川西記念新明和教育財団助成金事業　2023 年度研究助成　研究成果報告書

変調プラズマを用いた超高硬度ナノ結晶ダイヤモンド膜の作製

兵庫県立大学大学院　工学研究科　機械工学専攻

田中一平

研究背景

カーボンニュートラルの実現に向け、工作機械や自動車などの機械部品に不可欠なしゅう動部分の低損失・長寿命が必須となる。ダイヤモンドは高硬度および低摩擦，高耐摩耗性などの優れた特性を持ち，コーティング材として幅広い分野に応用されているが、しゅう動部品等へのダイヤモンド膜の適用には研磨した後に使用するなど成膜後の後処理に多くの時間とコストが必要である。

ダイヤモンド膜の合成技術として CH_4—H_2 ガスを原料ガスに用いるマイクロ波プラズマ CVD 法が広く利用されており、低炭素濃度では高品質なダイヤモンド膜が得られるが、結晶粒径が μm オーダーのため表面の凹凸が問題となる。近年では、ナノ結晶ダイヤモンド（NCD）と呼ばれる粒径が 100 nm 未満で構成された NCD 膜が高炭素濃度での合成により得ることができ、平滑なダイヤモンド膜も実現されている。しかし、平滑な NCD 膜は、ダイヤモンド膜と比較して非ダイヤモンド成分を含む結晶粒界が多く存在するために硬度および膜質が低下し、耐摩耗性の向上が課題となっている。

現在トレードオフとなっている膜質と耐摩耗性の関係を両立する平滑なダイヤモンドが得ることができれば、低摩擦かつ高耐摩耗な NCD 膜としてしゅう動部材に適用することが可能になる。

研究目的

本研究では結晶粒径を 100 nm 未満に抑えた低摩擦かつ高耐摩耗なダイヤモンド膜の作製を目的に、マイクロ波プラズマ CVD 法によるダイヤモンド合成時のプラズマ変調を用いたダイヤモンドの成長制御手法を確立する。

成果内容

ダイヤモンドの合成にはマイクロ波プラズマ CVD 装置を用いた。（図 1 ）本手法は CH_4—H_2 系反応ガスをマイクロ波によってプラズマにすることでプラズマ直下に設置された基板上にダイヤモンド膜を合成できる。CH_4 および H_2 はマスフローコントローラによって流量を制御し、マスフローコントローラはマイコンを介して PC に接続することで PC 制御可能である。合成は図 2 に示すように、ダイヤモンド合成中の CH_4 ガス流量を連続的に変化させ、H_2 流量に対する CH_4 流量（CH_4 濃度）を高炭素濃度プラズマによるナノ結晶ダイヤモンドの核生成をする 10%と低炭素濃度プラズマによる高品質ダイヤモンドの成長させる 1%を 2—5 分間隔で変調させることで高硬度かつ高品質な NCD 膜の成長を行った。加えて、プラズマの発光状態を分光器により発光分光測定し、合成中の発光種を随時測定するシステムを構築した。

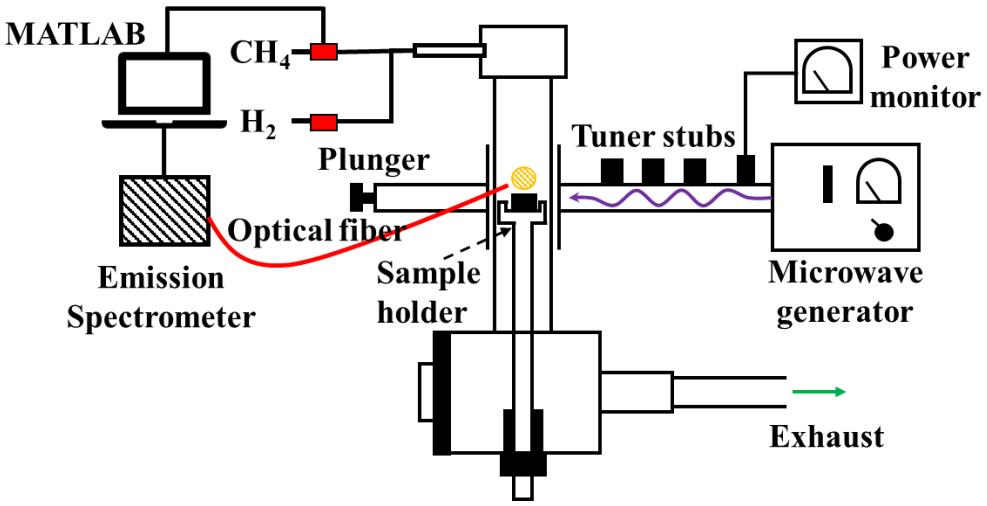

図 1　実験装置の概略図

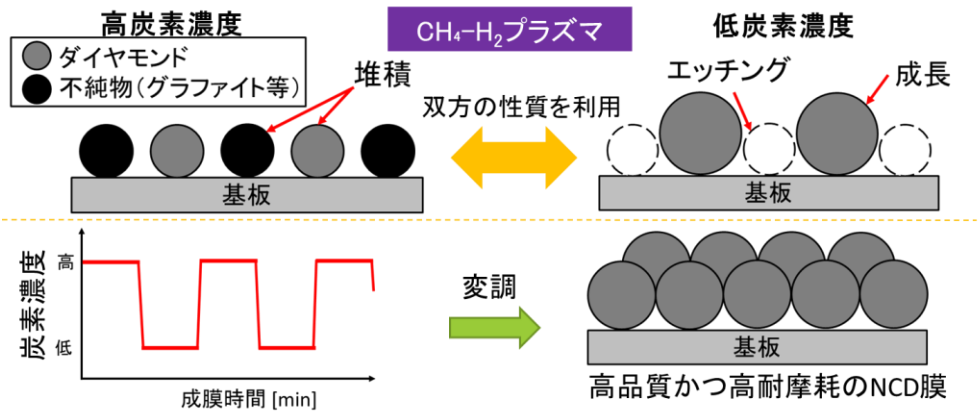

図 2　変調および成長の概念図

図 3 に CH_4 濃度 1%および 10%の合成中の発光スペクトルを示す。MCD が合成される CH_4 濃度 1%および NCD が合成される CH_4 濃度 10%ではいずれも Hα および Hβ、CH、C_2 が確認される。この中で Hα が最も強度が高く、CH_4 の分解により生成される CH や C_2 の発光が濃度の違いで強度が変化することがわかる。

図 4 に CH_4 濃度 1%および 10%、5 分ごとの濃度変調プラズマによるダイヤモンド合成中の $I_{C2}/I_{H\alpha}$ の推移を示す。濃度変調プラズマでは高 CH_4 濃度でダイヤモンドの核生成、低 CH_4 濃度でダイヤモンドの成長を行うため、CH_4 濃度が 10%、1%の順に変調される。CH_4 濃度に増加に伴い C_2 の発光強度が高くなるため、変調合成中の C_2/H_α の強度比（$I_{C2}/I_{H\alpha}$）をプロットすると、図 4 のように 5 分間隔で変化していることがわかる。濃度が切り替わったタイミングで強度比のオーバーシュートが確認されるが、おおむね 1%と 10%の発光強度比で推移した。

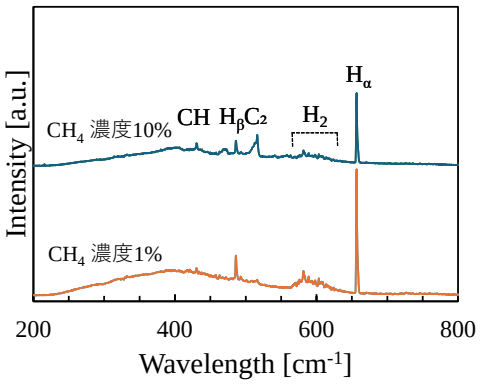

図 3　合成中の発光スペクトル

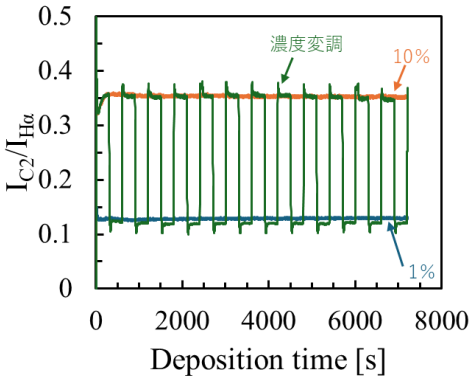

図 4　合成中の $I_{C2}/I_{H\alpha}$ の推移

この構築したシステムを基に 5 分以下の変調時間の影響について検討した。図 5 に濃度変調プラズマ（CMD）で 2 分および 5 分で合成したダイヤモンド、CH_4 濃度 1%で合成した MCD、CH_4 濃度 10%で合成した NCD の表面 SEM 像およびレーザー顕微鏡画像を示す。濃度変調プラズマ（CMD）で 2 分および 5 分で合成したダイヤモンドの表面形態は CH_4 濃度 10%で合成した NCD と同様の表面を呈し、100nm 前後の微細な粒子で構成されている。レーザー顕微鏡画像でも同様に変調プラズマによって合成したダイヤモンドは表面の起伏が小さく、CMD5 の表面粗さ Sa は NCD と比べて高い値を示したが、MCD と比べて 1/5 以下の値を示し、CMD2 の表面粗さ Sa は NCD と同等の 11nm を示した。た。また、これらのダイヤモンドのナノインデンテーション試験による硬さは、MCD＞CMD5＞CMD2＞NCD の序列となり、CMD2 の硬さは 65GPa と MCD の 71GPa と同等の硬さを示した。これより、変調時間を短くすることで表面の平滑性と硬さの両立が可能であることが明らかになった。

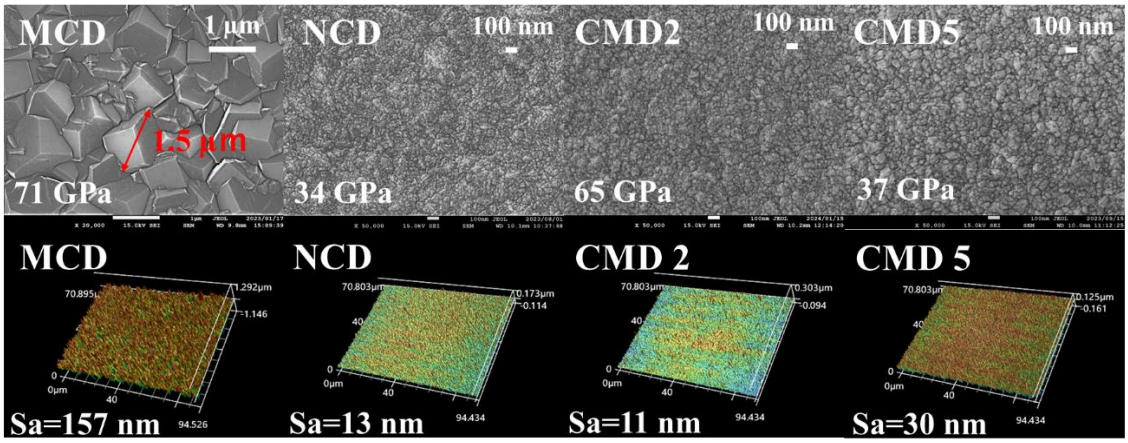

図 5　濃度変調プラズマ（CMD）で 2 分および 5 分で合成したダイヤモンドおよび CH_4 濃度 1%で合成した MCD、CH_4 濃度 10%で合成した NCD の表面 SEM 像（SEM 像中左下には硬さ）およびレーザー顕微鏡画像（左下には Sa）

これらのダイヤモンドの摩擦係数をボールオンディスク型摩擦試験機により測定した。相手材にはアルミナボールを用い、荷重を 1N で試験した。図 6 に各ダイヤモンド膜の摩擦係数の推移を示す。CMD2 の摩擦係数は摩擦試験開始後 1000 回程度で 0.1 程度に減少し、その後 18000 回まで安定した値を示した。一方、CMD5 は NCD と同様の摩擦係数の推移を示し、摩擦回数 18000 回付近では 0.25 程度の摩擦係数を示した。以上のことから CMD2 の摩擦係数は最も低い値を示し、変調時間を変化させることで低摩擦係数を示すことが明らかになった。

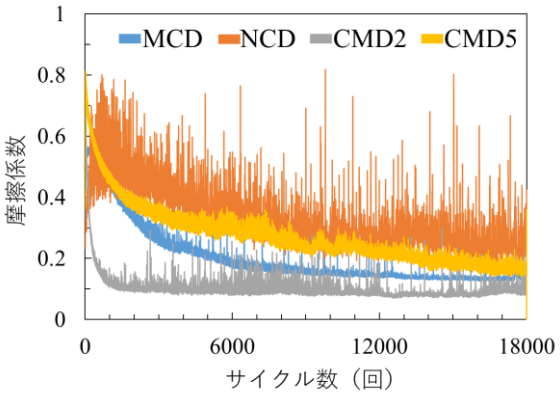

図 6　各ダイヤモンド膜の摩擦係数の推移

まとめ

本研究では結晶粒径を 100 nm 未満に抑えた低摩擦かつ高耐摩耗なダイヤモンド膜の作製を目的に、マイクロ波プラズマ CVD 法によるダイヤモンド合成時のプラズマ変調の影響について検討した結果、変調時間を 2 分にすることで表面粗さは NCD と同等であり、硬さは MCD と同等のダイヤモンド膜を得ることが可能であった。加えて、その摩擦係数は低く、低摩擦係数を示すことが明らかになった。

謝辞

本研究をおこなうにあたり、研究助成していただきました公益財団法人川西記念新明和教育財団の皆様に深く感謝申し上げます。

成果発表

学術論文

大西亮多，田中一平，川口夏樹，原田泰典, CH_4濃度変調プラズマを用いたナノ結晶ダイヤモンド膜の合成, 砥粒加工学会誌，68, 7，(2024), 399-403.

学会発表

1. Ryota Ohnishi, Harada Yasunori, Tanaka ippei, Kawaguchi Natuki, Mechanical Properties of Diamond Synthesized by Modulating the CH4 Concentration, International Tribology Conference Fukuoka 2023 2023 年 9 月 26 日
2. 大西亮多, 田中一平, 川口夏樹, 原田泰典, CH_4 濃度変調式マイクロ波プラズマ CVD を用いたナノ結晶ダイヤモンド膜の合成, 第 9 回材料 WEEK 材料シンポジウム 「若手学生研究発表会」 2023 年 10 月 10 日
3. Ryota Ohnishi, Ippei Tanaka, Natuki Kawaguchi, Yasunori Harada, Effect of CH_4 Concentration Modulation on Diamond Films Prepared by Microwave Plasma CVD, 28th IFHTSE Congress in YOKOHAMA 2023 年 11 月 15 日
4. 大西亮多, 田中一平, 川口夏樹, 原田泰典, マイクロ波プラズマ CVD により合成したダイヤモンド膜に及ぼす濃度変調の影響, 令和 5 年度 関西表面技術フォーラム 2023 年 11 月 30 日
5. 大西亮多, 田中一平, 川口夏樹, 原田泰典, マイクロ波プラズマ CVD により合成したダイヤモンド膜の摩擦特性に及ぼす濃度変調の影響, 第 149 回表面技術協会講演大会講演 2024 年 3 月 5 日
6. Ryota Ohnishi, Ippei Tanaka, Natsuki Kawaguchi, Yasunori Harada, Effect of Concentration Modulation on Friction Characteristics of Microwave Plasma CVD Synthesized Diamond Films, The 11th Advanced Forum on Tribology 2024, Himeji 2024 年 4 月 15 日
7. 大西亮多, 田中一平, 川口夏樹, 原田泰典, マイクロ波プラズマ CVD により作製したダイヤモンド膜に及ぼす濃度変調の影響, 日本材料科学会 2024 年度学術講演大会 2024 年 5 月 23 日