

令和 5 年 5 月 24 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04442

研究課題名（和文）高密度パルススパッタプラズマによる積層型機能性ハードコーティング材料の作製

研究課題名（英文）Preparation of functional hard coating films with multilayer structure via pulsed sputtering plasma with high-density

研究代表者

木村 高志（Kimura, Takashi）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：60225042

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：ナノメートルスケールで異種の遷移金属窒化層を交互に堆積させる多層薄膜材料をプラズマをベースにしたイオン材料プロセスにより作製した。作製した窒化クロム/窒化バナジウム多層膜は各単層膜より高い硬度（23.5 GPa）を有しており、また、窒化バナジウム層の挿入が圧縮応力の抑制ならびに摩擦係数の低減化を実現する上で重要な役割を果たすことを明らかにした。作製した窒化クロム/窒化チタン多層膜もまた高い硬度（24.5GPa）を有し、また、窒化チタン層の挿入により多層膜の摩擦係数は0.7から0.2-0.3まで低減可能であることを示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高硬度かつ高温での耐酸化力や耐摩耗性に優れたハードコーティング材料の需要が摺動部材を含む機械部品や切削工具など様々な分野で拡大している。本研究で扱ったハードコーティング材料の一つである遷移金属窒化物を成分として含む材料は硬質な保護材料や装飾用材料として広く使用されており、さらなる機能改善が求められている。本研究では、プラズマをベースにしたイオン材料プロセスにより異種の遷移金属窒化層を積み重ねる積層型コーティング材料を作製し、材料の特性改善や機能性付加を実現することで、その優位性を示している。

研究成果の概要（英文）：Multilayer thin films, which were formed by alternatively depositing different transition metal nitride layers at nanometer scale, were prepared via ion material process in high-density plasma. The hardness of the chromium nitride/vanadium nitride multilayer films was higher than that of the monolayer film and the hardness corresponded to 23.5 GPa. We have revealed that inserting vanadium nitride layers can play significant roles on the suppression in the compressive stress and the reduction in the friction coefficient. The chromium nitride / titanium nitride multilayer films also had high hardness corresponding to 24.5 GPa, and the friction coefficient of the multilayer films was reduced from 0.7 to 0.2-0.3 by inserting the titanium nitride layers.

研究分野：気体電子工学

キーワード：プラズマ パルススパッタ マルチレイヤー ハードコーティング 遷移金属窒化膜

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高硬度かつ高温での耐酸化力や耐摩耗性に優れたハードコーティング材料の需要が摺動部材を含む機械部品や切削工具など様々な分野で拡大している。ハードコーティング材料の一つである遷移金属窒化物を成分として含む材料は硬質な保護材料や装飾用材料として広く使用されており、さらに機能性を高めるための研究が現在に至るまで進められている。2種類以上の金属成分を含むナノコンポジットコーティング材料は高硬度など優れた機械特性を有するが、その機械特性は組成比等に依存するため、用途を満たす最適な機械特性の実現は容易ではない。別のアプローチとして、ナノメートルスケールで異なる材料を交互に堆積させることによって形成される積層型コーティング材料も提案されている。その材料特性は各層の厚さ、層厚比ならびに層を構成する材料の種類により影響を受けるが、材料の特徴や最適な層厚を選択することで優れた機械特性を有すると考えられ、その進展が期待されている。

2. 研究の目的

様々な産業分野で需要が拡大しているハードコーティング材料の機能性を向上させるために、ナノメートルスケールの異種材料層を交互に積み重ねた積層型コーティング材料に着目する。高密度パルススパッタプラズマ中に高い密度で存在するイオンによる材料プロセスで、各層を形成する材料の特徴を活かし、優れた機械特性(高硬度、耐酸化力、耐摩耗性、所望の摩擦係数)を有するコーティング材料を作製する技術を構築することが研究の目的である。

3. 研究の方法

上記の研究目的を達成するために、以下に記す研究内容を主として実施した。

- (1) 高出力パルスマグネトロンスパッタ装置とパルスマグネトロンスパッタ装置を組み合わせたシステムによる窒化クロム(CrN) / 窒化バナジウム(VN)多層膜の作製
- (2) 高出力パルスマグネトロンスパッタ装置とパルスマグネトロンスパッタ装置を組み合わせたシステムによる窒化クロム(CrN) / 窒化チタン(TiN)多層膜の作製

4. 研究成果

(1) 窒化クロムや窒化チタン薄膜などの遷移金属窒化物膜は、高い機械的硬度、熱的および化学的安定性、耐摩耗性を必要とする保護コーティングなど多くの産業用途で使用されている。ナノメートルスケールで異なる材料を交互に堆積させることによって形成される多層膜はハードコーティング材料(硬質保護フィルム)の機能性をさらに向上させる方法の一つであり、その作製技術の確立が期待されている。本研究では、耐熱性や腐食耐性に優れた特性を有する窒化クロム(CrN)層をベースに、温度上昇に伴う酸化反応による摩擦係数の低下が期待できるバナジウムを含む窒化バナジウム(VN)層を積み上げてCrN/VN多層膜をシリコン基板上に作製した。

実験装置の概略図を図1に示す。パルススパッタプラズマ中に高密度に存在する金属イオンや窒素イオンによるイオンプロセスで緻密性(膜密度)の高い積層型フィルムの作製を行うため、ピーク電流を30Aとした高出力パルスマグネトロンスパッタリング(HiPIMS)方式によるCrN層の作製とピーク電流を5Aとした低電流パルスマグネトロンスパッタ(PMS)方式によるVN層の作製を交互に繰り返した。典型的な電圧電流波形を図2に示す。図に示す $V_T(t)$ と $I_T(t)$ が高密度パルススパッタプラズマ形成のためのそれぞれのターゲットへの印加電圧とターゲットを流れる電流である。各層の厚さは、各層の作製時間( $t_{CrN}$ ,  $t_{VN}$ )を制御することにより調整し、CrN層厚の範囲を8-25 nm、VN層厚の範囲を2-25 nmとして膜厚が1.0-1.2  $\mu\text{m}$ に達するまで多層に積み上げた。

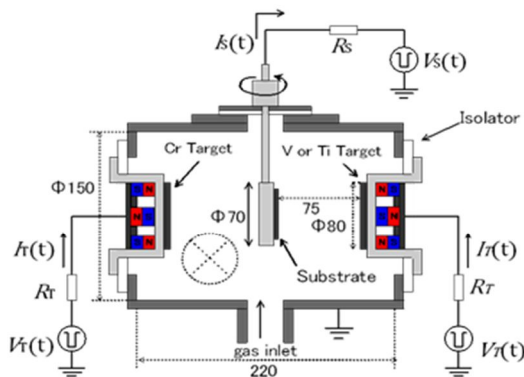


図1 実験装置の概略

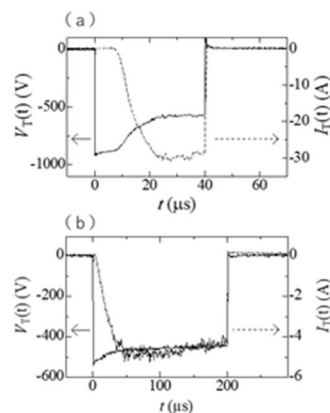


図2 電圧電流波形  
(a) CrN層向け (b) VN層向け

図 3(a)と図 3(b)に示す典型的な断面透過電子顕微鏡 (TEM) 像と制限視野電子回折 (SAED) パターンから、作製した多層膜は周期性がよい多層構造を形成しており、また、(200)、(111)、(220) の方位配列が観察できたことから多結晶構造であることが分かった。断面 TEM 像から求めた層厚 ( $l_{CrN}$ ,  $l_{VN}$ ) と作製時間 ( $t_{CrN}$ ,  $t_{VN}$ ) との関係はそれぞれ  $l_{CrN} \text{ (nm)} = 0.13 t_{CrN} \text{ (s)}$ 、 $l_{VN} \text{ (nm)} = 0.085 t_{VN} \text{ (s)} + 0.3 \text{ (nm)}$  であった。

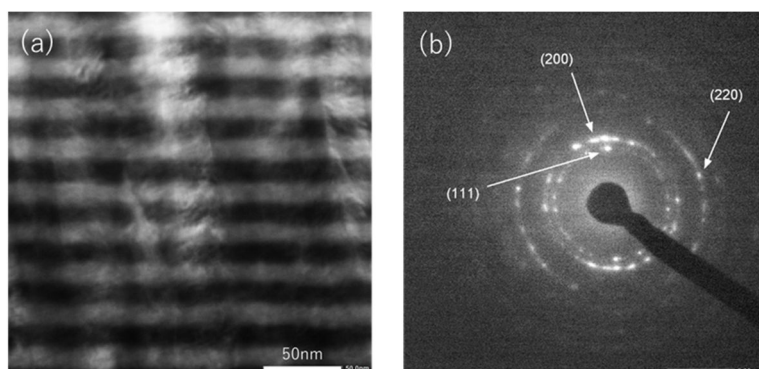


図3 (a)典型的な断面TEM像  
(b)制限視野電子回折パターン

CrN(200)の結晶方位と VN(200)方位との格子定数の一致によるテンプレート効果は明確には確認できなかったが、図 4 に示すように、CrN/VN 多層膜の硬度は約 22~23.5 GPa に相当し、各単層膜 (VN, CrN) の硬度よりも約 4~5 GPa ほど高い値となった。図に示す時間は単層形成に要した時間であるが、上の式から層厚が求められる。また、多層膜の圧縮応力は、CrN 単層膜の圧縮応力よりもやや低いという結果も得られており、これらの機械的特性は、多層膜が各単層膜より高い硬度を有することができ、かつ、より厚い膜形成の実現性があることを示唆している。一方、図 5 に示す摩擦係数は 0.2~0.7 の範囲であった。VN 層の挿入は、圧縮応力を抑制し、摩擦係数を低減する上で重要な役割を果たすことが明らかになった。

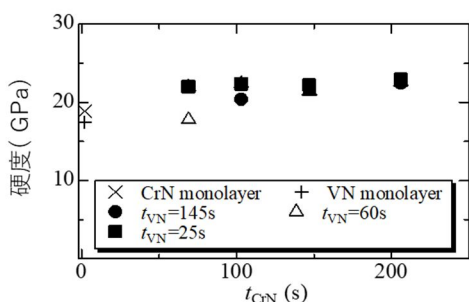


図4 硬度

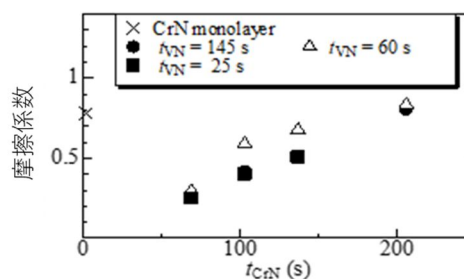


図5 摩擦係数

(2) 次に、CrN 層をベースに摩擦係数の低下が期待できる TiN 層を挟みながらナノスケール層厚を有する CrN/TiN 多層膜をシリコン基板上に作製した。ピーク電流を 30 A とした HiPIMS 方式による窒化クロム (CrN) 層の作製とピーク電流を 8 A とした PMS 方式による窒化チタン (TiN) 層の作製を交互に繰り返した。各層の厚さは、各層の作製時間 ( $t_{CrN}$ ,  $t_{TiN}$ ) を制御することにより調整し、CrN 層厚の範囲を 8-25 nm、TiN 層厚の範囲を 2-25 nm とし、膜の厚さが 1.0-1.2  $\mu\text{m}$  に達するまで多層に積み上げた。

図 6(a)と図 6(b)に示す典型的な断面 TEM 像と SAED パターンから、作製した多層膜は周期性がよい構造となっており、また、(200)、(111)、(220)の方位配列が観察できたことから多結晶構造であることがわかった。断面 TEM 像から求めた層厚 ( $l_{CrN}$ ,  $l_{TiN}$ ) と作製時間 ( $t_{CrN}$ ,  $t_{TiN}$ ) との関係は それぞれ  $l_{CrN} \text{ (nm)} = 0.135 t_{CrN} \text{ (s)}$  および  $l_{TiN} \text{ (nm)} = 0.031 t_{TiN} \text{ (s)}$  であった。

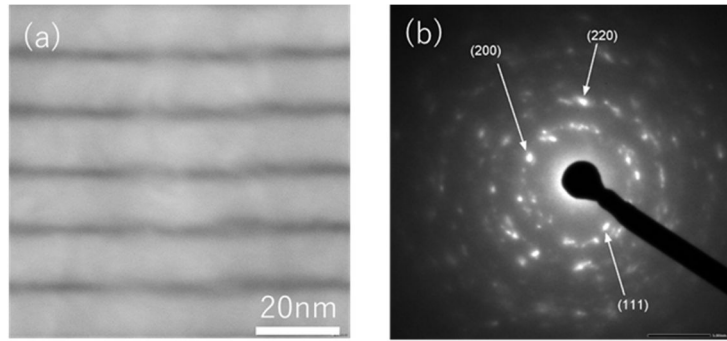


図6 (a)典型的な断面TEM像  
(b)制限視野電子回折パターン

テンプレート効果を伴う成膜は実現できなかったが、主として(200)および(111)結晶面が観測され、ナノ結晶子サイズを有する多結晶構造を形成していることがわかった。図7に示す硬度はCrNおよびTiN層の厚さに強く依存せず、最大で24.5 GPaに達しており、CrN単層膜よりも約6GPa程度増加した。一方、図8に示す摩擦係数はTiN層の厚さに依存しており、TiN層の厚さを2nm以上( $t_{TiN} > 50(s)$ )にした場合は多層膜の摩擦係数は0.2-0.3に急激に減少した。

硬度の改善は十分ではなかったが、2 nm よりも厚いTiN層を挿入することは、多層材料の圧縮応力の抑制と摩擦係数の低減化に重要な役割を果たすことが明らかになった。

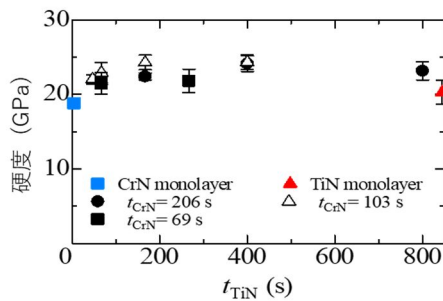


図7 硬度

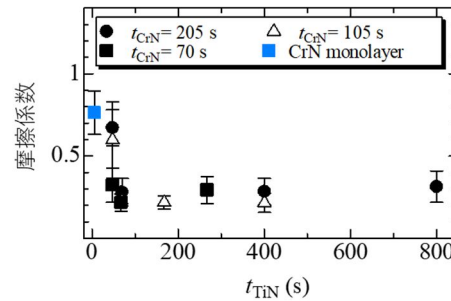


図8 摩擦係数

遷移金属窒化膜は、高硬度、熱的および化学的安定性、耐摩耗性を必要とする保護コーティングとして広く使用されている。ナノメートルスケールで異なる特性を有する材料を用いて多層膜を形成することで、各材料の特性の利点を利用した材料特性の改善が実現できる可能性がある。本研究ではパルススパッタプラズマを用いた高密度の金属イオンや窒素イオンによるイオンプロセスで緻密性の高い積層型フィルムの作成を行い、その有用性を示すことができた。

<引用文献>

T.Kimura, H.Maeda, Properties of multilayered CrN/VN films prepared using a hybrid system of high-power impulse magnetron sputtering and pulsed magnetron sputtering, IEEE Transactions on Plasma Science, vol.51, 2023, 320 - 326

T. Kimura, H.Maeda, Properties of CrN/TiN multilayer films with nanoscale layer thickness, IEEE Transactions on Plasma Science, vol.51, 2023, 327 - 332

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takashi Kimura, Hiroki Maeda	4. 巻 51
2. 論文標題 Properties of multilayered CrN/VN films prepared using a hybrid system of high-power impulse magnetron sputtering and pulsed magnetron sputtering	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Plasma Science	6. 最初と最後の頁 320 ~ 326
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TPS.2022.3175190	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takashi Kimura, Hiroki Maeda	4. 巻 51
2. 論文標題 Properties of CrN/TiN multilayer films with nanoscale layer thickness	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Plasma Science	6. 最初と最後の頁 327 ~ 332
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TPS.2022.3185148	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Hiroki Maeda, Takashi Kimura
2. 発表標題 Properties of CrN/VN multilayer films prepared via a hybrid system of HiPIMS and pulsed-DC magnetron sputtering
3. 学会等名 2021 International Symposium on Dry Process（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroki Maeda, Takashi Kimura
2. 発表標題 Multilayered CrN/TiN and CrN/VN films prepared via hybrid system of HiPIMS and pulsed-DC magnetron sputtering
3. 学会等名 The 12th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takashi Kimura
2. 発表標題 Synthesis of diamond-like carbon thin film via multi pulse high-power impulse magnetron sputtering
3. 学会等名 75th Annual Gaseous Electronics Conference/11th International Conference on Reactive Plasmas (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関