

## 研究論文

## パルスレーザー照射により改質された材料表面の解析

中西裕紀\*1、野本豊和\*1、加藤一徳\*2、河田圭一\*3

## Analysis of Material Surface Modification Induced by Pulsed Laser Irradiation

Yuuki NAKANISHI\*1, Toyokazu NOMOTO\*1,  
Kazunori KATO\*2 and Keiichi KAWATA\*3

Research Support Department\*1\*2 Industrial Research Center\*3

ダイヤモンドコーティング切削工具は表面をレーザー処理することにより、その加工性能が向上するといわれているが、レーザー加工部は微小領域であるため、その分析には困難な面があった。今回シンクロトロン光を用いた測定を行い、レーザー処理の有用性を評価した。その結果、レーザー処理によるダイヤモンドコーティング層の結晶性や化学状態の違いが分析できたとともに、表面微小領域の分析において、シンクロトロン光を用いた測定が有益な分析手段であることがわかった。

## 1. はじめに

市販されているダイヤモンドコーティング切削工具は高硬度、高熱伝導率、高安定性といったダイヤモンドの特性を持ちながら、近年の化学気相成長(CVD)法による合成の発達により、安価に製作が可能となったため、その利用の拡大が進んでいる。最近の研究<sup>1)</sup>により、その工具のダイヤモンドコーティング層にレーザー処理することで、工具の加工性能が向上することがわかってきたが、その性能が向上する機構についてはわかっていない。

そこで本研究では、レーザー処理することが切削工具のダイヤモンドコーティング層にどのような影響を与えているのかを明らかにすることを目的とした。具体的には、①表面改質を目的としたフェムト秒レーザー処理した試料と②コーティング部の刃先の丸みを鋭利にする加工を目的としたナノ秒レーザー処理した試料を用意し、①では表面改質によりダイヤモンドコーティング層にどのような化学変化が起きているかを、②では切削加工がダイヤモンドコーティング層に悪影響を及ぼしていないのかを高度計測機器(ラマン分光測定装置及びX線回折装置)やシンクロトロン光を用いて分析した。

## 2. 実験方法

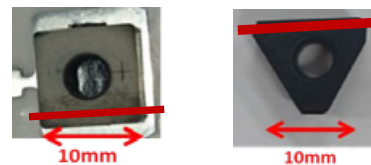
## 2.1 分析試料

約 20  $\mu\text{m}$  厚のダイヤモンドがコーティングされた切削工具(母材 WC-Co: タングステンカーバイド)のダイヤモンドコーティング層に表 1 で示す照射条件でフェム

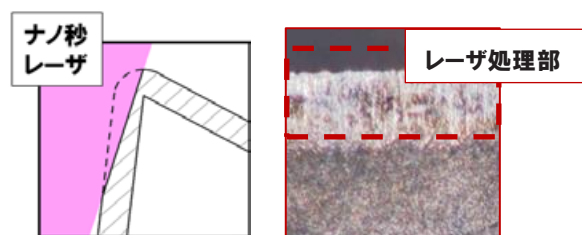
ト秒レーザー(IMRA AMERICA 社製 FCPA  $\mu$  Jewel D-1000)による表面改質処理した試料(試料 1)とナノ秒レーザー(Spectra-Physics 社製 Explorer)による切削加工処理した試料(試料 2)を分析対象とした(図 1)。また切削加工処理の概念図とレーザー処理部の SEM 画像を図 2 に示す。

表 1 パルスレーザー照射処理条件

	発信波	パルス幅	出力	周波数
フェムト秒レーザー	1045nm	700fs	400mW	100kHz
ナノ秒レーザー	349nm	5ns	90mW	1kHz



(■ : レーザ照射部)

図 1 ダイヤモンドコーティング切削工具  
(左: フェムト秒レーザー処理 右: ナノ秒レーザー処理)図 2 ナノ秒レーザーによる切削加工概念図(左)と  
レーザー処理部の SEM 画像(右)

\*1 共同研究支援部 シンクロトロン光活用推進室 \*2 共同研究支援部 シンクロトロン光活用推進室 (現 尾張繊維技術センター) \*3 産業技術センター

## 2.2 測定手法

当センターの実験室装置による試料の測定は、化学状態を分析できるラマン分光測定装置(日本分光社製 NRS-5100)及び、結晶性を分析できる X 線回折装置(Rigaku 社製 Smart-Lab)を使用した。

またシンクロトロン光を用いた測定では、化学状態の分析には、あいちシンクロトロン光センター(以下、あいちSR)の真空紫外分光(BL7U)を使用し、炭素の K 吸収端の領域において X 線吸収分光測定(XAS)を行った。結晶性の分析には、あいちSRの薄膜X線回折(BL8S1)を使用し、波長 1.353Å で X 線回折測定(XRD)を行った。

なお、測定箇所は各試料のレーザー照射部分と未照射部とした。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 フェムト秒レーザー処理サンプルの分析

実験室装置で試料 1 の化学状態を測定した結果を図 3 に、結晶性を測定した結果を図 4 に示す。図 3 の 1330  $\text{cm}^{-1}$  付近に現れるピークはダイヤモンドのピーク(D-Peak)を示し、そのピーク強度が増加していることから、炭素の一部がダイヤモンド構造へと改質された可能性を示す結果となったが、全体的にバックグラウンドが高いため、その変化を明瞭に捉えることはできなかった。

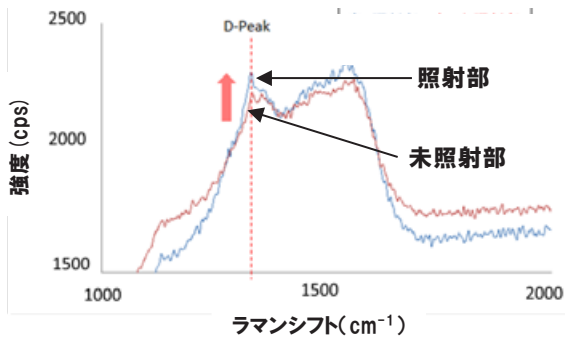


図 3 ラマン分光装置による試料 1 の化学状態測定結果

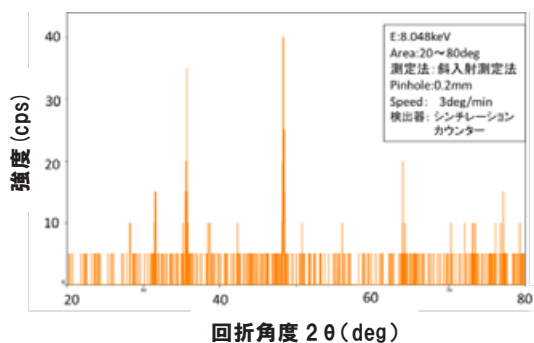


図 4 X 線回折装置による試料 1 の結晶性測定結果

結晶性についても、レーザー処理した箇所が微小域であるため、回折信号強度が弱く、その結晶性を評価することはできず、実験室装置では解析するには不十分な結果であった。

シンクロトロン光を用いた測定において、あいちSRのBL7Uでは、XASによる試料 1 の化学状態を評価した。その結果を図 5 に示す。図 5 の  $\sim 285 \text{ eV}$ 、 $\sim 292.5 \text{ eV}$  付近に観測されるピークは、それぞれ炭素の反結合  $\pi^*$  軌道と反結合  $\sigma^*$  軌道に起因するピークであり、 $287 \text{ eV}$  付近に観測されるピークは、C-O の化学状態に起因するピークである。レーザー照射前後で比較すると、酸化された部分が減少し、ダイヤモンドの結合である  $\sigma^*$  結合が増えていることがわかる。このことから、フェムト秒レーザーを照射することにより、表面の酸化物が除去されたことや、表面に存在している炭素の一部がダイヤモンド構造に改質されたことが示唆され、その変化を実験室装置よりも明瞭に捉えることができた。また図 5 に○印で示す立ち上がりは、ダイヤモンド特有なものでもあることから表層部がダイヤモンド構造に改質されたことが示唆される。

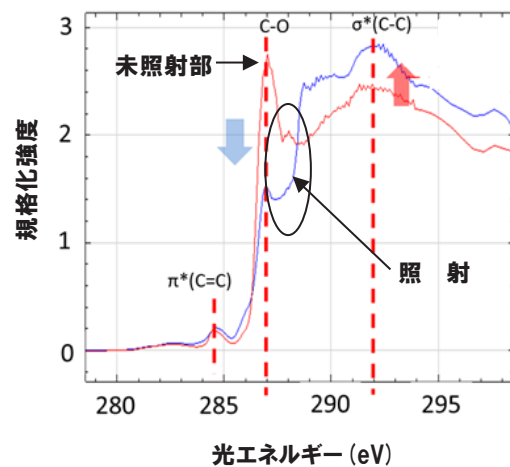


図 5 シンクロトロン光 XAS による試料 1 の化学状態測定結果

BL8S1 では XRD 測定を行い、試料 1 の結晶性を評価した。その結果を図 6 に示す。図 6 に示す  $2\theta/\theta$  測定法では、X 線の侵入が深くなるため、およそ  $20 \mu\text{m}$  厚といわれるダイヤモンドコーティング層を超えて、母材(WC-Co)の回折ピークが検出された。本測定結果では、母材に含まれている Co のピークと目的であるダイヤモンドのピークが重なり、分離できないため、本測定法ではダイヤモンドの結晶性を評価することはできなかった。

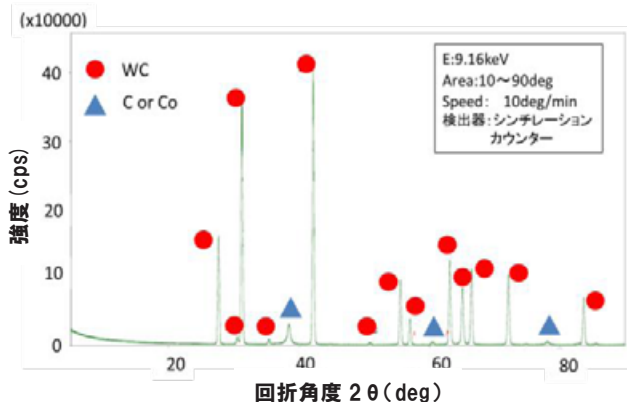


図6 シンクロトロン光 XRD による試料 1 の結晶性測定結果(2θ/θ 測定法)

そこで、より表層の情報だけを取り出すために入射角を 0.2 deg と浅い角度で固定した斜入射測定法を行った。その結果を図 7 に示す。2θ/θ 測定法で検出された母材のピークが斜入射測定法では見られないことから、この方法であれば表面コーティング層のみの結晶情報が得られることがわかった。斜入射測定法によるダイヤモンドピークの中から、面指数(111)のピークを拡大した図を図 8 に示す。レーザー照射部と未照射部の結果を比較すると、レーザー照射部の方がダイヤモンドのピーク強度が増加していることから、コーティング層のダイヤモンドの結晶性が高まっていると考えられる。ダイヤモンドの各ピークについて、照射/未照射の積分強度の計算(表 2)から、その割合は 2 割程度増加していると考えられる。

これらの実験結果から、フェムト秒レーザー処理による工具性能の向上は、CVD で作製されたダイヤモンドコーティングに多く含まれているといわれる非晶質炭素の一部が結晶性になったことに起因している可能性が示唆された。

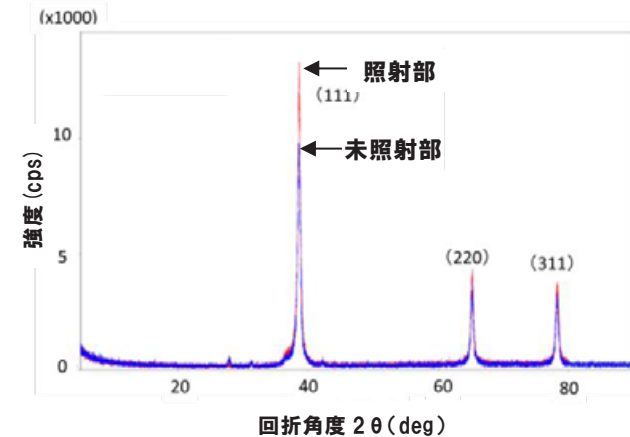


図7 シンクロトロン光 XRD による試料 1 の結晶性測定結果(斜入射測定法)

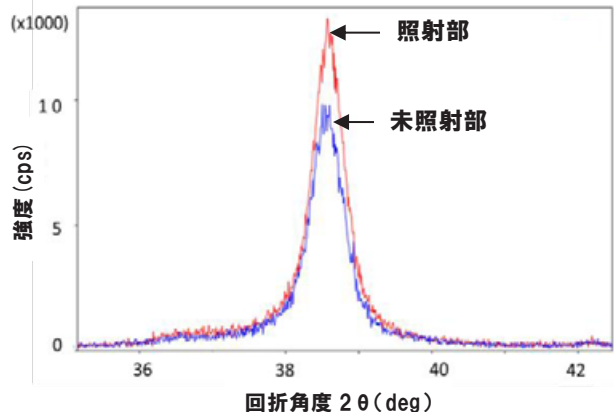


図8 試料 1 の結晶性測定結果の拡大図(斜入射測定法)

表 2 試料 1 の照射、未照射積分強度比

C の面指数	(111)	(220)	(311)
積分強度比(照射/未照射)	1.25	1.2	1.21

### 3.2 ナノ秒レーザー処理サンプルの分析

次に試料 2 について、XAS による化学状態を測定した結果を図 9 に示す。レーザー照射部と未照射部で比較すると、表面酸化された部分の減少が見られたが、図 9 に○印で示すようにダイヤモンドの結合であるσ\*結合に変化は見られなかった。

このことからナノ秒レーザーの照射では、表面の酸化物は除去されるものの、フェムト秒レーザーで起きたような表面改質が起きていないと考えられる。

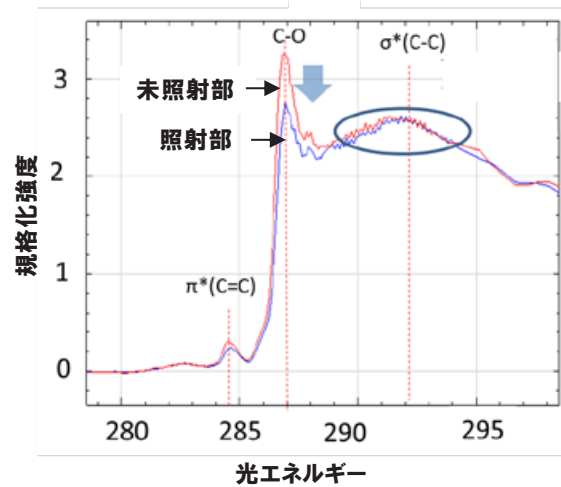


図9 シンクロトロン光 XAS による試料 2 の化学状態測定結果

試料 2 の結晶性を XRD の斜入射測定法により測定した結果を図 10 に、ダイヤモンドの面指数(111)のピークの拡大図を図 11 に示す。これらの測定結果やダイヤモンドの各ピークの積分強度の比較(表 3)からわかるとおり、ダイヤモンドピーク積分強度に変化はなく、コーティング層のダイヤモンドの結晶性は変わっていないことが伺える。

加工を目的としたナノ秒レーザーによる照射では、照射表面が酸化や炭化する恐れがあったが、これらの実験結果から、表面の化学状態を変質することなく、刃先の丸みを鋭利にする加工が行えることが確認された。

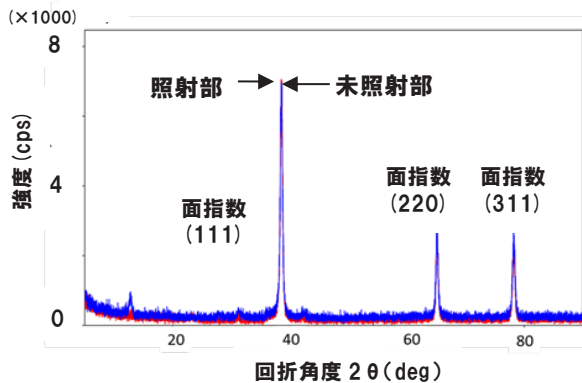


図 10 シンクロトロン光 XRD による試料 2 の結晶性測定結果(斜入射測定法)

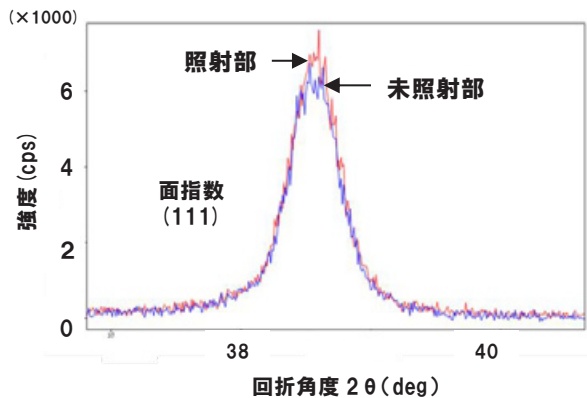


図 11 試料 2 の結晶性測定結果拡大図(斜入射測定法)

表 3 試料 2 の照射、未照射の積分強度比

C の面指数	(111)	(220)	(311)
積分強度比 (照射/未照射)	1.06	1.02	0.9

## 4. 結び

本研究の結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) フェムト秒レーザー処理による工具性能の向上はダイヤモンドコーティング層にある非晶質炭素の一部が結晶性に表面改質されたことに起因している可能性が示唆された。
- (2) ナノ秒レーザーによる切削加工は表面の化学状態や結晶性を変えることなく切削加工が行えことが確認された。
- (3) 微小域(面積・厚さ)の測定にシンクロトロン光が有益な分析手段であることがわかった。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、本研究に使用したフェムト秒レーザー処理した試料をご提供いただいた名古屋工業大学の糸魚川先生、井上様、XAS 測定、XRD 測定でサポートいただいたあいちシンクロトロン光センターの仲武様、山本様、酒井様、また、顕微ラマン分光でご協力いただいた山田様、村松様に厚くお礼申し上げます。

## 文献

- 1) 井上京士, 糸魚川文広, 小野信吾, 中村隆: 名古屋工業大学 2016 年度精密工学会秋季大会学術講演会 CD-ROM 論文集, 629-630(2016)