燃焼炎 3 段階合成法による合成ダイヤモンド皮膜の表面粗さに及ぼす影響因子について

Influence Factors of Surface Roughness of Synthesized Diamond Films by Three-step Synthesis Method Using Flame Combustion

高橋 護*・瀬川 悟志**・神谷 修*

Mamoru TAKAHASHI, Satoshi SEGAWA and Osamu KAMIYA

(Received November 23, 2016)

A flame combustion method enables the synthesis of diamond using acetylene-oxygen gas in ambient atmosphere. It has various advantages over other methods. We previously synthesized diamond films on a Mo substrate surface by the flame combustion method. In this method, most diamond films delaminate as a result of thermal stress during cooling. To prevent diamond film delamination for the synthesis of good diamond films, a three-step synthesis method was proposed. However, the surface roughness of synthesized diamond films by this method became large. In previous study, to reduce the surface roughness by flame combustion and to achieve good adhesion on the Mo substrate, the flow ratio of oxygen flow rate to acetylene flow rate and synthesis time of the three-step synthesis method were varied during the synthesis of diamond. In result, the surface roughness of synthesized diamond films was reduced by this method. However, the surface roughness was not yet enough, and it is more necessary to reduce the surface roughness. In this study, to reduce further the surface roughness, the diamond seed particles as generation nuclei for the diamond synthesis were changed to small. To investigate the surface morphology and the surface roughness of synthesized diamond films, synthesized films were observed. The diamond seed particles size and the flow ratio and synthesis time of the three-step synthesis method affected the surface morphology and the surface roughness of synthesized diamond films. The surface roughness of the synthesized film was reduced further by this study. The surface roughness in the Case 3 condition was the smallest in this experiment. Furthermore, to confirm influence factors of the surface roughness of synthesized diamond films, diamond seed particles on the substrate surface after the seeding treatment and generation nuclei on the substrate in the synthetic initial stage were observed.

Key Words: Diamond Film, Flame Combustion, Surface Roughness, Gas Flow Rate, Diamond Seed Particle

1. 緒言

ダイヤモンドは高硬度、耐摩耗性、高い熱伝導率等の優れた性質を有することから、切削加工や塑性加工等の工業用デバイス^{1)~3)}、医療用デバイス^{4),5)}、歯科用デバイス^{6),7)}、航空分野やバイオメディカル分野で使用されているTi合金⁸⁾等の表面上にダイヤモンドを合成する研究が行われており、その適用分野が拡大してきている。このようなダイヤモンドを金属材料表面に直接合成し、その接合強度が高くなると耐摩耗性に優れた表面の高硬質処理が可能となり、様々な分野においてその機能を活かしたさらなる利用の拡大が期待できる。

著者らは、化学気相堆積法 (CVD 法) の一種であり大気中でアセチレン-酸素ガスの燃焼炎によってダイヤモンド

ド皮膜を合成することが可能な燃焼炎法に着目し^{9),10)}、金属基板表面への成膜を行ってきた^{11)~19)}。この燃焼炎法は、様々な工業的に有利な特長を有しているが、この方法によりダイヤモンド皮膜の合成を行った際、合成終了後の冷却過程において熱応力が生じ、合成皮膜が基板からはく離してしまうという問題がある。そこで、このようなはく離を抑制する方法として、ダイヤモンドの合成途中に皮膜の表面温度を3段階に変化させる3段階合成法を提案し、合成皮膜のはく離の抑制を行ってきた¹³⁾。また、ダイヤモンド皮膜を合成する際の諸条件が合成皮膜やはく離にどのような影響を及ぼすか調査を行い、接合強度の高いダイヤモンド皮膜合成の最適条件の評価^{13)~18)}を行ってきた。この際、合成ダイヤモンド皮膜の表面粗さに注目すると、表面粗さが大きくなるという問題が発生した。ここで、切削工具等

* 秋田大学大学院 理工学研究科 (〒 010-8502 秋田県秋田市手形学園町 1-1)

Graduate School of Engineering Science, Akita University (1-1 Tegatagakuen-machi, Akita-city, Akita, 010-8502 Japan)

** 秋田大学大学院 工学資源学研究科 (〒 010-8502 秋田県秋田市手形学園町 1-1)

Graduate School of Engineering and Resource Science, Akita University (1-1 Tegatagakuen-machi, Akita-city, Akita, 010-8502 Japan)

(現: 旭ダイヤモンド工業(株) (〒 102-0094 東京都千代田区紀尾井町 4-1)

Asahi Diamond Industrial Co., Ltd. (4-1 Kioi, Chiyoda, Tokyo, 102-0094 Japan))

に合成ダイヤモンド皮膜を施し工作物の切削加工を行う場合、切削工具の性能、切削寿命ならびに工作物の加工表面の粗さ精度等の向上を考慮すると、合成皮膜の表面粗さがより小さく粗さ精度に優れたダイヤモンド皮膜が求められる。また、医療界に目を向けると、優れた性質を有し粗さ精度に優れたダイヤモンド皮膜の有用性から、医療用デバイス上への表面粗さをより小さくしたダイヤモンド皮膜の適用が求められている。そこで、Mo 基板上に3段階合成法を適用した燃焼炎法によりダイヤモンド皮膜の合成を行う際、表面粗さを低減させることが可能な合成方法を提案し¹⁹⁾皮膜の合成を行った。ここで、ダイヤモンド合成の際、含炭素燃料ガスの流量が多い時は核生成が促進され、少ない時は逆に核生成が促進されず核成長が促進されるという報告²⁰⁾がある。したがって、含炭素燃料ガスであるアセチレンの流量に着目して、3段階合成中の各段階においてアセチレンと酸素の流量比を合成時間帯と共に段階的に変化させダイヤモンド皮膜の合成を行い、得られた合成皮膜の観察を行った。その結果、合成皮膜の表面粗さを低減させることが可能となり、提案した合成方法の有用性を確認した。しかしながら、切削工具等への適用を考慮すると未だ十分ではなく、さらなる表面粗さの低減が必要であると考えた。

そこで本研究では、さらなる表面粗さの低減を実現するために、ダイヤモンド合成の前処理として行っているダイヤモンド粒子の Mo 基板表面への種付け処理に着目した。このダイヤモンド粒子の大きさが、合成ダイヤモンド皮膜の表面粗さに影響を与えると考えた。よって、本研究では、ダイヤモンド粒子の粒径を過去の研究で用いてきた粒径よりもさらに小さい粒子を用いて種付け処理を行い、3段階合成法を適用した燃焼炎法によりダイヤモンドの合成を行った。この際、本研究においても、先行研究¹⁹⁾と同様に3段階合成中の各段階においてアセチレンと酸素の流量比を合成時間帯と共に段階的に変化させ、ダイヤモンド皮膜の合成を行った。ここで、ダイヤモンド粒子の粒径を小さくし、アセチレンと酸素の流量比ならびに合成時間帯を段階的に変化させることで、合成皮膜のはく離や合成皮膜ならびに合成皮膜の表面粗さにどのような影響を及ぼすか調査を行った。さらに、粒子の大きさが変化することで、種付け処理を行った直後の基板表面へ付着した粒子の状態がどのような影響を受けるか観察を行い、調査を行った。また、アセチレンと酸素の流量比が変化した際、粒子の大きさが変化することで、3段階合成法の第1段階の初期の基板表面に生成される核の状態がどのような影響を受けるか観察を行い、調査を行った。

2. 実験方法

2.1 基板

本実験において、基板は、高融点金属で炭化物を作成しやすく炭素の拡散係数が小さい純度 99.9 % のモリブデン

(Mo)を用いた。ここで、基板は直径 10 mm、厚さ約 3 mm の円盤状のものを使用した。また、基板表面をエメリーペーパーで一方向に研磨するスクラッチング処理を施した。この際、スクラッチング処理後にダイヤモンド合成の前処理としてダイヤモンド合成の生成核となるようダイヤモンド粒子の種付け処理を基板表面に行った。ここで、種付け処理を行うことで、粒子を基板に付着させることが可能である。その基板に付着した粒子が合成ダイヤモンド皮膜の生成核となり、ダイヤモンドの核生成を促進し、さらには核成長につながると考えられる。したがって、ダイヤモンド粒子の大きさが変化することで、合成されたダイヤモンド皮膜の表面粗さに影響を与えると考えた。ここで、過去の研究において、種付け処理に用いてきたダイヤモンド粒子の粒径を 0.250 μm としてきたが、本研究では、粒径をさらに小さい 0.125 μm の粒子に変更し、20 cm^3 のアセトンに 0.10 g のダイヤモンド粒子を含んだペーストを溶かした懸濁液 0.005 g/cm^3 中に基板を挿入し、30 分間超音波洗浄器で種付け処理を施した。

2.2 実験装置

本実験に使用する実験装置を Fig.1 に示す。ここで、皮膜の表面温度を一定に保つため、銅製のボックスに冷却水を流し込んで冷却した。皮膜の表面温度は、非接触型の赤外線放射型温度計により測定することが可能である。冷却用装置は 100 × 100 × 55 mm^3 の銅製ボックスを使用し、このボックスの中に冷却水を流し込み、反対方向から小型ポンプで吸い出した。ここで、直径 10 mm の Mo 円柱棒を冷却用の支柱としてボックスの中央に通し、テーブルにフランジで固定した。この支柱の上に基板を接着させ合成を行った。この際、冷却を効率良く行うため基板と支柱の間

Fig.1 Experimental set up for synthesizing diamond by acetylene-oxygen combustion flame.

に熱伝導性の良い Ag パーストを塗布し、473 K で炉内において熱し接着を行った。

冷却用のボックスは上下移動可能なステージ上にあり、冷却水面と皮膜表面の距離を変えることで皮膜表面温度を変化させることができる。ステージにはステッピングモータが取り付けられており、ドライバを介してステージコントローラにより上下移動を制御することが可能である。

合成燃料にはアセチレンガスと酸素ガスを使用し、溶接用のバーナにこれらの混合気体を導入して燃焼させた。ここで、バーナの出口径は 1 mm のものを用いた。また、各々のガス流量測定のためのガス流量計は、ガスの流量を正確に制御が可能なマスフローコントローラを使用した。

2.3 3 段階合成法

著者らは、はく離の抑制を考慮した新たな合成方法として、ダイヤモンドの合成途中に皮膜の表面温度を 3 段階に変化させる 3 段階合成法を提案してきた¹³⁾。この方法は、低温 (1300 K 以下) での合成では、接合強度が低いが高質なダイヤモンド皮膜が合成しやすく、高温 (1400 K 以上) での合成では、ダイヤモンドの質が低下し硬度が下がってしまうが接合強度が高くなる^{11),12)}という互いに補完し合う性質を巧みに用いた方法である¹⁹⁾。なお、この際、双方の性質が互いに悪影響を及ぼし合うことが無いように十分考慮している。

ここで、3 段階合成法は、合成途中に皮膜表面温度を第 1 段階 1423 K、第 2 段階 1223 K、第 3 段階 1323 K と変化させダイヤモンド合成を行う方法である^{13),19)}。この際、第 1 段階で合成される層でダイヤモンドと Mo_2C 等を含んでいる層を合成し、この第 1 段階である初期段階に緩衝層となる中間層を合成して接合強度を高め、はく離を抑制することが可能である。また、第 2 段階では、皮膜の膜質を改善するために高質のダイヤモンド結晶を生成しやすい 1223 K で合成を行う。第 3 段階では、膜厚を得るために 1223 K より合成速度の速い 1323 K として合成を行う。この際、合成された皮膜の厚さは、3 段階合成後で平均 30 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程である。

本実験においても、この 3 段階合成法を用いてダイヤモンド皮膜の合成を行った。

2.4 実験条件

バーナの出口径 1 mm の場合にダイヤモンドが合成可能で、合成終了後の冷却過程において合成皮膜のはく離を抑制することが可能である最適な合成条件^{14)~18)}を Table 1 に示す。本実験においても、この条件を用いて合成を行った。ここで、前処理のスクラッチング処理を施した際のエメリーペーパーの粒度を #400 とした^{14),15)}。この際のスクラッチング処理後の基板表面の算術平均粗さは 0.18 μm である¹⁷⁾。また、燃焼炎内における白心から基板表面までの距離を 1.5 mm とした^{14),15)}。この際、本実験で用いる 3 段階合成法の合成時間は、第 1、2、3 段階を各 20 分とし、全体

Table 1 Conditions for diamond syntheses.

Reaction gas	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$
Film surface temperature	1223 ~ 1423 [K]
Pressure	10^5 [Pa]
Emery paper grain size level	#400
Substrate surface roughness, R_a	0.18 [μm]
Inner cone-to-substrate distances	1.5 [mm]

Table 2 Conditions for acetylene-oxygen gas flow rate.

	Case 1	Case 2	Case 3
C_2H_2 Flow rate, $F_a - F_a'$ [cm^3/s]	75.1-70.9	70.9-67.4	70.9-63.8
O_2 Flow rate, F_o [cm^3/s]	63.8	63.8	63.8
Flow ratio $R_f = F_o/F_a - F_o/F_a'$	0.85-0.90	0.90-0.95	0.90-1.00

Fig.2 Outlines of conditions for acetylene-oxygen gas flow rate (Case 1-3).

の合計時間を 1 時間として合成を行った¹³⁾。

ここで、ダイヤモンド合成の際、含炭素燃料ガスの流量が多い時は核生成が促進され、少ない時は逆に核生成が促進されず核成長が促進されるという報告がある²⁰⁾。したがって、本研究でも先行研究¹⁹⁾と同様に含炭素燃料ガスであるアセチレンの流量に着目して、Table 2 ならびに Fig.2 に示すような Case 1 ~ 3 の各条件で、3 段階合成中の各段階においてアセチレンと酸素の流量比を合成時間帯と共に段階的に変化させダイヤモンド皮膜の合成を行った。ここで本研究では、酸素とアセチレンの流量比 $R_f = \text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ は、過去の実験¹⁶⁾から得られた合成皮膜のはく離を最も抑制することが可能で、合成された結晶の結晶性が良くなる最適な条件であるアセチレン流量 70.9 cm^3/s 、酸素流量 63.8 cm^3/s

から流量比 $R_f = 0.90$ を基準として条件を定めた。この値を基準として、アセチレンと酸素の流量比を変化させた。ここで、合成を行う際、3 段階合成法の第 1、2、3 段階において 20 分間合成を行うが¹³⁾、Case 1～3 における各段階（1 サイクル）での 20 分間の時間帯でアセチレン流量を 10 分ごとに变化させ合成を行った。この際、Case 1 は、アセチレン流量を $75.1 \text{ cm}^3/\text{s}$ で 10 分間と $70.9 \text{ cm}^3/\text{s}$ で 10 分間の 1 サイクル（流量比 $R_f = 0.85 - 0.90$ ）、Case 2 は、アセチレン流量 $70.9 \text{ cm}^3/\text{s}$ で 10 分間と $67.4 \text{ cm}^3/\text{s}$ で 10 分間の 1 サイクル（流量比 $R_f = 0.90 - 0.95$ ）、Case 3 は、アセチレン流量 $70.9 \text{ cm}^3/\text{s}$ で 10 分間と $63.8 \text{ cm}^3/\text{s}$ で 10 分間の 1 サイクル（流量比 $R_f = 0.90 - 1.00$ ）として段階的に变化させ、合計 3 サイクルで合成を行った。また、比較のため段階的に流量比を変化させずアセチレン流量を $70.9 \text{ cm}^3/\text{s}$ 一定とした流量比 $R_f = 0.90$ で合成も行った。この際、すべての条件において酸素流量は $63.8 \text{ cm}^3/\text{s}$ 一定とし合成を行った。

3. 実験結果と考察

本研究では、Mo 基板上に 3 段階合成法を適用した燃焼炎により合成したダイヤモンド皮膜の表面粗さのさらなる低減を実現するために、種付け処理におけるダイヤモンド粒子の粒径を過去の研究における $0.250 \mu\text{m}$ からさらに小さい $0.125 \mu\text{m}$ の粒径の粒子に変更し、先行研究¹⁹⁾で提案した実験条件より合成を行った。この際、各々の条件で合成された皮膜の観察により比較検討を行うことで、粒子の粒径を小さくし、アセチレンと酸素の流量比ならびに合成時間帯を段階的に变化させることで、合成ダイヤモンド皮膜のはく離発生や合成皮膜ならびに合成皮膜の表面粗さにどのような影響を及ぼすか調査を行った。

3.1 各条件における合成皮膜のはく離

ここで、種付け処理におけるダイヤモンド粒子の粒径を $0.125 \mu\text{m}$ と小さくして、流量比を $R_f = 0.90$ 一定の条件、ならびに Case 1～3 の条件で燃料流量比を合成時間帯と共に段階的に变化させ合成を行った皮膜のはく離の発生について観察を行った。この際、ダイヤモンド合成終了後の冷却過程において合成皮膜が界面からはく離が発生し、基板上に皮膜がほとんど残っていない状態をはく離発生とした。また、合成皮膜が界面からはく離が発生せず、基板上に皮膜がほぼ残っている状態をはく離抑制とした。ここで、観察を行った結果、先行研究¹⁹⁾におけるダイヤモンド粒子の粒径を $0.250 \mu\text{m}$ とし種付け処理を行った合成皮膜のはく離の発生の結果と同様に、本実験のすべての条件で合成された皮膜ではく離発生は観察されず、はく離を抑制することができた。したがって、本実験より、ダイヤモンド粒子の粒径を $0.125 \mu\text{m}$ と小さくして、流量比 $R_f = 0.90$ 一定の条件、ならびに Case 1～3 の条件でアセチレンと酸素の流量比を合成時間帯と共に段階的に变化させ合成を行った皮膜にお

いてはく離を抑制することができた。

3.2 各条件における合成皮膜の観察

次に、走査型電子顕微鏡（SEM：日本電子製 JSM-5800）を用い、種付け処理に用いるダイヤモンド粒子の粒径を $0.125 \mu\text{m}$ として、流量比を $R_f = 0.90$ 一定の条件、ならびに Case 1～3 の条件で燃料流量比を合成時間帯と共に段階的に变化させ合成を行った皮膜の表面形態の観察を行った。その際に得られた SEM 画像を Fig.3 に示す。図より、流量比 $R_f = 0.90$ 一定の条件で合成された皮膜では、八面体形状およびカリフラワー状の結晶を有した皮膜が合成されており、結晶の大きさも不均一であることがわかる。また、Case 1 の条件で合成された皮膜では、球形に近い形状の結晶を有した皮膜が合成されているが、流量比 $R_f = 0.90$ 一定の条件よりも結晶の大きさが小さく均一になっていることがわかる。ここで、過去の研究¹⁹⁾より、 R_f 値が小さくなると酸素が不足することによりエッジングが進まず結晶性が悪くなり、球形状の結晶が合成されやすいことがわかっている。本研究において、Case 1 では $R_f = 0.85 - 0.90$ で合成を行っており、 $R_f = 0.85$ における合成の際に酸素が $R_f = 0.90$ の際より不足しているため、エッジングが $R_f = 0.90$ より進まず結晶が球形に近い形状となったと考えられる。次に、Case 2 の条件で合成された皮膜では、流量比 $R_f = 0.90$ 一定および Case 1 の条件とは異なり、球形に近い形状の結晶は少なくなっていることがわかる。さらに、小さい結晶が均一に合成されており、結晶同士の隙間が少なく、より結晶同士が密な状態になっていることがわかる。しかしながら、結晶が大きくなっている部分がまだ存在していることがわかる。また、Case 3 の条件で合成された皮膜では、Case 2 の条件よりも球形に近い形状の結晶は少なくなり、ほとん

Fig.3 SEM images of synthesized diamond films in $R_f = 0.90$ and Case 1-3.

Fig.4 XRD patterns of synthesized diamond films in $R_f = 0.90$ and Case 1-3.

ど存在しないことがわかる。さらに、Case 2 の条件よりも小さい結晶が均一に合成されており、また、結晶同士の隙間が少なく結晶がより密な状態の皮膜が合成されていることがわかる。

ここで、ダイヤモンド粒子の粒径を $0.125 \mu\text{m}$ として、各条件で合成された皮膜の特性を評価するため、X 線回折装置 (XRD: リガク製 RINT-2000V) を用い解析を行った。ここで得られた解析結果を Fig.4 に示す。図より、流量比 $R_f = 0.90$ 一定の条件、ならびに Case 1 ~ 3 の条件で合成された皮膜は、ダイヤモンドの存在を示すダイヤモンド (111)、(220) 面のピークを確認することができる。ここで、Case 2 の条件において、流量比 $R_f = 0.90$ 一定ならびに Case 1 の条件とは異なり、ダイヤモンド (220) 面のピークが鋭くなっていることがわかる。また、Case 2 と同様に Case 3 においても流量比 $R_f = 0.90$ 一定ならびに Case 1 の条件とは異なり、ダイヤモンド (220) 面のピークが極めて鋭くなっていることがわかる。以上のことより、ダイヤモンド粒子の粒径を $0.125 \mu\text{m}$ と小さくして、アセチレンと酸素の流量比を合成時間帯と共に段階的に変化させることで合成皮膜に影響を及ぼすことがわかった。

次に、走査型白色干渉計 (SWLI: zygo 製 New View6K) を用い、ダイヤモンド粒子の粒径を $0.125 \mu\text{m}$ として、各条件において合成した皮膜の表面の算術平均粗さ (R_a) の測定を行った。ここで得られた測定結果の平均値は、流量比 $R_f = 0.90$ 一定の条件で合成を行った皮膜の表面粗さは $R_a = 2.78 \mu\text{m}$ 、Case 1 の条件では $R_a = 2.24 \mu\text{m}$ 、Case 2 の条件では $R_a = 1.37 \mu\text{m}$ 、Case 3 の条件では $R_a = 0.988 \mu\text{m}$ であった。流量比 $R_f = 0.90$ 一定の条件と比較して、Case 1 の条件では、SEM 画像から結晶の大きさが小さく均一な皮膜が得られており、表面粗さが低減されていることがわかる。また、Case 2、3 の条件においても、SEM 画像から結晶の大きさ

が小さく均一になっている皮膜が得られており、表面粗さが小さくなっていることがわかる。さらに、本実験の Case 3 の条件において合成皮膜の表面粗さが最も小さくなることがわかった。以上のことより、種付け処理におけるダイヤモンド粒子の粒径を $0.125 \mu\text{m}$ とし、アセチレンと酸素の流量比を合成時間帯と共に段階的に変化させることで、流量比を一定で合成を行った皮膜の表面粗さよりも表面粗さを小さくできることがわかった。

3.3 ダイヤモンド粒子 $0.125 \mu\text{m}$ で燃料流量比を合成時間帯と共に段階的に変化させ合成した皮膜に及ぼす影響

本実験より、種付け処理におけるダイヤモンド粒子の粒径を $0.125 \mu\text{m}$ と小さくして、流量比を $R_f = 0.90$ 一定の条件、ならびに Case 1 ~ 3 の条件でアセチレンと酸素の流量比を合成時間帯と共に段階的に変化させ合成を行った皮膜において合成皮膜のはく離を抑制することができた。ここで、アセチレンと酸素の流量比を $R_f = 0.90$ 一定、ならびに Case 2、3 の条件では、初期段階に流量比を $R_f = 0.90$ として合成を行っており、さらにダイヤモンド粒子の粒径を $0.125 \mu\text{m}$ と小さくすることで、ダイヤモンドの核生成率が十分となり接触面積も十分に確保され、はく離を抑制することができたと考えられる。また、Case 1 の条件では、初期段階にアセチレンと酸素の流量比を $R_f = 0.85$ で合成を行っており、さらにダイヤモンド粒子の粒径を $0.125 \mu\text{m}$ と小さくすることで、核生成率が流量比 $R_f = 0.90$ の時よりもさらに増加したため接触面積も増加し、はく離を抑制することができたと考えられる。ここで、ダイヤモンド合成の際、含炭素燃料ガスの流量が多い時は核生成が促進され、少ない時は逆に核生成が促進されず核成長が促進されるという報告²⁰⁾がある。この際、燃料流量比を合成時間帯と共に段階的に変化させ合成を行った際のアセチレンの流量変化において、核生成と核成長の促進が段階的にどのように繰り返行われているか先行研究¹⁹⁾において考察を行っている。ここで、粒子の粒径が小さくなった本実験においてもアセチレン流量が多い際に核生成が促進、アセチレン流量が少ない際に核成長が促進され、この核生成と核成長の促進が段階的に繰り返えされていると考えられる。この際、第1段階の初期のアセチレン流量が多い際に核生成が促進され、その後、第1段階のアセチレンの流量が少ない際に先に核生成された核の成長が促進され、さらに、第2段階でその核成長した結晶上にさらに核生成、核成長が行われ、これらのことが繰り返される。このことにより、最終的に隙間無く結晶が合成されることが考えられる。以上のことより、接合強度が高くなり、はく離が抑制されることが考えられる。

また、種付け処理におけるダイヤモンド粒子の粒径を $0.125 \mu\text{m}$ と小さくして、アセチレンと酸素の流量比を合成時間帯と共に段階的に変化させることで合成皮膜ならびに合成皮膜の表面粗さに影響を与えることがわかった。この

際、流量比を $R_f = 0.90$ 一定で合成を行った皮膜よりも表面粗さを低減できることがわかった。ここで、Case 1～3 の条件で合成された皮膜では、流量比を合成時間帯と共に段階的に変化させているため、先行研究¹⁹⁾において考察を行っているが、粒子の粒径が小さくなった本実験においても、アセチレン流量が多い時間帯で核生成、アセチレン流量が少ない時間帯で核成長が促進され、そのため成長した核同士の隙間に新たな核が生成されその核が成長すると考えられる。このサイクルを繰り返すことで、皮膜表面が流量比を一定として合成を行った皮膜の結晶よりもより密な状態になると考えられる。さらに、本実験の Case 3 の条件では、合成皮膜の表面粗さが最も小さくなっていることがわかった。ここで、Case 3 の条件では、アセチレン流量を段階的に変化させる過程におけるアセチレン流量が少ない時間帯で、Case 1、2 の条件よりアセチレン流量が最も少なくなっている。このことにより、粒子の粒径が小さくなった本実験においても、核成長した結晶の結晶性の違いが生じ、表面粗さに差異が生じたと考えられる。ここで、Case 3 の条件においては球形に近い形状の結晶がほとんど合成されていない。これは、アセチレンと酸素の流量比の違いにより生じていると考えられる。また、Case 3 の条件ではダイヤモンド (220) 面が、流量比を他の条件で合成を行った皮膜よりも支配的となっており、このことも表面粗さの低減につながったと考えられる。

3.4 種付けに用いるダイヤモンド粒子の大きさの違いが皮膜合成に及ぼす影響

過去の研究において種付け処理に用いるダイヤモンド粒子の粒径を $0.250\ \mu\text{m}$ としてきたが、本研究では、粒径をさらに小さい $0.125\ \mu\text{m}$ の粒子に変更して種付け処理を行った。この際、粒子の粒径が小さくなることで合成ダイヤモンド皮膜にどのような影響を及ぼすか SEM 画像および SWLI により得られた算術平均粗さの測定結果を用いて考察を行った。

ここで、本研究における Fig.3 の SEM 画像より、本実験のすべての条件において、粒径 $0.125\ \mu\text{m}$ の粒子を用いた合成皮膜の方が、粒径 $0.250\ \mu\text{m}$ の粒子を用いた合成皮膜の結果¹⁹⁾よりも結晶が小さくなっていることがわかる。また、粒径 $0.125\ \mu\text{m}$ の粒子の合成皮膜の方が、皮膜がより一層密な結晶となっていることがわかる。ここで、過去の研究¹⁹⁾により粒径 $0.250\ \mu\text{m}$ 、ならびに本実験の粒径 $0.125\ \mu\text{m}$ の粒

子を用いた合成皮膜から SWLI により得られた算術平均粗さの測定結果を Table 3 に示す。表より、すべての条件において、粒径 $0.250\ \mu\text{m}$ の粒子を用いた合成皮膜の表面粗さより、粒径 $0.125\ \mu\text{m}$ の粒子の表面粗さの方が低減していることがわかった。これは、ダイヤモンド粒子の粒径を $0.250\ \mu\text{m}$ から $0.125\ \mu\text{m}$ に小さくしたため低減できたと考えられる。

ここで、本研究において、種付け処理のダイヤモンド粒子の粒径を小さくし、ならびにアセチレンと酸素の流量比と合成時間帯を変化させることで合成皮膜の表面粗さに影響を及ぼすことがわかった。これは、粒子の種付け処理により基板表面へ付着した粒子の状態、ならびに基板表面へ付着した粒子が促進成分となることでアセチレン流量が変化した際の 3 段階合成法の第 1 段階の初期に生成される核の状態に起因していると考えられる。したがって、粒子の粒径を $0.250\ \mu\text{m}$ から $0.125\ \mu\text{m}$ へと小さくすることで、Mo 基板表面に付着する粒子の状態がどのような影響を受けるか調査するために、粒子の種付け処理後に基板へ付着した粒子の観察を行った。この際、ダイヤモンド粒子を含んだダイヤモンドペースト量は、粒径 $0.250\ \mu\text{m}$ 、 $0.125\ \mu\text{m}$ 両方ともに $20\ \text{cm}^3$ のアセトンに $0.10\ \text{g}$ のダイヤモンドペーストを溶かし込んだ懸濁液 $0.005\ \text{g/cm}^3$ 中に Mo 基板を挿入し、30 分間超音波洗浄器で種付け処理を施した。ここで、種付

Fig.5 SEM images of scratched Mo substrate surface after diamond seeding process.

Table 3 Results of surface roughness of synthesized diamond films.

Diamond particles size	Surface Roughness : R_a [μm]			
	$R_f = 0.90$	Case 1	Case 2	Case 3
0.250 [μm]	3.27	2.86	2.43	1.63
0.125 [μm]	2.78	2.24	1.37	0.988

け処理後の基板表面の SEM 画像を Fig.5 に示す。Fig.5(a)、(b) はそれぞれ粒径 0.250、0.125 μm のダイヤモンド粒子を種付け後の基板表面である。図より、基板表面上に粒子が種付けされ、付着していることが確認でき、Fig.5(b) の 0.125 μm の粒子の方が (a) の 0.250 μm の粒子より多く付着していることがわかる。以上のことより、ダイヤモンド粒子の粒径が小さくなると、基板表面に付着する粒子が増加することがわかった。

次に、アセチレンと酸素の流量比が変化した場合にダイヤモンド粒子の粒径を 0.250 μm から 0.125 μm へと小さくすることで、初期に生成される核にどのような影響を及ぼすか調査を行った。この際、3段階合成法の第1段階の初期において生成されるダイヤモンドの核に着目した。ここで、粒子の粒径を 0.250 μm と 0.125 μm で種付け処理を行った Mo 基板上に、Table 2 に示すようにアセチレン-酸素の流量比 $R_f = 0.90$ ならびに 0.85 として 3段階合成法の第1段階の初期の 60 秒間合成を行った。この際、各々の基板表面上に生成されたダイヤモンドの核の状態を SEM により観察を行った。ここで、得られた SEM 画像を Fig.6 に示す。Fig.6(a)、(b) は、粒径が 0.250 μm の際のそれぞれ流量比 $R_f = 0.90$ ならびに 0.85 で合成を行った際の SEM 画像である。同様に、Fig.6(c)、(d) は、粒径が 0.125 μm の際のそれぞれ流量比 $R_f = 0.90$ ならびに 0.85 で合成を行った際の SEM 画像である。図より、各条件で合成を行った基板表面上に核が生成されていることがわかる。Fig.6 より、同じ粒径において流量比 $R_f = 0.90$ と 0.85 を比較すると流量比 $R_f = 0.85$ の方が生成された核が多く、また核の大きさも小さくなっていることがわかる。これは、流量比 $R_f = 0.85$ は 0.90 よりもアセチレン流量が多いためと考えられ、アセチレン流量が多ければ核生成が促進されるということを本研究においても確認できた。また、Fig.6 より、同じ流量において、粒径 0.250 μm と 0.125 μm で合成を行った試料を比較すると、粒径 0.125 μm で合成を行った試料の方が生成された核の数多く、また核の大きさが小さくなっていることがわかる。これは、ダイヤモンド粒子の粒径の大きさが影響を及ぼしていると考えられ、粒径が小さいと粒子そのものの大きさが小さいため生成される核の大きさは小さくなるが、生成される核の数は多くなると考えられる。また、それぞれの条件において、60 秒間に生成されたダイヤモンドの核の個数の平均値を求めた。粒径 0.250 μm の粒子を用い、流量比 $R_f = 0.90$ で 60 秒間に生成されたダイヤモンドの核の数は $2.31 \times 10^5 / \text{mm}^2$ であった。同様に、粒径 0.250 μm の粒子を用い、流量比 $R_f = 0.85$ では $3.38 \times 10^5 / \text{mm}^2$ であった。また、粒径 0.125 μm の粒子を用い、流量比 $R_f = 0.90$ では $2.99 \times 10^5 / \text{mm}^2$ であった。同様に、粒径 0.125 μm の粒子を用い、流量比 $R_f = 0.85$ では $6.55 \times 10^5 / \text{mm}^2$ であった。以上のことより、Fig.6 の SEM 画像より生成される核の数についての考察を確証することができた。

Fig.6 SEM images of diamond nucleations after 60 seconds in the first step.

以上の結果より、種付け処理のダイヤモンド粒子の大きさに関して、粒径 $0.125\ \mu\text{m}$ の方が $0.250\ \mu\text{m}$ よりもダイヤモンド粒子が多く Mo 基板表面上に付着し、さらに生成されたダイヤモンドの核の大きさが小さく、その数が増えることがわかった。このことより、粒径 $0.125\ \mu\text{m}$ の方が、生成された核が小さく、数が増えるため核成長に影響を及ぼし算術平均粗さ R_a が小さくなったと考えられる。また、粒子の粒径と流量比に関して、同じ流量比でも粒径が小さいと基板上に生成されたダイヤモンドの核が多くなり、また同じ粒径でもアセチレン流量が多いと生成されたダイヤモンドの核が多くなることが確認できた。以上のことより、種付け処理によって付着したダイヤモンド粒子を中心に連鎖的な核生成が行われていることがわかった。また、アセチレン流量が多くなるとダイヤモンドの核生成を促進することができ、アセチレン流量が少なくなるとダイヤモンドの核生成が促進されないことが明確になった。

4. 結 言

本研究では、Mo 基板上に3段階合成法を適用した燃焼炎により表面粗さを低減させることが可能なダイヤモンド皮膜を合成する方法¹⁹⁾を用いる際、合成皮膜のさらなる表面粗さの低減を実現するために、合成の前処理として行っているダイヤモンド粒子の種付け処理に着目した。ここで、本研究では、粒子の粒径を過去の研究で用いてきた粒径よりもさらに小さい粒子を用いて種付け処理を行い、ダイヤモンドの合成を行った。その結果、以下のようなことが明らかになった。

ダイヤモンド粒子の粒径を $0.125\ \mu\text{m}$ として種付けを行った Mo 基板上に、アセチレンと酸素の流量比を $R_f = 0.90$ 一定の条件、ならびに流量比を合成時間帯と共に段階的に変化させ合成を行った皮膜において、すべての条件で界面はく離を抑制することができ、これらの実験条件の変化が、合成皮膜ならびに表面粗さに影響を与えることがわかった。この際、流量比を一定で合成を行った皮膜の表面粗さよりも流量比を合成時間帯と共に段階的に変化させ合成を行った皮膜の表面粗さを小さくできることがわかった。さらに、本実験における Case 3 の条件で合成を行った皮膜において、表面粗さを最も小さくすることができたことがわかった。

ここで、ダイヤモンド粒子の粒径を小さくすることで、すべての条件において、粒径 $0.250\ \mu\text{m}$ の粒子を用いて合成した皮膜の表面粗さより、本実験の粒径 $0.125\ \mu\text{m}$ の粒子を用いて合成した皮膜の方が表面粗さを低減させることができたことがわかった。

また、ダイヤモンド粒子の粒径が小さくなると、種付け処理後に Mo 基板表面に付着する粒子が増加することがわかった。

さらに、Mo 基板上に3段階合成法の第1段階の初期において60秒間合成を行った試料では、ダイヤモンド粒子の粒径と流量比に関して、同じ流量比でも粒径が小さいと Mo 基板上に生成されたダイヤモンドの核が多くなり、また同じ粒径でもアセチレン流量が多いと生成されたダイヤモンドの核が多くなることが確認できた。

謝 辞

本研究の遂行に当たり、表面粗さの測定に関して走査型白色干渉計 (SWLI : zygo 社製 New View6K) を使用させて頂いた秋田県産業技術センターに感謝の意を表します。

引 用 文 献

- 1) S. Fanghong, M. Yuping, S. Bin, Z. Zhiming and C. Ming: Diamond and Related Materials, **18**-2-3 (2009) 276-282.
- 2) B. Shen, F. Sun, Z. Zhang, H. Shen and S. Guo: Transactions of Nonferrous Metals Society of China, **23**-1 (2013) 161-169.
- 3) J. P. Heaney, V. A. Sumant, D. C. Torres, W. R. Carpick and E. F. Pfefferkorn: Diamond and Related Materials, **17**-3 (2008) 223-233.
- 4) R. J. Narayan, W. Wei, C. Jin, M. Andara, A. Agarwal, R. A. Gerhardt, C. C. Shih, C. M. Shih, S. J. Lin, Y. Y. Su, R. Ramamurti and R. N. Singh: Diamond and Related Materials, **15**-11-12 (2006) 1935-1940.
- 5) L. Yang, B. W. Sheldon and T. J. Webater: Biomaterials, **30**-20 (2009) 3458-3465.
- 6) R. Polini, A. Allegri, S. Guarino, F. Quadrini, H. Sein and W. Ahmed: Thin Solid Films, **469**-470 (2004) 161-166.
- 7) E. Salgueiredo, F. A. Almeida, M. Amaral, A. J. S. Fernandes, F. M. Costa, R. F. Silva and F. J. Oliveira: Diamond and Related Materials, **18**-2-3 (2009) 264-270.
- 8) C. Z. Zhang, Y. S. Li, Y. Tang, L. Zhang, Y. Sun, Q. Yang and A. Hirose: Thin Solid Films, **527** (2013) 59-64.
- 9) 廣瀬洋一、岡田直道、小池広宣：燃焼研究、**80** (1989) 1-17.
- 10) 廣瀬洋一：日本エネルギー学会、**73**-11 (1994) 973-979.
- 11) 神谷修、熊谷一男、山辰夫：溶射、**33**-1 (1996) 1-7.
- 12) 神谷修、堀金弘明、石川計：高温学会誌、**26**-4 (2000) 154-161.
- 13) 高橋護、伊藤俊一、神谷修、大好直：日本機械学会論文集 A 編、**71**-703 (2005) 578-583.
- 14) 高橋護、神谷修、大好直：高温学会誌、**31**-3 (2005) 154-159.
- 15) 高橋護、神谷修、大好直：高温学会誌、**32**-5 (2006) 295-304.
- 16) 高橋護、神谷修、大好直：日本機械学会論文集 A 編、**73**-725 (2007) 125-130.
- 17) 高橋護、原田雄司、神谷修、大好直：高温学会誌、**34**-3 (2008) 136-143.
- 18) M. Takahashi, Y. Harada, O. Kamiya and T. Ohyoshi: Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, **3**-6 (2009) 853-864.
- 19) 高橋護、瀬川悟志、神谷修：スマートプロセス学会誌、**5**-1 (2016) 79-85.
- 20) Q. Wei, Z. M. Yu, M. N. R. Ashfold, Z. Chen, L. Wang and L. Ma: Surface and Coatings Technology, **205**-1 (2010) 158-167.