

# 高周波数デトネーション溶射による 窒化アルミニウム皮膜の作製

花房龍男, 竹保義博, 水成重順<sup>\*1</sup>, 松浦英次<sup>\*2</sup>, 鈴木忠彦<sup>\*3</sup>, 榎原 均<sup>\*4</sup>, 遠藤琢磨<sup>\*5</sup>

## Aluminum Nitride Coatings by High Frequency Pulse-detonation Thermal Spray

HANAFUSA Tatsuo, TAKEYASU Yoshihiro, MIZUNARI Shigeyuki<sup>\*1</sup>, MATSUURA Eiji<sup>\*2</sup>,  
SUZUKI Tadahiko<sup>\*3</sup>, EHARA Hitoshi<sup>\*4</sup> and ENDO Takuma<sup>\*5</sup>

高周波数デトネーション溶射装置を用いて窒化アルミニウム溶射皮膜の作製を試みた。ステンレス基材に窒化アルミニウム造粒粉を溶射することで、窒化アルミニウム残存率 96%, 気孔率 0.6%の皮膜を作製することができた。

キーワード：窒化アルミニウム皮膜, 溶射, デトネーション, 高周波数, 絶縁性皮膜

### 1. 緒 言

近年、環境・エネルギー問題に対応するために高機能化・高寿命化製品の製造が求められており、少ない工程で必要な部分に必要なだけの機能を持たせる技術が多くの分野で用いられている。この中で、乾式で表面に皮膜の作製を行うことができる溶射は半導体搬送装置における耐食性付与や電気部品における絶縁性付与、逆に導電性付与といった多くの分野で利用されている。溶射は、熔融またはそれに近い状態の粒子を、物体表面に吹き付けて皮膜を形成する表面処理法の一つであり、大面積や不定形部品への表面処理に適している。

一方で、窒化アルミニウム（以下、AlN）は、高い熱伝導性を有し、熱衝撃性及び電気絶縁性に優れ、低い熱膨張率を有しており、半導体製造装置用耐プラズマ部品や静電チャックや絶縁基板などに利用されている。現在焼結により製造されている AlN 部品は、用途を拡大するため形成形状やサイズに制限のない経済的な製造方法が求められており、溶射法の適用が検討されている。しかし、AlN は 2280℃を超えると酸化、分解が促進され、従来の温度が 10000℃にもなるプラズマを利用する溶射手法では、皮膜中の AlN 割合が高くかつ低気孔率な溶射皮膜作製は困難である。

筆者らはこれまでに、デトネーション(爆轟)を利用した爆発溶射法の一つである高周波数デトネーション溶射装置を開発してきた<sup>1), 2), 3)</sup>。開発した溶射装置は 800m/sec 以上の高速噴流と 3324~3695℃の高温フレームが特徴<sup>4)</sup>である。この装置により、金属材料を始め、融点が AlN に近い酸化アルミニウム<sup>5)</sup>の緻密な皮膜、さらには融点が 3800℃の酸化ジルコニウムの緻密な皮膜を作製しており<sup>3)</sup>、溶射温度域を制御する技術を確立した<sup>3)</sup>。これらのことから AlN の皮膜の作製が期待できる。そこで、本研究では、高周波数デトネーション溶射装置による AlN 残存率が高く気孔率の低い緻密な AlN 皮膜の作製を試みた。

### 2. 実験方法

#### 2.1 実験装置

本実験で用いた溶射装置の概要を図 1 に示す。燃料ガスとしてエチレン、不活性ガスとしてアルゴンを使用し、運転周波数は 150Hz、エチレンの設定圧力は 0.6MPa、酸素の設定圧力は 0.6MPa、エチレンと酸素のガス混合比は（エチレン：酸素=1.25：3）とした。

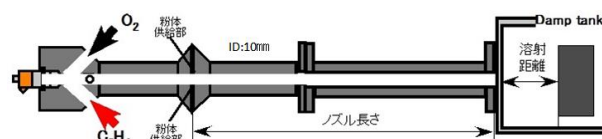


図 1 高周波数デトネーション溶射装置および実験装置概略

2016.7.29 加工技術研究部 受理

\*1 広島県立総合技術研究所企画部

\*2 マイメタリコン(株)

\*3 鈴木精工(株),

\*4 関西テクノサポート

\*5 広島大学

## 2.2 供試材

溶射用の粉体は、(株)高純度化学研究所製 AlN 粉末 (平均粒子径 1 μm (品名: ALI14PB) (単粒粉)), (株)トクヤマ製 AlN 粉末 (平均粒子径 1 μm (品名: AlN 1 μm フィラー (単粒粉)), 5 μm (品名: AlN 5 μm フィラー (単粒粉)), 50 μm (品名: AlN 50 μm フィラー (造粒粉)), 80 μm (品名: AlN 80 μm フィラー (造粒粉)), 古河電子(株)製 AlN 粉末 (平均粒子径 30 μm (品名: FAN-f30 (造粒粉)), 50 μm (品名: FAN-f50 (造粒粉)), 80 μm (品名: FAN-f80 (造粒粉)) を使用した。単粒粉の一例として(株)トクヤマ製 AlN 5 μm フィラーを図 2 (1) に、造粒粉の一例として古河電子(株)製 FAN-f50 を図 2 (2) に示す。単粒粉は鋭利な面を持つ不定形な粉砕粉である。一方造粒粉は、2~10 μm の小さな AlN 粉を造粒したもので球形である。

実験で使用した溶射用の基材は、50×50mm のステンレス鋼板 (SUS304) を用い、表面をアルミナにより Ra=2.0~3.0 の表面粗さになるようにブラスト処理した。これは SUS304 が耐食性に優れ各種装置の構造部材として広く使用されていることから選択した。溶射皮膜は、基材を左右に往復運動させながら線状に製膜した。

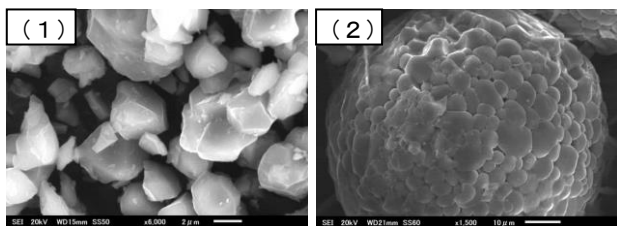


図 2 溶射粉体の形状

- (1) (株)トクヤマ製 AlN 5 μm フィラー
- (2) 古河電子(株)製 FAN-f50

## 2.3 皮膜の評価方法

皮膜の結晶構造を島津製作所製 X 線回折装置 XRD-7000s (Cu 管球) により測定した。測定条件は、測定出力: 40mA×40 kV, 測定範囲: 10-140°, 連続スキャン (2°/min) である。組成分析で得られた結果から、AlN 皮膜中の AlN 残存率 (AlN 残存率), つまり酸化アルミニウムに変化しなかった AlN の割合を、(コランダム型酸化アルミニウム (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の (113) 面およびスピネル型酸化アルミニウム (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の (004) 面のピーク強度合算値) を (AlN の (100) 面のピーク強度) により除して算出した。

気孔率は、日本電子製電子顕微鏡 JSM-6010LA を用いて、1000 倍で観察した断面写真を画像処理ソフト (WinRoof3.1) で 2 値化処理した後、気孔部分の面積率から算出した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 皮膜の表面状態および断面組織

AlN 皮膜特性に及ぼす溶射粒子径の影響を図 3 に示す。溶射条件はノズル長さ 450mm, 溶射距離 100mm, 粉体供給量 10g/min である。溶射用の粉体が 5 μm 以下の単粒粉では AlN 残存率は 25% に達しない。一方、単粒粉を造粒したものは AlN 残存率が高く、造粒粉の粒子径 30 μm のものを使用した場合、AlN 残存率が 96% となった。この AlN 残存率 96% となる AlN 皮膜の表面抵抗率を三菱化学アナリテック社製高抵抗率計 MCP-HT800 により測定したところ、表面抵抗率 10<sup>11</sup> Ω/sq であり、絶縁性を有することが分かった。また、φ20mm の軟鋼ロッドを用いて JISH8300 の引張密着強さ試験方法 A 法に準じて密着力を測定したところ密着力 6~11MPa であった。気孔率については、単粒粉と造粒粉とで大きな違いはなく、粒子径が大きくなるほど気孔率が高いことが分かった。

溶射粒子が効率良く基材に付着するには最適な速度域があることが知られており、これは粒子サイズや粒子の物理特性に影響される<sup>6)</sup>。本研究における AlN 粉体についても、単粒粉の場合、導入されたすべての粒子が噴流にさらされるため、軟化や酸化する溶射粒子が多くなり AlN 残存率が低下する。一方、造粒粉の場合、単粒粉と比べ 1 粒子当たりの体積が大きくなり、内部の AlN 粒子は高温の火炎には直接には曝されない。したがって、酸化に至る粒子が少なくなり AlN 残存率が高くなる。しかし、造粒粉の粒径が大きくなるにつれて、軟化しにくくなり、粒子表面の軟化した部位のみ皮膜形成に寄与し、軟化していない部分は基材で反発し付着しないため、AlN 残存率が低下するとともに気孔率が高くなる。実際、粒子径 30 μm のものの付着効率は 1.95% であり、粒子径 80 μm のものの付着効率は 0.4% であり、粒子径が大きくなるにしたがって付着効率が低下した。

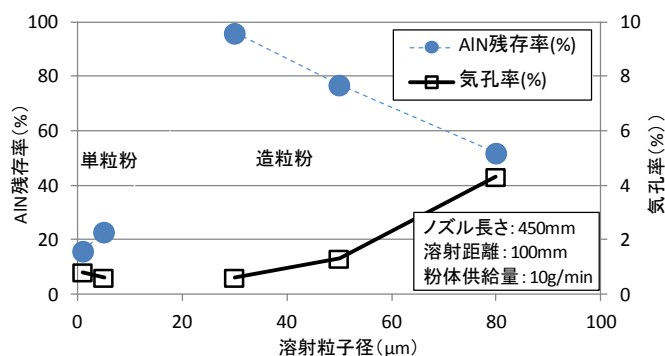


図 3 AlN 皮膜特性に及ぼす溶射粒子径の影響

図4に、図3の溶射条件で、膜厚を約50 $\mu\text{m}$ とした際の粒子径30 $\mu\text{m}$ のAlN皮膜断面組織を示す。図4(1)及び(2)から、1~5 $\mu\text{m}$ の比較的大きい粒子が島状に点在し、その大径粒子の隙間を埋めるように0.1~0.5 $\mu\text{m}$ の微細粒子が集積した組織をしていることが分かる。大径粒子の形状は、球形に近いものから扁平なものまであり、微細粒子は球形に近いものが多い。このことからAlN皮膜は、爆発溶射により造粒粉が単体粒子(AlN粒子)まで崩壊したものと、さらにその粒子が微細に崩壊し、それらが大き径粒子間の隙間を埋めたもので形成されていることが分かる。

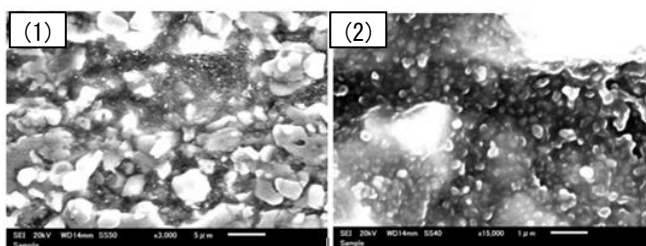


図4 AlN皮膜の断面写真  
 (1) 断面マクロ写真(3,000倍)  
 (2) 断面ミクロ写真(15,000倍)

AlN皮膜特性に及ぼすノズル長さの影響を図5に示す。溶射条件は、溶射粉体に粒子径30 $\mu\text{m}$ の造粒粉を用いて、溶射距離100mm、粉体供給量10g/minとした。AlN残存率はノズル長さが長いほど、AlN残存率が高くなっている。一方、気孔率はノズル長さが長いほど低くなっており、450mmのときに0.6%となっている。これはノズル長さが長いほど、爆発に伴う高温高速の噴流にさらされる時間が長くなることから、粒子が軟化するとともに、高速で基材に衝突することによる突き固め効果で気孔率が低下するものと考えられる<sup>7)</sup>。

AlN皮膜特性に及ぼす溶射距離の影響を図6に示す。溶射条件は、射粉体に粒子径30 $\mu\text{m}$ の造粒粉を用いて、爆発溶射装置のノズル長さ450mm、粉体供給量10g/minとした。AlN残存率曲線は上に凸の曲線状、気孔率曲線は下に凸の曲線状となっている。爆発の噴流により加速された溶射粒子は、溶射装置から基材に向けて飛行する際に、大気への暴露、速度の減速などの影響をうけるため、溶射距離は最適値を持つ<sup>6)</sup>。本研究では、溶射距離が100mmにおいて、AlN残存率96%、気孔率0.6%であった。

AlN皮膜特性に及ぼす溶射粉体送り量の影響を図7に示す。溶射条件は、射粉体に粒子径30 $\mu\text{m}$ の造粒粉を用いて、爆発溶射装置のノズル長さ450mm、溶射距離100mmとした。粉体供給量5g/minと10g/minとでは、粉体供給量10g/minの方が高いAlN残存率で、低い気孔率となった。少ない粉体供給量ほど噴流に曝される溶射粉体個数が少なくなり、加速されやすくなることや1個当たりの雰囲気熱量が増加することにより軟化しやすくなる。これにより、粒子の

軟化した部位のみ皮膜形成に寄与し、軟化していない部分は基材で反発し付着しない<sup>6)</sup>ことなどから、AlN残存率が低下するとともに気孔率が高くなる。実際、粉体供給量5g/minの付着効率は0.5%であり、粉体供給量10g/minの付着効率は1.95%であった。

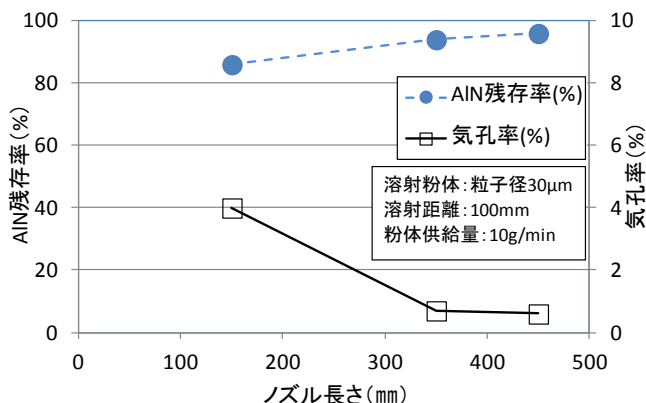


図5 AlN皮膜特性に及ぼすノズル長さの影響

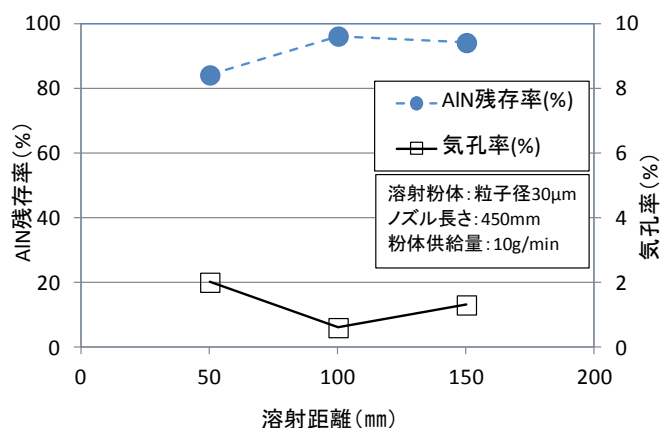


図6 AlN皮膜特性に及ぼす溶射距離の影響

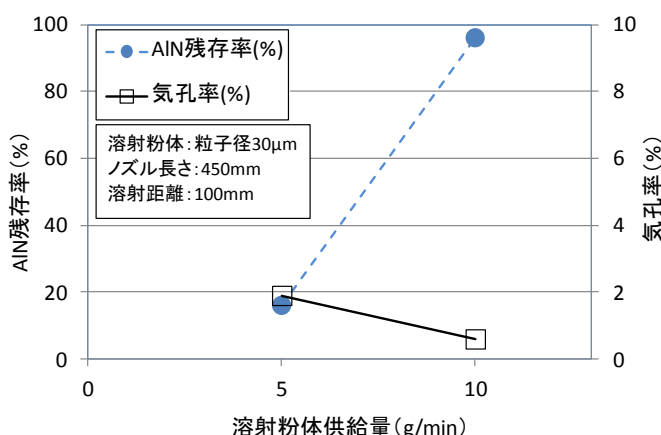


図7 AlN皮膜特性に及ぼす溶射粉体供給量の影響

## 4. 結 言

平均粒子径  $30\mu\text{m}$  の AlN 造粒粉を用いて、溶射条件をノズル長さ 450mm、溶射距離 100mm、粉体供給量 10g/min とし、基材に SUS304 を使用した際に、AlN 残存率 96%、気孔率 0.6% の AlN 溶射皮膜を作製することができた。

## 文 献

- 1) 岡本哲也ほか7名：第48回燃焼シンポジウム講演論文集，福岡市，2010，p. 96-97.
- 2) 遠藤琢磨ほか6名：特開 2012-12645，(2012).
- 3) 広島県：平成 27 年度広島県立総合技術研究所研究成果集，25 (2016) .
- 4) T. Endo et al. : Journal of Thermal Spray Technology, 25(3), 494-508 (2016) .
- 5) 花房龍男 ほか 5 名：広島県立総合技術研究所東部工業技術センター研究報告，26，1-4 (2013). 東部工業技術センターweb サイト.
- 6) 黒田聖治:ウォームスプレー法の基礎と応用, SOKEIZAI, 51 (6), 14-19 (2010) .
- 7) 花房龍男 ほか 6 名：広島県立総合技術研究所東部工業技術センター研究報告，26，1-4 (2013). 東部工業技術センターweb サイト.