WC-Co 合金上に蒸着した TiC, TiN 被膜の成長および界面組織

劉 正 堂* 越後谷 淳 一**
須 藤 一** 塚 本 哲 治***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 9, (1988), pp. 859-864

Growth and Interface Structure of TiC and TiN Films Deposited on WC-Co Alloys

Zheng-tang Liu*, Jun-ichi Echigoya**, Hajime Suto**
and Tetsuji Tsukamoto***

Using the transmission electron microscope, the growth morphology, orientation relationships and interface structure have been investigated for TiC and TiN films deposited on WC-Co alloys by chemical or physical vapor deposition (CVD or PVD). CVD-TiC films on the WC-Co alloys were grown in granular form and their interfaces were irregular. The TiC/WC orientation relationship was given as $(0001)_{WC} // (1\bar{1}1)_{TiC}$ and $[\bar{1}100]_{WC} // [\bar{1}12]_{TiC}$. PVD-TiN films on WC-Co alloy were grown in columnar form. TiN grains showed particular orientation relationships with WC grains. One of the relationships was the same as that observed for TiC/WC, and the other was $[0001]_{WC} // [1\bar{1}0]_{TiN}$, $(10\bar{1}0)_{WC} // (111)_{TiN}$. CVD-TiN films on the WC-Co alloys showed the change in growth morphology from the granular form at the initial stage of growth to the columnar form.

(Received January 21, 1988)

Keywords: coating, titanium nitride, titanium carbide, chemical vapor deposition, physical vapor deposition

I. 緒 言

TiC や TiN は超硬合金などの切削工具の被膜として用いられ、工具寿命が伸びることが知られている⁽¹⁾。これらの膜は化学蒸着法(以下 CVD 法)あるいは物理蒸着法(PVD 法)によって形成させられ、その成長組織は走査型電子顕微鏡(SEM)により主に観察されており CVD 法による TiC の成長組織は粒状の組織、PVD 法による TiN の成長組織は柱状になるとされている⁽¹⁾⁽²⁾。ところで超硬合金と TiC あるいは TiN との界面部の組織や方位関係は工具の性能に関係すると考えられるにもかかわらず、報告された例は少ない⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。本実験の目的は WC-Co 超硬合金上に CVD 法により蒸着された TiC および TiN 膜、PVD 法で蒸着された TiN 膜について膜の内部組織、基板と TiC および TiN との方位関係、界面組織を透過電子顕微鏡を用いて明らかにしようとするものである。

II. 実 験 方 法

CVD-TiC は約 1300 K に保った WC-6%Co 合金上に

TiCl₄(流量 0.02 g/s), H₂(1×10^{-4} m³/s) および CH₄(1.6×10^{-5} m³/s) の混合ガスを 2×10^4 Pa 導入することにより 2~10 μm 厚さに、CVD-TiN は TiCl₄(0.02 g/s), H₂(1×10^{-4} m³/s) および N₂(3×10^{-5} m³/s) 混合ガスにより 2 μm 厚さに蒸着して得た。CVD 法の蒸着速度は約 1 nm/s であった。PVD-TiN 膜は約 770 K 基板上にイオンプレーティング法により 1×10^{-1} Pa の真空度のもと 2~10 μm の厚さに 1.4 nm/s の蒸着速度で蒸着して得た。

蒸着後、ダイヤモンドカッターで 0.2 mm 厚さに切断し、さらにダイヤモンド研磨機で 0.1 mm 程度まで研磨した。このとき切断は WC-Co 合金基板と TiC あるいは TiN 膜の界面が垂直に観察できるように行った。電子顕微鏡用材料はイオンミリング装置により研磨して得た。用いた電顕は H-800 と JEOL-1000 であった。

III. 実験結果および考察

1. CVD-TiC 膜の組織

Fig.1 は CVD 法により TiC を 7 μm WC-Co 合金上

* 西北工業大学, 現在: 東北大学研究員(Northwestern Polytechnical University, Xián, China. Now, Research Fellow, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学工学部材料加工学科(Department of Materials Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

*** 東芝タンガロイ株式会社(Toshiba Tungaloy Co., Ltd., Kawasaki)

Fig.1 Electron micrograph of CVD-TiC deposits on the WC-Co substrate.

に蒸着したときの界面から TiC 表面までの組織を示している。CVD-TiC 膜は結晶粒が粒状で基板に近い程(写真下端)結晶粒径は小さく、界面から離れ TiC 表面に近づくにしたがって粒径は増大している。粒径が小さい場合の結晶粒内のコントラストは粒どうしが重なり合っているため複雑になっているが、粒径が大きい表面近傍の粒内は比較的欠陥は少ないように見える。また粒界、粒内にポアやボイドは見いだせなかった。Fig.2 は TiC の界面からの膜

Fig.2 Dependence of grain size with distance from the substrate in CVD-TiC deposits on the WC-Co substrate.

厚に対する結晶粒径の平均粒径の平均値をプロットしたものである。のちに示すように界面近傍 100 nm の所での粒径は約 70 nm で、そこから基板界面からの距離の増加にしたがって、たとえば TiC 7 μm の試料では基板からの距離 3 μm まで増加しそれ以上の距離の所では約 300 nm の粒径で一定となる。TiC 5 μm の場合も同様の傾向を取り、基板からの距離 1.5 μm まで粒径が急激に増加しそれ以上のところでは約 200 nm と一定となることがわかる。

Fig.3 は WC-Co/CVD-TiC 界面部分の組織を示している。界面部での大きな粒が WC、小さな粒が TiC である。この写真から界面付近での TiC の結晶粒径が約 70 nm であることがわかる。また細かな結晶粒が WC-Co 基板とかさなって観察され、界面部の組織が複雑に入り組んでおり直線的でない。これは後に示す PVD 法の場合とは異なり、基板温度が 1000°C と高温であるため TiC 相への WC の拡散や η 相の形成などと関係すると考えられる⁽¹⁾。

Fig.4 は CVD-TiC/WC 界面の組織と電子線回折図形を示している。この場合も界面の平滑性が失われていることがわかる。Fig.4(a)の白丸に示した領域からの電子

Fig.3 Electron micrograph of CVD-TiC on the WC-Co substrate showing an irregular interface shape.

Fig.4 Interface structure and electron diffraction pattern taken from areas of both TiC and WC.

線回折図形から, WC と TiC との方位関係は
電子ビーム方向 $[\bar{1}2\bar{1}0]_{WC} // [011]_{TiC}$
 $(0001)_{WC} // (1\bar{1}\bar{1})_{TiC}$

であることがわかる. Fig.5 は平滑な WC 上に成長した TiC の組織と WC および TiC のそれぞれの電子線回折図形を示した. TiC の電子線回折図形は WC のすぐ上の部分からのものであるがしぼりが結晶粒に比較してわずかに大きいので, 他の反射も混じっている. このときの方位関係は

電子ビーム方向 $[\bar{1}100]_{WC} // [\bar{1}12]_{TiC}$
 $(0001)_{WC} // (1\bar{1}\bar{1})_{TiC}$

となる. Fig.4 と 5 で得られた方位関係は 30° 見る方向が回転しているだけの同一の方位関係である. したがって以上 2 つの場合は 1 つにまとめられ,

$$\begin{aligned} (0001)_{WC} // (1\bar{1}\bar{1})_{TiC} \\ [\bar{1}\bar{1}00]_{WC} // [\bar{1}12]_{TiC} \\ [11\bar{2}0]_{WC} // [110]_{TiC} \end{aligned} \quad (1)$$

となる. この方位関係は Vuorinen と Horsewell⁽⁴⁾ によって見出された CVD-TiC/WC の場合と同一であり, TiC の成長初期においては WC 基板に TiC が特定の方位関係を保ちながら成長するいわゆるエピタキシャル成長が起きていることがわかる. このエピタキシャル成長している膜の厚さは Fig.5 から 50 nm 程度と推定される. それ以上の膜厚になると等軸的な結晶粒による成長がおこる.

Fig.5 Electron micrograph of the TiC/WC interface and electron diffraction patterns taken from WC(a) and TiC(b) just above WC grains.

Fig.6 は Fig.5 の方位関係を示す場合の界面上下での W と Ti の原子配列を示している. この図で白丸は (0001) 面上の W 原子を, 黒丸は (111) 面上の Ti を示しており, 約 5.3% のミスフィットで両方の原子は一致している. また界面をはさんでの原子の積み重なりは WC 側で W/C/W/C/… となる一方, TiC 側では Ti/C/Ti/C/… となり, したがって W/C/W/C/Ti/C/Ti/C/… のような原子の積層においても無理がないことがわかる.

高温基板に保持する CVD 法では WC-Co 合金中の C が蒸着中に TiC 内に拡散し C を失ない η 相と呼ばれる中間相を生成する場合がある⁽¹⁾. Fig.7 は η 相と TiC 膜界面付近の明視野像と電子線回折図形を示している. 右下の

Fig.6 Atomic arrangement at the interface between $(0001)_{WC} \parallel (111)_{TiC}$ and $[11\bar{2}0]_{WC} \parallel [110]_{TiC}$. Open and closed circles indicate the W and Ti atoms, respectively.

Fig.7 Electron micrograph of the interface between the $Co_6W_6C(\eta)$ phase and TiC (A) and electron diffraction pattern of the η phase (B).

黒い部分が η 相である。 η 相は W, Co, C の化合物であるが、W と Co との比が 3:3 である W_3Co_3C 相⁽⁶⁾と W:Co が 6:6 の W_6Co_6C 相⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾が報告されている。 Fig.7(b) の電子線回折図形からここで生成している η 相は W_6Co_6C 相に一致することや Fig.8 に示した TiC/WC-Co の X 線ディフракトメーターによる回折強度のピーク角度から W_6Co_6C 相であると推定された。 η 相上の TiC は粒状に成長しており η 相近傍で 20 nm 程度の細粒になっているが、その後の成長は WC-Co 基板の上の場合とほとんど変わらない

2. PVD-TiN 膜の組織

Fig.9 に WC-Co 上に PVD 法により蒸着した TiN 膜

Fig.8 X-ray diffraction profile showing the η phase.

の明視野像を示している。 CVD-TiC 膜とは異なり成長は柱状に成長していることが知られる。 この組織は SEM によって観察された結果と一致している⁽²⁾。 しかし SEM では腐食後観察するため界面部での微細な組織は明らかではない。 Fig.9 によると TiN が WC-Co 基板から連続的に成長していることがわかる。 Fig.10 は WC-Co/PVD-TiN の界面部組織と WC/PVD-TiN 界面における電子線回折図形を示している。 WC-Co/TiN の界面は WC-Co/CVD-TiC の界面と異なり直線的であることが知られる。 界面部からの電子線回折図形から WC と PVD-TiN との方位関係は

$$\begin{aligned} [11\bar{2}0]_{WC} &\parallel [1\bar{1}0]_{TiN} \\ (0001)_{WC} &\parallel (111)_{TiN} \end{aligned}$$

Fig.9 Electron micrograph showing growth morphology of PVD-TiN deposits on the WC-Co substrate.

Fig.10 Electron micrograph of WC/PVD-TiN interface (A) and diffraction pattern taken from areas of both WC and TiN indicated by the arrow (B).

となり、前述の WC/CVD-TiC の場合と同様の方位関係となった。また Fig.10(B)の電子線回折図形には上述の方位関係を示す回折斑点が含まれており、それは(111)を双晶面とする双晶関係にあることがわかった。したがって PVD-TiN 中の柱状に成長している柱間の方位関係は極めて特殊な方位関係を持っている。すなわち PVD-TiN は WC 基板に対してエピタキシャル成長をおこし、その関係が保持されながら柱状晶のまま成長することを示している。Fig.11 はそのようなもう 1 つの例を示している。WC の電子線入射方向は $[0001]$ でこのとき界面は電子線に平行にある。界面は WC のほぼ $(1\bar{1}00)$ 面である。Fig.11 (C) は界面をはさんでの WC および TiN の両方からの電子線回折図形であるが、TiN の反射は等方的な結晶粒による方位関係の場合に現われるリング状にはならず、特定の方位を持つ結晶粒の分布が見られることをこの図は示している。WC と TiN との方位関係は基本的には

$$\begin{aligned} [0001]_{WC} // [\bar{1}\bar{1}0]_{TiN} \\ (10\bar{1}0)_{WC} // (111)_{TiN} \end{aligned} \quad (2)$$

である。ただし $(10\bar{1}0)_{WC} // (111)_{TiN}$ の関係は Fig.11(C) からわかるように 20° 以内に分布を持っている。いずれにしても、WC 上に PVD 法で成長した TiN は基板である WC の強い影響を受け、特定の方位を取りながら柱状になっていることがわかる。また界面は WC の場合 $(1\bar{1}00)$ 面であるが、これに対応する TiN の界面は (111) 面および (100) 面である。Fig.12(a), (b) ははそれぞれの界面での方位関係に対応する原子配列を示している。(a) は $(1\bar{1}00)_{WC} // (111)_{TiN}$, $[11\bar{2}0]_{WC} // [11\bar{2}]_{TiN}$ の方位関係を示す場合で、 $[0001]_{WC} // [\bar{1}\bar{1}0]_{TiN}$ 方向に対しては -5.5% のミスフィッ

Fig.11 Electron micrograph of the WC/TiN interface (A) and electron diffraction patterns taken from WC grain (B) and from TiN grain (C), respectively.

Fig.12 Atomic arrangement of WC and TiN at the interface. (a) $(1\bar{1}00)_{WC} // (111)_{TiN}$, $[11\bar{2}0]_{WC} // [11\bar{2}]_{TiN}$. (b) $(100)_{WC} // (100)_{TiN}$, $[11\bar{2}0]_{WC} // [011]_{TiN}$. Open and closed circles indicate the W and Ti atoms, respectively.

ト、それに直角な $[11\bar{2}0]_{WC} // [11\bar{2}]_{TiN}$ 方向には -78.7% (ただし W の 3 コ目と Ti 2 コ目の原子は -10.6%) のミスフィットであり、したがってこの方位関係の場合には一方方向にのみ比較的フィッティングが良いことがわかる。(b) はもう一つの方位関係 $(1\bar{1}00)_{WC} // (100)_{TiN}$, $[0001]_{WC} // [0\bar{1}1]_{TiN}$, $[11\bar{2}0]_{WC} // [011]_{TiN}$ の場合の界面での原子配列を示している。この方位関係では $[0001]_{WC} // [0\bar{1}1]_{TiN}$ 方向で -5.5% のミスフィット, $[11\bar{2}0]_{WC} // [011]_{TiN}$ 方向に対して -3.1% のミスフィットで一致し(a)にくらべても良好な原子配列が見られる。ただし(a)の場合, 界面に垂直方向の原子の積み重なりは W/C/W/C/Ti/N/Ti/N となるのに対して(b)では TiN(100)面に Ti および N の原子を含むため界面での電荷を中和するような分布がとられている可能性がある。しかし、いずれも原子配列はあくまでも WC, TiN のそれを基本にしており、蒸着を行なっているような高温では相互固溶がおこることも考えられ、それによって界面のミスフィットを解消することも考えられる。

3. CVD-TiN 膜の組織

Fig.13 は CVD 法により WC-Co 基板上に成長させた TiN の明視野像を示している。このときの TiN 膜の厚さは $2\mu m$ であった。CVD 法による TiN 膜は PVD 法の場合と比較して WC-Co/CVD-TiN 界面が不規則となり、

Fig.13 Electron micrograph of CVD-TiN deposits on the WC-Co substrate showing the granular structure at the initial stage of growth.

また粒状晶で成長していることがわかる。しかし粒状晶は界面近傍 $0.5\mu m$ 程度の所まででそれ以上の所では柱状晶に変化している。したがって、CVD-TiN 膜は CVD-TiC 膜に比べ蒸着上端で柱状晶になっていることから柱状晶になりやすいかあるいは、CVD-TiC 膜が粒状晶になりやすい性質を持つことがわかる。成長様式が粒状晶になるか柱状晶になるかは一般に用いるガスの種類や基板の温度などの蒸着条件によって違う⁽³⁾。CH₄ ガスを用いると粒状になりやすいと言われており、CVD-TiC と CVD-TiN の違いはあるいは使用ガスによるものかもしれない。また、基板である WC-Co からの W, C, Co の拡散も成長様式に影響すると考えられる。

IV. 結 言

WC-Co 基板上に DVD 法で蒸着した TiC, TiN 膜および PVD 法で蒸着した TiN 膜の成長組織、基板と TiC あるいは TiN との方位関係、界面組織を透過電子顕微鏡を用いて調べ、以下の結果を得た。

(1) CVD-TiC 膜は粒状晶で成長し、基板から $1.5\mu m$ までは粒径は増加し、それ以上では一定であった。WC-Co 基板と TiC 界面は平滑ではなく凸凹が見られた。WC と TiC との方位関係は

$$\begin{aligned} & (0001)_{WC} // (1\bar{1}1)_{TiC} \\ & [1\bar{1}00]_{WC} // [\bar{1}12]_{TiC} \\ & [11\bar{2}0]_{WC} // [110]_{TiC} \end{aligned} \quad (1)$$

であった。

(2) PVD-TiN 膜は柱状晶でできており、その成長は WC 基板に対して特定の方位のみを持っていた。WC と TiN との方位関係は TiC の場合の(1)の関係も観察されたが、その他

$$\begin{aligned} & [0001]_{WC} // [1\bar{1}0]_{TiN} \\ & (10\bar{1}0)_{WC} // (111)_{TiN} \end{aligned} \quad (2)$$

の方位関係も観察された。

(3) CVD-TiN 膜は WC-Co 基板近傍では粒状晶を示したが、基板から $0.5\mu m$ 以上の所では柱状晶に変化した。

文 献

- (1) 鈴木 寿編著：超硬合金と焼結硬質材料，丸善，(1986)。
- (2) 鈴木 寿，林 宏爾，松原秀彰，渋谷邦夫：日本金属学会誌，48(1984)，214。
- (3) V.K.Sarin: *Science of hard materials*, Ed. by R.K.Viswanadham, D.J.Rowcliffe and J. Gurland, Plenum, New York, (1983), p.395。
- (4) S.Vuorinen and A.Horsewell; *ibid.*, p.433。
- (5) 土居 陽，土井良彦：日本金属学会会報，22(1983)，8。
- (6) P. Rautala and J. T. Norton: *Trans. AIME*, 114(1952)，1045。
- (7) C. B. Pollock and H. H. Stadelmaier: *Met. Trans.*, 1(1970)，767。
- (8) N. K. Sharma and W. S. Williams: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 62(1979)，193。
- (9) E. Breval and S. Vuorinen: *Mater. Sci. Eng.*, 42(1980)，361。