焼結ダイヤモンド上へのダイヤモンド気相 合成とその切削工具への応用*

大 竹 尚 登** 木 本 裕 司*** 吉 川 昌 範***

Gas-phase Synthesis of Diamonds on Sintered Diamond Surfaces
and Its Application to Cutting Tools

Naoto Ohtake, Yuji Kimoto and Masanori Yoshikawa

This paper describes the synthesis of diamonds on sintered diamond surfaces by microwave plasma chemical vapor deposition, and its application to cutting tools. First, proper deposition condition of diamonds has been discussed. Sintered diamond which has non-metallic solvent is suitable as a substrate for the deposition of diamonds on the surface; when metallic solvent is used as a substrate, many cracks emerge on the surface of a sintered diamond. Methane concentration of 1% is proper. Under this condition, diamonds grow epitaxially on the surface of sintered diamond, and unite the contiguous diamond grains directly. When methane concentration is so high as 3%, both diamonds and amorphous carbon are deposited. The diamonds have pyramidal figure, and grow vertically onto the surfaces of sintered diamond grains. Secondly, a sintered diamond cutting tool covered with diamond film has been presented. This cutting tool wears little on the cutting of hot-pressed sintered alumina because of its high abrasion resistant ability. Thus, it is possible to use this tool for cutting ceramic materials.

Key words: synthesis of diamond, gas-phase, microwave plasma CVD, sintered diamond, cutting tool

1. は じ め に

1956年にDerjaguin らによって低圧下での気相からのダイヤモンド合成が報告されて以来¹⁾, 気相成長によるダイヤモンド合成に関する研究が進展した. 最近では, 気相合成法により生成されるダイヤモンド膜を工具に応用する研究が進められている^{2) 4)}. これは, 超硬合金, タングステンなどの上にダイヤモンド膜を生成させるもので, 耐摩耗性の向上が期待できる. しかし, このような材料上でのダイヤモンド膜の成長はエピタキシャル成長ではなく基板表面で発生した核が成長して膜状になるもので, 基板とダイヤモンド膜との付着強度の小さい問題がある. これを改善するために, 核の高密度化⁵⁾などの研究が行われているが付着強度は十分でなく, 工具に用いるための耐摩耗性の向

上が課題になっている.

一般に, 気相合成法により生成されるダイヤモンドはダイヤモンド上にエピタキシャル成長することから, ダイヤモンド上に最も強く結合すると言われている. 従って, 焼結ダイヤモンドのようにダイヤモンドを母材とした材料上に生成するダイヤモンド膜は強固に付着することが期待できる.

本報告は, 焼結ダイヤモンド表面にマイクロ波プラズマCVD法⁶⁾によりダイヤモンドを生成させ, その生成過程を調べて焼結ダイヤモンド中の溶媒物質の種類とダイヤモンド合成条件について検討し, その最適な条件で, 表面にダイヤモンド成膜した焼結ダイヤモンドが耐摩耗性に優れているかどうかについて, セラミックス加工用の切削バイトに適用して検討したものである.

2. ダイヤモンド膜の合成

2.1 合成装置および合成条件

ダイヤモンドの合成はマイクロ波プラズマCVD法

* 原稿受付 平成元年2月 9日. 昭和62年度精密工学会春季大会学術講演会(昭和62年3月27日)にて発表

** 学生会員 東京工業大学大学院(東京都目黒区大岡山2-12-1)

*** 正 会 員 東京工業大学工学部

Fig.1 Schematic drawing of the microwave plasma CVD apparatus

によって行った。その装置の概要を図1に示す。マグネトロンから発振した2.45GHzのマイクロ波を導波管を通して外径40mmの石英製反応管に導入し、同時に反応管上部からメタンと水素の混合ガスを流入する。この混合ガスは、導波管と石英管が交わる中央部に置かれた焼結ダイヤモンド基板周囲でマイクロ波により加熱、分解されてプラズマ状態となり、基板表面にダイヤモンドを生成させる。基板温度は、反応管上部に取り付けたシリカガラス製の窓を通して光高温計で測定する。生成物の同定は、X線回折および炭素の同素体の有無を調べるのに有効とされるラマン分光により行った。その際、基板材料に焼結ダイヤモンドを用いると、焼結ダイヤモンド粒と生成物が同時に分析されてしまうおそれがあるために生成物がダイヤモンドであるかどうか同定できにくい。そこで、生成物の同定のためには基板として焼結アルミナを用いた。

ダイヤモンド上に気相成長するダイヤモンドは適当な合成条件下でエピタキシャル成長する⁷⁾。焼結ダイヤモンドは、母材であるダイヤモンド粒と溶媒物質から構成されていることから、ダイヤモンド膜はエピタキシャル成長して溶媒物質を包むようにしてダイヤモンド粒どうしを強固に結合すると期待できる。一方、焼結ダイヤモンドに用いられる溶媒物質には金属、非金属の両方がある。この溶媒物質の種類によってダイヤモンド生成状態が異なることが予想される。

そこで、一般によく用いられている金属(コバルトベース)の焼結ダイヤモンドおよび非金属(炭化けい素ベース)の焼結ダイヤモンドの表面へのダイヤモンド膜合成を行い、ダイヤモンド膜成長に適した焼結ダイヤモンドの溶媒物質を選定した。なお、焼結ダイヤモンド中の溶媒物質の同定はX線回折により行った。

次に、ダイヤモンド成長に大きな影響を与えるメタ

Table 1 Deposition condition

Reaction gas	H ₂ +CH ₄
Methane concentration	1%, 3%
Substrate temperature	850°C
Gas pressure	30 Torr
Gas flow rate	100 SCCM

Fig.2 SEM microphotograph of the sintered diamond with cobalt solvent after reaction for 12h

ン濃度を種々に変えて、焼結ダイヤモンド上へのエピタキシャル成長による付着力と結晶性に優れたダイヤモンド膜を得るための最適な条件を選定した。その他の合成条件を表1に示す。

2.2 焼結ダイヤモンド中の溶媒物質による影響

焼結ダイヤモンド中に含まれる溶媒物質によってダイヤモンドの生成状態は異なる。図2に金属溶媒の焼結ダイヤモンド表面に生成させたときのSEM写真を示す。反応時間12hで、表面にすず状の生成物および写真でみられるような多数のクラックが観察される。すず状の生成物は、コバルトと炭素の化合物であり、クラックは、溶媒物質が炭素を吸収して体積変化を生じ、それによって発生したものと考えられる。

そこで、40°C、100hで王水処理して表面のコバルトを取り除いた焼結ダイヤモンド表面に成膜実験を行った。王水処理しないものと比較して数は少ないが同様に表面にクラックが観察される。これは、コバルトの線膨張率が $1.4 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ とダイヤモンドのそれより3~5倍高い値であることから、合成による高温加熱によって、ダイヤモンド粒と残存する溶媒物質の間で発生すると考えられる。

非金属溶媒による焼結ダイヤモンドでは、金属溶媒のときのようなクラックはまったく生じず、表面に化合物の生成もみられなかった。炭化けい素の線膨張率はダイヤモンドのそれとほぼ等しく、しかも炭素の吸収が少ないことからクラックが発生しないと考えられる。

以上より、ダイヤモンド膜の生成には非金属を溶媒

物質とした焼結ダイヤモンドが適していると考えられ、以後の合成実験ではそれを用いた。

2.3 メタン濃度の影響

炭化水素ガスからダイヤモンドを合成する際には、ダイヤモンドの同素体であるグラファイトと無定形炭素の生成がダイヤモンド生成の障害となる。活性化された水素原子はこれらの障害物を除去する役割をもつといわれており⁹⁾、このことはメタンガスと水素ガスとの流量比がダイヤモンドの生成に大きく影響を与えることを示している。

メタン濃度3%で焼結ダイヤモンド表面上に生成した物質のSEM写真を図3に示す。観察はすべて同一場所で行った。反応時間12hまでは、その増加とともに焼結ダイヤモンド上のダイヤモンド粒表面に無定形炭素と思われる物質が生成し、粒が丸みをおびていくことがわかる。この物質のラマン分光分析結果を図4に示す。ダイヤモンドを示す 1333cm^{-1} のピークのほかに、ダイヤモンド状無定形炭素を示す 1500cm^{-1} 付近の幅の広いピークがみられ、ダイヤモンドと無定形炭素の共存した物質であることがわかる。反応時間が12hをこえると粒表面に正方形または長方形のダイヤモンド自形面がみられ、反応時間の増加とともにそれが成長して粒全体を覆う様子が観察される。この膜のX線回折を行った結果、ダイヤモンド(100)面の回折ピークが他の面と比較して非常に高く、自形面は(100)面であるといえる。

この膜を反応時間50hまで合成したのち、空気プラズマにより無定形炭素部をエッチングした⁹⁾。その表面のSEM観察結果を図5に示す。合成されたダイヤモンドは、焼結ダイヤモンド粒表面に対し法線方向に放射状に成長して四角すい状になっているのが観察される。このダイヤモンドのすきまは、無定形炭素が空気プラズマにより除去されて現れたもので、膜は先端に(100)面を持つ四角すい状のダイヤモンドとその間を埋める無定形炭素により構成されていると考えられる。

図6にメタン濃度1%で焼結ダイヤモンド表面上に合成したダイヤモンド膜のSEM写真を示す。観察は、すべて同一場所で行った。反応時間の増加とともに焼結ダイヤモンド上のダイヤモンド粒表面にダイヤモンドが生成していく様子がわかる。その成長過程を通してダイヤモンドの核発生はほとんど認められないので、焼結ダイヤモンド上にはダイヤモンドはエピタキシャル成長し、焼結ダイヤモンド粒が平面の組合せからなる自形面をもったダイヤモンド形に成長していく様子が観察される。この成長したダイヤモンド粒の結晶面がとなりの粒の結晶面と結びつき、粒どうしが結合し

Fig.3 SEM microphotographs of the deposits at each reaction time (Methane conc. 3%)

Fig.4 Raman spectrum of the deposit

Fig.5 SEM observation of the deposit etched by the air plasma for 15 min

Fig.6 SEM microphotographs of the diamond film deposited on the surface of a sintered diamond at each reaction time (Methane conc. 1%)

Fig.7 X-ray diffraction pattern of the deposit

Fig.8 Raman spectrum of the deposit

て粒と粒との間に存在していた空隙を消滅させている様子もわかる。

生成した物質のX線回折結果を図7に示す。天然ダイヤモンドと同じ(111),(220),(311)面に回折ピークがみられ、ダイヤモンドであると同定される。また、各ピークの強度比が天然ダイヤモンドとほぼ等しく、このダイヤモンド膜は天然ダイヤモンドに近い結晶方位をもっていることがわかる。ラマン分光分析の結果では、図8に示すようにダイヤモンドを示す 1333cm^{-1} に半値幅の小さい鋭いピークがみられ、無定形炭素、グラファイトを示すピークがみられないことから、生成物は結晶性の良いダイヤモンドであることがわかる。

ダイヤモンド膜の成長速度は焼結ダイヤモンドの重量増加を測定することによりわかる。図9に示すように重量は反応時間に対して直線的に増加し、成長速度は約 $0.5\mu\text{m/h}$ である。

1%以下のメタン濃度で合成実験を行った場合には、1%のときと同様に結晶性のよいダイヤモンドが生成する。しかし、成長速度が濃度の低下とともに著しく減少するために、表面の粒と粒との間の空隙を埋めるのに長い

反応時間を要する欠点がある。

これらのことから、焼結ダイヤモンド上へのダイヤモンド膜の生成条件としては1%程度のメタン濃度が適していることがわかる。

3. ダイヤモンド成膜焼結ダイヤモンド切削バイトの試作

Fig.9 Variation of the weight of the sintered diamond with reaction time

非金属溶媒の焼結ダイヤモンド上にメタン濃度1%でダイヤモンド成膜することにより、焼結ダイヤモンド表面の粒はエピタキシャル成長して自形をおびたダイヤモンド粒に成長し、粒どうしが互いに結合することが明らかになった。これにより、焼結ダイヤモンドの耐摩耗性の向上が期待できる。

そこで、非金属溶媒焼結ダイヤモンドの切削バイトを作成し、その表面にダイヤモンド成膜した工具を試作し、切削実験を行ってその耐摩耗性を評価した。

通常の焼結ダイヤモンド表面にダイヤモンド成膜すると、表面の凹凸が激しくなり切削バイトとして適さない。そこで、焼結ダイヤモンド表面をダイヤモンド粒により研磨し、その表面にダイヤモンド膜を合成した。研磨された焼結ダイヤモンド表面およびその表面へダイヤモンド成膜した面のSEM写真を図10に示す。観察は同一場所で行った。研磨されたダイヤモンド粒界には、溶媒物質が抜け落ちたとみられる空隙部が存在している様子が観察される。この粒界の空洞部分にはダイヤモンドの核が発生し、それらが成長することによって空隙を埋めつくしている様子がわかる。また、ダイヤモンド粒上では、核の発生なしにそれぞれの粒でダイヤモンドの自形面が成長している様子がわかる。ただし、ダイヤモンドの成長は各結晶粒によって異なり、平坦であった面は結晶面によってわずかに異なる凹凸を持った面となっている。

表面を研磨した焼結ダイヤモンド切削バイトにダイヤモンド成膜した切削バイトを作成し、1550℃でホットプレスによって焼結したアルミナ焼結体の切削実験を行った。なお、切削バイトはすくい角 -30° 、逃げ角 5° とした。

表面を研磨した焼結ダイヤモンド切削バイトにダイヤモンド成膜した切削バイトを作成し、1550℃でホットプレスによって焼結したアルミナ焼結体の切削実験を行った。なお、切削バイトはすくい角 -30° 、逃げ角 5° とした。

切削条件を表2に、切削前後のバイト先端部のSEM観察写真を図11に示す。ダイヤモンド成膜なしの通常の焼結ダイヤモンドでは、逃げ面でかなり摩耗している様子がわかる。これに対しダイヤモンド成膜した焼結ダイヤモンドバイトではすくい面だけでなく逃げ面でも摩耗がわずかである。これは、焼結ダイヤモンドの溶媒部分に生成したダイヤモンドが粒と粒とを強固に結合しているためにダイヤモンド粒の脱落が発生しにくく、また、摩耗、破碎が生じにくいことが考えられる。

焼結ダイヤモンドバイト、ダイヤモンド成膜焼結ダイヤモンドバイトによる切

(a) Finished surface of a sintered diamond (b) After reaction for 9 h

20 μm

Fig.10 SEM microphotographs of the diamond film deposited on the finished surface of a sintered diamond

Table 2 Cutting condition

Speed	47 m/min
Cutting length	120 m
Cutting depth	0.05 mm
Cutting fluid	Water

(I) Sintered diamond cutting tool

(II) Diamond coated sintered diamond cutting tool

Before cutting

After cutting of sintered alumina

100 μm

Fig.11 Abrasion conditions of the cutting edges

Fig.12 Difference of the surface conditions between as sintered and diamond deposited cutting tools

削後のアルミナ焼結体の表面状態を図12に示す。アルミナの仕上粗さはいずれも $15\mu\text{m}$ R_{max} 程度で等しく、またSEMによる表面の観察結果でも両者に大きな差異は認められない。しかし、焼結ダイヤモンドバイトでは、切削が進むにつれて仕上面粗さは低下し、ダイヤモンド成膜バイトでは低下しない。これは、バイトの逃げ面摩耗の違いによると考えられる。

これらのことより、表面にダイヤモンド成膜した焼結ダイヤモンドは耐摩耗性に優れ、これを切削バイトに適用した場合、セラミック材料の切削バイトに有用であることがわかる。

4. む す び

マイクロ波プラズマCVD法によって焼結ダイヤモンド表面へのダイヤモンド合成を試み、その成長過程を調べながらメタン濃度による成長の違いを明らかにし、最適な濃度が1%であることを明らかにした。さらに、気相合成によるダイヤモンドは焼結ダイヤモンドの溶媒部分にも成長して粒どうしを強固に結合するので、ダイヤモンド成膜した焼結ダイヤモンドは耐摩耗性に優れ、セラミック材料の切削用バイトに適用できることを明らかにした。

参 考 文 献

- 1) B. V. Spityn and B. V. Derjaguin : USSR Inv. Certif. No.339134, (1956).
- 2) 鈴木 寿, 松原秀彰, 堀江則俊: WC-Co 超硬合金上への熱フィラメント法によるダイヤモンド合成, 粉体および粉末冶金, 33,5(1986) 38.
- 3) 池ヶ谷明彦, 飛岡正明: マイクロ波プラズマCVD法によるダイヤモンドコーティング工具の検討, 粉体および粉末冶金, 34,9(1987) 45.
- 4) 菊池則文: ダイヤモンドコーティング工具, ニューダイヤモンド, 3,3(1987) 32.
- 5) 奥住文徳, 松田順一, 見義一兄: 超硬合金上へのダイヤモンドの気相合成, 粉体および粉末冶金, 35,3(1988) 30.
- 6) 加茂睦和, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄: マイクロ波放電プラズマ法によるダイヤモンドの気相合成, 日本化学会誌, 10(1984) 1642.
- 7) 松本精一郎: 気相合成ダイヤモンドの観察, 日本結晶学会誌, 25(1983) 212.
- 8) 無機材質研究所: ダイヤモンドに関する研究, 研究報告書, 第39号(1984) 38.
- 9) 畑智恵美, 加茂睦和, 佐藤洋一郎: ダイヤモンド膜のプラズマエッチング, ニューダイヤモンド, 5,1(1989) 12.