

熱電子活性化高周波イオンプレーティング法による Zn-Al 共晶合金の TiN 被覆とその性状

浦尾亮一*, 大石 誠**, 町井律雄***, 柴田孝夫****

(昭和61年8月21日受理)

TiN Coating of a Zn-Al Eutectic Alloy by Thermoelectron Activation RF Ion Plating Method

Ryoichi URAO*, Makoto OISHI**, Ritsuo MACHII*** and Takao SHIBATA****

Abstract — A tungsten filament to emit thermoelectrons was installed to an usual radio frequency ion plating apparatus. Using this apparatus, Zn-Al eutectic alloy was coated with TiN by thermoelectron activation rf ion plating method. The results obtained are as follows. As golden TiN films could not be obtained because of evaporation of zinc during ion plating, zinc should be removed from the surface of Zn-Al alloy by dipping in 16% HCl -2% HNO_3 solution. The TiN film surfaces are smooth as a whole, but granular particles and ditches are formed. The number of granular particles formed on the TiN film surfaces are decreased with applying bias voltage for accelerating and collecting ions to substrates. Ditches in the TiN film surfaces are decreased at bias voltages of -200 and -400 V. The thickness of TiN films is proportional to ion plating time but is increased little with increasing the bias voltage. The bias voltage has fairly large effects on the crystal orientation of TiN films. Hardness of the TiN films is considered to be more than Hv 1000.

1. はじめに

Zn-Al 合金は組成および組織を適切な状態に定めると、超塑性や防振性を示す興味ある合金となる。しかし、強度、耐摩耗性、耐食性および装飾性に劣るので、実用に当っては何らかの方法で表面処理を施し、これらの性質の向上をはかる必要がある。

このための処理方法として、Zn-Al 合金に電気めっきおよび無電解めっきをした研究については著者の1人で

ある柴田等によって既に報告されている⁽¹⁾⁽²⁾。しかし、これらの湿式成膜法では公害およびZnの触媒毒などの問題点が解決すべき問題として残っている。そこで、高硬度で、耐食性、耐摩耗性に優れ、金色をしたTiNを乾式成膜法である熱電子活性化高周波イオンプレーティング法によりZn-22% Al共晶合金に被覆し、膜の作製条件と膜の性質、形状、下地との配向性などについて調べた。

* 茨城大学工学部金属工学科 (日立市中成沢町)

Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

** 茨城大学大学院工学研究科金属工学専攻 (日立市中成沢町)

Graduate Student, Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

*** 茨城大学大学院工学研究科機械工学専攻 (日立市中成沢町)

Graduate Student, Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

**** 茨城大学工学部機械工学科 (日立市中成沢町)

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

2. 実験方法

2.1 イオンプレーティング装置

従来より用いられている高周波イオンプレーティング装置⁽³⁾に、より安定したプラズマ状態を得るために、熱電子放射用フィラメントを取付けた熱電子活性化イオンプレーティング装置を使用し、TiNの成膜を行った。装置の略図をFig.1に示す。イオンプレーティングを行う室内は油回転および油拡散ポンプを用いて排気できるようになっている。図中に示したように、イオンプレーティング室内には、下側より、電子ビーム加熱による金属蒸発用水冷ハース、熱電子放出のための電極とフィラメント、高周波発生のためのコイルおよび試料にバイアス電圧を印加することのできる試料支持板が設置されている。ただし、金属蒸発用加熱源には180°偏向型電子銃および最大出力5kVAの電源が設備されている。また、高周波発振器は周波数13.56MHzで最大出力1kWのものを用いた。高周波発振用コイルは6mmφのステンレス製パイプを直径170mmに3回巻いて使用した。試料にかけたバイアス電圧は発生したイオンを加速し試料に衝突させることにより密着性のよい膜を試料上に得るためおよび多くのイオンを集積して試料上に集積させるために印加した。

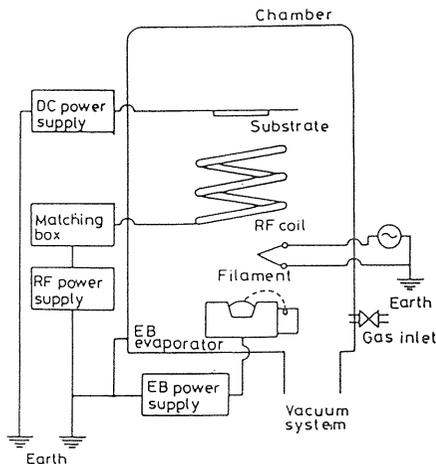


Fig. 1 Schematic drawing of the ion-plating apparatus.

簡単に装置の操作手順について説明する。イオンプレーティング室内を所定のガス雰囲気にし、熱電子放射用フィラメントを加熱し電子を放出させ、高周波発振用コイ

ルに高周波を印加し高周波を発振させると、室内のガスが励起されてプラズマが発生する。この状態で水冷銅ハース中の蒸発用金属を電子ビーム加熱し溶解蒸発させると、蒸発した金属はプラズマ中に存在するガスイオンや活性粒子と反応し、試料上に化合物膜として析出する。試料はバイアス電圧をかけ、アースに対し負の電位に保持されるようになっている。

2.2 試料

イオンプレーティングするための基板としての試料にZn-Al共晶合金を使用した。その化学組成をTable1に示す。試料の寸法は直径20mm、厚さ2mmとした。イオンプレーティングに先立ち、試料は800番のエメリー紙で研磨した後、バフ研磨し、16% HCl-2% HNO₃水溶液中に12 sec間浸漬し、Al-Zn合金表面に存在するZnを除去した。Zn除去の酸処理後の試料はアルコール中で20 min間超音波洗浄した。

Table 1 Chemical compositions of the substrate (wt%).

Alloy \ Element	Zn	Al	Cu	Mg
Zn-Al	77.49	22.0	0.5	0.01

2.3 成膜方法

2.2項の前処理をした試料をイオンプレーティング室内の試料支持板に取付け、室内の圧力を 1×10^{-5} torr以下まで排気後、排気を続けながらN₂ガスを 6×10^{-4} torr導入した。この時のガス導入流量はイオンプレーティングによる成膜終了時まで維持した。次に、熱電子放射用フィラメントに8V、20mAの電力をかけるとフィラメントは加熱されて熱電子を放出する。この状態で、高周波発振用コイルに200Wの電力を添付すると、安定なプラズマが発生する。ハース中のTiを電子ビーム溶解し、窒素プラズマ中に蒸発させると、蒸発したTiは窒素と結合し、試料表面にTiN膜が生成する。この時、蒸発したTiによるゲッター効果でガス圧は 3×10^{-4} torrに低下した。なお、実験に使用した窒素ガスおよびTiの純度はそれぞれ99.99 vol%および99.8 wt%である。試料と蒸発源との間の距離は110mmとし、生成するTiN膜の密着性および膜質を向上するためハースに対し試料に0~-600Vのバイアスを印加した。

3. 結果および考察

3.1 膜の表面および断面の観察

イオンプレーティングに先立ち, Zn-Al 合金を 16% HCl-2% HNO₃ 水溶液中に 12 sec 間浸漬し, 試料表面に存在する Zn を除去した。この酸処理をすることにより, Zn-Al 合金に金色に近い TiN をイオンプレーティングすることができた。また, 酸処理をしないで TiN をイオンプレーティングすることはできなかった。

Fig.2 は初め窒素ガス圧を 6×10^{-4} torr, 高周波電力 200W と一定にして, バイアス電圧を 0 ~ -600 に変えて, 電子ビーム電流 60 ± 10 A で Ti を蒸発させて, TiN 膜を Zn-Al 合金表面にイオンプレーティングした時の膜表面の走査型電子顕微鏡像である。写真よりわかるようにバイアス電圧をかけなかった時は TiN 膜の表面に多数の球状粒子が観察された。バイアス電圧を印加すると粒子数は減少した。また, TiN 膜の表面には溝状の小さな凹部がみられる。この凹部はバイアス電圧 -400 V の時が最も少なかった。全体として, バイアス電圧 -200

および -400 V の時は TiN 膜表面は平滑であるが, -600 V の時は凹凸が大きかった。この表面にある粒子および凹凸は膜表面の光沢と関係が深く, 粒子の多い膜および凹凸の激しい膜はやや暗い色となり彩度も低下していた。

Fig.3 は Fig.2 と同じ条件でバイアス電圧をかけずに作った TiN 膜の断面の走査型電子顕微鏡像である。Zn-Al 合金基板の表面には凹凸があるが, TiN 膜の表面は比較的平滑で均質かつ膜厚に変化の少ないことが知られた。

長時間連続してイオンプレーティングすると, 試料表面の温度は高周波放電とフィラメントからの輻射熱および析出する粒子よりもらう運動エネルギーにより 300°C 以上に上昇した。これを防ぐため断続的にイオンプレーティングを行った。先に述べたように, Zn-Al 合金の表面の Zn を除去しないで直接 TiN をイオンプレーティングした場合, TiN 被覆はできなかったが, これは, イオンプレーティング中にこのような試料温度の上昇が起り Zn-Al 合金の表面から蒸気圧の高い Zn が蒸発したためと考えられる。なお, Zn の蒸発を防ぐため, Ti を試料表面に蒸着後, TiN をイオンプレーティングすると,

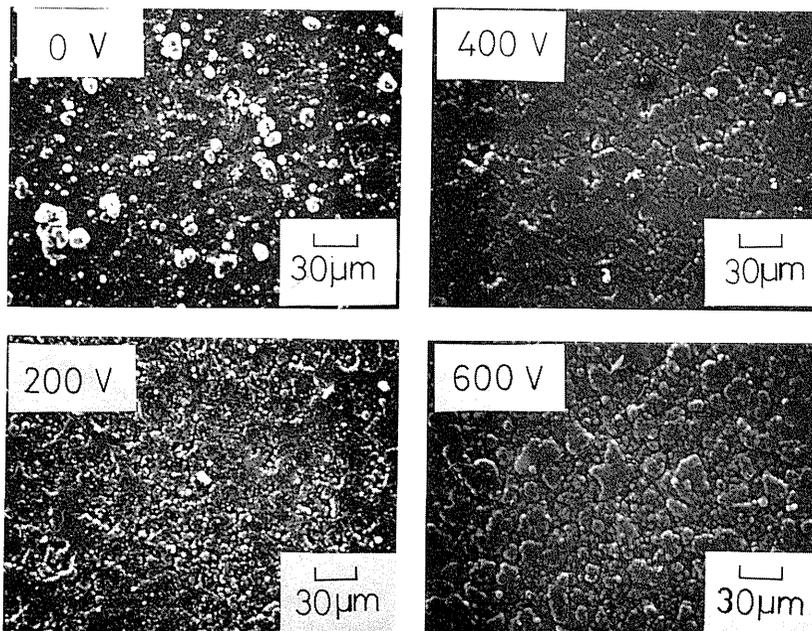


Fig. 2 SEM images of the surfaces of TiN films ion-plated at various bias voltages. RF power: 200 W, N₂ gas pressure: 6×10^{-4} torr,

光沢のある金色のTiN膜が得られたが、Zn-Al合金と蒸着したTiとの間の密着性が悪く膜がはく離した。



Fig. 3 SEM images of the section of TiN film ion-plated onto a Zn-Al substrate.
Gas pressure: 6×10^{-4} torr, RF power: 200 W, Bias voltage: 0 V, Etchant: 16 HCl-2 HNO₃ soln.

3.2 膜厚

イオンプレーティングする基板として用いたZn-Al合金は同じような結晶配向を持っていることがX線回折により判ったので、基板のZn-Alの回折線のTiNによる吸収から、イオンプレーティングしたTiN膜の厚さを求めた⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

Fig.4にN₂ガス圧 6×10^{-4} torr, 高周波電力200Wで試料にバイアス電圧を印加しない状態で、イオンプレーティングした時のイオンプレーティング時間に対するTiN膜厚の関係を示す。図より、膜厚はプレーティング時間の増加とともに膜の成長速度 $0.34 \mu\text{m}/\text{min}$ でほぼ直線的に増加していることがわかる。

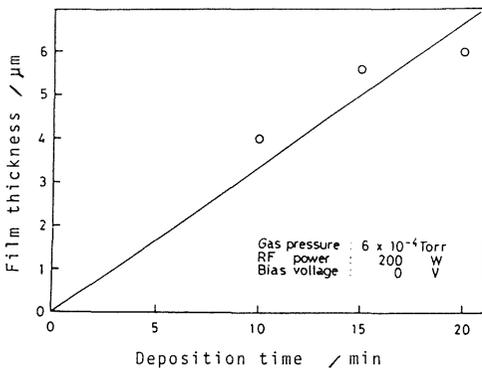


Fig. 4 Relation between deposition time and film thickness.

Fig.5はN₂ガス圧 6×10^{-4} torr, 高周波電力200Wで20min間イオンプレーティングした時のバイアス電圧とTiN膜厚の関係を示した図である。バイアス電圧を増加するとTiN膜の厚さは多少増加する傾向があるが、バイアス電圧を-600としても膜厚の増加は17%程度であり大幅には変化していない。

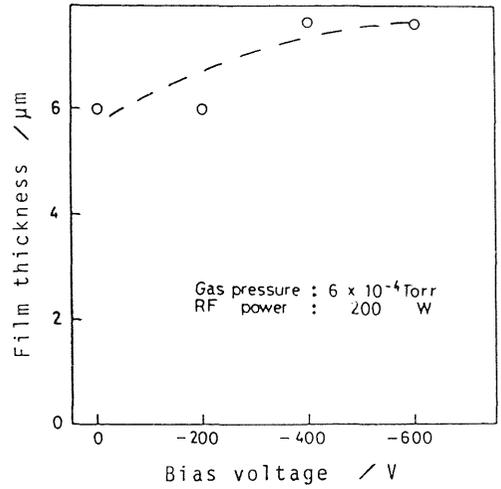


Fig. 5 Effect of bias voltage on film thickness.
Deposition time: 20 min.

3.3 膜の結晶配向

高周波電力を200Wと一定にし、バイアス電圧を変化して、Zn-Al合金上にTiNをイオンプレーティングした膜のX線回折結果をFig.6に示す。X線回折はCoターゲットを用い、管電圧30kV, 管電流15mAの条件で行った。ただし、(e)に示したZn-Al合金基板のX線回折チャートの強度目盛は他のものの2倍にして図した。これらのチャートよりイオンプレーティングにより生成した被膜はTiNであることがわかる。

Fig.6の結果よりわかるように、同じ反射面からの回折ピークの半値幅にはあまり変化がない。また、Fig.5において説明したように、TiN膜の厚さはバイアス電圧の変化に対しあまり大きく変化しない。そこで、TiNによる回折ピークの高さは被膜の面に平行に配向している各面の量をあらわしていると考えてよい。Fig.7は膜を形成しているTiN結晶の配向性を調べるため、TiNの主な反射面の回折ピークの高さをバイアス電圧に対しプロットした図である。TiN(200)面からの回折ピークはバイアス電圧をかけると一旦低下するが、バイアス電圧を増大すると急に高くなる。TiN(220)面よりの回折ピーク

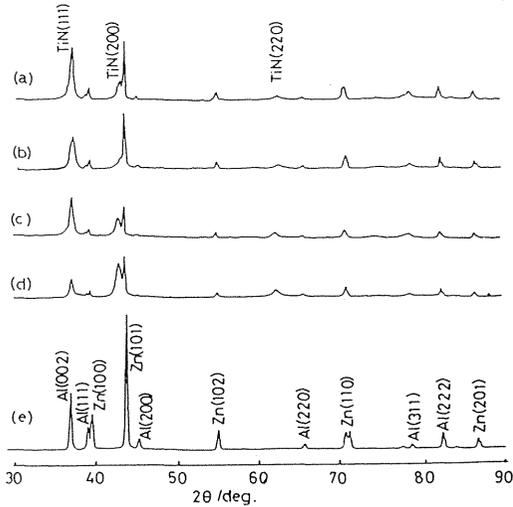


Fig. 6 X-ray diffraction results of TiN films on a Zn-Al alloy. TiN was ion-plated at various bias voltages. (a)-0 V, (b)-200 V, (c)-400 V, (d)-600 V, (e)-Substrate

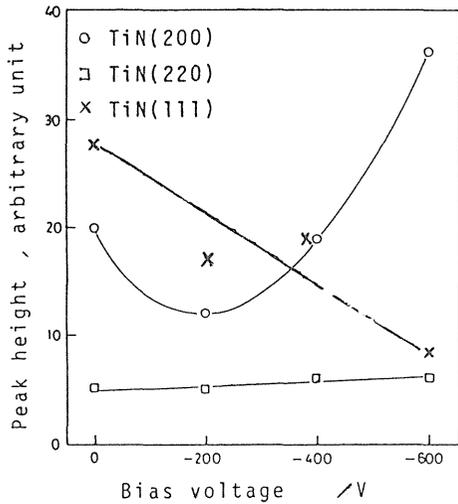


Fig. 7 Effect of bias voltage on crystal orientation of TiN films. The scale of TiN(111) peak heights is two times of the others. Deposition: 20 min.

はバイアス電圧によってほとんど変化しないが、電圧の増大にともないわずかに高くなる傾向がみられる。TiN(111)面のピークは下地のZn-Al合金のZn(101)面からのピークと重なってはいるが、(d)のバイアス電圧-600Vをかけた時のZn(101)面よりのピーク高さがTiNをイオンプレーティングしていない(e)のZn(101)のピークに比べ15%以下と低いので、下地のZn(101)面よりのピークがTiN(111)に与える影響は15%以下で

あると考えられる。従って、TiN(111)面への配向性はバイアス電圧を増大すると大きく低下することがわかる。以上のように、バイアス電圧の変化は膜の配向性に大きな影響を与える。

3.4 硬 さ

Fig.8にバイアス電圧、イオンプレーティング時間およびTiN膜の厚さの関係を示す。硬さの測定にはマイクロピッカース硬度計を用い、荷重10g、荷重負荷時間30secで、5点測定した。図中に示した硬さを示す印の位置はその平均値である。下地に用いたZn-Al合金の硬さはHv110であった。図よりバイアス電圧を大きくすると硬さは大となることがわかる。また、イオンプレーティング時間を長くすると硬さは高くなっている。これらの硬度の測定値はTiNの膜の厚さが数 μm と薄いため、膜自身の硬度を正確にあらわしているものではなく、下地として用いた軟いZn-Al合金の影響を受け、真の値より低い値となっていることは明らかである。特に、イオンプレーティング時間の短い薄い膜の場合、その効果が大きい。また、Fig.5で述べたように、バイアス電圧が増加すると膜厚は多少大となるので、バイアス電圧の低下にともなう硬度の低下の何割かは膜厚の影響によるものと考えられる。このように、下地のZn-Al合金が軟かくかつTiN膜が薄いことを考えると、TiN自身の硬度がHv1000以上あることは確実であると思われる。

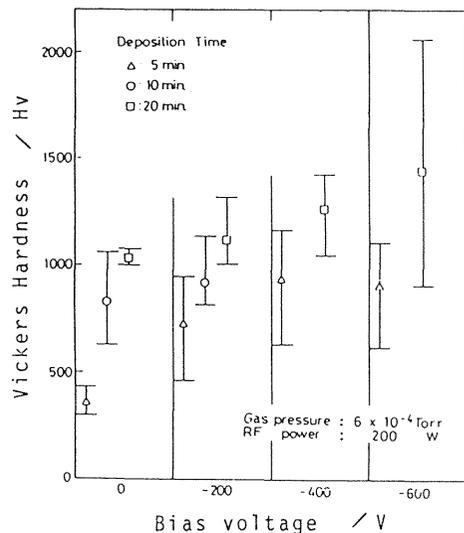


Fig. 8 Relation among bias voltage, deposition time and hardness of TiN films.

4. むすび

高周波イオンプレーティング装置に熱電子放射用フィラメントを取付け、熱電子活性化イオンプレーティングを行い、Zn-22%Al共晶合金上にTiNをイオンプレーティングした結果、次のような結論が得られた。

- (1) Zn-Al共晶合金にTiNをイオンプレーティングするには酸等を用いて表面近くに存在するZnを除去する必要がある。
- (2) TiN被膜表面は全体としては平滑である。TiN被膜の表面には、バイアス電圧をかけない時球状粒子がみられたが、バイアス電圧を印加すると粒子は減少した。また、バイアス電圧の印加によってTiN膜の凹部が変化し、バイアス電圧-200~400Vの時凹部は最も少なくなった。
- (3) TiNの膜厚は蒸着時間の増加とともにほぼ直線的に増加した。しかし、バイアス電圧にはあまり大きな影響は受けなかった。
- (4) バイアス電圧はTiN膜の結晶の配向性に大きな影響を与える。TiN(200)配向性はバイアス電圧をかけると一旦減少するが、バイアス電圧が増大すると増大する。またバイアス電圧を大にするとTiN(220)配向性は増し、(111)配向性は減少する。

- (5) TiN膜が薄いため、TiN膜の硬さは正確に測定できなかったが、Hv1000以上であると考えられる。また、TiN膜の硬さはバイアス電圧が増加すると高くなると考えられる。

終りにのぞみ、本実験を遂行するにあたり、懇切丁寧なご指導とご助言を下さいました東洋大学工学部柏木邦宏助教授ならび実験を手伝って下さいました茨城大学工学部鬼川博氏に深く謝意を表します。またイオンプレーティング装置について種々ご援助下さいましたセイコー電子工業KKに深く感謝いたします。

なお、昭和60および61年度科学研究費の補助金(一般研究(c))をうけてこの研究は行われた。

参 考 文 献

- (1) 柴田, 金子, 長坂, 菅谷: 軽金属, Vol. 3, No. 3 (1981) 14
- (2) 金子, 柴田, 長坂: 金属表面技術, Vol. 32, No. 2 (1981) 89
- (3) 柏木, 村山: 金属表面技術, Vol. 35, No. 1 (1984) 32
- (4) カリティ: X線回折要論, アグネ, P12 (1983)
- (5) 浦尾: 学位論文. P95 (1980)