

千葉工業大学  
博士学位論文

硬質炭素系薄膜の密着性に関する研究

平成 30 年 3 月  
斉藤 邦夫

### **Study on adhesion of hard carbon based films**

Surface treatment method is to achieve higher functionality without changing substrate material. Particularly in cutting tools, press molds and sliding machine parts, in order to improve wear and adhesion resistance, there is a high demand for surface treatment technique. Recently, Al alloys and carbon fiber reinforced plastic (CFRP) are used for weight reduction, but poor processability and high frictional resistance are impeding the expansion of applications. Surface treatment method that can be a means to solve these problems can promote weight reduction and contribute to energy saving. In this study, focusing on DLC and diamond of hard carbon based films, it was developed the following techniques concerning adhesion due to pretreatment.

Friction- abrasion properties of DLC by using RF plasma CVD process on anodized aluminum alloys substrate were investigated. In the case of the difference in hardness between DLC film and Al alloys is large, and depending on the load, DLC film could not follow the deformation of Al alloys and easily peels off. On the other hand, since the anodic oxide coating formed on the surface of the anodized Al alloys is hard, therefore surface under DLC film made strengthened and would be work favorably on adhesion. Further, before anodizing, it was finished into four different surface states of cutting, sand paper, blasting and buffing. It was clarified that rounded dimples of 50 $\mu$ m large by blasting were effective for adhesion and friction and wear properties.

Preparation of boron-doped diamond films on cemented tungsten carbide using microwave plasma CVD was investigated. Since WC-Co contains Co as a binder, if diamond is directly deposited, it becomes amorphous carbon by having catalytic function of Co. Therefore, in general, Co may be controlled catalytic function of Co by etching using acid or combining Co. Then, diamond film is deposited, however these processes have been forced to be a separate process from deposition of diamond film. Diborane ( $B_2H_6$ ) and trimethyl boron ( $B(CH_3)_3$ ) are used as a boron source for boride treatment, however since they all have toxicity, flammability and explosiveness. In this study, it was possible to continuously process from boride treatment to BDD deposition step using trimethyl borate ( $B(OCH_3)_3$ ) which is highly safe for boron source and does not require special apparatus. It was established a technology leading to a great simplification of the process.

After deposited BDD for WC-Co, preparation of Ti based films on BDD by arc ion plating was investigated. Diamond film shows excellent performance in cutting work of Al alloys and CFRP, steels are far more using in industrial processing. Since diamond film is significantly worn out that diamond reacts with iron and oxygen in the atmosphere, tool life cannot be prolonged. Therefore, it is considered effective to combine a nitride ceramics films with BDD as a barrier that it functions to cut steels and tribological parts. In the case of the substrates were different, it was confirmed that adhesion in the stud pull test was different. This suggests that the difference in heat capacity of the substrate may be affected. Although there is a difference in adhesion due to the substrate, it is necessary to confirm whether or not it is an adhesion strength that can withstand actual cutting.

# 『硬質炭素系薄膜の密着性に関する研究』

## 目次

	頁
第1章 序論	
1-1 硬質被膜	
1-1-1 セラミックス被膜	1
1-1-2 DLC	3
1-1-3 ダイヤモンド	5
1-2 硬質被膜の製法	
1-2-1 CVD および PVD の製法	7
1-2-2 DLC の製法	12
1-2-3 ダイヤモンドの製法	15
1-3 研究目的	18
参考文献	20
第2章 RF プラズマ CVD による陽極酸化処理アルミニウム合金基板上へ作製した DLC の摩擦摩耗特性	
2-1 緒言	22
2-2 実験装置および方法	
2-2-1 成膜基板	23
2-2-2 DLC 成膜	24
2-2-3 評価手法	26
2-3 実験結果および考察	
2-3-1 成膜前の陽極酸化被膜の表面あらさ	27
2-3-2 構造解析	28
2-3-3 表面硬さ	29
2-3-4 密着性評価	30
2-3-5 摩擦摩耗特性	32
2-4 結言	38
参考文献	39

第3章	マイクロ波プラズマ CVD による超硬合金へのボロンドープダイヤモンドの合成	
3-1	緒言	40
3-2	実験装置および方法	
3-2-1	ダイヤモンドの合成	41
3-2-2	評価方法	45
3-3	実験結果および考察	
3-3-1	表面状態の観察	46
3-3-2	構造解析	49
3-3-3	化学結合分析	52
3-3-4	生成物の結晶構造解析	63
3-3-5	密着性評価	64
3-4	結言	66
	参考文献	67
第4章	アーキオンプレーティングによる B ドープ CVD ダイヤモンドへの Ti 系薄膜の作製	
4-1	緒言	68
4-2	実験装置および方法	
4-2-1	ダイヤモンドの合成	69
4-2-2	TiAlN の成膜	72
4-2-2	評価手法	75
4-3	実験結果および考察	
4-3-1	B ドープダイヤモンドの構造解析	77
4-3-2	SEM による断面観察	78
4-3-3	密着性評価	81
4-4	結言	86
	参考文献	87
第5章	総括	88
	謝辞	89
	本論文に関して発表した研究論文	90
	本論文に関する研究発表	91

## 第1章 序論

### 1-1 硬質薄膜

#### 1-1-1 セラミックス薄膜

表面の硬さを向上させることで高機能化を図ることができる表面改質技術は幅広く、特に切削工具を始め、金型、機械部品などではニーズが非常に高い。表面改質技術は湿式めっき、化成処理、浸漬拡散法、熱処理、浸炭、窒化、化学的気相蒸着 (Chemical Vapor Deposition : CVD)、物理的気相蒸着 (Physical Vapor Deposition : PVD)、溶射、ショットピーニングなど、処理する環境や温度などは様々である。特に CVD や PVD で合成される硬質薄膜は硬く耐摩耗性に優れるのが特徴である。金属と化合した代表的な硬質薄膜 (セラミックス) を表 1-1 に示す。

表 1-1 セラミックスの物性値<sup>1)</sup>

	TiN	TiC	VN	VC	TaC	CrN	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	WC
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	5.4	4.93	6.11	5.41	14.48	6.12	6.68	15.72
融点 (°C)	2950	3067	2177	2648	3985	1050	1810	2776
硬さ (Hv)	2100	2800	1560	2900	1550	1100	2150	2350
ヤング率 (kN/mm <sup>2</sup> )	590	470	460	430	560	400	400	720
体積抵抗値 (×10 <sup>-6</sup> Ω・cm)	25	52	85	59	15	640	75	17
熱膨張率 (×10 <sup>-6</sup> /K)	9.4	8.0~8.6	9.2	7.3	7.1	(2.3)	11.7	3.8~3.9

1000°C前後の高温中で処理される浸漬拡散法の Thermal Diffusion (TD) 処理では炭化バナジウム (VC)<sup>2)</sup>、熱 CVD では窒化チタン (TiN) や炭化チタン (TiC)などを合成することができ<sup>3)</sup>、基材との拡散層を形成する<sup>4)</sup>。一方、プラズマを利用して 500°C以下の低温で処理される PVD<sup>5)</sup>では TiN、TiC、炭窒化チタン (TiCN)、窒化クロム (CrN)、など、さらに溶射では TiC、炭化タングステン (WC) など<sup>6)</sup>を合成することができ、これらは基材との拡散層は形成しない<sup>4)</sup>。

1969年、世界で初めて西独の Krupp-Widia 社が超硬合金に対して熱 CVD による TiC を被覆した切削工具を販売した。これ以降、世界中の切削工具メーカーが熱 CVD を利用した切削工具の販売に追従した。一方、PVD におけるイオンプレーティングは、1963年に D.M.Mattox がガス放電中における成膜原料のイオン化と加速に関する研究発表<sup>7,8)</sup>の後、1972年に A.C.Raughurum ら<sup>9)</sup>が活性化反応蒸着 (Activated Reactive Evaporation) により蒸発金属と反応ガスを用いて TiC を初めて成膜した。500°C以下での低温処理が可能であるため、超硬合

金だけでなく高速度工具鋼や冷間工具鋼といった鉄鋼材料にも対応でき、被成膜物の材質の選択の幅が広がった。当初はるつぼ内で薄膜原料を溶解、蒸発させる電子ビーム方式、ホローカソードディスチャージ方式が主流であったが、1987年に神戸製鋼所（現三菱マテリアル）がミラクルという名称で合金系セラミックス薄膜である窒化チタンアルミニウム（TiAlN）を開発<sup>10</sup>して以降、合金系セラミックスを成膜できるカソードィックアーク型イオンプレーティングが現在の主流になっている。日本国内の受託加工におけるCVDとPVDの売上げ比率を図1-1に示す。

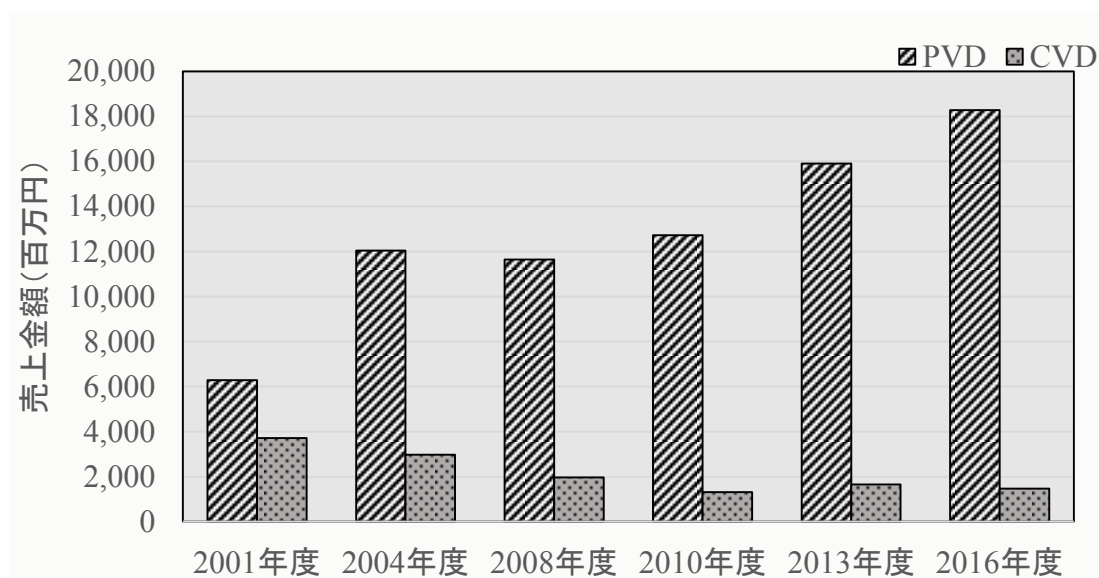


図 1-1 日本国内の受託加工における CVD と PVD の売上げ比率<sup>11)</sup>

切削工具に限らず金型や機械部品などへの応用も進む中、熱 CVD は処理温度の高さから精度の高い製品に対しては歪みが問題視され、現在では低温環境で、豊富な組成バリエーションを有する PVD はセラミックス薄膜の主流になっている。生産効率を高め、ツール全般の寿命を延ばし、省エネルギーや環境負荷の低減に貢献している。

近年、切削工具や金型のアプリケーションではドライ加工化が進む傾向にある。潤滑油を削減することで環境負荷を低減し、加工後の製品の洗浄工程を省くことで加工工数に切り替えて生産効率を向上させる。さらに高強度な材料(カーボン繊維強化プラスチック:CFRP、高張力鋼板:ハイテン材)の登場により加工条件が厳しく、薄膜に対する要求は高まっている。加工時の発熱による薄膜の酸化、摩耗などがクローズアップされ、セラミックス薄膜以上に硬い薄膜に対するニーズが高まっている。

## 1-1-2 Diamond Like Carbon

Diamond Like Carbon (DLC) はプラズマ CVD や PVD のスパッタリング方式、カソードイックアーク方式による非晶質 C 膜である。DLC は 1971 年に Aisenberg ら<sup>12)</sup>によって、C イオンを加速させて基板に衝突させると硬い C 膜が生成されることが確認され、i-Carbon と呼ばれた。後に、ダイヤモンドのような硬質な C 膜であることから DLC と呼ばれ、それ以降は製造プロセスの改良が多く、研究者によって進められた。

DLC は  $sp^3$  結合のダイヤモンドと  $sp^2$  結合のグラファイト、また水素 (H) が不規則に混ざり合っており<sup>13)</sup>、それらを頂点とした 3 元系状態図を図 1-2 に示す。DLC は以下の 4 つに分類することができる。

- ・ 四面体非晶質炭素 (tetrahedral amorphous carbon : ta-C)
- ・ 水素化四面体非晶質炭素 (hydrogenated tetrahedral amorphous carbon : ta-C:H)
- ・ 非晶質炭素 (amorphous carbon : a-C)
- ・ 水素化非晶質炭素 (hydrogenated amorphous carbon : a-C:H)

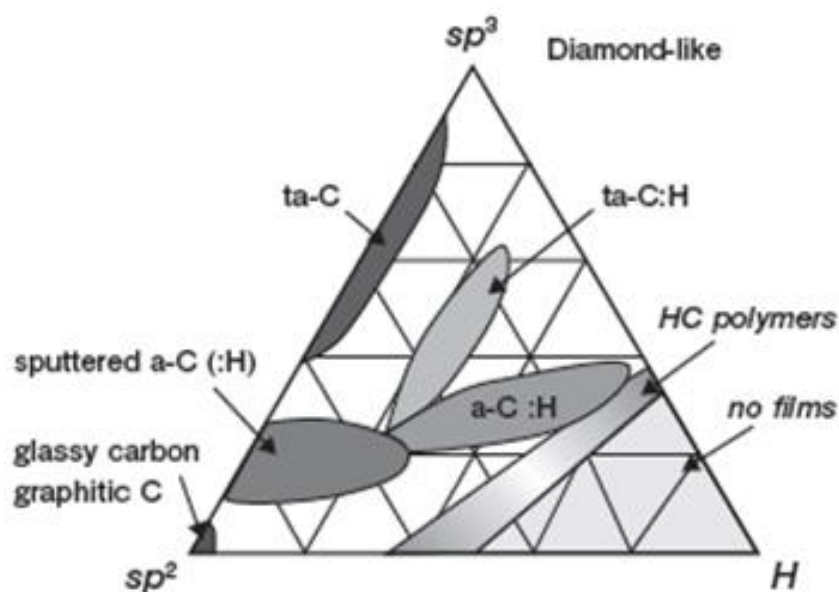


図 1-2 DLC の状態図<sup>11)</sup>

a-C:H および ta-C:H はイオン化蒸着やプラズマ CVD で成膜されるのが一般的である。薄膜原料として炭化水素 ( $C_xH_y$ ) ガスを用いることから、薄膜中に H が取り込まれる。C が H と結合することでダングリングボンドがなくなるので表面が化学的に安定となる。

ta-C は PVD のカソードイックアークによって成膜されるのが一般的である。ダイヤモンド

ドの硬さに迫るものもある。薄膜原料として黒鉛が用いられることから、表面は C から形成されており、表面はダングリングボンドが存在しているため活性を示す。大気中では湿気により表面に水分などを吸着して安定化する。

近年の環境問題の影響から、工業的用途におけるオイルフリー化、さらに省エネルギー、低エネルギーに関する取り組みが盛んに行われ、DLC が工業的に注目されている。一般的には硬くて潤滑性に富み、低摩擦特性を示し、それらの特性レンジが広いことから DLC をカテゴライズした議論が国内外で活発になっている。アルミ合金などの切削工具、離型性目的の樹脂金型、耐摩耗性や摺動性目的の自動車部品<sup>14)</sup>、さらに酸素透過防止目的で PET ボトルなど、幅広く応用されている。

DLC は低温処理であること、基材との反応性の悪さ、薄膜残留応力の高さなどにより密着性を確保し難い弱点がある<sup>13)</sup>。基材に対して直接 DLC を成膜すると負荷が加わると剥がれ易い問題があった。そこで DLC は直接成膜せずに、シリコン (Si) 系ガスであるテトラメチルシラン (TMS) やヘキサメチルジシロキサン (HMDSO) などを用いた Si 系中間層<sup>15,16)</sup>のほか、Ti、Cr、W などの金属膜、または炭化物や窒化物セラミックスの積層構造など<sup>17)</sup>を設けることで密着性を改善する検討が進められ、工業的にも多く応用されている。



### 1-1-3 ダイヤモンド

ダイヤモンドは高硬度、耐熱性のほか、熱伝導性、化学的安定性、絶縁性に優れることから工業的にも切削工具、ヒートシンク、電極、半導体などへ応用されている。1955年、米国 General Electric 社が高圧合成により黒鉛材料からダイヤモンドを合成したのが最初である<sup>18)</sup>。その後、日本の研究グループが世界に先駆けてガスを用いた CVD によるダイヤモンドの合成に成功した<sup>19)</sup>。

ダイヤモンドは炭素原子同士が4方向に共有結合 ( $sp^3$  結合) した物質である。ダイヤモンドの特性を表 1-2 に、ダイヤモンドの分類を表 1-3 に示す。

ダイヤモンドは禁制帯幅が 5.5eV と大きく、絶縁性を示す。半導体として使用する場合は電子、正孔ともに  $2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  という高いキャリア移動度、絶縁破壊電圧は  $10^7 \text{ V/cm}$  以上を示すため、高耐圧性を要求されるパワー半導体材料としての利用に期待が持てる。ダイヤモンドに不純物を添加すると電気特性が大きく変化する。ホウ素 (B) を添加すると p 型半導体、リン (P) を添加すると n 型半導体になる。このほか化学的安定性が高く、酸や塩基にも侵されない特性を兼ね備えており<sup>21)</sup>、耐溶着性にも優れることから銅 (Cu) や Al 合金などの切削加工に幅広く使用されている<sup>22)</sup>。

表 1-2 ダイヤモンドの特性<sup>20)</sup>

ダイヤモンド	
結晶構造	立方晶
結合形式	$sp^3$
密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	3.52
体積抵抗値 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$1 \times 10^{13 \sim 16}$
比誘電率	5.6
禁制帯幅 (eV)	5.5
熱伝導率 ( $\text{W/cm} \cdot \text{K}$ )	22~25
光透過性	紫外光~赤外光
屈折率	2.41~2.44
硬さ (GPa)	90~100
水素含有量 (at%)	0

表 1-3 ダイヤモンドの分類

型	特徴	色
I 型	I a型 0.25wt%程度の窒素が凝集、偏析し、侵入型固溶している。紫外線を照射すると蛍光を発する。天然ダイヤモンドの98%は I a型。	無色 黄色
	I b型 0.002wt%以上の窒素が置換型固溶している。紫外線を照射すると蛍光を発する。合成ダイヤモンドの殆ど、天然ダイヤモンドの0.1%は I b型。	黄色 褐色
II 型	II a型 窒素は0.002wt%以下と殆ど含有しておらず、置換型固溶している。天然、高圧合成ダイヤモンドでは極僅か。気相合成ダイヤモンドは殆どが II a型。高純度であるため、機械的特性、熱伝導性、電気絶縁性に優れる。	無色 黄色
	II b型 窒素は殆ど含有せず、ホウ素が0.002wt%程度含有し、置換型固溶している。ホウ素添加により正孔が生成され、p型半導体になる。天然ダイヤモンドでは極稀に見られる。高圧合成、気相合成時にホウ素を添加すると合成することができる。	青色

切削工具において、ダイヤモンドは超硬合金表面に直接合成する場合、密着性が確保できない問題があった<sup>23)</sup>。超硬合金は微細な WC 粒をバインダーとなるコバルト (Co) を使用して焼結した材料である。Co は反応性が高く、触媒作用が働くためにダイヤモンドを表面に合成するとアモルファスカーボンが形成されやすい。この作用を抑制するために一般的には酸などで取り除く前処理が行われている<sup>24)</sup>。このことは同時に超硬合金自体の靱性の低下につながり、切削工具の場合、折損の要因に大きく関係している。

超硬合金を除去せずに、表面に存在する Co を CoB、Co<sub>2</sub>B、WCoB、W<sub>2</sub>CoB<sub>2</sub> など、B と化学的に結合することで Co の触媒作用を抑制し、ダイヤモンドの密着性が改善されたという報告<sup>25-27)</sup>もある。しかし、いずれもダイヤモンドを合成する前に別の装置、工程でホウ化処理を行わなければならない、酸などでエッチングする工程よりも時間を要する。

## 1-2 硬質薄膜の製法

### 1-2-1 CVD および PVD の製法

#### 1) 熱 CVD

揮発性のある金属ハロゲン化合物や金属有機化合物を原料とし、水素 (H<sub>2</sub>) や窒素 (N<sub>2</sub>) などのキャリアガスとともに基板領域に供給し、熱化学反応によって金属炭窒化物などの硬質薄膜を基材表面に合成する方法である<sup>3,28)</sup>。図 1-3 に CVD 装置の模式図を、表 1-4 に合成される薄膜の化学反応式を示す。

四塩化チタン (TiCl<sub>4</sub>) 等の金属塩化物ガスを 800~1100°C の高温、50~900 hPa の減圧雰囲気下で熱分解し、N<sub>2</sub> やメタン (CH<sub>4</sub>) とともに化学反応させることで、TiN、TiCN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの硬質薄膜が基材表面に合成される。

CVD は処理温度が高いために基板表面に拡散層を形成するために密着力が高く、原料ガスが流れれば細い穴や狭い隙間の内部にも比較的均一な薄膜を形成することができる。一方で合成された薄膜表面は微細な結晶の突起で覆われるため、合成後は研磨することで鏡面に仕上げることが一般的である。

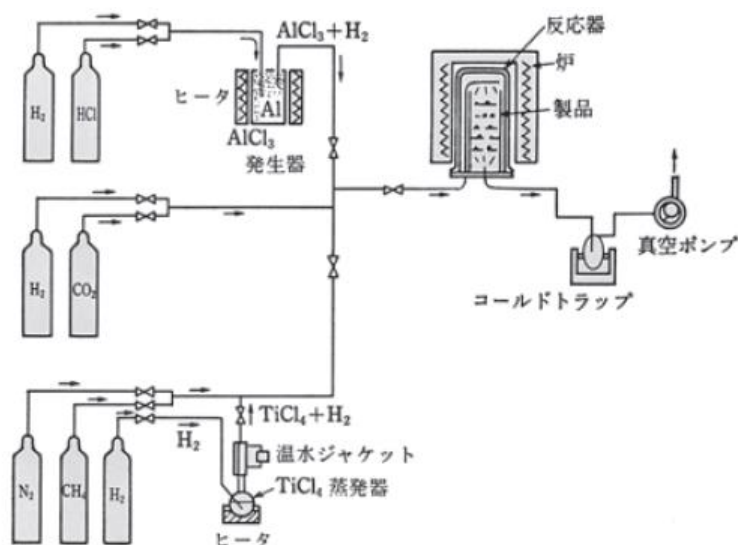


図 1-3 CVD 装置の概略図<sup>3)</sup>

表 1-4 熱 CVD 薄膜の反応式<sup>3)</sup>

セラミックス被膜	反応例
TiN	$\text{TiCl}_4 + 1/2\text{N}_2 + 2\text{H}_2 \xrightarrow[1000 \sim 1400\text{K}]{\text{H}_2} \text{TiN} + 4\text{HCl}$
TiC	$\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 \xrightarrow[1100 \sim 1400\text{K}]{\text{H}_2} \text{TiC} + 4\text{HCl}$
Ti (CN)	$\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 + 1/2\text{N}_2 \xrightarrow[1100 \sim 1400\text{K}]{\text{H}_2} \text{TiCN} + 4\text{HCl}$
	$\text{TiCl}_4 + \text{CH}_3\text{CN} + 5/2\text{H}_2 \xrightarrow[1000 \sim 1300\text{K}]{\text{H}_2} \text{TiCN} + \text{CH}_4 + 4\text{HCl}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2 + 3\text{CO}_2 \xrightarrow[1150 \sim 1400\text{K}]{\text{H}_2} \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} + 3\text{CO}$

## 2) スパッタリング

PVD の中でも工業的用途が幅広いスパッタリングの歴史は古く、Grove が放電管内壁への陰極 Al の付着現象を発見したことが最初であり、そのメカニズムを理論的に説明したのが Sigmund である<sup>29)</sup>。図 1-4 にスパッタリングの原理図を示す。

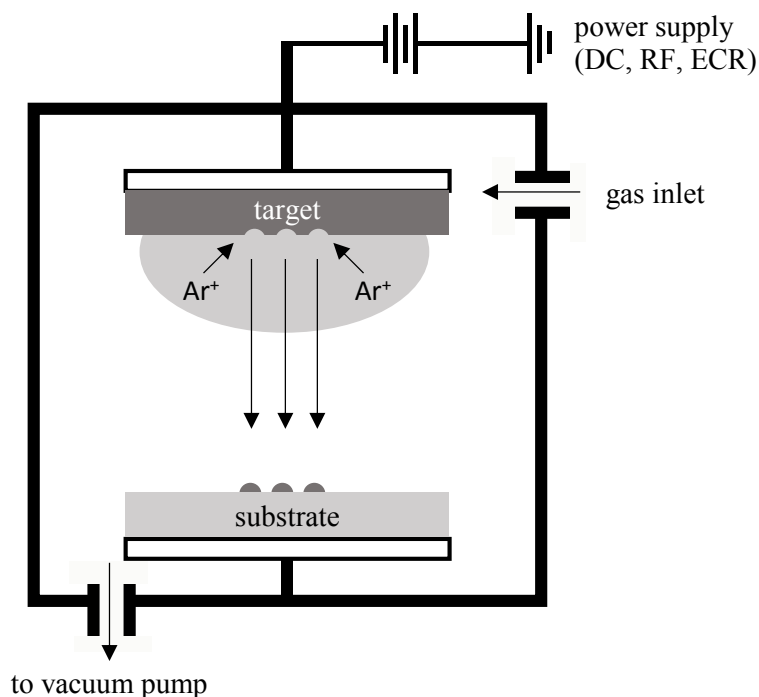


図 1-4 スパッタリングの原理図

不活性ガスであるアルゴン (Ar) のような高エネルギーイオンがターゲット表面に弾性衝突すると、ターゲット表面の原子は運動エネルギーを得て周りの原子に衝突する。その結果、ターゲット表面での結合を断ち切って原子などが表面から弾き飛ばされる現象である<sup>30)</sup>。ターゲット組成をそのまま薄膜にでき、絶縁性を示すターゲット材料に対しても高周波 (Radio Frequency) 電源を用いることでターゲットに電力を印加することができる。

炭化物、窒化物や酸化物といった硬質薄膜を成膜するとき用いられるのが反応性スパッタリングである。通常のスパッタリングでは不活性ガスのみを用いるが、反応性スパッタリングでは炭化水素ガス、 $N_2$  また  $O_2$  を同時にチャンバー内へ導入することで化合物薄膜を成膜することができる。

## 3) カソードアーク (Cathodic Arc : CA)

PVD イオンプレーティングにおける CA の基礎研究は旧ソ連、米国で行われ、1984 年頃に米国 Multi Arc 社 (現 Ionbond 社) が実用化した。図 1-5 に CA の原理図を示す。

薄膜原料となる固体蒸発源を陰極、真空チャンバーを陽極として直流電圧を印加すると、陰極表面でアーク放電が起ち、陰極金属を蒸発させてプラズマを発生させる。基板には負の

バイアス電圧を印加して、イオン化された薄膜原料と反応ガスを基板表面に誘導させて窒化物、炭化物を成膜することができる<sup>31)</sup>。

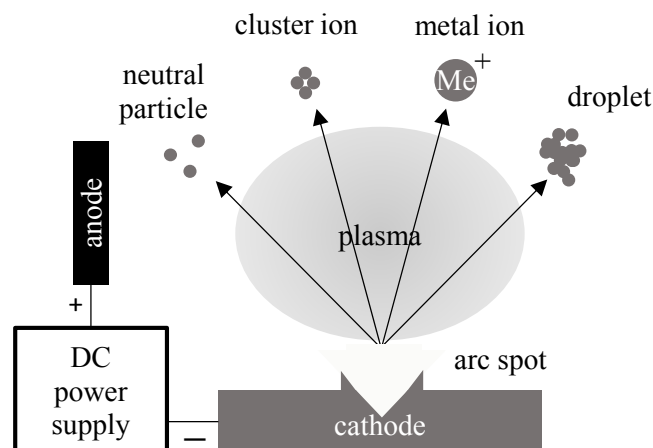


図 1-5 CA の原理図

大電流アーク放電による陰極物質の放出モデルは Daalder によって報告されている<sup>32)</sup>。陰極表面では  $10^{10}\sim 10^{12}\text{A/m}^2$  に上る電流密度のアークスポットが形成され、ジュール熱によって放出された電子と金属粒子が衝突する。このときのイオン化率は 80% と非常に高いため、化合物を容易に形成でき、成膜速度も速いのが特徴である。また成膜前のクリーニングでは Ar イオンに比べて質量の大きい金属イオンを用いたボンバードメント処理が可能となり、密着力の向上に寄与することができる。

一方で、陰極表面のアークスポットで完全に陰極物質が蒸発、イオン化することはできず、液滴のまま放出されてドロップレットと呼ばれるクラスター状の粒子が薄膜表面に存在する。2~3 $\mu\text{m}$  程度の大きさに及ぶため、表面粗さを悪くする要因となっている。真空チャンバの壁面に設けられている陰極機構からドロップレットが発生するため、陰極機構を壁面から離してイオンの導入経路を設けることで、ドロップレットが直線的に基板に届かない工夫を施したフィルタードアーク<sup>33)</sup>といった装置側から取り組みと、アークスポットにおける溶融体積を抑制させるために W を陰極に添加する<sup>34)</sup>など陰極材料側からの検討も行われている。

#### 4) ホローカソードディスチャージ (Hollow Cathode Discharge : HCD)

PVD イオンプレーティングにおける HCD は CA と異なり表面粗さが滑らかな薄膜が得られるのが特徴である。表 1-5 にそれぞれ CA と HCD で成膜された TiN の表面観察写真を示す。

中空陰極プラズマ電子ビームガン (Hollow Cathode Plasma Electron Beam Gun) は大電流の電子ビームを取り出すことができ、それを水冷銅のつぼに入れた薄膜原料に照射して蒸発

させる。同時に蒸発物質と反応ガスに電子ビームを照射させてイオン化を同時に行い、基板には負のバイアス電圧を印加して、イオン化された薄膜原料と反応ガスを基板表面に誘導させて窒化物、炭化物を成膜することができる<sup>35)</sup>。CAのイオン化率に比べると10~40%のイオン化率に留まる。図1-6にHCDの原理図を示す。

表 1-5 CA と HCD で成膜された TiN の表面観察

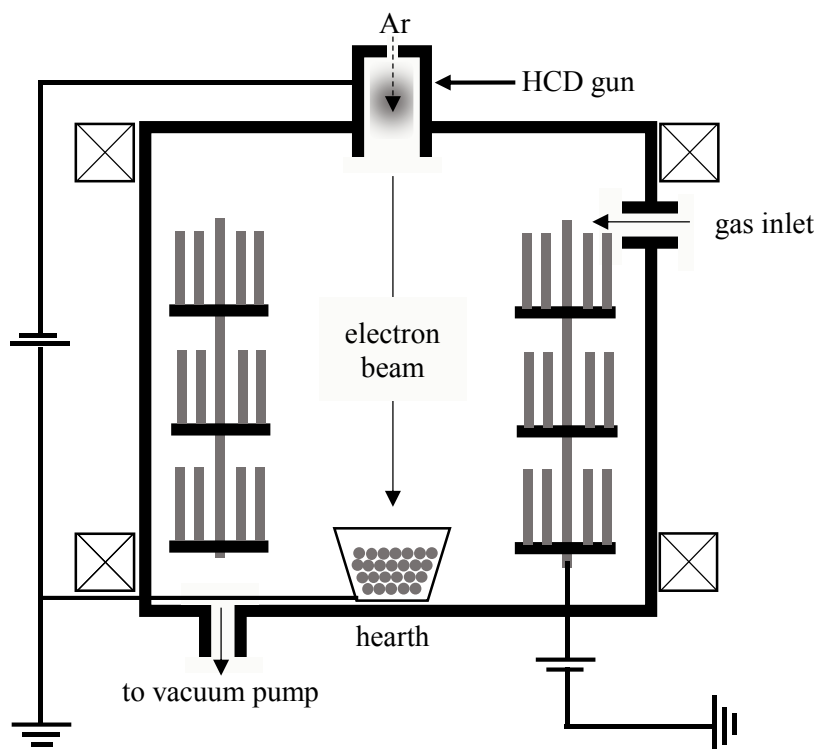
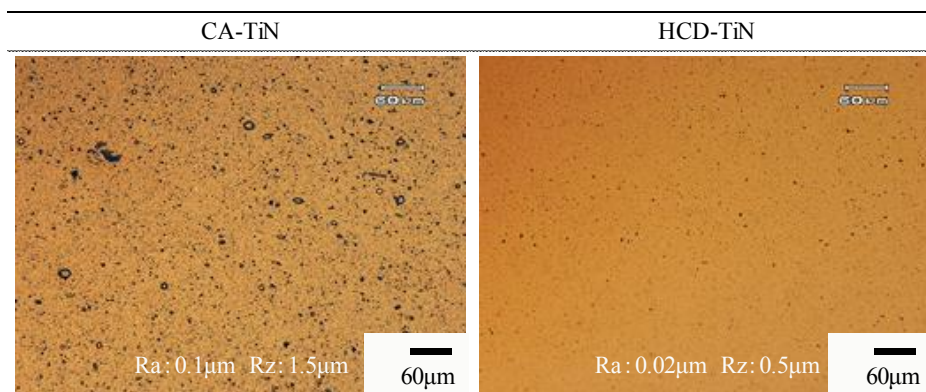


図 1-6 HCD の原理図

るつぼが複数ある装置であれば TiAlN のような合金系セラミックス薄膜を成膜することは可能になるが、異なる金属の蒸発量を同時に制御することが難しく、色調のばらつきを生

じやすくなる。一般的な HCD 型イオンプレーティング装置はるつぼが 1 つしか設けられていない。合金材料をるつぼに入れて電子ビームを照射すると融点の低い材料が先に蒸発してしまうため、近年開発されている合金系セラミックス薄膜を成膜することができない。従ってイオンプレーティングにおいては CA 型が圧倒的に主流になっている。

## 1-2-2 DLC の製法

DLC の成膜方法は大きく分けて 4 種類あり、それぞれ異なる薄膜特性を示す。原料に炭化水素ガスを用いる場合は薄膜中に水素が含有され、固体原料（黒鉛）を用いる場合は薄膜中に水素は含有されない。その水素の影響が DLC の薄膜特性に大きな影響を及ぼす。

### 1) プラズマ CVD

プラズマ CVD は薄膜の構成原子を含む化合物気体をプラズマ状態にし、化学的に活性なイオンやラジカルに分解させることによって低温で薄膜を成長させる方法である。図 1-7 にプラズマ CVD の原理図を示す。

熱 CVD と異なり、直流、直流パルス、高周波電源などを用いてプラズマを発生させ、基板温度を低く抑えることが特徴である<sup>36)</sup>。DLC の成膜では炭化水素ガスを用い、プラズマ中で分解された C イオンなどは基板に印加された負のバイアス電圧によって基板表面に誘導されて衝突し、DLC を成膜することができる。sp<sup>3</sup> 結合にするためにはイオンによる衝撃が不可欠である。イオン衝撃がなければ軟らかい高分子的な炭化水素系薄膜しか形成されない<sup>37)</sup>。電源に直流パルスや高周波電源を用いれば、自己バイアス電圧を発生させることができ、絶縁物に対しても DLC を成膜することができる。

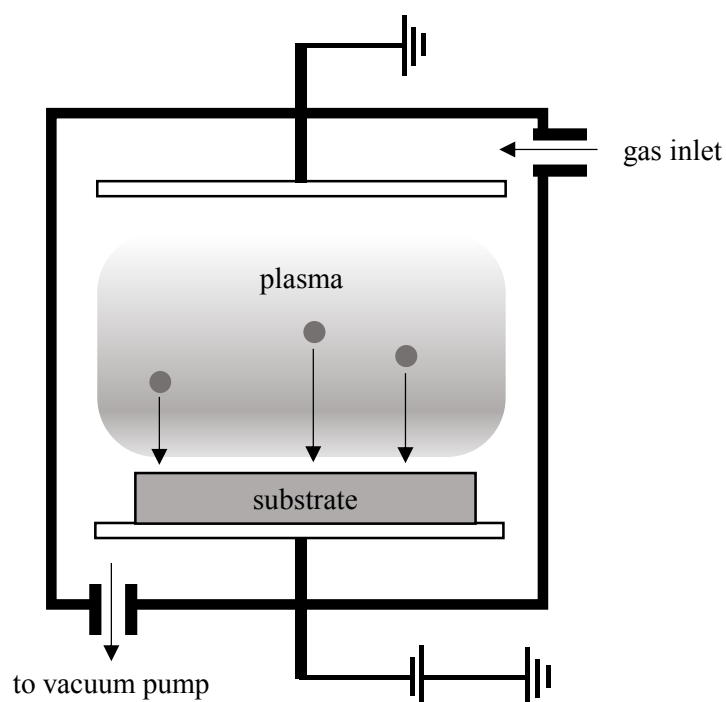


図 1-7 プラズマ CVD の原理図



最近ではスパッタリング機構の併用により耐久性の向上が図られて、ピストンピンやカムフォロワなどの自動車部品にも使用されている。中間層に PVD のスパッタリングによるメタル膜や炭化物、窒化物、またそれらの積層構造の中間層<sup>17)</sup>を設けた上に DLC を成膜することで耐久性の向上が実現化している。

## 2) イオン化蒸着

図 1-8 にイオン化蒸着のイオン源の原理図を示す。イオン源のフィラメントを加熱することで放出される熱電子の衝突によりプラズマを発生させて炭化水素ガスを分解する。イオン化した C イオンが基板に印加された直流バイアス電圧より基板表面に加速されて衝突し、成膜される<sup>16)</sup>。このときのバイアス電圧が他の手法に比べて高いために C イオンの衝突エネルギーが高くなり、 $sp^3$  結合比率が高くなる。プラズマ CVD 法に比べると硬めの a-C:H や ta-C:H を成膜することができる。

イオン化蒸着の最大の利点は真空チャンバーの壁面にイオン源を取り付けることができるため、異形状製品を混載して処理することが可能になる。一方で、フィラメントの炭化や減肉が進むことで脆さを増し、安定した処理が行えない問題もある。そこで熱フィラメントの代わりに磁場でプラズマをトラップさせて炭化水素ガスを分解させるイオンガンを用いた装置も開発されている<sup>38)</sup>。

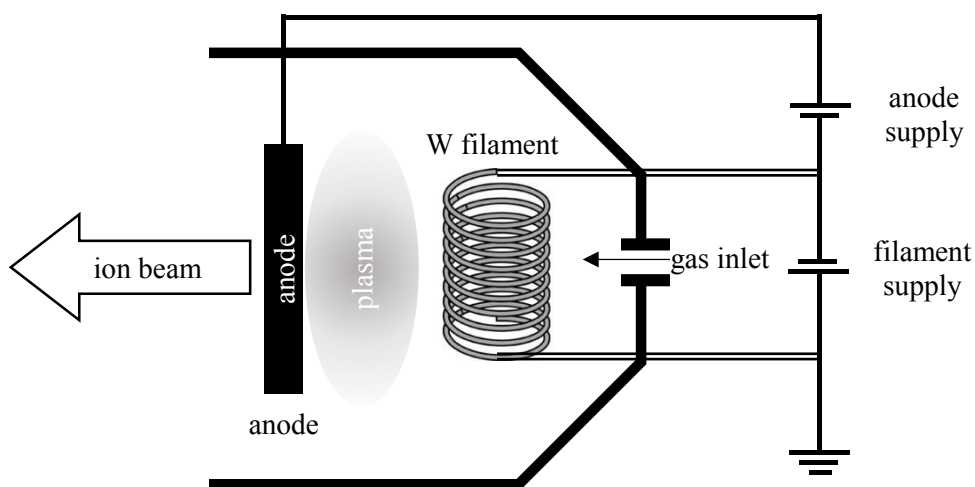


図 1-8 イオン化蒸着のイオン源の原理図

## 3) UBMS (Unbalanced Magnetron Sputtering)

薄膜原料に固体黒鉛、または炭化水素ガスと併用している。図 1-9 に UBMS の原理図を示す。

マグネトロンスパッタリングは固体原料(ターゲット)の背面に設けられた永久磁石の磁力が内側と外側で同等になるように配置されており、閉塞磁場による Ar イオンのトラップ効果により成膜速度の向上やプラズマの安定化が図られている。

マグネトロンスパッタリングでは Ar イオンはターゲット近傍に存在しており、基板にまでは及んでいない。これに対して UBMS はターゲット背面の内側と外側の磁力バランスを崩すことで基板表面まで磁場を拡大でき、Ar イオンを誘導することができる。さらに基板にバイアス電圧を印加することで、基板表面に Ar イオンを加速させて衝突することが可能になる。基材表面のクリーニング効果と DLC 薄膜の改質効果に寄与すると言われている<sup>17)</sup>。成膜される DLC は a-C や a-C:H となる。中間層として Ti、Cr、W といった窒化物や炭化物を設けることで DLC の負荷に対する耐久性に効果的である。

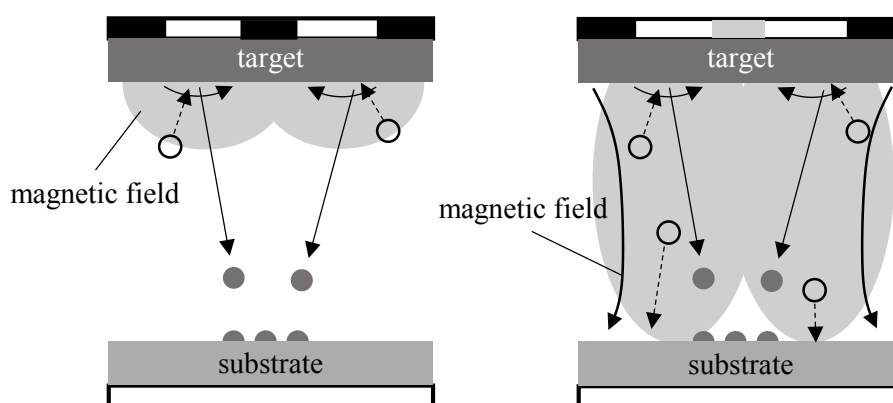


図 1-9 UBMS の原理図

近年、HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) が注目されている<sup>39)</sup>。直流型スパッタリングではターゲットに熱負荷がかかりすぎるため、パルス化してターゲットに大電力を印加するスパッタリングである。HiPIMS はイオン化率が高まるのが特徴であり、Ti、Cr などを用いた窒化物セラミックスなどでは成膜速度の向上に期待が持てる技術である。特に C 原子は金属原子に比べてイオン化ポテンシャルが高いためイオン化率が上がりにくい、HiPIMS ではこの現象の改善に期待が大きい<sup>40)</sup>。

#### 4) カソードティックアーク (CA)

PVD イオンプレーティングで多用されている手法と同じである。原理図は図 1-5 を参照されたい。DLC 成膜時は固体黒鉛を陰極に設置し、アーク放電で効率よくイオン化し、水素が含まれない高硬度な DLC である ta-C を成膜することができる。高硬度であるために高い圧縮応力が内在してとり、0.5 $\mu\text{m}$  以上成膜すると剥がれやすく、厚膜化が難しい。

DLC は潤滑性に富むことが最大の特徴の 1 つであるが、この手法ではドロップレットが発生して表面粗さの低下は避けられない。T-FAD<sup>41,42)</sup> と呼ばれるフィルタードアークの中でもかなりドロップレットのトラップに有効な手法も開発されているが、成膜速度が向上できず生産効率に関して課題も多い。

### 1-2-3 ダイヤモンドの製法

ダイヤモンドは天然ダイヤモンドが産出されるのと同様の圧力下で単結晶ダイヤモンドを合成する高圧法、大気圧の圧力以下で多結晶薄膜を合成する低圧法に大別することができる。

1955年に初めて人工合成したダイヤモンドは熱力学的に安定相である高温高圧下で成長させた高圧合成法によるものだった<sup>18)</sup>。約20万気圧(20GPa)、2000°C以上の環境で成長させる高圧合成法により大量のダイヤモンド粉末が工業的に生産できるようになった。ダイヤモンド砥粒、また再度高温高圧を加えて焼結成形することで焼結ダイヤモンド工具に広く応用されている。一方、ガス原料を用いた気相成長法によるダイヤモンド合成は1980年代の初めに日本の研究グループが世界に先駆けて成功した<sup>19)</sup>。気相合成法で得られるダイヤモンド薄膜は数 $\mu\text{m}$ の結晶の集合体である多結晶薄膜である。気相合成のダイヤモンド薄膜は優れた熱伝導率や硬さ、赤外域から紫外までの広い波長範囲にわたる透過性など、天然や高圧合成と比べて遜色のない物性を有している。気相合成法は合成装置が高圧合成法と比べて小型かつ簡便であり、異形状の基板に合成できることから幅広い応用に期待されている<sup>21)</sup>。

気相合成法には図1-10に示す種類が存在する。

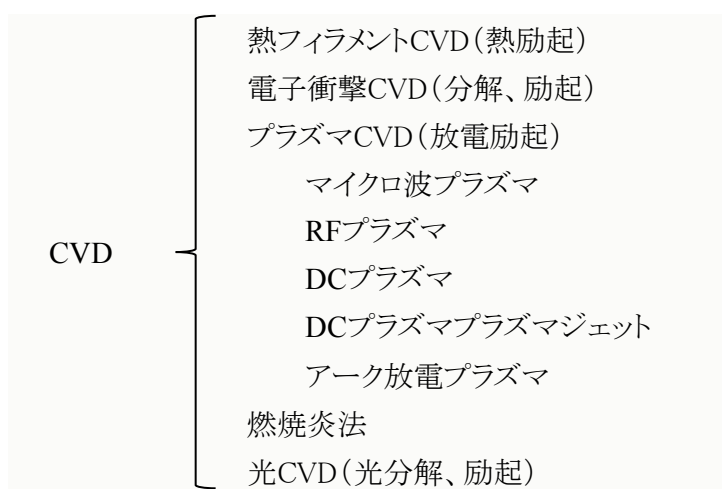


図 1-10 気相合成法 (CVD) の種類

#### 1) 熱フィラメント CVD

熱フィラメント CVD は反応管内の基板直上に W フィラメントを設置し、2000°C以上に通電加熱することで炭化水素ガスと H<sub>2</sub> ガスを分解、励起する。炭素系のラジカルや原子状水素 (H) を生成することにより、基板上にダイヤモンド薄膜を合成することができる。図 1-11 に熱フィラメント CVD の原理図<sup>43)</sup>を示す。以下、熱フィラメント CVD、マイクロ波 CVD、燃焼炎法について説明する。

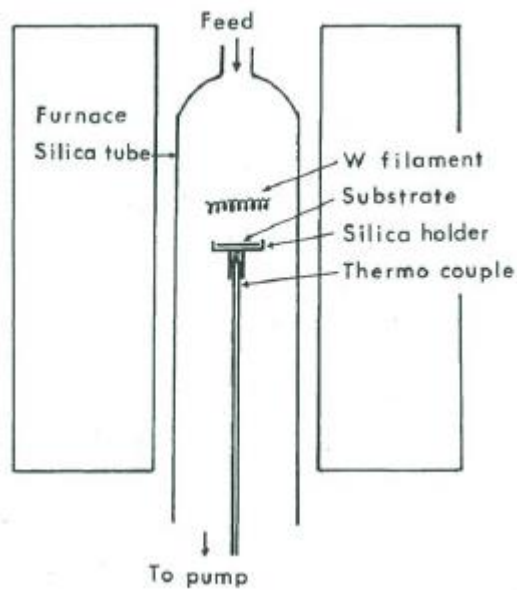


図 1-11 熱フィラメント CVD<sup>19)</sup>

この手法では温度分布があると均一なダイヤモンド薄膜を合成することができない。そのため合成中の温度はモニタリングが欠かせない。適度な張力を与えたフィラメントを広く張り渡せば 500mm×1000mm におよぶ大面積基板に対して合成することができる<sup>44,45)</sup>。しかし、温度の均一性を確保するためにはフィラメントと基板の距離、また基板冷却の精度が要求される。

## 2) マイクロ波 CVD

メタン ( $\text{CH}_4$ ) と  $\text{H}_2$  の混合ガスをマイクロ波放電で分解、励起し、放電プラズマ中に置いた基板の上にダイヤモンドを合成する。熱フィラメント CVD に比べると安定に、再現性良く処理できるのが特徴である。図 1-12 にマイクロ波 CVD の原理図を示す。

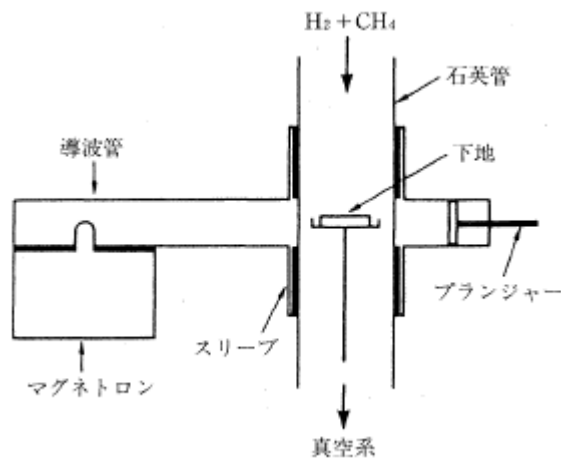


図 1-12 マイクロ波 CVD<sup>43)</sup>

マイクロ波は導波管を通して反応室へ導入され、反応室の中央に位置した基板上で、管壁に接触しないようにプラズマを発生させなければならず、高さや位置調整の精度を要する。基板はマイクロ波による誘導加熱とプラズマによる衝撃によって加熱される。プラズマが無電極で発生するので不純物の混入がなく、長時間の合成が可能になる<sup>45)</sup>。

大面積な基板に対して均一なプラズマを生成させるためには、均一な電界分布が不可欠である。マイクロ波電源から出力される電磁波を伝送するための導波管において矩形導波管を用いた場合、TE<sub>10</sub> や TE<sub>11</sub> モードでは導波管断面の中心と外側で均一な電界分布が得られない。TM<sub>01</sub> にモード変換することで電界は導波管断面に強度分布を生じないため、軸対象のプラズマを生成して広範囲に均一にダイヤモンドを合成することが可能になる。

### 3) 燃焼炎法

燃焼炎<sup>46)</sup>は完全燃焼の外炎（酸化性領域）と不完全燃焼の内炎（還元性領域）が存在する。この内炎にはダイヤモンド合成にする炭素系ラジカルが多く存在しているので、この内炎中に基板を設置する。図 1-13 に燃焼炎法の原理図を示す。

当初は CH<sub>4</sub> と酸素 (O<sub>2</sub>) の火炎で合成が試みられていたが、火炎温度が低く、フィラメントによる火炎の再加熱が必要だった。改良を重ね、アセチレン (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) と O<sub>2</sub> の火炎では 3000K 以上に達し、再加熱は不要になった。ダイヤモンドの合成は C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> の比率が 1 以上の火炎に現れるアセチレンフェザーと呼ばれる還元性雰囲気の内炎中でのみで可能になる。

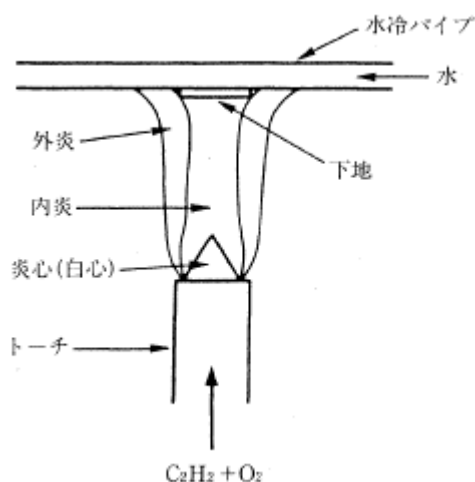


図 1-13 燃焼炎法の原理図

### 1-3 研究目的

表面改質技術と、その応用分野は千差万別である。表面を改質することで新たな機能を付与することができる。耐摩耗性、耐凝着性、離型性、絶縁性、導電性、耐食性、摩擦摩耗特性など、適切な表面改質技術を選択すれば、任意の機能を付与することができる。しかし、任意の機能を発揮させるためには基板から剥離しないことが前提条件である。特に真空プロセスの場合、基板の前処理が密着性に大きな影響を与える。DLC やダイヤモンドといった炭素系薄膜は極めて硬質であり、耐摩耗性、低摩擦特性、電氣的絶縁性・導電性などに優れる、ほかにはない特徴を有していることから様々な工業的分野で使用されている。しかし、薄膜自体が化学的に安定であるため、基材との密着性を確保することは簡単ではない。DLC に関しては Si 系や金属系中間層を設けること、またダイヤモンドに関しては Co の触媒作用を抑制するために Co の除去や Co のホウ化処理などが検討されてきた。本研究では DLC とダイヤモンドについて以下の検討を試みた。

#### 1) DLC

近年、軽量化目的で自動車、鉄道、航空宇宙関連、また様々な FA 機器などへ Al 材の導入が進んでいる。Al の比重は 2.7 であり、鉄 (Fe) の 7.8 に比べると約 1/3 の重量である。特に FA 機器では Al 材を機構部品として使用する場合、腐食が問題になる。表面に酸化膜を形成させる陽極酸化処理により防食性を向上することができるが、摺動部材として用いる場合は陽極酸化薄膜の摩擦係数の高さから摺動特性の確保が難しい。陽極酸化処理が施された Al 材に対して密着性を確保した DLC が成膜できれば Al 材の機構部品への展開が進み、省エネルギーへの貢献に繋がる。

本研究では耐摩耗性と潤滑性に優れた DLC を硬質な陽極酸化薄膜上に複合させることで密着性の確保と摺動特性の改善を目的とした。併せて陽極酸化処理前の Al 基板の表面性状を変化させることで、DLC の密着性や摩擦摩耗特性にどのような影響が現れるのかを検討した。

#### 2) ダイヤモンド

Al 材、またカーボン繊維とエポキシ樹脂が複合された炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastic : CFRP) は軽量でありながら鉄筋コンクリート並の強度を有することから航空機、自動車への展開も進んでいる。しかし、高強度すぎて加工し難く、カーボン繊維を確実に切断しなければ加工表面にバリを生じてしまう。高硬度なダイヤモンドであればカーボン繊維を切断できるため、CFRP の切削加工ではダイヤモンド薄膜以外に加工できるものがない。

CFRP 加工用工具では超硬合金が使用されているが、バインダーの Co が持つ触媒作用によりダイヤモンドを直接合成することが困難である。一般的に超硬合金のバインダーであ

る Co を酸でエッチングすることで、Co の触媒作用を抑制してダイヤモンドを合成することができる。一方で、Co をエッチングすると超硬合金自体の靱性の低下を招くため、Co の触媒作用を抑制する目的で超硬合金のホウ化処理を別工程で設ける研究が発表されている。Co の除去が不要になれば超硬合金の靱性低下が防げ、切削加工時の折損などの不具合を抑制できる。また、ホウ化処理が別工程で行う必要がなくなれば工数削減に大きく貢献することが可能になる。そこで本研究ではホウ化処理からボロンドープダイヤモンド (Boron-doped Diamond : BDD) の合成までを連続して処理する方法を検討した。

一方、工業的な切削加工における被削材は Al 合金や CFRP よりも圧倒的に鉄鋼材料が多い。ダイヤモンドは Fe との反応性が高いため、鉄鋼材料の加工に向かないとされてきた。ダイヤモンド薄膜で鉄鋼材料を加工するためには、ダイヤモンドが直接鉄鋼材料に接触しなければ良い。現在、鉄鋼材料の加工ではイオンプレーティングによる窒化物系薄膜が広く使用されている。ダイヤモンドに窒化物系薄膜が複合することが可能になれば Fe との反応が抑制され、ダイヤモンドで鉄鋼材料の加工が可能になる。結果的に工具寿命の延命に繋がり、需要増加も期待できる。

基板にバイアス電圧を印加しながら成膜するイオンプレーティングと複合させるためには、導電性を有するダイヤモンド、BDD でなければならない。そこで本研究では超硬合金への BDD 合成技術を応用し、BDD 上にイオンプレーティングによる窒化物系薄膜を複合させる検討を行った。

## 参考文献

- 1) H. Holleck, J. Vac. Sci. Technol. A, 4, 6, Nov/Dec (1986)
- 2) 新井 透, 杉本 義彦, 実務表面技術, 28, 1, 34-40 (1981)
- 3) 山縣一夫, 素形材, 52, 10, 12-17 (2011)
- 4) 金原粲, 金属表面技術, 37, 9, 469-476 (1986)
- 5) 金原粲, 表面技術, 58, 12, 705-711 (2007)
- 6) 原田良夫, 表面技術, 49, 6, 565-571 (1998)
- 7) D.M.Mattox, Sandia Corporation Development Report, SC-DR- 281-63 (1963)
- 8) D.M.Mattox, Sandia Corporation Development Report, SC-R- 64-1330 (1964)
- 9) A.C.Raughurum, R.F.Bunshah, J. Vac. Sci. Technol, 9, 6, 1385 (1972)
- 10) 池田孜, 佐藤廣士, 日本金属学会誌, 57, 8, 919 (1993)
- 11) 2017 年度版ドライコーティングの市場の全貌と将来展望, p14, 矢野経済研究所
- 12) S.Aisenberg, R.Chabot, J. Appl. Phys, 42, 2953 (1971)
- 13) A.C.Ferrari, J.Robertson, Phys.Rev, B61, 14095 (2000)
- 14) 加納眞, ニューダイヤモンド, 26(1), 59-63 (2010)
- 15) 服部悟, 京都府中小企業技術センター技報, No.39, 74-80 (2011)
- 16) 真野毅, 杉山治, 渋谷佳男, 高井治, 表面技術, 54, 9, 605-609 (2003)
- 17) 伊東弘高, J. Plasma Fusion Res, 92, 6, 454-459 (2016)
- 18) F.P. Bunday, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf, Nature, 176, 51 (1955)
- 19) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, Jpn. J.Appl. Phys, 21, L183 (1982)
- 20) 高井治, New Diamond, 16, 4, 15 (2000)
- 21) 八田章光, 住友卓, 平木昭夫, 伊藤利道, プラズマ・核融合学会誌, 76, 9, 833-841 (2000)
- 22) 坂本幸弘, 木山信道, 高谷松文, 精密工学会誌, 64, 4, 525 (1997)
- 23) R.Haubner, S.Kubelka, B.Lux, M.Griesser, M.Grasserbauer, J. Phys. IV France, 05 C5, C5-753-C5-760 (1995)
- 24) J.M.Johnston, P.Baker, S.A.Catledge ; Diamond & Related Materials, 69 , 114-120 (2016)
- 25) W.Tang, Q.Wang, S.Wang, F.Lu ; Surf. Coat. Techol, 153, 298-303 (2002)
- 26) R.A.Camposa, A.Continb, V.J.Trava-Airoldib, D.M.Barquetec, J.R.Moroa, E.J.Coratb ; Materials Research, 18(5), 925-930 (2015)
- 27) X.Lei, L.Wang, B.Shen, F.Sun, Z.Zhang ; Materials, 6, 3128-3138 (2013)
- 28) 権田俊一, 21 世紀版薄膜作製応用ハンドブック, p.340(エヌ・ティー・エヌ), 2003
- 29) P.Sigmund, Phys. Rev, 184, 383 (1969)
- 30) 権田俊一, 21 世紀版薄膜作製応用ハンドブック, p.306(エヌ・ティー・エヌ), 2003
- 31) 岡崎尚登, 緒方潔, 平塚治男, 入澤一彦, 宮崎修, 大谷聡, 日新電機技報, 46, 2, 9-16 (2001)



- 32) J.E.Daalder, J. Phys, D, 11, 1667 (1978)
- 33) 村上浩, 岡崎尚登, 三上隆司, 緒方潔, 日新電機技報, 47, 1, 15-19 (2002).
- 34) S.A.Glatz, H.Bolvardi, S.Kolozsvari, C.M.Koller, International Conference on Metallurgical Coatings & Thin Films"44<sup>th</sup> ICMCTF" Abstract, p.99 (2017)
- 35) 高橋夏木, 金属表面技術, 35, 1, 16-24 (1984)
- 36) 安田幸夫, 応用物理, 50, 6, 638-649 (1981)
- 37) 井上泰志, 高井治, プラズマ・核融合学会誌, 76, 10, 1068-1073 (2000)
- 38) Jun Youngha, 星野新一, 月刊トライボロジー, 272, 48-52 (2010)
- 39) J.T.Gudmundsson, N.Brenning, D.Lundin, U.Helmersson, J. Vac. Sci. Technol. A 30, 3 (2012)
- 40) 中野武雄, J. Vac. Soc, 60, 9, 339-340 (2017)
- 41) 滝川浩史, 金属, 79, 2, 106 (2009)
- 42) 滝川浩史, 表面技術, 58, 10, 572-575 (2007)
- 43) 広瀬洋一, 表面技術, 48, 3, 277-281 (1997)
- 44) Annual Report, Fraunhofer IST, 22-23 (2003)
- 45) ダイヤモンド技術総覧, p.34-38 (エヌジーティ), 2007
- 46) 広瀬洋一, 表面技術, 42, 12, 1212-1216 (1991)

## 第 2 章 RF プラズマ CVD による陽極酸化処理アルミニウム合金基板上へ作製した DLC の摩擦摩耗特性

### 2-1 緒言

アルミニウム (Al) は軽量であることから、自動車を始め、航空宇宙関連の輸送機器、また工場の自動機器など応用分野は非常に幅広い。様々な環境で Al を安定して使用するためには耐食性に優れる陽極酸化処理が欠かせない。しかし、陽極酸化処理を施すと摩擦係数が上昇するために摺動部材などの機構部品では早期の摩耗や凝着が発生しやすい<sup>1)</sup>。この問題を解決するために DLC を複合させることを検討した。

アモルファスカーボンの一種である DLC は硬くて潤滑性に富み、低摩擦特性を示すため切削工具、金型、機械部品、ガスバリア性を活かした樹脂飲料ボトル<sup>2)</sup>、また生体適合性などを活かした医療部品など様々な用途で応用されている<sup>3,4)</sup>。

DLC のような硬質薄膜は基材との硬さの差が大きい場合、負荷を受けると基材が先に変形し、それに追従できなければ剥離に繋がる。Al の陽極酸化処理により形成される陽極酸化薄膜は硬質な特性を示すため、表面からの負荷に対して陽極酸化薄膜が変形し難く、DLC の剥離に対する抑制効果に期待が持てる。基材から硬さの傾斜を設けることは密着性の改善に有効であることが PVD イオンプレーティングによる窒化物系セラミックス薄膜の複合処理では知られている<sup>5)</sup>。これまで硫酸浴とシュウ酸浴を用いた陽極酸化処理薄膜に対して DLC 成膜を試みたが、シュウ酸浴による陽極酸化薄膜の摩擦摩耗特性が優れることを確認していた<sup>6)</sup>。

そこで本研究では Al の陽極酸化処理部材へ RF プラズマ CVD 装置を使用して DLC の成膜を試みた。陽極酸化処理への DLC 成膜は熱陰極 PIG プラズマ CVD 装置により成膜された報告<sup>7)</sup>があるが、機構部材などの量産性に注目し、大面積、絶縁体への成膜に有利な RF プラズマ CVD 装置を採用した。併せてシュウ酸浴による陽極酸化処理前の表面あらさなどの表面状態が DLC と複合させたとき、摩擦摩耗特性に及ぼす影響について検討した。

## 2-2 実験装置および方法

### 2-2-1 成膜基板

成膜基板にはADC12を選択した。ADC12はAlダイキャストでは最も多く使用されており、機械的特性、被削性、鋳造性が優れた材料である<sup>8)</sup>。ADC12に対して密着性に及ぼす表面状態の影響を明らかにするために、表2-1に示した代表的な機械加工である切削仕上げ、ペーパー仕上げ、ブラスト処理、バフ研磨の4種類の異なる表面状態に調整した。それぞれシュウ酸浴を用いた陽極酸化薄膜(6 $\mu$ m)を形成後、封孔処理を施したものを基板とした。

表 2-1 基板の前処理

①	切削仕上げ
②	ペーパー仕上げ
③	ブラスト処理
④	バフ研磨

## 2-2-2 DLC 成膜

DLC は PVD イオンプレーティング装置 (MAV-R2/Nissin Electric) を改造し、RF 電源を搭載した RF プラズマ CVD 装置<sup>9)</sup>で成膜した。図 2-1 に装置の外観、図 2-2 に概略図を示す。

DLC は周波数 13.56MHz の RF 電源が搭載されたプラズマ CVD 装置で成膜した。脱脂洗浄した表 2-1 に示す各種基板を治具にセット後、粗引き後、本引きした。チャンバー内が  $3.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$  に到達後、酸素 ( $\text{O}_2$ ) ガスを導入し、内圧 0.74Pa、RF 出力 250W で  $\text{O}_2$  によるアッシングを 5 分間行った。次にガスをアルゴン (Ar) ガスに切り替え、内圧 0.23Pa、RF 出力 500W で Ar によるクリーニングを 20 分間行った。その後、ガスをアセチレン ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) に切り替え、内圧 0.07Pa、RF 出力 500W で 70 分間 DLC を  $0.2\mu\text{m}$  成膜した。



図 2-1 RF プラズマ CVD 装置の外観

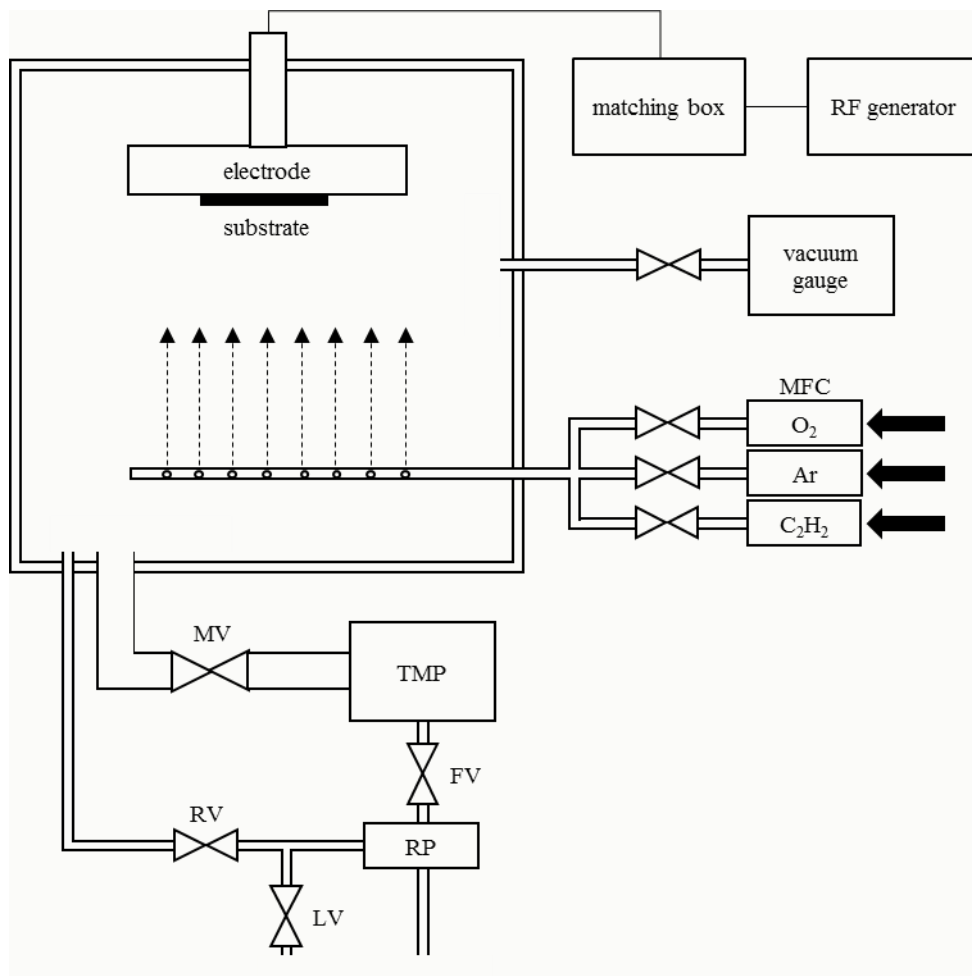


図 2-2 RF プラズマ CVD 装置の概略図

### 2-2-3 評価手法

DLC を成膜する前の基板状態を表面あらさ計 (SE700/Kosaka Laboratory) と金属顕微鏡で確認した。基板に成膜した DLC の構造はレーザラマン分光分析装置 (LabRam/Dilor Jobin Yvon)、また DLC の硬さはマイクロビッカース硬さ計 (MVK-G3/Akashi) で測定した。尚、ナノインデントは測定荷重が微小のため、表面があらいとデータにばらつきを生じてしまう。そのため評価手法として採用しなかった。

DLC の密着性はスクラッチ試験機 (CSR-1000/Rhesca) とロックウェル硬さ計 (ARD-A/Akashi) を使用した<sup>10)</sup>。

スクラッチ試験は硬質薄膜の密着性を定量的に評価するのに一般的である<sup>11)</sup>。基板に対して曲率半径 200 $\mu\text{m}$  のダイヤモンド圧子が徐々に荷重を増加させながら、一方で評価する基板を一定速度で移動して得られる摩耗痕から密着性を評価した。

一方、ロックウェル硬さ計は定性的ではあるが、スクラッチ試験と同様に硬質薄膜の密着性を評価することができる<sup>12)</sup>。基板に対して先端曲率半径が 200 $\mu\text{m}$  のダイヤモンドコーンを 60kgf (HRA) で押し付けたとき、圧痕周囲の基材変形に対して薄膜が追従できるのかどうかで密着性を評価した。通常は高速度工具鋼 SKH51 の基材を用いて 150kgf (HRC) で評価するのが一般的である。しかし、本研究で基板として使用した ADC12 はビッカース硬さで 100Hv 程度であり、800Hv 以上の SKH51 に比べて硬さが低い。このことを考慮して押し込み荷重を 60kgf とした。

DLC の摩擦摩耗特性はボールオンディスク試験機 (Tribometer/CSM) を用いて摩擦摩耗特性を評価した。陽極酸化処理された基板に DLC を成膜後、相手材  $\phi 6\text{mm}$  ボール (高炭素クロム軸受鋼材 SUJ2、Al 合金 A5052 の 2 種) を荷重 1N で接触させた。基板が ADC12 であるため、荷重が大きいと基材を大きく変形させてしまう。表 2-1 に示した 4 種類の表面状態と DLC が組み合わされた表面近傍の特性を評価するため、ドライ環境において荷重 1N、回転速度 50mm/sec、回転半径 3mm の条件で 100m 走行させた。

DLC の有無により摩擦摩耗特性がどの程度変化するのか、DLC を成膜しない場合と比較評価した。

## 2-3 実験結果および考察

### 2-3-1 成膜前の陽極酸化薄膜の表面あらさ

表 2-1 に示した表面状態に対して陽極酸化処理後、封孔処理を施した基板の表面粗さを JIS2013/ISO1997 (粗さ) に準拠して、算術平均あらさ Ra と十点平均あらさ Rz を測定した。測定結果と表面観察結果を図 2-3 に示す。

表面状態は基板により大きく変化しており、②はペーパーで擦った痕跡、③では 50 $\mu\text{m}$  大の丸みを帯びた凹凸 (ディンプル状)、④では粒状の模様を確認した。①、④は表面あらさが②、③に比べると滑らかな仕上がりであった。

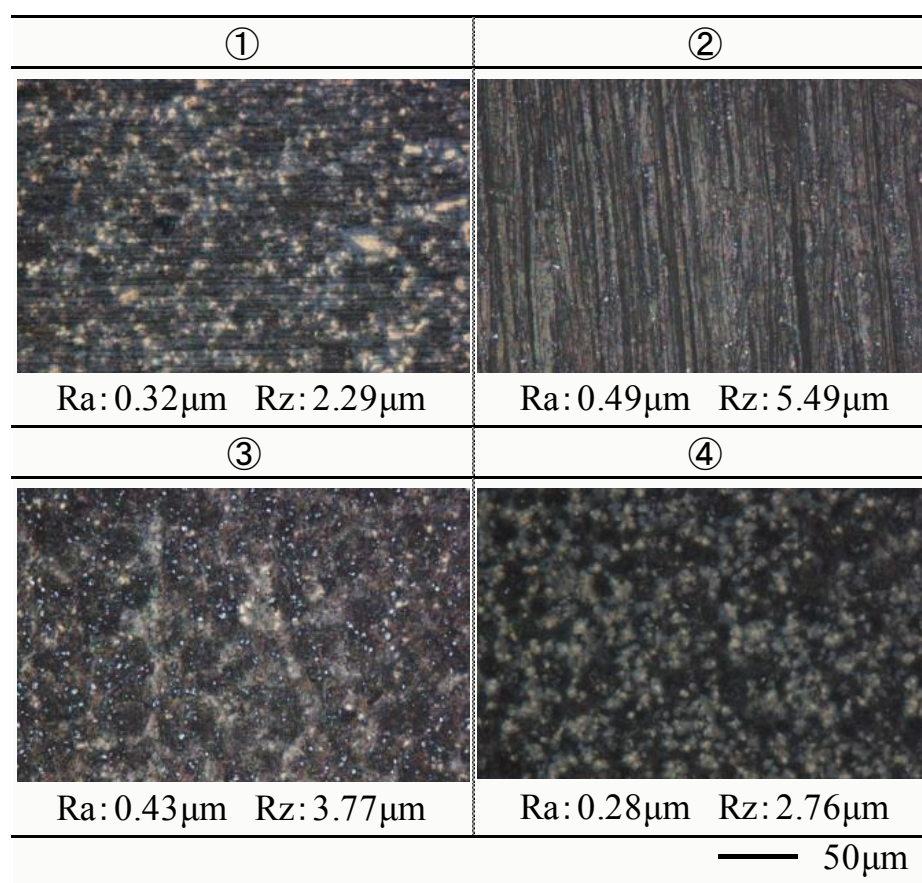


図 2-3 基板の表面状態と表面粗さ

### 2-3-2 構造解析

ラマン分光分析により各基板に成膜された DLC の構造を解析した。図 2-4 に示すように陽極酸化処理上に直接成膜した DLC の構造は、基板前処理に関わらないことが確認された。ラマンスペクトルに大きな変化はなく、何れも DLC 特有のブロードなピークを示すことを確認した。

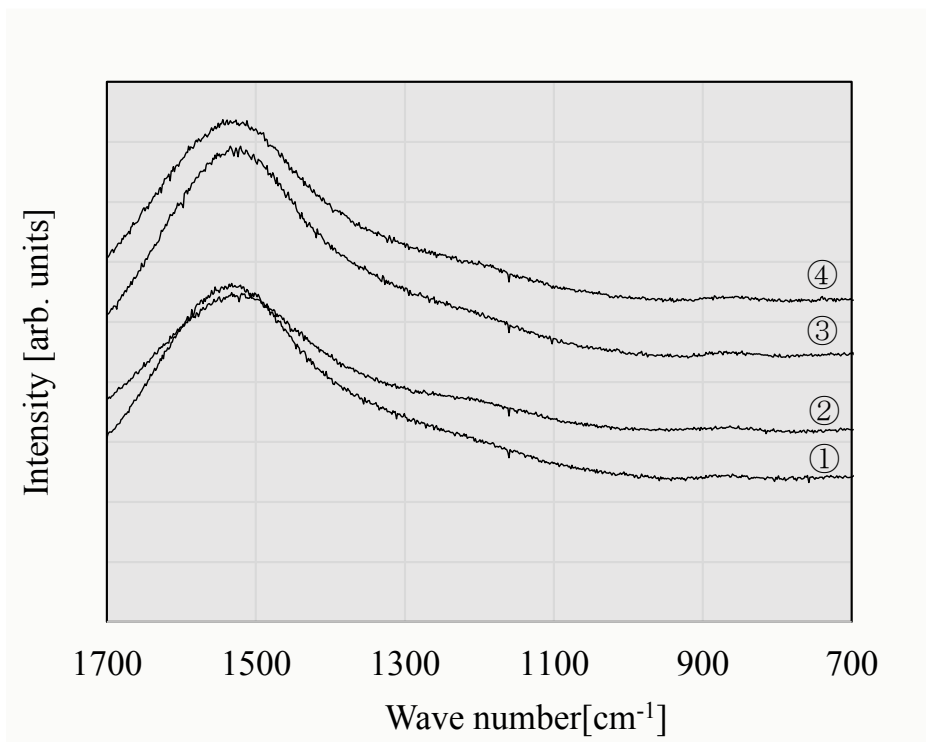


図 2-4 DLC のラマンスペクトル



### 2-3-3 表面硬さ

各基板に対して DLC 成膜後の表面硬さをビッカース硬さ計で JIS Z 2244:2009 に準拠して測定した。結果を図 2-5 に示す。成膜前と比べると表面硬さは明らかに向上していることが確認された。DLC の膜厚は  $0.2\mu\text{m}$  と薄く、測定荷重  $25\text{gf}$  では DLC を突き抜けて基材の硬さも影響した測定値になっている。しかし、DLC が存在したことで押し込み深さが浅くなり、結果的に表面硬さが上昇していた。中でも③は表面の凹凸が大きく、圧痕が転写しきれずに見かけ上、最も硬くなったものと考えられる。

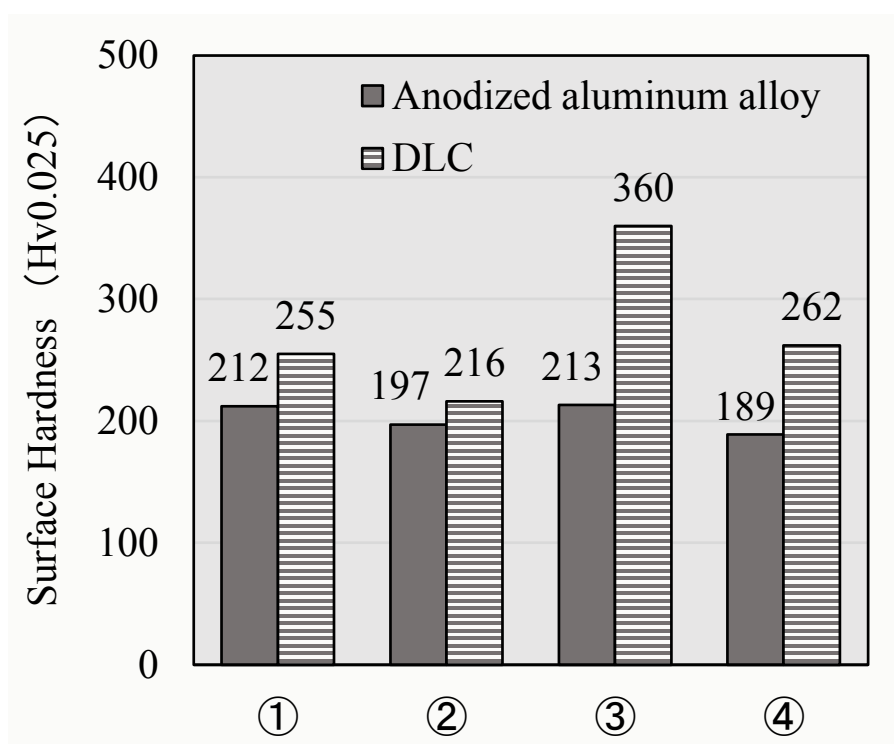


図 2-5 DLC 処理前後の表面硬さ

### 2-3-4 密着性評価

#### 1) スクラッチ試験

各基板に対して DLC 成膜後の密着性をスクラッチ試験機で ISO 規格 20502 に準拠して評価した。基材が連続して露出する荷重を比較しているが、図 2-6 に示すように大きな差は見られなかった。しかし、スクラッチ痕の周囲では①、④において陽極酸化薄膜ごと大きく剥がれ落ちていることを確認した。これに対して②、③の剥がれ方は軽微であった。特に③は基板表面が凹凸（ディンプル）形状を呈しているために、試験荷重が高まるにつれて DLC が細かく分断して連続的な剥がれの進展を抑制したためだと考えられる。

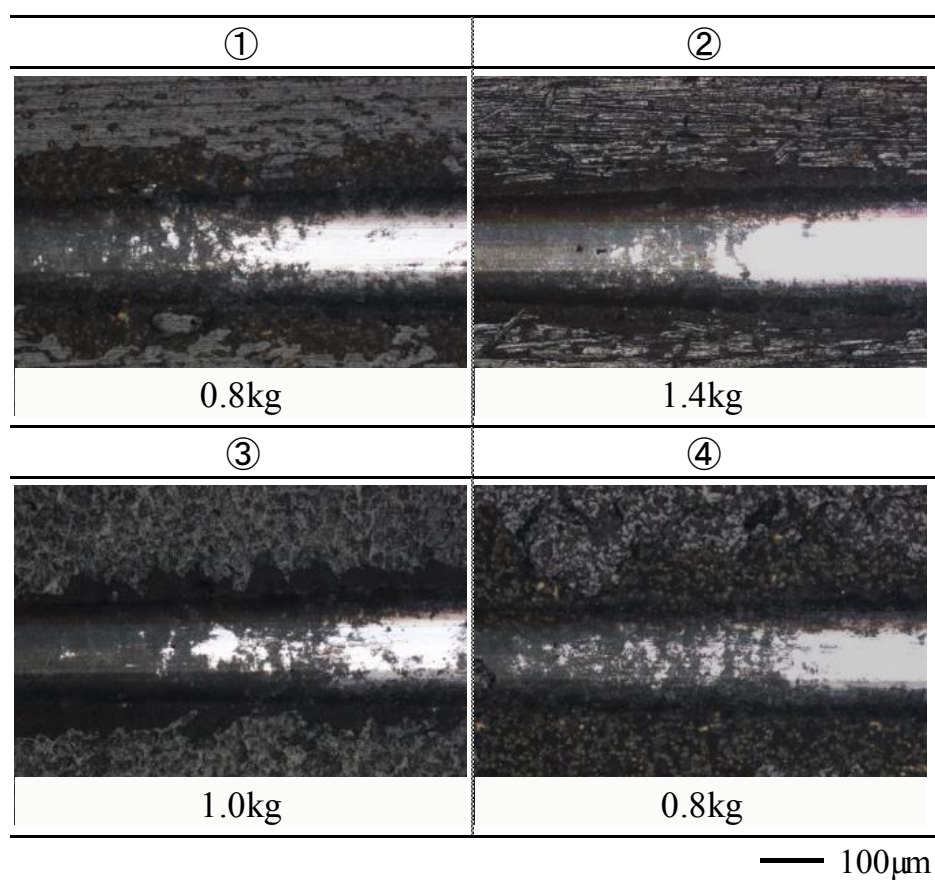


図 2-6 スクラッチ試験機による密着性評価

## 2) ロックウェル圧痕試験

ロックウェル硬さ計を用いて、薄膜の密着性評価手法である VDI3198 規格、図 2-7 に示す剥がれパターンに基づいて DLC を成膜後の密着性を評価した。図 2-8 に示すように DLC 成膜前の基板状態によって密着性に差が生じることを確認した。①、④は圧痕周囲で DLC が剥がれているのに対して、③では剥がれが確認されなかった。これは図 2-6 のスクラッチ痕周囲の剥がれ状態と同じ傾向を示した。

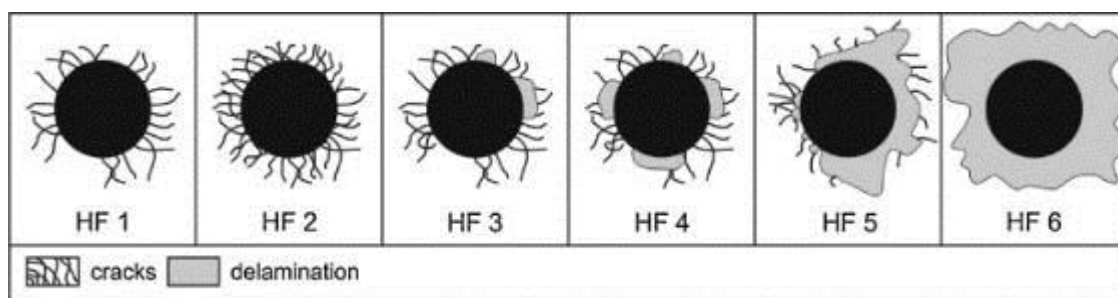


図 2-7 VDI3198 における密着性評価基準

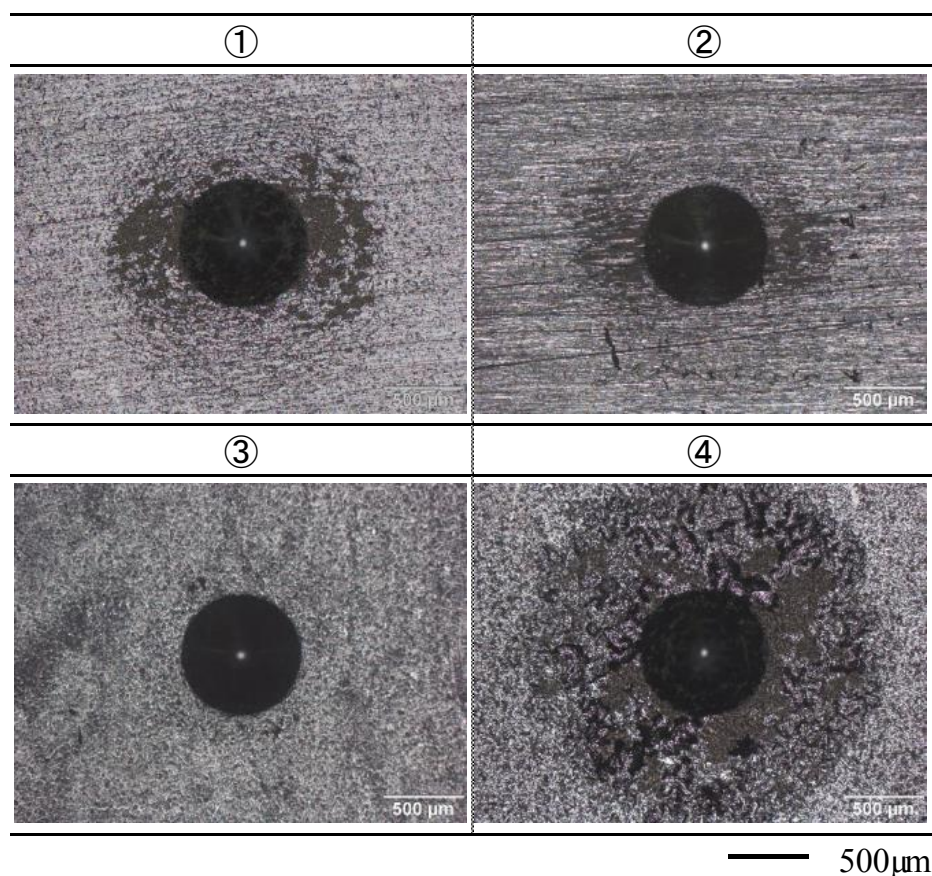


図 2-8 ロックウェル硬さ計による密着性評価

### 2-3-5 摩擦摩耗特性

#### 1) 陽極酸化薄膜の摩擦摩耗特性

陽極酸化薄膜と各ボール材との摩擦摩耗特性について、ボールオンディスク試験機を用いて ISO20808 に基づいて評価した。平均摩擦係数を図 2-9 に、評価後の基板表面の観察を図 2-10 (SUJ2)、図 2-11 (A5052) にそれぞれ示す。

図 2-9 から SUJ2 ボールとの摩擦係数は何れも 0.8 程度であるのに対して、A5052 ボールでは 0.5 程度と、SUJ2 よりも低い値を示した。A5052 ボールは基板表面のあらさで摩滅が進行し、点から面接触に早期に移行した。評価後は摩滅したボールによる微粉の堆積が観察され、その上で摺動していたために摩擦係数が低くなったと考えられる。

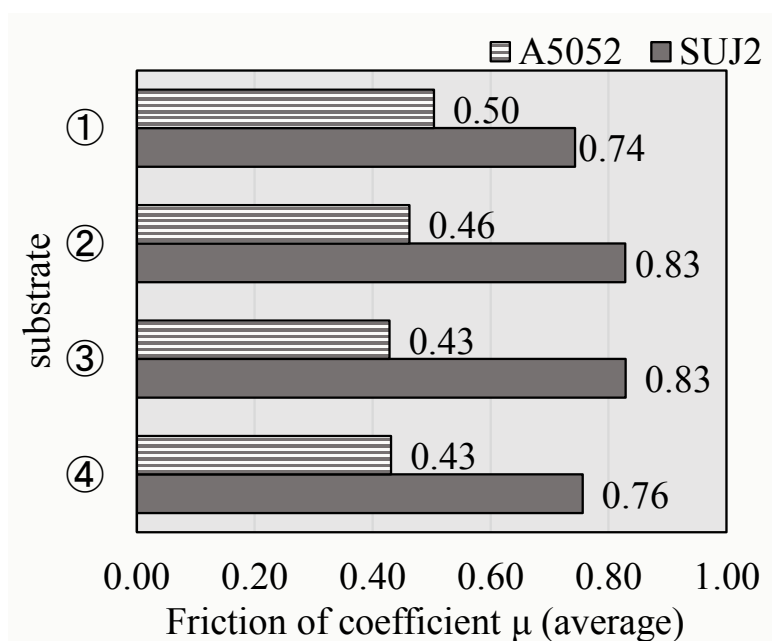


図 2-9 陽極酸化薄膜の摩擦係数

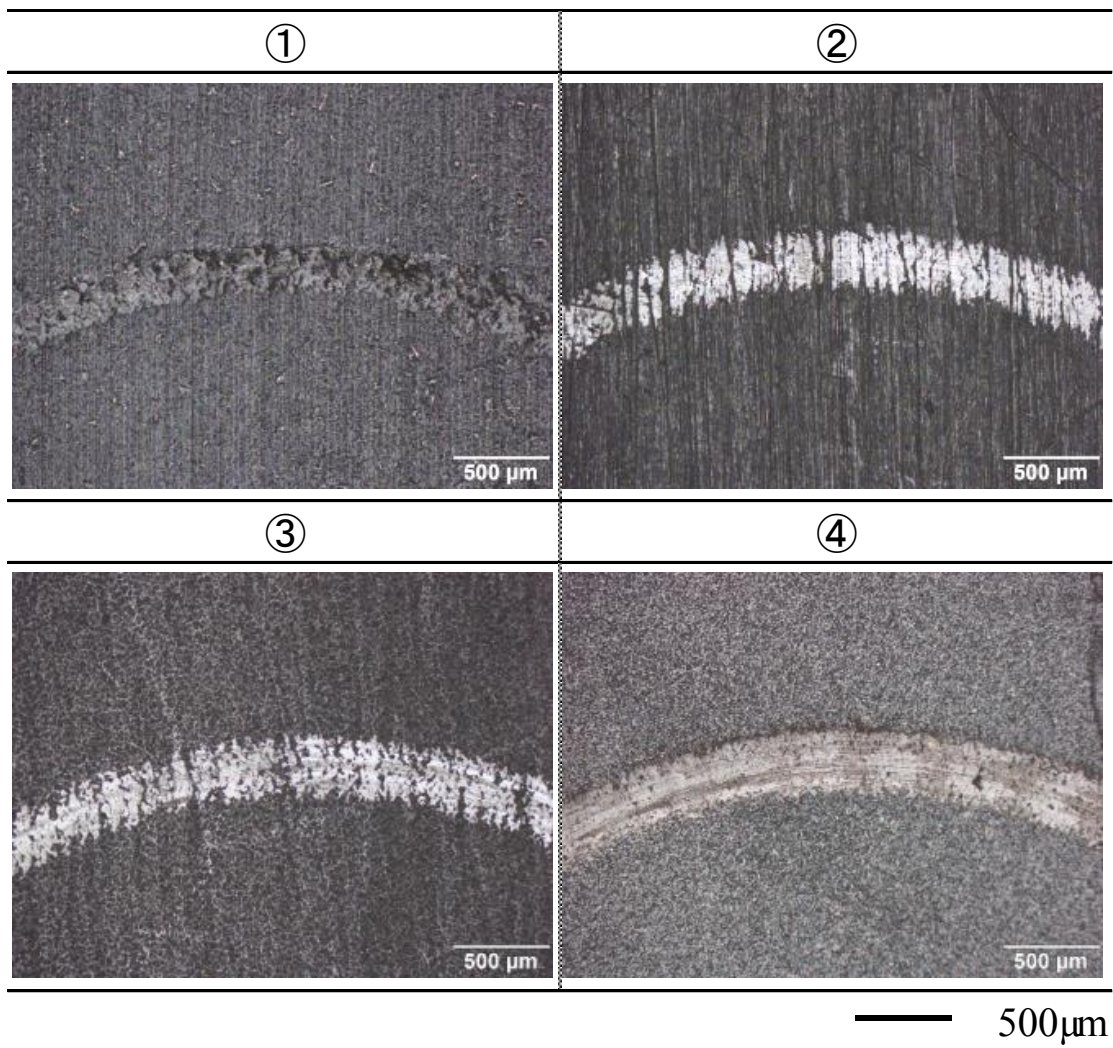


図 2-10 ボールオンディスク試験後の基板表面観察 (対 SUJ2 ボール)

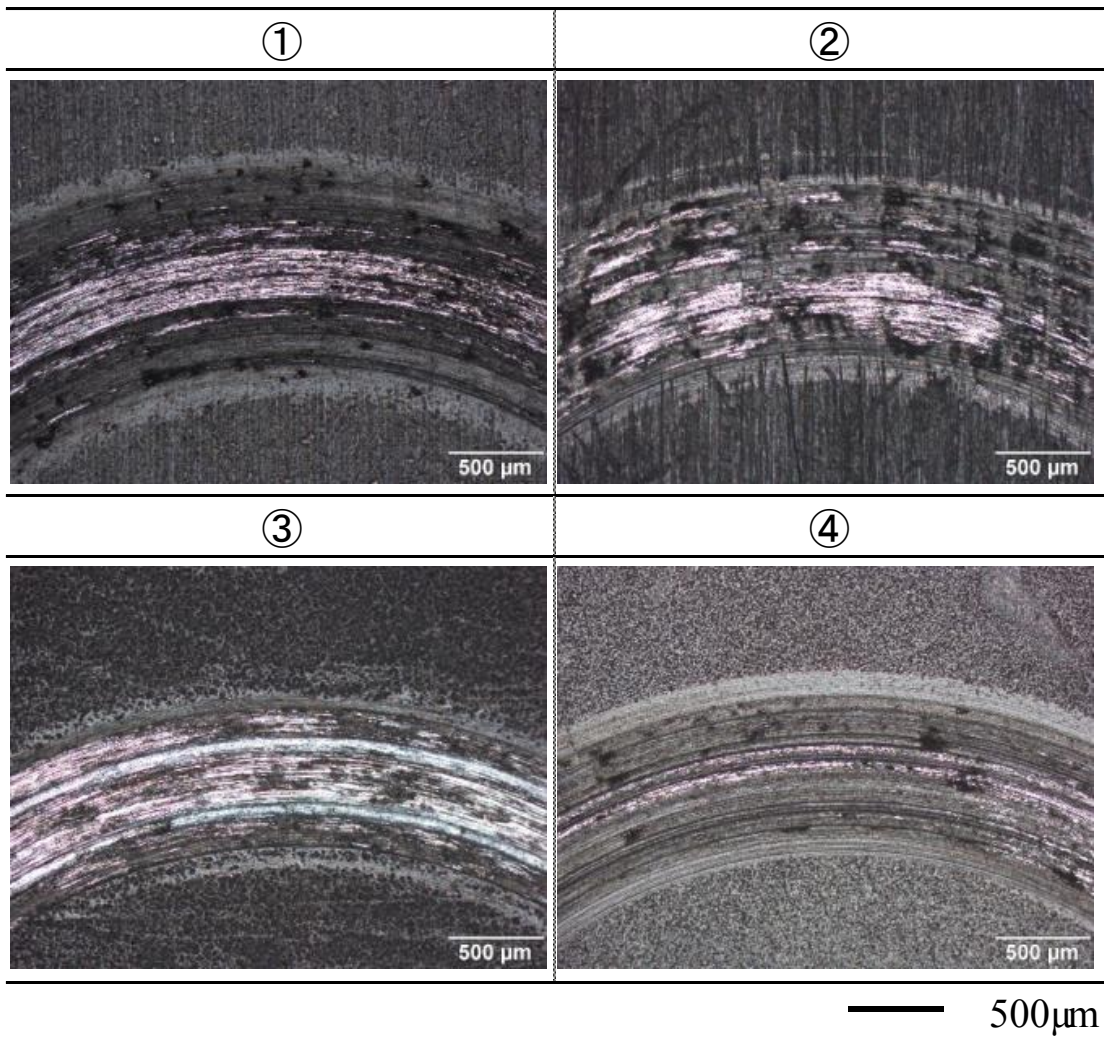


図 2-11 ボールオンディスク試験後の基板表面観察 (対 A5052 ボール)

## 2) DLC 成膜後の摩擦摩耗特性

各基板に対して DLC を成膜後の摩擦摩耗特性はボールオンディスク試験機を用いて評価した。平均摩擦係数を図 2-12 に、評価後の基板表面の観察結果を図 2-13 (SUJ2)、図 2-24 (A5052) に示す。

図 2-12 から、DLC の成膜により摩擦係数は図 2-9 に比べて全ての基板で低くなり、中でも③は 0.2 を下回っていた。③は表面の凹凸 (ディンプル) によりボールと点接触となり接触面積が低下、且つ DLC の低摩擦係数が機能したためと考えられる。A5052 ボールとの摩擦係数は②が高く、それ以外は 0.1~0.2 に収束した。

図 2-13 から③ではボールが凝着したような痕跡が見られたが、ボールが同じ位置で回転摺動するために基材が変形し、観察時の光が反射した影響であることが判明した。

図 2-14 から摩擦係数の大きい②、④は摺動痕が確認されたが、摩擦係数が低い①、③では殆ど確認されなかった。

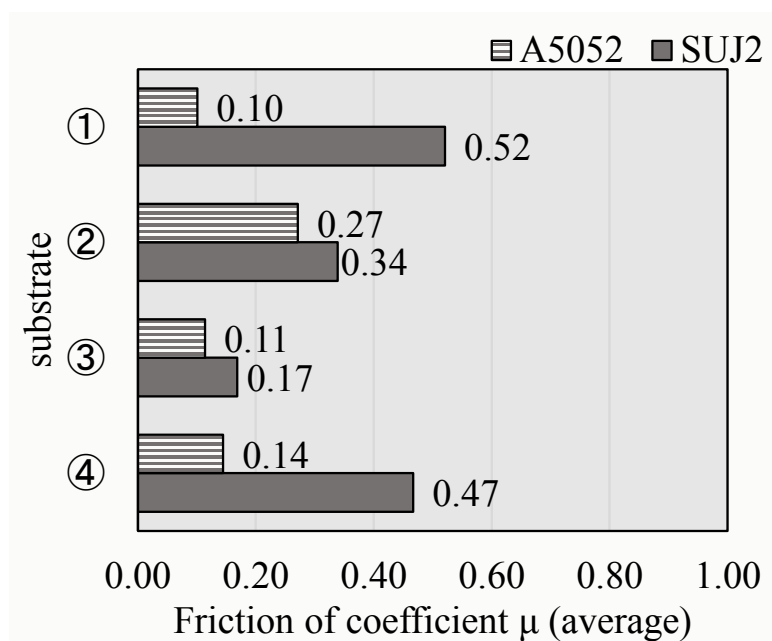


図 2-12 DLC 成膜後の摩擦係数

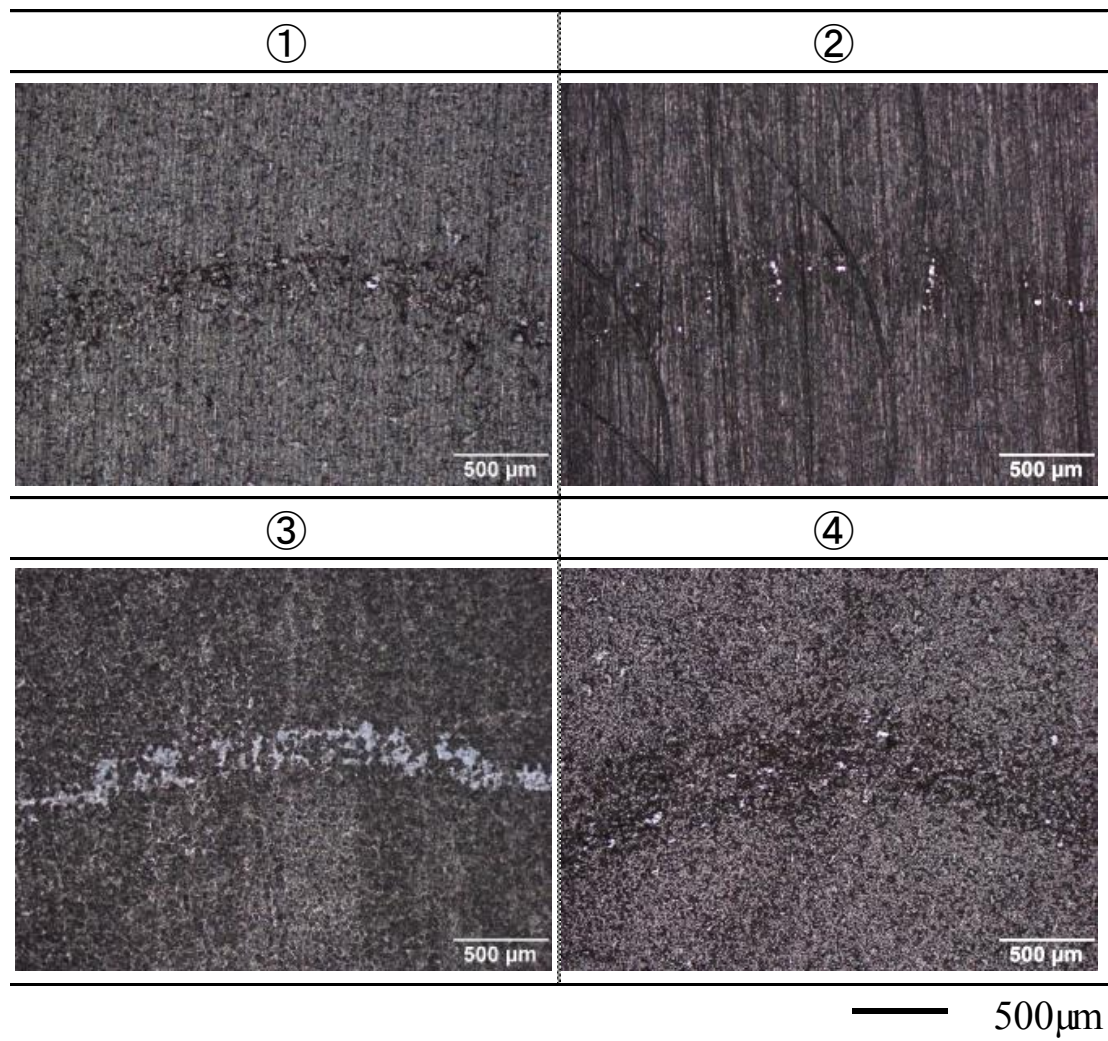


図 2-13 ボールオンディスク試験後の基板表面観察（対 SUJ2 ボール）



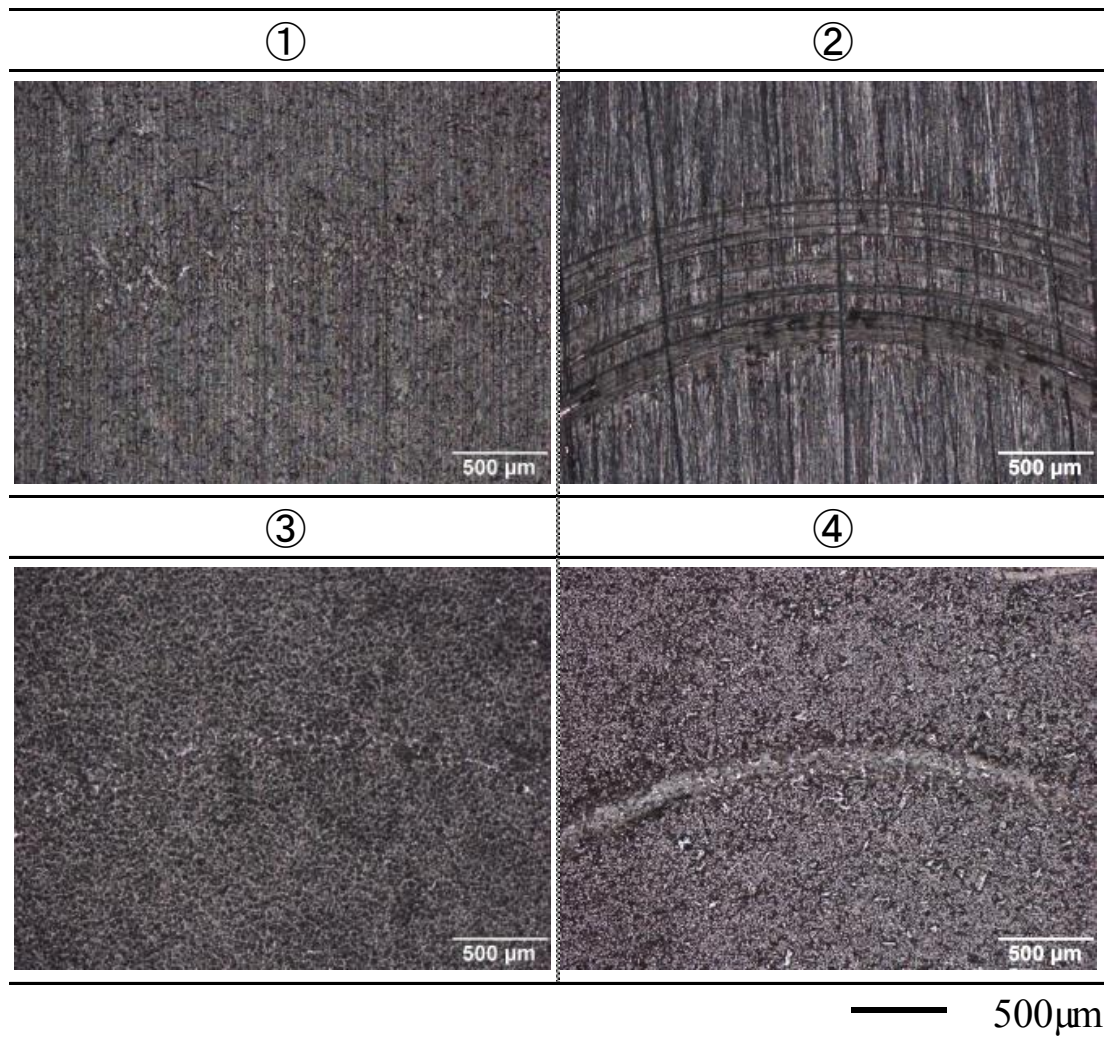


図 2-14 ボールオンディスク試験後の基板表面観察（対 A5052 ボール）

## 2-4 結言

本研究ではADC12基板に対してシュウ酸浴による機械的特性に優れた陽極酸化処理を施し、その後、RFプラズマCVD装置を使用してDLCを成膜した。DLCが成膜されたことで表面の硬さが向上した。またボールオンディスク試験の結果から、DLCは前処理に関わらず何れも剥離は確認されず、摩擦係数は対SUJ2ボールでは0.17~0.52、対A5052ボールでは0.1~0.27と低い値を示した。

DLCは下地の表面状態によりDLCの持つ潤滑性が発揮されないことも明らかになった。ブラスト処理はRa : 0.43 $\mu\text{m}$ 、Rz : 3.77 $\mu\text{m}$ と、ペーパー仕上げのRa : 0.49 $\mu\text{m}$ 、Rz : 5.49 $\mu\text{m}$ に近い表面あらさではあるが、丸みを帯びた凹凸が表面に形成されていた。この形状は負荷に対してDLC自体が細かく分断することで、連続的な剥がれの進展を抑制したものと推察された。さらに無潤滑環境の摺動運動では点接触による接触面積の低下に伴い、低摩擦係数を実現した。一方、油潤滑環境の摺動運動においては丸みを帯びた凹凸形状が油溜りとしての機能を持ち、潤滑性の維持<sup>13,14)</sup>にも期待が持てる。

Al合金基板上へDLCを成膜して摺動特性を発揮するためには、本研究で評価した4つの表面状態の内、ブラスト処理による50 $\mu\text{m}$ 大の丸みを帯びた凹凸形状が最も低摩擦係数を示し、密着性も確保されていることが明らかになった。

## 参考文献

- 1) M.Mejima, K.Saruwatari, K.Isawa, M.Takaya, Aluminum finishing society of Kinki, 182, 1-5 (1996).
- 2) A.Ueda, M.Nakachi, S.Goto, H.Yamakoshi, A.Shirakura, Mitsubishijukogiho, 42, 1 (2005)
- 3) T.Nakatani, K.Okamoto, Y.Nitta, A.Mochizuki, NEW DIAMOND,26, 1,64-68 (2010)
- 4) Y.Sakamoto, Engineering Materials, 49, 3, 68-71 (2001)
- 5) A.Kawana, J. Surf. Finish. Soc. Jpn, 58, 8, 440-444 (2007)
- 6) K.Saito, I.Sugiura, A.Kawana, R.Sato, Y.Sakamoto, Abst. 132th Meet, 9B-06, Surf.Finish.Soc.Jpn (2015)
- 7) S.Kaneko, K.Tsunota, T.Shiraishi, K.Miyake ; Kehingihoh,1,13-18 (2012)
- 8) N.Nishi, J.JFS, 76, 4, 266 (2004)
- 9) S.Yamamoto, N.Hidaka, A.Kawana, C.Masuda ; Hyoumenn Gijutsu, 63, 1, 35-40(2012)
- 10) D.M.Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, p.455 (Elsevier Inc) 2010
- 11) M.Imaoka, Reports of the Tottori Institute of Industrial Technology, 14, 1-5 (2011)
- 12) T.Horiuchi, K.Yoshida, M.Kano, M.Kumagai, K.Hoshikawa ; Kenkyu Hokoku— Kanagawa-ken Sangyo Gijutsu Senta,13,40-41 (2007)
- 13) M.Fujii, Y.Kunitomi, K.Ishida, Transactions of the JSME, 80, 820(2014)
- 14) M.Kumagai ; Junkatsukeizai, 558, 10, 12 (2011)

## 第3章 マイクロ波プラズマ CVD による超硬合金へのボロンドープダイヤモンドの合成

### 3-1 緒言

耐熱性、耐摩耗性を有する超硬合金は切削工具を始め、工具全般に幅広く応用されている。超硬合金は炭化タングステン (WC) 粒子をバインダー金属とともに焼結されているが、用途に応じてバインダーの種類と量、また WC 粒子径を変えている。生産効率の追及が加工条件をよりいっそう厳しくし、適切な超硬合金を選択した上で、物理的気相蒸着 (PVD : Physical Vapor Deposition) 法によるチタン (Ti) 系、クロム (Cr) 系セラミックスを成膜するのが一般的になった<sup>1,2)</sup>。

近年、軽量化目的でアルミニウム (Al) 合金や炭素繊維強化プラスチック (CFRP) の導入が航空宇宙産業を筆頭に導入事例が増えており、将来的には自動車への展開も検討されている。これらの材料は加工する工具の表面にワークの凝着や著しい摩耗が大きな問題となっている。この加工では PVD によるセラミックス薄膜では太刀打ちできず、ダイヤモンド薄膜が唯一の解決策になっている<sup>3)</sup>。

ダイヤモンドは化学的気相蒸着 (CVD : Chemical Vapor Deposition) によって合成されるが、超硬合金に対して直接ダイヤモンドを合成させることは難しい。これは超硬合金のバインダーであるコバルト (Co) の触媒作用が働いたため、この作用を抑制するために一般的には酸などで取り除く前処理が行われている<sup>4)</sup>。これは同時に超硬合金自体の靱性低下の要因になり、切削工具の場合、折損に大きく関係している。一方で、Co を酸などで取り除かず、ジボラン ( $B_2H_6$ ) を使用してプラズマ CVD によりホウ化物を超硬合金の表面に生成させることで Co の反応性を抑制し、ナノ構造ダイヤモンドの密着性を改善する研究が発表されている<sup>5)</sup>。Co の反応性は  $CoB$  や  $Co_2B$  といったホウ素 (B) と化学結合させることで Co の触媒作用を抑制する効果があると言われており、また  $WCoB$  や  $W_2CoB_2$  が基板表面に存在することで密着性が改善されるという報告もある<sup>5-8)</sup>。しかし、B 源として使用される  $B_2H_6$  やトリメチルホウ素 ( $B(CH_3)_3$ ) は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<sup>9)</sup>があり、ダイヤモンド合成とは別工程で行うのが前提になっている。

本研究ではマイクロ波プラズマ CVD による B を添加したダイヤモンド (BDD : Boron-Doped Diamond) を超硬合金上に合成を試みた。BDD はダイヤモンドの持つ化学的安定性に加えて導電性を有することから、切削工具においてはマシニングセンタでの工具の位置決めが可能になる。超硬合金のバインダーの Co は取り除かずに表面をホウ化処理することで Co の触媒作用を抑制し、連続して BDD を合成することを試みた。このことは Co の除去による靱性低下の改善と工程の簡略化に図る目的がある。さらに B 源には毒性の少ないホウ酸トリメチル ( $B(OCH_3)_3$ ) を使用しており、特別な設備で管理しなくても成膜できることを特徴としている。超硬合金表面のホウ化処理から BDD まで連続的に処理を行い、合成される BDD の密着性について検討した。

## 3-2 実験装置および方法

### 3-2-1 ダイヤモンドの合成

ダイヤモンドはモード変換型マイクロ波プラズマ CVD 装置で成膜した。マイクロ波電源は周波数 2.45GHz、出力 5kW の電源を使用した。表 3-1 に合成条件、図 3-1 に装置外観、図 3-2 に装置概略図を示す。

基板には表 3-2 に示す超硬合金 K10 種、20 種、30 種を準備し、ダイヤモンドパウダーによるスクラッチ処理のあと、アセトンでの超音波洗浄を施してから装置に装填した。反応ガスは水素 (H<sub>2</sub>)、及び B 源としてメタノール (CH<sub>3</sub>OH) にホウ酸 (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) を溶かした B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> は H<sub>2</sub> をキャリアガスとしてバブリングしてチャンバー内に導入した。この工程をホウ化処理工程とし、このときの B 源の比率は H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> / CH<sub>3</sub>OH = 0.05[mg/L]とした。

その後、メタン (CH<sub>4</sub>) を同時に導入した BDD 合成工程において BDD を合成した。超硬合金表面の生成物の状態変化を確認するため、それぞれの超硬合金に対して 5 分間隔で最大 90 分まで成膜した。

表 3-1 BDD の合成条件

Pretreatment process	
H <sub>2</sub> flow rate [sccm]	100
carrier gas H <sub>2</sub> flow rate [sccm]	3
pressure [kPa]	20
Microwave power [kW]	1
Deposition process	
CH <sub>4</sub> flow rate [sccm]	15
H <sub>2</sub> flow rate [sccm]	100
carrier gas H <sub>2</sub> flow rate [sccm]	3
pressure [kPa]	20
Microwave power [kW]	1



図 3-1 マイクロ波プラズマ CVD 装置の外観

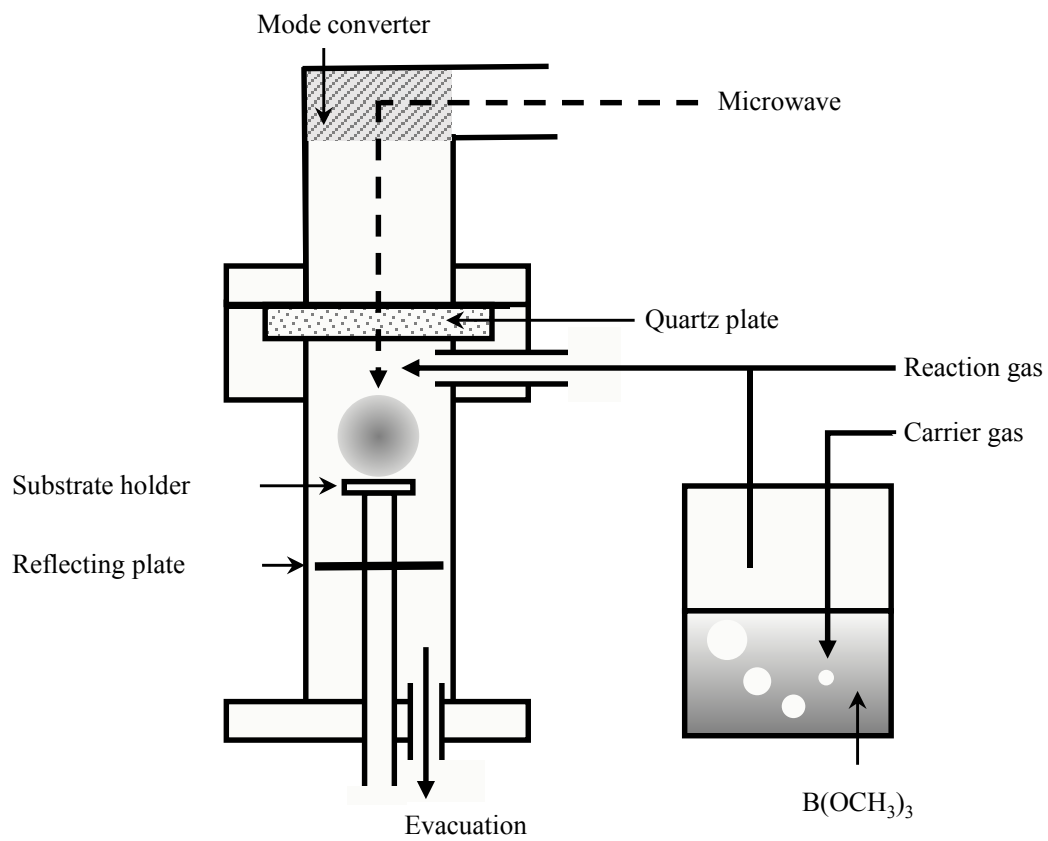


図 3-2 マイクロ波プラズマ CVD 装置の概略図

表 3-2 超硬合金基板の組成

	contents (wt%)				
	W	Co	Ti	Ta	C
K10	84~90	4~7	0~1	0~2	5~6
K20	83~89	5~8	0~1	0~2	5~6
K30	81~88	6~11	0~1	0~2	5~6



### 3-2-2 評価方法

生成物は走査電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscopy)、ラマン分光法 (Raman Spectroscopy)、X 線光電子分光法 (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy)、X 線回折 (XRD : X-ray Diffraction) およびロックウェル硬さ計を用いて評価した。

時間の経過に伴った表面の状態変化を SEM (JSM-6510A/JEOL) で観察した。2 次電子像モードにおいて加速電圧 10kV、倍率 3000 倍で表面を観察した。表面に生じた生成物の構造解析はラマン分光装置 (LabRam/Dilor Jobin Yvon) で評価した。表面に生成された生成物の化学結合状態を XPS (AXIS-ULTRA DLD type/Kratos) で確認した。X 線銃のターゲットに Al を用いて、加速電圧 15kV、エミッション電流 10mA とした。表面の生成物の結晶構造解析は XRD (SmartLab/Rigaku) で評価した。XRD は X 線源に Cu-K $\alpha$  を用いて、加速電圧 45kV、エミッション電流 200mA とした。

基材とダイヤモンド薄膜の密着性はロックウェル硬さ計 (ARD-A/Akashi) を用いて、圧痕周囲の剥がれ状況から確認した。先端 200  $\mu$ m の曲率半径を持つダイヤモンド圧子を超硬合金基材表面に荷重 60kgf (HRA) で押し付けた。圧痕周囲の剥がれ状態は VDI 3198 で規定された HF1 から 6 でランク付けした<sup>10)</sup>。密着性は圧痕周囲の剥がれの有無から評価した。また、ホウ化処理の有効性を確認するため、ホウ化処理を行わずに直接ダイヤモンドを合成した基板も併せて評価した。

### 3-3 実験結果および考察

#### 3-3-1 表面状態の観察

各基板へのダイヤモンド薄膜は CH<sub>4</sub> を導入しないホウ化処理工程と、導入した BDD 成膜工程の 2 段階のプロセスを経て合成した。CH<sub>4</sub> を導入しない最初の 30 分は均一なホウ化物を基板表面に合成するための工程、CH<sub>4</sub> 導入後は BDD を合成するための工程である。ホウ化処理工程では各基板の未処理、5 分後、15 分後、30 分後の表面を、BDD 合成工程では 5 分後、30 分後、60 分後の表面をそれぞれ評価した。

ホウ化処理工程における各基板の表面 SEM 像を図 3-3 に示す。開始 5 分で表面に何らかの生成物が確認された。K10 の場合、時間の経過とともに生成物が粒状に変化することが確認された。一方、K20、K30 では K10 で見られたような粒状の変化は確認されなかった。

次に BDD 合成工程における各基板の表面 SEM 像を図 3-4 に示す。ダイヤモンド薄膜の核となる結晶の成長は基板によって違いが見られた。

K10 では開始 5 分で結晶の生成が確認され、その大きさは 0.5 μm 程度、生成密度は他の基板に比べて最も高いことが確認された。時間の経過とともに結晶が大きくなり、開始 30 分では 5 μm 程度、60 分では完全な連続膜となり 10 μm を超える大きさの結晶も確認された。

K20 では開始 5 分で結晶の生成が確認されたものの、K10 よりも結晶生成の密度が低く、その大きさは 0.5 μm に達していなかった。時間の経過とともに結晶が大きく成長し、開始 30 分では 3~4 μm 程度、60 分では完全な連続膜に成長していた。

K30 では開始 5 分で結晶の生成が確認されるが、その大きさと生成密度はほかの基板に比べて最も小さかった。時間の経過とともに結晶が大きく成長するものの、開始 30 分では 2~3 μm 程度、60 分では完全な連続膜に成長していた。

この現象は表 3-2 に示した基板に含まれる Co 量と生成物の結晶の大きさや密度は反比例することが確認できた。

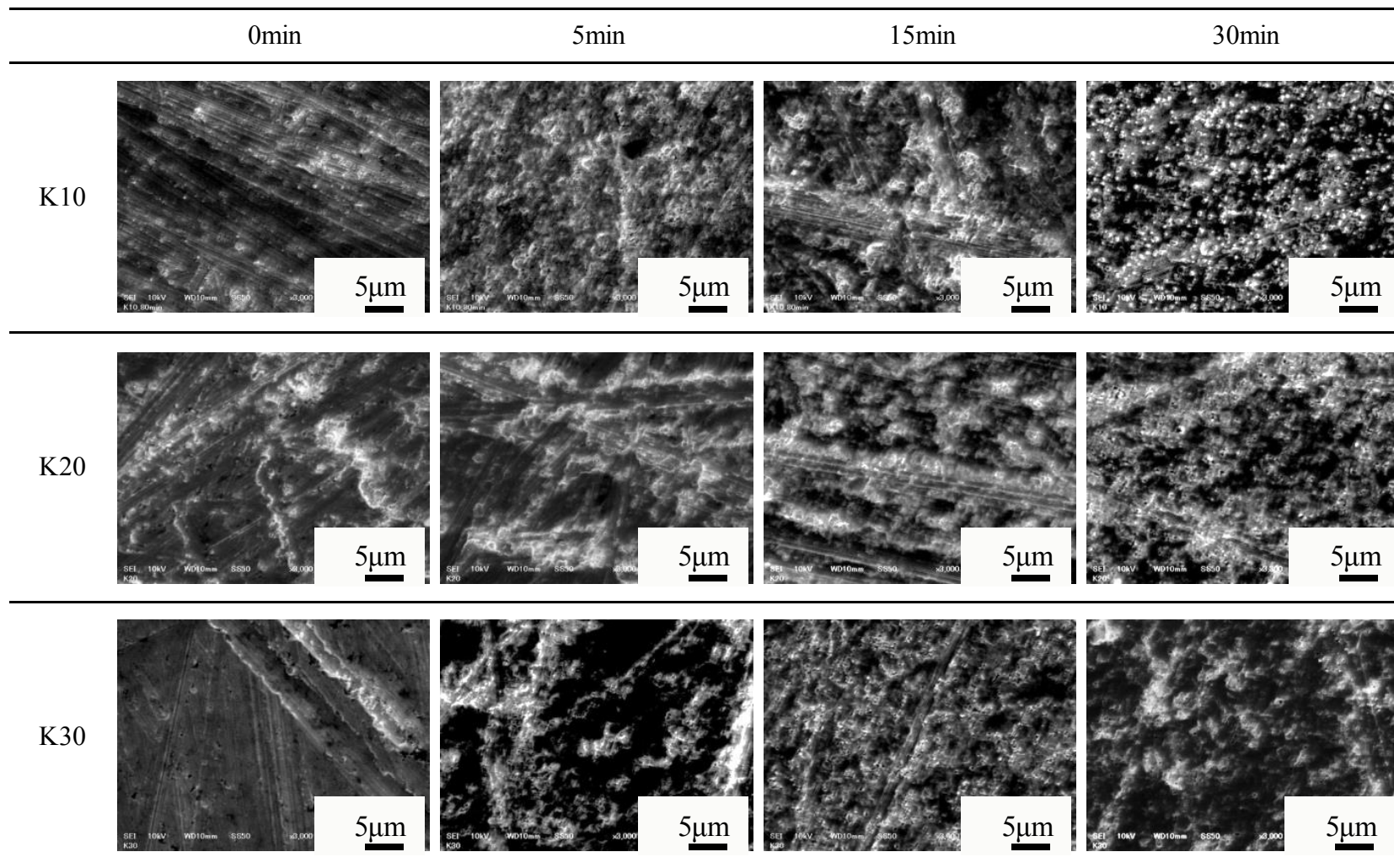


図 3-3 SEM によるホウ化処理工程の超硬合金基板の表面観察

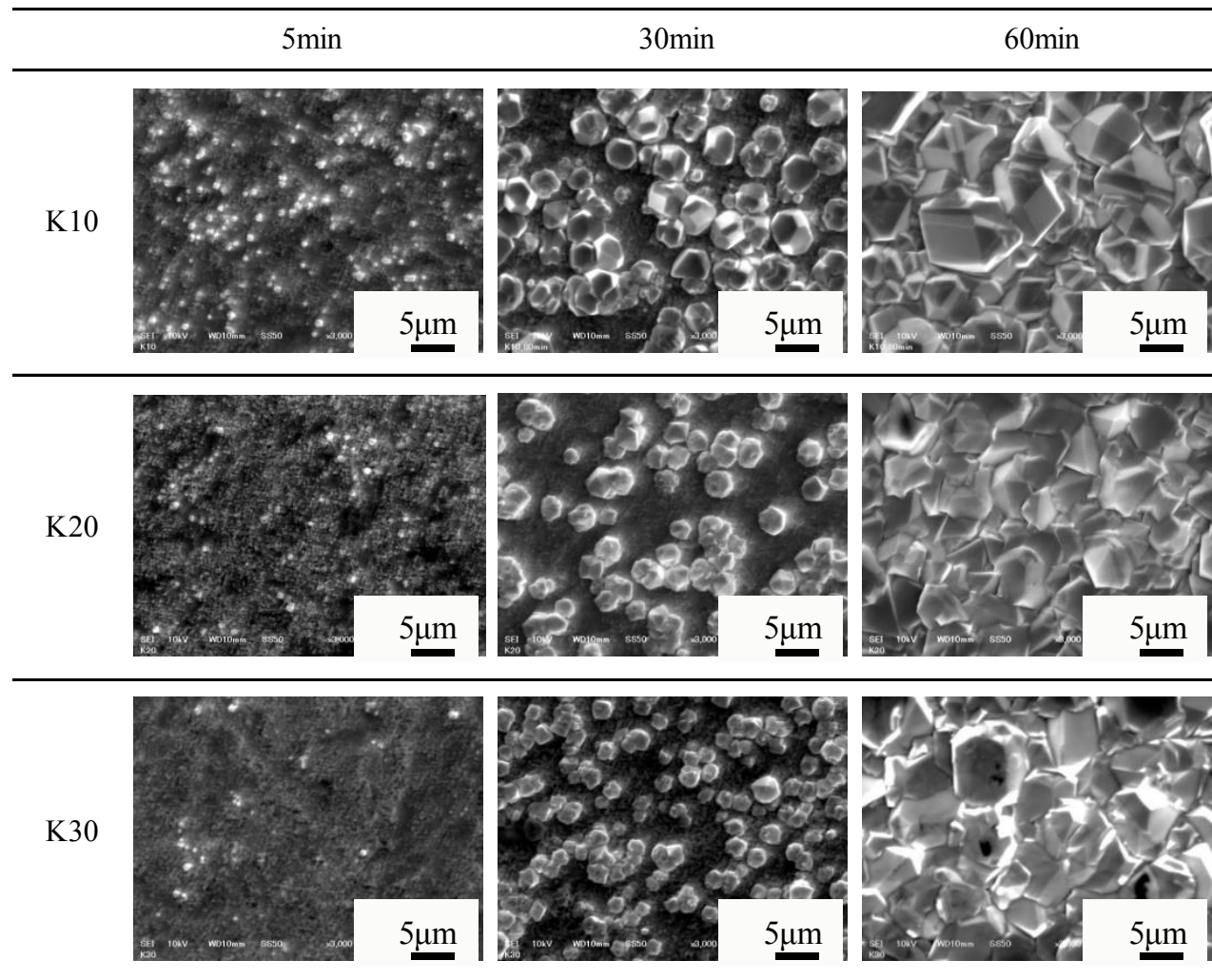


図 3-4 SEM による BDD 合成工程の超合金基板の表面観察

### 3-3-2 構造解析

ホウ化処理工程における基板表面の生成物をラマン分光装置で分析した。生成物のラマンスペクトルを図 3-5 に示す。

K10 では時間経過と共にアモルファスカーボンに起因する  $1350\text{cm}^{-1}$ 、 $1600\text{cm}^{-1}$  付近のピークが強くなる傾向が認められた。また、ボロン同士の結合（ボロンペア）によるもの<sup>11)</sup>と思われる  $500\text{cm}^{-1}$  付近の  $474\text{cm}^{-1}$ 、 $515\text{cm}^{-1}$  のピーク、またホウ酸の結合によるもの<sup>12)</sup>と思われる  $670\text{cm}^{-1}$  付近の  $682\text{cm}^{-1}$  におけるピークが認められた。K20 ではアモルファスカーボンに起因するピークが確認されたが、K10 よりもピーク強度は弱まっていた。

一方、K30 では K10、K20 とは異なり、アモルファスカーボンに起因する明確なピークは確認されなかった。基板の Co 含有量が少ないほど、アモルファスカーボンの析出量が多くなる傾向が見られた。表面状態の観察結果である図 3-3 において、Co 含有量が少ない基板ほど初期の核生成密度と成長速度が大きくなっていった。このことは基板表面に形成されたアモルファスカーボンが Co の触媒作用を抑制し、初期のダイヤモンドの核生成と成長に寄与したものと考えられる。

BDD 合成工程における基板表面の生成物のラマンスペクトルを図 3-6 に示す。

K10 において、 $500\text{cm}^{-1}$  と  $1200\text{cm}^{-1}$  付近のブロードなピークと、B ドープによる結晶秩序の乱れから  $1333\text{cm}^{-1}$  のダイヤモンドに起因するピークがブロードに変化しており、典型的な高濃度 BDD のラマンスペクトルであることを示している。

ダイヤモンドのラマンスペクトルは  $1333\text{cm}^{-1}$  で鋭いピークを示すが、B 量が多くなるとダイヤモンド結晶の並進対称性が崩れ、このピークが確認されにくくなる。また、B に起因した  $500\text{cm}^{-1}$  付近のブロードなピーク、B が高濃度に導入されたためにダイヤモンドが金属的になることで  $1200\text{cm}^{-1}$  付近にブロードなピークが現れている<sup>13)</sup>。この傾向は K10 において顕著であり、B の取り込まれた量が多かった可能性を示唆している。また、アモルファスカーボンに起因するピークは合成工程の 5 分の段階では支配的であるが、30 分経過するとそのピークは消失した。このことは  $\text{CH}_4$  がプラズマ中で分解され、原子状水素 (H) を生成したことでアモルファスカーボンをエッチングされたためことを示唆している<sup>14)</sup>。

一方、K20 では合成工程 30 分の段階で、K10 で認められた典型的な高濃度 BDD のスペクトルを示していたが、60 分後のラマンスペクトルではアモルファスカーボンの析出が支配的になっていた。時間の経過に伴い 60 分後も高濃度 BDD のスペクトルを示し、K10 と同様の傾向になると思われたが、実際にはアモルファスカーボンに戻る不可思議な現象を示した。また、K30 では BDD 合成工程 30 分の時点でアモルファスカーボンのスペクトルが認められており、これらは BDD 合成条件が安定していない可能性も示唆された。この原因に関しては今後、明らかにする必要がある。

一方で、ダイヤモンド結晶にアモルファスカーボンが存在すると  $1540\text{cm}^{-1}$  にブロードなピークを検出されるが、何れの基板でもそのピークは確認されなかった。

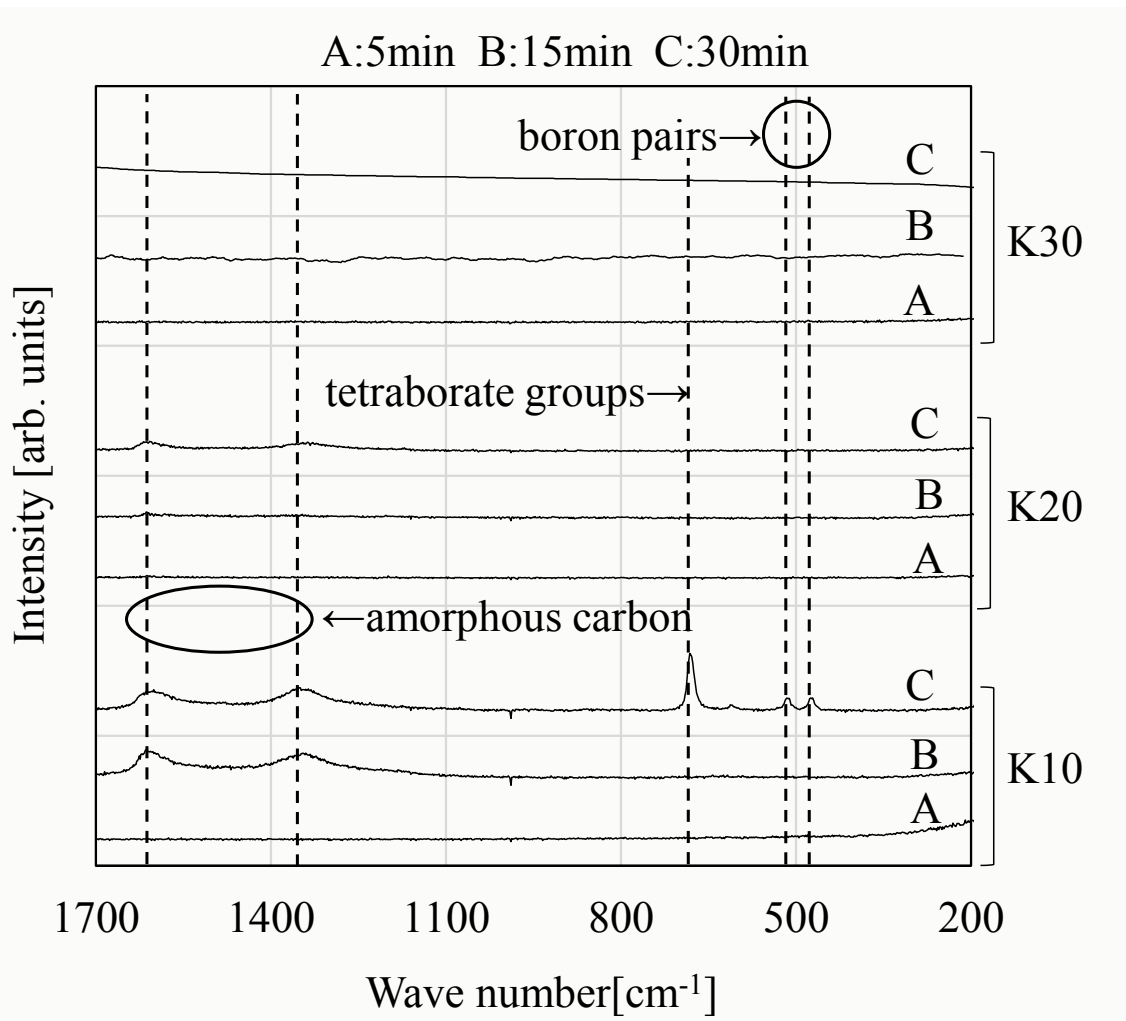


図 3-5 ホウ化処理工程における各基板表面の生成物のラマンスペクトル

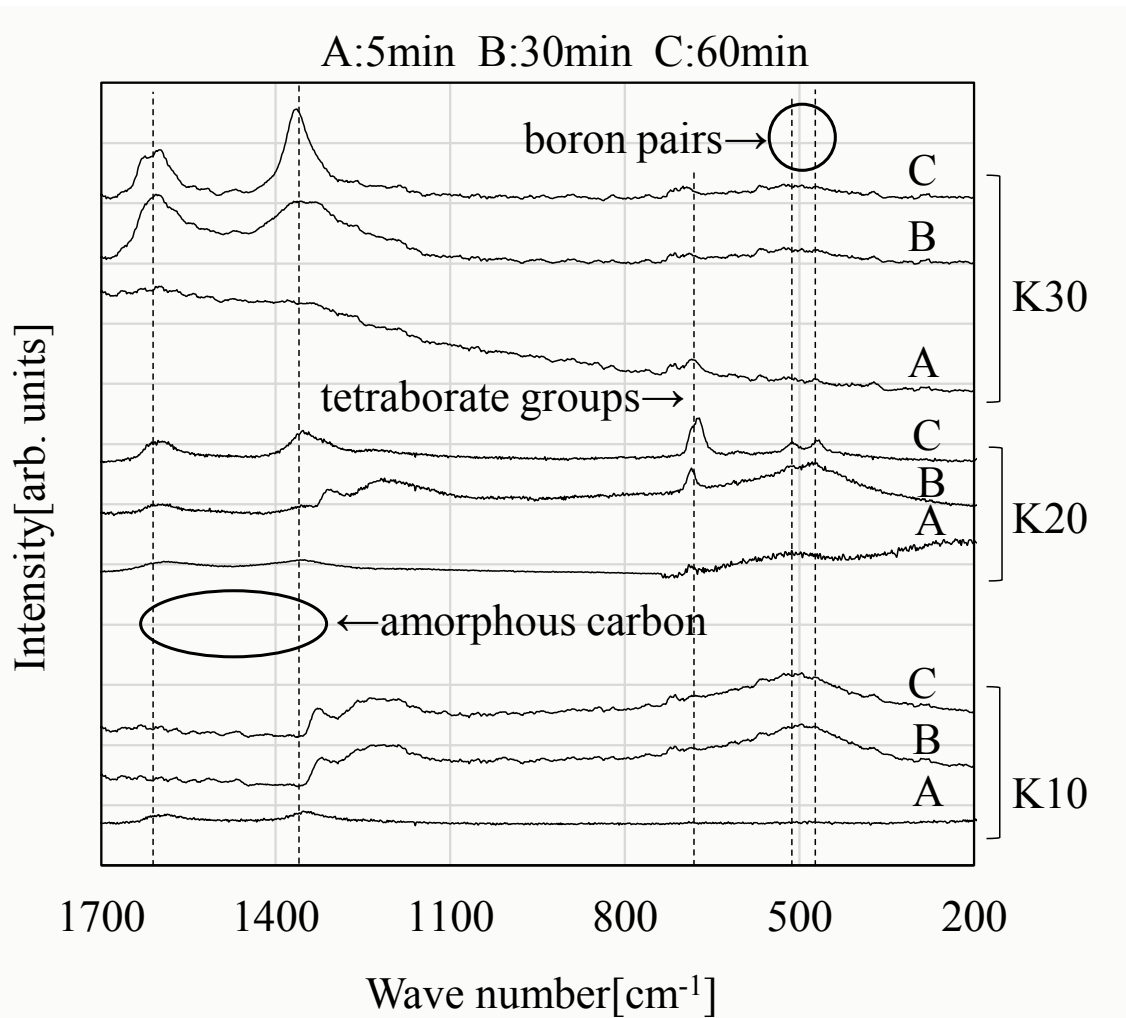


図 3-6 BDD 合成工程における各基板表面の生成物のラマンスペクトル

### 3-3-3 化学結合分析

ホウ化処理工程における基板表面の生成物をXPSで確認した。生成物のB1s、Co2p、W4d、C1s、O1sのスペクトルをそれぞれ図3-7、3-8、3-9、3-10、3-11に示す。

K10について、Co 2p<sub>3/2</sub>のピークは時間の経過とともに高エネルギー側にシフトし、ピークがブロードに変化していた。このことはCoがBと結合したため<sup>15)</sup>であると考えられる。ピーク強度が低下していることから基板表面においてCoB、またはCoOが形成され、Coの触媒作用を抑制したことを示唆している。また、15分の段階でB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成が認められた。一方、全ての基板においてCoO、およびW4d<sub>3/2</sub>、W4d<sub>5/2</sub>のピークが認められた。

BDD合成工程における基板表面の生成物に関しては、B1s、Co2p、W4d、C1s、O1sのスペクトルをそれぞれ図3-12、3-13、3-14、3-15、3-16に示す。各基板において、開始5分では僅かにB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が認められた。B1sスペクトルは時間の経過と共にフラットになる傾向が各基板で認められた。また、C-C結合は各基板で確認され、時間と共に強度が高くなっていった。W4dスペクトルにおけるW4d<sub>3/2</sub>、W4d<sub>5/2</sub>のピークは各基板において時間と共に減少し、中でもK10ではその変化が最も早かった。



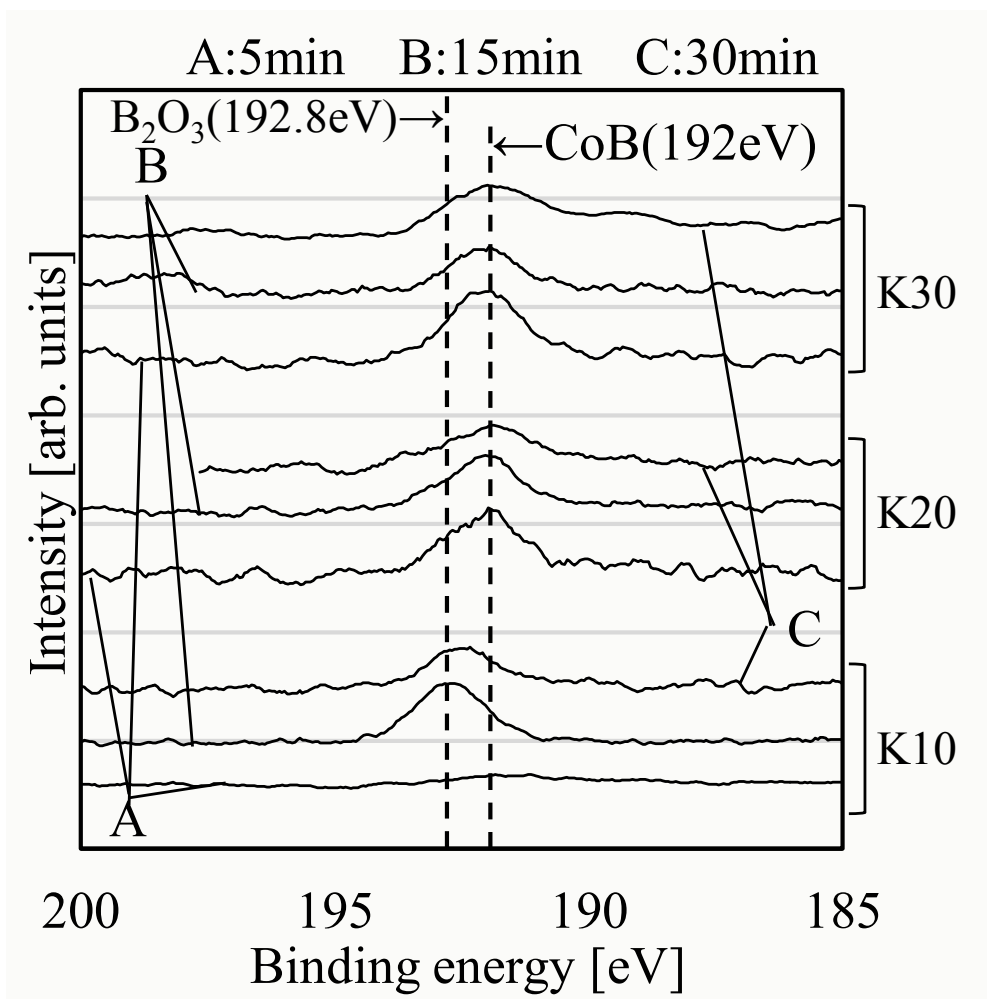


図 3-7 ホウ化処理工程における基板表面の生成物の B1s スペクトル

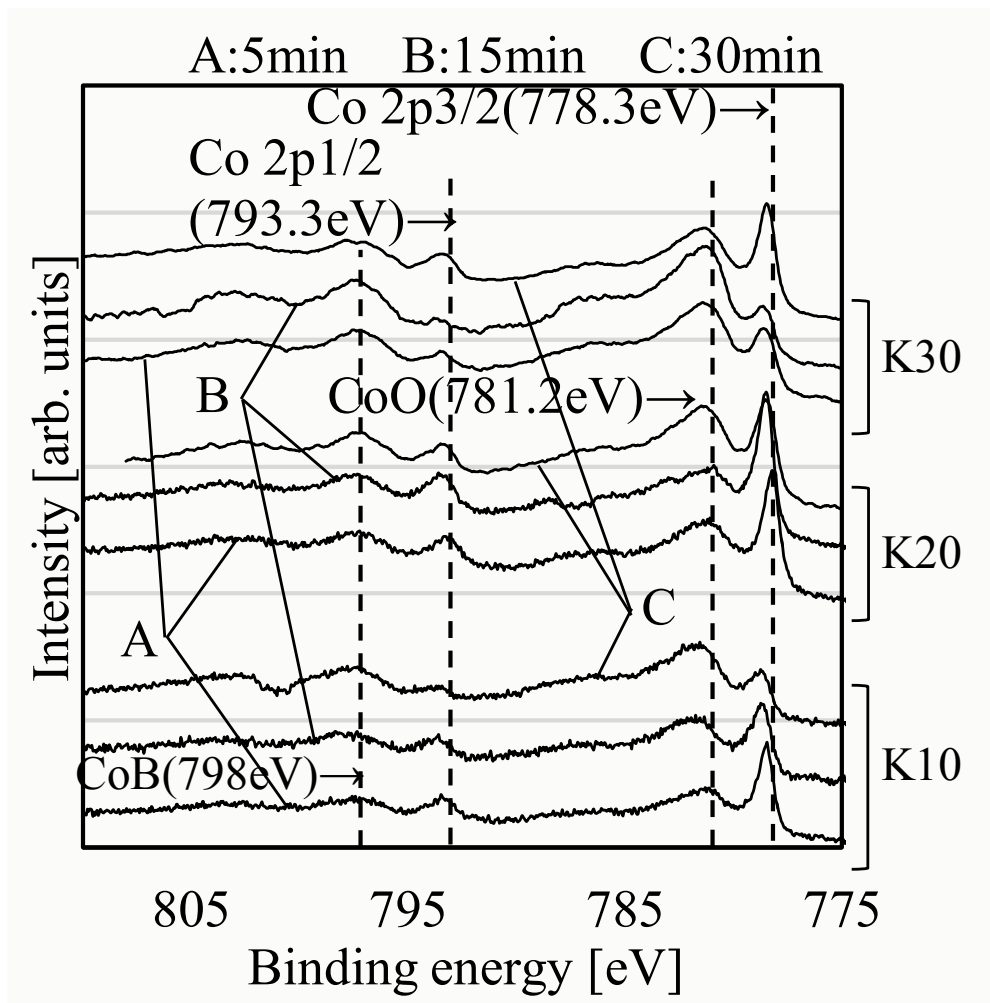


図 3-8 ホウ化処理工程における基板表面の生成物の Co2p スペクトル

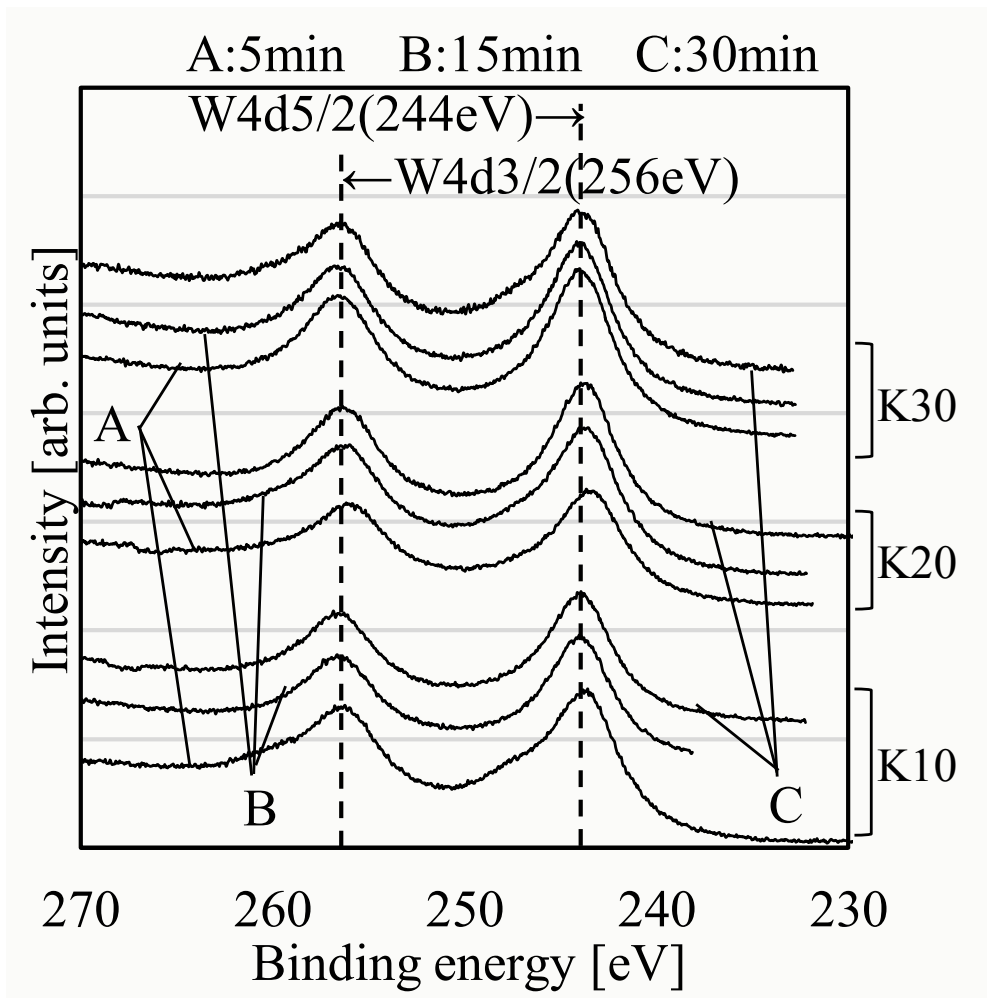


図 3-9 ホウ化処理工程における基板表面の生成物の W4d スペクトル

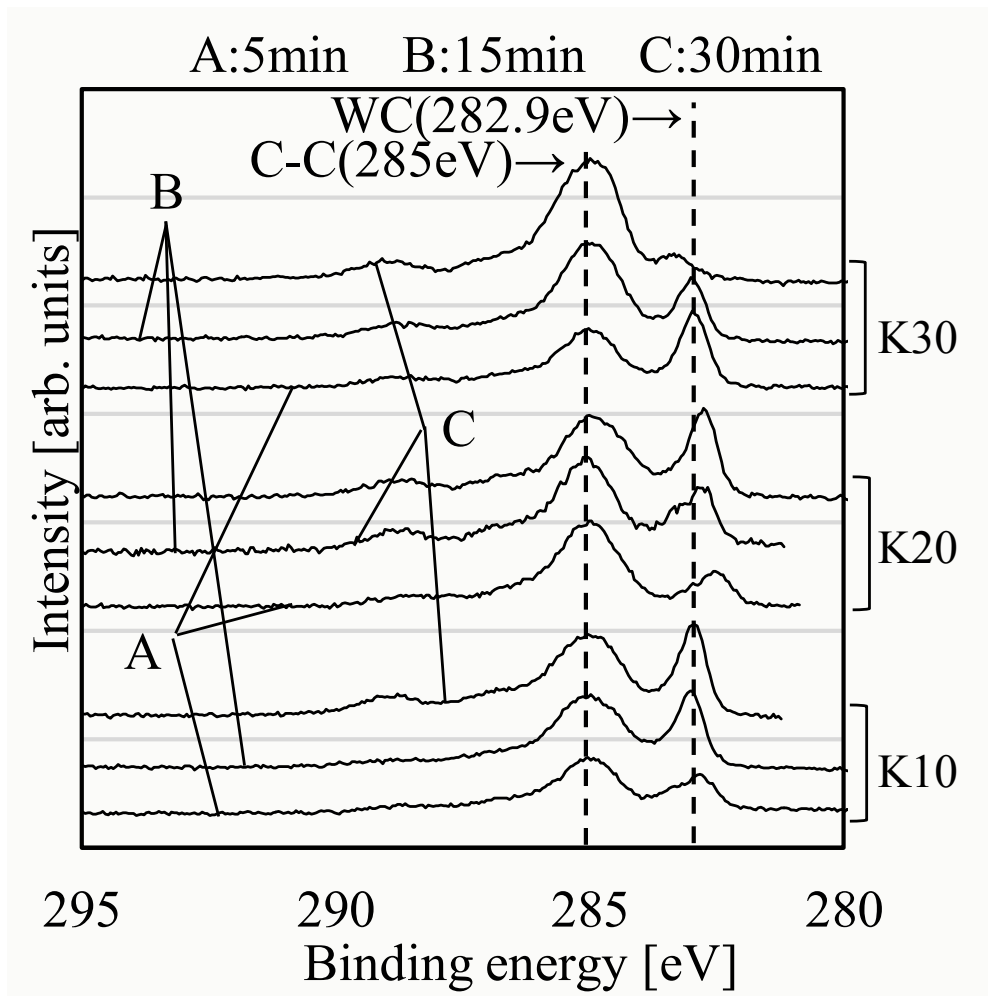


図 3-10 ホウ化処理工程における基板表面の生成物の C1s スペクトル

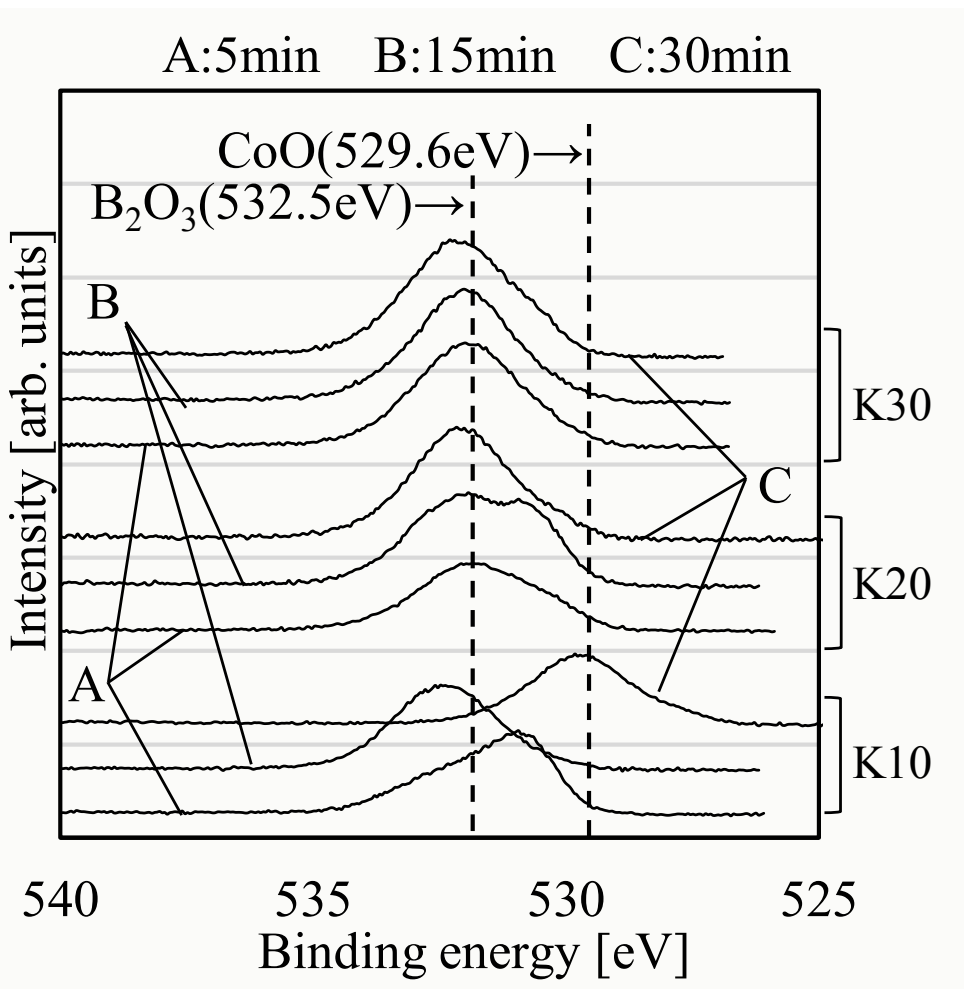


図 3-11 ホウ化処理工程における基板表面の生成物の O1s スペクトル

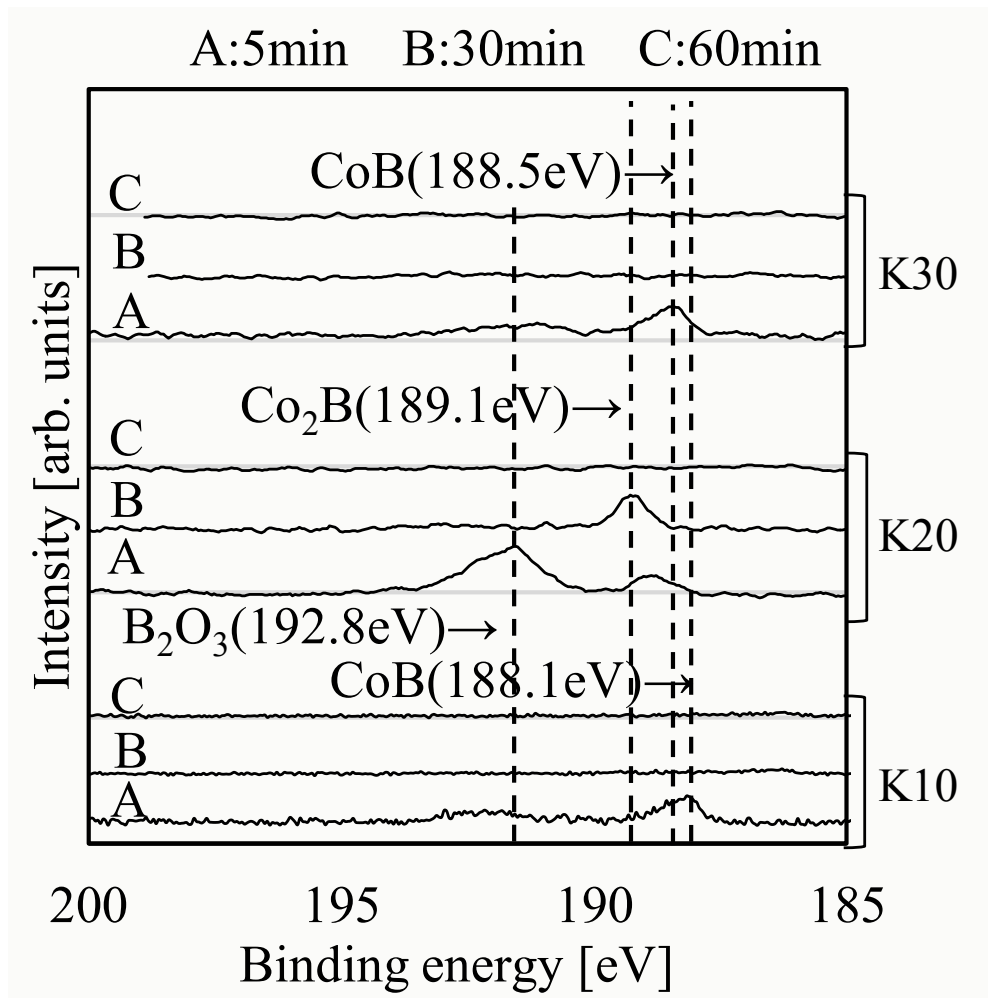


図 3-12 BDD 合成工程における基板表面の生成物の B1s スペクトル

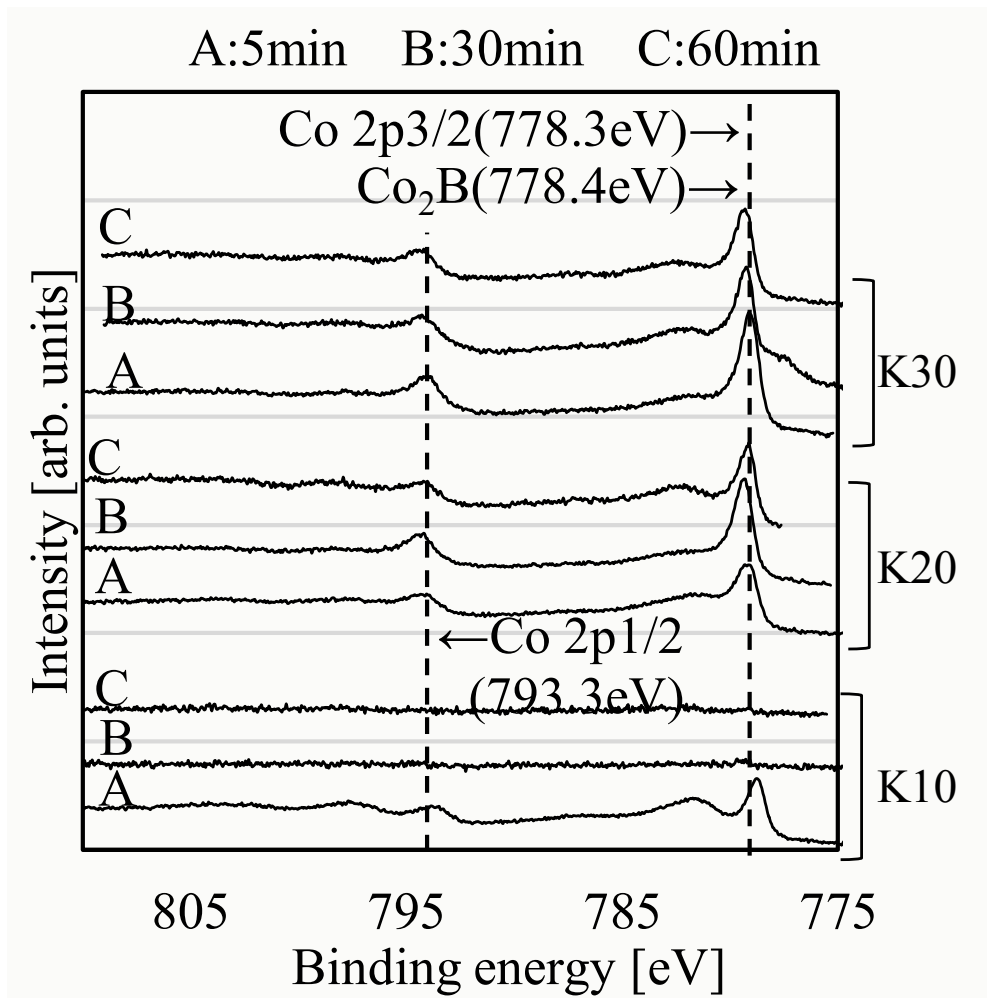


図 3-13 BDD 合成工程における基板表面の生成物の Co2p スペクトル

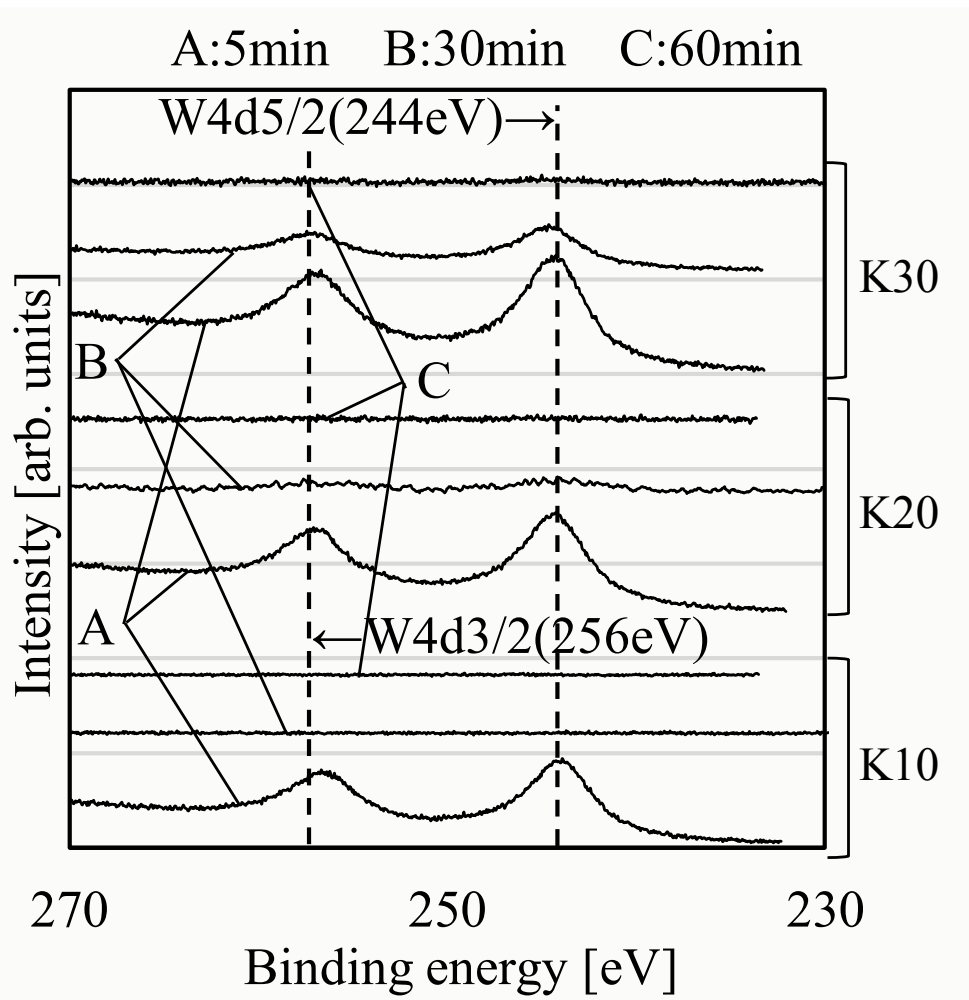


図 3-14 BDD 合成工程における基板表面の生成物の W4d スペクトル



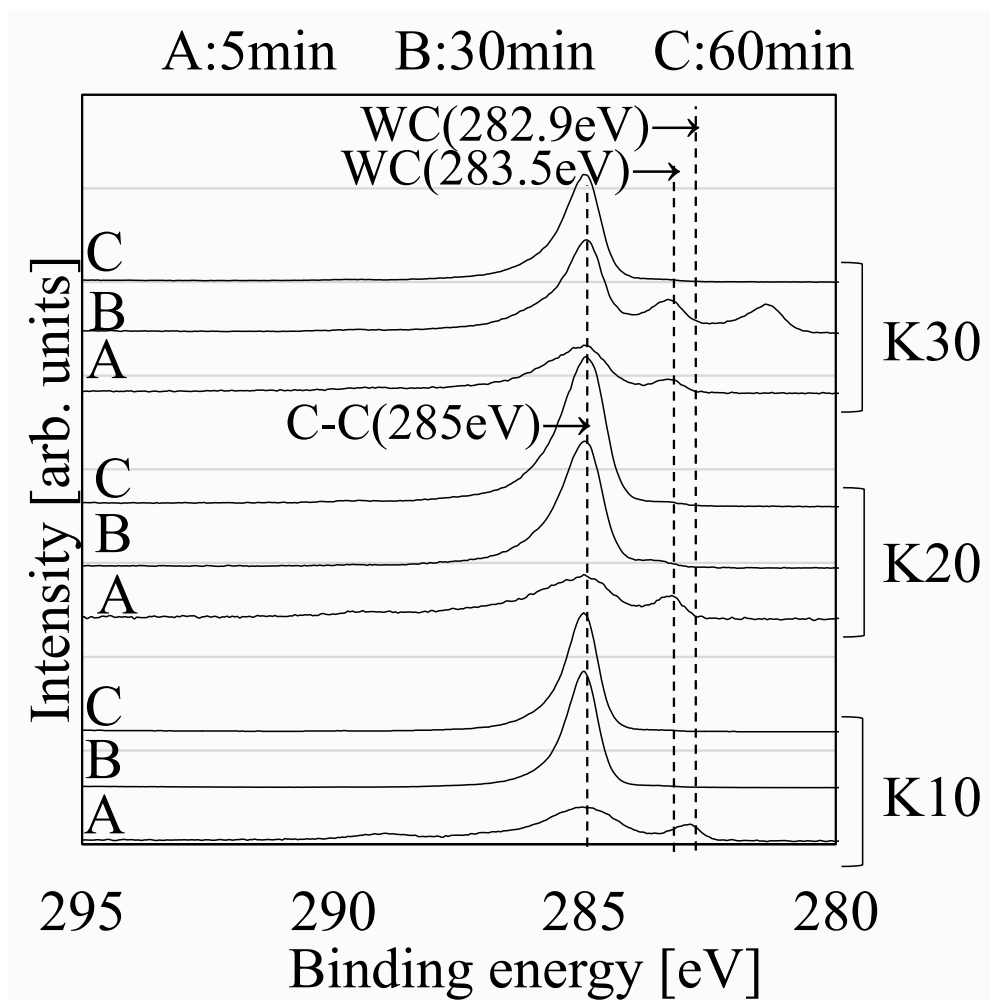


図 3-15 BDD 合成工程における基板表面の生成物の C1s スペクトル

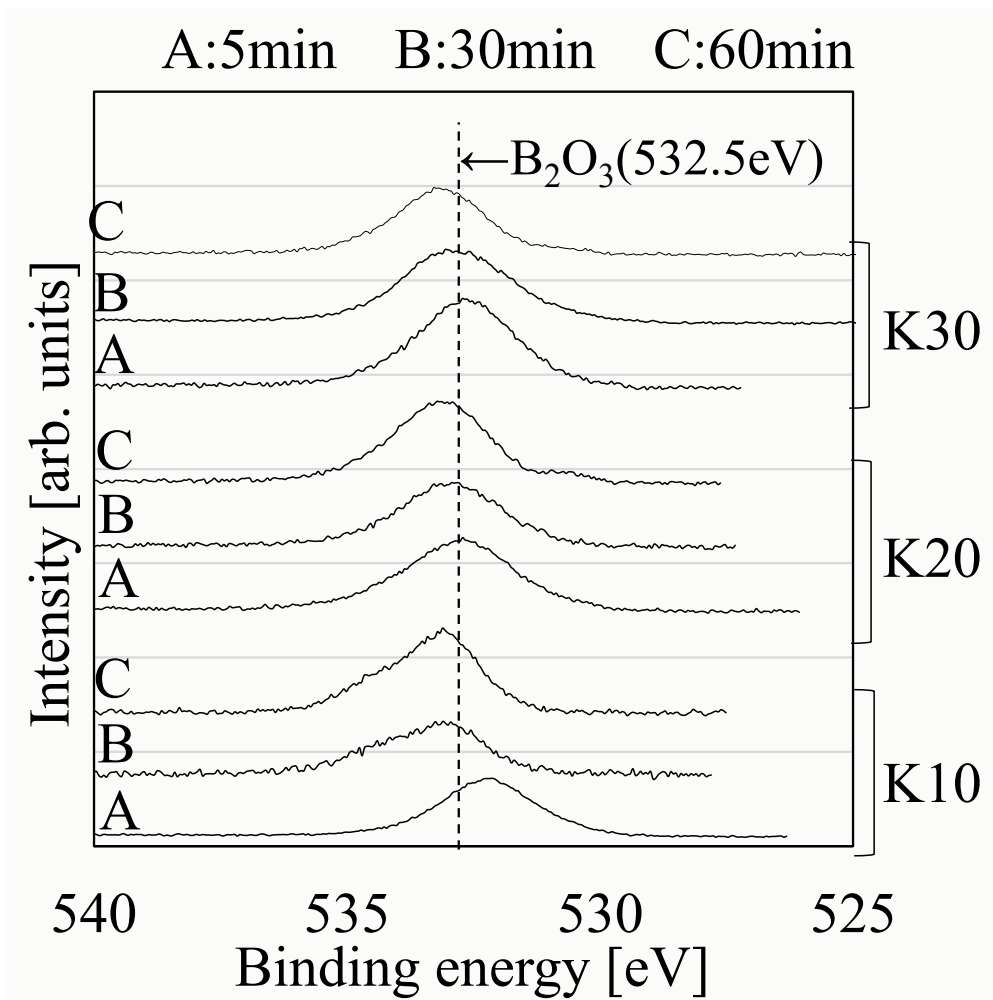


図 3-16 BDD 合成工程における基板表面の生成物の O1s スペクトル

### 3-3-4 生成物の結晶構造解析

BDD 成膜工程における 60 分後の生成物について XRD を用いて分析した。それぞれの基材に対する X 線回折プロファイルを図 3-17 に示す。何れの基板でもダイヤモンドに起因する  $43.92^\circ$ 、および  $75.3^\circ$  におけるピークが確認された。ラマンスペクトルでは K20、K30 においてアモルファスカーボンの存在が示唆されたが、表面の生成物はダイヤモンドであることが明らかになった。

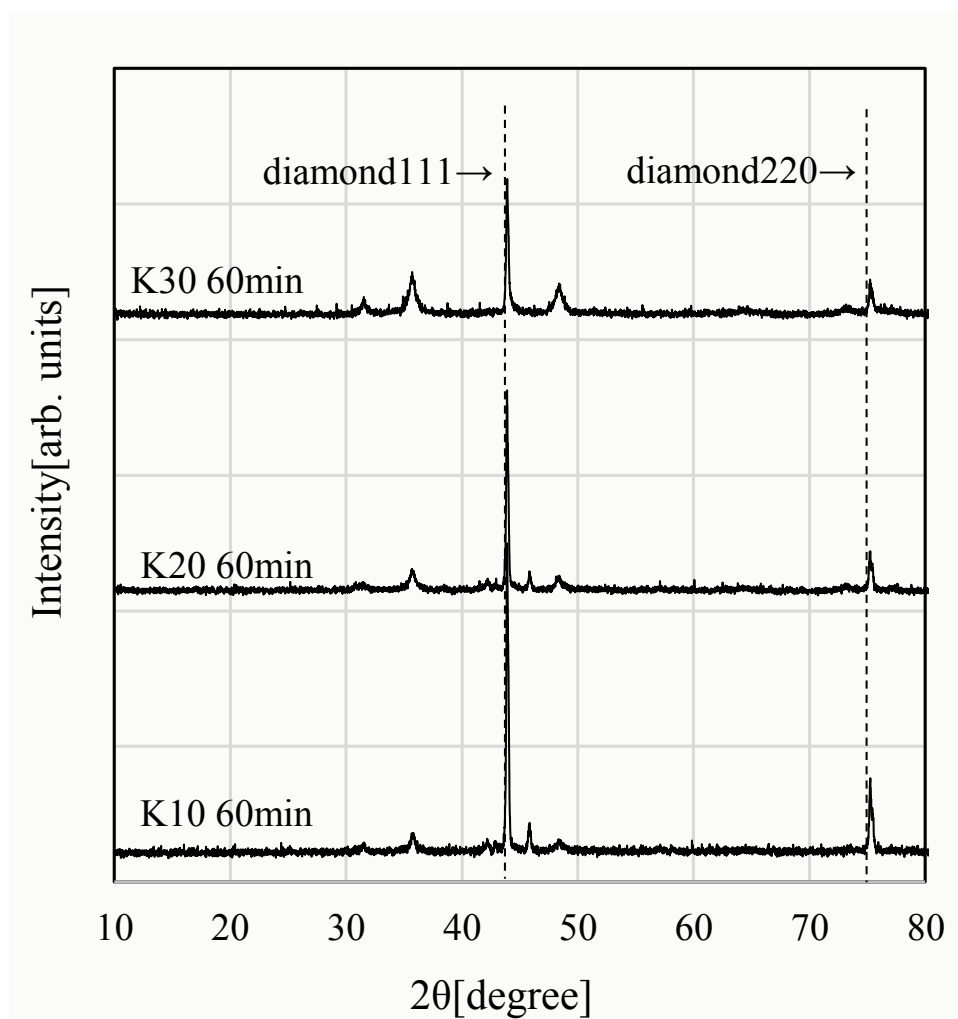


図 3-17 XRD による BDD 合成後の基板表面の生成物の結晶構造解析

### 3-3-5 密着性評価

BDD を 60 分間合成したそれぞれの基板の密着性についてロックウェル硬さ計を用いて評価した。また、ホウ化処理の有効性を確認するため、ホウ化処理を行わずに BDD を合成した基板も併せて評価した。図 3-18 に圧痕周囲の状態を光学顕微鏡で観察した結果を示す。

ホウ化処理を行わずに BDD を合成した場合、何れの基板でも BDD が圧痕周囲で大きく剥がれ落ちていた。一方、ホウ化処理を行ってから BDD を合成すると何れの基板でも HF1 ~2 に収まる良好な密着性を示した。K10 では若干圧痕周囲で BDD の欠落が見られた。これはダイヤモンドの成長が他の基板よりも速いため、ダイヤモンド薄膜の膜厚が影響したものと考えられる。

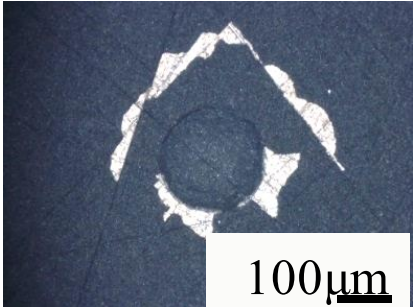

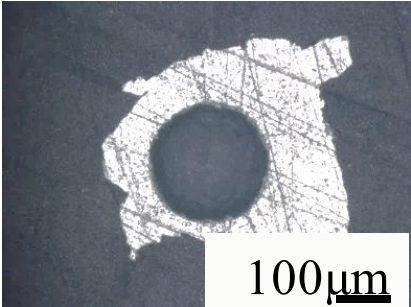
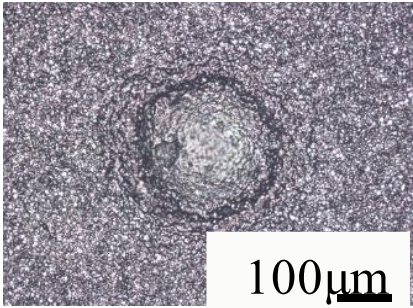
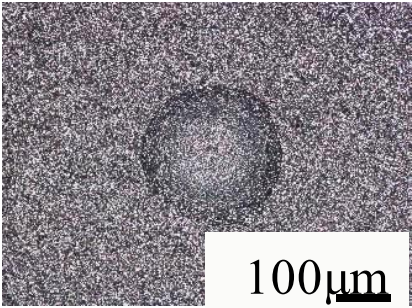
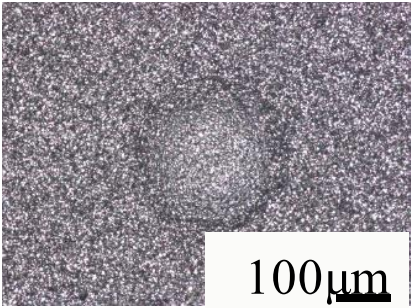
	K10	K20	K30
Boride untreatment			
Boride treatment			

図 3-18 ロックウェル硬さ計を用いた密着性評価

### 3-4 結言

$B(OCH_3)_3$  と  $H_2$  を用いたホウ化処理工程を設けることで、Co を除去することなく BDD の合成が可能になり、密着性も確保されていることを確認した。ホウ化処理工程において超硬合金表面に Co の化合物が形成され、超硬合金のバインダーである Co の触媒作用を抑制することに繋がった。その後、超硬合金表面にアモルファスカーボンが一様に被覆されることで、BDD の核生成と成長が促されたものと考えられる。

今回、超硬合金の種類により生成物の構造や結合状態に異なる挙動が認められた。これは超硬合金に含まれる Co 含有量の影響と考えている。Co 量が少ない場合、短時間の前処理工程でも効果が得られる。一方、Co 含有量が多い場合、前処理工程を長くすることで同様の効果が期待でき、Co 含有量によって適切な前処理時間が存在することも示唆された。

超硬合金に含まれる Co の触媒作用を前処理工程で抑制し、その後チャンバーを大気開放することなく密着性が確保された BDD の合成が可能であることを確認した。

## 参考文献

- 1) K.D.Bouzakis, N.Michailidis, G.Skordaris, E.Bouzakis, D.Biermann, R.M'Saoubi, *Manufacturing Technology*, 61, 703–723 (2012)
- 2) 村上良彦, *表面技術*, 51, 3, 243-249 (2000)
- 3) E.E.Yunata, T.Aizawa, K.Yamauchi, *Mechanical Engineering Journal*, 3, 3, 15-00533 (2016)
- 4) R.Haubner, S.Kubelka, B.Lux, M.Griesser, M.Grasserbauer, *J. Phys. IV France*, 05 C5, C5-753-C5-760 (1995)
- 5) J.M.Johnston, P.Baker, S.A.Catledge, *Diamond & Related Materials*, 69, 114-120 (2016)
- 6) W.Tang, Q.Wang, S.Wang, F.Lu, *Surf. Coat. Technol.*, 153, 298–303 (2002)
- 7) R.A.Camposa, A.Continb, V.J.Trava-Airoldib, D.M.Barquetec, J.R.Moroa, E.J.Coratb, *Materials Research*, 18, 5, 925-930 (2015)
- 8) X.Lei, L.Wang, B.Shen, F.Sun, Z.Zhang, *Materials*, 6, 3128-3138 (2013)
- 9) Y.Sakamoto, M.Imamiya, S.Tamamura, *Materials Science and Technology of Japan*, 51, 5, 198-202 (2014)
- 10) Verein Deutscher Ingenieure Normen, VDI 3198, VDI-Verlag, Dusseldorf (1991)
- 11) M.Bernard, C.Baron, A.Deneuville, *Diamond & Related Materials*, 13, 896-899 (2004)
- 12) A.K.Yadav, P.Singh, *The Royal Society of Chemistry*, 5, 67583-67609 (2015)
- 13) K.E.Bennet, K.H.Lee, J.N.Kruchowski, S.Y.Chang, M.P.Marsh, A.A.V.Orsow, A.Paez, F.S.Manciu, *Materials*, 6, 5726-5741 (2013)
- 14) M. Hasegawa, K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, T. Yamada, Y.Kobayashi, *Journal of the Japan Society for Precision Engineering*, 76, 12, 1324-1328 (2010)
- 15) H.Wang, J.Yan, R.Wang, S.Li, D.J.L.Brett, J.Key, S.Ji, *J. Mater. Chem. A*, 5, 92-96 (2017)

## 第4章 アークイオンプレーティングによる B ドープ CVD ダイヤモンドへの Ti 系薄膜の作製

### 4-1 緒言

ダイヤモンド薄膜はアルミニウム (Al) 合金をはじめ、炭素繊維強化プラスチック (CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastic) などの加工に欠かせない。Al の場合、工具への凝着が工具寿命の低下や仕上がり面を悪くする。CFRP ではカーボン繊維を確実に切断しなければ転動工具の場合、繊維を引き出してしまいバリが生じてしまう。これらの問題点に関してダイヤモンド薄膜は大きな効果を発揮する<sup>1)</sup>。

しかし、製造業において鉄鋼材料の加工が大半であり、それに比べると Al 合金や CFRP の加工は圧倒的に少ない<sup>2,3)</sup>。鉄鋼材料の加工においてダイヤモンド薄膜は鉄と、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<sup>4)</sup>。

一方、物理的気相蒸着 (PVD) によって成膜される窒化物系セラミックス薄膜は硬さ、耐酸化特性に優れることから鉄鋼材料のウェット加工、ドライ加工では広く使用されている<sup>5,6)</sup>。しかし、薄膜硬さはダイヤモンドには遠く及ばず、厳しいドライ加工条件では耐摩耗性に劣り、薄膜の摩耗を進行させる<sup>7)</sup>。

そこでダイヤモンド薄膜の耐摩耗性と窒化物系セラミックス薄膜の耐酸化特性を複合させることで、それぞれの弱点を補完し合い、鉄鋼材料の切削加工の可能性を検討した。窒化物系セラミックス薄膜は基板に対してバイアス電圧を印加することで薄膜原料のイオンを誘導することができる。ダイヤモンド薄膜は通常絶縁性を示すことから、ボロン (B) を添加したボロンドープダイヤモンド (BDD: Boron-Doped Diamond) 上に PVD イオンプレーティングによる窒化チタンアルミニウム (TiAlN) を複合させる検討をした。



## 4-2 実験装置および方法

### 4-2-1 ダイヤモンドの合成

ダイヤモンドはモード変換型マイクロ波プラズマ CVD 装置で成膜した。マイクロ波電源は周波数 2.45GHz、出力 5kW の電源を使用した。表 4-1 に合成条件、図 4-1 に装置外観、図 4-2 に装置概略図を示す。

基板にはシリコン (Si) ウェハおよび超硬合金 K10 種を使用し、ダイヤモンドパウダーによるスクラッチ処理後、アセトンでの超音波洗浄を施してから装置に装填した。反応ガスは水素 (H<sub>2</sub>)、及び B 源としてメタノール (CH<sub>3</sub>OH) にホウ酸 (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) を溶かした B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> は H<sub>2</sub> をキャリアガスとしてバブリングしてチャンバー内に導入したホウ化処理工程を 30 分間実施した。このときの B 源の比率は H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH=0.05[g/L]とした。その後、メタン (CH<sub>4</sub>) を導入して B を添加した BDD 合成工程を 60 分間実施した。

表 4-1 BDD の合成条件

Pretreatment process	
H <sub>2</sub> flow rate [sccm]	100
carrier gas H <sub>2</sub> flow rate [sccm]	3
pressure [kPa]	20
Microwave power [kW]	1
Deposition process	
CH <sub>4</sub> flow rate [sccm]	15
H <sub>2</sub> flow rate [sccm]	100
carrier gas H <sub>2</sub> flow rate [sccm]	3
pressure [kPa]	20
Microwave power [kW]	1



図 4-1 マイクロ波プラズマ CVD 装置の外観

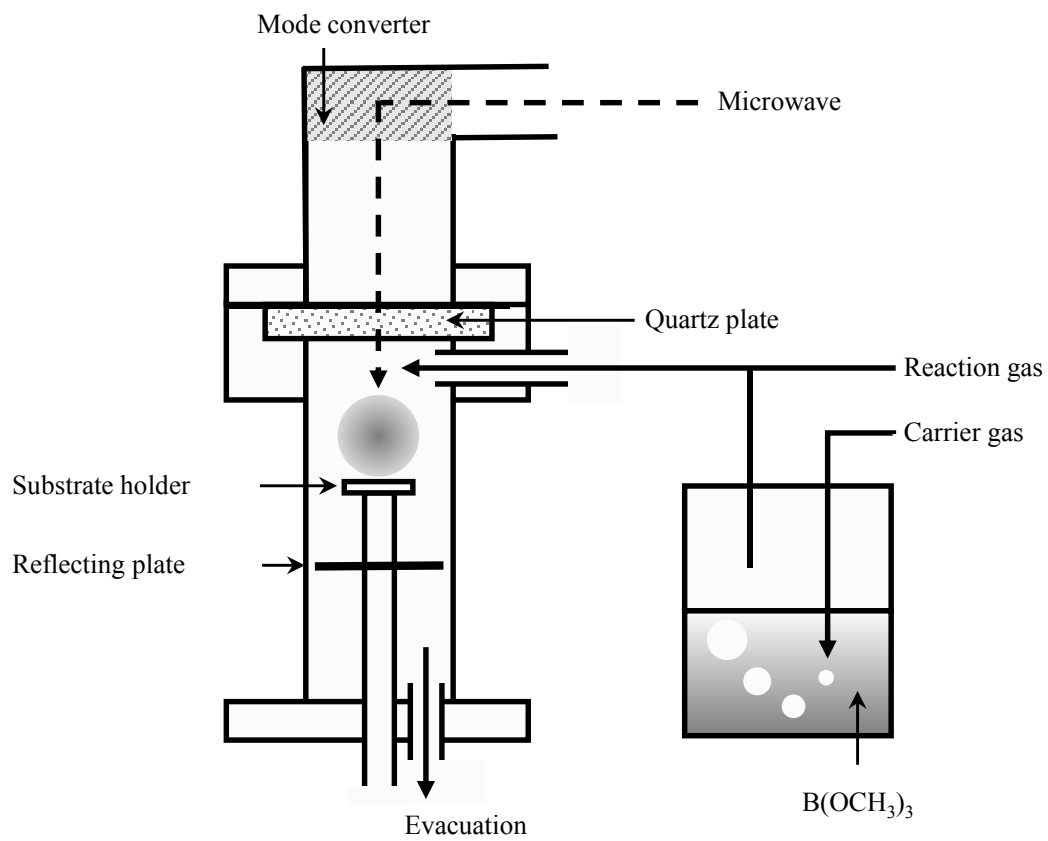


図 4-2 マイクロ波プラズマ CVD 装置の概略図

#### 4-2-2 TiAlN の成膜

BDD を合成した基板は PVD イオンプレーティング装置 (AIP-S20/KOBELCO) を用いて TiAlN を成膜した。カソードイックアーク (CA : Cathodic Arc) 型イオンプレーティング装置は 2 つのアーク陰極と 1 つのスパッタリング機構を有するハイブリッド型装置である。バイアスと陰極は直流電源を使用する。表 4-2 に成膜条件、図 4-3 に装置外観、図 4-4 に装置概略図を示す。

BDD を合成した基板は装置に装填後、 $2.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$  まで真空引きした。真空リークチェック後、基板温度が  $400^\circ\text{C}$  になるまでヒータによる基板加熱と、フィラメントの輻射熱による加熱を 45 分間実施した。次に Ar ガスを導入して、内圧が  $1 \text{Pa}$  になるように圧力制御した。フィラメントとチャンバー間で電位差を設け、放電電流を  $20 \text{A}$  に設定することでプラズマが起て、Ar イオンが生成させた。この Ar イオンを基板に印加したバイアス電圧により基板表面に誘導され、基板表面のクリーニングを実施した。このとき印加電圧は 5 分間基板に印加し、10 分間印加しない冷却工程を繰り返し 3 回行った。その後、Ar ガスから窒素 ( $\text{N}_2$ ) ガスに切り替えて内圧が  $4 \text{Pa}$  になるように圧力を制御し、陰極にセットした TiAl ターゲット表面でアーク放電を起てた。このときのアーク電流値は  $150 \text{A}$ 、バイアス電圧  $50 \text{V}$  として 20 分間成膜した。

表 4-2 TiAlN の成膜条件

parameter	heating	cleaning		deposition
		applied	cooling	
time[min]	45	5	10	20
arc current[A]	—	—	—	150
bias voltage[V]	—	300	—	50
pressure[Pa]	—	1	1	4
gas	—	Ar	Ar	$\text{N}_2$
temprature[ $^\circ\text{C}$ ]	400	400	400	500
remarks		repeat 3 times		



図 4-3 PVD イオンプレーティング装置 AIP-S20 の外観

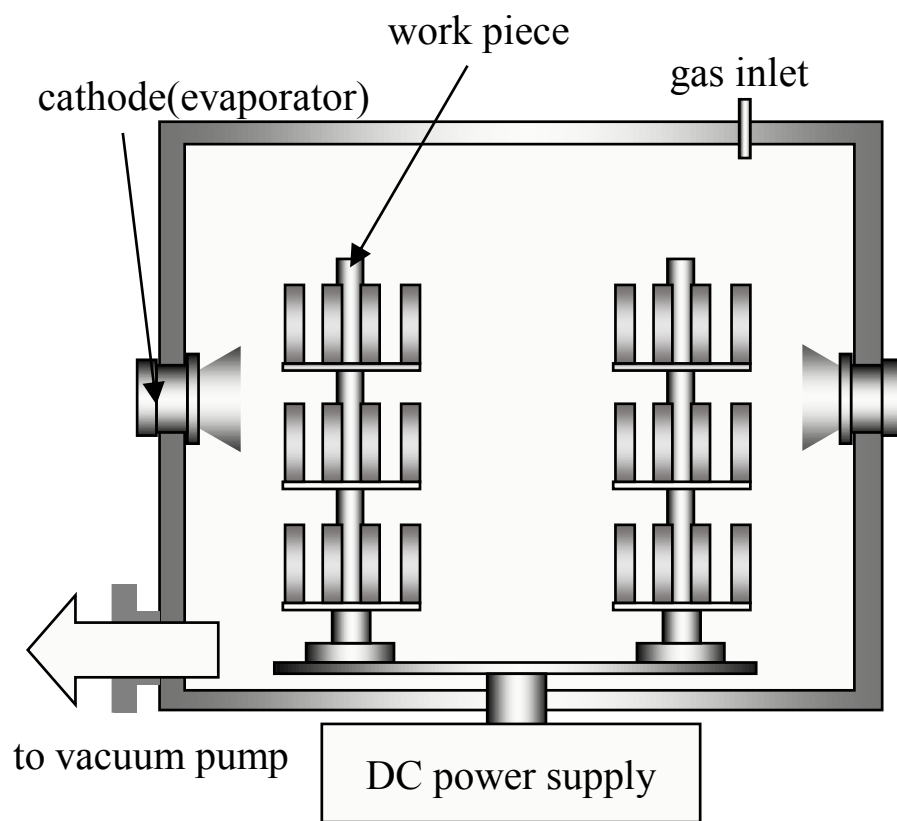


図 4-4 PVD イオンプレーティング装置 AIP-S20 の概略図

## 4-2-2 評価手法

基板上に合成された BDD の構造解析はラマン分光法 (Raman : Raman Spectroscopy, LabRam/Dilor Jobin Yvon) で評価した。

BDD と TiAlN の複合薄膜の断面構造は電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM : Field Emission Scanning Electron Microscopy, S-4700/Hitachi High-technologies) で観察した。BDD、TiAlN が処理された基板をファインカッター (セフティ 31 型/平和テクニカ) で薄膜の裏面側から切込みを入れ、薄膜近傍の基板ごと破断した。ファインカッターで最後まで切断すると、ファインカッターの砥石が薄膜に接触するために薄膜が脱落してしまい、FE-SEM で観察しても薄膜の断面を正確に観察できない。そのため基板ごと破断した。FE-SEM は 2 時電子像モードにおいて加速電圧 1kV、倍率 1000 倍で観察した。

基材、ダイヤモンド薄膜および TiAlN の密着性はスタッドプル試験 (Stud-pull Test, Romulus/Quad Group) を用いて、スタッドピン周囲の剥がれ状況から確認した。この評価方法は評価するサンプルに対してスタッドピンを接着剤で接合し、基板を支えた上でスタッドピンを垂直方向に引っ張り、破断点の荷重を測定する<sup>8)</sup>。図 4-5 にスタッドプル試験機の外観を、図 4-6 にスタッドプル試験の原理図を示す。

スタッドピンの接着はエポキシ樹脂を用い、150°C で 30 分間加熱した。試験後のスタッドピンと基板の接着面を走査電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscopy, JSM-6510A/JEOL) で観察した。2 次電子像モードにおいて加速電圧 10kV、倍率 30 倍で表面を観察した。その後、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX : Energy dispersive X-ray spectrometry) を用いて、接着面の元素マッピングを行った。



図 4-5 スタッドプル試験機の外観

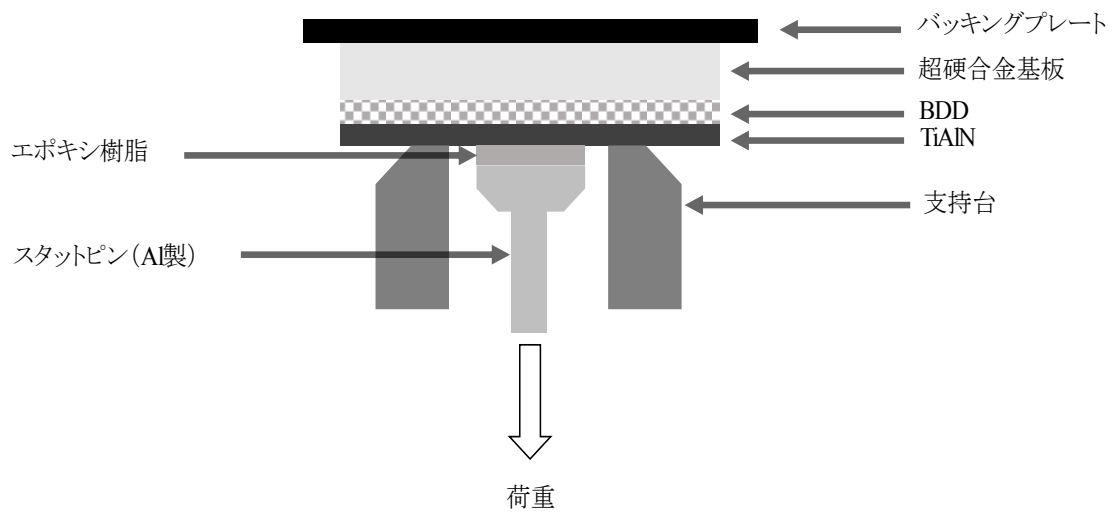


図 4-6 スタッドプル試験の原理図



### 4-3 実験結果および考察

#### 4-3-1 B ドープダイヤモンドの構造解析

基板に対して BDD を合成した表面をラマン分光装置で分析した。ラマンスペクトルを図 4-7 に示す。

B がダイヤモンドに添加されているために  $500\text{cm}^{-1}$ 、および  $1200\text{cm}^{-1}$  のピークと、若干低波数側にシフトしたダイヤモンドピークを示しており、BDD が基板表面に合成されていることを確認した<sup>9)</sup>。

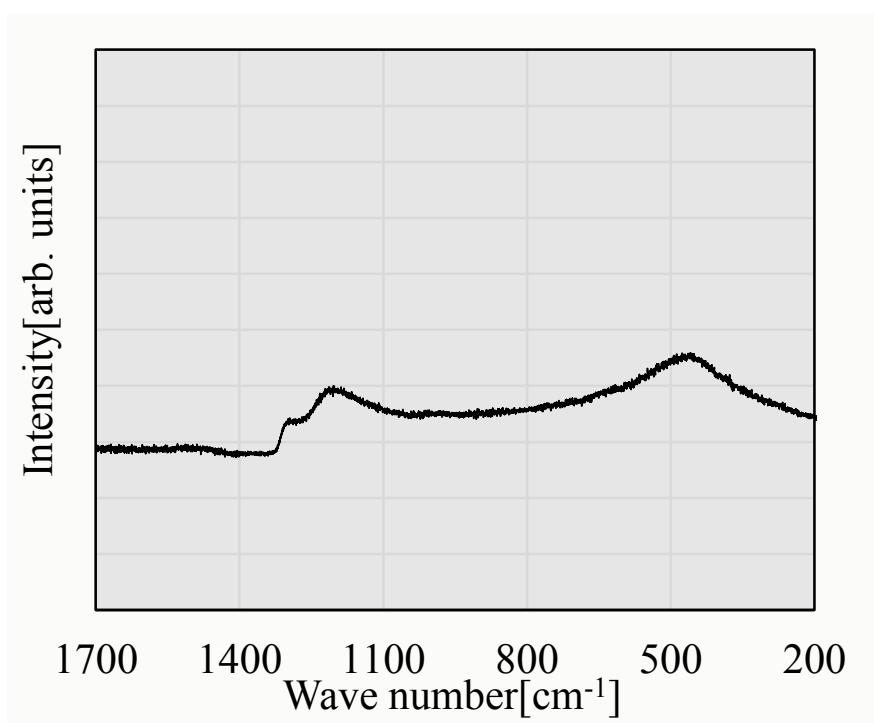


図 4-7 基板表面のラマンスペクトル

#### 4-3-2 FE-SEM による断面観察

基板に対して BDD を合成した後、PVD イオンプレーティング装置で TiAlN を成膜した。この装置のバイアス電源は直流であるため、絶縁物がバイアス電源に接地しているとチャージアップによるアーキングが発生する。しかし、処理する上でアーキングが発生していないことがロギングデータから確認できている。このことから基板表面に合成された生成物は導電性を示す BDD であることを証明している。

BDD を合成後、TiAlN を成膜した基板はファインカッターを用いて切り込みを入れ、破断したサンプルを FE-SEM で観察した。基板が Si ウェハの断面を図 4-8 に、超硬合金 K10 の断面を図 4-9 に示す。

基板が Si ウェハの場合、基板、BDD、TiAlN の界面に隙間は確認されず、薄膜の欠落も確認されなかった。一方、基板が超硬合金の場合、図 4-9 に示した白丸の箇所では BDD と TiAlN 間で隙間が部分的に生じていた。また、BDD 上に TiAlN が柱状に成長していた<sup>10)</sup>。

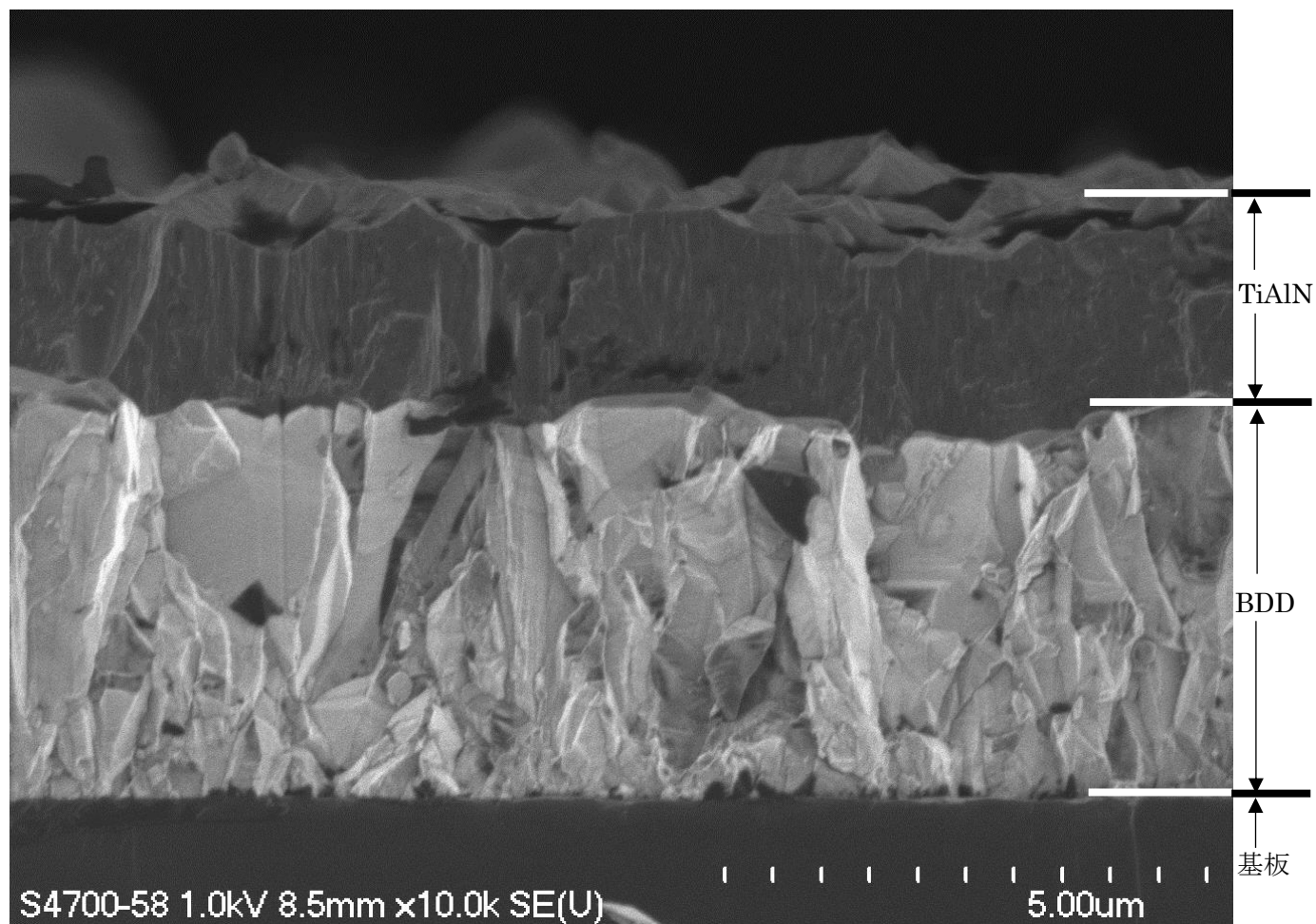


図 4-8 FE-SEM による Si ウェハ上の BDD/TiAlN の断面観察

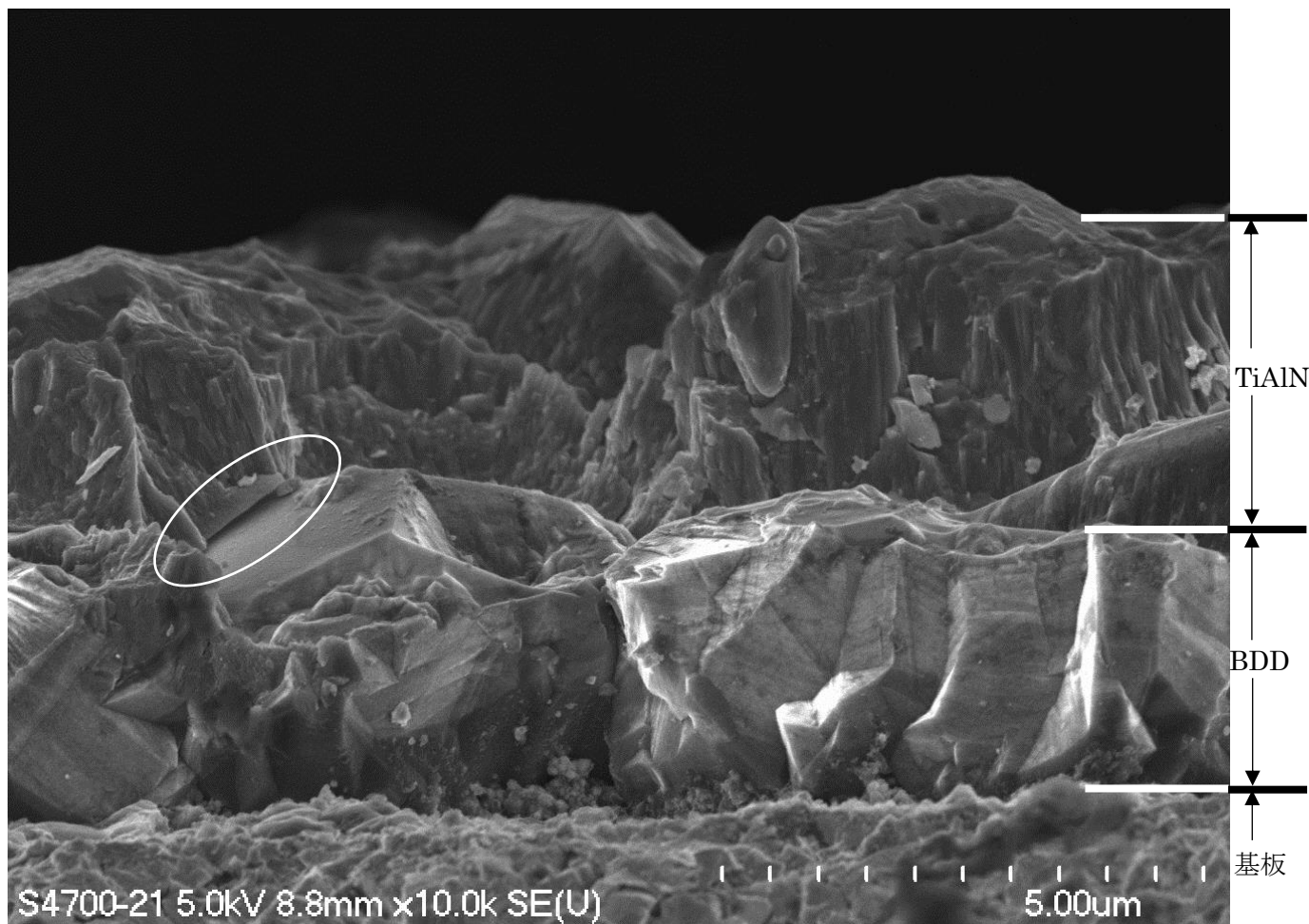


図 4-9 FE-SEM による超合金上の BDD/TiAlN の断面観察

### 4-3-3 密着性評価

スタッドプル試験機 Romulus を用いて基板、BDD および TiAlN の密着性を評価した。基板が Si ウェハの場合の結果を図 4-10 に、また SEM での観察と EDX による元素マッピングの結果を図 4-11 に示す。基板が超硬合金 K10 の場合の結果を図 4-12、また SEM での観察と EDX による元素マッピングの結果を図 4-13 に示す。

基板が Si ウェハの場合、図 4-10 から 302N の引張り荷重に耐えられ、単位面積当たり 53MPa の密着力を示した。試験後の観察を行ったところ、図 4-11 から基板側ではスタッドピンが接着していた部分で Al、Ti が全面に検出された。基板の最表面は TiAlN が成膜されているため、その構成元素が検出されたものである。一部、中心で C が検出されたが、これは接着剤のエポキシ樹脂が基板側に移着したものと考えられる。一方、スタッドピン端面側では Al が部分的に検出された。これは接着剤が外れてスタッドピンの Al が検出されたものである。Ti が一部検出されているが極めて強度が弱く、ピンを外れた部分でも同程度の検出が認められることから、Ti は存在しないものと判断できる。一方、C は比較的前面に見られるが、これは接着剤の残渣が検出されたものと考えられる。

基板が超硬合金の場合、図 4-12 から 361.8N の引張り荷重に耐えられ、単位面積当たり 64MPa の密着力を示した。試験後の観察を行ったところ、図 4-13 から基板側ではスタッドピンが接着していた部分で Al、Ti が検出されない部分が認められた。しかし、その位置に対応する基材の構成元素である W は検出されていないことから、BDD の剥がれは生じていないことが示された。一方、スタッドピン側では Ti が部分的に検出されており、ここでは TiAlN が剥がれてスタッドピンに移着して可能性が考えられる。一方、Ti の検出された箇所では C が検出されていないことから、スタッドピン表面の接着材に TiAlN が貼り付いていることを示唆している。

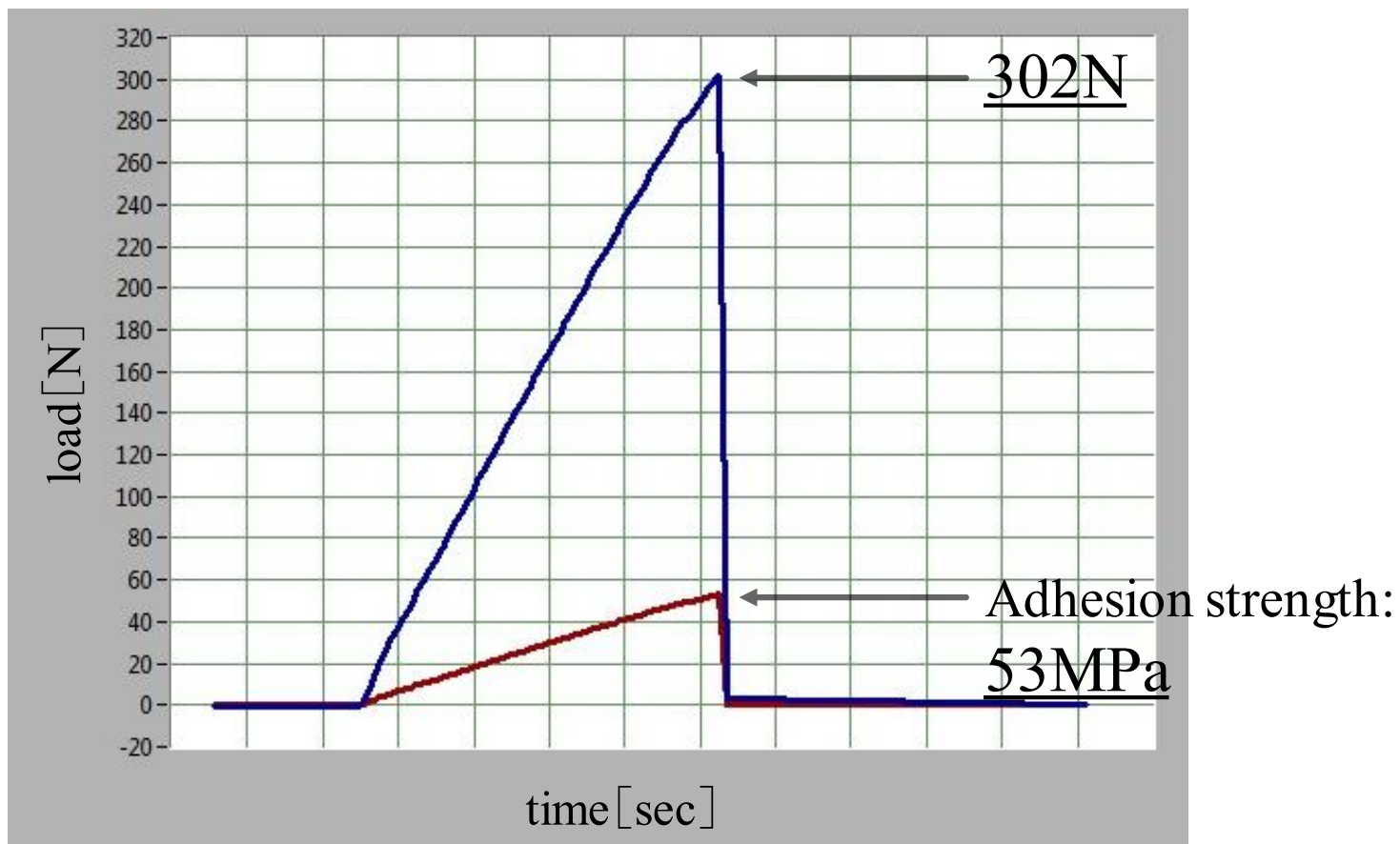


図 4-10 Si ウェハ時のスタッドプル試験結果

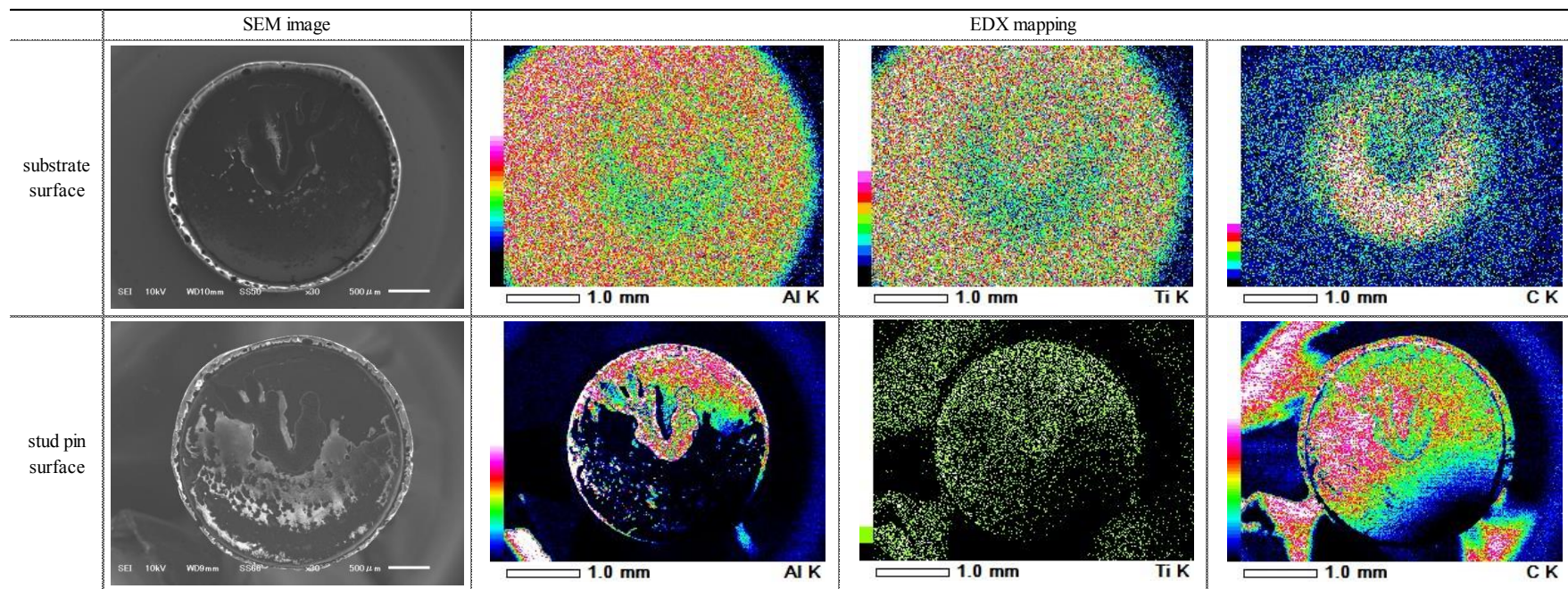


図 4-11 Si ウェハ時のスタッドプル試験後の観察

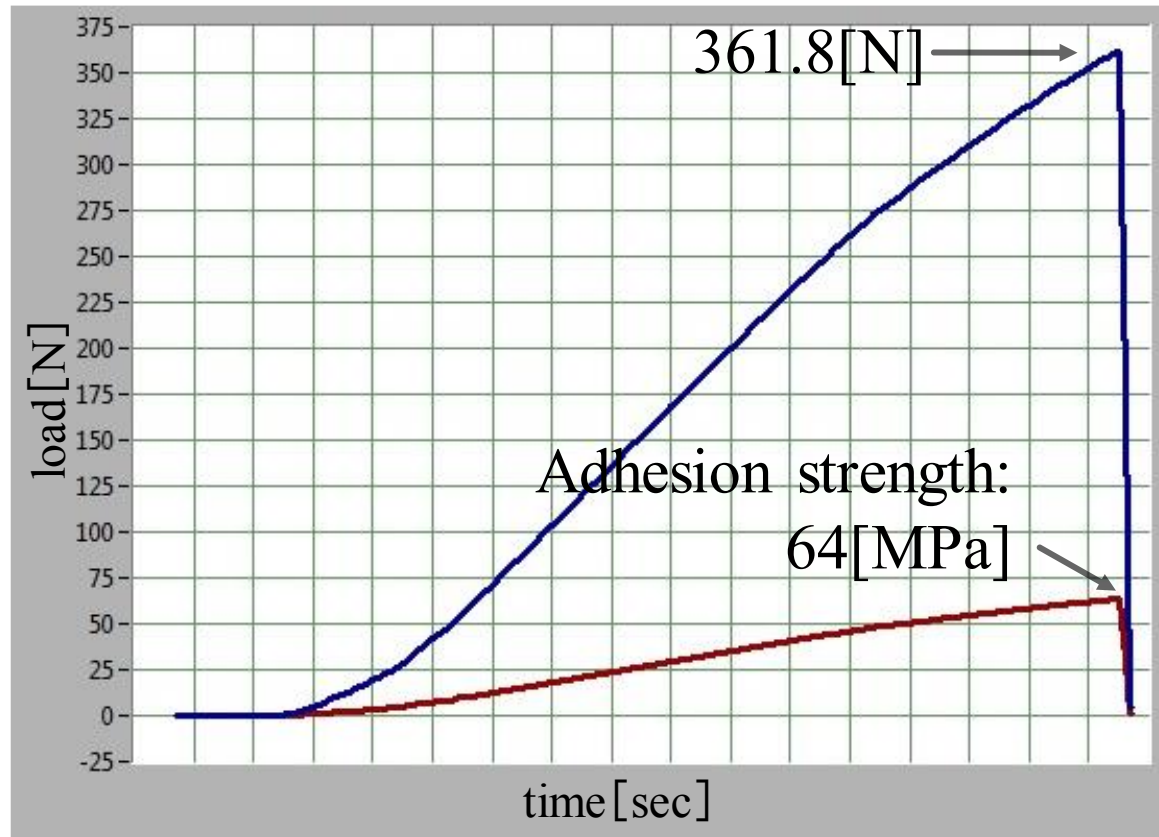


図 4-12 超硬合金時のスタッドプル試験結果



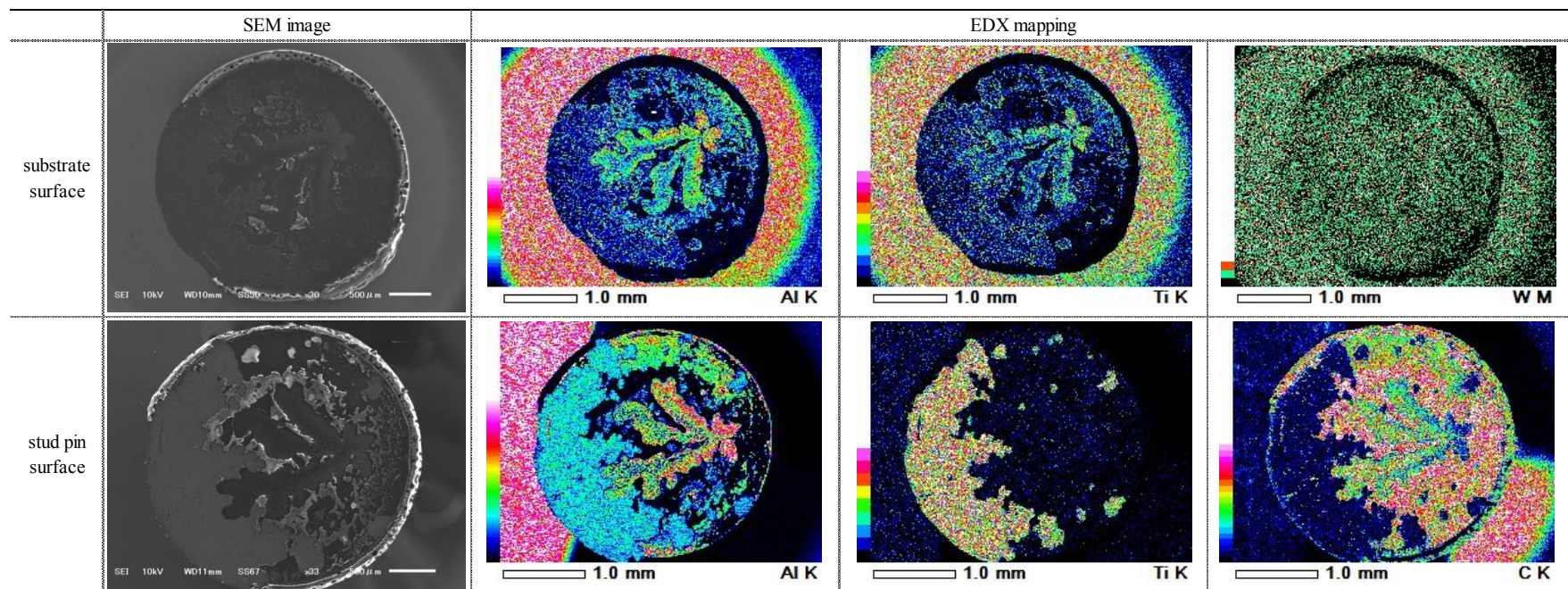


図 4-13 超合金時のスタッドプル試験後の観察

#### 4-4 結言

BDD 上に PVD イオンプレーティングによる窒化物系セラミックス薄膜を成膜できることを実証した。ダイヤモンド薄膜で鉄鋼材料を加工するためには鉄との反応性の抑制と耐熱性の向上が欠かせない。窒化物系セラミックス薄膜と複合させることが、その解決手段に成り得る。

基板が 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。また、図 4-9 の SEM 像からも BDD と TiAlN の界面に隙間が認められたことから、BDD と TiAlN の密着力が不足していることが明らかになった。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。今回得られた値の大小だけで優劣は判断できない。評価に用いたスタッドプル試験でダイヤモンド薄膜や PVD イオンプレーティングによる窒化物系セラミックス薄膜自体の密着力を並行して収集することで、今回の値の持つ意味が明確になると考える。

## 参考文献

- 1) E.E.Yunata, T.Aizawa, K.Yamauchi , Mechanical Engineering Journal, 3, 3, 15-00533 (2016)
- 2) Patrick Blain, Steel perspectives for the automotive industry, OICA, May 31st (2012)
- 3) 大宮良信, 佐野豊和, 箕浦忠行, 神戸製鋼技報, 57, 2, 2-7 (2007)
- 4) 神田一隆, 表面技術, 51, 3, 238-242 (2000)
- 5) 山本兼司, 久次米進, 神戸製鋼技報, 59, 1, 18-24 (2009)
- 6) 石井孝也, 今井修, 梶間俊郎, 日新電機技報, 53, 2-8 (2008)
- 7) 勝間俊文, 佐甲淳, 三崎雅信, 安井豊明, 三菱重工技報, 42, 1, 46-47 (2005)
- 8) 大山健, 表面技術, 58, 5, 292-294 (2007)
- 9) 竹内貞雄, 村石貴志, 表面技術, 61, 3, 274-278 (2010)
- 10) 古野真弘, 北嶋弘一, 佃陽介, 砥粒加工学会誌, 54, 11, 666-671 (2010)

## 第5章 総括

本研究の目的は、硬質、耐摩耗性、低摩擦特性、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、これらの密着性に関して基板前処理の影響と、具体的な応用に向けた可能性および課題を明確にすることである。

第1章では硬質薄膜であるセラミックス薄膜、DLC、ダイヤモンドについて、それぞれの開発の歴史と製法について調査した。

第2章では RF プラズマ CVD による陽極酸化処理アルミニウム合金基板上へ作製した DLC の摩擦摩耗特性について検討した。

前処理として切削仕上げ、ペーパー仕上げ、ブラスト処理、バフ研磨の4種類の異なる表面状態に調整したところ、ブラスト処理により丸みを帯びた凹凸が表面に形成されることで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。Al 合金基板上へ DLC を成膜する場合、用途に見合う最適な表面あらさと形状が存在することが明らかになった。

第3章ではマイクロ波プラズマ CVD による超合金へのボロンドープダイヤモンドの合成を検討した。

超合金基板は  $B(OCH_3)_3$  と  $H_2$  を用いたホウ化処理工程を設けることで、Co を除去することなく、連続して BDD の合成が可能になった。ホウ化処理工程において超合金表面に CoB や CoO が形成され、超合金のバインダーである Co の触媒作用を抑制に繋がった。その後、超合金表面にアモルファスカーボンが一様に被覆されることで、BDD の核生成と成長が促されたものと考えられた。

第4章ではアークイオンプレーティングによる B ドープ CVD ダイヤモンドへの Ti 系薄膜の作製について検討した。

超合金に対して BDD を合成後、イオンプレーティング法により TiAlN を複合した。ダイヤモンド薄膜で鉄鋼材料を加工するために、窒化物系セラミックス薄膜で鉄との反応性を抑制し、且つ耐熱性を向上させる手段として有効であると考えられる。超合金基板における BDD と TiAlN の密着性には課題が残されていることが明らかになったが、工業的な応用展開の可能性が示唆された。

## 謝辞

本研究においては千葉工業大学工学部機械サイエンス学科 教授 坂本幸弘先生の多大なる指導をいただきましたこと、心より御礼申し上げます。

本論文の執筆に対し多くのご助言を頂いた、千葉工業大学工学部機械サイエンス学科の井上泰志教授、機械電子創成工学科の徳永剛准教授、機械工学科の高橋芳弘准教授、関東学院大学大学院工学研究科の高井治教授に対して心より御礼申し上げます。

また日常的な仕事に関して、さらに研究への理解が深く、助言をいただいた日本コーティングセンター株式会社の川名淳雄氏に心より御礼申し上げます。

Al 合金基板の陽極酸化処理に関して協力をいただきました一般社団法人軽金属製品協会の土屋正一氏に御礼申し上げます。

基板の評価に協力をいただいた坂本研究室の佐藤怜氏に御礼申し上げます。

DLC の成膜に関して協力をいただいた日本コーティングセンター株式会社の杉浦祈氏に御礼申し上げます。

BDD の合成に関して多大なヒントと協力をいただいた坂本研究室の鈴木飛鳥氏に対し、心より御礼申し上げます。

BDD の評価では坂本研究室の藤田涼平氏、丸子拓也氏に御礼申し上げます。

BDD の対外的な発表、また論文作成において多大な助言をいただいた日本コーティングセンター株式会社の千葉祐二社長、ともに苦勞を分かち合った稲垣真吾氏に心より御礼申し上げます。

最後に、研究活動を通じて協力いただきました坂本研究室の卒業生、在学生の皆様心より感謝申し上げます。

## 本研究に関して発表した研究論文

- 1) RF プラズマ CVD 法により陽極酸化処理アルミニウム合金基板上へ作製した DLC の摩擦摩耗特性  
齊藤邦夫、杉浦祈、川名淳雄、坂本幸弘  
材料の科学と工学, Vol.54 (5), 164-168 (2017)
  
- 2) Fabrication of Boron-Doped Diamond Films on Cemented Tungsten Carbide  
Kunio Saito, Atsuo Kawana, Asuka Suzuki, Yukihiro Sakamoto  
Materials Science and Technology of Japan, Vol.54 (6), 211-216(2017)
  
- 3) 超硬合金へのボロンドーパダイヤモンドの生成  
齊藤邦夫, 鈴木飛鳥, 川名淳雄, 坂本幸弘  
表面技術, Vol.68 (12), 727-732 (2017)

## 本研究に関する研究発表

- 1) 斉藤邦夫, 杉浦祈, 川名淳雄, 佐藤怜, 坂本幸弘 ;  
表面技術協会 第 132 講演大会  
「陽極酸化処理アルミニウム基板への RF-PCVD 法による DLC コーティング」
- 2) Kunio Saito, Atsuo Kawana, Asuka Suzuki, Yukihiro Sakamoto ;  
44<sup>th</sup> ICMCTE, (2017)  
「Fabrication of Boron-doped Diamond Films on Cemented Tungsten Carbide」
- 3) 斉藤邦夫, 鈴木飛鳥, 川名淳雄, 坂本幸弘 ;  
表面技術協会 第 136 講演大会  
「アークイオンプレーティングによる B ドープ CVD ダイヤモンドへの Ti 系薄膜の作製」
- 4) Kunio Saito, Atsuo Kawana, Asuka Suzuki, Yukihiro Sakamoto ;  
International Symposium on Dry Process (2017)  
「Fabrication of Boron-doped Diamond Films on Cemented Tungsten Carbide」
- 5) 斉藤邦夫, 鈴木飛鳥, 川名淳雄, 坂本幸弘 ;  
第 31 回 ダイヤモンドシンポジウム  
「超硬合金基板上への B ドープダイヤモンド膜の作製」