

ダイヤモンドの作り方

住友電気工業株式会社 角谷 均

ダイヤモンドは材料の王様

みなさんは、ダイヤモンドと聞くと何を思い浮かべますか？やはりキラキラと輝く宝石でしょうか。ダイヤモンドをきれいにカットして磨くと、きらびやかに輝き、確かにきれいです。これは、ダイヤモンドは屈折率が大きくて、光の分散性に優れるからです。宝石の王様と言われるゆえんです。一方でダイヤモンドは物質の中で最も硬くて、最も熱を伝えやすく、また幅広い波長の光を透過します。これらの優れた特性をいかして、ダイヤモンドは機械、電子、光学などの幅広い工業分野で活用しています。工業用に使われるダイヤモンドの量は宝石用に比べるとはるかに多く、ダイヤモンド全生産量の90%以上を占めています。「現代工業の多くはダイヤモンドの存在なしには成立しない」とさえ言われています。ダイヤモンドは眺めて楽しむ宝石用以外に、その数々の卓越した特性から「材料の王様」としていろいろなところでわたしたちの生活に役立っています。

この工業用ダイヤモンド、実はほとんどが人工的につくられたものなのです。ここではこれを合成ダイヤモンドと呼びます。この合成ダイヤモンドはどのようにつくられているか、どのような性質を持っているのか、理科少年・少女のみなさんにはとても興味があるでしょう。ここでは、この「材料の王様」の作り方とその特徴や使われ方を紹介します。

天然ダイヤモンドの生成条件

宝石に使われる天然のダイヤモンドは地球の内部の奥深く、およそ200kmのところで生成します。これが火山活動により地上に押し上げられて、私たちが手にすることができるのです。どうしてダイヤモンドはそんな深い地下でできるのでしょうか？ダイヤモンドは高い圧力の下でのみ安定でいられるからです。

ダイヤモンドは、鉛筆の芯や炭の主成分であるグラファイト(黒鉛)と同じように炭素からできています。図1は、この炭素の状態図と呼ばれるもので、横軸に温度、縦軸に圧力を示しています。この図で「ダイヤモンドとグラファイトの平衡線」と記している線より上、すなわち高圧側でダイヤモンドが安定で、それより低圧側ではグラファイトが安定となります。天然ダイヤモンドのほとんどはこの高圧側のダイヤモンド安定領域でできています。このような高圧条件で高温になると炭素が鉱物や金属に溶け込み、ある濃度(飽和濃度)を超えるとダイヤモンドとして析出するのです。このときの鉱物や金属は液体となって炭素を溶かす働きをしますが、これを溶媒といいます。塩が水に溶けて食塩水になりますが、この場合の水が溶媒に当たります。

このように炭素が鉱物や金属の溶媒に溶け込むためには千数百度の温度が必要です。

図1をよく見るとわかりますが、そのような高温ではおよそ5-6万気圧以上の超高压条件下でダイヤモンドが安定となります。すなわち、圧力が5万気圧以上、温度が千数百度の高压高温の条件下で、炭素を溶かす物質(溶媒)があればダイヤモンドができるのです。ここで5万気圧とは1平方センチメートルの面積のところに約50トン(ton)の荷重をかけた時に発生する圧力と同じで、非常に高い圧力です。これよりも少しでも圧力が低いとグラファイトになってしまいます。このような圧力と温度は、地下200kmあたりの上部マントルと呼ばれるところの状態と同じと言われています。

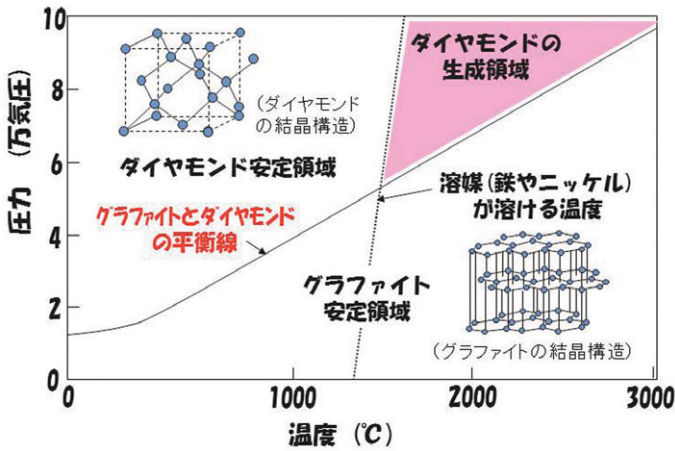


図1. ダイヤモンドとグラファイトの安定領域とダイヤモンドの生成領域

ダイヤモンドの作り方

このように、天然ダイヤモンドは地球内部の高压高温状態の中で生成します。これと同じような圧力と温度を再現すれば、ダイヤモンドを人工的に作るができます。ただし、5万気圧を超える圧力を発生させるのは容易ではありません。しかもこのような超高压力下で溶媒を千数百度に加熱しなければならないので、かなり特殊で高度な技術が必要です。さらに、この気の遠くなる高い圧力と温度の条件下で、金属や鉱物などの溶媒をドロドロに溶かして炭素を溶解させなければなりません。これを長時間にわたり安定に保持するためにもいろいろな工夫が必要となります。

著者の研究室では工業用に大型で品質の高い単結晶ダイヤモンドを作る研究を行っています。図2に、著者が用いているダイヤモンドの作り方を示します。これは、高压下での温度差法と呼ばれる方法です。ミョウバンや塩は高い温度では水に良く溶けますが、低い温度ではあまり溶けません。このように、温度によって溶ける量(溶

解度)が違うことを利用した方法です。次にこの合成方法について少し詳しく説明しましょう。

まず、図2の右のような構成で試料室を組み立てます。ヒーターの中に、グラファイトやダイヤモンド粉末などの炭素質(炭素源)と、鉄やニッケルなどの溶媒を図のように置き、溶媒の下(低温部)に種となる小さなダイヤモンドの結晶を並べます。これらを、溶媒が干数百度でとけても染み出さないように特殊な容器で囲みます。ヒーターのまわりをさらに、圧力媒体とよばれる圧力を効率よく伝えるセラミックスで囲み、図2の左の超合金製のシリンダーとピストン(アンビルとも呼ばれます)からなる超高圧発生装置にセットします。そして高圧プレスでピストンに荷重をかけて5-6万気圧の圧力を発生させます。ピストンの先端の直径をたとえば10cmとしますと、約4000トンの荷重をかけることになります。これは東京タワーをピストンの上に乗せるのとだいたい同じです。このような極めて高い圧力をかけますので、少しでもバランスがくずれたり、装置や圧力媒体などの部材の形状や材質が適切でないと、ピストンやシリンダーが壊れてしまいます。このようなことが起らないようにいろいろな工夫が施されています。

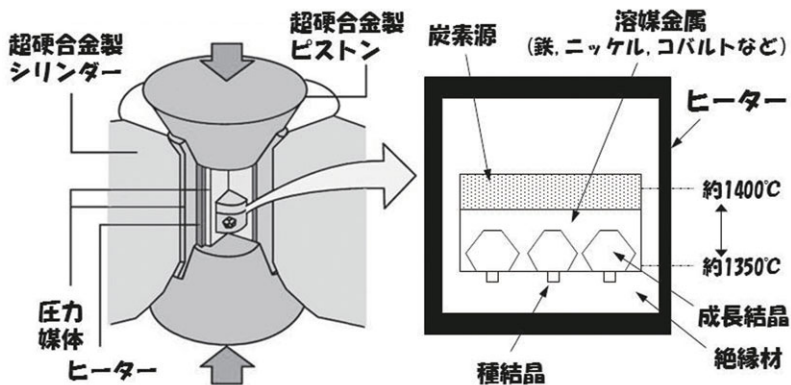


図2. ダイヤモンドの合成方法(温度差法)

次に、上下のピストンから電気を流してヒーターを発熱させて、試料室を1300°Cから1400°Cぐらいに加熱します。すると金属の溶媒が液体となり、炭素源の炭素が溶媒の中に溶け込み、種結晶のところまで拡散します。溶媒の種結晶側は炭素源側より少し温度が低いので炭素が結晶として析出します。ミョウバンや塩をお湯にたっぷり溶かしてからゆっくり冷やすと粒々の結晶が析出しますが、これと同じような原理です。このとき、圧力が少しでも低いとグラファイトの結晶として析出しますが、圧力が十分高くダイヤモンドの安定領域にあれば種結晶の上にダイヤモンドの結晶として析出し、一つの結晶(単結晶)として成長していきます。

この状態で数日間保持すると、図3のような大型の高品質な単結晶ダイヤモンドが得られます。著者のところでは、およそ10日で8-10カラット(大きき10-12mm)の大型で高品質な単結晶を作ることができます。

図3の中の左上の黄色く見える結晶は、窒素を不純物として0.01%程度含むもので、Ib型と呼ばれます。通常の工業用に使われる合成ダイヤモンドはこのタイプで黄色から琥珀色をしています。合成室内の部材の隙間にある空気の窒素や、溶媒に含まれていた窒素不純物が、成長中に結晶の中に取り込まれてしまうのです。右下の無色透明の結晶はIIa型と呼ばれ、不純物をほとんど含みません。

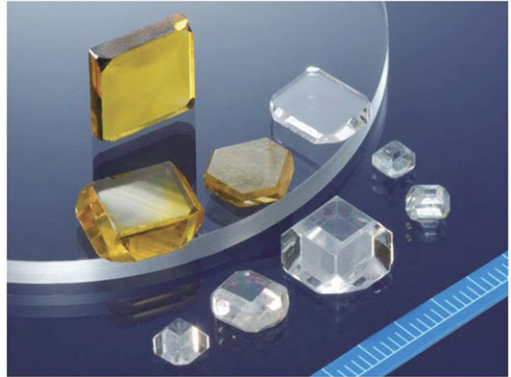
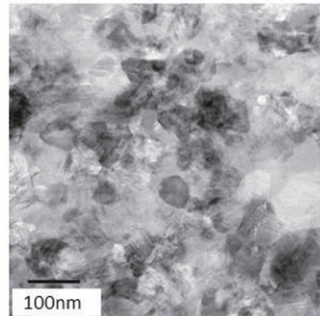


図3. 高圧合成大型単結晶ダイヤモンド

炭素源の純度を極限まで上げたり、窒素の原子を捕獲する物質を溶媒中に添加して窒素が結晶に取り込まれないようにするなど、特別な技術を加えることでこのような高純度結晶も合成することができます。後で述べますが、この高純度な合成ダイヤモンドはひずみや結晶欠陥はほとんどなく、品質的には天然ダイヤモンドを大きく超えています。

この温度差法は、工業用としてはむしろ特殊な合成方法です。砥粒とよばれる小さな粒状、あるいは粉末のようなダイヤモンドを合成するのであれば、わざわざ温度差を設ける必要はありません。試料室の中に溶媒の金属とグラファイトの混合物を入れて、図1のダイヤモンド生成領域に10-20分ほど保持すれば、あちこちでダイヤモンドの核が形成されて、たくさんの小さな粒々のダイヤモンドを得ることができます。こ



透過電子顕微鏡像

図4. 直接変換法により合成されたナノ多結晶ダイヤモンド

の合成法は、ある一定の温度ではダイヤモンドの溶媒に対する溶解度はグラファイトの溶解度より少し小さいことを利用したもので、溶解度差法とも呼ばれます。つまり、グラファイトは溶媒の中によく溶けますがダイヤモンドとしてはそれほど溶けないのでダイヤモンドとして析出するのです。この砥粒とよばれるダイヤモンドは、年間におよそ80億カラット(1カラットは200mg)も工業用に生産されていますが、そのほとんどはこの方法で製造されています。

また、グラファイトにもっと高い圧力と温度(15GPa以上、2200°C以上)をかけると、溶媒がなくてもダイヤモンドに直接的に変換します。この直接変換と呼ばれるプロセスを用いて多結晶のダイヤモンドの合成も可能です。著者の研究室では、この非常に高い高圧高温を安定に発生できるような新しい技術を開発して、直接変換により図4に示す「ナノ多結晶ダイヤモンド」と呼ばれる新しいダイヤモンドを開発しました。とても厳しい圧力温度条件が必要ですが、得られたナノ多結晶ダイヤモンドは非常に硬く、単結晶ダイヤモンドのように結晶方向によって大きく割れてしまう劈開(へきかい)性がありません。構成する粒子は100ナノメートル(nm)以下、すなわち0.0001mm以下と非常に微細で、このためかなり鋭利な刃先を形成することもできます。工業用ダイヤモンドとしては理想的で、実用上とても高い可能性を備えています。

高品質大型合成ダイヤモンドの特徴

天然ダイヤモンドの結晶は、地球の内部で熱や応力の変動を受けながら成長しますので、結晶内に歪や転位と呼ばれる結晶欠陥を多く含み、そのほとんどは多量の不純物も含んでいます。宝石となるような見た目はきれいなものも、化学分析すると多量の窒素不純物が検出されたり、X線トポグラフという方法でレントゲンのように内部の状態を見てみると、多くの結晶欠陥が見られます。

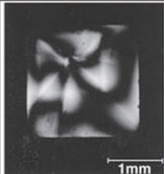
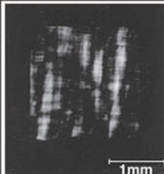
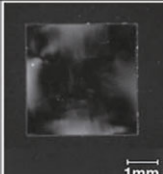

タイプ	天然ダイヤモンド		合成ダイヤモンド	
	I a型 (天然の中で最も一般的な結晶)	II a型 (高純度結晶。結晶欠陥が多い)	I b型 (通常合成で得られる結晶)	II a型 (高純度結晶。高品質)
色	無色～黄褐色	無色～茶褐色	黄色	無色
天然存在比	～98 %	1～2 %	-	-
不純物量 (窒素、ppm) (凝集型)	～1000 ppm	<1 ppm	～100 ppm (分散型)	<0.1 ppm
内部歪状態 (偏光顕微鏡像)				

図5. 天然ダイヤモンドと合成ダイヤモンドの主なタイプと特徴

結晶の中に欠陥があると、偏光顕微鏡という装置で観察すると白く光るのですが、図5に示すように、天然ダイヤモンドはとて多くの歪を含んでいることがわかります。一方、合成ダイヤモンドの結晶は、安定した圧力温度条件の下で作られますので、天然ダイヤモンドに比べるととても高い品質をもっています。偏光顕微鏡で見てもほとんど歪が見られません。

合成ダイヤモンドの用途と今後の展開

粉末状の合成ダイヤモンドは研磨材として光学レンズや半導体の精密研磨に、砥粒とよばれる粒状のダイヤモンドは研削材として金属やセラミックスなどの研削加工に多量に使用されています。合成ダイヤモンドを金属などで固めた工具は、掘削用のドリルや岩石・コンクリートなどのカッターとして大活躍しています。また、大粒の合成単結晶ダイヤモンドは、電子部品や光学レンズを高精度に加工する超精密切削工具、電子機器などに使われる細い電線を作る伸線工具（線引ダイス）などに活用されています。このように合成ダイヤモンドは近代工業の基盤技術を多方面から支えています。

ここで紹介しました高品質な大型の合成単結晶ダイヤモンドは、その高い結晶性、熱伝導性、光の透過性をいかして放射光と呼ばれる非常に強いX線の分光器や種々の光学部品として利用され、先端科学や最新技術の進展にも貢献しています。将来的には、高感度センサーや半導体素子への展開も期待されています。また、最近新たに開発したナノ多結晶ダイヤモンド(図4)は、従来非常に難しいとされた超硬合金や硬いセラミックの高精度な切削加工が可能で、機械加工技術を大きく変える新素材として期待されています。

合成技術をもっと発展させることで合成ダイヤモンドはまだまだ進化します。今後、ダイヤモンドの特性のさらなる向上や新しい機能の付与などに挑戦し、もっと素晴らしいダイヤモンドを創製していきたいと思えます。材料の王様が進化すれば、人々の暮らしもよりいっそう豊かになることでしょう。

著者紹介 角谷 均(すみや ひとし)



●住友電気工業株式会社 アドバンスドマテリアル研究所 技師長/フェロー、博士(工学)。●研究テーマ;ダイヤモンドやcBNの超高圧合成の研究と応用製品開発、超高圧を用いた新材料開発。●受賞歴;日本結晶成長学会技術賞(2003)、粉体粉末冶金協会研究進歩賞/技術功績賞(2007/2013)、日本ファインセラミックス協会技術振興賞/産業振興賞(2008/2012)、精密工学会技術賞(2011)、大河内記念技術賞(2014)など。