

(様式第 5 号)

実施課題名 超ナノ微結晶ナノダイヤモンド膜の機械特性と化学結合構造との相関の解明

Study on relationship between mechanical properties and chemical bonding structures of ultrananocrystalline diamond films

吉武剛, エギザ モハメド, 竹市悟志

Tsuyoshi Yoshitake, Mohamed Egiza, and Satoshi Takeichi,

九州大学大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻

Department of Applied Science for Electronics and Materials, Kyushu University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）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（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

## 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により超硬合金 WC-Co 基板上に硬度 50 GPa の超ナノ微結晶ダイヤモンド/非水素化アモルファスカーボン混相（UNCD/a-C）膜の堆積に成功しているが、それらの堆積可能な最大膜厚は 3  $\mu\text{m}$  で、その値は同硬度の水素フリーダイヤモンド状炭素（DLC）膜の最大膜厚より約一桁大きい。その原因を明らかにするために光電子分光と吸収端近傍 X 線吸収微細構造（NEXAFS）測定を行った。比較のために、アークイオンプレーティング法で同基板上に作製された同硬度の DLC 膜の測定も行った。DLC 膜の NEXAFS スペクトルが  $\sigma^*\text{C-C}$  のピークを強く示すのに対して、UNCD/a-C 膜のスペクトルは  $\sigma^*\text{C-C}$  のみならず  $\pi^*\text{C}\equiv\text{C}$  のピークの存在を示唆した。C-C 結合に偏らずに、C $\equiv$ C 結合が混在することが内部応力緩和に効いている可能性がある。

### (English)

We have realized the deposition of ultrananocrystalline diamond/nonhydrogenated amorphous carbon composite (UNCD/a-C) films with a hardness of 50 GPa on WC-Co substrates by coaxial arc plasma deposition. The maximum thickness of the UNCD/a-C films is more than 3  $\mu\text{m}$ , which is an order of magnitude larger than that of comparably hard nonhydrogenated amorphous carbon, namely diamond-like carbon (DLC) films. To study a reason for the difference, X-ray photoemission and near-edge X-ray absorption fine-structure spectroscopies were employed. For comparison, comparably hard DLC films deposited on WC-Co substrates prepared by arc ion plating were measured similarly. Whereas the DLC film exhibited a strong  $\sigma^*\text{C-C}$  peak in the NEXAFS spectrum, that of the UNCD/a-C film showed a  $\pi^*\text{C}\equiv\text{C}$  peak in addition to a  $\sigma^*\text{C-C}$  peak, which implies that the coexistence of C $\equiv$ C and C-C bonds might weaken the internal stress of the films.

## 2. 背景と目的

タップ、エンドミル、ドリルをはじめとする精密切削工具は、自動車、IT 関連部品、金型などの製造に欠かすことができない。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、下記に示すように存在し、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。

- ① 被膜付着力を向上させる複雑なコーティング前処理が必要である。
- ② 成膜速度が非常に遅い：CVD 法を用いるダイヤモンドコーティングの処理時間は 24~48h であり、物理気相成長法を用いた TiN や TiAlN などより 4 倍以上かかる。
- ③ 基材が限定される：CVD 法は成膜温度が高く高速度工具鋼は軟化してしまうため、基材は超硬合金に限られる。

これらの課題を克服するために、根本的に堆積プロセスが異なる同軸型アークプラズマ堆積 (CAPD) 法を用いて超ナノ微結晶ダイヤモンド (UNCD) 膜を堆積して、新しいハードコーティングとしての応用を検討している。

我々は CAPD 法を用いて、硬度が 50 GPa の高硬度の超ナノ微結晶ダイヤモンド膜の成長に成功している[1]。この値は最高硬度の水素フリーダイヤモンド状炭素 (DLC) 膜のものと同様である。両者の大きな違いは堆積可能な最大膜厚であり、DLC が高々 300 nm までしか堆積できないのに対して、UNCD 膜は一桁以上厚く堆積可能なことが特徴である。UNCD 膜は、無数のダイヤモンドのナノ微結晶とそれを取り囲むアモルファスカーボン (a-C) のマトリックスから成る。膜は無数の粒界を含み、それらが UNCD 膜の機械特性に大きな影響を及ぼしている可能性が高い。内部応力の見積もりから、UNCD 膜の内部応力は、同硬度の DLC 膜に比べて約半分になることが分かっている。

これまでの研究課題 (1607062S, 1610090S) では、主に硬度と化学結合構造に着目して実験を行ってきた。高硬度な膜ほど、明らかに  $sp^3$  結合の割合が高なることが分かった。その一方で、同硬度の DLC 膜と比べて一桁も厚く堆積可能な理由は、化学結合構造の点からまだ明らかになっていない。UNCD 膜が厚く堆積できる理由を明らかにするために、同硬度のアーカイオンプレーティング法により同基板上に作製された DLC 膜を入手して、全く同じ条件で光電子分光と吸収端近傍 X 線吸収微細構造測定を行った。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定には BL12 の XPS/NEXAFS 装置を使用した。X 線光電子分光測定は入射光に X 線銃 (Mg K $\alpha$  線)、PES および NEXAFS 測定は入射光にシンクロトロン光(350 eV)を使用した。NEXAFS 測定は蛍光法と全電子収量法により行った。測定対象の試料は、試料ホルダーに取り付け後、試料交換チャンバーに導入した。試料交換チャンバー内を  $10^{-5}$  Pa 台まで排気した後、マグネットフィールドスルーを用いて測定チャンバー内に試料を導入した。

### 4. 実験結果と考察

図 1 に硬度と内部応力との関係を、他の DLC 薄膜の場合のものと比較して示す。同じ硬度の場合、UNCD 膜の内部応力は明らかに小さいことがわかる。

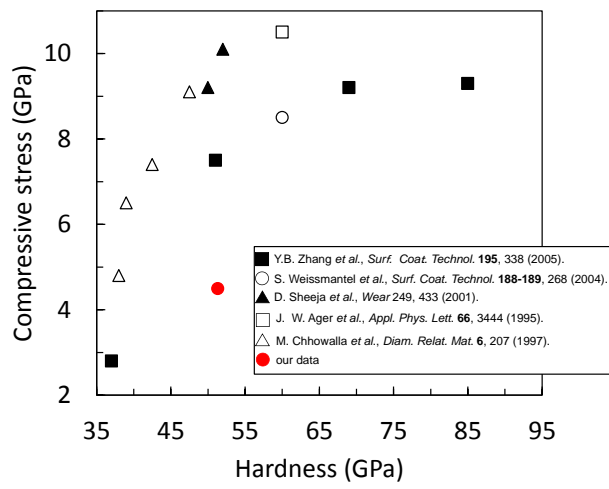


図 1 本研究で得られた硬度と内部応力との関係と DLC の場合のものとの比較

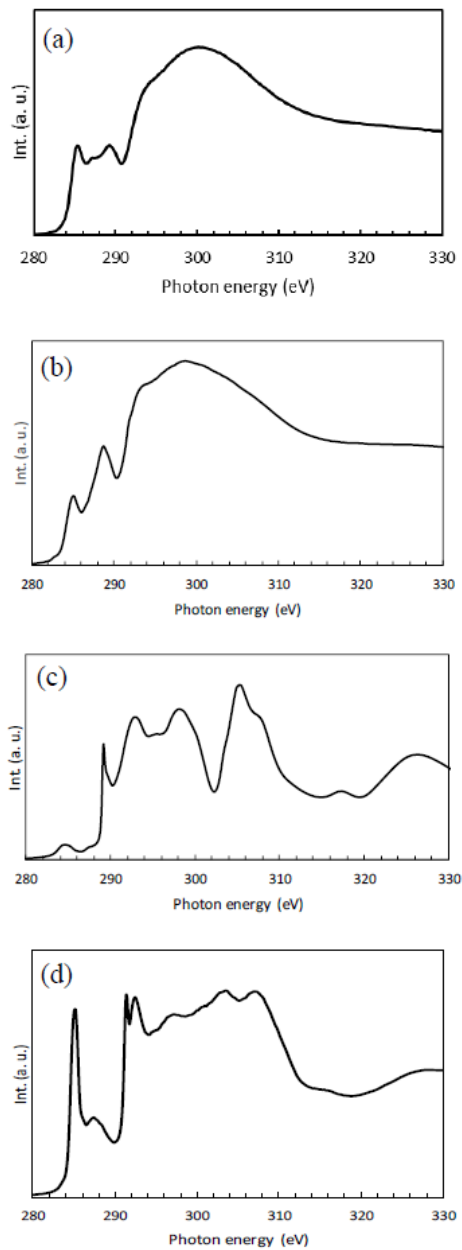


図 2 (a) UNCD/a-C, (b)非水素化 DLC, (c) 多結晶ダイヤモンド, (d) HOPG の NEXAFS スペクトラ

UNCD/a-C 薄膜の内部応力が小さく基板から剥離しにくい原因を明らかにするために、アークイオンプレATING法で作製された同程度の硬度の水素化されていないDLC 薄膜とのNEXAFS スペクトルの比較を行った。標準試料として、多結晶ダイヤモンドと高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) の測定も同時に行った。それらのスペクトラを図2に示す。図2(b)に示すように、非水素化DLCは288 eV付近で $\sigma^* \text{C-C}$ の強いピークを示す。それに対して、UNCD/a-C 膜は $\sigma^* \text{C-C}$ のみならず1 eVほど低エネルギー側にある $\pi^* \text{C}\equiv\text{C}$ のピークの存在が示唆される。C-C 結合に偏らずに、C $\equiv$ C 結合が混在することが内部応力緩和に効いている可能性がある。

## 5. 今後の課題

今後、硬度と内部応力の異なる試料を測定することで、化学結合構造と機械特性との因果関係を明確にしていく必要がある。

## 6. 参考文献

[1] “Hard coating of ultrananocrystalline diamond/nonhydrogenated amorphous carbon composite films on cemented tungsten carbide by coaxial arc plasma deposition”, 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)

なし

## 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)

超ナノ微結晶ダイヤモンド、同軸型アークプラズマ堆積法、ハードコーティング

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(2017年度実施課題は2019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

(報告時期:平成30年3月)