

立方晶窒化ホウ素厚膜形成技術の難削材加工用ツールへの応用

研究代表者 九州大学総合理工学研究院 准教授 堤井 君元

1. 緒言

高硬度材・高強度材(難削材)とは、広義には切削が難しい材料全般を指す。高硬度鋼・超耐熱合金・チタン合金・ステンレス・耐熱鋼・高 Si アルミ合金など、さまざまな材料がある。難削材加工用の切削チップには、高い耐磨耗性が要求されるため、高温硬度の高いものが適しており、超硬合金が広く用いられている。超硬合金とは、硬質の金属炭化物の粉末を焼結して得られる合金であり、一般的には炭化タングステン(WC)と結合剤(バインダー)であるコバルト(Co)を混合して焼結したもの(WC-Co)を指すことが多い。難削材を切削加工するには、さまざまな超硬工具が用いられるが、工具の耐摩耗性と寿命を向上させるために、保護膜として硬質コーティングが施される。

硬質コーティングの代表的なものは、TiN、TiC、ダイヤモンド、DLC などであるが、炭素は鉄に対して高い反応性を有するため、炭素系コーティングは鉄を含む材料の加工には利用できず、アルミ合金の加工などに限定されている。多くの構造材料は鉄を含んでおり、自動車部材では約 70%にも達する。したがって、高い硬度をもち、鉄に対する低い反応性をもつ新しい硬質コーティングの誕生が望まれている。

窒化ホウ素は、窒素とホウ素(ボロン)から成る化合物で、六方晶(hBN、 sp^2 結合)、ウルツ、立方晶(cBN、 sp^3 結合)など、いくつかの結晶多形を示す。常温・常圧で安定な熱平衡相はhBNである。非平衡相のcBNは天然には存在せず、大きなバンドギャップや、ダイヤモンド並みの硬さなど、ダイヤモンドに類似する諸性質を有する。またcBNは、ダイヤモンドと異なり、鉄に対する反応性が低いために、cBNコーティングを用いた切削工具は強く望まれている。しかしcBN膜の結晶性が低いうえ、基材との密着性が悪いため、cBNコーティング工具はいまだ実現していない。一方、高温・高圧で得られるcBN焼結体粒子を用いたcBN焼結体工具は、既に市販されており、鉄系および非鉄系難削材の切削加工に威力を発揮しているが、高いコスト、耐磨耗性が不十分、切りくず処理のためのブレーカ付与が困難、などの課題があり、依然としてcBNコーティング工具に対するニーズは高い。表1に、ダイヤモンドコーティング工具、cBN焼結体工具、cBNコーティング工具の主な特徴をまとめて記す。

cBN膜は、プラズマCVD、スパッタリング、イオンビーム蒸着など、さまざまな気相合成法により形成可能である。図1に示すように、いずれも膜形成時の表面への入射イオンフラックス比が高いことが必要であること、そして50 eV以上の高い入射イオン衝撃エネルギーを要することが知られている¹⁻³⁾。得られるcBN膜の結晶性は悪く、ナノメートルオーダーの微結晶粒子から構成されている。また通常は10-20 GPaもの高い残留応力を有するため、膜-基材間の密着性が悪

表1 各種コーティング工具の特徴

	切削性能	価格	対象材料	ブレーカ
ダイヤモンドコーティング(市販品)	◎	○	△(非鉄材料のみ)	○
cBN焼結体(市販品)	○	×	◎	△
cBNコーティング(本研究)	◎	○	◎	○

く、せいぜい数百 nm の膜厚で剥離が生ずる。現在までに、世界で数グループが、多くの労力を用いて、膜の応力の低減や、膜の密着性改善により、1 μm を超える膜厚を得ることに成功している⁴⁻⁸⁾。図2に、cBN 膜の密着性を向上するためのスキームを示す⁹⁾。スキームは上から下へ示すように、

- ① 基材表面状態の制御
- ② 緩衝層(中間層)の導入
- ③ 成膜初期過程の制御
- ④ 膜成長過程の制御

の四段階から成っている。第一に、清浄な基材表面を形成し、基材の表面粗さを整える必要がある。そのためにはスパッタリング等によって、基材表面状態を制御する手法が考えられる。第二に、密着性を高める緩衝層(中間層)を、基材表面にあらかじめ導入する必要がある。膜と基材の物理化学的性質をさまざまに検討することが求められる。第三に、初期の核生成段階を制御する必要がある。この初期段階が密着性に重要な影響を与えることになる。第四に、膜の残留応力を根本的に下げる成長方法を用いる必要がある。

このように cBN コーティング工具開発に係る問題を根本的に解決するには、膜形成時のイオンエネルギーを大幅に減少させることが必要不可欠である。cBN 生成のためのイオン衝撃エネルギーのしきい値は、入射イオン／ボロンフラックス比が増加すると、減少する傾向がある¹⁰⁾。われわれは、近年になって、最小で数 eV もの低いイオン衝撃エネルギーにおいて、Si 基板上に cBN 膜を形成する手法を見出した¹¹⁾。図3に、本研究と従来の cBN 膜形成条件を比較する。このイオンエネルギーの大幅な減少は、高いイオン／ボロンフラックス比と、フッ素の特別な化学的効果の利用によって可能になる。その際の表面は、従来と大きく異なり、きわめて弱いイオン衝撃下

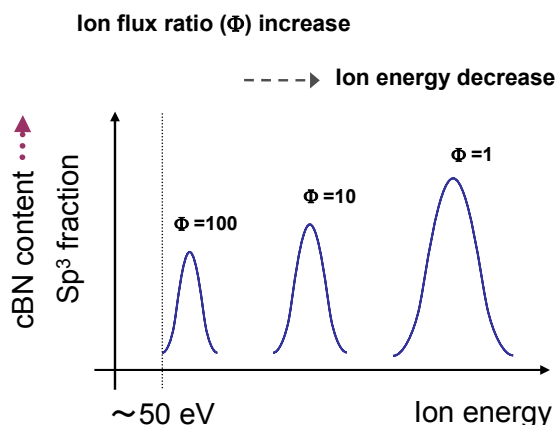


図1 イオンフラックス比の増加による成膜時のイオン衝撃エネルギーの減少

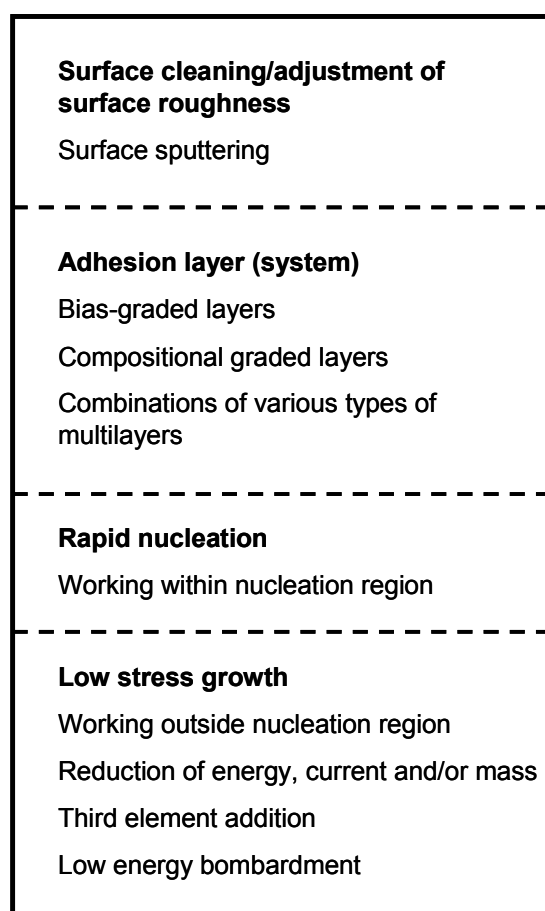


図2 cBN 膜の密着性向上のスキーム

における準静的な過程を経ることになる。フッ素の化学的効果としては、① sp^2 BN 成分の選択エッチング、②cBN 表面に B-F 結合を形成することによる安定化、に集約される。cBN 表面の B-F 結合は安定であるため、H ラジカルを供給して H-F として脱離させて、表面に窒素含有ラジカルが吸着するため“空の”サイトを形成する必要がある。ゆえに、適量の H ラジカルを供給すれば、たとえイオンエネルギーが低くとも、cBN 相の成長が促進されると考えられる。結果的に、低いイオンエネルギーで得られる cBN 膜は、膜へのダメージが少なく、残留応力が少ないため、結晶性と密着性のよい cBN 膜が得られる¹²⁾。

本研究では、低いイオン衝撃エネルギーで cBN 膜を形成できる独自のプラズマ CVD 法を、超硬合金（セメンティッドカーバイド：WC-Co 等）上へ適用する。超硬合金基材上で、結晶性と密着性のよい cBN 膜の形成を試み、cBN コーティング切削工具を実現するための技術基盤の確立に取り組む。

2. 実験方法

超硬合金（WC-Co 等）基材上で、cBN 膜の密着性を高める基材表面の前処理法の確立が最重要課題であり、図4にフローチャートで示すように、以下の二通りのアプローチで研究を進めた。

i) 金属および金属窒化物などの中間層の導入（膜-基体間の物理化学的調和の促進）

cBN と超硬合金（WC-Co 等）の両方に対して物理化学的親和性に優れる「金属、金属窒化物」等を探索する。その物質を、超硬合金（WC-Co 等）基材上に中間層として予め導入し、密着性のよい cBN の成膜を狙う。

ii) Co の化学処理（膜-基体間の物理化学的

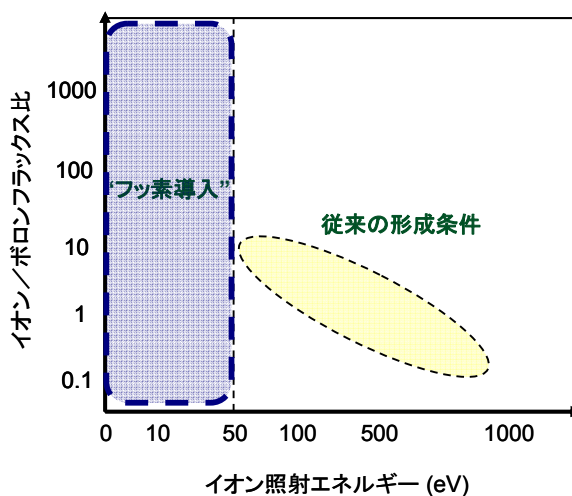


図3 本研究（フッ素導入）と従来の cBN 膜形成条件の比較

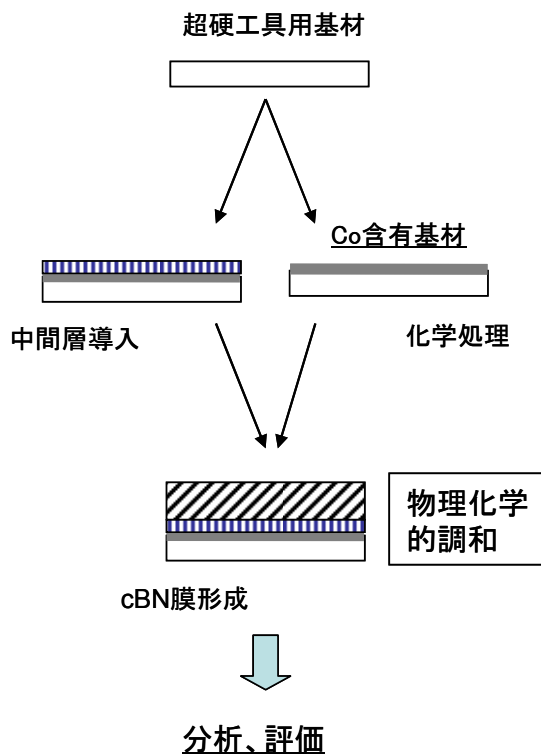


図4 基材前処理による膜の密着性向上

調和の促進)

Co 基材に化学処理を行い、Co 表面を化学的に改質し、密着性のよい cBN の成膜を狙う。その工程を Co を含む超硬合金 (WC-Co 等) へ適用する。

プラズマ源として、直流プラズマジェットおよび高周波誘導結合プラズマを用いた。図5に、高周波誘導結合プラズマ装置の概略を示す。水冷石英ガラス管の外側に、水冷銅誘導コイルが巻かれている。そのコイルに、マッチング回路を通して高周波電力が印加される。基板には直流バイアス電圧が印加される。反応容器内は、ターボ分子ポンプとスクロールポンプによって排気される。原料には He (または Ar)、 N_2 、 H_2 、および He 中に希釈した 10 % BF_3 から成る混合ガスを用いた。得られた cBN 膜について、フーリエ変換赤外吸収分光法 (FTIR)、X線回折法 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、原子間力顕微鏡 (AFM) 等による構造分析を行い、ビッカース試験、ロックウェル試験、ナノインデンテーション試験、スクラッチ試験等による機械特性評価を行った。図6に、ナノインデンテーション試験の概要を示す。

3. 実験結果と考察

cBN と超硬合金 (WC-Co 等) の両方に対して物理化学的親和性に優れる「金属、金属窒化物」等を探索した。さまざまな金属および金属窒化物等基材上に成膜を行い、膜の剥離の有無について調べた。その後、膜の剥離が軽微であった物質を中間層として、WC-Co 基材上にあらかじめ導入し、その後 cBN 成膜を行った。

図7(a)は、WC-Co 基材に化学処理を施した後、成膜を行った場合、図7(b)は、WC-Co 基材に炭素膜を蒸着した後、成膜を行った場合、それぞれの写真である。前者は、無荷重

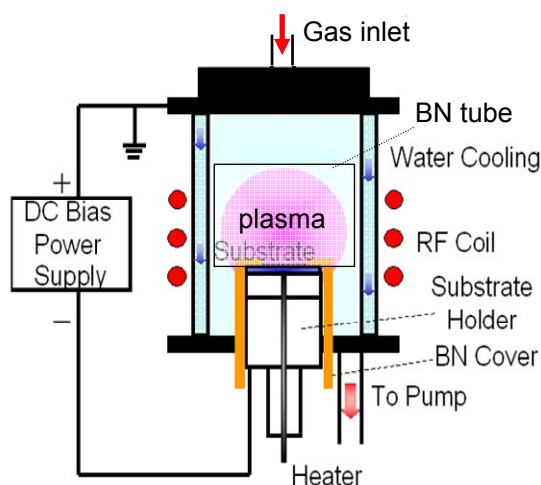


図5 高周波誘導結合プラズマ装置

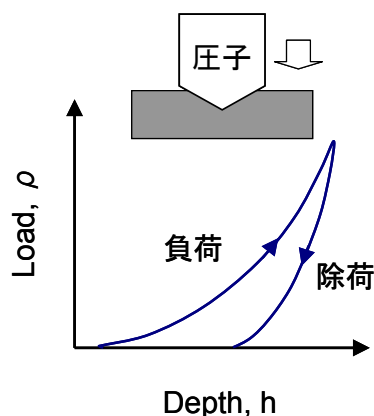


図6 ナノインデンテーション試験

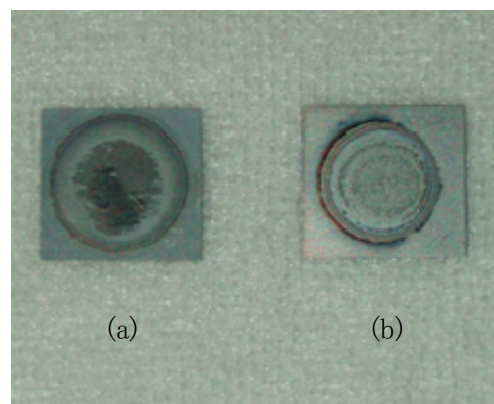


図7 (a)化学処理を施した WC-Co 上の BN 膜および(b)炭素膜/WC-Co 上の BN 膜

下で明瞭に膜の剥離が生じていた。それに対して後者は、無荷重下で膜の剥離が軽微であった。

図8に、図7(b)に示す炭素膜/WC-Co 上に成膜した BN 膜の XRD パターンを示す。cBN、hBN、WC の回折ピークが観察できる。WC のピークは、膜が部分的に剥離しているためである。cBN のピーク強度と比較して、hBN のピーク強度が比較的強く、cBN 含有率があまり高くないことが示唆される。なお図7(a)に示す化学処理を施した WC-Co 上の BN 膜についても、ほぼ同様な XRD パターンが得られた。このように不純物 hBN 成分が多いことは、WC-Co 中の Co の作用が抑制できていないものと考えられる。

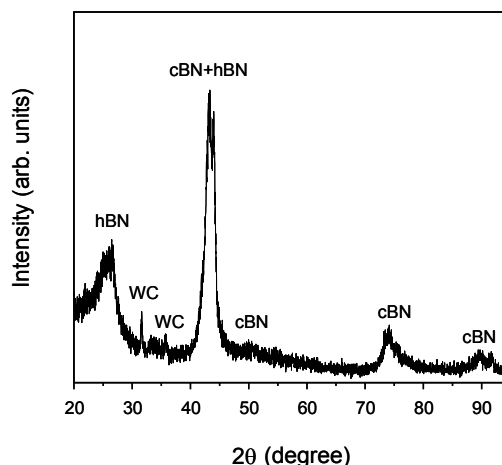


図8 炭素膜/WC-Co 上の BN 膜の XRD パターン

図9(a)は、WC-Co 基材に金属(A)膜を蒸着した後、成膜を行った場合、図9(b)は、WC-Co 基材に金属(B)膜を蒸着した後、成膜を行った場合、それぞれの写真である。いずれの場合も、無荷重下で膜の剥離は見られず、膜厚は μm オーダーに達した。

図10は、WC-Co チップ基材に金属(B)膜を蒸着した後、成膜を行った場合の写真である。同様に無荷重下で膜の剥離は見られない。しかしエッジ(刃先部分)では、軽微な剥離が見られた。これはエッジ付近で、バイアスの印加状態が異なるためと考えられる。

これらの金属膜/WC-Co 上の BN 膜について、ナノインデントによる硬度の評価を行った結果、硬さは 50 GPa 以上であった。この値は、バルク cBN の硬さ ~ 70 GPa に匹敵する高い値であったが、これは本研究で得られた cBN 膜の高い結晶性に起因するものである。

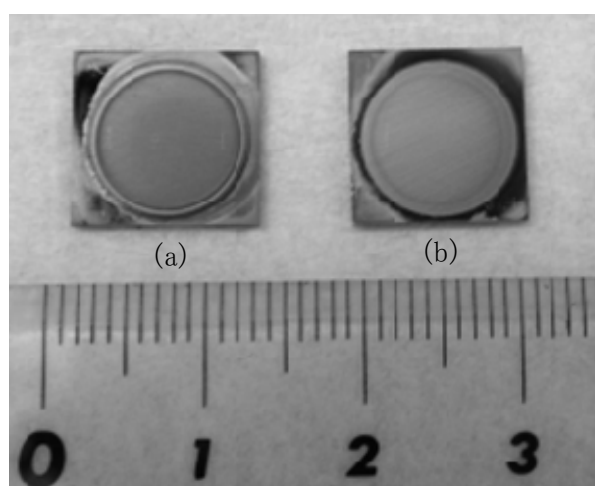


図9 (a)金属(A)膜/WC-Co 上の BN 膜および
(b)金属(B)膜/WC-Co 上の BN 膜

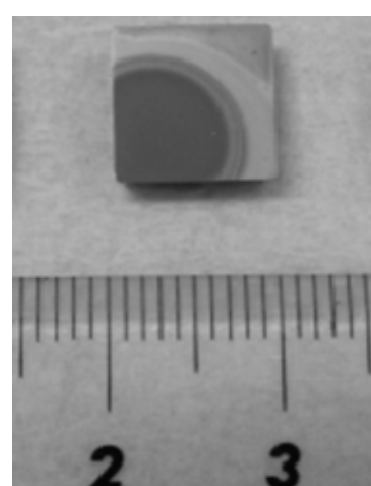


図10 金属(B)膜/WC-Co チップ上の BN 膜

4. まとめ

cBNと超硬合金(WC-Co等)の両方に対して物理化学的親和性に優れる金属、金属窒化物等を超硬合金工具用基材上に中間層として蒸着し、その後プラズマ CVD 法により cBN の成膜を行った。また超硬合金(WC-Co等)に化学処理を行い、その後同様に cBN の成膜を行った。化学処理や炭素膜中間層を用いた場合、膜の剥離が抑制できなかったのに対し、金属中間層を用いた場合、無荷重下で膜の剥離を抑制することが出来た。窒化ホウ化物を形成し易い金属中間層の導入が、膜の密着性の向上に有効であることが分かった。

謝辞

本研究は、JFE21世紀財団の技術研究助成(2007年度)の支援を受けて行われたものである。ここに記し、感謝の意を表する。

参考文献

- (1) D. J. Kester and R. Messier, J. Appl. Phys. **72**, 504 (1992).
- (2) T. A. Friedmann, P. B. Mirkarimi, D. L. Medlin, K. F. McCarty, E. J. Klaus, D. R. Boehme, H. A. Johnsen, M. J. Mills, D. K. Ottesen, and J. C. Barbour, J. Appl. Phys. **76**, 3088 (1994).
- (3) T. Yoshida, New Diamond and Frontier Carbon Technology **7**, 87 (1997).
- (4) K.-L. Barth, A. Lunk, and J. Ulmer, Surf. Coat. Technol. **92**, 96 (1997).
- (5) D. Litvinov and R. Clarke, Appl. Phys. Lett. **74**, 955 (1999).
- (6) H.-G. Boyen, P. Widmayer, D. Schwertberger, N. Deyneka, and P. Ziemann, Appl. Phys. Lett. **76**, 709 (2000).
- (7) K. Yamamoto, M. Keunecke, and K. Bewilogua, Thin Solid Films **377/378**, 331 (2000).
- (8) S. Ulrich, E. Nold, K. Sell, M. Stüber, J. Ye, and C. Ziebert, Surf. Coat. Technol. **200**, 6465 (2006).
- (9) W. Kulisch and R. Freudenstein, Thin Solid Films **516**, 216 (2007).
- (10) J. Robertson, Diamond Relat. Mater. **5**, 519 (1996).
- (11) K. Teii, R. Yamao, T. Yamamura, and S. Matsumoto, J. Appl. Phys. **101**, 033301 (2007).
- (12) K. Teii, S. Matsumoto, and J. Robertson, Appl. Phys. Lett. **92**, 013115 (2008).