「ニューカーボン」特集

合成ダイヤモンド

山 岡 信 夫

1. はじめに

ダイヤモンドは、言うまでもなく、黒鉛とともに炭素の同素体で、物質中最も硬いものとして知られている。更に、光に対して透明で高い屈折率を有することから、一般的には宝石としてのイメージが強い。しかし、ダイヤモンドは一方で、物質中最大の弾性率、室温では銅の5倍といった高い熱伝導率、不変鋼より小さな熱膨張率と言った種々の特徴を持ち、工業材料特に高能率高性能加工工具材料として非常に重要な位置を占めている¹⁾。

ダイヤモンドは勿論天然に産するものであるが、その産出場所・量とも限られ、とても現代産業の需要を満たすものではない。そのため、今世紀初頭から、ダイヤモンドを何とか人間の手で作れないものかと多くの努力が払われてきたが、その合成には高温・高圧発生技術が必要とするため、決して容易なものではなかった。しかし、1954年末にアメリカ GE 社のプロジェクトチームは遂にダイヤモンドの合成に成功した²⁾。この成功は、6 GPa 以上の圧力と、1500℃以上の温度を安定に発生させることのできるベルト型高圧装置の発明に負うところが大きい。

その後、ダイヤモンドの合成技術は順調に発展し、今やカラットサイズの宝石級大型良質ダイヤモンドまで作れるようになった。また、工業用ダイヤモンドは、特殊なものを除いて合成品が用いられるようになり、その需要も年率 10% を越える勢いで伸びている¹⁾。

2. ダイヤモンドの合成法

最近、ダイヤモンドは熱力学的に準安定な常圧下でも合成できるようになったが、一般的には図 1³⁾ に示すように熱力学的に安定な高温高圧下で合成される。その合成法は、触媒法、直接法、衝撃法

図 1 炭素の P-T 状態

に大別され、各方法による生成領域は図 1 に示すように異なる。この中で、触媒法は大略 6 GPa、1500℃と言った他の二つの方法に比べて緩い圧力、温度条件下で合成できるため、工業的に利用されている。本文でも触媒法に限って述べることにする。尚、直接法は、黒鉛を直接ダイヤモンドに変換させる方法で、15 GPa 以上の圧力と、3000℃程度の温度を必要とするため工業化には至っていない。衝撃法は、衝撃圧縮により 10^{-6} 秒程度の短時間に発生する超高圧、高温を利用して黒鉛をダイヤモンドに変換させる方法である。この方法では、100 nm 以下の微粉末しか得られないため、研磨材に使用されているが一般的ではない。

Synthetic Diamond

筆者紹介 SHINOBU YAMAOKA, National Institute for Research in Inorganic Materials, 無機材質研究所 総合研究官, 工学博士

筆者は無機材料科学が専門で、合成ダイヤモンドの開発に必要な大容量超高压発生装置の開発並びに高圧下における物質合成の研究で多大な業績をあげておられる。

本稿では工業材料として益々重要性を担って来つつある合成ダイヤモンドの合成技術を平易に解説して頂いた。

以下、工業的に重要な触媒法について述べる。

黒鉛を、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)と言った鉄族金属あるいはそれらを主体とした合金と共存させ、ダイヤモンドが安定に存在する 5~6 GPa の圧力まで加圧する。この条件ではまだダイヤモンドにならないが、金属の融点近傍まで加熱すると、黒鉛は直ちにダイヤモンドに変換する。即ち、金属は固相では認められなかったダイヤモンド触媒としての性質を液相状態で持つようになる。その結果、ダイヤモンドは、図2に示すV字型の領域で生成される⁴⁾。

図2 種々の触媒金属を用いたときのダイヤモンド生成領域

図3に、ダイヤモンドが安定に存在する高圧下での、一定圧力下における触媒金属Mと炭素Cの $T-X$ 状態図を模式的に示す。図から分かるように、両者は一般に共融関係にあり、これがダイヤモンド合成に利用される。従って、金属Mは触媒と言うよりむしろ溶媒としての働きをしている。図で、 T_q 、 T_e 、 T_f はそれぞれ黒鉛とダイヤモンドの平衡温度、ダイヤモンドとMの共融温度、準安定黒鉛とMとの共融温度である。また、曲線 qe 及び qf は、ダイヤモンド安定領域における溶液Lへのダイヤモンド及び黒鉛の溶解度を示す。ここで重要なことは、黒鉛が準安定と言うことから曲線 qf の方が炭素側に寄っていることである。

此のため、黒鉛を金属と共存させ T_q と T_e 間の任意の温度に加熱すると、溶液中 a 点まで溶解することができる。しかし、これは熱力学的に安定なダイヤモンドに対して過飽和状態なので、ダイヤモンドを晶出させて溶液濃度を b 点まで戻そうとする。その結果、溶液は黒鉛に

図3 触媒金属M-炭素C系の温度 T -組成 X 図

L: 液相, D: ダイヤモンド相, G: 黒鉛相

対して未飽和になり更に未反応の黒鉛を溶解する。このように、黒鉛とダイヤモンドの溶解度差を駆動力として黒鉛→ダイヤモンドの変換反応が進行する。以上の説明から、図2に示したV字型の生成領域は、高温側は T_q で低温側は T_e で決まることが分かる。

この方法では、通常金属と黒鉛の円板を積層させる試料構成が採られる。一方、核生成速度・成長速度共に大きい⁵⁾ため、黒鉛は溶解すると直ちにダイヤモンドとして晶出する。その結果、黒鉛の位置をはばそのままにしてダイヤモンドが生成するとともに、未反応黒鉛との境界及びダイヤモンド粒子間に薄い金属膜ができる。現象的には、金属膜が黒鉛中を進行してダイヤモンドに変換させたように見えるので、この方法を膜成長法と言っている。膜成長法では数分の短時間で反応が完結するので、能率良くダイヤモンドを作ることができる。しかし、核生成速度が大きい⁵⁾ため、自然核発生を抑えることができず1ミリ以下の小粒ダイヤモンドしか得られない。

大粒良質ダイヤモンドの育成のために、温度差法と言われる結晶育成法が開発された。これは、ダイヤモンドの溶解度が高温ほど大きいことを利用するものである。この方法では、金属溶媒層を挟んで、例えば図3の高温側 b に炭素源としてダイヤモンド粉末あるいは黒鉛との混合粉末を、低温側 c に膜成長法で合成したダイヤモンドの小粒を種結晶として配置する。すると、高温側の炭素源が金属溶媒に溶解し、炭素原子は溶液中を低温側へ移動し、種結晶上に析出する。自然核発生を起こさず種結晶上への結晶成長だけ持続させる結果、カラットサイズの大粒結晶を作ることができる。ただ、結晶育成中、温度勾配が急激に変化すると、自然核発生が生じて炭素源が消費されてしまったり、成長速度が大きくなりすぎ良質のダイヤモンドを得ることができなくなる。温度勾配を適当にとり、1時間あたり1.5mg程度の成長速度に制御すると、包有物や欠陥をはほとんど含まない良質ダイ

ヤモンドを育成することができる⁶⁾。この場合、1カラット(0.2g)のダイヤモンドを育成するのに、6日程度の育成時間を必要とする。この間、厳密な温度、圧力の制御が重要であることは勿論である。

3. 合成ダイヤモンドの評価

図4(A)に、膜成長法で合成したダイヤモンド結晶を示す。6面体面と8面体面から構成された6-8面体結晶で、天然ダイヤモンドが8面体結晶を主体とするのと外形上異なる。また、天然ダイヤモンドのように生成後溶解作用を受けていないため、シャープな稜と平坦な面を有する。このことが、加工材料として天然品には見られない切れ味を与える原因になっている。

合成ダイヤモンドは一般に黄〜緑に着色している。これは不純物として窒素が入っていることによる⁷⁾。ダイヤモンドと窒素の親和性は大きく、結晶中にどうしても数十から数百ppmの窒素が入り込む。天然ダイヤモンドにも同程度の窒素は存在するが、その存在形態が異なり、前者では窒素原子がばらばらに存在するのに対し、後者では集合して存在する。天然ダイヤモンドも生成時には窒素が原子状に存在していたが、長い年月の間に次第に集合していったと考えられている。窒素の存在形態は、光学的性質や熱的性質に大きな影響を与えることが分かっている。

膜成長法では、ダイヤモンドは急速に成長する。このため、溶媒金属や未反応黒鉛を包有物の形で結晶中に取り込むことになる。図4(B)は、透過光のもとで結晶を見たもので、結晶中心から放射状に伸びているものが結晶成長時に取り込まれた包有物である⁸⁾。このため、結晶の強度は減少し、破碎され易くなる。強靱なダイヤモンド粒が要求される分野、例えばセラミックスの加工具などには、これら包有物を除く必要があり、技術課題となっている。

図5に温度差法で育成されたダイヤモンド結晶を示す。底面中心部に見られる痕跡は種結晶のものである。膜成長法ダイヤモンドと同じく6-8面体結晶であるが、透明で前述のような包有物は見られない。窒素が入り込んで、通常黄色を呈するが、窒素の混入を避け無色透明の結晶を作ることもできる。これは、窒素と親和性の大きい金属、例えばTi, Zr, Vを加えたり、Fe系溶媒を用いると実現する⁹⁾。窒素を溶媒中に固定しておこうと言う発想である。本方法で作られるダイヤモンドは、非常に高い熱伝導率を有することから、半導体レーザーなどの放熱基板材料として市販されている。

図5 温度差法で合成したダイヤモンド

4. あとがき

合成ダイヤモンドは、高温・高圧発生技術の進歩とあいまって発展し、品質の向上と単価の低下は益々その需要を増大させた。しかし、まだ天然でしか得られない例えば、バラスやキューボイドと言われる半透明の多結晶体ダイヤモンドもあり、今後の合成技術の発展が期待される。

図4 膜成長法で合成したダイヤモンド

(A) 実体顕微鏡写真, (B) 透過顕微鏡写真

参考文献

- 1) 玉置元久, ニューダイヤモンド, **4** (2), 3 (1988).
- 2) H. P. Bovenkerk, 同上, **3** (3), 38 (1987).
- 3) F. P. Bundy, *J. Geophys. Res.*, **85**, 6930 (1980).
- 4) F. P. Bundy, H. P. Bovenkerk, H. M. Strong & R. H. Wentorf, *J. Chem. Phys.*, **35**, 383 (1961).
- 5) H. M. Strong & R. E. Hanneman, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3668 (1967).
- 6) H. M. Strong & R. M. Chrenko, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1838 (1971).
- 7) R. M. Chrenko & H. M. Strong, G.E. Technical Report, 75 CRD 089 (1975).
- 8) M. Wakatsuki, in "Material Science of the Earth's Interior" (ed. I. Sunagawa, Terra Pub. Co. Tokyo, 1984) pp. 351.
- 9) 神田久生, 学位論文, 東北大学 (1985).
(昭和 63 年 8 月 12 日受理)

第 5 回高分子表面研究会講演会

プラズマ重合 — 新しい潮流を求めて

- 主 催 高分子学会 高分子表面研究会
 協 賛 繊維学会ほか
 日 時 11月25日(金) 9:50~16:50
 会 場 東京理科大学 1号館記念講堂 (東京都新宿区神楽坂 1-3, 電話 03-260-4271)
 申込締切 一定員(100名)なり次第—
 参加費 会員(協賛学会会員含) 会社 5,000円, 大学・官公庁 3,000円, 学生 1,000円, 会員外 10,000円
 懇親会 17時から会議室において開催いたします。
 参加費 3,000円
 申込先 〒104 東京都中央区銀座 5-12-8 高分子学会
 高分子表面研究会係 電話 03-543-7858

第 2 回エラストマー討論会の御案内

- 主 催 社団法人日本ゴム協会
 協 賛 社団法人高分子学会・社団法人日本材料学会・日本接着協会・日本レオロジー学会・社団法人繊維学会・社団法人日本複合材料学会
 期 日 昭和 63 年 12 月 9 日(金)
 会 場 学士会館 202号室, 320号室 (東京都千代田区神田錦町 3-28)
 登録費 会員(協賛団体会員を含む) 5,000円(期限内), 6,000円(11月15日以降), 学生会員 3,000円, 会員外 10,000円
 連絡先 〒107 東京都港区元赤坂 1-5-26 東部ビル
 社団法人日本ゴム協会エラストマー討論会係
 電話 03(401)2957 Fax. 03(401)4143