反応性 RF プラズマ溶射による窒化アルミニウム皮膜の創製*

山田 基宏**, 中村 元**, 福本 昌宏***, 安井 利明***, 高橋小弥太****

Fabrication of Aluminum Nitride Coating by Reactive RF Plasma Spraying*

by YAMADA Motohiro**, NAKAMURA Hajime**, FUKUMOTO Masahiro***,
YASUI Toshiaki*** and TAKAHASHI Koyata****

Aluminum nitride (AlN) is one of the attractive ceramics applicable to the surface modification because of its excellent properties in chemical stability and thermal conductivity. Generally, thin AlN coatings are fabricated by CVD or PVD process. However, these processes cannot produce thick coatings, which might contribute to the structural parts, because of quite low deposition rate in these processes. Thick coatings can be easily given by thermal spray process. However, fabrication of AlN coating by conventional thermal spraying is fairly difficult due to decomposition of AlN at 2273K. In this research, AlN coating was fabricated by reactive Radio Frequency (RF) plasma spraying.

Reactive plasma spray process, in which metal element reacts with surrounding active species in plasma, is effective for the spraying of non-oxide ceramics. RF plasma can offer the enough reaction chance to the elemental metal because both of its low flowing velocity and high energy. By increasing nitrogen content in plasma gas, AlN coating without pure Al phase was attained while the coating microstructure was heterogeneous, brittle and quite porous. By decreasing nitrogen content in plasma gas, on the other hand, Al/AlN composite coating with more homogeneous, less porous microstructure could be attained. Changing nitrogen fraction in plasma gas may be effective for controlling AlN content in Al/AlN composite coating.

Key Words: Aluminum nitride; Reactive RF plasma spraying; AlN coating; Al/AlN composite coating

1. 緒 言

一般に炭化物、窒化物などの非酸化物系セラミックスは、酸化物系セラミックスに比べ多くの優れた特性を有する。特に窒化物セラミックスは、優れた耐食性、耐摩耗性等を特徴とする^{1,2)}。窒化物セラミックスの一種である AlN は、高い熱伝導性 (320W/mK) や電気絶縁性を持つことから、半導体素子回路基板における薄膜素子としての応用が期待されている³⁾。また一方では高硬度 (HV1400) であり、特に高温での物理的・化学的安定性に優れること⁴⁻⁷⁾から、構造用材料としての適用範囲拡大も期待されている。

通常 AlN 材料を皮膜として用いる場合、CVD または PVD 法による薄膜として成形されるが、基本的に薄膜は構造用途には適さない。一方、構造材料として用いる厚膜形成の代表として溶射法が挙げられる。ただし、窒化物セラミックスの多くが難溶融性、分解、昇華性であるために、加熱溶融を前提とする溶射法により同材料の厚膜を作製するのは、一般に

困難である。このため、溶射法によりこれら窒化物の厚膜を作製するには、溶射材料に窒化物形成金属元素を用い、これを活発なプラズマと反応させ基材上に窒化物として堆積させる反応性溶射法が有効と考えられる⁸⁻¹⁶⁾。

本研究では、高温域が広く、また流速が低いことから、材料との十分な反応性が期待される高周波・RF 熱プラズマを用いて Al の反応性溶射を行い、AlN 皮膜作製の可能性を調査した。

2. 供試材料および実験方法

溶射材料には、粒径 150 μm 以下の市販の純 Al 粉末 (純度 99%) を用いた。粉末形状を Fig. 1 に示す。基材にはグラファイトまたは炭素鋼を用い、それぞれ 15mm × 15mm × 5mm の形状とした。皮膜の基材への密着性向上のため、グラファイトにはエメリー研磨、また炭素鋼にはブラスト処理を、それぞれの表面に施した。

実験に用いた RF 熱プラズマ溶射装置の模式図を Fig. 2 に示す。プラズマ作動ガスには Ar を用い、反応用ガスの N₂ を適宜添加した。なお、プラズマ発生に先立ち一度チャンバー内を 13Pa 程度にまで減圧した。プラズマ内への粉末供給にはキャリアガスとして Ar を用いた。基材はトーチ出口より 20, 40 および 60mm の距離に設置し、均一な膜厚を持つ皮膜を得るために、プラズマトーチ軸直交面内を走査させた。

*原稿受付 平成 16 年 1 月 9 日

**学 生 員 豊橋技術科学大学(院) Student Member, Toyohashi Univ. of Tech., Graduate Student

***正 員 豊橋技術科学大学 Member, Toyohashi Univ. of Tech.

**** 東ソー(株) Tosoh Co., Ltd

Fig. 1 Morphology of Al powder.

Fig. 2 Schematic diagram of RF plasma equipment.

作製皮膜の特性評価として、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) による断面組織観察、エネルギー分散型 X 線微小分析装置 (EDX) による皮膜内元素分布観察、CuK 線をを用いた X 線回折 (XRD) による相の同定およびマイクロピッカース硬さ試験機による皮膜断面の硬さ測定 (荷重 0.98N) を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 窒化による AlN 相形成の可能性

初めに、プラズマ作動ガス中の N_2 供給量を変化させて Al を溶射し皮膜を作製した。実験条件を Table 1 に示す。基材は、作製皮膜の剥離防止を意図し、高融点、低熱膨張係数^{10,11,17)}のグラファイトとした。 N_2 供給量 1.0 l/min の条件で得た皮膜の断面組織および X 線回折結果の一例を Fig. 3 に示す。これより皮膜は表面粗度が大きく、多孔質であることがわかる。また X 線回折結果より、皮膜はほぼ完全に AlN 相で構成されることがわかる。通常、酸素親和性の高い Al の窒化では、酸化を効果的に抑制する必要がある。本試験は制御雰

Table 1 Spraying conditions to fabricate AlN coating by RF plasma

RF power	5.8 ~ 9.7 kW
Plasma gas flow rate	Ar: 6.0 l/min N_2 : 1.0 ~ 4.0 l/min
Sheath gas flow rate	Ar: 10 l/min
Spray distance	20, 40, 60 mm
Chamber pressure	6.65 ~ 10.64 kPa

Fig. 3 SEM image and XRD spectra of AlN coating. (RF power: 5.79kW, N_2 flow rate: 1.0 l/min)

囲気中での窒化であり、本反応性プラズマ溶射において、窒素供給量の適正な設定により酸化物を含まない AlN 皮膜の作製が可能であることが確認できた。

ただし得られた皮膜は脆く密着性も低かったため、膜質を改善し、緻密で密着性の高い皮膜を作製する必要がある。多孔質性の一因として基材の移動に伴い、効率の良い堆積が得られなかったことが考えられるため、基材をトーチ出口直下に固定して成膜実験を行った。得られた皮膜の断面組織および X 線回折結果を Fig. 4 に示す。断面組織観察結果から、皮膜にはやや多孔質さが残るものの膜質の改善効果が認められる。また X 線回折結果から、皮膜はほぼ AlN 単相であることが分かった。ただし固定基材上に得られる皮膜では膜厚が不均一で、また大面積基材にはごく一部への成膜となることから、基材固定は有効な改善法とは言えない。

皮膜多孔質化の他の原因に窒化そのものが考えられる¹⁶⁾。このことを検証するために Ar のみのプラズマで成膜し、作製した純 Al 皮膜に対し Ar : N_2 = 6.0 : 1.0 l/min の混合ガスで

5 分間の窒化を試みた。その結果、純 Al 皮膜が緻密で良好な密着性を示したのに対し、窒化反応の進行に伴い膜質が劣化することが分かった。この窒化反応では、基材上に堆積させた Al 皮膜は加熱により一度熔融し、液相状態で窒化が進行し AlN 化する。液相 Al の窒化反応に関しては、Fig. 5 に示す温度変化に伴う液相 Al 中への窒素溶解度の変化¹⁸⁾より、温度上昇と共に多量の窒素が液相 Al 中に溶解することがわかる。これより、熱プラズマを使用する本反応性 RF プラズマ溶射法により AlN が形成される。しかし、窒化反応の進行に伴って皮膜内に形成された固相 AlN は、2273K 以上の温度で直接分解する。この固相 AlN の形成と分解が起こることによって、固相 AlN が十分成長することなく、分解部分の欠陥を含んだ不均質多孔質組織を形成したものと考えられる。

Fig. 4 SEM image and XRD spectra of AlN coating. (X-Y drive fixed, RF power: 3.58kW, N₂ flow rate: 1.0 l/min)

Fig. 5 N solubilities in liquid Al at a N₂ pressure of 0.1 MPa.

RF 入力、プラズマ作動ガス流量、溶射距離を種々変化させて実験を行ったが、いずれも緻密な皮膜を得ることはできず、多孔質な皮膜であった。このことから、緻密な AlN 皮膜の作製には更なる溶射条件の選定が必要である。

3.2 窒化反応制御による Al/AlN 複合皮膜の作製

上述のように、過度の窒化反応が皮膜組織の不均質化をもたらしたと考えられることから、基材温度に影響を与える RF 入力を減少させ、溶射距離を 60mm とし、また作動ガス中 N₂ 供給量を減少させることにより窒化反応の抑制を試みた。用いた実験条件を Table 2 に示す。基材は、ぬれ性を考慮し炭素鋼とした。

RF 入力 2.5kW, N₂ 供給量 0.9 l/min の条件で得た皮膜断面組織および X 線回折結果を Fig. 6 に示す。断面組織観察結果より炭素鋼基材上に緻密な厚膜の形成が認められる。また X

Table 2 Spraying conditions to fabricate Al/AlN coating by RF plasma

RF power	2.5 ~ 3.1 kW
Plasma gas flow rate	Ar : 10 ℓ/min N ₂ : 0.1 ~ 1.0 ℓ/min
Sheath gas flow rate	Ar : 10 ℓ/min
Spray distance	60 mm
Chamber pressure	6.65 ~ 10.64 kPa

Fig. 6 SEM image and XRD spectra of Al/AlN coating. (RF power: 2.5kW, N₂ flow rate: 0.9 l/min)

Fig. 7 SEM image and XRD spectra of Al/AlN coating. (RF power: 3.15kW, N₂ flow rate: 0.5 l/min)

線回折結果から、Al に加え AlN が皮膜中に存在することが分かる。この結果より、純 Al 皮膜から純 AlN 皮膜への移行において、緻密かつ均質な Al/AlN 複合皮膜作製の可能性が示唆される。

そこで窒化反応を促進し、皮膜中に占める AlN の割合を増加させるために、RF 入力および作動ガス中 N₂ 供給量を種々変化させて適性条件の選定を行った。得られた結果の一例として、RF 入力：3.15 kW、作動ガス Ar：N₂ = 10：0.5 l/min の条件で作製した皮膜の断面組織および X 線回折結果を Fig. 7 に示す。断面組織観察結果より皮膜は再び多孔質化しており、これに対応する高い割合の AlN 相形成が認められる。この結果からも、窒化度合いの進行に伴い皮膜は多孔質化し、脆い皮膜となることが確認された。

3.3 生成相の同定

N₂ 供給量を 0.3 - 0.8 l/min の範囲で変化させた三種類の皮膜を作製し、皮膜内部組織を検証した。断面組織観察結果を Fig. 8 に示す。図よりいずれの条件で得た皮膜にも、マトリクス中に何らかの分散相が存在する。マトリクスおよび分散相を同定するために、各相の硬さを測定した。その結果、マトリクス部分は HV44.9 であり Al と、また分散相は HV1081 であり文献値(HV1400)⁶⁾より AlN 相と特定された。

この結果から、生成された AlN は分散相として Al マトリクス中に存在することがわかる。また、Fig. 8 に示すように、分散相割合は N₂ 供給量の増加と共に増加することから、N₂ 供給量の増加により窒化反応が進み、窒化物生成量が増加することが明らかである。

反応性プラズマ溶射により生成した AlN が Al マトリクス

Fig. 8 Optical microscope images of Al/AlN coatings. (a) N₂ gas flow rate 0.3 l/min, (b) N₂ gas flow rate 0.5 l/min, (c) N₂ gas flow rate 0.8 l/min (RF power: 3.06kW)

Fig. 9 SEM and EDX images of Al/AlN coatings. (a) SEM image, (b) EDX image of Fe, (c) EDX image of Al

中に分散する機構として、1) 基材堆積後皮膜表面での Al 粒子の窒化反応と、後続の Al 粒子の堆積が同時進行に起こる、2) AlN の密度 (3.3kg/m^3) が Al の密度 (2.7kg/m^3) に対し大きいので、溶射中皮膜表面に形成された AlN が、加熱により熔融した未反応 Al 融液中を浮遊分散する、3) 飛行中に反応した AlN 粒子が未反応溶融 Al 皮膜中に打ち込まれる、などが考えられる。

ここで皮膜断面には、AlN 分散相以外に Fig. 9 に示す針状組織が観察された。この針状組織は、硬さが HV244 であり、EDX による相同定の結果 Fig. 9 (b)(c) に示すように Fe を含むことから、Fe-Al 系の何らかの化合物である可能性が示唆される。このような Fe の存在は、Fig. 6 などの断面組織における皮膜/基材界面中間層の形成事実からも、Al 皮膜中に基材成分の Fe が拡散したためと考えられる。このことから本反応性溶射では、Al は一度熔融した可能性が高い。一般に皮膜/基材間の中間層の形成は、皮膜の密着強度を改善する効果が期待される半面、脆弱な金属間化合物相として機械的強度の劣化要因ともなることから、相互拡散防止策等が必要である。

3.4 窒化反応過程の調査

著者らはこれまでに、Ti および Si の反応性 RF プラズマ溶射における窒化反応過程を調査し、プラズマ内飛行中粒子の液相状態での反応、基材堆積後固相状態での反応、基材堆積後液相状態での反応、の可能性を確認した^{9,10,13}。窒化反応プロセスの能動的制御には、窒化反応過程の解明が必須であり、Al の窒化反応過程の調査を行った。

本反応性 RF プラズマ溶射法では、基材上に堆積した Al は融点の低さから、基材堆積後にプラズマに曝されることにより、全ての実験条件において Al は熔融し、液相となる。また、高温域において液相 Al が多量の窒素を溶解することから、基材堆積後の液相状態において Al が窒素を溶解し、AlN 皮膜を形成するといえる。そこで、飛行中粒子の反応度合いを調査するため、粒子捕集実験を行った。捕集方法を模式図として Fig. 10 に示す。本装置では、液相状態の粒子は管壁に付着し、固相状態の粒子のみが容器内に回収される。窒素ガス供給量を変化させた場合、0.5 l/min 以下の条件では Al 粒子は全て管壁に付着し容器内に粒子は回収されなかった。一方、窒素ガス供給量が 0.6 l/min 以上では容器内に粒子が回収された。捕集粒子の SEM 観察結果および X 線回折結果の一例を Fig. 11 および Fig. 12 にそれぞれ示す。SEM 観察結果より、飛行中に一度熔融したため表面の滑らかな球状となっていることがわかる。また、X 線回折結果より捕集粒子はほぼ AlN 化しており、窒素ガス供給量が 0.6 l/min 以上では、プラズマ内飛行中粒子において窒化反応が起こり、また作動ガス中窒素ガス供給量の増加により窒化反応が促進されることが明らかとなった。

この結果から、本反応性 RF プラズマ溶射法を用いた Al の窒化反応過程は、プラズマ作動ガス中の窒素ガス供給量の

Fig. 10 Schematic diagram of particle collector.

Fig. 11 Morphology of collected particle.

Fig. 12 XRD spectra of collected particles. (a) N_2 gas flow rate 0.6 l/min, (b) N_2 gas flow rate 1.0 l/min

Fig. 13 SEM and EDX images of Al/AlN coatings. (a) Carrier gas flow rate 1 l/min, (b) Carrier gas flow rate 2 l/min, (c) Carrier gas flow rate 3 l/min, (d) Carrier gas flow rate 4 l/min, (e) EDX image of Al in (d), (f) EDX image of Fe in (d)

増加に伴い、粒子飛行中および基材堆積後の液相状態において窒化反応を起こすことが明らかとなった。皮膜内部に AlN 相が分散する機構は、飛行中に反応した AlN 粒子が未反応溶融 Al 皮膜中に打ち込まれることにより形成された可能性が高い。

3.5 膜質の改善

作動ガス中 N_2 供給量を増加させることにより、窒化物生成量を増加させることが可能な反面、皮膜は多孔質化する。これを回避し、反応促進と同時に膜質改善を可能とする方策として、粉末キャリアガス流量を増加し粒子速度を高めることが考えられる。これにより、飛行中の窒化を適度に抑制するとともに、未反応 Al 粒子を高速で基材に衝突させることにより、緻密かつ窒化物生成量の多い Al/AlN 皮膜の作製が期待される。

キャリアガス流量を 1 ~ 4 l/min に変化させて作製した皮膜

の断面組織観察結果をまとめて Fig. 13(a)-(d) に示す。また Fig. 13(d) の皮膜に対する元素分析結果を Fig. 13(e) および (f) に示す。図より、流量の増加とともに純 Al 皮膜の厚さが減少し、逆に皮膜 / 基材間拡散層厚さが増大する傾向が認められる。流量が 3 l/min を超えると純 Al 皮膜は消失し、皮膜中に基材 Fe 成分が拡散した拡散層のみとなり、結果的に緻密な表面改質層が形成される。この結果より、キャリアガス流量の増加は、皮膜 / 基材間の相互拡散促進効果を有する可能性が示唆されるが、その詳細は現段階では不明である。また皮膜に対する相同定の結果、いずれも窒化物は形成されていないことが分かった。このことは、粒子飛行速度の高速化が十分な反応時間を与えないこと、また皮膜 / 基材間の相互拡散が Al の窒化反応を抑制したためと考えられる。したがって、緻密な Al 窒化物皮膜の形成に対しキャリアガス流量の過度の増大は効果的ではない。

4. 結 言

反応性 RF プラズマ溶射により AlN 皮膜の作製を行い、以下のことを明らかにした。

- 1) 適正な反応性ガス流量の選定により、表面粗度が大きく多孔質ではあるが、純 AlN 皮膜の作製が可能である。
- 2) RF 入力およびプラズマ作動ガス中の N_2 供給量の適正化により、Al マトリクス中に AlN の分散する、緻密な Al/AlN 複合皮膜の作製が可能である。
- 3) Al/AlN 複合皮膜中の窒化物存在割合は、プラズマ作動ガス中の N_2 供給量により制御可能である。
- 4) Al の反応性 RF プラズマ溶射法では、粒子飛行中および基材堆積後の液相状態において主たる窒化反応が起こる。

参 考 文 献

- 1) Y. Ando, S. Tobe, H. Tahara and T. Yoshikawa: Improvement of wear resistance of steels by nitriding using supersonic expanding nitrogen plasma jets. ISIJ International. 42-12 (2002) 1371-1375
- 2) I. Bertoti: Characterization of nitride coatings by XPS. Surface and Coatings Technology. 151-152 (2002) 194-203
- 3) A. Mahmood, N. Rakov and M. Xiao: Influence of deposition conditions on optical properties of aluminum nitride (AlN) thin films prepared by DC-reactive magnetron sputtering, Materials Letters, 57(2003) 1925-1933
- 4) S. Gredelj, A. R. Gerson, S. Kumar and N. S. McIntyre: Plasma nitriding and in situ characterisation of aluminium. Applied Surface Science. 199 (2002) 234-247
- 5) H. Y. Chen, H. R. Stock and P. Mayer: Plasma-assisted nitriding of aluminium, Surface and Coatings Technology, 64(1994)139-147
- 6) E. I. Meletis and S. Yan: Formation of aluminum nitride by intensified plasma ion nitriding, J. Vac. Sci. Technol. A, 9-4(1991) 2279-2284
- 7) C. Caliendo, P. Imperatori and E. Cianci: Structural, morphological and acoustic properties of AlN thick films sputtered on Si(001) and Si(111) substrates at low temperature. Thin Solid Films. 441 (2003) 32-37
- 8) R. W. Smith: Reactive Plasma Spray Forming for Advanced

- Materials Synthesis, Powder Metallurgy International, 25-1 (1993) 9-16
- 9) M. Fukumoto, S. Itoh and S. Itoh : Fabrication of functionally gradient TiN coatings by reactive plasma spraying, Quarterly J. of the Japan Welding Society, 14-2 (1996) 443-448 (in Japanese)
- 10) M. Yamada, M. Fukumoto and T. Yasui : Fabrication of silicon nitride coating by reactive plasma spray using Ar, N₂ and H₂ mixed gas, J. Vac. Soc. Jpn., 46-7 (2003) 563-566 (in Japanese)
- 11) M. Yamada, M. Fukumoto and T. Yasui: Fabrication of Si nitride coating onto metal substrate by reactive RF plasma spraying. Materials Science Forum 449-452 (2004) 381-384
- 12) M. Fukumoto, S. Itoh and S. Itoh: Fabrication of functionally graded TiN coating by reactive plasma spraying. Surface Engineering. 13-4 (1997) 315-319
- 13) M. Fukumoto and S. Nishio : Fabrication of Ti(C,N)/Ti composite coating by reactive RF plasma spraying, Journal of Japan Thermal Spraying Society, 38-4 (2001)200-205 (in Japanese)
- 14) Y. Tsunekawa, K. Gotoh, M. Okumiya and N. Mohri: Synthesis and high-temperature stability of titanium aluminide matrix in situ composites. Journal of Thermal Spray Technology. 1-3 (1992) 223-229
- 15) Y. Tsunekawa, M. Okumiya, T. Kobayashi, M. Okuda, and M. Fukumoto: Chromium-nitride in situ composites with a compositional gradient formed by reactive DC plasma spraying. Journal of Thermal Spray Technology. 5-2 (1996) 139-144
- 16) Y. Tsunekawa, M. Hiromura and M. Okumiya: Nitride formation in synthesis of titanium aluminide matrix composite coatings by reactive RF plasma spraying. Journal of Thermal Spray Technology. 9-1 (2000) 83-89
- 17) T. Eckardt, W. Mallener and D. Stover: Influence of a reactive nitrogen atmosphere on plasma sprayed silicon coatings, VDI BERICHTE, 1166 (1995) 341-348
- 18) H. A. Wriedt: The Al-N (aluminum-nitrogen) system, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7-4 (1986) 329-333
- ~~~~~