熱処理したサブミクロンダイヤモンドの加工特性

大島龍司, 山中 博, 細見 暁

(平成12年10月31日受理, 平成13年2月28日採択)

Machining Performance of Heat Treated Sub-micron Diamond

Ryuji Ohshima, Hiroshi Yamanaka and Satoru Hosomi

Sub-micron diamond powder was heat-treated and its machining performance was tested in the texturing process of fixed disk blanks. Comparison indicated a significant increase of up to some 30% in stock removal, as well as a reduction of 5% in surface roughness over the corresponding diamond as untreated. Such improvement can be related to the effects of an increased friability and thus in number of edges available for the stock removal process. Scratch marks, on the other hand, were essentially eliminated as a result of the deposition of non-diamond carbon on the surfaces of diamond particles, so much as to leave only edge projection tips uncovered.

KEYWORDS : Sub-micron diamond, Heat-treatment, Texturing, Stock removal, Surface roughness

1. はじめに

研磨材としてのミクロンサイズダイヤモンド粉末は、大別して結合材を用いて砥石に成形したいわゆる固定砥粒の形、ならびに、分散剤溶液中に砥粒を懸濁させた遊離砥粒（スラリー）の状態で使用されている。後者のスラリーを用いた加工には一般に微粉が用いられることから、性能評価において単位時間当たりの加工量、すなわち研磨速度の値よりも、加工面の仕上げ面粗さの小さいことが重視される場合が多い。

コンピュータに搭載されているハードディスクのテクスチャリング加工にも、ダイヤモンドのスラリーが用いられている。ところがディスクの記憶メモリの増加を目指した要請から、加工面の粗さに対する要求は年々厳しくなっており、すでに現在の砥粒では達成が困難な、1nm以下の面粗さが求められる状況に至っている。

このような要求に対して加工方法の見地からも種々検討が加えられているが、砥粒自体の見直しも必要であることから、本研究では加熱処理による砥粒の物性改良を試みた。

2. 実験方法

実験に用いたダイヤモンド粉末はトーメイダイヤ(株)において、静的高圧合成によって合成した単結晶質ダイヤモンドを粉砕し、湿式分級した精密研磨用砥粒である。

本研究では、Fig.1のSEM写真に示した、商品名IRM 0-1/4のダイヤモンド粉末（比表面積 $30.3\text{m}^2/\text{g}$ ）を原料として用いた。

このダイヤモンド粉末を窒素ガス雰囲気中で加熱する処理を行った。加熱処理は、磁製ボートに原料のダイヤモンド粉末5gを入れ、窒素ガスを流した所定温度の炉芯管内で3h保持する方法で実施した。

加熱処理後のダイヤモンド粉末は黒色を呈しているが、酸化処理を施すことによって、ほぼ元の色調に戻ることから、ダイヤモンドに比して酸化されやすい非ダイヤモンド炭素が、粉末表面に形成されたことによる色調変化と見なした。形成される非ダイヤモンド炭素量は熱履歴を反映していると思われることから、約300℃の9:1硫酸-硝酸混液中で煮沸する湿式酸化処理¹⁾を行い、その際の質量減少量をダイヤモンド

Fig.1 SEM image of single crystal sub-micron diamond.

Fig.2 Schematic illustration for the texturing process of fixed disk blanks.

から転化した非ダイヤモンド炭素量と見なし、非ダイヤモンド炭素への転化率と表示して、熱履歴の指標とした。

一方、加熱前後における表面性状の変化を見る目的から、X線回折による検討も行った。加熱処理前後における粒子サイズの測定には、レーザー回折粒度測定装置 (Microtrac UPA) を用いた。砥粒の加工特性の評価には、試料のダイヤモンド粉末を脱イオン水中に懸濁させた0.2mass%濃度のスラリーを作成し、このスラリーを用いて、NiPメッキされたAl製ハードディスク (Hard Disk; 以下HD) のテクスチャー加工を実施し、除去速度と加工面の面粗さとの2項目で評価した。Fig.2にテクスチャー加工の概要を示した。回転テーブル上にハードディスクを置き、ダイヤモンドスラリーを一定流量で滴下しつつ、研磨テープをディスク上で揺動させながら走らせ、テープ面で押し付けられた砥粒でディスク面への傷つけ加工を行った。除去速度は一定時間ごとの加工におけるHDの質量減少量から求めた。一方、加工面の面粗さの評価には、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM (Digital Instruments D-5000)) を用いて測定し、10 μ m角の領域内における起伏の平均値 (Roughness average; Ra) ならびに、実効値 (Root means square; Rq) で評価した。

3. 実験結果および考察

800~1300℃の各温度に加熱したダイヤモンド粉末について、加熱処理温度による非ダイヤモンド炭素への転化率を示したのがFig.3であって、不活性雰囲気中でのダイヤモンドのグラファイト化速度は、あまり大きくないことが認められた。

なお本研究に用いたサイズのダイヤモンドの場合には、酸化雰囲気中における加熱操作において、400℃まではダイヤモンドの質量変化が実質的に生じないことを別の実験で確認している。したがって前記の約300℃の湿式酸化処理によって分解除去されるのは、加熱処理の結果ダイヤモンド表面に形成された非ダイヤモンド炭素のみであって、ダイヤモンド構造を有している領域は酸化されないものと見なし、転化率を求めている。

出発原料粉末 (未処理品) および各温度で加熱処理を施し

Fig.3 Non-diamond carbon percentage on the heat treated diamond.

Fig.4 XRD images for un-treatment (4-a) and 600-, 800-, 900°C-heat treatment (4-b, 4-c, 4-d) sub-micron diamond.

たダイヤモンド粉末について実施したX線回折結果をダイヤモンドとグラファイトとの最強線に対比する形でFig.4に示した。検出強度を対数目盛で表示することによって、600℃処理品においてすでにグラファイトの(002)回折線が認められ、900℃に加熱した試料ではグラファイトの明瞭なピークが認められている。

ダイヤモンドのグラファイト化温度として1700K以上²⁾との記載があるにもかかわらず、本実験においては600℃の加熱処理で、すでにグラファイト化が生じている理由としては、結晶内に原子オーダーで取り込まれている融剤金属-主としてNi³⁺-によるグラファイト化の促進とともに、本実験に用いたダイヤモンドが微粉であって、FT-IR法により、表面に多量の酸素を吸着していることを観察⁴⁾していることから、吸着酸素によるグラファイト化の促進作用が挙げられる。また予

備実験の段階ではあるが、He雰囲気中における500℃の加熱において、CO₂ガスが放出されることを検知しているの、吸着酸素がダイヤモンド表面の炭素原子を伴って脱離する結果として、表面がグラファイト類似構造に転化する可能性も挙げられる。なお酸素は900K以上でグラファイト化を促進することが知られている⁹⁾。

Fig.5 (a) に出発原料(未処理品)粉末の粒度分布を、**Fig.5** (b) に1250℃の加熱処理を施した試料の粒度分布を示す。中心径(D50)が未処理品の0.2206μmに対して、加熱処理品では0.2279μmと有意差は認められなかった。しかしながら、検出された最大粒子径が未処理品0.4861μmに対して加熱処理品では0.6875μmと大きくなることがわかった。この理由として、ダイヤモンド中に取り込まれている金属元素の促進作用によって、ダイヤモンドの一部がグラファイト化ないしは非ダイヤモンド炭素化することによる体積増加、ダイヤモンド粉末表面が非ダイヤモンド炭素化に転化することによる粒子径の増大も挙げられるが、粒子相互間の凝集ないしは弱い結合による見掛け粒子サイズの増大が主要因と思われる。

加工特性の評価に際しては、ダイヤモンドの分散液を調製する必要があるが、加熱処理を施したダイヤモンドは水への濡れ性が悪く分散が困難であることから、界面活性剤であるポリカルボン酸塩を用いて0.2mass%のスラリーを作成した。研磨速度として5分間の加工におけるHDの質量減少量を測定し、これを4回繰り返すことで除去速度を算出した。結果を

Fig.5 Particle size distributions (a) as received and (b) heat treated at 1250℃.
(a) As Received, (b) Heat treated

Fig.6に示す。研磨による除去速度は、未処理品の0.359mg/minに対して、800℃の加熱処理品では0.407mg/min、1250℃の加熱処理品では0.479mg/minとなり加熱処理を施すことによって、除去速度が向上する傾向が認められた。ただし、1300℃処理品の除去速度は1250℃処理品と同程度であったので、図には記載しなかった。

このように除去速度が向上する理由として、見掛け粒子サイズ増大の効果が挙げられるものの、見掛け粒子径に相当する未処理品に比べても約30%の性能アップとなっていることから、熱処理によって付与された微小破砕性(おそらく結晶内部でのグラファイト化に伴う体積増加による歪)の効果、換言すれば破砕強度値の低下の可能性が考えられる。ただし、ダイヤモンド粒子の強度値の加熱処理による変化を、サブミクロンダイヤモンドについて測定する方法は現在のところ見当たらない。参考として、筆者らが実施した平均粒径40μmのダイヤモンド砥粒の強度に関する測定例では、破砕されやすさの指標としているtoughness index値として、加熱処理前の33に対して1200℃の加熱処理品では38となっており、加熱によって破砕性が約15%向上したことが示されている。このような熱による物性値変化の傾向は、サブミクロンダイヤモンドについても当てはまると考えられるが、今後の課題として更なる検討が必要である。

Fig.7は1250℃の加熱処理を行った効果をAFMによる研磨面の粗さで評価した結果である。測定を行った10μm角の領域についてのAFM像、1本の走査線上における研磨痕の数、ならびに研磨痕の高低差(粗さ)を示したラインプロファイル図、および測定領域の全面を走査して得られた研磨痕の数(頻度)を粗さ別にまとめたヒストグラムの諸情報が含まれている。

Fig.7 (a) と、**Fig.7** (b) との要約の欄に見られるように、従来品である未処理品を用いた加工面の粗さRa:0.614nm, Rq:0.816nmに比して、本研究における最適条件では、

Fig.6 Removal rate effect of heat treatment sub-micron diamond powder for texturing NiP/Al fixed disk blank.

Fig.7 Analysis data for the textured fixed disk surface by AFM.
(a) As received, (b) Heat treated at 1250°C

Ra:0.584nm, Rq:0.799nmであり、粒度分布データにおいて最大粒子径が大きいにもかかわらず、熱処理品では未処理品に比して凹凸量の小さく細かな仕上げ面となっており、研磨性能の向上が得られている。この理由としては、上記した微小破砕性の効果に加えて砥粒表面が非ダイヤモンド炭素層で覆われることによって、相対的に粒子の切れ刃の突き出し高さが小さくなり、深い研磨傷すなわちスクラッチの発生が回避される可能性も挙げられる。またFig.7 (a), Fig.7 (b)におけるヒストグラムの対比からは、熱処理品を用いて加工した研磨面の方が相対的に研磨痕の数が増えており、熱処理を施すことによって研磨に寄与する刃先数が増加したことを示している。このような研磨痕の増加から、HDドライブ作製時の磁気特性の向上が期待され記録密度の向上が見込まれる。

一方、1300℃以上で熱処理を行った粉末の場合には、仕上げ面が荒れる傾向が認められた。粒度の測定結果と併せてこの傾向は、本研究で用いたスラリーの調製技術では解砕できない強く結合した凝集粒子が原因と考えられ、原料粉末の表面状態に応じた、熱処理条件の最適範囲があることを示唆している。

以上述べたように、サブミクロンダイヤモンド粉末に熱処理を施すことによって、HDのテクスチャリング加工において、同じサイズの未処理品すなわち現在使用されている粉末に比して、加工速度が大きく仕上げ面が細かくなるという一見矛盾とも思われる効果の発現が可能となった。このような効果の解明には、加熱下におけるダイヤモンド表面の反応の状況、粉末表面の物性の変化を明らかにする必要があり、併せて凝集粒子が形成される機構の解明、ならびにスラリー調製時における解砕技術の改良が必要である。

4. 結 論

サブミクロンのダイヤモンド粉末に加熱処理を施すことで下記の知見を得た。

1. 窒素雰囲気中でダイヤモンドを加熱することによって、表面に非ダイヤモンド炭素層が形成される。この処理を施した砥粒を用いてハードディスクのテクスチャー加工を行ったところ、最適処理条件においては、未処理品に比して除去速度が約30%向上し、同時に表面粗さは約5%小さくなるという結果が得られた。
2. 上記の効果が得られる理由として除去速度の向上に関しては、熱処理によってダイヤモンド砥粒の微小破砕性が増加し、研磨に寄与する刃先数が増加することが考えられる。一方、研磨面の粗さが小さくなることに関しては、非ダイヤモンド炭素層が表面を覆うことによって、相対的に砥粒の切れ刃の突き出し高さが小さくなり、深い研磨傷すなわちスクラッチの発生が回避されると考えられる。

文 献

- 1) H. Makita et al., *Advances in New Diamond Science and Technology*, MYU, Tokyo (1994) 194.
- 2) T. Evans, *The Properties of Diamond*, (J. E. Field, ed.) (1979) 408, Academic Press, New York.
- 3) M. Wakatsuki, et al., *New Diamond Science and Technology*, (R. Messier, et al., eds.) (1991) 143 MRS, Pittsburgh.
- 4) R. Ohshima, H. Yamanaka and S. Hosomi, *J. Society of Materials Science*, **49** (2000) 602-605 [in Japanese].
- 5) T. Evans, *The Properties of Diamond*, (J. E. Field, ed.) (1979) 644, Academic Press, New York.