

実験技術

ダイヤモンドの特性と応用

藤森 直治

住友電気工業株式会社ダイヤ製品事業部*

Characteristics and New Applications of Diamond

Naoji FUJIMORI

Sumitomo Electric Industries Ltd. Super Hard Material Division

Diamond is known as the hardest material but diamond has many other excellent characteristics to be utilized. There are 3 kinds of synthesizing method and characteristics of diamond are affected by the synthesizing method. The newest method is the vapor phase deposition and diamond made by this method is expected to be utilized widely. New applications such as in electronics and in optics are expected and vapor phase deposition method is key technology for diamond to be used in those fields. Commercialized products and anticipated applications are reported.

1. はじめに

ダイヤモンドは宝石としての魅力から、多くの人々に取って関心のある物質である。ダイヤモンドは1955年に人工合成できるようになったが、天然でも人工合成でも粒子状のものしか得られなかった。このことはダイヤモンドを利用する上で極めて大きな障害となっていた。超高压法では焼結ダイヤが製造でき、切削工具に利用されている。硬いことを利用する分野ではこのような結合材を含有するものも適用できるが、そのほかの特性を利用する場合には純粋なダイヤモンドが必要と考えられる。ダイヤモンド気相合成技術はダイヤモンドが人工合成できるようになった頃から研究されていた。1976年にはソビエトのDerjaguin等が化学輸送法でSi等の基材の上にダイヤモンドの形

成を報告した¹⁾。しかしこの報告は実験装置が明らかになっておらず、追試ができなかった。1981年に日本の無機材質研究所から熱フィラメントCVD法が発表され、簡単な装置でダイヤモンドが合成できることが明らかになった²⁾。

ダイヤモンドは硬いという性質が良く知られているが、それ以外にも以下のような多くの魅力ある性質を持っている。

- ①ヤング率が物質中最大
- ②熱伝導率が物質中最大
- ③化学的に安定
- ④紫外光から赤外光の広い範囲の光に透明
- ⑤ワイドバンドギャップ半導体
- ⑥誘電率、誘電損失が小さい

ダイヤモンドの物性の特徴は、これらの一つ一つ

*住友電気工業株式会社 ダイヤ製品事業部技術部加工技術課
〒664 伊丹市昆陽北1-1-1
TEL 0727-71-2406 FAX 0727-71-0623

が物質中最大であるばかりでなくそれらが組み合わさっているところである。例えば光学部品の中でも遠赤外光を透過する材利用ではほとんどが潮解性を有し、熱伝導率は小さく、軟らかい。これに対してダイヤモンドは化学的に安定で、高熱伝導性で、高強度である。

2. ダイヤモンド合成技術

ダイヤモンドの合成は以下の3つの方法がある。

- 1) 超高压合成法：グラファイトやカーบอนを原料とし、50000気圧、1500℃以上の環境でダイヤモンドを合成。
- 2) 衝撃法：爆薬による衝撃でグラファイトを瞬時にダイヤモンドに。
- 3) 気相合成法：炭素を含む原料ガスを、プラズマなどの高温状態にして、1000℃以下の基板に析出させる。

これらの中で衝撃法はダイヤモンドの品質や形状を制御できず、微細な砥粒を製造することのみに使われている。超高压合成法は砥粒のみならず大型の単結晶や焼結体の製造に使用されている。気相合成法は薄膜のコーティング技術または板状の多結晶を製造できる。

ダイヤモンドの気相合成はCVD法の数多くの手法が報告されているが、PVDでは成功例はない。主として炭化水素ガスの励起方法が検討の対象で、その手段によって以下のように分類されている。(基本的にはすべてが日本で開発された手法である)

- ①熱フィラメントCVD法 (高融点金属線を2000℃以上に加熱し反応ガスを分解)²⁾
- ②プラズマCVD法 (放電によるプラズマにより反応ガスを分解)³⁾
- ③アークジェット法 (水素とアルゴンガスのジェット流をアーク放電により励起する)⁴⁾
- ④火炎法 (炭化水素と酸素の燃焼炎の内炎部分を形成)⁵⁾

これらの中にいくつかのバリエーションがあり、

複合した手法も開発されていて、細かく分類すれば25以上の手法が提案されている。反応ガスはメタンと水素が主体であるが、炭素源としてはほとんどの炭化水素、アルコール類や一酸化炭素、四塩化炭素などの炭素を含む化合物が適用できる。また、空気中でも形成できることから必ずしも真空装置が必要ではない。

超高压で製造されるダイヤモンドは図1のように粒状で、特別な製造条件でない限り黄色を呈している。これは窒素が含有されるため、Ibと呼ばれる型のダイヤモンドである。窒素は原料が粉末であることから吸着したものが形成されたダイヤモンドに含まれてしまう。しかし、後述するように、窒素をほとんど含有しない無色のIIa型ダイヤモンドも製造できるようになってきた。図1のように最も大きいものは10mmがとれる形状である。

気相合成法では板状のダイヤモンドを形成できるだけでなく、3次元形状を持った基材にコーティングすることにより、他の手法では得られない複雑な形状を製作することもできる。あるいは、大型のダイヤモンド、例えば10cmといった超高压技術では形成不可能なダイヤモンドを作製できる。図2は気相合成で製造されたダイヤモンド板である。

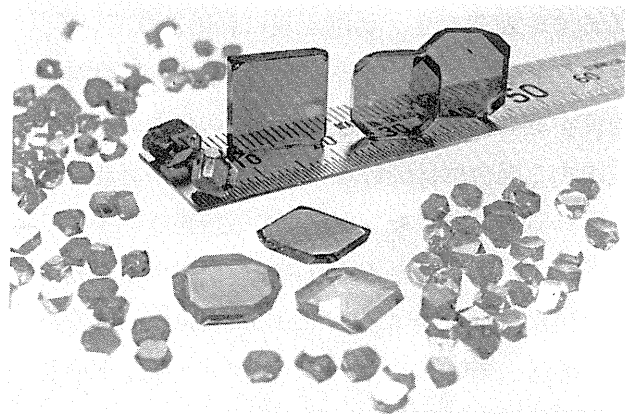


Figure.1 High pressure synthesized single crystal diamonds.

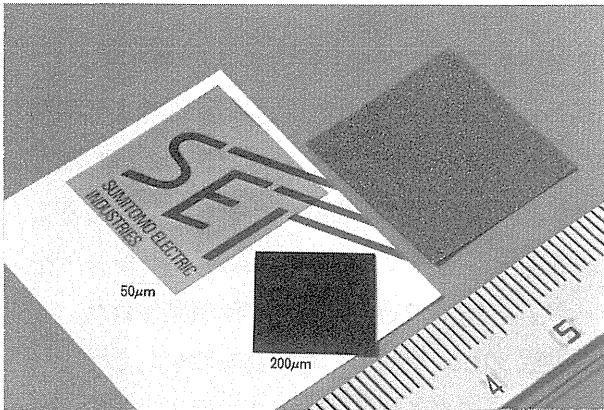


Figure.2 Vapor deposited diamond films.

気相合成により得られるダイヤモンドは窒素を含まないために、基本的には純粋なダイヤモンドであるⅡa型とされている。しかし、気相合成ダイヤモンドは少量の非ダイヤモンド成分を含んでおり、その量によってその特性が大きく左右される。非ダイヤモンド成分の量は合成条件に依るが、 H_2 と CH_4 を原料ガスとした場合は CH_4 の含有量が少ない方が非ダイヤモンド成分が少ない傾向にあることが知られている。図2のように黒いダイヤモンド膜は若干のフラファイト的成分を含有している。図3はSi基板上に形成したダイヤモンド膜の表面SEM写真である。ダイヤモンドは核発生密度が小さく、多結晶の膜はこのような粒子の集まりと入った形態を示す。しかし、透過電子顕微鏡で観察しても膜に穴が開いているわけではない。

3. ダイヤモンドの新しい応用

ダイヤモンドの応用はほとんどが砥石やカッター等である。このような分野はいわゆる砥粒を金属やプラスチックで固めている。コンクリートや石材の切断研磨の他、Siウエハーの切断でも使用されており、工業材料として欠くべからざるものになっている。また、超高圧下でダイヤモンド粉末を金属などで固めた焼結ダイヤモンドは、切削工具やダイスに用いられている。これらの応用に必用な粒子状のダイヤモンドはほとんどが超高

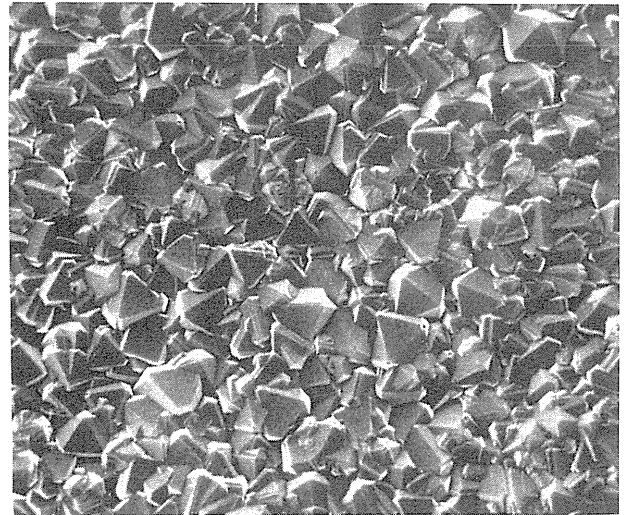


Figure.3 SEM photograph of diamond film surface deposited on silicon.

圧法で作られており、利用されている全てのダイヤモンドの90%以上は人工合成である。

上記のような従来の応用ではなく、最近ダイヤモンドの優れた物性を生かして新しい用途への展開や現在検討されている用途について述べる。このような展開は主として気相合成法によって新しい形態のダイヤモンドが製造できるようになったから始まったものである。

3.1 ヒートシンク

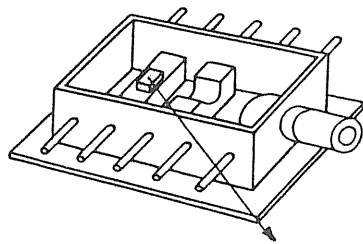
ダイヤモンドの高热伝導率を利用した用途としてヒートシンクが既に広く使用されている。レーザダイオードは微小な導波路での発熱がその特性に大きな影響を与えるために、効率よく発生した熱を除去する必要がある。このための材料としてダイヤモンドが用いられている。

図4はダイヤモンドヒートシンク付きのレーザを利用する光モジュールを示す。ヒートシンクの形状は $1 \times 1 \times 0.3\text{mm}$ の小型な形状ながら、安定なレーザ発振を保証するためには欠くべからざる部品である。

当初は天然ダイヤモンドを利用していたが、

1985年に当社が超高圧合成のダイヤモンドヒートシンクを商品化した。さらに1990年には気相合成ダイヤモンドヒートシンクも商品化した。

図5に各種のヒートシンクを示す。レーザダイオードをロー付けするために、各種の金属のメタライズが施されている。これをさらに発展させた利用形態としてパッケージ基板が検討されている。ダイヤモンドは他の物質からかけ離れた熱伝導率を有していることから、熱を基板の厚さ方向ではなく、横方向へ逃がす新しい設計が可能と考えられている。低誘電率で低誘電損失物質であることから、高周波の信号を処理するシステムへの適用が期待されている。



DIAMOND HEAT SINK

Figure.4 Module of optical communication system using diamond heat sink.

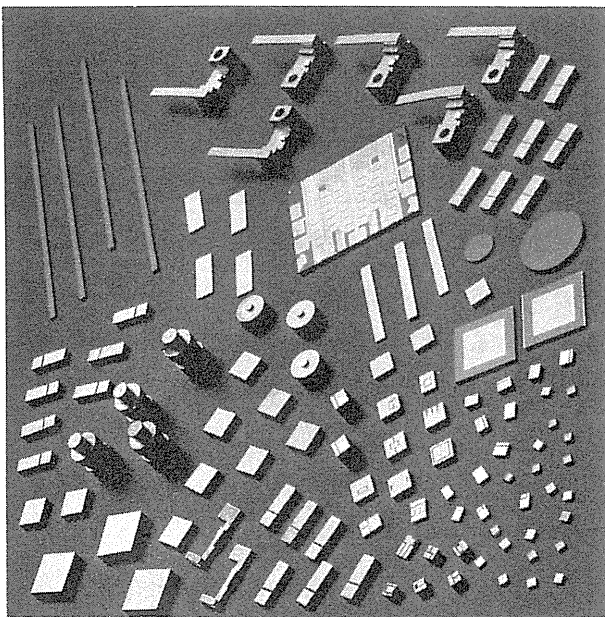


Figure.5 Various diamond heat sinks.

3.2 スピーカー振動板

ダイヤモンドは音速が最も大きな物質である。スピーカー振動板は音速の大きな物質を求めて開発が進んで来ており、ダイヤモンドは究極の物質である。振動板は薄く強度が大きな構造であることが必要で、アルミナの振動板にダイヤモンドをコーティングした振動板は1987年開発された。この振動板30 μ mのアルミナ基板を用い、わずか1ないし2 μ mのダイヤモンドをコーティングしたものであるが、最高音を改善することが出来た。

ダイヤモンド振動板は1990年開発された。この振動板は図6に示すように、お腕型をしたわずか30 μ mの板厚である。ドーム型は振動するときの構造として強いものとしており、30 μ mの板厚で60mgという軽量化を果たした。Siを基板としてダイヤモンドを気相合成法で形成、その後で基板を溶かすという手法で作製される。

スピーカーの特性は図7に示す。コーティング振動板では5万Hz、ダイヤモンド振動板では8万Hzが最高の周波数である。高音まで発生できることから、自然な音を再生することが出来る。

3.3 デバイス受動素子

ダイヤモンドはIV族元素である炭素であること

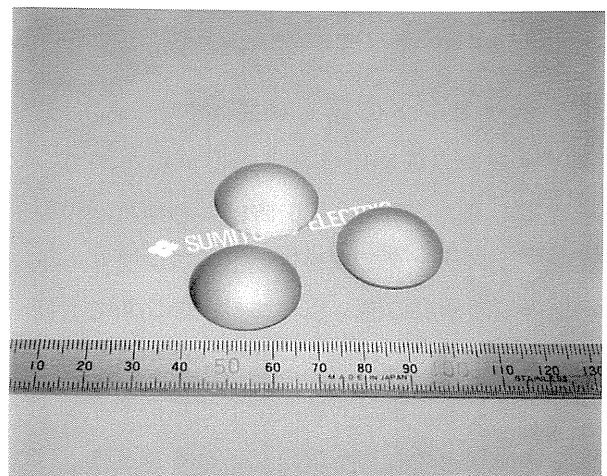


Figure.6 Diamond speaker diaphragms.

から、半導体材料でもある。バンドギャップは5.47eVと非常に大きい、電子や正孔の移動度が大きく、誘電率が小さいことから、半導体材料として基本的に優れた材料である。このような特性を生かすには、高温で動作するトランジスタ、高パワーデバイスあるいは耐放射線デバイスとして利用することが検討されている。

電子デバイスとしての検討はごく最近始められたばかりで、ここでも気相合成ダイヤモンド技術の進展が大きな役割を果たしている。点接触トランジスタは1987年にGeis等が報告し⁶⁾、本格的な電界効果型トランジスタ(FET)は1989年Shiomi等が報告した⁷⁾。現在では単結晶上に形成したエピタキシャル成長膜や多結晶膜を用いて実用特性に近いデバイスが作られている。しかし、ダイヤモンドはSiのような大型の単結晶がなく、n型が作られていない等の問題があり、真の実用化までに

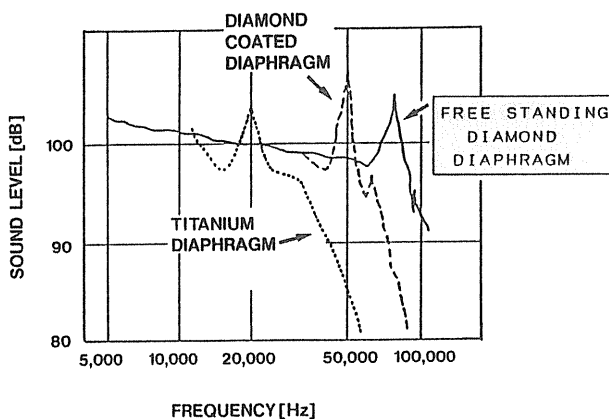


Figure.7 Characteristics of diamond coated and free standing diamond diaphragms.

は相当な時間を要すると考えられている。

一方、受動素子としての利用についても検討が進められている。温度を計測するセンサーであるサーミスタとしては従来材料にはない高温(600℃)までの計測が可能と報告されている⁸⁾。また、紫外光を計測できる光センサーとしても従来材料にはない特性を示すことが知られている。

大きな音速を持つダイヤモンドを利用して表面弾性波(Surface Acoustic Wave: SAW)フィルターを製作することも検討されている。近年の通信システムの開発の中で、GHz領域で機能するSAWフィルターが強く望まれているが、従来材料では電極の線幅をサブミクロンにする必要がある等の問題がある。ダイヤモンド自体に圧電性は無いので、これをSAWデバイスに応用するためには圧電体薄膜との積層構造をとることになる。ダイヤモンドは物質中での最高の音速を有する材料であるが、表1にダイヤモンドを利用した場合と従来材料での場合とを比較したものを示す。SAWが機能する周波数は伝搬速度と比例し、くし型電極の線幅に反比例するので、伝搬速度が大きいほど高周波化に有利である。ZnO/ダイヤモンド構造では従来材料の約3倍の伝搬速度が可能であり、GHz領域のSAWへの応用に有利であると言える。

中幡等は多結晶ダイヤ膜を利用してSAWフィルターの作製を報告した¹⁰⁾。図8にはこの素子の概念図を示す。20 μ mの多結晶ダイヤモンド膜を持つ基板に、フォトリソグラフィ技術によりくし型電極を形成し、RFマグネトロンスパッタリング法

Table 1 Characteristics of various SAW device.

SAWの材料	伝搬速度 (m/sec)	電極幅1 μ m での中心周波数 (GHz)	2.5GHzを実現 するための電極線幅 (μ m)
LiNbO ₃	3500	0.9	0.35
水晶	3200	0.8	0.32
ZnO/ダイヤ	10000	2.5	1.0

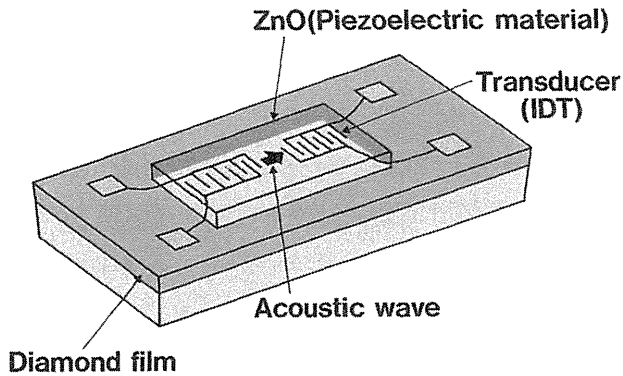


Figure.8 Schematic of diamond SAW filter.

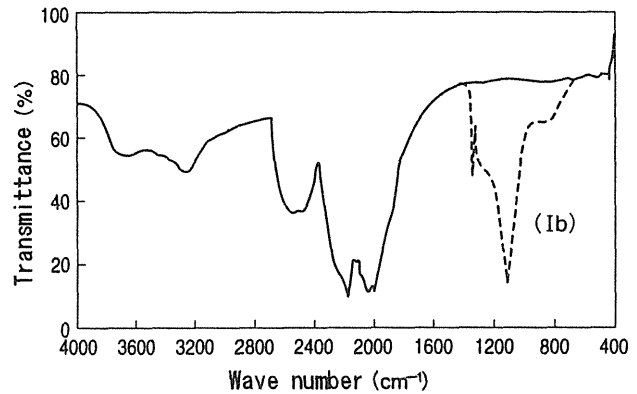


Figure.9 Optical transmittance of high pressure synthesized IIa diamond.

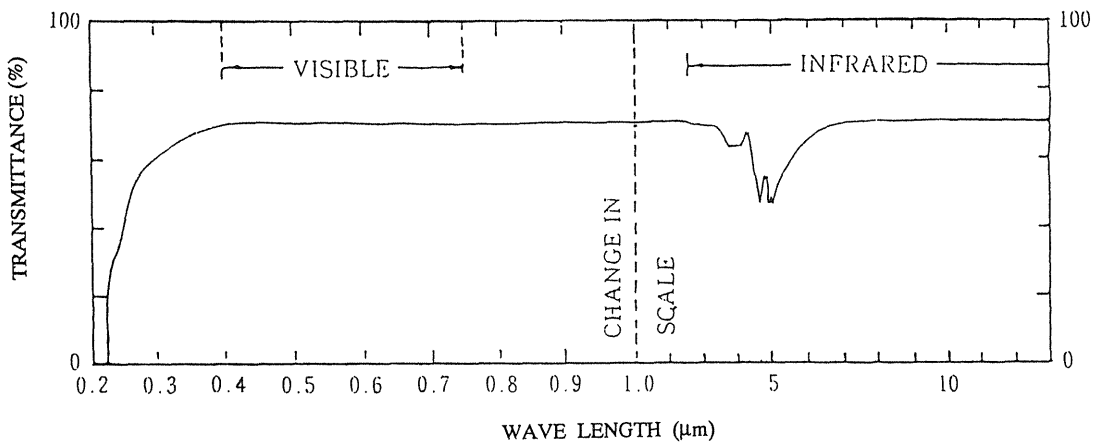


Figure.10 Optical transmittance of CVD diamond.

により ZnO 薄膜を形成する。このような構造で 2.5GHz のフィルターも製作できることが明らかになっている。

また、Kagan 等は多結晶膜を用いて大型シンクロトロンで使用する粒子ディテクターを試作した。ダイヤモンドは耐電圧が高いので高電圧を印加でき、放射線で発生する電子正孔ペアを低雑音で電流として計測できる¹⁰⁾。

以上のような受電素子としての応用では良質の多結晶ダイヤモンド大型基板の製作が鍵となっている。

4. ダイヤモンドの光学特性とその応用

ダイヤモンドは紫外光から赤外光まで広い透過特性を持っており、各種の光学部品として利用で

きる可能性がある。超高压合成のダイヤモンドや宝石として利用されている Ia とよばれる天然で得られる大部分のダイヤモンドは多くの窒素を含んでおり紫外光を透過せず、8 μ m 付近にも大きな吸収がある。窒素をほとんど含まない IIa 型ダイヤモンドは図 9 に破線で示すような窒素の含有による吸収はない。また、100 μ m の遠赤外光まで透過できる極めて特殊な物質である。図 9 は超高压で合成した単結晶の透過特性で、窒素を除去するために溶媒に Ti を添加して得られる。通常の超高压合成単結晶が黄色であるのに対し、無色透明である。

窓材として広く使用されている BeO と比較すると、高強度であることから薄い板厚で圧力隔壁として用いることが出来る。さらに BeO は水分にふれると分解するが、ダイヤモンドは全く安定であ

る。また、熱伝導率が大きく熱膨張率が小さいところから高パワー密度の光を透過できる。

図10は気相合成ダイヤモンドの紫外光から赤外光にかけての光透過特性である。IIaダイヤモンドの透過特性とほとんど一致しており、同じ様な利用が可能と考えられる。気相合成ダイヤモンドは大面積の板が作製できるので、大型の窓材として利用が期待できる。

既にダイヤモンド単結晶をSORの分光結晶として用いることが検討されている。超高压合成のIIa結晶は結晶性が優れており、先にも述べた熱的な安定性からも理想的な材料である。図11は各種のダイヤモンドの結晶性を2結晶X線回折で評価したものである¹¹⁾。超高压合成IIa結晶は理想値に近い半値幅を持ち、最も厳密に管理されているSi結晶より優れている。

有機物などの赤外分光測定で、透過率の低い物質を測定するために圧力を印加して薄い厚さとすることが求められることがある。圧力をかけ、赤外光を透過する材料としてIIa結晶を利用している。図12この結晶を組み込んだ製品である。

気相合成ダイヤモンドを使ったX線の透過窓材

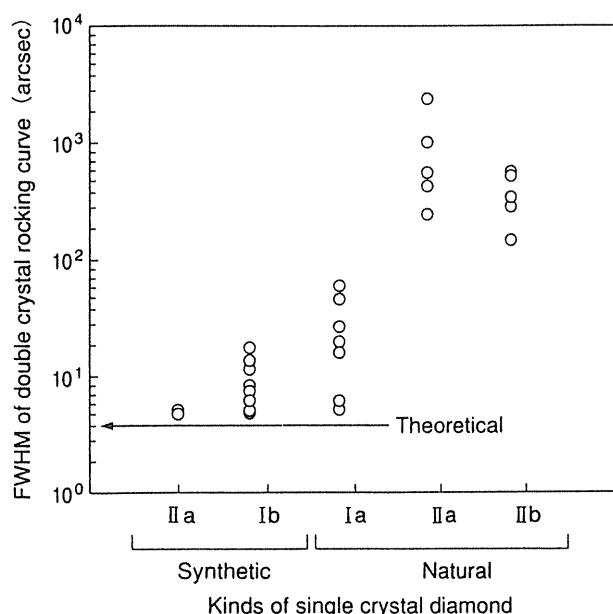


Figure.11 FWHM of X-ray rocking curve for various diamonds.

が既に商品が開発されている。これはEPMAで半導体検知器の圧力隔壁として用いられている。膜厚 $0.4\mu\text{m}$ のダイヤモンドをSiの珊で支え、1気圧の圧力差を印加、解除しても安定である。窒素の特性X線を計測するにはこの窓材が最も優れている。

さらに、気相合成ダイヤモンドでは大型の窓材を作製することが出来ることから、主として赤外光の計測にダイヤモンド窓を使用することが検討され始めている。

4. 今後の課題

ダイヤモンドは新しい使われ方が始まったばかりで、今後これから広く利用されるには様々な課題がある。

第1にはダイヤモンド合成技術である。良質な結晶が出来る超高压法は、作製出来る結晶の大きさが限定されている。気相合成法は微量な不純物や非ダイヤモンド成分の制御が十分とは言えない。光学あるいは電子的な利用では良質の結晶を得ることが必要であり、両技術の改良が期待される。

第2には加工技術を発展させることである。ダイヤモンドは難加工材料の代表であり、現在もお自由に形状を加工することは出来ない。また、

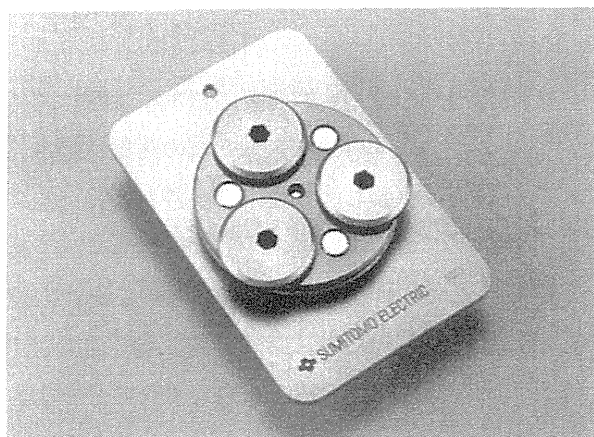


Figure.12 Pressure sell made of high pressure synthesized IIa diamonds.

加工の価格が非常に高く、このことがダイヤモンド製品の価格を押し上げる原因となっている。ヒートシンクの加工ではYAGレーザーが利用されているが、このような加工手法をさらに高度化することが要求されている。

ダイヤモンドは古くから魅力ある物質であったが、本当の意味の利用はこれからといえる。この10年ほどでダイヤモンドをとりまく技術が長足に進歩し、現在もなお多くの研究者が取り組んでいる。筆者はダイヤモンドの利用に取り組む立場から、SORという巨大技術に光学部品、電子部品として近い将来に貢献できることを確信している。

文献

1) B. V. Derjaguin, B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, A. A.

Klochkov, A. E. Grorodetsk and V. Smolyanov, *Sov. Phys.*, **21**, 676 (1976).

2) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo & N. Setaka : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (1982) L183.

3) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, *J. Cryst. Growth*, **62**, 642 (1983).

4) S. Matsumoto, M. Hino and T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 737 (1987).

5) 広瀬, 三ツ泉, ニューダイヤモンド, **4**, 34 (1988).

6) M. W. Geis, D. D. Rathman, D. J. Ehrlich, R. A. Murphy and W. T. Lindley, *IEEE Electron Device Lett.*, EDL8, 341 (1987).

7) H. Shiomi, Y. Nishibayashi & N. Fujimori, *Jap. J. Appl. Phys.*, **8**, L2153 (1989).

8) A. Aslam, I. Taher, A. Masood, M. A. Tamor and T. J. Otter, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2923 (1992).

9) H. Nakahata, A. Hachigo, S. Shikata and N. Fujimori, *IEEE Ultrasonic Symp.* 377 (1992).

10) H. Kagan et al., *Proc. of 2nd Int. Conf. on the Appl. of Diamond Films and Related Mat. (Myu, Tokyo)*, 29 (1992).

11) 角谷, 佐藤, 西林, 郷田, 住友電気, **145**, 113 (1994).

一口メモ

さるすべり 百日紅

中国南部の暖地が原産で、日本には鎌倉時代に渡米したと言われているミソハギ科サルスベリ属の落葉性高木です。夏から秋にかけて長期間花が楽しめる花木で、幹も観賞価値が高く、すべすべした肌が輝いています。庭木や公園樹として広く植えられており、材は粘りがあり工作が容易で腐りにくいことから皮つきのまま床柱に使われたり、農具の柄、ステッキ、ろくろ細工に利用されています。また、仲夏の季語としても用いられています。 (K. Ohsima)

