

反応性イオンプレーティング法における チタン窒化物皮膜の膜質制御

Control of Properties of Titanium Nitride Films in Reactive Ion Plating

三浦 健一* 石神 逸男** 水越 朋之***
Ken'ichi Miura Itsuo Ishigami Tomoyuki Mizukoshi

(2003年7月14日 受理)

キーワード：イオンプレーティング, TiN, 膜質, 硬さ, 結晶粒度, 組成, 不純物酸素, 応力, 構造緩和

1. はじめに

イオンプレーティング法は、1963年、米国NASAのMattoxら¹⁾によってはじめて提唱された皮膜形成法である。それは、加熱・蒸発させた金属原子の一部をグロー放電プラズマ中でイオン化させ、負電圧に印加した基板上に衝突させて皮膜を形成する方法であった。従来の真空蒸着法に比べて皮膜の密着性がきわめて強く、比較的密着性に優れたスパッタ法より成膜速度が格段に速いという特徴を有していた。1972年には、Bunshahら²⁾がMattox法を発展させた活性化反応蒸着(Activated Reactive Evaporation: ARE)法により、蒸発金属と反応ガスとの合成によって初めてTiC皮膜の形成に成功した。それ以来、化合物皮膜の形成が注目されるようになり、中空陰極放電(Hollow Cathode Discharge: HCD)法^{3,4)}、クラスターイオンビーム法⁵⁾、高周波励起法⁶⁾、多陰極法⁷⁾など様々な方式が提唱され、イオンプレーティング法は化合物皮膜形成法として産業界に着実に普及するに至った。中でも、TiNやTiCなどの硬質化合物皮膜を切削工具に被覆することによって、その切削寿命を飛躍的に延長させたことは、イオンプレーティング法が工業的に大きな成功を収めた一例と言える。また、最近では、材料の表面改質による高機能化が新製品の開発において、かなり重要視されるようになってきてい

る。そのような中、イオンプレーティング法はその適用分野を着実に拡大させている。

しかしながら、イオンプレーティング法では、皮膜形成に関わる制御因子が多いため、成膜方式や、例え同じ成膜方式でも装置や被覆条件によって形成される皮膜の性質が大きく変動することが知られている⁸⁾。すなわち、同じ化合物皮膜を被覆した場合でも、被覆条件によっては形成される皮膜の性質が要求される性能に全く応え得ない場合がある。また、実際には、同じ装置を用いて同じ被覆条件で形成した皮膜でさえも、その性能が大きく異なることがしばしばあり、人為的に操作が可能な被覆条件以外の因子も膜質に大きな影響を及ぼす。

このような状況を背景として、筆者らは、イオンプレーティング法における膜質制御に関する基礎的知見を明示するため、各種プロセスパラメータと形成される皮膜の性質との関係について詳細に調べてきた。またその際には、被覆条件と膜質との間に潜在する本質的な膜質支配因子を見出し、これら3者の因果関係について明らかにすることを常に念頭に置いた。対象をHCD法によるチタン窒化物皮膜の形成としたが、そこで得られた知見は、成膜方式や装置、化合物種を超越した膜質制御に関する普遍的な知見になりうるものと考えられる。本稿では、まずチタン窒化物皮膜の耐摩耗性を議論する上で不可欠な皮膜硬さを膜質として取り上げ、結晶粒径、皮膜組成、不純物酸素、そして内部応力などとの関係について述べ、皮膜硬さの支配因子を明示する。そして、皮膜硬さをはじめとする諸特性を支配している因子として、皮膜に特有の内部

* 材料技術部 金属表面改質グループ

** 材料技術部

*** 材料技術部 金属材料グループ

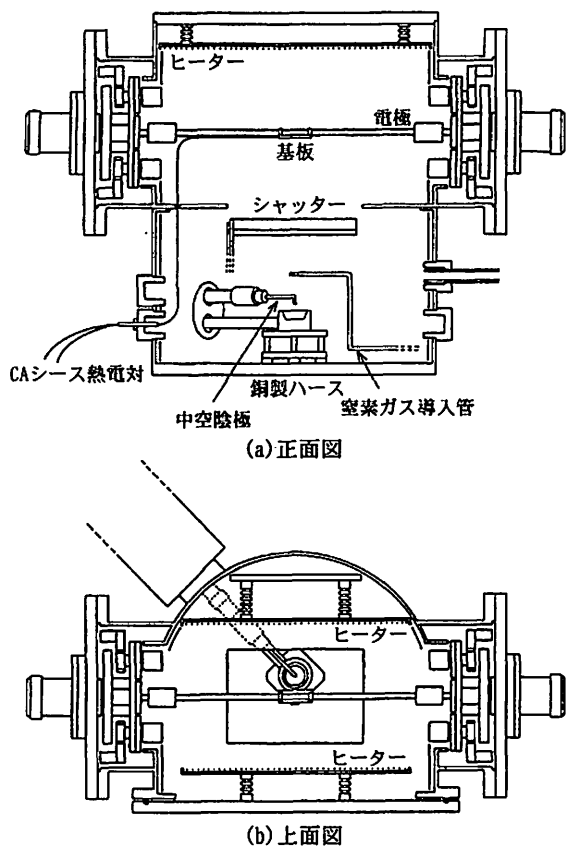


図1 HCD方式イオンプレーティング装置の概略

応力に着目し、その制御因子について検討を加えた結果を報告する。

2. 成膜装置とプロセスパラメータ

チタン窒化物皮膜の形成に用いた装置は、(株)昭和真空製のHCD方式イオンプレーティング装置SHP-400Tを基本にして、本研究の目的に合うように設計・製作したものである。その概略を図1に示す。図のように蒸発室と蒸着室がシャッターで分離されており、蒸着室の前面、後面および上面にはヒーターが

表1 プロセスパラメータと実験範囲

プロセスパラメータ	実験範囲	標準条件
被覆温度, T_1 (K)	330 ~ 707	707
被覆時間, t (ks)	0.3 ~ 1.5	0.9
電子ビーム電流, I_b (A)	120 ~ 200	180
基板バイアス電圧, V_B (V)	0 ~ -90	-30
全ガス圧力, P (Pa)	0.45 ~ 6.13	2.89
ガス混合比 ¹⁾ , R (-)	0.775 ~ 0.975	0.925
距離 ²⁾ , L (mm)	145 ~ 350	242
傾斜角 ³⁾ , θ (deg.)	0 ~ 180	0

¹⁾ $[N_2]/[Ar+N_2]$, ²⁾ 基板と蒸発源との距離, ³⁾ 蒸発源に対する基板の傾き

設置されている。また、被覆処理中の基板への輻射熱の影響を定性的に監視するため、基板取り付け位置近傍にφ1.0mmのCAシース熱電対を設置した。この熱電対は必要に応じて基板中心部に挿入し、基板温度を直接測温する際にも用いた。中空陰極はタンタル製であり、陽極は水冷された銅製ハースで、その容量は14.5cm³である。排気系は油回転ポンプと複合分子ポンプで構成されている。

本装置で人為的に操作が可能なプロセスパラメータは表1に示す8つである。それぞれのパラメータの影響について調べるため、表1に示す実験範囲でそれぞれ被覆処理を行った。その際、あるパラメータの影響を調べるとき、他のパラメータはすべて表1の最右欄に標準条件として示した値に固定した。

3. 皮膜硬さを支配している因子

各プロセスパラメータを増加させたときのチタン窒化物皮膜の硬さや結晶粒径などの諸値の変化を表2に一括して示す。なお、これらは高速度工具鋼SKH51基板上に形成させたチタン窒化物皮膜に関するものである。形成された皮膜の構成相をX線回折

表2 各プロセスパラメータを増加させたときのチタン窒化物皮膜の諸値の変化

プロセスパラメータ	硬さ	構成相	基板温度 ⁴⁾	結晶粒径	組成比 [N]/[Ti]	不純物酸素濃度	圧縮応力
被覆温度	↓	TiN	↑	↑	↑	↓	↓
被覆時間	w↓	TiN	↑	↑	↑	w↓	↓
電子ビーム電流	w↓	TiN	↑	↑	w↓	-	w↓
基板バイアス電圧	↑→w↓	TiN	↑	↓→w↑	↑→w↓	↓→w↑	↑→w↓
全ガス圧力	↓	α -Ti+Ti ₂ N TiN+Ti ₂ N TiN	-	↑	↑	↓	↓
ガス混合比 ¹⁾	w↓	TiN	↑	w↑	-	↓	w↓
距離 ²⁾	w↑	TiN	↓	↓	w↑	-	w↑
傾斜角 ³⁾	-→×	TiN	↓	w↓→w↑	-	w↑→w↓	↑→↓

↑: 増加, ↓: 減少, ↑→↓: 増加後減少, ↓→↑: 減少後増加, -: 変化なし, ×: 測定不可, w: わずかな変化
¹⁾ $[N_2]/[Ar+N_2]$, ²⁾ 基板と蒸発源との距離, ³⁾ 蒸発源に対する基板の傾き, ⁴⁾ 最終到達基板温度

により調べた結果、全ガス圧力の系列にあるように、一部にTi₂N相およびα-Ti相が検出されたが、ほとんどはTiN単相であった。なお、TiN+Ti₂Nの混合相と判断された皮膜については、透過電子顕微鏡(TEM)によりTi₂N相の析出状態などを解析したが、その析出はわずかで、しかも、基材との界面付近にしか存在しておらず、ほぼTiN単相皮膜と見なされた⁹⁾。

(1)硬さとプロセスパラメータの関係¹⁰⁾

一例として、被覆温度による硬さの変化を図2に示す。なお、硬さは超微小硬度計を用いて皮膜表面から直接測定した。図中では、硬さ測定に必要な膜厚(圧痕の対角線長さの1.5倍以上)を有していた値を黒印で、そうでないものを白抜きで示した。硬さは被覆温度の増加とともに低下している。ただし、被覆温度とは被覆開始時の基板温度のことであり、実際の基板温度は図3に示すように蒸発源からの輻射熱および基板へのイオン衝撃により被覆処理中に徐々に上昇する。このため、最終到達基板温度は表2に示したとおり被覆温度の系列以外でも変化している。表2に示した硬さの変化と基板温度の変化について見ると、ほとんどすべての系列において非常に密接な関係にあることがわかる。すなわち、基板温度が高くなる被覆条件で形成した皮膜の硬さは低い傾向にある。また、いずれの系列においても、ほとんどの皮膜が2000~3000HV程度の硬さを有していた。これはTiNのバルク材での値(1800~2100HV)¹¹⁾よりも著しく高い値である。このようなことは反応性スパッタリング法によって形成されたTiN皮膜においても認められている¹²⁾。

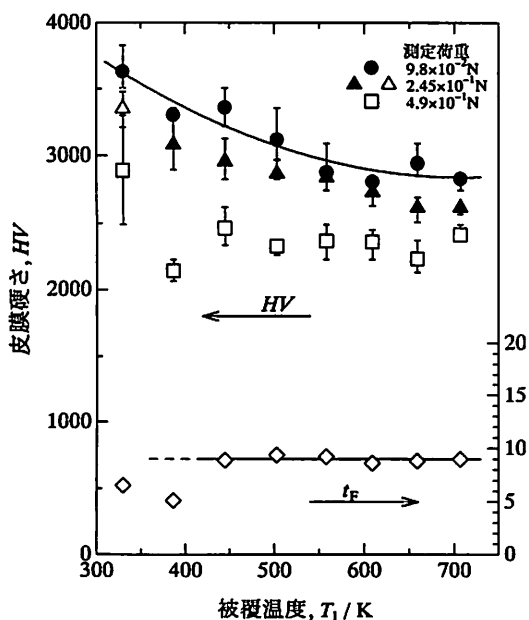


図2 被覆温度による硬さおよび膜厚の変化

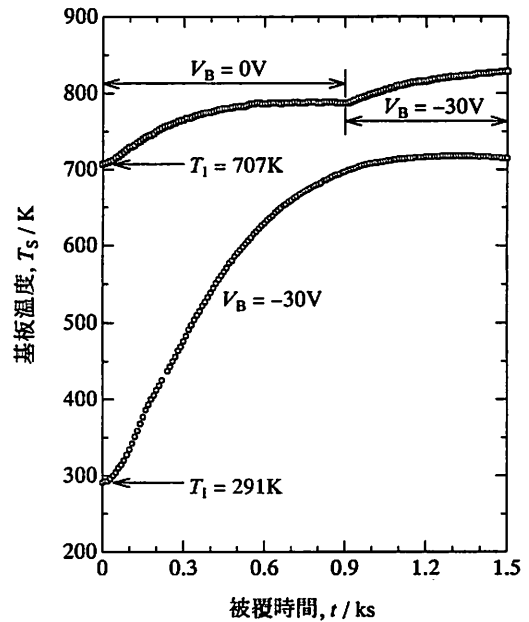


図3 被覆処理中の基板温度の変化

(2)硬さと結晶粒径の関係¹⁰⁾

多結晶体の硬さが結晶粒径に依存することは良く知られている。そこで、TiN単相皮膜について、X線回折により得られたTiN111回折線の広がりに対してScherrerの式¹³⁾を適用して、皮膜の結晶粒径を見積もった。各パラメータに対する結晶粒径の変化は表2のとおりである。図4に結晶粒径の平方根の逆数と硬さの関係を示す。ただし、図示した硬さの値は荷重 $9.8 \times 10^{-2} \text{N}$ で測定した値の中で、測定に必要な膜厚を有していた有効値のみである。基板バイアス電圧0Vで形成した皮膜を除くと、パラメータ系列に関係なくすべてがほぼ同一直線上にあり、Hall-Petch則¹⁴⁾

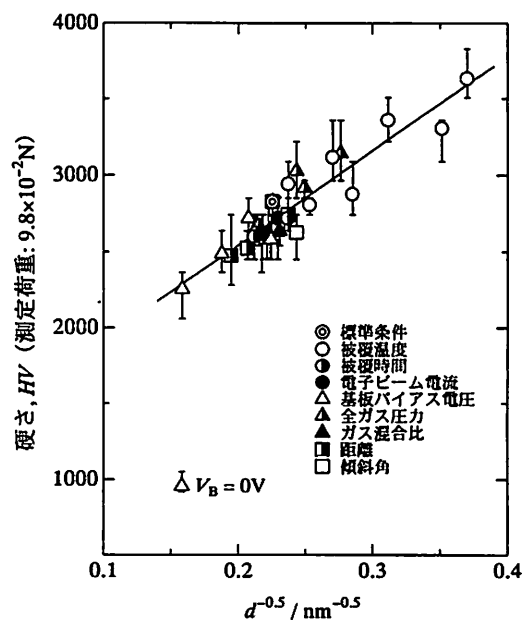


図4 結晶粒径dの平方根の逆数と硬さの関係

と全く同様の次に示すような関係が成立している。

$$H_V = H_{V0} + k_H d^{-0.5} \quad (1)$$

ここで、 H_V は硬さ、 d は結晶粒径を表し、 H_{V0} および k_H は定数である。このような結晶粒径と硬さの関係は、Ni電気めっき膜¹⁵⁾、HCD法によるCr膜¹⁶⁾およびNi-20Crの真空蒸着膜¹⁷⁾においても成立することが報告されている。

なお、後述するように、本実験で得られた皮膜には非常に大きな圧縮応力が存在していた。この場合、当然、不均一歪が存在することが予想されるが、不均一歪の存在は回折線のブロードニングを引き起こすため、Scherrerの式から算出される結晶粒径はかなり小さく見積もられることになる。そこで、不均一歪の最大値が、皮膜に存在する圧縮応力によって生じる皮膜表面に垂直な方向の歪に等しいと仮定し、Williamson-Hall法¹⁸⁾を応用して回折線の広がりから不均一歪の影響を分離して結晶粒径を見積もる試みを行った。しかし、この結果でも図4と同様の関係が認められた¹⁹⁾。

また、図4の関係は、結晶粒径も基板温度と密接な関係にあることを意味する結果でもある。すなわち、基板温度が高くなる条件で形成した皮膜ほど硬さが低く、結晶粒径が粗大化している(表2参照)。この原因としては、まず熱活性化による粒界移動が考えられる。その正否を確かめるため、SUS304基板上に室温で形成したTiN皮膜を窒素ガス雰囲気中で1173Kまでの種々の温度で0.9ks間再加熱したときの結晶粒径の変化を調べた。その結果を図5に示す。同図にはSKH51基板上に被覆したTiN皮膜についての被覆開

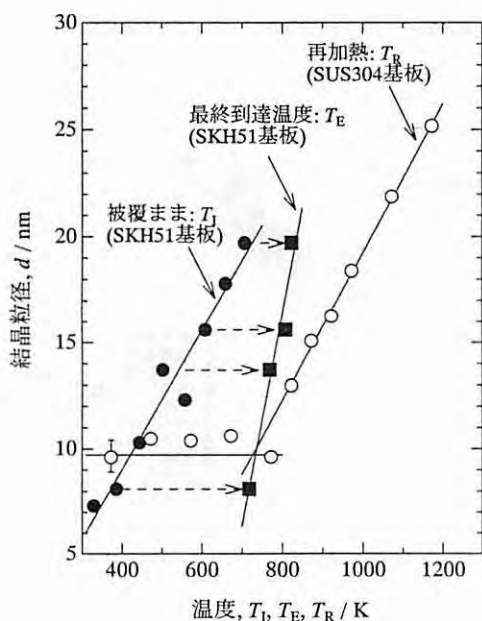


図5 再加熱による結晶粒径の変化

始温度および最終到達温度に対する結晶粒径の変化も示した。再加熱の場合、約800Kを超えると結晶粒径が粗大化し始めるが、被覆温度707Kでの皮膜と同じ結晶粒径を得るには1020Kでの再加熱が必要であることがわかる。この温度は被覆温度707Kでの最終到達温度823Kよりはるかに高い温度である。したがって、基板温度が高い条件での結晶粒径の粗大化の原因を粒界の熱活性化移動に求めるには無理があるようである。むしろ、皮膜の形成過程を考えると、基板温度が高い場合には基板表面に到達した原子の表面易動度が大きく、結晶粒径を形成する過程で粗大化を進行させるものと思われる。また、基板バイアス電圧の増加は基板温度を上昇させるにもかかわらず、結晶粒径が微細化する領域が存在しているが(表2参照)、これは電圧の印加が結晶の核発生頻度を高めること、および、基板に到達した原子のスパッタ効果を高め、易動度を低下させることが原因と考えられる。したがって、基板バイアス電圧の印加は、低電圧では結晶粒径の微細化を引き起こすが、高電圧の場合は基板温度の上昇を通じて結晶粒径を粗大化させるものと思われる。

(3)硬さと堆積状態の関係¹⁰⁾

皮膜の堆積状態を調べるため、皮膜を基板ごと衝撃破断し、皮膜の破面を走査電子顕微鏡(SEM)により

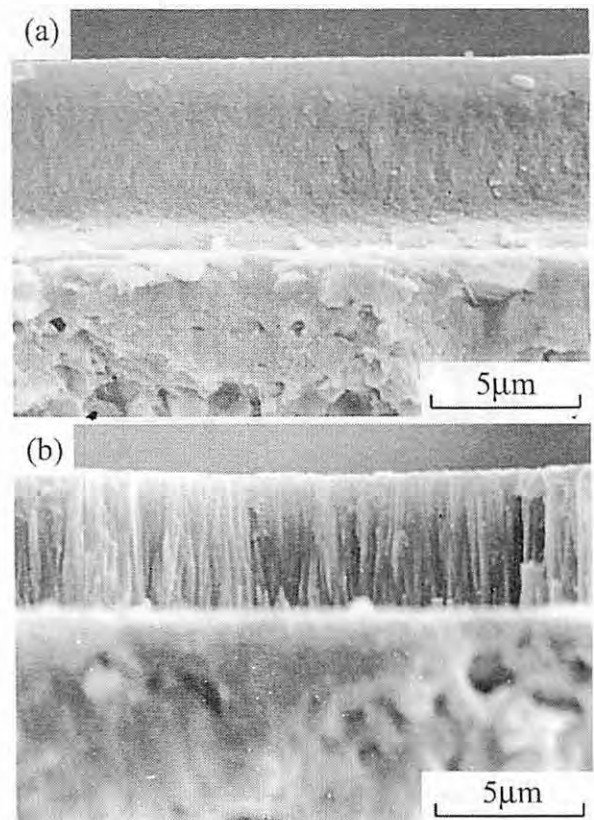


図6 皮膜破断面のSEM写真
(a) $V_B = -30V$ (標準条件), (b) $V_B = 0V$

観察した。皮膜のモルフォロジーを論じるとき、よく Thornton の分類法²⁰⁾ が用いられるが、それによると形成された皮膜の堆積状態は、ほとんどが zone T に属する繊維状構造であった。一例として、標準条件で形成した皮膜の破断面の SEM 写真を図 6 (a) に示す。ただ、基板温度が低い時には皮膜の破面は特徴のない平滑面で硬さが高く、逆に、高い基板温度の場合は zone II にかなり近いと判断される繊維状構造で硬さは低い傾向にあった。また、基板バイアス電圧を印加せずに形成した皮膜の堆積状態は図 6 (b) に示したように典型的な zone I の明瞭な柱状晶構造を示した。Thornton によれば、zone I 構造を呈する皮膜は柱状晶間にポイドなどの欠陥が多数存在し、粒界の結合力が非常に弱いとされている²⁰⁾。事実、基板バイアス電圧を印加せずに形成した皮膜の硬さは 956 HV と他に比べて著しく低い硬さを示した。図 4 において、この皮膜のみが他の皮膜群が示す傾向から外れたのは堆積状態が著しく異なることが原因と考えられる。したがって、皮膜の堆積状態もまた硬さに影響を及ぼすことがわかる。

(4) 硬さと化学組成の関係^{9,21)}

皮膜試料の化学組成分析法としては、試料の絶対量が少ないことから湿式の化学分析法の適用が困難な場合が多く、機器分析法を選択することが一般的である。筆者らは、機器分析法の中で比較的定量精度に優れているとされる電子プローブ微小部分分析法 (Electron Probe Microanalysis: EPMA) において、薄膜にも適用可能な定量補正法を考案し、チタン窒化物皮膜の組成比 [N]/[Ti] および不純物酸素濃度の決定を行った。定量補正法の詳細および定量精度については既報^{22,23)} を参照されたい。

(A) 組成比 [N]/[Ti]

各プロセスパラメータに対する皮膜の組成比 [N]/[Ti] の変化は表 2 のとおりである。組成比は皮膜形成時の窒素分圧が大きく変化する全ガス圧力の系列では当然変化しているが、窒素分圧が変化しない他の系列においても変化が認められる。表 2 からわかるように、組成比もまた基板温度と密接に関係しており、基板温度が高い条件で形成された皮膜ほど化学量論組成に近いチタン窒化物皮膜が形成された⁹⁾。なお、その他、Ti の蒸発速度や N の優先スパッタリングを考慮することで、組成比 [N]/[Ti] の変化を定性的に説明することができた⁹⁾。

組成比 [N]/[Ti] に対する硬さの変化を図 7 に示す。硬さは化学量論組成からの減少とともに上昇しており、組成比に対する強い依存性が認められる。組成比

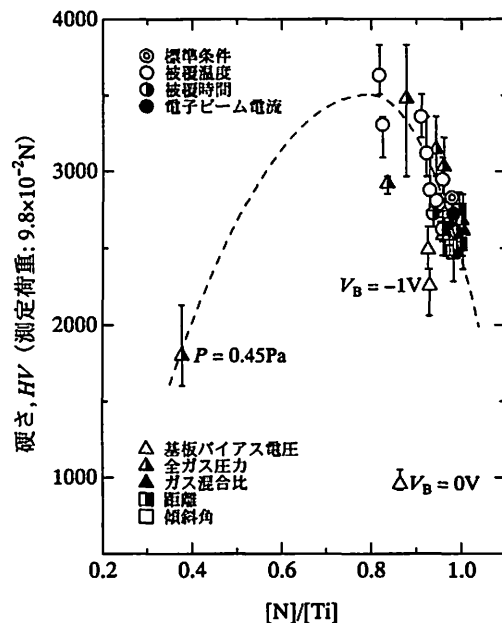


図 7 組成比 [N]/[Ti] に対する硬さの変化

の低下で硬さが増加する傾向は HCD 法による Li らの結果²⁴⁾ でも認められている。また、組成比が 0.38 と最も低い値を示した全ガス圧力 0.45 Pa で形成した皮膜および基板バイアス電圧 0V で形成した皮膜はかなり低い硬さを示しているが、前者は本実験の中で唯一軟質の α -Ti が析出している皮膜であり、後者は前述したとおり、堆積状態が他の皮膜と著しく異なる皮膜である (図 6 (b) 参照)。

化学量論組成を有する TiN 相の格子定数は 0.424 nm であり、過剰化学量論組成および過少化学量論組成のいずれの場合も格子定数は低下する²⁵⁾。これは広い組成範囲で原子空孔が安定であることを意味する。TiN が共有結合性の強い化合物であることを考慮すると、過少化学量論組成では N 空孔の増加によって結合数が減少し、本質的には硬さの低下をもたらすと考えられる。事実、TiN バルク材では化学量論組成からの減少で硬さが低下する¹²⁾。また、硬さの物理的意味を考慮すれば、皮膜の堆積状態や結晶粒径をはじめ、転位密度や配向性なども硬さに影響を及ぼすため、図 7 に示された硬さの組成比 [N]/[Ti] に対する依存性は見かけ上の傾向である可能性が高い。

組成比の変化によって変動する物性として格子定数を挙げるができる。図 8 に TiN 422 回折線のピーク位置から算出した格子定数の値を組成比の関数として示す。低電圧で形成した皮膜および Ti₂N 相を含む皮膜を除き、格子定数は組成比の低下とともに増大する傾向にある。図には Pearson がまとめた格子定数の値²⁵⁾ も同時に示したが、その変化とは全く逆の傾向を示している。さらに注目すべき点は、そのほとんど

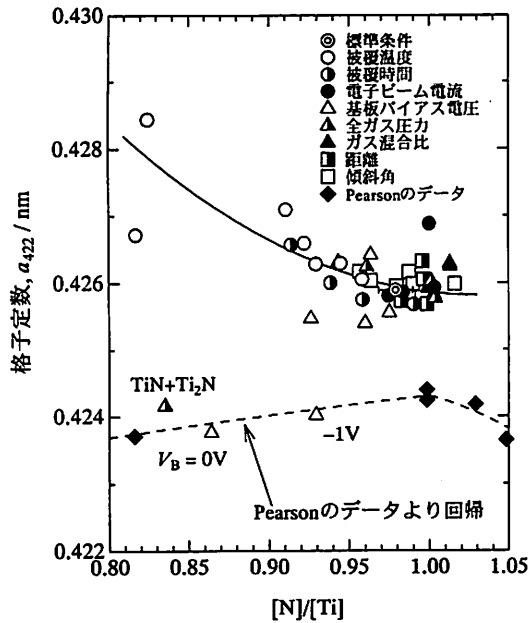


図8 組成比[N]/[Ti]に対するTiN422回折線から算出した格子定数の変化

どすべての値がPearsonによる値よりはるかに大きいことである。このような格子の膨張の原因としては不純物元素の混入などが考えられるが、不純物として酸素の混入を考えた場合、Tiの低次酸化物であるTiOがTiNと同じ結晶構造であることを考慮すると^{25,26}、OはTiN格子中ではNと置換して存在する可能性が高く、このとき格子定数はむしろ小さくなる²⁶。他に考えられる原因としては、皮膜に圧縮応力が存在し、皮膜表面に垂直な方向の格子面間隔が膨張していることを挙げることができる。後述するように、本実験で

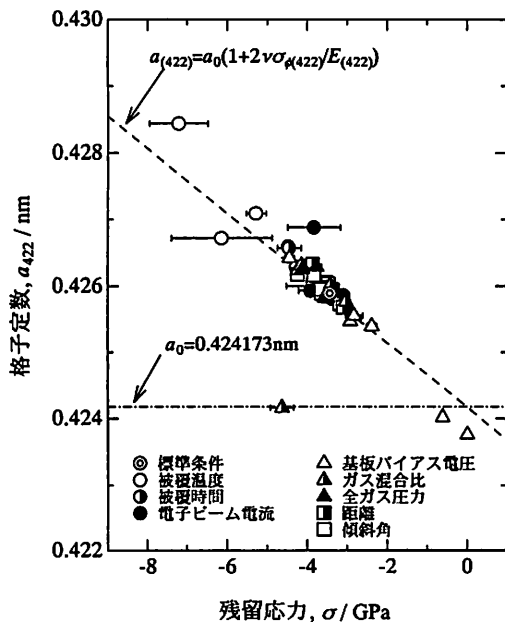


図9 残留応力とTiN422回折線から算出した格子定数の関係

形成した皮膜には非常に大きな圧縮応力が内在しており、この格子定数の変化は、図9に示すとおり、圧縮応力の変化に起因するものであった。すなわち、図7に示された硬さの組成比に対する依存性は見かけ上のものであり、同時に変化する圧縮応力などの影響を強く受けていることが考えられる。

なお、 α -Ti相が主たる構成相である皮膜についても硬さと組成比の関係について検討を加えたが、これらの場合は、硬さが α -Ti相に固溶する窒素濃度と不純物酸素濃度の和に強く依存していた²¹。

(B)不純物酸素

Tiが易酸化性の元素であることから、成膜中に酸素が不純物として混入することは避けがたい。EPMAにより皮膜中の不純物酸素濃度を調べたところ、数at%の酸素の混入が認められた。各プロセスパラメーターに対する皮膜中の不純物酸素濃度の変化は表2のとおりである。皮膜中の不純物酸素は、炉壁に吸着している酸素や水分が被覆処理中に蒸発源からの輻射熱によって放出され、反応に寄与したものと考えられる。被覆温度および被覆時間の系列に見られる不純物酸素濃度の変化は炉壁の加熱過程が深く関わっていた²¹。また、基板バイアス電圧による変化は酸素負イオンの影響²⁷、そして、全ガス圧力およびガス混合比による変化は、 α -Ti相を含む皮膜では α -Ti相への固溶、TiN単相皮膜では窒素原子の空孔濃度を考慮することで説明することができた²¹。

不純物酸素濃度に対する硬さの変化を図10に示す。低電圧で形成した皮膜の堆積状態は典型的なzone I

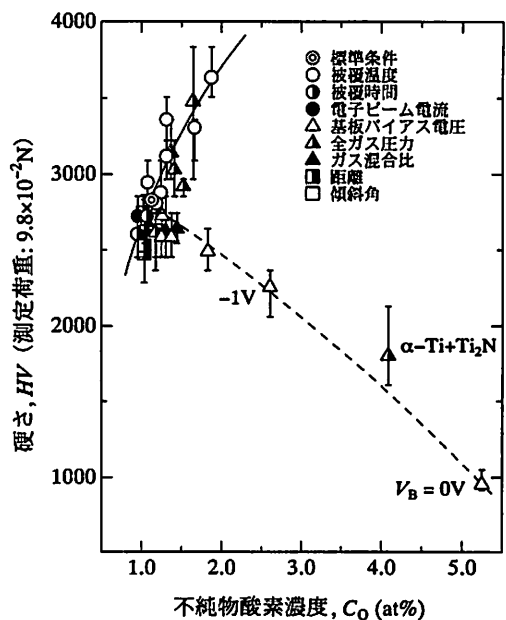


図10 不純物酸素濃度に対する硬さの変化

構造であり、また、 α -Ti相を含む皮膜ではその相が軟質であることから、これらの硬さは堆積状態や構成相の影響を強く受けていると考えられる。それらを除くと、不純物酸素濃度の増加とともに硬さが増大する傾向が明らかに認められる。酸素が硬さに与える影響としては、Oが格子間に侵入することによって硬さの上昇を引き起こすことが考えられる。しかし、前述したとおり、OはTiN格子中ではNと置換して存在している可能性が高く、格子間侵入による硬さの増加は考えにくい。また、置換している場合でもOの存在が硬さを著しく上昇させるほどの格子歪を引き起こすとは考えにくく、さらに、TiNに比べTiOがイオン結合性が強い分、共有結合性が弱い分、不純物酸素はむしろ硬さを低下させると考えられ、このことも図10の変化と矛盾する。

実際には、不純物酸素は皮膜形成過程において結晶粒の成長阻害し、その結果として微細結晶粒と大きな圧縮応力を残留させ、このことを通じて皮膜硬さを上昇させるが²⁸⁾、その詳細については次章4で取り上げる。

(5)硬さと内部応力の関係¹⁹⁾

イオンプレーティング法により形成した皮膜の特徴として、大きな圧縮応力が内在することを挙げる事ができる。そこで、X線応力測定法²⁹⁾を用いて皮膜に存在する残留応力を測定した。各プロセスパラメータに対する圧縮応力の変化は表2のとおりである。基板バイアス電圧を印加せずに形成した皮膜には引張応力が存在していたが、その他はすべて圧縮応力であった。このような応力の発生原因としては、まず基板と皮膜との熱膨張係数の差に起因する熱応力を考慮する必要がある。しかし、両者の熱膨張係数の差より発生する熱応力を計算³⁰⁾により見積もったところ、その値は実際に測定された応力値よりはるかに低いものであった¹⁹⁾。また、被覆温度の系列に見られるように、皮膜に内在する圧縮応力は被覆温度の上昇とともに低下する傾向にあり、このことは被覆温度に対して予想される熱応力の変化とは全く逆の傾向にある。すなわち、皮膜に存在する圧縮応力の発生原因を熱応力のみで説明するには全く無理があり、このことは熱応力以外に、皮膜化することによって発生するintrinsicな応力が存在することを意味する。表2に示したように、圧縮応力は基板バイアス電圧を印加することにより発生し、その変化もまた基板温度と密接な関係にある。

図11に残留応力と硬さの関係を示す。堆積状態が異なる基板バイアス電圧0Vで形成した皮膜を除く

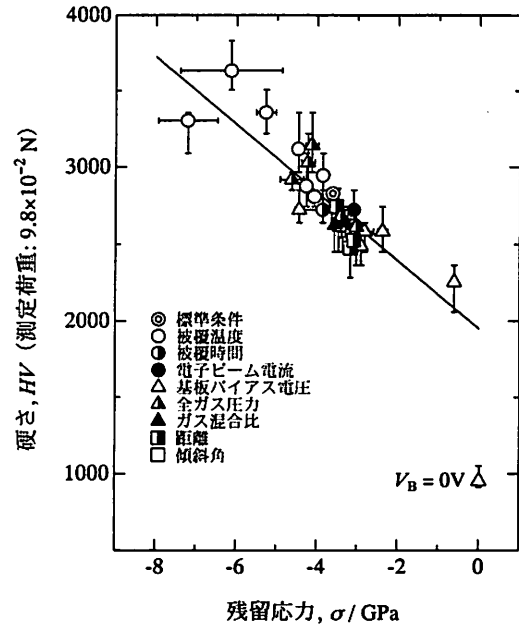


図11 残留応力と硬さの関係

と、両者の間にはきわめて明瞭な相関関係が存在し、皮膜に内在する圧縮応力が大きい皮膜ほど高い硬さを示している。硬さが材料の変形抵抗であることを考慮すると、皮膜に内在する圧縮応力は測定される硬さの値を高くするはずであり、また、本実験で得られた皮膜の硬さがバルク材で報告されている硬さ(1800~2100HV)¹¹⁾よりも高い値を示したこともこの圧縮応力の存在で理解できる。皮膜に圧縮応力が内在することから不均一歪の存在を想定し、Williamson-Hall法¹⁸⁾を応用して算出した結晶粒径を用いても、依然として硬さととの間に式(1)で示される関係が成立することは既に述べた。硬さに及ぼす圧縮応力および結晶粒径の影響について、その寄与する程度を分離することは以上の結果のみでは困難である。ただ、このことは圧縮応力と結晶粒径との間にも相関関係が存在することを意味し、結晶粒が微細な皮膜ほど圧縮応力が大きい傾向にあることは明らかである。すなわち、皮膜に発生する応力は皮膜形成過程での結晶粒の成長、換言すれば、成長時に生じる構造緩和の程度(吸着原子の易動度の大小)に支配されており、それらが皮膜硬さに影響を及ぼすものと考えられる。

上述してきたように、皮膜の硬さは被覆条件に大きく影響されるが、それらの多くは基板の実質的な温度を変化させ、その際に生じる皮膜形成時の構造緩和の程度に支配される結晶粒径および残留圧縮応力に強く依存していた。また、組成比[N]/[Ti]が皮膜硬さに与える影響より、むしろ堆積状態や構成相なども含めた微細構造が硬さと密接に関係していることがわかった。

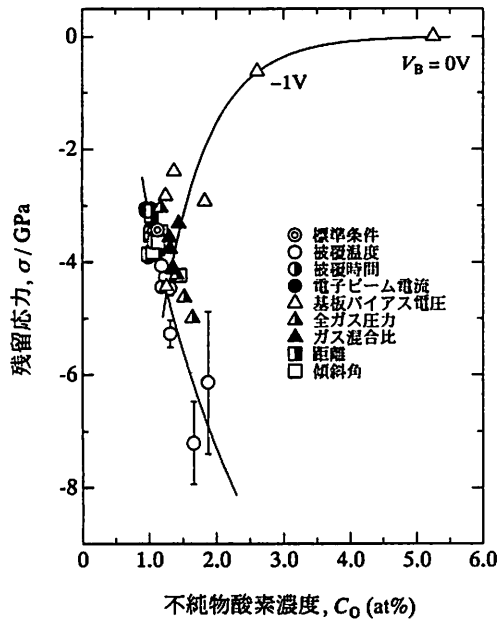


図12 不純物酸素濃度と残留応力の関係

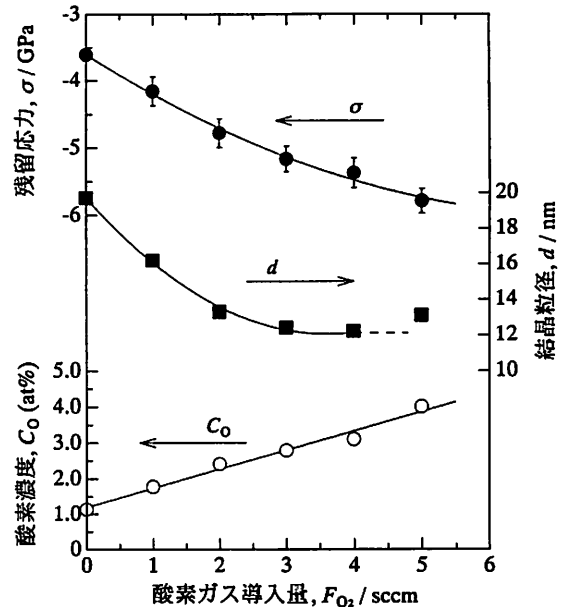


図13 意図的に酸素添加して形成した皮膜の酸素濃度と残留応力および結晶粒径の関係

4. 圧縮応力に関わる影響因子

皮膜に内在する圧縮応力が硬さの上昇をもたらすことは既に述べたとおりであるが、圧縮応力は皮膜にとってもっとも重要となる密着性を劣化させることが知られている³¹⁾。その他、これまでに筆者らは、TiN皮膜では圧縮応力の存在が耐摩耗性を劣化させること³²⁾、さらに、下地基材にまで達するピンホール欠陥の発生原因にもなるため、TiN被覆基材の耐食性を劣化させ³³⁾、かつ、腐食環境下での皮膜剥離による腐食の進行を促進させること³⁴⁾も明らかにしている。すなわち、圧縮応力はTiN皮膜の諸性能を劣化させることが多く、応力制御はきわめて重要な課題といえる。そこで、本章では、圧縮応力に関わる影響因子として、以下に示す不純物酸素、イオン衝撃および基板温度の3つの因子の影響について検討を加え、応力制御に関する基礎的指針を示す。

(1) 圧縮応力に及ぼす不純物酸素の影響²⁸⁾

一般に酸素は引張応力を低減する因子として指摘されてきた³⁵⁾。本実験で得られた皮膜の不純物酸素濃度と残留応力の関係を図12に示す。基板バイアス電圧を変化させた系列のみは異なる傾向を示しているが、その他は大略不純物酸素濃度の増加とともに圧縮応力が增大する傾向にある。すなわち、酸素は圧縮応力と密接な関係にあることを示唆している。ただ、図12はプロセスパラメータを様々に変化させた系列を一括して示した結果であるため、応力に影響を与える他因子の影響が含まれている可能性も否定できない。そこで、標準条件での皮膜形成時に酸素を意図的に添加し

て皮膜形成を行い、得られた皮膜の残留応力および結晶粒径を調べた。その結果を図13に示す。酸素添加量の増加とともに皮膜中の酸素濃度が上昇し、圧縮応力の増大と結晶粒径の微細化が認められる。すなわち、酸素は結晶粒の微細化および皮膜に発生する圧縮応力を増大させる因子であることがわかる。

なお、スパッタリング膜においては、圧縮応力の発生原因として希ガスなどのスパッタリングガスの混入が指摘されている³⁶⁾。本実験では、HCDガンによる電子ビームの発生時にArガスを用いているが、皮膜中へのArの混入は全く認められなかった²⁸⁾。

(2) 圧縮応力に及ぼすイオン衝撃の影響²⁸⁾

図12において、基板バイアス電圧を変化させた系列のみは他の系列が示す傾向とは全く逆で、不純物酸素濃度の上昇とともに圧縮応力が減少している。特に、電圧を印加せずに形成した皮膜では5.25 at%という非常に高い濃度の不純物酸素が混入しているにもかかわらず、わずかな引張応力が発生している。これは、圧縮応力の発生そのものにイオンのエネルギーが関与している可能性を示唆している。図14に、バイアス電極に対して絶縁および導通した基板に対して同時に被覆処理した皮膜についての被覆温度に対する残留応力の変化を示す。絶縁基板上に形成した皮膜の圧縮応力は、導通基板上のそれよりもはるかに低い値であり、明らかにイオンの衝撃が圧縮応力の発生に寄与していることがわかる。また、いずれの基板においても、被覆温度の低下で圧縮応力の増大が認められる。ただ、

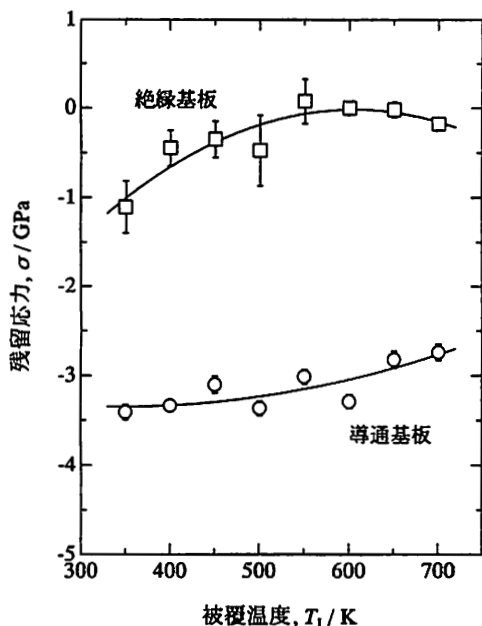


図14 導通および絶縁基板上に形成した皮膜の残留応力の被覆温度に対する変化

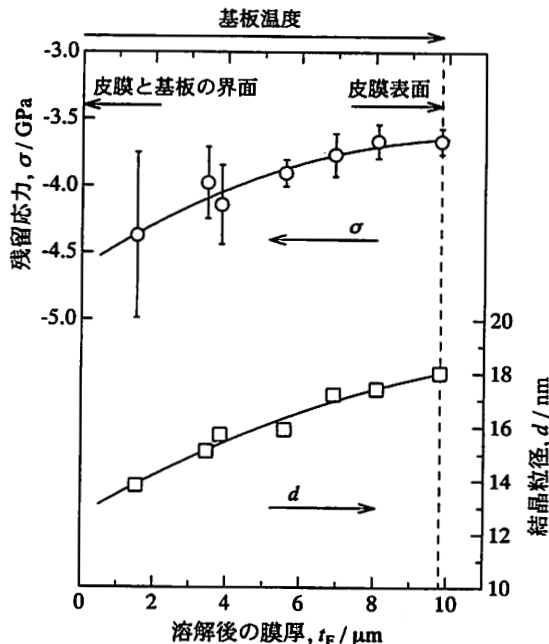


図15 皮膜を順次溶解した時の残留応力および結晶粒径

絶縁基板において高温域で再び圧縮応力がわずかに増大しているのは、その応力の大きさおよび被覆温度に対する傾向から見て、基板と皮膜との熱膨張係数の差による熱応力に起因した変化と考えられる。

(3) 圧縮応力に及ぼす基板温度の影響²⁸⁾

上述したように、基板温度が高くなる条件で被覆した皮膜ほど圧縮応力が低い傾向にある。さらに、図14に示したように、基板へのイオンの衝撃がなくても、基板温度が低い場合には圧縮応力が発生し、温度の低下とともに増大する。このように、基板温度もまた皮膜に発生する応力に深く関わる因子といえる。

図15は、被覆温度609K、被覆時間1.5ks、他は標準条件で形成した膜厚9.8μmのTiN皮膜について、沸騰過酸化水素水中で皮膜を順次溶解して残留応力ならびに結晶粒径を測定した結果である。膜厚が薄くなるほど、すなわち、皮膜形成初期の領域ほど圧縮応力が大きく、結晶粒が微細化していることがわかる。この結果は、皮膜の深さ方向に圧縮応力が増大する応力分布が存在していることを意味する。ところで、実際の基板温度は図3に示したように、蒸発源からの輻射熱およびイオンの衝撃により被覆処理中に上昇する。すなわち、図15の結果は、被覆処理中の基板温度上昇の履歴と対応していることがわかる。

(4) 皮膜形成過程における構造緩和と残留圧縮応力

これまで述べてきたように、結晶粒が微細化している皮膜では圧縮応力が高い傾向にあり、圧縮応力は皮膜形成過程における結晶粒の成長すなわち構造緩和に支

配されている。表2に示したように、基板バイアス電圧の増加は結晶粒を微細化させるが、これは、基板へのイオンの衝突が結晶核の発生頻度を高め微細結晶粒をもたらすものと考えられた。また、図15からわかるように、結晶粒が皮膜の表面方向に粗大化している事実は、被覆処理中の基板温度の履歴と対応しており、基板温度の上昇によって原子の表面易動度が増加し、原子の再配列が進行して結晶粒が粗大化するものと思われる。さらに、不純物の存在は一般に皮膜形成時における原子の再配列を妨げることが知られており³⁷⁾、本実験では、図13に示したように、不純物酸素の添加によって結晶粒の成長が抑制されることがわかった。

このように、不純物酸素、イオン衝突および基板温度は、すべて、結晶粒の成長に影響を及ぼす因子であり、皮膜の結晶粒径は皮膜形成過程における原子の再配列、すなわち、構造緩和の程度を知る指標と考えることができる。皮膜に圧縮応力が生成される根本的なメカニズムは依然として不明ではあるが、皮膜形成時に生じる歪の集積として圧縮応力が残留すると考えると、最終的に残留する圧縮応力は皮膜形成過程における構造緩和の程度に支配されていることになる。

5. おわりに

HCD法により形成されるチタン窒化物皮膜の膜質として硬さを取り上げ、その支配因子を明らかにするため様々な因子について調査し、その結果、硬さを制

御するためには、皮膜化する際に導入される特有の堆積状態と、特に圧縮応力を制御する必要があった。そして、その圧縮応力に関しては、不純物酸素、イオン衝撃および基板温度が及ぼす影響について検討を加えたが、いずれも、皮膜成長過程での構造緩和に影響を及ぼす因子であり、応力制御に不可欠な因子であることが明らかとなった。

参考文献

- 1) D. M. Mattox and J. E. McDonald: J. Appl. Phys., **34**, 2493 (1963)
- 2) R. F. Bunshah and A. C. Raghuram: J. Vac. Sci. Technol., **9**, 1385 (1972)
- 3) C. T. Wan, D. L. Chambers and D. C. Carmichael: J. Vac. Sci. Technol., **8**, VM99-104 (1971)
- 4) J. R. Morley and H. R. Smith: J. Vac. Sci. Technol., **9**, 1377 (1972)
- 5) T. Takagi and I. Yamada: Jpn. J. Appl. Phys., **12**, 315 (1973).
- 6) 村上洋一, 松本正之, 柏木邦宏: 応用物理, **43**, 687 (1974)
- 7) Y. Enomoto and K. Matsubara: J. Vac. Sci. Technol., **12**, 827 (1975)
- 8) 岡田雅年: 金属表面技術, **35**, 2 (1984)
- 9) 三浦健一, 石神逸男, 水越朋之: 日本金属学会誌, **63**, 949 (1999)
- 10) 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)
- 11) 沖猛雄: 熱処理, **27**, 258 (1987)
- 12) J. -E. Sundgren: Thin Solid Films, **128**, 21 (1985)
- 13) B. D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction Second Edition*, 102, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1978)
- 14) R. Armstrong, I. Godd, R. M. Douthwaite and N. J. Petch: Phil. Mag., **7**, 45 (1962)
- 15) G. D. Hughes, S. D. Smith, C. S. Pande, H. R. Johnson and R. W. Armstrong: Scripta Metall., **20**, 93 (1986)
- 16) S. Komiya, S. Ono and N. Umezu: Thin Solid Films, **45**, 473 (1977)
- 17) N. Agarwal, N. Kane and R. F. Bunshah: J. Vac. Sci. Technol., **12**, 619 (1975)
- 18) G. K. Williamson and W. H. Hall: Acta. Metall., **1**, 22 (1953)
- 19) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **65**, 972 (2001)
- 20) J. A. Thornton: J. Vac. Sci. Technol., **12**, 830 (1975)
- 21) 三浦健一, 石神逸男, 水越朋之: 日本金属学会誌, **64**, 508 (2000)
- 22) 三浦健一, 水越朋之, 石神逸男, 久野正人, 網沢栄二: 日本金属学会誌, **58**, 461 (1994)
- 23) 三浦健一, 石神逸男, 佐藤幸弘, 久野正人: 熱処理, **35**, 341 (1995)
- 24) P. Li, M. Zhang, X. Qi, X. Lin and F. Yang: J. Vac. Sci. Technol., **A5**, 187 (1987)
- 25) W. P. Pearson: *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals*, 997, Pergamon Press (1958)
- 26) W. P. Pearson: *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals*, 1030, Pergamon Press (1958)
- 27) 松本修: 応用物理, **53**, 613 (1984)
- 28) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **65**, 981 (2001)
- 29) 日本材料学会 編: X線応力測定法, **60**, 養賢堂 (1981)
- 30) 竹内洋一郎: 熱応力, **7**, 日新出版株式会社 (1981)
- 31) 石神逸男, 三浦健一, 網沢栄二: 熱処理, **33**, 35 (1993)
- 32) 石神逸男, 三浦健一, 星野英光, 水越朋之, 浦谷文博, 小川倉一: 真空, **43**, 524 (2000)
- 33) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **66**, 935 (2002)
- 34) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **66**, 944 (2002)
- 35) 金原榮, 馬場茂, 松田七美男: 応用物理, **53**, 228 (1984)
- 36) A. Pan and J. E. Green: Thin Solid Films, **78**, 25 (1981)
- 37) 権田俊一 監修: 薄膜測定応用ハンドブック, **19**, エヌ. ティー. エス. & Co. Ltd. (1995)