

(様式第 5 号)

ハードコーティング材料への応用特化した炭素皮膜の軟 X 線分光分析
Soft X-ray spectroscopic study on carbon films especially for hard coating applications

著者・共著者 氏名

吉武剛^{1,2}, 竹市悟志², エギザ モハメド², 花田尊徳²

Tsuyoshi Yoshitake^{1,2}, Satoshi Takeichi, Mohamed Egiza, Takanori Hanada

著者・共著者 所属

九州大学大学院総合理工学研究院¹, 九州大学大学院総合理工学府²

Department of Electrical and Materials Science Faculty of Engineering Science¹,
Interdisciplinary Graduate School of Engineering Science Kyushu University²

※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。

※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

同軸型アークプラズマ堆積法で生成させる超ナノ微結晶ダイヤモンド（UNCD）膜は 50 GPa 以上の硬度を有し、新しい硬質被膜材料として期待されている。膜作製中の Ar 雰囲気圧力を増加させると、超鋼母材上への付着強度が改善される一方で、ナノインデンターの測定により、Ar 圧力の増加とともに硬度が低下する結果を得ている。その起源を明らかにするため、光電子分光測定を行った。光電子分光および吸収端近傍 X 線吸収微細構造測定から、Ar 雰囲気圧の増加とともに sp^3 比率が減少することを確認し、硬度の原因は sp^3 比率の減少であることが明らかとなった。化学結合構造の変化の詳細は吸収端近傍 X 線吸収微細構造スペクトルで解析中である。

(English)

Ultrananocrystalline diamond (UNCD) films prepared by coaxial arc plasma deposition has received attention as new hard coating materials because of their more than 50 GPa hardness. Although the adhesion strength of the films on cemented carbides is enhanced by inflowing Ar gases during the deposition, nanoindentation measurements indicated the hardness of the films is degraded. To clarify the origin of the hardness degradation, X-ray photoemission and near-edge X-ray absorption fine-structure spectroscopies were examined. From their measurements, it was confirmed that the sp^3 fraction decrease with increasing Ar pressure during the deposition. It was found that the degraded hardness is attributable to a decrease in the sp^3 fraction. The effects of the Ar atmospheres on the chemical bonding structures of the films are under analysis.

2. 背景と目的

ダイヤモンドは全物質中で最高の硬度を持ち、他にも最高の熱伝導率を有し化学的安定性も安定であることから、非鉄材料用切削工具用の究極のハードコーティング材である。切削工具にダイヤモンドコーティングを施すことで TiAlN 系被膜工具の 10 倍、ノンコート工具の 20 倍以上の大幅な寿命向上の効果があり、特に摩耗が激しく工具寿命が短くなる高 Si アルミニウムやグラファイト、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の加工などに利用されている。

現在、切削工具に用いられるダイヤモンドコーティングは化学気相成長 (CVD) 法でのみ作製されており、

作製法に由来する本質的な課題が存在する。具体的には、工具コストに対するコーティングコストが非常に高くなること、既存のダイヤモンド被膜は複数の前処理を施した一部の超硬合金に限られる上、成膜には 24 時間以上かかり製造コストが非常に高いことなどである。一方、申請者等の同軸型アークプラズマ堆積 (CAPD) 法による UNCD 膜は非加熱基板上でも成長可能で、成膜レートは従来の一桁以上のため処理コストを大幅に低減できるが、成膜技術として研究の余地が多く残っている。今までの研究で硬度 50 GPa の UNCD 膜を 3 μm の膜厚で超硬に堆積することに成功している[1,2]。

最近の研究で、Ar 雰囲気中で膜堆積を行うことで、超硬基板との付着強度が改善されること、その一方で膜の硬度は Ar 圧力の増加とともに低下すること、が明らかとなった。本研究では、Ar 雰囲気中の UNCD 膜の化学結合膜構造に及ぼす効果を、X 線光電子分光および吸収端近傍 X 線吸収微細構造測定により調べた。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

膜堆積時の Ar 雰囲気の異なる UNCD/a-C 膜の構成元素、炭素の化学結合状態に関するデータを取得した。構成元素に関するデータは X 線光電子測定 (survey scan)、化学結合状態に関するデータは PES および NEXAFS 測定より取得した。X 線光電子スペクトルは室温において、X 線銃の Mg K α 線とシンクロトン光 350 eV を光源として、C 1s に関して 280~300 eV のエネルギー範囲で測定を行った。NEXAFS スペクトルも室温において、全電子収量法 (TEY) により C K-edge を 280~330 eV のエネルギー範囲で測定した。測定データは、フィッティングソフトを用いてピーク分離を行い解析に使用した。

4. 実験結果と考察

Figure 1 に示すように、UNCD 膜の硬度とヤング弾性率は、Ar 雰囲気圧力の増加とともに減少する。

これらの Ar 雰囲気中で作製された膜の典型的な X 線光電子スペクトルを Fig. 2 に示す。ガウス分布によるピーク分離の結果も併せて示している。酸素を含む化学結合のピークは薄膜表面への酸素吸着に因る。Ar イオン照射エッチングにより直ちに観測されなくなるが、ナノダイヤモンドを破壊されるので、本研究では施していない。ベースプレッシャーで作製された 51 GPa 硬度膜の sp^3 結合は 64.6% と見積もられた。Ar 圧力の増加とともに sp^2 結合ピークの増加に伴う明らかなスペクトルプロファイルの変化が見られる。Ar 圧力の増加とともに sp^3 結合の割合は減少し、53 Pa の Ar 圧力では 39.9% となる。Ar 圧力の増加ともなう硬度とヤング弾性率の減少は、 sp^3 結合の割合の減少とうまく対応することから、 sp^3 結合の減少が主な原因と考えられる。

詳細な化学結合構造の変化は NEXAFS スペクトルのピーク分離解析により解析中で

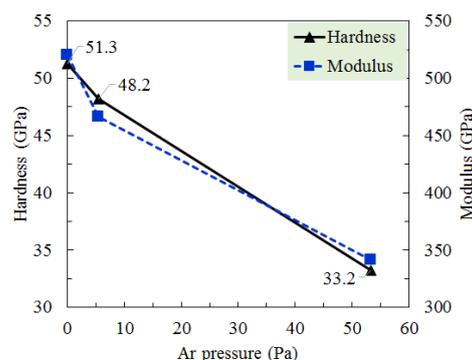


Fig. 1. Ar pressure dependence of hardness and Young's modulus.

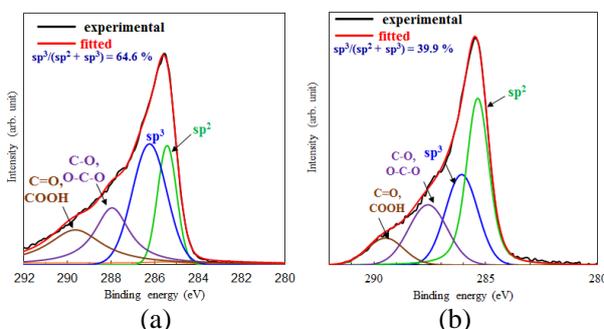


Fig. 2. X-ray photoemission spectra of UNCD films deposited on cemented carbide substrates at (a) base pressure and (b) Ar pressure of 53 Pa.

ある。

5. 今後の課題

UNCD 膜は 50 GPa の硬度の膜でも 3 ミクロンの膜厚で堆積できる。その厚さは同硬度のダイヤモンド状炭素 (DLC) に比べて約一桁大きく、それは UNCD 膜内にはあまり大きな内部応力が誘起されないことに因ると考えられる。Ar 雰囲気中で作製した膜は、より厚く堆積可能であり内部応力も小さい傾向がある。その原因を得られた NEXFS スペクトルから探る。

6. 参考文献

[1] Hiroshi Naragino, Mohamed Egiza, Aki Tominaga, Koki Murasawa, Hidenobu Gonda, Masatoshi Sakurai, and Tsuyoshi Yoshitake, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 55, No. 3 (2016) 030302.

[2] Hiroshi Naragino, Mohamed Egiza, Aki Tominaga, Koki Murasawa, Hidenobu Gonda, Masatoshi Sakurai, and Tsuyoshi Yoshitake, Appl. Phys. A, Vol. 122 (2016) 122:761.

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

2017 年に向けて発表予定がある。

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

X 線光電子分光 (XPS), シンクロトロン光電子分光 (SR-PES), 吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS), 同軸型アークプラズマ銃 (Coaxial Arc Plasma Gun), 超ナノ微結晶ダイヤモンド (Ultrananocrystalline diamond)

9. 研究成果公開について (注: ※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文 (査読付) 発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください (2016 年度実施課題は 2018 年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

論文 (査読付) 発表の報告

(報告時期: 2018 年 3 月)