

山口大学 大学院創成科学研究科 カーボンニュートラル燃料工学研究室 白石僚也

## 1. 緒言

ダイヤモンド工具は、自動車・航空機産業における CFRP の加工などに用いられ、その利用が大きく広がって いる.『化学気相成長法(CVD 法)』はプラズマ等を用いて メタン等の原料を分解し、炭素成分をダイヤモンドとして 母材に蒸着させる手法であり、曲面に蒸着できるメリット があるのでドリルやエンドミルのダイヤモンドコーティ ングに使われている.しかし、CVD 法では一般工具母材で ある鋼に蒸着できないという問題がある.その原因は以下 の(a), (b)の2点であることが様々な研究により確かめられ ている<sup>1)</sup>.

- (a) 供給された炭素は鉄の結晶格子内に侵入(浸炭)するため, 表面に堆積しにくい.
- (b) ダイヤモンドと鋼の熱膨張係数の差によって, CVD プロセス終了後に冷却される際, ダイヤモンドに圧縮 応力がかかり,割れて剥離する.

上述の背景の中, 我々はドリルで SUS304 基板に溝のパ ターンを付けるとダイヤモンドを蒸着できることを実験 的に示した<sup>2)</sup>. またそのメカニズムとして,量子化学計算 により基板に含まれる Cr, Ni が炭素拡散バリアとしては たらくことを示した.これに,溝の応力緩和効果・アンカ 一効果(ダイヤモンド膜が溝に刺さる形になることで剥離 が抑制される)が加わることで剥離が抑制され,ダイヤモ ンドを蒸着できたものと考えられる.

以上のことから,ドリル加工によって Cr, Ni の炭素拡散 バリア機能が発現すると考えられるが,そのメカニズムは 明らかになっていない.そこで仮説として,『元のステン レス鋼では Cr, Ni 成分が偏在しており,表面で Cr, Ni 濃度 が薄く,内部で濃くなっている.ドリル加工を行うと鋼内 部の組織が細かい切粉となって表面に露出するので,表面 における Cr, Ni 濃度が上昇,均一化する』と考えた.一方, 先行研究<sup>3</sup>において,ダイヤモンドは溝と溝の間の無加工 面にも蒸着された.そのメカニズムの仮説として,『溝の 縁から膜の成長が始まり,溝と溝の間の無加工面まで膜が 成長する.』と考えた.本研究では上記2つの仮説の検証 を行い,ステンレス鋼表面におけるダイヤモンドの成長 メカニズムを明らかにすることを目指した.

#### 2. 方法

まず Cr, Ni の偏在性について調査するため, ダイヤモン ド蒸着を行っていない SUS304 基板の断面の成分をエネル ギー分散型 X 線分光(EDS)により測定した.

次に、溝と溝の間の無加工面におけるダイヤモンド結晶 成長過程を観察するため、成長時間を変化させてダイヤモ ンド合成実験を行った.実験前にドリルを用いて SUS304 基板に図1に示すような溝をつけた.また、結晶成長の核



KEIRIN.JP

JKA Social Action

図1 SUS304 基板につけられた溝のパターン

を与えるため, CVD 処理前に粒径約 2 μm のダイヤモンド 粒子を基板に付着させた(シーディング処理という).

実験装置の概略図を図2に示す.反応炉内部に SUS304 基板と電極を1.5mm間隔で設置し、アルコール溶液(メタ ノール:エタノール = 97:3 (モル比))を注入して電極と 基板を完全に浸した.次にアスピレータを用いて反応炉内 を減圧し、炉内圧力を 40 kPa とし、合成中もこの圧力を 維持した.次にプラズマ発生用電源から電極に電力を供給 し、電極先端にプラズマを発生させた. このプラズマによ りアルコールを分解し炭素成分を基板に堆積させること でダイヤモンドを合成した.成長過程を観察するため、そ れぞれ別の基板を用い、成長時間を10分、15分としてダ イヤモンド合成実験を行った. 合成中は赤外放射温度計を 用いて基板温度をモニターし, 投入電力を調整することで 基板温度を 650~700 ℃ に維持した.実験後,蒸着された ダイヤモンドの形態を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察 した.また、ラマン散乱分光計測によりダイヤモンドであ ることの確認と品質の評価を行った.



図2 実験装置概略図

## 3. 結果·考察

図3はドリル加工及び CVD を行っていない SUS304 基 板の断面を EDS で観察した結果である.図3(b), (c)の Cr, Ni 分布図から,断面での Cr, Ni の偏在性は確認されなか った.このことから上述の仮説は否定された.また,図は 省略するがドリル加工が施され,シーディングおよびダイ



図 3 SUS304 断面の EDS 分析結果 (a): SEM 画像, (b), (c), (d): 元素マッピング, (e): 原子数%の円グラフ.

ヤモンド蒸着が行われる前の表面を EDS で観察した結果, 20%前後の炭素が検出された.これは SUS304 の公称組成 の炭素含有率「0.08% 以下」と比較して非常に多い. 基板 上に元から存在する炭素は, CVD によって外から基板に 供給される炭素が基板内部に拡散することを防ぐ拡散バ リアとしてはたらくことが知られている<sup>3)</sup>.このことから, 基板表面に大量に存在する炭素が,鋼上へのダイヤモンド 蒸着を可能にしている可能性が示された.

炭素が拡散バリアとなっていることを確認するため,透 過電子顕微鏡(TEM)を用いてダイヤモンド蒸着後の断面 観察を行い, 基板/ダイヤモンド界面に非ダイヤモンド炭 素層が存在するかどうか調べた. TEM 観察の結果をまと めたものを図4に示す.図4(a), (b) は断面 TEM 像, (c)は EDS分析結果,(d)は電子線回折像である.図4(b)中の数字 は EDS 分析と電子線回折像撮影を行った位置を表してお り, (c), (d) 中の数字と対応している. 図 4(c) において, 堆 積物はほぼ 100% 炭素(C)により構成されており, Cr, Ni リ ッチな層は存在しなかった.この堆積した炭素の構造に ついて電子線回折像をみると,界面付近(図 4 (d-7), (d-8)) では中心部分以外に強い光が観察されなかったため,非 晶質構造であるといえる.一方,界面から堆積物の方向に やや離れた位置(図4(d-9))では、中心部分と同じ強さの光 点が他にも複数みられるため多結晶体であるといえる. また, 堆積物表面のラマン散乱分光測定の結果, ダイヤモ ンド固有のピークが観察された.これらのことから、堆積 物の大部分は多結晶ダイヤモンドであり, 基板との界面 に薄い非結晶炭素膜が存在することが示された.従って, 元から基板上に存在する炭素が,供給される炭素の拡散 バリアとしてはたらくことが確認された.

次に無加工面における成長過程を観察することを目的 に、成長時間を10分、15分とした場合の実験結果を図5 に示す.図5に示すように、成長時間が増加すると結晶が 大きくなり((b),(e)の比較)、ラマンスペクトルに見られる ダイヤモンド固有のピークが大きくなった((c),(f)の比較). これらの結果は時間が経つにつれてダイヤモンドが成長 していることを示す.結晶成長の進み方については、 図5(b)においてシーディング粒子だけの場合(SEM像は割 愛)より粒子数が数倍に増加していること、図5(b),(e)の比 較より、両端の溝から伸びてくるというより、溝の間に形 成された複数のダイヤモンド核がその場でそれぞれ均質 に成長しているといえる.溝の間の無加工面でダイヤモン ド核ができる理由として,上で述べた基板表面に元から多 く存在する炭素が,供給される炭素の拡散バリアになって いることが考えられる.



図 4 ダイヤモンド/基板界面付近断面の TEM 観察結果. (a), (b): 形態, (c): 成分(測定箇所は(b)中の数字に対応) (d): 電子回折図(図中 6, 7, 8, 9 は(b)中のものと対応)



(a), (d): SEM 像(倍率 30 倍), (b), (e): SEM 像(倍率 500 倍)
(c), (f): ラマンスペクトル

# 4. 結言

ドリル加工により SUS304 表面にダイヤモンドを蒸着可 能になるメカニズムを解明することを目的に研究を行な った.結果,元から基板表面に多く存在する炭素が,CVD により供給される炭素の拡散バリアとしてはたらくこと がわかった.また,無加工面における成長過程は,ダイヤ モンド核が元の場所でそれぞれ均質に成長する形である ことがわかった.

謝 辞

本研究は競輪の補助を受けて実施しました.

#### 参考文献

- 1) D. Damm et al., *Coatings*, 7, (2017)
- 2) R. Shiraishi et al., Solid State Phenomena, 354 (2023)
- 3) V. F. Neto et al., Int. J. Nanomanufacturing, 2, (2008)