

ダイヤモンドに関する研究

1984

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第39号

目 次

1. 研究の概要及び構成	1
1. 1 研究の概要	1
1. 2 高圧力合成研究会	2
1. 3 研究グループ構成員	2
1. 4 執筆分担	2
2. ダイヤモンドの焼結に関する研究	3
2. 1 研究の目的	3
2. 2 ダイヤモンド焼結に及ぼす添加黒鉛の効果	4
2. 3 ダイヤモンド—立方晶窒化硼素複合焼結体	12
2. 4 おわりに	13
3. ダイヤモンド単結晶の育成に関する研究	16
3. 1 研究の目的	16
3. 2 ダイヤモンドの育成方法	16
3. 3 ダイヤモンドの光学的性質と金属溶媒	17
3. 4 ダイヤモンドの成長形態と内部構造	19
3. 5 ダイヤモンドの成長形態に及ぼす水の影響	22
4. ダイヤモンドの低圧気相合成に関する研究	26
4. 1 研究の目的	26
4. 2 熱フィラメント法による CVD	26
4. 3 高周波放電励起による CVD	32
4. 4 マイクロ波放電励起による CVD	34
4. 5 イオンビーム法による検討	47
5. ラマン分光法によるダイヤモンドの特性づけ	50
5. 1 研究の目的	50
5. 2 高圧合成への応用	50
5. 3 気相合成への応用	52
6. 衝撃圧縮による超硬物質の合成に関する研究	57
6. 1 研究の目的	57
6. 2 実験方法	57

6. 3	炭素前駆体からのダイヤモンド合成	58
6. 4	立方晶窒化硼素の合成	58
6. 5	ダイヤモンドと立方晶窒化硼素固溶体の合成	59
7.	残された問題と将来の展望	62
8.	研究成果	63
8. 1	発表論文	63
8. 2	特許出願	64

1. 研究の概要及び構成

1.1 研究の概要

ダイヤモンドは硬さのみならず、熱的、光学的特性、ならびに音波の伝播速にすぐれ、また特定不純物をドーピングすると半導体特性を示すなど、他の材料では得られない多くのすぐれた性質を持っている。従って、これらのすぐれた特性の相乗効果による新しい機能材料として発展する可能性がある。ダイヤモンドの合成は主として、硬さの特性の利用を目的として、静的な高圧力下での単結晶育成に指向してきた傾向が非常に強い。若し、多結晶、あるいは膜状形態のダイヤモンドを合成する技術が開拓されるならば、その応用は計り知れないものがある。

本報告書は当研究所のダイヤモンド研究グループが昭和54年4月から昭和59年3月までの5年間に渡って行なわれた研究活動の記録である。その間の研究活動は典型的な難焼結物質であるダイヤモンドの焼結に関する基盤技術の形成、ならびに新しい機能材料としての展開を指向し、高純度ダイヤモンド単結晶育成に関連する研究、低圧気相法による膜状ダイヤモンドの合成に重点を置いて研究を進めた。あわせて、動的な高圧力を応用した新素材の合成に関して、探索的な研究を行った。

ダイヤモンドは典型的な共有結合物質であるため、ダイヤモンド粒子が直接結合した焼結体を合成することは困難とされてきた。その焼結方法とし、ダイヤモンド粉末と WC-Co 系の混合粉末を積層し、高圧・高温のダイヤモンド安定領域で同時焼結が行なわれている。その焼結過程において、ダイヤモンド粉体層への Co 移動挙動の解明、ならびに焼結体の微細組織を如何に制御するかが重要な課題である。ダイヤモンドの焼結に関する研究においてはダイヤモンド粉末層への黒鉛状炭素の添加、その性状が Co の移動速度、ならびに焼結体の微細組織に及ぼす効果について検討を加え、均質な微細結晶粒子よりなる、高硬度の焼結体を得ることができた。また焼結体の切削性能についても評価を行った。この焼結技術はダイアモ

ンドー立方晶窒化硼素の複合焼結体の合成へと展開させた。

ダイヤモンド単結晶を機能材料として開発させるためには、結晶形態の制御、窒素濃度、また各成長領域 (Growth Sector) の不純物濃度差を軽減させることが主要な課題である。これらの問題は金属溶媒の組成、結晶成長中の温度勾配、圧力、温度などの安定性などに依存する。ダイヤモンド単結晶育成に関する研究においては種々の溶媒金属、合金を用いてダイヤモンド単結晶を育成し、溶媒金属が成長結晶の形態に及ぼす効果を成長履歴と関連して検討を行った。また窒素濃度に関しては炭素、ならびに溶融金属の窒素に対する親和力の差に視点を置いて整理を試みた。

ダイヤモンドの低圧気相合成は非平衡条件下で、如何にして高エネルギー状態の炭素原子を生成し、これを如何にして凍結するかにあるといえる。しかし炭素原子で構成された結晶には sp^3 、 sp^2 、 sp 結合を持ったダイヤモンド、黒鉛、さらにカルビンなどがあり、またそれぞれに多形が存在する。従って、その凍結過程で、これらの各種結合様式を持った炭素が同時に析出する可能性がある。このことがダイヤモンドの低圧合成を一層困難にしている理由の一つでもある。

ソ連の Derjaguin らは化学輸送法で、また英国の Freeman らはイオンビーム蒸着法により、この困難を克服し、一気圧以下の低圧でダイヤモンドを合成することに成功している。この研究においては加熱タングステンフィラメントによる CVD で粒状、膜状ダイヤモンドを合成することに成功し、さらにダイヤモンドの低圧気相合成において、原子状水素が重要な役割を果していることを立証する目的で、マイクロ波、ラジオ波放電を利用したプラズマ CVD によりダイヤモンド合成を試み、初期の計画通りに安定して粒状、膜状ダイヤモンドを形成することができた。

ダイヤモンドの低圧気相合成研究を進展するためにはダイヤモンド以外の構造を持った炭素物質を検証する手段を開発することが重要な課題であ

る。結晶性物質は電子回折、X線回折などの検証手段が有効であるが、非晶質的な炭素の検証には有効でない。

炭素のラマンスペクトルは顕著な構造敏感性を示す。この特色を応用し、レーザーラマン分光法が低圧気相合成した物質の特性づけに有効なることを明らかにすると共に、その測定結果を合成面に反映し、その研究の進展をはかった。またダイヤモンド焼結体の合成研究において、Co移動の軌跡、ダイヤモンド粒子間の直接結合の検証手段として応用し、有効な検証手段なることを見出した。

衝撃圧縮によって実現される高圧・高温状態は静的超高压力の熱的平衡状態とは異なった側面を持っている。圧力の持続時間は非常に短い、衝撃圧縮条件によっては容易に数千度に達する超高温を発生することができる。

この超高温の化学効果を利用した材料合成分野はまだ未開拓である。この研究においては超高温の化学効果、衝撃波通過後の急速、急冷効果を利用した新素材合成に関して探索的研究を行い、動的高圧力で合成困難とされていた cBN の合成、あるいはダイヤモンド-cBN 固溶体の合成を行った。

1.2 高圧力分成研究会

回	年月日	議 題	出 席 者
11	56. 5. 12	レーザ蒸着による炭素膜の合成	河西 敏雄(茨城通研) 藤森 進(茨城通研) 湯郷 成美(電通大) 楠 勲(東北大)
12	56. 6. 15	ダイヤモンド合成とキンバライト	坪井誠太郎(東大名譽教授) 久城 育夫(東京大学) 飯山 敏道(東京大学) 小嶋 稔(東京大学) 秋本 俊一(東京大学) 青木謙一郎(東北大) 小松 啓(東北大) 諏訪兼位(名古屋大学) 伊藤正裕(名古屋大学) 田賀井秀夫(千葉工業大学)
13	56. 12. 9	ダイヤモンド中の不純物分析	野崎 正(理化学研究所) 若槻 雅男(筑波大学)

14	57. 9. 1	ダイヤモンドのモルフォロジー	砂川 一郎(東北大)
			塚本 勝男(東北大)
			楠 勲(東北大)
			小松 啓(東北大)
			木村 忠正(電気通信大学)
			若槻 雅男(筑波大学)
			船越 宜博(茨城通研)

1.3 研究グループ構成員

ダイヤモンド(C) 研究グループの構成員並びに客員研究官の氏名、任期は次の通りである。

第8研究グループ 昭和54年4月発足

総合研究官

瀬高信雄 (昭和54年4月～昭和59年3月)

主任研究官 (昭和54年4月～昭和59年3月)

佐藤洋一郎 (〃)

加茂 睦和 (〃)

松本精一郎 (〃)

赤石 実 (〃)

神田 久生 (〃)

客員研究官

若槻 雅男(昭和54年4月～昭和56年3月)

澤岡 昭(昭和54年4月～昭和56年3月)

砂川 一郎(昭和56年4月～昭和59年3月)

楠 勲(昭和56年4月～昭和59年3月)

1.4 執筆分担

1章：瀬高信雄

2章：赤石 実

3章：神田久生

4章：4.1：瀬高信雄，4.2～4.3：松本精一郎，

4.4.1～4.4.3：加茂睦和，4.4.4～4.5：

佐藤洋一郎

5章：佐藤洋一郎

6章：瀬高信雄

7章：瀬高信雄

2. ダイヤモンドの焼結に関する研究

2.1 研究の目的

天然に産する多結晶質ダイヤモンドとして、フレイムサイト、カーボナード、バラス等が知られている。特にカーボナード、バラスは、ダイヤモンド-ダイヤモンド直接結合を有する高硬度、高じん性な物質である。

その特性を利用して、従来より岩石掘削用のドリルビットとして珍重されてきた。しかしながら、これら多結晶質ダイヤモンドは、資源的に限られており、その形状より加工がたいへん難しい。

ダイヤモンド-ダイヤモンド直接結合を有する多結晶質ダイヤモンドが合成できるならば、ドリルビットばかりでなく、機械加工用の工具材料としても多くの用途が期待できる。現在、合成多結晶質ダイヤモンドは、自動車産業、航空機産業等に大量に使用されている。

合成多結晶質ダイヤモンドは、微細なダイヤモンド粒子の焼結によって作成されている。ダイヤモンドは、典型的な共有結合物質であるため、難焼結性である。更に、ダイヤモンドは、常圧高温下では不安定であり、容易に黒鉛化される。その焼結には、ダイヤモンドが熱力学的に安定な条件、即ち高温高圧条件が必要である。超高圧発生技術の困難さ等により、ダイヤモンド焼結に関する報告は非常に少ない。

ダイヤモンド焼結に関する報告は、二つに大別される。一つは無添加及び少量の非ダイヤモンド合成触媒添加のダイヤモンド粉末を高温高圧下で焼結する方法^{1)~3)}、もう一方は、Fe, Ni, Co等のダイヤモンド合成触媒をダイヤモンド粉末に添加し、高温高圧下で焼結するものである^{4)~6)}。前者の方法により得られたダイヤモンド焼結体の密度と圧縮強度が測定され、その値は、それぞれ、3.29~3.48 gr/cm³, 4.5~5.8 GPaである。しかしながら、ダイヤモンド粒子表面の黒鉛化が、この方法の大きな問題であると思われる。後者の方法による、ダイヤモンド-Co系の焼結が、Katz-

man と Libby⁴⁾により報告されている。彼らは、この系の焼結を典型的な液相焼結である WC-Co系と類似の焼結機構によるものとしている。しかしながら、焼結体の硬さは、ヌーブ硬度で約30 GPaであり、単結晶ダイヤモンドの硬さ、>100 GPaに比較し、たいへん軟い。又焼結体をドレッサーとして使用した時、その寿命は、単結晶のその約半分程度であった。

General Electric 社 (G.E.) の研究者たち^{5),6)}は、全く別の方法で、70 GPaの硬さ(ヌーブ硬度)を有する焼結体の作成に成功した。その方法は、無添加のダイヤモンド粉末を WC-Co 基体上に積層し、同時に高温高圧焼結するものである。彼らは、WC 層中の Co がダイヤモンド層中に移動し、ダイヤモンド-ダイヤモンド直接結合の助剤として働くと考えた。しかしながら、ダイヤモンド/WC-Co 系の焼結機構の詳細は明らかではない。

我々もダイヤモンド-Co 混合粉末を WC-Co 上に積層し、高温高圧焼結を行い、その焼結挙動を調べた⁷⁾。得られた焼結体は、高硬度(70 GPa, マイクロビッカース硬度)であるが、異常粒成長及び Co プールに起因する不均質なものであった。異常粒成長した組織を有する焼結体は、切削工具としては望ましくない。

上記、ダイヤモンド-Co/WC-Co の実験結果より、ダイヤモンド粒子間の Co 移動を促進するには、十分な量の黒鉛の存在が重要であることが明らかとなった。

これらの研究結果に基づいて、ダイヤモンド層への添加黒鉛量及びその種類が、ダイヤモンド焼結体の微構造に及ぼす効果を調べた。更に、添加黒鉛及びダイヤモンド粉末の適切な選択により、微細粒子よりなる均質、高硬度の焼結体を得ることができた。これら焼結体を切削工具に加工し、焼結体の性能を評価するために切削テストを行った。

ダイヤモンド焼結に関する研究結果に基づいて、ダイヤモンド、立方晶窒化硼素の両特性を有

する、ダイヤモンド-立方晶窒化硼素複合焼結体の作成を試みた。」

2.2 ダイヤモンド焼結に及ぼす添加黒鉛の効果³⁾

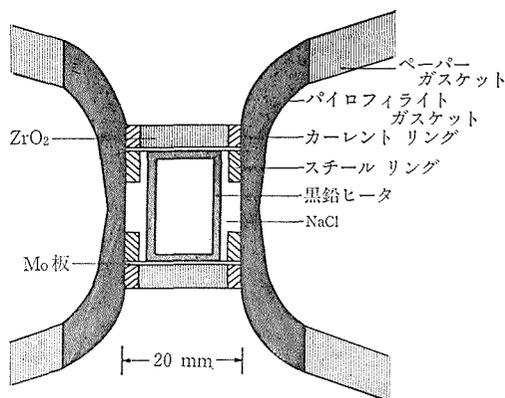
2.1.2 実験方法

超高压焼結は、無機材研開発の内径 25 mm の改良ベルト型高压装置⁹⁾を用いて行った。試料は、外径 12 mm, 内径 10 mm, 高さ 17.4 mm の黒鉛ヒーターによって加熱した。温度は、Pt 6% Rh—Pt 30% Rh 熱電対を用いて測定した。熱起電力に及ぼす圧力効果は、補正しなかった。定常的な実験における温度は、予め求めた電力対温度の関係を用いて推定した。試料部の発生圧力は、室温における、Bi(2.54 GPa), Tl(3.6 GPa), Ba(5.5 GPa) の相転移を電気抵抗変化により検出し、荷重と圧力の関係を求めて校正した。高温における圧力は、ピストンシリンダー型高压装置により決定された銀の融解曲線¹⁰⁾を基準として、銀の融点をサーマルレスト法により検出して補正した。

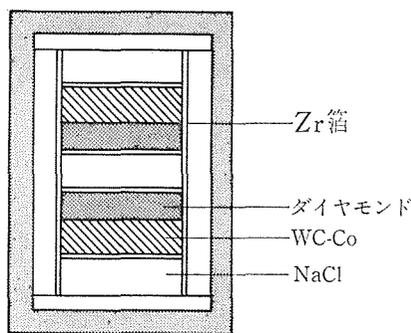
ダイヤモンドの高压焼結に用いた試料構成を図 2.1 に示す。図 2.1 に示した WC-Co は、約 500 MPa の圧力で円柱状に成形した。図 2.1 に示すように、試料は Zr 箔によって包まれ、その外側は、NaCl によって囲まれている。NaCl は室温において、内部摩擦が小さく、圧力場として異方性が少ない。実験条件として採用した高温高压状態において、NaCl は液相状態にある為、圧力場としては望ましい。試料は、最初に所定圧迄加圧し、その後温度を付加した。高温高压に 1 時間保持し、徐冷した。

ダイヤモンドの燃結条件として、ダイヤモンド粒子をダイヤモンド-Co の共融点以上の熱力学的ダイヤモンド安定域に保持することを考慮し、決定した。圧力 5.8 GPa でダイヤモンド-Co の共融点は、1336°C よりわずかに高い温度であると推定される^{11), 12)}。このことより、温度条件として、1400°C 又は 1500°C を採用した。

得られた試料を、X線マイクロアナライザー (EPMA), 走査型電子顕微鏡 (SEM), 光学顕微鏡, X線回折, ラマン分光及び微小硬度測定 (マイクロビッカース硬度, 0.98 N) を用いて調べた。



(a)



(b)

図 2.1 ダイヤモンドの高压焼結用試料構成
A 全体図, B 試料部分の拡大図

2.2.2 出発物質

ダイヤモンド粉末として、5~12 μm 及び約 50 μm (コマツダイヤ, 270/325, U.S. メッシュサイズ) を用いた。粒子径約 44 μm (325 U.S. メッシュサイズ) の分光分析用黒鉛及びダイヤモンド粉末 (5—12 μm) の逆変換によって得た炭素粉末を添加黒鉛として主に用いた。これらの粉末の SEM 像を図 2.2 に示す。ダイヤモンド粉末 (5—12 μm) の逆変換は、 6×10^{-4} Pa の真空中で、1400°C, 1 hr 処理により部分的に始まる。同一真空中で、1600°C, 1 hr 処理によりダイヤモンド粉末は、ほとんど黒鉛に変換した。これらの粉末を秤量、機械的に混合し、Zr 箔中に充填した。定常的な実験において、ダイヤモンド-黒鉛混合粉末を WC-16 wt%Co 上に積層し焼結させた。本研究に用いたダイヤモンド層中の黒鉛量と WC 層中の Co 含

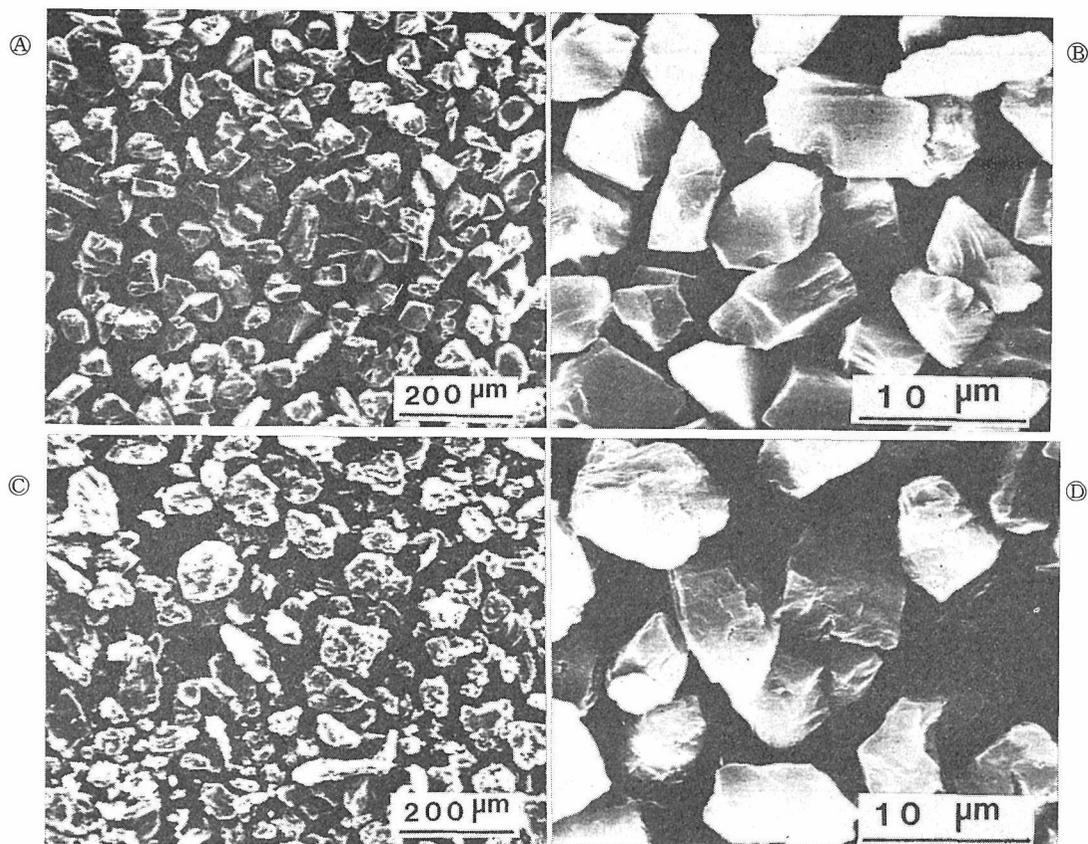


図 2.2 ダイヤモンドと黒鉛粉末の二次電子像

- Ⓐ 合成ダイヤモンド粉末(270/325 U.S. メッシュサイズ)
- Ⓑ 合成ダイヤモンド粉末(5—12 μm)
- Ⓒ 分光分析用黒鉛粉末(325U.S. メッシュサイズ)
- Ⓓ ダイヤモンドから作成した黒鉛粉末 (Ⓑに示したダイヤモンド粉末の加熱処理, $6 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 1600°C , 1hr)

有量の組み合わせ及び焼結条件を表 2.1 に示した。

2.2.3 WC-Co 層からダイヤモンド—黒鉛層への Co の移動

ダイヤモンド粉末及びダイヤモンド—黒鉛混合粉末を WC-Co 上に積層し, 1400°C , 5.8 GPa , 1 hr の条件で焼結した。得られた試料は, Zr 箔によって完全におおわれていた。ダイヤモンド層及び WC 層表面をダイヤモンドホイールを用いて研磨した。研磨後, 光学顕微鏡観察を行った。表 2.1 に示す, 試料 A 及び B では, 研磨中にダイヤモンド層からその大部分がはく離した。このような現象は, Co 及び黒鉛量の多い他の試料には認められなかった。これらの系における, 添加黒鉛量と WC 層からダイヤモンド—黒鉛層への Co 移動挙動の関係を知る為に焼結体断面の Co 分布

を EPMA を用いて調べた。図 2.3 に試料 D, E, F の Co 分布の様子を示す。図 2.3 から明らかのように, WC 層中の Co 濃度は, ほとんど一定で, その後, ダイヤモンド-WC 界面迄次第に減少する。WC 層中の Co 濃度の低い領域, 距離 D_1 , D_2 , D_3 は添加黒鉛量の増加に従って長くなる。添加黒鉛量に関係なしに, ダイヤモンド層中に多くの Co プールが観察された。Co プールは, $50 \sim 100\ \mu\text{m}$ の間隔で分布し, ダイヤモンド層の最上部迄到達する。

粗い粒子のダイヤモンドの場合, Co 移動が明らかに観察された。ダイヤモンド粒子径と Co 移動挙動の相関関係を求める為に, 細い粒子のダイヤモンドについて, 同様の実験を試みた。表 2.1 に示す試料 G の破面の反射電子像をとり, Co 分

表 2.1 出発物質と焼結条件

試料	出 発 物 質			圧力 5.8 GPa 焼結温度(°C)	切削テスト の有 無
	ダイヤモンド 粒径(μm)	添加黒鉛	WC 中の Co 含有量		
A	50	0 vol%	10	1400	×
B	50	25 vol% G(s)	10	1400	×
C	50	50 vol% G(s)	10	1400	×
D	50	0 vol%	16	1400	×
E	50	25 vol% G(s)	16	1400	×
F	50	50 vol% G(s)	16	1400	×
G	5-12	0 vol%	16	1400	×
H	5-12	50 vol% G(s)	16	1400	×
I	5-12	50 vol% G(P ₁)	16	1500	×
J	5-12	50 vol% G(P ₂)	16	1500	×
K	5-12	50 vol% G(F)	16	1500	×
L	5-12	50 vol% G(d)	16	1500	○
M	5-12	25 vol% G(d)	16	1500	○
N	5-12	75 vol% G(d)	16	1500	○
O	部分的黒鉛化試料 (45 vol%)		16	1500	○
P	部分的黒鉛化試料 (78 vol%)		16	1500	○

G(s): 分光分析用黒鉛, G(P₁): P.V.C. 真空中 1800°C 処理, G(P₂): P.V.C., 真空中 2000°C 処理,
G(F): フラン樹脂, 真空中 1800°C 処理, G(d): ダイヤモンドより作成した黒鉛

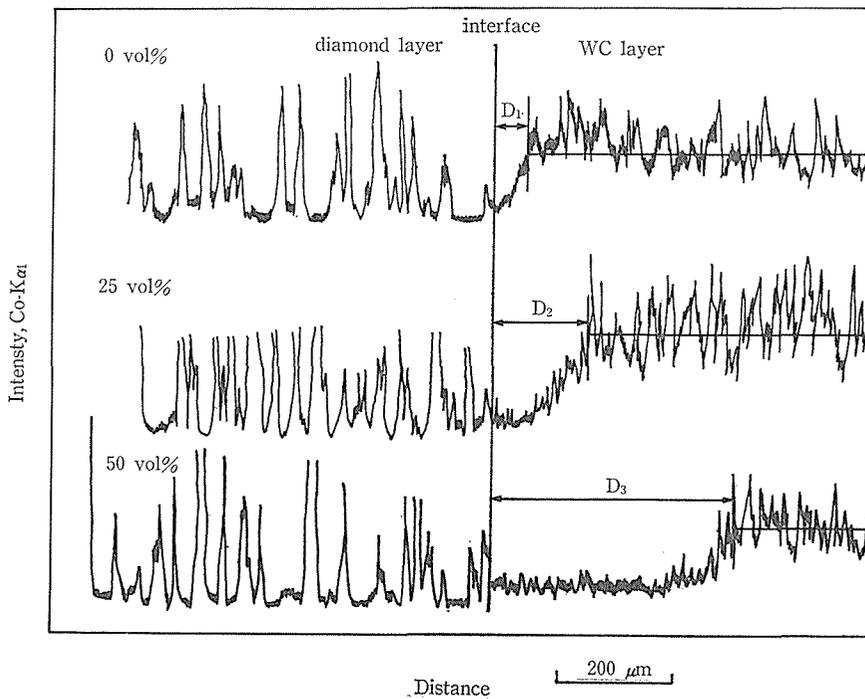


図 2.3 ダイヤモンド-タングステンカーバド層中の Co 濃度分布に及ぼす添加黒鉛の効果

布を調べた. 図 2.4(A)に示すように, 明るい部分と暗い部分はそれぞれ Co とダイヤモンドに対応する. WC 層中の Co は, 粗粒系のダイヤモンド

とは対照的に, ダイヤモンド層の途中, Co+ダイヤモンド-ダイヤモンド界面迄移動する. 図 2.4(B)から明らかなように, Co+ダイヤモンド-

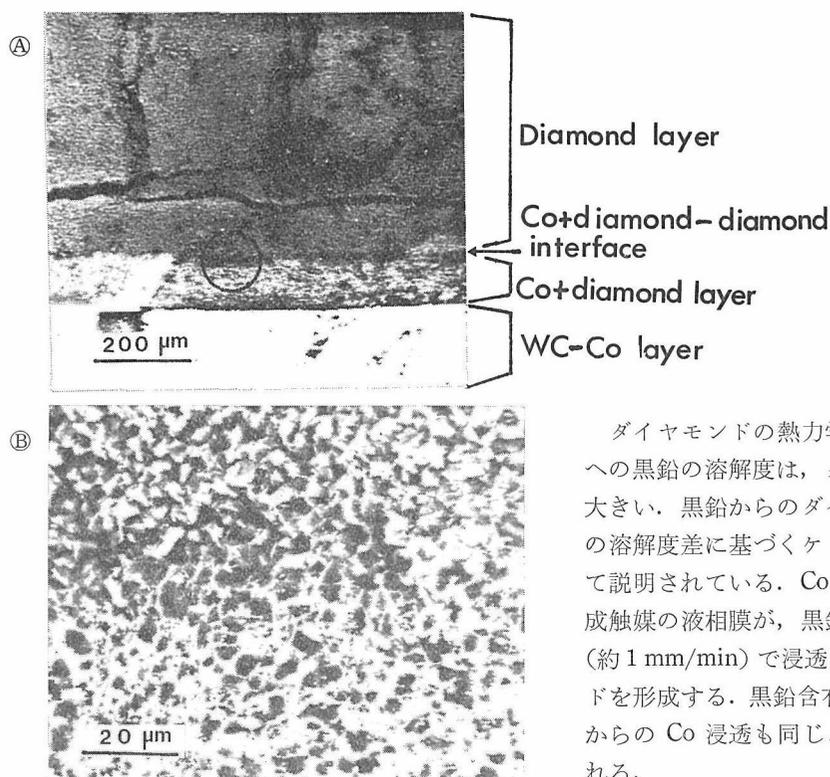


図 2.4 ① 5-12 μm ダイヤモンド/WC-16Wt% Co 焼結体(1400°C, 5.8GPa) 破面の反射電子像
② 円で示した ①の部分拡大像

ダイヤモンド界面の上下でその組織は明らかに異なっていた。界面より下のダイヤモンド粒子は、Coによっておおわれているが、界面より上のダイヤモンド層のCo含有量は非常に少ない。

ダイヤモンド粒子の再配列は、室温、高圧(5.8 GPa)条件でも非常に難しい、その結果、ダイヤモンド粒子間に多くの空孔が形成される。粗粒系ダイヤモンドの場合、1400°C、5.8 GPaの条件下で、液相のCoが、WC層からダイヤモンド層の上端迄容易に移動する。しかしながら、微粒系ダイヤモンドの場合、同一条件下で、Coはダイヤモンド層の途中迄しか移動しない。Co移動は、ダイヤモンド粒子によって形成される空孔径及び液相Coの粘度に密接に関係していると考えられる。

ダイヤモンド-黒鉛系の場合、室温、高圧条件下で、黒鉛の存在によりダイヤモンド粒子の再配列が容易に起ると考えられる。その結果、この系の空孔率は、室温高圧条件下で、ほとんど零に近

いと推定できる。この系における、WC層からダイヤモンド-黒鉛層へのCo移動挙動は、ダイヤモンド系と異なると考えられる。移動の様子は、黒鉛からのダイヤモンド合成と類似の過程を経て、ダイヤモンド-黒鉛層へ浸透すると考えられる。

ダイヤモンドの熱力学的安定域で、液相Coへの黒鉛の溶解度は、ダイヤモンドのそれよりも大きい。黒鉛からのダイヤモンド合成過程は、この溶解度差に基づくケミカルポランシャル差として説明されている。Coのようなダイヤモンド合成触媒の液相膜が、黒鉛層へ非常に早い速¹³⁾度(約1 mm/min)で浸透し、膜の背後にダイヤモンドを形成する。黒鉛含有ダイヤモンド層へWC層からのCo浸透も同じような過程によると考えられる。

2.2.4 微構造に及ぼす添加黒鉛の効果

微構造に及ぼす添加黒鉛の効果を明らかにする為、焼結体破面のSEM観察を行った。典型的な例として、黒鉛含有量0及び50 vol%のD, F試料破面の酸処理前後の反射電子像を図5に示す。Coを除去する為、焼結体を硝酸、塩酸の混酸を用いて加熱処理した。図2.5(C), (D)に示した酸処理後の反射電子像は、酸処理前の図2.5(A), (B)にそれぞれ対応する。試料Dの場合、ダイヤモンド粒子間の空孔をCoが埋めて、Coネットワークを形成している。一方試料Fの場合、Coは連続していないで多くの孤立したCoプールが認められた。前者の場合、いかなる粒成長も観測されず、むしろダイヤモンド粒子が、破碎により小さい粒子に変化していた。ところが、後者の場合、粒子径は出発物質に用いたダイヤモンドと比較し、より大きくなっていった。

このように、ダイヤモンド及びダイヤモンド-黒鉛系では、ダイヤモンド粒子間の結合形態が異なっていると推定される。

この微構造の違いは、焼結過程の違いによると推測される。ダイヤモンドを出発物質に用いた時、液相Coがダイヤモンド粒子間の空孔を最初

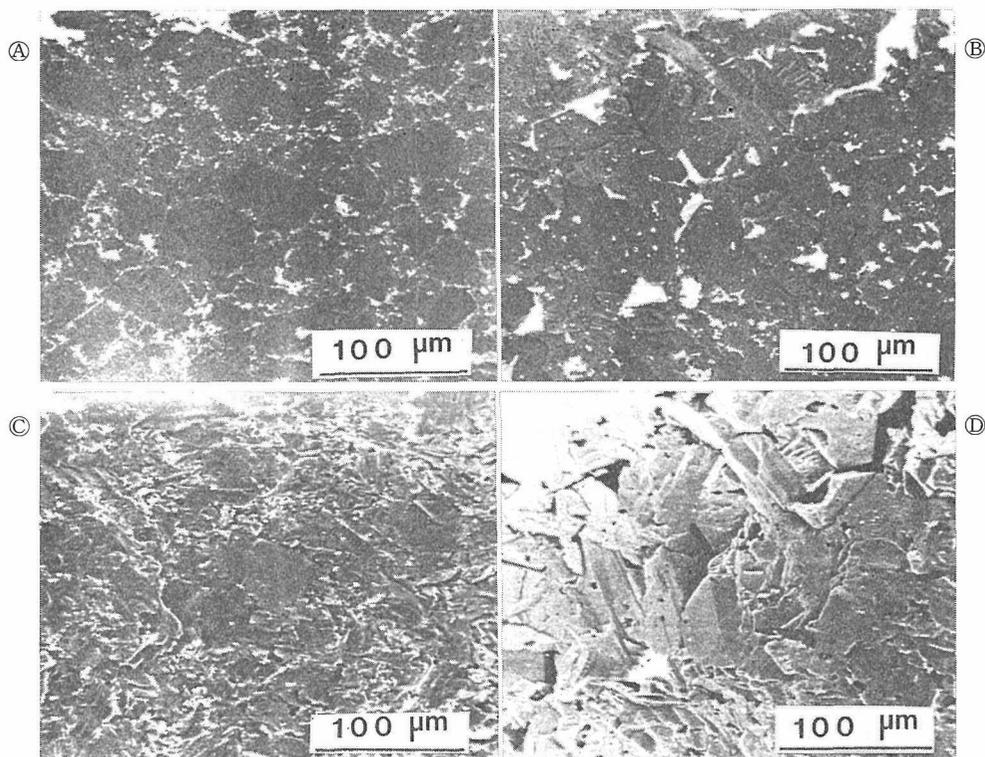


図 2.5 焼結体(1400°C, 5.8GPa)破面の反射電子像

- ① ダイヤモンド(270/325メッシュサイズ)/WC—16wt%Co
- ② ダイヤモンド(270/325メッシュサイズ)—50vol%G(S)/WC—16wt%Co
- ③ ①の酸処理後
- ④ ②の酸処理後

に埋める。その後いかなる Co 移動も起らない。一方、出発物質に十分なる黒鉛を含む場合、液相 Co は連続的に黒鉛をダイヤモンドに変換しながら、ダイヤモンド-黒鉛層へ浸透する。

この場合の焼結機構は明らかではない。しかしながら、この機構を次のように考えることができる。黒鉛から新たに生成したダイヤモンド粒子が、オストワルドライプニングによって、ダイヤモンド-ダイヤモンド直接結合を促進すると考えられる。この事実を確かめる為に、以下の実験を行った。出発物質として、 ^{13}C よりなる黒鉛と ^{12}C よりなるダイヤモンド-黒鉛混合物を WC-Co 上で焼結させた。得られた焼結体の破面をラマン分光により調べた。その結果、 ^{13}C 、 ^{12}C 及び $^{13+12}\text{C}$ のダイヤモンドのラマンシフトを検出することができた¹⁴⁾。特に、 $^{13+12}\text{C}$ のダイヤモンドのラマンシフトをダイヤモンド粒界に検出したことは、 ^{13}C の黒鉛がダイヤモンドに変換する過程で ^{12}C のダイヤモンドと直接結合していることを示してい

る。上記実験事実は、上述のダイヤモンド-黒鉛系の焼結機構の推定の一つの証拠と言える。

2.2.5 焼結体の粒子径制御

試料 F の粒子径は約 $80\ \mu\text{m}$ であった。図 2.6 ①に示すように、顕著な粒成長も認められず、均一粒子よりなる焼結体であった。微細粒子よりなる焼結体を得るため試料 H を同一焼結条件にて処理した。試料 H は、試料 F に比べ、出発物質としてより細かいダイヤモンド粒子 ($5\sim 12\ \mu\text{m}$) を用いて得られたものである。図 2.6 ②に示すような、異常粒成長した部分と細い粒子よりなる不均質な焼結体を得られた。

異常粒成長した領域は、添加黒鉛量を増加するに従って増加した。組織に観測された異常粒成長した領域は、添加黒鉛から変換生成したダイヤモンドに相当すると考えられる。微細粒子よりなる均質焼結体を得ることを目的として、添加黒鉛の種類を変えることを試みた。

添加黒鉛として、易黒鉛化物質であるポリ塩化

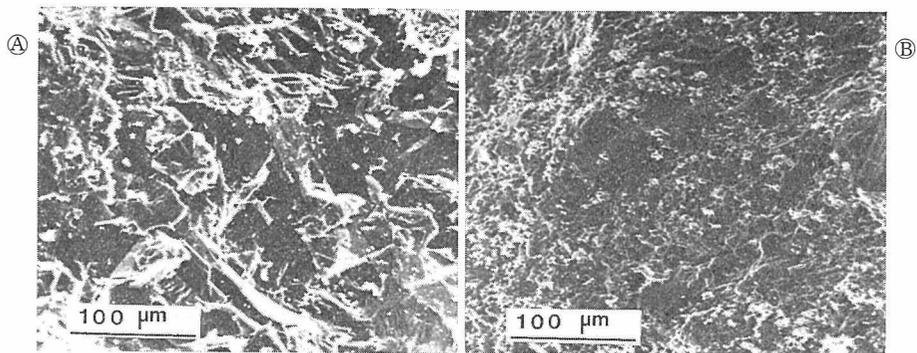


図 2.6 焼結体 (1400°C, 5.8 GPa) 破面の二次電子像

- Ⓐ ダイヤモンド(270/325 メッシュ)—50 vol%G(S)/WC—16 wt%Co
- Ⓑ ダイヤモンド(5—12 μm)—50 vol%G(S)/WC—16 wt%Co

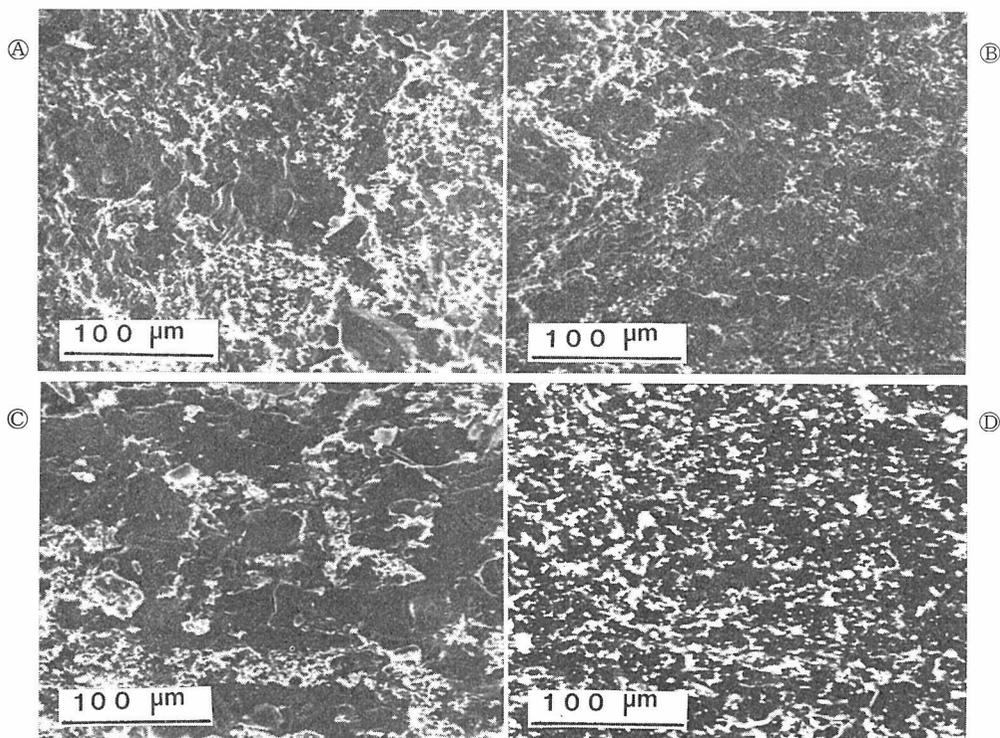


図 2.7 焼結体(1500°C, 5.8 GPa)破面の二次電子像

- Ⓐ ダイヤモンド(5—12μm)—50vol%G(P₁)/WC—16wt%Co
- Ⓑ ダイヤモンド(5—12μm)—50vol%G(P₂)/WC—16wt%Co
- Ⓒ ダイヤモンド(5—12μm)—50vol%G(F)/WC—16wt%Co
- Ⓓ ダイヤモンド(5—12μm)—50vol%G(d)/WC—16wt%Co

ビニル (P.V.C.) より作成した黒鉛 (表 2.1, I, J), 難黒鉛物質であるフラン樹脂より作成した黒鉛 (K) 及びダイヤモンド粉末より作成した黒鉛 (L) を添加物として用いた。I, J, K 試料は、それぞれ図 2.7 の Ⓐ, Ⓑ, Ⓒ に対応する。いずれも不均質組織であった。しかし、L 試料 (図 2.7 の Ⓓ) ではいかなる粗大粒子も認められず、粒子径約 8μm

以下の均質な焼結体が得られた。これらの結果から、異常粒成長は添加黒鉛の種類と密接なる関係があることが明らかとなった。

異常粒成長と添加黒鉛の間の相関関係を明らかにすることを目的として、添加黒鉛の結晶子の大きさを粉末 X 線回折を用いて測定した。添加黒鉛の X 線構造パラメーターを表 2.2 に示す。異常粒

表 2.2 種々の面間隔及び結晶子の大きさ

試料	面間隔 (Å)		結晶子の大きさ (Å)	
	d(002)	d(110)	Lc	La
分光分析用黒鉛	3.354	1.258	700	>1000
P.V.C. 1800°C	3.389	1.228	400	400
P.V.C. 2000°C	3.360	1.230	870	>1000
ダイヤモンドより作成した黒鉛	3.366	1.229	300	370

成長の認められなかったL試料, すなわち, ダイヤモンド粉末より作成した黒鉛の X線構造パラメーターに最も近い値を持つ黒鉛は, P.V.C. (1800°C 処理) より作成したものである. しかしながら, 図 2.7 から明らかなように, 組織は著しく異なる. P.V.C. から作成した黒鉛の場合, 不均質組織であったが, ダイヤモンド粉末から作成したものは均質な組織であった. 上記の結果から, X線構造パラメーターと異常粒成長の間に直接的な相関関係は認められなかった. 現在迄の実験結果より, ダイヤモンド粉末から作成した黒鉛を添加物として用いた時, 均質粒子よりなる高硬度焼結体を得ることができた.

ダイヤモンドと黒鉛の混合物を得るのに, 機械的混合方法を用いた. しかしながら, ダイヤモンドと黒鉛の均質混合物を得るのはたいへん難しい. そこで, ダイヤモンド粉末を部分的に黒鉛化し, ダイヤモンド-黒鉛混合粉末を作成することを試みた. 表 2.1 の P 試料の場合, 5~12 μm のダイヤモンド粉末を真空中 (6×10⁻⁴Pa), 1500°C, 20分間処理したところ, ダイヤモンド-78vol%黒鉛の混合粉末が得られた. この試料の焼結後の破面の SEM 像を図 2.8 に示す. 均質かつ高硬度の焼結体を得られ, 粒子径は約 8 μm であった.

ダイヤモンドより作成した黒鉛を添加物に用いることにより, 均質かつ微粒子よりなる焼結体を得ることができた. ダイヤモンド-黒鉛の均質混合物を得る為にはダイヤモンド粉末を部分的に黒鉛化する方法が望ましい.

2.2.6 ダイヤモンド焼結体の切削性能テスト

ダイヤモンドから作成した黒鉛を添加物とし, 機械的混合したダイヤモンド-黒鉛及びダイヤモンド粉末を部分的に黒鉛化し作成したダイヤモンド-黒鉛混合粉末を出発原料として, 作成したダイヤモンド/WC-Co 焼結体は, 組成比によらず

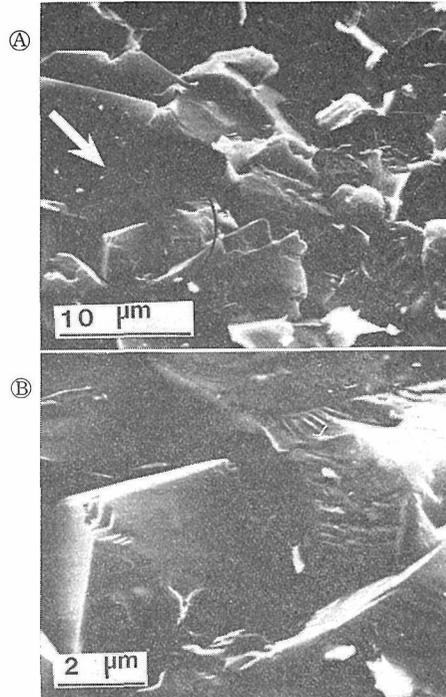


図 2.8 ① 焼結体破面の二次電子像 (表 1, 0 試料, 1500°C/5.8GPa)
② ①の部分拡大像

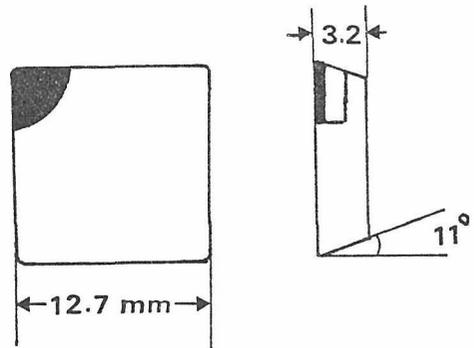


図 2.9 工具の形状: すくい角 0°, 逃げ角 11°, ノーズ半径 0.8mm

(25 vol%~75 vol%), 均質かつ微細粒子よりなるものであった. これら焼結体を工具形状に加工し, 切削テストを行い, 性能評価した. 工具形状を図 2.9 に示す. また比較のために, G. E. (General Electric) 社のダイヤモンドコンパックスも同様な工具形状に加工した. 切削テストには, 被削物として, Al-13%Si 合金及び鑄鉄 (F.C 30, ブリネル硬さ 150 kg/mm²) を用いて旋削により評価した. 切削条件を表 3 に示す. 表 2.3 に示した切削条件で Al-Si 合金を切削し, 被削物の面粗

表 2.3 切削条件

条件	被削物	
	Al-13%Si	FC 30
切削速度 (m/min)	500	500
切り込み (mm)	0.3	0.2
送り (mm/rev)	0.1	0.05
冷却	乾式	乾式

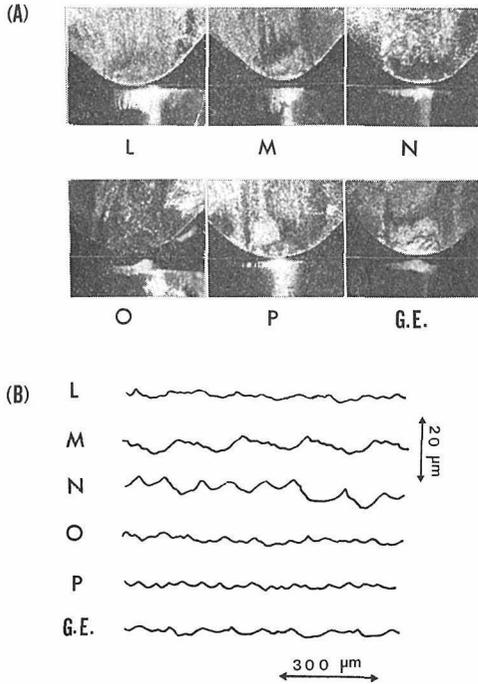


図 2.10 ① Al-Si 合金切削後の工具刃先の光学顕微鏡写真
② Al-Si 合金の表面粗さ

さを測定した。切削後の工具刃先の光学顕微鏡写真及び面粗さの測定結果を図 2.10 に示す。工具刃先の明るい部分は、被削物の堆積を表わし、構成刃先の形成を示している。平滑な被削物表面粗さを得るためには、少量かつ規則的な構成刃先が望ましい。

フランク摩耗を調べる為に、表 3 に示した切削条件にて、鋳鉄の切削をした。切削後の工具刃先の光学顕微鏡写真及びフランク摩耗の結果を図 2.11 に示した。この写真の明るい部分は、摩耗のパターンを示している。

図 2.10, 2.11 における L, M, N は、ダイヤモンド粉末を黒鉛化し、得られた黒鉛粉末とダイヤモンド粉末の機械的混合物を出発物質として得られたものである。試料 O, P は、ダイヤモンド粉

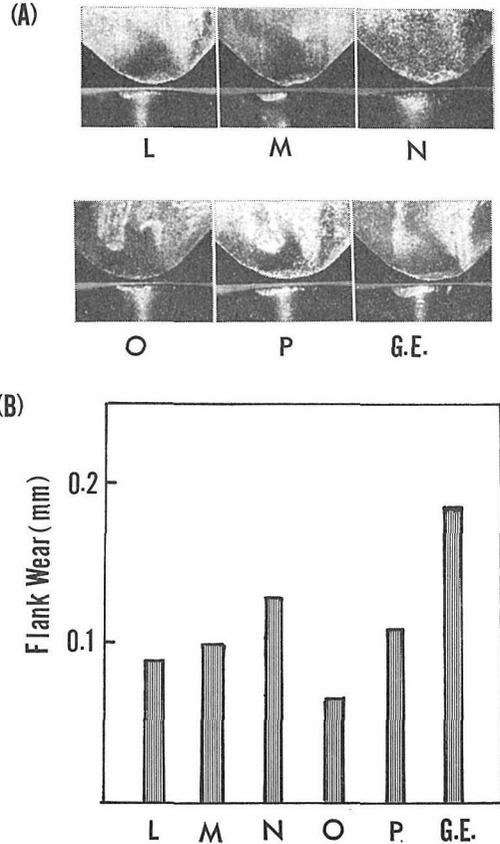


図 2.11 ① 鋳鉄切削後の工具先の光学顕微鏡写真
② 鋳鉄切削に使用した工具の耐フランク摩耗

末を部分的に黒鉛化し、得られたダイヤモンド-黒鉛粉末を出発物質としたものである。

Al-Si 合金の表面粗さの結果から、黒鉛含有量と出発物質の作成法による差が、認められた。ダイヤモンドと黒鉛粉末の機械的混合物を出発物質とした場合、Al-Si 合金の表面粗さは大きくかつ不規則な形態を示した。ところが、ダイヤモンド粉末の部分的黒鉛化したものを用いた場合、表面粗さは小さく、G.E. コンパックスと同等であった。

鋳鉄の切削後求めたフランク摩耗の結果より、ほとんどの試料が、耐摩耗性において、G.E. コンパックスよりも優れていた。しかしながら、マイクロチップングがわずかに観測された。このことより、ダイヤモンド粒子間の強度が、G.E. 品に比べ、わずかに劣ると思われる。

焼結体ダイヤモンド工具のフランク摩耗、被削

物の面粗さ及び工具先端の被削物の堆積形態を調べ、工具の性能を評価した。その結果、出発物質としては、ダイヤモンド粉末の部分的黒鉛化試料が望ましい。その適切な黒鉛含有量は、約50~70 vol% であることが明らかとなった。

2.3 ダイヤモンド-立方晶窒化硼素、 複合焼結体¹⁵⁾

ダイヤモンド-立方晶窒化硼素（以下 cBN と略記）の複合焼結体の作成は、既に若槻ら¹⁶⁾により報告されている。それは、ダイヤモンド-六方晶窒化硼素（以下 hBN と略記）を出発原料として、hBN-cBN の固相反応を利用して、ダイヤモンドを cBN でセメンテーションするものである。

ダイヤモンド焼結に及ぼす添加黒鉛の効果に関する研究結果⁹⁾に基づいて、cBN-黒鉛混合粉末を Co-Al, WC-Co 上に積層し、黒鉛→ダイヤモンドの変換反応を利用しダイヤモンド-cBN 複合焼結体を作成した。

cBN, 黒鉛粉末として、アンパ-BN (3~6 μm , 10~20 μm), ダイヤモンドより作成した黒鉛 (約 8 μm , graphite(a)), 及び分光分析用黒鉛 (325 U.S. メッシュ, graphite(b)) を用いた。これらの粉末を機械的に混合し、500 MPa の圧力で成形した。成形体を Co-20at%Al, WC-Co 上に積層し、1500°C, 5.8 GPa, 1 hr の条件で焼結した。高圧装置は、ダイヤモンドの焼結と同様に、フラットベルト型装置を用いた。試料構成もダイヤモンド焼結と同様である。

得られた焼結体の光学顕微鏡観察、焼結体破面の SEM 観察及び X 線回折, ラマンスペクトル, オージェスペクトル, マイクロビッカース硬度の測定を行った。

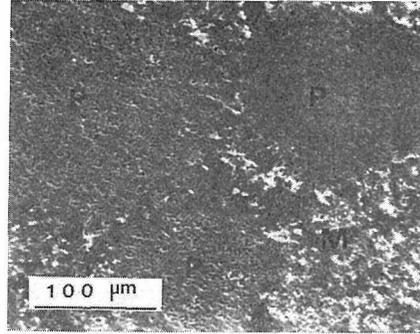


図 2.12 焼結体表面の二次電子像, 表 4, A 試料(5.8GPa, 1500°C)

2.3.1 cBN-黒鉛/Co-Al 系の焼結

表 2.4 に使用した cBN, 黒鉛, Co-Al, WC-Co の組合せの代表例を示す。得られた焼結体表面の X 線回折及びラマンスペクトルの測定から、hBN, 黒鉛は、ほとんどの試料に認められなかった。A 試料では、Co-Al 層から、cBN-黒鉛層へ、Co-Al の移動は、容易に起り、黒鉛→ダイヤモンドの変換反応より、ダイヤモンド-cBN 複合焼結体を得られた。図 2.12 はその表面の二次電子像 (SEI) で、緻密な部分 (P) とそれ以外の部分 (M) とからなる。(P)にはほとんど Co-Al は存在せず、(M)のみに Co-Al が認められた。硬さは、(P)で約 6000 kg/mm², (M)で約 4000 kg/mm²であった。F 試料では、明らかにダイヤモンドの粒成長は認められるが、G 試料では、粒成長はそれほど顕著ではない。

黒鉛は、Co-Al の移動を促進し、その結果、Co-Al が、黒鉛→ダイヤモンドの変換反応を促進する。しかしながら、黒鉛-cBN/Co-Al 系を出発原料とした場合、得られた焼結体は、いずれも不均質組織であった。

表 2.4 出発物質と焼結条件

試料	出 発 物 質			圧力 (5.8GPa) 焼 結 温 度
	CBN(μm)	添加黒鉛	基 体	
A	3—6	50vol%, G (a)	Co-20at% Al	1500°C
B	3—6	50vol%, G (a)	WC-16wt% Co	1500°C
C	3—6	25vol%, G (a)	WC-16wt% Co	1500°C
D	3—6	50vol%, G (b)	WC-16wt% Co	1500°C
E	10—20	50vol%, G (b)	WC-16wt% Co	1500°C
F	10—20	50vol%, G (b)	Co-20at% Co	1500°C
G	10—20	50vol%, G (a)	Co-20at% Co	1500°C

G (a): ダイヤモンド(5—12 μm)より作成した黒鉛, G (b): 分光分析用黒鉛

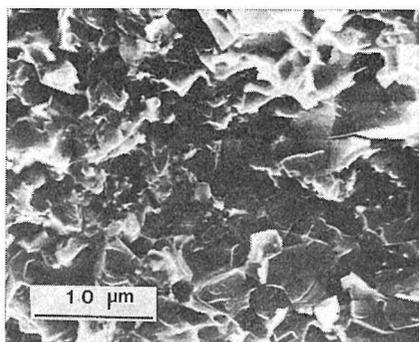


図 2.13 焼結体破面の二次電子像, 表 4, B 試料 (5.8 GPa, 1500°C)

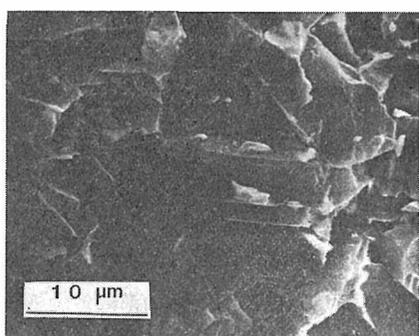


図 2.14 焼結体破面の二次電子像, 表 4, E 試料, (5.8 GPa, 1500°C)

2.3.2 cBN-黒鉛/WC-Co 系の焼結

cBN-ダイヤモンドの均質焼結体を得る為に、cBN-黒鉛を WC-Co 上に積層し、焼結を試みた。B~E 試料から得られた焼結体の X 線回折及びラマンスペクトルの測定から、C 試料以外には、hBN、黒鉛は認められなかった。この結果から、添加黒鉛は、全てダイヤモンドに変換していること及び cBN-hBN 転移も起っていないことが明らかとなった。添加黒鉛量の少ない C 試料では、WC-Co 層から cBN-黒鉛層への Co 移動が十分でなく、未焼結部分が存在する。一方黒鉛添加量を 25 vol% から 50 vol% に増加した B 試料では、十分よく焼結している。B 試料破面の SEI を図 2.13 に示す。粒径約 5 μm の均一粒子よりなる焼結組織であり、相当部分が粒内破壊している。反射電子像により Co 分布を調べた結果、部分的に Co の存在は認められるが、大部分粒子同志の直接結合である。表 2.4 に示した、50 vol% 黒鉛添加試料は、いずれもよく焼結している。焼結体の粒子径は、出発物質に用いた cBN の粒子径に依存する。例えば、E 試料 (図 2.14) は、B 試料に比

較し、粒子径は約 10~20 μm と大きい、いかなる異常粒成長も認められなかった。B, E 試料の硬さは、約 6000 kg/mm² であり、cBN-黒鉛/Co-Al 系のよく焼結した組織の硬さと同等であった。

上記のように、cBN-黒鉛/WC-Co 終を出発物質として用いた時、相当なる硬さ、均質な組織を有する cBN-ダイヤモンドの複合焼結体が、得られた。また焼結体の粒子径の制御も、出発物質の cBN 粒子径によって制御可能である。また焼結体組織観察の結果、cBN-ダイヤモンド粒子間は相当強固に結合していると考えられる。

2.3.3 走査型オージェスペクトルによる粒界観察

cBN-ダイヤモンド粒子間は相当強固に結合していると考えられる。粒界の組成分析を目的として、走査型オージェスペクトルによって、cBN-ダイヤモンド焼結体破面を調べた。

cBN-ダイヤモンド焼結体の X 線回折の結果、Badzian¹⁷⁾ によって報告されている cBN-ダイヤモンドの混晶の存在は、認められなかった。そこで焼結体破面 (E 試料) の粒界に注目し、走査型オージェスペクトルの測定を行った。その結果、この焼結体は、cBN、ダイヤモンド、粒界相よりなることが明らかとなった。図 2.15 に走査型オージェスペクトルによって観察した破面の SEI を示す。この図における、α, β, γ は、それぞれ、cBN、ダイヤモンド、粒界相に対応する。図 2.5 に示した α, β 点のオージェスペクトルを図 2.16 に示す。この結果から、非常に微小な領域 (5000 Å) に炭素、硼素及び窒素が共存している。図 2.16 に、炭素のオージェスペクトルの拡大図を同時に示した。このスペクトルより、炭化物としての炭素でなく、元素に由来する炭素であることが明らかである。前述のように、この試料の X 線回折及びラマンスペクトルの測定から、いかなる hBN、黒鉛も存在せず、cBN とダイヤモンドよりなる焼結体であった。

X 線回折、ラマンスペクトル及びオージェスペクトルの測定結果から、α β 点において、cBN-ダイヤモンドの混晶が存在している可能性が高い。

2.4 おわりに

ダイヤモンド焼結に及ぼす添加黒鉛の効果を調

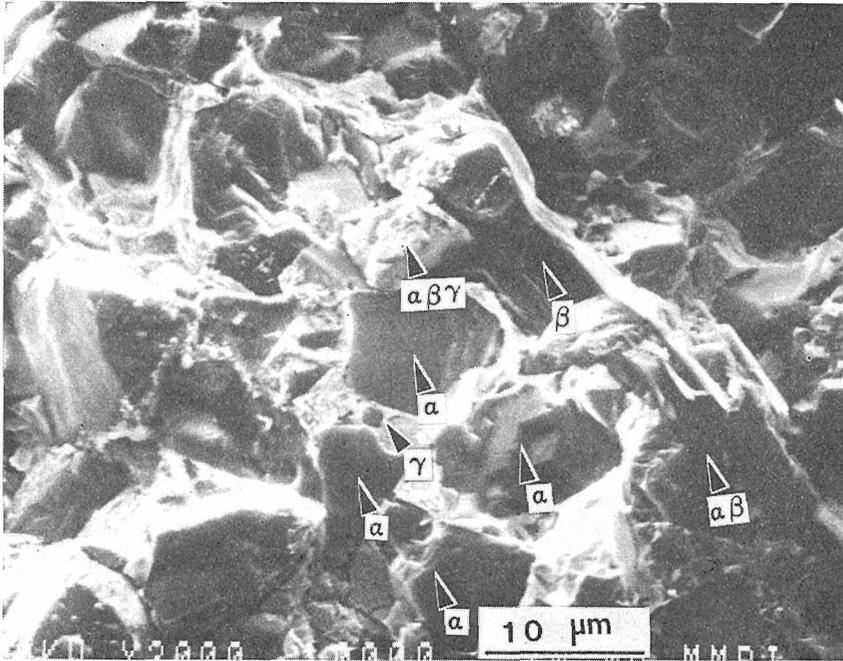


図 2.15 焼結体破面の二次電子像, 表 4, E 試料, (5.8GPa, 1500°C)

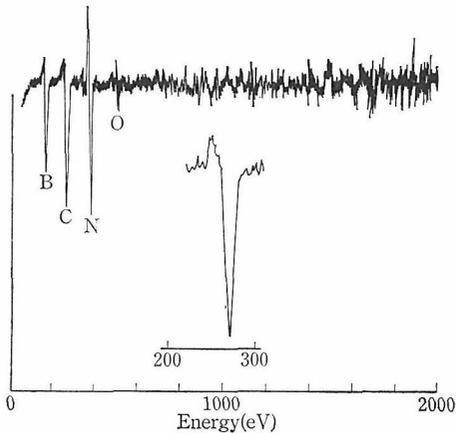


図 2.16 図 2.15 に示した $\alpha\beta$ 点のオージェスペクトル

べた。

その結果以下の事実が明らかとなった。

- (1) 添加黒鉛は, WC-Co 層からダイヤモンド層への Co 移動を促進する。また無添加のダイヤモンドの場合, Co 移動は, ダイヤモンドの粒子径及び Co の粘度に強く依存する。添加系と無添加系では, 全く異った機構によって, WC-Co 層からダイヤモンド層へ Co が移動する。
- (2) 添加系と無添加系の焼結体の微構造に明白

な違いが認められた。添加系における粒子間の結合は, ダイヤモンド粒子間の直接結合によると考えられ, このことはモデル実験によって確かめられた。

- (3) 焼結体の粒子径は, 添加黒鉛の種類と出発ダイヤモンド粉末の粒子径に依存する。特に, 微細粒子よりなるダイヤモンド焼結体を, ダイヤモンドから作成した黒鉛を用いることにより, 得ることができた。
- (4) 均質かつ高硬度ダイヤモンド焼結体の性能を切削テストにより評価した。その結果, ダイヤモンド粉末の部分黒鉛化試料を用いた時, 市販のダイヤモンド焼結体と同等の性能を示した。

ダイヤモンド焼結の結果に基づいて, ダイヤモンド-cBN 複合焼結体の作成を試み, 均質かつ高硬度のダイヤモンド-cBN 複合焼結体を得ることができた。焼結体のキャラクタリゼーションの結果, ダイヤモンド-cBN の混晶の存在を示唆する結果が得られた。

今後の展開として, 以下のことが考えられる。

- (1) ダイヤモンド/WC-Co 系の複合焼結体は, 切削工具としては, すばらしい材料である。そのダイヤモンド層の厚みは, 高々 1 mm 程度である。これ以上厚い焼結体も, ダイヤモ

ンド層に黒鉛添加し、WC-Co 等の基体からダイヤモンド層への Co 移動を促進すれば、合成可能であると思われる。しかしながら、厚さの上限については、明らかではない。今後、かなりの厚みを有するダイヤモンド焼結体が、切削工具以外の多くの分野で必要になると考えられる。そこで、ダイヤモンド-黒鉛/WC-Co 系、またはそれ以外の方法により、相当なる厚みを有するダイヤモンド焼結体作成を試みるとともにそれらの焼結方法及び焼結機構を明らかにすることが必要である。

- (2) 従来のダイヤモンド焼結体は、ダイヤモンド以外にダイヤモンド合成触媒を含有する複合焼結体である。その合成触媒が、ダイヤモンド焼結体を高温条件下で使用する場合、ダイヤモンドの触媒黒鉛化、ダイヤモンドと合成触媒の熱膨張率の違いにより、ダイヤモンド焼結体の劣下、破損の原因となる。

今後、全くダイヤモンド合成触媒を含有しない、ダイヤモンド焼結体合成の可能性をより広範な圧力、温度領域で検討するとともに、適当な添加物を探す必要がある。

参 考 献 文

- 1) H. D. Stromberg and D. R. Stephens, Am. Ceram. Soc. Bull., 49 1030—1032 (1970).
- 2) H. T. Hall, Science, 169, 868—869 (1970).
- 3) 鈴木紀生, 中上明光, 大隈修, 圧力技術, 12, 301—307 (1974)
- 4) H. Katzman and W. F. Libby, Science, 172, 1132—1134, (1971).
- 5) R. H. Wentorf and W. A. Rocco, U. S. Pat. 3745623, July 17, (1973).
- 6) R. H. Wentorf and W. A. Rocco, U. S. Pat. 3767371, October 23, (1973).
- 7) 赤石実, 神田久生, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄, 大沢俊一, 福長脩, J. Mater. Sci., 17, 193—198 (1982).
- 8) 赤石実, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄, 堤正幸, 大沢俊一, 福長脩, Am. Ceram. Soc. Bull. 62, 689—694 (1983).
- 9) 福長脩, 山岡信夫, 遠藤忠, 赤石実, 神田久生, "High Pressure Science and Technology," vol. 1, edited by K. D. Timmerhaus and M. S. Barber, Plenum, New York, 1979; p. 846—852.
- 10) P. W. Mirwald, I.C. Getting and G.C. Kennedy, J. Geophys. Res., 80, 1519—1525 (1975).
- 11) M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys," McGraw Hill, New York, 1958, p. 349.
- 12) H. M. Strong and R. E. Tuft, Rep. No. 74 CRD 118, Tech. Info. Ser., G. E. Res and Dev., New York, 1974.
- 13) 若概雅男, 東芝レビュー, 20, 58—62 (1965).
- 14) 佐藤洋一郎, 赤石実, 神田久生, 加茂睦和, 福長脩, 瀬高信雄, 発表1981, 10月日本化学会秋季年会
- 15) 赤石実, 遠藤忠, 福長脩, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄 Proceedings of "Emergent Process Methods for High Technology Ceramics," Plenum, New York, p. 809, 1984.
- 16) 若概雅男, 青木寿男, 前田豊, 発表, 1972年10月, 第14回高圧討論会
- 17) A. R. Badzian, Met. Res. Bull., 16, 1385 (1981)

3. ダイヤモンド単結晶の育成に関する研究

3.1 研究の目的

高圧・高温条件下でダイヤモンド単結晶を合成する技術は1955年、米国 G.E. 社において開発された¹⁾。その合成方法は Fe, Co, Ni などを金属溶媒として、黒鉛をダイヤモンドに変換させる方法である。その後、この技術は改良され、現在では 1 mm 近い結晶粒も合成されるようになり、研削、研磨などの工業用として大量生産されている。

他方、大粒のダイヤモンド単結晶は金属溶媒の低温部に種結晶を置いて、それを大きく成長させる温度差法が、やはり G.E. 社において開発され、1971年 1カラット (5 mm 立方) の宝石級のダイヤモンドが育成された^{2), 3), 4)}。しかしこの技術は結晶育成に長時間を要することから、いまだに工業化されていない。

本研究グループでは、第 I 期において、FB 25 型高圧発生装置を用いて、温度差法による大粒結晶の育成に取り組み、温度、圧力、温度勾配等を制御することにより、3 mm 大の結晶の育成に成功した。また金属溶媒を用いて、育成された結晶のサイズ、モルホロジー、包有物の分布、表面構造を観察した。これらについては、第 I 期の報告書 (無機材質研究所報告書第20号) に記載されている。

第 II 期においては、ダイヤモンド結晶の形態と色 (不純物) の制御を目的として、特に炭素の溶媒として作用する金属に注目し、種々の金属を用いて結晶育成を行った。育成した結晶の吸収スペクトルの測定、及び結晶の形態、内部構造の観察を行ない、金属溶媒との関連を調べた。また反応容器中の微量 H₂O が結晶の形態に影響を与えることが見出されたので、その影響を詳しく検討した。

3.2 ダイヤモンドの育成方法

温度差法による単結晶育成のための試料構成を図 3.1 に示す。金属溶媒の上側に原料炭素を接触させ、下側には種結晶を置き、種結晶と金属溶媒

との間には、反応初期に種結晶が金属溶媒に溶解消失するのを防ぐため白金箔を置いた。金属溶媒の上端をヒーターの中央部において、最高温度になるようにし、下端の種結晶部はいくぶん低い温度になるようにした。これらの反応部分の周りには電気的絶縁のため NaCl 成形体をおいた。用いた部品の寸法は表 3.1 に示す。

図 3.1 のように組み立てた試料を FB25 型高圧装置にセットし、高圧・高温状態 (1400°C, 5.5~6.0 GPa, 5~15 時間) に維持して結晶を育成した。成長したダイヤモンドは図 3.2 に示すように、金属溶媒の底部から金属溶媒中へ向って成長している。ダイヤモンド結晶は酸で金属溶媒を溶解除去

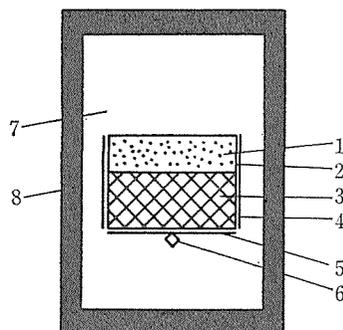


図 3.1 ダイヤモンド育成のための試料構成 (温度差法)

- 1: 炭素源, 2: アルミニウム箔,
3: 金属溶媒, 4: ジルコニウム箔,
5: 白金箔, 6: 種結晶, 7: 塩化ナトリウム製試料容器, 8: カーボンヒーター

表 3.1 ダイヤモンド結晶育成に用いられた部品

金属溶媒	7 mm φ × 3 mm t
炭素源	ダイヤモンド・黒鉛粉末の 3:1 混合物 (ダイヤモンド:人工ダイヤモンド) 270/325 メッシュ 黒鉛:分光分析用粉末黒鉛
種結晶	人工ダイヤモンド自形結晶 (0.5 mm)
白金箔	0.04 mm t
黒鉛ヒーター	12φ × 10φ × 17.4 mm l

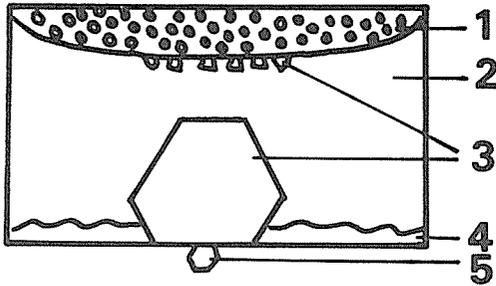


図 3.2 ダイヤモンドが成長した様子を示す模式図

1: 炭素源(未消費分), 2: 金属溶媒,
3: 成長したダイヤモンド, 4: 黒鉛結晶,
5: 種結晶

表 3.2 溶媒として用いた金属, 合金の一覧表

純金属	Ni, Co, Fe,
合金	組成 (重量%)
Ni-Fe	70:30, 50:50, 30:70
Ni-Mn	95:5, 90:10, 80:20, 50:50
Ni-Cr	95:5, 80:20
Ni-V	95:5
Ni-Ti	98:2, 97:3, 95:5
Ni-Zr	99:1, 97:3, 95:5

して回収した。結晶育成に用いた合金は所定の組成に配合した金属をアーク溶融炉で溶解することにより調製した。その合金の組成を表 3.2 に示す。

3.3 ダイヤモンドの光学的性質と金属溶媒

前述の金属溶媒を用いて育成した結晶は金属溶

媒の種類に依存し、黄、緑、茶、無色を呈した。これらの結晶について、200 nm から 25 μm までの紫外、可視、赤外領域の吸収スペクトルを測定し、吸収スペクトルと金属溶媒の組成との関係を整理した。吸収スペクトルには数種類の特徴的な吸収帯が観測された (図 3.3)。

特徴的な吸収帯は 7 種類あり、これらを短波長から順に A1, A2, ……A7 と命名する。A₁ は吸収端であり、A₆ はダイヤモンドの格子振動に由来する吸収で、金属溶媒の種類には依存しない。表 3.3 に吸収帯の有無と金属溶媒との関係を示し、以下にそれぞれの吸収帯の特徴を記載する。

A2; 非常に強い吸収で、大部分の結晶では 400 ~ 500 nm にすそ野だけ観察され、ピークは振り切れて観測不可能であった。従って、すそ野の立ち上がり方から、この吸収帯の強度を推定した。

ピークが観測された結晶は殆んど無色で、70% Fe-30%Ni, 98%Co-2%Ti 組成の金属溶媒を用いて育成された結晶である。

A3; 600 nm 付近に数本の吸収線からなる弱い吸収帯で、純 Ni, 及び Ni 系合金でしかも添加金属の影響の少ない場合に観測される。

A4; 680 nm と 800 nm の 2 本の吸収線からなる。緑色、及び茶色の結晶はこの吸収帯を持っている。Ni-Ti, Ni-Zr 合金を用いた場合に観測され、純 Ni の場合でも稀に観測される。

A5; 非常に幅の広い吸収帯で、Ni-Zr 合金を用いた時に観察される。A3, A4 と重なって、出現することもあるが、その場合には、ピークの位置は不明瞭になる。

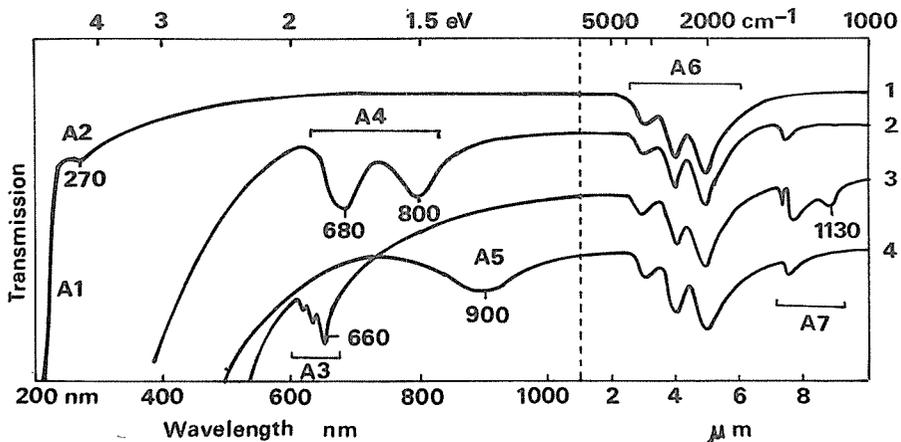


図 3.3 4 種類の人工ダイヤモンドの吸収スペクトル

表 3.3 吸収帯と金属溶媒との関係

金属溶媒	ジルコニウム箔	色	吸 収 帯				
			A ₂ <500 nm	A ₃ 600~660 nm	A ₄ 680~800 nm	A ₅ 900 nm	A ₇ 1100~1350 cm ⁻¹
Ni		Yellow	+	+	-	-	+
Ni	*	Yellow	+	+	+ -	-	+
Co		Pale yellow	+	-	-	-	-
Fe	*	Colorless	-	-	-	-	-
Ni-30%Fe	*	Pale yellow	+	-	-	-	-
Ni-50%Fe	*	Colorless		not measured			
Ni-70%Fe	*	Colorless	+	-	-	-	-
Ni- 5%Mn		Yellow	+	+	-	-	+
Ni-10%Mn		Yellow	+	+	-	-	+
Ni-10%Mn	*	Yellow-green	+	-	-	-	-
Ni-20%Mn		Yellow-green	+	-	-	-	-
Ni-20%Mn	*	Colorless	+	-	+ -	-	-
Ni-50%Mn	*	Colorless		not measured			
Ni- 5%Cr	*	Yellow	+	+	-	-	+
Ni-20%Cr	*	Pale yellow		not measured			
Ni- 5%V		Yellow-green	+	-	-	-	-
Ni- 2%Ti		Green	+	-	+	-	+
Ni- 2%Ti	*	Green	+	-	+	-	+
Ni- 3%Ti		Brown	+	-	+	-	-
Ni- 3%Ti	*	Brown	+	-	+	-	-
Ni- 5%Ti	*	Brown	+	-	+	-	-
Ni- 1%Zr	*	Yellow	+	+	-	+	+
Ni- 3%Zr		Yellow-green	+	-	+	+	-
Ni- 3%Zr	*	Green	+	-	+	-	-
Ni- 5%Zr		Yellow-green	+	-	+	-	-

*; Zr 箔使用, +; 吸収帯有り, -; 吸収帯無し

A₇;天然ダイヤモンドではこの領域に吸収が観察され, そのスペクトルにより, Ia, Ib 型に分類されている. 本実験で観測されたものは Ib 型に属する. 純 Ni, および Ni 系合金で添加元素の影響の影響の小さい場合に観測される.

光学的性質についてはダイヤモンド中の窒素との関係が詳しく研究されており^{5),6)}, 人工ダイヤモンドの赤外部における 1130 cm⁻¹ および紫外部における 270 nm の吸収帯はいずれもダイヤモンド格子の炭素原子を置換した窒素による吸収と考えられている. 270 nm の吸収は強く, その吸収係数は 1130 cm⁻¹ の約50倍であることが知られている. A₂ と A₇ の吸収帯に注目して, ダイヤモンド中の窒素量に対する金属溶媒の作用を検討した.

Ni, Co, Fe の純金属を溶媒としてダイヤモンド結晶を育成した場合, 置換型窒素に由来する 2 種

類の吸収強度は Ni, Co, Fe の順に減少する. 表 3.2 に示す Ni 系合金では, 添加元素が Fe, Mn, Cr, V, Ti の順に添加効果が強くなり, これらの吸収強度は減少する. また添加元素の種類を固定した場合はその添加量の増加に伴って, 吸収強度は減少する. 以上の実験結果から, ダイヤモンドの窒素含有量は金属溶媒を Ni→Co→Fe の順に変えることにより減少する. 添加元素が Fe→Mn→Cr→V→Ti の順に従って窒素含有量は減少し, また添加量が増加するとともに減少する傾向がある.

このようなダイヤモンド中の窒素含有量の変化を, 金属溶媒と窒素の親和力という観点から考察する. 熔融金属中の窒素の溶解度に関しては, 鉄系合金の窒素溶解度に対する各種添加金属の効果が詳しく研究されており, 活量係数, さらに Interaction parameter として現象論的に整理され

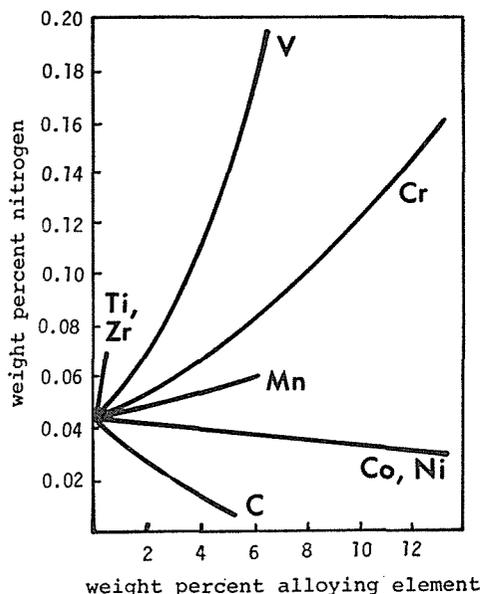


図 3.4 鉄系二元合金への窒素の溶解度 (1600°C, 窒素 1 気圧)^{7), 8), 9)} 図中の元素名は鉄への添加元素を表わす。

ている。その結果を図 3.4 に引用してある^{7)~9)}。この図は鉄系合金における添加金属の種類と添加量の依存性を示している。窒素の溶解度は窒素の熔融金属に対する親和力を反映しており、溶解度が大きいほど親和力が大きいと云えよう。

本実験では炭素が飽和した Ni 系合金での窒素の挙動を問題とするが、鉄系合金で得られている図 3.4 の傾向は定性的にそのままあてはまると考えられる。つまり窒素の親和力は Ni→Co→Fe→Mn→Cr→V→Ti の順に増加し、また Ni へのこれらの金属添加量が増加するとともに窒素の親和力は増加すると考えられる。一方、窒素のダイヤモンド格子への置換量は窒素の炭素に対する親和力と、熔融金属に対する親和力との差によって決まると考えられる。窒素と熔融金属との親和力が相対的に小さいと、窒素はダイヤモンド中へより高濃度で混入する。したがって、窒素との親和力が小さい金属を用いるほど、窒素はダイヤモンド中へより多く分配されることになる。

A3, A4, A5 の吸収帯の帰属は未だ明らかでないが、A3 については不純物 Ni によるという報告もある¹⁰⁾。しかし明確な裏付けはない。A4 に対応する緑、茶は {111} 成長領域にのみ着色するという特徴があり、また不純物 Ni は {111} 面にのみ検出されることが知られている。A3, A4, A5,

の原因として、不純物窒素や Ni が予想されるが、その説明は今後の課題である。

3.4 ダイヤモンドの成長形態と内部構造

結晶の表面エネルギーが最小になるようにして求めたダイヤモンドのモルホロジーは、{111} 面からなる八面体を示す。実際、天然ダイヤモンドの多くはこのような形状をしている。一方、人工ダイヤモンドでは {111} 面の他に、八面体の頂点を切るような形態で {100} 面があらわれることが知られている。これらの面が出現する温度、圧力条件について早くから研究され、また表面の観察も詳しく行なわれている。{111}, {100} 面はそれぞれの面上を成長層が拡がることにより発達した層成長面といわれている¹²⁾。後になって、{110}, {113} 面の記載された報告もみられるようになった^{13)~14)}。

{110} 面は天然ダイヤモンドにおいては、{111} 面の積み重なった側面、あるいは八面体の稜が溶解された溶解面としてあらわれるといわれており、{110} 面上を成長層が拡がったという報告はない。しかし、人工ダイヤモンドの {110}, {113} 面について、カソードルミネッセンスによる内部構造の研究が行なわれ、{110}, {113} 面は独自の成長領域をもち、その内部に成長面と平行縞が観察されている¹⁴⁾。成長縞の模様から、これらの面も層成長により発達したようである。この報告では各成長領域の光学的性質、耐摩耗性が調べられたが、扱われた結晶が限られており、人工ダイヤモンド全般に対してのキャラクタリゼーションとしては不十分であった。

表 3.2 に示した金属溶媒を用いて育成した結晶のモルホロジーをみると、{111}, {100} 面からなる 6-8 面体の他に、{110}, {113} 面の加わった多面体も極く普通に見られる。Ni を溶媒金属として用いた場合のみ、6-8 面体が得られ、Co, Fe の場合は {113}, {110} 面が加わった結晶が得られる。表 3.2 中の添加量の多い Ni 系合金では、やはり {110}, {113} 面が出現する。{111}, {100} 面のみからなる 6-8 面体結晶は Ni 溶媒のときのみみられる形態で、むしろ特殊なモルホロジーと云うことができる。図 3.5, 図 3.6 に 6-8 面体、{110}, {113} 面が出現した多面結晶を示す。{110}

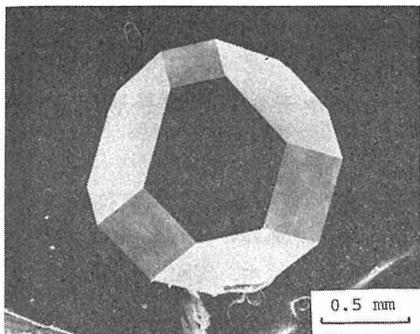


図3.5 {111}, {100}からなる6-8面体ダイヤモンド

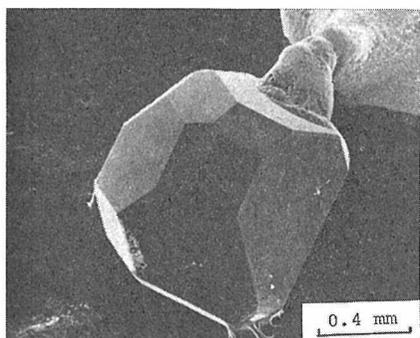


図3.6 {111}, {100}面の他に{113}, {110}面のみられる結晶

面は隣接する {111} 面間の稜, {113} 面は {100}, {111} 面間の稜を削り取って現われた面に相当する。

これらの各指数面が成長過程で, どのように発達したか, その成長履歴を調べるために内部構造の観察を行なった. その方法として, X線トポグラフ, カソードルミネッセンス, 複屈折, 光吸収トポグラフ, エッチングなどがあるが, ここでは主としてエッチング法による観察を行った.

エッチングは硝酸カリウムによる酸化反応を利用した方法で, 天然ダイヤモンドの内部構造の観察に利用され, 成長縞などが観察されている¹⁵⁾.

内部構造の観察に際して, 成長開始から最終段階までの履歴が観察できるように, 成長した結晶を種結晶の付着していた位置を通過するように縦割りに研磨した. また最も研磨の容易な {110} 面を研磨面として, 鋳鉄にダイヤモンド粉末をすり込んだ研磨板を用いて, 研磨を行った. この結晶を 670°C の硝酸カリウムの中で15分処理し, エッチング面の構造を微分干渉顕微鏡で観察した.

3.4.1 Ni 溶媒で成長した6-8面体結晶

膜成長法で育成した結晶を研磨すると, エッチ

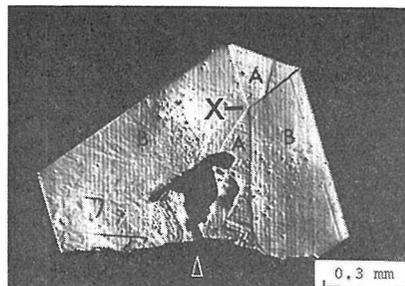


図3.7 6-8面体結晶の{110}断面(エッチング後の微分干渉顕微鏡写真)

ングを行なわなくとも成長領域に対応した内部構造が見られる¹³⁾. これは成長領域により硬度が異なるためである. しかし温度差法によって育成された結晶の場合, 研磨しただけでは研磨面は完全に平滑で, 研磨に対する硬さのむらは見られなかった. この平滑面もエッチングすることにより図3.7に示すような構造が出現する. これは種結晶の位置(図中の矢印)をとって, {110}面で縦割りにした断面で, {100}面や{111}成長面を切っている. 中央の黒い領域は金属包有物がとり込まれている部分である. A, B, の領域は成長面{100}, {111}に対応することから, それぞれの成長領域をあらわす. {100}, {111}面間の成長領域はこのように区別できたが, (111), (11 $\bar{1}$)間の境界は判別できなかった. このような内部構造が見られるのは, 不均一なエッチング速度によるものであるが, これは不純物や格子欠陥が成長領域に対応して, 偏在しているためと考えられる.

この成長領域の形状から成長履歴を知ることができる. 成長初期の金属包有物が含まれている付近は構造が複雑で初期の形態は明確でないが, 包有物の上部からは成長は単純な形態をとっている. {100}成長領域Aは成長と共に小さくなりX点で消えている. 直後に再び拡がり始める. 成長領域A, Bの境界線の方向から{100}, {111}面の垂線方向の相対的な成長速度を求めることができ, X点まで{100}面が小さくなっている時は, {100}面は{111}面に対して3~4倍の速度で成長している. ところが, X点で急に{100}面の成長速度が低下し, {111}面とほぼ等速度の成長に変化して最終の形態を形成している.

3.4.2 Fe 溶媒で成長した多面体結晶

Feを溶媒として用いて育成した結晶は無色で

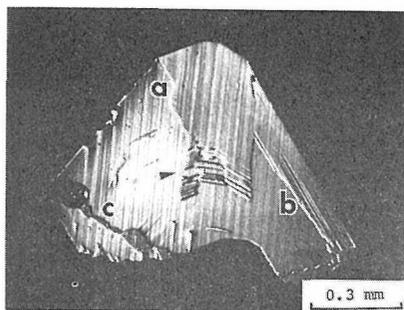


図 3.8 {111}, {100}, {113}, {110} からなる結晶 (鉄溶媒) の (110) 断面. (エッチング後の微分干渉顕微鏡写真)

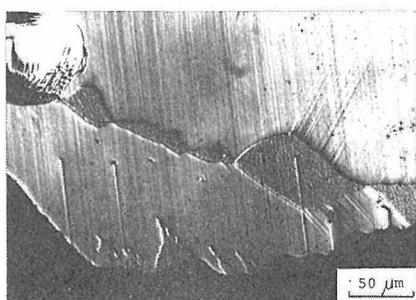


図 3.9 図 8 の左下部分の (110) 成長領域の拡大図

窒素含有量の少ない高純度の結晶で, {111}, {100}, {113}, {110} 面からなる多面体結晶である。従って, エッチングによって, 内部構造はあられもないことが予想されたが, 図 3.8 に示すような明瞭な構造が観察された。結晶表面との対応からみて, {100}, {113}, {111}, {110} の成長領域が存在するはずであるが, {100}, {113} の成長領域の境界は全く識別されない。図中の境界線 a は {111}, {113} 成長領域の境界に対応したが, 図中の矢印の箇所では境界線が消えている。境界線 b は {111} 成長域に存在し, {111} 表面に平行であることから, これは成長縞をあらわしているといえる。このように成長縞と成長領域間の境界が同じ程度のエッチングを受け, 内部構造は双方が重なった複雑な模様を呈している。横にのびた鎖状の領域 c は {110} 成長領域に対応している。

{111}, {113} 間の境界線はなだらかな曲線であり, {111}, {113} 成長面の相対的な成長速度は連続的に変化したといえる。一方, {110}, {111} 成長領域間の境界線は鋭く折れ曲ったジグザグの線からなっている (図 3.9)。このジグザグの境界線の屈折点では, {110} 面と {111} 面の相対的な成

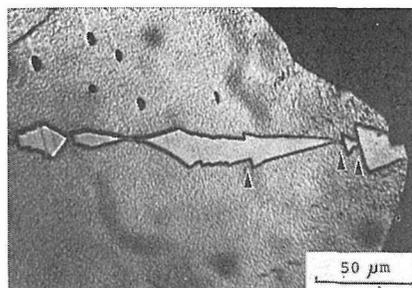


図 3.10 (110) 成長領域を示す断面写真 (エッチング後)

長速度が急に变化していることを示す。数多くの屈折点の存在は短い周期で相対的な速度の变化がくり返されていたことを物語っている。図 3.10 に他の結晶の {110} 成長領域を示す。この場合も, {110} 面の相対的な成長速度は大きい変化を短い周期でくり返している。特に図中の矢印の点では {110} 面の成長は完全に停止していることを示唆している。

3.4.3 Ni-Zr 合金溶媒で成長した多面体結晶

前項と同じ 4 種類の成長面からなるが, 黄緑に着色しており, 純度は前項の結晶よりも悪い。エッチングによって得られた断面構造を 図 3.11 に示す。4 種類の成長面に対応した成長領域が観察される。特に前項と違い {113}, {100} 成長領域間の境界線も明瞭に観察される。

成長領域の構造から成長履歴をみると, 成長初期から {111}, {100} 面が支配的な形で成長していたことがわかる。{110} 成長領域は菱形を並べた鎖状であり, {110} 面は幅広く発達することなく, 出現したり, 消失したしながら成長したと云える。{113} 成長領域も, {110} のそれと同じ鎖状をしており, {113} 成長面も, {110} と同じよ

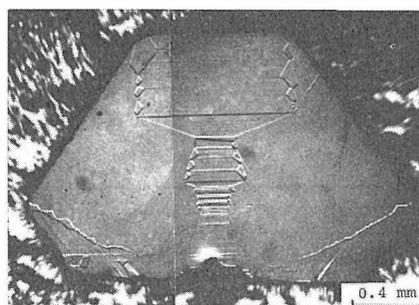


図 3.11 {111}, {100}, {113}, {110} からなる結晶 (Ni-Zr 合金中で成長) の (110) 断面

うに成長過程で出現したり消失したりしている。
{113} 成長領域の {111}, {100} 成長領域との境界線は、ジグザグに折れ曲っており、その屈折点の時期は同時である。屈折点は境界線の両側の成長面の相対的な成長速度が急に変化した点であることを考えると、{113} 面が {111} 面に対して急に成長速度を増加した時、同時に {100} 面に対しても速くなっているといえる。図 3.11 に見られる {110}, {113} のような鎖状の成長領域の構造をもった成長面は、周期的な速度変化をしながら成長していたといえる。

以上、ここで観察された結晶の成長履歴は次のようにまとめることができる。外形に観察される {111}, {100}, {113}, {110} 面はそれぞれの面に成長層が積み重なる形で、最終的な外形とほぼ同じような形態で発達してきたと考えられる。成長領域の発達状態の観察から、それぞれの面の相対的な成長速度は成長過程で急な変化が生じていることを示す現象が極く普通に見られる。特に {113}, {110} 面の成長速度には周期的な変動がみられ、極端な場合には一時的な成長の停止もみられる。また {113}, {110} 面は大きく発達しない点と、成長速度に大きな変動がみられる点から {111}, {100} 面の成長とは性質を異にするようである。

3.5 ダイヤモンドの成長形態に及ぼす水の影響

一般的に、ニッケルを溶媒として使用すると {100}, {111} 面からなる、いわゆる 6-8 面体の結晶が成長する。しかしながら、ダイヤモンドの育成実験を行う際、試料室内に熱電対を挿入した試料構成で、温度測定も併せて行う場合もあるが、この実験においては、成長した結晶の形態は {100}, {111} 面の他に {111} 面間の稜線を削りとった形の {110} 面が出現する。その面には [110] 方向の条線が見られる。人工ダイヤモンドの {110} 面は

鉄系の触媒を用いた時、普通に出現するが、その場合には表面に条線はなく、樹枝状模様が観察されるだけである。

条線の発達した {110} 面は天然ダイヤモンドにおいては、しばしば観察され、この面は {111} 面からなる 8 面体が溶解をうけ、稜線が削られることにより生成した溶解面であると云われている¹⁶⁾。一方、初期の人工ダイヤモンド合成研究において、{110} 条線面は稀りに観察されている¹⁷⁾。その面は天然ダイヤモンドのような溶解面ではなくて成長面であることが報告されているが¹⁸⁾、その成長条件に関してはまだ明らかにされていない。

熱電対を挿入した時、この {110} 条線面が出現するということから、熱電対の固定に用いられているセメントに含まれる H_2O がダイヤモンドの形態に影響を与えると予想される。この研究ではダイヤモンド成長の際に、水がダイヤモンドの成長形態に及ぼす影響について検討した。

3.5.1 実験方法

試料構成は前節の図 3.1 と同じである。水を放出する物質として水酸化マグネシウムを用い、これを原料炭素の上に接触して置き、その量をそれぞれ、0, 10, 13, 17, 20 mg と変化させ成長したダイヤモンドの形態がどのように変化するかを観察した。

3.5.2 結晶形態の変化

水酸化マグネシウムの添加量を変えることによって、成長速度（結晶の径）は変化しないが、モルホロジーと色調は大きく変化する。これらの実験結果をまとめて表 3.4 に示す。モルホロジーに関しては表面の平滑な多面体結晶が水酸化マグネシウムの添加量の増加に伴ない骸晶に変わり、遂には針状結晶の集合体になる。成長面は添加量の増加に伴ない、{100}, {111} 面で構成されていた結晶形態が、新たに {110} 面が加わり、さらに {111} 面が消失し、荒れた {100} 面が残る。色調

表 3.4 ダイヤモンドの成長結晶に及ぼす $Mg(OH)_2$ 添加の効果

$Mg(OH)_2$ (mg)	結晶形態	形状	色
0	111, 100, —	平滑多面体	Yellow and transparent
10	111, 100, 110	平滑多面体	Yellow and transparent
13	111, —, 110	平滑多面体	Yellow and transparent
17	—, 100, 110	骸晶	Black and opaque
20	—, 100, 110	針状結晶集合体	Black and opaque

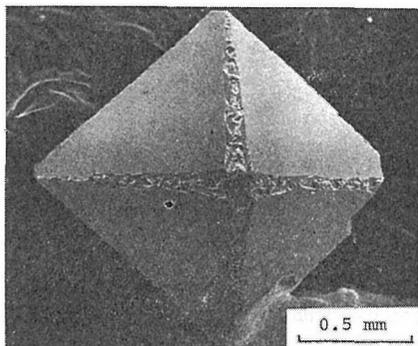


図 3.12 細長い{110}面のみられる結晶

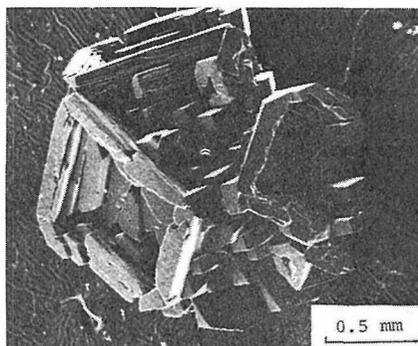


図 3.15 骸晶

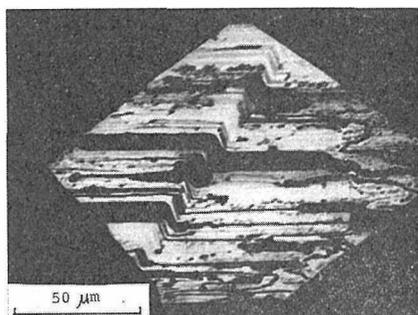


図 3.13 {110}面の微分干渉顕微鏡写真(水平の筋が折れ曲っているのは双晶境界を横切っているため)

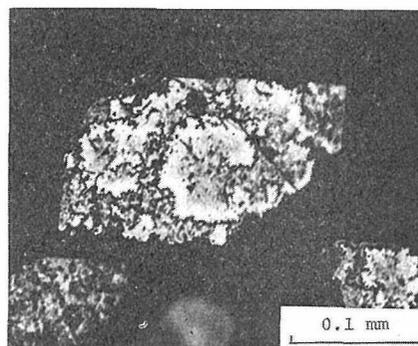


図 3.16 {100}にみられる渦巻状ステップ

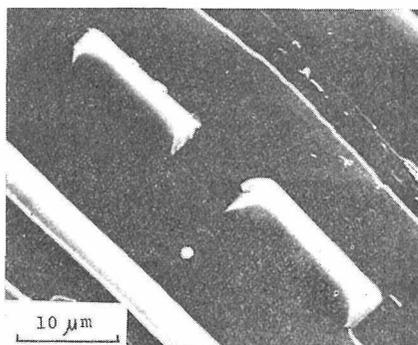


図 3.14 {110}表面の拡大図。〈110〉方向へ延びた突起がみられる。

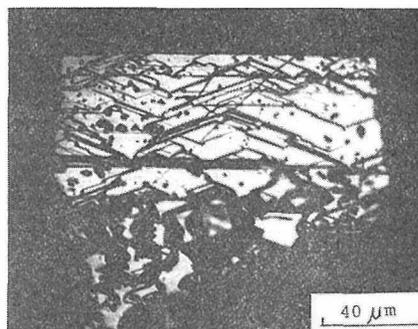


図 3.17 図 3.16の{100}の側面にあたる{110}

は黄色透明であったのが、黒色不透明に変わる。次にそれぞれの結晶形態の特徴を記す。

水酸化マグネシウムが添加されない場合、黄色透明の結晶が成長する。{111}、{100}からなる表面は平滑で、人工ダイヤモンド特有の樹枝状模様が観察される。水酸化マグネシウムの少量添加により、{111}面間の稜を切り取る形で{110}面が出現する(図 3.12)。水酸化マグネシウムの添加量が増加するに伴い、この{110}面は発達し、一方、{100}面は消失する傾向にある。{110}面に

は〈110〉軸方向の筋が観察され(図 3.13)、拡大すると、その面には〈110〉軸方向に長いピラミッド型の突起が観察される(図 3.14)。この突起は{111}面の屋根が長く続いて、両端は{100}となる。

骨組だけからなる骸骨状結晶を図 3.15 に示す。{100}面の四角形枠の積重なった形をしている枠内は深い穴になっている。四角形枠の辺の方向は[110]であり、枠の表面は{100}面、側面は{110}である。{100}表面は比較的平坦であるが、0.1 μm の高いステップがみられる。このステップはジグザグで荒れているが、全体的には渦巻模様を

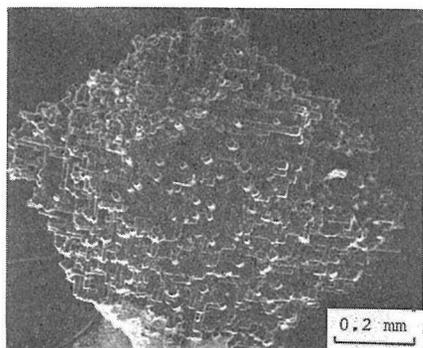


図 3.18 [100]方向に伸びた針状結晶

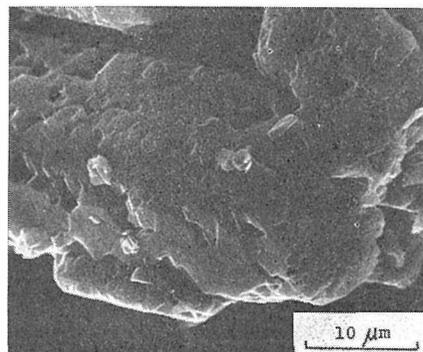


図 3.19 針状結晶を拡大した写真

しているのが興味深い(図 3.16)。四角柱側面の $\{110\}$ 面には $[110]$ 方向の筋と、この方向から 20° 傾いたステップが観察された(図 3.17)。このステップの方向は $[221]$ 軸方向と指数付けすることが可能であるが、結晶構造にこの方向の特異な原子の配列を見つけるのは難しい。この結晶は真黒で、多くのクラックが観察される。

図 3.18 に示す無数の針状結晶の集合体は一つの種結晶から成長したものである。結晶粒子は径が数 μm で細長い、その方位は種結晶に一致し $[100]$ 方向に伸びている。針状結晶の先端は $\{100\}$ 面で側面には $\{100\}$, $\{110\}$ 面がみられるが、平滑な面ではない(図 3.19)。色調は真黒でピンセットで簡単に壊れるほどもろい。

この針状結晶の集合体は、初期に種結晶の上に $[100]$ 方向の針状結晶が成長し、次に直角の $[100]$ 軸方向に枝分かれした針状結晶が伸び、それが、さらに枝分れすると云う過程を繰返して、針状結晶が積み重なって成長したと考えられる。

3.5.3 考 察

平滑な面からなる多面体結晶が、骸晶を経て針状結晶になるという変化は成長機構の面から興味

深い。多面体結晶は成長層の拡がり垂線方向の成長より速い時には生成するが、針状結晶は垂線方向の成長が速い時に生成する。骸晶はその中間である。多面体結晶から針状結晶への変化は垂線方向への成長が促進されるか、または成長層の拡がり抑制された時に生ずる。ここに記述されたダイヤモンドの場合、結晶全体の成長速度は多面体結晶でも針状結晶でも大きな相違はみられない。従って、多面体結晶から針状結晶への変化は、成長層の拡がり抑制されたことによると考えられる。この成長層の拡がり抑制は、水酸化マグネシウムが分解して発生した水がニッケルに溶けこみ、さらにダイヤモンド成長表面に吸着して成長層の拡がり抑制したと推定される。

条線のみられる $\{110\}$ 面や、渦巻模様の $\{100\}$ 面は初期のダイヤモンド合成研究において注目され、それらの出現する温度、圧力条件が報告されている^{17)~26)}。しかし、今回の実験結果、これらの面は温度、圧力に依るのではなく、反応容器内の H_2O の影響によって出現することが明らかとなった。含水鉱物であるタルクやパイロフィライトが高压反応容器として、一般的に使用されており、それらは高温で H_2O を放出する。初期のダイヤモンド合成研究では、その H_2O の影響が考慮されなかったと思われる。

参 考 文 献

- 1) F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentorf, Jr., *Nature* **176** 51 (1955).
- 2) R. H. Wentorf, Jr., *J. Phys. Chem.*, **75**, 12, 1833 (1971).
- 3) H. M. Strong and R. M. Chrenko, *J. Phys. Chem.* **75** 12, 1838 (1971).
- 4) H. M. Strong and R. H. Wentorf Jr. *Naturwiss.* **59** 1 (1972).
- 5) R. Berman, "The Physical Properties of Diamond" **1965**, Clarendon Oxford.
- 6) J. E. Field, "The Properties of Diamond" **1979**, Academic Press.
- 7) R. D. Pehlke, J. E. Elliot, *Trans. Metal Soc. AIME* **218** 1088 (1960).
- 8) D. B. Evans, R. D. Pehlke, *ibid* **233** 1620 (1965).
- 9) D. W. Courersull, A. McLean and R. G. Ward, *ibid*, **242** 1309 (1968).
- 10) A. T. Collins and P. M. Spear, *J. Phys. D.* **15** L183 (1982).
- 11) A. T. Collins and P. M. Spear, *J. Phys. C.* **16** 963 (1983).

ダイヤモンドに関する研究

- 12) 砂川一郎, 岩石鉱物鉱床学会誌, 特別号 3 号 129 (1959).
- 13) R. S. Kirk, *J. Materials Science* **8** 88 (1973).
- 14) G. S. Woods and A. R. Lang, *J. Crystal Growth*, **28** 215 (1975).
- 15) M. Seal, *Am. Mineral.* **50**, 105 (1965).
- 16) Y. L. Orlov *The Mineralogy of Diamond*, 1977 Jone Wiley.
- 17) H. P. Bovenkerk, *Am. Mineral.* **46**, 952 (1961).
- 18) S. Yamaoka, H. Komatsu, H. Kanda and N. Seta-ka, *J. Crystal Growth*, **37**, 349 (1977).
- 19) S. Tolansky and I. Sunagawa, *Nature*, **184**, 1526 (1959).
- 20) S. Tolansky and I. Sunagawa, *IDR*, **20**, 7 (1960).
- 21) H. P. Bovenkerk, *Am. Mineral.*, **46**, 952 (1961).
- 22) S. Tolansky, *Proc. Roy. Soc. A* **263**, 31 (1961).
- 23) S. Tolansky, *Proc. Roy. Soc. A* **270**, 443 (1961).
- 24) A. A. Giardini and J. E. Tydings, *Am. Mineral* **47**, 1393 (1962).
- 25) G. G. Lemmlein, M. O. Kliya and A. A. Chernov, *Sov. Phys. Crystal.* **9**, 181 (1964).
- 26) 山岡信夫, 小松啓, 飯塚英一, 福長脩, 瀬高信雄, 窯業協会誌, **85**, 73 (1977).

4. ダイヤモンドの低圧気相合成に関する研究

4.1 研究の目的

ダイヤモンドは他の物質では得られない幾つかのすぐれた特性を持っている。この他、特定不純物をドーブすると半導体特性を示すことである。このダイヤモンド半導体は SiC と同様に耐高温半導として注目されている。

ダイヤモンド半導体の機能性を有効に活用するためには、まず膜状ダイヤモンドを形成する技術を開発することが必要である。

金属溶媒を用いた高压合成は大粒の単結晶、多結晶ダイヤモンド合成に適しているが、膜状ダイヤモンドの合成には適していない。また高压合成した単結晶は各成長領域により不純物濃度が異なるという最大の欠点がある。低圧気相合成でダイヤモンドを合成することができれば、他の材質の表面にダイヤモンドのコーティング、また不純物を均質にドーブしたダイヤモンド半導体膜を形成することが可能となり、その応用面は計り知れないものがある。

通常、炭化水素を熱分解すると黒鉛状炭素が析出する。しかし、ソ連の Spitsyn¹⁾ らは閉管の化学輸送法で、シリコン、銅などの基体に膜状、粒状ダイヤモンドに成功している。その装置、詳細な合成条件は未発表であるが、原子状水素がダイヤモンドの析出に重要な役割を果たしていることを強調している。

ダイヤモンドの低圧気相合成において、原子状水素は非平衡条件下で励起状態の炭化水素の形成、黒鉛状炭素の析出を抑制し、ダイヤモンドの成長を持続させる効果があるという観点から研究を進めた。

熱的手段によって原子状水素を生成させる加熱フィラメント CVD、あるいはプラズマ中の高エネルギーの電子を利用して原子状水素を生成させるマイクロ波、高周波放電励起によるプラズマを利用した合成装置を作製し、ダイヤモンドが析出する合成条件を明らかにし、また合成条件が析出結晶形態に及ぼす影響、ダイヤモンドの特性につ

いて検討を行った。

4.2 熱フィラメント法による CVD

4.2.1 実験方法

CVD によりダイヤモンドができるようになったのは、合成中に非平衡状態を積極的に導入するようになってからである。非平衡を用いる CVD として最も簡単な方法が、成長空間に温度分布をつけて熱分解によるラジカル種の濃度非平衡を作り出す方法である。温度分布をつけるためには、タングステン等の高融点金属でつくったフィラメントを、ダイヤモンドを成長させようとする基板の上方に置くのが最も簡単で効果的である。これを“熱フィラメント法”と呼ぶことにする。

図 4.1 に装置を示す。約 30 mmφ の石英管の中央部の基板ホルダー上に基板としてシリコンウエハー、モリブデン板、シリカガラス等を置く。メタン(約 1 vol. %)-水素混合ガスを流しつつ外部より電気炉で加熱する。さらにタングステン(W)

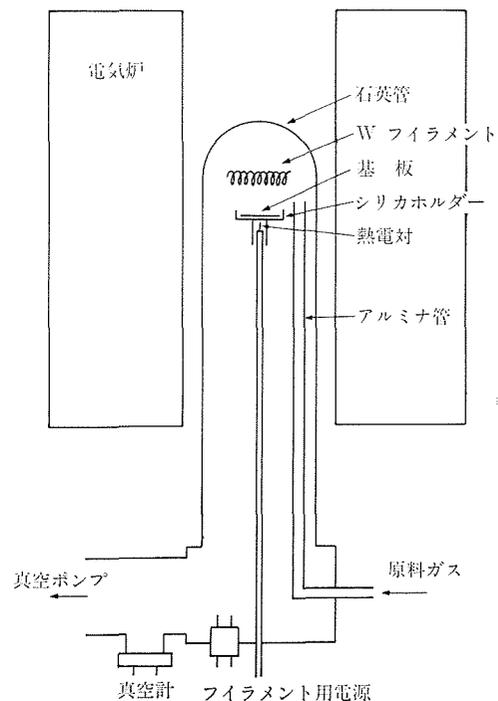


図 4.1 “熱フィラメント法”の概念図

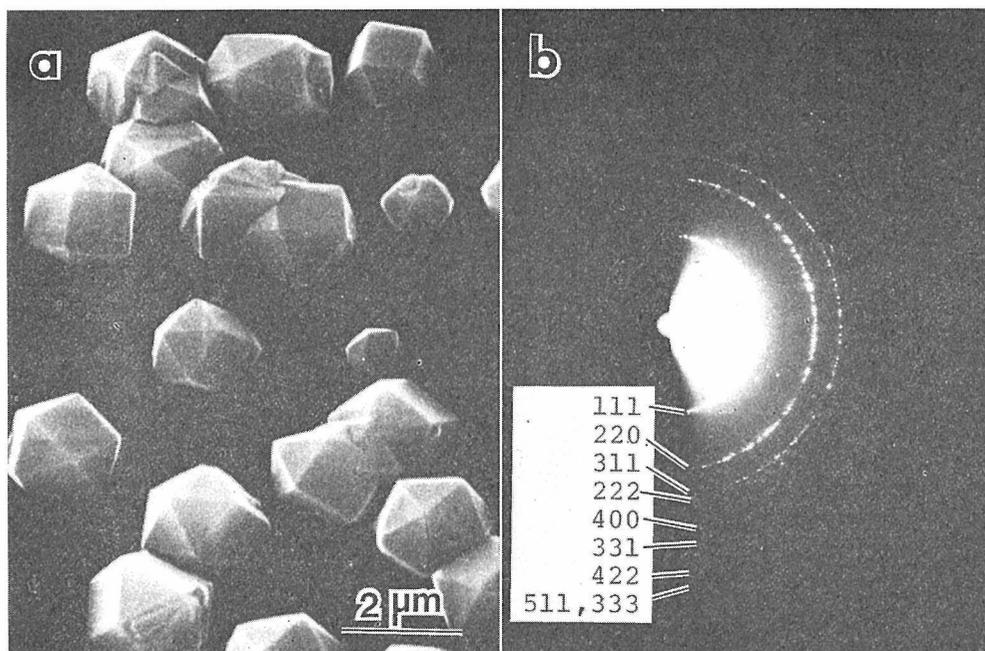


図 4.2 シリコンウェハー上に得られたダイヤモンド微結晶の SEM 像 (a) と反射電子線回折像 (b).

フィラメントを約 2000°C 以上の温度に加熱する。全圧は数 Torr～数 10 Torr, 流量 10～100 ml/min STP, 基板ホルダー下部の熱電対での基板温度が 600～1000°C (基板表面はフィラメントからのふく射によりこの温度より高いと思われる), 反応時間は数時間である。

4.2.2 合成条件の生成ダイヤモンドへの影響^{2),3),6)}

図 4.2(a) は約 3 時間の合成でシリコン基板上に得られたダイヤモンド微結晶の SEM 写真を示す。基板により結晶の下部から切られた形をしている。図 4.2(b) はその反射電子線回折像である。スポッティな Debye-Scherrer リングよりなっており、結晶性はかなり良いといえることがわかる。金蒸着膜を標準としてこの電子線回折像より d 値を求め、ASTM の粉末 X 線データと比較したものが表 4.1 である。両者の d 値は非常によく一致しており、生成物はダイヤモンドであるといえる。このほかラマン散乱スペクトル(後述), 電子線エネルギーロススペクトル, 粉末 X 線回折等によりダイヤモンドであることが確かめられた。

成長速度は 0.5～1 $\mu\text{m/hr}$ である。時間をかければ数 10 μm のものまでつくれるが、大きくなると表面に二次的な核形成や双晶発生が起こりやすく形が悪くなる。

表 4.1 面間かくの比較

測定値		報告値 (ASTM 6-675, Diamond)		
d (Å)	I	d (Å)	I/I ₁	hkl
2.06	s	2.06	100	111
1.26	s	1.261	25	220
1.08	s	1.0754	16	311
1.03	w	—	—	222
0.89 ₂	w	0.8916	8	400
0.81 ₈	m	0.8182	16	331
0.727	m	0.7280*		422
0.685	m	0.684*		511, 333
0.633	w	0.6305*		440
0.603	m	0.6029*		531

* $a_0=3.5667 \text{ \AA}$ よりの計算値

合成条件は生成粒子の形態、品質(完全性)、成長速度等に影響を与える。次にその主なものについて述べる。

メタン濃度

図 4.3 にメタン濃度を変化させた場合の生成粒子の形態の変化を示す。メタン濃度が高いと結晶面上の二次核発生が多くなりブロッキーとなり、さらに黒鉛状炭素の生成が起りダンゴ状の粒子となる。逆にメタン濃度が低い場合はダイヤモンドの生成速度が遅くなる。そして {100}/{111} の面積比が大きくなるようである。

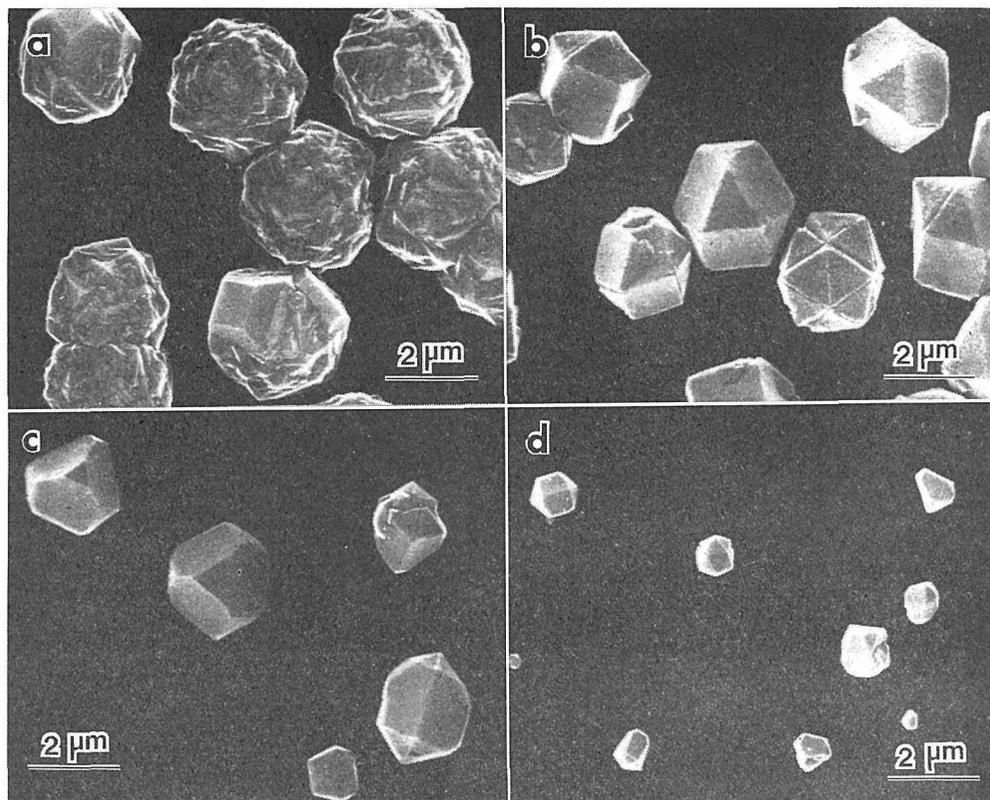


図 4.3 メタン濃度による結晶形態の変化. 36Torr, 800°C. (a) 2 %, (b) 1 %, (c) 0.97 %, (d) 0.5 %

ダイヤモンドとしての完全性はラマン散乱スペクトルにも反映される. 図 4.4 は合成条件の差によるスペクトルの変化を示しており, (a)は黒鉛構造の炭素が混じっている場合, (c)は粒子形態も自形の発達がよく, 黒鉛構造の少ない場合である.

ガス流量

粒子形態は流量の影響も受け, メタン濃度 1 % では, 流量が大きすぎると, 黒鉛状炭素の析出があまりダング状となる (図 4.2.5). 逆に少すぎるとメタンの供給が少なくて作成速度が遅くなる.

温度効果

成長温度 (基板温度) は結晶形態, 成長速度に影響を与える. 図 4.6 に示すごとく, 温度が低いと成長速度は遅い. 結晶面としては {111} ができやすく, 図 4.6 a ではいわゆる八面体となっている. 温度が高くなると成長速度は速く {100} 面が優勢となる. またメタン濃度によってはブロッカーとなり, さらに黒鉛状炭素の副生も起る.

気相合成法では双晶の生成が多い. 双晶は (111) 面を双晶面とするスピネル式双晶, および同じく {111} 面を双晶面として 5 個体および 20 個

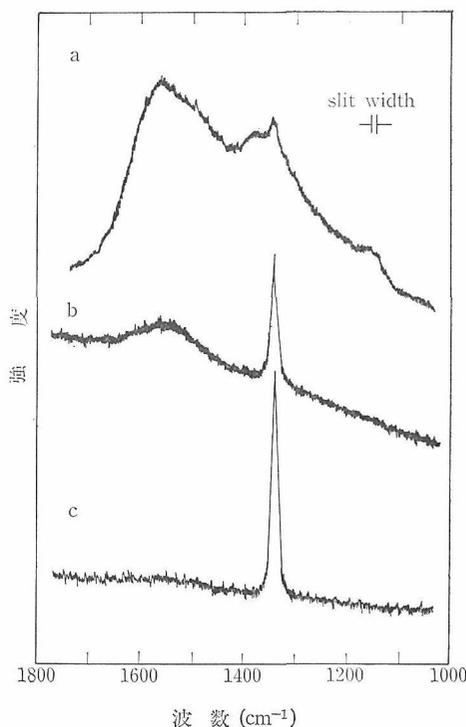


図 4.4 気相合成ダイヤモンドのラマンスペクトルの変化. (a)→(c)へ黒鉛構造の炭素がなくなり完全性が良くなっている.

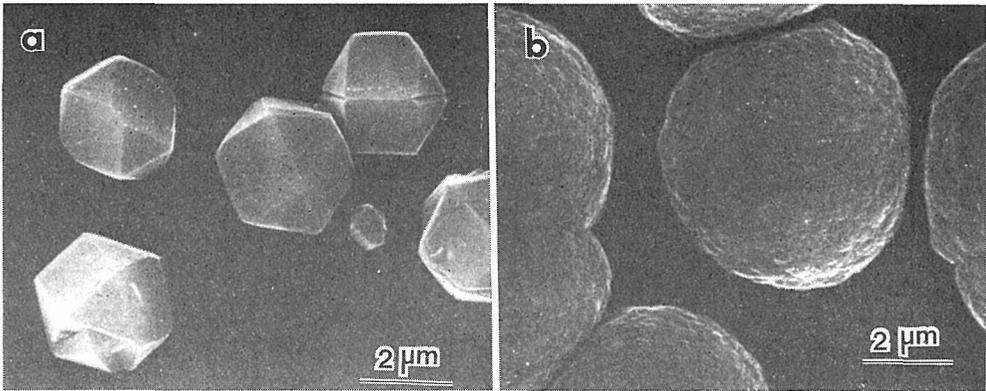


図4.5 流量の効果. 35 Torr, 900°C, CH₄ 1%. (a) 8 ml/min, (b) 160 ml/min.

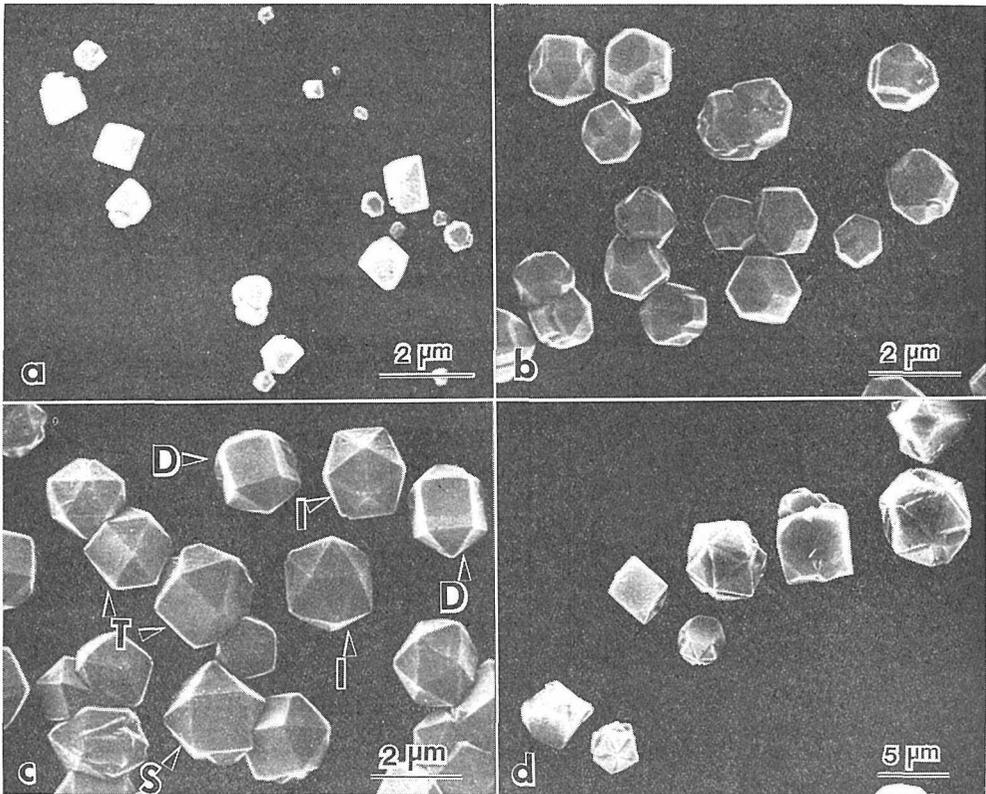


図4.6 温度による結晶形態の変化. 33 Torr, CH₄ 1%. (a) 610°C, (b) 700°C, (c) 790°C (d) 800°C.

体の単結晶よりなる多重双晶粒子であるが、これらの形態も {111} と {100} の面積比によって変化する。これを図4.7 にまとめてみた。

原料ガスの影響

メタンの代りに炭素原子の1個多いエタンを用いたり、不飽和二重結合をもつエチレンを用いても、水素との混合ガスとして供給する限り本質的な変化はみられなかった。しかしアセチレンを用

いた場合は分解速度が速いためか、メタン濃度が高い時と同じような効果がみられた。

基板種類の効果

基板上へのダイヤモンドの核生成は基板の状態によって異なる。例えば後述するように膜状のダイヤモンドをつくることは、基板表面を機械的に研磨して核発生を多くしてやることによりなされる。しかし、一般的には次のようにいえる。シリ

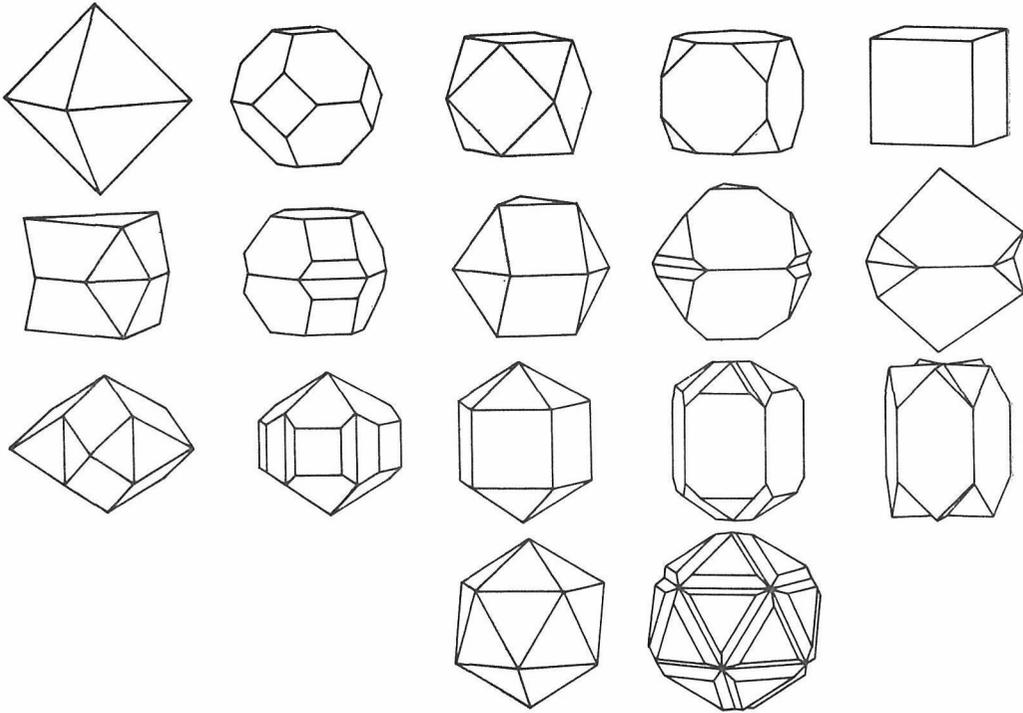


図 4.7 気相合成ダイヤモンドにみられる種々のモルフォロジー. 上段より単結晶, スピネル式双晶, 五連双晶, 二十連双晶.

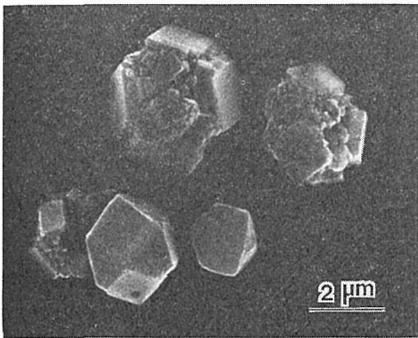


図 4.8 ニッケル基板上に得られた粒子.
810°C, 1% CH₄.

コン, モリブデン等のカーバイトをつくりやすい基板は核生成しやすく, 基板との付着もよい. シリカガラス, サファイア等は核生成が少くはがれやすい. 銅, 金等も核生成が少い. これらでは基板による結晶下部の truncation は少くなる. これは基板と成長結晶のぬれの大小による効果の表われとして結晶成長の分野ではよく知られている事実と一致する. 鉄, ニッケル等のメタン分解の触媒となる金属は黒鉛構造の炭素ができやすい傾向を示し, ダイヤモンド粒子ができる場合は炭化水素濃度が高い場合と似て {111} 面が荒れやすい

(図 4.8).

4.2.3 反応機構に関する考察

600~1000°C におけるメタンの熱分解反応は数%のメタン濃度では, 鉄, ニッケル等の触媒なしでは非常に遅く, 0.5 μm/h のような炭素析出速度を得ることはできない. これは熱フィラメントにより分解されてできる炭化水素ラジカルが成長に寄与しているためと考えられる. しかしメタン濃度が高い場合は黒鉛構造の炭素が析出しやすいことから, 希釈ガスである水素の役割は析出速度を下げる以外に次のように考えられる. すなわち熱フィラメントによりできる原子状水素が不飽和結合や芳香族の炭素を飽和結合に変えたり再ガス化して黒鉛構造の炭素の生成を抑制しているものと思われる. この気相中の活性種 (熱フィラメントや後に述べる放電によりできるラジカル, ラジカルイオン等) が, 基板温度での平衡濃度より過剰に存在すること, および割と高いガス圧, 基板温度における気相-析出固相間における十分な反応が, CVD によるダイヤモンド成長に本質的に必要なものと考えられる. 原子状水素による黒鉛のガス化実験については, Balooch らの報告があ

表 4.2 水素の解離率

		$H_2=2H$		
		1-x	2x	
T (K)	P (atm)	0.1	0.05	0.01
	2000		0.26%	0.37%
2300		1.52	2.15	4.81
2600		6.03	8.87	18.77

る⁷⁾。また、温度、圧力による原子状水素の平衡組成の計算値を表 4.2 に示す。

4.2.4 膜状ダイヤモンドの作成とその性質

基板として、シリコンウエハー、シリカガラス、天然ダイヤモンドを用いて作成した膜状ダイヤモンドについて、光学吸収、硬度、電気抵抗等の性質を調べた。

CVD で膜状ダイヤモンドをつくるには、表面研磨等により核発生を増加させることおよびダイヤモンド単結晶表面を用いる方法がある。前者は種々の基板に適用しうるが、膜厚が増大するにつれ粒子サイズが大きくなる傾向を示し表面に凸凹が表われやすい。シリコンウエハー上の例を図 4.9 に示す。ダイヤモンド単結晶上では表面の割とフラットなエピタキシャル膜が得られるが、膜厚が増すと $\langle 110 \rangle$ 方向にクラックが入って、はがれる場合がある(図 4.10)。膜中に何らかの歪があるものと思われる。またモリブデン、シリコン等のカーバイトをつくり易い基板には付着力の良

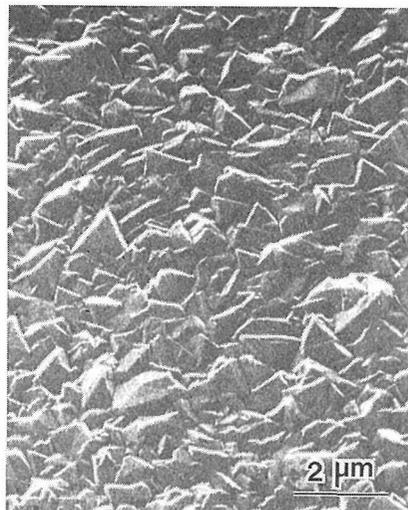


図 4.9 モリブデン上の膜状ダイヤモンド (SEM 像)

い膜ができやすいが、シリカガラス上の膜ははがれやすい。

光透過性

天然ダイヤモンドおよびシリカ上の膜について、紫外可視領域 (200~800 nm)、シリコン上の膜について赤外域 (2.5~25 μm) について吸収スペクトルを測定した。赤外域は 2800~3000 cm^{-1} 近傍には C-H の吸収はなく、4~5.5 μm のダイヤモンド構造による二次の吸収を示す程度はなかった。紫外域も 225 μm (5.5 eV) 付近がほぼ吸

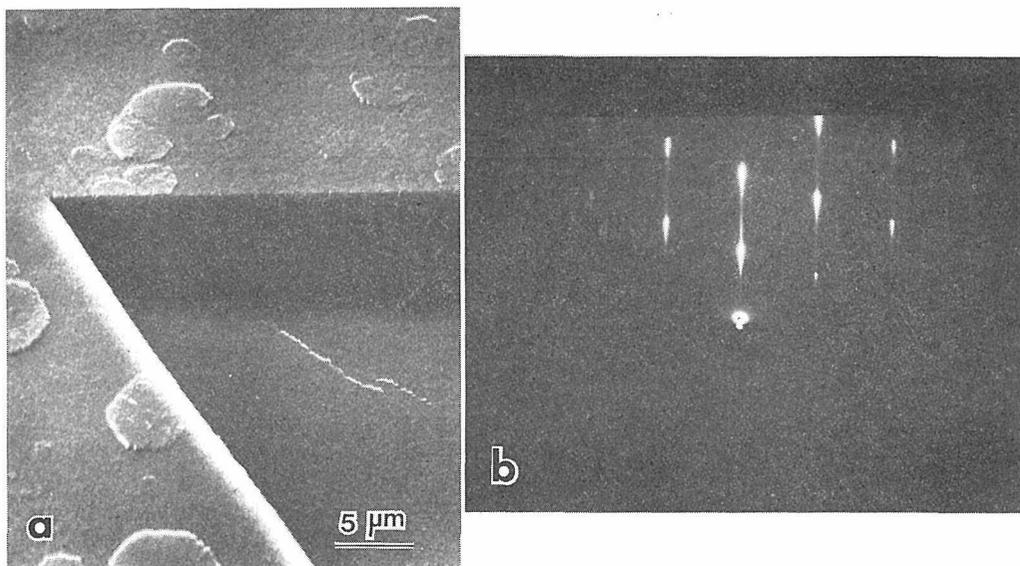


図 4.10 天然ダイヤモンド(111)面上の膜状ダイヤモンドの SEM 像(a)とその反射電子線回折像(b).

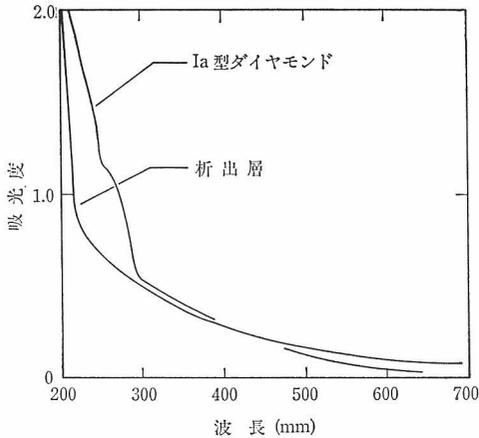


図4.11 シリカガラス状の膜状ダイヤモンドと天然ダイヤモンド(Ia型)の紫外視吸収.

収端となり、天然ダイヤモンドのII型の吸収端にはほぼ等しく、I型にみられるような欠陥は少ないことを示している(図4.11)。

硬 度

モリブデン上の多結晶膜および天然ダイヤモンド上のエピタキシャル膜についてマイクロヴィカー硬度を測定した。荷重 100 g、荷重の時間は30秒である。両試料とも 7,000 kg/mm² 以上の強度を示し、しかも膜にクラックが入るということはみられなかった。

電気抵抗

天然ダイヤモンドおよびシリカガラス上の試料につき、金蒸着膜を電極とし、二端子法で測定し

た。両者とも 10⁹ Ω 以上の電気抵抗を示した。シリカ上の膜はクラックがあるが、天然ダイヤモンド上はクラックのないので、高抵抗の膜が得られたといつてよいであろう。

4.3 高周波放電励起による CVD

4.3.1 実験方法

13.56 MHz の高周波 (R. F) を用いる前段階として、400 kHz、および 3.6 MHz の自励発振器を用いて誘導結合による放電励起により、メタン-水素ガス系からダイヤモンドの析出を試みた。装置は原理的には後出の図4.13と同じであるが縦型を用いた。400 kHz ではグローが弱く、電子線回折で調べた限りではダイヤモンドの析出はみられず、3.6 MHz を用いることによりダイヤモンドの析出がみられた。しかし黒鉛構造の炭素の析出も同時に起りやすいせいにか膜状にはなりやすい

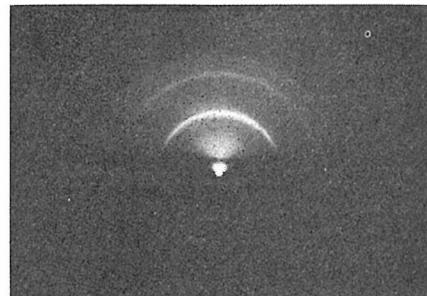


図4.12 3.6 MHz 高周波励起により得られた析出物の反射電子線回折像

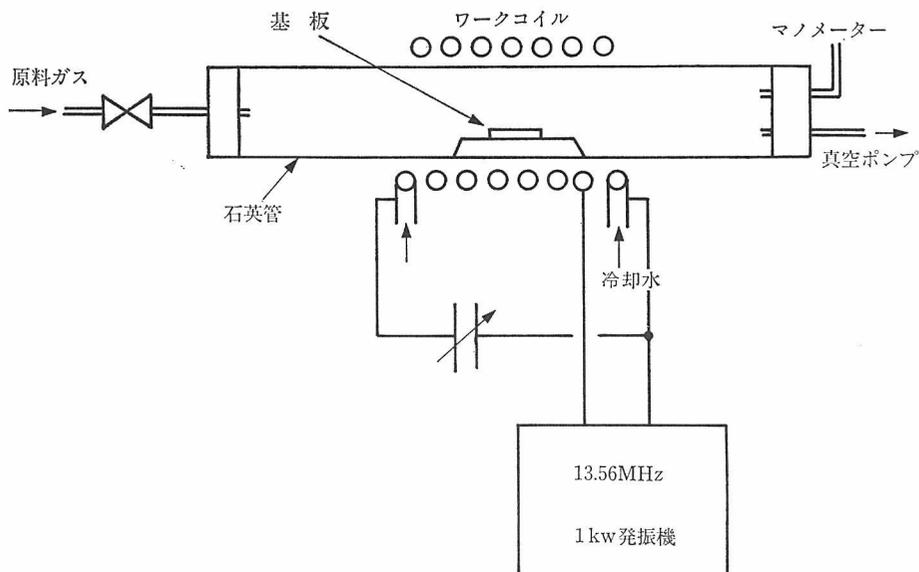


図4.13 13.56 MHz 高周波励起による合成装置図

が、完全に黒鉛構造フリーのダイヤモンド膜は得られていない。図4.12に生成膜の電子線回折像を示す。

そこで更に周波数を上げて、工業用許可周波数である 13.56 MHz を用いた。図4.13に装置の配置図を示す。反応管は径 30 mm ϕ で長さ 1 m の石英管である。RF 電力は 13.56 MHz, 1 kW の高周波発振器より整合回路を通してワークコイルに送られる。ワークコイルは外径 6.4 mm ϕ の銅パイプで、コイル内径 40 mm ϕ で13回巻、タップ位置は1回転位置である。パイプ内を水冷して用いる。

コイルの中央部に基板を置き、1~0.2 vol% の水素希釈のメタンガスを流し、圧力をニードルバルブにより 5~30 Torr に調整する。圧力は水銀マンオメーターにより測定した。R.F. 電力は 400~1 kW まで供給し、基板加熱は特に行ってないが、ガス圧、放電電力が高い程高くなり 800~950 °C まで変化させることができた。モリブデン等の金属基板は誘導加熱により非金属基板より高温になりやすい。

4.3.2 生成物の構造と形状⁸⁾

熱フィラメント法を同じように、基板の状態により粒状および膜状のダイヤモンドが得られる。同定は電子線回折により行った(図4.14)。微結晶のダイヤモンドにおいては、低温では(111)面が、高温では(100)面が優勢になってくること、また双晶の発生が多いことも熱フィラメント法と同じである。これらの例を図4.15に示す。

膜状生成物は熱フィラメント法より付着力がややよいようである。特に低圧では基板温度が低く

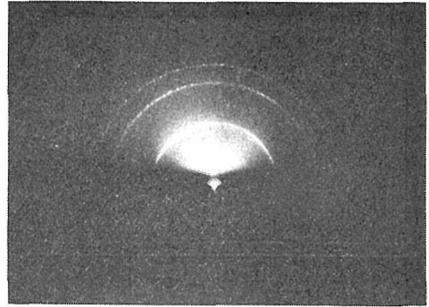


図4.14 シリコンウェハー上に得られたダイヤモンドの子射電子線回折像

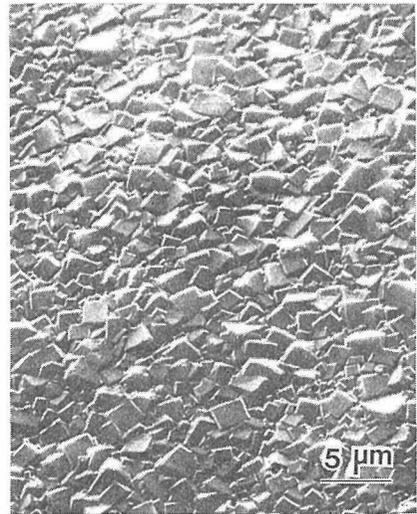


図4.16 モリブデン上の膜状生成物のSEM像

ても付着性が良く、これは低ガス圧ではプラズマ中のイオン衝撃による表面活性化があるためと思われる。ただし、10 Torr 以下の低圧では、この装置では生成物中に少量の SiC の混入が認められた。これは管壁のシロカガラスのスパッタリン

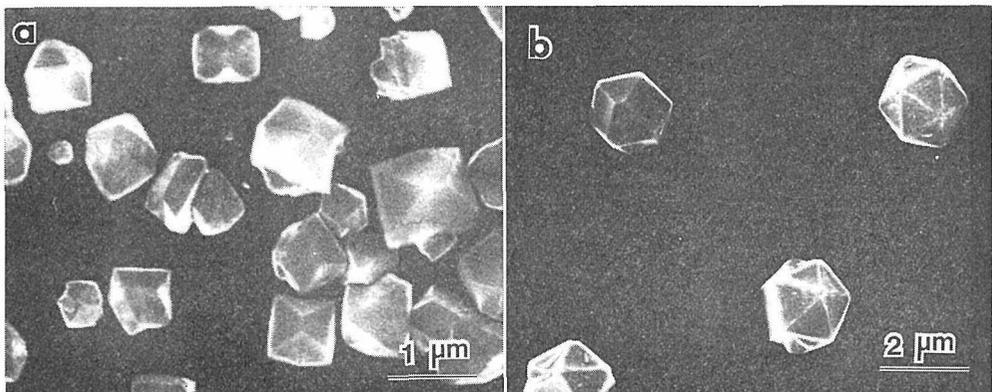


図4.15 シリコンウェハー上の粒状ダイヤモンド。(a)低温、(b)高温での折出、

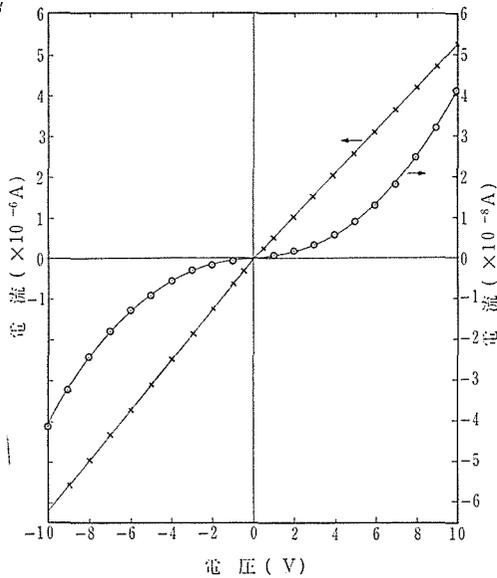


図 4.17 モリブデン上の膜状ダイヤモンドの I-V 特性

グによるものと思われる。図 4.16 に膜状生成物の SEM 写真の一例を示す。

4.3.3 膜状ダイヤモンドの性質

モリブデン板上の膜状析出物の電気伝導を二端子法(サンドイッチ型)で測定した。膜上電極は金蒸着膜で、下部電極は基板とし、銀ペーストで配線した。室温、空気中の測定で $10^8 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗値が得られた。図 4.17 に I-V 特性を示す。このうち (a) はオーミックコンタクトになっており $\rho = 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ とほぼ絶縁物の値を示している。(b) は ρ は高いが (10 V で $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$) 非-オーミックである。また前述したように低圧での析出物では SiC の混入に注意する必要がある。

マイクロビッカース硬度測定は熱フィラメントの項で述べたと同じ方法で行った。7,000~12,000 kg/mm² の十分な硬さの値を示した。

高周波放電による作成法は、電極の形に自由性が大きい、広い空間での放電が可能、イオンのエネルギーが大で膜の付着力がよい等の利点がある半面、放電が拡がり易く高電力が必要、また、上記の装置では器壁材料のスパッタリングが起り易いなどの欠点があるように思われる。

参考文献

- 1) B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. V. Derjaguin J. Gryst. Growth 52, 219 (1981).
- 2) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setake,

Jap. J. Appl. Phys. 21, 183 (1982).

- 3) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Sestka, J. Mater. Sci. 17, 3106 (1982).
- 4) S. Matsumoto, Y. Matsui, J. Mater. Sci. 18 1785 (1983).
- 5) S. Matsumoto, Y. Matsui and N. Setaka, J. Mater. Sci. 2 532 (1983).
- 6) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, T. Tanaka and N. Setaka, Proc. 7-th Int. Conf. Vacuum Metallurgy. 9, 386 (1982).
- 7) M. Baloch and D. R. Olander, J. Chem. Phys. 63 4772 (1975).
- 8) 松本精一郎, 瀬高信雄, 58 年窯業協会年会予稿集 p. 125 (1983).

4.4 マイクロ波放電励起による CVD

4.4.1 実験方法

炭化水素の熱分解によって、ダイヤモンド上にダイヤモンド構造の炭素が析出することが報告されているが¹⁻⁴⁾、原子状の水素が共存する場合、異種の基板にも炭化水素の分解によって、粒状および膜状のダイヤモンドが析出する^{5),6)}。原子状の水素の発生法として熱的および放電を用いる方法が知られており⁷⁾、すでに高周波放電プラズマを用いて、炭化水素もしくは炭化水素と水素の混合ガスから粒状、板状、針状のダイヤモンドが得られている⁸⁾。

乾燥や加熱源として使われているマイクロ波 (2.45 GHz) はガスレーザーの励起源やイオン源としても用いられており、放電による原子状水素の発生法の一つと考えられる。マイクロ波放電は高周波放電とくらべ電子密度や気体の電離度が高く、また装置やその取扱いも簡便である。ここではマイクロ波放電プラズマを用いて試みたダイヤモンド合成の結果⁹⁾ について報告する。

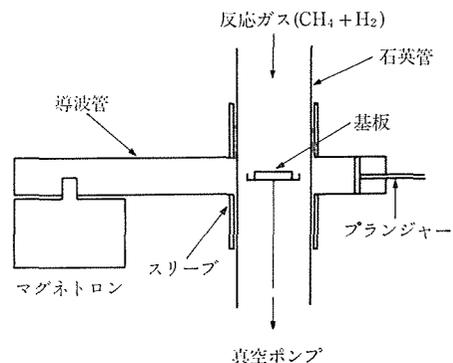


図 4.18 合成装置の概念図

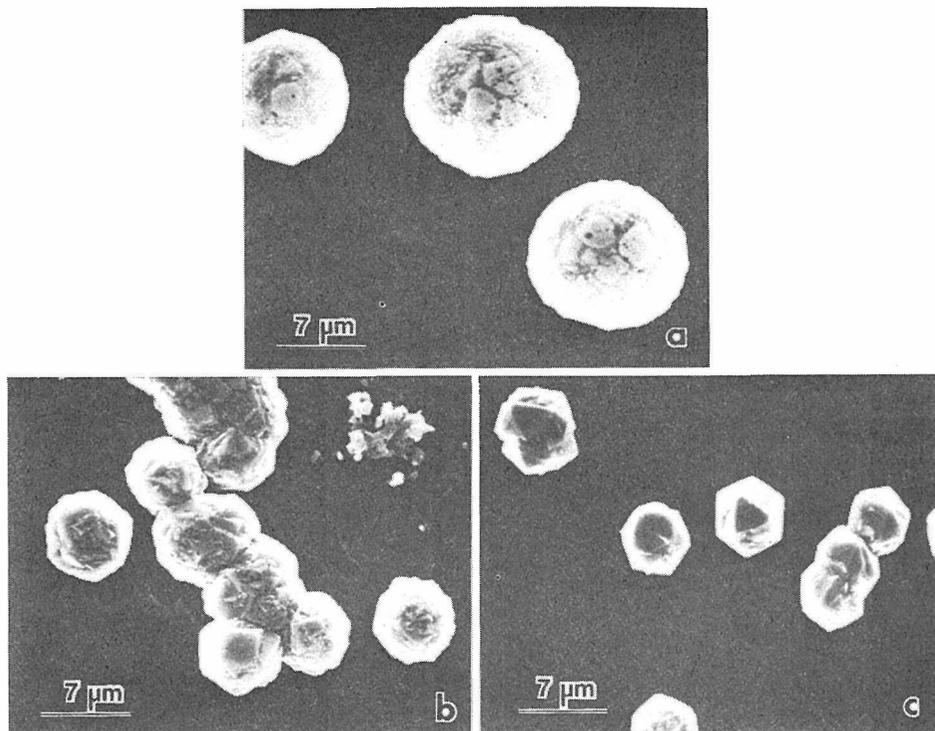


図 4.19 ダイヤモンド粒子形状のメタン濃度依存性
(a) 2%, (b) 1%, (c) 0.7%

実験に用いた装置の概略を図 4.18 に示す。マグネトロンから発振したマイクロ波 (2.45 GHz) を、アイソレーター、パワーモニター、スリースタブチューナー、導波管を通して、外径 40 mm の石英製反応管に導き、導波管と石英管が交わる中央部に基板を支持台にのせて設置した。基板としてシリコンウェハー、シリカガラス、天然ダイヤモンド、各種金属板を用いた。

反応管内を約 5 Pa 程度まで排気した後、所定の混合比になるよう混合した高純度水素ガス (99.999%以上) と炭化水素ガスを導入しつつ、反応管内を排気しながら所定の圧力に維持した。所定の圧力に達した後、マイクロ波を導入して基板の周囲に放電プラズマを発生させ、所定の温度となるようマイクロ波電力を調整した。基板温度は光高温計を用いて測定した。

析出物の同定は、電子回折、X線回折およびラマンスペクトルより、形状観察は走査型電子顕微鏡を用いて行った。

4.4.2 メタン・水素混合ガスからの合成

図 4.19 に析出物の形状のメタン濃度依存性を示す。低濃度になるにつれ {111} 面が発達する傾

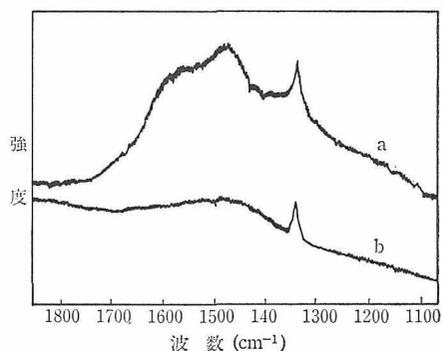


図 4.20 図 4.19 の析出物のラマンスペクトル
(a) 図 4.19 (a) の析出物, (b) 図 4.19 (c) の析出物

向がみられた。析出物の反射電子回折図から計算した面間隔は立方晶ダイヤモンドの値と、また析出物のラマンスペクトル (図 4.20) では $1333 \pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$ に鋭いラマン線が観測され、ダイヤモンドの報告値 1332.5 cm^{-1} ¹⁰⁾ と一致した。高いメタン濃度域で得られた粒子では、 1333 cm^{-1} のダイヤモンドのラマン線の外に、 1360 cm^{-1} と、 1600 cm^{-1} にラマン線を示す無定形炭素が観測されダイヤモンドと共存していることがわかる。低いメ

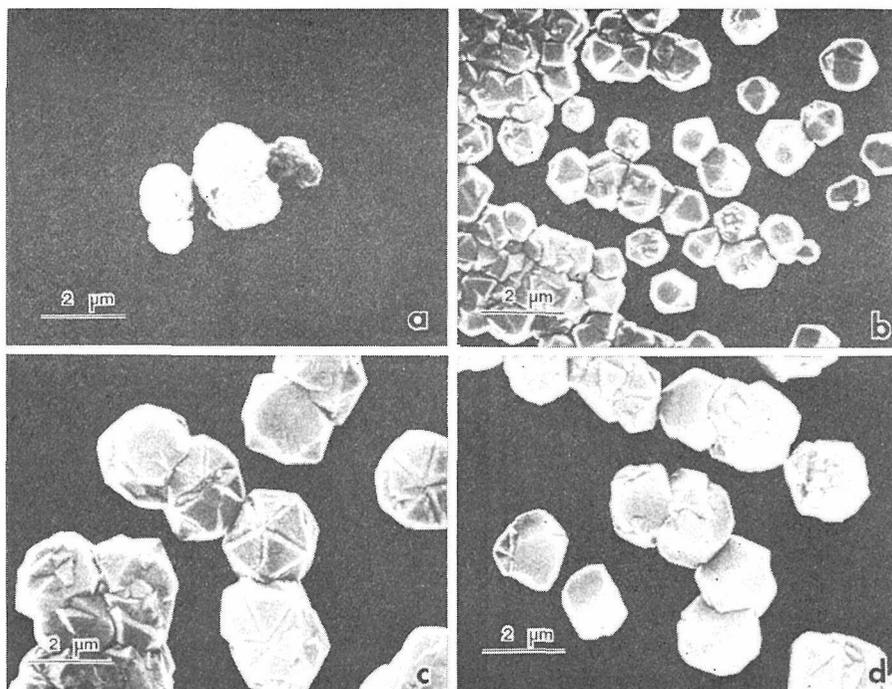


図 4.21 析出物へのマイクロ波電力の影響
 (a) 150W, 800°C 以下, (b) 250W, 850°C,
 (c) 350W, 930°C, (d) 450W, 980°C

タン濃度域では、無定形炭素を示すラマン線は観測されず、 1500 cm^{-1} 付近の幅広いラマン線と、ダイヤモンドを示す 1333 cm^{-1} のラマン線が観測された。 1500 cm^{-1} は付近のラマン線は、いわゆる i-Carbon と呼ばれるダイヤモンド状炭素膜で観測される¹¹⁾ものであるが帰属は明らかではない。

プラズマ中に置かれた基板は、マイクロ波の吸収とプラズマによる衝撃を受けて、温度が上昇する。従って基板温度はマイクロ波電力に大きく依存し、析出粒子の形状等も大きな影響を受けると考えられる。異なるマイクロ波電力で得られたダイヤモンド粒子を図 4.21 に示す。いずれも他の実験条件は同じで、ガス流速 $45\text{ cm}^3/\text{min}$ 、メタン濃度 0.7% 、圧力 5.3 kPa 、析出時間 3 時間、用いた支持台は酸化アルミニウム製である。基板温度は、マイクロ波電力 150, 250, 350, 450 W でそれぞれ 800°C 以下、 850°C 、 930°C 、 980°C とマイクロ波電力の増加と共に高くなった。測温に用いた光高温計の測定範囲が 800°C 以上となっているため 150 W での基板温度は正確に測定することができなかった。150 W では析出密度が小さく、粒

子の形状は不規則になる傾向が見られた。250 W では $\{100\}$ 、 $\{111\}$ 面を有する粒子が得られ、350 W と 450 W では多重双晶粒子が多くなると共に、 $\{100\}$ 面が大きくなる傾向が見られた。電力の増加と共に粒子の大きさも増大する傾向であるが、450 W では 350 W と比べ小さな粒子が得られた。

基板の温度上昇の原因の一つである、基板や基板支持台のマイクロ波吸収は、その材料の誘電率、誘電損失が大きいほど増加し、温度の上昇をもたらす。従って、それらの異なる基板支持台を用いることによって、異なるマイクロ波電力ながら、基板温度を一定に保つことが可能となる。酸化アルミニウムと、六方晶窒化ホウ素の基板支持台を用いて合成した膜状ダイヤモンドを【図 4.22 に示す。実験条件はいずれもガス流速 $80\text{ cm}^3/\text{min}$ 、メタン濃度 0.3% 、圧力 4 kPa 、基板温度 950°C 、と同じであるが、マイクロ波電力は酸化アルミニウムの場合 350 W、六方晶窒化ホウ素で 500 W を要した。析出速度は約 $0.15\text{ }\mu\text{m}/\text{hr}$ とほぼ同じであるが、結晶子の大きさの違いが顕著である。両者のラマンスペクトル(図 4.23)で比較すると、高電力で得た膜が 1333 cm^{-1} のダイヤモンドのラ

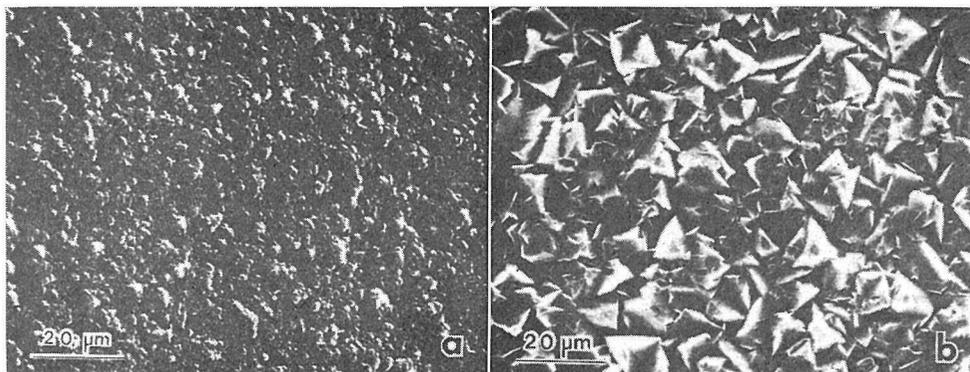


図 4.22 マイクロ波電力の膜状ダイヤモンドの形状への影響
 (a) 350W, 930°C, 酸化アルミニウム支持台
 (b) 500W, 930°C, 六方晶窒化ホウ素支持台

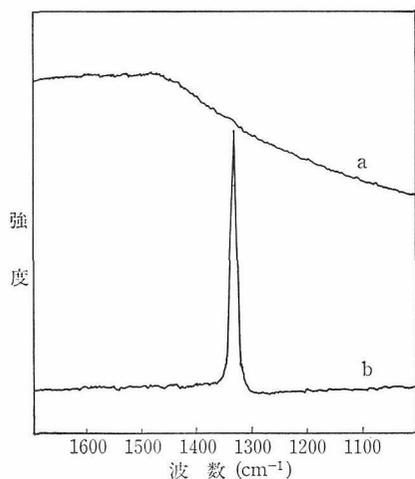


図 4.23 図 4.22 に示した膜状ダイヤモンドのラマンスペクトル
 (a) 図 4.22a, (b) 図 4.22b

マン線のみを示すのに対し、低電力で合成した膜は、蛍光を発してベースラインが上昇し、弱い 1333 cm^{-1} のラマン線と、 1500 cm^{-1} 近くの幅広いラマン線を示した。低電力で合成した膜も、電子回折、X線回折ではダイヤモンドであることが確認された。赤外線吸収スペクトル(図 4.24)では、高電力での膜が 2000 cm^{-1} 付近にダイヤモンド特有の吸収を示すのに対し、低電力膜ではその吸収は観測されず、 2800 cm^{-1} から 3000 cm^{-1} にかけての吸収がみられる。この吸収は、飽和脂肪族の C-H 伸縮振動によるものと考えられ、水素が含まれていることを示している。

基板温度はガス圧力の増加によっても上昇する。ガス圧力の増加に伴う粒子の形状の変化を図

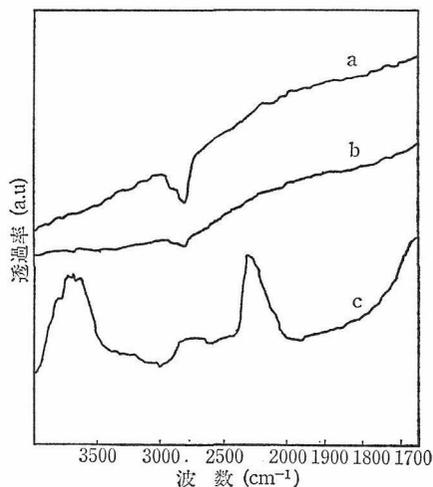


図 4.24 膜状ダイヤモンドの赤外線吸収スペクトル
 (a) 図 4.22(a)の膜状ダイヤモンド、
 (b) 熱硫・硝酸で処理後の図 4.22 (a)の膜状ダイヤモンド、
 (c) 図 4.22 (b)の膜状ダイヤモンド

4.25 に示す。ガス流速 $40\text{ cm}^3/\text{min}$ 、メタン濃度 0.3% 、マイクロ波電力 400 W 、基板はシリカガラスとすべて同じである。

マイクロ波放電プラズマ法で、水素に代えてアルゴンや窒素を用いた場合、水素とメタンの混合ガスをプラズマなしで加熱した場合、また基板加熱の位置をプラズマ域から離れた場合、いずれもダイヤモンドの析出はみられず、黒鉛構造を基本としたいわゆる無定形炭素が観察された。これらはプラズマ中の水素とりわけ解離した原子状水素がダイヤモンドの析出に重要な役割をはたしていることを示している。

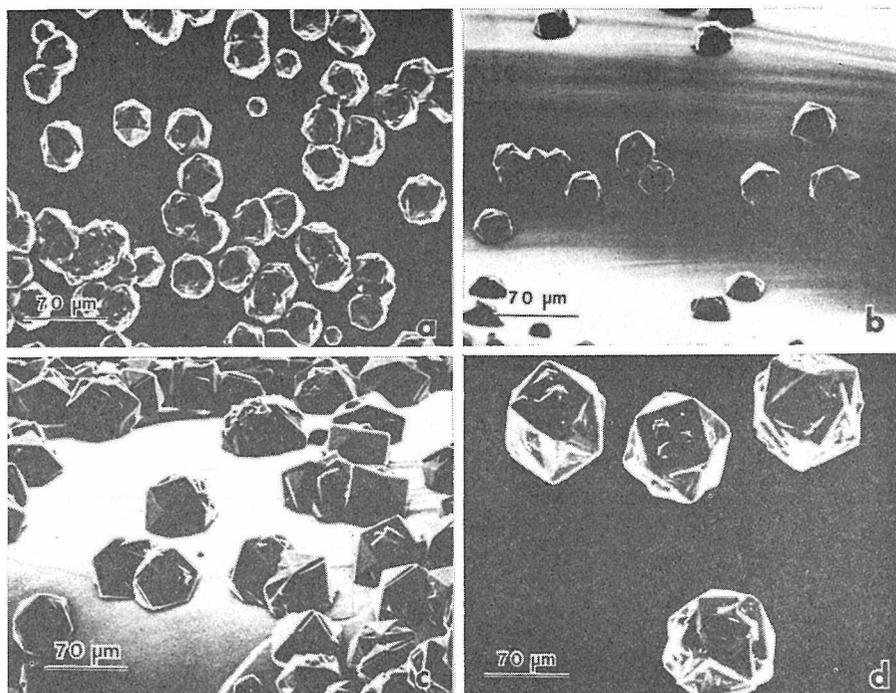


図 4.25 析出物への圧力の影響

(a) 6.7 kPa, 840°C, (b) 13.3 kPa, 860°C, (c) 20 kPa, 880°C, (d) 26.6 kPa, 910°C

メタン濃度が高い場合、粒子は球状となるが、そのラマンスペクトルは、ダイヤモンドと無定形炭素が共存していることを示している。一方、メタン濃度が低くなってくると、無定形炭素によるラマン線は観測されなくなり、 1333 cm^{-1} と 1500 cm^{-1} 近くの幅広いラマン線の2本となる。また実験条件によっては図 4.23 に示したように、ダイヤモンドのラマン線だけを示すものも得られる。メタンの熱分解によってダイヤモンド構造の炭素が生成すること^{1),2),4)} また有機化合物の熱分解によって作られた非晶質のガラス状炭素中に、ダイヤモンド構造の炭素が微視的にみられる¹²⁾ ことは、炭化水素の熱分解によってダイヤモンド構造の炭素が析出していることを示しており、ダイヤモンドの生成に関し、水素の添加の効果について考察してみる。

実験中に観察されるプラズマは青白色であり、水素の Balmer 系列による発光で、原子状水素が生成しているものと考えられる。原子状水素の作用の1つとして、析出した無定形炭素と反応して揮発性炭化水素を作り、析出した炭素を除去することが考えられる。水素のマイクロ波放電プラズ

マ中でのダイヤモンドと黒鉛構造の炭素の減量測定より、各種炭素材の消耗速度はダイヤモンドと比べ、30~40倍程大きく¹³⁾、水素が無定形炭素に対し除去作用を有することを示している。

図 4.22 に示した膜状ダイヤモンドで、結晶子が小さい方(図 4.22 a)の赤外線吸収スペクトルでは、飽和結合の C-H 伸縮振動を示す吸収が観測される。この吸収は硫酸と硝酸の熱混酸(1:1 混合)での処理で弱くなることが観測された(図 4.24 b)が、これは、水素が結晶中より、結晶表面に結合しているためと考えられる。図 4.22a に示す膜の断面の SEM による観察では空隙がみられ、C-H の吸収がすべてなくならないのは、そのような中に閉じ込められた水素がそのような方法で除去されないためと考えられる。結晶の表面に結合した水素がみられることは、炭素のフリーな結合を水素が安定化させていることを示しており遊離な炭素の生成を抑え、 sp^3 構造を安定化させる役割をはたしていると推測される。

ダイヤモンド粒子の形状や大きさを、マイクロ波電力および基板温度の点から検討してみると、図 4.21 で示した粒状ダイヤモンドでは、電力

の増加と共に基板温度は上昇し、それとともに粒子は大きくなっている。図 4.22 の膜状ダイヤモンドでは、基板温度が同じ場合、電力が違っても析出速度は $0.15 \mu\text{m/hr}$ とほぼ同じである。これらは、ダイヤモンドの成長が、基板温度に依存していることを示している。図 4.21 の粒径の変化は、電力より基板温度に起因するものと考えられる。450 W の場合、350 W と比べて粒径が小さくなっていることは、温度の上昇によって、黒鉛状炭素の除去だけでなく、生成したダイヤモンドと水素の反応が起り、見かけ上成長速度が小さくなるためと考えられる。950°C 以上で析出した粒子の SEM 観察では、結晶表面の荒れがみられ、水素との反応の可能性を示している。粒子にあらわれる結晶面は {100} と {111} 面であるが、温度上昇につれて多重双晶が多くなり、また {100} 面の割合が多くなっていく傾向は、Spitsyn 等⁶⁾ の報告と一致している。

メタンのマイクロ波放電プラズマによる分解について、電力が増加するにつれて、メタンの減少速度が早くなることが知られており¹⁴⁾、ラジカルの濃度が電力の増加と共に高まると考えられる。マイクロ波電力によって、膜状ダイヤモンドの形状が図 4.22 のように異なることも、プラズマ中のメタン解離によって生じるラジカルの種類や濃度の違いによるためではないかと推測される。図 4.23 のラマンスペクトルにおいて、低電力で合成した膜状ダイヤモンドの蛍光を発することによるベースラインの上昇は、衝撃圧縮法で合成されたダイヤモンド微粉末のラマンスペクトルでも同様な傾向が観察されており¹⁵⁾、結晶子が小さいことや、結晶中の欠陥等によるものと考えられる。

圧力の増加に伴って、基板温度の上昇がみられた。図 4.25 に示したように、圧力の増加と共にダイヤモンド粒子も大きくなり、26.6 kPa では 6.7 kPa の約 2.5 倍であり、さらに粒子にあらわれる結晶面は徐々に変化し、26.6 kPa では {100} 面が主となっている。この条件で成長速度に及ぼす要因としては、ガスの線速度と基板温度があげられる。線速度については、 $76 \text{ cm}^3/\text{min}$ と $253 \text{ cm}^3/\text{min}$ で得た粒子で比べたところ有意な差はみられず、成長速度は主に基板温度によって影響を受け、高温になるにつれ、メタンの分解が促進されることによるものと考えられる。このことは、

マイクロ波電力の影響について検討した 図 4.21 に示す結果と一致する。また粒子上にあらわれる結晶面も温度の上昇につれて {100} 面の割合が多くなることでも一致がみられる。

ラマンスペクトルにおける 1500 cm^{-1} から 1550 cm^{-1} にかけての幅広いラマン線の帰属は明らかではない。この成分は、メタン濃度、基板温度、圧力によって大きな変化はみられず、マイクロ波電力が大きくなるにつれて小さくなる傾向がみられる。電力が大ききことは、水素、メタンの解離の促進を示し、いずれかの効果によって減少するものと考えられる。メタンの解離は温度の上昇によっても促進されるが、この方法では 1500 cm^{-1} 成分の減少はみられなかった。水素の解離の促進によって 1500 cm^{-1} 成分が少なくなるとすれば、この成分が二重結合の寄与による可能性を示している。

以上のような結果と考察から、マイクロ波放電プラズマ法によるダイヤモンドの合成についてまとめてみると、

- 1) メタン濃度は低いほど良質で、自形面を有する粒子が析出する。
- 2) プラズマによって生成した原子状水素は黒鉛構造の炭素の除去と、析出したダイヤモンド構造の炭素の sp^3 構造を高温においても維持する作用を有し、マイクロ波電力が大きいほど水素の解離度が高まり、良質のダイヤモンドの生成に寄与する。
- 3) ダイヤモンドの成長は、基板上によるメタンの分解が律速であり、基板温度が高いほど早い、しかし 950°C 以上になると成長速度はみかけ上小さくなる。これは生成したダイヤモンドと原子状水素の反応が起るためと考えられる。

4.4.3 ダイヤモンド表面でのダイヤモンド成長

ダイヤモンド基板上へのダイヤモンドの成長は、ダイヤモンド薄膜の実用化で必要とされる単結晶薄膜を得る点で、またダイヤモンドの成長過程に関する知見を得る上でも重要な課題である。ここでは天然ダイヤモンドの八面体結晶、および {100}, {110} の研磨面を基板として用い {111}, {110}, {100} 面の成長の模様や特徴について検討した。

ダイヤモンドのダイヤモンド上への成長を確認する方法として、重量を測定する方法があるが、小さな基板を用いた場合、誤差が大きくなり判定

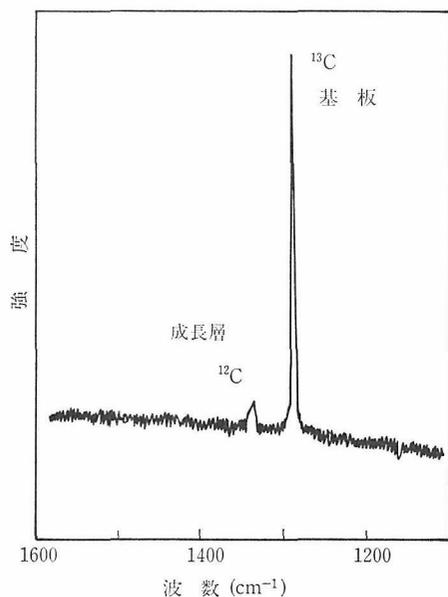


図 4.26 基板の ^{13}C ダイヤモンド上に ^{12}C ダイヤモンドの成長を示すラマンスペクトル

が困難である。ここでは、高温高圧法で合成した ^{13}C のダイヤモンドを基板に用い、成長層をラマンスペクトルで測定することを試みた。 ^{12}C および ^{13}C のダイヤモンドのラマンスペクトルはそれぞれ 1333cm^{-1} と 1284cm^{-1} にピークを示し^{4,10)}、ダイヤモンドが成長した場合、ラマンスペクトルによって確認することが可能である。 ^{13}C ダイヤモンドを基板として、水素・メタン混合ガス（メタン 0.7%）のマイクロ波プラズマ中で成長実験を行った試料のラマンスペクトルを図 4.26 に示す。基板の ^{13}C ダイヤモンドの 1284cm^{-1} のラマン線と、 ^{12}C ダイヤモンドの 1333cm^{-1} のラマン線が分離して観測され、ダイヤモンドが成長していることがわかった。試みに 80 mg のダイヤモンド結晶を用い約 120 時間析出実験を行った後その重量を測定したところ、1.4 mg 1.8%の重量増が得られ、重量法でもダイヤモンドの成長を確認することが出来た。

図 4.27 に $\{111\}$ 面上に析出したダイヤモンドの SEM 像を示す。図中の (c), (d) は、それぞれ、(a)と(b)の高倍率写真である。(a)と(b)は、ガス

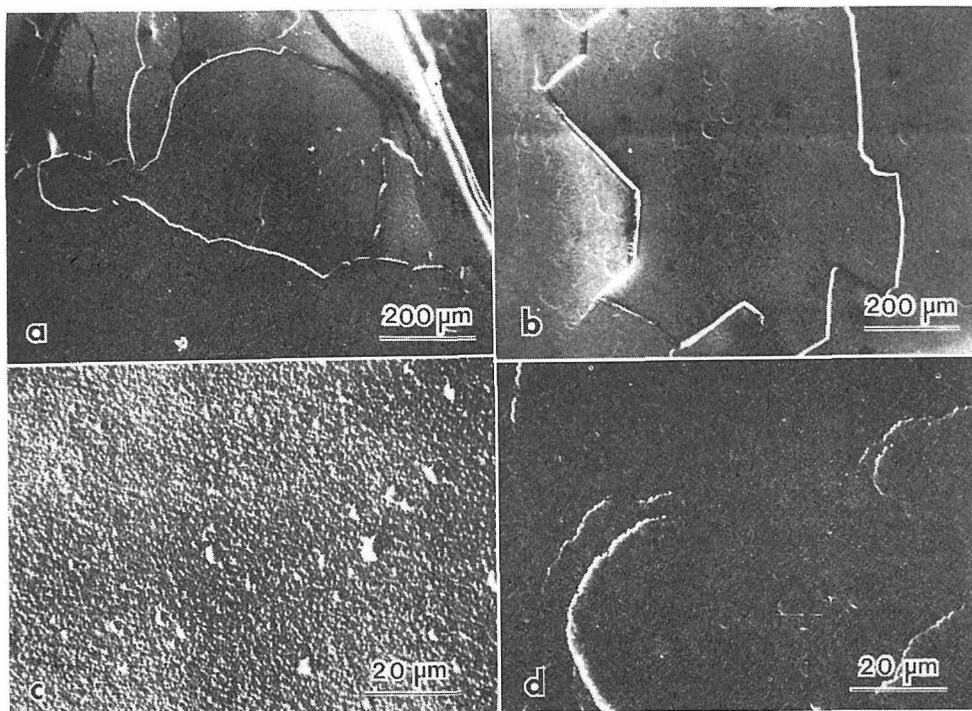


図 4.27 $\{111\}$ 面上に析出したダイヤモンドの SEM 像
(a), (c), マイクロ波電力 150W, 800°C 以下
(b), (d), マイクロ波電力 350W, 950°C

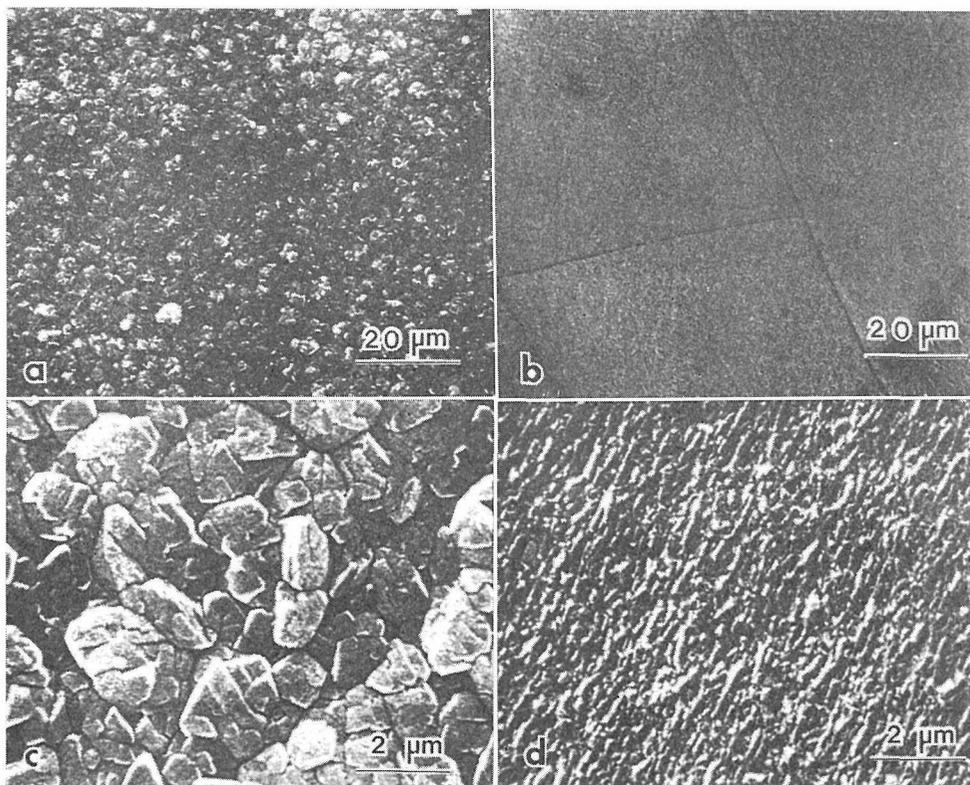


図 4.28 天然ダイヤモンドを研磨した{110}面上に析出したダイヤモンド表面
 (a), (c), マイクロ波電力 150W, 800°C 以下
 (b), (d), マイクロ波電力 350W, 950°C

流量 $70 \text{ cm}^3/\text{min}$, メタン濃度 0.3%, 圧力 5.3 kPa と同じで, (a)はマイクロ波電力 150 W, 基板温度 800°C 以下, 析出時間111時間, (b)は 350 W, 950°C 45 時間で得た。(温度測定に用いた光高温計の測定範囲が 800°C 以上のため, 800°C 以下の温度は測定できず 800°C 以下と記した.)。 (a), (b) いずれも中央部が欠損しているが, (c)から, (a)の試料は小さな粒子の集合体であり, (b)は(d)からわかるように表面に円い成長層を示していることがわかる。電子回折より, (a)はリング状で多結晶体, (b)はスポットで単結晶であることがわかった。この結晶状態の違いが, (a)が不規則に, (b)が直線的に割れる原因となっているものと考えられる。(b)の膜厚は約 $20 \mu\text{m}$ である。

{110}面上に析出した膜状ダイヤモンドのSEM像を図 4.28 に示す。(c), (d)は(a)と(b)のそれぞれ拡大写真を示す。(a)はガス流速 $70 \text{ cm}^3/\text{min}$, メタン濃度 0.3%, 圧力 5.3 kPa, マイクロ波電力 150 W, 温度 800°C 以下, 析出時間 111 時

間, (b)はガス流速 $56 \text{ cm}^3/\text{min}$, メタン濃度 0.7%, 圧力 5.3 kPa, マイクロ波電力 350 W, 基板温度 950°C , 24 時間で析出させた。図 4.28(a), (c)からわかるように, 800°C 以下で析出した膜状ダイヤモンドは粒状析出物の集合体である。電子回折はリング状で多結晶体であることを示している。一方 950°C で得た析出物では, 細かな筋状の模様を観察されたが, 電子回折ではスポット状の回折像が得られ, 単結晶であることを示している。単結晶状析出物では, 表面にクラックが観察された(図 4.28 b)。

図 4.29 に {100} 面上に析出したダイヤモンド層の SEM 像を示す。(a)はガス流量 $70 \text{ cm}^3/\text{min}$, メタン濃度 0.3%, 圧力 5.3 kPa, マイクロ波電力 150 W, 温度 800°C 以下, 111 時間で, (b)は $56 \text{ cm}^3/\text{min}$, 0.7%. 5.3 kPa, 350 W, 950°C , 24 時間で, それぞれ得た析出物である。(a)では均質な中に粒状の析出物が混じっているのが見られる。(b)では四角形状の成長層が観察され, (a)と同様粒

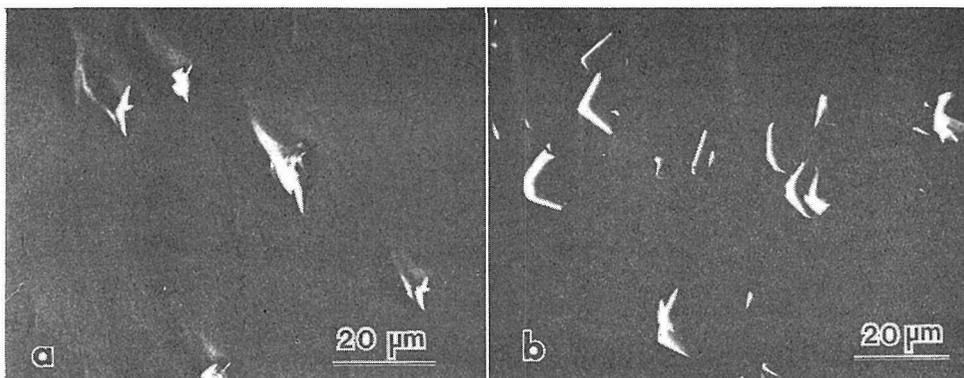


図 4.29 天然ダイヤモンドを研磨した{100}面上に析出したダイヤモンド表面
(a)マイクロ波電力150W, 800°C以下, (b)マイクロ波電力350W, 950°C



図 4.30 {100}面上のダイヤモンド析出層と欠落部のSEM像

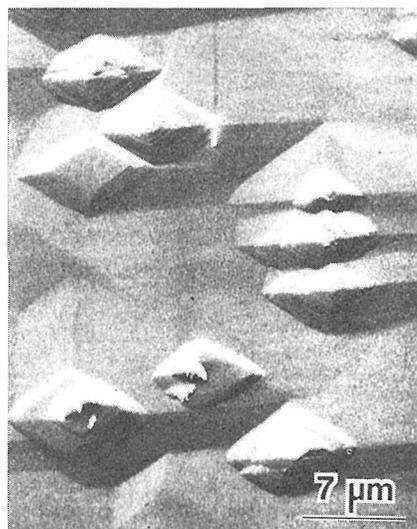


図 4.31 {100}面上に析出したダイヤモンドの成長模様

状析出物も見られる。どちらも電子回折はリング状で多結晶体であることを示しているが、(a)が連続的なリングであるのに対し、(b)はスポットがみられるリングで状で結晶性に差がみられる。{100}上でも析出層の欠落がみられた。図 4.30 は図 4.29(b)と同じ試料の表面で析出中に欠落した部分を示す。欠落した跡に基板の研磨跡と、欠落後に析出した粒状析出物がみられる。

ダイヤモンドを基板に用いた場合、これまでみてきたように、温度によって、単結晶、多結晶体にわかれる。{111}面上で、単結晶状析出物が得られた、これまで最も低い温度は840°Cであり、{110}では900°Cとなっている。{100}面上ではこれまでのところ単結晶状析出物は得られていな

い。しかし、950°Cでは、他の面では見られない成長ステップと考えられる四角状の様子が観察され、下地の影響を受けて成長しているものと考えられる。{100}面上の成長模様では、図 4.31で見られるように、いわゆるピラミッド形をした四角錐状のもの(P形)と、四角錐の上部を切り落した、四角錐台形状のもの(F形)の2種類があらわれ、いずれも{100}面と{111}面が作る稜に平行な、 $\langle 110 \rangle$ 方向のステップを示している。P形のものではその頂点に、方位の異なるダイヤモンド粒子が見られるのに対し、F形のものではその粒子は見られず、P形とくらべ滑らかなステップを示している。Spitsyn等は、結晶面上に別の方位のダイヤモンド結晶が付着した場合、成長

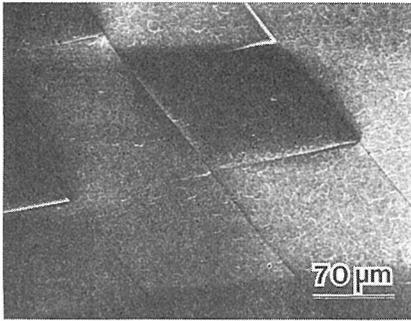


図 4.32 {111}面上に析出したクラックを示す
ダイヤモンド層

層はその結晶の付着したところから発生することを報告している⁶⁾。P形の模様もそれと同じで、別の結晶が付着したことによって、その点から成長層が発生し、高いステップを生じているものと考えられる。

ダイヤモンド上に単結晶状に析出した膜状ダイヤモンドには、欠落もしくはクラックが発生するのが観察された。欠落やクラックは、析出中および析出後の両方で起っている。図 4.27(b)に示した{111}面では、中央部の欠落した部分にも成長層が観察され、中央部の欠落は析出中に起ったものと推測される。一方、クラックがみられる析出膜の表面には(図 4.32)、クラックをはさんで連続した成長模様が観察され、このようなクラックは析出後何らかの要因で発生したものと考えられる。この傾向は{110}面でも観察された。一方、成長層が観察された{100}面上の析出物では、クラックの発生は見られなかった。

クラックは{111}面では $\langle 110 \rangle$ 方向、{110}面では $\langle 111 \rangle$ 方向にのびており、いずれもダイヤモンドで最も起りやすい劈開の方向と一致している。{100}面ではこの劈開の方向は $\langle 110 \rangle$ 方向であるが、成長層が観察される析出層でもその方向のクラックは見られなかった。

析出層中のクラックや欠落の原因について明らかではないが、基板に異方性が少ないダイヤモンドを用いた場合、それらの発生はほとんど観察されなかった。このことは、その原因が基板側にあることを予測させるが、詳細については今後の検討を待たなければならない。

析出した膜状ダイヤモンドの性質については検討し始めたばかりであるが^{9),16)}、比抵抗は $10^9 \Omega \text{ cm}$ 以上、光学的には図 4.33に示すように、基板

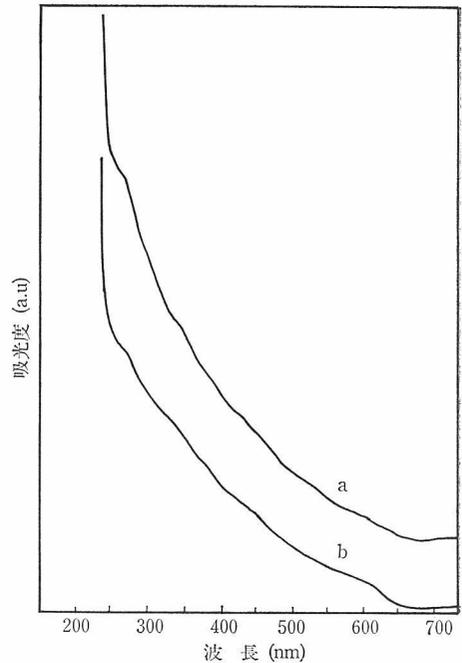


図 4.33 IIa型ダイヤモンドと、IIa型ダイヤモンド上に析出したダイヤモンドの吸収スペクトル
(a)析出層を含むIIa型ダイヤモンド、
(b)IIa型ダイヤモンド

に用いたIIa型ダイヤモンドと吸収端は同じであり、析出層はII型であることを示している。また赤外線吸収スペクトルにおいても基板ダイヤモンドとほとんど差は見られなかった。

4.4.4 各種炭化水素-水素混合系によるダイヤモンド合成

前節までは、炭素源としてメタンを用いた実験について述べてきたが、ここでは、メタン以外の炭化水素ガスを用い、ダイヤモンド生成の有無、生成の最適条件、生成するダイヤモンドの性状などをしらべ、パラフィン系の飽和炭化水素のみでなく、不飽和炭化水素の場合にもダイヤモンドが生成することを確認できたので、その結果について報告する。

原料ガスとして用いた炭化水素は、メタンと同様 sp^3 結合(単結合)のみから成るエタン(C_2H_6)、ノルマルブタン、イソブタン($n-C_4H_{10}$, $i-C_4H_{10}$)、 sp^2 結合をもつエチレン(C_2H_4)、さらに3重結合をもつアセチレン(C_2H_2)の5種類である。それぞれ水素との混合ガスとし、炭化水素濃度は0.1~2 vol%の範囲で実験した。全圧は30 Torr、流

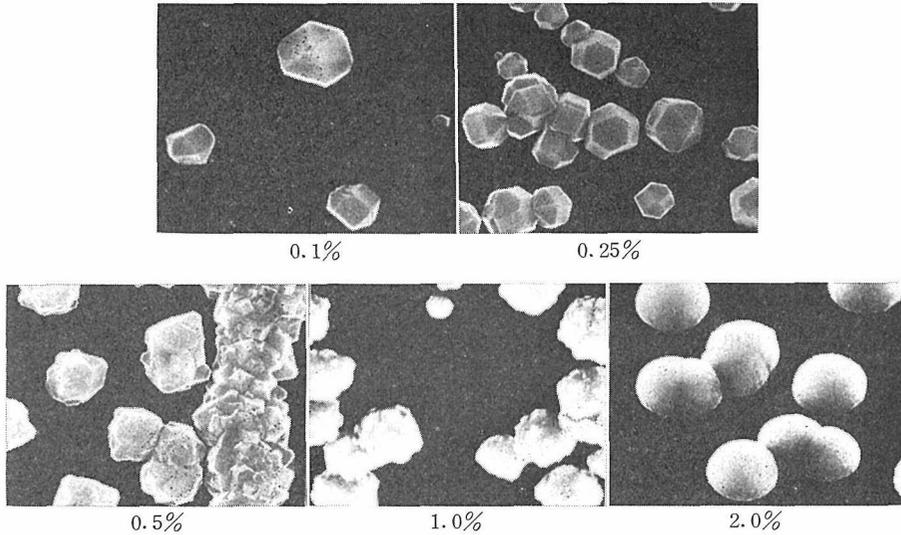


図 4.34 イソブタン($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$)と水素の混合系から生成したダイヤモンドのSEM像。数値はブタンの体積百分率を示す。

量 100 ml/min (STP), 反応時間 4 時間, マイクロ波入力は 300 W, 基板としては Si 及び Ta を用いた。試料は光学顕微鏡, 電子顕微鏡によってダイヤモンドの形状, 核発生密度などについての観察を行なった。X線回折, 電子回折によって析出物の構造を同定し, またラマンスペクトルの測定も行なった。

本実験で用いたすべての炭化水素についてダイヤモンドの生成が確認された。核発生の様子, 成長速度については, メタンの場合と本質的な差異は認められなかった。生成するダイヤモンドの形状は濃度によって異なる。これはメタンの場合と同様, 面や稜の明確な自形を示す適正濃度があり, これを越すと各粒子は多面体としての特徴を失ない, 多結晶体化して半球状粒子となる。一つの例として $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ で得られた粒子の形状が濃度によって変化する様子を図 4.34 に示す。形状が最も明確なのは 0.25 vol% の場合で, 0.5% 以上では不規則な形状となり, 2.0% では半球状粒子となっている。SEM 像の観察から, 明確な形状を示す濃度は, 炭素原子を 2 つ含む C_2 系列 ($\text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_2$) では 0.5 vol% で, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の場合は $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ と同様 0.25 vol% であった。以上の結果を, 1 分子に含まれる炭素数に着目し, 各炭化水素の濃度を, 炭素原子 1 個を含むメタン (CH_4) 濃度に換算して比較してみる。炭化水素ガス濃度が低く, 圧力も低いので, メタン換算濃度

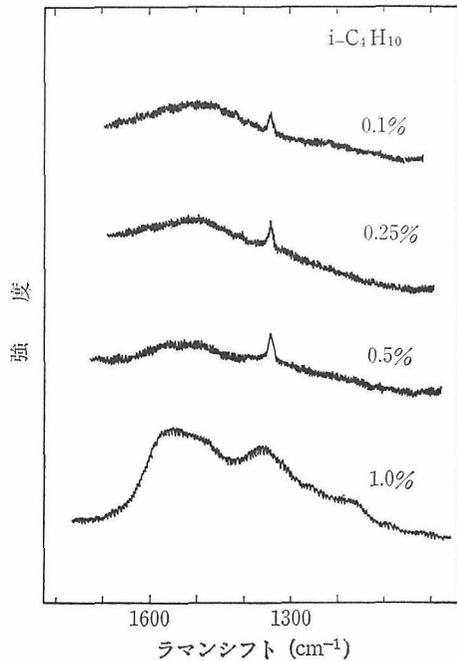


図 4.35 イソブタンから生成したダイヤモンドのラマンスペクトルの濃度依存性

(x_1) は, 近似的に

$$x_1 = nX_n$$

と表わされよう。ここで x_n は炭素を n 個含む炭化水素 C_nH_m の濃度で, 本実験では $n=2$ 又は 4 である。

析出したダイヤモンドのラマンスペクトルも濃

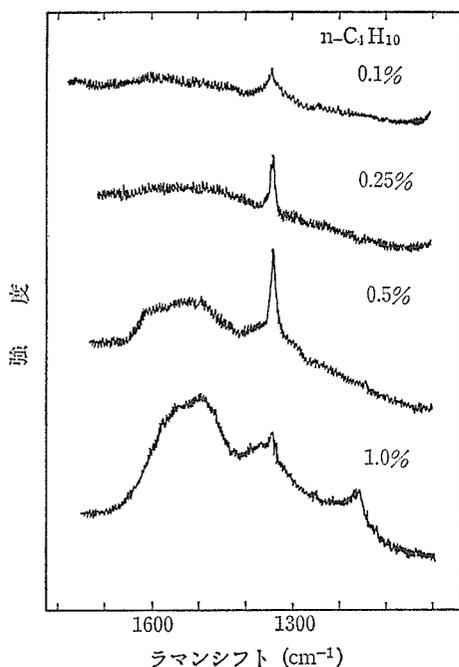


図 4.36 ノルマルブタンから生成したダイヤモンドのラマンスpekトルの濃度依存性

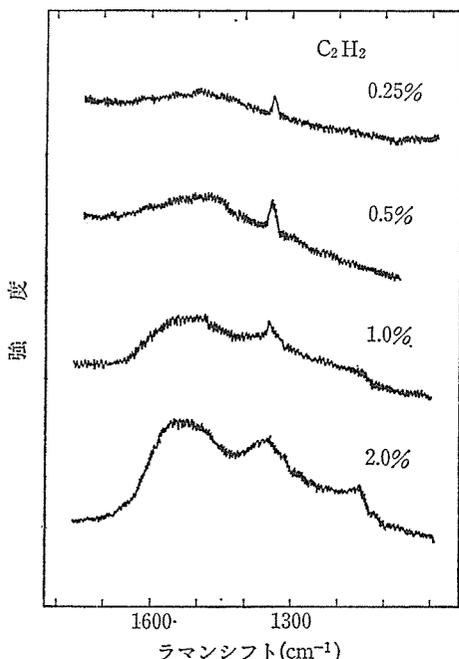


図 4.37 アセチレンから生成したダイヤモンドのラマンスpekトルの濃度依存性

度によって変化を示す。適正濃度では 1332.5 cm^{-1} のダイヤモンドのラマン線が明瞭に現われるが、高濃度側では、非晶質炭素の幅広のラマン線が 1360 cm^{-1} 及び $1500 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ に現われ、

この非晶炭素層による強い光吸収によってダイヤモンドのラマン線が大きく弱められる。本実験での濃度域でのラマンスpekトルの変化の様子は、形状の場合と同様、メタン換算濃度で比較すると、各炭化水素ガスについてよい対応が見られる。比較のために図 4.35~4.37 に $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, C_2H_2 を原料とした場合のラマンスpekトルを示す。特に高濃度側、メタン換算 4 vol% (C_4H_{10} では 1 vol%, C_2H_2 では 2 vol%) におけるpekトルは特徴的であり比較に都合がよい。

以上のように、メタンと同じパラフィン系で炭素数の異なるエタン (C_2H_6), ブタン (2つの異性体 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) について、また不飽和結合を含むエチレン (C_2H_4), アセチレン (C_2H_2) についていずれもダイヤモンドが生成すること、その形状、非晶質炭素共存の様子などが炭化水素の種類によらず、そのメタン換算濃度 (あるいは C/H 比) によって決まることが示された。これは、プラズマ反応によって、ダイヤモンドの生成する C/H 比に対応してある一定の分子あるいはイオン種が生成し、これがダイヤモンドの生成反応で重要な役割を果していることを示すものと考えられる。またこの結果は実用的見地からも有意義であろう。

4.4.5 配向性ダイヤモンド薄膜

単結晶ダイヤモンドを基板とした単結晶膜の成長は興味あるテーマであり、また当然予想されることでもあるが、ダイヤモンド以外の基板上での単結晶膜合成が可能となればその意義は大であろう。ここでは、そのような問題とも関連ある現象として、シリコン基板上での (110) 配向膜の形成について報告する。

原料として用いた炭化水素ガスはメタン (CH_4) 及びアセチレン (C_2H_2) で、水素との混合比を 1~15 vol% の範囲で変化させた。その他の条件は一定で、全圧 30 Torr, 流量 100 ml/min(STP), マイクロ波出力 300 W, 反応時間 8 時間とした。基板としては 7~8 mm 角に切ったシリコン (111) 及び (100) ウエハーを用い、核発生密度を増大させるために表面をダイヤモンド研摩粒で処理して使用した。

図 4.38 にはメタンから生成した膜の SEM 写真を示す。メタン 1 vol% では粒径は $1 \sim 2 \mu\text{m}$ であるが、3%, 5% では粒径はそれぞれ数百 Å,

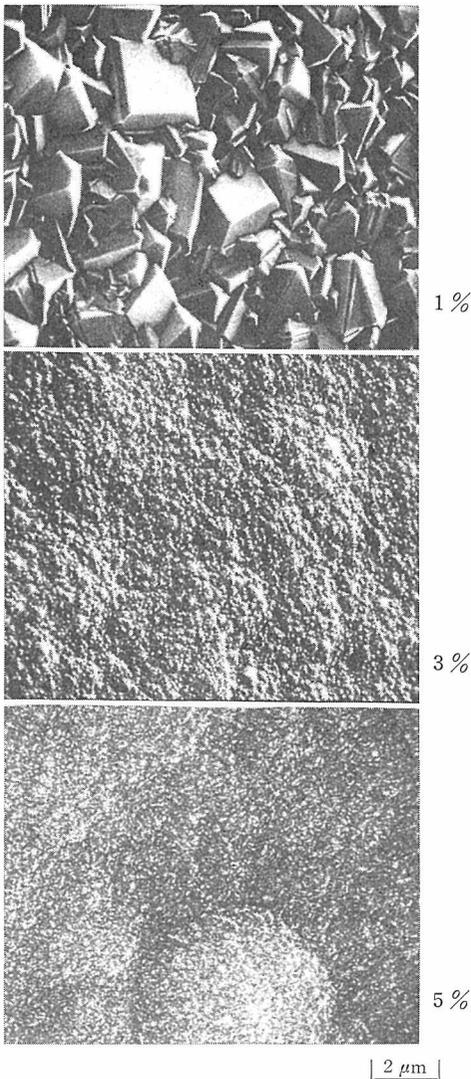


図 4.38 メタンから生成したダイヤモンド薄膜の SEM 像

数十 Å と小さくなっていることが認められた。シリコンの (111) 基板に成長させた膜の粉末 X 線回折像を図 4.39 に示す。1～5%の試料ではいずれも (111), (220), (311) 回折線が明瞭に認められるが、15%では (111) 回折線がかろうじて見分けられる程度となっている。5%でも (111) 回折線の線幅が広がっていることが認められる。高濃度側での変化は後述のように非晶質炭素の生成によるものである。X 線回折について注目されることは、各回折線の強度比が濃度によって変化している点である。1%での (111), (220), (311) 回折線の相対強度比は ASTM カードに記載されているものとほぼ一致しており、1%で生

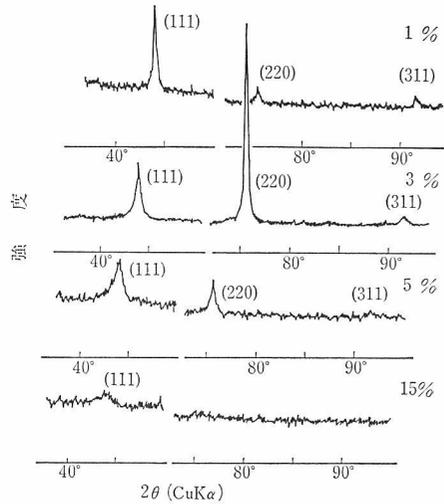


図 4.39 メタンから生成したダイヤモンド薄膜の粉末 X 線回折像

成する膜には特に配向性はないことを示している。3%では、1%に比べ (111) と (220) の比は逆転しており、ダイヤモンド膜中の粒子が (110) 面を基板とほぼ平行にして成長していることを示している。検討の結果、この配向は基板の結晶格子面に対して平行なのではなく、切出し面に対して平行であることがわかった。同様な配向はシリコンの (100) 面基板についても観測された。これらの事実は、この配向が基板の結晶格子に直接関係したものではないことを示している。

以上はメタンを用いた場合であるが、アセチレンを用いた場合にも同様な結果が得られている。単結晶膜の形成とはまだ遠い段階であるが、このような配向性が見られる事実は、グラフォエピタキシーなどの可能性もふまえて今後の新しい展開につながる可能性がある。

参考文献

- 1) W.G. Eversole, U.S. Patent 3030187 and 3030188 (1962).
- 2) J. C. Angus, H. A. Will and W. S. Stanko, J. Appl. Phys., 39, 2915 (1968).
- 3) D. J. Pofert, N. C. Gardner and J. C. Angus, J. Appl. Phys., 44, 1428 (1973).
- 4) 佐藤洋一郎, 加茂陸和, 神田久生, 瀬高信雄, 表面科学, 1, 60 (1980).
- 5) B. V. Deryagin, B. V. Spitsyn, L. L. Builov, A. A. Klochkov, A. E. Gorodatskii and A. V. Smolyaninov, Sov. Phys. Dokl., 21, 676 (1976).
- 6) B. V. Spitsyn, L. L. Builov and B. V. Derjaguin,

- J. Cryst. Growth, 52, 219 (1981).
- 7) J. W. Mellor, "Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry" Vol. 1, p. 316 (1963).
 - 8) R. Mania, L. Stobierski and R. Pumpuch, Cryst. Res. and Technol. 16, 785 (1981).
 - 9) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, J. Cryst. Growth, 62, 642 (1983). 加茂陸和, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄, 日化 1984, 1642
 - 10) S. A. Solin and A. K. Ramdas, Phys. Rev. B, 1, 1687 (1970).
 - 11) 佐藤洋一郎, 関田正實, 堀江則俊, 松本精一郎, 加茂陸和, 瀬高信雄, 発表, 1984年3月第31回応用物理学関係連合講演会.
 - 12) A. G. Whittaker and B. Tooper, 11th. Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, p. 184 (1973).
 - 13) 森本信吾他, 未発表.
 - 14) Y. Kawahara, J. Phys. Chem., 73, 1648 (1969).
 - 15) 佐藤洋一郎他, 未発表.
 - 16) 加茂陸和, 佐藤洋一郎, 田中順三, 瀬高信雄, 発表, 第44回応用物理学会学術講演会1983年9月.

4.5 イオンビーム法による検討

超高压力を用いずにダイヤモンドを合成すること, 特にダイヤモンド薄膜を合成するための種々の試みのうち, 一つの典型的な方法がイオンビーム法である. 気相法と平行してイオンビーム法をとり上げた主な理由は, 1)気相法がダイヤモンドを基板とした成長に限られるのに対し, イオンビーム法は基板を選ばないという特徴があり, これは特に応用面で有利であると考えられること(その後気相法でダイヤモンド以外の種々の基板での成長が確認されており, 現在ではこの理由は根拠を失っている), 2)気相法に比べより低温での合成が可能と予想されること, 3)プラズマ CVD に比べ, イオン種, エネルギーを特定した実験が可能のため, 基礎的な実験を行なうのに適していること, またイオンの関連する種々の方法における反応機構を理解する上でも有用な基礎データとなり得ること, 4)今後, 材料分野における低速イオンビーム法の果たす役割が重要になることが予想されること, などであった.

材料分野でイオンビーム法といえば, 例えば半導体でのイオン注入法がある. イオン注入に用いられるイオンビームの運動エネルギーは通常30~100 KeVであるのに対し, 薄膜合成に利用される

イオンのエネルギーは数 eV~数百 eV の範囲にあるものが多い. イオンが低速の場合, 高速イオンの場合に比べ大電流のとり出しが難しいこと, 帯電によるビームパス, ビームエネルギーへの影響を受けやすいこと, ビームが発散しやすいことなどの問題があるため, 研究の第 I 期 (56~58年度) においては炭素イオンの発生, 分離, エネルギー制御などの要素技術の研究を行なう計画とした. 第 I 期, 第 II 期を含む全体計画の目標は, イオンビーム法によってダイヤモンド薄膜を合成することにある. このため炭素イオン C^+_n ($n=1\sim 3$) を用い, 運動エネルギー 20~1000 eV の範囲で, イオン種, エネルギー, 基板温度などによって生成する薄膜の構造や組成がどのように変化するかを明らかにし, ダイヤモンド生成の条件を決定する.

ここでは第 I 期における要素技術に関する研究の結果及び薄膜合成に関する予備実験の結果について報告する.

4.5.1 実験及び結果

「イオン発生」に関する実験の第一段階として「炭素イオン発生装置」を試作した. これは気体を電子衝撃によってイオン化する形式のもので, イオン源はタングステンフィラメント(カソード)

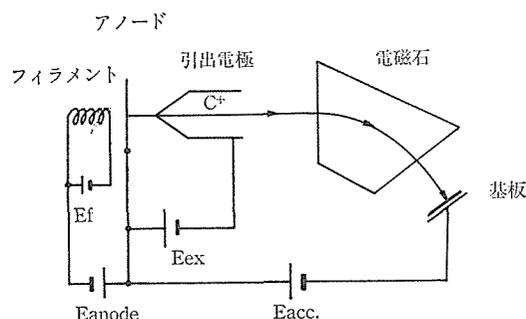


図 4.40 イオンビーム装置の概念図

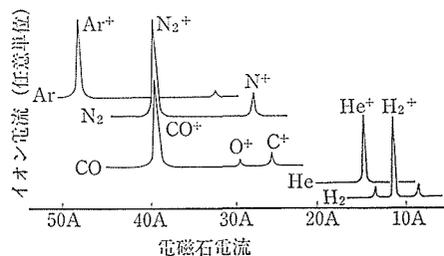


図 4.41 イオンビーム装置の分解能を示す質量スペクトル

と 0.5φ の孔のあいたアノード板から成り、両極間に 50~150 V の電圧がかけられ、コントロール電源によって適当な圧力で放電電流を一定に維持できる。放電によって発生した正イオンは引出し電極 (-0.5~-1.0 kV) によってビームとして引出され電磁石によって質量分離される。基板への入射エネルギー(即ち加速電圧)は基板にかける電位によって 0~1 kV の範囲で調整可能である。イオンビーム装置の概念図を図 4.40 に示す。この装置を用いイオン発生、イオン分離などの基本特性に関する実験を行なった(図 4.41)。各種気体についてイオン電流値は 0.2~4 μA、(照射面積 2×10 mm, イオン電流密度 1~20 μA/cm²)、最適動作圧はガスの種類や引出すイオン種によって異なるが 10⁻²~1 Torr の範囲にある。とり出せる最大質量数は約 50 で、これは炭素の場合 4 量体

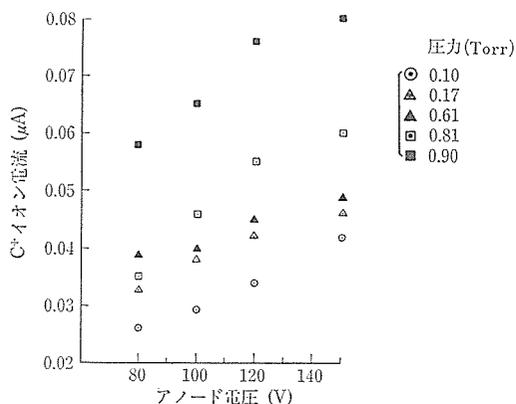


図 4.42 イオン電流値のアノード電圧、圧力依存性(エミッション電流一定値としたとき)

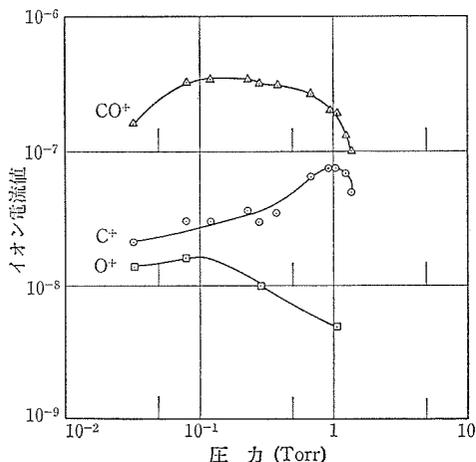


図 4.43 イオン電流値の圧力依存性

(C₄⁺) までとり出せることを意味する。分解能は M の低い方では隣接するイオンを容易に分離できるが、M ≧ 20 以上では ΔM = ±1 の分離は照射面積を減らさずには実現困難である。

CO₂, CO では発生するイオン種の質量差が大きいので C⁺イオンの分離は容易である。そこで CO についてイオン発生条件を検討した。イオン化室のエミッション電流値一定の条件下でのイオン電流値のアノード電圧及び圧力依存性をしらべた結果を図 4.42 に示した。0.1~0.9 Torr の領域ではアノード電圧の高い方がビームとして引出されるイオン電流値が大きくなるのがわかる。アノード電圧最高(150 V)のときのイオン電流値の圧力依存性を図 4.43 に示した。これから、イオン電流値が最大になる圧力は C⁺ については 0.9~1.1 Torr, CO⁺ については 0.1~0.2 Torr であり、最大値を示す圧力が C⁺ と CO⁺ では大きく異なることがわかった。イオン電流値と加速電圧との関係については、50 V 以上では電流値はほぼ一定で、それ以下では加速電圧の低下と共に減少し、20 V 以下ではビームが不安定となる。100 V 以下のビーム電流の挙動はアラインメントの良否にも強く依存する。

以上のような条件をふまえ、C⁺イオンを利用した薄膜合成の予備的な実験を行なった。イオン密度 1~5 μA/cm² (面積 2×10 mm)、基板としてはシリコン及びタンタルを用い、加速電圧 50~200 V の範囲で実験を行ない、0.3~0.6 μm の厚さをもつ、電気的に絶縁性の透明膜を得た。RHEED では明確な回折像は得られず非晶質に近いものと結論された。ラマン光の測定では蛍光によるバックグラウンドがかなり強く、これと重なる形で非晶質炭素のラマン光も観測され、RHEED の結果と矛盾しない。この膜は C⁺ 照射量から推定されるよりも厚いこと、類似の膜は N₂⁺ 照射によっても生じること、基板のおかれている部分の真空度が 10⁻⁵~10⁻⁶ Torr であることから、残留ガスの付着を伴って生成した一種の有機膜に類似したものと考えられる。そこで次の段階として、超高真空排気装置を備えたターゲットチェンバーを利用し、10⁻⁷~10⁻⁸ Torr 下での実験を行なった。これにより、残留ガスの影響は軽減したが、基板を室温においた実験において得られる膜は RHEED、ラマン分光法で測定した結果からは非晶質膜と判

定された。

第Ⅱ期においては、イオン電流値を高め、より析出速度を上げて、残留ガスの影響の更に少ない実験と共に、炭化水素イオンを用いた実験を行なう計画である。

尚、本研究は科学技術振興調整費による「高性能材料開発のための表面・界面の制御技術に関する研究」のうち「イオンビーム法によるダイヤモンドコーティング技術の開発に関する研究」として行われているものである。

5. ラマン分光法によるダイヤモンドの特性づけ

5.1 研究の目的

当グループにおけるダイヤモンドの研究に関して、ラマン分光はその特徴を有効に生かして利用されてきた。特徴の一つは黒鉛構造とダイヤモンド構造の同定に関するもので、特にX線や電子線では検出の比較的困難な「非晶質炭素」の検出に有効である点である。また、同じダイヤモンド構造であっても ^{12}C と ^{13}C の炭素同位体を利用することによって起源の異なるものを識別できる点も有用な点である。高圧法での焼結においては、この点は、原料として用いたダイヤモンド粒子(^{12}C)と高圧処理によって原料黒鉛(^{13}C)が変換してできたダイヤモンドの間に直接的結合が生じていることを立証することに役立つ。また気相法においては、基板と成長層の識別に利用された。

ラマン分光法のこのような利用は、この分光法の応用例としてばかりでなく、ダイヤモンドの焼結過程、気相法で生成するダイヤモンドの特徴などを理解する上でも興味あるものと考えられるので、以下に高圧合成と気相合成の2部に分けて報告する。

5.2 高圧合成への応用

ダイヤモンド-コバルトあるいはダイヤモンド-黒鉛-コバルト系の高圧高圧処理によって極めて硬く、強じんな多結晶体ができることは第2章に示されている。焼結処理を経た試料の成型、加工処理過程における挙動、硬度測定の結果などはいずれも、ダイヤモンド粒子間には強固なダイヤモンド結合が形成されていることを示しているが、これをより直接的に検証する方法が望まれた。このような要請に基づいて検討した結果、以下のような、焼結のモデル実験とでも呼ぶべきものが行われた。

5.2.1 実験法

合成原料としては粒径約 $60\mu\text{m}$ のダイヤモンド粒子及び黒鉛(^{13}C 含有率99%)を重量比1:3で

混合し、炭化タングステン-コバルト層と積層し、圧力5.8 GPa、温度1400°Cで1時間処理して多結晶試料を作成した。処理後の試料の粒径は50~80 μm であった。試料の研磨面、あるいは破断面についてラマンスペクトルの測定を行った。励起レーザー光の試料面でのスポット径は20~30 μm と推定される。レーザー光源としては、アルゴンイオンレーザーの488.0 nmあるいは514.5 nmの発振線を利用した。

5.2.2 結果及び考察

最も多く観察されるスペクトルは ^{12}C から成るダイヤモンドのラマン線(1332.5 cm^{-1})あるいは ^{13}C から成るダイヤモンドのラマン線(1282.5 cm^{-1})のいずれか一方が強く現われるものである。 ^{12}C ダイヤモンドは出発原料として用いたダイヤモンド粒であり、 ^{13}C ダイヤモンドは黒鉛がダイヤモンドに転換してできた、即ち新たに生成

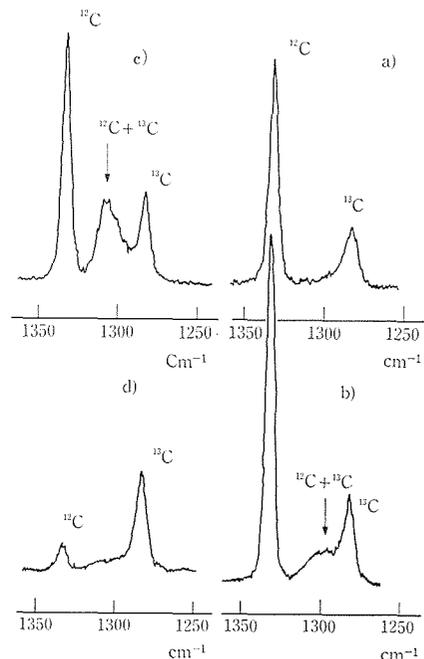


図5.1 モデル焼結体のラマンスペクトル。a)~d)まで $20\mu\text{m}$ おきに測定したスペクトル。 ^{12}C + ^{13}C は2種類の炭素原子から成る結晶格子によるラマン光を示す。

したダイヤモンド粒である。レーザー光の照射位置を変えて、種々の点についての測定を行なった結果、図 5.1 に示したような興味あるスペクトルが観察された。図において、a)~d)は直線上にあり、隣接する記号の位置、例えばa)とb)は互いに $20\ \mu\text{m}$ 離れている。従って a) と d) の距離は $60\ \mu\text{m}$ である。図について詳細に見ると、a) では原料ダイヤモンドのラマン光が強く、 ^{13}C ダイヤモンドの信号が弱い。b) では、 ^{12}C と ^{13}C のラマン線の間、に弱いピーク（矢印で示してある）が認められるが、c) ではこのピークは明確となり、d) でまた微弱になっていると同時に黒鉛から生成した ^{13}C ダイヤモンドのラマン線が強くなっている。図 2 においても、a) では ^{12}C のラマン光が最も強く、d) では ^{13}C のラマン光が最も強い。 ^{12}C と ^{13}C の中間のラマン光は相対的に b) で最も強く現われている。

^{12}C と ^{13}C の中間に現われるラマン光は、 ^{12}C の炭素原子と ^{13}C の炭素原子がほぼ同程度の割合で混じり合っただイヤモンド格子を形成していることを立証している。 ^{12}C は原料として用いたダイ

ヤモンド粒子、 ^{13}C は黒鉛に由来しているもので、この中間位置に現われるラマン光は、もともと存在していたダイヤモンドと新たに生成したダイヤモンドの他に、この 2 種のダイヤモンドをつなぐダイヤモンド層が形成されたことを示すものと解釈できよう。

より空間分解能の高いラマン分光法を用いた測定例を図 5.2 に示した。これは照射レーザー光をスポット径 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ にしぼって測定したデータである。測定点 3~9 からわかるように、外見上同一粒子と見える領域内に ^{12}C と ^{13}C から成る部分があり、また ^{12}C - ^{13}C 混合層も見出される。原料ダイヤモンド粒子と黒鉛から生成した粒子がよくなじんでいること示す例として興味あるデータと言えよう。

試料の各部分について、1) その部分がダイヤモンド構造をもっていること、2) またその部分の結晶格子を構成するのが ^{12}C か ^{13}C か、あるいは 2 者の混合系となっているかを判定できること、の 2 つの判定機能を備えた測定法としての特徴が充分に生かされた例とも言える。

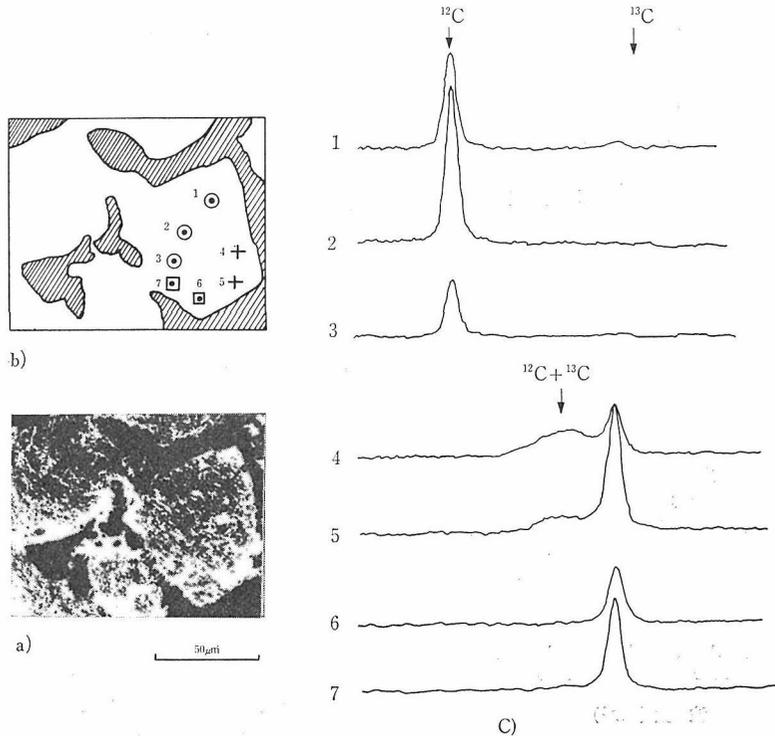


図 5.2 モデル焼結体の顕微ラマンスペクトル。a) は光学顕微鏡像、b) はそのスケッチで斜線部はコバルト、その他はダイヤモンドを示す。図中 1~7 の番号で示した点は測定点を表す。c) はラマンスペクトルで番号は b) に対応する。

5.3 気相合成への応用

気相合成に関して、ラマン分光はダイヤモンド構造の同定に有効であると同時に、その線幅、ピーク位置、新しいラマンピークの観測などによって気相合成ダイヤモンドの特性づけにも有用であることが示された。

5.3.1 同定法としての応用

電子回折、X線回折などで、ダイヤモンド基板上にダイヤモンドが成長していることを完全に立証することはそれほど簡単ではない。我々は ^{13}C から成るダイヤモンドのラマン線と ^{12}C から成るラマン線の波数が充分離れていることに着目して、基板と成長層の識別に利用してきた¹⁾。これまでは ^{12}C から成る通常のダイヤモンドを基板としていたが、ここでは ^{13}C から成る黒鉛を高圧法によってダイヤモンドに変換してこれを基板とし、気相法では通常の ^{12}C から成るメタンを用いることによって識別を試みた。図5.3には直径約0.5 mmの ^{13}C ダイヤモンドの単結晶を基板とし、プラズマCVDによって作成した試料のスペクトルを示す。低波数側(1282.5 cm^{-1})の強いピークは基板のものである。高波数側の弱い明瞭なピークは1334 cm^{-1} にあり、 ^{12}C から成るダイヤモンド、即ち反応ガスに含まれるメタン(CH_4)

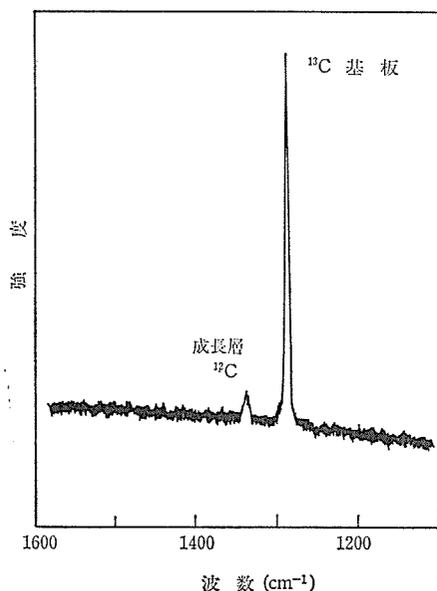


図5.3 ダイヤモンド単結晶板(^{13}C)上に成長したダイヤモンド(^{12}C)のラマンスペクトル。

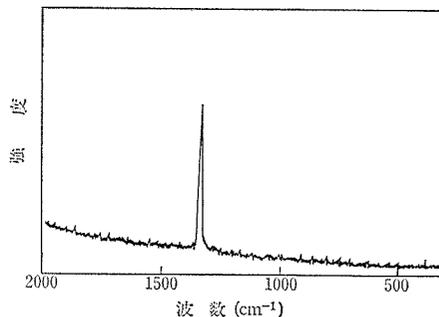


図5.4 タンタル基板を用いた試料のスペクトル

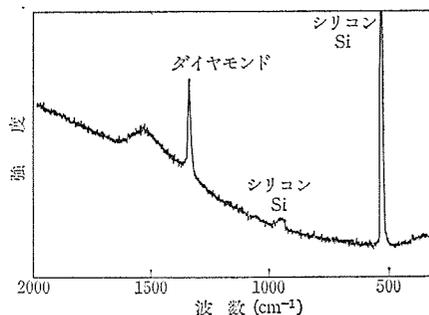


図5.5 シリコン基板を用いた試料のスペクトル

の炭素 ^{12}C がダイヤモンドとして析出したことを明確に立証している。

基板がダイヤモンド以外の場合にはX線回折、電子回折での同定が可能なので、ラマン分光はこれらの結果を支持する役目を果たす。タンタル基板を用いて得られた試料のスペクトルを図5.4に示す。タンタルはラマン活性な振動をもたないので200~3000 cm^{-1} の広い波数域で現われるラマン線はダイヤモンドのラマン光のみである。シリコンを基板とした場合のスペクトルを図5.5に示す。シリコンはラマン活性なモードをもつため、ダイヤモンドのラマン線とシリコンのラマン線が共に観測される。

気相合成によって生成したダイヤモンドのラマン線を詳細に検討すると、天然の単結晶、金属触媒を用いた高圧法で得られた単結晶に比べ、その線幅が2~3倍広いこと、またピーク位置も通常の位置(1332.5 cm^{-1})より高波数にあるものが見出されるなどの特徴をもつことが示された。この点については更に後述する。

第4章にも示されているように、シリコンなどのダイヤモンド以外の基板には、ダイヤモンド粒子は通常離散的に成長する。見かけ上は何も析

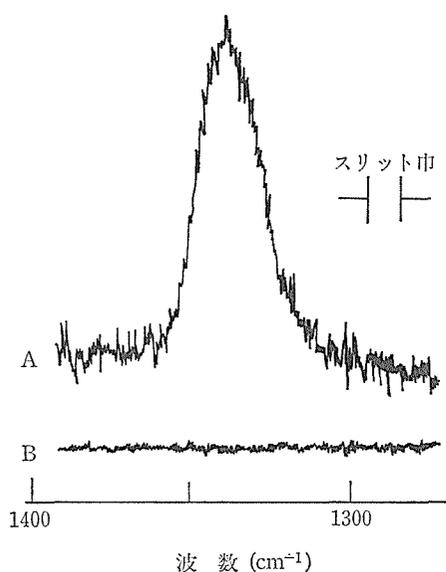


図 5.6 シリコン基板上に成長したダイヤモンドの顕微ラマンスペクトル。(A)は直径約 $5\mu\text{m}$ のダイヤモンド粒子の、(B)はその近傍の粒子のない部分のスペクトルを示す。

出していない部分にはダイヤモンドは全く成長していないのであろうか。この点を確認するために照射レーザー光を $1\sim 2\mu\text{m}$ 以下のスポットに絞り込むことのできる顕微ラマン分光法によって測定を行った。図 5.6 は約 $5\mu\text{m}$ の結晶粒子の示すスペクトルとその粒子近傍の粒子のない部分のスペクトルを示したものである。粒子の認められない部分からはダイヤモンドのラマン光は検知されなかった。その後の測定から、シリコンの場合には、ダイヤモンド粒子の付着していない部分に、しばしば炭化けい素が検出されることがわかった。

図 5.5 のスペクトルにはダイヤモンドとシリコンのラマン線以外に約 1550 cm^{-1} に中心をもつ幅の広いラマン線が認められる。このピークがラマン光であることは、アルゴンイオンレーザーの 488 nm と 514.5 nm の発振線を用いて得られた 2 つのデータの比較によって確認した。このラマン光は非晶質炭素について通常観測されるものとはピーク位置、ピークの形状共に異った特徴を持っている。そこで、このラマン光がダイヤモンド粒子からくるものか否かを顕微ラマン分光法によって検討した。 $5\mu\text{m}$ 程度の粒子とその近傍の測

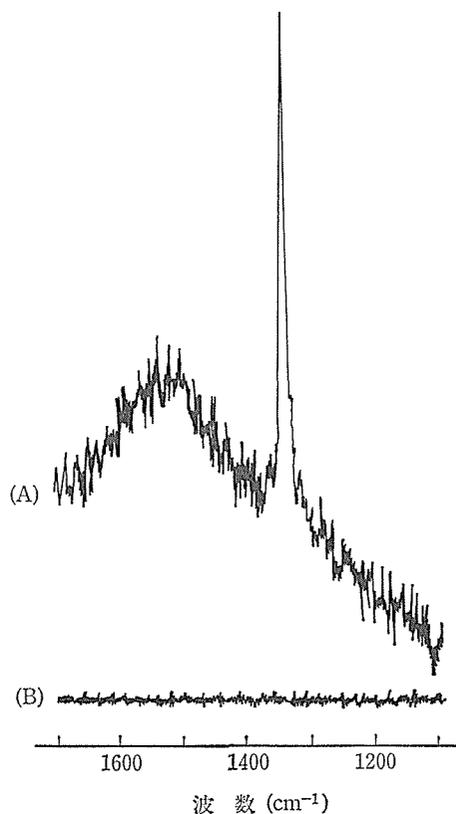


図 5.7 シリコン基板に成長したダイヤモンドのラマンスペクトル。(A)は直径 $5\mu\text{m}$ のダイヤモンド粒子の、(B)はその近傍の粒子のない部分のスペクトルを示す。

定結果を図 5.7 に示す。 1550 cm^{-1} のピークはダイヤモンド粒子からのものであることがわかった。

前述の線幅が広い点についてであるが、この点についても、各ダイヤモンド粒子の示す線幅は通常のダイヤモンド程度の幅であるが、粒子によってピーク位置が異なる、即ちピーク位置の分布に帰因する可能性も残されている。この点についても、顕微ラマン分光による測定から、各粒子の線幅が広いことが結論された。

5.3.2 単結晶のラマン線の温度依存性

レーザーを励起光源としたラマンスペクトルの測定において、ピーク位置、線幅を精密に測定する上で留意すべきことは、レーザー光のエネルギーによって試料の温度が上昇する可能性があるということである。事実、ダイヤモンドの粉末、粉末成型体の測定では温度上昇によるピークの移

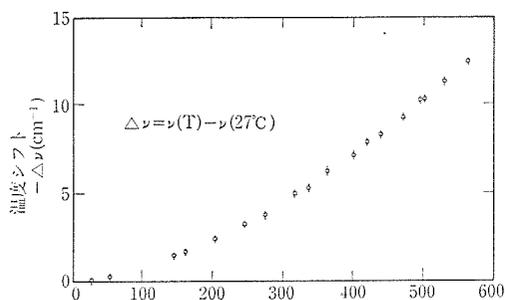


図 5.8 ダイヤモンド単結晶のラマン線のピーク位置の温度変化。高温では波数が減少する。結晶は天然の I 型。

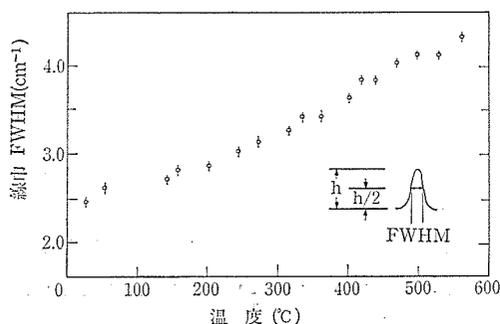


図 5.9 ダイヤモンド単結晶(図 5.8 と同一)のラマン線の線巾 (FWHM, ピーク高の半分の高さにおける全巾)の温度変化。

動、温度分布によるピーク幅の広がり、ピーク形状の非対称化などが、レーザー照射エネルギーを大きくすることによって容易に起きる。従って、ここで利用している顕微ラマン分光ではレーザー光を小さなスポットに集中させることからこのような温度効果には充分注意する必要がある。精密測定をする上で、ダイヤモンドのラマン光の温度依存性を知っておくことは基本的に必要と考えられることから、天然の単結晶について線幅とピーク位置の温度変化を室温から 550°C までの領域で測定した。室温以下でのピーク位置の変化は小さく、室温で 1332.5 cm^{-1} 、 14.9 K では 1333.3 cm^{-1} と報告されており²⁾、 0.8 cm^{-1} の差である。高温でのピーク位置の変化は大きく、図 5.8 から読みとれるように 500°C では 27°C に比べ 10 cm^{-1} 低波数側に移動する。半価幅も温度変化を示し、温度上昇と共に広がる。FWHM (full width at half maximum) で表わした温度依存性を図 5.9 に示す。これらの結果は傾向として Krishnan の報告に一致するが、半価幅は報告値の方が広い。

測定装置の進歩を考慮すれば、我々のデータの方が正しい値により近いと言えよう。

5.3.3 気相合成ダイヤモンドのラマンスペクトルの特徴

以上のデータを利用し、先ず線幅、ピーク位置について検討する。気相法から得られたダイヤモンド粒子について観測される線幅は多くの場合 $6\sim 10\text{ cm}^{-1}$ (FWHM) にある。このときのピーク位置は $1332.5\pm 3\text{ cm}^{-1}$ の範囲にある。図 5.8 から、ピーク位置が 3 cm^{-1} 低波数にあった場合でも試料温度は 300°C 程度であり、線幅はこの温度では約 3 cm^{-1} である。従って、 $6\sim 10\text{ cm}^{-1}$ の線幅は温度効果では説明できず、又上記のように粒子毎の分布でもないので、気相合成によるダイヤモンドに特徴的なものと言える。種々の天然、高圧合成ダイヤモンドについて測定の結果、多くは線幅が 3 cm^{-1} 以下であることがわかった。唯一の例外は衝撃圧縮によって合成されたダイヤモンドで線幅 20 cm^{-1} 以上が通例である。このような事実から、現状では気相合成ダイヤモンドは通常のダイヤモンドに比べ、不完全性が高い、即ちより欠陥濃度の高いものと考えられる。しかし、衝撃圧縮法で合成されたものに比べれば、その形状からも予測されるようにはるかに完全性の高いものと言える。

一方、ピーク位置については、通常的位置より最大約 2 cm^{-1} 高波数側にピークを示す試料が見出されている。レーザー照射による温度上昇は低波数への移動を伴うので、通常的位置とのずれの値の精度はともかくとして、高波数側にピークをもつという事実は正しいものと言えよう。この原因は、1)基板との相互作用、2)多重双晶による歪み、3)水素などの不純物あるいは欠陥による内部応力の存在、などが考えられるが結論に至っていない。

その他、気相法によって成長するダイヤモンドはその成長条件によってさまざまなスペクトルを示すが、そのうち代表的なものについて紹介する。図 5.10 は非晶質炭素が共存し、それが粒子の表面で層を形成している場合に見られるスペクトルである。a)は観測されたスペクトル、b)はそれを分離して示したものである。このスペクトルはダイヤモンドのラマン線と、弱い蛍光のバックグラウンドと極めて広い範囲にラマン光を示す非

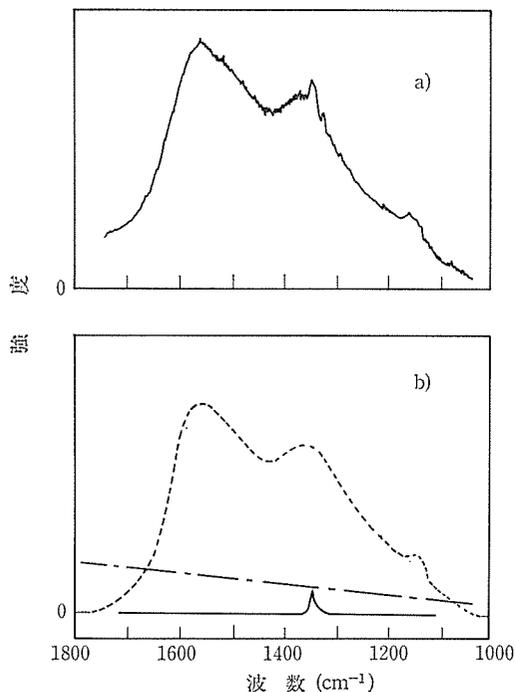


図 5.10 非晶質炭素の共存した気相合成ダイヤモンドのラマンスペクトル。a)は実測、b)は分離したスペクトルで、実線はダイヤモンド、破線は非晶質炭素のラマン光、鎖線は蛍光を示す。

晶質炭素のスペクトルから成っている。この試料は電子回折では数本の回折線を明瞭に示し、ダイヤモンドと判定されるものである。ラマンスペクトルからは非晶質炭素が支配的に見えるのは、炭素層の強い光吸収によって励起レーザー光が減衰し、粒子内部に到達する光が微弱になってしまうことによる。このようなスペクトルは、例えば種々の条件を最適条件と同一にし、原料ガスとして用いる炭化水素濃度を高くしたときに観測される。

最適条件からのずれがよりわずかな時に図5.11のようなスペクトル（図5.5に示したものと類似している）が観測される。これは、b)に示したように大略、3つの成分、即ちダイヤモンドのラマン光、蛍光、 $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ にピークをもつ幅の広いラマン光から成っているものと見なすことができる。 1550 cm^{-1} のラマン光の帰属はまだ明らかでないが、ダイヤモンド中に孤立した2重結合が存在しているためではなからうか。報告されているスペクトルで 1550 cm^{-1} のものに最も近いのは

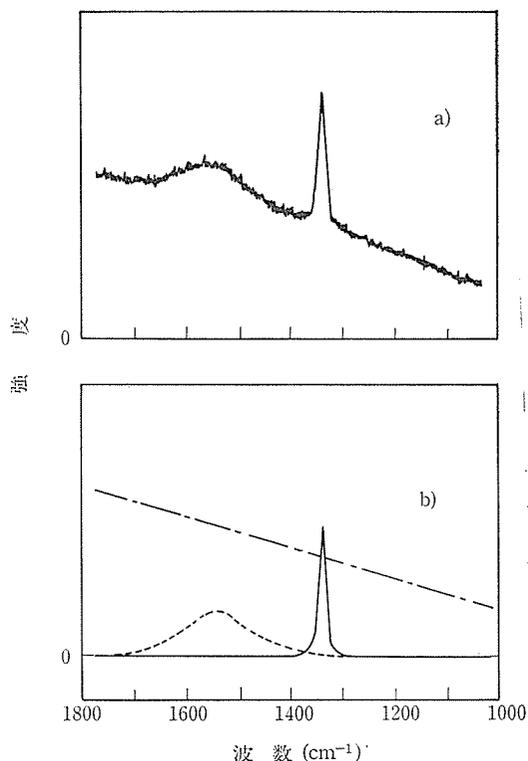


図 5.11 気相合成ダイヤモンドのラマンスペクトル。a)は実測、b)は分離したスペクトルを示す。実線はダイヤモンドのラマン線、点線は帰属不明のラマン光、鎖線は蛍光のバックグラウンドを示す。

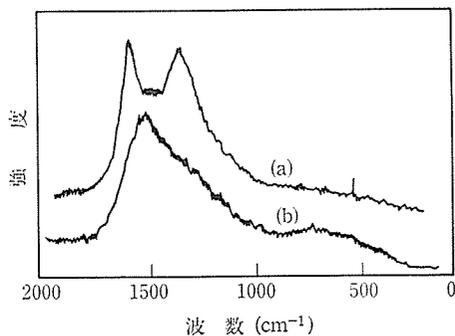


図 5.12 カーボンブラック (a) 及び厚さ 150 \AA の炭素蒸着膜のラマンスペクトル。Solín 及び Kobliska による⁹⁾。

極めて薄い炭素の蒸着膜のスペクトル（図5.12）である。カーボンブラックも通例、非晶質炭素に分類されるが、 $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$ と $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ にピークを示す。これに対し 150 \AA の蒸着膜ではピークは見かけ上1つになり、その位置は約 1550 cm^{-1} にある。 50 \AA の薄膜では更にその特徴は図

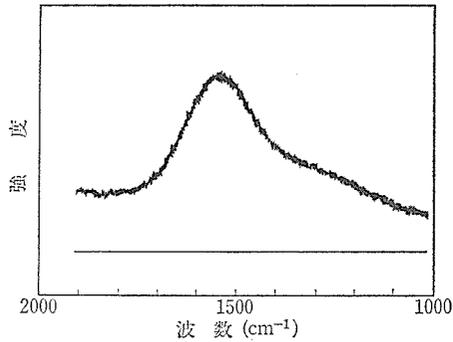


図 5.13 ダイヤモンド状炭素膜の一種である i-Carbon のラマンスペクトル.

5.11 のものに近くなる。詳細は不明であるが、 1550 cm^{-1} に現われるラマン光は非晶質性の高い構造に関するものと考えられる。

これと関連して興味があるのは、ダイヤモンド状炭素膜の一つとして知られている i-Carbon⁵⁾ (アイカーボン)であるが、そのスペクトルは図 5.13 のような極めて幅が広く、カーボンブラックやガラス状炭素のスペクトル⁶⁾ よりも図 5.12 の炭素蒸着膜に類似している。i-Carbon は蒸着膜

とは異なり、例えばカミソリでは容易にきずがつかない硬い膜であるが、これまで炭素について報告されたスペクトルのいずれよりも非晶質に近いスペクトルを与えることは興味深い。

以上のようにラマン分光法は他の方法では得られない情報を与えてくれる有用な手法である。今後も、特に非晶質に近い構造の生成物の検討には欠かせない手段と言えよう。

引用文献

- 1) 佐藤洋一郎, 加茂陸和, 神田久雄, 瀬高信雄, 表面科学, **1**, 60 (1980).
- 2) S. A. Solin and A. K. Ramdas, Phys. Rev. **B1**, 1687 (1970).
- 3) R. S. Krishnan, Proc Indian Acad. Sci. Sect. **A13**, 284 (1941).
- 4) S. A. Solin and R. J. Kobliska, Proc. 5th, Int. Conf. Amorph. Liq. Semicond., 2, 1251 (held 1973, pub, 1974).
- 5) G. Gautherin and C. Weissmantel, Thin Solid Films **50**, 135 (1978).
- 6) Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, Carbon **16**, 279 (1978).

6. 衝撃圧縮による超硬物質の合成に関する研究

6.1 研究の目的

衝撃超高压力はある速度を持った物体を静止している物体に衝突させ、その際に発生する衝撃波が物体中を伝播する過渡的な状態で超高压力を発生する方法である。このような衝撃圧縮によって実現される高圧・高温状態は静的超高压力の熱的平衡状態とは異なった側面を持っている。例えば、衝撃加圧の持続時間が極端に短いこと、また衝撃圧縮中に物質の温度が上昇することなどである。その温度は被衝撃体の密度に依存し、その密度が低下すると共に著しく上昇し、数千度の超高温を容易に発生することができる。

衝撃超高压力は高压相の合成のみならず、この超高温の化学効果を活用し、難反応性高融点化合物の反応、あるいは新物質の合成技術としての応用が考えられる。この超高温の化学効果を活用した材料合成はまだ未開拓の分野である。

第1期ダイヤモンド研究グループにおいてはこの超高温の化学効果、ならびに急速、急冷効果を利用し、アルモファス状炭素、あるいは弗化黒鉛のような炭素を含む化合物の熱分解反応によって、ダイヤモンドの生成が可能なこと示すと共

に、出発原料の選択が重要な要素であることを明らかにし、衝撃超高压力による材料合成の新しい局面を開拓した。この研究の一環として、ダイヤモンド、立方晶窒化硼素とは異なった特性を有する超硬物質を期待して、ダイヤモンドと立方晶窒化硼素の固溶体の合成を試みた。

6.2 実験方法

6.2.1 衝撃圧縮

衝撃圧縮は日本油脂株式会社、武豊工場の装置、ならびに施設を利用した。衝撃圧縮方法は図6.1に示すような飛行板法、通常マウストラップ法と呼ばれる技術を用いて行った。主爆薬の爆速は9.1 km/secで、その爆轟波で厚さ3.2 mmの鉄板を2.6~3.6 km/secの速度で飛ばし、試料容器に衝突させ、60~100 GPaの圧力を試料容器に加えた。

試料容器はステンレス(SUS 304)製で、二重ネジになっている。原料粉末は銅粉末と重量比で4:96(wt%)の割合で混合したものを400 MPaの圧力で試料容器に充填した。銅粉末は圧力媒体あるいは冷却媒体として作用し、また生成したダイヤモンドの逆転移を阻止する作用ともなる。な

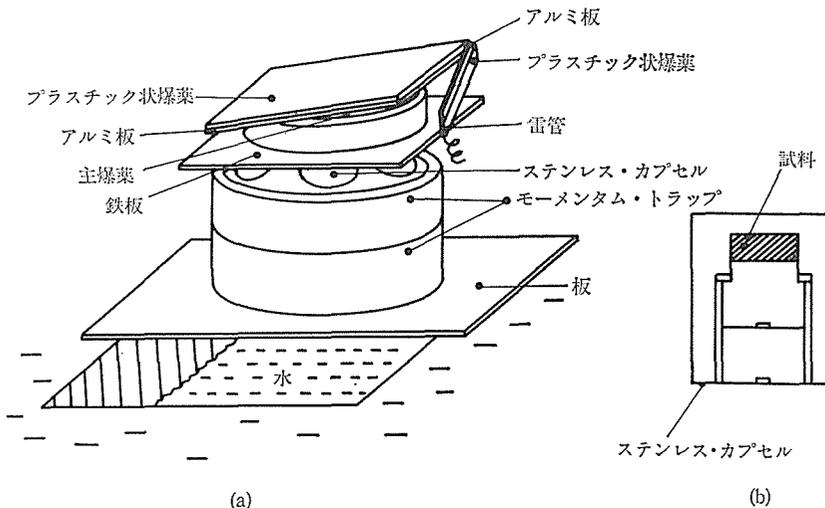


図6.1 飛行板法による衝撃高圧力装置(a)と試料容器(b)

お図 6.1 に示す水中打込みは急速・急冷効果を促進させるためである。

6.2.2 化学処理

衝撃圧縮した試料はまずステンレス容器から機械加工によって取り出し、銅のマトリックスを希硝酸で溶解する。残留物を酸化鉛 (Pb_2O_3) と混合、 500°C で1時間熱処理し、未転移の炭素を除去する。さらに酸化鉛の除去は硝酸溶液中に過酸化水素を少量滴下した溶液を作り、この溶液中に加熱処理した試料を投入して酸化鉛を溶解する方法を採用した。

衝撃高圧力で生成した物質の同定は主として X 線回折計、ならびに電子顕微鏡で解析を行った。

6.3 炭素前駆体からのダイヤモンド合成¹⁾

衝撃高圧力による黒鉛からダイヤモンドへの直接転移はマイクロ秒程度の短時間で起る転移であるため、その過程は無拡散転移によるという考えが支配的である。従って、これまで出発原料として結晶性の良い黒鉛粉末が用いられて来た。この研究においては、まだ揮発成分を含む、炭素前駆体からダイヤモンド粉末の合成を試みた。

炭素源はフルフリール・アルコールを硬化剤 (パラトルエン・スルホン酸の水溶液) で硬化し、フラン樹脂を作る。このフラン樹脂を窒素雰囲気中で、 $450, 500, 600^\circ\text{C}$ の各温度で3時間、熱処理を行った炭素前駆体を出発原料として用いた。各試料の分析値は表 6.1 に示す通りで、酸素、水素、ならびに少量の窒素などの揮発成分を含有している。

これらの原料は揮発成分を含むため、衝撃圧縮の際に気体を放出し容器が破損する恐れがある。しかしながら 500°C 、 600°C に加熱した試料容器が破損することなく回収することができたが、 450°C に熱処理した試料は容器が破損する場合が

表 6.1 フラン樹脂を各温度に熱処理した試料の分析値

		熱処理温度 ($^\circ\text{C}$)		
		450	500	600
炭	素	84.67	87.45	92.13
酸	素	4.14	3.52	2.53
水	素	12.02	8.83	5.08
窒	素	0.17	0.20	0.26

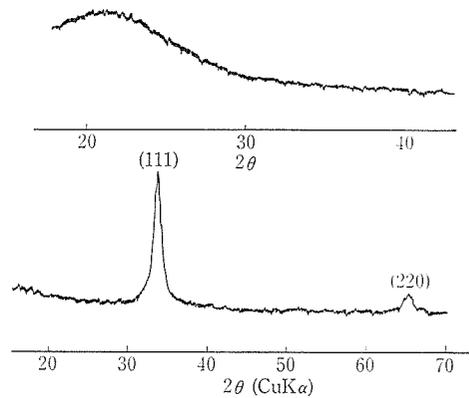


図 6.2 X 線回折図形 (a) フラン樹脂を 500°C に加熱処理した炭素前駆体、(b) 100GPa の衝撃高圧力を加えた試料

多く、試料の回収が不可能であった。

図 6.2(a) は 500°C に熱処理した試料の X 線回折図形で、 $2\theta = 20^\circ$ 付近に幅の広い回折が観察されるのみで、未組織炭素よりなる物質であることを物語っている。

前記の炭素前駆体に 100GPa の衝撃高圧力を加えた試料の X 線回折図形の代表例が図 6.2(b) に示す。立方晶ダイヤモンドの (111)、(220) 面の回折線に相当する位置、 43.9° 、 75.4° に鋭い回折線が観察され、揮発成分を含む炭素前駆体からダイヤモンドの生成が確認された。その収率は 65% 以上にも達する。

6.4 立方晶窒化硼素の合成

立方晶窒化硼素は静的高圧力で、触媒を用いて合成されているが、衝撃高圧力で生成する窒化硼素の高圧相はウルツ鉱型窒化硼素 (wBN) で、立方晶窒化硼素 (cBN) へ転移するためには繰返し衝撃圧縮処理²⁾ を行う必要がある。

この研究においてはアモルファス状炭素からのダイヤモンド合成と同様に、アモルファス状の窒化硼素合成、ならびに立方晶窒化硼素の合成を試みた。

常圧相窒化硼素の合成；常圧相の窒化硼素 (hBN) は硼砂、硼酸を硼素源とし、尿素、ジシアミド、メラミンなどの窒素を含む有機化合物で還元、窒化する方法が工業的に行なわれている。この研究においては窒素の含有率が高く、酸素を含まず、分解温度が 347°C で比較的高いメラミンを用いた。

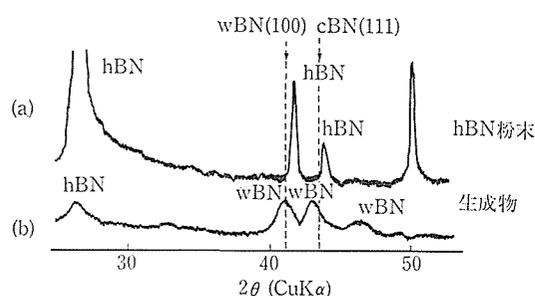


図 6.3 X線回折図形(a) hBN, (b) 60GPaの衝撃高圧力を加えた試料

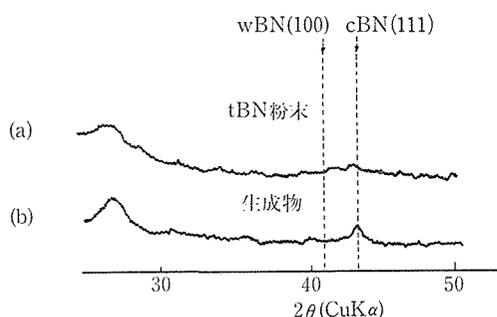


図 6.4 X線回折図形(a) 硼素とメラミンから合成された tBN, (b) 60GPaの衝撃高圧力を加えた試料

硼酸とメラミンの混合物を窒素雰囲気中で1000°Cに加熱処理し、未反応の硼素はエタノールで洗滌して除去した。図 6.4(a)はそのX線回折像を示す。幅広い(002)、(10)の回折を示す典型的な乱層構造を示す窒化硼素(tBN)である。この窒化硼素は2100°Cに加熱してもhBN化は殆んど見られない。丁度、炭素の黒鉛化に関して“hard Carbon”に対応する窒化硼素といえることができる。

立方晶窒化硼素の合成；六方晶窒化硼素、ならびにtBNに60 GPaの衝撃高圧力を加えた試料のX線回折像を図 6.3(b)、図 6.4(b)に示す。六方晶窒化硼素(hBN)を出発原料とした場合、図 6.3(b)のX線回折図形に見られるようにwBNの(002)、(101)、(100)の回折ピークが認められたが、cBNの回折ピークは観察されなかった。メラミンと硼素から合成された窒化硼素の場合は図 6.4(b)に見られるように、hBNの(002)面の回折ピーク、ならびにcBNの(111)ピークに相当する43.3°の位置に回折線が観察され、立方晶窒化硼素が生成していることが認められ、wBNに相当する回折ピークは確認することはできなかった。

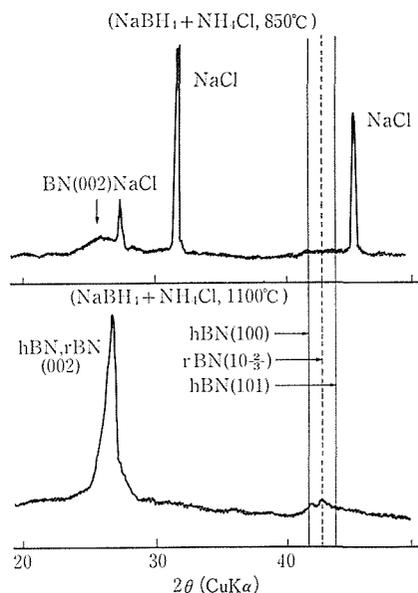


図 6.5 X線回折図形(a) NaBH₄-NH₄Clの混合物を窒素雰囲気中で850°Cに熱処理。(b) 1100°Cに熱処理した試料

従来、衝撃高圧力で立方晶窒化硼素は困難とされていたが、衝撃圧縮の際に発生する超高温と、出発原料の適切な選択することによって、一回の衝撃圧縮で立方晶窒化硼素が生成可能なことを示唆する結果を得た。

6.5 ダイヤモンドと立方晶窒化硼素固溶体の合成

この固溶体の合成はCVDでB-C-N固溶体⁵⁾を合成し、これを原料とし、静的な高圧・高温を利用して行なわれている。しかし動的な高圧力ではまだ合成されていない。

原料；炭素源としては前項の炭素前駆体を用い、また窒化硼素は六方晶窒化硼素、ならびにNaBH₄とNH₄Clの混合物を窒素雰囲気中で反応させることによって合成した窒化硼素を用いた。この系のBNの生成はNaClの存在下で、BH₄・NH₄の熱分解反応によって生成する。



図 6.5(a)~(b)は850、1100°Cの各温度における反応生成物のX線回折図形を示す。650°Cにおいては食塩の回折図形のみが検出され、BNの回折ピークは認められないが、850°Cでは脱水素反応が進み、BNの(002)の幅広い回折ピークが出現

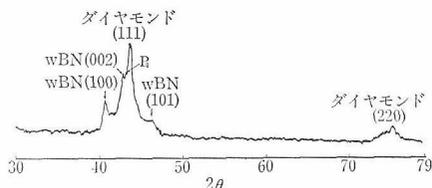


図 6.6 X線回折図形

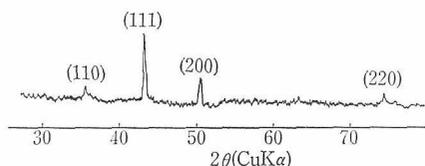


図 6.7 B-C-N 固溶体の X線回折図形

表 6.2 X線回折図形 (図6.7) より算出した d 値

hkl	d_{hkl}
110	3.597
111	3.608
200	3.604
220	3.607

する。1100°C においては (002) のピークが出現し、また 42.6° のピークは菱面体窒化硼素 (rBN) の (10%) に相当する (以下 rBN の面指数は便宜上 hBN と同様、二層周期で示すことにする)。NaBH₄ と NH₄Cl の反応から合成された窒化硼素は hBN 以外に rBN が生成するのが特徴である。

さらに 2100°C に加熱すると、(002) ピークはすどく成長し、主に低角度に広がったすそのが減少する。これに伴って hBN (101) に相当する 41.6° のピークは増大するが、rBN (10%) ピークは変化しない。すなわち高温加熱によって未組織の BN は hBN に変わるが、rBN へは移行しない。また rBN はこの温度条件で変化を受けない。

図 6.6 は六方晶窒化硼素と炭素前駆体 (600°C 処理) を 0.7 : 1 の割合で混合した調整物に 60 GPa の衝撃高圧力を加えた試料の X線回折図形を示す。立方晶ダイヤモンドの (111), (220) の回折ピーク、あるいは wBN の (100), (002), (101) の回折ピークが観察され、それ以上に $2\theta = 43^\circ$ 付近に未知の P₁ の回折ピークが出現する。この P₁ の面間隔 d 値は 2.101 で、cBN の d 値 2.088 に接近した値を示す。

衝撃高圧力による hBN → cBN への相転移は非常に困難であるが、wBN への転移は容易に起る。これらの理由から P₁ のピークは cBN、あるいは B-C-N 固溶体が析出しているものと推定される。

図 6.7 は炭素前駆体 (600°C 処理) と NaBH₄-NH₄Cl から合成した窒化硼素 (1100°C) を 0.7 : 1 の割合で混合、60 GPa の衝撃高圧力を加えた試料の X線回折図形である。wBN の析出は観察されず、cBN に接近した回折図形が観察された。この回折図形より算出した d 値、ならびに格子定数を表 6.1 に示す。算出した格子定数の平均値は 3.604 Å で、各面間隔の d 値より求めた格子定数の 0.2% 以内で一致している。またこの値はダイヤモンドの a₀ = 3.567 Å と cBN の 3.615 Å の間に存在する。

図 6.8 はこれら試料から得られた代表的な電子回折図形である。図 6.8(a) の電子回折模様は幅広いリングよりなり内側から各々、立方晶ダイヤモンドの (111), (220), (311) の回折線と対応した d 値を示す。また図 6.8(b) のスポットよりなるリング状電子回折模様から得られた格子定数は 3.59 Å である。図 6.8(c) に示すスポットよりなる電子回折模様から得られた格子定数は 3.59 Å で、いずれも X線回折像から得られた格子定数とほぼ一致し、またダイヤモンドの格子定数と cBN のそ

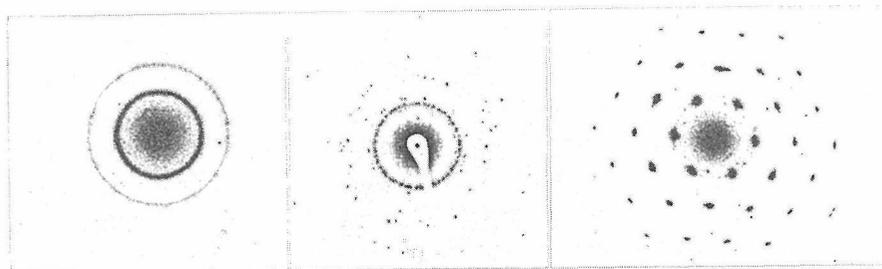


図 6.8 電子回折像 (a) 立方晶ダイヤモンド, (b) (c) B-C-N 固溶体

れとの間の値を持っている。

X線回折図形において、立方晶ダイヤモンドの析出を認めることは出来なかったが、微量生成していること、ならびにダイヤモンドと立方晶窒化硼素の固溶体が生成していることを示唆する結果を得た。

衝撃高圧力による材料合成において、出発原料の選択が重要な要素となっていること、ならびに衝撃圧縮の際に誘発する超高温の化学効果を活用

することによって、新しい材料が生成可能なことを示した。

参 考 文 献

- 1) N. Setaka and Y. Sekikawa; J. Mat. Sci. **16** 1728 (1981).
- 2) T. Akashi et al.; J. J. Appl. Phys. **15**, 891 (1976).
- 3) 無機材質研究所報告書第27号. (1981).
- 4) T. Sato, T. Ishi and N. Setaka; J. Am. Ceramic Soc. **65**. 10. c-162 (1982).
- 5) A. R. Badzian; Mat. Res. Bull., **16**, 1385 (1981).

7. 残された問題と将来の展望

ダイヤモンドに関する5年間の研究から、更に発展するための幾つかの芽を育成することができた。

ダイヤモンドの焼結に関する研究を着手した頃は、まだ研究の段階であったが、現在は工業化へと進展している。現在のダイヤモンド焼結体はダイヤモンド合成触媒を含有する複合焼結体であり、その合成触媒が焼結体中に残存する。従って高温条件で使用する場合、これがダイヤモンドを触媒黒鉛化し、またダイヤモンドとの熱膨張率の相違などが原因して、焼結体の劣化、破損の原因となる。今後の展開としては合成触媒を含有しないダイヤモンド焼結体の可能性をより広範囲な圧力、温度条件で検討すると共に、適切な添加物を探索することなどである。

ダイヤモンドの低圧気相合成に関する研究においては加熱フィラメントによるCVDからプラズマCVDへと展開することができたが、プラズマCVDによる合成にはまだ多くの問題点が残されている。例えば管壁、あるいは基体支持台からの不純物が成長ダイヤモンドを汚染すること、また装置の大型化に問題がある。これらの欠点を改善するためには、ダイヤモンドが析出する条件下でのプラズマ空間に生成する分子種、また基体表面での析出反応を把握することによって、さらに発展した合成方法を開拓することにある。イオンビ

ーム蒸着法は析出に関与するイオン種の選択、またその運動エネルギーを電界を自由に制御できるので、すぐれた合成方法であると云えるが、低速、大電流の炭素イオンビーム発生装置を開発することである。

この他アクセプター、ドナー不純物を成長中にドーピングして、p型、n型半導体を形成し、それらの不純準位、ホール、電子の移動度などの半導体特性を明らかにすること、さらに硼素、磷以外のアクセプター、ドナー不純物を探索することなどがある。高圧力による単結晶の育成に関する研究に於ても同様の事が今後の問題である。

動的高圧力による超硬物質の合成に於ては低密度被衝撃体のウゴニオ曲線の作図、また衝撃圧縮時の圧力、温度を定性的でも把握することが、今後の発展に重要な問題である。これらの問題を解決することによって、炭素の液相から微細ダイヤモンドの単結晶を析出することも可能となろう。B-C-N固溶体(ダイヤモンド-立方晶窒化硼素)の合成方法を確立し、この粉末を高圧焼結することによって、ダイヤモンド、cBNとは異なった特性を有する超硬材料が開発される可能性がある。また衝撃圧縮の際に誘発する超高温の化学効果、また断熱膨張による急速急冷効果を利用し、新しい固溶体、アモルファス状物質の合成についての探索的な研究を行う必要がある。

8. 研 究 成 果

8.1 発表論文

- S. Matsumoto and N. Setaka,
 “Thermal Desorption Spectra of Oxidized Vitrious Carbon”
Carbon, **17**, 303 (1979)
- S. Matsumoto and N. Setaka,
 “Thermal Desorption Spectra of Hydrogenated and Water Treated Diamond Powders”
Carbon **17**, 585 (1979)
- 守吉佑介, 瀬高信雄, 加茂睦和,
 “天然ダイヤモンドの微細構造”
 宝石学会 **7**, 13 (1980)
- S. Yamaoka, H. Kanda and N. Setaka,
 “Etching of Diamond, Octahedrons at High Temperature and Pressure with Controlled Oxygen Partial Pressure”
J. Mat. Sci. **15**, 332 (1980)
- H. Kanda, M. Akaishi, N. Setaka, S. Yamaoka and O. Fukunaga,
 “Surface Structure of Synthetic Diamonds”
J. Mat. Sci. **15**, 2743 (1980).
- N. Setaka and Y. Sekikawa,
 “Chaoite, a New Allotropic Form of Carbon, Produced by Shock Compression”
J. Am. Ceramic Soc. **63**, 3~4, 238 (1980)
- 佐藤洋一郎, 加茂睦和, 神田久生, 瀬高信雄,
 “ダイヤモンド表面に生成した炭素膜”
 表面科学, **1**, **1**, 60 (1980)
- 赤石 実, 瀬高信雄, 福長 脩,
 “炭化タングステンの高圧焼結”
 粉末及粉末冶金, **28**, 41 (1981)
- Y. Moriyoshi, M. Kamo, Y. Sato and N. Setaka
 “Structure Defect in Type I Diamond”
Cryst. Res and Tech. **16**, 717 (1981)
- S. Matsumoto, Y. Sato and N. Setaka.
 “Effect of the Preceding Heat Treatment on Hydrogen Chemisorption of Diamond Pow-
- ders”
Carbon **19**, 232 (1981)
- N. Setaka and Y. Sekikawa,
 “Diamond Synthesis from Carbon Precursor by Explosive Shock Compression”
J. Mat. Sci. **6**, 1728 (1981)
- M. Mitomo and N. Setaka,
 “Consolidation of Si_3N_4 by Shock Compression”
J. Mat. Sci. Lett. **16**, 851 (1981)
- 神田久生, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄, 大沢俊一, 福長 脩,
 “ダイヤモンド単結晶の育成”
 日本化学会誌, **9**, 1503 (1981)
- M. Mitomo, N. Setaka and M. Tsutsumi,
 “Sialon Formation by Shock Compression”
Yogyo-Kyokai-Shi **89**, 7, 390 (1981)
- M. Akaishi, H. Kanda, Y. Sato, N. Setaka, T. Ohsawa and O. Fukunaga,
 “Sintering Behavior of the Diamond-Cobalt System of High Temperature and Pressure”
J. Mat. Sci. **17**, 193 (1982)
- H. Kanda, N. Setaka, T. Ohsawa and O. Fukunaga,
 “Growth Condition for Dodecahedral Form of Synthetic Diamond”
J. Cryst. Growth. **60**, 441 (1982)
- H. Kanda and O. Fukunaga,
 “Growth of Large Diamond Crystal”
Advances in Earth and Planetary Science. **12**, 525 (1982)
- S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka,
 “Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane”
Jpn. J. Appl. Phys. **21**, 4, L183 (1982)
- S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, J. Tanaka and N. Setaka,
 “Chemical Vapor Deposition of Diamond from

- Methane-Hydrogen”
Pro. 7th. ICVM 386 (1982)
- T. Sato, T. Ishi and N. Setaka,
“Formation of Cubic Boron Nitride from Rhombohedral Boron Nitride by Explosive Shock Compression”
J. Am. Ceramic Soc. 65, 10, C-162 (1982)
- M. Akaishi, Y. Sato, N. Setaka, M. Tsutsumi, T. Ohsawa and O. Fukunaga,
“Effect of Additive Graphite on Sintering of Diamond”
Am. Ceramic Bulletin, 62, 6. 689 (1983)
- S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka,
“Growth of Diamond Particles from Methane-Hydrogen Gas”
J. Mat. Sci. 17, 3106 (1982)
- S. Matsumoto and Y. Matsui,
“Electron Microscopic Observation of Diamond Particles Grown from the Vapor Phase”
J. Mat. Sci. 18, 1785 (1983)
- M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka,
“Diamond Synthesis from Gas Phase in Microwave Plasma”
J. Cryst. Growth. 62, 642 (1983)
- Y. Moriyoshi, M. Kamo, N. Setaka and Y. Sato
“The Microstructure of Natural Polycrystal Diamond, Carbonado and Ballas”
J. Mat. Sci. 18, 217 (1983)
- N. Kijima, S. Matsumoto and N. Setaka,
“Diamond Synthesis by Plasma-CVD”
Pro. Int’ 1 Ion Engineering Cong. 1417 (1983)
- マイクロ波放電プラズマ法によるダイヤモンドの気相合成
加茂睦和, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄 ;
日化, 1984, 1642

8.2 特許出願

8.2.1 国内

出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
54. 8. 10	54-102541	衝撃圧縮によるダイヤモンド粉末の合成	瀬高信雄
56. 10. 26	56-171247	ダイヤモンド焼結体の製造法	赤石実, 福長脩, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄
56. 10. 26	56-171248	切削工具刃先用複合焼結体およびその製造法	赤石実, 福長脩
56. 10. 26	56-171250	立方晶窒化硼素の製造法	佐藤忠夫, 石井敏彦, 瀬高信雄
56. 11. 25	56-189423	ダイヤモンドの合成法	松本精一郎, 瀬高信雄, 佐藤洋一郎, 加茂睦和
56. 12. 17	56-204321	ダイヤモンドの合成法	加茂睦和, 松本精一郎, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄
57. 1. 29	57-012966	ダイヤモンドの製造法	松本精一郎, 木島式倫, 瀬高信雄, 佐藤洋一郎, 加茂睦和
57. 6. 24	57-109044	ダイヤモンドの合成法	加茂睦和, 佐藤洋一郎, 松本精一郎, 瀬高信雄
58. 1. 21	58-8258	多結晶ダイヤモンドの合成法	松本精一郎, 佐藤洋一郎, 加茂睦和, 瀬高信雄
58. 1. 25	58-10225	P型半導体ダイヤモンドの合成法	加茂睦和, 松本精一郎, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄
58. 9. 7	58-164765	ダイヤモンドの合成法	加茂睦和, 佐藤洋一郎, 松本精一郎, 瀬高信雄
58. 9. 7	58-164766	ダイヤモンドの合成法	加茂睦和, 佐藤洋一郎, 松本精一郎, 瀬高信雄
58. 10. 18	58-194669	膜状ダイヤモンドの析出法	松本精一郎, 佐藤洋一郎, 加茂睦和, 瀬高信雄, 堀江則俊

ダイヤモンドに関する研究

8.2.2 外 国

出 願 国	許可年月日	特 許 番 号	発 明 の 名 称	発 明 者
米 国	1983. 3. 22	4377565	Process for Producing Diamond by Shock Compressio	瀬高信雄
米 国	1984. 2. 28	4434188	Method for Synthesizing Diamond	加茂睦和, 松本精一郎, 佐藤洋一 郎, 瀬高信雄

発行日 昭和59年11月22日

無機材質研究所研究報告書第39号

ダイヤモンドに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番
筑波研究学園都市
電話 0298-51-3351
