

平成 21 年 4 月 1 日現在

研究種目 : 基盤研究 (B)

研究期間 : 2006 ~ 2008

課題番号 : 18360307

研究課題名 (和文)

雰囲気制御した溶液噴霧熱プラズマCVDによる機能性セラミックス成膜の新技术開発

研究課題名 (英文)

A new technological development for functional ceramic coatings by solution-spraying thermal plasma CVD under controlled atmospheres

研究代表者 嶋田 志郎 (SHIMADA SHIRO)

北海道大学 大学院工学研究科 教授

研究者番号 : 90002310

研究成果の概要 : 現在、塩化物ガスを使用した熱 CVD 法で WC-Co 超硬上へ様々なセラミックスコーティングが施され、工業的に切削工具として使用されている。この成膜法は、比較的高いコーティング温度 (~ 1050 °C) による WC-Co の劣化、塩化物ガスによる環境汚染などの問題点がある。著者は、比較的安価で取り扱いが容易でしかも環境に易しいアルコキシド溶液を熱プラズマ中へ噴霧する新規なコーティング法を開発し、低温 (< 800 °C) で窒化物・炭化物・ホウ化物・酸化物の単相膜、複合膜、多層膜などを作製した。これらのコーティング膜は市販の TiN や二層膜 TiN/Al₂O₃ と比較しても同程度かより優れた耐摩耗性を示した。

交付額

(金額単位 : 円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2007 年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2008 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野 : 工学

科研費の分科・細目 : 材料工学・無機材料・物性

キーワード : 機能性セラミックス

1. 研究開始当初の背景

WC-Co 超硬合金などの切削バイト上へ様々なセラミックスコーティングが工業的に行われており、代表的なコーティング膜として TiN, TiC, TiCN などがある。これらの膜は、熱 CVD 法で比較的高温度 (?1050 °C) 長時間 (> 24 時間) 塩化物ガスと NH₃ を反

応させ切削バイト上へ成膜している。この工業的成膜法は、比較的高いコーティング温度による WC-Co の劣化、塩化物ガスと生成物である NH₄Cl による環境汚染とその対策によるコスト高、膜中への Cl 混入による膜の特性劣化などの問題点がある。今後は、(i) 切削バイトの長寿命化、高速化、精密化、

(ii) 切削中における TiN や TiC 膜の耐酸化性の向上、(iii) 切削中に潤滑油を必要としない乾式切削用コーティング膜の開発が緊急の課題となる。

2. 研究の目的

共同研究者は、アルコキシド溶液を熱プラズマ中へ噴霧する新規なコーティング法を国内・外で初めて開発し、低温 (< 800 °C) で窒化物・炭化物・ホウ化物・酸化物の単相膜、複合膜、多層膜、組成傾斜膜などを作製した。塩化物ガスと比較すると、アルコキシドは種類も多く、比較的安価で取り扱いが容易で、環境にも易しいので、塩化物ガスや有機金属化合物ガスを使う他の CVD 法より高い優位性がある。さらに、熱プラズマ中に水蒸気を導入して、酸化を制御して下地 TiN 膜上に低熱伝導性ジルコニア膜の作製にも成功している。本研究の目的は、アルコキシド溶液からの新規熱プラズマ CVD 法による窒化物・炭化物・ホウ化物・酸化物の複合膜と 2 層膜の作製法の確立とその耐摩耗性特性を調査し、この方法で作製したコーティング膜が市販のコーティング膜と同程度かより優れた耐摩耗性を示すことを明らかにした。

3. 研究の方法

Fig. 1 に雰囲気制御熱プラズマ装置を示す。コーティング用原料溶液として、トリエタノール

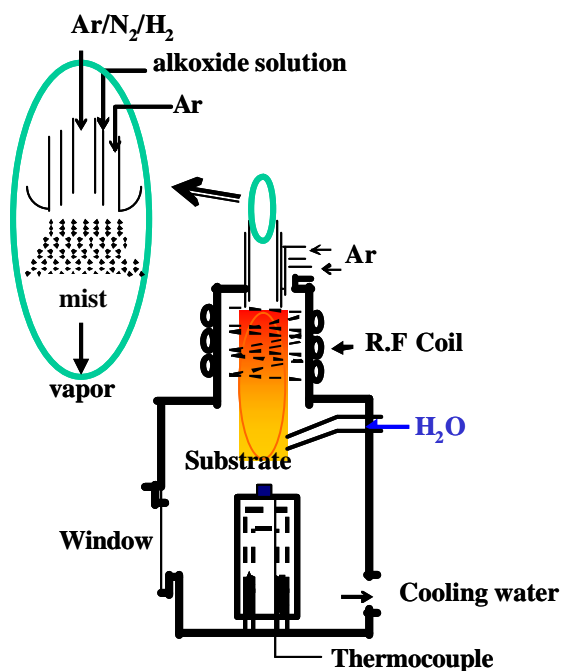


Fig. 1 熱プラズマ CVD 装置

ールアミン溶液で安定化した Ti-, Al-, Si-, B-, Zr-, Y-アルコキシド溶液 (Ti-テトラエトキシド (TTPO), Al-トリブトキシド (ATBO), ヘキサメチルジシロキサン (HMDS), B-トリブトキシド (BTE), Zr-ブトキシド (ZBEO), Y-トリブトキシド (YBEO)) を使用した。熱プラズマは Ar/N₂/H₂ ガスから成り、N₂ 分子は窒素ラジカルやイオンとなり窒化を担い、窒化物をコーティングできる。

複合膜の成膜には、2 種類の異なる組成比で混合したアルコキシド溶液を使用するか、2 台の HPLC 送込ポンプで 2 種類のアルコキシド溶液を異なる速度で送込して行った。次に、2 台の HPLC ポンプを使用し、2 種類以上のアルコキシド溶液を相互に一定の間隔を設けて送込することで多層膜を作製した。

コーティング膜の生成相を薄膜 XRD 回折で同定した。FE-SEM で膜表面と断面の微細構造を観察した。TEM で基板と膜の界面構造を観察し、粒子組成を EDX で決定した。XPS で Ti, Al, Si, Zr, Y, N, B, O, C 量を半定量的に求め、膜を表面からスパッタリングして深さ方向の組成変化を求めた。各種の膜の硬度を微小硬さ計で測定した。

WC-Coバイト上にコーティングした複合膜の耐摩耗性を“逃げ面磨耗”と“すくい面磨耗”から評価した。

4. 研究成果

4.1) 熱プラズマ CVD 法による複合膜・二層膜の作製

TiN-AlN 複合膜の作製とその特性

TTPO と ATBO 溶液を異なる速度で N₂/H₂ プラズマ中へ噴霧し、組成比が異なる TiN-AlN 複合膜を Si ウェ - ハ上に作製した。代表的な TiN と AlN の組成比 4 : 6 の複合膜の SEM 観察から、膜表面に 0.3 - 0.5 μm のやや角張った球状粒子が緻密に充填し、断面は厚さ約 1 μm の柱状構造となった。Ti と Al アルコキシド溶液の送込速度を時間と共に変化させることで Ti と Al が連続的に変化する AlN-TiN 組成傾斜膜を作製できた。この複合膜と組成傾斜膜の耐酸化性を 500 - 700 °C の温度範囲で検討した結果、表面が AlN 組成になると TiN の酸化が大きく抑制された。

Ti-Si-N 複合膜の作製とその特性

と同様な手法によって、TTPO と HMDS 溶液から厚さ約 1~2 μm の TiN-SiN_x 複合膜を Si ウェ - ハ上に作製した。表面 SEM 観察から、複合膜は TiN がリッチな組成では TiN

単相膜を反映し、 SiN_x リッチ組成になると SiN_x 単相膜と同様な形状を示した。この複合膜の電気抵抗値は SiN_x 組成の増加と共に増加するが、 SiN_x の割合がモル比 0.2 - 0.7 で $10^3 - 10^4 \Omega \text{ cm}$ の範囲で大きな変化はなく、さらに増えると $10^6 \Omega \text{ cm}$ と高抵抗値となり SiN_x の値に近づく。硬度は TiN 組成が多い範囲で $< 1 \text{ GPa}$ と低く、 SiN_x が多くなると $10 - 15 \text{ GPa}$ と大きくなった。

Ti-B-C-N 複合膜の作製

Ar/ H_2 プラズマ中へ TTPO と BTE の混合溶液を噴霧して、 N_2 流量を 0, 50, 1000 mL min^{-1} と変えることで、WC-Co バイト上に組成を制御した厚さ約 1-2 μm の Ti-B-C-N 複合膜 (TiCN-TiB_2) を作製した (Fig. 2)。どの膜も表面は粗く凹凸が観察されたが、これは基板表面が粗いためである。 N_2 を流さないと TiBC 膜 (A)、 N_2 を 50 mL min^{-1} 流すと TiBCN 膜 (B)、1000 mL min^{-1} に増加させると TiCN 膜を成膜できた (C)。 N_2 量の増加と共に粒子サイズが次第に減少する傾向を示した。断面観察から、どの膜も厚さ 2~3 μm で柱状となった。

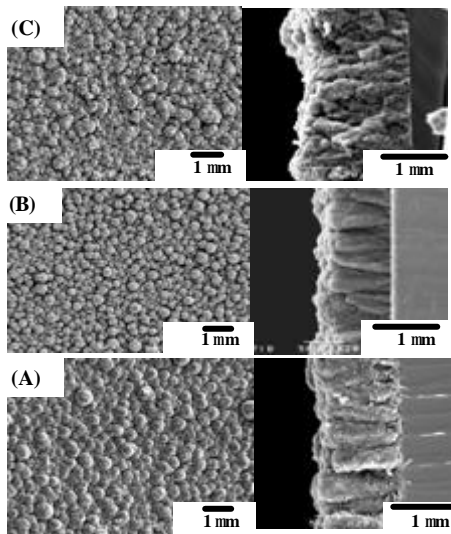


Fig. 2 Ti-B-C-N 複合膜

Ti-Al-Si-N 複合膜の作製

と同様に、熱プラズマ CVD 法でアルコキシド溶液 (TTPO, ATBO, HMDS) から、Ti-Al-Si-N 系のナノ複合膜 ($\text{Al}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{N}$, $\text{Ti}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{N}$, $\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{N}$, $\text{Ti}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{N}$, $\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{0.3}\text{N}$) を Si 基板上に作製した。 $\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{N}$ films は柱状構造のナノサイズ粒子から成り、TEM 観察から結晶性ナノ AlN

粒子がアモルファス SiN_x マトリックス中に埋め込まれた状態であることを明らかにした。 $\text{Al}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{N}$ 膜表面はナノサイズの密充填した粒子からなり、 SiN_x マトリックス中に AlN 粒子が分散していた。 $\text{Ti}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{N}$ 膜は微細なナノサイズ粒子からなる凝集粒子が表面を覆っていた。モル比 1:1:1 の TTPO, ATBO, HMDS を Ar/ N_2 / H_2 プラズマへ噴霧し $\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{0.3}\text{N}$ ナノコンポジット膜を作製した。この膜もナノ構造から成る柱状粒子を形成し、Ti, Al 濃度が高い相と Si 濃度が僅かに高い相を持つ膜であることを明らかにした。

Ti-Si-B-C 複合膜の作製

TTPO, BTE と HMDS 溶液を Ar/ H_2 熱プラズマ中へ噴霧して Ti-Si-B-C (TiBC-SiC) 複合膜を Si ウェーハ上に作製した。X 線回折から TiC, TiB_2 , SiC の結晶相を確認した。SEM 観察から、この厚さ約 1 μm の複合膜はサブミクロンの緻密に充填した柱状粒子からなり、SiC 組成が多くなると針状性粒子へと変化した。TEM 観察から、TiBC-55mol%SiC の複合膜は TiBC 針状粒子が僅かに TiC を含む SiC マトリックス中へ垂直に成長した構造であることを明らかにした。

SiN_x -SiC 複合膜の作製

と同様に、プラズマ中の N_2 流量を変化させて HMDS 溶液から Si ウェーハ上に SiC と SiN_x の単相膜とこれらの複合膜・組成傾斜膜を作製した。 N_2 を含まない Ar/ H_2 プラズマ中へ HMDS 溶液を噴霧することで SiC 膜を作製できた。HMDS 溶液を最初の 10 分間 Ar/ N_2 / H_2 プラズマへ噴霧し、次の 10 分間 Ar/ H_2 プラズマに切り替えると内層が SiN_x 、外層が SiC から成る duplex 膜を生成させた。表面はサブミクロン粒子が凝集した 5 - 10 μm の SiC 粒子から成り、断面は膜上部が柱状 SiC 粒子となり、その下に緻密なアモルファス SiN_x 層が Si ウェーハに密着し、その中間層に SiCN 固溶体が存在していた。この duplex 構造を取る SiC/ SiN_x 膜を SUS304 ステンレス板に成膜し、650 $^\circ\text{C}$ での KCl 蒸気による腐食テストを行った結果、優れた耐腐食性を示した。

HMDS 溶液を Ar/ H_2 プラズマ中に送入し、 N_2 流量を連続的に変化させることで C と N が組成傾斜した Si(C,N) 膜を生成させた。TEM 観察の結果、上層には 111 面が優先配向した立方晶 SiC の柱状粒子が並び、基板近

くには SiN_x、その中間層には数十ナノサイズの結晶性 SiC 微粒子と SiN_x が組成傾斜していた。

この組成傾斜膜の I-E 曲線に基づきフィールドエミッション特性を求めた結果、スイッチオン電場は 13 V/μm と電場 25 V/μm でエミッション電流が 46 μA となった。

TiN/PSZ 二層膜コーティングの作製

H₂O の導入パターンを変えることで、下地膜の TiN の酸化を制御して TiN-PSZ 二層膜の作製に成功した。この X 線回折結果から TiN と PSZ 相が確認された。さらに、この方法に基づいて WC-Co 基板にも TiN-PSZ 二層膜を作製した。この二層膜の断面 SEM 像から WC-Co 上に TiN が柱状粒子として成長して密充填し、その上に PSZ がコーティングされて、膜厚は 2 μm 程度であった。また、表面の SEM 観察より表面に存在する凝集粒子は Si wafer 上への二層コーティングと比べて、多少粗大化していることがわかった。

4.2) 耐摩耗性の評価

Ti-B-C-N 複合膜の耐摩耗性

Ti-B-C-N 複合膜 (TiBC、TiBCN、TiCN) を WC-Co バイト上に成膜し、市販の熱 CVD-TiN と磨耗試験を比較した。逃げ面磨耗性を調べると、WC-Co バイトのみでは非常に短時間で磨耗される。TiCN 膜をコーティングすると最初急激に磨耗されるが 30 秒後からその程度はゆっくり進み、TiBC と TiBCN 膜では、急激な磨耗の後に磨耗量は時間に対してほとんど変化なく、熱 CVD-TiN

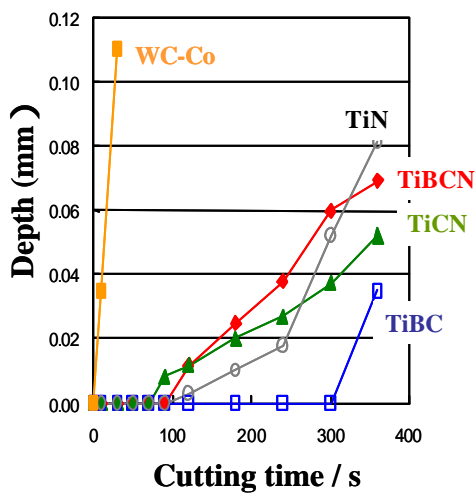


Fig. 3 市販 SiN と Ti-B-C-N 複合膜のすくい面磨耗

い面磨耗 (Fig. 3) についても、WC-Co バイトは急激に磨耗されるが、TiBC と TiBCN 膜をコーティングすると耐摩耗性は著しく向上し、市販の熱 CVD-TiN 膜と同程度の耐摩耗性を示し、TiCN 膜の場合 300 秒まで全く磨耗されず非常に優れた耐摩耗性を持つことが明らかとなった。

Ti-Si-C-B 複合膜の耐摩耗性

Fig. 4 に ball-on-disk による Ti-Si-C-B 複合膜の磨耗量 (Wear rate) と硬度を示した。Ball の種類 (SUS, alumina) を変えても磨耗速度は同じ傾向を示し、SiC 含有量が増えるほど小さくなり、SiC 含有量が 55, 60 mol% で最小値を示し、SiC 単一相では僅かに増えた。この複合膜の硬度は、磨耗速度と逆の傾向を示し、SiC 含有量が増えると増加し、55, 60 mol% SiC 組成で 2000 Hv の値に達した。

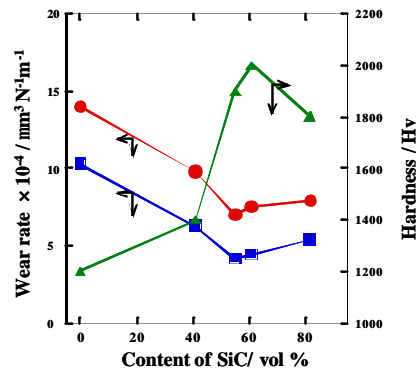


Fig. 4 ball-on-disk による Ti-Si-C-B 複合膜の磨耗量と硬度 (SUS; alumina ball)

TiN/PSZ 二層膜の耐摩耗性

H₂O の導入パターン、で作製した二層膜の切削試験 (耐すくい面磨耗) を行った。WC-Co 上に作製した二層膜の耐すくい面磨耗は、市販 TiN 単層コートのみと比較すると、大幅な切削性能の向上が認められ、市販 TiN-Al₂O₃ 二層コートと比較しても同程度の結果を示した。これは PSZ が耐酸化、遮熱コートとして十分に機能した結果と考えられる。

4.3) まとめ

様々なアルコキシド溶液 (TTPO、ATBO、HMDS、BTE、ZBEO、YBEO) を Ar/H₂/N₂ 熱プラズマ中へ噴霧する新規なコーティング法で、比較的低温 (< 800 °C) で窒化物・炭化物・ホウ化物の単相膜、複合膜、多層膜、組成傾斜膜の作製に成功した。

ZBEO と YBEO 溶液を熱プラズマへ噴霧しながら、プラズマ装置のサイドから極く少量の蒸留水を送入して低い酸素分圧を維持して下地の TiN 膜は酸化せずに、ZBEO と YBEO 溶液を水和ないし加水分解することで YSZ 膜を TiN 膜上へのコーティングに成功した。酸素を含む熱プラズマを使うと、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 複合膜を作製できた。

WC-Co 超硬基板上に成膜した TiBC、TiBCN、TiCN 膜の耐摩耗性を検討した結果、市販の熱 CVD 法で作製した TiN 膜と同等か、それ以上の耐摩耗性を示した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

Shiro Shimada, Yusuke Fuji, Hajime Kiyono, Jiro. Tsujino, Isao. Yamazaki, Deposition and wear resistance of composite TiBC-SiC coatings on Si wafer by thermal plasma CVD, J. Ceram. Soc. Jpn., 117 (2009) 415-420 (査読有).

S. Shimada, M. Takahashi, H. Kiyono, and J. Tsujino, Coatings and microstructures of monolithic TiB_2 films and double layer and composite TiCN/ TiB_2 films from alkoxide solutions by thermal plasma CVD, Thin Solid Films, 516 (2008) 6610-6621(査読有).

S. Shimada, Furuta, J. Tsujino, I. Yamazaki, Thermal plasma CVD of PSZ and double layered TiN/PSZ coatings by injection of alkoxides solutions with H_2O , Surface Coatings and Technology, 202, 4644-4652 (2008)(査読有).

藤 祐輔, 嶋田 志郎, 清野 肇, 「熱プラズマ CVD 法による TiBC, TiBN, SiN_x 単層膜と TiBC- SiN_x と TiBN- SiN_x 二層膜の作製とその耐摩耗性評価」粉体粉末冶金協会誌, 54 (2007) 287-293(査読有)

Y.S. Li, C. Xiao, A. Hirose, Q. Yang, and S. Shimada, Diamond Growth on a Si Substrate with Ceramic Interlayers, J. Am. Ceram. Soc., 90(5) (2007) 1427-1433(査読有).

S. Shimada, M. Takahashi^a, J. Tsujino, I. Yamazaki, K. Tsuda, Deposition and wear resistance of Ti-B-N-C coatings on WC-Co cutting tools from alkoxide solutions by thermal plasma CVD, Surface Coatings and Technology, 201 (2007) 7194-7200(査読有).

Y.S. Li, S. Shimada, A. Hirose, Synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ films by Ar/ O_2 plasma-enhanced CVD from alkoxide precursors. Chemical Vapor Deposition, 12 (5), 255-258 (2006) (査読有).

Y.S. Li, S. Shimada, H. Kiyono and A. Hirose. Synthesis of Ti-Al-Si-N nanocomposite films using liquid injection PECVD from alkoxide

precursors. Acta Materialia, 54 (8), 2041-2048 (2006)(査読有).

Y.S. Li, H. Kiyono, S. Shimada, X. Lu. A. Hirose, Crystalline SiC/amorphous SiN_x graded films prepared by plasma-enhanced CVD from HMDS precursor, Diamond and Related Materials, 15(10), 1727-1731 (2006) (査読有).

Y.S. Li and S. Shimada, Synthesis and anti-corrosion behavior of SiC and SiN_x films produced by liquid injection PECVD, Surface Coatings and Technology, 201, 1160-1165 (2006)(査読有).

[学会発表] (計 14 件)

1) 招待講演

嶋田 志郎, 「熱プラズマ CVD によるセラミックスコーティング膜の作製と耐摩耗性」PSS-2009/SRR-26, 平成 21 年 2 月 2 - 4 日 (名古屋大学, 名古屋)

Y. Li, S. Shimada, A. Hirose, 「Direct Synthesis of Adherent and Oriented Diamond Nanostructures on Steels」IUMRS, December 2 - 5 (2008) (Nagoya International Conf. Hall, Nagoya)

Shiro Shimada, Deposition and wear resistance of TiBCN-based Coatings from alkoxide solutions by thermal plasma CVD」ASPT08, November 14 - 17 (2008) (Wuhan, China)

嶋田 志郎, 「熱プラズマ CVD 法によるアルコキシド溶液からの TiN 窒化物の複合膜および 2 層膜のコーティングと耐摩耗性」第 45 回 CVD 研究会 (平成 19 年 8 月 20 日 ホテルサザンビレッジ)

嶋田 志郎, 「窒化物材料の新規プロセス開発 ナノ粒子、薄膜、単結晶について」日本セラミックス協会 2007 年年会, 2007 年 3 月 21 - 23 日 (武蔵工業大学, 東京)

2) 一般講演

坂本亮則, 嶋田志郎, 清野 肇, 辻野二郎・山崎 勲 (北大院工¹、(株)北海道電力²、(株)北海道住電精密³) 「雰囲気制御熱プラズマ CVD を用いた TiN-PSZ 二層膜コーティングと耐摩耗特性」第 4 回セラミックス基礎科学討論会、平成 21 年 1 月 8, 9 日 (大阪国際会議場, 大阪)

S. Shimada and Y. Terao, 「Oxidation of Composite TiN-AlN Films Prepared by Thermal PlasmaCVD」IUMRS, December 2 - 5 (2008) (Nagoya International Conf. Hall, Nagoya)

坂本亮則、嶋田志郎、清野 肇、辻野二郎、山崎 勲、水蒸気制御下での熱プラズマ CVD によるアルコキシド溶液からの TiN-PSZ 二層膜コーティングの微構造観察 粉体粉末冶金協会平成 20 年度秋季大会, 平成 20 年 11 月 5-7 日 (九州大学、福岡)

S. Shimada, Y. Terao, J. Tsujino, I. Yamazaki, 「Oxidation of TiN-AlN thin films coated from alkoxide solutions by thermal plasma CVD」 7th International Conference on the Microscopy of Oxidation, 15-17 September (2008) (University of Chester, UK)

寺尾祐信、嶋田志郎、辻野二郎、山崎 勲 「熱プラズマ CVD 法で作製した TiN-AlN 複合膜の酸化挙動、北海道支部 2008 年夏季研究発表会、平成 20 年 7 月 19 日 (北見工業大、北見)

坂本 堯則、嶋田志郎、清野 肇、辻野二郎、山崎 勲、「水蒸気制御下での熱プラズマ CVD によるアルコキシド溶液からの TiN-PSZ 二層膜コーティングと耐摩耗性評価」粉体粉末冶金協会平成 19 年度秋季大会、平成 19 年 11 月 19-21 日(京都繊維大、京都)

J. Tsujino, K. Tsuda, I. Yamazaki, S. Shimada 「Deposition of Ti-B-C-N on WC-Co Alloy from Alkoxide Solutions by Thermal Plasma CVD」 10th ECerS Conf., July 24-29 (2007) (Goller Verlag, Barden-Barden Germany)

S. Shimada and M. Takahashi, 「Coatings and microstructure of Ti-B-N-C films from alkoxide solutions by thermal plasma CVD」 The 20th Symposium on Plasma Science for Materials, June 21-22 (2007) (Nagoya University, Nagoya).

藤 祐輔、嶋田志郎、清野 肇、「熱プラズマ CVD 法による TiB₂-SiN_x 二層膜の作製とその耐摩耗性評価」粉体粉末冶金協会 平成 18 年度 秋季大会、平成 18 年度 12 月 5-7 日、(大阪大学、大阪)

〔図書〕(計 1 件)

Shiro Shimada, "Deposition and Properties of nano/micro monolithic, composite, and double-layer nitrides, borides, and carbides films coatings from alkoxide solutions by thermal plasma CVD" Nanocoatings: Processes, Properties and Applications, Nova Science Publishers, Inc. U.S.A (in press)

出願状況 (計 1 件)

発明者: 嶋田志郎、辻野二郎、山崎 勲、津田圭一

名称: ジルコニア膜の成膜法、硬質合金切削工具の被覆方法及び硬質合金切削工具

番号: 特願 2006 - 193897, 特開 2008 - 19489

出願年月日: 平成 18 年 7 月 14 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホ - ムペ - ジ:

<http://kotai.4-mc.eng.hokudai.ac.jp/kotai/engindex.html>

受賞: 嶋田 志郎、平成 20 年度 第 33 回粉体粉末冶金協会研究進歩賞 題目「雰囲気制御熱プラズマ CVD 法によるアルコキシド溶液からの新規セラミックスコーティングと耐摩耗性」

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

嶋田 志郎 (SHIMSDA SHIRO)

北海道大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 90002310

(2) 研究分担者

明石 孝也 (AKASHI KOUYA)

北海道大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 20312647

清野 肇 (KIYONO HAJIME)

北海道大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 50281788

川村 みどり (KAWAMURA MIDORI)

北見工業大学・准教授

研究者番号: 70261401

(3) 連携研究者

なし