

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：32663

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620197

研究課題名(和文)有機液体中でのダイヤモンドヘテロエピタキシーとその成長機構の解明

研究課題名(英文)Diamond nucleation and epitaxy in the organic liquid

研究代表者

蒲生 美香(西谷美香)(Nishitani-Gamo, Mikka)

東洋大学・理工学部・教授

研究者番号：00323270

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 1,600,000円

研究成果の概要(和文):ダイヤモンドは、光・電気・熱・硬さ・音等、「地球上で最高の」という接頭語がつく性質を持ち、人間の生活を豊かにする先端材料でもある。一方で、簡単かつ大量にダイヤモンドを合成する技術は未確立である。本研究では、ダイヤモンドを、ビーカーに入れたお酒やガソリン(=炭素原子を含む有機液体)の中で手軽に合成するという、かつてない挑戦的テーマを掲げて取り組みを始めた。炭素原子が結合してダイヤモンドの種ができるよう、促進剤として硫黄を加える、さらにダイヤモンドと構造がよく似た化合物を土台として種を作ろうと試みた。現段階ではダイヤモンド生成は道半ばであるが、電気を通ず緻密な薄い膜状の炭素材料が得られた。

研究成果の概要(英文): Diamond is a promising material for a more convenient human life as having superior properties such as the highest hardness, thermal conductivity, optical transparency, chemical durability, and so on. A difficulty for an effective and economically growth of diamond has been existed and restricted us to use it for wider applications. In this study, a challenging trial has started to grow diamonds by a simple and eco-friendly method in the organic liquid, i.e. methanol, octanol, and octane. The effect of a small amount of added sulfur on the diamond formation has studied, and the substrate having a similar structure for diamond has been used for the diamond nucleation on it. We have not succeeded in the diamond nucleation in the organic liquid phase, while we have obtained the dense carbon thin-film with an electrical conductivity by the liquid phase deposition method.

研究分野：材料化学

キーワード：ダイヤモンド 3C-SiC 有機液体 シリコン基板 液相法 アモルファスカーボン薄膜 導電性 硫黄

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドをピーカーやフラスコの中で、少しのエネルギーを使って、簡単に合成できないだろうか。これが、今回取り組んだ研究の始まりでした。一見、唐突に思われるかも知れませんが、このような目標を持つに至った経緯には、私が博士研究員の頃に所属していたグループで行った、ダイヤモンド表面と気相成長に関する研究成果があります。もっと遡るとすれば、18世紀~19世紀にかけて、ダイヤモンドが炭素から出来ていることを実験的に示し、それによって後生にダイヤモンド合成の可能性を示唆することとなった研究、さらに、20世紀以降、まずはダイヤモンドが天然に産出する高温高压環境を人工的に作り、合成を試みた研究、一方で、炭素を含む気体を原料に、低温低圧下でダイヤモンドを合成しようと試みた、気相成長に関する数々の研究、そして約30年前、世界のどこでも、再現可能な形で、ダイヤモンドを気体から合成できる方法を世に送り出した研究。これら先人達の数え切れないほどの試みと失敗の上に、ダイヤモンドの気相合成成功に至る歴史があり、それが本研究の動機へとつながっています。

先に記したように、ダイヤモンド表面と気相成長に関する研究は、本研究の始まりと言えます。ダイヤモンドの気相成長は、ダイヤモンドの表面に、ダイヤモンドになるようなつながり方で、炭素原子が規則正しくつながる、言い換えると結合することで、実現します。炭素原子がつながって固体ができるときのつながり方には、ダイヤモンドができるつながり方と、鉛筆の芯材料に含まれる黒鉛ができるつながり方の二通りがあります。炭素原子は、なぜ、ダイヤモンドができるようにつながることができるのか。ダイヤモンドの気相成長過程を細かく見ると、ダイヤモンドの表面に炭素原子が結合し、さらにその炭素原子に別の炭素原子が結合して、成長していくわけですが、ダイヤモンドの表面に結合し、ダイヤモンドの構造が保たれるように働く水素やホウ素、酸素、硫黄といった原子の存在が重要な役割を担っていることが、ダイヤモンドの表面に関する過去の研究でわかってきました。ダイヤモンド表面を良く知ること、ダイヤモンド気相成長をより良く行うことと深い関係にあります。このような視点で、取り組んできた過去の研究成果をふまえると、気体の中だけではなく、有機液体の中でも、同じようにダイヤモンドを成長させることができるのではないかと。これが本研究の動機へとつながっています(図1参照)。

ダイヤモンドを気相合成する際、ダイヤモンドの上を作ることをホモエピタキシャル成長、ダイヤモンドではない基板の上に、炭素原子が広範囲に規則性を保って並ぶようにダイヤモンドを作ることヘテロエピタキシャル成長といいます。ダイヤモンドを作ること自体も簡単ではないのですが、ダイ

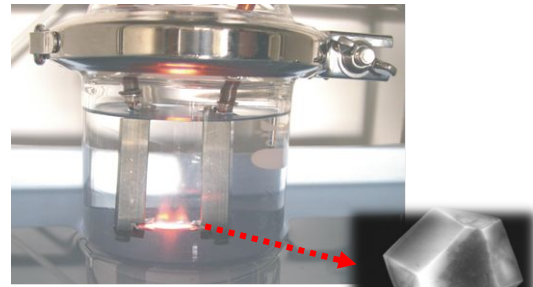


図1 有機液体の中で加熱され赤く光る基板。この上で、反応を起こしてダイヤモンド合成を目指すイメージ図。

モンドではない材料の上に、ダイヤモンドをヘテロエピタキシャル成長させることは、さらに困難です。というのは、ダイヤモンドではない材料、例えば、シリコン基板の上にダイヤモンドの種をまず作るステップが必要になります。それを核発生といいます。なぜ、シリコンの上に、ダイヤモンドができるのでしょうか。このことについても、気相合成の当初から研究されてきました。いくつかの説が提唱されてはいますが、完全に解明されたというわけではありません。シリコン基板は、大量生産され、世界中で使われていますので、その基板の上に、炭素原子が規則正しくならんだきれいなダイヤモンドをつくることができれば、工業的な利用価値が高いのですが、まだ道のりは遠く、実用化には至っていません。本研究で提唱している、有機液体の中で簡単にヘテロエピタキシャルダイヤモンドが合成できれば、さらに有用性は高まると期待されます。ホモエピタキシャル成長よりもさらに難易度が高くなりますが、本研究で取り組みました。合成する薄膜とは異なる材料の基板の上に、ヘテロエピタキシャル成長をさせるには、基板の選択が重要です。基本的な考え方として、原子の種類は違っても、その並び方が似ている材料を使います。ダイヤモンドにとっては、炭化ケイ素、記号で書くと3C-SiC という材料がそれにあたります。そのため、市販されていて入手しやすいシリコン基板の上に、3C-SiC 薄膜をつくって、それを土台として使うことを考え、合成を試みました。

2. 研究の目的

本研究の目的は、有機液体の中で、あまり大きなエネルギーを使うことなく、入手しやすいシリコン基板の上に、ダイヤモンドをヘテロエピタキシャル成長することです。そのために、シリコン基板の上に、土台となる3C-SiC 薄膜を作ることを試み、さらに、ダイヤモンド結合をつくる促進剤として、硫黄を有機液体に加え、その影響を調べました。

3. 研究の方法

図2に本研究に用いた装置の概要を示し

ます。反応容器は、ガラス製の蓋付きビーカーで、その中に電極が二本入っています。電極は、電流が流せるように電源がつながっており、100 W程度の電力を投入して、シリコン(Si)基板の温度を上げることができます。最高で1000度くらいまで温度を上げることが出来ますが、合成は、600~800度程度で行いました。反応容器の空間部分は、窒素ガスを常に流しておき、酸素が入って爆発しないようなくみになっています。ビーカー上部のガラス部分は、コンデンサーという部品で、水を流して冷やしておくことで、気化した有機液体が触れて冷やされ、液体に戻って反応容器にもどる設計になっています。反応容器全体は、安全のため水浴に浸しておきます。基板の温度は数百度と高温になりますが、ガラス製反応容器は手で触れられる程度の温度にしかなりません。有機液体の沸点以上には温度があがらないので、容器がガラス製でも問題無く安全です。この合成装置は、私たちの研究グループが約10年前に開発したものです。

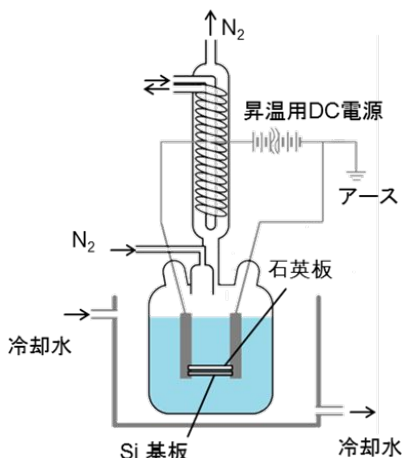


図2 液相合成装置概略図

図2の装置を使って、様々な実験に取り組みました。まず、シリコン基板上へのダイヤモンドヘテロエピタキシーを目指し、シリコン基板を用いて、エタノールやオクタンを原料とし、3C-SiC 薄膜の合成を試みました。薄膜中のSiは、基板から供給するため、有機液体に純水を混ぜて、Siの供給を促す工夫を試みました。基板表面には、あらかじめコバルトやニッケルを微量付着させておき、触媒としました。触媒は、基板のSiと、有機液体中のCの結合促進に寄与させることを期待して、用いました。コバルトおよびニッケルの付着量を変化させる、さらに、その存在状態を変化させて合成への影響を調べるため、空气中で高温酸化処理を行いました。

私の所属する研究グループでは、ダイヤモンドができるように炭素同士が結合するには、炭素を含むガスと一緒に硫黄が存在する環境が良いという実験結果を過去に得ています。このことから、アルコールやガソリンなど、炭素と水素からなる液体の中でダイヤ

モンドの合成を試みる場合に、硫黄が共存することで、ダイヤモンド成長につながるヒントがえられるのではないかと考え、オクタンチオール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{SH}$)という硫黄を含んだ有機液体を用いて実験を行いました。有機液体の種類は、他にも、オクタノール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$)を用いて合成を試み、酸素の存在が生成物に及ぼす影響を調べました。得られた生成物は、電子顕微鏡で観察して、形態や大きさ、厚さを調べました。電気伝導性は、四端子測定器の端子を表面に押しつけて抵抗を測定しました。光の吸収透過に関する性質は、紫外可視領域の波長の光を用いて測定し、半導体的であるか金属的なものであるかを調べました。

4. 研究成果

図3に本研究で得られた生成物の一例として電子顕微鏡像を示します。薄膜の断面を斜め上方向から観察し撮影したもので、画面の下の方がシリコン基板です。電子顕微鏡は、電子というマイナスの電荷を帯びた粒子を使って、髪の毛の百分の一以下の小さなものを観察することができる装置です。電荷を帯びた電子が観察対象に照射されるため、電気が流れないと、画像として観察できません。図3を見ると、薄膜の画像がはっきりと見えていることから、この薄膜は、電気を通す性質があることがわかります。

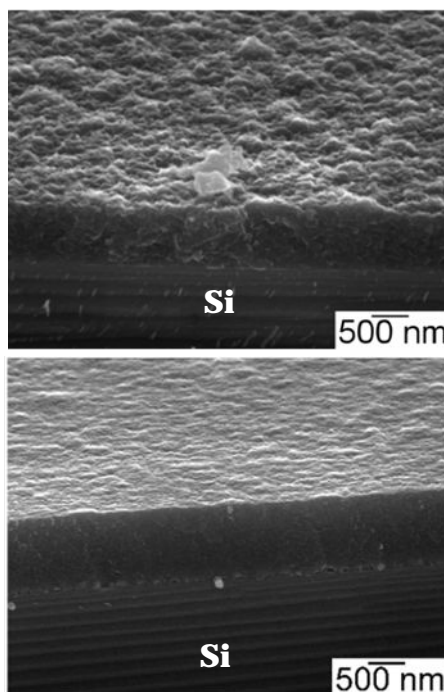


図3 (上)オクタン(ガソリンの成分)中で合成した炭素薄膜、(下)オクタンチオール(=硫黄を含む有機液体)中で合成した炭素薄膜の電子顕微鏡写真。どちらも薄膜の厚さは髪の毛の百分の一程度と薄い。原料に硫黄が含まれる場合は、薄膜表面の細かい凹凸が少ない。どちらも電気を通す薄膜であることがわかった。

上の写真と下の写真の断面部分および表面部分を比べると、下の方が、大きな凹凸が少

なく、平滑であると見られます。これら薄膜は、小さな粒子状の生成物が集まってできたもので、硫黄を含む有機液体からは、粒子の細かい緻密な炭素薄膜が得られたと考えられます。薄く、緻密で電気が流れる炭素薄膜は、帯電防止保護膜、バリア膜、電極用膜、摩耗保護膜等、様々に用途展開できる可能性があります。今後、硬さや滑りの程度など、機械的性質についても継続して調べる予定です。有機液体中での合成は、立体物の表面を薄膜で覆うことが可能になると期待できます。炭素で出来た薄い緻密な薄膜は、立体物の表面処理材料として優位性を発揮すると考えられます。

今回得られた薄膜状の生成物は、構造を調べるとダイヤモンドというよりも黒鉛に近い構造を持っていました。シリコン基板上に、ダイヤモンドの種を作り、それを育てる段階での硫黄の影響を見ることはできませんでしたが、今回の検討で、ダイヤモンドヘテロエピタキシャル成長を考える際は、液相においても、核発生と成長のそれぞれの過程を分けて実験を進める方針が重要であることを再認識しました。昨年、気相でダイヤモンドを合成するための装置を導入したので、その装置を用いて、シリコン基板にダイヤモンドの種を予め作り、その基板を使って、有機液体中での変化、硫黄の存在が及ぼす影響を調べ、有機液体中でのダイヤモンド成長に関する知見を得たいと考えています。

シリコン基板上への 3C-SiC 薄膜合成の試みについては、有機液体の炭素源を純水で薄める方法により、基板からの Si の供給を促進できる可能性は確認できました。表面の元素分析によって、シリコンと炭素が共存することも確認しています。電子顕微鏡観察により、3C-SiC 薄膜が生成しているとみられる規則的なパターン模様が観察できていますが、結晶学的な証拠をつかむためには、今後の評価が必要です。一方で、このように 3C-SiC 薄膜合成を目論んだ処理を行った表面を用いて、ダイヤモンドの種作り、核発生を試みる検討は現在進行中です。現状では、表面に出来た種が小さいので、ダイヤモンドかどうかをはっきりとは識別できていませんが、今後、反応時間を長くすることで、生成物の構造を確認できるよう、研究を進めていきます。

有機液体中でのダイヤモンドヘテロエピタキシーは、困難な課題を多く含む挑戦的なテーマですが、今回の取り組みによって、目的に向かって進むべき方向性は、間違っていないのではないかと感じる感触が得られたことは、今後研究を継続的に進めていく上で大きな指針になったと考えています。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 2 件)

白石 理沙、白石 美佳、佐藤 凌、安藤 佳祐、安藤 寿浩、小室 修二、蒲生西谷 美香、有機液体中での炭素薄膜の成長に及ぼす硫黄の添加効果、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年 3 月 19 日～22 日、東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)

白石 理沙、白石 美佳、本間 匠、堀 央祐、齊藤 健太、安藤 寿浩、小室 修二、蒲生西谷 美香、有機液体中でのカーボンナノ材料の成長に及ぼす硫黄の添加効果、第 42 回炭素材料学会、2015 年 12 月 2 日～4 日、関西大学 100 周年記念会館(大阪府吹田市)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

蒲生 美香(西谷 美香)

(Nishitani-Gamo, Mikka)

東洋大学・理工学部・教授

研究者番号：00323270