反応性イオンプレーティングによる窒化クロム薄膜の諸特性

王 東 冬*, 沖 猛 雄**

Properties of Cr-N Films Deposited by Reactive Ion Plating

Dongdong WANG* and Takeo OKI**

The properties of Cr-N films deposited by reactive ion plating were found to depend on the preparation conditions. Cr+Cr₂N films exhibited a fine granular structure and showed better corrosion resistance, and higher Vickers microhardness than ion-plated Cr film. Wear resistance, however, was not as good. Cr₂N film was very hard and had good corrosion resistance, but its wear resistance was not satisfactory. CrN films that were deposited at 0.5~1kV bias voltage and high ionization current showed a strong (200) crystal orientation and exhibited a fine columnar structure. These films were very hard, and had both good wear resistance and corrosion resistance, but too high a bias voltage will have an adverse influence on film properties.

This shows that the properties of the film can be changed by controlling its composition, crystal orientation and morphology.

Key Words : Cr-N Films, Ion Plating, Morphology, Orientation, Hardness, Wear Resistance, Corrosion Resistance

1. 緒 言

薄膜の諸性質は薄膜の成分だけでなく、結晶構造や結晶配向性、さらにモルフォロジーに影響されている。したがって作製条件によって薄膜の結晶配向性やモルフォロジーがどのように変化するか、またそれは薄膜の特性にどのような影響を与えているかを把握することは薄膜コーティングを制御する上において重要な意味を持つと考えられる。この観点に基づいて我々は幾つかの研究を報告してきた^{1)~3)}。Cr-N薄膜は硬度が高いため注目され、研究されてきた^{4)~8)}。またCrN薄膜の耐食性や耐摩耗性はTiN薄膜に匹敵するとも言われている⁷⁾。しかし、Cr-N薄膜のモルフォロジーや結晶配向性と薄膜特性の関係について研究したものはまだ少ない。著者はCr-N薄膜のモルフォロジーと配向性についてすでに報告したが^{1), 2)}、今回は反応性イオンプレーティングにより作製したCr-N薄膜のモルフォロジーに加えて、薄膜の硬さ、耐食性及び耐摩耗性を調べ、薄膜の諸特性に対するモルフォロジーと結晶配向性の影響を考察した。

2. 実験方法

薄膜作製には熱電子活性化型イオンプレーティング装置を用いた。イオン化率を上昇させ、反応を容易に進行

させるために、るつぼの上約2cmのところにイオン化フィラメントを設けてある。イオン化フィラメントとるつぼの間に300Vの電圧を印加し、熱電子をるつぼの方へ加速させた。クロムの蒸発速度をほぼ一定にするためにるつぼに入れたクロムの量とるつぼの加熱電流を一定にした。蒸着用基板としては冷間圧延鋼板を使用した。本実験では主に窒素ガス圧、バイアス電圧およびイオン化電流の影響を調べた。決められた実験条件は表1に示す。実験に用いた金属クロムは99.9%のものである。窒素ガスは市販の99.8%のものをを用いた。

得られたCr-N薄膜についてX線回折およびSEM観察を行った。薄膜の硬度はマイクロビッカース硬度計を用いて測定した。殆どの薄膜の膜厚が2μm~3μmで薄いので、荷重を10gとした。薄膜の耐摩耗試験は摩耗試験機（スガ試験機製NUSIS 01型）を用いた。荷重2000gf、エメリー紙 #1000で薄膜の表面を絶えず新しいエメリー紙面で摩耗し、その摩耗減量を秤量し、それぞ

Table 1 The constant deposition conditions.

source-to-substrate distance	11cm
deposition time	30min
crucible heating current	~ 650A
substrate temperature	~ 250℃
ionization voltage	300V

* 名古屋大学大学院 (〒464-01 愛知県名古屋市千種区不老町) Graduate School, Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-01)
** 名古屋大学工学部 (〒464-01 愛知県名古屋市千種区不老町) Fac. of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-01)

れ比較した。摩耗面積は 200mm^2 であった。薄膜の耐食性試験は参照電極を硫酸第一水銀として $0.5\text{N Na}_2\text{SO}_4$ 溶液で分極曲線をとることにより行った。溶液のpHは6.0で、測定中の電位スイープ速度は 4mV/s であった。

3. 実験結果および考察

3. 1 窒化クロム薄膜の組成と結晶配向性

バイアス電圧 -1kV 、イオン化電流 750mA と一定にして窒素ガス圧を変化させて作製したCr-N薄膜のX線回折の結果を図1に示す。窒素ガス圧が $6.6 \times 10^{-2}\text{Pa}$ と

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Cr-N films deposited at different nitrogen gas pressures (Bias : 1kV , I_{iz} : 750mA).

低いとき、薄膜の組成はほとんど金属クロムだけであったが、窒素ガス圧が増加すると共に薄膜はCrと Cr_2N の混合膜から Cr_2N へ、そしてCrNへと変化した。CrN薄膜の場合には何れも(200)面の配向性を示したが、窒素ガス圧が 1.3Pa 以上に高くなるとCrN(200)面の回折ピークはブロードなパターンを示すようになった。

Cr-N薄膜の結晶配向性に対するバイアス電圧やイオン化電流の影響をCrN薄膜について調べた^{1), 2)}。バイアス電圧をかけていないとき、CrN薄膜は(111)面の配向を示したが、バイアス電圧が増加するにつれ(200)面の相対強度が増加した。バイアス電圧が 0.5kV 以上のところでは、殆ど(200)面のピークのみになり、(200)面の強い配向を示した。CrN薄膜の結晶配向性に対するイオン化電流の影響はバイアス電圧のそれと類似している。X線回折においては、イオン化電流が大きくなるとCrN(200)面の配向性が強くなった。このような結晶配向性の変化は吸着インヒビション説で説明することができる³⁾。

3. 2 窒化クロム薄膜のモルフォロジー

図2はイオン化電流、バイアス電圧を一定にして窒素ガス圧を変化させて作製したCr-N薄膜の断面SEM写真である。図2(a)のCr+ Cr_2N の混合膜は結晶粒が非常に細かく、断面においては凹凸がほとんどなく平坦である。X線ではシャープなピークがたくさん出たため、この薄膜はアモルファスでないことがわかるが、かなり微細化されていると言える。この結晶の微細化は Cr_2N が形成されたため金属クロムの結晶成長が妨げられ、また Cr_2N の結晶粒も自由に成長できないためであると考えられる。図2(b)の Cr_2N 薄膜はち密な構造を持っている。表面観察においては結晶粒が三角形を呈している。CrN薄膜は図2(c)に示すように柱状晶であるが、図2(d), (e)からわかるように窒素ガス圧が増加するに連れて、

Fig. 2 Scanning electron micrographs of cross section of Cr-N films deposited at different nitrogen gas pressures of (a) 0.13Pa (b) 0.4Pa (c) 0.67Pa (d) 4Pa (e) 6.7Pa . (Bias : 1kV , I_{iz} : 750mA)

Fig. 3 Scanning electron micrographs of cross section of CrN films deposited at different bias voltage of (a) 0 kV (b) 0.1 kV (c) 0.5 kV (d) 2 kV. (P_{N_2} : 0.66 Pa, I_{iz} : 750 mA)

柱状晶の幅が小さくなると同時に柱状組織が次第に崩れて、窒素ガス圧が6.6 Paのところでは、柱状晶が見えなくなり、微細な粒状組織になった。これはX線回折でブローディングを示す結果に一致している。このような結晶の微細化は成長膜表面への窒素ガス分子の吸着インビジョンによるものであると考えられる。

図3は窒素ガス圧0.66 Pa, イオン化電流750 mAと一定とし、バイアス電圧を変化させて作製したCrN薄膜の断面SEM写真である。バイアス電圧が増加するに連れて、薄膜の表面における結晶粒は三角形から丸い粒状に変化した。これは配向性の変化と対応している。バイアス電圧をかけないとき、薄膜は強い(111)面の配向を示し、図3(a)からわかるように不鮮明な柱状組織を呈している。バイアス電圧が0.1 kVの時、CrN薄膜ははっきりした方向性がなく粒状になっている。バイアス電圧が高くなるに従って薄膜は密な柱状晶に変わっていく。特にバイアス電圧が2 kVになったとき鮮明な柱状組織が観察された。またイオン化電流を変化させて作製したCrN薄膜の場合は、イオン化電流が150 mAで低いとき、薄膜は粒状であったが、イオン化電流が大きくなるに連れて薄膜は密な柱状組織になった²⁾。

3.3 薄膜の硬度

図4はバイアス電圧1 kV, イオン化電流750 mA一定とし、窒素ガス圧と薄膜のビッカース硬さとの関係を示している。窒素ガス圧が低いときに得られたCr+Cr₂N混合膜の硬度は1500 kg/mm²以上あった。イオンプレーティングによる金属クロム薄膜の硬さは1000 kg/mm²ぐらいであるため、Cr₂N混入によって、Cr+Cr₂N薄膜はCr薄膜より硬度が著しく向上していることがわか

Fig. 4 Vickers microhardness for Cr-N films as a function of nitrogen gas pressure. (Bias: 1 kV, I_{iz} : 750 mA)

Fig. 5 Vickers microhardness of CrN films vs bias voltage. (P_{N_2} : 0.66 Pa, I_{iz} : 750 mA)

る。窒素ガス圧が高くなり、Cr₂N薄膜になると、硬度が2200 kg/mm²を越え、高い硬度値を示した。窒素ガス圧が0.66 Paで作製したCrN薄膜も高い硬度を示したが、窒素ガス圧が増加するに連れ、CrN薄膜の硬さは逆に小さくなった。図4からはCrNだけでなく、Cr₂Nもまた硬い材料であることがわかる。

図5は窒素ガス圧0.66 Pa, イオン化電流750 mA一定とし、バイアス電圧を変化させて作製したCrN薄膜の硬さを示している。バイアス電圧が0 kVの時、薄膜のビッカース硬さは約1000 kg/mm²である。バイアス電圧が増加するに従って硬度は上昇し、0.5 kVと1 kVでは最高の2250 kg/mm²ぐらいとなった。しかしバイアス電圧が1 kVより高くなると、硬度は逆に低下した。これらのCrN薄膜の組成がほとんど同じであるため、ほかに硬度に影響する因子は結晶配向性とモルフォロジーが考えられる。まず結晶配向性の効果であるが、一般に金属や化合物の硬度は結晶面によって異なり、つまり異方性があることが知られている。CrNなどのような

Fig. 6 Vickers microhardness of CrN films vs ionization current. (P_{N_2} : 0.66Pa, Bias: 1 kV)

NaCl型結晶構造の場合は、(200)面の硬度が最も高い。同じ結晶構造を持つTiCについての報告⁹⁾によると、TiC(200)面の硬度は(111)面より10%も大きい。バイアス電圧が大きいくほどCrN(200)面の配向性が強くなるため、薄膜の硬度が上昇したと考えられる。しかしこれだけでは高バイアス電圧側の硬度の低下は説明できない。硬度に大きな影響を与えるもう一つのは薄膜のモルフォロジーである。CrN薄膜のモルフォロジーから見ると、バイアス電圧が低いとき、結晶粒が粗いが、バイアス電圧が高くなるに連れ結晶粒が細くなり、ち密な膜になった(図3(c))。バイアス電圧がさらに高くなると、イオンボンバード効果が強くなり、成長膜表面の吸着インヒビターが少なくなり、また表面拡散もよくなるため、図3からわかるように薄膜は同じ(200)面の配向を示すものの、ち密な柱状組織から粗い柱状組織に変化した。これは逆に硬度の減少をもたらしたと考えられる。

図6は窒素ガス圧0.66Pa、バイアス電圧1kVと一定とし、CrN薄膜の硬度に対するイオン化電流の影響を示している。イオン化電流が増加するに連れてCrN薄膜の硬度は高くなり、550mAでは最高の2310kg/mm²になった。750mAで作製した薄膜の硬度はそれよりやや小さくなっている。この硬度の上昇も(200)面の配向性が強くなることとち密な柱状組織の形成によるものである。図5と図6から、CrN薄膜においては、強い(200)面の配向を示し、さらにち密な柱状組織を呈する膜ほど硬度が高いということがわかる。

3. 4 薄膜の耐摩耗性

バイアス電圧が1kV、イオン化電流750mAと一定にして窒素ガス圧を変化させて作製したCr+Cr₂N、Cr₂N、CrN薄膜の耐摩耗性試験の結果を図7に示す。どの薄膜も基板の冷間圧延鋼板より耐摩耗性がよくなっている。違う組成の薄膜を比較すると、耐摩耗性はCr+Cr₂N、Cr₂N、CrNの順でよかった。図7と図4

Fig. 7 Wear resistance of Cr-N films deposited at different nitrogen pressures. (Bias: 1 kV, Iiz: 750mA)

Fig. 8 Wear resistance of CrN films deposited at different ionization current. (P_{N_2} : 0.66Pa, Bias: 1 kV)

を比較するとわかるように、硬度の高い薄膜は必ずしも耐摩耗性もよいとは限らない。CrN薄膜の耐摩耗性に対するイオン化電流の影響を図8に示す。図8からわかるように、どの薄膜も基板より耐摩耗性が著しく改善されている。イオン化電流が大きいくほど薄膜の耐摩耗性はよくなった。また、バイアス電圧が増加するに従って、CrN薄膜の耐摩耗性もよくなったが、2kVで作製した薄膜の耐摩耗性はやや悪くなった。

3. 5 薄膜の耐食性

図9はCr+Cr₂N、Cr₂NおよびCrN薄膜の分極曲線を示している。ほとんど全測定電位領域にわたって、アノード電流密度の値(不動態保持電流密度)はCrN、Cr+Cr₂N、Cr₂Nの順に小さくなった。全体的に見てどの薄膜のアノード電流密度も低いため、良好な耐食性を示していると考えられる。CrN薄膜は約0.9Vでアノード電流密度が増加し始めた。これはCrNが溶液中のアノード電位で酸化して過不動態になりやすいためであると思われる。このように過不動態化の電流密度の立ち上がり開始電圧はCrN、Cr+Cr₂N、Cr₂Nの順に大きくなっている。以上のことより薄膜の耐食性はCrN、Cr+Cr₂N、Cr₂Nの順によくなると推定される。図2(a)と(b)からわかるように、Cr+Cr₂NとCr₂N薄膜は何れ

Fig. 9 Polarization curve of Cr-N films measured in 0.5N Na_2SO_4 solution. (Bias: 1 kV, I_{iz} : 750mA)

もち密な構造を持っている。これは薄膜の耐食性がよくなった原因の一つであると考えられる。

図10はCrN薄膜の耐食性に対するバイアス電圧の影響を示している。バイアス電圧が高いほど薄膜のアノード電流密度が小さくなっている。また過不働態化の電流密度の立ち上がり電圧を見ると、僅かではあるが0 kV, 0.5 kV, 2 kV, 1 kVの順に大きくなっている。CrN (200)面は表面エネルギーの最も小さい面であって、言い換えれば、相対的に反応しにくい面である。バイアス電圧が高いほど、安定な(200)面の配向性が強くなるため、耐食性も相対的に良くなると考えられる。同様な結果はTiN薄膜の場合でも見られた³⁾。

4. 結 言

反応性イオンプレーティングにより作製したCr-N薄膜の諸特性は作製条件に依存している。Cr+Cr₂Nの混合膜は微細な構造を持ち、Cr薄膜より硬く、耐食性も良いが、耐摩耗性はそれほど良くない。Cr₂N薄膜は硬度が高く、優れた耐食性を示し、耐摩耗性もある。バイアス電圧やイオン化電流が高いほど、CrN薄膜は(200)面の配向性が強くなると同時に粒状組織から柱状組織に変わり、耐食性と耐摩耗性が共に改善された。CrN薄膜の硬度はバイアス電圧が高いほど高いとは限らない。

Fig. 10 Polarization curves of CrN films deposited at different bias voltage. (P_{N_2} : 0.66Pa, I_{iz} : 750mA)

本実験ではバイアス電圧が0.5～1 kVの範囲で最も高い硬度値を示した。CrN薄膜においては、強い(200)面の配向を示し、ち密な柱状組織を呈する膜ほど優れた皮膜特性を示した。このように、Cr-N薄膜の組成、結晶配向性やモルフォロジーを制御することによって、薄膜の特性を変えることができる。

(1989-12-7 受理)

文 献

- 1) 王 東冬, 沖 猛雄; 表面技術, **40**, 96 (1989)
- 2) Dongdong Wang and Takeo Oki; *Thin Solid Films*, **186**, 219 (1990)
- 3) 王 東冬, 沖 猛雄; 表面技術, **41**, 382 (1990)
- 4) T. Sato, M. Tada, Y. C. Huang and H. Takei; *Thin Solid Films*, **54**, 61 (1978)
- 5) S. Komiya and K. Tsuruoka; *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, 520 (1976)
- 6) S. Komiya, S. Ono, N. Umezu and T. Narusawa; *Thin Solid Films*, **45**, 433 (1977)
- 7) K. K. Shin, D. B. Dove and J. R. Growe; *J. Vac. Sci. Technol.*, **4**, 564 (1986)
- 8) K. Kashiwagi, K. Kobayashi, A. Masuyama and Y. Murayama; *J. Vac. Sci. Technol.*, **4**, 210 (1986)
- 9) H. Hollek; *J. Vac. Sci. Technol.*, **4**, 2661 (1986)