実 験 室

簡易式熱フィラメント CVD 法によるダイヤモンドの合成

榎 昌 宏*・青 木 義 和**

Synthesis of Diamonds by Simple Hot-Filament-Assisted Chemical Vapor Deposition

Masahiro SAKAKI* and Yoshikazu AOKI**

Abstract: This article demonstrates the method of simple hot-filament-assisted chemical vapor deposition (CVD) for diamond growth. In this method, a tungsten filament at 2000 to 2350°C is used to dissociate gas mixtures containing about 3 vol% C_2H_2OH in H_2 . The filament is typically placed within 2 mm of the surface of a molybdenum substrate to produce diamond. Diamonds grown by this method are commonly bounded by cubic {100} or depressed octahedral {111} planes or combination of the two.

1. はじめに

ゼネラル・エレクトリック社の Bundy ら¹⁾は、ダイヤモンドの合成には高压高温を必要とするという理論的考察のもとに、ベルト型超高压装置を用いてダイヤモンドの合成に成功した。ところが、これより古く、真空中に近い低圧下でもダイヤモンドが合成できると主張した研究者がいる。von Bolton である。彼はアセチレンガスを加熱分解することによって、種結晶ダイヤモンド上にダイヤモンドを成長させることが出来たと報じている²⁾。本当にダイヤモンドが成長したかどうかは明かではないが、これがダイヤモンドの気相成長に関する初めての記述である。その後、かなり後になって Eversole³⁾、Angus ら⁴⁾および Derjaguin ら⁵⁾が相ついでダイヤモンドの気相成長に成功した。彼らの実験は、気相中における炭素の平衡濃度はダイヤモンドの方がグラファイトより高いので、気相中の炭素濃度を高くするとダイヤモンドができるのではないかという考えに基づいている。

現在、ダイヤモンドを気相成長させる場合の炭素の原料としてはメタン、エタン、エタノール、アセトン等が用いられているが、このように、成長させたい物質を含む化合物気体を熱やプラズマによって分解して結晶を得る方法を CVD (Chemical Vapor Deposition) 法と呼んでいる。この方法には原料ガスの分解方法のちがいにより、熱フィラメント CVD 法、電子衝撃 CVD 法、プラズマ CVD 法(マイクロ波プラズマ、DC プラズマ、アーク放電プラズマなど)、燃焼炎法、光 CVD 法など、多くの合成法が考案されており⁶⁾、ダイヤモンド薄膜やダイヤモンド半導体の製造など工業的にも脚光を浴びている。

それらのうち、本稿では熱フィラメント CVD 法、特に簡易式熱フィラメント CVD 法について述べる。熱フィラメント CVD 法はメタンと水素の混合ガスを、加熱したタングステン・フィラメントで分解してダイヤモンドを得る方法^{7),8)}であるが、メタンの代わりにアルコールなどの有機化合物を用いることにより、1～800 Torr という比較的広い圧力範囲でも合成可能である⁹⁾。簡易式熱フィラメント CVD 法は、広瀬¹⁰⁾によって初めて考案され、それを広瀬・盛口¹¹⁾がさらに簡単化した方法で、どこの学校の実験室にもあるような器具や部品で装置を組み立て、常圧下で簡単にダイヤモンドの合成ができる熱フィラメント CVD 法の一種である。筆者の1人榎は、このように簡単な装置でダイヤモンドが合成でき

1992年11月24日受理

* 福岡県立東筑高等学校

Fukuoka Prefectural Tochiku Senior High School, Tochiku, Yawatanishi-ku, Kitakyushu 807

** 九州大学理学部地球惑星科学教室

Department of Earth and Planetary Sciences, Faculty of Science, Kyushu University, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812, Japan

ることに興味を抱き、広瀬・盛口¹¹⁾にしたがって装置を組み立て、ダイヤモンドの合成を開始した。その概要をこれまでに得られた成果の一部を織りまぜて紹介する。

2. 合成装置と実験の手順

2.1 合成装置

合成装置は基本的には広瀬・盛口¹¹⁾と同じであるが、フィラメント支持部分とエタノール混入部を簡略化するなどの改良を加えている。筆者が組み立てた簡易式熱フィラメントCVD装置は水素ガス発生部、エタノール混入部、反応容器、およびガスチェック部からなる(Fig. 1)。

水素ガス発生部は、ガス流量計を付けた水素ガスボンベである。水素は市販の純度99.9%のガスで、150 kg/cm²のものをを用いている。水素ガスボンベ(Fig. 1のH₂)の出口には水素ガス専用の圧力調整器(A)、ガス流量計(B)、および流量調整バルブ(C)を取り付け、水素ガスの流量調整を行う。ガスボンベの代わりに、硫酸と亜鉛で水素ガスを発生させる、いわゆるキップの装置を用いてもよい。

エタノール混入部は、エタノールを入れた容器(F)を15°Cの恒温水槽(E)に深く浸したもので、一定流量の水素ガスでエタノールをバブリングすることによりエタノールを気化させ、混合ガスを生成する部分である。混合ガスはエタノールの液面近くから取り出し、温度計(D)でその温度を計測する。混合ガスの組成は、実験開始前および終了後の容器(F)内のエタノールの重量変化から計算で求める。なお、容器内に残留する空気は実験開始前に完全に排除しておく。

反応容器(J)は直径5 cm、長さ22 cmの円筒型硬質ガラス管で、上下をゴム栓で密封する。上のゴム栓にはガス導入管、下のゴム栓には、基盤(L)を支持する鉄線(N)、タングステン・フィラメント(K)を支持するタングステン線、熱電対(M)の導線、およびガス排気管を差し込む。基板を支持する鉄線は、フィラメントと基板の間隔(以後、fs間隔と記す)を調整できるように、上下に動かせるようにする。フィラメントを支持するタングステン線は、スライダック(G)、電圧計(H)および電流計(I)に接続する。フィラメントは、直径0.2 mmのタングステン線を直径1.0 mmの線に密に巻きつけ、引き伸してコイル状にしたものをを用いる。基板としては厚さ0.2 mmのモリブデン板を15×15 mmに切ったものを使用する。基板を支持する鉄線に差し込みを設け、基板の一端をそこに差し込み、基板中央部を熱電対で支持する。フィラメント温度および基板温度はそれぞれ、光温度計

Fig. 1 Schematic diagram of simple hot-filament-assisted chemical vapor deposition diamond growth apparatus. A, pressure gauge; B, gas flow controller; C, valve; D, thermometer; E, thermostated water-bath; F, ethyl alcohol; G, slide rheostat; H, voltmeter; I, ammeter; J, reaction chamber; K, filament; L, substrate; M, thermocouple; N, substrate holder; O, gas checker; P, gas outlet.

および白金-白金ロジウム熱電対で測定する。

ガスチェック部は、反応容器に差し込まれたガス排気管を立て、それに試験管(O)をかぶせた誘導管と排気口(P)からなる。実験開始前に水素ガスを放流し、試験管内にたまったガスに点火してその燃焼状態から残留空気の有無を調べる。実験開始後はガス排気口(P)を通じてガスを窓外へ放流する。

なお、各部の接続にはゴム管、ビニール管、およびガラス管でよいが、水素ガスが外に漏洩しない材質のものを使用する。

2.2 実験の手順

- 1) 反応容器内にフィラメントと基板を設置し、fs間隔を所定の距離に調整する。
- 2) はじめ、流量150 ml/min程度の水素ガスを5分間、反応容器内に流してその中の空気を排除する。
- 3) エタノール混入部を接続し、水素ガスの流量を50 ml/minに調整して、定温の水素とエタノールの混合ガスを20分間流し、反応容器内の残留空気をさらに排除するとともに、反応容器内のガス成分を安定化させる。
- 4) ガスチェック部でのガスの燃焼状態から、混合ガスに空気が含まれていないことを確認した後、フィラメントに通電し、フィラメントを1800°C~2400°Cに加熱する。電流を調整してフィラメント温度を調整することにより、基板温度を650°C~1200°C間の所定の温度にす

る。

5) 約120分間反応を継続させた後、フィラメントへの通電と水素ガスを止め、反応を終了させる。

3. 合成条件の検討

3.1 フィラメントの長さや巻数

フィラメントは前述のようにして作製するが、フィラメントの長さや巻数がダイヤモンドの生成に微妙に影響を与える。フィラメントが長いと、灼熱によって垂れ下がりを生じ、巻き方が密すぎると熱膨張により蛇行する。種々検討の結果、直径0.2 mmのタングステン線の場合長さ10 mmとしその間に6~7巻のフィラメントを用いると、灼熱時にはほとんど垂れ下がりも起こらず安定化する。

3.2 fs 間隔

簡易式熱フィラメントCVD法では、基板の温度制御をしていないので、基板温度はフィラメント温度とfs間隔に左右される。また、混合ガスが灼熱されたフィラメントによって分解され、そこから基板上に降りそそぐラジカル炭素と原子状水素の濃度もこれらに左右される。したがって、瀬高ら¹²⁾の指摘にもあるようにfs間隔はダイヤモンドの生成にとって極めて重要な要素のひとつである。例えばfs間隔が0.5 mmの場合、フィラメント直下の基板上には最大250 μm に達する大きな六面体結晶が生じるが、フィラメント直下から少し離れると凹みのある{111}面を持つ結晶となり¹³⁾、さらに離れた箇所では小さなボール状ダイヤモンド(Fig. 2A)が多数形成される。但し、fs間隔が0.5 mmだとフィラメントがわずかに垂れ下がっても基板に接触してしまうという欠点がある。フィラメント温度を一定にしてfs間隔を少しずつ広くしていくと、2.0 mmまではダイヤモンドができるが、3.0 mm以上に広げると結晶は生じない。fs間隔は1.0 mmが適切である。

3.3 フィラメント温度と基板温度

フィラメント温度および基板温度とダイヤモンドの形態は密接に関係する。fs間隔を1.0 mmに固定し、水素ガスに対するエタノールのガス濃度を3.3 vol%に定め、フィラメント温度を変えることにより基板温度を変化させた場合、基板温度が700°C以下ではダイヤモンドは形成されない。700~800°Cでは{100}面がわずかに発達しているものの形態の不明瞭な結晶が多数集まったボール状ダイヤモンド(Fig. 2A)が生じる。900°Cになると、{100}面の良く発達した多数の結晶の間を微小結晶が埋めたような、いわゆるミラーボール状の形態(Fig. 2B)をとるようになる。さらに基板温度が高く、1000°C前

Fig. 2 SEM images of vapor-growth diamonds. The crystal form depends on the substrate temperature: (A) 700°C, (B) 900°C, and (C) 1100°C.

後になると、{100}面が大きく発達した六面体結晶の複合体が形成されるが、1100~1150°Cでは<100>方向の成長速度が大きくなるためか、隣り合う{100}面間の稜に凹みを生じたり、中央部が凹んだ{111}面が現れる(Fig. 2C)。基板温度が1200°C以上ではダイヤモンド結晶は形成されない。したがって、ダイヤモンド形成に必要なフィラメント温度および基板温度はそれぞれ、2000~2350°Cおよび700~1150°Cである。

Table 1 Typical experimental condition for diamond growth by simple hot-filament-assisted CVD.

Source gas	H ₂ + C ₂ H ₅ OH
Filament	W
Substrate	Mo
C ₂ H ₅ OH/H ₂ (vol%)	3
H ₂ flow rate (ml/min)	50
Pressure (Torr)	760
Filament temperature (°C)	2000~2350
Substrate temperature (°C)	700~1150
Distance between filament and substrate (mm)	1.0

このように、基板温度が比較的低温の場合と高温の場合とでダイヤモンドの形態が上記のように異なることは、他の CVD 法にも共通して認められることで¹⁴⁻¹⁷⁾、熱フィラメント CVD 法に限ったことではない。また、基板温度と過飽和度のかね合いによるという指摘もある¹⁸⁾。

3.4 混合ガスの組成

混合ガスの組成もダイヤモンド結晶化の有無とその形態を支配する要素の一つである¹⁷⁾。エタノールを使用する場合、水素に対するエタノールガス濃度は 3 vol% 程度がよい。6 vol% になると、ダイヤモンドはできるものの、ダイヤモンド以外の炭素物質の付着が認められるようになる。

以上に、筆者の実験室で組み立てた簡易式熱フィラメント CVD 装置の概略とダイヤモンドの合成条件等を紹介してきたが、ダイヤモンドが形成される条件をまとめると Table 1 のようになる。また、このようにして得られたダイヤモンドのガンドルフィ・カメラによる X 線回折データを、1 例として Table 2 に示す。

4. 結 び

本稿では、ダイヤモンドの気相合成法のうち簡易式熱フィラメント CVD 法のみ、それも装置の概略と合成条件を主として紹介した。本文中に示したように、器具と部品さえあれば、誰でも簡単に組み立てることができるが、装置を組み立てることができても、ダイヤモンドを得るまでには多少の時間を要するかもしれない。しかし、一度実験上の要点を把握してしまえば簡単にできる。

隕石中のダイヤモンドの成因には、隕石の母天体内での静水圧により生じたという母天体内説と、隕石相互もしくは隕石が地球上へ落下したときの衝突の衝撃による

Table 2 X-ray diffraction data for diamond synthesized by simple hot-filament-assisted CVD.

			1		2		
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>
1	1	1	2.064	2.061	100	2.06	100
2	2	0	1.263	1.262	49	1.261	25
3	1	1	1.077	1.076	28	1.0754	16
4	0	0	0.8928	0.8925	14	0.8916	8
3	3	1	0.8191	0.8190	41	0.8182	16
			<i>a</i> = 3.5699(3) Å			<i>a</i> = 3.5667 Å	
			<i>V</i> = 45.50(1) Å ³			<i>V</i> = 45.37 Å ³	

1. Diamond synthesized by simple hot-filament-assisted CVD.
2. Diamond, JCPDS 6-675.

という衝撃説の他に、原始太陽系星雲中で気相成長したという気相成長説があり、気相成長説の立場から、希ガスを含む水素とメタンガス中でダイヤモンドを CVD 法により成長させ、隕石中のダイヤモンドの成因を探ろうとする試みも既に始まっている¹⁹⁾。このように、ダイヤモンドの気相成長は工業的のみならず地球惑星科学的にも興味深いものである。簡易式熱フィラメント CVD 法によるダイヤモンドの気相成長実験を是非試みていただきたい。

謝辞：この実験は高等学校の理科実験室で細々と始めたものである。懇切丁寧に御指導いただいた日本工業大学広瀬洋一教授、渋谷教育学園幕張高等学校盛口襄教諭、装置の改良と実験に関して御助言いただいた北九州工業高等専門学校小城左臣助教授に感謝する。また、ダイヤモンドの X 線回折データは九州大学理学部中牟田義博博士、SEM 写真は長崎県産業技術センターの関秀哉所長と武内浩一氏および福岡教育大学鈴木清一助教授にお世話になった。記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) Bundy, F. P., Hall, H. T., Strong, H. M. and Wentorf, R. H. (1955): Man-made diamonds. *Nature*, **176**, 51-55.
- 2) DeVries, R. C. (1987): Synthesis of diamond under metastable conditions. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **17**, 161-187.
- 3) Eversole, W. G. (1962): Synthesis of diamond. U.S. Pat. No. 3 030 188.
- 4) Angus, J. C., Will, H. A. and Stanko, W. S. (1968):

- Growth of diamond seed crystals by vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, **39**, 2915-2922.
- 5) Derjaguin, B. V. and Fedoseev, D. B. (1975): The synthesis of diamond at low pressure. *Sci. Am.*, **233**, 102-109.
 - 6) 広瀬洋一(1991): ダイヤモンド気相成長法. 材料科学, **28**, 123-132.
 - 7) Matsumoto, S., Sato, Y., Tsutsumi, M. and Setaka, N. (1982): Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. *J. Mater. Sci.*, **17**, 3106-3112.
 - 8) Matsumoto, S., Sato, Y., Kamo, M. and Setaka, N. (1982): Vapor deposition of diamond particles from methane. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, L183-L185.
 - 9) Hirose, Y. and Terasawa, Y. (1986): Synthesis of diamond thin films by thermal CVD using organic compounds. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, 519-521.
 - 10) 広瀬洋一(1989): 簡単なダイヤモンド合成法. 化学と教育, **35**, 312-314.
 - 11) 広瀬洋一(1989): 簡単なダイヤモンドの合成法Ⅱ—簡易熱フィラメント CVD 装置の製作—. 化学と教育, **37**, 314-317.
 - 12) 瀬高信雄・松本精一郎・加茂陸和(1987): ダイヤモンドの気相合成とその析出過程. 粉体および粉体合金, **34**, 29-35.
 - 13) 榊昌宏・青木義和・中牟田義博(1991): 簡易熱フィラメント CVD 法によるダイヤモンドの気相成長(その1). 日本鉱物学会講演要旨集, p. 55.
 - 14) 松本精一郎(1983): 気相合成ダイヤモンドの観察. 結晶誌, **25**, 212-221.
 - 15) Ravi, K. V. and Joshi, A. (1991): Evidence for ledge growth and lateral epitaxy of diamond single crystals synthesized by the combustion flame technique. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 246-248.
 - 16) 加茂陸和(1992): マイクロ波プラズマ法によるダイヤモンドの気相合成. 核融合研究, **68**, 131-139.
 - 17) Spear, K. E. (1989): Diamond-ceramic coating of the future. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 171-191.
 - 18) Angus, J. C. and Hayman, C. C. (1988): Low-pressure, metastable growth of diamond and "diamondlike" phases. *Science*, **241**, 913-921.
 - 19) Matsuda, J., Fukunaga, K. and Ito, K. (1991): Noble gas studies in vapor-growth diamonds: Comparison with shock-produced diamonds and the origin of diamonds in ureilites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2011-2023.