

# イオンミキシング蒸着法による (Ti, Al)N 薄膜の作製とその特性評価<sup>†</sup>

内 田 仁\* 山 下 正 人\*  
花 木 聡\* 植 田 壮 映\*\*

## Preparation and Characterization of (Ti, Al)N Films by Ion Mixing and Vapor Deposition Technique

by

Hitoshi UCHIDA\*, Masato YAMASHITA\*, Satoshi HANAKI\* and Takeaki UETA\*\*

A few studies on the synthesis of titanium aluminum nitride (Ti, Al)N films have attracted interests, in particular as an alternative to the widely used TiN films, to obtain wear-protective hard coating with higher oxidation resistance at elevated temperature. Here, the (Ti, Al)N films were prepared by depositing Ti and Al metal vapor under simultaneous irradiation of N ions, that is ion mixing and vapor deposition (IVD) technique. With an increase of evaporation  $Al/Ti$  and/or transport ratio  $(Ti + Al)/N$ , a single-phase of NaCl structure in the films transformed into that of wurtzite structure through a two-phase mixture consisting of NaCl and wurtzite structure. Based on the revelation of two-phase structure, therefore, the optimum preparation conditions for wear- and corrosion-resistant hard coating were identified. The (Ti, Al)N films were also highly resistant against oxidation. Consequently, the results suggest that the Al oxide layers formed on the top of (Ti, Al)N films during elevated temperature oxidation tests protect the films from further oxidation.

**Key words :** Titanium aluminum nitride, Ion mixing and vapor deposition (IVD), Phase transition, Hard coating, Pinhole defect, Oxidation resistance

### 1 緒 言

近年、機器・装置の高機能化、高寿命化、高負荷化への要求が高まるに伴いドライプロセスによる材料表面改質の重要性が著しく増大し、各種保護コーティング膜への応用が検討されてきた。この内、TiN は耐摩耗コーティング膜として最も広く用いられているが、さらなるニーズに応えるために高硬質などの特性に加え、熱伝導性、高温安定性などの特性を付与する必要がある。三元系窒化物の (Ti, Al)N は TiN に置き換わる耐摩耗性硬質薄膜として注目され、<sup>1)</sup>これまでにイオンプレーティング、<sup>2)</sup>スパッタリング<sup>3)</sup>やイオンビームミキシング<sup>4)</sup>などを利用して作製されてきた。この種の薄膜は、NaCl 型構造で Al 最大固溶状態にある膜が最も優れた硬度と耐酸化性を与える可能性があるため、<sup>1), 4)</sup>その最適成膜条件を調べることがとりわけ重要である。なかでも、Fig. 1 のように電子ビーム蒸着により薄膜を堆積させながら同時にイオンビーム照射を援用するイオンミキシング蒸着法<sup>5), 6)</sup>は、

- (1) 薄膜と基板の界面にミキシング層を形成するため、密着性が著しく向上すること、
- (2) ビーム照射と蒸着を独立に制御できるため、結晶性や膜質の制御が可能であること、
- (3) イオン種や照射エネルギーを制御することにより、非熱平衡過程による化合物薄膜が低温で合成できること、などの優れた特徴があり、切削工具、金型、回転機械用

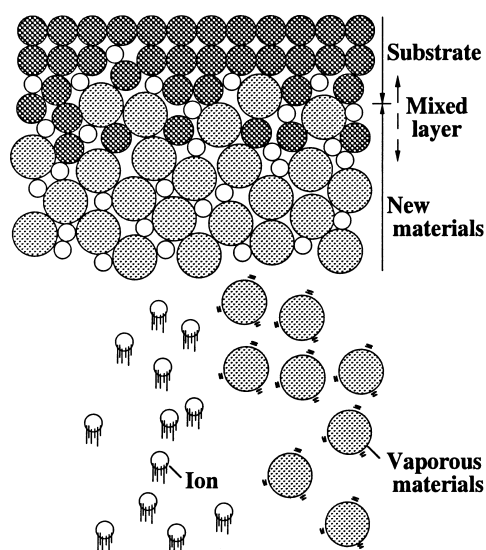


Fig. 1. Conception of ion mixing and vapor deposition technique.

摺動部材等への適用に向けた研究がなされている。<sup>7)~12)</sup>

そこで本研究では、イオンミキシング蒸着法により (Ti, Al)N 薄膜を作製し、その形態、組成・構造を調べて Al 最大固溶状態が期待できる最適成膜条件を検討するとともに、硬度や耐食・耐酸化性等の特性評価を行ったので報告する。

<sup>†</sup> 原稿受理 平成 16 年 11 月 2 日 Received Nov. 2, 2004

\* 正 会 員 兵庫県立大学大学院工学研究科 〒671-2201 姫路市書写, Graduate School of Eng., Univ. of Hyogo, Shosha, Himeji, 671-2201

\*\* 兵庫県立大学大学院 〒671-2201 姫路市書写, Graduate Student, Univ. of Hyogo, Shosha, Himeji, 671-2201

## 2 実験方法

基板には (100) 単結晶 Si ウエハ, SUS304 銅板および Pt 板を用い, いずれも鏡面仕上げのものをアセトン中で超音波洗浄して成膜した。

(Ti, Al)N 薄膜の作製にはイオンミキシング蒸着装置<sup>6)</sup>を用い, その仕様を Table I に示す。まず, 基板をホルダーに装着したのち成膜室を所定の圧力以下まで排気し, N イオンビームによりスパッタクリーニング (加速電圧 5keV, 加速電流 20mA, 照射時間 300s) を行った。(Ti, Al)N 薄膜は Al, Ti の蒸発原子数の比である蒸発比  $Al/Ti$  および Ti と Al の和と基板に照射する N イオン数の比である輸送比  $(Ti + Al)/N$  を種々変化させて成膜した。その他の成膜条件は, 加速電圧 2keV, 加速電流 9mA, アーク電圧 80V, 減速電圧 1.5keV, 基板回転速度 0.1rev/s, N<sub>2</sub> ガス流量 4sccm に制御した。なお, 基板温度については特に制御せず, 基板ホルダーを水冷して成膜した。

(Ti, Al)N 薄膜の表面・断面形態は電界放射型走査電子顕微鏡 (SEM) により観察し, 組成・構造についてはオージェ電子分光法 (AES), X 線光電子分光法 (XPS) および X 線回折法 (XRD) により評価した。硬度についてはヌーブ硬さ試験により, ピンホール欠陥面積率については臨界不動態化電流密度法 (CPCD 法)<sup>10), 13)</sup>によりそれぞれ評価した。また, 耐酸化性については大気中で酸化試験を行い, AES による深さ方向の組成分析および示差熱分析 (TD-DAT) の結果から評価した。

## 3 実験結果および考察

### 3・1 薄膜の形態と組成・構造

Fig. 2 は, Si 基板上に成膜した (Ti, Al)N 薄膜表面および断面の代表的な SEM 写真を示している。いずれの薄膜表面も極めて平坦であり, 蒸発比および輸送比を増加させると膜断面は柱状組織から微細組織へと様相が変化していることが分かる。AES 分析によれば, 深さ方向に対する Ti, Al および N の組成分布も一様であり, 所望の均質膜が形成されていると言える。

各種薄膜の XRD パターンを調べ, 結晶構造解析を行った。一例として, 輸送比 3 で蒸発比を変化させた場合を Fig. 3 に示す。蒸発比 1 では NaCl 型構造の TiN (200) の回折ピークが明瞭に認められるが, それ以上ではウルツ鉱型構造の AlN (00・2) の回折ピークが混在することも分かる。Table II は, このような XRD パターンにより得られた薄膜の結晶構造をまとめたものである。蒸発比 3, 輸送

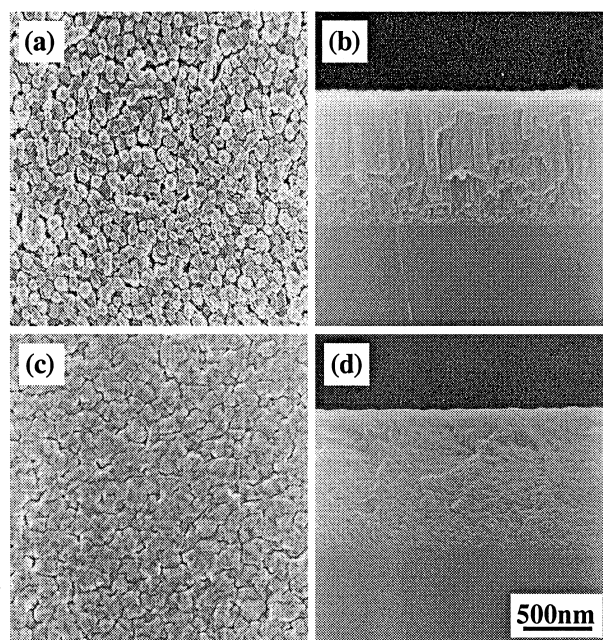


Fig. 2. SEM micrographs showing (a, c) surface and (b, d) cross-sectional views of  $\sim 1\mu\text{m}$ -thick (Ti, Al)N films prepared under the conditions of (a, b)  $Al/Ti = 1$ ,  $(Ti + Al)/N = 2$  and (c, d)  $Al/Ti = 3$ ,  $(Ti + Al)/N = 4$ .

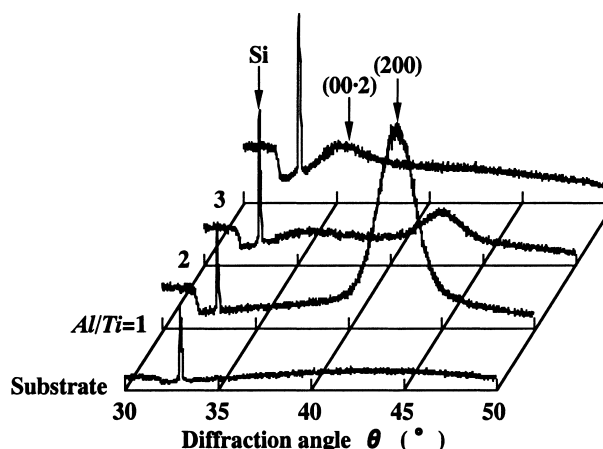


Fig. 3. XRD patterns of  $\sim 1\text{mm}$ -thick (Ti, Al)N films prepared under the condition of  $(Ti + Al)/N = 3$ , as a function of evaporation ratio.

Table II. XRD results showing crystallographic structure of (Ti, Al)N films.

|               |   | $Al/Ti$ |               |               |
|---------------|---|---------|---------------|---------------|
|               |   | 1       | 2             | 3             |
| $(Ti + Al)/N$ | 2 | NaCl    | NaCl          | NaCl          |
|               | 3 | NaCl    | NaCl wurtzite | NaCl wurtzite |
|               | 4 | NaCl    | NaCl wurtzite | wurtzite      |
|               | 5 | NaCl    | NaCl wurtzite | —             |

Table I. Specific of ion mixing and vapor deposition machine used.

|                   |                                                                                                                |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Substrate holder  | Holder size: $\phi 50\text{mm}$ , heater: $\sim 873\text{K}$<br>Rotation speed: $\sim 10\text{rev}/60\text{s}$ |
| Main pump         | Cryopump ( $2400\text{dm}^3/\text{s}$ )                                                                        |
| Ultimate pressure | $7 \times 10^{-5}\text{Pa}$ or less                                                                            |
| E/B evaporator    | $10\text{kW} \times 2$ units (crucible: $10\text{cm}^3$ )                                                      |
| Ion source        | Bucket type                                                                                                    |
| <Mixing>          | Ion energy: 2~20keV, current: 30mA                                                                             |
| <Assist>          | Ion energy: 0.2~2keV, current: 80mA                                                                            |
| Process gas       | Independently 2 systems (Ar, N <sub>2</sub> )                                                                  |

比5の薄膜はX線的に非晶質であるが、いずれにせよ蒸発比および輸送比が増加すると、TiNで認められるNaCl型構造からAlNで認められるウルツ鉱型構造に変化し、2相構造を示す遷移領域が存在することが分かる。<sup>2),4)</sup>

次に、種々の蒸発比および輸送比で作製した (Ti, Al) N 薄膜について XPS スペクトルを調べた。Fig. 4 に Ti, Al の結合状態を知るために Ti-2p<sub>3/2</sub>, Al-2p の束縛エネルギーをまとめて示す。同図 (a) の Ti について輸送比2, 3の束縛エネルギーは純 Ti (453.8eV) より高エネルギー側に化学シフトしているが、輸送比4, 5になると化学シフトは見られなかった。一方、同図 (b) の Al については、いずれの束縛エネルギーも純 Al (72.65eV) より高エネルギー側に化学シフトしている。このことから、輸送比を増加させると Al の窒化が優先されると言える。

### 3・2 薄膜の特性評価

Fig. 5 は、Si 基板上に成膜した (Ti, Al) N 薄膜のヌープ硬度の測定結果を示している。なお、測定条件は試験荷重 29.4mN、保持時間 5s とし、5 回測定して平均値で示した。いずれも TiN 薄膜 (輸送比  $Ti/N = 14$ , 基板温度  $T_{sub} = 573K$ )<sup>10)</sup> より硬度は大きく、輸送比3付近において高い値を示している。また、硬度は蒸発比が2の値において高い値を示し、それ以上になると逆に低下する。

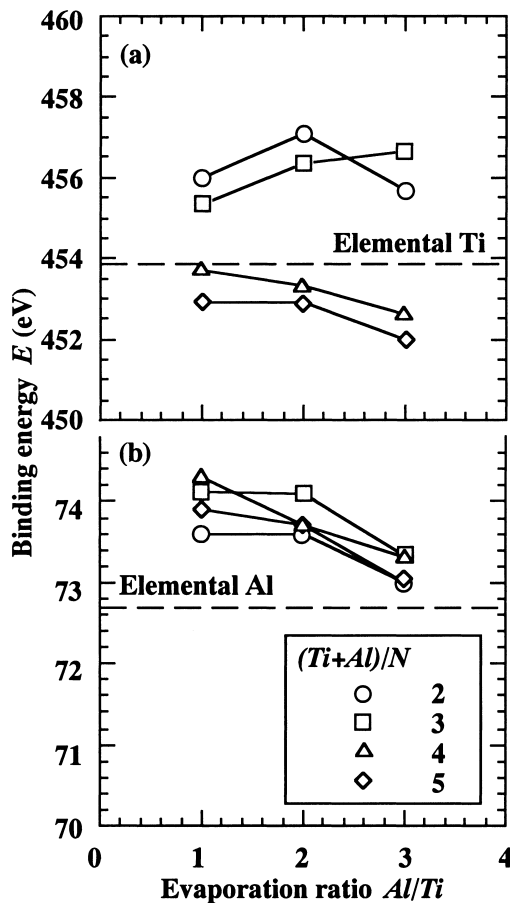


Fig. 4. Effect of evaporation ratio on binding energy of (a) Ti-2p<sub>3/2</sub> and (b) Al-2p obtained by XPS analysis of  $\sim 1\mu m$ -thick (Ti, Al) N films, as a function of transport ratio.

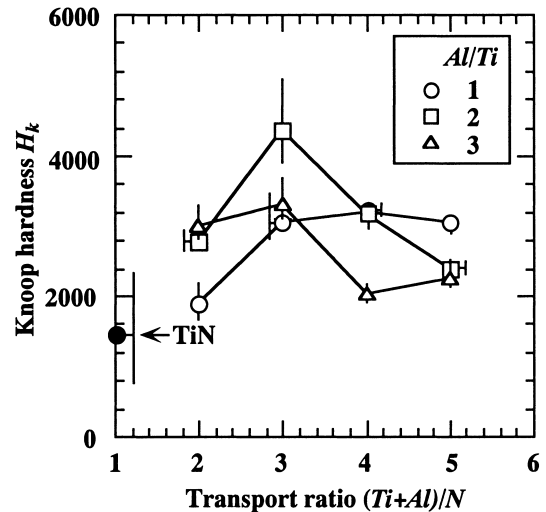


Fig. 5. Effect of transport ratio on Knoop hardness of  $\sim 1\mu m$ -thick (Ti, Al) N films, as a function of evaporation ratio.

このような蒸発比2, 輸送比3の成膜条件はNaCl型構造からウルツ鉱型構造へ変化する遷移領域に対応しており (Table II), ここではNaCl型構造でAl最大固溶状態の (Ti, Al) N 薄膜が形成されと考えられる。

蒸発比を2, 輸送比を2~5と変化させて SUS304 鋼基板上に成膜した (Ti, Al) N 薄膜について、CPCD 法によりそのピンホール欠陥面積率を調べた結果を Fig. 6 に示す。輸送比が増加してもピンホール欠陥面積率の変化は少なく、わずかに輸送比3で最小となる傾向を示す。ここには示していないが、蒸発比を増加させてもピンホール欠陥面積率はほとんど変化せず一定値 (約  $0.1\% R_i/2$ ) を示した。本実験では、基板との密着改善を期して成膜前にスパッタクリーニングを行っているため、SUS304 鋼基板の表面層には  $Cr_2N$  が形成し、<sup>12)</sup> SUS304 鋼自体より

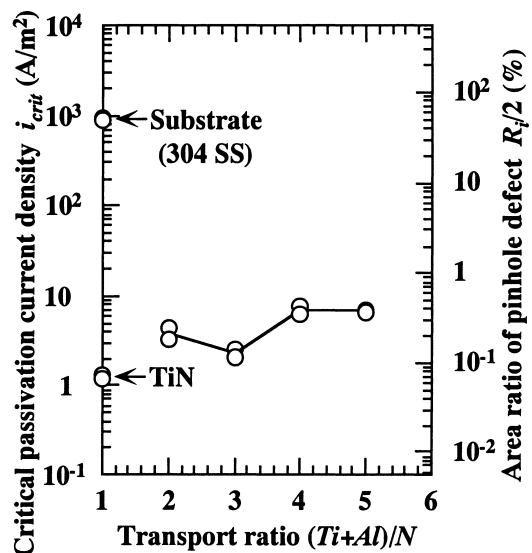


Fig. 6. Effect of transport ratio on critical passivation current density and area ratio of pinhole defect of  $\sim 1\mu m$ -thick (Ti, Al) N films prepared under the condition of  $Al/Ti = 3$ .

も若干優れた耐食性を発現する可能性がある。したがって、本来の CPCD 法によるピンホール欠陥面積率は幾分大きく見積っていることも考えられるが、いずれにせよ、ピンホール欠陥面積率に及ぼす輸送比および蒸発比の影響は比較的少ないと言える。

次に、NaCl 型とウルツ鉱型の 2 相構造を示す蒸発比 2、輸送比 3 の成膜条件で Si 基板上に成膜した (Ti, Al)N 薄膜について耐酸化性評価を行い、TiN 薄膜の場合と比較検討した。Fig. 7 および Fig. 8 は、それぞれ膜厚が異なる

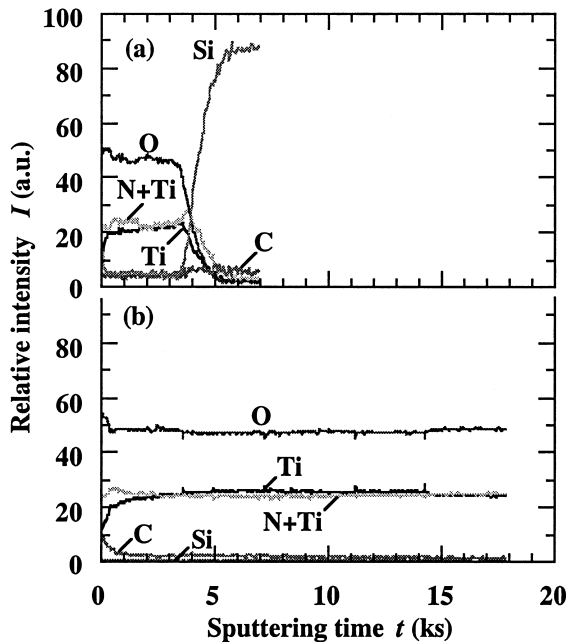


Fig. 7. AES depth profiles of (a) ~50nm- and (b) ~2μm-thick TiN films annealed at (a) 873K and (b) 1073K for 0.9ks ( $Ti/N=3$ ,  $T_{sub}=573K$ ).

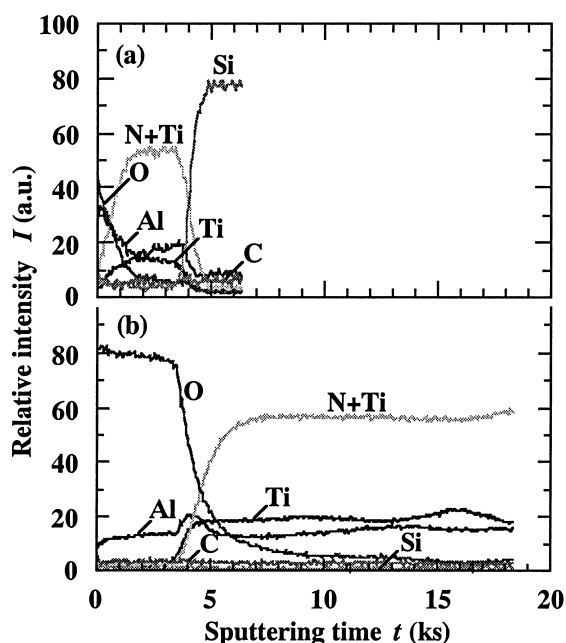


Fig. 8. AES depth profiles of (a) ~50nm- and (b) ~2μm-thick (Ti, Al)N films annealed at (a) 873K and (b) 1073K for 0.9ks ( $Al/Ti=2$ ,  $(Ti+Al)/N=3$ ).

る二種類の TiN, (Ti, Al)N 薄膜について酸化試験後の AES による深さ方向の組成分析結果を示している。なお、TiN 薄膜は輸送比  $Ti/N=14$ 、基板温度  $T_{sub}=573K$  の成膜条件で作製したものである。<sup>10</sup> Fig. 7 (a) に示す膜厚 ~50nm の TiN 薄膜では、大気中の 873K で 0.9ks 加熱すると容易に酸化物層が基板まで達しており、1073K で 0.9ks 加熱した同図 (b) の膜厚 ~2μm の場合でも膜厚の大半が酸化物層で覆われている (後述の Fig. 9 参照)。一方、上述と同一条件で酸化試験を行った Fig. 8 に示す (Ti, Al)N 薄膜については、膜厚や酸化温度にもよるが、いずれも表面付近で O 濃度が高いものの薄膜内部では酸化が抑制されている。また、AES による深さ方向の組成分析結果から、酸化物層の上層部では Al がリッチであり、下層部では Ti がリッチな様相がうかがえるが、いずれにせよ、TiN 薄膜に比べて (Ti, Al)N 薄膜は優れた耐酸化性を示すことが分かる。

酸化試験後の TiN および (Ti, Al)N 薄膜について、それぞれの膜表面、断面を SEM 観察したものをまとめて Fig. 9 に示す。大気中の 1073K で 0.9ks 加熱した膜厚 ~2μm の TiN 薄膜は、表面が多孔質になり膜厚の大半が酸化しているのに対し、同一条件の (Ti, Al)N 薄膜については表面層のみが酸化しているが、その酸化物層は比較的緻密であり、TiN 薄膜に比べて耐酸化性に優れていることが分かる。

Fig. 10 は、TD-DAT 法による TiN および (Ti, Al)N 薄膜の酸化による重量変化を示している。この場合、基板には Pt 板を用い、試験は大気中、昇温速度 5K/min の条件で行った。同図より明らかなように、TiN 薄膜の酸化開始温度は約 823K であるのに対し、(Ti, Al)N 薄膜の

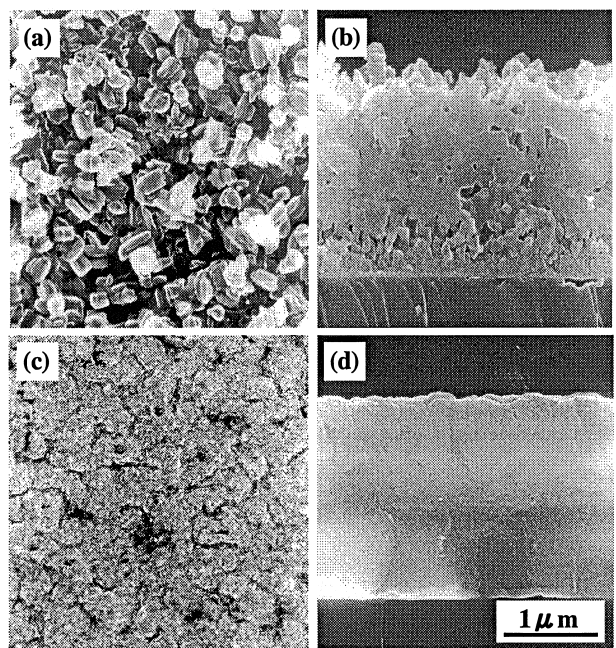


Fig. 9. SEM micrographs showing (a, c) surface and (b, d) cross-sectional views of ~2μm-thick (a, b) TiN and (c, d) (Ti, Al)N films annealed at 1073K for 0.9ks ( $Al/Ti=2$ ,  $(Ti+Al)/N=3$ ).

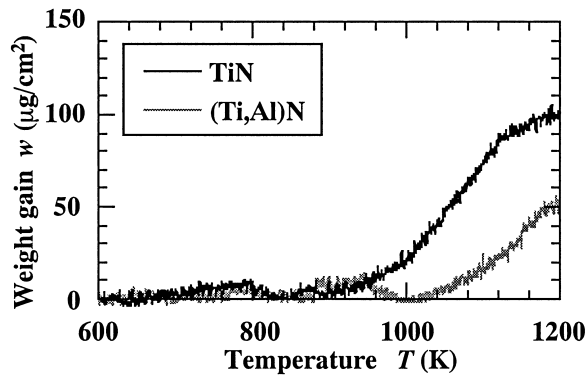


Fig. 10. Weight gain of  $\sim 2\mu\text{m}$ -thick TiN and (Ti, Al)N films measured in air at the rate of 5K/min ( $\text{Al}/\text{Ti} = 2$ ,  $(\text{Ti} + \text{Al})/\text{N} = 3$ ).

それは約 1023K まで上昇しているのが分かる。この種の高温酸化挙動は、イオンプレATING法<sup>2)</sup>やスパッタリング法<sup>4)</sup>で作製した (Ti, Al)N 薄膜についても同様な傾向が認められる。いずれにせよ、NaCl 型とウルツ鉱型の 2 相構造を示す (Ti, Al)N 薄膜は NaCl 型構造で Al 最大固溶状態に近い<sup>1), 4)</sup>最も優れた耐酸化性を示すものと考えられる。特に、(Ti, Al)N 薄膜における酸化物層は Al リッチな上層 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) と Ti リッチな下層 ( $\text{TiO}_2$ ) の 2 層構造をとり<sup>2), 3)</sup>とりわけ上層では Al が選択的に酸化されて保護性のある  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を形成するため、TiN 薄膜に比べて優れた耐酸化性を示すと考えられる。

#### 4 結 言

本研究では、イオンミキシング蒸着法により (Ti, Al)N 薄膜を作製し、その最適成膜条件を調べるとともに特性評価を行った結果、以下のような結論が得られた。

(1) 作製した (Ti, Al)N 薄膜は極めて平坦であり、蒸発比および輸送比を増加させると断面は柱状組織から微細組織へと変化する。

(2) 薄膜の結晶構造は、蒸発比および輸送比を増加させると NaCl 型構造からウルツ鉱型構造へと変化する、2 相構造を示す遷移領域が存在する。

(3) Ti-2p<sub>3/2</sub> および Al-2p の束縛エネルギーに化学シフ

トが認められ、輸送比を増加させると Ti に比べて Al の酸化が優先する。

(4) 薄膜のヌーブ硬度は、2 相構造を示す遷移領域において高い値を示す。

(5) ピンホール欠陥面積率に及ぼす輸送比および蒸発比の影響は比較的少ない。

(6) Al が選択的に酸化されて保護性のある  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を形成するため、(Ti, Al)N 薄膜は優れた耐酸化性を示す。

本研究は、文部科学研究費補助金（基盤研究 (C)、課題番号 14550085）により行われた。本研究の遂行に際し、日新電機株式会社 緒方 潔 博士ならびに住友金属工業株式会社 上村隆之 博士には有益な助言を頂いた。また、実験には本学卒研生の北山将人君、内海伸昭君の協力を得た。ここに記して関係各位に謝意を表する。

#### 参 考 文 献

- 1) 三宅正司, までりあ, **36**, 771 (1997).
- 2) 池田 孜, 佐藤廣士, 日本金属学会誌, **57**, 91 (1993).
- 3) S. Inoue, H. Uchida, Y. Yoshinaga and K. Koterazawa, *Thin Solid Films*, **300**, 171 (1997).
- 4) Y. Setsuhara, T. Suzuki, Y. Makino, S. Miyake, T. Sakata and H. Mori, *Surface & Coatings Tech.*, **97**, 254 (1997).
- 5) Y. Andoh, K. Ogata, H. Yamaki and S. Sakai, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B-39**, 158 (1989).
- 6) 内田 仁, 山下正人, *プラズマ応用科学*, **7**, 99 (1999).
- 7) 新田誠司, 木村雄二, 日本機械学会論文集, **A-61**, 1914 (1995).
- 8) A. Matsumuro, T. Watanabe, T. Hayashi, T. Mori and Y. Takahashi, *Mater. Sci. Res. Int.*, **6**, 180 (2000).
- 9) 長坂浩志, 杉本克久, *材料と環境*, **49**, 553 (2000).
- 10) 内田 仁, 山下正人, 徳田和将, *材料*, **51**, 107 (2002).
- 11) 内田 仁, 山下正人, 花木 聡, 香川博行, *材料*, **51**, 1223 (2002).
- 12) 大畑宇生, 木村雄二, *材料*, **53**, 923 (2004).
- 13) 杉本克久, 第 95 回腐食防食シンポジウム資料, 1 (1993).