

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¹⁾。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 (ビックアース硬度 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^{2),3)}。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°C)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°C)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 TiCl₄ は常温で液体であるため、55°C に保持し H₂ バーリングで供給した。H₂ は 97.0 sccm に設定し TiCl₄ を 6.8 sccm に調節した。H₂ 総流量は 436.5 sccm であり、C 源に CH₄、Si 源にテトラメチルシラン(TMS)、N 源に N₂ を用いた。CH₄ は 15.3~45.6 sccm、TMS は 3.6~14.5 sccm、N₂ は

6.8~54.4 sccm 供給し、基板温度は 500~700°C 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°C, 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、密着性をスクランチ試験機、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 CH₄, TMS, N₂ 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 CH₄/TiCl₄ 流量比によらず TiC 由来の結合が確認された。CH₄/TiCl₄ 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_x 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_{1.0~1.3}, TiC_{0.87~1.1}N_{3.7~3.9}, TiSi_{0.48~0.75}C_{0.31~0.94} であり、TiCN, TiSiC の膜中の N, Si はそれぞれ 8.47~13.6 at%, 10.7~14.4 at% であった。

3・2 TiC, TiCN, TiSiC 膜の結晶構造

CH₄/TiCl₄ 流量比を変えた TiC の XRD では TiC 由来の回

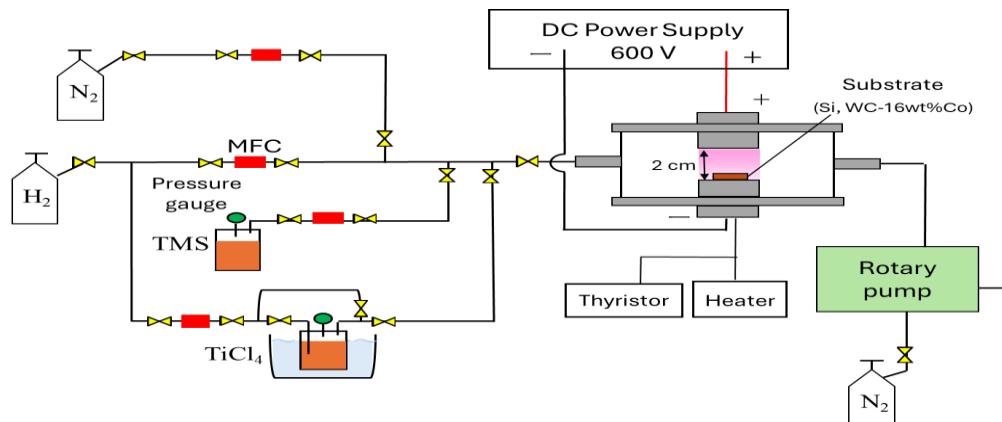


図.1 実験装置図

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 $\text{Ti}(101)$ 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 N_2/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 $2\theta=40.3\sim42.5^\circ$ に幅広な回折線があり TiN と TiC が合金化した $\text{TiCN}(200)$ 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 \AA であり $\text{TiCN}(200)$ の d 値 (2.148 \AA) が低角度側にシフトして現れたと考えられる。

TMS/TiCl_4 流量比を変えた TiSiC 膜の XRD には TiC , SiC 由

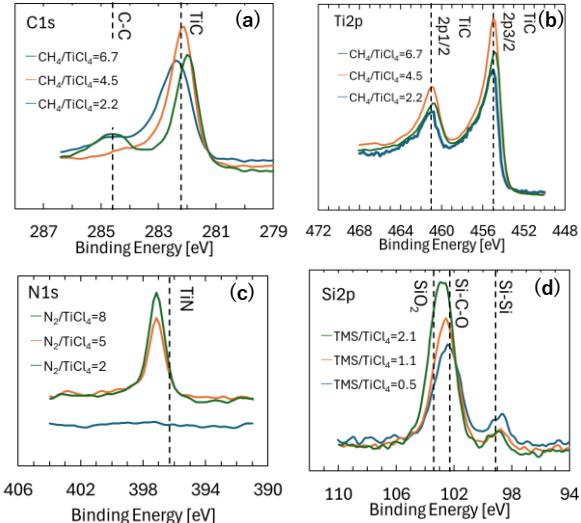


図.2 XPS スペクトル (a) TiC 膜の $\text{C}1s$, (b) TiC 膜の $\text{Ti}2p$, (c) TiCN 膜の $\text{N}1s$, (d) TiSiC 膜の $\text{Si}2p$

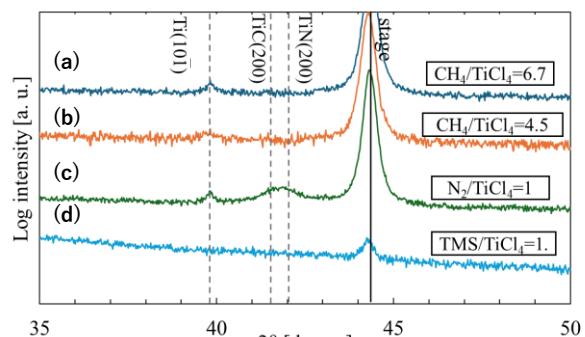


図.3 XRD 結果 (a), (b) TiC 膜, (c) TiCN 膜, (d) TiSiC 膜

來の回折線はどちらも確認されなかった。以上の例として $\text{TiC}(\text{CH}_4/\text{TiCl}_4=6.7, 4.5, 1)$, $\text{TiCN}(\text{N}_2/\text{TiCl}_4=1)$, $\text{TiSiC}(\text{TMS}/\text{TiCl}_4=1)$ 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。最大荷重を 60 N とし、荷重速度は 10 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°C から 600°C 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。

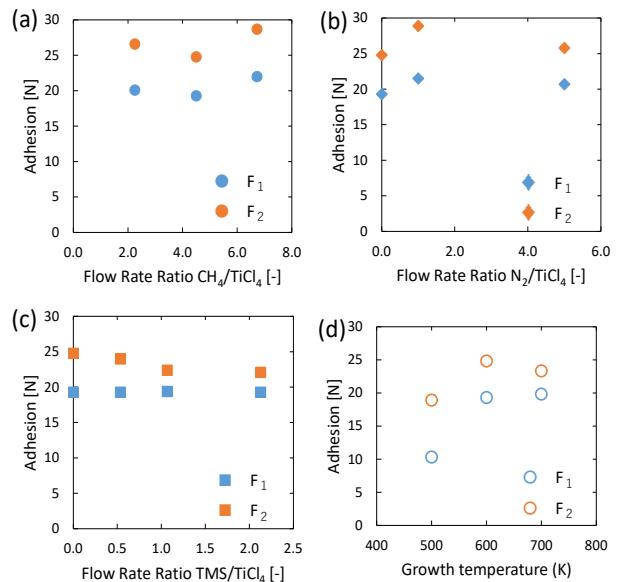


図.4 作成した膜の密着力測定結果
(a) TiC (流量依存性) (b) TiCN (c) TiSiC (d) TiC (温度依存性)

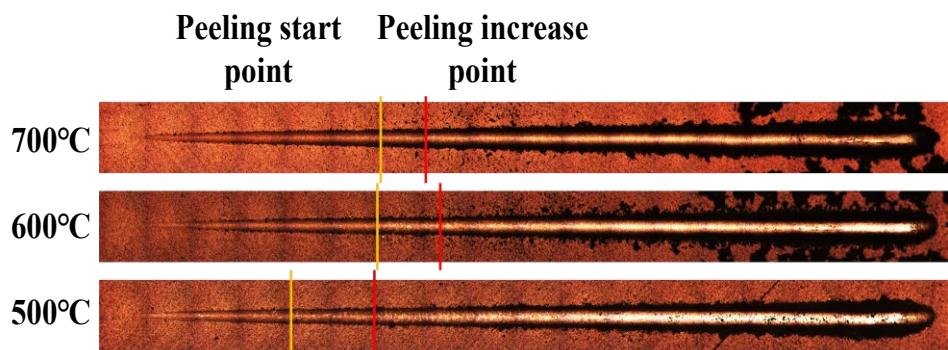


図.5 製膜温度が異なる TiC 膜のスクラッチ試験による剥離痕

500°C～700°Cで製膜したTiC膜のスクラッチ痕を図. 5に示す。500°Cから600°C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°Cと700°Cでは剥離開始点(+0.5 N)、剥離増加点(-1.5 N)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

作成した膜と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15gf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CH₄/TiCl₄比が増加させたとき、硬度が上昇した。*a*-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

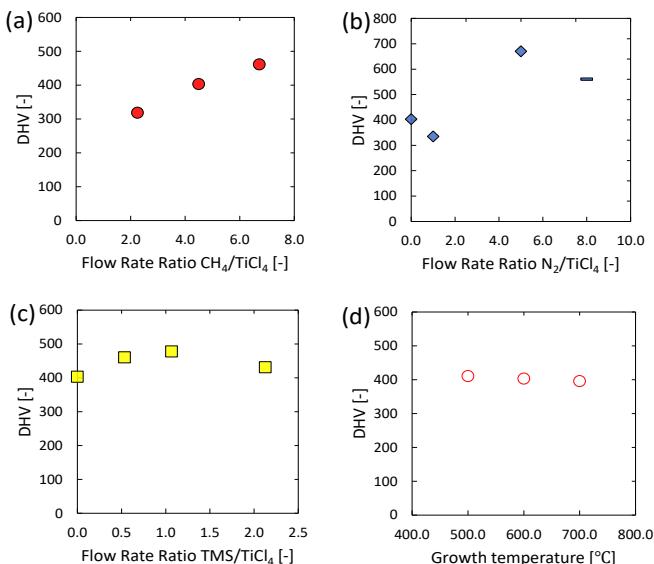


図.6 作成した膜のDHV硬度測定結果
(a) TiC(流量依存性) (b) TiCN (c) TiSiC (d) TiC(温度依存性)

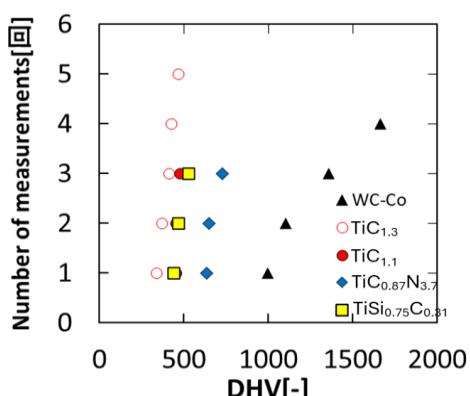


図.7 作製した膜とWC-Co基板の硬度

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N₂/TiCl₄が高いほど製膜が難しかったため、N₂/TiCl₄依存性を語るのは難しいが、膜厚1.5 μmに満たなかったN₂/TiCl₄=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/TiCl₄比依存性は確認されなかった。これはTMS/TiCl₄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と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無く、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ピッカース硬度(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～

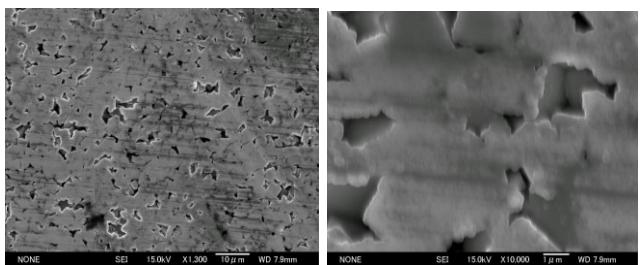


図.8 TiC (CH₄/TiCl₄=2.2)の表面SEM画像
左 1300倍 右 10000倍

表.1 WC-Co, TiC, TiCN, TiSiCの硬度比較

試料名	DHV
WC-Co(基板)	1280
TiC _{1.32}	403
TiC _{1.05}	461
TiSi _{0.75} C _{0.31}	478
TiC _{0.87} N _{3.7}	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 $TiC_{0.87}N_{3.7}$ や $TiSi_{0.75}C_{0.31}$ の硬度は $TiC_{1.0}$ 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)