研究速報

マイクロ波照射による TiN, TiCN コーティング膜の作製

宮下 耕平, 林 大和, 滝澤 博胤

東北大学大学院工学研究科, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-07.

Fabrication of TiN and TiCN Coatings by Microwave Irradiation

Kohei Miyashita, Yamato Hayashi and Hirotsugu Takizawa

Graduate School of Engineering, Tohoku University, 6-6-07 Aramaki, Aza-aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan.

Received July 30, 2010

SYNOPSIS

TiN coating was successfully formed by burying a quartz glass substrate into Ti powder and subsequent microwave irradiation in air. The temperature of the powder rapidly rose up to 1100 °C by microwave irradiation, and TiN coating was formed on the substrate by vapor phase reaction. Particle size, film thickness, and Vicker's hardness of the coating increased with increasing the irradiation time and microwave power. Similar technique was also applied to form TiCN coating by using mixture of Ti and carbon powder instead of Ti powder. It was revealed that the carbon content, film thickness, and Vicker's hardness of the coating increased with increasing the carbon content in the starting powder.

KEY WORDS

microwave processing, TiN, TiCN, ceramics coating, hardness

1 緒 言

窒化チタン (TiN), 炭化チタン (TiC) コーティングは高硬度を有し, 耐摩耗性, 耐熱性に優れる為, 切削工具などの高性能化, 高寿命化の為に用いられている。それぞれの主な特徴として, TiN は金色を呈し, 金属結合性が強く金属基板との密着力が優れていること, また, TiC は密着性においては TiN に劣るが, 高硬度 (TiN: 2100 Hv, TiC: 3200 Hv)¹⁾であり高弾性を有し, かつ約 700 °C まで比較的優れた耐酸化性を有することが挙げられる。また, TiN, TiC は共に岩塩型構造を有し, 任意の C と N の組成を持つ TiCN を形成することが可能である。このため, TiN, TiC コーティングの研究と共に, 近年, TiN と TiC と特徴を併せ持つ TiCN コーティング²⁾をはじめ, 基板近くを N リッチ, コーティング表面近くを C リッチとした傾斜コーティング³⁾, TiN と TiC の多層コーティングなどの研究⁴⁾が行われている。

上記のコーティング膜の製膜方法としては, 蒸着法を主流とし, チタンのターゲットを用いたマグネトロンスパッタリング法, アーク放電を用いたイオンプレーティングなどの物理蒸着 (PVD: Physical Vapor Deposition) 法^{5,6)}や, 原料に複数

のガスを使用し, 気相中でイオン化し反応性を向上させ, 基板に膜として堆積させる化学蒸着 (CVD: Chemical Vapor Deposition) 法⁷⁻⁹⁾などが用いられている。これらの手法は真空に近い低圧下の反応場を必要とする為, 圧力調整や流入させるガスなどの雰囲気置換が必要である。一方, 我々の研究グループは, TiN コーティングの新しい手法として, Ti 粉末に基板を埋め込み, マイクロ波照射を行うことにより, 基板に TiN コーティング膜を施す手法を開発した¹⁰⁾。この手法は大気中での成膜が可能であり, 簡便なプロセスとして期待ができる。

本報では, この新規コーティングプロセスを用いて TiN, TiCN コーティングを作製し, その微細構造と機械的特性について検討した結果を報告する。

2 試料および実験方法

Fig.1 に試料のセッティング図を示す。内径 8 mm の石英管に Ti 粉末 (3 N, <45 μm, 高純度化学株式会社製) (もしくは Ti と純カーボン (3 N, c.a.50 μm, 高純度化学株式会社製) の混合粉末) 0.8 g と基板として石英板を充填し, 内径 15 mm の石英管を重ね, 二つの石英管の間に補助加熱材 (サセプター) と

Fig.1 Experimental setup for TiN and TiCN coating.

Fig.2 Typical Time-Temperature profile of Ti powder under microwave irradiation. Microwave (MW) power is 180 W.

して活性炭(Norit社製, “SX-II”) 0.8 gを充填した。その後, 大気中で, 2.45 GHz 電磁界集中型マイクロ波照射装置(四国計測工業株式会社製)を用い, 出力を150, 165, 180, 195 W, 保持時間を0, 1, 3, 10, 30分と変化させマイクロ波を照射した。

コーティング膜の評価には, X線回折装置(XRD) (CuK α 線, 理学電機株式会社製, “RINT 2200”)による相同定, 走査型電

Table 1 The constituent phase of coatings and powders identified by XRD. MW power is 180 W.

① Before irradiation	coating	none
	powder	Ti
③ After temperature rising	coating	none(Ti)
	powder	Ti, TiN _{0.3}
⑥ MW for 30 min.	coating	TiN, Ti ₃ N _{2-x} , TiN
	powder	TiN

子顕微鏡(SEM) (LEO Electron Microscopy Ltd製, “LEO1400”)による微細構造観察, 微小硬度試験機(株式会社島津製作所製, “HMV-1”)による微小硬度測定を行った。

3 実験結果および考察

3.1 TiN コーティング

Fig.2に, 試料にマイクロ波を照射した際に得られる典型的な温度プロファイルを示す。金属チタン粉末にマイクロ波照射すると照射2~3分後に昇温速度が30~80°C/sとなる急激な温度上昇(*)が確認された。既往の研究¹¹⁾により, このような温度上昇はTiがマイクロ波を吸収し, 発熱反応である窒化反応が開始する‘Ignition temperature’に達する為生じると報告されている。この図より, 定出力下におけるマイクロ波照射では, 急速昇温後, 温度は上昇し, 保持時間の増加に従い降下した。これは, 保持時間の増加に従い, 金属Tiが窒化し, マイクロ波吸収の小さいTiNへ変化した為である。金属Tiは, マイクロ波照射下では主にジュール損失により発熱すると考えられているが, TiNは電気伝導度が低く, マイクロ波との相互作用が弱く発熱が小さいと考えられる。まず, 本手法によるコーティング膜形成機構を解明する為, 出力180 Wとして図中の①マイクロ波照射前, ②急速昇温前, ③急速昇温後(保持1分後), ④保持3分後, ⑤保持10分後, ⑥保持30分後の時点で実験を停止し, 基板を取り出しXRD測定, SEM観察を行った。

Fig.3に①, ③, ⑥におけるコーティング膜のSEM画像, Table 1にコーティング基板と粉末のXRDによる相同定結果を示す。図より, ①, ②急速昇温前には, コーティング膜の形成は見られないが, 急速昇温後, 基板上にコーティング膜

Fig.3 SEM images of TiN_x coating layer formed on quartz glass substrates. MW power is 180 W.

が得られた。得られたコーティング膜は、③急速昇温直後では銀色、④保持3分後では金色を呈していた。基板のXRD測定から、①~③では回折ピークが検出されず、④では非常に強度が小さいTiNのピークパターンが検出された。③において基板にコーティング膜が得られたのにも関わらず、XRD測定によりピークが検出されなかったのは、堆積量が微小であり、XRD装置の検出限界を下回った為であると考えられる。この試料に対しEDXによる組成分析を行ったところ、Tiの存在が確認された。以上より、③において銀色を呈したコーティング膜は金属Ti、④の金色に呈したコーティング膜はTiNによるものと示唆される。また、③急速昇温後のコーティング膜の表面粒子は数百nmの粒子から構成されていた。原料のTi粉末の粒径は45 μm 以下であるので、このコーティング膜は原料の溶着によるものではなく、Tiの昇華などの気相反応を介して形成されたと考えられる。Tiの融点、沸点はそれぞれ、1941, 3560 Kであるが、急激な温度上昇における最大温度がそれらの温度に達していた事は無かった。また、原料Ti粉末は N_2 と反応してTiNとなっていたが、熔融しておらず粉末の状態であった。⑥保持時間30分では原料粉末がTiNであるのに対し、コーティング膜はTiNと共にNの組成が小さい $\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ や $\text{TiN}_{0.3}$ のパターンが得られた。また石英板の背面からコーティング膜の裏側を見ると基板/コーティング界面は銀色を呈していた。よってこのコーティング膜は、基板から表面近傍にかけてNの濃度が増加する構造を取ると示唆される。以上より、本コーティングの形成原理としては、マイクロ波照射による局所的な温度上昇、または、TiNへの反応に起因する発熱によりTiが昇華し、Tiのコーティング膜が基板に形成され、この膜表面から大気中のNの拡散によるTiの窒化が生じ、結果として膜表面から基板にかけてNの異なる分布を持ったコーティング膜が形成されたと考えられる。

また、Fig.2に示す様な急激な温度上昇(*)を生じない様に穏やかに昇温を行い、保持を行った場合、TiNコーティング膜は得られなかった。このことから、TiNコーティングには急激な温度上昇が必要であることが示唆される。急激な温度上昇が起こらない場合であっても、保持中のTiの昇華によりコーティング膜の形成が生じると想定されるが、急激な温度上昇が生じない場合、保持時間を増加、または保持温度を増加させても石英基板上にコーティング膜が得られなかった。これは、保持中の昇華ではコーティング膜が得られにくく、保持中の昇華によりTiが基板に堆積する為には、基板上にTi(N)膜の存在が必要である事を示唆している。保持中、保持温度はFig.2(*)と比較し低くTiの過飽和度が小さく、基板も高温状態である。この為、保持中ではコーティング膜が得られにくいと考えられる。一般的に、蒸気Tiが基板に吸着する際、物理吸着と化学吸着が起こるが、吸着時に放出するエネルギーが化学吸着の方が10倍以上大きく、この生じた熱による表面拡散が促進される為、化学吸着の方が成膜しやすくなる¹²⁾。よって保持中の昇華が生じた際、Ti膜を有する石英基板には、飛来したTiの物理吸着と化学吸着が可能であり、

Tiが堆積するが、Ti膜を有しない石英基板には物理吸着のみしか起こらない為、Ti膜が生じないと考えられる。この為、急激な温度上昇が起こらない場合、コーティング膜が得られなかったと考えられる。

⑥のSEM画像に示すようにコーティング膜の膜厚は2.04 μm 、表面結晶粒径は平均1.34 μm であり、⑤保持時間10分のものと比較し増加していた。この膜厚の増加から保持中にもTiが昇華することが示唆される。また、表面結晶粒径の増加に関しては、保持中にコーティング膜粒子が熱拡散し粒子が粗大化したためであると考えられる。⑥の断面SEM画像からコーティング膜が二層状態を持ち、基板付近の空孔を含む層と表面近傍の緻密な層から形成されていることが分かる。保持時間を10分とした試料と保持時間30分とした試料では、この空孔を持つ層の厚さはほぼ等しく、保持時間30分では緻密層が増加していた。このことから、コーティング初期では急激な温度上昇による大量のTiの昇華が起こり空孔を持つ層が形成され、保持中では少量のTiの昇華が起こり緻密な層が得られたと考えられる。

Table 2にマイクロ波出力の影響を確認するため、出力を150, 165, 180, 195 W、保持時間を30分としてマイクロ波照射して得たコーティング膜の膜厚と表面結晶粒径、硬度の測定結果を示す。このとき成膜温度は約900 $^{\circ}\text{C}$ から1100 $^{\circ}\text{C}$ に増大した。この表から、出力を増加させることにより、表面結晶粒径、膜厚が増加することが分かる。加えて、硬度も増加傾向を示した。保持時間を30分以上とした場合にはTiNコーティングの膜厚は増加しなかった為、Tiの昇華は30分程度の保持の間に終了すると考えられる。また、本コーティングは大気中で行っている為、保持時間を1時間程度とすると試料全体が酸化してしまうので、最適な保持時間を設定する事が必要である。コーティング膜のXRD測定を行った結果、マイクロ波出力の増加に従いピーク強度が増加した。これは出力の増加に起因する昇華の促進により堆積するTiが増加し、TiN絶対量が増加したことと、表面結晶粒の熱拡散に起因する結晶性が向上した為と考えられる。また、今回得られたTiNのXRDパターンのピークは高角側にシフトしていた。これは本手法で得られたTiNが、Nの欠陥や酸素の固溶を有し化学量論組成のTiNではなかったことが要因であると示唆される。コーティング膜の硬度は出力の増加に従い増加傾向を示した。これは、熱拡散による粒成長に従い、コーティング膜が緻密

Table 2 Film thickness, particle size, Vicker's hardness of coatings formed at various MW power. Irradiation time is 30 min.

MW power / W	Film thickness / μm	Particle size / μm	Vicker's Hardness/ Hv
150	1.12	0.71	1341
165	1.14	0.82	1060
180	2.03	1.34	1432
195	2.51	1.55	1487

Fig.4 SEM images of TiCN coating layer formed on quartz glass substrates. Molar ratio of carbon in starting powder is Ti : C = 16 : 4 and MW power/irradiation time is 180 W/30 min.

化した為と考えられる。また本手法で得られたコーティング膜は膜厚が比較的小さい(1.12~2.51 μm)為、既往の研究¹³⁾で報告されている様に、圧子を打ち込んだ際に生じる塑性変形領域(7.15~7.51 μm)が基板に達し、基板の塑性変形による硬度低下の影響を受けた可能性がある。

3.2 TiCN コーティング

原料粉末に炭素を添加し、上記のTiNと同様の手法でTiCNコーティング膜の作製を試みた。炭素源としては活性炭(Norit社製)を用いると、不純物の混入や急激な温度上昇によるTi粉末の熔融固化が見られた為、純度が高く、比較的微小波吸収の弱い純カーボン(高純度化学製)を用いた。また、混合比をモル比でTi:C=16:5以上にすると、Fig.2に示す様なTiの自己発熱に起因する急速昇温(*)が起こらず、TiNとCの混合粉末のみが得られ、コーティングが施されなかった。これは、マイクロ波吸収特性の大きい炭素がマイクロ波を吸収し、Tiのマイクロ波吸収を妨げ、Tiの自己発熱に起因する急速昇温が起こらず、石英基板上へのTiが堆積しなかった為と考えられる。そこで、Ti:C=16:0, 16:1, 16:2, 16:4についてXRD測定と硬度測定を行った。Table 3に出力180 W、保持時間30分としてマイクロ波を照射し、得られたコーティング膜の膜厚、XRDパターンから算出したTiCNの格子定数、硬度を示す。原料粉末中の炭素比の増加に従い、膜厚の増加が生じた。これは、マイクロ波吸収の大きいCが発熱源となり、成膜温度が1050°Cから1150°Cへ上昇し、Tiの保持中における昇華量が増加した為であると考えられる。原料中の炭素比の増加に従い、格子定数、硬度は共に増加した。格子定数の増加はTiCNにおけるCの固溶量が原料粉末中の炭素比の増加と共に増加した為であると考えられる。Ti:C=16:4のコーティング膜の格子定数はTiC_{0.2}N_{0.8}の格子定数にほぼ一致した。このCの固溶により、TiNにTiCのより強力な結合が加わり、応力に対する塑性変形量が減少し硬度の増加が生じたと考えられる。また、Fig.4に炭素比16:4とした際に得られた試料のSEM画像を示す。この図から、非常に緻密な膜が得られ、表面粒子は大きく成長していることが分かる。これは成膜温度の上昇が要因と考えられ、この膜の緻密化も硬度増

Table 3 Film thickness, lattice parameter, Vicker's hardness of coatings formed at various molar ratio of carbon in starting powder. MW power/irradiation time is 180 W/30 min.

Molar ratio of titanium to carbon / -	Film thickness / μm	Lattice parameter / $\text{\AA}$	Vicker's Hardness / Hv
16 : 0	2.03	4.238	1432
16 : 1	2.17	4.244	1459
16 : 2	2.26	4.247	1567
16 : 4	2.39	4.260	1807

加に影響を与えたと考えられる。PVDやCVDなどの通常の成膜方法では、炭素源としてはアセチレンガスなどの炭化水素ガスを用いるが、本手法では固体の炭素を用いてTiCNコーティングが得られることは興味深い。また、原料粉末への炭素の添加という簡便な方法でコーティング膜の硬度増加が可能であることが示された。

4 ま と め

本報ではマイクロ波照射により石英ガラス基板上にTiNおよびTiCNコーティングを施し、マイクロ波照射時間、出力、原料粉末の炭素組成と作製されるコーティング膜の相、微細構造、硬度について比較検討した結果を報告した。試料にマイクロ波を照射すると急激な温度上昇を示し、基板にTiNのコーティングが施された。保持時間、出力の増加と共に、昇華するTiの増加と熱拡散により、コーティング膜の膜厚と結晶粒は増加した(膜厚: ~2.51 μm , 結晶粒径: ~1.55 μm , 硬度: ~1487 Hv)。また、原料粉末中の炭素比を増加させると、膜厚、微小硬度は増加した(膜厚: ~2.39 μm , 格子定数: ~4.26 $\text{\AA}$, 微小硬度 1807 Hv)。以上より、大気中、短時間の簡便な手法を用いて、TiN, TiCNコーティングを作製する事が可能であり、マイクロ波照射時間、出力、原料炭素比を変化させる事でコーティング膜の物性改善が可能であった。

文 献

- 1) G.V. Samsonov: Data book of high melting point compound, Nichi-so Tsushinsha, (1978).
- 2) L.A. Dobrzanski, *et al*: "Structure and mechanical properties of gradient PVD coatings", J. Mater. Proc. Technol., 201 (2008) 310-314.
- 3) L. Chen *et al*.: "Microstructure and mechanical properties of gradient Ti(C, N) and TiN/Ti(C, N) multilayer PVD coatings", Mater. Sci. Eng. A, 478(2008)336-339.
- 4) E. Bemporad, C. Pecchio, S. De Rossi, and F. Carassiti: "Characterization and hardness modelling of alternate TiN/TiCN multilayer next term cathodic arc PVD coating on tool steel", Surf. Coat. Technol., 146(2001)363-370.
- 5) A.J. Perry and L. Chollet: "Physical vapor-deposited TiN on

- cemented carbide: Tempering effects", *Surf. Coat. technol.*, **34** (1988)123-131.
- 6) D.E. Wolfe and J. Singh: "Microstructural evolution of titanium nitride (TiN) coatings produced by reactive ion beam-assisted, electron beam physical vapor deposition (RIBA, EB-PVD)", *J. Mater. Sci.*, **34**(1999)2997-3006.
- 7) S. Shimada, Y. Takeda, and J. Tsujino: "Deposition of TiN films on various substrates from alkoxide solution by plasma-enhanced CVD", *Surf. Coat. technol.*, **199**(2005)72-76.
- 8) K.L. Choy: "Chemical vapor deposition of coating", *Prog. Mater. Sci.*, **48**(2003)57-170.
- 9) S.V. Fortuna, Y.P. Sharkeev, A.J. Perry, J.N. Matossian, and I.A. Shulepov: "Microstructural features of wear-resistance of titanium nitride coating deposited by different methods", *Thin Solid Films*, **377**(2000)512-517.
- 10) C. Hayashida, Y. Hayashi, and H. Takizawa: "Millimeter-wave processing of metals and intermetallic compounds", *Bulletin Japan Inst. Metals Materia Japan*, **45**(2006)577-580.
- 11) B. Vaidhyanathan, D.K. Agrawal, and R. Roy: "Novel synthesis of nitride powders by microwave-assisted combustion", *J. Mater. Res.*, **15**(2000)974-981.
- 12) H. Ichimura and M. Ikenaga: "Basement and application of thin films by plasma process", *Nikkankougyousha*, (2005).
- 13) L.E. Samuels and T.O. Mulhearn: "An experimental investigation of the deformed zone associated with indentation hardness impressions", *J. Mech. Phys. Solids*, **5**(1957)125-134.