CVD 法による TiN 膜に及ぼす WC-Co 基板の 表面粗さの影響[†]

貞 廣 孟 史* 栗 田 広 明** 今 村 昭 嗣***

Effect of Surface Roughness of WC-Co Substrate on TiN Film by CVD Process

by

Takeshi SADAHIRO*, Hiroaki KURITA** and Akitsugu IMAMURA***

The characteristics of TiN film coated on WC-Co alloy by CVD process were studied as a function of surface roughness of the substrate which was prepared by grinding and re-sintering after ground. It was found that the orientation of TiN film decreased with increasing surface roughness of substrate. The residual stress of TiN film determined by X-ray stress measurement was tensile and that of WC phase in substrate was compressive. The critical load at scratch tests increased with increasing thickness of TiN film and surface roughness of substrate. The half value breadth in WC phase showed good correlation with the critical load at the scratch test.

Key words: TiN film, WC-Co, CVD, Surface roughness, Scratch test, Adhesion, Residual stress

1 緒 言

超硬合金を基板として、化学蒸着法 (CVD) および物理蒸着法 (PVD) により TiC, TiN, Al₂O₃ などを被覆した工具が、スローアウェイ工具の中で占める割合が非常に大きくなっている。ところが、CVD 法による被覆超硬合金の抗折強度が、基板超硬合金のそれに比べて著しく低下する。これは被覆膜、界面に生ずる硬くてもろい η 相およびボアなどが表面欠陥として働くほかに、基板超硬合金と膜の熱膨脹係数の差によって発生する引張りの熱応力によるものであり、著者らはショットピーニングや熱処理によって膜および基板の残留応力を改善すると抗折強度は回復することを報告した¹⁾。

一方、CVD 膜の密着性については、PVD 法に比べてすぐれているが問題がないわけではない。古くから、膜の密着性は基板表面の粗さを大きくすると改善されることが知られている。

そこで、本報では基板超硬合金の表面粗さを変化させ、表面粗さが TiN 膜の性質や密着性などに及ぼす影響について調べた。

2 実 験 方 法

実験に供した基板は、1723K, 60 min 真空中で焼結した WC-5.5 mass%Co 合金 (平均 WC 粒度 1.2

μm) で、試験片の大きさは JIS 抗折試験片、 $4 \times 8 \times 24 \text{ mm}^3$ である。

この試験片を用いて 150 mesh および 1500 mesh のダイヤモンドホイールで研削した試験片を作製した (以降研削と称す)。さらに、150 mesh, 400 mesh および 1500 mesh のダイヤモンドホイールで研削したのち、1673K, 5 min 真空中で熱処理を行ない、炉内で急冷した試験片を作製した (以降再焼と称す)。

これらの試験片に (TiCl₄+N₂+H₂) 混合ガスを用いて、減圧 CVD 法 (35 kPa) により、1173K, 240 ~ 600 min で、6 μm , 9 μm および 13 μm の TiN 膜を被覆した。

被覆前後の表面粗さは、東京精密製表面粗さ計 550A で、平均粗さ (R_a) を測定した。X 線回折は、CuK α を用いて TiN 膜の配向性を調べた。配向性は

Table I. X-ray conditions for stress measurement.

X-ray	VK α	CuK α
	Ni	
Filter		
Plane	WC (111)	WC (301), TiN (511, 333)
Voltage		30 kV
Current		10 mA
Irradiated area		$4 \times 6 \text{ mm}^2$
Incidence angle		0°, 10°, 20°, 30°

[†] 原稿受理 平成 2 年 3 月 1 日 Received Mar. 1, 1990

* 正 会 員 東芝タンガロイ (株) 研究部 川崎市幸区塚越, R&D, Toshiba Tungaloy Co., Ltd., Tsukagoshi, Saiwai-ku, Kawasaki

** 東芝タンガロイ (株) 研究部 川崎市幸区塚越, R&D, Toshiba Tungaloy Co., Ltd., Tsukagoshi, Saiwai-ku, Kawasaki

*** 東芝タンガロイ (株) 工具開発部 川崎市幸区塚越, Tool Division Engineering Department, Toshiba Tungaloy Co., Ltd., Tsukagoshi, Saiwai-ku, Kawasaki

Fig. 1. SEM microstructures of substrate surfaces, (a) ground (1500 mesh) $R_a=0.01 \mu\text{m}$, (b) ground (150 mesh) $R_a=0.23 \mu\text{m}$, (c) re-sintered (1500 mesh) $R_a=0.13 \mu\text{m}$, (d) re-sintered (150 mesh) $R_a=0.39 \mu\text{m}$. Arrow indicates fragments.

次式で表わされる Lotgering の方法を用いた。²⁾

$$f = \frac{P(hkl) - P_o(hkl)}{1 - P_o(hkl)}$$

ここで、 $P(hkl)$ は、 $2\theta=30^\circ \sim 80^\circ$ 範囲に存在する TiN ピーク 5 本の合計強度に対する $\text{TiN}(hkl)$ ピークの強度比で、 $P_o(hkl)$ は粉末から得られた $\text{TiN}(hkl)$ ピークの強度比で、 $P_o(111)=0.268$ 、 $P_o(220)=0.150$ である。

X 線応力測定は平行ビーム法を採用した市販の装置 (理学電機製 PSF-2M 型) を用い、並傾法、 ϕ 一定法で行なった。用いたターゲットは $\text{CuK}\alpha$ (Ni フィルター) および $\text{VK}\alpha$ で、Table I に示す条件で測定した。X 線応力値の計算に用いた TiN のヤング率は 640 GPa ⁴⁾、ポアソン比は 0.19 ⁵⁾、WC のヤング率は 700 GPa ⁶⁾、ポアソン比は 0.19 ⁵⁾ である。

密着性の測定は東芝タンガロイ (株) 製スクラッチテスト TUS-10 を用いて、圧子荷重を 9.81 N ずつ変化させ、はく離が生じる荷重を臨界荷重 (L_c) として示した。さらに、表面 SEM 観察および断面光顕観察を行ない、界面状態および TiN 膜厚などを測定した。

3 実験結果および考察

3・1 表面粗さ

まず、被覆前の試験片の表面 SEM 組織を Fig. 1 に示す。これから、Fig. 1 (a) の 1500 mesh 研削面は比較的滑らかであるのに対して、Fig. 1 (b) の 150 mesh

研削面は粗く、条こんと共に研削による破砕物 (矢印) が付着している。一方、再焼面は再焼処理温度が液相生成温度以上であり、焼結温度に匹敵するため、角ばった WC の自結晶がみられる。表面粗さは、Fig. 1 (a) の 1500 mesh 研削が $0.01 \mu\text{m}$ 、Fig. 1 (b) の 150 mesh 研削が $0.23 \mu\text{m}$ 、Fig. 1 (c) の再焼 1500 mesh が $0.13 \mu\text{m}$ 、再焼 400 mesh が $0.19 \mu\text{m}$ 、Fig. 1 (d) の再焼 150 mesh が $0.39 \mu\text{m}$ である。

Fig. 2. Relationship in roughness between coated and substrate surfaces.

Fig. 3. Microstructures for cross section of 9 μm TiN coated specimen, (a) ground (1500 mesh), (b) ground (150 mesh), (c) re-sintered (1500 mesh), (d) re-sintered (150 mesh). Arrow indicates pores.

つぎに、これらに TiN を被覆した表面の粗さの測定結果を Fig. 2 に示す。これから、基板表面の粗さが粗いほど被覆表面の粗さも粗くなり、TiN 膜厚が厚くなるほど粗くなることがわかる。また、膜厚が薄い場合には基板表面を転写し、基板表面の粗さに近い値を示すが、膜厚が厚くなると基板表面の粗さの影響は小さくなる。

Fig. 3 に被覆断面の光顕組織を示す。これから、界面における粗さは粗さ計による平均粗さによく対応しているのがわかる。また、Fig. 3 (a) および (b) の研削試験片において基板界面付近にポア (矢印) が多くみられ、Fig. 3 (b) の 150 mesh 研削で著しいのがわかる。これは研削による基板表面に変質層が形成され、特に Fig. 3 (b) の 150 mesh 研削では Fig. 1 (b) で示した破砕物の付着があり、被覆時に Co 相の移動などを促進したためと思われる。

3・2 X線回折

Fig. 4 に CuK α による X 線回折パターンからの TiN 膜の配向性を示す。これから、基板表面の粗さが粗いほど TiN 膜の配向性は低下しているのがわかる。TiN 膜が 6 μm と薄い場合は、TiN(111) 配向で、その配向性はあまり強くない。膜厚が 13 μm と厚くなるとその配向性は強く、TiN(111) 配向から TiN(220) 配向に移る。また、150 mesh 研削において、特に配向性が低下している。これは研削による、変質層の形成、破砕物の付着などにより表面が活性化されたため、TiN の核発生密度が増大し、Fig. 5 の SEM 組織からもわかるように TiN 粒が細かいためと考えられる。

Fig. 4. Relationship between orientation quantity f and roughness of substrate.

3・3 X線残留応力

まず、Fig. 6 に TiN 膜の X 線残留応力を示す。これから、TiN 膜は引張残留応力を示し、TiN 膜厚が厚いほど、引張応力は低下しているのがわかる。これは基板超硬合金に比べて、TiN の熱膨張係数が大きい¹⁾ため、膜に引張りの熱応力が発生する。また、膜厚が厚くなると膜にクラックが入り、残留応力が緩和される。ちなみに、2 μm の TiN 膜で測定した X 線残留応力値は、WC-5.5%Co 合金 ($\alpha=6.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) と TiN ($\alpha=9.35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) の熱膨張係数差から計算

Fig. 5. SEM microstructures of 6 μm TiN coated surfaces, (a) ground (150 mesh), (b) re-sintered (150 mesh).

Fig. 6. Relationship between residual stress in TiN layer and roughness of substrate.

Fig. 7. Relationship between residual stress in WC phase and roughness of substrate.

された熱応力にほぼ相当する 1.3 GPa であった。

一方、WC 相の X 線残留応力を Fig. 7 に示す。これから、WC 相はほぼ圧縮応力を示し、TiN 膜が厚いほど増大することがわかる。また、VK α ターゲットを用いて測定した場合は、CuK α ターゲットを用いて測定した場合に比べて、全体的に WC 相の圧縮残留応力が大きくなる傾向を示した。これは後述するように VK α の X 線浸入深さが、CuK α に比べて浅いため、界面に近い領域ほど WC 相の圧縮応力が大きいことを示し、基板に応力分布があることを示唆している。基板表面粗さによる TiN 膜、WC 相の応力の変化は、顕著ではなかった。

3・4 スクラッチテスト

スクラッチテストの例を Fig. 8 に示す。これから、圧子荷重が小さい場合は、TiN 膜の表面を少し、押込みながら滑っている感じであるが、荷重を増すと TiN 膜はつぶされ、臨界荷重 (L_c)=58.9 N に達する

と膜の一部が破損し、はく離を起こしているのがわかる。

Fig. 9 に基板表面粗さによるスクラッチテストの臨界荷重 (L_c) の測定結果を示す。これから、基板表面の粗さが粗いほど臨界荷重は増大し、TiN 膜厚が厚いほど増大しているのがわかる。しかし、150 mesh 研削面に 13 μm TiN を被覆した場合には、再焼面で、ほぼ同じ表面粗さのものに比べて著しく臨界荷重が低下している。これは、研削による変質層や破砕物の付着、それに伴う界面のボアなどが形成されたためと考えられる。

以上から、基板表面の粗さが粗いほど、表面の凹凸が膜のアンカーとして働き⁹⁾、密着性に有効であることが明らかになったが、150 mesh 研削の例のごとく、表面の性状にも大きく影響されることは注意を要する。

3・5 密着性の非破壊評価

膜の密着性の非破壊評価に X 線応力を利用するこ

Fig. 8. Scratch test of 13 μm TiN coated on ground substrate (1500 mesh).

Fig. 9. Relationship between critical load at scratch test and roughness of substrate.

とが考えられる。Fig. 10 にスクラッチテストの臨界荷重 (L_c) と TiN 膜の X 線残留応力との関係を示した。これから、TiN 膜の引張残留応力が増すほどスクラッチテストの臨界荷重 (L_c) は低下する傾向を示しているのがわかる。すなわち、残留応力が大きいほど密着性は劣る傾向を示している。膜の引張残留応力が大きくなると、特に膜厚が厚い場合には膜にクラックを発生し、引張残留応力が緩和される¹⁾。そのため、クラックの入り方によって残留応力は変化し、密着性との関係においてばらつく要因にもなると思われる。

一方、WC 相の残留応力については Fig. 11 にスクラッチテストの臨界荷重 (L_c) と WC 相の残留応力との関係を示した。これから、よい相関とはいえないが、WC 相の圧縮残留応力が小さくなるほど、スクラッチテストの臨界荷重 (L_c) は低下する傾向を示している。

Fig. 10. Relationship between critical load at scratch test and residual stress in TiN layer.

Fig. 11. Relationship between critical load at scratch test and residual stress in WC phase.

Fig. 12. Relationship between half value breadth in WC and roughness of substrate (CuKα radiation).

Fig. 13. Effective X-ray penetration depth.

のがわかる。

つぎに、半価幅について検討した。半価幅(Half Value Breadth)は一般に結晶粒の大きさ、不均一ひずみや積層不整などの結晶の不完全性によって変化する。本報でのX線応力測定は、半価幅中点法を使用したので、このとき測定された半価幅を利用することにした。

Fig. 14. Relationship between half value breadth in WC and roughness of substrate (VKα radiation).

Fig. 15. Relationship between critical load at scratch test and half value breadth in WC (VKα radiation).

Fig. 12 に CuKα ターゲットを用い、 $\phi_0 = 0^\circ$ の場合の WC 相の半価幅の結果を示す。これから、基板表面の粗さが粗いほど WC 相の半価幅は増大するのがわかる。しかし、150 mesh 研削は、他に比べて著しく大きい半価幅を示している。Fig. 13 に示すように X 線浸入深さが最も浅い VKα、 $\phi_0 = 30^\circ$ における半価幅の結果を Fig. 14 に示す。この場合、150 mesh 研削の結果は除外した。これから、基板表面の粗さが粗いほど WC 相の半価幅は増大し、膜厚が厚いほど増大することがわかる。これは、平らな基板に TiN 膜が成長するときは TiN 結晶がそろい、配向性の強い

膜となっているが, 基板の WC 相にはあまり大きな不均一ひずみが発生していないようで, 粗い基板では, TiN 粒はいろいろな方向に成長するため, 粒子同志が干渉し合うことになり, 配向性は低下し TiN 粒は細くなる。そのため, 基板表面に不均一ひずみが発生し, 結果として WC 相の半価幅は増大するものと考えられる。また, Fig. 12 にはスクラッチテストの臨界荷重の結果とよく似た傾向を示している。そこで, Fig. 15 に臨界荷重 (L_c) と $VK\alpha$, $\phi_0=30^\circ$ の WC 相の半価幅との関係を示す。これから, WC 相の半価幅は臨界荷重とよい相関があることがわかる。このことから, 密着性の非破壊評価が可能で, 密着不良をチェックする品質管理への利用が期待される。しかし, 150 mesh 研削の例のごとく, 極端に WC 相の半価幅が大きく, しかも臨界荷重が小さいときもあるので, さらに詳細に検討する必要がある。

4 結 論

WC-5.5 mass%Co 合金を基板として, 研削および再焼による表面粗さの異なる試験片を作製し, CVD 法により, TiN 膜を被覆したとき, TiN 膜の性質, X 線残留応力などに及ぼす表面粗さの影響について調べた。

得られた結果を示す。

(1) TiN 膜の配向性は, 膜厚により, TiN(111) 配向から TiN(220) 配向に移り, 基板表面の粗さにより, 配向性は低下した。また, 研削面では被覆初期の TiN 粒は細かく, 配向性も低いことがわかった。

(2) TiN 膜には, 引張応力が残り, 膜にクラックが入るため, 残留応力が緩和される。WC 相には圧縮

応力が残り, いずれも基板表面の粗さによる顕著な傾向はみられない。

(3) スクラッチテストによる臨界荷重は, 膜厚により, また, 基板表面の粗さにより増大した。臨界荷重と TiN 膜, WC 相の残留応力との間に相関がみられるが, 臨界荷重と WC 相の半価幅との間により相関がみられた。しかし, 粗い研削では, 研削による変質層, 破碎物の付着および界面の巣孔の発生により, WC 相の半価幅は大きいにもかかわらず臨界荷重は低下した。

(平成元年12月1日 第26回 X 線材料強度に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 貞廣孟史, 村上 弘, 洪木邦夫, 第24回 X 線材料強度に関する討論会講演論文集, p. 80 (1987).
- 2) F. K. Lotgering, J. Inorg. Nul. Chem., **9**, 113 (1959).
- 3) “X 線応力測定標準”, 日本材料学会 X 線材料強度部門委員会 (1973, 1982).
- 4) E. Török, A. J. Perry, L. Chollet and W. D. Sproul, Thin Solid Films, **153**, 37 (1987).
- 5) L. E. Toh, “Transition Metals Carbides and Nitrides” (1971) Academic Press, New York
- 6) G. V. Samsonov, “Plenum Press Handbook of High-Temperature Materials” (1964) Plenum Press, New York
- 7) 鈴木 寿, 林 宏爾, 粉体および粉末冶金, **28**, 257 (1981).
- 8) R. Kieffer and F. Benesovsky, “Hartstoffe” (1963) Springer, Berlin
- 9) D. F. Weirauch, Ceramic Bulletin, **57**, 420 (1978).