イオンプレーティング法による 結晶性アルミナ膜の形成*

風間 義行**・篠原 譲司**・田雑 寅夫**・山田 龍児**

(受理1993年12月2日, 掲載決定1994年2月5日)

Alumina Films Prepared by Ion Plating
Yoshiyuki KAZAMA, Joji SHINOHARA,
Torao TAZOH and Ryuji YAMADA

(Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd., 3-1-15, Toyosu Koto-ku, Tokyo)

(Received December 2, 1993, Accepted February 5, 1994)

1. はじめに

現在, 超硬合金などの切削工具性能向上を目的として CVD 法により成膜した結晶性アルミナ膜が, 実用化されている¹⁾。本実用化例では, 基板温度1000℃以上, 成膜速度0.2 nm/s の条件で結晶性アルミナの成膜が行われている。一方, イオンプレーティング法では成膜時のイオン密度を高くすることにより, CVD 法と比べ, 基板温度の低減や成膜速度の向上を図れる可能性がある。

アルミナ膜の結晶構造は, 高温相でコランダム構造の α 相と, 低温相でスピネル構造の ρ や θ , κ 相等に分けられる²⁾。 α 相は他の結晶相より硬く, 高速切削工具の耐摩耗性改善, 長寿命化を図るのに適していると考えられる。

本実験で, プラズマ銃式イオンプレーティング法をアルミナ膜形成へ適用することを試みた。この方法を用いることにより, 通常イオンプレーティング法より高いイオン化率を実現することが可能となり, 低基板温度での高硬度膜形成が期待できる。

2. 実験方法

成膜装置の概略を Fig. 1 に示す。成膜過程として,

まず蒸発原材料のアルミナ粒を電子ビームで蒸発させる。形成する膜の酸素含有量はチャンバー側面より導入した O_2 流量により調節した。これらアルミナ原料蒸気と導入ガスに Ar で形成したプラズマビームを照射し, アルミナ原料蒸気と導入ガスの一部をイオン化させた。堆積した絶縁被膜の表面電位がイオンにより上昇するのを防ぎながら, 基板加速電圧を円滑に印加するため, 13.56 MHz の高周波 (RF) を基板に印加した。

基板には WC 超硬合金チップを用いた。基板の前処理として, 有機溶剤による洗浄と, Ar および H_2 によるイオンボンバードメントを行った。

主な成膜条件を Table 1 に示す。電子銃の出力は成膜

Fig. 1 Schematic diagram of ion plating equipment

* 平成5年10月28日 第34回真空に関する連合講演会で講演(28PS-19)

** 石川島播磨重工業(株) (東京都江東区豊洲 3-1-15)

Table 1 Deposition conditions

Substrate	Cemented carbide (WC)
Evaporation source	Alumina drop
Distance from evaporation source to substrate	420 mm
Electron beam power	6~8 kW
Gas	Ar, O ₂
Deposition Pressure	0.08 Pa
O ₂ partial pressure	0.04 Pa
Deposition rate	2~5 nm/s
Film thickness	1~10 μ m
Plasma current	40~220 A
RF power	300~700 W
Substrate temperature	700~1100°C

速度が2~5 nm/sになるよう調節した。導入した酸素分圧は0.04 Paに固定した。そのとき形成されたアルミナ膜中の酸素含有量は、60%ではほぼ化学量論的組成になっていることを、X線マイクロアナライザ (EPMA) による測定で確認した。成膜時にプラズマのエネルギーを有効に利用するため、基板はできるだけプラズマに近づけるように設置した。 α -アルミナが形成できる条件を調べるため、プラズマ電流、基板印加 RF 出力、基板温度をパラメータとして成膜し、その特性を評価した。

形成したアルミナ膜は、X線回折法による結晶性評価、走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面観察、さらにヌーブ硬度測定を行った。

3. 実験結果と考察

プラズマ電流と膜の結晶性の関係を調べた。Fig. 2 にプラズマ電流を変え形成した膜の X 線回折パターンを示す。これらの基板温度は1030°Cで、いずれのサンプルにも α 相が見られたが、プラズマ電流が46 A の (b) では α 相の小さいピークが見られるのみで、それ以外は低温相の ρ または θ 相のピークであった。それに対し、プラズマ電流を180 A まで上げた (a) は α 相のピークがより強く確認でき、 α 相がアルミナ膜に占める割合は増えたと考えられる。プラズマ電流を変えたときの電子温度をダブルプローブ法により測定した。その結果を Fig. 3 に示す。測定中、圧力、基板印加 RF 出力などの条件は成膜中と同じになるようにした。プラズマ電流を50 A から180 A にした場合、電子温度は 5×10^4 K から 1.1×10^5 K へと大きく上昇している。プラズマ電流を上げて成膜すると、電子温度が上昇し、それによってアルミナ原料蒸気や Ar などのイオン化率も向上する。この

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the films
(Ts[substrate temperature]=1030°C, RF power on sub.: 300 W)
(a) Plasma current : 180 A
(b) Plasma current : 46 A

Fig. 3 Relation between plasma current and electron temperature

ことが α 相の成長に寄与したと考えられる。

次に、プラズマ電流を220 A と高くした状態で、基板印加 RF 出力を変化させる成膜実験を行った。基板に印加する RF 出力を大きくした場合、プラズマ中に存在するイオン化したアルミナ原料蒸気、Ar などが多く基板に取り込まれるため、膜の結晶化促進が期待できる。Fig. 4 に X 線回折パターンを示す。RF 出力を300 W (c) から700 W (c) に上げたとき、 α の結晶相を示すピークの数が増えた。RF 出力の上昇で α 相は増加することがわかった。Fig. 5 に Fig. 4 (c), (e) のサンプルの表面 SEM 像を示す。(c) は (e) で見られる 0.1μ m 前後の結晶粒界が見られず、(c) の表面はイオンボンバードメントにより荒らされた様になっている。このことより、RF

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the films
($T_s=900^\circ\text{C}$, Plasma current : 220 A)
(c) RF power : 700 W
(d) RF power : 500 W
(e) RF power : 300 W

Fig. 5 SEM photographs of the film surfaces
($T_s=900^\circ\text{C}$, plasma current : 220 A)

出力が増加したとき, Ar ガスのイオンボンバードメントの効果は大きくなり, 膜表面の清浄度を保ち, α 相の結晶化を促進したと考えられる.

α -アルミナ膜を得る下限基板温度を調べるため, Fig. 4 の (c) と同じ条件プラズマ電流 220 A, RF 出力

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of the films
(Plasma current : 220 A, RF power : 700 W)
(c) $T_s=900^\circ\text{C}$
(f) $T_s=800^\circ\text{C}$
(g) $T_s=700^\circ\text{C}$

700 W で, 基板温度を下げて成膜する実験を行った. その膜の X 線回折パターンを Fig. 6 に示す. その結果, 基板温度 800°C (f) まで α 相を持つ結晶化アルミナ膜が得られた.

これらサンプルについてヌープ硬度を測定した結果, α 相が確認できた膜はいずれも 2600 以上の高い値を示した.

4. ま と め

プラズマ銃式イオンプレーティング法によるアルミナの成膜実験を行った. プラズマ電流を 220 A, 基板に印加する RF 出力を 700 W まで高くして成膜することにより, 基板温度 800°C でも, 高温相の α -アルミナ膜を得ることができた. この時の成膜速度は 3 nm/s であった.

α 相を持つアルミナ膜についてヌープ硬度測定を行ったところ, いずれも 2600 以上の高い値であった.

今後, 成膜条件の改善で基板温度を 600°C 前後まで下げることで, 中間層の改善で膜の付着力を上げることにより, 本方法で形成したアルミナ膜の工具への適応は可能になると考えられる.

〔文 献〕

- 1) 土居 陽: 機能材料 4 (1983) 35.
- 2) 山口悟郎: 化学と工業 17 (1964) 1326.