

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

大阪府立大学大学院 物質・化学系専攻 化学工学分野

准教授・齊藤丈靖

(平成 22 年度一般研究開発助成 AF-2010023)

キーワード：ハードコーティング TiC プラズマ CVD

1. 緒言

素材から樹脂製品、機械部品、電子部品などの製品を作製する際には、除去加工、付加加工、変形加工などが主に用いられる。この中でも、変形加工は素材の形を変えて形成する方法であり、耐久性のある金型が用意できれば、全く同じものを大量生産できるという利点がある[1]。金型には耐久性、離型性、潤滑性などの機能の複合化という観点から、表面コーティングが施されることが多い。近年、海外製の安価な金型に対抗するため、国内では高精度金型が注目されている[2]。

炭化物系硬質膜は、優れた硬度、耐摩耗性、低摩擦抵抗などの特徴を有し、金型や部品の長寿命化のためのコーティングに利用されている[3]。炭化チタン(TiC)薄膜は、その硬さから、切削工具に多く用いられている。炭窒化チタン薄膜(TiCN)は TiC よりも耐酸化性に優れ、摩擦係数が小さいことが知られ、また、ホウ窒化チタン(TiBN)は、高硬度で耐熱性・耐酸化性に優れている[4]。

このような硬質膜は、物理蒸着法(PVD)や化学気相成長法(CVD)で一般的に製膜されるが、膜の緻密性やつき回り性の良さから、熱 CVD 法で処理されることが多い[5]。しかし、多くの高硬度金属材料の焼き戻し温度が約 600°Cであるのに対し、熱 CVD 法の処理温度は約 1000°Cと高いため、母材の変形、変寸が大きく、また、焼き戻しのアニールにより部品の総製造時間が長くなる問題がある。そのため、Ti 系硬質膜の低温成長技術が望まれているが、製膜方法、膜物性、製膜速度などの研究例は多くない。

本研究では、RF プラズマ CVD 法を用いた Ti 系硬質膜の低温成長を検討した。TiC 作成時の炭素源には、CH₄、C₂H₂、および CF₄ を用いた。C₂H₂ は発火点が 305°Cであり、CH₄ と比べて 230°C低く、また、C₂H₂ のイオン化ポテンシャルは 11.4 eV と CH₄ と比べ 1.8 eV 小さいので、低温、低エネルギーでの高い反応性が期待される。また、CF₄ の導入は膜中にフッ素が含有されると期待され、表面自由エネルギーの低減、撥水性の高い膜ができると考えられる。そこで、これらの炭素源を用いて、製膜特性及び物性の違いを検討した。また、TiCN、TiBC、TiBCN を製膜し、特性を評価した。

2. 実験方法

炭素源に CH₄、C₂H₂、CF₄、チタン源に TiCl₄ を用い、図 1 に示す平行平板 RF プラズマ CVD 装置で Si(100)と WC/Co 基板上に TiC を製膜した。TiCl₄ パブラーに 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。適宜、H₂ を 0~404 sccm 添加した。また、N₂、CF₄ は図中の C₂H₂ と交換して供給した。RF 電力は 300 W に固定した。実験条件を表 1 に示す。配向性は XRD、製膜速度は段差膜厚計、硬度は WC/Co 基板の膜による微小押し込み試験、組成は XPS でそれぞれ評価した。

3. 実験結果

3.1. 基板温度依存性

CH₄ 系 TiC 薄膜の XRD 回折の基板温度依存性を図 2 に示す。温度上昇に伴って TiC の結晶性が改善していることが分かる。C₂H₂ を原料にした際も同様な結晶性の改善が見られた。CH₄ および C₂H₂ を原料に用いた場合の基板温度と製膜速度との関係を図 3 に示す。CH₄ 系ではほぼ一定であるが、C₂H₂ 系では基板温度上昇にともない製膜速度が増加した。一方、基板温度上昇により硬度があがり、500°Cでは約 1000 Hv となった。

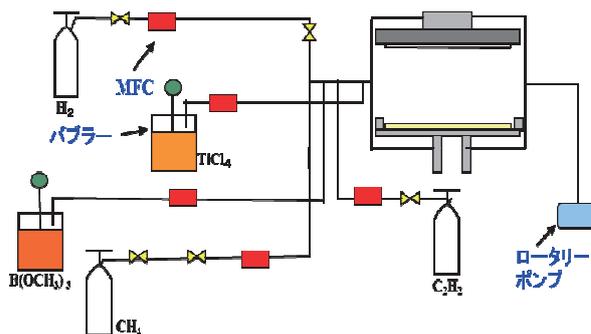


図 1 装置概略図

表 1 実験条件

基板温度 (°C)	H ₂ 流量 (sccm)	TiCl ₄ 流量 (sccm)
300~500	96.0~500	6.94
C/Ti 流量比 (-)	N/Ti 流量比 (-)	B/Ti 流量比 (-)
1~5	5~20	1~4

3.2. TiC 薄膜形成における炭素源の流量比の影響

原料中 C/Ti 比と製膜速度の関係を図 4 に示す。CH₄ 系では C/Ti 比の増加により製膜速度も増加する。一方、C₂H₂ 系では製膜速度の増加は CH₄ ほど大きくない。原料中 C/Ti 比と微小押し込み試験による換算ビッカース硬度の関係を図 5 に示す。CH₄ 系、C₂H₂ 系ともに C/Ti=2 で硬度が若干増加するが、TiC 単体硬度 (3000 Hv 程度) と比べるといずれも小さい。

3.3. TiC 薄膜形成における水素流量の影響

C₂H₂ 系 TiC 薄膜の作成における XRD 回折の H₂ 流量 (H₂ 分圧) 依存性を図 6 に示す。H₂ 流量を変化させたとき、H₂ 流量が大きい方が TiC の結晶性が向上することが分かった。CH₄ 系、C₂H₂ 系 TiC 薄膜作成における製膜速度の H₂ 流量依存性を図 7 に示す。H₂ 流量を小さくすると製膜速度が大きくなった。炭素源 CH₄ と C₂H₂ 共に、H₂ 流量が 500 sccm のときに、硬度は最大値(1000 HV 程度)であった。

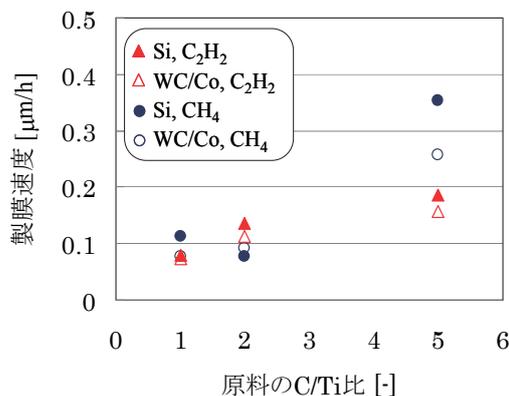


図 4 CH₄ 系、C₂H₂ 系 TiC 薄膜の原料中 C/Ti 比と製膜速度

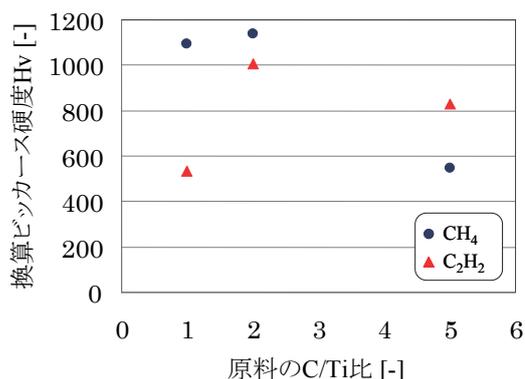


図 5 CH₄ 系、C₂H₂ 系 TiC 薄膜の原料中 C/Ti 比と換算ビッカース硬度

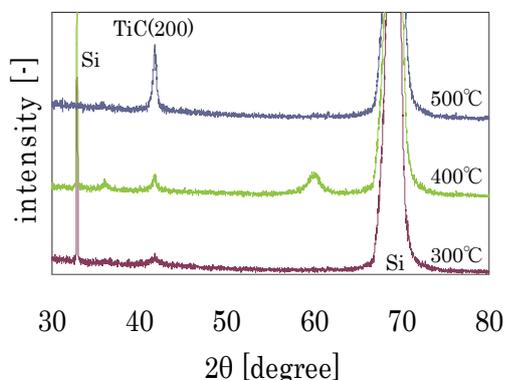


図 2 CH₄ 系 TiC 薄膜の XRD (基板温度依存性)

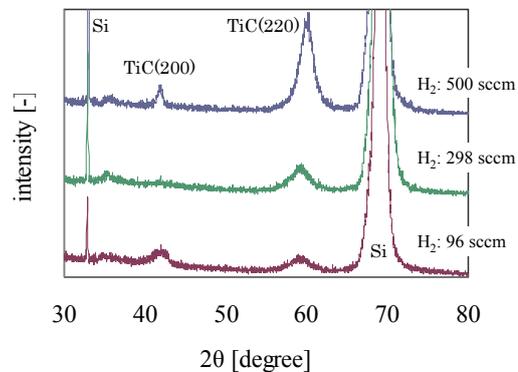


図 6 C₂H₂ 系 TiC 薄膜作成における XRD の H₂ 流量依存性

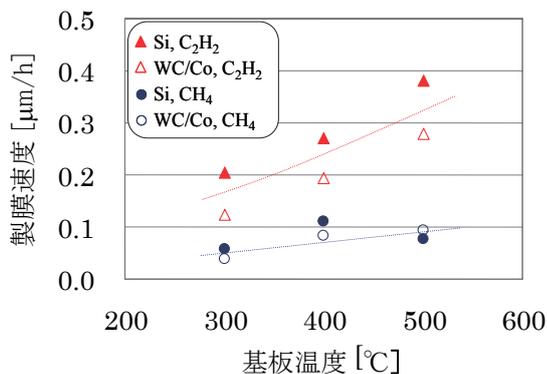


図 3 CH₄ 系、C₂H₂ 系 TiC 薄膜の基板温度と製膜速度

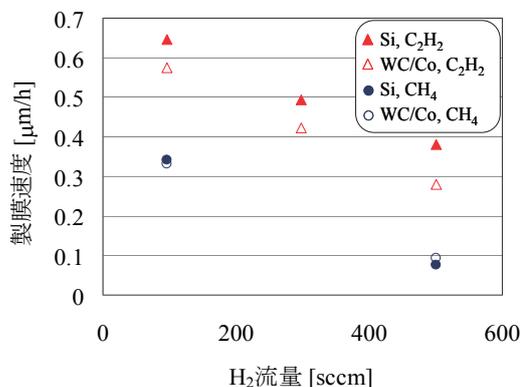


図 7 CH₄ 系、C₂H₂ 系 TiC 薄膜作成における製膜速度の H₂ 流量依存性

3.4. TiC 薄膜形成における CF₄ の影響

CH₄/CF₄ 流量比を変化させて TiC 薄膜を形成した際の XRD 回折、換算ビッカース硬度、接触角をそれぞれ図 8、図 9、図 10 に示す。CF₄ を添加すると、いずれも結晶性は低下するが、今回の実験範囲では、CH₄/CF₄ 流量比を大きくすると、TiC(200)ピークが増大することがわかった。また、CF₄ を添加により硬度が大きくなること、CH₄/CF₄=5, 10 で接触角が 110° 以上という高い値をとることがわかった。CF₄ を導入することで表面の疎水性を制御できると考えられる。

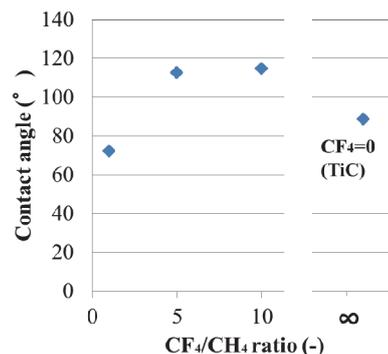


図 10 TiC 薄膜形成における CH₄/CF₄ 流量比と接触角

3.5. TiCN 薄膜形成における炭素源の流量比変化の影響

炭素源に CH₄ を用い、N₂ 流量を 17.35 sccm(N/Ti=5) と固定し、原料中の C/Ti 比を変えて TiCN 薄膜を形成した際の XRD 回折、XPS プロファイル、換算ビッカース硬度と製膜速度をそれぞれ図 11、図 12、図 13 に示す。すべての条件において TiCN(200) のブロードなピークが見られたが、C/Ti=2 では比較的強度が増大している。また、XPS から、C/Ti 比の増加とともに Ti-C ピークが増大するが、C/Ti=5 ではアモルファスカーボンのピークが著しく増加する。一方、C/Ti 比が増加すると Ti-N ピークが減少する。C/Ti=2 のときに、換算ビッカース硬度は最大値、1050 HV 程度となった。製膜速度は 600 から 700 nm/h 程度と C/Ti 比に依存しない。

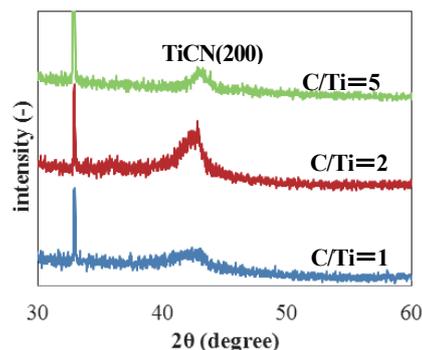


図 11 TiCN 薄膜形成における C/Ti 流量比変化と XRD

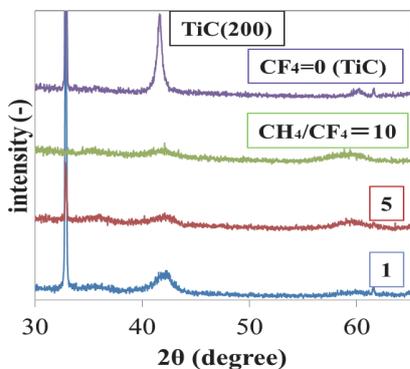


図 8 TiC 薄膜形成における CH₄/CF₄ 流量比と XRD

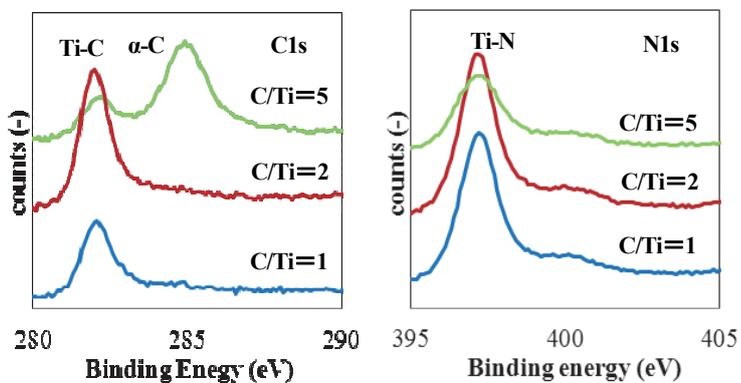


図 12 TiCN 薄膜形成における C/Ti 流量比変化と XPS プロファイル

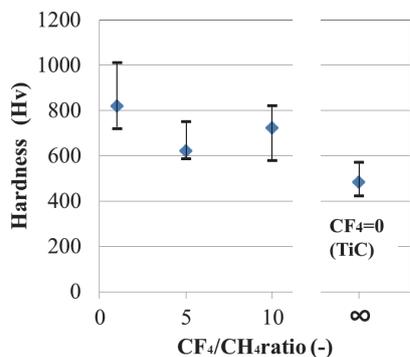


図 9 TiC 薄膜形成における CH₄/CF₄ 流量比と換算ビッカース硬度

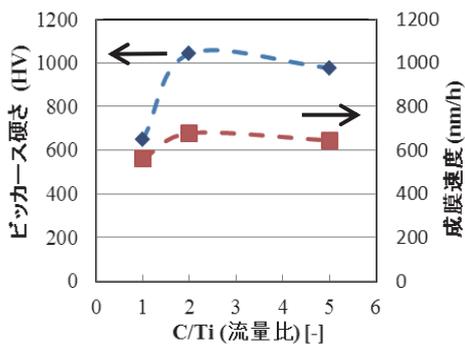


図 13 TiCN 薄膜形成における C/Ti 流量比変化と換算ビッカース硬度、製膜速度

3.6. TiCN 薄膜形成における窒素源の流量比変化の影響

CH₄ 流量を 13.88 sccm(C/Ti=2)と固定し、原料中 N/Ti 比を変化して TiCN 薄膜を形成した際の XRD 回折、XPS プロファイル、換算ビッカース硬度と製膜速度をそれぞれ図 14、図 15、図 16 に示す。N/Ti 値が大きくなるにつれ、TiCN(200)回折ピークが減少する。XPS では Ti-C ピークの減少と Ti-N ピークの増大が見られる。また、N/Ti 値の増大にともないビッカース硬度が低下しているが、これは、窒素を導入したことよっての膜中の Ti-C 結合比率が減少したためと考えられる。N/Ti の値が大きくなると製膜速度は増加した。

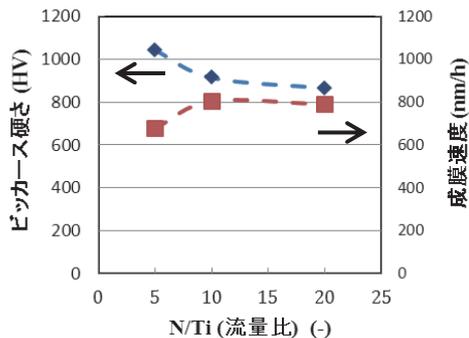


図 1 6 TiCN 薄膜形成における N/Ti 流量比変化と換算ビッカース硬度、製膜速度

3.7. TiBCN 薄膜におけるホウ素源の流量変化の影響

原料中の B(OCH₃)₃ 流量を 27.76 sccm(B/Ti=4)と固定し、N/Ti(流量比)を変化させて TiBCN 薄膜を形成した際の XRD 回折、換算ビッカース硬度と製膜速度をそれぞれ図 17、図 18 に示す。図 17 から、N/Ti=5 のときに TiB₂(101)、TiN(200)と TiC(200)の間にピークが見られた。また、XPS による膜組成は TiB_{0.224}C_{0.106}N_{0.0160}であったことから十分なホウ素、炭素、窒素が含まれていないながらも TiBCN が製膜されている。N/Ti=10,20 では回折線がみられなかったことから、非晶質になっていると考えられる。それが 500 HV 程度と低い換算ビッカース硬度の原因であると推測している。

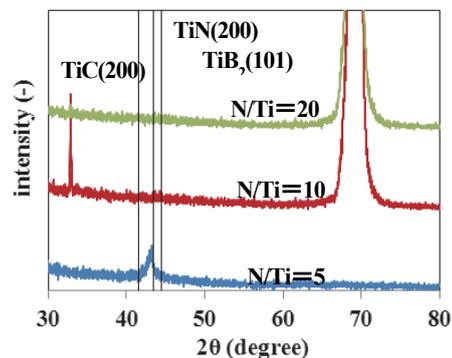


図 1 7 TiBCN 薄膜形成における N/Ti 流量比変化と XRD

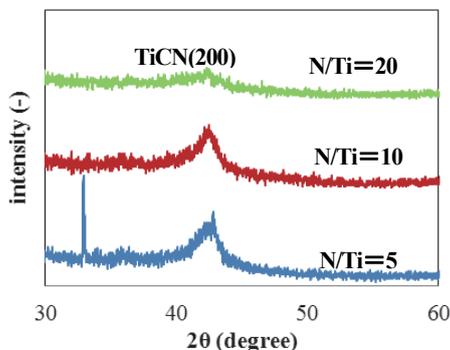


図 1 4 TiCN 薄膜形成における N/Ti 流量比変化と XRD

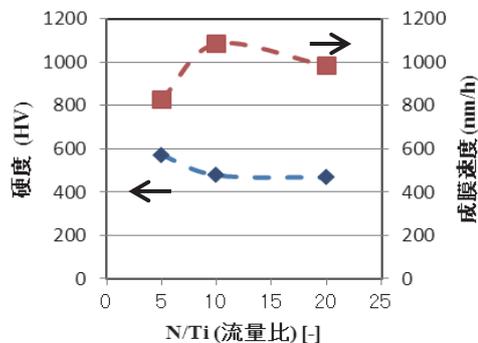


図 1 8 TiBCN 薄膜形成における N/Ti 流量比変化と換算ビッカース硬度と製膜速度

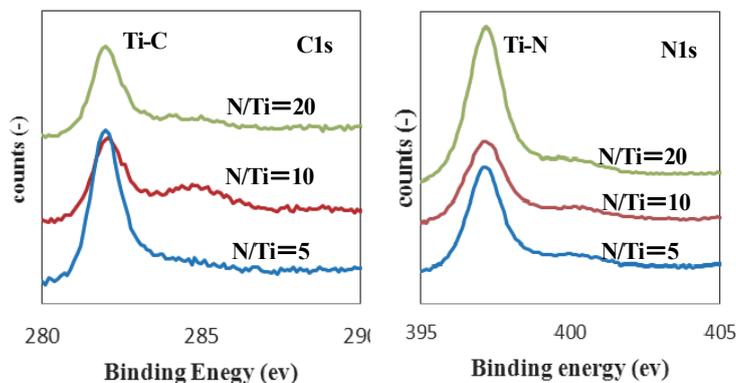


図 1 5 TiCN 薄膜形成における N/Ti 流量比変化と XPS プロファイル

4. 結言

RF プラズマ CVD 法により、炭素源には、 CH_4 、 C_2H_2 、および CF_4 を用いて Ti 系硬質膜の低温成長を行った。 CH_4 系の製膜速度は基板温度に依存せず、また、 C_2H_2 系では基板温度の上昇とともに製膜速度が増加した。TiC 膜の結晶性および硬度は基板温度とともに増大した。 H_2 流量増加で、TiC 膜の結晶性は改善するが、製膜速度が低下した。硬度は $\text{C}/\text{Ti}=2$ 付近で最大となり、1050 HV 程度が得られた。 CF_4 添加により硬度が増加し、表面の疎水性を制御できることが分かった。

$\text{TiCl}_4 : \text{CH}_4 : \text{N}_2=1:2:2.5$ のとき、TiCN(200)の XRD 回折強度が他の条件より強く、硬度も 1050 HV 程度の最大値を取った。しかし、 N/Ti 比が 10 以上では製膜速度が微増するが、硬度が低下した。 $\text{TiCl}_4 : \text{B}(\text{OCH}_3)_3=1:4$ のとき、TiBC 薄膜が得られ、1000 HV 程度の硬度であった。 $\text{TiCl}_4 : \text{B}(\text{OCH}_3)_3 : \text{N}_2=1:4:2.5$ のとき、XPS による膜組成： $\text{TiB}_{0.22}\text{C}_{0.11}\text{N}_{0.016}$ という TiBCN 薄膜が得られた。全体的に Ti 硬質膜の厚膜の硬度よりも低い値となり、膜中の炭素、窒素、ホウ素含有量が化学量論比より少なく、製膜条件の更なる検討が必要である。

5. 謝辞

XPS は東京大学工学部マテリアル工学科 霜垣研究室で測定していただきました。本研究は公益財団法人天田財団の一般研究開発助成を受けて行われたものである。ここに記して感謝の意を表します。

6. 参考文献

- [1] 中川威雄, 金型がわかる本.
- [2] 素形材センター 素形材産業ビジョン追補版 (2010).
- [3] S. Hogmark *et al.*, *Wear*, 246, p.20 (2000).
- [4] K.-H. Kim *et al.*, *Surf. Coat. Tech.* 201, p. 4185 (2006)
- [5] K. Kawata *et al.*, *Journal of the JSTP* 50, p.625 (2009).