

(様式第5号)

## 導電性超ナノ微結晶ダイヤモンド電極の化学結合構造が電気化学特性に及ぼす影響の PES および NEXAFS による調査

### Investigation of Effect of Chemical Bonding Structure on Electrochemical Properties of Conductive Ultrananocrystalline Diamond Electrodes by PES and NEXAFS Measurements

檜木野 宏, Ali Mohamed Ali, 橋口 寛生, 吉武 剛  
Hiroshi Naragino, Ali Mohamed Ali, Hiroki Hashiguchi, and Tsuyoshi Yoshitake

九州大学大学院総合理工学研究院  
Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

#### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

同軸型アークプラズマ成膜(CAPD)法を用いて導電性 Si 基板上に成膜した窒素ドーピング超ナノ微結晶ダイヤモンド(N-doped UNCD)電極は、理想的な電極材として知られるホウ素ドーピング多結晶ダイヤモンド(BDD)電極よりも広い電位窓および同等に低いバックグラウンド電流を示した。一方で、Ti 基板上に成膜した N-doped UNCD 電極は、同じ成膜条件にも関わらず、電気化学特性が大きく異なった。具体的には、電位窓は約 1.5 V 狭窄化し、バックグラウンド電流は約 3 倍大きくなった。光電子分光(PES)および吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)測定より、それぞれの基板上に成膜した N-doped UNCD 薄膜の化学結合状態を調査した。その結果、導電性 Si および Ti 基板上に成膜した N-doped UNCD 薄膜中の  $sp^3$  炭素の割合は、それぞれ、73.9 および 53.6%であった。NEXAFS 測定からも、導電性 Si 基板上に成膜した N-doped UNCD 薄膜の  $\sigma^*$  C-C のピーク強度が Ti 基板上の薄膜よりも大きいことが明らかとなった。

#### (English)

Nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond (N-doped UNCD) electrode deposited on conductive Si substrate by coaxial arc plasma deposition (CAPD) method exhibited a wider working potential window and comparably low background current than boron-doped polycrystalline diamond (BDD) electrode, known as an ideal electrochemical electrode material. On the other hand, the electrochemical properties of the N-doped UNCD electrode deposited on Ti substrate were remarkably different, although the same deposition conditions were used. The chemical bonding structure of the N-doped UNCD thin films deposited on each substrate was investigated by means of photoelectron spectroscopy (PES) and near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) measurement. As a result, the ratio of  $sp^3$  carbon of the N-doped UNCD thin films deposited on conductive Si and Ti substrates were 73.9 and 53.6%, respectively. Moreover, from NEXAFS results, the  $\sigma^*$  C-C peak intensity of the N-doped UNCD thin film deposited on the conductive Si substrate was larger than that of thin film on Ti substrate.

#### 2. 背景と目的

マイクロ波プラズマ化学気相成長(CVD)法で作製されるホウ素をドーピングした多結晶ダイヤモンド

(boron-doped diamond: BDD)薄膜は、高い導電性と化学的安定性、水溶媒中での広い電位窓、小さなバックグラウンド電流という特性を有するため、電気化学センサーなどの電極材料としての応用が期待されている<sup>[1]</sup>。しかし、ピンホールフリーの薄膜を成長させるために長時間の成膜(~10 h)が必要であることや基板材料が割れやすいSiやレアメタルのNb等に限定されるといった問題があるため、大規模な実用化には至っていない。

我々の研究グループは、これまでに同軸型アークプラズマ成膜(coaxial arc plasma deposition: CAPD)法を用いて、超ナノ微結晶ダイヤモンド(ultrananocrystalline diamond: UNCD)薄膜の作製を行ってきた。UNCD薄膜は数十分という短時間で成膜が可能である。加えて、核付け処理等の基板前処理も必要なく、室温において金属基板上にも成膜が可能である<sup>[2, 3]</sup>。これらの特徴を活かして、電気化学電極の基板材料として使用される導電性Si基板の代わりにTi基板上に導電性UNCD薄膜を成膜し、電気化学応用を試みた。Tiは、高い強度、耐腐食性、導電性に加えて安価であるため、電極の基板材料として適している。電気化学測定の結果、導電性Si基板上に成膜したN-doped UNCD電極はBDD電極並みのバックグラウンド電流およびBDD電極よりも広い電位窓が得られたが、Ti基板上に成膜した薄膜は同成膜条件でありながら電気化学特性の低下が生じた。本研究では、これらの要因を明確化するために光電子分光(PES)および吸収端近傍X線微細構造(NEXAFS)測定により、それぞれの基板に成膜したN-doped UNCD薄膜の化学結合状態を調査した。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

Figure 1にN-doped UNCD薄膜の作製に使用したCAPD装置を示す。炭素源として直径10 mmのグラファイトターゲットを使用した。導電性Si (0.01 Ω cm)およびTi基板は、成膜前に洗浄およびHF処理によって表面酸化膜を除去した。基板をCAPD装置に導入後、 $10^{-4}$  Pa以下まで排気した後、窒素雰囲気下、室温において成膜を行った。アークプラズマの放電周波数は1 Hzとした。

成膜後の導電性SiまたはTi基板上に成膜したN-doped UNCD薄膜を作用極として電気化学測定を行った。対極にPt線、参照極にはAg/AgCl電極を使用した。

N-doped UNCD薄膜の化学結合状態の調査は、PESおよびNEXAFS測定を用い、SAGA-LS BL12において行った。PES測定では、350 eVの励起光を用いて、C 1sピーク付近の測定を行った。得られたピークは、Shirley法によりバックグラウンド除去した後、Voigt関数を用いてピーク分離を行った。NEXAFS測定は、全電子収量(TEY)法で行い、炭素のK吸収端付近(270-340 eV)を測定した。NEXAFSスペクトルは、step関数でバックグラウンド除去し、Gauss関数で分離を行った。

### 4. 実験結果と考察

Figure 2に導電性SiおよびTi基板上に成膜したN-doped UNCD電極の0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中におけるサイクリックボルタモグラムを示す。比較のため、Fig. 1 (a)の図中に導電性Si基板上に成膜したBDD、グラッシーカーボン(GC)、Pt電極の電位窓(±0.2 mA/cm<sup>2</sup>に達する電位の範囲)の範囲も示している。BDD電極の電位窓の値は3.1 Vであるのに対して、導電性SiおよびTi基板上に成膜したN-doped UNCD電極の値は、それぞれ、3.9および2.4 Vであった。Figure 2 (b)より、導電性Si基板上に成膜したN-doped UNCD電極のバックグラウンド電流(電気二重層の充放電や表面官能基のイオン化に起因する電流)は1.47 μA/cm<sup>2</sup>であり、BDD電極(1.42 μA/cm<sup>2</sup>)と同等の値を示した。一方、Ti基板上に成膜したN-doped UNCD電極は、これらの電極

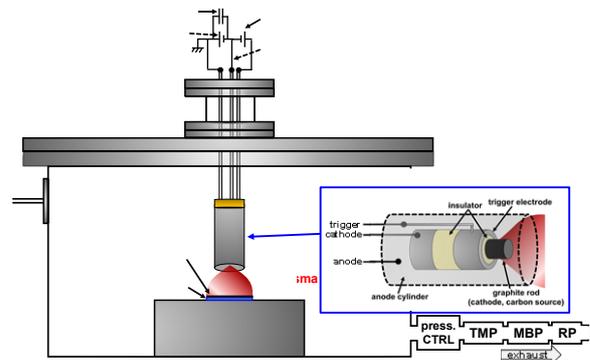


Figure 1 CAPD 装置の概略図。

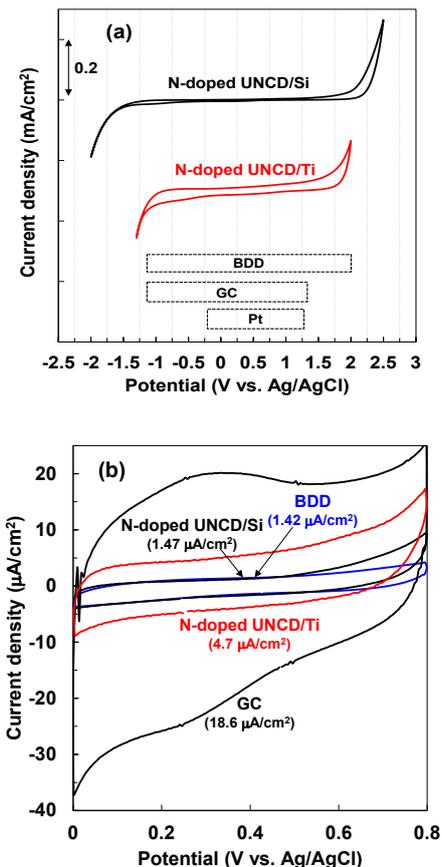


Figure 2 導電性SiおよびTi基板上に成膜したN-doped UNCD電極のサイクリックボルタモグラム(Electrolyte: 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Scan rate: 100 mV/s). (a)電位窓および(b)バックグラウンド電流の比較。

と比較して約3倍大きかった(4.70  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). これらの結果より, 導電性 Si 基板上に成膜した電極は, BDD 電極と同等の電気化学特性を示したのに対して, Ti 基板上に成膜した薄膜は電位窓が小さく, バックグラウンド電流は大きかった.

Figure 3 に導電性 Si および Ti 基板上に成膜した N-doped UNCD 薄膜の C 1s PES スペクトルを示す. 導電性 Si および Ti 基板上に成膜した N-doped UNCD 薄膜の  $\text{sp}^3$  炭素の割合は, それぞれ, 73.9% および 53.6% であった. 同様に, Fig. 4 に示す NEXAFS スペクトルからも  $\sigma^* \text{C-C}$  のピーク強度は, 導電性 Si 基板上に成膜した薄膜の方が大きくなった. 以上の結果より, 同じ条件において N-doped UNCD 薄膜を成膜したにも関わらず, 基板材料によって N-doped UNCD 薄膜の化学結合状態が異なることが明らかとなった. Ti 基板上に成膜した N-doped UNCD 電極の狭い電位窓と大きなバックグラウンド電流は, 薄膜中の多数存在する  $\text{sp}^2$  炭素の存在に起因していると考えられる. その要因として, Ti の熱伝導率は Si と比較して小さいため(Ti: 22, Si: 148  $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ), 成膜時のプラズマ照射による熱が基板から拡散せず高温となり  $\text{sp}^2$  炭素が増加した可能性がある.

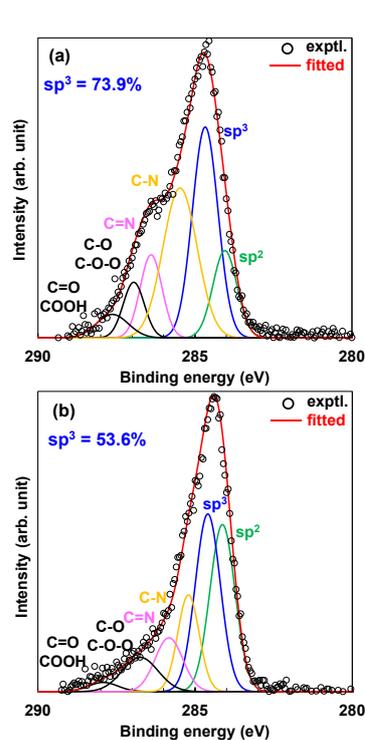


Figure 3 導電性 Si および Ti 基板上に成膜した N-doped UNCD 薄膜の C 1s PES スペクトル.

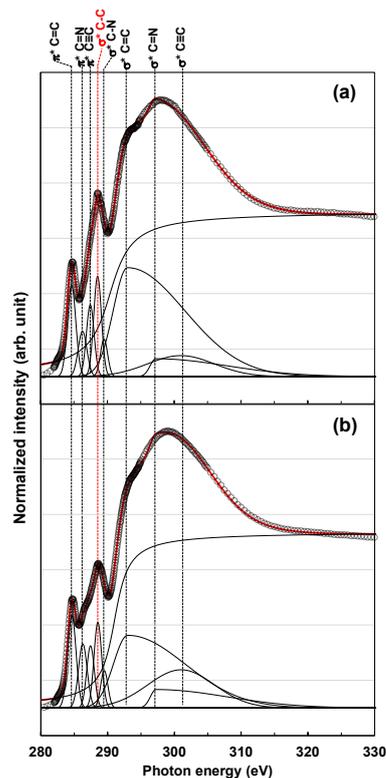


Figure 4 導電性 Si および Ti 基板上に成膜した N-doped UNCD 薄膜の C K-edge NEXAFS スペクトル.

## 5. 今後の課題

Ti 基板上に優れた電気化学特性を有する UNCD 電極を作製するために, 薄膜中の  $\text{sp}^3$  炭素比の増加を図る. それに向けて, 成膜時の負バイアス印加, 放電周波数の最適化および基板ホルダーの再設計を行う予定である. また, Ti 基板は成膜前に Si 基板と同条件の HF 処理を行っている. これにより基板表面が過度にエッチングされ, 成膜後の薄膜表面も粗度が高い可能性がある. そのため, 成膜前処理も含めて Ti 基板用に作製条件の最適化を行う.

## 6. 参考文献

- [1] J. Xu *et al.*, *Anal. Chem.* **69**, 591A (1997).
- [2] H. Naragino *et al.*, *App. Phys. A* **122**, 761 (2016).
- [3] H. Naragino *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 030302 (2016).

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)  
該当なし.

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

超ナノ微結晶ダイヤモンド薄膜, 同軸型アークプラズマ成膜法, 電気化学電極

**9. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：2024年3月）