

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 18 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630027

研究課題名(和文)木質バイオマスを原料とした工業用高品質ダイヤモンド膜の低温・常圧合成

研究課題名(英文) Synthesis of industrial diamond film from woody biomass feedstock at low temperature and normal pressure

研究代表者

大参 宏昌 (Ohmi, Hiromasa)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00335382

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、木炭を原料として機能性炭素膜であるダイヤモンド薄膜を、独自の水素プラズマを用いて、超高温高圧な条件を経ずに合成することを目指している。その結果、プラズマとの反応により木炭原料から生成されるガスはメタンであり、グロー放電を維持している場合は、生成ガス種はプラズマパラメータに依存しない事を明らかにした。また、木炭中に含有されるミネラル由来の不純物は、水素エッチング後も原料側表面に残存するため、炭素原料の精製作用があることが明らかとなった。現在までに、本手法にてグラファイト様炭素膜が得られており、グラフェン形成への可能性を新たに見いだした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to synthesize a diamond thin film as a functional carbon thin film from charcoal feedstock by using novel high-pressure hydrogen plasma without ultrahigh pressure and temperature process conditions. As a result, it was found that methane was mainly generated through the chemical reaction between hydrogen plasma and charcoal. Furthermore, the generated gas species is independent on plasma parameter, as far as the glow discharge was maintained. The mineral component contained in the charcoal remains on the charcoal surface after hydrogen plasma etching. Therefore, it was revealed that the proposed deposition method has a refinement effect of carbon feedstock. At the present stage, because the graphite-like film can be obtained by the proposed method, it can be found that this method has potential to prepare the graphene film.

研究分野：プラズマ科学、材料科学、特殊加工

キーワード：木質バイオマス 白炭 機能性炭素膜 水素プラズマ マイクロ波 メタン生成 材料精製

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドは、高い電子移動度、高い電気耐圧性など、次世代グリーンエレクトロニクス材料として期待されている。また新規機能材料の加工を担う高硬度砥粒としての需要もますます伸びている。ところが、従来のダイヤモンド合成法は、高度に精製された多量の化石燃料を炭素源・エネルギー源に用いており、工業用ダイヤモンドを究極的な低環境負荷のもと製造するためには、その原料・製造工程における脱化石燃料化は必須の課題である。ここで、ダイヤモンドを構成する元素『炭素』は、CO₂という形態で地理的な偏在無く広く薄く分布しており、このCO₂回収の帰結体である樹木由来の木質バイオマスは、資源に乏しい我が国国土の70%を覆う森林が産み出す貴重な炭素資源で有るといえる。このため、これら木質バイオマスの高付加価値・有効利用が求められている。

これまで研究代表者は、薄膜原料を安全廉価な固体(固体Si)として供給し、必要な時、必要な場所に、必要な量だけ高密度水素プラズマ中の水素ラジカルによりガス化(SiH₄)して用いる薄膜形成プロセス(大気圧プラズマ化学輸送法(Atmospheric-pressure Plasma Enhanced Chemical Transport:APECT))を開発してきており、とりわけ水素ラジカルが誘起する化学反応の元素選択性を利用して純度98%の低純度Si原料から、純度99.99999%以上の高純度Si原料の生成を実現している。この結果を踏まえると、低純度Si固体原料に代えて、廉価な木質バイオマス原料を用いた場合には、高機能・高付加価値なダイヤモンド薄膜、もしくは炭素膜の高効率創成が可能になると期待される。とりわけダイヤモンド以外にも炭素系薄膜は、グラフェンなど次世代の高機能材料として期待される物が多く、それら高機能材料の作製を、カーボンニュートラルを維持しつつ実現できれば、将来一層のカーボン排出量の削減が叫ばれた際、非常に価値ある物と考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、高密度水素プラズマを用いて木質バイオマス原料からダイヤモンドを低温・常圧合成することを最終的な目標としている。そこで本研究では、その目標の達成に向けて、具体的な以下の項目を明らかにすべく実験を行った。

- 木質バイオマスと高密度水素プラズマの反応特性
- 木質バイオマス中のミネラル由来不純物の挙動
- 木質バイオマス原料からのダイヤモンド合成条件

3. 研究の方法

本研究では、木質バイオマス原料を利用して常圧近傍・高密度な水素グロー放電により高品質ダイヤモンド薄膜を形成することを目的としている。用いる木質バイオマスとして、木炭を取り上げる。本研究における、木炭からダイヤモンド

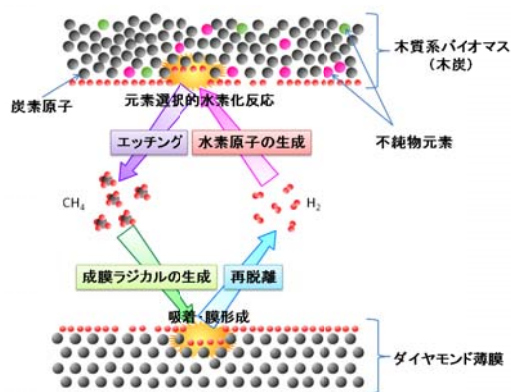


図1 本研究の物質変換シナリオ

への物質変換のシナリオを以下のように予想し、そのシナリオ検証を骨子とした研究を実施した(図1)。

本研究における反応系では、まず木炭を構成する炭素骨格に対し、プラズマ中の水素ラジカルが水素挿入反応を誘起し、低分子量の炭化水素が生成される。この気化反応では、木炭中に含有されるK、Na、Ca、Mg、Si、Fe、Al、TiやMnなどの灰分元素は気化せず、木炭中の灰分は原料側に残存することとなる。木炭原料から揮発した炭化水素系ガスは、基板側へ輸送されるとともにプラズマ中で再分解され反応性に富む炭化水素ラジカルとなり炭素膜の形成に寄与する。この炭素膜には、ダイヤモンド以外のアモルファスカーボン相なども形成されるが、プラズマ中の高密度Hによるエッチング作用により、最も安定なダイヤモンド相のみが基板に残り、ダイヤモンドが合成される。

そこで、上記のシナリオに基づく化学輸送プロセスを実現すべく、ダイヤモンド合成のための実験装置を設計製作した。その概要を図2に示す。プラズマ生成電源の周波数として高密度な原子状水素の生成が可能な事が知られているマイクロ波を選択した。基板にはSi(001)基板を用いた。本基板は、グラファイトサセプタ上に固定され、背面からのハロゲンランプによる赤外線照射により間接的に加熱される。また、化学輸送成膜における木炭原料は、電極側に設置され、電極はステンレスを用いて作製した。電極内部には、冷却水を流すことで、成膜時の昇温による過熱損傷を防止している。また原料となる木炭は、炭化水素ガスを生成するための反応にお

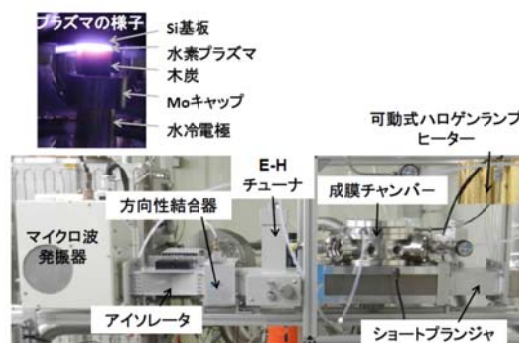


図2 本研究で作製したマイクロ波水素プラズマ炭素膜合成装置。

いて、冷却する事が最適とならない場合が考えられたため、断熱性も兼ねた Mo ブロック上に設置した。

ダイヤモンドの合成では、それに用いる原料ガスの種類およびその濃度が、ダイヤモンド薄膜の形成速度、結晶品質に影響を与える事が知られているため、プラズマ中の H によって誘起される水素化反応により木炭から生成されるガス種とその生成量を気相赤外吸収分光法により測定した。エッチング量に関しては、電子天秤によりエッチング前後の重量変化を測定し評価した。さらに、原料及び作製した膜の表面形態に関しては、走査型電子顕微鏡により観察した。この際、木炭表面のミネラル起因の不純物は、電子顕微鏡に設置されたエネルギー分散型 X 線分光により、その同定を行った。また成長膜の結合状態に関しては、ラマン分光法を用い評価を行った。

本研究で用いた木炭の特徴について示す。本研究で用いた原料木炭は、国産のブナ科コナラ属の常緑広葉樹であるウバメガシを材料とする白炭を用いた。白炭は、黒炭に比べて密度が高く、電気伝導性が有り、さらには非常にマイクロな構造を持つ多孔質体であり、空気中のガスを多く吸着する性質がある。一方、黒炭は、密度が低く、多孔質であるため多くの空気の侵入が容易であり着火しやすく、もろい。さらに黒炭は電気伝導性が極めて低い。

本研究で使用した白炭のラマンスペクトルを図 3 に示す。測定に用いる白炭試料によりスペクトル形状に若干の相違が存在するが、概ねいずれの試料でも、図に示すスペクトル中には 1580cm^{-1} あたりの G バンドと 1360cm^{-1} あたりの D バンドの両方が観測される。また 2D バンドに起因する波数 2700cm^{-1} からのピーク、さらには異なるフォノン運動量の結合に起因する D+D' バンドが 3000cm^{-1} にかけて見られる。ここで比較のため、工業用炭素材料である等方性グラファイトおよびグラッシーカーボンのラマンスペクトルも図中に示した。焼結グラファイトのラマンスペクトルと比べた場合、白炭では、焼結グラファイトに比べて G バンドに対して D バンド成分が多く、さらには D バンドの 2 倍波である 2D バンドに関する強度が弱い事が分かる。

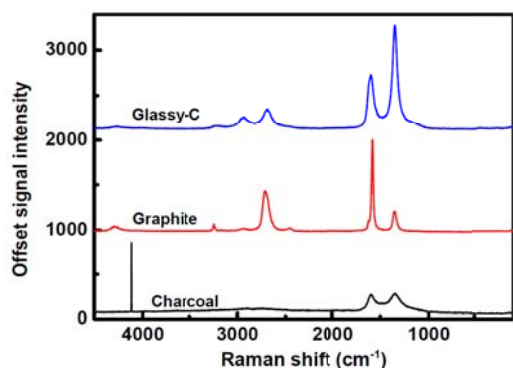


図 3 白炭および人工炭素材料のラマンスペクトル。

る。一方、非晶質の炭素材料であるグラッシーカーボンでは、G バンドに比べ、D バンドの強度が強く現れている事が分かる。また波数 3000cm^{-1} 近傍の D+D' バンドが相対的に強くなっており、多くの欠陥が含まれている事が予想される。これら 3 つの比較から、白炭のラマンスペクトルは、グラッシーカーボンとグラファイトの中間的な形状を示す事が分かる。

4. 研究成果

白炭は、活性炭にも応用されているとおり、多孔質体である事に起因して大気中のガス、特に水分を多く吸着する。このことから、吸着ガスを枯らす前と枯らした後では、その吸着により質量が変動する。本研究では、木炭のエッチング量評価を重量変化により行うため、この吸着水による重量変化は、正確なエッチング量の測定に大きな影響を与える。このため、エッチング実験に先立ち、この吸着水による、木炭重量に与える影響を調査した。

木炭への飽和吸着水分量は、枯らし後の白炭重量にほぼ比例し、吸着水分量と木炭の乾燥重量の比をとることで求められる木炭の飽和吸着水分は、乾燥木炭重量の平均 7.92% となる事が分かった。この値より、エッチングによる重量の微量変動をより正確に把握するには、初期のサンプル重量を可能な限り軽いものにする、もしくは長時間のエッチングを行いエッチング重量を大きな値として得る必要がある事が明らかとなった。また乾燥木炭重量の大気曝露後の重量変化は、

$$M = \sqrt{at} + b$$

の経過時間の平方根の関数で表され、吸着による質量増加が拡散に律速されながら進行していることが示唆されると同時に、湿度 40% 程度の雰囲気での拡散現象の時定数として求められる a は、ほぼ $1.66 \sim 2 \times 10^{-6} \text{ g}^2/\text{min}$ と求められた。この時定数が、白炭の初期乾燥重量により依存しないとすると、初期重量 1g の場合、湿度 40% 以下の大気に晒してから 10 分以内では重量増加分を 0.4mg 以下に抑制できることが明らかとなり、この時間内での測定であれば、確度の高いエッチング量測定を行うことが可能である事が分かった。

次に、1/4 インチ径のパイプ電極から水素を流しながら電力を投入し、水素プラズマを発生させ、白炭をエッチング処理し、水素プラズマへの曝露処理前後での白炭の表面形態を SEM により観察した。その結果を図 4(a) および図 4(b) に示す。図は、樹木の成長方向

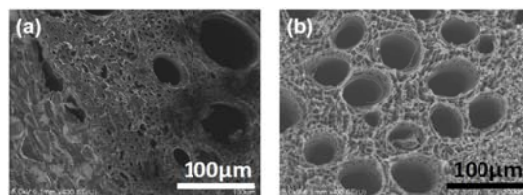


図 4 水素プラズマ曝露前後の白炭の表面 SEM 像(a)曝露前、(b)曝露後。

に対し垂直に切った面での観察像であり、樹木の導管に起因する直径 $5\mu\text{m}$ から $80\mu\text{m}$ 程度の多くの穴が存在している様子が確認できる。一方、図 4(b)では、導管に起因する形態が観察できるものの図 4(a)との比較から、水素プラズマエッチング後には、エッチングされにくい成分が残存する事で、より多孔質構造となり疎な組織へと変化していることが確認できる。そこで、SEM に取り付けられた EDAX により、エッチング前後の木炭表面近傍における元素濃度を測定した。その結果を図 5 に示す。エッチング前後の X 線スペクトルを比較すると、エッチング後の木炭表面では、炭素以外に O、P、Mg および Ca が主として検出されている。このことから、これらのミネラル由来の成分は、酸化物として表面に残存している事が予想される。ここで、得られたスペクトルの総面積と、C、Mg さらには Ca のピーク面積との比較から各元素濃度を算出すると、それぞれ処理前は 92%、2.1%、1.7%であったものが、処理後には 46.5%、9.8%、さらには 17.5%となった。このことから木炭中に含有されるこれらの不純物は、水素プラズマエッチングを行った場合には揮発することなく表面に残留する事が分かり、本水素プラズマによるエッチング反応には精製作用がある事を実証した。

次に、白炭のエッチング量に及ぼす水素流量と原料温度の影響を調査した。本研究での木炭原料からの炭素膜形成は、ほぼガスの流

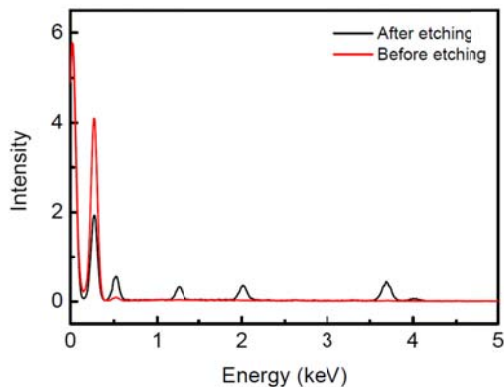


図 5 水素プラズマエッチング前後での白炭表面の EDX スペクトル。

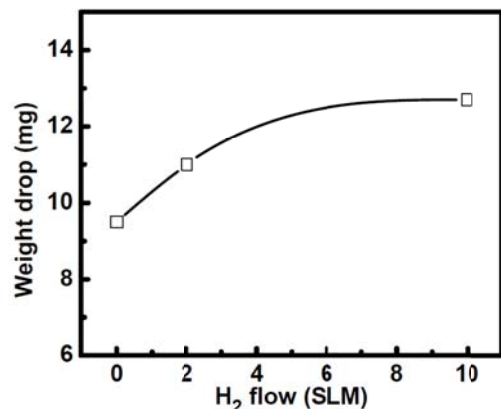


図 6 白炭エッチング量の水素流量依存性。

れのない状態で進行する。このため、ガス流れがエッチング量に及ぼす影響が明らかとなれば、成膜時のエッチング量がどの様に変動するか予想する事が可能となる。そこで、パイプ電極からの水素流量に対する白炭のエッチングレート依存性を調べた。その結果を図 6 に示す。図より水素流量の増加に伴いエッチング量は増加している。これは、流量が増加したことにより水素プラズマエッチングにより生成される炭化水素ガスのプラズマ中での滞在時間が短くなり、再分解・再堆積される前にプラズマ領域外に輸送されること、ガス流の停止により試料表面温度が上昇し、設定された温度以上に白炭温度が上昇したことなどが原因と考えられる。

また、本手法で原料側から基板側への炭素の化学輸送を行う主たる駆動力は基板と原料との間に発生させる温度差による。このため、白炭原料のエッチング特性が原料温度に対してどの様な依存性を示すかは、成膜システムを構築する上で、非常に重要な情報である。原料温度依存性では、天然原料である白炭と工業炭素原料であるアモルファスカーボンとグラファイトによるエッチング挙動の比較を行った。

次に、本研究でプラズマ化学輸送を実施するのに必須となる白炭の原料温度依存性について調査した。その結果を図 7 に示す。図より、いずれの炭素試料も 200°C 付近からエッチング量が増加しはじめ、白炭は $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ で、アモルファスとグラファイトは 500°C で最大値をとり、その後減少していくという傾向を示した。またアモルファスカーボンが最もエッチングされやすく、続いてグラファイトが、そして最もエッチングされにくいのが白炭であることが分かった。この結果より、天然資源である白炭も、工業炭素原料のグラファイトやアモルファスカーボンと同様のエッチングレートの温度依存性を示し、原子状水素と固体炭素の熱活性化反応に律速されていると考えられる $100\sim 500^{\circ}\text{C}$ までの温度依存性と 500°C 以上での水素の熱脱離に律速された高温領域での依存性が表れることが分かった。また白炭は工業用炭素

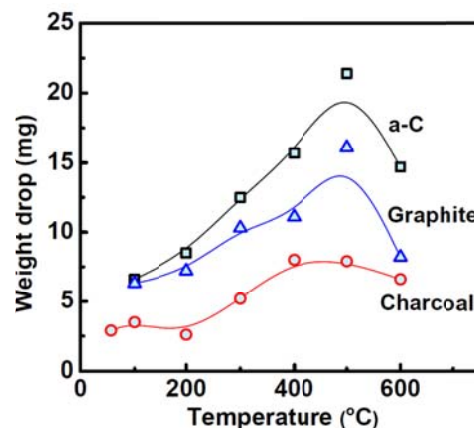


図 7 白炭および人工炭素材料の水素プラズマエッチング量の温度依存性。

に比べエッチングされにくい事も明らかとなった。これは、先に示した白炭中に含有される Na、Ca、Mg やシリコン、アルミニウムなどの酸化された不純物が木炭表面に残留し、そのシャドー効果により炭素のエッチング反応が抑制されるためと言える。

そこで水素プラズマに曝露された白炭原料より生成されるガスを FT-IR により分析した。また、比較のため、他の人工的な炭素材料における発生ガスの調査を同時に行った。また、パラメータとして電力や原料温度、さらには水素圧力を変化させそれぞれの条件で生成されるガス種を調査した。これは、水素ガス生成パラメータ（プラズマパラメータ）の変動により、生成ガス種が変動すると、生成ガス種に応じてダイヤモンド形成に最適な成膜パラメータも変動するためである。

図8に木炭原料と水素プラズマの反応により生成したガスの赤外吸収スペクトルを示す。実験条件は、木炭温度 400°C、水素圧力 100 Torr、入射電力 100W である。図より、波数 3000cm⁻¹ 付近に強い吸収バンドが確認できる。これは C-H 結合におけるストレッチング振動による吸収であり、これにより C-H 結合の存在が確認されたため、1300 から 1500cm⁻¹ 近傍に存在する吸収バンドは、C-H の変角振動に由来することが推定できる。ま

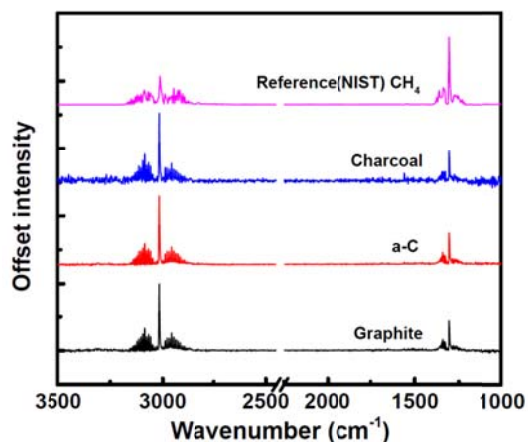


図8 水素プラズマエッチングにより白炭および人工炭素材料から生成されたガスの赤外吸収スペクトル。

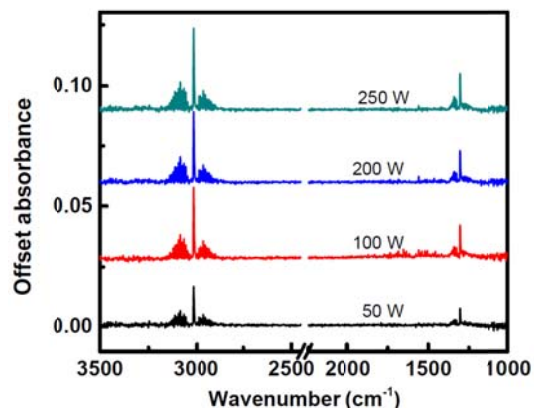


図9 プラズマエッチングにより白炭から生成されるガス種の投入電力依存性。

た、人工的な炭素系材料であるグラファイトとアモルファスカーボンからの生成ガスのスペクトル、さらには NIST より報告されているメタンの吸収スペクトルも図に示した。いずれの人工的な工業材料からも白炭から得られたガスによる吸収スペクトルと同様のピークが確認できる。以上より、白炭を水素プラズマ曝露することで発生するガスは、人工的な工業製品であるグラファイトやアモルファスカーボンより生成されるガスと同種であり、その主成分はメタンであることが明らかとなった。

次に、プラズマ生成パラメータを変化させた際の生成水素化ガスの成分を調べた。変化させたプラズマ生成パラメータは、投入電力、原料温度、水素圧力である。図9は、原料温度を 400°C、水素圧力を 100Torr として、電力を 50 W から 250 W へ 50 W ずつ上昇させた場合の FTIR スペクトルを示す。図より、何れの投入電力においても、メタンの生成が観察され、他の水素化ガスの生成は、FTIR の検出感度の範囲内では見られない。このことは、ダイヤモンド成膜を実施する際、その形成条件を成立させるため電力を任意に変化させても、電力変動に伴う CH₄ 生成量の増減はあるものの、生成されるガス種は CH₄ のみを考慮すれば良いことが判明した。このことは、ダイヤモンドの成膜前駆体となる一次の原料ガスとして CH₄ から始まる成膜反応を考えれば良いため、その条件確立に向けて大きな見通しが得られたと言える。

そこで、電力以外にも原料温度、および水素圧力依存性を調べた。それぞれのパラメータで得られた FTIR の吸収スペクトルからは、いずれのパラメータの変化に対しても、FTIR の感度の範囲に於いては、CH₄ のみが生成されていることが明らかとなった。このことから、水素プラズマを用いて木炭原料から得られる水素化ガスの主成分は、CH₄ である事が分かり、CH₄-H₂ ガスをベースとしたダイヤモンド CVD に関する報告が、今後のダイヤモンド成長条件を探索する上での指針となる事が分かった。なお、種々のプラズマ生成パラメータを変化させ生成水素化ガスを測定した際、アーク放電が生成された場合には、

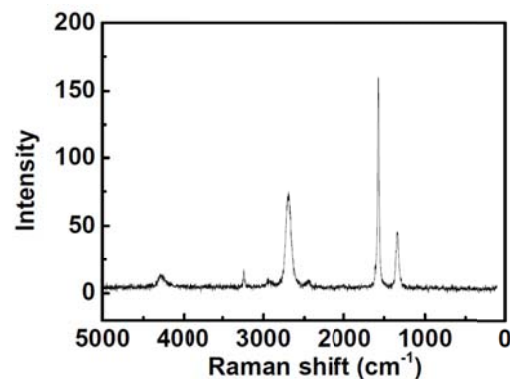


図10 本手法により白炭原料から形成された Si 基板上炭素膜のラマンスペクトルの例。

CH₄とともにアセチレンの生成が認められた。

そこで、白炭を原料とした炭素系薄膜の形成を行った。基板にはSi基板を用いた。得られた薄膜のラマンスペクトルを図10に示す。図より、Si基板上に形成された炭素膜のラマンスペクトルには、Gバンド、Dバンドさらには2Dバンドやフォノン運動量の結合に起因するD+D'バンドが見られ、グラファイト様の炭素膜が得られている事が分かった。成膜条件の最適化がなされていないため、ダイヤモンド形成には至らなかったが、上記のラマン測定で得られた結果より、本成膜法がグラフェン膜形成へ向けた可能性を持っていることが、本研究により新たに明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計2件)

- ① 篠田史也、垣内弘章、安武潔、大参宏昌、水素プラズマによる固体炭素源からの炭化水素ガスの生成特性とSiC薄膜形成への応用、第68回マテリアルズ・テーラリング研究会、2014年7月24日、軽井沢研修センター
- ② 大参宏昌、大気圧近傍の非平衡水素プラズマを用いた材料変換プロセスの開発、第68回マテリアルズ・テーラリング研究会(招待講演)、2014年7月24日、軽井沢研修センター

〔図書〕(計1件)

- ① 大参宏昌 分担、大阪大学出版会、超精密加工と表面科学－原子レベルの生産技術－「大気圧プラズマ化学輸送法」、2014、9

〔その他〕

ホームページ等

<http://www-ms.prec.eng.osaka-u.ac.jp/jpn/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大参 宏昌 (OHMI, Hiromasa)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00335382