組成傾斜構造と Ar 圧が ZrN/Zr/ZrO₂ と ZrN/ZrO₂ 膜の硬さ及び付着力に与える影響

一山 正則*・沢平 嘉浩*・黒田 靖信*・佐藤 彰繁*・北河 勝*
菊地 直人*・草野 英二*・南戸 秀仁*・金原 繁*

(受理1998年12月2日, 掲載決定1999年1月9日)

Hardness and Adhesion Strength Enhancement by Compositional
Gradient Structure and Optimization of Ar Partial Pressure for
ZrN/Zr/ZrO₂ and ZrN/ZrO₂ Films Deposited by Reactive Sputtering

Masanori ICHIYAMA*, Yoshihiro SAWAHIRA*, Yasunobu KURODA*,
Masaru KITAGAWA*, Naoto KIKUTI*, Eiji KUSANO*,
Hidehito NANTO* and Akira KINBARA*

(AMSRC, Kanazawa Institute of Technology, 3-1 Yatsukaho, Matsutou, Ishikawa 924-0838, Japan)

(Received December 2, 1998, Accepted January 9, 1999)

Effects of compositionally gradient structure and discharge gas pressure on microhardness and adhesion of ZrN/Zr/ZrO₂/substrate and ZrN/ZrO₂/substrate films have been studied. The apparatus used to deposit the films was an UHV-type sputtering machine with a Zr magnetron cathode. The compositional graduation of the films was formed by changing reactive gas flow rate gradually for a constant discharge current in the reactive sputtering. For film prepared, microhardness and adhesion strength were examined. The highest hardness was achieved for a ZrN/ZrO₂ film with a gradient interlayer deposited at an Ar partial pressure of 0.4 Pa. The ZrN/ZrO₂ or ZrN/Zr/ZrO₂ films with interrupted interfaces showed lower microhardnesses compared to the films with gradient interfaces. Although the adhesion strength increased as Ar partial pressure increased, the microhardness decreased. Thus, it was concluded from the experimental results obtained that the ZrN/ZrO₂ films with gradient interfaces deposited at a low Ar pressure yielded a high performance as a hard coating.

1. 序 論

ZrN は、切削工具などのハードコーティングに主に用いられている TiN よりも硬く¹⁾, ハードコーティング材料として有望である。しかし、内部応力が大きく基板から剥離しやすい¹⁾ため、その研究はあまりなされていない。我々は、剥離の対策として基板と膜との付着力を高めるために、酸化物を下地膜とし、膜と膜の界面部分

の組成を連続的に変化させた組成傾斜構造を持つ ZrN-Zr-ZrO₂ 多層薄膜を作製し、Ti 系多層薄膜よりも硬さ、付着力ともに優れていることを報告した²⁾。

しかし、ハードコーティングにおいて重要である硬さおよび付着力に影響があると思われる薄膜の微細構造や内部応力については、報告していない。また、基板と異なる材料を膜に用いると膜の格子が歪んで膜成長し、凹凸で結晶性が悪い膜となるが、バッファー層として同じ結晶材料を用いることにより格子歪みは小さくなり、平坦で結晶性に優れた膜を得ることができる³⁾ため、最表

* 金沢工業大学 AMSRC (〒924-0838 石川県松任市八束穂 3-1)

面の ZrN, 下地膜とした ZrO_2 と同じ結晶材料である Zr をバッファー層としたが, 硬さと付着力にどう影響しているのかについての検討も不十分である。

そこで, 今回我々は, 組成傾斜構造を持つ Zr 系多層薄膜の最適化を図るために, (1) 薄膜の構造や内部応力に強く影響を与えると考えられる放電ガス圧⁹⁾, (2) バッファー効果を期待して中間層とした Zr の必要性を検討するために積層構造を変数として, 組成傾斜構造を持つ Zr 系多層薄膜の硬さ及び付着力について検討した。

2. 実 験

2.1 成膜方法

試料薄膜は, アネルバ(株)製の dc マグネトロンスパッタリング装置 (SPC-350UHV) を用いて成膜した。ターゲットには, (株)高純度化学研究所製の直径 76.2 mm, 純度 99.9% (Hf を含む) の Zr を使用した。ターゲット-基板間距離は, 54 mm とした。放電ガスには, Ar (純度 99.9999% 以上) を使用した。反応性ガスには, N_2 (純度 99.9999% 以上) と O_2 (純度 99.99% 以上) を使用した。各ガスの流量は日本アエラ(株)製の FC-770 型マスフローコントローラーで制御した。到達圧力は, 5×10^{-5} Pa 以下とした。Ar 流量を 37.0 SCCM とし, その圧力を 0.4~1.6 Pa となるようにポンプの排気速度を調節し, 所定の反応性ガスを導入した。放電は, 定電流モードで行い, 電流値は 0.3 A とした。基板にはアルミノ珪酸ガラス (50 mm × 50 mm × 1 mm) を用いた。内部応力の片持ち梁法による測定ではホウ珪酸ガラス (50 mm × 10 mm × 0.21 mm) を用いた。成膜時の基板温度は, 200°C とした。

Fig. 1 に一例として組成傾斜構造を持つ ZrN-Zr-ZrO₂ 多層薄膜成膜時の反応性ガス流量の変化を示した。基板と膜との付着力を高めるために反応性ガスとして最初に酸素を用い, 流量を 5 SCCM とし 875 s 間流して ZrO₂ 膜を成膜した。バッファー効果を期待して, 反応性ガスを流さずに 76 s 間, Zr 膜を成膜した。硬さに優れた ZrN 膜は, 窒素流量を 5 SCCM で 621 s 間流して最表面に成膜した。膜と膜との界面での剥離を防ぐために, 酸素流量及び窒素流量をそれぞれ 5~0 SCCM, 0~5 SCCM まで連続的に変化させ, 膜の組成を単調的に傾斜させて成膜した。Fig. 2 に, このときの試料薄膜の断面の模式図を示した。試料薄膜の膜厚は, 下層の Zr あるいは ZrO₂ 及び組成傾斜中の膜厚は 100 nm, 表面の ZrN が 300 nm とした。なお, 試料薄膜名の「-」は組成傾斜有り, 「/」は組成傾斜無しをそれぞれ示す。

2.2 評価方法

薄膜の微小硬さの測定には, (株)エリオニクス製の超微

Fig. 1 O_2 and N_2 flow rate as a function of deposition time during dc magnetron sputtering for ZrN-Zr-ZrO₂ multilayer film.

Fig. 2 Schematic drawing of structure for ZrN-Zr-ZrO₂ multilayer films.

小押し込み硬さ試験機 (ENT-1040) を用い, 圧子にはダイヤモンド三角錐圧子 (稜間角 115°) を用いた。試験荷重は, 2.94 mN, 試験荷重保持時間を 1.0 s とし, 10 回の連続自動測定を行った。そして, 上下それぞれ 2 点を除いた 6 点の平均をその試料の硬さとし, 6 点の標準偏差を誤差とした。ここで述べる硬さ H は, 最大荷重 F と圧子の最大押し込み深さ (最大変位) d および圧子の形状定数 k ($k=37.838$) から,

$$H = k \frac{F}{d^2}$$

として算出した。

薄膜の内部応力は, 片持ち梁法および ZrN(200) 面の格子歪みから算出した。片持ち梁法とは, 短冊形をした薄い基板の一端を固定して薄膜を蒸着し, そのたわみの量から内部応力を

$$\sigma = \frac{E b^2}{3(1-\nu) l^2 d} \delta$$

Fig. 3 Dynamic hardness of various multilayer films as a function of Ar partial pressure.

により算出する方法⁵⁾である。ここで、Eは基板のヤング率、bは基板の厚さ、 ν は基板のポアソン比、dは薄膜の厚さ、lは基板の長さ、 δ は薄膜を蒸着したときの基板の変位である。この片持ち梁法に用いた基板（ホウ珪酸ガラス）のヤング率、ポアソン比は、それぞれ72.9 mN/m²、0.208である。

格子歪みから内部応力を算出する方法とは、薄膜内の結晶に応力が働き、結晶格子に歪みが生じて格子定数が変化することを利用して、

$$\sigma = \frac{E}{2\nu} \frac{d_0 - d}{d_0}$$

により求める方法⁶⁾である。ここで、Eは作製した膜のヤング率、 ν はポアソン比で本実験では測定不能のため0.3一定とした。また d_0 は、歪みのない状態での格子間隔であり、本実験では、JCPDSカードの値（0.2287 nm⁷⁾）とし、dは、作製した膜をX線回折により測定した面間隔である。

付着力測定には、(株)レスカのスクラッチ試験機（CSR-02）を用いた。この試験機は、微小振幅による表面の摩擦係数の変化からその臨界荷重を求め付着性の強度を測定するものである⁸⁾。ここで述べる付着力は、膜が基板からはがれたときの臨界荷重である。試験には先端半径が15.0±2 μm、センサー弾性係数260.0 gf/mmのダイヤモンド圧子を用い、ステージ傾斜角を5.00°ステージ送りを11.0 μm/s、センサー励振振幅を80 μmとした。

3. 結果および考察

3.1 硬さへの影響

Fig. 3に硬さ測定の結果を示す。Ar分圧を増加することにより硬さは、小さくなった。これは、成膜時の

Fig. 4 Internal stress of various multilayer films as a function of Ar partial pressure.

Ar分圧が高い場合に、空隙や孔などの欠陥が多く、密度の低い膜が得られるという良く知られた傾向⁹⁾と一致している。

また、組成傾斜構造を持つZrN-Zr-ZrO₂多層薄膜からZrN-ZrO₂多層薄膜に積層構造を変えることにより硬さは向上した。これは、中間層にあるZrがZrNよりも軟らかいためその影響が現れたと考えられる。

3.2 内部応力への影響

Fig. 4に内部応力測定の結果を示した。縦軸は内部応力、横軸はAr分圧をそれぞれ示した。縦軸の負の値は圧縮応力、正の値は引張り応力をそれぞれ示している。黒塗りのプロットは片持ち梁法により算出した、組成傾斜構造を持つZrN-Zr-ZrO₂多層薄膜の内部応力を示した。他の多層薄膜の応力については、片持ち梁法で測定していないためZrN(200)面の格子歪みから算出した内部応力を白抜きのプロットでそれぞれ示した。

Ar分圧の増加により内部応力は減少した。Ar分圧の増加は、薄膜内へのAr分子のトラップを減少させ、内部応力を圧縮から引張りに変化させる効果を持つ⁹⁾。また、Ar分圧の増加は、薄膜の柱状構造化を促進するため、隣接するカラム間で引力が働き、引張り応力になる効果⁹⁾も考えられる。これらの原因により内部応力は減少したと考えられる。

一方、片持ち梁法と格子歪みから算出した内部応力の違いは、(1)片持ち梁法が膜厚すべてについて内部応力を算出しているのに対して、格子歪みから算出した方法は、最表面のZrNだけについて内部応力を算出していること、(2)薄膜のポアソン比を測定できなかったため0.3一定としたことなどが考えられる。前者については、格子歪みの測定結果が最表面のZrNで引張り応力、下地膜（Zr, ZrO₂）で圧縮応力であったことから、内部応

Fig. 5 Adhesion strength of various multilayer films as a function of Ar partial pressure.

力の挙動の違いからも説明できる。

ZrN(200)面の格子歪みから求めた内部応力は、積層構造の違いによる影響が見られなかった。

3.3 付着力への影響

Fig. 5 に、付着力測定の結果を示した。Ar 分圧0.4 Pa で成膜された ZrN-Zr-ZrO₂、ZrN/Zr/ZrO₂ 及び Ar 分圧0.8 Pa で成膜された ZrN-Zr-ZrO₂ の付着力は、膜の自然剥離のため測定できなかった。

Ar 分圧を増加することにより今回検討した Zr 系多層薄膜において付着力は向上した。これは、Ar 分圧を高くすることにより薄膜の内部応力が減少している結果と矛盾しない。

また、積層構造の違いにより全ての多層薄膜において剥離が見られなかった組成傾斜構造を持つ ZrN-ZrO₂ 多層薄膜が最も付着力に優れていると考えられる。

3.4 付着力と硬さの関係

Fig. 6 に硬さと付着力の関係を示した。縦軸は硬さ、横軸は付着力をそれぞれ示した。プロットの形と種類により積層構造及び Ar 分圧をそれぞれ示している。

このグラフで右上にある程、硬さと付着力ともに優れた膜であることがいえる。したがって、全ての Ar 分圧において最も右上に位置する組成傾斜構造を持つ ZrN-ZrO₂ 多層薄膜が最もハードコーティング材料として優れていると考えられる。

4. 結 論

放電ガス圧、および積層構造を変数として組成傾斜構造を持つ Zr 系多層薄膜を作製し、硬さ及び付着力に与える影響を検討した。その結果、以下の結論を得た。

Fig. 6 Relationship between dynamic hardness and adhesion strength at various multilayer films.

- ・Ar 分圧を増加することにより硬さ、内部応力は減少するが、付着力は向上した。
- ・積層構造の違いにより、内部応力は変化しないが、硬さ、付着力ともに、組成傾斜構造を持つ ZrN-ZrO₂ 多層薄膜が最も優れていた。
- ・バッファー効果を期待して中間層とした Zr は、硬さ、付着力ともに減少させた。

以上のことから、今回検討した 4 種類の Zr 系多層薄膜においては、組成傾斜構造を持つ ZrN-ZrO₂ 多層薄膜が硬さ、付着力ともに最も優れていた。

謝辞

本研究の一部は私立大学ハイテク・リサーチ・センター整備事業に対する助成によりおこなわれた。

〔文 献〕

- 1) P. Panjan: Thin Solid Films, **228** (1993), P233-237.
- 2) 黒田靖信, 北河 勝, 佐藤彰繁, 草野英二, 金原 繁: 真空, vol. 41 No.3 (1998), P111.
- 3) (株)応用物理学会 薄膜・表面物理分科会編: 薄膜作製ハンドブック, 共立出版株式会社, 1991, P66-69.
- 4) 小林春洋: スパッタ薄膜基礎と応用, 日刊工業新聞社, 1993, P61-64.
- 5) 金原 繁: 応用物理学選書 3 薄膜, 1979, P130-131.
- 6) 西田典秀編: 表面技術, vol. 40 No. 6 (1989), P753.
- 7) JCPDS カードリスト, カード番号311493
- 8) 関 継雄, 竹下 肇: 薄膜の密着性評価試験に関する共同研究報告, (株)レスカ 開発グループ, 1992, 6-1993, 3, P9.
- 9) 小林春洋: スパッタ薄膜基礎と応用, 日刊工業新聞社, 1993, P65-71.