

(論文)

AIP + UBMS複合プロセスで形成したナノ積層硬質膜の特性

Properties of Nano-multilayered Hard Coatings Deposited by the AIP-UBMS Hybrid Coating System



山本兼司*(工博)
Dr. Kenji Yamamoto



久次米進**
Susumu Kujime



高原一樹**
Kazuki Takahara

Nano-scale multilayered coatings of (Ti,Al)N/SiN, (Ti,Al)N/WN, CrN/BCN were deposited by a new hybrid coating process that combines cathodic arc and unbalanced magnetron sputtering. Cross-sectional TEM analysis of the coatings deposited by the hybrid process revealed that these coatings had a multilayer structure in that layers deposited by the arc source and the sputter source were stacked alternatively. Remarkable hardness increases were observed due to the refined grain size. Tests showed sliding and cutting performance were also greatly improved.

まえがき = 近年、切削工具や摺動部品向けの硬質皮膜、いわゆるトライボコーティングは、より過酷な環境において高い耐摩耗性が要求されており、元素添加による多成分系化や多層化など皮膜組成・構造が多様化する傾向にある。1980年代には、切削工具向けの硬質皮膜は2元素系のTiNが主流であったが、1990年代に入ってから3元素系の(Ti,Al)Nが主流となり¹⁾²⁾、最近では当社が開発した(Ti,Cr,Al)N膜³⁾のように、4元素皮膜も既に実用化の段階に入っている。いずれの皮膜も、現在の切削工具向け硬質膜の主流である(Ti,Al)N膜に比べて、高硬度ならびに高耐酸化性を示すのが特徴である。このような多成分系化や多層化の流れは、今後も継続すると予想される。しかしながら、このような多成分系の皮膜を開発するためには、成膜のために組成を変化させたターゲットを用意するなど、開発に多くの費用と時間を要する。このような昨今の工具メーカーからの開発ニーズに対応するために、当社は、アークイオンプレーティング法(以下AIP法)とアンバランスマグネトロンスパッタ法(以下UBMS法)を組合わせた複合成膜装置を上市している。

AIP法は、低電圧・高電流の真空アーク放電を利用した成膜方法であり、カソード(ターゲット)からアノードに向かって放出される電子流周囲のターゲット物質がジュール熱により蒸発し、熱プラズマ中でイオン化される。そのイオン化率(プラズマ密度)は、一般的に金属イオンで高く、80%以上に達するとされている⁴⁾。被処理体となる基材に負の電位(バイアス電圧と呼ばれる)を印加することで、入射イオンのエネルギーを変化させることが可能である。AIPの皮膜は、この高いイオン化率を生かして成膜するために、他の成膜手法より緻密で密着性に優れた皮膜が高速で形成可能であり、切削工具の

分野では広く使われている。しかしながら、AIPの特徴である大電流プロセス故の制約条件として、ターゲット材料には十分な導電性、適度な融点を持つことが求められる。このことから、セラミックや半導体あるいは極端な高融点物質は使用できないため、使用できる成膜材料には制限がある。

一方で、スパッタリング法は高電圧・低電流のグロー放電によりイオン化されたガスイオンにより、ターゲットから原子を叩き出し、基板へと堆積する手法である。AIP法と異なり、蒸着粒子のイオン化率は数%と低いが、最近では、当社が採用している磁場により電子を誘導することで基板近傍のプラズマ密度を高め、イオン照射を強化するUBMS法が主流となりつつある。またスパッタリング法では、AIP法では使用できない導電率の低いターゲット材料も使用可能であり、成膜元素の制約は少ない。

当社が開発した複合成膜装置は、上記の両方の蒸発源の特徴を取入れたものであり、AIP法により高速で皮膜を形成しながら、同一成膜チャンバ内に装備されたUBMS蒸発源により、AIP法では蒸発が困難な元素添加が可能な設計となっている。本研究では、開発した複合成膜装置を用いてナノ積層構造を有する硬質皮膜を形成し、その構造と機械的特性および耐酸化性に関して調査し、各種トライボロジ特性(摩耗摩擦、切削特性)に関して検討した結果を報告する。

1. 実験方法

ナノ積層膜の形成は、図1に示す小型のAIP+UBMS複合成膜装置を用いて行った。

チャンバには、プラズマ強化型アーク蒸発源³⁾およびUBMS蒸発源が対向する形で、おのおの1台装着されて

*技術開発本部 材料研究所 **機械エンジニアリングカンパニー 高機能商品部

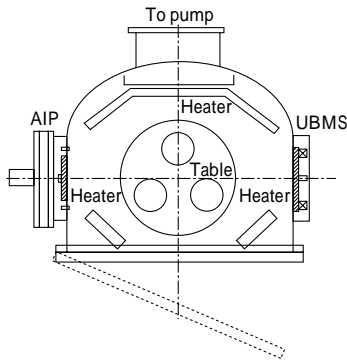


図1 ナノ積層膜の形成に使用したAIP+UBMS複合成膜装置(上面より)
Fig. 1 AIP+UBMS hybrid coating system used for deposition of nano-multilayered coatings (top view)

いる。被処理物(基材)はチャンパ中央の回転するステージ上に搭載され、基板の回転に同期する形で、AIPおよびUBMS蒸発源の前方を通過する。これを成膜中に繰返し行うことで、AIPおよびUBMS蒸発源からの蒸発粒子で形成された層が積層され、ナノ積層膜が形成される。本研究においては、アーク蒸発源には金属CrおよびTi_{0.5}Al_{0.5}の合金ターゲットを用い、UBMS蒸発源にはSi、B₂CおよびW(VとTa)を使用してナノ積層膜を形成した。基材には、構造や組成調査用の鏡面の超硬合金基板および切削試験用のボールエンドミル(2枚刃、R5)を使用した。これらの基材は、チャンパ導入後真空中にて約500℃まで加熱後、Arイオンによるクリーニングを実施した。成膜は、アークおよびUBMS蒸発源を2.7PaのAr-N₂雰囲気中で同時に放電させることで実施した。アーク蒸発源への放電電流は100Aとし、UBMS蒸発源への投入電力を0.5~2.5kWの範囲で変化させた。成膜中の基板バイアスは-30Vであり、基板回転数は5rpmとした。

形成した皮膜について、TEMあるいはX線回折による構造解析、EDXによる組成分析を実施した。皮膜の硬度はナノインデンタにより測定した。またCrN系膜に関しては、摺動特性をボールオンプレート型の往復摺動試験機により、相手材SUJ2、摺動速度0.1m/s、垂直荷重2Nにて距離250mまで試験を行い、摺動中の摩擦係数ならびに摺動後のボールおよびコーティングプレート材の比摩耗量を計測した。

2. 結果および考察

図2に、アーク蒸発源のターゲットをTiAl(50:50)

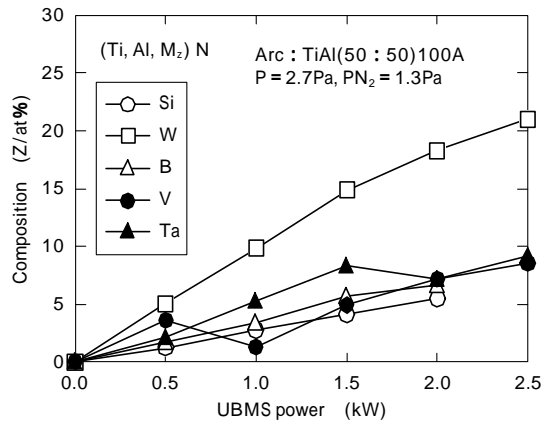


図2 AIP蒸発源で形成した(Ti, Al)N膜への添加元素量とUBMS蒸発源への投入電力の関係
Fig. 2 Relationship between input power to UBMS source and concentration of additional elements in (Ti, Al) N coating

とし、UBMS側に各種ターゲットを使用して同時放電により元素添加をした(Ti, Al, M)N膜(M:金属元素)の添加元素濃度(金属元素のみ)とUBMSへの投入電力の関係を示す。

Wは約20at%まで添加可能であり、Si, Bは5~6at%、Ta, Vは10at%程度、(Ti, Al)N膜中に元素添加が可能である。すなわち、複合成膜装置を用いてAIPとUBMSの同時放電成膜により、AIP皮膜への元素添加が合金ターゲットを作製することなく可能であり、また添加量も可変とすることができる。

図3には、AIPとUBMSの同時放電により形成した複合成膜のナノ積層膜(a)(Ti, Al)N/SiN、(b)(Ti, Al)N/WNおよび(c)CrN/BCNの断面TEM像および制限視野による電子線回折パターンを示す。

各皮膜ともに、AIP蒸発源により形成された(Ti, Al)NあるいはCrN層と、UBMS蒸発源により形成されたSiN, WNあるいはBCN層の積層構造を有している。(Ti, Al)N/SiNおよびCrN/BCN膜の場合には、UBMSで形成した層はコントラストの明るい数nm程度の層として、(Ti, Al)N/WNの場合にはWN層は原子量が大きいことから、明度の低い約5nmの層として観察される。各皮膜の多層膜の周期は、10~20nm程度であった。また各皮膜の制限視野による電子線回折パターンからは、(Ti, Al)NやCrNの結晶構造であるNaCl立方晶型以外の相は検出されなかったが、ナノビーム(直径約2nm)による各層の電子線回折ではSiN, BCN層からは明確な回折パターンが検出されず非晶質であることが判

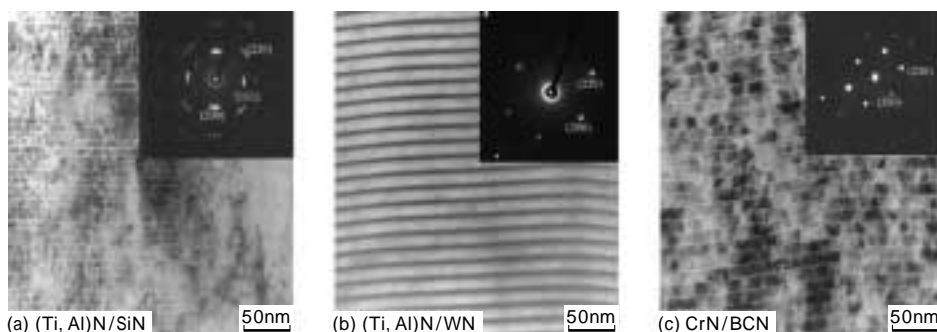


図3 (a) (Ti, Al)N/SiN, (b) (Ti, Al)N/WN および (c) CrN/BCN の断面TEM像および制限視野による電子線回折パターン
Fig. 3 Cross-sectional TEM micrographs of nano-multilayered coatings, (a) (Ti, Al)N/SiN, (b) (Ti, Al)N/WN and (c) CrN/BCN

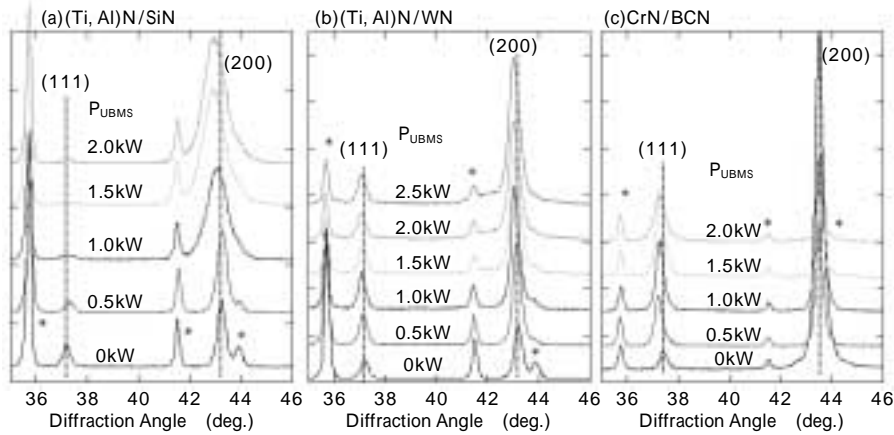


図4 UBMS への投入電力を変化させて形成したナノ積層膜の X 線回折パターン

(a) (Ti, Al)N/SiN, (b) (Ti, Al)N/WN および (c) CrN/BCN * : 基板
Fig. 4 X-ray diffraction patterns of nano-multilayered coatings deposited at various UBMS input powers
(a) (Ti, Al)N/SiN, (b) (Ti, Al)N/WN and (c) CrN/BCN * : substrate

明した。

次に、アーク電流および基板回転数を一定にして、UBMS への投入電力を系統的に変化させて成膜した各種のナノ積層膜の X 線回折パターンを図 4 に示す。

全ての皮膜において、NaCl 立方晶型構造に由来する (111) および (200) 面からの回折線が観察され、いずれの皮膜も (200) 優先配向を示している。この (200) 面に着目すると、(Ti, Al)N/SiN および CrN/BCN 膜の場合には、UBMS 投入電力の増加に伴い、(200) 面ピークの半値幅が増加する傾向を示している。UBMS への投入電力増加により UBMS からの蒸発量は増加することから、ナノ積層膜の UBMS により形成される層の厚さ (UBMS 層) が増加し、UBMS 層厚さの変化に伴い皮膜の結晶状態が変化していることを示唆している。(Ti, Al)N/WN の場合には、回折線の半値幅にほとんど変化は認められなかったが、回折線の系統的な低角側へのシフトが認められた。これは、(Ti, Al)N に比べて格子定数の大きい WN 層の割合が増加していることに対応していると考えられる。

次に、これらのナノ積層膜の結晶状態と機械的特性の関係を調査するために、図 4 に示した X 線回折パターンの (200) 面回折線の半値幅から、Scherrer の式⁵⁾を用いて結晶粒径を導出した。その結晶粒径と UBMS 層厚さの関係を図 5 (a) に示す。また UBMS 層厚さとナノインデントにより測定した皮膜硬度の関係を図 5 (b) に示す。

積層化しない (Ti, Al)N 膜の結晶粒径は約 30nm であるが、ナノ積層化し、かつ UBMS 層の厚さを増加させていくことで、結晶粒径は減少する。特にナノ積層化による結晶粒微細化の効果は、(Ti, Al)N/SiN および CrN/BCN の組合せにおいて顕著に観察される。図 3 (a) および (c) の断面 TEM 像は、UBMS 層厚さが図 5 に示す約 2nm に対応するものであるが、アモルファスの SiN あるいは BCN 層により (Ti, Al)N 層の結晶成長が中断され、結果として (Ti, Al)N 層の結晶粒径がそのナノ積層膜の積層周期程度となっており、結晶粒径と良い一致が図 5 (a) で認められる。また図 5 (b) に

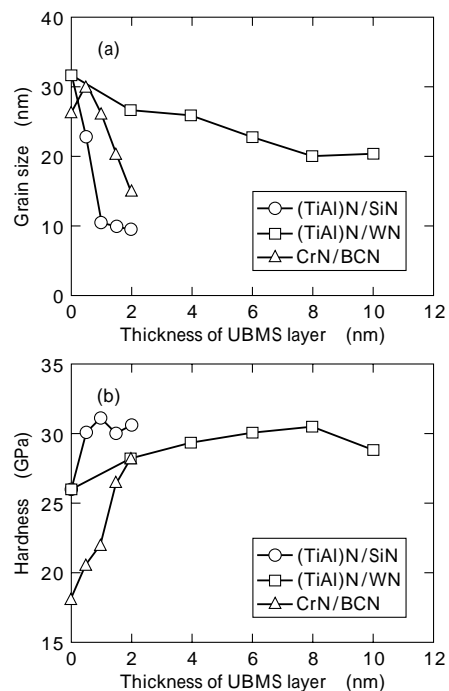


図5 (a) UBMS 層の厚さと X 線回折パターンより導出したナノ積層膜の結晶粒径の関係、(b) UBMS 層の厚さと皮膜硬度の関係
Fig. 5 (a) Effect of UBMS layer thickness on grain size of nano-multilayered coatings, (b) Variation of hardness of nano-multilayered coatings at different UBMS layer thickness

示すように、皮膜硬度も UBMS 層の厚さすなわち結晶粒径の減少と相関している。(Ti, Al)N/SiN の場合、結晶粒径 10nm となる UBMS 層厚さ 1 ~ 2nm 付近で最高硬度 30GPa を示し、CrN/BCN の場合には 26GPa の硬度が UBMS 層厚さ 2nm、結晶粒径 15nm で得られる。

これに対して、(Ti, Al)N/WN 積層膜は、UBMS 層の厚さを約 10nm まで増加させても結晶粒径は 20nm 程度までしか減少せず、上記の 2 膜に比較すると、積層化による結晶粒微細化への影響は少ない。UBMS で形成した WN 層は結晶質であり、(Ti, Al)N 層からエピタキシャル成長していることから、上記のアモルファス SiN や BCN 層にみられるような結晶粒の成長を中断する効果を有していないためと推察される。最高硬度を示す UBMS 層厚さも上記 2 膜に比較すると厚く、約 8nm

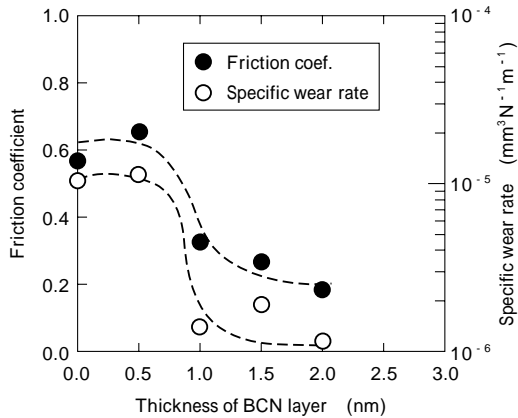


図6 BCN 層厚さを変化させたCrN/BCN 膜の摩擦係数と比摩耗量
Fig. 6 Change of friction coefficient and specific wear rate of counter body (ball) against BCN layer thickness

で最高硬度を示す。これは結晶粒の変化と言うよりは、WN 層の割合が相対的に増加したためと推定される。

図6に、UBMS 層厚さ(この場合はBCN 層の厚さ)を変化させたCrN/BCN 膜のSUJ2を相手材とした場合の、摺動試験結果を示す。

単層CrN 膜の摩擦係数は0.6程度の高い値を示しており、比摩耗量も $10^{-5}\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ 以上となる。これに対して、BCN 層厚さを約1nm以上としたナノ積層膜においては、摩擦係数は0.2~0.3と半分以下になる。これと同時に、比摩耗量も $10^{-6}\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ 台の1桁以上小さい値を示すようになる。この摩擦係数低減およびこれに伴う比摩耗量低減の原因としては、ナノ積層したBCN 層が摺動時に固体潤滑膜として作用しているためと推定している。また、図5(b)に示すように、ナノ積層化による大幅な硬度増加により比摩耗量が低減されていると考えられる。このように、ナノ積層化により低摩擦係数と低摩耗の両立が可能となり、輸送機用摺動部材や焼付きが問題となる金型分野への適用が期待される。

次に図7に、単層の(Ti, Al)N 膜およびナノ積層(Ti, Al)N/SiN 膜の切削試験結果を示す。切削試験には2枚刃のボールエンドミルを用い、被削材としてSKD11(HRC60)を使用した。切削速度は150m/minであり、 $A_d=4.5\text{mm}$, $R_d=0.2\text{mm}$, 送りは0.04mm/刃でドライカット・エアブローにて実施した。

10m 切削後の単層の(Ti, Al)N 膜は、境界部が大きく摩耗している。これに対して、(Ti, Al)N/SiN 膜のナノ積層膜の境界部摩耗は軽微であり、単層(Ti, Al)N 膜の2/3に相当する摩耗量である。このような高硬度材のドライ切削においては、切削中の工具表面温度は1000

近くになるとされており、耐酸化性が重要な特性になる³⁾。今回検討した(Ti, Al)N/SiN 膜ナノ積層膜は、耐酸化性に優れたSiN 層が図3(a)に示すように層状に形成されており、(Ti, Al)N 層の酸化進行を抑制する効果があると推定される。またナノ積層化、結晶粒微細化による皮膜硬度の大幅な増加も、切削時の摩耗量低減に大きく影響していると考えられる。

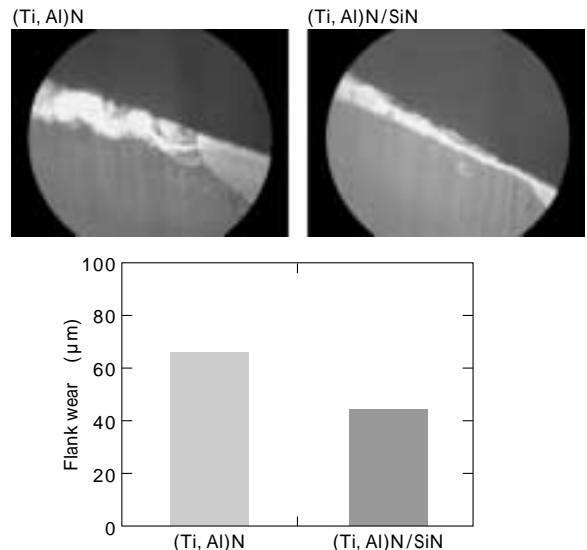


図7 (Ti, Al)N 単層膜、(Ti, Al)N/SiN ナノ積層膜の切削試験後における境界部の光学顕微鏡写真および境界部摩耗量

Fig. 7 Optical microscope images and amount of flank wear of monolayer (Ti, Al)N and (Ti, Al)N/SiN nano-multilayered coating after cutting test (cutting length = 10m)

むすび=本研究においては、AIP+UBMS 複合成膜装置により形成した各種ナノ積層膜の構造および機械的特性と切削などのトライボ特性に関して検討した。TEM 観察の結果、これらのナノ積層膜はAIP で形成された層とUBMS で形成された層が基板の回転速度や各蒸発源への投入電力に応じて1~20nm 程度の積層構造を有していることが分かった。(Ti, Al)N/SiN およびCrN/BCN 膜において観察されたナノ積層化に伴う結晶粒の微細化は、非晶質のSiN やBCN 層による(Ti, Al)N 結晶粒成長の中断効果によるものと結論され、ナノ積層化による高硬度化はこの結晶粒の微細化効果に起因すると考えられる。トライボ特性は、ナノ積層膜種の組み合わせにより発現する効果が異なる。CrN/BCN の場合には、BCN 層がドライ摺動中における固体潤滑剤として作用し、一定のBCN 層厚さ以上では従来CrN 膜の1/2の摩擦係数、1桁以上低い摩耗量を示した。また(Ti, Al)N/SiN の場合には、高硬度材のドライ切削時において、優れた耐摩耗性が得られ、SiN 膜とのナノ積層化による高硬度化と耐酸化性の改善によると結論された。

このようにAIP+UBMS による複合成膜装置を使用し、AIP とUBMS 蒸発源のターゲット組合せを変えることで多彩な皮膜組成および構造を有する皮膜が形成可能であり、本稿で紹介した以外にも多くの皮膜およびそれに応じたアプリケーションが期待されている。

参考文献

- 1) W. D. Munz : J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986) p.2717.
- 2) T. Ikeda et al. : Thin Solid Films 195 (1991) p.99.
- 3) K. Yamamoto et al. : Surf. Coat. Technol. 174-175(2003) p.620.
- 4) P. C. Johnson : Physics of Thin Films, Academic Press(1989).
- 5) B. D. Cullity : Elements of X-ray diffraction, Prentice Hall (2001).