AIP法によるTiN, ZrNおよびHfN薄膜の形成とその特性

水口 隆*, 黄 燕清**, 吉川哲也***, 辻 邦彦***

Characterization of TiN, ZrN and HfN Films Deposited by AIP Process

Takashi MIZUGUCHI*, Ensei KO**, Tetsuya YOSHIKAWA*** and Kunihiko TSUJI***

Thin films of TiN, ZrN and HfN were deposited by the Arc Ion Plating process onto 18Cr-8Ni steel substrates at various values of P_{N_2} and substrates bias voltage (B_v). Films were characterized in terms of micro-hardness, critical load value (L_c) as measured by scratch tester, surface roughness (R_a), residual stress as measured by the $\sin^2\phi$ method, and X-ray diffraction. Hv 2620 for TiN, 3010 for ZrN, 3840 for HfN was obtained at P_{N_2} of 10^{-1} to a few Pa and B_v of $-50 \sim -100V$. Residual stresses were predominant at a P_{N_2} of greater than 6.7×10^{-2} Pa for TiN, and 6.7×10^{-2} to 1.3 Pa for ZrN, but B_v had no effect on the (111) orientation. HfN films did not show the (111) orientation.

Key Words : AIP Process, TiN, ZrN, HfN, Thin Film

1. はじめに

物理的蒸着法によってTiN薄膜を形成し、これを工具、金型や機械部品に被覆し、それらの耐用寿命を延長することや、それを装飾用に利用する技術は既に実用段階に入っている。ZrとHfはTiと同じIVa族の金属であり、それらの窒化物はTiNを凌ぐ硬さを持つことが報告されている。かつ、これらの色相についても装飾用としての用途が期待されている。しかしながら、ZrとHfはTiに比べて高融点、低蒸気圧であるためにそれらの窒化物薄膜の形成に関する研究は多くない。本研究はAIP(Arc Ion Plating)法が高融点金属の蒸発とそのイオン化にたいして容易である特徴があることに着目し、AIP法で、IVa族の金属元素の窒化物薄膜の形成を試み、形成した薄膜の性質と他の方法で形成した場合の違いおよび、IVa族の窒化物薄膜の特徴を明らかにすることを研究目的とした。

IVa族の窒化物薄膜の形成に関する研究として、Y. C. Huangら¹⁾のHCD法によるTiNの研究、W.D.Sproul^{2)~4)}による反応性スパッタリング法によるTiN, ZrNおよびHfN薄膜形成に関する研究、G. Fenske⁵⁾, R. J. Hill⁶⁾, L. Collet⁷⁾, A. J. Perry⁸⁾による活性化反応性蒸着法の研究と、O. A. Johnsenら⁹⁾のアークプラズマイオン

プレーティング法による研究がある。W. D. Sproulによる反応性スパッタリング法で形成したTiN, ZrN, HfN薄膜のヌーブ硬さ(50g荷重)は、TiNで3680, ZrNで4510, HfNで4690であると報告している。

本研究ではAIP法で、蒸着槽内の窒素ガス圧力(P_{N_2})およびバイアス電圧(B_v)を変化させた条件で、TiN, ZrNおよびHfNの薄膜を18Cr-8Niステンレス鋼基板の上に形成した。形成した薄膜について、硬度(Hv)、スクラッチテスターによる臨界荷重値(L_c)、表面粗さ(R_a)、 $\sin^2\phi$ 法による残留応力などの測定とX線回折による相同定などを行って評価した。

2. 実験装置

図1は本研究に用いたAIP蒸着装置の概略図である。排気系は拡散ポンプ、ロータリーポンプ、メカニカルポンプで構成された装置である。真空容器内を 1×10^{-3}

Fig. 1 Schematic illustration of AIP equipment.

* ニチコンスプレーグ(株) (〒520-12 滋賀県高島郡安曇川町横三尾里690-2)
Nichicon Sprague Co., Ltd. (690-2, Yokomiosato, Adokawa-cho, Takashima-gun, Shiga 520-12)
** 東海大学工学部 (〒259-12 神奈川県平塚市北金目1117)
Fac. of Eng., Tokai Univ. (1117, Kitakaname, Hira-tsuka-shi, Kanagawa 259-12)
*** (株)神戸製鋼所 (〒657 兵庫県神戸市灘区日の出町4-1-1)
Kobe Steel Ltd. (1-1, Hinode-cho 4-chome, Nada-ku, Kobe-shi, Hyogo 657)

Paまで排気した後、容器を陽極に、また、蒸発金属で作られたターゲットを陰極にして、陽極の容器と同電位のトリガーをターゲット上で接触・切り離しすることによってターゲット上に陰極輝点を持つ真空アーク放電をスタートさせる。陰極輝点はターゲット上をランダムに動き回るので、ターゲット以外の場所に移らないようにその回りをBNリングで遮蔽した。陰極輝点での電流密度は $10^5 \sim 10^8 \text{ A/cm}^2$ にも達し、大きなエネルギーが集中するために、これより金属蒸気、イオンおよび数 μm 程度の中性粒子が噴出する。これらを基板上に堆積させて薄膜を形成する。これがAIP法による成膜の技術的原理である。基板に負のバイアスを印加すれば入射イオンをもっと加速することができる。アーク電流はTiNおよびZrNの形成には100A、HfNには170Aと一定にした。

窒素ガスは5N純度の品質のガスを使用した。蒸着槽内の窒素ガス(P_{N_2})は、窒素ガス流量によって異なるが、蒸着開始前の圧力はガス流量計によって所定のガス圧に調整してから蒸着を開始した。

基板温度は673Kである。膜厚はすべて10 μm までとした。また、18Cr-8Niステンレス鋼基板は、#3000番のエメリー紙で軽く研磨した後に、アセトンで超音波洗浄した。その後、基板を容器内で $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の圧力下で金属イオンボンバードした。この操作によって、基板表面はエッチングされて清浄化しているものと判断した。

マイクロビッカース硬度測定は荷重25gで、表面粗さ(R_a)はSurtronic profilemeterで、臨界荷重 L_c 値はAEセンサー付きのスクラッチテスターを使用して測定した。X線回折には30kV $\times$ 50mAのCuK α 線を使用し、ASTMカードを用いて相同定を行った。また、SEMによる薄膜の断面観察にはブレーカブルWC-Coチップを基板として用いた。

$\sin^2 \phi$ 法による残留応力測定でのX線回折には、30kV $\times$ 10mAのCrK α 、CrK β 、CoK α 、CoK β 線を用い、それぞれの窒化物の各回折面について求めた。

3. 実験結果と考察

上記のような実験条件で P_{N_2} をパラメータとして製作したTiN、ZrNおよびHfNの薄膜のHv、 L_c 値およびX線回折結果と残留応力などの算出値を図2、図3および図4にまとめて示した。

図2に示したTiN薄膜では、その硬度は P_{N_2} が $6.7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ までは P_{N_2} の上昇とともにHv1500から次第に高くなり、以後3PaまではHv2500程度である。X線回折結果ではHv2500を示す薄膜は(111)面の配向性が強い。 L_c は P_{N_2} とともに上昇し60Nまで達している。図3に示したZrN薄膜では、その硬度は P_{N_2} が1.3Paまでは P_{N_2} の上昇とともにHv1800から次第に高くなり、1.3PaでHv3000まで上昇する。しかし、それ以上の P_{N_2} の上昇

Fig. 2 Hv, L_c , orientated plane family and σ for TiN vs. P_{N_2} . (Hv : 25g load, X-ray diffraction : CuK α 30kV-10mA, measuring stress : CrK α for TiN(311) and CoK α for TiN(331))

Fig. 3 Hv, L_c , orientated plane family and σ for ZrN vs. P_{N_2} . (Hv : 25g load, X-ray diffraction : CuK α 30kV-10mA, measuring stress : CrK α for ZrN(400) and CoK α for ZrN(422))

ではHvは低下する。

X線回折結果ではHv3000までの範囲の薄膜では(111)面の配向性が強く、1.3Pa以上で形成した薄膜は(311)面の配向性が強い。 L_c 値は P_{N_2} が $2 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ から一定

Fig. 4 Hv, L_c , orientated plane family and σ for HfN vs. P_{N_2} . (Hv: 25g load, X-ray diffraction: CuK_{α} 30kV-10mA, measuring stress: CrK_{α} for HfN(422) and CoK_{α} for HfN(420) and CoK_{β} for HfN(511))

値となり約30Nである。

図4に示したHfN薄膜では、その硬度は P_{N_2} が 1.3×10^{-1} Paまでは P_{N_2} の上昇とともにHv1500から次第に高くなってHv3150まで上昇する。しかし、それ以上の P_{N_2} の上昇ではHvは一度低下し、再び上昇して3.9PaでHv2770を示し、再度低下する傾向がある。HfNのHv値- P_{N_2} の曲線には2つのピークがあった。X線回折結果も複雑で、Hv3100の範囲の薄膜は(311)面の配向が強く、1.3Pa以上で形成した薄膜は(200)面の配向性が強い。 L_c 値は P_{N_2} が 1.3×10^{-1} Pa(図8参照)では30Nであった。X線回折結果ではHf-Nは Hf_3N_2 、 Hf_4N_3 および、HfNの3種類の結晶系をもつ¹⁰⁾。

形成した薄膜はこれらの混相であり、回折面からの回折線のピークがオーバーラップするものが多かった。Hv3000までの範囲の薄膜は(111)面の配向性が強く、1.3Pa以上で形成した薄膜は(311)の配向性が強い。HfNでは(311)面の配向を持つ組織の薄膜は(200)面の配向を持つものより高い硬度を持つ。 L_c 値は P_{N_2} にはあまり影響されずに18~25Nである。

次に P_{N_2} をTiNでは、2.3Pa、ZrNでは1.3Pa、HfNでは 1.3×10^{-1} Paと一定とし、バイアス電圧(B_v)を変化させて製作したTiN、ZrNおよびHfN薄膜のHv、 L_c 値およびX線回折結果と残留応力などの測定値などを、図5、図6および図7にまとめて示した。

TiN薄膜では図5に示したように、0~-400Vまでのバイアス電圧(B_v)による硬度、 L_c 値およびX線回

Fig. 5 Hv, L_c , orientated plane family and σ for TiN vs. B_v voltage. (Hv: 25g load, X-ray diffraction: CuK_{α} 30kV-10mA, measuring stress: CrK_{α} for TiN(400) and CoK_{α} for TiN(331))

Fig. 6 Hv, L_c , orientated plane family and σ for ZrN vs. B_v voltage. (Hv: 25g load, X-ray diffraction: CuK_{α} 30kV-10mA, measuring stress: CrK_{β} for ZrN(400) and CoK_{α} for ZrN(422))

Fig. 7 Hv, L_c , orientated plane family and σ for HfN vs. B_v voltage. (Hv : 25g load, X-ray diffraction : CuK_α 30kV-10mA, measuring stress : CoK_α for HfN (422) and CoK_α for HfN (420) and CoK_β for HfN (511))

折図形には変化はなかった。Hv値は約2500， L_c 値は約60Nであり，結晶面は(111)面に強い配向性があった。

ZrN薄膜では図6に示したように硬度(Hv)は-100～-400Vの間では，バイアス電圧の増加とともに硬度(Hv)が3010から1960まで低下する。一方， L_c 値は約30Nから39Nまで上昇する。また，(111)面の配向性にたいしては影響がなかった。

HfN薄膜では図7に示したように，バイアス電圧-50Vから-400Vの間で，硬度はHv3840からHv1940まで低下し， L_c 値は14Nから30Nまで上昇した。X線回折結果でバイアス電圧が-100Vまでは(311)面が，-200V以上では(200)面が強い配向性を示した。

Fig. 8 Deposition rate for TiN, ZrN and HfN films vs. P_{N_2} and B_v voltage.

Table 1 Values of E and ν .			
Material	Elastic modules E (GPa)	Poisson's ratio ν	Reference
TiN	400	0.19	10
ZrN	250	0.25	12
HfN	500	0.2	7

ZrNおよびHfNの硬度がバイアス電圧の上昇とともに低下する原因としては基板温度がバイアス電圧の増加で上昇することに起因しているものと思われる。基板温度の上昇は組織の配向性をも変化させるからであると考える。

18Cr-8Ni基板上にTiN，ZrNおよびHfN薄膜を形成した場合の残留応力をX線応力測定 $\sin^2\phi$ 法によって求めた。TiN，ZrNおよびHfNのX線回折像は高次面の回折面に配向性を持ち，等方晶ではないので複数の回折面について測定を行った。TiNについては， CrK_α で(311)面を， CoK_α で(331)面を，ZrNについては， CrK_β で(400)面を， CoK_α で(422)面を，HfNについては， CoK_α で(420)面を， CoK_β で(511)面でそれぞれ測定を行って $\sin^2\phi-2\theta$ の関係を求め，これより各薄膜の残留応力を求めた。計算には表1に示したような，弾性定数(E)，ポアソン比(ν)の値を用いた^{7), 10)~12)}。また，ピーク位置の決定には1/2半幅法を用いた。

$\sin^2\phi-\epsilon$ のプロットから残留応力の値を求め，これを図2～図7に示した。TiN，ZrNおよびHfN薄膜の残留応力は数GPaオーダーの圧縮方向の応力が導入されていることが分かる。TiN(331)，ZrN(400)およびHfN(422)の圧縮応力($-\partial\epsilon/\partial\sin^2\phi$)が増加するとHvも上昇する。しかしながら，ほかの面ではそういう傾向は見られなかった。

P_{N_2} およびバイアス電圧(B_v)を変化させてTiN，ZrNおよびHfN薄膜を18Cr-8Niステンレス鋼基板上に形成したがその際の形成速度と得られた薄膜の表面粗さの関係は図8および図9の通りである。図8に見るように薄膜の形成速度は P_{N_2} または B_v の上昇で低下している。この結果は，形成した薄膜が N_2 ガス分子と金属イオンに

Fig. 9 Ra for TiN, ZrN and HfN films vs. Bv voltage.

Table 2 Comparison of colors for TiN, ZrN, HfN thin films prepared by AIP, HCD and sputtering processes with electro-plating gold film.

Color	TiN by AIP Process	ZrN by AIP Process	TiN by HCD Process	TiN by Sputtering	Thin Film by Au Plating
Hue(H)	1.5 ~ 3 Y	1.0 ~ 4.5 Y	2 ~ 3.5 Y	5 ~ 7 YR	2 ~ 7.5
Value(V)	7 ~ 7.5	8 ~ 9	7 ~ 7.5	1 ~ 3	8 ~ 8.5
Chroma(c)	3 ~ 6	1.5	3.5 ~ 7	3 ~ 4.5	2 ~ 6

よってボンバードされる確立が高くなるからであろう。
TiN, ZrNおよびHfN薄膜の色相は表2の通りである。

4. 結 論

AIP法によるTiN, ZrNおよびHfNの薄膜の形成を試み以下の結論を得た。AIP法では比較的速い成膜速度を持つ。その表面粗度は他のPVD法で形成したものに比べて荒れているという欠点はあるが、広い窒素分圧の範囲で優れた硬さが得られる。また、 L_c 値が高く優れた密着性を持つものと考えられる。これはこの方法では低い圧力で蒸発金属をイオン化し、基板をボンバードすることができるからである。TiNおよびZrNは薄膜が単相であるのに対して、HfNではHfN以外に Hf_3N_2 , Hf_4N_3 が混在する組織しか得られなかった。
形成したTiN, ZrNおよびHfN薄膜のHv値は、それぞれ2600, 3000, 3800であり、いずれもSproulの報告した値よりも低い。この原因は、本研究で使用したターゲットとSproulの使用したターゲットの不純物の組成に違いがあるものと考えられる。また、得られた最高 L_c 値は、TiNで65N, ZrNで39N, HfNで30Nが得られた。

18Cr-8Niの基板上にTiN, ZrNおよびHfNを形成し

た場合、それらの薄膜の残留応力は数GPa程度の圧縮応力となった。TiN(331), ZrN(400), HfN(422)面では圧縮応力値と硬さの間に相関性が認められたが、ほかの面での測定にはこのような相関性が認められなかった。
TiNは P_{N_2} が 6.7×10^{-2} Pa以上で、また、ZrNでは P_{N_2} が $6.7 \times 10^{-2} \sim 1.3$ Paの範囲で(111)面の強い配向性がある。これらの(111)面はバイアス電圧の印加でも変化しない。一方、HfN薄膜には(111)面の配向性がない。
また、AIP法で作製したIVa族金属の窒化物薄膜の表面粗さは、HCD法、ARE法または、スパッタリング法で作製したもののそれよりも粗い傾向にあった。
(1990-1-25 受理)

文 献

1) T. Sato, M. Tada, Y. C. Huang, H. Takei; *Thin Solid Films*, **54**, 61 (1978)
2) W. D. Sproul; *Thin Solid Films*, **107**, 141 (1983)
3) W. D. Sproul; *Thin Solid Films*, **118**, 279 (1984)
4) W. D. Sproul; *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 4**, (6), 2874 (1986)
5) G. Fenske, N. Kaufherr, C. Albertson, G. Maplo, R. Nielsen and M. Kaminsky; *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 4**, (6), 2879 (1986)
6) R. J. Hill, G. Schevermann and R. Lucariello; *Thin Solid Films*, **40**, 217 (1977)
7) L. Collet and A. J. Perry; *Thin Solid Films*, **123**, 223 (1985)
8) A. J. Perry, L. Simmen and L. Chollet; *Thin Solid Films*, **118**, 271 (1984)
9) O. A. Johansen, J. H. Dontje and R. L. D. Zenner; *Thin Solid Films*, **153**, 75 (1987)
10) H. Suzuki, H. Matsubara, A. Matsuo and K. Shibuki; *J. Japan Inst. Metals*, **49**, 773 (1985)
11) Rudy; *Metallurgical Transaction*, **1**, 1249 (1987)
12) E. Torok, A. J. Perry, L. Chollet and W. D. Sproul; *Thin Solid Films*, **153**, 37 (1987)