直流プラズマ CVD 法によるチタン化合物膜の形成

舟木 義行*, 松沢 正*, 黄 燕清**

Preparation of Titanium Compound Films by the DC Plasma CVD Process

Yoshiyuki FUNAKI*, Tadashi MATSUZAWA* and Yen C. HUANG**

Titanium compound films (TiC, TiN and TiC_xN_y) were prepared at about 823K in plasma produced by DC glow discharge, with titanium tetrachloride as the vapor source and hydrogen, nitrogen and methane as reactant gases. The phase of each compound film was confirmed by X-ray diffraction, and each pattern showed a strongly preferred orientation of (200), the same as that of PVD films. Microhardness was 3000 for TiC, 1800 for TiN and 2000 for TiC_xN_y . Comparison of the spectral reflectance curves showed that TiN also had almost the same color as PVD film.

1. 緒 言

近年超硬質化合物めっき法として、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法および PVD (Physical Vapor Deposition) 法が材料の表面改質技術として実用化されている。これらの方法は種々の金属製品の耐摩耗性、耐食性、装飾性および耐熱性を向上させる手段として顕著な効果があるために急速に普及し、工具の寿命延長や金属製品の装飾性の向上に大きく貢献している。

しかしながら、何れの方法においても一長一短の特性を持つ。例えば、CVD 法では化学反応を起こさせるためのエネルギーとして熱を用いるため、一般に処理温度が高く母材の変質をもたらす。また PVD 法では基体への付き回り性が悪いといった欠点がある。

そこで CVD 法においては処理温度の低下を図るために、ペーパーソースをハロゲン化合物から有機金属化合物に変えたり¹⁾、有機添加物の利用²⁾、さらには非平衡プラズマの導入によって化合物膜の形成温度を低下する試みがなされている^{3), 4)}。

10^{-4}Pa 程度の低圧ガス雰囲気中でのグロー放電によって生じる非平衡プラズマは、雰囲気温度 (300~500K) と電子温度 (10^4K) に大きな差を持ち "Cold Plasma" と呼ばれる。これを CVD 法の化学反応に併用すると、非常に高いエネルギーポテンシャルを持った反応種が生じるため、通常の CVD 法よりも低温で成膜することができる。この方法をプラズマ CVD 法 (Plasma Enhanced CVD

Process or Plasma Assisted CVD Process) と呼んでいる^{5)~8)}。

非平衡プラズマを得る方法の一つに直接グロー放電がある。これは圧力 10^{-2}Pa 以上の気体を封入した真空容器内で電極間に直流電圧を印加して得られるプラズマである。図 1 に直流グロー放電の電流-電圧特性を示した⁹⁾。図に見るように、異常グロー放電領域は非常に大きな電力密度になる放電状態である。一般に直流グロー放電を利用したプラズマ処理は、この異常グロー放電領域で処理を行う。

グロー放電における両極間の光の強さ、電位差、電界の強さ、電荷密度および電流密度は図 2 のような特性を示すが、これらの諸特性は電極間での電圧およびガス雰囲気成分によって変化する⁹⁾。直流グロー放電の工業技術への応用の歴史は古い。1920 年にはドイツの F. Skupy が不活性雰囲気ガス中でのグロー放電による加熱炉を発明し¹⁰⁾、次いで 1932 年には B. Berghaus が直流グロー放電によるイオン窒化法を発明している。

イオン窒化法は、容器内に H_2 ガスと N_2 ガスまたは NH_3 ガス単体を導入し、処理物を陰極とし放電させて窒化処理を行う表面硬化法である^{9), 11)}。プラズマの導入により処理温度の低下および表面窒素濃度の制御など従来のガス窒化法に比べて優れた点が多く、現在では確立された工業的技術として普及している。

本実験では、イオン窒化装置に使用する直流グロー放電の下で、ペーパーソースとして四塩化チタン (TiCl_4) を、反応ガスとして窒素ガスおよびメタンガスを用いて TiN, TiC または、 TiC_xN_y の成膜を試みた。

形成した超硬質化合物皮膜については、材料学的特性の評価を行なった。特に窒化チタン膜についてはその色調が金に類似していることから装飾の手段としても用いられる可能性を検討するために、従来の形成手段によ

* 日本電子工業株式会社 (〒183 府中市住吉町 3 丁目 4-6) Nippon Denshi Kogyo Co., Ltd. (4-6, Sumiyoshi-cho, 3-chome, Fuchu-shi, Tokyo 183)

** 東海大学工学部金属材料工学科 (〒259-12 平塚市北金目 1117 番地) School of Eng., Tokai Univ. (1117, Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa 259-12)

Fig. 1 Current-Voltage Characteristics of Glow-discharge. (without positive column)

て得られた窒化チタン膜との分光反射率の違いについて比較を行なった。

2. 実験方法

2-1 直流プラズマ CVD 装置

実験装置の概略を図3に示した。装置は、電源、チャンパー、真空排気系、ガス供給系、および制御記録系から構成されている。

電源は AC 200V 3 相全波整流によるサイリスター制御方式で、出力 30 kW (1500~3000V×20~10A) を用いた。チャンパーは SUS 304 製の円筒形 (φ800mm×800mmh) で、内部観察および测温用の窓を数箇所設けた。また、チャンパー底部中央にはチャンパー本体とは絶縁されている電極があり、これらは全て水冷されている。電極は試料テーブルを支持している。

真空排気系は、ルーツポンプとロータリポンプおよび排気調節バルブから構成されている。

なおガス供給系は、昇温・冷却時に使用する水素ガス系および CVD 処理時に使用するガス系 (四塩化チタン、水素ガス、窒素ガス、メタンガス) からなり、その流量はそれぞれ任意の値に設定でき、処理の内容に応じて供給するガスの組合せを変えて使用する。使用したガスの純度は水素ガスが 7N、窒素ガスが 5N、メタンガスは 3N そして四塩化チタンは 4N である。しかしながら、本実験に使用したガスは全て精製剤を通過させ、混入していると思われる酸素および水分の除去を行なった。

温度測定は赤外線放射温度計 (673~1473K) を使い、処理中の温度制御は PID 方式によって行なった。圧力測定には、ピラニー真空計を用いた。

試料は鋼材 (JIS SS41) から 45×38×2mm の試片を切

Fig. 2 Diagrams showing the various characteristics of glow discharge.

り出し、片面を鏡面研磨して使用した。実験に先立って試片の錆を完全に除去し、アセトン中にて超音波洗浄で十分な脱脂洗浄処理を施した。

四塩化チタンの供給量を一定にすることは重要な実験条件の一つである。そのために、四塩化チタンのリザーバーの温度を 298K に保持し、バブリング時のリザーバー内圧力を 0.5 Kg/cm²、水素流量を 1,200~1,500 ml/min とした。この条件での成膜速度は、2.5 μm/hr であった。

2-2 チタン化合物皮膜の形成方法

チャンパー内の電極上に電氣的に接続されたテーブルを置き、その上に試料を配置する。チャンパー内を 1.33 Pa まで排気した後、水素ガスを徐々に導入しながら 6.65×10 Pa まで圧力をあげる。次にテーブル (陰極) とチャンパー (陽極) 間に直流電圧を印加しグロー放電を発生させる。その際試料は水素ガスイオンによる連続した衝突を受け、表面の清浄化が促進される。試料の加熱昇温および温度保持にはグロー放電のみを使用し、特に他の加熱源を必要としない。

昇温完了後、水素ガスから予めガス比が設定された CVD 処理ガス系に切り換えてプラズマ CVD 処理を行う。

プラズマ CVD 処理後再び水素ガスに切り換え、水素ガス雰囲気中 (6.65×10 Pa) にて換気しながら炉冷却する。

室温まで冷却後チャンパーをリークし試料を取り出す。

2-3 皮膜の評価方法

形成されたチタン化合物皮膜の評価方法としては、(1)相同定として X 線回折、(2)機械的性質としてマイクロビッカース硬さ (荷重 10~100g)、(3)色相の評価としては目視および分光反射率曲線の測定を行なった。

なお X 線回折用試料として、回折パターンバックグラウンドを低下させるため銅材を使用した。試料 (40×40

Fig. 3 Schematic diagram of the experimental apparatus for DC Plasma CVD process.

×3mm)は鋼材試料と同様な前処理を施した。

膜厚は処理後の試料中央部の断面2箇所を顕微鏡観察しその平均値より求め、また硬さは試料中央部とその左右5mmの距離の3点の平均値から求めた。

3. 実験結果および考察

3-1 窒化チタン膜の形成

反応ガスに窒素ガスを用いた実験結果を表1と図4(d), (e)に示す。TiNの生成は723K以下でも確認できたが、比較的安定した実験が行える823Kを基板温度に選んで実験を行なった。TiN膜の生成は1073Kまでは確認されたが、高温での実験ではエッジ部への成膜が非常に薄くなる傾向が見られた。これは、本法では温度保持をグロー放電のみで行なっているために放電出力が増大し、電位がエッジ部へ集中するためエッジ部へのイオンの衝突が増大するためであろう。

生成された皮膜の外観は、イオンプレーティング法によるものに類似した光沢のある金色を呈した。皮膜は窒素ガス流量の増加に従って表1のExp. I～IIIのごとく、色調は銀白色から金色に変化し、マイクロビッカース硬さは405から最高値1800へと増加した。しかし窒素ガス流量を更に増すと、Exp. IVのように色調は赤味を帯び、硬さは低下する。同様の現象は、イオンプレーティング法でも報告されている¹²⁾。得られた皮膜のX線回折の結果の代表的なものを図4(d), (e)に示す。Exp. II～IVで得られた皮膜は(d)に示したようにCVD法、イオ

ン窒化法で得たTiN膜とは異なり、PVD法で得られた皮膜と同様のTiN(200)の強い配向性を持つ。イオンプレーティング法では、Ti中の窒素含有量によりTi₂N, TiNなどを生成することができる。Exp. Iで得られた皮膜は(e)に示すようにTi₂Nは認められず、TiとTiNの混晶であることが確認された。窒素ガスを添加せず水素ガスと四塩化チタンのみの実験では、灰黒色の微粉末の付着が確認されただけでTi膜の生成は得られなかった。

本実験で得られた代表的なTiN膜をPVD法・CVD法により形成したTiN膜と共に分光反射率曲線を測定し、結果を図5に示した。本実験で得られたものは、他の二法で得られたものの中間的特性を示す。CVD法による皮膜の表面は微細な結晶粒に覆われており、反射率を低下させているものと思われる。本実験で得られた皮膜は、PVD法によるものと同様に平滑な表面を持つが反射率は劣る。これは、本法では処理中に基板に1kV程度の電圧が印加されており、イオンの衝突を常時受けているため表面が荒れているためと思われる。PVD法においても基板に高電圧を印加すると皮膜の表面が荒れてくる。また、四塩化チタンから解離した塩素の膜中への混入も影響しているものと思われる³⁾。

3-2 炭・窒化チタン膜の生成

反応ガスに窒素ガスとメタンガスを用いた実験結果を表2と図6(b), (c)に示す。得られた皮膜は窒素ガスを増加しメタンガスを減少させるに伴い、Exp. I～IVに示すように色調が赤紫がかった金色から銀色、さらに灰色へ

Table 1 Titanium Nitride Films Prepared by DC Plasma CVD Process.

Gas Flow ml/min		Exp. I	Exp II	Exp III	Exp IV
	N ₂	25	115	160	230
	H ₂	75	0	0	0
	H ₂ Bubbling	1400	1500	1350	1400
Temperature K		823	823	823	823
Pressure x10 ² Pa		6.7	5.3	5.7	5.9
Time min		60	60	90	60
Thickness μm		2.5	2.5	3.8	2.5
Hardness Hv		405(10)	805(10)	1800(10)	1280(10)
Color		Silverly White	Gold	Gold	Reddish Gold

- 1) Figure in () is load in grams
2) TiCl₄ temperature was kept at 298K

- a) ASTM, b) CVD, c) Ion nitriding,
d) This work (golden color), e) This work (silverly color)

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of TiN films prepared by different process.

Experimental data.

CVD; Temperature 1273K, Pressure 1×10⁵Pa, Gas flow N₂ 200ml/min, Bubbling gas flow H₂ 50ml/min, TiCl₄ temperature 293K

Ion nitriding; Temperature 1103 K, Pressure 3.9×10²Pa, Gas flow N₂ 600ml/min

Fig. 5 Reflectance curves of TiN films prepared by different processes.

Experimental data.

PVD; Temperature 573K, Pressure 1.3×10⁻¹Pa, Gas flow N₂ 200ml/min

CVD; Temperature 1273K, Pressure 1×10⁵Pa, Gas flow N₂ 200ml/min, Bubbling gas flow H₂ 50ml/min. TiCl₄ temperature 293K

Table 2 Titanium Carbonitride Films Prepared by DC Plasma CVD Process.

Gas Flow ml/min		Exp. I	Exp II	Exp III	Exp IV
	CH ₄	5	10	50	100
	N ₂	100	100	50	20
	H ₂ Bubbling	1300	1300	1300	1340
Temperature K		823	823	823	823
Pressure x10 ² Pa		4.3	4.4	5.2	5.5
Time min		60	60	60	60
Thickness μm		3	3.5	2.5	3.5
Hardness Hv		1500(10)	1980(10)	not clear	2000(25)
Color		Reddish purple gold Bright	Reddish purple gold Bright	Silverly Bright	Grey No Bright

- 1) Figure in () is Load in grams
2) TiCl₄ temperature was kept 298K

と変化する¹³⁾。皮膜のマイクロビッカース硬さは1500～2000程度であり、Exp. IV で得た灰色の色調のものがより高い硬さを示した。Exp. II, IV で得られた皮膜のX線回折結果を図6 (b), (c)に示す。いずれもTiC_xN_yと思われるピークが得られた。赤紫がかった色調の試料(b)のものはTiN(200)とTiC(200)の間に得られ、灰色の強い色調の試料(c)のピークはTiC(200)のそれに一致した。

a) ASTM, b) TiC_xN_y (reddish purple gold color), c) TiC_xN_y (silvery color), d) TiC
Fig. 6 X-ray diffraction patterns of TiC and TiC_xN_y films prepared by DC Plasma CVD process.

3-3 炭化チタン膜の生成

反応ガスにメタンガスを用いた実験結果を表3と図6(d)に示す。メタンガス流量が少ない条件 Exp. I ~ III で得た皮膜は光沢のある銀色を呈し、更にメタンガス流量を増加させた条件 Exp. IV では皮膜の光沢はなくなり、色調は灰色へと変化した。皮膜のピッカース硬さはメタンガス流量の増加に伴い高くなり、Exp. IV では3000以上でTiN, TiC_xN_y に比べ高い。Exp. IV で得た皮膜のX線回折の結果を図6(d)に示す。TiC(200)とTiC(400)の回折線のみが確認された。メタンガス流量が少ない Exp. I ~ III では、TiC(200)のみとなりPVD法の場合と異なる¹⁴⁾。これはPVD法と同様に非平衡下での成膜でありながら、本法では常にイオンによる衝突にさらされながらの成膜のためと思われる。

4. 結 言

直流グロー放電を用いたプラズマCVD法によりチタン化合物皮膜の形成実験を行なった。その結果は、

(1) チタン化合物皮膜 (TiC, TiN, TiC_xN_y) の形成は823Kで確認された。これは従来のCVD法のそれよりかなり低い。

(2) 得られた皮膜はそれぞれのチタン化合物が持つとされる色調、硬さを持つ。そのX線回折パターンはイオンプレーティング法で得られたものと類似し、強い配向

Table 3 Titanium Carbide Films Prepared by DC Plasma CVD Process.

Gas Flow ml/min		Exp I	Exp II	Exp III	Exp IV
	CH_4	36	45	45	80
	H_2 Bubbling	1250	1250	1250	1230
Temperature K		823	823	823	823
Pressure $\times 10^2$ Pa		5.2	6.0	5.7	5.7
Time min		60	60	90	60
Thickness μm		3	2.5	3	4
Hardness Hv		1000(10)	1200(25)	1892(50)	3000(100)
Color		Silver Bright	Silver Bright	Silver Bright	Grey No Bright

1) Figure in () is Load in grams

2) TiCl_4 temperature was kept at 298K

性を持った原子配列の存在を示している。これは熱力学的に非平衡下での結晶成長であり、成長中常にイオンによる衝突を受けている結果と思われる。このことは機械的性質には悪影響を及ぼすと思われるが、本報での皮膜はCVD法によるものと比較して硬さに大差は認められなかった。

(3) それぞれのチタン化合物はその化合物元素の固溶量の変化に伴い、その物性値も変化を示した。これは、本法により形成する化合物膜の組成を制御することで、目的に応じた性質を選択できる可能性を示唆する。

(1984-7-30 受理)

文 献

- 1) 松田勇, 石井善郎; 金表誌, **26**, 2 (1975)
- 2) 森田四郎, 唐木道雄; 特許出願公告, 昭57-47263
- 3) N.J. Archer; *Surfacing Journal*, **14**, 8 (1983)
- 4) 松本修; 表面科学, **3**, 2 (1982)
- 5) F.J. Hazlewood and P.C. Lordanis, Proc. Inst. Conf. on Advances in Surface Coating Technology, 1978, Welding Institute, Cambridge, 1978, p. 29
- 6) 広瀬昌彦, 市原勝太郎, 藤田隆; 応用物理学会, 講演概要, 225 (1981)
- 7) N.J. Archer; *Thin Solid Films*, **80**, 221 (1981)
- 8) Mituharu Konuma, Yasushi Kanzaki and Osamu Matsumoto; *J. of Less-Common Metals*, **75**, 1 (1980)
- 9) 日本電子工業 K.K. 編; イオン窒化法 (1975)
- 10) ドイツ国特許; 1923-375235
- 11) 山中久彦; イオン窒化法 (1977, 日刊工業新聞社)
- 12) 黄燕清, 松村義人; 金属, **51**, [9], 16 (1981)
- 13) 高橋武彦, 伊藤秀章; 金表誌, **30**, 89 (1979)
- 14) 沖猛雄, 金柱京, 川崎義之, 沢田吉裕; 金表誌, **35**, 62 (1984)