

# PVDコーティング手法による(011)[100]方位の珪素鋼単結晶上にTiNを成膜したときの集合組織の変化

井口 征夫\*

Variation of Textures of TiN Deposited on (011)[100] Single Crystal of Silicon Steel due to Difference in PVD Coating Method

Yukio INOKUTI

**Synopsis :** In order to clarify the difference in the textures of TiN film due to PVD coating methods, TiN ceramic coating by HCD (Hollow Cathode Discharge) and EB (Electron Beam)+RF (Radio Frequency) methods was done on the surface of polished silicon steel samples. Pole figures of dual textures of the TiN film and related silicon steel samples were measured simultaneously using SSD (Solid State Detector) auto pole figure apparatus.

(111)<sub>TiN</sub> pole figure of TiN film done by the HCD method showed the dominant texture of  $(\bar{1}\bar{1}1)$ (110) orientation, and (100)<sub>Si-steel</sub> pole figure of (011)[100] single crystal of silicon steel showed the dominant texture of (011)[100] orientation, in which two (220)<sub>TiN</sub> pole peaks of TiN film on TD axis were detected simultaneously, and their conjugated pole peaks manifested elliptical shape.

In contrast, (111)<sub>TiN</sub> pole figure of TiN film done by the EB+RF method showed the weak texture of (111) crystallographic plane, and (100)<sub>Si-steel</sub> of silicon steel sheet showed the dominant texture of (011)[100] orientation, in which (220)<sub>TiN</sub> pole peaks of TiN film were detected simultaneously, and their conjugated pole peaks also manifested elliptical shape.

It is considered that, due to the higher ionization by the HCD method than that by EB+RF, it was possible for TiN film to form the dominant texture of  $(\bar{1}\bar{1}1)$ (110) orientation, resulting in a fine and smooth TiN film with good adhesion, thereby endowing the TiN-coated silicon steel sheet with a reduced iron loss.

**Key words :** grain oriented silicon steel ; TiN ceramic coating ; hollow cathode discharge method ; electron beam+radio frequency method ; ionization level ; texture of TiN thin film ; dual texture ; polished surface.

## 1. 緒言

最近、研磨により平滑化した一方向性珪素鋼板表面にPVD (Physical Vapor Deposition)<sup>1-3)</sup>を用いてセラミックを被覆すると珪素鋼板の鉄損が、最大で約40%低減することが報告された。さらに、この珪素鋼板は、①高磁束密度、②低磁歪特性、③高占積率等、現行の珪素鋼板では全く得られていない優れた特性を示すことも明らかにされた。また、PVDでセラミック・コーティングを行う際、HCD (Hollow Cathode Discharge)法を用いて表面にTiN被覆した一方向性珪素鋼板では、EB (Electron Beam)+RF (Radio Frequency)法でTiNを被覆した場合よりも磁気特性の向上が著しいことが明らかにされ<sup>4)</sup>、この磁気特性の顕著な相違はコーティング手法の違いによるTiNの膜質(珪素鋼板の表面近傍に強力な張力付加が可能なセラミック被膜)に起因すると推論された。

本報は、一台のイオンプレーティング装置内でHCD法と

EB+RF法の二種類の方法を用いて(011)[100]方位の珪素鋼単結晶表面上にTiNを被覆した後SSD (Solid State Detector) 付全自動極点図測定装置により、これらTiN膜と珪素鋼単結晶の二層の集合組織を同時に測定することによってイオンプレーティングのコーティング手法によるTiN膜の集合組織の相違を明らかにした。また、両手法におけるTiのイオン化率を測定してTiNの膜質の相違も比較検討した。特に、本論文では、コーティング手法によるTiN膜の集合組織変化を的確に把握するため、一方向性珪素鋼板の磁気特性の測定と全自動結晶方位測定装置の使用による結晶方位情報の両方を駆使して、理想的な(011)[100]方位を有する珪素鋼単結晶を特別に選別してコーティング実験に用いた。

## 2. 実験方法

0.23mm厚の一方向性珪素鋼板の製品板(この素材成分は

平成8年4月1日受付 平成8年7月15日受理 (Received on Apr. 1, 1996; Accepted on July 15, 1996)

\* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Technical Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chuo-ku Chiba 260)

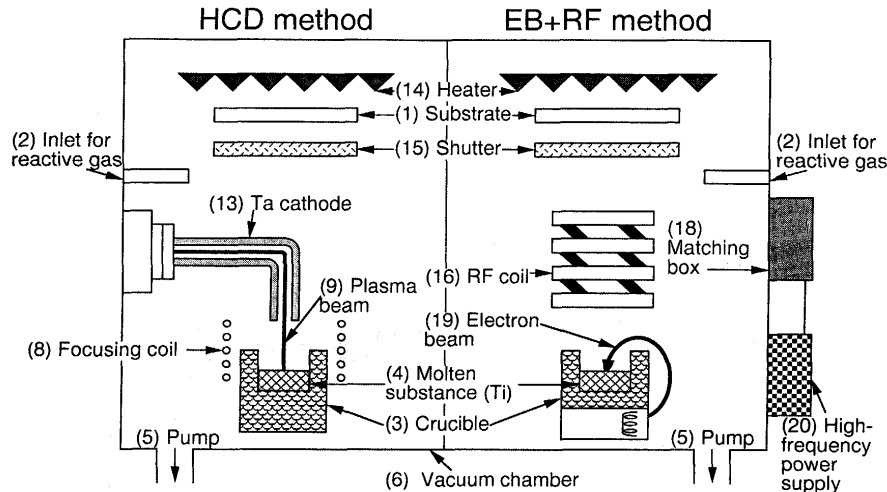


Fig. 1. Schematic diagram of the ion plating apparatus<sup>1)</sup> in which both HCD and EB+RF methods can be used.

C : 0.043mass%, Si : 3.31mass%, Mn : 0.072mass%,  
 Se : 0.019mass%, Sb : 0.023mass%, Mo : 0.012mass%  
 を出発素材として用いた。この製品板は30mm×300mmに  
 切断し、その後1073Kで7.2ksの歪み取り焼鈍後、SST (Single Sheet Tester, 単板試験機)で磁気特性を測定した。この実験においては、磁束密度の最良の試料[B<sub>8</sub>が(A) : 1.93 Tレベル]<sup>4)</sup>の絶縁被膜を溶融NaOH中に浸漬して除去し、さらに10% HCl (353K)中に浸漬してフォスフェイト被膜を除去した。この処理後においては、2次再結晶粒の形状の判別が可能であるので、全自動単結晶測定装置<sup>5)</sup>の使用により約25-30mmに大きく成長した2次再結晶粒の結晶方位を測定し、その結晶方位が(011)面方位からND < 1°以内、[100]軸方位からRD < 1°以内の方位を持つ試料のみを特別に選別した。別の一方向性珪素鋼板に特有の結晶方位の表示方法<sup>6)</sup>では、(011) [100]方位からの擦れの程度を表すα, β, γの値が何れも1°以内の理想的な(011) [100]方位を有する2次再結晶粒を選別した。その後試料の表面を3% HFと97% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>で化学研磨して表面を平滑にした。なお、化学研磨後の試料表面は、平滑で光沢のため2次再結晶粒を判別することが不可能となるため、化学研磨の前には2次再結晶粒の形状を記憶しておく必要がある。

化学研磨後の珪素鋼板表面上へのTiN被覆は、Fig. 1の模式図に示すイオンプレーティング装置<sup>1)</sup>を用いて行った。この装置は一台のイオンプレーティング装置でHCD法とEB+RF法の二種類の方法でコーティング処理ができるのが特徴である。さらに、この装置には薄鋼板に0.5~20MPaの引張張力を付加し、かつ鋼板の表・裏面が均一に成膜できるように一軸回転しながらコーティングできる治具を用いており、本コーティング実験においては珪素鋼板への張力を3.5 MPaで行った。

HCD法とEB+RF法のイオンプレーティング処理は次に示す条件でTiNコーティング(約1μm厚)を行った。HCD法においては投入パワー：20kW, 集束コイルパワー：1.5kW,

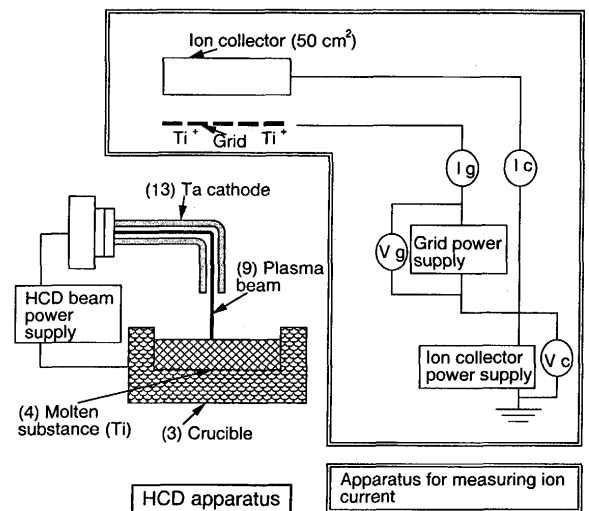


Fig. 2. Schematic diagram showing the method of measuring the ionization rate of Ti atoms on the substrate surface.

操作圧力：0.093Pa, バイアス電圧：-100V, 基板温度：673K, 成膜速度：約0.1μm/minで行った。次に、EB+RF法ではEBの投入パワー：15kW, RFパワー：0.5kW, 操作圧力：0.04Pa, バイアス電圧：-500V, 基板温度：673K, 成膜速度：約0.05μm/minで行った。

Tiのイオン化率は基板に到達するイオン電流を測定すること<sup>7)</sup>によって決定した。Fig. 2にはHCD法でイオン化率を測定したときの模式図を示す。イオン化率は次の(2.1)~(2.3)により求めた。すなわち、Fig. 2の中のイオンコレクターの単位面積・時間当たりに入射するTi原子の入射頻度ν<sub>Ti</sub>は

$$\nu_{Ti} = \frac{1}{60} \times (R \times 10^{-4}) \times \rho_{Ti} \frac{N_A}{M_{Ti}} \text{ [molecules} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}] \quad \dots \dots \dots (2.1)$$

となる<sup>7)</sup>。ここで、

- $R \times 10^{-4}$  : Ti蒸着速度(cm/min)
- $\rho_{Ti}$  : Ti密度(g/cm<sup>3</sup>)
- $N_A$  : アボガドロ数
- $M_{Ti}$  : Ti原子量

を示す。

また、Ti<sup>+</sup>の単位面積・時間当たりのイオンコレクターへの入射頻度は

$$\nu_{Ti} = \frac{1}{50} \times \frac{I_c(Ar+Ti) - I_c(Ar)}{1.60206 \times 10^{-19}} \dots\dots\dots (2.2)$$

となる。

ここで、 $I_c(Ar+Ti)$ はArおよびTiイオン全体のコレクター電流で、 $I_c(Ar)$ はArイオン単独のコレクター電流を示す。(2.2)の式ではHCD法を用いた場合、ArとTiイオンの両方が存在するため、Ar単独のイオン化を差引く必要がある。したがって、Tiのイオン化率は

$$\frac{\nu_{Ti}}{\nu_{Ti}} \times 100(\%) \dots\dots\dots (2.3)$$

から計算できる。なお、本イオン化率の測定はN<sub>2</sub>を導入せずに行ったが、Tiのイオン化率はTiN膜質の良否を決定し、N<sub>2</sub>ガスの影響が小さいと考えられる。

次に、EB+RF法のイオン化率の測定に際しては、Fig. 2中のイオン化率測定装置をFig. 1中のEB+RF法のコーティング室へ移動して設置して測定した。すなわち、EB+RF法のコーティング室中の(16)のRFコイル、(19)のEB、および(3)ののつぼはそのままの状態、(1)の試料位置にイオン化率測定装置を設置した。特に、本イオンプレーティング装置においては、HCD法とEB+RF法によるイオン化率の測定を同一の高さ位置で行って比較したものである。

TiNコーティング後の一方向性珪素鋼板は、磁気特性を測定した。すなわち、TiN被覆による珪素鋼板の特性向上度は引用文献<sup>4)</sup>中のFig. 3の磁気特性変化により再確認した。その後、磁気特性測定後のエプスタイン試料は、30mm×30mmに切断した。この試料のTiN膜の構造解析は、X線回折装置[理学電機(株)製、RINT 1500]を用いて、加速電圧：50kV、電流：160mAで、Coターゲットで測定した。

次に、SSD付全自動極点図測定装置[理学電機(株)製]を用いて、加速電圧：60kV、電流：250mAで、これらTiN膜と珪素鋼板の二層の集合組織を同時に測定した。すなわち、これら二層の集合組織は、Fig. 3に示すX線回折結果とTable 1のTiNと $\alpha$ -FeのJCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)から、TiN膜の(111)極点図と珪素鋼板の(100)極点図を同時に測定した。すなわち、TiNセラミック膜と珪素鋼板のそれぞれ固有の集合組織を求めるためには、両者の格子面間隔が異なっていて、且つ主ピークの格子面間隔を有する各極を選定することが重要である。

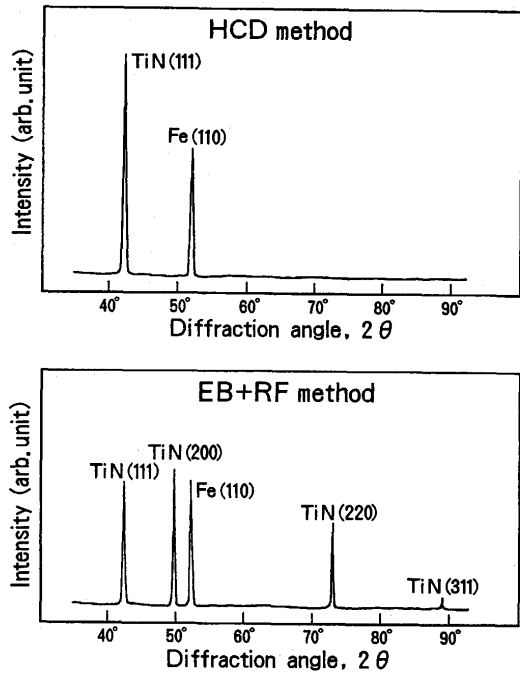


Fig. 3. X-ray diffraction charts for the TiN films coated by the HCD and EB+RF methods.

Table 1. JCPDS of TiN and  $\alpha$ -Fe and marks of poles in pole figures of TiN and silicon steel sheet.

Ti N (38-1420)*				$\alpha$ -Fe (06-0696)*			
d(Å)	Int.	hkl	Mark**	d(Å)	Int.	hkl	Mark**
2.4492	72	111	▲	2.0268	100	110	○
2.1207	100	200	■	1.4332	20	200	□
1.4997	45	220	●	1.1702	30	211	
1.2789	19	311		1.0134	10	220	

\* JCPDS  
\*\* Notation of poles in pole figures

この場合の集合組織において、TiNの(111)極点図の作成においては、TiNの(111)が2.4492Åであるので、TiN単独の(111)極 {極点図中で▲印を使用} が検出されると考えられる。これに対して、珪素鋼板(Table 1の $\alpha$ -Fe)の(100)極点図の作成においては、 $\alpha$ -Feの(200)が1.4332Åであるので、珪素鋼板の(200)極 {□印を使用} とTiNの(220)極 {Table 1のTiNの(220)の1.4997Åで、●印を使用}の二層の組織が検出されると考えられる。

また、TiN膜の(110)極点図と珪素鋼板の(110)極点図を同時に測定に際しては、TiNの(110)極点図上には、TiNの(220)が1.4997Åであるので、TiNの(220)極 {●印を使用} と珪素鋼板の(200)極 {□印を使用}の二層の組織が出現す

る。珪素鋼板の(110)極点図上には、 $\alpha$ -Feの(110)が1.4332 Åであるので、珪素鋼板の(110)極点図(○印を使用)とTiNの(220)極点図(●印を使用)の二層の組織が検出されると考えられる。

### 3. 実験結果

Fig. 3は、HCD法とEB+RF法によるTiN被覆一方向性珪素鋼板の磁束密度 $[B_s(T)]$ と鉄損 $[W_{17/50}(W/kg)]$ の向上度合いをチェック後のエプスタイン試料を30mm×30mmに切断後のX線回折結果を示す。HCD法では、TiNの強い(111)ピークのみが検出され、EB+RF法では、TiNの(111)、

(200)および(220)の強いピークと弱い(311)ピークが検出される。この結果は、前報の薄膜X線回折結果<sup>4)</sup>とほぼ同様の結果を示しているが、本実験のX線回折では、珪素鋼の(110)ピークが検出される。

Fig. 4および5は、X線測定終了した試料について、SSD付全自動極点図測定装置を用いて、これらTiN膜と珪素鋼板の集合組織を同時に測定した結果を示したものである。すなわち、Fig. 4は、HCD法とEB+RF法によるTiN膜の(111)極点図と珪素鋼板の(100)極点図で、Fig. 5は、同様の方法によるTiN膜の(110)極点図と珪素鋼板の(110)極点図を示したものである。

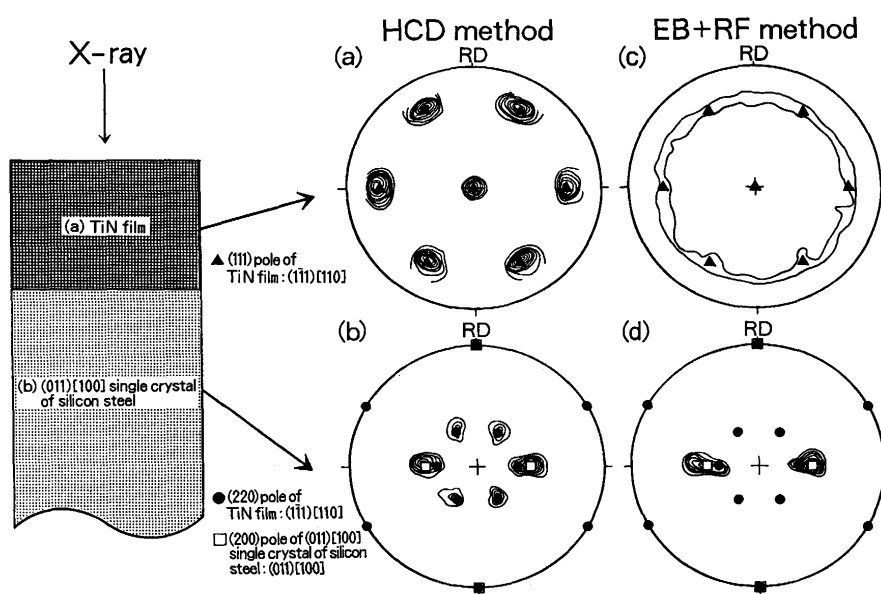


Fig. 4.  $(111)_{TiN}$  pole figure of TiN film and  $(100)_{Si-steel}$  pole figure of  $(011)[100]$  single crystal of silicon steel TiN-coated by HCD and EB+RF methods.

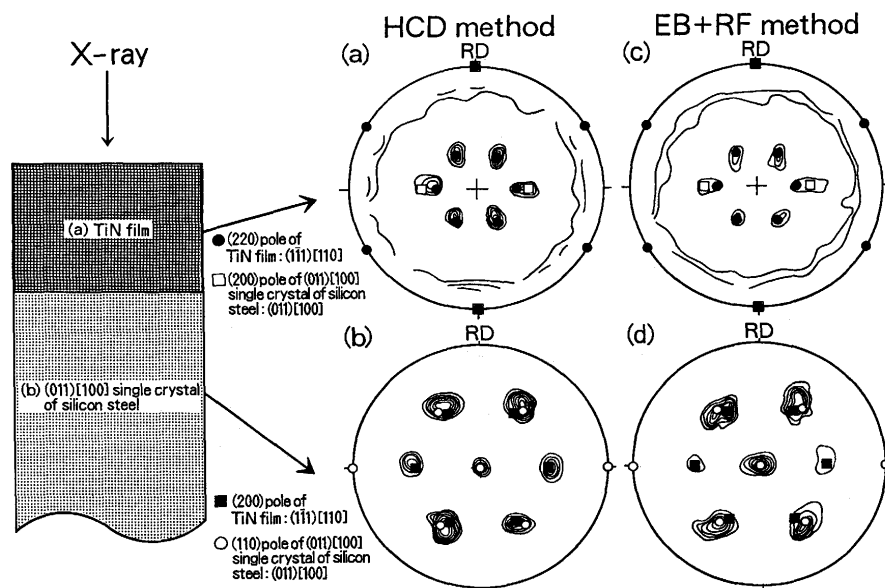


Fig. 5.  $(110)_{TiN}$  pole figure of TiN film and  $(110)_{Si-steel}$  pole figure of  $(011)[100]$  single crystal of silicon steel TiN-coated by HCD and EB+RF methods.

Table 2. Ionization rates of Ti atoms on the substrate surface of thin films coated by the HCD and EB+RF methods.

	HCD method	EB+RF method
$\frac{\text{Ti ions}}{\text{Ti atoms}}$	43 %	6 %

まず、Fig. 4の中のHCD法による(a)TiN膜の(111)極点図は、(111)[110]方位に極端に優先配向した集合組織を示している。このときの(b)珪素鋼板の(100)極点図も同様に(011)[100]方位に極端に優先配向した集合組織を示している。この場合、珪素鋼板の2つの(200)極のピーク強度は、TiNの6つの(220)極の中でTD軸上の2つの(220)極も同時に検出されるため楕円形状となる。これに対してEB+RF法による(c)TiN膜の(111)極点図は、弱い(111)面内回転した集合組織を示す。また、このときの(d)珪素鋼板の(100)極点図は、(011)[100]方位に極端に優先配向し、HCD法の場合と同様、珪素鋼板の2つの(200)極は、TiNの(220)極も検出されるため楕円形状を示している。しかし、HCD法で観察された他の上下4つのTiNの(220)極は検出されていない。

Fig. 5の中のHCD法による(a)TiN膜の(110)極点図は、(111)[110]方位に優先配向した集合組織を示している。この場合、TiN中の6つの(220)極の中でTD軸上の2つのTiNの(220)極と珪素鋼板の(200)極が共に検出されるため楕円形状となっているが、ピーク形状はFig. 4の珪素鋼板の(200)極に比較し非常に弱い。このときの(b)珪素鋼板の(110)極点図は、(011)[100]方位に極端に優先配向した集合組織を示している。この場合、珪素鋼板の上下の4つの(110)極は、TiNの(200)極と共に検出される。これに対してEB+RF法による(c)TiN膜の(110)極点図は、(111)[110]方位の集合組織であるが、HCD法に比較して弱くなっている。また、このときの(d)珪素鋼板の(110)極点図は、(011)[100]方位に極端に優先配向しているが、TiNの(200)極は、HCD法の場合に比較して弱くなっている。

Table 2にはHCD法とEB+RF法でTiのイオン化率を測定した結果を示すが、HCD法では43%の高イオン化率である。これに対してEB+RF法では6%の小さな値である。本実験のEB+RF法のイオン化率の測定結果は、黄、田畑<sup>9)</sup>らの4%に比較して若干高い値であるが、EBの実験条件、例えば、走査速度等によっても僅かの変化が考えられるので、この4%の値は実験誤差内と思われる。また、これらのイオン化率の測定結果は岡田<sup>9)</sup>の記述と一致している。

#### 4. 考察

前報<sup>9)</sup>の一台のイオンプレーティング装置内でHCD法と

EB+RF法の二種類の方法によりTiN被覆した一方向性珪素鋼板の磁気特性および磁区構造の磁壁間隔の比較、あるいはTiN膜の電顕観察、X線回折、色調、および化学分析による膜質の比較ならびに本実験のイオン化率の比較から、HCD法によるTiNのコーティング膜は、EB+RF法よりも優れていること、そしてそのようなTiN膜は、緻密で平滑性に優れ、再現性良くコーティングできるとともにTiのイオン化率も43%と高いことが明らかとなった。これに対してEB+RF法では、磁気特性がHCD法の約半分程度し改善されず、このTiN膜も大きい粒子で構成され、表面が非常に粗く、Tiのイオン化率も6%と低いことも明らかとなった。

なお、本実験のコーティング手法によるTiN膜の集合組織は、実験方法で詳述したように、理想的な(011)[100]方位を有する珪素鋼単結晶マトリックス上に、HCD法を用いてTiNをコーティングした場合においてのみ、Fig. 4および5のような極端な集合組織の差が得られ、通常の一方向性珪素鋼板マトリックス上での同様の方法<sup>10)</sup>によるTiNコーティングではこのような極端な集合組織の差が得られなく、且つTiNの極点図中の各極のピーク強度もまちまちである。すなわち、TiNコーティングする際に使用する珪素鋼マトリックスの方位集積度の差によって、その上にコーティングされたTiN膜の集合組織の集積度も大きく変化すると考えられる。

本実験の集合組織の測定結果から、HCD法による珪素鋼板上のTiN膜は(111)[110]方位に強く配向した集合組織を示す。すなわち、HCD法においては、珪素鋼マトリックスとの整合【(111)<sub>TiN</sub>//(011)<sub>Si-steel</sub>, [110]<sub>TiN</sub>//[100]<sub>Si-steel</sub><sup>11)</sup>】を満足して優先成長するのに較べて、EB+RF法では、TiNの(111)[110]方位の集積度が悪く珪素鋼マトリックス整合が良好な状態ではないため、結果として磁気特性の向上や密着性が悪くなると考えられる。本実験においては一台のイオンプレーティング装置内でHCD法とEB+RF法の二種類の方法により同一レベルの磁気特性を有する珪素鋼板上のTiNのコーティング実験を行った後、同じ条件で集合組織を測定しているため、これらTiN膜の集合組織の顕著な相違は、コーティング手法の相違によるものと考えられる。

次に、HCD法でコーティングしたTiN膜は、EB+RF法と異なり、何故緻密で平滑性に優れているのかについて考察する。まず、Tiのイオン化率の測定結果から、HCD法では、43%の①高イオン化率の高密度プラズマ雰囲気中でのコーティングであること、次に、X線構造解析および集合組織の測定結果から、②(111)[110]方位に極端に配向したTiN膜であること、さらにTiNのようなNaCl型を持つ結晶構造においては③(111)の表面エネルギー<sup>12)</sup>が他の(100)あるいは(110)よりも大きく、且つ成長速度も速いことが指摘できる。TiNの(111)面是最稠密面であり、TiとTiの原子間隔が最近接間隔である。したがって、TiN膜の(111)面上においては

Ti原子が最稠密に配列しているため、TiN膜が緻密で、平滑になると考えられる。以上、HCD法でのTiNコーティングは、上記のこれら①、②および③の条件を満足させることができるために、緻密で平滑性に優れたTiN膜を有するイオンプレATINGが可能であると推論される。

最後に、HCD法でTiNコーティングした場合、一方向性珪素鋼板の磁気特性や密着性は、EB+RF法に比較して顕著に向上するのにかんしてである。まず、①珪素鋼板上のTiNのセラミック膜は、珪素鋼マトリックスとの密着性の確保が最重要であり、この密着性【HCD法では、珪素鋼マトリックス上でTiN膜の最適な混合層を作り出すことが可能】が確保された状況で、②珪素鋼マトリックス上でTiNとの良い整合性【 $(110)_{\text{TiN}}$ 方向と $(100)_{\text{Si-steel}}$ 方向とを整合させたときのミスフィットは、4.5%】を持って $(\bar{1}\bar{1}1)(110)$ 方位に優先成長したTiN膜は、 $[100]$ の一軸方向に強力な弾性張力の付与が可能であるため、③極端な磁区細分化を達成し、結果として一方向性珪素鋼板の超低鉄損化が可能になると考えられる。

## 5. 結言

一台のイオンプレATING装置内でHCD法とEB+RF法の二種類の方法により一方向性珪素鋼板表面上にTiNを被覆して磁気特性を調査した後、SSD付全自動極点図測定装置を用いて、これらTiN膜と珪素鋼板の二層の集合組織を同時に測定した。また、両手法におけるTiのイオン化率を測定してTiNの膜質の相違も比較検討した結果、次のことが明らかとなった。

(1) HCD法によるTiN膜の $(111)$ 極点図は、 $(\bar{1}\bar{1}1)(110)$ 方位に極端に優先配向した集合組織を示すとともに、このときの $(011)[100]$ 方位の珪素鋼単結晶の $(100)$ 極点図も同様に

$(011)[100]$ 方位に極端に優先配向した集合組織を示した。

(2) これに対してEB+RF法によるTiN膜の $(111)$ 極点図は、 $(111)$ 面内回転した集合組織であるが、HCD法に比較して弱く、ランダムな集合組織であった。また、このときの $(011)[100]$ 方位の珪素鋼単結晶の $(100)$ 極点図は、 $(011)[100]$ 方位に極端に優先配向し、HCD法の場合と同様の集合組織を示した。

(3) (1)および(2)結果から判るように、TiN膜と珪素鋼マトリックスの二層の集合組織は、SSD付全自動極点図測定装置を用いて、同時に測定することが可能である。

(4) HCD法のTiN膜は、基板へ到達するTiのイオン化率が43%と高く、EB+RF法でのTiN膜はTiのイオン化率も6%と低かった。

(5) HCD法によるTiN膜は、 $(111)[110]$ 方位に優先配向した集合組織を示したのに較べて、EB+RF法では、配向性の弱い集合組織が得られた。

## 文 献

- 1) Y.Inokuti, K.Suzuki and Y.Kobayashi: Mater. Trans. JIM., **33** (1992), 946.
- 2) 井口征夫, 鈴木一弘, 小林康宏: 鉄と鋼, **80** (1994), 932.
- 3) 井口征夫: 日本金属学会誌, **59** (1995), 347.
- 4) 井口征夫, 鈴木一弘, 小林康宏: 日本金属学会誌, **59** (1995), 213.
- 5) 片山道雄, 下村順一, 山下裕之, 菊地哲夫, 稲子義雄: 日本金属学会会報, **33** (1994), 625.
- 6) T.Nozaawa, T.Yamamoto, Y.Matsuo and Y.Ohya: IEEE Trans., **Mag-14** (1978), 252.
- 7) S.Komiya and K.Tsuruoka: Japan J.Appl. Phys. Suppl., **2** (1974), 415.
- 8) 黄 燕清, 田畑三郎: 真空技術による高機能コーティング, 日刊工業新聞社発行, (1987), 200.
- 9) 岡田雅年: 金属表面技術, **35** (1984), 1, 2.
- 10) 未発表データ.
- 11) 井口征夫: 材料とプロセス, **8** (1995), 1589.
- 12) 王 東冬, 村田英昭, 沖 猛雄: 表面技術, **41** (1990), 382.