

ダイヤモンド薄膜を用いる光機能界面の基礎と応用

Fundamentals and Applications of Photofunctional Interfaces

Using Diamond Film

(研究プロジェクト番号：JSPS-RFTF 96P00107)

プロジェクトリーダー

藤嶋 昭 東京大学大学院工学系研究科・教授

コアメンバー

橋本 和仁 東京大学先端科学技術研究センター・教授

大谷 文章 北海道大学触媒化学研究センター・教授

藤平 正道 東京工業大学生命理工学部・教授

益田 秀樹 東京都立大学工学部・教授

中林誠一郎 埼玉大学理学部・教授

吉原佐知雄 宇都宮大学大学院工学研究科・助教授

前田 康久 豊橋技術科学大学第五工学系・講師



1. 研究目的

本プロジェクトでは、新しい機能材料であるダイヤモンド薄膜を用いて、新規な機能界面を構築し、その基礎的過程を明らかにするとともに、実際の応用まで視野に入れた研究をすることを目的とした。そこでは新規な機能界面を構築するために、電気的伝導面の制御されたダイヤモンド薄膜を比較的大面積で作製する技術を確立し、溶液や気相系と接する機能界面として用い、新しい反応場を提供すること、さらに、表面修飾や表面加工を含めた構造制御を行うことにより、電極としての電気化学特性をはじめとする新規特性を模索することについての研究を推進した。

2. 研究成果概要

2-1 導電性ダイヤモンド薄膜作製

ダイヤモンド薄膜は、マイクロ波による放電を利用するマイクロ波プラズマ CVD 法を用いて作製した。この方法はプラズマの大きさに比例して製膜可能であり、直径 5 cm もの大きさのディスク状シリコン基板上に均一に多結晶のダイヤモンド薄膜を形成することができる。

2-2 導電性ダイヤモンド電極の電気化学的特性とその応用

ダイヤモンド薄膜の電気化学特性としては、次のような特徴があげられる。ダイヤモンド電極は水溶液中で、水の電気分解による酸素発生と水素発生のうちにも大きな過電圧のもとでしか起こらず、したがって非常に広い電位窓を示す。この電位窓が極端に広いという事実は、従来の電極材料を使用できない電位領域に酸化電位・還元電位をもつ物質の電気化学的検出や電解合成が可能であることを意味する。

さらに、ダイヤモンド電極のもう一つの興味深い電気化学特性として、バックグラウンド電流値が非常に小さいことが挙げられる。バックグラウンド電流は、電気二重層を形成するのに必要なだけのキャリアを電極表面に移動するために流れる電流密度、すなわち電極表面の静電容量に依存する。ダイヤモンド電極のバック

グラウンド電流は同一面積のグラッシーカーボン電極のそれに比べて 2 桁小さい値をとる。この事実は、そのままセンシングにおけるシグナル/バックグラウンド (S/B) 比の高さを反映することとなり、このことからダイヤモンド電極が微量分析用センサー電極に適しているといえる。

本プロジェクトで、これらの特徴を利用して NADH、ヒスタミン、セロトニン、尿酸、テオフィリンをはじめとする生体関連物質、さらにはダイオキシン等の環境関連物質などを、電気化学的検出に成功した例を数多く報告した。ここでは、その中の新しい一つの例として、産業廃棄物として問題となっているクロロフェノールの検出にダイヤモンド電極が有用であることを示す。

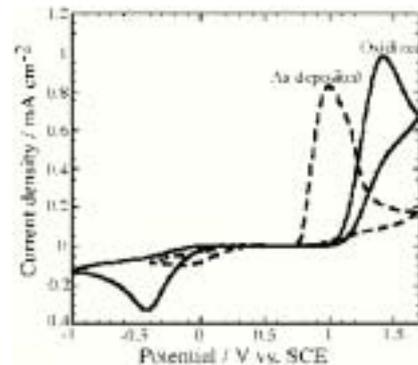


図1: 酸化還元電位領域のダイヤモンド電極における2,4-ジクロロフェノールのサイクリックボルタモグラム

クロロフェノールの検出

フェノールは、アメリカ環境保護局 (USEPA) においても主要な汚染物質として指定されており、その検出は重要なものとなっている。図1に示すサイクリックボルタモグラムより、クロロフェノールの検出についてもダイヤモンド電極が有用であることがわかる。

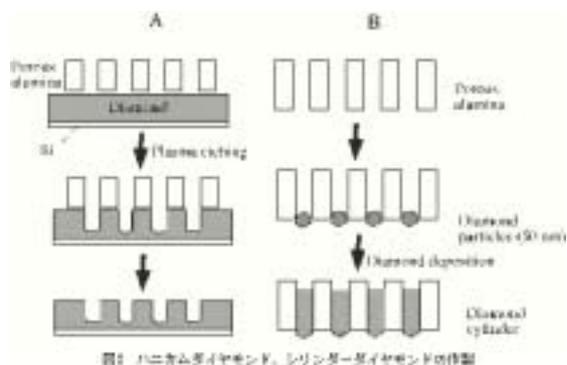
2-3 ダイヤモンド薄膜のナノ構造制御

ダイヤモンド薄膜にナノ規則構造を付与することは、それを電極として用いる際の特徴の向上が期待できるだけでなく、フォトニック結

晶、電子エミッタ - など、さまざまな応用に大いに期待できる。ここでは、本研究で成功したナノ構造制御の例を示す。

ナノハニカムダイヤモンド

ナノオーダーの規則性を持つアルミナマスクを介してダイヤモンド表面を酸素プラズマエッチングすることにより、直径数十ナノメートル、深さ数百ナノメートルのホールを規則的に構成することができる(図2・3)



ダイヤモンドシリンダの形状制御

前述したポラスアルミナを鋳型として、シリンダ状ダイヤモンドを作製することにも成功している(図2・3)。これらは、シリンダ状ダイヤの機能性電極材料、あるいは電子エミッターへの応用をはかる上で重要な技術となる。さらに、作製したシリンダ状のダイヤモンドに酸素プラズマを用いて処理を行うと、シリンダ中央部のみを選択的なエッチングが観測され、シリンダ先端部のチューブ状化が観察された。ダイヤモンドは著しく高い化学的安定性を有することから、形成される窪みを深くすることにより種々の物質を包含するナノカプセルとしての利用も期待できる。

ダイヤモンドナノチューブ

また、アルミナマスクを「型」とし、その孔内にダイヤモンドを成長させることによりダイヤモンドナノチューブを作製することにも成功した。ダイヤモンドは、従来のカーボンナノチューブに比べて電子放出能が大きい。すなわち、このような材料が液晶に変わる次世代の薄型画面の開発や電子材料としての応用の可能性を秘めて今後も積極的に研究対象になると考えられる。

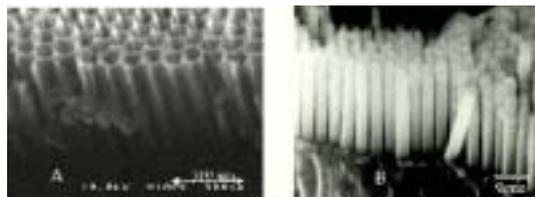


図3 ナノハニカムダイヤモンド、シリンダダイヤモンドの観察像

さらに、ナノ微細加工によるダイヤモンド薄膜の構造制御により、電気化学的応用もさることながら、そのほかのさまざまな応用への期待とあいまって積極的に研究がなされるものと思われる。

主要な発表論文

1. T. Yano, D. A. Tryk, K. Hashimoto, and A. Fujishima, Electrochemical Behavior of Highly Conductive Boron-Doped Diamond Electrodes for Oxygen Reduction in Alkaline Solution, *J. Electrochem. Soc.*, **145**(6), 1870-1876 (1998).
2. T. N. Rao, I. Yagi, T. Miwa, D. A. Tryk, and A. Fujishima, Electrochemical Oxidation of NADH at Highly Boron-Doped Diamond Electrodes, *Anal. Chem.*, **71**(13), 2506-2511 (1999).
3. B. V. Sarada, T. N. Rao, D. A. Tryk, and A. Fujishima, Electrochemical Oxidation of Histamine and Serotonin at Highly Boron-Doped Diamond Electrodes, *Anal. Chem.*, **72**(7), 1632-1638 (2000).
4. E. Popa, Y. Kubota, D. A. Tryk, and A. Fujishima, Selective Voltammetric and Amperometric Detection of Uric Acid with Oxidized Diamond Film Electrodes, *Anal. Chem.*, **72**(7), 1724-1727 (2000).
5. H. Masuda, M. Watanabe, K. Yasui, D. A. Tryk, T. N. Rao, and A. Fujishima, Fabrication of a Nanostructured Diamond Honeycomb Film, *Adv. Mater.*, **12**(6), 444-447 (2000).
6. N. Spataru, B. V. Sarada, E. Popa, D. A. Tryk and A. Fujishima, Voltammetric Determination of L-Cysteine at Conductive Diamond Electrode, *Anal. Chem.*, **73**(3), 514-519 (2001).
7. H. Masuda, T. Yanagishita, K. Yasui, K. Nishio, I. Yagi, T. N. Rao, and A. Fujishima, Synthesis of Well-Aligned Diamond Nanocylinder, *Adv. Mater.*, **13**(4), 247-249 (2001).

まとめ

以上のように、導電性ダイヤモンド薄膜は、電気化学的分析への応用にきわめて独特な特性を示し、今後もその発展が大いに期待される。