

氏名(本籍)	佐藤周一(兵庫県)		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博乙第1,309号		
学位授与年月日	平成9年7月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当		
審査研究科	工学研究科		
学位論文題目	高純度及び大型ダイヤモンド単結晶の合成		
主査	筑波大学教授	工学博士	若槻雅男
副査	筑波大学教授	工学博士	大塚和弘
副査	筑波大学教授	理学博士	青木貞雄
副査	筑波大学教授	理学博士	末野重穂
副査	無機材質研究所主任研究官	理学博士	神田久生

論文の内容の要旨

高純度で大型のダイヤモンド単結晶の育成は、高機能性工業材料としてのニーズだけでなく、結晶成長論の観点からも興味深い対象である。この論文に関する研究では結晶育成上の多くの問題点を洗い出し解決している。主要なものとしてまず、成長環境からダイヤモンドに窒素不純物が取り込まれるのを防ぐためのゲッターとしてAlとTiに着目し、溶媒に添加したAlの濃度と溶媒中の(従ってダイヤモンド中の)窒素濃度の間の平衡関係を定量的に解明し、ゲッター作用機構を明らかにした。次いでTiについても同様な解析に成功し、ゲッターとしてTiの優位性を明らかにした。それらの結果に基づいて複合添加のような新しい高純度化手法を創り出し、従来になかった高純度化(窒素含有量0.1ppm以下)を実現した。この高純度化により従来観察されなかった微量な(0.2ppm)ホウ素不純物の振る舞いをも顕在化させ、また光吸収スペクトルにおける吸収端の、不純物に影響されないスペクトル形状の観察も可能となった。高純度化と共に成長溶媒の包有を避ける条件を最適化し、光学材料、ヒートシンク、X線単色化格子用結晶等の為の実用材料を供給できる技術を確立した。

次に大型結晶をより速く育成することを目指して、大型種子結晶上に均一にエピ成長させる方法を考案すると共に溶媒金属のダイヤモンドへの包有を避けつつ高速で成長させる条件を考察した。この段階ではダイヤモンドの成長モルフォロジー($\{111\}$ と $\{100\}$ -ファセットの優劣関係)と種子結晶の主要成長面のマッチングが包有物形成の回避に極めて重要な役割を果たすという発見があった。この論文ではその機構を、 $\{111\}$ -及び $\{100\}$ -ファセットの表面エネルギーの差があるために、全表面エネルギーの有利な形状に成長しようとする傾向が巨大な包有物を形成させるとして、説明している。最適な条件は $\{100\}$ -種子面と、 $\{100\}$ -ファセットを十分優勢にするような低い成長温度を選択することである。このような設定の上で、さらに種子面サイズに依存した許容上限成長率(結晶重量増加率)を求めた。例えば5mm角の種子に対しては約15mg/hである。最終到達レベルとして10カラット(2g, 12×12×4mm)の結晶を6昼夜で育成することが出来るようになった。

窒素及びホウ素に関して達成させた、これまでにない高純度、または窒素含有量が制御され、かつ十分大型の単結晶を試料として使用し、ダイヤモンドの物性に関する観察・測定を行った。まず窒素濃度が0.1ppm以下の条件で赤外域における置換型ホウ素不純物(0.2ppm)の吸収スペクトルが観察された。またこのホウ素と窒素

の compensation が $\{1\ 1\ 1\}$ 成長セクターで観察された。ダイヤモンドの硬さ（ヌープ）について、天然単結晶（Ia 型）が異方性を示すのに対し人工単結晶（Ib 型）は対応する異方性のないことが初めて明らかになった。熱伝導率では、Ib 型における窒素含有量との詳しい関係を観察し、ニッケル不純物もその低下に寄与することを示した。結晶完全性に関して、X 線回折ロッキングカーブの半値幅が窒素含有量に対して線形に増加すること、また光弾性的に検出される歪みがあればこれに加えた増加のあることなどを初めて示した。ラマン散乱（ 1332cm^{-1} ）と窒素不純物濃度（Ib）の関係も観察し、シフト量は不変であるが、散乱ピークの半値幅とピーク面積がそれぞれ窒素含有量に比例した増加を示すことを見出した。

更にこの論文では、超音波エコーを使って超高圧装置の反応室内部の観察、特に金属溶媒の検知を試みている。技術的に困難な課題で未完成ではあるが、実現可能性が示されている。

審査の結果の要旨

超高圧下、金属溶媒中のダイヤモンド単結晶の成長については原理的、定性的なことは既知とされていたが、詳細については不明な点が残され、大型結晶、高純度結晶を実現する為のプロセスは不明であった。この論文は必要な要素を順次、かつ詳細に解明し、世界的にこれまでになかった高純度と、大型単結晶の高速成長条件を初めて確立した。技術的色彩も強いが、観察・解析された現象は例えば、窒素排除に関係した反応機構と物質科学（複合添加など）、成長における優勢ファセットと種子結晶面のマッチング、種子面積と許容成長率、成長の埋め残しと成長媒体内の炭素濃度分布等々、結晶成長論の観点からも大変興味深く、高く評価される。また、実現された高品位単結晶を試料としてはじめて実現された、ダイヤモンド物性に関するより詳しい観察や新しい発見があり、貴重なデータを提供している。

実用上の観点では高品質、大型単結晶ダイヤモンドを、著者らが世界で初めて事業化しており、この論文及び関連する特許（出願件数94）がその技術の裏付けとなっている。光学材料やヒートシンク、精密加工工具、ICボンダーなどの他に、放射光の単色化用回折格子材料としても、高純度、低欠陥、高伝熱の大型単結晶ダイヤモンドが利用されると期待される。

このように基礎科学的にも実用面でもこの論文は量、質、共に価値の高い成果を得ており、博士（工学）の学位論文として十分高い水準にある。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。