

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：57102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04164

研究課題名(和文) 金属基板上形成を可能としたナノ微結晶ダイヤモンド膜による高性能電気化学電極の創製

研究課題名(英文) Preparation of High-Performance Electrochemical Electrodes with Nano-crystalline Diamond Films Formed on Metal Substrates

研究代表者

原 武嗣 (Hara, Takeshi)

有明工業高等専門学校・創造工学科・教授

研究者番号：20413867

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、金属基板上で形成したナノ微結晶ダイヤモンド(NCD)膜を高性能電気化学電極に適用すべく研究を行った。初年度は、金属基板上で膜形成ができた際の比較対象とするために、Si基板上で形成したNCD膜の物質検出性能を調査した。並行して、電気化学センサのシステム構築にも着手した。膜のマイクロ電子線回折(MED)では、極めて弱いdiamond-111に起因するパターンが観測されたが、構造評価としては別手法の探索が必要であることが分かった。最終年度までは、基板の表面状態に着目して膜形成に着手した。劇毒物非該当の表面処理剤を用いて、電気化学基礎特性の優れたカーボン膜をタングステン基板上に形成できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、基板への熱付与を行わず、かつ反応ガスを使用せずにナノ微結晶ダイヤモンド膜の形成を試みている。主流の作製法である化学気相成長法からすると異例ともいえるが、本課題では、環境・人体に優しい基板表面処理法を提案し、金属材料であるタングステン基板上で膜を形成できており、更に作製法としての優位性を高めた。膜構造の本格的な評価は今後の課題だが、電気基礎特性評価では、高性能電気化学センサ用電極として期待されているダイヤモンドやダイヤモンドライクカーボンに似た特性を有していた。これらの材料は硬質皮膜材や電子デバイス材としても期待されており、本研究で形成した膜は、広い分野での活躍が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, nanocrystalline diamond (NCD) films formed on metal substrates were studied for application to high-performance electrochemical electrodes. In the first year, we investigated the substance detection performance of NCD films formed on Si substrates as a comparison symmetry when the films could be formed on metal substrates. In parallel, the construction of an electrochemical sensor system was initiated. Micro electron diffraction (MED) of the deposited films showed a pattern attributed to very weak diamond-111, however it was found that another method needs to be explored for structural evaluation. Until the final year of our research, we focused on the surface condition of the metal substrate and started the formation of the films on the metal substrate. Carbon films with excellent fundamental electrochemical properties could be formed on tungsten (W) substrates using a deleterious non-toxic surface treatment agent.

研究分野：電子材料薄膜

キーワード：ナノ微結晶ダイヤモンド膜 電気化学電極 金属基板 同軸型アークプラズマ蒸着法

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの粒径から成るナノ微結晶ダイヤモンド(NCD)膜は、多結晶・単結晶ダイヤモンドと同様に優れた機械・物理・化学特性を有しており、幅広い工業的応用が検討されている。これらの主流の膜形成手法である化学気相成長(CVD)法は、研究の歴史も長く良質なNCD膜が得られるが、工業的応用を確固たるものにするには、膜形成側で解決すべき点を抱えている。例えば、800℃を超える基板への熱付与が必要であることである。これは、膜と基板材料の熱膨張係数の差が残留応力となり、膜剥離の原因となる。しかしながら、CVD法でのNCD膜形成条件として、基板への熱付与が必要不可欠であるため、克服することが非常に難しい。併せて、ダイヤモンドの核発生および膜成長、さらには導電性付与のためには反応ガスの使用が必須となることも挙げられる。これらは、基板材料を限定してしまうことにも強く関係してくる。

申請者は同軸型アークプラズマ蒸着法(CAPD)法により、NCD膜形成の研究を行ってきた。炭素膜材料の研究において、高エネルギー炭素イオンをアモルファス炭素に衝突し過飽和状態を引き起こすことで、ダイヤモンド核発生が促進するという報告がある⁽¹⁾。CAPD法のアークプラズマ内には、高エネルギー炭素イオンが高密度で存在しており、まさにNCD膜形成に最適である。物理気相成長という観点から、CVD法とは膜形成プロセス自体が全く異なるが、非平衡性が大変強く、不純物添加による導電性付与にも極めて有効である。これまでの研究で、非加熱かつ反応ガスを使用せずに、NCD膜を低抵抗Si基板上で形成できており、膜の電気化学特性が市販の導電性多結晶ダイヤモンド(PCD)電極と酷似していることを確認している^{(2),(3)}。さらに膜が難分解性物質を分解できる電極や電気化学センサ用の電極として機能することも立証した^{(4),(5)}。本申請では、汎用性の高い金属基板上に高耐久性を有するNCD膜を作製し、高性能電気化学電極の開発に挑む。

2. 研究の目的

本申請の目的は、CAPD法を用いて汎用性の高い金属基板上に高耐久性を有するNCD膜を形成し、電気化学電極としての確固たる立ち位置を築くことである。具体的な用途は高感度電気化学センサで使用する電気化学電極である。

3. 研究の方法

本課題を開始するにあたり、初年度では、金属基板上に膜を形成できた際に、性能を比較するための電極として、これまでに得ているSi基板上で形成した膜の物質検出性能および膜構造の詳細を調査することとした。検出対象物質は、フェリシアン化カリウム($K_3[Fe(CN)_6]$)水溶液を採用し、濃度は市販のダイヤモンド電極での検出さえも困難である 10^{-2} mmol/Lオーダーのものを準備した。膜構造に関しては、以前の研究で半導体検出器を搭載したX線回折装置および、シンクロトロン放射光源を用いたX線回折装置(SR-XRD)により確認済みであるが⁽²⁾、今回は、透過型電子顕微鏡(TEM)、マイクロ電子線回折(マイクロED)法を用いて更なる詳細を調べることとした。並行して、将来的に形成した膜を電気化学センサ用電極に適用すべく、システム側の開発も進めた。本システムは、マイクロコンピュータであるArduino UNOと基本的なポテンショスタット回路を組み合わせて構築した。測定結果の出力にはビジュアルデザインソフトであるProcessingを活用した。さらに予備実験レベルではあるが、金属基板上への膜形成にも着手した。次年度以降は、継続して金属基板上での膜形成を行うとともに、電気化学基礎特性の調査に着手した。基板材料としては、タングステン(W)およびステンレス304(SUS304)を選定した。並行して、膜の密着性を向上させるべく、金属基板表面の脱脂、自然酸化膜の除去およびバリ除去等の基板前処理技術についても検討した。一般的に基板前処理剤として特に自然酸化膜除去を目的として使用される、環境・人体に有毒なフッ化水素酸は使用せず、劇毒物非該当である金属表面処理剤を選定した。金属材料の種類によって、表面処理条件が異なることも想定されるため、まずはタングステン(W)を基板材料として選定し、最適な表面処理条件を調べた。W基板上の酸化膜が除去できているかどうかについては、表面処理後に走査型電子顕微鏡エネルギー分散X線分光法(SEM-EDX)により調べた。作製膜の電気化学基礎特性については、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定により調べた。

研究期間全体における、CAPD法による成膜の条件としては、プラズマ源である同軸型アークプラズマガンから15 mm離れて対向する基板上に膜作製を行い、成膜前に装置内を超高真空域とした。成膜中は、これまでどおり、基板への熱付与は行わず、反応ガスも使用しない。膜材料となるカソードにはホウ素(B)が5 at.%混入した高純度グラファイトを使用した。アークプラズマ放電の繰り返し周波数は、可能な限り基板の温度が上昇しないように1 Hzとし、放電回数は2000回とした。

4. 研究成果

図1に本手法で形成した膜を作用極として測定した、CV測定の結果を示す。挿入図は、最大電流密度応答が得られている付近の拡大図である。濃度上昇に伴い電流密度応答が増加してい

るが、濃度 0.02 mmol/L では、電流密度応答が極めて小さく、確認が困難であった。以上の結果より、0.02 mmol/L 付近が検出できる限界濃度であることが分かった。尚、市販の導電性 PCD 電極でも、0.02 mmol/L 付近で限界となることを確認しており、作製膜の電気化学的検出特性が、高感度電気化学センサ用電極として注目されている導電性 PCD 電極に匹敵することが分かった。電流密度応答が極めて小さい場合、濃度と電流密度応答の関係を把握しづらく、検出物質の定量評価が困難である。電気化学測定には、より定量評価に向けた測定法に CA 測定がある。図 2 に形成した膜を作用極として測定した $K_3[Fe(CN)_6]$ の CA 測定の結果を示す。濃度は、図 1 の CV 測定で用いた 0.02mmol/L - 0.08 mmol/L の溶液を使用した。CA 測定は、瞬時のステップ電位を印可した際の電流の過渡応答を測定する手法であり、電流密度応答の変化が飽和した領域で濃度と電流密度応答の関係から定量評価を行う。ステップ電位 10 s 以降における電流密度応答と濃度の関係から見積もった相関係数は約 0.94 であり、濃度と電流密度応答には強い相関があった。形成した膜により、物質の定量評価を高感度で行えることが分かった。以上の結果より、Si 基板上で形成した膜が市販の導電性ダイヤモンド電極と同様に、金属基板上で膜が形成できた場合の比較用電極として十分な性能を有することを確認できた。

膜構造に関しては、これまでに調査実績がある高性能型の XRD 装置ではなく、TEM 観測およびマイクロ ED による評価を行った。高分解能 TEM 像では、結晶性ダイヤモンドの面間隔に起因する像は明確には見られなかった。マイクロ ED 法では、極めて弱いダイヤモンド-111 に起因する回折リングが見られたが、確たる構造評価としては、不十分であると判断した。一方で、高性能電気化学電極として期待されているダイヤモンドやダイヤモンドライクカーボン等の電極には、電位窓が広く、バックグラウンド電流が極めて小さいという電気化学基礎特性を有している。別の構造評価についての探索は行いつつ、まずは、作製膜がこのような電気化学基礎特性を有するかどうかを一つの指標として、研究を進めることとした。

本研究で構築した電気化学測定システムについては、システム自体の動作にのみ着目するために作用極には市販の導電性ダイヤモンド電極を使用した。図 3 は、市販のポテンショスタットおよび自作システムで測定した導電性ダイヤモンド電極の電気化学基礎特性である。自作システムでもダイヤモンド電極特有の電気化学基礎特性を測定できていることが伺える。また、 $K_3[Fe(CN)_6]$ の濃度を変化させて測定した CV 測定および CA 測定の結果からは、市販のポテンショスタット使用時と同様に、濃度の上昇に応じて、電流密度応答が大きくなる傾向が確認できた。以上の結果より、電気化学センサシステムの基礎を築くことができた。

金属基板として W や SUS304 を採用し膜を堆積した際、膜の電気化学基礎特性が稀にダイヤモンドやダイヤモンドライクカーボンに特有の電気化学基礎特性が得られることもあったものの、膜形成後に広範囲での剥離が見られたり、膜形成が上手くできているように見えても、膜ではなく基板そのものの電気化学基礎特性が得られてしまうことが頻繁に見られ、非常に再現性が乏しい結果となった。W 基板の表面形状を SPM 観測したところ、表面粗さ r_q はおよそ 500 nm であり、比較的粗い表面を有することが分かった。これはもともとの W 表面にある凹凸や、金属加工の際に生じるバリに起因すると考えられる。このような形状に膜が堆積する場合、基板表面に有する凹凸の隙間を上手く被覆できないことが想定される。また、鋭い先端を有するバリ上では、先端まで上手く成膜できずに、W 自体がピンポイントで突出してしまうことが想定さ

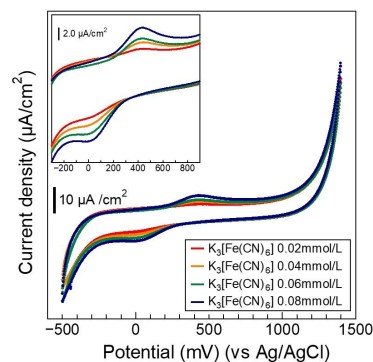


図 1 形成した膜を作用極として測定した $K_3[Fe(CN)_6]$ のサイクリックボルタモグラム

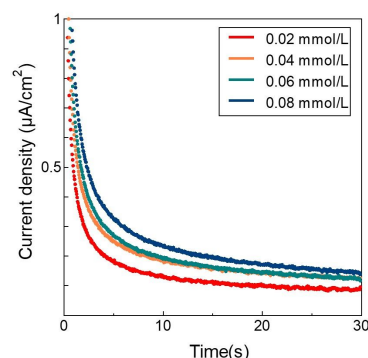


図 2 形成した膜を作用極として測定した $K_3[Fe(CN)_6]$ のクロノアンペログラム

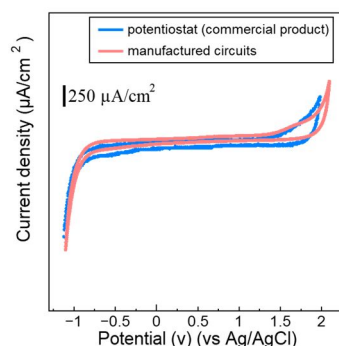


図 3 自作および市販のシステムにより測定したダイヤモンド電極の電気化学基礎特性

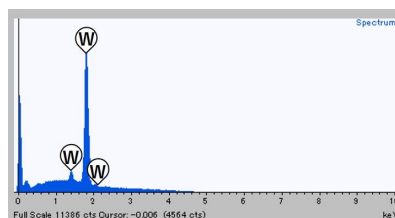


図 4 化学的表面処理を最適条件で施した W 表面の SEM-EDX 測定の結果

る。W 基板の表面形状を SPM 観測したところ、表面粗さ r_q はおよそ 500 nm であり、比較的粗い表面を有することが分かった。これはもともとの W 表面にある凹凸や、金属加工の際に生じるバリに起因すると考えられる。このような形状に膜が堆積する場合、基板表面に有する凹凸の隙間を上手く被覆できないことが想定される。また、鋭い先端を有するバリ上では、先端まで上手く成膜できずに、W 自体がピンポイントで突出してしまうことが想定さ

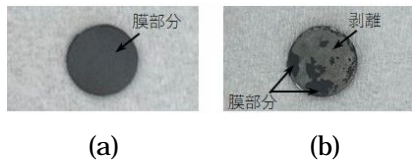


図 5 W 基板上に形成した膜の写真；(a)最適に表面処理が行われた場合、(b)表面処理が不十分である場合

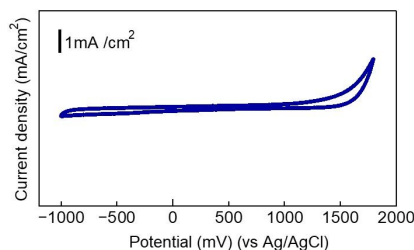


図 6 図 5(a)の膜のサイクリックボルタモグラム

元素に起因するピークが見られる場合には、つまり、前処理が不十分であった場合は、図 5(b)に示すように膜は部分的にしか付着せず、剥離箇所が多く見られた。結果として W 基板上に再現良く膜形成ができる前処理条件を突き止めることができた。更に、図 6 に示すように膜が導電性ダイヤモンド電極やダイヤモンドライクカーボン電極のような優れた電気化学基礎特性を有することも確認できた。

本研究では、W 基板上での膜形成を表面処理に着目することで実現できた。従来の基板前処理条件とは異なり、環境・人体に優しいこともあり、様々な薄膜研究分野においての応用が期待できる。また作製膜は、電気化学電極として有用である知見も得た。一方で、膜が広い電位窓と極めて小さなバックグラウンド電流を有するものの、現状では、どのような膜構造であるのかが明確ではない状況である。今後は、膜構造の詳細についても調査を進めていく。また、W 基板上に形成した膜の物質検出性能についても、Si 基板上で形成した膜との性能比較を行いつつ、調べていく。さらに W のみならず、様々な金属基板上への膜形成を狙うべく、種々の金属材料の最適な表面処理条件の解明に挑む。

< 引用文献 >

- (1) Y. Yao, M. Y. Liao, Th. Köhler, Th. Frauenheim, R. Q. Zhang, Z. G. Wang, Y. Lifshitz, and S. T. Lee, *Physical Review B* **72**, 035402 (2005).
- (2) Takeshi Hara, Yoshihiro Nojiri, Kenji Hanada, Tsuyoshi Yoshitake, *Japanese Journal of Applied Physics* **54** (10) 108002 (2015)
- (3) 原 武嗣, 大西雅也, 藤本大輔, 吉武 剛, *産業応用工学会論文誌* **4**(1) 31-32 2016 年 3 月
- (4) Takeshi Hara, Masaya Onishi, Takumi Takenaga, Masumi Ogishima, Daisuke Fujimoto, Tsuyoshi Yoshitake, *Journal of the Institute of Industrial Applications Engineers* **7**(3) 99-105 (2019)
- (5) Takeshi Hara, Hiroki Hashiguchi, Masumi Ogishima, Daisuke Fujimoto, Tsuyoshi Yoshitake, *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering* **15** 1121-1122 (2020)

れる。前者は、膜の密着不良の原因となってしまう。また、電気化学測定の際、作用極となる膜表面全体を溶液に浸すことになる。後者のような状態があれば、測定の際に膜ではなく、導電性の高い W の方に電流が流れてしまうことになり、膜が電極として機能しないことになる。これらの問題を解決すべく、金属表面の物理的もしくは化学的前処理が必要であると考えた。金属基板上での膜形成を確かなものとするために、予備実験を行いつつ検討を進めていた、基板表面に化学的前処理技術を採用することにした。一般的な化学的前処理としては、フッ化水素酸を使用するが、本研究では、株式会社北陸濾化の製品である金属表面処理剤を使用し、脱脂、自然酸化膜の除去および、バリ除去を試みた。これらの処理のために、3 種類の溶液を選定したが、これら全てが劇毒物非該当の薬剤であり、環境・人体に優しいことが魅力的といえる。図 4 にこれらを使用して表面処理を施した W 表面の SEM-EDX の結果を示す。表面処理前に見られた酸素元素に起因するピークが消失しており、これは基板表面の自然酸化膜が除去されたことを示唆する。この基板上に形成した膜は図 5(a)に示すように、W 表面を一様に覆う膜が得られ、一方で、SEM-EDX により、酸素

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takeshi Hara, Hiroaki Moriya, Masumi Ogishima, Satoki Nagano, Tsuyoshi Yoshitake	4. 巻 割り当て中
2. 論文標題 Direct Deposition of Carbon Films on Tungsten Substrates Using Coaxial Arc Plasma Deposition for Electrochemical Electrode Applications	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 IEEJ TRANSACTIONS ON ELECTRICAL AND ELECTRONIC ENGINEERING	6. 最初と最後の頁 割り当て中
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/tee.24118	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takeshi Hara, Yuta Kinoshita, Hiroki Yamamoto, Masumi Ogishima	4. 巻 10
2. 論文標題 Fabrication of a fundamental electrochemical measurement system for an electrochemical sensor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Institute of Industrial Applications Engineers	6. 最初と最後の頁 pp. 72-76
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.12792/JIIAE.10.72	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤本 大輔, 原武嗣, 出口智昭, 池松真也
2. 発表標題 ナノ微結晶ダイヤモンド/アモルファス炭素混相電極を用いた大腸菌の電解殺菌
3. 学会等名 第57回日本水環境学会年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 塩川 蒼, 長野里基, 荻島真澄, 原 武嗣
2. 発表標題 導電性ナノ微結晶ダイヤモンド膜を用いた高性能電気化学電極の作製
3. 学会等名 第75回 電気・情報関係学会九州支部連合大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本裕季, 木下裕太, 荻島真澄, 原 武嗣
2. 発表標題 マイクロコンピュータ制御を用いた電気化学測定システムの製作
3. 学会等名 第75回 電気・情報関係学会九州支部連合大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関