TiN イオンプレーティング皮膜の配向性におよぼす基板の影響

松竹 寛康*, 馬場 恒明*, 羽坂 雅之**

Effects of Substrate on Orientation of TiN Films Prepared by Ion Plating

Hiroyasu MATSUTAKE*, Komei BABA* and Masayuki HASAKA**

TiN films were prepared on SK 5 and glass substrates by RF ion plating at various values of nitrogen pressure, bias voltage and RF power. The effects of these process parameters on the X-ray intensity and composition data of the films were studied using X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

At higher nitrogen pressure, the TiN film surface was predominantly parallel to (200) for steel substrates and to (111) for glass. At lower bias voltage and lower RF power, the (111) orientation was strongly preferred for both substrates, while at higher bias voltage and higher RF power, the film surface was predominantly parallel to (200) for steel substrates and (111) for glass. It was found that these changes in film orientation can be explained by a gas adsorptive inhibition model, even for insulating substrates.

Key Words : Ion Plating, TiN Film, Orientation, XPS, Insulating Substrate

1. 緒 言

近年、表面処理技術の一つとして、ドライコーティングプロセスが開発され湿式めっきでは困難であった、セラミックスのコーティングが可能になってきた。なかでも、イオンプレーティング法は低温での成膜を可能とししかも生成した皮膜の母材に対する密着性が比較的高いことから、イオンプレーティング法によるセラミックス皮膜あるいは金属皮膜の生成と応用に関する研究がこれまで多くなされている^{1), 2)}。特に窒化チタン (TiN) 皮膜は硬度が高く、摩擦係数が低く、しかも黄金色をしていることから、各種金型、工具、機械部品などの耐摩耗性、耐食性コーティングとして、あるいは装飾コーティングとしての研究が行われている^{3)~10)}。しかしながらTiN膜の結晶学的配向性については、作製条件の違いによってその見解が異なっている^{5), 6), 10), 11)}。TiN膜の配向性は皮膜の硬さ、耐摩耗性および耐食性との関連で重要である^{6), 10)}。また、鋼板やガラスのように、その性質が極端に異なる基板材料について、結晶学的配向性と作製条件を統一的に関連づけて論じたものは少ない。

そこで本研究では、イオンプレーティング法により導電性を有する基板と絶縁性基板を用いて、いくつかの作製条件の下でTiN膜を作製した。これらの基板の導電性の違いが、膜の結晶学的配向性に及ぼす影響をX線回折、X線光電子分光法 (XPS) により実験的に明らかにした。また、ガス吸着インヒビション説に基づいて

得られた結果を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料と皮膜作製

TiN膜作製の蒸着材料は純度99.93%のTiを用いて、雰囲気調製は高純度アルゴンガスおよび高純度窒素ガスを用いた。高周波イオンプレーティングによりTiN膜を作製し、基板材料には導電性材料として工具鋼SK 5および炭素を真空蒸着したスライドガラス、絶縁性材料にスライドガラスを用いた。SK 5基板は鏡面仕上げ後、アセトン中で超音波洗浄した。皮膜の作製方法は、TiN蒸着に先立ちアルゴンガスを用いて、20minスパッタリング処理して基板表面を清浄化した。その後再び真空排気し所定の圧力までアルゴンガスおよび窒素ガスを導入した。作製条件は種々の因子が考えられるが、本研究では成膜速度 0.4nm s^{-1} 、基板温度523Kの一定として、窒素ガス圧、バイアス電圧および高周波出力を種々変化させて作製した。なお、膜厚は $2\mu\text{m}$ になるまで蒸着した。TiN膜の結晶構造を30kV、30mAのCuK α 線、グラファイトモノクロメータを使用し、X線光学系として発散スリット 1° 、検出スリット0.3mm、散乱スリット 1° を用いてX線回折より調べた。さらに、測定したX線回折ピーク面積を三角形近似法により求めて、X線回折の積分強度および回折強度とした。

2.2 XPSによるTiN組成比

TiN膜の組成は(株)島津製作所製ESCA-1000のXPSを用いて、MgK α 線(8kV、30mA)で行った。得られた測定データは、すべて付属のデータ処理システムに取り込み相対法で求めた。この時の感度係数はTi 2p=7.90、N 1s=1.77を使用した。

膜の表面層部から深さ方向へのエッチングは、アルゴ

* 長崎県工業技術センター (〒856 長崎県大村市池田2-1303-8) Ind. Tech. Center of Nagasaki Pref. (1303-8, Ikeda 2-chome, Omura-shi, Nagasaki 856)

** 長崎大学工学部 (〒852 長崎県長崎市文教町1-14) Fac. of Eng., Nagasaki Univ. (1-14, Bunkyo-cho, Nagasaki-shi, Nagasaki 852)

Fig. 1 Ti/N ratio (ϵ) dependence of integrated intensity ratio I_{111}/I_{200} .

ンイオンで行った。この時、膜の表面を1回2 minのエッチングをし、そのつどTiおよびNの組成分析をおこない、これを10回(エッチング時間20min)同一試料上でくり返した。また、酸素や炭素などの不純物の影響をさけるため、最初の2 minを除く残り18minのアルゴンイオンエッチングによる、組成分析の平均値によってTiNの組成比を算出した。

2. 3 組成とX線回折強度の関係

西田⁵⁾らはTiN膜の配向はバイアス電圧、RF電力によって変化し、さらに皮膜組成も配向に関与するのではないかと述べている。そこで、TiN膜の(111)面と(200)面のX線積分強度比とTiN組成との関係を理論的に求め、本実験で得られた結果について、配向性と組成との

関係を各作製条件と関連させて検討した。

TiN(111)面およびTiN(200)面回折線の回折強度比 I_{111}/I_{200} とTiNのTi/N比を ϵ とすると、

$$\frac{I_{111}}{I_{200}} = \frac{m_{111}}{m_{200}} \cdot \frac{(L(\theta_{111}) (\epsilon f_{Ti} - f_N)^2)}{(L(\theta_{200}) (\epsilon f_{Ti} + f_N)^2)} \dots\dots\dots (1)$$

で表される。

ここで、 m_{111} と m_{200} は各面の多重度因子、 $L(\theta_{111})$ と $L(\theta_{200})$ は、ローレンツ偏向因子、 f_{Ti} と f_N はTiN(111)、(200)の 2θ が 36.8° 、 42.6° に現れ、この値を用いたTiおよびNの原子散乱因子で(1)式に代入することにより、 I_{111}/I_{200} 比とTi/N比 ϵ との関係を求めると図1となる。図中にはASTMカードより求めた強度比も示している。

3. 実験結果及び考察

3. 1 基板とTiN配向性

バイアス電圧を400V、高周波出力を400Wと一定にし、窒素ガス圧を変化させたTiN膜のX線回折ピークの積分強度を図2に示す。SK5基板については、TiN膜は(200)優先配向性を示し、窒素ガス圧の低下にしたがって(200)回折強度は低下した、(111)回折強度は弱く窒素ガス圧に依存せずほぼ一定であった。一方、ガラス基板では、窒素ガス圧が 4.0×10^{-2} Pa 以上の場合、TiN膜は(111)優先配向を示し、 2.7×10^{-2} Pa 以下の場合、(111)回折強度が大きく低下し(200)優先配向となった。したがって、窒素ガス圧 2.7×10^{-2} Pa 以下の場合SK5とガラスの両基板ともTiN(200)優先配向になっている。

窒素ガス圧を 5.3×10^{-2} Pa、高周波出力を400Wと一定にし、バイアス電圧を変化させたTiN膜のX線回折

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of TiN films deposited at different nitrogen gas pressures. (Bias : -400V, RF power : 400W), (a) substrate : SK 5, (b) substrate : glass
●— TiN(111), ○— TiN(200)

ピークの積分強度を図3に示す。SK 5 基板についてバイアス電圧 200V以上では、TiN膜の(200)配向性に大きな変化は見られない。しかし、100Vの場合のみ(200)回折強度は大きく低下し、(111)回折強度が増加し(111)面優先配向性を示した。一方、ガラス基板については400Vで特に(111)優先配向性を示し、バイアス電圧の低下に伴い回折強度はいったん低下したが、100Vでは(111)回折強度の増加が認められ(200)回折強度はほとんど消失した。

図4は窒素ガス圧を 5.3×10^{-2} Pa、バイアス電圧を400Vと固定し、高周波出力を変化させて作製したTiN

膜のX線回折ピークの積分強度を示す。SK 5 基板については、高周波出力の低下に伴い(200)回折強度が低下し(111)回折強度が増加している。また、ガラス基板では(111)優先配向性を有しており、高周波出力の低下に伴い(111)回折強度は増加し、(200)回折強度は低下する傾向を示した。以上の結果をまとめると、導電性および絶縁性であるSK 5 とガラス基板については、窒素ガス圧 4.0×10^{-2} Pa、バイアス電圧 200Vおよび高周波出力 300W以上の各作製条件でTiN膜の配向性に違いがあることがわかる。このような基板による配向性の相違は、基板材質の導電性あるいは結晶性の違いのいずれかに基

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of TiN films deposited at different bias voltage.
(P_{N_2} : 5.3×10^{-2} Pa, RF power: 400W), (a) substrate: SK 5, (b) substrate: glass
●— TiN(111), ○— TiN(200)

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of TiN films deposited at different RF power.
(P_{N_2} : 5.3×10^{-2} Pa, Bias: -400V), (a) substrate: SK 5, (b) substrate: glass
●— TiN(111), ○— TiN(200)

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of TiN films deposited on the carbon coated glass and SK 5 substrate.
(P_{N_2} : 5.3×10^{-2} Pa, Bias : $-400V$, RF power : 400W), (a) SK 5, (b) carbon coated glass

因するものと予想される。そこで、スライドガラス上に炭素を真空蒸着で被覆し導電性をもたせ、これを基板として用い窒素ガス圧 5.3×10^{-2} Pa、バイアス電圧 400V および高周波出力 400W の作製条件で TiN 膜を作製した。図 5 はこのようにして作製した、TiN 膜の X 線回折ピークの積分強度を示す。図 5 からわかるように、SK 5 基板と同じく TiN 膜は (200) 優先配向性となっており、このことから TiN 膜の配向性は、SK 5 とガラスの結晶性には無関係に、その基板の導電性と密接に関係していることが考えられる。

3. 2 TiN 組成比と配向性

各作製条件における回折線の積分強度比を求め、XPS により求めた Ti/N 比を表 1 に示す。表 1 より各作

製条件とも基板の種類に関係なく、 $Ti/N = 1$ 以上の非化学量論的組成になっている。TiN の状態図¹²⁾ から $Ti/N = 1.0 \sim 1.4$ 程度の広い組成範囲が存在しており、この組成範囲で TiN として存在できることになる。また、各作製条件において窒素ガス圧、バイアス電圧および高周波出力が高くなるにつれ、 Ti/N 比は小さくなる傾向を示し、窒素ガス圧については導入した N_2 ガスの供給量の差によるものと考えられる。一方、バイアス電圧および高周波出力については、福富¹³⁾ は TiC の生成で RF 法と RIP 法を比較した場合、基板電圧と基板の電流密度の関係で、RF 法は反応ガスの活性化が効果的であるのに対して、RIP 法は Ti 蒸着のイオン化が支配的であると報告している。基板電圧と基板電流の関係は、本研究で用いた作製条件のバイアス電圧と高周波出力の関係に対応することになる。本研究結果からも TiC 生成の場合と同じように程度の差はあるけれども、バイアス電圧および高周波出力が高くなるにつれて、Ti および N_2 の反応種のイオン化率の相違により、 Ti/N が小さくなったものと考えられる。

次に表 1 より Ti/N 比は 1.30 から 1.43 の組成範囲を示し、図 1 よりこの範囲のランダム配向 I_{111}/I_{200} 比を求めると、0.94 から 1.0 の間になっていることがわかる。各作製条件における配向領域を見てみると、窒素ガス圧変化の SK 5 基板では、実測 I_{111}/I_{200} がすべて 0.25 以下で TiN (200) 面の配向領域となり、ガラス基板の場合、窒素ガス圧が高くなるにつれ、TiN (200) 配向からランダム配向を経て TiN (111) 面の配向領域となることがわかる。また、バイアス電圧および高周波出力が高くなるにつれ、SK 5 基板の配向は (111) 配向からランダム配向を

Table 1 Ti/N ratio and observed and calculated integrated intensity ratios I_{111}/I_{200} .

Substrate	SK 5			Glass		
	Ti N	$\frac{I_{111}}{I_{200}}$ (Obs.)	$\frac{I_{111}}{I_{200}}$ (cal.)	Ti N	$\frac{I_{111}}{I_{200}}$ (Obs.)	$\frac{I_{111}}{I_{200}}$ (cal.)
(400V, 400W)						
1.3×10^{-2} Pa	1.43	0.16	1.0	1.43	0.25	1.0
2.7×10^{-2} Pa	1.37	0.25	0.98	1.36	0.42	0.98
4.0×10^{-2} Pa	1.35	0.20	0.97	1.35	2.57	0.97
5.3×10^{-2} Pa	1.30	0.11	0.94	1.30	1.80	0.94
6.7×10^{-2} Pa	1.30	0.10	0.94	1.30	1.60	0.94
(5.3×10^{-2} Pa, 400W)						
100V	1.43	2.33	1.0	1.43	11.00	1.0
200V	1.32	0.11	0.95	1.32	1.20	0.95
300V	1.30	0.10	0.94	1.30	1.35	0.94
400V	1.30	0.15	0.94	1.30	1.89	0.94
(5.3×10^{-2} Pa, 400V)						
100W	1.43	7.50	1.0	1.43	11.50	1.0
200W	1.40	1.14	1.0	1.40	3.40	1.0
300W	1.34	0.20	0.96	1.34	2.29	0.96
400W	1.30	0.18	0.94	1.30	1.75	0.94

経て(200)配向の領域となっている。しかしSK 5と同じ組成比にもかかわらず、ガラス基板の実測 I_{111}/I_{200} 比がすべて1.2以上になっているため、TiN(111)面の配向領域を占めることになる。

3.3 ガス吸着インヒビション説の適用

TiN膜の作製条件による配向性変化については、王¹⁰⁾らが皮膜成長表面でのガス吸着インヒビション説により説明している。その考察によると、窒素ガス圧の低いほどあるいはバイアス電圧の高いほど、結晶成長表面での成長インヒビターである吸着分子が少なくなり、表面エネルギーの大きい結晶面 TiN(111)が表面エネルギーの小さい TiN(200)より成長速度が速い。このため結果的には、成長表面における TiN(200)面の面積占有率が大きくなり、X線回折での TiN(200)の相対強度が増加する。逆に窒素ガス圧を高くしたり、バイアス電圧を下げると、TiN(111)の相対強度が増加すると指摘している。

そこで本研究の作製条件で得られた TiN 結晶の配向性に関して、このガス吸着インヒビション説を導電性および絶縁性の両基板に対して適用を試みた。導電性のSK 5基板については、図2よりTiN(111)回折強度は窒素ガス圧の依存性が認められず、しかも窒素ガス圧が 2.7×10^{-2} Pa以上になると、TiN(200)回折強度は増加する傾向を示し、吸着ガスインヒビション説と逆の配向性変化を示した。綱沢⁶⁾らは高速度鋼(SKH-9)を基板として、本研究と同じく 10^{-2} Pa台の窒素ガス圧でTiNを生成し、X線の回折線は窒素ガスを高くするとTiN(111)、(200)とも増加する傾向を示している。これに対して、王らは1桁高い窒素ガス圧条件で作製していることから、導電性材料を基板とした場合、窒素ガス圧条件によって大きく影響されるものと推測される。これについては、さらに基板温度や蒸着速度などを考慮しながら詳細な検討が必要と考えられる。次に図3~4によりバイアス電圧および高周波出力とも高くなるにつれ、TiN(200)回折強度は増加し、TiN(111)の回折強度は低下していることから、吸着インヒビション説と良く一致した。特に高周波出力が高くなると吸着インヒビター分子のイオン化量が促進され、成長表面における吸着インヒビター分子が少なくなると解釈される。

更に、絶縁性のガラス基板について配向性変化を見てみると、窒素ガス圧 1.3×10^{-2} Paの(200)、バイアス電圧400Vの(111)の部分的な条件を除き、窒素ガス圧を低くしたり、バイアス電圧および高周波出力を高くするとTiN(200)面の相対強度は増加し、TiN(111)面は低下する傾向を示し、吸着インヒビション説とほぼ一致した。

ガス吸着インヒビション説が各面の面積占有率と結晶配向性の相対強度の変化について説明していることから考え合わせると、SK 5基板の窒素ガス圧条件以外の各作製条件および導電性と絶縁性基板の優先配向性が異なっても、この説で結晶配向性変化の観点から説明できると考えられる。

4. 結 言

高周波イオンプレーティング法によりTiN膜を作製し、異なる基板材質によるTiN膜の結晶配向性を作製条件と関連づけて調べた。それらの結果を次のように要約できる。

- (1) TiN結晶の配向性は基板の種類によって変化し、SK 5など導電性基板では(200)配向性となり、ガラス基板など絶縁性基板では(111)配向性となる。
- (2) 窒素ガス圧が高いほど、それぞれの基板についてTiN膜の優先配向性は強くなる。また、バイアス電圧あるいは高周波出力の低いほど、TiN(111)配向性が強くなる。
- (3) TiN膜のTi/N比と I_{111}/I_{200} の両方を考慮することによって、各作製条件およびそれぞれの基板の配向領域が変化することが明らかになった。
- (4) ガス吸着インヒビション説はSK 5の窒素ガス圧以外の各作製条件あるいは導電性、絶縁性基板に対して説明できることがわかった。

(1991-11-21 受理)

文 献

- 1) 竹田博光; セラミックコーティング, p.24 (日刊工業新聞社, 1987)
- 2) 精密工学会表面改質に関する調査研究分科会編; 表面改質技術, p.103 (1987)
- 3) W. Alina, A. Erdemir and R. F. Hochman; Ion Plant Implant, p.169 (1986)
- 4) 島田 寿; 金属表面技術, 35, 67 (1984)
- 5) 西田典秀, 横山文雄; 金属表面技術, 36, 330 (1985)
- 6) 綱沢栄一, 稲垣賢一郎, 山中久彦; 金属表面技術, 30, 94 (1979)
- 7) 門 哲男, 真壁遼治, 望月昭一, 中島貞夫, 荒木道郎; 防食技術, 36, 551 (1987)
- 8) J. E. Sundgren; *Thin Solid Films*, 128, 21 (1985)
- 9) 水口 隆, 黄 燕清, 古川哲也, 辻 邦彦; 表面技術, 41, 509 (1990)
- 10) 王 東冬, 村田英昭, 沖 猛雄; 表面技術, 41, 382 (1990)
- 11) 西田典秀, 川崎仁士, 本多和男, 細川智生; 金属表面技術, 38, 483 (1987)
- 12) M. Hansen; Constitution of Binary Alloys, p.989 (McGraw-Hill, 1958)
- 13) 福富勝夫; 金属表面技術協会第67回学術講演大会要旨集, p.110 (1983)