

低温・低圧合成ダイヤモンド薄膜，その現状と将来性



技術解説

平木 昭夫*

1. はじめに

天然のダイヤモンドではなく，人工のダイヤモンドを合成して，これからのハイテクノロジーの有力な担い手にしようとする期待が高まっている。

この合成法のスタートは約30年前にさかのぼるが，上記の期待が現実のものとして感じられ始めてから数年も経っていない。その糸口を作ったのはわが国の無機材質研究所をはじめ，大学と企業の研究努力にあると言ってよいであろう。つまり，比較的低い温度と低い圧力の下でダイヤモンド薄膜の作製（または合成）の手掛かりが出て来たからである。また米国でも1年ほど前から，産・官・学を集結した大規模な研究体制作りを始め，Catch up with Japan! を合言葉に一気に日本を追い抜かんと意気込みである。さてわれわれはどうするのか？

本稿ではダイヤモンド薄膜の低温・低圧合成研究の現状と背景および問題点について随筆的に解説する。

2. ダイヤモンド薄膜への期待——最高硬度・絶縁体・最高熱伝導率

装飾品としてのダイヤモンド（結晶）の値打ちは万人の認める処で，従ってこれに関する興味深い話は多い。一方，この物質はまたハイテク材としても極めて優れた資質をもっている。そのいくつかをここで列挙してみよう。

まず，ダイヤモンドは，地球上に存在する固体物質の中で最高の硬度を有する。また，電気的には絶縁体であり，熱伝導率も最も高い（金属の熱伝導率は高いが，ダイヤモンドはその5

倍以上である）。

それに，ほとんどあらゆる波長の光を透過させる優れた光学的な特性をもつ。その他，耐熱性，耐薬品性，耐摩耗性，高音速など数えあげれば限りがない。

さらに重要なことは，この物質は，現在超LSIで代表されてエレクトロニクスで主役をとめるSi（シリコン）半導体の名実ともに兄貴分となり得る能力をも有していることである。すなわち，少し専門的表現を許して頂けるなら，その広いバンド・ギャップ，高い電子移動度，耐放射線性，耐イオンバリア性などは，これから求められる半導体の条件そのものなのである。

したがって，ダイヤモンドを多くの用途に使用したいという応用への強い欲求があったのは当然のことである。だがその実現への前提は，この物質が人工的に合成，または，作製可能でなくてはならぬ。つまり，天然のダイヤモンドを使用するというのでは現実的ではない。これは工業用ダイヤの90%以上が人工ダイヤである現実を考えればすぐわかる。

表1

性質	応用	特徴
硬度	研磨材，ドリル刃，ビット	超硬質コーティング 高硬度材料
絶縁性	バッジベーション (MIS-FET)	高耐圧 (>10 ⁸ V/cm)
熱伝導性	基板，ヒートシンク	高熱伝導基板 高出力レーザ
透明性 (光学的)	可視赤外透過窓 レーザ端面保護	寿命・信頼度 波長範囲広い
音速	スピーカー材 超音波伝達媒体	広帯域
低摩擦係数	表面コーティング ディスク表面	耐磨耗性 潤滑性
半導体性	・トランジスタ，FET ・超高温動作トランジスタ (ワイドギャップ)	耐放射線性 高速動作 500℃

*平木昭夫 (Akio HIRAKI)，大阪大学工学部，電気工学科，教授，理学博士，電気物性

半導体性	・光起電力素子 ・紫外センサ	高速光スイッチ
耐イオンバ	・パッシベーション 表面保護膜	Naイオン阻止能

そこで、当然のことながら、人工ダイヤモンド結晶の合成、なかでも低温・低圧での薄膜合成という試み（研究）が多くなされてきた。

なお、この試みが成功した場合、それら合成ダイヤ薄膜の諸性質より期待される応用例を表1に示しておく。

3. ダイヤモンド薄膜の合成——その1, 正攻法

ご承知のとおり、ダイヤモンドは炭素（C）原子の結合からできている。

しかし、厄介なことには、C原子を集合させて互いに結合させ固体化させるとすぐにダイヤモンド結晶になるかという、そうはならないのである。われわれ人類の住む地球上は、1気圧、常温（20℃前後）の世界である。この環境下でC原子が集合または結合した固体はダイヤモンドにはならず、鉛筆芯の原料で知られるグラファイト（黒鉛）となる。

ダイヤモンド結晶となるためには摂氏1500度以上の高温と6万気圧という高圧、すなわち、地下100kmと同様の環境の下でC原子を結合せしめる条件が必要である。

さて、ダイヤとグラファイトとは図1に示されるごとく、その構造が互いに異なる。つまり前者はダイヤモンド構造と呼ばれる3次元の結合（化学用語を用いるとC原子が SP^3 結合状態

に在るという）により、後者は、平面（2次元）的結合（ SP^2 状態）によりそれぞれ結晶が構成されている。

また、高温・高圧下で安定なダイヤモンドは常温・常圧では不安定で、最終的には安定なグラファイトに変換するものといえる。しかし、この変換に要する時間は極めて長く、そのためダイヤモンド（宝石）の持ち主は心配無用であることを念のため記す必要がある。

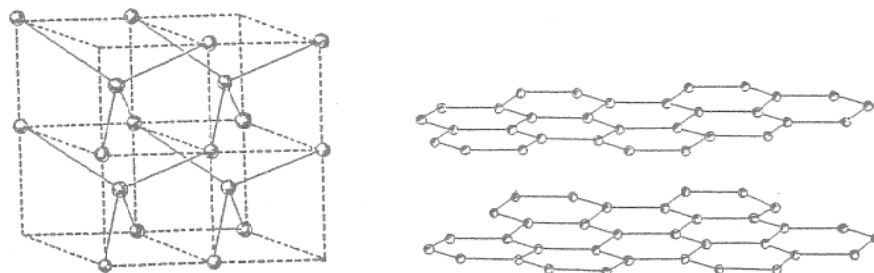
そこでダイヤモンドの合成に際しての重要なポイントは、C原子に SP^2 でなく SP^3 の状態をとらせしめる方法を案出することである。別の表現を借りるなら、C原子に「俺はグラファイトではなくダイヤモンドにならねばならぬ宿命にある。」と自覚（または錯覚）せしめる作戦をたてるのである。

これには3つの案（または方法）が考えられる。

1つは正攻法である。つまり天然ダイヤ生成と類似の条件である高温・高圧にC原子を曝すことである。この方法は、1955年に米国ジェネラル・エレクトリック（General Electric : GE）社のグループにより試みられ、以後この改良法により工業的大量生産の途が拓かれた（最近、とくに米国で行われている爆薬によるグラファイトの爆縮法による合成もこの範疇に入る）。

しかし、これらのダイヤは粉末または微粒子でその用途は工具などに限定されている。先に述べたダイヤの広範な応用にはどうしても薄膜状の、しかも、広面積をもつダイヤモンド膜を、

図1 ダイヤモンドとグラファイトの構造



ダイヤモンド（3次元的）

グラファイト（平面的）

●は炭素（C）原子を示す

それも、できる限り地上環境に近い低温・低圧にて合成することが求められる。これ、すなわち、本題の低温・低圧合成法である。

4. ダイヤモンド薄膜の合成——その2, C原子イオン化法

それでは、如何にして低温・低圧の下でC原子を SP^3 状態にするか。この場合、上で述べた正攻法はとれない。そこで第2の方法としてC原子をイオン化したものを電界で加速してできる(C^+)イオン・ビームでダイヤモンドを作りたい場所に打ち込む方法が考えられた。

この発想の因は、打ち込まれた瞬間のC原子は高温・高圧の状態にあるため当然 SP^3 状態をとり、ダイヤモンドの形成につながるというものである。しかし、この際、高温・高圧の環境を用意する必要はないのでこの方法も低温・低圧合成法の1つと言えよう。

5. ダイヤモンド薄膜の合成——その3, CVD法

これに対し、3番目の方法は、まさにC原子に対する騙しのテクニックである。この方法は、第1の方法から少しおくらせて米国ユニオン・カーバイド (Union Carbide) 社のエバソール (Eversole) によって1958年に、また、ソ連のデリヤーギン (Derjaguin) によって1956年にそれぞれ独立に不完全な形で始められた。そしてそれ以後、無機材質研究所・瀬高所長を始め日本の研究グループによりさらに完全なものへと発展させられた。

この方法は1気圧よりはるかに低い圧力と摂氏数百度という低い温度の下で、メタン (CH_4) ガスと多量の水素 (H_2) ガスを主たる出発原料とするCVD (chemical vapor deposition) と呼ばれるものである。

さて CH_4 と H_2 の分子を適当な方法で分解してやると、分解して生まれた水素 (H) 原子により強制的に SP^3 状態をとらされたC原子はフィルム状のダイヤモンドと結晶して行く。またその際、H原子は H_2 ガスまた CH_4 ガスとしてこの結晶から離れる。H原子の重要な役割はこの他にもう1つある。それはダイヤモンドの他に当然同

時に生成される (低温と低圧力の下で安定な) グラファイトを除去し、目的のダイヤモンドのみを残すという作用をすることである。

6. 日本でのダイヤモンド薄膜の低温・低圧合成の研究と問題点

わが日本のダイヤモンド膜形成の研究は優秀で、産・官・学ともそのレベルは世界をリードしているといつてよい。とくに前述のEversoleやDerjaguinらがスタートした時期での薄膜はダイヤモンド膜とは言えず、むしろダイヤモンド粒子を含むグラファイト膜とでもいふべきものであった。それをグラファイトを含まないダイヤモンドのみから成る膜へと研究を前進させ、その条件を確立した瀬高グループの功績 (1980年) は大きい。

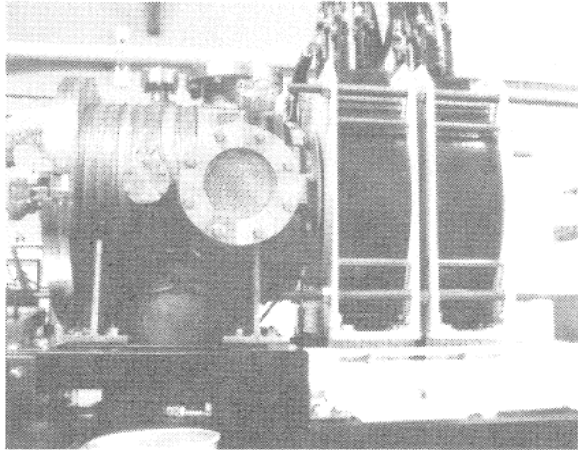
このことは、一昨年9月14日付のニューヨークタイムズ紙に「科学者達がダイヤモンド薄膜の形成法を発明した。これはエレクトロニクス・光学など多分野での新しい技術発展への幕明けとなろう……」で始まる記事にもはっきりと記されている。

現在 (1988年) のところ、合成ダイヤモンドの用途は機械工具や耐摩擦、耐摩耗材料などに限られ、その市場は1,000億円足らずである。しかし、2000年には3,000~4,000億円、また新しい利用法が確立すればさらに大きくなると期待される。とくに、これが半導体としてエレクトロニクスに使用されれば1~10兆円市場 (つまり現在の超LSIの市場規模を上回る) と期待されるとは通産省の富田ファイン・セラミックス室長の予想である。

とはいうものの、ダイヤモンド膜形成の研究はスタートを切ったばかりとすることもできよう。その広範な実用化には多くの問題が山積しており、これらの解決をまたねばならぬ。その代表的な問題として、ダイヤモンド膜生成の低温化 (できれば室温からせいぜい $200^{\circ}C$ まで) ・組成の均一化・大面積化などがまず出て来る。

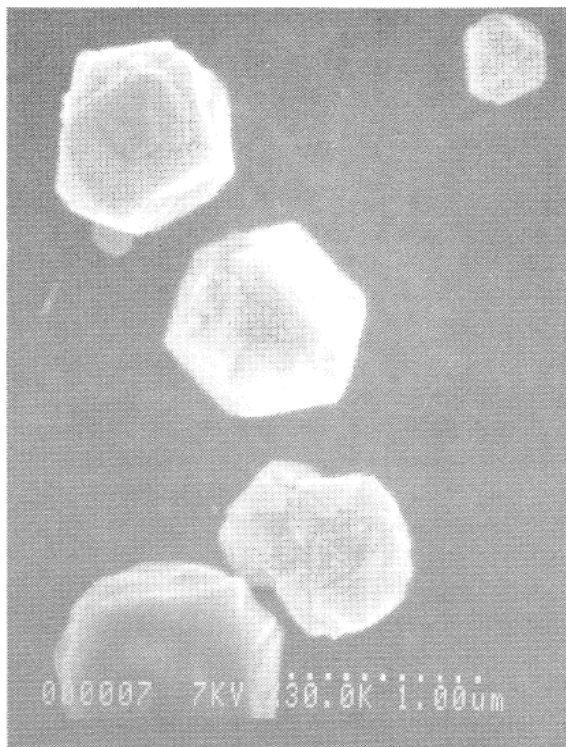
膜の大面積化を例にとろう。上述のCVDによく用いられる手段にプラズマがある。しかし、ダイヤモンド膜が形成される条件でのプラズマは不安定で、制御が難しい。そのため特定な場所に大面積の膜を形成する点に問題があった。この課

写真1 筆者らにより開発された“有磁場CVD”ダイヤモンド薄膜作製装置



題を、筆者らの研究室では、プラズマに磁場を外部から加えることによりうまくコントロールする方法と装置（写真1）を開発し、大面積化の手掛かりを得た。この研究についての詳細は、本研究室ダイヤモンド合成グループのリーダーである川原田助手により本誌のすぐ前の号である“秋号 [vol. 39 No. 4] (研究ノート)”にて報告されている。なお、写真2と3は本装置にて作製したダイヤモンド粒子とダイヤ・フィルムである。

写真2 処理時間が短かく、核形成密度が小さい時のダイヤ・フィルム(自形面をもつ粒状ダイヤが点在する)



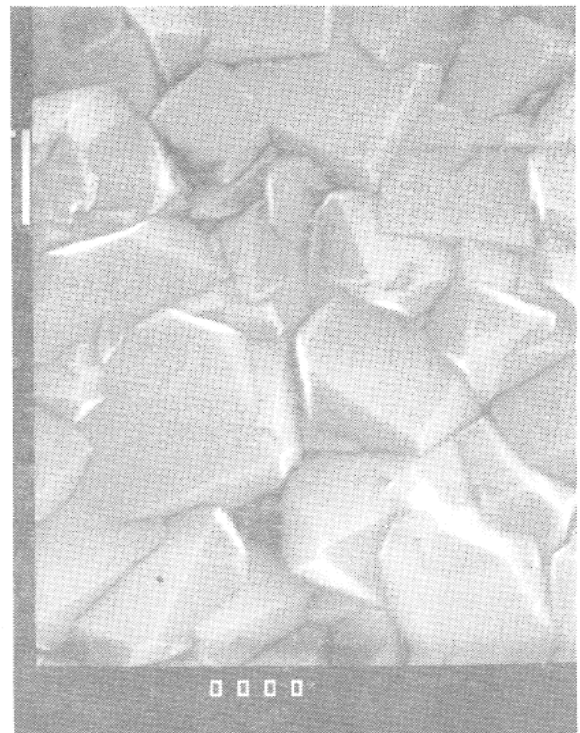
7. 展 望

先に紹介したニューヨーク・タイムズは同年（1986年）9月に、有力企業40社以上が参加して行われた米国での会議の様態を伝えるとともに、米国が日本とソ連の現時点での優位を認めつつ、次のようなコメントで記事を締めくくっている。すなわち、「(多くの方法が提案・実行されているものの) どの合成法が最善かは誰にも分かっていない。日本の研究の中にはメタンよりもアセトンや(アルコール)を出発原料とするダイヤ膜生成法もある。その他電気(放電)アークやレーザー・ビームなども試みられている*。しかし何れが良い方法であるかはともかく、われわれがダイヤモンドの時代に入りつつあることは確かなことである。」

Catch up with Japan! と書いたこの文章には米国のこの方面でのリーダーシップ奪取への熱い希望が強く感じられる。

(*脚註) 我国でのダイヤ膜合成についてのシンポジウムが昨年10月、名古屋大学での応用物理学会総合講演会に於て行われた。これらの試みは、そのプログラム(後述)に見られる。

写真3 処理時間が長く、核形成密度が高い時のダイヤ・フィルム



実際、一昨秋大阪で開かれたNew Material(新素材)国際会議で招待講演を行った米国半導体分析の大家であるコーネル大の某教授が筆者の研究室を来訪しての開口一番は、「日本のダイヤモンドはどうなっているのか。あのように多量の水素ガスを使いながら、日本のダイヤモンドの水素含有量がほとんどゼロだとは信じ難い。」というものであった。

以後、NASA(米航空宇宙局)やGE社などの関係者を始め、米国のみならずカナダ大使館などを通しての同種の問い合わせも多いこの頃である。米国のこの執念は、昨秋(11月)及び今春(4月)米国で開催される新材料関係の大きな会議であるMRS(Material Research Society) meetingでのダイヤモンド合成についての討論会(workshop)のアナウンスにも感じられる。すなわち、「この分野の研究は先ず米国で始まり、それがヨーロッパと日本に拡がって行ったのである。そうして、米国は最近また、この分野に再び咲いたばかりである。」

すなわち言外にまたもや主格奪還への意欲がありありである。さて、一方ヨーロッパの現状はどうだろうか? それはソ連である。詳細は

現在のところ不明だが、筆者の友人が6年前にソ連において数センチ角で厚さ数ミリの合成ダイヤモンド膜を見てダイヤモンド合成への夢をかきたてられ現在これに熱中しているという事実がある。ソ連のダイヤモンド薄膜合成の特徴は高温(1300℃)での高速成膜にあり、極めて高出力のプラズマを使用しているようである。無気味なソ連のダイヤモンド研究ではある。

さて、肝心の日本はどうか。1985年に発足し、一番大きな研究会組織になった「ニュー・ダイヤモンド・フォーラム」がある。これは、長岡科学技術大の斎藤学長を会長として、ダイヤモンド技術開発、用途分野の開拓などの可能性を産・官・学の研究者が集まって探索する場を目指して作られた。ここでは、150社以上の参加企業と通産省・科学技術庁(無機材質研究所)、大学などからの会員参加があり、本年秋には国際シンポジウムも計画されている。

しかしながら、米国の急進にさらされている我が態勢は盤石かといえば甚だ心もとない。たしかに、我国は現在のところ、既述の如く世界をリードしている。そうして、低温・低圧でダイヤモンド薄膜を作り得るといふ、信じ難い事実を世

表2 応用物理学会、秋期講演会でのシンポジウム：於 名大・豊田講堂)

10月17日		
17A	「機能性ダイヤモンドフィルムへのアプローチ」シンポジウム 9:00~17:50	
17a A 1	機能材料とダイヤモンド(30分).....	新技術開発事業団 後藤 優 ...
17a A 2	ニューダイヤモンドへの期待(20分).....	通産省ファインセラミックス室 富田 育男
17a A 3	機能性ダイヤモンドフィルムへの道(30分).....	無機材研 瀬高 信雄
休 憩 10:20~10:35		
17a A 4	問題提起(10分).....	阪大工 平木 昭夫
17a A 5	気相合成法によるダイヤモンド半導体の形成(20分)...	住友電工 藤森直治, 今井貴浩, 中幡英章
17a A 6	シリコンとダイヤモンドフィルムの作製プロセス(20分).....	東大工 鯉沼秀臣, 平野恒夫
17a A 7	ダイヤモンドフィルム形成のメカニズム(20分).....	千葉大薬 津田 稜
昼 食 11:45~13:00		
17p A 1	イオン化蒸着によるダイヤモンドフィルム形成(20分).....	農工大工 難波 義捷
17p A 2	アルゴンイオンによるダイヤモンドフィルムの形成(20分)	大工試 佐藤 守, 藤井兼栄, 木内正人
17p A 3	カーボン負イオンによるダイヤモンドフィルムの形成(20分).....	京大工 石川 順三
17p A 4	レーザーCVDによるダイヤモンドフィルム形成(20分).....	理研 田口俊弘, 豊田浩一
17p A 5	マイクロ波CVDによるダイヤモンドフィルム形成(20分).....	東工大工 吉川昌範, 戸倉 和
休 憩 14:40~15:00		
17p A 6	有磁場マイクロ波CVDによるダイヤモンドフィルム形成(20分).....	阪大工 川原田洋, 平木昭夫
17p A 7	直流放電によるダイヤモンドフィルム形成とその応用(20分).....	青学大理工 澤辺厚仁, 犬塚直夫
17p A 8	ダイヤモンドフィルムの高速成膜(20分).....	日本工大工 広瀬 洋一
17p A 9	“ワークショップ”(100分)	(司会 無機材研 佐藤洋一郎, 加茂睦和)
17p A 10	まとめ(10分)	農工大工 難波 義捷

界に示したその功績は大きい。

だが、勝敗はこれからである。

そのキーポイントは、このダイヤ膜で何を指すかを決定し、その実現に向ってベクトルを合せることである。されば、自ずと解決すべき問題点が整理されてくる。

この意味で、筆者らは、昨秋名古屋大学での応用物理学会にて表2のプログラムにみられる「機能性ダイヤフィルムへのアプローチ」というテーマで、まる1日かけたシンポジウムを開いた。我国の主要なダイヤ膜合成の研究を一堂に集めダイヤ膜の機能化への研究態勢作りのきっかけとなればとの意図であった。豊田講堂大ホールに1000人以上の聴衆を集め活発な議論と熱気のあるものであった。これは、この方面への関心の強さを示すバロメータとして筆者は力強く感じた。なお一層の皆様方のお力添えをお願い申し上げたい。

さて、目を我が阪大に転じよう。

天然や高圧合成ダイヤモンドに関する研究は、工学部・精密工学科や基礎工学部・物性物理工学科で既に行われてきた。例えば、井川（精密工学）教授の開発によるダイヤモンド結晶性の評価方法は、高く評価されている。

また、低温・低圧合成ダイヤモンドについても藤田（金属材料工学）教授の電子線によるダイヤ膜と基板との界面構造の研究や産業科学研究所の河合教授やレーザー核融合研究センターの中井教授のレーザーを使った合成の試みなど興味深い仕事がある。

ともあれ、この低温・低圧合成のダイヤモンド技術は、プラズマとガスの制御系の設計から始まり、原料ガスをきめる炭化水素の化学や薄膜技術を含む作製の段階、そして形成されたダイヤ膜の評価分析、半導体工学の術語であるp, n制御を通しての半導体化とその機能性化、膜質の向上化、格子欠陥の制御……等々、多くの学問技術を要求する総合科学である。

これら多分野にすぐれた研究者を擁する我が工学部でこの技術が育てばとは筆者の強い願いである。実際、この願いの実現に協力をとエンカレッジして下さる、先輩、同輩及び後輩がおられるのは心強い極みである。

日本の優位の折角のチャンスを何とかして日本の目玉技術にすべく、関係の産・官・学の力強いバック・アップと協力体制を本文の終りにあたりもう一度強く望みたいものである。貫一・お宮というわけでもないが、ダイヤモンドに目がくらむのも大いに結構なことでないだろうか。とにかく、このあわただしいハイテク競争時代に「忙中夢あり」のこのテーマはわれわれをかきたてる。まさに、この（合成）ダイヤモンドはハイテクの輝きである。

[参考文献]

1. 「ダイヤモンドは永遠か？」(E. J. エプスタイン著、田中昌太郎訳、早川文庫)
2. 「ダイヤモンドの話」(砂川一朗著、岩波新書)
3. 上記1、2はダイヤモンド薄膜についてとくに記述はなく、一般的に興味深い書物である。ダイヤ膜についてはとくに参考書はない、従って現在筆者らにより株式会社総合技術出版より「先端テクノロジーシリーズ」に単行「合成ダイヤモンド」を執筆中であるが本文中で紹介した「ニュー・ダイヤモンド・フォーラム」から発行の機関誌(事務局:03-508-8461に有益な解説・記事・情報が多いので参照をおすすめする。
4. また、著者らによる「ダイヤモンド状薄膜」炭素128号[1987年](41~49頁):平木昭夫・川原田洋や磁場を用いたCVDについては、「Large Area Chemical Vapour Deposition of Diamond Particle and Films Using Magneto-Microwave Plasma」Japanese Journal of Applied Physics (Letter) (1987年, 第26巻 No. 6号 (L1032~L1034頁)) by H. Kwarada, A. Hiraki 他, や「磁場とマイクロ波の相互作用を利用した結晶ダイヤモンド薄膜の新しい合成法」生産と技術(1987年第39巻 No. 4号 (48~51頁)) by 川原田洋と平木昭夫。