



T. Saito

炭化チタンの表面修飾による 低摩擦・省エネルギー金型の作成

齊藤 丈靖*

1. 緒言

超硬合金で作製された金型に対して様々な機能付加を目的とした機能性薄膜コーティングが行われている。このコーティングに伴う耐磨耗性、濡れ性、潤滑性、離形性の向上による長寿命化や高機能化によってランニングコストの低減や金型の多様化に貢献している。現在、硬質膜コーティングとして Ti 系薄膜コーティングが一般的に用いられている。Ti 系薄膜コーティングとしては Ti の炭化物、窒化物、炭窒化物である TiC、TiN、TiCN の薄膜が多く用いられている[1]。Ti 系薄膜コーティングの作製方法として代表的なものに CVD 法(Chemical Reactive Deposition)、PVD 法(Physical Vapor Deposition)がある[2]。PVD 法は低温製膜が可能であるため母材精度を保つことが可能であるが、CVD 法に比べ密着性やつき回り性の点で劣る[3]ということが報告されている。しかし、PVD 法の中でもスパッタ法は、膜を形成する粒子の持つエネルギーが数 10eV と非常に大きく(真空蒸着法では約 0.2eV)、他の PVD 法に比べ基板への付着力の強い膜を作製することが可能である。また合金系や化合物のターゲットの組成比をほぼ保ったまま膜作製が可能であることや精度の高い膜厚の制御が可能であるため、連続量産に適したプロセスであると言える。

しかし、超硬合金で作製された金型に対する硬質膜コーティングについては問題点がいくつか存在する。コーティングと母材の熱膨張係数が異なるためにコーティング中に存在する残留応力によってコーティングの剥離や亀裂の伝播が招かれる[4, 5]。また超硬合金に高温の CVD 法で製膜することで脆化層が生成されてしまうことも報告されている。

本研究では、炭素源に CH₄、CF₄、チタン源に TiCl₄ を用い、RF プラズマ CVD により TiC を製膜し、TiC 薄膜の物性に対する F 添加の効果を調べた。また、代表的なエッチングガスである CF₄ を用いたプラズマ処理や、王水などの強酸処理で超硬合金基板の表面粗化を施してから、スパッタ法により TiC 硬質膜を製膜することで、表面粗化による密着性改善の可能性を評価した。

2. 実験方法

2.1 CF₄ を添加した RF プラズマ CVD による TiC 製膜

炭素源に CH₄、CF₄、チタン源に TiCl₄ を用い、図 1 に示す平行平板型の RF プラズマ CVD 装置で Si(100)と WC/Co 基板に TiC を製膜した。TiCl₄ バブラーに、H₂ を 96 sccm で供給し、TiCl₄ 流量が 6.94 sccm になるように調節した。RF 電力は 300 W、基板温度は 500°C にそれぞれ設定した。実験条件を表 1 に示す。膜の配向性は XRD、製膜速度は段差膜厚計、膜の硬度は WC/Co 基板上に作製した試料による微小押し込み試験、膜組成は XPS、膜の濡れ性は接触角試験器で評価した。

2.2 表面粗化による TiC 薄膜の密着力評価

2.2.1 基板前処理

製膜前の前処理として基板の表面粗化を行った。基板には WC-16wt%Co の超硬合金を使用した。表面粗化処理には乾式方法として RF プラズマ反応装置を用いて CF₄ プラズマ処理を行った。実験条件については表 2 にまとめた。湿式方法としては強酸を用いて処理を行った。溶液の組成と条件は表 3 にまとめた。

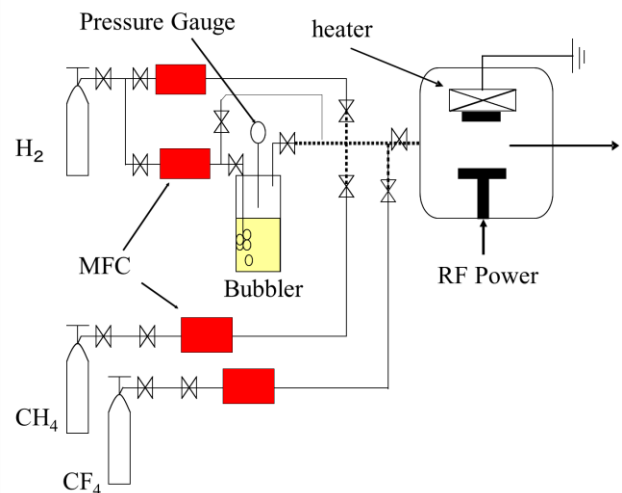


図 1 装置概略図

表 1 RF プラズマ CVD による TiC 製膜条件

RF power (W)	Pressure (Torr)	CF ₄ /CH ₄ ratio (-)	C/Ti ratio (-)	Substrate temperature (°C)
300	0.7	1~10	1	500

*大阪府立大学大学院工学研究科 物質・化学系専攻 化学工学分野 准教授

2.2.2 DCスパッタリングによるTiC製膜と評価方法

表面処理を施した超合金基板の上にDCスパッタによりTiCを製膜した。製膜条件は表4に示す。膜厚は平均1.91μmであった。製膜前後の表面の形状と粗さを原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察した。またXPSで化学結合の状態を観測し、XRDで残留応力を評価した。

表2 CF₄プラズマ処理条件

RF power (W)	Pressure (Torr)	CF ₄ flow rate (sccm)	Substrate temperature (°C)	Treatment period (min)
200, 300	0.4	50	R.T., 300, 500	15~120

表3 強酸による湿式処理条件

	王水 (HCl:HNO ₃ =3:1)	ふっ硝酸 (HF:HNO ₃ =1:1)	硫酸過水 (H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂ :H ₂ O=3:1:1)
Treatment temperature (°C)	25, 40, 60	R.T.	150
Treatment period (min)	5, 20	20	20 (+ 20 for cooling)

表4 DCスパッタリングによるTiC製膜条件

DC power (W)	Pressure (Pa)	Ar flow rate (sccm)	Substrate temperature (°C)	Deposition period (min)
200	0.5	60	510	130

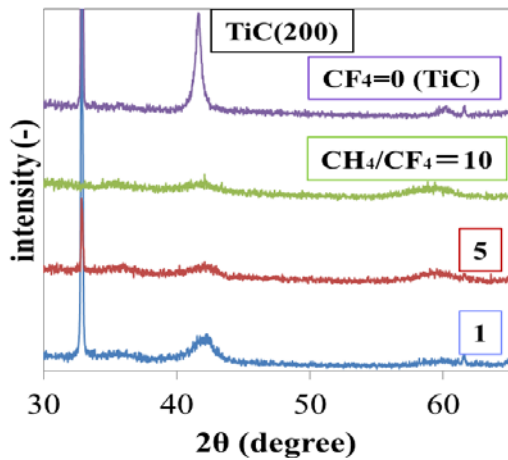


図2 CH₄/CF₄の流量比によるTiC薄膜のXRD結果

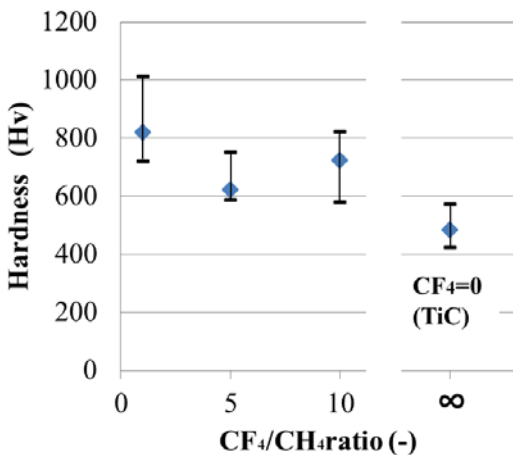


図3 CH₄/CF₄流量比とTiC薄膜の硬度

3. 実験結果

3.1 CF₄を添加したRFプラズマCVDによるTiC製膜

CH₄/CF₄流量比を変化してTiCを製膜したときのXRD波形を図2、ビッカース硬さを図3、接触角を図4に示した。CH₄/CF₄流量比の値を大きくすると、TiC(200)ピークが多くなることがわかった。CF₄を加えることによって硬度が大きくなることがわかった。また、CH₄/CF₄=5, 10のとき接触角が110°以上の高い値をとることがわかった。CF₄を添加することで疎水性を制御できると考えられる。

3.2 表面粗化によるTiC薄膜の密着力評価

3.2.1 基板前処理

図5に20分間の各種湿式処理を施した基板表面形状像を示す。処理方法により、WC粒子形状、サイズが異なる。(b), (c)ともに、平坦かつ研磨跡も残っているが、(d)では表面が荒れ、凹凸が生じていることが分かる。

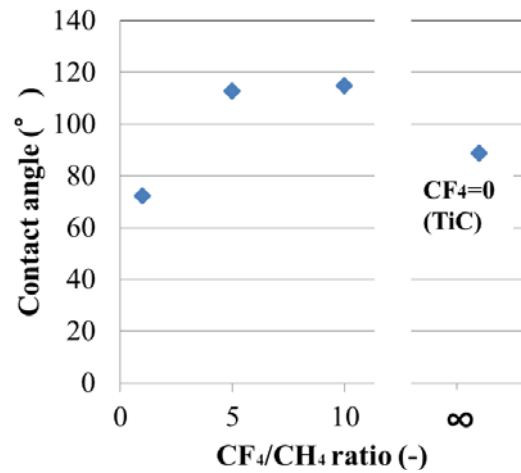


図4 CH₄/CF₄流量比とTiC薄膜の接触角

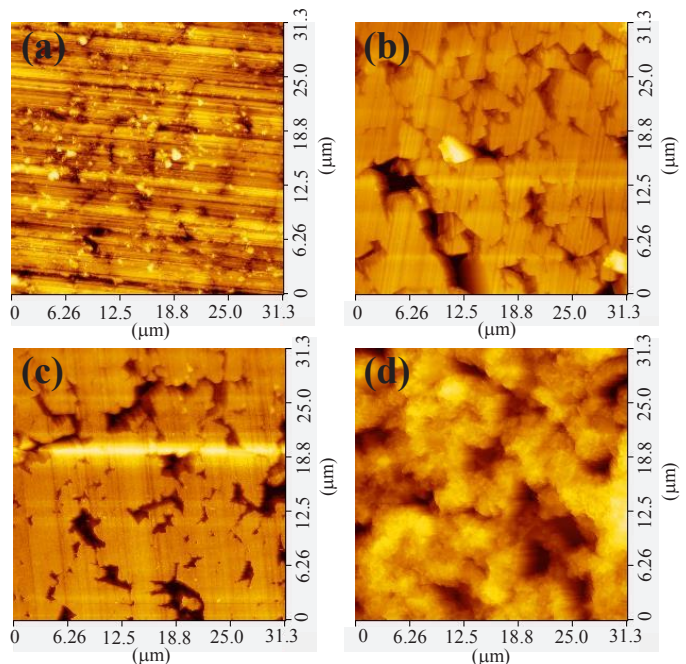


図5 WC-Co基板表面形状像 (a)未処理, (b)ふっ硝酸(RT 20分), (c)SPM(150°C 20分 + 自然放冷 20分), (d)王水(60°C 20分 + 自然放冷 20分)

図5の平均算術粗さ Ra (nm)はそれぞれ(a) 12.3, (b) 40.9, (c) 39.7, (d) 129.1 nm である。図6に20分間の湿式処理を施した超硬基板表面の最大高さ粗さ(Rz)と算術平均粗さ(Ra)を示す。ふっ硝酸処理、硫酸過水処理ともに、WC粒子形状が明確になるが、粗化は進まず、王水との反応性が最も高く、粗化も進むことがわかった。そこで、王水による処理5分での温度依存性とCF₄プラズマ処理での処理時間、基板温度の効果を調べた。

図7に王水とCF₄プラズマ処理後の表面形態を示す。算術平均粗さは(a) 44.3, (b) 182.5 and (c) 174.8 nm である。(a)ではまだ研磨跡が見られ、WC粒子の境界もはっきりとは見えていないが、(b)では2~3 μm, (c)では1~2 μmの粒子が見られる。CF₄プラズマ処理を行った基板表面では鋭い形状の粒子、切り立った形状が見られる。

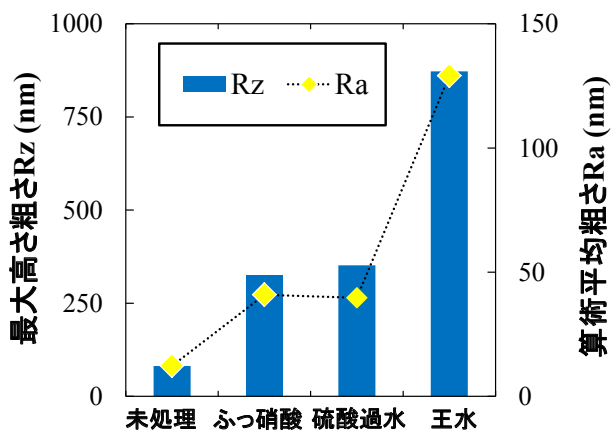


図6 20分間の各種湿式処理による基板表面の最大高さ粗さ(Rz)と平均算術粗さ(Ra)

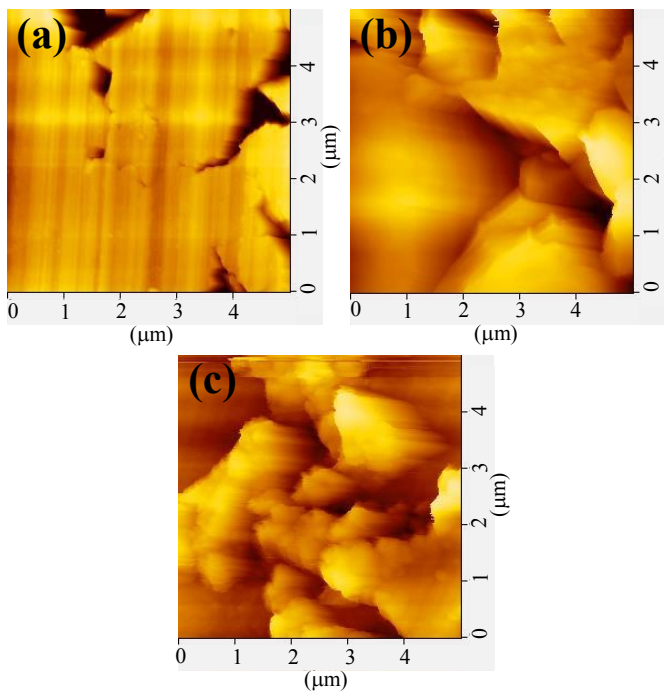


図7 WC-Co 基板表面形状像 (a)王水(25°C 5分), (b)王水(60°C 5分), (c)CF₄ プラズマ(500°C 15分)

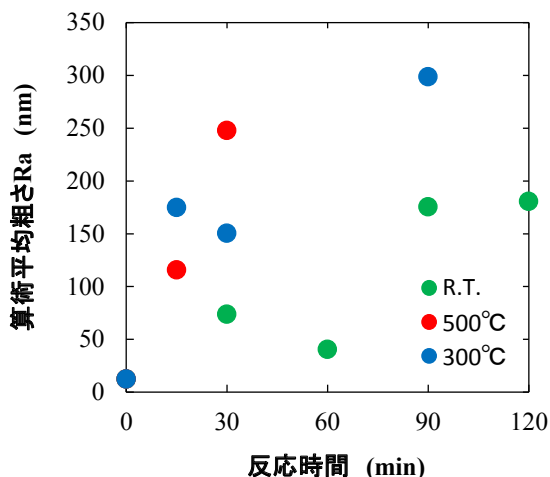


図8 CF₄プラズマ処理中の基板温度、処理時間と平均算術粗さ(Ra)の関係

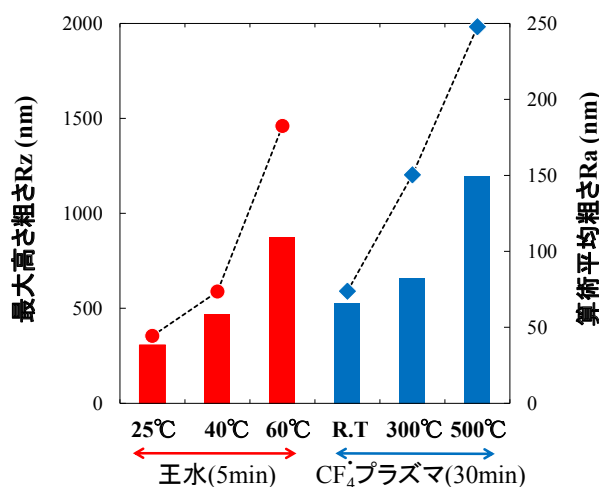


図9 基板表面処理後の最大高さ粗さ(Rz)と平均算術粗さ(Ra)の処理温度依存性

図8はCF₄プラズマ処理において、処理温度と処理時間を変化させたときの算術平均粗さ Ra を示す。ばらつきはあるものの、温度が上がるにつれて、また、時間を延ばすにつれて Ra が大きくなることがわかる。Barlettaらは処理後の超硬合金基板表面 Ra が 60nm を 超えているとき、密着性が向上することを報告している[4]。CF₄プラズマ処理をした基板では、ほぼすべてで密着性が向上することが期待される。図9は王水処理(5分間)とCF₄プラズマ処理(30分間)において、算術平均粗さ Ra と最大高さ粗さ Rz の温度依存性を示す。

図10はXPSによって測定されたWC-Co基板表面の(a) W, (b) C, (c) Co の化学結合状態を示している。(c)では779.1 eV と 794.0 eV のピークが金属 Co の存在を示している。しかしCF₄プラズマで処理した場合、Co2p_{3/2}のピークが779.1 eV から 783.3 eV にシフトしている。このことからCoF₂が生成されていることがわかる。また、W と C のピークもCF₄プラズマ処理後には小さくなっている。これはWCがCF₄プラズマ中のF⁺およびe⁻と反応してWF₆とCF₄が生成されるためである。一方王水処理した基板で

は Co のピークが消滅している。王水処理では CF₄ プラズマ処理と比較してバインダーである Co を選択的に取り除くことが可能であることがわかる。

図 1 1 は算術平均粗さ Ra と TiC コーティング後のスクラッチ試験結果との関係である。垂直荷重は 0 から 30N まで 10N/mm で大きくしていき、臨界荷重(最初に剥離が生じる垂直荷重)を求めた。CF₄ プラズマ処理後の基板上的 TiC コーティングでは Ra = 150.3 nm のとき垂直荷重が 30N に到達しても剥離が見られなかった。しかし Ra = 247.8 nm のとき臨界荷重の値は 3.8 から 25 N の間で幅があった。このときの最も低い 3.8N という値は基板表面処理を行っていない場合の臨界荷重と同様の値である。これ

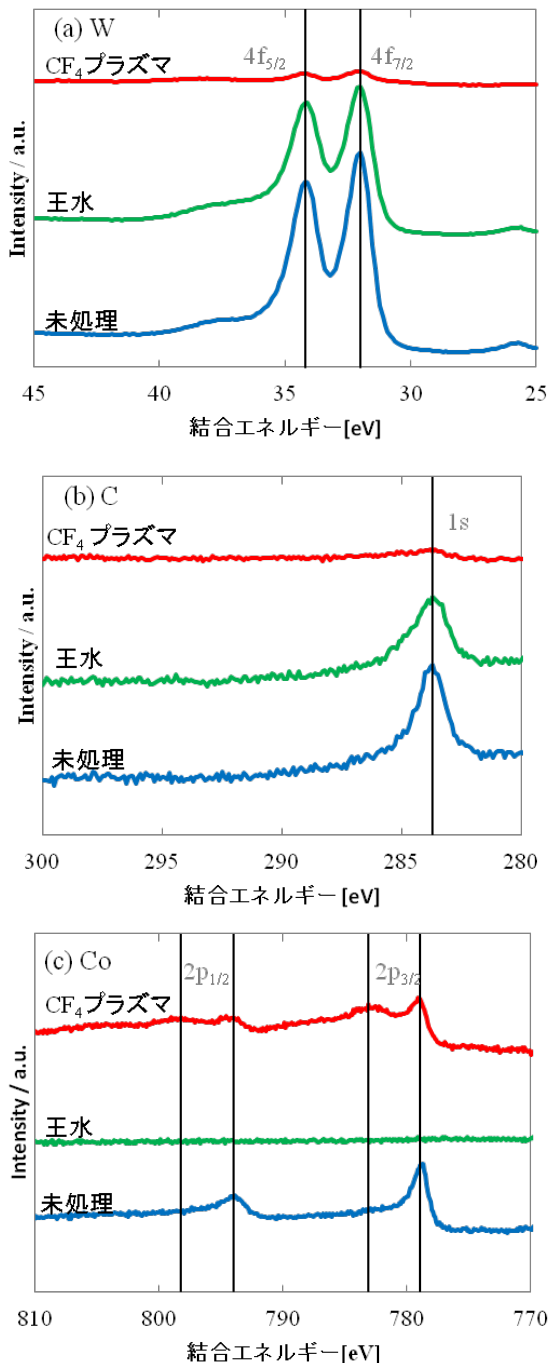


図 1 0 XPS による(a)W4f, (b)C1s, (c)Co2p の結合エネルギー

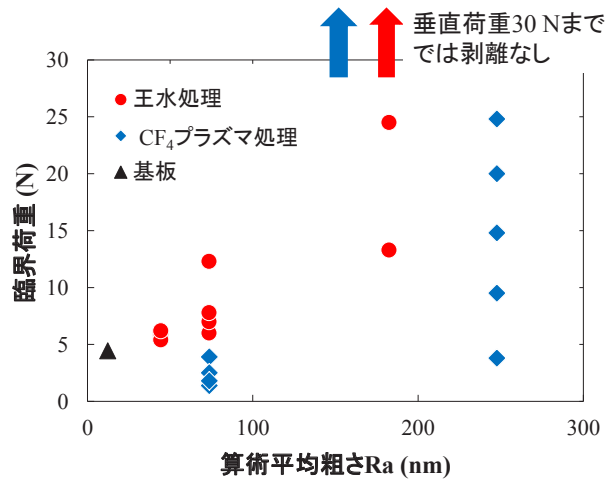


図 1 1 基板表面の平均算術粗さ(Ra)とスクラッチ試験による TiC 膜の臨界荷重の関係

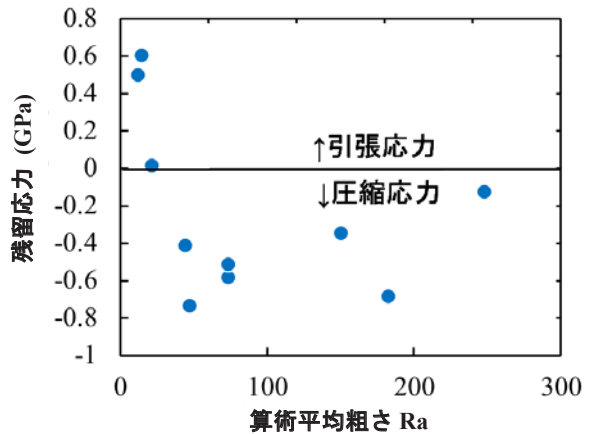


図 1 2 基板表面の平均算術粗さ(Ra)と TiC 膜中の残留応力の関係

は基板処理後の基板表面に存在する WC の鋭い粒子形状とスパッタ法で作製された TiC コーティングの乏しい段差被覆性が原因である。王水処理後の基板では Ra = 182.5 nm のとき最も大きな臨界荷重の値を得られたが 30N 以下で剥離が見られた。

図 1 2 に基板表面の算術平均粗さ Ra に対する $2\theta - \sin^2\Psi$ 法で求めた TiC コーティング中の残留応力の関係を示す。 $2\theta - \sin^2\Psi$ 法は格子面距離の相対変化から残留応力を求める方法であり、応力が作用すると結晶格子がひずむため、格子面間隔 d が変化することを利用している。実際には、入射角 Ψ を変化させた時の回折角 2θ の変化を用いて格子面間隔を評価するものである。縦軸に 2θ 、横軸に $\sin^2\Psi$ をプロットすると、その直線の傾きから応力が得られる。ここでは、基板表面処理をすることで算術平均粗さが増加し、残留応力が引張応力から圧縮応力に変化していることがわかる。この応力変化は密着強度にも影響すると考えられるため、凹凸と合わせて今後検討が必要である。

4. 結言

AFMによる表面形態の評価及びXPSによる表面元素分析によって、CF₄プラズマで500°C30分間処理することでRa値250nmの粗さを得た。また、湿式処理では王水が最も効果的であり、60°C5分間の処理でRa値180nmの粗さを得ることが出来た。また、王水処理では表面のCoが選択的に取り除かれていることが分かった。

CF₄プラズマ処理後Ra値150nmのWC-Co基板に対して、DCスパッタでTiCコーティングを施したところ、30N以上の臨界荷重を得られた。

CVDを用いて、段差被覆性と密着力の関係をより詳細に調べる必要や、表面の凹凸とコーティング層の硬度を維持することが今後の課題としてあげられる。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団からの(一般研究開発)助成により実施した研究に基づいていることを付記するとともに、同財団に感謝いたします。また、AFMとXPSはそれぞれ大阪大学産研ナノテクノロジー設備供用拠点及び東京大学工学研究科マテリアル工学専攻霜垣研究室にご協力頂いた。関係各位に深く感謝する。

参考文献

- 1) S.Hogmark et al., Wear, 246, p.20 (2000)
- 2) S.Koseki et al, Surface & Coatings Technology, 283,p353 (2015)
- 3) 河田 一喜ら,(2007),「プラズマCVD法による高離型性金型表面処理技術の開発」,『素形材』,49(12),p15
- 4) M.Barletta et al., Wear, 271, p.2016 (2011)
- 5) J.García et al., International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 56, p27, (2016)