ダイヤモンド薄膜の機械的特性の応用

菊 池 則 文*

(受理1994年4月14日, 掲載決定1994年6月4日)

Applications of Mechanical Properties of Diamond Film

Noribumi KIKUCHI

(Mitsubishi Materials Corporation Research and Corporate Development Division, 1-5-1 Ohtemachi, Chiyodaku, Tokyo)

(Received April 14, 1994, Accepted June 4, 1994)

1. はじめに

ダイヤモンドは現存する物質の中で、もっとも硬い物質として知られ、その硬さを工業的に利用して、砥石、砥粒として広く用いられている。一般にダイヤモンドは天然に鉱物として産出する他に、人工的に1,400°C以上の高温で、55,000気圧以上の高圧下で、グラファイト(黒鉛)を変換して合成する方法で生産されている。得られる形態はいずれも粉末状ないし粒子状であり、その利用方法も上述のように限定されていた。

ダイヤモンドは硬度が高い以外に、種々の優れた特質をもつ。表1にダイヤモンドと黒鉛の性質を比較して示す。表1から明らかなように、黒鉛に比較して、引張り強度、圧縮強度の面で優れている。また弾性係数(ヤング率)は非常に高く、高剛性であることが判る。電気的に高絶縁体であり、熱伝導性に優れている特徴がある。この熱伝導性に優れているのは、高熱伝導性の金属であるCu, Alなどより数倍大きくて、ダイヤモンドの大きな特徴となっている。また、酸、アルカリなどの化学薬品に対しても安定であり、耐腐蝕性は優れている。唯一の欠点は耐酸化性に劣ることであり、700°C以上になると空気中では、燃焼してしまう。

このようにダイヤモンドは非常に優れた性質をもつため、もしダイヤモンドが膜状に得られるなら、その機械的、電気的特性を生かした幅広い応用が可能となる。こ

のため、1950年代から研究が始まり¹⁾²⁾、その後1970年代には、イオンを用いた技術により、アモルファスの硬質炭素膜(ダイヤモンドライクカーボンDLC)が開発された³⁾⁴⁾。そして、1981年にソ連のグループにより、異種基板(金属)の表面に結晶質のダイヤモンドが生成可能であることを発表された⁵⁾。この論文では具体的な方法については記述がなかったが、合成に重要な点として温度がある程度必要である点(500°C以上1000°C以下)と、発生期の水素つまり、原子状の水素の存在があげら

表1 黒鉛とダイヤモンドの性質の比較

物 性	黒 鉛	ダイヤモンド
結 晶 型	六方晶	立方晶
比 重	2.10 g/cm ³	3.51 g/cm ³
引張強度	75 kg/mm ²	400~100 kg/mm ²
圧縮強度	350 kg/mm ²	887 kg/mm ²
弾圧係数	1,000 kg/mm ²	118,000 kg/mm ²
熱伝導率	4.6 watts/cm ² °C	20 watts/cm ² °C
熱膨張係数	20×10 ⁻⁶ /°C	2.5×10 ⁻⁶ /°C
硬 さ (ビッカース)	327 kg/mm ²	10,000 kg/mm ²
比 抵 抗	0.2~0.4 Ωcm	10 ¹³ Ωcm
耐酸化性	500~600°Cで燃焼	700°C以上で燃焼
耐薬品性	酸, アルカリに安定	酸, アルカリに安定

* 三菱マテリアル(株)開発本部企画開発部
(〒100 東京都千代田区大手町 1-5-1)

れていた。この論文にヒントを得た科学技術庁無機材質研究所の松本らが発生期の水素を生成する方法として熱フィラメントを用いたCVD法を開発し⁶⁾、SiやMo等の異種基板の上に結晶質のダイヤモンドを生成させることに成功した。その後マイクロ波プラズマを用いた方法⁷⁾、高周波プラズマを用いた方法⁸⁾、燃焼炎を用いた方法⁹⁾が相次いで開発されダイヤモンドを膜状に得ることが可能となった。

本稿ではダイヤモンド膜の機械的特性の応用を中心に、その問題点や、将来性について述べてみたい。

2. 耐磨耗性の応用

ダイヤモンドが物質中の最も硬い材料であることから耐磨耗性を利用する、ダイヤモンドコーティング工具、ロー付け工具は気相合成ダイヤモンドの応用としては、商品化がもっとも進んだ分野であると言える。ここでは切削工具を中心にその他の工具について現況を述べる。

2.1 切削工具

切削工具への応用は、大別してコーティング工具と、厚板ロー付け工具に分けられる。両方とも現在用いられている超高压焼結体工具（ダイヤモンド焼結体）及び単結晶工具に代換し得る工具として期待されている。

2.1.1 コーティング工具

ダイヤモンドの硬さを利用して、耐磨耗性の向上を計る目的で、5～30 μm の厚さに、超硬合金、またはセラミツ工具の表面にコーティングしたものである。国内では三菱マテリアル、不二越などが、国外では、デビアース、ノートンなどが商品化している。一例として図1に三菱マテリアルのダイヤモンドコーティング工具DC46の外観写真を示す。超硬合金を母材としているため様々の工具形状が可能である。ダイヤモンドは高温において

鉄系の材料と反応し易いため、鋼、鋳鉄などの加工には適さないで、被加工物は、銅、アルミニウムなどの非鉄金属、セラミック、プラスチックなどに限定される。特にアルミニウムは軽量化の利点を生じて、自動車や、家庭用電器製品などに広く用いられるようになってきており、加工の必要性は大きくなっている。アルミニウムは軟かく、溶着し易いため、きれいな仕上面を得ることは難かしい。ダイヤモンドはアルミニウムとの濡れ性が悪いため、溶着し難いため、きれいな仕上げ面を得ることができる。図2にDC46の破断面を示す。超硬合金の表面に約5 μm のダイヤモンドがコーティングされている。図3にDC46で加工したアルミニウム合金の表面を超硬合金で加工した場合の表面と比較して示す。ダイヤモンドコーティング工具によって加工した場合は溶着がないため光沢のある表面となっている。図4にアルミニウム合金（12%Si含有）を高速（1000 m/min）でフライス加工した場合の切刃の損傷状態を示す。加工時間30分で超硬合金では磨耗が生じているのに対して、ダイヤモンドコーティング工具はほとんど磨耗を生じておらず、良い耐磨耗性を示している。図5にDC46のユーザー

図2 DC46の破断面

図1 ダイヤモンドコーティング工具DC46の外観写真

図3 加工後のアルミニウム合金の表面

(A) 超合金工具

(B) ダイヤモンドコーティング工具

図4 フライス加工後の切刃の損傷状態

加工形態	ボーリング加工	正面フライス	外径加工
被削材	Al合金 	Al合金(12%Sn) 	焼結銅合金(Cu-10%Sn)
切削速度	800m/min.	1000m/min.	55m/min.
送り	0.3mm/rev.	0.06mm/刃	0.05mm/rev.
切り込み	0.2~0.3mm	0.5mm	0.02mm
切削油	湿式	湿式	
結果	加工数 100 200 300 DC46 K10 	加工数 200 400 600 800 DC46 K10 	加工数 10万 20万 DC46 焼結 ダイヤ
加工形態	微い加工	面取り加工	溝入れ加工
被削材	Al合金研造品 	グラファイト エンドミル 	グラファイト メタルソー
切削速度	800m/min.	94.2m/min.	664m/min.
送り	0.3mm/rev.		
切り込み	0.2~5.0mm		
切削油	湿式	乾式	乾式
結果	加工個数(個/コーナ) 150 300 DC46 K10 	加工数 75 150 DC46 K10 	加工数 50 100 DC46 K10

図5 ダイヤモンドコーティング工具の実用例

テスト例を示す。アルミニウム合金のボーリング加工や鋳造品のならい加工ではダイヤモンドコーティング工具は従来使用の超硬合金に比較して約3倍の寿命延長が得られている。アルミニウム合金の正面フライスは自動車用エンジンのシリンダーヘッドの加工であるが、超硬合金の18倍の寿命延長となっている。これはダイヤモンドコーティング工具の特性が良く発揮された例と言える。焼結銅合金は含油軸受用であり、表面の平滑さが要求される。この場合、焼結ダイヤモンドに比較して10倍の寿命延長となっている。これは銅合金の切削温度が上昇し易く、焼結ダイヤモンド中の結合金属が銅と反応し、チップングが生じ易くなったものと考えられる。一方、ダイヤモンドコーティング工具は金属結合相を含まないため有利に作用したものと考えられる。グラファイトの加工は、ほとんどの場合良い結果が得られている。グラファイトの加工は大きな機械的衝撃がなく、かつグラファイト粒子のこすりによる磨耗が主体なため、ダイヤモンドコーティングが有利に作用したと考えられる。

ダイヤモンドコーティング工具の問題点はダイヤモンド層の付着強度である。この点では各社とも様々な工夫をしている。特に最近実用化されつつあるシリコン含有量の多いアルミニウム合金（例えば18%シリコン含有のアルミニウム合金、A390など）の加工は大きな耐磨耗性が要求されるが、このような加工の場合、ダイヤモンド層の厚さは10 μ 以上が要求される。このためより強固な付着強度が要求される。しかしこれらの点も克服されつつあり¹⁰⁾、更に量的に増大すればコストも低下するので今後更に広く使用されることが期待できる。

2.1.2 ダイヤモンドコーティングドリル、エンドミル

これはコーティング工具の一分野であるが、特に効果が著しいので別項目としてとり上げる。これは国内では不二越が商品化しており、アルミニウム合金の穴あけ加工に有用である。前述のようにアルミニウムは溶着し易いため穴が真円にならず、いびつに開いてしまう場合が多いが、ダイヤモンドコーティングによって真円に近い形状で穴開けが可能となるため、後工程である、リーマ加工やネジ切り加工が有利になると言う利点がある¹¹⁾。今後大いに期待できる分野であるが、一般に母材として用いている超硬合金ドリルは再研削して使用するためコーティングした場合どのようにするか、またこの分野は標準品よりも特殊形状品が多いため、対応が難しい面もある。

アルミニウムの加工に良く用いられる工具にエンドミルが挙げられる。溝加工を行う工具であり、ドリルと異なり断続切削となるためより強い付着強度が要求される。この商品化はまだ難しい面があって、まだなされて

図6 ダイヤモンド厚板ロー付け工具の耐摩耗性¹²⁾

いないがドリルと同様に将来有望な分野と言える。

2.1.3 厚板ロー付け工具

ダイヤモンドの焼結体と同様に、CVDダイヤモンドの0.2~0.5 mm厚さの厚板を作り、それを超硬合金切削工具の表面にロー付けして工具にしたものである。国内では住友電工が商品化している。この工具の特徴は優れた耐摩耗性である。図6にダイヤモンド焼結体と比較した場合の耐摩耗性を示す。A-390のような難削材を加工した場合、その差が明らかとなる。この工具は焼結体工具と異なり、結合材となる金属を含んでいないため、耐摩耗性としては有利となる。一方、一般的なアルミニウム合金を加工する際は焼結体と比較して性能的な大きな差が出難いので、價格的に有利かどうか問題となる。CVDダイヤモンドは設備費として超高圧装置などのような高価な設備は必要ないので有利である。また合成面積としては熱フィラメント法ではかなり大きくできるが、蒸着速度は遅いため合成するのに時間がかかる。アークプラズマ法では蒸着速度は速いが、合成面積が狭いという問題がある。いかに超高圧焼結体と比較して、コスト的に有利な方法で合成できるかが、今後の問題となる。

3. 高弾性率の応用

表1より明らかなように、ダイヤモンドは高い弾性率を有している。この弾性率を利用した製品として、スピーカー振動板と、X線露光用のマスク材が挙げられる。

3.1 スピーカー振動板

高音用のスピーカー（トウィーター）に用いられる材料は、軽くて弾性率の高い材料が要求されている。この点でダイヤモンドは空極の材料と言われている。このためCVDダイヤモンドをスピーカー振動板に応用しようとする試みが行われて、一部商品化されている。図7に酸化アルミニウムの振動板の表面にダイヤモンドをコーティングした場合の周波数に対する音圧レベルの変化を示す¹³⁾。ダイヤモンドをコーティングすることで、高周

図7 ダイヤモンドコーティングしたアルミナ振動板の周波数特性（実線）及びコーティングしていない振動板の周波数特性（破線）¹³⁾

波領域の特性が向上し、最大で50,000 Hzまで再生できることがわかる。ダイヤモンドの利用としては、このようにコーティングするだけでなく、振動板そのものをダイヤモンドで作成することを行っている。この場合、コストは高くなるが特性はより優れたものとなる。この分野は量的に大きく望めないという問題がある。特性さえ良ければ多く売れるというものではなく、聞く人の好みが問題となるので、同一種類のものが多量に要求される可能性は少ない。また多量に生産される機種については非常に安価なコストで生産しなければならず、この点も難しいものがある。

3.2 X線露光用マスク材

この分野は電子材料分野の応用の一部であり、またX線や可視光線の透過性能との関係も深いので光学的特性の応用とも言えるが、ダイヤモンドの1~2 μ mの薄膜の高弾性率を利用しているとも言えるので、ここにとり上げる。図8にX線露光の原理図を示す。LSIの集積度が上がるに従って、回路の線幅が細くなる。0.2 μ m以下では従来の可視光による露光は困難となり、より短い波長の軟X線（シンクロトロン放射光）による露光が必要となる。マスク材としてはX線の透過性能に優れていること及び、位置合せのため可視光（He-Neレーザー光の633 nm）の透過性能に優れていることが必要である。またマスク上にパターンを記入しなければならないため、強度も優れていなければならない。これらの点を総合すると、ダイヤモンド薄膜は最も優れたマスク材となる¹⁴⁾。このため実用化に向けて開発が行われて

図8 X線露光の原理図

図9 ダイヤモンド膜の膜厚と応力の関係

図10 ダイヤモンドメンブレン

いる^{15),16)}。ダイヤモンド薄膜の特徴は膜の応力が製造条件や膜厚によって変化することである。マスク材としては引張り応力が作用していなければならない。図9に膜厚が増大するに従って圧縮応力から引張り応力に変化する様子が示されている¹⁵⁾。この場合1.5 μ m以上では引張り応力となっている。図10に膜厚1.6 μ mにおけるダイヤモンドメンブレンの写真を示す。この場合、光の透過率50~60%であり、実用に近いレベルに達していると言える。この分野は超LSIの製造技術動向によって、今後の成否が左右される分野であり、もし使用されるとしたら量的にもおもしろい分野である。

4. 結 言

ダイヤモンド薄膜の機械的特性の応用について、概観した。最も広く用いられているのは工具分野で、今後の伸びが期待される。特に車や家電製品の軽量化が進むにつれて、今後アルミニウムを中心とする軽合金の使用量は増大することが予想される。ダイヤモンドコーティング工具、厚板ロー付け工具とも、これらアルミニウム合金の加工には欠かせないものであり、今後の需要が期待される。そのためにも、より一層の性能の向上と、コストダウンが必要であろう。本稿ではふれなかったが、耐磨耗性を利用する分野としては、LSI用のTABのボンディングツールがあげられる¹⁷⁾。ダイヤモンドの熱伝導の良さと、耐磨耗性を利用した応用といえる。このように、耐磨耗を利用する分野では今後様々な分野で応用が考えられ、実用化されてゆくものと思われる。

高弾性や強度の面での応用も、今後増えてゆくものと思われる。そのためにもダイヤモンドの特性を良く知り、その応用分野を探索することは重要である。同時により安価に、より低温でコーティングするための技術開発も必要となろう。例えば、プラスチックの保護膜として使用可能な程低温でコーティングが可能となれば、更にその応用分野は広まるものと思われる。

いずれにしてもダイヤモンドのコーティング技術はようやく実用化の段階を迎えたと言える。今後は商品に合った技術の開発がより要求されよう。この点で企業の開発陣の一層の努力が要求される。自らの反省も込めてこの夢のある材料の実用化に向けて開発陣の一層の奮起を促したい。

〔文 献〕

- 1) B. V. Spityn, B. V. Derjaguin: USSR Inv. Certif. No. 339134 (1956)
- 2) W. G. Eversole: USP 3030187, 3030188
- 3) A. Aisenberg and Chabot.: J. Appl. Phys. 42 (1971), 2953
- 4) C. Weissmantel: Thin Solid Films, 72 (1980) 19
- 5) B. V. Spityn, L. L. Bouilov and B. V. Derjaguin: J. Cryst. Growth 52, (1981) 219
- 6) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka: Jpn. J. Appl. Phys. 21, (1982) L183
- 7) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka: J. Cryst. Growth, 62, (1983) 642
- 8) S. Matsumoto: J. Mater. Scie. Lett. 46, (1985) 146
- 9) Y. Hirose, S. Amanuma and K. Komaki: J. Appl. Phys. 68, (1990) 6401
- 10) J. A. Herb and Frank Cerio: ADC'93, 2nd Int. Conf. on the Applications of Diamond Films and Related Materials. M. Yoshikawa, M. Murakawa, Y. Tzeng and W. A. Yarbrough (Editor) 181 (1993) MYU
- 11) K. Kanda, S. Takehana, S. Yoshida, F. Shimakura and K. Ishigane: Tbd. 565 (1993) MYU
- 12) 中村 勉, 中井哲男: FC Report, 10, 8, (1992) 278
- 13) 藤森直治: ニューダイヤモンドの開発利用動向 No. 3 ニューダイヤモンドフォーラム, 昭和63年, 117
- 14) H. Windishman and G. F. Epps: J. Appl. Phys. 68(11), (1990) 5665
- 15) K. Marumoto, H. Yabe, Y. Matsui, H. Yamashita and N. Kikuchi: Jpn. J. Appl. Phys. 31, (1992) 4205
- 16) H. Yoshikawa, N. Kikuchi, H. Yamashita, Y. Matsui and K. Marumoto: ADC'93, 2nd International Conference on the Applications of Diamond Films and Related Materials: M. Yoshikawa, M. Murakawa, Y. Tzeng and W. A. Yarbrough (Editor) 445 (1993), MYU.
- 17) 中村 勉, 田中克享, 矢敷哲男, 熊沢佳明, 藤森直治, 中井哲男, 中谷征司; 第4回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集, 75 (平成3年) ニューダイヤモンドフォーラム

- 1) B. V. Spityn, B. V. Derjaguin: USSR Inv. Certif.