反応性イオンプレーティング法による炭化チタン皮膜の性質

沖 猛雄*, 金 柱京**, 川出義之*, 沢田吉裕***

Characteristics of Titanium Carbide Film Obtained by Reactive Ion Plating

Takeo OKI*, Jin Zhu JING**, Yoshiyuki KAWADA*, and Yoshihiro SAWADA***

Film characteristics—film composition, orientation, resistance, etc.—depend on the reaction condition of the reactive ion plating of TiC using CH₄ and C₂H₂ gases as reactants with partially ionized Ti vapor. TiC film plated on steel substrate had a high Hv hardness of 3200Hv at C₂H₂ gas partial pressure of 0.13Pa, bias voltage of 1kV, ionization current of 700mA, and a distance between ion source and substrate of 8cm. The temperature of the substrate influenced the hardness and phase of the TiC in the film produced by ion plating using CH₄ gas as a reactant. The phase of the TiC of the plated film using CH₄ gas on the substrate increased at higher temperatures and temperatures higher than 500°C were more effective in obtaining hard TiC films.

1. 緒 言

反応性イオンプレーティング法による炭化チタン皮膜の生成において基板温度の影響¹⁾, X線の組成²⁾, 組成の変化³⁾, 硬度の変化⁴⁾, X線特性⁵⁾など個々の研究は若干あるが一連の研究において, この関連性を十分に論じていない。よって本研究では一連の実験で, この関連性を検討しようとした。本研究は軟鋼板 (SPCC) 上に炭化チタン皮膜を生成させたとき, その生成皮膜の性質におよぼす因子として, 導入気体の種類 (それぞれ分解性が異なるアセチレンとメタン, アセチレンはメタンより分解しやすい), およびその圧力 (分圧), バイアス電圧, イオン化条件などの種々の条件を変化させ, 得られた生成皮膜の特性, 特に生成相, 皮膜の表面硬さ, 耐摩耗性, 配向特性などについて反応条件との相関を実験検討した。本実験に用いたイオンプレーティング装置のイオン化方法には, ノイズが問題となる RF 型や HCD の複雑な装置をさけ, イオン化できると同時にイオン化をコントロールしやすい方法として, 熱電子を蒸発粒子および反応ガスに衝突させる方式を採用した。炭化チタンは⁶⁾, チタンの原子格子の隙間に炭素原子が入りこんでいる侵入型化合物の1種で, 化学式は TiC で NaCl 型構造をとる。侵入型のため炭素が入るにつれて硬くなる

傾向にあり, チタンの格子への炭素の侵入と共に化学量論的組成 (C/Ti=1) の格子定数 4.329Å に近づく。また, C/Ti の比が 1 より小さくても TiC 構造をとるため⁶⁾, この広範囲の固溶組成により種々の硬さのものをコーティングできる。

なお, 炭化チタンは高い硬度 (3200Hv), 低い摩擦係数をもつため金属面に被覆して硬化層を作り, 耐摩耗性, 潤滑性や工具の切削性, 耐熱性をもたせるために使用されている。これらの特性を得るためにはどのような実験パラメータを変化させればよいか, またパラメータ間にはどのような相関性があるかを見出すための検討を行った。

2. 実 験

本実験に用いた反応性イオンプレーティングの装置は図1に示すものである。

基板を取付後, 系内を 10⁻³Pa オーダーの真空中にし, アルゴンガスを 0.13Pa 導入し, 基板のイオン衝撃を行なって表面のイオンクリーニングをし, その終了後装置内を 4×10⁻³Pa まで拡散ポンプで真空中にする。その後所定の真空度まで反応ガスを流入させると同時にチタンを 0.1μm/min の蒸着速度で加熱蒸発させ, 両者をイオン化処理して炭化チタンの反応性イオンプレーティングを行った。(イオン化電圧は約300eV)

この時の反応式は次のように表されうる。

基板供試材としては板厚 1mm の冷間圧延鋼板 SPCC (JIS G3310) を使用した。その組成は次の通りである。

C<0.12 Mn<0.5 P<0.4 S<0.045 wt%

* 名古屋大学工学部 (〒464 名古屋市千種区不老町) Fac. of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464)

** 現在, 中国科学院金属研究所 (瀋陽市文化路二段六号) Institute of Metal Research Academic Sinica

*** 名古屋大学大学院 (〒464 名古屋市千種区不老町) Graduate Course, Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464)

この鋼板を25mm×25mm×1mmの大きさに切り出し、2000番までのエメリー紙で研磨し、バフ仕上後、アセトン脱脂して実験に用いた。

炭素供給源としての反応性ガスとしては、 C_2H_2 ガス、 CH_4 ガスのそれぞれ99.8%のものをを用いた。

3. 実験結果と考察

3-1 反応ガスの種類による生成皮膜の特性

a) アセチレンガスを用いた場合

図2はバイアス電圧：1kV、イオン化電流：700mA、蒸発源—基板間距離：8cm、基板温度：500°Cでアセチレンガスの各圧力での生成皮膜について、X線回折による生成相と相対強度を示したもので、ガス圧を 1.3×10^{-2} ~ 1.3×10^{-1} Paまで変化させたときはいずれもTiC組成の皮膜が得られた。ASTMカードによるとTiCの最大ピークは(200)であるが、アセチレンガスを使用した時の生成皮膜はTiC(111)が最大のピークを示す配向性傾向の強いものが得られた。なお、生成皮膜のみを粉末状にしてX線回折を行ったが、この時はASTMカードと同一の相対強度を示した。アセチレンガスの圧力の増加と共に、格子定数は約 $4.325\text{\AA}$ から $4.329\text{\AA}$ に近づく⁷⁾、すなわち侵入する炭素量に影響すると考えられる。図3(a)の写真は、アセチレンガス圧力 1.1×10^{-1} Paの時のもので膜厚約20 μm の均一皮膜が得られた。しかし、アセチレンガス圧が 1.3×10^{-1} Paを越えると、ガス圧やイオン化電流の変動により、これらの制御コントロールが非常に難しくなり、生成皮膜の状態は図3(b)の写真に示すような生成層が2層以上で形成される分層が認められ、均一層の皮膜は得られないことがあった。

b) メタンガスを用いた場合

図4はメタンガスを使用した時のX線回折図である。生成条件は、ガスの種類以外はアセチレンガス使用時と同様である。ガス圧 1.3×10^{-2} Paの時はTiC組成は現われずTiのみの組成の皮膜が得られた。これより高いガス圧 7.8×10^{-2} Paおよび 2.6×10^{-1} PaではTiとTiCの混合組成の皮膜が得られた。さらにガス圧を 3.9×10^{-1} Pa、 5.2×10^{-1} Paと上昇させた時、TiCのみの生成皮膜が得られた。この時のTiC生成皮膜のX線回折における相対強度は、アセチレンガスの場合と異なり、ASTMカードと同様TiC(200)が最大ピークを示すものであった。この場合生成したTiC皮膜には配向性はないものと思われる。これに対して、メタンガス圧力 2.6×10^{-1} Pa、バイアス電圧：1kV、イオン化電流：400mA、蒸発源—基板間距離：12cmでの生成チタン皮膜はTiC(111)

Fig. 1 Experimental apparatus.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of deposits at different C_2H_2 partial pressures (Voltage: 35 kV, Current: 14mA, Substrate temp.: 500°C)

に配向性の強い皮膜となった。(図5)これは距離が8cmから12cmになったため、チタンの基板上への到着量が少なくなり、C/Tiの比が大きくなったため、アセチレンガスを用いた場合と同様な状態になった結果と考えられる。これについては、さらに検討が必要である。さらに、メタンガス圧 2.6×10^{-1} Paにおいて、X線的には同定できないピークが $2\theta = 63^\circ$ ($d = 1.47\text{\AA}$ CuK α)付近に現われている。このことはKomiyaraの研究⁴⁾でも示されているものと一致した。なお、メタンガス使用時の生成皮膜の断面は、アセチレンガス使用時において分層が見られたガス圧以上でも均一の皮膜が得られた。

Fig. 3 Cross section of TiC coated substrate (SPCC) in C_2H_2 .

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of deposits at different CH_4 partial pressures (Voltage: 35kV, Current: 14mA)

アセチレンガスの場合と違って、メタンガスの時は低圧においては、 α Ti+TiCの領域の皮膜が生成し、メタンガス圧を上げて、 10^{-1} Pa ぐらいにならないと TiC のみの生成皮膜とはならない。すなわち、メタンガスを用いるとガス圧調整により皮膜組成を変化しうることが、種々の生成相を調整し、硬度、耐摩耗性などの特性をコントロールするのに役立つ事実と思われる。

3-2 皮膜硬度と反応ガス圧力

図6は、それぞれの反応ガス、すなわちアセチレンガスおよびメタンガス使用の場合の生成皮膜について、マイクロビッカース硬度と反応ガスの圧力変化の関係を示したものである。アセチレンガス使用時の生成皮膜は、

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of deposits at a CH_4 pressure of 2.6×10^{-1} Pa.

本実験範囲では TiC のみの生成皮膜で、圧力の上昇と共にその硬度は上昇を示している。一方、メタンガス使用時には、ガス圧 $1.3 \sim 2.6 \times 10^{-1}$ Pa 以下は Ti+TiC の混合生成膜で、硬度はゆるやかな上昇を示す。これ以上のガス圧では TiC 生成膜となり 急な硬度上昇がみられる。すなわち、アセチレンガス使用時には、ガス圧が 1.3×10^{-2} Pa ですでに硬度1200Hv の値が得られるが、この程度の硬さをメタンガス使用によりえようとすると、 $1.3 \sim 2.6 \times 10^{-1}$ Pa のガス圧が必要となる。このことは、アセチレンガスとメタンガスの反応性の違いによるものと考えられる。メタンガスを利用する時の利点としては、フリー炭素の装置内での生成が非常に少ないことと、生成皮膜の生成相を容易にガス圧で、コントロールできることである。

3-3 イオン化電流およびバイアス電圧と結晶配向性

アセチレンガスを使用し、ガス圧 1.1×10^{-1} Pa、蒸発源—基板間距離: 8cm において、バイアス電圧 1kV と一定にした時のイオン化電流と結晶配向性との関係、イオン化電流 700mA と一定とした時のバイアス電圧と結晶配向性との関係をそれぞれ図7の(a), (b)に示す。アセチレン使用時において、TiC(200)/TiC(111) の強度比の変化を示したものであるが、ASTM カードによると TiC(200)/TiC(111) の比は 1.25 である。この配向性実験では TiC(200)/TiC(111) の比は 0.4 以下になった。このことは TiC(111) の配向性が強まっていることを示

し、イオン化電流0~900mA およびバイアス電圧0~2kVまで変化させても、この配向性はほとんど同じ傾向を示す。

メタンガス使用時の配向性実験の結果をそれぞれ図8の(a), (b)に示す。メタンガス使用時には、イオン化電流を増加させた時 TiC(111)の配向性傾向は、TiC(200)への配向性傾向に変化してゆく。バイアス電圧を増加させた時には、TiC(200)から TiC(111)への配向性傾向に変化する。これらの配向性変化の本質的説明が必要であるが、今後研究したい。

3-4 メタンガス使用時の基板温度と硬さ

図9は、メタンガス使用時で、圧力2.6~5.2×10⁻²Paの時の基板温度と硬さとの関係を示したものである。

生成条件はバイアス電圧:1kV, イオン化電流:700mA, 蒸発源-基板間距離:8cmであった。基板を加熱しない場合、すなわち輻射と衝撃のみによっても基板の温度は上昇するが、この時は400℃以下の温度を示す。この時の生成組成は主にTiで硬さも低く500Hv位であるが、基板温度を加熱上昇させてゆくに従い硬さも上昇し、基板温度500℃付近では1000~1300Hvを示し、600℃付近では2000Hv近くの硬さを示した。この生成皮膜をX線回折によりその組成を調べたところ基板温度が500℃以上になるとTiC構造を示す皮膜となっていた。アセチレンガス使用時は、本実験基板温度範囲ではすべてTiC生成相である。このものと同じ研究はないが、Bunshahらの研究では¹⁾、アセチレンガスを用いて500℃以上の基板温度のみを実験し、TiCのみの皮膜をえている。

3-5 生成皮膜の耐摩耗性

図10に、スガ式摩耗試験機を用いて、荷重:1.2kgf, 研摩紙: #320の条件に行った結果を、摩耗繰返し回数と摩耗量との関係で示す。使用試料として、メタンガス圧力:1.3×10⁻²Pa (Ti皮膜480Hv), 7.8×10⁻²Pa (Ti+TiC皮膜, 1100Hv), 5.2×10⁻¹Pa (TiC皮膜2600Hv), での生成皮膜, アセチレンガスの圧力では、6.5×10⁻²Pa (TiC皮膜, 2700Hv)でのものを使用した。

メタンガス使用により容易に生成皮膜の硬度がコントロールできるので、その各種硬度の生成皮膜の耐摩耗性を

Fig. 6 Relation between pressure and vickers hardness of films.

Fig. 7 Influences of ionization current and bias voltage in case of C₂H₂.

- (a) Effect of ionization current on relative intensity ratio by X-ray diffraction.
(b) Effect of bias voltage on relative intensity ratio by X-ray diffraction.

Fig. 8 Influences of ionization current and bias voltage in case of CH₄.

実験した。比較のために、アセチレン使用時の皮膜についても図示した。その結果、メタンガスの圧力を高める

Fig. 9 Relation between vickers hardness and substrate temperature.

Fig. 10 Wear resistance of films on substrate (SPCC) at load of 1200gf, emery paper No. 320 (S=1.8cm²).

と、これは TiC の生成相の割合が増加することと関係があると考えられる。耐摩耗性が向上していることがわかる。

4. 結 論

1) 導入する反応ガスの種類と圧力を選択することにより、目的とする生成相皮膜または耐摩耗性など特性を変えた TiC 皮膜を得ることができる。特にメタンガス使用時には硬度コントロールが容易である。

本実験ではアセチレンガス 1.3 $\times 10^{-1}$ Pa, バイアス電圧: 1kV, イオン化電流: 700mA, 蒸発源—基板間距離: 8cm で生成皮膜の最高硬度3200Hvを得た。

2) 生成皮膜の結晶配向性の傾向は、アセチレン使用時は、本実験範囲では (111) 配向の強い傾向があった。メタンガス使用時は一般には配向性が認められないが、蒸発源—基板間距離が大きくなるか、イオン化電流が小さくなるか、バイアス電圧が大きくなると (111) 配向傾向が現われる。

3) 基板の加熱は特に低圧メタンガス使用時に於いて、生成皮膜中の TiC 生成相の割合が増加する。

4) 生成皮膜の耐摩耗性はその表面硬度と相関性が見られた。(昭和56年3月, 第63回講演大会にて一部発表) (1983-9-6 受理)

文 献

- 1) R.F. Bunshah, et al.; *J. Vac. Sci. Technol.*, **9**, 1389 (1972)
- 2) M. Kobayashi and Y. Dol; *Thin Solid Films*, **54**, 67 (1978)
- 3) 福富勝夫; 金属表面技術協会, 第67回学術講演大会要旨集, p.110 (1983)
- 4) S. Komiya et al; *Thin Solid Films*, **54**, 51 (1978)
- 5) 須藤一, 田村今男, 西澤泰二; 金属組織学, p.103 (1972, 丸善)
- 6) Hansen; *Constitution of Binary Alloys*, p.383 (1958, McGRAW-Hill Book Company)
- 7) 金柱京, 沖猛雄; 金属表面技術協会, 第65回学術講演大会要旨集, 96 (1982)