

(様式第 5 号)

実施課題名

超硬母材上に成膜した硬質炭素膜の XPS, NEXAFS, XRD を用いた構造解析

English

Structural Investigation of Hard Carbon Thin Films on Cemented Carbide by XPS, NEXAFS, and XRD

著者・共著者 氏名

吉武 剛^{1,2}, 富永 亜希^{1,2}, 檜木野 宏², モハメド エギザ²

English

Tsuyoshi Yoshitake^{1,2}, Aki Tominaga^{1,2}, Hiroshi Naragino², Mohamed Egiza²

著者・共著者 所属

九州大学大学院総合理工学研究院, 九州大学大学院総合理工学府²

English

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 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二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)

ハードコーティング用の高硬度超ナノ微結晶ダイヤモンド/アモルファスカーボン混相(UNCD/a-C)膜は、1Hz、室温で成膜した際、最も硬い硬度 51.3 GPa を示した。成膜温度の上昇と共に硬度は低下する結果が得られた。このサンプルの XPS 測定を行ったところ、硬度の低いものよりも SP3 の値が 17.7 % 上昇した。硬度が上昇すると、 σ^* C-C ピークは明瞭になり、 π^* C=C および σ^* C=O ピーク強度が低下するという結果が得られた。

(English)

High hardness ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite (UNCD/a-C:H) films for coating to milling applications were prepared. Optimal film hardness of 51.3 GPa was achieved at the deposition conditions of 1 Hz and at room temperature. The hardness of the film decreased with increasing deposition temperature. According to the XPS result, the sp³ value of the hardest sample is 17.7% higher than the sample prepared at high temperature (550°C). The NEXAFS result shows that increasing hardness leads to increasing σ^* C-C, and decreasing π^* C=C and σ^* C=O peak intensity.

2. 背景と目的

工業用製品の製造において材料を任意の形状に加工するためには切削工具やそれで加工された金型などが必要になる。近年、加工能率の向上や難加工材料の増加のため、切削工具に使用する材種は高速度工具鋼(ハイス)からより硬い超合金へ変更が進み、工具表面には TiN, TiAlN, AlCrN, diamond-like carbon (DLC), ダイヤモンドといった高硬度、低摩擦係数のコーティングを施すことが一般的となっている。中でもダイヤモンドは全物質中最高の硬度を持つことが知られており、更に、熱伝導率の高さや化学安定性も切削工具において優れた利点であるため、非鉄材料用の切削工具のコーティングとして実用化されている。切削工具にダイヤモンドのコーティングを施すと、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有り、特に摩擦が激しく工具寿命が短くなる難削材料(高 Si アルミニウム合金, グラファイト, 炭素繊維強化プラスチック)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のコーティングは、主に炭化系水素ガスを原料とした(CVD 法)

により作製される. この方法は, 被膜の密着力の向上のための前処理(表面の凸凹処理, ダイヤモンド成長のための核付処理)が必要であり, 製膜速度も1-2日と遅い. また, 成長させる基材が900°C以上となるため材料が限られ, これらのことによりコストがかかるといった難点を持ち合わせている. そのため, コーティングに適した新規成膜法の探索が必要で, 急務でもある.

そこで, 我々のグループは, 基材の前処理が不用で高い成膜速度(400 nm / min), 室温において成膜可能という特徴^{1, 2)}を有する同軸型アークプラズマ銃を用いた成膜法の樹立と成膜した薄膜の硬さに対する構造の起原を明らかにすることを目的とした.

3. 実験内容(試料, 実験方法, 解析方法の説明)

ハードコーティング用の高硬度超ナノ微結晶ダイヤモンド/アモルファスカーボン混相(UNCD/a-C)膜は, 超硬合金(WC-Co)基板上に作製する際, 真空チャンバー内にグラファイトターゲットを備えたCAPGを超硬合金(WC-Co)基板と対向して設置し, 水素雰囲気下において加熱した超硬合金(WC-Co)基板上にアークプラズマを照射した.

作製後のUNCD/a-C膜の硬さは, ナノインデントーション法で測定した. 更に, 作製後の硬質皮膜は, X線光電子分光(XPS)と吸収端近傍X線吸収微細構造(NEXAS)で評価した. XPSとNEXAFSは共にSAGA-LS BL12で測定した. XPSの測定は, C1sピーク付近の測定を行い, 励起光は350 eVを用いた. NEXAFSの測定方法は, 試料電流測定による全電子収量法(TEY)で, X線の入射角は90°(直入射)で炭素のK吸収端のエネルギー範囲(270-340 eV)を測定した. X線エネルギー軸の較正は, 高配向熱分解黒鉛(HOPG)を用いて行った.

4. 実験結果と考察

Fig. 1に繰り返し周波数1Hzで成膜した硬質皮膜の成膜温度に対する硬さの変化を示す. 結果より, 膜の硬さは基板温度の上昇に伴い大きく減少した. 最も硬かったのは, 室温で成膜した試料であった.

室温と550°Cで作製した試料のXPS測定結果をFig. 2に示す. UNCD/a-C膜中の sp^3 炭素量が, 成膜温度の上昇に伴い68.9%から51.2%と減少した結果が得られた. これは, 膜中のダイヤモンドの割合が減少したためと考えられる. また, 同時に, $sp^3/(sp^2+sp^3)$ 比および密度の値も減少した. そのため, 高い成膜温度は, 膜中のアモルファスカーボンの割合の増加を引き起こすと推測される. これは, ダイヤモンドやアモルファスカーボンなどの単一相のカーボン材料と同様に, UNCD/a-C膜も成膜温度の上昇によりCoの触媒効果の影響を大きく受けるためだと推測される^{3, 4)}.

NEXAFS測定より, 室温で成膜した試料には, 明瞭な σ^* C-Cピークが観測された. 基板温度の上昇

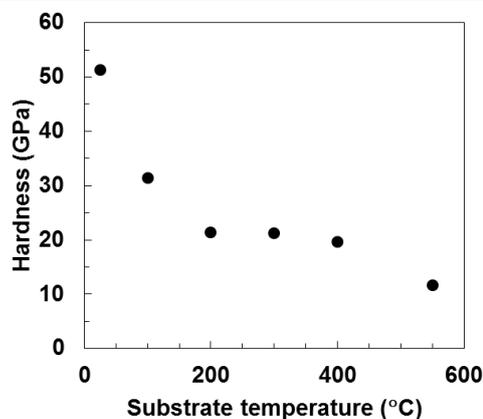


Fig.1 Substrate temperature dependency of hardness. (R. R. = 1 Hz)

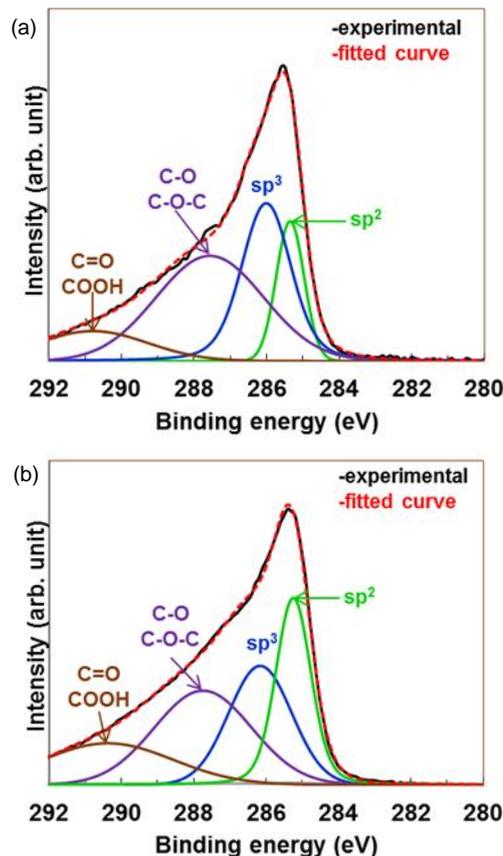


Fig. 2 C1s XPS peak of UNCD/a-C film deposited at r.t. (a) and 550 °C (b) with SR-soft X-ray source.

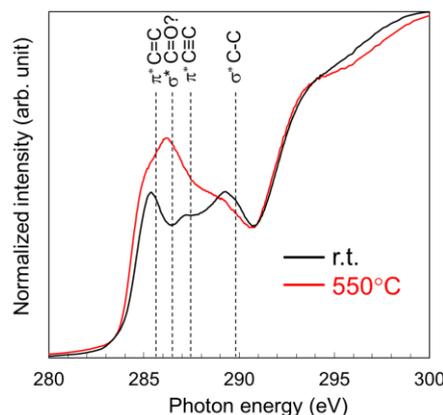


Fig. 3 Carbon K-edge spectra of UNCD/a-C films deposited at r.t. and 550°C with SR-soft X-ray

に伴い、 σ^* C-Cピークは不明瞭になり、 π^* C=C および σ^* C=O ピークの強度が大きくなった。膜の密度は、基板温度の上昇に伴い低下した。

CAPG は、パルス放電を行うため、放電周波数の制御により成膜中の基板温度の上昇を抑制することが可能である。放電周波数 1 Hz において成膜を行った場合、成膜中の基板温度の上昇を 30°C 以下に抑えることが可能であった。その結果、室温において成膜した UNCD/a-C 膜の硬度は 51.3 GPa という高い値を示した。この値は、CVD 法により作製される一般的なアモルファスカーボンと比較して高い値である。更に、その際、 sp^3 炭素量は 68.9% であった。これらの結果より、CAPG による UNCD/a-C 膜の作製は、成膜中の基板温度上昇の抑制が求められる基材上に高硬度コーティングを施すことが可能である。

5. 今後の課題

硬度の向上を図るための装置の改良および出発原料の変更(ドーピングによる硬度の上昇の期待)、ガス雰囲気の変更(終端材料の変更による結合力の向上)を検討し、出来た薄膜物質に対して、構造解析を行ってきたい。

ナノダイヤモンド粉末の高純度化および異種元素ドーピングによる機能性の付与を行う。また、UNCD/a-C 膜の硬度は、ダイヤモンドの硬度(約 100 GPa)と比較して約半分であるため、高硬度化および基板との密着性の向上を図る予定である。

6. 参考文献

[1] T. Yoshitake *et al.*, *JJAP* 46, L936, (2007)

[2] T. Yoshitake *et al.*, *JJAP* 46, 015503, (2010)

[3] R. Polini, *Thin Solid Films* 515, 4 (2006)

[4] P.J. Martin *et al.*, *J. Mat. Sci. Lett.* 7, 410 (1988)

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)

現在, 論文作成中

平成26年度笹川科学研究助成 報告書

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)

・ナノダイヤモンド粉末

・同軸型アークプラズマ堆積法 (Coaxial Arc Plasma Deposition : CAPD)

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(2014 年度実施課題は 2016 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。

① 論文(査読付)発表の報告(印刷物の提出) (報告時期: 2017 年 3 月)

② 研究成果公報の原稿提出 (提出時期: 年 月)