RF スパッタリングによる TiC-TiN 複合皮膜の作製とそのトライボロジー特性

今田康夫*, 百武秀治**, 本多文洋*, 中島耕一*

Formation of TiC-TiN Composite Films by RF Sputtering and Their Tribological Properties

Yasuo IMADA*, Hideharu HYAKUTAKE**,
Fumihiko HONDA* and Koichi NAKAJIMA*

TiC-TiN binary system films were prepared by rf magnetron sputtering using a TiC-TiN compound target. Film chemical composition and structural changes were examined by chemical state analysis, using electron probe microanalysis (EPMA), scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD). Tribological properties of the films were studied using a pin-on-plate type reciprocating friction tester. The value of x exhibited by the $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ system ranged from 0.22 to 0.74 as a function of deposition position. The crystal structure of $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ films formed TiC-TiN system solid solutions. The microvickers hardness of the films increased with x , reaching a maximum at around 0.69. The microvickers hardness also increased with x , exhibiting a preferred orientation increased. The rate of wear $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ($x=0.22\sim0.74$) films decreased with x , exhibiting a minimum value at about 0.4~0.7. The friction coefficient decreased steadily with x , reaching a minimum at 0.4.

Key Words · TiC, TiN, TiC-TiN, Sputtering, Composite, Coating, RF Sputtering, Film Properties, Tribological Properties

1. 緒 言

炭化チタン (TiC) や窒化チタン (TiN) のスパッタ皮膜は、工具、金型および機械部品などの表面改質膜の一つとして用いられている。これらの皮膜は、高硬度で、耐摩耗性に優れている。そのためにそれに関する数多くの研究が報告されている^{1), 2)}。TiC や TiN は NaCl 構造で、TiC と TiN の混合相は全率固溶体を形成し、その単位胞は Ti 原子が 4 個、(C+N) 原子が 4 個で構成される。それらを摩擦係数 (μ) の視点から見ると、TiC の PVD コーティング皮膜では $\mu \approx 0.1$ とセラミックスのなかでは比較的小さく、TiN 皮膜では $\mu \approx 0.45$ とかなり大きな値が報告されている³⁾。TiC と TiN の摩擦係数が大きく異なることは、TiC-TiN 固溶体試料では、その組成を変えることにより摩擦係数を制御した摩擦材料ができることを示唆している。すなわち、TiC と TiN の固溶体材料を作製すれば、2 つのセラミックス間の任意の摩擦材料を設計できることになる。

そこで摩擦材料設計の基礎的研究として、TiC-TiN

複合ターゲットを用い、RF スパッタ法により TiC の炭化物と窒化物固溶体皮膜を作製し、その組成とトライボロジー特性の関係について調査した。

2. 実験方法

2.1 装置および作製条件

スパッタ皮膜の作製には日電アネルバ(株)製 SPF-200 H の RF マグネトロンスパッタ装置を用い、半円状の TiC と TiN (それぞれ純度 99.9mass%) を組み合わせ、一つのターゲットとしたもの (以下複合ターゲット⁴⁾ と呼ぶ) を使用した。ターゲットの概略図を図 1 に示す。複合ターゲットの形状は、直径 100mm、厚さ 5mm である。基板の材料には合金工具鋼 SKD 11 を用い、その形状は $10 \times 20 \times 4$ mm である。その表面は 1200 番の耐水研磨紙による研磨後、アルミナによるバフ研磨により表面仕上げを行った。その基板をアセトン中で超音波洗浄した後、ターゲットの TiC と TiN の境界に直交する方向に基板ホルダーを用いて 7 個並べて試料を作製した。複合ターゲットと基板位置の幾何学的配置図を図 1 に示す。試料作製にさきだち前処理として、スパッタクリーニングを行った。この処理条件としては、真空ポンプにより装置内を 1×10^{-6} Pa まで排気後、アルゴンガス (純度 99.9995% 以上) を 3 Pa まで導入し、その後高周波電力 100W、クリーニング時間 15 分で行った。次にスパッタ皮膜を作製した。その作製条件を表 1 に示す。な

* 豊田工業大学 工学部 (〒468 愛知県名古屋市中天白区久方 2-12)

Fac. of Eng., Toyota Tech. Inst. (2-12, Hisakata, Tempaku-ku, Nagoya-shi, Aichi 468)

** NOK(株) 研究開発本部 (〒251 神奈川県藤沢市辻堂新町 4-3-1) R & D Div, NOK Corp. (4-3-1, Tsujido-Shinmachi, Fujisawa-shi, Kanagawa 251)

Fig. 1 Schematic diagram of target and substrates.

Table 1 Sputtering parameters.

RF power	300W
Target	TiC-TiN composite, TiC, TiN Target diameter: 100mm
Substrate	SKD11
Base pressure	$< 5.0 \times 10^{-5}$ Pa
Ar gas pressure	3 Pa
Substrate temperature	90°C
Sputtering time	200s

お作製されたスパッタ皮膜の膜厚の測定は、粗さ計およびスパッタ後の基板の質量増加量から求めた。また比較のためにTiCとTiN単体のスパッタ皮膜についても作製し、同様の評価を行った。

2. 2 皮膜の組成と組織

皮膜組成の分析は、EPMA(Electron Probe Micro-analysis)により行った。従来のEPMAの定量分析法では、TiCとTiN複合試料の定量分析が困難であった。その理由は、N-K α 線(3.160nm)がTi-L ϵ (イオタ)線(3.136nm)の波長と重なりあって分離できないためである。

そこで本実験で作製したスパッタ皮膜の組成は、EPMAによる状態分析法⁵⁾を用いて行った。これはスパッタ皮膜からのTi-L α 、Ti-L ϵ およびN-K α 特性X線スペクトルの解析からTiCとTiNの化学組成を決定する方法である。図2-(a)はTiC(実線)とTiN(点線)の標準試料から得られたTi-L α 、Ti-L ϵ およびN-K α 特性X線スペクトルである。また図2-(b)は、スパッタ皮膜の組成を解析した結果で、スパッタ皮膜からのスペクトルを2つの標準スペクトルでかなりよくフィッティ

Fig. 2 Ti-L α , Ti-L ϵ and N-K α spectra obtained from (a) TiC (solid line) and TiN (dotted line) standard samples and (b) sputtered film (dotted line) and mixture of standard sample (solid line : 56mol%TiC-44mol%TiN).

ングさせることができることを示している。これよりこのスパッタ皮膜の組成は、56mol%TiC-44mol%TiN(TiC_{0.56}N_{0.44})と同定できた。Ti-L α 、Ti-L ϵ およびN-K α 特性X線スペクトルの測定条件は、加速電圧15kV、電流 5×10^{-7} A、分光結晶LDE(Layered dispersion element)、波長測定範囲2.6217~3.37905nmである。

スパッタ皮膜の結晶構造の同定およびTiCとTiNの固溶状態の測定をX線回折により行った。その測定条件は、Coターゲット、電圧40kV、電流100mAでグラファイトモノクロメータを用いた。スパッタ皮膜表面と断面の形状および組織の観察には走査電子顕微鏡で行った。

2. 3 硬さ測定および密着性試験

皮膜の硬度は、マイクロビッカース硬度計を用い、圧子荷重98mN、30sの条件で測定した。基板とスパッタ皮膜の密着性は、著者らが試作した引っかかり試験機を用いてはく離した時の臨界はく離荷重の値で評価した。引っかかり試験は、先端角度90°、曲率半径10 μ mのダイヤモンド圧子を用いて、引っかかり速度16.7 μ m/s、荷重0.07~1.4Nの範囲で行った。

2. 4 摩擦摩耗試験

摩擦摩耗試験にはピンオンプレート型往復摩擦試験機を使用した。ピン試料には、高炭素クロム軸受け鋼SUJ2鋼球(直径4.76mm、HRC 65)を使用した。摩擦条件は、大気中無潤滑下で、すべり速度10mm/s、

Fig. 3 Relationship between substrate position and composition of sputtered film.

荷重1.2N, しゅう動距離136mで行った。なお金属およびセラミックスの大気中無潤滑下のトライボロジー特性は、湿度の影響を受ける^{6), 7)}。そのため摩擦試験機内は、ガラス製ベルジャーで覆い10%の相対湿度に調整した空気を流した。スパッタ皮膜の摩耗量は、粗さ計で測定した摩耗痕断面と摩耗痕長さから摩耗体積を算出した。その摩耗体積 V (mm³) を単位荷重 F (N), 単位すべり距離 L (mm) 当たりの摩耗率, すなわち比摩耗量 W_s として次式より求めた。

$$W_s = V / (L \cdot F) \quad (\text{mm}^3/\text{N})$$

なお摩耗痕形状を粗さ計で測定した結果によれば、摩耗痕深さはそのスパッタ皮膜の膜厚よりも小さかった。摩擦係数は、ピン試料ホルダーのアームに取り付けたひずみゲージで測定した摩擦力から求めた。

3. 結果および考察

3. 1 スパッタ皮膜の諸特性

EPMAの状態分析から求めたスパッタ皮膜組成と基板位置の関係を図3に示す。複合ターゲットを用いて作製されたスパッタ皮膜の組成は、この図から $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ の x 値が0.22~0.56の範囲で連続的に変化していることがわかる。なお x 値は原子数の比率である。図中矢印で示した $x = 0.5$ の組成は、複合ターゲットの中央位置から大きくずれてTiC側に移行している。これはTiCとTiNのスパッタ率の違いによるもので、スパッタ率は、TiCよりもTiNの方が高いことがわかる。

図3に用いた複合ターゲットのTiCとTiNの面積比は、50:50である。そこでシャッタを用いて複合ターゲットの面積比をTiC:TiN=75:25と85:15に変えた条件でスパッタを行った。その結果、前者ではTi(C_{0.69}N_{0.31}), 後者ではTi(C_{0.74}N_{0.26})のスパッタ皮膜が作製された。この時の基板位置は、図3の0mmの位置である。このように複合ターゲットの面積比を変えることにより、 x 値が0.22~0.74の $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ スパッタ皮

Fig. 4 Relationship between x -value of $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ and micro Vickers hardness and integral width of $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ (111).

膜(複合スパッタ皮膜と呼ぶ)を作製することができた。なお複合スパッタ皮膜の結晶構造は、X線回折の結果TiC-TiN二元系固溶体を形成していることがわかった。

これら複合スパッタ皮膜の諸性質と比較するために、TiCとTiN単体スパッタ皮膜も作製した。TiCとTiNスパッタ皮膜は、その作製条件によって非化学量論的化合物が生成されるとの報告がある。EPMAのZAF法による定量分析から求めたTiCとTiN単体皮膜のTi量は、両者とも50.2at%であった。これはTi/NとTi/C原子比にすると1.01である。このことから本実験によって作製されたTiCとTiN単体皮膜は、ほぼ化学量論組成に近いものである。

本実験の複合スパッタ皮膜、TiCおよびTiN単体皮膜とも、その作製時間は200分間である。スパッタ皮膜の膜厚は基板位置、複合ターゲットの面積比等によって変化した。本スパッタ皮膜の膜厚は、3.2~5 μm の範囲である。

スパッタ皮膜の機械的性質の一つとして硬さを測定した。その結果を図4に示す。スパッタ皮膜の硬さはその組成によって大きく異なり、 x 値が0.69の試料で最大を示した。そのビッカース硬さHvは、少なくとも2750に達する。なおスパッタ皮膜の硬さは、その膜の厚さに影響される。本実験の場合、基板よりも皮膜の方が硬度が高いため、皮膜の厚い方が硬いと考えられる。しかし最大硬さを示したTi(C_{0.69}N_{0.31})スパッタ皮膜の膜厚は3.2 μm で、これはほかのスパッタ皮膜に比べて薄い。したがってこの組成のスパッタ皮膜の最大硬さの理由として、厚膜化によるためとは認め難い。本スパッタ皮膜のTiCとTiNの硬さは、約Hv1100と900でPVDイオンプレーティング法によって作製した皮膜の硬さ³⁾の1/3~1/2で、かなり小さい値である。この原因については明らかではないが、基板の硬さ、スパッタ皮膜の膜厚およびスパッタ膜の構造変化⁸⁾に及ぼすArガス圧と基板温度が関係しているものと考えられる。

Ti ($C_{0.69}N_{0.31}$) スパッタ皮膜の膜厚は、他の皮膜に比べて薄いにもかかわらず最大硬さを示した。このことは非常に興味ある現象である。その原因を調べるため、X線回折による TiC_xN_{1-x} の (111) 回折線の積分強度を最大強度で割って得られる積分幅⁹⁾を調べた。その結果を図4に示す。スパッタ皮膜の x 値の増加に伴う (111) 回折線の積分幅と硬さの変化の挙動は、よく一致していることがわかる。回折線の積分幅は、結晶のひずみと結晶粒径の大きさを反映する⁹⁾。積分幅が大きくなると結晶のひずみは増加し、結晶粒径は小さくなることが知られている。本研究では、皮膜の硬さに格子のひずみか結晶粒径のどちらが大きき寄与しているか現時点では明確にすることはできなかった。

図5は、スパッタ皮膜の硬さとX線回折で得たその皮膜の (111) 面の回折線強度 I_{111} および (200) 面の I_{200} から求めた強度比 I_{111}/I_{200} に対してプロットした結果である。図中の黒丸右側の数値は TiC_xN_{1-x} の x 値である。また点線と破線は、JCPDS カード No.32-1383 の TiC と No.38-1420 の TiN から求めたそれぞれの強度比を示している。図5より強度比 I_{111}/I_{200} の低下とともにスパッタ皮膜の硬さの急激な増加がみられる。このことは (200) 面の配向性が強くなるにしたがって硬さが高

くなることを示す。この結果は、王ら¹⁰⁾が反応性イオンプラズマにより TiN 皮膜を作製するにあたって、バイアス電圧が増加するにしたがって、TiN (200) 面の X 線回折の相対強度が増大し、それに伴って皮膜の硬さは大きくなるとの報告とよく一致するものである。このように本実験のスパッタ皮膜硬さは、その結晶性の変化に大きく依存していると考えられる。

スパッタ皮膜と基板の密着性評価試験結果では、臨界はく離荷重は 0.7~1.4N の範囲を示し、 x 値が 0.5 で最大値を示した。図6は、代表的スパッタ皮膜の表面と引っかき試験後ののはく離断面の走査電子顕微鏡写真である。この図よりスパッタ皮膜の表面は、凹凸状態を呈している。その凹凸は x 値の増加とともに小さくなる。またいずれのスパッタ皮膜断面とも、柱状組織の構造が観察される。この柱状組織のコラム径は、 x 値の増加に伴って小さくなる傾向を示す。

3.2 スパッタ皮膜のトライボロジー特性

図7にスパッタ皮膜組成とその摩耗量との関係を示す。 TiC_xN_{1-x} 複合膜の摩耗量は、 x 値が 0.4~0.7 で最小となる。一方 TiC 単体皮膜の摩耗は、複合スパッタ皮膜の最小値と同程度であったが、TiN 単体皮膜の摩耗は複合スパッタ皮膜の摩耗よりも若干低い。一般に金属や

Fig. 5 Relationship between I_{111}/I_{200} and micro Vickers hardness.

Fig. 7 Relationship between x -value of TiC_xN_{1-x} and specific wear rate.

Fig. 6 Scanning electron micrographs of sputtered films.

Fig. 9 Scanning electron micrographs (a), (c) and Fe-K α x-ray images (b), (d) of worn surfaces of sputtered films.
(a), (b) TiN sputtered film (c), (d) TiC_{0.22}N_{0.78} sputtered film

Fig. 8 Relationship between x -value of TiC _{x} N_{1- x} and friction coefficient.

合金のアブレイシブ摩耗に対する耐摩耗性はその硬さに比例することがよく知られている¹¹⁾。しかし本実験の摩耗特性では、スパッタ皮膜硬さと摩耗量の相関性はなかった。これは本スパッタ皮膜の摩耗量は比較的小さく $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ mm}^2/\text{N}$ オーダーの凝着摩耗¹²⁾のためと考えられる。

図8にスパッタ皮膜の組成と摩擦係数の関係を示す。それらの摩擦係数は、摩擦試験終了直前の定常摩擦状態のもとで得た値である。その変動幅は図中の黒丸の大きさの範囲内である。なおスパッタ皮膜を施していない基板の摩擦係数は1.8である。スパッタ皮膜の摩擦係数は、TiN皮膜で最も大きく0.9である。その後 x 値の増大とともに漸減し、 $x = 0.4$ で0.14と最小値を示した。 x 値が0.5以上のスパッタ皮膜の摩擦係数は、いずれも約0.2でTiCスパッタ皮膜と同程度であった。 x 値が0から0.4の範囲すなわちNの多い領域においてTiC _{x} N_{1- x} スパッタ皮膜の摩擦係数は、組成とともに0.9から0.14まで著しく変化している。このことはスパッタ皮膜の組成を変えることにより、意図する摩擦係数の摩擦材料を設計できることを示唆するものである。

図9は、スパッタ皮膜摩擦面のEPMA観察結果であ

る。図9-(a), (b)からTiNスパッタ皮膜の摩擦面は、凹凸の激しい形状を示しFe-K α 像から相手材の移着が認められる。一方 x 値が0.2~1.0の摩擦面は、図9-(c), (d)に代表されるように平滑な摩耗痕が観察されるだけで相手材の移着は認められなかった。これは図8に示す摩擦係数の変化ともよく対応する。

4. 結 言

TiC-TiN混合スパッタ皮膜をRFマグネトロンスパッタ法で作製し、その皮膜のトライボロジー特性について検討した結果、次のような結論を得た。

- (1) TiC-TiN複合ターゲットを用いることにより、 x 値が0.22~0.74のTiC _{x} N_{1- x} 固溶体スパッタ皮膜を作製することができた。
- (2) 皮膜の硬さは、 x 値とともに単調に増加し、 x 値が0.69で最大となった。
- (3) 固溶体スパッタ皮膜の摩耗は、 x 値が0.4~0.7で最小となる。
- (4) 摩擦係数は、 x 値とともに単調に減少しその値が0.4で最小値を示した。

(Received February 19, 1997; Accepted March 14, 1997)

文 献

- 1) 内山休男, 羽坂雅之, 森 尚武; 表面技術, 42, 1250 (1991)
- 2) R. F. Bunshah; *Thin Solid Films*, 80, 255 (1981)
- 3) 表面技術協会編; PVD・CPD皮膜の基礎と応用, p. 213 (横書店, 1994)
- 4) 和佐清孝, 早川 茂; スパッタ技術, p. 76 (共立出版, 1992)
- 5) 今田康夫; X線分析の進歩, 25, 299 (1994)
- 6) 今田康夫; トライボロジスト, 41, 844 (1996)
- 7) Y. Imada, K. Kamamura, F. Honda and K. Nakajima; *ASME Jou. of Tribology*, 114, 230 (1992)
- 8) 日本学術振興会第131委員会編; 薄膜ハンドブック, p. 179 (オーム社, 1983)
- 9) 理学電機分析センター編; X線回折の手引き, p. 76 (理学電機, 1982)
- 10) 王 東冬, 村田英昭, 沖 猛雄; 表面技術, 41, 382 (1990)
- 11) 日本潤滑学会編; 潤滑ハンドブック, p. 4 (養賢堂, 1987)
- 12) 日本潤滑学会編; 潤滑ハンドブック, p. 56 (養賢堂, 1987)