チタン炭窒化蒸着膜の組成・構造と機械的性質*

榎本 祐嗣**・山中 一司**・松井 良夫***

(昭和55年12月15日 受理)

Structure and Mechanical Properties of Ti-carbonitride Film by PVD

Yuji ENOMOTO, Kazushi YAMANAKA and Yoshio MATSUI

(**Mechanical Engineering Laboratory, Namiki, Niihari-gun, Ibaraki)

(***)National Institute for Research in Inorganic Materials, Namiki, Niihari-gun, Ibaraki)

(Received December 15, 1980)

1. はじめに

TiC や TiN はともに耐摩耗性被覆材料として工具の寿命改善などに利用されてきている。耐摩耗性には機械的強度とその高温における特性、耐酸化性、相手摩擦材料とのコンパティビリティ、母材との密着強さ、さらには被膜内の残留歪などさまざまな材料的因子が関与すると考えられる。TiC や TiN はこれらの点で一長一短の性質を示す。TiC-TiN 系が連続固溶体を作ることに着目し、 TiC_xN_y 被膜を生成して、CとNの濃度比に応じて上述の諸性質がどのように変るか、また単一被覆材料を使用する場合に比べ改善された耐摩耗材料として利用可能か否か、興味ある課題である。しかし TiC_xN_y 膜生成についての報告例は少ない^{1,2)}。

本報告では ARE 法³⁾を改良した方法によりエチレン+窒素混合ガス中でチタンを蒸発させ組成比の異なる TiC_xN_y 膜を生成した。生成条件、被膜の組成、機械的性質について、得られた結果を述べる。

2. 実 験

前報⁴⁾で述べた ARE 装置を次のように改良した。

1) 蒸着基板に-400Vの負電圧を印加した。2) ボンペ内の反応ガスを気体精製装置(日本純水素, MC-005)を通して O_2 , H_2O を除去したのち真空槽内に導入した。また、3) 活性化用プローブと蒸発源との間に熱フィラメント(500W)を設けた。フィラメントからの熱電子放出

により、蒸発金属および反応ガス種のイオン化の促進が出来、さらに ARE 法では困難であった低い蒸発速度におけるプラズマの制御が容易となった。この方法の有用性についてはすでにいくつかの文献⁵⁻⁷⁾で述べられている。

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the (111) reflections of TiC, TiC_xN_y , TiN, and Ag (used as a standard).

*昭和55年11月13日 第21回真空に関する連合講演会で講演(13p-4)

**機械技術研究所(茨城県新治郡桜村並木1-2)

***無機材質研究所(茨城県新治郡桜村並木1-1)

TiC

TiC_xN_y

TiN

Fig. 2 SEM surface views of (a) TiC, (b) TiC_xN_y ($P_{N_2} = 17.5\%$) and TiN films onto tool steel (SKD 11) with shaped finish.

る。

最適の蒸着条件を設定するために、予備実験でいろいろなガス（エチレン+窒素）圧力（ P_g ）と電子銃電力（ W_{EB} ）で蒸着膜を作成しX線回折により被膜の組成を調べた。その結果 P_g （ N_2 換算圧力）= 0.13 Pa, W_{EB} = 0.7kW のとき遊離したチタン相を含まない TiC_xN_y 蒸着膜の生成が可能であることが判ったので、以下はこの条件で実験を進めた。蒸着パラメータを **Table 1** に示す。

3. 実験結果と考察

3.1 組成と構造

Fig. 1 は TiC, TiC_xN_y (29.7% N_2 分圧), TiN 膜の (111) X線回折ピークと標準試料として蒸着表面に薄く塗した銀ペーストからの Ag(111) ピークを示した。(111) ピークは TiC で大きく、TiN 膜では小さいが、(200) ピークではこの傾向は逆になった。TiC(111)と TiN(111) とのd-値の差は0.058Å, これに対して TiCと TiC_xN_y と

Table 1 The deposition parameter

反応ガスの種類：	$C_2H_4 + N_2$ (窒素分圧比 $\sim \bar{P}_{N_2} = 9.5\%$, 17.5%, 29.7%, 45.6%), $C_2H_4, N_2 + 15\%H_2$
ガス圧力：	0.13Pa (1×10^{-3} Torr)
(N_2 換算圧)	
電子ビーム電力：	0.7kW
基板の種類：	SKD 11, SUS 304
基板加熱温度：	350~400°C
基板印加電圧：	-400V, 電流約10mA
熱フィラメント電力：	500W (10V, 50A)
活性化プローブ電圧：	25—40V ; 電流 約10A
膜厚：	2 ~ 3 μm
蒸着速度：	0.09 ~ 0.15 $\mu m/min$

の差は0.015Åであった。d 値のずれと組成比が直線的に変化する事実⁹⁾ から、TiC_xN_y (29.7% N_2 分圧) 中の TiC 成分と TiN 成分の比を概算すると74 : 26となる。この組成比は反応ガス中の C_2H_4 と N_2 の分圧比70 : 30とあまりずれていない。TiC_xN_y 膜の色調はほぼ TiC の灰白色に近く、 N_2 分圧が増すにつれやや青みがかかる傾向がみられた。TiN 膜は黄金色を呈していた。

Fig. 2 は研削したままの比較的荒い表面 ($R_{max} \approx 3 \mu m$) の工具鋼 (SKD 11) に被覆した TiC, TiC_xN_y (17.5% N_2 分圧), TiN 膜表面の走査電顕写真を示す。TiC 膜の場合 2 ~ 3 μm のヒルロック内部に0.1 μm 程度の丸みをもつ粒状組織がみられる。また TiN 膜では晶癖が比較的是っきりとみられる。これに対して TiC_xN_y 膜は稠密で微細な粒状のモルフォロジを呈している。

10 μm 厚のステンレスシート基板上に 2.7 μm 厚の TiC_xN_y 膜 (29.7% N_2 分圧) を生成し、エッチング液 (1 HNO_3 : 1 H_2SO_4 : 2 H_2O) で基板を溶かし去ったのち、被膜の内部構造を超高圧電子顕微鏡（無機材質研究所, Hitachi, H-1250）で観察した。その一例を **Fig. 3** に示す。被膜表面はドーム状を呈しており、その先端は膜厚が大きく電子ビームが通っていない。この部分が写真中で黒くなっている領域で、その大きさは0.1~0.3 μm である。この領域のまわりに細かい網目状組織が見られる。グレインの大きさは数10Å程度と概算した。同図下に示した同じ蒸着条件で作成した TiN と TiC 膜のスポット状の電子回折パターンに比べ TiC_xN_y 膜ではほぼ均一な濃さのデバイ環を示し、結晶粒径が TiC や TiN よりも小さくなっていることが判る。これは **Fig. 2** で示した SEM による表面モルフォロジの観察結果と一致する。

3.2 機械的性質

滑らかな研磨表面の工具鋼上に被覆した蒸着膜の微小

TiC

TiN

ビッカース硬さを荷重 5 g で測定し、 N_2 分圧との関係を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。被膜が圧痕径 (2-3 μm) に比べて十分厚くないので、測定値は下地の影響を受け、被覆自身の値よりも小さい。窒素分圧比 $\tilde{P}_{N_2}$ に対する相対的な変化に着目すると、 $\tilde{P}_{N_2}$ 30% までは硬さは $\tilde{P}_{N_2}$ の増加と共にゆるやかに減少してゆく。 $\tilde{P}_{N_2} = 45.6\%$ では TiN 膜の硬さ値と変わらない。

さきの報告⁹⁾ で詳細に述べた大越式迅速摩耗試験機を使用して被覆した材料の耐摩耗試験を行った。無潤滑下で、600m 走行後の最終荷重を 3.3kg とし、すべり速度 0.78 m/sec で回転する円板 SK 3 を相手摩擦材料として比摩耗量の測定をした。被覆しない母材の比摩耗量 (W_s) は $11 \times 10^{-8} mm^3/kg \cdot mm$ 、TiC 被覆 (3 μm) した場合 $3 \times 10^{-8} mm^3/kg \cdot mm$ 、 TiC_xN_y 被覆では $1.5 \times 10^{-8} mm^3/kg \cdot mm$ の値が得られた。限られた摩擦条件における結果であるが、 TiC_xN_y 膜は比較的良好な耐摩耗性を

Fig. 4 The micro-Vickers hardness number versus percent content of N_2 in the reactive gas.

Fig. 3 High voltage transmission electron micrograph of TiC_xN_y ($\tilde{P}_{N_2} = 29.7\%$) film of 2.7 μm thick and the corresponding electron diffraction pattern. Bottom: electron diffraction patterns of TiC (left) and TiN (right)-films.

有する材料として使用できる可能性があることが判った。

〔文 献〕

- 1) W. Schintlmeister and O. Pacher: J. Vac. Sci. Technol., **12** (1975) 743.
- 2) W. A. Brainard and D. R. Wheeler: NASA PT-1377 (1979).
- 3) R. F. Bunshah and A. C. Raghuram: J. Vacuum Sci. Technol., **9** (1972) 1385.
- 4) 榎本: 真空 **20** (1977) 98.
- 5) 酒井, 川下: 第17回真空に関する連合講演会予稿集 (於京都) (1976) pp 95.
- 6) H. Yoshihara and H. Mori: J. Vac. Sci. Technol., **16** (1979) 1007.
- 7) A. Matthews and D. G. Teer: Thin Solid Films, **72** (1980) 541.
- 8) P. Duwez and F. Odell: J. Electrochem. Soc. **97** (1950) 299.
- 9) 榎本: 潤滑 **23** (1978) 54.