反応性同軸型アークプラズマ堆積法による AlN ナノコンポジット硬質薄膜の作製

吉田 智博^{a,*}, 内田 聖也^b, 村澤 功基^c, 工藤 昌輝^d,
鳥山 誉亮^d, 福井 康雄^c, 櫻井 正俊^c, 吉武 剛^b

^a 福岡県工業技術センター 機械電子研究所 (〒 807-0831 福岡県北九州市八幡西区則松 3-6-1)

^b 九州大学 大学院総合理工学府 (〒 816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1)

^c オーエスジー(株) (〒 442-8543 愛知県豊川市本野ヶ原 3-22)

^d 九州大学 超顕微解析研究センター (〒 819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744)

Fabrication of Nanocomposite AlN Hard Coating Film by Reactive Coaxial Arc Plasma Deposition

Tomohiro YOSHIDA^{a,*}, Seiya UCHIDA^b, Kouki MURASAWA^c, Masaki KUDO^d,
Takaaki TORIYAMA^d, Yasuo FUKUI^c, Masatoshi SAKURAI^c and Tsuyoshi YOSHITAKE^b

^a Mechanics and Electronics Research Institute, Fukuoka Industrial Technology Center (3-6-1, Norimatsu, Yahatanishi-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 807-0831)

^b Department of Applied Science for Electronics and Materials, Kyushu University (6-1, Kasugakoen, Kasuga-shi, Fukuoka 816-8580)

^c OSG Corporation (3-22, Honnogahara, Toyokawa-shi, Aichi 422-8543)

^d The Ultramicroscopy Research Center, Kyushu University (744, Motooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 819-0395)

Keywords : Nanocomposite Film, AlN, Hard Coating

1. 緒 言

切削工具を始めとする摩擦，摩耗が生じる金属部材表面は硬質皮膜をコーティングすることで，耐摩耗性や摺動性の改善が図られている。硬質皮膜材料は，ダイヤモンドやダイヤモンド状炭素 (Diamond-Like Carbon : DLC) といった炭素材料がよく知られているが，常温常圧環境下で鉄中に炭素が容易に拡散すること，耐熱温度が 600 °C 以下であることにより，母材や被加工材が制限されている。鉄系材料や高温環境下は，TiN や AlTiN といった窒化物系の材料が用いられるが AlTiN の硬度は 30 GPa 程度であり¹⁾，ダイヤモンドの硬度 100 GPa とは大きな差がある。ダイヤモンドに次ぐ高硬度の窒化物皮膜は，バルクで 40 GPa 以上の硬度を有する立方晶窒化ホウ素 (c-BN) が有力候補の 1 つとされている。しかし，c-BN 薄膜の合成は CVD 法を始めとして，基板温度を 1000 °C 以上に加熱が必要であり，熱処理が施してある材料や耐熱温度が低い材料には適用できない^{2)~4)}。また，c-BN 膜自体にも高い内部応力から母材との密着性が悪く，厚膜化が困難という課題が残っている⁵⁾。窒化物硬質皮膜には，ナノ微結晶とアモルファスの複合構造を有するナノコンポジット構造により高硬度化が期待でき，ナノ微結晶 TiN とアモルファス Si₃N₄ の構造でダイヤモンドに匹敵する 105 GPa のビッカース硬度を有するとの報告もある^{6),7)}。

本研究では，c-BN と同様に安定相で六方晶系，準安定相

で立方晶系の結晶構造を持つ III 属窒化物の AlN を用いることで c-AlN 硬質皮膜の形成を見据え⁸⁾，炭素系硬質皮膜で準安定相であるナノ微結晶ダイヤモンドとアモルファスカーボンのコンポジット構造の報告のある同軸型アークプラズマ堆積 (Coaxial Arc Plasma Deposition : CAPD) 法を応用して⁹⁾，Al をターゲットとし窒素雰囲気中で反応させる反応性同軸型アークプラズマ堆積 (RCAPD) 法を用いて AlN 薄膜を合成した。RCAPD 法を用いた窒化物硬質皮膜の研究報告例はほぼ無いため，膜構造，物性についても明らかになっていない。本研究では，RCAPD 法によるナノコンポジット AlN 薄膜の膜構造と，硬度・弾性率評価について報告する。

2. 方 法

図 1 に RCAPD 装置の概略図を示す。チャンバー内は，ロータリーポンプとターボ分子ポンプで 10⁻⁴ Pa まで排気した後，窒素ガスを 15 sccm で流入させ，ゲートバルブで 1 Pa に調整し成膜を行った。膜原料の 99% の Al ターゲットに対して，放電電圧 140 V，周波数 10 Hz のパルスアーク放電により Al をプラズマ化させ，80 mm の距離で対向する高速度鋼 (High Speed Steel : HSS) 基板上へ室温下で AlN 薄膜の堆積を行った。ターゲットと基板間にはドロップレットフィルターを設置し，3000 rpm で回転させターゲットから放出されるドロップレットを除去した。膜の評価は，組成比を波長分散型蛍光 X 線分析 (XRF)，構造評価を透過電子顕微鏡 (TEM) を用い，硬度・弾性率の評価はナノインデントを用いた。

* E-mail : yoshida@fitc.pref.fukuoka.jp

Fig. 1 Schematic diagram of RCAPD apparatus.

3. 結果および考察

HSS 基板上に作製した AlN 薄膜に対して、波長分散型 XRF により分析し、FP 法により定量計算した結果、at% で Al : N = 52.0 : 48.0 となり、ほぼ化学量論比通りに AlN 薄膜が合成されていることを確認した。

図 2 に HSS 基板上に成膜した AlN 薄膜の電子線回折パターンを示す。電子線回折パターンには結晶に由来する回折スポットがリング状にみられる。AlN には安定相六方晶系のウルツ鉱構造と、準安定相立方晶系で岩塩構造もしくは閃亜鉛鉱構造を持つことが知られている⁸⁾。大部分の回折リングが安定相 α -AlN のものと同定された。図 3 に示す高分解 TEM 像中には、結晶に由来する格子縞が観察されている。代表的な結晶粒を白点線で示すが、結晶粒径は 5 ~ 10 nm 程度の粒子が、アモルファス中に複数存在している。電子線回折パターンで観察された明確な点状の回折スポットは比較的粒径の大きい AlN 粒子からの回折であり、微細な粒子からの回折スポットがリング状に表れたと考えられる。RCAPD 法で合成した AlN 薄膜は粒径 5 ~ 10 nm の α -AlN のナノ微結晶が、アモルファス中に複数存在するナノコンポジット構造を有していることがわかった。

硬度、弾性率はナノインデントで 15 点測定し、上下端 6 点の値を除外した 9 点での平均値で、硬度 32.05 GPa、弾

性率 275.6 GPa であった。石田らの報告によると、電子シャワー法による a 軸配向した α -AlN 薄膜において、ビッカース硬度 1100 ~ 2200 Hv (10.8 ~ 21.6 GPa) 程度の硬度が報告されており¹⁰⁾、本研究の AlN 薄膜は 1.5 倍の硬度である。H. Takikawa らの報告ではアークイオンプレーティング法を用い、ホウケイ酸ガラス上の AlN 薄膜で、硬度 20 ~ 27 GPa、弾性率 140 ~ 170 GPa との報告されている。本研究の AlN 薄膜は硬度で 1.2 倍、弾性率で 1.6 倍である¹¹⁾。その原因として Al 薄膜内ナノコンポジット化によって硬度および弾性率が向上することが考えられる。

4. 結 言

本報告では、反応性同軸型アークプラズマ堆積法を用い、ナノコンポジット AlN 薄膜の成膜を試み、ナノスケールでの膜構造評価と、硬度、弾性率評価を行った結果、以下のことが明らかになった：

- (1) Al ターゲットを用い、N₂ 雰囲気中で膜成長を行うことにより、化学量論比 Al : N = 52.0 : 48.0 の AlN 薄膜の成長を確認した。
- (2) その AlN 薄膜は 5 ~ 10 nm 程度の α -AlN ナノ微結晶が、アモルファスマトリックス中に存在する、ナノコンポジット構造をとり、ナノ微結晶の存在が膜の硬度を高めている可能性が高い。

今後、ナノ微結晶の粒径や粒子密度などを膜構造解析により調べて、膜構造と硬度との因果関係を明らかにする必要がある。

謝 辞

本研究は平成 29 年度大澤科学技術振興財団研究開発の助成、および文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業課題として九州大学微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施された。本実験の一部は、久留米工業高等専門学校 電気電子工学科 田中俊介君、田中佑樹君、初田幸優君により実施された。

(Received August 30, 2017 ; Accepted October 12, 2017)

Fig. 2 Electron beam diffraction pattern of AlN film deposited on high speed steel substrate.

Fig. 3 High resolution TEM image of AlN film deposited on high speed steel substrate.

文 献

- 1) Y.-Y. Chang, S.-J. Yang, D.-Y. Wang ; *Surface & Coatings Technology*, **201**, 4209 (2006).
- 2) W. J. Zhang, I. Bello, Y. Lifshitz, S. T. Lee ; *MRS Bull.*, **28**, 184 (2003).
- 3) D. Litvinov, R. Clarke ; *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 955 (1999).
- 4) S. Matsumoto, W. Zhang ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 442 (2000).
- 5) M. Keunecke, E. Wiemann, K. Weigel, S. T. Park, K. Bewilogua ; *Thin Solid Films*, **515**, 967 (2006).
- 6) S. Vepřek ; *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **17.5**, 2401 (1999).
- 7) M. Nose ; *Journal of High Temperature Society*, **33**, (2), 70 (2007).
- 8) T. Yoshida, Y. Ueda, T. Daio, A. Tominaga, T. Okajima, T. Yoshitake ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 06FJ05 (2015).
- 9) T. Yoshida, K. Hanada, H. Gima, R. Ohtani, K. Sumitani, H. Setoyama, A. Tominaga, T. Yoshitake ; *Mater. Res. Express*, **2**, 015021 (2015).
- 10) M. Ishihara, H. Yumoto, T. Tsuchiya, K. Akash ; *Hyomen Gijutsu*, **47**, (2), 152 (1996).
- 11) H. Takikawa, K. Kimura, R. Miyano, T. Sakakibara, A. Bendavid, P. J. Martin, A. Matsumuro, K. Tsutsumi ; *Thin Solid Films*, **386**, 276 (2001).

~~~~~