

氏名（本籍）	齊藤 邦夫（神奈川県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲第 212 号
学位授与の日付	平成 30 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	硬質炭素系薄膜の密着性に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 坂本 幸弘 (副査) 教授 井上 泰志 准教授 高橋 芳弘 准教授 徳永 剛 関東学院大学 教授 高井 治

学位論文の要旨

硬質炭素系薄膜の密着性に関する研究

表面改質技術は基材を変えずに表面を変化させて高機能化を図る技術であり、ウェットプロセスからドライプロセスまで多岐に渡る。切削工具、プレス金型、摺動機械部品などでは耐摩耗性、摺動性などを目的とした表面改質技術のニーズが高い。今日、軽量化目的で Al 合金や炭素繊維強化プラスチック（CFRP）の導入が進んでいるが、加工性の悪さや摩擦抵抗の高さなどが用途の拡大を阻害している。これらの課題を解決する手段となり得る表面改質技術は軽量化を促進させ、省エネルギーに貢献することが可能になる。

本研究では硬質、耐摩耗性、潤滑特性、電氣的絶縁性または導電性などの特徴を有する硬質炭素系薄膜の DLC、およびダイヤモンドに注目し、前処理に起因した密着性について以下の技術を開発した。

1. DLC

RF プラズマ CVD による陽極酸化処理 Al 合金基板上へ成膜した DLC の摩擦摩耗特性について検討した。DLC を Al 合金に直接成膜する場合、DLC と Al 合金の硬さの差が大きく、負荷を受けると DLC は Al 合金の変形に追従できずに剥離しやすい。一方、陽極酸化処理された Al 合金の表面に形成された陽極酸化薄膜は硬質であるため、DLC 直下が強化されて密着性に対して有利に働く。さらに、陽極酸化処理を行う前に切削仕上げ、ペーパー仕上げ、ブラスト処理、バフ研磨の代表的な 4 種類の機械加工による表面状態に調整したところ、ブラスト処理により形成さ

れる $50\ \mu\text{m}$ 大の丸みを帯びた凹凸が密着性と摩擦摩耗特性に効果的であることが明らかになった。

FA 機器の機構部品、内燃機関のピストンヘッド、エンジンケースなどの機構部品に Al 合金は広く使用されている。さらに Al 合金の用途を拡大するためにはブラスト処理、陽極酸化薄膜と DLC を組み合わせることで摩擦摩耗特性や摺動性の改善が図れ、軽量化や省エネルギーの推進に貢献できる複合技術を開発した。

2. ダイヤモンド

1) 超硬合金へのボロンドープダイヤモンド (BDD) の合成

マイクロ波プラズマ CVD による超硬合金への BDD の合成を検討した。Al 合金や CFRP を加工するための切削工具には超硬合金が使用されている。超硬合金はバインダーとして Co が含有されており、直接ダイヤモンドを合成すると Co の触媒作用によりダイヤモンドが成長せずにアモルファスカーボンを形成する。そこで、一般的には Co は酸などを用いてエッチング、またはホウ化処理により Co を化合物化することで Co の持つ触媒作用を抑制した上でダイヤモンドが合成されているが、これらの工程はダイヤモンド合成とは別工程にならざるを得なかった。また、ホウ化処理のホウ素源にはジボラン (B_2H_6) やトリメチルホウ素 ($\text{B}(\text{CH}_3)_3$) が用いられるが、何れも毒性と引火性、爆発性を有しているために特別な設備で管理する必要がある。

本研究ではホウ素源に安全性が高く、特別な管理設備を必要としないホウ酸トリメチル ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) を用いて、ホウ化処理から BDD 合成工程までを連続処理させることが可能になり、工程の大幅な簡略化に繋がる技術を確立した。

ホウ化処理工程では超硬合金表面に Co 化合物 (CoB 、 CoO) が形成され、Co の持つ触媒作用の抑制に繋がった。その後、表面にアモルファスカーボンが一様に被覆されたことで、BDD の核生成と成長が促され、さらに良好な密着性を確保していることが明らかになった。

2) BDD と Ti 系薄膜の複合

超硬合金に対して BDD を合成後、イオンプレーティング法による窒化物系セラミックス、窒化チタンアルミニウム (TiAlN) の複合処理について検討した。

Al 合金や CFRP の切削加工においてダイヤモンド薄膜は大きな効果を発揮するが、工業的には鉄鋼材料の加工が圧倒的に多い。ダイヤモンド薄膜で鉄鋼材料を加工する場合、ダイヤモンドは鉄と、また大気中の酸素と反応して消耗が激しく、工具寿命を延ばすことができない。そこで鉄との反応性が低く、耐熱性に優れた窒化物系セラミックス薄膜を BDD に複合させることで鉄鋼材料の加工、耐摩擦部材としての機能するものとする。

基板が Si ウェハと超硬合金ではスタッドプル試験における密着力に差が認められた。Si ウェハの場合、スタッドピンが外れた引張り荷重 302N ではエポキシ樹脂が破断し、BDD と TiAlN 間において剥離は認められなかった。一方、基板が超硬合金の場合、スタッドピンが外れた引張り荷重 361.8N ではエポキシ樹脂の破断だけでなく、BDD から TiAlN が部分的に剥離した。この

ことは基板の熱容量の差が影響している可能性も示唆された。基板が変わることで密着力に差が生じたものの、実際の切削加工に耐えられる密着力であるのかを確認する必要がある。

BDD と窒化物系セラミックス薄膜の複合処理が鉄鋼材料の加工や耐摩擦材としての機能を発揮することが可能であれば、ダイヤモンドの用途は大幅に拡大する。鉄鋼材料に対する切削加工や機構部材の寿命を大きく変革する技術に繋がる基礎研究に位置付けられる。

審査結果の要旨

表面改質技術は基材を変えずに表面を変化させて高機能化を図る技術であり、ウェットプロセスからドライプロセスまで多岐に渡る。切削工具、プレス金型、摺動機械部品などでは耐摩耗性、摺動性を目的とした表面改質技術のニーズが高い。今日、軽量化目的で Al 合金や炭素繊維強化プラスチック (CFRP) の導入が進んでいるが、加工性の悪さや摩擦抵抗の高さなどが用途の拡大を阻害している。これらの課題を解決する手段となり得る表面改質技術は軽量化を促進させ、省エネルギーに貢献することが可能になる。

本研究では硬質、耐摩耗性、潤滑特性、電気的絶縁性または導電性などの特徴を有する硬質炭素系薄膜の DLC、およびダイヤモンドに注目し、前処理に起因した密着性について以下の技術を開発した。

1. DLC

RF プラズマ CVD による陽極酸化処理 Al 合金基板上へ成膜した DLC の摩擦摩耗特性について検討した。DLC を Al 合金に直接成膜する場合、DLC と Al 合金の硬さの差が大きく、負荷を受けると DLC は Al 合金の変形に追従できずに剥離しやすい。一方、陽極酸化処理された Al 合金の表面に形成された陽極酸化薄膜は硬質であるため、DLC 直下が強化されて密着性に対して有利に働く。さらに、陽極酸化処理を行う前に切削仕上げ、ペーパー仕上げ、ブラスト処理、バフ研磨の代表的な 4 種類の機械加工による表面状態に調整したところ、ブラスト処理により形成される $50\ \mu\text{m}$ 大の丸みを帯びた凹凸が密着性と摩擦摩耗特性に効果的であることが明らかになった。

FA 機器の機構部品、内燃機関のピストンヘッド、エンジンケースなどの機構部品に Al 合金は広く使用されている。さらに Al 合金の用途を拡大するためにはブラスト処理、陽極酸化薄膜と DLC を組み合わせることで摩擦摩耗特性や摺動性の改善が図れ、軽量化や省エネルギーの推進に貢献できる複合技術を開発した。

2. ボロンドープダイヤモンド (BDD)

1) 超硬合金への BDD の合成

マイクロ波プラズマ CVD による超硬合金への BDD の合成を検討した。Al 合金や CFRP を加工するための切削工具には超硬合金が使用されている。超硬合金はバインダーとして Co が含有されており、直接ダイヤモンドを合成すると Co の触媒作用によりダイヤモンドが成長せずにアモルファスカーボンを形成する。そこで、一般的には Co は酸などを用いてエッチング、またはホウ化処理

により Co を化合物化することで Co の持つ触媒作用を抑制した上でダイヤモンドが合成されているが、これらの工程はダイヤモンド合成とは別工程にならざるを得なかった。また、ホウ化処理のホウ素源にはジボラン (B₂H₆) やトリメチルホウ素(B(CH₃)₃)が用いられるが、何れも毒性と引火性、爆発性を有しているために特別な設備で管理する必要がある。

本研究ではホウ素源に安全性が高く、特別な管理設備を必要としないホウ酸トリメチル(B(OCH₃)₃)を用いて、ホウ化処理から BDD 合成工程までを連続処理させることが可能になり、工程の大幅な簡略化に繋がる技術を確立した。

ホウ化処理工程では超硬合金表面に CoB や CoO が形成され、Co の持つ触媒作用の抑制に繋がった。その後、表面にアモルファスカーボンが一様に被覆されたことで、BDD の核生成と成長が促され、さらに良好な密着性を確保していることが明らかになった。

2) BDD と Ti 系薄膜の複合

超硬合金に対して BDD を合成後、イオンプレーティング法による窒化物系セラミックス、窒化チタンアルミニウム (TiAlN) の複合処理について検討した。

Al 合金や CFRP の切削加工においてダイヤモンド薄膜は大きな効果を発揮するが、工業的には鉄鋼材料の加工が圧倒的に多い。ダイヤモンド薄膜で鉄鋼材料を加工する場合、ダイヤモンドは鉄と、また大気中の酸素と反応して消耗が激しく、工具寿命を延ばすことができない。そこで鉄との反応性が低く、耐熱性に優れた窒化物系セラミックス薄膜を BDD に複合させることで鉄鋼材料の加工、耐摩擦部材としての機能するものと考えらる。

基板が Si ウェハと超硬合金ではスタッドプル試験における密着力に差が認められた。Si ウェハの場合、スタッドピンが外れた引張り荷重 302N ではエポキシ樹脂が破断し、BDD と TiAlN 間において剥離は認められなかった。一方、基板が超硬合金の場合、スタッドピンが外れた引張り荷重 361.8N ではエポキシ樹脂の破断だけでなく、BDD から TiAlN が部分的に剥離した。このことは基板の熱容量の差が影響している可能性も示唆された。基板が変わることで密着力に差が生じたものの、実際の切削加工に耐えられる密着力であるのかを確認する必要がある。

BDD と窒化物系セラミックス薄膜の複合処理が鉄鋼材料の加工や耐摩擦材としての機能を発揮することが可能になれば、ダイヤモンドの用途は大幅に拡大する。鉄鋼材料に対する切削加工や機構部材の寿命を大きく変革する技術に繋がる基礎研究に位置付けられる。

本論文は、硬質炭素系薄膜の密着性改善と工業的応用の可能性に対して非常に重要な知見を得たものとして価値のある集積である。従って学位論文申請者の齊藤邦夫は、博士(工学)の学位を得る資格があると認められる。