

PCVD法による鉄鋼材料の表面改質技術の研究

機械金属部 金属研究室

砥綿 康裕

鉄鋼材料の表面改質の一つとして、プラズマCVD法（PCVD法）による硬質膜生成がある。すなわち、TiN、TiC、TiCN等があげられる。これらの硬質膜は各種工具、精密金型、装飾品等に応用され、耐久性、美観向上等が報告されている。

ここでは、TiNをとりあげ、その基礎的な生成条件について研究した。プラズマ中における化学反応は、非常に複雑であり、未だに、解明されていない部分も多い。

膜質に影響を与える要因として、基板温度、RF電力および基板材料の方向性（ここでは圧延方向）があげられている。従ってこれらの要因を変化させ、SKH-51（調質材）を基板として、TiNを生成させた。

基板温度、RF電力の上昇とともに結晶の成長は促進され、TiN（111）、（200）、（220）等が検出された。また、基板の圧延方向による、結晶構造への影響は、この研究では確認することはできなかった。

1. 緒言

硬質性薄膜には、現在、TiN、TiC、TiCNおよび、これらの多層膜等がある。その生成法も大きく分けるとPVD、CVDになる。CVDの中にPCVD法があり、これは処理温度が500～550℃と低く、処理物へのダメージが少ないというメリットがあり、工具、金型等のように調質された部品に適している。この研究では、高速度工具鋼（SKH-51調質材）に対する適正な生成条件を探るため、基板温度、RF電力、材料の圧延方向を要因として、とりあげ検討した。

2. 実験方法

2.1 試験片及び実験装置

試験片は市販のSKH-51（25mm×25mmの角材）を圧延方向と垂直な面、圧延方向に平行な面、圧延方向に45°の面で $t=2.5\sim 3.0\text{mm}$ に切断し調質を行った。調質条件（焼入温度1240℃油冷、焼戻し温

度560℃空冷）により処理した。調質後の硬度はHv（300g）で860～870であった。組織をPhoto 1に示す。

これらの試験片は処理面を鏡面仕上げした後、超音波洗浄を行った。その後、試験片を炉内に挿入し公転させた。実験装置（略図）をFig. 1に示す。

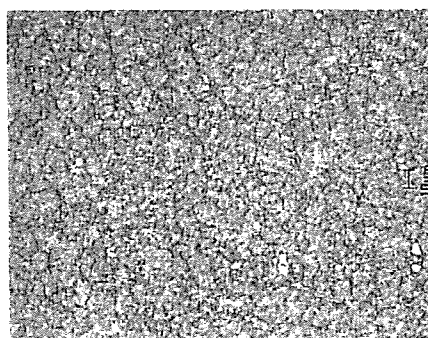


Photo 1 SKH - 51

2.2 操作順序

試験片をセットし、DPのウォーミングアップを

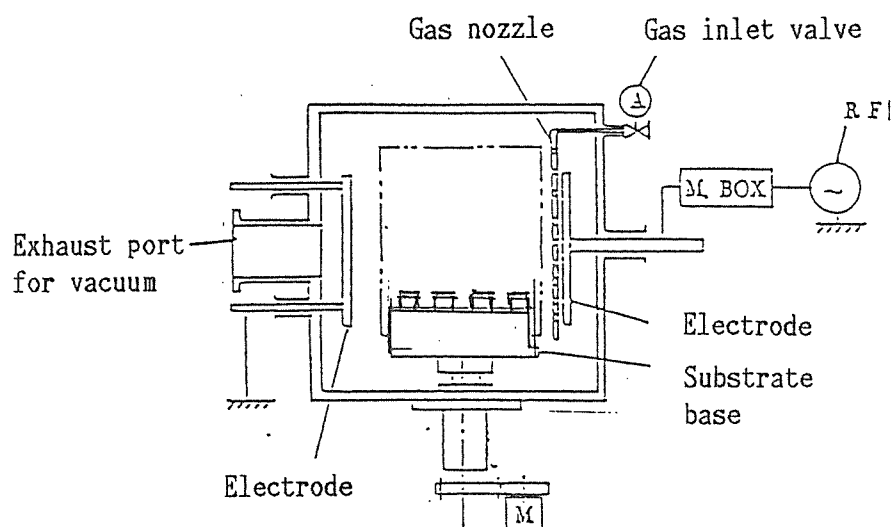


Fig.1
Schematic diagram of plasma CVD apparatus.

十分行った後、 TiCl_4 温度、配管ヒーター温度等の緒条件をセットし反応室を 10^{-4}Torr レベルにし、 Ar 導入準備、基板電源を入れる。RF電力を 1kw で Ar のイオンボンバードを行う。再び、反応室内を $2 \times 10^{-4}\text{Torr}$ にあげ緒条件を確認後 N_2 を導入しRF電力を所定の条件にセットし H_2 (TiCl_4 キャリアガス)を導入する。所定の処理圧力で一定時間処理を行う。

2.3 膜解析

X線回折はJ E O L - X R (日本電子製)により行った。

2.4 試験片記号および生成条件

試験片記号をTable 1に、生成条件をTable 2に示す。

3. 実験結果および考察

各試験片のX線回折曲線はFig 2、Fig 3の

とおりである。これらのデータをもとに、 TiN の結晶構造におよぼす圧延方向の影響、基板温度の影響、RF電力の影響について観察した。

3.1 圧延方向の影響

3.1.1 圧延方向と結晶構造の関係

3.1.1.1 生成条件①

RF = 1.5kw 、基板温度 = 510°C とし、その他の要因は固定した。1-1、2-1、3-1をこの方向に見ていくと3-1が最も各結晶の感度が低い。これは試験片の平行度等の影響ではないかと考えられる。結晶系は TiN (111)、(200)、(220)、(311)、(222)が検出された。材料の方向による影響は確認できなかった。

3.1.1.2 生成条件②

RF = 1.5kw 、基板温度 = 550°C とし、その他の要因は固定した。1-2が感度が低くなっている。2-2、3-2は酷似している。他は前項と

Table 1 Testpiece no. and CVD condition

Substrate direction \ CVD condition	①	②	③	④
Vertical plane to rolling direction	1-1	1-2	1-3	1-4
Parallel plane to rolling direction	2-1	2-2	2-3	2-4
Plane formed an angle of 45 degrees to rolling direction	3-1	3-2	3-3	3-4

Table 2 Deposition condition of TiN films by plasma CVD

Facter \ CVD condition	①	②	③	④
TiCl ₄ vaporization temp.(°C)	20	20	20	20
N ₂ gas flow rate (cc/min)	150	150	150	150
RF power (kw)	1.5	1.5	0.5	1.0
Substrate temp. (°C)	510	550	550	550
Total gas pressure (Torr)	0.5	0.5	0.5	0.5
Substrate bias power (kw·A)	0.2 · 0.1	0.2 · 0.1	0.2 · 0.1	0.2 · 0.1
TiCl ₄ carrier gas flow rate (H ₂ gas) (cc/min)	1000	1000	1000	1000
Substrate rotation no.(rpm)	200	200	200	200
Ar ion bombed	carry out	carry out	carry out	carry out
Deposite time (min)	60	60	60	60

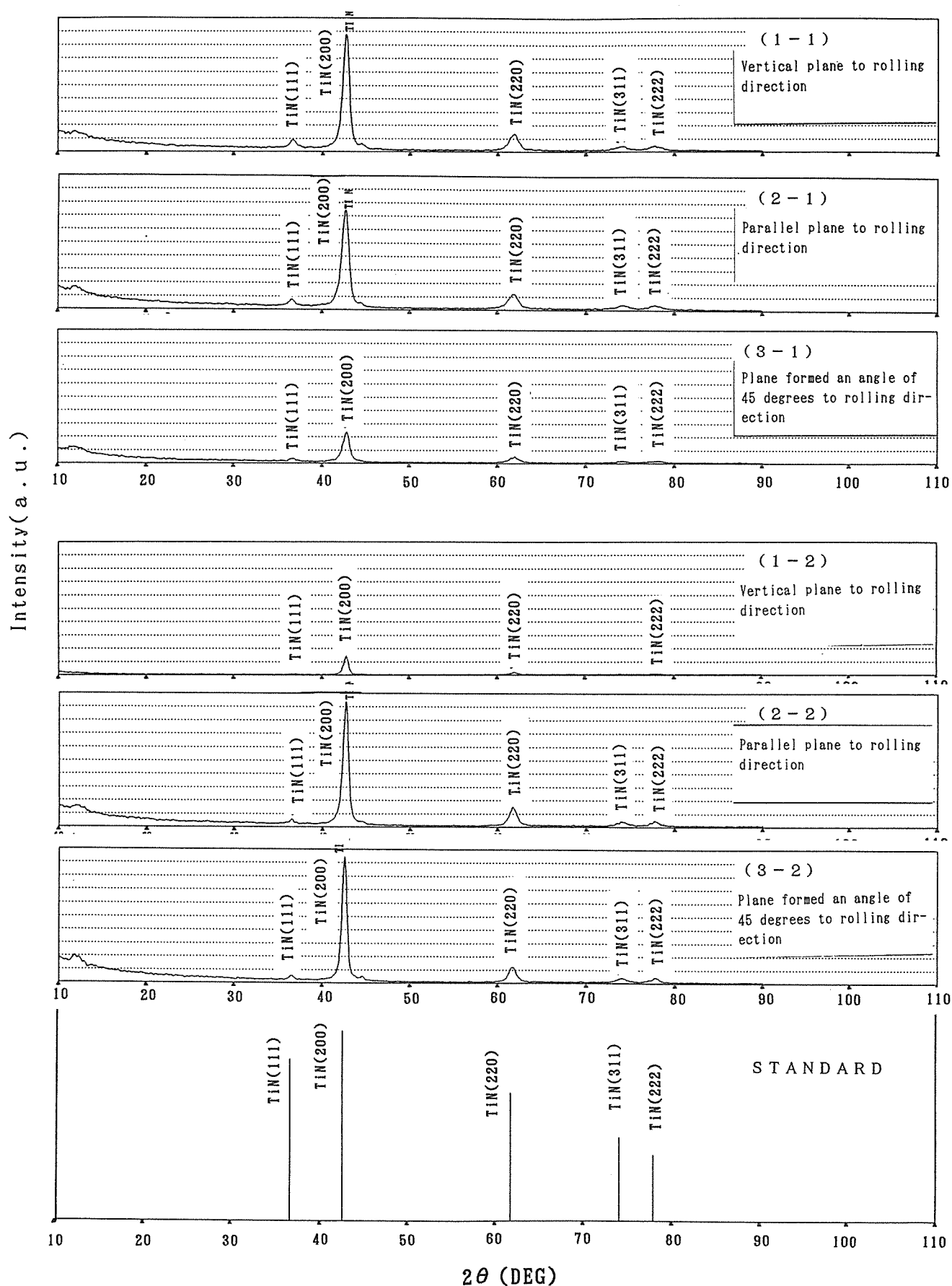


Fig.2
XRD patterns of TiN films deposited on
high speed tool steel (SKH - 51) substrates.

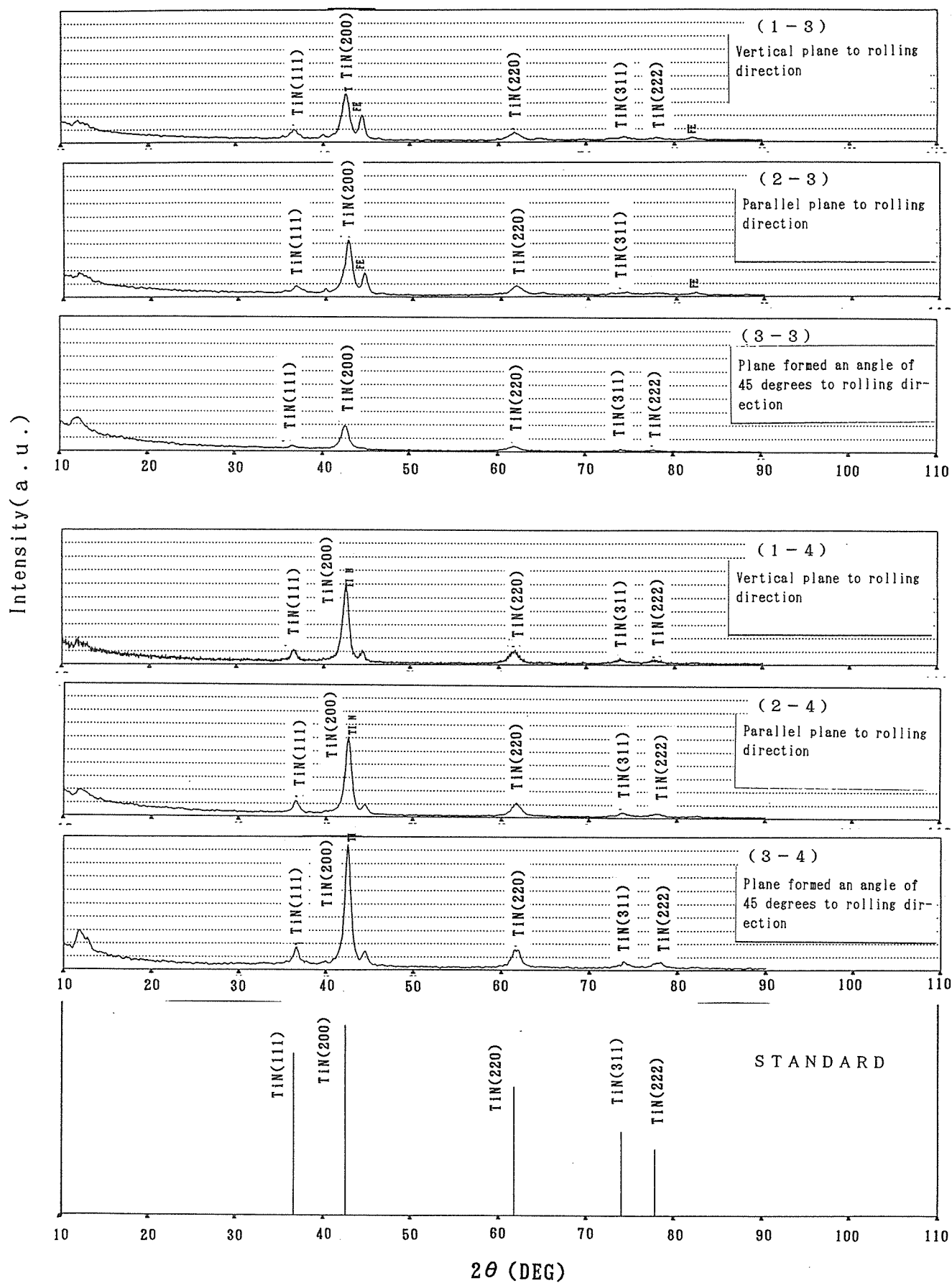


Fig.3

XRD patterns of TiN films deposited on high speed tool steel(SKH - 51) substrates.

同様である。

3.1.1.3 生成条件③

RF = 0.5 kw、基板温度 = 550℃とし、その他の要因は固定した。1-3、2-3、3-3をこの方向にみていくと、1-3、2-3にFeが検出されている。これはRFが0.5 kwと低く、プラズマの活性化が不十分で結晶の成長速度が低下し膜厚が薄いためではないかと考えられる。他は前項と同様である。

3.1.1.4 生成条件④

RF = 1.0 kw、基板温度 = 550℃とし、その他の要因は固定した。1-4、2-4、3-4をこの方向にみていくと3試験片とも、その回折曲線は酷似しており、圧延面による影響は殆ど確認できなかった。他は前項と同様である。

以上のように、回折曲線によれば圧延方向による結晶成長への影響は確認できなかった。

3.2 基板温度の影響

3.2.1 基板温度と結晶構造の関係

基板温度が510℃の1-1、2-1、3-1は550℃の1-2、2-2、3-2に比して半値幅が幾分広がっている。これは前者のほうが後者よりも結晶粒が微細であることを示している。

このことから、基板温度の高低は結晶粒の大小にかなり影響を与えと言える。従って、基板温度の設定はできるだけ低温領域のほうがベターと言える。

3.3 RF電力の影響

3.3.1 RF電力と結晶構造の関係

RF電力が0.5 kwの1-3、2-3、3-3よりもRF電力が1.0 kwの1-4、2-4、3-4のほうがTiN結晶の成長が促進されている。

これは同一基板温度においては、RF電力が大き

いほうが結晶成長を促進すると言える。

X線回折曲線の半値幅をみるとRF電力の大小は結晶粒の大小に大きな影響を与えないと考えられる。

4 まとめ

この研究では、基板材料のマクロ的方向性、基板温度、RF電力等の要因がTiN結晶成長にどのように影響を与えるか検討した。その結果、

①圧延方向は結晶の配向性、成長等に殆ど影響を与えない。

②基板温度は結晶の成長速度、結晶の大きさ等に影響を与える。

③RF電力は結晶の成長速度に影響を与える。

以上のようなことが、認められたが、これらを確認するにはもっと多くのデータが必要と考えられ、今後の研究で追求してゆきたい。

最後に、この研究を進めるにあたって、通産省工業技術院 大阪工業技術研究所 材料物理部 石田室長に貴重なアドバイスを頂いたことに深く感謝します。尚、X線回折等については、所内の職員の皆さんに御援助頂いたことに深く感謝します。

文献

- 1) S.Kanamori:Sinku(1986)16
- 2) H.Nakazawa,H.Yamane,T.Hirai:
J.J.A.P Vor.30 No.9B Sept.(1991)
PP 2200-2203
- 3) T.Katayama,M.Fujimoto,M.Simizu,M.Shiosaki
J.J.A.P Vor.30 No.9B Sept.(1991)
PP 2189-2192