研 究

TiC-Fe 二成分スパッタリングの研究

高 谷 松 文*, 松 永 正 久*

Study of TiC-Fe Binary Sputtering

Matsufumi TAKAYA* and Masahisa MATSUNAGA*

Multicomponent films of TiC and Fe with various composition ratios ($\text{TiC/Fe} = x/y (\text{Vol}\%)$) were deposited on steel substrate by RF sputtering using a single generator, the power from which was split by variable coupling capacitor and applied to TiC and Fe targets. The insertion of hard multicomponent films of TiC and Fe resulted in improved adhesion to the steel substrate. Adhesion of films on steel substrate was measured by a scratch tester.

Specimens with a series of TiC/Fe (0/10, 2/8, 4/6, 6/4, 8/2, 10/0) were obtained by changing voltage under a constant argon pressure of 1.6 Pa. Film composition was measured by x-ray diffraction and EPMA.

The results show that the multicomponent TiC/Fe films were homogeneous, and adhesion to the steel substrate was better than for single-component TiC film.

1. 結 言

スパッタリングによる薄膜生成はエレクトロニクス分野のみならず、光学分野、精密機械、装飾など^{(1)~(3)}に広く用いられ、目的に応じて単体、合金および化合物ターゲットで、それぞれ皮膜生成が試みられている。さらに多成分皮膜生成方法は単体金属を組み合わせた複合ターゲットまたは数個の電源による方法が取られている^{(4), (5)}。

本研究は多成分皮膜の薄膜を一電源方式の高周波スパッタ法を応用し、結合コンデンサーによって複数のターゲットに電力分配を行うことで、任意の成分比の皮膜を得ることのできるスパッタ法を考案し、その応用についての実験を試みたものである。

耐摩耗性皮膜をスパッタリングによって作成する場合、母材との密着性を改善する方法として母材に接する部分は、母材と同一成分または母材と密着性の良好な成分を用い、表面に至るに従って、次第に耐摩耗性成分を多くする複合皮膜が有効と考えられる。そこで本装置で作られた皮膜について、この適用性についても検討を試みた。

2. 実 験 方 法

本実験に用いた多成分皮膜生成のための高周波マグネトロンスパッタリング装置は図1に示した。高周波出力は500W、磁場 100 gauss のものである。本装置の特長は

複数のターゲットを用い、皮膜の組成を変えるための整合回路と電力分配機能を有するもので、高周波電源の整合を行った後、さらにそれぞれの異なったターゲットの電力分配を行うものである。

実験は基板を取り付け後、系内を $8 \times 10^{-4} \text{Pa}$ オーダーを真空にし、アルゴンガスを 1.6 Pa 導入、基板の逆スパッタを行って表面クリーニングをした後所定の組成のスパッタリングを行った。このときの負荷電力は 180 W である。スパッタリングに用いたターゲットは TiC

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

* 千葉工業大学 (〒275 千葉県習志野市津田沼2-17-1)
Chiba Institute of Technology (17-1, Tsudanuma 2-chome, Narashino-shi, Chiba 275)

(体心立方晶, 格子定数 $4.3285 \text{ \AA}$) 及び Fe (体心立方晶, 格子定数 $2.8664 \text{ \AA}$) で, いずれも $75 \text{ mm}\phi \times 10 \text{ mm}$ 寸法の焼結体である。また基板とターゲットの距離は 45 mm とした。さらに基板は回転 10 rpm , 温度は 200°C 一定とした。

試験片は SK 4 材 ($12 \text{ mm}\phi \times 17 \text{ mm}$) を用い, 熱処理 (焼入 780°C 水冷, 焼戻し 200°C , 空冷) を施し, パフ研磨仕上げを行ったものである。膜厚, 表面状態および成分の分布状態を測定するためスライドガラス板も併用した。TiC と Fe の分布状態は X 線マイクロアナライザー (25 kV , $1.5 \times 10^{-7} \text{ mA}$), 皮膜の組成判定は X 線回折 (ターゲット Cu, 30 kV , 20 mA) による。膜厚はスライドガラス板にカバーガラスを設置し, 所定のスパッタリング後カバーガラスを除き, 断面の形状を表面粗さ計によって測定することで求めた。皮膜のかたさ測定は, マイクロビッカース硬度計を用い, 10 kgf , 30 s の条件で行った。皮膜の母材に対する密着性はスクラッチ試験機^{6)~8)}によって評価した。耐摩耗性の検討は最表面に TiC の皮膜を施し, テーパー摩耗試験機を用い, 摩耗輪 CS-10, 荷重 1 kgf の条件で行った。

3. 実験結果および考察

3-1 皮膜生成条件

TiC と Fe はスパッタ速度が違うことから, あらかじめ負荷電力 (180 W), スパッタ時間一定条件とし TiC のスパッタ速度は Fe ターゲットにシャッターを挿入することで, また Fe のスパッタ速度は同様 TiC ターゲットにシャッターを挿入し, それぞれのターゲット電圧の変化による皮膜生成速度を求め, これより得られた TiC と Fe の皮膜生成速度が二元スパッタを行ったとき, 皮膜厚さが同じく変化するものとして, それぞれ単体の分配器ターゲット電圧と TiC/Fe の成分を体積パーセントで示したのが図 2 である。

TiC, Fe 各ターゲット電圧は, 皮膜のそれぞれの成分が増加するに従って高くなる。

一般にスパッタ速度はターゲット表面のイオン電流密度, スパッタ率, スパッタ物質の原子量に関係すること

Fig. 2 TiC-Fe ratio dependence of target voltage (○: TiC, ●: Fe)

が知られている⁹⁾。本装置での皮膜作成とターゲット電圧の関係は TiC, Fe 成分が比較的少ない TiC/Fe=2/8, TiC/Fe=8/2 の時, それぞれのターゲット電圧は急速に変化するものの, TiC/Fe が $4/6 \sim 6/4$ の範囲では TiC, Fe とともにターゲット電圧がほぼ直線的に変化し, それぞれのターゲット電圧を調節することで, 組成をコントロールすることが可能である。さらに, 本装置での TiC, Fe 複合皮膜の組成生成速度依存性を示したのが図 3 である。TiC 単一の場合, 最も遅く, $0.38 \mu\text{m}/\text{h}$ で, Fe 成分が増加するに従って生成速度が速く, TiC のそれに比較して Fe のスパッタ速度が $0.72 \mu\text{m}/\text{h}$ と速くなることを示している。

3-2 生成皮膜の組成

3-2-1 皮膜の X 線回折

本実験に用いたターゲット TiC および TiC 単体皮膜の X 線回折を行った時の回折図は図 4 (a), (b) である。皮膜は TiC (111), TiC (200), TiC (220) が検出され, TiC (200) が最大ピークを示すもので, Ti のピークが見られなく, ターゲット TiC と組成は同様なものであった。スパッタリングによる組成のずれは少ないことが報告^{10), 11)}されているが, 本装置で作成した皮膜は TiC のみであることが確認された。

図 5 はスライドガラス上に皮膜を作成したときの X 線回折を行ったものである。TiC/Fe を 2/8, 4/6, 6/4, 8/2 と変化させて作成した時, いずれも TiC, Fe のピークが検出でき, 複合皮膜となっている。また比較的 Fe 成分が多い皮膜には, Fe (111) の最大ピークの他に Fe (200), Fe (211) も検出されている。TiC/Fe が 8/2 と TiC が多い場合の Fe は, 最大ピーク配向の Fe (111)

Fig. 3 Deposition rate of TiC-Fe binary coatings

のみが検出されたが、いずれも TiC, Fe 成分からなる複合皮膜が形成されていた。

3-2-2 皮膜の表面と TiC, Fe の分布状態

基板としてスライドガラスを用い、TiC-Fe 二成分の複合皮膜を生成した時の表面および TiC, Fe の分布状態を示したものが図 6 である。また SK 4 材上の皮膜断

面を示したのが図 7 である。TiC/Fe の体積比を 8/2, 2/8 と変化させた皮膜の表面状態は微粒で比較的平滑な面となっている。それぞれの皮膜の TiC, Fe の分布状態は TiC/Fe が 8/2 と TiC の多い皮膜の場合は Ti 元素のスポットが Fe 元素より多く観察され、逆に TiC/Fe が 2/8 と Fe 元素が多い皮膜にあつては Fe スポットが多く

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of TiC-target and TiC coating
(a): TiC-target, (b): TiC=1)

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of TiC-Fe binary coatings

Fig. 6 Direct surface image of binary coatings, TiC and Fe image with electron microprobe x-ray analysis
(a): TiC/Fe=2/8,
(b): TiC/Fe=8/2)

(a) TiC/Fe=2/8

(b) TiC/Fe=8/2

観察された。また TiC/Fe の複合皮膜の Ti, Fe の分布状態は一樣で複合の優れた皮膜が作成し得ることが分かった。

3-3 TiC/Fe 二層膜のかたさ

図8はSK4材(熱処理時のかたさ Hv 750)上に TiC/Fe (8/2=2.7 μm , 6/4=2.3 μm , 4/6=3.0 μm および 2/8=1.5 μm) 皮膜を形成した後、さらに 1.7 μm 厚の TiC 膜をスパッタした時の膜の硬さの変化を示したものである。ただし、TiC単体の膜厚は 3.7 μm , Fe 単体 (2.0 μm) 上の TiC膜厚は 1.7 μm である。本実験に用いた TiCターゲット焼結体のかたさは Hv 3300 であったが、スパッタで得られた TiC 膜は Hv 1580 と低い値を示した。

Fig. 7 Cross section image of TiC-Fe binary coatings

Fig. 8 TiC-Fe ratio dependence of hardness of the films

複合皮膜を中間層とする TiC 皮膜は Fe 成分が多くなるに従ってほぼ直線的にかたさが低下し Fe 単体で Hv 900 であった。このことは 1.7 μm 程度の薄い TiC-TiC/Fe 複合皮膜の硬度は SK 4 材上に中間層として存在する TiC/Fe 膜に大きく影響されることを示している。

3-4 皮膜の密着性

図9はSK4材(熱処理)を用いて、TiC 単体、中間層に TiC/Fe 複合皮膜および Fe 単体上に TiC を 1.7 μm 施し、スクラッチ試験機によって AE (アコースティックエミッション) の発生と顕微鏡観察から密着力を算出⁸⁾して求めた結果を示したものである。

素地に対する中間層としての TiC/Fe 複合膜の密着効果は TiC 単体のとき 24 kgf/cm², TiC/Fe が 4/6 のとき最も大きな値 35 kgf/cm² を示した。またスクラッチ試験機による AE 発生と試料表面の観察を示したのが図10である。TiC 単体皮膜は 0.3 kgf の荷重で一部 AE 信号の発生が観察されたが、TiC/Fe の 4/6 中間層のあるときは 0.3 kgf でも AE 信号の発生がなく、この中間層皮膜は密着性改善に有効であることがわかる。また AE 信号が大きく現れる荷重下での表面状態は貝がら状はく離が認められた。

3-5 耐摩耗性に及ぼす TiC/Fe 中間層の効果

図11はかたさおよび密着力試験で用いたときと同様の条件で作成した TiC/Fe 複合中間層膜上に TiC の皮膜を施したもののテーバー摩耗試験機による結果を示したものである。中間層として Fe 単一層のものが摩耗量が多く現れている。またこの皮膜は 1 kgf の摩耗条件でも容易にはく離する密着性の小さいものであった。

優れた耐摩耗性を示したものは TiC/Fe が 8/2 のものであった。このことは TiC 皮膜の耐摩耗性が中間層と

Fig. 9 TiC-Fe ratio dependence of adhesion shear strength

Fig.10 Acoustic emission signal and surface structure with different load
(a): TiC=1, (b): TiC/Fe=4/6)

Fig.11 Change of abrasion loss with revolution cycle for different films of TiC-Fe ratio

して複合皮膜を施すことによって向上する傾向を示唆した。

4. 結 論

一電源方式の高周波スパッタリングに、さらにそれぞれ結合コンデンサーによって電力分配を行うことで組成をコントロールすることが可能な多成分膜のスパッタ装置を考案し、本装置の適用について工具鋼(SK4)に硬質皮膜TiCを施す場合、中間層としてTiC/Fe複合皮膜の生成条件、皮膜組成および分布状態、皮膜のかたさ、密着性および耐摩耗性について検討した結果を要約すると、

- 1) 本方式を採用することでTiC/Feの任意の組成の皮膜作成が可能である。
- 2) TiC/Fe複合皮膜の組成はTiCとFeより構成している。その表面は平滑でTiC, Fe分布状態は均一性に優れたものであった。

3) TiC/Fe複合皮膜上にTiC 1.7 μm施した時のかたさの変化はTiC単体皮膜が最も高くHv 1580, TiC/Fe膜のFe成分が増加するに従ってかたさが低下し、Fe単体の場合最も低くHv 900であった。

4) TiC/Fe複合皮膜の工具鋼(SK4)に対する密着性は6/4比率の場合、最も優れ35 kgf/cm²であった。

5) 耐摩耗性はTiC単体皮膜よりTiC-TiC/Fe複合皮膜が優れている傾向を示すことが確認できた。

終わりに、本研究を遂行するに当たり実験に協力頂いた当時千葉工業大学生、国分昭彦君、下野 修君および欧亜通機㈱に感謝致します。

(昭和60年3月、金属表面技術協会第71回講演大会にて一部発表) (1985-8-30 受理)

文 献

- 1) 川早 茂, 和佐清隆; 薄膜化技術, p. 69 (1982, 共立出版)
- 2) 化学総説; No. 44, p. 4 (1984, 日本化学会編, 学会センター)
- 3) 菊地正己; 金属, 11, 42 (1984)
- 4) 星 陽一; 金表誌, 22, 27 (1979)
- 5) T. Spalving; NASA Tech. Memo, 81726 (1981)
- 6) H.E. Hintermann; The Solid Film, 84, 215, 243 (1980)
- 7) C. Weaver; J. Vac. Technol., 12, 18 (1975)
- 8) N. R. Comins and J. B. Clark; Proc. of Intern. Conference on Recent Developments in Specialty Steels and Hard Materials (Materials Development '82), p. 407-412 (1982)
- 9) 川早 茂, 和佐清隆; 薄膜化技術, p. 120 (1982, 共立出版)
- 10) W. L. Patterson and G. A. Shirn; J. Vac. Sci. and Technol., 4, 343 (1967)
- 11) 福島志郎, 細川直吉; 金表誌, 36, 218 (1985)