高压合成ダイヤモンドの新展開*

Novel Development of High-pressure Synthetic Diamond

角谷 均**
Hitoshi SUMIYA

Key words synthetic diamond, single crystal, nano-polycrystal, high pressure synthesis

1. はじめに

宝石の王様と呼ばれ、宝石界のトップに君臨しているダイヤモンドは、製造業を支える重要な工業材料でもある。物質の中で最も硬いという特性から、ダイヤモンドは研磨や研削、切断や切削などの、特に機械加工用工具材として多量に利用されている。このような工業用に使われるダイヤモンドの量は、宝石用途よりも圧倒的に多く、ダイヤモンド全生産量の98%を占める。

この工業用ダイヤモンドの9割近くは、高压高温条件下で人工的に造られた粉末状の合成ダイヤモンドで、その合成は1955年にGE社により報告された方法¹⁾がベースとなっている。この合成ダイヤモンド粉末は1960年代より研磨材や研削材として実用化され、現在も多量に生産、消費されている。また1970年ごろから、このダイヤモンド粉末をCoなどの結合材を用いて高压焼結したダイヤモンド焼結体が実用化され、切削工具や耐摩工具、掘削ビットなどに利用されている。一方、1970年初頭に高压下の温度差法による大粒の単結晶ダイヤモンドの育成技術が開発された²⁾³⁾。カラット(200 mg)サイズの宝石級のダイヤモンドが人工合成できるとのことで当時大きな話題になったが、コストが高すぎ実用化が極めて難しいと考えられた。しかし、われわれは独自の量産技術を開発して単結晶ダイヤモンドの製品化に世界で初めて成功、ヒートシンクや精密切削工具等に製品化した⁴⁾。さらに純度や結晶性を大きく向上させる技術を開発し、天然ダイヤモンド結晶を遥かに凌駕する品質を備えた1センチ級の大型結晶合成を可能

にした。この良質な大型合成ダイヤモンド単結晶は光学部品や大型放射光用分光結晶、電子デバイス基板など、先端科学や研究用途にも広く利用されている⁵⁾。また最近、触媒や溶媒を用いない、グラファイトからの直接変換によるダイヤモンド合成法を発展させ、ダイヤモンド単相の高硬度ナノ多結晶の開発に成功した。このナノ多結晶ダイヤモンドは次世代の精密加工用工具素材として期待されている⁶⁾⁷⁾。このように、特にこの十数年間はダイヤモンド合成技術に大きな進展が見られ、粉末の合成ダイヤモンドやそれを固めた砥石や焼結体などの古兵のダイヤモンド材料に加えて、大型で高結晶性の単結晶、バインダレスの超硬質ナノ多結晶といった、新規な合成ダイヤモンドが創出された。これらの一部はすでに実用化されて産業や科学技術の発展に貢献している。

現在知られているダイヤモンドの合成方法と、それにより得られるダイヤモンドの形態、応用例を図1にまとめた。合成方法は大きく高压合成、CVD合成に分けられる。ここでは、超高压を用いた各種合成方法(溶解度差法、温度差法、直接変換法)の技術の概要を述べ、特に上記のニューダイヤモンドの創製と新展開に関し、われわれが行ってきた研究開発を中心に紹介する。

図1 ダイヤモンドの合成方法と形態、応用例

*原稿受付 平成22年9月24日

**正会員 住友電気工業(株)エレクトロニクス・材料研究所 (兵庫県伊丹市昆陽北1-1-1)

角谷 均

1984年大阪大学大学院基礎工学研究科修士課程修了。同年、住友電気工業(株)伊丹研究所勤務。博士(工学)。現在、住友電気工業(株)エレクトロニクス・材料研究所主幹、グループ長。大阪大学および愛媛大学客員教授。主な研

究テーマは、ダイヤモンド・cBNの超高压合成の研究とその応用製品の開発、超高压を用いた新材料開発。

図2 ダイヤモンドの合成域。比較のためcBNの合成域もあわせて示す。

2. 合成ダイヤモンド粉末とダイヤモンド焼結体(PCD)

ダイヤモンドが初めて合成されたときに用いられた方法は、ここで述べる超高压下での溶解度差法である。グラファイトと、Fe, Ni, Coなどの溶媒(触媒)金属を混合あるいは積層して、ダイヤモンドが熱力学的に安定な圧力で、グラファイトが溶媒金属に溶解する温度以上の条件(およそ5.5 GPa以上, 1400°C以上、図2のAで示す領域)で処理すると、グラファイトが金属溶媒に溶解し、溶解度がグラファイトより小さいダイヤモンドが析出する。この方法で、数十分の処理で1 mm以下の粉末状のダイヤモンドを容易に多量に合成することができる。この合成ダイヤモンド粉末は、研磨材あるいは研削砥石やカッティングソーなどの砥粒として大量に使用されている。これらの合成ダイヤモンド粉末を用いたダイヤモンド工具製品の国内生産額は年間約500億円に上る(ダイヤモンド工業協会データより)。

この粉末状の合成ダイヤモンドを、焼結助剤や結合材(バインダー)を用いて高压高温下で焼き固めた焼結ダイヤモンド(PCD)も、非鉄金属やセラミックスの切削工具、掘削用ドリルビットなどとして広く利用されている。現在市販されている焼結ダイヤモンドの多くは、Coなどの触媒金属を焼結助剤とした液相焼結法により製造されている。粒径や焼結助剤量の異なる幾つかの材質があり、それぞれ刃先強度や耐磨耗性に特徴があって用途によって使い分けられている。最近では製造装置の大型化により、直径100 mmを超える大径の焼結ダイヤモンドが製造可能となっている。

3. 合成技術の新展開

3.1 大型単結晶ダイヤモンドの実用化

前章で述べたグラファイトを原料とした溶解度差法は、粉末状のダイヤモンドを多量に合成することができるが、ダイヤモンドの自核発生や成長速度の制御が困難で、グラ

図3 大型単結晶ダイヤモンドの合成方法(高压下での温度差法)

ファイトや金属触媒巻き込みによる包有物残りやすく、1 mmを超える良質な単結晶合成は不可能である。大型で良質な単結晶ダイヤモンドの合成には、ここで述べる温度差法²⁾³⁾が有効である。図3に示すような高温部に炭素源、低温部に種結晶、その間にFe, Ni, Coなどの溶媒金属を配した合成室構成で、図2のAに示す圧力・温度条件を与える。すると、高温部で炭素が溶媒金属に溶解し、溶媒下方の低温部に拡散輸送されて過飽和となり、種結晶上にダイヤモンド析出し、単結晶となって成長していく。ここで適切な圧力温度条件を長時間保持すれば、一辺が数ミリ以上の大型で、かつ包有物のない良質な単結晶の合成が可能である。ただし、この方法は、粉末ダイヤモンドの合成に比べて、はるかに高い超高压高温制御技術が必要である。

この温度差法が発表された当初は、良質な結晶を得るためには、成長速度を1 mg/h前後以下と低く抑える必要があり、例えば1カラット(大きさ5 mm程度)の合成に一週間を要するとされた²⁾。このため、製造コストが高すぎ、また生産性にも乏しく、実用化は困難と考えられていた。これに対してわれわれは、より適切な溶媒の選択と合成条件の最適化により、良質な結晶の得られる限界成長速度を4 mg/hまで向上させるとともに、超高压高温の精度制御の高度化と試料室容積の大型化、多段合成による量産技術を開発した。そして1985年、1~2カラットの単結晶ダイヤモンド(I b型)の量産化に成功、ヒートシンクや超精密バイト、線引きダイス、ドレッサーなどに製品化した⁴⁾。さらに1990年には種結晶の大径化と結晶形制御技術⁸⁾により、成長速度を12~15 mg/hまで向上させることにも成功、100~200時間で5~9カラットの一辺1 cmを超える大型結晶(図4)の合成を可能にした。

3.2 高品質単結晶ダイヤモンドの開発

通常、高压合成されたダイヤモンドの結晶は黄色く着色している。この色は、ダイヤモンドの結晶格子に、置換型で取り込まれている窒素不純物によるもので、反応セルや溶媒中に含まれている窒素が原因である。このような黄色い合成ダイヤモンドはI b型と呼ばれており、含まれる窒素不純物量は数十 ppm から数百 ppm である。この窒素不純物の混入を防ぐには、窒素と親和性の高いAl, Ti, Zrなどの元素を溶媒に添加する方法が有効である。しかし、

図4 大型合成Ⅱb型ダイヤモンド単結晶（グラビアページ参照）

図5 良質な単結晶ダイヤモンドの得られる領域

このような元素を溶媒に添加すると、結晶成長が不安定となって溶媒の巻き込みや散晶化、炭化物の混入などの不具合が起こり、良質な結晶は得られない。この理由で、高純度で無色透明のⅡa型と呼ばれるダイヤモンド単結晶の実用化は極めて困難とされていた。

われわれは、窒素除去効率の高いTiなどのⅣa族元素を窒素ゲッターとして用い、同時にTiCなどの炭化物の生成を抑制する元素を添加する新しい方法を開発した。その結果、窒素不純物含有量0.1 ppm以下の高純度で良質なⅡa型ダイヤモンド単結晶を、3 mg/h以上の成長速度で合成できることを実証した⁹⁾。ただし、温度制御が極めて重要で、図5⁸⁾に示すように良質な結晶が得られる温度領域の幅は10℃以内で、黄色いⅡb型結晶の合成領域(30~40℃)に比べ、非常に狭い。このため、さらに高度な圧力温度の制御技術の開発が必要となった。このような技術開発により、従来極めて困難とされていたⅡa型の高純度合成単結晶ダイヤモンドの実用化がようやく可能とな

図6 各種単結晶ダイヤモンドの偏光顕微鏡像¹⁰⁾
(a) 天然Ⅱa型、(b) 天然Ⅰa型、(c) 合成Ⅱb型、(d) 合成Ⅱa型

図7 温度差法により得られた高純度Ⅱa型単結晶ダイヤモンド（グラビアページ参照）

った。このⅡa型合成結晶は、天然ダイヤモンドや従来のⅡb型ダイヤモンドに比べてはるかに結晶性に優れている。例えば図6に示すように内部歪はほとんどなく、X線やラマンスペクトルによる欠陥評価においても、天然ダイヤモンドや従来のⅡb型合成ダイヤモンドに比べ、はるかに結晶欠陥が少ないことがわかっている¹⁰⁾。さらに種結晶の結晶性向上により、さらに結晶欠陥の少ない高品質な大型Ⅱa型単結晶ダイヤモンドも得られるようになっていく(図7)⁶⁾。この合成単結晶は、FT-IR用加圧セル(グラビア写真参照)などの赤外光学部品や窓材の他、大型放射光用の分光結晶や超高压アンビル、デバイス基板など、工業から科学の広範な分野で利用されている。ここで

述べた高品質な合成単結晶ダイヤモンドは、今後の工業や科学技術の発展をささえる重要な材料と位置づけることができ、各技術分野の多様化・高度化に伴って、その重要性は将来さらに増すものと考えられる。

3.3 直接変換法によるナノ多結晶ダイヤモンド

現在、工業生産されている合成ダイヤモンドのほとんどは、ここまでに述べた触媒や溶媒を用いた方法により、5~6 GPa, 1300~1400℃程度の高圧高温条件で製造されている。一方、触媒を用いずに、黒鉛を高圧・高温下で直接ダイヤモンドに変換させることもできる。ただしこれには、触媒を用いる方法に比べてかなり高い圧力条件（図2のB）が必要とされる¹¹⁾。黒鉛がダイヤモンドに変換開始する温度条件は圧力によって異なるが、例えば15 GPaでは1500℃前後よりダイヤモンドへの変換が始まり、2200~2300℃以上でダイヤモンドに完全変換する。ここで、変換と同時に焼結させて取り出すと、図8に示すような透光性を有するダイヤモンド単相（バイングレス）の多結晶体が得られる⁶⁾¹²⁾。われわれは、この直接変換によ

る多結晶ダイヤモンドは、図9に示すように数十ナノメートルの非常に微細な粒子からなること¹³⁾、出発物質や合成条件によっては図10に示すような単結晶ダイヤモンドを凌駕する硬さのものが得られることを明らかにした¹⁴⁾。この多結晶ダイヤモンドは、非常に高い硬度を有するとともに、単結晶のような劈開性がなく、耐熱性にも優れている。このため、切削工具や耐摩工具として高いポテンシャルを有しており⁷⁾、次世代の硬質材料として大きな展開が期待される。開発当初は1 mm以下の小さく、亀裂や欠陥のある試料であったが、最近では8 mmサイズの高品質で均質なナノ多結晶ダイヤモンドが得られるようになり、実用化も近く可能であると考えている。

なお、同様の直接変換プロセスで、cBN（立方晶窒化ホウ素）単相のバイングレス cBN 多結晶体も得られる（図2に合成域を点線で示す）。ここでは詳細は述べないが、従来のcBN焼結体に比べ優れた特性を示すことがわかっており¹⁵⁾、われわれはその実用化も検討している。

図8 直接変換法により得られたナノ多結晶ダイヤモンド（グラビアページ参照）

図9 ナノ多結晶ダイヤモンドの透過電子顕微鏡写真

図10 ナノ多結晶ダイヤモンドと単結晶ダイヤモンドのヌープ硬度

4. お わ り に

近年めざましい機械加工の高精度化と高能率化，そして加工素材の多様化，難削化に対応できる工具材料の要となるのは材料の王様でもあるダイヤモンドである．機械加工工具として合成ダイヤモンドに寄せられる期待は今後さらに大きくなると思われる．特に精密加工用途においては，本稿で述べた高品質単結晶ダイヤモンドや高硬度ナノ多結晶ダイヤモンドに大きな期待が寄せられている．

ダイヤモンドは硬さや強度などの機械的な特性が卓越しているだけでなく，熱伝導性，電気特性，光学特性，表面化学特性にも非常に優れる．大型で高品質な合成単結晶ダイヤモンドの実用化の成功により，これらの機械的特性以外のダイヤモンドの優れた性質を十分活用することが可能になり，それまで，削ったり切ったりの道具でしかなかったダイヤモンドが，光学部品や電子部品などの新用途への展開を具現化し始めている．また，合成ダイヤモンドは特性を人為的に改善・制御でき，新たな機能を付加することも可能で，さらに新たな分野への展開も期待できる．

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) 原昭夫 : 精密機械, **51** (1985) 1497.
- 5) 角谷均, 戸田直大, 佐藤周一 : SEI テクニカルレビュー, **166** (2005) 7.
- 6) 角谷均, 入船徹男 : SEI テクニカルレビュー, **172** (2008) 82.
- 7) 原野佳津子, 佐藤武, 角谷均, 久木野暁 : SEI テクニカルレビュー, **177** (2010) 107.
- 8) H. Sumiya, N. Toda and S. Satoh : J. Crystal Growth, **237-239** (2002) 1281.
- 9) H. Sumiya and S. Satoh : Diam. Relat. Mater., **5** (1996) 1359.
- 10) H. Sumiya, N. Toda, Y. Nishibayashi and S. Satoh : J. Crystal growth, **178** (1997) 485.
- 11) F.P. Bundy : J. Chem. Phys., **38** (1963) 631.
- 12) T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue and H. Sumiya : Nature, **421** (2003) 599.
- 13) H. Sumiya, T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto and T. Inoue : J. Mater. Sci., **39** (2004) 445.
- 14) H. Sumiya and T. Irifune : Diam. Relat. Mater., **13** (2004) 1771.
- 15) 角谷均, 上坂伸哉 : NEW DIAMOND, **15**, 4 (1999) 14.