

パルスCVI法の粉末被覆技術への応用

キーワード：プラズマCVI装置、パルスCVI、複合材料、表面被覆、ダイヤモンド、工具

概要

平成10年度中小企業総合事業団委託事業「ものづくり試作開発支援センター整備事業」によってプラズマCVI装置が当所に設置されました。CVI法を概説すると共に、本装置を用いてCVI法を粉末の表面被覆へと新たな用途拡大を図った事例を紹介します。

CVI法

CVI法はCVD法とよく似ています。CVD (Chemical Vapor Deposition)法は、気相の原料ガスを加熱された基板の上に流し、その表面に半導体、超硬材質、耐酸化膜などを析出させる方法で、エレクトロニクスを始め多くの分野で実用化されています。この基質をセラミックス繊維や炭素繊維、あるいは耐熱性粉末でできた予備成形体に置き換えると、CVDと同様にこれらの予備成形体の空隙に反応物が析出し、緻密な複合材料を作製することができます。これがCVI (Chemical Vapor Infiltration)法と呼ばれるもので「化学気相含浸法」と訳され、宇宙航空機用耐熱材料の作製などに利用されています。

現在、CVI法には大きく分けて3つの方法が考案されています。一つは、通常のCVD装置の中に予備成形体を装填し低温、低圧下でガスを流通させて反応を行う方法です。この方法は反応系が等温 (Isothermal)、等圧 (Isobaric) に保たれることからICVI法と呼ばれています。予備成形体へのガスの進入がもっぱら拡散によるため、処理に長時間有するのが本方法の欠点です。さらに、反応物の析出が予備成形体の表面近傍で優先するため、均一な複合材料を作製するためには処理をしばし中断して反応経路を確保する必要があります。この処理時間の短縮を図るために考案された方法がFCVI法です。これは予備成形体の上下に圧力勾配や温度勾配を作りだし、強制的に (Forced) 反応ガスを流すものです。この方法では処理時間を大幅に短縮

できますが、大きな圧力勾配を作るには予備成形体を試料ホルダーに隙間無く装填する必要があり、試料形状がホルダーに制限されるためにCVI法の大きな特徴であるニアネットシェイプ成形が出来なくなります。

これらの方法に対し、まず容器を真空引きし、その後すぐに反応ガスを瞬間導入し、反応を行うと、予備成形体の空隙が真空排気された後に反応ガスが瞬間的に導入されるために、空隙の壁に均一に析出させることが可能となります。反応ガスをパルス的に導入、保持ならびに排気することから、この方法はパルスCVI法と呼ばれています。1パルスに要する時間が数十秒程度であることから処理時間も比較的短時間ですみ、また予備成形体の形状にも制約はありません。しかしながら装置が複雑になることがこの方法の欠点です。

プラズマCVI装置

今回当所に設置されたプラズマCVI装置は、上記3つの方法の内パルスCVI法を採用しています。図1に本装置の概略図を、表1に主な仕様を示します。

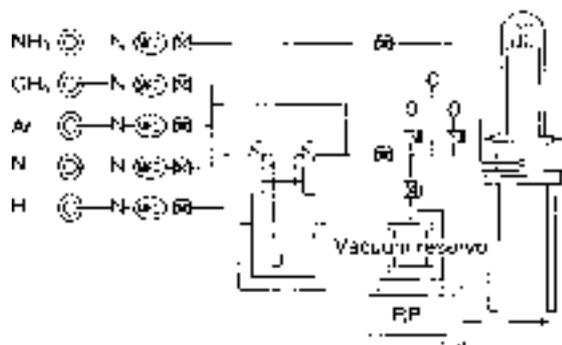


図1 プラズマCVI装置の概略図

CVI法による粉末の表面被覆

金属やセラミックスの粉末を容器に充填すると粉末粒子間に空隙が生じます。先に述べたように、パルスCVI法のガス拡散の均等性を利用

表1 プラズマCVI装置の主な仕様

試料サイズ	100mm φ × 50mmh
最高到達温度	1300℃
高周波発振	500kw, 13.56MHz
反応ガス	TiCl ₄ , SiCl ₄ , CH ₄ , NH ₃
その他ガス	Ar, H ₂ , N ₂

すると、粉末の流動なしに粉末全体を均一に被覆できることが期待できます。さらにパルスCVI法では常に新鮮な反応ガスを導入することから不純物の混入も少なくなります。これら利点を利用することで、パルスCVI法によって粉末表面へ被膜を形成することを検討し、ダイヤモンド表面へTiCをコーティングすることを試みました。

ダイヤモンドへのTiCコーティング

ダイヤモンドはその優れた硬度や強度から切断、切削、研削用工具材として用いられていることはよく知られています。これら工具は、ダイヤモンド砥粒を樹脂や金属の結合材と混合し、成形した後焼結することによって製造されています。金属系の結合材として鉄系金属がよく用いられています。しかしながらダイヤモンドは鉄系金属に対し熱的に不安定で、高温焼結を行うと、界面で反応が進行し、ダイヤモンドの強度を低下させることがあります。そこで、ダイヤモンドならびに鉄系金属の両方に対し熱的に安定なTiCに着目し、反応抑止層としてダイヤモンド表面にTiCをプラズマCVI装置によってコーティングすることを検討しました。

今回行った実験条件は表2の通りで、この処理を施したダイヤモンド砥粒の表面を観察すると、砥粒全面にわたって被膜が形成していることが確認できました。この砥粒の断面の透過型電子顕微鏡写真を図2に示します。膜厚が50～100nmであることが確認できます。X線回折ならびに組成分析からこの被膜はTiCであることが確認できました。

このコーティング砥粒を用いて切断砥石を作製し、Al₂O₃-TiCウェハーを切断したところ、コーティング処理無しの砥粒で作製した砥石と

表2 CVI条件

ダイヤモンド粒径	20-40 μm	
反応温度	900℃	
パルス条件	反応ガス導入時間	12秒
	反応時間	7秒
	排気時間	20秒
	パルス数	650回
原料ガス	CH ₄ , TiCl ₄	
ガス流量	H ₂	2.8 l/min
	CH ₄	2.5 l/min

比べて砥石の摩耗量が約20%減少しました。ダイヤモンド砥粒と結合材の界面を観察すると、コーティングしていない砥粒では界面に大きな隙間が観察されたのに対して、TiCをコーティングするとこのような欠陥は観察されないことから、砥粒保持力が向上し、砥石寿命が向上したものと考えられました。

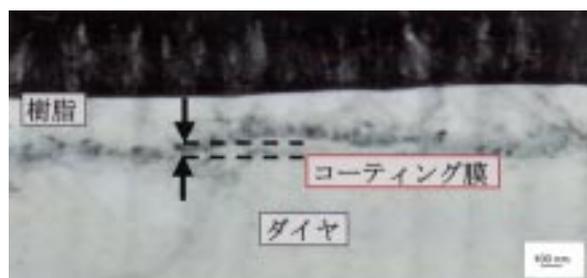


図2 TiCコーティングしたダイヤモンド砥粒の透過電子顕微鏡写真

まとめ

CVI法の新たな応用例としてパルスCVI法を用いた粉末の表面被覆を提案し、ダイヤモンド砥粒への応用例を紹介しました。この他にも各種セラミックス粉末表面に被覆を行って複合粉末を作製し、これを原料として高機能な複合材料を作製することが期待できます。また、プラズマCVI装置は本来の予備成形体の空隙の充填にも威力を発揮します。

参考文献

- 杉山幸三：ニューセラミックス懇話会第117回研究会テキスト(1995)
- 中田、山鳥、小倉、垣辻、宮本：粉体粉末冶金協会平成12年春季大会講演概要集(2000)