九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

同軸型アークプラズマガンを用いたナノダイヤモンドの作製法の開発とその応用に関する研究

楢木野，宏

https://hdl.handle.net/2324/1654918

出版情報：九州大学，2015，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏　　名：楢木野　宏

論 文 名：同軸型アークプラズマガンを用いたナノダイヤモンドの作製法の開発と
その応用に関する研究

区　　分：甲

論　文　内　容　の　要　旨

物理気相成長(physical vapor deposition: PVD)法の一種である同軸型アークプラズマガン(coaxial arc plasma gun: CAPG)を用いたナノダイヤモンド粉末およびハードコーティング用超ナノ微結晶ダイヤモンド/アモルファスカーボン混相(ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite: UNCD/a-C)膜の作製法の開発とその特性評価を行った．ナノダイヤモンド粉末は，高い化学的安定性，大きな比表面積，表面修飾・ドーピングによる機能性の付与が可能なことから，触媒担体やドラッグデリバリーシステムのキャリアとしての応用が期待されている．しかし，ナノダイヤモンド粉末の一般的な生産方法である爆轟法では，生成物中に数%の金属不純物を含み，粒径制御が困難といった問題がある．また，ハードコーティング用ダイヤモンド膜および水素フリーa-C膜は，WC-Co 基板上に高温で成膜を行うと，Co の触媒効果(炭素のグラファイト化)により硬度が低下するという問題がある．本論文では，これらの問題を CAPG を用いて解決することを目的とした．本論文は，4 つの章から構成される．各章の概要を以下に示す.

1 章では，既存のダイヤモンド作製方法の問題点などの研究背景と本論文の目的を示した.

2 章では，新規なナノダイヤモンド粉末の作製法の提案および作製したナノダイヤモンド粉末の評価を行った．過型電子顕微鏡(TEM)と X 線回折測定により，作製した粉末中に粒径 10 nm 以下のナノダイヤモンドが存在していることが確認された．X 線光電子分光(XPS)測定より，作製した粉末中には金属不純物は含まれないことが確認された．本研究で作製した粉末中のダイヤモンドの割合は 40%程度であり，爆轟法の一次生成物(detonation soot)中に含まれるダイヤモンドの割合と同程度である．さらに，放電エネルギーによりナノダイヤモンド粉末の粒径を 2.4 nm から 15 nm までコントロールすることに成功した．これは，ナノダイヤモンドが生成する石英板上の炭素の過飽和領域が大きくなったためであると推測される．粉末作製法の開発と並行して，この粉末作製法の長所である *in situ* ドーピングの有効性を検証するために，Cr ドーピングによるナノダイヤモンド粉末への磁性付与を図った．この試みは，ダイヤモンド格子中で Cr 原子が 2 価の状態で存在することにより，磁気モーメントが発現するという理論予測に基づく．本研究では，磁

化測定による磁性の発現は確認できていないが，シンクロトロン放射光を用いた Cr 原子 K 吸収端の X 線吸収微細構造(Cr K-edge XAFS)測定より，2 価と 3 価の Cr 原子が粉末内に共存していることが確認された．

3 章では，CAPG を用いて切削工具の母材として使用される WC-Co 基板上に UNCD/a-C 膜を成膜し，成膜時の基板温度が機械的特性に与える影響を調査した．成膜温度の上昇に伴い，UNCD/a-C 膜の硬度とヤング率は大きく減少した．同時に，UNCD/a-C 膜中の $sp^3/(sp^2 + sp^3)$比が減少することが確認された. UNCD/a-C 膜断面の元素分析より, 基板温度が高温においても WC-Co 基板から UNCD/a-C 膜中への Co の拡散は確認されなかった．そのため，高い基板温度による硬度の減少は，Co の触媒効果ではなく，高温において a-C マトリックス中の sp^2 炭素の割合が増加したことに起因すると推測される．CAPG は，パルス放電を行うため，放電周波数の制御により成膜中の基板温度の上昇を抑制することが可能である. 放電周波数 1 Hz において成膜を行った場合，成膜中の基板温度の上昇を 30ºC 以下に抑えることに成功した．その結果，室温において成膜した UNCD/a-C 膜の硬度は 51.3 GPa という高い値を示した．この値は，一般的なアーク放電法やスパッタリング法により作製される水素フリーa-C 膜の最高硬度と同等である．また，UNCD/a-C 膜の成膜時の圧力を Ar を用いて変化させ，成膜時の圧力が UNCD/a-C 膜の機械的特性に大きく影響することを明らかにした．さらに特徴的なことは，水素フリーDLC 膜が 200-300 nm の膜厚で基材からの剥離するのに対して，UNCD/a-C 膜は約 3 μm まで厚膜化できる点である．膜中の無数の粒界が内部応力を緩和する働きを持つと考えられ，同じ硬度の水素フリーDLC 膜と比較して，UNCD/a-C 膜の内部応力は約半分である．CAPG による UNCD/a-C 膜の成膜は，成膜中の基板温度上昇が抑えられる利点を生かして, WC-Co 上へのハードコーティングとして極めて有効であることを実証した．

4 章では，2, 3 章までの研究結果と議論を総括し，今後の展望を示した．本論文では，CAPG を用いた新しいナノダイヤモンド粉末の作製方法を開発し，粒径のコントロールに成功するまで至った．さらに，WC-Co 基板上に高硬度かつ厚膜のハードコーティング用 UNCD/a-C 膜の作製に成功した．ナノダイヤモンド粉末の純度および UNCD/a-C 膜の硬度をさらに向上させることで，CAPG を用いた本研究の手法は新しいダイヤモンドの作製技術として普及することが期待できる，