反応性スパッタリング法によるアルミナ基板への窒化チタン薄膜の作製

光松正人　後藤喜良　倉地辰幸　田中正洋

Preparation of Titanium Nitride Film on Alumina Ceramics by Reactive Sputtering

Masato MITSUMATSU, Kiyoshi GOTO, Tatsuyuki KURACHI and Masahiro TANAKA

窒化チタンは硬度、耐摩耗性、化学的安定性、耐熱性等に優れ、加えて美しい黄金色の外観を呈する。これに着目して、反応性スパッタリング法によりアルミナ基板上に窒化チタン薄膜を作製した。成膜は高周波プレーナマグネトロンスパッタ装置を用い、ターゲットは高純度金属チタン板を、スパッタガスはアルゴンガスを、反応ガスは窒素ガスをそれぞれ使用した。全ガス圧0.2Pa、反応ガス濃度10～20%、放電出力100～200W、成膜時間30分、基板加熱温度300℃以上で、黄金色の色調を有する厚さ1 μm程度の薄膜が得られた。基板と薄膜との密着性は良く、引き剥がし試験の結果は10MPa以上の強度を示していることから付着力は強く、保護膜としても有用である。

1．緒　言

窒化チタンは、ビッカース硬度 2000 以上の高い硬度を持ち、耐摩耗性に優れている。また、ほとんどの酸およびアルカリに不溶で、化学的に極めて安定である。融点は約2950℃と高く耐熱性にも優れている。これらの特長を活かして、金型や切削工具の耐摩耗性コーティングに用いられている。そこで、美しい黄金色を呈しながらこれらの優れた諸特性を有する窒化チタンを、ファインセラミックス表面の装飾と保護のために薄膜として基材表面に作製した。

基材の上に化合物薄膜を作成する方法は種々あり、窒化チタン薄膜はイオンプレーティング[1]、熱ＣＶＤ[2]、プラズマＣＶＤ[3]、スパッタリング[4]等の方法が研究されている。

イオンプレーティングは蒸着法の一種で、成膜速度が速く、比較的低温で化合物薄膜の合成が可能であるなどの特長を有するが広い面積の蒸発源が得にくく、大面積に均一な薄膜を作成することが困難である。

熱ＣＶＤは、膜の成長速度が速く量産性に優れているが均一性は劣る。ピンホールの少ない成膜を行うためには反応容器を頻繁に洗浄しなければならず、操作性に劣る。

プラズマＣＶＤは反応過程が非常に複雑で、わずかな反応条件の違いによって膜中の成分比が大きく変化する。

反応性スパッタリングはスパッタリングの一種で、膜厚制御が容易、種々の形状および寸法の基材に皮膜が可能、大面積基板の均一な膜付けが比較的容易、ターゲットおよび基材表面のクリーニングが可能、蒸着に比べて膜の回り込みおよび膜の密着性がよい、等の特長を有する。

本研究では薄膜の均一性や付着性のよさから、スパッタリングによる薄膜の作製を試みた。作製装置は幅広い種類のターゲットに対応できる高周波プレーナマグネトロンスパッタ装置を採用し、ターゲットは入手の容易な金属板を、ガスは取り扱いの簡便性を考えてアルゴンガスと窒素ガスを採用した。

高周波スパッタリングは金属ターゲットのみならず化合物ターゲットのスパッタが可能で、幅広い種類のターゲットに対応することができる。ターゲット表面付近で電界と磁界とを直交させると電離の効率がよく、プレーナマグネトロン電極は磁力線がターゲット表面で閉じているので収束効率がよく高密度のプラズマが得易い。窒化チタンの化合物組成のターゲットを直接スパッタして窒化チタン薄膜を作成することも可能であるが、窒化チタンターゲットは加工しにくいことから高価であり入手しにくく、加えて窒化チタンのスパッタ効率は金属チタンのスパッタ効率に比べて極めて悪いという短所がある。このためターゲットとして金属チタンを用い、スパッタガス中に窒素ガスを加えることによりチタンと窒素を反応させて基材上に窒化チタン薄膜を析出させ、黄金色を呈しかつ付着性の良い膜が生成する条件を求めた。

2．実験方法

2．1　基板の調製

アルミナ基板は、スプレー顆粒（共立窯業原料製AL－99）を1軸プレス成形により圧力98MPaでφ35mm×ｔ2mmの円板に成形した後、二珪化モリブデン発熱体の電気炉を用い、焼成温度1650℃、昇温速度1℃／min、保持時間1時間の条件で焼成した。これを平面研削盤（黒田精工製GS-BMNF）で砥粒粒径＃600のダイヤモンドレジノイドボンド砥石を用いて両面を加工し、表面粗さを調整するとともに厚さを1mmに調製した。研削面に付着する汚れを取り除くために、電気炉で800℃で1時間加熱した後アセトンで超音波洗浄を15分間行った。

ガラス基板は表面を平面研削盤でアルミナと同様に研削したものと、未研削のものの2種類用意し、それぞれアセトンで超音波洗浄を15分間行った。

2．2　スパッタリング

薄膜の作製は高周波プレーナマグネトロンスパッタ装置（日電アネルバ製SPC－350）を用い、ガス流量の設定および制御はマスフローコントローラ（日電アネルバ製MFCS EC－400MK3）を用いた。

スパッタ装置内に基材を保持する際の試料台はニッケル製（日電アネルバ製）を用い、試料押さえは厚さ0.5mmのステンレス板を内径25mm、外径50mmのドーナツ状に加工して用いた。

スパッタ装置の主な仕様を表１に示す。

スパッタリングのチタンターゲットは金属チタン板（三菱マテリアル製　直径76.2mm、厚さ5mm、純度99.9%）を用いた。スパッタガスはアルゴンガス（日本酸素製純ガスB）を、反応ガスは窒素ガス（日本酸素製純ガスB）を、それぞれそのまま用いた。

金属チタンのスパッタ特性を把握するために、ターゲットとスパッタガスのみを用いてガラス基板上にチタン薄膜を作製した。次に、スパッタガスおよび反応ガスの流量、放電出力ならびに基板加熱温度をそれぞれ変えて、反応条件とアルミナ基板およびガラス基板上に作製された窒化チタン薄膜の諸特性との関係を調べた。

スパッタ条件および反応条件をそれぞれ表２、３に示す。

表１　スパッタ装置の主な仕様

装置構造	平行平板型
スパッタリング方向	サイドスパッタ
カソードタイプ	プレーナマグネトロン
ガス流量制御	マスフローコントローラ　３系統
ターゲット	φ４インチ×３個
基板ホルダー	φ92mm×６個
基板ターゲット間距離	40mm
高周波電源	13.56MHz　600W×３基
基板加熱	石英赤外線ランプ　最高800℃

表２　スパッタ条件

スパッタガス	アルゴン
ターゲット	金属チタン
ガス流量	８cc／min
スパッタガス圧	0.1～10Pa
放電出力	100～400W
スパッタ時間	10～90min

表３　反応条件

スパッタガス	アルゴン
反応ガス	窒素
ターゲット	金属チタン
全ガス流量	８cc／min
基板加熱温度	０～600℃
反応ガス濃度	10～50%
放電出力	100～300W

2．3　膜厚の測定

ガラス基板上の膜厚は触針式表面粗さ計（東京精密製サーフコム200BL）で、アルミナ基板上の膜厚は走査型電子顕微鏡（日立製S-2360N）で測定した。

2．4　表面粗さの測定

アルミナ基板およびガラス基板の表面粗さならびにガラス基板上の薄膜の表面粗さは、触針式表面粗さ計を用いてそれぞれ中心線平均粗さを求めた。ただし、測定条件はカットオフ値0.8mm、駆動速度0.3mm／secとした。

2．5　付着力の測定

窒化チタン薄膜とアルミナ基板との付着力は前報[5]と同様にして測定した。

直径４mmの銅棒をアルミナ基板上に作製した直径５mmの窒化チタン薄膜に２液性のエポキシ系接着剤で接着し、室温で24時間放置した後、自作の治具を用いて万能試験機で引き剥がし試験を行った。クロスヘッドスピードは0.5mm／minとした。

2．6　色の測定

分光光度計（東京電色製オートマチックアナライザーTOPSCAN TC-1800MKII）を用いてJIS Z 8722 によって分光測色法でアルミナ基板上に作製した窒化チタン薄膜の分光立体角反射率を測定し、目視による観察と併せて黄色、茶色、赤茶色、黒色、灰色に分類した。

2．7　結晶性の測定

X線回折装置（理学製RINT2400KV）に縦型ゴニオメータと試料回転装置を装着し、試料を回転させながら２θ＝３～65°を走査して、得られた窒化チタンの(1 1 1)面の回折線から薄膜の結晶性を測定した。

2．8　表面抵抗の測定

抵抗率計（三菱油化製ロレスタSP）を用いてアルミナ上に作製した窒化チタン薄膜の表面抵抗を四端子法により測定した。

3．結果および考察

3．1　スパッタ条件の検討

金属チタンのスパッタ特性を把握するために、ターゲットとスパッタガスのみを用いてガラス板上にチタン薄膜を作製して、スパッタ時間、放電出力、スパッタガス圧および基板の表面粗さが膜厚におよぼす影響を調べた。

スパッタガス圧１Pa、放電出力150Wでチタン薄膜を未研削ガラス板上に作製したときのスパッタ時間と膜厚との関係を図１に示す。膜厚はスパッタ時間に比例した。

スパッタガス圧１Pa、スパッタ時間30分でチタン薄膜を未研削ガラス板上に作製したときの放電出力と膜厚との関係を図２に示す。膜厚は放電出力に比例した。

放電出力150W、スパッタ時間30分でチタン薄膜を未研削ガラス板上に作製したときのスパッタガス圧と膜厚との関係を図３に示す。

放電が維持される範囲内であれば、スパッタガス圧が低いほど膜厚は厚かった。ただし、１Paを超える圧力下では膜厚はほぼ一定であった。これは、スパッタガス圧が低い方がスパッタされたチタン粒子の平均自由行程が長く、基板に到達しやすいことによるものと考えられる。

未研削ガラス板および研削ガラス板上に作製したチタン薄膜の表面粗さは作製条件および膜厚に関係なく基板の表面粗さと等しかった。このことから、チタン薄膜は基材表面に平行に一様な厚さに生成しているといえる。

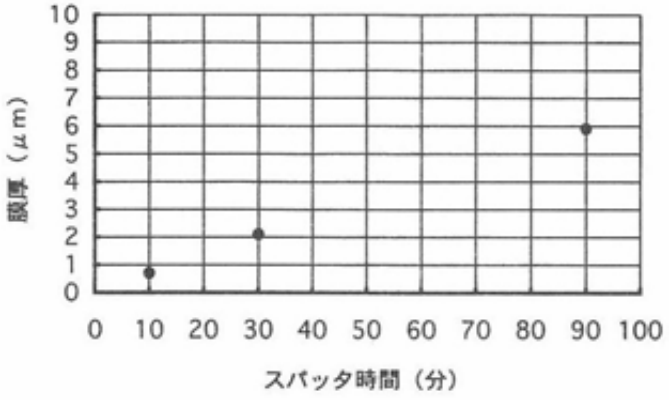

図1　スパッタ時間の膜厚に及ぼす影響

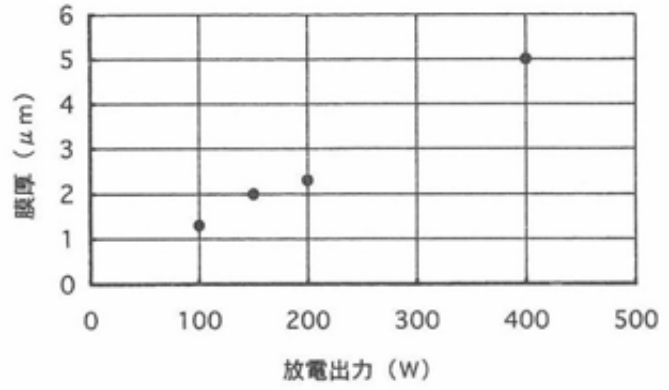

図2　放電出力の膜厚に及ぼす影響

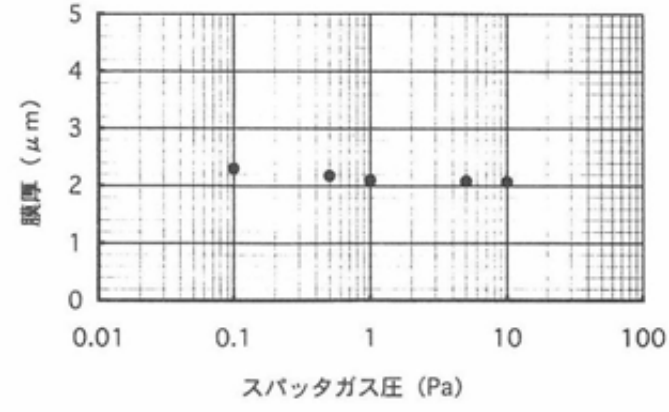

図3　スパッタガス圧の膜厚に及ぼす影響

3．2　反応スパッタ条件の影響

3．2．1基板加熱温度、反応ガス濃度および放電出力が色調に及ぼす影響

スパッタガスおよび反応ガス流量ならびに放電出力をそれぞれ変えて、安定した放電の得られるガス圧と放電出力の範囲を求めた。その結果と3．1の結果から、全ガス（スパッタガス＋反応ガス）圧0.2～10Pa、スパッタガス圧0.1～10Pa、反応ガス濃度10%～50%、放電出力100～300W、および基板加熱温度0（加熱せず）～600℃の範囲で、反応条件と作製された窒化チタン薄膜の諸特性との関係を調べた。ただし、放電時間は30分、全ガス流量は8 cc／minで一定とした。

黄金色を呈する色調の良い薄膜は、全ガス圧0.2Pa、反応ガス濃度10～20%、放電出力100～200W、基板加熱温度300～600℃の条件範囲で得られた。この範囲で、反応ガス濃度が濃いほど高い加熱温度を必要とした。また、反応ガス濃度および加熱温度が一定ならば、放電出力が低いほど膜の色調は良好であった。反応ガス濃度5%、放電出力200W、加熱温度400℃の時の成膜速度は38nm／minであった。

全ガス圧0.2Pa、反応ガス濃度15%、放電出力200Wで薄膜をアルミナ基板上に作製したときの基板加熱温度と諸特性との関係を表4に示す。基板加熱温度が300℃以上で黄色い金属光沢を有する薄膜が得られた。

全ガス圧0.2Pa、基板加熱温度300℃、放電出力200Wで薄膜をアルミナ基板上に作製したときの反応ガス濃度と諸特性との関係を表5に示す。反応ガス濃度10～20%では良好な色調を示したが、反応ガス濃度30%で光沢のない茶色を呈した。

全ガス圧0.2Pa、基板加熱温度300℃、反応ガス濃度20%で薄膜をアルミナ基板上に作製したときの放電出力と諸特性との関係を表6に示す。放電出力200～300Wで良好な色調の薄膜が得られた。

表4　基板加熱温度と諸特性

窒素濃度	放電出力	加熱温度	全圧	色調	光沢	膜厚	結晶性	表面抵抗
%	W	℃	Pa			μm	◎○△×	Ω
15	200	100	0.2	茶		1.04	△	1.46
15	200	200	0.2	茶	有	0.95	○	0.43
15	200	300	0.2	黄	有	0.88	○	0.3
15	200	400	0.2	黄	有	1.14	○	0.53
15	200	500	0.2	黄	有	0.98	◎	0.36
15	200	600	0.2	黄	有	1.04	◎	0.52

表5　窒素濃度と諸特性

窒素濃度	放電出力	加熱温度	全圧	色調	光沢	膜厚	結晶性	表面抵抗
%	W	℃	Pa			μm	◎○△×	Ω
10	200	300	0.2	灰		−	−	1.94
15	200	300	0.2	黄	有	0.88	○	0.3
20	200	300	0.2	黄	有	1.04	◎	0.32
30	200	300	0.2	茶		−	×	4.68

表6　放電出力と諸特性

窒素濃度	放電出力	加熱温度	全圧	色調	光沢	膜厚	結晶性	表面抵抗
%	W	℃	Pa			μm	◎○△×	Ω
20	100	300	0.2	茶		0.66	△	2.01
20	200	300	0.2	黄	有	1.04	◎	0.32
20	300	300	0.2	黄		1.08	○	0.14

3．2．2　膜厚の評価

種々の条件でアルミナ基板上に作製された薄膜の膜厚を測定するために、薄膜を成膜したアルミナ基板をダイヤモンドカッターで切断して薄膜断面を電子顕微鏡で観察した。その結果、窒化チタン膜の膜厚は一定で、成長縞は観察されず、一様に緻密であった。アルミナ上に生成した窒化チタン薄膜の断面の電子顕微鏡写真を写真1に示す。また、薄膜の作製条件と膜厚の測定結果を表7に示す。

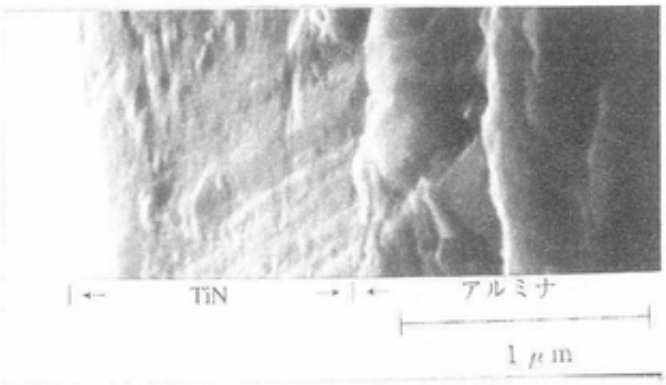

写真1　アルミナ上の窒化チタン薄膜

3．2．3　表面粗さの成膜におよぼす影響

2種類の表面粗さに調製したガラス基板上に、全ガス圧0.2Pa、反応ガス濃度20%、基板加熱温度300℃および成膜時間30分の条件で薄膜を成膜し、表面粗さを測定した。ガラス基板上に生成した窒化チタン薄膜の表面粗さは基板の表面粗さと等しかった。表面は平滑で、亀裂、空隙等の欠陥は観察されなかった。

3．2．4　結晶性の評価

アルミナ上に成膜した薄膜のX線回折の結果から、生成した窒化チタン薄膜は(1 1 1)面が優先して成長していることが分かった。また、JCPDS(38-1420)による窒化チタンの格子定数は0.424nmであるが、本研究で得られた値は0.426nmとやや大きかった。この差は基材のアルミナと窒化チタンとの間の熱膨張係数の差による格子の変形による変化であると思われる。

また、(1 1 1)面のピークの高さと半価幅の比から結晶性の良否を評価した。その結果を表7に併せて示す。

表7　薄膜の作製条件と諸特性

試料番号	窒素濃度	放電出力	加熱温度	全ガス圧	色調	光沢	膜厚	結晶性	表面抵抗
	%	W	℃	Pa			μm	◎○△×	Ω
1	10	100	100	0.2	茶		−	×	35.07
2	10	100	200	0.2	黄		−	◎	0.87
3	10	100	300	0.2	黄	有	0.48	△	2.35
4	10	100	600	0.2	黄	有	1.05	◎	0.31
5	10	200	300	0.2	灰		−	−	1.94
6	10	200	600	0.2	灰		−	−	0.31
7	15	300	100	0.2	灰		0.56	◎	0.88
8	15	200	100	0.2	茶		1.04	△	1.46
9	15	200	200	0.2	茶	有	0.95	○	0.43
10	15	200	300	0.2	黄	有	0.88	○	0.3
11	15	200	400	0.2	黄	有	1.14	○	0.53
12	15	200	500	0.2	黄	有	0.98	◎	0.36
13	15	200	600	0.2	黄	有	1.04	◎	0.52
14	20	100	300	0.2	茶		0.66	△	2.01
15	20	200	200	0.2	茶	有	0.92	○	0.31
16	20	200	300	0.2	黄	有	1.04	◎	0.32
17	20	200	400	0.2	黄	有	0.88	○	0.68
18	20	200	500	0.2	黄	有	0.87	◎	0.38
19	20	200	600	0.2	黄	有	0.66	◎	0.16
20	20	300	100	0.2	茶	有	0.98	○	0.49
21	20	300	300	0.2	黄		1.08	○	0.14
22	30	200	300	0.2	茶		−	×	4.68
23	30	200	400	0.2	茶		−	×	3.97
24	30	200	500	0.2	茶		−	△	1.81
25	30	200	600	0.2	黄	有	0.8	◎	0.36
26	30	200	0	1	赤茶		0.3	×	5.51
27	25	200	0	1	茶		0.3	△	1.63
28	30	200	0	1	赤茶		0.25	×	5
29	35	200	0	1	赤茶		0.23	△	1.95
30	40	200	0	5	赤茶		0.24	△	1.16
31	40	200	0	10	黒		0.24	×	28.05
32	50	200	0	0.2	赤茶		0.23	×	10.25

3．2．5　付着力の評価

結晶性の良いものは、一つひとつの結晶が大きく成長していることを示しており、基板との密着性を考えると必ずしも良いとはいえない。そこで、アルミナ基板上に生成した薄膜の中から色調が良く、かつ、X線回折による結晶性の評価が良い試験体3種の試験片について付着力を測定した結果を表8に示す。

全ての試験体で10MPa以上の値を示し、接着層であるエポキシ層で破断していることから、窒化チタン薄膜とアルミナとの付着力は強く、保護膜として有効であるといえる。

表8　窒化チタン薄膜の引っ張り強さ

試料番号	平均値（MPa）	試料数	備考
4	15.5±1.22	8	接着剤層で破断
9	15.2±1.23	8	接着剤層で破断
16	12.7±2.04	8	接着剤層で破断

3．2．9　膜厚と表面抵抗

生成した薄膜の表面抵抗を表7に併せて示す。また、膜厚と表面抵抗の関係を図4に示す。

表面抵抗値と結晶性との間に良い相関があると考えられる。このことから、表面抵抗の測定は薄膜の簡易で迅速な評価方法として有効であると考えられる。

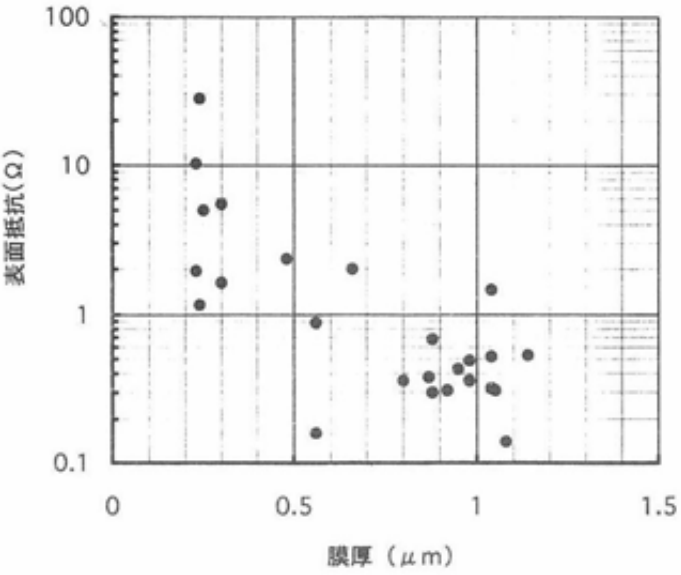

図4　膜厚と表面抵抗

4．結　　論

反応性スパッタリング法により、アルミナ基板上に窒化チタン薄膜を作製し、その作製条件と色調、膜厚、付着力等との関係を求め以下の結果を得た。

1)全ガス圧0.2Pa、反応ガス濃度10～20%、放電出力100～200W、成膜時間30分、基板加熱温度300℃以上で、黄金色の色調を有する厚さ1 μm程度の薄膜が得られた。

2)得られた窒化チタン薄膜の膜厚は一定で、成長縞は観察されず、一様に緻密であった。薄膜の表面粗さは基板のそれと同じであった。

3)薄膜と薄膜との密着性は良く、引き剥がし試験の結果は10MPa以上の強度を示していることから付着力は強いので、保護膜としても有用である。

謝　辞

薄膜の色の測定および結晶性の測定に当たっては常滑窯業技術センターの山口技師の協力を得ました。また、(財)日本ファインセラミックスセンターの柴田典義氏には研究の全体にわたって有益な助言を頂きました。ここに、感謝の意を表します。

文　献

1）王　東冬，村田英昭，沖　猛雄，表面技術，41，382-87
2）例えば，応用物理学会薄膜・表面物理分科会編，"薄膜作製ハンドブック"，共立出版(1991)，p.257
3）小栗和幸，藤田浩紀，新井　透，表面技術，40，539-42
4）例えば，和佐清孝，早川　茂，"スパッタ技術"，共立出版(1992)，pp.162-63
5）後藤喜良，安藤敏夫，光松正人，田中正洋，瀬戸窯業技術センター報告，23，6-11(1994)