鋼表面におけるダイヤモンド結晶成長メカニズムの解明

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」).

- (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²⁾. 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・アンカー効果(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 つにおいて、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

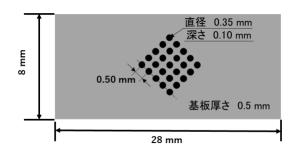


図1 SUS304 基板につけられた溝のパターン

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 1.5 mm 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.

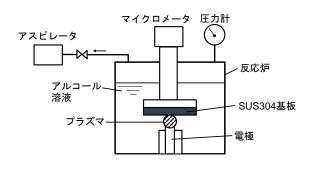


図2 実験装置概略図

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

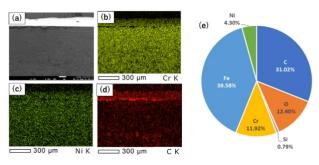


図 3 SUS304 断面の EDS 分析結果 (a): SEM 画像, (b), (c), (d): 元素マッピング, (e): 原子数%の円グラフ.

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³⁾.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.

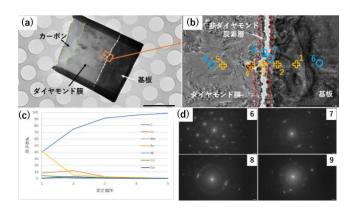


図 4 ダイヤモンド/基板界面付近断面の TEM 観察結果. (a), (b): 形態, (c): 成分(測定箇所は(b)中の数字に対応) (d): 電子回折図(図中 6, 7, 8, 9 は(b)中のものと対応)

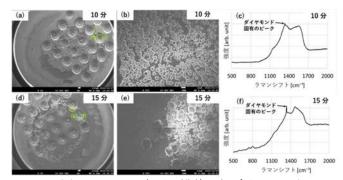


図 5 SUS304 表面に堆積したダイヤモンドの SEM 像とラマンスペクトル 実験時間 10, 15 分

(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)