

3. 解 説

アルコールと水素を用いたダイヤモンドの合成法について

日本工業大学 広瀬 洋一
電気電子工学科

(埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1)

On the Preparation Method of
Diamond Using Alcohol and Hydrogen

Yoichi HIROSE

Department of Electrical Engineering
and Electronics, Nippon Institute of
Technology (Miyashiro, Minami-Saitama,
Saitama Japan)

英文要旨

Diamond thin films have been formed by thermal chemical vapor deposition (thermal CVD) using alcohol such as CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and hydrogen. The films are grown on the silicon substrate with high growth rate (8-10 $\mu\text{m/hr}$) under the pressure ranging 1-800 Torr. This growth rate is ten or several ten times faster than the conventional CVD method using hydrocarbons such as CH_4 and C_2H_2 . The films have good crystallinity and high quality without graphitic carbon and amorphous carbon by means of electron diffraction, Raman spectrum and infrared spectrum. It is considered that methyl radical (CH_3) and atomic hydrogen (H) play important roles in the synthesis of the diamond.

1. はじめに

昨年の正月、すなわち昭和61年1月1日の朝日新聞紙上に「お酒からダイヤモンド合成」という記事を読まれた方がいると思う。エタノール（エチルアルコール）でもダイヤモンドが合成できることを見出したので、遊び心で市販のウォッカ（96度）、ラム酒（76度）、ウイスキー（51度）、焼酎（50度）等のアルコール濃度の高いお酒を使って実験したところ、ダイヤモンドを合成することに成功した。

この解説ではメタノール、エタノールやアセトン等の含酸素有機化合物と水素を用いたダイヤモンド合成について、ダイヤモンドの歴史、ダイヤモンドの合成方法、分析結果およびダイヤモンドの成長機構について述べる。ただし、成長機構についてはほとんど解明されておらず、筆者の私見が入っていることをお許し願いたい。

2. ダイヤモンドの歴史

ダイヤモンドは旧約聖書の中にも登場している宝石であるが、宝石としての価値はルビーやエメラルドやサファイヤ等の方が上位にランクされていた。天然ダイヤモンドを御存知の方はわかると思うが、天然ダイヤモンドはそれ自体キラキラ輝いているのではなく、普通は汚れていたり、濁っていたりする。昔はカットの方法もなく、宝石や宝飾品にむいていなかったが、屈折率が大きいのでカットを上手に出来れば、光輝く透明の宝石になることは誰もが認めるところであった。そして、その後の研究により現在のブリリアンカットが生まれたのである。

天然ダイヤモンドはインドでしか産出されなかったが、1866年南アフリカのキンバレー地方にも天然ダイヤモンドの大鉱床が発見され、ダイヤモンドラッシュが起った。ダイヤモンドを産出する国は南アフリカ以外にブラジル、ソビエト、オーストラリア、アメリカの国々である。かなり多量の天然ダイヤモンドが産出するが、無色透明で傷の少ない宝石用のものは数が少ないため、宝石用ダイヤモンドは非常に高価で、ものにもよるが1カラット100万円から200万円程度で売買されている。以上のようにダイヤモンドは天然でしか産出しないことと、非常に高価なことなどから、これを人工的に作り出そうとする試みは数限りなくあり、中でもモアッサンやハーネの研究は有名であるが、それらの試みはすべて失敗に終わっている。⁽¹⁾

第2次世界大戦後の1955年2月15日、アメリカのGE社（ジェネラル・エレクトリック社）が3万気圧、2000℃という高温高圧の条件下で黒鉛と鉄の触媒を使って、歴史上初めてダイヤモンドの合成に成功した。⁽²⁾

ダイヤモンドは、我々の生活している圧力すなわち常圧（1気圧）で安定に存在しているから、なにも3万気圧という厳しい条件は必要ないのではなかろうかと考えた研究者も多くあり、GE社の成功後ただちに研究が始まった。考えてみると、宝石店で買ってきたダイヤモンドが一夜のうちに墨に変わったという話を聞いたことがない。そうであるなら、炭素を含む原料を何らかの方法で分

解し、炭素のみにしてその炭素原子がダイヤモンド構造をとるような条件にすれば、ダイヤモンドは合成できるであろうという、まことに単純かつ明決な筋道である。簡単にダイヤモンドが造れそうであるが、ことはそう簡単でなく、いろいろな試みや実験をくり返しつづ25年経てやっと実現した。

3. 気相からのダイヤモンド合成

1981年、ソビエトの物理化学研究所のデリアギンらのグループと日本の無機材質研究所の瀬高らのグループはメタンと水素の混合ガスをCVD法(化学気相成長法)を使って1気圧以下の減圧下でダイヤモンドが合成できるという実験結果を報告した。⁽³⁾⁽⁴⁾その後、いくつかのグループによって同様の実験結果が示され、その事実はほとんど疑問の余地のない段階となった。ダイヤモンドの合成に用いた原料ガスは炭素(C)と水素(H)からなる炭化水素系のガス、例えばメタン(CH_4)やエタン(C_2H_6)やアセチレン(C_2H_2)などを主として用いている。

しかしながら、気相中でダイヤモンドが成長することに関して不明な点は多く、成長機構等についてはこれからの研究を待たねばならない。

現在のところ、推論ではあるが大きく分けて成長の機構に2つの考え方がある。1つはイオンビーム等により励起状態の炭素原子(例えば炭素イオン C^+)を用いてダイヤモンドを合成しようというものである。⁽⁵⁾⁽⁶⁾また他の1つはダイヤモンドの結合状態である SP^3 構造を持った活性基(例えばメチル基、 CH_3 基)を用い、この構造を保ちながらダイヤモンドの成長を行おうという考え方である。⁽³⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾

どちらにせよ黒鉛の安定相での合成であるので、成長中に発生した黒鉛や無定形炭素(アモルファス状炭素又はアモルファスカarbon)は原子状水素と結合させて取りのぞき、選択的にダイヤモンドだけが残るような成長方法をとる必要がある。

従来行われてきたCVD法による合成法は後者の成長機構を支持している。すなわち、メタン(CH_4)と水素(H_2)の混合ガスを熱、プラズマ、電子線等のエネルギーによって、メタン分子(CH_4)から水素(H)を1個とり去ってメチル基(CH_3 基)に、かつ水素分子(H_2)を水素原子(H)に励起・分解することにより基板上にダイヤモンド薄膜を作製させている。しかしダイヤモンドの堆積速度は $0.2 \sim 1 \mu\text{m/hr}$ と遅い。

もしメチル基がダイヤモンド合成に重要な役割を持っているならば、このメチル基をもっと積極的に利用して、メタンよりも低いエネルギーで分解でき、しかも多量にメチル基を生成する有機化合物を使えば、ダイヤモンドの成長速度を早くすることが出来るかもしれないと考えた。メチル基を持つ有機化合物はメチルアルコール(CH_3OH)、イソプロピルアルコール(CH_3)₂ CHOH 、*t*-ブチルアルコール(CH_3)₃ COH 、エチルアルコール $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 等多数あげられる。これらの炭素源を使って実験を行った結果、良質のダイヤモンド薄膜が、毎時8~10

$\mu\text{m/hr}$ で合成でき、従来法の約10~50倍も速い合成速度であることがわかった。(8)

4. 実験装置とダイヤモンドの合成方法

図1に本研究に用いたダイヤモンドの合成装置の概略図を示す。我々が用いた装置は松本らによって報告された熱フィラメントCVD装置と基本的に同じであるが、原料ガスとして含酸素有機化合物を用いたところが大きく異なっている。本研究に使用した含酸素有機化合物の例を表1に示す。これらの有機化合物の特徴は、1つは必ず酸素原子(O)を含んでいること、2つは必ずメチル基(CH₃基)を含んでいること、3つは熱分解によりメチル基を生成する可能性があることの3点があげられる。

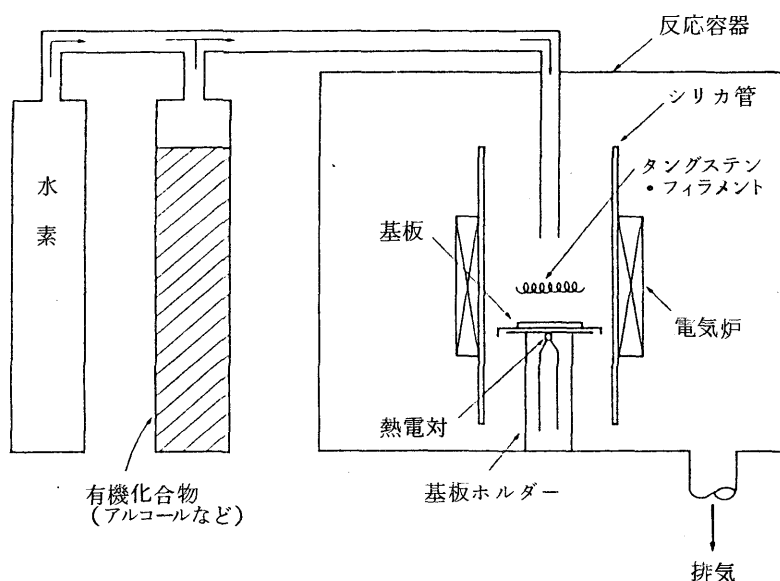


図1. ダイヤモンド合成装置の概略図

表1. 本研究に使用した原料の含酸素有機化合物

名 称	分子式
メチルアルコール	CH ₃ OH
エチルアルコール	C ₂ H ₅ OH
イソプロピルアルコール	(CH ₃) ₂ CHOH
第3ブチルアルコール	(CH ₃) ₃ COH
アセトン	CH ₃ COCH ₃
ジエチルエーテル	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅
イソプロピルエーテル	[(CH ₃) ₂ CH] ₂ O
酢酸メチル	CH ₃ COOCH ₃
アセトアルデヒド	CH ₃ CHO

ダイヤモンドの気相合成法を簡単に述べれば、有機化合物（例えばメチルアルコール）と水素の混合ガスを基板直上に置かれた加熱したフィラメントで分解し、メチル基や原子状水素等の活性基を生成し、その活性基が基板上でダイヤモンドとして堆積するのである。代表的なダイヤモンドの合成条件を表2に示す。アルコールは蒸気圧が低いために、反応容器への導入は水素によるバブレーションを用いた。従来の炭化水素系ガスを用いたCVD法では、反応圧力が50 Torr以下の低圧で合成を行っているが、我々のアルコールを原料ガスとして用いた場合には、低圧の1 Torrから常圧760 Torrさらに加圧800 Torrまでダイヤモンド合成ができるので、反応圧力の範囲が非常に広くとれるという特長がある。

表2. 代表的なダイヤモンドの合成条件

基 材	Si, SiC, W, Mo
反 応 ガ ス	H ₂ +Organic Compound
反応圧力(Torr)	1 - 800
原料ガス濃度(vol%)	0.5 - 10
ガス流量(SCCM)	50 - 300
基 材 温 度 (°C)	250 - 800
フィラメント温度(°C)	2000 - 2200
反 応 時 間 (hr)	0.25 - 5

実験の手順としては、まず反応容器内の圧力を約 10^{-3} Torrまで排気した後、アルコールのガスと水素の混合ガスを反応に用いる圧力、通常は100 Torrか又は760 Torrとなるまで容器内に導入する。次にタングステンフィラメントを約2000°C~2500°Cに加熱し、さらに基板温度を基板加熱ヒータにより600~800°Cに調節する。そして、各条件が安定したところで反応を開始する。反応容器内の圧力はダイヤフラム型圧力計により測定する。フィラメント温度、基板温度は、それぞれ光温度計（パイロメータ）とクロメル-アルメル熱電対により測定した。なお、基板表面の温度はフィラメントの輻射熱により、熱電対の示す値よりもすこし高くなっているものと考えられる。基板はあらかじめ、ダイヤモンドペースト、CBN、SiC等の微粉の研磨材で表面を再研磨したものをを用いている。

5. ダイヤモンド薄膜の分析と評価

得られたダイヤモンド薄膜は走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。また、ダイヤモンドはダイヤモンド構造をもつ結晶物質であるので、X線や電子線を用いた回折法による同定が代表的な分析法として知られている。ここではX線回折により評価した。薄膜中に含まれているダイヤモンドとそれ以外の黒鉛、アモルファスカーボンなどの非ダイヤモンド炭素についてはラマン分光分析を用い、薄膜中の水素の残留については赤外分光法を使って調べた。さらに、比重、ピッカース

硬度についても測定し、天然ダイヤモンドとの比較検討を行なった。

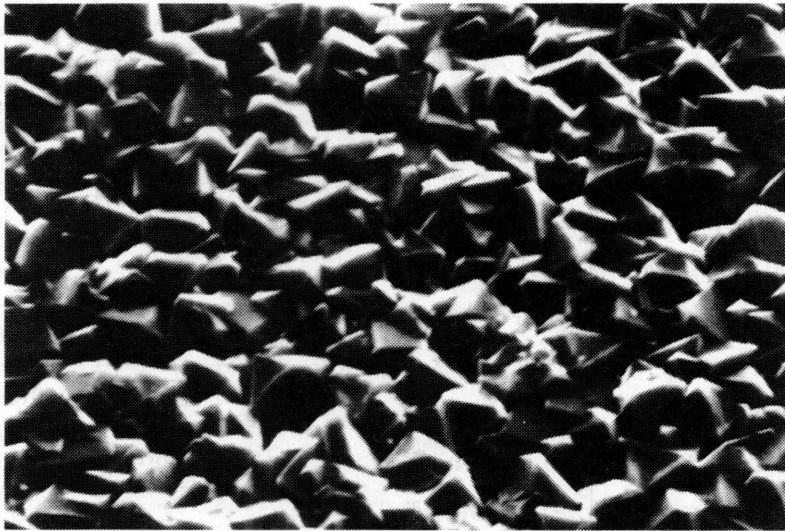


図2. エチルアルコールを用いて合成した
ダイヤモンド薄膜表面のSEM写真

10 μm

図2にエタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) を原料ガスとして合成した薄膜のSEM写真を示す。合成条件は、圧力100 Torr, 基板温度650°C, フィラメント温度2100°C, 水素に対するエタノール濃度1 vol% である。この薄膜より得られたX線回折像を図3に示し、それより計算された面間隔 (d 値) と回折強度比 (I/I_0) を天然立方晶ダイヤモンドの値 (ASTM 6-675) と比較して表3に示す。 I/I_0 はダイヤモンドの(111)面の回折強度 I_0 を100として表した値である。

図2のSEM写真から明らかなように、薄膜の表面は凹凸が激しく、山肌を思わせる形状を示す多結晶質の膜である。この多結晶質の薄膜の d 値は天然ダイヤモンドの d 値とほぼ同じであり、また回折強度 I/I_0 もほとんどよく一致していることから、得られた膜は特定の面に配向していない、いわゆる多結晶ダイヤモンドであると同定された。また、格子定数は、X線回折の結果から、 3.565\AA であり、この値は天然ダイヤモンドの 3.567\AA に非常に近いことが分かった。またこの他メチルアルコール (CH_3OH), イソプロピルアルコール ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$), 第3ブチルアルコール ($(\text{CH}_3)_3\text{COH}$), アセトン (CH_3COCH_3), アセトアルデヒド (CH_3CHO) を原料として合成した薄膜についても、ほとんど同様の結果が得られ、ダイヤモンドと同定された。

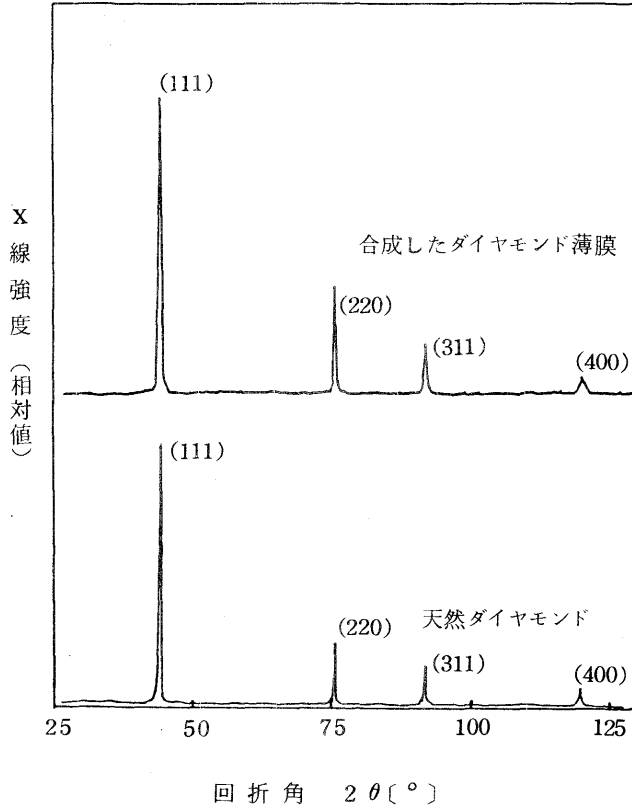


図3. 合成したダイヤモンド薄膜と天然ダイヤモンドのX線回折像

表3. X線回折より求めた面間融，強度比と天然ダイヤモンドとの比較

合成したダイヤモンド薄膜		天然ダイヤモンド (ARTEM6-675)		
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	hkl
2.06	100	2.06	100	111
1.26	21	1.261	25	220
1.08	10	1.0754	16	311
0.89	4	0.8916	8	400

気相からのダイヤモンドの合成は基本的に黒鉛の安定領域で行われるため，ダイヤモンドの他に黒鉛やアモルファスカーボンなども同時に成長してしまい，薄膜中に取り込まれてしまう。これらの炭素を同定する方法としてラマン分光分析が有用であると考えられている。⁽⁹⁾ 図4に図2の薄膜より得られたラマン分光分析の結果と天然ダイヤモンドのスペクトルを比較して示す。励起光は，

Ar レーザ の波長 514.5 nm のものを用いた。測定範囲は $1000 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ であり、天然ダイヤモンドは 1333 cm^{-1} に、結晶性のよい黒鉛は 1580 cm^{-1} に、さらにアモルファスカーボンには 1360 と 1550 cm^{-1} 付近に、それぞれラマン線が存在する。同図の上にはエタノールを使って合成したダイヤモンド薄膜のスペクトル、下には天然ダイヤモンドのスペクトルを示した。合成した薄膜のラマンスペクトルは 1333 cm^{-1} のみしかラマン線が存在せず、しかもピークも鋭く、ラマン帯の半値幅も細くなっていることから、この薄膜は、黒鉛やアモルファスカーボン等をほとんど含んでいない良質のダイヤモンド薄膜であることがわかった。

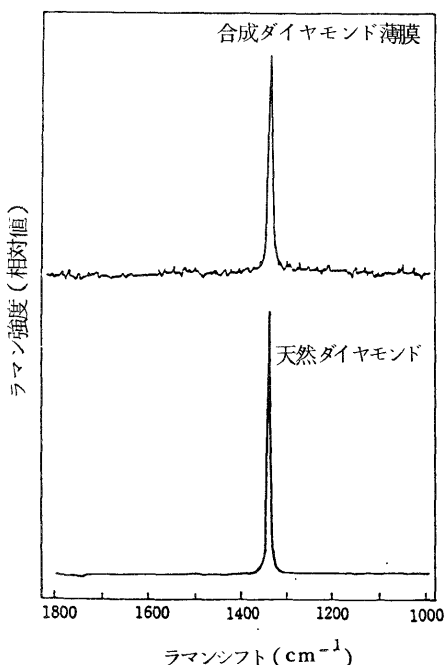


図 4. 合成したダイヤモンド薄膜と天然ダイヤモンドのラマンスペクトル

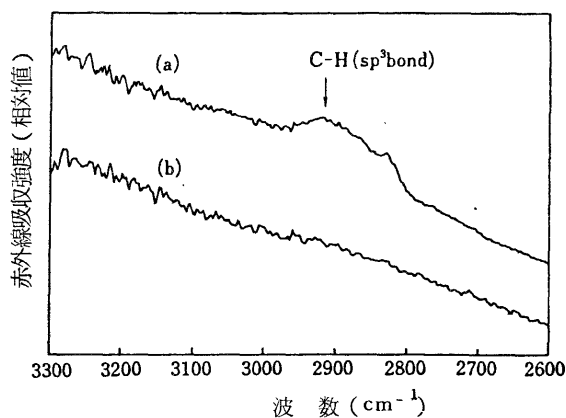


図 5. 合成したダイヤモンド薄膜の赤外吸収スペクトル、(a) アセトン濃度 3 vol %、(b) アセトン濃度 0.5 vol %

次に赤外吸収スペクトルの結果を図 5 に示す。ここではフーリエ変換赤外分析法を用い、積分回数 500 回、 $2600 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で測定を行った。Si 基板上にダイヤモンド薄膜を堆積させた試料を用い、(a)、(b) はそれぞれアセトン (CH_3COCH_3) 濃度 3 vol %、0.5 vol % で合成したものである。アセトン濃度 3 vol % の場合、 $2870 \sim 2960 \text{ cm}^{-1}$ に sp^3 結合をもった C-H 結合の C-H 伸縮振動による吸収が見られ、C-H 結合が薄膜中に存在していることを示している。その理由としてアセトン濃度が高くなると (約 3 vol % 以上)、反応ガス中に多量のメチル基 (sp^3 結合をもった CH_3 基) が生成され、基板表面に飛来した多量のメチル基の中には、結合している水素を解離できないものも存在するものと思われ、薄膜中に C-H 結合として取り込まれたものと解釈される。

次に、ダイヤモンド薄膜のビッカース硬度と比重の測定結果を述べる。ビッカース硬度はビッカース硬度計、負荷500gを用い、また比重は比重ガラスを用いた。合成したダイヤモンド薄膜の硬度は10000Kg/mm²、比重は3.46<D<3.56であり、それぞれ天然ダイヤモンドの値8000~12000Kg/mm²、3.52とほぼ等しい値が得られた。

6. ダイヤモンド薄膜の高速成長とその機構

従来のメタン等の炭化水素を原料として用いたよりも、アルコール等の含酸素有機化合物を用いた方がダイヤモンドの成長速度が約10倍以上速くなる理由について考察したい。

先にも述べたように、ダイヤモンド合成にはメチル基が重要な役割をはたしていると考えている。

そうだとすれば、ダイヤモンドが成長する基板表面に、単位時間あたり多量のメチル基がくれば高速成長するはずである。すなわち、ある決まったエネルギーで、多量のメチル基を生成する炭素源を合成に使えばよいことがわかる。

表4に種々の有機化合物におけるメチル基の生成エネルギー、すなわちメチル基の解離エネルギーを示す。メチルアルコール、エチルアルコール、アセトン等は、メタンに比べメチル基を解離する解離エネルギーが低く、比較的低いエネルギーでメチル基を生成できるため、ダイヤモンド薄膜の成長速度は速くなったものと考えられる。

さらにもう一つ、ダイヤモンド合成に使用したアルコール等の含酸素有機化合物の酸素が高速成長に関与していると筆者は考えている。図6に蒸着炭素、黒鉛およびダイヤモンドの酸素雰囲気中における温度と重量減少率(消耗速度)との関係を示す。ダイヤモンドは700°C程度から消耗し始めるが、非ダイヤモンド炭素は600°C以下の温度でも消耗することを表わしている。すなわち、酸素は炭素材料に対して水素よりも活性で、より低温で非ダイヤモンド炭素を再ガス化して除去する能力をもつものと考えられる。酸素は酸素分子(O₂)、酸素原子(O)または、水酸基(OH基)などの活性基となって、反応に寄与しているものと推察される。

図7にダイヤモンドの成長過程における模式図を示す。図(a)(b)はメタンとメチルアルコールが分解されて、ダイヤモンドとして成長している過程を示している。約2000°Cに加熱されたフィラメントの周囲では高温のために水素分子(H₂)、メタン(CH₄)、メチルアルコール(CH₃OH)はメチル基(CH₃基)、水素原子(H)や酸素の活性基(O, OH基等)に分解

表4. 有機化合物におけるメチル基の解離エネルギー (298K)

分解または解離	解離エネルギー (KJ/mol)
CH ₄ → CH ₃ + H	435
CH ₃ OH → CH ₃ + OH	383
C ₂ H ₅ OH → CH ₃ + CH ₂ OH	347
CH ₃ CHO → CH ₃ + CHO	315
CH ₃ COCH ₃ → CH ₃ + COCH ₃	355

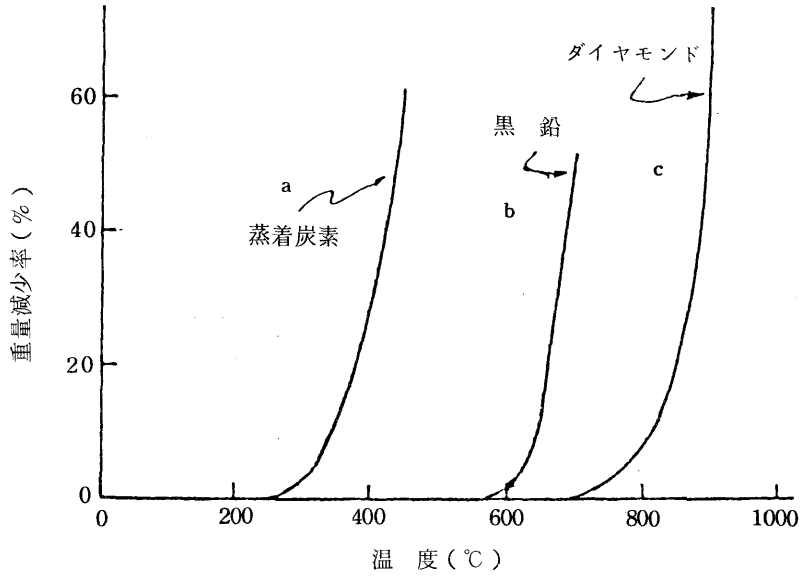


図6. 酸素雰囲気中における各種炭素の重量減少率（消耗速度）と温度の関係

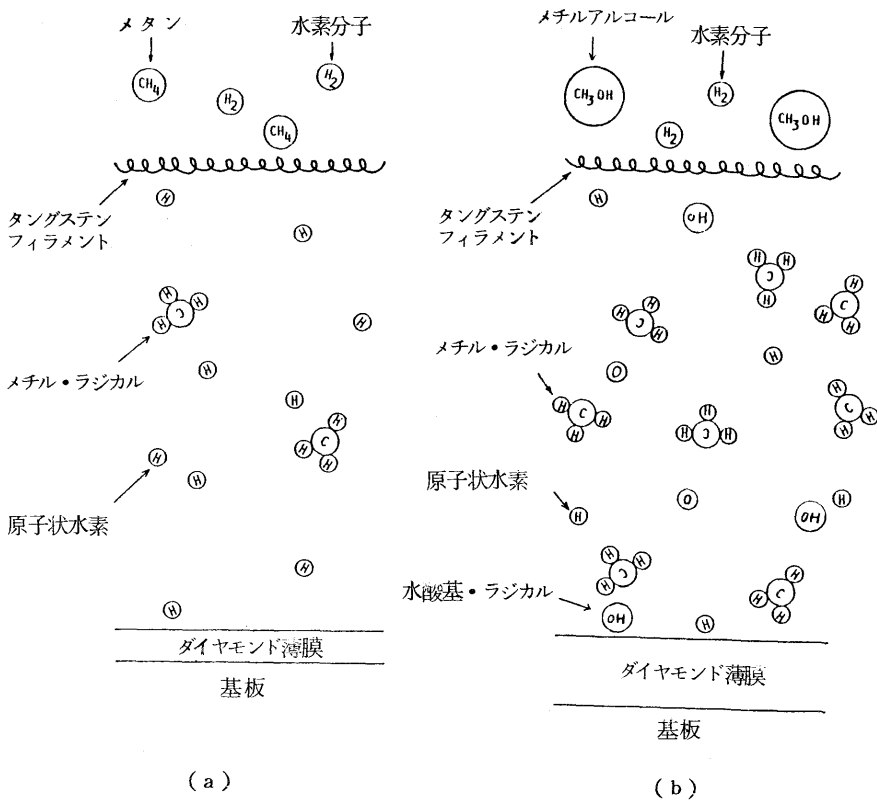


図7. ダイヤモンドの成長過程の模式図 (a) メタン (b) メチルアルコール

する。下部にある基板表面では、メチル基に結合している3つの水素は水素原子や酸素の活性基によって引き抜かれ、励起状態の炭素原子になる。この炭素原子同志が単結合（共有結合）して膜状ダイヤモンドを形成していくものと思われる。ダイヤモンドと同時に折出した黒鉛は水素原子や酸素の活性基によって、黒鉛のみがエッチングされ、ダイヤモンドのみが選択的に残る。

7. ま と め

本研究でアルコールと水素を用いた熱CVD法でダイヤモンド薄膜を合成することができた。得られたダイヤモンド薄膜はX線回折，ラマン分光分析，硬度および比重等の測定より天然ダイヤモンドとほぼ同じ質のものであることがわかった。

今後の課題としては高速成長，大面積化，低温化，エピタキシャル成長などがある。

また，ダイヤモンドは高硬度，高熱伝導度，高絶縁性，良好な光透過性，耐薬品性等のすぐれた性質を有しており，新しい機能材料として幅広く使用されるものと思われ，今後とも注目を集めていくであろう。

文 献

- (1) 砂川一郎 : 宝石は語る (岩波書店, 1983)
- (2) F. Bundy, H. Hall and R. Wentorf : Nature, 176 (1955) 51
- (3) B. Spitsyn, L. Bouilov and B. Derjaguin : J. Cryst. Growth, 52 (1981) 219
- (4) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka : Jpn. J. Appl. Phys., 21 (1982) L183
- (5) A. Aisenberg and R. Chabot : J. Appl. Phys., 42 (1971) 2953
- (6) M. Kitabatake and K. Wasa : J. Appl. Phys., 58 (1985) 319
- (7) M. Tsuda, M. Nakajima and S. Oikawa : J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 5780
- (8) Y. Hirose and Y. Terasawa : Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) L519
- (9) ダイヤモンドに関する研究 : 無機材質研究所研究報告書第39号 (1984)
- (10) J. Field : The properties of DIAMOND (Academic Press, London, 1979)