バイアス印加を併用した熱フィラメント CVD 法による多層ダイヤモンド膜の合成と機械的特性評価

竹内 貞雄*, 小田 澄嗣*, 村川 正夫*

*日本工業大学 先端材料技術研究センター (〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1)

Synthesis and Evaluation of Mechanical Properties of Multi-layered Diamond Films by Bias Enhanced Hot Filament CVD Method

Sadao TAKEUCHI*, Sumitsugu ODA* and Masao MURAKAWA*

*Research and Development Center for Advanced Materials and Technology, Nippon Institute of Technology (4-1, Gakuendai, Miyashiro-cho, Minamisaitama-gun, Saitama 345-8501)

When diamond is used as a wear-resistant material for tools, its unique wear resistance cannot be fully exploited due to the possibility of brittle fracture. In general, diamond films synthesized by the vapor phase method are polycrystalline, exhibiting columnar crystal growth. In the polycrystalline structure, once cracks occur on the surface of the film, they tend to propagate through the columnar particles, leading to a decrease in toughness. In this study, using the hot-filament chemical vapor deposition (CVD) method, diamond secondary nuclei are grown on a substrate by applying bias current to the substrate repeatedly and intermittently; multi-layered diamond films, in which the continuity of grain growth is suppressed, are synthesized. The interfaces formed by the multi-layer structure are expected to prevent crack propagation. To confirm this effect, mechanical characteristics, such as the bending strength of the multi-layer diamond film, are evaluated. The results indicate that the bending strength of the multi-layer diamond film is approximately 30% higher than that of a conventionally-produced diamond film.

Key Words : Diamond Film, Multi-Layer, Bias Treatment, Mechanical Properties

1. はじめに

ダイヤモンド膜は極めて優れた耐摩耗性を有しているが、じん性が劣るという欠点があり工具などの耐摩耗部材に応用した場合、膜の欠損やはく離といった問題を引き起こす。この問題はダイヤモンド自身の物理的特性に起因するものであるが、膜の構造にも原因がある。すなわち、気相法による合成では、基板上に初期核を形成した後に、隣接する粒子を合体しながら柱状に成長するために、膜厚方向への亀裂進展が容易な構造となっているからである。

このような構造的な欠点を克服する方法として、多層化が有効である。すでに TiN などのセラミックス膜、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜では多層膜が実用化されている。しかし、ダイヤモンドの場合は合成条件が特殊なため、合成中に炭素以外の金属やセラミックスを中間層として多層化することは困難である。したがってダイヤモンド膜の多層化は、粒成長の制御や合成中に意図的に2次核形成を促進させるなどの結晶成長を制御する手法に限定される。燃焼法においては、合成中に供給ガスの混合比を大きく変化させることで中間層として DLC 膜を形成し柱状成長を防止¹⁾できる。さらに、この手法を実際の工具へ応用²⁾することも試みられている。しかし、この方法では膜間の結合力が低下するという問題がある。一方、合成の初期段階における核形成密度の向上にはバイアス法^{3)~5)}が有効で 1×10^{10} 個/cm² の核発生密度が達成されている。バイアス法の応用として合成中に

バイアスを印加して膜構造を制御することも試みられており、熱フィラメント法で、微細な結晶構造を有する表面平滑性の良好な膜を合成できることが報告⁶⁾されている。しかし、合成メカニズムや得られた膜の機械的特性などについては、明らかにされていない。

本研究では、まずはじめに熱フィラメント CVD 法によるダイヤモンド合成において、バイアス電流の印加⁷⁾が、得られる膜の結晶性、ならびに2次核形成にどのような影響を及ぼすのか検討を行った。さらに、バイアス電流を制御することで、粒成長の連続性を阻止した多層構造膜を合成し、同膜の耐摩耗性、曲げ強度などの機械的特性評価を行った結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 多層構造ダイヤモンドの合成

ダイヤモンド膜の合成には図1に示すエタノールを原料に用いた熱フィラメント方式の合成装置を用いた。基板には $12.7 \times 12.7 \times 3.18$ mm の WC-Co (Co: 6 wt%) 合金を用い、バイアスは定電流電源 (Max 500 V, 500 mA) を用いてフィラメントと基板間に基板がマイナスになるように印加した。なお、基板温度の調整は特別な制御は行わず、フィラメントからの輻射熱のみで、最適温度 (900°C) になるようフィラメントと基板間の距離を 6 mm に設定した。さらに得られる膜の均一性を高めるために、基板は 12 回転/h で回転させた。合成圧力は 6.65 と 13.0 kPa

Fig. 1 Schematic view of the hot-filament chemical vapor deposition system.

Fig. 2 Schematic view of the wear tester.

Table 1 Conditions for synthesizing diamond.

Filament temperature (K)	2573–2673
Reaction pressure (kPa)	6.65, 13.0
Flow rate of hydrogen (cm ³ min ⁻¹)	150
Concentration of ethanol in H ₂ (vol. %)	1–1.5
Substrate temperature (K)	1173
Bias current (mA)	0–200
Bias voltage (V)	0–500
Bias treatment on/off time (min)	3/60, 5/60, 60/60

Table 2 Wear test conditions.

Wheel type	# 100 mesh resin bond diamond
Diameter (mm)	100
Thickness (mm)	0.7
Grinding speed (m/s)	12
Load (N)	1
Grinding time (s)	5
Lubrication	Water

の2段階とし、バイアス条件は200～500 V、50～200 mA の範囲である。バイアスは、合成開始3～4時間経過後、すなわち、基板全面にダイヤモンド膜が合成された後に印加した。また、バイアス電流のON/OFFはOFF時間を60 min一定として、ON時間を3, 5, 10, 60 minと変化させた。さらに、このON/OFFを繰り返すことで、多層膜を合成した。表1に今回の実験における合成条件をまとめて示す。

2. 2 ダイヤモンド膜の評価方法

合成したダイヤモンド膜について、SEMによる表面と断面の観察を行うとともに、触針式の表面粗さ計による表面粗さの測定を行った。また、膜の結晶性はX線回折により(111)ピーク(2θ=43.9 deg.)の半値幅から評価した。

膜の耐摩耗性の評価には図2に示す摩耗試験機を用いた。厚さ0.7 mm、直径100 mmのレジンボンドダイヤモンドホイールを試料に押付けて、得られた摩耗痕から除去体積を算出した。表2に試験条件を示す。さらに、3点曲げ試験により、ダイヤモンドの曲げ強度とヤング率を測定した。試料は自立ダイヤモンド膜からYAGレーザにより3×10 mmの形状に切断して用いた。板厚は250～300 μmである。曲げ試験は平滑な基板面側が引張りとなる条件で行い、曲げスパンは9 mmとし、荷重速度は0.05 mm/sである。曲げ強度(σb)とヤング率(Eb)は次式より算出した。

σb= 3 PL/ 2 wt²(1)

Eb= PL³/ 4 wt³ym(2)

ここで、Pは荷重、Lは曲げスパン、wは試験片の幅、tは板厚、ymはたわみ量である。

3. 実験結果と考察

3. 1 多層膜の合成結果

はじめに、バイアスの効果であるが、合成圧力が13 kPa(100 torr)の場合、バイアス電圧を500 Vまで印加してもフィラメント-基板間の電流は数 mA程度であり、バイアスの有無で得られる膜のモルフォロジーなどに変化は認められなかった。しかし、合成圧力が6.65 kPa(50 torr)と低い条件では、220～230 Vの電圧で、50～200 mAのバイアス電流の印加が可能であり、得られる膜のモルフォロジーに変化が生じた。すなわち、膜のモルフォロジーに影響をおよぼす因子はバイアス電流であることが明らかになった。また、バイアス電圧はフィラメントと基板間距離の極めてわずかな変化や、基板回転に敏感に変動するため電圧制御では安定したバイアス効果が得られなかった。これらのことより、以後の実験ではバイアス電流を制御することにした。図3に予備的な実験として、バイアス電流の効果を確認するため、バイアスON(60 min, 50 mA)/OFF(60 min)を1サイクルとしてこれを2回繰り返してWC-Co基板上に合成した膜の断面観察結果を示す。この観察は基板から膜を部分的にはく離させた後、残存した膜の断面を45°方向から観察した。特別な前処理を施すことなく、バイアスON/OFFに対応した層構造が認められる。このことより、合成中にバイアス電流を印加することで、得られる膜質がSEMによる2次電子像で明瞭に区別できるような変化が生じることがわかる。

そこで、合成時のバイアス電流の印加が膜質にどのような影響をあたえるのか具体的な検討を行った。図4にバイアスOFFで

Fig. 3 SEM micrograph of cross-section of the unpolished diamond film obtained with bias on (60 min, 50 mA) and off (60 min) repeatedly.

Fig. 4 SEM micrographs of diamond films; (a) without bias treatment and (b) with bias treatment (50 mA).

合成した通常の(a)単層膜とバイアス ON (50 mA)で合成した(b)単層膜の観察結果を示す。バイアス無しの(a)膜は明瞭な自形面が認められる。これに対して(b)バイアス電流を印加した場合、自形面は認められず、ボールライク状の成長面が認められた。すなわち、合成中にバイアス電流を印加することで、ダイヤモンド膜の結晶性が低下することが推察される。

図5にバイアス無しとバイアス電流を50, 200 mAとして合成した膜のX線回折結果を示す。いずれの膜にも $2\theta = 43.9^\circ$ にダイヤモンドの(111)ピークが認められる。しかしその半値幅は(a)バイアス無しの膜が 0.44° であるのに対し、(b)バイアス電流50 mAで合成した場合は 0.72° 、(c)バイアス電流200 mAの場合は 0.98° とバイアス電流が大きくなるにつれ、半値幅が大きくなり結晶性が低下する傾向が認められる。これらの観察結果より、バイアス電流が増大すると得られる膜の結晶性が低下し、ボールライクダイヤモンド膜が合成されることが

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the film obtained without bias treatment and with bias treatment (50 and 200 mA).

明らかになった。すなわち、図3に示した、バイアス電流のON/OFFにより得られた多層膜は結晶性の劣るボールライクダイヤモンド層を含んでいることがわかる。また、この時の合成速度は、バイアス無しの場合で $1.5 \sim 2 \mu\text{m/h}$ 、バイアス電流50 mAの場合で $1.2 \sim 1.5 \mu\text{m/h}$ となり、バイアスの印加により20~30%程度の低下が認められた。

結晶性の劣るボールライク層の存在は耐摩耗部材に応用した場合に耐摩耗性を低下させる恐れがある。したがって、実用的には、ボールライク層は極力薄くする必要がある。そこで、最短バイアス印加時間を検討するとともに、意図したような柱状成長の防止効果が得られるかの確認も行った。具体的には、バイアス OFFで合成した膜厚 $40 \mu\text{m}$ (合成時間: 18 h)程度の自形膜をベースに、バイアス電流(50, 200 mA)をそれぞれ3, 5, min印加し、さらにバイアス OFFで1 h合成した成長面を観察した。

図6にバイアス印加時間5 minにおけるSEM観察結果を示す。なお、これら観察はいずれも連続合成中にバイアス印加のみをON/OFFして得られた結果であり、観察のために途中で合成を中断する操作は行っていない。(a)バイアス OFFで合成した自形膜には、平滑な(111)面が認められる。これに対して同様な条件で合成した自形膜にバイアス処理(50 mA, 5 min)を施した(b)には、(111)面上に多数の2次核が形成されているのが認められる。この時の核発生密度は 1.2×10^9 個/ cm^2 であった。さらに、(c)2次核形成後、バイアス OFFで1時間の合成を行った試料では、微細な自形膜が成長していることが認められる。図7には、同様にバイアス OFFで合成を行った後、バイアス時間を3 minとして電流を50, 200 mAとした時の観察結果を示す。バイアス時間が3 minの場合、(a)50 mA, (b)200 mAいずれの場合も、部分的に2次核形成は認められるものの、先に図6で示したような自形面全面に2次核の形成は認められない。図示はしないが、バイアス処理後、1時間の合成を行った場合でも、全面的な2次核形成の痕跡は認められなかった。これらの事より、

Fig. 6 SEM micrographs of diamond surfaces; (a) as synthesized without bias treatment, (b) followed by bias treatment (50 mA, 5 min) and (c) followed by synthesizing again without bias treatment for 1 hour.

50 mA のバイアス電流を 5 min 以上印加することで、2 次核形成が促進され、粒成長の連続性を阻止できることが明らかとなった。得られたバイアス条件にもとづき、ON (5 min, 50 mA) / OFF (60 min) を 54 回繰り返して多層構造ダイヤモンド膜の合成を試みた。図 8 に膜断面を 45° の角度で #200 のダイヤモンドディスクで研磨した時の観察結果を示す。なお、同写真は分割して撮影したものを重ね合わせたため、中間部のコントラストが異なっている。また、層構造が明瞭に区別できるよう、あえて荒研磨のみで仕上げ研磨はしていない。このため膜断面中に欠損や空隙が存在するように見えるが、実際には図 11 で後述するように緻密な膜が得られている。断面観察結果から意図したように、バイアス ON/OFF 回数に対応した 108 層構造ダイヤモンド膜が得られていることがわかる。なお、この場合の膜厚は 56 μm となり合成速度は約 1 μm/h であった。

3. 2 機械的特性の評価

多層ダイヤモンド膜は結晶性の劣るボールライクダイヤモンド

Fig. 7 SEM micrographs of diamond surfaces synthesized without bias treatment followed by various bias treatment; (a) (50 mA, 3 min) and (b) (20 mA, 3 min).

層を含むため、耐摩耗性が劣る可能性がある。このことを確認するためボールライク層の厚さの異なる 2 種類の多層膜について、耐摩耗性の評価を行った。具体的には、先に示したバイアス ON 時間を 5 min, OFF 時間を 60 min としてボールライク層を最も薄くした膜 (図 8 に示した構造) と ON 時間を 60 min, OFF 時間を 60 min としてボールライク層の厚さを自形膜の厚さ (約 1 μm) とほぼ等しくした多層膜 (図 3 に示した構造) である。このほか比較試料としてバイアス無しで合成した単層自形膜、バイアス有り (50 mA) で合成した単層ボールライク膜、さらに市販の焼結ダイヤモンド (Co : 6 wt%, 粒径 : 10~12 μm) も用意した。なお、コーティング膜についてはいずれも WC-Co 基板に 20~30 μm の厚さでコーティングした。すなわち、実用的なコーティング工具における膜厚を想定した。

コーティング後のそれぞれの膜の表面粗さは、単層自形膜が Rmax 8 μm を示したのに対して、単層ボールライク膜が 5 μm, 多層膜 (ON 5 min/OFF 60 min) が 2 μm となり、多層化により、ダイヤモンド膜の平滑性が大きく向上することがわかる。図 9 に摩耗試験結果を示す。結晶性の劣る (d) ボールライク膜の耐摩耗性は (a) 自形膜の 50% 程度であり、ボールライク層が薄い方が耐摩耗性は向上する。また、最もボールライク層の薄い (b) 多層膜であっても結晶が微細化していることもあり、自形膜に比べて 20% 程度の耐摩耗性の低下が認められた。しかし、市販の焼結ダイヤモンドの 2 倍程度の耐摩耗性を有していることが明らかとなった。

結晶性の劣るボールライクダイヤモンドは強度が劣る可能性がある、その存在により、層間の結合力が低下している可能性がある。そこで、3 点曲げ試験により、膜強度の比較評価を行った。試料は単層自形膜、単層ボールライク膜、ボールライク層の最も

Fig. 8 SEM micrograph of a polished cross section of the multi-layered diamond film was experimentally synthesized by 54 repetitions of the on (5 min, 50 mA) / off (60 min) cycle of bias treatment.

薄い多層膜(ON 5 min/OFF 60 min)の3種類であり、膜厚は250~300 μ mとした。

図10に3種類のダイヤモンド膜の3点曲げ試験結果を示す。ヤング率について比較すると、単層自形膜が最も高い値(1230 GPa)を示し、結晶性の劣るボールライク膜が750 GPaと低く、多層膜はその中間の1050 GPa程度を示した。これに対して多層膜の曲げ強度は、強度の低い(600 MPa程度)ボールライク層を含むにもかかわらず、単層自形膜を30%程度上回る1500 MPaと最も高い値を示した。この理由は、薄いボールライク層により、結晶の連続性を阻止して微細化したことで強度が向上したものと考えられる。図11に破壊後の断面観察を示す。いずれの場合も典型的な脆性破面が得られ、(b)多層膜に層間ではなく離の痕跡は認められず、十分な層間結合力が得られていることがわかる。このように、ダイヤモンド膜を多層化することで、ヤング率を低く、曲げ強度を30%程度高めて、じん性を向上できることが明らかとなった。

4. 結 論

熱フィラメントCVD方式によるダイヤモンド合成において、

Fig. 9 Wear volume of various diamonds; (a) automorphic film, (b) multi-layered film [on 5 min/off 60 min], (c) multi-layered film [on 60 min/off 60 min], (d) ball-like film and (e) synthesized at polycrystalline diamond high-pressure and high-temperature.

Fig. 10 Results of the bending test of the various diamond films.

バイアス処理による結晶成長の制御を行い、多層構造ダイヤモンド膜を合成した。得られたダイヤモンド膜の機械的特性の評価を行い、以下の結果が得られた。

(1) 合成中に50 mA以上の電流を印加することで、結晶性の劣るボールライクダイヤモンド膜が形成されることが明らかになった。

(2) 合成中に50 mAのバイアス電流を5 min印加することで、2次核を形成し、粒成長の連続性を阻止するとともに結晶を微細化できること。またバイアス電流をON/OFFすることで、結晶性の異なるダイヤモンド層を交互に積層した多層膜を合成できる

Fig. 11 SEM micrographs of a cross-section after bending test ; (a) automorphic film, (b) multi-layered film and (c) ball-like film.

ことが明らかになった。

(3) ボールライク層を薄くした多層膜は、耐摩耗性は劣るものの、曲げ強度を 30% 程度向上できることが明らかになった。

(Received July 4, 2001 ; Accepted October 5, 2001)

文 献

- 1) K. V. Ravi and C. A. Koch ; *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 348 (1990)
- 2) M. Murakawa and S. Takeuchi ; *Diamond Flms and Tech-nol.*, **2**, 183 (1993)
- 3) S. Yigo, T. Kanai, T. Kitamura and T. Muto ; *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1036 (1991)
- 4) X. Jiang, R. Six and C. P. Klages ; *Diamond Relat. Mater.*, **2**, 407 (1991)
- 5) B. R. Stoner, G. H. M. Ma, S. D. Wolter and J. T. Glass ; *Phys. Rev.*, **B 45**, 11067 (1992)
- 6) I. U. Hassan, C. A. Rego, N. Ali, W. Ahmed and I. P. O'Hare ; *Thin Solid Films*, **355-356**, 134 (1999)