

ダイヤモンドに関する研究

1989

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第58号

目 次

| | |
|---------------------------------|----|
| 1. 研究概要及び構成 | 1 |
| 1.1 研究概要 | 1 |
| 1.2 研究構成員 | 2 |
| 1.3 ダイヤモンド研究会 | 2 |
| 1.4 執筆分担 | 3 |
| 2. 膜状ダイヤモンドの合成に関する研究 | 4 |
| 2.1 研究の目的 | 4 |
| 2.2 ダイヤモンドの生成と成長 | 4 |
| 2.3 気相合成ダイヤモンドの評価 | 13 |
| 2.4 多結晶膜の組織，構造と性質 | 16 |
| 3. ダイヤモンド単結晶の育成 | 28 |
| 3.1 研究の目的 | 28 |
| 3.2 大粒ダイヤモンド結晶の育成 | 28 |
| 3.3 水ガラスをバインダーとした粉末成形による圧力媒体の開発 | 30 |
| 3.4 合成ダイヤモンドのas-grown表面の観察 | 33 |
| 4. 焼結に関する研究 | 38 |
| 4.1 研究の目的 | 38 |
| 4.2 低金属含有ダイヤモンド焼結体の合成 | 39 |
| 4.3 低金属含有ダイヤモンド焼結体の評価 | 44 |
| 4.4 おわりに | 48 |
| 5. 動的高圧力による合成に関する研究 | 49 |
| 5.1 研究の目的 | 49 |
| 5.2 実験方法 | 49 |
| 5.3 ダイヤモンド合成 | 51 |

| | |
|----------------------|----|
| 5.4 高圧相BNの合成 | 55 |
| 5.5 まとめと今後の課題 | 56 |
| 6 残された問題と将来の展望 | 61 |
| 7 研究成果 | 62 |
| 7.1 発表論文 | 62 |
| 7.2 特許出願 | 63 |

1. 研究概要と構成

1.1 研究概要

ダイヤモンドは材料として広い分野で利用される可能性をもった物質である。高い硬度あるいは弾性率、熱伝導率、電気的絶縁性、紫外から赤外(赤外域の一部を除き)の広い波長領域における透明性、化学的安定性などの物質本来の性質に加え、不純物あるいは欠陥の導入によって、光吸収あるいは発光を示すこと、また半導体としての性質を示すことなどの特徴をもっている。これらの性質を組み合わせることで、他の物質では得られない優れた機能を有する材料として種々の分野、特に先端技術分野における応用が期待される。多くの可能性をもちながら、現状ではその用途が限られているのは、それぞれの用途に必要とされる形態(粉末、多結晶体、単結晶)、(バルク、薄膜、繊維または3, 2, 1次元体)、形状、大きさ、不純物、欠陥制御などに充分対応できるだけの合成法が確立されていないことが大きな原因となっている。

また、ダイヤモンドのもつ物理的、化学的性質の理解という観点からも、十分に制御された再現性のある合成法が確立されて初めて信頼性の高い研究が可能になることは言うまでもない。

第8研究グループでは、このような観点から合成および評価を中心に研究を行ってきた。本報告は、昭和59年4月から平成元年3月の5年間、ダイヤモンドの研究としては第3期における研究成果を収録したものである。

気相法は上記のような観点からも、従来の高圧技術における多くの制約に束縛されない新しい合成技術として意義あるものであり、第2章は気相法による薄膜合成に関する成果を述べたものである。現在は種々の合成技術が考案されているが、生成する薄膜あるいは粒状結晶の形態、構造、性質が合成条件、特に原料ガスの組成、基板温度に強く依存するという点は共通の特徴である。ここでは安定で再現性の高いマイクロ波プラズマCVD法によって合成を行なった。耐熱金属基板へ

の析出においてはダイヤモンドの成長とともに炭化が起こること、単結晶基板での実験例が少ないこと、また切削工具への応用との関連から、炭化タングステン、炭化チタン単結晶基板上での成長を行なった。異なった結晶面についての実験から、成長の様子が結晶面に依存することを見出したが、ヘテロエピタキシャル成長を示す結果は得られなかった。生成したダイヤモンドの評価は重要な問題であり、評価法として従来のラマン分光法、X線回折に加え、比重測定、2次イオン質量分析法、カソードルミネッセンス(CL)による測定を検討した。特にCLからは、気相法によって天然のII型に匹敵する良質の単結晶が合成できることが明らかとなった。また、種々の評価法を用いて、薄膜の組織・構造がガス組成にどのように依存するかを検討し、この過程で結晶性の高い針状晶(ウィスカー)を見出した。本研究での重要な成果の一つは、気相法によっても欠陥の少ない、高圧合成ダイヤモンドに匹敵する結晶が得られることが実証されたことである。

第3章には静的な高圧法による単結晶合成の研究に関する成果を述べた。第2期までに達成した結晶育成技術をさらに発展させるために、高圧カステーションとの共同で、より大型のシリンダー内径(75mm)の高圧合成装置(FB75)を試作した。ダイ材料を炭化タングステンから工具鋼へ変更したことに伴う変形の防止対策、圧力媒体、断熱材の開発などの技術的改良によってダイヤモンドの熱力学的安定領域での200時間の連続運転を可能とした。結晶の成長過程を調べるうえで結晶表面の観察は重要であるが、通常は成長実験後の冷却の際に生じる樹脂状模様などのために本来(as grown)の姿を知ることは困難であった。温度差法で合成された結晶の詳細な観察から、冷却時に金属触媒に接していない表面が見出され、このような面についてはas grownの成長模様を保っているものとみなせること、これらについての観察から{111}, {100}の2面は平滑で、{110}, {113}の2面は凹面になっていることが示された。前2

者は速い成長ステップの掃引で成長するsmooth面で、後2者では成長ステップの密度は高く、rough面に近いことが結論された。この観察結果はこれら結晶の成長過程の解析のみでなく、今後の結晶の観察結果の解釈をする上でも重要な根拠となるものである。

第4章には、より高性能の焼結体合成を目標とした研究の成果を収めた。ダイヤモンド焼結体(多結晶体)は天然の多結晶体にヒントを得て静的高圧法によって人工合成されるようになり、現在切削工具あるいは線引きダイスとして実用化され、またセラミック材料の切削材として期待されている重要な材料であるが、現状では金属焼結助剤の含有量が多く、改良の余地を多く残している。合成の基本的プロセスはダイヤモンド粉末と焼結助剤とを均一に混合しダイヤモンド安定領域下で焼結させることにある。本研究では、先ず8GPa、2000°Cの高圧、高温条件の発生を可能とする高圧装置の改良を行なった。助剤の低減には均一混合が鍵となるが、このために原料粉末の表面黒鉛化による粉末の分散性の改良、スパッターによる助剤の添加などのプロセスを考案した。焼結助剤としてCo, Ni, スーパーインバー合金を用い、混合法、混合比(1-10Vol%), 焼結条件(6-7.7GPa)を変えて試料を作成し、これらの耐摩耗性、耐熱性(高温でのクラック発生、黒鉛化)の評価を行なった。この結果、市販の焼結体に比較し金属含有量のはるかに低く、耐摩耗性、耐熱性に優れた焼結体の合成が可能となった。また、今後の研究の方向についての指針となる焼結体の性能を支配する要因が明らかとなったことは、試料の評価法についての進展と共に重要な成果である。

第5章には動的な高圧法による研究成果について記した。本研究では最も簡単な衝撃圧縮装置の一つである一段式火薬銃を用いた。物質合成を主目的とするため、試料の回収が容易であること、試料量が充分にとれることなどを重視した設計とし、また試料に加わる衝撃圧力を見積もるために必要な飛翔体の速度測定装置を備えている。この装置によって、各種黒鉛材料、フッ化黒鉛、ピレンなどの炭化水素化合物、炭化鉄、炭酸塩に20-30GPaの比較的低い衝撃圧力を加えその変化を観察した。試料、条件によって、六方晶ダイヤモンド、カルビンなどが同定された。低圧安定型の窒化硼素g-

BN (h-BN) については、結晶性、加圧方向と結晶軸との関係が高圧相への変換に及ぼす影響をしらべた。低い圧力では、結晶性の高いほうがw-BNへの変換率が高い傾向が見られたが、軸方向との関係は明瞭ではなかった。また、原料の初期加熱は生成物に影響をあたえることが示された。この結果は、圧力効果と温度効果のある程度分けて解析できる可能性を示唆している。

1.2 研究構成員

第8研究グループ 昭和59年4月—平成元年3月
総合研究官

瀬 高 信 雄 (昭和59年4月～昭和61年10月)

佐藤洋一郎 (昭和61年10月～平成元年3月)

主任研究官

佐藤洋一郎 (昭和59年4月～昭和61年10月)

加茂睦和 (昭和59年4月～平成元年3月)

松本精一郎 (昭和59年4月～昭和60年4月)

赤石 實 (昭和59年4月～平成元年3月)

神田久生 (昭和59年4月～平成元年3月)

関根利守 (昭和63年1月～平成元年3月)

研究員

関根利守 (昭和60年9月～昭和63年1月)

技術職員

大沢俊一 (昭和59年4月～平成元年3月)

客員研究官

楠 勲 (昭和59年4月～平成元年3月)

近藤建一 (昭和59年4月～平成元年3月)

1.3 ダイヤモンド研究会

| 回 | 年月日 | 議 題 | 外部出席者 |
|---|---------|---------------------------|---|
| 1 | 60.9.2 | 衝撃圧縮による材料合成 | K. Beauchamp (Sandia National Lab.) |
| 2 | 61.3.26 | 炭素薄膜の新しい合成法 | 平木昭夫 (大阪大学) 英 貢 (豊橋技術科学大学) 楠 勲 (東北大学) |
| 3 | 63.6.6 | 遷移金属カルコゲナイド界面とIB族金属との相互作用 | Fumio S. Ohuchi (DuPont de Nemours & Company) |

1.4 執筆分担

1章：佐藤洋一郎

2章：2.1：佐藤洋一郎，2.2～2.3：
加茂睦和，2.4：佐藤洋一郎

3章：神田久生

4章：赤石 實

5章：関根利守

6章：佐藤洋一郎

2. 膜状ダイヤモンドの合成に関する研究

2.1 研究の目的

前期(第2期)の後半において大きな進展をみた気相法は、熱力学的準安定領域での核生成、結晶成長として、他に例を見ないほど典型的なもので、その反応機構は興味ある研究対象である。第1期、第2期の報告書にも記されているように、気相法での反応の鍵は表面での異元素の振舞いにあると考え、研究の初期において表面での水素、酸素、水の吸着と脱離、表面黒鉛化あるいは表面の安定化と吸着種の関係などを調べてきた。このことがその後の方向を決めるうえでも重要な背景となっており、基礎的な研究の重要性を示している。

一方気相法での合成が軌道に乗り出した時点で、我々は反応機構についてのより直接的研究については長期的な見地に立つこととし、気相法をダイヤモンドの合成法として完成されたものに近づくことに力を注いできた。第3章の静的高圧法と比較し、気相法の特徴は生成物が合成条件、特に基板温度、ガス組成に強く依存し、これらの変化にともなって、気相法に特有の欠陥、あるいは黒鉛構造などが共存しうることである。また、基板の種類、処理法によっても成長の様子が変化する。ここでは、より結晶性のよいダイヤモンド合成に適した条件を見出すこと、反応機構を考えるうえで必要となる反応条件と析出物の構造との関連を明らかにするため、いくつかの因子に注目し、核発生、成長、生成ダイヤモンドの結晶性に与える影響を検討した。

2.2 ダイヤモンドの生成と成長

気相合成法に於けるダイヤモンド核発生、その後の成長は種々の合成条件に依存するところが大きい、その中で基板の選択は最も大きな要因の一つとすることができる。炭化タングステンと炭化チタンの単結晶及び黒鉛成形体を基板としてダイヤモンドの核発生、成長の過程について検討した。

2.2.1 単結晶炭化タングステン基板上での成長¹⁾

2.2.1.1 実験 ダイヤモンド合成にはマイクロ波(2.45GHz)プラズマ法²⁾を用いた。ダイヤモンド合成はガス流量 $100\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ 、メタン濃度0.5~1%、圧力5.3KPa、マイクロ波電力300~450Wで行なった。基板には浮遊帯溶融法で育成した炭化タングステン単結晶³⁾から切り出した(0001)、 $(10\bar{1}0)$ 及び $(11\bar{2}0)$ を用いた。基板の表面は、8-16、0-3、0- $0.5\mu\text{m}$ のダイヤモンド粉末でそれぞれ1時間研磨して基板とした。比較のために市販のシリコン基板を、5- $12\mu\text{m}$ のダイヤモンド粉末で傷つけ処理を行なって用いた。ダイヤモンドの析出の状態は、適当な時間間隔で取り出し同一場所をSEM(走査型電子顕微鏡)で観察した。

2.2.1.2 結果と考察 図2.1に基板温度 830°C 、メタン濃度0.5%で(0001)面上に析出した粒子の時間変化を示す。2時間の析出後、直径 $0.04-0.3\mu\text{m}$ の粒子が観察された。核の発生数と粒子の大きさは時間の経過とともに増加したが、核の発生速度は析出開始6時間後減少する傾向がみられた。析出した粒子は明瞭な自形面を示し、多重双晶が主に観察された。 $(10\bar{1}0)$ 、 $(11\bar{2}0)$ 面及びシリコンの(111)面での核発生でも同様な傾向が観察された。

図2.2に4種の基板上の14時間析出後の析出粒子の形状を示す。図2.2(a)と(b)から分かるように、 $(10\bar{1}0)$ 面上の核発生密度は(0001)面より大きい、粒子の大きさは逆に小さくなっている。当然のことながら $(10\bar{1}0)$ 面では成長速度が小さいことを示している。この面の粒子が成長して膜になったとき、表面に(100)面がしばしば観察され、またラマンスペクトルでも 1500cm^{-1} 付近に幅広いラマン線が観測された。これらはシリコン基板上ではより高いメタン濃度で得られる粒子で観測される特徴で、 $(10\bar{1}0)$ 面上でメタンの分解が促進されていることを示しており、この面には分解促進の触媒的作用があるものと推測される。

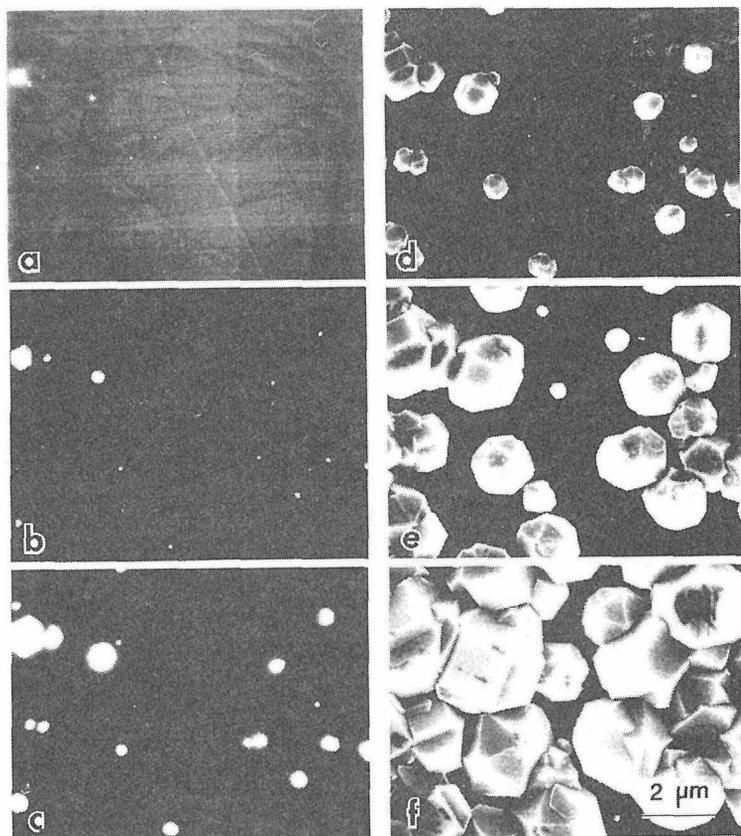


図2.1 炭化タングステン (0001) 面上のダイヤモンドの成長
a : 2h, b : 4h, c : 6h, d : 8h, e : 14h, f : 20h

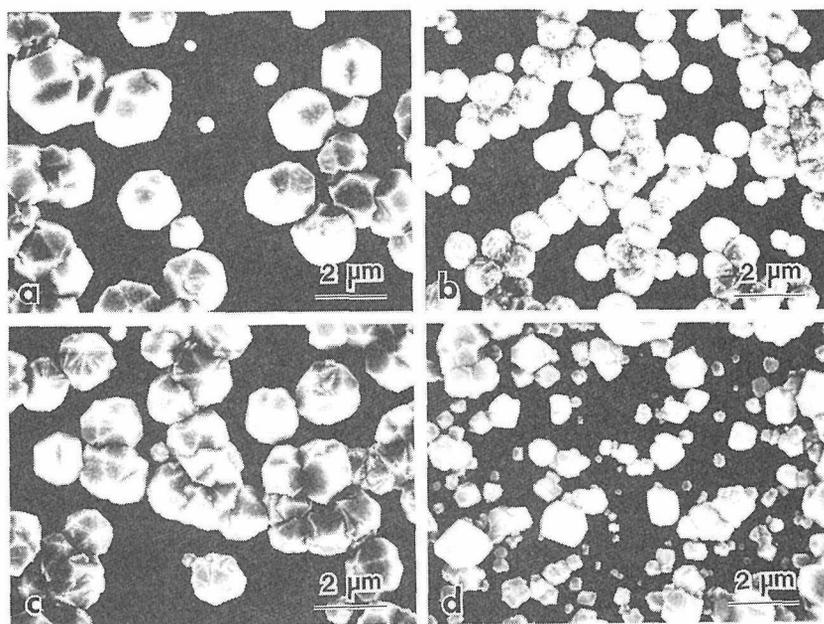


図2.2 830°C, 14時間析出後のダイヤモンドの形状
a : wc(0001), b : wc(10 $\bar{1}$ 0), c : wc(11 $\bar{2}$ 0), d : si(111)

(11 $\bar{2}$ 0) 面では、(0001) 面と同様よく発達した自形面が観測された。核発生密度は (11 $\bar{2}$ 0) 面上の方がやや高い傾向がみられた。核発生密度は炭化タングステンのいずれの面よりもシリコン基板上の方が高く、またシリコン基板上の析出粒子は明瞭な自形面を示した。シリコン基板上では核発生からその後の成長と二段階で成長する事が観察された。すなわち、まず直径0.02—0.1 μ mの粒子が発生し、粒子数は最初の6時間まで増加する。この間粒子の成長はほとんど観察されない。第二段階では核の発生速度が減少し、粒子の成長が観察された。しかし炭化タングステン上で粒子の成長速度は、析出中ほとんど一定だった。

20時間析出後の膜状ダイヤモンドのラマンスペクトルでは、シリコン基板上のダイヤモンドでは1,333 cm^{-1} のダイヤモンドのラマン線のみしか観測されないのに対し、炭化タングステン上の析出物では1,450 cm^{-1} から1,500 cm^{-1} にかけて幅広いラマン線が観測された。この幅広いラマン線は周期構造を示さない二重結合の炭素によるものと考えられる。

図2.3、2.4に核発生密度と成長速度の温度依存性を示す。炭化タングステン基板では、基板温度800 $^{\circ}\text{C}$ では粒子の析出はほとんど認められなかった。図2.3から核発生密度は(10 $\bar{1}$ 0)、(11 $\bar{2}$ 0)、(0001)の順に減少し、基板温度の上昇とともにいずれの基板でも低下する事が分かる。一方シリコン基板上では核発生密度は温度とともに増加する傾向がみられた。成長速度はいずれの基

板でも温度の上昇につれて大きくなった。

析出した粒子の形状は、基板の結晶面の影響を受けているが、(10 $\bar{1}$ 0)面の粒子は、形状が不規則でありまたラマンスペクトルでは他の面と異なり、1,500 cm^{-1} 付近に幅広いラマン線が観測される。核発生密度が小さいほど粒子の成長速度が大きい傾向がみられたが、このことはダイヤモンドの成長に炭素の気相からの析出だけでなく基板表面での炭素の拡散が寄与していることを示している。一方シリコン基板上では核発生がほぼ終わった後粒子が成長する傾向がみられた。初期の段階で成長速度が小さいことはシリコン基板の炭化が同時に起こっているためと推測される。

2.2.2 単結晶炭化チタン基板上での成長

2.2.2.1 実験 ダイヤモンド合成にはマイクロ波(2.45GHz)プラズマ法²⁾を用いた。ダイヤモンド合成はガス流量100 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ 、メタン濃度0.5%、圧力5.3KPa、基板温度800、850、900、950 $^{\circ}\text{C}$ で行なった。基板には浮遊帯溶融法で育成した炭化チタン単結晶⁴⁾から切り出した(100)、(110)及び(111)を用いた。基板の表面は、8—16、0—3、0—0.5 μm のダイヤモンド粉末でそれぞれ1時間研磨して基板とした。比較のために市販のシリコン基板を、5—12 μm のダイヤモンド粉末で傷つけ処理を行なって用いた。ダイヤモンドの析出の状態は、適当な時間間隔で取り出し同一場所をSEM(走査型電子顕微鏡)で観察した。

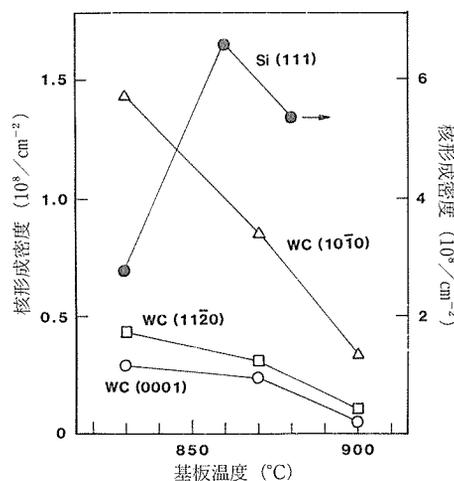


図2.3 核発生密度の基板温度依存性

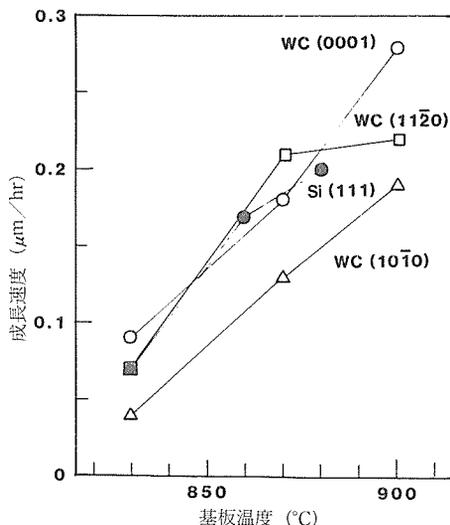


図2.4 成長速度の基板温度依存性

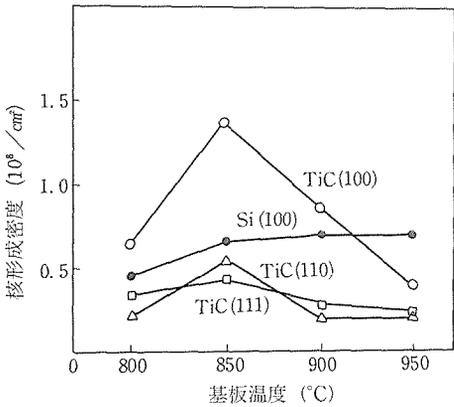


図2.5 核発生密度の基板温度依存性

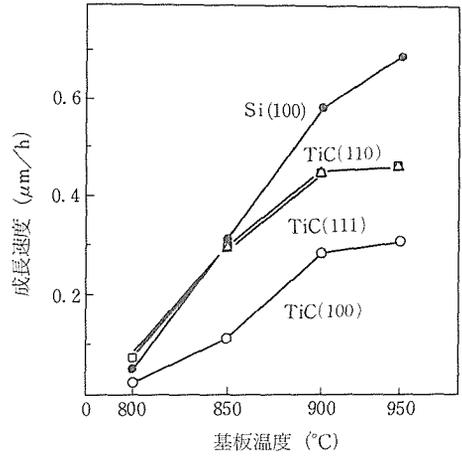


図2.6 成長速度の基板温度依存性

2.2.2.2 結果と考察 図2.5に核発生密度の温度依存性を示す。核発生密度はシリコン基板では温度上昇とともに増加するのに対し、炭化チタンではいずれの結晶面でも850°Cで最高となり、それ以上では温度の上昇とともに減少した。一方成長速度(図2.6)はいずれの基板上でも温度の上昇とともに直線的に大きくなり、900°C以上では飽和する傾向がみられた。これらの傾向は炭化タングステン基板上での析出傾向と一致している。核発生密度と成長速度の関係について、炭化タングステン上と同様核発生密度が大きい(100)面上は、成長速度は逆に3分の1ほど小さい値となった。また(100)面上では粒子の形状が他の面上の粒子と比べ不規則であり、形状を含めた析出傾向は炭化タングステンの(10 $\bar{1}$ 0)面とよく類似している。他方(111)及び(110)面は形状、析出速度、核発生密度いずれにおいてもほぼ同様な傾向を示した。(100)面と他の2面との析出傾向の違いの原因は現在のところ明かにはなっていない。

2.2.3 炭素材料を基板としての成長⁵⁾

炭素材料を基板に用いた場合、気相からのダイヤモンド析出の際の水素による黒鉛状炭素の除去反応と同様、炭素材料のガス化反応と、プラズマ衝撃による炭素のスパッタリングが起こる。炭素のスパッタリングでは炭素原子が集めたクラスターが作られ、ダイヤモンド粒子の成長が生成したクラスターを核に起こることが予想される。気相法では通常分割されたダイヤモンド粒子が得られるが、クラスターを核にした場合、分割されな

い粒子が粉末状に析出することが考えられ、気相法の応用の道を広げることにつながる。

2.2.3.1 実験 ダイヤモンドの合成はマイクロ波プラズマ法によって行った²⁾。基板はシリカガラス製の支持台に乗せ、導波管と反応管が交わる中央部に設置した。基板として市販の黒鉛質炭素成形体、及び比較のため、ダイヤモンドの析出状況が良く知られたシリコンウェハを用いた。合成条件は基板温度800~900°C、ガス流量100cm³/min、メタン濃度0~2 vol%であった。

析出したダイヤモンドの同定は、電子回析、ラマンスペクトルの測定より行い、透過型電子顕微鏡及び走査型電子顕微鏡によって形状観察を行った。

2.2.3.2 結果と考察 メタン濃度2.5%、基板温度800°Cで炭素成形体上に析出した白色粉末の、透過型電子顕微鏡による観察像を図2.7に示す。それぞれの粒子は、Si上に析出する単結晶状微粒子に観察されるような自形面は示さず、直径300nm以下球形に近い外観を呈している。この試料の電子回析図から得られた面間隔は、ダイヤモンドの報告値と良く一致しており、析出粒子がダイヤモンドであることを示している。またこの粒子のラマンスペクトルでは約1,333cm⁻¹にダイヤモンドのラマン線が観測され、ラマンスペクトルからもダイヤモンドであることが確認された。炭素成形体上のダイヤモンド粉末は、ラマンスペクトルの半価幅が広いことから、衝撃圧縮法のダイ

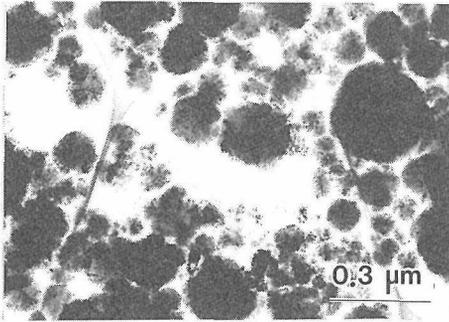


図2.7 炭素基板上的析出物の透過電子顕微鏡観察像

ダイヤモンドと同様、結晶子が小さいものと予想される。

メタン濃度1%, 基板温度800°Cで、ダイヤモンドは炭素成形体上に、ぶどう状に連なった球状粒子として析出した。同一条件でシリコン基板上に析出した粒子は単結晶状であり、 $1,333\text{cm}^{-1}$ のダイヤモンドのラマン線のみを示すラマンスペクトルからも無定形炭素を含まない良質のダイヤモンドとすることが出来る。一方炭素成形体上のダイヤモンドのラマンスペクトルでは、 $1,333\text{cm}^{-1}$ のダイヤモンドと共に、 $1,500\text{cm}^{-1}$ 付近の幅広いピーク、及び $1,360\text{cm}^{-1}$ と $1,600\text{cm}^{-1}$ の無定形炭素によるラマン線が観測される。この様な特徴は、シリコン基板上での高いメタン濃度での析出物に相当しており²⁾、炭素基板上では、シリコン基板上に比べ高いメタン濃度となっているものと予想される。また炭素基板上では、シリコン上の析出粒子が半分分割された多面体であるのに対し、基板によって分割された粒子は観測されていない。これは、基板上での核発生後、基板が活性化された水素とガス化反応を起こし、基板が後退するためと考えられる。メタンの添加なしで水素ガスのみを流し

基板温度820°C, 20時間でのシリコン及び炭素成形体上の析出粒子を図2.8に示す。どちらの基板にもダイヤモンドの析出がみられ、炭素成形体と水素との反応によって炭化水素が生成し、化学輸送反応によってシリコン基板上にダイヤモンドが析出したものと考えられる。

2.2.4 低メタン濃度域でのダイヤモンド合成

ダイヤモンドの気相合成ではメタン濃度が低いほど黒鉛構造の炭素を含まないダイヤモンドが析出するが、一方メタン濃度が低いほど析出速度が小さくなる傾向があり、膜状ダイヤモンドの合成においては相反する両者のバランスをとらなければならない。ここでは詳細な検討が行われていない0.4%以下のメタン濃度、基板温度800~950°Cの範囲で析出するダイヤモンドについて、SEM観察及びラマンスペクトルから評価を行なった。

2.2.4.1 実験 ダイヤモンドの合成にはマイクロ波プラズマ法を用いた。基板にはダイヤモンド粉末で傷つけ処理を行なったシリコンを用い、アルミナ及び六方晶窒化ホウ素の基板支持台上に保持した。基板温度はマイクロ波電力によって所定の温度となるよう調整を行なった。

2.2.4.2 結果と考察 六方晶窒化ホウ素を基板支持台として800, 850, 900, 950°Cで合成されたダイヤモンドのSEM写真を図2.9~2.12に示す。0.1%では900°Cをのぞいて膜状の析出物は得られなかったが、900°C以下ではメタンの分解が十分でなく析出速度が遅いためであり、950°Cでは析出したダイヤモンドのガス化反応も無視できなくなり膜状となり得ないものと考えられる。950°Cでは0.2%でも粒子状析出物しか得られないことも同様な理由によるものと思われる。

各温度での析出物のラマンスペクトルを図

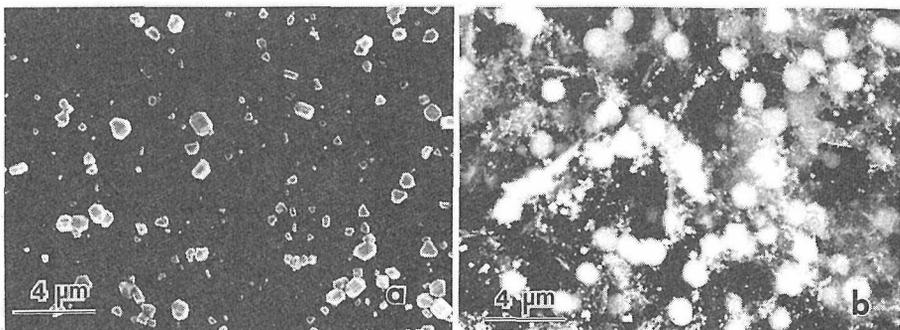


図2.8 基板温度820°C, 析出時間20時間, 水素気流中の析出物, (a)シリコン, (b)炭素

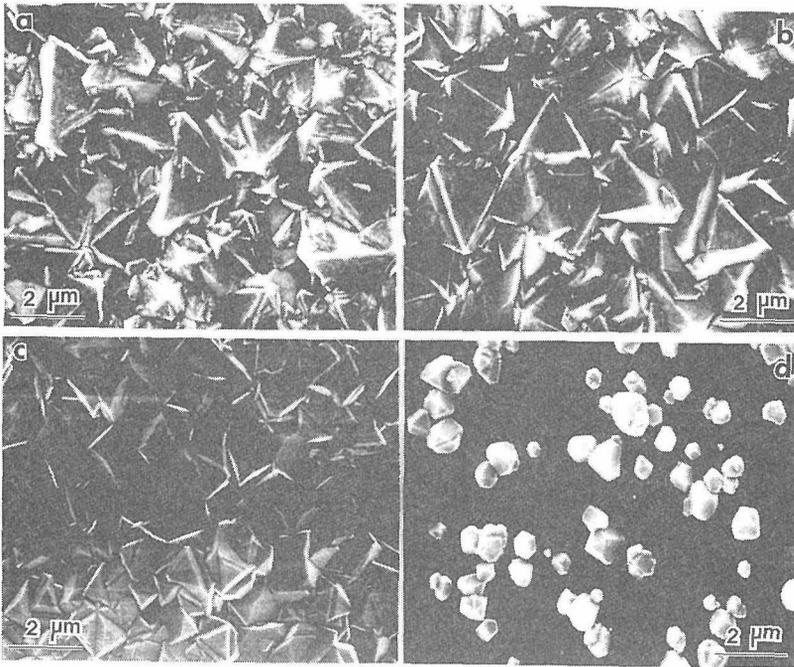


図2.9 六方晶窒化ホウ素を基板支持台として、800°Cで析出したダイヤモンド、(a)0.4%、(b)0.3%、(c)0.2%、(d)0.1%

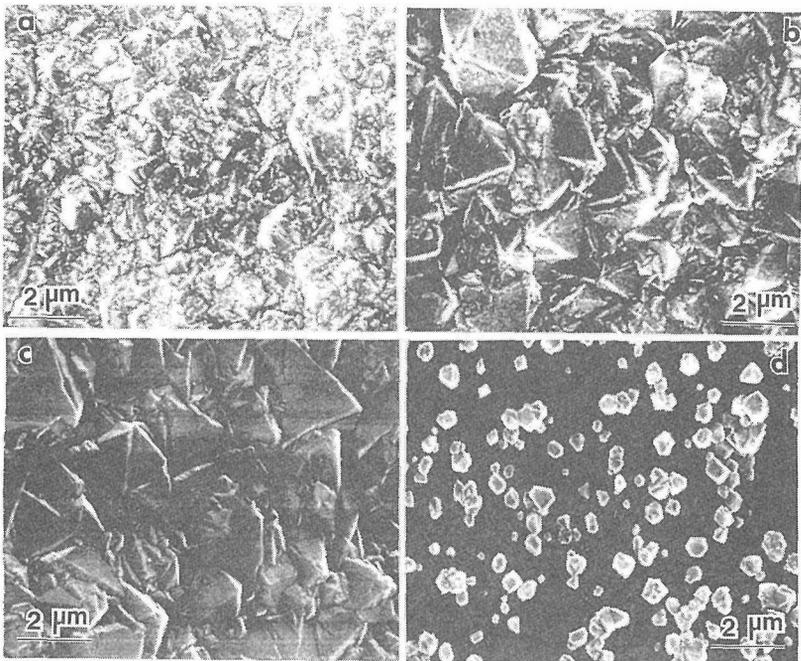


図2.10 六方晶窒化ホウ素を基板支持台として、850°Cで析出したダイヤモンド、(a)0.4%、(b)0.3%、(c)0.2%、(d)0.1%

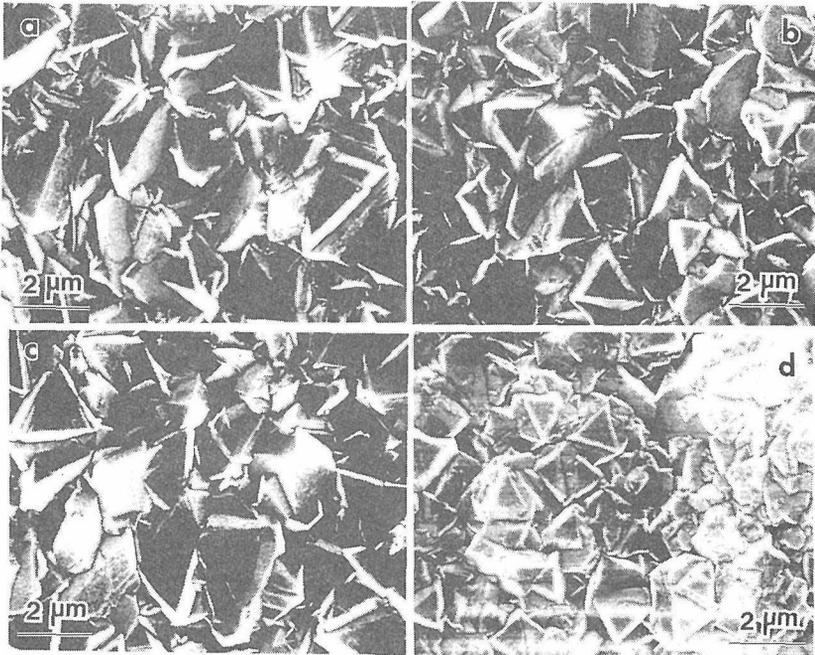


図2.11 六方晶窒化ホウ素を基板支持台として、900°Cで析出したダイヤモンド、(a)0.4%、(b)0.3%、(c)0.2%、(d)0.1%

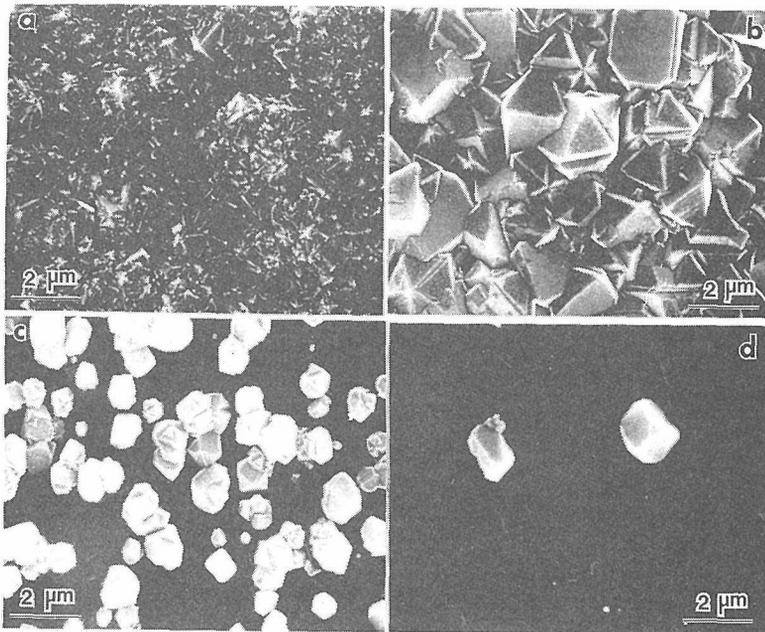


図2.12 六方晶窒化ホウ素を基板支持台として、950°Cで析出したダイヤモンド、(a)0.4%、(b)0.3%、(c)0.2%、(d)0.1%

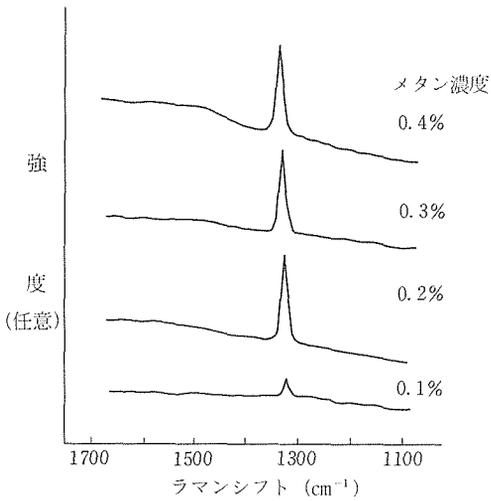


図2.13 図2.9のダイヤモンドのラマンスペクトル

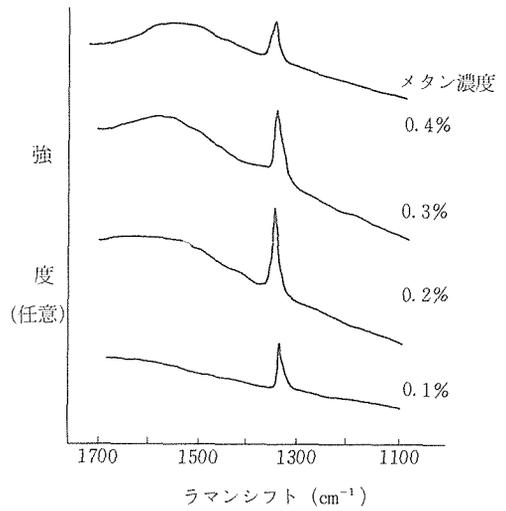


図2.14 図2.10のダイヤモンドのラマンスペクトル

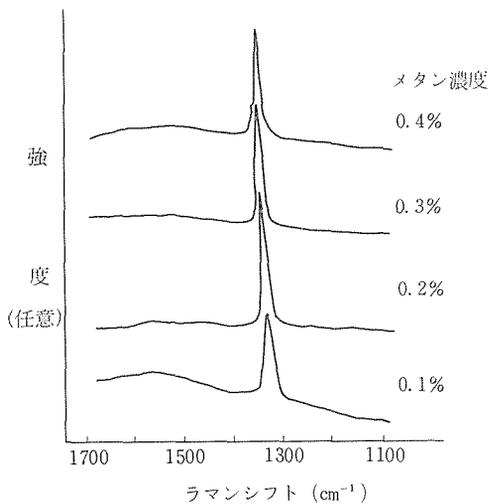


図2.15 図2.11のダイヤモンドのラマンスペクトル

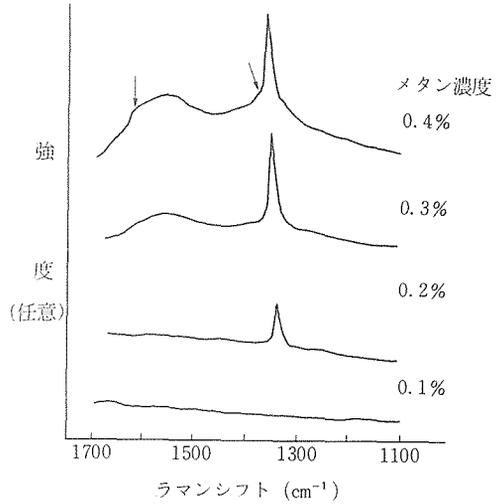


図2.16 図2.12のダイヤモンドのラマンスペクトル

2.13~2.16に示す。800°Cで $1,333\text{cm}^{-1}$ のダイヤモンドのラマン線だけのスペクトルが見られるのは0.1から0.3%の範囲で、0.4%では $1,500\text{cm}^{-1}$ 付近に幅広い余分なスペクトルが観察される。850°Cではどのスペクトルも蛍光によるバックグラウンドの上昇がみられるとともに、 $1,500$ から $1,600\text{cm}^{-1}$ にかけて幅広いラマン線が観測された。900°Cでは0.2から0.4%の範囲でほぼダイヤモンドだけのラマンスペクトルが観測された。950°Cではダイヤモ

ンドだけのラマン線は0.2%でしか観測されず、0.3及び0.4%ではダイヤモンドの他に黒鉛構造の炭素によると考えられるラマンスペクトルが観測された。

アルミナを基板支持台として900°Cで得られたダイヤモンドのSEM写真を図2.17、ラマンスペクトルを図2.18に示す。図2.11と比べ顕著な違いはみられないがやや二次粒子の割合が多いように感じられる。一方ラマンスペクトルでは、アルミナ



図2.17 アルミナを基板支持台として900°Cで析出したダイヤモンド, (a)0.4%, (b)0.3%, (c)0.2%, (d)0.1%

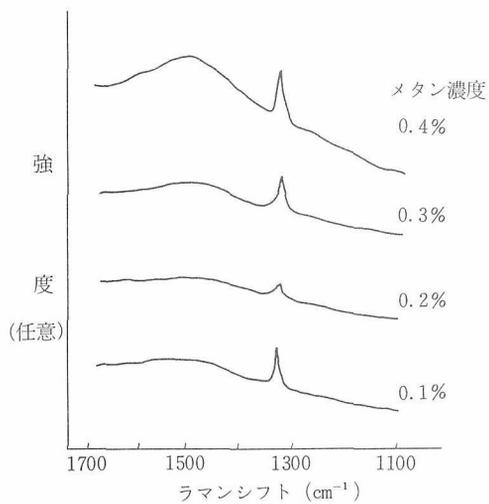


図2.18 図17のダイヤモンドのラマンスペクトル

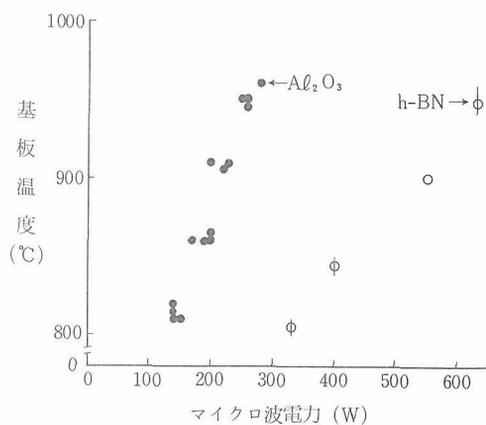


図2.19 基板温度のマイクロ波電力依存性

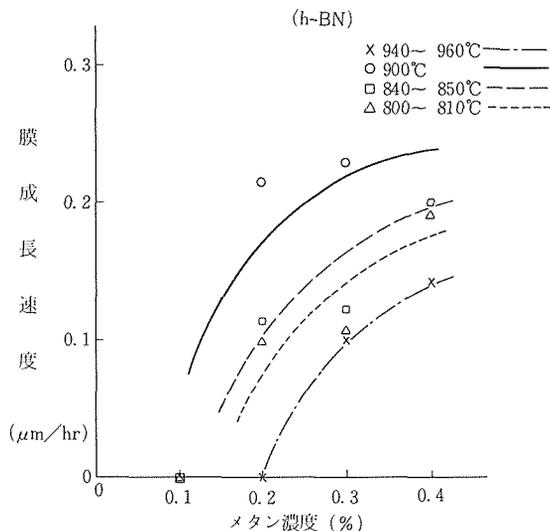


図2.20 ダイヤモンド膜析出速度のメタン濃度依存性

支持台の場合、 $1,500\text{cm}^{-1}$ 近くの幅広いラマン線と比べ $1,333\text{cm}^{-1}$ のダイヤモンドの強度が弱くなっていることが分かる。アルミナと六方晶窒化ホウ素を比べたとき、アルミナの方が誘電率や誘電損失が大きいため基板温度は六方晶窒化ホウ素と比較して小さなマイクロ波電力で上昇する。両者の基板温度とマイクロ波電力の関係を見てみると(図2.19)、六方晶窒化ホウ素ではアルミナと比べ2倍以上の電力を必要とすることが分かる。ラマンスペクトルにおける違いはマイクロ波電力の大きさによるものと考えられる。プラズマ診断は行っていないが、原子状水素を含む活性な水素、ダイヤモンドの前駆体となる活性種濃度などに影響を及ぼしているものと推測される。膜状ダイヤモンドの析出速度を比較してみると同じ基板温度ではマイクロ波電力の影響はみられずほぼ同じであった。このことはダイヤモンドの析出速度は炭化水素の熱分解によって決まることを示している。析出速度を比較してみると(図2.20)、 900°C までは基板温度が上昇するにつれて増加するが、 950°C では逆に小さくなることが分る。これは前に述べたように析出したダイヤモンドの黒鉛化やガス化反応が無視できなくなったためと考えられる。

以上の結果をまとめると、析出速度から基板温度は 900°C が最も望ましく、ラマンスペクトルからは、メタン濃度0.3%が最適であると考えられる。吸収スペクトルの結果(図2.21)を見ても、0.3%

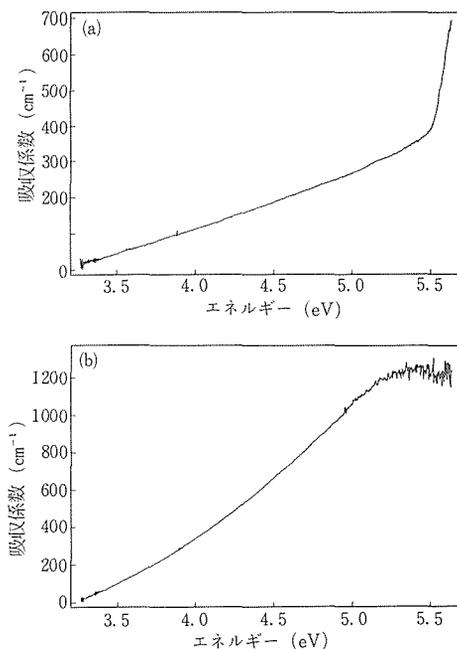


図2.21 膜状ダイヤモンドの紫外域吸収スペクトル、(a)0.3%、(b)0.5%

では 5.5eV の吸収端が明瞭に観察されるのに対し、0.5%では明瞭な吸収端は観測されず、メタン濃度が高くなるに従いダイヤモンド中に炭素不純物が析出してくることを示唆している。

2.3 気相合成ダイヤモンドの評価

2.3.1 比重測定

気相合成ダイヤモンドで $1,333\text{cm}^{-1}$ のダイヤモンドだけのラマンスペクトルを示すダイヤモンドを得ることは可能ではあるが容易ではない。必ずといって良いほど $1,500\text{cm}^{-1}$ 付近に幅広いラマン線が観測される。またメタン濃度が高くなった場合には黒鉛構造の炭素の析出も観測される。これらの量的な目安を得るため比重測定を行なった。

2.3.1.1 実験 ダイヤモンドの合成にはマイクロ波プラズマ法を用いた。比重はギ酸タリウムとマロン酸タリウムの混合水溶液を用い、浮沈法で求めた。溶液の比重測定にはガラス比重指標を用い 20°C で行なった。

2.3.1.2 結果と考察 気相合成ダイヤモンドの典型的なラマンスペクトルを図2.22に示す。図2.22 aはメタン濃度0.3%、基板温度 900°C 、基板

表2.1 気相合成ダイヤモンドの比重

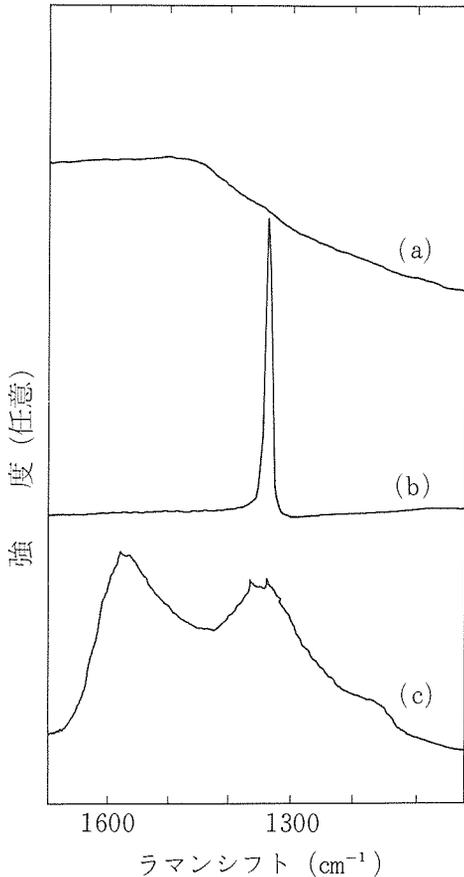


図2.22 気相合成ダイヤモンドのラマンスペクトル(a) アルミナ支持台, 0.3%, (b)六方晶窒化ホウ素, 0.3%, (c)10%

支持台にアルミナを用いて合成した試料で、蛍光によるバックグラウンドが高くダイヤモンドの $1,333\text{cm}^{-1}$ のラマン線はわずかに肩程度にしか観測されないが、X線回析ではダイヤモンドの回折図が認められる。図2.22 bは、aと同様メタン濃度0.3%、基板温度 900°C であるが、基板支持台に六方晶窒化ホウ素を用いて合成した試料で、 $1,333\text{cm}^{-1}$ のダイヤモンドのラマン線だけが観測される。図2.22 cは、X線回析でもダイヤモンドの存在は確認されず、ラマンスペクトルにおいても無定形炭素の $1,360$ と $1,600\text{cm}^{-1}$ の幅広いラマン線が観測される。

比重測定の結果を表2.1に示す。試料番号1は図2.22 bの試料で、ダイヤモンドのラマン線だけが観測される試料は天然ダイヤモンドと同じ比重

| 試料番号 | メタン濃度 (%) | ラマン スペクトル (cm^{-1}) | X線・電子回析 | 比 重 (g/cm^3) |
|------|-----------|---------------------------------|---------|--------------------------------|
| 1 | 0.3 | 1,333 | ダイヤモンド | 3.52 |
| 2 | 0.3 | 1,333 ~1,500 | ダイヤモンド | 3.52 |
| 3 | 0.3 | ~1,500 | ダイヤモンド | ~3/5 |
| 4 | 3.0 | 1,333 ~1,500 1,360, 1,600 | ダイヤモンド | ~3.45 |
| 5 | 10.0 | 1,360 | 1,600 | $2.25 < d < 2.38$ |

3.52を示した。試料番号3は図2.22 aに相当するが、天然ダイヤモンドよりやや小さい3.5を示した。この試料は試料1に比較して粒子径が小さくかつ膜中に空隙があることが観測されており²⁾、この空隙のためにやや小さな値を示しているものと考えられる。試料2は気相合成ダイヤモンドで観測される典型的なラマンスペクトルで、ダイヤモンドの $1,333\text{cm}^{-1}$ の他に帰属が必ずしも明らかにされていない $1,500\text{cm}^{-1}$ 付近の幅広いラマン線が観測される。この試料は $1,500\text{cm}^{-1}$ のラマン線にかかわらず比重は天然ダイヤモンドと同じ3.52を示し、試料3と併せて考えて、 $1,500\text{cm}^{-1}$ のラマン線を示す成分は、必ずしも量が多いものとは考えられない。一方、図2.22 cの試料である試料5はほぼ天然黒鉛と同じ比重を示した。ラマンスペクトルからも分かるように、 $1,580\text{cm}^{-1}$ の黒鉛相当するラマン線は観測されておらず、通常考えられる無定形炭素に比べればやや大きな比重とすることができ、おそらくダイヤモンドが多少含まれているものと考えられる。また無定形炭素成分がみられる試料4では天然ダイヤモンドと比べやや小さな比重3.45を示し、この成分の混入は比重にも影響を与えていることが明かである。

2.3.2 SIMS分析⁶⁾

気相合成ダイヤモンド中には、不純物として炭素の同素体である黒鉛構造炭素が考えられるが、2.1で示したように炭素同素体はラマンスペクトルによって検出することが可能である。しかしながらその他の不純物については、ダイヤモンドが

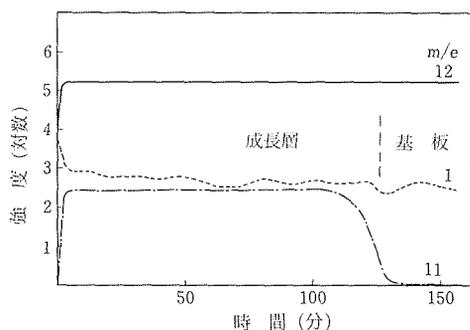


図2.23 六方晶窒化ホウ素を基板支持台としたダイヤモンドのSIMS深さ方向分析

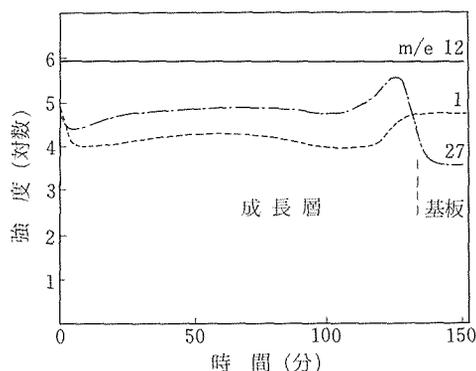


図2.24 アルミナを基板支持台としたダイヤモンドのSIMS深さ方向分析

化学的に安定で、しかも試料量が少ないため、通常の方法では分析が困難である。そのため二次イオン質量分析計を用いて気相合成ダイヤモンド中の不純物分析を行なった。

2.3.2.1 実験 分析試料には天然ダイヤモンドを基板としてエピタキシャル成長させたダイヤモンドを用いた⁶⁾。SIMS分析には O_2^+ イオンを一次イオンとして用いた。

2.3.2.2 結果と考察 六方晶窒化ホウ素を基板支持台として合成したダイヤモンドの深さ方向分析結果を図2.23、アルミナを基板支持台としたものを図2.24に示す。図2.23では $m/e=11$ 、図2.24では $m/e=27$ とそれぞれ基板支持台からのホウ素及びアルミニウムの混入が検出された。これはプラズマによる基板支持台のスパッタリングによって混入したものと考えられる。

反応ガス中に多量に存在する水素は、多結晶状ダイヤモンドの膜中には、合成条件によっては赤外線吸収スペクトルで検出されるほど含まれているが、主に粒界に結合して存在しているものと考えられている²⁾。図2.24の水素 ($m/e=1$) 量を見てみると、成長層より基板の天然ダイヤモンド中の方が多いたことが分かる。水素量は定量的に検討されたわけではないが、天然ダイヤモンド中の水素量に幅があるものと考えられるとはいえ、少なくとも天然ダイヤモンドより水素量が少ないものが得られたことから、表面はともかくバルク中の水素量は天然ダイヤモンドと同じ程度と考えて良いものと思われる。

2.3.3 カソードルミネッセンススペクトル測定^{7),8)}

気相合成ダイヤモンドの評価については、炭素不純物についてはラマンスペクトル、その他の不純物についてはSIMS分析によって検討が可能であるが、ダイヤモンドの結晶性に関しては必ずしも十分な方法があるわけではなく電子顕微鏡による観察で評価されていた。

天然ダイヤモンド及び高温高圧法による合成ダイヤモンドの不純物や欠陥の評価がカソードルミネッセンスによって行なわれており、電子顕微鏡と比べバルクの評価の点で有効と考えられる。気相合成ダイヤモンド中の欠陥や不純物をそれらと比較検討するため、ロンドン大学キングスカレッジとの共同研究として、気相合成ダイヤモンドのカソードルミネッセンススペクトル測定を行なった。

図2.25に少量の水を含むメタン濃度1%で合成したダイヤモンド単結晶の、バンドAによるスペクトルを示す。このスペクトルは窒素不純物が少なく、また欠陥も少ない天然のタイプIIaダイヤモンドのスペクトル⁹⁾に非常によく似ている。このスペクトル上にみられる2.985eVの比較的鋭い発光は、天然のタイプIIaダイヤモンド中の鋭い2.985eVの発光と一致し、ダイヤモンド中の微量の窒素不純物に伴うものと思われるが、低エネルギー側にみられる発光が観測されず現在のところ窒素に由来するN3発光センターかどうか明かではない。

図2.26に図2.25と同じ試料で観測されたダイヤモンド固有のエッジ発光をしめす。この発光は比較的欠陥の少ないダイヤモンドで観測されるもの

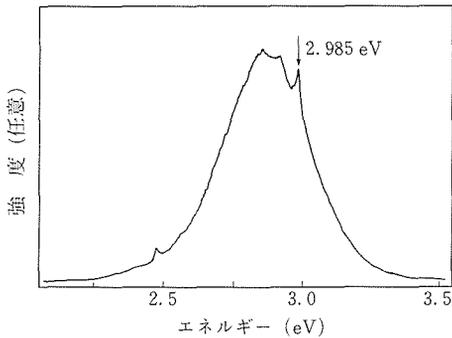


図2.25 メタン濃度1%で合成したダイヤモンド単結晶のカソードルミネッセンススペクトル

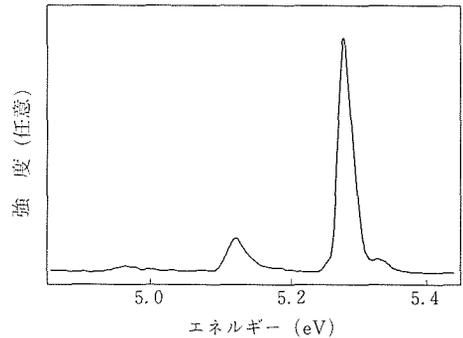


図2.26 メタン濃度1%で合成したダイヤモンド単結晶のエッジ発光スペクトル

であり¹⁰⁾、またこの発光の強度が、同じ条件で測定されたかなり純粋な天然ダイヤモンドよりかなり強いことから、このダイヤモンドは欠陥がほとんどなく非常に純粋であるということが出来る。しかしながらこの発光は多結晶の膜状ダイヤモンドでは観測されず、膜状ダイヤモンドはかなり歪をもっているものと考えられる。

メタン濃度0.3%から3%で合成したダイヤモンドのカソードルミネッセンスの測定の結果、スペクトルにメタン濃度依存性が観測され、気相合成ダイヤモンドの評価にカソードルミネッセンスが有効であることが明らかとなった。

参考文献

- 1) M. Kamo, H. Chawanya, T. Tanaka, Y. Sato and N. Setaka Mater. Sci. Eng., A105/106, 535(1988).
- 2) 加茂睦和, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄 日化, 1642(1984).
- 3) T. Tanaka, S. Otani and Y. Ishizawa, J. Mater. Sci., 23, 665(1988).
- 4) S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Cryst. Growth, 83, 481(1987).
- 5) 加茂睦和, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄, 粉体および粉末冶金, 34, 408(1987).
- 6) M. Kamo, H. Yurimoto and Y. Sato, Appl. Surf. Sci., 33/34, 553(1988).
- 7) A.T. Collins, M. Kamo and Y. Sato, J. Phys.: Condensed Matter., 1, 4029(1989).
- 8) A.T. Collins, M. Kamo and Y. Sato, J. Phys. D: Appl. Phys., 22, 1402(1989).
- 9) P.J. Dean, Phys. Rev., 139, A588(1965).
- 10) P.J. Dean, E.C. Lightowers and D.R. Wight, Phys. Rev., 140, A352(1965).

2.4 多結晶膜の組織、構造と性質

材料としてのダイヤモンドは、その特異な性質のため、極めて広い分野での応用の可能性をもっている。一方、気相合成ダイヤモンド膜には、天然あるいは高压合成ダイヤモンドには見られない欠陥が認められ、これは2重結合の存在に関連した格子欠陥であると考えられる。合成条件が最適範囲から大きくはずれると、黒鉛構造も生成する。

用途によって関連する性質が異なり、それぞれの性質のもつ構造敏感性は異なっている。従って、用途によって要求される欠陥あるいは不純物の制御の水準はまちまちである。ダイヤモンドのように多様な用途をもつ材料についてはこの点について明確に認識し、これを実験的に検証していくことが必要である。

気相合成ダイヤモンドの構造的特徴は原料ガスの組成および基板温度に強く依存することが知られている¹⁻⁷⁾。ここでは、ガス組成によって多結晶膜の構造・組織がどのように変化するかを、電子顕微鏡観察、ラマン分光、X線回析、比重測定などによって検討し、できるだけその全体像を明らかにすることに力をそそいだ。合成装置を利用した簡便なプラズマエッチングによって組織、構造、欠陥などについてあらたな知見を得ることができた。

機械的性質の一つとして超音波の伝播速度を測定し、これから弾性率を求め、熱伝導率についての報告値と比較した。

最後に、気相合成ダイヤモンドに特有の欠陥に

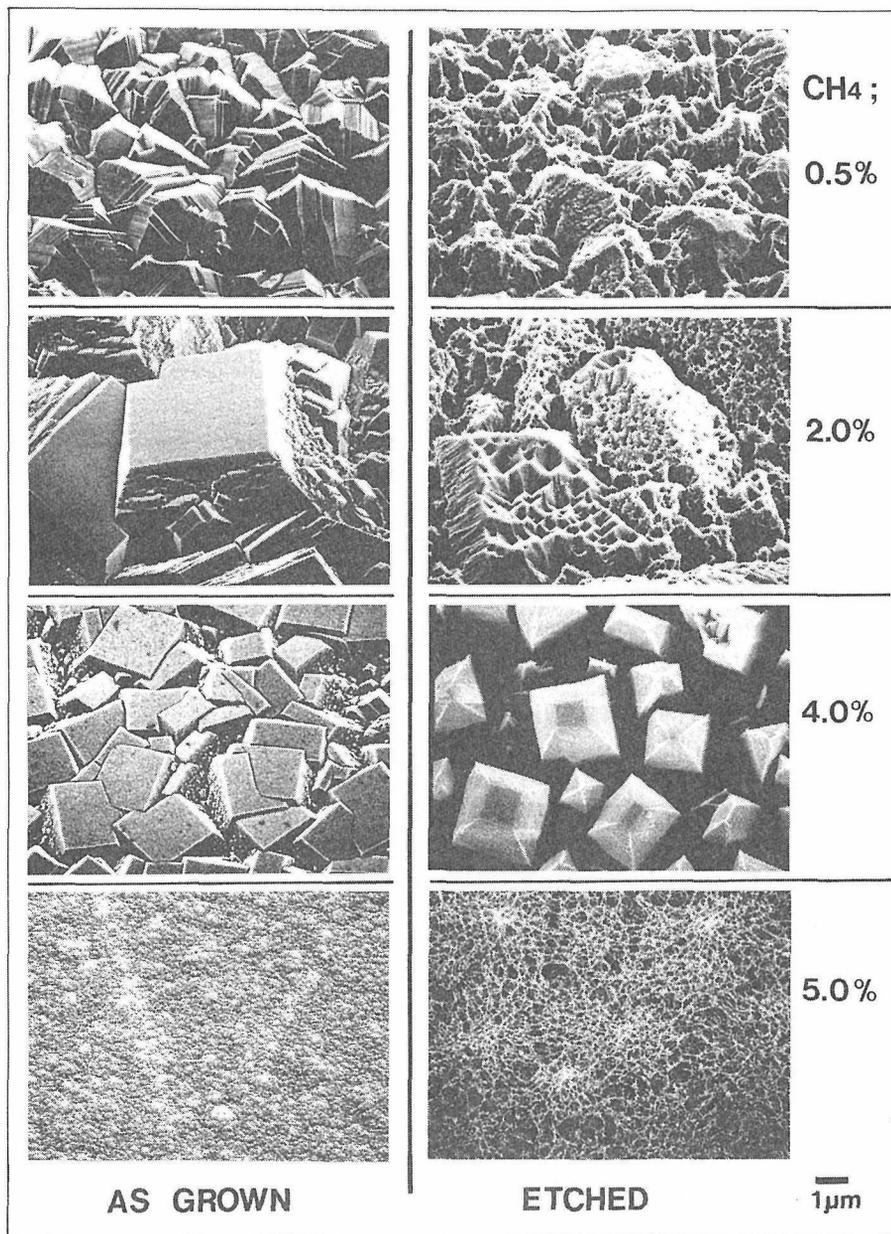


図2.27 表面のSEM像。右側はエッチ後の表面を示す。

ついて簡単な考察を行なった。

2.4.1 実験法

多結晶膜の合成にはマイクロ波プラズマCVD法⁹⁾により、メタン-水素混合ガスを原料とし、以下の条件で行なった。

| | |
|------------|--------------------|
| メタン濃度 | 0.5—5% |
| 圧力 | 40Torr (5.2KPa) |
| ガス流量 (STP) | 100ml/min |

| | |
|------|------------------------------|
| 基板 | 単結晶シリコン (111), (100) 面 |
| 基板温度 | 840—860°C (マイクロ波入力 約400W) |

なお、基板としては核発生密度を高めるためダイヤモンド粉末で表面処理をしたものを使用した。

プラズマエッチング処理は、合成と同じ装置を用い、空気または酸素を流しながら以下の条件で行なった。

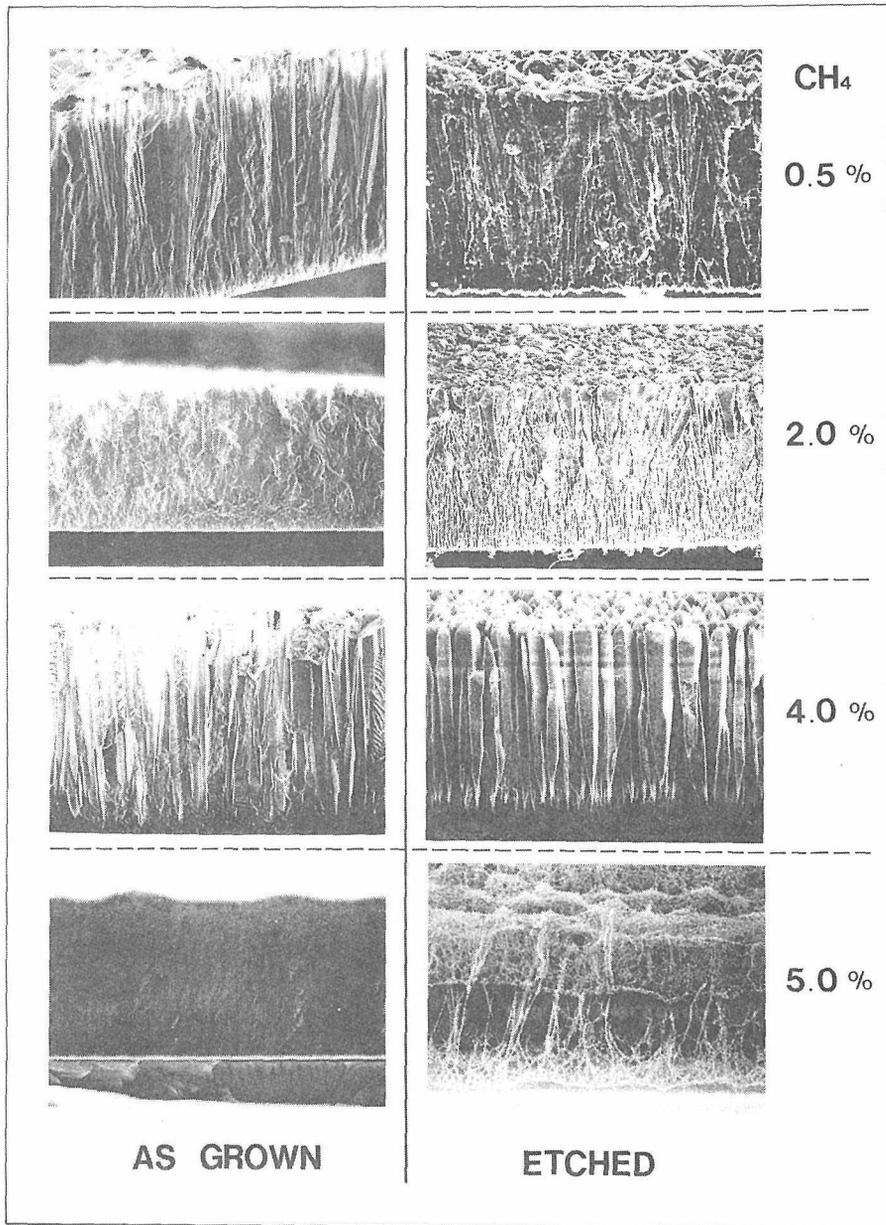


図2.28 断面のSEM像。右側はエッチ後の断面を示す。

圧 力 10—20Torr
(1.3—2.6KPa)
マイクロ波入力 100—200W
処理時間 10—30分
基板温度 (600°C以下)

比重測定は浮沈法(2.3.1・項参照)によって行なった。ラマンスペクトルの測定には、アルゴンイオン・レーザーの514.5nm線を励起光源として用いた。また、X線回析は、通常の粉末X線回析

装置によって測定した。弾性率は、表面弾性波(SAW)の伝播速度と比重とから算出した。SAWの速度は日立の超音波顕微鏡によって測定した。表面形態、組織は走査型顕微鏡(SEM)によって観察した。

2.4.2 膜の組織と構造

異なったメタン濃度で合成した厚さ30—40ミクロンの多結晶膜のSEM像を図2.27に示した。図の左側には成長したままの表面を、右側にはエッチ

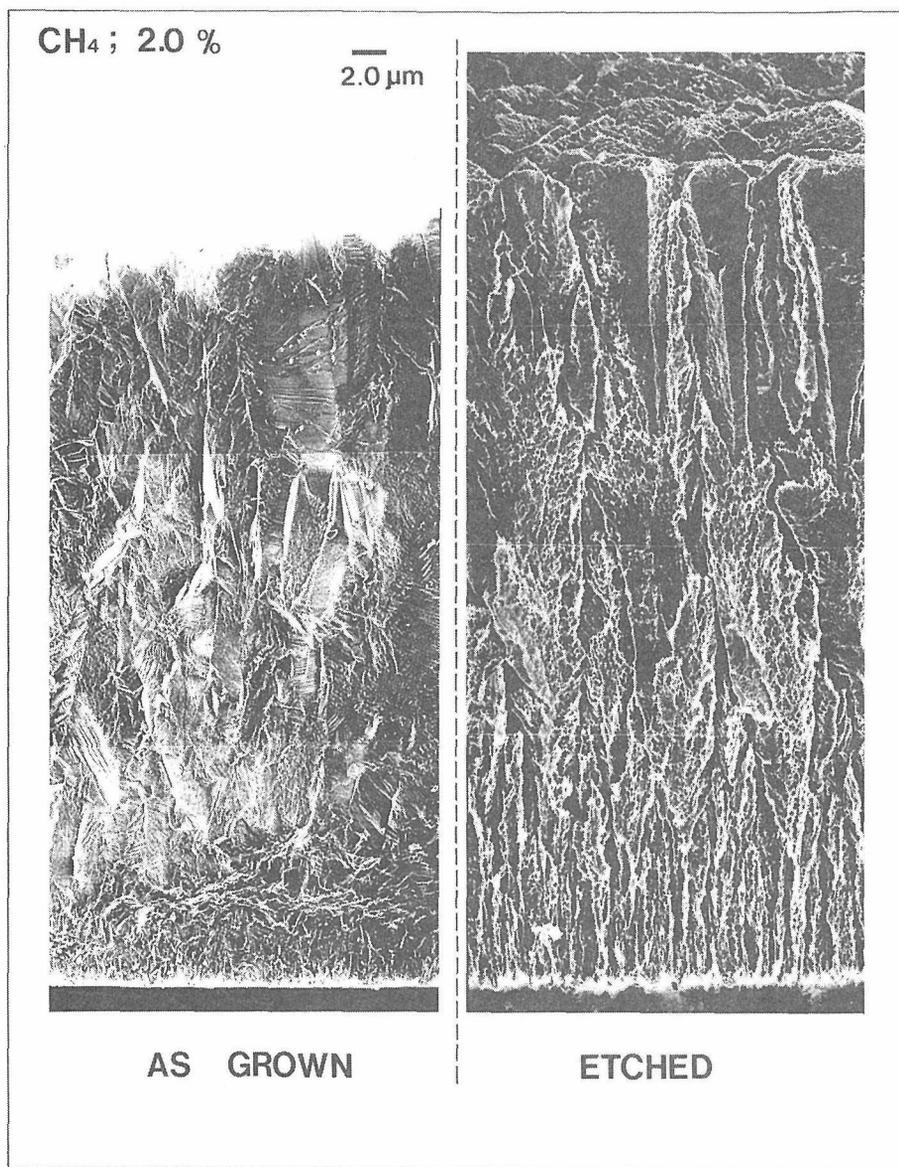


図2.29 2%膜の断面のSEM像。右側はエッチ後の断面を示す。

ング後の表面を示した。まず、成長したままの表面について見ると、0.5—5%と濃度が変化することによってその形態は明瞭に変化する。この変化は5%未満では主として(111)(100)の二つの面の現われ方に依存している。0.5%では、(111)面の現われる頻度の方が高く、(111)面上には双晶の境界線が多数観察される。2%では四角形の(100)面が支配的であり明瞭な(111)面は殆ど見出されない。4%ではさらにこの傾向が強まるが、この場合には(100)面が基板表面に対してほぼ平行に配向している点が特徴的である。メタン濃度5%

では結晶に特有の形態が失われ、微細な粒子からなる平滑な表面となっている。

これらの試料の断面のSEM像を図2.28の左側に示した。下方が基板側であり、大きさを示すスケールが記入されていないが、膜の厚さは前述のように30—40マイクロンである。メタン濃度5%未満ではその組織は縦方向に発達したcolumnarな特徴をもっており、4%の場合に最も典型的に現われている。5%では表面に対応して、断面でも結晶に特有の形状は失われていることがわかる。

これら多結晶膜の組織あるいは形態の特徴は、

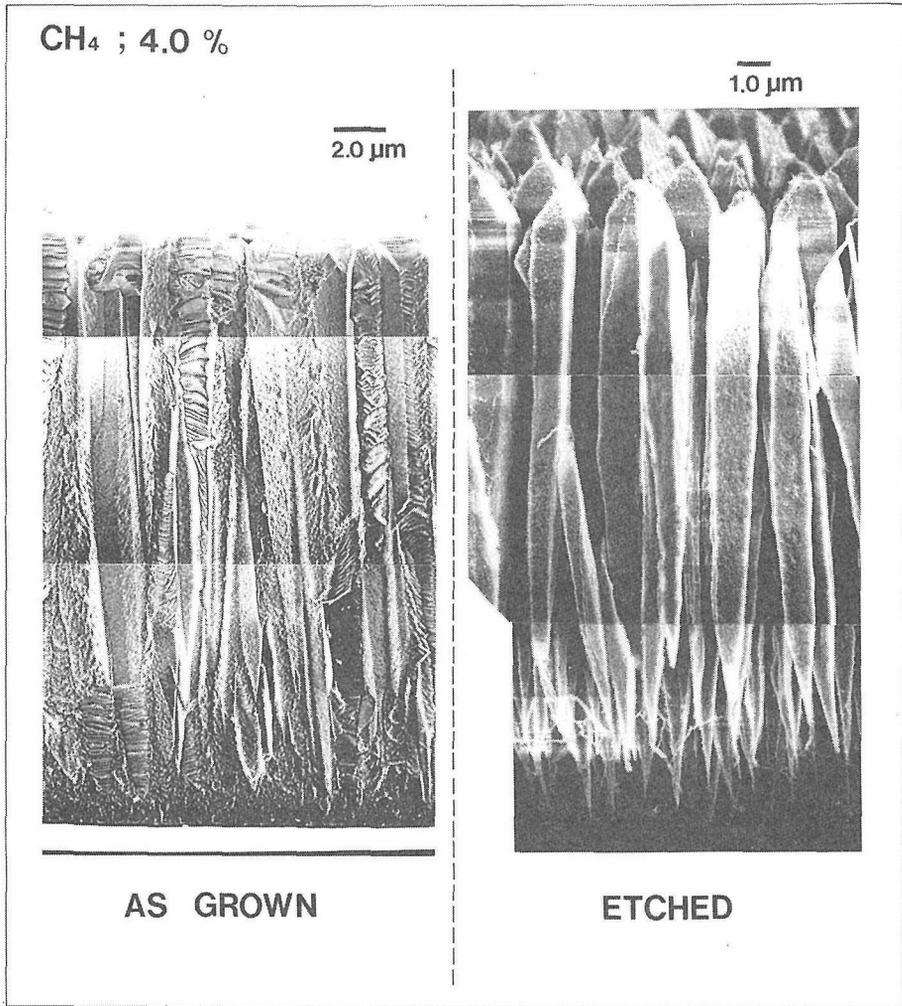


図2.30 4%膜の断面のSEM像。右側はエッチ後の断面を示す。

エッチングによってより明確なものになる。図2.27の右側にプラズマエッチング後の表面を示した。0.5%の場合にはエッチピットは結晶粒界に集中し、また双晶の境界にも見られる。2%の場合の特徴は、境界のみでなく平滑な(100)面にもピットが生じることであり、結晶粒内にもなんらかの欠陥があることを示している。4%の場合には粒界領域はほぼ完全に除去されており、2%の場合とは対照的に(100)面に殆どエッチピットが見られず、欠陥が少ないことを示すものと考えられる。5%では、処理後の組織は蜘蛛の巣状で、微細な結晶の集まりであることを示している。

断面の場合には組織は必ずしも一目瞭然ではなく、エッチングによって粒界が明瞭に識別される

ようになる。図2.28の右側に、破断面をプラズマエッチした後のSEM像を、また図2.29には2%の断面の拡大図を示した。これらのSEM像から、膜の成長に伴って組織が粗になっていること、即ち結晶粒が縦方向のみでなく横方向にも成長していることがわかる。基板近くで組織が密であるのは基板上での核発生密度が約 10^9 個/cm²、即ち一次元で見ると1ミクロンにほぼ3個の核が存在するためである。

図2.30には4%の断面の拡大図を示した。エッチング後のSEM像から、この試料が長さ30ミクロン、太さ0.5—3ミクロンの平行に成長した針状晶の集合体であることがわかる。低濃度の試料とのもう一つの顕著な違いは、結晶粒子には殆どエッ

チピットが観察されない点である。これは図2.27の表面でのエッチングの結果と同様である。透過電子顕微鏡の観察から、これらの針状あるいは柱状の結晶は単結晶であり、積層欠陥を殆ど含まないことが示された⁹⁾。ラマン線の線幅も高圧合成ダイヤモンドと同程度に狭く、ダイヤモンドウィスカーとも言えよう。針状晶の間をうめているものは、基本的には以下に示す5%の膜と同じ構造・組織をもったものであると考えられる。

5%の試料の断面のSEM像は図2.28の最下段に示したが、表面と似た蜘蛛の巣状の食像が見られ、やはり微細な結晶子からなっていることがわかる。小数ではあるが1ミクロン以下の細い針状結晶も観察され、4%と同様の構造の特徴がわずかに残っている。4%の試料で、エッチング後、結晶粒子間にわずかではあるが蜘蛛の巣状の残存

物が見られ、このことから4%試料の結晶子間を埋めているものについての上記の結論を得た。

種々の天然、高圧合成ダイヤモンドについて上記の条件でプラズマエッチングの実験を行ない、気相合成ダイヤモンドについて観察されたものと同様なエッチピットが観察されないことが示された。従って、これらのエッチピットは、気相合成ダイヤモンドには通常のダイヤモンドにはない固有の欠陥が存在していることを示している。

0.5%及び5%膜の透過電子顕微鏡写真を図2.31, 2.32に示す。いずれも基板側をサンプリングして撮影したものである。暗視野像の観察には(111)回折線を利用した。0.5%膜の場合には外形の明確な0.2—0.3ミクロンの結晶子からなっていることがわかる。これは基板側のためで、表面では結晶子の大きさは2—3ミクロンとずっと大き

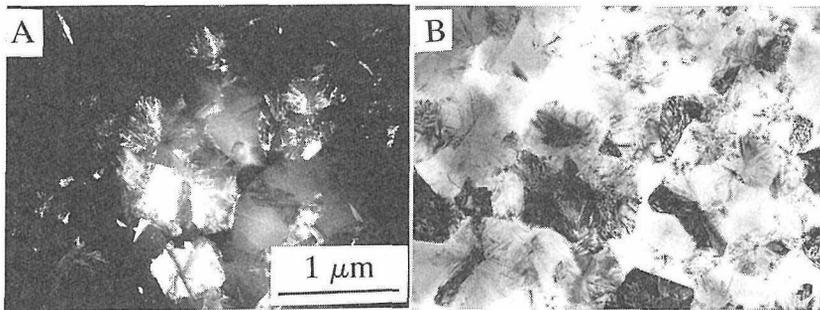


図2.31 0.5%膜の透過電子顕微鏡写真。A.暗視野像, B.明視野像。

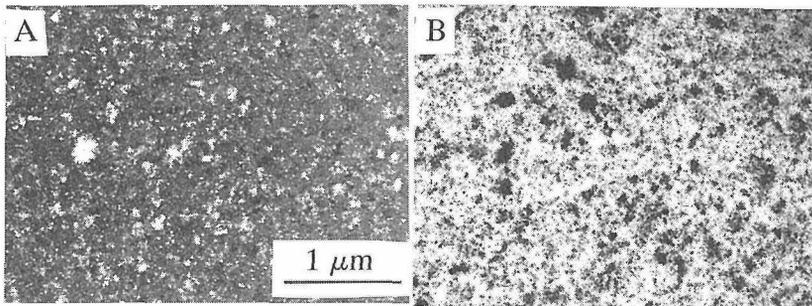


図2.32 5%膜の透過電子顕微鏡写真。A.暗視野像, B.明視野像。

い。これに対し、5%の膜では結晶子をはるかに小さく、部分的には1000オングロームのものも見られるが、大部分は500オングローム以下である。これらの結果は、走査型電顕での観察と一致している。

多結晶膜のX線回析像を図2.33に示す。結晶としての外形をもたないメタン濃度5%の膜を含め、いずれの膜についても明瞭なダイヤモンドのX線回析像が観測される。特に配向成長のない場合には(111)回析線の強度が最も高いが、0.5%、5%膜では(220)回析線が強く(110)配向があること、4%膜では(400)回析線が最も強く(100)配向があることを示している。このことから、4%膜の表面の四角形が実際に(100)面であることが結論される。

試料のラマンスペクトルを図2.34に示す。測定の目的はX線回析では検出の困難な二重結合あるいは非晶質に近い黒鉛(以下「無定形炭素」と呼ぶ)の存在を知るためである。図でダイヤモンドのラマン線は $1,333\text{cm}^{-1}$ に鋭いピークとして現われている。0.5%、2%では、約 $1,500\text{cm}^{-1}$ にピークをもつ線幅の広いラマン散乱光が観測され、これ

は二重結合の存在を示している。4%、5%ではこれに加え $1,360$ と $1,600\text{cm}^{-1}$ にもラマン光があり、これは無定形炭素の存在を意味している¹⁰⁾。

図2.35には、比重を示した。0.5%膜の比重は天然のダイヤモンドの比重 3.515g/cm^3 と0.3%以内で一致し、メタン濃度の増加と共に減少し、5%膜の比重は 3.30g/cm^3 で天然ダイヤモンドの約94%となる。5%膜では、ラマンスペクトルで無定形炭素が検出されていることから、この比重の減少を黒鉛成分によるものと仮定し、5%膜に含まれるダイヤモンドの重量比の推定を試みた。黒鉛の比重として、理論値である 2.25g/cm^3 を用いると膜中に含まれるダイヤモンドの重量百分率は88%となる。実際の黒鉛で測定される比重は通常この理論値よりも低く、特に無定形炭素についての測定値は $1.6\text{--}1.8\text{g/cm}^3$ である。1.8を仮定するとダイヤモンドの含有率は93%と算定される。これらの考察から、5%膜に含まれるダイヤモンドは少なくとも88%を下らないものと推定される。

2.4.3 弾性率

機械的性質の一つとして、弾性率の測定を行なった¹⁰⁾。ここでは、超音波顕微鏡によって表面弾

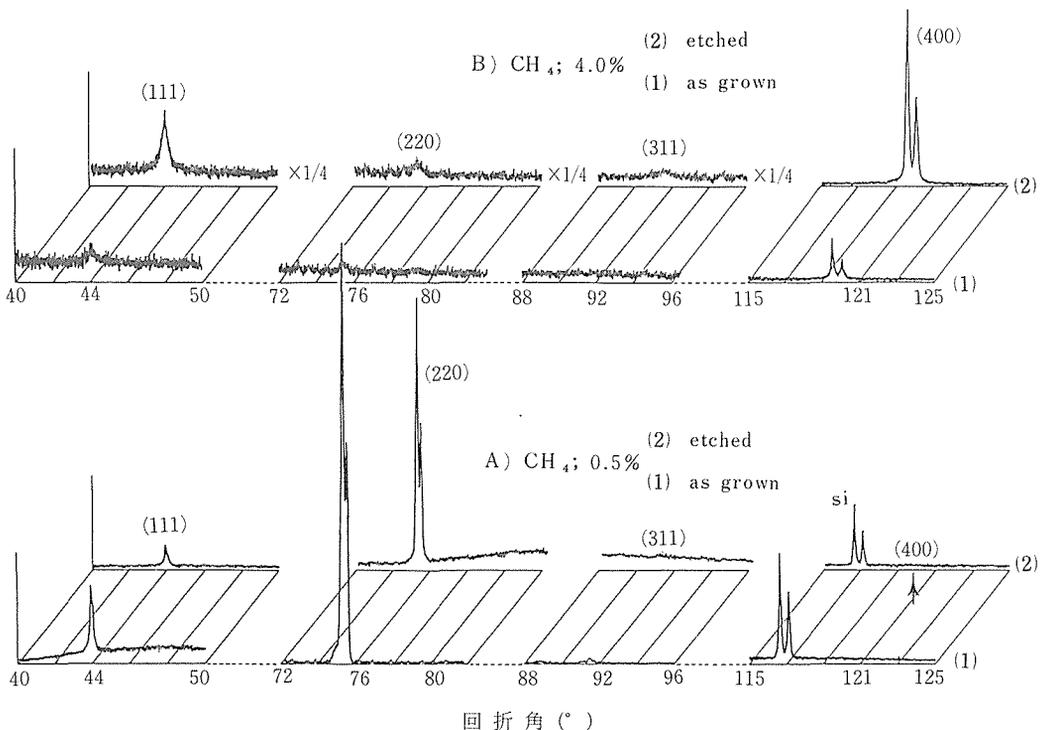


図2.33 0.5%、5%膜のX線回析像

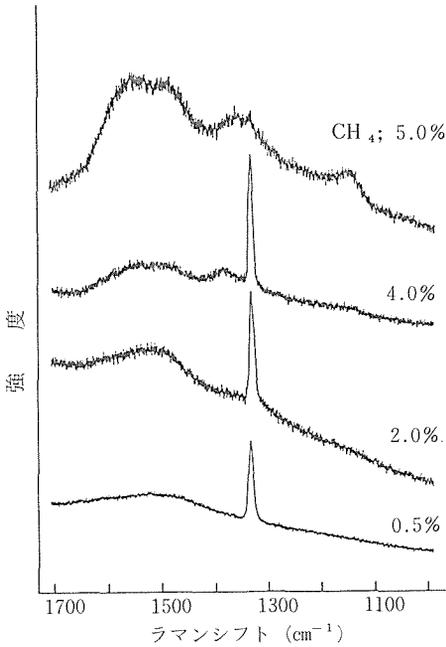


図2.34 各試料のラマンスペクトル

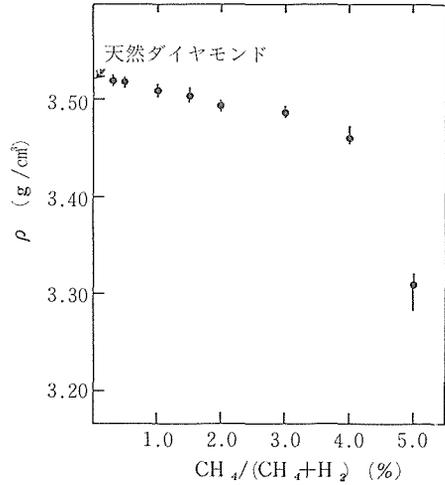


図2.35 各試料の比重

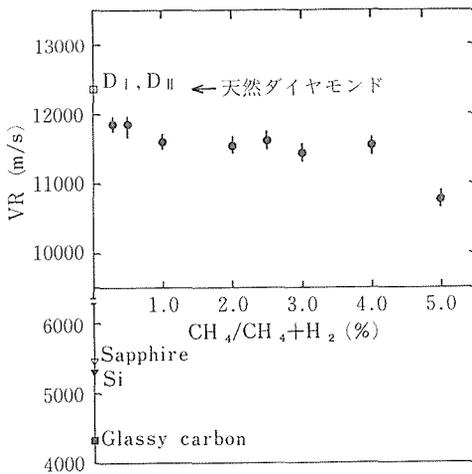


図2.36 各試料の表面弾性波の伝播速度

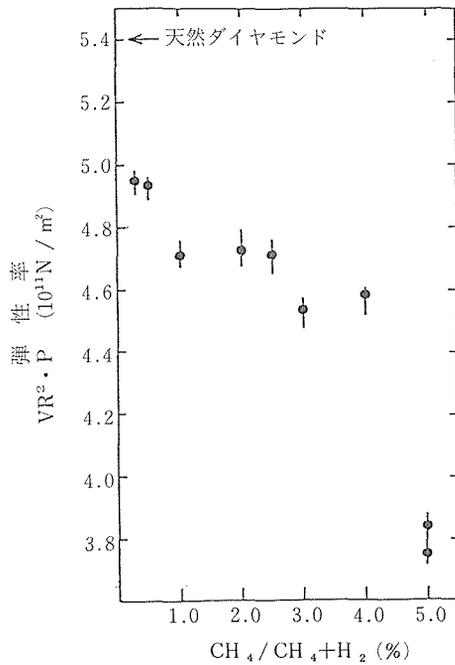


図2.37 各試料の弾性率

性液 (SAW) の伝播速度 (V_R) を測定し、比重の測定値を用いて次の関係式から計算によって求めた。

$$V_R = (E/\rho)^{1/2}$$

ここで ρ は前節に示した比重を、 E は SAW の伝播に対応した弾性率を表す。

図2.36に伝播速度の測定結果を示す。比較のために天然ダイヤモンドの Ia 及び IIa 型の測定結果を示した。この二種のダイヤモンドの伝播速度はほぼ同じであり、気相合成膜では0.5%膜の場合に最も高い値を示し、天然の値の約96%に相当し、メタン濃度の増加と共に減少する傾向が見られた。図2.37には弾性率の計算値を示す。0.5%膜の弾性率は天然ダイヤモンドの約90%で、濃度が高くな

るにつれ次第に減少し、4%から5%にかけては大きな変化が認められ、5%では天然の値の約70%、0.5%の値の78%となっている。

2.4.4 考察 ラマンスペクトルから、メタン濃度0.5%で合成した膜には2重結合が含まれることがわかるが、黒鉛構造は検出されない。これに対し、2%と4%で合成した膜には2重結合、黒鉛構造が共に含まれている。5%では黒鉛構造はさらに増え、またダイヤモンドの成長は持続せず、500オングストローム以下の微細な結晶となっている。

このようなメタン濃度による組織及び構造的変化は現象論的には、ダイヤモンドの(111)面及び(100)面の成長のメタン濃度依存性が異なっていることに起因する。即ち、(111)面は比較的低濃度で正常な成長を示すが、高濃度になるにつれ黒鉛生成の比率が高くなりダイヤモンドの成長が阻害され、やがて成長が停止する。一方(100)面は3-4%の比較的高濃度に成長の最適条件があり、これより高濃度では黒鉛が生成し成長が停止する。2-4%の条件は、(111)面の成長は阻害されるが、(100)面の成長には適した領域で、5%以上ではいずれの面の成長も順調には進まない領域であるため、ダイヤモンドの結晶子は微細なものとなる。このような結晶面による差異は、吸着水素の熱的な安定性が面によって異なっているためであると考えられる。

5%膜の場合には、無定形炭素のラマン光が支

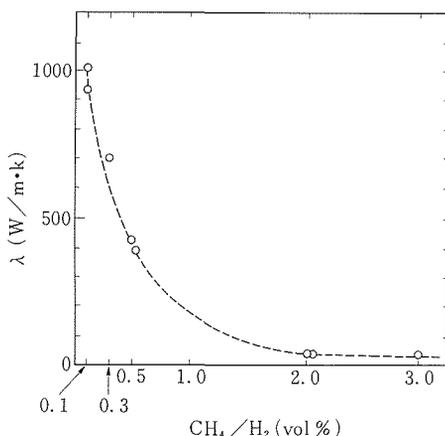


図2.38 熱伝導率の変化¹²⁾

配的でダイヤモンドのラマン線は微弱にしか現われないが、比重測定の結果からはダイヤモンドの含有量はほぼ90%に達していることが示された。このような矛盾は、ダイヤモンドと黒鉛の光学的な性質が極端に異なること起因している。すなわち、可視光に対してダイヤモンドは透明体で、黒鉛は強い吸収体であること、またラマン散乱については(アルゴンイオンレーザを励起源としたとき)ダイヤモンドの散乱能は正常であるが、黒鉛の散乱能は共鳴効果で著しく高められていることによる。

本研究では弾性率の合成条件による変化をしらべたが、熱伝導度についての結果と比較することは、この二つの性質の構造敏感性の比較として興味もたれる。図2.38、小野ら¹¹⁾による異ったメタン濃度で合成された多結晶膜の熱伝導度(測定温度100°C)の測定結果が示されている。まず多結晶膜であるにもかかわらず、天然のIa型の単結晶に劣らない1,000W/K・mという高い値が得られていることは、応用上も、また結晶粒子間の結合がかなり強固なものであることをうかがわせるという意味においても興味深い。この場合にも低い濃度で最も高い値が得られ、濃度の増加に伴って減少しているが、その減少の程度は弾性率の場合に比べ急激である。小野らはこのような変化とラマンスペクトルの変化とが対応していることを指摘している。我々の実験とは基板温度が異なるため直接的な比較はできないが、濃度の相対的变化によってどのように変化するかを比較してみる。弾性率の場合には濃度が0.5%から5%と10倍になったとき、約78%まで低下するが、熱伝導率の場合には、濃度が0.1%から1%と10倍になったとき、ほぼ一桁低下する。このような比較とラマンスペクトルの変化を考慮して、二つの量の相対的变化をメタン濃度の変化の関数として表わしたのが図2.39である。推定のあいまいさからくる誤差を表示してあるが、これを考慮しても、熱伝導率の方がはるかに構造敏感性が高いことがあきらかである。弾性率のみでなく、硬さ、耐摩耗性などの機械的性質は欠陥にたいして比較的鈍感であることが予想される。これは一つの例であるが、さらに光学的性質、電気的性質などは、はるかに構造敏感性が高く、より高度な欠陥及び不純物の制御が要求されることは容易に予測される。

SP²から成る種々の構造

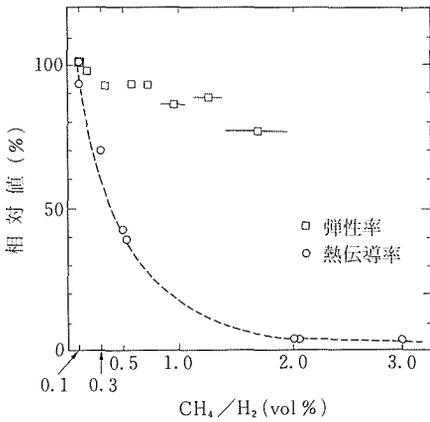


図2.39 弾性率と熱伝導率の相対変化の比較

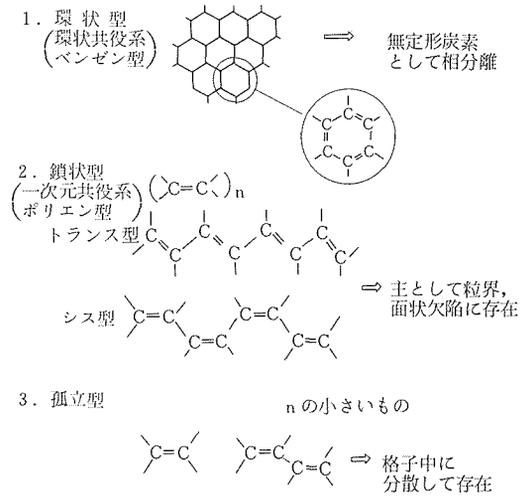


図2.40 気相合成ダイヤモンドに含まれる欠陥の推定構造

本研究の一つの重要な成果は、プラズマエッチングの実験から得られたものである。すなわち、気相合成ダイヤモンドには通常の天然あるいは高圧合成ダイヤモンド単結晶では観測されない固有の欠陥があるという知見である。また、4%で得られる針状結晶についての観察結果は、条件を選ぶことによってこのような欠陥を殆ど含まない結晶を合成できることも示している。

これまでの研究から、気相合成ダイヤモンドに特有な欠陥に関連する知見として、1) 透過電子顕微鏡によって観察される積層欠陥、2) 直接的な証拠ではないがラマンスペクトルで見いだされる2重結合による信号、あるいはダイヤモンドのラマン線のシフト、線幅が広いこと、が極めて高い頻度で見出されるものである。これらの事実に加え、上述のように針状結晶ではエッチピット、積層欠陥が認められないこと、ダイヤモンドのラマン線が狭くシフトがないこと、2重結合のラマン散乱光が微弱であることが本研究で明らかとなった。

以上の事実を総合すると、気相合成ダイヤモンドに特徴的な欠陥は2重結合に関連したものが主要なものと推定され、積層欠陥はその代表的なものと推論される。2重結合の存在は類似の結晶構造をもつシリコンやゲルマニウムについては知られていない化学結合であり、またダイヤモンドについても従来議論がないようであり、この点についての考察を以下に簡単に述べる。

炭素の化学結合については、一つの近似として sp^3 , sp^2 , sp の3種の混成軌道が知られている。この取り扱いによれば、ダイヤモンドは sp^3 から構成され、黒鉛は sp^2 から成っている。これまでの研究から、気相合成ダイヤモンドについては存在比はともかく、 sp^3 のみでなく、 sp^2 が共存しているものと考えられる。ここでは簡単のため sp 混成を除き、 sp^2 の混成軌道をもつ炭素原子の比率 R を

$R = N(sp^2) / [N(sp^3) + N(sp^2)]$ とする。 $N(sp^3)$, $N(sp^2)$ はそれぞれの混成軌道をもつ炭素の数を表わす。理想的なダイヤモンドでは $R = 0$ で、黒鉛では $R = 1$ である。これまでの実験結果から、気相合成ダイヤモンドでは R はある値をもち、その大きさは合成条件に依存する。

R がある臨界値をこえる、すなわち2重結合の生成する確率が臨界値をこえると黒鉛（無定形炭素）の相分離が起きる。この臨界値 R_c は $10^{-4} < R_c < 10^{-3}$ と推定される。臨界値以下では、 sp^2 炭素は黒鉛構造をとらず、主として粒界に存在するであろう。さらに低濃度の sp^2 炭素は欠陥として結晶粒内に存在し、結晶内に見出される積層欠陥がその代表的なものであろう。さらに低濃度の sp^2 炭素は少数からなる集合体あるいは孤立した2重結合として結晶内に存在していることが予想される。

図2.41に示したように、無定形炭素は基本構造

として sp^2 から成る環状の共役系すなわちベンゼン環をもっており、そのラマン線は約 $1,600$ と $1,360\text{cm}^{-1}$ に同時に現われる¹⁰⁾。単結晶についても観測される $1,450-1,550\text{cm}^{-1}$ にあらわれるラマン光は同じように sp^2 炭素からなるが、一次元の共役2重結合から成るポリエチン型の構造をもっているものと推定される。この構造は可視域に吸収をもち、このためラマン光は共鳴効果によって著しく強められているため検出感度が高められていると考えるべきであろう。 sp^2 炭素の生成率がきわめて低い場合には、共役系は発達せず、小数の集合体あるいは孤立した2重結合が支配的となり、これらは、紫外域に吸収をもつため可視光を励起源とした場合にはラマン分光による検出は困難であろう。むしろ、光吸収として観測され可能性がある。

弾性率と熱伝導率の例からもわかるように、性質によって構造敏感性は大きく異なる。応用を考えた場合、弾性率では黒鉛成分の存在は必ずしも大きな問題とはならないが、熱伝導では致命的である。電気的性質、発光特性などは、はるかに構造敏感性が高く、 R 値は極めて低いことが要求される。図15には、应用到される性質と R の値の関連を極めて模式的に示した。ここではふれなかったが、多結晶膜には粒界や歪みがあるため、 R 値には下限が存在し、高度な電子材料、短波長の発光材料などとして応用できるほど欠陥の密度を低くすることは困難であり、単結晶あるいはエピタキシャル膜が必要とされるであろう。

2.4.5 ま と め

気相法によって合成される多結晶膜の組織、構造はガス組成に強く依存する。プラズマによる酸化性エッチングはこれらの特徴を明らかにするうえで有用である。

エッチングの実験から、気相合成ダイヤモンドには通常の天然あるいは高圧合成単結晶にはみられない欠陥が存在すること、また合成条件によってこの欠陥を抑制できることを示した。気相法では2重結合が共存することが特徴であり、存在比が高いときには黒鉛として相分離し、低いときには欠陥として結晶中に存在し、積層欠陥はその代表的なものと推論される。

弾性率は、熱伝導度に比較し構造敏感性が低いことを示した。一般に電気的性質、発光・吸収などの光学的性質はきわめて高い構造敏感性を示す

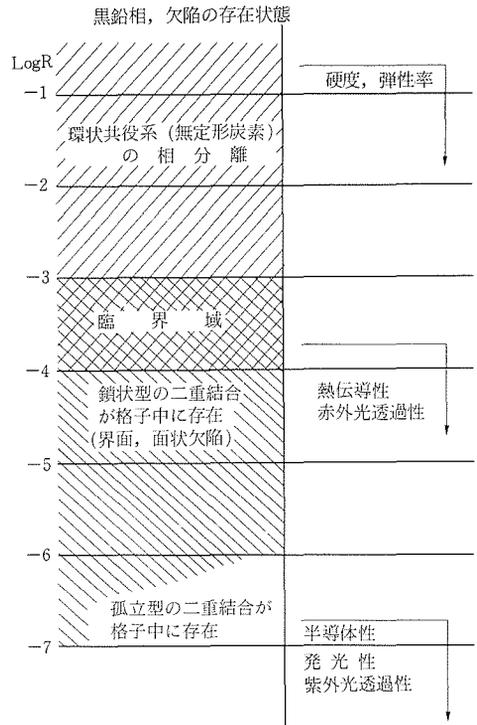


図2.41 sp^2 の比率 R と相分離, 欠陥の存在状態の推定図

ことから、これらの性質を利用するためには欠陥の抑制が不可欠であり、欠陥の抑制に限度のある多結晶では対応が困難で単結晶あるいはエピタキシャル膜が必要とされるであろう。

参 考 文 献

- 1) B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov and B.V. Deryaguin, J. Cryst. Growth, **52**, 219 (1981).
- 2) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, J. Mater. Sci., **17**, 3106(1982).
- 3) Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, Plasma Chem., Pros. Int., Symp., 3rd, Tokyo, 2446(1987).
- 4) H. Tanaka, K. Sato, Y. Saito and H. Miyadera, Plasma Chem., Proc. Int., Symp., 8th, Tokyo, 2463(1987).
- 5) See data cited in, R. DeVries, Annual Rev. Mat. Sci., **17**, 161(1987).
- 6) See data cited in, A. Badzian and R. DeVries, Mat Res. Bull., **23**, 385(1988).
- 7) K. Kobayashi, K. Nishimura, Y. Kawate and T. Horiuchi, Phys. Rev. B, **38**, 4067(1988).
- 8) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka,

ダイヤモンドに関する研究

- J. Cryst. Growth, **62**, 642(1983).
- 9) Y. Sato, C. Hata and M. Kamo, New Diamond Science and Technology, Extended Abst. Int. Conf., 1st, Tokyo, 50(1988).
- 10) F. Tuinstra and J.L. Koenig, J. Chem. Phys., **53**, 1126(1970).
- 11) Y. Sato, C. Hata, I. Ishikawa and M. Kamo, to be published.
- 12) A. Ono, T. Baba, H. Funamoto and A. Nishikawa, Jpn. J. Appl. Phys., **25**, L808(1986).
- 13) M. Nakamizo, R. Kammereck and P.L. Walker, Jr., Carbon, **12**, 259(1974).

3. ダイヤモンド単結晶の育成

3.1 研究の目的

ダイヤモンドは組成、結晶構造からみて単純な物質であり、特異な物理的、化学的特性をもつため、物理、化学の基礎研究にしばしば採用される。また、地球深部から運ばれてきた鉱物でもあるため地球内部を理解しようとする地球科学においても重要な物質である。これらの基礎研究において、より精密なデータを得るためには、単結晶であることが有利である。さらに形、大きさ、不純物、欠陥など目的に応じて制御されたものが望ましい。応用面においては、高硬度を利用した超精密加工工具、高伝熱特性を利用した放熱基板などではダイヤモンド単結晶に優るものはない。このように基礎、応用面において重要な物質であるダイヤモンド単結晶の育成技術、キャラクタリゼーションの研究の意義は大きい。

ダイヤモンドの高圧合成の成功は古く、1955年にGE社によって発表され¹⁾、続いて粉末状結晶の工業生産も開始された。1971年、5 mm (1カラット) の大粒結晶の育成技術発表され^{2,3)}、最近では、長径16mmに達する大きな結晶も育成された⁴⁾。大粒結晶の育成は実験室レベルにとどまらず、工業的規模での単結晶の生産、販売も行なわれるようになった。このように結晶の育成技術も進歩を続けている。

無機材研においては、どのような条件でどのような結晶が成長するかということを総合的に理解するために、単結晶育成及びキャラクタリゼーションの研究を行っている。ダイヤモンドグループ第I期では温度差法による大粒結晶育成に取り組み、温度、温度勾配などを制御することにより3 mm大の結晶の育成に成功した。また育成された結晶のサイズ、モルフォロジー、包有物の分布、表面模様を観察した。第II期では、温度差法による結晶育成を継続し、特に炭素の溶媒として作用する金属に注目して、種々の金属を用いて結晶育成を行った。そして育成した結晶の吸収スペクトルの測定、結晶の形態、内部模様の観察を行い、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いだされたので、その影響を調べた。これらは第I、II期報告書（無機材質研究所研究報告書第20号、39号）に記載されている。

第III期においては、結晶育成技術をさらに発展させるために、より大型の高圧容器を利用した結晶の大粒化、及びダイヤモンドの生成反応に影響を与える圧力媒体の開発を行った。育成した結晶のキャラクタリゼーションの研究としては、結晶成長機構をよりよく理解するために必要なas-grown表面の観察が可能になったので、その詳細な観察を行った。

これらの点について以下に記載する。

3.2 大粒ダイヤモンド結晶の育成

一般に大粒結晶を育成するには大きな成長空間が必要である。3 mmまでのダイヤモンド結晶は、FB25型高圧容器（注：FBは福長らによって開発されたフラットベルト型高圧容器の略称。25はダイ内径25mmを意味する。）を用いて、直径7 mmの金属溶媒の中で育成される。この高圧容器を3倍にスケールアップしたFB75型高圧容器が設計試作されたので、この高圧容器を利用して育成結晶の大粒化を試みた。高圧下での結晶育成には高圧容器の開発が最も重要なポイントであるが、容器の設計については別に報告があるのでここでは触れない^{5,6)}。以下に、大容量化に伴う結晶育成技術の問題点とその克服について述べる。はじめに温度

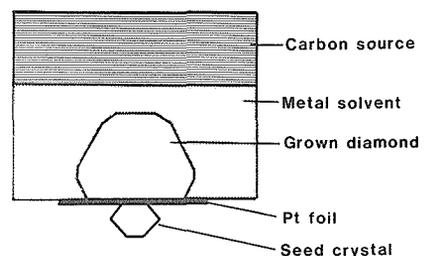


図3.1 温度差法によるダイヤモンド単結晶育成のための試料構成

差法によるダイヤモンド単結晶の育成原理について簡単に触れる。

この方法は、鉄やニッケルなどの金属を溶媒にして、種結晶を温度差を利用して大きく成長させる方法で、図3.1に示す模式図のような試料構成で行う^{2,3)}。金属溶媒の高温側に炭素源としてダイヤモンド粉末や黒鉛を置き、低温側に種結晶を置く。金属は融点以上では炭素の溶媒として働き、溶解度は高温になるほど増大する。高温側に置かれた炭素源は金属溶媒中に溶解し、溶解した炭素原子は低温部の種結晶上に析出する。このような炭素原子の移動により、ダイヤモンドは種結晶上に成長する。この温度差法を利用した方法は、結晶育成の一般的な方法であるが、ダイヤモンドを育成するには、金属の融点以上の温度(>1,400°C)と、ダイヤモンドが熱力学的に安定になる圧力(>5.5GPa)が必要である。なお図3.1の中で白金箔が種結晶と金属溶媒の間に置いてあるが、これは種結晶が金属溶媒に溶解して消失しないようにするためである。この白金は徐々に金属溶媒の中に溶け込み、結晶が成長を開始するときにはなくなっている。

ダイヤモンド育成に実績のあるFB25型高压容器とFB75型の高圧空間部を図3.2に比較する。この図からFB75型は、FB25型を3倍にスケールアップした相似的な構成をとっていることがわかる。しかし、異なる点もいくつかあり、その一つはガスケット部にある。FB25では、紙ガスケット内側のパイロフィライトガスケットは天然石を加工したものがあった。それに対して、FB75では、パイロフィライト粉と蛙目粘土の混合粉末を成形したものが用いられた。この変更によりガスケットのコストは大幅に下がり、ガスケット形状への加工も容易になった。しかし粉末成形体は天然石に比べてせん断強度が小さく圧力発生効率が下がるという心配もあった。

もう一点異なるのはダイの材質で、FB25では炭化タングステン製であったが、FB75では工具鋼に変更された。これもやはり圧力発生効率が低下する要因となる恐れがあった。

このよう特徴をもつFB75を用いての、ダイヤモンド育成技術の開発には次のステップがある。(1)5.5GPa以上の高圧発生、(2)1,400°C以上の高温発生、(3)高温高圧状態の長時間の安定維持、(4)ダイ

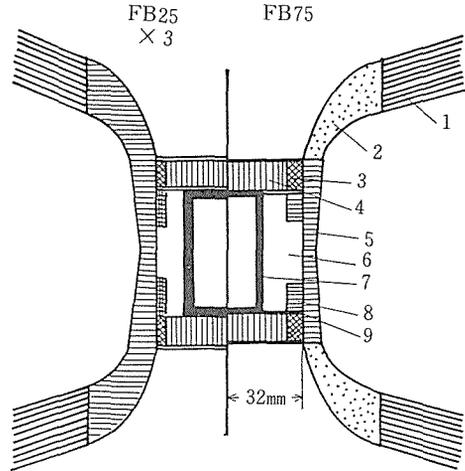


図3.2 FB25とFB75型高压容器の高圧空間部の比較。FB25は3倍に拡大してある。1：紙ガスケット，2：パイロフィライト粉と蛙目粘土の粉末成形ガスケット，3：鋼製通電リング，4：ジルコニア製断熱板，5：パイロフィライト製スリーブ，6：NaCl製圧力媒体，7：黒鉛製ヒーター，NaCl流出防止用鉄製リング，9：銅またはモリブデン製通電板。

ヤモンドの育成、(5)結晶の質の制御。以下各項目について記す。

<高圧発生>

FB25からFB75へのスケールアップに伴う上記の変更にもかかわらず、実際にはFB25と同じ発生効率でダイヤモンド生成可能な圧力が得られ、圧力発生の点では問題は生じなかった。

<高温発生>

工具鋼製高压容器は温度が上がると強度が低下するため、試料部加熱の際、高压容器内壁の温度

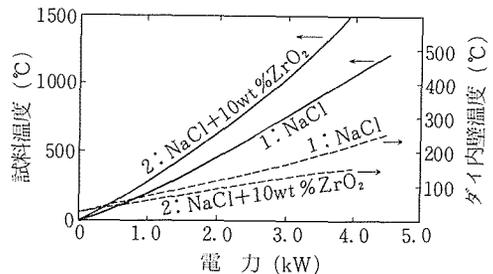


図3.3 温度—加熱電力曲線。実線：試料部温度，破線：ダイ内壁温度。1：ヒーター外側の圧力媒体としてNaClを用いた場合，2：圧力媒体としてNaCl+10wt%ZrO₂混合粉末成形体を使用した場合。

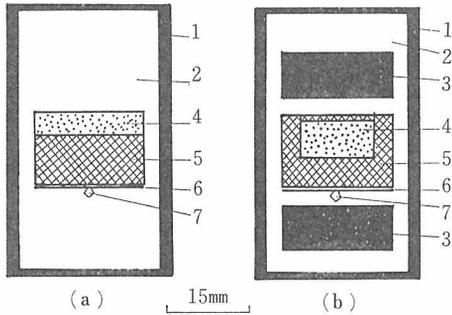


図3.4 FB75によるダイヤモンド育成試料構成。(a)黒鉛ヒーターが大きく変形し、安定した高温が得られなかった。(b)ヒーター内の上半部、下半部に黒鉛円盤を充填したもので、安定した高温が得られた。1：黒鉛ヒーター、2：NaClまたはNaCl+10wt%ZrO₂、3：黒鉛円板、4：炭素源(ダイヤモンド粉末)、5：金属溶媒、6：白金箔、7：種結晶

上昇を抑える必要がある。ヒーターとして外径30mm、厚み1.5mm、長さ50mmの黒鉛円筒を用いたが、ヒーター外側の圧力媒体としてNaClを使用したとき、図3.3に示すよう試料部1,200°Cでダイ内壁は早くも250°Cに達し、ダイの保護のためダイヤモンド生成温度まで加熱することは不可能であった。NaClに安定化ジルコニアを10wt%混合、成形したものを圧力媒体として用いると、温度効率が上がりダイ内壁温度の上昇も抑えられ、試料部1,500°Cでもダイ内壁温度は150°Cであった。このようにしてダイヤモンド生成域まで試料部を加熱することが可能になった。

<高温高压の安定維持>

ダイヤモンド単結晶の育成には、約1,400°Cの温度を長時間安定に維持することが必要である。図3.4(a)の試料構成で、加圧の後、加熱すると、1,200–1,300°Cでヒーター抵抗が急激に上昇し温度制御が不可能になった。これは最初円筒状であったヒーターが加圧により大きく変形したことによるとわかった。

ヒーターはアンビルによって一軸的に加圧されるために、上下に押しつぶされた形になる。そのときの変形具合はヒーター内の試料構成に依存し、特にNaClを充填した箇所ではその小さいせん断強度のため外側へ大きく膨らんだ。そこで図3.4(b)に示すようにヒーター内の上半部下半部に黒鉛円盤を詰めるとヒーターの大きな変形は抑えられ、温度は加熱過程、高温保持過程を通じて安定

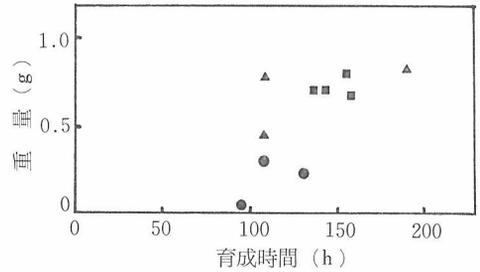


図3.5 成長したダイヤモンドの重量と育成時間。
●：包有物を含まない良質結晶，▲：菊花状平行連晶，■：骸晶



図3.6 育成された結晶

に維持され、200時間の運転も可能になった。

<ダイヤモンドの育成>

ダイヤモンドの成長空間となる金属溶媒は図3.4(b)に示すように直径20mm、高さ5mmとした。炭素源としてダイヤモンド粉末2gを金属溶媒の穴に詰めた。育成時間に対する成長した結晶の重量を図3.5に示す。最大は0.7g(3.5カラット、横径10mm、高さ5mm)であった。保持時間100時間以上では成長した結晶の重量にはほとんど違いはみられない。これは100時間以内に成長空間いっぱい結晶が成長してしまったことを示す。

図の中で▲印は菊花状平行連晶で、径1–2mmの単結晶が同一方位または双晶関係で無数に結合した集合体である。■印は骸晶。内部に金属溶媒を多量に取り込み、各成長面には穴がある。●印は平滑表面で囲まれた多面体で包有物も少なく、比較的良質の結晶である。これらを図3.6に示す。

3.3 水ガラスをバインダーとした粉末成形による圧力媒体の開発

前節に述べたNaClは圧力溶媒として優れた物質であるが、高压容器の種類によっては、NaClは柔らかすぎて不適当な場合がある。ここでは、

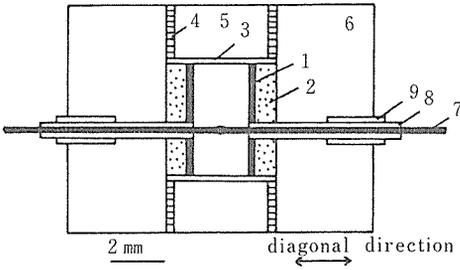


図3.7 DIA-6型キュービックアンビル高压装置の試料構成。1：黒鉛ヒーター，2：粉末成形体または半焼結体のスリーブ，3：Mo板，4：Auリング，5：パイロフィライト円盤，6：パイロフィライト立方体，7：Pt/Pt-10%Rh熱電対，8：アルミナチューブ，9：ステンレスチューブ

を採用してジルコニア粉末の成形体を作製し、それがダイヤモンド合成用の圧力媒体として適しているかどうかのテストを行った。

高压容器としてDIA-6型を用いた¹⁰⁾。これは先端が6 mm角のアンビル6個で立方体の圧力媒体の6つの面を加圧して圧力を発生させる。圧力媒体を含む試料構成を図3.7に示す。図中2の部分に円筒状の粉末成形の圧力媒体を用いた。比較のために半焼結のマグネシアも用いた。この中に黒鉛ヒーターさらにその中にNaCl製カプセルに入れたダイヤモンド合成用試料を入れた。その他構成部分は図のとおりである。

円筒状の粉末成形体は次のようにして作製した。ジルコニア粉末 (1.8g) と水ガラス (0.25g) を水1gを加えて混合した。余分の水を蒸発させたあと、円筒状に加圧成形した。成形体は100°C、2時間乾燥後、さらに700°C、2時間加熱した。水ガラス自身約60%の水分を含んでいるため、乾燥した成形体に含まれる珪酸ナトリウム分の割合は約5 wt%と推測される。この成形体のかさ密度は $3.43 \pm 0.12 \text{ gcm}^{-3}$ で約60%の充填密度になる。

このような試料構成で圧力発生効率、温度発生効率、高温の安定性を調べ、そしてダイヤモンド合成を試みた。

<温度発生効率、高温の安定性>

図3.8に示すように、試料温度は投入電力に対してほぼ比例してなだらかに上昇している。またヒーターの温度上昇に伴う抵抗変化を図3.9に示すが、これからわかるように、黒鉛ヒーターは1,600°Cまで異常な変形や周囲との反応もなく安定している。

図3.8から2種類の圧力媒体での温度発生効率の違いがわかる。ジルコニア-水ガラス製圧力媒体の方がマグネシアよりも発生効率がよく、例えば、1,400°Cに加熱するのにマグネシアの場合の75%の電力で十分である。このことはジルコニアの高い断熱性による。この高い断熱効果はアンビル先端の温度にも反映されている。図3.10に示すように、ジルコニアを用いた場合、マグネシアの場合よりも1,400°Cで20°Cもアンビル温度が低い。アンビル温度を低く抑えることができるということは、アンビルの寿命を延ばすという利点がある。

<圧力発生効率>

図3.11に1,000°Cにおける圧力発生効率を示す。

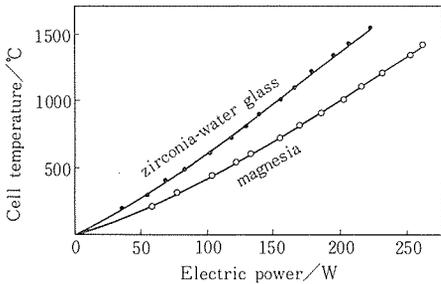


図3.8 投入電力に対する試料温度の発生効率。ジルコニア-水ガラス製スリーブとマグネシア製スリーブとの比較。

キュービック型高压容器用の圧力媒体の開発を行った。

NaClなど柔らかい物質はバインダーなしで容易に成形することができるが、通常粉末を成形するときにはバインダーが必要で、そのバインダーとしてエポキシなど有機物が普通に用いられる^{7,8)}。このような成形体を圧力媒体として利用するとき、その成形の容易さのほかに試料との反応性も考慮しなければならない。

金属溶媒を用いてのダイヤモンド合成の場合には、有機物や水を含有する圧力媒体を用いると、ダイヤモンドの析出が阻害されることがわかっている⁹⁾。熱力学的にダイヤモンドが安定な温度、圧力領域でもダイヤモンドの代わりに準安定な黒鉛が析出する。このためダイヤモンド合成用に、有機物や水を含まない圧力媒体の作製を試みた。バインダーとして水ガラス(珪酸ナトリウム水溶液)

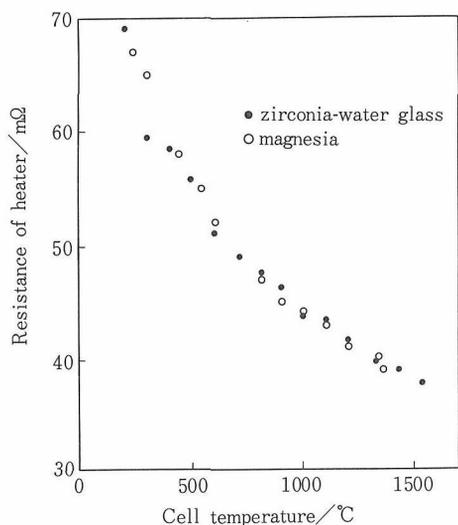


図3.9 黒鉛ヒーターの電気抵抗の温度変化。ジルコニア水ガラス製スリーブとマグネシア製スリーブとの比較。

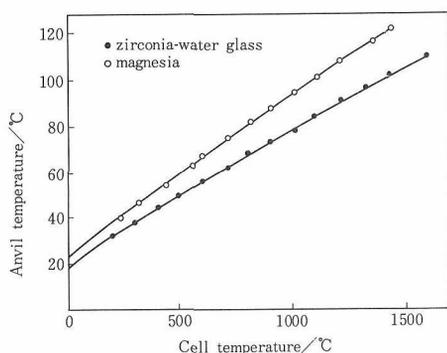


図3.10 試料温度に対するアンビル面の温度。ジルコニア水ガラス製スリーブとマグネシア製スリーブを用いた場合の比較。

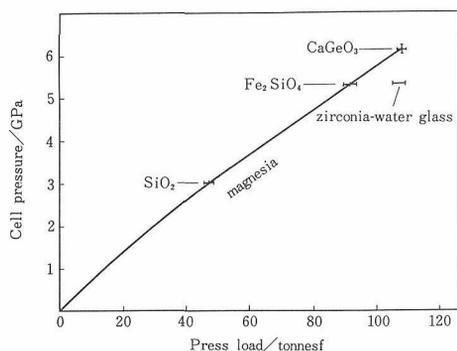


図3.11 ジルコニア水ガラス製スリーブとマグネシア製スリーブを用いた場合の1,000°Cの圧力発生効率の比較。CaGeO₃, Fe₂SiO₄, SiO₂の相転移点から求めた。

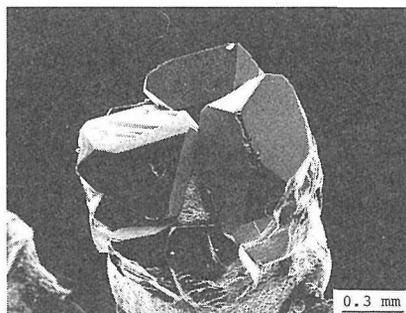


図3.12 ジルコニア水ガラス製スリーブを用いて合成したダイヤモンド結晶(走査型電子顕微鏡)

これは SiO₂(2.9GPa)¹¹⁾, Fe₂SiO₄(5.3GPa)¹²⁾, CaGeO₃(6.1GPa)¹³⁾の相転移点から求めた。この図からわかるようにマグネシア媒体を用いたとき試料圧力は荷重に対してほぼ比例して増加している。ジルコニア水ガラス媒体に変更してもダイヤモンド合成に必要な5 GPaが問題なく発生した。しかし、圧力発生効率率はマグネシアの場合よりも低い。

〈ダイヤモンド合成〉

黒鉛と金属コバルトを積層させてダイヤモンド合成を試みた。温度、圧力、保持時間はそれぞれ1,300°C, 5.5GPa, 10分とした。合成した結晶を図3.12に示す。この写真は、高压容器から回収した後、未反応の黒鉛、及びダイヤモンドを覆っていた金属膜を取り除いた状態である。0.2—0.5mmのサイズで{100}, {111}面の大きく発達していることがわかる。これは典型的な合成ダイヤモンドの形態を示しており、ジルコニア水ガラス成形体の圧力媒体はダイヤモンド合成になんら悪い影響を与えず、十分実用に耐えることがわかった。

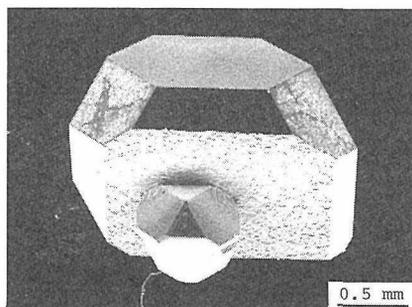


図3.13 温度差法で成長した結晶。下部の小さい結晶は種結晶。

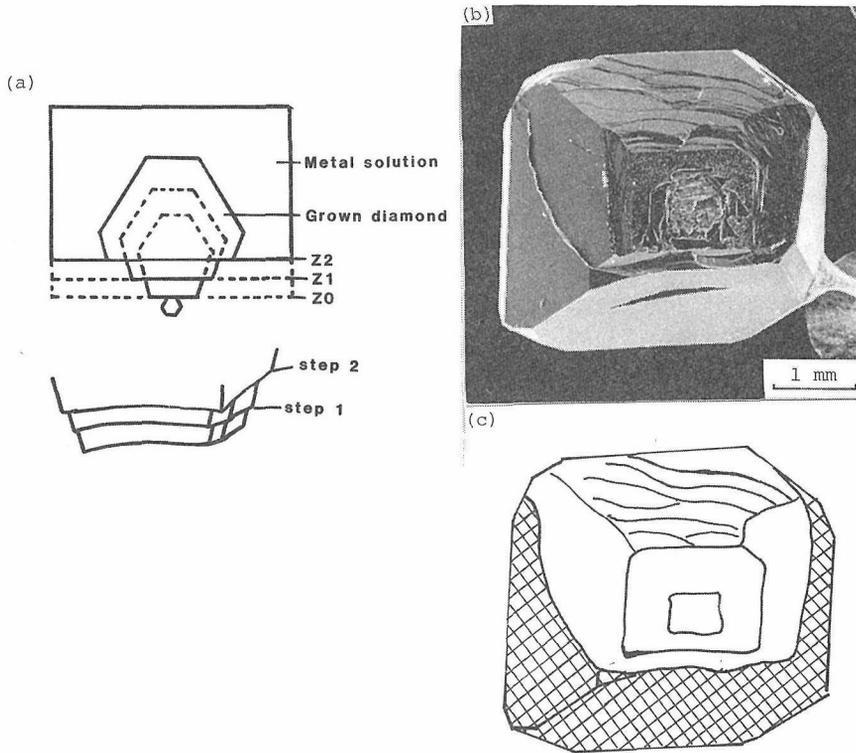


図3.14 (a)結晶が成長中に金属溶媒からとびでる過程を示す模式図。初め金属溶媒の面はZ0の位置にあったが次にZ1, Z2へと断続的移動した。Z1, Z2の位置でstep 1, step 2のようなステップが結晶面に生成する。
(b), (c)金属溶媒からとびでた結晶の一例。斜線部が最後まで金属溶媒に埋まっていた。

3.4 合成ダイヤモンドのas-grown表面の観察

結晶がどの様に成長するかを理解するためには、結晶表面にみられる模様を観察は重要な手段の一つである。特に成長中の模様 (as-grown表面の模様) が重要である。しかし、高圧下で金属溶媒から育成した合成ダイヤモンド表面には普通、樹枝状模様がみられる¹⁴⁾。この樹枝状模様は、結晶が成長を終えて金属溶媒が急冷される時、金属の凝固組織がダイヤモンド表面にプリントされるために形成されるもので、このため成長中の模様はこの樹枝状模様ために隠されてしまう。それで成長中の模様についてはほとんど報告がない。ところが今までに育成した結晶のいくつかにこの樹枝状模様がないうちがあり、as-grown模様を観察することができたので、その模様を以下に記載する。

ここで扱う結晶は上記3.2にて概略が紹介してある温度差法によって育成したもので通常、図3.13

のような形をしている。この結晶は、図3.1のように金属溶媒の中で成長し、回収したときには結晶は金属溶媒の中に埋まっていた結晶底面のみ金属溶媒の外から見える。as-grownの面を観察できる結晶は、図3.14のように成長した結晶である。つまり、成長途中で結晶が金属溶媒からとびでってしまった場合である。金属溶媒が冷却凝固するときに結晶面が金属に接触していなければ、その面には樹枝状模様はプリントされない。結晶が成長中、とくに温度が高い場合には金属溶媒を取り囲んでいる試料カプセルのNaClがメルトする。この場合、やはりメルトしている金属溶媒はメルトしたNaClの中で表面張力により球状に変形する。結晶成長中にこのような変形がおきると結晶が金属溶媒からとびでることがある。その瞬間結晶面は溶媒から離れ成長は停止する。とびだした後その面はダイヤモンドと反応しないNaClと接するため、とびでた時の成長面が保存される。図3.14(a)の模式図のように結晶がZ0からZ1, Z2というふう

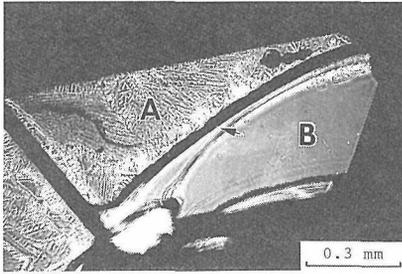


図3.15 一部が金属溶媒からとびでた結晶の $\{111\}$ 面・A：金属溶媒に埋まっていた部分，B：とびでた部分。矢印で示すステップの位置が金属溶媒の界面の位置。

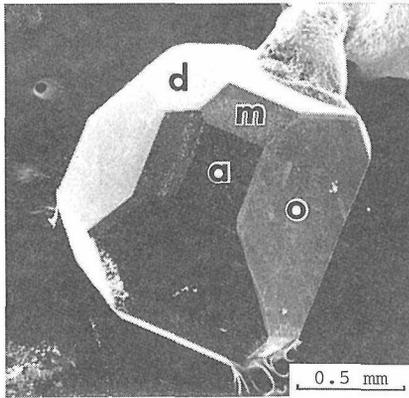


図3.16 4種類の結晶面で囲まれた結晶。金属溶媒：Fe。a： $\{100\}$ ，o： $\{111\}$ ，d： $\{110\}$ ，m： $\{113\}$

に断続的にとびだしたとすると、とびでた時の成長面が保存されるため、違う時刻の成長面を観察することができる。とびでるとき一時停止したZ1, 2の位置に図3.14(a)のようなステップができる。

成長中に金属溶媒から結晶の一部がとびでた結晶の例を図3.14(b)(c)に示す。模式図の斜線部分が最後まで金属溶媒に埋まっていた部分で、他の部分がとびでていた部分である。とびでていた部分に見える多くの横方向の筋は、結晶が成長しながら金属溶媒から断続的にとびでたためにできたステップ(図3.14(a)のstep 1, step 2に相当)である。図3.15は一部がとびでた結晶面の例である。金属溶媒に最後まで埋まっていたところには樹枝状模様が見られるが、とびでたところは位相差顕微鏡でも凹凸がみえないほど平滑である。

温度差法で育成した結晶には図3.16のように4種類の面が観察される。 $\{111\}$ 、 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{113\}$

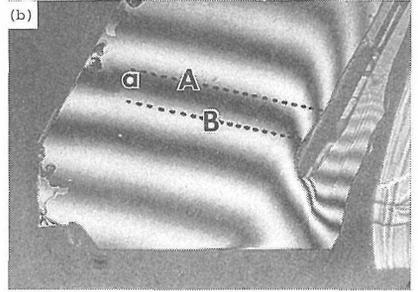
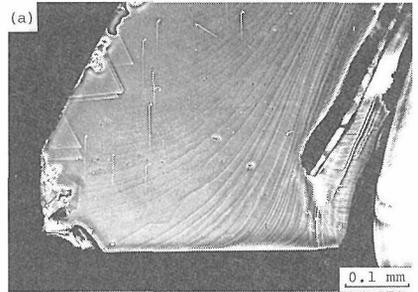


図3.17 as-grownの $\{111\}$ 面全体に広がる成長ステップ。(a)位相差顕微鏡，(b)二光束干渉計。干渉縞aの上端が面の右端でAからBまで曲がっている。この曲がり量とステップの数からステップの高さが計算できる。

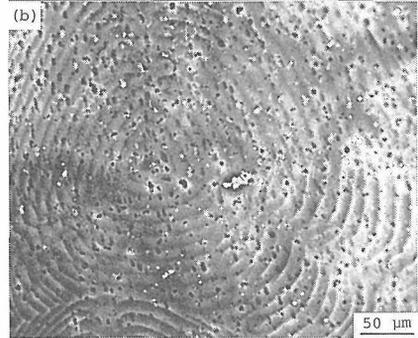
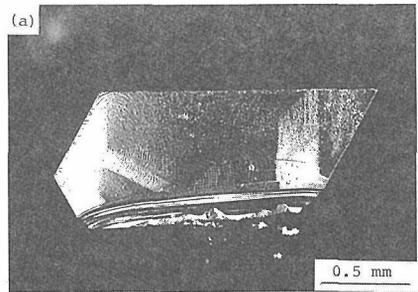


図3.18 as-grownの $\{111\}$ 面上にみられる成長丘。(b)は(a)の拡大図。(a)微分干渉顕微鏡，(b)位相差顕微鏡。

である。この4種類の面のas-grown面を以下に記載する。

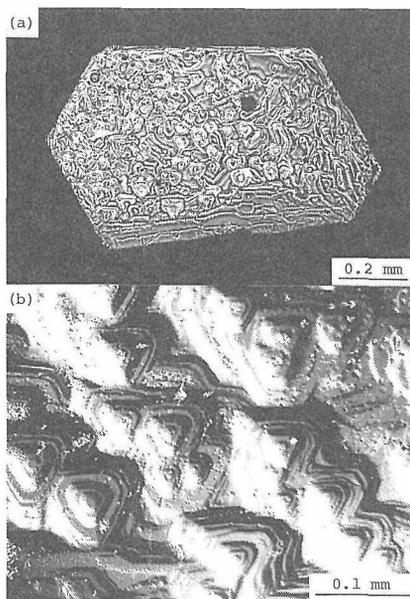


図3.19 as-grownの{111}面上にみられる成長丘。(a)位相差顕微鏡写真, (b)微分干渉顕微鏡。

{111}

大部分の{111}面は位相差顕微鏡でもステップがみえないほど平滑であった(図3.15)。しかし、明瞭な成長模様の観察される結晶もあった。図3.17は面全体にみられる曲線の成長ステップである。ステップ高さは小さく2光束干渉顕微鏡では直接にステップの高さを計ることができない。面全体での干渉縞の曲がり具合から平均値としてステップ高さは約30Åと推定された。図3.18は約100Åの成長ステップである。この面上に3つの成長の起点がありそこから成長層がひろがっている。いわゆるスパイラル成長であろうが、拡大してみても渦巻模様にもみえず、同心円状である。図3.19には数十の成長起点が分布しているのがみられ、そして各点から角の丸くなった三角形の成長層が広がっている。この成長層はかなり厚く成長丘の高さは1μmを越す。

図3.20は成長ステップが実際進行していることを表す写真である。この写真では各ステップは少なくとも3箇所折れ曲がっている。これは結晶が金属溶媒から断続的にとびでたためにできたものである。つまり、結晶のとびでた部分ではステップの進行は止まる。しかし、金属溶媒中にとどまっている部分ではステップの進行は続いている。この差がステップの折れ曲がりとなった。模式図で

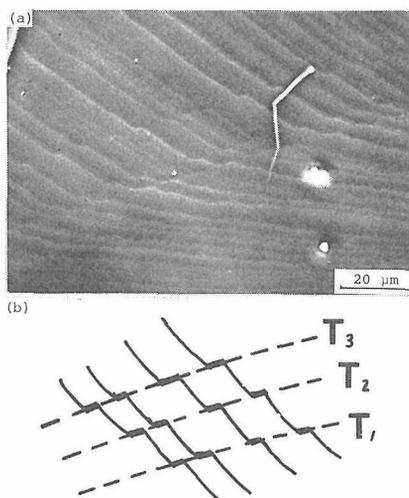


図3.20 as-grownの{111}面上にみられる折れ曲がった成長ステップ。結晶が金属溶媒からとびでるときに金属溶媒の界面がT1, T2, T3の位置で一時的に止まった。(b)は(a)の模式。

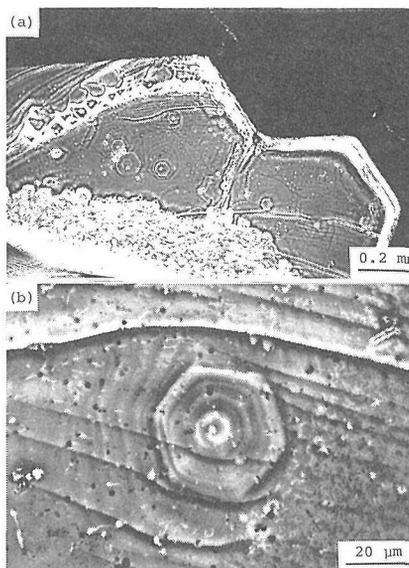


図3.21 as-grownの{111}面上にみられるスパイラル状の溶解パターン(位相差顕微鏡)。

ステップの折れ曲がりをつないだ点線T1—T3は結晶が金属溶媒からとびでるとき一時的に停止したときの金属溶媒の界面である。この写真はステップの時間変化を示し、ステップの進行具合のコマ撮り写真といえることができる。

図3.21にはスパイラル模様はみられるが、これは凹みでスパイラルの溶解模様である。結晶が金属溶媒からとびだしたとき結晶は溶解しつつあ

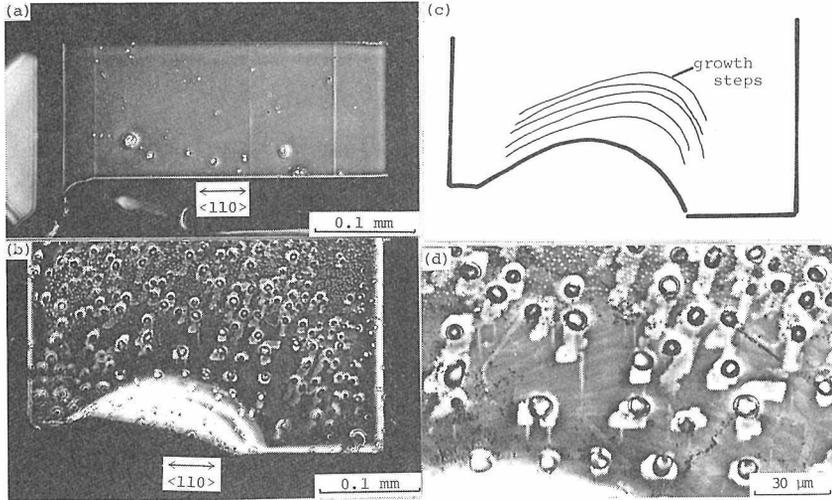


図3.22 as-grownの{100}面の位相差顕微鏡写真。(a)にはステップはみえないが、(b)には薄いステップが認められる。多くの斑点は金属溶媒の微粒が付着していた跡。(d)は(b)の拡大図。

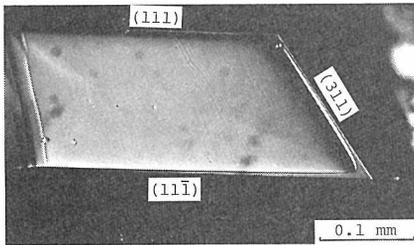


図3.23 as-grownの{110}面。(微分干渉顕微鏡)

たことを示す。

{100}

図3.22に示すように、この面も位相差顕微鏡でもステップが見えないほど平滑である。観察した中で一例であるがぼんやりとステップの認められる面があった(図3.22(b)–(d))。位相差顕微鏡のコントラストは図3.17より淡いのでステップの高さは30Å以下であると推定できる。

{110}

図3.23にas-grown面を示す。中央が凹んで稜が盛り上っていて凹面になっていることがわかる。高低差は1μm以上である。樹枝状模様に覆われた結晶でもこのような凹面は認められ、これほどの大きな高低差は樹枝状模様でも覆い隠せない。

図3.24は稜から大きなスロープ(ステップの高密度の集合体であるマクロステップと考えられる)が面中央に向かって進行していることを示す。図3.24(a)の矢印が大きなスロープで模式図(c)に α 、 β で示してある。また横方向の数本のステップ((c)

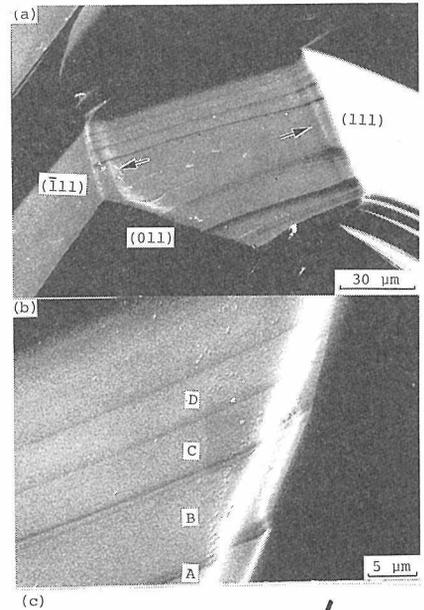
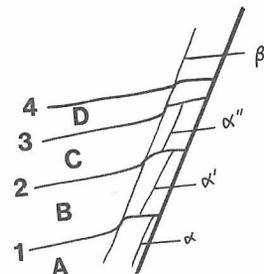


図3.24 as-grownの{110}面(SEM写真)。(b)は(a)の右側の稜付近の拡大図。(c)は(b)の模式図。本文に説明あり。



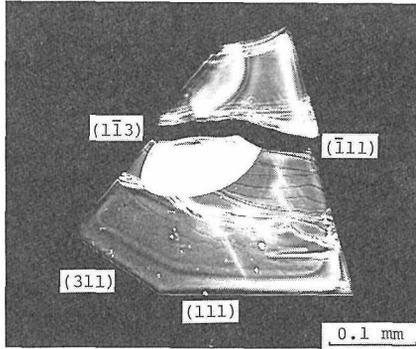


図3.25 as-grownの{113}面(位相差顕微鏡写真)。

の1-4)は金属溶媒の界面が一時停止したことで形成されるものである(図3.20と同じ)。従って、図3.24(b)(c)のA-Dはそれぞれ異なる時刻での表面の形態を表す。Aが最も早い時刻でDが最も遅い。この図からスロープ α が α' 、 α'' というふうに面の中央方向に移動していることがわかる。それに対して、スロープ β は α ほど動いていない。より大きなスロープ程進行速度が小さいといえる。{113}

図3.25にも稜に沿った面の盛り上がりが見られ、そして中央に卵形の凹みもある。この面も{110}と同じように凹面のホッパー的な面であるといえる。なお横方向の多くの筋は、結晶がとびでるとき金属溶媒の界面が一時停止したときに形成されたステップである。

以上まとめてみると、{111}、{100}と{110}、{113}とでは表面形態に大きな違いがあることがわかる。前者2面は平滑であるのに対して後者2面は凹面になっている。前者2面は速い成長ステップの掃引で成長するsmooth面といえる。{111}面では明瞭な成長ステップが観察されたが、ステップの高さは必ずしも一定ではない。ステップの高さは、存在する転位線など結晶内の欠陥や温度など外的な成長条件で異なると思われるが、

まだその対応は明かでない。後者2面は、成長ステップの密度は高く、rough面に近い。

参考文献

- 1) F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong and R.H. Wentorf, Jr., Nature 176 (1955) 51
- 2) R.H. Wentorf, Jr., J. Phys. Chem. 75 (1971) 1833
- 3) H.M. Strong and R.M. Chrenko, J. Phys. Chem. 75 (1971) 1838
- 4) E. Shigley, E. Fritsch, C.M. Stockton, J.I. Koivula, C.W. Fryer, R.E. Kane, D.R. Hargett and C.W. Welch, Gem & Gemology, 23 (1987) 187
- 5) 山岡信夫, 神田久生, 赤石 實, 大沢俊一, 長島隆, 福長 脩, 圧力技術 23 (1985) 2
- 6) O. Fukunaga, S. Yamaoka, T. Endo, M. Akaishi and H. Kanda, in High Pressure Science and Technology, Vol. 1 ed. K.D. Yimmerhaus and M.S. Barber (Plenum Press, New York, 1979) 846
- 7) S. Akimoto, T. Yagi, K. Inoue, in High Pressure Research: Application in Geophysics, eds M.H. Manghani, S. Akimoto (Academic Press: New York 1977) 585
- 8) O. Shimomura, S. Yamaoka, T. Yagi, M. Wakatsuki, K. Tsuji, H. Kawamura, N. Hamaya, O. Fukunaga, K. Aoki and S. Akimoto, in Solid State Physics under Pressure: Recent Advance with Anvil Device, ed. S. Minomura (KTK Tokyo, Reidel Dordrecht 1985) 351
- 9) H. Kanda, N. Setaka, T. Ohsawa and O. Fukunaga, J. Crystal Growth, 60 (1982) 441
- 10) K. Inoue and T. Asada, Jpn. J Appl. Phys, 12 (1973) 1786
- 11) S.R. Bolen and A.L. Boettcher, J. Geophys. Res. 87 (1982) 7073
- 12) T. Yagi, M. Akaogi, B. Okai, K. Kawamura, K. Shino, O. Shimomura, J. Susaki, K. Tabata, and S. Akimoto, J. Geophys. Res. (1987)
- 13) J. Susaki, M. Akaogi, S. Akimoto and O. Shimomura, Geophys. Res. Lett. 12 (1985) 739
- 14) S. Tolansky and I. Sunagawa, Nature 184 (1959) 1526

4. 焼結に関する研究

4.1 研究の目的

アルミナ、ジルコニア、窒化けい素、炭化けい素等の高硬度セラミックスは、構造物材料、耐熱材料、耐摩耗材料、電子材料として、数多くの分野で使用されている。これらの高硬度セラミックス、立方晶窒化ほう素及びダイヤモンドのWoodell相対硬さと格子エネルギーの関係¹⁾を図4.1に示す。この図から明らかなように、ダイヤモンドは、他の高硬度物質に比較し、きわめて硬い物質である。ダイヤモンドが高硬度であることを利用し、高硬度セラミックスの加工は、もっぱらダイヤモンド砥石による研削加工に依っているのが現状である。高硬度セラミックスの加工能率、複雑形状の加工という観点から、切削加工が望ましいことは明らかである。

高硬度セラミックスの切削加工用工具材料としては、韌性のある、高硬度多結晶ダイヤモンドが、唯一の工具材料と考えられる。現在、市販の多結晶ダイヤモンド工具を使用し、高硬度セラミックスの切削加工が盛んに試みられている。市販の多結晶ダイヤモンドは、その機械的性質において、ダイ

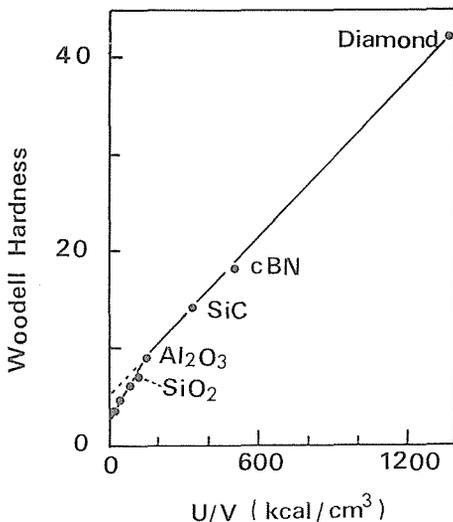


図4.1 格子エネルギーと相対硬さの関係¹⁾

ヤモンド単結晶に近い、優れた性質を有する硬質材料である²⁾。しかし、その比電気抵抗は、 $35\mu\Omega\cdot\text{cm}$ とほとんど焼結助剤のCoに近い²⁾。この理由として、相当量のCoが、多結晶体中に存在し、しかも連続しているためと考えられている。一方、天然の単結晶ダイヤモンドの比電気抵抗は、 $10^8\sim 10^{22}\Omega\cdot\text{cm}$ と非常に大きく、絶縁体である。

このように市販の多結晶ダイヤモンドは、相当量のCoを含有しているため、セラミックスの切削工具材料に用いた場合、多結晶ダイヤモンド工具のチッピングや欠損が激しく、工具材料の改善が必要であるとしている^{3),4)}。多結晶ダイヤモンドの劣化の原因として、次の二つを主要因に挙げている。

- (1) 工具刃先温度上昇によるダイヤモンドの酸化、多結晶体中のCoによる、ダイヤモンドの触媒黒鉛化。
- (2) 多結晶ダイヤモンド中に存在するCoの熱膨脹率がダイヤモンドに比較し、10倍以上大きい。工具刃先温度上昇による、両者の熱膨脹率差に起因する熱応力による焼結体の破損。

市販の多結晶ダイヤモンド中には、焼結助剤であるCoを一般的には約10vol%程度含有している。相当量のCoを含有しているため、熱応力やダイヤモンドの黒鉛化により、高硬度セラミックスの切削加工時に、多結晶ダイヤモンドの劣化が起きやすい。

多結晶ダイヤモンドの耐熱性を向上させる目的で、多結晶体中から酸処理によりCo等の焼結助剤除去し、耐熱性を向上させた多結晶ダイヤモンド工具を試作し、高硬度セラミックスの切削加工結果についての報告がある⁵⁾。

この耐熱性多結晶ダイヤモンド工具は、一般の多結晶ダイヤモンド工具に比較し、強度が20~30%程度低下する。しかし、耐熱性ダイヤモンド工具を使用しシリコンナイドセラミックスの切削加工を高能率で行うことができたと報告している⁵⁾。しかしながら、既存の多結晶ダイヤモンドの耐熱性は、いまだ十分とはいえないのが現状である。

多結晶ダイヤモンドの耐熱性を向上させるためには、ダイヤモンド粉末のみを出発物質にし、高硬度、高熱伝導性焼結体が合成できれば、最も望ましい多結晶ダイヤモンドである。無添加ダイヤモンドの焼結に関する報告がいくつかある。しかし、得られた多結晶ダイヤモンドの性質に関する記載がないか^{6),7)}、多結晶体の機械的強度が、市販の多結晶ダイヤモンドに比較して劣る⁸⁾。無添加ダイヤモンドの焼結を我々も試みたが、現在迄の所高硬度ダイヤモンド焼結体は、得られていない。多結晶ダイヤモンドの耐熱性を向上させるためには、次善の策として、焼結助剤量の少ない低金属含有焼結体が、可能性のある材料と考えられる。多結晶ダイヤモンドの耐熱性を向上させる目的で、Co等の焼結助剤の量をどこまで低減できるか研究した。また、耐熱性に及ぼす、焼結助剤の種類についても検討した。これらの結果を以下に記述する。

4.2 低金属含有ダイヤモンド焼結体の合成

4.2.1 焼結条件の検討

市販の多結晶ダイヤモンドは、ダイヤモンド粉末に適量の焼結助剤 (Co, Ni, Fe等) を添加し、約 6 GPa, 1500°C の高温高压条件下で合成されていると推定される。高温高压焼結法により合成される多結晶ダイヤモンドという観点から、以下の記述では多結晶ダイヤモンドをダイヤモンド焼結体とする。市販のダイヤモンド焼結体の合成条件、6 GPa領域で低金属含有ダイヤモンド焼結体は、合成可能であるのか検討してみた。また不可能であるならば、いかなる焼結条件で低金属含有ダイヤモンド焼結体は合成可能であるか。

図4.2にCoを溶媒に用いた場合のダイヤモンド合成に必要な温度、圧力条件を示す。この図の斜線で示した領域が、Coを溶媒に用いた場合のダイヤモンド合成可能な条件である。ダイヤモンド焼結体の合成も原理的には、この領域で可能である。しかし、高硬度、均質焼結体を合成するためには、ある程度の過剰圧が必要である。また、ダイヤモンド-Coの共融点以上のダイヤモンドの熱力学的安定条件で焼結させる必要から、6 GPa, 1500°C程度のダイヤモンド安定域に深く入った条件での焼結が適当である。

6 GPa領域における、低金属含有ダイヤモンド焼結体の合成を目的とし、ダイヤモンド粉末 (2 - 4 μm) に 5 ~ 15 vol% の Fe, Ni, Co を添加し、6 GPa, 1550°C の条件で焼結した⁹⁾。その結果、Fe, Ni混合粉末を 10 vol% 添加することにより、ピッカース硬度、60 ~ 70 GPa の均質なダイヤモンド焼結体が得られた。金属含有量を減らすと、高硬度焼結体は得られなかった。市販のダイヤモンド焼結体の金属含有量と同程度であると考えられる。6 GPa, 1550°C の条件では、目的とする低金属含有ダイヤモンド焼結体は、得られなかった。焼結条件を変えた場合、低金属含有ダイヤモンド焼結体は、合成可能か。ここで焼結条件、特に焼結温度について考察する。

一定圧力下における最高焼結温度は、ダイヤモンド粉末をダイヤモンドの熱力学的安定条件に保持しなければならないことより、ダイヤモンド-黒鉛の平衡線によって一義的に決まる。もし、ダイヤモンド-金属混合粉末を黒鉛安定域に保持すれば、著しい黒鉛化がおこる。

一定圧力下における最高焼結温度は、その圧力におけるダイヤモンド-黒鉛の平衡温度よりも低温でなければならない。ダイヤモンド-黒鉛の平衡線は、Kennedy and Kennedy¹⁰⁾により実験的に求められ、次の関係式で表される。

$$P = 1.94 + T/400 \quad (P : \text{GPa}, T : ^\circ\text{C})$$

この関係式を用いて、6 GPaにおけるダイヤモンド-黒鉛の平衡温度を求めると 1624°C である。温度分布、熱電対の熱起電力に及ぼす圧力効果等を考慮すると、6 GPaにおける最高焼結温度は、1600°C以下である。焼結温度を広範囲に変えた実

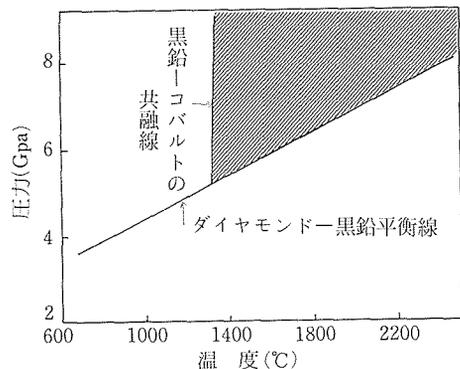


図4.2 黒鉛-Co系におけるダイヤモンド合成に必要な温度、圧力条件

験をするためには、より高い圧力の発生が必要である。例えば、8 GPaの圧力発生が可能となれば、ダイヤモンド-黒鉛の平衡温度、2424°C迄の実験が原理的には可能である。低金属含有ダイヤモンド焼結体合成の可能性を調べるためには、従来よりも高圧力の発生が必要である。

4.2.2 実験方法

4.2.2-1 高温高圧焼結

超高压焼結は、無機材研開発の内径25mmの改良ベルト型高压装置¹¹⁾を用いて行った。試料部の発生圧力は、室温における、Bi, Tl, Ba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較正した。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¹²⁾及びその外そう値を基準として、銀の融点をサーマルレスト法により検出し、補正した。図4.3にダイヤモンド焼結体合成用試料構成を示す。6 GPa領域の焼結実験に用いた試料構成、図4.3(A)を図4.3(B)の試料構成に変えることにより、7.7GPa(高温の圧力補正值)の焼結実験が可能となった¹³⁾。

温度は、Pt 6%Rh-Pt30%Rh熱電対を用いて測定し、電力と温度の関係を予め求めた。熱起電力に及ぼす圧力効果の補正は、しなかった。定常的な実験における温度は、電力と温度の関係及びその外そう値を用いて推定した。

4.2.2-2 出発物質

ダイヤモンド粉末(G.E.社製、合成ダイヤモンド、2~4 μm)と金属超微粉末(真空冶金製、Co, Ni, Fe, 30nm)を出発物質に用いた。ダイヤモンド-金属混合粉末を下記に示す機械的混合法により作製した。ダイヤモンド-金属混合粉末を作製するために、図4.4に示す、振動ミル用ポット及びボールを自作した。通常の振動ミル用ポットには、アルミナ、シリカ、WC-Co等がライニングしてある。これらのポットをダイヤモンド-金属混合粉末作製に使用すると、これらのライニング材が試料に混入する。混入した不純物の除去が、たいへん難しい。一方、図4.4に示すポリアセタールライニングポットの場合、不純物として混入した、ポリアセタールを熱処理により除去可能である。

また熱処理後、残存したとしても炭素であるので、大きな影響はない。

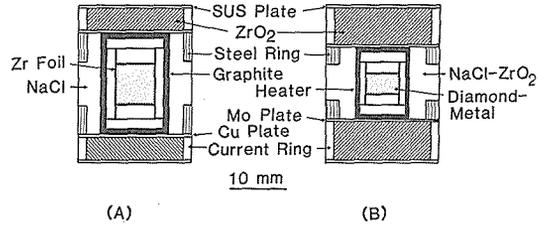


図4.3 ダイヤモンド焼結体合成用試料構成
(A) 6 GPa領域, (B) 8 GPa領域

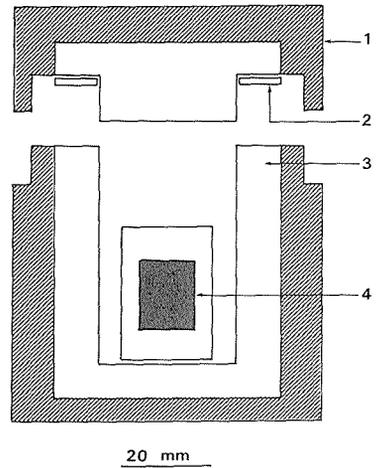


図4.4 ダイヤモンド-金属混合粉末作製に用いた振動ミル用ポット
1. ステンレススチール, 2. シリコンゴム,
3. ポリアセタール樹脂, 4. WC-Co焼結体

図4.4に示すポットに、ダイヤモンド、金属粉末、及び成形助剤、ポリエチレングリコール(P.E.G.)を少量添加し、振動ミルを用いて湿式混合した。湿式混合の際、ベンゼンを溶媒として用いた。混合後、自然乾燥、粉碎し、約400MPaの圧力で成形した。成形後、混合の際に混入したポリアセタール及び成形助剤のP.E.G.を除去するため、500°C、真空中(0.1Pa)で2時間処理した。必要に応じて、さらに高温の条件、1000°C、で真空中加熱処理した。

機械的混合法により作製した、ダイヤモンド-2.5vol%Coの反射電子像を図4.5(A)に示す。この図に明るい部分がCoに対応する。図から明らかなように、巨視的には、微細なCo粒子が、ダイヤ

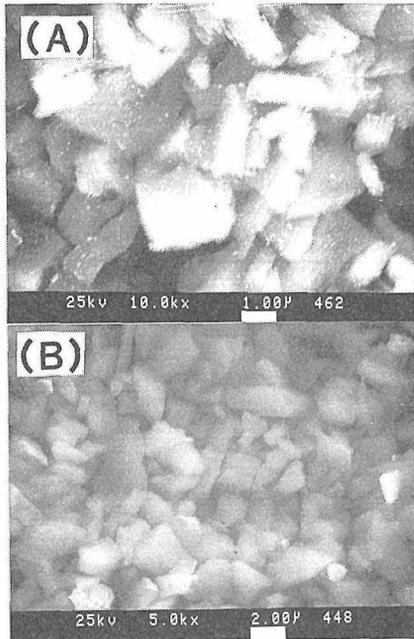


図4.5 ダイヤモンド-金属混合粉末の反射電子像
 (A) ダイヤモンド-2.5vol%Co (機械的混合法)
 (B) ダイヤモンド-1.5vol%Co (マグネトロン、スパッター法)

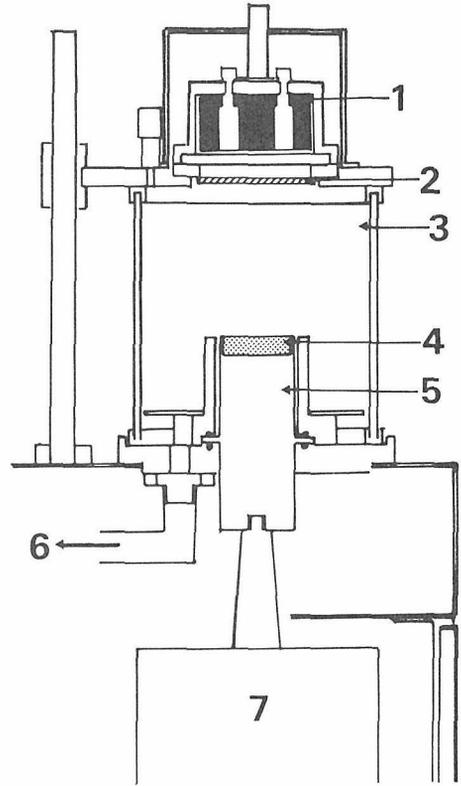


図4.6 マグネトロン、スパッター装置
 1. マグネット, 2. ターゲット, 3. 真空チャンバー, 4. ダイヤモンド粉末, 5. ホーン, 6. 真空排気系, 7. 超音波発振器

モンド中に均質に分布している。しかし、微視的には、微細なCo粒子の分布は均質ではない。

クリーンな雰囲気中で、少量金属の均質添加するため、マグネトロンスパッタ装置を用いて、ダイヤモンド粒子表面に、薄い金属膜を形成することを試みた¹⁴⁾。ダイヤモンド粉末表面に金属を均質に付着させるため、ダイヤモンド粉末を超音波で振動させながら、スパッタリングを行った。

装置の概略図を図4.6に示す。粉末試料容器が、超音波加工機の振動子部に接続され、この試料容器中で、ダイヤモンド粉末が振動する。ただし、市販の微粒ダイヤモンド粉末(数 μm 以下)には、数多くの凝集体が存在する。この凝集体をなくするために、ダイヤモンド粉末表面を一部黒鉛化し、出発物質に用いた。

表面黒鉛化したダイヤモンド粉末に、Co, Ni(純度, 99.99%以上)及びスーパーインバー合金(Ni31%, Co 4~6%, Mn0.3~0.4%, C 0.07%, 残りFe)を図4.6に示す装置を用い、添加した。Coを添加後、Auコーティングしないで、試

料をSEM観察した。図4.5(B)にCoを5時間スパッターさせた試料の反射電子像を示す。図から均質なCo膜が、ダイヤモンド粉末表面にコーティングされていることが理解できる。この粉末を原子吸光法で分析したところ、1.5vol%のCoを含有していた。Ni及びスーパーインバー合金についても、ダイヤモンド粉末表面に、均質な金属膜を形成することができた。スーパーインバー合金の添加量は、主成分であるFeの含有量を原子吸光法で分析し、ターゲットの組成を金属膜の組成が変わらないと仮定し、金属添加量を求めた。上記のように、マグネトロンスパッター法により少量金属をダイヤモンド粉末表面に均質に添加することができた。表4.1に機械的混合方法及びマグネトロンスパッター法により作成した、ダイヤモンド-金属混合粉末の組成及び焼結条件を示す。

4.2.2-3 焼結体の評価

表4.1に示す条件にて、高温高圧焼結後、ダイヤ

表4.1 出発物質と焼結条件

| 試料No. | 出 発 物 質 | | 焼 結 条 件 | |
|-------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------|
| | ダイヤモンド (μm) | 添加物 | 温度($^{\circ}\text{C}$) | 圧力(GPa) |
| A | 2-4 | 5 vol%Co Mecha. | 1,800 | 7.7 |
| B | 2-4 | 5 vol%co Mecha. | 1,900 | 7.7 |
| C | 2-4 | 5 vol%Co Mecha. | 2,000 | 7.7 |
| D | 2-4 | 2.5 vol%Co Mecha. | 2,000 | 7.7 |
| E | 2-4 | 5 vol%Ni Mecha. | 2,000 | 7.7 |
| F | 2-4 | 5 vol%Fe Mecha. | 2,000 | 7.7 |
| G | 2-4 | 1.5 vol%Co Sput. | 2,000 | 7.7 |
| H | 2-4 20-40 | 1.3 vol%Co Sput. | 2,000 | 7.7 |
| I | 2-4 | 1 vol%Ni Sput. | 2,000 | 7.7 |
| J | 2-4 | 1.2 vol%Invar Sput. | 2,000 | 7.7 |

Mecha.: 機械的混合法, Sput.: マグネトロン, スパッター法,

Invar: スーパーインバー合金 (Ni31%, Co 4~6%, Mn0.3~0.4%, C0.07%, 残りFe)

H: 2~4 μm , 2gr+20~40 μm , 1 gr.

モンドホイールで研削し, Zr箔を取り除いた。研削後, 試料を光学顕微鏡, 走査型電子顕微鏡 (SEM), X線回折, X線マイクロアナライザー (EPMA), 硬度計 (ピッカース硬度, 荷重, 1 kg, 2 kg, 5 kg) 電気抵抗測定及び耐熱性試験により評価した。硬度測定, 耐熱性試験に用いた試料は, 焼結体を研削後, 鋳鉄盤を用いて研磨した。ダイヤモンド焼結体の耐熱性を調べるために, 焼結体をhBNルツボに入れ, 高周波誘導炉を用いて, 1100~1300 $^{\circ}\text{C}$, $1 \sim 1.8 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 30分間加熱処理した。焼結体の加熱処理前後のX線回折, 加熱処理後の焼結体表面のSEM観察, 加熱処理前後の重量変化を調べた。

4.2.3 ダイヤモンド-金属混合粉末の焼結挙動

表4.1に示す試料を高温高压焼結後, ダイヤモンドホイールで研削した。研削後, 光学顕微鏡観察し, 組織の巨視的均質性を調べた。ダイヤモンドホイールによる研削抵抗から, 焼結体の硬さがある程度推定することができる。

機械的混合法により作成した, ダイヤモンド-Co混合粉末を表4.1に示す条件で焼結した結果, 試料Aは, 焼結体表面からのダイヤモンド粒子の脱落が多く, ダイヤモンド粒子間の結合強度が弱い。しかし, X線回折の結果, いかなる黒鉛の生成も認められなかった。試料B, C, Dは研削抵抗から判断すると, ダイヤモンド粒子間の結

合強度の強い焼結体である。しかし, 試料BとDには, 数多くのクラックが認められた。これらの試料とは対称的に, 試料Cにはいかなるクラックも認められなかった。試料CのX線回折及び光学顕微鏡観察の結果, 試料Cは, ダイヤモンドと少量のCoを含む, 均質な焼結体であった¹⁵⁾。Ni及びFeを5 vol%添加した試料を同じ焼結条件, 7.7GPa, 2000 $^{\circ}\text{C}$, 1時間の条件で焼結した結果, 均質な焼結体が得られた。

上記の結果から, 機械的混合法により作成した, ダイヤモンド-金属混合粉末を出発物質に用い, 7.7GPa, 2000 $^{\circ}\text{C}$ の焼結条件では, 良焼結体を得るためには, 少なくとも5 vol%の添加金属が必要である。

機械的混合法により, 何故添加金属量を5 vol%より少なくすることが難しいのか。その理由は, 明らかではないが, 図4.5(A)に示したように, 微視的なCoの不均質分布に起因すると考えた。そこで, 巨視的にも, 微視的にも均質にCoの分布した試料をマグネトロン・スパッター法により作成した。

マグネトロン・スパッター法により作成した試料GのCo含有量は, 1.5vol%である。この試料を同一の焼結条件, 7.7GPa, 2000 $^{\circ}\text{C}$, 1時間の条件で焼結した。その結果, 研削抵抗の大きい, 均質な焼結体が得られた。試料H, I, Jについても, 同一焼結条件で焼結した。得られた試料は, いず

れも研削抵抗の大きい、均質な焼結体であった。Co, Ni¹⁶⁾及びスーパー・インバー合金¹⁷⁾を約 1 vol%程度、均質添加した試料を焼結した結果、研削抵抗の大きい、均質な焼結体が得られた。

低金属含有ダイヤモンド焼結体の合成には、出発物質の金属の分布状態が、きわめて重要であることが、上記の結果から理解できる。

機械的混合法及びマグネトロン・スパッター法により、少量金属をダイヤモンド粉末に添加し、7.7GPa, 2000°C条件で焼結した結果、試料C, E, F, G, H, I, Jは、巨視的に均質な焼結体であった。これらの焼結体の微構造をSEMにより調べた^{15),16),17)}。その結果を次に示す。

試料CのSEM観察結果を図4.7に示す。図4.7(A)は、焼結体破面の二次電子像(SEI)である。図4.7(B)は、図4.7(A)と同一視野の反射電子像である。図4.7(A)から、焼結体の平均粒子径は、約4 μm である。この粒子径は、出発物質のダイヤモンド粉末とほとんど同じである。また、焼結体破面の低倍率のSEM視察においても、異常粒成長は認められなかった。焼結体中のCoの分布状態は、反射電子像、図4.7(B)、から知ることができる。図中、白い部分がCoに、黒い部分が、ダイヤモンドに対応する。この図から、Co粒子は、焼結体中に均質に点在している。また、いかなるCoプールも認められず、Co粒子は、焼結体中で連続していないと考えられる。同一試料のCo含有量を原子吸光法により調べた結果、3.5vol%のCoを含有していることが明らかとなった¹⁵⁾。このCo含有量は、出発物質のCo含有量、5 vol%と比較し、明らかに減少している。このCo含有量の減少は、焼結過程において、相当量のCoが焼結体からスweepアウトしたためと考えられる。このCo含有量に基づいて、試料Cの密度を計算したところ、 3.69gcm^{-3} であった。この値はアルキメデス法で測定した密度、 3.73gcm^{-3} 、と実験誤差の範囲で非常によく一致していた¹⁵⁾。

試料Eの破面をSEMで観察した。その結果、粒径と金属の分布状態は、試料Cとほとんど同じであった。試料E中のNi含有量を分析したところ、Ni含有量は、4 vol%であった。Niの場合も、焼結過程において、相当量のNiが、焼結体からスweepアウトしたと考えられる。

更に金属含有量の少ない試料、G, H, I, J,

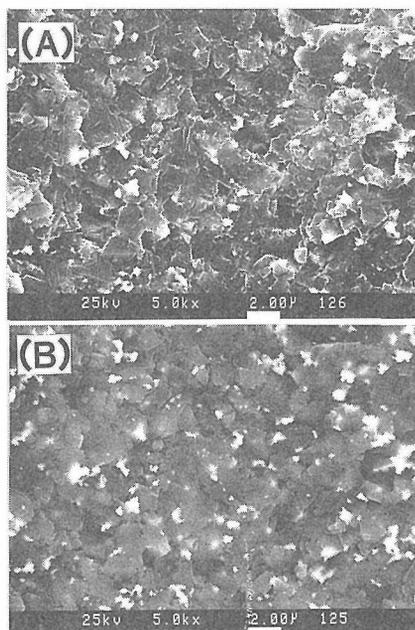


図4.7 焼結体破面のSEM像
(試料C, 5 vol%Co)
(A) 二次電子像, (B) 反射電子像

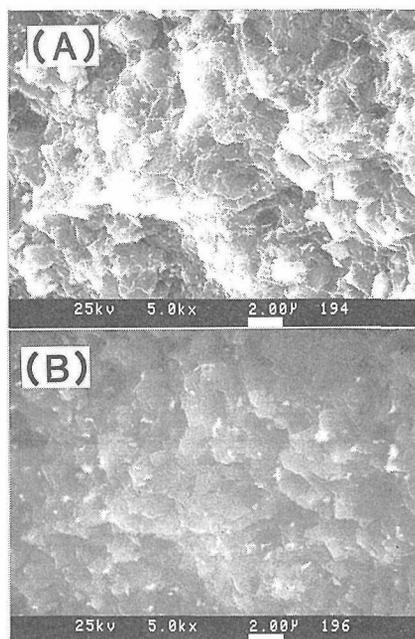


図4.8 焼結体破面のSEM像
(1.5vol%Co, 試料G)
(A) 二次電子像, (B) 反射電子像

の微構造を調べることは、たいへん興味深い。図 4. 8 に試料 G の破面の SEM 像を示す。この図から明らかなように、いかなる異常粒成長も認められない。1 μm 以下の微細な Co 粒子が、ほぼ均質に焼結体中に分布している¹⁶⁾。これらの Co 粒子は、点在し、決して連続していない。試料 I のダイヤモンドの粒径、Ni 分布も、試料 G とほとんど同じである。

出発物質に微粒と粗粒のダイヤモンド混合粉末を用いた、試料 H の焼結体破面の SEM 像を図 4. 9 に示す。この図から明らかなように、ダイヤモンド粒径は、出発物質とほとんど変わらず、焼結後も、微粒ダイヤモンドは、消失せず存在していた。Co は主に微粒ダイヤモンドの領域に存在し、決して粗粒ダイヤモンド中には存在しなかった。ダイヤモンドの粒径の異なる、低金属含有ダイヤモンド焼結体の合成も比較的容易であると考えられる。

Ni, Co に比較し、熱膨張係の非常に小さい、スーパーインバー合金を少量添加 (1.2vol%) した試料 J の破面の SEM 像を図 4. 10 に示す¹⁸⁾。異常粒成長の全く認められない、均質な焼結体である。また、少量の金属が、焼結体中に点在している。エネルギー分散型の EPMA を使い、添加金属種を調べた結果、Fe, Ni, Co を明りように検出することができた。この結果は、ターゲットの組成と添加金属の組成が変わらないとして、添加金属量を求めた方法に対する一つの根拠である。

上記のように、ダイヤモンド粉末に 1 vol% の Co, Ni, スーパーインバー合金を添加した試料を焼結した結果、異常粒成長のない、粒径約 4 μm の均質な低金属含有ダイヤモンド焼結体を合成することができた。また、これらの焼結体中の金属の分布は、均質であり、金属粒子は決して連続していないことが明らかとなった。研削抵抗が高く、金属含有量が少なく、かつ金属粒子が連続していない、低金属含有ダイヤモンド焼結体の硬さ測定、電気抵抗測定、耐熱性の結果を次に記述する。

4.3 低金属含有ダイヤモンド焼結体の評価

4.3.1 焼結体の硬さ測定¹⁹⁾

ダイヤモンド焼結体の硬さ測定に、ダイヤモンド圧子を用いる、押込み硬さによる方法が、妥当であるかどうか明らかではないが、簡単な方法で

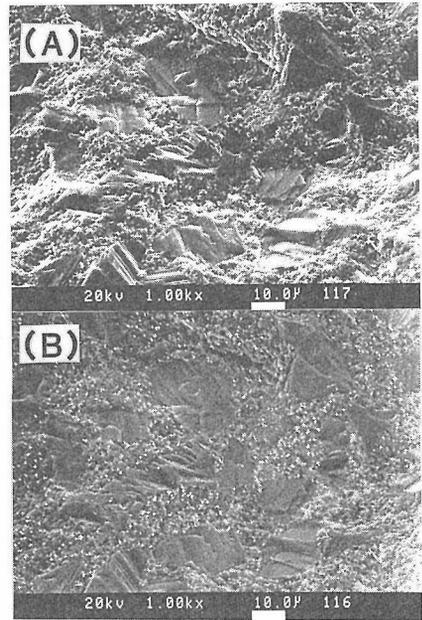


図4.9 焼結体破面のSEM像
(試料H, 1.3vol%Co.)
(A) 二次電子像, (B) 反射電子像

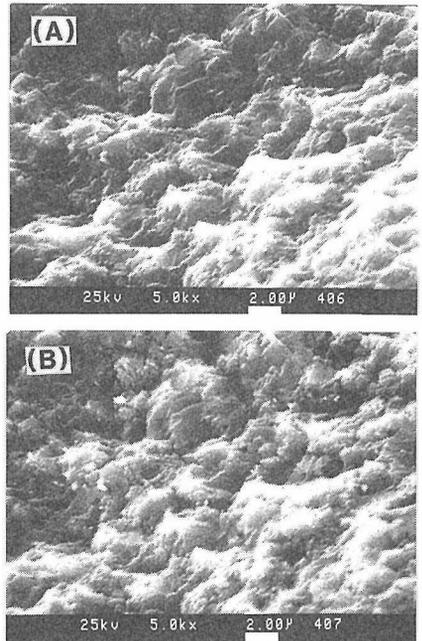


図4.10 焼結体破面のSEM像
(試料J, 1.2vol%スーパーインバー合金.)
(A) 二次電子像, (B) 反射電子像

あるため、多くの人たちに用いられているのが現状である。また、押し込み硬さに代わる、硬さ測定法も確立されていない。

そこで、低金属含有ダイヤモンド焼結体、試料C, E, G, I, J, の硬さを押し込み硬さ（ビッカース硬さ）により評価した。種々の試みをした結果、鮮明な圧痕を得るためには、焼結体試料の研磨及び適切な負荷荷重の選択が、きわめて重要であることが明らかとなった。焼結体をスカイフ盤を用いて研磨することにより、比較的平滑な研磨面を得ることができた。負荷荷重を変えて、焼結体表面に圧痕をつけた。荷重が高い程、大きな鮮明な圧痕が得られる。しかし、荷重5 kgでは、ダイヤモンド圧子の損傷が激しい。ダイヤモンド圧子の損傷が著しくなく、可能な限り高い荷重という選択基準から、荷重2 kgで、焼結体のビッカース硬度を測定した。図4.11に試料Gの圧痕の光学顕微鏡写真を示す。圧痕の対角線を測定し、ビッカース硬度を計算により求めた。その値は、ビッカース硬さ、80GPa以上であった¹⁶⁾。C, I, Jの硬さは、試料Gの硬さと同等であった。しかし、試料Eの硬さは、60GPaであった。

上記のように、試料C, E, G, I, Jは、きわめて高硬度である。そのうえ、焼結体中の金属が連続していない。

これらの低金属含有ダイヤモンド焼結体が、導電性であるか、絶縁性であるか確かめるために、焼結体の電気抵抗を測定した。

4.3.2 焼結体の比電気抵抗

試料C, E, G, を四角柱状に加工し、エレクトロンメーターを使用し、焼結体の電気抵抗を直流二端子法で測定した。測定雰囲気は、空気中である。図4.12から明らかなように、試料Cの室温における比電気抵抗は、 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。温度の上昇に従って、比電気抵抗は、途中にクニックをもって、減少した。図の実線部分の傾きから、活性化エネルギーを求めたところ、 0.42 eV であった¹⁵⁾。試料E, G, の比電気抵抗の温度依存性を測定したところ、試料Cと同じ傾向を示した。

これらの結果から、低金属含有ダイヤモンド焼結体は、非常にキャリア濃度の低い、絶縁体が半導体である。低金属含有ダイヤモンド焼結体の室温における比電気抵抗の絶対値は、ダイヤモンド単結晶（天然）に比較すれば小さいが、市販の

ダイヤモンド焼結体の比電気抵抗、 $35 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の 10^{12} 倍である。

上記のように、ダイヤモンド—金属混合粉末を出発物質に用い、7.7GPa, 2000°Cの条件で焼結体を合成した結果、高硬度、電気的絶縁性ダイヤモンド焼結体を合成することができた。これらの低金属含有ダイヤモンド焼結体の耐熱性を調べることは、高硬度セラミックスの切削工具材料への応用という観点からもたいへん重要である。

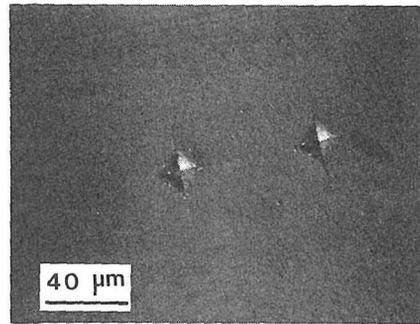


図4.11 圧痕の光学顕微鏡写真（微分干渉）、ビッカース圧子、荷重：2 kg、ダイヤモンド焼結体（1.5vol% Co）

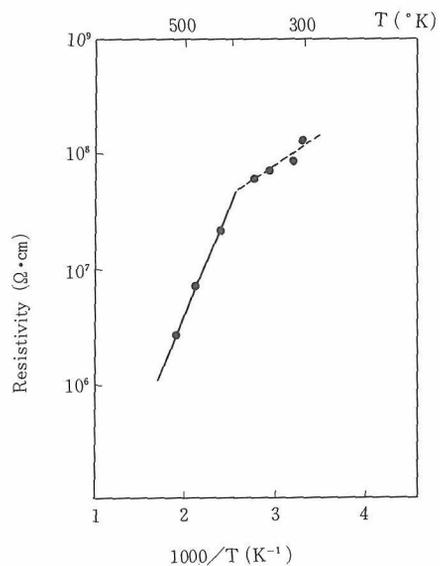


図4.12 焼結体の比電気抵抗の温度依存性焼結体（試料C, 5 vol% Co）

4.3.3 焼結体の耐熱性^{16),17),20)}

低金属含有ダイヤモンド焼結体試料, C, E, G, H, I, J, の耐熱性を調べるため, 予め铸铁盤を用い, 焼結体を研磨した。この研磨した焼結体の耐熱性を調べるため, 1100~1300°C, $1 \sim 1.8 \times 10^{-3}$ Pa, 30分間の条件で処理した。加熱処理前後の焼結体のX線回折, 重量変化及び加熱処理後の焼結体の表面観察を行い, 焼結体の耐熱性を評価した。

加熱処理前の焼結体のX線回折の結果, いずれの試料にも黒鉛は認められなかった。これらの焼結体を1100°C, 30分間, 真空中で加熱処理した。加熱処理後の焼結体のX線回折の結果, Niを添加物とする, 試料E, Iには, 金属含有量の多少にかかわらず, 少量の黒鉛の生成が認められた。図4.13に, 試料の加熱処理前後のX線回折図形を示す。生成黒鉛の量は, 金属含有量の少ない試料Iの方が, 試料Eよりも, 定性的には少なかった。一方, Co及びスーパーインバー合金添加試料には, いずれの試料にも, 黒鉛の生成は認められなかった。

上記の結果から, ダイヤモンド焼結体の黒鉛化性は, 添加金属の種類に強く依存し, 耐黒鉛化性という観点から, Co及びスーパーインバー合金が, 添加金属としては望ましい。

加熱処理による焼結体に導入されるクラックの有無を調べるため, 焼結体表面を光学顕微鏡及びSEM観察した。

Ni及びスーパーインバー合金を少量添加した, I及びJ試料には, いかなるクラックも認められなかった。しかし, Coを添加物とする試料C, G, H, には, いずれの試料にも, 焼結体表面にクラックが認められた。クラックの数は, 金属添

加量の減少とともに, 著しく減少した。焼結体へのクラックの導入されやすさは, 添加金属の熱膨張係数と密接に関係し, 熱膨脹係数の大きい金属を添加物とする焼結体程, 容易にクラックが導入されると考えられる。スーパーインバー合金が, 3種類の添加金属の中では, 最も熱膨脹係数が小さく, Coが最も大きい。このことは, 上記実験事実ともよく整合している。表4.2に低金属含有ダ

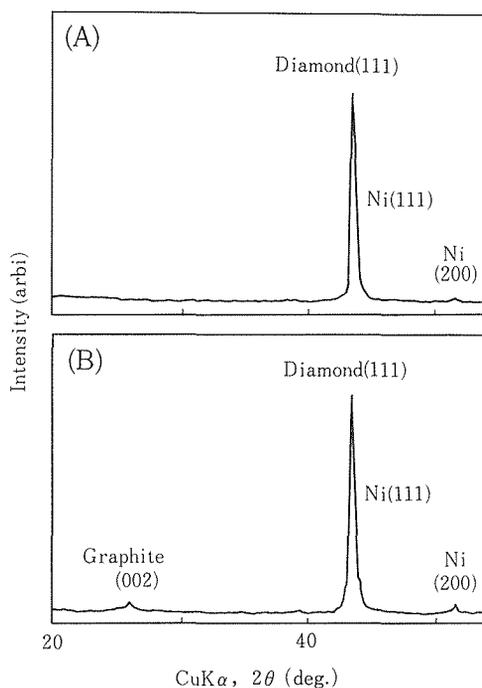


図4.13 焼結体の加熱処理前後のX線回折図形
(A) 加熱前, (B) 加熱後
加熱処理: 1100°C, 30分間真空中, 試料I (1 vol%Ni)

表4.2 低金属含有ダイヤモンド焼結の耐熱性

| 試料No. | 1100°C, 30分間, 真空中加熱処理 | | 300°C, 30分間, 真空中加熱処理 | |
|------------------|-----------------------|-------------|----------------------|------|
| | 黒鉛化 | クラック | 黒鉛化 | クラック |
| C (5 vol%Co) | 無 | 多数のクラック | — | — |
| E (5 vol%Ni) | 有, 少量 | 多数のマイクロクラック | — | — |
| G (1.5vol%Co) | 無 | 二本のクラック | — | — |
| H (1.3vol%Co) | 無 | 二本のクラック | — | — |
| I (1 vol%Ni) | 有, 少量 | 無 | — | — |
| J (1.2vol%Invar) | 無 | 無 | 有, 少量 | 無 |

ダイヤモンド焼結体の耐熱性を調べた結果をまとめて示す。表2から明らかなように、1100°C、30分間加熱処理しても、試料Jには、黒鉛化もクラックの導入も認められなかった。

試料Jを更に高温で加熱処理し、耐黒鉛化性及び耐熱応力性（クラックの導入されにくさ）を調べた。1100°C、30分間加熱処理した試料をさらに高温の1200°Cで、30分間、真空中加熱処理した。処理後の試料のX線回折図形を図4.14(B)に示す。図4.14(B)に示すように、非常に弱い黒鉛の(002)の回折線が認められた。1200°Cの条件でも、ダイヤモンドの黒鉛化は、顕著ではない。そこで同一試料を1300°C、30分間、真空中で加熱処理した。処理後のX線回折図形を図4.14(C)に示す。黒鉛の(002)の回折線の強度が、図4.14(B)よりも明らかに増大している。しかし、1100、1200、1300°C各30分間加熱処理しても、ダイヤモンドがわずかに

黒鉛化するだけであった。また、最初から1300°C、30分間真空中で加熱処理したが、処理後のX線回折図形は、図4.14(C)の結果とほとんど同じであった。これらの結果から、1.2vol%スーパーインバー合金添加ダイヤモンド焼結体は、耐黒鉛化性に優れているが、1300°C以上の温度では、ダイヤモンドから黒鉛への変換が早くなると考えられる。

図4.14に示す、(A)、(B)、(C)の各加熱処理後、焼結体表面を光学顕微鏡及びSEM観察した。その結果、焼結体表面には、いかなるクラックも認められなかった。最初から、1300°C、30分間、真空中加熱処理した試料表面の二次電子像を図4.15に示す。ダイヤモンド焼結体表面には、無数の小さなくぼみや球状の金属析出物が観察された。

上記のように、1.2vol%スーパーインバー合金添加試料Jは、相当高温の1300°Cの条件で加熱処理しても、焼結体表面には、いかなるクラックも認められなかった。試料Jは、耐熱応力のある焼結体であると考えられる。その理由として、焼結助剤として用いた、スーパーインバー合金が、Co、Ni、Fe等の焼結助剤に比較し、熱膨脹係数が小さいためと考えられる。

低金属含有ダイヤモンド焼結体の耐熱性を調べた結果、耐黒鉛化性に関しては、スーパーインバー合金及びCoが、焼結助剤として望ましい。また、耐熱応力に関しては、スーパーインバー合金及びNiを焼結助剤として用いることが望ましい。スーパーインバー合金を少量添加した、ダイヤモンド粉末を出発物質にし、合成したダイヤモンド焼結体は、耐黒鉛化性、耐熱応力とも優れていることが明らかとなった。

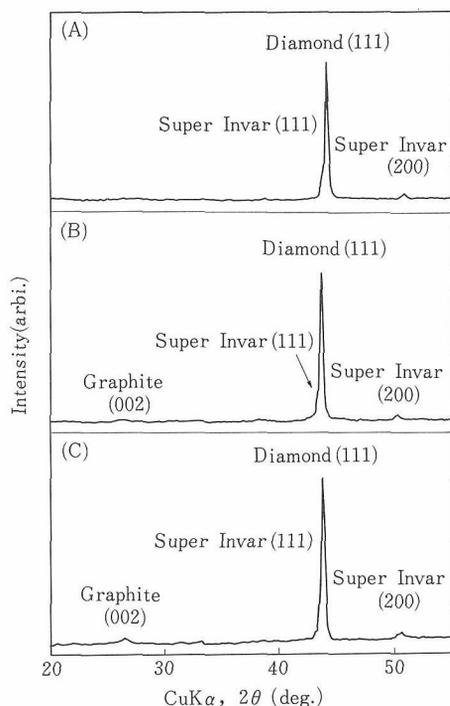


図4.14 焼結体（試料J、1.2vol%スーパーインバー）の加熱処理後のX線回折図形
 (A) 1100°C、30分間、(B) 1100°C、1200°C、各30分間、(C) 1100°C、1200°C、1300°C、各30分間
 いずれの加熱処理も真空中。

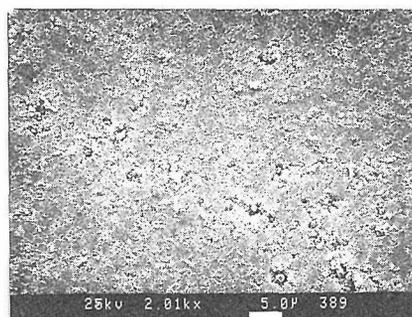


図4.15 加熱処理後焼結体（試料J、1.2vol%スーパーインバー）表面の二次電子像
 加熱処理：1300°C、30分間、真空中。

4.4 おわりに

市販のダイヤモンド焼結体は、その機械的性質において、ほとんどダイヤモンド単結晶のそれに近く、耐ヘキ開性に優れた材料である。しかしながら、ダイヤモンド焼結体中に、Co等の金属焼結助剤を相当量含有している。このため、高硬度セラミックスの切削工具などの高温条件下で使用すると、その耐熱性に問題がある。耐熱性に優れたダイヤモンド焼結体としては、焼結助剤を全く含まない、高硬度、高熱伝導性ダイヤモンド焼結体が、理想的である。しかし、現状では、そのようなダイヤモンド焼結体を合成することは、たいへん難しい。次善の策として、高硬度、低金属含有ダイヤモンド焼結体が、焼結体の耐熱性を改善する一つの方策であると考えた。実際に、金属含有量1 vol%程度の低金属含有ダイヤモンド焼結体を高温高圧条件下で合成し、耐熱性を調べた結果、焼結体の耐熱性を著しく向上することができた。さらに広範囲の圧力、温度発生が可能となれば、添加金属なしの高硬度、耐熱性ダイヤモンド焼結体の合成も近い将来可能となるであろう。

今後、耐熱性に優れた、低金属含有ダイヤモンド焼結体を切削工具に加工し、高硬度セラミックスの切削テストを行う予定である。切削テストの結果を合成研究にフィードバックさせることにより、さらにダイヤモンド焼結体の諸性質の向上をはかることができるものと確信している。

参考文献

- 1) J.N. Plendl and P.J. Gielisse, Phys. Rev. vol 125 (1962) 828-832.
- 2) P.D. Gigl, (K.D. Timmerhaus and M.S. Barber, Eds.), High Pressure Science and Technology, vol 1 (1979), 914, Plenum.
- 3) 飯島, 竹山, 柏瀬, 精密機械, vol 50 (1984), 1110.
- 4) 飯島, 竹山, 柏瀬, 精密機械, vol 50 (1984), 1469.
- 5) 中井, 原, 有本, 山口, 昭和61年度精密工学会秋季大会学術講演会論文集, p 665, 1986年, 10月.
- 6) H.T. Hall, Science, vol 169 (1970), 868.
- 7) H.D. Stromberg and S.R. Stephens, Am. Ceram. Soc. Bull., vol (1970), 1030.
- 8) 鈴木, 中上, 大隅, 圧力技術, vol 12 (1974), 1132.
- 9) 赤石, 神田, 大沢, 福長, 第25回高圧討論会講演要旨集, p 80, 1984, 11月.
- 10) S.C. Kennedy and G.C. Kennedy, J. Geophys. Res.,

vol 81 (1976), 2467.

- 11) 福長, 山岡, 遠藤, 赤石, 神田, (K.D. Timmerhaus and M.S. Barber, Eds.), High Pressure Science and Technology, High Pressure Science and Technology, vol 1 (1979), 846.
- 12) P.W. Mirwald, I.C. Getting and G.C. Kennedy, J. Geophys. Res., vol 80 (1975), 1519.
- 13) 赤石, 山岡, 大沢, 福長, 第25回高圧討論会講演要旨集, p 78, 1984, 11月.
- 14) 赤石, 山岡, 田中, 大沢, 福長, 第25回高圧討論会講演要旨集, p 146, 1986, 10月.
- 15) 赤石, 山岡, 田中, 大沢, 福長, J. Am. Ceram. Soc. vol 70 (1987), c-237.
- 16) 赤石, 山岡, 田中, 大沢, 福長, Materials Science and Engineering, A 105/106 (1988), 517.
- 17) 赤石, 大沢, 山岡, 福長, 第1回ニューダイヤモンド国際会議, 1988年, 10月.
- 18) 赤石, 大沢, 山岡, 福長, 第29回高圧討論会講演要旨集, p 346, 1988年, 11月.
- 19) 赤石, ニューダイヤモンドの開発・利用動向, p 67, ニューダイヤモンドフォーラム, 昭和63年3月.
- 20) 赤石, 山岡, 田中, 大沢, 福長, Proceedings of the 4th International Symposium on Science and Technology of Sintering, vol 1 (1988), 545, (S. Somiya, M. Shimada, M. Yoshimura and R. Watanabe, Eds.), Elsevier Applied Science.

5. 動的高圧力による合成に関する研究

5.1 研究の目的

衝撃圧縮合成法は、衝撃波エネルギーを利用した化学合成法である。衝撃波はその背後で不連続な超高圧力状態を引き起こし、波面の前後での質量、運動量およびエネルギーの保存則が成り立つ。それらの関係式は次の通りである。

$$\rho_0 U = \rho (U - u) \quad (1)$$

$$P = \rho_0 U u \quad (2)$$

$$P u = 1/2 \cdot \rho_0 U u^2 + \rho_0 U (E - E_0) \quad (3)$$

ここで、密度 ρ_0 (比体積 V_0) の静止した物体中を平面衝撃波が速度 U で進行し、圧力 P 、密度 ρ (比体積 V) の状態を実現し、物質を u の速度まで加速したとする。 E_0 、 E はそれぞれ圧縮前後での内部エネルギーである。式(1)、(2)より衝撃波速度と粒子速度 u が求まると衝撃圧縮状態の圧力 P や密度 ρ が求められる。また、式(1)、(2)、(3)より内部エネルギーの増加は、

$$E - E_0 = 1/2 \cdot (V_0 - V) P \quad (4)$$

となる。

衝撃波のエネルギーは、圧力、温度及び時間という通常の3つのパラメーター上でその質を変え得る。衝撃圧縮法は、主として非常に短い時間内に物質の弾性限界をはるかに越えた圧力パルスを与え、その持続時間は 10^{-6} 秒程度と短いが、容易に10万気圧以上の超高圧を実現する。更に、その圧縮はエントロピー増加を伴うため、物質の内部エネルギーの増加は、式(4)が示すように、断熱圧縮に比べてより大きい。従って、温度上昇も通常の断熱圧縮に比べて大きい。また、圧力解放時には、圧力は断熱膨脹により短い時間内に初期状態に戻るが、温度は断熱圧縮より余分に要したエネルギーのため一たん初期温度より高い残留温度となり、その後ゆっくりと通常の冷却過程で初期温度になる。

このような衝撃圧縮—解放過程を化学合成法にするには、様々な問題が含まれていることがわかる。その中には、圧力・温度という条件だけでなく、衝撃波面及び圧力・温度の解放過程での物質

の挙動やその特性などが上げられる。しかし、それらに対する理解は、不明確な現状にあると言わねばならない。

このような衝撃圧縮合成法をより適切にかつより有効に利用するためには、衝撃波を受けた試料を調べ、その化学的効果を研究する衝撃回収実験が、衝撃圧縮及びその解放過程のその場観察とともに、不可欠である。ここでは、前者の方法を用いて、ダイヤモンドや窒化ホウ素を取り上げた。その検討結果について報告する。

5.2 実験方法

衝撃波の発生方法には幾つかあるが、ここでは、一段式火薬銃 (single-stage propellant gun) を利用した。この装置は、火薬室、発射管及び回収室から成る。発射管入口に置かれた飛翔体を火薬の燃焼ガスで発射管中で加速し、回収室内の発射管出口で試料容器の標的に打ち込む。この方法は、物体どうしの高速衝突で平面衝撃波が容易に得られる。使用した火薬銃は、発射管の内径30mmで、長さ5mである。回収室は約1000 lを有し、発射前に約1トル程度の真空にした。これは主な3つの理由がある。(i)回収室内に燃焼ガスが来ても陰圧になる、(ii)高速飛翔体により空気中に発生する衝撃波の影響を減少させる、(iii)回収室内に置かれたボロ布の発火防止のため。火薬室は、カートリッジ式薬莖と点火玉から成り、最高約250gの火薬量まで使用できる。安全のために、点火玉は薬莖と分離して装着できるようになっている。発射管と火薬室の境界には、アルミニウム等金属製ダイヤフラムを置き、飛翔体発射時の火薬室内の燃焼ガス圧初期値のコントロールを行なう。

使用した火薬は、ライフル銃用無煙火薬 (日本油脂製NY-500) で燃焼速度の比較的早いタイプである。点火玉付近には、5gの黒色火薬を加え発火しやすくした。一段式火薬銃の設計及び内部弾道学の詳細は、文献参照のこと^{1,2)}。

図5.1は、無機材質研究所極限棟の設置された一段式火薬銃の特性を示す。衝突速度範囲として

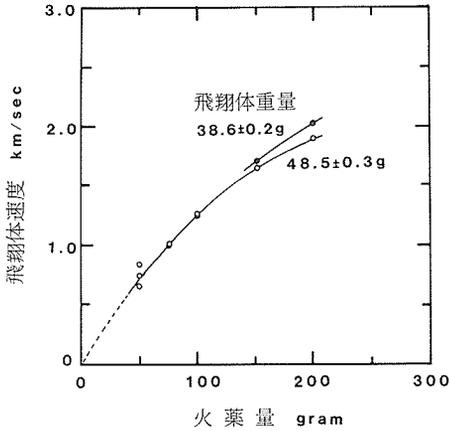


図5.1 使用火薬量と飛翔体速度の関係。飛翔体重量、発射管内面の状態、火薬の充填の仕方などにより、再現性は異なる。

0.5～2 km/秒が容易に得られる。飛翔体の衝突直前の速度はマグネトフライヤー法³⁾で実測された。飛翔体は、本体が高密度ポリエチレン製で燃焼ガスをシールし、小磁石を内蔵し、衝突面にステンレス製等金属板がエポキシ樹脂で接着されている。ステンレス鋼のユゴニオ (Hugoniot) は詳細に調べられていて、衝撃圧縮実験では標準物質の1つである。試料容器もステンレス製で、外径24mm、長さ30mmである。試料空間は内径12mm長さ最大7mmで、長さは必要に応じて変えた。

衝撃圧力の推定は、実測の衝突速度と試料及びステンレスのユゴニオを使い、インピーダンス整合法⁴⁾で行なわれた。図5.2には一例として、試料BNの場合を示した。圧力パルスの持続時間は、試料が比較的薄い場合には、飛翔板金属の厚みにほぼ比例して増大することがわかる。また、ピーク圧力値は、試料より大きい衝撃インピーダンスを持つ試料容器と試料境界面で衝撃波が反射される回数により決まる。その反射は試料中の衝撃波を飛翔板金属の背面で発生する希薄波が追い越すまで起きる。

衝撃温度は、計算によって求めることができる。図5.3には、様々な密度の銅粉が衝撃圧縮を受けた時の計算された衝撃温度の上昇値が示されている⁵⁾。同時に銅の融点⁶⁾を太線で示した。その融点より高い衝撃温度は融解熱の補正が必要である。銅の残留温度については計算値⁷⁾及び実測値⁸⁾がある。また、参考のために、試料容器 (SUS304)

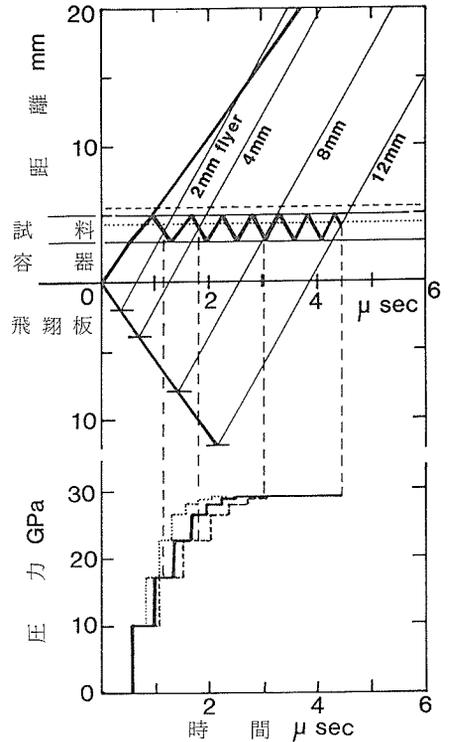


図5.2 衝撃インピーダンスの小さい試料中で、衝撃波がくり返し反射し圧力が増加するようすを示す距離-時間および圧力-時間の関係図。試料厚みが1.5mm (点線)、2.0mm (実線) および2.5mm (破線) で示され、厚み2.0mmの試料では、飛翔体金属板の厚みが2, 4, 8および12mmの場合、圧力パルス持続時間はそれぞれ約0.7, 1.3, 2.6および4μ秒でピーク圧力値はそれぞれ17, 23, 29, 29GPaとなる。

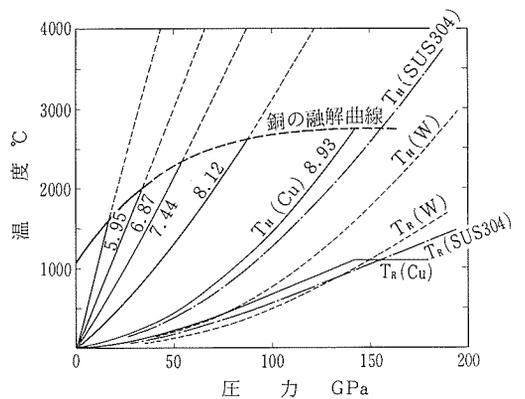


図5.3 衝撃圧縮を受ける銅 (Cu)、ステンレス鋼 (SUS304) およびタングステン (W) の衝撃温度 (T_H) と残留温度 (T_R)、および衝撃圧力の関係。銅の場合、その密度が変化した場合の T_H も与えられている。

及びタングステンの衝撃温度及び残留温度もそれぞれ図示した。このように計算された温度はあくまでも平均的な値であり、粉体試料の場合には特に局所的により高温になったりあるいはより低温になったりすることが起きると考える必要があるので、十分な注意が必要である。

5.3 ダイヤモンド合成

5.3.1 比較的弱い衝撃圧縮によるダイヤモンド合成

衝撃圧縮法によるダイヤモンドへの直接変換は、De Carli and Jamieson⁹⁾によって天然黒鉛から微量微細なダイヤモンドを得たことに始まり、ラッピング・ポリッシング用に衝撃合成ダイヤモンドは市販されている¹⁰⁾。衝撃圧縮法によるダイヤモンド合成では、一般に冷却媒体と呼ばれる金属粉に少量の炭素成分を混合することによって、黒鉛-金属混合物に対する衝撃圧力を高めると同時に、衝撃圧縮時にダイヤモンドに転換した粒子を残留温度による黒鉛化から防ぐ役割を担っているとされる。

図5.4 および表5.1に、炭素の相状態図、直接変換によるダイヤモンド合成領域、および炭素の結合様式とその同素体についてまとめた。炭素は、その化学結合に sp^3 、 sp^2 、 sp^1 の3つがあるが、それぞれ同素体としてダイヤモンド、黒鉛、及びカルビンがある。カルビンのうちチャオアイトは衝撃圧縮による合成例が報告されている¹¹⁾。ダイヤモンドには、立方晶と六方晶との2種類があり、両者とも衝撃圧縮法で合成される。黒鉛にも六方晶と菱面体構造のものが存在するが、菱面体構造のものだけを取り出した例はない。

衝撃波によるダイヤモンドへの転移圧は、様々

な密度および構造の黒鉛および炭素に関する Hugoniot 測定¹²⁾から約20GPaと見積れる。黒鉛だけの試料の場合、この衝撃圧を得るためには、粒子速度として少なくとも約1.5km/秒が必要となる。銅粉試料の場合、その密度が7.31g/cm³ (空孔率18%) の時では、約0.83km/秒の粒子速度で約20GPaの圧力が得られる¹²⁾。従って、多量の銅粉に少量の黒鉛を混合することによって小さい粒子速度でも、ダイヤモンド変換に必要な衝撃圧を得ることが可能となる。

試料として分光分析用黒鉛、ガラス状炭素、炭素前駆体(非晶出炭素)、フッ化黒鉛(CF)_n、炭化

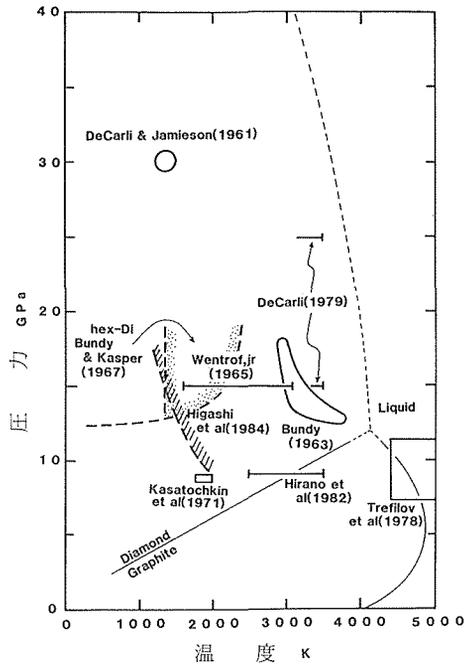


図5.4 炭素の相図および直接変換法によるダイヤモンド合成領域。

表5.1 炭素の同素体

| 同素体 | 結合様式 | 変態 | 配位数 | 構造 |
|------------------|--------|------------------|-----|----------|
| ダイヤモンド | sp^3 | 立方晶 | 4 | ジックブレンド型 |
| | | 六方晶 (ローンダライト) | 4 | ウルツ鉱型 |
| 黒鉛 | sp^2 | 六方晶 | 3 | 六方晶 |
| | | 菱面体 | 3 | 菱面体 |
| カルビン (チャオアイト) | sp^1 | α | 8 | 六方晶 |
| | | β | 8 | 六方晶 |

水素(アダマンタン, ナフタレン, ピレン), 炭化鉄 (Fe_5C_2) および炭酸塩を用いた。前から順に5つの試料は銅粉と混合し, 炭化鉄はそのまま, 炭酸塩は金属鉄と混合し, それぞれ衝撃回収実験を行なった。

5.3.2 実験結果

回収試料は試料容器から取り出し銅粉(96wt%)と混合したものは, 硝酸処理を行ない炭素成分にし, 最後にエタノールで洗浄した。粉末X線回折法, 電子顕微鏡観察等により調べた。分光分析用黒鉛, ガラス状炭素, 炭素前駆体, フッ化黒鉛から, 典型的な例を図5.5と5.6に示したように, 六方晶ダイヤモンドの電子線回折図形が得られた。リング状回折図形の場合, 立方晶・ダ

イヤモンドのそれにオーバーラップする回折線もあり立方晶ダイヤモンドを含まないとは断定できない。詳しくは, 別に報告¹³⁾したので省く。

また, 分光分析用黒鉛と銅粉との混合物において銅粉の割合を減らし, 銅粉の冷却媒体としての役割も検討した¹⁴⁾が, 約26GPaの衝撃圧条件下では, 明瞭な差を認めることはできなかった。

炭化水素を炭素源にし, 銅粉と混合し衝撃圧縮後の回収物について調べた。アダマンタンの場合, 回収物は硝酸-エタノール処理後黒色で, その量は最高12%に達し, 電子顕微鏡観察の結果, アモルファス状炭素, 黒鉛, 六方晶ダイヤモンド, およびカルビンの一種であるカーボンIXが同定された¹⁵⁾。ナフタレン及びピレンの場合, 回収物は硝酸

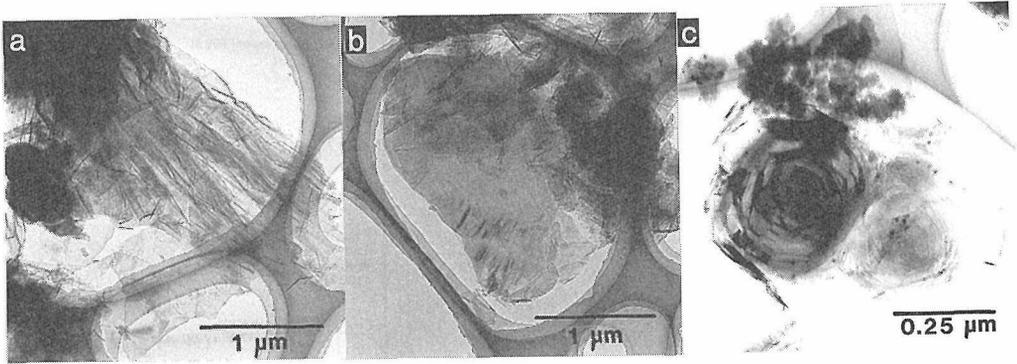


図5.5 衝撃圧縮を受けた分光分析用黒鉛のTEM像。a. シェア構造を示す黒鉛(中央)および球状粒子(中央左), b. 六方晶ダイヤモンド(中央), c. 球状炭素の内部構造。

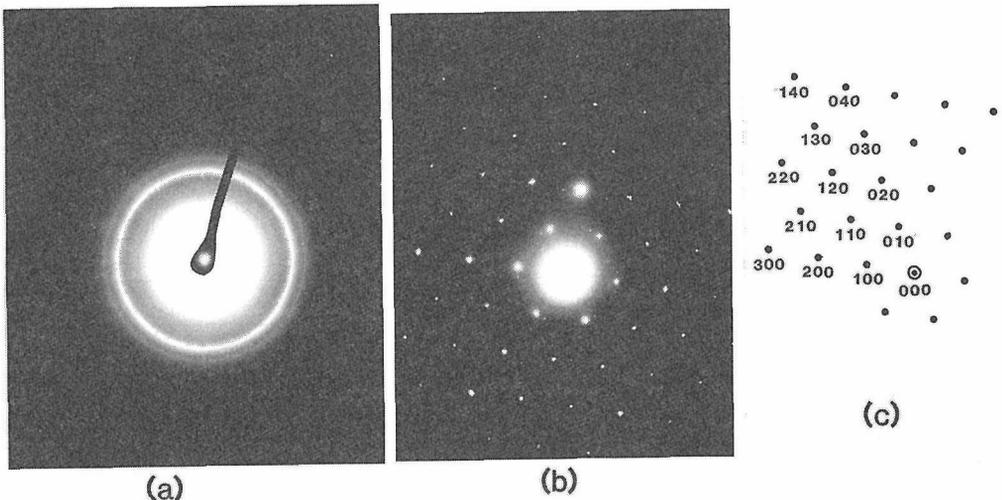


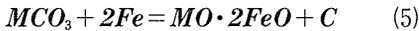
図5.6 六方晶ダイヤモンドの電子線回折図。a. 環状回折図形, b. 単結晶回折図形, c. (b)の指数付け。

と反応したらしく、C, H, Nの元素分析の結果、窒素を含み、赤外スペクトルからNO₂基の存在が明らかになり、より複雑である¹⁶⁾。四塩化炭素に不溶性成分の電子顕微鏡観察で調べた結果、アモルファス状炭素ないし結晶性の低い黒鉛と同時に微量な六方晶ダイヤモンドが同定された。

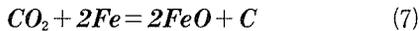
炭化鉄(ダイキン工業製Fe₅C₂)の場合、約30GPaの衝撃圧で試料容器が破壊し、約20GPaで回収に成功した。その回収試料は、塩酸処理後炭酸成分を電子顕微鏡観察したが、出発物質中の炭素に比べて変化は認められなかった。

5.3.3 炭酸ガスの還元反応を利用したダイヤモンド合成

炭酸塩が衝撃圧縮によって分解することは、既に知られている¹⁷⁾。一方、金属鉄と酸化第二鉄(Fe₂O₃, ヘマタイト)の混合物に衝撃波を与えると、酸化還元反応が進み、混合比によって、ウスタイト(Fe_{1-x}O)やマグネタイトFe₃O₄が生成する結果¹⁸⁾をふまえて、次の反応を衝撃圧縮法によって調べた。MをMg, Fe, Caなどの2価イオンとする。



この反応は分解すると



であり、炭酸ガスからのダイヤモンド合成ということになる。熱力学的には、(6)は吸熱反応で、(7)は発熱反応である(-143.5KJ/mole)。反応(5)が吸熱になるか発熱になるかは、反応熱(6)の大小に依り、例えばMgCO₃では吸熱で、CaCO₃では発熱になる。また、体積変化は、炭素が黒鉛でもダイヤモンドでも、反応(5)の体積変化は負になる。

天然産の炭酸マグネシウム(黒崎窯業提供)30重量%に金属鉄70重量%を混合し、試料とした。この炭酸マグネシウム熱分解後の分析値は、46.2重量%MgO, 0.63重量%CaOそして2.9重量%SiO₂である。圧力は、初期圧力値で11~28GPa, 試料容器中の圧力値で28~48GPaであった。回収試料は粉末X線回折法で調べられ、更に遊離炭素を濃縮するため塩酸処理され、電子顕微鏡で詳しく調べられた。図5.7に粉末X線回折図を与える。出発物質中の炭酸マグネシウムと金属鉄以外にウスタイト相に対応する回折線が現われた。その格子定数は、約0.429nmでMgOと化学量論的FeOの

間に位置する。このことは、上記反応式(5)が進行したことを推察させる。その程度は、最高で約23%に達した。物質収支の計算によると金属鉄の20重量%が反応で消費されても遊離炭素は1.5重量%にしかならずX線回折法では同定が難しい。濃縮後の電子線回折の結果、黒鉛及び六方晶ダイヤモンドの回折図を与えるものが得られた¹⁹⁾。その量は、期待される量よりはるかに少なかった。

同様な回収実験を炭酸カルシウム、ドロマイト、および炭酸鉄についても行なったが、炭酸カルシウム及びドロマイトでは遊離炭素は回収できず、また、炭酸鉄の場合、少量のウスタイト相が同定されたが、遊離炭素については同定されていない。

5.3.4 カルビンについて

sp結合をもつ炭素の同素体の存在については、70年近く前に予想されていたが、1960年代にソ連で合成され²⁰⁾、また、隕石孔(Rise Crater)中に発見された炭素からなる銀白色の新鉱物がある。その後パイロリテック黒鉛の昇華中に高温で得られた白色炭素²²⁾と同一構造を持つことが明らかになった。更に、様々な構造を持つカルビンが合成されたり、

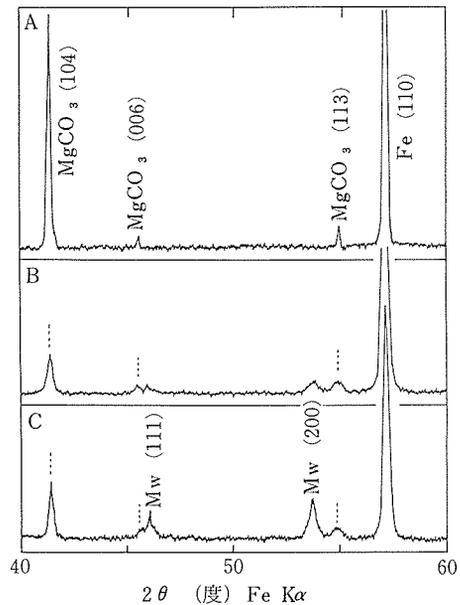


図5.7 粉末X線回折図。A. 出発物質(30重量%炭酸マグネシウムと70重量%金属鉄の混合物)、B. 試料空孔率33%で衝撃速度1.29km/秒での回収試料、C. 試料空孔率22%で衝撃速度1.72km/秒での回収試料、Mwはマグネシウムウスタイト固溶体の回折線を示す。

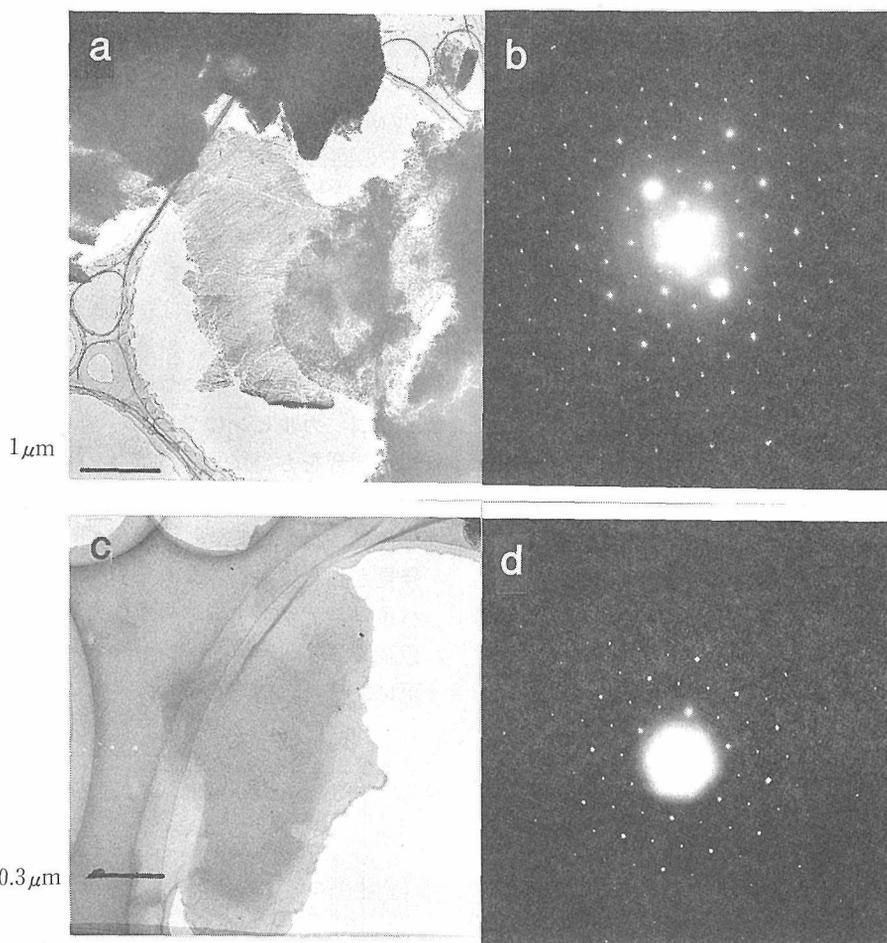


図5.8 カルビンの電子顕微鏡写真。a. ガラス状炭素からのチャオアイトのTEM, b. 写真aの中央部からの電子線回折図, c. アダマンタンからのカーボンIXのTEM, d. 写真cの中央部からの電子線回折図。測定された面間隔は表5.2に与えられている。

表5.2 カルビンの面間隔

| チャオアイト | | | カーボンIX | | |
|-------------|-------------------|-------------|--------|-------------------|-------------|
| hkl | 計算 d_{hkl} (nm) | 観測 d (nm) | hkl | 計算 d_{hkl} (nm) | 観測 d (nm) |
| 110 | 0.447 | 0.45 | 010 | 0.472 | 0.47 |
| $2\bar{1}0$ | 0.447 | 0.45 | 110 | 0.2725 | 0.268 |
| 300 | 0.258 | 0.267 | 020 | 0.2360 | 0.235 |
| 220 | 0.223 | 0.220 | 120 | 0.1784 | 0.178 |
| $4\bar{2}0$ | 0.223 | 0.220 | 030 | 0.1573 | 0.157 |
| 410 | 0.169 | 0.171 | 220 | 0.1363 | 0.136 |
| $5\bar{1}0$ | 0.169 | 0.171 | 130 | 0.1309 | 0.130 |
| 600 | 0.129 | 0.127 | | | |

また自然界に発見され、現在では10種類が知られている²³⁾。しかし、すべてがはっきりしている訳ではない。詳細は文献参照^{24,25)}のこと。

衝撃圧縮を受けた炭素前駆体、ガラス状炭素およびアダマンタンからチャオアイト¹³⁾およびカーボンIX¹⁵⁾が電子線回折法により同定された。典型的な例を図5.8に示した。表5.2にその面間隔を与えたように、それぞれよい一致を示す。いずれの場合にも、カルビン結晶は薄い板状でc軸方向からの回折図形が得られている。

5.4 高圧相BNの合成

5.4.1 様々な黒鉛状構造BNから

5重量%黒鉛状構造BN(g-BN)(電気化学工業製GP)と95重量%銅粉を混合し、様々な初期密度を有する圧成形体を試料とし衝撃回収実験を行った。その結果、約40GPa程度までの衝撃圧力では、ウルツ鉱型(w-BN)のみが生成することを確認した。また、銅粉と混合しないでg-BN粉末を同様に衝撃処理した。回収試料の粉末X線回折図

を図5.9に与えた。結果はw-BNの生成量や生成W-BNの配向性などにわずかな差が認められたが、大差はなかった。また、衝撃圧力持続時間を約6倍まで拡大した時の回収試料の粉末X線回折図を図5.10に示したように、w-BNの生成が認められる。

これらの実験結果をふまえて、パイロリテックBN(p-BN)について次の2つの事柄について調べた。(i)出発物質P-BNの結晶性とw-BNの衝撃生成、(ii)p-BNのc軸方向から衝撃圧縮した場合とc軸に垂直な方向から衝撃圧縮した場合のw-BNの衝撃転移。電気化学工業製p-BN板で結晶性の異なる2つを準備した。表5.3に、粉末X線回折法で求められた格子定数と結晶子の大きさを比較して与えた。

低結晶性のp-BNを粉体にし、衝撃回収実験を行った。高結晶性g-BNとの比較では、生成w-BNに大きな差が現われ、結晶性の高いBN程より低圧力でw-BNが生成する。このことはg-BNからw-BNへの転移が結晶構造から考えられるように、

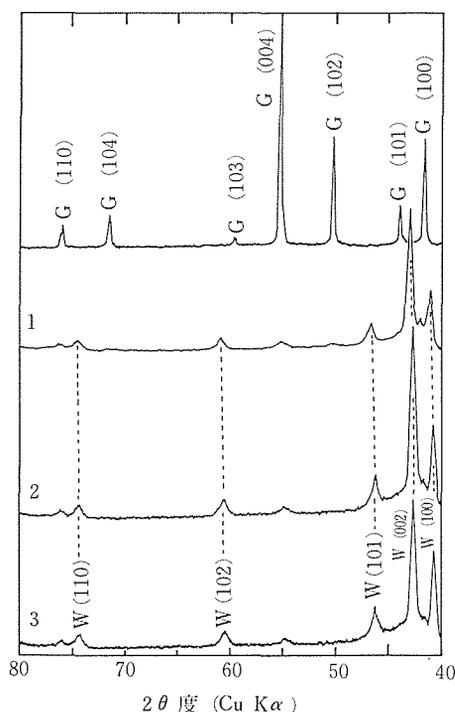


図5.9 g-BN粉末に、持続時間約0.6 μ 秒の衝撃波を与え回収した試料の粉末X線回折図。出発物質g-BN(最上部)、12GPa(1)、23GPa(2)および35GPa(3)。

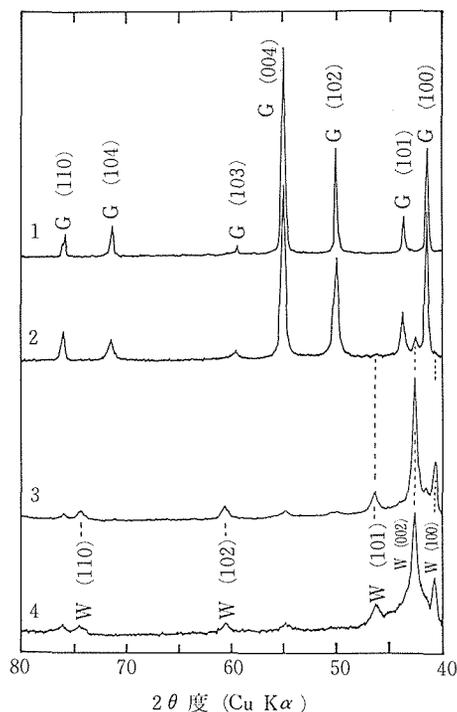


図5.10 g-BN粉末に圧力パルス持続時間を変えて衝撃波を与えた回収試料の粉末X線回折図。出発物質g-BN(1)、0.6 μ 秒(2)、2.7 μ 秒(3)、および4.0 μ 秒(4)。

表5.3 出発物質窒化ホウ素の性質

| | c_0 (nm)注1) | Lc(002)(nm) |
|-------------------------------|---------------|-------------|
| 本研究 | | |
| g-BN | 0.667 | >100 |
| p-BN(低結晶性) | 0.687 | ~10 |
| p-BN(高結晶性) | 0.667 | >100 |
| Adadurov et cel. (1967, 1985) | | |
| g-BN | 0.666 | — |
| p-BN | 0.688 | — |
| Sawaoka (1974), 澤岡・近藤 (1980) | | |
| g-BN | 0.667 | |
| p-BN | 0.679 | ~7.5注2) |
| Gust and Young (1977) | | |
| p-BN | — | <10 |

注1) いずれのBNでも $a_0=0.249\sim0.250\text{nm}$ で一致する。

注2) 本研究で近藤氏から試料の提供を受け測定した。

マルテンサイト的に起きるといふモデルを強く支持する。

次にp-BN板から円板デスクを打ちぬいた試料(c軸に平行に衝撃波を加える)とp-BN板から約2mm巾の多数のスライス棒を作り、90°回転させ、その厚みそろえた上で平板にし、これから円板デスクを打ちぬいた試料(c軸に垂直に衝撃波を加える)とを高結晶性p-BNと低結晶性p-BNからそれぞれ作った。

図5.11と図5.12には、低結晶性および高結晶性p-BNのc軸にそれぞれ平行及び垂直に衝撃波を与えて回収された試料の粉末X線回折図を与えた。低結晶性p-BNの場合、c軸に平行に40GPaを越える衝撃圧縮をして得た試料からはw-BN(002)回折線らしいものが認められるが、約50GPaまで圧力を高めても生成w-BN量は大きな変化を示さない。特徴的な事は、回折線g-BN(101)は圧力の増加につれて相対強度を増している。一方、高結晶性p-BNの場合には、15GPa位からw-BNの生成が始まり、22GPaではかなりの量が認められる。c軸に平行の場合の方が低結晶性の場合と同様にw-BNは生成しやすいように思われるが、あまり明瞭ではない。このことは、衝撃圧縮が一軸性の圧縮にもかかわらず、静水圧に近い圧縮を意味するのもかも知れない。また、いずれにしても立方晶BN(cBN)の生成は認められなかった。

5.4.2 初期加熱試料の衝撃圧縮

衝撃圧縮によって温度は上昇する。しかし、そ

の温度上昇には限界がある。あらかじめ加熱した試料を衝撃圧縮する方法は、温度と圧力を独立して、しかも均一に変えることが出来、化学合成法としては適応範囲が広がる。図5.13に示したような小型電気炉で試料容器ごと加熱する方法によってg-BNからの相転移を調べた。初期高温下でのHugoniotは未知なため、室温下でのそれを用いて圧縮状態の推定は行なわれた。

図5.14には、室温(300K)から800K, 1000K, および1200Kに加熱されたg-BN粉末試料プレス成形体(密度約2.0g/cm³)に約28GPa, 圧縮時間4 μ 秒の衝撃圧縮処理を行ない、回収された試料の粉末X線回折図が示されている。500Kまで初期加熱した場合、室温下では現われたw-BNの回折線が減衰し、更に1000Kまで加温するとc-BNに相当する回折線が顕著に出現し、w-BNの回折線は明瞭でなくなる。更に、初期温度を上げるとw-BNおよびc-BNの両者の回折線は不明瞭になってくる。出発物質g-BNの回折線は常に認められた。図5.15は、初期温度を1000Kにし、圧縮時間約1.3 μ 秒で最大衝撃圧力値19, 29および40GPaで回収した試料の粉末X線回折図を与える。また、回収試料BN中に試料容器金属が入り込むかも知れないことを調べるために、粉末X線回折法でc-BN量が最も多いと思われる試料(初期温度1000K)と初期加熱温度1200kでc-BNの粉末X線回折線が明瞭でない試料の化学分析を行なった。その効果は、両者の試料とも約2重量%のステンレスが侵入していることを示した。両者のX線回折図には大なる差が認められる。従って、c-BNの回折線として同定された。初期加熱された衝撃回折試料の粉末X線回折図において 2θ が42~43度付近にブロードな回折線が観測されたが、回折線g-BN(100)とw-BN(002)の近傍であり、w-BNの存否はw-BN(100)回折線によった。

このような初期加熱によるc-BNの生成は、最近のソ連からの報告^{27,28)}や準静水圧下での実験による直接変換c-BNの合成領域^{29,30)}とも調和的であるように思われる。少量であるが金属の侵入などが認められ、更に詳細な検討を加える必要がある。

5.5 まとめと今後の課題

一段式火薬銃を使用し、衝撃圧力値約50GPaまでの比較的弱い範囲でのダイヤモンド合成及び高

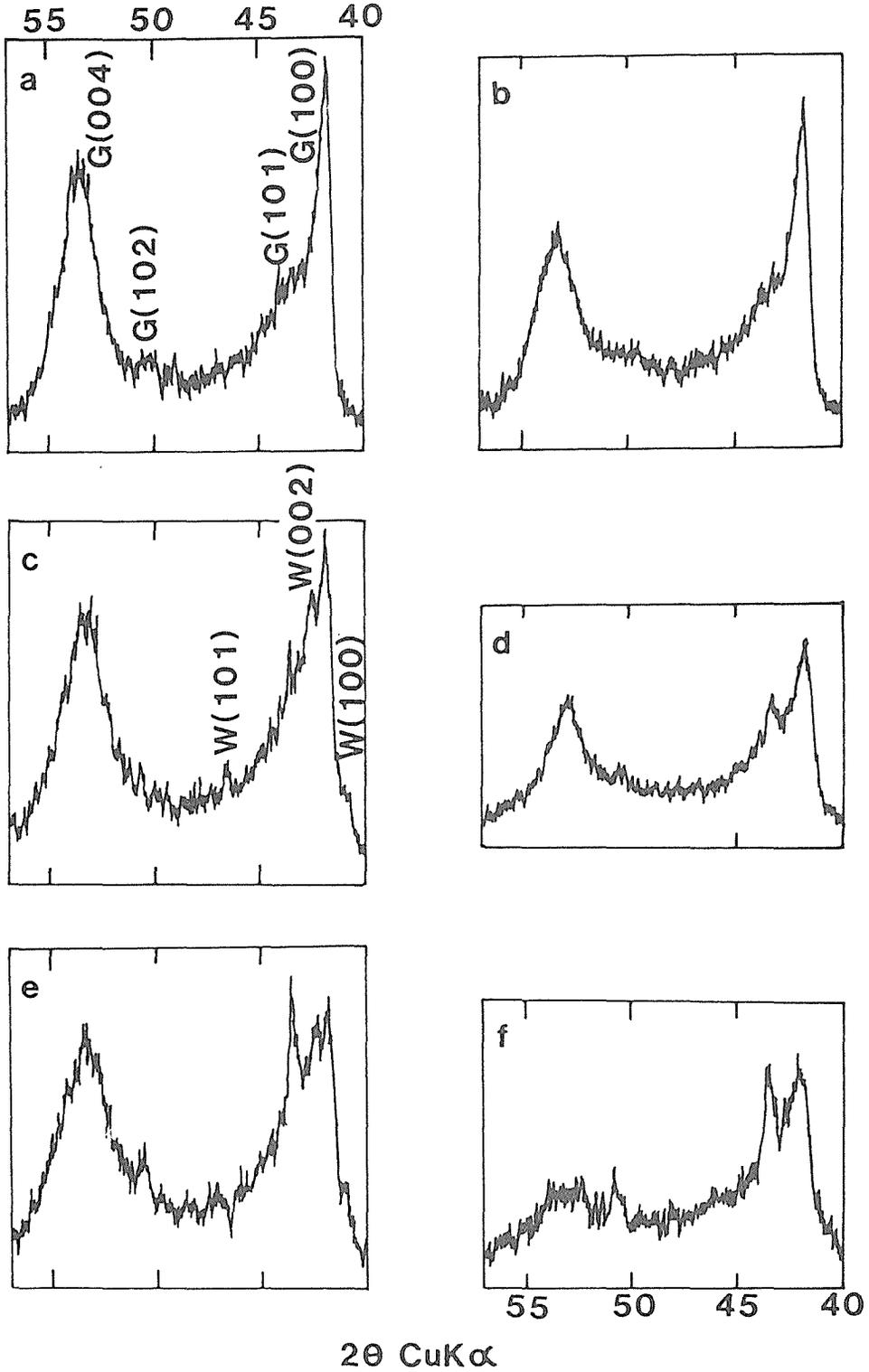


図5.11 低結晶性パイロリティックBNに衝撃波を与え回収した試料の粉末X線回折図。左側は(a, c, e)はc軸に平行、右側(b, d, f)はc軸に垂直に衝撃波を加えた。(a)22GPa, (b)21GPa, (c) 41GPa, (d)38GPa, (e)48GPa, (f)48GPa。

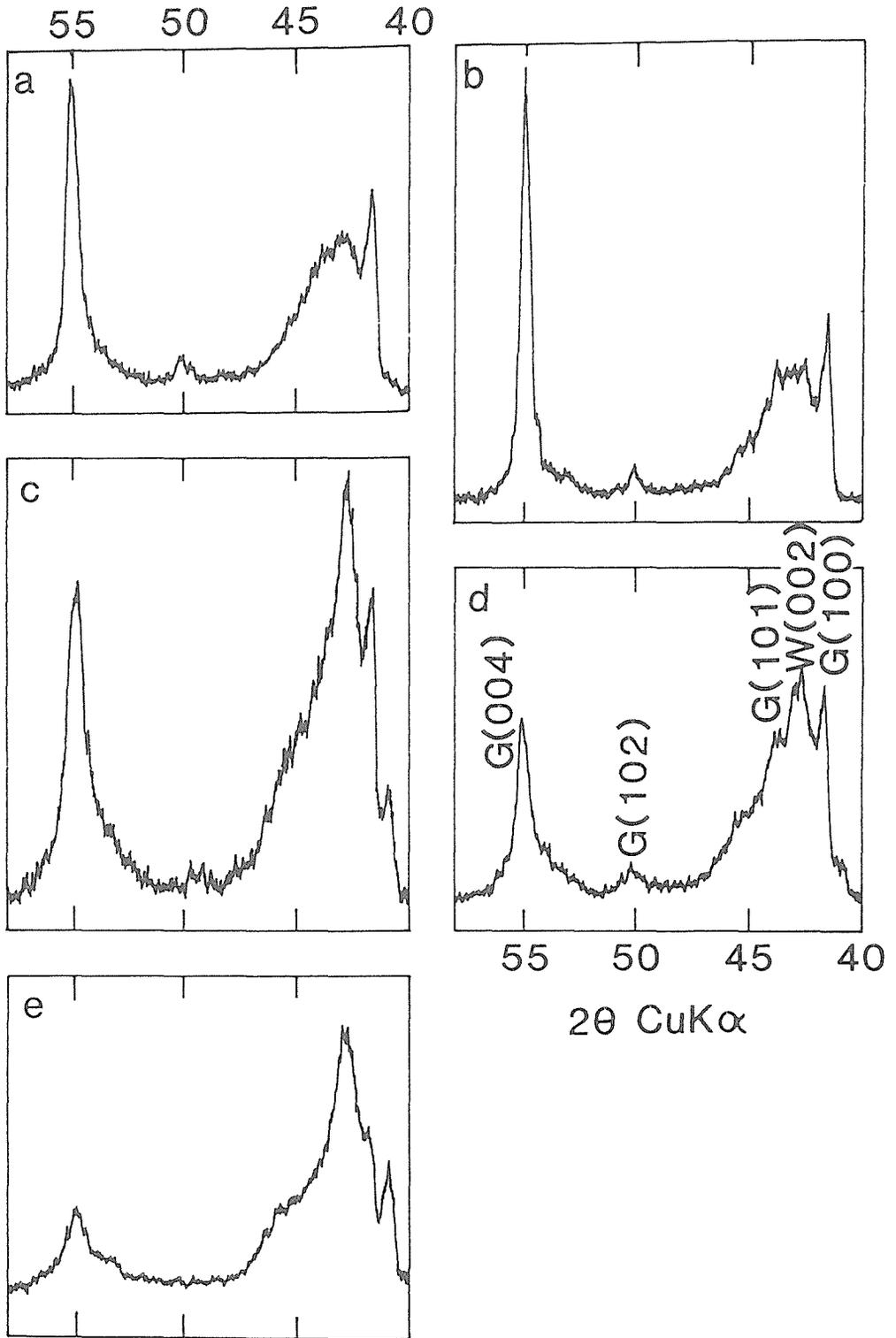


図5.12 高結晶性パイロリティックBNに衝撃波を与え回収した試料の粉末X線回折図。左側(a, c, e)はc軸に平行, 右側(b, d)はc軸に垂直に衝撃波を加えた。(a)15.5GPa, (b)15.0GPa, (c)21.5GPa, (d)22.0GPa, (e)27.5GPa。

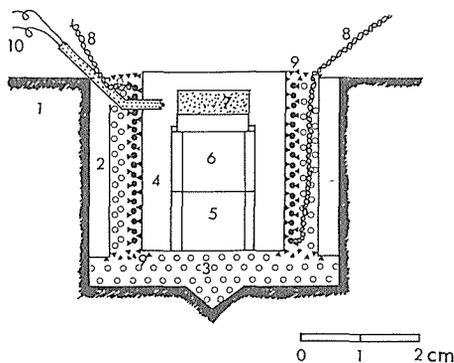


図5.13 初期加熱用ヒータと試料回収容器の構造。1. ホールド金属, 2. ムライト管, 3. 断熱剤, 4. 試料容器, 5と6. ネジボタ, 7. 試料, 8. 加熱用リード線, 9. セラミックスメント。10. 測温用熱電対。

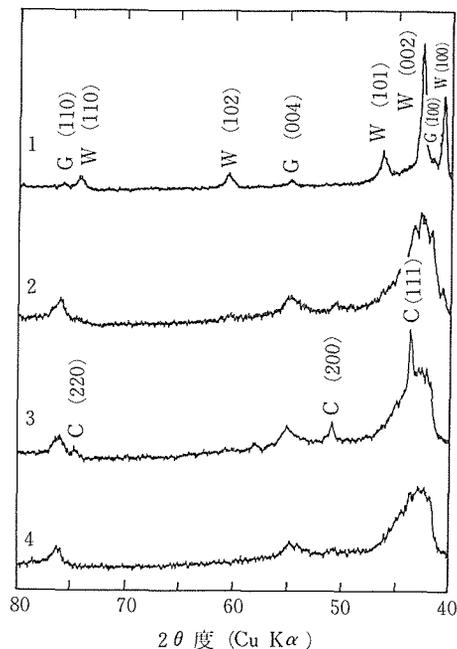


図5.14 圧力パルスの強さおよび持続時間をほぼ一定(約28GPa, 4 μ 秒)にし、g-BN粉末に初期加熱温度を変えて衝撃波を与えた回収試料の粉末X線回折図。室温(1), 800K(2), 1000K(3)および1200K(4)。

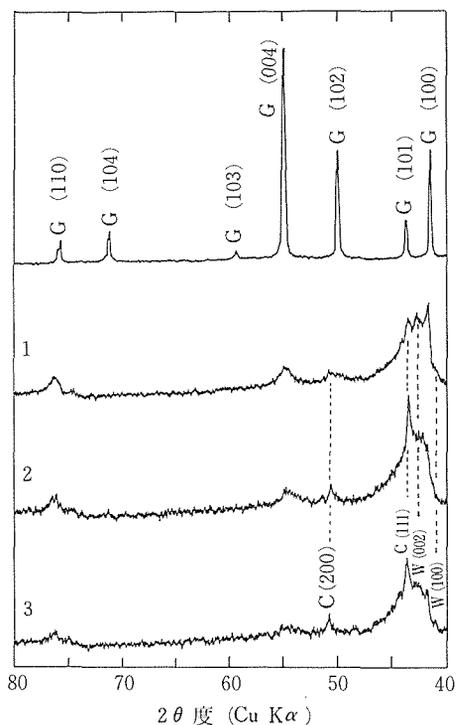


図5.15 1000Kに加熱したg-BN粉末にほぼ一定(1.3 μ 秒)の圧力パルス持続時間内に衝撃波を与えて回収した試料の粉末X線回折図。出発物質(最上部), 19GPa(1), 29GPa(2), および40GPa(3)。

圧相BN合成について検討した。比較的弱い衝撃圧縮では六方晶ダイヤモンドが得られ、その変換機構はマルテンサイトの転移に調和的であるように思われる。

衝撃高圧力による化学合成法では、様々な化学的効果が現われる。この瞬間的効果をより深く適切に把握するためには、その場観察等の手段を取り入れる必要があると同時に、衝撃波の化学的効果をより詳細に調べる必要があると思われる。また、初期加熱による高温下での衝撃圧縮は、温度を独立に変え得る方法として今後更に検討を加える必要がある。

最後に、試料提供を頂いた、黒崎窯業、ダイキン工業および電気化学工業に厚く御礼を申し上げる。また、種々の御議論を頂いた東工大工材研近藤建一助教授に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 村田勉, 工業火薬協会誌, 16, 199 (1955).
- 2) 近藤建一, 田中芳雄, 圧力技術, 18, 9 (1980).
- 3) K. Kondo, A. Sawaoka and S. Saito, Rev. Sci. Instr.,

- 48, 1581 (1977).
- 4) R.G. McQueen, S.P. Marsh, J.W. Taylor, J.N. Fritz, and W.J. Carter, "High-velocity Impact Phenomena" p. 293 (Academic Press, 1970).
 - 5) D.D. Bloomaquist, G.E. Durall and J.J. Dick, J. Appl. Phys., **50**, 4838 (1979).
 - 6) P.W. Mirwald, G.C. Kennedy, J. Geophys. Res., **84**, 6750 (1979).
 - 7) R. Kinslow (ed) "High-velocity Impact Phenomena" p. 515 (Academic Press, 1970).
 - 8) J.W. Taylor, J. Appl. Phys., **34**, 2737 (1963).
 - 9) P.S. Decarli, J.C. Jamieson, Science, **133**, 1821 (1961).
 - 10) U.S. Patent #3,401,019.
 - 11) N. Setaka and Y. Sekikawa, J. Am. Cer. Soc., **63**, 238 (1980).
 - 12) S.P. Marsh (ed) "LASL Shock Hugoniot Data" p. 658 (University of California Press, 1980).
 - 13) T. Sekine, M. Akaishi, N. Setaka and K. Kondo, J. Mat. Sci., **32**, 3615 (1987).
 - 14) 関根利守, 工業火薬, **49**, 257 (1988).
 - 15) T. Sekine, J. Mat. Sci., Lett., **8**, 61 (1989).
 - 16) T. Sekine and H. Shirakawa, 2nd Workshop on Industrial Application Feasibility of Dynamic Compaction Technology, p. 303 (1988).
 - 17) T. Sekine, M. Akaishi and N. Setaka, "Shock Waves in Condensed Matter 1987" p. 427 (Elsevier Science Publishers, 1988).
 - 18) T. Sekine, Naturwiss., **75**, 462 (1988).
 - 19) M.A. Lange and T.J. Ahrens, Earth Planet. Sci. Lett., **77**, 409 (1986).
 - 20) A.M. Sladkov, Sov. Sci. Rev., **B.3**, 75 (1981).
 - 21) A. El Goresy and G. Donnay, Science, **161**, 363 (1968).
 - 22) A.G. Whittaker and P.L. Kitney, Science, **165**, 589 (1969).
 - 23) R.B. Heimann, J. Kleiman, and N.M. Salansky, Carbon, **22**, 147 (1984).
 - 24) A.G. Whittaker Science, **200**, 763 (1978).
 - 25) P.P.K. Smith and P.R. Buseck, Science, **216**, 984 (1982).
 - 26) 関根利守, 赤石實, 瀬高信雄, 第28回高压討論会要旨集, p. 262 (1987).
 - 27) A.V. Kurdyumov et al., Sov. Phys. Dokl., **24**, 487 (1979).
 - 28) M.V. Vlasova et al., Inorgan. Mater., **16**, 1479 (1980).
 - 29) A. Onodera, H. Miyazaki and N. Fujimoto, J. Chem. Phys., **74**, 5814 (1981).
 - 30) H. Sumiya, T. Iseki and A. Onodera, Mater. Res. Bull., **18**, 1203 (1983).

6. 残された問題と将来の展望

第1章に述べたようにダイヤモンドの材料としての応用の可能性は極めて多様である。今後、電子材料、発光材料、光学材料、光・電子材料などとして実際に利用されるためには、結晶の欠陥および不純物の制御についての研究が進展することが必要である。歴史的に見ても、硬さ、音速の速いことなど最も構造感受性の低い機械的性質の応用に始まり、近年はより構造感受性の高い熱伝導性の利用へと進んできている。上記のような電子材料などに利用される性質、すなわち電気的性質、発光特性などは構造感受性の最も高い性質で、高い制御性の必要は明らかである。また、このような格子欠陥・不純物と性質との関連は、物質科学の基礎であるが、現在我々が手にしている合成技術の水準はこのような性質を生かすには改良の余地があり、特に気相法ではこれからの研究に依存している。

欠陥、不純物制御という観点からすると、静的な高圧法の問題点は主として不純物制御にあり、気相法の最大の問題点は欠陥にある。高圧法では高温、高圧場をつくるための要請から、試料周辺の材料、残留大気などからの不純物混入があり、また金属溶媒も多少の差はあれ結晶中に不純物として取り込まれるなど、不純物制御に関しては制約が大きい。合成された結晶の不純物についての検討から、原因となるものを特定し、これを除去あるいはできるだけ軽減するという、非常に負荷の大きな研究が要請されるであろう。

気相法は原理的に不純物制御には有利であるが、第2章に示したように、2重結合による気相法固有の欠陥があり、この濃度をどれだけ抑制できるかが課題である。今期の研究から結晶性の高い単結晶が得られており、この点については進展が予測される。また、多結晶膜には欠陥及び歪みが多いことが実証され、将来の応用には単結晶膜が要請されることは明らかであり、ヘテロエピタキシーも重要な課題のひとつである。この点についての明確な見通しは得られていない。

焼結体合成についての課題あるいは理想像は、

金属触媒を含まない多結晶体の合成である。耐熱性などの性能を低下させる要因はほとんどが金属の存在に起因している。今後はさらに評価についての研究も進め、高圧技術の改良によって、より高温下での反応を可能にすることが重要である。

結晶性の高い生成物が期待されない衝撃圧縮法については、今後とも新しい相、あるいは他の方法では合成の困難な相の研究を主流とすべきであろう。初期加熱の手法を発展させることによって、衝撃圧縮下での反応における温度効果と圧力効果のある程度分離して議論することが可能であろう。

以上、残された課題と今後の展望の大略を記したが、最後に、合成法としてまだ新しい気相法の課題についてやや詳しく指摘することによって、今後の研究の方向を見通したい。まず、基礎的には a) 反応機構を実証的に明らかにすること、b) 合成条件に対して生成物の構造とその性質がどの様に依存するかを明らかにすること、が最も大きな課題である。

また、気相法あるいは新しい合成法に期待されている当面の課題を思いつくまにあげれば、ア) 反応速度の高速化、イ) 核発生密度のより自由な制御、ウ) 基板材料との付着強度の向上、エ) 良質の結晶育成(欠陥の制御)、オ) より広範な不純物制御、カ) 反応の低温化、キ) 単結晶膜の合成(ヘテロエピタキシー)、ク) 新しい原料ガスの開拓、ケ) 反応面積の拡大及び均質化、コ) 粉末の合成(気相中での核生成)、などがある。

ダイヤモンドについての第4期の研究においては高圧法、気相法に共通の課題として、不純物、欠陥の制御を一つの柱とし、さらに上記の展望をふまえた研究を進めていく予定である。

7. 研 究 論 文

7.1 発表論文

- 1) 加茂睦和, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄 “マイクロ波放電プラズマによるダイヤモンドの気相合成” 日化誌, **10**, 1641 (1984).
- 2) 中沢弘基, 加茂睦和, 田賀井篤平, “X-ray Section Topographs of Vapor Growth Diamond on Diamond Substrate”, 高エネルギー物理学研究所Activity Report, 1983/84版.
- 3) H. Kanda, N. Setaka, T. Ohsawa and O. Fukunaga, “Impurity Effect on Morphology of Synthetic Diamond”, High Pressure in Science and Technology, Materials Research Society, Symposia Proceeding, **22**, 209 (1984).
- 4) M. Akaishi, T. Endo, O. Fukunaga, Y. Sato and N. Setaka, “A New Approach to the Reaction Sintering of Superhard Materials under High Pressure”, Emergent Process Methods for High-technology Ceramics, Materials Science Research, **17**, 809 (1984).
- 5) M. Akaishi, O. Fukunaga, Y. Horie, D. Hoy, H. Kanda, H. Palmour and J.K. Whitfield, “Effect of Dynamic and Isostatic Compaction on the Microstructure and Mechanical Behavior of AlN, TiB₂, and TiC”, High Pressure in Science and Technology, Materials Research Society, Symposia Proceedings, **22**, 159 (1984).
- 6) 赤石實, 福長脩, “超高压力技術による硬質材料の開発—ダイヤモンド焼結体—”, 日本機械学会誌, **8**, 537 (1986).
- 7) Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, “Growth of Semiconducting Diamond Films by Plasma-assisted Vapor Deposition”, in P. Vincenzini (ed), High Tech Ceramics part B, Elsevier, 1987, p. 1719.
- 8) T. Sekine, M. Akaishi and N. Setaka, “Fe₂N-Type SiO₂ from Shocked Quartz”, Geochim. Cosmochim. Acta, **51**, 379 (1987).
- 9) T. Sekine, M. Akaishi, N. Setaka and K. Kondo, “Diamond Synthesis by Weak Shock Loading”, J. Mat. Sci., **22**, 3615 (1987).
- 10) T. Sekine, M. Akaishi and N. Setaka, “Shock-induced Oxidation-reduction Reaction in the System Fe-Fe₂O₃”, Shock Waves in Condensed Matter 1987, Elsevier Science Publishers, p. 427 (1988).
- 11) T. Sekine, “Diamond from Shocked Magnesite”, Naturwiss., **75**, 462 (1988).
- 12) M. Kamo, H. Yurimoto and Y. Sato, “Epitaxial Growth of Diamond on Diamond Substrate by Plasma-assisted CVD”, Appl. Surf. Sci., **33/34**, 553 (1988).
- 13) M. Kamo, H. Yurimoto, Y. Sato and N. Setaka, “Synthesis of Semiconductive Diamond on Diamond Substrate from Gas Phase”, J. Vac. Sci. Technol., A **6**, 1818 (1988).
- 14) M. Kamo, H.G. Maguire, T.E. Derry, W.S. Brooks and J.P.E. Sellschop, South African J. Scil, **84**, 696 (1988).
- 15) M. Kamo, H. Chawanya, T. Tanaka, Y. Sato and N. Setaka, “Growth of Diamond on Single Crystals of Tungsten Carbide in Microwave Plasma”, Mater. Sci. Eng. A, **105/106**, 535 (1988).
- 16) 加茂睦和, “ダイヤモンド“コーティング”技術の現状”, 機械と工具, 11月, p. 37 (1988).
- 17) 加茂睦和, “ダイヤモンド薄膜の生成”, 放電研究, No. 120, p 11 (1988).
- 18) Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, “Accrescimento di Film Semiconduttori di Diamante Mediante Deposizione Plasma-Assistita da Fase Vapore”, Ceramurgia, **18**, 84 (1988).
- 19) 関根利守, “衝撃圧縮法によるダイヤモンド合成”, 工業火薬, **49**, 257 (1988).
- 20) T. Sekine, T. Kikegawa, O. Shimomura and T. Yagi, “In-situ Measurement of the Lattice

Constant of Wustite Solid Solution under High Pressure”, Photon Factory Activity Report #6, p. 225 (1988).

- 21) T. Sekine, “Dynamic Decomposition Product of Adamantane”, J. Mat. Sci. Lett., 8, 61 (1989).
- 22) H. Kanda, T. Ohsawa, O. Fukunaga and I. Sunagawa, “Effect of Solvent Metals Upon the Morphology of Synthetic Diamonds”, J. Cryst. Growth, 94, 115 (1989).
- 23) M. Kagamida, H. Kanda, M. Akaishi, A. Nukui, T. Ohsawa and S. Yamaoka, “Crystal Growth of Cubic Boron Nitride Using Li_3BN_2 Solvent under High Temperature and Pressure”, J. Cryst. Growth, 94, 261 (1989).
- 24) A.T. Collins, G. Davies. H. Kanda and G.S. Woods, “Spectroscopic Studies of Carbon-13 Synthetic Diamond”, J. Phys. C: Solid State Phys., 21, 1363, (1989).

7.2 特許出願

7.2.1 国内

| 出願年月日 | 出願番号 | 発明の名称 | 発明者 |
|----------|-----------|--------------------------------|-------------------------|
| 61.10.23 | 61-252392 | 衝撃加圧法による六方晶ダイヤモンド粉末の合成法 | 関根 利守 赤石 實 瀬高 信雄 |
| 61.12.19 | 61-304965 | ダイヤモンド微粉末の合成法 | 加茂 睦和 佐藤洋一郎 瀬高 信雄 |
| 63. 3.29 | 63-75161 | 針状、繊維状、多孔質ダイヤモンドまたはそれらの集合体の製造法 | 佐藤洋一郎 加茂 睦和 畑 智恵美 |
| 63. 8.29 | 63-213887 | ダイヤモンド粉末の合成法 | 関根 利守 |
| 63.12. 1 | 63-304952 | 立法晶窒化ほう素粉末の合成法 | 関根 利守 |
| 63.12.22 | 63-324514 | 微粒ダイヤモンド焼結体の製造法 | 赤石 實 山岡 信夫 |

7.2.2 外国

| 出願国 | 許可年月日 | 特許番号 | 発明の名称 | 発明者 |
|-----|-------------|--------|---|-------------------------|
| 米国 | 1988. 5.24 | 197916 | Apparatus for Synthesizing Diamond | 加茂 睦和 佐藤洋一郎 高村 文雄 |
| 米国 | 1988. 12. 9 | 281650 | Method for Preparing Needle-like, Fibrous or Porous Diamond or an Aggregate Thereof | 佐藤洋一郎 加茂 睦和 畑 智恵美 |

発行日 平成元年11月28日

無機材質研究所研究報告書第58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 茨城県つくば市並木1丁目1番地

電話 0298-51-3351
