

# 反応性イオンプレーティング法における 化合物皮膜の機能強化法

## *Improvements of Properties of Compound Films by Activated Reactive Ion-Plating*

石神 逸男\*      三浦 健一\*      星野 英光\*  
*Itsuo Ishigami      Ken'ichi Miura      Hideaki Hoshino*

水越 朋之\*\*      浦谷 文博\*\*\*      小川 倉一\*\*\*\*  
*Tomoyuki Mizukoshi      Fumihiko Uratani      Soichi Ogawa*

(1998年10月28日 受理)

キーワード: イオンプレーティング, 化合物皮膜, 内部応力, 柱状晶, 耐食性, 耐摩耗性, 多層膜, 保護膜

### 1. はじめに

近年、金属材料の使用環境がますます苛酷になり、もはや金属材料単独では機能的に対応しきれなくなりつつある。その場合、要求される機能が耐摩耗性や耐食性のよう主として表面に求められるときには、金属とはまったく異なる特性を持つ化合物などを被覆することが行われている<sup>1)~4)</sup>。それには多種多様な方法があるが、構造用部材にはイオンプレーティング法が用いられることが多い。その理由としては被覆温度が比較的低温、皮膜と基材の密着性に優れ、化合物被覆が容易なことなどがあげられる。化合物は金属よりもはるかに硬く、様々な色彩を有するものが多いため、当初は工具や装飾品に被覆されることが主流であった。しかし被覆の対象範囲が拡大されるにつれ、皮膜にも新たな機能が求められ、しかも工具などではあまり問題視されなかった皮膜特性が被覆効果を劣化させていることもわかってきた。

このような状況に対処するのに、種々の化合物を被覆して、それらの適応性を比較評価し、より機能性の高い皮膜を見いだしていくことも有効な手段ではあるが、化

合物種の変更は往々にして現有設備やそれまでに蓄積されたノウハウがそのまま活用できないなどの問題を生じることが多い。したがって、もし同じ化合物でもプロセス・パラメータ制御や被覆方法を工夫することでその機能を飛躍的に向上させることができれば、その技術的価値は非常に高いと思われる。

本稿では、まずプロセス・パラメータと膜質との関係を明示したうえで、膜質制御が困難な背景には何があるのかを述べる。次に皮膜とバルク材の基本的な相違点と共通点に言及し、被覆技術の開発にあたって、それらをどのような観点で取り扱ってきたか、具体的事例をあげて説明する。その際、対象化合物としては現在もっとも多用されているチタン窒化物をとりあげた。また提示したデータは中空陰極放電方式イオンプレーティング法(以下、HCD-IP法と呼ぶ)で形成させた皮膜に関するものではあるが、そこに示した知見は他種化合物の被覆に対しても広く活用しうることを念頭に置いた。

### 2. 膜質制御が困難な背景

同じ条件で被覆した製品でも、その性能が被覆のたびごとにばらつくことはしばしば経験する。本節では、そのことが何に起因しているのかを考えてみる。

通常、同じ条件というときには、“温度は 700K、圧力は…”のように、用いるプロセス・パラメータすべて

\* 材料技術部金属表面改質グループ

\*\* 材料技術部金属材料グループ

\*\*\* 評価技術部金属分析グループ

\*\*\*\* 材料技術部

表1 HCD-IP法における各プロセス・パラメータ値の増加ともなうチタン窒化物皮膜に関する諸値の変化<sup>\*1)</sup>

(基板: 高速度鋼 SKH51)

プロセスパラメータ	構成相	硬さ	結晶粒度 (TiN)	圧縮応力	酸素濃度	[N]/[Ti]	表面あらさ	堆積速度	基板温度
被覆温度	TiN	↓	↑	↓	↓	↑	↓	—	↑
被覆時間	TiN	↓w <sup>*2)</sup>	↑	↓	↓w	↑	↑	—	↑
電子ビーム電流	TiN	↓w	↑	↓w	—	↓w	↑	↑	↑
バイアス電圧	TiN	↑~↓w	↓~↑w	↑~↓w	↓~↑w	↑~↓w	↓	—	↑
ガス圧力	TiN								
	Ti <sub>2</sub> N	↓	↑	↓	↓	↑	↑~↓	↓	—
	α-Ti								
窒素混合比	2.89Pa	TiN	↓w	↑w	↓w	—	—	↑	↑
	0.67Pa	TiN <sup>*3)</sup>	↑w	×	↑w	↓w	↑	↑	↑w
距離 <sup>*4)</sup>	TiN	↑w	↓	↑w	—	↑w	↑w	↓	↓
傾斜角 <sup>*5)</sup>	TiN	↑~×	↓w~↑w	↑~↓	↑w~↓w	—	↓	↓	↓~↑

\*1) ↑: 増加, ↓: 減少, ↑~↓: 増加後に減少, ↓~↑: 減少後に増加, —: 変化なし, ×: 測定不可  
 \*2) w は微量変化を表す \*3) 微量の Ti<sub>2</sub>N が存在 \*4) 基板と蒸発源の距離 \*5) 蒸発源に対する基板の傾き

の設定値が同一であることを意味する場合が多い。表1に HCD-IP 法で定量設定しうるプロセス・パラメータの種類およびそれらと膜質の間に潜在する因子などの関係について、現在までに得られた結果の一部をまとめて示した<sup>5)</sup>。これらの関係を参考にパラメータ制御を行えば再現性の高い被覆が可能かと言えそうとはかぎらず、実際にはパラメータとは称しにくい因子が複雑にかかわってくる。それを示唆する一例を図1に示す。これは

窒素ガス混合比によるチタン窒化物皮膜中の酸素濃度の変化を調べたものである。ガス圧力 0.67Pa では混合比の増加とともに濃度が減少しているが、注目すべきは、ある時期に作製した皮膜群と他の時期の皮膜群とでは、変化の傾向は同じでも、別々の曲線を描くことである。また圧力 2.89Pa でも作製時期に隔たりがあるものほど同一曲線に載りにくい。これらは蒸発源溶湯の形状、カソードの消耗状態あるいは槽内壁へのガス吸着程度などの変動が原因と考えられる。例えば、TiN 被覆では、蒸発源のチタン溶湯周辺の未溶解部にチタンよりもはるかに高融点の TiN が形成され、被覆回数を重ねるごとにその領域が拡大し、溶湯面が狭まってくる。その結果、たとえ“同じ条件”であっても、被覆を繰り返すごとに単位溶湯面積あたりの投入電力が大きくなり、堆積速度が増加する。後述するように、堆積速度の増加は基本的には圧縮応力を増加させ(3(1)(c)項参照)、ひいては皮膜と基板の密着性、皮膜表面の平滑性、耐食性ならびに耐摩耗性などをかなり劣化させる(5章参照)。なお図1における程度の酸素濃度差でも膜質がばらつくのかと言え、不都合なことに、微量な酸素混入でも圧縮応力の顕著な増加をもたらすことがわかっている。

このように安定した性能の皮膜を作製することが困難な背景には、人為的な制御が困難な、偶然性の強い因子が膜質と密接にかかわっているという事実が存在する。

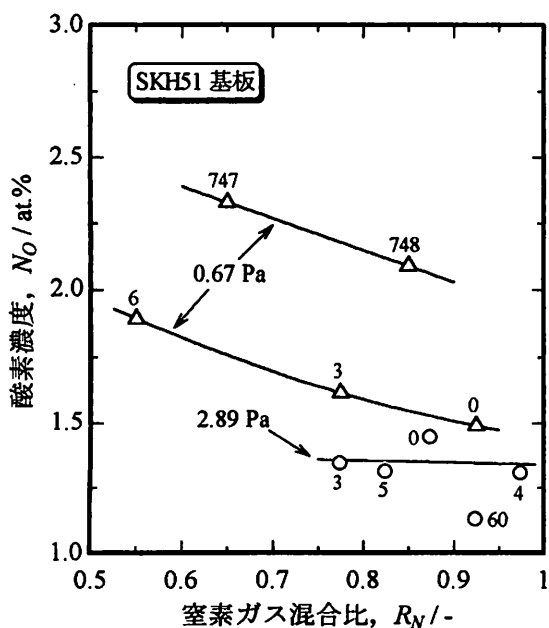


図1 窒素ガス混合比  $R_v$  によるチタン窒化物皮膜中の酸素濃度  $N_o$  の変化;  $R_v = N_2 / (Ar + N_2)$   
 (注) 記号の添数字は最初の皮膜を作製してから何日目で作製した皮膜かを表す。

### 3. 皮膜に特有な性質

同じ化合物でも皮膜とバルク材では大きく異なった性

質を示すことがある。ここでは皮膜特有の性質として内部応力と堆積構造をとりあげて説明する。

### (1) 内部応力<sup>9)</sup>

材料を皮膜化すると本質的に応力を誘発する。その原因に対する統一的な解釈は未だ行われておらず<sup>7)</sup>、多くの実験事実から推定しようとしているのが現状である。

#### (A) 応力発生原因の概念的な記述<sup>8)</sup>

原子の持つエネルギーは固体より気体の方がはるかに大きく、凝縮の過程で余分のエネルギーが放射や伝導で逃げようとする。しかし基板に到達した原子は付着による拘束を受けて移動度が低下しており、しかも原子の体積に対する表面積の割合が大きいため、放熱速度が非常に大きく、急速にエネルギーを失う。その結果、原子は安定な位置に移動(構造緩和)することができなくなる。このように凝縮過程で解放されるべきエネルギーの一部が歪みエネルギーとして蓄えられ、内部応力が発生する。

#### (B) 皮膜の応力に関する経験的な事実

これまでの結果では、次のようなことが言える<sup>7)9)10)</sup>。

- ① 応力は最大で 10GPa 程度で、多くの金属では 100MPa 以下、それ以下の値である。
- ② 化合物膜では圧縮応力、金属膜では引張応力を生じることが多い。ただし成膜方法によって応力の種類が異なり、同じ金属膜でも、真空蒸着では引張応力であるが、スパッタリングでは圧縮応力になることが多い。一般に、高エネルギーの原子が堆積するときは圧縮応力になる傾向がある。
- ③ 高融点、硬質の皮膜では大きな応力が発生しやすい。
- ④ C, B, Bi, Ga, ZnS, TiC, TiN, SiO<sub>2</sub>, ZnO, MgO,

Ti-Al-N などで圧縮応力が観測されている。

- ⑤ 成膜過程の多くは非平衡状態である。気体から凝縮するとき、基板温度が低いほど、堆積速度が大きいほど非平衡度は高いと考えられるが、同時に応力も大きい場合が多い。

- ⑥ 次節(2)で述べる皮膜構造との関係では、皮膜が zone I 構造から zone T 構造へ変化するとき引張応力から圧縮応力へと移行する。

#### (C) 内部応力を軽減するための考え方

原子の移動度を増大させ、構造緩和を促すことが基本的な考え方で、それには次の二つの条件が必要となる。

- ① 付着原子が移動に必要なエネルギーを有している。
- ② 付着原子の移動を阻害する要因が少ない。

まず①については、基板温度を上げることがもっとも容易な方法であるが、過度の温度上昇はイオンプレーティング法の優位点である低温プロセスに逆行する。また基板への電圧印可によってエネルギーを与えることもできる。応力緩和には数 eV 程度が有効とされている。過剰なエネルギーは原子を構造的に不安定な位置に強制移動させたり、種々の格子欠陥の誘因となることがある。その場合、結晶核の発生頻度を高め、現象的には微細結晶粒となることが多い。通常、結晶粒が微細化するときには内部応力の増大も同時に認められる<sup>5)11)</sup>。逆にエネルギーが低すぎると化合物合成に不利である。図 2 にバイアス電圧による TiN 皮膜の結晶粒径と応力の変化を示す。わずかな電圧印可で結晶粒は急速に微細化し、圧縮応力も急増している。さらに電圧を加えると、イオン衝撃による基板温度上昇のため、応力は逆に減少する。一方、cBN 皮膜を再加熱し、原子の熱活性化移動によって応力を除去した例もある<sup>12)</sup>。しかしこの方法は比較的高い温度を必要とし、TiN の場合は 800K 以上でないとその効果は期待できない(図 3<sup>13)</sup> 参照)。皮膜形成後では周囲の皮膜構成原子による拘束も受けるため、原子の熱活性化移動を活かすにはむしろ皮膜形成中に基板温度を上げる方が有利である。なお基板温度は被覆中に蒸発源からの輻射熱によって上昇するため、図 3 では被覆開始時の基板温度を被覆温度、平衡到達温度を平衡温度と呼んで区別した。

次に②の付着原子の移動を阻害する要因について、堆積速度が大きいときには構造緩和に向かう途中の原子に新たな原子が飛来・付着することによって移動度を低下させることがある<sup>11)</sup>。その場合、基板と皮膜が同一物質であれば構造緩和のための移動が容易であると思われるが、被覆の目的から考えて基板と皮膜とが同じ物質であることはまずあり得ない。したがって、まず小さい堆積速度で被覆することによって構造緩和ができるかぎり進んだ皮膜を形成させ、その後ある程度の皮膜厚さに達

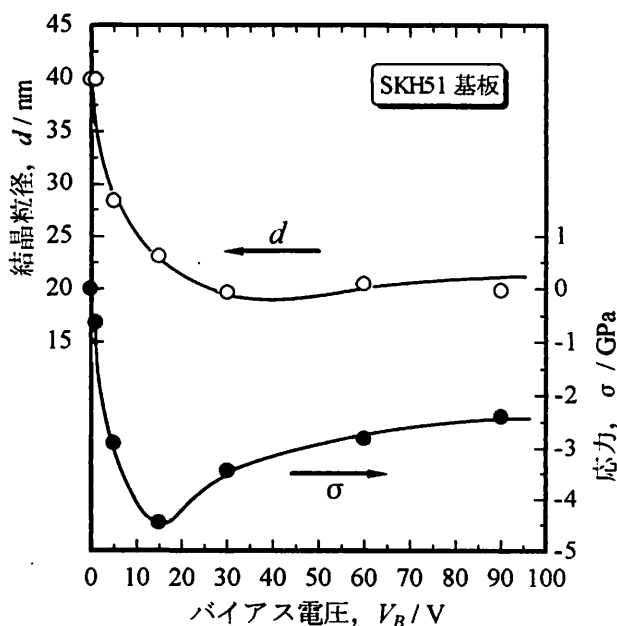


図2 バイアス電圧による TiN 皮膜の結晶粒径  $d$  と内部応力  $\sigma$  の変化

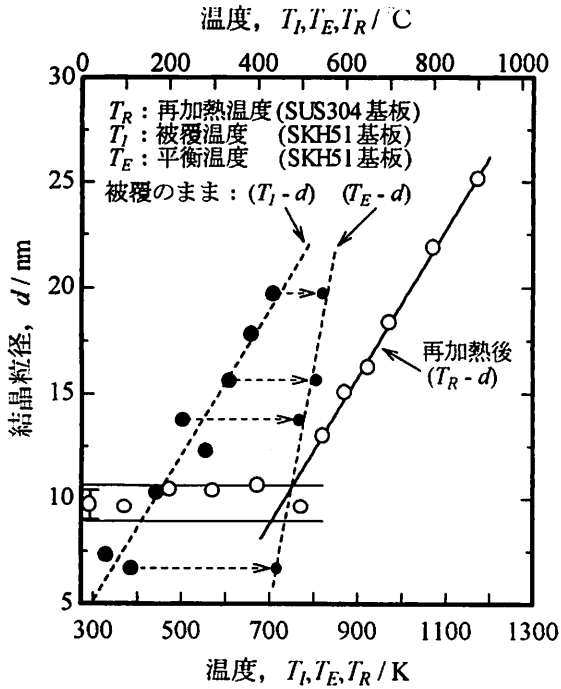


図3 被覆温度  $T_1$  および再加熱温度  $T_R$  による TiN 皮膜の結晶粒径  $d$  の変化

してから大きな堆積速度に切り替えるなどの被覆方法が効果的と考えられる。また皮膜成長面への吸着インヒビター\*1)も移動度に影響をおよぼす。図4<sup>14)</sup>にTiN皮膜形成時に酸素を意図的に添加したときの皮膜の酸素濃度と硬さ、結晶粒径および応力との関係を示す。本来、材料には結晶粒が微細化するほど硬さが増すという性質があり、また圧縮応力も硬さを増加させる。したがって図4の硬さ上昇は、酸素が付着原子の移動を妨げ、結晶粒の微細化と圧縮応力の増大とによる相乗効果として引き起こされたものと考えられる。なお図5に各プロセス・パラメータ値を種々変えて作製したTiN皮膜の結晶粒径と応力の関係を示す。両者の間にはパラメータ種を超越した強い相関性が存在しており、結晶粒径が構造緩和の程度を知るのに有効な指標になりうると思われる。

以上のように、内部応力に密接にかかわっている因子として①基板温度、②イオン照射エネルギー(電圧、電流密度、入射角、イオン種)、③堆積速度、④吸着インヒビターなどがあげられる。新しい被覆技術を開発するうえで、これらの取扱いは常に念頭に置く必要がある。

(2) 皮膜の堆積構造

(A) 堆積構造の分類

\*1) 吸着インヒビターの語句は後掲文献(18)-(20)の中で、皮膜成長面にガスが吸着することによって付着原子の移動あるいは皮膜面成長を抑制するものという意味で使用されている。同様に3(2)(A)項の吸着インヒビションの語句はそのような現象を示す。

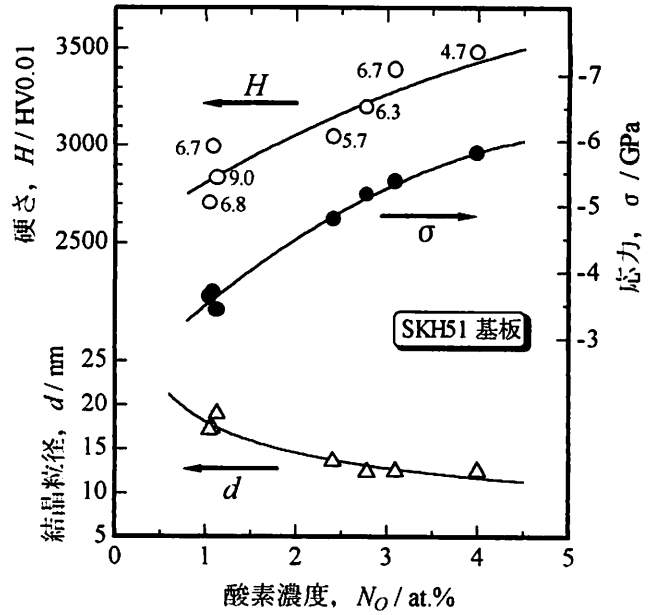


図4 TiN皮膜の硬さ  $H$ 、結晶粒径  $d$  および圧縮応力  $\sigma$  と酸素濃度  $N_O$  との関係

(注)記号の添数字は膜厚( $\mu\text{m}$ )を表す

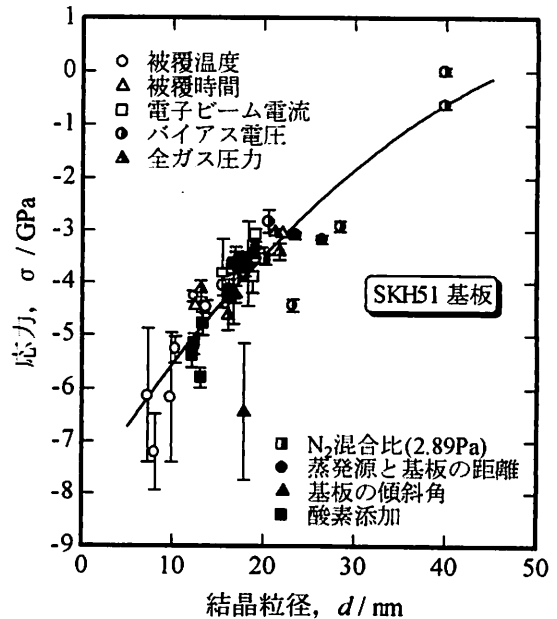


図5 各パラメータを種々変化させて作製したTiN皮膜における結晶粒径  $d$  と応力  $\sigma$  の関係

これには構造帯モデル(SZM: Structure Zone Model)<sup>15)-17)</sup>がよく使われる。例えば、J.A.Thorntonは銅のスパッタリング皮膜の構造を次のように分類している<sup>16)</sup>。

- ① zone I: ボイドによって分離されたドーム状の先細り結晶粒からなるポーラス構造(粒同士は弱い力で結合され、隙間が存在する)
- ② zone II: 明瞭な柱状晶粒構造
- ③ zone T: 緻密に堆積した繊維状結晶粒からなる zone I から zone II への遷移構造

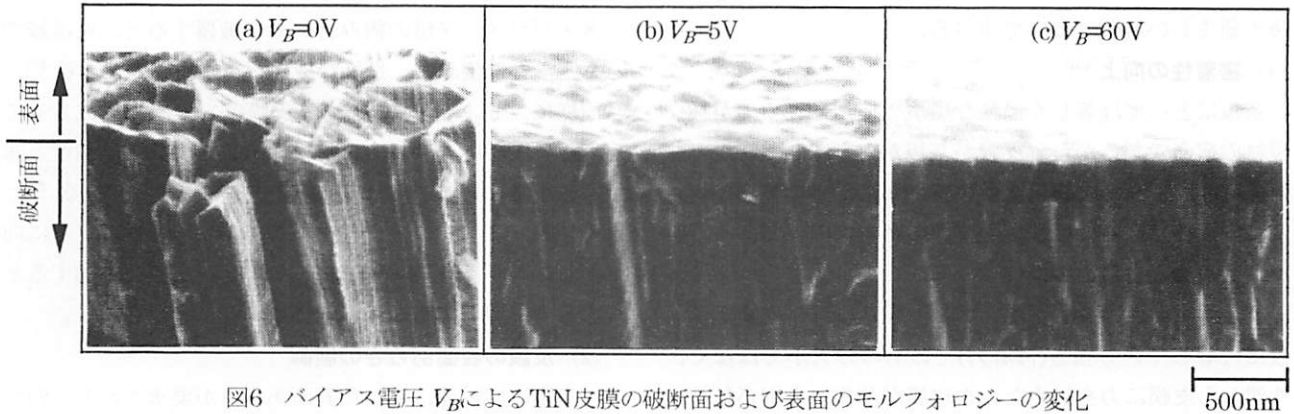


図6 バイアス電圧  $V_B$ によるTiN皮膜の破断面および表面のモルフォロジーの変化

④ zone III : 再結晶粒構造(原子の移動度が大きい場合)

被覆温度が低いイオンプレーティング法では zone I および zone T 構造が主体である。とくにバイアス電圧は堆積構造に大きく影響する。バイアス電圧が 0V のときには zone I 構造が観察され(図 6(a)), 表 1 に関する一連の実験で得られた皮膜の中では唯一引張応力を示した。これにバイアス電圧を加えると zone T 構造へと変化し、圧縮応力を生じる(図 6 (b), (c)). なお皮膜は著しい優先配向を示すことが多いが、その機構を吸着インヒビションの観点から説明づけた報告がある<sup>18)-20)</sup>。

(B) 堆積構造から予測されること

基本的にイオンプレーティング皮膜は基板表面に垂直な柱状晶を単位構造として堆積している。これらの粒間は結合力がそれほど強くないため、粒界に垂直方向の引張力や粒界面に平行な剪断力には弱いと予想される。また一度発生した欠陥は皮膜を貫通したピンホールなどに連続成長することが多いと考えられる(5章参照)。

4. パルクと皮膜の共通点

厚さ数  $\mu\text{m}$  の皮膜は原子サイズにくらべ著しく大きく、当然、皮膜中の原子はバルク材中と同様な挙動をし、皮膜とバルク材には共通点が見られるはずである。

(1) 硬さの結晶粒度依存性

図 7<sup>13)</sup> に示すように TiN 皮膜の硬さもバルク材と同様にホール・ペチの法則に従う。ただし皮膜では圧縮応力による硬さ増加(低温被覆)や、種々の欠陥および皮膜構造(バイアス電圧が低すぎるときの zone I 構造など)による硬さ低下が起こる。例えば、TiN バルク材の硬さは HV2000~2200 であるのに、皮膜では HV340~4000 の広い範囲で変動する<sup>14)</sup>。図 5 にも示したように、結晶粒が小さい皮膜ほど圧縮応力は大きい、過剰な圧縮応力は有害なことがほとんどであり、その意味では必要以上に硬い皮膜は良質な皮膜とは言えないように思われる。

(2) 皮膜とバルク材の耐食性

TiN 被覆した SUS304 の腐食電流は膜厚増加にともなって減少し、最終的にはガラスに被覆した TiN 皮膜と同じ値となる<sup>21)</sup>。この結果は、皮膜自身はバルク材とほぼ同等の耐食性を有してはいるものの、耐食性向上にはむしろ皮膜の環境遮断性が重要なことことを示している。すなわち皮膜に生じる種々の欠陥が腐食因子の進入経路となり、被覆材はバルク材より耐食性に劣ることが多い。したがって耐食皮膜を意図した化合物種の選定にあたっては、化合物自体の耐食性の優劣よりも、皮膜にしたときに欠陥が発生しにくい(環境遮断性に優れている)化合物であることを選定の優先基準とするべきである。なお TiN 被覆材では、皮膜の圧縮応力は皮膜欠陥部での基板腐食を促進する傾向が見られる<sup>22)</sup>。

5. 皮膜特性を考慮した被覆技術の展開事例

現在までに開発してきた被覆技術の具体例をあげ、開

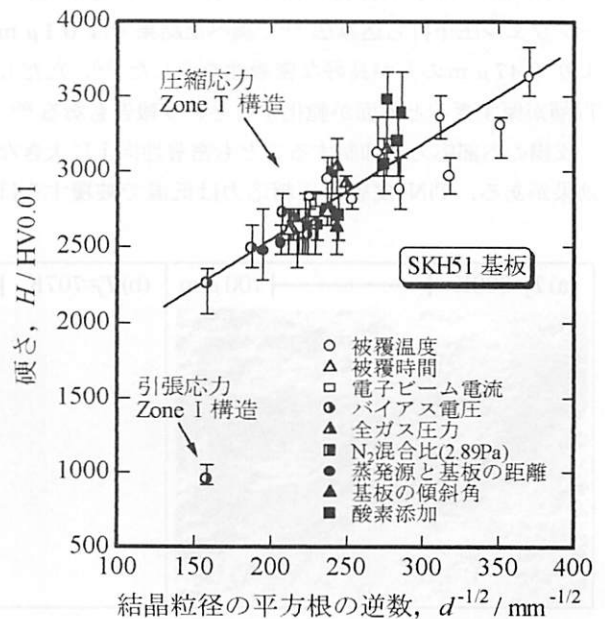


図7 TiN皮膜における結晶粒径  $d$ と硬さ  $H$ の関係

発の過程で留意した基本的事項や残された課題および今後の望ましい展開について述べる。

#### (1) 密着性の向上<sup>23)</sup>

基板にとっては著しく過酷な環境で使用されるのが被覆材の宿命であるから、皮膜が基板から剥離した時点で製品は非常に深刻な損傷を受ける。したがって被覆技術にまず求められるのは基板と皮膜の密着性向上である。

#### (A) 密着力と付着力の違い

通常、密着性が良い、悪いと言うときには、皮膜が基板に付着している強さ(付着力)そのものの大小ではなく、外部から皮膜に力を加えたとき皮膜が基板から剥がれるまでに行った単位付着面積あたりの仕事量、あるいは力の与え方が一定であるときには、引き剥がすのに要した単位付着面積あたりの力の大小を称している。多くの場合、我々が測定しようするのは外部から加えた力の大きさであるが、剥離は皮膜が基板に付着している力に逆らって、その大きさを上回る力が付着面に作用したときに起こる。

#### (B) 密着性の改善方法

これには①皮膜と基板の付着力そのものを高める、②皮膜と基板の界面(付着面)への応力集中を緩和する、③皮膜の内部応力を小さくするなどの方法が考えられる。これまでに提案された方法は上記①～③のいずれか、または複数を組み合わせて改善を図っている。

よく用いられる方法として基板と TiN 皮膜の間に薄い Ti 層を挿入する(アンダーコート)方法がある。それによる密着性向上の理由として、①Ti 層と基板の反応(例えば、鋼基板中の炭素と反応して TiC を形成<sup>24)~25)</sup>、②Ti 層による応力緩衝効果<sup>25) 26)</sup>、③皮膜と基板の濡れ性改善<sup>27)</sup>などが言われている。Ti 層の最適厚さもこれらのどの効果を期待するかで異なるものと思われるが、多くは 0.1~0.2 μm と言われている<sup>28)~30)</sup>。筆者らがロックウェル圧子打ち込み法<sup>31)</sup>で調べた結果では 0.1 μm より 0.47 μm の方が良好な密着性を示した<sup>32)</sup>。ただし Ti 層が厚すぎると界面が脆化するという報告もある<sup>28)</sup>。

皮膜の内部応力を抑制することも密着性向上に大きな効果がある。TiN 皮膜の圧縮応力は低温で被覆するほ

ど顕著に増加するが、構造緩和を促進するようなプロセス・パラメータ値の組み合わせで被覆すると、室温域でも密着性に優れた、良好な被覆を行うことができる<sup>33)</sup>。同様に、Ti<sub>2</sub>N を主体とする皮膜は、室温で形成させてもその圧縮応力は 707K での TiN 皮膜の 1/5 程度と非常に小さいため<sup>34)</sup>、低温被覆が非常に容易である<sup>35)</sup>。その際、ミッシュメタルを添加すると密着性はさらに向上したが<sup>23)</sup>、TiN-6wt.%Al 皮膜でも La を添加すると密着力が増加することが報告されている<sup>36)</sup>。

#### (2) 皮膜の表面あらさの制御

皮膜には用途に応じた表面あらさが要求される。例えば、医療器具では過度の平滑面は照明の反射光により術者の作業に支障をきたすことがある。一方、機械部品の摺動部では基本的には平滑なほど好ましいと予想される。

#### (A) 表面あらさにおよぼす被覆条件の影響<sup>34)</sup>

各プロセス・パラメータと表面あらさの関係はすでに表 1 に示した。例えば、被覆温度を上昇させると表面あらさは減少する。図 8(a)に示すように低温域(330K)での皮膜にはクレータ状の剥離や亀裂を無数に生じたが、558K および 609K では数十 μm の大きさの皮膜欠落部が局所的に認められ、707K では非常に平滑な面となる(図 8(b))。このように被覆温度による表面あらさの変化は皮膜表面の剥離、亀裂および欠落などの形成・消失を反映していた。その場合、圧縮応力は 707K での 3.4GPa に対して、330K で 6.1GPa、387K で 7.2GPa と低温域で著しく大きく、皮膜の剥離や欠落は過大な圧縮応力が主因と考えられる。事実、亀裂の片側が他方側へ盛り上がっていることが多い(図 8(c))。

一方、バイアス電圧の増加は表面の平滑化をもたらす。電圧 0V の皮膜は粗い柱状晶からなり、典型的な zone I 構造である。各柱状晶の先端はひし形あるいは正方形に近い形で、それらが互いに異なった傾斜をなし、鋭い起伏を生じている(図 6(a)参照)。これらはわずかな電圧印可でも zone T 構造に変化し、柱状晶が微細化するとともに、表面起伏は鈍化し、平滑化に向かう(図 6(b))。さらに電圧を増加すると、柱状晶の微細化と緻密化が進

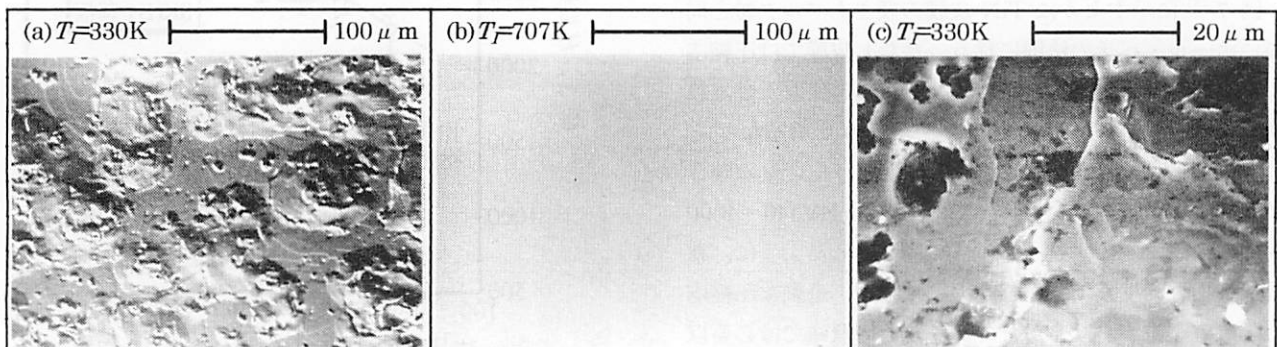


図8 被覆温度  $T_f$  による TiN 皮膜の表面状態の変化



み、表面はより一層滑らかになる(図 6(c)). なお通常の被覆で得られる TiN 皮膜は zone T 構造と考えるとよい。

以上のように、表面あらさの変化が表面の幾何学的形状と明確に対応している場合もある。しかしながら、多くの場合は、プロセス・パラメータの変化にともなう形状変化が明瞭でないにもかかわらず、表面あらさの有意な変化が起こる。次項では、その理由を考える。

(B) 表面あらさへの圧縮応力のかかわり

前項で被覆温度が低下すると圧縮応力が増加し、同時に表面あらさも増大することを指摘した。ところが圧縮応力の増加が常に表面あらさの増大をもたらすかと言えばそうではない(表 1 参照)。それでは圧縮応力は表面あらさにどのようにかかわっているのだろうか。その疑問に対しては図 9 が有益な示唆を与えてくれる。この図は全ガス圧力による表面あらさの変化を示したものであるが、表面あらさが極大となる 1.60Pa は、ガス圧力を減じるにしたがって、皮膜構成相が TiN 単相から (TiN + Ti<sub>2</sub>N(微量)), (Ti<sub>2</sub>N + α-Ti)混合相へと変化すると同時に、TiN(111)配向から極度の TiN(220)配向へと移行する圧力でもある。いま種々の方位を持つ柱状晶群で構成された皮膜に圧縮応力が作用した場合を考える。そのとき皮膜は基板に垂直方向の歪みを生じるが、弾性定数は結晶異方性を示すため、各柱状晶で歪み量が異なり、表面あらさは増加するものと考えられる。例えば、1GPa の圧縮応力が加わった Nb 膜では結晶方位によってその歪みに最大 0.7% 近くの差を生じる<sup>37)</sup>。これは、柱状晶間の結合力が無視しうる程度に弱い場合、厚さ 10 μm の皮膜で 0.07 μm の高低差に相当する。事実、表 1 に関して得られたすべての TiN 皮膜において、表面あらさが大きい皮膜では特定の優先方位は示さないのに対して、平滑性に優れた皮膜では例外なく結晶配向性の著しい皮膜であり、しかも配向面の種類にはあまり関係しなかった。なお図 9 であらさがもっとも小さい 0.45Pa の皮膜は(Ti<sub>2</sub>N + α-Ti)混合相で、5 (1) (B) 項で既述したように、その圧縮応力は TiN 皮膜よりはるかに低い。

(C) 表面あらさが変化する理由

以上のことから、表面あらさには皮膜の圧縮応力と結晶配向性が密接に関係しており、あらさを増大させるのには次の二通りの様式がある。

① 過剰な圧縮応力が存在する場合

クレータ状の剥離、亀裂および局所的な欠落などの表面形状変化を生じ、著しい荒れを引き起こす。

② 形状変化が起きない程度の圧縮応力が存在する場合

結晶方位の異なる結晶粒が隣接しているとき、弾性定数の結晶異方性に起因した各粒間の歪み差によって荒れが生じる。したがって結晶配向性が著しい皮膜ほど滑らかな表面を呈し、配向面の種類にはあまり関係しない。

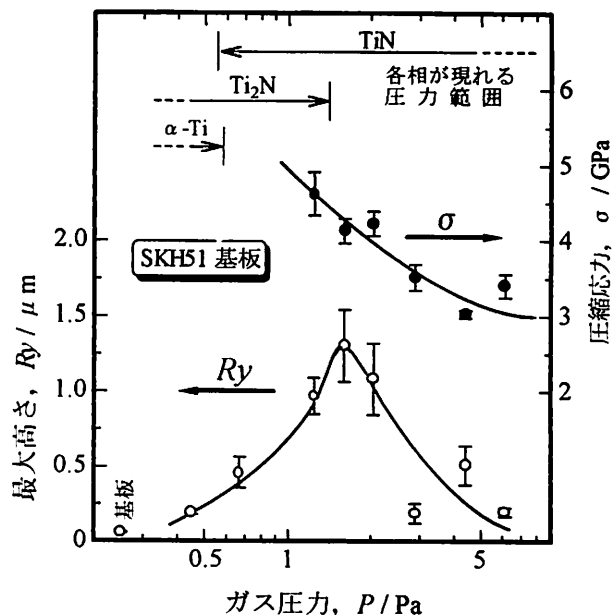


図9 全ガス圧力Pによるチタン窒化物皮膜の表面あらさ(最大高さRy)の変化

(D) 表面あらさの制御方法

まず圧縮応力の制御であるが、それに対する指針は 3 (1) (C) 項ですでに述べた。次に結晶配向性の制御について、これに関して論理的に取り扱った報告は少ない。ただ結晶配向性の変化を吸着インヒビションの観点から解釈しようとする試みがある<sup>18)-20)</sup>。それは吸着インヒビターが多いときは皮膜成長面における表面エネルギーの高い結晶面に吸着されやすいため、その結晶面の成長が遅くなるという考え方である。例えば TiN の(111)面と(200)面を考えると表面エネルギーは(111)面が高いため、吸着インヒビターが多いときは(111)面に優先吸着し、その面の成長を遅らせて(111)面配向をもたらす。逆に吸着インヒビターが少ないときは(111)面の成長が速いため、(200)面が広がり(200)面配向となる<sup>18)</sup>。ただし筆者らが TiN 皮膜形成時に強い吸着インヒビション効果を持つと思われる酸素を導入して結晶配向性の変化を調べたところ、酸素を増量するほど (220)面や(200)面配向が強まる結果が得られた。これについては酸素導入による結晶配向性の変化を吸着インヒビション説で解釈すべきかを含めてさらに検討の余地がある。

(3) 低温被覆<sup>33) 35) 38)</sup>

低温被覆では過大な圧縮応力が発生し、皮膜の密着性や表面平滑性を劣化させるのが最大の欠点である。高温被覆では基板加熱時にあらかじめ炉壁からの水分や吸着酸素などが放出された後で被覆を行うことになる。これに対して低温被覆では被覆前の吸着ガスの放出は少なく、被覆時に蒸発源溶湯の輻射熱によって一気に放出されたガスが皮膜へ混入する。この混入酸素は圧縮応力を顕著

に増加させるため、低温被覆した皮膜の表面にはクレータ状の剥離や亀裂を全面に生じ(図 8(a)参照), TiN 特有の黄金色にも乏しい。一方、高温被覆した酸素濃度の低い皮膜は光沢のある黄金色を呈する(図 8(b))。

そこで①槽壁の十分なベイクング(不純物酸素混入の抑制), ②バイアス電圧低下(欠陥発生の抑制), ③ガス圧力増大(堆積速度の抑制すなわち付着原子移動度の増大)などによる圧縮応力の軽減を図ったところ, 室温被覆でも高温被覆と識別できないほど良好な皮膜を形成させることができた(図 10 (a))。また TiN 皮膜にくらべてもともと応力の少ない  $Ti_2N$  を主体とした皮膜では低温被覆が容易である(図 10(b))。この皮膜を銅, 黄銅およびアルミニウムに被覆し, 皮膜面を外側にして  $180^\circ$  曲げを行い, 突頂部を観察したところ, 亀裂は生じているものの, ピーリングや剥離はまったく認められなかった<sup>38)</sup>。

#### (4) 被覆方法による機能強化

チタン窒化物被覆において Ti 層をアンダーコートすると密着性が向上し<sup>24)~28)</sup>, また Ti と TiN を交互に積層した皮膜では腐食環境に対する遮断性が大幅に向上し, その摩耗特性も TiN 単層膜とは大きく異なる<sup>39)40)</sup>。

#### (A) 耐食性<sup>39)</sup>

腐食試験はプラスチック射出成型の耐食性を評価するために試作した高温高圧腐食試験装置で行った<sup>32)</sup>。まず圧力容器内に樹脂(ABS 樹脂: ポリ塩化ビニール = 7:3)50g と蒸留水  $30cm^3$  を入れ, その上方に試験片を設置する。次に, 圧縮空気  $0.997MPa$  の圧力に設定した後,  $443K$  まで加熱するが, 加熱とともに昇圧し, 最大  $2.8MPa$  に達する。容器内ではポリ塩化ビニールの熱分解により塩化水素が発生し, 高温高圧の腐食雰囲気形成される。試験時間は  $10.8ks$  とした。

被覆方法の種類はそれぞれ①試片 B 群: 基板前処理の  $Ar^+$  ボンバード電圧を変化, ②試片 T 群: アンダーコート Ti 層の厚さを変化, ③試片 C 群: Ti/TiN 多層被覆の層数と各層厚さを変化させたものである。図 11 に試験後の試片表面の状態を示す。防食効果を十分に発揮するには, 皮膜と基板の密着性も重要な因子であると考えられるが, ボンバード電圧は密着性に大きく影響すると言われている。そこで試片 B 群は, 電圧を B1 の  $1.0kV$  から B5 の  $2.4kV$  まで変化させてボンバードした後, ごくわずかな Ti 層(厚さ  $0.10\sim 0.36\mu m$  でバラツキ)を被覆し, その上に TiN 皮膜を形成させた。しかしながら

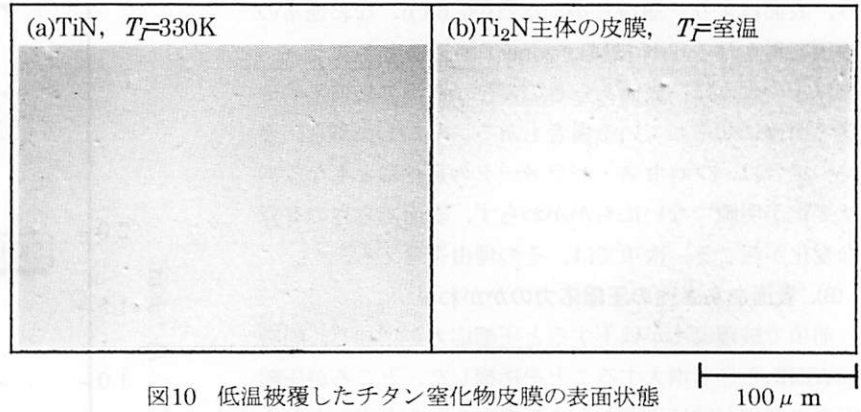


図10 低温被覆したチタン窒化物皮膜の表面状態

電圧による耐食性の変化は認められなかった。試片 T 群では Ti アンダーコートの厚さを T1 の  $0.10\mu m$  から T6 の  $2.23\mu m$  まで変えてから TiN 被覆を行った。試片 T8 は TiN 層のみ, 試片 T7 は Ti 層のみである。Ti 層が厚いほど腐食が少ない傾向を示したが, Ti 単層( $7.79\mu m$ )だけでは逆に防食効果は少なかった。試片 C 群は Ti と TiN を交互に積層被覆したものである(表 2 参照)。物理蒸着膜は基板表面に垂直な柱状晶構造を呈することが多く, 欠陥は柱状晶に沿って連続成長し, 貫通孔などを形成しやすい。多層化は, TiN と結晶構造が異なる Ti を TiN 層の間に挿入し, 貫通孔を分断することを狙ったものである。ただ Ti 層が薄すぎると, その効果を発揮しにくいことが指摘されている<sup>41)42)</sup>。図 11 と表 2 を照合すると, 試片 C1 や C3 のように, 最外 TiN 層直下の Ti 層が厚いほど耐食性向上に有利であると思われるが, 層数が支配要因となっている結果も得られており<sup>43)</sup>,

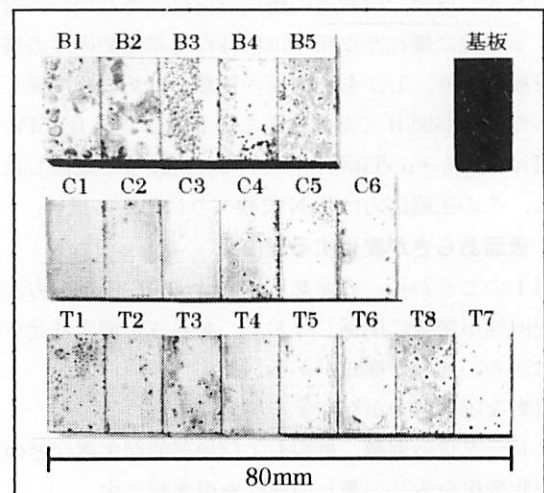


図11 種々の方法でチタン窒化物系皮膜を被覆した Cr-Mo 鋼の高温高圧腐食試験後の表面状態

(注) B1~B5:  $Ar^+$  ボンバード電圧を変化  
C1~C6: Ti/TiN 多層被覆; 層数・層厚さを変化  
T1~T6: アンダーコート Ti 層厚さを変化  
T8: TiN 単層被覆, T7: Ti 単層被覆



最適な積層方法については未だ検討の余地がある。

(B) 耐摩耗性<sup>40)</sup>

ボール・オン・プレート方式往復摺動型の摩擦摩耗試験機を用いた。試験は硬さ 936HV0.01 でφ 3/8 インチの SUJ2 球を相手材とし、室温無潤滑、垂直荷重 0.98N、摺動幅 6mm、摺動周波数 2Hz、摺動数 5000 サイクルの条件で行った。

多層膜で耐摩耗性向上

を目的とするときは最外 TiN 層を厚くする方が有利と予想していたが、意外なことに最外 TiN 層が厚いほど摩耗痕深さが大きい結果となった。その際、摩耗の進行が最外 TiN 層直下の Ti 層で阻止される傾向が見られた。一方、バイアス電圧を変化させて作製した TiN 単層膜について皮膜内部応力と摩耗量の関係を調べたところ、図 12 に示すように、バルク材での一般論とはまったく逆行する結果が得られた。すなわち圧縮応力が大きいもののほど摩耗量が增大している。その理由は次のように考えられる。基板との界面で変位を拘束された皮膜に圧縮応力が働くと、皮膜には基板表面に垂直方向の歪みが生じる。各柱状晶の弾性定数が異なるため柱状晶界面には剪断力が作用し、かつ摩擦相手材と皮膜の接点では皮膜表面に平行な引張力が加わる。そのとき、ひとたび皮膜

表 2 Ti/TiN 多層膜における積層状態

(基板：HPM2(日立金属㈱製 Cr-Mo 系プレハードン鋼))

試片	層数	被覆時間比 (Ti/TiN)	膜厚 (μm)								全体
			←基板側				皮膜表面側→				
			Ti	TiN	Ti	TiN	Ti	TiN	Ti	TiN	
C1	4	1/1	0.83	1.14	0.92	0.93	—	—	—	—	3.82
C2	4	1/2	0.48	1.23	0.40	1.32	—	—	—	—	3.43
C3	6	1/1	0.64	1.34	0.43	0.85	1.21	0.84	—	—	5.31
C4	6	1/2	0.32	0.90	0.31	0.97	0.38	0.65	—	—	3.53
C5	8	1/1	0.48	0.64	0.48	0.70	0.53	0.69	0.61	0.59	4.72
C6	8	1/2	0.45	0.79	0.37	0.86	0.43	0.98	0.46	1.07	5.41

(注)被覆総時間：0.9ks；C5 および C6 の最外 TiN 層はそれぞれ 0.13ks および 0.20ks

表面に微細亀裂を生じると、亀裂は皮膜内部に向かって進展し、圧縮応力の増加はそれを加速させると考えられる。多層膜では Ti 層が柱状晶間の亀裂進展を阻止する効果があり、結果的に最外 TiN 層が厚いものほど摩耗深さが大きかったものと解釈できる。バイアス電圧 0V の皮膜は弱い引張応力を生じており、耐摩耗性は非常に劣る。なお圧縮応力が大きい皮膜は硬さが高いため、硬い皮膜ほど耐摩耗性が悪い傾向を示すことには注意を要する。

(5) 膜厚制御の精度向上<sup>43)44)</sup>

皮膜が十分な機能を発揮するには、膜質自体の優劣以外に、適正な膜厚が必要であり、とくに多層膜では各層厚さをどのように設計するかが機能に大きく関係する。

(A) 膜厚測定法

ここでは、得られた結果の概略のみを述べる。

①走査型電子顕微鏡(SEM):皮膜断面の直接観察による。基準長さによる較正を行うと、高精度の測定が可能であるが、試料調整などが煩雑である。以下の各方法の精度はこの方法を標準にして述べる。②蛍光 X 線分析法:例えば鋼基板の場合、皮膜が厚いほど基板からの FeK α線強度が減衰することを利用して測定する。25.7μm と非常に厚い皮膜や構成相が種々変化した皮膜でも良好な精度で測定できるが、亀裂などを生じた皮膜や緻密さに欠ける zone I 構造の皮膜では若干過小な値となる(図 13 参照)。③X 線回折分析法:鋼基板の α-Fe(110)からの回折線強度を測定する方法による。皮膜が厚すぎると回折線強度が弱く、測定精度がかなり劣化した。例えば、25.7μm の皮膜は 15.7μm と測定された。ただ構造用皮膜の厚さを想定した 15μm 以下の皮膜では蛍光 X 線分析法と同じ測定精度と考えるとよい。④表面あらさ計:6~26%厚く測定された。⑤走査型レーザ顕微鏡:4~19%薄く測定された。なお上記④、⑤は簡便性に優れた方法である。⑥高周波グロー放電発光分光分析(GDS)

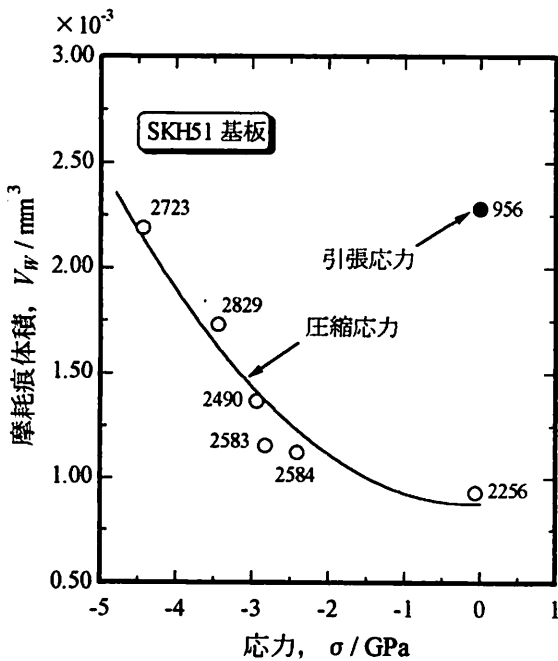


図12 TiN単層皮膜の内部応力σと摩耗量Vwの関係 (注)記号の添数字は皮膜硬さ(HV0.01)を表す

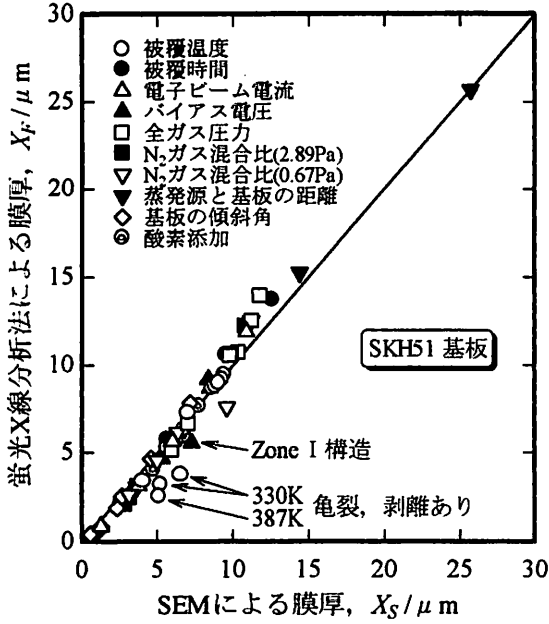


図13 SEMと蛍光X線分析法で測定した膜厚の関係

法：とくに多層皮膜に対して非常に有効である。これは皮膜表面から基板に向かって Ar<sup>+</sup>スパッタリングしながら連続的に分光分析を行う方法であり、スパッタリング時間に対する複数元素の濃度分布が同時に得られる。この濃度分布から各層厚さを求める。具体的には、まず厚さが既知の TiN 単層膜と Ti 単層膜を分析し、スパッタリング速度を求めておく。次に Ti/TiN 多層皮膜の各層のスパッタリング時間から Ti 層と TiN 層それぞれの厚さを求める。結果の一例を表 3 に SEM 法の値と比較して示す。分析条件は周波数 13.56MHz、電力 40W、アノード径 4mm、Ar 流量 33.3cm<sup>3</sup>/s(標準状態)で、スパッタリング速度は TiN : 15.5nm/s、Ti : 31.5nm/s である。比較的精度の良い測定が可能である。各層界面の分離精度などいくつかの課題は残るが、短時間に測定でき、しかも皮膜元素の濃度分布も同時に得られ、構造用皮膜の管理には非常に有望であると思われる。もちろん単層膜にも精度よく適用できる。

(B) 被覆中の膜厚管理指標

プロセス・パラメータ値と堆積速度の間には強い相関性がある(表 1 参照)。したがって、本来ならば被覆時間による膜厚管理が可能はずである(時間管理)。しかしながら実際にはプロセス・パラメータとは無関係な要因により堆積速度の予期せぬ変動がしばしば起こる。そこで、もっと的確な管理指標を見いだすことを目的として①蒸発源への投入電力(電力管

表 3 Ti/TiN 多層皮膜の GDS 分析結果

皮膜構成		膜厚 (μm)		スパッタリング時間 (s)	
		SEM	GDS		
基板側	Ti	0.61	0.57	18	
	TiN	1.04	0.84	54	
	Ti	0.21	0.44	14	
皮膜表面側	TiN	0.67	0.53	34	
	Ti	0.80	0.95	30	
↓		TiN	0.69	0.73	47
全体		4.02	4.06	197	

理)、②基板へ流れ込む電気量(電気量管理)を取り上げ、それらの有効性を検討した。図 14 は時間管理で不自然な変動が見られた被覆条件での結果を電気量および電力で再整理したものである。電気量および電力いずれの管理法でも相関性は増大したが、とりわけ電気量管理で顕著であった。しかも電気量管理では皮膜構成相種を超越して適用できた。電力管理が電気量管理より劣る理由は次のように考える。電力は電子ビーム電流  $I_b$  とカソード電圧  $V_c$  との積で与えられる。ところが HCD-IP 法においては  $I_b$  は設定できるが、 $V_c$  は溶湯やカソードの消耗状態あるいはガス圧力やガス混合比などが変化するとそれに応じて  $I_b$  の設定値を保持するように自然に変化する。溶湯やカソードの状態は人為的な制御が不可能であり、そのため電力管理にはおのずと限界がある。

(C) 電気量管理法による高耐食性多層膜の再現被覆

前項 5(4)(A)でもっとも良好な耐食性を示した多層膜 C3 の再現被覆を試みた。まず Ti および TiN 各単層膜における堆積速度と電気量の関係から多層膜 C3 の各層厚さに対応する電気量を求めておき、それにしたがって電気量計による監視を行いながら多層膜を形成させた。図 15 に示すように、少なくとも各層の厚さについては非常に精度の高い再現被覆を行うことができる。

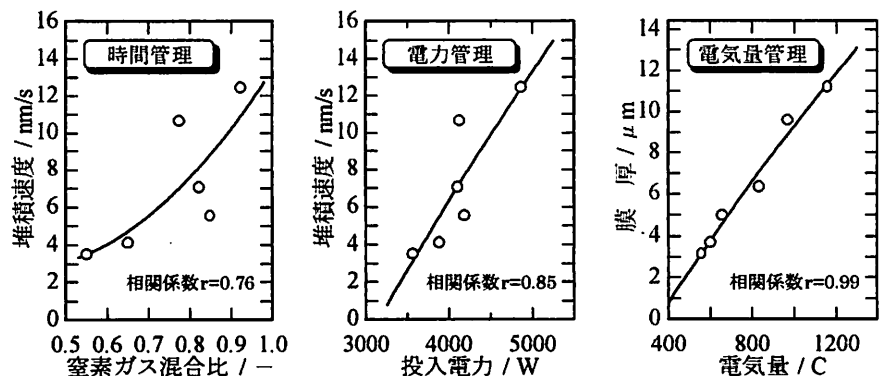


図14 膜厚制御に対する各管理法の有効性；〔窒素ガス混合比変化； 0.67 Pa〕  
(注)膜厚(μm)=堆積速度(nm/s)×0.9

ところで、さらに良好な再現性を得るためにはどのような方を講じればよいだろうか。すでに膜質制御が困難な背景については第2章でも一部触れたが、ここではもっと具体的な例を挙げてみたい。図16は各プロセス・パラメータ値を種々変化させてチタン窒化物皮膜を形成させたとき、基板電流が被覆中に変動する様子を被覆処理回数に対して示したものである。図中の黒

印はパラメータ値の変化によって基板電流に影響されるもの、白印は影響されないものを示している。被覆開始時の基板電流は小さいが、被覆時間とともに漸増し、通常は被覆終了時に最大となる。注目すべきは、蒸発源のチタン全部を更新した(調整なし)直後の被覆における基板電流は全体的に小さいが、消耗した量だけのチタンを補給しながら被覆処理回数を重ねていくと、被覆開始前後の基板電流はともに上昇し、あるレベルの変動範囲に落ち着くようになる。この基板電流が落ち着いた時期に作製した皮膜では硬さや応力などが比較的バラツキのない膜質を示す。このような蒸発源更新後に見られる経時変化を抑制するには、蒸発源を更新したときに、あらかじめ電子ビーム電流を大きくして溶解し、チタンがルツボになじむようにする。このような調整を行うと(図16の調整有り)、蒸発源更新直後からでも基板電流は安定する。この状態で電気量管理による被覆を行うと、膜厚および膜質ともにバラツキの少ない皮膜を得ることができる。

## 6. まとめ

どのような化合物を被覆するかを考えると、通常はそのバルク材における特性を参考にして選定することが多い。しかし予想したような機能が得られることはむしろ少ない。それは皮膜とバルク材では根本的に異なるものが存在するからである。被覆効果を最大限に発揮させるためには、皮膜とバルク材では何が同じで、何が異なるのかを常に視野に置きながら技術開発を行っていくことが重要である。なお被覆後の皮膜改質処理<sup>45)</sup><sup>46)</sup>およびTiN皮膜の腐食環境に対する遮断性<sup>22)</sup>については割愛したが、それらは各文献を参照頂ければ幸いである。

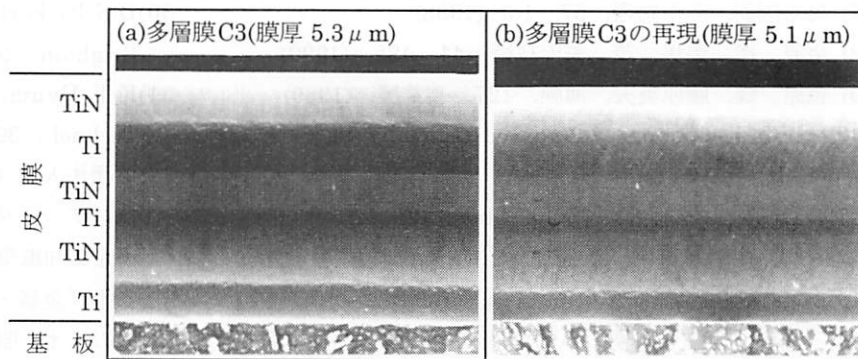


図15 多層膜C3およびその再現膜の積層状態(基板: Cr-Mo鋼) 2 μm

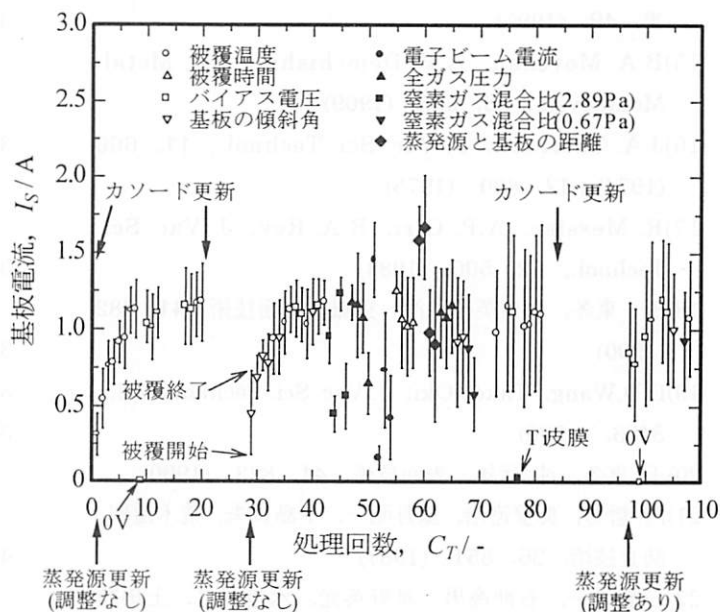


図16 装置使用履歴による基板電流 $I_s$ の変化

## 参考文献

- 1) 竹田博光 編, セラミック コーティング, 日刊工業新聞社, (1988)
- 2) 精密工学会 表面改質に関する調査研究分科会 編, 表面改質技術・ドライプロセスとその応用, 日刊工業新聞社, (1988)
- 3) 精密工学会・硬質膜の形成と応用に関する調査・研究分科会 編, スーパーコーティング 硬質膜の機能と利用技術, 大河出版, (1992)
- 4) 社団法人 表面技術協会 編, PVD・CVD 皮膜の基礎と応用, 槇書店, (1994).
- 5) 三浦健一, 石神逸男, 久野正人, 水越朋之, 浦谷文博, 金田博之, 小川倉一, 日本真空協会関西支部 平成8年度第2回研究例会資料, 13, (1996)
- 6) 「小特集/表面処理と処理層の内部応力」, 表面技術, 43, No.7, (1992)

- 7) 馬来国弼, 応用物理, 57, 16, (1988)
- 8) 金原 燦, 馬場 茂, 表面技術, 41, 485, (1990)
- 9) 金原 燦, 藤原英夫, 薄膜, 127, 裳華房, (1989)
- 10) H. Windischmann, J. Vac. Sci. Technol., A9, 2431, (1991)
- 11) J.-E. Sundgren, Thin Solid Films, 128, 21, (1985)
- 12) 村川正夫, 渡部修一, 三宅正二郎, 表面技術協会第 82 回講演大会講演要旨集, 124, (1989)
- 13) 三浦健一, 石神逸男, 久野正人, 金田博之, 日本金属学会誌, 59, 303, (1995)
- 14) 石神逸男, 三浦健一, 久野正人, 水越朋之, 浦谷文博, 日本熱処理技術協会第 40 回講演大会講演概要集, 49, (1995)
- 15) B.A. Movchan, A.V. Demchishin, Fiz. Metal. Metalloved., 28, 653, (1969)
- 16) J.A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol., 11, 666 (1974); 12, 830, (1975)
- 17) R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, J. Vac. Sci. Technol., A2, 500, (1984)
- 18) 王 東冬, 村田英昭, 沖 猛雄, 表面技術, 41, 382, (1990)
- 19) D.D. Wang, Takeo Oki, J. Vac. Sci. Technol., A8, 3163, (1990)
- 20) 王 東冬, 沖 猛雄, 表面技術, 41, 823, (1990)
- 21) 門 哲男, 真壁遼治, 望月昭一, 中島貞夫, 荒木道郎, 防食技術, 36, 551, (1987)
- 22) 三浦健一, 石神逸男, 星野英光, 水越朋之, 上田順弘, 浦谷文博, 日本熱処理技術協会第 46 回講演大会講演概要集, 67, (1998)
- 23) 石神逸男, 三浦健一, 網沢栄二, 熱処理, 33, 35, (1993)
- 24) C.C. Cheng, A. Erdemir, G.R. Fenske, Surf. Coat. Technol., 39/40, 365, (1989)
- 25) C.C. Cheng, A. Erdemir, G.R. Fenske, US DOE Rep., (1989)
- 26) A. Erdemir, C.C. Cheng, Surf. Coat. Technol., 41, 285, (1990)
- 27) C.M. Van Thoor, A.J. Hemsworth, G.M. Nicholas, M.R. Crispin, J. Mater. Sci., 26, 1311, (1991)
- 28) M. Van Stappen, B. Malliet, L. De Schepper, L.M. Stals, J.P. Celis, J.R. Roos, Surf. Eng., 5, 305, (1989)
- 29) U. Helmersson, B.O. Johansson, J.E. Sundgren, H.T.G. Hentzell, P.E. Billgren, J. Vac. Sci. Technol., A3, 308, (1985)
- 30) D.S. Rickerby, R.B. Newbery, Proc. IPAT 87, Brighton, 206, (1987)
- 31) K.T. Hyum, H.H. Joo, B.H. Hahn, Surf. Coat. Technol., 39/40, 409, (1989)
- 32) 財団法人プラスチック技術振興センター, 西日本プラスチック成形技術開発協同組合, 平成 6 年度 中小企業知識集約化支援共通基盤技術開発事業 成果報告書「金属・プラスチック材料の高機能化を図るためのイオン照射技術の確立」, 85, (1994)
- 33) 三浦健一, 石神逸男, 星野英光, 浦谷文博, 上田順弘, 平成 9 年度大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集, 90, (1997)
- 34) 石神逸男, 三浦健一, 久野正人, 水越朋之, 浦谷文博, 日本熱処理技術協会第 42 回講演大会講演概要集, 7, (1996)
- 35) 石神逸男, 三浦健一, 久野正人, 佐藤幸弘, 網沢栄二, 日本熱処理技術協会第 35 回講演大会講演概要集, 35, (1992)
- 36) 金 桂京, 于 力, 戴 少侠, 于 志明, 金属学報, 26, B16, (1990)
- 37) 村上正紀, 日本金属学会報, 29, 240, (1990)
- 38) 石神逸男, 網沢栄二, 浦谷文博, 特許第 2052988 号
- 39) 石神逸男, 三浦健一, 久野正人, 横山雄二郎, 上田順弘, 浦谷文博, 小川倉一, 日本真空協会第 37 回真空に関する連合講演会講演予稿集, 1, (1996)
- 40) 久野正人, 石神逸男, 三浦健一, 小川倉一, 日本熱処理技術協会第 42 回講演大会講演概要集, 11, (1996)
- 41) 山本兼司, 中山武典, 泊里治夫, 佐藤廣士, 気相コーティングによる鉄鋼の表面高機能化, 129, 日本鉄鋼協会, (1995)
- 42) R. Hubler, A. Schroer, W. Ensinger, G.K. Wolf, W.H. Schreiner, I.J. Baumvol, Surf. Coat. Technol., 60, 561, (1993)
- 43) 石神逸男, 三浦健一, 星野英光, 水越朋之, 上田順弘, 浦谷文博, 日本熱処理技術協会第 46 回講演大会講演概要集, 69, (1998)
- 44) 石神逸男, 三浦健一, 星野英光, 水越朋之, 上田順弘, 浦谷文博, 日本熱処理技術協会第 44 回講演大会講演概要集, 35, (1997)
- 45) 星野英光, 石神逸男, 三浦健一, 上田順弘, 日本熱処理技術協会第 46 回講演大会講演概要集, 29, (1998)
- 46) 星野英光, 石神逸男, 三浦健一, 大森直之, 特願平 10-071762