

# 有機チタン原料を用いた直流パルス放電プラズマ CVD による TiBCN 硬質膜の微結晶構造制御

大阪府立大学大学院 工学研究科化学工学科  
教授 齊藤 丈靖

(2018 年度 一般研究開発助成 AF-2018018-B2)

キーワード：化学気相成長，硬質膜，ハードコーティング，TiBCN，プラズマ

## 1. 研究の目的と背景

自動車部品や電子部品などを高速・大量生産する際に用いられる切削工具や金型が非常に重要な役割を果たしている。これらの硬度や耐摩耗性、耐熱性を改善するために Ti 系硬質膜のコーティングを施されることが多い。

代表的な硬質膜には TiC(ピッカース硬度: 3000~4000, 摩擦係数: 0.25)や、酸化温度が 550°C と高い TiN, それらを複合した TiCN などが用いられている。中でも Si を添加した TiSiCN は TiC や TiN の特性を併せ持ち、耐酸化性にも優れるため、近年注目されている。その中でも TiCN は硬度の優れた TiC と耐摩耗性の優れた TiN の両方の特性を有しておりコーティング膜として広く適用されている<sup>2)</sup>。

このような硬質膜は、物理気相成長(PVD)法や化学気相成長(CVD)法で成膜される。CVD 法は均一性や密着性などの優位性があるが、高い処理温度(900 ~ 1000°C)による母材の変形や長い処理時間などの問題がある<sup>3)</sup>。

そこで、本研究では CVD 法の中でも低温処理(~ 600°C)可能なプラズマ CVD 法を用いた。また、CVD 法による TiCN 成膜では Ti 源として安価な TiCl<sub>4</sub> が広く用いられるが、成膜温度が 500°C 程度と高く、腐食性がある<sup>4)</sup>。そこで、TiCl<sub>4</sub> の代わりに Ti[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (TDMAT) が検討されている。TiCN の成膜温度は 250 ~ 500°C と低く<sup>5)</sup>、TDMAT の含有成分には腐食性はなく、C と N は TiCN 膜の成分となる<sup>6)</sup>。本研究では Ti 源に TDMAT を用いてプラズマ CVD 法で TiCN 膜を作製し、組成や構造などを調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 有機チタン源を用いた成膜

Ti 源および C 源は TDMAT、N 源は N<sub>2</sub> を用いた。TDMAT は常温で液体であるため、110°C で H<sub>2</sub> バブリングして反応器内に流量 3.27 sccm で供給した。H<sub>2</sub> 総流量は 300 sccm にして、Si、WC-Co を基板に用いた。流量比  $r = (\text{N}_2 \text{ 流量}) / (\text{TDMAT 流量})$  と定義して、全圧を 1.5 ~ 4.0 Torr、流量比  $r$  を 0 ~ 10 と変化させた。膜の化学結合状態を X 線光電子分光 (XPS)、結晶性を X 線回折 (XRD)、成膜速度を段差膜厚計、硬度をダイナミック微小硬度計(25 gf)で評価した。

### 2.2 チタン系硬質膜へのシリコン添加

Ti 源、Si、C 源、N 源はそれぞれ TiCl<sub>4</sub> (3.27 sccm)、Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (3.3 sccm, 6.6 sccm)、N<sub>2</sub> (0~16.9 sccm)を用いた。TiCl<sub>4</sub>

Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> は常温で液体であるため、TiCl<sub>4</sub> は 55°C で H<sub>2</sub> バブリングし、Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> は 30°C に保温し、気化ガスを反応器内に供給した。反応器内の全圧を 1.0 Torr に調節し、550°C に加熱した Si、WC-Co 基板上に成膜した。H<sub>2</sub> 総流量は 500 sccm とした。膜の化学結合状態を X 線光電子分光 (XPS)、結晶性を X 線回折 (XRD)、成膜速度を段差膜厚計、硬度をダイナミック微小硬度計で評価した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 TiCN 成膜における全圧の影響

図 1 に流量比  $r = 5.0$  における全圧と成膜速度の関係を示す。全圧が上がると製膜速度が向上していることがわかる。全圧増加による原料分圧の上昇が要因だと考えられる。また、供給された Ti 源が TiCN として基板および電極上に全てに析出した場合の成膜速度は  $4.42 \times 10^4$  nm/h であるが、実測値は  $\sim 10^3$  nm/h であり、TDMAT の反応率の小ささや H<sub>2</sub> プラズマによるエッチングなどが原因であると考えられる。

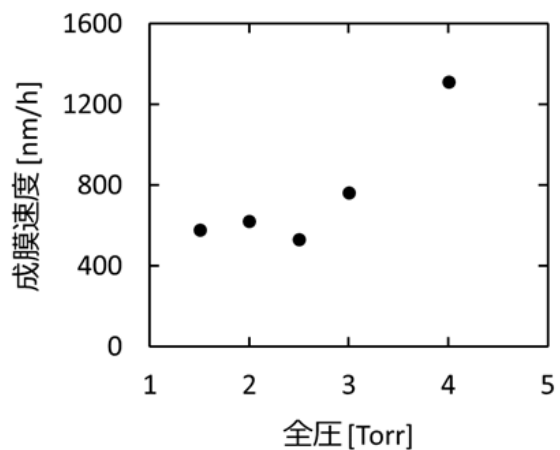


図 1 流量比  $r = 5.0$  における全圧と成膜速度

### 3.2 TiCN 成膜における流量比 $r$ の影響

図 2 に全圧 1.5 Torr における各流量比  $r$  で成膜した試料の XRD の結果を示す。 $r = 2.5$  において Ti (101) の結晶ピークが観測されたが、TiC や TiN などの Ti 系化合物由来の回折線は見られなかった。

図3に流量比  $r = 5.0$  における全圧 1.5 Torr の XPS スペクトルを示す。Ti 2p スペクトルの 455.1 eV(TiC)、456.3 eV(TiN)、458.4 eV(TiO<sub>2</sub>)にピークが見られた。C 1s、N 1s スペクトルからもこれらの結合が確認される。Ti 2p スペクトルのピーク面積から 1.5、2.0 Torr で作製した膜の Ti:C:N 比を求めるとそれぞれ TiC<sub>0.26</sub>N<sub>0.26</sub>、TiC<sub>0.12</sub>N<sub>0.23</sub> であり、1.5 Torr の方が TiC、TiN の割合が大きいとわかった。しかし、XRD では、Ti 系化合物由来の回折線は観測されなかったため TiC や TiN、TiO<sub>2</sub> は微結晶あるいは非晶質であると考えられる。

### 3.3 TiCN 膜と WC-Co 基板との硬度

図4に全圧 1.5 Torr、流量比  $r = 2.5$  で WC-Co 基板の上に成膜した試料のダイナミック硬さを示す。WC-Co 基板と比べ、作製した膜の硬度は低い値を示した。これは膜中に TiC や TiN などの結晶性成分が少ないことやアモルファスカーボンが多く存在していることが原因であると考えられる。

### 3.4 TiCN 膜と WC-Co 基板との硬度

図5に Si 源と Ti 源の供給比 (Si/Ti 比) = 1, 2 の場合における N 源供給比と成膜速度の関係を示す。(Si/Ti 比) = 1 のとき、N/Ti 比の増加による成膜速度の大きな変化は見られなかった。また、(Si/Ti 比) = 2 のとき、(N/Ti 比) = 5 までは成膜速度の大きな変化は見られなかったが、(N/Ti 比) = 10 のとき成膜速度が増加した。

図6に (Si/Ti 比) = 2 での各 N 源供給比で作製した試料における XRD 結果を示す。(N/Ti 化合物の結晶由来の回折線は見られず、微結晶もしくは非晶質だと考えられる。(N/Ti 比) = 10 のとき、SiC(102)のピークが見られるため、結晶質の SiC を含む薄膜が析出したと考えられる。

図7に (Si/Ti 比) = 2、(N/Ti 比) = 10 で WC-Co 基板の上に作製した膜と WC-Co 基板のダイナミック硬さを示す。試験力は 25 gf である。このとき、膜厚は 2.3 μm である。WC-Co 基板と比べて作製した膜の硬度は低い値を示した。これは、膜中に TiC や TiN などの結晶性成分が少ないことやアモルファスカーボンが多く存在していることが原因であると考えられる。

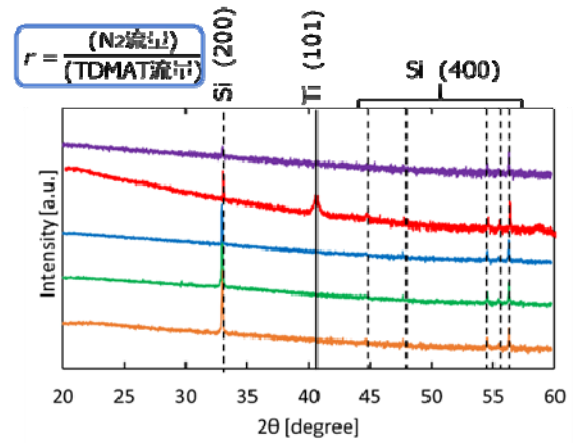


図2 流量比  $r = 5.0$  における XRD 結果 (全圧: 1.5 Torr)

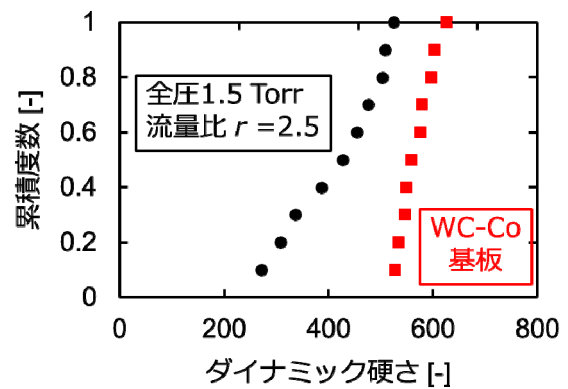


図4 流量比  $r = 2.5$  における硬度

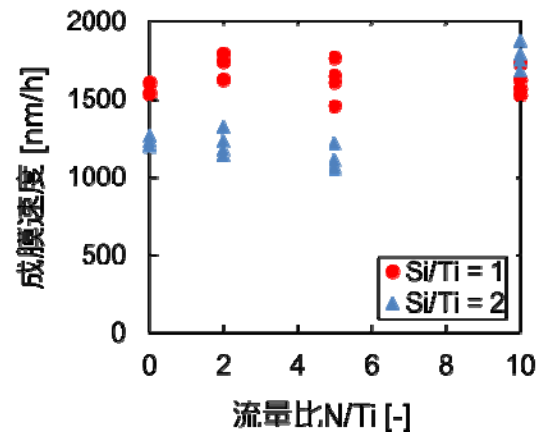


図5 N 源供給比と成膜速度 (Si/Ti 比 = 1, 2)

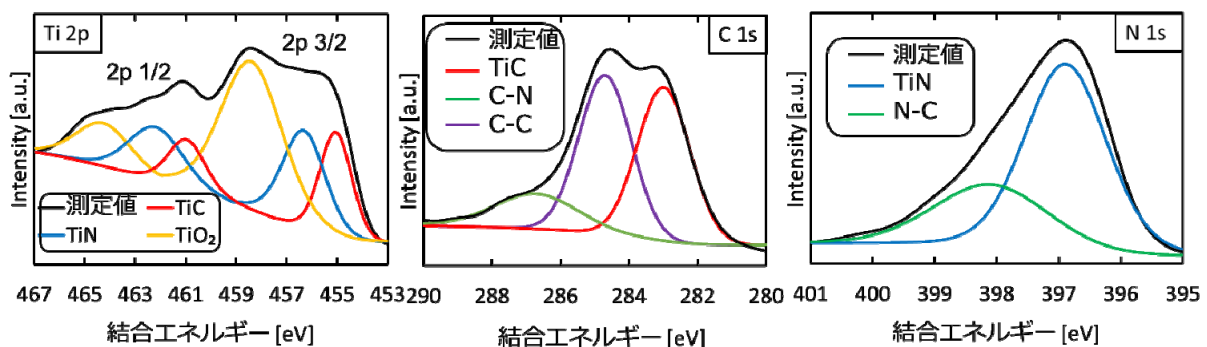


図3 全圧 1.5 Torr、流量比  $r = 5.0$  で作製した膜の Ti 2p、C 1s、N 1s の XPS スペクトル

#### 4. 結言

XPS より全圧 1.5, 2.0 Torr, 流量比  $r = 5.0$  において TiC、TiN、TiO<sub>2</sub> などの Ti 系化合物の結合が確認された。また、XRD より全圧 1.5 Torr、流量比  $r = 2.5$  のときに Ti 系化合物由来の回折線が確認されたが、XPS スペクトルより Ti は酸化物を形成しており、C は大部分が C-C 結合のアモルファスカーボンである。また、N と Ti、Si の結合が観測できなかったことから、N<sub>2</sub> ガスの大半がプラズマによって分解・化学反応しなかったことが示唆された。作製した膜の硬度は、膜成分である非晶質な Ti の酸化物や C の存在により、WC-Co に比べて低い値を示した。

(Si/Ti 比) = 2, (N/Ti 比) = 10 のときに成膜速度が最大となった。また、XRD より (Si/Ti 比) = 2, (N/Ti 比) = 10 のときに SiC(102)の結晶ピークが観測されたが、TiC、TiN の Ti 系硬質膜の結晶ピークは確認できなかった。XPS スペクトルより Ti は酸化物を形成しており、C は大部分が C-C 結合のアモルファスカーボンである。また、N と Ti、Si の結合が観測できなかったことから、N<sub>2</sub> ガスの大半がプラズマによって分解・化学反応しなかったことが示唆された。

#### 参考文献

- 1) Y. Zhu *et al.*, *Wear* 20, 456-457,1-15, (2020).
- 2) B. Guimaraes *et al.*, *Ceram. Int.* 46, 3002-3008, (2020).
- 3) D. Boing *et al.*, *Adv. Manuf. Tech.* 106, 5441-5451, (2020).
- 4) L. von Fieandt *et al.*, *Surf. Coat.* 324, 373-383, (2018).
- 5) A. Intemann *et al.*, *J. Electrochem. Sci.* 140, 3215-3222, (1993).
- 6) J. P. A. M. Driessen *et al.*, *J. Electrochem. Sci.* 148, 178-184, (2001).
- 7) Z. Zhang *et al.*, *Ceram. Int.* 44, 18996-19001, (2020).
- 8) K. Bobzin, *CIRP J. Manuf. Sci. Technol.*, 18, 1-9, (2017)
- 9) A. Paseuth *et al.*, *Surf. Coat.*, 291, 54-61 (2016)
- 10) Y. Guo *et al.*, *Surf. Coat.*, 201, 5240-5243 (2007)
- 11) Q. He *et al.*, *Ceram. Int.*, 46, 4, 5149-5158 (2020)

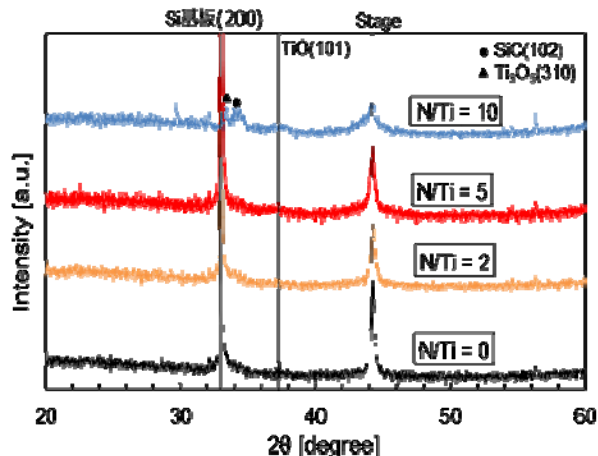


図6 (Si/Ti 比) = 2 での各 N 源供給比で作製した試料における XRD 結果

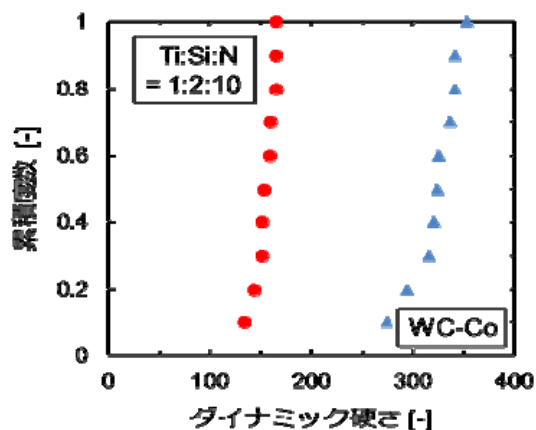


図7 (Si/Ti 比) = 2, (N/Ti 比) = 10 で WC-Co 基板上に作製した膜と WC-Co 基板の硬度