

大面積ダイヤモンドの析出と鋼材へのダイヤモンド膜のろう付け

神崎昌郎, 樋口和夫, 野田正治, 内田清

Large-area Diamond Deposition and Brazing of the Diamond Films on Steel Substrates

Masao Kohzaki, Kazuo Higuchi, Shoji Noda, Kiyoshi Uchida

要 旨

高周波誘導熱プラズマCVD法によるダイヤモンド析出において、炭素源のCH₄をシースガスとして導入することにより、従来問題とされてきた熱プラズマの不安定性を克服でき、長時間のダイヤモンド析出が可能となった。また、ダイヤモンド析出時に圧力を150Torrに低減することにより、従来の方法に比べプラズマフレームを大幅に伸張させることができた。これらの検討の結果、直径100mmのMo基板全面に20～30μm/hの析出速度で均質なダイヤモンド膜の析出が可能となった。この析出面積はこれまで高周波誘導熱プラズマCVD法により析出されたダイヤモンド膜の中で最大である。

鏡面研磨したMo基板にダイヤモンドを析出するこ

とにより、析出後直径30mm、厚さ30μmのダイヤモンド自立膜が得られた。ダイヤモンド自立膜のMo基板と接触していた面はダイヤモンド析出時のMo基板同様平滑であった。この平滑な面が表になるようにダイヤモンド自立膜を真空中で鋼材にろう付けし、直径30mmのダイヤモンド被覆体を形成した。鋼材上にろう付けしたダイヤモンド膜には圧縮応力が生じたが、ダイヤモンド膜の鋼材に対する密着力は高く、ロックウェル圧子圧入（押込み荷重: 980N）によってもダイヤモンド膜の剥離は観察されなかった。また、表面が平滑なダイヤモンド被覆鋼材は優れたトライボロジー特性を有しており、大気中・無潤滑下で鋼材との摩擦係数は0.1であった。

Abstract

By introducing methane as a sheath gas and reducing the pressure to 150 Torr in an RF induction thermal plasma CVD method, a large volume of the thermal plasma was stabilized and elongated into the reactor chamber where a molybdenum substrate was placed. This made it possible to deposit diamond films uniformly on the molybdenum substrates as large as 100 mm in diameter at a high deposition rate of 20-30 μm/h. This deposition area is the largest one among those of the diamond films ever deposited by the RF induction thermal plasma CVD method.

When the films were deposited on mirror-finished molybdenum substrates by the RF thermal plasma CVD

method, self-standing diamond films of 30 mm diameter and about 30 μm thick were obtained. The self-standing diamond-film surface originally on the substrate side was as smooth as the mirror-finished substrate surface. The self-standing diamond films were brazed in a vacuum on steel substrates so that the smooth surfaces of the films might be the top surfaces of the brazed materials. The adhesive strength of the brazed diamond film on the steel substrate was rather high, and the as-brazed diamond film with a smooth surface had a low friction coefficient of 0.1 against steel without oil lubrication in an ambient atmosphere.

キーワード

ダイヤモンド膜, 気相合成, 熱プラズマ, ろう付け, 平滑性, 密着力, トライボロジー

1. まえがき

様々な優れた特性を有するダイヤモンドの気相合成は、産業上及び学問上の高い関心を集め広く研究が行われている。その中で、ダイヤモンドの析出機構に関するいくつかの知見が得られ¹⁾、特徴的な気相合成法が考案されている²⁾。また、ダイヤモンド膜の応用に関する研究も増えつつあり、気相合成技術の向上とあいまって工具やヒートシンク等の実部品への適用の期待が高まっている^{3, 4)}。特に、表面が平滑なダイヤモンド膜は優れたトライボロジー特性を有していることから⁵⁾、工具、摺動材料としての期待は高い。

工具・摺動材料にダイヤモンド膜を適用する場合、広い面積に均質な膜を析出する技術が要求される。熱フィラメント法⁶⁾やマイクロ波プラズマ法⁷⁾は制御性や安定性が高く、フィラメントの長さを長くすることにより、あるいはプラズマの径を広げることにより直径100mm以上のダイヤモンド膜の析出が可能である。しかし、その析出速度は $1\mu\text{m/h}$ 以下と遅く、工業的に適さない。本稿では、高周波誘導熱プラズマ法により大面積かつ高速ダイヤモンド析出を実現した結果について報告する。

また、摺動材料としてダイヤモンド膜を使用する場合、表面の平滑性や基板との高い密着性が必要とされる。しかし、純度が高く結晶性の良いダイヤモンド膜ほど表面の平滑性は悪くなり、ダイヤモンド析出後の冷却時に大きな熱応力（圧縮応力）が生じるため基板との密着力は高くない。また、応用の範囲を広げる上では、一般に普及している鋼材上にダイヤモンドを被覆できることが望まれるが、現状ではダイヤモンドを直接鋼材上に析出することは困難である。そのため、鋼材をダイヤモンドで被覆するにはダイヤモンド膜をろう付けする必要がある。本稿では、表面が平滑で基板に対する密着力の高いダイヤモンド膜を鋼材上に形成することを目的とした反転ろう付け法について報告する。また、この方法で得られたダイヤモンド被覆鋼材の無潤滑下での摩擦摩耗特性についても述べる。

2. 大面積ダイヤモンド膜の析出

2. 1 高周波誘導熱プラズマ法

これまでも、大面積・高速ダイヤモンド析出に関する研究は行われてきた。アセチレン-酸素燃焼炎法

は簡便な装置で容易に高速のダイヤモンド析出が達成できる方法である。しかし、析出面積が小さく得られるダイヤモンド膜の均質性が乏しいのが欠点である⁸⁾。これらの欠点を解消するために平面火炎法が考案され、現在直径15mmの比較的均質なダイヤモンド自立膜が得られている²⁾。ガス導入方法や安全面等での改良を加えることにより、今後大面積化が期待される方法である。一方、熱プラズマを利用したダイヤモンド合成も高速析出法である。Fig. 1に示したように圧力100Torr以上の高圧プラズマ中では励起種の温度（ガス温度）と電子温度が等しい。このように、励起種等の重粒子と電子の温度が等しく、熱的に平衡にあるとみなせるプラズマを熱プラズマと呼ぶ。熱プラズマ中では、ガス温度が5000～15000Kと高いこと、また、プラズマ密度が高いことが特徴である。そのため、熱プラズマ中ではダイヤモンドの析出に必要な化学種が大量に生成され、高速析出が可能である。特に、直流プラズマジェットを用いた熱プラズマ法ではプラズマ中のエネルギー密度や最高温度が高く、 $930\mu\text{m/h}$ というダイヤモンドの高速析出が実現されている⁹⁾。しかし、プラズマ径が20～30mm程度と小さく、ダイヤモンドの析出も比較的小さな領域に限られる。また、ダイヤモンド膜中央部と周辺部では析出状況に大きな違いが生じる等、得られた膜の均質性は低い。他方、高周波放電を利用した熱プラズマは直流プラズマジェットに比べエネルギー密度や最高温度は低いものの、プラズマフレームが大きく（50～60mm径）、大面積かつ高速ダイヤモンド析出に適用可能なものである。しか

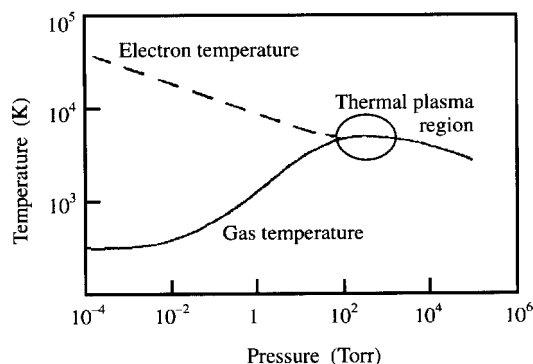


Fig. 1 Relationship between pressure and temperature in plasma.

し、高周波放電を利用した熱プラズマ法（高周波誘導熱プラズマ法）においても精々40mm径のダイヤモンド膜しか得られておらず、得られた膜の均質性は必ずしも高くない¹⁰⁾。これまでの多くの高周波誘導熱プラズマ法によるダイヤモンド析出は、大気圧あるいはそれに近い圧力で行われている。このような圧力下ではプラズマの流速は遅く、高密度のプラズマフレームをプラズマトーチ内から反応チャンバー内に引き出すことができない。そのため、プラズマトーチ内に基板を設置しダイヤモンドを析出しており、必然的に析出面積は制限されてしまう¹⁰⁻¹⁴⁾。一方、プラズマトーチ内及び反応チャンバー内を減圧にし熱プラズマを発生させた場合、プラズマフレームは反応チャンバー内にまで伸張する。しかし、プラズマトーチ内でプラズマが広がりプラズマトーチが熱的に損傷を受ける。それを防ぐためにプラズマトーチ下部にノズルを設置し、プラズマトーチ内の圧力のみを上げプラズマ径を小さくする必要がある。このことはまたダイヤモンドの析出面積を制限するものである¹⁵⁾。これらの問題点を解決すべく、ダイヤモンド析出時の圧力及びガスの導入方法の最適化を行い、大面積・高速ダイヤモンド析出を実現した結果について以下に述べる。

本研究で使用した高周波誘導熱プラズマ発生装置は、3.4MHz、150kWの高周波電源（電気興業製 SP-80CH）、プラズマトーチ、反応チャンバー、ガス供給系及び真空排気系より構成されている。Fig. 2にプラズマトーチの概略図及びダイヤモンド析出時の基板の配置を示す。プラズマトーチは直径690mmの反応チャンバー上に取り付けられており、二重の石英管（水冷）、プラズマトーチヘッド、巻数3の高周波誘導コイルにより構成されている。内側の石英管の内径は65mm、長さは225mmである。石英管保護のために石英管内壁に沿って流すシースガス及び発生したプラズマを下方に押し下げるためのプラズマガスはプラズマトーチヘッドから導入する。

高周波誘導熱プラズマ中ではコイル上部に渦流が存在する¹⁶⁾。この渦流の存在はプラズマの安定性と関連があり、渦流を乱すような条件ではプラズマは不安定になると考えられている。これまでに報告されている高周波誘導熱プラズマ法によるダイヤモンド析出では、炭素源のCH₄を中央軸

流として熱プラズマ中に導入している。CH₄のような反応ガスを中央軸流としてプラズマフレーム中を貫通させることができれば最も効率的にプラズマの有するエネルギーを利用でき、励起種の濃度を高められる。しかし、プラズマ中央部にはガス導入方向と逆向きの流れ（渦流）が存在し、貫通させるためにはかなりの流速を必要とする。そのため、渦流が乱れ熱プラズマの安定性が損なわれる。また、導入できるガスの量は限られる。そこで我々は、CH₄をAr、H₂とともにシースガスとして熱プラズマ周辺部に導入した。このガス導入方法により熱プラズマは安定に保持され、長時間のダイヤモンド析出が可能となった。

先に述べたように、大気圧あるいはそれに近い圧力ではプラズマフレームは反応チャンバーにまで伸張しない。そこで本研究ではダイヤモンド析出時のプラズマトーチ内及び反応チャンバー内の圧力を150Torrの減圧に保持した。Fig. 3に示したように、150Torr程度の減圧下ではプラズマトーチ内で発生した高密度の熱プラズマは反応チャンバー内にまで伸張する。そのため、設置する基板の大きさに制限のない反応チャンバー内での効率的なダイヤモンド析出が可能となる。しかし、減圧にすることによりプラズマトーチ内でのプラズマ径は大きくなり、石英管が溶損する恐れがある。通常、石英管内壁の冷却のためにシースガスに多原子気体を導入している。シースガスに比熱の大きい多原

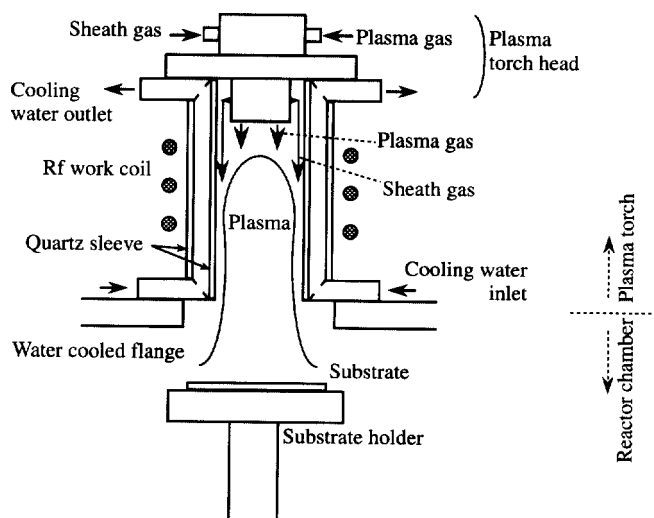


Fig. 2 Schematic view of the RF thermal plasma torch.

子気体を導入すると、電離に先立つ分子の解離にエネルギーを要し、プラズマはエネルギー放出量が最小になるように収縮する。これは熱的ピンチ効果と呼ばれ、この効果により石英管の溶損を防ぐことができる。これまでの高周波誘導熱プラズマ法によるダイヤモンド析出では、シースガスとしてAr, H₂を導入しているのに対し、今回の実験ではAr, H₂に加えCH₄をシースガスとして熱プラズマ周辺部に導入した。そのため熱的ピンチ効果は顕著になり150Torr程度の低圧下においてもプラズマトーチ内でのプラズマ径は細く抑えられ、石英管が溶損することはなかった。

2.2 大面積ダイヤモンド膜の評価

Table 1に典型的なダイヤモンド析出条件を示す。ダイヤモンドの核生成密度を上げるために、析出前にMo基板表面を0.25 μ m径のダイヤモンドペーストで傷つけ処理した。ダイヤモンド析出時の熱プラズマが均質にMo基板に吹き付けられるように、基板ホルダーを3rpmで回転させた。基板の温度は赤外放射温度計（測定波長：2.2 μ m）により測定した。H₂に対するCH₄の比は7.5%と通常の低温プラズマを用いた場合（マイクロ波プラズマ法等）に比べかなり高い。こ

れは、ダイヤモンド析出に重要な役割を果たす原子状水素が熱プラズマ中で効率的に生成されるためである。上述の析出方法及びTable 1に示した条件で直径100mmのMo基板全面にダイヤモンドを析出することができた。この析出面積はこれまで高周波誘導熱プラズマ法により析出されたダイヤモンド膜の中で最大である。Fig. 4に直径100mmのダイヤモンド膜の中央部から端部にかけての4箇所の領域における表面のSEM像を示す。中央から端に移るにしたがいダイヤモンド粒子は若干小さくなる傾向にある。しかし、4箇所の領域において表面形態はほぼ等しく、直径100mmのダイヤモンド膜端部においても(111)面で構成される自形の結晶が発達している。Fig. 5にFig. 4のSEM像と同じ領域のラマンスペクトルを示す。いずれのラマンスペクトルにおいてもダイヤモンドに帰属されるピークが1340 cm^{-1} に明瞭に観察され、スペクトルの形状はほぼ同じである。ダイヤモンドに帰属されるピークが単結晶ダイヤモンドで報告されているピーク位置（1332.5 cm^{-1} ）¹⁷⁾に比べ7.5 cm^{-1} 高波数側に存在するのは、ダイヤモンドとMo基板の熱膨張率の差により生じる残留応力が原因である。Fig. 4のダイヤモンド膜表面のSEM像及びFig. 5のラマンスペクトルから、100mmのMo基板に析出したダイヤモンド膜はほぼ均質であると言える。また、ラマンスペクトルにおいて非ダイヤモンド成分の存在を示す1550 cm^{-1} 近傍の幅広のピークは存在するがその強度は弱く、ダイヤモンド膜の品質はかなり高いと言える。今後、H₂に対するCH₄の比を検討することにより非ダイヤモンド成分をさらに低減できると考えられる。ダイヤモンド膜の断面のSEM観察（Fig. 6）から析出速度は20～30 $\mu\text{m/h}$ 程度と見積られた。投入電力、反応チャンバー内の圧力、基板温度等の条件を最適化することにより、析出速度はさらに速くなると考えられる。

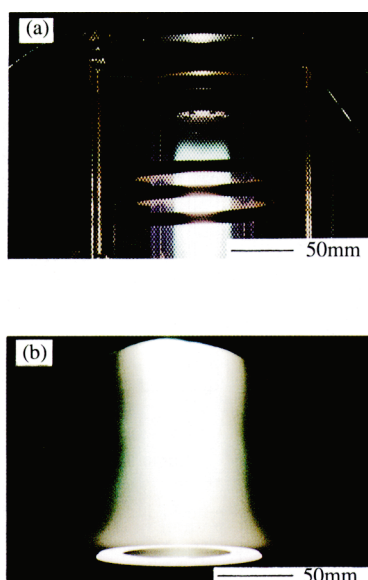


Fig. 3 Thermal plasma in plasma torch (a) and in reactor chamber (b).

Table 1 Typical deposition conditions.

Sheath gas	Ar :	80 SLM
	H ₂ :	20 SLM
	CH ₄ :	0.8 SLM
Plasma gas	Ar :	2 SLM
Process pressure		: 150 Torr
Substrate temperature		: 800-950°C

3. 鋼材のダイヤモンド被覆

上述のように高周波誘導熱プラズマ法によりダイヤモンド膜の大面积・高速析出が可能となった。しかし、工具・摺動材料に適用する場合に必要な条件（平滑な表面、基板に対する高い密着力、鋼材上のダイヤモンド被覆）はいずれも実現されていない。これらの

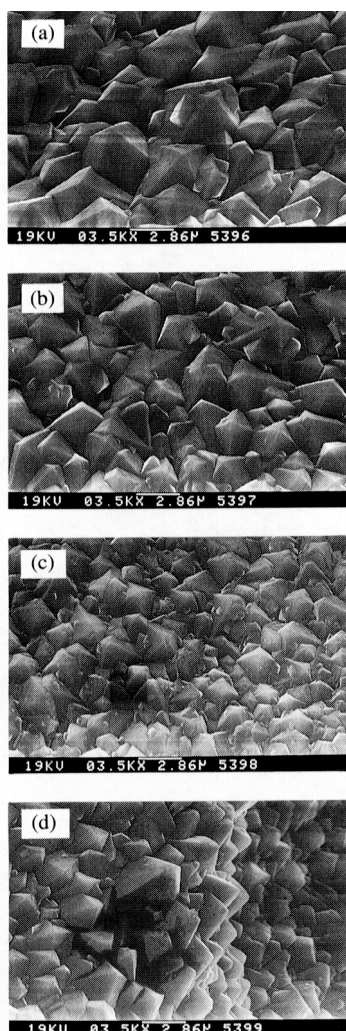


Fig. 4 SEM images (by tilting 25°) of a diamond film deposited on a molybdenum substrate of 100 mm diameter (the deposition time was 100 min) : (a) central region of the film; (b) 20 mm from the center; (c) 40 mm from the center; (d) edge of the film.

課題を反転ろう付け法により解決した結果を以下に述べる。

3. 1 反転ろう付け法

Fig. 6に示したように、高周波誘導熱プラズマ法でダイヤモンドを析出させたMo基板表面にはMo₂C層が形成された。そのためか、平面火炎法の場合のように、

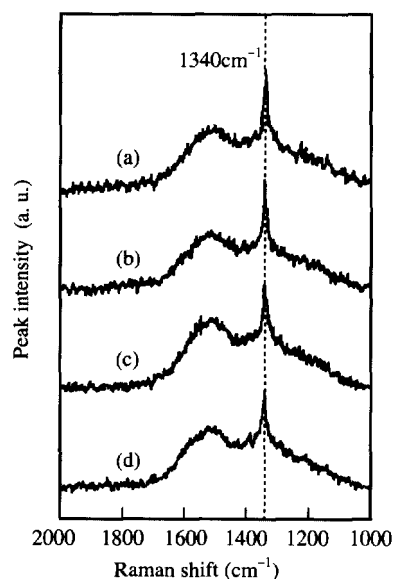


Fig. 5 Raman spectra of a diamond film deposited on a molybdenum substrate of 100 mm diameter (a.u. arbitrary unit): spectrum (a) central region of the film; spectrum (b) 20 mm from the center; spectrum (c) 40 mm from the center; spectrum (d) edge of the film.

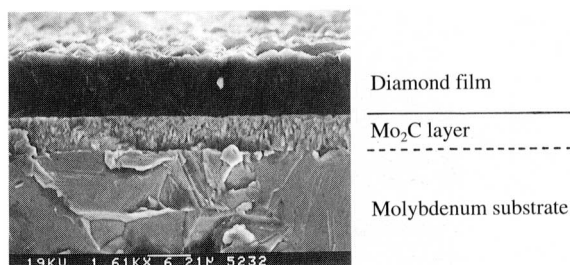


Fig. 6 Cross-sectional view of a diamond film on a molybdenum substrate (the deposition time was 30 min).

析出後ダイヤモンド膜がMo基板から剥離しダイヤモンド自立膜として得られることはなかった。しかし、析出前に鏡面研磨したMo基板を熱プラズマ中で熱処理することにより、析出後ダイヤモンド膜はMo基板から容易に剥離し、Fig. 7に示したような直径30mm、厚さ30 μ mのダイヤモンド自立膜が得られた。このダイヤモンド自立膜を鋼材に反転ろう付けする手順を

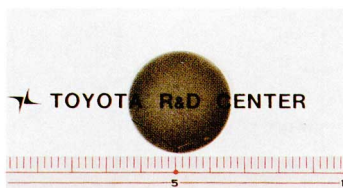


Fig. 7 Self-standing film of 30 mm diameter and 30 μ m thick obtained by the RF thermal plasma CVD method.

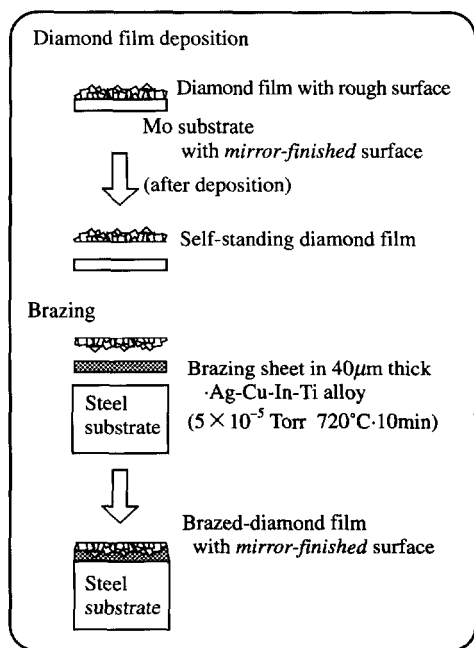


Fig. 8 Brazing process of diamond film on steel substrate.

Fig. 8に示す。まず、鏡面研磨したMo基板と接していた面が表になるようにダイヤモンド膜を反転させ、厚さ40 μ mの箔状のろう材を挟むように鋼材上に置く。この状態のまま 5×10^{-5} Torr程度の真空中で保持し、荷重を印加しながら加熱しろう付けする。ろう付け時には昇温速度を5°C/min、降温速度を3°C/minに制御し、720°Cで10分間保持した。ろう材には活性金属としてTiを含む銀ろうを用いた。この反転ろう付け法により直径30mmの鋼材のダイヤモンド被覆が可能となった (Fig. 9)。また、鋼材上に反転ろう付けしたダイヤモンド膜表面は鏡面研磨されたMo基板表面と同様に平滑であり、Fig. 9に示したように熱プラズマの写真が反射するほどであった。Fig. 10に反転ろう付けしたダイヤモンド膜表面のSEM像を示す。ダイヤモンド粒子間に空隙はあるものの、Fig. 4のSEM像に示したような凹凸は観察されない。このダイヤモンド被覆鋼材表面の中心線平均表面粗さRaは10nm程度と小さく、ダイヤモンド膜を研磨することなく摺動材料に必要な平滑さを満足している。

3. 2 ダイヤモンド膜の密着力

Fig. 11にダイヤモンド自立膜及び鋼材 (SAE O1) 上に反転ろう付けしたダイヤモンド膜のラマンスペクトルを示す。自立膜のダイヤモンドピークは1333 cm^{-1} に存在した。この値は単結晶ダイヤモンドにおいて報告されている値¹⁷⁾にほぼ等しい。また、ダイヤモンドとほぼ等しい熱膨張率を有する Si_3N_4 基材上にろう付けしたダイヤモンドのラマンピークもほぼ同様の位置に存在することが実験的に確かめられている。それに対し、鋼材上に反転ろう付けしたダイヤモンド膜のピー

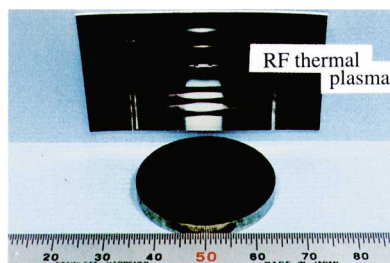


Fig. 9 As-brazed diamond film with a smooth surface on an SUS 430 substrate as large as 30 mm in diameter.

クは 17.5cm^{-1} 高波数側にシフトし 1350cm^{-1} に存在した。すなわち、ダイヤモンドと基材の熱膨張率の差（熱膨張率：ダイヤモンド： $2\sim 3\times$ ， Si_3N_4 ： $\sim 3\times$ ，SAE O1： $\sim 16\times 10^{-6}/\text{K}$ ）により反転ろう付け時の降温過程で熱応力（圧縮応力）が生じ、ダイヤモンドのラマンピークがシフトしたと考えられる。このピークシフト量からダイヤモンド膜中に生じた圧縮応力は $6.1\sim 7.4\text{GPa}$ 程度と見積られる^{18,19)}。また、この圧縮応力のため反転ろう付けしたダイヤモンド膜は凸状に変形した。今

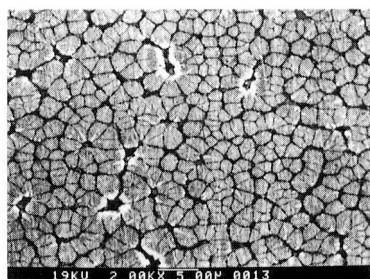


Fig. 10 SEM image of an as-brazed diamond film on an SUS 430 substrate.

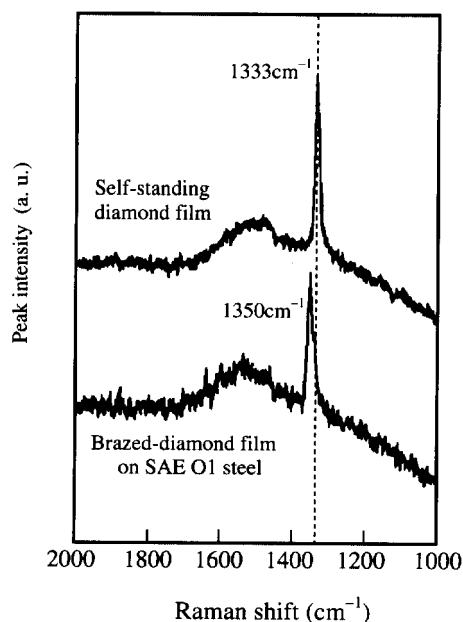


Fig. 11 Raman spectra of a self-standing diamond film and a brazed-diamond film on an SAE O1 steel substrate (a.u. arbitrary unit).

後ダイヤモンド被覆鋼材の変形を抑えるため、圧縮応力を低減させる方法を工夫する必要がある。

薄膜の密着力の評価方法としては、引き剥がし法や引っかき法等がある。しかし、反転ろう付けしたダイヤモンド膜のように硬度が高く、基板に対する密着力が高いと予想される試料には、これらの方法は適用できない。セラミックス基板等に直接析出したダイヤモンド膜の密着力の定性的な評価として、ダイヤモンド膜表面へダイヤモンド圧子を垂直に圧入し、圧痕周辺での膜の剥離を観察した例が報告されている²⁰⁾。今回も圧子圧入法により鋼材上に反転ろう付けしたダイヤモンド膜の密着力を評価した。ダイヤモンド圧子としてロックウェル圧子を用い、荷重980Nでダイヤモンド膜上に押し込んだ。Fig. 12にダイヤモンド膜上の

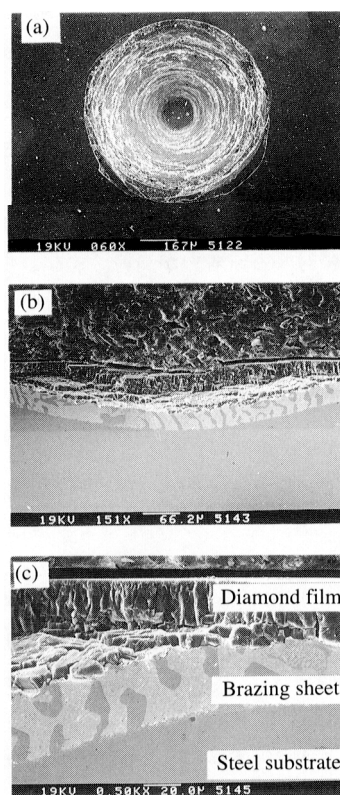


Fig. 12 SEM images of the Rockwell indent with a load of 980 N on the brazed-diamond film: (a) top view of the indent; (b) cross-sectional view of the indent; (c) high magnification image of the right-hand side of (b).

圧痕の表面及び圧痕の断面のSEM像を示す。圧痕内部では鋼材が大きく変形するためダイヤモンド膜は破壊するが、圧痕断面のSEM観察から圧痕周辺部でもダイヤモンド膜が剥離していないことが確認された。また、圧痕の縁から70 μm 離れた領域のラマンスペクトルにおいて、ダイヤモンドピークは1350 cm^{-1} に存在した。すなわち、圧痕の極く近傍においても圧縮応力が存在しており、ダイヤモンド膜が鋼材と接合していることが確認された。また、圧痕周辺部にクラックが伸びることはなかった。これらのことから、反転ろう付けしたダイヤモンド膜中には大きな圧縮応力が働いているにもかかわらず、鋼材に対するダイヤモンド膜の密着力はかなり高いと考えられる。これは、ろう材に活性金属として含まれるTiがダイヤモンド膜との界面で何らかの化学結合（例えばTiCの形成）を生じるためと考えられる。

4. ダイヤモンド被覆鋼材の摩擦摩耗特性

上述のように高周波誘導熱プラズマ法により大面積ダイヤモンド膜の高速析出が可能となり、また、反転ろう付け法により鋼材のダイヤモンド被覆が可能となった。この鋼材に被覆されたダイヤモンド膜は表面が平滑で基板に対する密着力が高い。すなわち、上述の方法で作製したダイヤモンド被覆鋼材は摺動材料に必要とされる条件を満たすものと言える。そこで次に、反転ろう付け法により得られたダイヤモンド被覆鋼材の摩擦摩耗特性を評価した。

摩擦摩耗特性の評価は室温・大気中・無潤滑下のLFW（リングオンブロック式）摩擦摩耗試験により行った。高周波誘導熱プラズマ法により成膜した厚さ30 μm のダイヤモンド膜を反転ろう付け法によりSAE O1ブロックに被覆した。高周波誘導熱プラズマ法及び反転ろう付け法は上述の条件で行った。リング材にはSAE 4620を用いた。尚、SAE O1及びSAE 4620はLFW摩擦摩耗試験の標準試料として用いられているものである。試験は摩擦速度を0.2m/sに固定し、荷重を段階的に490Nまで増やす方式で行った。各荷重での保持時間は2分間とした。ダイヤモンド被覆SAE O1とSAE 4620リングとの摩擦係数の荷重依存性をFig. 13に示す。また、比較のためにダイヤモンドを被覆していないSAE O1ブロックとSAE 4620リングとの摩擦係数も合わせて示した。SAE O1の摩擦係数は0.5で

あるのに対し、ダイヤモンド被覆SAE O1の摩擦係数は荷重によらず0.1程度と小さい値であった。LFW摩擦摩耗試験後のダイヤモンド被覆SAE O1表面及び相手材のSAE 4620リング表面ではほとんど摩耗が観察されなかったのに対し、SAE O1表面及び相手材のSAE 4620リング表面ではかなりの激しい損傷が観察された。

5. まとめ

ダイヤモンド膜を工具・摺動材料に応用することを主目的に、高周波誘導熱プラズマ法による大面積・高速ダイヤモンド析出と反転ろう付け法による鋼材のダイヤモンド被覆を検討した。

- (1) 高周波誘導熱プラズマ法によるダイヤモンド析出において、 CH_4 をシースガスとして導入し、反応チャンパー内を150Torr程度の圧力にすることにより熱プラズマの安定性が向上し、熱プラズマを反応チャンパー内に引き出すことが可能となった。
- (2) 上記の検討により直径100mmのMo基板全面に20～30 $\mu\text{m}/\text{h}$ の析出速度でダイヤモンドを成膜することが可能となった。この析出面積はこれまで高周波誘導熱プラズマ法により析出されたダイヤモンド膜の中で最大である。
- (3) 鏡面研磨したMo基板にダイヤモンド析出することにより直径30mmのダイヤモンド自立膜が得ら

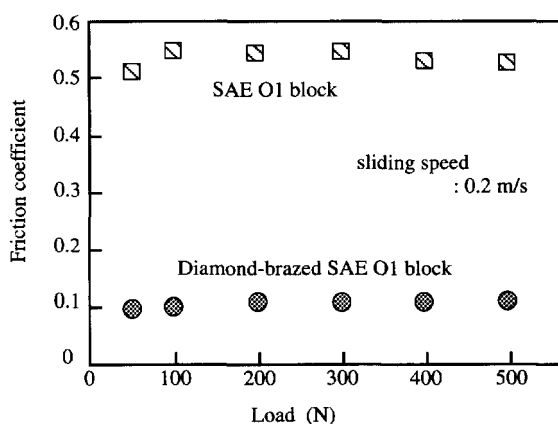


Fig. 13 Friction coefficients of the as-brazed diamond film on SAE O1 steel block against SAE 4620 steel ring.

れた。

- (4) ダイヤモンド自立膜をTiを含む銀ろうを用いて鋼材に反転ろう付けし、ダイヤモンド被覆鋼材が得られた。鋼材上に反転ろう付けしたダイヤモンド膜の表面はダイヤモンド析出時の基板表面と同様に平滑であり、かつ、鋼材に対する密着力は高いものであった。
- (5) ダイヤモンド被覆鋼材の摩擦摩耗特性を室温・大気中・無潤滑下のLFW摩擦摩耗試験により評価した。鋼材の摩擦係数は0.5程度であるのに対し、ダイヤモンド被覆鋼材の摩擦係数は0.1と小さかった。また、ダイヤモンドを被覆することによりブロック、リングいずれの摩耗も著しく減少した。

最後に、本研究を進めるに当たり、ご協力いただいたトヨタ自動車(株) 生技開発部の関係各位に対して深謝します。また、当所材料4部日置辰視博士には多くの助言を頂きました。

参 考 文 献

- 1) Higuchi, K. and Noda, S. : "Selected Area Diamond Deposition by Control of the Nucleation Sites", *Diamond & Related Mater.*, 1(1992), 220
- 2) Murayama, M. and Uchida, K. : "Synthesis of Uniform Diamond Films by Flat Flame Combustion of Acetylene/hydrogen/oxygen Mixtures", *Combust. Flame*, 91-3,4(1992), 239
- 3) Banholzer, W. and Spiro, C. L. : "Nontraditional Applications of Diamond Made Possible by CVD", *Diamond Films & Technol.*, 1-2(1991), 115
- 4) Yashiki, T., Nakamura, T., Fujimori, N. and Nakai, T. : "Practical Properties of Chemical Vapour Deposition Diamond Tool", *Surf. Coat. Technol.*, 52(1992), 81
- 5) Kohzaki, M., Higuchi, K., Noda, S. and Uchida, K. : "Tribological Characteristics of Polycrystalline Diamond Films Produced by Chemical Vapor Deposition", *J. Mater. Res.*, 7-7(1992), 1769
- 6) Matsumoto, S., Sato, Y., Kamo, M. and Setaka, N. : "Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21-4(1982), L183
- 7) Kamo, M., Sato, Y., Matsumoto, S. and Setaka, N. : "Diamond Synthesis from Gas Phase in Microwave Plasma", *J. Cryst. Growth*, 62(1983), 642
- 8) 広瀬洋一, 坂本明德, 藤田信行 : "燃焼炎を用いた大気中でのダイヤモンド合成とその応用", *表面技術*, 40-1 (1989), 104
- 9) Ohtake, N. and Yoshikawa, M. : "Diamond Film Preparation

by Arc Discharge Plasma Jet Chemical Vapor Deposition in the Methane Atmosphere", *J. Electrochem. Soc.*, 137-2 (1990), 717

- 10) 小林豊彦 : 高周波熱プラズマCVDにおけるダイヤモンドの析出形態, *日本セラミックス協会学術論文誌*, 99-8(1991), 669
- 11) Matsumoto, S., Hino, M. and Kobayashi, T. : "Synthesis of Diamond Films in a RF Induction Thermal Plasma", *Appl. Phys. Lett.*, 51-10(1987), 737
- 12) Cappelli, M. A., Owano, T. G. and Kruger, C. H. : "High Growth Rate Diamond Synthesis in a Large Area Atmospheric Pressure Inductively Coupled Plasma", *J. Mater. Res.*, 5-11(1990), 2326
- 13) Hernberg, R., Lepistö, T., Mäntylä, T., Stenberg, T. and Vattulainen, J. : "Diamond Film Synthesis on Mo in Thermal RF Plasma", *Diamond & Related Mater.*, 1(1992), 255
- 14) Girshick, S. L., Yu, B. W., Li, C. and Han, H. : "Diamond Deposition by Atmospheric Pressure Induction Plasma: Effects of Impinging Jet Fluid Mechanics of Film Formation", *Diamond & Related Mater.*, 2(1993), 1090
- 15) 小林豊彦, 小野英造 : "熱プラズマ高速CVD法によるダイヤモンド薄膜合成", *日本セラミックス協会学術論文誌*, 99-2(1991), 119
- 16) El-Hage, M., Mostaghimi, J. and Boulos, M. I. : "A Turbulent Flow Model for RF Inductively Coupled Plasma", *J. Appl. Phys.*, 65-11(1989), 4178
- 17) Solin, S. and Ramda, A. K. : "Raman Spectrum of Diamond", *Phys. Rev.*, B1-4(1970), 1684
- 18) Sharma, S. K., Mao, H. K., Bell, P. M. and Xu, J. A. : "Measurement of Stress in Diamond Anvils with Micro-Raman Spectroscopy", *J. Raman Spectrosc.*, 16-5(1985), 350
- 19) Boppart, H., Straaten, J. van and Silvera, I. F. : "Raman Spectra of Diamond at High Pressures", *Phys. Rev.*, B32-2 (1985), 1423
- 20) 松原秀彰 : "ダイヤモンド薄膜合成と基板材種との関係", *ニューセラミックス*, No. 9(1991), 57

著 者 紹 介



神崎昌郎 Masao Kohzaki

生年 : 1960年。

所属 : 材料4部ビーム応用G。

分野 : イオン利用表面改質。

学会等 : 日本トライボロジー学会, 粉体粉末冶金協会会員。



樋口和夫 Kazuo Higuchi

生年：1959年。

所属：物性研究室。

分野：無機材料の合成と物性評価。

学会等：応用物理学会，日本化学会，日本セラミックス協会，粉体粉末冶金協会，American Ceramic Society (米国セラミックス協会)会員。
工学博士。



野田正治 Shoji Noda

生年：1943年。

所属：材料4部。

分野：ダイヤモンド膜の応用，イオンビーム応用，フォトニクス材料，触媒表面反応。

学会等：日本化学会，MRS，粉体粉末冶金協会，日本表面科学会，日本放射線化学会会員。
1989年粉体粉末冶金協会研究進歩賞。
工学博士。



内田清 Kiyoshi Uchida

生年：1938年。

所属：材料4部。

分野：CVDダイヤモンド合成。

学会等：応用物理学会会員。