをスポット径 $<1\text{ }\mu\text{m}$ で試料に照射した。散乱されたラマン光を、100 倍の対物レンズ(開口数 0.9)で集光した。ラマン散乱光は、フォトニックファイバーのコアをピンホールとし、分光器への導入口スリットを用いることなく、分光器に導入されるため強度低下することなく高効率に分光器に導入可能である。分光器は、焦点長 300 mm グレーティング刻線数 1800 grooves/mm である。深さ方向の理論装置分

解能は、ダイヤモンドを試料とした時、4.44 μm である。このシステム構成でラマン測定することで、散乱光のにじみや歪みの問題が排除される為、理論回折限界および理論装置分解能を超えたイメージング測定が可能^{17),18)}となる。

ラマンスペクトルのマッピング測定は、1333 cm^{-1} のダイヤモンドの光学フォノンスペクトルおよび c-BN の光学フォノンスペクトル¹⁹⁾である 1056 cm^{-1} 横波(Transverse Optical: TO)、1305 cm^{-1} の縦波(Longitudinal Optical: LO)フォノンのうち TO フォノンスペクトル付近とした。縦横 40 μm のエリア 1600 μm^2 を 2 次元マッピング測定した。得られたスペクトルは、ローレンツィアン分布でカーブフィッティングした。カーブフィッティングによって得られたピークカウント値およびラマンシフト値から、ダイヤモンドおよび c-BN のラマンイメージ像を作成した。

粒子表面から 8 μm 程度の深さにあったダイヤモンド結晶内に含有された c-BN 粒子をターゲットとし、ダイヤモンドと c-BN 界面観察用の試料薄片を作製した。この粒子付近を収束イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)で厚さ 100 nm に加工した。

作製した観察用試料薄片において、ダイヤモンドと c-BN のヘテロ界面を c-BN 結晶の $\langle 100 \rangle$ 方向から加速電圧 200 kV で TEM (日本電子社製 JEM-ARM200F)観察し、ダイヤモンド結晶と c-BN 結晶の接合状態を検討した。また同時に EELS 測定し、構成元素および化学結合状態を検討した。

3. 実験結果および考察

図 1 に合成後抽出したダイヤモンド粒子の光学顕微鏡像を示す。三角形の自形結晶面を有する結晶が観察された。粒子直径は、50~400 μm 程であった。いずれのサイズの粒子にも内部に多数のダイヤモンドとは別の粒子を含有している様子を確認した。図 2 に、イオンミリングによってダイヤモンド粒子の断面を作製した試料の光学顕微鏡像およびラマン分光分析測定を実施した箇所を示す。図 2 (a)は、試料の全体像、(b)はラマン分光分析測定で物質同定した点、およびマッピング測定したエリアである。

図 2 (c)および(d)に、それぞれの点からのラマンスペクトルを示す。図 2 (c)は、同図(b)に示した a 点の結晶粒子を構成する点のラマンスペクトルである。1000~2000 cm^{-1} の波数測定領域において 1333 cm^{-1} にダイヤモンドの光学フォノンピークを確認した。同時に、1580 cm^{-1} 付近に黒鉛の sp^2 由来のピークが見られないことも確認した。これらの測定結果は、ダイヤモンド結晶部にダイヤモンド以外の成分が極めて

Fig. 1 Single crystal diamond containing cBN particle synthesized by high-pressure high-temperature method

少ないこと、および合成カプセル試料に用いた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ からのダイヤモンド結晶への影響が極めて小さいことを示している。

図2(d)は、同図(b)に示すb点の結晶内部の粒子からのラマンスペクトルである。 1056 cm^{-1} および 1305 cm^{-1} に鋭いピークを確認した。これらのピークはそれぞれc-BNのTOおよびLOフォノンピークに対応する。この測定結果から、ダイヤモンド結晶内に存在する粒子はc-BNであることが明確になった。

図3(a)に図2(b)に示したエリアの 1333 cm^{-1} のダイヤモンドの光学フォノンピークカウントイメージ像を、同図(b)に 1056 cm^{-1} のc-BNのTOフォノンピークカウントイメージ像を示す。図3(a)および(b)のラマンピークイメージ像は、図2(b)で示した断面光学顕微鏡像のダイヤモンドおよびc-BN粒子断面の露出した外形形状とラマンピークカウント

イメージ像が、一致しない結果となった。今回測定に用いたラマン分光装置システムにおいて、レーザーの侵入深さの分解能は $4.44\text{ }\mu\text{m}$ である。従って、 1056 cm^{-1} のc-BNのラマン散乱光は、ダイヤモンド結晶下 $4.44\text{ }\mu\text{m}$ の深さ(またはそれ以上)を測定している。このことから、図2(b)の光学顕微鏡像で観察された表面に露出した外形形状下にc-BN粒子が存在することが分かった。

次に図3(c)にダイヤモンド、(d)にc-BNのラマンピークシフトイメージ像を示す。図3(c)のダイヤモンドのピークシフトイメージから、測定したダイヤモンド結晶部分からのラマンシフトは、 1333 cm^{-1} を基準に 1332 cm^{-1} を下限に低波数へピークシフトした。この結果から、引張応力が加わっていることが分かった。一方c-BN結晶が露出した部分、すなわちc-BN結晶内部のラマンシフトは、図3(d)から 1056 cm^{-1} を基準として、 1057 cm^{-1} を上限に高波数へシフトした。また、結晶外周部は 1055 cm^{-1} を中心に 1053 cm^{-1} を下限とし低波数へシフトした。これは、c-BN結晶の内部には圧縮応力が発生し、ダイヤモンド結晶に隣接する表面では引張り応力が加わっていることを意味している。

ここでダイヤモンドとc-BNの格子定数は、それぞれ 0.3567 , 0.3616 nm であり、 1.37% のミスマッチがある。接合界面において、ダイヤモンド結晶とc-BN結晶が、明確なエピタキシャルの関係にあれば、ダイヤモンド結晶には引張応力、c-BN結晶には圧縮応力が発生すると考えられる。しかしながら、本実験ではそのような結果は得られず、ラマンピークシフトイメージ像からは、ダイヤモンドとc-BNとの結合に関する手掛かりは、これ以上得られなかった。

ダイヤモンド結晶とc-BN結晶の接合界面に引張応力が加わった原因として、高圧力下におけるダイヤモンド結晶またはc-BN結晶のそれぞれの熱応力の影響または両者の熱膨張係数の違い^{20)~22)}が推測される。また、それぞれの結晶の熱

Fig. 2 Cross-sectional image of the particle (a) Overall view (b) Raman spectroscopy mapping measurement area.

Fig. 3 Raman mapping images from each peak. Peak count (a) diamond, (b) c-BN and Peak shift (c) diamond, (d) c-BN

伝導の影響および熱伝導率の違いも無視できない。詳細はさらに検討する必要があると考えられる。

次に図4にダイヤモンド結晶およびc-BN結晶、ヘテロ界面のTEM像を示す。ヘテロ界面は、同図に示す制限視野電子回折(Selected area diffraction: SAD)図形を用いてc-BN結晶の<100>方位で観察した。

図4に示すc-BN結晶領域のSAD図形は、明確な回折スポットが見られダイヤモンド結晶内に存在するc-BNは単結晶質であることが分かった。同時にダイヤモンド結晶領域からのSAD図形は、この方向からでは明確なスポット図形を観察できなかった。ダイヤモンド結晶の<110>方位からの観察では、c-BNのSAD図形と同様にダイヤモンド結晶からのスポットパターン、c-BN結晶からはハローパターンを得ていることから、ダイヤモンドも単結晶質であることを確認している。このようなSAD図形の結果からダイヤモンドと

c-BN粒子は、特定の結晶学的な方位関係を有していないことが分かった。また、ヘテロ界面はダイヤモンドおよびc-BNのバルクの結晶構造とは異なる5nm程度の別の構造層があることが分かった。

そこで次に、図4(b)中の赤ドットで示すヘテロ界面をEELS測定した。結果を図5に示す。ここでEELSスペクトルにおいて炭素材料のK吸収端は、一般に285 eVから320 eVに現れることが知られている²³⁾。ダイヤモンド結晶の場合、285 eVの sp^2 結合に由来する π ピークは現れず、290 eVにのみ sp^3 結合に由来する σ 領域の構造が現れる。ダイヤモンド結晶中に他の結合成分が混入すると、その影響が吸収端の構造に出現する。例えば、1%程度のホウ素がダイヤモンド結晶内に存在すると、 π ピークが確認されることが報告^{24)~26)}されている。

本実験において、図5の測定ポイントaおよびbに示すダイヤモンド結晶部からのEELSスペクトルは、ダイヤモンドの290 eVの σ ピークのみであり、285 eVの π ピークは検出されなかった。またダイヤモンド部を測定したポイントからは、190 eVのホウ素のピークも検出されなかった。これらの結果は、今回の測定ではダイヤモンド結晶中にホウ素の含有が確認されない、または検出限界以下(または~1%程度と予想される)であることを示している。また、ダイヤモンド結晶構造に及ぼすFIB加工の影響は、極めて小さいということの意味している。

一方で、図5の測定ポイントcおよびdのダイヤモンド結晶とc-BN結晶のヘテロ界面を構成する層からは、190 eVにホウ素のピークが検出された。これは、ホウ素化合物もしくは、非晶質のホウ素物質からのピークと考えられる²⁵⁾。

Fig. 4 TEM photograph of diamond c-BN interface and EELS measuring point (Red dot)

Fig. 5 EELS spectrum at diamond c-BN interface each point

測定ポイント e の c-BN 結晶部位からは、285 eV から 320 eV に炭素材料のピークは検出されなかった。これは、今回の測定結果は、炭素材料の含有は確認されない(または、検出できないレベルであった)ということを示している。また本測定では c-BN の閃亜鉛鉱構造に由来するピーク²⁶⁾が明瞭に確認できることから、c-BN 結晶に本実験の高温高压の影響はないことが分かった。また FIB 加工による cBN 結晶構造への影響は、ダイヤモンド結晶構造同様に、極めて少ないことが分かった。このように合成した c-BN 含有単結晶ダイヤモンド粒子におけるダイヤモンドと c-BN は、ホウ素化合物層または、非晶質ホウ素物質層を介して接合していることが分かった。またダイヤモンド結晶内に取り込まれた c-BN 粒子は、単結晶質および閃亜鉛鉱構造を維持し、ダイヤモンド結晶内に存在していることが明らかとなった。

4. 結 言

高温高压法で合成した c-BN 含有ダイヤモンド単結晶粒子について、ラマン分光分析でダイヤモンドおよび c-BN の結晶性を検討すると共に、ダイヤモンド結晶と c-BN 結晶のヘテロ界面を TEM および EELS 分析し、局所領域における構成元素および化学結合状態を検討した。

その結果、高温高压下で合成した c-BN 含有単結晶ダイヤモンド粒子において下記の知見を得た。

- ・ダイヤモンドと c-BN は、特定の結晶学的な方位関係を有しておらず、本実験による結果からは、エピタキシャルな成長関係は認められないことが明らかとなった。
- ・ダイヤモンドと c-BN の接合界面は、5 nm 程のホウ素を含む別の層を介して接合していることが分かった。
- ・ダイヤモンド結晶中にホウ素の含有は確認されず(または ~1% 以下)、もしくは測定検出限界以下であり、ダイヤモンドの結晶性に添加した c-BN の影響はないことが分かった。
- ・ダイヤモンド結晶中に含有された c-BN 結晶においても、結晶内に炭素は確認されず、もしくは測定検出限界以下であり、今回のダイヤモンド合成条件において cBN の結晶性に影響しないことがわかった。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、ラマン分光分析測定にご協力いただいた WITec 株式会社 中本圭一 博士、TEM および EELS 分析測定にご協力いただいた NTT アドバンステクノロジー株式会社 水野誠一郎 博士、見立壽継 博士に厚くお礼申し上げます。

(Received March 4, 2021 ; Accepted April 5, 2021)

文 献

- 1) H. P. Bovenkerk, F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentrif, Jr ; *Nature*, **184**, 1094, (1959). doi.org/10.1038/1841094a0
- 2) H. T. Hall ; *J. Chem. Educ.*, **38**, 484, (1961). doi.org/10.1021/ed038p484
- 3) A. A. Giardini and J. E. Tydings ; *American Mineralogist*, **47**, 1393, (1962).
- 4) S. Hosomi ; *Tanso*, **110**, (1982). doi.org/10.7209/tanso.1982.89
- 5) S. Hosomi ; *Mat. Res. Bull.*, **19**, 479, (1984). doi.org/10.1016/0025-5408(84)90109-0
- 6) J. Perry, S. Nelson and S. Hosomi ; *Mat. Res. Bull.*, **25**, 749, (1990). doi.org/10.1016/0025-5408(90)90203-E
- 7) A. T. Dideikin, E. D. Eidelman, S. V. Kidalov, D. A. Kirilenko, A. P. Meilakhs, F. M. Shakhov, A. V. Shvidchenko, V. V. Sokolov, R. A. Babunz, A. Ya. Vul ; *Diam. Relat. Mat.*, **75**, 85, (2017). doi.org/10.1016/j.diamond.2017.02.009
- 8) S. Hosomi ; *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **1**, 60, (1992). doi.org/10.4131/jshpreview.1.60
- 9) S. Hosomi ; *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **1**, 143, (1992). doi.org/10.4131/jshpreview.1.143
- 10) S. Hosomi ; *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **2**, 80, (1992). doi.org/10.4131/jshpreview.2.80
- 11) S. Hosomi ; *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **2**, 167, (1992). doi.org/10.4131/jshpreview.2.167
- 12) R. Oshima and C. Xiang Ren ; WO2018185909A1 (2018).
- 13) R. Oshima, K. Iizuka, C. Xiang Ren ; *Mat. today Comm.*, **22**, 100760, (2020). doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100760
- 14) R. Oshima and K. Iizuka ; *Proc. 28th Int. Conf. Diam. and Carbon Mat.*, P13.71 (*Diam. Relat. Mat.*, 2017)
- 15) H. Makita ; *New Diamond*, **42**, 8 (1996)
- 16) JIS B 4130 (1998).
- 17) B. Kann, M. Windbergs ; *The AAPS journal*, **15**, 505, (2013). doi.org/10.1208/s12248-013-9457-7
- 18) K. Nakamoto ; *Jpn. J. Imag. soc.*, **56**, 51, (2017). doi.org/10.11370/isj.56.51
- 19) O. Kutsay, C. Yan, Y. M. Chong, Q. Ye, I. Bello, W. J. Zhang, J. A. Zapien, Z. F. Zhou, Y. K. Li, V. Garashchenko, A. G. Gontar, N. V. Novikov, S. T. Lee ; *Diam. Relat. Mat.*, **19**, 968, (2010). doi.org/10.1016/j.diamond.2010.02.033
- 20) N. V. Novikov, A. P. Podoba, V. M. Perevertailo, S. V. Shmegeera, A. Witek ; *Diam. Relat. Mat.*, **9**, 629, (2000). doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00269-1
- 21) S. Mukhopadhyay and D. A. Stewart ; *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 025901, (2014). doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.025901
- 22) D. A. Broido, L. Lindsay, and A. Ward ; *Phys. Rev. B*, **86**, 115203, (2012). doi.org/10.1103/PhysRevB.86.115203
- 23) K. Okada, K. Kimoto, S. Komatsu, and S. Matsumoto ; *J. Appl. Phys.*, **93**, 3120, (2003). doi.org/10.1063/1.1544443
- 24) Y. G. Lu, S. Turner, J. Verbeeck, S. D. Janssens, K. Haenen and G. V. Tendeloo ; *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 032105, (2013). doi.org/10.1063/1.4813842
- 25) Q. Li, L. D. Marks, Y. Lifshitz, S. T. Lee, and I. Bello ; *Phys. Rev. B*, **65**, 045415, (2002). doi.org/10.1103/PhysRevB.65.045415
- 26) T. Watanabe, S. Yoshioka, T. Yamamoto, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, S. Matsumura, Y. Einagade ; *Carbon*, **137**, 333, (2018). doi.org/10.1016/j.carbon.2018.05.026