RF イオンプレーティングによるチタン皮膜の構造

西田 典秀*, 横山 文雄*

Structure of the Titanium Film Plated by RF Ion Plating

Norihide NISHIDA* and Fumio YOKOYAMA*

1. 緒 言

イオンプレーティング(以下 IP)は, TiN, TiC に代表される化合物皮膜の低温被覆法として注目されている。一方, 単一金属を被覆する場合も, 蒸発粒子の一部がイオン化されることによって, 単純な真空蒸着に比べ異なった特性を示す可能性がある。このため, IP 法は真空蒸着膜の改質という点でも興味を持たれる。

IP は初期の直流二極法以来種々の方法が提案¹⁾され, 直流二極法に比べより高真空での成膜, イオン化率の向上さらにイオン化と加速を別々に制御できるなど, 皮膜形成の自由度が大きくなった。しかし金属皮膜に関する報告は, 化合物皮膜に比べ少ないようである。ここでは耐食性皮膜として興味のもたれる Ti について, イオン化と加速が別々に制御できる RFIP 法を用いて, おもに皮膜の形態に及ぼすイオン化とイオンの加速, さらに放電のための Ar ガスの圧力の影響を検討した結果を報告する。

2. 実 験 方 法

装置の概要は既報²⁾の通りで, 蒸発源と基板間の距離は 200 mm とし, 基板の加熱は行っていない。

皮膜の形成前に真空槽内を 10^{-4} Pa 台まで排気した後, Ar を 6.67×10^{-2} Pa まで導入, RF 電力 200 W, バイアス電圧 -1 kV で 10 分間基板のボンバード処理を行った。その後, 所定の条件下で成膜を行った。RF 電力は 200 ~ 500 W, バイアス電圧は 0 ~ -1.5 kV, Ar ガスは 1.33×10^{-1} ~ 1.33×10^{-2} Pa の領域で変化させた。成膜速度は約 $0.1 \mu\text{m}/\text{min}$, 膜厚は $10.1 \sim 12.1 \mu\text{m}$ であった。蒸発材料は 99.9% チタン, Ar は 99.999% のものを使用し, 基板は電解研磨した SUS 304 板 (1 mm 厚) を用いた。得られた皮膜について SEM による形態観察, X 線回折, マイクロビッカース硬さの測定を行った。

3. 結 果

3-1 RF 電力の影響

図 1 (b), (c), (d) に, Ar ガス圧 6.67×10^{-2} Pa 一定, バイアス電圧を印加しないで, RF 電力を 200 W ~ 500 W に変化させて作成した Ti-IP 膜の表面形態を示す。比較のために図 1 (a) に同じ Ar 圧雰囲気下での真空蒸着膜を示す。Ti-IP 膜は真空蒸着膜に比べ, 平滑で微細な粒子からなっている。また, 個々の粒子は一部六角板状を呈しているのが認められる。X 線回折の結果, これらの Ti-IP 膜は (002) の優先配向を示しており, Ti が cph 構造を有しその (002) 面が六角柱の底面方位にあたることと, 六角板状の粒子形態とは一致している。

Ti-IP 膜の粒子は, RF 電力の増加につれて微小化する傾向を示した。柏木らは³⁾, Au の真空蒸着膜と IP 膜について, 膜厚数 10 Å オーダーの皮膜形成初期での両者の粒子密度を比較し, IP 膜が真空蒸着膜に比べ粒子密度が高いことを観察している。このことと同様の現象が Ti-IP 膜でも生じていると考えられ, 10 μm オーダー

Fig. 1 Scanning electron micrographs of surface of titanium films plated at various RF power (Ar pressure : 6.67×10^{-2} Pa, bias voltage : 0 kV, RF power : (a) 0 W (b) 200 W (c) 400 W (d) 500 W)

* 岡山県工業技術センター (〒701-01 岡山県岡山市今保661-1)

Industrial Technology Center of Okayama Prefecture (661-1, Imaho, Okayama-shi, Okayama 701-01)

Fig. 2 Scanning electron micrographs of surface of titanium films plated at various bias voltage (Ar pressure : 6.67×10^{-2} Pa, RF power : 300 W, bias voltage : (a) 0 kV (b) -0.5 kV (c) -1.0 kV (d) -1.5 kV)

ーの厚膜においても Ti-IP 膜が高い粒子密度を保持して成長していることがわかる。これらの Ti-IP 膜の硬度は真空蒸着膜の値 $H_v=240$ より一様に高い値を示し、RF 電力の増加に伴って Ti-IP 膜の硬度は $H_v=340 \sim H_v=550$ までほぼ直線的に増加した。このような皮膜の硬度の上昇には、RF 電力の増加による粒子の微細化が寄与していると考えられる。

3-2 バイアス電圧の影響

図2に、RF 電力300 W, Ar 圧 6.67×10^{-2} Pa 一定とし、バイアス電圧を0～-1.5 kV に変化させて作成した Ti-IP 膜の表面 SEM 像を示す。バイアス電圧を印加しない Ti-IP 膜は、前述したように平滑な表面形態をしているが、バイアス電圧を印加することによって、突起状の粒成長が見られるようになる。この突起状の粒子はバイアス電圧の増加とともに肥大化した。皮膜の外観はバイアスを印加しない場合、比較的下地の光沢を保っているが、バイアスを印加した Ti-IP 膜は突起状の粒成長のため光沢を失う。次に、これらの Ti-IP 膜の X 線回折図形を図3に示す。バイアスを印加しない Ti-IP 膜は (002) に配向するが、バイアス電圧の増加とともに (002) 以外のピークも現われるようになる。-1.5 kV のバイアス電圧を印加した Ti-IP 膜では (002) 以外に (010), (011), (110) の強いピークも見られる。このことから、バイアス電圧の増大に伴うイオンの加速は、Ti 皮膜の特定方位への成長を妨げる方向に働くことが分かる。バイアス印加による Ti 皮膜の成長様式の変化は、皮膜の断面組織にも現われている。図4にバイアス印加電圧の異なる Ti-IP 膜の断面 SEM 像を示す。バイアスを印加しない Ti-IP 膜は典型的な柱状晶を示して

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of titanium films plated at various bias voltage (Ar pressure : 6.67×10^{-2} Pa, RF power : 300 W)

Fig. 4 Scanning electron micrographs of fracture cross section of titanium films (Ar pressure ; 6.67×10^{-2} Pa,

(a) RF power : 400 W, bias voltage : 0 kV,
(b) RF power : 300 W, bias voltage : -1.5 kV)

いる。しかし、-1.5 kV のバイアス電圧を印加した Ti-IP 膜は基板から皮膜表面に達する連続した柱状晶組織は示さず、柱状晶組織の発達を抑制されている。IP においてバイアス電圧の印加が柱状晶組織の発達を抑制することは Teer⁴⁾ らが Cu 膜で報告しており、イオン衝撃の効果としている。本実験の Ti-IP 膜においても同様の現象が認められた。

3-3 Ar ガス圧の影響

RFIP では、Ti の蒸発量を十分大きくとれば、不活性ガスの導入なしで放電の維持は可能である。しかし、より広範囲の蒸発速度で安定な放電を持続させるには、不活性ガスの導入は有効である。ここでは、RFIP で通常行なわれている $10^{-1} \sim 10^{-2}$ Pa 台でのガス圧の影響を調べた。図5に RF 電力を300 W一定にし、バイアス電圧を印加しないで Ar 圧を 1.33×10^{-1} , 6.67×10^{-2} , 1.33×10^{-2} Pa に変化させた Ti-IP 膜の表面 SEM 像を示す。Ti-IP 膜は Ar ガス圧の大きさにかかわらず粒子径のそろった六角板状の粒子からなり、その粒子は Ar 圧の減少に伴って微細化した。このように Ar ガス圧の減少が Ti-IP 膜の粒子径に及ぼす影響は、RF 電力を増加させた場合と類似していた。

以上、RFIP で Ti 皮膜を形成し皮膜の形態、硬度、配向に及ぼす RF 電力、バイアス電圧、Ar 圧の影響を

Fig. 5 Scanning electron micrographs of surface of titanium films plated at various Ar pressure (RF power : 300 W, bias voltage : 0 kV, Ar pressure : (a) 1.33×10^{-1} Pa (b) 6.67×10^{-2} Pa (c) 1.33×10^{-3} Pa)

検討した。その結果バイアス電圧を印加しない Ti-IP 膜は真空蒸着膜に比べ、平滑で微細な粒子からなり、RF 電力の増加は粒子の微細化、硬度の増加をもたらした。バイアス電圧の印加は突起状の粒成長をもたらし、柱状晶組織の成長を抑制する。次に、Ar 圧の減少は皮膜の粒子の微細化をもたらした。

(1985-8-19 受理)

文 献

- 1) 岡田雅年; 金表誌, **35**, 2 (1984)
- 2) 西田典秀, 横山文雄; *ibid.*, **36**, 330 (1985)
- 3) 柏木邦宏, 村山洋一; *ibid.*, **35**, 32 (1984)
- 4) D.G.Teer, B.L.Delcea; *Thin Solid Films*, **54**, 317 (1978)

次 号 予 告

<巻 頭 言>

水 本 省 三 (甲 南 大 学)

<総 説>

鉄酸化物の電気伝導性

金 子 克 美 (千 葉 大 学)

<技 術 解 説>

亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板の開発

倉 重 輝 明 (住 友 金 属 工 業 ㈱)

ほか 1 名

無彩色系金属上への染料による着色電着塗装

黒 田 孝 一 (黒田表面技術事務所)

ほか 2 名

<研 究>

合金アノードを用いる光沢ニッケル-鉄合金めっき

古 川 直 治 (大 阪 府 立 大 学)

ほか 1 名

Ni-SiC 電析複合めっき皮膜の凝着磨耗特性

竹 内 信 彦 (広 島 大 学)

ほか 2 名

分光光度計を用いたアルミニウム表面処理皮膜の膜厚測定

内 山 利 光 (昭和アルミニウム㈱)

ほか 3 名

亜鉛めっきの表面形態と高分子接着性

平 松 実 (岡山県工業技術センター)

ほか 2 名

<研究ノート>

シランカップリング処理した亜鉛-シリカ複合めっきの

高分子接着性

平 松 実 (岡山県工業技術センター)

ほか 3 名