

エアロゾルデポジション（AD）法により作製した TiN 膜の 基礎的特性

高木 眞一（機械・材料技術部 材料物性グループ）
長谷川 誠（横浜国立大学）

1. はじめに

エアロゾルデポジション（以下、AD）法は、サブミクロンレベルのセラミック微粒子をガスと混合してエアロゾル状態にし、ノズルを通して高速噴射し基材に衝突させることで、基材の表面に緻密かつナノサイズの結晶粒径を有する多結晶セラミックス膜を形成する技術である¹⁾。

金型や工具等の耐摩耗性が必要な部材ではセラミックスコーティングが多用されており、工業的にはアークイオンプレーティング法（AIP 法）による成膜が主流となっている²⁾。この方法は基材との密着性に優れ、多元系の膜や組成の異なる積層膜の成膜が可能であるなどの特長を有するが、膜を構成する結晶が柱状に成長するためき裂進展抵抗に劣ること、ドロップレットと呼ばれる突起状欠陥が生成すること、基材の熱影響が避けられないなどの欠点もある。AD 法の場合、常温にて突起状欠陥のない緻密な等軸ナノ結晶で構成される薄膜ができることから、工具や金型への適用も期待できる。そこで、本研究では AD 法を金型や工具への硬質薄膜として応用すること念頭に基礎的評価を行った結果を報告する。

2. 実験方法

成膜に用いる原料粉末として金型や工具への硬質薄膜材料として一般的な TiN の微粒子（日本新金属製 TiN-01、平均粒径 1.6 μm ）を用いた。基材には高速度工具鋼である SKH51（硬さ：62HRC）の円盤（直径 22 mm、厚さ 4.5 mm）を用いた。この基材を機械研磨および粒径 3 μm のダイヤモンド砥粒によるバフ研磨により鏡面に仕上げたのち成膜に供した。

図 1 に AD 装置の構成を模式的に示す。原料の微粒子はエアロゾルチャンバー内で不活性ガスと攪拌・混合されて、エアロゾル状態となり、50～1 kPa 前後に減圧された成膜チャンバー内に、両チャンバーの圧力差により生じるガスの流れによって搬送、スリット状のノズルを通して加速され、基材上に噴射される。ガス搬送された微粒子は、微小開口のノズルを通すことで数百 m/sec まで加速され、この運動エネルギーによって粒子-基材間、あるいは粒子同士の結合が起こると言われている。

本研究では、あらかじめ 250℃ で乾燥させた TiN 粒子をエアロゾルチャンバーに充填し、搬送ガスとして 10L/min の流量で He ガスを供給しながら、エアロゾル化しノズルから噴射した。ノズルと基材との距離は 7mm、ノズル口形状は 5 mm×0.5 mm であり、基材を装着した XY ステ-

ジを往復移動させながら複数回成膜して所望の厚さを得た。

基材上に成膜した TiN について、走査型電子顕微鏡（日本電子製、JSM 7800F Prime）による表面形状の観察、エネルギー分散型 X 線分析（EDS）（Oxford Instruments 製 Aztec Energy）による元素分析を実施し膜の性状を評価した。また、膜の硬さと密着性は、それぞれナノインデンテーション装置（Hysitron 社製、TriboIndenter）、およびロックウェル硬さ試験機（フューチャーテック社製、FR-3e）による圧痕試験によって評価した。

3. 実験結果および考察

図 2 に膜厚さが約 2 μm に成膜した TiN 表面の走査電子顕微鏡像を示す。AIP 法等の物理蒸着法と比較して表面の凹凸が顕著であり、サブミクロンサイズの TiN 粒子が観察される。

EDS により表面から膜の化学組成を面分析したところ、表 1 のようにチタンおよび窒素以外に多量の酸素が検出されることが判明した。また、同じく EDS により各元素の観察視野における分布状態を観測した結果（図 3）、酸素は視野全体にまんべんなく分布していることがわかる。これらの酸素は TiN 粒子の乾燥工程あるいは成膜工程において混入し膜中では TiN 粒子境界に濃化していると推測されるが詳細は不明である。なお、図中で局所的に酸素が極端に濃化している箇所はアルミニウムが検出されており、AD 装置にわずかに残留していたアルミナ粒子による汚染であることが判った。

図 4 にロックウェル圧痕試験による密着性評価の結果を示す。圧痕の周辺が大規模に剥離しており密着性はよくないことがわかった。また、ナノインデンテーション装置により測定した TiN 膜の硬さは 4.3GPa と AIP 法による TiN 膜の一般的な硬さである 20GPa と比較して著しく低い値であり、基材である高速度鋼と比較しても低い値である。

これまでに、AD 法により成膜したアルミナやイットリアといった酸化物系の膜について、表面が平滑で等軸のナノ粒子からなる膜構造を有しており、密着性は良好で硬さも緻密なバルク材と遜色ないという報告がある^{3) 4)}。しかし、窒化物や炭化物の膜に関する報告例はない。本研究に用いた AD 装置によりアルミナの薄膜を作製し硬さを測定した結果、バルク材のアルミナと遜色ない 14GPa が得られているので、装置に起因する問題とは考えにくい。

本研究において良好な膜質の TiN が得られない原因として、多量の酸素のコンタミネーションが粒子の結合を阻害していること、TiN 原料の粒子径分布が良好な膜質を得るのに適していないこと、そもそも窒化物系の微粒子では粒子間の結合が困難であることなどが考えられるが、今のところ詳細は明らかでない。

3 . まとめ

エアロゾルデポジション法を用いて高速度工具鋼基材上に TiN 膜の作製を試みた。膜厚が約 2μm の TiN 膜が得られたが、膜の硬さや密着性において、実用されているア

ークイオンプレーティング法による膜と比較して劣っていることが判明した。今後は酸素混入の影響や TiN 原料粒子の粒径の影響などを調査し緻密で密着性の高い膜の作製に取り組む計画である。

【参考文献】

1.明渡 純, 表面技術, 68, 692 (2017).
2.高原一樹, 藤井博文, 神戸製鋼技報, vol. 50, (2), 53 (2000).
3. J. Akedo, Amer. Ceram. Trans., 146, 245(2003).
4. J. Iwasaki, R. Nishimizu, M. Tokita, M. Kiyohara, K. Uematsu, J. Ceram. Soc. Japan, 114, 272(2006).

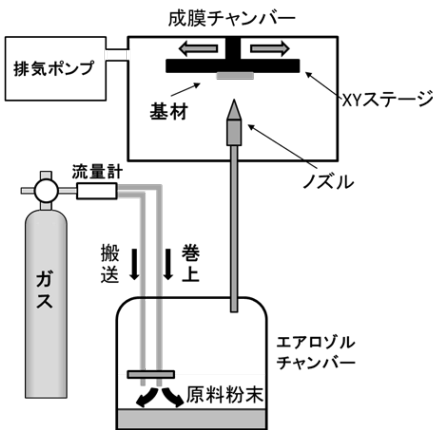


図 1 AD 装置の構成

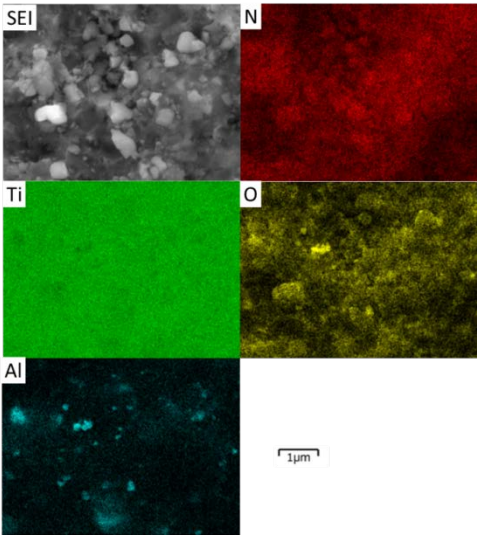


図 3 EDS による TiN 膜表面の元素分布測定結果

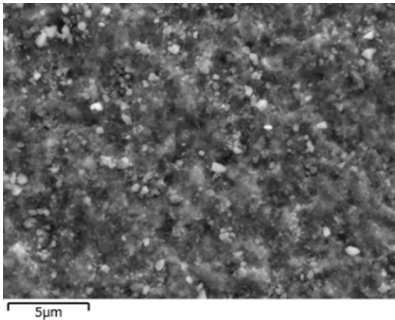


図 2 TiN 膜表面の二次電子像

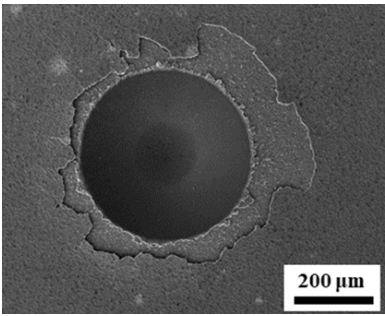


図 4 ロックウェル圧痕試験による密着性評価結果

表 1 EDS による TiN 膜表面の面分析結果

元素	at%
N	26.23
Ti	42.13
O	30.29
Al	0.94
Si	0.07
Fe	0.34