

新しいナノコーティング技術としての超音速フリージェット PVD の開発

研究代表者 工学院大学工学部 教授 丹羽直毅

1. 緒 言

コーティング技術は、基材表層に新たな皮膜を形成させ不足する特性を補完する技術であり、材料の特性向上、高機能化に最も有効な技術の一つとして現在世界的に注目されている。特に 20 世紀後半から、半導体技術をはじめ機能性材料の分野ではコーティング技術の高度化が新機能の達成や高機能化の一翼を担っており、材料プロセッシングのキーテクノロジーとして急速な発展を遂げている。21 世紀を迎え、使用環境が益々苛酷化している構造材料においても、これまでの熱処理、組織制御など材料技術を駆使した単一材料としての特性向上の試みと共にコーティング技術による複合化によって特性向上を図る試みの重要性が増しつつある。

TBC (Thermal Barrier Coating) や EBC (Environmental Barrier Coating) をはじめ構造材料に対する次世代コーティングとして求められる高い性能に対し、PVD, CVD, 溶射法やめっき等の既存技術での対応は困難であると考えられており、新たな原理によるコーティング技術の開発が切望されている¹⁾。現状のコーティング技術においては、(1) ボイドやクラックが生成しやすく高密度の皮膜が得られ難い、(2) 柱状の結晶が成長した柱状構造などの力学的に不安定な膜構造となりやすく、構造や結晶粒径などの膜組織の制御が難しい、(3) 十分な界面強度が確保し難い、などの技術的課題が完全に克服されているとは言い難い。また、各々のプロセスによって膜素材と基材の組み合わせに制約を受け、十分な膜厚を得るのが困難な場合や、膜の組成、特性の制御が困難な場合も多い。特に TBC においては、熱効率向上に伴うタービンブレードの高温化はブレードの基材となる Ni 基超合金をイットリア部分安定化ジルコニアによる TBC によって数 100K の温度低下が求められており、200~300 μm の膜厚が必要だと言われており²⁾、耐熱・遮熱性に優れた皮膜形成を可能とし、かつ高い成膜速度で数十 μm ~数百 μm ~オーダの厚膜形成や、基材の劣化をできるだけ抑制するための低温での膜形成、コスト低減のための基材前処理の簡略化が可能となる高い成膜速度を有する新しいプロセスの開発が期待されている。

著者らは、次世代コーティング技術に必要とされるこれらの性能を持つ新し

いコーティング技術として、超音速フリージェット PVD の開発、研究を行っている。本法は、不活性ガス雰囲気中で皮膜となる原料を加熱蒸発させることにより生成される nm サイズの粒子（ナノ粒子）を超音速のガス流により加速、基板上にナノ粒子を堆積させることにより皮膜形成させる新しい原理による技術である。ナノ粒子の積層により皮膜形成させる本法は、メゾスコピック領域において発現するナノ粒子の特異な現象が皮膜形成時も成膜に期待でき、本法の発展によっては既存技術の限界を打破する可能性があるかと期待している。

本研究は、超音速フリージェット PVD により、SUS304 基板および Ti 基板上に TiAl 膜および TiN 膜の形成を試みた。

2. 超音速フリージェット PVD (Supersonic Free-Jet PVD; SFJ-PVD)

超音速フリージェット PVD は、ナノ粒子の生成とそれらのナノ粒子を数 km/s の超音速に加速した不活性ガス流により搬送、基板に吹き付ける過程からなる。Fig. 1 に超音速フリージェット PVD 装置の概略図を示す。本装置は二つのナノ粒子生成室と一つの膜形成室、合計三つのチェンバ、および排気システムで構成されている。各ナノ粒子生成室は膜形成室と搬送管によって連結されている。あらかじめ全てのチェンバを真空排気し、その後チェンバ内に不活性ガスを導入する。不活性ガス雰囲気に置換させたナノ粒子生成室内では、膜素材となる材料の加熱による蒸発およびそれに伴いナノ粒子の生成がおこなわれる。不活性ガス雰囲気としたチェンバ内で素材を加熱・蒸発させると蒸発原子が雰囲気中のガス原子により冷却、蒸発原子が凝集しナノ粒子が生成される。生成室 1 は抵抗加熱方式、生成室 2 はアーク加熱方式が採用されている。抵抗加熱方式は加熱量の制御性に優れ、アーク加熱方式は高融点の素材を蒸発させることが可能である。各々の生成室で生成させたナノ粒子は、生成室と膜形成室の圧力差により発生するガスの流れにより搬送管を通じ膜形成室内に搬送される。搬送管の先端にはガスの流れをマッハ数 3.6 の超音速に加速する超音速ノズルが接続されており、ナノ粒子は高速に加速されたガスの流れによって基板上に積層され、膜を形成する。本法は、ナノ粒子の生成から成膜までを全て同一空間内でおこなう完全ドライプロセスである。

超音速のガス流によって搬送されるナノ粒子は、基板に吹き付けられ、基板を固定している X-Y ステージの移動により、任意のパターンに成膜が可能である。また、生成室内で粒子が滞留することにより粒子の肥大化が起こる。そこ

で、本装置には生成室内で搬送管に吸い込みきれないガスや粒子を排出するための余剰粒子排除機構が設けられており、搬送される粒子の粒径制御を行っている。

超音速ノズルによって加速されたガス流はノズル内の急激な断熱膨張によりガス温度が低下、ガス流速の低下を招く。そのため、本装置ではノズル外周にヒータが設けられており、ノズル内のガスを間接加熱することでガス温度を制御している。本装置の制御パラメータは、蒸発源の加熱電力量、ガス流量、ノズル加熱電力量および基板温度である。

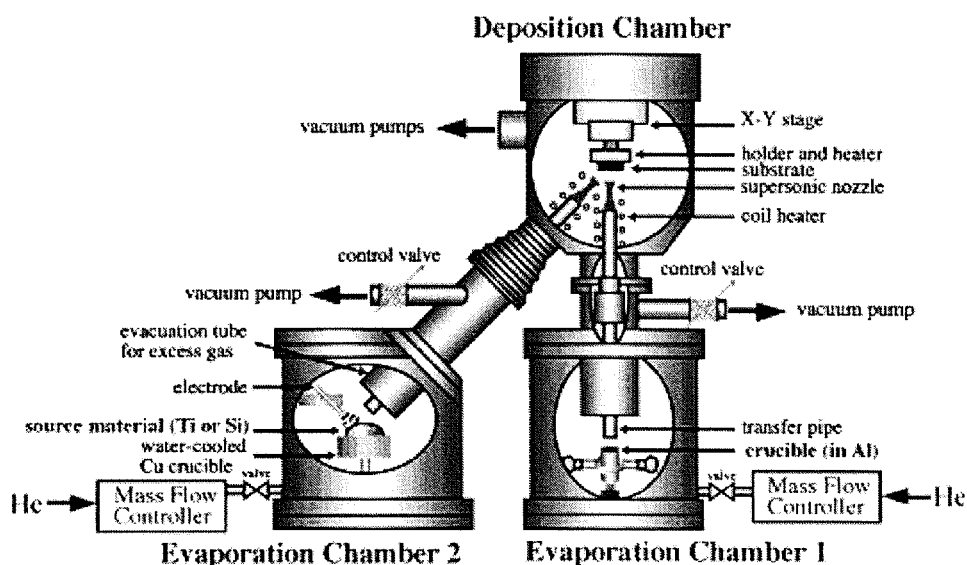


Fig. 1. Schematic diagram of a supersonic free-jet PVD apparatus.

3. 実験方法

基板は 20mm 角、板厚 1mm の SUS304 基板および Ti 基板 (JIS-1 種純チタン) を使用し、皮膜原料は純 Al, 純 Ti を使用した。基板の前処理はアセトン中で 1 分間超音波洗浄のみおこなった。原料の Al はグラファイト坩堝に入れ生成室 1 に設置し, Ta ヒータによって加熱した。また, Ti は水冷銅ハース上に設置, W 電極によるアーク加熱により蒸発させた。TiAl 膜の組成制御は, 生成室内の皮膜原料を加熱する電力量のみを制御することにより試みた。また, TiN 膜は, 生成室内に導入する He ガスと窒素ガス分圧を制御することにより, Ti/N の組成を制御した。なお, 他の成膜条件は, 既報³⁻⁹⁾と同様とした。形成させた皮膜は断面切断後, 機械研磨し, SEM 観察および皮膜組成を分析した。

4. 結果

4.1 TiAl 膜の形成

Fig. 2 は、Ti 基板の上に Ti と Al のナノ粒子を 1:1 の割合で混合、形成させた TiAl 膜断面写真と Ti および Al の EDX 面分析結果である。Fig. 2 より皮膜中および界面にクラック、ポイド、ポアなどの欠陥の無い約 $320\mu\text{m}$ の膜厚の高密度な皮膜が形成されていることが明らかとなった。また、本法により Ti と Al のナノ粒子を均一に混合させることが可能でありことが明らかとなった。

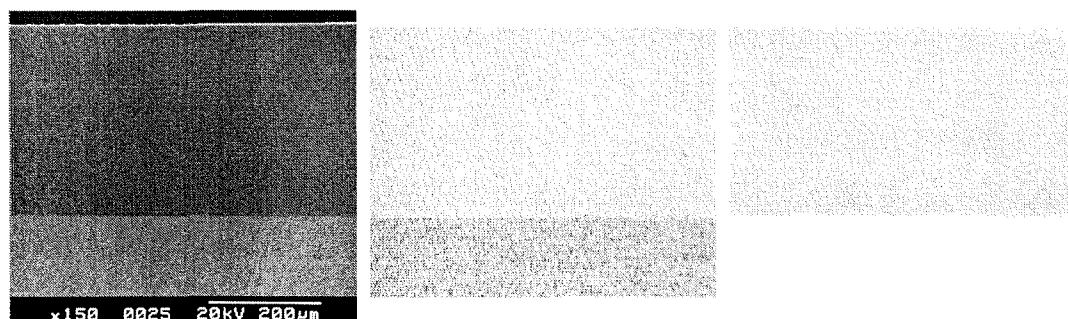


Fig. 2. SEM image of TiAl coating film on Ti substrate and the corresponding X-ray mappings of Ti and Al elements.

SUS304 基板の上に Ti と Al のナノ粒子を 1:1 の割合で混合、形成させた TiAl 膜断面写真と Ti および Al の EDX 線分析結果を Fig. 3 に、X 線回折結果を Fig. 4 に示す。Fig. 3 から、Ti 基板に成膜させた膜と同様に SUS304 基板の上でも皮膜中および界面にクラック、ポイド、ポアなどの欠陥の無い皮膜が形成されていること、並びに $\gamma\text{-TiAl}$ および $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ の金属間化合物相が生成していることが明らかとなった。

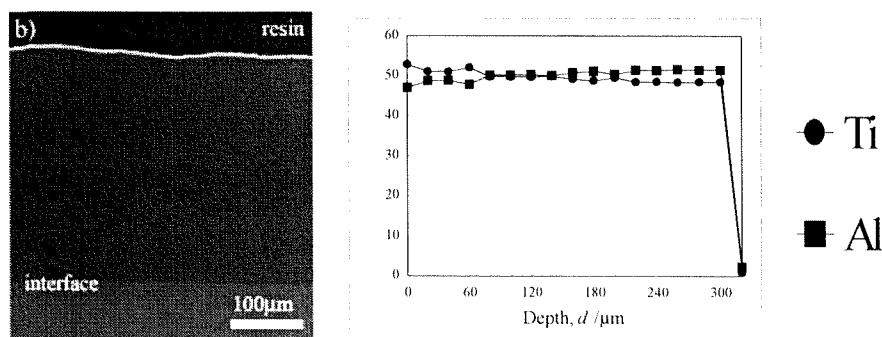


Fig. 3. SEM image of TiAl coating film on SUS304 substrate and EDX analysis of Ti and Al elements.

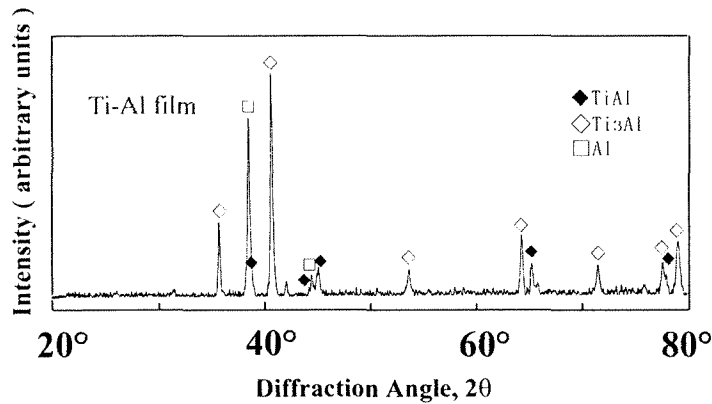


Fig. 4. X-ray diffraction profile of the TiAl film on SUS 304 substrate.

4.2 TiN 膜の形成

Fig. 5 は、本法により形成させた TiN 皮膜表面写真である。成膜させた皮膜は TiN 特有の金色を呈しており、皮膜表面にクラックなどの欠陥は確認されず緻密な皮膜が形成されている。

Ti 基板に形成させた傾斜組成 TiN 皮膜、SUS304 基板に形成させた TiN 単相層皮膜、それぞれの XRD 結果を Fig. 6 に示す。また、皮膜を形成させていない Ti 基板、SUS304 基板そのものの XRD 結果についても同時に示す。Fig. 6 の結果から、傾斜組成 TiN 皮膜からは、Ti, Ti₂N, TiN の回折ピークが、TiN 単相皮膜からは TiN と SUS304 基板からのピークのみが確認された。以上の結果は、本法の成膜条件を制御することにより皮膜の構成相を制御することが可能であることを示している。

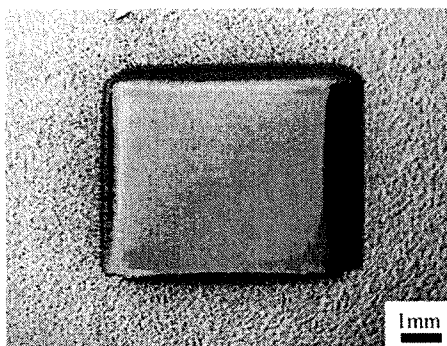


Fig. 5. Photograph of a TiN film surface.

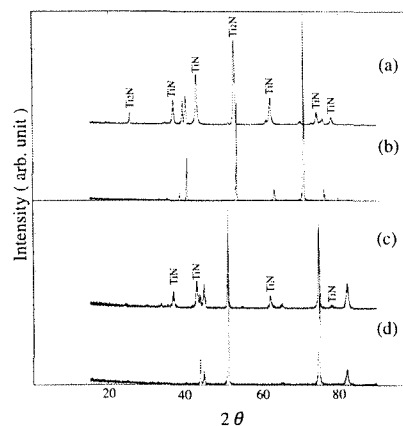


Fig. 6. X-ray diffraction profiles of (a) Graded TiN coating on Ti, (b) uncoated Ti substrate, (c) TiN coating on SUS304 and (d) uncoated SUS304 substrate.

5. 結言

本研究では、超音速フリージェット PVD により SUS304 基板および Ti 基板上に、Ti および Al ナノ粒子を混合させることで TiAl 膜を形成、また、皮膜素材 Ti を蒸発させる時の He/N₂ 雰囲気分圧を制御させ TiN 膜の形成を試みた。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 本法により形成させた TiAl 膜、TiN 膜は、クラックやポアなどの欠陥の無いことが確認され、高密度の皮膜の形成を達成した。
- (2) Ti および Al ナノ粒子を基板上で混合し、Ti-Al 金属間化合物を「その場」合成させることに成功した。
- (3) 皮膜原料の Ti および Al の蒸発量を制御することにより、TiAl 膜の組成を制御すること、窒素ガス流量および He ガスと窒素ガス分圧を制御することにより、単相の TiN 皮膜を形成させることに成功した。以上の結果は、超音速フリージェット PVD の成膜条件を制御することにより皮膜の組成および皮膜の構成相の制御が可能であることが明らかとなった。

文献

- 1) 吉田豊信, mater. 40, p. 322 (2001).
- 2) 後藤孝, mater. 43, p. 585 (2004).
- 3) A. Yumoto, T. Yamamoto, F. Hiroki, I. Shiota and N. Niwa: Al/Al-Si Nano-Composite Graded Coating Prepared by Supersonic Free-Jet PVD, Mater. Trans. 45 (2004), pp. 2740-2743.
- 4) A. Yumoto, T. Yamamoto, F. Hiroki, I. Shiota and N. Niwa: Nano-Composite Coatings by Supersonic Free-Jet PVD, Trans. of the Mater. Res. Soc. Jpn., 29 (2004), pp. 1889-1892.
- 5) A. Yumoto, T. Yamamoto, F. Hiroki, I. Shiota and N. Niwa: Ti-Al, Graded Al/AlTi and Ti-Al-N Coatings Prepared by Supersonic Free-Jet PVD, Mater. Trans. 45 (2004), pp. 1620-1623.
- 6) A. Yumoto, F. Hiroki, I. Shiota and N. Niwa: *In-situ* Synthesis of Titanium-Aluminides in Coating with Supersonic Free-Jet PVD using Ti and Al nanoparticles, Surf. Coat. Technol., 169-170 (2003) 499-503.
- 7) A. Yumoto, T. Yamamoto, F. Hiroki, I. Shiota and N. Niwa: Graded TiN Coating by Supersonic Free-Jet PVD combined with Reactive Plasma, Mater. Trans. 43 (2002), pp. 2932-2934.
- 8) 湯本敦史, 廣木富士男, 塩田一路, 丹羽直毅: 超音速フリージェット PVD による Ti および Al 膜の形成, 日本金属学会誌第 65 巻 7 号 (2001), pp. 635-643.
- 9) 湯本敦史, 廣木富士男, 塩田一路, 丹羽直毅: 新しいコーティング技術としての超音速フリージェット PVD, 熱処理第 42 巻 2 号 (2002), pp. 83-90.