CVD 法による工具用 AITiN 皮膜の開発

龍岡 翔 石垣 卓也 佐藤 賢一 柳澤 光亮 奥出 正樹

Development of CVD-AlTiN Coatings for Cutting Tools

Sho TATSUOKA Takuya ISHIGAKI Kenichi SATO Kosuke YANAGISAWA Masaki OKUDE

Abstract

Fcc-AlTiN coatings deposited by PVD are widely used in the market. Fcc-AlTiN is a metastable phase with excellent properties such as high hardness, high oxidation resistance and high cutting performance. The deposition of single phase fcc-Al_xTi_(1-x)N with higher than x = 0.7 by PVD have not been reported, because AlTiN coatings with higher x-values contained softer hexagonal wurtzite phase. Al-rich fcc-Al_xTi_(1-x)N (x > 0.7) coatings deposited by thermal CVD process have been developed in the last 15 years. It was reported that these fcc-Al_xTi_(1-x)N (x > 0.7) coatings were much superior to PVD-AlTiN coatings in cutting tests. In this work, influence of x value (x = 0, 0.31, 0.62, 0.73, 1.0) on mechanical properties of fcc-Al_xTi_(1-x)N coatings by thermal CVD process was investigated. The deposited CVD- fcc-Al_xTi_(1-x)N coatings were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, nano-indentation and adhesion measurements. Except for CVD fcc-Al_xTi_(1-x)N with x = 1.0, CVD- fcc-Al_xTi_(1-x)N coatings (x = 0, 0.31, 0.62, 0.73) with single phase fcc-AlTiN were obtained and every deposited coating was composed of fine-grained granular structure. CVD- fcc-Al_xTi_(1-x)N with x = 0.73 showed the highest hardness and adhesion property.

キーワード:切削工具, CVD法, AlTiN 皮膜, 機械特性, 準安定相

1. はじめに

切削工具用の硬質皮膜には CVD 法による TiCN 皮膜, Al₂O₃ 皮膜や, PVD 法による AlTiN 皮膜が一般に広く用 いられている。AlTiN 皮膜においてはその Al 含有比率が 皮膜特性に大きな影響を与えることが知られている。皮 膜の組成を Al_xTi_{(1-x}N と表記した場合, Al 含有比率であ る x が増加するに伴い,皮膜硬さや耐酸化性が向上する が,PVD 法による成膜では Al 含有比率が 67%以上にな ると,熱力学的に安定な相であるウルツ鉱型の六方晶 (B4) 相が析出し,硬度の低下と共に切削性能も大きく 低下することが報告されている¹⁾。そのため,高硬度で ある NaCl 型の立方晶(B1) 相を維持したまま,皮膜の Al 含有比率を高める取り組みが数多く行われてきた²⁻⁴⁾。

Al と Ti の合金の窒化物は平衡状態では NaCl 型 TiN と ウルツ鉱型 AlN の二相分離系であり, NaCl 構造のカチオ ンのサイトを Al と Ti の固溶状態で専有した構造は準安 定状態である。また, 第一原理計算による立方晶 (fcc)-AlTiN と六方晶 (hcp)-AlTiN の Gibbs 自由エネルギーの 比較から, Al 含有比率が 66%近傍で構造相転移が生じ ること, 900℃の温度域では Al 含有比率が 30%~96%の 広範囲にわたってスピノーダル領域であることが報告さ れている^{5,6}。準安定相図上での fcc 相の生成領域は各種 成膜手法に大きく依存し,80%を超える高 Al 含有 fcc-AlTiN が報告されているのは、プラズマ CVD 法および熱 CVD 法となっている²⁾。プラズマ CVD (PECVD) によ る Al 高含有 fcc-AlTiN の成膜技術は1990 年代より文献 などで報告されているが³⁾、残留塩素(Cl)量の低減や⁴⁾、 炉内均一性の確保が困難なため、工具応用として普及す ることは無かった。その中で、2010 年に Endler らは NH₃ を原料とした熱 CVD 法によって Al 含有比率が 80%以上 の fcc-AlTiN 皮膜を作製し、その皮膜が従来の PVD 皮膜 に対して良好な切削性能を示すことを報告した^{7,8)}。

近年この CVD 法で成膜した fcc-Al_xTi_(1-x)N (x>0.8) コーティングが注目を集め、多数の特許が出願され、こ の技術が適用された製品が市場に投入され始めている。 図1に CVD-AlTiN 関連特許出願件数の推移を示す。2011 年頃より出願件数が増加傾向であり、各社で開発が進め られていることが伺える。これまでに CVD 法で成膜し た AlTiN 皮膜は Al 含有量 x の変動によって、単一の fcc 相の報告⁷⁾ や、六方晶相と立方晶相で構成される自己組 織化ナノラメラ構造の報告^{9,10)}、立方晶系相で構成される 自己組織化ナノラメラ構造の報告¹¹⁾ など、複数の報告が なされている。また、AlTiN 皮膜は Al 含有量 x の変動に



図 1 CVD-AITIN 関連特許出願件数の推移(三菱マテリア ル調べ)

Trends in the number of CVD-AITiN related patent applications

よって、平均ラメラ幅の変化も報告されており、fcc相の 安定化に寄与している可能性がある。本研究では AlTiN 皮膜の Al 含有量 x の変動による微細構造や機械特性に及 ぼす影響を評価した。

2. 実験方法

成膜評価に用いる基材は WC 基超硬合金を用いた。ま ず CVD 装置を用いて原料ガス TiCl₄, H₂, N₂ により下地 層である TiN 皮膜の成膜を行った。続いて, 原料ガス AlCl₃, TiCl₄, NH₃, H₂, N₂ を用いて AlTiN 皮膜の成膜を 行った。Al_xTi_{(1-x}N 皮膜の Al 含有量 x は, 金属塩化物の モル比 (AlCl₃/(AlCl₃+TiCl₄))を展開することによって 制御し, それ以外のプロセスパラメータは一定とした。 **表1**に成膜条件の詳細を示す。

成膜した皮膜は電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) によって 10 kV, 50 nA およびスポットサイズ 30 μ m のビーム径で組成分析を実施した。成膜した皮膜 の結晶相の同定はX線回折試験によって実施した。なお, X線回折は CuKa線による 2 θ - θ 法で測定し,測定条件と して,測定範囲(2 θ):15~135 度,X線出力:45 kV, 40 mA,発散スリット:0.5 度,スキャンステップ:0.013 度という条件で測定を実施した。成膜した皮膜の表面組 織および断面組織は電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)によって観察した。

成膜した皮膜の機械特性評価は Berkovich 圧子を用い たナノインデンテーション試験による硬さ測定および球 状ダイヤモンド圧子を用いたマイクロスクラッチ試験に よる付着強度評価測定を実施した。ナノインデンテー ション試験はサンプル表面を研磨し,研磨表面にて,押 し込み荷重 19.6 mN の条件で硬さ測定を実施した。マイ クロスクラッチ試験は先端 R 50 μm の球状圧子を用いて, スクラッチ速度 5 mm/min,負荷速度 30 N/min,最大荷 重 30 N の条件で試験を実施し,皮膜の剥離が発生する臨 界荷重を求めた。

表1	成膜のプロセスパラメーター
Proc	ess parameters of the coatings

プロセス	成膜条件				
パラメーター	$Al_{x}Ti_{\left(1-x\right) }N$	TiN 下地層			
温度 (K)	1073	1073			
压力 (kPa)	5	6.5			
成膜時間 (min)	30	30			
金属塩化物 AlCl ₃ +TiCl ₄ (vol%)	0.68	0.9			
Al 供給比率 AlCl ₃ /(AlCl ₃ +TiCl ₄)	0, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0	0			
$NH_3 \ (vol\%)$	3.4	_			
$N_2 (vol\%)$	_	38			
$H_2 (vol\%)$	残	残			

表 2 AITIN 皮膜の EPMA による組成分析結果 EPMA results of Al_xTi_(1-x)N coating layers

二丰	Al 供給比率 AlCl ₃ /(AlCl ₃ +TiCl ₄)						
儿杀	0	0.3	0.5	0.8	1.0		
Al (at.%)	—	14.9	30.9	36.7	44.4		
Ti (at.%)	50.2	33.9	18.8	13.4	_		
N (at.%)	47.9	49.3	48.9	48.8	45.4		
Cl (at.%)	0.16	0.96	0.90	0.66	2.03		
O (at.%)	1.17	0.75	0.38	0.34	7.68		
C (at.%)	0.52	0.17	0.15	0.17	0.17		
Al 含有比率 x	0.0	0.31	0.62	0.73	1.0		

3. 実験結果

3.1 結晶相

表2に EPMA によって測定した $Al_x Ti_{(1-x)}N$ コーティン グ層の組成分析結果を示す。金属塩化物の供給 Al 比の増 加に伴い線形に皮膜中の Al 含有量 x が増加することが分 かった。原料ガスに起因する皮膜中の残留塩素量は x =1.0 で最も多くなり、x = 0 が最も少ない結果となった。 酸素(O) と炭素(C) がすべての試料で検出されている がこれらはガス中の不純物由来のものと考えられる。

各 Al_xTi_(1-x)N コーティング層の成膜速度を図 2 に示す。 成膜速度は Al 含有量 x に対して単調な変化にはならず, AlCl₃ と TiCl₄ の両方のガスを用いている $x = 0.31 \sim 0.73$ の 試料の成膜速度は、単一金属塩化物を使用した x = 0 お よび 1.0 の成長速度よりも速かった。

図3に各Al_xTi_{(1-x}Nコーティング層のXRD回折試験の 測定結果を示す。Al_xTi_{(1-x}N層(x=0~0.73)の試料は fcc 相に帰属するピークのみが確認され,hcp 相に由来す るピークは確認されなかった。一方で,AIN 層 (x=1.0) は 001配向したhcp 相の単相であった。**表 3** に各 Al_xTi_(1-x) N コーティング層の XRD 回折より算出した格子定数を 示す。各 Al_xTi_(1-x)N コーティング層の fcc 相の格子定数 は,Al 含有量 x の増加とともに 0.424 nm から 0.410 nm へと小さくなり,この格子定数の Al 含有量 x 依存性は過



図 2 AITiN 皮膜の成膜速度 Growth rate of AITiN coating layers



図 3 AITIN 皮膜の XRD プロファイル : (a) x=0, (b) x= 0.31, (c) x=0.62, (d) x=0.73, (e) x=1.0 XRD profiles of AITIN coating layers: (a) x = 0, (b) x = 0.31, (c) x = 0.62, (d) x = 0.73 and (e) x = 1.0

表3	AlTiN 皮膜の格子定数と結晶構造	
Lattice	parameters of Al _x Ti _(1-x) N coating layer	r

	Al 含有比率 x				
	0.0	0.31	0.62	0.73	1.0
結晶構造	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	六方晶
a (nm)	0.424	0.421	0.414	0.41	0.311
c (nm)	-	_	-	-	0.499

去に報告されている研究結果と同様の傾向であった。fcc-TiN (x=0) とウルツ鉱型 AlN (x=1.0)の格子定数は, 第一原理計算により報告されている値とほぼ同じ値を示 した (fcc-TiN: 0.4255 nm, ウルツ鉱型 AlN: a=0.311nm, c=0.4979 nm)¹²。Al_xTi_(1-x)N コーティング層の x=0.73 については, fcc 相の 200 回折ピークのみが非常に強 く検出され, この方位に強く配向していることが確認さ れた。

3.2 組織構造

図4にAl_xTi_{(1-x})Nコーティング層の表面のSEM画像を 示す。各サンプルは微細な粒状組織であった。図5にx= 0.31,0.62,0.73のAl_xTi_{(1-x})Nコーティング層の研磨断面 のSEM 高倍率画像を示す。x=0.62および0.73ではラメ ラ構造が観察された。対照的にx=0,0.31,1.0のサンプ ルではラメラ構造は観察されなかった。x=0.73および x=0.62のラメラの幅は、それぞれ約10 nmおよび14 nm であり、xの値により差があることが確認された。これ らのラメラ構造は成膜中のスピノーダル分解によって生



図 4 AlTiN 皮膜の表面 SEM 像: (a) x=0, (b) x=0.31, (c) x=0.62, (d) x=0.73, (e) x=1.0

SEM images of surface morphology of AlTiN coating layers: (a) x = 0, (b) x = 0.31, (c) x = 0.62, (d) x = 0.73 and (e) x = 1.0



図 5 AITIN 皮膜の研磨断面 SEM 像: (a) x=0.31, (b) x= 0.62, (c) x=0.73

SEM images of polished cross sections of AlTiN coating layers: (a) x = 0.31, (b) x = 0.62 and (c) x = 0.73



じたものと考えられる。P. H. Mayrhofer 氏による報告⁵⁾ の第一原理計算による擬二元系状態図によれば、平衡状 態への駆動力は x=0.66 で最大になることが示されてい る。したがって、x 値が x=0.66 に近いほどラメラ構造 が形成されやすくなる。x=0.62 のスピノーダル分解の駆 動力は x=0.73 よりも高くなり、結果として x=0.62 の ラメラ構造の形成がより速く進み、ラメラ構造の幅がx=0.73 よりも広くなったと考えられる。擬二元系状態図に 基づくと、1073 K における図のスピノーダル領域は x=0.3~0.96 の間にあることが示唆されている。今回の研究 では x=0.31 ではラメラ構造は形成されなかったため、 x=0.31 はバイノーダル領域にあると考えられる。

3.3 反応メカニズム

実験結果から NH, を用いた CVD プロセスの反応メカ ニズムについて考察する。Al_xTi(1-x)Nコーティング層の 成膜速度は非常に速く、各コーティング層の粒径は非常 に微細であった。これは、基板上での核生成速度が速い、 または気相反応で生成した前駆体が高濃度に生成し、表 面に析出したものと考えられる。コーティング層はnm サ イズの一次粒子で構成されていると考えられる。NH。を 用いたこれらの系では、TiNの成膜速度を決定するステッ プは表面反応であり¹³⁾, AIN や TiN では気相中で生成し た中間体の拡散が律速過程であることが報告されてい る^{14,15)}。x=0.31,0.62,0.73の成長速度がx=0(TiN), x=1.0 (AIN) よりも速かったことは、AICl₄、TiCl₄、NH₃ の間で、単一の塩化物プロセスでは起こらない何らかの 相互作用反応が起こっていることを示している。もし相 互作用反応が起こらなければ、Al_xTi_(1-x)Nの析出速度は TiN と AIN の中間の値になるはずである。両方の塩化物 を使用することによる成膜速度の高速化は非常に興味深 い現象であり、このプロセスにおけるいくつかの重要な メカニズムを示唆している可能性がある。

表 4	AITiN 皮	膜のナノ・	インデンテー	·ション硬さ	
Nano-in	dentation	hardness	of Al _x Ti _(1-x) N	coating layers	5

	Al 含有比率 x				
	0.0	0.31	0.62	0.73	1.0
ナノインデン テーション硬さ (GPa)	29.8	31.0	29.9	31.5	20.5

3.4 機械特性

表4にAl_xTi_(1-x)Nコーティング層のナノインデンテー ション硬さを示す。x=0.73のAl_xTi_(1-x)Nコーティング層 が、31.5 GPaと最も高いナノインデンテーション硬さを 示した。一方、x=0.62ではスピノーダル分解により低 Alの軟質相が形成され、ナノインデンテーション硬さが 低下した可能性がある。x=1.0 (AlN)は全層の中で最も 軟らかく、ナノインデンテーション硬さは結晶構造と x 値に強く影響されることが確認された。

図6にマイクロスクラッチテスター (MST) による付 着強度評価試験の結果を示す。x=0 (TiN) は 15 N, x=1.0 (AIN) は 22 N でコーティング層が剥がれた。x=0(TiN) の臨界荷重は全試料の中で最も低かった。一方, x=0.31, 0.62, 0.73 の被覆層は 30 N まで剥離しなかった ため,付着強度に及ぼす x 値の影響を詳細に評価するこ とはできなかった。fcc-Al_xTi_(1-x)N は TiN や AIN と比較し て高い付着強度を有することが確認された。

4. おわりに

 $CVD-Al_xTi_{(1-x)}N$ における Al 含有量 x の微細構造およ び機械特性への影響を調べた。Al 含有量 x を展開した試 料を熱 CVD 法により作製し、これらの組成、結晶構造、 成膜速度、微細構造、配向および機械特性を比較した。 本研究では、Al 含有量 x が微細構造と機械特性に強く影 響することが示された。 $x = 0.62 \ge x = 0.73$ の fcc-Al_xTi_{(1-x}) Nコーティング層ではラメラ構造が観察され、x=0.62の 試料はx=0.73の試料よりもラメラの幅が広かった。こ れは、スピノーダル分解の進行によるものであり平衡へ の駆動力の違いから生じるものであると考えられる。x値が最も大きい fcc-Al_xTi_(1-x)N コーティング層(x=0.73) は、本研究で最も高いナノインデンテーション硬さを示 し、AIN や TiN よりも高い密着強度を示すなど、最も優 れた機械的特性を有していた。さらに、x 値が成長メカ ニズムに影響することが示された。TiCl₄ と AICl₃の2種 類の金属塩化物によって成膜した fcc-Al_xTi_(1-x)N コーティ ング層の成膜速度は、単一の金属塩化物で成膜した TiN や AIN の成膜速度よりも速く、AICl₃、TiCl₄、NH₃の相 互作用が生じていることが示唆された。

文 献

- S. PalDey and S. C. Deevi, *Mater. Sci. Eng. A*, 342, 58-79 (2003).
- O. Knotek and H.-G. Prengel, surface modification technologies IV, *Proceedings of the Fourth International Conference Held in Paris, France*, (1990).
- S. H. Lee, B. J. Kim, H. H. Kim and J. J. Lee, *J. Appl. Phys.*, 80, 1469–1473 (1996).
- M. Stoiber, E. Badisch, C. Lugmair and C. Mitterer, *Surf. Coat. Technol.*, 163-164, 451-456 (2003).
- P. H. Mayrhofer, D. Music and J. M. Schneider, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 071922 (2006).
- R. F. Zhang and S. Veprek, *Materials Science and Engineering*, A, 448, 111–119 (2007).
- I. Endler, M. Höhn, M. Herrmann, R. Pitonak, S. Ruppi, M. Schneider, H. van den Berg and H. Westphal, *Surf. Coat. Technol.*, 203, 530–533 (2008).
- I. Endler, M. Hohn, M. Herrmann, H. Holzschuh, R. Pitonak, S. Ruppi, H. Van den Berg, H. Westphal and L. Wilde, *Surface and Coatings Technology*, 205, 1307–1312 (2010).
- J. Keckes, R. Daniel, C. Mitterer, I. Matko, B. Sartory,
 A. Koepf, R. Weißenbacher and P. Pitonak, *Thin Solid Films*, 545, 29–32 (2013).
- 10) J. Todt, R. Pitonak, A. Köpf, R. Weißenbacher, B. Sartory, M. Burghammer, R. Daniel, T. Schöberl and J. Keckes, *Surf. Coat. Technol.*, **258**, 1119–1127 (2014).
- J. Zalesak, J. Todt, R. Pitonak, A. Köpf, R. Weißenbacher, B. Sartory, M. Burghammer, R. Daniel and J. Keckes, *J. Appl. Crystallogr.*, 49, 2217–2225 (2016).
- 12) P. H. Mayrhofer, D. Music and J. M. Schneider, J. Appl.

Phys., 100, 094906 (2006).

- H. Hamamura, Y. Shimogaki, Y. Akiyama, Y. Egashira and H. Komiyama, *MRS Online Proceedings Library Archive*, 514, 501–504 (1998).
- H. Komiyama, Y. Shimogaki and Y. Egashira, *Chem. Eng. Sci.*, 54, 1941–1957 (1999).
- 15) 劉 憶軍,大沢利男,江頭靖幸,小宮山宏,金 熙 濬,化学工学論文集,22,1429-1433 (1996).



龍岡 翔 Sho TATSUOKA 成膜·表面領域 専任研究員



課長

石垣 卓也 Takuya ISHIGAKI 筑波製作所 材料開発部 コーティング開発課



佐藤 賢一 Kenichi SATO 筑波製作所 材料開発部 コーティング開発課 課長補佐



柳澤 光亮 Kosuke YANAGISAWA ものづくり・R&D 戦略部 新規事業室



奥出 正樹 Masaki OKUDE 成膜・表面領域 主任研究員 博士 (理学)