

(様式第 5 号)

ハードコーティング材料への応用に向けた超ナノ微結晶ダイヤモンド/アモルファスカーボン混相膜の軟 X 線分光分析

Soft X-ray spectroscopic study on ultrananocrystalline diamond/nonhydrogenated amorphous carbon composite films for hard coating applications

著者・共著者 氏名

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

Aki Tominaga^{1,2}, Satoshi Takeichi, Mohamed Egiza, Hiroshi Naragino², Tsuyoshi Yoshitake^{1,2}

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）

硬質皮膜に適した超ナノ微結晶ダイヤモンド（UNCD）膜を開発するため、硬度上昇を狙ってホウ素（B）をドーピングした UNCD を作製した。ナノインデンターの測定により、ボロンドープ量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。その測定で、B ドープ量とともに sp^3 比率が減少することを確認した。B ドープによる硬度の低下は B ドープに伴う sp^3 比率の減少であることが明らかとなった。

(English)

To prepare ultrananocrystalline diamond (UNCD) films applicable to hard coating, B-doped UNCD film were deposited by coaxial arc plasma deposition (CAPD) and the effects of B-doping were studied. Nano-indentation measurements revealed that the hardness is degraded with the boron content. To study the origin of the degraded hardness, X-ray photoelectron 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 B content. It was found that the degraded hardness with the boron content is attributable to a decrease in the sp^3 fraction.

2. 背景と目的

工業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、切削工具や切削工具で加工された金型などが必要となる。近年、加工能率の向上や難加工材料の増加のため、工具に使用する材種は高速度工具鋼（ハイス）から、より硬い超硬合金（WC-Co）へ変更が進み、工具表面には耐摩耗性を高めるために TiN や 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。

超硬合金上への DLC やダイヤモンドの成膜は、主に化学気相成長(CVD)法により行われている。しかし、CVD 法による成膜では成膜中の基板温度が高温となるため、基板中の Co の触媒効果によりグラファイト化が生じ、硬度が低下してしまう[1]。そのため、通常は酸処理により、超硬基板表面の Co を除去する工程が必要となる。

これまでに作製した UNCD/a-C 膜は、硬度 51.3 GPa およびヤング率 520.2 GPa の機械特性を示す。この値は一般的な DLC 膜よりも高い値であるが、ダイヤモンド膜の硬度(約 100 GPa)と比較するとおよそ半分である。UNCD/a-C 膜は、ナノダイヤモンドと、それを取り囲むアモルファスカーボンマトリックスから成る。そのため、ダイヤモンド相の割合または粒径の増大は、機械特性がよりダイヤモンド膜に近づき、硬度の向上が期待できる。

これまでの研究より、UNCD/a-C 膜中にホウ素 (B) をドーピングすることで粒径が 82 nm まで増大することが確認されている[2]。さらに、アークプラズマの分光測定より、プラズマ中の C⁺イオンがダイヤモンドの核生成に寄与することが明らかになっている[3,[4]。CAPD 法により作製した UNCD/a-C 膜の硬度がダイヤモンド膜と同等の値となれば、耐摩耗性に優れた切削工具を低価格で市場に供給することが可能となる。この UNCD/a-C コーティングを施した切削工具の想定される用途は、従来のコーティング材料ではすぐに磨耗してしまう難削材料に対する切削加工である。例えば、航空宇宙産業や自動車産業において軽量化のために使用が見込まれている炭素繊維強化プラスチック(carbon-fiber-reinforced plastic; CFRP)の切削加工である。CFRP は溶接による接合ができないため、穴を開けリベットによる締結を行う。その際に穴を多数開けることになるため、切削工具の寿命が延びることで工具費用の低減と投入資源の削減が予想される。大幅な加工費の削減が可能となれば、CFRP 市場の早期拡大が見込まれる。

CAPD 法は、基材の処理工程、成膜時間、成膜コストが CVD 法よりも著しく少ないため、新しいコーティング技術として普及することが期待できる。そのため、工具費用と工具寿命の 2 つの側面から CFRP 市場の拡大に寄与できると考えられる。

今回は、ダイヤモンド成分の向上に起因した硬度上昇を狙って B ドープの効果調べた。ナノインデントの測定から、ボロンドープ量の増加と共に、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に、化学結合構造を X 線光電子分光および吸収端近傍 X 線吸収微細構造により調べた。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

undoped UNCD/a-C 膜および B-doped UNCD/a-C 膜の構成元素、対象元素(ホウ素)の濃度、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 XPS 測定(survey scan)、対象元素の濃度に関するデータは PES 測定(narrow 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。化学結合状態に関するデータは、炭素 (C) とホウ素 (B) のピークおよび吸収端に注目して測定を行った。測定データは、持ち帰り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。データは、txt または cvs データに変換した。PES 測定はピーク分離を行うため、状況に応じてノイズが小さくなるように積算回数を設定した

X 線光電子分光(XPS, PES): 室温において測定、構成元素の確認(survey scan, XPS), C 1s および B 1s ピークの測定(narrow scan, SR-PES).

測定範囲 : Binding Energy = 約 0~1000 eV(XPS), 約 280~300 eV (C 1s, SR-PES), 約 180~200 eV (C 1s, SR-PES)

入射光エネルギー：X線銃の Mg K α 線(XPS), シンクロトロン光 350 eV(SR-PES)

X線吸収微細構造(NEXAFS)：室温において測定, 全電子収量法(TEY), C K-edge および B K-edge の測定.

測定範囲：Photon Energy = 約 280~330 eV (C K-edge), 約 185~215 eV (B K-edge)

測定には BL12 の XPS/NEXAFS 装置を使用した。また, 超硬基板(ϕ 10 mm, 厚さ 4 mm), Si および SiO₂ 基板(15 mm \times 15 mm \times 0.5 mm)上に成膜した硬質炭素膜の XPS, PES, NEXAFS 測定(超高真空・室温下)を行えるレイアウトで行った。超硬基板の試料は窪み付きホルダー, Si および SiO₂ 基板の試料は平形ホルダーを使用した。試料は2つ穴または3つ穴マスクを用いて試料ホルダーに固定した。 ϕ 11 mm の超硬基板の試料に関しては, 持参した窪み付きホルダー(洗浄・乾燥済み)も使用した。超硬基板の試料は, 固定のために底面にカーボンテープを付けた。

XPS 測定は入射光に X線銃(Mg K α 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 測定は全電子収量法により行った。NEXAFS 測定では, 対象元素が炭素, ホウ素であるため, それらの元素の測定が可能な光学系のレイアウトを必要とした。測定は全て室温で行った。

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が 10⁻⁵ Pa 台まで排気された後, 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導入, 固定, 位置決めを行った。

超硬基板は, 膜との密着性を向上させる目的で, 表面粗し処理を施しており比較的 surface area が大きいために真空引きに2時間以上を要した。

測定を行う順序は, 1つの試料に対して XPS, PES, NEXAFS とした。

4. 実験結果と考察

今回の実験では, 1連銃でホウ素ドーパターゲットからホウ素量を変更し作製したサンプルからの結果 (UNCD ホウ素ドーパ依存性)を示す。

Figure 1 にCターゲット中にホウ素を1-10 at.%の範囲でドーパしたターゲットからタングステンカーバイド基板上に製膜した B-dope UNCD 膜の C1s スペクトルを XPS で得た結果である。ターゲット剤へのホウ素ドーパの結果 1at%が sp³ 比 45%と最も高く, 1-10 at.%の増加では依存性が無く, ドープ上昇は sp³ 比を低減させる結果を示した。今回の結果ではダイヤモンドの成分は 1 at.%の場合が最も高い事示した。

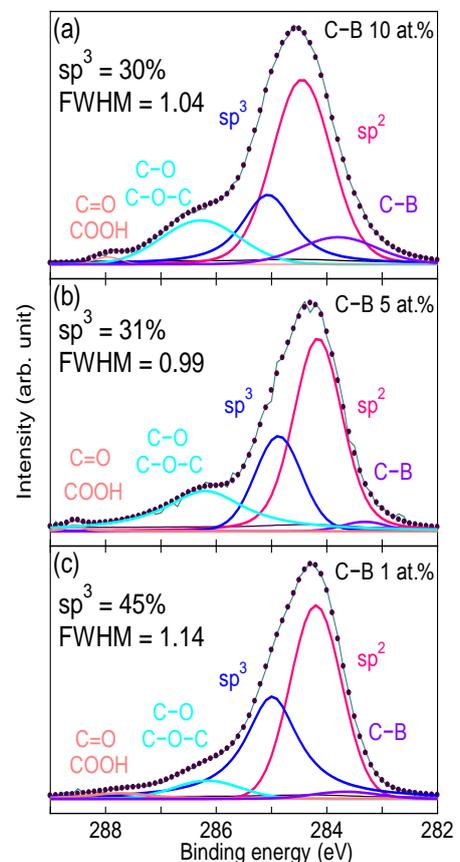


Figure 1 B-dope UNCD XPS C1s spectrum

Figure 2 は、1 at.% B-dope UNCD/a-C 膜の XPS survey スペクトルを示すが、膜の表面上からはほとんどホウ素に起因するピークが検出出来なかった。更にこのスペクトルから O1s に起因するピークが認められ、この膜は酸素が取り込まれている事が分かった。この酸素の存在は表面酸化膜だと考えている。その根拠は、過去の測定で Ar スパッタリングにより酸素のピークが消失することも確認しているためである。

Figure 3 は、1-10 at.% B-dope UNCD 膜の C - K 端の NEXAFS スペクトルを示す。ホウ素のドーパ量の上昇と共に、287 eV 辺りのピークの強度が上昇した(green line)。このピークは、286.8 eV の $\pi^* \text{C-B}$ に起因するピークだと考えられる。また、この強度の上昇に従い、青色で示した、288-9 eV のピークの減少も確認された。このピークの由来は、286.5, 287.5 の C=O, C-H に起因するピークの減少か、289 eV に起因する $\sigma^* \text{C}\equiv\text{C}$ のピークの減少が考えられる [5]が、XPS の結果より後者の可能性が高いと考えられる。

5. 今後の課題

今後は、測定に関して測定真空度を早く確保出来るようにトランスファーベッセル等を用いるといったサンプル輸送方法を検討したい。測定サンプルに関しては、この解析を進めて、 sp^3 比率と硬度との関係性を導き出していきたいと考えている。また新たに、3 連銃でドーピング効果と成膜のスピード・厚膜作製の可否等について検討したいと考えている。

6. 参考文献

- [1] S. Söderberg *et al.*, *Vacuum* **41**, 1317 (1990).
- [2] Yuki Katamune *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 078003 (2012).
- [3] Kenji Hanada *et al.*, *Diam. and Relat. Mat.* **19**, 899 (2010)
- [4] Hiroshi Naragino *et al.*, *Appl. Phys. Express* **8**, 075101 (2015).
- [5] Sebastoan Osswald *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 11653

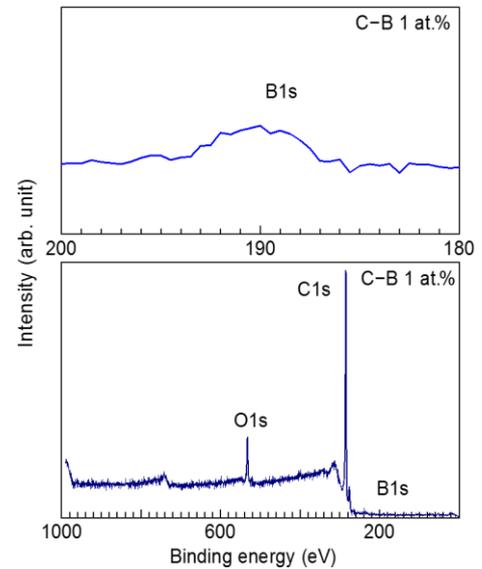


Figure 2 XPS survey of B-doped UNCD/a-C films

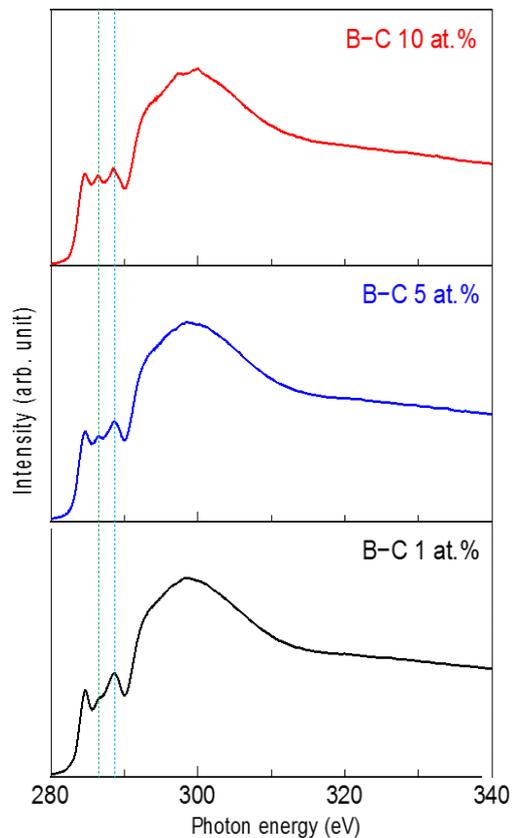


Figure 3 C K-edge NEXAFS spectra of B-dope UNCD/a-C films deposited at different concentration

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)

論文発表

- Hiroshi Naragino et al., *Evergreen***03**, 1-5 (2016)
- Mohamed Egiza et al., *Evergreen***03**, 32-36 (2016)
- Hiroshi Naragino et al., *Jpn. J. Appl. Phys***55**, 030302 (2016)

学位論文

檜木野 宏, 博士学位論文「同軸型アークプラズマガンを用いたナノダイヤモンドの作製法の開発とその応用に関する研究」

他, 現在執筆中である.

学会発表

Mohamed Egiza, Hiroshi Naragino, Aki Tominaga, Tsuyoshi Yoshitake, Kouki Murasawa, and Hidenobu Gonda, “Deposition of Hard Carbon Thin Films on Cemented Carbide by Coaxial Arc Plasma Deposition”, 応用物理学会九州支部学術講演会, 2015年12月06日(土)～7日(日)

Mohamed Egiza, Hiroshi Naragino, Aki Tominaga, Kouki Murasawa, Hidenobu Gonda, Masatoshi Sakurai, and Tsuyoshi Yoshitake, “DOPING EFFECTS ON ULTRANANOCRYSTALLINE DIAMOND/AMORPHOUS CARBON COMPOSITE FILMS DEPOSITED ON CEMENTED CARBIDE SUBSTRATE BY COAXIAL ARC PLASMA DEPOSITION”, The 17th Cross Straits Symposium on Energy and Environmental Science and Technology (CSS-EEST17), Dec 2-3, 2015

他, 2017年度末へ向けて発表予定あり.

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(2015年度実施課題は2017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: 2018年 3月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期: 年 月) |