

氏名（本籍）	鈴木 飛鳥（千葉県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲第 241 号
学位授与の日付	令和 3 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	ボロンドープ CVD ダイヤモンド膜の合成と密着性改善
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 菅 洋志 関東学院大学 材料・表面工学研究所 所長 高井 治

## 学位論文の要旨

### ボロンドープ CVD ダイヤモンド膜の合成と密着性改善

ボロンドープダイヤモンド(以下 BDD と示す)は、ダイヤモンドが有する硬度、化学的安定性などの諸特性を保持したまま、ホウ素をドーピングすることで導電性が付与された新材料である。導電性を有することから電極および工具としての応用が期待されている。BDD は注目度も高く、応用展開が期待できる新材料の 1 つである。

BDD 合成における B 源供給方法として、 $B_2O_3$  および  $H_3BO_3$  などをアセトンおよびエタノールなどに溶解した液体 B 源は比較的 안전한方法である。しかし、バブリングタンク内で液体 B 源を常温状態で蒸発させて、キャリアガスとともに供給しているため流量制御が難しく、抵抗率の制御できる範囲も狭い。そこで、抵抗率のばらつきを抑制を、発光分光分析(Optical Emission Spectroscopy; OES) を用いて合成中にプラズマモニタリングを行い、得られたスペクトルおよびピーク解析し、BDD の抵抗値と OES スペクトルとの関係について検討した。

また、Al-Si 合金や CFRP の加工では、工具表面での凝着や著しい摩耗が問題となっている。ダイヤモンドコーティング工具が唯一の解決策になっており、需要が増えている。また、BDD は導電性を有することから、放電加工やマシニングセンタでの工具の位置決めが可能となり、更なる期待がある。しかし、ダイヤモンドコーティング工具は、基材である超硬合金(WC-Co)とダイヤモンド薄膜の密着性に問題がある。この密着性向上のため前処理による密着性改善を検討した。まず、超硬合金のバインダーである Co 除去を施さず、ホウ素系プラズマ処理により表面にホウ化物を形成し、大気開放することなく連続して BDD を合成した。次に、電解硫酸 ;  $H_2S_2O_8$  (ESA;

Electrolyzed Sulfuric Acid)を用いて、超硬合金への凹凸形成ならびに Co 除去による BDD/WC-Co の密着性改善について検討した。

しかし鉄鋼材料の加工では、ダイヤモンド被膜は鉄あるいは大気中の酸素と反応して消耗が激しい。一方、窒化物系セラミックス被膜は鉄鋼材料の加工に広く用いられているが、厳しいドライ加工においては耐摩耗性に劣り、被膜が摩耗する。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被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することを目的に、鉄鋼材料の切削加工に使用可能な多層構造を有する複合被覆について検討した。

第 1 章では、研究背景および研究目的を述べた。

第 2 章では、モード変換型マイクロ波プラズマ CVD 装置による BDD 合成に及ぼす発光種の影響について、BDD 合成時のプラズマを OES (Optical Emission Spectroscopy)によりモニタリングし、各 OES スペクトルパターンおよび BDD の抵抗値の関係について検討した結果、BDD 合成中における OES スペクトル内の B 系ピークである B(249.7nm), BH(433.1nm), BO(436.3nm)が認められ、B 系ピークの種類および H $\beta$  と BH のピーク強度比により、電気特性の制御の可能性が示唆された。合成時の OES スペクトル測定により制御された BDD の抵抗率は、従来の B 源供給量による合成方法よりもばらつきが少ないことが認められた。また、流量が異なるにもかかわらず、得られた BDD 膜は抵抗率が同程度の値が得られ、合成中のプラズマを OES によりモニタリングすることで、合成中に抵抗率制御の可能性が示唆された。

第 3 章では、超硬合金基板上への BDD 合成における前処理の影響について検討した。

ホウ素系プラズマ処理では、超硬合金表面に CoB, Co<sub>2</sub>B, CoO が生成され、Co の触媒反応による黒鉛化を抑制された。また、アモルファスカーボンが生成されたことにより、BDD の核生成が促進され、生成されたアモルファスカーボンは BDD 合成経過に伴い、エッチングされた。このことから、BDD 合成時の黒鉛化を抑制かつ同時にエッチングされることが明らかとなった。これより、密着性が改善され、ロックウェル硬さ試験機による密着性評価では HF1~2 と良好な密着性が認められた。Co 除去を施さなくとも密着性が確保される条件を確立した。

電解硫酸処理(ESA 処理)において、WC 表面における凹凸形成することおよび表面上の Co 除去および脱炭効果が認められた。これにより、凹凸形成によるアンカー効果、Co 除去による黒鉛化の抑制および脱炭における核生成時の化学結合力の付与による密着性の改善方法が得られ、超硬合金上の BDD 膜の密着性が向上することが認められた。特に、マイクロ波プラズマ CVD による BDD 合成では、膜の剥離から HF 1~2 程度まで密着性の改善が認められた。また、熱フィラメント CVD による BDD 合成では、ESA 処理においては適切な処理条件が存在することが明らかとなった。

第 4 章では、イオンプレーティングによる WC-Co/BDD 上への Ti 系薄膜の成膜について検討した。その結果、TiN, TiCN, TiAlN, TiSiAlN の 4 種類の窒化物系セラミックス膜の成膜が可能であり、被膜に柱状成長も認められた。異なる抵抗率を有する BDD 上への成膜では、いずれの抵抗率の BDD 上に成膜が可能であった。また、BDD の抵抗率の低下により、窒化物系セラミックス薄膜表面のドロップレットの減少が認められた。BDD 基板上に 2 元系から 4 元系の窒化物系セラ

ミックス薄膜の成膜が可能であり、また良好な密着性を示し、窒化物系セラミックス被膜で鉄との反応性の抑制および耐熱性の向上の可能性が示唆された。

## 審査結果の要旨

ボロンドープダイヤモンド(以下 BDD と示す)は、ダイヤモンドが有する硬度、化学的安定性などの諸特性を保持したまま、ホウ素をドーピングすることで導電性が付与された新材料である。導電性を有することから電極および工具としての応用が期待されている。BDD は注目度も高く、応用展開が期待できる新材料の 1 つである。

BDD 合成において、 $B_2O_3$  および  $H_3BO_3$  などをアセトンおよびエタノールなどに溶解した液体 B 源は比較的である。しかし、バブリングタンク内で液体 B 源を常温状態で蒸発させて、キャリアガスとともに供給しているため流量制御が難しく、抵抗率の制御できる範囲も狭い。そこで、抵抗率のばらつきの抑制を、発光分光分析(Optical Emission Spectroscopy; OES) を用いて合成中にプラズマモニタリングを行い、得られたスペクトルおよびピーク解析し、BDD の抵抗値と OES スペクトルとの関係について検討した。

また、Al-Si 合金や CFRP の加工では、工具表面での凝着や著しい摩耗が問題となっている。ダイヤモンドコーティング工具が唯一の解決策になっており、需要が増えている。また、BDD は導電性を有することから、放電加工やマシニングセンタでの工具の位置決めが可能となり、更なる期待がある。しかし、ダイヤモンドコーティング工具は、基材である超硬合金(WC-Co)とダイヤモンド薄膜の密着性に問題がある。この密着性向上のため前処理による密着性改善を検討した。まず、超硬合金のバインダーである Co 除去を施さず、ホウ素系プラズマ処理により表面にホウ化物を形成し、大気開放することなく連続して BDD を合成した。次に、電解硫酸 ;  $H_2S_2O_8$  (ESA; Electrolyzed Sulfuric Acid)を用いて、超硬合金への凹凸形成ならびに Co 除去による BDD/WC-Co の密着性改善について検討した。

一方、鉄鋼材料の加工では、ダイヤモンド被膜は鉄あるいは大気中の酸素と反応して消耗が激しい。一方、窒化物系セラミックス被膜は鉄鋼材料の加工に広く用いられているが、厳しいドライ加工においては耐摩耗性に劣り、被膜が摩耗する。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被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することを目的に、鉄鋼材料の切削加工に使用可能な多層構造を有する複合被覆について検討した。

第 1 章では、研究背景および研究目的を述べた。

第 2 章では、モード変換型マイクロ波プラズマ CVD 装置による BDD 合成に及ぼす発光種の影響について、BDD 合成時のプラズマを OES(Optical Emission Spectroscopy)によりモニタリングし、各 OES スペクトルパターンおよび BDD の抵抗値の関係について検討した結果、BDD 合成中における OES スペクトル内の B 系ピークである B(249.7nm), BH(433.1nm), BO(436.3nm)が認められ、B 系ピークの種類および  $H\beta$  と BH のピーク強度比により、電気特性

の制御の可能性が示唆された。合成時の OES スペクトル測定により制御された BDD の抵抗率は、従来の B 源供給量による合成方法よりもばらつきが少ないことが認められた。また、流量が異なるにもかかわらず、得られた BDD 膜は抵抗率が同程度の値が得られ、合成中のプラズマを OES によりモニタリングすることで、合成中に抵抗率制御の可能性が示唆された。

第 3 章では、超硬合金基板上への BDD 合成における前処理の影響について検討した。

ホウ素系プラズマ処理では、超硬合金表面に CoB, Co<sub>2</sub>B, CoO が生成され、Co の触媒反応による黒鉛化を抑制された。また、アモルファスカーボンが生成されたことにより、BDD の核生成が促進され、生成されたアモルファスカーボンは BDD 合成経過に伴い、エッチングされた。このことから、BDD 合成時の黒鉛化を抑制かつ同時にエッチングされることが明らかとなった。これより、密着性が改善され、ロックウェル硬さ試験機による密着性評価では HF1 ~ 2 と良好な密着性が認められた。Co 除去を施さなくとも密着性が確保される条件を確立した。

電解硫酸処理において、WC 表面における凹凸形成することおよび表面上の Co 除去および脱炭効果が認められた。これにより、凹凸形成によるアンカー効果、Co 除去による黒鉛化の抑制および脱炭における核生成時の化学結合力の付与による密着性の改善方法が得られ、超硬合金上の BDD 膜の密着性が向上することが認められた。特に、マイクロ波プラズマ CVD による BDD 合成では、膜の剥離から HF 1 ~ 2 程度まで密着性の改善が認められた。また、熱フィラメント CVD による BDD 合成では、ESA 処理においては適切な処理条件が存在することが明らかとなった。

第 4 章では、イオンプレーティングによる WC-Co/BDD 上への Ti 系薄膜の成膜について検討した。その結果、TiN、TiCN、TiAlN、TiSiAlN の 4 種類の窒化物系セラミックス膜の成膜が可能であり、被膜に柱状成長も認められた。異なる抵抗率を有する BDD 上への成膜では、いずれの抵抗率の BDD 上に成膜が可能であった。また、BDD の抵抗率の低下により、窒化物系セラミックス薄膜表面のドロップレットの減少が認められた。BDD 基板上に 2 元系から 4 元系の窒化物系セラミックス薄膜の成膜が可能であり、また良好な密着性を示し、窒化物系セラミックス被膜で鉄との反応性の抑制および耐熱性の向上の可能性が示唆された。

本論文は、ボロンドープ CVD ダイヤモンドの合成と密着性の改善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鈴木飛鳥は、博士(工学)の学位を得る資格があると認められる。