斜方型大電流中空陰極法による TiN 被覆珪素鋼板の磁気特性*

井口 征夫*¹・鈴木 一弘*¹

(受理1999年11月16日, 掲載決定2000年7月1日)

Magnetic Properties of TiN-Coated Silicon Steel Sheets by Diagonal-Type High-Current Hollow Cathode Discharge Method

Yukio INOKUTI*¹ and Kazuhiro SUZUKI*¹

(Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1, Kawasaki-cho, Chuo-ku, Chiba-city, 260)

(Received November 16, 1999, Accepted July 1, 2000)

In order to investigate the influence of magnetic properties of TiN-coated silicon steel sheet, (1) hollow cathode discharge (HCD), (2) electron beam with radio frequency plasma (EB+RF), (3) electron beam with HCD (EB+HCD) and (4) diagonal-type high-current HCD (d-HCD) methods have been used inside a PVD apparatus.

The iron loss [$W_{17/50}$ (W/kg)] of the TiN-coated silicon steel sheets ionized and deposited with d-HCD were improved dramatically, as well as HCD. However, improvements of iron loss of those prepared with EB+RF and EB+HCD were 50% and 70%, respectively.

The deposition rate of d-HCD was $0.3 \mu\text{m}/\text{min}$, which showed three times as large as that of HCD.

Iron loss improved with the increase of ionization of Ti for all methods, but as for d-HCD method reactive N_2 gas had large influence to iron loss.

Also, iron loss improved linearly with increasing intensity of (111) of TiN.

1. 緒 言

前報^{1,2)}において、一台の PVD 装置中に HCD (Hollow Cathode Discharge) 法と EB (Electron Beam)+RF (Radio Frequency) 法、さらにこの実験後 EB のコーティング室のイオン化機構を改造して、EB+HCD 法のイオンプレーティング手法が出来る装置も作成して、研磨により平滑化した一方向性珪素鋼板表面に TiN コーティングした後の磁気特性と TiN の膜質を調べた結果を報告した。その結果、HCD 法は、最も磁気特性の向上が顕著であり、EB+HCD 法では、HCD 法の70%程度、EB+RF 法の50%程度であることを報告した^{3,4)}。

L 型の Ta カソードを使用した場合の HCD 法の成膜速度は、 $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}/\text{min}$ で、低電圧 (40 V)・大電流 (500 A) の特性を有するのが特徴である。しかしながら、大表面積を有する材料 (例えば、鋼板等) にこの HCD 法を適用するには、上述の成膜速度では、コーティングコストが高価となるため鋼板への適用が困難であると考えられている。また、現行の200~500 A のパッチ型の HCD 装置は、蒸発物の移動経路上に比較的大口径の L 型の Ta カソードを配置【Fig. 1 の左側の①の HCD 法の模式図の中の(13)の Ta カソードを参照】してプラズマ電子ビームが容易に制御出来るように工夫した装置となっているが、この L 型の Ta カソードの存在によって起こる種々の問題点⁵⁾が指摘されていた。すなわち、この HCD 装置を用いて、さらに成膜速度とイオン化率を向上させようとした場合には、電流をさらに上

* 第40回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 川崎製鉄技術研究所 (〒260 千葉市中央区川崎町 1)

Fig. 1 Schematic diagram of the ion plating PVD apparatus by (1) HCD, (2) EB+RF, (3) EB+HCD and (4) d-HCD methods. (Arrows show experiments of (3) and (4) after (2))

げて1000 A 程度の大電流を使用する方法が考えられる。その際 L 型の Ta カソードをそのまま使用した場合、蒸気流の流れの妨げによる成膜の不均一性、Ta カソードからの過剰の輻射エネルギーによる被膜の密着性不良等の問題が生じるようになるため、露出状態の L 型 Ta カソードをそのまま使用することができない。そのため、斜方型の大電流 HCD 法【Fig. 1 の右側の (4) の斜方型の大電流 HCD (以後 d-HCD と記述する。) 法の模式図を参照】⁹⁾を採用によって現行の L 型の Ta カソードの存在によって起こる種々の問題点を解決することを目的とした。

本報では、一台の PVD 装置中に通常 L 型の Ta カソードを有する HCD (500 A) 法と d-HCD (1000 A) 法の二つの手法が可能な装置に改造し、TiN 被覆珪素鋼板の磁気特性を調査して、鉄損の低減度合いと Ti イオン化率および X 線回折による TiN 膜の (111) ピーク強度との関係について報告する。

2. 実験方法

0.23 mm 厚の一方向性珪素鋼板の製品板〔以下に各成分は mass% で表示する。(1)の素材成分は C: 0.043, Si: 3.31, Mn: 0.072, Se: 0.019, Sb: 0.023, Mo: 0.012, および (2)の素材成分は C: 0.040, Si: 3.28, Mn: 0.070, S: 0.017〕を出発素材として用いた。この製品板は 0.23×30×300 mm および 0.23×150×300 mm に切断し、その後 1073 K で 7.2 ks の歪み取り焼鈍を行った。これらの試料サイズは磁気特性測定の際の SST (Single Sheet Tester, 単板試験器) フレームの大きさが決められているため、この 2 種類の試料を用いた。また、本実験においては出発素材の磁束密度が以後の磁気特性に大きな影響を与えるため、磁束密度の異なる 3 種類の試料【 B_0 が (A) : 1.93

T, (B) : 1.90 T および (C) : 1.87 T】を製品板から選んで使用した。なお、磁束密度が (A) : 1.93 T と (B) : 1.90 T の試料は (1) の素材成分、(C) : 1.87 T の試料は (2) の素材成分の一方向性珪素鋼板の製品板から選んだ。そのときの鉄損値は (A) の場合の鉄損 $W_{17/50}$ が 0.88–0.91 W/kg, (B) の場合 $W_{17/50}$ が 0.89–0.90 W/kg であった。そして磁束密度が (C) : 1.87 T の試料は (2) の素材成分の製品板から、 $W_{17/50}$ が 0.94–0.98 W/kg の試料を選んで用いた。磁気特性は磁化特性と鉄損特性とにより表示されるが、磁化特性は磁界 800 A/m における磁束密度 (B_0 : T) により、鉄損特性は周波数 50 Hz, 磁束密度 1.7 T における鉄損 ($W_{17/50}$: W/kg) によって表示した。

次に、これらの珪素鋼板の絶縁被膜は熔融 NaOH 中に浸漬して除去し、さらに 10% HCl (353°K) 中に浸漬してフォスフェイト下地被膜を除去後、鋼板表面を 3% HF と 97% H_2O_2 で化学研磨して表面を平滑にした。

表面研磨後の珪素鋼板表面上への TiN のコーティングは、Fig. 1 に模式図に示すイオンブレイティング装置を用いて行った。この装置は一台のイオンブレイティング装置で HCD 法と EB+RF 法の二種類の方法でコーティング処理ができる装置であったが、その後 EB+RF 法のコーティング室を 2 回改造した。すなわち、第 1 回目の改造は、Fig. 1 の③の EB+HCD 法⁴⁾への改造で、この装置を用いての TiN 被覆珪素鋼板の磁気特性は、Fig. 1 の①の HCD 法の 70% 程度であることが判明した。次に、HCD 法を大電流化して成膜速度を高くする実験を行うために、第 2 回目の改造を行った。この際、上述したように現行の 200~500 A の L 型 Ta カソードの HCD 装置では、上述したように蒸発物の移動経路上に比較的大口径の L 型の Ta カソードの存在に

Fig. 2 Schematic diagram of the activated nozzle.

よって起こる種々の問題点を解消するためd-HCD (1000 A) 法 (Fig. 1 の(4)の模式図参照)を採用したものである。また、この方法においては、高速成膜となりそれに伴って反応 N_2 ガスの使用量も大量となり、反応 N_2 ガスの有効利用を図ることが重要となった。このため Fig. 2 の模式図に示すように新たに活性化ノズルを使用し、反応 N_2 ガスをイオン化することによって、TiN 膜質の向上と真空排気量を軽減した。この方法は、反応 N_2 ガス導入口の先端部分を Ta のノズル【Fig. 2 中の(2)参照】にして、このノズルに電圧を印加して N をイオン化する方法である。さらに、この装置には Fig. 3 の模式図で示すように試料に 0.5–20 MPa の引張張力を付加し、回転しながらコーティングできる治具を新たに作成して用いた。なお、コーティングの際の珪素鋼板への張力は Fig. 3 の中の重りの重量を変えることによって行ったが、通常条件は 3.5 MPa の引張張力⁸⁾で行った。

通常の L 型 Ta カソード (500 A) の HCD 法でのイオンプレATING処理は、投入パワー：20 kW、集束コイルパワー：1.5 kW、動作圧力：0.09 Pa、バイアス電圧：-100 V、基板温度：673 K で行った。次に、d-HCD (1000 A) 法は、投入パワー：50 kW、集束コイルパワー：3.5 kW、動作圧力：0.13 Pa、バイアス電圧：-100 V、基板温度：673 K、活性化ノズルの投入パワー：0.4 kW で行った。これら珪素鋼板へのコーティング膜厚は $1.0\text{ }\mu\text{m}$ であったが、この d-HCD 法の成膜速度は、試料を回転した状態において $0.3\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ で、HCD 法の場合 $0.1\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ に比較して 3 倍であった。また、 $30\text{ mm}\times 300\text{ mm}$ の鋼板の TiN コーティングにおいては、Fig. 3 の模式図で示すように 5 枚、 $150\text{ mm}\times 300\text{ mm}$ の鋼板のコーティングにおいては 2 枚を同時に処理した。

TiN のコーティング処理後は、珪素鋼板の磁気特性を測定するとともに、さらに一部は TiN 膜の薄膜 X 線測定を行った。TiN 膜の X 線回折は薄膜 X 線回折装置 (Rigaku, RU-300) を用いて、加速電圧：55 kV、電流：250 mA、Cu ターゲットの条件で行った。さらに、

Fig. 3 Schematic diagram of the tensile holders for (a) small and (b) large specimens.

Table 1 Ionization rate of Ti deposited by (1) HCD, (2) EB+RF, (3) EB+HCD and (4) d-HCD methods

	EB+RF method	EB+HCD method	HCD method	Diagonal-type high-current HCD method
Ti ions	6%	24%	43%	55%
Ti atoms				

Ti のイオン化率²⁾の測定は、基板に到達するイオン電流を測定することにより決定した。

3. 実験結果および考察

Fig. 4 は、磁束密度の異なる 3 種類の一方向性珪素鋼板を化学研磨後、Fig. 1 の PVD 装置の(1)の HCD 法、(2)の EB+RF 法、(3)の EB+HCD 法と(4)の d-HCD 法を用いて、TiN 被覆した後の磁気特性〔磁束密度 B_0 (T) と鉄損 $W_{17/50}$ (W/kg)〕変化をまとめて示す。また、d-HCD 法については、反応ガスとして(a)の通常の N_2 ガスと(b)の活性化ノズルを用いて N_2 ガスをイオン化した場合の結果を比較して示す。図中の各測定点は Fig. 3 の(a)の方法で 5 枚の TiN 被覆処理を同時に行ない、その後磁気測定したときの 5 枚の試料の平均磁気特性値である。Fig. 4 から明らかなように、全ての条件において、磁気特性が顕著に向上するが、鉄損の低減度合いはコーティング手法によって異なることがわかる。また、d-HCD 法では、(b)の活性化ノズルを用いて N_2 ガスをイオン化したときに HCD 法と同程度の磁気特性を示すことが注目される。

Fig. 5 は、TiN の薄膜 X 線回折結果をまとめて示す。(1)の HCD 法では TiN の(111)のみ【極弱い(200)と(220)ピークが観察されるが、(111)強度の 2%程度である。】が検出される。(2)の EB+RF 法、(3)の EB+HCD 法では、TiN の(111)の他に、(200)、(220)、(311)、

Fig. 4 Variations in magnetic flux density B_s (T) and iron loss $W_{17/50}$ (W/kg) in each process from the original silicon steel product to the TiN coating with respect to (1) HCD, (2) EB+RF, (3) EB+HCD and (4) d-HCD methods.

Fig. 5 X-ray diffraction charts of the TiN films deposited under (1) HCD, (2) EB+RF, (3) EB+HCD and (4) d-HCD methods.

(222)のピークが観察される。さらに、(4)のd-HCD法では、活性化ノズルの使用の有無によって大幅に異なる。すなわち、活性化ノズルを用いた(b)の条件では、TiNの強い(111)ピークのほか極弱い(200)と(220)のピークが検出されHCD法に近い結果となる。これに対し、活性化ノズルを使用しない(a)の条件では、(111)ピ

ークが弱くなり、代わって(200)と(220)のピークが強くなるとともに、極弱い(311)と(222)ピークが検出される。

Table 1は、Tiのイオン化率の測定結果をまとめて示すが、本実験のd-HCD法では、55%の高いイオン化率である。

Fig. 6 Relation between improvement of iron loss in TiN-coated grain oriented silicon steel sheet and ionization of Ti ion.

Fig. 6 は、TiN の被覆による珪素鋼板【 B_0 が 1.93 T の (A) の試料】の鉄損低減度合いと Ti のイオン化率の関係を示す。珪素鋼板の鉄損低減度合いは、Ti のイオン化率の向上とともに低減度合いが大きくなるが、(4) の d-HCD 法の場合は、イオン化率が最も高いにもかかわらず、反応ガスの状況によって鉄損の低減度合いが大きく異なることがわかる。すなわち、(b) の活性化ノズルを用いて N_2 ガスをイオン化した条件において HCD 法の場合と同程度の良好な磁気特性を示したことが注目される。この d-HCD 法のイオン化率は、55% で、HCD 法の 43%、EB+RF 法の 6%、EB+HCD 法の 24% に比較して最も高いイオン化率ではあるが、(b) と (a) の差は 10% にしか過ぎないにもかかわらず、成膜速度が 3 倍にもなる結果が指摘できる。すなわち、反応性の TiN 膜では、成膜速度を大幅に増加させた場合、 N_2 のイオン化も重要となると考えられる。

Fig. 7 は、TiN の被覆による珪素鋼板【 B_0 が 1.93 T の (A) の試料】の鉄損の低減度合いと TiN ピーク強度の関係を示す。珪素鋼板の鉄損低減度合いは、TiN の (111) ピーク強度と直線関係にあることが注目される。特に、(4) の d-HCD 法の場合は、(a) のイオン化しない条件と (b) の活性化ノズルを用いて N_2 ガスをイオン化した条件において、ピーク強度が異なった。

4. 結 論

一台の PVD 装置中に通常 L 型の Ta カソードを有する HCD (500 A) 法と d-HCD (1000 A) 法の二つの手

Fig. 7 Relation between improvement of iron loss and intensity of (111) of TiN.

法が可能な装置に改造し、TiN 被覆珪素鋼板の磁気特性を調査した結果、次のことが明らかとなった。

(1) d-HCD (1000 A) 法で活性化ノズルを用いて N_2 ガスをイオン化した場合において、HCD 法と同等の良好な磁気特性が得られた。

(2) この d-HCD 法は、試料を回転させた場合の成膜速度が $0.3 \mu\text{m}/\text{min}$ で、HCD 法に比較して約 3 倍の成膜速度が得られた。

(3) d-HCD 法で活性化ノズルを用いて N_2 ガスをイオン化した場合の TiN の薄膜 X 線回折は (111) に強く配向するとともにイオン化率も 55% と高い値を示した。

〔文 献〕

- 1) Y. Inokuti, K. Suzuki and Y. Kobayashi: Mater. Trans., **33** (1992) 946.
- 2) Y. Inokuti, K. Suzuki and Y. Kobayashi: Mater. Trans., **36** (1995) 1081.
- 3) 井口征夫, 鈴木一弘, 小林康宏: 日本金属学会誌, **59** (1995) 213.
- 4) 井口征夫, 鈴木一弘: 真空, **42** (1999) 845.
- 5) 井口征夫: バウンダリー, **8** (1992), No. 6, p. 8.
- 6) 井口征夫, 鈴木一弘, 大久保 治, 高橋夏木: 日本金属学会会報, **32** (1993) 226.
- 7) K. Inagawa, K. Watanabe, H. Ohson, K. Saitoh and A. Itoh: Proc. 9th symp. on ISIAT (1985), Tokyo (The Research Group of Ion Engineering, Kyoto University, Kyoto, 1985) p. 299.
- 8) 井口征夫, 船橋敏彦, 伊藤 庸: 特許公開公報 62-30302 号.