

千葉工業大学
博士学位論文

ボロンドープ CVD ダイヤモンド膜の
合成と密着性改善

2021 年 3 月

鈴木 飛鳥

『ボロンドープCVDダイヤモンド膜の合成と密着性改善』

目次

	頁
第1章 序論	
1-1 ダイヤモンドの特性	1
1-2 CVDによるダイヤモンド合成	5
1-3 ダイヤモンドの応用	12
1-4 研究目的	14
参考文献	15
第2章 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	
2-1 緒言	18
2-2 実験装置および方法	22
2-3 結果および考察	32
2-4 結言	51
参考文献	52
第3章 WC-Co上へのBDD合成に及ぼす前処理の影響	
3-1 緒言	54
3-2 ホウ素系プラズマ処理によるWC-Co上へのBDD合成	
3-2-1 緒言	65
3-2-2 実験装置および方法	67
3-2-3 結果および考察	72
3-2-4 結言	81
3-3 電解硫酸処理によるWC-Co上へのBDD合成	
3-3-1 緒言	
3-3-2 実験装置および方法	82
3-3-3 結果および考察	84
3-3-4 結言	88
参考文献	104
	105

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 系薄膜の成膜	
4-1	緒言	106
4-2	実験装置および方法	107
4-3	実験結果および考察	
4-3-1	Si 基板上への BDD/Ti 系薄膜の成膜	110
4-3-2	WC-Co 基板上への BDD および TiAlN 複合膜の成膜	116
4-4	結言	119
	参考文献	120
第 5 章	総括	121
	謝辞	124
	本論文に関する研究論文および研究発表	125

Summary

Boron-doped diamond (BDD) is a material with electrical conductivity obtained by doping boron while maintaining the hardness, chemical stability and other properties of diamond. BDD are expected to be used in various applications such as electrodes and tools due to their electrical conductivity.

In the synthesis of BDD, the liquid B source, in which B_2O_3 and H_3BO_3 are dissolved in acetone and ethanol, is a relatively safe method of supplying B source. However, since the liquid B source is evaporated at room temperature in a bubbling tank and supplied by carrier gas, it is difficult to control the amount supplied. Correspondingly, it is also difficult to control the resistivity. Therefore, control the resistivity, plasma monitoring using optical emission spectroscopy (OES) was performed during the synthesis, and the obtained spectra and peaks were analyzed.

In the machining of Al-Si alloys and CFRP, condensation and significant wear on the tool surface have become the problem. Diamond-coated tools are the only solution to this problem and their demand is increasing. In addition, BDD are electrically conductive, which has further promise for positioning tools in EDM and machining centers. However, diamond-coated tools have problem with the adhesion between cemented carbide (WC-Co) and the diamond thin film. We studied the improvement of adhesion by pretreatment. First, borides were formed on the surface by boron plasma treatment without etching Co, which is the binder of WC-Co, and BDD were synthesized continuously without atmospheric release. Then, using electrolyzed sulfuric acid; $H_2S_2O_8$ (ESA; Electrolyzed Sulfuric Acid), we investigated the formation of irregularities on the WC-Co and the improvement of BDD/WC-Co adhesion by Co etching.

In steel processing, diamond reacts with iron and oxygen in the air, causing severe wear. On the other hand, nitride ceramic films are widely used in steel processing, but they have poor wear resistance and the films wear out in severe dry processing. Therefore, by combining the wear resistance of the diamond thin film and the oxidation resistance of the nitride ceramic film and by complementing each other's weaknesses, we studied a multilayered coating that can be used for cutting of steel-based materials.

In Chapter 1, the background and purpose of the research are described.

In Chapter 2, the relationship between each OES spectral pattern and the resistance of BDDs was discussed by monitoring the plasma during BDD synthesis by a mode-conversion microwave plasma CVD system using OES (Optical Emission Spectroscopy).

As a result, the OES spectra during BDD synthesis yielded B-based peaks of B (249.7 nm), BH (433.1 nm), and BO (436.3 nm), suggesting the possibility of controlling the electrical properties by the type of B-based peaks and the intensity ratio of the H β and BH peaks. The resistivity of the BDD controlled by OES spectral measurements during synthesis varied less than that of the conventional synthesis method based on the B source feed rate. In spite of the difference in flow rate, the obtained

BDD films showed similar values of resistivity, suggesting the possibility of controlling resistivity during synthesis by monitoring the plasma during synthesis by OES.

In Chapter 3, the effect of pretreatment on the synthesis of BDD on WC-Co substrates was investigated.

The boron plasma treatment produced CoB, Co₂B, and CoO on the WC-Co surface and suppressed the graphitization caused by the catalytic reaction of Co.

Furthermore, the formation of amorphous carbon promoted the nucleation of BDD, and the generated amorphous carbon was etched in the process of BDD synthesis. The generated amorphous carbon was etched in the process of BDD synthesis. This indicates that graphitization during BDD synthesis was suppressed and etched at the same time. In addition, adhesion was improved and was evaluated as HF1-2 by Rockwell hardness tester.

In the electrolytic sulfuric acid treatment, the formation of unevenness on the WC surface, removal of Co on the surface, and decarburization effect were recognized. As a result, the anchoring effect by the formation of irregularities, the suppression of graphitization by the removal of Co, and the improvement of adhesion by the imposition of chemical bonding force at the time of nucleation in decarburization were obtained, and it was recognized that the adhesion of BDD film on cemented carbide was improved. In particular, the BDD synthesis by microwave plasma CVD improved the adhesion from film exfoliation to about HF1-2. In addition, in BDD synthesis by hot filament CVD, it was clarified that there were appropriate processing conditions in ESA processing.

In Chapter 4, the deposition of Ti-based thin films on WC-Co/BDDs by ion plating was investigated. As a result, four types of nitride ceramic films, TiN, TiCN, TiAlN, and TiSiAlN, could be deposited, and columnar growth was observed in the films. The films could be deposited on BDD with different resistivities, and the films could be deposited on BDD with any resistivity. Binary to quaternary nitride ceramic thin films could be deposited on BDD substrates and showed good adhesion, suggesting the possibility of suppressing the reactivity with iron and improving the heat resistance of nitride ceramic films. The results suggest the possibility of suppressing reactivity with iron and improving heat resistance in nitride ceramic films.

In Chapter 5, we summarize each research, discuss the research task and future outlook.

第1章 序論

1-1 ダイヤモンドの特性

ダイヤモンド(diamond)は炭素の同素体の1つであり、天然で最も高い硬度を有することが有名な物質である。そして「究極の宝石」と言われ、その高い屈折率のため他の宝石にはない独特の美しい輝きを放つ。また、その希少性および物理的・化学的に安定であることからその輝きは永遠のものであるとされ、最高の宝石として人類を魅了し、いまなお宝石としての高い知名度と経済的価値を持つ¹⁾。

工業材料として注目され始めたのは、1955年のGeneral Electric社による高温・高圧下でのダイヤモンド合成が成功し、大量生産が可能になった頃である。この方法はグラファイトなどの出発炭素材料と触媒金属を混合し、ダイヤモンドの安定領域である高温・高圧(1400°C以上、55000気圧)状態に保持することによって、触媒金属中に炭素を溶解してダイヤモンドを再析出させる方法である。しかし、核形成制御の困難さのためにサブミリサイズの微細結晶しか得られなかったため、用途は主として研磨材料に限られていた²⁾。その後、様々な人工ダイヤモンド合成に関する研究が行われ、静圧法や衝撃圧縮法による合成も成功したが、得られるダイヤモンドは天然ダイヤモンド同様粒子状であり、形状や大きさに制限があるため応用においても制限される。図1-1に炭素のP-T図^{2,3)}を示す。一方、1981年に松本精一郎氏らによって熱フィラメントCVD法によって、図に示した赤い部分であるダイヤモンドの準安定領域での合成が可能⁴⁾となり、粒子のみならず平面や形状物への膜形成も可能であり、その翌年、加茂睦和らによってマイクロ波プラズマCVD法によるダイヤモンド合成が報告⁵⁾され、CVD法がダイヤモンド合成の主流となった。しかし、形、均質性、高速化、大面積化、密着性および刃先強度の均一性などをコント

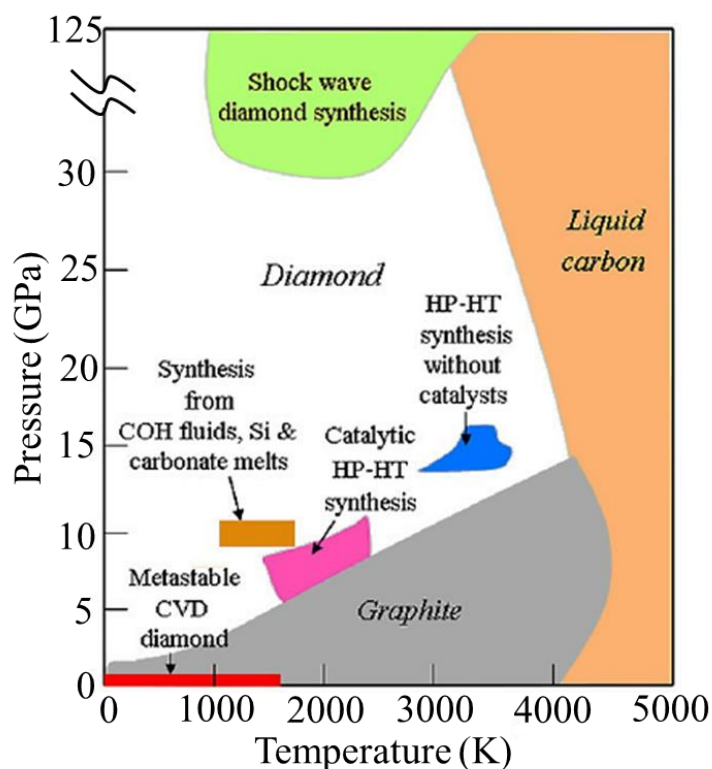


図 1-1 炭素の P-T 図^{2,3)}

ロールすることは難しく、未だ応用への領域は限られている。ダイヤモンドを工業材料として広く活用するには、ダイヤモンド合成のプロセス、パラメータ、基板材質、前処理および装置構造などの基礎的知見や特性評価を行うことが必要であり、日々世界中の研究者らによって研究が盛んに行われている。

また、合成時にホウ素をドーピングすることで絶縁体であるダイヤモンドは P 型半導体になり、導電性が付与される。このドーピングされたダイヤモンドは B ドープダイヤモンド(以後 BDD)または導電性ダイヤモンドなどと呼ばれている。その導電性を有することから電極としての応用が期待されている。この電極は「ダイヤモンド電極」とも呼ばれ、近年この分野の研究のアクティビティは急上昇しており、注目度、展開の速さは凄まじく、なかでも電解水処理関連と電気化学分析関連に関するものが多い。その他にも燃料電池や多孔性質電極などに関する研究も報告されている。応用面では、試作段階でのものも含むと汚水処理用の電極・オゾン発生装置・電気化学センサー・電解硫酸技術などがある。特に電解硫酸技術は永井達夫氏らによって報告⁶⁾されており、半導体業界においてフォトレジスト除去として工業的応用されている。これら電解硫酸技術をはじめ、BDD の分野は注目度も高く、実用化はこれからのものもある実情ではあるが、大きな展開が期待できる新材料の1つである。

表 1-1 に単結晶ダイヤモンドの特性を示す。ダイヤモンドは地球上に存在する物質中で、最も硬く、ヤング率、熱伝導率の最も高い物質である。また、紫外から赤外までの広い範囲にわたって光を透過し、屈折率や反射率が高く化学的に安定で、耐摩耗性や耐溶性に優れているという特徴を有している。さらに不純物を添加（ドーピング）することにより、禁制帯幅（バンドギャップ）の大きい半導体になる。

表 1-1 単結晶ダイヤモンド⁷⁾

性質	値
格子定数	a=0.3567nm
結合距離	0.154nm
硬さ	5700~10400kgf/mm ²
引っ張り強さ	1.2Gpa以上
圧縮強さ	100GPa以上
摩擦係数(動的)	0.03
音波伝播速度	1.8×10 ⁴ m/s
密度	3.52g/cm ³
ヤング率	1.22GPa
ポアソン比	0.2
線膨張係数	0.8±0.1×10 ⁻⁶ /K
熱伝導率	I a型: 6~10W/cm・K II a型: 20~21W/cm・K
熱衝撃	3.0×10 ⁸ W/m
デバイス温度	2200K
屈折率(591nm)	2.41
光透過性	II a型: 2.25nm~2.5μm, 6μm以下 I b型: 3.40nm~2.5μm, 10μm以下
誘電率	5.7
電子移動度	2200cm ² /V・s
ホール移動度	1600cm ² /V・s
禁制帯幅	5.48eV
体積抵抗率	10 ¹³ ~10 ¹⁶ Ω・cm

ダイヤモンドは結晶学的に見ると、**図 1-2** に示すように炭素原子が正四面体の位置(a)に配置された共有結合(b)から構成される物質である。

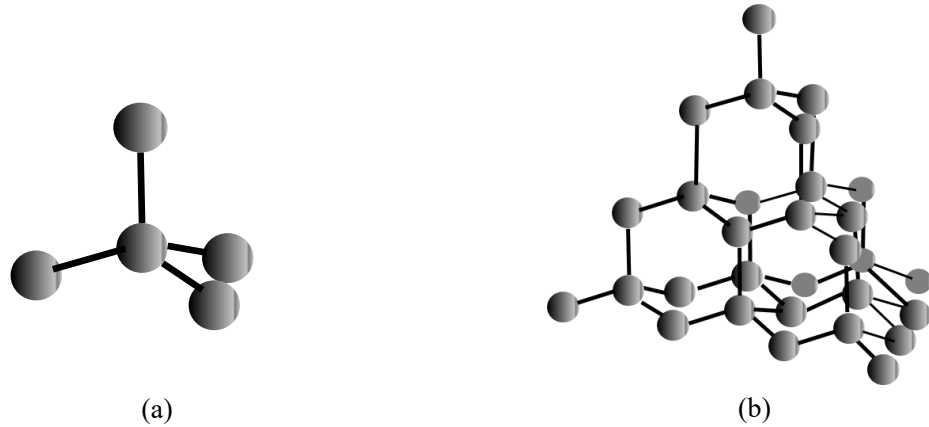


図 1-2 ダイヤモンドの結晶構造

この結合は sp^3 結合といい、炭素の $2s$ 軌道の電子 1 個と $2p$ 軌道の電子 3 個とが混ざり合った 4 本の等価な結合手による結合のことである。そして、**図 1-3** に示すように炭素の sp^3 結合とは 1 辺が 0.3567nm の立方格子になって周期性を持った結合である。

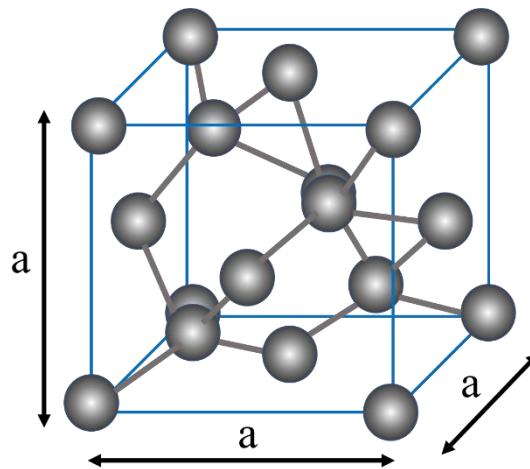


図 1-3 ダイヤモンドの結晶構造

表 1-2 にダイヤモンドの分類を示す。ダイヤモンドは I a, I b, II a および II b の 4 種類に分類される。

これらの分類の区別はダイヤモンドに含まれる窒素の濃度の差や形状によるものである。I 型は比較的多くの窒素が含まれ、II 型は窒素がほとんど含まれていない。また、II 型は I 型より熱伝導率が良く、II b 型には紫外吸収があり、不純物物質として少量の B が含まれている。この B が禁止帯にアクセプターレベルを形成して、**図 1-4** に Si のバンド構造で示すと電子が 1 個不足して正孔となる p 型(アクセプタ型)半導体の性質を有したダイヤモンドになる。

表 1-2 ダイヤモンドの分類⁸⁾

型	特 徴	色
I a 型	窒素を 2500wt.ppm 程度含むもので、凝集した形で混入している。 天然ダイヤモンドの 98%がこれにあたる。	無色 黄色
I b 型	窒素を 20wt.ppm 以下含むもので、原子レベル孤立して混入している。 ほとんどの高圧合成ダイヤモンドがこの型であり、天然ダイヤモンドの 0.1%がこれにあたる。	黄色 褐色
II a 型	窒素が 20wt.ppm 以下とほとんど含まないもので、置換型で混入している。 天然ダイヤモンドが 1%程度、高圧ダイヤモンドがわずかに存在し、CVD ダイヤモンドがこの型にあたる。高純度であるため、機械特性、熱伝導性 および電気絶縁性に優れている。	無色
II b 型	窒素をほとんど含まず、硼素を 20wt.ppm 程度含むもので、置換型で混入し ている。硼素の混入により、正孔を生成するため p 型半導体の性質を示 す。天然ダイヤモンドにも極稀にみられるが、高圧合成法または CVD 法に よって、合成時に硼素をドーピングすることで合成される	青色

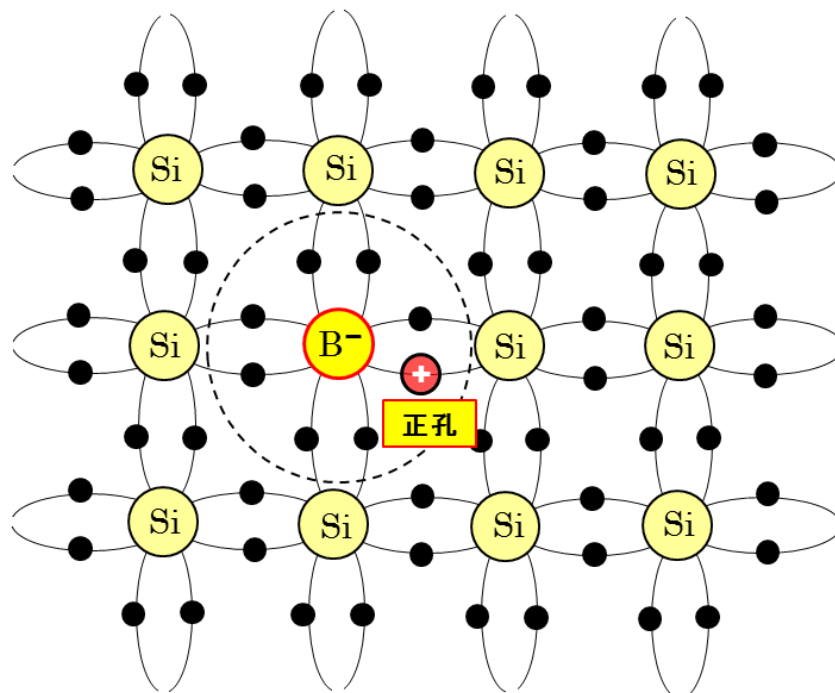


図 1-4 p 型半導体の模式図

1-2 CVDによるダイヤモンドの合成

ダイヤモンドの一般的な合成法として、高圧合成法、衝撃圧縮法および化学気相合成法が挙げられる。高圧合成法および爆発法は純粋物質としては粒子しか合成することができないのに対して、CVDでは純粋で様々な形態や形状のダイヤモンドの作製や不純物ドーピングが可能である⁸⁾。図1-4にダイヤモンドの合成メカニズムを示す。炭素を析出させるためには、炭素を原子状あるいは直鎖などの固体で存在できる形にする必要がある。また、ダイヤモンド構造になるためには、結合が単結合である必要がある。炭素源から炭素を原子状あるいはC-Cの単結合へ分解するためには、 CH_4 ではC-H結合を切断すること、 C_2H_2 ではC-H結合の切断と $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合をC-C結合に変換すること、COではC=O結合を切断することが必要であると考えられる。結合エネルギーの点では、 $\text{C-H} < \text{C=O} < \text{C}\equiv\text{C}$ の順で大きくなっており、プラスズマ中での分解を考慮すると、 CH_4 を炭素源として用いた方が C_2H_2 より分解が進み、炭素が析出する時の結合は同じマイクロ波出力でより単結合になりやすい。そのため二重結合や三重結合をもった非ダイヤモンド成分の混入が少なくなり、膜質は向上することが予想され、 CH_4-H_2 系と $\text{C}_2\text{H}_2-\text{H}_2$ 系で合成した膜のラマン分光分析による質の評価においてもこれと同様な結果が得られると報告されている。COを用いた場合、C-H結合より結合エネルギーは高いが分解して生成されるOやそのOと気相中の原子状水素が反応して生成するOHが、ラジカルの生成やダイヤモンド合成時に同時に析出する非ダイヤモンド成分をエッチングするために膜質は低下しないことが考えられる。また、発光スペクトルにおいても、ダイヤモンドが生成するすべての系で、たとえ H_2 を添加していなくても原子状水素からの発光が認められることと、酸素が単体で存在している雰囲気では6000C以上の温度で炭素が酸素と結びついてCOや CO_2 として再ガス化してしまうことより考えると、ダイヤモンドは還元性雰囲気中で合成され、プラズマ中の酸素は常に水素(原子状水素)と反応してOHとして存在していることが考えられる。この反応をWilson説といい、Wilson説を基盤として模式化したのが図1-5である。炭化水素などの炭素源と水素や酸素の雰囲気ガスを混合して、そこに熱プラズマなどのエネルギーを与えるとガスは分解し、 C_2 、CH、COなどのブリカーサーがある確率でダイヤモンドとして析出する。ダイヤモンドと同時に析出するグラファイトやアモルファスカーボンの非ダイヤモンド成分は、H、 H_2 、OHと反応して再ガス化し、また炭化水素などの炭素源ガスとなる。このように各種反応が絡み合い、最終的にダイヤモンドが基板に残ると考えられる。CVDは、反応室中に導入した気体原料に熱および光などのエネルギーを加え、種々の化学反応を誘起させ、基板上に物質を堆積被覆する方法である。CVDには古い歴史があり、1960年代に半導体産業でSiおよび SiO_2 などの薄膜形成に使用されてから本格的な研究開発が始まった。その後、宇宙および原子力開発の進展を契機に過酷な環境下で使用できる先端材料プロセスとしても期待され、その応用領域は被覆、気相形成および接合、あるいは複合材料、粉体および繊維の製造などの広範囲に及んでいる⁹⁾。

Diamond growth mechanism(Wilson theory)

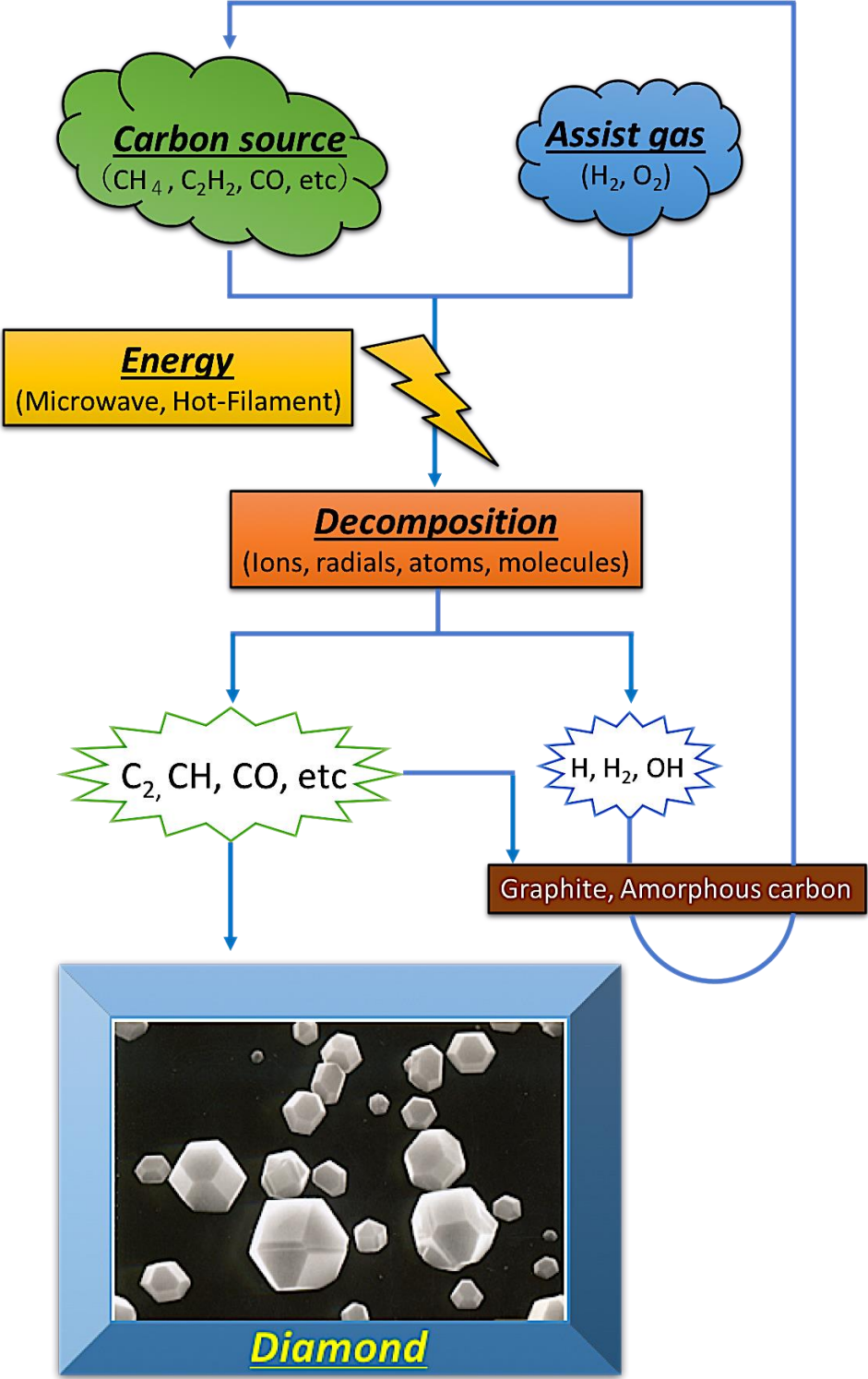


図 1 -5 ダイヤモンドの合成メカニズム

図 1-6 にダイヤモンドの CVD における要素を示す。合成法は励起源の種類により分類されており、熱フィラメント、マイクロ波、燃焼炎など多岐にわたる。また、これらの励起源に電場や磁場を重畳させて核生成密度を調整し、大面積化や均一化を図る場合もある⁸⁾。図 1-7 に各種 CVD 装置の概略図¹¹⁾を示す。CVD によるダイヤモンドの合成として代表的な熱フィラメントおよびマイクロ波プラズマ CVD 法について次のような特徴を有する。

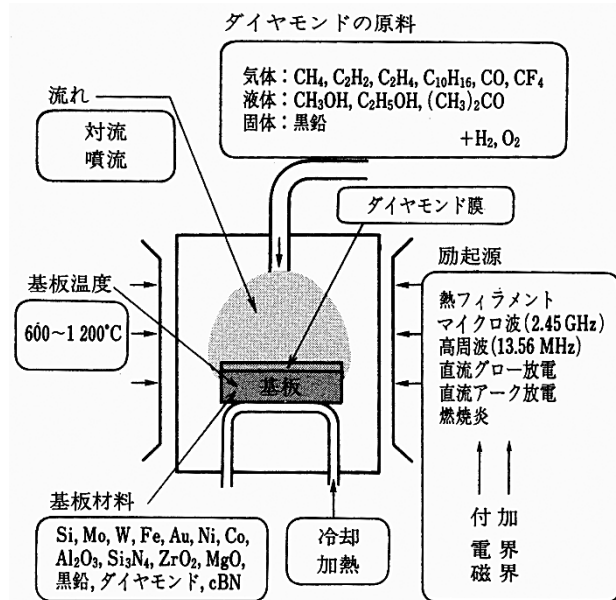


図 1-6 ダイヤモンドの気相合成における要素¹⁰⁾

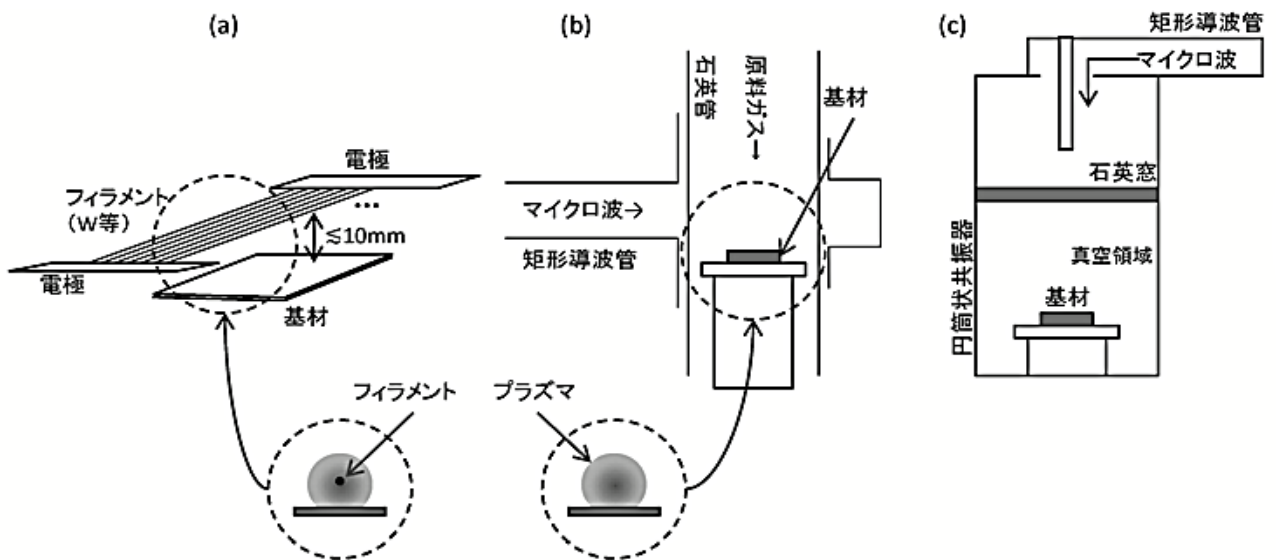


図 1-7 各種 CVD 装置の概略図¹¹⁾

(a)熱フィラメント CVD

反応管内の基板直上にタングステンフィラメントを設置し、フィラメントを 2000°C以上に加熱して反応ガスを分解、励起し基板上にダイヤモンド薄膜を合成する。この方法ではフィラメント-基板間の温度分布が重要な要素となる。そのため基板表面での温度分布が存在すると均質に膜が作製できなくなるので、反応中のフィラメントの温度はパイロメータで、反応容器内の温度は熱電対によって測定される¹⁰⁾。さらに、フィラメント金属がダイヤモンド中に混入しやすいことやフィラメントが炭化して脆くなりダイヤモンド成長中に破損しやすいといった問題がある¹²⁾。一方で、フィラメント本数を多くすることによる大面積への合成¹³⁾やフィラメント形状を調整することで複雑形状の合成¹⁴⁾ができるなどの利点があることがわかっている。

(b)マイクロ波プラズマ CVD (サイドランチ)

300MHz~30GHzのマイクロ波を反応容器内に導入してプラズマを発生させ原料ガスを分解する方法である。マイクロ波を用いて発生させたプラズマは、そのプラズマ中のイオンや電子が存在し、電子の衝突によってラジカルなどの様々な活性種が生成し、その発生密度が高いことが知られている¹⁵⁾。このラジカル反応は材料プロセスに応用できる。実際の使用周波数は商用周波数である2.45GHzが多用されている。H₂, CH₄などの反応ガスに対して、0.1~20,000Paの広い圧力範囲でプラズマを発生させることができ、特に圧力の高い領域では実用的に使用できるため、ダイヤモンドの成長速度の点で有利である。さらに、比較的ガス種を選ばないことも利点である。また、熱フィラメントCVDに比べプロセスが安定で長時間の成長、高純度化、不純物ドーピングの制御の点で優れている¹⁶⁾。しかし、良いことばかりでなく棒などの複雑形状の基材上にダイヤモンドを析出する場合、基材内の温度分布が乱れ均一析出物を得られない、また極端な突起がある場合は放電が集中し析出しないなどの欠点がある¹⁷⁾。

(c)マイクロ波プラズマ CVD (エンドランチ)

矩形導波管の TE₁₀ もしくは円形導波管 TE₁₁ モードでは、電界成分が導波管断面に垂直であり、基板中央と外周部で均一な電界の分布が難しいため、ダイヤモンド合成において大面積への均一な成膜が難しくおよび成膜速度が遅い欠点がある。それと比較してモード変換した TM₀₁ モードでは、円形導波管の円周に沿う方向に変化させることで、管壁付近で電界は強くなり、より均一な電界分布になるため、広範囲、且つ、均一な成膜が期待できる。上部からマイクロ波を導入することで、電界を基板付近に集中させ、石英板およびチャンバーへのダメージを軽減し、圧力を制御することで高出力のマイクロ波の導入も可能である¹⁸⁾。

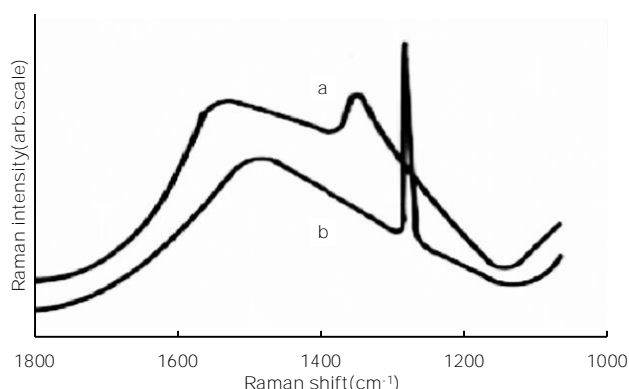
ダイヤモンドのドーピング

ダイヤモンドは先の分類中でも示したように、ホウ素などの不純物混入により同IV族であるSiやGeと同様に半導体特性を得る。また、その濃度により半導体・導体・超伝導体を作り分けることが可能である²⁰⁾。その際、ドーピングの方法およびドーパントの選択が問題となる。主なドーピングの方法としては、①イオン注入法、②気相ドーピングの2つが挙げられる。以下にそれぞれのドーピング法による特徴を挙げる。

① イオン注入法

ダイヤモンドのイオン注入によるドーピングは1975年にVavilovら²¹⁾により各種元素(B, Al, P, C, Li, Arなど)をドーピングした例があり、B, Alはp型、P, As, Li, Arではn型の半導体ができると報告している。他にも1999年にはKalishら²²⁾により報告されているが、性能面やプロセスの煩雑さから、期待が低くデバイスに应用されることはほとんどなかった。図1-8にAr-150keVを注入されたダイヤモンドのラマンスペクトルを示す²³⁾。結果は、イオン注入後(a)はイオン注入前(b)に比べて表面抵抗率が3~6桁低下してはいるが、十分な導電率を有する注入層とはなっていない点やArはドナーを形成し得ないことから、この場合は欠陥が適度なドナーレベルを形成したと考えられる。その後Bourgoinらは、ホウ素注入とホウ素をドーピングした合成ダイヤモンドの電気的性質を比較し、半導体的伝導機構を論じている²⁴⁾。

ダイヤモンドへイオン注入すると、ダイヤモンド構造は破壊され、アモルファス化することは、同じダイヤモンド構造を持つシリコンへのイオン注入の結果から容易に想像できる。注入層の構造をラザフォード後方散乱解析法(RBS)により評価した結果、ランダムスペクトルとチャネリングスペクトルの比較から、表面のダイヤモンド構造が壊れ、いわゆるアモルファスになっていることが報告され²⁵⁾、この結果から、表層のダイヤモンド構造の破壊が電気伝導性を発現したと考えられている。ラマン分光スペクトルから、低抵抗層では、グラファイト的、高抵抗層でDLC的であることが報告されている²⁶⁾。ダイヤモンドへのイオン注入では、注入中の基板温度が諸特性を決める要因の一つになっている。しかも、室温付近に構造変化の臨界点のようなものがあると報告されている²⁷⁾。従って、イオン注入はドーピングとしては最適な方法とは言えない。



注入中の試料温度: a = -60°C, b = 200°C

図 1-8 Ar-150keV を注入されたダイヤモンドのラマンスペクトル²³⁾

しかし最近、高圧単結晶でなくエピタキシャル層に注入することにより、移動度が 38～268cm/V·s に大きく向上したとの報告もあり、今後の進展が期待される²⁸⁾。

また、近年では人工的にダイヤモンドをカラー化する技術としてイオン注入が利用されている。図 1-9 にイオン注入したダイヤモンドを示す²⁹⁾。こちらもラマンスペクトルの結果より、ダイヤモンドの結晶構造が変化することでカラー化されている。

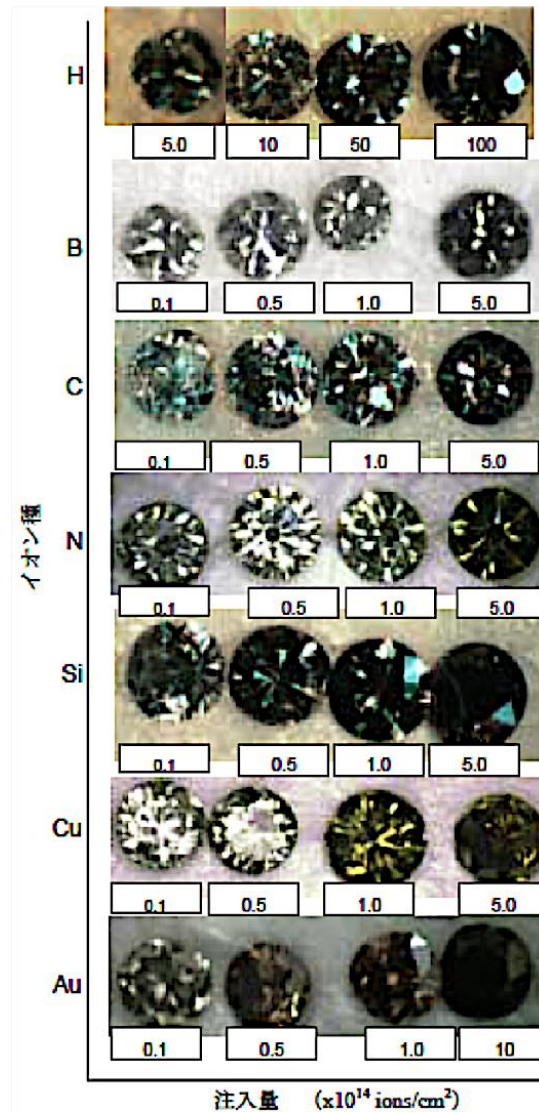


図 1-9 イオン注入したダイヤモンド²⁹⁾

② 気相ドーピング法

気相ドーピング法とは、CVDによるダイヤモンドの成膜時に原料ガスに不純物成分のガスを一定量混入させて、同時に堆積させる方法である。一般的に、p型半導体作製にはジボラン(B_2H_6)などのホウ素を含むガス、n型半導体作製にはホスフィン(PH_3)などのリンを含むガスが利用されている。図1-10にバブラー方式の概略図を示す。また、導入方法は大きく2種類あり、 B_2H_6 や PH_3 のようなガスをダイヤモンドの合成を行う反応ガスとして導入する方式、もう一つはバブリングタンクを用いてアセトン、エタノール、メタノールもしくはそれらを混ぜたアルコール溶液にホウ酸などを溶解しキャリアガスによってバブリングタンク内で蒸発させ導入するバブラー方式に分けられる。ドーピングガスとして導入する方式は流量の精密な制御が可能であるが、短所としてドーピングガスは危険性が高く、特別な除外設備が必要である。バブラー方式は、ドーピングガスより比較的危険性が低く、特別な除外設備は必要ないが、短所としてキャリアガスによって蒸発させ導入するためドーパントの流量を精密に制御出来ない欠点がある。

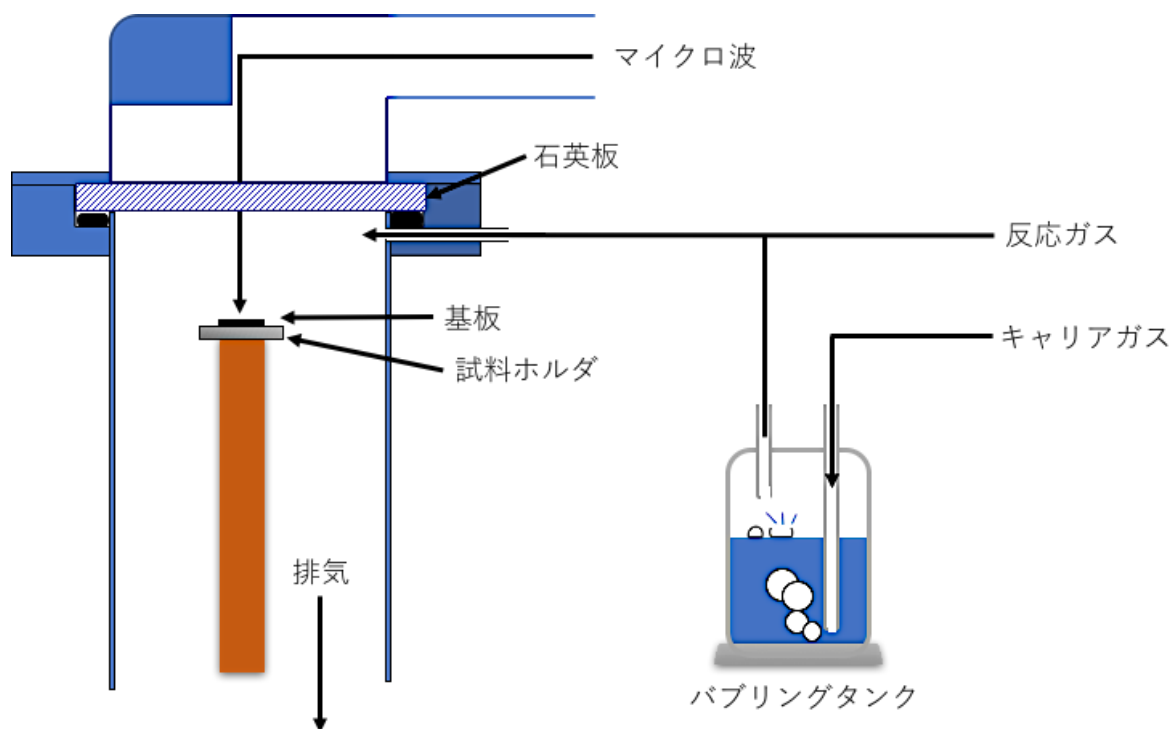


図 1-10 バブラー方式の概略図

1-3 ダイヤモンドの応用

表 1-3 にダイヤモンドの応用例を示す。

粒状ダイヤモンドは、ダイヤモンドのもつ物理的性質のうち主として硬さを利用している。天然ダイヤモンド砥粒は、必要とする砥粒量を確保することの難しさと、ダイヤモンドの産出鉱山によって品質に若干の差異を生ずる。一方、合成ダイヤモンド砥粒は、工業生産される研磨材であるため、一定の品質のものが安定して生産されている³⁰⁾。

後述する化学気相成長法を用いれば、任意の形状の薄膜が得られる⁶⁾ため砥粒以外の利用が可能であり、硬さだけでなく、光学的性質、熱的性質および電氣的性質など特異な物理的性質を活かした幅広い分野での研究・応用が可能である³¹⁾。

表 1-3 ダイヤモンドの応用例^{30~32)}

特 性	単結晶・砥粒	薄 膜	焼結体
高硬度 高強度	バイト, カッタ ドリル, 研削砥石 超高压用アンビル	バイト(超硬チップ) カッタ, ドリル 案 内面保護膜	バイト, ダイスク カッタ, ドリル
低摩擦 耐摩耗性	ワイヤカット放電加工機用ガイド VHDピックアップ	軸受, 案内面保護膜 時計(枠, カバーガラス) 眼鏡フレーム プラスチックレンズ コーティング	ダイス, 軸受
高熱伝導性	半導体ヒートシンク サーマルプリンタスタイラス	半導体ヒートシンク	
光学特性	赤外線用集光レンズ	赤外光学系の透過膜 赤外線用反射防止膜	
音響特性	オーディオ用カンチレバー	スピーカー用振動板	
半導体特性	サーミスタ	p型半導体	
耐食性		時計(枠, カバーガラス) 眼鏡フレーム レンズコーティング	

ダイヤモンドが他の物質と親和性が悪いことや 700~1000℃という高温で処理することから他の材料との熱膨張係数の違いにより密着性が低く、高い密着性の得られる材料としてはシリコン、タンゲステン、モリブデン、窒化ケイ素、超硬合金などに限られていた。幸いにも超硬合金は代表的な切削工具であり、これの基材上にダイヤモンドコーティング工具が工具メーカーにより積極的に開発されているが、やはり膜の密着性の確保が開発の最大の課題となっている。

次に、応用例の中で、切削工具への応用について、その利用における利点を示す。

- ①ダイヤモンドは、金属などに比べシャープな刃先の加工が可能である。これは共有結合性に起因するため、材料の硬さ、剛性など関係している。
- ②ダイヤモンドは、硬度および耐摩耗性と関係して、長時間の使用に耐えることができる。これは最近の NC 旋盤などでは非常に意味のあることで、バイトを交換および位置決めの手間が不必要となる。
- ③ダイヤモンドは高温にならない限り、化学的に安定であり、切削材料と合金を作るなどの化学反応を起こしにくい利点がある。

上記にいくつかの利点をあげたが、加えて硬度の大きい材料やアルミニウム合金のような軟質の材料の切削やプラスチック、ゴムなどの高分子材料を高精度に鏡面加工することができる利点も合わせて持っている。しかし、1000℃、1気圧の条件下でグラファイトに変わり、酸化および鉄系の被削材とは反応しやすいなどの高温の化学的安定性に乏しく、切削中に熱が上昇する加工では摩耗が進行して使用が難しい。特に構造用材料の大部分を占める鋼、鋳鉄の切削では摩耗を生じやすい欠点がある。このため、ダイヤモンドをコーティングした工具は主としてアルミニウム合金や銅合金といった非鉄金属や炭素繊維強化プラスチック(Carbon Fiber Reinforced Plastics ; CFRP)、セラミックの加工に用いられている³²⁾。

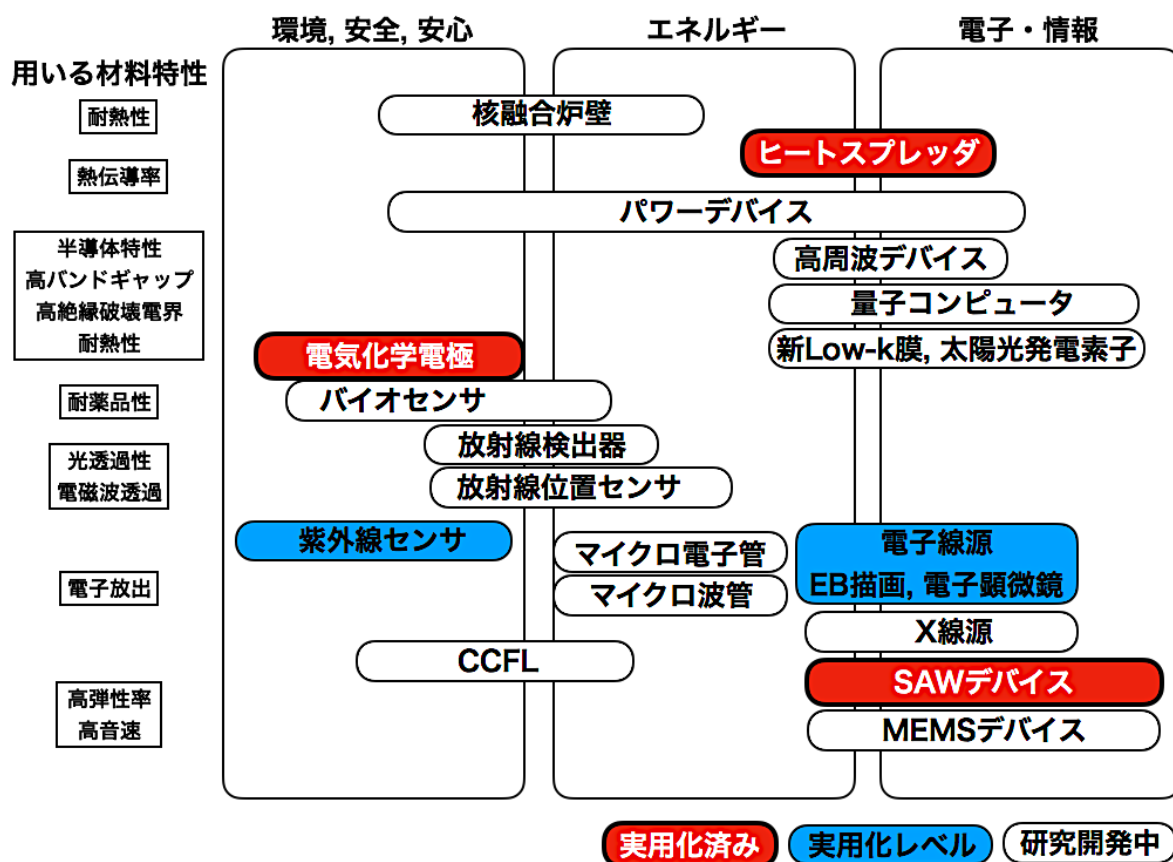


図 1-11 ダイヤモンドエレクトロニクス応用の現状³³⁾

また、バンドギャップ 5.5eV の半導体としての特性を有し、表面の電子親和力を正から負まで広くとることが可能である。これらの優れた性能のデバイス開発の可能性を秘めたエレクトロニクス用材料だけに、トライボロジー応用でも多大な時間をかけて実用化が進められる中、さらに制御パラメータの多いエレクトロニクス用途は、遅々としている印象もある。図 1-11 にダイヤモンドエレクトロニクス応用の現状を示す。

エレクトロニクス分野でこれまでに実用化されたものは、ヒートシンク、弾性表面波デバイスである。ヒートシンクは半導体レーザーのサブマウントとして席捲したものの、レーザーが大パワー化してキャビティ長が大きくなると線膨張係数が InP と合わず、使用されなくなっ

た。現在これを打破すべく新しい試みがなされている。弾性表面波デバイスは、ダイヤモンドが機能デバイスとして用いられた初めての例である。水晶を大きく上回る特性で、光通信や無線通信のインフラ系幹線などに実用化された他、超高性能発振器などで、新たな展開を見せている。電子放出特性や発光特性などの研究が進められ、電子源等への応用も間近に迫っている。BDD を利用した応用では、電気化学用の電極材料として実用化も始まり幅広い応用展開が期待されている。またエネルギー問題を反映し、検討されていた SiC を越す可能性のあるパワーデバイスは省エネ技術である。MEMS 応用など、量子コンピュータを目指した材料開発、バイオ技術への重点投資に対応した応用模索など期待されている³³⁾。

1-4 研究目的

ダイヤモンドはその特性上様々な応用展開が期待される材料である。その中でも最近注目度が高い BDD の応用は特に期待されている。しかしながら、実用化に至った例はノンドープダイヤモンドに比べて少ないのが現状である。これは BDD の電気的特性の制御に関して解明されていない点が多く存在するのが原因である。この BDD の電気的特性の制御に関する研究は様々に行われ、工業的応用の際に気相中における反応過程は非常に興味深い。しかし、基板温度やドーパントガスの導入比率などに対する BDD への B 源の取り込み率および電気的特性などの相関については報告例があるもののメカニズムについては明確でない点が多く残されている。特に BDD の抵抗値の制御は様々な報告がされているが、BDD の抵抗値に大きなばらつきがある。これより更なる BDD の工業的応用を考慮した際、抵抗値のばらつきの抑制を合成時に行える BDD 合成方法が必要だと考えられる。

また近年、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。この加工ではダイヤモンドコーティング工具が使用されており、需要が増えている。しかし、ダイヤモンドコーティング工具においては、超硬合金とダイヤモンド層との密着性を向上させるための方法は数多く提案されているが、未だその密着性が十分ではなく、さらなる密着性の向上が望まれている。BDD コーティング工具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、放電加工、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と考えられる。

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。鉄鋼材料の加工においてダイヤモンド被膜は鉄と、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。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被膜は硬さ、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。しかし、被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、被膜の摩耗を進行させる。そこでダイヤモンド被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し合い、鉄鋼材料の切削加工の可能性があると考えられる。

前述したように BDD の発展には抵抗値の制御および今までの応用分野に更なる付加価値の付与は必要不可欠であり、抵抗値の制御が可能な BDD コーティング工具の作製が可能であれば、BDD の工業応用に貢献できると考えられる。よって、以下の 3 テーマについて検討を行うことを本論文の目的とした。

- ・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
- ・WC-Co 上への BDD 合成に及ぼす前処理の影響
- ・アークイオンプレーティングによる BDD/WC-Co 上への Ti 系薄膜の成膜

参考文献

- 1) 渡邊幸志; Journal of the Vacuum Society of Japan, 52, 6, 49(2009)
- 2) L. F. Dobrzhinetskaya; Gondwana Research, 21, 207-223(2012)
- 3) J. Narayan, A. Bhaumik; Journal of Applied Physics, 118 215303 (2015)
- 4) S.Matsumoto,Y.Sato,M.Kamo and N.Setaka; Jpn. J.Appl.Phys.,21, L183(1982)
- 5) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka; J. Cryst. Growth 62, 642 (1983)
- 6) T.Nagai, H.Yamakawa, M.Uchida, T.Ohtsu, N.Ikemiya, H.Morita; Solid State Phenomena, 187,109(2012)
- 7) 渡邊幸志; Journal of the Vacuum Society of Japan, 52, 6, 51(2009)
- 8) 吉川昌範, 大竹尚登; 気相合成ダイヤモンド, p.5 (株式会社オーム社, 1995)
- 9) 吉野達治; 表面処理と材料, p.3(裳華房, 1996)
- 10) 吉川昌範, 大竹尚登; 気相合成ダイヤモンド, p.26 (株式会社オーム社, 1995)
- 11) 山田英明; Journal of Plasma Fusion Research, 90, 2, 153(2014)
- 12) 熱プラズマ研究部会; 熱プラズマの基礎と新しい利用プロセス, p.310 (社会法人日本鉄鋼協会, 1993)
- 13) 吉川昌範, 大竹尚登; 気相合成ダイヤモンド, p.62(株式会社オーム社, 1995)
- 14) 吉川昌範, 大竹尚登; 気相合成ダイヤモンド, p.29(株式会社オーム社, 1995)
- 15) 藤森直治, 鹿田真一; ダイヤモンドエレクトロニクスの最前線, p33(株式会社シーエムシー出版, 2008)
- 16) 藤森直治, 鹿田真一; ダイヤモンドエレクトロニクスの最前線, p32(株式会社シーエムシー出版, 2008)
- 17) 吉川昌範, 大竹尚登; 気相合成ダイヤモンド, p.31(株式会社オーム社, 1995)
- 18) M. Fünér et al; Surf. Coat. Technol. 116, 853 (1999)
- 19) 小暮裕明; Design Wave Magazine , p.67(2006)
- 20) 栄長泰明, 藤嶋昭; ニューダイヤモンド, 16, 2, 18 (2000)
- 21) R.Kalish; Carbon, 37 , 5, 781 (1999)
- 22) V.S.Vavilov; Phys. Sta. Sol. (a), 31, 1, 11 (1975)
- 23) 吉田清太, 難波進, 岩木正哉; イオン注入表彰改質技術, p.193 (株式会社サイエンスフォーラム, 1987)
- 24) 吉田清太, 難波進, 岩木正哉; イオン注入表彰改質技術, p.195 (株式会社サイエンスフォーラム, 1987)
- 25) 岩木正哉; 放射線と産業, No.70,9(平8)
- 26) 佐藤進; アイオニクス, 20, No.3,1(平6)
- 27) 岩木正哉; 電学誌, 118,11,691(1998)
- 28) N.Tsubouchi, M.Ogura, H.Kato, S.G.Ri, H.Watanabe, Y.Horino, H.Okushi; Dia. Relat. Mat., 15, 157 (2006)
- 29) 谷口昌平, 渡邊 宝, 斉藤幸典; 東京都立産業技術研究センター研究報告, 2, 112 (2007)
- 30) 神田一隆, 山岸憲一郎; 素材物性学雑誌, 4, 1, 83(1991)
- 31) 佐藤純一; 鉄と鋼, 73, 11, 1474(1987)

32) 羽生博之; 炭素, 245, 206(2010)

33) 藤森直治, 鹿田真一; ダイヤモンドエレクトロニクスの最前線, p33(株式会社シーエムシー出版, 2008)

第2章 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

2-1 緒言

ダイヤモンドは前述した通り天然で存在する物質の中で最も高硬度であり、熱伝導率は最も高く、物理的・化学的に安定な物質である。また、銅などの金属とは異なり絶縁体でありながら高い熱伝導率を有することは興味深い点である。このダイヤモンドであるが、同じIV族のSi同様にドーピングが可能であり、IIb型のBがダイヤモンド内に置換して導入されていることで導電性を有する。表2-1に半導体材料の物性値を示す。BDDは他の半導体材料と比較して、耐熱性、絶縁破壊性および飽和ドリフト速度等の特性に優れ、さらに熱伝導性、光学透過性および耐化学薬品性等の利点も有する²⁾。

BDD電極は、従来利用されているPtなどの貴金属電極や高配向熱分解黒鉛(HOPG; Highly Oriented Pyrolytic Graphite)などのカーボン電極に代わり、多くの応用が期待できる次世代電極材料として注目されている³⁾。

表 2-1 半導体材料の物性値¹⁾

		Si	GaAs	3C-SiC	4H-SiC	α -GaN	diamond	c-BN	w-AlN
バンドギャップ Bandgap(eV)(300K)		1.124	1.423-1.430	2.4	3.25	3.39	5.48	6.4	6.2
フリーエキシトン束縛エネルギー Free-exciton binding energy(meV)		14.7	3.6	26.7		24	80		63
融点 Melting point(K)		1687	1513	2810	2830	2791	4100	>3246	3487
硬度 Knoop hardness(GPa)		11.28	7.355	26.7-28.15	24.91	10.8 56-115	56-115	34.3-73	12
音速 Sound velocity(longitudinal)(m/s)	LA	8430	4730	11000		7970	17500	15300	10900
	TA	5840	3340	8920		3930	12800	11700	6070
熱伝導 Thermal conductivity(W cm ⁻¹ K ⁻¹)		1.56	0.77	3.4 at290K	4.9	1.95	22	13 (theory)	3.19
誘電率 Dielectric constant		11.8	13.1	9.69	9.7	12	5.7	6.8	8.5
移動度 Mobility [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹](300K)	電子	1430-1448	8500	800	1000	1350	4500	200	135
	正孔	473-495	400	60	115	370	3800	500	14
飽和ドリフト速度 Saturated drift velocity $\times 10^7$ (cm/s)	電子	1	2	2	2	1.9	2.7	1	1.8
	正孔	0.72	0.9	1			1.1		
真性抵抗率 Intrinsic resistivity(Ω cm)		<10 ⁴	10 ⁷	150	>10 ⁵	>10 ¹¹	10 ¹² -10 ¹⁶	10 ⁹ -10 ¹⁵	10 ⁷ -10 ¹³
直接遷移/間接遷移 Direct/Indirect		I	D	I	I	D	I	I	D
絶縁破壊電圧 Breakdown field $\times 10^5$ (V/cm)		2.5	4	21.2	30	40	56-200	100	117

図 2-2 に、BDD の電気抵抗率の温度変化を示す。ホウ素がドーピングされたダイヤモンドは半導体的性質を示し、ホウ素濃度が $3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ を超えるとダイヤモンドは金属的性質を示し、金属的になったダイヤモンドを低温に冷やすと、10K 付近で電気抵抗が急激に減少しゼロ抵抗状態になる。これが超伝導転移であり、超伝導状態になると電気抵抗は完全に無くなり、全く損失無く電気を流すことが可能となる⁴⁾。

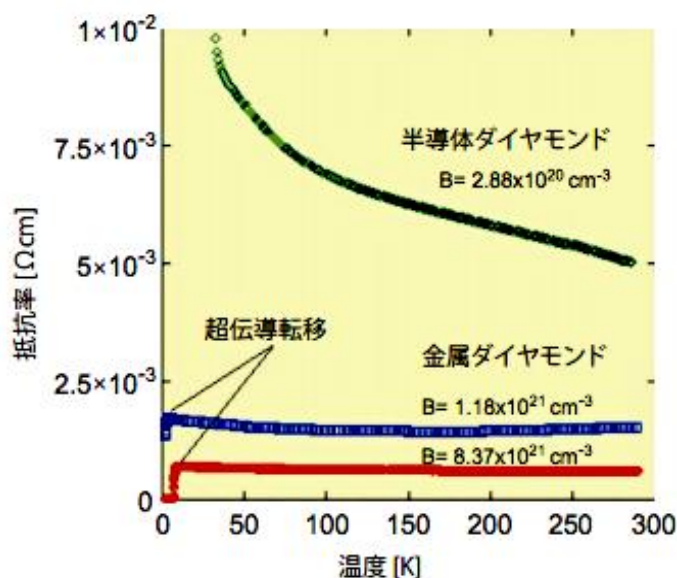


図 2-2 BDD の電気抵抗率の温度変化⁴⁾

図 2-3 に各種電極材料の硫酸中でのサイクリックボルタモグラムを示す。安定な電解質水溶液中で電極電位を変化させた時、水の電気分解による酸素発生反応に基づく酸化電流が高電位領域に、水素発生反応に基づく還元電流が低電位領域に現れる。水素および酸素の発生電流が起きない電位領域のことを電位窓と呼ぶが、ダイヤモンド電極が他の従来電極材料と比較して広い電位窓を持っていることがわかる。

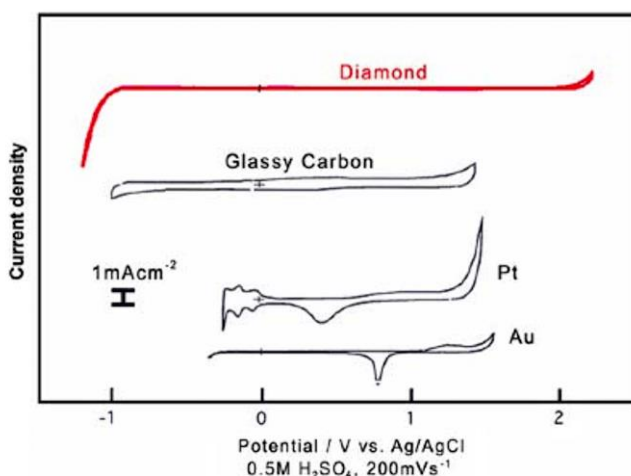


図 2-3 各種電極材料の硫酸中でのサイクリックボルタモグラム⁵⁾

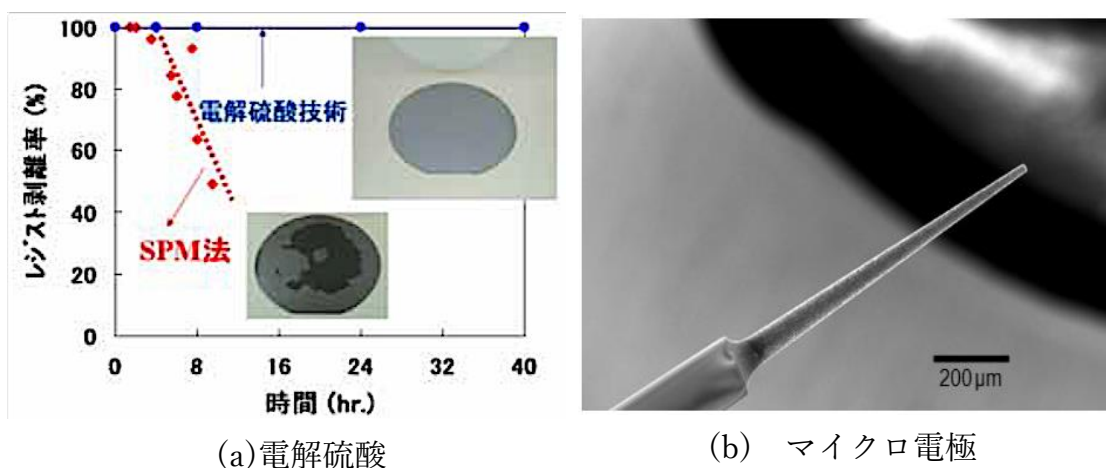


図 2-4 BDD の応用例⁶⁻⁷⁾

図 2-4 に BDD の応用例を示す。ダイヤモンドの電気的特性としては、通常 $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の抵抗率を示す良好な絶縁体だが、B などの不純物をドーピングすることで電気伝導性の付与が可能であり、近年では工業用電極および半導体デバイスとしての様々な応用されている。その応用例として(a)電解硫酸はダイヤモンド電極を用いて、硫酸を電気分解して生成される。その電解硫酸は半導体業界においてフォトリソ除去として工業的に応用されている⁶⁾。(b)マイクロ電極は、脳内のドーパミン測定などに応答速度および安定したバックグラウンドを有するため実験器具として応用されている⁷⁾

表 2-2 に BDD の B 含有量と抵抗率の関係を示す。また、Fujishima らによって、BDD 中のホウ素含有量の増加につれ、抵抗率が低下することが報告されている⁸⁾。

BDD 合成には、B 源として B_2H_6 ⁹⁻¹³⁾ および $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ¹⁴⁻¹⁷⁾ など毒性や可燃性が高い気体ホウ素源を用いて合成が行われていた。しかし気体 B 源は、設備や保安体制に対するコストが高く、近年の環境保護に対する工業的応用の際に向かないと考えられる。それに対し、ホウ素源として B_2O_3 ¹⁸⁻²²⁾ および H_3BO_3 ²³⁻²⁷⁾ を純水およびアルコール溶液に溶解した液体 B 源は比較的安全であり、設備や保安体制に対するコストが気体 B 源に比べ少ない。液体 B 源は、合成時にバブリングタンクを用いてキャリアガスにより反応ガスと共に供給するバブリング方式^{28, 29)}によって BDD の合成が可能である。液体 B 源は気体 B 源に比べ、その簡易的に作製やコスト面において優れるが、B 源をバブリング方式で導入しているため継続的な同量の B 源の導入が困難であり、抵抗率のばらつきが原因となる。

これらより更なる BDD の工業的応用を考えた際、B 源は安全且つ安価な液体 B 源を用いた抵抗率のばらつきの抑制を合成時にできる BDD 合成方法が必要と考える。そこで本研究では、プラズマモニタリングが可能である発光分光分析(Optical Emission Spectroscopy; OES) および均一な電界分布且つ均一な成膜が期待でき、他のマイクロ波装置と異なりマイクロ波は反射し、ガスの流れを阻害する事なく、基板温度が制御可能なモード変換型マイクロ波プラズマ CVD 装置³⁰⁾を用いて合成を行う。これにより、BDD 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、またそれにより合成された BDD も解

析することで、合成時のプラズマが BDD の抵抗値への影響を検討できると考えられる。

よって本研究では、合成時にプラズマモニタリングを行い、BDD の抵抗値と OES スペクトルとの関係について検討した。

。

表 2-2 BDD の B 含有量と抵抗率の関係⁸⁾

Samples B/C in the gas phase(ppm)	Solid phase [B](cm ⁻³)	Resistivity (Ω cm)	Thickness (μ m)	Average grain size (μ m)
200	8 × 10 ¹⁷	4200	9.5	~6
800	2 × 10 ¹⁹	1800	9	~4
1200	5 × 10 ¹⁹	250	9	~3.5
1600	9 × 10 ¹⁹	60	9.2	~2.5
2000	1 × 10 ²⁰	11	8.2	~2.8
2800	4 × 10 ²⁰		7.5	
6000	2 × 10 ²¹	0.06	7.0	~2
6500	3 × 10 ²¹		6.8	
8000	5 × 10 ²¹	0.06	4.6	~1.3
10000	7 × 10 ²¹	0.06	4	~1
12000	1 × 10 ²²	≈0.1	4	~0.1
14000	1.5 × 10 ²²	≈0.1	4	~1

2 実験方法および装置

図 2-5 に実験方法について示す。処理手順は、“前処理”、“真空引き”、“BDD 合成”、“冷却”、“測定・評価”の順で行う。

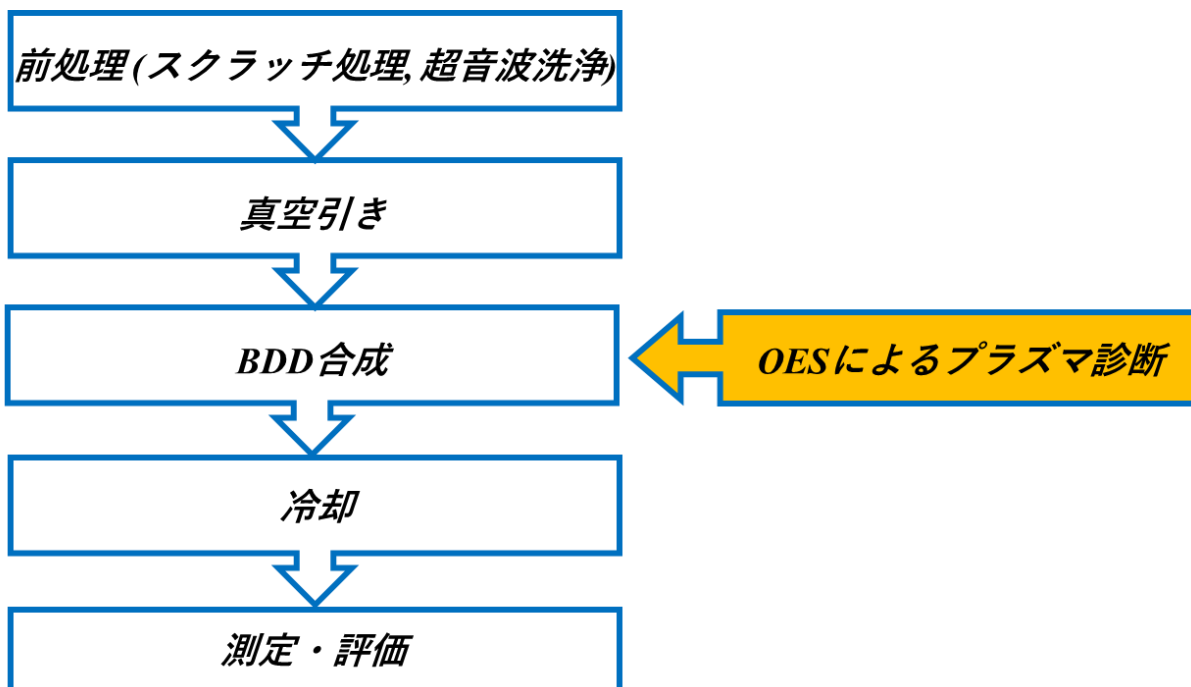


図 2-5 実験方法

図 2-6 に前処理の工程、図 2-7 に(a)スクラッチ処理前および(b)処理後の光学顕微鏡図を示す。前処理は、(a)スクラッチ処理、(b)超音波洗浄の 2 つの工程を行う。

スクラッチ処理は、溶媒であるエタノール(C_2H_5OH)溶液中に粒径 $50\sim 60\mu m$ のダイヤモンドパウダー(IMS-E/TOMEI DIA)を浸漬させ、超音波洗浄機(AU-16C/アイワ医科工業/28kHz)を用いて基板成膜面に長さ数 μm 、深さ数 nm 程度の傷をつける処理であり、再現性が高い。基板表面に傷付け処理を行うことで、核の形成が促進される。ダイヤモンドパウダーを使用していることから、ダイヤモンドが基板表面に埋め込まれることが報告されているが、ダイヤモンド以外の SiC などのパウダーを用いた傷つけ処理においても核の形成の促進するため、ダイヤモンドパウダーの影響は少ないと考えられている³¹⁻³³。この処理を 10min 行った。

超音波洗浄は、アセトン(CH_3COCH_3)による基板上の脱脂および汚れの除去を行った。この処理は、10min 行った。

真空引きは、ロータリーポンプ(以下 RP と称す)によって 13Pa (1Torr) 以下になるまで行った。

BDD合成は、後述するモード変換型マイクロ波プラズマCVD装置を用いて行った。その際に、プラズマ上部より石英板を介して、発光分光分析(Optical Emission Spectroscopy; OES)

装置(US2000+UV-VIS/Ocean Optics株式会社)を用いて行った。発光分光分析および装置についても後述する。

冷却はプラズマ消灯後 15~30min、ガス抜きと同時に行った。

測定・評価では、“走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope ; SEM) (SM-300/株式会社TOPCON)による表面および断面観察”、“ラマン分光分析装置 (LabRam/Dilor Jobin Yvon社製) による質的評価”、“四探針法による抵抗値の測定 (Loresta MP MCP-T350/三菱化学株式会社)”を行なった。

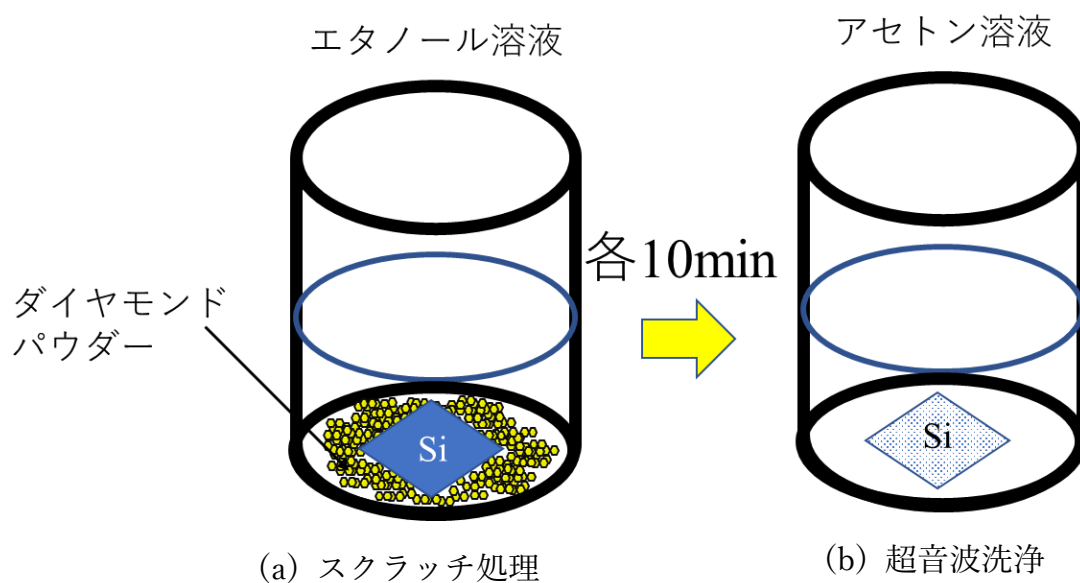


図 2-6 前処理の工程

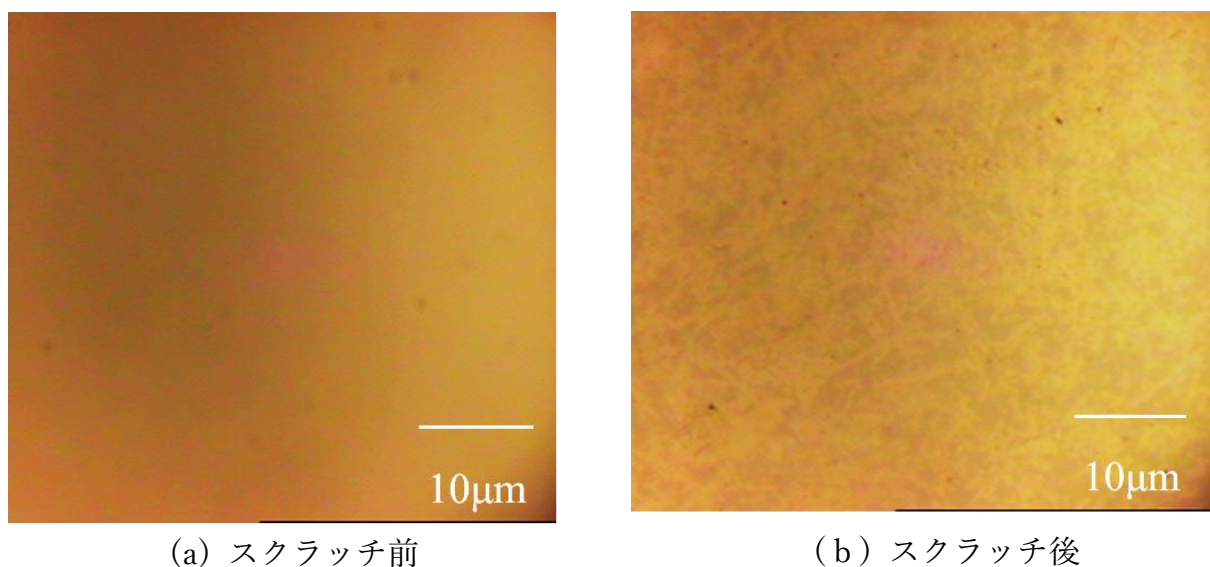


図 2-7 スクラッチ処理前および処理後の光学顕微鏡図

2-2-1 実験装置

図 2-8 にモード変換型マイクロ波プラズマ CVD 装置の概略図を示す。本研究では、前述したエンドランチ型マイクロ波プラズマ CVD 同様 TM-01 モードを有し、円形導波管の円周に沿う方向に変化させることで、管壁付近で電界は強くなり、より均一な電界分布になるため、広範囲および均一な成膜が可能である。上部からマイクロ波を導入することで、電界を基板付近に集中させ、石英板およびチャンバーへのダメージを軽減し、圧力を制御することで高出力のマイクロ波の導入も可能である。特徴は合成室を小型にして、該合成室内に生成される球状プラズマを 1 つに制限した事であり、スペースを制限する目的にマイクロ波は反射しガスの流れを阻害しない材料、具体的にはパンチングメタルといわれる穴あき金属板を用いる事である。チャンバーは基板を装填後、真空中に排気され、その後に原料ガスが導入される。さらに、基板を載せる基板ホルダーを冷却することも可能である。基板ホルダー上にモリブデンなどの耐熱金属の基板台を置き、この基板台に Si などの基板を置く。この構成により基板温度はマイクロ波出力および合成圧力により制御することが可能である。また、合成室の内径と長さはこの空間に単一の球状プラズマが生成される大きさに制限される。内径は合成室の内径であり、長さはマイクロ波導入窓からマイクロ波反射板までの距離となる。このことより、本装置はチャンバー上部から反応ガスを供給し、下部より真空ポンプにより排気し、減圧されたチャンバー内にマイクロ波を上部より導入することによりプラズマを発生させ、マイクロ波の吸収とイオンおよび電子の衝突によって加熱された基板上にダイヤモンド合成を可能とし、最大 2 インチ基板への成膜が可能である。

以下にモード変換型マイクロ波プラズマ CVD 装置の構成を記す。マイクロ波電源 (3.0kW/MKN-502-3/日本高周波株式会社製)、マイクロ波発振器(日本高周波株式会社製)、導波管 E 型コーナ(日本高周波株式会社製)、自動整合器(AMC-0801/日本高周波株式会社製)、モード変換器(株式会社 MPS 製)、チャンバー(株式会社 MPS 製)、バルブ(メインバルブ,圧力調整バルブ,大気開放バルブ/株式会社フジキン製)、真空計(COLD-31S06J/メガトール株式会社製)、マスフローコントローラ(MFC)(FCST1005L/株式会社フジキン製)、ロータリーポンプ(E2M18PFPE/EDWARDS)、バブリングタンク(株式会社タツオカ)で構成されている。

ドーピングは、バブラー方式で行った。バブリングタンク内には、メタノール()内にホウ酸(H_3BO_3)を溶解して作製した $\text{B}(\text{CH}_3\text{O})_3$ であり、キャリアガスには H_2 を用いた。

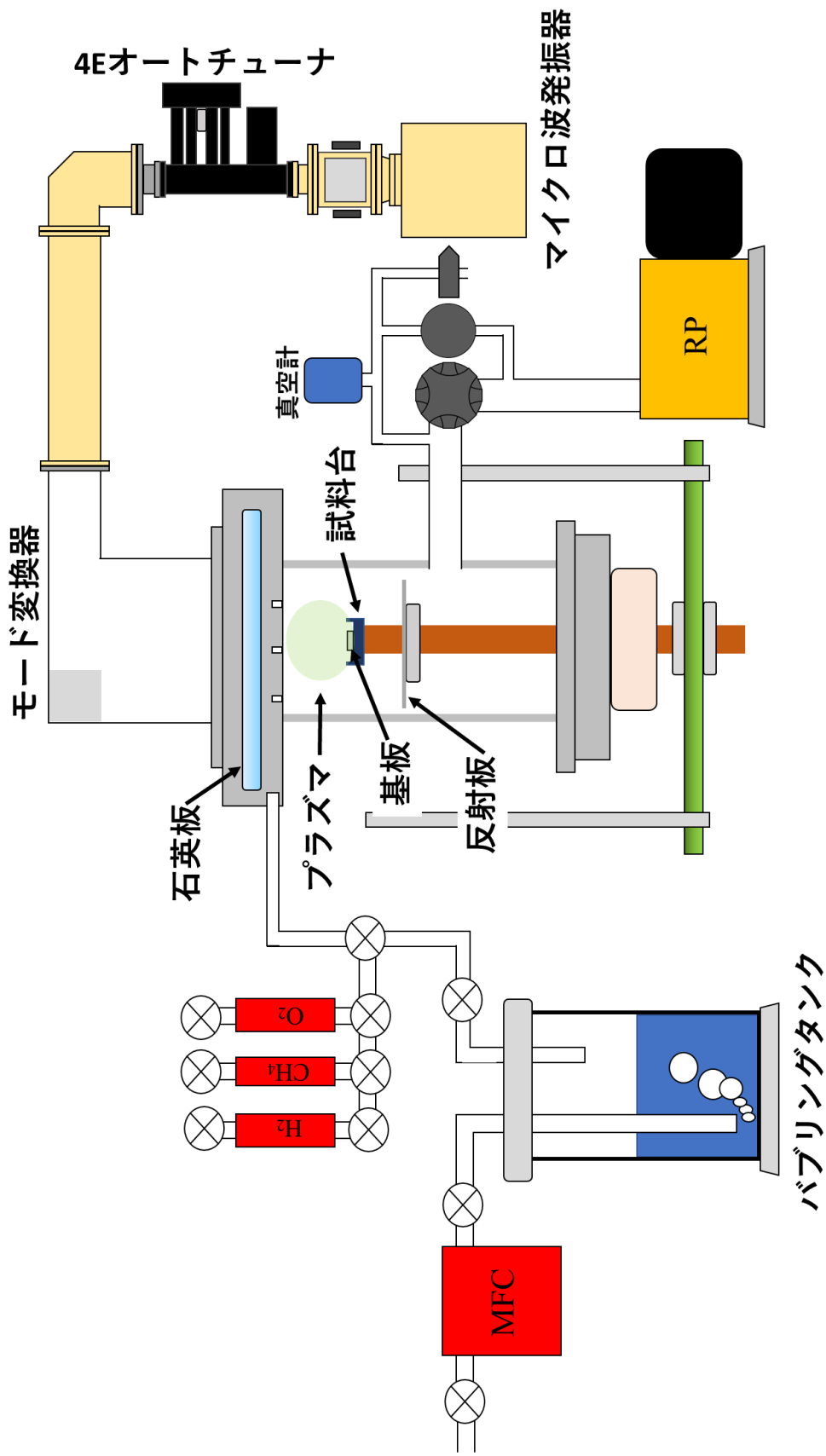


図 2-8 モード変換型マイクロプラズマ CVD 装置の概略図

2-2-2 実験条件

表 2-3~2-7 に合成条件を示す。

合成条件 A および B では、B 源である $B(CH_3O)_3$ におけるキャリアガス流量の影響および $B(CH_3O)_3$ の作製する際のメタノールに対する H_3BO_3 量が BDD 合成への影響を検討した。

合成条件 C では、B 源を Boric acid solution ; BAS に変更し蒸気圧差を利用した BDD 合成および BDD 合成時の OES スペクトルの影響を検討した。

合成条件 D では、BDD 合成時にプラズマモニタリングを行いながら、得られた各 pattern のプラズマを再現した影響について検討した。

表 2-3 合成条件 A

B 源		$B(CH_3O)_3$
H_3BO_3 濃度	(g/ml)	0.05
H_2 流量	(sccm)	100
CH_4 流量	(sccm)	15
H_2 キャリアガス流量	(sccm)	1~6
マイクロ波出力	(kW)	1
圧力	(kPa)	20
合成時間	(h)	3

表 2-4 合成条件 B

B 源		$B(CH_3O)_3$	
H_3BO_3 濃度	(g/ml)	0.01	0.03
H_2 流量	(sccm)	100	
CH_4 流量	(sccm)	15	
H_2 キャリアガス流量	(sccm)	1~6	
マイクロ波出力	(kW)	1	
圧力	(kPa)	20	
合成時間	(h)	3	

表 2-5 合成条件 C

B 源		BAS		
H ₃ BO ₃ 濃度	(g/ml)	0.01	0.03	0.05
H ₂ 流量	(sccm)	100		
CH ₄ 流量	(sccm)	15		
H ₂ キャリアガス流量	(sccm)	3		
マイクロ波出力	(kW)	1		
圧力	(kPa)	20		
合成時間	(h)	3		

表 2-6 合成条件 D

B 源		B(CH ₃ O) ₃
H ₃ BO ₃ 濃度	(g/ml)	0.01
H ₂ 流量	(sccm)	100
CH ₄ 流量	(sccm)	15
H ₂ キャリアガス流量	(sccm)	pattern1: 3~5
		pattern2: 1~3
		patten3: 1~3
マイクロ波出力	(kW)	1
圧力	(kPa)	20
膜厚	(μm)	16±4

評価方法

合成により得られた生成物の評価として、“走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope ; SEM) (SM-300/株式会社TOPCON)による表面および断面観察”、“ラマン分光分析装置 (LabRam/Dilor Jobin Yvon社製) による質的評価”、“四探針法による抵抗値の測定 (Loresta MP MCP-T350/三菱化学株式会社)”によって分析を行った。

図2-9に表面SEM像の例を示す。SEMによる評価では、表面形状および断面観察による膜厚の測定を行った。表面形状は試料表面が10×10mmの基板の中心部、端部および中心部-端部間を観察後、多結晶および規則性がない場合は試料中心部のSEM像を撮影した。結晶の粒径は図Xに示したように粒界が明瞭な部分で区切り測定した。尚、測定範囲は20μm×15μmであり、楕円形の結晶の粒径は長軸を径とする。断面観察による膜厚測定は、試料を切断後、試料中心部および端部2か所の各3点計9点の平均値から膜厚ならびに平均成膜速度を算出した。

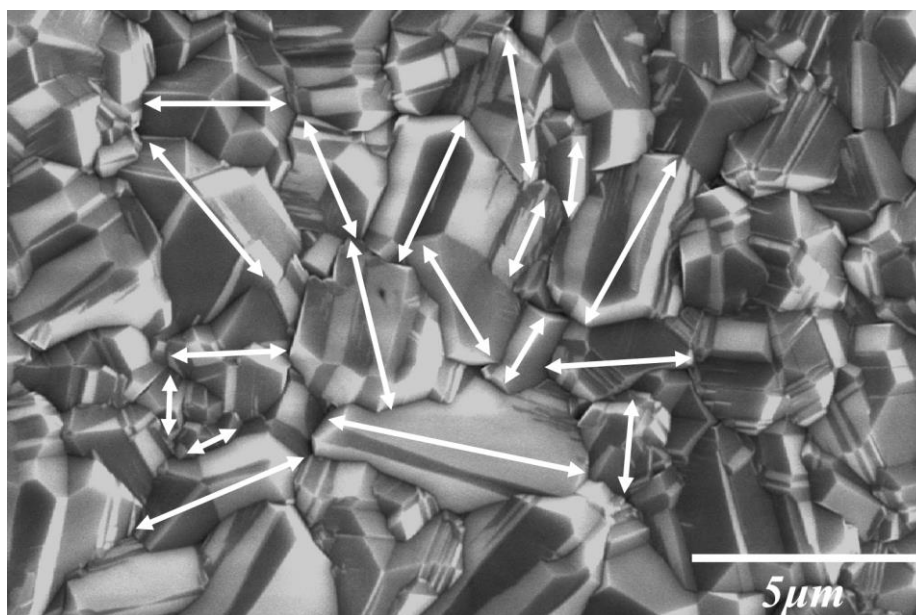


図 2-9 表面 SEM 像の例

表 2-8 に測定条件を示す。ラマン分光分析法による評価は以下の測定条件を元に試料の中心部および端部の 3 点を測定した。測定後、ラマンスペクトル内のピーク種類およびピーク強度に変化がない場合、試料中心部のラマンスペクトルを示す。図 2-10 に BDD ラマンスペクトルの B 濃度の簡易測定方法³⁴⁾を示す。BDD のラマンスペクトルは、BDD に含有する B 濃度によって以下の様にスペクトルが変化する。BDD に含有する B 濃度が高くなるにつれ、 1333cm^{-1} のダイヤモンドに起因するピークが低波数側にシフトし、 500 、 1200cm^{-1} 付近のブロードなピークが強度を強くなる。また、高濃度になるにつれ全体がブロードなピークになる特徴がある。このように変化することから、図に示した簡易測定法を用いて BDD の B 含有量を推測が可能である³⁵⁻³⁷⁾。

表 2-8 ラマン分光分析測定

レーザー波長(nm)	514.532
倍率	100
レーザー出力(mW)	10
分光器(1/cm)	899.964
グレーディング	1800
ホール(μm)	1,000
スリット(μm)	100
測定時間(sec)	10
積算回数	10
ビニング	1

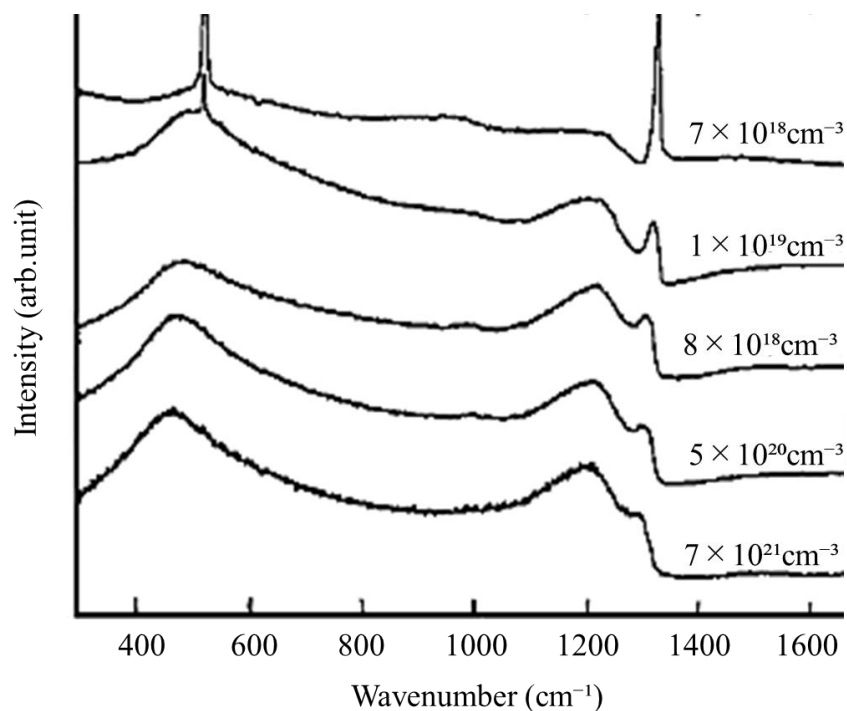


図 2-10 BDD ラマンスペクトルの B 濃度の簡易測定方法³⁴⁾

四探針法による評価では、**図 2-11** に四探針法の概念図および**表 2-8** にプローブの仕様に示した通り、直線に並べられた 4 本の探針の外側 2 本から直流電流 I を流し、内側 2 本の針間に生じる電位差 V を測定する。この時、試料の抵抗値 ρ は以下の次式を用いて算出される。

$$\rho = 2\pi S \cdot V / I \quad (\Omega)$$

(試料の抵抗値 $\rho(\Omega)$ 、探針間距離 S (mm)、直流電流 I (A)、電位差 V (V))

抵抗値の測定は、5ヶ所の測定し、平均値を算出した。

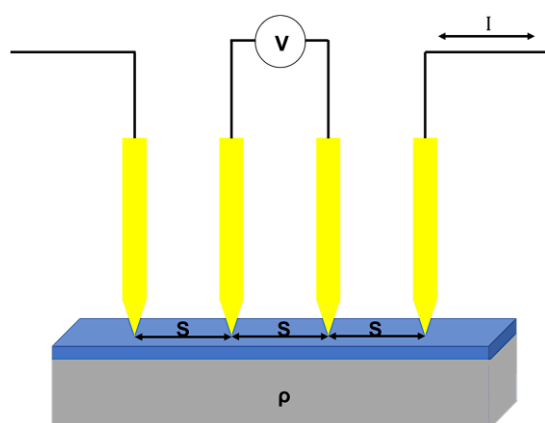


表 2-8 プローブ仕様

ピン間距離(mm)	1.5
ピン先	0.26R
バネ圧(g)	70

図 2-11 四探針法の概念図

プラズマ中の発光種は、発光分光分析装置(US2000+UV-VIS/Ocean Optics 株式会社)を用いて測定した。**図 2-12** に発光分光分析装置の外観、**表 2-9** に光ファイバーの仕様、**表 2-10** に発光分光分析装置の仕様を示す。

この装置は、発光を光ファイバー(PS200-2-UV-VIS/Ocean Optics 株式会社)で集光するため、比較的簡単に分光器に導くことができる。プラズマ中には電子との衝突や分子、ラジカル反応などによって生成された発光種(電子励起準位にある種)が存在する。発光分光分析(Optical Emission Spectroscopy ; OES)は、発光種から放出されるスペクトルを、分光器を含む適切な光学系を用いて観察する比較的簡便な計測法で、プラズマ内の発光種を同定するのに用いられている。

広い波長を含む放電光(積分光)から特定の波長スペクトルを分析する場合、一般的には分光器が使われる。

プリズム型分光器は、波長の分解能が低いので、放電プラズマ発光の計測には波長分解能の高い回折格子型が主に使用される。



図 2-12 発光分光分析装置の外観

表 2-9 光ファイバー仕様

コア径(μm)	200
領域	紫外-可視

表 2-10 発光分光分析装置(US2000+UV-VIS/Ocean Optics 株式会社)の仕様

コンピュータインタフェース	USB
分光器チャンネル	マスター分光器チャンネルのみ
ディテクタ	2048 素子リニアシリコン CCD アレイ
露光時間	1 m 秒 - 65 秒
使用可能な範囲	350-1000 nm
ダイナミックレンジ	8.5 x 10 ⁷ (システム) 1300:1 (シングル取得)
感度	75 フォトン/カウント; 2.9 x 10 ⁻¹⁷ ジュール/カウント
	2.9 x 10 ⁻¹⁷ ワット/カウント (1 秒露光時)
S/N 比	250:1 (フルシグナル時)
ダークノイズ	50(RMS)
グレーティング	600 ライン/mm、350-1000 nm に設定 (ブレード波長: 500 nm)
スリット	25 μm 幅 (高さ 1000 μm)
ディテクタ集光レンズ	なし
焦点距離	42 mm (入力); 68 mm (出力)
オーダーソーティング	350-1000nm における 2 次光の影響を除去するための単一ピース マルチバンドパスディテクタコーティング
分解能 (参考値)	1.5 nm (FWHM)
迷光	<0.05% @ 600 nm
	<0.10% @ 435 nm
光ファイバコネクタ	単一素線の光ファイバ(NA0.22)用の SMA905

2-3 結果および考察

合成条件 A

図 2-13 に異なるキャリアガス流量で合成した生成物の表面 SEM 像を示す。いずれの条件下においても結晶性を有する膜状の生成物が認められ、生成物は多結晶であった。各平均成膜速度は、図の右上に示した $1.7\sim 2.0\mu\text{m/h}$ であった。得られた生成物は、多結晶であり工業的に応用されているダイヤモンド製品の膜厚 $6\sim 30\mu\text{m}$ (電極 $10\sim 30\mu\text{m}^{38}$)、コーティング工具 $3\sim 20\mu\text{m}^{39, 40}$)の観点から考慮すると、平均成膜速度は同等な値を示したと考えられる。

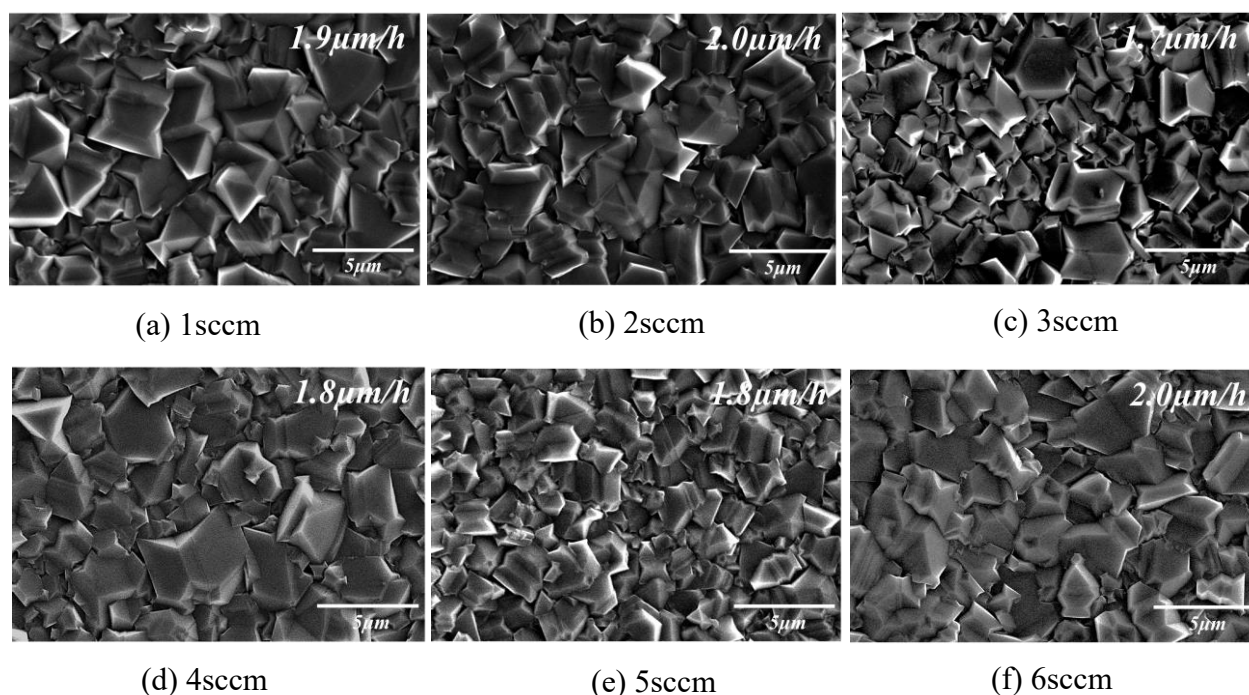


図 2-13 異なるキャリアガス流量で合成した生成物の表面 SEM 像

図 2-14 に異なるキャリアガス流量により合成した生成物のラマンスペクトルを示す。キャリアガス流量 $1\sim 6\text{sccm}$ において B のヘビードープに起因する $500, 1200\text{cm}^{-1}$ 付近のブロードなピークが認められる。また $1\sim 6\text{sccm}$ においてダイヤモンド結晶の並進対称性の崩れに起因する $1303\sim 1244\text{cm}^{-1}$ 間にピークが認められる。以上より、いずれの条件からも前述のダイヤモンドに起因するピークの低波数側へのシフトおよび B のヘビードープに起因するブロードなピークが認められることから合成された生成物は BDD である。

また BDD 中の B 含有量とラマンスペクトルの関係より、ダイヤモンドに起因するピークが消失していることから、各合成条件によって得られた BDD の B 含有量は $7\times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 程度と推測され、B が高濃度にドーピングされた BDD であることが認められる。

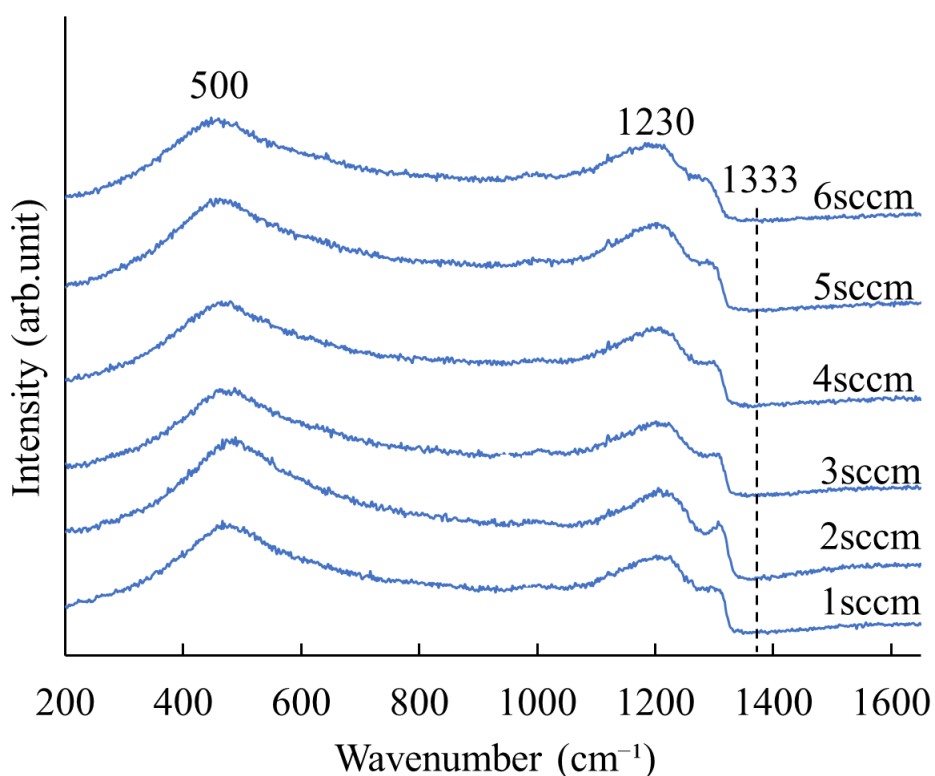


図 2-14 異なるキャリアガス流量により合成した生成物のラマンスペクトル

図 2-15 に異なるキャリアガス流量における平均抵抗値を示す。図中のバーは、標準偏差を示す。キャリアガス流量 1~6sccm において、1.6~0.7Ω の平均抵抗値が得られた。平均抵抗値は、最も高い抵抗値を 1sccm において 1.6Ω、最も低い抵抗値を 5, 6sccm において 0.7Ω が得られた。また、キャリアガス流量の増加に伴い、測定値のばらつきが減少している。これは、BDD 内の B 含有量が 4sccm 以降では一定量に近づいていることが考えられる。

図 2-16 に BDD 合成中の OES スペクトルを示す。図より、 $B(CH_3O)_3$ が解離した B(249.7nm), BH(433.1nm), BO(436.3nm) が認められ、 CH_4 が解離した CH(387.1nm, 431.4nm) および C_2 (410.2nm, 473.7nm, 516.5nm, 554~558 nm), 原子状水素の発光である H_α (656.4nm), H_β (486.1nm) のスペクトルが認められた⁴¹⁻⁴⁴。

図 2-17 異なるキャリアガス流量における OES スペクトルを示す。キャリアガス量の変化に伴う OES スペクトル内のピーク種類において変化は認められない。

これら結果より、異なるキャリアガスにおける抵抗値は同程度の値を示し、OES スペクトル内のピーク種類においても変化が認められないことから、抵抗値と OES スペクトルの関係性が示唆される。

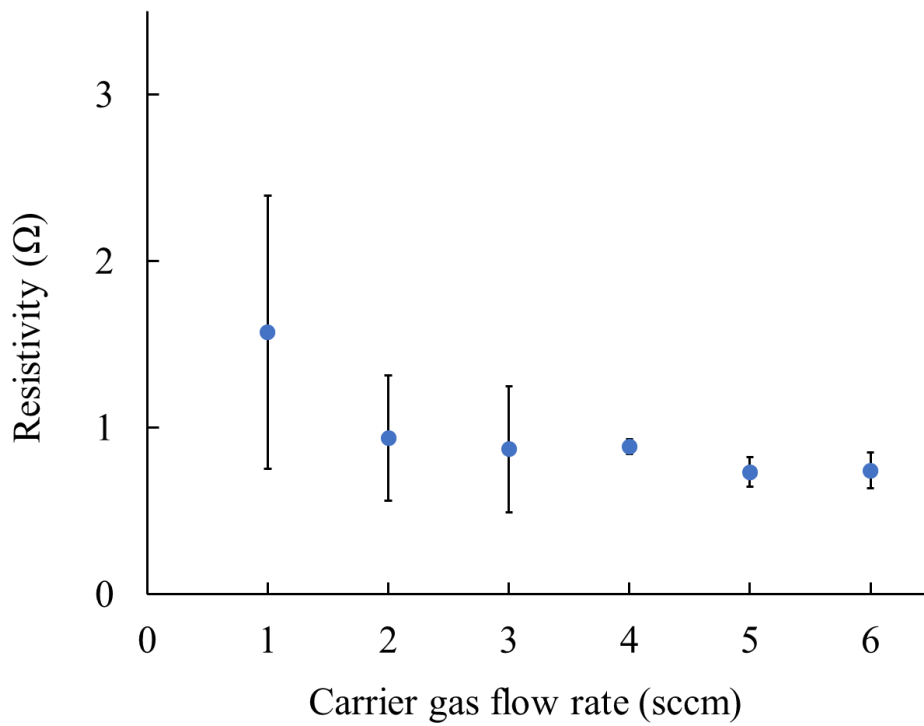


図 2-15 異なるキャリアガス流量における抵抗値

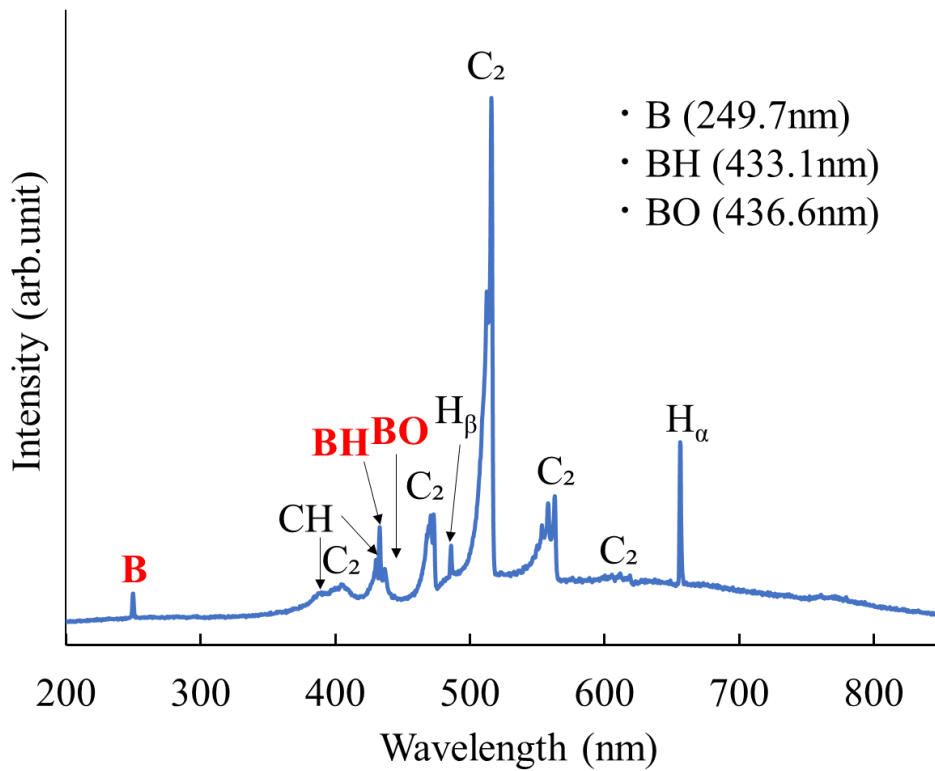


図 2-16 BDD 合成中の OES スペクトル

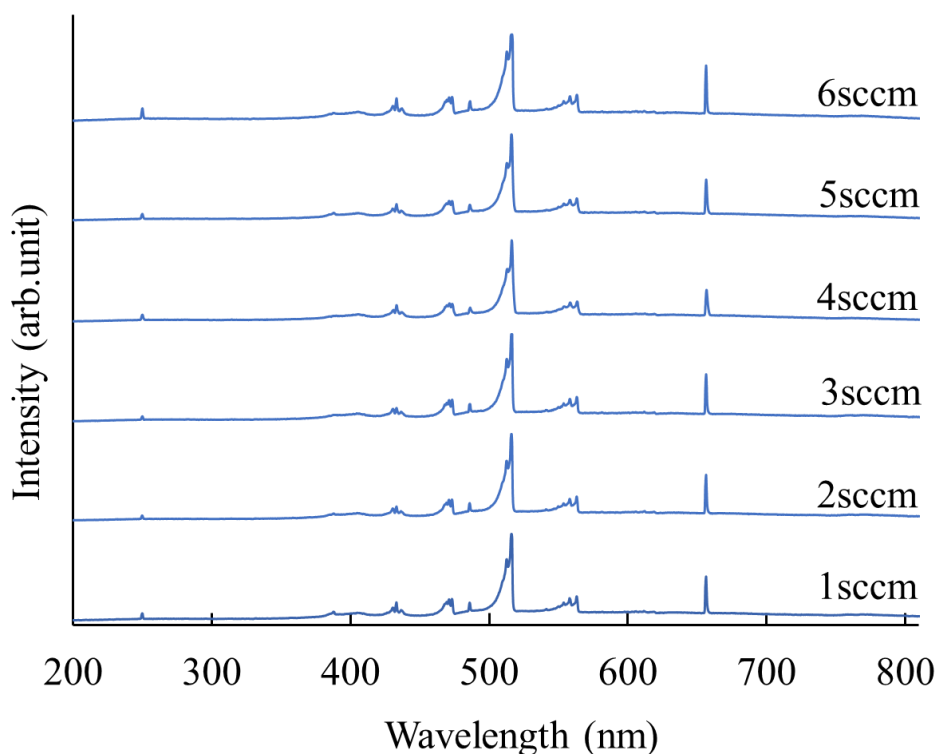
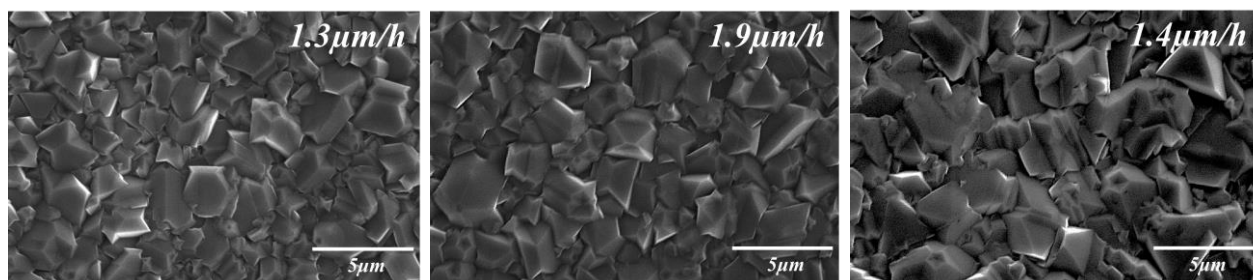


図 2-17 異なるキャリアガス流量における OES スペクトル

合成条件 B

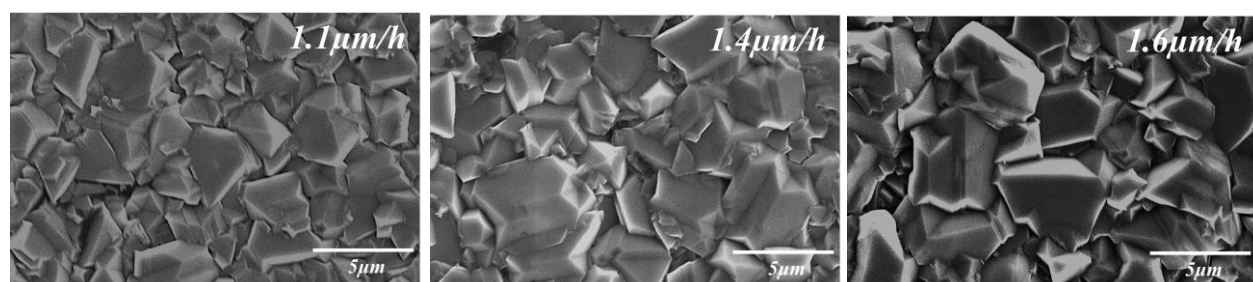
図 2-18 に H_3BO_3 濃度 0.03g/ml で合成した生成物の表面 SEM 像および図 2-19 に H_3BO_3 濃度 0.01g/ml で合成した生成物の表面 SEM 像を示す。いずれの条件下においても結晶性を有する膜状の生成物が認められ、生成物は多結晶であった。各粒径は、0.03g/ml において 2.5~5.0 μm 、0.01g/ml において 2.5~3.5 μm であった。0.03g/ml では、キャリアガス流量が増加するにつれ、粒径が 2 μm から 5 μm 程度に増大していることが認められる。0.01g/ml では、0.03g/ml に比べ、粒径の増大は少なくキャリアガス流量の増加に影響されにくいと考える。各平均成膜速度は、図に示した 0.03g/ml において 1.1~1.9 $\mu\text{m}/\text{h}$ 、0.01g/ml において 1.2~3.7 $\mu\text{m}/\text{h}$ であった。0.03g/ml では、平均成膜速度に規則性はなく最大で 0.8 $\mu\text{m}/\text{h}$ の差が認められる。これは、バブラー方式の短所である供給量の不均一性が原因であると考えられる。0.01g/ml において、4sccm 以降では、平均成膜速度が 2.0 $\mu\text{m}/\text{h}$ に満たず、1sccm では 3.7 $\mu\text{m}/\text{h}$ と他条件に比べ成膜速度の向上が認められる。このことから、0.01g/ml、1sccm 以外では合成条件 A の結果を踏まえ成膜速度の低下は酸素および水素によるアモルファス成分および BDD 自体のエッチングおよび B の過剰供給によるものだと考えられる。



(a) 1sccm

(b) 2sccm

(c) 3sccm

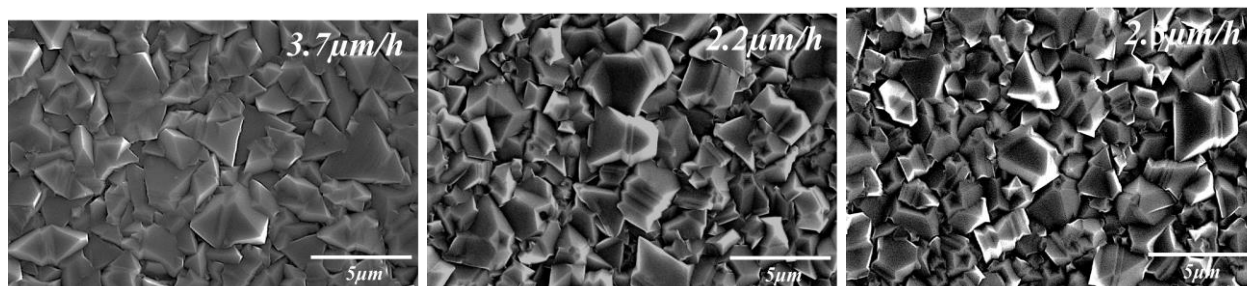


(d) 4sccm

(e) 5sccm

(f) 6sccm

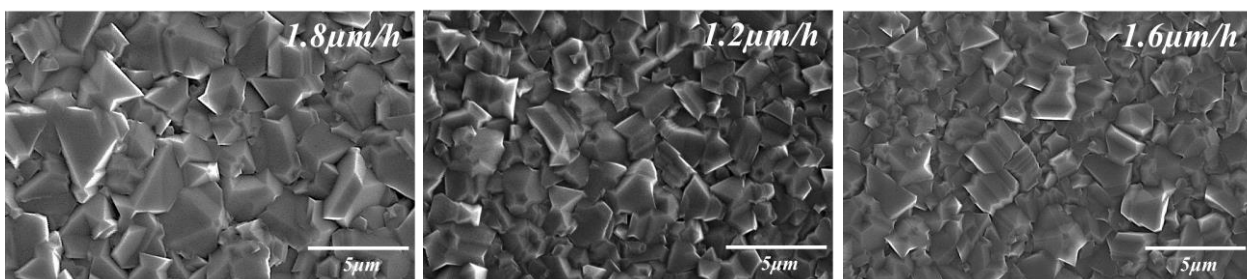
図 2-18 H_3BO_3 濃度 0.03g/ml で合成した生成物の表面 SEM 像



(a) 1sccm

(b) 2sccm

(c) 3sccm



(d) 4sccm

(e) 5sccm

(f) 6sccm

図 2-19 H_3BO_3 濃度 0.01g/ml で合成した生成物の表面 SEM 像

図 2-20 に H_3BO_3 濃度 0.03g/ml における異なる H_2 キャリアガス流量により合成した生成物のラマンスペクトルを示す。キャリアガス流量; 1~6sccm において B のヘビードープに起因する 500, 1200 cm^{-1} 付近のブロードなピークが認められる。また 1~6sccm においてダイヤモンド結晶の並進対称性の崩れに起因する 1303~1256 cm^{-1} にピークが認められる。

図 2-21 に H_3BO_3 濃度 0.01g/ml における異なる H_2 キャリアガス流量により合成した生成物のラマンスペクトルを示す。図より、キャリアガス流量; 1~6sccm において B のヘビードープに起因する 500, 1200 cm^{-1} 付近のブロードなピークが認められる。また 1~6sccm においてダイヤモンド結晶の並進対称性が崩れに起因する 1310~1283 cm^{-1} にピークが認められる。また、1sccm の条件において 1550 cm^{-1} 付近の DLC に起因するブロードなピークが認められた。

以上より、いずれの条件からも 1333 cm^{-1} のダイヤモンドに起因するピークの低波数側へのシフトが認められ、500 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} 付近に B のヘビードープに起因するブロードなピークが認められることから合成された生成物は BDD と認められる。得られた生成物のラマンスペクトルから BDD 中の B 量は、 H_3BO_3 濃度 0.03g/ml ではいずれのキャリアガス流量においても $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 程度と考えられる。 H_3BO_3 濃度 0.01g/ml ではキャリアガス流量 1sccm で $6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 程度、キャリアガス流量 2~6sccm で $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 程度と考えられる。また平均成膜速度の結果より、0.01g/ml, 1sccm 以外では合成条件 A の結果を踏まえ成膜速度の低下は酸素および水素によるアモルファス成分および BDD 自体のエッチングおよび B の過剰供給に原因があるとラマンの結果からも考えられる。

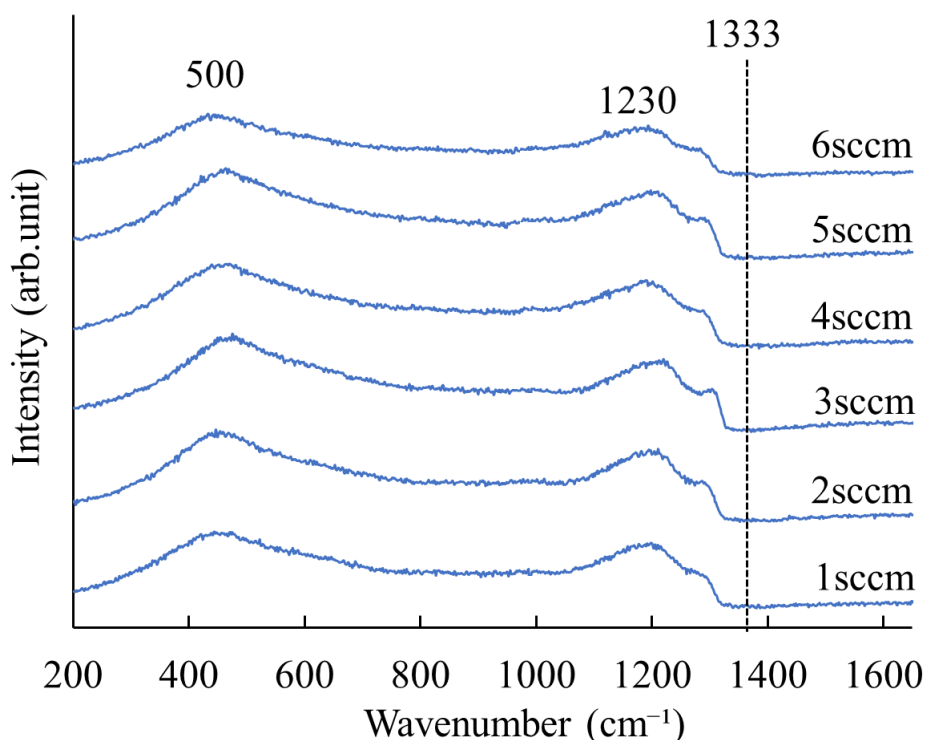


図 2-20 H_3BO_3 濃度 0.03g/ml における異なる H_2 キャリアガス流量により合成した生成物のラマンスペクトル

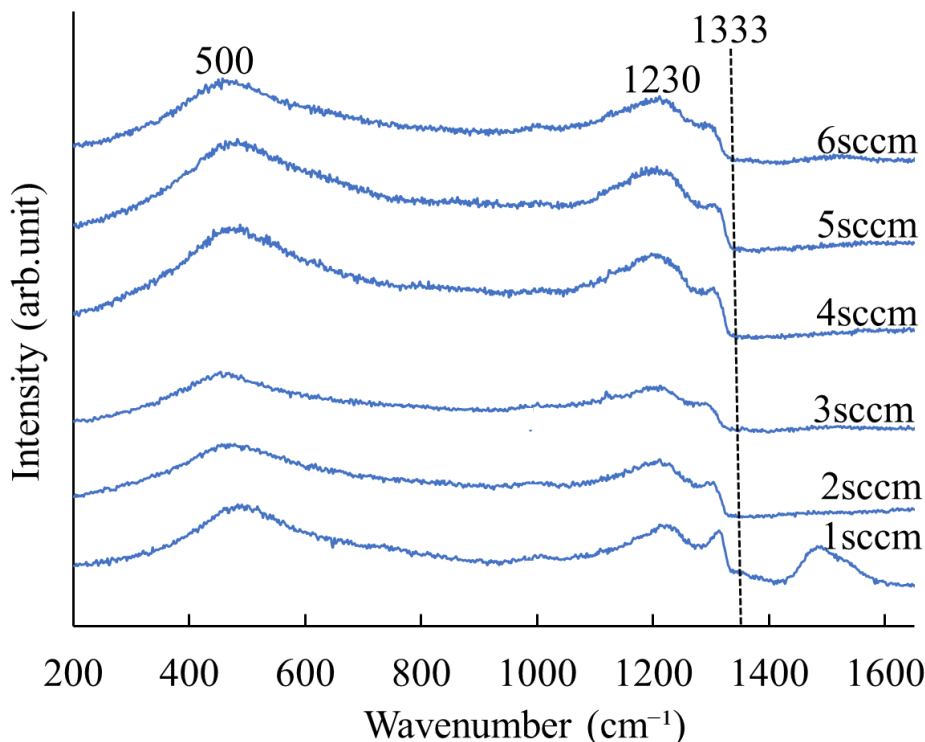


図 2-21 H_3BO_3 濃度 0.01g/ml における異なる H_2 キャリアガス流量により合成した生成物のラマンスペクトル

図 2-22 に H_3BO_3 濃度 0.03g/ml における平均抵抗値を示す。キャリアガス流量 1~6sccm において、1.6~0.9 Ω の抵抗値が得られた。抵抗値は、6sccm において最も高い 1.6 Ω 、3,4sccm において最も低い 0.9 Ω が得られた。0.03g/ml では、0.05g/ml と異なり、キャリアガス流量における法則性は認められなかった。最も B 源供給量が多いと考えられる 6sccm において平均抵抗率が高く、ばらつきも流量に関係性が認められない。これより、B 源の供給において前述したバブリング方式の短所が影響していると考えられる。

図 2-23 に H_3BO_3 濃度 0.01mg/l における平均抵抗値を示す。キャリアガス流量 1~6sccm において、1.3~0.8 Ω の抵抗値が得られた。抵抗値は、3sccm において最も高い 1.3 Ω 、1,4sccm において最も低い 0.8 Ω が得られた。0.03g/ml 同様にキャリアガス流量における法則性は認められず、バブリング方式の短所が影響していると考えられる。

図 2-24 に H_3BO_3 濃度 0.01~0.05mg/l における抵抗値を示す。合成条件 A の結果を踏まえ、各濃度における全体の平均抵抗値は 1 Ω である。また、各濃度 0.01~0.05g/ml (1000~30000ppm) において、平均抵抗値は 0.7~1.6 Ω と同等の平均抵抗値が得られた。これは、緒言で報告としてあった表 2-2 と異なるデータが得られた。これより、B 源が揮発性の高い $\text{B}(\text{CH}_3\text{O})_3$ では濃度およびキャリアガス流量に関わらず、抵抗値が同程度の BDD が得られることが認められた。

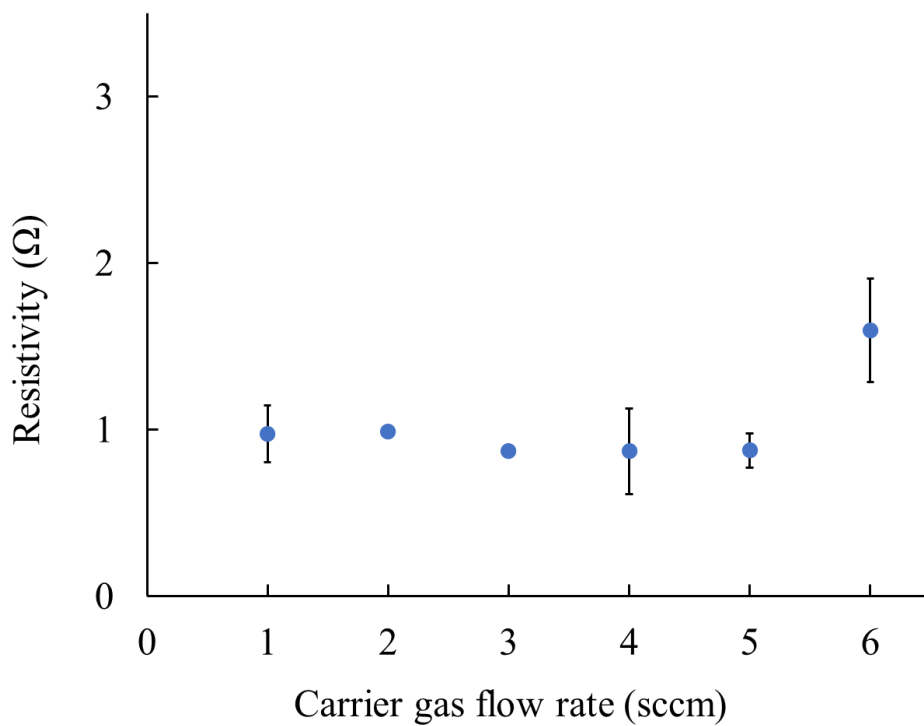


図 2-22 H_3BO_3 濃度 0.03g/ml における平均抵抗値

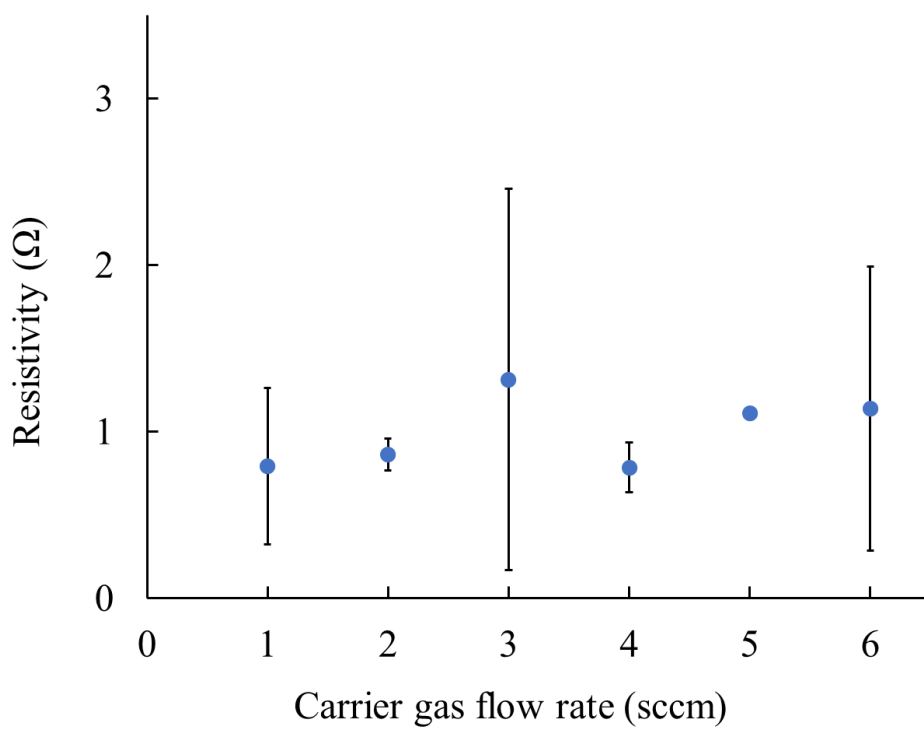


図 2-23 H_3BO_3 濃度 0.01g/ml における平均抵抗値

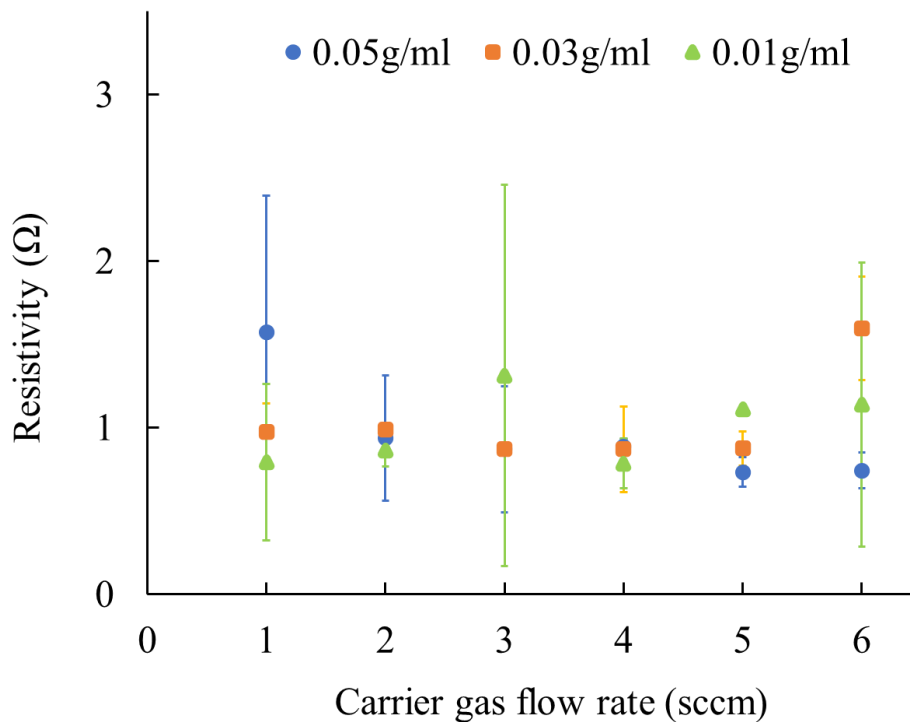


図 2-24 H₃BO₃濃度 0.01~0.05g/ml における平均抵抗値

図 2-25 に H₃BO₃ 濃度 0.03g/ml における BDD 合成中の OES スペクトルおよび図 2-26 に H₃BO₃ 濃度 0.01g/ml における BDD 合成中の OES スペクトルを示す。合成条件 A の結果と同様の OES スペクトルが得られ、ピーク種類の変化も認められない。OES スペクトルも同様な結果が得られたことより、OES スペクトルと BDD 合成における抵抗値の関係は条件を変えたにもかかわらず同様な OES スペクトル内のピークが得られ、抵抗値に関わらず SEM 像およびラマンスペクトルも同様な結果が認められたことより、関係性は示唆されたと考えられる。これより、B 系ピークの変化が認められ、抵抗値などへの影響が認められた場合、関係性があると考えられる。よって次に、B 源に揮発性の低いホウ酸を純水に溶解したホウ酸水(Boric Acid Solution; BAS)を使用し、BDD 合成を行い OES スペクトルと BDD の合成の変化について検討を行った。

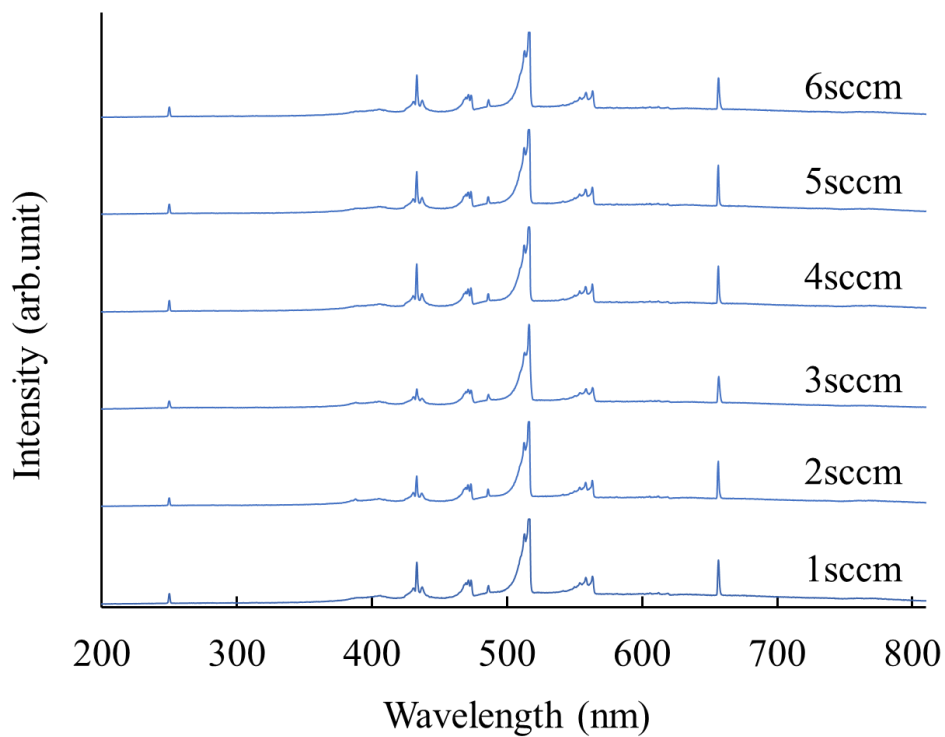


図 2-25 H_3BO_3 濃度 0.03g/ml における BDD 合成中の OES スペクトル

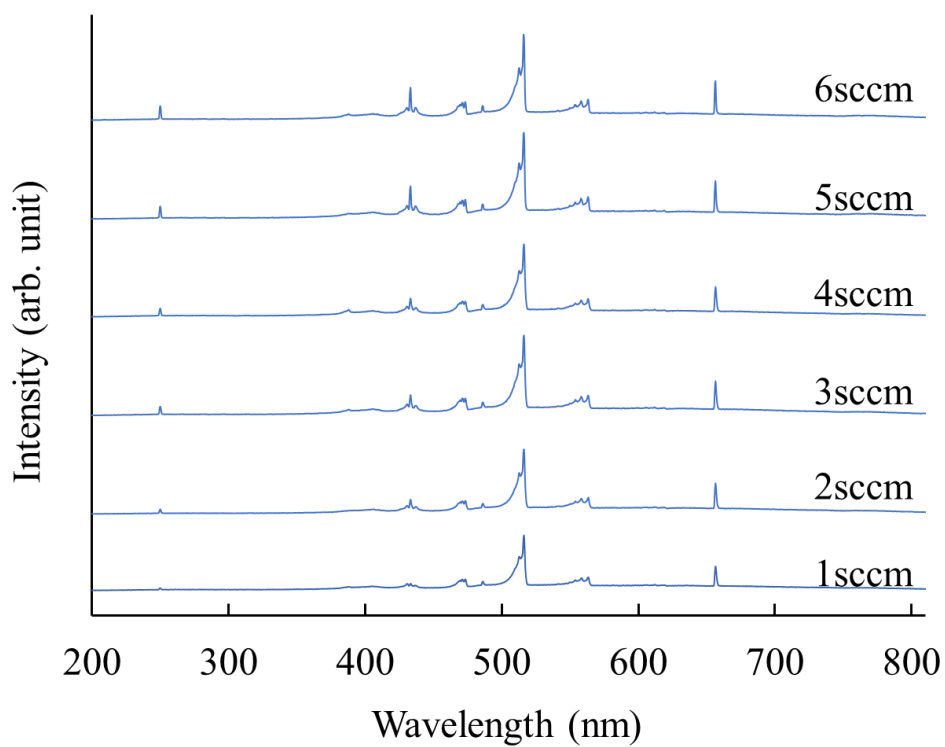


図 2-26 H_3BO_3 濃度 0.01g/ml における BDD 合成中の OES スペクトル

合成条件C

図 2-27 に異なる H_3BO_3 濃度で合成した生成物の表面 SEM 像を示す。いずれの条件下においても結晶性を有する生成物が認められ、 $\text{B}(\text{CH}_3\text{O})_3$ 同様に多結晶であった。粒径は、 $2\sim 5\mu\text{m}$ である。若干ではあるが、 $\text{B}(\text{CH}_3\text{O})_3$ に比べ結晶の粒径が増大したことが認められる。これは、原子状水素および OH ラジカルによるアモルファス成分の除去により、異相界面の形成が阻止され、核生成密度が低下し粒径が増大したと考えられる。

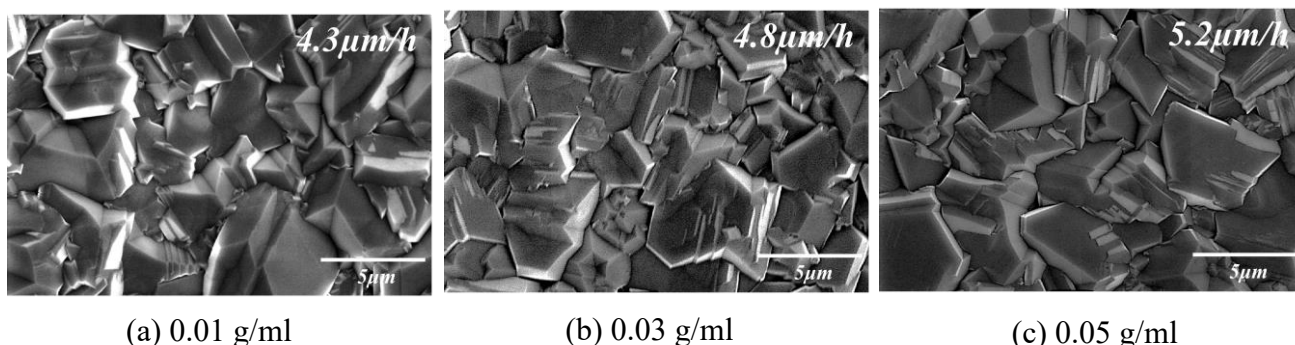


図 2-27 異なる H_3BO_3 濃度で合成した生成物の表面 SEM 像

図 2-28 に異なる H_3BO_3 濃度で合成した生成物のラマンスペクトルを示す。 H_3BO_3 濃度 0.03g/ml , 0.05g/ml において B のヘビードープに起因する $500, 1200\text{cm}^{-1}$ 付近のブロードなピークが認められる。 H_3BO_3 濃度 0.03g/ml , 0.05g/ml においてダイヤモンド結晶の並進対称性の崩れに起因するピークが認められる。以上より H_3BO_3 濃度 0.03mg/l , 0.05mg/l においてダイヤモンドに起因するピークの低波数側へのシフトが認められ、 500cm^{-1} , 1230cm^{-1} 付近に B のヘビードープに起因するブロードなピークが認められることから合成された生成物は BDD と認められる。BDD 中の B 量とラマンスペクトルの関係では、 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 程度と考えられる。 H_3BO_3 濃度 0.01g/ml では、 H_3BO_3 に起因する 600cm^{-1} のピークおよびダイヤモンドに起因する 1333cm^{-1} にピークが認められる。 1333cm^{-1} のダイヤモンドに起因するピークの低波数側へのシフトが認められないが、 600cm^{-1} 付近に H_3BO_3 に起因するブロードなピークが認められることから、微量の B がドーピングされたと考えられる。このことより、合成された生成物は BDD と認められる。BDD 中の B 量とラマンスペクトルの関係では、 $7 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 以下と考えられる。

図 2-29 に各 H_3BO_3 濃度における平均抵抗値を示す。各 H_3BO_3 濃度において、 $23.1\sim 3.6\Omega$ の平均抵抗値が得られた。抵抗値は、 0.01g/ml において最も高い 23.1Ω 、 0.03g/ml において最も低い 3.6Ω が得られた。 0.03g/ml において他の条件よりばらつきも少ないことが認められた。この結果より BAS でのドーピングでは極値があり、BAS における H_3BO_3 濃度には適正な量があると考えられる。

図 2-30 に異なる B 源における平均抵抗値を示す。 $\text{B}(\text{CH}_3\text{O})_3$ に比べ BAS の平均抵抗値が若干高い傾向が認められた。その差は、 H_3BO_3 濃度 0.01g/ml で、 21.8Ω であった。また、ラマン分光分析(2-3-2)の結果より B 含有量にも差が認められる。これは常温下で揮発しやす

い $B(CH_3O)_3$ に対して、揮発しにくい BAS では同じキャリアガス流量でも B 源の供給量に差があることが原因だと考えられる。

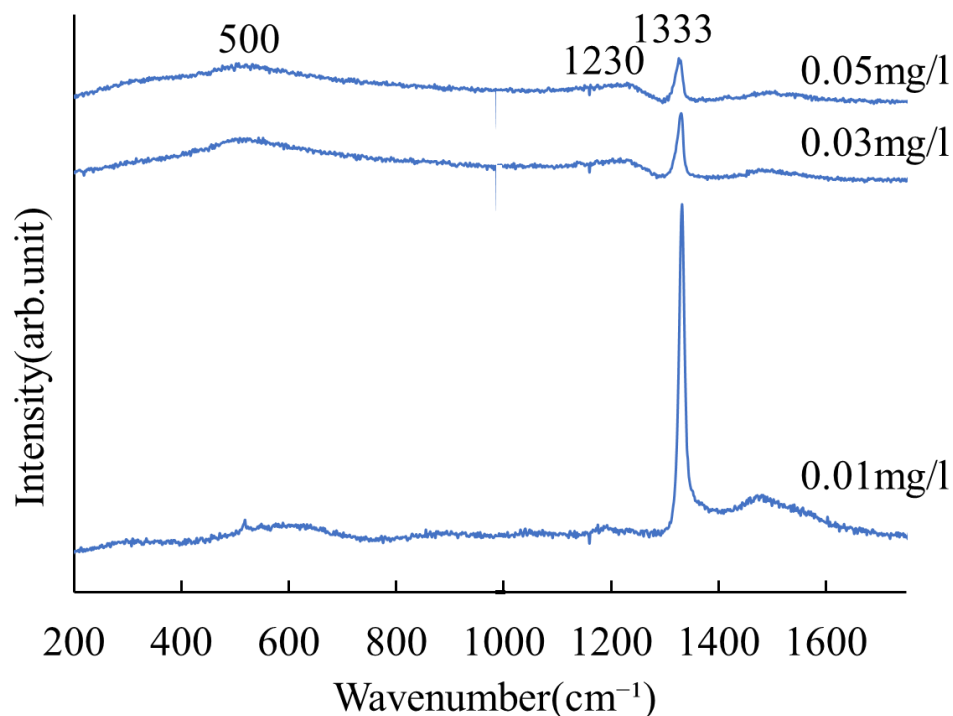


図 2-28 異なる H_3BO_3 濃度で合成した生成物のラマンスペクトル

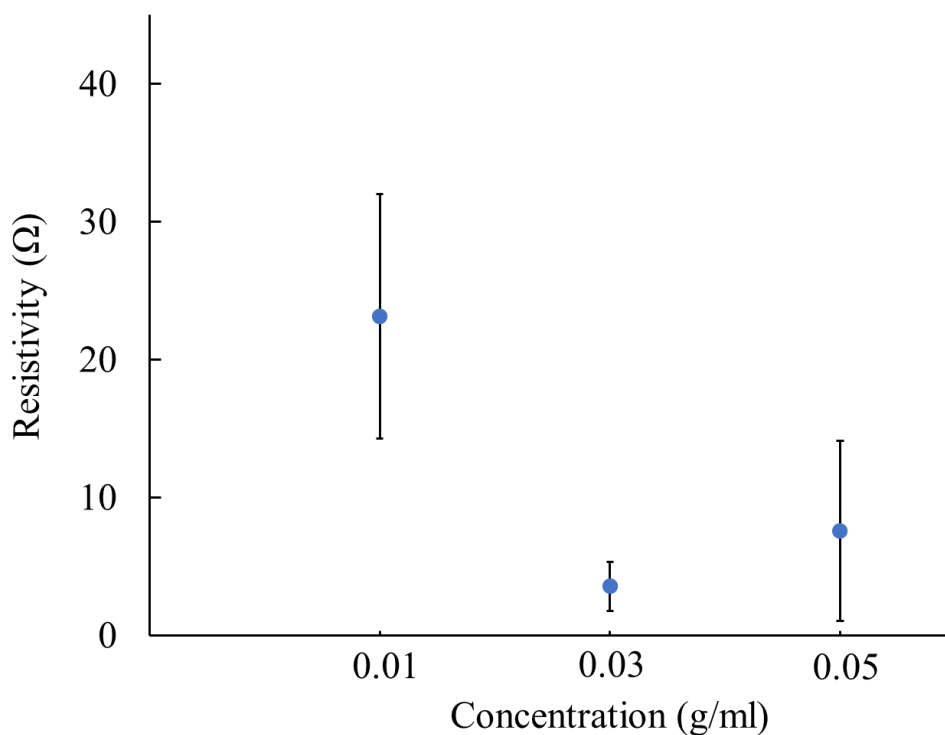


図 2-29 各 H_3BO_3 濃度における平均抵抗値

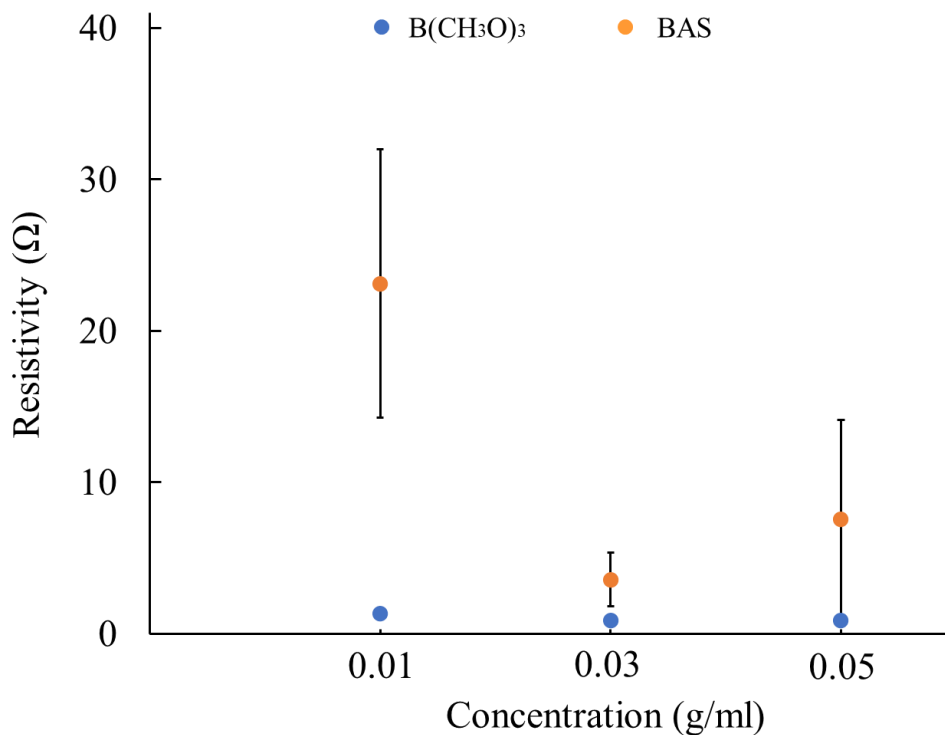


図 2-30 に異なる B 源における平均抵抗値

図 2-31 に H_3BO_3 濃度 0.01~0.05mg/l における BDD 合成中の OES スペクトルを示す。図より、 H_3BO_3 濃度; 0.01~0.05mg/l においてメタン(CH_4)が解離した CH(387.1nm, 431.4nm), 原子状水素の発光であるバルマー系列の H_α (656.4nm), H_β (486.1nm), C_2 のスワンスペクトルが認められる。

図 2-32 に異なる B 源における発光強度(200~500nm)を示す。図 2-61 より、BAS より $B(CH_3O)_3$ のほうが B 系の発光強度が高いことが認められた。また、B(249.7nm)のピークが認められない。

この結果より、BDD 内の B 含有量によって OES スペクトルに変化が認められた。これによって、プラズマモニタリングを行うことで BDD の抵抗値の制御の可能性が示唆された。

合成条件 D では、バブリングタンク内を $B(CH_3O)_3$ に戻し、目盛り付きニードルバルブをキャリアガスマスフローと逆の供給口に設置し、キャリアガス流量との二つで合成条件 A および B よりも極微量の B の供給を可能にした。これによって、合成条件 A から C までの OES スペクトルを合成中に再現し BDD の合成を行った

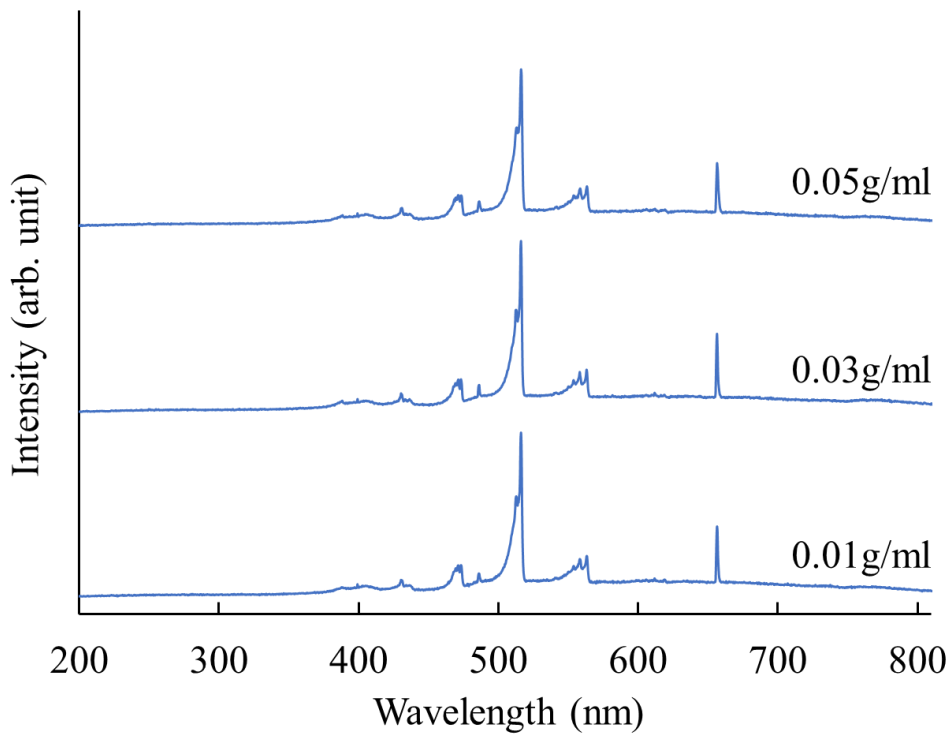


図 2-31 H_3BO_3 濃度 0.01~0.05mg/l における BDD 合成中の OES スペクトル

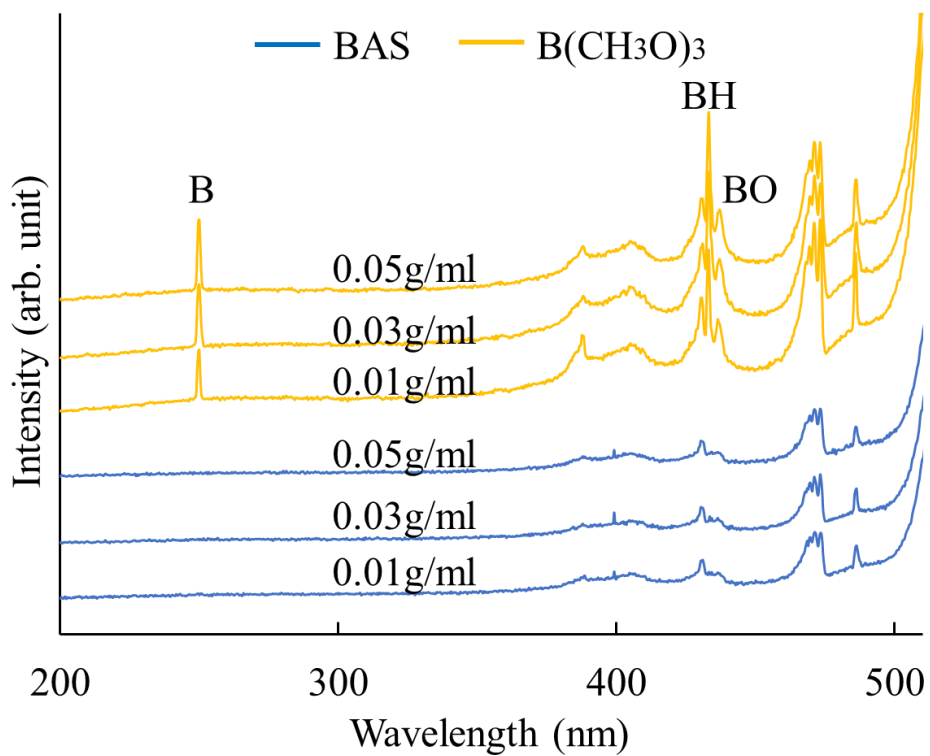


図 2-32 異なる B 源における発光強度(200~500nm)

合成条件D

異なる3パターンのOESスペクトルが認められた。図2-33に各パターンのBDD合成中のOESスペクトル(200~500nm)を示す。認められた違いとして、B(249.7nm)ピークの有無、BH(433.6nm)およびBO(436.3nm)の発光強度である。その他のピーク(CH, C₂, H_α, H_β)においては認められない。

各OESスペクトルパターンの特徴を以下に示す。

- ・ **pattern1**; B, BH, BOのピーク、ピーク強度において **BH > CH(431.4nm)** が認められる。
- ・ **pattern2**; B, BH, BOのピーク、ピーク強度において **CH(431.4nm) > BH** が認められる。
- ・ **pattern3**; **B(249.7nm)のピークの消失**、BH, BOピークは認められる。

これらパターンより、B系ピークの変化においては、各B系ピークが単一で発光強度の強弱が変化するのではなく、BおよびBHのピーク強度において、Bピークが強弱に伴い、BHピークも追従するように発光強度が変化していくことが認められる。また、BOピークにおいて発光強度の強弱に変化は認められるが、(c)においてBHピークに対して、BO > BHになるスペクトルが認められる。これより、BOにおいては単一で変化する傾向にあり、キャリアガス流量の増大に伴い発光強度も若干ではあるが強くなることから、BOは未分解B源料由来であることが考えられる。

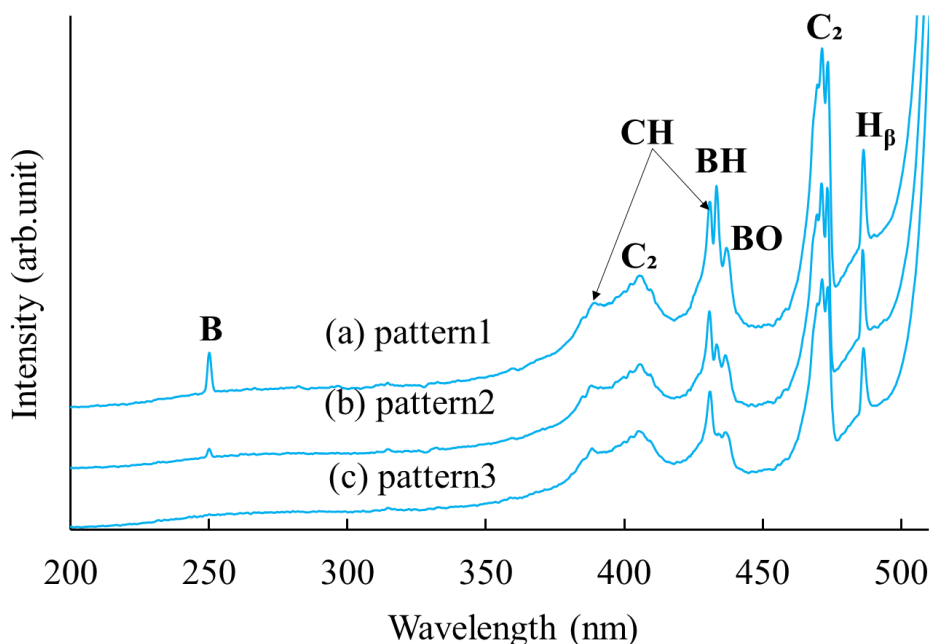


図2-33 各パターンのBDD合成中のOESスペクトル(200~500nm)

図2-34に各条件による表面SEM像を示す。いずれの条件においても、結晶性を有する生成物が認められた。得られた生成物はいずれも多結晶であり、いずれの条件においても粒径は5μm程度であった。また各条件による平均成膜速度を断面SEM像より成膜した試料より算出した結果、pattern1: 3.6μm/h, pattern2: 4.9μm/h, pattern3: 5.1μm/hであった。OESとの関

連性として、B系ピークの強度低下につれて成膜速度の上昇が認められる。これは pattern1 では、B が過剰に導入されていることに加え、 $B(CH_3O)_3$ に含まれる O によるエッチングにより BDD 自体がエッチングされ、成膜速度も低下したと考えられることから、合成された生成物に影響していると考えられる。

図 2-35 に各条件におけるラマンスペクトルを示す。pattern1 では、B-B の結合に起因する 500 cm^{-1} および B-C の結合に起因する 1200 cm^{-1} のブロードなピークが認められる。また、BDD のラマンスペクトル特有のダイヤモンドに起因する 1333 cm^{-1} ピークが低波数側へのシフトおよびピーク強度の低下したブロードなピークが認められる。これより、得られた生成物は高濃度に B がドーピングされた BDD であることが認められた。pattern2 では、 500 cm^{-1} および 1200 cm^{-1} にブロードなピークが認められるが、低波数側にシフトおよびピーク強度の低下が認められるダイヤモンドのピークにおいて違いが認められる。これは図 2-36 より、pattern1 および 2 において BDD 内の B 量に微小ではあるが変化が認められると考えられる。Pattern3 においては、 500 cm^{-1} に B に起因するブロードなピークおよび 1333 cm^{-1} にダイヤモンドに起因するシャープなピークとラマンスペクトルにおいて顕著な変化が認められた。これより pattern3 では、他の条件に比べ、低濃度に B がドーピングされた BDD のラマンスペクトルが得られたと考えられる。これらの結果より、OES 同様にラマンスペクトルにおいても 3 種類の変化が認められた。この結果を踏まえ、OES とラマンスペクトルより、B(249.7 nm) のピークの有無で、異なる濃度の BDD 合成の可能性が示唆される。また、BH(433.6 nm)ピーク強度により、BDD 中の B 含有量も変化することも認められた。

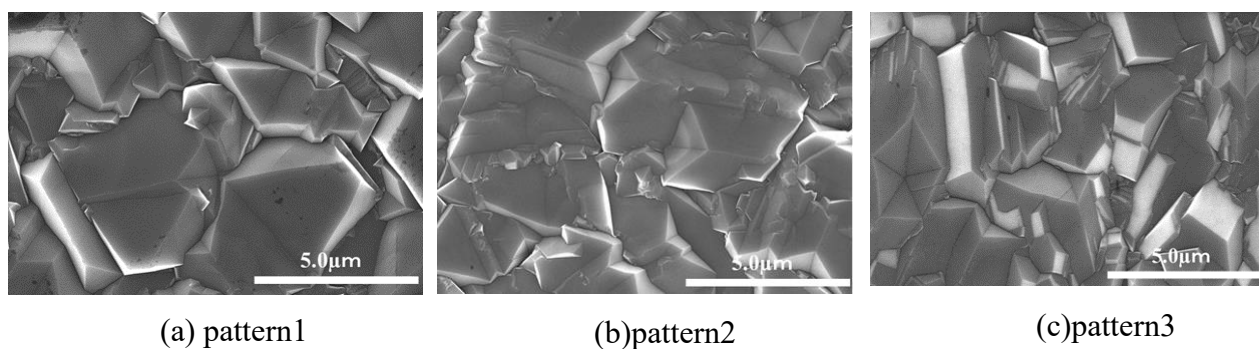


図 2-34 各条件による表面 SEM 像

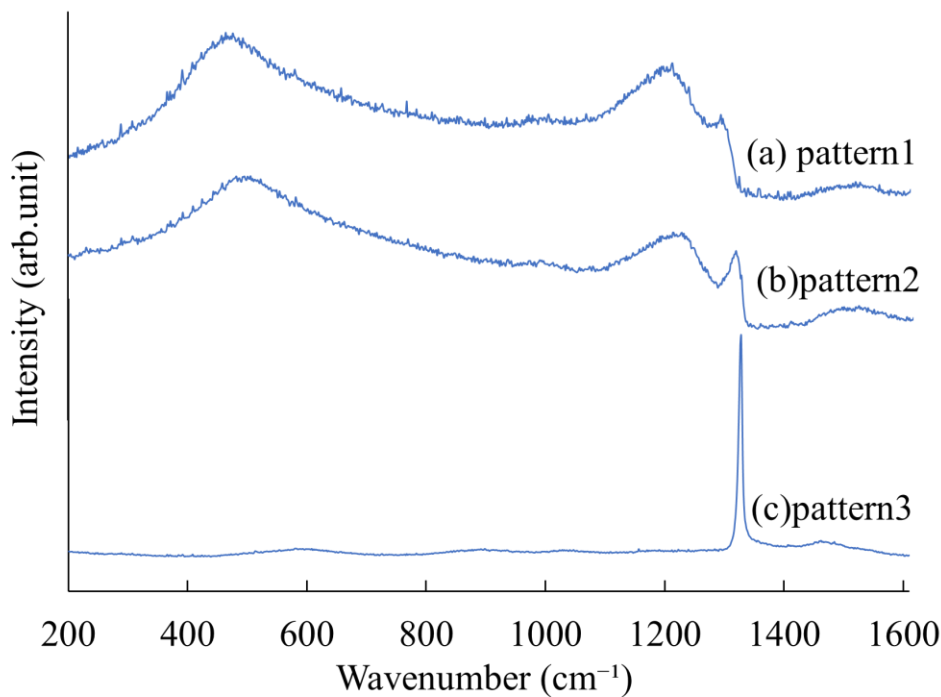


図 2-35 各条件によるラマンスペクトル

図 2-36 に得られた BDD の抵抗値を示す。各パターンでの平均抵抗率は pattern1: 0.3Ω , pattern2: 1.5Ω , pattern3: 29.5Ω であり、前述までの結果も踏まえ、OES スペクトルよりプラズマ内の B 系ピークおよびラマンスペクトルより BDD 内の B 濃度による生成物の抵抗値の変化も認められた。これより、OES スペクトル内の B 系ピークの変化は BDD の電気特性の制御に利用できると考えらえる。

図 2-37 に B 源供給量と抵抗値の関係を示す。従来法である B 源供給量に対する抵抗率との比較として、バブリングタンクの質量を実験前後に精密天秤(TX3202N/島津製作所)により測定し、 $B(CH_3O)_3$ の mol 数を算出後、抵抗値との関係を検討した。mol 数 Z は、 $B(CH_3O)_3$: 103.69g/mol にバブリングタンクの実験前後の質量(実験前: X , 実験後: Y)を次式で算出した。

$$Z(\text{mol})=Y(\text{g})-X(\text{g})/103.69 (\text{g/mol})$$

図 2-37 より供給量に対する抵抗値は、 0.03mol 付近より抵抗値は一定の値を示した。また報告にある通り供給量が $0.01\sim 0.02\text{mol}$ 範囲内では、供給量が同様にも関わらず抵抗値にばらつきが生じていることから、供給量およびそれらから算出した値では抵抗値を精度良く予測できないと考えられる。この結果を踏まえ、OES スペクトル内ですべてのパターンから認められる B 系ピークの BH およびいずれのパターンにおいても顕著な変化が認められない原子状水素の発光である H_β を基準とし、発光強度比を求めた。図 2-38 に発光強度比 (BH/H_β) と抵抗値の関係性を示す。図より、抵抗値は BH/H_β ピーク強度比が高くなるにつれ、減少することが認められる。また、強度比が 0.8 を超えると BDD の抵抗値はほぼ一定の値

を示した。また、供給量同様に抵抗値 1Ω 以上では、同発光強度比にも関わらず異なる抵抗率を示した。しかし、pattern2 および pattern3 では B(249.7nm)ピークの有無と差異があるため、OES による抵抗値の影響に際しては発光強度比(BH/H β)および B(249.7nm)ピークの有無により、mol 数よりも OES のほうが BDD の抵抗値の関係の相関性が高いと考えられる。これより、OES スペクトルと BDD の電気特性の影響および BDD 合成中の抵抗値の制御の可能性が示唆される。

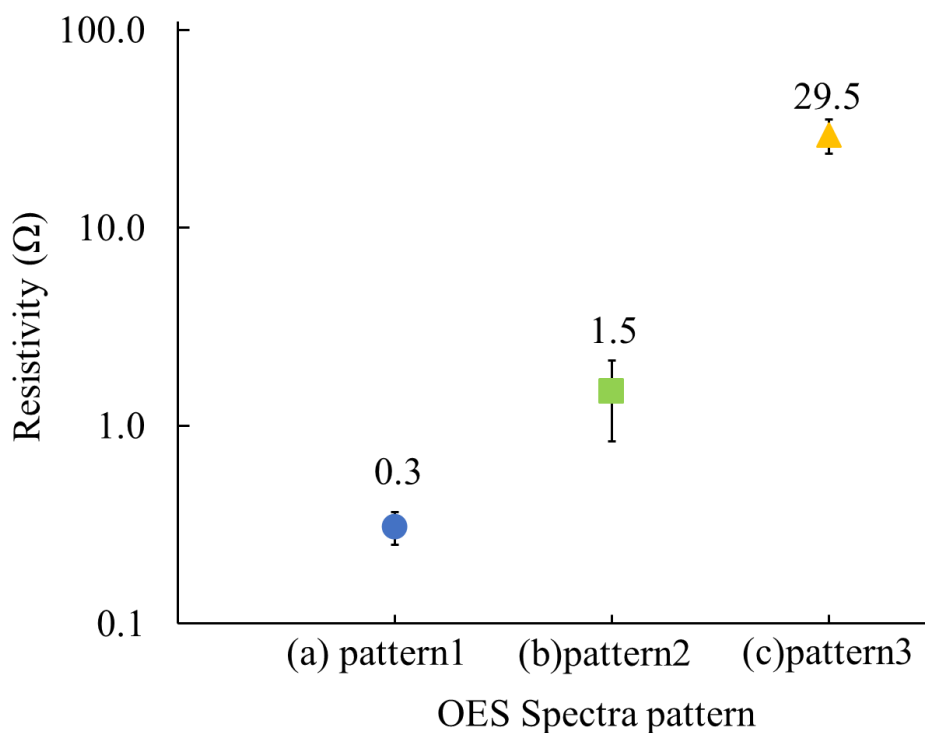


図 2-36 得られた BDD の抵抗値

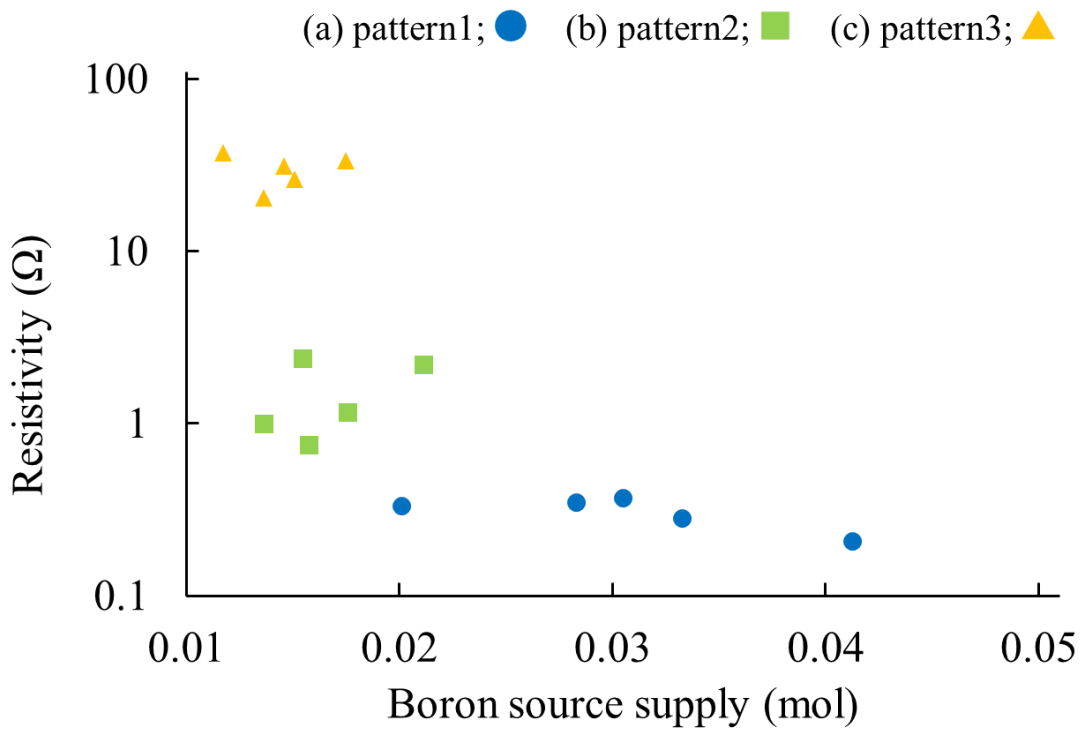


図 2-37 B 源供給量と抵抗値の関係

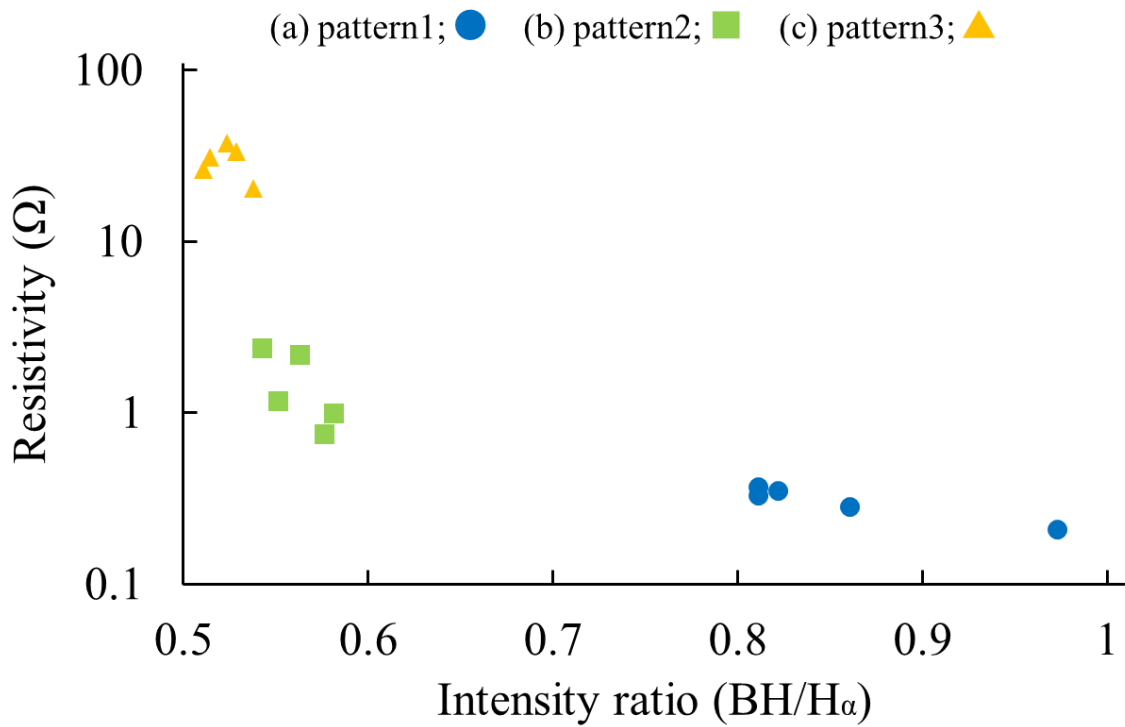


図 2-38 発光強度比(BH/H_β)と抵抗値の関係

2-4 結言

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、以下のことが明らかとなった。

- (1)OES スペクトルにより、BDD 合成中における OES スペクトル内の B 系ピークの種類および 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。
- (2)合成時の OES スペクトル測定により制御された BDD の抵抗値は、従来の B 源濃度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る。また、同 OES スペクトルパターンによる合成では流量が異なるにもかかわらず、得られた BDD 膜は抵抗値に顕著な差異が認められなかったことから、BDD は合成中のプラズマを OES によりモニタリングすることで、合成中に抵抗値制御の可能性が示唆された。

参考文献

- 1) 藤森直治, 鹿田真一; ダイヤモンドエレクトロニクスの最前線, p33 (株式会社シーエムシー出版, 2008)
- 2) 第 16 回 ホウ素・ホウ化物および関連物質国際会議組織委員会(T0593) ; ホウ素・ホウ化物および関連物質の基礎と応用, p.135 (株式会社シーエムシー出版, 2008)
- 3) 沖野不二雄, 柴田寛丈, 川崎晋司, 東原秀和, 百田邦堯, 蒲生西谷美香, 坂口勲, 安藤寿浩; 炭素, 185, 306 (1998)
- 4) 高野義彦; NIMS NOW, 10, 1, 8(2010)
- 5) 栄長泰明, 近藤剛史, 錦義則, 初代善夫; ニューダイヤモンド, 32, 1, 40 (2011)
- 6) T.Nagai, H.Yamakawa, M.Uchida, T.Ohtsu, N.Ikemiya, H.Morita; Solid State Phenomena, 187,109(2012)
- 7) 栄長泰明; ダイヤモンド電極, p.57(日本化学会, 2015)
- 8) Akira Fujishima; Diamond Electrochemistry, p.84(Elsevier Science, 2005)
- 9) R. Bongdanowicz et al.; Diamond and Related Materials, 39, 82-88 (2013)
- 10) S. N. Demlow, R. Rechenberg, T. Grotjohn; Diamond and Related Materials, 49, 19-24 (2014)
- 11) M. Bernard, C. Baron, A. Deneuve; Diamond and Related Materials, 13, 896-899 (2004)
- 12) S. Ghodbane, D. Ballutaud, F. Omnès, C. Agnès; Diamond and Related Materials, 19, 630-636 (2010)
- 13) R. Murakami, S. Fukui, D. Yonekura, C. Yim; Key Engineering Materials, 353-386, 1883-1886 (2007)
- 14) H. Okushi; Diamond and Related Materials, 10,2 81-288 (2001)
- 15) M. Davydova, A. Taylor, P. Hubik, L. Fekete, L. Klimsa, D. Tremouilles, A. Soltani, V. Mortet; Diamond and Related Materials, 83, 184-189 (2018)
- 16) J. Cifre, J. Puigdollers, M. C. Polo, J. Esteve; Diamond and Related Materials, 3, 628-631 (1994)
- 17) S. Yamanaka, D. Takeuchi, H. Watanabe H. Okushi, K. Kajimura; physica status solidi (a), 174, 59-64 (1999)
- 18) Y. Einaga, G. Kim, S. Park, A. Fujishima; Diamond and Related Materials,10, 306-311 (2018)
- 19) E.N. Farabaugh, L. Robins, A. Feldman, Curtis E. Johnson; Jornal of materials research, 10, 1448-1454 (1995)
- 20) M.A.Neto et al.; Diamond and Related Materials, 64, 89-96 (2016)
- 21) D. Shin, D. A. Tryk, A. Fujishima, A. Muck Jr. G. Chen; ELECTROPHORESIS, 17, 3017-3023 (2004)
- 22) F. Li, L. Gou; Vacuum, 157, 61-64 (2018)
- 23) S. A. Bogdanov, A. L. Vikharev, M. N. Dorozdov, D. B. Radishev; Diamond and Related Materials, 74, 59-64 (2017)
- 24) Y. Koide, M. Yokoba, A. Otsuki, F.Ako, T.Oku, M. Murakami; Diamond and Related Materials, 6, 847-851 (1997)
- 25) J. KAWAKITA, Y. HASHIMOTO SHINODA, Y. SAKAMOTO; Electrochemistry, 83, 5, 342-344 (2015)
- 26) Giancarlo R.Salazar-Banda et al.; Materials Chemistry and Physics, 117 434-442 (2009)
- 27) X. Wang, J. Zhang, B. Shen, T. Zhang, F. Sun; Wear, 312, 1-10 (2014)
- 28) T. Shimizu; Readout, 22, 41 (2001)
- 29) 一般社団法人 表面技術協会 材料ドライプロセス部会; ドライプロセスによる表面処理・薄膜形成の応用, p.47 (コロナ社, 2016)
- 30) 大亜真空; 3129772 号 (2006)
- 31) H.Yoshikawa, C.Morel, Y.Koga; Diamond and Related Materials, 10, 9-10, 1588-1591 (2001)
- 32) A. K. Mallok, S. Bysakh, R. Bhar, S. Z. Roteer, J. C. Mendes; Open Journal of Applied Sciences, 5, 747-763 (2015)

- 33) 山本正興, 柴田隆行, 斎藤勝政; 精密工学会誌, 56, 923 (1990)
- 34) K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Ando, I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, Y. Sato, H. Kanda; *Diamond and Related Materials*, 7, 1719-1722 (1998)
- 35) 竹内貞雄, 村石貴志; 表面技術, 61, 3, 60-64 (2010)
- 36) C. W. Song, D. S. Cho, J. M. Lee, P. K. Song; *Coatings*, 10, 331 (2020)
- 37) L.Xie et al., ; *Review of Scientific Instruments*, 88 093904 (2017)
- 38) 永井達夫, 池宮範人, 吉田克仁, 吉田茂; WO-2010/035448-A1 (2010)
- 39) <https://www.e-ocs.com/dia.html> (2020年12月時点)
- 40) 高島英彰, 高岡秀充; JP2012-176471 (2012)
- 41) A.F. Sartori, M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck, *Physica Status Solidi A* 209, 9, 1643-1650 (2012)
- 42) J.Ma, j.C.Richley,D.R.W.Davies, M.N.R.Ashfold, Y.A.Mankelevich, *J. phys. Chem A* 114, 37, 10078(2010)
- 43) M.E.Belousov et al.; *ECS Transactions*, 25, 8, 257-263 (2009)
- 44) S.A.Bogdanov et al.; *Diamond and Related Materials*, 74, 59-64 (2017)

第3章 WC-Co 上への BDD 合成に及ぼす前処理の影響

3-1 緒言

超硬合金とは、周期律表IVa、Va、VIa 族金属の炭化物を硬質相とし Fe,Co,Ni などの鉄系金属を結合相として焼結したセラミックスと金属の複合材料である。その中で機械的特性が最も優れているものが WC-Co 系合金であり、この合金を一般には超硬合金と呼んでいる。いずれの合金も低温硬さはもちろん高温硬さも優れ、高強度で後述する物性が安定であることを特徴とする。そのため超硬合金は耐摩耗性に優れた合金であり、切削加工・耐摩耗工具の素材として多用されている。主な性質は硬さが大きく(HRA90~93)、強度が大きく(抗折力 1.6~2GPa)、ヤング率が大きい(520~640GPa)、比重が大きい(11~15) ことなどである。超硬合金に異なる材種があるのは、WC 粒度やバインダー(結合材)の配合量を変化させ、場合によっては他の炭化物を複合化し、TiC や VC を添加するなど、その組成を変化させることで機械的性質を種々変化させることが可能であるからである。機械的性質には硬さ、抗折力、引張り強さ、圧縮強さ、ヤング率があり、熱的性質として、熱伝導率や熱膨張係数などがある。切削加工用の超硬合金規格の1例を表3-1に示す。

表3-1 超硬合金規格の1例 (JIS B 4053)

JIS分類 記号	成分	密度 (g/cm ³)	硬さ HRA	抗折力 (Gpa)	圧縮強さ (Gpa)	弾性率 (Gpa)	熱膨張率 (×10 ⁻⁶ /K)	熱伝導率 (W/m・K)
P10	WC-TiC-TaC-Co	11	92	1.6	4.5	520	6.5	29
P20		12.1	91.5	1.8	4.7	530	6	34
P30		12.7	90.5	2	4.9	550	5.5	59
P40		13.4	89.5	2.4	4.6	550	5.5	59
M10	WC-TiC-TaC-Co	13.2	92	1.6	4.9	570	5.5	50
M20		13.9	91.5	1.7	4.8	560	—	63
M30		13.7	90	2	4.7	—	—	—
M40		13.4	89.5	2.4	4.3	530	5.7	59
K01	WC-TiC-TaC-Co	14.3	93	1.7	6.2	—	—	—
K10	WC-Co	14.6	92	1.8	5.5	640	5	80
K20		14.6	91	2.2	5	630	5.1	75
K30		14.9	89.5	2.6	4.7	580	5.3	71
サーメット	TiC-TaN-Ni-Mo	6.9	92.5	1.6	—	—	—	—
		6.5	91.5	1.8	3.9	470	7	29

超硬合金はその主成分である WC の融点が、2900°Cと高温であるために溶製が困難であり粉末冶金法で製造される。通常、WC 粉末をバインダー(結合材)となる Co 粉末を混合圧粉成型後、真空中および不活性雰囲気中で WC の融点(2900°C)以下の 1300~1500°Cにおいて Co を溶融させて焼結する液相焼結により製造する。

WC-Co 二元系状態図を図3-1に示す。共晶系合金であり、その共晶温度は 1320°Cである。したがって共晶温度以上で融体が存在することになるので、焼結温度が 1300°C以上であることが理解できる。また含有 Co 濃度により焼結温度が変わることもわかる。Co の最大溶解度(固溶度)は 16%であるが、固相線に従い室温で溶解度は 5%程度まで低下する。次に WC-Co 合金の顕微鏡組織を図3-2に示す。図3-2の状態図からわかるように凝固組織

は WC 粒子(グレー)の周りに結合相 Co (白色) となる。

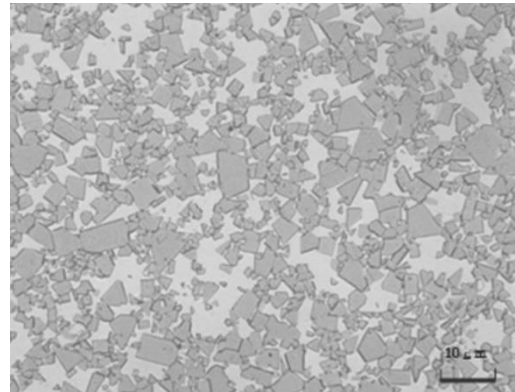
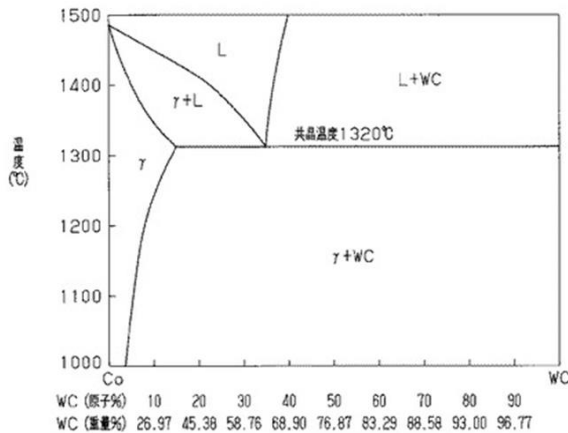


図 3-1 WC-Co 二元系状態図

図 3-2 WC-Co 焼結合金の顕微鏡組織写真

一方、切削加工は、被切削物の塑性変形・摩擦等に伴って刃先では高温・高応力が付加される。従って、工具材料には、高温高硬度・高靱性・耐熱性・耐酸化性・低反応性等多くの機械的・物理的特性が要求される。材料の切削加工に際しては、切削工具材料の特性をよく把握した上で、工作物との親和性の低い切削工具材料の切削工具を用いて、切削速度・送り量・切り込みなどの切削条件に適した切削油剤を選ぶことが重要である。

表 3-2 切削工具材料の性能を評価する基本特性

基本特性	内容
高温硬度特性	高温における硬さが大きいこと。切削時の発熱によって工具が高温にさらされるが、切削温度下で工具の硬さが工作物より十分に大きいこと（4倍以上）が必要である。高温硬度が大きいと切刃の塑性変形による損傷も起こりにくくなる。
耐摩耗性	工具欠損などがおこらなくて正常な状態での漸進的な摩耗が少ないこと。
耐欠損性	工具切刃の小さな欠けであるチップングや比較的大きな欠損・はくりが起こりにくいこと。一般に高温硬度が高い材料ほど靱性が低くなって、耐欠損性が損なわれる。
耐熱衝撃性	断続切削では切刃が繰り返し加熱・冷却されるので、熱的衝撃による疲労破壊やサーマルクラックが生じにくいことが必要になる。
高温化学安定性	高温化学安定性の低い工具では、切削温度が高くなると酸化摩耗や拡散摩耗が起こりやすくなる。超硬合金やハイスを使って重切削するとき問題になることがある。
耐溶着性	切刃に被加工物が溶着しにくい性質を指し、被加工物と工具材質の組み合わせによって溶着性が変わる。溶着が起こると、加工精度や仕上げ荒さが悪くなるとともに、切屑がかみこみが起こりやすくなって、工具欠損の原因になることもある。
皮膜の耐剥離性	切削条件が厳しいと、母材の塑性変形や熱疲労が原因になってコーテッド工具の皮膜が母材から剥離することがある。

切削加工が困難な金属材料すなわち難削材としては、純銅、純アルミニウムなどの軟質材料、焼き入れ鋼などの高硬度材料、高張力鋼、耐熱合金などの高強度材料、チタンなどの高活性材料および過共晶 Al-Si 合金などの耐摩耗性材料がある。この難削材に該当する高強度・高強度材料の切削加工では、刃先温度が高くなり工具摩耗が促進されるために表 3-2 に示す各種の切削工具材料の性能を評価する基本特性を参考にして、耐摩耗性の高い切削工具材料を選び切削速度を低くして切削することが推奨される。

現在よく使われている切削工具用材料は表 3-3 に示すようなものがある。しかし、ダイヤモンドは鉄鋼系材料には適さない。この理由については後記のダイヤモンドコーティング工具材料において記述する。切削工具材料について、現状を示す指標として図 3-3 に縦軸に硬さを、横軸に靱性をとり、各種工具材料を配置させたものがある。硬さと靱性は相反する性質であり、この二つを兼ね備えた満足する材料はない。この図からも硬さと靱性の両方を備えることは難しいことがわかる。セラミックス工具は高硬度であるが、靱性に乏しく他の工具に比べ脆くて欠けやすい。現在は超硬合金工具に TiC や TiN などの硬質材料物理蒸着させたコーテッド超硬合金工具が最も広く生産現場で最も広く使用されている。コーテッド工具はコーティング材料の高硬度と、工具母材つまり超硬合金の高靱性を併せ持つ工具である。しかし、難削材を高速切削したりすると蒸着膜がはがれその部分から著しい工具摩耗が生じるとされている¹⁾。

表 3-3 切削工具用材料

工具材料	説明	特徴		主な対象工作物材料
		利点	欠点	
ダイヤモンド	もっとも硬い材料であるダイヤモンドの単結晶を成型した工具	耐熱・耐摩耗性に優れる。構成刃先を生じにくい。鋭利な刃先の成型が可能で鏡面切削に向く。	靱性に乏しくて欠けやすい。鉄系材料では摩耗が大きい。	アルミニウムなどの非鉄金属
ダイヤモンド焼結体	ダイヤモンド微粉にコバルトなどを添加して焼結した多結晶焼結体	ダイヤモンド工具と同様だが、焼結体により靱性が向上している。	鋭利な刃先は作りにくい。	非鉄金属、超硬合金、セラミックス
cBN焼結体	ダイヤモンドに次ぐ硬さを持つcBNにコバルト、炭化チタンなどを添加して焼結した多結晶焼結体	鉄系を含む高硬度材料の切削が可能。	軟質材料の加工では摩耗が大きくなる。	高硬度焼入れ鋼、工具鋼、超硬合金
セラミックス	酸化アルミニウム、炭化チタン、窒化珪素などの硬質材料を焼結した材料。結合添加剤を含まないため、高温硬度、摩耗特性に優れる。	高温硬さ、耐摩耗性に優れる。	靱性に乏しく欠けやすい。	鋳鉄、耐熱合金、焼入れ鋼、工具鋼
サーメット	炭化チタン、窒化チタンにニッケル等を添加して焼結した材料	セラミックスと超硬合金の中間の性質を持つ。		炭素鋼、合金鋼
超硬合金	炭化タングステン粉末に炭化チタン・炭化タンタルなどを添加して、コバルトで焼結した材料	硬さ、耐摩耗性、靱性をバランスよく備え、切刃の信頼性が高い。		炭素鋼、合金鋼、ステンレス鋼、各種難削材
高速度工具鋼 (ハイス)	鉄をベースとし、タングステン・クロム・バナジウム・モリブデンなどを加えた合金工具鋼	靱性に優れ、良好な成形性を持つ。	耐熱性・耐摩耗性に劣る。	炭素鋼、合金鋼
コーテッド工具	超硬合金やハイスにPVD・CVDによって炭化チタンや酸化アルミニウムを被覆した工具。耐摩耗性・摩擦特性が改善される。	母材の高靱性と被覆材の耐摩耗性・耐溶着性などを併せ持つ。	衝撃・熱サイクルなどがあると、母材と被覆材の密着性に問題がある。	炭素鋼、合金鋼、ステンレス鋼、高硬度焼入れ鋼

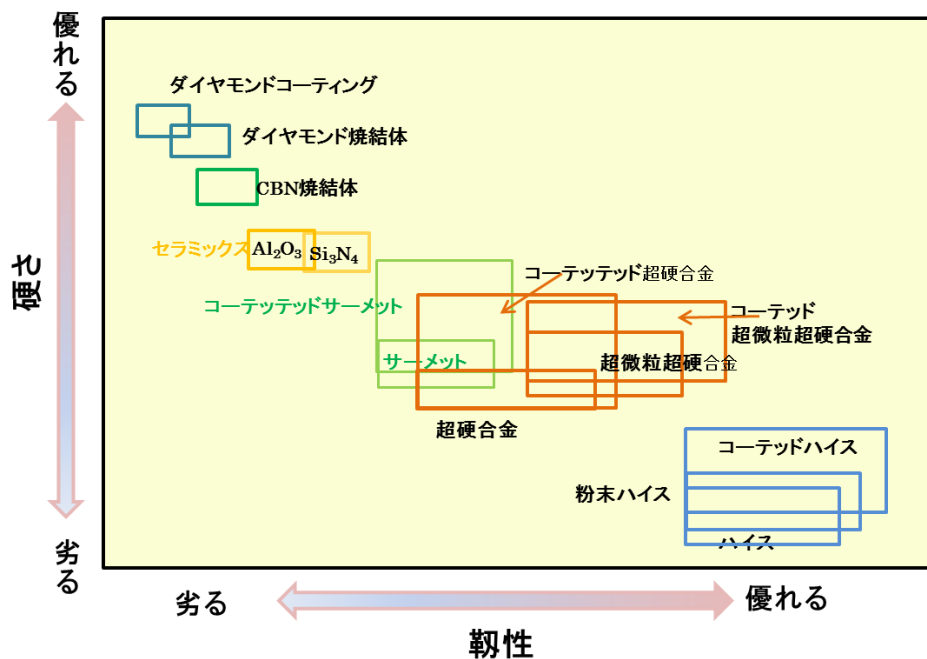


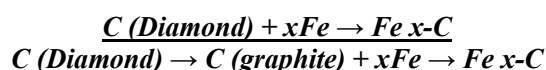
図 3-3 各種工具材料の靱性と硬さの関係¹⁾

上述の問題を解決するため、切削工具用コーティングが用いられる。切削工具用コーティング薄膜は、CVDとPVDで成膜されるものがある。CVDは、密着強度が高く切削工具のみならず耐摩工具にも適用されている。

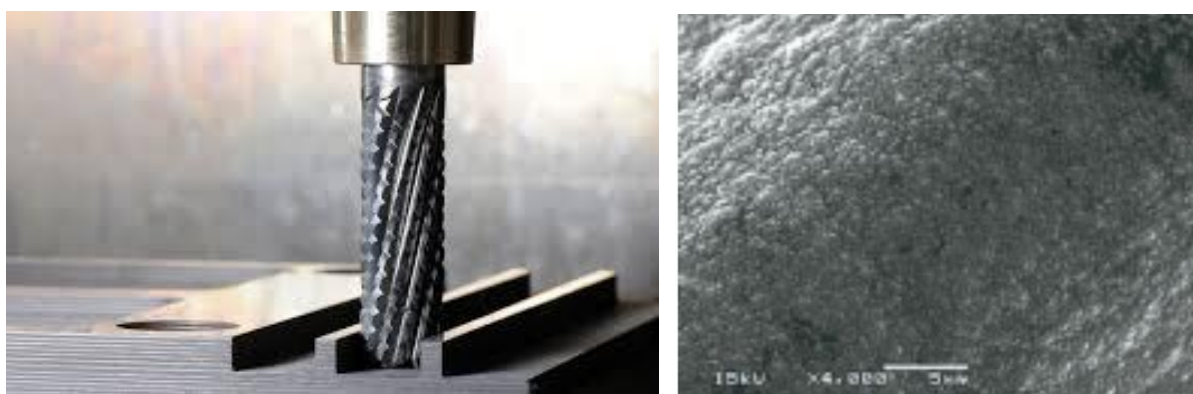
CVDはPVDとならび、両者ともドライ成膜プロセスの一種であり、めっきなどウエットプロセスに対して環境負荷が低いことが大きな特徴である。化学的蒸着法と称されるCVDにはプラズマCVD、光CVDなど色々な方式があるが、超硬工具用に用いられる製法は1000°C近い温度で成膜される熱CVDである。CVDの特徴は、①均一な被覆と密着性が優れていること、②高純度で結晶性が高く多種多様な薄膜が成膜できること、③多層膜、厚膜が容易に得られることなどである。

一方、PVDは物理的蒸着法と呼ばれ、金属材料のプラズマを用いるイオンプレーティング法とスパッタリング法が主要な成膜プロセスである。PVDの大きな特徴として、①600°C以下の低温で密着性の良い薄膜が得られること、②非常に多種の基板材質や薄膜材料が選択できること、③合金や非平衡系の化合物薄膜の成膜が可能なことなどが挙げられる²⁾。

図 3-4 に(a)ダイヤモンドコーティング工具および(b)コーティング表面 SEM 像³⁾を示す。これらのうちダイヤモンドコーティング工具は、1980 年以來工業的に使用されている⁴⁾。ダイヤモンドコーティング工具は、金属などに比べシャープな刃先の加工が可能である。これは硬度、剛性などに関係している。硬度および耐摩耗性と関係して、長時間の使用に耐えることができる。ダイヤモンドは高温にならない限り、化学的に安定であり、切削材料と合金を作るなどの化学反応を起こしにくい利点がある。現在、ダイヤモンドコーティング工具は、CFRP(Carbon Fiber Reinforced plastic)、グラファイト、非鉄金属およびセラミックの切削加工が可能であり、ますます工具摩耗の速い材料の加工に威力を発揮しており、重要性を増している。しかし、炭素鋼などの鉄系材料に対してはこれらのダイヤモンドコーティング工具は不適とされている。



これは上式のように、ダイヤモンドが鉄と化学的に反応しやすく、鉄系材料を切削するとダイヤモンドの摩耗が大きく、工具寿命が短いためである。図 3-5 にダイヤモンドコーティング工具の加工領域⁵⁾を示す。超硬質炭素であるダイヤモンドは、鉄と A₁ 変態点(723°C)以上では急速に反応して Fe₃C を生じることが知られており、鉄系材料を切削するときにダイヤモンドコーティング工具の摩耗が大きく寿命が短くなるのは、この反応しやすさが主因と考えられている。この対策例として、鉄系材料との化学的反應を生じにくく、かつ力学的にも硬度が高く、耐摩耗性を有する膜をダイヤモンドコーティング工具の表面に被覆することである。すなわち非晶質硬質炭素膜を被覆したダイヤモンド工具であるので、炭素膜と鉄との化学反応が生じにくくなり、炭素膜を被覆していないダイヤモンドコーティング工具よりも摩耗が少なく、また切削面も滑らかで、鉄系材料の切削を可能にする⁶⁾。



(a) ダイヤモンドコーティング工具

(b) コーティング表面 SEM 像

図 3-4 ダイヤモンドコーティング工具およびコーティング表面 SEM 像³⁾

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	

図 3-5 ダイヤモンドコーティング工具の加工領域⁵⁾

図 3-6 に各コーティング工具による CFRP の切削加工における仕上げ写真⁷⁾、図 3-7 に CFRP 市場調査結果⁸⁾、図 3-8 に 2017 年に予想されていた各切削工具の需要図⁹⁾を示す。また近年、軽量化目的で Al-Si 合金や CFRP の導入が航空宇宙産業を筆頭に導入事例が増えている。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。図 3-7 に示した様に、この加工では PVD によるセラミックスコーティング工具では太刀打ちできず、ダイヤモンドコーティング工具が使用されている。CFRP の用途は現状、航空機や風力発電ブレードなどの産業分野と自動車を中心である。付加価値が高い部品が採用される航空機用途が金額ベースでは 40%以上を占めており、今後も航空機が市場拡大をけん引するが、自動車や水素タンク、建築・土木用途なども伸びるとみられる。短くカットされた炭素繊維が摺動部品や静電部品に使用される割合が高い。2025 年から 2030 年にかけては自動車の量産車種においても採用が拡大すると予測され、2030 年には 5 兆円近くと最大の需要用途になるとみられている。

これに伴い、ダイヤモンドコーティングの需要は急速に市場に拡大することが考えられる。特に航空機業界向けのプリント回路基板と CFRP コンポーネントの穴あけが主な使用例である。さらに、図 3-9 に示された通り PCD および CVD コーティングの需要は年々上がり続けている。また、成長率も高い 10.4%と高い PCD 使用したアプリケーションは CVD コーティングで対応できるようになると考えられているため、ダイヤモンドコーティング工具の市場は計り知れない。

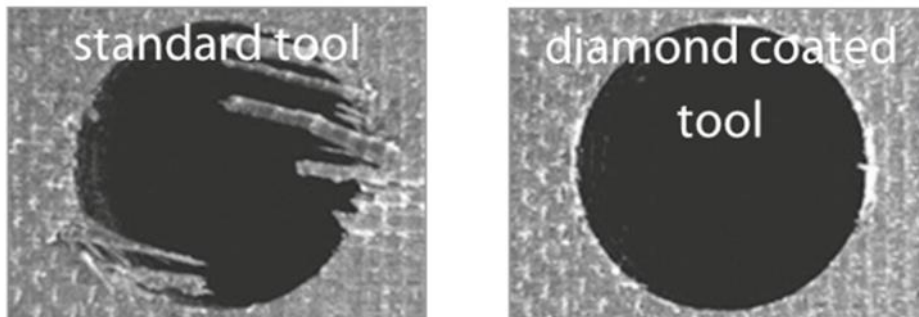


図 3-7 CFRP の切削加工における仕上げ写真⁷⁾

■ PAN系炭素繊維複合材料（成型加工品）の世界市場



図 3-8 CFRP 市場調査予測⁸⁾

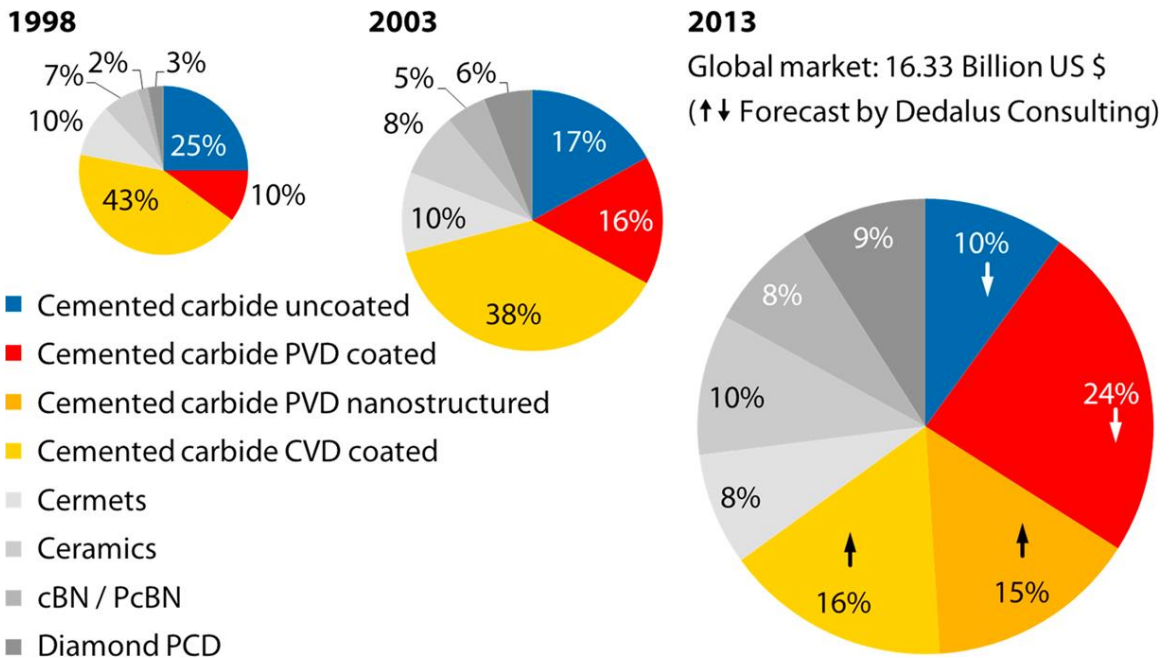


図 3-9 各切削工具の需要図⁹⁾

しかし、ダイヤモンドコーティング工具においてはダイヤモンド成膜後の冷却過程で工具基体とダイヤモンド薄膜の熱膨張係数の差に起因して、ダイヤモンド薄膜に大きな圧縮残留応力が発生し、そのため工具に対するダイヤモンド薄膜の付着強度が十分でなく剥離するという問題があった。特に、ダイヤモンド薄膜が薄い場合にはこの残留応力によってダイヤモンド薄膜が破壊し剥離が生じる。成膜後のダイヤモンド薄膜にレーザー加工を施し、ダイヤモンド薄膜に溝を形成し、膜内の圧縮残留応力を低減させて、ダイヤモンド薄膜の剥離を防止する。

CVD によるダイヤモンドコーティングのもう1つの特徴は核形成密度が低いことである。超硬合金を基材として用いた場合は、超硬合金は W 基材と比較して、WC と Co の複合材料であることから結晶核の形成が遅く、かつその数も少ない。また、TiC, TiN 等の CVD との比較においても結晶核の形成が遅く、かつ膜になるまでの時間が長いとされている。一例として、初期結晶核の形成密度を向上させるための方法に基材の表面へのスクラッチ処理が知られている。これらの方法によっても付着強度を向上させることができる¹⁰⁾。

ダイヤモンドコーティングは、切削工具として使用するための基材選定が難しい。CVD による TiC や Al₂O₃ 等のコーティングとは異なった特徴がある。その特徴の1つは、基材の材質、その表面状態に大きく影響を受けることである。W, Ta, Nb および Mo などの高融点金属の基材表面にはダイヤモンドは合成しやすいが、一方 Co や Fe の上では合成しにくい。これは高融点金属が表面に安定な炭化物を生成するのに対して、Co や Fe は炭素を吸収（固溶）するためである。図3-9に超硬合金上へのダイヤモンド合成過程の概略図を示す。超硬合金は基材候補として挙げられたが、図3-9の様に超硬合金では結合剤として使用されている Co がダイヤモンドコーティング時、界面の非晶質炭素の形成を促進させる触媒として働く。そのため、界面での強度の低い非晶質炭素層が形成し密着性を悪化させる。

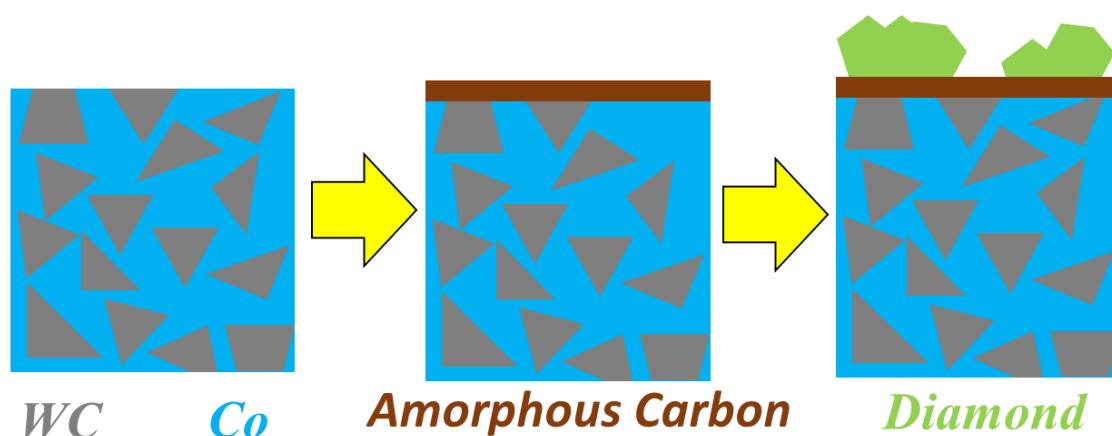
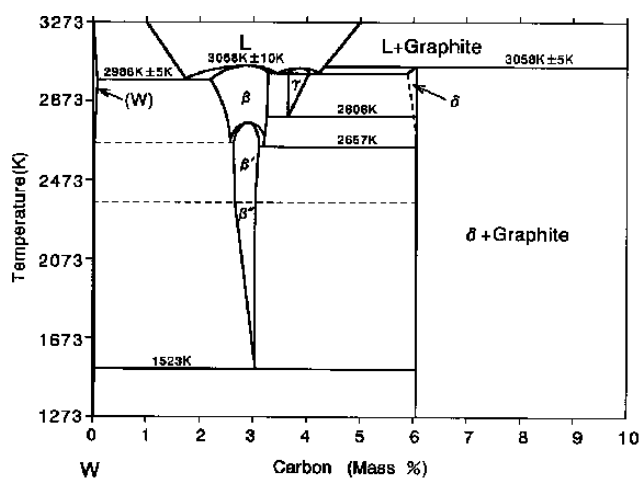


図 3-9 硬合金上へのダイヤモンド合成過程の概略図

上記のことを理解するために図 3-10 に W-C 系 2 元系状態図を、図 3-11 に Co-C 系 2 元系状態図を示す。図 3-10 より CVD 合成時の温度である 1273K(1000°C)以下では、WC は C と固溶せず、溶解度がない。それに対して図 3-11 より Co に C は固溶し、溶解度がある。Fe-C 系は Fe-炭素合金として炭素鋼、鋳鉄として知られているように C は Fe に固溶し溶解度があり、これが炭素鋼を各種熱処理によりいろいろな組織や性質を改善できる最大の特徴となっている。



W-C 二元系平衡状態図
 δ : WC
 β ・ β' ・ β'' : W_2C

図 3-10 W-C 系 2 元状態図

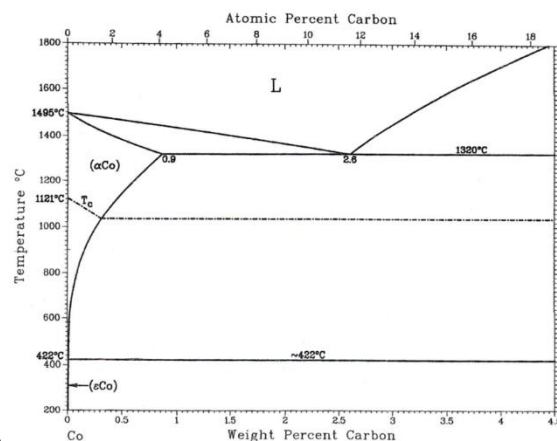


図 3-11 Co-C 系 2 元状態図

工具材料へのダイヤモンドコーティングは数多くの研究がなされており、特許も数多く出願されて、各工具メーカーは独自の工夫を凝らしており、これらの対処法が最大の課題となっていた。

図3-12に超合金上へのダイヤモンド合成過程のイメージ図および図3-13に村上試薬および炭酸処理後の超合金表面SEM像¹¹⁾を示す。超合金表面のCo除去は、従来からさまざまな提案がなされてきた。これらの提案はいくつかの類型として挙げられるが、酸による化学的処理によって表面近傍のCoを除去する手法が代表的なものである。また、酸処理によるCo除去だけではなくダイヤモンド膜と基材表面の間に、アンカー効果による密着力を付与するために基材表面に村上試薬($K_3Fe(CN)_6 + KOH + H_2O$ (1:1:10))を用いて凹凸を形成する処理を行うことが前処理の代表的な例である。この方法により、液相炭素の黒鉛化を促進する金属Coの除去と同時に、ダイヤモンド膜と基板との接触面積が増加するため、ダイヤモンド膜の剥離が抑制されることになる。

しかしながら、これら手法においては、超合金のバインダーであるCoを除去することによって必然的に生じる基材表面近傍の機械的強度の低下という二律相反の問題を基本的に抱えていることは否めない。基材表面近傍の機械的強度の低下は、たとえば治工具への適用を考えた場合、加工時の衝撃によって、基材がその表面近傍で破壊されるという損傷の原

因となる¹²⁾。

ダイヤモンドコーティング工具においては、上記のように基材とダイヤモンド層との密着性を向上させるための方法（技術）は数多く提案されているが、未だその密着性が十分であるとは言えず、更なる密着性の向上が望まれている。

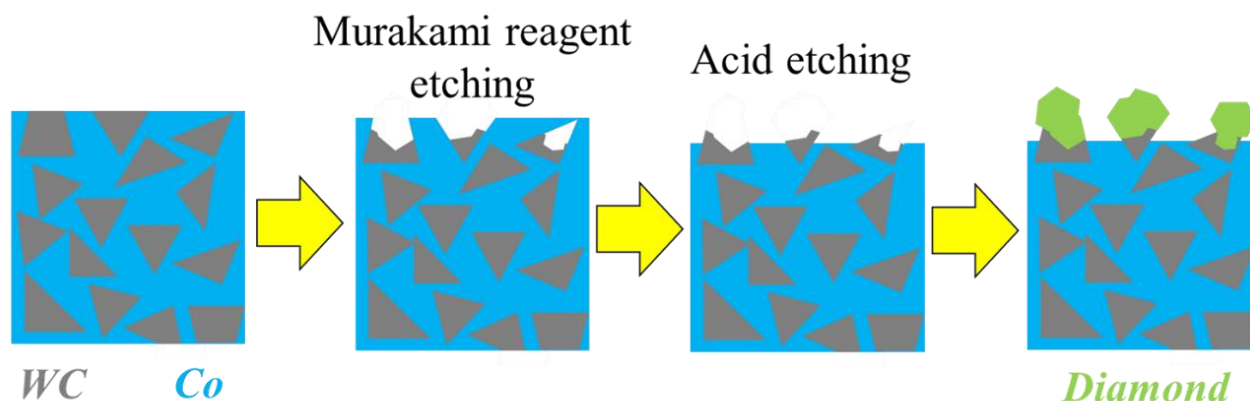


図 3-12 超硬合金上へのダイヤモンド合成過程のイメージ図

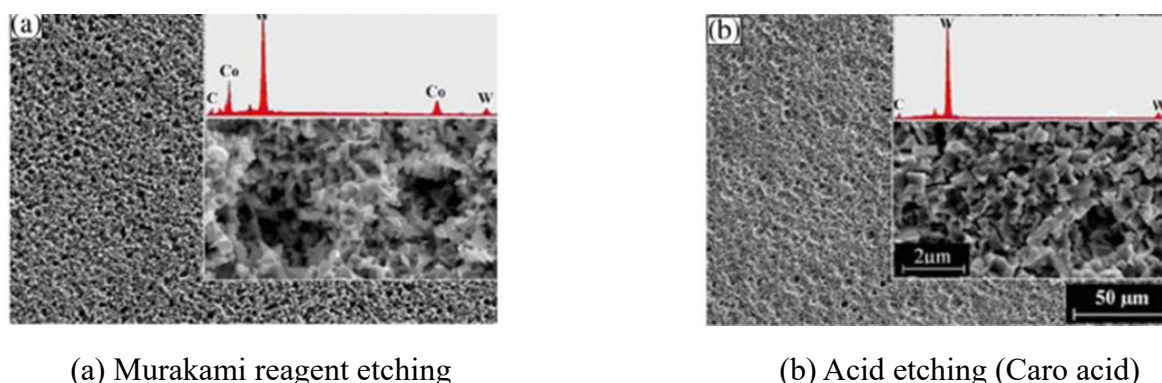


図 3-13 (a)村上試薬および(b)カロ酸処理後の超硬合金表面 SEM

研究目的

前述の通り、軽量化目的で Al-Si 合金や CFRP の導入が航空宇宙産業を筆頭に導入事例が増えている。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コーティング工具では太刀打ちできず、ダイヤモンドコーティング工具が使用されている。それに伴い、ダイヤモンドコーティングの需要が増えている。しかし、ダイヤモンドコーティング工具においては、上記のように基材とダイヤモンド層との密着性を向上させるための方法（技術）は数多く提案されているが、未だその密着性が十分であるとは言えず、さらなる密着性の向上が望まれている。一方、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、電極材料として工業的に使用されている。この導電性により放電加工、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。よって本研究では、2つの前処理を行うことで密着性の改善を目的に行った。一つ目は、超合金のバインダーとなる Co を予め酸などで取り除かず、表面にホウ化物を生成後、チャンバーを開放することなく連続して BDD を合成した。超合金表面のホウ化処理から BDD まで連続的に処理を行い、密着性について検討した。二つ目は、従来の方法で最も使用されている化学処理における凹凸形成および Co 除去に関して、電解硫酸 ; $H_2S_2O_8$ (ESA; Electrolyzed Sulfuric Acid) を用いて、従来の村上試薬処理および酸による Co 除去の工程を同時に行い、ESA 処理によって超合金への凹凸形成ならびに Co 除去を目的とし、その後 BDD 合成を行い BDD/WC-Co の密着性について検討した。

図 3-14 に VDI3198 に規定されている密着性のランクを示す。求める密着性としては、VDI3198 規格に示された最も密着性の良い HF1~2 を目的に BDD/WC-Co における密着性の改善を行う。

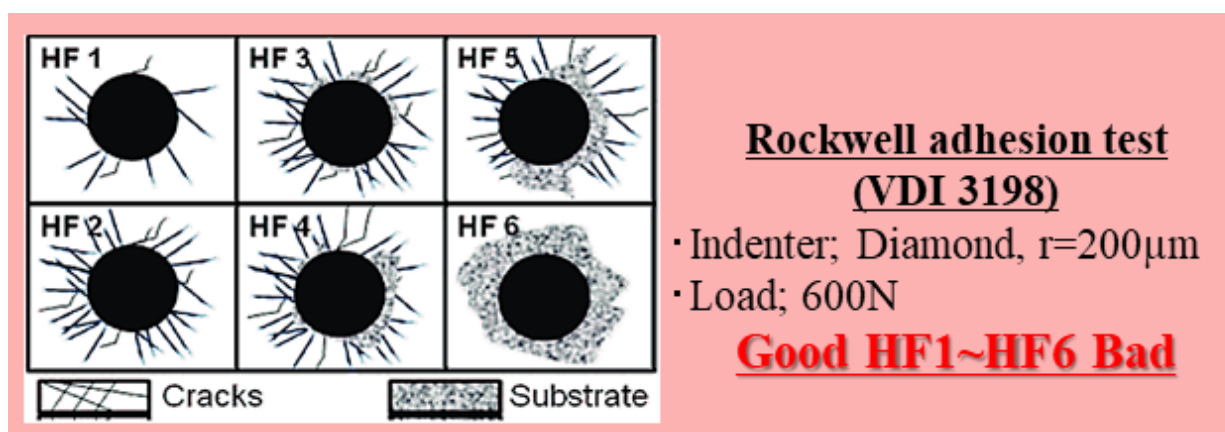


図 3-14 VDI3198 に規定されている密着性のランク

3-2 ホウ素系プラズマ処理 (BP 処理)による WC-Co 上への BDD 合成

3-2-1 緒言

前述した超硬合金(WC-Co)は、ダイヤモンド合成時に Co が触媒反応を起こしアモルファスカーボンが生成し、ダイヤモンドの合成を阻害する。そこで、Co の触媒反応を抑制する前処理が必要である。前処理の一つとして表層に化合物を生成し、Co の触媒反応を抑制する窒化およびホウ化処理がある。いずれも、Fe 系材料の処理として有名である。

特にホウ化処理は、金属の表面にホウ素を拡散によって固溶あるいは金属間化合物として析出させることにより材料内部に素地金属の特性を保持したまま、その表面層にのみホウ素による特性を与えることを目的として行なう処理法であり、耐摩耗性、耐食性、耐焼き付け性などの向上が期待できる。

表 3-4 に各ホウ化法および B 源¹³⁾を示す。ホウ化処理には、“固体ホウ化法”、“塩浴ホウ化法”、“電解塩浴ホウ化法”、“気体ホウ化法”、“プラズマホウ化法”があり、各ホウ化処理によって異なる B 源使用する。また、各ホウ化処理によって処理方法およびホウ化時間も異なり、基材によって使い分けられる。

表 3-4 各ホウ化法および B 源¹³⁾

種類	処理方法	B源
固体ホウ化法	B源粉末にNa ₂ CO ₃ , NH ₄ Clなどの促進剤を加え、この中に試料を埋め込み、もしくはB含有素材のペーストを基材に塗布し、加熱しホウ化層を生成する	B, Ferro-B, B ₄ C, B ₂ O
塩浴ホウ化法	B含有混合塩を用い、黒鉛ルツボの中で1173~1373[K]に加熱溶解し、材料を浸漬することでホウ化層を生成する方法である。ホウ化法の中で最も簡単な方法である	Na ₂ B ₄ O ₇ + SiC Na ₂ B ₄ O ₇ + NaCl + BaCl ₂
塩浴電解ホウ化法	B源を熱浴中に基材を懸架し、電解を行いホウ化層を生成する	Na ₂ B ₄ O ₇ Na ₂ B ₄ O ₇ + NaCl Na ₂ B ₄ O ₇ + K ₂ O
気体ホウ化法	B系浸ボウ性ガスをArまたは水素との混合ガス中で基材を加熱することで、ホウ化層を生成する	B ₂ H ₆ , BCl ₃ , BF ₃
プラズマホウ化法	B系ガスをアルゴンまたは水素と導入し混合ガス雰囲気中で高周波でガスを分解しプラズマを発生させ、ホウ化層を生成する	B ₂ H ₆ , BCl ₃ , BF ₃

図 3-15 に Co-B, 図 3-16 に W-B, 図 3-17 に C-B の二元状態図を示す。いずれの状態図に示した通り、ホウ化処理を検討する超合金 (WC-Co) は W, C, Co といずれも B と反応する。

- $W \rightarrow WB, W_2B, W_2B_5$
- $C \rightarrow \text{Boron carbide}$
- $Co \rightarrow CoB, Co_2B$

超合金のホウ化処理は、 B_2H_6 を使用してプラズマ CVD によりホウ化物を超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ことが報告¹⁴⁾されており、Co の反応性は CoB や Co_2B といった B と化学結合することで Co の触媒作用を抑制する効果がある¹⁵⁾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¹⁶⁾がある。本研究ではマイクロ波プラズマ CVD による BDD を超合金上に合成を試みた。超合金のバインダーとなる Co を予め酸などで取り除かず、表面にホウ化物を生成後、チャンバーを開放することなく連続して BDD を合成した。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。超合金表面のホウ化処理から BDD まで連続的に処理を行い、密着性について検討した。

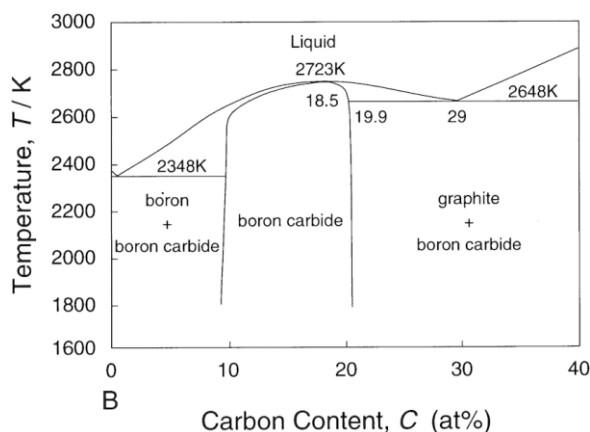


図 3-15 Co-B の二元状態図

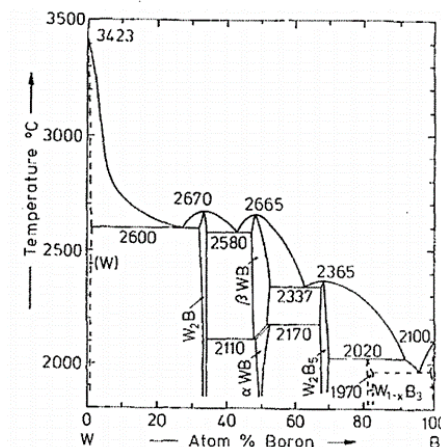


図 3-16 W-B の二元状態図

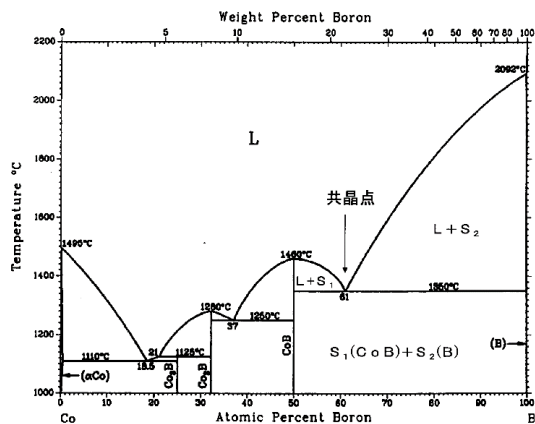


図 3-17 C-B の二元状態図

3-2-2 実験装置および方法

図 3-18 に処理手順を示す。処理手順は、前処理→BP 処理→BDD 合成→評価で行った。前処理として基板に核形成の促進のためダイヤモンドパウダーによるスクラッチ処理および超音波洗浄を行う。前処理および基材乾燥後、BP 処理を行い、その後大気開放せずに BDD 合成を連続で行う。

BP 処理および BDD 合成には、モード変換型マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いて行った。装置の外観および概略図は 2 章を参照。

表 3-5 に実験条件を示す。いずれの処理も基材には、超硬合金(WC-Co; K10 相当(Co; 6~8wt%))を用い、B 源には、メタノール(CH_3OH)100ml に対し、ホウ酸(H_3BO_3)5 g を溶解した $\text{B}(\text{CH}_3\text{O})_3$ を使用した。ドーピングは $\text{B}(\text{CH}_3\text{O})_3$ を常温槽中で蒸発させ、 H_2 をキャリアガスとしてチャンバー内に導入するバブラー方式で行った。

BP 処理は H_2 キャリアガス流量 3.0sccm とし、 H_2 流量 100sccm、合成圧力 10-20kPa、マイクロ波出力 600-1000W、基板温度 1073~1173K、処理時間 30min で行った。

BDD の合成には、 CH_4 流量 15.0SCCM、 H_2 キャリアガス流量 3.0SCCM とし、 H_2 流量 100sccm、合成圧力 10~13kPa、マイクロ波出力 600~800W、基板温度 973~1073K、合成時間 60min で実験を行った。

各評価項目は、BP 処理; SEM, Raman, XPS、BDD 合成; SEM, Raman, Rockwell である。

- ・ SEM・・・生成物の表面形状観察
- ・ Raman・・・生成物の構造評価
- ・ XPS・・・生成物の表面化学結合状態
- ・ Rockwell・・・BDD/WC-Co の密着性評価

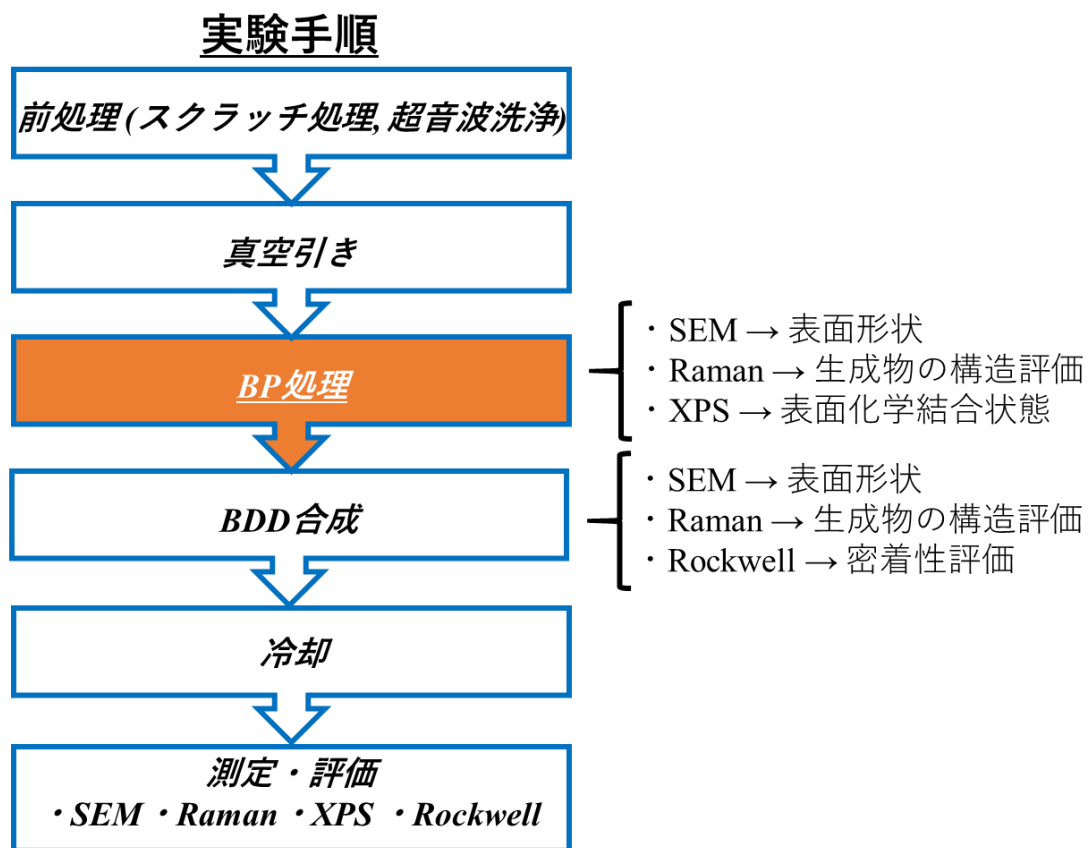


図 3-18 処理手順

表 3-5 実験条件

手順		BP処理	BDD合成
B源		B(CH ₃ O) ₃	
H ₃ BO ₃ 濃度	(g/ml)	0.05	
H ₂ 流量	(sccm)	100	
CH ₄ 流量	(sccm)		15
H ₂ キャリアガス流量	(sccm)	3	
マイクロ波出力	(W)	600 ~ 1000	600 ~ 800
圧力	(kPa)	10 ~ 20	10 ~ 13
時間	(min)	30	60

評価方法

SEM による表面観察 (JSM-6510A/JEOL) は 2 章を参照。

ラマン分光分析による質的評価は 2 章を参照。

X 線光電子分光分析装置による化学結合状態分析

X 線光電子分光分析装置 (AXIS-ULTRA DLD/Kratos analytical) を用い、X 線源を Al 単色化 X 線として合成した生成物の化学結合状態分析を行った。図 3-19 に X 線光電子分光装置の外観を示す。

X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) は、固体表面に X 線を照射し、光電効果により表面から発生する光電子のエネルギーと強度を測定することにより、表面に存在する元素の数と種類を同定する方法である。エネルギー分解能に優れた分光器を使うことにより、存在する元素の結合状態に関する情報を得ることが可能で、そのために ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) と呼ばれることもある。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。

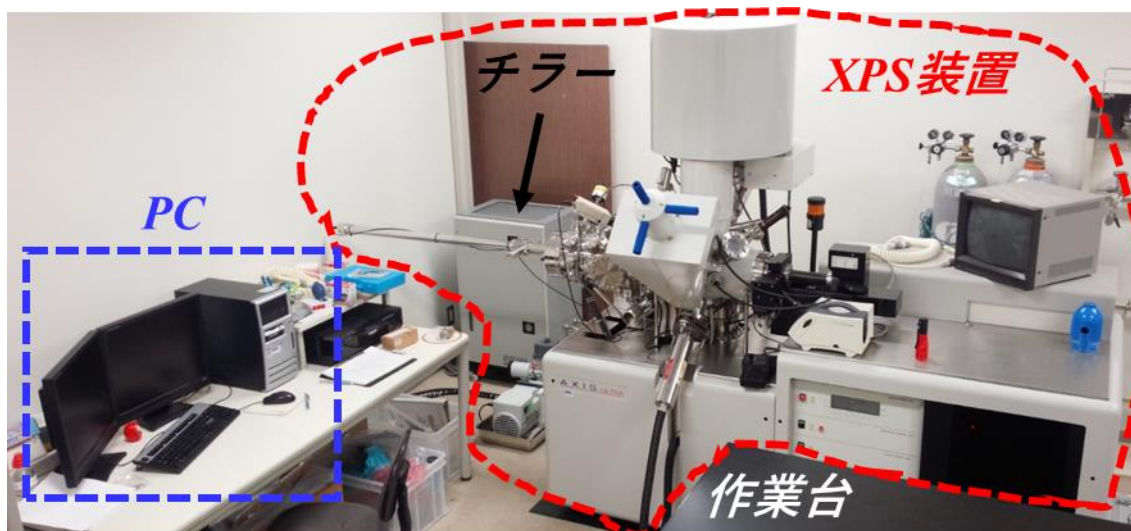


図 3-19 X 線光電子分光装置の外観

X線回折による結晶構造解析

X線回折(X-ray diffraction; XRD)を行い、検出された回折ピークより合成した生成物の結晶構造解析を行った。X線回折装置は全自動水平型多目的X線回折装置(SmartLab/株式会社リガク)を用いた。

図3-20にX線回折装置の外観を示す。結晶性の物質は原子、イオンまたは分子が三次元的に規則正しく整列しており、その結晶性物質にX線が照射されると規則正しく整った各原子が散乱X線を放出する。この散乱したX線がブラッグの条件を満たすと散乱線が互いに干渉し合って強め合い、回折線として観測される。この回折線はそれぞれの結晶固有のものであるため、結晶を定性する事が可能となる。X線回折装置は、管球にCuターゲットを用い、 2θ の範囲で皮膜の結晶構造解析を行った。通常のX線回折計では、膜の厚さが薄くなるにつれて回折強度が弱くなり、また基板の回折図形が重なって観測されるため両者を分離する必要がある。薄膜X線回折計は試料面に対して非常に小さい角度 α でX線入射させて、X線の侵入深さを減少させると同時に膜からの回折X線を効果的に検出する。

回折格子定数の関係は以下に示す式で与えられる。

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (\lambda; X \text{ 線の波長}, d; \text{面間隔}, \theta; \text{回折角})$$

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 α を用いて、加速電圧45kV、エミッション電流200mAとした。



図3-20 X線回折装置の外観

ロックウェル硬さ試験機による密着生評価結果

図 3-21 にロックウェル硬さ試験機の外観を示す。超合金と BDD 被膜の密着性はロックウェル圧子押し込み機 (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 $200\mu\text{m}$ の曲率半径を持つダイヤモンド圧子を超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。密着性は圧痕周囲の剥がれの有無から評価した。

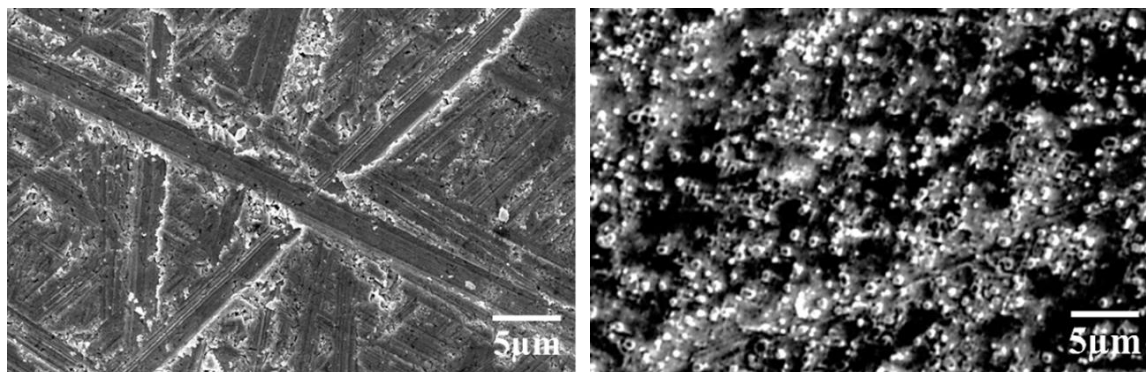


図 3-21 ロックウェル硬さ試験機の外観

3-3-3 結果および考察

BP 処理

図 3-22 に未処理および BP 処理後の表面 SEM 像を示す。BP 処理後において、未処理と比べ、表面形状が異なることが認められた。処理後の表面には、未処理と比べ自形を有する生成物および自形を有さない生成物が認められた。また、超硬合金素地も観察されることから、生成物は表面全体を覆っているわけではないことが認められる。得られた自形を有する生成物の粒径; $1\mu\text{m}$ 以下であった。



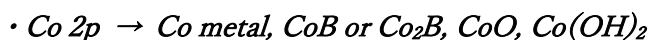
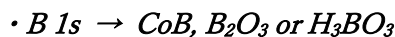
(a) 未処理

(b) BP 処理

図 3-22 未処理および BP 処理後の表面 SEM 像

図 3-23 に未処理および BP 処理後のラマンスペクトルを示す。未処理からピークが得られなかった。BP 処理後のラマンスペクトルより、アモルファスカーボンに起因する 1350cm^{-1} 、 1600cm^{-1} 付近のピークが強くなる傾向が認められた。また、B-B (boron pairs) 起因する 500cm^{-1} 付近の 474cm^{-1} 、 515cm^{-1} のピーク、また H_3BO_3 の結合に起因する 610 、 682cm^{-1} におけるピーク^{17,18)}が認められた。この結果より、表面上の生成物はアモルファスカーボン、 H_3BO_3 と考えられる。また、BDD、ダイヤモンド、ナノダイヤモンドに起因するピークは認められない。このことから、自形を有する生成物は C に関する生成物でなく、B に関する生成物の可能性が考えられる

図 3-24 に BP 処理後の XPS スペクトル(B 1s、Co 2p、W 4d、C 1s、O 1s)を示す。



B 1s および Co 2p から、CoB、 Co_2B に起因すると考えられるピークが認められる。これより、Co のホウ化の可能性が示唆された。また Co 2p および O 1s から、CoO に起因するピークから認められる。これより超硬合金基板上的 Co はホウ化および酸化していることが考えられる。W 4d および C 1s において B に関連するピークが認められないことより、超硬合金基板上的 WC のホウ化および酸化は認められない。

以上の結果から、超硬合金表層の Co のみホウ化および酸化が認められる。このことより、BDD 合成時における Co の触媒反応による黒鉛化の抑制の可能性が考えられる。

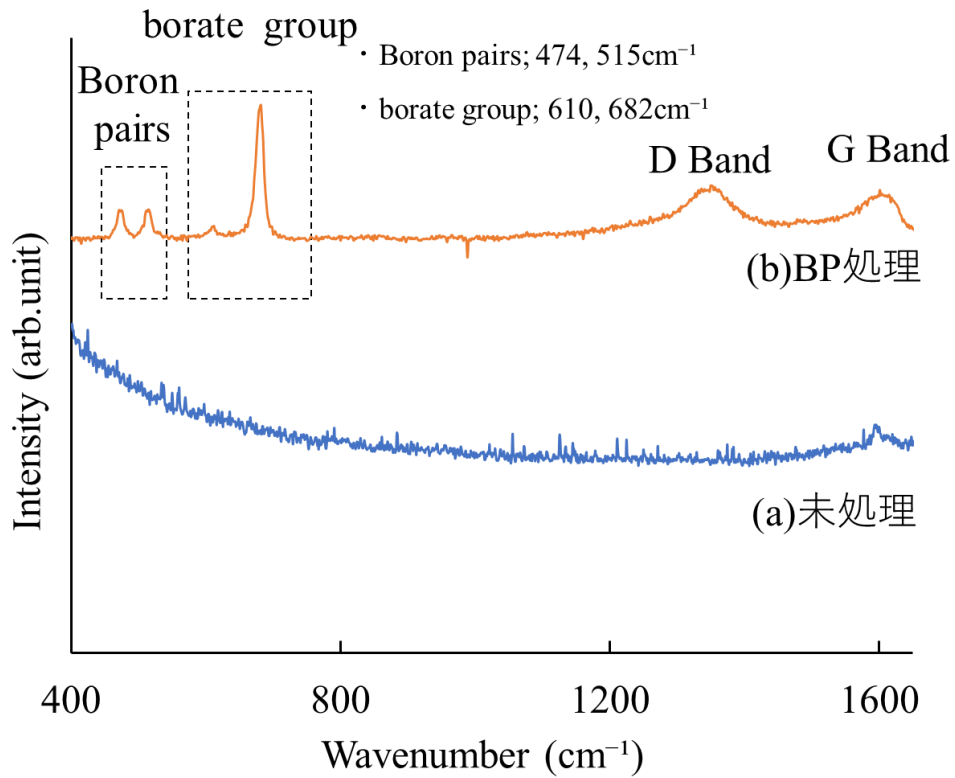


図 3-23 未処理および BP 処理後のラマンスペクトル

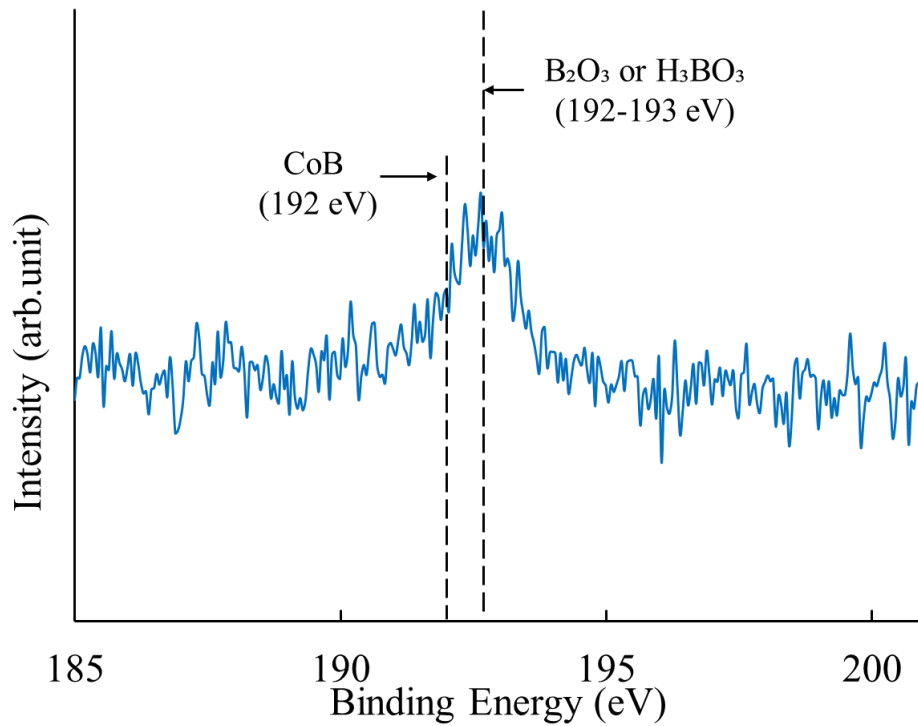


図 3-24 BP 処理後の XPS スペクトル(B 1s)

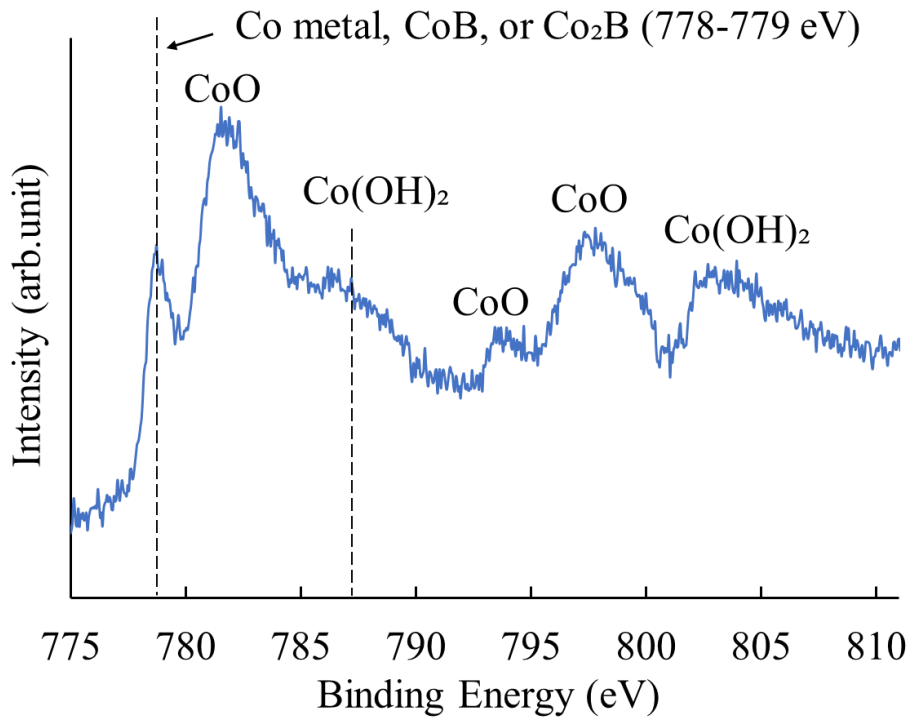


図 3-24 BP 処理後の XPS スペクトル(Co 2p)

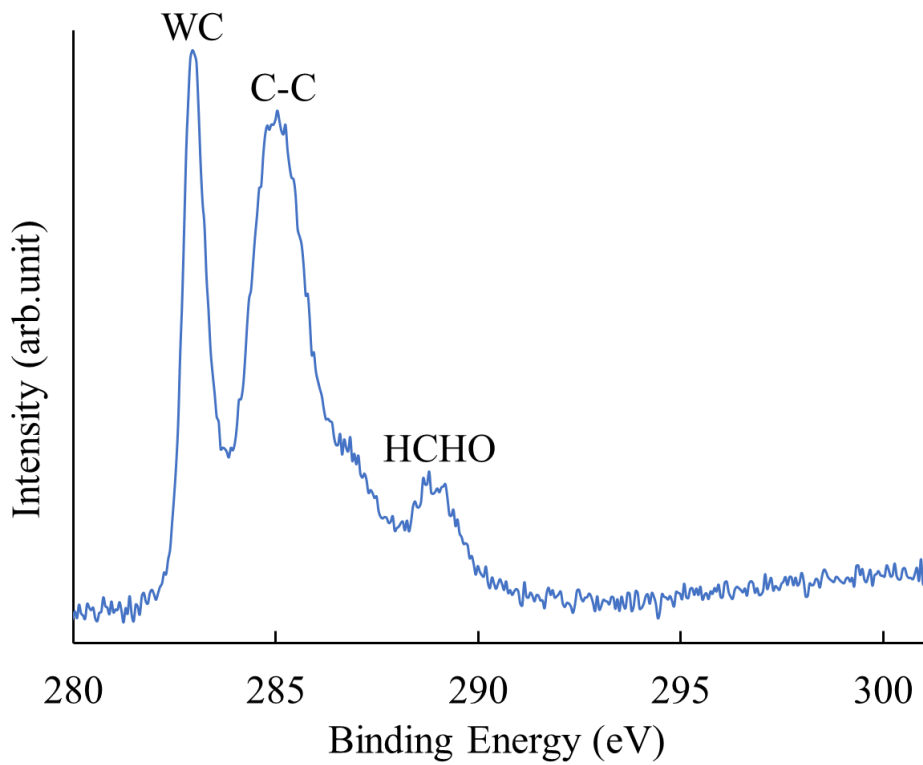


図 3-24 BP 処理後の XPS スペクトル(C 1s)

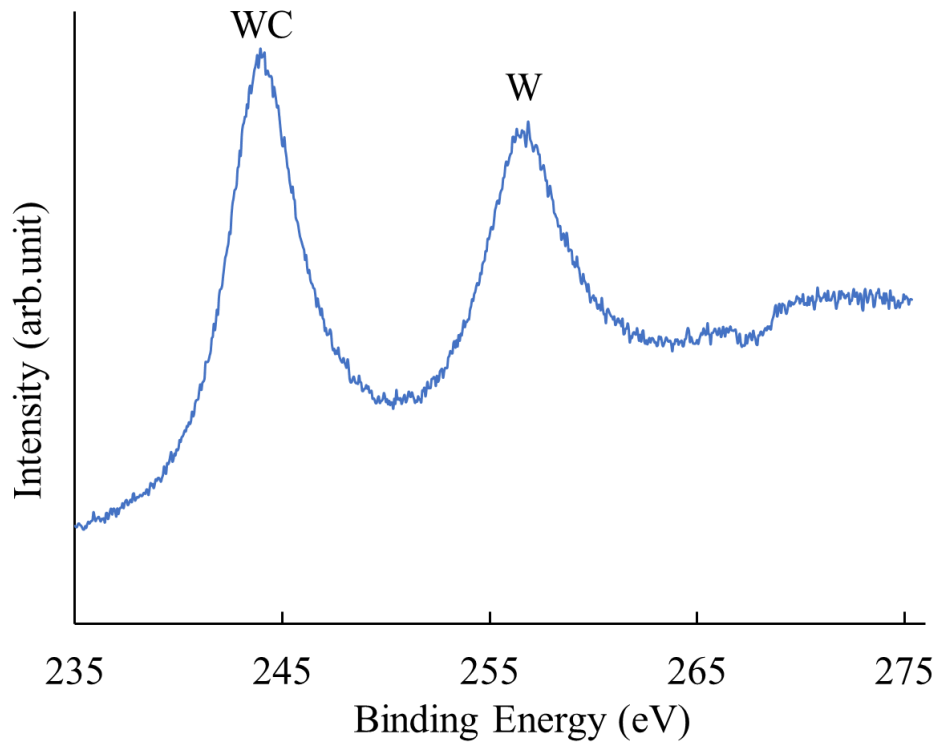


図 3-24 BP 処理後の XPS スペクトル(W 4d)

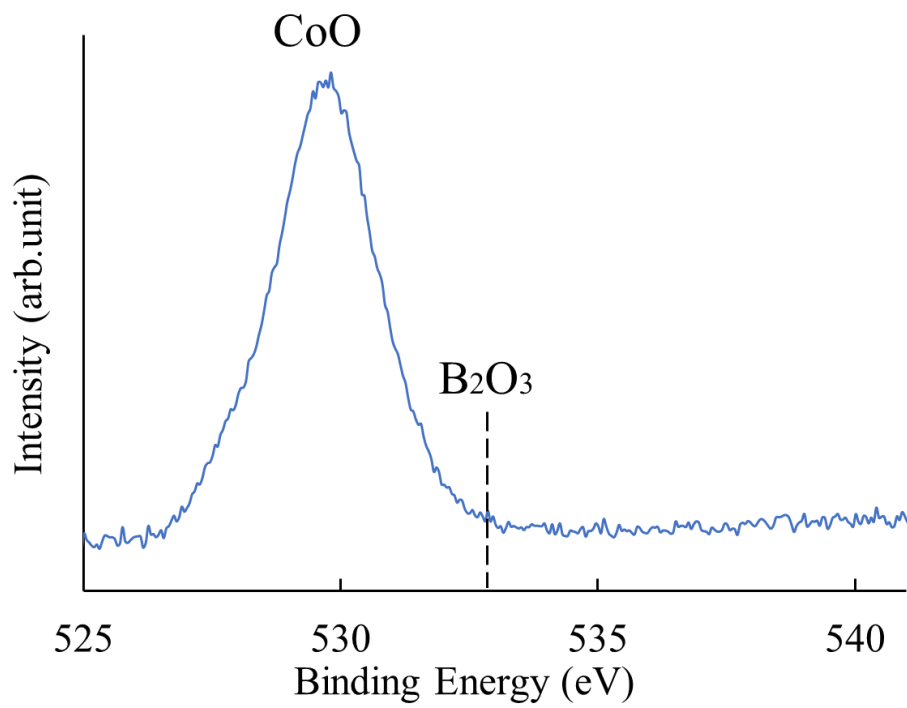


図 3-24 BP 処理後の XPS スペクトル(O 1s)

図 3-25 に BP 処理後の超合金イメージ図を示す。以上の結果より、BP 処理を行うと以下のことが超合金上に認められた。

- ・ H_3BO_3 およびアモルファスカーボンの生成が認められた
- ・ 表層の Co に、 CoB 、 Co_2B 、 CoO とホウ化および酸化が認められた

このことより、BDD 合成時における Co の触媒反応による黒鉛化が抑制の可能性が示唆された。

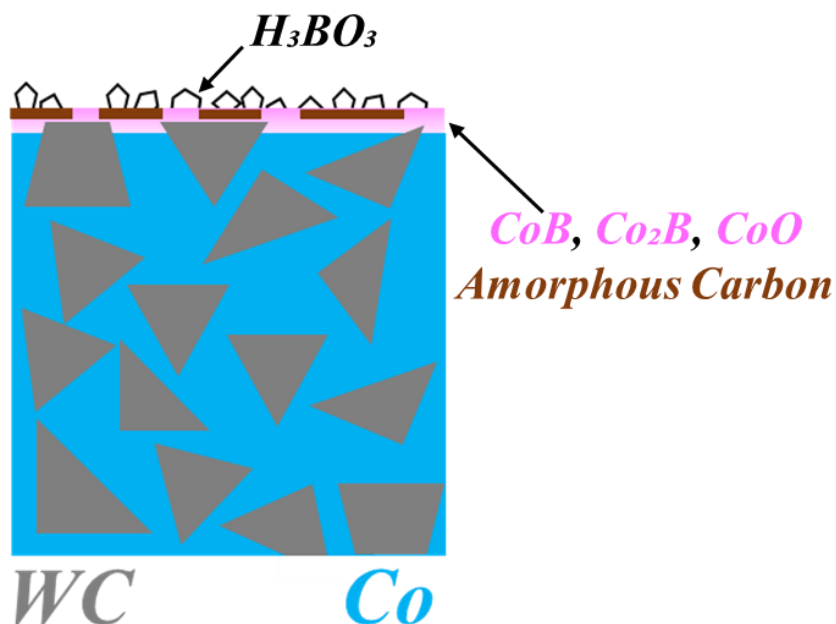


図 3-25 BP 処理後の超合金イメージ図

BDD 合成

図 3-26 に BDD 合成後の表面 SEM 像を示す。SEM 像より、表面に自形を有する生成物が認められる。認められる生成物は、多結晶であった。また、表面には剥離およびクラックは認められない。

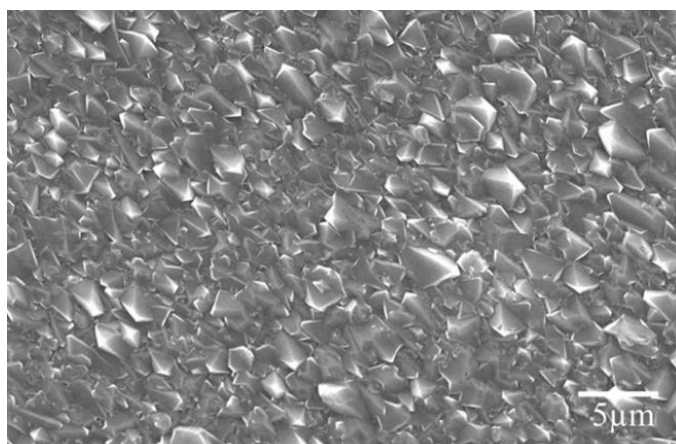


図 3-26 BDD 合成後の表面 SEM 像

図 3-27 に生成物のラマンスペクトルを示す。ラマンスペクトルより、B-B の結合に起因する 500cm^{-1} のピーク、B-C の結合に起因する 1230cm^{-1} のピークとダイヤモンドに起因する 1333cm^{-1} のピークの低波数側へのダウンシフトおよびピーク強度の低下が認められることから、生成物は高濃度に B がドーピングされた BDD であることが認められる。また、 1550cm^{-1} に非晶質である DLC に起因するピークが認められる。

図 3-28 に BDD 合成経過による表面 SEM 像およびラマンスペクトルを示す。

合成経過時間; 5min における表面 SEM 像およびラマンスペクトルより、表面上には BDD、 H_3BO_3 が認められた。また合成開始から 5min で基材表面が確認できるが、ほぼ生成物に覆われていることが認められる。

合成経過時間; 15min における表面 SEM 像およびラマンスペクトルより、BDD が認められるが、表面 SEM 像において H_3BO_3 が認められる。また、アモルファスカーボンに起因するブロードなピークの強度が低下したことが認められる。

合成経過時間; 30min における表面 SEM 像およびラマンスペクトルより、BDD の合成が認められた。5 および 15min と異なり、表面 SEM 像より H_3BO_3 は認められない。ラマンスペクトルにおいて、15min 同様にアモルファスカーボンに起因するブロードなピークの強度が低下したことが認められる。

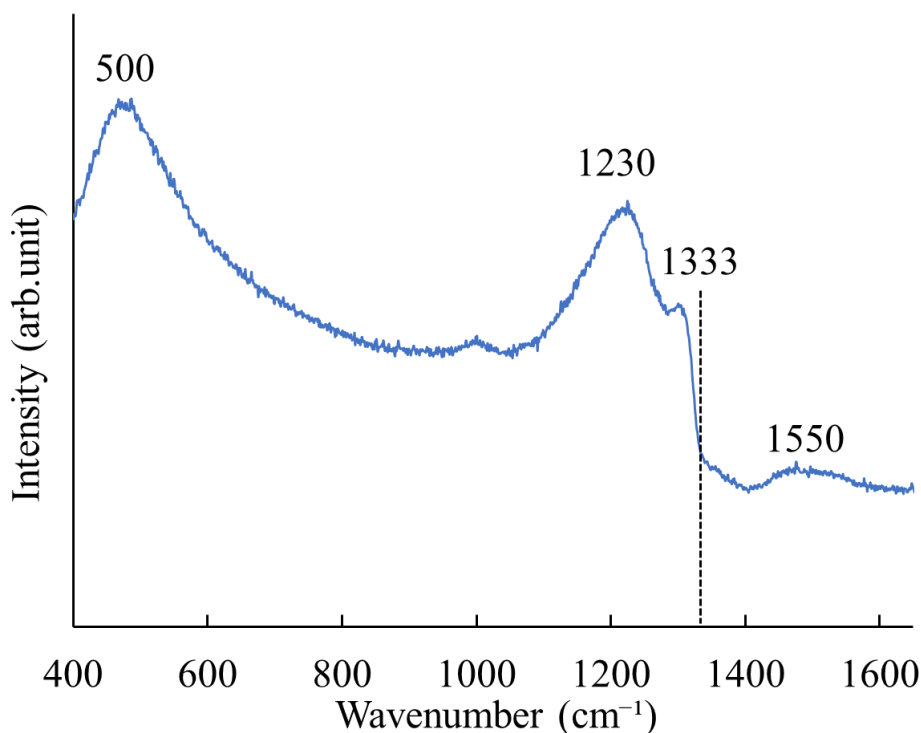
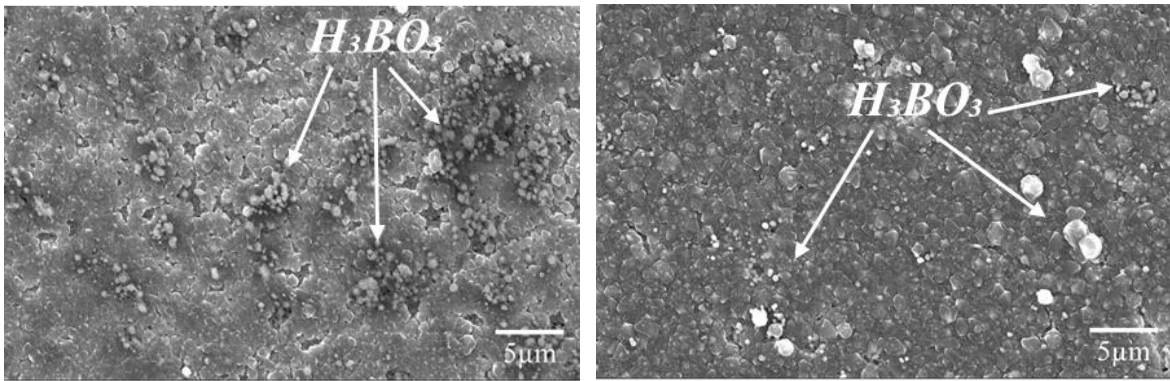
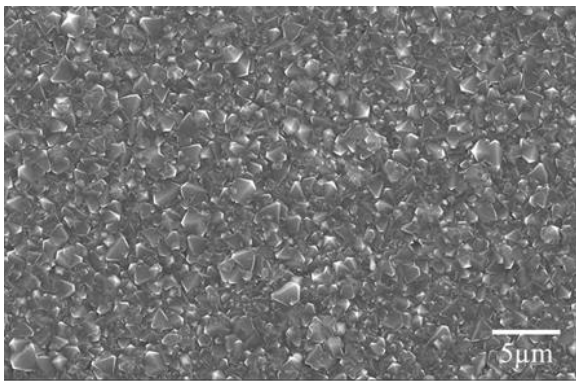


図 3-27 生成物のラマンスペクトル



(a) 合成経過時間: 5min

(b) 合成経過時間: 15min



(c) 合成経過時間: 30min

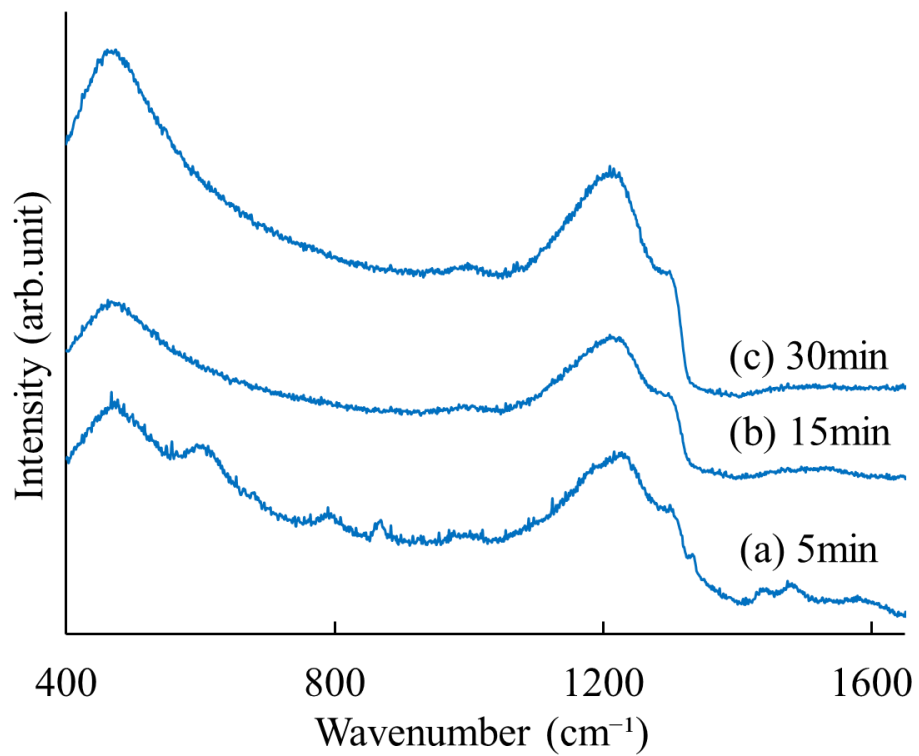


図 3-28 BDD 合成経過による表面 SEM 像およびラマンスペクトル

図 3-29 に BDD 合成時における表面イメージ図を示す。図より、BDD 合成において BP 処理後の表層には、CoB、Co₂B、CoO、アモルファスカーボンおよび H₃BO₃ が生成されている。BDD 合成を開始と同時に OH、CH、BH、BO etc によって表面上のアモルファスカーボンおよび H₃BO₃ が生成およびエッチングを同時に起こりながら、BDD が合成されていると考えられる。なお、図 YX に示した合成経過時間による表面状態およびラマンスペクトルより、生成速度は BDD が最も早く、H₃BO₃ が最も遅い。それに比べ、エッチング速度は H₃BO₃ が最も早く、BDD が最も遅いと考えられる。これより、アモルファスカーボンおよび H₃BO₃ は、生成速度よりもエッチング速度が速いため、アモルファスカーボンは少量存在すると考えられ、H₃BO₃ はアモルファスカーボンよりもエッチング速度が速いため生成されないと考えられる。これらの関係は以下に示す。

$$\begin{aligned} & \underline{\text{Depo. rate}} \\ & \underline{BDD > \text{Amorphous Carbon} > H_3BO_3} \\ & \underline{\text{Etch. rate}} \\ & \underline{H_3BO_3 \cong \text{Amorphous Carbon} > BDD} \end{aligned}$$

- $BDD \Rightarrow \underline{\text{Depo. rate}} > \underline{\text{Etch. rate}}$
- $H_3BO_3 \Rightarrow \underline{\text{Depo. rate}} < \underline{\text{Etch. rate}}$
- $\text{Amorphous Carbon} \Rightarrow \underline{\text{Depo. rate}} < \underline{\text{Etch. rate}}$

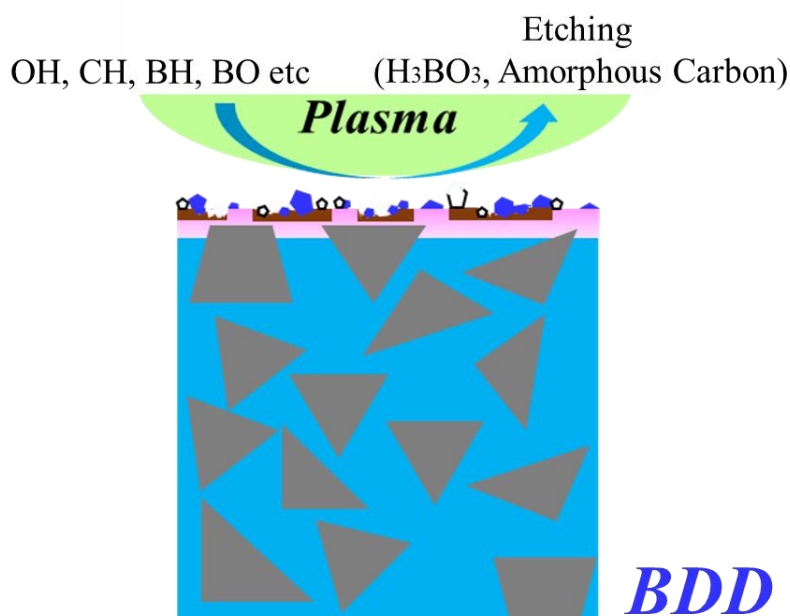


図 3-29 BDD 合成時における表面イメージ図

図 3-30 にロックウェル硬さ試験機による密着性試験結果を示す。図に示した密着性試験より、圧痕周辺にクラックおよび剥離は認められない。これを密着性を VDI 3198 により、評価すると、BP 処理を施した BDD/WC-Co の密着性は HF 1～2 程度であり、評価上最も良い評価が認められた。このことより、BP 処理による Co の触媒反応の抑制によって高密着性を可能にしたと考えられる。

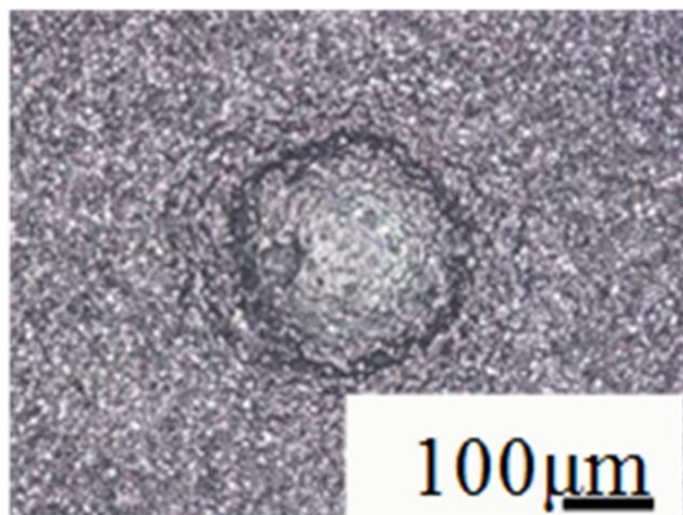


図 3-30 ロックウェル硬さ試験機による密着性試験結果

3-3-4 結言

図 3-31 に BP 処理による超硬合金上への BDD 合成のイメージ図を示す。 $B(OCH_3)_3$ と H_2 を用いた BP 処理工程を設けることで、Co を除去することなく BDD の合成が可能であった。超硬合金に含まれる Co の触媒反応を BP 前処理工程で抑制することで、BDD 合成までチャンバーを大気開放することなく連続して処理できることを確認した。

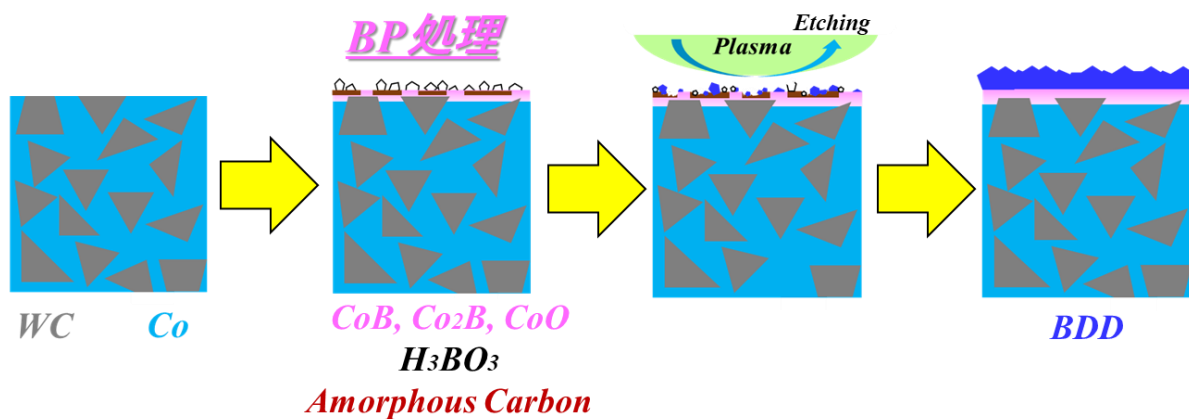


図 3-31 BP 処理による超硬合金上への BDD 合成のイメージ図

BP 処理

- ・ CoB, Co₂B, CoO が生成され、黒鉛化を抑制した
- ・ アモルファスカーボンが基材表面に生成 → BDD の核生成が促進された
- ・ 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
→ Co の触媒反応を先に反応させ、BDD 合成時の黒鉛化を抑制かつ同時にエッチングされる

BDD 合成における密着性の影響

- ・ CoB, Co₂B, CoO の生成 → 黒鉛化および靱性低下の抑制 → 密着性の向上
- ・ BDD の核生成密度の増加 → 密着性の向上
- ・ Co の触媒反応を先に反応させ、BDD 合成時の黒鉛化を抑制 → 密着性の向上

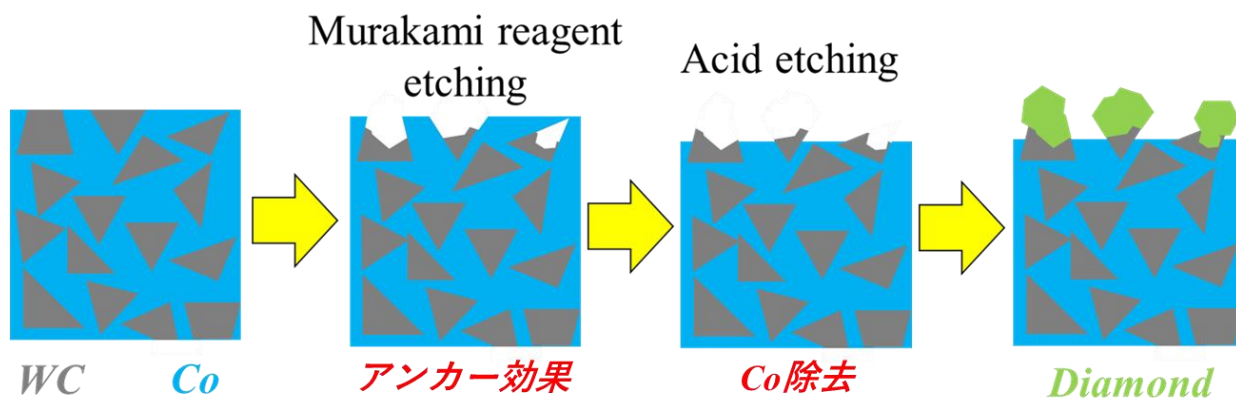
3-3 電解硫酸処理による WC-Co 上への BDD 合成

3-3-1 緒言

(i)酸による Co エッチング (Acid etching)

図 3-32 に超硬合金へのダイヤモンド合成工程のイメージ図を示す。

酸による Co エッチングは超硬合金の前処理で最も行われている方法である。Co エッチングに使用されている酸は、希釈した H_2SO_4 、 HNO_3 、および H_2O_2 との混合液である $H_2SO_4 + H_2O_2$ (SPM、Caro Acid)、 $HCl + H_2O_2$ がよく使用されている。また、これらの酸による Co エッチングは単体ではなく、WC 表面の凹凸を形成させることを目的に $K_3Fe(CN)_6 + KOH + H_2O$ (1:1:10) によって作製される村上試薬 (Murakami Reagent) による処理と併用して行われている。これにより、村上試薬によって WC 表面に凹凸を形成し、アンカー効果による密着性向上および酸による Co エッチングによるダイヤモンド合成時の黒鉛化の抑制と密着性の向上を主とした 2 つの方法により、超硬合金とダイヤモンドの高密着性を実現している。



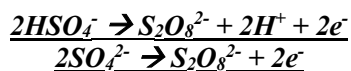
• Murakami reagent → $K_3Fe(CN)_6 + KOH + H_2O$ (1:1:10)

• Acid → $HNO_3, H_2SO_4 + H_2O_2, HCl + H_2O_2, etc$

図 3-32 超硬合金へのダイヤモンド合成工程のイメージ図

(ii)電解硫酸 ; $H_2S_2O_8$ (ESA; Electrolyzed Sulfuric Acid)

電気分解は、液体に電気を通ずることにより陰極で還元反応、陽極で酸化反応を起こし、新たな物質を作ることができる方法であり、特に陽極での酸化反応では、不安定なため通常存在比率が小さな過酸化物を電気エネルギーにより生成することができる。硫酸溶液では硫酸から H_2SO_5 または $H_2S_2O_8$ を生成できる。電解硫酸には、前述のように H_2SO_5 と $H_2S_2O_8$ といった 2 種類の過酸化物があり、 H_2SO_5 をペルオキソ一硫酸、 $H_2S_2O_8$ をペルオキソ二硫酸と呼称される。ペルオキソ一硫酸は発見者であるドイツ人化学者ハインリッヒ・カロの名にちなんで Caro Acid として有名であり、ペルオキソ二硫酸には俗称がない。 $H_2S_2O_8$ は、 H_2SO_4 を電気分解することで得られ、次式に示すように、硫酸イオンまたは硫酸水素イオンが電子を放出して電解硫酸となる。



また硫酸を電解することにより、電解硫酸が生成されることは知られていた。N. Katsuki 氏ら⁷⁾によって BDD 電極を用いて硫酸を電気分解しよう試み、その後多くの研究者によって電解硫酸の研究開発及び実用化が試みられた。図 3-33 に電解硫酸技術を使用したフォトレジスト除去および陽極酸化被膜を示す。現在では半導体業界においてフォトレジスト除去及び NiPt シリサイド残渣除去への工業応用がされている。また酸化還元電位は 2.01 V と高いことから、電解硫酸は半導体のみならずアルミニウム陽極酸化や PEEK 樹脂等プラスチックの表面処理などへのさらなる工業的応用展開が期待されている^{19, 20)}。

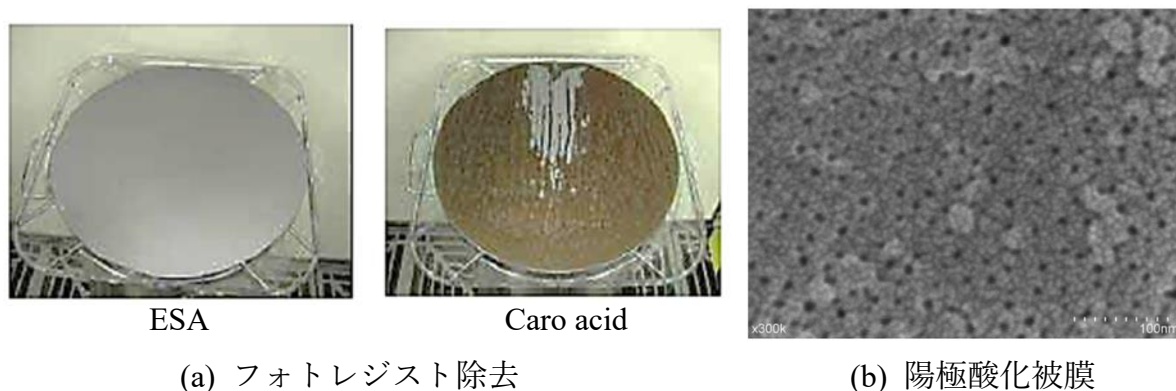


図 3-33 電解硫酸技術を使用したフォトレジスト除去および陽極酸化資料

これら期待されている電解硫酸であるが、前述したように半導体工程のフォトレジスト除去に使用されている。使用されるまでは、Caro acid によって除去が行われており、Caro acid は超合金表面層の Co 除去にも使用されている^{21, 22)}。このことから、ESA による Co 除去の可能性が示唆される。また ESA によって、W を溶解する報告²³⁾もあり超合金表面に凹凸形成の可能性が示唆され、村上試薬の代替に利用できると考えられる。これによって、従来の村上試薬処理および酸による Co 除去の工程を同時に可能にすることができ、密着性の改善も期待できる。よって本研究では、ESA 処理によって超合金への凹凸形成ならびに Co 除去を目的とし、その後 BDD 合成を行い BDD/WC-Co の密着性について検討した。

3-3-2 実験装置および方法

図 3-34 に、処理手順を示す。処理手順は、ESA 処理→前処理→BDD 合成→評価で行った。図 3-35 に電解硫酸を生成する電解硫酸生成装置概略図および ESA 処理方法の概略図を示す。電解セルの電極には陽極および陰極に 120×120mm、厚さ; 3mm、膜厚; 25μm の BDD 電極を用いた。電解セルは、直流電源(PSW-360L30 / 株式会社テクシオ・テクノロジー)、循環恒温槽(Eco Silve / ラウダ社製)、チラー(CCA-1110 EYELA / 東京理科機械株式会社)およびオイルレスコンプレッサー(KCL-1530 / 株式会社 KENOH)で構成されている。ESA 処理は、ヒータ付きドラフタ(PCD-420D / TAITEC 社製)を用い、ビーカーに電解硫酸; 100ml を加え、電解硫酸溶液温度が 423K になるまで昇温し、60min 浸漬させた。前処理として基板に核生成の促進のためダイヤモンドパウダーによるスクラッチ処理および超音波洗浄を行う。BDD 合成には、モード変換型マイクロ波プラズマ CVD (MWPCVD) 装置および熱フィラメント CVD (HFCVD) 装置を用いて行った。モード変換型マイクロ波プラズマ CVD 装置概略図は 2 章を参照。図 3-36 に熱フィラメント CVD 装置概略図を示す。

表 3-6 に実験条件を示す。基材には、超硬合金(WC-Co; K10 相当(Co; 6~8wt%))を用い、B 源には、メタノール(CH₃OH); 100ml に対し、ホウ酸(H₃BO₃); 5 g を溶解した B(CH₃O)₃ を使用した。ドーピングは B(CH₃O)₃ を常温槽中で蒸発させ、H₂ をキャリアガスとしてチャンバー内に導入するバブラー方式で行った。

MWPCVD における BDD 合成では、CH₄ 流量; 15.0SCCM、H₂ キャリアガス流量; 3.0SCCM とし、H₂ 流量; 100SCCM、合成圧力; 10~13kPa、マイクロ波出力; 600~800W、基板温度; 973~1073K、膜厚 6±1μm で実験を行った。

HFCVD における BDD 合成では、CH₄ 流量; 4.0SCCM、TMB 流量; 0.075SCCM とし、H₂ 流量; 200SCCM、合成圧力; 4~5kPa、フィラメント温度; >2273K、基板温度; 973~1073K、膜厚 6±1μm で実験を行った。

各評価項目は、ESA 処理; SEM, Raman, XPS, XRD、BDD 合成; SEM, Raman, Rockwell である。

- ・ SEM . . . 生成物の表面形状観察
- ・ Raman . . . 生成物の構造評価
- ・ XPS . . . 生成物の表面化学結合状態
- ・ XRD . . . 生成物の表面結晶構造
- ・ Rockwell . . . BDD/WC-Co の密着性評価

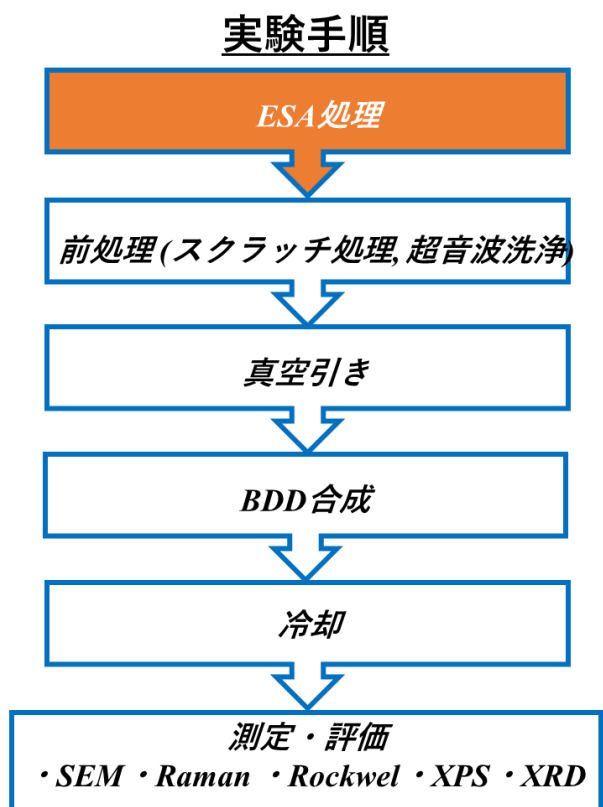
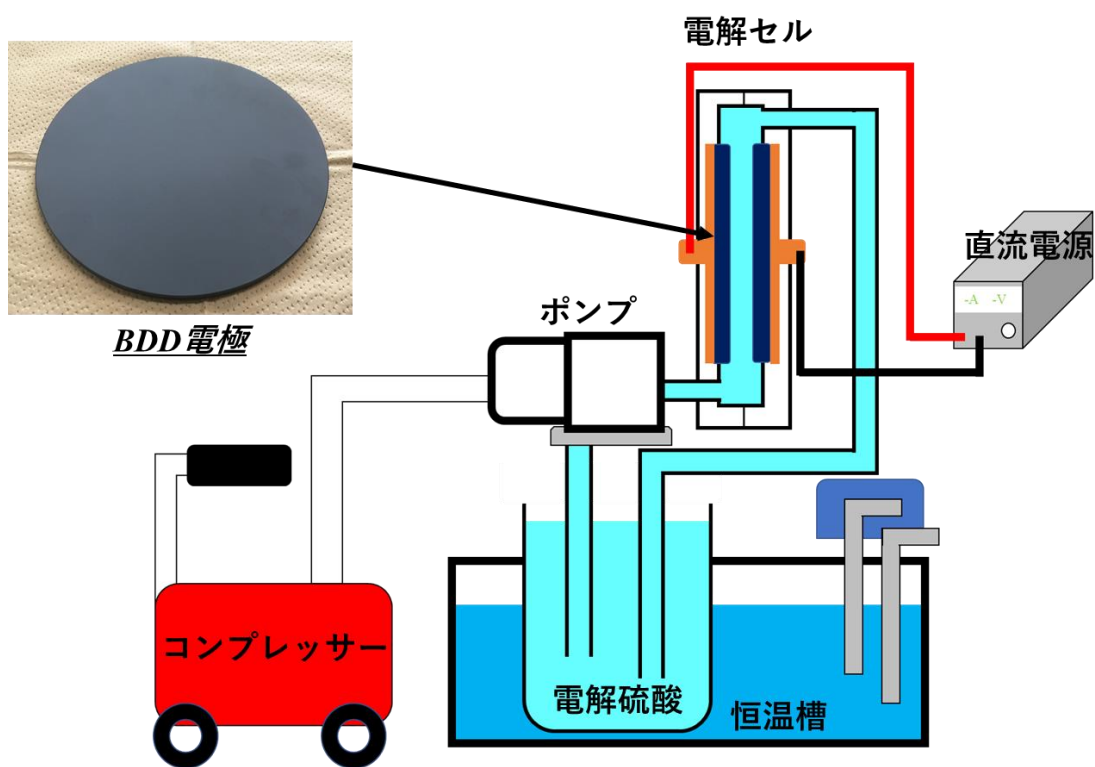
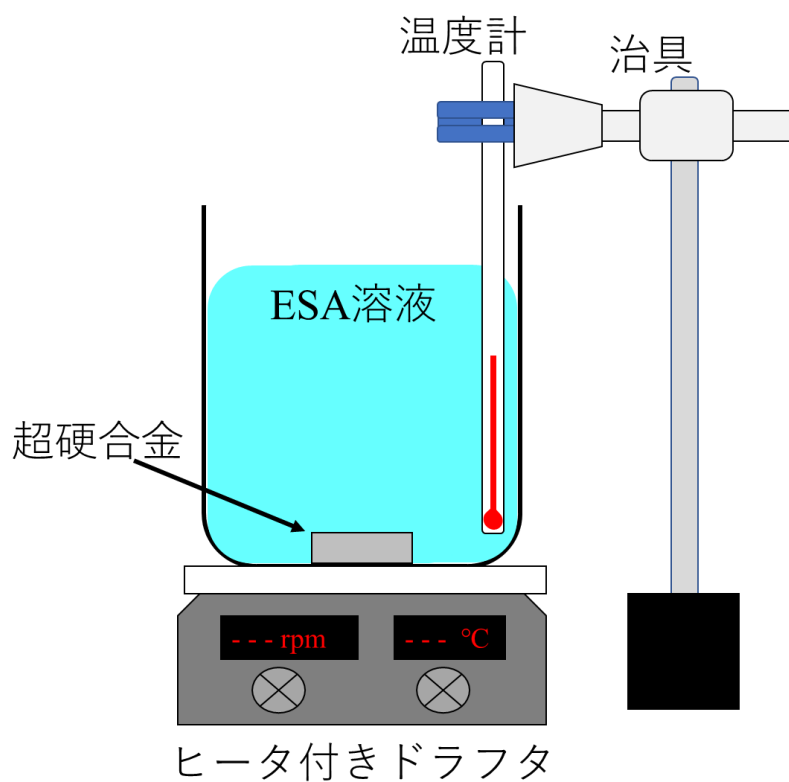


図 3-34 処理手順



(a) 電解硫酸生成装置概略図



(b) ESA 処理方法の概略図

図 3-35 電解硫酸生成装置概略図および ESA 処理方法の概略図

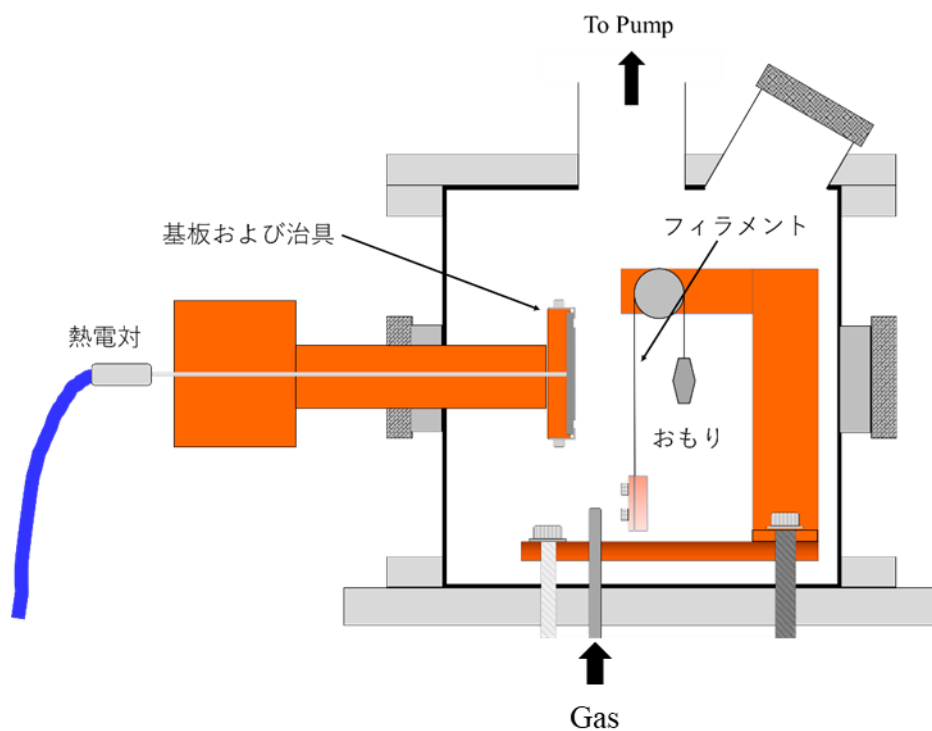


図 3-36 熱フィラメント CVD 装置概略図

表 3-6 実験条件

(a) MWPCVD – 合成条件

B源		B(CH ₃ O) ₃
H ₃ BO ₃ 濃度	(g/ml)	0.05
H ₂ 流量	(sccm)	100
CH ₄ 流量	(sccm)	15
H ₂ キャリアガス流量	(sccm)	3
マイクロ波出力	(W)	800
圧力	(kPa)	10
膜厚	(μm)	6 ± 1

(b) HFCVD – 合成条件

B源		B(CH ₃ O) ₃
H ₂ 流量	(sccm)	200
CH ₄ 流量	(sccm)	4~5
H ₂ キャリアガス流量	(sccm)	0.075
圧力	(kPa)	4
膜厚	(μm)	6 ± 1

3-3-3 結果および考察

図 3-37 に前実験概略図を示す。ESA 処理の前実験として、WC フィラメントを使用し電解硫酸内に浸漬させ、未処理および ESA 処理を行った試料を表面 SEM 像より WC 表面形状への影響を検討した。図 Y に未処理および ESA 処理後の WC フィラメント表面 SEM 像を示す。図 3-38 より、ESA 処理後の WC フィラメント表面には未処理と比べ凹凸が形成されていることが認められる。これより、超硬合金における WC 表面に凹凸を形成する可能性が示唆された。

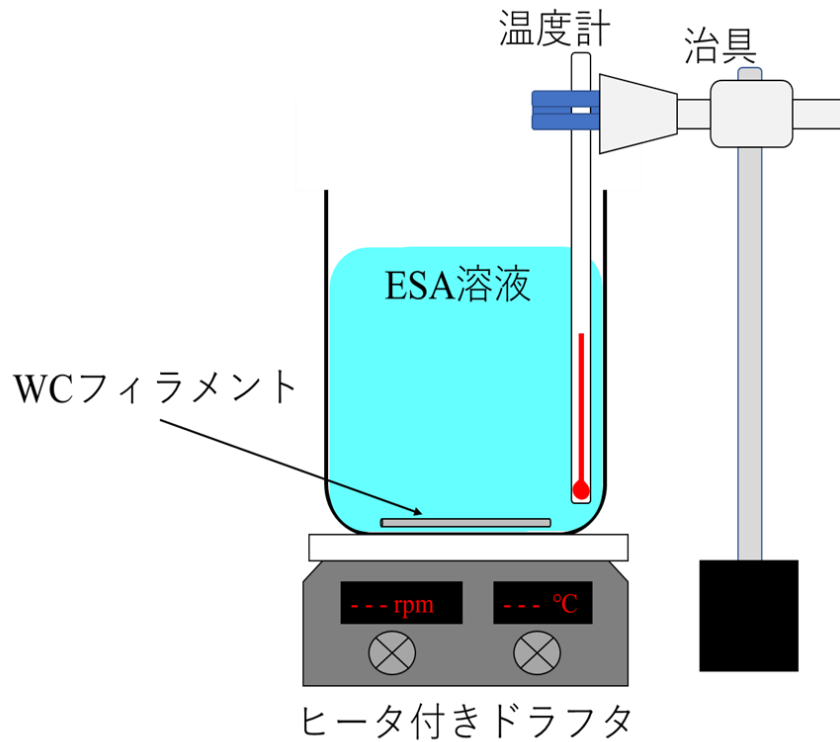


図 3-37 前実験概略図

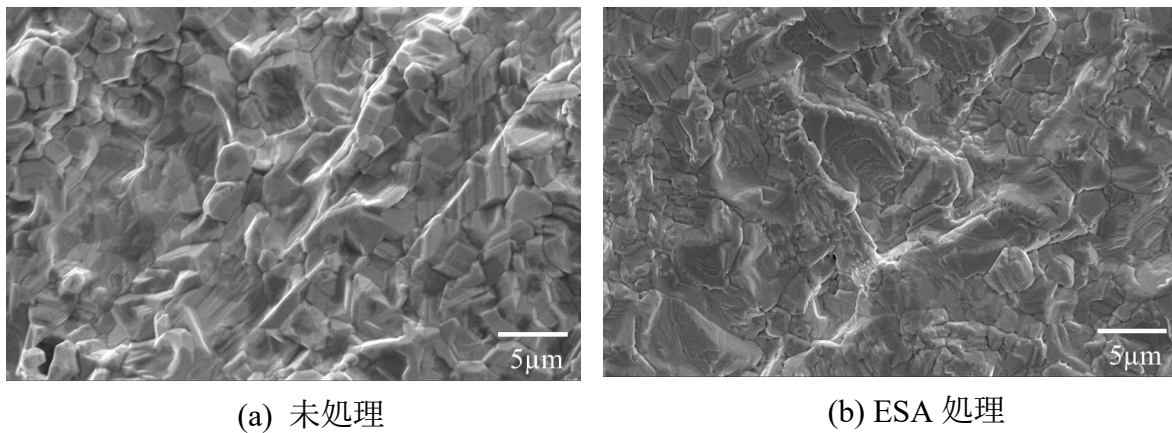
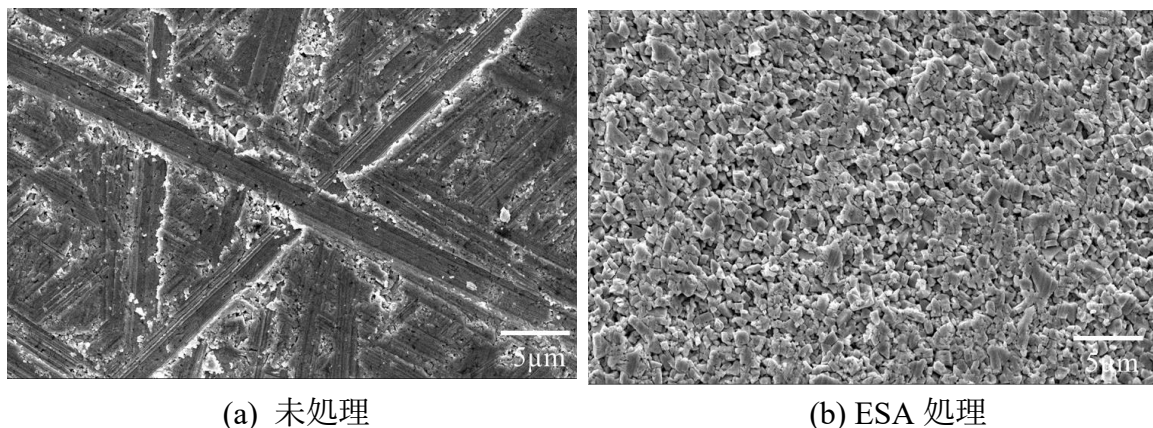


図 3-38 未処理および ESA 処理後の WC フィラメント表面 SEM 像

図 3-39 に未処理および ESA 処理後の表面 SEM 像を示す。図より、未処理および ESA 処理後において異なる表面形状が認められた。未処理では、研磨痕、WC 片およびバインダーである Co が認められるが、ESA 処理後では、WC 片が顕著に認められ、研磨痕およびバインダーである Co は認められないと考えられる表面が得られた。

図 3-40 に未処理および ESA 処理後のラマンスペクトルを示す。ラマンスペクトルより、未処理においてはラマンスペクトルが得られなかった。ESA 処理後では、酸化膜と考えられるラマンスペクトルが得られた。



(a) 未処理

(b) ESA 処理

図 3-39 未処理および ESA 処理後の表面 SEM 像

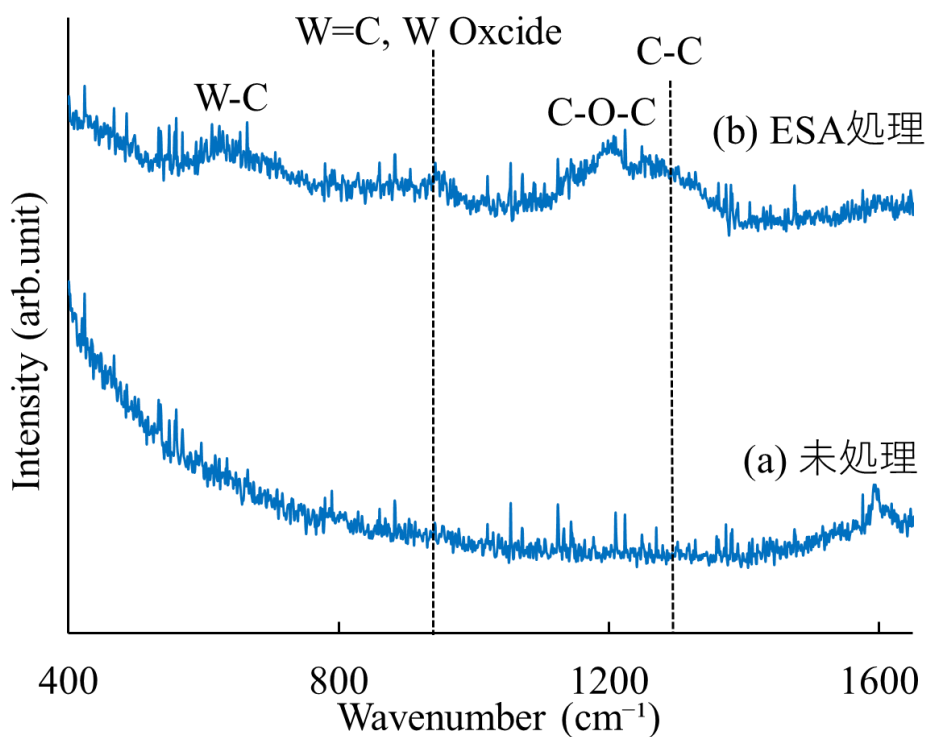
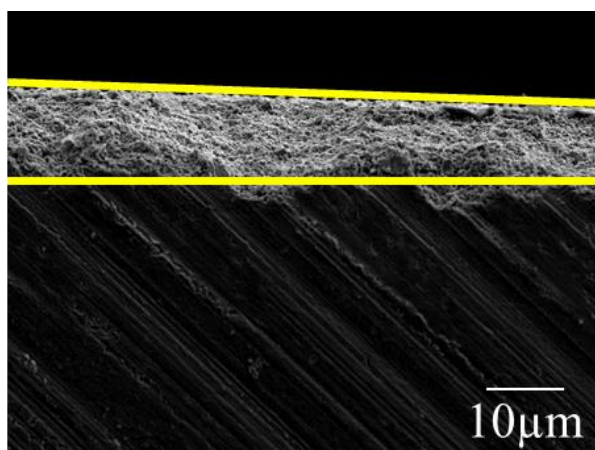
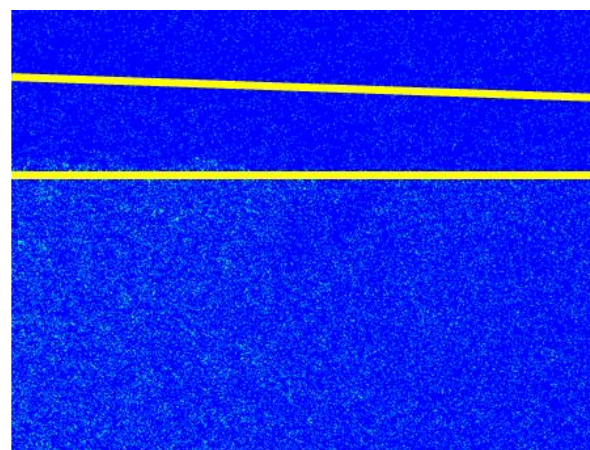


図 3-40 未処理および ESA 処理後のラマンスペクトル

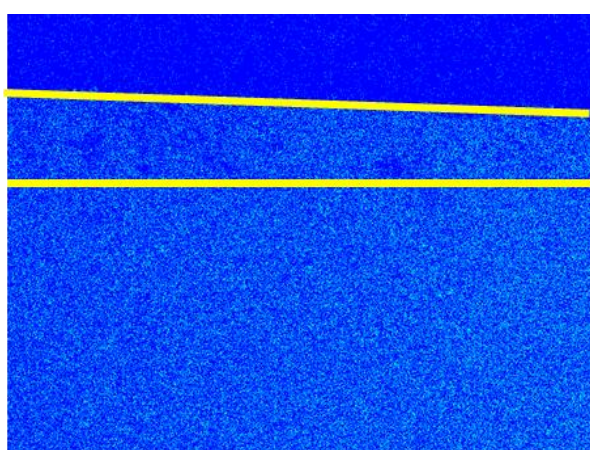
図 3-41 に超合金における EPMA 断面 SEM およびマッピング像および図 3-42 に超合金における EPMA 表面 SEM およびマッピング像を示す。図 3-41 より、黄色の枠線で示した箇所において W は認められるが、Co は認められないことから ESA 処理における脱 Co が可能であることが認められた。また Co エッチング速度は最も早いもので $10\mu\text{m/h}$ であった。図 3-42 においても表面より脱 Co が認められ、表面 SEM 像および EPMA の結果より、ESA 処理後の表面は WC 片であることが認められる。また、表面上の C においても減少が認められている。表面上の C を除去することを脱炭と称されており、超合金の表面を脱炭することで、ダイヤモンド合成時において核の生成速度は低下するが、核の生成に伴う WC との化学結合力による密着性が向上するという報告²⁴⁾がある。今回の結果より、表面の脱炭に伴う化学結合力による密着性向上の可能性も示唆された。



(a) 表面 SEM 像



(b) Co マッピング



(c) W マッピング

図 3-41 超合金における EPMA 断面 SEM およびマッピング像

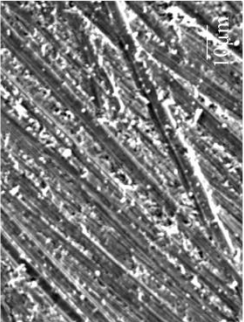
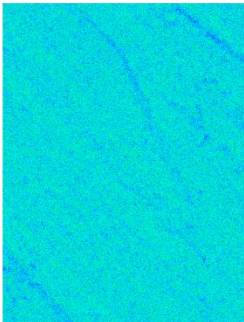
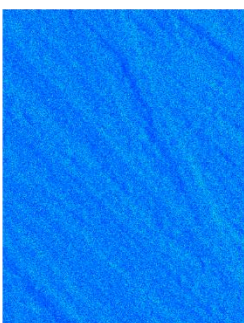
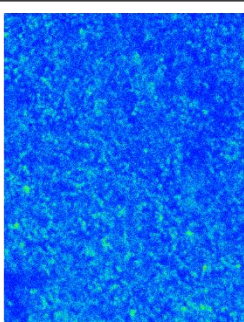
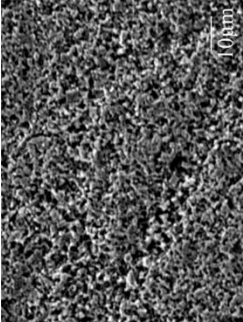
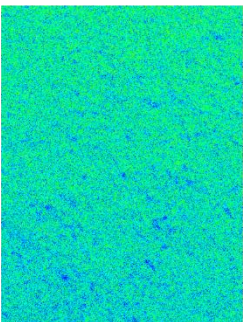
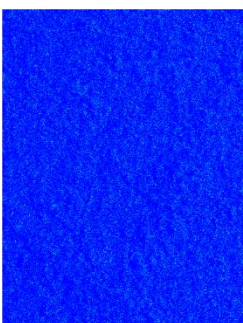
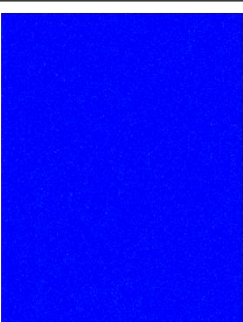
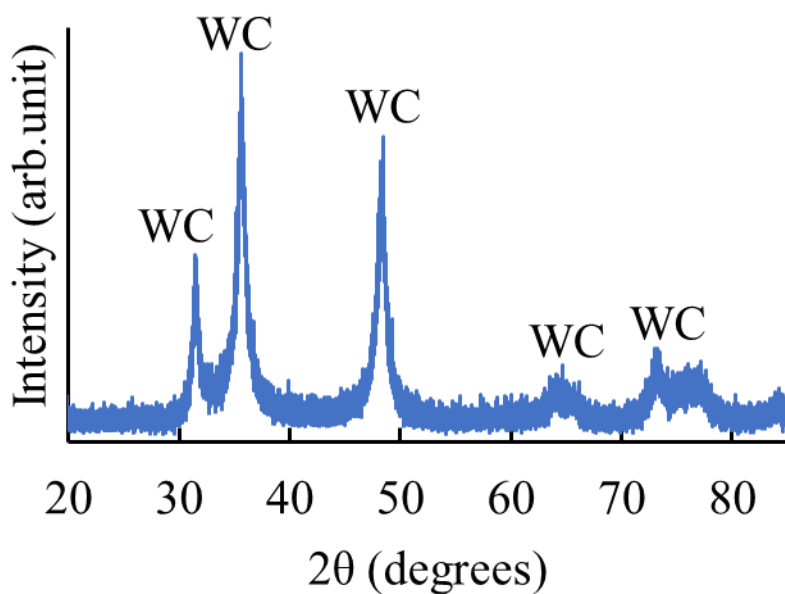
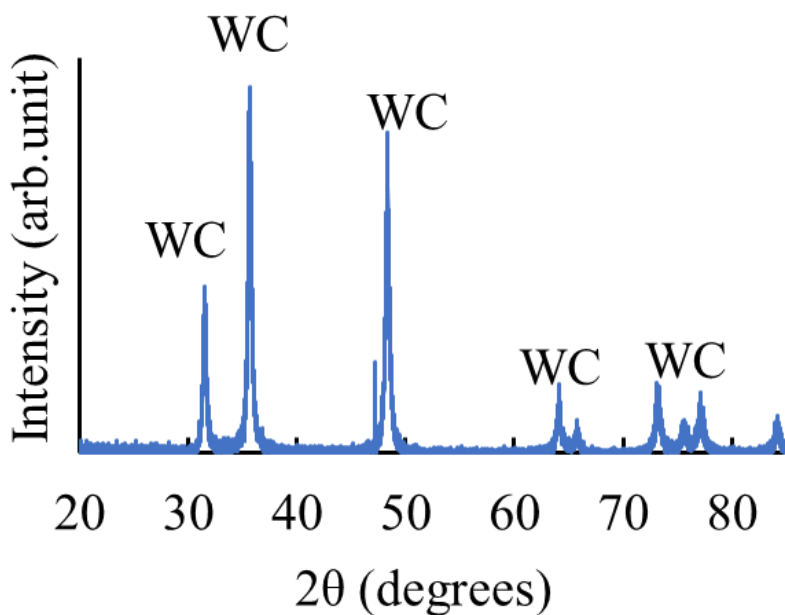
	SEM	W	C	Co
未処理				
ESA処理				

図 3-42 超硬合金における EPMA 表面 SEM およびマッピング像

図 3-43 に未処理および ESA 処理後の XRD スペクトル、図 3-44 に未処理および ESA 処理後の XPS スペクトルを示す。図 3-43 より、未処理および ESA 処理後においても WC に起因するピークが同様に認められ、ピークにおいても 60 以上のブロードなピークがシャープに変化したのみ認められる。よって、結晶構造には ESA 処理は影響しないと考えられる。図 3-44 より、ESA 処理において EPMA の結果より得られた通り Co の存在は認められない。また、W 4d および C 1s においてもピーク変化が認められないと考えられることから、ESA 処理は表面上の化学結合状態への影響はないと考えられる。

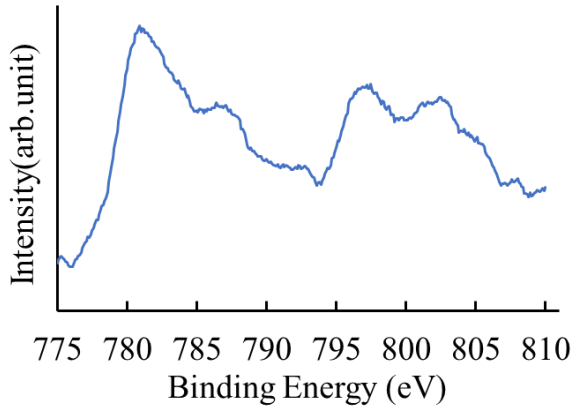


(a) 未処理

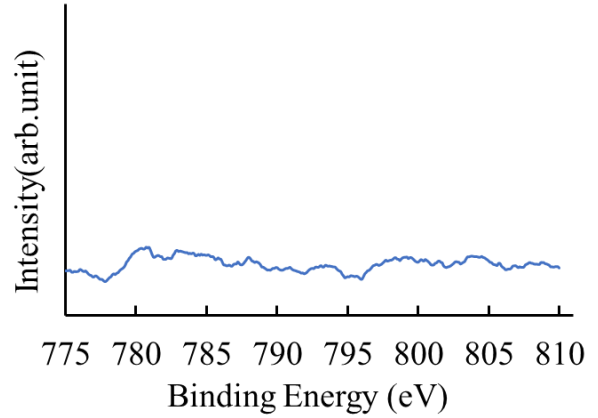


(b) ESA 処理

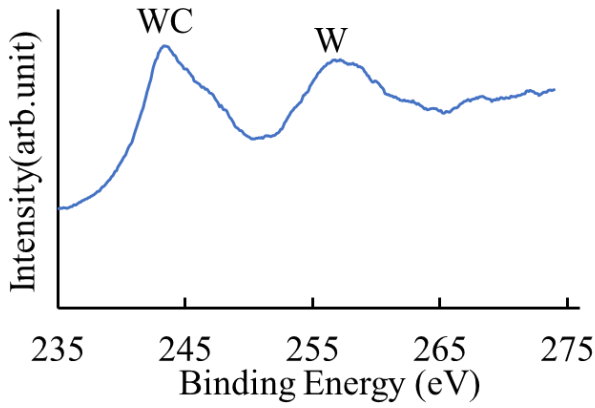
図 3-43 未処理および ESA 処理後の XRD スペクトル



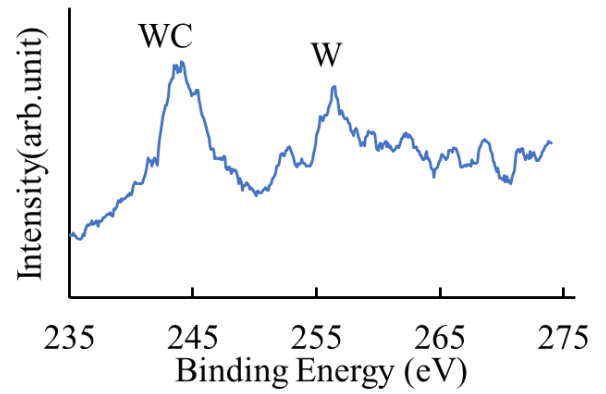
(a) 未処理; Co 2p



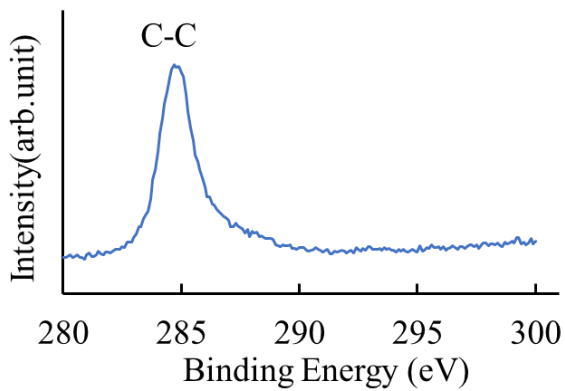
(b) ESA 処理; Co 2p



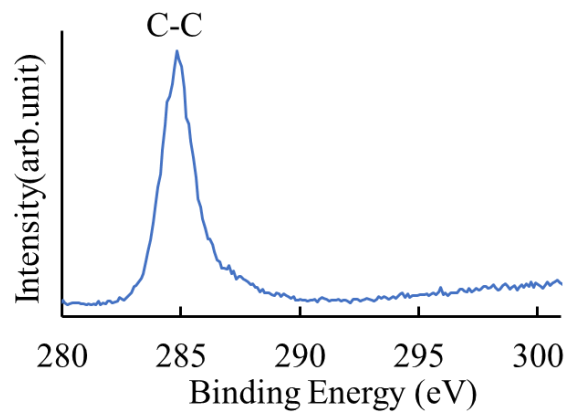
(c) 未処理; W 4d



(d) ESA 処理; W 4d



(e) 未処理; C 1s



(f) ESA 処理; C 1s

図 3-44 未処理および ESA 処理後の XPS スペクトル

図 3-45 に ESA 処理における超合金基板上へのダイヤモンド合成工程のイメージ図を示す。以上の結果より、超合金への ESA 処理を行うことで以下のことが明らかになった。

- ・前実験 → WC 表面に凹凸形成 → アンカー効果
- ・EPMA・XPS → Co エッチング → 黒鉛化の抑制
- ・EPMA → C のマッピング減少 → 脱炭による化学結合力

ESA 処理において、超合金への上述における影響が示されていることから、BDD 合成時における密着性の改善が期待できる。また従来の前処理方法(村上試薬 + 酸エッチング)と比べ、薬品種は従来法; 4~5 に対し、ESA 処理; 1 となっている。これにより、廃液の種類減少に寄与すると考える。工程数においても従来の前処理を 1 工程で可能としており、脱炭に関しては報告されているもので、プラズマ CVD 装置を使用して行われているがその工程も省けると期待される結果となったと考える。

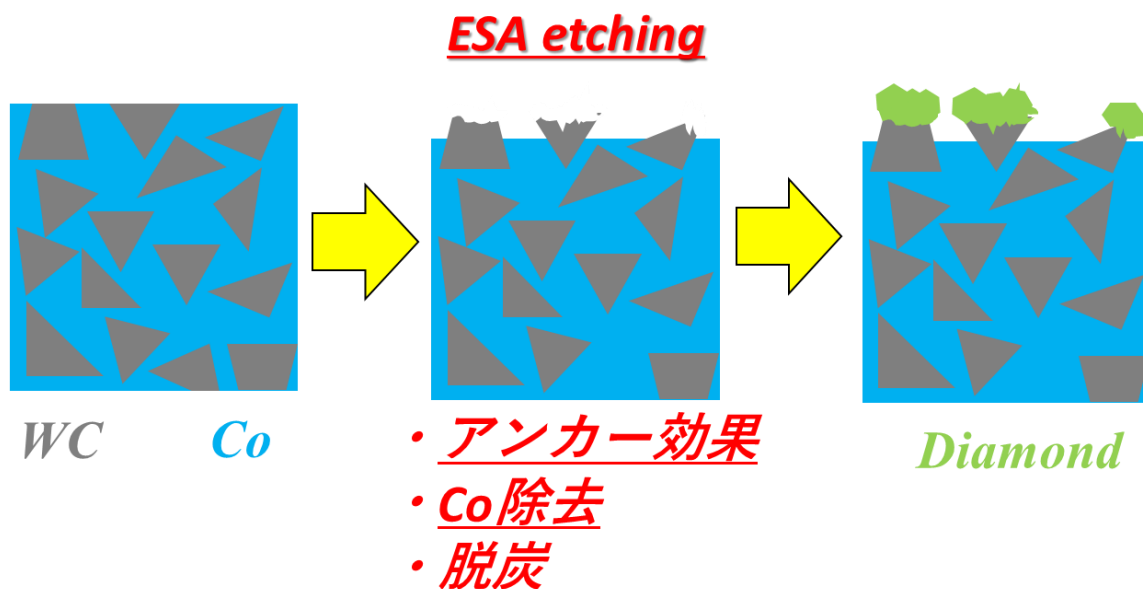


図 3-45 ESA 処理における超合金基板上へのダイヤモンド合成工程のイメージ図

図 3-46 に未処理およびスクラッチ処理後における表面 SEM 像、図 3-47 に未処理およびスクラッチ処理後におけるラマンスペクトルを示す。ESA 処理後の BDD の核生成を促すスクラッチ処理において、ダイヤモンドの混入の有無を確認するため SEM およびラマンによる測定で確認を行った。図 3-46 より、未処理およびスクラッチ処理後を比べ、WC 片が認められ、スクラッチ処理で用いたダイヤモンド粒は認められなかった。図 3-47 に示したラマンスペクトルより、未処理およびスクラッチ処理後を比べ、スクラッチ処理により酸化膜の除去が認められ、ダイヤモンドに起因する 1333cm^{-1} 付近にピークが認められない。これより、スクラッチ処理による超合金への核生成を促すダイヤモンドの混入は、認められず酸化膜の除去および SEM では観察できないダイヤモンドの生成を促す細かな傷がついたと考えられる。

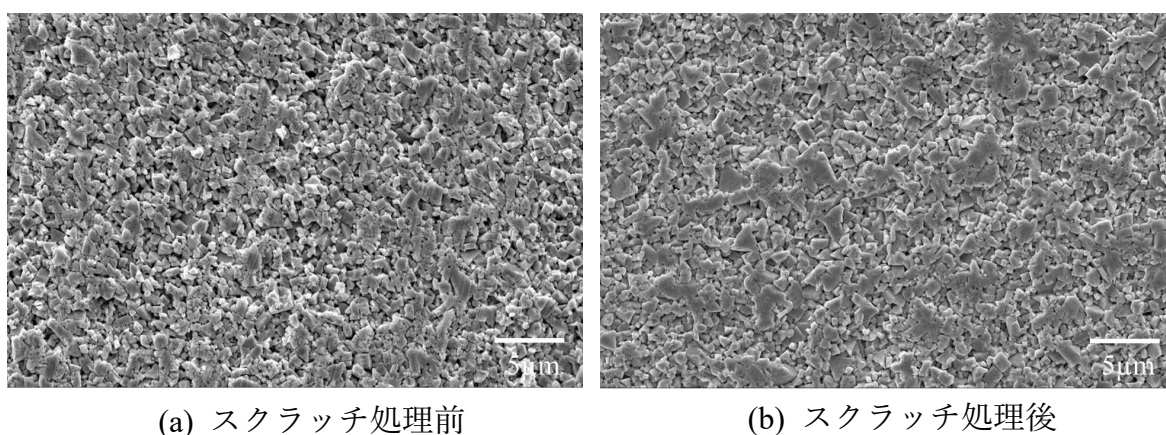


図 3-46 未処理およびスクラッチ処理後における表面 SEM 像

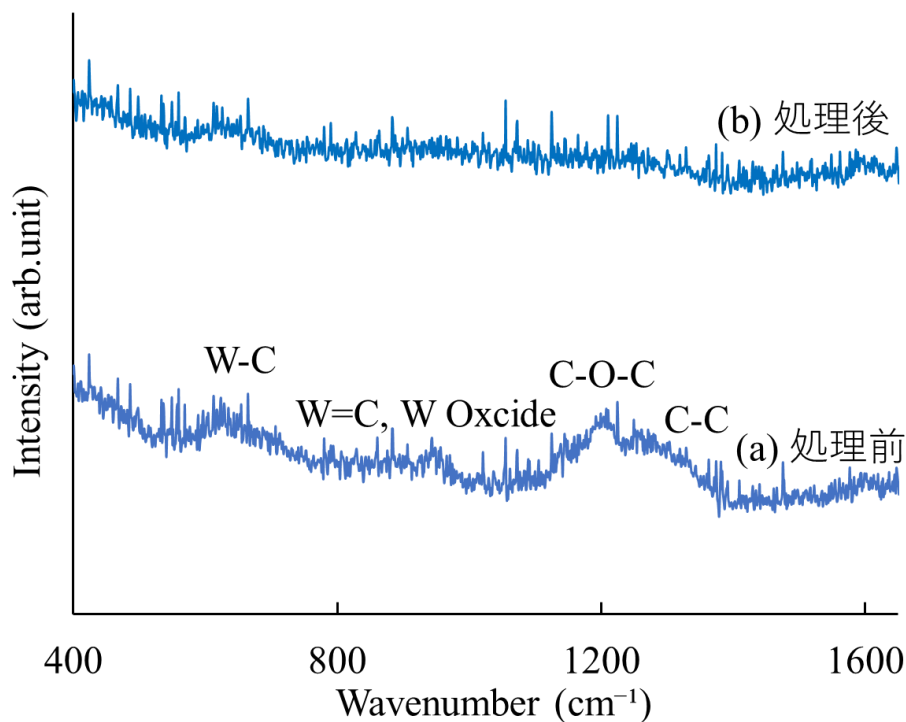


図 3-46 未処理およびスクラッチ処理後におけるラマンスペクトル

図 3-48 に BDD 合成後の表面 SEM 像を示す。図 3-48 より、未処理および ESA 処理において自形を有する生成物が認められ、得られた生成物は多結晶であった。また、未処理において生成物の剥離が認められたが、ESA 処理では認められなかった。

図 3-49 に未処理における BDD 合成後剥離部および成膜部における SEM 像およびラマンスペクトルを示す。図 3-49 より、図 3-48 と比べ剥離部および成膜部とも異なる表面形状が得られた。成膜部は前述通りに多結晶の生成物が得られ、剥離部では WC 片と考えられる自形を有するものと Co バインダーと考えられる表面が得られたが、研磨痕については合成前と比べはっきりとは認められない。ラマンスペクトルより、成膜部の多結晶は BDD であることが認められた。剥離部のラマンスペクトルにおいては、 1337cm^{-1} および 1600cm^{-1} にピークが認められた。これより剥離部表面は、ナノダイヤモンドおよびアモルファスカーボンの存在が認められる。この結果より、未処理では BDD 合成時において Co による触媒反応による黒鉛化が影響し密着性が低下したことにより、剥離したことが考えられる。

図 3-50 に未処理および ESA 処理後の生成物ラマンスペクトルを示す。図 3-50 より、ESA 処理後の生成物は、BDD であることが認められる。未処理のラマンスペクトルと比べ ESA 処理後のラマンスペクトルは同様な結果が得られた。SEM 像およびラマンスペクトルの結果より、ESA 処理は BDD 合成において密着性以外に影響を及ぼさないと考えられる。

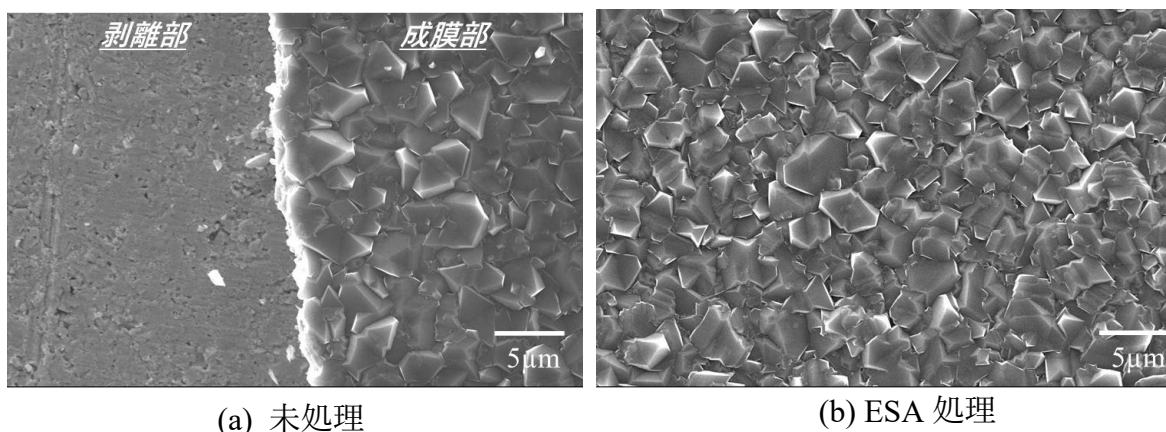
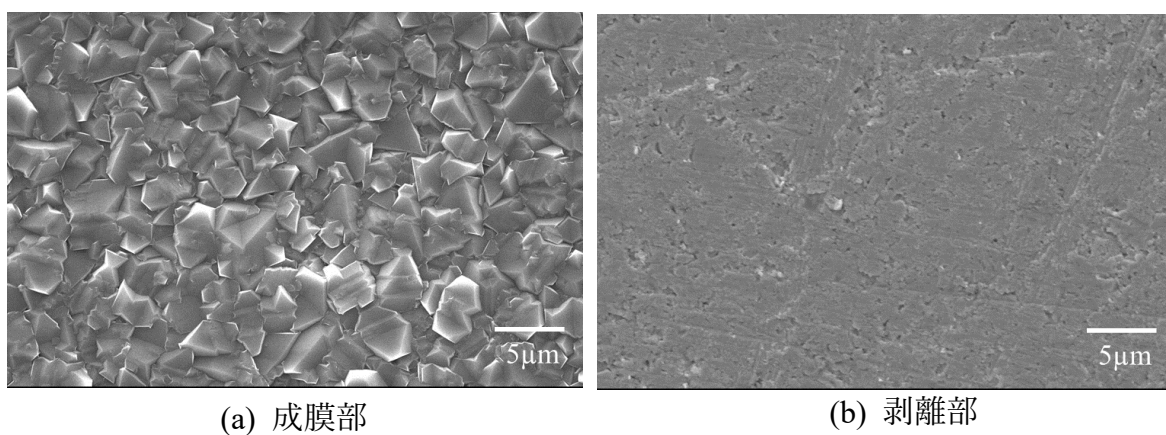


図 3-48 BDD 合成後の表面 SEM 像



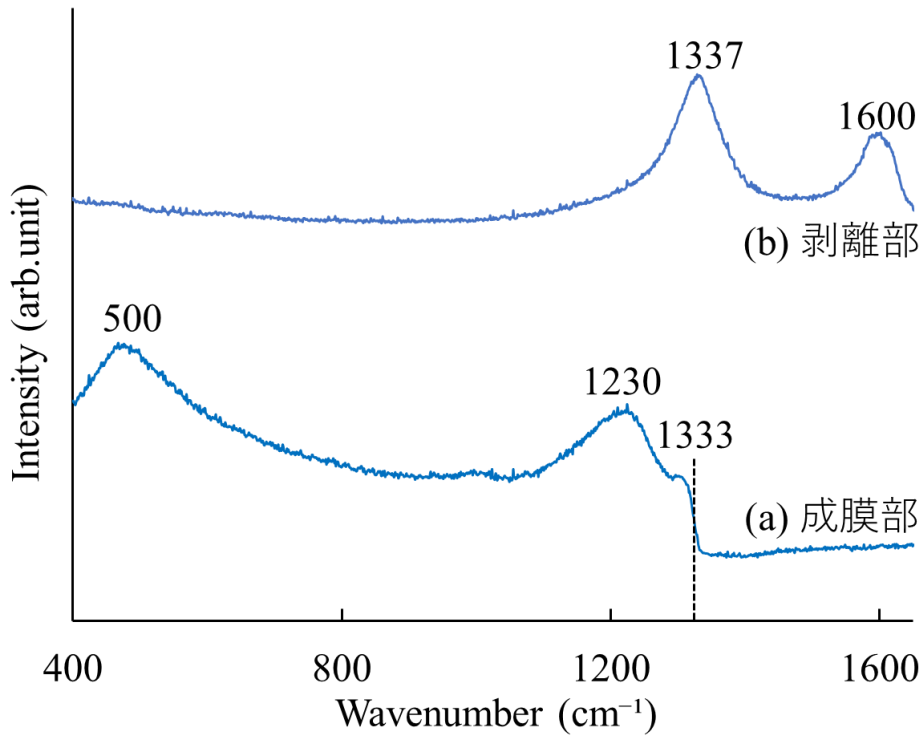


図 3-49 未処理における BDD 合成後剥離部および成膜部における SEM 像およびラマンスペクトル

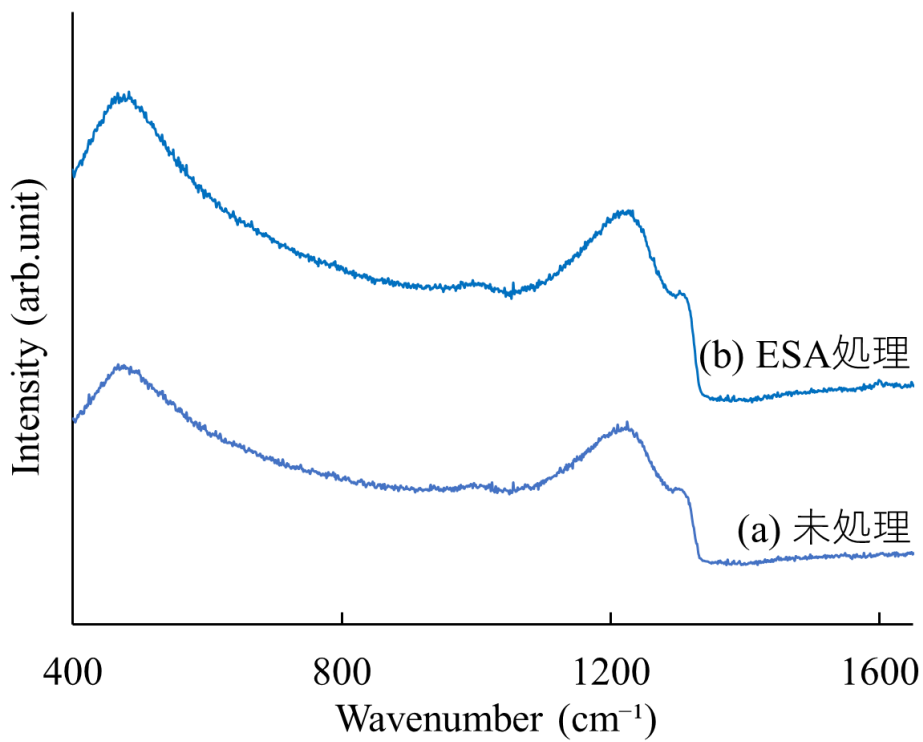


図 3-50 未処理および ESA 処理後の生成物のラマンスペクトル

図 3-51 に BDD 合成経過による表面 SEM 像を示す。図より、合成経過時間; 5min において未処理および ESA 処理のいずれにおいても BDD の核生成が認められた。しかし、核生成速度は未処理が速いと考えられる。それにより、経過時間; 15、30min においてもその速度は成膜速度に比例するかの如く、未処理のほうが膜になる速度が速い結果となっている。合成経過時間; 15min における未処理および ESA 処理において合成過程における異なる点が認められる。異なる点として、未処理における合成に関しては合成経過時間; 5min において認められる様に WC 片だけではなく触媒反応がある Co 上にも一様に核が生成することでわずかな時間で膜状になると考えられる。しかし、ESA 処理においては、合成経過時間; 5、15min においても超硬合金表面が認められる。また、核生成した箇所より一様に成長するのではなく、隣同士の核が柱状成長していくことが認められる。合成経過時間; 30min においては処理に関係なく膜が得られている。これより、ESA 処理を行うと核生成速度ならびに成膜速度が低下すると考えられる。また、ESA 処理に認められた核生成速度の低下は超硬合金への ESA 処理における脱炭の影響が考えられ、密着性の改善が期待できる。

図 3-52 に BDD 合成経過におけるラマンスペクトルを示す。未処理および ESA 処理のいずれの合成経過時間においても BDD が認められる。ラマンスペクトルの変化としては、 1550cm^{-1} 付近の非晶質炭素に起因するピークにおいて未処理に関しては各経過時間においても認められるが、ESA 処理においては非晶質炭素に起因するピーク強度が減少していることが認められる。これは合成時における Co 触媒反応の有無が原因であると考えられる。

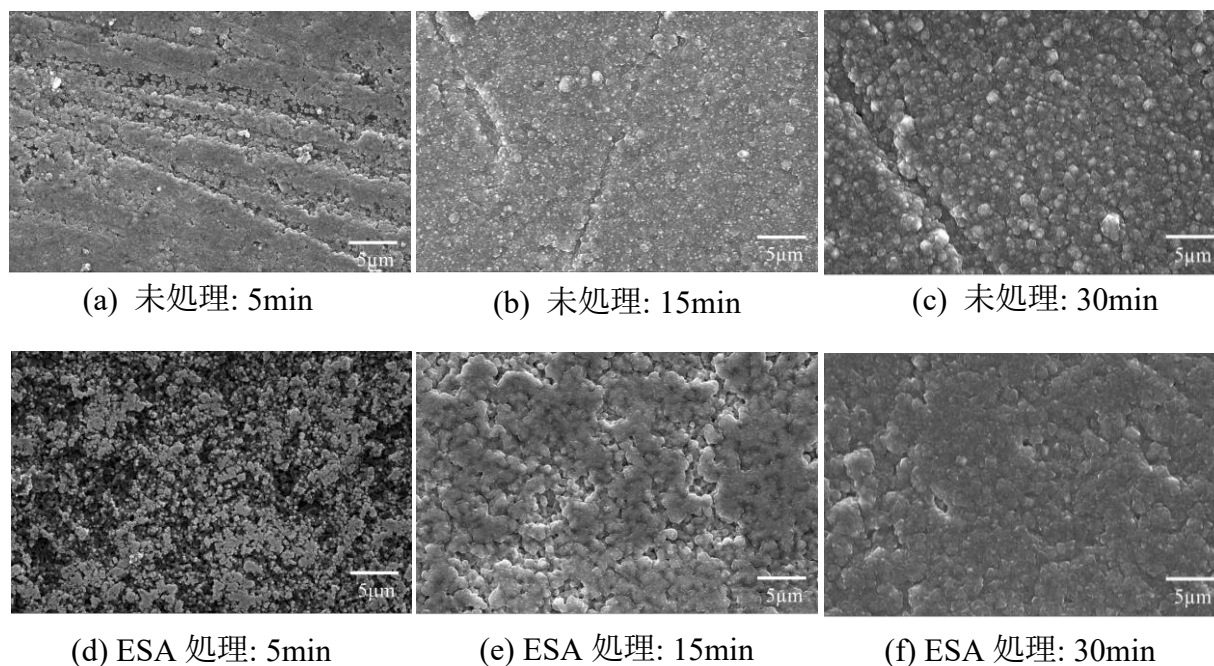
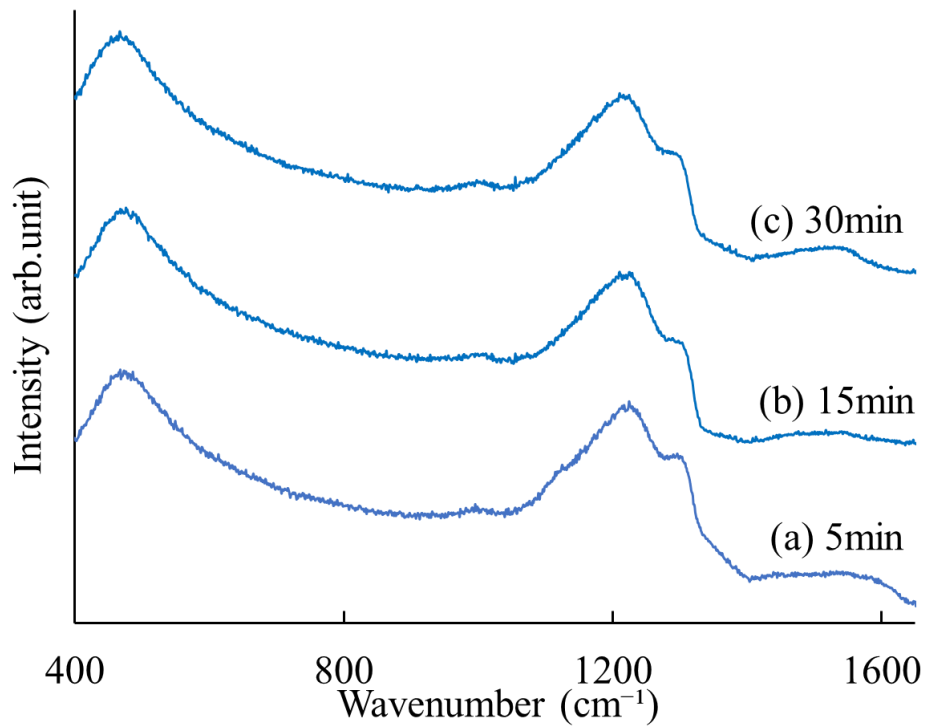
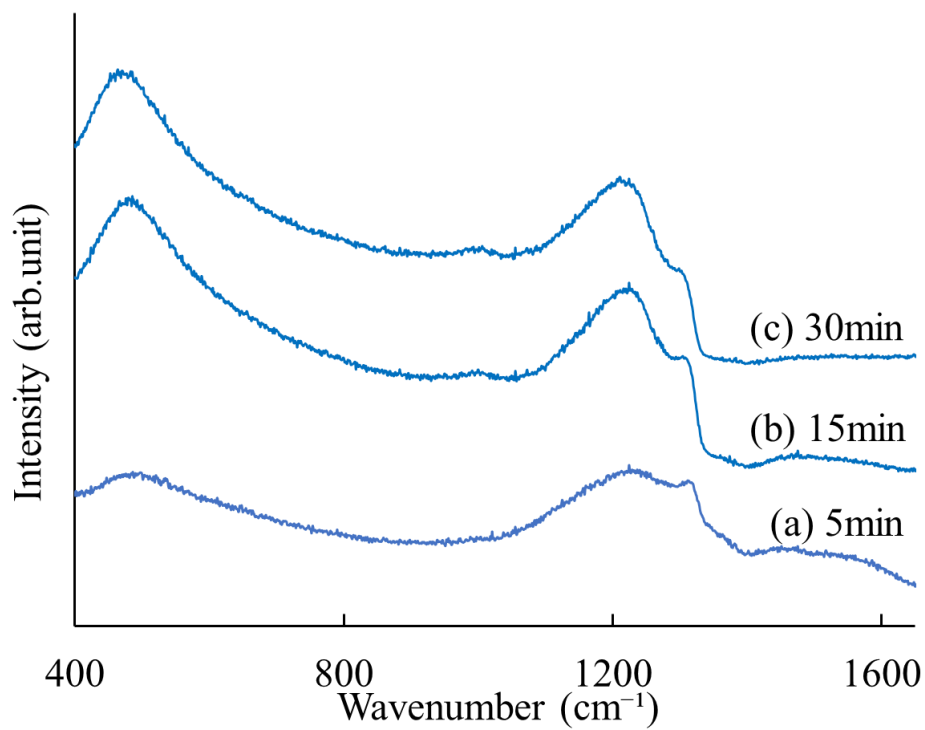


図 3-51 BDD 合成経過による表面 SEM 像



(a) 未処理



(b) ESA 処理

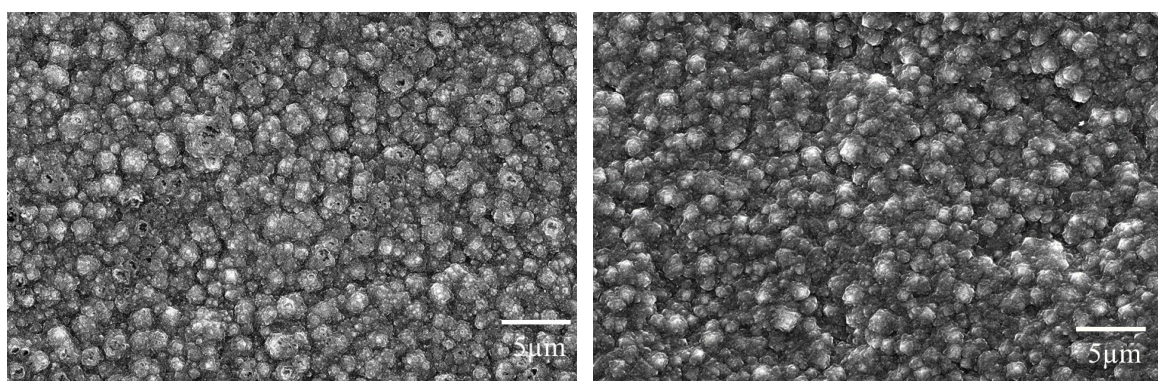
図 3-52 BDD 合成経過におけるラマンスペクトル

図 3-53 に BDD 合成後の表面 SEM 像を示す。図 3-53 より、未処理および ESA 処理において自形を有する生成物が認められ、得られた生成物は多結晶であった。また、未処理および未処理においても剥離は認められなかった。

図 3-54 に未処理および ESA 処理後の生成物ラマンスペクトルを示す。図 3-54 より、未処理および ESA 処理の生成物は、BDD であることが認められる。未処理のラマンスペクトルと比べ ESA 処理後のラマンスペクトルは同様な結果が得られた。SEM 像およびラマンスペクトルの結果より、ESA 処理は BDD 合成において CVD 法の種類による影響はないと考えられる。

図 3-55 に BDD 合成経過による表面 SEM 像を示す。図より、合成経過時間; 5min において未処理および ESA 処理のいずれにおいても生成物は認められない。合成経過時間; 15min における未処理および ESA 処理後においても BDD の核生成が認められる。MWPCVD と同様に未処理の核生成速度が速いことが認められた。合成経過時間; 30min においても MWPCVD と異なり膜が得られなかった。しかし、MWPCVD 同様に未処理のほうが成膜速度は速いと考えられ、ESA 処理に認められた核生成速度の減少は超硬合金への ESA 処理における脱炭の影響が考えられ、密着性の改善が期待できる。

図 3-56 に BDD 合成経過によるラマンスペクトルを示す。合成経過時間; 5min においては、未処理および ESA 処理では異なる結果が得られた。未処理では、ナノダイヤモンドおよび非晶質炭素に起因するピーク認められたことより、核生成が開始していると考えられる。ESA 処理においては、ピークは得られなかった。合成経過時間; 15min における未処理では、BDD のラマンスペクトルが認められる。ESA では、 500cm^{-1} の B-B に起因するピーク、ナノダイヤモンドおよび非晶質炭素に起因するピークが認められることから、核生成の開始だと考えられる。このことより、MWPCVD 同様に未処理において核生成速度が速いことが認められる。MWPCVD 同様に脱炭による影響だと考えられ、密着性の改善が期待できる。合成経過時間; 30min においては、いずれも BDD のラマンスペクトルが認められた。



(a) 未処理

(b) ESA 処理

図 3-53 BDD 合成後の表面 SEM 像

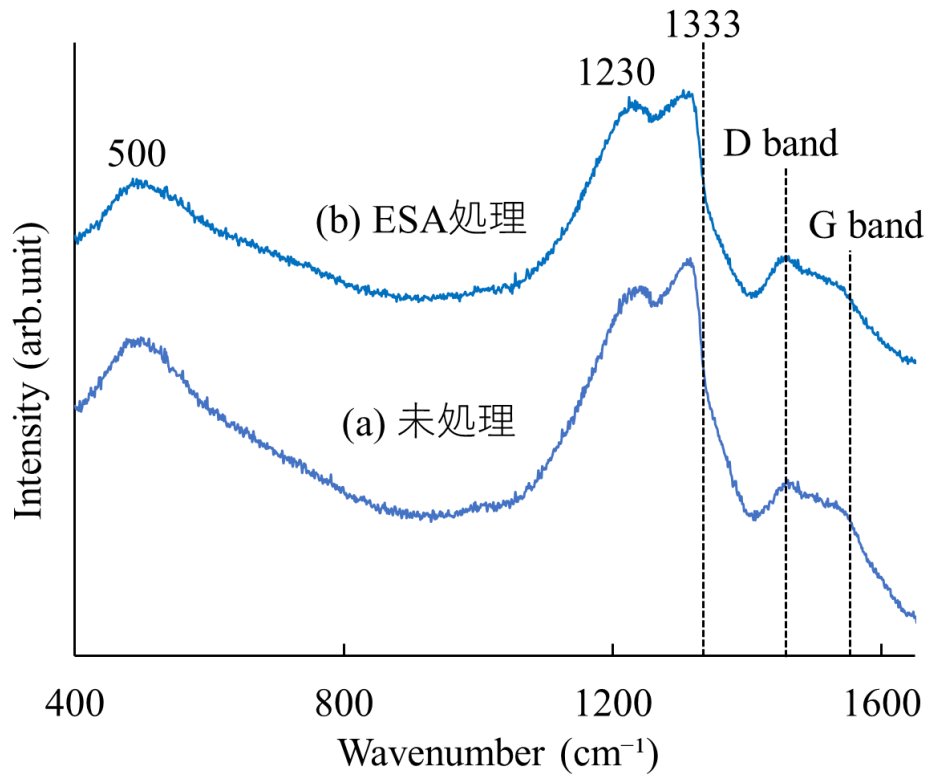


図 3-54 未処理および ESA 処理後の生成物ラマンスペクトル

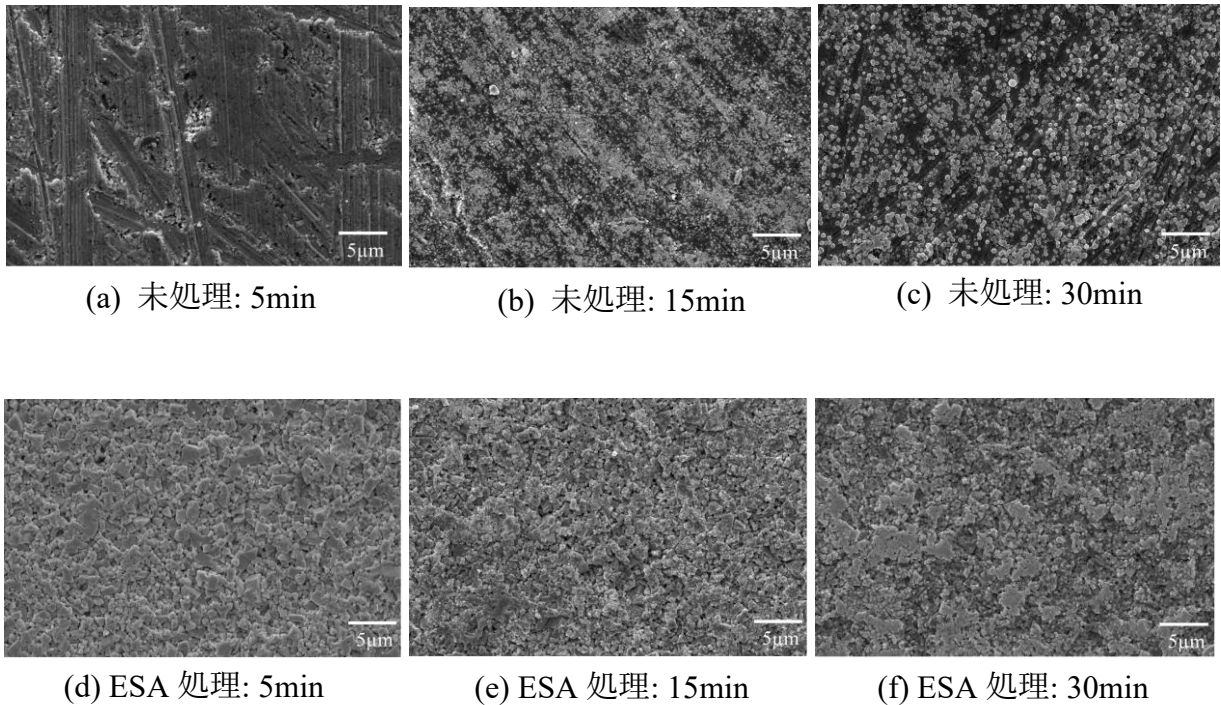
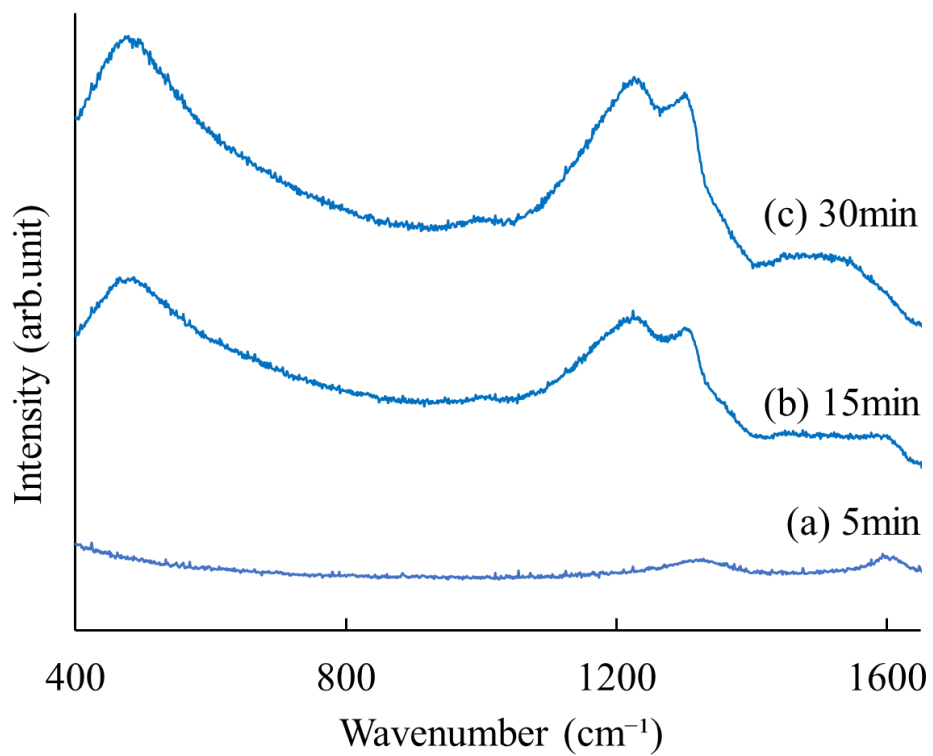
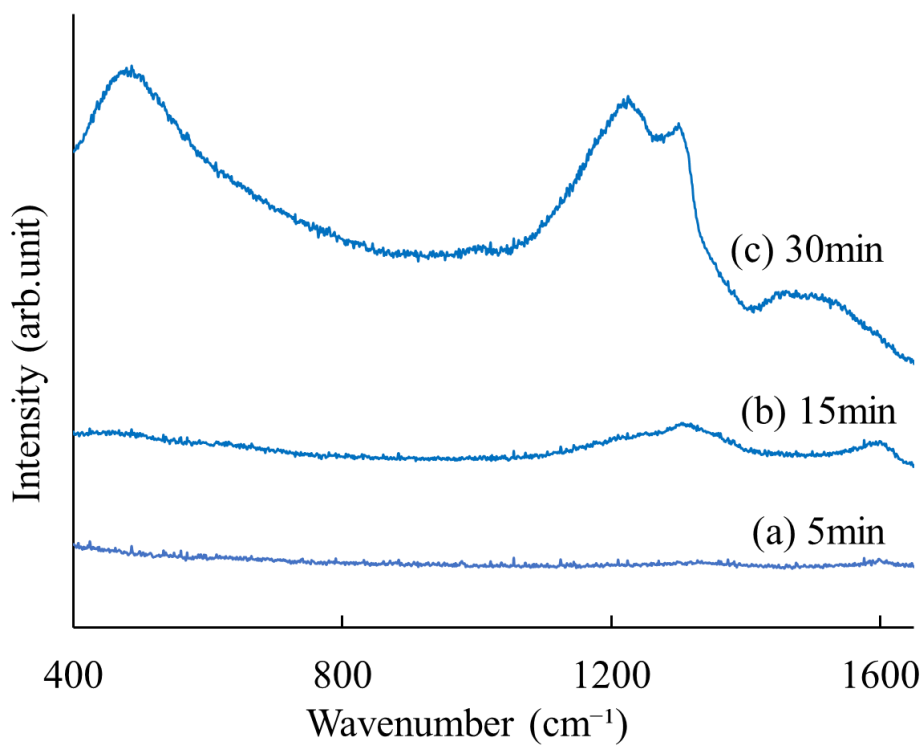


図 3-55 BDD 合成経過による表面 SEM 像



(a) 未処理



(b) ESA 処理

図 3-56 BDD 合成経過によるラマンスペクトル

図 3-57 にロックウェル圧痕試験後の各 BDD/WC-Co 表面 SEM 像および図 3-58 に ESA 処理後の HFCVD 剥離および脱膜の SEM 像を示す。図より、MWPCVD-ESA 処理では、HF1~2 程度の良好な密着性が得られた。合成時に剥離が認められなかった HFCVD においては、未処理; HF1~2 程度の良好な密着性、ESA 処理; HF3~4 程度の一部に剥離が認められる結果となった。HFCVD における ESA 処理において、密着性が落ちる結果となったが、剥離した箇所を観察した結果母材にクラックが認められた。これより、ESA 処理を行った試料 BDD 膜に更なる荷重をかけ、脱膜させた。その結果、図に示した様に膜裏に WC 片が認められた。これより ESA 処理による BDD 膜の密着性の低下ではなく、バインダーである Co の除去による基材の靱性低下によるものだと考えられる。これにより、ESA 処理においても適切な時間が存在すると考えられる。これら結果より、適切な条件下での ESA 処理において BDD/WC-Co の密着性の改善が可能と考えられる。

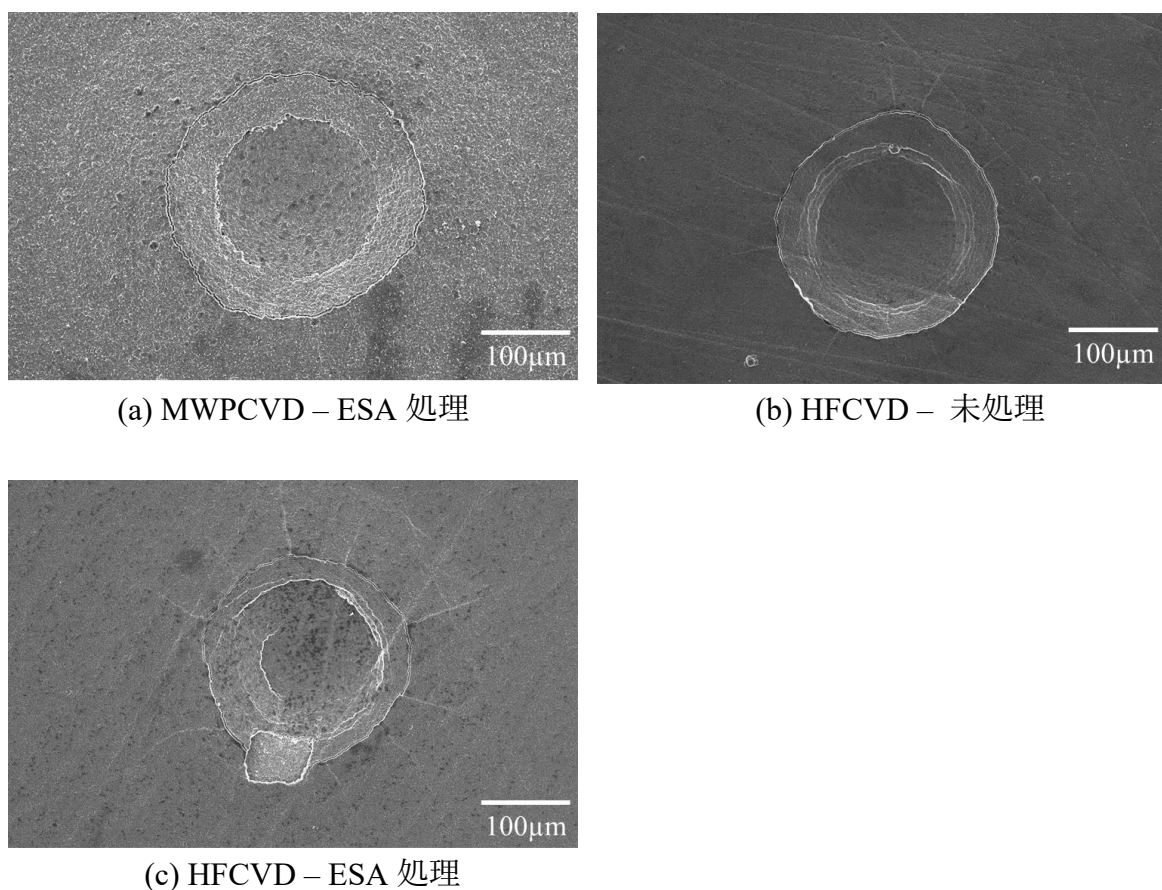
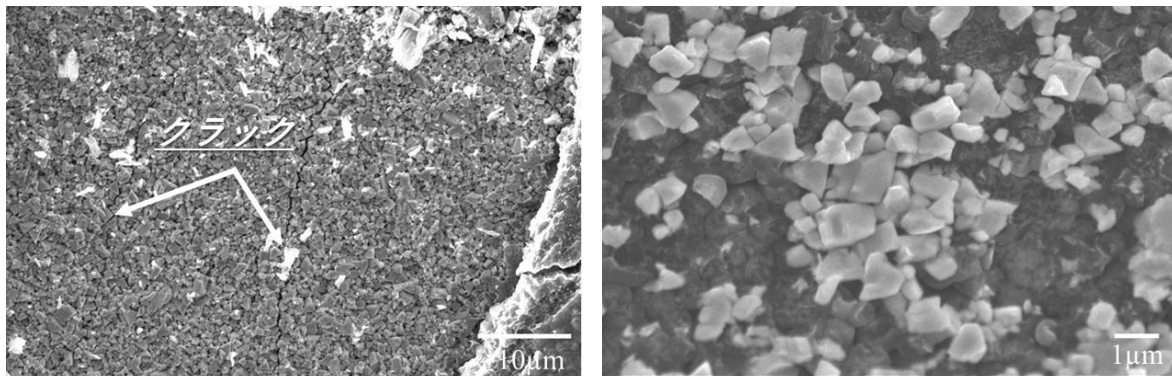


図 3-57 ロックウェル圧痕試験後の各 BDD/WC-Co 表面 SEM 像



(a) HFCVD 剥離

(b) 脱膜裏面

図 3-58 ESA 処理後の HFCVD 剥離および脱膜裏面 SEM 像

3-3-4 結言

図 3-59 に ESA 処理による超硬合金上への BDD 合成のイメージ図を示す。ESA 処理において、超硬合金上の BDD の密着性が改善された。これは、ESA 処理において、アンカー効果、Co 除去による黒鉛化の抑制および脱炭による密着性向上の影響と考えられる。特に、MWPCVD 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、HFCVD の結果より、ESA 処理においても適切な時間が存在するという課題も認められた。

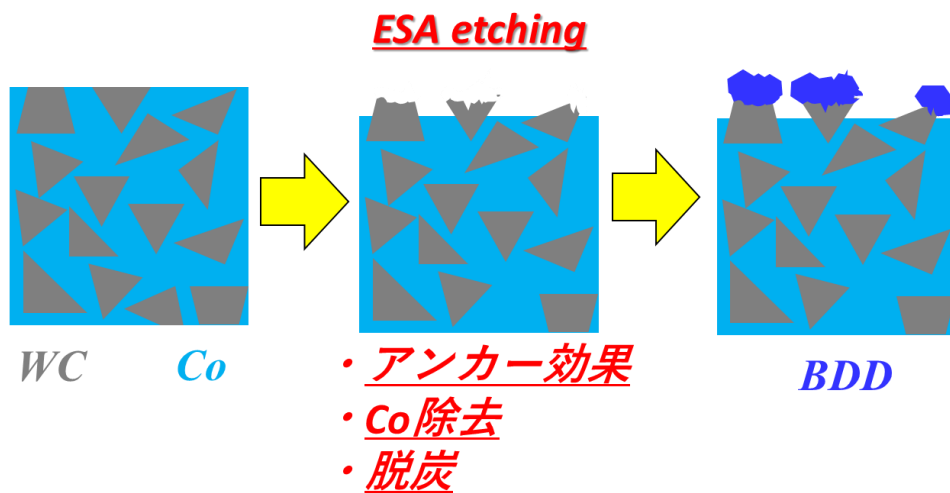


図 3-59 ESA 処理による超硬合金上への BDD 合成のイメージ図

ESA 処理

- ・ WC 表面に凹凸形成 → アンカー効果による密着性向上
- ・ Co 除去が可能 → BDD 合成時の黒鉛化の抑制
- ・ WC-Co 表面上の脱炭 → BDD 合成時の化学結合力による密着性向上

参考文献

- 1)三菱マテリアル; <http://www.mitsubishicarbide.net/>(2020年11月時点)
- 2)福井治世; SEI テクニカルビュー, 188, 27(2016)
- 3)OSG; <https://www.osgtool.com> (2019年8月時点)
- 4)ダイヤモンドフォーラム; <https://www.jndf.org/nakama/history.html> (2020年11月時点)
- 5)G. Jiang et al., International Journal of Extreme Manufacturing, 2, 012001, 2 (2020)
- 6)吉田克仁, 吉田茂, 関裕一郎, 目黒貴一, 松川真治; WO2011018917 A9
- 7)K. Bobzin, CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 18, 4 (2017)
- 8) 富士経済; https://www.fuji-keizai.co.jp/market/detail.html?cid=17019&view_type=2
(2020年11月時点)
- 9) K. Bobzin, CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 18, 2 (2017)
- 10)瀬高信夫, 難波義捷, 松永正久, 若槻雅男; 人造ダイヤモンド技術ハンドブック, p.350(株式会社サイエンスフォーラム, 1989)
- 11)X. Yu, IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, 39, 11, 3074 (2011)
- 12)瀬高信夫, 難波義捷, 松永正久, 若槻雅男; 人造ダイヤモンド技術ハンドブック, p.11(株式会社サイエンスフォーラム, 1989)
- 13)片桐敏夫, 藤井京子; 金属表面技術, 22, 5, 32 (1971)
- 14) J.M.Johnston, P.Baker, S.A.Catledge, Diamond & Related Materials, 69, 114-120 (2016)
- 15) 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)
- 16) X.Lei, L.Wang, B.Shen, F.Sun, Z.Zhang, Materials, 6, 3128-3138 (2013)
- 17) M.Bernard, C.Baron, A.Deneuille, Diamond & Related Materials, 13, 896-899 (2004)
- 18)A.K.Yadav, P.Singh, The Royal Society of Chemistry, 5, 67583-67609 (2015)
- 19)永井達夫; 表面技術, 67, 8, 35 (2016)
- 20)永井達夫; 材料の科学と工学, 57, 4, 6-9 (2020)
- 21)R.Haubner et al., JOURNAL DE PHYSIQUE IV, C5-753~760 (1995)
- 22)K.A.Najar et al., Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, 59, 5, 1-16 (2019)
- 23) T. Nagai et al., Solid State Phenomena, 187, 109 (2012).
- 24) 竹内貞夫, 倉林佑輔; 表面技術, 68, 12, 66-70 (2017)

第4章 アークイオンプレーティングによる BDD/WC-Co 上への Ti 系薄膜の成膜

4-1 緒言

ダイヤモンドコーティング工具はアルミニウム (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被膜は大きな効果を発揮する¹⁾。

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^{2,3)}。鉄鋼材料の加工においてダイヤモンド被膜は鉄と、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⁴⁾。

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コーティングは硬さ、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^{5,6)}。しかし、皮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、被膜の摩耗を進行させる⁷⁾。

そこでダイヤモンド皮膜の耐摩耗性と窒化物系セラミックス皮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被膜は基板に対してバイアス電圧を印加することで被膜原料のイオンを誘導することができる。ダイヤモンド被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。

予備実験として、各種 Ti 系薄膜を Si/BDD 状に成膜し、各膜が成膜可能か検討する。

- (i) Si/BDD/TiN
- (ii) Si/BDD/TiCN
- (iii) Si/BDD/TiAlN
- (iv) Si/BDD/TiSiAlN

4-2 実験装置および方法

Ti系薄膜の成膜

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 Ti 系薄膜を成膜した。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 つのスバ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 4-1 に成膜条件、図 4-1 に装置概略図を示す。

BDD を合成した基板は装置に装填後、 2.0×10^{-3} 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°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 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 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 (N_2) ガスに切り替えて内圧が 4 Pa になるように圧力を制御し、陰極にセットした各 Ti 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 A、バイアス電圧 50 V として 20 分間成膜した。

表 4-1 Ti 系の成膜条件

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	N_2
temprature[$^{\circ}\text{C}$]	400	400	400	500
remarks		repeat 3 times		

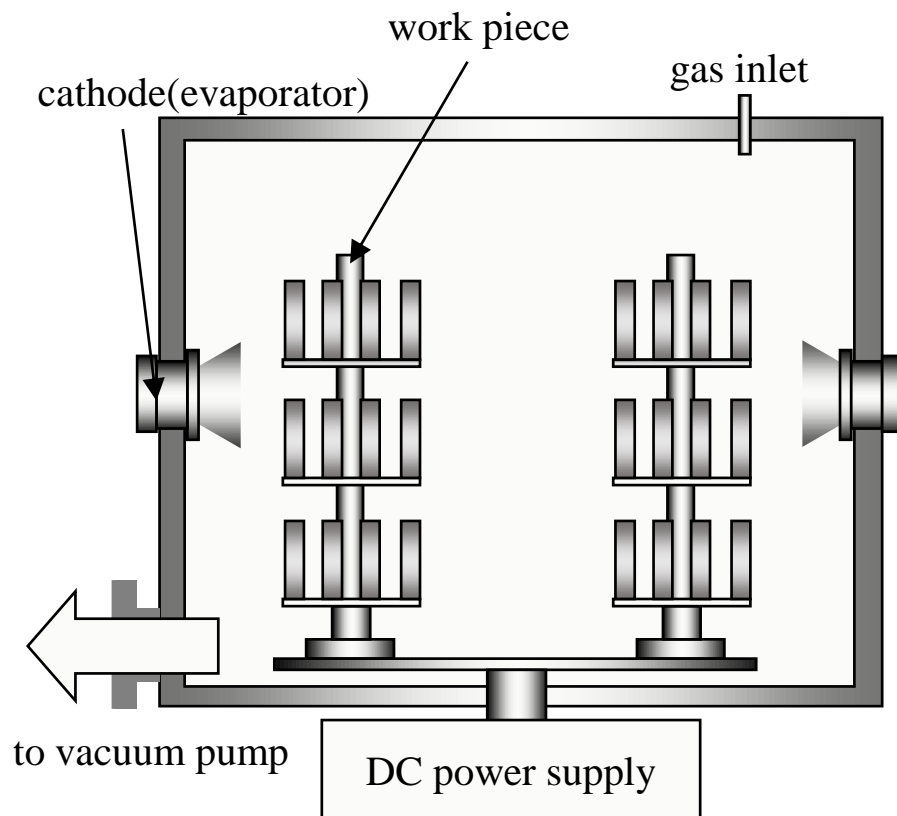


図 4-1 PVD イオンプレーティング装置 AIP-S20 の概略図

BDD 合成

BDD 合成には、マイクロ波プラズマ CVD 装置および熱フィラメント CVD 装置による合成を行った。合成条件は、以下の様に抵抗値ごとに作製した。

合成条件(a)...抵抗値; 100~11 Ω

合成条件(b)...抵抗値; 10~1 Ω

合成条件(c)...抵抗値; 0.9~0.1 Ω

各抵抗値における各装置の合成条件は以下の通りである。

表 4-2 にマイクロ波プラズマ CVD 装置における BDD 合成条件および表 4-3 熱フィラメント CVD 装置における BDD 合成条件に示す。

BDD 合成の結果に関しては 2 章を参照。

表 4-2 マイクロ波プラズマ CVD 装置による BDD 合成条件

B 源		B(CH ₃ O) ₃
H ₃ BO ₃ 濃度	(g/ml)	0.05
H ₂ 流量	(sccm)	100
CH ₄ 流量	(sccm)	15
H ₂ キャリアガス流量	(sccm)	(a); 1
		(b); 1~3
		(c); 3~5
マイクロ波出力	(kW)	1
圧力	(kPa)	20
膜厚	(μ m)	5-8

表 4-3 熱フィラメント CVD 装置における BDD 合成条件

B 源		B(CH ₃ O) ₃
H ₂ 流量	(sccm)	200
CH ₄ 流量	(sccm)	4~5
H ₂ キャリアガス流量	(sccm)	(a); 0.075
		(b); 0.050
		(c); 0.025
圧力	(kPa)	4
膜厚	(μ m)	5-8

評価方法

SEM による表面観察 (JSM-6510A/JEOL) は 2 章を参照。

4-3 結果および考察

4-3-1 Si 基板上への BDD/Ti 系薄膜の成膜

(i) Si/BDD/TiN

図 4-2 に Si/BDD/TiN(マイクロ波)の表面および断面 SEM 像を示す。図より、結晶性を有する膜状の生成物が認められ、多結晶であった。粒径は、 $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 程度であり抵抗値による違いは認められなかった。断面図より、2 層の膜が認められ、BDD 上に TiN の成膜が可能であった。TiN は $2\mu\text{m}$ の成膜を想定していたが、実際は $1\mu\text{m}$ 以下であった。TiN の成膜前と成膜後の表面形状が類似して知ることから、TiN の表面形状は BDD の表面形状に影響されると考えられる。

図 4-3 に Si/BDD/TiN(熱フィラ)の表面および断面 SEM 像を示す。図より、マイクロ波同様の結果が得られたと考えられる。

これらの結果を踏まえ、Si/BDD/TiN の複合膜の成膜において BDD の合成方法および抵抗値に関わらず TiN の成膜は可能であるが、BDD 上の任意の膜厚を設定する場合、成膜時間の検討が必要である。また、TiN の表面形状は抵抗値に関わらず BDD の表面形状に影響されると考えられる。

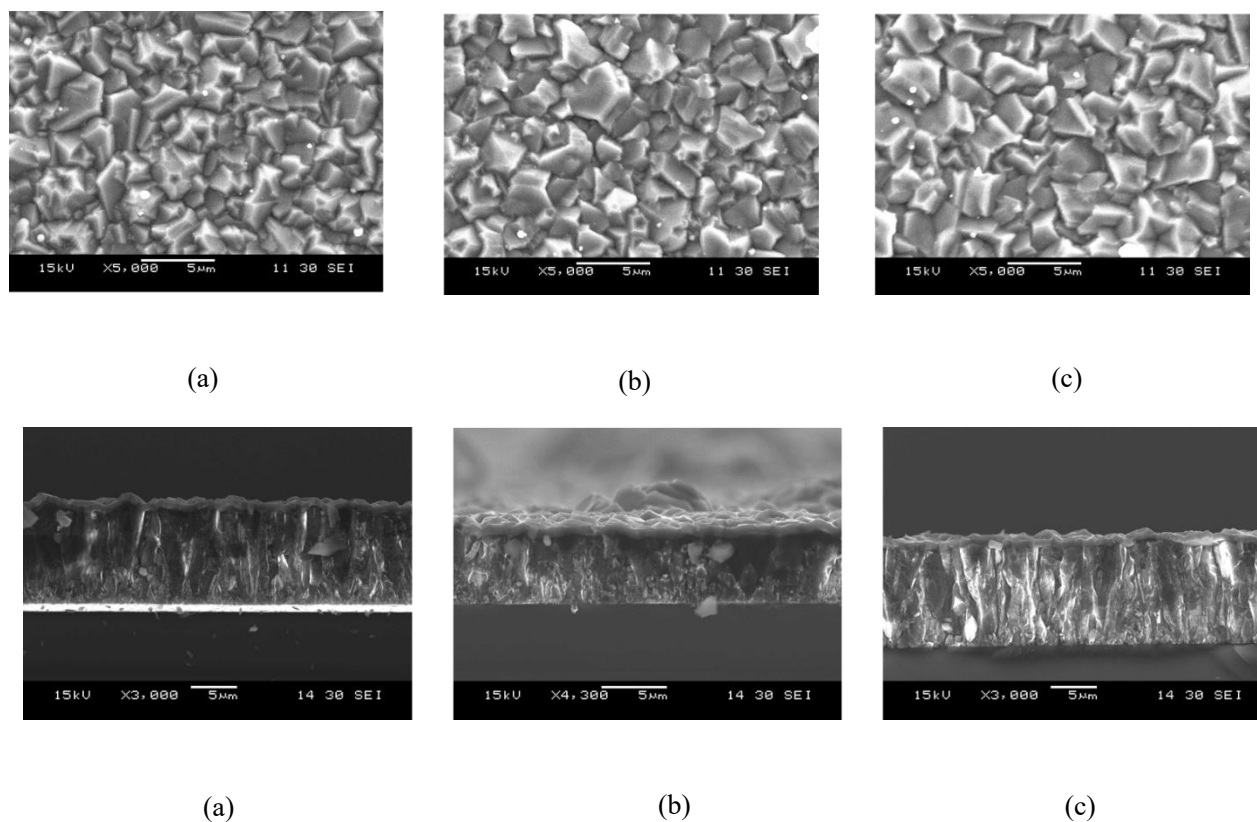


図 4-2 Si/BDD/TiN(マイクロ波)の表面および断面 SEM 像

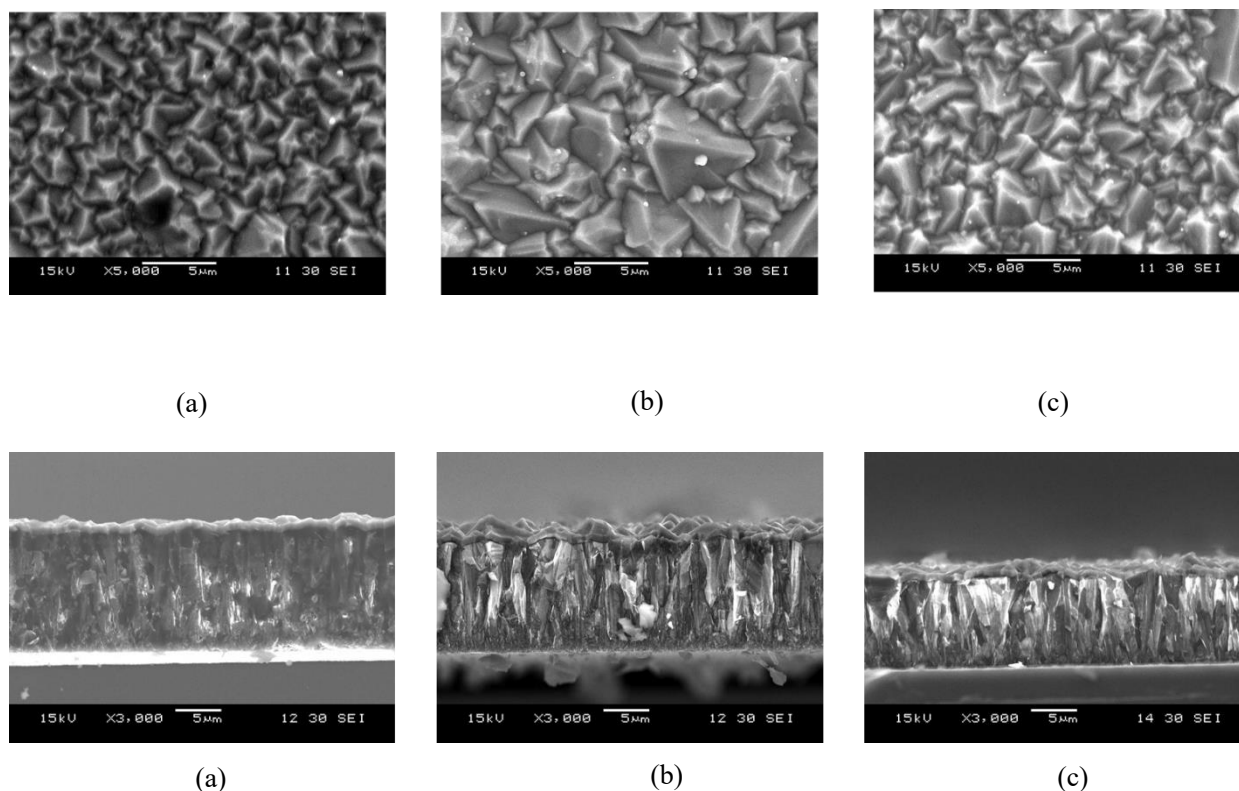


図 4-3 Si/BDD/TiN(熱フィラ)の表面および断面 SEM 像

(ii)Si/BDD/TiCN

図 4-4 に Si/BDD/TiCN(マイクロ波)の表面および断面 SEM 像を示す。図より、表面形状は前述した TiN の表面形状とは異なり、丸みを帯びた表面形状が認められた。粒径は、 $0.5\sim 5.0\mu\text{m}$ であると考えられる。断面図より、2層の膜が認められたことから、TiCN 成膜が可能であった。しかし、TiN と異なり表面形状がことなることから、BDD 表面に表面形状に影響されないもしくは成膜中に結晶先端のみ丸みをおびたまま堆積していくと考えられる。

図 4-5 に Si/BDD/TiCN(熱フィラ)の表面および断面 SEM 像を示す。図より、マイクロ波同様の結果が得られたと考えられる。考察箇所もマイクロ波と同様なことが考えられる。

これらの結果を踏まえ、Si/BDD/TiCN の複合膜の成膜において BDD の合成方法および抵抗値に関わらず TiCN の成膜は可能であり、TiCN の成膜は TiN と異なることが明らかとなった。

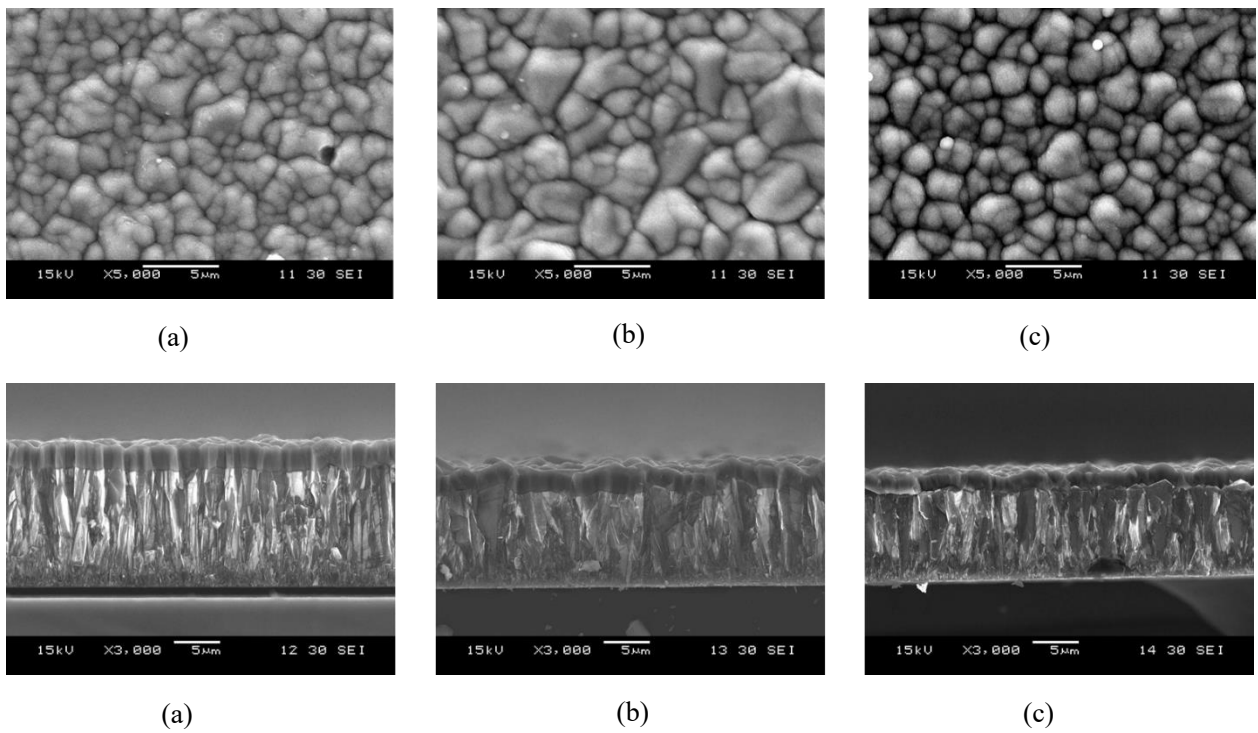


図 4-4 Si/BDD/TiCN(マイクロ波)の表面および断面 SEM 像

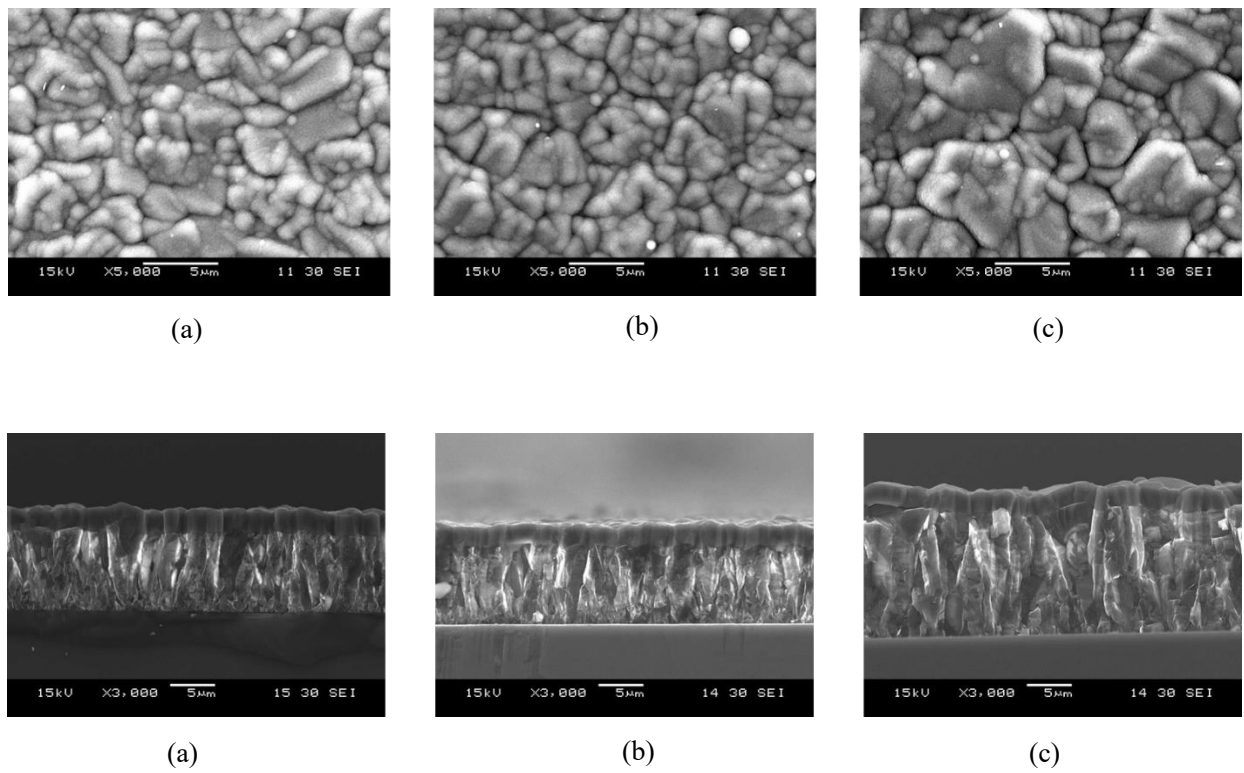


図 4-5 Si/BDD/TiCN(熱フィラ)の表面および断面 SEM 像

(iii) Si/BDD/TiAlN

図 4-6 に Si/BDD/TiAlN(マイクロ波)の表面および断面 SEM 像を示す。図より表面形状は、BDD 合成時と比べ、結晶性を有する膜状の生成物が認められ多結晶であった。しかし、TiN および TiCN に比べ、表面にドロップレットが多く認められる。しかし、(a)~(c)にかけて抵抗値の違いによる表面形状に差異は認められない。表面形状は前述した Si/BDD/TiN の表面形状に類似している。断面図からは、2層の膜が認められ、TiAlN の成膜が可能であった。また TiN 同様に、BDD の表面形状と類似している。二元系と三元系の膜が同様に成膜できる可能性が認められたが、TiCN に関しては異なる結果が得られた。これは、三元系においても含まれる物質によって成膜の仕方にも様々なタイプがあると考えられる。特に、TiCN は、TiN および TiAlN に比べ、BDD と同様の炭素原子が含まれていることが影響していると考えられる。

図 4-7 に Si/BDD/TiAlN(熱フィラ)の表面および断面 SEM 像を示す。図より、マイクロ波同様の結果が得られたと考えられる。考察箇所もマイクロ波と同様なことが考えられる。

これらの結果を踏まえ、Si/BDD/TiAlN の複合膜の成膜において BDD の合成方法および抵抗値に関わらず TiAlN の成膜は可能であり、TiN と同様に、BDD の表面形状に影響されることが考えられる。

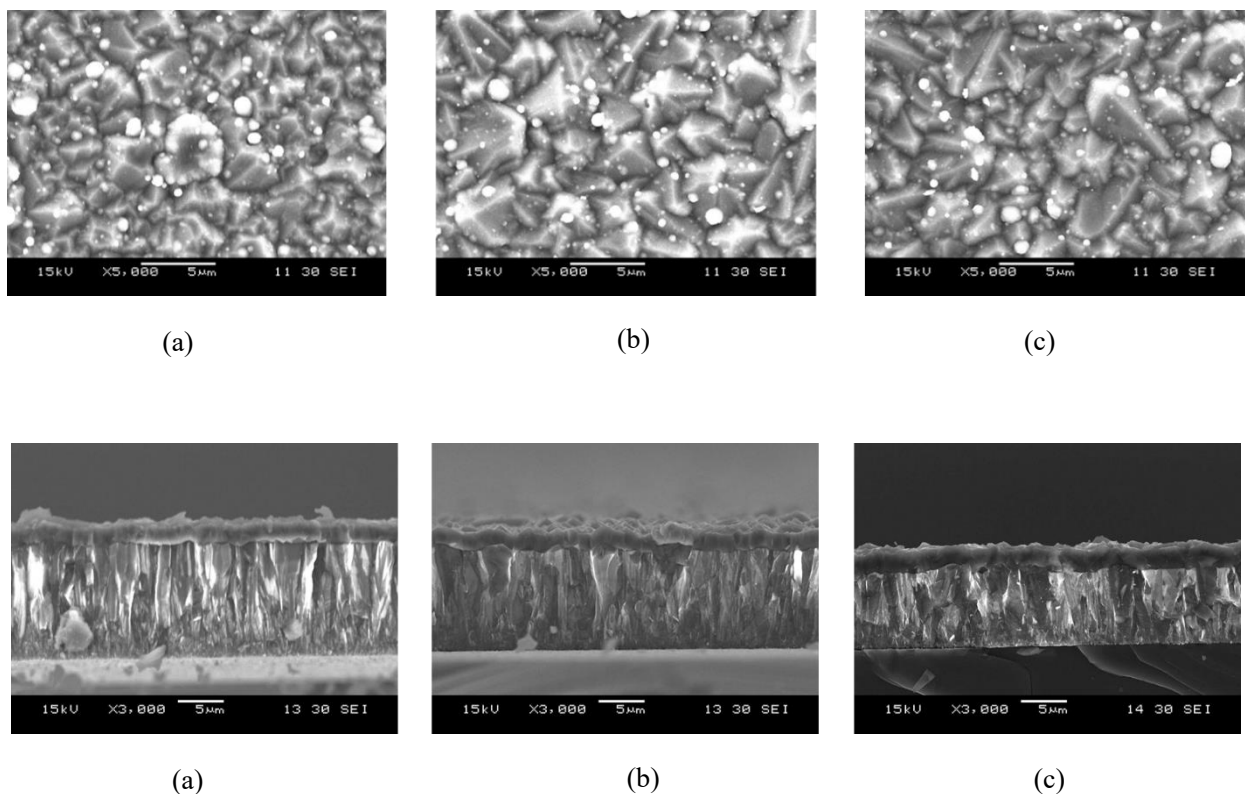


図 4-6 Si/BDD/TiAlN(マイクロ波)の表面および断面 SEM 像

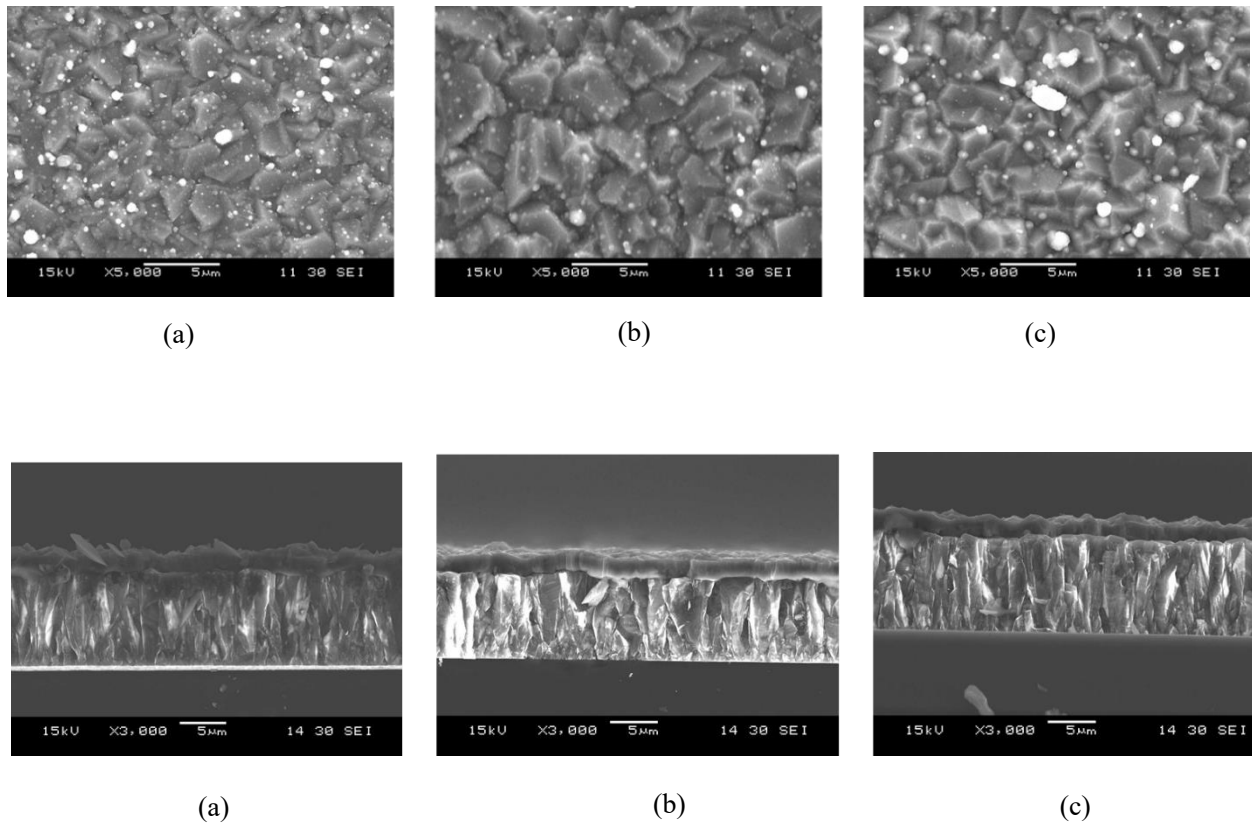


図 4-7 Si/BDD/TiAlN(熱フィラ)の表面および断面 SEM 像

(iv)Si/BDD/TiSiAlN

図 4-8 に Si/BDD/TiSiAlN(マイクロ波)の表面および断面 SEM 像を示す。図より表面形状は、BDD 合成時と比べ、TiN および TiAlN 同様に認められず、TiAlN 同様にドロップレットが多く認められる。断面図からは、2 層の膜が認められ、TiSiAlN の成膜が可能であった。また、BDD の表面形状と類似している。また、二元系、三元系および四元系の膜が同様に成膜できる可能性が認められた。また、TiAlN および TiSiAlN では多くのドロップレットが認められることから、成膜条件に課題が残ると考えられる。

図 4-9 に Si/BDD/TiSiAlN(熱フィラ)の表面および断面 SEM 像を示す。図より、マイクロ波同様の結果が得られたと考えられる。

これらの結果を踏まえ、Si/BDD/Ti 系薄膜の複合膜の成膜において BDD の合成方法および抵抗値に関わらず、Ti 系薄膜の成膜は可能であり、BDD の表面形状に依存する膜が多く柱状成長する可能性が高いことが認められる。

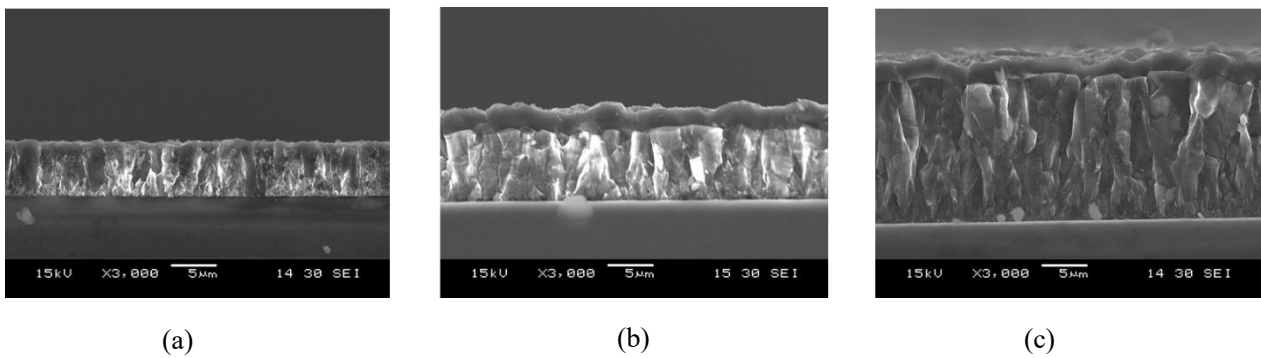
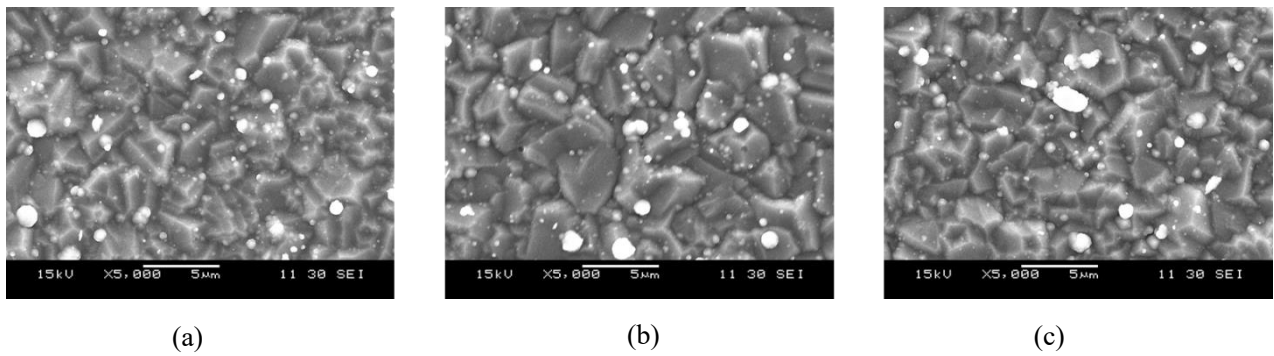


図 4-8 Si/BDD/TiSiAlN(マイクロ波)の表面および断面 SEM 像

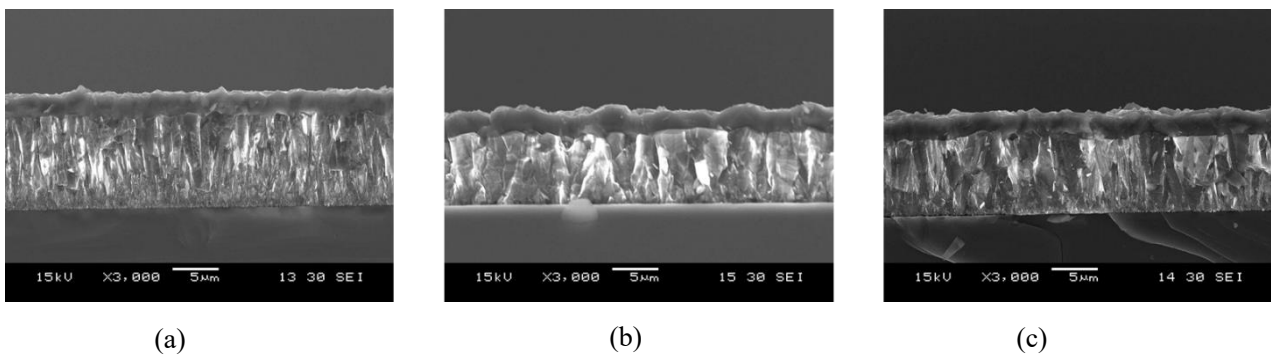
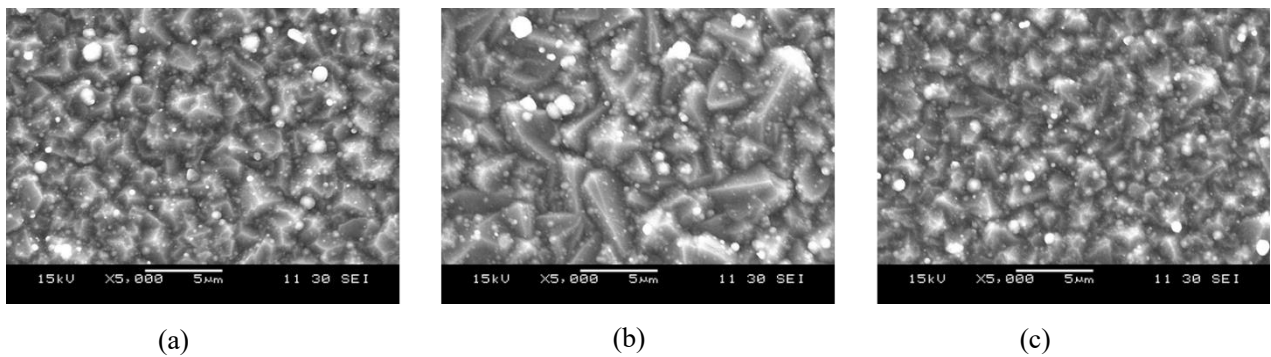


図 4-9 Si/BDD/TiSiAlN(熱フィラ)の表面および断面 SEM 像

4-3-2 WC-Co 基板上への BDD および TiAlN 複合膜の成膜

超硬合金の前処理(BP 処理)および超硬合金基板上への BDD の合成は 3 章を参照。

TiAlN の成膜には Si/BDD/TiAlN と同様であり、前節参照。

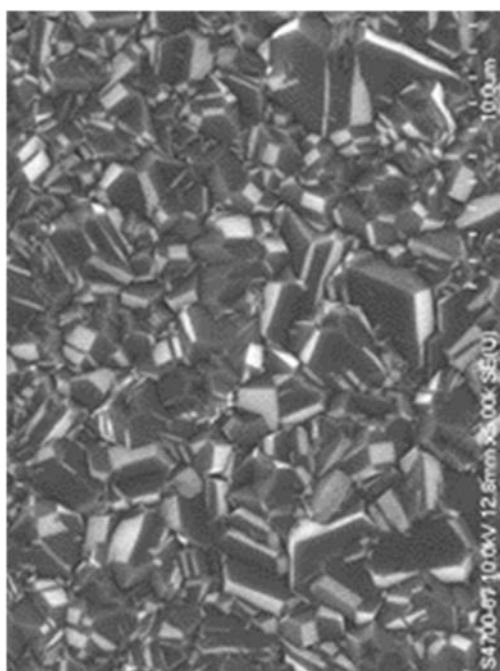
評価方法として、BDD 合成後の評価は FE-SEM による表面および断面観察、ラマン分光分析に構造評価およびロックウェル硬さ試験機(ARD-A/Akashi)による密着性圧痕試験により評価した。次に TiAlN 成膜には、BDD の評価と同様に SEM による表面および断面観察、ラマン分光分析に構造評価(Ar; 514.5nm)およびロックウェル硬さ試験機による密着性圧痕試験 C スケール(VDI3198)により評価した。

図 4-10 に表面 SEM 像およびラマンスペクトルを示す。SEM より、自形を有する多結晶の生成物が得られた。また、この生成物はラマンスペクトルより、500 および 1230 cm^{-1} に B へビードープに起因するピークおよび 1333 cm^{-1} のダイヤモンドに起因するピークの低波数側へのシフトおよびピーク強度の低下が認められたことより、典型的な高濃度の B がドープされた BDD であることが認められた。しかし、1500 cm^{-1} に G バンドも認められた。図 4-13 にロックウェル硬さ試験機による密着性圧痕試験後の SEM 像を示す。試験後の表面 SEM 像より、圧痕は直径 250 μm 、剥がれは認められなかったが、外周に少クラックが認められる。BDD 合成においては HF1 と良好な密着性が得られた。これは、Co の触媒反応が B によって抑制されたと考えられる。ダイヤモンドコーティングする際に、ホウ素プラズマ系処理により CoB および CoO などを形成し、Co の触媒反応が抑制され密着性が改善されたと考えられる。

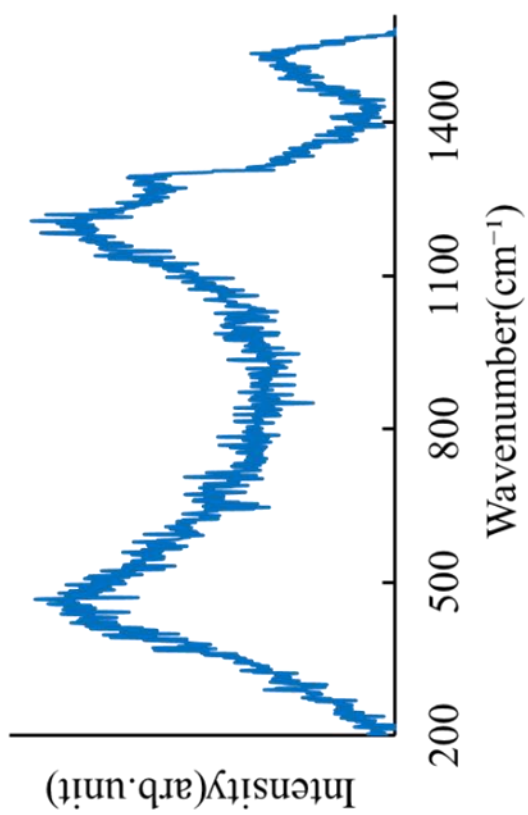
図 4-11 に表面 FE-SEM 像, 断面 FE-SEM 像, 拡大断面 FE-SEM 像を示す。BDD 合成後のイオンイオンプレーティングによる TiAlN 成膜後、表面 SEM 像においては BDD の結晶性に類似した生成物が認められた。断面 SEM より異なる 2 つの層が認められる。ラマン分光分析より、最表面では BDD のラマンスペクトルが得られないことより、BDD 上に TiAlN が成膜された。拡大断面 SEM 像より、TiAlN と BDD 間にはクラックおよび剥がれは認められなかった。図 4-13 にロックウェル硬さ試験機による密着性圧痕試験後の SEM 像を示す。試験後の表面 SEM 像より、圧痕は直径 150 μm 、クラックおよび剥がれは認められなかった。BDD/WC-Co に比べ、TiAlN/BDD/WC-Co の密着性が良好であることが認められた。密着性の改善の要因と考えられることとして、TiAlN の圧縮応力がクラックを抑制したと考える。

MWPCVD で WC-Co 上に BDD 合成後、イオンプレーティングによって TiAlN の成膜を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

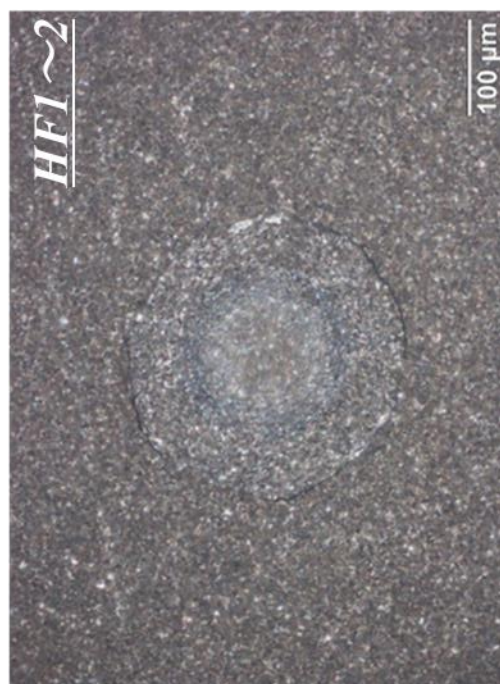
- ・ WC-Co 上に BDD 合成は可能であり、HF1 程度の密着性が得られた。
- ・ BDD/WC-C 上に TiAlN の成膜は可能であり、BDD/WC-Co よりも密着性が向上した
- ・ CVD および PVD における積層膜の可能性およびダイヤモンドを下地とした鉄系材料用切削工具や耐摩耗摺動部材へのコーティングの可能性も示唆された。



(a) 表面 SEM 像

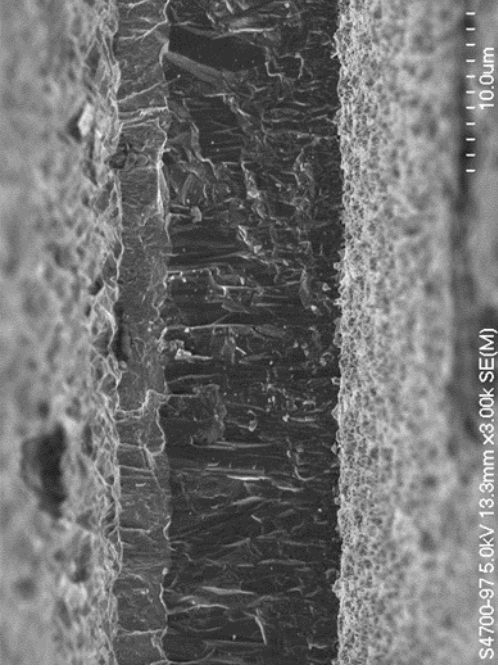


(b) ラマンスペクトル



(c) ロックウェル試験後の表面 SEM 像

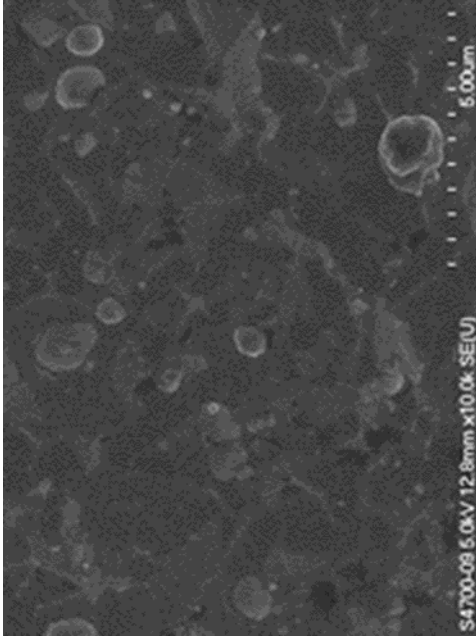
図 4-10 (a) 表面 SEM 像、(b) ラマンスペクトルおよび (c) ロックウ



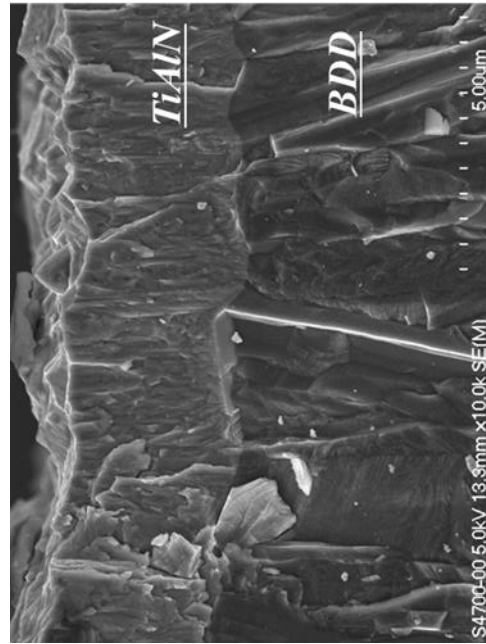
(b)断面FE-SEM像



(d)ロックウェル試験後の表面SEM像



(a)表面FE-SEM像



(c)拡大断面FE-SEM像

図 4-11 各FE-SEM像およびロックウェル試験後のSEM像

4-4 結言

WC-Co/BDD 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) の成膜を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

前実験での Si/BDD 上への成膜において、TiN、TiCN、TiAlN、TiSiAlN の 4 種類の窒化物系セラミックス膜の成膜が BDD 上への成膜が可能であり、異なる抵抗値の BDD 上にも成膜が可能であった。これより、Ti 系薄膜のコーティングには、BDD の抵抗値および CVD 法は関係ないことが明らかとなった。

その結果、BDD/WC-Co 上に TiAlN の成膜は可能であり、HF1 程度であった。これにより、CVD および PVD における積層膜の可能性およびダイヤモンドを下地とした鉄系材料用切削工具や耐摩耗摺動部材へのコーティングの可能性も示唆された。

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)

第5章 総括

(A)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

更なる BDD の工業的応用を考慮し、B 源は安全且つ安価な液体 B 源を用いた抵抗値のばらつきの抑制を合成時に行える BDD 合成方法が必要である。そこで、プラズマモニタリングが可能である発光分光分析(Optical Emission Spectroscopy; OES) および均一な電界分布且つ均一な成膜が期待でき、他のマイクロ波装置と異なり マイクロ波は反射し、ガスの流れを阻害する事なく、基板温度が制御可能なモード変換型マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いて合成を行い、得られたスペクトルおよびピーク解析し、またそれにより合成された BDD も解析することで、合成時のプラズマが BDD の抵抗値への影響を検討した。

その結果、以下のこと明らかとなった。

OES スペクトルにより、BDD 合成中における OES スペクトル内の B 系ピークの種類および 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 源濃度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る。また、同 OES スペクトルパターンによる合成では流量が異なるにもかかわらず、得られた BDD 膜は抵抗値に同程度の値をしめしたことから、BDD は合成中のプラズマを OES によりモニタリングすることで、合成中に抵抗値の制御が行える可能性が示唆された。

また、酸素および炭素に関するピークの影響、構成が異なる装置での実証性や他の B 源でのプラズマ状態による影響については結果および考察が課題として残る点である。

今後の展望として、課題点として残っている工業応用を考えて更なるプラズマモニタリングデータの集積および解析、あわよくば更なる簡易的且つ高精度な BDD の合成における抵抗値の制御方法を検討したいと考えている。

(B) WC-Co 上への BDD 合成に及ぼす前処理の影響

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、加工の際に工具表面にワークの凝着や著しい摩耗が課題となっている。この加工では、ダイヤモンドコーティング工具が使用されており、ダイヤモンドコーティングの需要が増えている。しかし、ダイヤモンドコーティング工具においては、結合剤として使用されている Co がダイヤモンドコーティング時、界面の非晶質炭素の形成を促進させる触媒として働き、界面への強度の低い非晶質炭素層が形成し密着性を悪化させる。そのため、密着性は十分であるとは言えず、さらなる密着性の向上が望まれている。よって、以下の前処理を行うことで BDD コーティング時の Co の触媒反応による黒鉛化を抑制し、密着性の改善を検討した。

(B-1)BP 処理

超硬合金のバインダーとなる Co を予め酸などで取り除かず、表面にホウ化物を生成後、チャンバーを開放することなく連続して BDD を合成した。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、密着性について検討した。

BP 処理によって、基材表面に CoB, Co₂B, CoO が生成による黒鉛化および韌性低下の抑制、アモルファスカーボンの生成による BDD の核生成の促進および生成されたアモルファスカーボン生成およびエッチングによる BDD 合成時の黒鉛化の抑制が考えられる。これらによって、BP 処理を施した BDD/WC-Co の密着性は HF 1～2 程度であり、評価上最も良い評価が認められた。このことより、BP 処理による Co の触媒反応の抑制によって高密着性を可能にしたと考えられる。

B(OCH₃)₃ と H₂ を用いた BP 処理工程を設けることで、Co を除去することなく BDD の合成が可能であった。超硬合金に含まれる Co の触媒反応を BP 前処理工程で抑制することで、BDD 合成までチャンバーを大気開放することなく連続して処理できることを確認した。

(B-2)ESA 処理

従来の方法で最も使用されている化学処理における凹凸形成および Co 除去に関して、電解硫酸 ; H₂S₂O₈ (ESA; Electrolyzed Sulfuric Acid) を用いて、従来の村上試薬処理および酸による Co 除去の工程を同時に行い、ESA 処理によって超硬合金への凹凸形成ならびに Co 除去を目的とし、その後 BDD 合成を行い BDD/WC-Co の密着性について検討した。

ESA 処理において、凹凸形成、表層の Co 除去および表面における脱炭が認められた。これにより、アンカー効果、黒鉛化の抑制、核生成時の化学結合力の付与により密着性の向上が考えられる。BDD 成膜後、MWPCVD 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 HFCVD の結果より、ESA 処理においても適切な時間が存在するという課題も認められた。

以上のことより、世界が脱炭素を目指す中 CFRP の需要が増えることは明らかであり、それに伴いダイヤモンドコーティング工具需要も増えることは明確である。しかし、ダイヤモンドコーティング工具には様々な課題が存在し、根本的には密着性の問題が存在する。未だに、ダイヤモンドコーティング工具は満足といえるほどの密着性は得られていないと考える。今後の展望としては、密着性の更なる改善を本研究で行った前処理のみならず、合成方法や装置の改良によって検討する。最終的には、CFRP を BDD で加工およびリサイクルを目的に検討したいと考えている。

(C)アーク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

製造業において鉄鋼材料の加工が大半であるが、鉄鋼材料の加工においてダイヤモンドコーティング工具は鉄および大気中の酸素と反応して消耗が激しく、工具寿命が短いことが問題となる。そのため、窒化物系セラミックスコーティング工具が硬さ、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。しかし、厳しいドライ加工条件では耐摩耗性に劣り、被膜の摩耗を進行させる。

そこでダイヤモンドの耐摩耗性と窒化物系セラミックス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。

これらを検討した結果、TiN、TiCN、TiAlN、TiSiAlNの4種類の窒化物系セラミックス膜の成膜がBDD上への成膜が可能であり、異なる抵抗値のBDD上にも成膜が可能であった。これより、Ti系薄膜のコーティングには、BDDの抵抗値およびCVD法は関係ないことが明らかとなった。

また、WC-Co/BDD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。その結果、BDD/WC-Co上にTiAlNの成膜は可能であり、HF1程度であった。これにより、CVDおよびPVDにおける積層膜の可能性およびダイヤモンドを下地とした鉄系材料用切削工具や耐摩耗摺動部材へのコーティングの可能性も示唆された。

今後の展望として、実際の切削工具に複合膜の成膜を行い、表面形状、ドロップレットの発生抑制、切削加工面などBDD有無の影響について検討していきたいと考える。

謝辞

本研究および本論文の執筆を進めるにあたり、千葉工業大学 坂本 幸弘教授には CVD ダイヤモンドの基礎と多大なる御指導および御鞭撻を戴きましたことに対しましてここに心より深く感謝の意を申し上げます。

本論文の執筆に対し多くの御助言を戴きました関東学院大学 材料・表面工学研究所 高井 治所長、千葉工業大学 先端材料工学科 井上 泰志教授、千葉工業大学 機械工学科 高橋 芳弘准教授、千葉工業大学 機電創成工学科 菅 洋志准教授に対しまして心より御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、多くの御助言および御鞭撻を戴きました千葉工業大学 先端材料工学科 山下 智司元教授に対しまして心より御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、共同研究者として多大なるご協力および御助言を戴きました齊藤 邦夫博士および株式会社日本製鋼所 丸子 拓也氏に対し、心より深く感謝の意を申し上げます。

また、多くの貴重な御助言とご協力を戴きました以下の皆様に対して深く感謝を申し上げます。

株式会社タツオカ 加藤 茂雄氏においてはガスに関して貴重な知識および迅速な対応に深く感謝申し上げます。

愛宕技研株式会社 貝沼 数敏氏においてはラマン分光分析に関して貴重な知識および御助言を戴き、深く感謝申し上げます。

大亜真空株式会社 横山 徹氏、長嶋 秀治氏、渡邊 一永氏においては貴重な知識およびご助言を戴き、深く感謝申し上げます。

株式会社 MPS 高橋 義則氏、尾形 聡氏、根本 夕子氏においては貴重なお話、装置に関して御助言およびご協力を戴き、深く感謝申し上げます。

日本コーティングセンター株式会社 川名 厚雄博士、立石 圭司氏においては本研究を進めるにあたり多大なる御協力で深く感謝申し上げます。

株式会社マイクロエース 永井 達夫博士においては本研究を進めるにあたり多大なる御協力で深く感謝申し上げます。

元株式会社日本製鋼所 大津 英彦博士においては本研究を進めるにあたり多大なる御協力で深く感謝申し上げます。

オグラ宝石精機工業株式会社 佐久間 友也博士、亀島匠氏においては本研究を進めるにあたり多大なる御協力で深く感謝申し上げます。

本研究および研究室生活において、ご協力していただいた坂本研究室の卒業生ならびに在学生の皆様に心より感謝申し上げます。

最後に、ここまで支えてくれた家族に対して感謝申し上げます。

本論文に関する研究論文および研究発表

研究論文

- 1) 題目; モード変換型マイクロ波プラズマ CVD によるダイヤモンド合成における基板設置位置の影響
材料の科学と工学, vol. 58, No. 3, (2021 年 6 月掲載決定)
著者; 鈴木飛鳥, 坂本幸弘

- 2) 題目; モード変換型マイクロ波プラズマ CVD による B ドープダイヤモンド合成における発光スペクトルと B 含有量の結果
表面技術, vol. 71, No. 7, (2020 年 7 月) p. 473~p. 477
著者; 鈴木飛鳥, 丸子拓也, 高橋芳弘, 坂本幸弘

- 3) 題目; Estimation of Optical Emission Spectroscopy on synthesizing B-doped diamond using Mode Conversion Type Microwave Plasma
材料の科学と工学, vol. 56, No. 3, (2019 年 6 月) p. 109~p. 112
著者; 鈴木飛鳥, 丸子拓也, 佐久間友也, 高橋芳弘, 坂本幸弘

その他・連名の論文

日本語論文: 5 報、英語論文: 2 報

研究発表

- 1) 題目; モード変換型マイクロ波プラズマ CVD により合成した B ドープダイヤモンドに及ぼす発光種の影響
2020 年 表面技術協会 第 140 公演大会
鈴木飛鳥, 坂本幸弘

- 2) 題目; Deposition of TiAlN thin films on B-doped diamond coated WC-Co
2019 年 AEPSE2019
Asuka Suzuki, Kunio Saito, Takuya Maruko, Atsuo Kawana, Yukihiro Sakamoto

- 3) 題目; Effects of the reaction gas flow rates on the plasma state during boron-doped diamond synthesis
2017 年 ICMCTF44th
Asuka SUZUKI, Yukihiro SAKAMOTO

その他・連名の発表

国内会議: 11 件、国際会議: 6 報