

高濃度ホウ素ドーピング CVD ダイヤモンドにおける電気化学電極特性の結晶品質依存性

Variation of Electrochemical Property of Heavily-Boron-Doped CVD Diamond Layers with their Crystalline Quality

阪大院工 ○溝端 勇介, 森 玲於奈, 毎田 修, 伊藤 利道

Graduate School of Eng., Osaka Univ., ○Y. Mizobata, R. Mori, O. Maida, T. Ito

E-mail: y.mizobata@daiyan.eei.eng.osaka-u.ac.jp

1. Introduction

高濃度にホウ素(B)をドーピングしたダイヤモンドは、不純物バンド伝導に基づき金属的導電性を示す¹⁾。電気化学電極材料として使用した場合、従来の材料と比べ広い電位窓、小さいバックグラウンド電流等、優れた電気化学特性を有するため、生活排水や汚染物質の分解や検出用の電極材料として注目されている²⁾。高品質ダイヤモンドが形成できるマイクロ波プラズマ(MWP)CVD法に用いれば、金属的特性を示す高濃度Bドーピング単結晶ダイヤモンド膜がホモエピ成長できるが、原料ガス中のB/C比が3000 ppm の場合には、取込まれたB原子が置換位置を占めているのに対し、B/C比5000 ppm以上の場合には、格子定数の増大等、格子間B原子の影響が顕在化することが報告されている³⁾。一方、ダイヤモンド成膜に関する現状技術として、単結晶においては大面積化が困難であり、多結晶においては均質化を含め高品質化の問題があるが、現状技術を考慮すると、化学電極材料としての実用化には、Bドーピング多結晶ダイヤモンド薄膜の高品質化が重要であると考えられる。そこで本研究では、Si基板上に形成した(001)面に高配向した多結晶ダイヤモンド膜を用いて、高濃度Bドーピング層をホモエピ成長させ、その電気化学特性を評価し、単結晶試料の場合と比較した。

2. Experimental procedure

(001)高配向多結晶 CVD ダイヤモンド基板を用いた。最初に、高濃度 B ドーピング層を合成するために、石英管型反応容器を用いた MWPCVD 法により、原料ガス中の B/C 比を 3000 ppm または 10000 ppm となるように水素希釈した $B(CH_3)_3$ をドーピングガス流量等のプロセス条件下で、当該基板上に 30 分間成長した。その他のプロセス条件は、 CH_4 濃度 4.0 %、反応圧力 75 Torr、基板温度 1160 ~ 1180 °C、MW 出力 210 ~ 280 W であった。単結晶基板の場合には、微斜面 HPHT Ib (001)面 ([110]方向及び[100]方向 5 度オフ基板；サイズ $3 \times 3 \times 0.3 \text{ mm}^3$) を用い、同様の条件で高濃度ホウ素ドーピング層を合成した。原料ガス中の B/C 比は 3000 ppm または 5000 ppm とした。作製した各試料に対し、カソードルミネッセンス(CL)法や走査型電子顕微鏡(SEM)観察により、励起子発光や発光欠陥に基づいた結晶品質や表面形状の評価を行った。また、それぞれの試料に対して、三電極法を用い、電気化学特性を測定した。その際、作用電極として種々の高濃度 B ドーピングダイヤモンド試料を用い、カウンター電極、参照電極にはそれぞれ白金、銀-塩化銀電極を使用した。

3. Results and discussion

単結晶基板に B/C 比 3000、5000 ppm で成膜した試料(それぞれ、試料#1、#2)と、高配向基板に B/C 比 3000、10000 ppm で成膜した試料(それぞれ、試料#3、#4)のサイクリックボルタメトリーを Fig. 1 に示す。NaCl 0.1mM 水溶液、走査速度 0.1 V/s の条件下において、0 V 付近におけるリーク電流は、単結晶基板においては、B/C 比 3000 ppm の試料#1 は同 5000 ppm の試料#2 の 4 分の 1 程度であった。高配向基板においては、B/C 比 3000 ppm の試料#3 は同 10000 ppm の試料#4 の 5 分の 1 程度であった。また、B/C 比 3000 の試料においては、単結晶基板(#1)は、高配向基板(#3)の 6 分の 1 程度であった。これらの特性は、結晶品質や表面ラフネスとの相関がみられた。詳細は当日報告する。

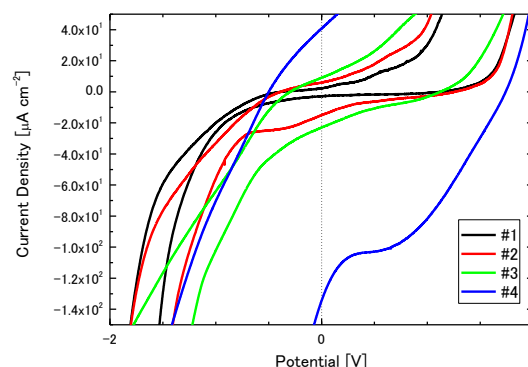


Fig. 1. Cyclic voltammetry of heavily B-doped CVD diamond layers grown on single-crystalline substrates with B/C ratios of 3000 ppm (#1) and 5000 ppm (#2), and on highly-oriented polycrystalline substrates with B/C ratios of 3000 ppm (#3) and 10000 ppm (#4).

Acknowledgements

本研究で使用した高配向ダイヤモンド試料は、(株)神戸製鋼所から提供されたもので、横田嘉宏氏並びに林和志氏に謝意を表します。本研究の一部は、科学研究費補助金(基盤研究(A) 21216011)の助成によって行われた。

References

- 1) M. Aono, O. Maida and T. Ito: Diamond Relat. Mater. **20**(2011) 1357.
- 2) 芹沢, 佐々木, 千代田: 第 11 回日本水環境学会シンポジウム講演集, pp.196-197 (2008)
- 3) 森, 毎田, 伊藤: 第 59 回応用物理学関係連合講演会 17a-GP5-1 (2011).