

# 金型硬質膜の補修を念頭に入れた粒子の常温衝突による 高結晶配向性セラミックス硬質膜の創生

横浜国立大学 大学院工学研究院 システムの創生部門  
教授 長谷川 誠

(2019年度 一般研究開発助成 AF-2019011-B2)

キーワード：エアロゾルデポジション，セラミックス膜，結晶配向

## 1. 研究の目的と背景

工具鋼により形成される金型の表面における力学特性や耐磨耗性向上のため、化学気相析出(CVD)法やアークイオンプレーティング(AIP)法、ホローカソード(HCD)法などにより硬質材料である $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ やTiNの成膜がなされている。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の(0001)結晶面が基板面に平行となる結晶配向膜では、無配向な $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の約2.2倍の耐磨耗性が見出されている。また、耐磨耗性が期待される高いヤング率や硬さは、TiNの(002)面が基板面に平行な膜では(111)面が平行となるよりも2倍程度高く、結晶配向制御は膜特性の向上に重要と考えられている。しかしながら、成膜温度は約 $1000^\circ\text{C}$ と金型基板への影響は大きく、低温化が求められている。さらに、使用時には金型に負荷が加わり、金型と材料との間には摩擦が生じることから、硬質膜の一部脱落が起こり得る。CVD法やAIP法、HCD法では成膜の手法上、金型全体を成膜するため、脱落した箇所のみを狙って成膜することは難しい。均一な膜の金型上への再度の形成には、健全な箇所をマスクングするか、健全な膜をも全て除去した後に、再成膜するかが求められる。また、再成膜にあたり再び約 $1000^\circ\text{C}$ の加熱が求められるため、成膜の低温化が求められる。

常温にて緻密かつ結晶質なセラミックスを成膜できるエアロゾルデポジション(AD)法では結晶配向しないと考えられていた粒状の $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を用いてAD法にて成膜後に熱処理を施すと、(0001)結晶面が基板面に対して平行にランダムレベルの約25倍と高配向な集合組織となることを著者は見出した<sup>2)</sup>。また、成膜したままでも(0001)面が基板面に $15^\circ$ 程度傾いた集合組織が形成されることを明らかにした。AD法は狙った箇所のみ成膜が可能であるため、金型上の脱落した硬質膜の補修は可能と考えられるが、補修した箇所の硬質膜が金型硬質膜として利用可能な力学特性を示すかは、明らかではない。また、従来から硬質膜として利用されており $\text{Al}_2\text{O}_3$ より融点が高く塑性変形し難いと考えられるTiNにおいて $\text{Al}_2\text{O}_3$ と同様に成膜が可能か、また、集合組織が形成されるか、望まれる力学特性が得られるかについて、知見は得られていない。

本研究は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ およびTiNを対象に粒子の衝突により結晶配向の可能性を実験的に検討するとともに、従来材よりも高い力学特性を示す膜を作製することを試みた。

## 2. 実験方法

### 2・1 材料および膜の作製

原料粉末として、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (AES-12, 住友化学(株)製)およびTiN(TiN-01, 日本新金属(株)製)を用いた。また、粉末のメジアン径(D50)はそれぞれ $0.5\ \mu\text{m}$ および $1.2\ \mu\text{m}$ であった。粉末形状は、若干角ばっているものの、ほぼ等軸であった。いずれの粉末も#60のふるいにかけて、粉末の大きな凝集体を取り除いた後、 $250^\circ\text{C}$ にて20時間乾燥させて使用した。成膜には、厚さ3mmのSKH51およびMo基板を用いた。

緻密かつ結晶質な膜の形成が可能であるAD法による成膜は、図1に示す成膜装置を用いて行った(Type GD-AE04/SS2, 淵田ナノ技研)。装置はエアロゾルチャンバーと成膜チャンバーの2室より構成され、原料粉末をエアロゾルチャンバーに導入し、基材は成膜チャンバー内に設置する。真空排気の後、エアロゾルチャンバーにキャリアガスを流入させてエアロゾルを発生させ、同時に成膜チャンバーとエアロゾルチャンバーの圧力差により、ノズルを通してエアロゾル化した原料粉末を基材へ送り成膜する。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ およびTiNの成膜は、基板温度を $25^\circ\text{C}$ ~ $300^\circ\text{C}$ 、キャリアガスは $\text{N}_2$ 、ガス流量は $6\sim 42\ \text{L}/\text{min}$ の条件で実施した。成膜に用いた他のパラメーターとしては、「ノズルからのガス流と基材表面とのなす角度(ノズル角度)」、「走

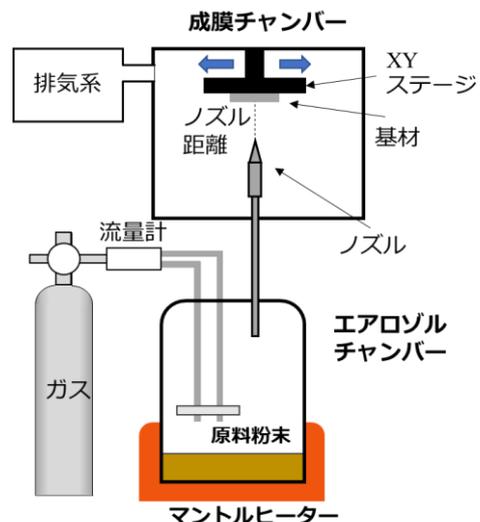


図1 AD装置の模式図

査速度」および「走査回数」があり、それぞれ、 $90^\circ$ 、150 mm/min、20～36 回であった。

## 2・2 組織および集合組織

成膜した試料の膜厚は、微細形状測定機 (ET200, (株) 小坂研究所) を用いて測定した。また、作製した膜を対象に XRD による集合組織測定を実施した。集合組織の測定は Cu-K $\alpha$  線を用い、シュルツの反射法により行った (Ultima IV, (株) リガク)。X 線管電圧と管電流はそれぞれ 40 kV と 40 mA であった。基材と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜および TiN 膜からの回折ピークの重なりを抑制するため、Mo 基材を用いた。得られた不完全正極点図より結晶方位分布関数 (ODF) を arbitrarily defined cell (ADC) 法<sup>3)</sup> (TexTools Ver. 3.3, Resmat Co.) により求めた。主成分の位置と主成分の発達度は ODF 計算により得られた完全正極点図と逆極点図により評価した。試料の表面組織および断面組織については、SEM (JSM-7001F, 日本電子 (株)) (SU8010, 日立ハイテクノロジー) による組織観察を行った。また、断面組織の観察にあたり、一部の試料にイオンミリング加工 (IM4000 PLUS, 日立ハイテクノロジー) を施した。

## 2・3 力学特性評価

得られた膜のヤング率と硬さを求めるため、バーコピッチタイプの圧子を用いた微小荷重による負荷—除荷試験をダイナミック超微小硬度計 (DUH-211, (株) 島津製作所) により行った。また、膜の剥離特性を把握するため、ビッカース圧子によるスクラッチ試験をトライボロジー多機能試験機 (UMT TriboLab, BRUKER) にて行った。スクラッチ試験とは膜表面上で荷重を負荷させながらビッカース圧子を走査させ、膜が破壊したときに得られる種々の情報から臨界荷重(Lc 値)を決定するものである。走査距離は 10 mm であり、荷重を 1 N から 100 N へ線形に増加させながら膜上を走査した。この時に、膜の破壊をアコースティックエミッション(AE)により検出し、AE の発生した時の荷重を LcAE とした。また、摩擦力が急激に大きくなった時の荷重を LcFt とし、膜が破壊するにあたっての指標とした。さらには、球圧子押し込み試験を行い、1.5 kN の負荷をかけた時の膜の剥離状態を観察した。

## 3. 実験結果および考察

### 3・1 成膜条件が成膜レートに与える影響

ガス流量ともなう成膜レートの変化を図 2 および図 3 に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末にて成膜した場合は、ガス流量の増加とともに成膜レートが大きくなる傾向にある (図 2)。TiN 粉末での成膜では、ガス流量の増加とともに成膜レートは大きくなり、最大を示した後に、低下する傾向が見られた (図 3)。また、基材の表面の硬さが大きいほど、成膜レートが小さくなっていることがわかる。AD 法によるガス流量と成膜レートの関係は、ノズル角度が  $90^\circ$  における TiN<sup>4)</sup> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>5)</sup> 粉末において報告されている。いずれのノズル角度においてもガス流量の増加とともに成膜レートが大きくなり、その後、最大を示した後に低下している。

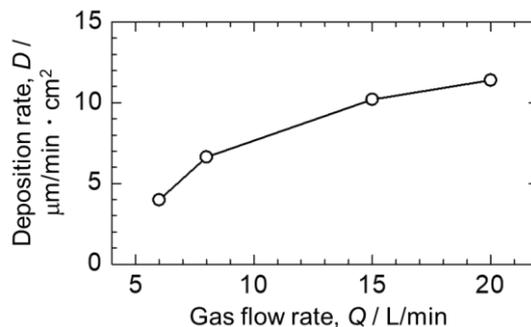


図 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成膜でのガス流量と成膜レートとの関係

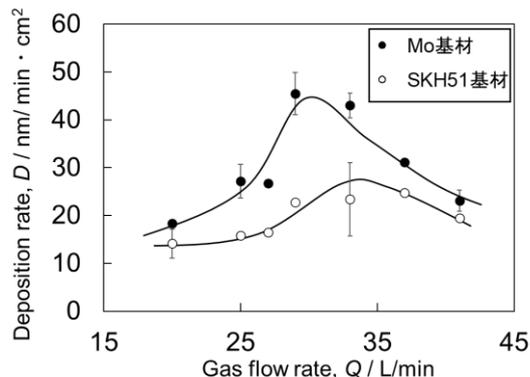


図 3 TiN成膜でのガス流量と成膜レートとの関係

AD 法は常温衝撃固化現象<sup>6)</sup>と呼ばれる粒子の基材衝突時の破壊や塑性変形により成膜が生じると考えられている。そのため、ガス流量が少ない場合には、成膜が生じるにあたっての臨界速度を粒子が得られず、基材上に成膜されないと理解される。ガス流量の増加により多くの粒子が臨界速度を超えると膜が形成され、成膜レートが大きくなるが、ガス流量が多すぎる場合には、粒子の速度の増加にともなう粒子の膜表面への衝突による摩擦に起因して成膜レートが低下したと考えられている<sup>4)</sup>。それゆえ、今回も同様の現象が生じ、図 2 および図 3 に示す成膜レートの関係が得られたと考えられる。

図 4 と図 5 はガス流量を固定し、種々の温度で基板を加熱した状態で成膜した時の成膜レートの変化を示している。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末での成膜では、データにばらつきはあるもののおおむね基材の温度の上昇にともなって成膜レートの増加が見られた (図 4)。また、TiN 粉末での成膜においても同様に、基材温度の上昇に伴う成膜レートの増加が見られた (図 5)。

SKH51 基材に対してガス流量を 32 L/min と固定して、ノズルと基材間の衝突角度を  $20^\circ \sim 90^\circ$  の範囲で変化させて成膜を行い、衝突角度の違いが膜厚にどのように影響するのか検討した。図 6 より、衝突角度  $90^\circ$  のとき  $1.27 \mu\text{m}$  の最も厚い膜が得られ、衝突角度の減少に伴い膜厚は減少する傾向にあった。衝突角度  $60^\circ$  では  $0.18 \mu\text{m}$  程度となった。衝突角度  $50^\circ$  以下では、基材上に粉末が堆積せず、成膜体が得られなかった。これは、粒子が基材に衝突した際にアブレーション摩擦が成膜による粒子の堆積よりも優勢となったためと考えられる。

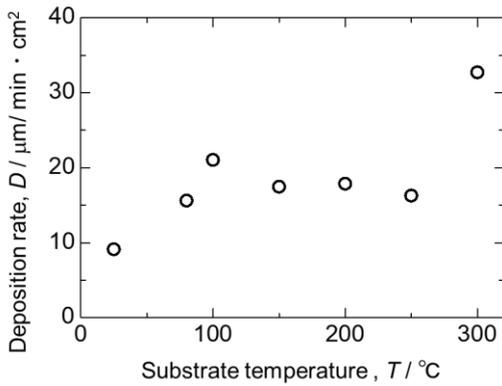


図4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成膜での基板温度と成膜レートの関係

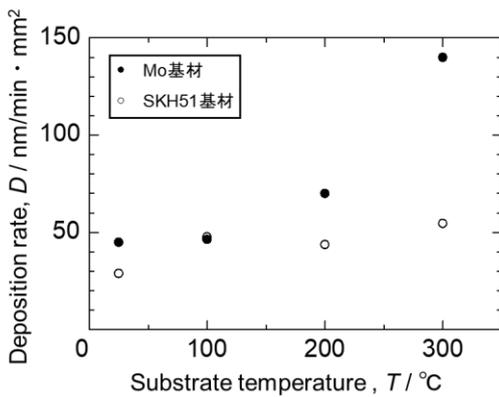


図5 TiN成膜での基板温度と成膜レートの関係

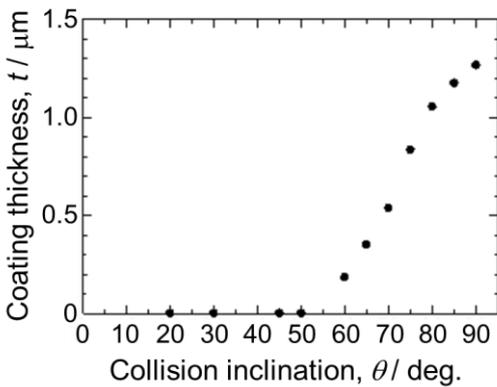


図6 TiN粒子の衝突角度と膜厚の関係

### 3・2 成膜試料の膜組織

Mo 基材に対して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を成膜した時の膜表面の組織を図7に示す。ガス流量を 8 L/min (図7(a)) および 20 L/min (図7(b)) とした時の表面組織は、ガス流量の違いによらず粒子が扁平状につぶれた様な膜が形成されていた。図8は基材を Mo としガス流量を 15 L/min とした時の試料の断面組織である。若干のボイドは見られるもののおおむね緻密な膜が形成されていることが分かる。また、成膜前は基材表面が平滑であったが、成膜後には若干の凹凸が見られ、粒子の衝突により生じたことがうかがえる。

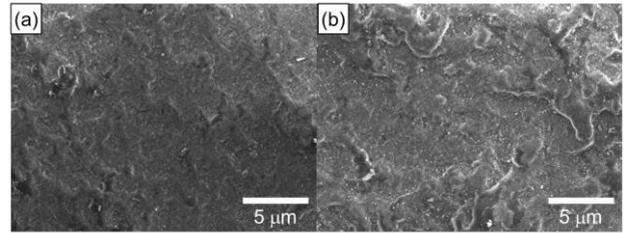


図7 異なるガス流量で作製したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の表面組織。(a) 8 L/min, (b) 20 L/min。

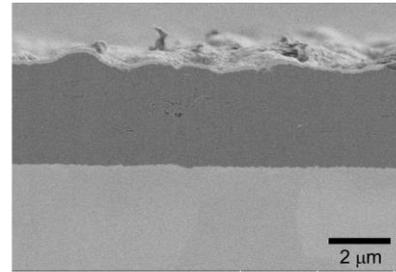


図8 15 L/minのガス流量で作製したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の断面組織

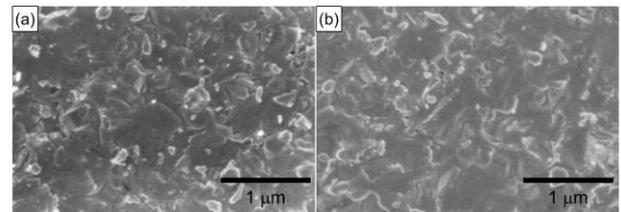


図9 異なるガス流量で作製したTiN膜の表面組織。(a) 20 L/min, (b) 41 L/min。

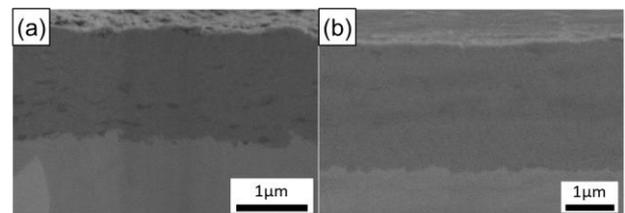


図10 異なるガス流量で作製したTiN膜の表面組織。(a) 25 L/min, (b) 41 L/min。

図9は、SKH51 基材に対して TiN 粉末を成膜した時の膜表面の組織である。ガス流量を 20 L/min (図9(a)) および 41 L/min (図9(b)) とした時の表面組織は、ガス流量の違いによらず、いずれの表面においても TiN 粒子がつぶれたような膜組織が形成された。また、図10は基材を SKH51 とし、TiN 粉末を用いてガス流量を 20 L/min (図10(a)) および 41 L/min (図10(b)) とした時の断面組織である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同様に一部にボイドが見られるものの緻密な膜が形成され、膜と基材との界面には凹凸が形成されていた。しかしながら、その凹凸の度合いはガス流量の増加にかかわらず、おおむね一定であった。さらに、形成したいずれの膜においても XRD 測定により結晶質な膜であることを確認した。

### 3・3 膜の結晶配向

図 11 は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末についてガス流量を 20 L/min とし て成膜した時の(0001)正極点図である。(0001)面が成膜面に 15°程度傾いた繊維集合組織が形成した。また、最大極密度はランダムレベルの 9 倍程度であり、発達した集合組織 であることがわかる。膜が形成するいずれのガス流量によ る成膜でも同様の集合組織が形成されることが見出され た。図 12 は TiN 粉末についてガス流量を 25 L/min とし て成膜した時の{001}正極点図である。{001}面が成膜面に平 行となる繊維集合組織が形成した。最大極密度こそ、ラン ダムレベルの 2.2 倍程度であったが、主成分の位置から 15° 以内の極の集積の割合は 17%程度であり、比較的結晶配向 した膜であることが分かった。得られた集合組織は、膜が 形成するいずれのガス流量においても同様な集合組織が 形成され、またガス流量にかかわらず、集合組織の発達度 はほぼ一定であった。{001}面が基材面に配向しているこ とから、膜の高い耐摩耗性が期待できる。

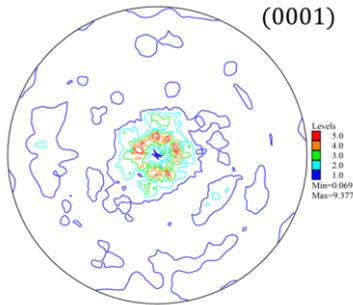


図11 20 L/minのガス流量で作製 した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の(0001)正極点図

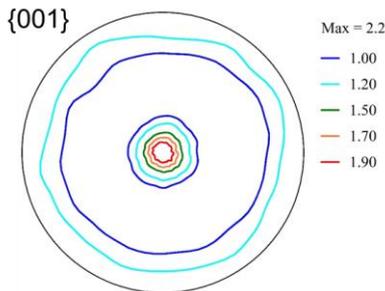


図12 25 L/minのガス流量で作製 したTiN膜の{001}正極点図

### 3・4 力学特性

図 13 は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜および TiN 膜のガス流量にともなうヤング率の違いを示している。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜では、ガス流量の増加とともに、膜のヤング率が上昇する傾向が見られる(図 13(a))。一方、TiN 膜では、ガス流量によらず、ヤング率はほぼ一定となっている(図 13(b))。ガス流量にともなうビッカース硬さの違いを図 14 に示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜では、ガス流量の増加とともに、膜のビッカース硬さが上昇する傾向が見られた(図 14(a))。一方、TiN 膜では、ガス流量によらず、ビッカース硬さはほぼ一定となっている(図 14(b))。

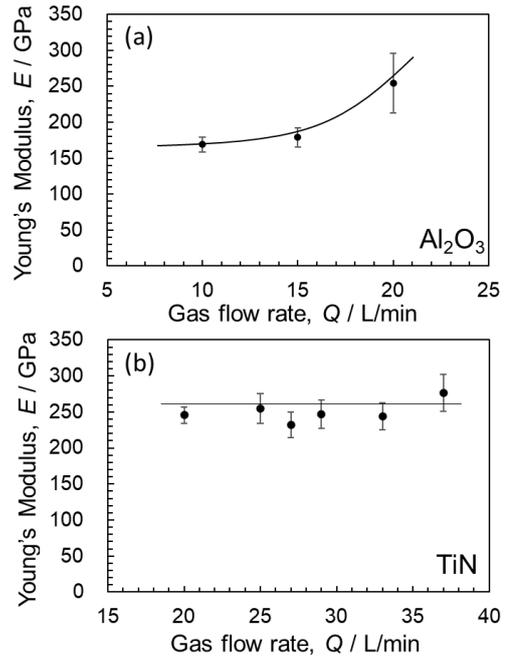


図13 ガス流量の違いによる膜のヤング率の違い。(a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜, (b) TiN膜。

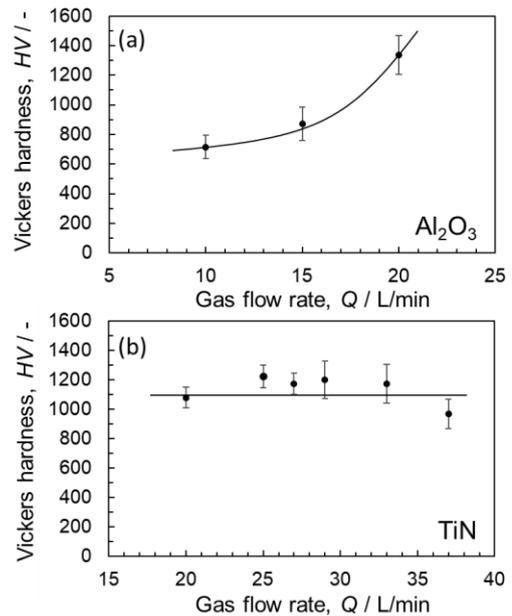


図14 ガス流量の違いによる膜のビッカース硬さの違い。(a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜, (b) TiN膜。

図 15 は得られた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜および TiN 膜におけるヤング率とビッカース硬さを AIP 法により作製した TiN 膜と比較した結果である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜については、各流量での平均値を示している。AIP 法によって作製した TiN 膜の平均のヤング率はおよそ 300 GPa であるが AD 法により作製した TiN 膜や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の平均のヤング率はおよそ 220 GPa であり、AIP 法により作製した膜よりも 30 %程度低い値であった。ビッカース硬さについては、AIP 法によって作製した TiN 膜では 1850 HV 程度であるが、AD 法により作製した TiN 膜や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜のビッカース硬さはそれぞれ 1200 HV

および 1100 HV であり, AIP 法により作製した膜よりも 35~40 %程度低い値であった。また, AIP 法により作製した TiN 膜でのヤング率や硬さはその値に大きなばらつきは見られず, 誤差は小さかったが, AD 法により作製した膜は, TiN 膜および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜にかかわらず, 比較的大きなばらつきが見られた。

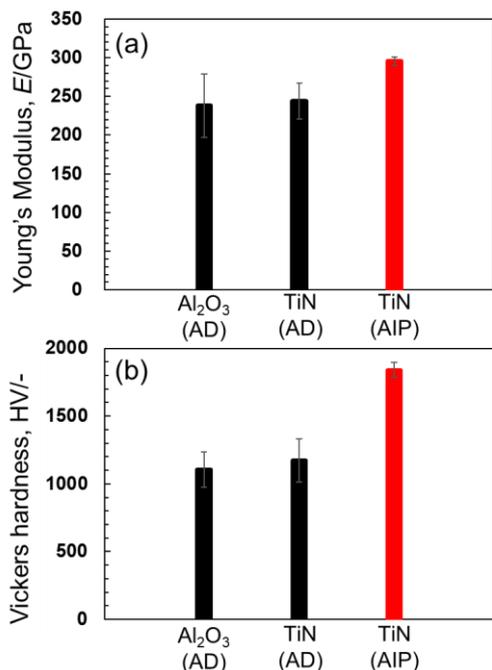


図15 AD法によって作製されたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜、TiN膜およびAIP法により作製されたTiN膜におけるヤング率およびビッカース硬さ。(a)ヤング率(b)ビッカース硬さ。

AD法により作製した膜においてヤング率がAIP法により作製した膜よりも低かったのは, 膜組織中に微細なボイドが成膜時に形成したためと考えている。AD法により作製したTiN膜に1200°Cにて10時間程度の熱処理を真空中にて施すと, ヤング率はAIP法によって作製したTiN膜と同等の300 GPaを示した。また, AD法により作製した膜においてビッカース硬さがAIP法により作製した膜よりも低かったのは, AD法により作製した膜の結晶粒径が10 nm オーダーであったためと考えている。一般に結晶粒径が小さいほどホールペッチの関係により降伏応力, つまりは硬さが大きくなると報告されている。しかしながら, 結晶粒径が小さすぎると硬さが小さくなるという, 逆ホールペッチの関係がTiNにおいて見出されており<sup>7)</sup>, おおむね, 10数 nm 以下において生じることが報告されているこ

とから, 同様のことが生じていると考えられる。AD法により作製したTiN膜へ熱処理を施すことで, 結晶粒径は20~30 nm となったためAIP法により作製した膜と同等の硬さが得られたと考えられる。

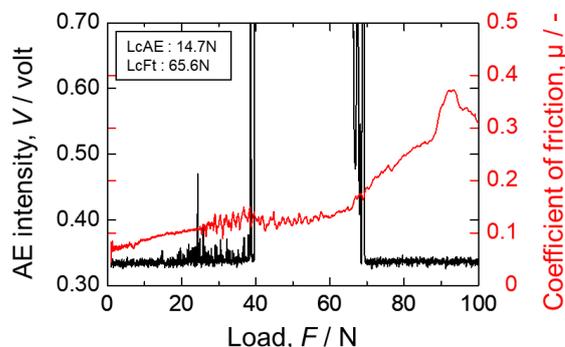


図16 41 L/minのガス流量で作製したTiN膜における垂直荷重に対するAE強度および摩擦係数の変化。

図16はガス流量を41 L/minとしてAD法で作製したTiN膜を対象にスクラッチ試験より得られた荷重に対するAE及び摩擦係数の変化を示す。AEの発生が顕著に見られ始めたLcAEが14.7 Nとなった箇所において膜にき裂が確認された。また, 摩擦係数が急激に変化した時の荷重であるLcFtは65.6 Nであり, この荷重を示した箇所では基材であるSKH51の露出が見られた。表1はガス流量を20, 33, 41 L/minとしてAD法により作製したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜, ガス流量を10, 15, 20 L/minとしてAD法により作製したTiN膜およびAIP法により作製したTiN膜においてスクラッチ試験を実施した時のLcAEおよびLcFtの値をまとめたものである。AIP法により作製した膜では, LcAE = 48.1 Nの負荷で膜の破壊が開始するのに対して, AD法で作製したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜では25.5 N ~ 28.8 Nの負荷にて膜の破壊が開始し, AD法で作製したTiN膜では8.2 N ~ 14.7 Nの負荷にて膜の破壊が開始した。これよりAD法で作製した膜は, AIP法で作製した膜よりも1/2 ~ 1/6程度の低い荷重で膜の破壊が生じることが分かった。一方, AIP法により作製した膜では, LcAE = 60.2 Nの負荷で摩擦係数が急激に大きくなり基材が露出するのに対して, AD法で作製したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜では31.6 N ~ 58.9 Nの負荷にて摩擦係数が急激に大きくなり基材が露出する。一方, AD法で作製したTiN膜では62.0 N ~ 81.5 Nの負荷にて摩擦係数が急激に大きくなり基材が露出する。AD法により作製したTiN膜の方が高い荷重まで基材を露出することなく, 膜を維持できる

表1 異なるガス流量にてAD法で作製したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜とTiN膜およびAIP法により作製したTiN膜を対象にスクラッチ試験を実施した時のLcAEおよびLcFtの値。

| ガス流量 [L/min] | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜 |       |       | TiN膜  |       |       |      |
|--------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
|              | 10 AD                            | 15 AD | 20 AD | 20 AD | 33 AD | 41 AD | AIP  |
| LcAE [N]     | 25.9                             | 25.5  | 28.8  | 8.2   | 11.4  | 14.7  | 48.1 |
| LcFt [N]     | 58.9                             | 31.6  | 54.8  | 81.5  | 62.0  | 65.6  | 60.2 |

ため、AIP 法にて作製した TiN 膜よりも摺動特性に優れていると考えられる。球圧子の押し込み試験では、AIP 法により作製した TiN 膜では膜の剥離は見られなかったが、AD 法により作製した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜や TiN 膜では膜が大きく剥離した。これらのことから、膜としての靱性は AIP 法により作製した膜の方が高いが、摺動特性としては AD 法で作製した TiN 膜の方が優位であり、従来用いられている AIP 法により作製された TiN 膜よりも優れた摺動特性を持つ膜が作製できたと考えている。今後は、AD 法により作製した膜の摺動特性の優位性を維持しながら、いかに靱性を向上させるかについて検討していきたい。

#### 4. 結言

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および TiN 粉末を用いて AD 法にて結晶配向の高いセラミックス硬質膜の作製を試み、その力学特性について実験的に検討した。以下のことが明らかとなった。

- (1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末および TiN 粉末により AD 法により作製した膜は、いずれの場合においても緻密かつ結晶質な膜が形成した。
- (2) 得られた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜は(0001)面が成膜面に 15°程度傾いた繊維集合組織となった。一方、TiN 膜の場合には、{001}面が成膜面に平行となる繊維集合組織となった。また、いずれの膜においても高い結晶配向を有していた。
- (3) AD 法で作製した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜および TiN 膜は、AIP 法により作製された TiN 膜よりもヤング率が 30 %程度、ビッカース硬さで 35 ~ 40%程度低い値を示した。成膜時の微細なボイドの形成の可能性や微細な結晶粒を有する組織の形成に起因した低下と考えている。
- (4) AD 法で作製した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜および TiN 膜は、いずれの膜においても膜の靱性は AIP 法により作製した TiN 膜よりも低いことが見出された。しかしながら、AD 法で作製した TiN 膜の摺動特性は、AIP 法により作製した TiN 膜よりも高く、優れた膜の可能性があることが見出された。以後、AD 法により作製した膜の摺動特性の優位性を維持しながら、いかに靱性を向上させるかについての検討が求められる。

#### 謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団一般研究開発助成 (AF-2019011-B2) の支援を受けて実施したものです。ここに深い感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) S. Ruppi, Surf. Coat. Tech., 202 (2008) 4257-4269.
- 2) M. Hasegawa, K. Akiyama, Y. Oki, M. Tanaka, S. Kitaoka, Y. Kagawa, Mater. Trans. 57 (2016) 1714-1719.
- 3) K. Pawlik, J. Pospiech and K. Lüche, Text. Microstruct. 14 (1991) 25-30.
- 4) F. Cao, H. Park, J. Heo, J. Kwon and C. Lee, J. Therm. Spray Technol. 22 (2013) 1109-1119.
- 5) H. Park, J. Kim, S. B. Lee and C. Lee, J. Therm. Spray Technol. 26 (2017) 327-339.
- 6) J. Akedo, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 1834-1839.
- 7) H. Conrad, J. Narayan, K. Jung, Int. J. Refrac. Met. Hard Mater. 23 (2005) 301-305.