

# 原料供給と放電のパルス化による高均質な高エントロピー合金 硬質膜の低温気相成長

大阪公立大学 工学研究科

教授 齊藤 丈靖

(2022 年度 一般研究開発助成 AF-2022014-B2)

キーワード：気相成長，高エントロピー合金，硬質膜

## 1. 研究の目的と背景

50 年以上に渡って硬質膜コーティングを施した切削工具は使用されており、現在も超硬合金製工具の 85% にコーティングがなされている。一方、より長寿命かつ安価な工具への需要は未だに大きい<sup>1)</sup>。硬度や耐摩耗性、耐熱性が要求される切削工具では、炭化物系材料が特に注目されており、中でも TiC（ビッカース硬度 HV：3000～4000、摩擦係数：0.25）は、優れた機械的特性を有し、耐摩耗性コーティングなどに広く使用されている。また、TiC 薄膜に Si や N を添加した TiSiC や TiCN は、膜の耐摩耗性や耐酸化性、硬度、熱的安定性を改善できる<sup>2),3)</sup>。このような硬質膜はイオンプレーティングなどの物理気相成長法や熱、プラズマを利用した化学気相成長（CVD）法で製膜されることが多い。熱 CVD 法は均一性や密着性などで優位だが、高い処理温度（900～1000℃）による母材の変形や長い処理時間などの問題がある。

本研究では、低温処理（～600℃）が可能なプラズマ CVD の中で、装置が簡易でエネルギー効率も高い直流（DC）プラズマ CVD を用いて、TiC 系硬質膜を作製した。

## 2. 実験方法

図 1 に DC プラズマ CVD 装置の概略図を示す。Ti 源である TiCl<sub>4</sub> は常温で液体であるため、55℃ に保持し H<sub>2</sub> バブリングで供給した。H<sub>2</sub> は 97.0 sccm に設定し TiCl<sub>4</sub> を 6.8 sccm に調節した。H<sub>2</sub> 総流量は 436.5 sccm であり、C 源に CH<sub>4</sub>、Si 源にテトラメチルシラン（TMS）、N 源に N<sub>2</sub> を用いた。CH<sub>4</sub> は 15.3～45.6 sccm、TMS は 3.6～14.5 sccm、N<sub>2</sub> は

6.8～54.4 sccm 供給し、基板温度は 500～700℃ で変化させ、全圧は 3.0 Torr に調整した。原料を適宜選定し、TiC、N または Si 添加して、TiCN、TiSiC を製膜した。

基板は Si ウェーハ（Si(100)）もしくは超硬合金（WC-Co）（HV 1700～2050）を用いた。密着性改善のため、王水（60℃、4 分）処理し、超硬合金を表面粗化した。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）、製膜速度を段差膜厚計、密着性をスクラッチ試験機、硬度をダイナミック微小硬度計（膜厚を 1.5(±0.3) μm、押し込み荷重：15 mN）で評価した。

## 3. 実験結果

### 3・1 TiC, TiCN, TiSiC の化学結合と CH<sub>4</sub>, TMS, N<sub>2</sub> 流量比

XPS による TiC の C1s, Ti2p 及び TiCN の N1s, TiSiC の Si2p をそれぞれ 図.2(a)～(d) に示す。(a), (b) では CH<sub>4</sub>/TiCl<sub>4</sub> 流量比によらず TiC 由来の結合が確認された。CH<sub>4</sub>/TiCl<sub>4</sub> 流量比の増加に伴い C-C 結合が見られ、非晶質炭素が析出したと分かる。(c) では TiN 由来の N が確認された。(d) では Si-C-O, SiO<sub>x</sub> 由来の結合が存在し、金属 Si 由来の結合も確認されたが SiC 由来の Si は存在しないと思われる。流量比を変えて作製した TiC, TiCN, TiSiC の組成はそれぞれ TiC<sub>1.0～1.3</sub>, TiC<sub>0.87～1.1</sub>N<sub>3.7～3.9</sub>, TiSi<sub>0.48～0.75</sub>C<sub>0.31～0.94</sub> であり、TiCN, TiSiC の膜中の N, Si はそれぞれ 8.47～13.6at%、10.7～14.4at% であった。

### 3・2 TiC, TiCN, TiSiC 膜の結晶構造

CH<sub>4</sub>/TiCl<sub>4</sub> 流量比を変えた TiC の XRD では TiC 由来の回

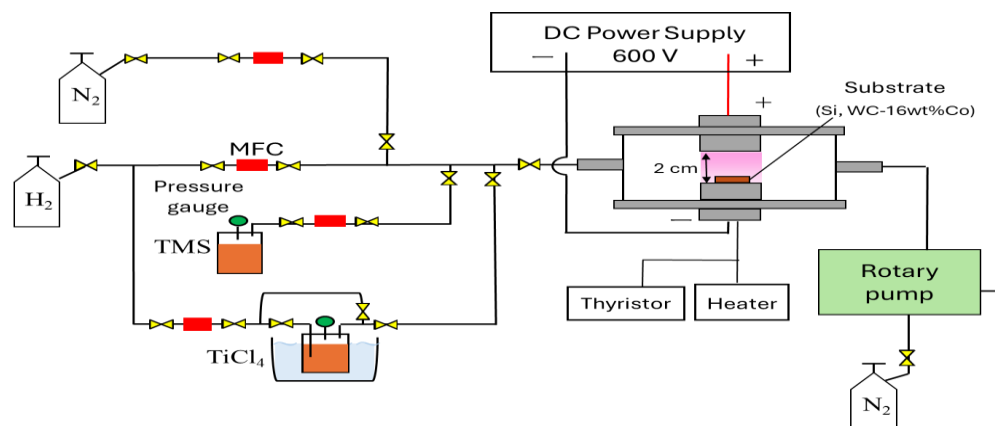


図.1 実験装置図

折線は見られておらず、 $\text{CH}_4/\text{TiCl}_4$  流量比を増加することでTi(101)由来の回折線が現れた。これはTi源が還元、炭化途中の状態で膜中に存在している可能性もあり、改善の余地がある。また $\text{N}_2/\text{TiCl}_4$  流量比を変えたTiCNのXRDでもTiC由来の回折線は存在しないが、 $\text{N}_2/\text{TiCl}_4=1$ では $2\theta=40.3\sim 42.5^\circ$ に幅広い回折線がありTiNとTiCが合金化したTiCN(200)由来の回折線だと考えられる。計算による格子間距離( $d$ 値)は $2.156\text{ \AA}$ でありTiCN(200)の $d$ 値( $2.148\text{ \AA}$ )が低角度側にシフトして現れたと考えられる。TMS/ $\text{TiCl}_4$  流量比を変えたTiSiC膜のXRDにはTiC、SiC由

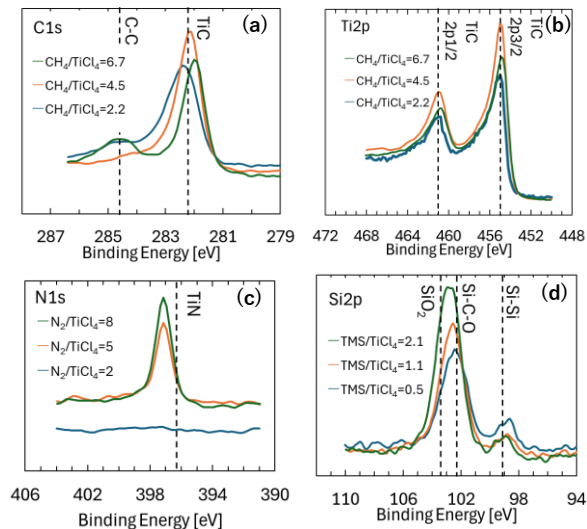


図.2 XPS スペクトル (a) TiC 膜の C1s, (b) TiC 膜の Ti2p, (c) TiCN 膜の N1s, (d) TiSiC 膜の Si2p

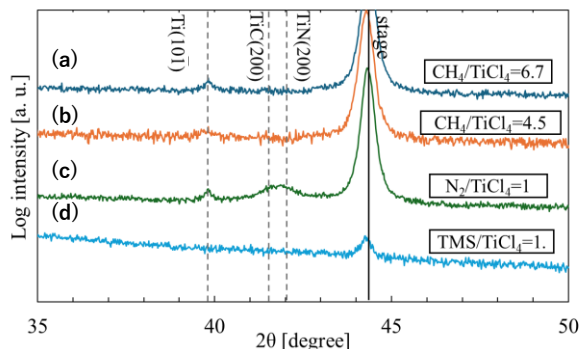


図.3 XRD 結果 (a), (b)TiC 膜, (c)TiCN 膜, (d)TiSiC 膜

来の回折線はどちらも確認されなかった。以上の例としてTiC( $\text{CH}_4/\text{TiCl}_4=6.7, 4.5$ ), TiCN( $\text{N}_2/\text{TiCl}_4=1$ ), TiSiC( $\text{TMS}/\text{TiCl}_4=1$ )のXRDを図.3(a)~(d)に示す。TiC、TiN、SiC由来の回折線が確認されなかった理由は低い基板温度が挙げられるが、放電時の電力の増大や結晶化促進成分の添加などで今後改善を試みる。

### 3・3 製膜温度が与える密着性への影響

作製した膜の密着性をスクラッチ試験で測定した。最大負荷を $60\text{ N}$ とし、負荷速度は $10\text{ N/mm}$ とした。剥離が開始した時点での測定した密着力を $F_1$ 、剥離が増加または音が発生し始めた時点での密着力を $F_2$ と定義した。図.4に測定結果を示す。図.4の(a)~(c)より流量比を増加させても密着性はほとんど変化しなかった。変わらなかった理由としては、XRDで確認したように今回作成した膜は結晶質の膜でなかったため、大きな差にはならなかったと考えられる。図.4の(d)より $500^\circ\text{C}$ から $600^\circ\text{C}$ に基板温度を上げたことで、剥離開始点は $10.3\text{ N}$ から $19.3\text{ N}$ に向上し、密着力が改善した。

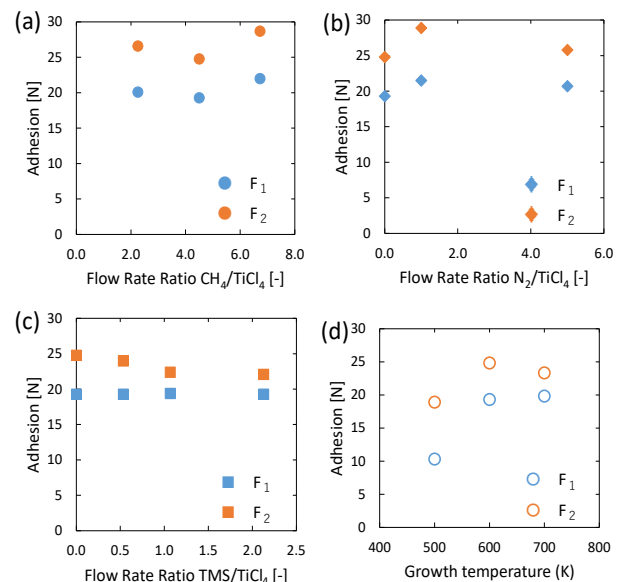


図.4 作成した膜の密着力測定結果 (a) TiC(流量依存性) (b) TiCN (c) TiSiC (d)TiC(温度依存性)

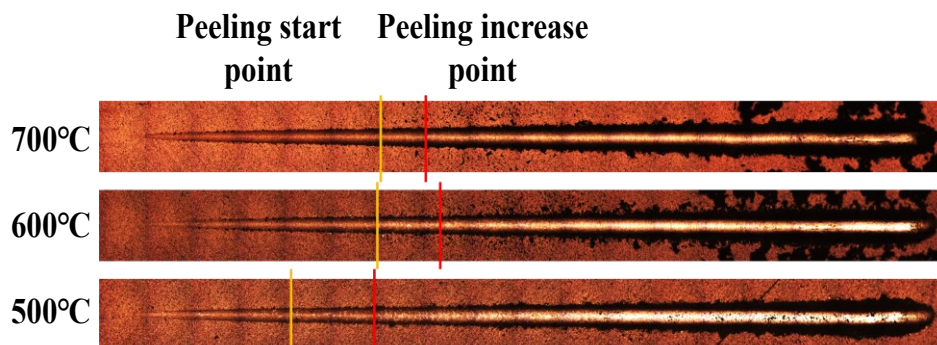


図.5 製膜温度が異なるTiC膜のスクラッチ試験による剥離痕

500℃～700℃で製膜した TiC 膜のスクラッチ痕を図. 5 に示す。500℃から 600℃に基板温度を上げたことで、剥離開始点は 10.3 N から 19.3 N に向上し、密着力が改善した。600℃と 700℃では剥離開始点(+0.5 N)、剥離増加点(-1.5N) がほぼ等しく、密着力は同等である。ただし、今回は組成が異なっているため、今後、同一組成で密着力評価を行う必要がある。

### 3・4 作成した膜と WC-Co 基板との硬度比較

作製した膜と WC-Co 基板の硬さをダイナミック超微小硬度計で測定した。最大負荷 15 gf で 5 秒間保持し、圧子の侵入深さは膜厚の 1/5 に留まるように調整した。実験条件間で比較したダイナミック硬さを図.6、TiC、TiCN、TiSiC で最も高硬度だった膜と WC-Co を比較したダイナミック硬さを図.7 にそれぞれ示す。図.6 の(a)より流量  $\text{CH}_4/\text{TiCl}_4$  比が増加させたとき、硬度が上昇した。 $a\text{-C}$  の HV は 100～1000、Ti の HV は 110～20 であるため XRD で検出された Ti(101)の影響よりも、XPS で確認された TiC 結合の存在によって硬度が改善されたと考えられる。これは他の膜

でもいえ、結晶性は低いものの、TiC 結合が硬度を改善している理由と推測される。

図.6 の(d)より製膜温度における硬度の依存性は確認されなかった。図.6 の(b)より TiCN は  $\text{N}_2/\text{TiCl}_4$  が高いほど製膜が難しかったため、 $\text{N}_2/\text{TiCl}_4$  依存性を語るのは難しいが、膜厚 1.5  $\mu\text{m}$  に満たなかった  $\text{N}_2/\text{TiCl}_4=8$  でも硬度が上昇していることから N の添加によって硬度を改善できた。これは XPS で確認された TiN 結合の存在によって、硬度が改善されたと考えられる。図.6 の(c)より TMS/TiCl<sub>4</sub> 比依存性は確認されなかった。これは TMS/TiCl<sub>4</sub> 比を増加させたとき、膜中の Si 含有率が 2.2 at% しか変化していないためと考えられる。

図.7 より 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 といった Ti 系化合物の結晶化した構造が少ないことや非晶質成分が多く存在していることためと考えられる。また作成した膜は TiC よりも TiCN、TiSiC の方が高い硬度を示した。これは XPS の結果から TiSiC は TiC の他にも SiOC (HV:1000～2500)、TiCN は TiN、TiCN の結合が得られたことが影響していると考えられる。

図.8 に TiC 膜表面の電子顕微鏡写真を示す。膜表面に穴が多数見られ、表面に空隙がある。これは、王水によって表面粗化された超硬合金の表面形態を反映しており、今回設定した膜厚では硬度測定に空隙の影響があると考えている。空隙の存在は、緻密性の低下も示唆しており、結晶構造や組成の最適化だけでなく、硬度測定に適切な膜厚設定も重要と推察される。

TiC、TiCN、TiSiC 膜で得られたダイナミックビッカース硬度(DHV)の最大値と WC-Co 基板の値を表 1 にまとめて示す。TiC 膜中に Si が 9～16at% で含有されると硬度が向上する報告もあるが、今回の膜は WC-Co よりも硬度は低かった。膜がほぼ非晶質であること、XPS では O(43～

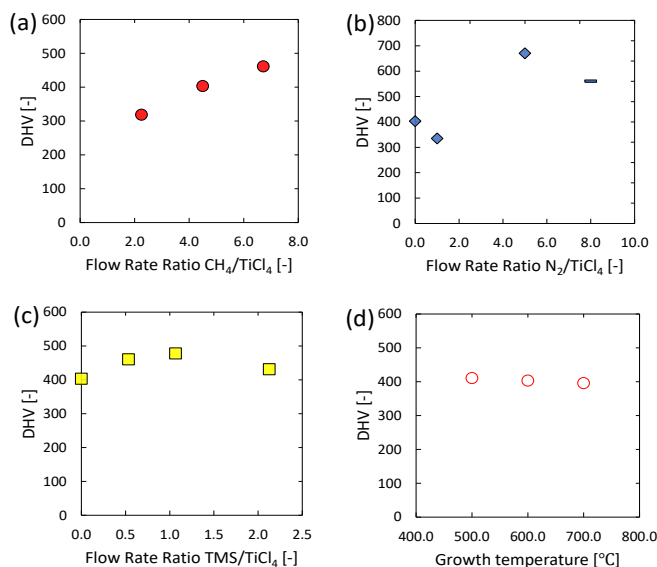


図.6 作成した膜の DHV 硬度測定結果

(a) TiC(流量依存性) (b) TiCN (c) TiSiC (d)TiC(温度依存性)

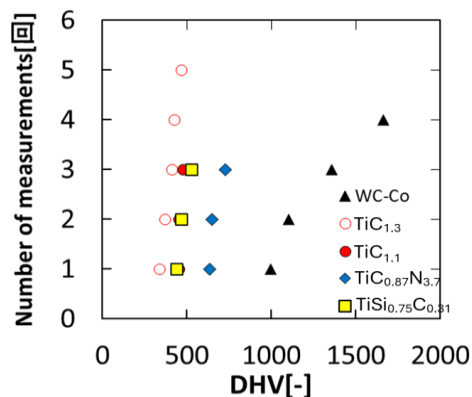


図.7 作製した膜と WC-Co 基板の硬度

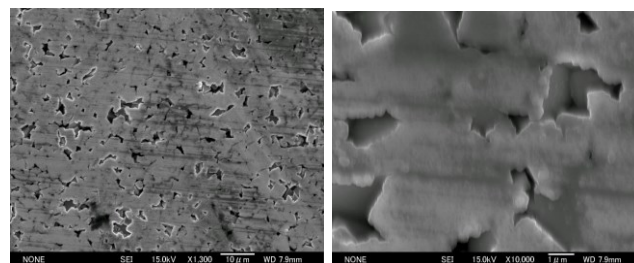


図.8 TiC ( $\text{CH}_4/\text{TiCl}_4=2.2$ )の表面 SEM 画像  
左 1300 倍 右 10000 倍

表.1 WC-Co、TiC、TiCN、TiSiC の硬度比較

試料名	DHV
WC-Co (基板)	1280
TiC <sub>1.32</sub>	403
TiC <sub>1.05</sub>	461
TiSi <sub>0.75</sub> C <sub>0.31</sub>	478
TiC <sub>0.87</sub> N <sub>3.7</sub>	670

58at%)が確認されたこと、膜組成が量論比でないことなどが考えられる。得られた硬度は  $\text{TiC}_{0.87}\text{N}_{3.7}$  や  $\text{TiSi}_{0.75}\text{C}_{0.31}$  の硬度は  $\text{TiC}_{1.0}$  と比較して大きく、膜中に TiN (HV : 1800~2500)や SiOC(HV : 1000~2500)が含有されていることも理由に挙げられるが、明確な N 量, Si 量の依存性を今後検討する必要がある。

#### 4. 結言

作成した膜全てに TiC 結合、TiCN では TiN 結合、TiSiC では Si-O, Si-O-C 結合がそれぞれ確認できた。XRD では回折強度が弱く、投入電力の増大などで改善の余地が大きい。膜の密着性は製膜温度を上げることで向上した。膜の硬度は、WC-Co に対して小さく、結晶化の改善や組成の最適化が今後必要である。

#### 謝 辞

本研究において助成をいただいた公益財団法人天田財団に心より感謝致します。また、XPS 測定は奈良先端奈良先端科学技術大学院大学ナノテクノロジープラットフォーム(XPS)にご支援頂いた。

#### 参考文献

- 1) K. Bobzin, *CIRP J. Manuf. Sci. Technol.*, 18, 1-9, (2017)
- 2) E. Damerchi *et al.*, *J. Alloys Compd.*, 772, 612-624, (2019)
- 3) R. Ummethala *et al.*, *Electrochem. Acta*, 56 3809-3820, (2011)
- 4) 柴田尚ら, 日本金属学会誌, 54, 1112-1119, (1990)