

PVD 法による超硬質薄膜の製造技術

TiC, TiCN 膜のスクラッチ試験による密着性評価

鴨志田 武*

1. はじめに

イオンプレーティングによる耐摩耗性の向上を目的とした硬質膜としてTiN, TiC が用いられその効果を発揮し工具などに数多く用いられている。本研究において前年度までに TiC, TiCN やカーボン膜の生成条件やその膜特性について検討してきた¹⁾²⁾。これらの硬質膜を適用した場合に問題となるのが母材との密着性である。硬質薄膜の密着性評価法としては連続加重によるスクラッチ試験が定量的評価法として定着しつつある。しかし、スクラッチ試験では膜質や試験機種および試験条件等により密着力が変化するため得られたデータの信頼性に問題がある。そこで本年度は膜質や試験機がスクラッチ試験にどのような影響を及ぼすかについて検討した。

2. 実験方法

2.1 硬質薄膜の作成

薄膜はアーク放電型イオンプレーティング装置によりTiC 及びTiCN 膜を表1, 2の条件で作成した。基板材質の影響をなくするために基板はSKH51 (HRC60)寸法25×25×8mmとした。

表1 TiCの作成条件

| 試料No. | 前処理 イオンバート | アンダーコート | | 圧力及び流量 | | 基板電圧 (V) | 基板加熱 設定温度 (°C) | 膜厚 (μm) |
|---------|---------------|---------|------------|--|------------|-------------|----------------------|------------|
| | | 種類 | 時間 min. | C ₂ H ₂ 圧力 Torr | 流量 SCCM | | | |
| H37.38 | Ar | Ti | 3 | 1×10 ⁻⁴ | 55 | 300 | 300 | 4.0 |
| H35.36 | 0.025Torr | 〃 | 〃 | 3×10 ⁻⁴ | 86 | 〃 | 〃 | 〃 |
| H39.40 | 300V | 〃 | 〃 | 5×10 ⁻⁴ | 117 | 〃 | 〃 | 〃 |
| H41.42 | 10min. | 〃 | 〃 | 1×10 ⁻⁴ | 55 | 450 | 〃 | 〃 |
| H43.44 | | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 150 | 〃 | 〃 |
| H45.46 | | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 300 | 450 | 〃 |
| H47.48 | | なし | 0 | 〃 | 〃 | 〃 | 300 | 〃 |
| H94.95 | | Ti | 3 | 3×10 ⁻⁴ | 86 | 450 | 300 | 〃 |
| H96.97 | | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 200 | 〃 | 〃 |
| H98.100 | | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 100 | 〃 | 〃 |

*機械金属部

表2 TiCNの作成条件

| 試料No. | I. B | アングコート | 反応ガス (ml/min) | 基板電圧 (V) | 基板温度 (°C) | 膜厚 μm | 硬さ (HV) |
|-------|--------|---------|------------------|-------------|--------------|----------|------------|
| H60 | Ar | Ti | C2H2 | 400 | 加熱なし | 4.3 | 1782 |
| H62 | 300V | 20 sec. | 77 | " | 300 | 5.0 | 1905 |
| H54 | 10min. | | N2 | " | 400 | 4.9 | 1945 |
| H64 | | | 33 | " | 500 | 4.5 | 1920 |
| H58 | | | | 0 | 400 | 8~9 | 1810 |
| H50 | | | | 200 | " | 4.3 | 1848 |
| H52 | | | | 300 | " | 4.6 | 1859 |
| H56 | | | | 500 | " | 5.0 | 1918 |
| H88 | | | | 400 | 300 | 3.1 | 1108 |
| H90 | | | | " | 400 | 3.0 | 1093 |
| H92 | | | | " | 500 | 3.1 | 804 |

※H50~64: アルミナ研磨 H88~92: ダイヤモンド 1 μm 研磨

2.2 スクラッチ試験

スクラッチ試験は連続加重による臨界剥離荷重(Lc)を求める方法で行った。試験機はLcを検出する方法と圧子半径の異なる2機種を使用した。表3にスクラッチ条件を示す。

表3 スクラッチ条件

| 試験条件 | A 連続加重式表面性測定機 新東科学(株)HEIDON-22 | B スクラッチ試験機 CSEM社製AMI型 |
|-------|-----------------------------------|--------------------------|
| 引掻き距離 | 20mm | 10mm |
| 引掻き速度 | 30mm/min. | 10mm/min. |
| 引掻針 | ダイヤモンド針 | ダイヤモンド針 |
| 先端半径 | 50μm | 200μm |
| 連続加重 | 0~4N | 0~100N |
| 初期加重 | 0, 1, 2, 3N | 0 |
| 剥離検出法 | 引掻き抵抗測定 | AE信号 (感度0.2) |

3. 結果

3.1 作成膜の特性

作成したTiC薄膜をX線回折で調べた結果、反応ガス圧、基板電圧、基板温度の変化により配向性に变化がみられた。ガス圧 1×10^{-4} Torr、基板電圧300V、基板温度450でTiC(111)面に強い配向性を示した。TiCN膜も基板電圧200V、基板温度400の時に強い配向性を示す。TiC膜の膜厚は4~5μm程度でありTiCN膜は3.1~5μmと条件により变化した。また基板電圧0Vの時は8μmと厚くなった。

被膜の硬さはTiCでHV2,000~2,500, TiCNでHV1,800~1,900程度である。

3.2 生成条件と臨界剥離荷重

二つの方法で行ったスクラッチ試験結果を図1, 2に示す。ここではダイヤモンド半径50 μ mのものをA法, 200 μ mで行ったものをB法とする。

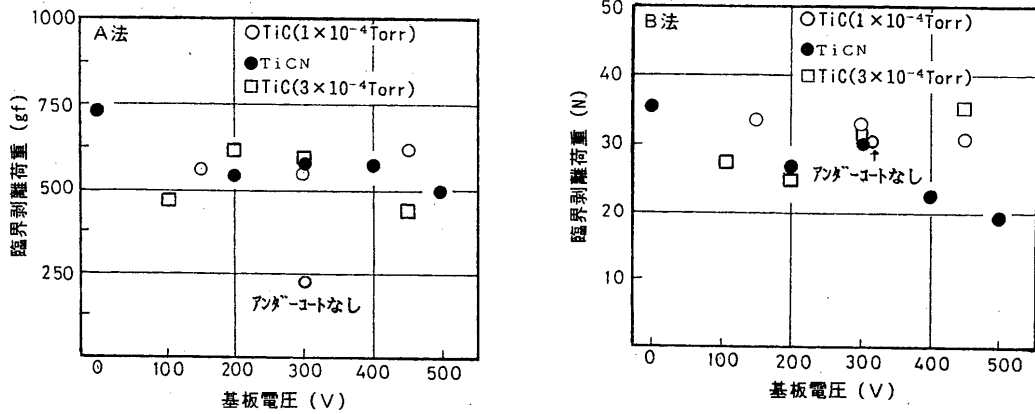


図1 基板電圧と臨界剥離荷重

一般的に基板電圧を変化させた場合, 基板電圧が高いほどイオン化粒子に与えられる運動エネルギーが大きくなるために密着力は高くなると言われている³⁾。しかし今回の試験においてはその傾向は見受けられなかった。逆に基板電圧をかけない場合でも高いLc値を示しTiCNでは基板電圧が高くなるほどLc値は低下する傾向がある。またスクラッチ試験法により差が見られた。それはアンダーコートの効果をA法でははっきり検知しているがB法では変化がない。

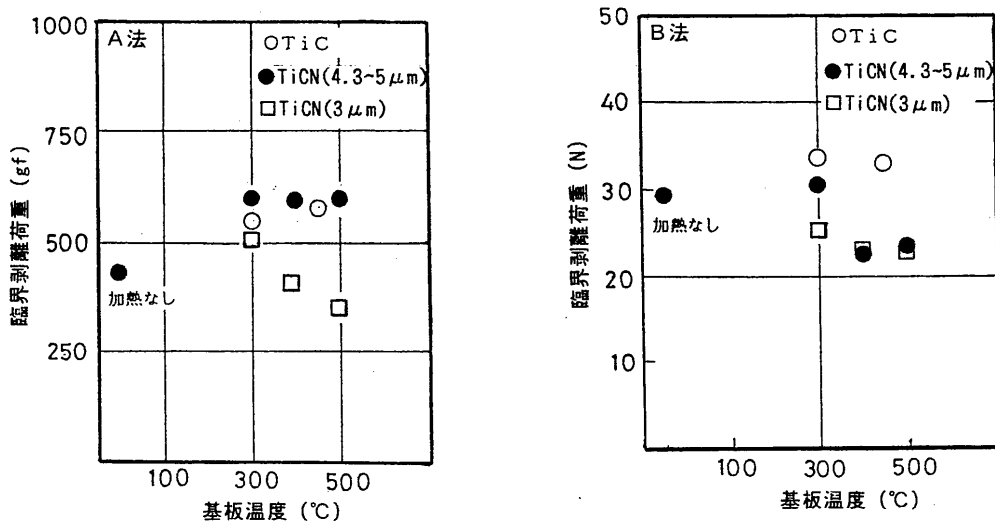
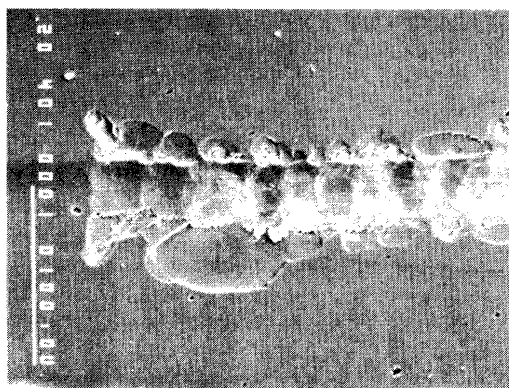


図2 基板温度と臨界剥離荷重

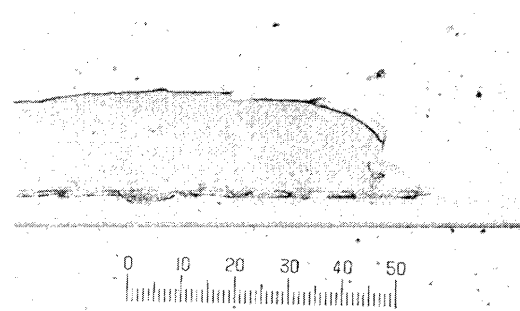
基板温度を変化させた場合 TiC の Lc 値に変化はない。TiCN の場合試験法により変化した。A 法では加熱効果ははっきり出ているのに対し B 法では加熱なしでも 400 よりも高い Lc 値を示した。また A 法では膜厚の変化に対する感受性が高いのに対して B 法では大きな変化はない。

3-3 剥離形態

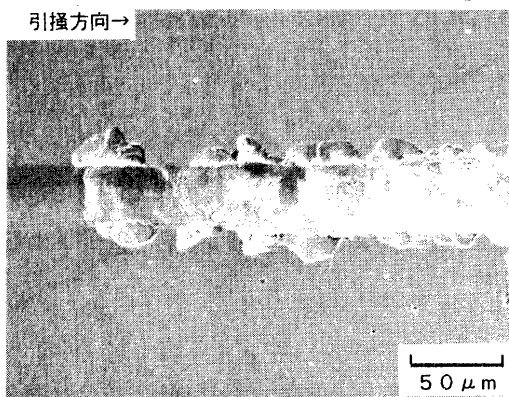
剥離の形態としては大きく分けて 2 つのタイプに別れる。1 つは界面の密着力の低い場合にみられる adhesive な剥離で膜と基板より剥離するもの。もう 1 つは密着力が膜形成粒子間の結合力よりも大きい場合にスクラッチのエッジより生じる cohesive な剥離(貝殻状)である。実際の試験ではこれらの形態の混合として現れたり剥離形態も様々である。TiC 膜で基板電圧を変化させた場合の剥離部の SEM 像を図 3 に示す。基本的には貝殻状の剥離であるが Lc が高いほどチップングの大きさが小さくなっている。また図 4 のように adhesive な剥離にもかかわらず Lc 値は高くなっている場合もある。この原因としては膜質や密着力の不均一性が影響していることが考えられる。



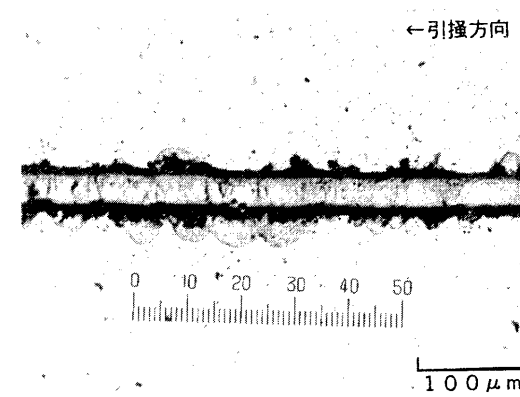
100V Lc=416gf



300 Lc=473gf



300V Lc=580gf



500 Lc=371gf

図 3 剥離部の SEM 像(TiC)

図 4 剥離形態(TiCN)

3.4 スクラッチ試験の留意点

膜質

薄膜に加わる最大せん断応力は膜の圧縮応力に比例するので考慮が必要である⁴⁾。

膜厚とライダ半径

膜厚とライダ先端半径は相互に影響を及ぼす特にライダ半径が小さい場合には膜厚感受性が大きくなるので目的に応じて適当な膜厚と先端半径を選択する。

摩擦係数

膜の種類により摩擦係数が変化すると接触下の応力分布もそれに伴い変化するので L_c 値にも影響を与える。TiC と TiCN 膜の摩擦係数の違いを図5に示す。

基板硬さと粗さ

基板硬さ、基板粗さ共に応力分布に影響を与えるので硬さはなるべく高く粗さは小さくする必要がある。

スクラッチ試験では基板との界面せん断破壊と膜自身の破壊との混合で密着性が評価されている恐れがあるので剥離形態に注意が必要である。

4. まとめ

イオンプレーティングで生成条件を変化させて作成した TiC、TiCN 膜を機種の異なるスクラッチ試験により密着性を評価した。

- 1) スクラッチ試験においては膜厚、膜質、摩擦係数及び基板の硬さや粗さにより臨界剥離荷重に大きく影響を受けることが判明した。
- 2) 試験機種が異なる場合データの関連性は見られない。
- 3) スクラッチ試験においては明らかに密着性が劣る場合などの大まかな評価は可能であるが基板電圧や基板温度などの変化に伴う詳細な部分での密着性の評価は困難である。

本研究は関東甲信越静熱処理研究会の共同研究として行ったもので試料作成やスクラッチ試験に協力して頂いた研究会の皆様へ感謝いたします。

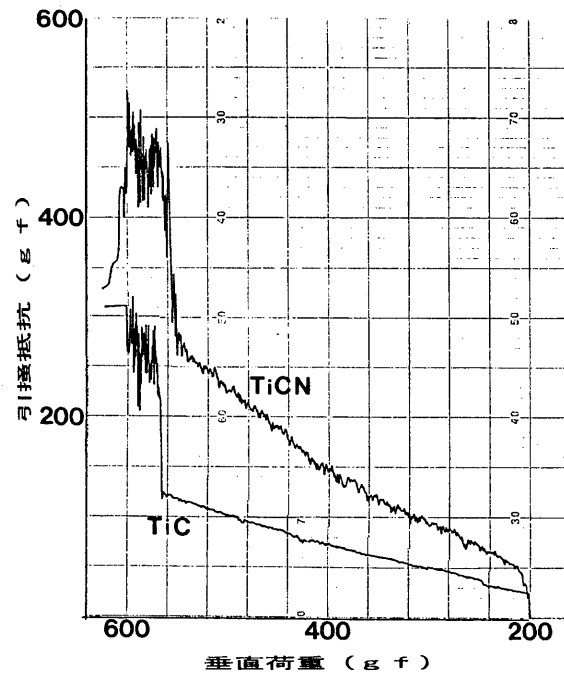


図5 膜種類と摩擦係数

参考文献

- 1) 鴨志田:茨城県工業技術センタ-研究報告, vo1.19,P118~122(1991)
- 2) 鴨志田: " , vo1.20,P62~64(1992)
- 3) 柏 木:金属表面技術協会窒化物イオンプレーティング研究分科会報告, P54~55
- 4) 山田ら:精密工学会春期大会学術講演会講演論文集,P1031~1032(1989)