プラズマCVD法によるTiCN膜コーティング(1)

	大阪大学溶接工学研究所						新 松田福久、			中田	一博
	(彬	(株)リケン						品田	学		
	日本電子工業(株)						玉本圭司				
. (1)1	<b>D</b> · 1		,	DI		aun	n		(1)		

TiCN Thin Film coating by Plasma CVD Process(1)

by Fukuhisa Matsuda, Kazuhiro Nakata, Manabu Shinada and Keiji Tamamoto

<u>1. 緒言</u>

325

プラズマCVD法は熱CVD法の特長である優れた付き回り性とプラズマ支援による低温 での成膜という2つの特長を有する成膜法であり、著者らの一部はこれまで本方法による TiN及びTiB2膜形成に関する検討を進めてきている<sup>1,2)</sup>。代表的な硬質膜であるTiNは同族 のTiCと全率固溶体(以下TiCNと書く)を形成しCとN量の割合によってその性質が連続 的に変化することが知られている。プラズマCVD法によるTiN膜形成については多くの 研究があるが、本法によるTiCN膜形成に関しては断片的な成膜実験に関する報告があるの みで、膜特性と成膜条件などとの関係に関する詳細な検討はまだなされていない。本研究 はDCプラズマCVD法を用いてTiCN膜特性に及ぼす反応ガス組成の影響に注目して検討 を行なったものである。

2. 実験方法 Fig.1にDCプラズマCVD装置の構成図を示す。本装置は真空 容器、真空排気系、外部加熱ヒーター、直流電源部、ガス供給系より構成されている。基 板には主として軟鋼(40x50x2nm)を用い、アセトンによる超音波洗浄後、真空容器内の陰 極上に固定した。真空容器を1.3Pa以下まで排気後外部加熱ヒーターにて約550℃まで昇温 加熱後、N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>雰囲気中で約30分間の予備放電を行なった。その後直ちにTiCl<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> 混合ガス雰囲気中でガス圧力 133Pa、放電電流 0.4A、放電電圧 1000Vの放電条件で、処 理温度 550℃、処理時間 3h一定とし、また 反応ガスはTiCl<sub>4</sub> 28、H<sub>2</sub> 600及びN<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> 150 sccm一定としてN<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>の流量をそれぞれ115-150及び0-35sccmまで変化させて成膜を行な った。得られた膜に対してEPMAによる組成分析、光顕及びSEMによる組織観察、X線回折 及び硬さ測定などを行なった。

3. 実験結果 得られた膜は<u>Fig.2</u>に示すように緻密な断面組織を示し、X線回 折結果ではいずれも(200)配向性が強い立方晶構造であった。膜厚は<u>Fig.3</u>に示すようにCH 4流量にほぼ比例して増加することから、成膜速度はCH<sub>4</sub>流量とともに増加する傾向にある 。<u>Fig.4</u>は膜組成とCH<sub>4</sub>流量との関係を示す。CH<sub>4</sub>流量の増加にしたがって膜中のC量は増 加、逆にN量は減少し、C/N比はほぼ直線的に増加した。しかし、Ti/(C+N)比は減少 する傾向にあった。なお不純物である酸素及び塩素はCH<sub>4</sub>流量に関係なく約2at%含まれて いた。(200)回折線より求めた格子定数はCH<sub>4</sub>流量とともに増加し、また回折線はブロード となった。

<u>Fig.5</u>はCH<sub>4</sub>流量と膜硬さとの関係を示す。 膜硬さはCH<sub>4</sub>流量とともに増加し、CH<sub>4</sub> 35 sccmではHv 3500に達した。また膜の色調はCH<sub>4</sub>流量の増加とともにTiNの金色から薄紫色 へと変化し、CH4 30sccm以上では灰色となった。

<u>4. まとめ</u> プラズマCVD法により反応ガス中のCH4比率を増加させることに より、緻密で、TiNよりも硬質かつ色調が紫色を呈するTiCN膜が、TiNよりもより高速で成 膜できることが明らかになった。

<u>参考文献</u> 1)松田、中田ら:溶接協会表面改質委員会資料、SWS-62-15. 2)松田、中田ら:Transactions of JWRI,19(1990)1,119.



Fig.4 Composition of TiCN film measured by EPMA vs. CH<sub>4</sub> flowrate.



Fig.2 Typical crosssectional macrostructures of TiCN films.

