ダイナミックミキシング法による Ti-Al-N 薄膜の形成*

鷹野 一朗**・吉田 寛之**・笹瀬 雅人**・磯部 昭二**

(受理1994年12月2日, 掲載決定1995年2月4日)

Formation of Ti-Al-N Thin Films by the Dynamic Ion Mixing Method

Ichiro TAKANO, Hiroyuki YOSHIDA, Masato SASASE and Shoji ISOBE

(Kogakuin University, Department of Electrical Engineering, 24-2, Nishi-shinjuku 1 chome, Shinjuku-ku, Tokyo 163-91)

(Received December 2, 1994, Accepted February 4, 1995)

1. はじめに

高速度工具鋼やダイス鋼のコーティングには低温処理が可能な PVD 法が多く用いられている。これらのコーティングには TiN 系を主流とした積層膜が用いられているが、次世代の新膜物質として TiCN や TiN に Al を添加した 2 成分系の窒化膜が実用化されてきている¹⁾。特に TiAlN は TiCN に比べ硬さや耐摩耗性の点で劣るが、耐食性、耐熱酸化性に優れており切削工具、金型のみならず装飾品などにも用いられつつある²⁾。

これまでに筆者等は、ダイナミックミキシング法により TiN を形成しその特性を報告してきた³⁾。TiN の場合には Ti 蒸着と同時に N_2^+ イオン照射することで膜を形成したが、さらに Al 用の蒸着装置を追加設置することで Ti-Al-N 膜形成を試みた。このように 2 源蒸着装置を用いる方法は、TiAl 合金を用いる方法に比べ各成分を任意に変化できるため多様性のある膜形成が行えると考えられる。本研究では、TiAlN 薄膜の基礎データ収集を目的とし、N の含有量に対する硬さと摩擦係数の変化、および Al と Ti の含有量を変えた場合の耐食性の違いについて報告する。

2. 実験方法

Fig. 1 に電子ビーム加熱蒸着装置を 2 台設置したダイナミックミキシング装置 (日立製作所製) を示す。蒸着

装置 1 には Ti を、蒸着装置 2 には Al をセットすることで、双方別々に蒸着速度をコントロールすることができる。Ti と Al の蒸着速度は 2 台の水晶振動子型膜厚計でモニターしており、お互いの蒸着原子の影響を受けないようにセンサ位置を調整し遮蔽板を設置してある。試料ホルダは基板表面の膜厚が均一になるように 10 rpm で回転させている。また、今回の成膜は室温で行っている。

実験に際しては、チャンバー内を 6×10^{-4} Pa まで排気した後、 N_2^+ イオン照射のための窒素ガスを 1.4×10^{-2} Pa まで導入した。実験条件は Table 1 に示すように、 N_2^+ イオン照射エネルギー 2, 5, 10 keV, 照射電流密度 $40 \sim 80 \mu A/cm^2$, Al と Ti の蒸着速度 $0.1 \sim 0.4$ nm/s の範囲でそれぞれ別々に変化した。なお、基板には鏡面

Fig. 1 Schematic diagram of the dynamic ion mixing apparatus.

* 平成 6 年 10 月 28 日 第 35 回真空に関する連合講演会で講演

** 工学院大学 (〒163-91 東京都新宿区西新宿 1-24-2)

Table 1 Conditions of film preparation.

Base pressure	6.0×10^{-4} Pa
N ₂ gas pressure	1.4×10^{-2} Pa
N ₂ ⁺ ion beam energy current	2, 5, 10 keV 40~80 μ A/cm ²
Ti, Al evaporation rate	0.1~0.4 nm/s
Film thickness	≈ 0.3 μ m

研磨したステンレス鋼 (SUS304) を用いた。

形成膜については、X線光電子分光装置 (ESCA-K1S: 島津製作所(株)) により Al2p と Ti2p スペクトルから組成および化学状態を決定した。その際、2 keV, 20 μ A の Ar⁺ イオンビームで試料表面を4分間スパッタし、表面から約10 nm の組成を試料の代表値として用いた。

形成膜の特性は、硬さ試験、摩擦摩耗試験、耐食性試験により評価した。硬さ試験は膜厚が約0.3 μ mであることを考慮し、ヌープ圧子を用い負荷荷重3 gfとして行った。摩擦摩耗試験はビンオンディスク型試験機を用いて行った。負荷荷重は100 gf, 回転速度135 rpm, 回転半径5 mm, 相手ピンには1/4インチのSUJ球を使用した。耐食性試験は1 mol/dm³ のHCl溶液に対し、FFTアナライザ (アンリツ(株)) を用いた2電極交流インピーダンス法により行った。この系をGrahame等⁴⁾による最も簡単な等価回路で置き換え、10 mHz~100 kHzの周波数応答特性を測定した。周波数応答特性から耐食性を反映する界面通過抵抗 R_t を求め、それを評

Fig. 2 Ti/Al ratio of prepared films versus Ti/Al evaporation-rate ratio.

価対象とした。

3. 実験結果および考察

3.1 薄膜の組成

予備実験としてTiとAlを同じ蒸着速度で試料基板に堆積させ組成を調べたところ、TiとAlは等量存在することが確認された。これより、Al蒸着速度0.2 nm/s, Ti蒸着速度0.2 nm/sで5 keV, 40 μ A/cm² のN₂⁺ イオン照射を行ったが、実際の組成はTi過剰となった。これは、N₂⁺ イオン照射によりAlがTiよりも多くスパッタされるためと考えられる。Fig. 2に示すようにTi/Al蒸着速度比が0.5のとき、膜中のTi/Al比がほぼ1.0となる

Fig. 3 XPS spectra of an Al2p and a Ti2p line for the Ti_{1.0}Al_{1.0} and the Ti_{1.0}Al_{1.0}N_{1.0} film.

Fig. 4 Relation between $N/(Ti+Al)$ ratio and Knoop hardness with a load of 3 gf.

膜形成が行えた。このような条件の基で、Ti-Al-Nの各組成比が1.0となる膜組成は、Al: 30%, Ti: 30%, N: 30%, O: 5%, C: 5%である。不純物として、酸素と炭素が合わせて10%含まれているが、以後Ti, Al, Nの組成のみで論ずることとする。

Fig. 3にはXPSによるTi2pとAl2pスペクトル測定結果を示す。上段のイベクトルは N_2^+ イオン未照射のTiAl蒸着膜(Ti/Al=1.0)である。Al2pの結合エネルギーについては、72.8 eV (TiAl) から74.0 eV (TiAlN) へのエネルギーシフトが、またTi2pについては454.1 eV (TiAl) から455.0 eV (TiAlN) へのエネルギーシフトが確認できる。これらは窒化物であるTiNおよびAlNの形成を裏付けるものであり、Ti及びAlそれぞれがNと結合していることを示している。しかしながら、TiN (455.8 eV) とAlN (74.4 eV) の結合エネルギーはハンドブック値に比べシフト幅が小さいことから、N原子一つをTiとAlが共有しているものと考えられる。同様のことは、形成膜のN1sスペクトルの結合エネルギーが396.9 eVであることからいえる。TiとAlに N_2^+ イオンを照射しTiNとAlNを形成を行った場合、N1sスペクトルの結合エネルギーは N_2^+ イオン照射量と共にシフトしおよそ397.5 eVになることがわかってい。以上のことから形成膜はTiNとAlNの混合物であり、一つのN原子をTiとAlで共有していると推測される。

3.2 薄膜特性試験結果

Fig. 4には $N/(Al+Ti)$ 比に対する形成膜の硬さの変化を示した。 $N/(Al+Ti)$ 比が約0.3以上になるとヌープ硬さはHk1000で一定となる。このときの膜は $Al_{1.0}Ti_{1.0}$

Fig. 5 Friction coefficient for Ti-Al-N films with various nitrogen concentrations prepared under several conditions.

Fig. 6 Interfacial resistance measured by the AC impedance method for the $Ti_{0.4}Al_{0.26}N_{0.34}$ and the $Ti_{0.18}Al_{0.48}N_{0.34}$ film with the different Ti/Al concentration.

$N_{1.0}$ であることから、 $N/(Al+Ti)$ 比が0.3で硬さが最大になったと考えられる。ただし、 $N/(Al+Ti)$ 比が0.6になると硬さは低くなる。これは窒素の含有量が増すことによる膜密度の低下に起因するものと考えられる。また、本実験での形成膜は膜厚が薄いため、本来のTiAlN薄膜に比べ低い値を示している。

摩擦摩耗試験結果として摩擦距離に対する摩擦係数の変化をFig. 5に示す。 N_2^+ イオン電流密度を $40 \mu A/cm^2$ で一定とし、照射エネルギーを2, 5, 10 keVに変えて形成したそれぞれの試料は、エネルギーが小さくなるにつ

れて摩擦係数が低くなる。これらの試料の N 濃度はそれぞれ約 20% (10 keV), 30% (5 keV), 40% (2 keV) であることから, N 濃度の増加とともに摩擦係数は低くなることがわかる。さらにイオン照射エネルギー 5 keV, 電流密度 80 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で形成した試料の N 濃度は約 60% となり, 最も低い摩擦係数を示した。

交流インピーダンス法による耐食性試験結果を Fig. 6 に示す。この試験では N 濃度を同じにして, Ti と Al の濃度を変えた 2 つの試料を測定した。Ti 濃度の高い試料は Ti: 40%, Al: 26%, Al 濃度の高い試料は Al: 48%, Ti: 18% でどちらも N の濃度は 34% である。 $\text{Ti}_{0.4}\text{Al}_{0.26}\text{N}_{0.34}$ の試料の界面通過抵抗は 1.5 k Ω , これに対し $\text{Ti}_{0.18}\text{Al}_{0.48}\text{N}_{0.34}$ の試料は 2.0 k Ω を示した。基板材料であるステンレス鋼の界面通過抵抗は 500 Ω である。以上のことから, Al の濃度を増すことによって, 耐酸化性が向上したものといえる。また, 一方で AlN は絶縁物であるため, それによる効果も考えられる。このように Al と Ti の量を制御することで, TiN と AlN の長所を活かした膜を作成することができる。

4. ま と め

- 1) XPS の測定結果より, $\text{Al}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{N}_{1.0}$ のとき Ti2p

及び Al2p の化学結合エネルギーは TiN 及び AlN に対し化学シフトが小さかった。このことから, Ti と Al で一つの N 原子を共有していることが推測される。

- 2) 膜中の N/(Al+Ti) が増加すると膜の硬さ及び耐摩耗性は向上する。これは窒化物の生成量に関係している。
- 3) TiAlN の 3 成分の比を制御することで, 耐食性や耐摩耗性に優れた特長ある膜形成が可能と考えられる。

謝 辞

本実験を遂行するにあたり, 試料基板であるステンレス鋼を提供くださった日金スチール(株)に感謝致します。

〔文 献〕

- 1) 新 成夫: 溶接技術, **39** (1991) 91.
- 2) 木道雄太郎, 池永 勝: 型技術, **9** (1994) 31.
- 3) 鷹野一朗, 他: 真空, **31** (1988) 529.
- 4) D. C. Grahame: J. Electrochem. Soc., **99** (1952) 370C.