

イオンビーム支援蒸着法により成膜した TiN 薄膜の破壊挙動

兵庫県立大学

○中谷正憲

兵庫県立大学

花木聰

兵庫県立大学

内田仁

Fracture behavior of TiN films deposited by ion beam assisted deposition technique

Masanori NAKATANI, Satoshi HANAKI and Hitoshi UCHIDA

1 緒 言

工具や金型における耐磨耗・摩擦特性の改善を目的として、TiN などによる硬質セラミックスコーティングが広く用いられている。しかしながら、コーティングと基材の界面ではく離を生じた場合には、基材の寿命を大きく低下することが問題となっており、コーティングの密着性改善に関する研究^{1), 2)}が数多く報告されている。本研究で用いたイオンビーム支援蒸着 (IBAD) 法³⁾は、金属蒸発と同時にイオンビームを照射することにより成膜する方法であり、基材とコーティングの界面に混合層を形成することで密着性が向上すると報告されている。IBAD 法では成膜条件により結晶配向性を制御することができ、また結晶配向性がコーティングの機械的特性に影響を及ぼすこと⁴⁾が明らかにされている。しかしながら、結晶配向性と破壊挙動の関係については十分な検討はされていない。本研究では、S45C 基板上に IBAD 法を用いて成膜した結晶構造の異なる TiN 薄膜の破壊特性をナノインデンテーション試験により検討した。

2 実験方法

TiN 薄膜はイオンビーム支援蒸着装置を用いて成膜した。基板には市販の S45C 丸棒を用いた。これを電気炉内で 840 °C, 1 時間加熱して炉冷した。その後、研削加工およびラッピング加工により直径 12 mm, 板厚 1 mm の基板に仕上げた。成膜室が 10⁻⁴ Pa 台になるまで排気を行った後、質量非分離の窒素イオンビームを基板法線方向に対して 45°の角度から照射するスパッタクリーニングを 5 分間行った。その後、電子ビーム蒸発法により Ti (純度: 99.99%) を蒸発させながら、窒素イオンビームを基板法線方向から照射することにより TiN を成膜した。本研究では、基板に到達する Ti 原子数と N イオン数の比を 4 に固定し、混合層の形成に寄与すると考えられる加速電圧 E_a を 0.2, 3 および 15 kV の 3 種類で変化

Table 1 Deposition conditions of TiN films.

Arc voltage [V]	80
Acceleration voltage [kV]	0.2, 3, 15
Deceleration voltage [kV]	0.3
Vapor rate of Ti [nm/s]	0.5
Number density of ion [1/cm ²]	7.1 × 10 ¹⁴
Transport ratio of Ti to N	4
N ₂ gas flow rate [sccm]	4.0
Film thickness [μm]	1.0

させた。各加速電圧において、膜厚を 1 μm とし、計 3 種類の TiN 薄膜を作製した。成膜条件を Table 1 に示す。

薄膜の結晶構造は X 線入射角を 6°に固定した X 線回折法 (XRD) により解析した。TiN 薄膜の変形および破壊特性を調べるために、ナノインデンテーション試験を実施した。圧子にはバーコビッチ圧子を用い、負荷および除荷時間を 10 s、荷重保持時間を 5 s とし、試験荷重を 2~200 mN の範囲で 7 段階に変化させた。圧こん観察には、電界放射型走査電子顕微鏡 (FESEM) および集束イオンビーム加工装置 (FIB) を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 結晶構造

TiN 薄膜の X 線回折プロファイルを Fig. 1 に示す。 $E_a = 0.2$ および 3 kV の場合には TiN (200) 優先配向を示し、 $E_a = 15$ kV の場合には TiN (111) 優先配向であるが、(200) 配向も混在した状態となっていた。また、回折強度から推定した TiN (200) 結晶面の割合は $E_a = 15, 0.2, 3$ kV の順に増加し、本実験条件においてはイオンビームの加速電圧と結晶配向性に相関は見られなかった。

3.2 ナノ変形特性

TiN 薄膜の硬度や破壊挙動を調べるためにナノインデンテーション試験を実施した。最大押込み荷重 $P_{max} = 5$ および 30 mN の代表的な押込み荷重-変位曲線を Fig. 2 に示す。TiN (200) 優先配向を示した $E_a = 0.2$ および 3 kV の場合、Fig. 2(a) に示すように低荷重域では滑らかな曲線を示したが、荷重が大きくなると急激な変位の増加が見られた (Fig. 2(b))。これは Pop-in と呼ばれ、破壊の発生に起因すると考えられる。一方、TiN (110) と (200)

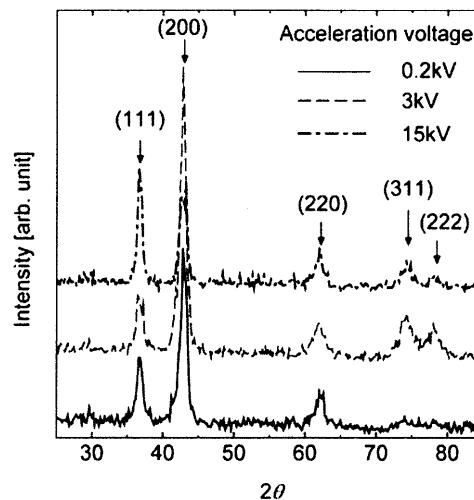


Fig. 1 XRD profiles of TiN films.

が混在した $E_a = 15$ kV の場合, Fig. 2(a)に示すように, 負荷の初期段階から不連続な変形挙動を示した。また, Pop-in 発生荷重に着目すると, $E_a = 15, 0.2, 3$ kV の順に大きくなつた。さらに, 押込み荷重 2 mN で押し込んだときの完全除荷時の圧子の変位から算出した硬さは $E_a = 15, 0.2, 3$ kV の順に大きくなり, それぞれ 12.1, 28.4, 32.3 GPa であった。これらは, XRD から推定される薄膜中の TiN (200) の含有率の大小関係と対応している。

3.3 圧こんとき裂発生形態

$E_a = 0.2$ kV および 15 kV で成膜した TiN 薄膜において, $P_{\max} = 100$ mN でのインデンテーションによる圧こんの FESEM 写真を Fig. 3 に示す。TiN (200) 優先配向を示した $E_a = 0.2$ kV の場合, Fig. 3(a)に示すように, リング状のき裂が観察された。一方, TiN (200) と (111) が混在した $E_a = 15$ kV の場合には, 圧こんのエッジに沿つたき裂が観察された。

インデンテーションによるき裂発生の形態を詳細に調べるために, Fig. 3 の破線部断面を集束イオンビーム加工 (FIB) により現出させ, 45°斜め上方から観察した。その結果を Fig. 4 に示す。本実験条件においては, いず

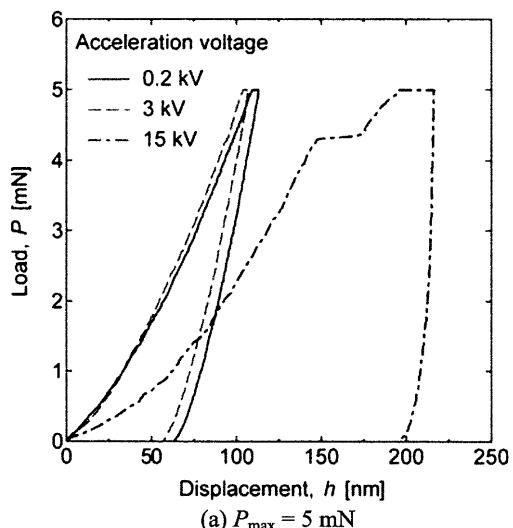
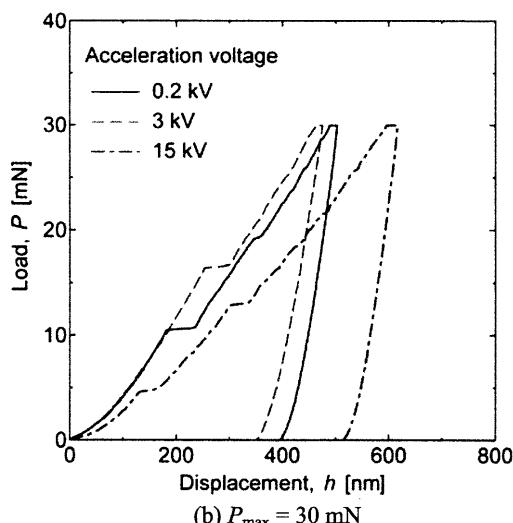
(a) $P_{\max} = 5$ mN(b) $P_{\max} = 30$ mN

Fig. 2 Influence of the acceleration voltage on the indentation load-displacement curves of TiN films.

れの成膜条件でも TiN のはく離は認められなかつた。 $E_a = 3$ kV の場合, 表面上に見られたリングクラックに加え, Fig. 4(a-2)の白矢印で示すように TiN 薄膜と基材の界面からもき裂が発生していることがわかる。一方, Fig. 4(b) に示す $E_a = 15$ kV の場合には, エッジに沿つたき裂は観察されたが, 基材界面からのき裂は観察されなかつた。

以上のように, き裂発生形態が異なつた要因として, TiN 薄膜の配向性の差異, すなわち硬さの違いが考えられる。高硬度の場合, TiN の変形量に比べて基板の塑性流動が大きく, したがつて界面でのひずみが大きくなり, 基板側からもき裂が発生したと考えられる。

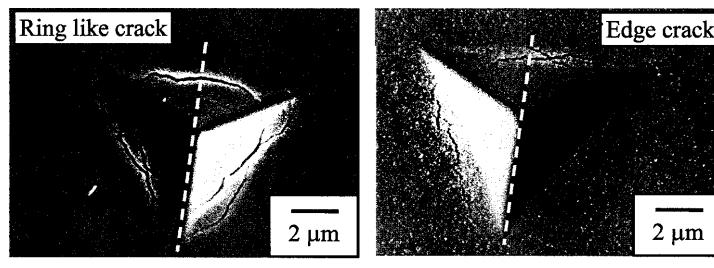
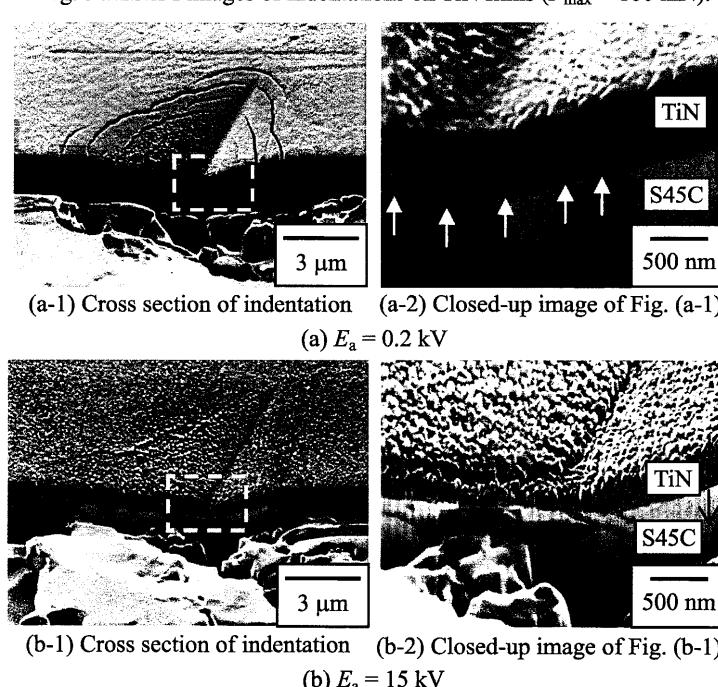
4 結 言

イオンビーム支援蒸着法で成膜した TiN 薄膜の配向性はイオンビームの加速電圧により変化した。TiN (111) 配向に比べて TiN (200) 配向のほうが硬く, 破壊発生 (Pop-in) 時の荷重も大きくなる傾向にあつた。また, S45C 基板と TiN の硬さの差が大きくなる (200) 配向薄膜の場合には界面からもき裂が発生した。

謝 辞

本研究は, 天田金属加工機械技術振興財団の助成を受けて実施した。記して謝意を表す。

(参考文献 省略)

Fig. 3 FESEM images of indentations on TiN films ($P_{\max} = 100$ mN).Fig. 4 SIM images of cross section of indentation ($P_{\max} = 100$ mN).