

プラズマ応用科学

Applied Plasma Science
Vol.19 No.2 December 2011

ガスプラズマ銃支援フィルタードアーク蒸着装置を用いた
窒化クロム膜の作製

豊橋技術科学大学工学研究科

伊藤光学工業株式会社
株式会社オンワード技研
日立ツール株式会社

田上英人、柳田太一郎

須田善行、滝川浩史

神谷雅男

瀧 真、長谷川祐史、辻 信広

石川剛史

pp 107-112



a publication of
Institute of Applied Plasma Science

研究論文

ガスプラズマ銃支援フィルタードアーク蒸着装置を用いた窒化クロム膜の作製

豊橋技術科学大学工学研究科

田上英人、柳田太一郎

須田善行、滝川浩史

伊藤光学工業株式会社

神谷雅男

株式会社オンワード技研

瀧 真、長谷川祐史、辻 信広

日立ツール株式会社

石川剛史

CrN Films Prepared by Plasma Gun Assisted Filtered-Arc-Deposition Method

Hideto TANOUE, Taichiro YANAGITA, Yoshiyuki SUDA, Hirofumi TAKIKAWA,
Masao KAMIYA*, Makoto TAKI**, Yushi HASEGAWA**, Nobuhiro TSUJI**,
Takeshi ISHIKAWA***

Toyohashi University of Technology

*Itoh Optical Industrial Co., Ltd.

**Onward Ceramic Coating Co., Ltd.

***Hitachi Tool Engineering, Ltd.

Abstract

We have developed gas-plasma gun for assistance of nitride film preparation using filtered-arc-deposition (FAD). Plasma generated between hot-cathode and anode is pulled out by magnetic fields. Until now, its fundamental discharge characteristic was investigated to find appropriate operation condition. In this study, CrN thin films prepared using FAD with/without gas-plasma gun were compared with composition ratio, crystalline structure, hardness and coefficient of friction. It was found that CrN film prepared with plasma gun was cubic CrN has (100), (200), (220) and (311) crystal face. An orientation intensity of (200) of CrN film prepared by FAD apparatus with plasma gun assistance was stronger. The CrN film prepared by T-FAD with plasma gun assistance (Filament current 32 A) was obtained 26 GPa as hardness and 0.56 as coefficient of friction, respectively.

Keywords: CrN film, Filtered-arc-deposition, Plasma gun assistance, Crystalline structure, Coefficient of friction

1. 緒言

窒化クロム(CrN)は低摩擦性や耐磨耗性、耐酸化性、耐焼付性に優れることから、切削工具や機械部品、金型などへ応用されている¹⁻⁷⁾。CrN膜は、真空アーク蒸着⁶⁻⁸⁾やマグネトロンスパッタリング^{9,10)}、イオンビームアシスト蒸着^{11, 12)}など、主に物理気相蒸着法(Physical vapor deposition : PVD)を用いて形成される。真空アーク蒸着法は、各種 PVD 法と比較して、イオン化率が高いため、成膜速度が早い、密度の高い膜を形成できる、など多数の利点を持って

る^{8, 13-15)}。しかしながら、真空アーク放電の陰極点からは、多量の陰極材料微粒子(ドロップレット)が放出される^{14,15)}。これが生成膜に付着したり堆積したりすると、膜の組成均質性や平坦性が失われることになる。

ドロップレット問題を解決する手法の一つに、フィルタードアーク蒸着(Filtered arc deposition : FAD)法がある^{13, 14, 16,17)}。筆者らも、T字状^{18,19)}、X字状²⁰⁾、およびY字状²¹⁾、など独特の形状を有するFAD装置を開発してきた。しかしながら、FAD装置を用いて窒化物を形成

する際、プロセスチャンバ内に単に窒素を導入するだけでは、生成膜が十分に窒化しないことがわかってきた。上記の問題点の解決案として、直接 N_2 をプラズマ化して Cr プラズマと混合することを提案した。そのための準備として、磁気引き出し型ガスプラズマ銃を開発し、その放電基礎特性の測定を行ってきた²²⁾。本研究では、FAD 装置にガスプラズマ銃を取り付け、ガスプラズマ銃支援なし、ありで CrN 膜を形成し、それぞれの膜の構造や機械特性を比較し、ガスプラズマ銃支援が窒化膜形成に有効であるか評価した。

2. 実験装置および実験方法

Fig.1(a)に開発したガスプラズマ銃の概略図を示す。同ガスプラズマ銃は、熱陰極直流放電から磁界を用いてプラズマを引き出すことができる。実験は、**Fig.1(b)**に示すとおり、同ガスプラズマ銃を本学で作製している T 字状 FAD(T-FAD)装置のチャンバに取り付けて行った。なお、本論文において、C1 および C2 が形成する磁界に関し、陰極から陽極に向かった方向を正とする。C3 が形成する磁界に関し、チャンバに向かった方向を正とする。各コイルの磁界の方向は、それぞれのコイルを単独で用いた場合のコイル中心の方向で示す。また、磁束密度は、それぞれのコイルを単独で用いた場合のコイル中心の磁束密度で示す。

基板には、鏡面研磨済高速度鋼(SKH51、13 mm ϕ ×5t)を用いた。基板は、チャンバ導入前にアセトン洗浄およびエタノール洗浄を順次行った。基板は基板固定台に取り付け、プラズマ銃を用いて形成した N_2 プラズマビームと T-FAD 装置を用いて形成したフィルタード Cr アークビームがそれぞれ 45 度の入射角で入射するように配置した。 N_2 プラズマビームは、C3 コイルで形成した磁場で引出しているため、イオンが主体である²²⁾。

チャンバは、ターボ分子ポンプを用いて 2×10^{-3} Pa 以下にまで真空引きした。CrN 膜の成膜

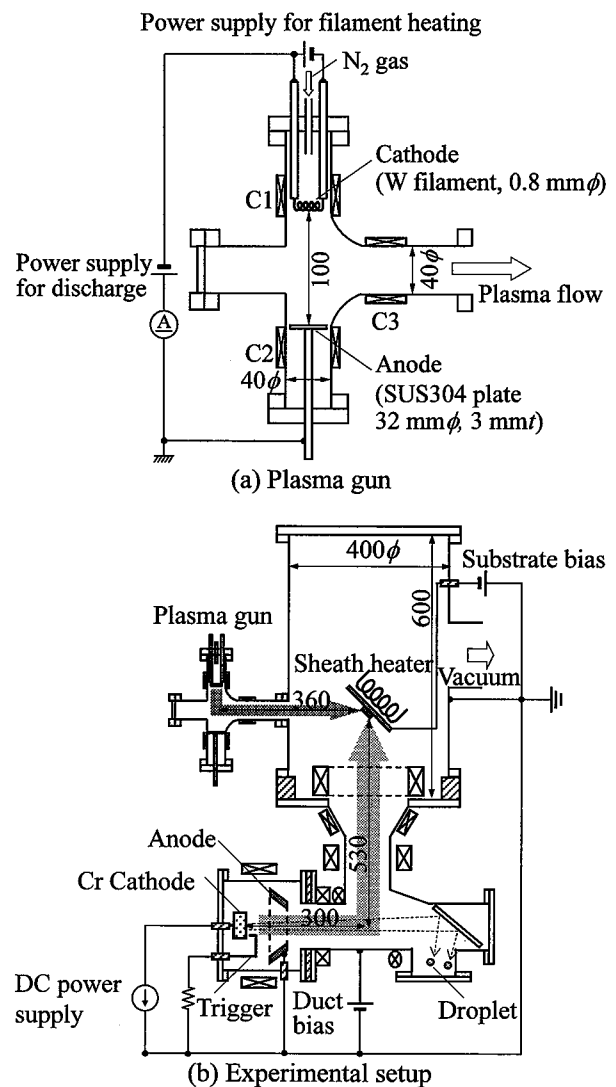


Fig.1 Schematics of plasma gun and experimental setup.

前に、まず、基板表面の酸化層を除去するために Ar 導入フィルタードアークビームで基板表面を処理した²³⁾。前処理は、膜の密着性を向上させるためである。前処理の条件は、陰極は Cr、アーク電流は 30 A、Ar 流量は 50 ml/min、Ar 導入場所はプラズマ銃陰極近傍、プロセス圧力は 0.4 Pa、ダクトバイアスはフローティング、基板バイアス：パルス-500 V(周波数：10kHz、duty：50%)とした。次に、シースヒータ(出力：500 W)を用いて基板を 300°C に加熱した。

CrN 膜成膜は、プラズマ銃支援ありの場合となしの場合とも、窒素(N_2)ガスをプラズマ銃陰極近傍から導入した。プラズマ銃ありの場合、C1 磁束密度は 10 mT(正方向)、C2 磁束密度は 20 mT(正方向)、C3 磁束密度は 20 mT(正方向)、

放電電圧は 100 V とし、フィラメント電流を 26 A、28 A、32 A の 3 通りとした。その他の共通部条件として、アーク陰極は Cr(純度: 99.9%)、アーク電流は 60 A、ダクトバイアスは DC+20V、基板バイアスは DC -100 V、プロセス圧力は 0.05 Pa、成膜時間は 25 min とした。

膜厚はカロテスト(CSEM)を用いて計測した。表面粗さはデクタク(Veeco、DEKTAK-3)を用いて計測した。表面は走査型電子顕微鏡(FE-SEM: Hitachi、S-4500 II)を用いて観察した。加速電圧は、10 kV とした。組成比は電子線マイクロアナライザ(EPMA: 日本電子、JXA-8500F)を用いて計測した。加速電圧は 5 kV とした。結晶構造は X 線回折装置(XRD; Rigaku、RINT-2500)を用いて分析した。線源は $\text{CuK}\alpha$ 、測定モードは 2θ 、X 線入射角は 1 度、管電圧は 40 kV、管電流は 200 mA とした。ただし、基板は、測定モードを $\theta/2\theta$ とし、測定した。硬さは、ナノインデンタ(Elionix、ENT-1100a)を用いて計測した。荷重は 1 mN とした。摩擦係数は、ボールオンディスク式トライボメータ(CSM instruments、Tribometer)を用いて計測した。ボールは 6 mmφ の SUJ2、荷重は 5 N、回転径は 4 mmφ、スピードは 100 mm/s、試験距離は 150m とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 成膜速度・表面粗さ・表面様相

Fig.2 に各条件下での CrN 膜の成膜速度を示す。なお、本図に限らず、図中では、プラズマ銃を単に PG と略記した。プラズマ銃支援なしで形成した CrN とプラズマ銃支援あり、フィラメント電流 26 A で形成した CrN の成膜速度は、同程度だったが、プラズマ銃支援ありの場合、フィラメント電流の増加に従って、成膜速度が増加した。これは、プラズマ銃の支援およびフィラメント電流の増加に伴って、基板上での成膜粒子同士の反応性が高まったことに起因していると考えられる。また、成膜時間を固定して実験を行ったため、各 CrN 膜で膜厚が異なっ

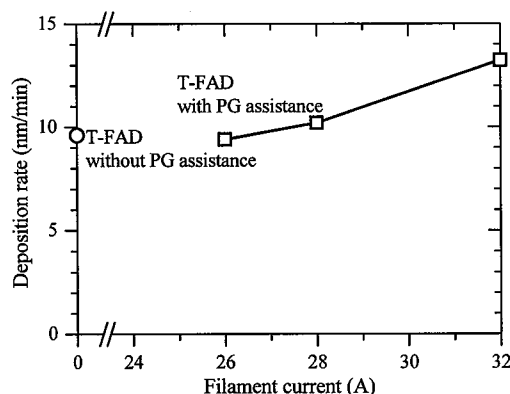


Fig.2 Deposition rate of CrN films prepared at different condition.

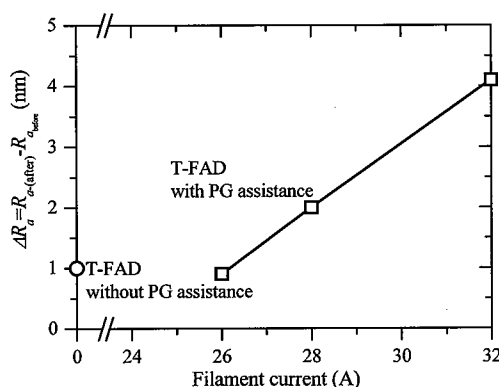


Fig.3 Surface roughness of CrN films prepared at different condition.

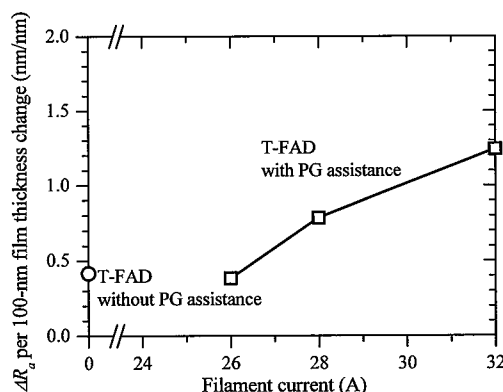
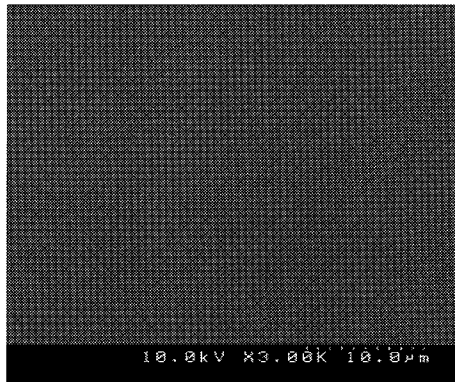


Fig.4 Surface roughness change per 100-nm film thickness change.

ていた。プラズマ支援なしで形成した CrN は 240 nm、プラズマ銃支援あり、フィラメント電流 26 A、28 A、および 32 A で形成した CrN はそれぞれ、235 nm、255 nm、および 330 nm であった。Fig.3 に形成した CrN 膜の基板との差値で表した表面粗さを示す。プラズマ銃支援ありの場合、フィラメント電流の増加に従って、



(a) T-FAD without plasma gun assistance

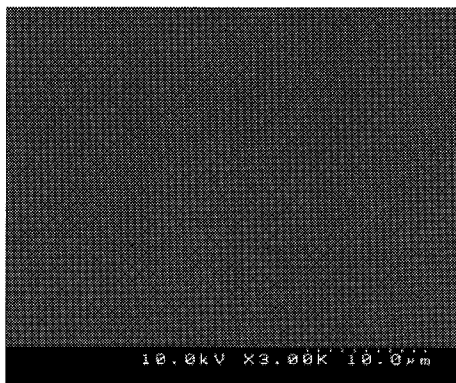
(b) T-FAD with plasma gun assistance
(Filament current: 32 A)

Fig. 5 SEM micrographs of CrN films.

表面粗さが増加した。Fig.4 に CrN 膜の膜厚 100 nm あたりの表面粗さの増加を示す。これは成膜速度の傾向と良く似ており、成膜速度と表面粗さに相関があると言える。Fig.5 に形成した CrN 膜の FE-SEM 表面写真を示す。T-FAD で形成した CrN 膜には、プラズマ銃支援なし、ありに関わらず、ドロップレットはほとんど確認されず、T-FAD の特長であるドロップレットフリーを示すことができた。

3.2 組成比

Fig.6 に形成した CrN 膜の N/Cr 比を示す。プラズマ銃支援ありで形成した CrN 膜の N/Cr 比は、プラズマ銃支援なしのそれに比べて若干大きかったものの、どちらの膜も N と Cr の比はおよそ 1:1 であり、組成比についてはプラズマ銃の有無で違いがほとんどないことから、Cr

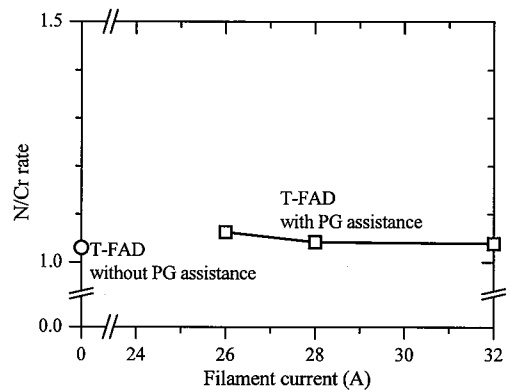


Fig.6 N/Cr ratio of CrN films prepared at different condition.

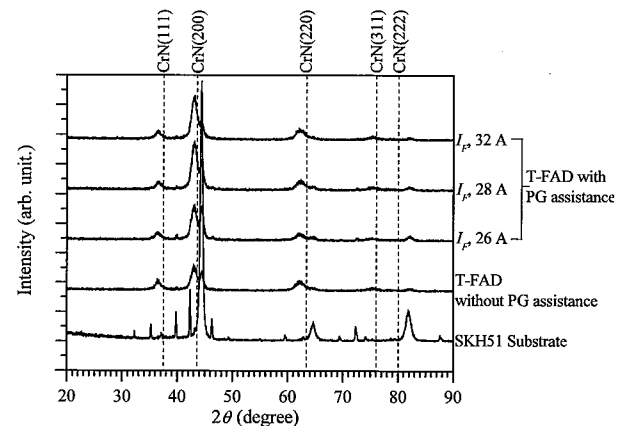


Fig.7 XRD spectrum of CrN films prepared at different condition.

に対しては、膜中の窒素含有量にはほとんど効果はないと判断した。窒素含有量に関し議論するには、他の窒化が困難な膜(例えば窒化カーボン)を対象にすべきであることが示唆された。

3.3 結晶構造

Fig.7 に形成した CrN 膜の XRD パターンを示す。なお、図中の点線は JCPDScard(No. 01-077-0047)に示される立方晶 CrN のピーク位置を指示している。プラズマ銃支援なし、ありに関わらず、立方晶 CrN の(111)、(200)、(220)、(311)面のスペクトルが検出された。これらのスペクトルを詳細に見ると、プラズマ銃支援ありで形成した CrN 膜は、(200)面のピーク強度がより強かった。また、(111)や(200)面のピーク強度にはそれほど変化は無く、また、膜厚がほぼ同じであることから、プラズマ銃支援ありで形成

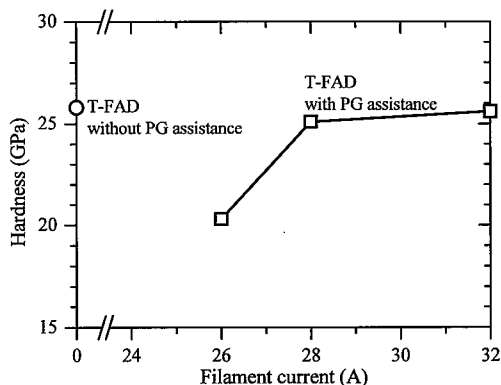


Fig.8 Hardness of CrN films prepared at different condition.

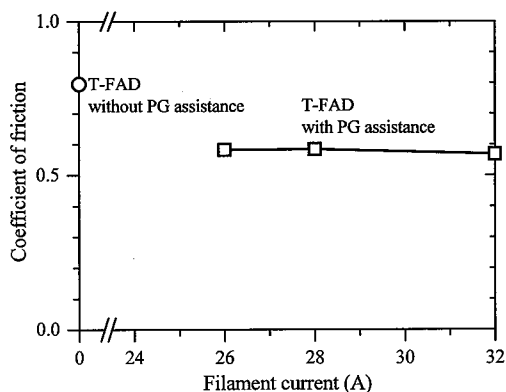


Fig.9 Coefficient of friction of CrN films prepared at different condition.

した CrN 膜は、(200)面の結晶化が進んでいると判断した。この結果から、プラズマ銃で発生させた多くの窒素イオンが基板の上に到達し、CrN 膜の窒化が促進されたためだと考える。併せて、ピークが全て低角側へシフトしていることから、プラズマ銃支援の有無に関わらず、膜に圧縮応力が働いていることがわかる。

3.4 硬さおよび摩擦係数

Fig.8 に形成した CrN 膜の硬さを示す。プラズマ銃支援なしで形成した CrN 膜の硬さに比べて、プラズマ銃支援ありの硬さは、フィラメント電流が小さい場合、低くなった。また、フィラメント電流が大きい場合、硬さは高くなった。この理由については、まだ不明だが、少なくとも、プラズマ銃支援ありの場合、フィラメント電流をコントロールすることで、結晶化度が異なることと、膜の硬さをコントロールできることが言える。Fig.9 に形成した CrN 膜の

摩擦係数(対 SUJ2)を示す。プラズマ銃支援ありの場合の方が摩擦係数は低くなった。この結果は、3.3 節で説明したように、CrN 膜の結晶化の進行が影響していると考えられる。しかしながら、摩擦係数はほぼ同等であるにも関わらず、硬度に大きな差が生じた理由については現在検討中である。

4.まとめ

ガスプラズマ銃で発生させた窒素プラズマと、T-FAD 装置で発生させたクロムプラズマビームで CrN 膜を形成した。本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- (1) ガスプラズマ銃のフィラメント電流の増加とともに CrN 膜の成膜速度と表面粗さは増加する。
- (2) FAD 装置で形成した CrN 膜は、ドロップレットフリーであり、表面は良好であった。この結果は、ガスプラズマ銃支援の有無に関わらず同じであった。
- (3) ガスプラズマ銃支援ありの場合の CrN 膜はなしの場合のそれと比較すると、(200)面の配向性が強く、ガスプラズマ銃支援が結晶化促進に寄与している。
- (4) フィラメント電流が 32 A の時、硬さが 26 GPa、摩擦係数が 0.56 の CrN 膜が得られた。

以上の結果から、フィルタードアーク蒸着装置を用いて CrN 膜を形成する際に、ガスプラズマ銃支援が結晶化の促進には有効であることが確認できた。しかし、結晶性の違いと膜特性の関係が明らかにできていないため、今後の検討課題である。

謝辞

本研究の一部は、豊橋技術科学大学外部資金プロジェクト、教育研究活性化経費、VBL プロジェクト研究、未来ビークルシティ事業、文部科学省グローバル COE プログラム「インテリジェントセンシングのフロンティア」、科学研究費補助金、JSPS 拠点大学交流事業、および先

端加工機械技術振興協会の支援を受けて行われた。

References

- 1) K. Akari, Application of Tribological films automobile parts based on the AIP/UBMS Process, *KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS*, Vol 54, (No.3), 2004, p77-80. (in Japanese)
- 2) B. Navinsdk, P. Panjan and I. Milosev, Industrial applications of CrN (PVD) coatings deposited at high and low temperatures, *Surf. Coat. Technol.*, Vol 97, 2005, p182-191.
- 3) Y. L. Su, S. H. Yao, On the performance and application of CrN coating, *Wear*, Vol 205, 1997 p112-119.
- 4) M. A. Djouadi, C. Nouveau, P. Beer and M. Lambertin, Cr_xN_y hard coatings deposited with PVD method on tools for wood machining, *Surf. Coat. Technol.*, Vol 134-134, 2005, p478-483.
- 5) B. Navinsdk and P. Panjan, Novel applications of CrN (PVD) coatings deposited at 200°C, *Surf. Coat. Technol.*, Vol 137, 2005, p74-75.
- 6) D. Y. Wang and K. W. Weng, Deposition of CrN coatings by current-modulating cathodic arc evaporation, *Surf. Coat. Technol.*, Vol 137, 2005, p31-37.
- 7) T. Satou, K. Yamamoto, F. Yuse, T. Nakayama and F. Kamikubo, The effect of nitrogen pressure on structure and molten aluminium resistance of arc ion plated crn coating on Ti-6Al-4V, *Surf. Technol.*, Vol 48, (No.4), 1997, p74-81.
- 8) W. K. Grant, C. Loomis, J. J. Moore, D. L. Olson, B. Mishra and A. J. Perry, Characterization of hard chromium nitride coatings deposited by cathodic arc vapor deposition, *Surf. Coat. Technol.*, Vol 86-87, 1996, p788-796.
- 9) P. H. Mayrhofer, G. Tischler, and C. Mitterer, Microstructure and mechanical/thermal properties of Cr-N coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.*, Vol 142-144, 2005, p78-84.
- 10) C. W. Zou, H. J. Wang, M. Li, C. S. Liu, L. P. Guo and D. J. Fu, Characterization and properties of CrN films deposited by ion-source-enhanced middle frequency magnetron sputtering, *Vacuum*, Vol 83, 2009, p1086-1090.
- 11) J. D. Demaree, C. G. Fountzoulas and J. K. Hirvonen, Chromium nitride coatings produced by ion beam assisted deposition, *Surf. Coat. Technol.*, Vol 86-87, 1996, p309-315.
- 12) K. Volz, M. Kiuchi and W. Ensinger, Structural investigations of chromium nitride films formed by ion beam-assisted deposition, *Surf. Coat. Technol.*, Vol 108-109, 1998, p303-307.
- 13) J. L. Mo and M. H. Zhu, Tribological characterization of chromium nitride coating deposited by filtered cathodic vacuum arc, *Appl. Surf. Sci.*, Vol 255, 2009, p7627-7634.
- 14) H. Takikawa and H. Tanoue, Review of cathodic arc deposition for preparing doplet-free thin films, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol 35, (No.4), 2007, p992-999.
- 15) R. L. Boxman, P. J. Martin and D. M. Sanders Eds., Handbook of Vacuum Arc Science and Technology -Fundamentals and Applications-, *Noyes Publications*, Park Ridge, New Jersey, 1995.
- 16) P. J. Martin and A. Bendavid, Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition, *Thin Solid Films*, Vol 394, 2001, p1-15.
- 17) A. Anders, Approaches to rid cathodic arc plasmas of macro- and nanoparticles: a review, *Surf. Coat. Technol.*, Vol 120-121, 1999, p319-330.
- 18) H. Takikawa, K. Izumi, R. Miyano and T. Sakakibara, DLC thin film preparation by cathodic arc deposition with a super droplet-free system, *Surf. Coat. Technol.*, Vol 163-164, 2003, p368-37.
- 19) M. Kamiya, H. Tanoue, H. Takikawa, M. Taki, Y. Hasegawa and M. Kumagai, Preparation of various DLC films by T-shaped filtered arc deposition and the effect of heat treatment on film properties, *Vacuum*, Vol 83, 2009, p510-514.
- 20) H. Tanoue, H. Hikosaka, Y. Iwasak, H. Takikawa, T. Sakakibara and Y. Hasegawa, Development of X-shaped filtered-arc-deposition (X-FAD) apparatus and DLC/Cr film preparation, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol 35, (No.4), 2007, p1014-1019.
- 21) H. Tanoue, H. Hikosaka, T. Mashiki, S. Oke, Y. Suda, H. Takikawa, Y. Hasegawa, M. Taki, M. Kamiya, T. Ishikawa and H. Yasui, Development of Y-shaped filtered-arc-deposition system for preparing multielement composition-controlled film, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol 37, (No.7), 2009, p1140-1145.
- 22) T. Yanagita, H. Tanoue, M. Kamiya, Y. Suda, H. Takikawa, M. Taki, Y. Hasegawa and T. Ishikawa, Development of Electromagnetically Pulled-Out Gas Plasma (EPOP) Gun for Medium Vacuum and its Fundamental Discharge Characteristics, *IEEJ Trans. FM*, Vol 131, (No.2), (2011), p139-144. (in Japanese)
- 23) H. Tanoue, M. Kamiya, S. Oke, Y. Suda, H. Takikawa, Y. Hasegawa, M. Taki, M. Kumagai, M. Kano, T. Ishikawa and H. Yasui, Argon-dominated plasma beam generated by filtered vacuum arc and its substrate etching, *Appl. Surf. Sci.*, Vol 255, 2009, p7780-7785.