

簡易気相法でダイヤモンドが ザックザク？！



和歌山工業高等専門学校

サイエンス同好会

原 昂成(代表), 池添 瑞基, チャン ズィ タック, 石橋 勇規,
大石 洋貴, 大久保 順平, 西端 茂展, 竹居 知槻



1. 緒言

周知のとおりダイヤモンドとは宝石の最たるものであり、工業用途では、その硬さを生かし、研磨剤などに使われている。天然のダイヤモンドは、地下 120~200 km の上部マントルの 1,200~2,400 MPa, 55,000~100,000 MPa の気圧の環境下で生成される。

一方で、人工のダイヤモンドもあり、それは主に、天然の生成法に基づいた高温高圧法その他、CVD 法、衝撃法等で生成される。

本実験では、装置構成が比較的簡易という理由で CVD 法のひとつである熱 CVD 法を利用した。熱 CVD 法とは、熱分解による生成物や化学反応によって、薄膜を形成する手法である。そして、今回は熱 CVD 法において最もダイヤモンド生成に適した環境を導き出すことを目的とした。

今回の実験の基本的な原理を説明すると、気化させたアルコール類をフィラメントを用いて高温 (2400 K 前後) 状態にすることで、アルコール類をラジカル化させる。

ラジカルは、不安定なので非常に反応性が高く、ラジカル化したアルコール類は他のラジカルと反応し、別の化合物を作り出す。これを利用してダイヤモンドを作るといえるものである。

2. 実験

2.1 装置概略

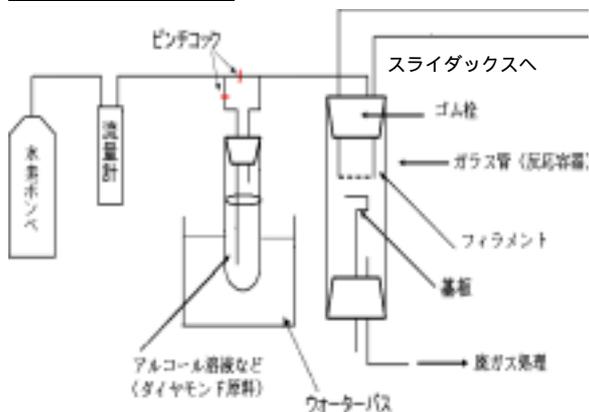


図 1 装置概略図

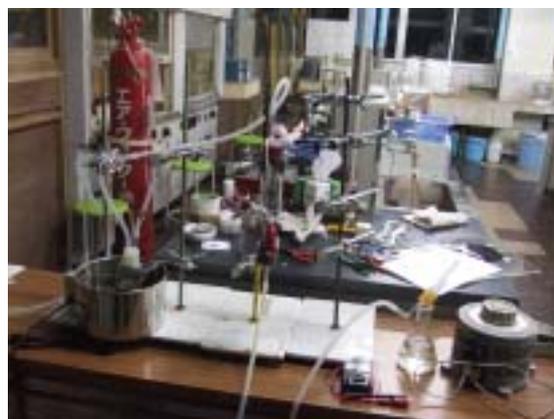


図 2 装置全体写真

この装置でまず水素をポンプから流し、流量計で流量を調整しつつ試験管内に水素を流しダイヤモンド原料である溶液 (アルコール類など) を反応容器に導入する。反応容器では、導入されたダイヤモンド原料となる成分が、装置内に設置されたタングステン線を巻いて作ったフィラメントの発熱 (2400 K 前後) により化学反応を起こして、基板表面でダイヤモンドが堆積するというものである。

2.2 実験操作

反応管(直径 40mm,長さ 200mm)内を水素で完全に置換した後,ピンチコックを調整し,蒸発したアルコール試料を反応管内に流し込む。その後スライダックスの電圧を徐々に上げていき,電流が約 7 A 程度になるように電圧を調整する。(このときのスライダックスの電圧は 25 V 程度。電圧計で計測すると,20 V 程度であった。)

こうすることで,フィラメントを白熱させ、フィラメント付近を約 2400 前後の状態にする。そして,この状態を約 1 時間程度維持する。

こうして,気化して反応管内のフィラメント付近に来たアルコール試料が,その熱を受け,ラジカル化し,それによって基板上に生成物を堆積させる。

ガラス管内の空気を水素に置換する時は、両方のピンチコックをあけ、気化したアルコール試料を流し込む時は、上のピンチコックを閉める。

なお,基板には、1 cm 四方,厚さ 1mm のモリブデン (Mo) 製チップ(融点 2620)を使用し,アルコール試料はエタノールを使用した。

図 3 は直径 0.2 mm のタンゲステン (W) 製ワイヤー(融点 3430)を使用し作成した全長 10 mm、20 回巻き、内径 1 mm のフィラメントである。本実験では,主にこの様な 20 回巻きフィラメントを使用した。

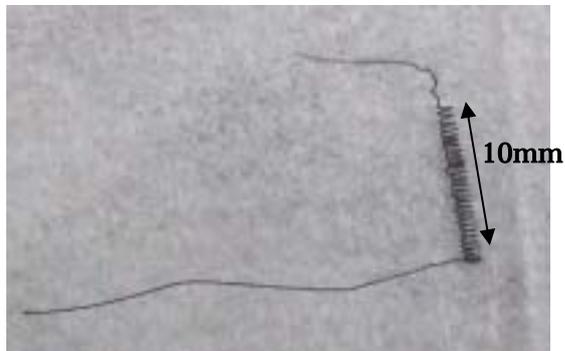


図 3 使用したフィラメント



図 4 基板の土台(図右が使用後,左が使用前。)

図 4 は基板を乗せる土台の写真である。何回か使用すると、右の写真のようにススが付き、黒くなった。

今回は、基板とフィラメント間の距離を 2 mm に固定して実験を行った。

3. 結果と考察

3.1 水素流量とススのつき方の依存性

表 1 水素流量とアルコール温度によるススの付き具合

	40	50	60
40cc/min	少	少	少
50cc/min	やや少	中	中
60cc/min	多	やや少	少

表 1 は、「水素流量」と「アルコール試料の温度」を変化させたときの、各基板についたススの量を、比較したものである。

ススの量で比較した目的は、ススは、フィラメント付近で、エタノールのラジカル反応により基板の上に炭素が析出することによって生成されるというダイヤモンド生成時のプロセスと、似たプロセスをたどるだろうと考え、そのためススが多く付く条件ほどダイヤモンドが出来る確率が高いのではないかと考えたからである。

今回は、水素流量を変化させることで、フィラメント付近でのラジカルの滞在時間が変化し、基盤への吸着量が変化するのではないかと考え、実験を行った。

表 1 より、アルコール温度が 40 の時では、水素流量が多くなるにつれ、ススの付き具合も多くなっている。しかし、アルコール温度が 50 と 60 のときは、水素流量が増えたからといって、ススの付き具合は多くはなっていない。40 , 50 , 60 の 3 パターンのうち 2 パターンでは、水素流量と基盤に付いたススの量の関係に顕著な依存性は見出せなかったため、水素流量とススのつき方では、依存性は無いと思われる。(図 5 参照)



図 5 アルコール試料の温度 40 , 50 , 60 で水素流量を変化させた基板

左の写真から順にアルコール試料の温度が 40, 50, 60 の場合に、水素流量を変化させた写真である。

この写真からは、水素流量とススのつき方についての依存性は見出せないと考えられる。

3.2 アルコール試料の温度とススのつき方の依存性

先ほど述べたように基板にススをつけるのが良いのなら、反応管内に大量のアルコール試料を流し込めば、それだけススの元である炭素が反応管内に流れ込むことになるので、より多く基板にススが付くのではないかと考えた。

そこで、流れ込むアルコール試料の量を変化させるために、アルコール試料の温度を変化させ、実験を行った。

図 6 を見ると、アルコール試料の温度が低いときのほうが高いとき比べて、付着するススの量が多いように見える。特に、水素流量 60cc/min の場合は、40 の基板が真っ黒であり、50, 60 との違いが明らかである。

これは、反応管内のアルコール試料の濃度が増加することで、ラジカルが大量に発生することになり、そのラジカルが基板に付着したススと反応し、いわば基板を洗浄するような効果を発揮したためだと考えられる。



図 6 水素流量 40, 50, 60cc/min でアルコール温度を変化させた基板

左の写真から順に水素流量が 40, 50, 60cc/min の場合に、アルコール温度を変化させた写真である。

これを見ると、アルコール試料の温度が高いときよりも、低いときのほうが、ススがたくさんついていることがわかる。

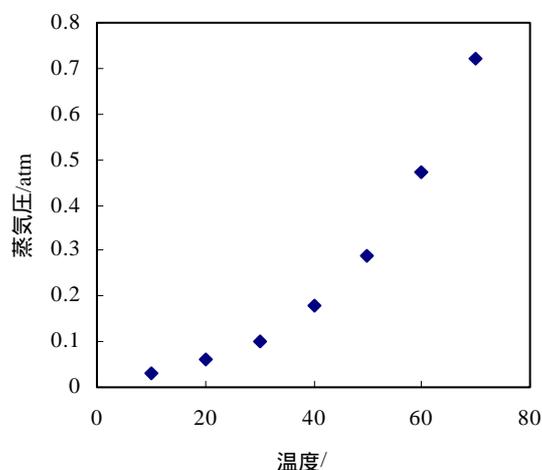


図 7 エタノールの蒸気圧曲線

また、図 7 の蒸気圧曲線を見ると、アルコール試料の温度を上げたときにどの程度蒸発するかがわかる。

3.3 ダイヤモンドらしきものの発見

今回行った実験で、

- ・ 水素流量 50 cc/min
- ・ アルコール試料の温度 50

の条件で、基板にダイヤモンドと思われるものが付着していた。

その写真は以下のとおりである。



図8 ダイヤモンドと思われるものの写真

図8は顕微鏡を用いて撮影した(400倍)ダイヤモンドと思われるものの写真である。

図8(A)の写真はぼやけていて、形が判別しにくいですが基板表面と比べて、光の反射の仕方が違うことがよくわかる。

図8(B)も図8(A)と同じく光を反射している様子が良くわかる一枚である。



図9は、顕微鏡による観察(400倍で基板の表面をチェックした)により、ダイヤモンドと思われるものが確認された基板の全体図である。

図9 ダイヤモンドと思われるものができた基板全体

4. 結言

また、今回の実験を通して、改善点がいくつかありました。

まず一つは、実験を行っていくにつれフィラメントに電流を流す導線が劣化し、その結果基板に銅が付着しフィラメントが度々切れたので、タングステンワイヤーの接続部などの装置の改良を行う必要がある。また、モリブテン基板の温度をなるべく低くし、基板上への吸着を制御するために、ペルチェ素子などを使った装置を改良したい。

また今回は時間の都合上、水素流量・アルコール試料の温度とのススの付き方の相関性しか実験できなかったが、今後はエタノール濃度の再検討、アルコール試料の種類、フィラメントと基板の距離等の要素についても検討したい。

なお、今回ダイヤモンドらしきものが確認できたが、それが本当にダイヤモンドであるかの確認方法には X 線回折法や走査型電子顕微鏡、金属顕微鏡による形態観察などで行う様である。

今後も実験を進めて、ある程度再現性を示すことが出来るようになり、“ダイヤモンドらしき”ものを作成できたら、このような分析を行ってみたい。

今回の実験を行うにあたって、私たちサイエンス同好会は初めての夏合宿を行い、実験を行いました。かなり時間をかけ、実験を行いましたなかなか思うようなデータが取れず、日頃行っている学生実験との差やその難しさを痛感しました。しかしその分、基板の上にダイヤモンドらしきものを発見した時は、驚き、また士気が急上昇していくのを実感しました。私達サイエンス同好会は今後もこのテーマでの実験を継続していきたいと思えます。

謝 辞

最後に、今回タングステンワイヤーを無償で提供していただいた(株)東芝マテリアル、実験の機会をくださった(株)八光電気製作所の関係各位に深く感謝申し上げます。

参考資料

- (1) いきいき化学アイデア実験 新生出版 盛口 襄・高田博志 著
- (2) 宝石の写真図鑑 日本ヴォーグ社 キャリー・ホール 著
- (3) 機器分析ナビ 化学同人 服部 敏明 他 編
- (4) ダイヤモンドに関する基本的な知識

<http://www.nihongo.com/diamond/kihon/diamkige.html>