マグネトロンスパッタリング法による耐食・耐摩耗窒化クロム膜の創製

Fabrication of Chromium nitride Coatings with High Wear and Corrosion Resistance
by Magnetron sputtering

○ 窪田佳彦（福井大院） 木内淳介（アイテック） 真柄宏之（福井県工業技術センター）
佐治栄治（福井県工業技術センター） 吉長重樹（福井大） 正 本田知己（福井大） 正 岩井善郎（福井大）

Yoshihiko KUBOTA, Shigeki YOSHINAGA, Tomomi HONDA, Yoshiro IWAI,
University of Fukui, Bunkyo3-9-1, Fukui-shi, Fukui, 910-8507
Jyunsuke KIUCHI, EYETEC Co.,Ltd., Kaminaka-cho2-6-8, Sabae-shi, Fukui, 916-0016
Hiroyuki MAGARA, Eiji SAJI,
Industrial technology center of Fukui, Kawaiwasizuka-cho61 aza-Kitainada10, Fukui-shi, Fukui, 910-0102

Key Words: Chromium nitride coating, Magnetron sputtering, Wear, Corrosion

1. 緒言

スパッタリング法やイオンプレーティング法で成膜されるCr-N膜は、工業的に多用されているTi-N膜と比較して硬度はやや低い、熱膨張係数が小さく優れた耐食性と低摩擦・耐摩耗性を示すとされ^[1]、しゅう動部品・自動車部品への適用が増えている。一般に、薄膜の物理的、化学的又は機械的な特性はその材質によって決まるが、同じ材質の薄膜でも、成膜条件によってその特性が変わることはしばしばある。それは薄膜の特性自体が薄膜のモルフォロジーや結晶配向性に影響されるからである。従って薄膜の特性を制御するためには、成膜条件と薄膜のモルフォロジーや結晶配向性との関係を把握する必要がある^[2]。

本研究では、成膜条件の異なるCr、Cr-N膜の耐食・耐摩耗性を調べるために、皮膜の諸特性に及ぼす各成膜条件の影響を調査した。Cr、Cr-N膜を成膜する基材にはSUS304を用いた。成膜法は、他の成膜法と比べて①薄膜材料の種類を問わない②高品質の薄膜が作製できる③制御性が非常に良い④膜の密着性がよい等の利点がある^[3]スパッタリング法とした。

2. 実験装置及び方法

マグネトロンスパッタリング装置(ヒラノ光音(株)製 HK-3S型)を用いて、SUS304の基材にCr、Cr-N膜を成膜した。ターゲットには純度4N(99.99%)のCrを使用した。前処理として、アルカリ脱脂、電解脱脂、酸中和、純水洗浄を行った。スパッタガスには市販のアルゴンガス及び窒素ガスを用いた。成膜方法は以下の通りである。基材を冷却機構が装備されたホルダーに取り付け、3元スパッタ処理部を 2×10^{-3} Pa程度まで排気する。アルゴンガス圧力5.0 Pa、出力400 Wにて5分間高周波逆スパッタリング処理を行った後、雰囲気ガス(アルゴンガス、窒素ガス)圧力を一定状態としクロムターゲット直上に成膜する。スパッタ時の雰囲気ガス中のアルゴンガスと窒素ガスの流量割合(A)や成膜時間(B)を変化させた。成膜条件をTable 1に示す。

Cr、Cr-N膜の組成を分析するために、X線回折装置(堺島津製作所製 XRD-6100、以下、XRDと表記)を用いた。基材からの回折を避けるため低角入射X線回折法を用い、X線管球Cu、管電圧40 kV、管電流40 mA、入射角度1°の条件で分析した。

硬さ測定には、超微小押し込み硬さ試験機(堺エリオニク

ス製 ENT1100)を用いた。圧子は稜間隔115°の三角錐圧子を用いた。押し込み荷重は基材に影響されず、表面の粗さの影響もほとんど受けない3.92 mNとした。試験は7回行い、最大値と最小値を除く5点の平均から硬さを求めた。

皮膜の欠陥評価には、電気化学測定装置(北斗電工(株)製 HZ-3000)を用い、ドライコーティング膜の欠陥評価法(臨界不働態化電流密度法)に準拠して評価を行った。溶液には、0.5 mol H₂SO₄と0.05 mol KSCNの混合液を用い、溶液温度をプレートヒーターにより30°Cに保持した。また、試験前に60分間アルゴンガスを400 ml/min以上流して脱気した。参照電極には飽和カロメルを用い、電位走査速度を0.20 mV/sにして、測定電圧-0.45 Vから+0.40 Vまで電位を掃引した。

摩耗試験は、本研究室独自の方法であるMSE(Micro Slurry-jet Erosion)式摩耗試験法^[4]によって行った。水槽内で攪拌したスラリーを、吸水口から吸い上げてノズル内を通るように循環させる。エアコンプレッサで加圧した空気をノズルに送り、ノズル内にあるスラリーに空気を押し当てて加速させ、ノズル端から噴射させる。衝突させる固体粒子には平均粒子直径 $d=1 \mu\text{m}$ の不定形アルミナ粒子を用いた。スラリー濃度3 wt.%、噴射圧力0.5 MPa、衝突角度90°で試験を行った。摩耗量は、摩耗深さで評価した。摩耗面の形状を触針式粗さ計で測定し、処女面からの最大深さを求め、これを摩耗深さとした。

Table 1 Coating conditions

Sputtering conditions	A	B
Film thickness, μm	$2^{+0.36}_{-0.35}$	0.67, 0.85, 1.60, 2.15, 3.56
Atmospheres gas pressure, Pa	0.50	
Substrate power supply	DC	
Substrate voltage, V	100	
Cathode power supply	DC	
Cathode output, W	500	
The rate of N ₂ gas in atmosphere gas, %	0, 13, 30, 70, 100	70

3. 実験結果及び考察

3-1 皮膜の物理的特性に及ぼす各成膜条件の影響

●窒素ガス流量割合

Table 1の成膜条件Aに示すように、窒素ガス流量割合を変化させて成膜したCr、Cr-N膜のXRD結果をFig.1に示す。

窒素ガス流量割合 0 %のときは、当然 Cr のピークのみ検出された。窒素ガス流量割合が増加すると共に皮膜は 13 %の時に Cr_2N に、それ以降 CrN へと変化した。窒素ガス流量割合が 100 %の膜の回折ピークは他の膜と比べてやや幅の広い回折ピークを示すようになった。30 %以降、CrN の各ピークが窒素ガス流量割合の増加と共に低角度側へシフトしている。このことは、窒素ガス流量割合の増加とともに窒素原子の比が増加して CrN 膜の格子定数が大きくなることを意味している。

●成膜時間(膜厚)

Table 1 の成膜条件 B に示すように、成膜時間(膜厚)を変化させ成膜した CrN 膜の XRD の測定結果を Fig.2 に示す。膜厚が増加しても CrN 膜の配向性はほぼ一定であった。膜厚 0.67 μm は成膜初期の状態を、3.75 μm は成膜が進んだ状態を表すので、本研究での成膜条件では CrN 膜は結晶の配向がほぼ一定のまま成長することがわかった。

3-2 皮膜の機械的特性に及ぼす各成膜条件の影響

●欠陥量

膜厚と最大電流密度の関係を Fig.3 に示す。成膜条件によらず、膜厚の増加に伴い最大電流密度が減少した。これは、膜厚が増すことで基材まで達する皮膜の欠陥の量が減少するためである。

●皮膜の硬さ・押し込み弾性率

窒素ガス流量割合と皮膜の押し込み弾性率に対する硬さの比の関係を Fig.4 に示す。押し込み弾性率は皮膜のヤング率とほぼ同じと考えてよく、窒素ガス流量割合が増加すると皮膜の押し込み弾性率に対する硬さの比は増加し、窒素ガス流量割合 70 %の皮膜でピークを示した。

●耐摩耗性

窒素ガス流量割合と膜の摩耗率の関係を Fig.5 に示す。窒素ガス流量割合 13 %以降、摩耗率は低下し、窒素ガス流量割合 70 %で最小となった。

4. 結言

1. 窒素ガス流量割合により、皮膜の組成・結晶状態は変化するが、欠陥量に大きな変化は見られない。また、皮膜の押し込み弾性率と硬さの比は 70 %で最大となり、摩耗率は 70 %で最小となった。

2. 成膜時間を長くすることで、膜厚が厚くなり、欠陥量が少なくなるが、摩耗率には影響しない。

本研究は、文部科学省 都市エリア産学官連携促進事業「福井まんなかエリア」の一環として実施された。ここに記して謝意を表する。

Fig.1 X-ray diffraction patterns of chromium nitride coatings deposited at different N_2 gas flow-to-total gas flow ratio ($F_{\text{N}_2}/F_{\text{total}}$).

Fig.2 X-ray diffraction patterns of chromium nitride coatings deposited at different coating thickness.

Fig.3 Relationship between maximum current density and coating thickness.

Fig4 Relationship between the martens hardness / indentation modulus and the $F_{\text{N}_2}/F_{\text{total}}$.

Fig.5 Relationship between wear rate and the $F_{\text{N}_2}/F_{\text{total}}$.

参考文献

- [1] 井手, 恵良, 岸武. 日本金属学会誌. 65(6), 2001, 502-508.
- [2] 王, 冲. 表面技術. 41(8), 1990, 823-828.
- [3] 大脇, 多賀ほか. 21世紀板 薄膜製作応用ハンドブック. 権田俊一監修. 2003, p306.
- [4] Y.Iwai, et al, WEAR, 251(2001), 861-867.