気相合成ダイヤモンド薄板の強度評価*

平田 敦** 鴛海達也*** 山下 敏† 神田一隆†† 吉川昌範†††

Measurement of the Strength of CVD Diamond Thin Plates

Atsushi HIRATA, Tatusya OSHINOMI, Satoshi YAMASHITA, Kazutaka KANDA and Masanori YOSHIKAWA

In this paper, the mechanical strengths of free-standing CVD diamond thin plates have been investigated. The strengths of CVD diamond thin plates synthesized by arc discharge plasma jet CVD, RF plasma CVD and DC plasma CVD have been measured by three-point bending testing. Test pieces have been formed at dimensions of $10 \times 3 \times (0.2-0.6)$ mm by cutting with YAG laser irradiation after polishing using a diamond wheel. The load was applied over the span of 8 mm. The bending strengths of CVD diamonds prepared by arc discharge plasma jet CVD, RF plasma CVD and DC plasma CVD are 0.5-0.8, 0.3-0.8 and 0.8-1.5 GPa, respectively. It is found that higher bending strengths occur to CVD diamond thin plates consist of smaller grains. The CVD diamond thin plates formed with grains of approximately $50 \mu\text{m}$ showed the bending strengths comparable to commercial sintered diamond at the average grain size of $25 \mu\text{m}$.

Key words : CVD diamond, thin plate, bending strength, arc discharge plasma jet CVD, RF plasma CVD, DC plasma CVD

1. は じ め に

ダイヤモンド気相合成技術の発展により、ダイヤモンドの適用範囲は従来の砥粒や切削工具から、電子基板やコーティング工具、赤外光用窓材などの他分野に広がりつつある。そして、これらの適用分野すべてにおいて、気相合成ダイヤモンドは機械的な負荷に耐えることが要求されるため、機械的負荷に対する挙動を知ることが気相合成ダイヤモンドの適用にあたり重要な課題である。

過去数十年間にわたり、天然単結晶ダイヤモンドの弾性定数や硬さ、じん性、強度、熱膨張率などの機械的特性について研究がなされており¹⁾、これらの成果は気相合成ダイヤモンドの機械的特性を理解する基礎をなすものとなっている。しかし、気相合成ダイヤモンドは多結晶体であるため、その機械的特性には結晶粒界や気孔、結晶配向や粒径の分布などが影響すると考えられ、天然単結晶ダイヤモンドで得られた結果を単純に関係づけることは必ずしも正しくない。

気相合成ダイヤモンドの機械的特性については、弾性定数や硬さなどについての報告は比較的多く、これまで明らかになった天然単結晶ダイヤモンドの特性と気相合成ダイヤモンドの特性を結びつける試みも行われている²⁾。しかし、合成の困難さから、厚みの大きいバルク材の破壊に対する強度についての報告は少なく、切削工具や窓材に適用するうえでその評価は重要である。

本研究は、気相合成ダイヤモンドのバルク材としての機械的強

度を知ることが目的に、アーク放電プラズマジェット CVD 法³⁾、高周波プラズマ CVD 法⁴⁾ および直流プラズマ CVD 法⁵⁾ により合成した数百 μm 厚さのダイヤモンド薄板を三点曲げ試験してその強度を評価し、結晶の成長状態が強度におよぼす影響について検討したものである。

2. 強度評価試験法

2.1 曲げ試験法の選定

気相合成ダイヤモンド薄板を切削工具や真空容器に装着される窓材として適用することを想定すると、刃先先端や窓材表面に荷重が働いて曲げモーメントが発生することから、その強度を曲げ応力に対する抵抗である曲げ強さにより評価することが必要である。そこで気相合成ダイヤモンドの曲げ強さを、一般に引張試験の困難なコンクリートやファインセラミックスなどのぜい性材料に適用されている曲げ試験により評価することとした。

曲げ強さ試験には、三点曲げと四点曲げ試験とがあるが、ダイヤモンドの気相合成技術の現状を考慮すると試験片の寸法が限られるため、四点曲げ試験に比べて支持具などの構造が簡単で、試験が実施しやすい三点曲げ試験を選択した。

2.2 曲げ試験片の作製

現在までにダイヤモンドの気相合成法として、熱フィラメント法、マイクロ波プラズマ CVD 法、直流プラズマ CVD 法、プラズマジェット CVD 法、高周波プラズマ CVD 法、燃焼炎法など数多くの方法が提案されている。

熱フィラメント法およびマイクロ波プラズマ CVD 法の合成速度は一般に数 $\mu\text{m/h}$ であるため、厚さの大きいダイヤモンドを作製するには非常に長い合成時間を要する。その他の方法では数百 $\mu\text{m/h}$ と高い合成速度が得られるが、長時間の合成では特定の結晶粒が異常成長しやすいため、成長面の凹凸が激しく、表面および内部に結晶粒間の空隙を多数含むダイヤモンド薄板となりや

* 原稿受付 平成9年1月14日

** 正 会 員 東京工業大学工学部 (東京都目黒区大岡山 2-12-1)

*** 東京工業大学大学院

† 東京ガス (株) (横浜市鶴見区末広町 1-7-7)

†† (株) 不二越 (富山市中田 3-2-3)

††† 正 会 員 東京工業大学大学院総合理工学研究科 (横浜市緑区長津田町 4259)

Table 1 Deposition conditions

(a) Arc discharge plasma jet CVD			(b) RF plasma CVD			(c) DC plasma CVD		
Gas flow rates	CH ₄	45 ml/min	Gas flow rates	CH ₄	0.11-0.56 l/min	Gas flow rates	CH ₄	6 ml/min
	H ₂	1.5 l/min		H ₂	11.2 l/min		CO	30 ml/min
	Ar	4.5 l/min (Cathode)		Ar	33.8 l/min		H ₂	600 ml/min
		0.6 l/min ×3 (Anodes)			RF frequency			4 MHz
Electric power	8 kW		Input power	45 kW		Pressure	4 kPa	
Pressure	6.7, 27 kPa		Pressure	27 kPa		Substrate temperature	1000°C	
Substrate temperature	1000°C		Substrate temperature	700-1000°C				

Table 2 Thickness, average grain size and surface roughness of test pieces

Test pieces	Thickness mm	Average grain size μm	Surface roughness of tensile side μmRmax
Arc discharge plasma jet CVD diamond	0.20-0.40 (50 Torr) 0.34-0.44 (200 Torr)	200 250	<0.1 and 0.3 (Substrate side) <0.1 (Substrate side)
RF plasma CVD diamond	0.38-0.57	250	0.3 (Substrate side)
DC plasma CVD diamond	0.34-0.38	50	<0.1 (Growth side)
	0.42-0.43	80	<0.1 (Growth or substrate side)
	0.37-0.39	200	0.3 (Substrate side)
Sintered diamond	0.47-0.51	25	<0.1

すい⁶⁾。そして、合成速度の高いまま、このような結晶成長を制御しながら厚さ数 mm のダイヤモンド板を合成することは、現在では技術的に困難である。

また、合成面積は合成法や装置により異なるが、厚さや結晶性の分布が均一なものが得られるのは、直径約 20 mm の範囲である。

一方、曲げ強さ試験では、試験片の表面状態が曲げ強さに与える影響が大きく、その表面は平滑であることが要求される。特に、引張応力が発生する側で破壊がはじまることから、この引張面の表面はできるだけ平滑であることが望ましい。CVD ダイヤモンド薄板の研磨は、通常、ダイヤモンド砥石またはスカイフによる機械的研磨法により行われるが、面方位の異なる結晶からなる多結晶体であるため、平滑化加工は困難であり、研磨できる面積に限りがある。

三点曲げ試験に用いられる試験片の寸法は、セラミックスのようなぜい性材料では、曲げ強さの測定値に対する寸法効果の大きいことが知られており、ある程度の大きさを有する試験片を用いることが好ましい。このことは、ダイヤモンドにおいても同様であると考えられるが、上述のような合成速度や合成面積に関するダイヤモンド気相合成技術および気相合成ダイヤモンドの研磨技術の現状を考慮すると、寸法の大きい試験片を多数作製することが困難であるため、三点曲げ試験用の試験片寸法を全長 10 mm 以上、幅 3.0 ± 0.2 mm、厚さ 0.2~0.6 mm に設定した。

CVD ダイヤモンド薄板は、熱プラズマを利用するアーク放電プラズマジェット CVD 法、高周波プラズマ CVD 法および直流プラズマ CVD 法の 3 方法により合成した。合成条件を表 1 に示す。異なった結晶成長の試料を作製するため、アーク放電プラズマジェット CVD 法では 6.7 kPa および 26.7 kPa の 2 種の圧力下でダイヤモンド合成した。合成された CVD ダイヤモンド薄板は基板から取り外し、ダイヤモンド砥石により表面を研磨した後、YAG レーザ光照射により所望の形状に切り出した。

比較のため、多結晶ダイヤモンド材料であり、工具として広く用いられている焼結ダイヤモンドを参照試料として選んだ。焼結ダイヤモンドには、溶浸法で得られるデ・ピアス社製 SYNDITE

(ダイヤモンド平均粒径 25 μm) を用いた。SYNDITE は超硬合金に接合されているため、曲げ試験に用いるにあたり、超硬合金部をワイヤ放電加工機で切断し、残った超硬合金層はダイヤモンド砥石により除去した。

ダイヤモンド試験片の厚さ、成長面側の平均粒径および引張面側の表面粗さを表 2 に示す。なお、表面粗さ 0.3 μmRmax は、合成したままのダイヤモンド薄板基板面側のものである。

2.3 曲げ試験法

所定の形状の曲げ試験片に対して正確な試験ができるように専用の三点曲げ試験用支持具を設計、製作した。これは、上下二つの支持具本体、支点および荷重点からなる。その概略を図 1 に示す。支点間距離は 8 mm とした。

支持具本体は、材質を機械構造用炭素鋼 S15C とし、ワイヤ放電加工により作製した。上部支持具と下部支持具の接触面は研磨し、固体潤滑剤である hBN 粉を塗布した。

支点および荷重点には直径 1 mm の超硬合金の丸棒を用い、支

Fig. 1 Mounting method of a test piece

Fig. 2 Three point bending method

持具本体の V 溝に接着せず、自由に回転および傾斜することができるようにした。これら丸棒円筒面の表面は、粒径 0~1 μm のダイヤモンドペーストでラッピングした。

三点曲げ試験は、材料試験機にロードセルを取り付け、ロードボタン、球面座を介して荷重点にクロスヘッド速度 0.1 mm/min で荷重を加え、試験片が破壊するまでの荷重をロードセルにより測定した。その様子を図 2 に示す。なお、試験片は、表 2 に示した空隙の少ない表面側に引張応力が発生するように設置した。アーク放電プラズマジェット CVD ダイヤモンドおよび高周波プラズマ CVD ダイヤモンドでは基板面側に引張応力が発生するようにし、直流プラズマ CVD ダイヤモンドでは成長面側もしくは基板面側を引張側面とした。

3. 気相合成ダイヤモンドの曲げ強さ

3.1 三点曲げ強さの算出法

クロスヘッドの変位量を荷重点におけるダイヤモンド試験片のたわみとみなしたときの荷重とたわみとの関係を図 3 に示す。3 種の合成法で得られたダイヤモンドすべてにおいて、荷重の増加に対するたわみはほぼ比例して増加することがわかる。また、いずれの試験片についても破断はほぼ荷重点直下で生じることを確認した。これらのことより、三点曲げ強さは材料力学の単純なはりの理論から求めた。これは破壊時のモーメントを断面係数で除したものであり、はりが破壊するときの横荷重に対する最大引張応力を表し、次式から求められる。

$$\sigma_b = 3PL / 2wt^2$$

ここで、 σ_b ：曲げ強さ (Pa)、 P ：試験片が破壊したときの最大横荷重 (N)、 L ：支点間距離 (m)、 w ：試験片の幅 (m)、 t ：試験片の厚さ (m) である。試験片の厚さについては、表面の空隙の深さを考慮せずに巨視的な厚さを用いた。

3.2 曲げ試験結果

各試験片の曲げ強さを図 4 に示す。合成法の違いにより、CVD ダイヤモンド薄板の曲げ強さが異なることがわかる。アーク放電プラズマジェット CVD ダイヤモンドの曲げ強さは 0.5~0.8 GPa であり、この範囲内に 10 個の試験片の曲げ強さが均等に分布している。高周波プラズマ CVD ダイヤモンドの曲げ強さは 0.3~0.8

Fig. 3 Load versus deflection data for CVD diamond test pieces

Fig. 4 Bending strength of CVD and sintered diamonds

GPa であり、9 個の試験片の曲げ強さにはばらつきがみられるが、アーク放電プラズマジェット CVD ダイヤモンドとほぼ同程度の曲げ強さを有するといえる。

一方、直流プラズマ CVD ダイヤモンドの曲げ強さは、ばらつきはあるものの 0.7~1.5 GPa の範囲内にあり、アーク放電プラズマジェット CVD ダイヤモンドおよび高周波プラズマ CVD ダイヤモンドに比べて曲げ強さの低いことがわかる。この直流プラズマ CVD ダイヤモンドの曲げ強さは、平均粒径 25 μm の焼結ダイヤモンドの曲げ強さ 1.1~1.3 GPa に近いものである。

したがって、直流プラズマ CVD ダイヤモンドは工具に適用するのに十分な機械的強度を有するといえる。また、気相合成ダイヤモンドは赤外光領域用光学窓材に適用することが期待されているが、例えば現在使用されている ZnS の強度は 0.1 GPa 程度であり、それと代替することで薄い窓形状が得られることになる。

この三点曲げ試験で得られた結果は、円板状の気相合成ダイヤモンド薄板を用いた気体の圧力による破裂試験で得られた曲げ強さ⁷⁾と同程度の値であり、本法は妥当な試験法であるといえる。

3.3 曲げ強さと試験片形状

曲げ試験結果には、試験片の表面粗さ、寸法などの形状が影響することが知られている。特に、ぜい性材料の場合、曲げ強さは試験片寸法により異なる場合がある。本研究で用いた試験片では、引張面の表面粗さは 0.3 μmRmax 以下の小さい値であるが、合成したままのものと研磨したものととの表面性状の異なる試験片が

Fig. 5 Effect of surface roughness of tensile side on bending strength

Fig. 6 Effect of thickness of test pieces on bending strength

含まれており、また厚さも大きく異なる。そこで、曲げ強さに及ぼす試験片の表面粗さおよび厚さの影響について検討した。

図5に、引張面の表面粗さが <0.1 および $0.3 \mu\text{mRmax}$ である 6.7 kPa の圧力下で合成したアーク放電プラズマジェット CVD ダイヤモンド、および $0.3 \mu\text{mRmax}$ である直流プラズマ CVD ダイヤモンドの曲げ強さと引張面の表面粗さとの関係を示す。アーク放電プラズマジェット CVD ダイヤモンドの曲げ強さは、表面粗さの違いによらず同等であることがわかる。また、2つの合成法で得られた CVD ダイヤモンド試験片とも、研磨をしていない表面粗さ $0.3 \mu\text{mRmax}$ の場合に、曲げ強さのばらつきはみられないことがわかる。

次に、すべての CVD ダイヤモンド試験片の曲げ強さとそれらの厚さとの関係を図6に示す。用いた試験片は $0.3\sim0.5 \text{ mm}$ 厚さのものがほとんどであるが、曲げ強さの厚さ依存性はみられないことがわかる。

以上のことから、本研究で設定した試験片表面粗さおよび厚さが曲げ強さに与える影響は小さいといえる。

3.4 曲げ強さと結晶成長

多結晶体である気相合成ダイヤモンドの機械的強度は、結晶粒界や空隙、粒径の分布などにより変化すると考えられる。これらはダイヤモンドの成長状態と関係していることから、各合成法による試験片の結晶成長を観察することにより気相合成ダイヤモンドの機械的強度について検討した。

図7に高周波プラズマ CVD ダイヤモンドの研磨した成長面を示す。成長面は粗大化した結晶粒で占められ、結晶粒間に数百 μm

Fig. 7 Growth side of an RF plasma CVD diamond polished with a diamond wheel

Fig. 8 Growth side of an arc discharge plasma jet CVD diamond polished with a diamond wheel

の空隙が膜厚方向深部にわたり存在することがわかる。この空隙は、3種のCVDダイヤモンド薄板の中で最も大きく、また研磨により除去できないため、曲げ強さのばらつきを大きくするとともに強度を低下させる要因となると考えられる。

アーク放電プラズマジェット CVD ダイヤモンドの研磨した成長面を図8に示す。このダイヤモンドにも結晶粒間に大きな空隙が存在し、高周波プラズマ CVD ダイヤモンドと同様の成長状態であることがわかる。そのため、高周波プラズマ CVD ダイヤモンドと同程度の曲げ強さを示すと考えられる。

引張応力が発生した基板面側から観察したアーク放電プラズマジェット CVD ダイヤモンド試験片の破断の様子を図9に示す。研磨した基板側の面は、曲げ試験後に水素プラズマによりエッチングして、表面の組織が観察できるようにした。き裂は結晶粒界および粒内の区別無く進行していることがわかる。これは他の気相合成ダイヤモンドでも観察されることから、結晶粒界の強度が本質的に結晶粒の強度より低いわけではないことを示す。このような破断の状態は、砂粒を用いた衝撃試験でも観察されており⁸⁾、結晶粒界の存在が気相合成ダイヤモンドの機械的強度を低下させる主要因ではないといえる。

次に、膜厚方向の結晶成長を観察するため、試験片断面を研磨した後、水素プラズマでエッチングして組織を露出した。 6.7 kPa で合成したアーク放電プラズマジェット CVD ダイヤモンド、および直流プラズマ CVD ダイヤモンドの断面組織を図10に示す。

同図(a)のアーク放電プラズマジェット CVD ダイヤモンドの断面組織からは、特定の結晶粒が $100\sim150 \mu\text{m}$ に成長し、成長側表面の結晶粒間に研磨により除去されなかった空隙が存在し、基板側表面および内部にも $10 \mu\text{m}$ 程度の空隙が生じていることがわかる。一方、同図(b)に示す直流プラズマ CVD ダイヤモンドの断面組織からは、アーク放電プラズマジェット CVD ダイヤモンドと比べて小粒径のダイヤモンドで構成されており、成長面側、基

Fig. 9 Fracture mode of an arc discharge plasma jet CVD diamond on the tensile side

(a) Arc discharge plasma jet CVD diamond

(b) DC plasma CVD diamond

Fig. 10 Cross sectional structures of an arc discharge plasma jet CVD diamond and a DC plasma CVD diamond

板面側ともに大きな空隙は観察されないことがわかる。

曲げ強さと粒径との関係を図11に示す。粒径は膜厚により変化する⁹⁾が、ここでは試験片の成長面側の結晶の粒径を示す。粒径の小さいダイヤモンドからなる試験片の方が曲げ強さの高いことがわかる。図4に示した合成法の違いによる曲げ強さの相違は、主に粒径の違いによるといえる。

破壊の起点となるのは応力集中の起こる空隙部であり、空隙の大きさは強度に最も大きな影響を与えられとされる。したがっ

Fig. 11 Dependence of bending strength on grain size

て、粒径の小さい結晶からなる気相合成ダイヤモンドは、緻密な成長をしているため空隙が小さくなり、機械的な強度が高くなる。

4. ま と め

気相合成ダイヤモンドの機械的強度を知ることを目的に、アーク放電プラズマジェット CVD 法、高周波プラズマ CVD 法および直流プラズマ CVD 法により合成した数百μm 厚さのダイヤモンド薄板の強度を三点曲げ試験により評価し、結晶の成長状態と強度との関係について検討した。以下に得られた結果を示す。

- (1) 三点曲げ試験により気相合成ダイヤモンドの曲げ強さが評価できることを示した。
- (2) 気相合成ダイヤモンド曲げ強さは、アーク放電プラズマジェット CVD ダイヤモンドで 0.5~0.8 GPa、高周波プラズマ CVD ダイヤモンドで 0.3~0.8 GPa、直流プラズマ CVD ダイヤモンドで 0.7~1.5 GPa であった。
- (3) 粒径の小さい結晶からなる気相合成ダイヤモンドの方が大きい結晶からなるものより曲げ強さが大きい。

参 考 文 献

- 1) J. E. Field, ed.: The Properties of Natural and Synthetic Diamond, Academic Press, London, (1992).
- 2) J. J. Mecholsky, Jr.: Fracture and Mechanical Properties of Diamond, 2nd Int. Conf. the Applications of Diamond Films and Related Materials, MYU, Tokyo, (1993) 199.
- 3) A. Hirata and M. Yoshikawa: Enlargement of the Diamond Deposition Area by One-cathode and Three-anode Arc Discharge Plasma Jet Chemical Vapor Deposition, *Diamond and Related Materials*, **2**, (1993) 1402.
- 4) S. Matsumoto, M. Hino and T. Kobayashi: Synthesis of Diamond Films in a RF Induction Thermal Plasma, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 10, (1987) 737.
- 5) K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka: Growth of Diamond Thin Films by DC Plasma Chemical Vapor Deposition, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 12, (1987) 728.
- 6) N. Ohtake and M. Yoshikawa: Nucleation Effects and Characteristics of Diamond Film Grown by Arc Discharge Plasma Jet Chemical Vapor Deposition, *Thin Solid Films*, **212**, (1992) 112.
- 7) T. J. Valentine, A. J. Whitehead, R. S. Sussmann, C. J. H. Wort and G. A. Scarsbrook: Mechanical Property Measurement of Bulk Polycrystalline CVD Diamond, *Diamond and Related Materials*, **3**, (1994) 1168.
- 8) Z. Feng, Y. Tzeng and J. E. Field: Solid Particle Impact of CVD Diamond Films, *Thin Solid Films*, **212**, 1-2, (1992) 35.
- 9) J. E. Graebner, S. Jin, G. W. Kammlott, Y.-H. Wong, J. A. Herb and C. F. Gardinier: Thermal Conductivity and the Microstructure of State-of-the-art Chemical-vapor-deposited (CVD) Diamond, *Diamond and Related Materials*, **2**, (1993) 1059.