

プラズマ表面改質膜の残留応力測定と機械的諸特性に関する研究

著者	三木 靖浩
発行年	2016-09-16
学位授与機関	関西大学
学位授与番号	34416乙第492号
URL	http://doi.org/10.32286/00000158

論文博士

2016年9月

関西大学審査学位論文

プラズマ表面改質膜の残留応力測定と
機械的諸特性に関する研究

三木靖浩

目 次

第1章 緒 論	1
1.1 本研究の背景および目的	1
1.2 優先配向した立方晶系多結晶膜の X 線残留応力解析	3
1.3 顕微ラマン分光法による残留応力解析	10
1.4 本論文の構成	12
参考文献	13
第2章 優先配向した TiN 膜の X 線残留応力測定と機械的諸特性	17
2.1 緒言	17
2.2 実験方法	17
2.2.1 基板	17
2.2.2 アークイオンプレーティング(AIP)法の概要、装置および成膜方法	18
2.2.3 イオンビームミキシング(IBM)法の概要、装置および成膜方法	22
2.2.4 TiN 膜および基板の硬さ試験	24
2.2.5 TiN 膜の X 線残留応力測定	25
2.2.6 TiN 膜の膜厚測定、表面粗さ測定および摩擦摩耗試験	26
2.3 結果および考察	27
2.3.1 AIP 法における成膜条件と基板温度および TiN 膜の膜厚との関係	27
2.3.2 IBM 法における成膜条件と基板温度および TiN 膜の膜厚との関係	29
2.3.3 基板および TiN 膜の硬さに及ぼすバイアス電圧の影響	30
2.3.4 基板および TiN 膜の硬さに及ぼす成膜圧力の影響	31
2.3.5 バイアス電圧の違いによる TiN 膜の結晶配向性の変化	34
2.3.6 AIP 法により成膜した TiN 膜の結晶配向性および X 線残留応力	36
2.3.7 IBM 法により成膜した TiN 膜の結晶配向性および X 線残留応力	43
2.3.8 TiN 膜の表面粗さおよび摩擦摩耗特性	45
2.4 結言	49
参考文献	50
第3章 優先配向した酸窒化クロム(Cr(N _{1-x} O _x))膜の X 線残留応力と諸特性	52
3.1 緒言	52
3.2 実験方法	53
3.2.1 非平衡型マグネトロンスパッタリング(UBMS)法の概要および成膜方法	53
3.2.2 Cr(N _{1-x} O _x)膜における結合状態の分析	54
3.2.3 Cr(N _{1-x} O _x)膜の表面性状、破断面性状の観察および組成分析	56

3.2.4	Cr(N _{1-x} O _x)膜の X 線回折による構造解析および X 線残留応力測定	56
3.2.5	Cr(N _{1-x} O _x)膜の表面抵抗率測定	57
3.3	結果および考察	59
3.3.1	Cr(N _{1-x} O _x)膜の組成	59
3.3.2	Cr(N _{1-x} O _x)膜の破断面性状および表面性状	60
3.3.3	Cr(N _{1-x} O _x)膜の結晶構造および X 線残留応力	61
3.3.4	Cr(N _{1-x} O _x)膜の赤外分光スペクトル	67
3.3.5	Cr(N _{1-x} O _x)膜の表面抵抗率	68
3.4	結言	69
	参考文献	70

第 4 章	プラズマイオン注入成膜(PBIID)法によって成膜した DLC 膜の残留応力と SiC 微粒子ピーニング処理基板上に成膜した DLC 膜の摩擦摩耗特性	72
4.1	緒言	72
4.2	実験方法	72
4.2.1	プラズマイオン注入成膜(PBIID)法の概要および成膜方法	72
4.2.2	DLC 膜の膜厚測定、ヤング率・硬さ測定およびラマン分光測定	74
4.2.3	DLC 膜の残留応力測定	75
4.2.4	SiC 微粒子ピーニング処理および DLC 膜の成膜	76
4.2.5	SiC 微粒子ピーニング処理した基板表面近傍の硬さ、残留オーステナイト量、 X 線残留応力測定、表面性状および表面分析	77
4.2.6	DLC 膜の硬さ試験およびスクラッチ試験	78
4.3	結果および考察	78
4.3.1	DLC 膜の成膜速度および成膜時の基板温度	78
4.3.2	DLC 膜のヤング率および硬さ	79
4.3.3	DLC 膜のラマン分光測定、硬さおよび残留応力	81
4.3.4	基板表面近傍に及ぼす SiC 微粒子ピーニング処理の影響	86
4.3.5	DLC 膜の密着性に及ぼす SiC 微粒子ピーニング処理の影響	88
4.3.6	錠剤成形用金型(杵)への適用	93
4.4	結言	96
	参考文献	97

第 5 章	顕微ラマン分光法による DLC 膜の残留応力測定	99
5.1	緒言	99
5.2	実験方法	99
5.2.1	DLC 膜の成膜方法および膜厚の測定	99

5.2.2	成膜後の基板の反りによる DLC 膜の残留応力測定、DLC 膜の sp^3/sp^2 結合比 と水素含有量の測定および DLC 膜の硬さとヤング率の測定	100
5.2.3	DLC 膜のラマンスペクトル解析および G ピークのラマンシフトの決定方法	100
5.3	結果および考察	101
5.3.1	無ひずみ状態の G ピークのラマンシフト	101
5.3.2	G ピークのラマンシフトと DLC 膜に存在する残留応力との関係	103
5.3.3	基板の反りから求めた残留応力と D ピークのラマンシフトとの関係	107
5.3.4	DLC 膜のヤング率と G ピーク、D ピークのラマンシフトとの関係	108
5.3.5	G ピークのラマンシフトから求めた DLC 膜の残留応力と硬さとの関係	109
5.4	結言	110
	参考文献	111

第 6 章 プラズマ窒化法によりオーステナイト系ステンレス鋼表面に形成した

	S 相の X 線残留応力と S 相上に成膜した DLC 膜の残留応力測定	113
6.1	緒言	113
6.2	実験方法	113
6.2.1	S 相 (γ_N 相) の形成および S 相上への DLC 膜の成膜	113
6.2.2	S 相の X 線残留応力測定および X 線的弾性定数の測定	114
6.2.3	DLC 膜のラマン分光測定および残留応力解析	115
6.3	結果および考察	117
6.3.1	プラズマ窒化処理した基板の外観および断面性状	117
6.3.2	S 相の X 線応力定数および残留応力	118
6.3.3	無ひずみ DLC 膜の G ピークのラマンシフト	121
6.3.4	S 相上に成膜した DLC 膜の残留応力	122
6.4	結言	124
	参考文献	125

第 7 章 総 論

謝 辞

研究業績

第1章 緒論

1.1 研究の背景および目的

切削工具、金型および各種機械部品の耐熱性、耐摩耗性ならびに耐腐食性などの特性を向上させるため、種々のドライコーティング法を活用して窒化チタン (TiN)、窒化クロム (CrN)、窒化アルミニウム (AlN) およびダイヤモンドドライカーボン (DLC) などの様々な硬質膜が用いられている。ドライプロセスによる硬質膜の形成方法を大別すると、化学的蒸着 (CVD) 法および物理的蒸着 (PVD) 法がある。これらのドライプロセスを活用して、硬さなど所望する機械的諸特性を持つ硬質膜を成膜するためには、成膜方法の選定や成膜条件について検討を加えなければならない。CVD 法は、皮膜形成時の化学反応に必要なエネルギーの励起方法によって分類でき、試料となる基板を加熱してエネルギーを得る熱 CVD 法、およびチャンバ内に発生させたガスプラズマからエネルギーを得るプラズマ CVD 法とに分類することができる¹⁾。一方、PVD 法は、スパッタリング法およびイオンプレーティング法に大別することができる。スパッタリング法はスパッタ現象に素過程を置いた非熱平衡蒸発を用いる成膜法であり、工業的にも広く活用されている²⁾。イオンプレーティング法は、ターゲット材をプラズマ中でイオン化して成膜する方法である。

硬質膜のうち TiN 膜や CrN 膜などの窒化物皮膜の成膜には、従来から PVD 法が多く用いられており、これまでも盛んに研究開発が行われている³⁾。TiN 膜は、機械的諸特性の向上を目的とした構造用硬質膜としてだけでなく、時計の外装品³⁾や装飾品の皮膜、超真空部品用の皮膜⁴⁾ならびに電子デバイスにおける拡散防止膜⁵⁾として適用されている。スパッタリング法の場合、真空容器内に導入するガスの混合比および圧力⁶⁾、ターゲットへの投入電力⁷⁾が、皮膜の組成、結晶組織ならびに機械的諸特性を左右する要因となっている。また、スパッタリング法やイオンプレーティング法では、試料となる基板に負のバイアス電圧を印加し、皮膜の緻密性や基板との密着性を向上させている^{8)~10)}。

一方、現状で使用可能な部品や製品の材料特性を活かし、かつ材料表面に低摩擦・低摩耗ならびに耐焼付き性などの種々の機械的諸特性を付与することができる表面改質処理が行われている¹¹⁾。一般的に、ドライコーティング膜は軟質膜と硬質膜とに大別することができ、軟質膜は主に低摩擦化を図ることを目的とし、硬質膜は耐摩耗性を向上させることを目的としている。これら皮膜の中でも、DLC 膜を中心とした炭素系皮膜が、近年盛んに用いられるようになってきている^{12), 13)}。DLC 膜は sp^3 結合を有した非晶質の炭素系皮膜であり、表面平滑性、高硬度、高熱伝導性および低摩擦係数などの優れた特性を有している。そのため、DLC 膜は、金型、塑性加工工具、磁気記録材およびしゅう動部材などをはじめ多くの分野において適用が期待され、すでに市場にも導入されている¹⁴⁾。

そのようなドライコーティングにより成膜した硬質膜に存在する残留応力と機械的諸特性に関しては多くの研究成果が報告されており、硬さに代表される機械的諸特性と残留応力との間には相関関係が認められている^{15)~19)}。材料表面および皮膜に存在する残留応力の測定方法として、以下の方法が用いられている。

(1) バルジ法による残留応力測定

小径の円孔の上に皮膜を成膜し、皮膜の表裏に与えた圧力差による膨らみから、皮膜に存在する残留応力およびひずみを求める方法²⁰⁾である。測定される残留応力は等二軸応力であり、微細加工技術を活用した測定²¹⁾も行われている。

(2) 基板の反りによる残留応力測定

薄板基板の上に皮膜を成膜した後の基板の反り量から、皮膜に存在する残留応力を求める方法²²⁾である。測定される残留応力は等二軸応力であり、基板厚さに制限がある。

(3) X線回折法による残留応力測定

材料を構成している結晶にひずみが負荷されると、それに応じた格子面間隔に変化が生じるため、この格子面間隔の変化から材料表面近傍に存在する残留応力を求める方法である。結晶格子の回折を利用しているため、測定対象は結晶体である必要はあるが、特別な前処理が不必要であり、応力成分を分離することができる²³⁾。

(4) ラマン分光法による残留応力測定

材料表面にレーザー光を照射したときに生じる、材料表面近傍のひずみに応じたラマン散乱光のラマンシフトから、材料表面近傍に存在する残留応力を求める方法²⁴⁾である。単結晶の場合、ひずみの方向が決まっているため応力成分を分離することができ、約1 μm 域の局所的な応力を測定することができる²⁵⁾。しかし、多結晶体の場合、応力成分を分離することが困難であり、測定される応力は相応力となる。また、金属結合の場合、ラマン散乱強度は非常に弱く、ラマンシフトもほとんど生じない。

これらの残留応力測定方法のうちX線残留応力測定法は、結晶に作用している応力をX線の侵入深さ領域において平均化して評価できる非破壊評価法である。このX線残留応力測定法をTiN膜などの硬質膜に適用した場合、X線の有効侵入深さが数 μm となることから、硬質膜の厚さ方向全体に存在する残留応力を平均化して評価することができる。そのため、X線による硬質膜の残留応力測定は、非常に有用である。しかし、ドライコーティング法を用いて成膜した硬質膜は、優先配向性を示すことが報告されている^{26)~29)}。優先配向性を示す硬質膜は巨視的な等方均質体ではないため、1.2節に記述する通常の $\sin^2\Psi$ 法を用いたX線残留応力測定法は適用できない。また、長時間安定して硬質膜の機械的諸特性を維持するためには、優先配向性を示す硬質膜に対してもその機械的諸特性に大きな影響を及ぼす残留応力に関する情報を得る必要がある。しかし、実際に優先配向した硬質膜に存在する残留応力を評価した研究^{30)~34)}は少なく、アルミニウムに代表される軽量な金属上に成膜した優先配向膜に存在する残留応力を評価した例は、見当たらない。

本研究では、[111]優先配向および[110]優先配向したTiN膜、ならびに[100]優先配向した酸化クロム($\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$)膜のX線残留応力測定方法を構築し、機械的諸特性との関係について検討した。一方、DLC膜は非晶質の硬質膜であるため、X線による残留応力測定ができないため、ドライコーティング法によって成膜したDLC膜の残留応力測定は、基板の反りからStoneyの式²²⁾に基づいて求めている。本研究では、新たに、顕微ラマン分光法を用いたDLC膜の残留応力測定方法を提案・構築し、Gピークのラマンシフトの変動から求めたDLC膜の残留応力と硬さとの相関について検討した。

1.2 優先配向した立方晶系多結晶膜の X 線残留応力解析

Fig. 1.1 に示すように、波長 λ の X 線が結晶体に入射したとき、回折角 2θ と回折格子面間隔 d との間には、(1.1) 式の Bragg の関係式が成り立つ。

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.1)$$

結晶体に応力が作用してひずみが生じた場合、作用した応力によって結晶体の回折格子面間隔 d は、無ひずみ状態の回折面間隔 d_0 から $d_0 + \Delta d$ に変化する。波長 λ が一定であれば、(1.1) 式を微分すると、次の(1.2)式の関係式が得られる。

$$\Delta\theta = \theta - \theta_0 = -\tan \theta \cdot \frac{\Delta d}{d_0} = -\tan \theta_0 \cdot \epsilon \quad (1.2)$$

すなわち、結晶体の回折格子面間隔 Δd の変化に応じて、X 線回折角も $\Delta\theta$ 変化することになる。X 線残留応力測定の基本原理は、結晶体に作用する応力を、この回折角の変化を測定に対応した回折面のひずみを用いて求めることである。X 線回折に寄与する多数の結晶から求められるひずみはマクロなひずみに対応し、マクロなひずみと応力との間には等方弾性論の関係が成り立つ。

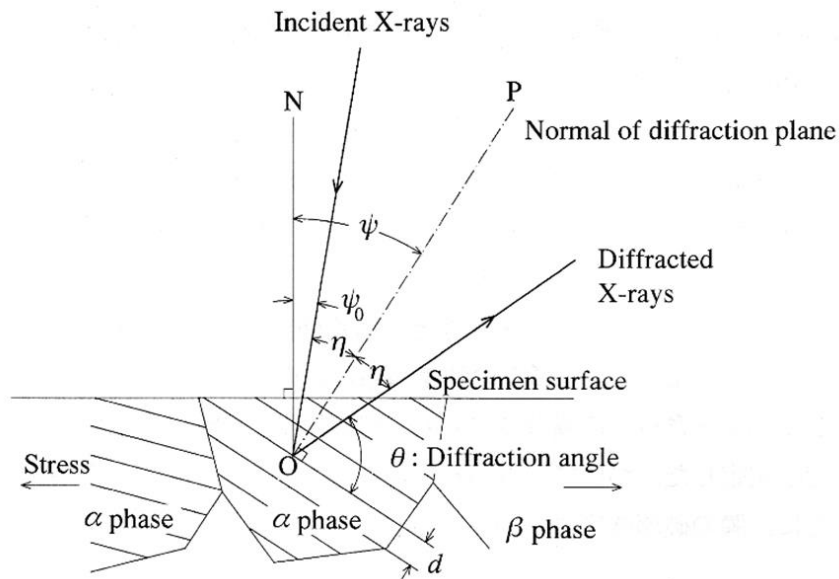


Fig. 1.1 Schematic of X-ray diffraction from the crystal.

Fig. 1.2 に示すように、測定位置を O 点とし、試料面内の主応力を σ_1 および σ_2 とし、X 線が試料表面のみにしか侵入しないことを考慮して平面応力 $\sigma_3 = 0$ であると仮定する。また、対応する主ひずみを、 ϵ_1 、 ϵ_2 および ϵ_3 とし、試料面内において主応力方向 σ_1 より φ 回転した方向に x-y 座標を Fig. 1.2 のようにとり、x-y 平面内での応力をそれぞれ σ_x および σ_y とし、z 方向の応力を σ_z として、対応するひずみを ϵ_x 、 ϵ_y および ϵ_z とする。このとき、各応力と各ひずみとの関係は、次の(1.3)式～(1.5)式で表すことができる。

$$\epsilon_x = \frac{\sigma_x - \nu\sigma_y}{E} \quad (1.3)$$

$$\epsilon_z = \epsilon_3 = -\nu \cdot \frac{\sigma_x + \sigma_y}{E} \quad (1.4)$$

$$\epsilon_y = \frac{\sigma_y - \nu\sigma_x}{E} \quad (1.5)$$

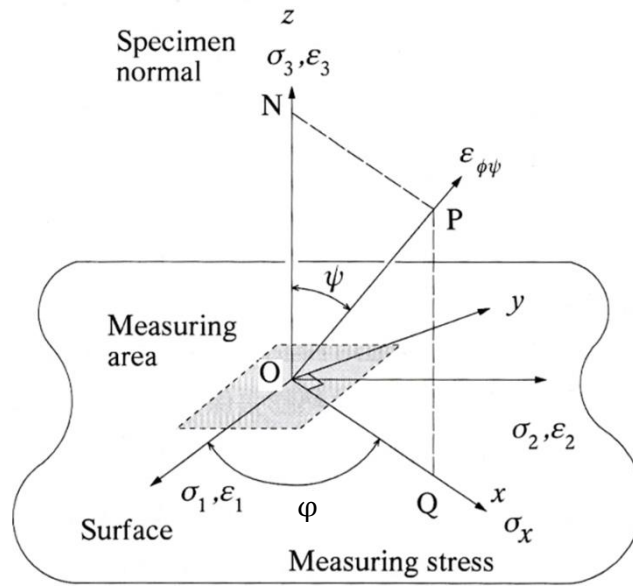


Fig. 1.2 Coordinates for stress and strain.

ここで、 E はヤング率であり、 ν はポアソン比である。測定する応力を σ_x とした場合、Fig. 1.2 における OP 方向のひずみ $\epsilon_{\phi\psi}$ は、次の(1.6)式として示すことができる。

$$\begin{aligned} \epsilon_{\phi\psi} &= \epsilon_1 \cos^2 \phi \cdot \sin^2 \psi + \epsilon_2 \sin^2 \phi \cdot \sin^2 \psi + \epsilon_3 \cos^2 \psi \\ &= (\epsilon_1 \cos^2 \phi + \epsilon_2 \sin^2 \phi) \cdot \sin^2 \psi + \epsilon_3 (1 - \sin^2 \psi) \end{aligned} \quad (1.6)$$

ここで、 Ox 方向のひずみ ϵ_x は、(1.7)式で表すことができる。

$$\epsilon_x = \epsilon_1 \cos^2 \phi + \epsilon_2 \sin^2 \phi \quad (1.7)$$

(1.7)式を(1.6)式に代入すると、次の(1.8)式が得られる。

$$\epsilon_{\phi\psi} = \epsilon_x \sin^2 \psi + \epsilon_y (1 - \sin^2 \psi) \quad (1.8)$$

(1.8)式の右辺に(1.3)式および(1.5)式を代入すると、次の(1.9)式が得られる。

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1+\nu_x}{E} \sigma_x \sin^2 \Psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (1.9)$$

さらに、(1.2)式の ε と(1.9)式の $\varepsilon_{\varphi\psi}$ とが同値であるとする、次の(1.10)式が得られる。

$$2\theta_{\varphi\psi} = 2\theta_0 - 2 \frac{1+\nu}{E} \tan\theta_0 \sigma_x \sin^2 \Psi + \frac{2\nu}{E} \tan\theta_0 (\sigma_x + \sigma_y) \quad (1.10)$$

(1.9)式または(1.10)式が X 線残留応力測定の基本式となり、 2θ と $\sin^2 \Psi$ との間には直線関係がある。したがって、二点以上の Ψ 値に対して回折角 2θ を測定し、 2θ - $\sin^2 \Psi$ 線図を作成することによって、回帰直線の傾き M から σ_x を求めることができ、 σ_x は次の(1.11)式で求めることができる。この測定方法は、通常、 $\sin^2 \Psi$ 法としてよく用いられている。

$$\sigma_x = S \cdot M \quad (1.11)$$

ここで、 S (MPa/deg) は応力定数であり、 S および M は、それぞれ次の(1.12)式および(1.13)式で表すことができる。

$$S = -\cot\theta_0 \frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \frac{\pi}{180} \quad (1.12)$$

$$M = \frac{\partial 2\theta}{\partial \sin^2 \Psi} \quad (1.13)$$

ここで、 2θ は回折角(deg)である。ヤング率 E は特定の結晶面からの X 線ひずみに起因する値であるため、X 線的弾性率として定義されており、X 線残留応力測定に用いる回折面によって異なる回折面依存性を有している。

X 線残留応力測定では通常、上記の $\sin^2 \Psi$ 法により応力測定が行われている。しかし、この $\sin^2 \Psi$ 法を X 線残留応力測定に適用するためには、広範囲の Ψ 角において格子面間隔 d の測定が可能でなければならない。この測定は、対象としている材料が微小かつランダムな配向を有している結晶の集合体である場合においてのみ可能である。すなわち、ある結晶方位に優先配向性を示すような硬質皮膜に対して、この $\sin^2 \Psi$ 法による X 線残留応力測定を適用することは非常に困難である。英ら³²⁾は、C 軸配向した窒化アルミニウム (AlN) 膜の残留応力解析法について検討し、配向性を示す皮膜の新しい解析法を提案した。その後、種々の優先配向性を有する立方晶系の X 線残留応力解析法^{33)~35)}が提案されている。第2章および第3章において記述する研究³⁵⁾は、以下の理論に基づいている。

Fig. 1.3 に示すように、立方晶単結晶の [110] 方向、[010] 方向および [001] 方向と一致するようにそれぞれ C_1 軸方向、 C_2 軸方向および C_3 軸方向をとり、直交座標系 (結晶系: C 系) を決める。C 系における弾性コンプライアンステンソルを S_{ij}^C と表すと、ひずみテンソル ε_{ij}^C と σ_{kl}^C との間には、次の(1.14)式の Hooke の法則が成り立つ。

$$\varepsilon_{ij}^C = S_{ijkl}^C \cdot \sigma_{kl}^C \quad (1.14)$$

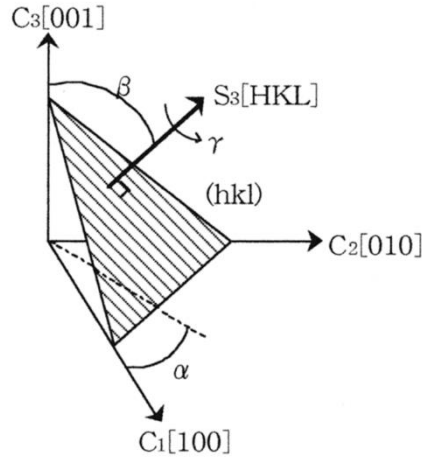


Fig. 1.3 Definition of crystal system.

次に、Fig. 1.4 に示すように、二つの直交座標系を用いて、C系を Euler 角 (α , β , γ) で回転させて新しい座標軸 S_1 軸、 S_2 軸および S_3 軸をそれぞれ試験片の長さ方向、幅方向および厚さ方向と一致するように試料座標系 (S系) を決める。このとき、C系から S系への座標変換テンソル π_{ij} は、次の(1.15)式で与えられる。

$$\pi_{ij} = \begin{bmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \beta \cos \gamma \\ -\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma & -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \beta \sin \gamma \\ \cos \alpha \sin \beta & \sin \alpha \sin \beta & \cos \beta \end{bmatrix} \quad (1.15)$$

単結晶体が S_3 軸方向に $[HKL]$ 配向しているとする、 S_3 軸の方向余弦 π_{3j} は、

$$(\pi_{31}, \pi_{32}, \pi_{33}) = \frac{1}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}} (H, K, L) \quad (1.16)$$

で表すことができるため、角 α および角 β は、次の(1.17)式および(1.18)式から求めることができる。

$$\alpha = \arctan\left(\frac{K}{H}\right) \quad (1.17)$$

$$\beta = \arccos\left(\frac{L}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}\right) \quad (1.18)$$

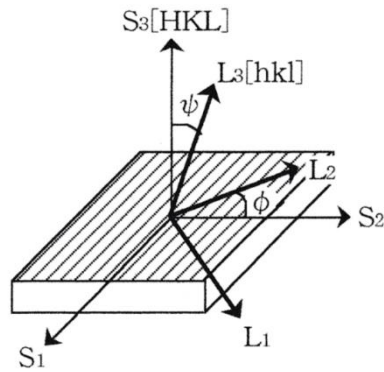


Fig. 1.4 Relationship between the specimen system and the laboratory system.

さらに、この S 系を Euler 角 $(\Psi, \varphi, 0)$ で回転させることによって、 L_3 軸が回折面 (hkl) の法線方向と一致するように実験室座標系 (L 系) を決める。S 系から L 系への座標変換テンソル ω_{ij} は、次の(1.19)式で与えられる。

$$\omega_{ij} = \begin{bmatrix} \cos \Psi \cos \varphi & \cos \Psi \sin \varphi & -\sin \Psi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ \sin \Psi \cos \varphi & \sin \Psi \sin \varphi & \cos \Psi \end{bmatrix} \quad (1.19)$$

また、C 系における L_3 軸の方向余弦 γ_{3j} は、

$$(\gamma_{31}, \gamma_{32}, \gamma_{33}) = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}(h, k, l) \quad (1.20)$$

で表すことができる。

Fig. 1.5 は、C 系、S 系および L 系と座標変換 π_{ij} 、 ω_{ij} および γ_{ij} との関係を示す。

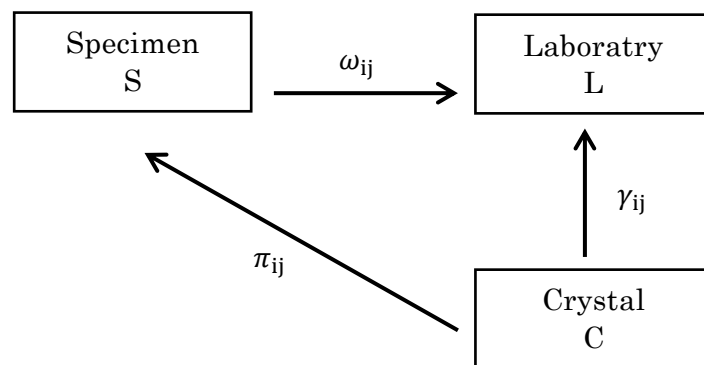


Fig. 1.5 Transformation matrices among the specimen system, the crystal system and the laboratory system.

なお、方向余弦 γ_{3j} は、(1.21)式の座標変換式によって(1.22)式のように回転角 φ 、 Ψ および γ で表すことができる。

$$\gamma_{ij} = \omega_{ik} \cdot \sigma \quad (1.21)$$

$$\begin{bmatrix} \gamma_{31} \\ \gamma_{32} \\ \gamma_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\pi_{31}\pi_{33} \cos(\varphi+\gamma) - \pi_{32} \sin(\varphi+\gamma)}{\sqrt{1-\pi_{33}^2}} \sin \Psi + \pi_{31} \cos \Psi \\ \frac{\pi_{32}\pi_{33} \cos(\varphi+\gamma) - \pi_{31} \sin(\varphi+\gamma)}{\sqrt{1-\pi_{33}^2}} \sin \Psi + \pi_{32} \cos \Psi \\ -\sqrt{1-\pi_{33}^2} \cos(\varphi+\gamma) \sin \varphi + \pi_{33} \cos \Psi \end{bmatrix} \quad (1.22)$$

この(1.21)式および(1.22)式を Euler 角について解くと、次の(1.23)式および(1.24)式を得ることができる。

$$\Psi = \arccos(\gamma_{31}\pi_{31} + \gamma_{32}\pi_{32} + \gamma_{33}\pi_{33}) \quad (1.23)$$

$$\gamma = \arctan \left[\frac{\gamma_{31}\pi_{32} - \gamma_{32}\pi_{31}}{\gamma_{33} - (\gamma_{31}\pi_{31} + \gamma_{32}\pi_{32} + \gamma_{33}\pi_{33})} \right] \quad (1.24)$$

次に、(1.14)式に座標変換式 $\varepsilon_{33}^L = \gamma_{3i}\gamma_{3j}\varepsilon_{ij}^C$ および $\sigma_{ij}^C = \pi_{ki}\pi_{lj}\sigma_{kl}^S$ を代入することによって、回折面の法線方向のひずみ成分 ε_{33}^L と S 系の応力テンソル σ_{ij}^S との関係を、(1.25)式で表すことができる。

$$\varepsilon_{33}^L = \gamma_{3i}\gamma_{3j}\varepsilon_{ijkl}^C \pi_{mk}\pi_{nl}\sigma_{mn}^S \quad (1.25)$$

結晶系が立方晶であると仮定すると、C 系の弾性コンプライアンス S_{ijkl}^C の独立成分は、 S_{11}^C 、 S_{12}^C および S_{44}^C の三つで表すことができるため、(1.25)式は次の(1.26)式となる。

$$\varepsilon_{33}^L = \left(S_0^C M_{ij} + S_{12}^C \delta_{ij} + \frac{1}{2} S_{44}^C \omega_{3i}\omega_{3j} \right) \cdot \sigma_{ij}^S \quad (1.26)$$

ここで、 S_0^C および M_{ij} は、それぞれ次の(1.27)式および(1.28)式で表される。

$$S_0^C = S_{11}^C - S_{12}^C - \frac{1}{2} S_{44}^C \quad (1.27)$$

$$M_{ij} = \sum_{m=1}^3 \gamma_{3m} \gamma_{3m} \pi_{im} \pi_{jm} \quad (1.28)$$

特に、単結晶が等二軸応力状態にあるとき、(1.26)式は次の(1.29)式のように記述できる。

$$\varepsilon_{33}^L = \left[S_{11}^C + S_{12}^C - \left\{ S_0^C \sum_{m=1}^3 (\gamma_{3m} \pi_{3m})^2 + \frac{1}{2} S_{44}^C (\sum_{m=1}^3 \gamma_{3m} \pi_{3m})^2 \right\} \right] \cdot \sigma^S \quad (1.29)$$

また、多結晶体が等二軸応力状態にあるときは、次の(1.30)式のように記述できる。

$$\varepsilon_{33}^L = \{ S_0^C (M_{11} + M_{12}) + 2S_{12}^C + S_{44}^C \sin^2 \Psi \} \cdot \sigma^S \quad (1.30)$$

結晶が試料表面の法線方向に [100] 優先配向している場合の座標変換 π_{ij} テンソルは、

$$\pi_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & \sin \gamma & -\cos \gamma \\ 0 & \cos \gamma & \sin \gamma \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.31)$$

で与えられ、等二軸状態のときの応力とひずみとの関係は、次の(1.32)式³¹⁾となる。

$$\varepsilon_{33}^L = \{2S_{12}^C + (S_{11}^C - S_{12}^C)\sin^2\psi\} \cdot \sigma^S \quad (1.32)$$

したがって、[100] 優先配向している皮膜において ψ 角に対する格子ひずみ ε_{33}^L が測定できると、 $\varepsilon_{33}^L - \sin^2\psi$ 線図の傾きから次の(1.33)式に基づき応力 σ^S を求めることができる。

$$\sigma^S = \frac{1}{S_{11}^C - S_{12}^C} \cdot \frac{\partial \varepsilon_{33}^L}{\partial \sin^2\psi} \quad (1.33)$$

結晶が試料表面の法線方向に [111] 優先配向している場合の座標変換 π_{ij} テンソルは、

$$\pi_{ij} = \begin{bmatrix} \frac{\cos \gamma}{\sqrt{6}} - \frac{\sin \gamma}{\sqrt{2}} & \frac{\cos \gamma}{\sqrt{6}} + \frac{\sin \gamma}{\sqrt{2}} & -\sqrt{\frac{2}{3}} \cos \gamma \\ -\frac{\sin \gamma}{\sqrt{6}} - \frac{\cos \gamma}{\sqrt{2}} & -\frac{\sin \gamma}{\sqrt{6}} + \frac{\cos \gamma}{\sqrt{2}} & -\sqrt{\frac{2}{3}} \sin \gamma \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix} \quad (1.34)$$

で与えられ、等二軸状態のときの応力とひずみとの関係は、次の(1.35)式³⁶⁾となる。

$$\varepsilon_{33}^L = \left\{ \frac{1}{3}(2S_{11}^C + 4S_{12}^C - S_{44}^C) + \frac{1}{2}S_{44}^C \sin^2\psi \right\} \cdot \sigma^S \quad (1.35)$$

したがって、[111] 優先配向している皮膜において ψ 角に対する格子ひずみ ε_{33}^L が測定できると、 $\varepsilon_{33}^L - \sin^2\psi$ 線図の傾きから次の(1.36)式に基づき、応力 σ^S を求めることができる。

$$\sigma^S = \frac{2}{S_{44}^C} \cdot \frac{\partial \varepsilon_{33}^L}{\partial \sin^2\psi} \quad (1.36)$$

結晶が試料表面の法線方向に [110] 優先配向している場合の座標変換 π_{ij} テンソルは、

$$\pi_{ij} = \begin{bmatrix} -\frac{\sin \gamma}{\sqrt{2}} & \frac{\sin \gamma}{\sqrt{2}} & \cos \gamma \\ -\frac{\cos \gamma}{\sqrt{2}} & \frac{\cos \gamma}{\sqrt{2}} & \sin \gamma \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix} \quad (1.37)$$

で与えられ、等二軸状態のときの応力とひずみとの関係は、次の(1.38)式となる。

$$\varepsilon_{33}^L = \frac{1}{4} [(2S_{11}^C + 6S_{12}^C - S_{44}^C) + \{(2S_{11}^C - 2S_{12}^C - S_{44}^C)\cos^2\gamma + 2S_{44}^C\}\sin^2\psi] \cdot \sigma^S \quad (1.38)$$

(1.38)式からわかるように、[110] 優先配向している皮膜における $\epsilon_{33}^{\perp} - \sin^2 \Psi$ 線図の傾きは γ の関数であり、回折面依存性を有している。そのため、(1.38)式の値は、 $\sin^2 \Psi$ 線図において同一直線上の値にはならない。[110] 優先配向の場合、 γ の値は、次の(1.39)式で与えられている。

$$\gamma = \arctan\left(\frac{k-h}{\sqrt{2} \cdot l}\right) \quad (1.39)$$

したがって、[110] 優先配向している皮膜においては配向中心の回りの結晶方位がランダムである回折面を選択し、 $\Psi=0^\circ$ および $\Psi=60^\circ$ の 2 つの Ψ 角に対する二点測定から応力 σ^S を求めることができる。

上述した X 線応力解析理論に基づき、優先配向した TiN 膜および Cr(N_{1-x}O_x)膜の X 線残留応力測定方法を構築し、膜中に存在する X 線残留応力について検討を行った。

1.3 顕微ラマン分光法による残留応力解析

光が物質を構成している分子に入射して散乱するとレイリー散乱を起こし、光の多くは入射光と同じ波長で散乱する。しかし、散乱光には入射光の波長と異なる光が含まれており、それが物質を構成している分子の固有振動数となって現れる。これがラマン散乱光である。すなわち、結晶に振動数 ν の光を照射すると、格子振動との相互作用によって振動数 ν の光の他に $\nu \pm \nu_R$ の光が散乱される。この振動数のずれ ν_R を、ラマンシフトと称している。一方、物質に圧力や応力が負荷されると物質の構造にひずみが生じ、物質を構成している分子の振動に起因したラマン散乱光は、そのひずみによって振動数に変化が生じる。通常、物質にひずみや残留応力が存在している場合、その散乱光のラマンシフトは、無ひずみ状態のラマンシフトから移行するようになる。例えば、シリコン基板上に圧縮の残留応力が存在している場合、シリコンの光学モードである波数 520 cm^{-1} の F_{2g} モードのラマンシフトは、無ひずみ状態のラマンシフトよりも高波数側に移行する。一般的に、引張の残留応力が存在している場合にはラマンシフトは低波数側に移行し、圧縮の残留応力が存在している場合にはラマンシフトは高波数側に移行するとされている^{37)~39)}。圧縮の応力が作用して原子どうしの間隔が短くなると結合力が増加するため、結合のバネ定数 K が大きくなる。そのため、フォノン振動数が大きくなり、ラマンシフトは高波数側に移行するようになる。通常の変形においてはひずみ ϵ は小さいため、フォノン振動数の変化量 $\Delta\nu_R$ はほぼひずみに比例している。その場合、弾性コンプライアンス定数を用いてひずみと応力とは線形関係で結びつけることができるため、フォノン振動数の変化量、すなわちラマンシフトの移行量 $\Delta\nu_R$ は、ほぼ応力に比例していることになる。

シリコン単結晶のフォノン振動は、三重に縮退している⁴⁰⁾。結晶にひずみが存在するとき、このシリコンの三重に縮退したフォノンとひずみ量との間に線形関係を結びつける運動方程式は、(1.40)式のように表すことができる⁴¹⁾。

$$\sum_{j=1}^3 K_{ij} \xi_j = \omega^2 \xi_i \quad (1.40)$$

ここで、 K_{ij} はバネ定数テンソル、 ω はひずみを含んだフォノン振動数、 ξ_j は結晶座標系における固有ベクトルを示している。バネ定数テンソル K_{ij} は、次の(1.41)式で表すことができる。

$$K_{ij} = K_{ij}^0 + \sum_{kl} \varepsilon_{kl} \cdot K_{ijkl}^\varepsilon = \omega_0^2 \delta_{ij} + \sum_{kl} \varepsilon_{kl} \frac{\partial K_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \quad (1.41)$$

ここで、 ε_{kl} は結晶座標系におけるひずみテンソル、 ω_0 は無ひずみ状態のフォノン振動数、 δ_{ij} はクロネッカデルタおよび K_{ijkl}^ε はフォノン変形ポテンシャル定数である。立方晶系の結晶の場合、フォノンポテンシャル定数は、 $p = K_{1111}^\varepsilon = K_{2222}^\varepsilon = K_{3333}^\varepsilon$ 、 $q = K_{1122}^\varepsilon = K_{1133}^\varepsilon = K_{2233}^\varepsilon$ および $r = K_{1212}^\varepsilon = K_{1313}^\varepsilon = K_{2323}^\varepsilon$ で表すことができる。(1.40)式および(1.41)式から得られるひずみによるラマンシフト λ_i と波数 ω_i との関係は、次の(1.42)式として表すことができ、ひずみとラマンシフトとの関係を(1.43)式として表示することができる。

$$\lambda_i = \omega_i^2 - \omega_0^2 \doteq 2\omega_0\omega_i \quad (1.42)$$

$$\begin{vmatrix} p\varepsilon_{11} + q(\varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}) - \lambda_i & 2r\varepsilon_{12} & 2r\varepsilon_{13} \\ 2r\varepsilon_{12} & p\varepsilon_{22} + q(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{33}) - \lambda_i & 2r\varepsilon_{23} \\ 2r\varepsilon_{13} & 2r\varepsilon_{23} & p\varepsilon_{33} + q(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) - \lambda_i \end{vmatrix} = 0 \quad (1.43)$$

また、測定されるラマンピークの波数シフト $\Delta\omega$ は、各フォノン振動モードから次の(1.44)式で表されている。

$$\Delta\omega = \frac{\sum_{i=1}^3 \Delta\omega_i I_i}{\sum_{i=1}^3 I_i} \quad (1.44)$$

ここで、 I_i はひずみ状態にあるときの各フォノン振動モードのピーク強度である。

一方、立方対称性を有するシリコンにおいて、ひずみテンソルと応力テンソルとの関係は、次の(1.45)式で表すことができる。

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{23} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44}/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{121} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{23} \end{bmatrix} \quad (1.45)$$

ここで、 S_{11} 、 S_{12} および S_{44} は、弾性コンプライアンス定数を示す。

(1.45)式に示した応力テンソルをひずみテンソルに変換し、(1.43)式に代入することによって、ひずみによるラマンシフト λ_i を得ることが可能となる。測定物が、1.2節で記述し

た $\sin^2\Psi$ 法による X 線残留応力測定が適用できるような等二軸状態にあるものとする、 $\epsilon_{ij} = \epsilon$ となるため、次の(1.46)式を基にして応力が負荷されている物質表面のラマンシフト λ_i を得ることができ、その波数シフトから残留応力を得ることが可能となる。

$$\begin{vmatrix} (p+2q)\epsilon - \lambda_i & 2r\epsilon & 2r\epsilon \\ 2r\epsilon & (p+2q)\epsilon - \lambda_i & 2r\epsilon \\ 2r\epsilon & 2r\epsilon & (p+2q)\epsilon - \lambda_i \end{vmatrix} = 0 \quad (1.46)$$

上述した顕微ラマン分光法による応力解析理論に基づき、非晶質な皮膜である DLC 膜に存在する残留応力測定方法を考案・構築し、グラファイト構造に帰属される G ピークのラマンシフトと DLC 膜中に存在する X 線残留応力との関係について検討を行った。

1.4 本論文の構成

本論文では、ドライコーティング法によって成膜したプラズマ表面改質膜のうち、市場で広範囲に用いられている窒化チタン (TiN) 膜、窒化クロム (CrN) 系膜およびダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜を研究対象とした。優先配向した TiN 膜および酸窒化クロム ($\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$) 膜の X 線残留応力測定方法を構築し、機械的諸特性との関係について検討した。顕微ラマン分光法を用いた DLC 膜の残留応力測定方法を提案・構築し、G ピークのラマンシフトの変動から求めた DLC 膜の残留応力と硬さとの相関について検討した。

第 1 章では、本研究の背景および目的、優先配向した立方晶系多結晶膜の X 線による残留応力解析、顕微ラマン分光法によるシリコンの応力解析、ならびに本論文の構成について記述した。

第 2 章では、ドライコーティング法のうちアーカイオンプレーティング (AIP) 法を用いて、アルミニウム合金基板上に TiN 膜を成膜し、基板の軟化を防止するための成膜条件 (バイアス電圧および成膜圧力) と硬さとの関係、ならびに TiN 膜の結晶配向性について検討を加えた。構築した二点残留応力測定法を用いて、成膜した [111] 優先配向を示す TiN 膜に存在する残留応力を求め、機械的諸特性との相関について検討を行った。また、イオンビームミキシング (IBM) 法を用いて、アルミニウム合金基板上に TiN 膜を成膜し、基板の軟化を防止するための成膜条件と硬さとの関係、ならびに TiN 膜の結晶配向性について検討を加えた。構築した二点残留応力測定法を用いて、成膜した [110] 優先配向を示す TiN 膜に存在する残留応力を求め、機械的諸特性との関係について検討した。

第 3 章では、ドライコーティング法のうち非平衡型マグネトロンスパッタリング (UBMS) 法を用いて、シリコン基板および薄板ガラス基板に酸素含有量の異なる酸窒化クロム ($\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$) 膜を成膜し、硬さやヤング率等の機械的諸特性について検討を加えた。二点残留応力測定法を用いて、成膜した [100] 優先配向を示す $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜に存在する残留応力を求め、膜中の酸素含有量と残留応力との相関について検討を行った。

第 4 章では、ドライコーティング法のうちプラズマイオン注入成膜 (PBIID) 法を用いて、薄板ガラス基板上にダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜を成膜し、成膜条件 (バイアス電圧および繰り返し周波数) と硬さやヤング率との関係について検討を加えた。成膜後

の基板の反り量から DLC 膜に存在する残留応力を求め、機械的諸特性との相関について検討を行った。また、PBIID 法を用いて、炭化珪素 (SiC) の微粉末によるピーニング処理を施した合金工具鋼 (SKD11) 基板に DLC 膜を成膜し、DLC 膜の密着性に及ぼす微粒子ピーニング処理の影響について検討を行い、錠剤成形用金型への適用について検討を加えた。

第 5 章では、薄板基板の反り量から DLC 膜に存在する残留応力を求めるのではなく、他の非破壊評価方法のうち顕微ラマン分光法を用いて、新たに、DLC 膜に存在する残留応力を評価する方法について検討を行い、グラファイト構造に帰属される G ピークのラマンシフトから DLC 膜に存在する残留応力を見積もる手法を提案した。G ピークのラマンシフトから求めた残留応力と硬さとの相関について検討を加えた。

第 6 章では、直流プラズマ窒化 (DCPN) 法およびアクティブスクリーンプラズマ窒化 (ASPN) 法を用いてオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304) 表面を窒化処理し、S 相 (拡張オーステナイト相: γ_N 相) を形成した。その S 相の X 線の弾性定数および X 線応力定数 K を測定し、S 相に存在する X 線残留応力について検討した。さらに、プラズマ CVD 法を用いて S 相上に DLC 膜を成膜し、第 5 章において検討した顕微ラマン分光法による残留応力測定法を適用して、S 相上に成膜した DLC 膜に存在する残留応力について検討した。

第 7 章では、本研究を通じて得られた結果を総括し、総論として記述した。

参考文献

- 1) 表面技術協会編, “PVD・CVD 皮膜の基礎と応用”, 槇書店, (1994).
- 2) For example, G. Lemperiere and J. M. Poitevin, “Influence of the nitrogen partial pressure on the properties of d. c. -sputtered titanium and titanium nitride films”, *Thin Solid Films*, Vol.111, pp.339-349 (1984).
- 3) 中村裕, “RF イオンプレーティングによる TiN 膜の色相”, *日本時計学会誌*, No.143, pp.15-26 (1992).
- 4) S. Tsukahara, K. Saitoh, S. Inayoshi and K. Onoe, “Outgassing properties and structure of TiN films on stainless steel substrates”, *Vacuum*, Vol.43, No.11, pp.1093-1094 (1992).
- 5) J. O. Olowolafe, Jian Li, J. W. Mayer and E. G. Colgan, “Effects of oxygen in TiNx on the diffusion of Cu in Cu/TiN/Al and Cu/TiNx/Si structures”, *Applied Physics Letters*, Vol.58, No.5, pp.469-471 (1991).
- 6) F. Elstner, A. Ehrlich, H. Giegengack, H. Kupfer and F. Richter, “Structure and properties of titanium nitride thin films deposited at low temperatures using direct current magnetron sputtering”, *Journal of Vacuum Science & Technology*, Vol.A12, No.2, pp.476-483 (1994).
- 7) 三浦健一, 石上逸男, 水越朋之, “HCD 方式反応性イオンプレーティング法により形成したチタン窒化物皮膜の化学組成と硬さに及ぼす成膜条件の影響”, *日本金属学会誌*, Vol.63, No.8, pp.949-958 (1999).
- 8) I. Petrov, L. Hultman, J. -E. Sundgren and J. E. Greene, “Polycrystalline TiN films deposited by reactive bias magnetron sputtering : Effects of ion bombardment on resputtering rates, film composition, and microstructure”, *Journal of Vacuum Science & Technology*, Vol.A10,

No.2, pp.265-272 (1992).

- 9) F. Hohl, H. -R. Stock and P. Mayer, "Examination of residual stress, morphology and mechanical properties of sputtered TiN films", *Surface & Coatings Technology*, Vol.54/55, pp.160-166 (1992).
- 10) F. Richter, H. Kupfer, H. Giegengack, G. Scharschmidt, F. Scholze, F. Elstner and G. Hecht, "Fundamental mechanisms of titanium nitride formation by d. c. magnetron sputtering", *Surface & Coatings Technology*, Vol.54/55, pp.338-342 (1992).
- 11) 角谷透, "儲かるプレス加工のための金型の現在と未来Ⅱ: これからの金型 DLC コーティングのプレス金型への応用", *プレス技術*, Vol.42, No.4, pp.55-58 (2004).
- 12) 三宅庄二郎, "カーボン系薄膜への物質添加によるトライボロジー特性向上", *トライボロジスト*, Vol.41, No.9, pp.754-759 (1996).
- 13) M. T. Laugier, "Adhesion of TiC and TiN coatings prepared by chemical vapour deposition on WC-Co-based cemented carbides", *Journal of Materials Science*, Vol.21, No.7, pp.2269-2272 (1986).
- 14) "ドライコーティング市場の全貌と将来展望", 株式会社矢野経済研究所 (2012).
- 15) B. O. Johansson, J. -E. Sundgren, J. E. Greene, A. Rockett and S. A. Barnett, "Growth and properties of single crystal TiN films deposited by reactive magnetron sputtering", *Journal of Vacuum Science & Technology*, Vol.A3, No.2, pp.303-307 (1985).
- 16) J. -E. Sundgren, "Structure and properties of TiN coatings", *Thin Solid Films*, Vol.128, No.1-2, pp.21-44 (1985).
- 17) R. Cerny, R. Kuzel Jr, V. Valvoda, S. Kadlec and J. Musil, "Microstructure of titanium nitride thin films controlled by ion bombardment in a magnetron-sputtering device", *Surface & Coatings Technology*, Vol.64, No.2, pp.111-117 (1994).
- 18) T. P. Chang, M. E. Graham, W. D. Sproul and H. S. Cheng, "Scuffing behavior of TiN-coated steel rollers under rolling and sliding conditions", *Surface & Coatings Technology*, Vol.54/55, No.2, pp.490-495 (1992).
- 19) O. R. Shojaei and A. Karimi, "Comparison of mechanical properties of TiN thin films using nanoindentation and bulge test", *Thin Solid Films*, Vol.332, No.1-2, pp.202-208 (1993).
- 20) 日本学術振興会薄膜第 131 委員会編, "薄膜ハンドブック", オーム社, pp.357 (1983).
- 21) O. Tabata, K. Kawahata, S. Sugiyama and I. Igarashi, "Mechanical property measurements of thin films using load-deflection of composite rectangular membranes", *Sensors Actuators*, Vol.20, No.1-2, pp.135-141 (1989).
- 22) G. Stoney, "The tension of metallic films deposited by electrolysis", *Proceedings of the Royal Society of London, Philosophical Transactions of the Royal Society*, Vol.A82, pp.172-175 (1909).
- 23) 日本材料学会編, "X線応力測定法", 養賢堂, pp.54-67 (1981).
- 24) E. Anatassakis, A. Pinczuk, F. H. Pollak and M. Cardona, "Effect of static uniaxial stress on the Raman spectrum of silicon", *Solid State Communications*, Vol.8, No.2, pp.133-138 (1970).

- 25) I. D. Wolf, J. Vanhellefont, A. Romano-Rodriguez, H. Nostrom and H. E. Maes, "Micro-Raman study of stress distribution in local isolation structures and correlation with transmission electron microscopy", *Journal of Applied Physics*, Vol.71, No.2, pp.898-906 (1992).
- 26) H. Yumoto, K. Kaneko, M. Ishihara, Y. Kato and K. Akashi, "Highly adhesive TiN thin films prepared on glass by the electron shower method", *Thin Solid Films*, Vol.281-282, pp.311-313 (1996).
- 27) K. W. Whang and Y. W. Seo, "Characteristics of hollow cathode discharge plasma and its application for the reactive ion plating of TiN and TiC", *Journal of Vacuum Science & Technology*, Vol.A11, No.4, pp.1496-1500 (1993).
- 28) W. Ensinger and B. Rauschenbach, "Microstructural investigation on titanium nitride films formed by medium energy ion beam assisted deposition", *Nuclear Instruments and Method in Physics Research*, Vol.B80/81, pp.1409-1414 (1993).
- 29) C. Quaeys, M. Van Stappen, L. M. Stals, F. Bodart, G. Terwagne and R. Vlaeminck, "Interface study of physically vapour-deposited TiN coatings on plasma-nitrided tool steel surfaces with Auger electron spectroscopy, resonant nuclear reaction analysis and Rutherford backscattering spectroscopy", *Surface & Coatings Technology*, Vol.54/55, No.1, pp.279-286 (1992).
- 30) M. Zaoual, J. L. Lebrum and P. Gergaud, "X-ray diffraction determination of texture and internal stresses in magnetron PVD molybdenum thin films", *Surface & Coatings Technology*, Vol.50, No.1, pp.5-10 (1991).
- 31) B. M. Clemens and J. A. Bain, "Stress determination in textured thin films using X-ray diffraction", *MRS Bulletin*, Vol.17, No.7, pp.46-51 (1992).
- 32) 英崇夫, 富永喜久雄, 藤原晴夫, "c 軸配向した窒化アルミニウム膜の X 線残留応力解析", *材料*, Vol.42, No.472, pp.90-95 (1993).
- 33) 江尻正一, 林政, 佐々木敏彦, 広瀬幸雄, "<110>配向した TiC 膜の X 線応力測定", *材料*, Vol.46, No.7, pp.750-755 (1997).
- 34) K. Tanaka, K. Ishihara, Y. Akiniwa and H. Ohta, "Residual stress of aluminum thin films measured by X-ray and curvature method", *Materials Science Research International*, Vol.2, No.3, pp.153-159 (1996).
- 35) 田中啓介, 石原啓策, 井上肇, "繊維配向を有する立方晶多結晶体の X 線応力測定法", *材料*, Vol.45, No.8, pp.945-950 (1996).
- 36) 三木靖浩, 谷口正, 日下一也, 英崇夫, 米谷栄治, "アーカイオンプレーティング法によるアルミニウム基板への TiN 膜の形成とその機械的特性", *日本機械学会論文集 (A 編)*, Vol.65, No.635, pp.1635-1641 (1999).
- 37) F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak and M. Cardona, "Stress-induced shifts of first-order Raman frequencies of diamond- and zinc-blende-type semiconductors", *Physical Review*, Vol.B5, No.2, pp.580-593 (1972).

- 38) M. Chandrasekhar, J. B. Renucci and M. Cardona, "Effects of interband excitations on Raman phonons in heavily doped n -Si", Physical Review, Vol.B17, No.4, pp.1623-1633 (1978).
- 39) I. De Wolf, H. E. Maes and S. K. Jones, "Stress measurements in silicon devices through Raman spectroscopy : Bridging the gap between theory and experiment", Journal of Applied Physics, Vol.79, No.9, pp.7148-7156 (1996).
- 40) R. Loudon, "The Raman effect in crystals", Advances in Physics, Vol.13, No.52, pp.423-482 (1964).
- 41) R. W. Hoffman, "Mechanical properties of thin condensed films", Physics of Thin Films, Vol.3, pp.219-253 (1966).

第2章 優先配向した TiN 膜の X 線残留応力測定と機械的諸特性

2.1 緒言

金属材料の表面特性を改善するために多くの処理方法および改質方法が提案され、用いられている。しかし、近年、金属材料に要求される表面特性は過酷になってきており、金属表面に金属とは異質の化合物を被覆することが盛んに行われている。たとえば、切削工具や金型などの耐摩耗性を向上させるため、CVD (化学的蒸着) 法や PVD (物理的蒸着) 法を用いて、金属表面に TiN 膜、TiC 膜、TiCN 膜、TiAlN 膜あるいは DLC 膜などの硬質皮膜がコーティングされている¹⁻³⁾。このうち PVD 法は非平衡プラズマ中のイオンを任意に制御してコーティングすることができ、常温から 500 K 程度の低温でも処理が可能であり、基板の材質を広範囲で選択できることが特徴である。特に、PVD 法のうちイオンプレーティング法では蒸発した原子がイオン化して励起されて基板に到達するため、他の方法よりも皮膜のつき回りが良くなり、基板との密着性が大きくなる。

アルミニウムおよびアルミニウム合金は軽量であり、電気および熱の高伝導性ならびにリサイクル性などの優れた特徴から、建築用部材、自動車から家電製品に至るまで広範囲に使用されている。しかし、アルミニウムおよびアルミニウム合金は加工性や展延性に優れているが、鉄鋼材料と比較して耐摩耗性に劣ることが大きな欠点となっている。この欠点を克服するため、上記の方法のうち HCD (中空熱陰極) 方式のイオンプレーティング法によりアルミニウム合金上に TiN 膜を形成する表面改質が行われている^{4,5)}。しかし、HCD 方式のイオンプレーティング法において基板は電子ビームによって溶解した金属から受ける輻射熱の影響を受け、コーティング中に基板の温度が大きく変化し、安定した皮膜を得ることが困難である。一方、アークイオンプレーティング法において、基板は輻射熱によって加熱されることがなく、低温での処理が可能であるが、アルミニウムまたはアルミニウム合金にアークイオンプレーティング法を適用した例はほとんど無く⁶⁾、成膜した皮膜の機械的特性を評価した報告は見当たらない。

そこで、本章ではこのアークイオンプレーティング (AIP) 法を用いて、アルミニウムおよびアルミニウム合金上に TiN 膜を成膜し、機械的特性を左右する TiN 膜の硬さ、結晶配向性および X 線残留応力について検討するとともに、ボールオンディスク摩擦摩耗試験を行い、TiN 膜の機械的特性を評価した。さらに、TiN 膜とアルミニウム基板等との密着性の向上が期待できる方法の一つであるイオンビームミキシング (IBM) 法を用いてアルミニウムおよびアルミニウム合金上に TiN 膜を成膜し、アークイオンプレーティング (AIP) 法によって成膜した TiN 膜の機械的特性と比較した。

2.2 実験方法

2.2.1 基板

基板には JIS 呼称 A1050 の工業用アルミニウム、A2017 の Al-Cu 系合金および A5052 の Al-Mg 系合金の三種類を使用した。A1050 に代表されるような 1000 番台のアルミニウムは耐食性および溶接性等に優れているものの引張強さが 120 N/mm² 以下であり、構造物

の強度部材には適さない。しかし、外観の美しいことを期待して装飾品、ネームプレートおよび反射鏡などに使用されている。また、A2017 合金はジュラルミンとしてよく知られているアルミニウム合金であり、鋼材に匹敵する強度を有するものの耐食性に劣っているため、一般的に防食処理が施されている。一方、A5052 合金は 5000 番台のアルミニウム合金の中で代表的なものであり、成形性、耐食性および耐応力腐食割れ性など構造用部材として必要な特性に優れており、車両、船舶および機械部品にはなくてはならないアルミニウム合金となっている。

本章で使用した非熱処理型合金の A1050 基板および A5052 基板は、冷間加工後に適当な軟らかさにするために補足的な焼なましによって調質、安定化処理を行った基板であり、それぞれ H24 および H34 の調質記号を有するものである。また、熱処理型合金の A2017 基板は焼入れ処理後、4 日間常温で放置して時効を完了させた基板であり、T451 の調質記号を有するものである。これら三種類の基板 (厚さ約 5mm) を 25mm×25mm の大きさに切断し、#600 および #1,000 のエメリー紙で研磨後、バフ研磨を行い、石油ベンジンおよびアセトンでそれぞれ約 3min 間超音波洗浄して TiN 膜の成膜用の基板とした。研磨後の A1050、A2017 および A5052 基板の平均表面粗さ (Ra) は、それぞれ 0.115、0.052 および 0.063 μm であった。なお、(株)島津製作所製 XRF-1700 型蛍光 X 線分析装置を用いて、各基板の化学組成を分析した。その結果を Table 2.1 に示す。

Table 2.1 Chemical compositions of substrates.

Substrate	Chemical composition (mass%)									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ga	V	Ti
A1050	0.19	0.31	0.05	0.01	0.03	—	0.01	0.01	—	0.01
A2017	0.56	0.31	3.58	0.66	0.49	0.07	0.08	0.01	0.01	0.02
A5052	0.16	0.26	0.02	0.04	2.48	0.25	0.02	0.01	—	0.02

2.2.2 アークイオンプレーティング (AIP) 法の概要、装置および成膜方法

アークイオンプレーティング (AIP) 法はイオンプレーティング法の一つであり、真空アーク放電を利用してターゲット材料を蒸気化、イオン化して基板上に皮膜を形成する方法である。Fig. 2.1 に示すように、真空アーク放電では陰極側の電極であるターゲット表面に放電電流がアークスポットと呼ばれる微小領域に集中する。このアークスポットはターゲット材料を瞬間的に蒸発させると同時に、ターゲット表面をランダムかつ高速に移動するため、あたかもターゲット材料を昇華させているように固体からその蒸気を発生させることができる。このアークスポットの機構は完全には解明されていないが、Daalder⁷⁾ や Plyutto⁸⁾ が提案したモデルがよく用いられている。すなわち、 $10^{10}\sim 10^{12} \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ という大電流となるアークスポットはジュール熱によって約 10^4 K という高温になり、電子やカソード物質 (ターゲット材料) の蒸気および溶解粒子を放出する。アークスポット直上には局所的に正イオン密度の高い領域が存在し、アークスポットから放出された電子はこの

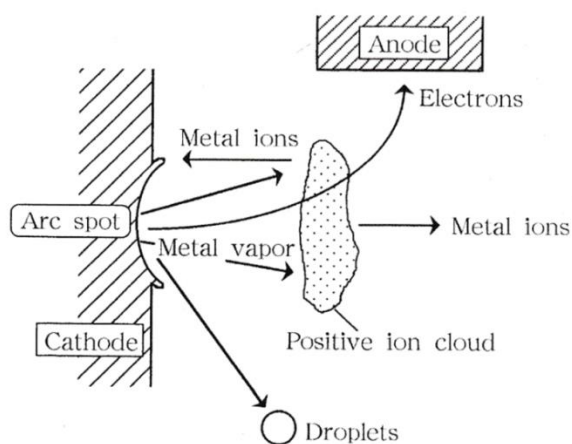


Fig. 2.1 The model of arc spot.

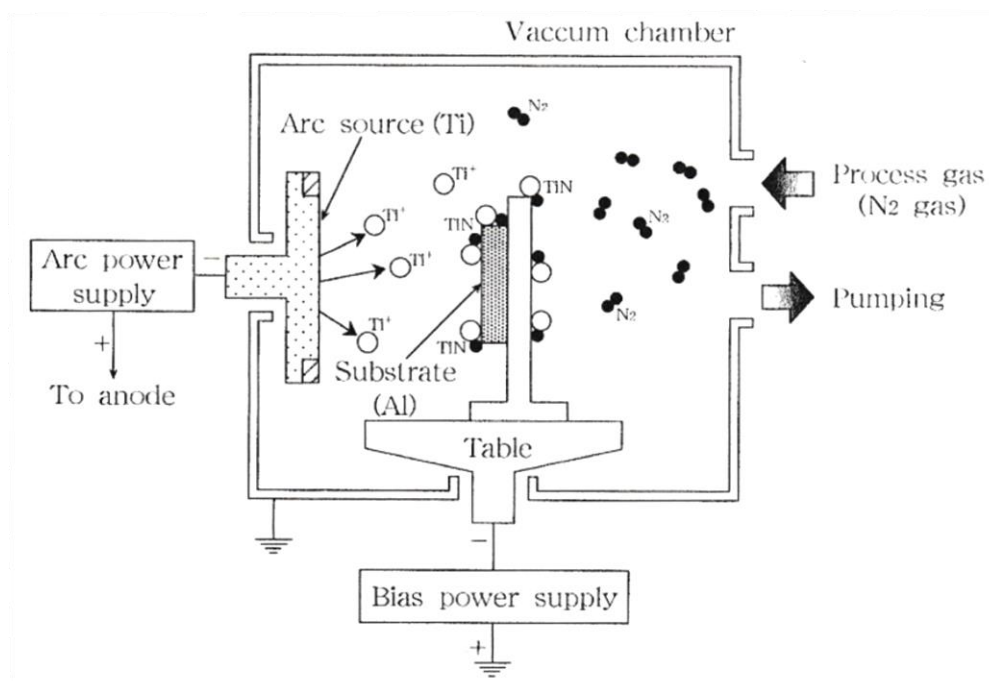


Fig. 2.2 The schematic illustration of the apparatus for arc ion plating.

領域の空間電荷による強い電界によって加速され、蒸発物質を電離し、正イオンを生成した後、アノードへと向かう。アークスポット直上のこの正イオンの一部は加速され、カソードへと向かいアークスポットを活性化し、残りの正イオンはエネルギーを持ったイオンとして空間に放出され、電子とともにプラズマ流を形成し、これが皮膜形成に使用されている。AIP法には次のような利点がある。

- 1) 高イオン化率のため活性度が高く、緻密な皮膜が形成できる。
- 2) 蒸発したイオンが基板表面を強く叩くことで洗浄効果があり、密着性に優れている。
- 3) 773K以下の低い基板温度での処理が可能である。

本章では、この AIP 処理に(株)神戸製鋼所製 AIP3012 型アークイオンプレーティング装置を用いた。AIP 法を用いて TiN 膜を形成する際の基本的な装置の構成を、Fig. 2. 2 に示す。真空チャンバ内には、Ti を蒸発させる真空アーク蒸発源と、アークスポット近傍でイオン化した蒸気 (Ti⁺) をコーティングする基板 (Al または Al 合金) が設置されている。基板に到達するイオンを加速させるため、基板には負のバイアス電圧を印加し、Ti を蒸発させながら N₂ ガスを導入することによって基板上に TiN 膜が形成する。

AIP 法では Ti 蒸気のイオン化率が約 80 % と高く、他のイオンプレーティング法と比較して緻密で密着性に優れた TiN 膜を形成することができるため、すでに金型および工具などの鉄鋼材料の機械部品の表面にコーティングされ、工業的に広く用いられている⁹⁾。これら鉄鋼材料では 673~773 K の基板温度で硬質皮膜がコーティングされている。AIP 法をアルミニウム系材料の表面改質に用いる場合に大きな問題となるのが、この基板温度である。一般的に、熱処理型 Al 合金の焼なまし温度は 433~463 K であり、耐熱性の高い Al 合金でも 473 K 以上の温度で強度の低下が引き起こされる。そのため、Al 合金を基板に用いる場合、成膜温度を大幅に低くしなければならない。AIP 法では蒸発源は低温に保持され、基板は輻射熱によって加熱されることなく蒸気のイオン化率が高いため、成膜時の基板温度が低くても反応性が良く緻密な皮膜を形成することが可能となる。しかし、基板に入射するイオンのエネルギーは成膜時の熱負荷を増加させ、基板の温度を上昇させる。したがって、AIP 法を用いて Al 合金上に TiN 膜を成膜する場合、基板への熱負荷を制御して成膜しなければならない。

一般に、放射による伝熱は(2. 1)式のシュテファン-ボルツマンの法則にしたがい T^4 に比例し、温度 T (K) の単位面積から放射されるエネルギー密度 q ($W \cdot m^{-2}$) は、

$$q = \sigma \varepsilon (T^4 - T_a^4) \quad (2. 1)$$

で表される¹⁰⁾。ここで、 σ はシュテファン-ボルツマン定数 ($\sigma = 5.67 \times 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^4$)、 ε は放射率および T_a は周囲の温度 (K) である。Al 基板の放射率を 0.25、基板温度を 433 K、周囲の温度を 373 K と仮定すると、 $q = 224$ ($W \cdot m^{-2}$) となる。すなわち、基板温度を 433 K 以下、周囲の温度を 373 K 以下に制御するためには、基板への入熱密度を 224 ($W \cdot m^{-2}$) 以下に設定しなければならない。そこで、本章では TiN 膜を Al 基板上に成膜する際の温度を 433 K 以下にするため、実験に先立ち、成膜時の投入電力と基板温度との関係について検討した。その結果、1.0 Pa のチャンバ圧力において 1.8 kW の投入電力で 1800 s 間 TiN 膜を成膜した場合、基板温度は約 50 K 上昇することがわかった。投入電力と基板温度との間には比例関係が成り立つことから、基板温度 433 K 以下の状態で TiN 膜を成膜するためには、投入電力を 2.16 kW 以下に設定する必要があることがわかった。

一方、AIP 法では Al 基板上に TiN 膜を成膜する前に Ti によるイオンボンバード処理を行い、アーク蒸発源である Ti からイオン化した Ti 蒸気を Al 基板に照射して基板表面をクリーニングしている。このとき Ti イオンにエッチング効果を持たせるためには、-600 V 以上のバイアス電圧を Al 基板に印加する必要がある。-600 V のバイアス電圧で基板温度を 433 K 以下に制御するためには、アーク電流を 3.6 A 以下に設定しなければならない。しか

し、本章で用いた AIP 装置において 55 A 以下のアーク電流では安定なアーク放電を生じさせることができない。そこで、Ti イオンボンバード時の Al 基板への入熱を制御するため、さらにドロップレットと呼ばれる基板表面への付着粒子を減少させるため、N₂ ガス (99.999%) を導入しながら Al 基板の Ti イオンボンバード処理を行った。

以上のことから、Fig. 2.3 に示した手順にしたがって Al 基板への AIP 処理を行った。まず、A1050、A2017 および A5052 の 3 種類の Al 基板または Al 合金基板を治具に固定し、チャンバ内を 10⁻² Pa 以下に減圧した後、チャンバの内壁、治具および基板からのガス放出を促進させるため、ヒータの温度を 573 K および 673 K とし、それぞれ 1200 s 間予熱処理した。この予熱過程において基板温度は約 423 K であった。その後、ヒータ電源を切り、ヒータの温度が 373 K になるまで基板を冷却し、チャンバ内の圧力が 0.5 Pa になるように N₂ ガス (99.999%) を導入しながらバイアス電圧 -600 V、アーク電流 60 A の条件で 60 s 間、間欠的に Ti イオンボンバード処理を行った。次に、チャンバ内の圧力を 0.5 Pa、1.0 Pa および 2.0 Pa になるようにそれぞれ N₂ ガスを導入しながらバイアス電圧 0 ~ -80 V、アーク電流 60 A の条件で、Al 基板および Al 合金基板上に TiN 膜の膜厚が 3.0 μm になるまで AIP 処理を行った。

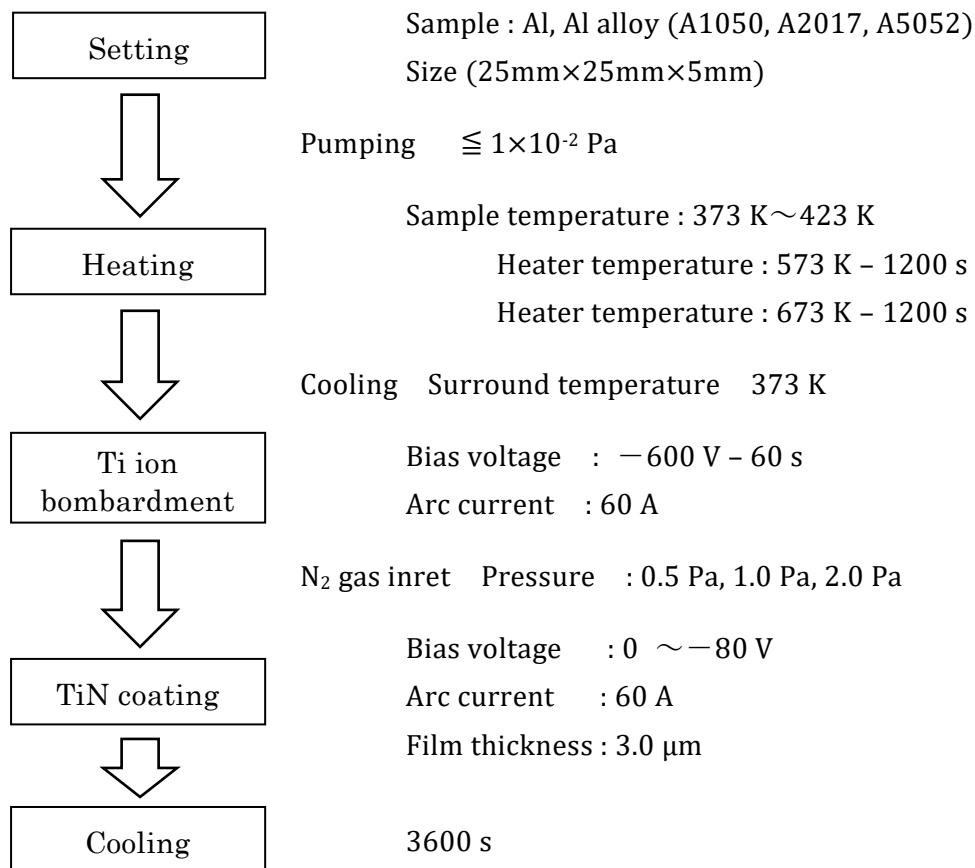


Fig. 2.3 The procedure of arc ion plating process on aluminum or aluminum alloy.

2.2.3 イオンビームミキシング (IBM) 法の概要、装置および成膜方法

イオンビームミキシング (IBM) 法は、イオン注入と真空蒸着とを同時に行うことによって、基板の表層を改質しながらその表面上に基板とは別の特性を有する皮膜を形成させる方法である。この方法を用いて高速度工具鋼製のストレートシャンクドリルの表面に TiN 膜を成膜し、その切削性能について検討した結果、イオンプレーティング処理したドリルと比較して耐久性が約 8 倍にまで向上したという報告がなされている¹¹⁾。

IBM 法による皮膜の生成モデルを、Fig. 2.4 に示す。IBM 法による皮膜の生成は、次のような過程をたどって進行すると考えられている¹²⁾。イオン源でイオン化され、加速されたイオンはその運動エネルギーによって基板に侵入するが、その一部は基板表面に蒸着している蒸発物質の原子に衝突して運動エネルギーを与える。運動エネルギーを得た蒸発物質は基板に侵入し、基板を構成している原子および基板に侵入したイオンと混合 (ミキシング) 層を形成する。混合層の厚さが増加するとイオンは基板まで到達できなくなり、蒸発物質の原子と結合して混合層の上に基板とは別の性質を有する皮膜を形成するようになる。この際に生じる混合層が皮膜の密着性を向上させると報告されている¹³⁾。

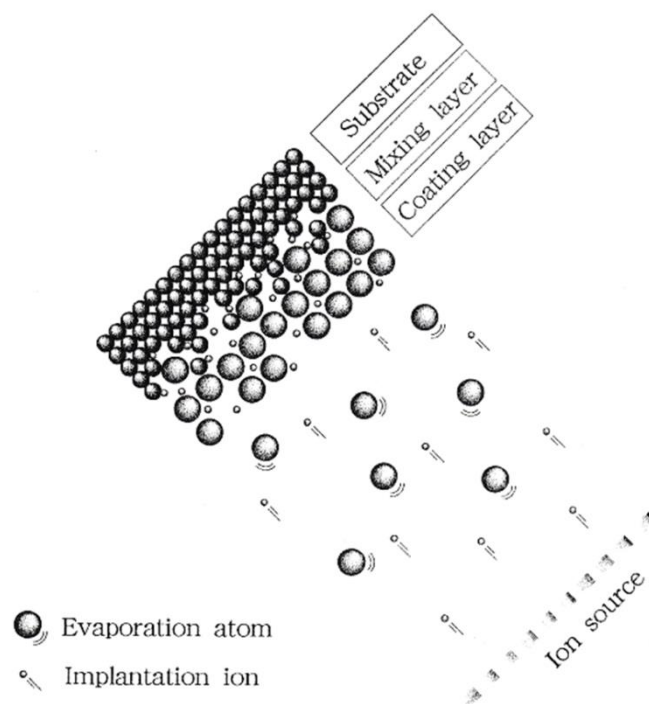


Fig. 2.4 The coating model of ion beam mixing method.

IBM 法ではイオンビームが直進性を有しているため、基板背面部への処理が不可能なことや、処理コストが高いなどの欠点があるものの、

- 1) イオン注入量と蒸発量とを独立して制御できる。
- 2) 皮膜と基板との間に混合層が形成されるため、密着性に優れている。
- 3) 高エネルギーイオンを利用した処理であるため、反応が加速される。

- 4) イオン注入効果によって、非熱平衡の表面層が形成される。
 - 5) 冷却装置により基板の温度上昇を制御することができ、低温での処理が可能である。
- といった多くの特徴を有している。

本章では、IBM 処理に㈱日立製作所製 IMX-40-20 型イオンビームミキシング装置を使用した。Fig. 2.5 はその IBM 装置の構成を示したものであり、IBM 装置はイオン源、回転試料ホルダ、電子ビーム蒸発器および真空排気系などから構成されている。

バケット型イオン源で発生したアーク放電によって、イオン源部に導入された N_2 ガスが励起されて窒素イオンとなり、これが多孔電極部で加速され、イオンビームとして引き出される。イオン源部の口径は、80 mm である。また、回転試料ホルダは直径 200 mm の円盤状で試料ホルダの背面から冷却されており、基板はイオンビームの照射方向に対して垂直に取り付けている。一方、蒸発器のフィラメントから発生した電子ビームは、磁場で曲げられ、ルツボ内の Ti を加熱、熔融させる。熔融して蒸気となった Ti は基板表面に蒸着するか、または窒素イオンと結合して TiN 膜を形成する。本章では、蒸発源として高純度化学㈱製の Ti タブレット (直径 10 mm×厚さ 5 mm、純度 99.9%) を使用した。また、排気系はターボ分子ポンプと油回転ポンプから構成されており、真空チャンバ内を 10^{-5} Pa 以下の高真空に排気することができる。

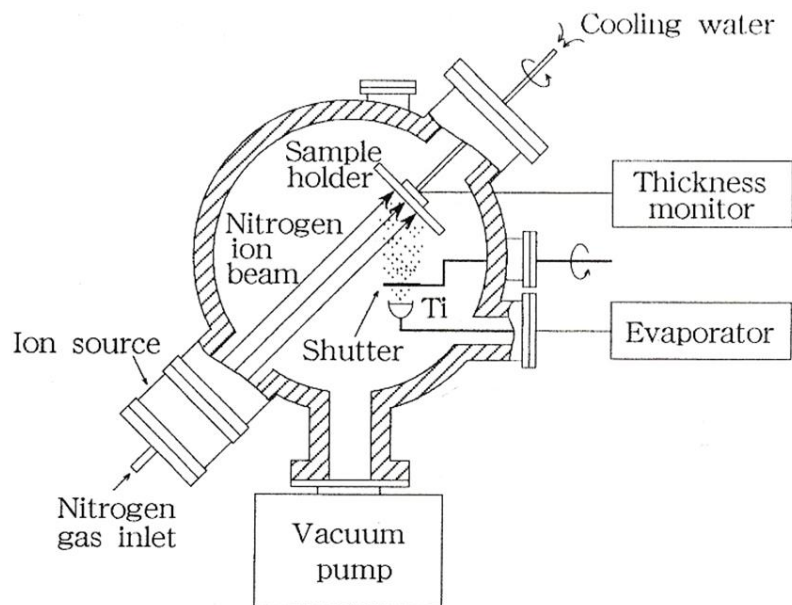


Fig. 2.5 The schematic illustration of the apparatus for ion beam mixing.

成膜時のイオン電流密度と Ti 蒸着速度の条件を選択することによって、IBM 法を用いて成膜した TiN 膜は、[111] 優先配向性、[110] 優先配向性および [100] 優先配向性を有する皮膜となる¹⁴⁾。本章では、Fig. 2.6 に示す手順および条件にしたがい、Al 基板への IBM 処理を行い、[110] 優先配向性を有する TiN 膜を成膜した。まず、前述した三種類の Al 基板または Al 合金基板 (A1050、A2017 および A5052) を回転試料ホルダに固定し、チャン

バ内を 10^{-4} Pa 以下に減圧した後、市販の N_2 ガス (99.999%) を $2.6 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$ の流量で導入した。次に、加速電圧を 20 kV とし、 $1.0 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ のイオン電流密度において窒素イオンの理論ドーズ量 (N^+ 換算) が $1 \times 10^{23} \text{ ions} \cdot \text{m}^{-2}$ となるように、処理時間を設定して窒素イオン注入を行った。窒素イオン注入の際の処理時間は、(2.2)式に示したイオン電流密度 I ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$) と理論ドーズ量 N ($\text{ions} \cdot \text{m}^{-2}$) との関係式を用いて算出した。

$$N = \frac{I \cdot t}{1.6 \times 10^{-19}} \quad (2.2)$$

ここで、 t は処理時間(sec)である。イオン注入処理を行った後、引き続きイオン注入時と同じ加速電圧 20 kV およびイオン電流密度 $1.0 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ で、Ti の蒸着速度を $0.5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ に設定して TiN 膜の膜厚が $3.0 \mu\text{m}$ になるまで IBM 処理を行った。

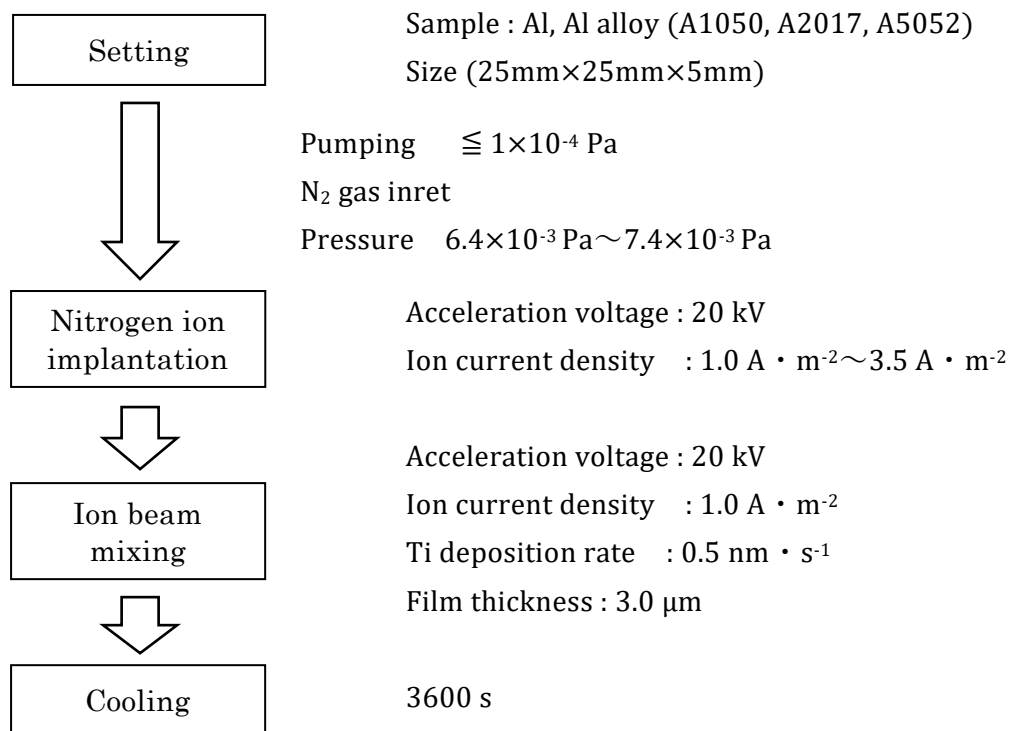


Fig. 2.6 The procedure of ion beam mixing process on aluminum or aluminum alloy.

2.2.4 TiN 膜および基板の硬さ試験

AIP 法および IBM 法によって Al 基板上に成膜した TiN 膜の硬さ試験には、(株)アカシ (現 株) ミットヨ) 製 MVK-H300A2 型微小硬度計を使用した。一般に、稜間隔 136° のダイヤモンド製四角錐の圧子を用いて皮膜のビッカース硬さ (HV) 試験を行う場合、圧痕の対角線の長さを膜厚の $2/3$ 程度に抑えなければ皮膜の硬さを評価したことになる。

ビッカース硬さ (HV) は、次の(2.3)式から求められる。

$$HV = 0.1891 \frac{F}{d^2} \quad (2.3)$$

ここで、 F は試験荷重 (N) および d は圧痕の対角線の長さの平均 (mm) である。本章において成膜した TiN 膜の膜厚は約 $3.0\mu\text{m}$ であることから $d=2.0\times 10^{-3}$ (mm) とし、 $HV=2500$ と仮定すると、 $F=5.3\times 10^{-2}$ (N) となる。したがって、本章では試験荷重を 4.9×10^{-2} (N) とし、保持時間 15 s の条件で TiN 膜の硬さ試験を行った。一試料について任意の 7 点で測定し、中間値 5 点の平均値を TiN 膜のビッカース硬さとした。

一方、AIP 法および IBM 法によって Al 基板および Al 合金基板が焼なまされ、硬さの低下が引き起こされていないかどうかを調べるために、試験荷重 2.94 N、保持時間 15 s の条件で TiN 膜を成膜した後の基板のビッカース硬さ試験を行った。

2.2.5 TiN 膜の X 線残留応力測定

AIP 法および IBM 法を用いて成膜した TiN 膜の同定には(株)島津製作所製 XD-D1 型 X 線回折装置を使用し、 θ - 2θ 集中分光法によって X 線回折図形を得た。X 線源には $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、管電圧 40 kV、管電流 30 mA で $2\theta=20\sim 160^\circ$ の範囲において 0.1° のステップで 1 点あたり 4 s の積算時間で TiN 膜の X 線回折図形を求めた。また、発散スリットおよび受光スリットにはそれぞれ 0.6° および 1.0° のものを使用した。得られた X 線回折図形を解析し、成膜した TiN 膜の同定および結晶配向性の確認を行った。一方、TiN 膜の結晶性について検討するため、AIP 法によって成膜した TiN 膜に対し、TiN の 111、200 および 220 回折線の半価幅を $\psi=0^\circ$ において測定した。X 線源には $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、管電圧 40 kV、管電流 30 mA で各回折線近傍 $\pm 5^\circ$ (2θ) の範囲において 0.1° ステップで 1 点あたり 10 s の積算時間で上記の回折線の X 線回折強度を測定した。その後、 $\text{K}\alpha_1$ と $\text{K}\alpha_2$ との分離を行い、回折ピークをガウス分布型の回折強度曲線と仮定し、半価幅を求めた。

後述するように、バイアス電圧 $0\sim -50\text{V}$ で AIP 法により成膜した TiN 膜は十分に配向しておらず、かつ X 線残留応力測定に必要な十分な回折強度が得られていない。したがって、本章ではバイアス電圧 -80V で成膜した試料を用いて TiN 膜の残留応力測定を行った。TiN 膜の X 線残留応力測定に用いた回折線は、AIP 法によって成膜した TiN 膜については TiN の 111 回折線であり、IBM 法によって成膜した TiN 膜については TiN の 220 回折線である。X 線源には $\text{CrK}\alpha$ 線を用い、管電圧 35 kV、管電流 20 mA の条件で X 線を TiN 膜に照射した。AIP 法により成膜した TiN 膜の場合、TiN 膜の 111 回折線が生じる $\psi_1=0^\circ$ および $\psi_2=70.5^\circ$ の ψ 角近傍 $-2^\circ\sim +4^\circ$ で $2\theta=52^\circ\sim 62^\circ$ の範囲において $2\theta=0.2^\circ$ のステップで 1 点あたり 20 s の積算時間で回折強度を測定した。 ψ 角に対する積分回折強度の分布を放物線で近似し、 ψ_1 および ψ_2 を正確に求めた後、上記の測定角度 2θ についても放物線で近似し、 ψ_1 および ψ_2 に対する回折角度位置 $2\theta_1$ および $2\theta_2$ をそれぞれ決定した。一方、IBM 法により成膜した TiN 膜の場合は、TiN 膜の 220 回折線が生じる $\psi_1=0^\circ$ および $\psi_2=60.0^\circ$ の ψ 角近傍で AIP 処理した TiN 膜の場合と同様な方法を用い、 ψ_1 、 ψ_2 、 $2\theta_1$ および $2\theta_2$ をそれぞれ決定した。なお、これらの測定は、一試料につき 3 回ずつ行っ

た。TiN 膜の弾性コンプライアンス定数として、 $S^{c_{11}}=2.17 \text{ TPa}^{-1}$ 、 $S^{c_{12}}=-0.38 \text{ TPa}^{-1}$ および $S^{c_{44}}=5.95 \text{ TPa}^{-1}$ (15), (16) を使用し、AIP 法および IBM 法によって成膜した TiN 膜について、それぞれ後述する(2.6)式、(2.7)式および(2.10)式、(2.11)式から TiN 膜に存在する X 線残留応力を算出した。なお、TiN 膜の X 線残留応力測定条件を、Table 2.2 に示す。

Table 2.2 The conditions of X-ray residual stress measurement.

Characteristic X-ray	CrK α
Tube voltage	35 kV
Tube current	20 mA
X-ray optics	Para-focusing
Diverging angle	2°
Receiving slit	0.6 mm
Scattering angle	2°
Sampling time	20 s
Filter	Vanadium
Diffraction planes	TiN 111 (AIP method) TiN 220 (IBM method)

2.2.6 TiN 膜の膜厚測定、表面粗さ測定および摩擦摩耗試験

成膜圧力 0.5 Pa、1.0 Pa および 2.0 Pa において Fig. 2.3 の手順に示した成膜条件で A2017 基板に 1800 s 間および 3600 s 間 AIP 処理した試料を用いて、試料断面の走査型電子顕微鏡写真により TiN 膜の膜厚を測定した。

摩擦摩耗試験には CSEM 社製のボールオンディスク型摩擦摩耗試験機を使用した。直径 6 mm の JIS SUJ2 ボールを用い、試験荷重 0.5 N、周速度 0.056 m/s でしゅう動距離が 200 m になるまで摩擦摩耗試験を行った。摩擦摩耗試験の条件を、Table 2.3 に示す。成膜後の TiN 膜の表面粗さ測定および摩擦摩耗試験後の摩耗痕の断面形状の測定には、Rank Taylor Hobson 社製のタリサーフ 6 型表面粗さ測定機を使用した。

Table 2.3 The conditions of the wear test.

Weight	0.5 N
Work material	ϕ 6mm - JIS SUJ2 ball
Radius of gyration	7.5 mm
Peripheral velocity	0.056 m · s ⁻¹
Distance	200 m
Lubricated oil	None
Temperature	294±1 K
Humidity	53 %

2.3 結果および考察

2.3.1 AIP 法における成膜条件と基板温度および TiN 膜の膜厚との関係

AIP 処理を施すことによって基板温度がどの程度上昇するのかを把握するために、日油技研工業㈱製の温度管理シール (サーモラベル 5E) を基板の裏面に張付けた。基板と治具との導通を確認した後、バイアス電圧 0 V \sim -80 V、アーク電流 60 A の成膜条件で A2017 基板に AIP 処理を行い、基板温度を測定した。Fig. 2.7 は、成膜圧力を 1.0 Pa とした場合のバイアス電圧と基板温度との関係を示したものである。バイアス電圧 -30 V において基板温度はすでに 423 K \sim 433 K に到達していることがわかる。したがって、Al 基板および Al 合金基板の焼なましを生じさせずに基板硬さの低下を防止するためには、60 A のアーク電流でバイアス電圧を -30 V 以下で TiN 膜を成膜しなければならない。

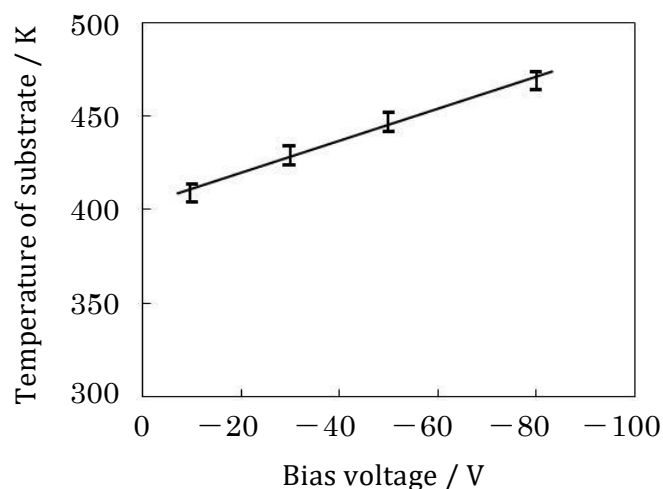


Fig. 2.7 Relationship between the temperature of the substrate and the bias voltage.

Fig. 2.8 は、バイアス電圧 -30 V、アーク電流 60 A における成膜圧力と基板温度との関係を示す。Fig. 2.8 からわかるように、0.5 Pa \sim 2.0 Pa の成膜圧力において、基板温度は 413 K \sim 433 K に到達している。そのため、本章での成膜圧力の範囲においては Al 基板および Al 合金基板の焼なましは生じていないと考えられる。また、N₂ ガス量の増大によって冷却効率の上昇が引き起こされるため、成膜圧力の増大にともなう基板温度の減少が確認できる。Fig. 2.9 は、バイアス電圧 -30 V、アーク電流 60 A における成膜時間と TiN 膜の膜厚との関係を示す。成膜圧力 0.5 Pa、1.0 Pa および 2.0 Pa における TiN 膜の成膜速度は、それぞれ 1.42 nm \cdot s⁻¹、1.47 nm \cdot s⁻¹ および 1.55 nm \cdot s⁻¹ であることがわかる。また、Fig. 2.9 からわかるように、成膜圧力の増大にともない TiN 膜の成膜速度も増大しているが、成膜圧力が 4 倍まで増大しても TiN 膜の成膜速度は 1.1 倍以下に抑えられており、本章における AIP 処理の成膜条件では、成膜圧力は TiN 膜の成膜速度には大きな影響を及ぼしていないと考えられる。さらに、成膜圧力 1.0 Pa においてバイアス電圧と TiN 膜との関係について検討した結果、1.43 nm \cdot s⁻¹ \sim 1.50 nm \cdot s⁻¹ の成膜速度で TiN 膜が成膜していたことから、0 V \sim -80 V の範囲におけるバイアス電圧も TiN 膜の成膜速度に大きな影響を及ぼしていないと考えられる。

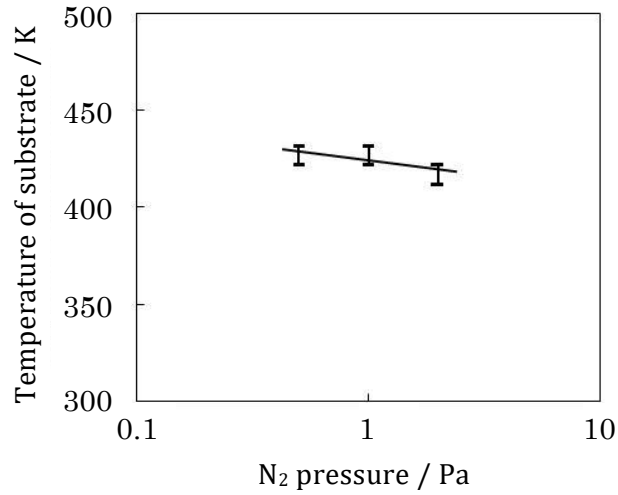


Fig. 2. 8 Relationship between the temperature of the substrate and the N₂ pressure.

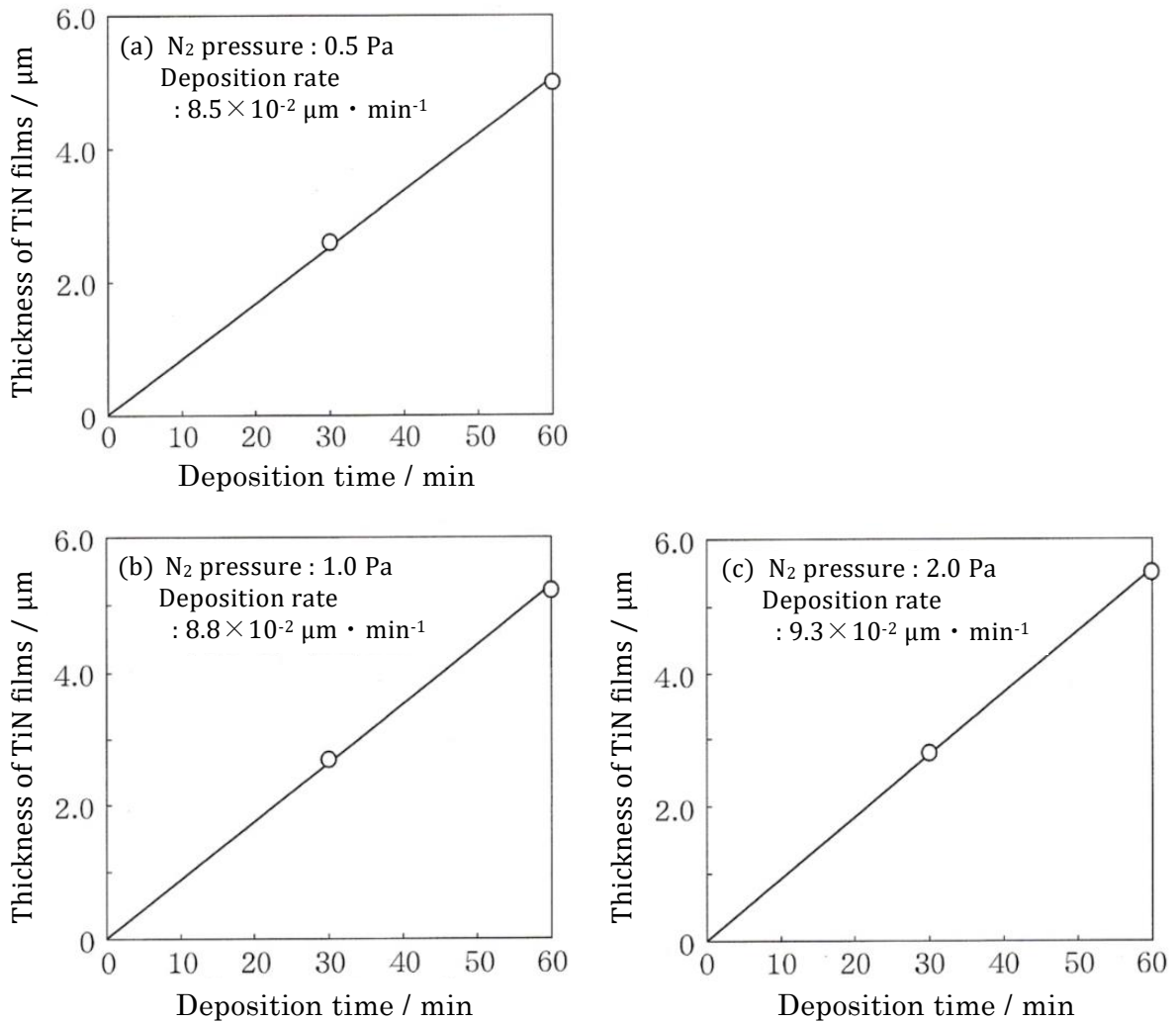


Fig. 2. 9 Relationship between the thickness of the TiN films and the deposition time.

2.3.2 IBM 法における成膜条件と基板温度および TiN 膜の膜厚との関係

IBM 処理を施すことによって基板温度がどの程度上昇するのかを把握するために、窒素イオンの加速電圧を 20 kV とし、イオン電流密度を $0.5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ~ $3.5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の範囲で変化させて基板温度を測定した。Fig. 2.10 は、イオン電流密度と基板温度との関係を示す。Fig. 2.10 からわかるように、基板温度が 433K に到達しているときのイオン電流密度は約 $1.1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ である。この結果を基にして、本章ではイオン電流密度を $1.0 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ として、IBM 法により Al 基板および Al 合金基板上に TiN 膜を成膜した。その結果、窒素イオン注入時において基板温度は 425 K であり、TiN 膜の成膜温度は 428 K であった。一方、Fig. 2.11 は、イオン電流密度 $1.0 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、Ti 蒸着速度 $0.5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ の条件で成膜した TiN 膜の成膜時間と膜厚との関係を示す。Fig. 2.11 からわかるように、TiN 膜の成膜速度は $0.47 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ となっているため、TiN 膜の膜厚が $3.0 \mu\text{m}$ となるように成膜時間を設定して Al 基板および Al 合金基板の IBM 処理を行った。

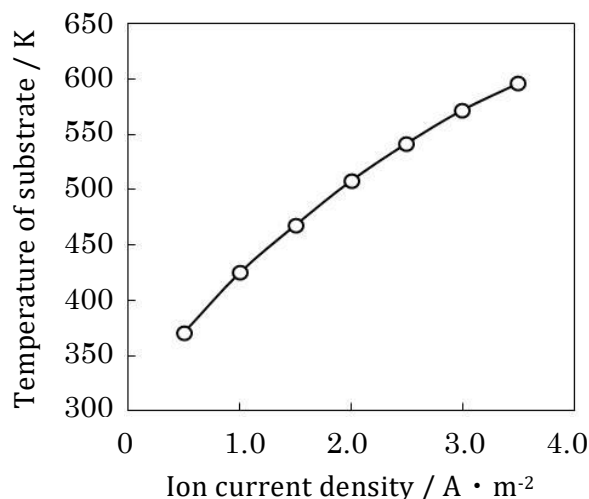


Fig. 2.10 Relationship between the temperature of the substrate and the ion current density.

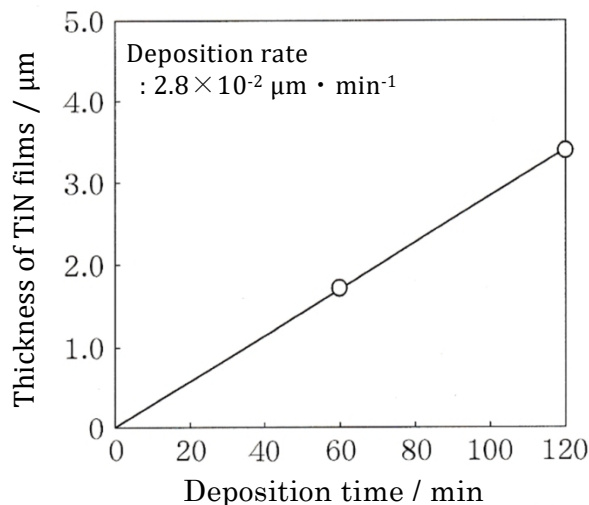


Fig. 2.11 Relationship between the thickness of the TiN films and the deposition time.

2.3.3 基板およびTiN膜の硬さに及ぼすバイアス電圧の影響

AIP処理前のA1050基板、A2017基板およびA5052基板のビッカース硬さは、それぞれ41.6 HV、131 HVおよび73.0 HVであった。バイアス電圧0 VでTiN膜を成膜した後のA1050基板、A2017基板およびA5052基板のビッカース硬さは、それぞれ41.5 HV、130 HVおよび73.1 HVであったことから、各基板への熱負荷の増大が懸念されたTiイオンボンバード処理によって基板の硬さが低下することはなかった。成膜圧力1.0 Paにおいてアーク電流60 AでAIP処理した場合のバイアス電圧と基板のビッカース硬さとの関係を、Fig. 2.12に示す。A1050基板、A2017基板およびA5052基板のすべての基板において基板のビッカース硬さは、-30 Vより大きなバイアス電圧の印加で低下している。前記のFig. 2.7からわかるように、-30 Vよりも大きなバイアス電圧を基板に印加すると、基板温度は433 Kよりも大きくなると考えられる。したがって、TiN膜の成膜時においては1.8 kW以上の投入電力でAl基板の焼なましが生じるものと考えられる。しかし、バイアス電圧を-80 Vまで大きくしてもAl基板のビッカース硬さは約10%程度しか低下していない。

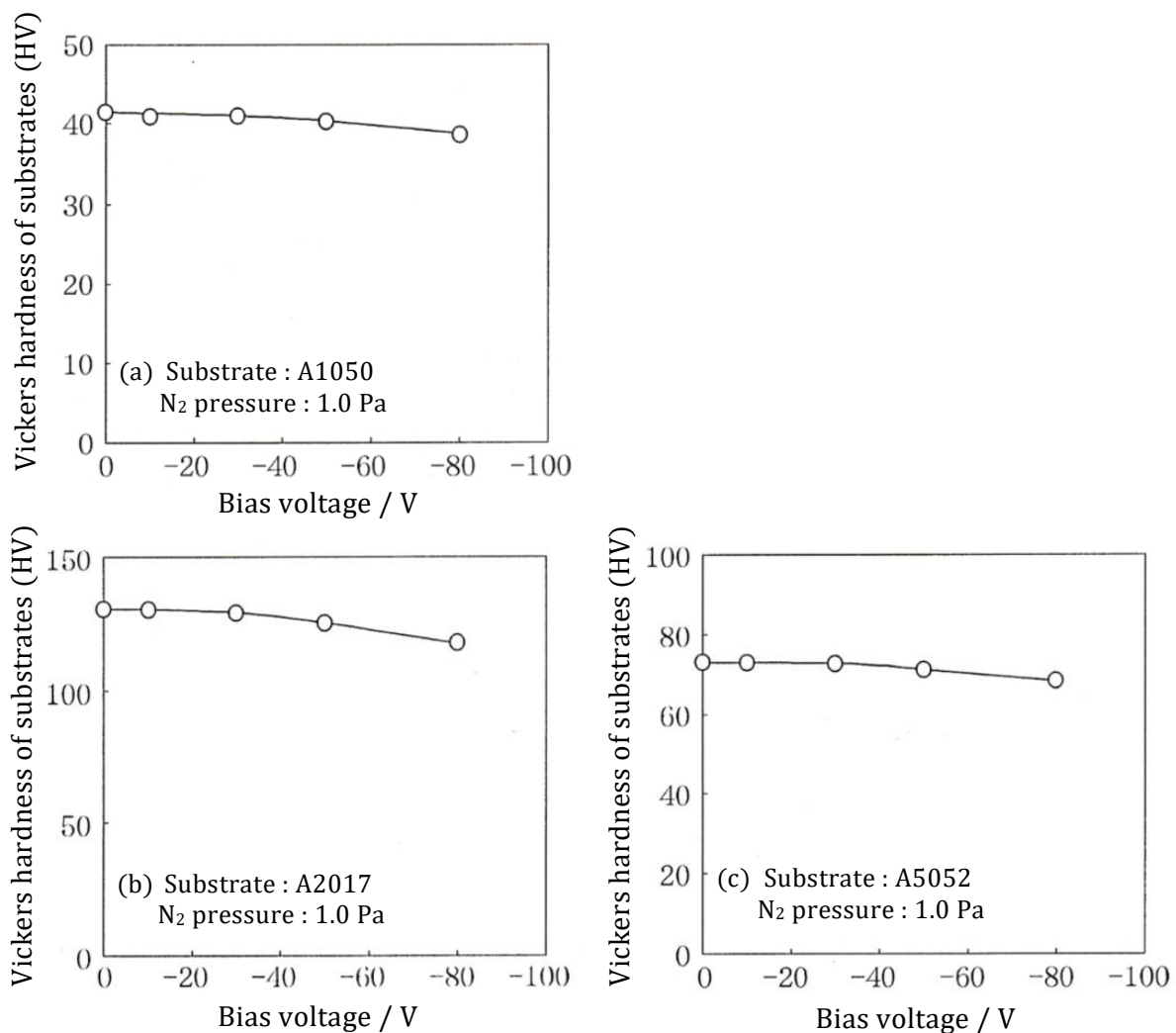


Fig. 2.12 Relationship between Vickers hardness of the substrates and the bias voltage.

Fig. 2.13 は、成膜圧力 1.0 Pa におけるバイアス電圧と TiN 膜のビッカース硬さとの関係を示す。TiN 膜のビッカース硬さはバイアス電圧の増加につれて急激に増加し、バイアス電圧 -30 V において極大値に達した後、若干低下する傾向を示しているが、バイアス電圧 -80 V において 2200 HV~2300 HV のビッカース硬さが得られている。バイアス電圧に対するこのような硬さの挙動は、スパッタイオンプレーティング法によって成膜した TiN 膜の硬さがバイアス電圧 -50 V までは大きくなるものの、それから -125 V までほぼ一定の硬さを示すという報告¹⁷⁾と類似している。成膜時のバイアス電圧の印加は基板温度の上昇を引き起こすだけでなく、TiN 結晶粒の微細化を引き起こすと考えられるため、TiN 膜の硬さは増加する。以上のことから、AIP 法により Al 基板に硬質の TiN 膜を成膜する場合には、約 -30 V のバイアス電圧で十分であると考えられる。

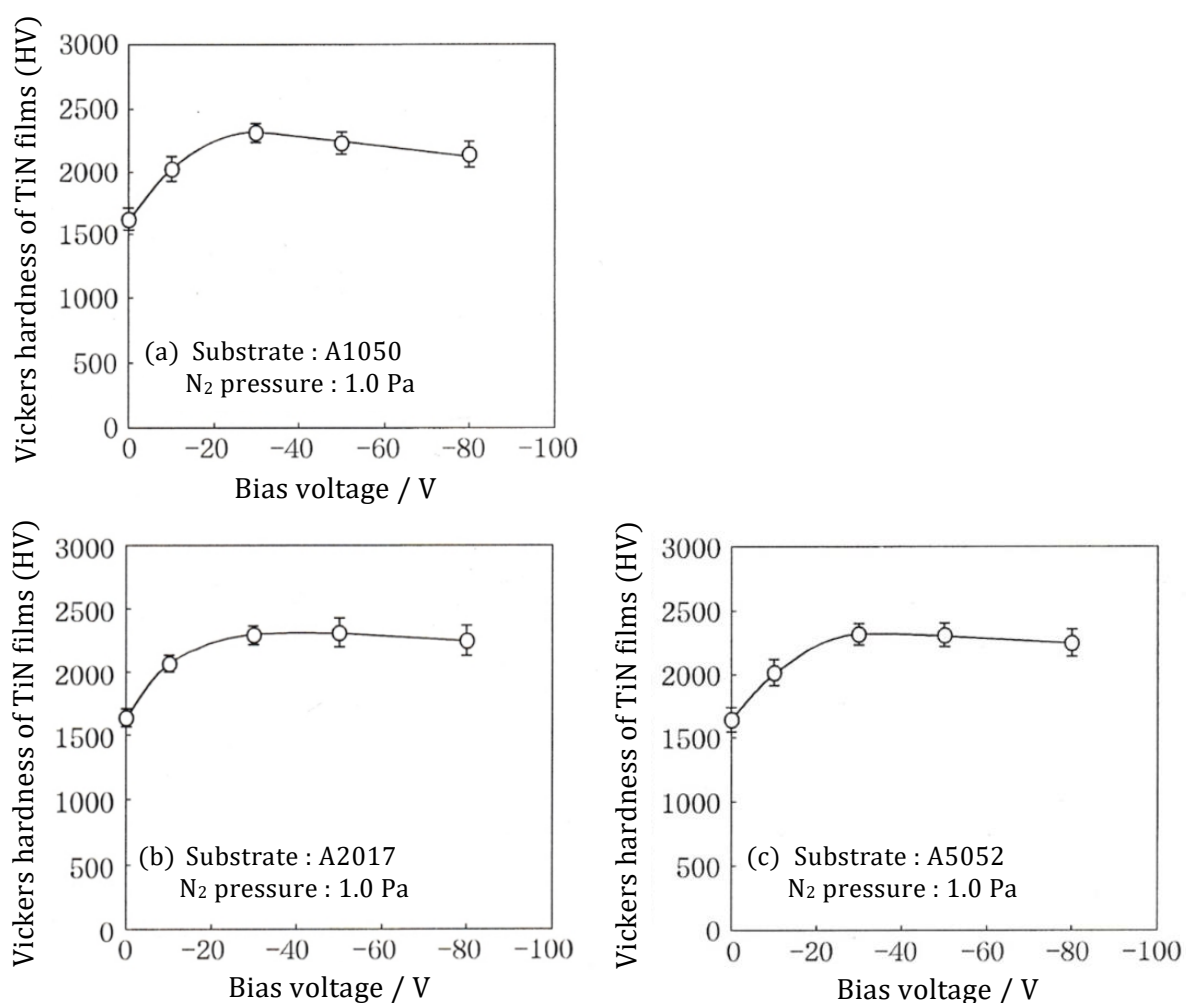


Fig. 2.13 Relationship between Vickers hardness of the TiN films and the bias voltage.

2.3.4 基板および TiN 膜の硬さに及ぼす成膜圧力の影響

Fig. 2.14 は、バイアス電圧 -30V および -80V においてアーク電流 60A で AIP 処理した場合の成膜圧力と基板のビッカース硬さとの関係を示す。バイアス電圧 -30 V ではいずれの基板においても 0.5 Pa~2.0 Pa の成膜圧力でほとんど一定の硬さを示しているものの、

バイアス電圧 -80V では成膜圧力の増加にともない基板の硬さも増大している。前述した Fig. 2.12 の結果からわかるように、成膜圧力の増加にともない基板温度は低下する傾向にある。したがって、バイアス電圧を -80V とした場合、成膜圧力を大きくすることによって基板の硬さの低下を抑えることができると考えられる。

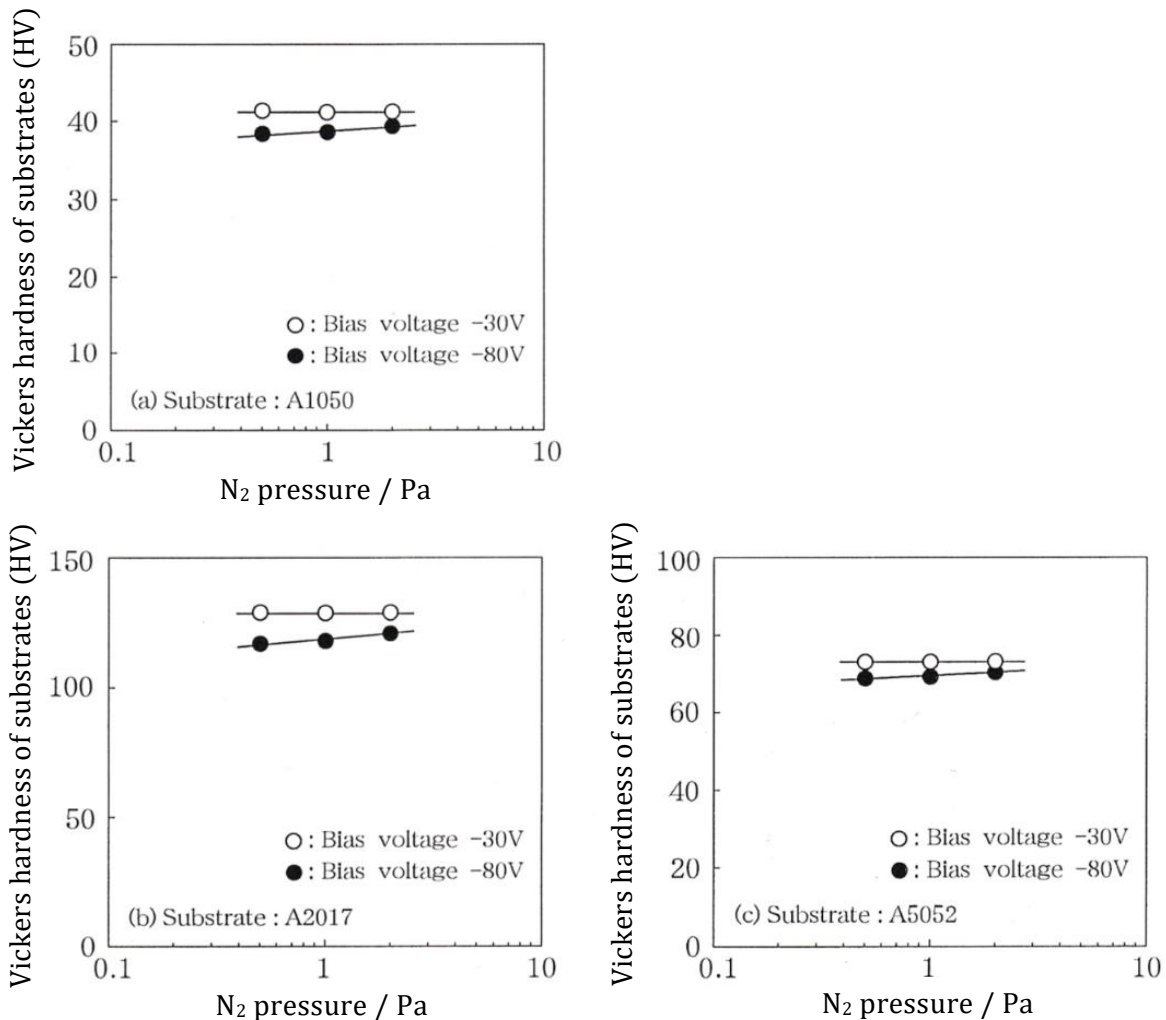


Fig. 2.14 Relationship between Vickers hardness of the substrates and the N₂ pressure.

Fig. 2.15 は、バイアス電圧を -30V または -80V とした場合の成膜圧力と TiN 膜のビッカース硬さとの関係を示す。通常、成膜圧力の増大は吸着した原子の易動度を減少させ、TiN 結晶粒を微細化させるため、TiN 膜の硬さを増大させていると考えられる。しかし、本章では逆に TiN 膜のビッカース硬さは、成膜圧力の増大につれて減少する傾向を示している。Sundgrenn ら¹⁸⁾は、反応性マグネトロンスパッタリング法によって成膜した TiN 膜の組成比と結晶粒子径との関係について検討し、N/Ti 比が 1 よりも小さい領域においては窒素濃度が増大するほど TiN 結晶の結晶粒子径も大きくなると報告している。成膜時の N₂ 圧力の増大は TiN 膜の N 量をも増加させているものと考えられるため、本章における 0.5 Pa から 2.0 Pa までの成膜圧力の増大が TiN 結晶粒の粗大化を引き起こし、TiN 膜の硬

さの低下が生じたと推察できる¹⁹⁾。一方、A1050 基板、A2017 基板および A5052 基板を IBM 処理した場合の TiN 膜の硬さはそれぞれ 2140 HV、2110 HV および 2010 HV であり、基板の硬さはそれぞれ 41.1 HV、130 HV および 73.0 HV であった。

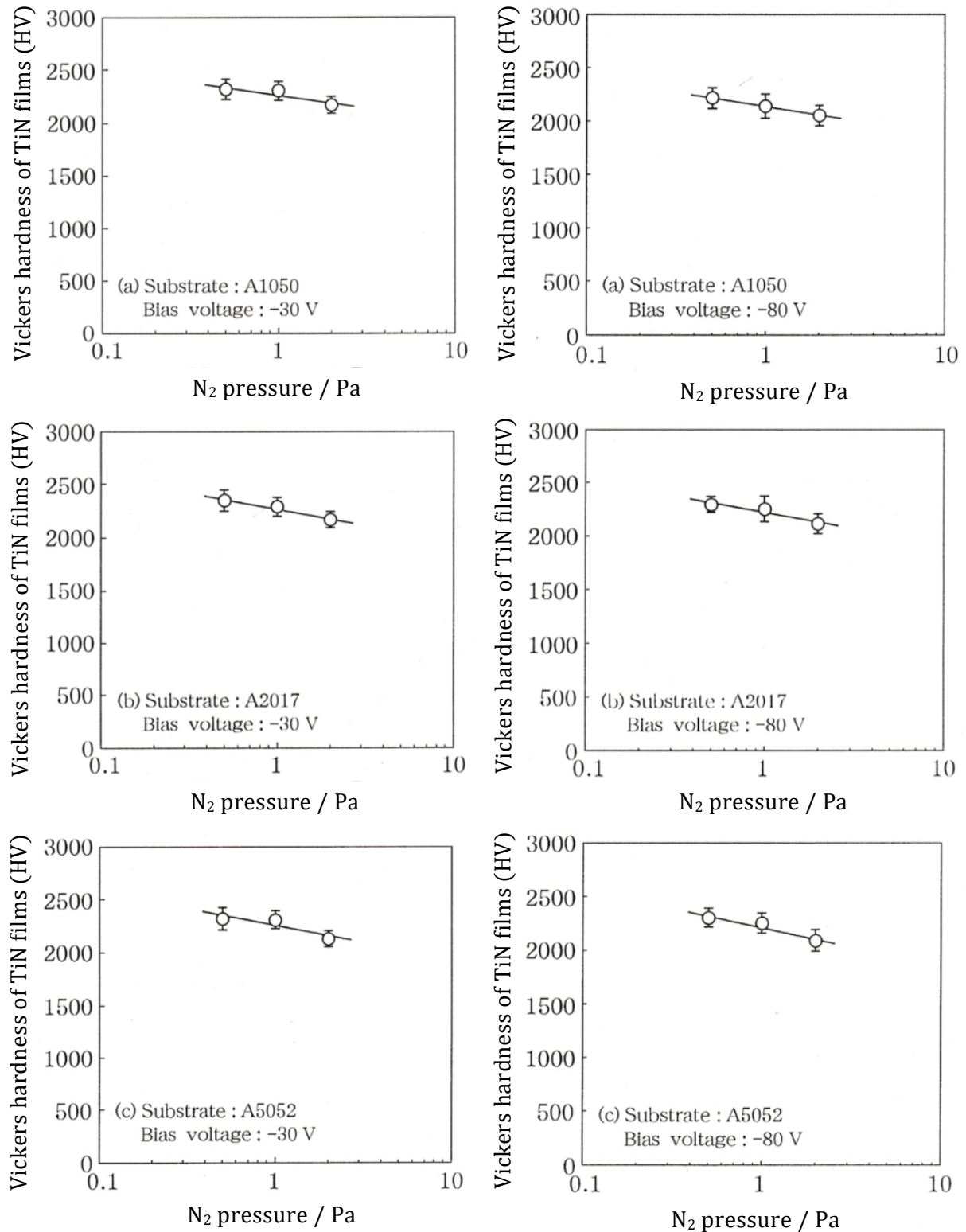


Fig. 2.15 Relationship between the Vickers hardness of the TiN films and the N₂ pressure.

2.3.5 バイアス電圧の違いによる TiN 膜の結晶配向性の変化

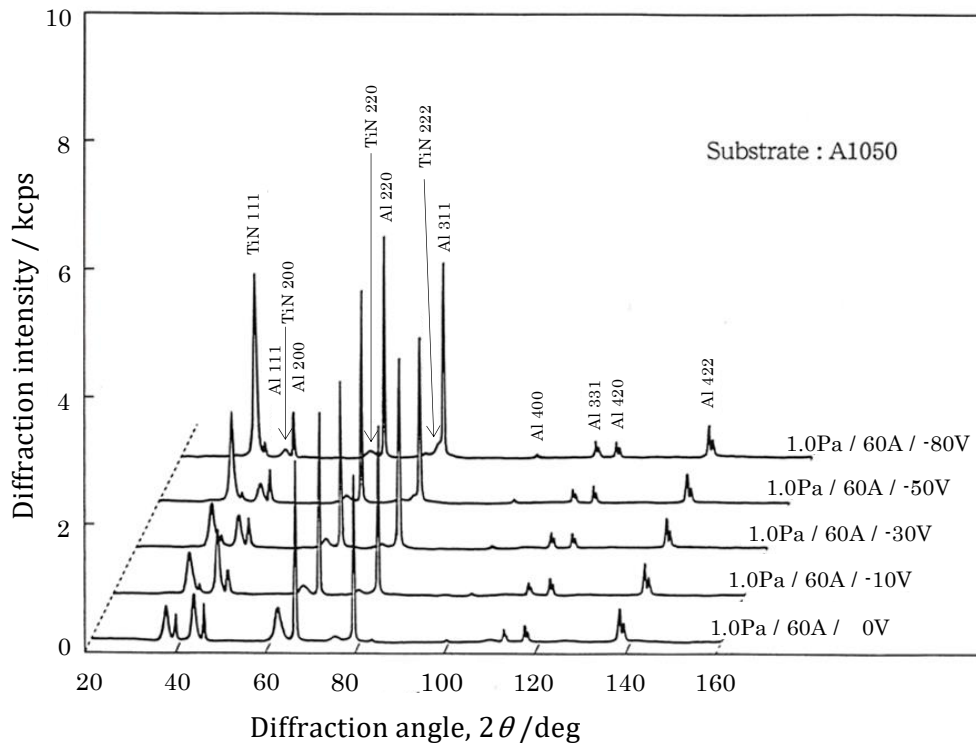


Fig. 2.16 X-ray diffraction profiles of the TiN films for arc ion plating.

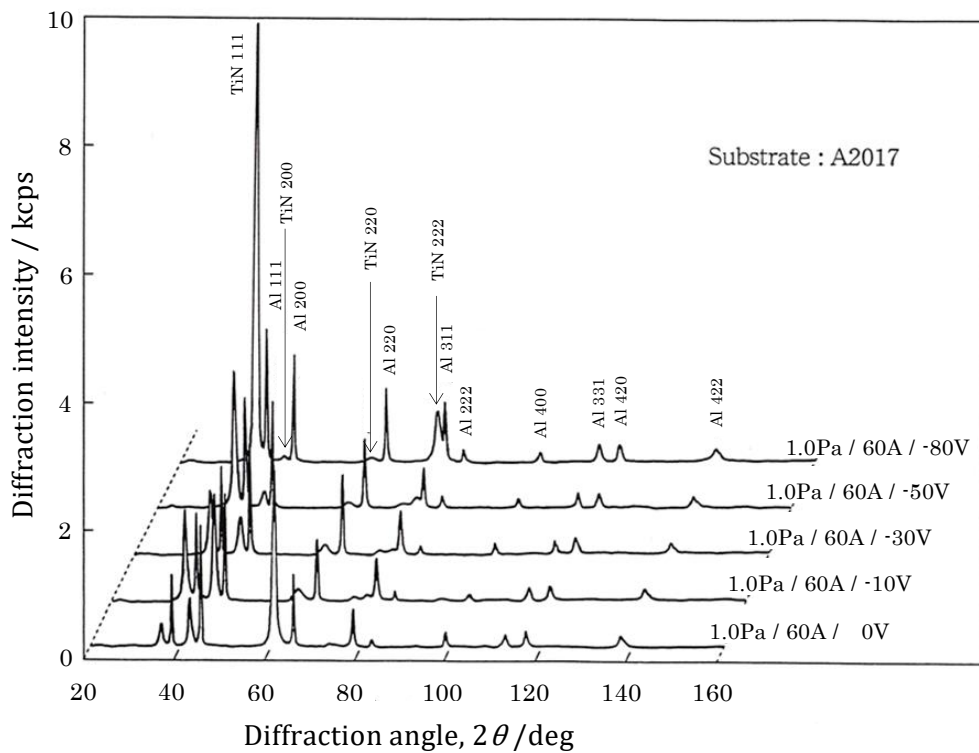


Fig. 2.17 X-ray diffraction profiles of the TiN films for arc ion plating.

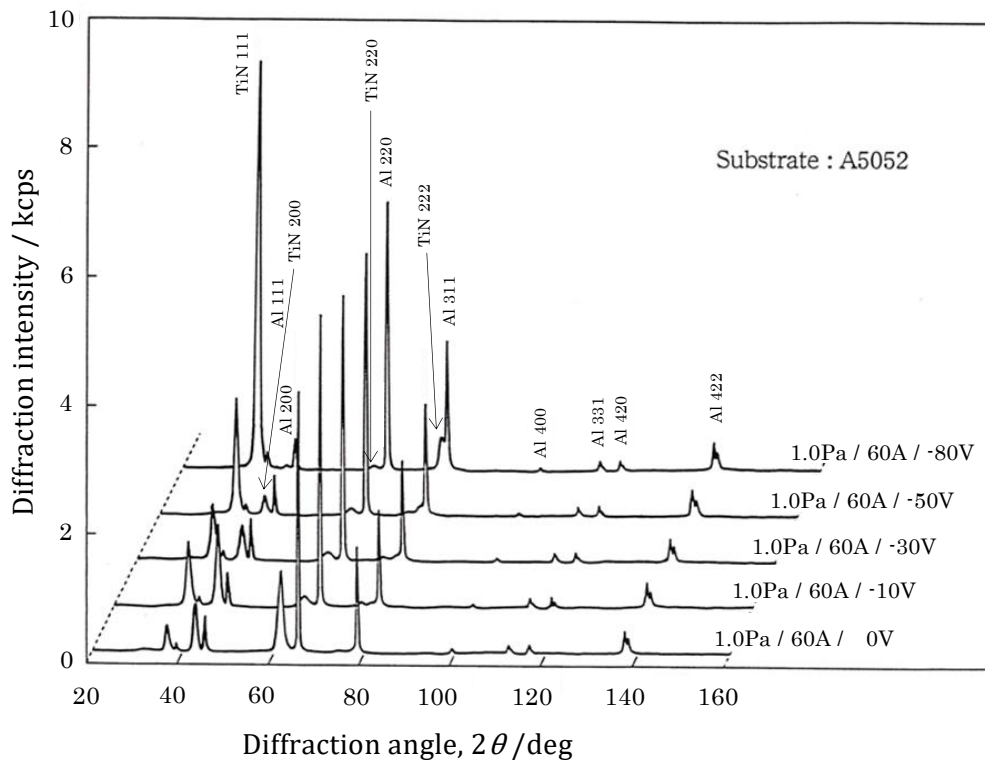


Fig. 2.18 X-ray diffraction profiles of the TiN films for arc ion plating.

Fig. 2.16 ~ Fig. 2.18 は、各基板に対し成膜圧力 1.0 Pa においてアーク電流 60 A、バイアス電圧 0 V ~ -80 V で AIP 処理した場合の TiN 膜の X 線回折図形を示す。いずれの基板においても立方晶系岩塩型の TiN 結晶に相当する回折線が得られている。また、バイアス電圧 0 V では (220) 回折面に配向した TiN 膜が生成しており、バイアス電圧の増加にとともに TiN 膜は (220) 回折面から (111) 回折面に強く優先配向するようになっていく。

Fig. 2.19 は、バイアス電圧に対する TiN 111 回折線、TiN 200 回折線および TiN 220 回折線の半価幅の変化を示す。バイアス電圧の増加にとともに TiN 200 回折線および TiN 220 回折線の半価幅は大きくなる傾向を示しているものの、逆に TiN 111 回折線の半価幅は小さくなっている。前述した Fig. 2.16 ~ Fig. 2.18 からわかるように、バイアス電圧の増加にとともに TiN 111 回折線の強度が著しく増大すること、ならびに一般的に回折線の半価幅は結晶の微視的ひずみや結晶粒子径と相関があることから、AIP 処理において基板へのバイアス電圧の印加は TiN 結晶を [111] 配向に導くだけでなく、TiN 結晶粒の微視的ひずみ (第 3 種応力) を減少させているか、または TiN 結晶の結晶粒子径の増大を引き起こしていると考えられる。荒木ら²⁰⁾は、IBM 法によって成膜した TiN 膜の結晶粒子径と硬さとの関係について検討した結果、TiN 結晶の結晶粒子径が小さいほど TiN 膜の硬さは増大すると報告している。TiN 結晶の結晶粒子径の逆数と硬さとの間に正の相関が成立すると仮定すると、Fig. 2.19 の結果から、AIP 処理した皮膜の TiN 結晶粒は、バイアス電圧 0 V ~ -30 V の範囲において微細化しており、-30 V より大きなバイアス電圧において TiN 結晶粒は逆にわずかながら粗大化していることになる。このことから、AIP 処理時の -30 V までのバ

イアス電圧の増加は基板へのイオン衝撃によって生じる結晶核の発生頻度を高めていると考えられ、 -30 V 以上のバイアス電圧の増加は基板温度の上昇によって生じる原子のマイグレーション効果を高めていると考えられる。

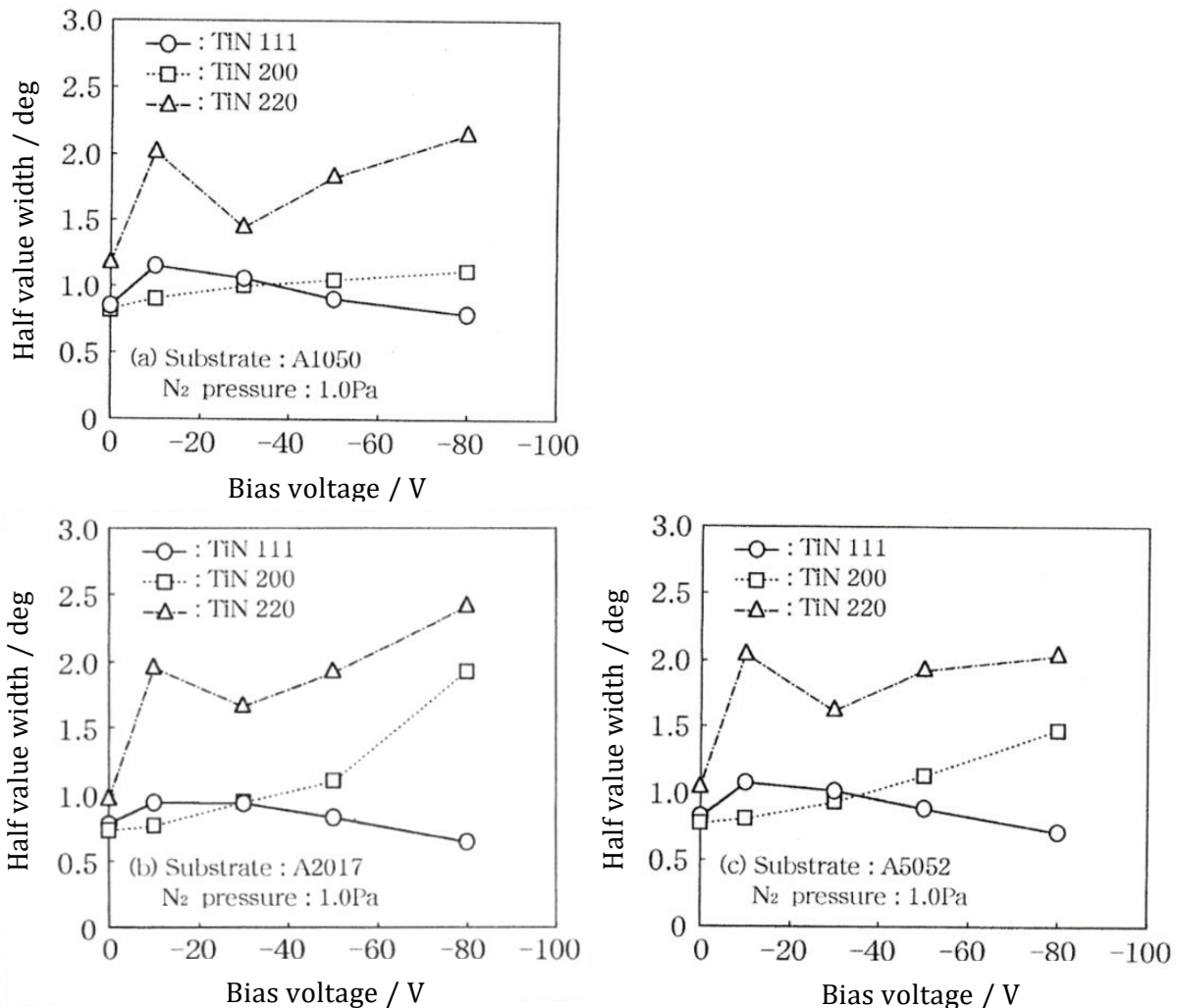


Fig. 2.19 Relationship between the half value width of the TiN diffraction plane and bias voltage.

2.3.6 AIP法により成膜したTiN膜の結晶配向性およびX線残留応力

Fig. 2.20 ~ Fig. 2.22 は、各基板に対する成膜圧力 0.5 Pa および 2.0 Pa においてアーク電流 60 A 、バイアス電圧 -30 V および -80 V で AIP 処理した場合の X 線回折図形を示す。成膜圧力 1.0 Pa の場合と同様に、いずれの成膜圧力においてもバイアス電圧が -30 V から -80 V まで増加すると、TiN 膜は (111) 回折面に優先配向するようになる。しかし、同じバイアス電圧 -80 V でも成膜圧力が小さいほど TiN 膜の [111] 優先配向性は高くなる。

Fig. 2.23 は、成膜圧力に対する TiN 111 回折線の半価幅の変化を示す。TiN 111 回折線の半価幅は、成膜圧力の増加にともない増加する傾向を示す。前述したように、回折線の広がりには TiN 結晶の結晶粒子径や微視的なひずみ (第 3 種応力) と関連があることから、成膜圧力の増加にともない TiN 結晶粒は微細化するか、または TiN 結晶粒内でのひずみに

分布が生じ易くなると考えられる。したがって、AIP 法による TiN 膜の形成過程は、成膜圧力の影響を大きく受けていると考えられる。

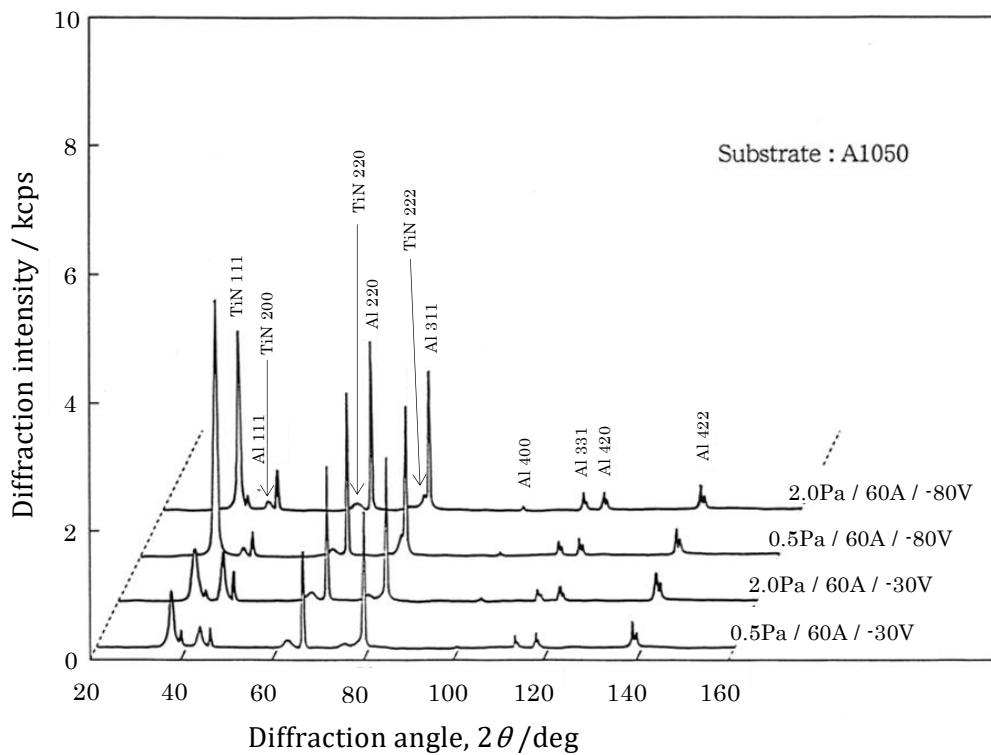


Fig. 2.20 X-ray diffraction profiles of the specimens for arc ion plating.

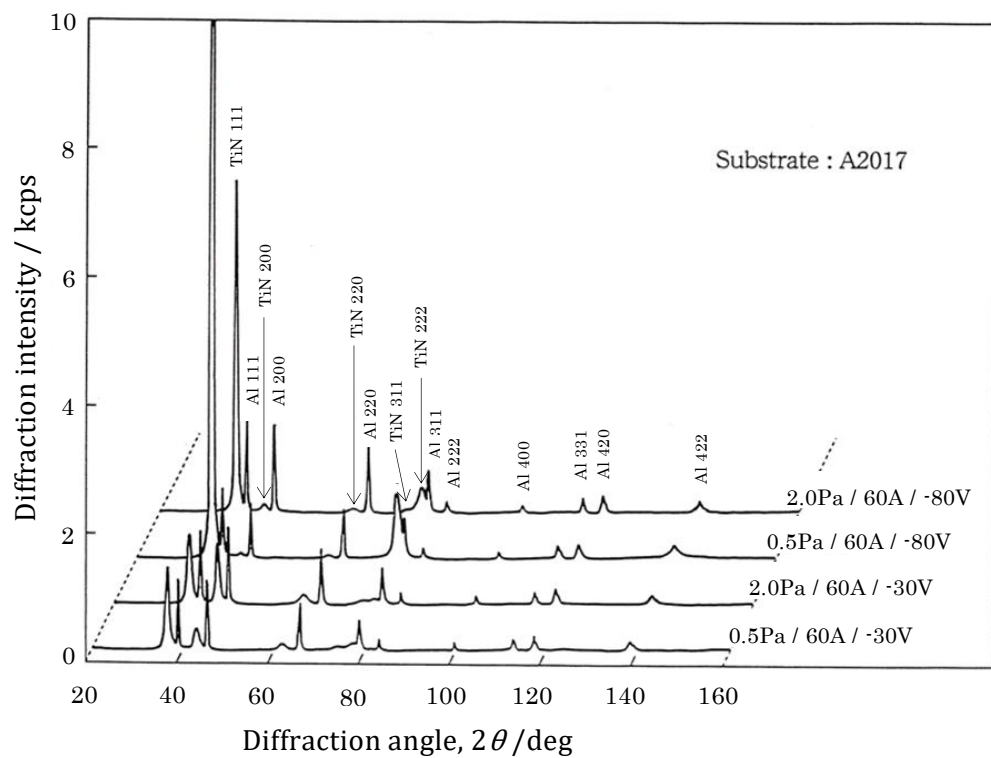


Fig. 2.21 X-ray diffraction profiles of the specimens for arc ion plating.

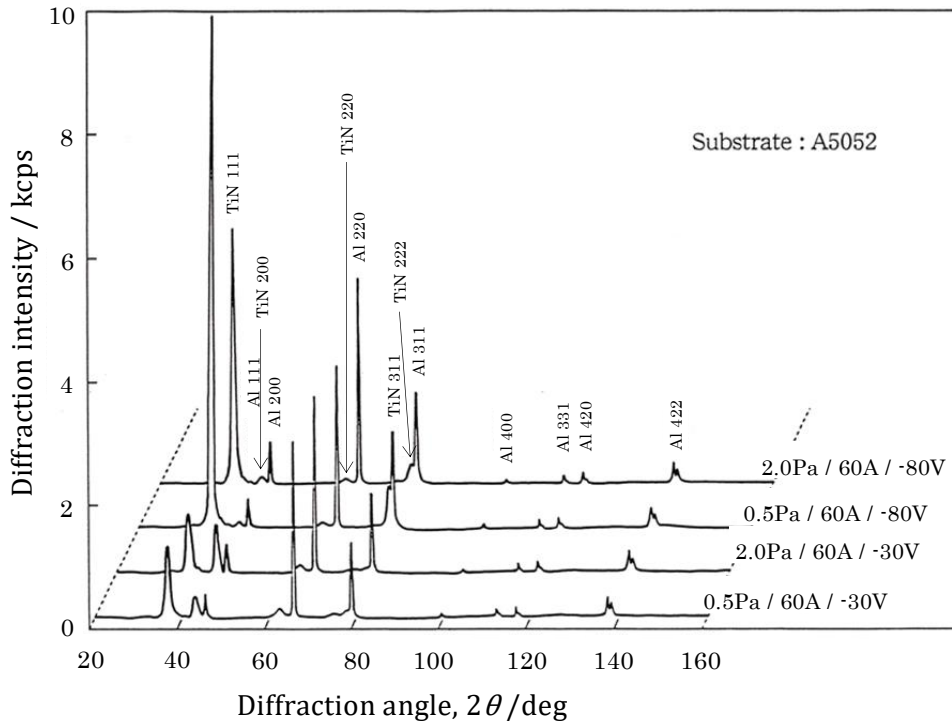


Fig. 2.22 X-ray diffraction profiles of the specimens for arc ion plating.

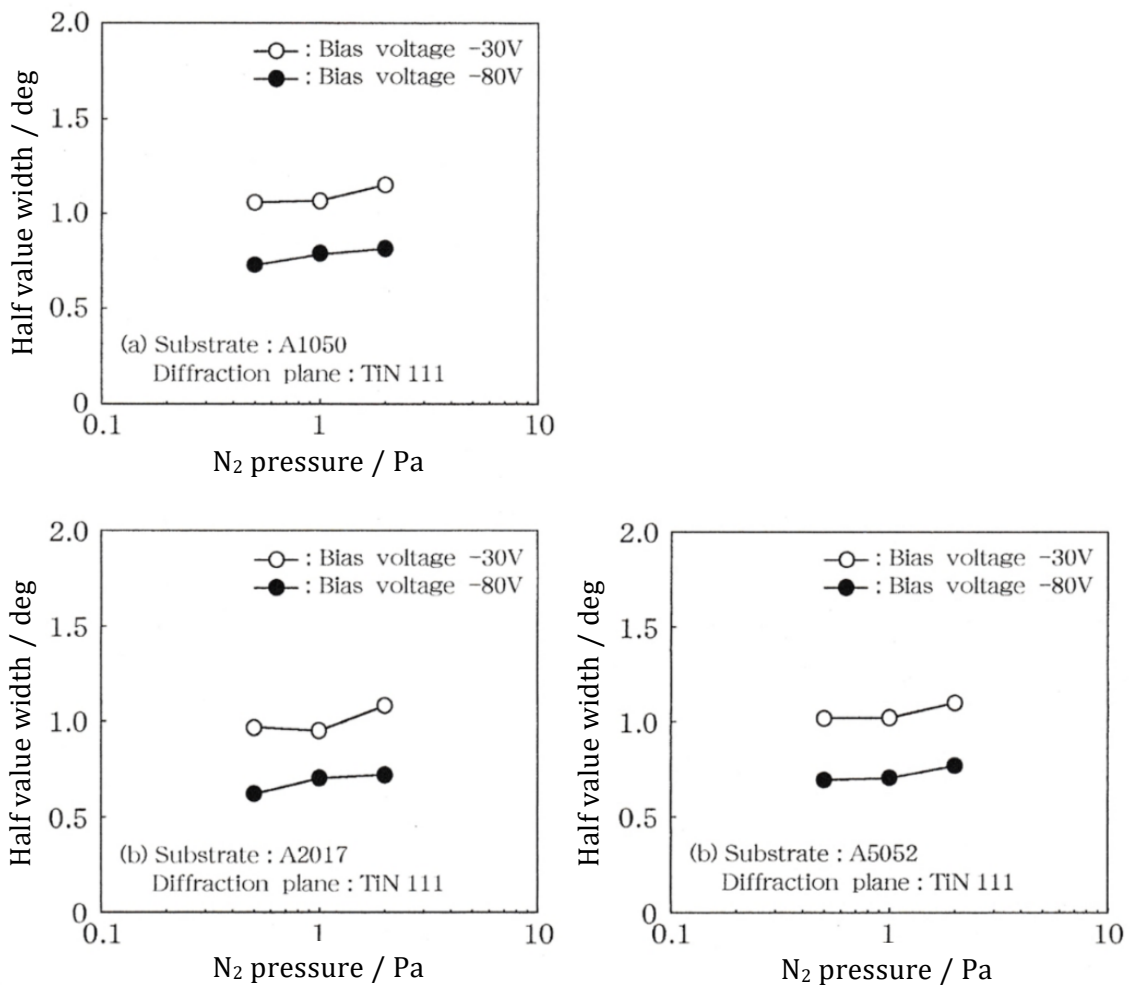


Fig. 2.23 Relationship between the half value width of TiN(111) diffraction planes and N₂ pressure.

結晶体に応力が作用してひずみが生じた場合、作用した応力によって結晶体の回折格子面間隔 d は、無ひずみ状態の回折面間隔 d_0 から $d_0 + \Delta d$ に変化する。波長 λ が一定であれば、Bragg の関係式 $\lambda = 2d \sin \theta$ を微分すると、次の(2.4)式の関係式が得られる。

$$\Delta \theta = \theta - \theta_0 = -\tan \theta \cdot \frac{\Delta d}{d_0} = -\tan \theta_0 \cdot \epsilon \quad (2.4)$$

すなわち、結晶体の回折格子面間隔 Δd の変化に応じて、

$$\frac{\Delta d}{d_0} = -\cot \theta \cdot \Delta \theta \quad (2.5)$$

となる。この(2.5)式からわかるように、ひずみ $\Delta d/d_0$ の精度を向上するには、回折角 θ の値を 90° に近づければよい²¹⁾。したがって、X線による残留応力測定には可能な限り回折角 θ の大きい回折線を用いて行うべきである。しかし、先の Fig. 2.16 ~ Fig. 2.18 の $\text{CuK}\alpha$ 線による回折図形からも明らかなように、回折角 2θ 値が約 78° の $\text{TiN } 222$ 回折線より高角度側では明確な TiN 回折線は得られていない。さらに、 $\text{TiN } 222$ 回折線は基板からの $\text{Al } 311$ 回折線と重複している。この $\text{Al } 311$ 回折線との重複を避け、 $\text{TiN } 222$ 回折線をより高角度側で検出するため、 $\text{CuK}\alpha$ 線の約 1.5 倍の波長 λ を有する $\text{CrK}\alpha$ 線を用いて $\text{TiN } 222$ 回折線の強度を測定したが、バックグラウンド強度が大きく応力測定に必要な強度を得ることができなかった。また、 TiN 膜は $[111]$ 優先配向性を示しているため、 $\text{TiN } 222$ 回折線のみならず、より低角度側に位置する $\text{TiN } 220$ 回折線および $\text{TiN } 200$ 回折線の強度も非常に小さくなっていることがわかる。したがって、本章では X線残留応力測定における測定精度が低下するが、 $\text{CrK}\alpha$ 線を用いて $\text{TiN } 111$ 回折線による X線残留応力測定を行った。X線残留応力測定には、AIP 処理して成膜した TiN 膜のうち十分な $\text{TiN } 111$ 回折線の強度が得られている、バイアス電圧 -80 V で成膜した TiN 膜を用いた。

第 1 章において記述したように、結晶学的に立方晶系において (111) 面は互いに約 70.5° で交差していることから、 $\psi = 0^\circ$ および $\psi = 70.5^\circ$ 近傍において $\text{TiN } 111$ 回折線の積分強度が最大となる ψ 角度 (ψ_1 および ψ_2) を放物線で近似することにより求めるとともに、測定 ψ 角度 ($-2.0^\circ, 0^\circ, 2.0^\circ, 4.0^\circ, 68.5^\circ, 70.5^\circ, 72.5^\circ$ および 74.5°) とガウス近似によって算出した $\text{TiN } 111$ 回折線の各ピーク角度位置 ($2\theta_1$ および $2\theta_2$) を求めた。測定結果の一例として、A2017 基板上的 TiN 膜について得られた ψ 角に対する回折強度分布および回折角度分布を Fig. 2.24 に示す。

(1.36)式に示したように、 $[111]$ 優先配向している皮膜において、等二軸状態、すなわち平面応力状態のときの応力とひずみとの関係は、次の(2.6)式として表わすことができる。

$$\sigma^s = \frac{2}{S_{44}^c} \cdot \frac{d_1 - d_2}{d_1} \cdot \frac{1}{\sin^2 \psi_1 - \sin^2 \psi_2} \quad (2.6)$$

ここで、 $S_{44}^c = 5.95 \text{ TPa}^{-1}$ ¹⁷⁾ である。

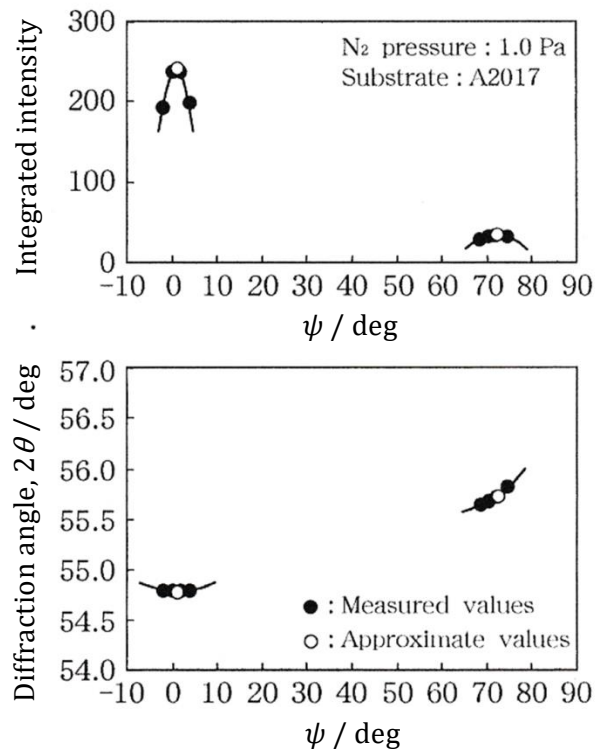


Fig. 2.24 Relationship between diffraction angle and the ψ angle.

(2.6)式を弾性定数 E およびポアソン比 ν を用いて表すと、

$$\sigma^s = \frac{E}{1+\nu} \cdot \frac{d_1-d_2}{d_1} \cdot \frac{1}{\sin^2\psi_1 - \sin^2\psi_2} \quad (2.7)$$

となる。Sloof ら²²⁾ は、単結晶の弾性コンプライアンスから Kröner モデルを用いて TiN の E および ν を算出し、 $E=429$ GPa および $\nu=0.19$ を得ている。そこで、本章では、(2.6) 式および(2.7)式を用いて、TiN 膜に存在する X 線残留応力を算出した。その結果を、Table 2.4 に示す。Table 2.4 からわかるように、Sloof ら²¹⁾ が求めた E 値および ν 値を用いて算出した TiN 膜に存在する X 線残留応力値と比較して、(2.6)式を用いて算出した TiN 膜に存在する X 線残留応力値には約 7% の違いが生じている。しかし、双方ともに AIP 処理した TiN 膜には約 -6.5 GPa ~ 約 -4.5 GPa の非常に大きな圧縮の残留応力が存在していることがわかる。各 Al 基板上の TiN 膜に存在する X 線残留応力値を比較すると、いずれの成膜圧力においても Al 基板の硬さが増大するほど TiN 膜に存在する圧縮の残留応力値も大きくなる傾向を示している。373 K ~ 473 K の温度範囲における A1050 基板、A2017 基板および A5052 基板の熱膨張係数は、それぞれ $2.66 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 、 $2.50 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ および $2.57 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ²³⁾ である。一方、TiN の熱膨張係数は、 $9.35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^{24),25)} である。このことから、成膜後の基板を成膜時の温度から冷却することによって、TiN 膜直下の基板側に生じる熱残留応力は、引張の方向に作用する。また、基板の硬さが大きく熱膨張係数の小

小さな Al 基板ほど塑性変形しにくい。TiN 膜中に存在する残留応力は、皮膜直下の Al 基板を塑性変形させるのに十分な応力であるため、基板の硬さが大きく熱膨張係数の小さな Al 基板ほど基板上に成膜した TiN 膜には大きな圧縮の残留応力が生じていると考えられる。

Table 2.4 Residual stresses in the TiN films deposited on Al and Al alloy substrates.

N ₂ pressure / Pa	Substrate	Residual stress in TiN films, σ / GPa	
		(A)	(B)
0.5	A1050	-5.1 ± 0.3	-5.5 ± 0.3
	A2017	-6.3 ± 0.4	-6.7 ± 0.4
	A5052	-5.4 ± 0.4	-5.7 ± 0.4
1.0	A1050	-4.9 ± 0.3	-5.2 ± 0.3
	A2017	-5.9 ± 0.3	-6.4 ± 0.3
	A5052	-5.2 ± 0.3	-5.6 ± 0.3
2.0	A1050	-4.6 ± 0.4	-5.0 ± 0.4
	A2017	-5.7 ± 0.3	-6.1 ± 0.3
	A5052	-4.9 ± 0.4	-5.2 ± 0.4

(A): Residual stresses calculated by $\sigma = (2/S_{c44}) \cdot (\partial\varepsilon/\partial\sin^2\psi)$

(B): Residual stresses calculated by $\sigma = \{E/(1+\nu)\} \cdot (\partial\varepsilon/\partial\sin^2\psi)$

皮膜に存在する残留応力が成膜時に生じる熱応力に等しい、すなわち皮膜のひずみが熱残留応力 σ_{th} によって生じていると仮定すると、皮膜の面内ひずみは、(2.8)式として表わすことができる。

$$\sigma_{th} = \frac{E}{1-\nu} \cdot (\alpha_{TiN} - \alpha_{Al}) \cdot \Delta T \quad (2.8)$$

この(2.8)式は(1.35)式において $\psi=90^\circ$ 方向のひずみであることから、次の(2.9)式の関係が成り立つ。

$$\sigma_{th} = (2/3S_{11} + 4/3S_{12} + 1/6S_{44})^{-1} \cdot (\alpha_{TiN} - \alpha_{Al}) \cdot \Delta T \quad (2.9)$$

ここで α_{TiN} および α_{Al} は、それぞれ TiN 膜および Al 基板の熱膨張係数(K⁻¹)であり、 ΔT は TiN 膜の成膜温度と室温との温度差 (K)である。(2.9)式の S_{ij} には、2.2.5 節に記載した値、 $S_{c11}=2.17 \text{ TPa}^{-1}$ 、 $S_{c12}=-0.38 \text{ TPa}^{-1}$ および $S_{c44}=5.95 \text{ TPa}^{-1}$ (17) を使用した。また、TiN 膜の熱膨張係数 α_{TiN} は $9.35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (24,25) とし、A1050 基板、A2017 基板および A5052 基板の熱膨張係数 α_{Al} は、それぞれ $2.66 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 、 $2.50 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ および $2.57 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (23) とした。成膜圧力 0.5 Pa、1.0 Pa および 2.0 Pa、バイアス電圧 -80 V で成膜した場合の基板温度は約 430K であったことから、以上の値を(2.9)式に代入して TiN 膜に生じる熱残留応力を算出した。Fig. 2.25 は、各 Al 基板における成膜圧力と TiN 膜に存在する熱残留応力

および (2.6)式から算出した X 線残留応力との関係を示す。Table 2.4 からわかるように、AIP 処理した TiN 膜には $-6.3 \text{ GPa} \sim -4.6 \text{ GPa}$ の非常に大きな圧縮の残留応力が存在している。なお、測定精度は、 $\pm 0.3 \text{ GPa} \sim \pm 0.4 \text{ GPa}$ であった。(2.9)式を基に算出した TiN 膜の熱残留応力は $-1.7 \text{ GPa} \sim -1.4 \text{ GPa}$ であることから、TiN 膜に存在する大きな圧縮の残留応力は、熱残留応力よりも皮膜の形成過程におけるイオンボンバードなどで生じた真応力による寄与が大きいと考えられる。一方、A1050 基板、A2017 基板および A5052 基板の 0.2% 耐力を測定した結果、それぞれ 0.11 GPa 、 0.30 GPa および 0.25 GPa であったことから、TiN 膜に存在する残留応力は各 Al 基板の塑性変形を引き起こすのに十分なひずみが TiN 膜に蓄積されていることが確認できた。したがって、いずれの Al 基板においても TiN 膜との界面近傍には塑性変形が生じているが、耐力の小さい Al 基板ほどその塑性変形量が大きくなり、その結果、TiN 膜に存在する残留応力の緩和量も大きくなったと考えられる。

松英ら²⁶⁾は、イオンプレーティング法によって成膜した TiN 膜には -5 GPa 程度の大きな圧縮の残留応力が存在していることを報告している。また、TiN 膜以外の TiC 膜²⁷⁾ および TiCN 膜²⁸⁾ には、 $-10 \text{ GPa} \sim -4 \text{ GPa}$ の非常に大きな圧縮の残留応力が存在しているという報告もある。Fig. 2.25 からわかるように、成膜圧力の増加にともない TiN 膜に存在する圧縮の残留応力は減少する傾向を示している。TiN 膜に存在する内部応力は構造不整の非緩和に基づくひずみエネルギーが蓄積されて現れ、TiN 膜として形成される過程に起因するはずである。熱残留応力よりも大きな圧縮の残留応力が TiN 膜に存在していることは、TiN 膜が体積膨張を引き起こしていると考えられる。金原ら²⁹⁾は電子ビームを用いて真空蒸着した TiC 膜について検討した結果、皮膜中に取り込まれる酸素が TiC 膜の体積膨張を助長し、圧縮の残留応力を増大させているとしている。本章においても X 線光電子分光法により、バイアス電圧 -80 V 、成膜圧力 0.5 Pa 、 1.0 Pa および 2.0 Pa で A2017 基板に成膜した TiN 膜中の酸素濃度をそれぞれ測定して比較したが、その差を認めることはできなかった。むしろ、成膜圧力を増加させると基板表面に衝突するイオンおよび励起された粒子の

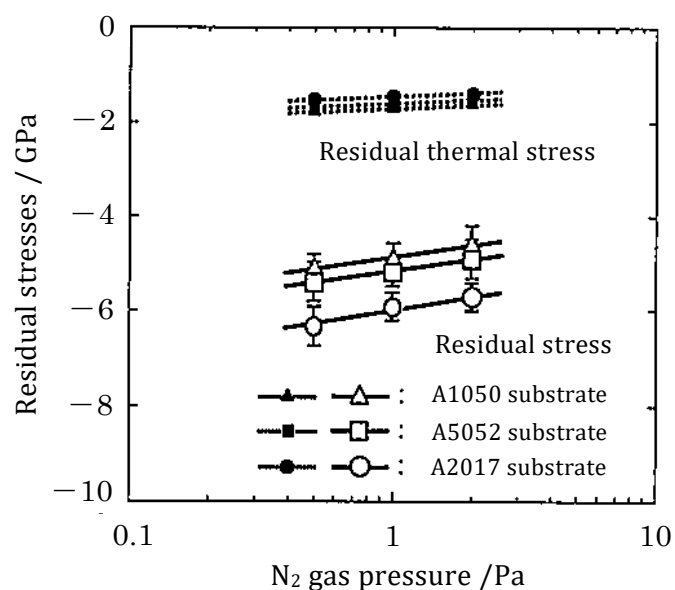


Fig. 2.25 Relationship between the residual stress of the TiN films and N₂ pressure..

運動エネルギーが減少し、TiN 膜に衝突する Ti 粒子のボンバード効果が抑制されたため、TiN 膜に存在する圧縮の残留応力が減少したと推測できる。

2.3.7 IBM 法により成膜した TiN 膜の結晶配向性および X 線残留応力

Fig. 2.26 は、A1050 基板、A2017 基板および A5052 基板を IBM 処理により TiN 膜を成膜した試料の X 線回折図形を示す。すべての試料において得られた X 線回折図形には、TiN 111、TiN 200 および TiN 220 回折線が認められるが、TiN 220 回折線の強度が著しく大きいことから、IBM 処理で得られた TiN 膜は [110] 軸が皮膜の TiN 膜の法線方向に強く配向していることがわかる。

本章において AIP 処理で得られた TiN 膜は [111] 優先配向性を示し、IBM 処理で得られた TiN 膜は [110] 優先配向性を示している。433 K 以下の温度での AIP 処理の場合、成長する TiN 膜の表面に十分活性化されていない Ar ガスや N₂ ガスの吸着インヒビター³⁰⁾が増加する。その結果、表面エネルギーの大きい (111) 面の占有面積が増加し、TiN 膜は [111] 優先配向性を示すと考えられる。一方、IBM 処理の場合、N₂ ガスによるイオン注入時に基板の温度が上昇するが、基板を取り付けている試料ホルダは背面から冷却されている。成長する TiN 膜の温度は AIP 処理の場合よりも高いと考えられ、N₂ ガスの吸着インヒビターが減少し、(111) 面よりも高温で安定な (220) 面の占有面積が増加し、TiN 膜は [110] 優先配向性を示すと考えられる。

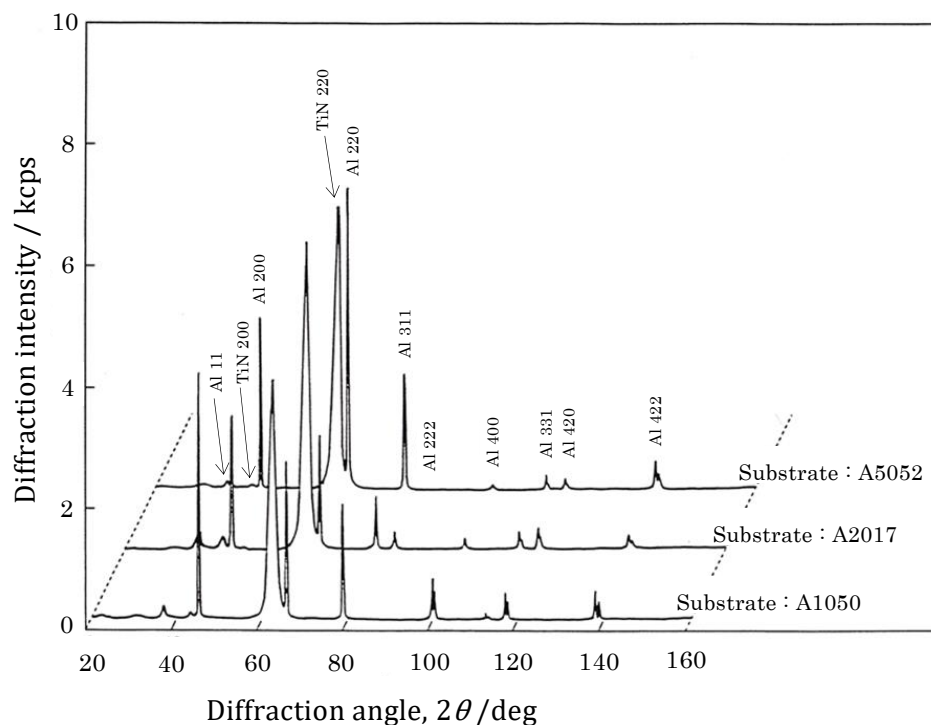


Fig. 2.26 X-ray diffraction profiles of the specimens for ion beam mixing.

前述したように、X線残留応力測定においては可能な限り高角度側の回折線を用いる必要があるが、TiN 220回折線よりも高角度側ではTiNによる回折線は得られていない。したがって、IBM処理によるTiN膜のX線残留応力測定には、CrK α 線によるTiN 220回折線($2\theta=100^\circ$)を使用した。結晶学的に立方晶系において[110]面は 60° で交差していることから、 $\psi=0^\circ$ および $\psi=60^\circ$ 近傍において、AIP処理によるTiN膜の場合と同一な方法により ψ_1 、 ψ_2 、 $2\theta_1$ および $2\theta_2$ の値を求めた。

$\psi \cong 60^\circ$ の測定においては[101]、[10 $\bar{1}$]、[011]および[01 $\bar{1}$]方向が $\psi=60^\circ$ 方向と一致する結晶粒が回折に寄与している。これらすべての結晶粒が $\psi \cong 60^\circ$ 方向の回折に寄与しているものと仮定してそれら $\cos^2\gamma$ 値を荷重平均すると、 $\cos^2\gamma=2/3$ となる。したがって、第1章において示した(1.38)式は、

$$\sigma^S = \frac{2}{(2/3)S_0^C + S_{44}^C} \cdot \frac{\partial \varepsilon_{33}^I}{\partial \sin^2 \psi} \quad (2.10)$$

となり、次の(2.11)式で表わすことができる。

$$\sigma^S = \frac{2}{(2/3)S_0^C + S_{44}^C} \cdot \frac{d_1 - d_2}{d_1} \cdot \frac{1}{\sin^2 \psi_1 - \sin^2 \psi_2} \quad (2.11)$$

ここで、 $S_0^C = -0.425 \text{ TPa}^{-1}$ および $S_{44}^C = 5.95 \text{ TPa}^{-1}$ ¹⁷⁾である。

この(2.11)式を用いてTiN膜に存在するX線残留応力を算出した結果、A1050基板、A2017基板およびA5052基板上のTiN膜に存在する残留応力は、それぞれ -3.3 GPa 、 -3.9 GPa および -3.6 GPa であり、大きな圧縮の残留応力がTiN膜に存在していることがわかった。また、先の(2.7)式を用いてTiN膜に存在するX線残留応力を算出した結果、A1050基板、A2017基板およびA5052基板上のTiN膜に存在する残留応力は、それぞれ -3.4 GPa 、 -4.0 GPa および -3.7 GPa となる。各残留応力値は、前述のSloofら²⁴⁾が求めた弾性率 $E=429 \text{ GPa}$ およびポアソン比 $\nu=0.19$ を用いて(2.7)式から算出したX線残留応力値と同等な値となる。

田中ら³¹⁾は、ReussモデルおよびVoightモデルを用いて炭素鋼上にIBM処理により[110]配向したTiN膜を成膜し、そのX線残留応力測定を行った結果、約 -2.7 GPa の圧縮の残留応力がTiN膜に存在していることを報告している。田中らが用いたTiN膜の成膜条件であるN/Ti供給比は0.296であり、本章におけるTiN膜のN/Ti供給比は0.222である。また、前者および後者に対する基板温度は、それぞれ498 Kおよび428 Kであり、使用した基板も異なっている。前述したように、TiN膜のN/Ti組成比が1よりも小さい場合、窒素濃度が増大するほどTiN結晶粒の粗大化を引き起こし硬さが低下している可能性があること、ならびに基板温度の上昇が皮膜の応力緩和を引き起こす可能性があることから、本章においてAl基板上に成膜したTiN膜は、田中ら²⁹⁾が用いたTiN膜よりも大きな圧縮の残留応力値を示したと考えられる。

2.3.8 TiN 膜の表面粗さおよび摩擦摩耗特性

Fig. 2.27 は、AIP 法により成膜圧力 1.0 Pa においてバイアス電圧 0 V、-30 V および -80 V で成膜した場合の TiN 膜の平均表面粗さ Ra を示す。なお、処理前の A1050 基板、A2017 基板および A5052 基板の平均表面粗さ Ra は、それぞれ 0.12 μm 、0.05 μm および 0.06 μm であった。AIP 処理では TiN 膜を成膜する前に Ti によるイオンボンバード処理を行い、基板表面の洗浄化を行っている。そのため、未処理基板と比較して、表面粗さ Ra は約 4~7 倍大きくなり、基板表面が粗面化する。Fig. 2.27 からわかるように、AIP 処理による基板表面の粗面化の程度は基板の硬さと相関があり、硬さが大きい基板ほど表面の粗面化の程度は小さくなっている。

一方、成膜時のバイアス電圧を増加させると、膜面をイオンや励起された粒子が運動量をもって衝突することによるスパッタリング効果が生じ、皮膜の平滑化が進行するという報告がある。本章の結果では、バイアス電圧を 0 V から -30 V まで増加させた場合、TiN 膜の平均表面粗さ Ra は減少しており、TiN 膜の平滑化が進行している。さらに、バイアス電圧を -30 V から -80 V まで増加させると、TiN 膜の表面粗さ Ra は再び増加する。この平均表面粗さ Ra の挙動は、成膜圧力を 0.5 Pa および 2.0 Pa とした場合も同様である。これは、バイアス電圧の増加による TiN 結晶粒の粗大化および TiN 膜の膜性状の変化によるものと推察できる。

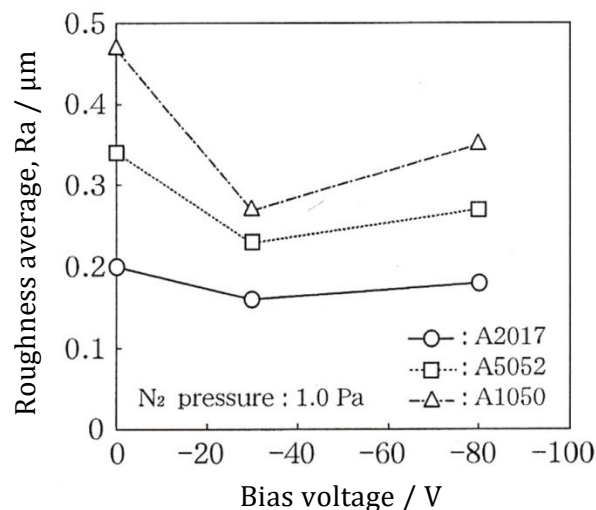


Fig. 2.27 Relationship between the roughness average Ra of the TiN films and bias voltage.

Fig. 2.28 は、成膜圧力 0.5 Pa、1.0 Pa および 2.0 Pa においてバイアス電圧を -30 V および -80 V とした場合の TiN 膜の表面粗さ Ra を示す。いずれの基板およびバイアス電圧の場合においても成膜圧力が増加するにつれて平均表面粗さ Ra は減少し、TiN 膜の表面が滑らかになっていることがわかる。使用した基板のうち最も硬さの高い A2017 基板上の TiN 膜の平均表面粗さ Ra は、成膜圧力 2.0 Pa において未処理基板の約 3.2 倍の値となっている。A5052 基板上にバイアス電圧 -80 V で成膜した場合の TiN 膜の断面形態を、Fig. 2.29 に示す。TiN 膜表面にドロップレットと呼ばれる溶融粒子が付着していること、バイアス

電圧の増加や成膜圧力の減少にともない表面粗さが増大しているから、成膜圧力の増加にともなう TiN 膜の平均表面粗さ Ra の減少は、溶融粒子であるドロップレットの付着数が減少した結果であると推定できる。

Fig. 2.30 は、未処理基板における摩擦摩耗試験後の摩耗痕の断面形状を示す。未処理の A1050 基板、A2017 基板および A5052 基板に対する摩耗痕の深さは、それぞれ 60 μm 、10 μm および 30 μm に達していることがわかる。成膜圧力 1.0 Pa においてバイアス電圧 0V、-30V および -80V とした場合の摩耗痕の断面形状を Fig. 2.30 に示す。Fig. 2.31 には、IBM 処理した試料に対する摩耗痕の断面形状も併記している。いずれの基板においても AIP 処理した試料に対する摩耗痕の深さは、バイアス電圧の増加にともない著しく減少している。たとえば、バイアス電圧 -80 V で AIP 処理した試料では基板が 10% 程度軟化しているにもかかわらず、最も硬さの小さい A1050 基板でも摩耗痕の深さは約 5 μm であり、未処理品の約 1/12 まで耐摩耗性が著しく改善されている。また、AIP 処理した A2017 基板において摩耗痕はほとんど確認できない大きさであり、バイアス電圧 -80 V の場合、逆に相手材である SUJ2 ボール材が TiN 膜に凝着していることが認められた。一方、IBM 処理した試料において A1050 基板を用いた場合、約 2 μm の深さの摩耗痕が認められるが、A2017 基板および A5052 基板を用いた場合には、SUJ2 ボール材が TiN 膜に凝着していた。

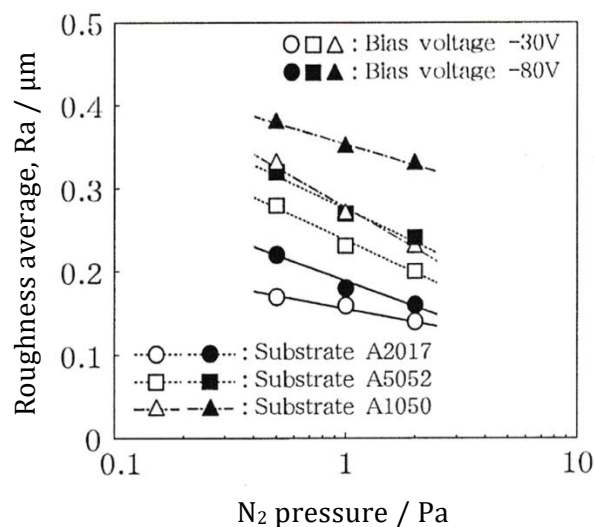


Fig. 2.28 Relationship between the roughness average Ra of the TiN films and N₂ pressure.

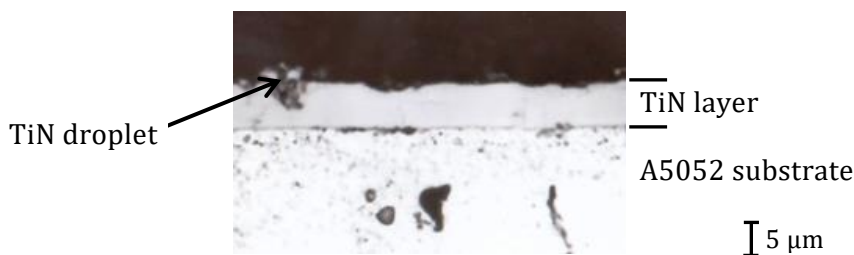


Fig. 2.29 Cross-sectional fractures of the TiN films deposited by AIP method.
(The deposition condition : 1.0 Pa, -80 V, 60 A, deposited for 3600 s)

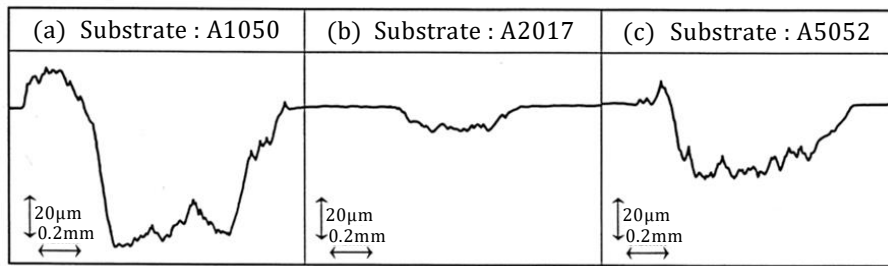


Fig. 2.30 Surface profiles of the wear scars on the undeposited substrates.

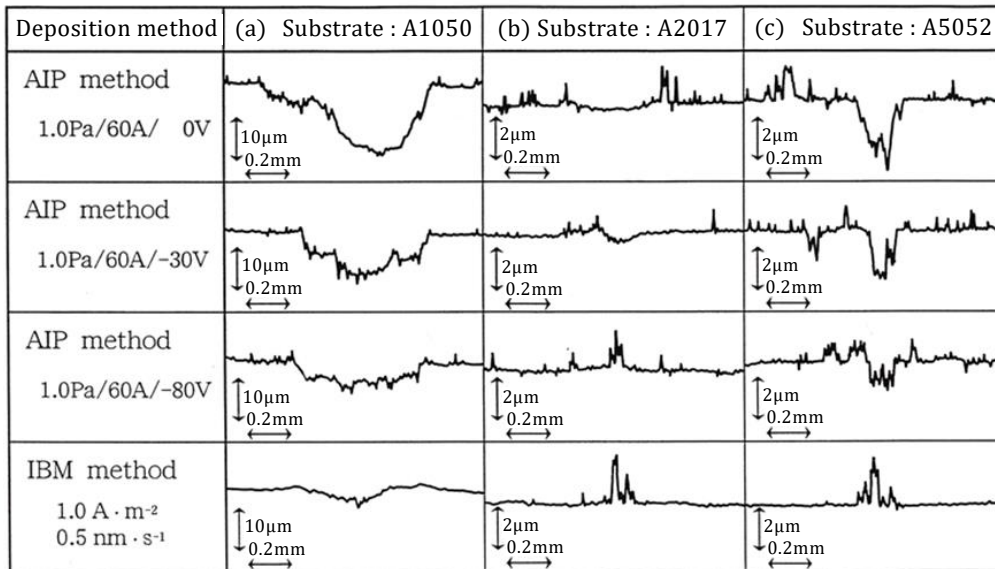


Fig. 2.31 Surface profiles of the wear scars for TiN coated specimens.

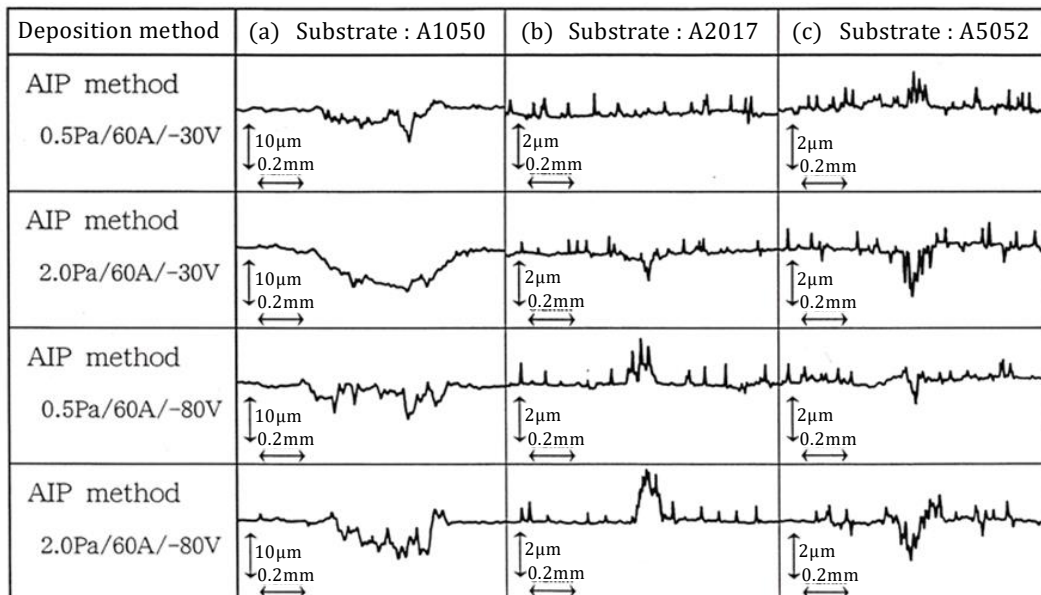


Fig. 2.32 Surface profiles of the wear scars for TiN coated specimens.

Fig. 2.32 は、成膜圧力 0.5 Pa および 2.0 Pa においてバイアス電圧 -30 V および -80 V とした場合の摩耗痕の断面形状を示す。A1050 基板を用いた場合、いずれのバイアス電圧においても成膜圧力を 2.0 Pa よりも 0.5 Pa まで小さくした方が摩耗痕の深さは浅く、SUJ2 ボールに対する耐摩耗性に優れていることがわかる。

前述したように、バイアス電圧を -30 V よりも -80 V に設定した方が SUJ2 ボールに対する耐摩耗性に優れている傾向にある。Fig. 2.28 からわかるように、いずれの成膜圧力においてもバイアス電圧の増加は TiN 膜の表面を粗くするだけでなく、Ti 附着粒子のドロップレット数を増加させる傾向にあると考えられる。本章における摩擦摩耗試験の試験荷重は 0.5 N と小さいこと、ならびに窒化されたドロップレット粒子が相手材である SUJ2 ボールに対し研磨材として作用したことから、バイアス電圧を増大した方が耐摩耗性に優れるという結果になったと推察できる。また、バイアス電圧 -80 V で TiN 膜を成膜した試料の摩耗痕の断面形状を比較すると、TiN 膜に存在する圧縮の残留応力が大きいほど摩耗痕の深さは浅くなっていることから、TiN 膜に存在する圧縮の残留応力の増大が耐摩耗性の向上に繋がっていると考えられる。

Benjamin ら³²⁾ は、剛球を平滑な基板に押し付けたときの基板を塑性変形させるのに必要な荷重 W_p を(2.12)式を用いて算出している。

$$W_p = 13.1 \cdot (0.4 \cdot HV_S)^3 \cdot r^2 \cdot \left(\frac{E_S}{E_B + 1} \right)^2 \quad (2.12)$$

ここで、 W_p は基板が塑性変形を引き起こすのに必要な荷重 (N)、 HV_S は基板の硬さ ($N \cdot mm^{-2}$)、 r は剛球の半径 (mm) である。また、 E_B および E_S はそれぞれ剛球および基板のヤング率 ($N \cdot mm^{-2}$) である。Fig. 2.33 は、成膜圧力 1.0 Pa で AIP 処理した場合のバイアス電圧と (2.12) 式から算出した Al 基板の塑性変形に必要な荷重との関係を示す。

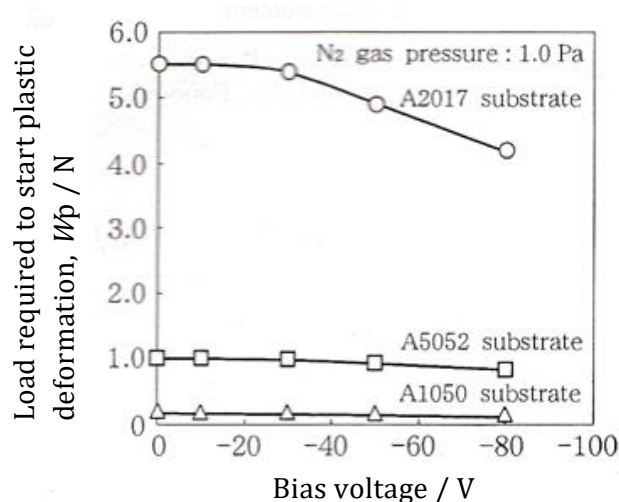


Fig. 2.33 Surface profiles of the wear scars for TiN coated specimens.

Fig. 2.33 より荷重 0.5 N での摩擦摩耗試験は、A1050 基板を塑性変形させるのに十分な荷重であることがわかる。したがって、A1050 基板の場合、摩擦摩耗試験開始後、基板の塑性変形により TiN 膜がたわむことによって TiN 膜が破損し、摩耗が促進されたと考えられる。一方、A2017 基板および A5052 基板の場合、摩擦摩耗試験時には基板の塑性変形は起こらず、TiN 膜または相手材の SUJ2 ボールの摩耗が進行すると考えられる。

2.4 結言

アークイオンプレーティング (AIP) 法またはイオンビームミキシング (IBM) 法を用いて、A1050 基板、A2017 基板および A5052 基板の Al 基板および Al 合金基板上に TiN 膜を成膜した。TiN 膜の硬さ、結晶配向性、X 線残留応力および摩擦摩耗特性等の機械的諸特性について検討した。その主な結果は、以下のとおりである。

- (1) アークイオンプレーティング (AIP) 法またはイオンビームミキシング (IBM) 法を用いて、基板温度 433 K 以下で Al 基板および Al 合金基板が軟化することなく、TiN 膜を成膜することができた。
- (2) AIP 法の場合、成膜圧力 1.0 Pa において、バイアス電圧 -30 V で基板温度はすでに 423 K~433 K に達していた。バイアス電圧 -80 V で基板温度は 473 K~483 K に達していたが、基板硬さの低下率は約 10%にとどまっていた。また、成膜圧力の増加にともない基板の硬さの低下率は減少した。
- (3) AIP 法の場合、バイアス電圧約 -30 V で TiN 膜の硬さは 2300 HV~2400 HV の極大値を示し、バイアス電圧が -80 V まで増加するにつれて TiN 膜の硬さは低下する傾向を示した。また、成膜圧力が 0.5 Pa から 2.0 Pa まで増加するにつれて TiN 膜の硬さは、2300 HV~2400 HV から 2000 HV~2100 HV まで低下する傾向を示した。
- (4) AIP 法の場合、バイアス電圧の増加にともない TiN 膜は (111) 回折面に強く優先配向するようになり、[111] 結晶配向性が向上した。バイアス電圧が同一であれば 0.5 Pa~2.0 Pa の範囲で成膜圧力が変化しても、TiN 膜の結晶配向性には変化が認められなかった。
- (5) IBM 法の場合、TiN 膜は (220) 回折面が強く優先配向しており、TiN の [110] 軸が皮膜の法線方向に強く配向していた。
- (6) AIP 法の場合、TiN 膜の X 線残留応力測定には (111) 回折面による二点応力測定法を適用した。その結果、バイアス電圧 -80 V で成膜した TiN 膜には、約 -6.3 GPa~-4.6 GPa の非常に大きな圧縮の残留応力が存在していることがわかった。
- (7) IBM 法の場合、TiN 膜の X 線残留応力測定には (220) 回折面による二点応力測定法を適用した。その結果、TiN 膜には、-3.9 GPa~-3.3 GPa の大きな圧縮の残留応力が存在していることが確認できた。
- (8) AIP 法の場合、成膜圧力 1.0 Pa、バイアス電圧 -80 V で TiN 膜を成膜した試料では基板が約 10%軟化しているにもかかわらず、最も硬さの小さい A1050 基板を用いた場合でも、摩耗痕の深さは約 5 μm であり、未処理基板の約 1/12 まで耐摩耗性を著しく改善できることがわかった。

参考文献

- 1) 竹田博光編, “セラミックコーティング”, 日刊工業新聞社, pp.24 (1988).
- 2) 精密工学会表面改質に関する調査研究分科会編, “表面改質技術: ドライブプロセスとその応用”, 日刊工業新聞社, pp.12 (1988).
- 3) 出水敬, 曾根匠, 足立和俊, 横山雄二郎, “アルミニウム合金上に生成した DLC 膜の摩擦・摩耗特性”, 表面技術, Vol.48, No.2, pp.213-218 (1997).
- 4) S. Komiya and K. Tsuruoka, “Thermal input to substrate during deposition by hollow-cathode discharge”, Journal of Vacuum Science & Technology, Vol.12, No.1, pp.589-593 (1975).
- 5) K. Nakamura, K. Inagawa, K. Tsuruoka and S. Komiya, “Applications of wear-resistant thick films formed by physical vapor deposition processes”, Thin Solid Films, Vol.40, pp.155-167 (1977).
- 6) 辻邦彦, 玉垣浩, “AIP 法によるアルミニウム合金およびチタン合金基板への硬質皮膜形成”, R&D 神戸製鋼技報, Vol.42, No.1, pp.57-59 (1992).
- 7) J. E. Daalder, “A cathode spot model and its energy balance for metal vapour arcs”, Journal of Physics D, Vol.11, No.12, pp.1667-1682 (1978).
- 8) A. A. Plyutto, V. N. Ryzhkov and A. T. Kapin, “High speed plasma streams in vacuum arcs”, Sov. Phys. JETP 20, pp.328-337 (1965).
- 9) 安東靖典, 緒方潔, 松村紀明, 上條英治, 日新電機技報, Vol.32, No.2, pp.45-48 (1987).
- 10) 日本金属学会編, “金属便覧”, 丸善, pp.1452 (1982).
- 11) 荒木弘治, 三木靖浩, 谷口正, 近藤喜之, 薬師寺正雄, “イオンビームミキシング法による切削工具への Ti-N 膜コーティング”, 熱処理, Vol.38, No.2, pp.95-105 (1998).
- 12) 日本学術振興会第 132 回委員会編, “電子・イオンビームハンドブック第 2 版”, 日刊工業新聞社, pp.545 (1986).
- 13) 島正武, 荻野谷三男, 中島昌一, 大島耕吉, 橋本勲, “ダイナミックミキシング法による構造材料の表面改質”, 金属表面技術, Vol.39, No.2, pp.618-622 (1988).
- 14) 三木靖浩, 荒木弘治, 谷口正, 西端裕史, 薬師寺正雄, “イオンビームミキシング法によって作製した Ti-N 系膜の残留応力と諸特性”, 材料, Vol.45, No.8, pp.933-938 (1997).
- 15) 田中啓介, 石原啓策, 井上肇, “繊維配向を有する立方晶多結晶体の X 線応力測定法”, 材料, Vol.45, No.8, pp.945-950 (1996).
- 16) A. J. Perry, “The relationship between residual stress, X-ray elastic constants and lattice parameters in TiN films made by physical vapor deposition”, Thin Solid Films, Vol.170, pp.63-70 (1989).
- 17) S. J. Bull, D. S. Rickerby, T. Robertson and A. Hendry, “The abrasive wear resistance of sputter ion plated titanium nitride coatings”, Surface and Coatings Technology, Vol.36, No.3, pp.743-754 (1988).
- 18) J. E. Sundgren, “Structure and properties of TiN coatings”, Thin Solid Films, Vol.128, No.1-2, pp.21-44 (1985).

- 19) 松英達也, 英崇夫, 池内保一, 三木靖浩, 米谷栄治, “アーク・イオンプレーティング法により形成された TiN 皮膜の X 線残留応力測定”, 材料, Vol.48, No.7, pp.699-704 (1999).
- 20) 荒木弘治, 三木靖浩, 谷口正, 近藤喜之, 薬師寺正雄, “イオンビームミキシング法によって作製した Ti-N 膜のダイナミック硬さ”, 熱処理, Vol.37, No.4, pp.238-242 (1997).
- 21) 日本材料学会編, “X 線応力測定(改著)”, 養賢堂, pp.71-73 (1981).

- 22) W. G. Sloof, B. J. Kooi, R. Delhez, Th. H. de Keijser and E. J. Mitterneijer, “Diffraction analysis of nonuniform stress in surface layers : application to cracked TiN coatings chemically vapor deposited on Mo”, Journal of Materials Research, Vol.11, No.6, pp.1440-1457 (1996).
- 23) 住友軽金属工業株式会社編, “アルミニウムハンドブック”, pp.16 (1972).
- 24) 須藤一, “残留応力とゆがみ”, 内田老鶴圃, pp.207 (1988).
- 25) 日本金属学会編, “改訂 3 版金属データブック”, 丸善, pp.275 (1993).
- 26) T. Matsue, Y. Ikeuchi, T. Hanabusa, “Residual stress and its thermal relaxation in TiN films”, Thin Solid Films, Vol.281-282, No.1-2, pp.344-347 (1996).
- 27) 稲川幸之助, 渡辺一弘, 田中一郎, 斎藤一也, 伊藤昭夫, 金属表面技術協会第 69 回講演大会要旨集, pp.60 (1984).
- 28) 鈴木寿, 松原秀彰, 松尾明, 渋谷邦男, “イオンプレーティング(PVD)法によって超硬合金上に被覆した Ti(C,N)被覆中に生じる残留応力について”, 日本金属学会誌, Vol.49, No.9, pp.773-778 (1985).
- 29) 金原纂, 馬場茂, 松田七美男, “コーティングの内部応力”, 応用物理, Vol.53, No.3, pp.228-231 (1984).
- 30) 王東冬, 村田英昭, 沖猛雄, “反応性イオンプレーティングによる TiN 薄膜の配向性、モルフォロジーおよびその特性”, 表面技術, Vol.41, No.4, pp.382-387 (1990).
- 31) 田中啓介, 秋庭義明, 井上馨, 三木靖浩, 日本材料学会第 46 期学術講演会講演論文集, pp.129 (1997).
- 32) P. Benjamin and C. Weaver, “Measurement of adhesion on thin films”, Proceedings of the Royal Society A, Vol.254, pp.163-176 (1960).

第3章 優先配向した酸窒化クロム ($\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$) 膜の X 線残留応力と諸特性

3.1 緒言

情報機器用のデバイスに対して進められてきたチップ配線間のさらなる微細化は、光の回折限界等の問題から実現不可能な段階に近づいている。しかし、情報機器の取り扱う情報量は今後も大幅に増大していくと考えられるため、情報機器において使用されるデバイスにもさらに高速で情報通信を行えることが要求されていく。このような問題を解決する手段の一つとして、回折限界のない近接場光を利用する光情報処理デバイスが有用であると考えられている^{1),2)}。近接場光とは、物体の表面から離れるにつれてその電磁界が減衰する光のことである。例えば、ナノサイズの金属超微粒子に光が入射した場合、光のエネルギーはナノオーダの範囲においてのみ局在している。Fig. 3.1 に示すように、50 nm 径の銀 (Ag) の超微粒子が 75 nm の間隔で真空中に存在している場合、Ag の超微粒子に発生した表面プラズモン共鳴 (Surface Plasmon Resonance : SPR) 現象は、隣接する超微粒子のナノ光源となり、隣の超微粒子へ近接場結合によって光が移動する。これを繰り返すことで光が伝搬していくことになる³⁾。理論上、光の伝搬速度は半導体中の電子飽和速度よりも約 2 桁大きくなる⁴⁾ため、デバイスの処理速度を格段に向上させることができるようになる。金属超微粒子に生じる表面プラズモン共鳴 (SPR) の波長は、金属微粒子の形状、粒子間の距離および金属微粒子を取り巻く媒質の電気的特性に強く依存する。したがって、強いプラズモン増強を示す媒質が存在しない場合、光の伝送効率が低下する。

そこで、様々な波長に対応して SPR 現象を引き起こすことができる媒質として、遷移金属酸窒化物の一つである酸窒化クロム ($\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$) に着目し、マグネトロンスパッタリング法を用いて $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の成膜について検討した。 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜は立方晶系の結晶構造を有しており、陰イオンの組成を変化させると誘電率が変化するため、表面抵抗率も変化させることができる膜として知られている⁵⁾。この電気的特性を利用して、SPR 現象に起因した吸収波長を可視領域から赤外領域において引き出すことができ、SPR 現象に起因した吸収波長を制御できる可能性がある。本章では、Ar + O₂ 混合ガス流量を変えて成膜した $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜のナノインデンテーション硬さ、ヤング率および X 線残留応力などの機械的特性について検討するとともに、表面抵抗率について検討した。

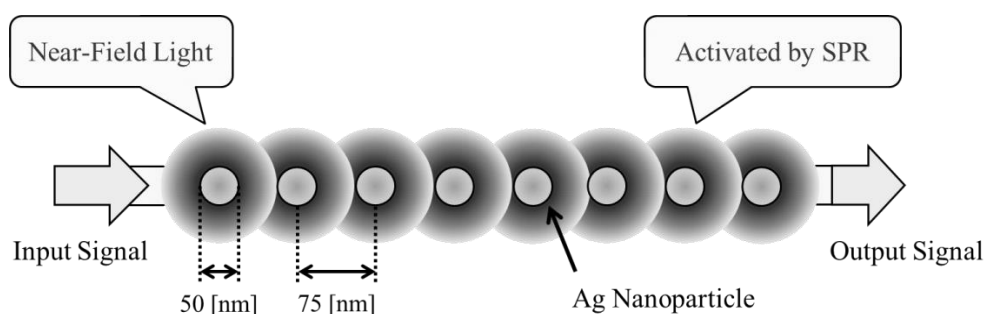


Fig. 3.1 Propagation of the near-field light for Ag ultrafine particle in vacuum.

Fig. 3.3 は、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の形成過程を模式的に示したものである。陰極となる Cr ターゲットに高電圧を印加してグロー放電を起こし、イオン化した Ar ガスイオンがターゲットに衝突することによってターゲットの構成原子である Cr が空間に放出される。放出された Cr 粒子は基板に到達するまでの間に N_2 や O_2 ガスと反応しながら堆積し、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜を形成する。

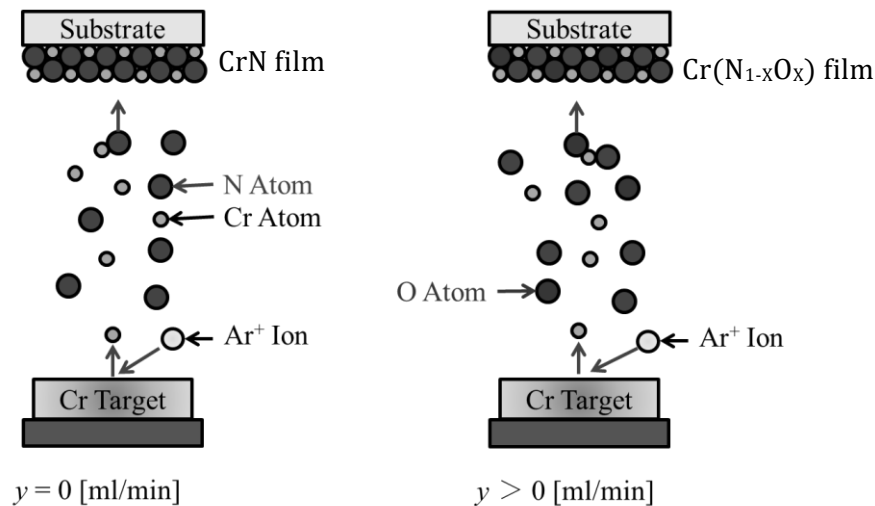


Fig. 3.3 The coating model of the $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ film.

3.2.2 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜における結合状態の分析

$\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜中の窒素 (N) 量および酸素 (O) 量をチャンバ内に導入する N_2 と $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量によって制御しているため、膜中の酸素固溶限を超えた場合、コランダム構造を有する酸化クロム III (Cr_2O_3) 相が析出する可能性があるが、岩塩型構造を有する酸化クロム II (CrO) 相の生成についてはほとんど報告されていない。Fig. 3.4 は、 CrN 結晶中への酸素含有量の変化に伴って変化する結晶構造を推定したものである。 CrN 結晶における O の固溶限は、岩塩型構造を有する CrN の窒素の位置に酸素が置換した場合に構造が維持できる最大の酸素含有量を指している。 Cr_2O_3 相は、融点が約 2700 K と高く結晶化し難いため、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜中では非晶質の状態が存在する可能性が高い。これは、10 at% 程度の Cr を含むステンレス鋼の不動態皮膜が約 100 nm の薄い Cr_2O_3 膜であり、電子線回折において測定される非晶質であることから推定できる。

岩塩型構造を有する $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜において O の固溶限を明らかにするために、日本分光(株)製フーリエ変換赤外分光光度計を用いて、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜中の CrO 相および Cr_2O_3 相の結合状態について検討を加えた。Si 基板をリファレンス基板として予め測定し、Si 基板上に成膜した $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の赤外吸収スペクトルから Si 基板の赤外吸収スペクトルを差し引き、そのスペクトル差を $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の赤外吸収スペクトルとした。なお、測定範囲 $400\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ における測定を 10 回行い、その平均を $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の赤外吸収スペクトルとした。

Fig. 3.4 に示すように、CrN 膜中の O 濃度が増加すると、Cr(N_{1-x}O_x) 膜はコランダム型の酸化クロム (Cr₂O₃) となる。この構造変化を確認するため、Fig. 3.5 に示すような ADVANTEC(株)製 KT-1053 型電気炉を用い、大気雰囲気中で Si 基板の上に成膜した Cr(N_{1-x}O_x) 膜の熱処理を行った。熱処理温度 (T_a) を室温 (RT)~1173 K の範囲に設定し、所定の熱処理温度で 1800 s 間保持した。なお、電気炉内の温度を K 種熱電対によって計測した。

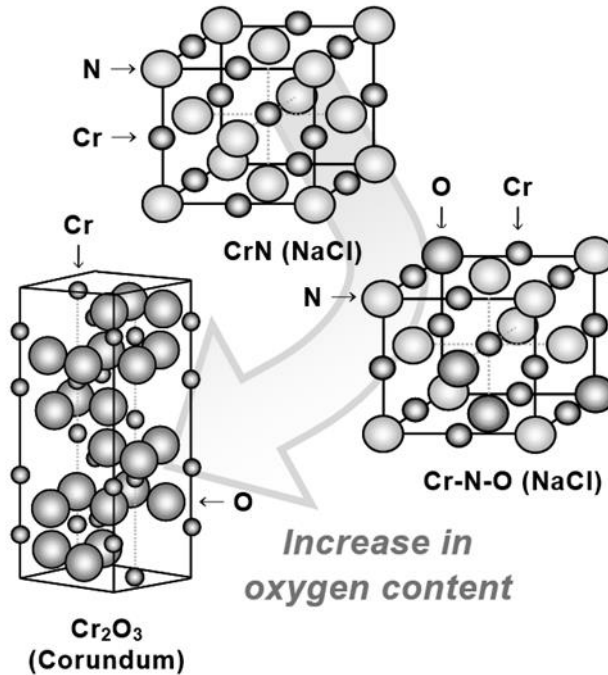


Fig. 3.4 Forecast of the structural changes due to the change in the oxygen content for the Cr(N_{1-x}O_x) films.

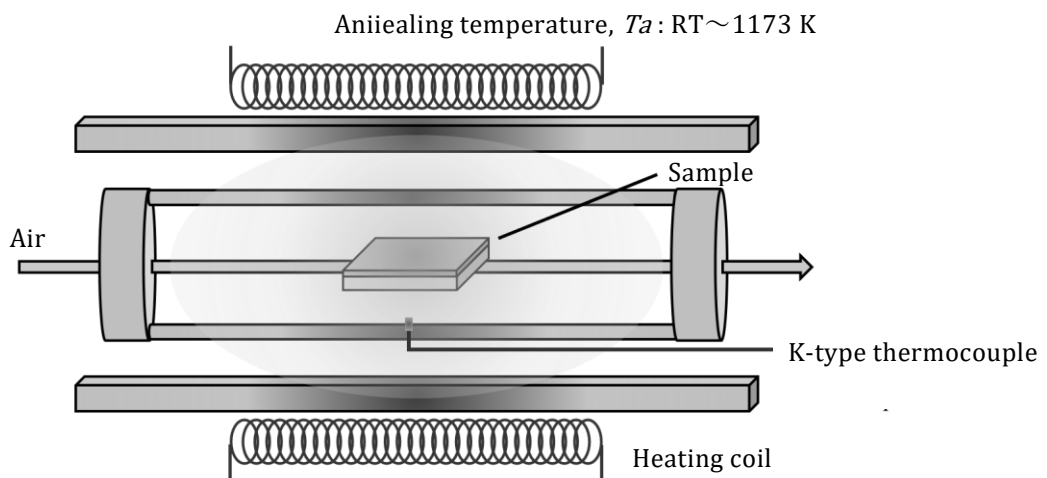


Fig. 3.5 Heat treatment test process for the Cr(N_{1-x}O_x) films.

3.2.3 Cr(N_{1-x}O_x) 膜の表面性状、破断面性状の観察および組成分析

(株)日立ハイテクノロジーズ製電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用い、Cr(N_{1-x}O_x) 膜の表面性状および破断面性状を観察した。性状観察用の Cr(N_{1-x}O_x) 膜は Si 基板上に成膜した試料を用い、断面性状の観察には試料表面にダイヤモンドカッターで軽く傷をつけた後、応力を加えて切断した。観測時の加速電圧は、試料の電気伝導性に適した値 (3 kV~10 kV) に設定し、FE-SEM に付随したエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 装置を用いて、Cr(N_{1-x}O_x) 膜の組成分析を行った。組成分析時の加速電圧を 3 kV に設定し、ファイローゼット ($\rho(\rho Z)$) 補正した後、Cr(N_{1-x}O_x) 膜中の Cr、N および O 組成比を求めた。EDX による分析では Cr-L α 線と O-K α 線のエネルギーの差異が非常に小さく、ピークが重複するため定量化が非常に困難となる。そのため、Cr₂O₃ 粉末および Cr₂N 粉末を標準試料 (ニラコ(株)製、純度 99%以上)として用い、ピーク分離により Cr および O を定量化した。

3.2.4 Cr(N_{1-x}O_x) 膜の X 線回折による構造解析および X 線残留応力測定

CrN 結晶中の N の一部が N よりもイオン半径の大きな O に置換することによって、格子面間隔が増大し X 線回折線の低角度側へのシフトが起こるものと推察できる。そこで、(株)リガク製 X 線回折装置を用いて、成膜した Cr(N_{1-x}O_x) 膜の結晶構造の解析を行った。X 線源には CuK α 線を使用し、 $\theta/2\theta$ 集中分光法によって管電圧 40 kV、管電流 30 mA、走査速度 5.0 deg \cdot min⁻¹ の条件で、試料表面の X 線回折図形を求めた。

成膜した皮膜の硬さ試験には、(株)エリオニクス製 ENT-2100 型ナノインデンテーションテスタを用い、バーコビッチ型ダイヤモンド三角錐圧子を 3 mN の荷重になるまで押し込んだ際の荷重負荷・除荷曲線から、皮膜の硬さおよびヤング率を算出した。

後述するように、成膜した Cr(N_{1-x}O_x) 膜は、膜表面の法線方向に [100] 優先配向しており、単結晶のように特定の ψ 角付近のみで強い回折線が生じる。実際、集中分光法によって生じる Cr(N_{1-x}O_x) 膜の回折線は、(200) 面による回折線のみであった。窒化クロム (CrN) 膜は立方晶であり、立方晶における二つの回折面 (h_1, k_2, l_3) と (h_2, k_2, l_2) とがなす角 φ は、次の(3.1)式により求めることができる⁶⁾。

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \quad (3.1)$$

(200) 面どうしがなす角は 0° と 90°、(200) 面と (111) 面がなす角は 54.7°、(200) 面と (220) 面がなす角は 45° と 90°、(200) 面と (311) 面がなす角は 25.2° と 72.5° となる。したがって、(200) 面と (311) 面がなす角に ψ 角を設定することによって、311 回折線による二点残留応力測定法が適用できる。本章においては、次の(3.2)式および(3.3)式に基づき Cr(N_{1-x}O_x) 膜に存在する X 線残留応力 σ を算出した。

$$\sigma = K \cdot \frac{2\theta_1 - 2\theta_2}{\sin^2 \psi_1 - \sin^2 \psi_2} \quad (3.2)$$

$$K = - \frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \cot\theta_0 \cdot \frac{\pi}{180} \quad (3.3)$$

ここで、 K は応力定数であり、 $2\theta_1$ および $2\theta_2$ は 311 回折線の回折角である。 E および ν は、それぞれ $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜のヤング率およびポアソン比である。本章においては機械的に実測された CrN の値 ($E=250$ GPa, $\nu=0.22$) を用い、無ひずみ状態における CrN 311 の回折角 $\theta_0=66.435^\circ$ を用いた。成膜した薄膜の X 線残留応力測定には、(株)ブルカー・エイエックス製 M18XCE 型 X 線回折装置を使用した。主な測定条件を Table 3.1 に示す。

Table 3.1 The condition of X-ray residual stress measurement.

Characteristic X-ray	CrK α
Diffraction line, hkl	CrN 311
Diffraction angle	132.9 deg ($2\theta_0$)
Ψ angle	23~29 deg, 69~75 deg
Tube voltage	35 kV
Tube current	150 mA
X-ray optics	Para-focusing
Filter	Vanadium
Irradiation area	3 mm \times 5 mm

3.2.5 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の表面抵抗率測定

三菱化学(株)製の MCP-T610 型ロレスタ GP および MCP-HT450 型ハイレスタ UP を用いて、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の表面抵抗率を測定した。基板の抵抗率が皮膜の抵抗率よりも小さい場合には基板まで電流が流れてしまい皮膜の正確な抵抗率の測定ができなくなるため、表面抵抗率 ρ_s の測定用の試料には、絶縁性が高いホウケイ酸ガラス基板に成膜した $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜を使用した。本章では、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の表面抵抗率が $10^5 \Omega/\square$ 以下の場合にロレスタ GP を用い、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の表面抵抗率が $10^5 \Omega/\square$ を超える場合にハイレスタ UP を用いた。表面抵抗率 ρ_s の一般式⁸⁾を、次の(3.4)式に示す。表面抵抗率の正式な単位は Ω であるが、単なる抵抗値と区別するために Ω/\square と表記されている。

$$\rho_s = R \times RCF \quad (3.4)$$

ここで、 RCF は測定した抵抗値から表面抵抗率を導出するために必要な抵抗率補正係数であり、 RCF は、Fig. 3.6 に示すように、測定する試料の長さ、幅および厚さを、それぞれ d_0 、 ω_0 、 t_0 とした場合、(3.5) 式のようになる。

$$RCF = \frac{\omega_0}{d_0} \cdot t_0 \quad (3.5)$$

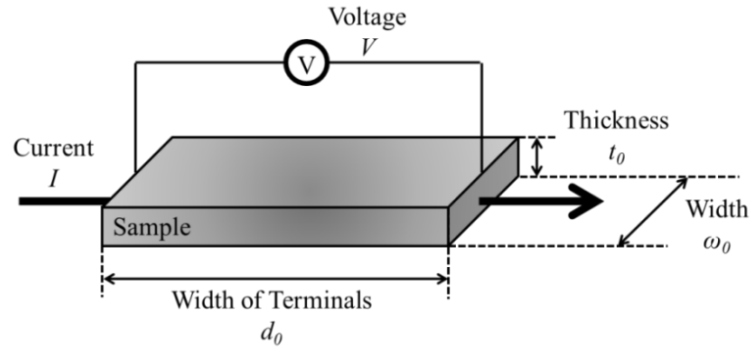


Fig. 3. 6 Calculation of resistivity correction factor

表面抵抗率が $10^5 \Omega/\square$ 以下の場合の抵抗測定には、Fig. 3. 7 に示したような四端子法⁸⁾を用いた。四端子法では、端子間の電位差 V と電流 I から抵抗値 R を測定して表面抵抗率 ρ_s を算出する。各端子を $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の表面に直接接触させた後、電圧を $10 \text{ V} \sim 90 \text{ V}$ まで変化させて測定を行った。

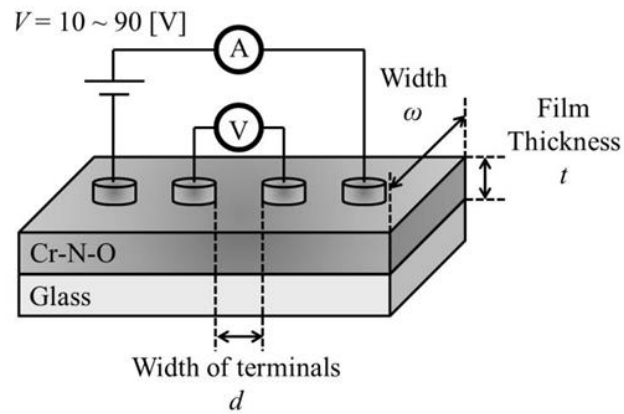


Fig. 3. 7 Measurement of the surface resistivity by the four-terminal method.

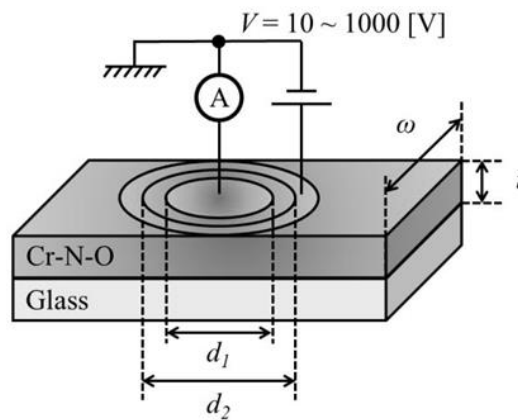


Fig. 3. 8 Measurement of the surface resistivity by the double ring probe method.

表面抵抗率が $10^5 \Omega/\square$ を超える高抵抗な場合の抵抗測定には、Fig. 3.8 に示すような二重リングプローブ法を用いた⁹⁾。二重リングプローブ法では、プローブ中央にある円盤端子とその周りを取り囲んだリング端子との間を流れる電流 I と電位差 V から抵抗値 R を測定して表面抵抗率 ρ_s を算出する。二重リングプローブ法における RCF では、 ω_0 、 d_0 をそれぞれ $\pi(d_1+d_2)$ 、 (d_2-d_1) として表されている。二重リングプローブを $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の表面に直接接触させた後、電圧を 10 V ~ 1000 V まで変化させて測定を行った。

3.3 結果および考察

3.3.1 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の組成

Fig. 3.9 は、 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量を $0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \sim 80 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ で変化させて成膜した $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の組成変化を示す。Fig. 3.9 に示すように、 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量が $0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ の場合、皮膜の組成は $\text{Cr}_{0.46}\text{N}_{0.52}\text{O}_{0.01}$ となっている。わずかに含有される酸素は、成膜時におけるチャンバ内の残留酸素によるものと考えられる。また、Fig. 3.9 からわかるように、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜中の Cr 含有量は、 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量が増加してもほぼ一定の値 (≈ 0.46) を示している。 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量が増加するにつれて、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜中の O 含有量は、ほぼ直線的に約 25 at% まで増加している。逆に、 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量が増加するにつれて、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜中の N 含有量は、約 52 at% から約 30 at% まで直線的に減少している。これらのことから、 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量の増加にともない、CrN 膜の N サイトへの O の置換が生じていると考えられ、 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガスの流量を変化させることによって、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の陰イオン組成を制御できることがわかった。鈴木ら¹⁰⁾ は、岩塩型構造を有する CrN 結晶の N サイトに O を約 35 at% まで固溶させている。

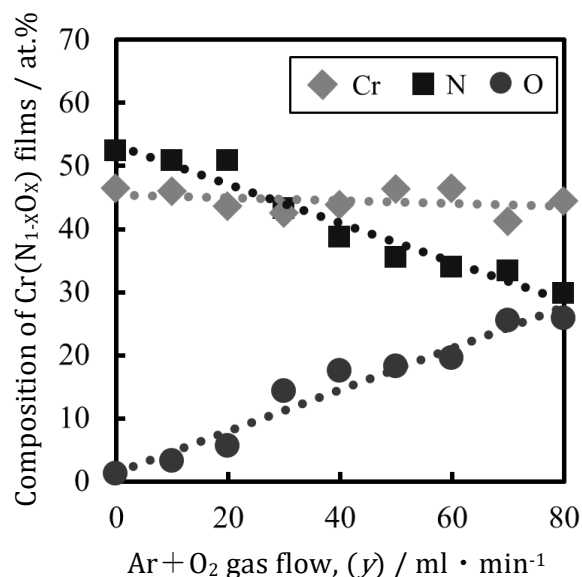


Fig. 3.9 Relationship the composition of the $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ films and $\text{Ar} + \text{O}_2$ gas flow.

3.3.2 Cr(N_{1-x}O_x) 膜の破断面性状および表面性状

Fig. 3.10 は、Cr(N_{1-x}O_x) 膜の表面性状および破断面性状を示す。皮膜中の酸素含有量 (x) は、それぞれ 6、18、26 at.% である。Fig. 3.10 (b) に示す Cr(N_{1-x}O_x) 膜の表面性状からわかるように、いずれの Cr(N_{1-x}O_x) 膜においても皮膜表面は粒状に成長した形態を示している。皮膜中の酸素含有量 (x) が 6 at.% の Cr(N_{1-x}O_x) 膜では膜表面の粒径が約 20 nm であるのに対し、 $x=18$ at.% 以上になると膜表面の粒径は約 100 nm にまで大きく成長していることがわかる。一方、Fig. 3.10 (a) に示す破断面の性状からわかるように、いずれの膜組成においても膜断面では緻密な膜が形成されており、TiN 膜などにおいて観察される柱状晶の形態を示していないことが確認できる。プラズマイオンの衝撃や Cr(N_{1-x}O_x) 膜と Si 基板との熱膨張率の差から、Cr(N_{1-x}O_x) 膜には大きな残留応力が存在していると考えられるが、Cr(N_{1-x}O_x) 膜と Si 基板との界面において破断面には剥離に繋がるような亀裂を確認できていない。Si 基板に到達した粒子のマイグレーションが活発となり、反応性の高い状態で原子や分子を基板上で積み上げることができたことに起因すると推察できる。Si 基板上に成膜した Cr(N_{1-x}O_x) 膜については、ボールオンディスク摩擦試験において、良好な結果が得られている¹¹⁾。一方、金属膜や半導体皮膜においては、その粒径が大きくなった場合、皮膜内における粒界の割合が減少するため、電気抵抗率が低下すると考えられる。この現象は、粒界の成分が絶縁性を有する酸化物である場合に起こり得る。例えば、アルミニウム (Al) 膜では、粒界が大気と触れ抵抗率の高い酸化アルミニウム (Al₂O₃) に変化する。したがって、本章で成膜した Cr(N_{1-x}O_x) 薄膜においても Ar + O₂ 混合ガス流量 (y) によって粒径が変化し、界面の成分となり得る高抵抗の Cr₂O₃ 結晶が表面抵抗率の値に大きな影響を与える可能性は充分にあると考えられる。

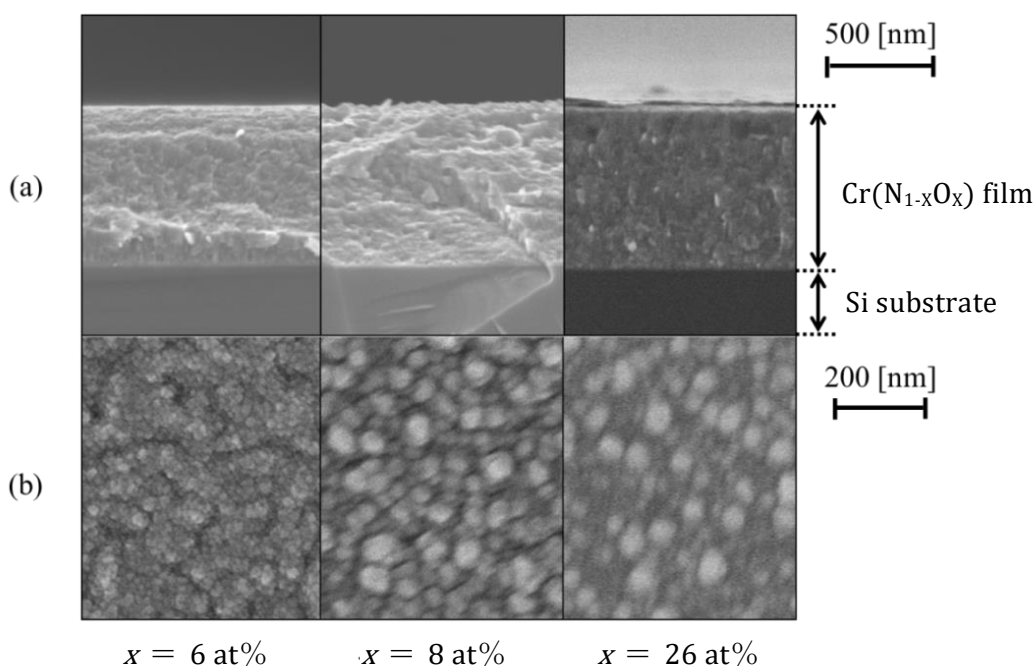


Fig. 3.10 The cross section fracture (a) and surface fracture (b) of the Cr(N_{1-x}O_x) films.

3.3.3 Cr(N_{1-x}O_x) 膜の結晶構造および X 線残留応力

CuK α 線を用いた集中分光法による Cr(N_{1-x}O_x) 膜の X 線回折図形ではすべて CrN 200 回折線に該当する回折線のみが強く現れていた。Fig. 3.11 は、回折角 $2\theta = 20^\circ \sim 100^\circ$ における Cr(N_{1-x}O_x) 膜の X 線回折図形を示す。膜表面では [100] 方位が薄膜表面とほぼ平行に配向している。また、酸素供給量の増加にともない 200 回折線の強度は減少しており、皮膜の破断面の様態を考慮すると、酸素供給量すなわち Ar + O₂ 混合ガス流量の増加にともない Cr(N_{1-x}O_x) 膜は非晶質化すると考えられる。Ar + O₂ 混合ガス流量を 0 ml・min⁻¹ とした場合、3.3.1 節で記したように、Cr(N_{1-x}O_x) 膜の組成は Cr_{0.46}N_{0.52}O_{0.01} であった。皮膜の組成は CrN に非常に類似しているが、相当する 200 回折線は粉末組成の CrN 200 回折線よりも低角度側にシフトしていた。また、O 含有量が少ない Cr(N_{1-x}O_x) 膜においては、皮膜中に高い圧縮の残留応力が存在している¹²⁾。Ar + O₂ 混合ガス流量が 0 ml/・min⁻¹ の場合、成膜した Cr(N_{1-x}O_x) 膜は CrN 結晶と同様の岩塩型構造であると考えられ、Fig. 3.12 に示すように、N および O の陰イオンが形成する面心立方格子の八面体間隙に遷移金属の Cr イオンが配置された構造をしていると考えられる。また、Cr(N_{1-x}O_x) 結晶は、陽イオンならびに陰イオンは異なる 6 個のイオンに取り囲まれていることから配位数は 6 となる。

Fig. 3.11 に示すように、Ar + O₂ 混合ガス流量の増加によって Cr(N_{1-x}O_x) 膜の O 含有量が増加すると Cr(N_{1-x}O_x) 200 に相当する回折線の強度は次第に減少し、高角度側にシフトする傾向を示している。Cr(N_{1-x}O_x) 膜は、岩塩型構造を有する CrN の N の一部を O で置換固溶しているため、X 線回折試験の結果から判断すると皮膜中への O 含有量が増加するにつれて岩塩型構造を維持することが困難となり、非晶質化が進行すると推察できる。

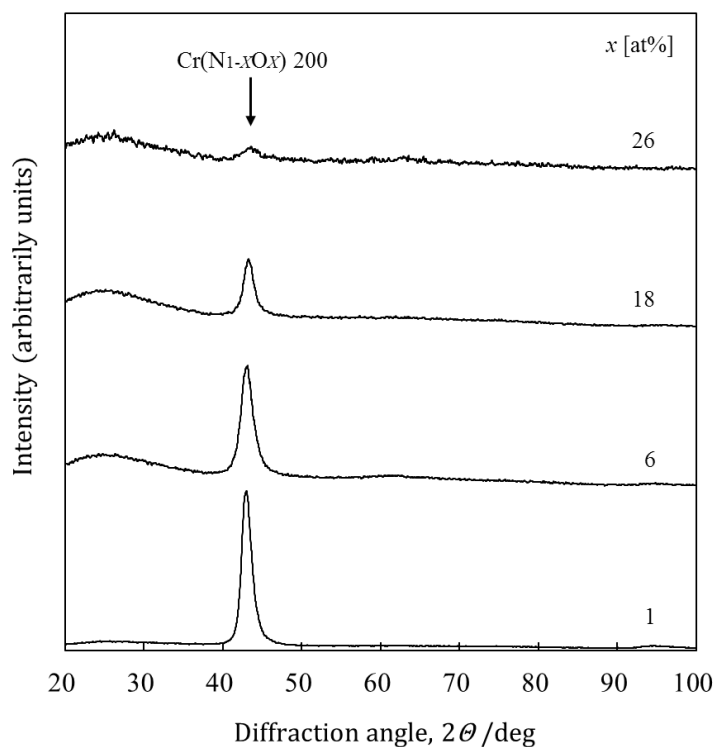


Fig. 3.11 The X-ray diffraction profiles of the Cr(N_{1-x}O_x) films. (CuK α)

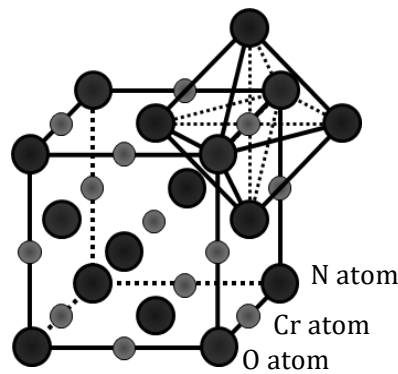


Fig. 3.12 The structure of the $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ crystal.

Fig. 3.13 および Fig. 3.14 は、それぞれ $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量と $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の硬さおよびヤング率との関係を示す。成膜した $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の硬さおよびヤング率は、いずれも $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量の増加とともに増大している。 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量が $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ まで増加するにしたがい硬さは 25 GPa から 31 GPa まで増大し、ヤング率は 235 GPa から 270 GPa まで増大している。一方、 $6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上の $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量で成膜した $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の硬さおよびヤング率は、いずれも $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量 $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ の場合を境にして減少し、 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量 $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ で成膜した $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の硬さおよびヤング率の値は、それぞれ 22 GPa および 200 GPa となっている。

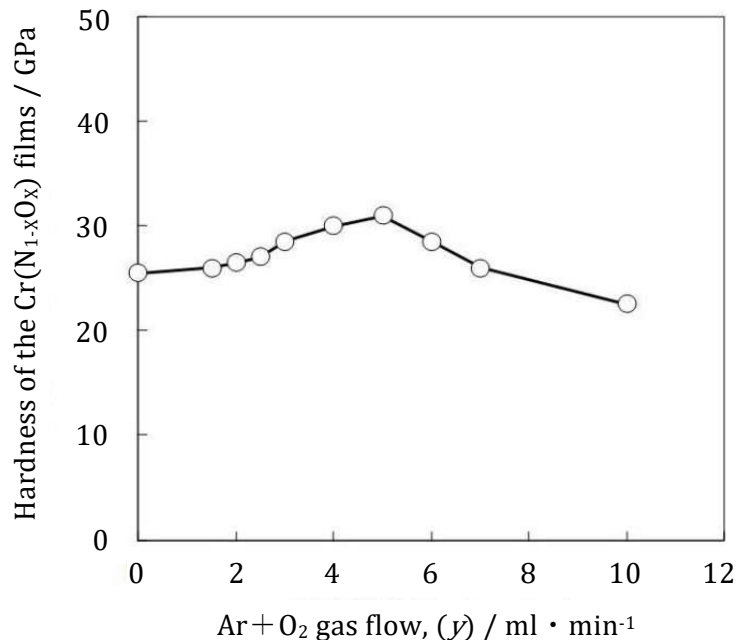


Fig. 3.13 Relationship between hardness of the $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ films and $\text{Ar} + \text{O}_2$ gas flow.

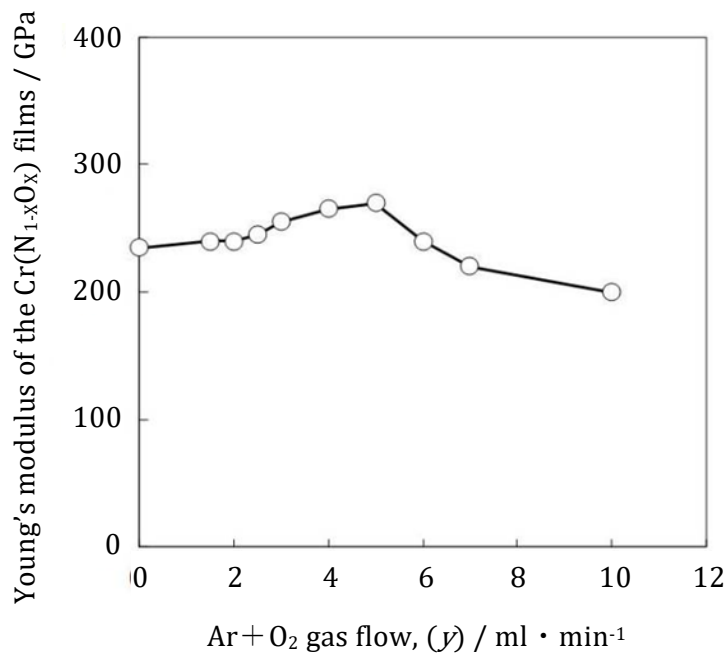


Fig. 3.14 Relationship between Young's modulus of the Cr(N_{1-x}O_x) films and Ar+O₂ gas flow.

二点残留応力測定を行うにあたり正確な ψ 角を得る必要があるため、 ψ 角を $23^\circ \sim 29^\circ$ および $69^\circ \sim 75^\circ$ の範囲において 2° 間隔で変化させて、第2章 2.3.6 節で記述した方法に基づき ψ 角と 311 回折線の回折強度との関係について検討した。その結果、 ψ 角 $26.5^\circ \sim 27.9^\circ$ および $71.4^\circ \sim 73.3^\circ$ において回折強度は極大となり、[100] 方位が皮膜表面と $1^\circ \sim 2^\circ$ 傾いていると考えられた。Ar + O₂ 混合ガス流量を $0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ならびに $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ とした場合の ψ 角に対する回折角 2θ 分布を、Fig. 3.15 に示す。 ψ - 2θ 線図の傾きはいずれも正であり、Cr(N_{1-x}O_x) 膜には圧縮の残留応力が存在していると考えられる。また、Ar + O₂ 混合ガス流量が大きいくほど ψ - 2θ 線図の傾きは小さく、Cr(N_{1-x}O_x) 膜に存在する圧縮の残留応力も小さくなっていると考えられる。

Fig. 3.16 は、Cr(N_{1-x}O_x) 膜の 311 回折線による二点残留応力測定結果を示す。Fig. 3.16 には、Cr(N_{1-x}O_x) 膜と薄板ガラス基板との熱膨張係数の差によって生じる熱残留応力を付記している。本章では、Cr(N_{1-x}O_x) 膜と薄板ガラス基板の熱膨張係数を、それぞれ $2.3 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{K}^{-1}$ および $7.4 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{K}^{-1}$ とした。また、Cr(N_{1-x}O_x) 膜の熱残留応力の測定には、ナノインデンテーション試験によって得られたヤング率 E を用い、ポアソン比 ν を 0.22 とした。Fig. 3.16 からわかるように、成膜後の Cr(N_{1-x}O_x) 膜に付与される熱残留応力は $-0.43 \text{ GPa} \sim -0.58 \text{ GPa}$ となっている。成膜後の Cr(N_{1-x}O_x) 膜に存在する X 線残留応力値は、Ar + O₂ 混合ガス流量 $0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ の皮膜の場合、約 -1.4 GPa であり、圧縮の残留応力を示している。Ar + O₂ 混合ガス流量の増大にともない、Cr(N_{1-x}O_x) 膜に存在する圧縮の残留応力は減少し、 $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上の Ar + O₂ 混合ガス流量では膜中に存在する残留応力のほとんどは熱残留応力となっていることがわかる。Cr(N_{1-x}O_x) 膜に存在する残留応力が成膜時の熱残留応力と皮膜の真応力(内部応力)とで構成されているものとす

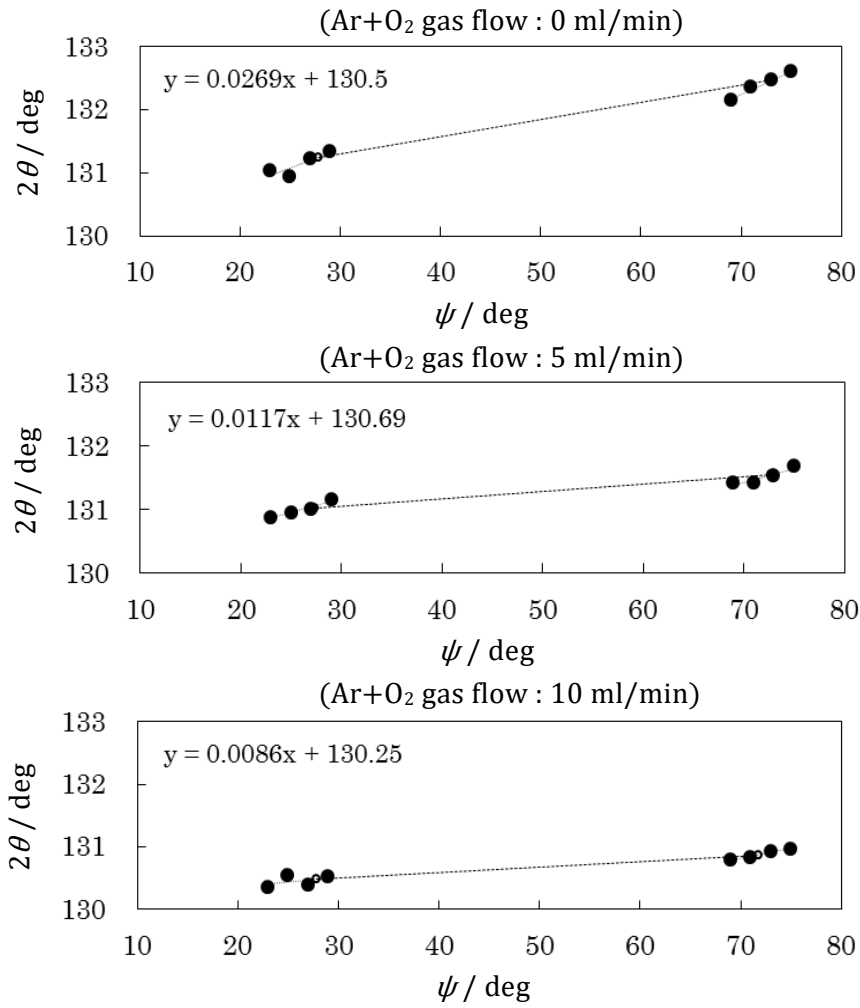


Fig. 3. 15 Relationship between 2θ angle and ψ angle.

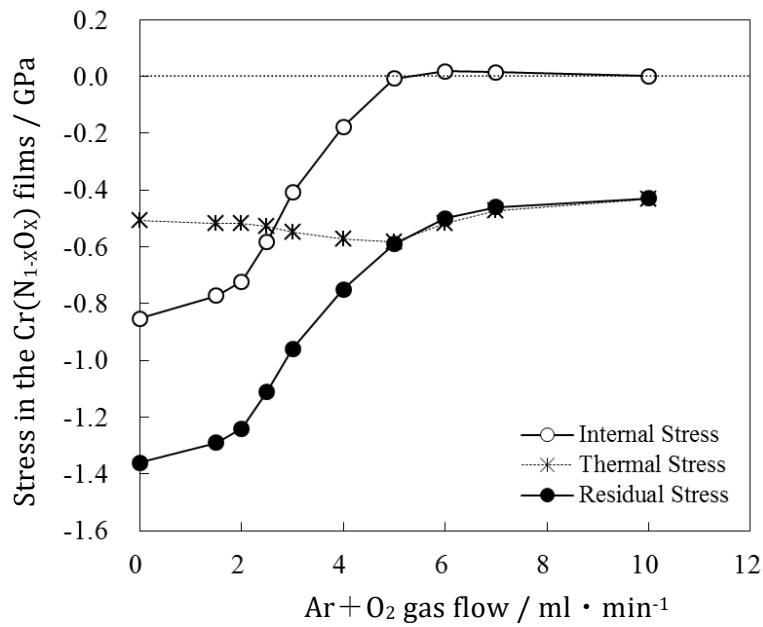


Fig. 3. 16 Relationship between internal stress, thermal stress, residual stress in the Cr(N_{1-x}O_x) films and the Ar+O₂ gas flow.

ると、 $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上の $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量では $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜に存在する真応力はほぼ 0 となると考えられる。

前述したように、 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量を $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ まで増加させると、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の硬さおよびヤング率は増大する。しかし、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜に存在する圧縮の残留応力は逆に減少していることから、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の構造緩和や体積膨張の減少によって残留応力の大きな緩和が引き起こされていると推察できる。

Fig. 3. 17 は、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の面外 X 線回折試験および面内 X 線回折試験から得られた 200 回折線の格子面間隔 d の変化を示す。 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の垂直方向における 200 回折線の格子面間隔 d は、 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量の増加にともない増加した後、少しずつ減少している。一方、水平方向における 200 回折線の格子面間隔 d は、 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量の増加にともない減少しており、垂直方向における 200 回折線の格子面間隔 d の減少よりも大きくなっている。酸素配位した Cr イオンは六配位環境下において Jahn-Teller 効果¹³⁾を引き起こす。Jahn-Teller 効果とは、遷移金属の 6 配位の八面体構造を有する錯体で観測され、原子の配置に幾何学的な対称性がある場合、電子系のエネルギー準位が縮退して幾何学的な配置が変化して対称性が下がり、よりエネルギー順位の低い安定な状態になることである。このことから、本章における $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の硬さおよびヤング率の増大は、Jahn-Teller 効果による格子ひずみや結晶粒の微細化が影響していると考えられ、膜表面と垂直方向に格子が伸長していると推察できる。そのため、膜表面と水平方向に格子が縮小し、 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量が増加すると、膜表面と水平方向に膨張して戻ろうとする応力が働き、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜に存在する内部応力が減少すると考えられる。

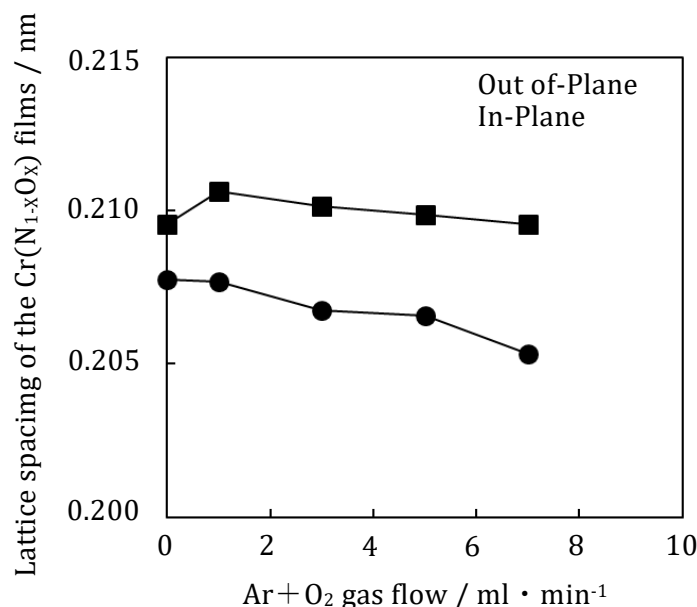


Fig. 3. 17 Relationship between the lattice spacing of 200 diffraction of the $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ films and $\text{Ar} + \text{O}_2$ gas flow.

CrN の N の位置に O が置換して固溶する場合、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の回折線は、酸素の固溶量の増大にともない低角度側にシフトすると報告されている¹⁴⁾。しかし、本章では、200 回折線は、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜中の O 含有量の増加にともない逆に高角度側にシフトしており、Ar + O₂ 混合ガス流量の増加にともない 200 回折線の半値幅も大きくなっていった。このことは、CrN 結晶の粒子径が減少し、粒内ひずみが増大していることを示唆している。

Fig. 3.18 は、所定の温度で $x=6$ at% の $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜を熱処理した場合の X 線回折図形を示す。Fig. 3.18 からわかるように、室温および 573 K では 200 回折線には大きな変化は認められないが、熱処理温度 872 K の膜では、200 回折線は高角度側にシフトし、回折線の幅も減少している。さらに、 Cr_2O_3 に帰属される弱い回折線が認められる。これは、約 870K 以上の温度において CrN が酸化されるためであると考えられる。熱処理温度 873 K の $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜における 200 回折線の回折角は無ひずみ状態と考えられる CrN 粉末における 200 回折線の回折角とほぼ一致している。このことから、熱処理によって、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜中の N の逸脱が生じ、 Cr_2O_3 の生成に繋がったと考えられる。1173 K まで熱処理した皮膜では、 Cr_2O_3 に起因するピークのみが確認できる。 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜中において O は Cr と結合したアモルファス状の Cr_2O_3 として存在しているとも考えられるが、873 K の熱処理温度において、 Cr_2O_3 の生成と同時に $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜による CrN 200 回折線が影響を受けたことは、膜中の O が固溶していたことを示唆している。

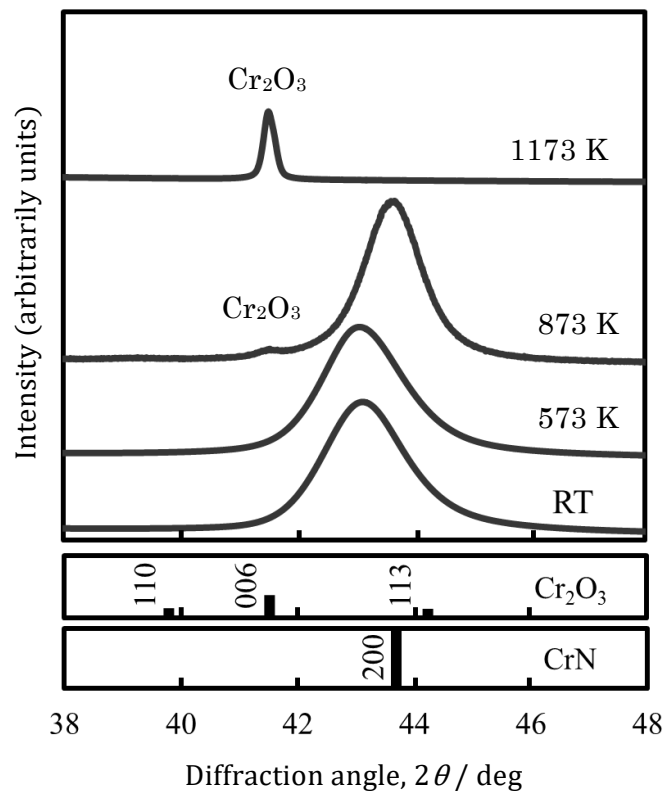


Fig. 3. 18 X-ray diffraction profiles of the $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ films after the heat treatment.

3.3.4 Cr(N_{1-x}O_x) 膜の赤外分光スペクトル

Fig. 3.19 は、Ar + O₂ 混合ガス流量を 0 ml・min⁻¹ ~ 80 ml・min⁻¹ で変化させた場合の Cr(N_{1-x}O_x) 膜の赤外分光スペクトルを示す。岩塩型構造を有する CrN は、400 cm⁻¹ ~ 600 cm⁻¹ の波数領域においてブロードな吸収スペクトルを示すことが報告されている¹⁵⁾。また、Cr₂O₃ の横光学フォノン (TO フォノン) に起因する赤外吸収ピークは、410 cm⁻¹、440 cm⁻¹、538 cm⁻¹ ならびに 609 cm⁻¹ 付近に急峻な吸収ピークとして現れる^{10), 15)}。Fig. 3.19 からわかるように、いずれのスペクトルにおいてもブロードな赤外吸収スペクトルを示しており、Cr₂O₃ に起因する吸収ピークは認められない。このことから、Cr(N_{1-x}O_x) 膜は、岩塩型構造を有する CrN の N の位置に O が固溶置換したものであると推察できる。また、Cr(N_{1-x}O_x) 膜のブロードな吸収ピークは、Ar + O₂ 混合ガス流量の増加に従って高波数側へシフトしている。

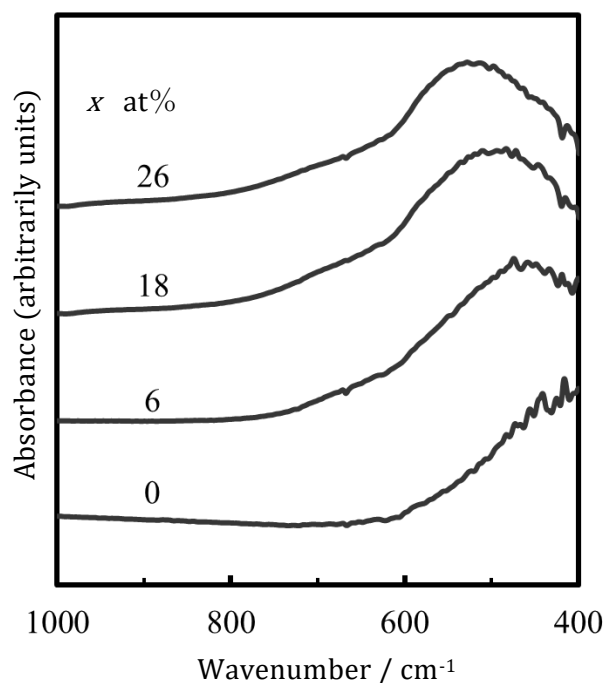


Fig. 3.19 FTIR spectra of the Cr(N_{1-x}O_x) films.

Fig. 3.20 は、所定の温度で熱処理した $x=6$ at% の Cr(N_{1-x}O_x) 膜の赤外吸収スペクトルを示す。Fig. 3.20 からわかるように、室温および 573 K の温度で熱処理した Cr(N_{1-x}O_x) 膜においては、ブロードな赤外吸収スペクトルを呈している。873 K の温度で熱処理した Cr(N_{1-x}O_x) 膜においては、ブロードな赤外吸収スペクトル上に Cr₂O₃ の TO フォノンに起因する急峻な赤外吸収ピークが現れている。1173 K の温度で熱処理した Cr(N_{1-x}O_x) 膜では、4 本の Cr₂O₃ の TO フォノンに起因する赤外吸収スペクトルが認められ、Cr(N_{1-x}O_x) 膜に起因する 400 cm⁻¹ ~ 600 cm⁻¹ の波数領域におけるブロードな赤外吸収スペクトルが消失しており、1173 K の温度では Cr(N_{1-x}O_x) 膜中の Cr がすべて O と結合し、コランダム型の Cr₂O₃ に変化したと考えられる。

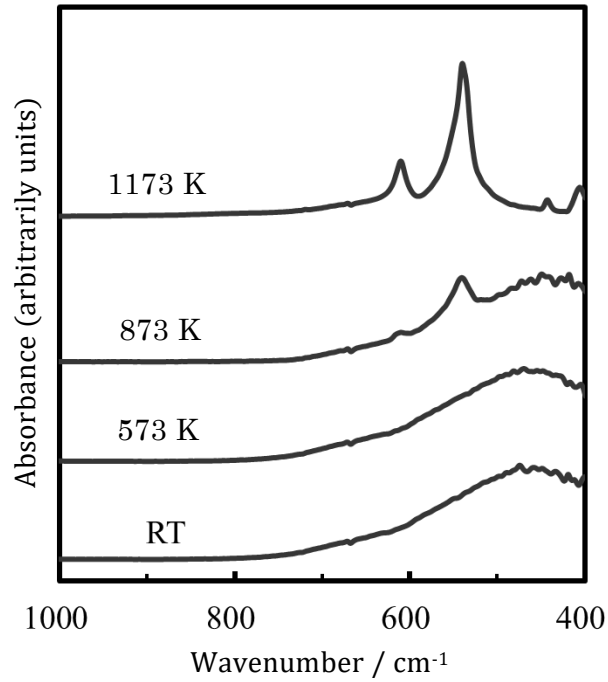


Fig. 3.20 FTIR spectra of the $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ film after the heat treatment.

3.3.4 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の表面抵抗率

Fig. 3.21 は、種々の $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量で成膜した $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の表面抵抗率を示す。Fig. 3.21 から、 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量が増加するにつれて $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の表面抵抗率は $10^2 \Omega/\square$ から $10^{11} \Omega/\square$ まで広範囲に変化していることがわかる。Fig. 3.22 に示すよ

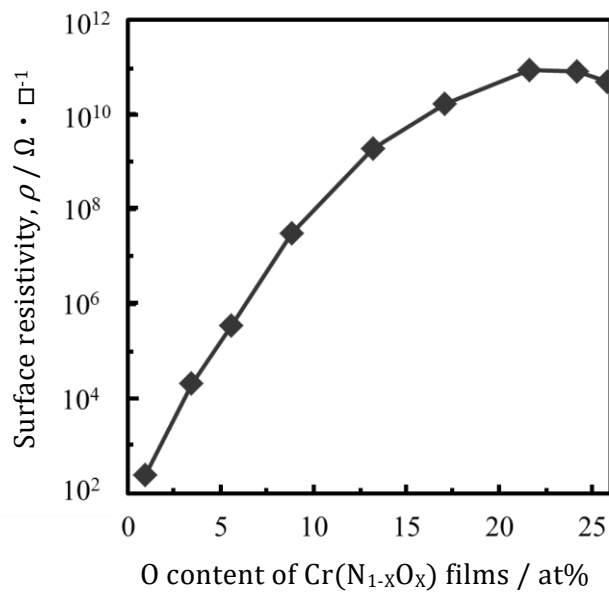


Fig. 3.21 Surface resistivity of the $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ film.

うな岩塩型構造を有する CrO 結晶を考えた場合、遷移金属である Cr イオンの周りを 6 個の O イオンが八面体配位しており、 d 軌道が e_g 軌道と t_{2g} 軌道に結晶場分裂している¹⁴⁾。Ar + O₂ 混合ガス流量の増加にともない、Cr(N_{1-x}O_x) 膜中に窒素よりも電子数の 1 つ多い酸素が固溶置換するため、Cr(N_{1-x}O_x) 膜の表面抵抗率は増大するものと推察できる。すなわち、エネルギーの高い Cr の d 軌道の成分に電子が入り、結合成分の寄与が弱まるため、全体の電気抵抗が増加したと考えられる^{16), 17)}。

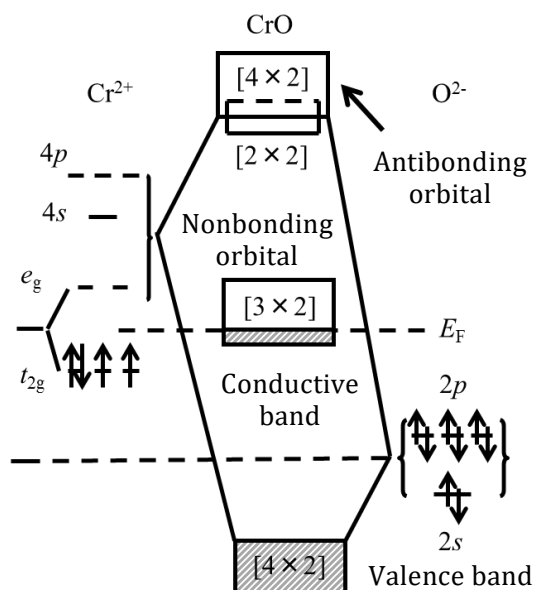


Fig. 3. 22 Electronic state of CrO crystal with NaCl type structure.

3.4 結言

非平衡型マグネトロンスパッタリング (UBMS) 法を用いて、Ar + O₂ 混合ガス流量を調整しながら Si 基板およびガラス基板上に酸素含有量の異なる Cr(N_{1-x}O_x) 膜を成膜し、Cr(N_{1-x}O_x) 膜の組成分析、破断面と膜面の性状観察、X 線回折による構造解析、X 線残留応力測定および表面抵抗率の測定を行った。主な結果は、以下のとおりである。

- (1) Ar + O₂ 混合ガスを使用しない場合の皮膜の組成は Cr_{0.46}N_{0.52}O_{0.01} であった。Cr(N_{1-x}O_x) 膜中の Cr の値は Ar + O₂ 混合ガス流量が増大しても変化せず、ほぼ一定の値 (=0.46 at%) であった。Cr(N_{1-x}O_x) 膜中の O 含有量は、Ar + O₂ 混合ガス流量が増加するにつれてほぼ直線的に約 25 at% まで増加していた。逆に、Cr(N_{1-x}O_x) 膜中の N 含有量は、Ar + O₂ 混合ガス流量が増加するにつれて約 30 at% まで直線的に減少した。
- (2) Cr(N_{1-x}O_x) 膜の表面性状および破断面性状を観察した結果、皮膜表面は約 100 nm 径まで粒状に成長していたが、いずれの膜組成でも破断面は緻密であることが認められた。
- (3) Cr(N_{1-x}O_x) 膜の表面では [100] 方位が膜表面とほぼ平行に配向していることが確認できた。また、Ar + O₂ 混合ガス流量の増加にともない 200 回折線の強度は減少した。

- (4) $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜と薄板ガラス基板との熱膨張係数の差によって生じる熱残留応力を求めた結果、成膜後の $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜に付与される熱残留応力は $-0.43 \text{ GPa} \sim -0.58 \text{ GPa}$ であった。一方、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の 311 回折線による二点残留応力測定を行った結果、成膜後の $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜に存在する X 線残留応力値は、 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガスを使用しない場合、約 -1.4 GPa であり、圧縮の残留応力を示していた。 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量の増大にともない、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜に存在する圧縮の残留応力は減少し、 $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上の $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量では薄膜中に存在する残留応力のほとんどは熱残留応力で支配されていることが明らかになった。
- (5) $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量の増大にともない、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の結晶格子は、Jahn-Teller 効果によって膜表面と垂直方向に格子が伸展していると考えられた。
- (6) $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の赤外分光スペクトルを測定した結果、 $400 \text{ cm}^{-1} \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域においてブロードな吸収スペクトルを示し、岩塩型構造を有する CrN に相当する吸収スペクトルが得られた。 873 K 以上の温度で熱処理した $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜ではブロードな赤外吸収スペクトル上に Cr_2O_3 の TO フォノンに起因する急峻な赤外吸収ピークが現れた。
- (7) $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の表面抵抗率を測定した結果、 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス流量が増加するにつれて、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の表面抵抗率は $10^2 \Omega/\square$ から $10^{11} \Omega/\square$ まで広範囲に変化していた。

参考文献

- 1) M. L. Brongersma, J. W. Hartman and H. A. Atwater, "Electromagnetic energy transfer and switching in nanoparticle chain arrays below the diffraction limit", *Physical Review B*, Vol.62, pp.16356-16359 (2000).
- 2) M. Hirai and A. Kumar, "Wavelength tuning of surface plasmon resonance by annealing silver-copper nanoparticles", *Journal of Applied Physics*, Vol.100, pp.014309 (2006).
- 3) M. Hirai and A. Kumar, "Optical properties and microstructure of silver-copper nanoparticles synthesized by pulsed laser deposition", *Journal of Electronic Materials*, Vol.36, pp.1574-1578 (2007).
- 4) J. Homola, H. B. Lu, G. G. Nenninger, J. Dostalek and S.S. Yee, "A novel multichannel surface plasmon resonance biosensor", *Sensors and Actuators B*, Vol.76, pp.403-410 (2001).
- 5) 福井万寿夫, 大津元一, "光ナノテクノロジーの基礎", オーム社, pp.113 (2004).
- 6) 秋田貢一, 吉岡靖夫, 佐野雄二, 小川和夫, 久保達也, 小畑稔, 田中寛大, "Ni 基合金溶接金属の X 線残留応力測定", *材料*, Vol.54, No.7, pp.710-716 (2005).
- 7) 山本兼司, 佐藤俊樹, 岩村栄治, "AIP 法により作製した TiN, CrN, Cr2N および AlTiN 膜の熱膨張率および二軸弾性率の温度依存性", *表面技術*, Vol.50, No.1, pp.52-57 (1999).
- 8) 山下正人, "四端針法の抵抗率補正係数", *富山大学教育学部紀要. B*, Vol.45, pp.23-32 (1994).
- 9) JIS K 6911, "熱硬化性プラスチック一般試験方法", JIS 規格 (2006).
- 10) T. Suzuki, "Change in electronic structure and crystal structure transition of chromium nitride thin films caused by substitution of coordinated atoms", *Journal of High temperature Society*, Vol.33, pp.60-69 (2007).

- 11) D. B. Lee, I. C. Lee and S. C. Kwon, "High temperature oxidation of a CrN coating deposited on a steel substrate by ion plating", *Surface and Coating Technology*, Vol.141, pp.227-231 (2001).
- 12) 三木靖浩, 福垣内学, 浅野誠, 浦岡泰之, 平井誠, "UBMS 法で成膜した酸窒化クロム薄膜の X 線残留応力測定", 日本材料学会第 61 学術講演会講演論文集, pp.291-292 (2012).
- 13) G. L. Miessler and D. A. Tarr, "Inorganic Chemistry (3rd edition)", Pearson Prentice Hall, pp.370-373 (2004).
- 14) J. Inoue, H. Asami, M. Hirai, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang and K. Yatsui, "Mechanical properties and oxidation behavior of Cr-N-O thin films prepared by pulsed laser deposition", *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, Vol.28, No.2, pp.421-424 (2003).
- 15) R. A. Nyquist and R. O. Kagel, "Infrared spectra of inorganic compounds (3800-45 cm^{-1})", Academic Press, *New York & London*, pp.114-117 (1971).
- 16) 浜野健, 木村脩七, "新セラミック工学のファインセラミックス基礎科学", 朝倉書店 pp.134-135 (1990).
- 17) 足立裕彦, 小和田善之, 田中功, 中松博英, 水野正隆, "はじめての電子状態計算", 三共出版株式会社, pp.69-71 (1998).

第4章 プラズマイオン注入成膜(PBIID)法によって成膜した DLC 膜の残留応力と SiC 微粒子ピーニング処理基板上に成膜した DLC 膜の摩擦摩耗特性

4.1 緒言

昨今の環境問題、高硬度、低摩擦の観点から物理的蒸着 (PVD: Physical Vapor Deposition) 法や化学的蒸着 (CVD: Chemical Vapor Deposition) 法などの表面改質処理技術を利用して、材料表面に種々の機械的特性および物理的特性を付与した皮膜の形成が盛んに行われている¹⁾。また、現状で使用可能な部品や製品の材料特性を活かし、かつ材料表面に低摩擦・低摩耗、耐焼付き性などの種々の機械的特性および物理的特性を付与することができる表面改質処理技術に注目が注がれている。近年、これらの方法を用いて成膜した皮膜の中でも、とくにダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜を主とした炭素系皮膜が広く使用されるようになってきている^{2),3)}。通常、ドライコーティング膜は軟質膜と硬質膜とに大別することができ、軟質膜は主に低摩擦化を図ることを目的とし、硬質膜は耐摩耗性を改善することを目的としている。DLC 膜はダイヤモンド (sp^3) 結合、グラファイト (sp^2) 結合および水素との終端結合とが混在するアモルファス状炭素膜であり、表面平滑性、高硬度、高熱伝導性ならびに低摩擦などの数々の優れた特性を併せ持っている。そのため、高機能性膜として、圧粉成形金型、塑性加工工具、磁気記録、摺動部材など多くの分野で適用されている⁴⁾。

しかし、通常、DLC 膜には高い圧縮の残留応力が存在しているため、膜内部での割れや基材との剥離を起こしやすく⁵⁾、密着性が不十分であることが多い。いかに優れた特性を有する皮膜であっても、それが基材上に強固に付着していなければ所望の膜性能を得ることはできない。そのため、一般的に、成膜時にシリコン (Si) や炭化ケイ素 (SiC) 系などの中間層を導入して DLC 膜の密着性を改善している^{6~8)}。DLC 膜の成膜には種々の成膜方法が検討されているが、プラズマイオン注入成膜 (PBIID: Plasma Based Ion Implantation and Deposition) 法は皮膜と基板界面との間にイオン注入層を形成することができ、DLC 膜の密着性を向上させることができるプラズマ CVD 法である。しかし、プラズマイオン注入成膜 (PBIID) 法における成膜条件と DLC 膜に存在する残留応力との関係について検討した例は見当たらない。そこで本章では、まず PBIID 法を用いて薄板ガラス基板上に種々のバイアス電圧および繰り返し周波数で DLC 膜を成膜した。成膜後の基板の反りから DLC 膜に存在する残留応力を測定するとともに、ナノインデンテーション試験による DLC 膜のヤング率・硬さ測定を行い、顕微ラマン分光法による DLC 膜のラマンスペクトルについて検討した。さらに、DLC 膜の密着性を向上させることを目的とし、微粒子ピーニング処理による合金工具鋼基板 (SKD11) 表面への前処理を行い、DLC 膜の密着性に及ぼす微粒子ピーニング処理の効果や影響について検討した。

4.2 実験方法

4.2.1 プラズマイオン注入成膜(PBIID)法の概要および成膜方法

プラズマイオン注入成膜 (PBIID) 法はプラズマ CVD 法の一つであり、ガスプラズマによるイオン注入処理と CVD 処理とを組み合わせ合わせた複合プロセス処理である。DLC 膜と基板

界面との間にイオン注入層を形成することができる。PBIID 法では、炭化水素系の原料ガスに高周波をかけてプラズマ化させると同時に基板に負のバイアス電圧を周期的に印加することによって、基板上に DLC 膜を成膜させる。以下に、PBIID 法の特徴を示す。

- 1) 基板自体が電極となり、基板の周辺に一樣なプラズマシースを生成することができる。
そのため、基板を回転することなく三次元形状物表面に DLC 膜を成膜することができる。
- 2) 成膜とイオン注入を同時に行うことができるため、基板と DLC 膜の間に任意のイオン注入層を形成することができる。
- 3) ガスプラズマによる基板洗浄、イオン注入処理、成膜処理を連続して行うことができる。

PBIID 法は上記のような特徴を有することから、生産性を従来のイオン注入装置の 3 倍以上、経済性を従来の 1/2 以下にすることができる⁹⁾とされている。また、PBIID 法では金型表面や円筒内面などの凹形状への DLC 膜の形成が可能であり、様々な分野での使用が検討されている。一方で、成膜時には、原料ガス、ガス流量、成膜圧力、RF 周波数、RF 出力、バイアスパルス電圧、パルス周波数など多くの設定パラメータが存在し、これらのパラメータを変化させることによって多様な膜特性が得られる。そのため、成膜条件による膜特性を把握し、各々の用途に対する最適な成膜条件の設定が重要な鍵となっている。

本章では、基板にアルカリ亜鉛ホウケイ酸塩ガラスの薄板 (長さ 50 mm×幅 15 mm×厚さ 0.22 mm) を使用し、DLC 膜の成膜には、Fig. 4.1 に示したような PBIID 装置¹⁰⁾を用いた。真空チャンバは内寸が直径 660 mm×長さ 1450 mm のステンレス鋼板製であり、排気装置はロータリーポンプ、メカニカルブースターポンプおよびターボ分子ポンプの三系統から構成されている。13.56 MHz の高周波 (RF) パルス電源を用いてガスプラズマを発生させ、高電圧パルス電源を用いてイオン注入および DLC 膜の成膜を行った。主な成膜条件を、Table 4.1 に示す。反応ガスには、CH₄ (純度 99.99%) および C₂H₂ (純度 99.0%) を使用した。なお、耐熱テープ (カプトンテープ) を用いて薄板ガラス基板を治具に貼り付け、ジंकセレン (ZeSe) 製の窓を通じて外部から赤外線放射温度計を用いて成膜時の基板温度を測定した。なお、本章では、RF パルス幅を 0.5 μs、RF 出力を 300 W とし、繰り返し周波数およびバイアスパルス電圧をそれぞれ 1 kHz~4 kHz および -20 kV~-1 kV の範囲で変化させ、成膜時間を変えることによって薄板ガラス基板上にそれぞれ膜厚約 2.0 μm の DLC 膜を成膜した。

Table 4.1 Conditions for coating the DLC films on the glass substrates using the PBIID method.

	Gas	Gas Flow /cc · min ⁻¹	Pressure / Pa	Pulsed voltage / kV	Width / 10 ⁻⁶ s	Frequency / kHz	Time / s
Step 1	Ar	50	0.5	-10	10	2	1800
Step 2	CH ₄	50	0.5	-20	5	1	1800
Step 3	C ₂ H ₂	50	1.0	-1, -5, -10 -15, -20	5	1, 2, 3, 4	7800 ~ 47400

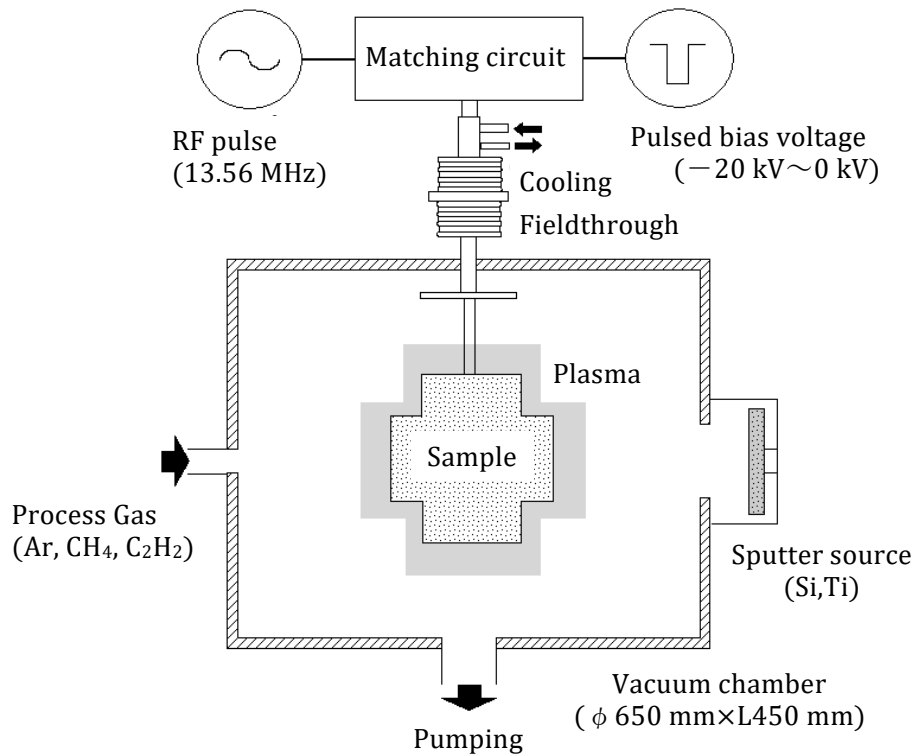


Fig. 4. 1 Schematic illustration of the apparatus for PBIID method.

4. 2. 2 DLC 膜の膜厚測定、ヤング率・硬さ測定およびラマン分光測定

薄板ガラス基板の一端 (3 mm 幅) を固定した耐熱テープを剥がし、テーラーホブソン(株)製フォームタリサーフ S4C 型三次元表面形状測定装置を用いて、触針法により DLC 膜の膜厚を測定した。DLC 膜の硬さおよびヤング率の測定には(株)島津製作所製超微小硬度計を用い、ダイヤモンド製三角錐圧子を 4.9 mN の荷重になるまで押し込んだ際の負荷・除荷曲線から、次の(4. 1)式~(4. 4)式に基づいて DLC 膜のヤング率 E および硬さ H を算出した。

$$A = 23.97 \cdot \{h_{max} - 0.75(h_{max} - h_r)\}^2 \quad (4. 1)$$

ここで、 A は圧子の弾性接触投影面積(m^2)、 h_{max} は押し込み最大深さ(m)、 h_r は除荷開始時の近似直線と深さ軸との交点 (m) を示す。測定系の実効ヤング率 ($N \cdot m^{-2}$) は、次の(4. 2)式で表される。

$$E_r = \frac{S}{2} \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (4. 2)$$

ここで、 S は除荷開始時の傾き($N \cdot m^{-1}$)である。DLC 膜のヤング率 E ($N \cdot m^{-2} = \times 10^{-9}$ GPa) および硬さ H ($N \cdot m^{-2} = \times 10^{-9}$ GPa) は、それぞれ以下の(4. 3)式および(4. 4)式で表される。

$$E = \frac{1-\nu^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i}} \quad (4.3)$$

$$H = 3.71 \times 10^{-11} \cdot \frac{P_{max}}{h_{max}^2} \quad (4.4)$$

ここで、 E_r は圧子のヤング率 ($=1.14 \times 10^{12} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$)、 ν_i は圧子のポアソン比 ($=0.07$)、 ν は DLC 膜のポアソン比 ($=0.2$)³⁾ および P_{max} は押し込み最大荷重 (N) である。

DLC 膜のラマンスペクトルは、日本分光(株)製 NRS-2100 型顕微レーザーラマン分光測定装置を用い、励起波長 532 nm、後方散乱法により $900 \text{ cm}^{-1} \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ の波数域を測定した。得られたラマンスペクトルをガウス関数によりグラファイト構造に帰属される G ピークおよびグラファイトの非晶質構造に帰属される D ピークの二つのピークに波形分離し、G ピークのラマンシフトならびに G ピークと D ピークとの積分強度比 (I_{D}/I_{G}) を算出した。

4.2.3 DLC 膜の残留応力測定

Fig. 4.2 は、DLC 膜を成膜した基板の反りから DLC 膜に存在する残留応力を求める際の幾何学的な因子を示す。基板の一端を固定した片持ち梁の状態では基板の反り量 δ を測定することにより、次の (4.5) 式から DLC 膜に存在する残留応力 σ_c を求めることができる。

$$\sigma_c = \frac{E_b d^2 \delta}{3(1-\nu_b) t l^2} \quad (4.5)$$

ここで、 E_b は基板の弾性率 ($=70 \text{ GPa}$)、 ν_b は基板のポアソン比 ($=0.22$)、 t は基板の厚さ ($=0.22 \text{ mm}$)、 d は DLC 膜の厚さ (mm)、 l は成膜した基板の長さ (47 mm) および δ は自由端の変位量 (mm) である。 δ の測定のバラツキは約 $\pm 2 \mu\text{m}$ 以下であり、(4.5) 式を用いて算出した残留応力のばらつきは、最大で $\pm 40 \text{ MPa}$ であった。

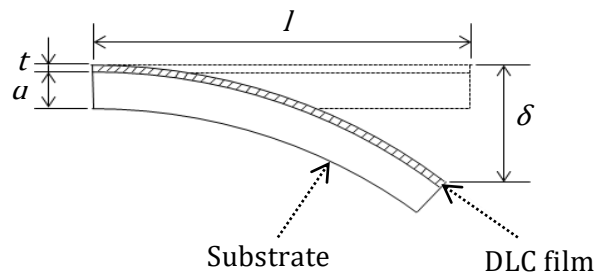


Fig. 4.2 Schematic showing the deformation of the substrate coated with a DLC film.

成膜後には基板と皮膜の熱膨張の差に基づく熱残留応力が生じる。界面近傍の皮膜に存在する熱残留応力 σ_{th} を、次の(4.6)式により算出した。

$$\sigma_{th} = \frac{E}{1-\nu} \cdot (\alpha_f - \alpha_s) \cdot \Delta T \quad (4.6)$$

ここで、 E はDLC膜のヤング率 (GPa)、 ν はDLC膜のポアソン比 (=0.2)³⁾、 α_f はDLC膜の熱膨張係数 (=2×10⁻⁶ K⁻¹)¹¹⁾、 α_s は薄板ガラス基板の熱膨張係数 (=7.4×10⁻⁶ K⁻¹) および ΔT は成膜時と室温との温度差 (K) である。

4.2.4 SiC 微粒子ピーニング処理および DLC 膜の成膜

微粒子ピーニング処理とは微粒子による投射処理の一つであり、圧縮空気等とともに小さな粒状の研磨剤あるいは類似の材料粉末を材料表面に打ち付けて加工処理する表面改質法の一つである。この微粒子ピーニング処理においては、金属表面に加工硬化層を形成することができ、金属表面に圧縮の残留応力を誘発する。金属表面には圧縮の残留応力が付加されるだけでなく、金属表面には微細な凹凸が形成される。実際に油中で使用する場合、この微細な凹凸がマイクロディンプルとなり、油溜りとして機能することや投射粒子の表面への堆積による潤滑性の向上が可能になる。ピーニング材の材質、硬度、粒径等を考慮して条件設定することによって、金属表面に付加する応力分布を変えることができる。金属表面に付加される圧縮の残留応力は、残留オーステナイト層などを含む表面層の金属組織が大きな影響を及ぼしている。また、微粒子ピーニング処理はノンケミカルなドライ加工法であり、他のケミカルエッチング、レーザ加工、超音波加工等の表面加工法に比べて生産性が高く、イニシャルコストが低いことなどが特徴である¹⁾。

基板には、58～59 HRC に調質した合金工具鋼 (SKD11：直径 25 mm×厚さ 4.5mm) を用いた。成膜面を #120 から #1500 までのエメリー紙で研磨した後、表面を平均粒径 3 μm のダイヤモンドペーストを用いて鏡面研磨した基板 (以下 SKD-L と称す)、鏡面研磨後に平均粒子径約 40 μm の SiC 粉末により微粒子ピーニング処理を施した基板 (以下 SKD-P と称す) および微粒子ピーニング後に平均粒径 3 μm のダイヤモンドペーストを用いて鏡面研磨した基板 (以下 SKD-PL と称す) を用いた。用いた SKD11 基板の組成および主な微粒子ピーニング処理の条件を、それぞれ Table 4.2 および Table 4.3 に示す。

Table 4.2 Chemical compositions of the SKD11 substrates.

Substrate	Chemical composition (mass%)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	V	Ni	Cu
SKD11	1.47	0.25	0.47	0.025	0.010	12.20	0.85	0.12	0.36	0.32	0.03

Table 4.3 The condition of the micro peening method using SiC powder.

Material	Pressure / MPa	Distance / mm	Time / s
SiC powder (~40 μm)	0.5	100	10

DLC 膜の成膜には Fig. 4.1 に示した PBIID 装置を使用した。主な成膜条件を、Table 4.4 に示す。反応ガスには、CH₄ (純度 99.9%) および C₂H₂ (純度 99.0%) を使用した。本章では、高周波 (RF) パルス幅を 0.5 μs、RF 出力を 500 W とし、SKD-L 基板、SKD-P 基板および SKD-PL 基板上にそれぞれ膜厚約 2.0 μm の DLC 膜を成膜した。なお、SKD-P 基板上に約 2.5 μm 厚の DLC 膜を成膜したものを、平均粒径 3 μm のダイヤモンドペーストを用いて再研磨した試験片 (以下 SKD-PDL と称す) も調製した。

Table 4.4 Conditions for coating the DLC films on the SKD11 substrates using the PBIID method.

	Gas	Flow /cc · min ⁻¹	Pressure / Pa	Pulsed voltage / kV	Width / 10 ⁻⁶ s	Frequency / kHz	Time / s
Step 1	Ar/H ₂	12/24	0.5	-10	10	3	1800
Step 2	N ₂	40	0.5	-20	5	2	3600
Step 3	CH ₄	40	0.5	-15	5	2	3600
Step 4	C ₂ H ₂	70	1.0	-10	5	4	14100

4. 2. 5 SiC 微粒子ピーニング処理した基板表面近傍の硬さ、残留オーステナイト量、X 線残留応力測定、表面性状および表面分析

SiC 粉末を用いて SKD11 基板を微粒子ピーニング処理することによって変化する、基板表面近傍の硬さ、残留オーステナイト量、X 線残留応力値、表面性状および SiC 粉末の使用による Si 成分量の変化について検討した。硬さ試験には(株)アカシ(現(株)ミットヨ)製 MVK-300A2 型超微小硬さ試験機を用い、押し込み荷重 10 gf、保持時間 15 s の条件で基板表面から 5 μm の間隔で硬さ分布試験を行った。微粒子ピーニング処理した基板の研磨深さを 0 μm、2 μm、5 μm、10 μm、31 μm、43 μm、50 μm、100 μm および 230 μm と変化させて、エメリー紙研磨および 3 μm のダイヤモンドペーストでハンドラッピング研磨した後の、基板表面近傍に存在する X 線残留応力値および残留オーステナイト量を測定した。X 線残留応力の測定には (株)ブルカー・エイエックス製 M18XCE 型 X 線応力測定装置を用い、残留オーステナイト量の測定には(株)ブルカー・エイエックス製 M03XHF22 型 X 線回折装置を用いた。主な X 線残留応力測定条件を、Table 4.5 に示す。

Table 4.5 The condition of X-ray residual stress measurement.

Characteristic X-ray	CrK α
Diffraction line, hkl	α Fe 211
Diffraction angle	156.4 deg (=2 θ_0)
Tube voltage	35 kV
Tube current	100 mA
Filter	Vanadium
X-ray stress constant	-364 MPa · deg ⁻¹

一方、表面形状の測定には(株)アルバック製 Dektak 6M 型表面形状測定装置 (触針先端半径 12.5 μm) を用い、触針圧 15 mgf、測定距離 3 mm の測定条件で算術平均粗さ Ra を測定した。表面性状の観察には(株)キーエンス製 VK-8500 型超深度形状測定顕微鏡を用い、基板表面の元素分析には(株)キーエンス製 SEM-EDX 型エネルギー分散型 X 線分析装置を用いた。

4.2.6 DLC 膜の硬さ試験およびスクラッチ試験

CSEM 社製ボール研磨式測定器 (カロテスト) を用い、各 SKD 基板上に成膜した DLC 膜の膜厚を測定した。DLC 膜の硬さ試験には HYSITRON 社製ナノインデントラーを用い、バーコビッチ型ダイヤモンド三角錐圧子を 9.8mN の荷重になるまで押し込んだ際の荷重の負荷・除荷曲線から、次の(4.7)式および(4.8)式に基づき DLC 膜の硬さ H を算出した。

$$A = 24.56 \cdot \{h_{max} - 0.75(h_{max} - h_r)\}^2 \quad (4.7)$$

ここで、 A は圧子の弾性接触投影面積 (m^2)、 h_{max} は押し込み最大深さ (m)、 h_r は除荷開始時の近似直線と深さ軸との交点 (m) を示す。

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (4.8)$$

ここで、 P_{max} は押し込み最大荷重 (N) を示す。

皮膜の密着性 (密着強さ) とは、外力によって皮膜を破壊させるのに必要な力である。本章では、その密着力を評価する試験として代表的なスクラッチ試験法を用い、DLC 膜と基板との密着性について評価を行った。スクラッチ試験機には CSEN 社製 REVETEST を使用して、先端半径 200 μm のロックウェル型のダイヤモンド圧子を、荷重負荷速度 100 $\text{N} \cdot \text{min}^{-1}$ 、走査速度 10 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ で走査して試験を行った。

4.3 結果および考察

4.3.1 DLC 膜の成膜速度および成膜時の基板温度

Fig. 4.3 は、各繰り返し周波数におけるバイアス電圧と DLC 膜の成膜速度との関係を示す。成膜速度は、いずれの繰り返し周波数においても -5 kV よりも大きな印加電圧でバイアス電圧の増加にともない直線的に増大している。また、成膜速度は、繰り返し周波数の値に比例して増大している。各繰り返し周波数におけるバイアス電圧と DLC 膜の成膜温度との関係を、Fig. 4.4 に示す。Fig. 4.3 に示した成膜速度の結果と同様に、成膜温度はいずれの繰り返し周波数においてもバイアス電圧の増加にともない増大しており、繰り返し周波数の値に比例して成膜温度も上昇している。これは、繰り返し周波数およびバイアス電圧の増加により、基板表面に到達するイオンの電流密度も増加するため、成膜速度や基板温度が増大すると考えられる。

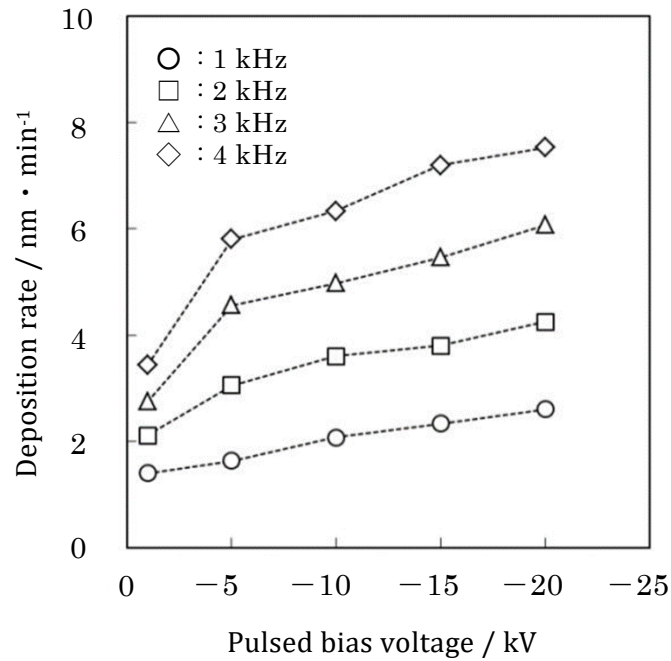


Fig. 4.3 Relationship between the deposition rate and the pulsed bias voltage.

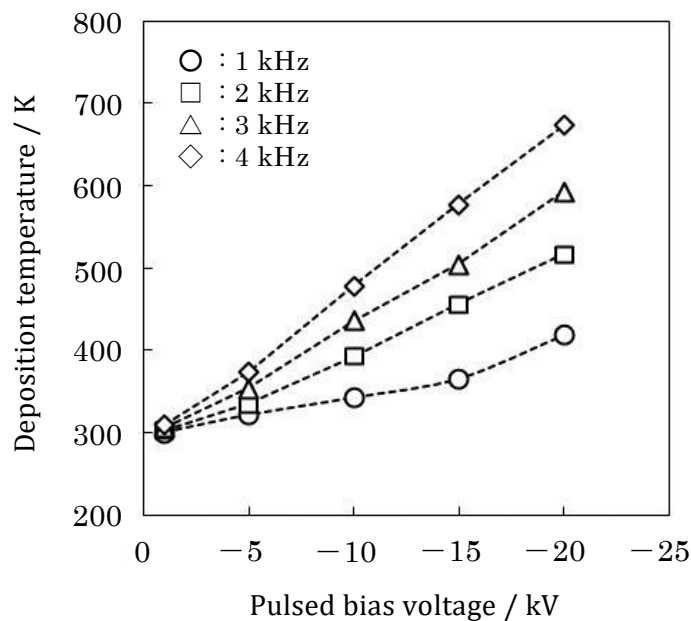


Fig. 4.4 Relationship between the deposition temperature and the pulsed bias voltage.

4.3.2 DLC 膜のヤング率および硬さ

Fig. 4.5 および Fig. 4.6 は、それぞれ各繰り返し周波数におけるバイアス電圧と DLC 膜のヤング率との関係、およびバイアス電圧と DLC 膜の硬さとの関係を示す。いずれの繰り返し周波数においてもバイアス電圧の増加にともない DLC 膜のヤング率および硬さは、

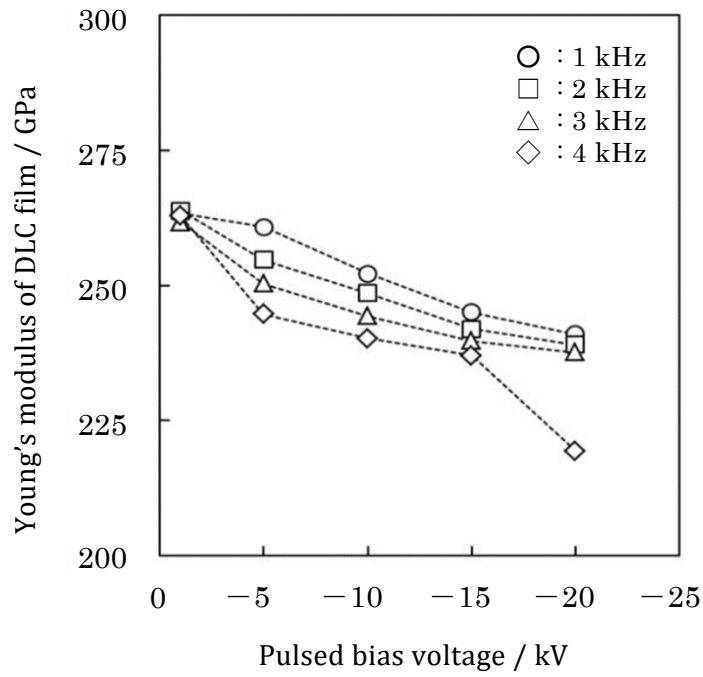


Fig. 4.5 Relationship between the Young's modulus of DLC films and the pulsed bias voltage.

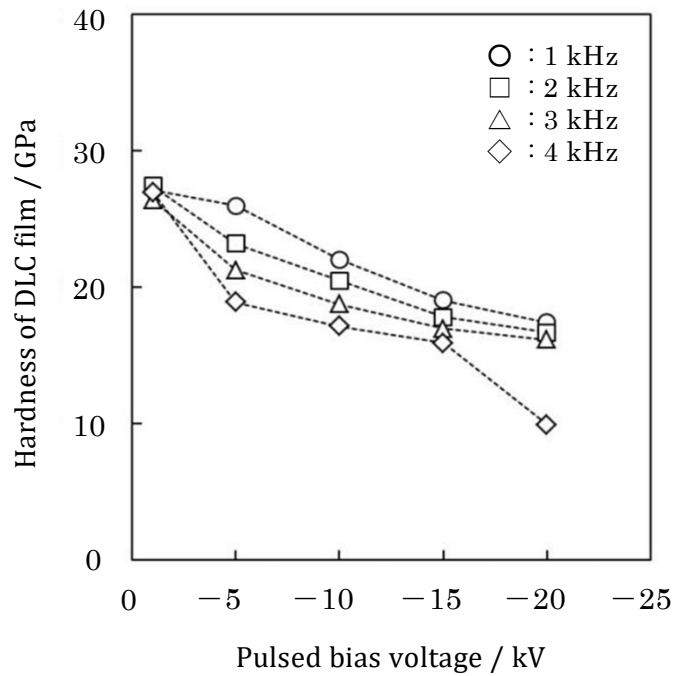


Fig. 4.6 Relationship between the hardness of DLC films and the pulsed bias voltage.

いずれも減少していることがわかる。また、バイアス電圧が一定でも繰り返し周波数が増加すると、DLC 膜のヤング率および硬さは減少している。DLC 膜は sp^2 結合を主体とした非晶質な膜であるが、本章の場合、バイアス電圧や繰り返し周波数の増加にともない膜中に取り込まれる水素が増加するため、炭素原子間の共有結合が減少し、その分だけ DLC 膜のヤング率および硬さが低下すると考えられる。

4.3.3 DLC 膜のラマン分光測定、硬さおよび残留応力

Fig. 4.7 は、一例として、バイアス電圧 -20 kV、繰り返し周波数 1 kHz の条件で薄板ガラス基板上に成膜した DLC 膜のラマンスペクトルを示す。Table 4.1 の各成膜条件で得られた DLC 膜のラマンスペクトルを、ガウス関数により G ピークおよび D ピークの二つのピークに波形分離した。G ピークのラマンシフトと薄板ガラス基板上に成膜した DLC 膜の硬さとの関係、および G ピークと D ピークとの積分強度比 (I_D/I_G) と薄板ガラス基板上に成膜した DLC 膜の硬さとの関係を、それぞれ Fig. 4.8 および Fig. 4.9 に示す。G ピークのラマンシフトが増加するにつれて、DLC 膜の硬さも増加していることがわかる。一方、G ピークと D ピークとの積分強度比 (I_D/I_G) が増加するにつれて、DLC 膜の硬さは逆に減少する傾向になっている。M. A. Tamor ら¹²⁾ は、D ピーク強度の増加は DLC 膜中の sp^2 結合の割合を増加させて高密度なグラファイトに近い構造となり、アモルファスカーボン膜の硬さは増加すると指摘している。本章において得られた結果は彼らの結果に反している。成膜ガスとして C_2H_2 ガスを用いた場合、バイアス電圧や繰り返し周波数の増加が DLC 膜中のグラファイト化を促進させ、残留応力が緩和して硬さが減少していると推察できる。

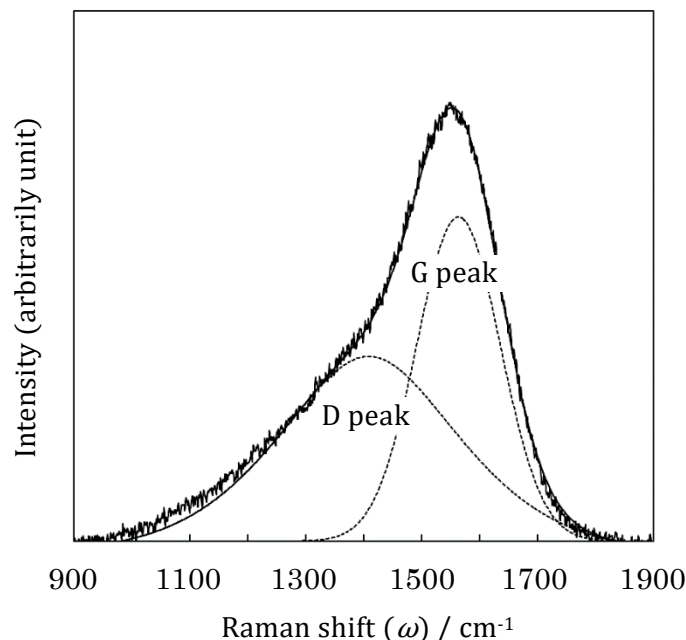


Fig. 4.7 Typical Raman spectrum of the DLC film deposited by PBIID method.
The spectrum is divided into the D and G peaks.

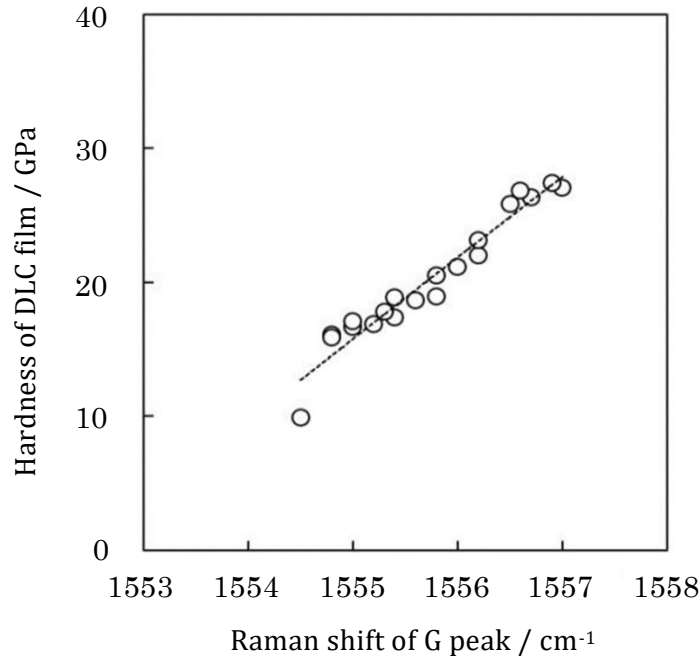


Fig. 4. 8 Relationship between the hardness of DLC films and the Raman shifts of G peak.

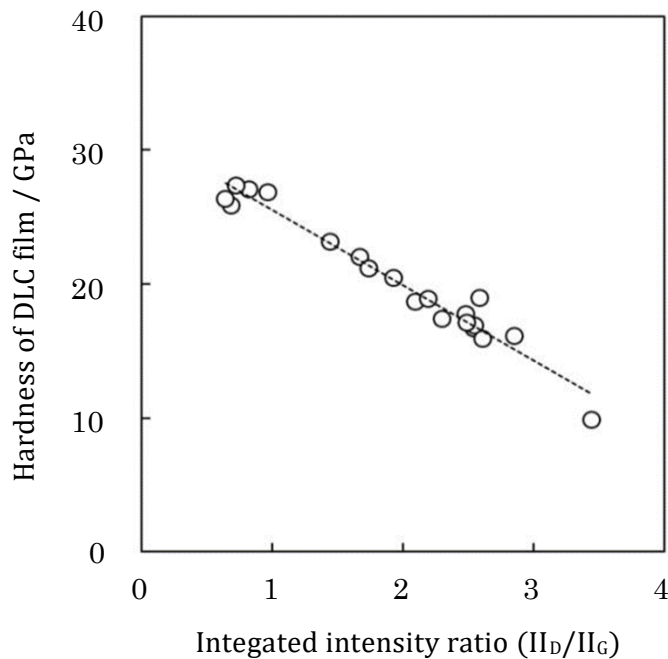


Fig. 4. 9 Relationship between the hardness of DLC films and the ratio of the integrated intensity of D peak/G peak (I_D/I_G).

筆者ら¹³⁾は以前、高周波プラズマ CVD 法によって成膜した DLC 膜のラマン分光測定を行い、G ピークのラマンシフトと DLC 膜中に存在する残留応力との関係について検討した。その結果、同一の成膜条件で膜厚のみを変えて成膜した DLC 膜では、G ピークのラマンシ

フトが高波数側に移行するにつれて DLC 膜に存在する圧縮の残留応力値が大きくなっていることを明らかにした。また、DLC 膜の膜厚が $0.2 \mu\text{m}$ から $2.0 \mu\text{m}$ まで増加すると、G ピークの高波数側へのラマンシフトにともない DLC 膜中に存在する残留応力は、約 0.5 GPa の引張の残留応力から約 -1.6 GPa の圧縮の残留応力にまで変化していることを示した¹⁴⁾。さらに、G ピークと D ピークとの積分強度比 ($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$) は、膜厚が変化しても $1.5 \sim 1.6$ のほぼ一定値を示していたことから、同一の膜構造を有するものと考えた。これらのことから、Fig. 4. 8 で示した G ピークのラマンシフトが高波数側に移行する要因の一つとして、DLC 膜中に存在する圧縮の残留応力の増加があると考えられる。

Fig. 4. 10 は、各繰り返し周波数におけるバイアス電圧と DLC 膜中に存在する残留応力との関係を示す。いずれの繰り返し周波数においても、DLC 膜には圧縮の残留応力が存在しており、バイアス電圧の増加にともない圧縮の残留応力値が減少していることがわかる。また、繰り返し周波数が大きくなるにつれて DLC 膜に存在する圧縮の残留応力は減少している。上述したように、バイアス電圧および繰り返し周波数を大きくすることによって DLC 膜中の水素含有量も増加しているとすると、DLC 膜中の水素含有量の増加が DLC 膜に存在している圧縮の残留応力の緩和を引き起こしていると推察できる。事実、繰り返し周波数の増大により DLC 膜中の水素含有量は、約 $16 \text{ at}\%$ まで増加する (第 5 章を参照)。通常、バイアス電圧の増大はイオンによる熱スパイク効果を引き起こし、基板温度が上昇して皮膜硬さが増大するとされている¹⁵⁾。しかし、本章では、繰り返し周波数の増大による基板温度の上昇は認められるものの、バイアス電圧の増加による DLC 膜の硬さの増加は認められていない。以上のことを考慮すると、PBIID 法ではバイアス電圧の増加は DLC 膜中の水素含有量の増加をもたらして圧縮の残留応力の緩和を引き起こしていると推察できる。

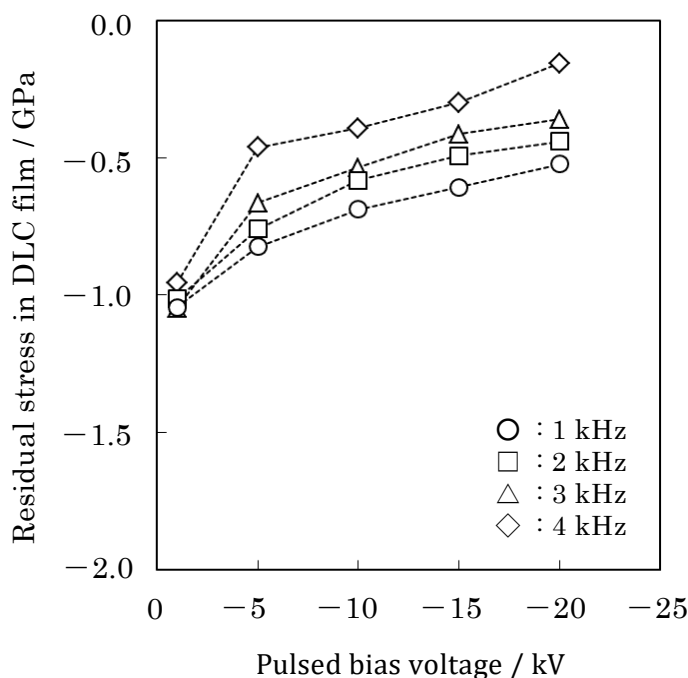


Fig. 4. 10 Relationship between the residual stress in DLC films and the pulsed bias voltage.

Fig. 4.11 は、各繰り返し周波数におけるバイアス電圧と成膜時に生じる DLC 膜の熱残留応力との関係を示す。熱残留応力は(4.6)式より算出した。DLC 膜には圧縮の熱残留応力が存在しており、バイアス電圧および繰り返し周波数の増加にともない成膜温度も高くなるため、DLC 膜に存在している圧縮の熱残留応力も増大している。

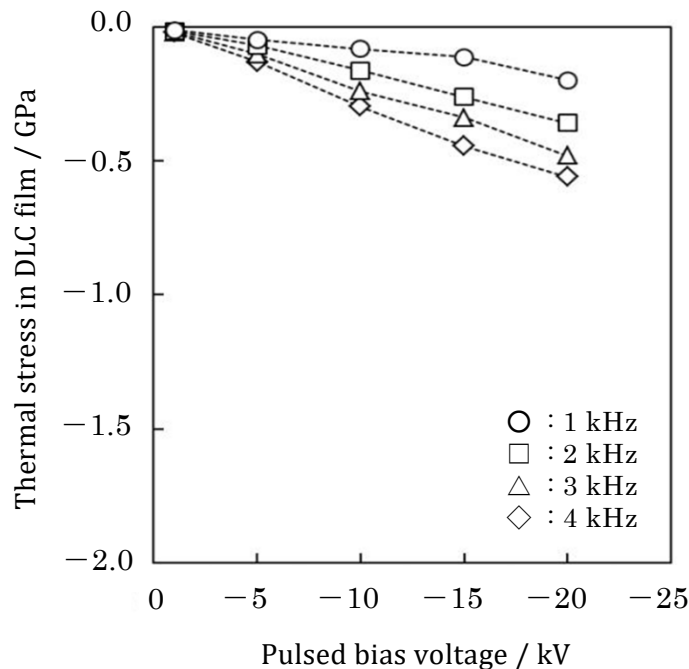


Fig. 4.11 Relationship between the thermal stress in DLC films and the pulsed bias voltage.

第2章および第3章でも記述したように、通常、皮膜に存在する残留応力は、成膜時の熱履歴によって生じる熱残留応力と成膜時に生じる皮膜自身の内部応力とで構成されていると考えられる。本章においても、DLC 膜に存在している残留応力が熱残留応力と内部応力とで構成されているとした。各繰り返し周波数におけるバイアス電圧と、Fig. 4.10 および Fig. 4.11 の結果を基に算出した DLC 膜に存在する内部応力との関係を Fig. 4.12 に示す。繰り返し周波数 4 kHz で -10 kV よりも大きなバイアス電圧を印加した場合、DLC 膜に存在する内部応力は、圧縮から引張へと移行していることがわかる。DLC 膜に存在する内部応力は構造不整の非緩和に基づくひずみエネルギーが蓄積されて生じ、その発生は DLC 膜の成膜過程に起因しているはずである。ほとんどの DLC 膜に圧縮の内部応力が存在していることは、DLC 膜が体積膨張を引き起こしているものと仮定できる。したがって、バイアス電圧および繰り返し周波数の増加とともに DLC 膜に存在している圧縮の内部応力が減少するのは、体積膨張した DLC 膜に取り込まれる水素が炭素の結合手の切断を引き起こし、結合を終端させている結果、内部応力の緩和が生じているためと考えられる。

田邊ら¹⁶⁾は、マグネトロンスパッタ法を用いて成膜した TiN 薄膜の機械的特性について検討し、TiN 薄膜に存在する残留応力と硬さとの間には良好な相関があることを示している。Fig. 4.13 は、本章において PBIID 法によって成膜した DLC 膜の硬さと残留応力との

関係を示す。上記 TiN 薄膜の場合と同様、DLC 膜の硬さと DLC 膜に存在している残留応力との間には、非常に良好な直線関係が認められる。したがって、DLC 膜に存在している圧縮の残留応力の増加が、DLC 膜の硬さを増加させている大きな要因であると考えられる。

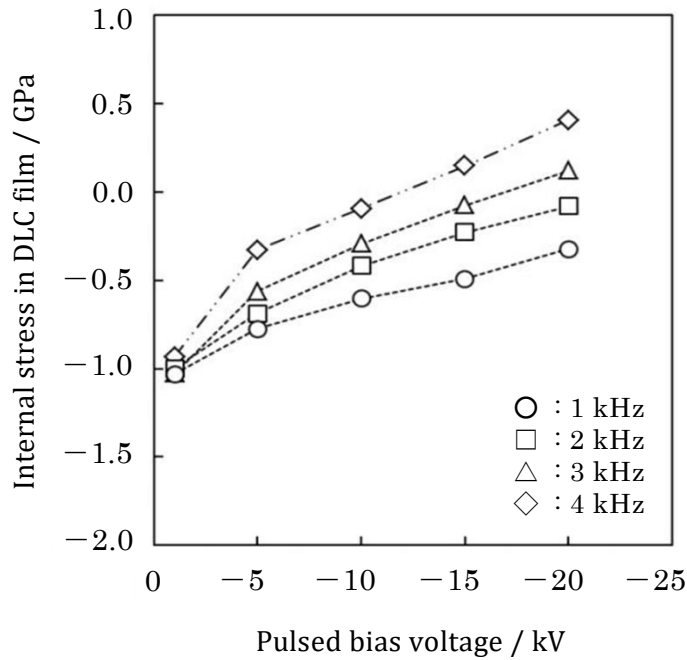


Fig. 4.12 Relationship between the internal stress in DLC films and the pulsed bias voltage.

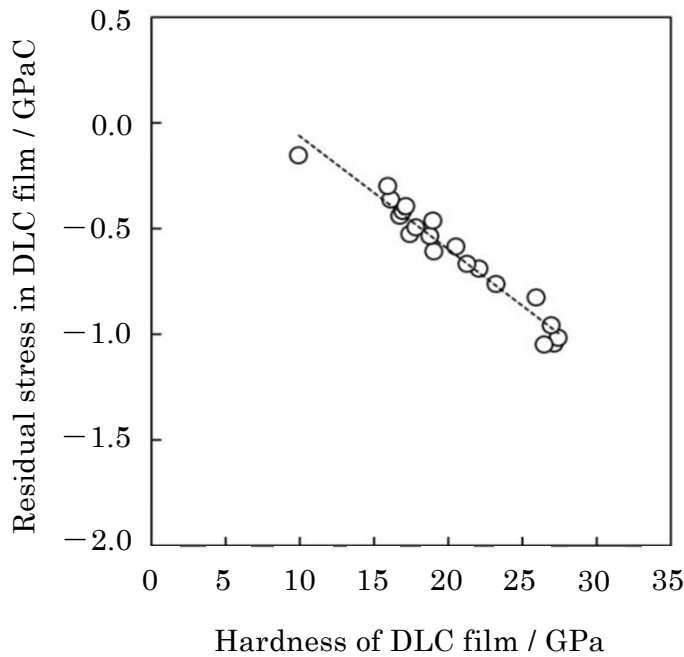


Fig. 4.13 Relationship between the residual stress in DLC films and the hardness of DLC films.

4.3.4 基板表面近傍に及ぼす SiC 微粒子ピーニング処理の影響

Fig. 4.14 は、SKD-PL 基板の深さ方向に対する硬さ分布を示す。SiC 微粒子ピーニング処理によって基板表面近傍には加工硬化層が形成され、ビッカース硬さは 830 HV まで増大し、その後基板表面から深くなるにつれてビッカース硬さは漸次減少し、約 30 μm より深い箇所では未処理基板である SKD-L 基板のビッカース硬さ 580 HV となる。SKD-PL 基板の深さ方向に対する残留オーステナイト量の分布を Fig. 4.15 に示す。約 30 μm の深さから基板表面に向かって浅くなるにつれて残留オーステナイト量が 22% から 13% にまで減少する。これは、SiC 微粒子ピーニング処理を施すことによって基板表面の残留オーステナイトが加工誘起マルテンサイト変態することに起因しているためと考えられる。

Fig. 4.16 は、SKD-PL 基板の深さ方向に対する残留応力分布を示す。SiC 微粒子ピーニング処理を施すことによって基板表面近傍に存在する圧縮の残留応力の値は急激に増大し、約 -1 GPa にまで達する。また、基板表面から約 30 μm の箇所では未処理基板である SKD-L 基板の圧縮の残留応力値 0.2 GPa 相当になっている。この基板表面近傍における圧縮の残留応力値の増大は、加工誘起マルテンサイト変態によって生じた体積膨張に起因すると考えられる。また、基板表面近傍でのビッカース硬さの増加にともない圧縮の残留応力の値も増加していることから、基板表面近傍での体積膨張と圧縮の残留応力の増加が硬さの増加を引き起こしていると考えられる。

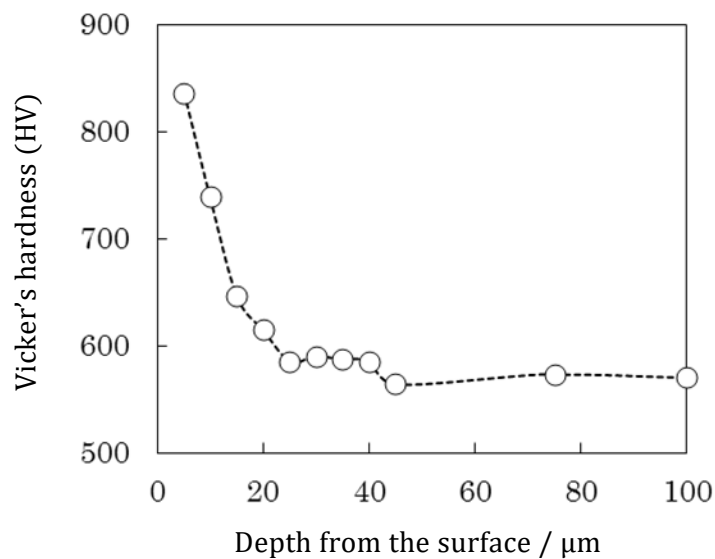


Fig. 4.14 Hardness distribution of cross-section of the substrate after SiC shot peening.

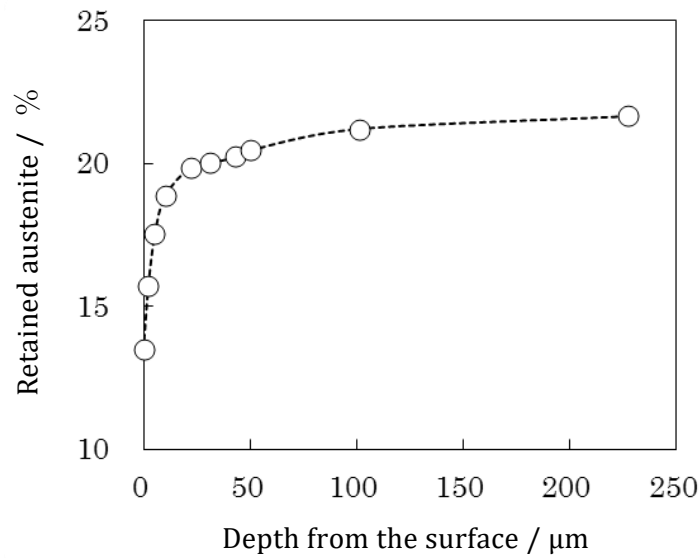


Fig. 4.15 Retained austenite distribution of cross-section of the substrate after SiC shot peening.

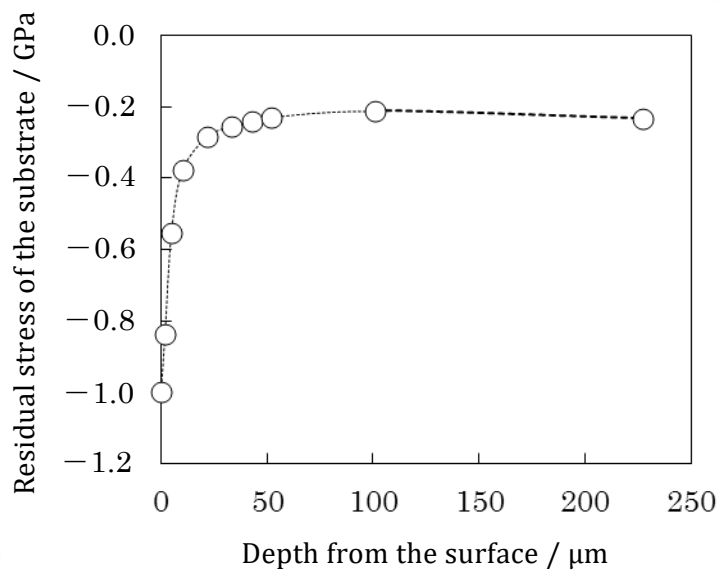


Fig. 4.16 Residual stress distribution of cross-section of the substrate after SiC shot peening.

SiC 粉末を用いた微粒子ピーニング処理を施すことによって基板表面には微小な凹凸が形成された。粗さ測定の結果、平均表面粗さ Ra は約 $0.05 \mu\text{m}$ から $0.23 \mu\text{m}$ まで増大し粗面化していた。SKD-P 基板断面の SEM 像およびエネルギー分散型 X 線分析装置による面分析の結果を、Fig. 4.17 に示す。基板表面近傍での Si または Si 化合物の存在比は、基板内部と比較して約 16 倍まで増加していた。基板表面近傍のみで Si の輝度が増加していることから、ピーニング材である SiC 粉末が基板表面に圧入され、微小な粒子として残留していると考えられる。電子線プローブ微小領域分析 (EPMA) 装置を用いて SKD-P 基板表面を観察した結果、約 $3\sim 5 \mu\text{m}$ の SiC 粒子が表面に残留していることが確認できた。

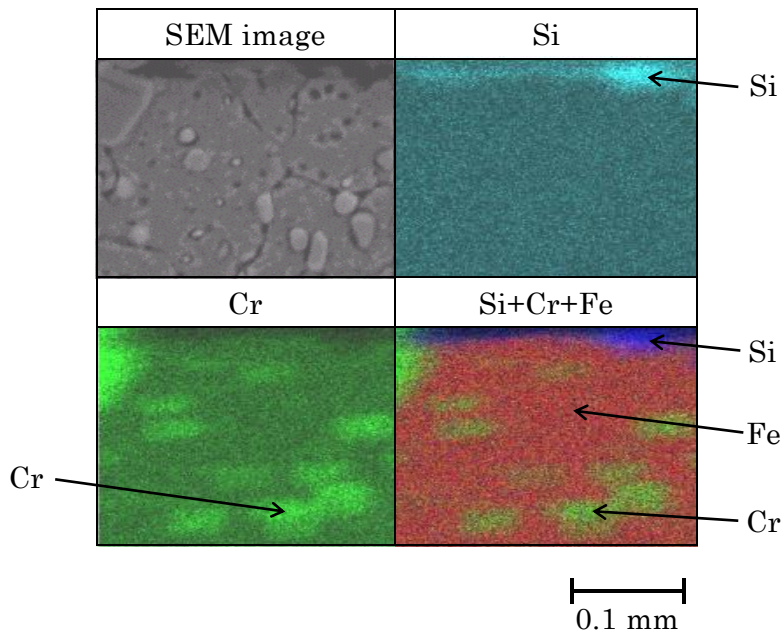


Fig. 4.17 SEM image and elemental analysis of crosssection for the SKD-P substrate

4.3.5 DLC 膜の密着性に及ぼす SiC 微粒子ピーニング処理の影響

Fig. 4.18 は、SKD-L 基板および SKD-P 基板上に成膜した DLC 膜のラマンスペクトルを示す。いずれのラマンスペクトルにおいても典型的な DLC 膜のスペクトルを示しており、 1550 cm^{-1} 付近の G ピークおよび 1400 cm^{-1} 付近の D ピークに分離できる非対称なスペクトル形状となっている。上記試験片において得られた DLC 膜のラマンスペクトルを G ピークおよび D ピークの二つに分離し、G ピークのラマンシフトならびに G ピークと D ピークの積分強度比 (I_D/I_G) を算出した。その結果を Table 4.6 に示す。SKD-P 基板上の DLC 膜に生じる G ピークのラマンシフトは、SKD-L 基板上の DLC 膜の G ピークの位置よりも 10 cm^{-1} 高波数側に移行し、積分強度比 (I_D/I_G) の値にはほとんど変化がないことがわかる。同一の条件で成膜した場合、G ピークのラマンシフトと DLC 膜中に存在する圧縮の残留応力との間には相関があることがわかっている¹⁷⁾。しかし、SKD-P 基板の平均表面粗さ R_a は SKD-L 基板よりも大きくラマン散乱強度が未処理基板の強度よりも小さいことを考慮すると、DLC 膜の表面性状の違いが G ピークに与える影響について詳細に検討する必要がある。DLC 膜の表面形状の三次元画像を Fig. 4.19 に示す。SiC 微粒子ピーニング処理によって基板表面に形成されている微小な凹凸が DLC 膜の表面にも反映されていることが確認できる。一方、ナノインデンテーション試験の結果、SKD-L 基板および SKD-P 基板上に成膜した DLC 膜の硬さは、いずれも約 16 GPa であった。

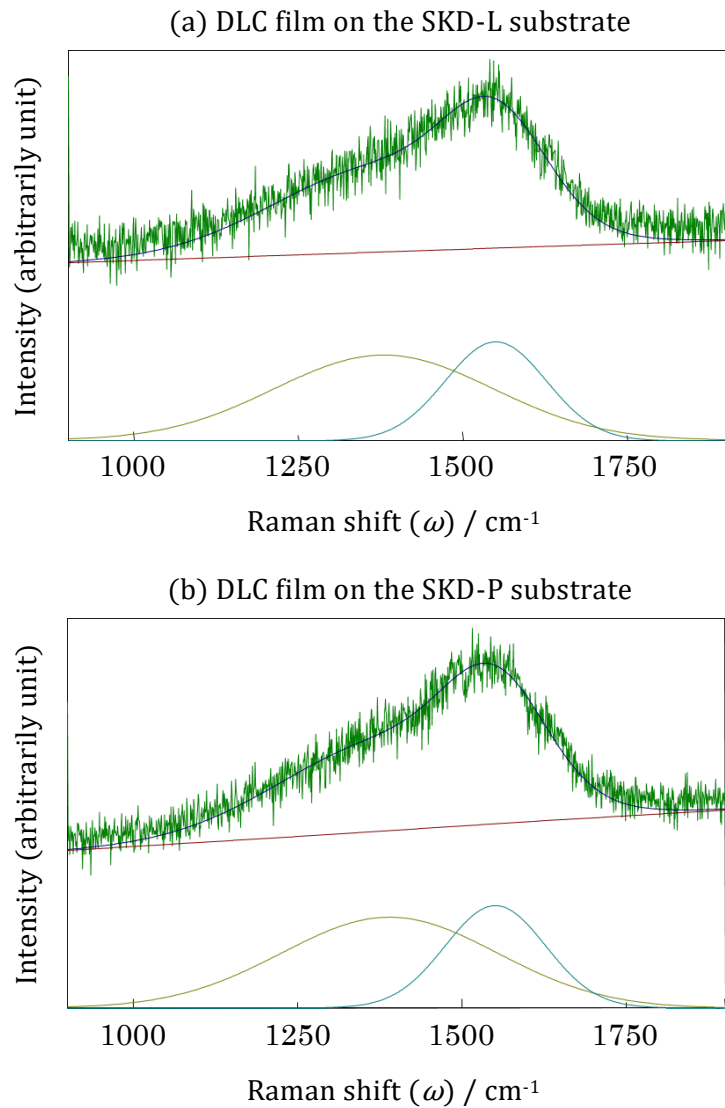


Fig. 4.18 Raman spectra of DLC films on the lapping substrate (SKD-L) and the SiC shot peening substrate (SKD-P).

Table 4.6 G-peak position and the integrated intensity (I_D/I_G) of D-peak and G-peak of DLC films.

Surface treatment of the substrate	Raman shift of G peak / cm^{-1}	I_D/I_G
Lapping substrate (SKD-L)	1568	2.5
SiC shot peening substrate (SKD-P)	1578	2.3

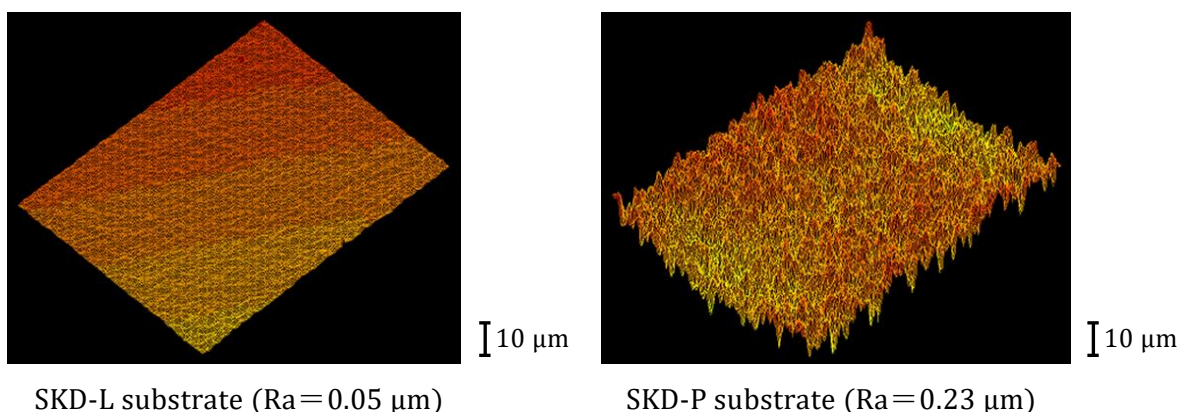


Fig. 4.19 Surface profile photograph images of the SKD-L substrate and the SKD-P substrate.

ISO 規格 20502¹⁸⁾ では、スクラッチ試験時に皮膜が破壊し始める荷重を L_{c1} 、皮膜が剥離を開始する荷重を L_{c2} ならびに皮膜が完全に剥離する荷重を L_{c3} として表記している。Fig. 4.20 は、SKD-L 基板および SKD-P 基板上に成膜した DLC 膜に対する剥離の臨界荷重 (L_{c2}) を示す。未処理の SKD-L 基板上の DLC 膜が剥離を開始する臨界荷重 (L_{c2}) が約 8 N であるのに対し、SiC 微粒子ピーニング処理した SKD-P 基板上の DLC 膜の剥離荷重 (L_{c2}) が約 38 N の値を示しており、大幅に密着力が増大していることがわかる。

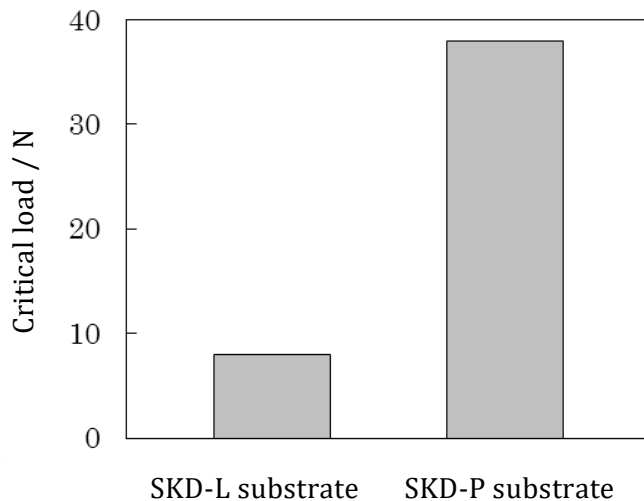


Fig. 4.20 Critical loads (L_{c2}) of DLC films on the lapping substrate (SKD-L) and the SiC shot peening substrate (SKD-P).

上記の各試験片に対するスクラッチ痕を観察した結果を Fig. 4.21 に示す。未処理の SKD-L 基板上に成膜した DLC 膜はスクラッチ痕の溝部周辺の広範囲にわたり貝殻状に剥離している。このような剥離形態は皮膜と基板との密着力が皮膜の強度よりも小さい場合に生じ易く、密着力が小さいほど剥離する面積が大きくなると考えられている¹⁹⁾。一方、SiC

微粒子ピーニング処理を施した SKD-P 基板上に成膜した DLC 膜はスクラッチ痕の溝部周辺でのみ剥離している。SiC 微粒子ピーニング処理を施した SKD-P 基板の場合、基板表面に形成される微細な凹凸は DLC 膜の表面性状にも反映されており、その凹凸の幅はスクラッチ試験に使用したダイヤモンド圧子の先端半径よりもはるかに小さい。そのため、微細な凹凸の変形による応力緩和が生じ、DLC 膜の亀裂の発生および剥離の伝搬を制御していると考えられる²⁰⁾。

SKD-PDL 基板は、SiC 微粒子ピーニング処理を施した基板(SKD-P)上に約 2.5 μm の DLC 膜を成膜したものを平均粒径 3 μm のダイヤモンドペーストを用いて再研磨し、表面粗さ Ra を 0.1 μm 以下とした試験片である。SKD-P 基板上に成膜した DLC 膜および SKD-PDL 基板の DLC 膜の剥離の臨界荷重 (L_{c2}) は、それぞれ約 38 N および約 26 N であった。DLC 膜の表面を再研磨することによって、臨界荷重 (L_{c2}) が約 2/3 まで減少していた。

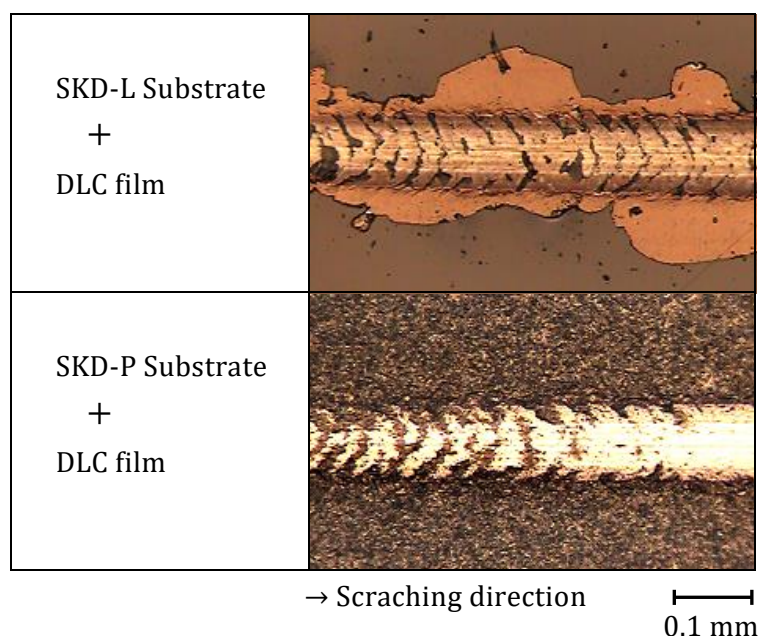


Fig. 4.21 Photograph images of scratched DLC films on the lapping substrate (SKD-L) and the SiC shot peening substrate (SKD-P).

X 線を用いて成膜後の DLC 膜直下の基板界面近傍に存在する残留応力を評価できるかどうかについて検討を加えた。DLC 膜の主構成元素は炭素であるため、成膜した DLC 膜の X 線吸収係数 (μ/ρ) は小さくなり、X 線浸入深さが大きくなる。Fig. 4.22 は、 $\sin^2\psi$ 値を 0 および 0.7 とした場合の基板表面から得られる X 線強度比 (回折強度/入射強度: I_D/I_0) を、DLC 膜の厚さに対して算出した結果である。約 10 μm の厚さを有する DLC 膜を基板上に成膜しても、基板界面からの X 線回折強度は 80%以上の強度で得られている。そのため、成膜後においても基板界面近傍に存在する残留応力の値を容易に測定することが可能となる。

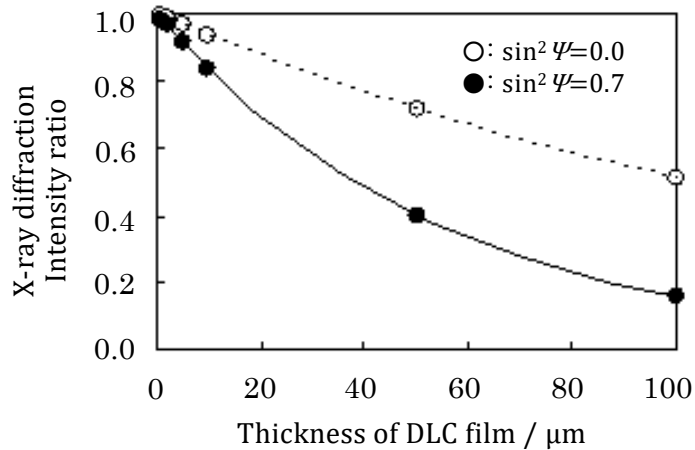


Fig. 4.22 Relationship between X-ray diffraction intensity ratio (I_D/I_0) of substrate and the thickness of DLC film.

SKD-PL 基板をエメリー紙およびダイヤモンドペーストで研磨し、研磨深さを 0~100 μm とした 9 種類の試験片上に DLC 膜を成膜した。この試験片を用いてスクラッチ試験を行った。X 線により求めた基板表面近傍に存在する残留応力と DLC 膜が局所的な剥離を開始する臨界荷重 (L_{c2}) との関係を示す。基板表面近傍に存在する圧縮残留応力の値が増加するにともない、DLC 膜が剥離を開始する臨界荷重 (L_{c2}) の値も増加している。また、微粒子ピーニング処理による効果が無いものと考えられる研磨深さを 100 μm とした試験片では、約 8 N の臨界荷重 (L_{c2}) を示しており、SKD-L 基板上に成膜した DLC 膜とほぼ同じ臨界荷重 (L_{c2}) であった。このことから、基板表面近傍に存在する圧縮の残留応力が DLC 膜の密着性に大きな影響を及ぼしていると考えられる。

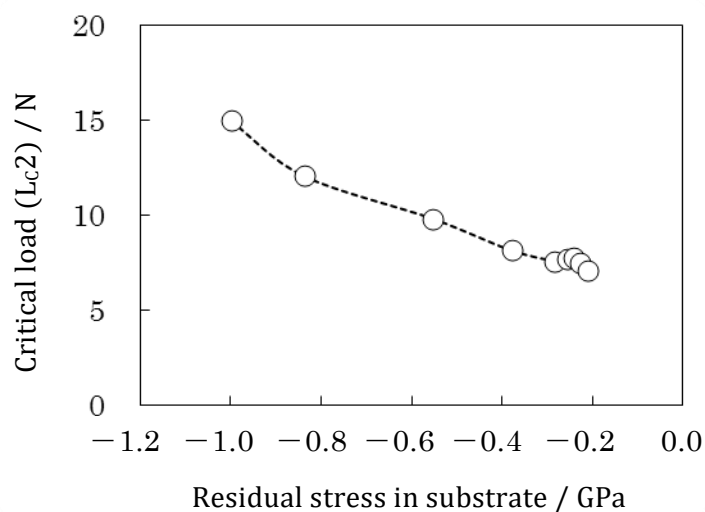


Fig. 4.23 Relationship between the critical load of DLC film and the residual stress in substrate.

4.3.6 錠剤成形用金型(杵)への適用

錠剤成形用金型(上杵および下杵)を SiC 粉末による微粒子ピーニング処理し、その有用性について検討した。㈱菊水製作所製コレクト 19 型回転錠剤成形機を用いて、打錠圧 19 kN、成形速度 50 rpm、充填重量 0.25 g、試験時間 11 時間の条件で酸化マグネシウム製剤粉による打錠試験を行い、杵面の損傷状態について検討した。Fig. 4.24 は、硬質クロムメッキを施した杵を用いて打錠した際に、寿命と判断している下杵の先端部の様子を拡大した写真である。外周部から内側の約 1/4 径のところにリング状の摩耗痕が生じているのがわかる。杵面の断面形状が R 型の杵で打錠する場合、錠剤の厚さは中心部よりも外周部の方が小さいため、杵の先端部では中心部よりも外周部において充填する粉末と杵表面との間でかなり大きな摩擦力が生じる。したがって、打錠時間が長くなるにつれて、杵先端部では外周部においてメッキ等の表面処理物質の剥離や摩耗が促進する。

Fig. 4.25 は、打錠試験後の下杵先端部の様子を示す。硬質クロムメッキを施した下杵では外周部の約 0.2mm 幅が摩耗し、型寿命に達しているものと判断でき、Fig. 4.24 に示したリング状の摩耗痕も肉眼でわずかに確認することができた。また、窒化クロム (CrN) 膜を成膜した下杵の場合、外周部から内側約 1/4 径のところで窒化クロム膜の剥離が認められ、型寿命に達していると判断できる。一方、SiC 粉による微粒子ピーニング処理した基材に DLC 膜を成膜した下杵の場合、外周部での型摩耗、リング状の摩耗痕および DLC 膜の剥離はほとんど認められない。

Table 4.7 は、打錠試験後の各下杵先端部における外周部から内側の約 1/4 径近傍での平均表面粗さ Ra を示す。型寿命と判断した硬質クロムメッキを施した杵の平均表面粗さ Ra は、試験前の Ra と比較して 20 倍以上大きくなっている。一方、型寿命に達していない SiC 微粒子ピーニング処理を施した基材に DLC 膜を成膜した杵の場合、打錠試験前後の平均表面粗さ Ra は 3 倍までに留まっている。打錠試験前後で Ra 値が 10 倍に達した時点をも型寿命と仮定し、打錠時間に比例して摩耗が促進され、かつ硬質クロムメッキを施した杵の型寿命を 1 とすると、SiC 微粒子ピーニング処理を施した基材に DLC 膜を成膜した杵および窒化クロム (CrN) 膜を成膜した杵の寿命は、それぞれ約 3 および約 2 となる。

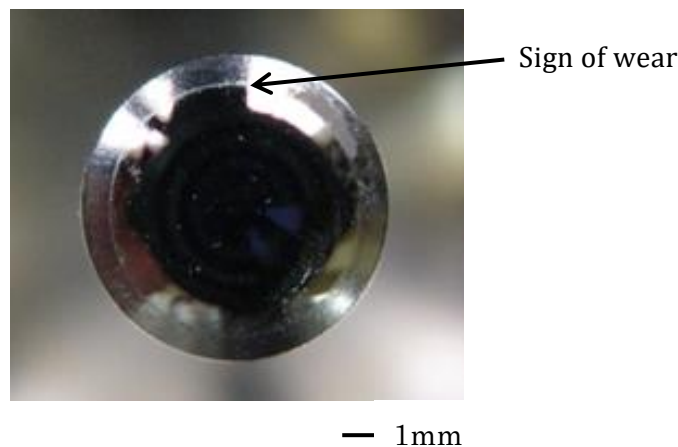
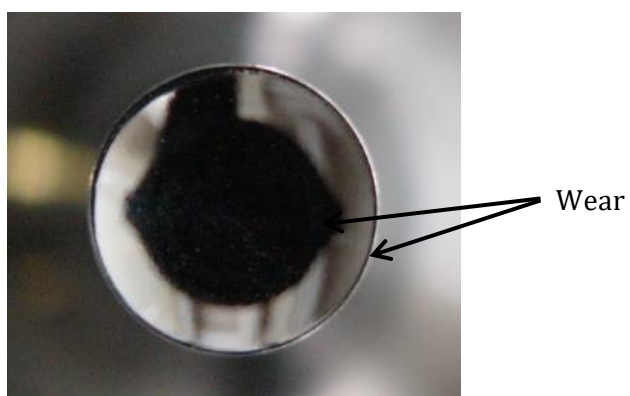
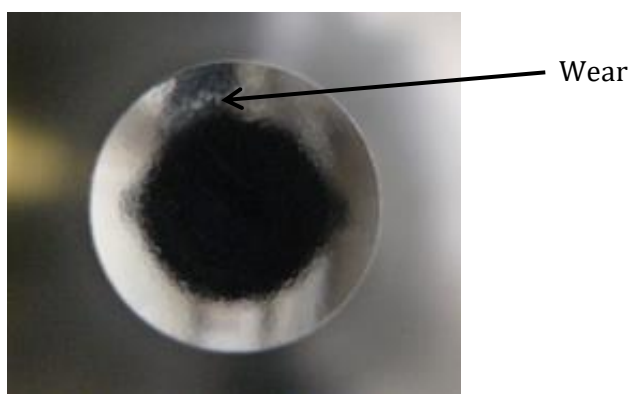


Fig. 4.24 Photograph of the defective lower pestle coated by the hard chromium plating.



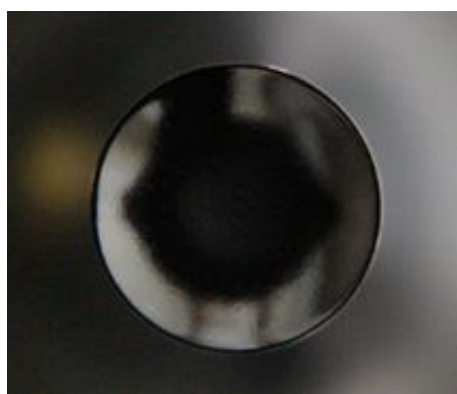
— 1mm

(a) The lower pestle coated by hard chromium plating.



— 1mm

(b) The lower pestle coated by chromium nitride plating.



— 1mm

(c) The lower pestle treated by SiC shot peening and DLC coating.

Fig. 4.25 Photographs of the lower pestle after the tablet fabrication.

Table 4. 7 Average roughness (Ra) of the under pestle after the tablet fabrication.

Surface treatment of the under pestle	Average roughness, Ra / μm	
	Before	After
Hard chromium plating	0.06	1.22
Chromium nitride coating	0.10	1.15
SiC shot peening + DLC film	0.28	0.40

引き続き、同様の条件で連続して打錠試験を行い、随時、錠剤重量および錠剤硬さについて調査した。Fig. 4.26 は、打錠回数に対する錠剤硬さの推移を示す。SKD11 基材上に窒化クロム (CrN) 膜を成膜した杵の場合、約 96,000 回の打錠回数において錠剤硬さは大きく減少している。SKD11 基材上に硬質クロムメッキを施した杵の場合は、窒化クロム (CrN) 膜を成膜した杵よりもわずかに打錠回数が多いが、約 100,000 回の打錠回数を超えると、錠剤硬さが減少している。窒化クロム (CrN) 膜を成膜した杵および硬質クロムメッキを施した杵のいずれの場合も、杵面への打錠粉の貼り付き(ステッキング)によって錠剤の厚さおよび重量が大きく減少するため、錠剤硬さも大きく減少していることを確認した。

一方、SiC 微粒子ピーニング処理した SKD11 基材上に DLC 膜を成膜した杵の場合、約 360,000 回の打錠回数までほぼ一定の硬さを有する錠剤を打錠することが可能であることがわかる。打錠回数の増加にともない僅かながら錠剤の厚さが増加する傾向が認められたが、窒化クロム (CrN) 膜を成膜した杵および硬質 Cr メッキを施した杵の場合と比較して、SiC 微粒子ピーニング処理した杵上に DLC 膜を成膜した杵では、ステッキング現象およびキャッピング現象の打錠障害を生じることはなかった。

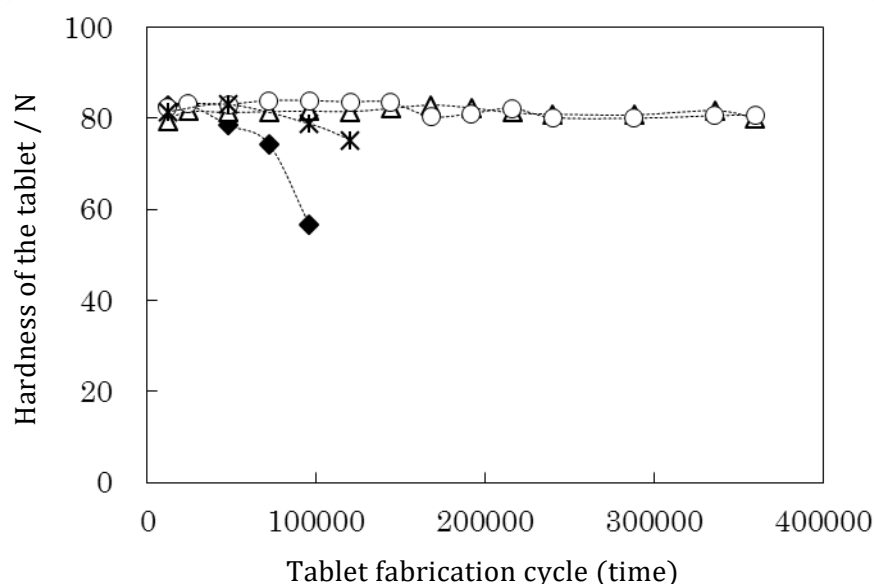


Fig. 4.26 Hardness of the tablet after tablet fabrication.

(◆ : CrN coated pestle, * : Hard Cr coated pestle)

(△, ○ : SiC shot peening and DLC coated pestle)

4.4 結言

イオン注入法とプラズマ CVD 法とを複合したプラズマイオン注入成膜 (Plasma-based ion implantation and deposition ; PBIID) 法を用い、種々のバイアス電圧および繰り返し周波数で薄板ガラス基板上に DLC 膜を成膜した。成膜した基板の反りから DLC 膜中に存在する残留応力を測定するとともに、ナノインデンテーション試験による DLC 膜のヤング率および硬さ測定、ならびに DLC 膜のラマン分光測定を行い、種々の成膜条件で測定したこれらの測定値と残留応力との関係について検討した。さらに、SiC 粉末による微粒子ピーニング処理を施した合金工具鋼 (SKD11) 製の基板上に DLC 膜を成膜した。SKD11 基板表面近傍に及ぼす微粒子ピーニング処理の影響および DLC 膜の密着性に及ぼす微粒子ピーニング処理の影響について検討した。それらから得られた結果を基にして、あらかじめ微粒子ピーニング処理した鋳剤成形用金型 (杵) 上に DLC 膜を成膜し、酸化マグネシウム製剤粉による打錠試験を実施し、打錠障害および金型寿命について検討した。その主な結果は、以下のとおりである。

- (1) バイアス電圧および繰り返し周波数の増加にともない、成膜速度および成膜温度も増加した。また、DLC 膜のヤング率および硬さは、バイアス電圧および繰り返し周波数の増加にともない減少した。
- (2) G ピークのラマンシフトおよび G ピークと D ピークの積分強度比 ($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$) が増加するにつれて、DLC 膜の硬さは減少する傾向を示した。また、成膜時間のみを変えて膜厚の異なる DLC 膜を成膜した場合、G ピークのラマンシフトの増加にともない、DLC 膜中に存在する圧縮の残留応力も増加し、DLC 膜の膜厚が大きくなるにつれて圧縮の残留応力値が大きくなることを明らかにした。
- (3) バイアス電圧および繰り返し周波数の増加にともない、DLC 膜中に存在している圧縮の残留応力は、約 -1.0 GPa から -0.2 GPa まで減少した。また、DLC 膜中に存在する圧縮の熱残留応力は、バイアス電圧および繰り返し周波数の増加にともない 0 GPa から -0.6 GPa まで増加することを確認した。
- (4) PBIID 法を用いて成膜した DLC 膜の硬さと残留応力との間には、非常に良好な直線関係が認められた。
- (5) SKD11 基板を SiC 微粒子ピーニング処理することによって、加工誘起マリテンサイト変態にともなう表面近傍での体積膨張が生じ、圧縮の残留応力値および硬さが増大した。
- (6) SKD11 基板を SiC 微粒子ピーニング処理することによって生じる基板表面近傍の圧縮の残留応力値の増大が、G ピークのラマンシフトの変動を起こしていることを確認した。
- (7) SKD11 基板を SiC 微粒子ピーニング処理することによって生じる微細な凹凸は、DLC 膜の表面性状にも反映されていることを確認した。また、この微細な凹凸が DLC 膜の剥離の周辺部への伝搬を抑制していることを確認できた。
- (8) SKD11 基板を SiC 微粒子ピーニング処理することによって、基板と DLC 膜との密着性は大幅に増大し、スクラッチ試験の結果、約 38 N の密着力を有していた。
- (9) 打錠試験の結果、SiC 微粒子ピーニング処理した基材上に DLC 膜を成膜した杵の場合、外周部での型摩耗、リング状の摩耗痕および皮膜の剥離をほとんど確認できなかった。

さらに、打錠回数が約 300,000 回を超えても、ステッキングおよびキャッピングの打錠障害を起こすことはなく、錠剤成形用金型（杵）の長寿命化が図れた。

参考文献

- 1) 角谷透, “儲かるプレス加工のための金型の現在と未来Ⅱ：これからの DLC コーティングのプレス金型への応用”, プレス技術, Vol.4, pp.55-58 (2004).
- 2) 三宅庄二郎, “カーボン系薄膜への物質添加によるトライボロジー特性向上”, トライボロジスト, Vol.41, No.9, pp.754-759 (1996).
- 3) M. T. Langier, “Adhesion of TiC and TiN coatings prepared by chemical vapour deposition on WC-Co-based cemented carbides”, Journal of Materials Science, Vol.21, pp.2269-2272 (1986).
- 4) 熊谷泰, “DLC 膜の特徴と応用例”, 表面技術, Vol.52, No.8, pp.548-552 (2001).
- 5) 片平和俊, 前濱文人, “DLC 皮膜と長精密金型の密着性に果たす表面改質加工面の効果”, 砥粒加工学会誌, Vol.49, No.3, pp.152-156 (2005).
- 6) 仁平宣弘, 三尾淳, “イオン注入した炭素工具鋼および高速度工具鋼の摩擦摩耗特性”, 東京都立工業技術センター研究報告, Vol.25, pp. 13-16 (1996).
- 7) M. D. Bentzen, K. Mogensen, J. Bindslev, C. Barhoim, C. Hansen and C. Traholt, “Metallic interlayers between steel and diamond-like carbon”, Surface & Coatings Technology, Vol.68/69, pp.651-655 (1994).
- 8) F. J. G. Silva, A. P. M. Bapatista, E. Pereira, V. Teixeira, Q. H. Fan, A. J. Fernandes and F. M. Coata, “Microwave plasma chemical vapour deposition diamond nucleation on famous substrates with Ti and Cr interlayers”, Diamond and Related Materials, Vol.11, pp.1617-1622 (2002).
- 9) 鈴木泰雄, “PBII(Plasma-Based Ion implantation)法による高密着性薄膜の形成”, 精密工学会誌, Vol.66, No.4, pp.523-526 (2004).
- 10) Y. Nishimura, A. Chayahara, Y. Horino and M. Yatsuzuka, “A new PBIID processing system supplying RF and HV pulses through a single feed-through”, Surface & Coatings Technology, Vol.156, pp.50-53 (2002).
- 11) B. Oral, K. H. Ernst and C. J. Schmultz, “Adhesion and structural changes of multi-layered and multi-doped a-C:H films during annealing”, Diamond and Related Materials, Vol.5, No.9, pp.932-935 (1996).
- 12) M. A. Tamor and W. C. Vassell, “Raman fingerprinting of amorphous carbon films”, Journal of Applied Physics, Vol.76, No.6, pp.3823-3830 (1994).
- 13) 三木靖浩, 谷口正, 山内尚彦, 曾根匠, “ラマン分光法による DLC 膜の残留応力測定”, 日本材料学会第 36 回 X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, pp.180-183 (2000).
- 14) 三木靖浩, 足立茂寛, 西村芳美, 杉原雅彦, 堀野裕治, “プラズマイオン注入・成膜 (PBIID)法によって作製した DLC 膜の残留応力測定”, 奈良県工業技術センター研究報告 (ISSN 1346-0749), No.31, pp.10-15 (2005).

- 15) P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne and J. Koskinen, "Properties of filterd-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy", *Physical Review B*, Vol.48. pp.4777-4782 (1993).
- 16) 田邊祐貴, 三好良夫, 高松徹, 杉原英行, "D. C. マグネトロンスパッタリングにより作製した TiN 薄膜の機械的特性に及ぼすバイアス電圧ならびに放電電流の影響", *材料*, Vol.51, No.6, pp.694-700 (2002).
- 17) 三木靖浩, 足立茂寛, 西村芳美, 杉原雅彦, 堀野裕治, "プラズマイオン注入・成膜 (PBIID)法によって作製した DLC 膜の残留応力測定", *日本材料学会第 39 回 X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集*, pp.190-195 (2000).
- 18) ISO 20502, "Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Determination of adhesion of ceramic coatings by scratch testing" (2005).
- 19) 鴨志田武, "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", *茨城県工業技術センター研究報告*, Vol.21, pp.43-48 (1993).
- 20) Y. Kawazoe, M. Nakamura, T. Hirayama, T. Matsuoka and Y. Miki, "Improved adhesion properties of DLC film using silicon-carbide fine particle bombardment", *Journal of Advanced Mechanical Design, System, and Manufacturing*, Vol.2, No.6, pp.961-970 (2008).

第5章 プラズマイオン注入成膜 (PBIID) 法を用いて成膜した DLC 膜の顕微ラマン分光法による残留応力測定

5.1 緒言

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は、ダイヤモンドでは実現が困難とされている表面潤滑性に優れており、かつ高硬度で優れた耐摩耗性を有することから、種々の機械部品および金型部品への適用がなされている^{1), 2)}。DLC 膜に限らず皮膜と基板との密着性は皮膜に存在する残留応力と密接に関係していることから、皮膜に存在する残留応力を求めることは非常に重要である。しかし、DLC 膜は非晶質な皮膜であるため X 線による残留応力測定ができない。そのため、基板の反りから Stoney³⁾ や Hoffman⁴⁾ によって報告されている方法に基づき DLC 膜中に存在する残留応力を求めている。

ダイヤモンド膜に存在する残留応力を求める方法の一つとして、顕微ラマン分光法を用いた応力測定技術がある^{5)~8)}。しかし、DLC 膜に存在する残留応力の評価のために顕微ラマン分光法を適用した報告については見当たらない。本章の目的は、DLC 膜に存在する残留応力を求めるために顕微ラマン分光法を適用し、非破壊で残留応力を測定することである。本章では、プラズマイオン注入成膜 (PBIID : Plasma -Based Ion Implantation and Deposition) 法を用いて、アセチレンガス、トルエンガス、またはその混合ガスによる DLC 膜の成膜を行い、DLC 膜においてグラファイト構造に帰属される G (Graphite) ピークのラマンシフトと DLC 膜中に存在する残留応力との関係について検討した。

5.2 実験方法

5.2.1 DLC 膜の成膜方法および膜厚の測定

基板にはアルカリホウケイ酸塩ガラス (長さ 50 mm×幅 15 mm×厚さ 0.22 mm) の薄板を使用し、成膜装置には榊栗田製作所製の PBIID 装置を使用した。カプトンテープを用いて基板端部から 3 mm 幅の部分成膜用の治具に取り付けた後、13.56 MHz、300 W の高周波パルスを用いてプラズマを生成させた。その後、-5 kV~-20 kV の負の高電圧パルスを印加することによって成膜時間を制御しながら膜厚約 1.0 μm の DLC 膜を成膜した。

Table 5.1 Conditions for coating the DLC films on glass substrates using the PBIID method.

	Gas	Flow / cc · min ⁻¹	Pressure / Pa	Pulsed voltage / kV	Width / 10 ⁻⁶ s)	Frequency / kHz
Step 1	Ar	50	0.5	-10	10	2
Step 2	CH ₄ /C ₂ H ₂	25/25	0.5	-20	5	1
Step 3	C ₂ H ₂	50	1.0	-20,-15,-10,-5	5	1,2,3,4
	C ₂ H ₂ /C ₇ H ₈	25/25	1.0	-20,-15,-10,-5	5	1,2,3,4
	C ₇ H ₈	50	1.0	-20,-15,-10,-5	5	1,2,3,4

成膜用の反応ガスには、アセチレン (C₂H₂)、トルエン(C₇H₈) (共に純度 99.0%) を用い、成膜圧力を 1.0 Pa とした。主な成膜条件を、Table 5.1 に示す。なお、成膜後の DLC 膜の膜厚の測定には、CSM 社製の Calotest を用いた。

5.2.2 成膜後の基板の反りによる DLC 膜の残留応力測定、DLC 膜の sp³ / sp² 結合比と水素含有量の測定および DLC 膜の硬さとヤング率の測定

第 4 章の 4.2.3 節に記述した方法と同様に、DLC 膜を成膜した薄板ガラス基板の反りから DLC 膜に存在する残留応力を求めた。

DLC 膜の sp³ / sp² 結合比を得るために、島津製作所(株)製の X 線光電子分光装置を使用し、ベース強度を差引いた後、C1s スペクトルを、284.5 eV に帰属される sp² 結合スペクトルと 285.3 eV に帰属される sp³ 結合スペクトルに分割した。この sp² 結合スペクトルと sp³ 結合スペクトルの強度比から、DLC 膜の sp³ / sp² 結合比を求めた⁹⁾。また、ラザフォード後方散乱による弾性反跳粒子検出法を用いて、ヘリウムイオンを DLC 膜に照射して DLC 膜中の水素含有量を求めた。その際、水素 (炭素およびヘリウム) 以外の原子の反跳については、ポリエステルフィルムを使用して除去した。

さらに、(株)エリオニクス製の ENT-2100 型ナノインデンテーションテスタを用いて、押込荷重を 3 mN とし、DLC 膜のヤング率および硬さを測定した。

5.2.3 DLC 膜のラマンスペクトル解析および G ピークのラマンシフトの決定方法

日本分光(株)製の NRS-2100 型顕微レーザーラマン分光測定装置を用いて、垂直偏光した出力約 3 mW、波長 532 nm のレーザー光をガラス基板上に成膜した DLC 膜表面に照射し、後方散乱法により波数範囲 $\omega = 900 \text{ cm}^{-1} \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ におけるラマンスペクトルを測定した。同一の DLC 膜に対し試料の中央部近傍で測定箇所を変えて、ラマン分光測定 (10 s 測定、5 回積算、空間分解能 $\phi 2 \mu\text{m}$) を 9 回行った。

Fig. 5.1 は、圧縮の残留応力の大きな DLC 膜および圧縮の残留応力が非常に小さい DLC 膜に対して得られたラマンスペクトルを示す。測定したラマンスペクトルについて、ベース強度を差引き、ラマン散乱強度を最大強度値で規格化した。

一般的に、DLC 膜のラマンスペクトルは、約 1580 cm⁻¹ に帰属されるグラファイト構造に起因する G (Graphite) ピークと、約 1360 cm⁻¹ に帰属される D (Disorder) ピークとで構成されている¹⁰⁾。しかし、PBIID 法により成膜した DLC 膜のラマンスペクトルの場合、ガウス関数により得られた D ピークと G ピークとを合成したピークは、900 cm⁻¹ ~ 1300 cm⁻¹ の波数領域において測定したラマンスペクトルと一致しなかった。そこで、本章では、Fig. 5.1 に示すように、グラファイトの高密度フォノンに帰属される D' ピーク^{11), 12)} もしくはポリアセチレンの C-C 結合ピーク¹³⁾ として、1150 cm⁻¹ に D' ピークが存在するものとした。測定したラマンスペクトルを、D' ピーク、D ピークおよび G ピークの三つに波形分離して、G ピークのラマンシフト ω_G を求めた。同一の DLC 膜に対し測定した G バンドのラマンシフトには約 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ のばらつきが生じていたため、G バンドのラマンシフト ω_G は、測定した 9 回の平均値を用いた。

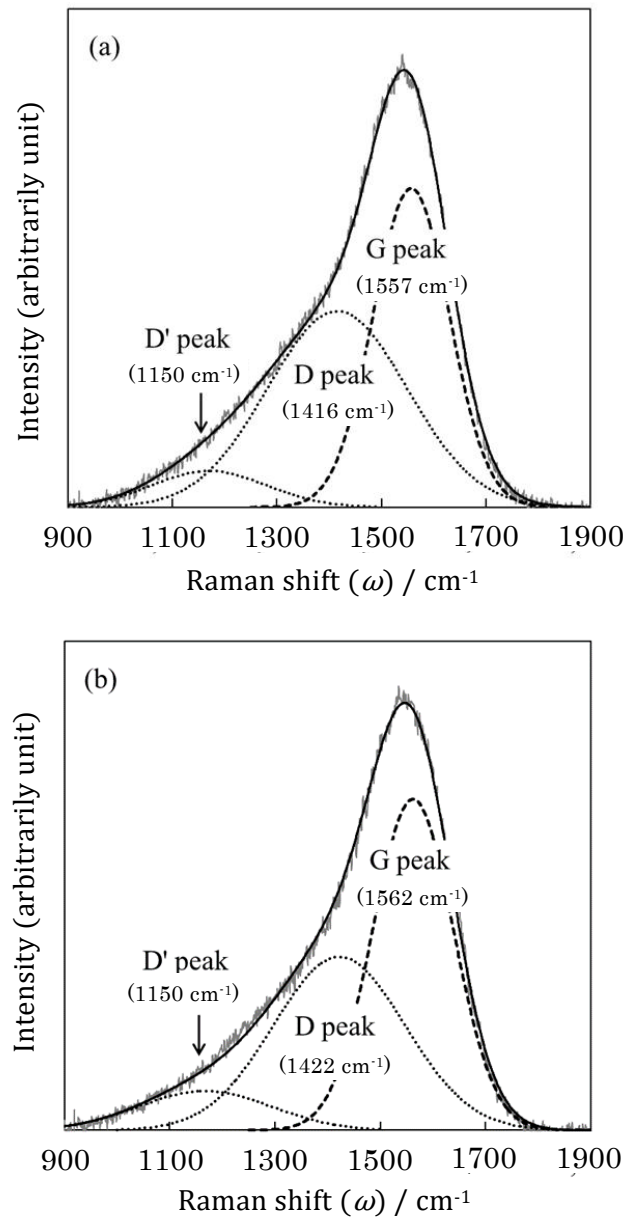


Fig. 5. 1 Typical Raman spectra of a DLC film prepared using the PBIID method. The spectrum is divided into the D', D, and G peaks. The spectrum labeled (a) is the Raman spectrum for the DLC film with the large residual stress, σ_c ($\sigma_c = -0.95$ GPa for acetylene gas). The spectrum labeled (b) is the Raman spectrum for the DLC film with small residual stress ($\sigma_c = -0.03$ GPa for toluene gas).

5. 3 結果および考察

5. 3. 1 無ひずみ状態の G ピークのラマンシフト

Fig. 5. 2 は、DLC 膜を成膜した基板の反りから求めた残留応力 (σ_c) と G ピークのラマンシフト (ω_G) との関係を示す。顕微ラマン分光測定において、3 mW のレーザー出力で DLC 膜へのダメージを確認することはできなかった。測定誤差を考慮しても、い

ずれのガス種でも G ピークのラマンシフトの平均値を比較すると、 C_2H_2 ガスを用いて成膜した DLC 膜に対する G ピークのラマンシフトと C_2H_2/C_7H_8 混合ガスを用いて成膜した DLC 膜に対する G ピークのラマンシフトとの間にはわずかな差異が認められている。また、いずれの成膜ガスを用いた場合でも DLC 膜に存在する圧縮の残留応力の増加にともない G ピークのシフトは、高波数側にシフトしている。G ピークの半値幅の大きさに基づくと考えられる同一の DLC 膜に対する G ピークのラマンシフトの測定値のばらつきは、約 $\pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$ であったが、残留応力 σ_c と G バンドのラマンシフト ω_G との間にはほぼ直線的な関係が認められる。成膜時の各反応ガスにおいて得られた近似直線から無ひずみ状態の G ピークのラマンシフト ω_{G0} を見積もることができ、近似直線の傾きの逆数から PBIID 法で成膜した DLC 膜の応力定数 (単位: $\text{GPa}/\text{cm}^{-1}$) を見積もることができる。近似直線から見積もった C_2H_2 ガス、 C_2H_2/C_7H_8 混合ガスおよび C_7H_8 ガスを用いた場合の無ひずみ状態における G ピークのラマンシフト ω_{G0} は、それぞれ 1554 cm^{-1} 、 1556 cm^{-1} および 1562 cm^{-1} であった。また、 C_2H_2 ガス、 C_2H_2/C_7H_8 混合ガスおよび C_7H_8 ガスの順に、 ω_{G0} は高波数側にシフトしている。この ω_{G0} の高波数側へのシフトは、DLC 膜中のグラファイト結合のクラスターの形成に起因すると考えられ、この現象は、J. Robertson¹⁴⁾ によって報告された結果と非常に良く一致している。 C_2H_2 ガス、 C_2H_2/C_7H_8 混合ガスおよび C_7H_8 ガスを用いた場合の、Fig. 5.2 の結果から得られた DLC 膜の応力定数は、それぞれ $-0.378 \text{ GPa}/\text{cm}^{-1}$ 、 $-0.384 \text{ GPa}/\text{cm}^{-1}$ および $-0.391 \text{ GPa}/\text{cm}^{-1}$ であることがわかった。

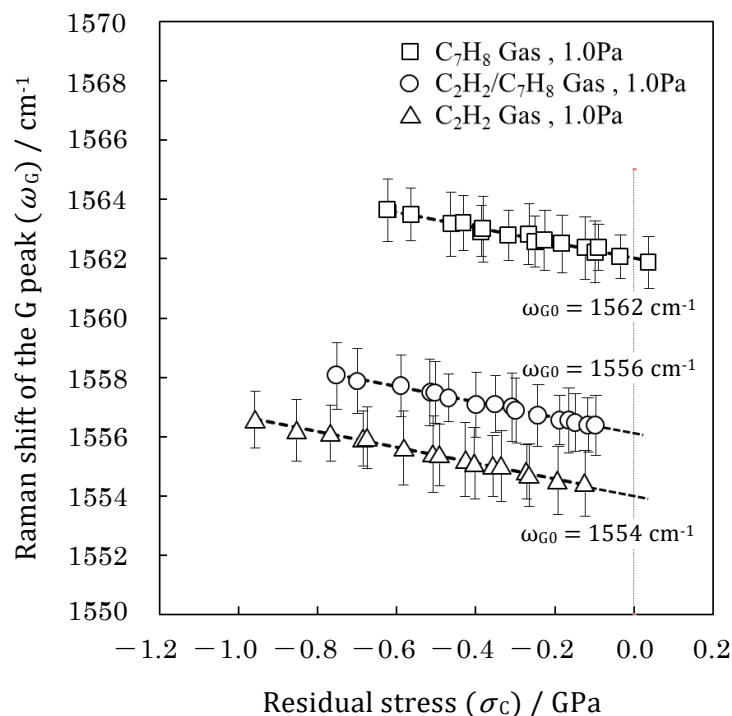


Fig. 5.2 Relationship between the shift of G peak (ω_G) in the Raman spectrum of a DLC film and the residual stress (σ_c) obtained from the deformation of the substrate.

5.3.2 Gピークのラマンシフトと DLC 膜に存在する残留応力との関係

ラマン分光法を用いたシリコンウェハまたはシリコン膜の残留応力解析^{15), 16)}、ならびに G ピークのラマンシフトと DLC 膜の残留応力との挙動¹⁷⁾については、すでに報告されている。G ピークは、C=C 鎖や芳香環にある sp² 結合による伸縮振動¹⁴⁾に起因している。Fig. 5.2 に示すように、同一のガス種および成膜圧力の場合、G ピークのラマンシフトと DLC 膜に存在する巨視的な残留応力との間には直線関係がある。また、X 線回折試験において DLC 膜はアモルファス構造を有することが明らかになっている。このことから、本章において PBIID 法により成膜した DLC 膜は巨視的にせん断応力のない平面応力状態にあり、DLC 膜が一定の sp³/sp² 結合比を有するものと仮定して、DLC 膜中のグラファイトに帰属される G ピークのラマンシフトと残留応力との関係について検討した。

グラファイトのラマン活性光学フォノンは二重に縮退しており、E_{2g} モードとして記述されている。皮膜に応力が負荷され、ひずみが生じると、原子間の結合力にも変化が生じるため、そのラマンシフトは無応力のラマンシフトの位置からずれた位置に移行するものと考えられる。また、皮膜に圧縮の残留応力が存在すると、見かけ上、原子間距離が小さくなり結合力が大きくなる。その結果、結合によるバネ定数 K が大きくなり、フォノン振動数も増大する。そのため、皮膜に圧縮の残留応力が存在すると、そのラマンシフトは無応力のラマンシフトよりも高波数側に移行すると予想することができる。

グラファイト構造の二重縮退フォノンとひずみ量との間に線形な項を関係づける運動方程式を、次の(5.2)式として定義する¹⁸⁾。

$$\omega^2 \cdot U_i = \Sigma K_{ij} \cdot U_j \quad (5.2)$$

ここで、 ω は平面ひずみを有する場合のラマンシフト、 K_{ij} はバネ定数テンソル、 U_i は結晶座標系における固有ベクトルであり、 K_{ij} はひずみによって次の(5.3)式として展開することができる¹⁸⁾。

$$K_{ij} = K_0 + a \Sigma \varepsilon_{ij} \quad (5.3)$$

ここで、 K_0 は無ひずみ状態のバネ定数テンソルであり、 ε_{ij} はグラファイト構造のひずみを表している。また、DLC 膜中のグラファイトは一定の方向に並んでいないと考えられるため、 a をグラファイトのフォノン変形ポテンシャル定数 p と q ¹⁹⁾ との総和とした。

グラファイトのラマン散乱テンソルは二つのモードで記述されるが、モード 2 のみで次の(5.4)式のように簡素化した関係を得ることができる。

$$\omega_G^2 - \omega_{G0}^2 = a(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) \cong 2\omega_{G0}(\omega_G - \omega_{G0}) \quad (5.4)$$

ここで、 ω_G はひずみを有するグラファイトのラマンシフトであり、 ω_{G0} は無ひずみ状態のグラファイトのラマンシフトである。

一方、グラファイトのような六方晶の対称線形弾性体におけるひずみテンソルと応力テンソルとの関係は、次の(5.5)式で表すことができる。

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{23} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44/2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44/2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{11}-S_{12} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{23} \end{bmatrix} \quad (5.5)$$

試験片が平面応力状態であるとする、試験片のひずみテンソルと平面応力 σ との関係は、次の(5.6)式となる。

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11}+S_{12} & 0 & 0 \\ 0 & S_{11}+S_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 2S_{13} \end{bmatrix} \cdot \sigma \quad (5.6)$$

このことから、(5.6)式は(5.7)式として簡潔に表すことができる。

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = (S_{11}+S_{12}) \cdot \sigma \quad (5.7)$$

ここで、 S_{11} と S_{12} は、グラファイトの弾性コンプライアンス定数である。

(5.4)式および(5.7)式から、グラファイトの残留応力 σ と G ピークのラマンシフトの変化量との間には、(5.8)式の一次関係が成立すると考えられる。

$$\sigma = \{ a (S_{11}+S_{12}) \}^{-1} \cdot \omega_{G0} (\omega_G - \omega_{G0}) \quad (5.8)$$

本章では、グラファイトの弾性コンプライアンス定数には $S_{11} = 0.98 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ ¹⁹⁾ および $S_{12} = -0.16 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ ¹⁹⁾ を用いた。その結果、G ピークのラマンシフトと DLC 膜に存在する残留応力(σ_r) との間には、次の(5.9)式が成り立つ。

$$\sigma_r \text{ (GPa)} = (8.2 \times 10^{-4} \cdot a)^{-1} \omega_{G0} (\omega_G - \omega_{G0}) \quad (5.9)$$

DLC 膜は一定の sp^3/sp^2 結合比を有しているものとし、グラファイトのフォノン変形ポテンシャル定数 a を、(5.10)式として定義した。

$$a = (1-\gamma_D) a_G + \gamma_D a_D \quad (5.10)$$

ここで、 γ_D は DLC 膜中の sp^3/sp^2 結合比、 a_G はグラファイトのフォノン変形ポテンシャル定数および a_D はダイヤモンドのフォノン変形ポテンシャル定数を示している。本章では、 $a_G/\omega_{G0}^2 = -1.32$ ²⁰⁾ および $a_D/\omega_{G0}^2 = -2.84$ ²¹⁾ を用いた。また、X線光電子分光法を用いて DLC 膜の sp^3/sp^2 結合比 (γ_D) を測定した。Table 5.2 に示すように、PBIID 法により成膜した DLC 膜の sp^3/sp^2 結合比 (γ_D) は 0.47~0.53 であった。各成膜ガスで得られた sp^3/sp^2 結合比 (γ_D) を平均した値および 3.3.1 節において得られた無ひずみの G ピークのラマンシフトを(5.10)式に代入することによって、各成膜ガスにおいて DLC 膜に存在する残留応力を、以下の(5.11)式~(5.13)式で表すことができる。

Table 5. 2 The thickness of the DLC films, the sp^3/sp^2 bonding ratio for the DLC films deposited using the PBIID method.

Deposition gas	Film thickness / μm	sp^3/sp^2 bonding ratio
C_2H_2	0.98–1.05 (Average 1.02)	0.51–0.53 (Average 0.52)
$\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_7\text{H}_8$	0.97–1.10 (Average 1.04)	0.49–0.51 (Average 0.50)
C_7H_8	0.98–1.08 (Average 1.03)	0.47–0.50 (Average 0.48)

(C_2H_2 ガスを用いた場合)

$$\sigma_r \text{ (GPa)} = -0.372(\omega_G - 1554) \quad (5.11)$$

($\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_7\text{H}_8$ 混合ガスを用いた場合)

$$\sigma_r \text{ (GPa)} = -0.377(\omega_G - 1556) \quad (5.12)$$

(C_7H_8 ガスを用いた場合)

$$\sigma_r \text{ (GPa)} = -0.383(\omega_G - 1562) \quad (5.13)$$

(5.11)式～(5.13)式に記した係数は、応力定数 ($\text{GPa} \cdot (\text{cm}^{-1})^{-1}$) を示している。Table 5. 3 は、Fig. 5. 2 の結果から求めた応力定数と、(5. 11)式～(5. 13)式から得られる応力定数を示す。 σ_r の算出式から求めた応力定数は σ_c から求めた応力定数と一致せず、いずれの成膜ガスの場合も σ_r の算出式から求めた応力定数は σ_c から求めた応力定数よりも大きな絶対値を示している。また、成膜ガスとして C_7H_8 ガスを用いた方が、DLC 膜に存在する残留応力の増加にともなう G バンドのラマンシフトの変動が小さくなっている。このことから、DLC 膜におけるフォノン変形ポテンシャル定数 a は(5. 10)式の sp^3 / sp^2 結合比 (γ_D) のみで記述することはできないと考えられる。

Table 5. 4 は、ラザフォード後方散乱 (RBS) 分析装置を用いて反跳粒子検出 (ERDA) 法により DLC 膜中の水素量を定量分析した結果を示す。成膜時のガス種を C_2H_2 から C_7H_8 に変更すると DLC 膜中の水素含有量は大きくなる傾向にあり、DLC 膜中の水素含有量は約 15～18 at% となっている。

Table 5. 3 Residual stress constants estimated from σ_c or σ_r for the DLC films deposited using the PBIID method.*

Deposition gas	Residual stress constant estimated	Residual stress constant estimated
	from $\sigma_c / \text{GPa} \cdot (\text{cm}^{-1})^{-1}$	from $\sigma_r / \text{GPa} \cdot (\text{cm}^{-1})^{-1}$
C_2H_2	-0.378	-0.372
$\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_7\text{H}_8$	-0.384	-0.377
C_7H_8	-0.391	-0.383

*The phonon deformation potential was calculated only from the sp^3/sp^2 bonding ratio.

Table 5.4 The hydrogen content for the DLC films deposited using the PBIID method.

Deposition gas	Hydrogen content (at %)
C ₂ H ₂	15.4–16.2 (Average 15.8)
C ₂ H ₂ /C ₇ H ₈	16.0–16.7 (Average 16.4)
C ₇ H ₈	17.0–17.6 (Average 17.3)

DLC 膜中の水素は炭素原子に終端するため、水素含有量の増加は硬さの低下を引き起こす。そのため、DLC 膜中の水素含有量は DLC 膜のフォノン変形ポテンシャル定数 a に影響を及ぼすと考えられる。そこで、水素含有量を加味したフォノン変形ポテンシャル定数 a' を、(5.14)式として定義した。

$$a' = (1 - \gamma_D) a_G + \gamma_D a_D \{1 - (\gamma_H)^2\} \quad (5.14)$$

ここで、 γ_H は、DLC 膜中の水素含有量であり、元素含有率を示す。各成膜ガスで得られた sp^3 / sp^2 結合比 (γ_D) を平均した値および 3.3.1 節において得られた無ひずみの G ピークのラマンシフトを(5.14)式に代入し、(5.14)式によって求めた各成膜ガスにおける代入することによって、各成膜ガスにおいて DLC 膜に存在する残留応力を、以下の (5.11)式～(5.13)式で表すことができる。

(C₂H₂ ガスを用いた場合)

$$\sigma_r \text{ (GPa)} = -0.379(\omega_G - 1554) \quad (5.15)$$

(C₂H₂/C₇H₈ 混合ガスを用いた場合)

$$\sigma_r \text{ (GPa)} = -0.384(\omega_G - 1556) \quad (5.16)$$

(C₇H₈ ガスを用いた場合)

$$\sigma_r \text{ (GPa)} = -0.391(\omega_G - 1562) \quad (5.17)$$

Table 5.5 は、Fig. 5.2 の結果から求めた応力定数と、(5.14)式から得られたフォノン変形ポテンシャル定数 a' を(5.15)式～(5.17)式で示した応力定数を示す。 σ_r の算出式から求めた応力定数は σ_c から求めた応力定数と非常に良く一致している。したがって、DLC 膜中の sp^3 / sp^2 結合比および水素含有量を求めることによって、DLC 膜のフォノン変形ポテンシャル定数を見積もることができると考えられる。

Table 5.5 Residual stress constants estimated from σ_c or σ_r for the DLC films deposited using the PBIID method.*

Deposition gas	Residual stress constant estimated	
	from $\sigma_c / \text{GPa} \cdot (\text{cm}^{-1})^{-1}$	from $\sigma_r / \text{GPa} \cdot (\text{cm}^{-1})^{-1}$
C_2H_2	-0.378	-0.379
$\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_7\text{H}_8$	-0.384	-0.384
C_7H_8	-0.391	-0.391

*The phonon deformation potential was calculated from both the sp^3/sp^2 bonding ratio and the hydrogen content.

5.3.3 基板の反りから求めた残留応力と D ピークのラマンシフトとの関係

Fig. 5.3 は、成膜後の基板の反りから得られた DLC 膜に存在する残留応力 (σ_c) と D ピークのラマンシフトとの関係を示す。D ピークのラマンシフトの測定のはらつきは、約 $\pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$ であった。前掲の Fig. 5.1 からわかるように、分離した D ピークの半値幅は、G ピークの半値幅よりも大きくなっており、これが D ピークのラマンシフトの測定のはらつきを大きくしていると考えられる。また、Fig. 5.2 からわかるように、DLC 膜に存在する圧縮の残留応力が大きいほど G ピークのラマンシフトは高波数側に移行している。しかし、いずれの成膜ガスにおいても、D ピークのラマンシフトは、DLC 膜に存在している圧縮の残留応力が増大してもほとんど測定のパラツキ内において変化しない。D ピークは、芳香環の sp^2 サイトに起因するものではなく、C=C 鎖における呼吸モードに起因している¹⁴⁾と報告されている。このことが要因となり、DLC 膜に存在する残留応力が変化しても D ピークのラマンシフトが変化し難いとも推察できる。

Fig. 5.3 から明らかなように、 C_2H_2 ガス、 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_7\text{H}_8$ 混合ガスおよび C_7H_8 ガスを用いて成膜した DLC 膜における D ピークのラマンシフトは、それぞれ 1414 cm^{-1} 、 1416 cm^{-1} および 1422 cm^{-1} であった。成膜ガス中の炭素量が多いほど D ピークのラマンシフトは高波数側に移行している。アモルファスダイヤモンド膜における特徴的な D ピークのラマンシフトは、約 1420 cm^{-1} であると報告されている²²⁾。Fig. 5.3 より得られる 1420 cm^{-1} からの D バンドのラマンシフトのずれ量 $\Delta\omega_D$ は、 1560 cm^{-1} からの無ひずみ G バンドのラマンシフト ω_0 のずれ量と良く一致している。この結果を考慮すると、成膜後の薄板の反りから残留応力 σ_c を測定せずに、D バンドのラマンシフトのずれ量 $\Delta\omega_D$ から無ひずみ G バンドのラマンシフト ω_0 を見積ることができるかと推察できる。以下の(5.18)式を用いて、PBIID 法で成膜した DLC 膜中に存在する残留応力 σ_r を、顕微ラマン分光法により非破壊で見積もることが可能であると推察できるが、これについてはさらなる検証が必要である。

$$\sigma_r = (8.2 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1})^{-1} (\omega_D + 140)^{-1} (\omega_G - \omega_D - 140) \quad (5.18)$$

ここで、 ω_D は D バンドのラマンシフトであり、 ω_G は G バンドのラマンシフトである。

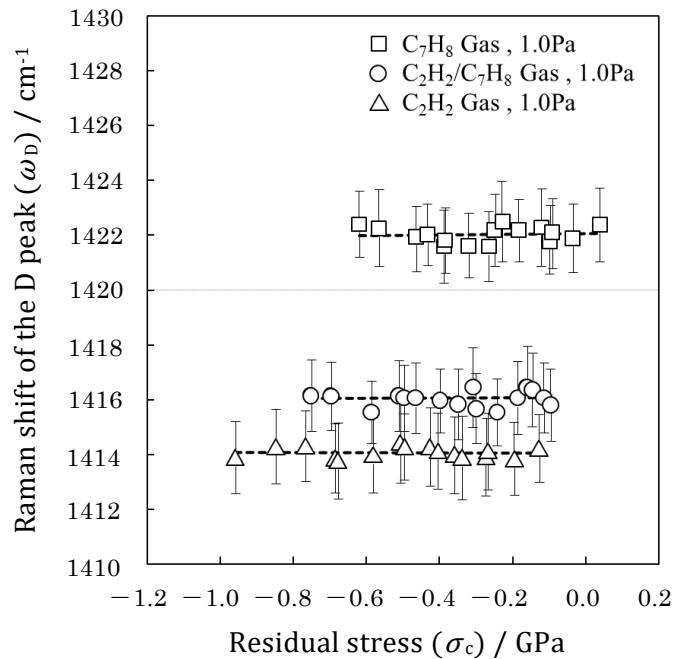
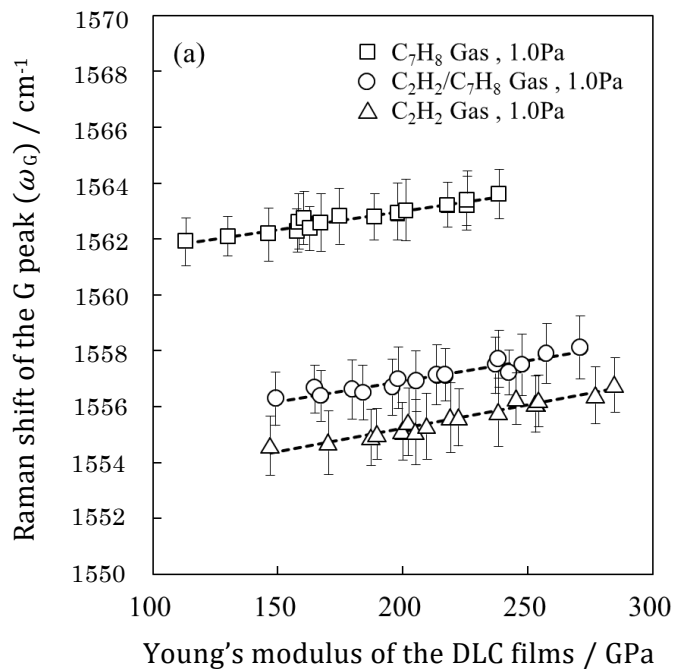


Fig. 5.3 Relationship between the shift of the D peak (ω_D) in the Raman spectrum of a DLC film and the residual stress (σ_c) obtained from the deformation of the substrate.

5. 3. 4 DLC 膜のヤング率と G ピーク、D ピークのラマンシフトとの関係

Fig. 5. 4 は、ナノインデンテーション試験から得られた DLC 膜のヤング率と G ピークまたは D ピークのラマンシフトとの関係を示す。いずれの成膜ガスにおいても、DLC 膜のヤング率が増大するにつれて G のピークのラマンシフトは高波数側にシフトする傾向があるが、D ピークのラマンシフトは、DLC 膜のヤング率にほとんど依存していない。



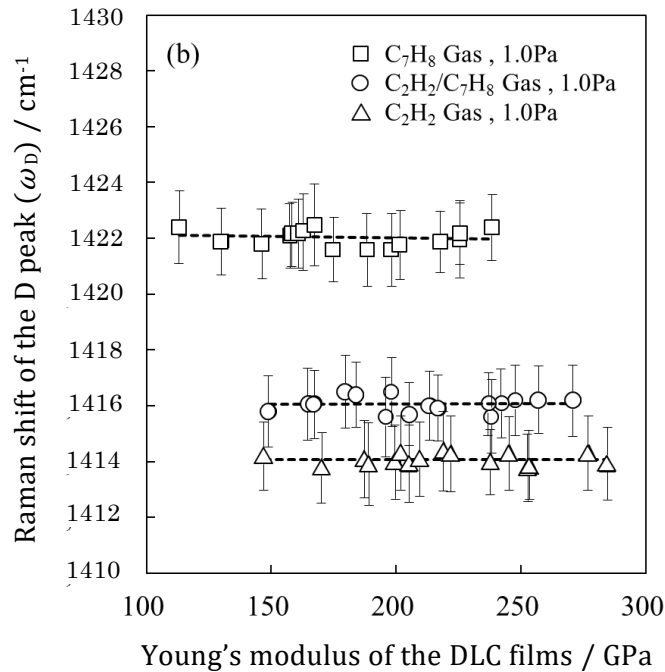


Fig. 5. 4 Relationship between the the Raman shifts of the D peaks, the Raman shifts of the G peaks of the DLC films and Young's modulus. Figure (a) figure shows the relationship between the Raman shifts of the G peaks and Young's modulus. Figure (b) figure shows the relationship between the Raman shifts of the D peaks and Young's modulus.

5. 3. 5 G ピークのラマンシフトから求めた DLC 膜の残留応力と硬さとの関係

以前、著者ら²³⁾は、PBIID 法により C_2H_2 ガスを用いて 1.0 Pa の圧力で成膜した DLC 膜の場合には、バイアス電圧と繰り返し周波数を増大すると、G ピークのラマンシフトは低波数側に移行することを報告している。DLC 膜における水素含有量の増加は、G ピークのラマンシフトを低波数側に移行すると考えられる。一方、Ferrari and J. Robertson²⁴⁾ が指摘しているように、グラファイトのクラスターサイズが増加することによって G ピークのラマンシフトが高波数側に移行するはずである。炭素数の多い成膜ガスを用いた場合ほどグラファイト構造はクラスター化しやすいため、G ピークのラマンシフトは高波数側に移行すると考えられ、Fig. 5. 2 や Fig. 5. 4 の結果と矛盾しない。 sp^3 / sp^2 結合比の減少および DLC 膜中の水素含有量の増加は、ヤング率および硬度の低下を引き起こし、DLC 膜のフォノン変形ポテンシャル定数を小さくするはずである。G ピークのラマンシフトが低波数側に移行するのは、これらの効果の相乗効果として表れていると考えられる。

皮膜に存在する残留応力は硬度に大きな影響を及ぼすため、(5. 18)式から求めた DLC 膜に存在する残留応力 (σ_r) とナノインデンテーション試験から得られた DLC 膜の硬さとの関係について検討した。その結果を Fig. 5. 5 に示す。Fig. 5. 5 から明らかのように、DLC 膜に存在する圧縮の残留応力が増加するとともに DLC 膜の硬さも増加している。すなわち、ナノインデンテーション試験では、皮膜に存在する残留応力が試験時の圧子の接触面積を変

化させ、得られる硬さに影響を及ぼすと考えられる。ナノインデンテーション試験の際、膜中に存在する圧縮の残留応力の増加は、圧子の接触領域と圧子の押し込み深さの減少を引き起こす²⁵⁾ことが報告されている。本章においても、DLC 膜に存在する圧縮の残留応力の増加は、DLC 膜のヤング率および硬さを増加させる要因となり、圧子の接触領域と押し込み深さの減少を引き起こしていると考えられる。また、 sp^3 / sp^2 結合比の低下および水素含有量の増大は、DLC 膜に存在する圧縮の残留応力を緩和し、G ピークのラマンシフトの低波数側への移行を助長すると考えられる。

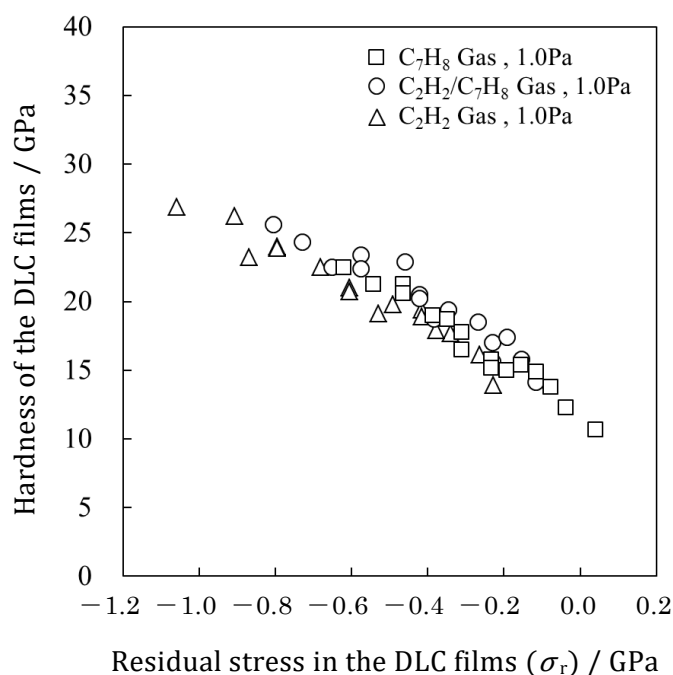


Fig. 5.6 Relationship between the hardness and residual stresses (σ_r) obtained from the Raman shifts of the G peaks in the Raman spectra of the DLC films.

5.4 結言

プラズマイオン注入・成膜 (PBIID) 法により成膜した DLC 膜において、G ピークのラマンシフトの変動から DLC 膜に存在する残留応力を見積もることについて検討した。その主な結果は、次のとおりである。

- (1) 基板の反りから求めた残留応力値と G ピークのラマンシフト値との間には、非常に良い直線関係が成り立つ。
- (2) DLC 膜中の sp^3 結合比および水素含有量を用いてフォノン変形ポテンシャル定数を見積もることによって、DLC 膜の G ピークのラマンシフトと DLC 膜に存在する残留応力との関係式を見積もることが可能であることを見出した。
- (3) 圧力 1.0 Pa で成膜した DLC 膜の場合、無ひずみ状態の DLC 膜の G ピークのラマンシフトは、 C_2H_2 ガス、 C_2H_2/C_7H_8 混合ガス、 C_7H_8 ガスの順に高波数側に移行した。 C_2H_2 ガス、 C_2H_2/C_7H_8 混合ガスおよび C_7H_8 ガスにおける無ひずみ状態の DLC 膜の G ピークのラ

- マンシフトは、それぞれ 1554 cm^{-1} 、 1556 cm^{-1} および 1562 cm^{-1} であることを確認した。
- (4) G ピークのラマンシフトから求めた応力定数 (単位: $\text{GPa} \cdot (\text{cm}^{-1})^{-1}$) は、基板の反りから求めた応力定数と良く一致しており、圧力 1.0 Pa で成膜した DLC 膜において C_7H_8 ガスを用いた場合の応力定数は、 C_2H_2 ガスを用いた場合の応力定数よりも大きくなった。
- (5) D ピークのラマンシフトは DLC 膜中に存在する残留応力に依存せず、ほぼ一定のラマンシフト値を示し、 1420 cm^{-1} からの D バンドのラマンシフトのずれ量は 1560 cm^{-1} からの無ひずみ G バンドのラマンシフトのずれ量と良く一致していた。
- (6) 顕微ラマン分光法により G ピークのラマンシフトから求めた DLC 膜に存在する残留応力とナノインデンテーション硬さとの関係について検討した結果、DLC 膜に存在する圧縮の残留応力が増大するほど、DLC 膜のナノインデンテーション硬さも増大した。したがって、DLC 膜の硬さには DLC 膜に存在する圧縮の残留応力が大きな影響を与えることがわかった。

参考文献

- 1) 三宅庄二郎, “カーボン系薄膜への物質添加によるトライボロジー特性向上”, トライボロジスト, Vol.41, No.9, pp.754-759 (1996).
- 2) M. Kano, “DLC Coating Technology Applied to Sliding Parts of Automotive Engine”, New Diamond Frontia Carbon Technology, Vol.16, pp.201-210 (2006).
- 3) G. G. Stoney, “The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis”, Proceedings of Research and Science A, Vol.82, pp.172-175 (1909).
- 4) R. W. Hoffman, “Physics of Thin Films”, Physics of Thin Films, 3, Academic Press, New York, pp.219-253 (1966).
- 5) 伊藤忠, 東博純, 野田正治, “ラマン分光法による LSI の局部応力の解析”, 豊田中央研究所 R&D レビュー, Vol.29, No.4, pp.43-52 (1994).
- 6) F. Cerdeira, C. J. Bachenaer, F. H. Pollak and M. Cardona, “Stress-Induced Shifts of First-Order Raman Frequencies of Diamond and Zinc-Blende-Type Semiconductors”, Physical Review., Vol.5, No.2, pp.580-589 (1972).
- 7) M. H. Grimsditch, E. Anastassakis and M. Cardona, “Effect of uniaxial stress on the zone-center optical phonon of diamond”, Physical Review. Vol.18, pp.901-904 (1978).
- 8) F. Ahmed, M. Krottenthaler, C. Schmid and K. Durst, “Assesment of stress relaxation experiments on diamond coatings analyzed by digital image correction and micro-Raman spectroscopy”, Surface & Coatings Technology, Vol.237, pp.255-260 (2013).
- 9) S. R. P. Silva, S. Xu, B. K. Tay, H. S. Tan, H. J. Scheibe, M. Chhowalla and W. I. Milne, “The structure of tetrahedral amorphous carbon thin films”, Thin Solid Films Vol.290-291, pp.317-322 (1996).
- 10) B. S. Elman, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, E. W. Maby and H. Mazurek, “Raman Scattering from ion-implanted graphite”, Physical Review B, Vol.24, pp.1027-1034 (1981).
- 11) B. Oral, R. Hauert, U. Muller and K. H. Errunst, “Structural changes in doped a-C:H films during annealing”, Diamond Relative Materials, Vol.4, No.4, pp.482-487 (1995).

- 12) M. Iwaki and H. Watanabe, "Analysis of Raman spectra for Na-ion implanted polyacetylene", Nuclear Instrument Method in Physics Research Section B, Vol.141, pp.206-210 (1998).
- 13) B. S. Elman, M. Shayegan, M. S. Dresselhaus, H. Mazurek and G. Dresselhaus, "Structural characterization of ion-implanted graphite", Physical Review B, Vol.25, pp.4142-4156 (1982).
- 14) J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon", Material Science Engineering R, Vol.37, pp.129-281 (2002).
- 15) S. Narayanan, Surya R. Kalidindi and Linda S. Schadler, "Determination of unknown stress in silicon wafers using microlaser Raman spectroscopy", Journal of Applied Physics, Vol.82, No.5, pp.2595-2602 (1997).
- 16) Th. Englert, G. Abstreiter and J. Pontcharra, "Determination of Existing Stress in Silicon Films on Sapphire Substrate Using Raman Spectroscopy", Solid State Electronics, Vol.23, No.1, pp.31-33 (1980).
- 17) 三木靖浩, 谷口正, 曾根匠, "ラマン分光法による DLC 膜の残留応力測定", 日本材料学会第 49 回学術講演論文集, pp.275-276 (2000).
- 18) I. De Wolf, H. E. Maes and S. K. Jones, "Stress measurements in silicon devices through Raman spectroscopy : Bridging the gap between theory and experiment", Journal of Applied Physics, Vol.79, No.9, pp.7143-7156 (1996).
- 19) B. T. Kelly, "Physics of Graphite", Applied Science Publishers, London, pp.43-50 (1981).
- 20) C. Thomsen and S. Reich, "*Ab initio* determination of the phonon deformation potentials of graphite", Physical Review B, Vol.65, pp.403-405 (2002).
- 21) J. M. Calleja, J. Kuhl, M and Cardona, "Resonant Raman scattering in diamond", Physical Review B, Vol.17, pp.876-883 (1978).
- 22) E. H. Lee, D. M. Hembree Jr, G. R. Rao and L. K. Mansur, "Raman scattering from ion-implanted diamond, graphite and polymers", Physical Review, B48, pp.15540-15551 (1993).
- 23) 三木靖浩, 足立茂寛一, 西村芳美, 杉原雅彦, 堀野裕治, "プラズマイオン注入・成膜 (PBIID)法によって作製した DLC 膜の残留応力測定", 奈良県工業技術センター研究報告 (ISSN 1346-0749), Vol.31, pp.10-15 (2005).
- 24) A. C. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", Physical Review B, Vol.61, No.20, pp.14095-14107 (2000).
- 25) T. Y. Tsui, W. C. Oliver and G. M. Pharr, "Influence of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation : Part I Experimental studies in aluminum alloy", Journal of Materials Research, Vol.11, pp.752-759 (1996).

第6章 プラズマ窒化法によりオーステナイト系ステンレス鋼表面に形成した S 相の X 線残留応力と S 相上に成膜した DLC 膜の残留応力測定

6.1 緒言

オーステナイト系ステンレス鋼は、耐食性、加工性および耐低温脆化性などの優れた特性を有している。しかし、構造材料として使用する場合、摩耗により損失しやすいという問題があるため、オーステナイト系ステンレス鋼の特性を損なうことなく耐摩耗特性を向上させるために、種々の表面改質が施されている。とくにオーステナイト系ステンレス鋼を 673 K 程度の低温で窒化処理した場合、窒化層内にクロム窒化物を析出せずに窒化層としてオーステナイトへの窒素の過飽和固溶体である S 相 (拡張オーステナイト γ_N 相) が形成されることが知られている^{1),2)}。この S 相上にダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜などの表面潤滑性を有する機能性膜を成膜する場合、皮膜と S 相との密着性の観点から S 相の表面に存在する残留応力や DLC 膜に存在する残留応力を測定することは非常に重要となる。しかし、これまで S 相に存在する残留応力の測定には、基材となる SUS304 のヤング率 E およびポアソン比 ν を用いた報告^{3)~7)} しか見当たらない。また、DLC 膜は非晶質な皮膜であるため X 線による残留応力測定ができない。そのため、基板の反りから Stoney の式⁸⁾ に基づき DLC 膜中に存在する残留応力を求めている。

本章では、直流プラズマ窒化法 (DCPN 法 : Direct Current Plasma Nitriding) およびアクティブスクリーンプラズマ窒化法 (ASPN 法 : Active Screen Plasma Nitriding)^{9)~11)} を用いて、オーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304) 上に S 相 (γ_N 相) を形成した。また、プラズマ CVD 法を用いて S 相上に DLC 膜を成膜した。S 相に存在する X 線残留応力値を求めするため、(公社)日本材料学会 X 線応力測定標準に準拠して S 相の X 線の弾性定数および X 線応力定数 K を測定した。さらに、S 相上に成膜した DLC 膜に存在する残留応力について評価するため、第 5 章において検討した顕微ラマン分光法による非破壊応力測定法を用いて、DLC 膜中に存在する残留応力値を推定した。

6.2 実験方法

6.2.1 S 相 (γ_N 相) の形成および S 相上への DLC 膜の成膜

基板には、長手方向に圧延加工したオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304) の短冊板試料 (長さ 140 mm×幅 30 mm×厚さ 1 mm) および円板試料 (直径 25mm×厚さ 5mm) を用い、基板表面への S 相の形成には、Fig. 6. 1 の概略図に示したプラズマ窒化処理装置を用いた。チャンバ内に窒素 (N_2) と水素 (H_2) とを流量比 1 : 3 で導入し、圧力 600 Pa において処理温度 673 K、処理時間 18 ks で DCPN 法および ASPN 法により基板表面に約 3.0 μm 厚の S 相を形成した。また、SUS304 箔を基板として用いて、DCPN 法および ASPN 法により窒化処理した試料を塩酸により溶解して、S 相に相当する窒化層の粉末を調製した。

一方、DLC 膜は、神港精機(株)製 RF プラズマ CVD 装置を用いて DCPN 法および ASPN 法により形成した S 相上に成膜した。Ar ガスによる基板洗浄を 0.6 ks 間行ったら、テトラメチルシラン (TMS) および CH_4 ガスによる中間層の生成を 0.9 ks 間行ったら。その後、 CH_4 ガ

スを用いて処理温度 443 K、RF 出力 800 W で 5.4 ks 間処理し、各 S 相上に約 2.0 μm 厚の DLC 膜を成膜した。

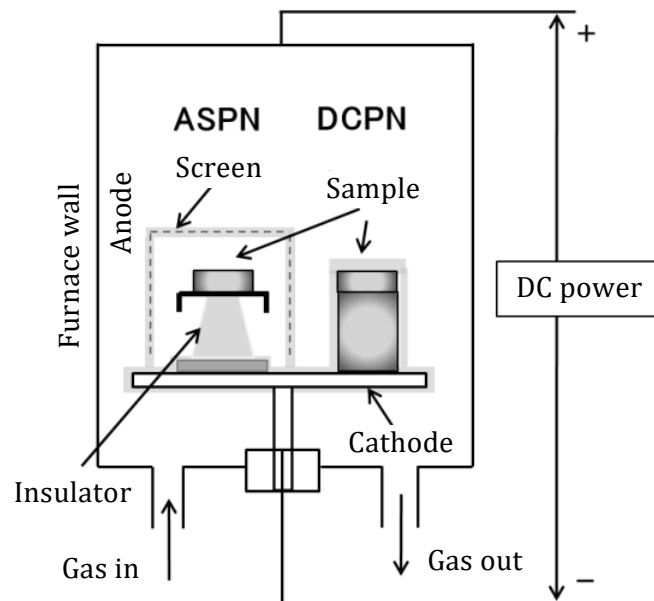


Fig. 6. 1 Schematic diagram of an apparatus for plasma nitriding of strip sample.

6. 2. 2 S 相の X 線応力定数測定および X 線の弾性定数の測定

S 相の X 線残留応力測定には、ブルカーエイエックス社製 M18XCE 型 X 線回折装置を用いた。X 線残留応力値の測定感度を向上するためには、可能な限り回折角 2θ の大きな回折線を使用しなければならない。しかし、後述の Fig. 6.5 に示すように、 $\gamma_N 220$ 回折線の強度が小さくブロードであったため、測定には $\text{CrK}\alpha$ 線による $\gamma_N 200$ 回折線を使用し、半値幅中点法にて回折角 2θ を測定した。バックグラウンド域については測定回折線の低角側および広角側でそれぞれ 1° とした。 $\sin^2 \psi = 0 \sim 0.5$ の各 ψ 角において測定を 3 回繰り返してその平均値を回折角 2θ とした。主な測定条件を Table 6.1 に示す。

Table 6.1 X-ray measurement conditions.

Material	S phase ($\text{Fe}-\gamma_N$)
Characteristic X-ray	$\text{CrK}\alpha$
Tube voltage	40 kV
Tube current	150 mA
Filter	Vanadium
Diffraction	$\gamma_N 200 + \gamma' \text{Fe}_4\text{N} 200$
X-ray optics	Para-focusing
Irradiated area	2 mm \times 5 mm

また、S相に相当する窒化層の粉末を用いて、DCPN法およびASPN法により形成したS相の無ひずみ状態における回折角 $2\theta_0$ を測定した。

S相のX線の弾性定数を得るため、試料の裏面中央部にひずみゲージを貼付けて、(公社)日本材料学会出版のX線応力測定標準に記載されているX線の弾性定数の測定方法に準拠し、試料の板厚方向に機械的曲げ負荷応力を加えた。応力負荷には(株)ジャクセル製の四点曲げ負荷装置を用いて、Fig. 6.2に示すように、支点となる固定ピンの位置を変えて試料の長軸方向に $-500\text{ MPa} \sim -50\text{ MPa}$ の圧縮負荷応力および $50\text{ MPa} \sim 500\text{ MPa}$ の引張負荷応力を与えた。負荷ひずみの測定には(株)共和電業製SMD-10A型静ひずみ測定器を用いた。S相への負荷応力値の算出には、析出硬化型ステンレス鋼SUS631のヤング率 $E=200\text{ GPa}$ ¹²⁾およびポアソン比 $\nu=0.3$ ¹²⁾を使用した。

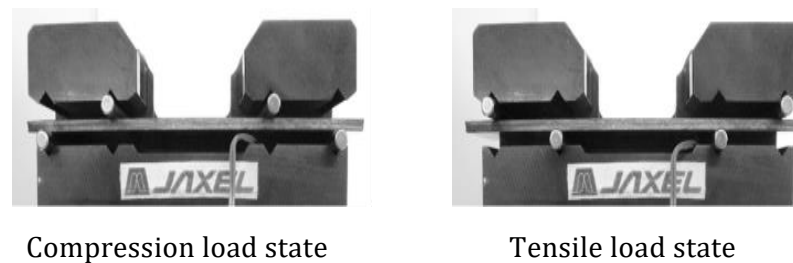


Fig. 6.2 Stress load state for the sample using the four-point bending load device.

所定の負荷応力を与えた四点曲げ負荷装置をX線回折装置の側傾法試料台に設置して、S相に帰属される $\gamma_{\text{N}200}$ 回折線を用いて、機械的負荷応力 σ_m と $2\theta \cdot \sin^2\psi$ 線図の勾配 M との関係について検討した。得られた σ_m - M 線図の勾配、すなわちX線応力定数 K を(6.1)式に代入して、DCPN法およびASPN法により形成したS相のX線の弾性定数 $(E/(1+\nu))$ を算出した。

$$\frac{E}{1+\nu} = -2 \tan \theta_0 \frac{d\sigma_m}{dM} \quad (6.1)$$

得られたX線応力定数 K から、DCPN法およびASPN法により形成したS相に存在するX線残留応力値(σ_x^S と表記する)を算出した。なお、DCPN法およびASPN法により円板試料上に形成したS相の断面性状を観察するとともに、円板試料によるナノインデンテーション試験から得られたS相のヤング率と上記のX線の弾性定数から算出したヤング率とを比較検討した。

6.2.3 DLC膜のラマン分光測定および残留応力解析

S相上にDLC膜を成膜する前に、アルカリホウケイ酸塩ガラス(長さ $50\text{ mm} \times$ 幅 $15\text{ mm} \times$ 厚さ 0.22 mm)の薄板上にテトラメチルシラン(TMS)を用いて中間層を形成した後、処理温度 443 K でRF出力を $400\text{ W} \sim 800\text{ W}$ の範囲で $1.6\text{ ks} \sim 2.5\text{ ks}$ 間処理し、膜厚約 $1.0 \sim$

1.1 μm の DLC 膜を成膜した。日本分光株製の NRS-2100 型顕微レーザーラマン分光測定装置を用いて、垂直偏光した出力約 3 mW、波長 532nm のレーザー光を薄板ガラス基板上に成膜した DLC 膜表面に照射し、後方散乱法により波数範囲 $\omega = 900 \text{ cm}^{-1} \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ におけるラマンスペクトルを測定した。同一の DLC 膜に対し試料の中央部近傍で測定箇所を変えてラマン分光測定 (10 s 測定を 5 回積算) を 9 回行った。

測定したラマンスペクトルについて、ベース強度を差引き、ラマン散乱強度を最大強度値で規格化した。規格化したラマンスペクトルを、ガウス関数によりグラファイトの高密度フォノンに起因する 1150 cm^{-1} に帰属される D'ピーク^{13),14)}、グラファイト構造に起因する G ピークによるラマンスペクトルおよび D (Disorder) ピークによるラマンスペクトルの三つに波形分離して、G ピークのラマンシフト ω_G を求めた。同一の DLC 膜に対し、測定した G ピークのラマンシフトには約 $\pm 1.5 \sim 2.0 \text{ cm}^{-1}$ のばらつきが生じていたため、G ピークのラマンシフト ω_G には、測定した 9 回分の平均値を用いた。

DLC 膜に存在する残留応力とラマンシフトとを 1 次元の関係に帰属させるため、DLC 膜が平面応力を有しているものと仮定して、DLC 膜中のグラファイトに帰属される G ピークのラマンシフトと残留応力との関係について検討した。

第 5 章において記述したように、DLC 膜が平面応力状態にあるものと仮定すると、次の (6.2) 式が成り立つ。

$$\sigma = \{a(S_{11} + S_{12})\}^{-1} \cdot \omega_0 (\omega_G - \omega_0) \quad (6.2)$$

同一の条件で成膜した DLC 膜は一定の sp^3/sp^2 結合比および水素含有量を有しているため、DLC 膜中のグラファイトのフォノン変形ポテンシャル a を (6.3) 式として定義した¹⁵⁾。

$$a = (1 - \gamma_D) a_G + \gamma_D a_D \{1 - (\gamma_H)^2\} \quad (6.3)$$

ここで、 γ_D は DLC 膜中の sp^3/sp^2 結合比、 a_G はグラファイトのフォノン変形ポテンシャル定数、 a_D はダイヤモンドのフォノン変形ポテンシャル定数、 γ_H は DLC 膜中の水素含率を表している。本章では $a_G/\omega_0^2 = -1.32$ ¹⁶⁾、 $a_D/\omega_0^2 = -2.84$ ¹⁷⁾、 $S_{11} = 0.98 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ ¹⁸⁾ および $S_{12} = -0.16 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ ¹⁸⁾ を用いた。また、本章では X 線光電子分光法により測定した DLC 膜の sp^3/sp^2 結合比 $\gamma_D = 0.6$ およびラザフォード後方散乱 (RBS) 分析装置を用いて反跳粒子検出 (ERDA) 法により得られた DLC 膜の水素含有率 $\gamma_H = 0.2$ を (6.3) 式に代入して得られた、DLC 膜の $a/\omega_{G0}^2 = -2.164$ を用いた。そして、G ピークのラマンシフト (ω_G , ω_{G0}) から、以下の (6.4) 式により DLC 膜の残留応力 (σ_r^{DLC} と表記する) を概算した。

$$\sigma_r^{\text{DLC}} = -563.6 \cdot \omega_{G0}^{-1} \cdot (\omega_G - \omega_{G0}) \quad (6.4)$$

また、プラズマ CVD 法を用いて成膜した DLC 膜の無ひずみ状態における G ピークのラマンシフト (ω_{G0}) を求めるため、DLC 膜を成膜した薄板ガラス基板の反りから (6.5) 式を用いて DLC 膜に存在する残留応力 (σ_c^{DLC} と表記する) を算出した。

$$\sigma_c^{\text{DLC}} = \frac{E_b d^2 \delta}{3(1-\nu_b) t l^2} \quad (6.5)$$

ここで、 E_b はガラス基板の弾性率 (=70 GPa)、 ν_b はガラス基板のポアソン比 (=0.22)、 t は薄板ガラス基板の厚さ (=0.22 mm)、 d は DLC 膜の厚さ (mm)、 l は成膜した基板の長さ (50 mm) および δ は自由端の変位量 (mm) である。

6.3 結果および考察

6.3.1 プラズマ窒化処理した基板の外観および断面性状

Fig. 6.3 は、プラズマ窒化処理前後の短冊基板の外観を示す。DCPN 法によりプラズマ窒化処理した短冊基板では端部へのプラズマの廻り込みによる変色を呈しており、エッジ効果が生じていることが確認できる。一方、ASPN 法によりプラズマ窒化処理した短冊基板ではエッジ効果がなく、基板端部まで欠陥の発生が少ない均一な処理表面が得られている。

Fig. 6.4 は、ASPN 法および DCPN 法により窒化処理した円板試料の断面性状を観察した結果を示す。プラズマ窒化処理したいずれの基板表面には厚さ約 3 μm の層が確認できる。この層が S 相であると考えられる。



Fig. 6.3 Appearance of untreated and nitrided SUS304.

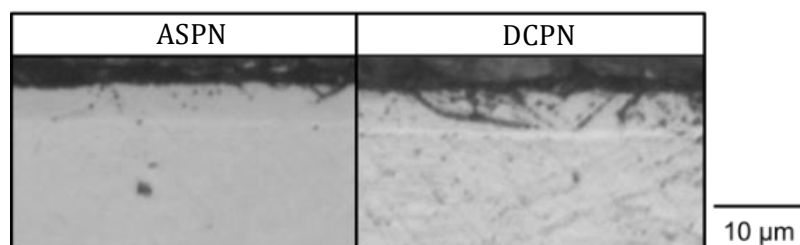


Fig. 6.4 Cross-sectional microstructure of nitrided SUS304.

6.3.2 S相のX線応力定数および残留応力

未処理、DCPN 法および ASPN 法によってプラズマ窒化処理した短冊基板の X 線回折図形を、Fig. 6.5 に示す。未処理基板の X 線回折図形には、圧延加工による加工誘起マルテンサイト相と考えられる $\alpha 110$ 回折線および $\alpha 200$ 回折線を確認することができる。未処理基板の $\gamma 111$ 回折線および $\gamma 200$ 回折線に対して、プラズマ窒化処理後の基板においては各回折線が低角度側にシフトした回折線が認められる。Fig. 6.5 中の $\gamma_N 111$ 回折線および $\gamma_N 200$ 回折線が、オーステナイトへの窒素の過飽和固溶体である S 相による回折線^{19),20)} である。また、S 相に起因する回折線には、 $\gamma'-Fe_4N$ 相に起因する回折線が重複しており、窒化層には S 相の他に $\gamma'-Fe_4N$ 相が混在している。そのため、 $\gamma_N 220$ 回折線近傍にも $\gamma'-Fe_4N 220$ 回折線が重複しており、回折線の幅も非常にブロードなものとなっている。S 相単独での X 線応力測定が不可能であると考えられたため、本章では $\gamma'-Fe_4N 200$ 回折線が重複した $\gamma_N 200$ 回折線を用いて X 線的弾性定数および X 線応力定数 K を測定した。

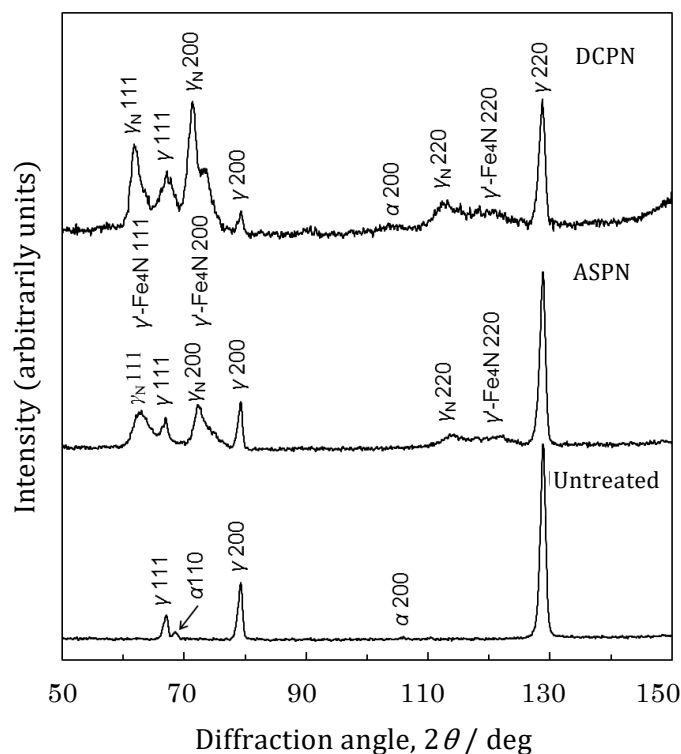


Fig. 6.5 X-ray diffraction pattern of untreated and nitrided SUS304.

応力測定時の各 ψ 角において所定の回折強度が得られており、S 相は優先配向性を有していないことがわかった。また、Fig. 6.6 に示したように $2\theta\text{-sin}^2\psi$ 線図も直線性に優れており、X 線浸入深さ領域における $\gamma'-Fe_4N$ 相が混在した S 相内での応力勾配もほとんどないものと考えられる。DCPN 法および ASPN 法により形成した S 相に対する機械的負荷 σ_m と $2\theta\text{-sin}^2\psi$ 線図の勾配 M との関係を示す Fig. 6.7 に示す。Fig. 6.7 に示すように、いずれのプラズマ窒化処理方法で形成した S 相においても機械的負荷 σ_m と $2\theta\text{-sin}^2\psi$ 線図の勾配 M との間には一次の直線関係式が成立している。その近似直線の傾きは、機械的負荷応力の

増大とともに負になっており、ASPN 処理した S 相に対する傾き ($d\sigma_m/dM$) は、DCPN 処理した S 相に対する傾き ($d\sigma_m/dM$) よりも大きくなっている。

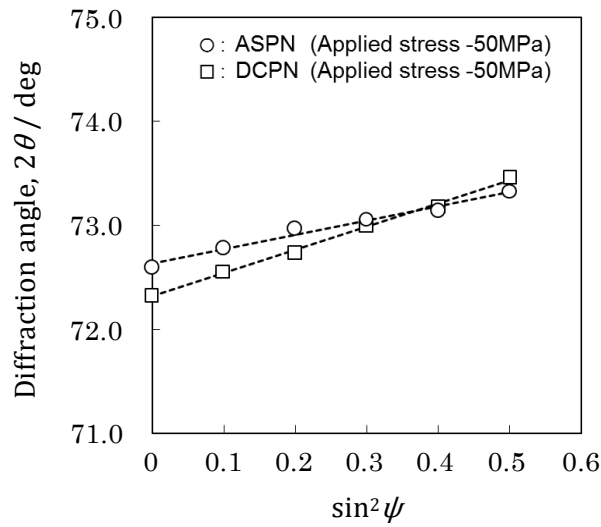


Fig. 6.6 2θ - $\sin^2\psi$ diagram of the S-phase.

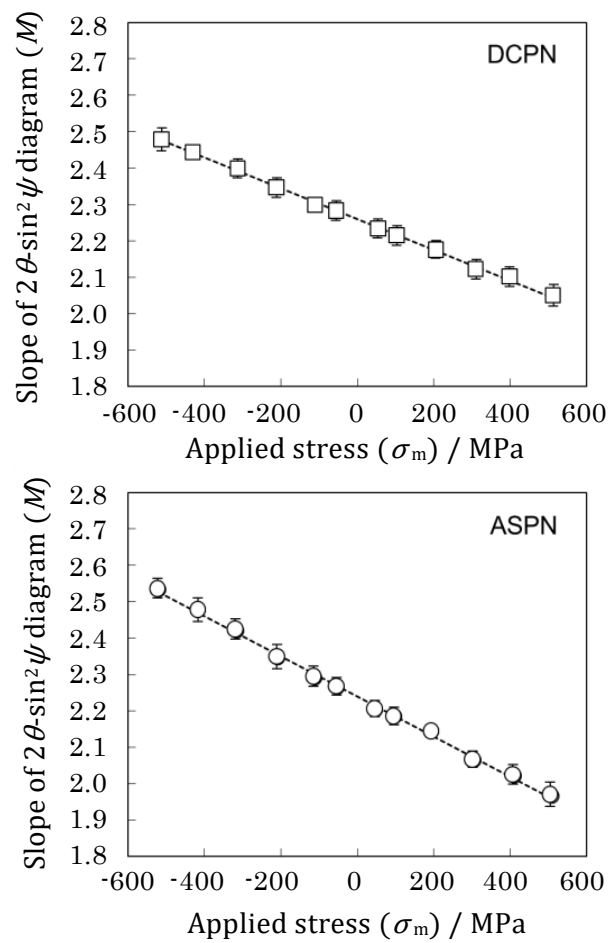


Fig. 6.7 Change in slope of $\sin^2\psi$ diagram with applied stress of the S-phase.

Fig. 6.7 から得られた近似直線の傾き ($d\sigma_m/dM$) を基にして、DCPN 法および ASPN 法により形成した S 相の X 線の弾性定数、X 線応力定数 K および X 線残留応力を求めた。その結果を Table 6.2 に示す。なお、Table 6.2 には、ポアソン比 ν を 0.3 とした場合に X 線応力定数 K から得られる S 相のヤング率を付記している。Table 6.2 からわかるように、DCPN 法および ASPN 法により形成した S 相の X 線の弾性定数は、それぞれ 202 GPa および 153 GPa である。また、 γ' -Fe₄N 200 回折線が重複した γ_N 200 回折線を用いて求めた DCPN 法および ASPN 法によって形成した S 相の X 線応力定数 K は、それぞれ -2365 MPa · deg⁻¹ および -1809 MPa · deg⁻¹ であり、得られた残留応力はそれぞれ約 -5.3 GPa および約 -2.6 GPa の圧縮であった。

CrK α 線を用いて γ 220 回折線から得られた SUS27CP 材の X 線の弾性定数および X 線応力定数 K は、それぞれ 139 GPa および -342 MPa · deg⁻¹ であると報告されている²¹⁾。DCPN 法および ASPN 法により形成した S 相 + γ' -Fe₄N 相の X 線の弾性定数は、SUS27CP 材のオーステナイト相の X 線の弾性定数よりも大きな値を示している。ASPN 法で処理した S 相のヤング率は、マルテンサイト系ステンレス鋼のヤング率と同等な値である。しかし、DCPN 法で処理した S 相のヤング率は、マルテンサイト系ステンレス鋼のヤング率の 1.3 倍程度大きい。Fig. 6.5 からわかるように、 γ_N 200 回折線に重複している γ' -Fe₄N 200 回折線の相対強度は、ASPN 法よりも DCPN 法で窒化処理した S 相の方が大きい。また、DCPN で処理した S 相には、 ϵ -Fe₂₋₃N 相と推察される弱い回折線が認められ、窒化層に含有される γ' -Fe₄N 相の増大および ϵ -Fe₂₋₃N 相の生成が窒化層に存在する圧縮の残留応力やヤング率の増大に寄与していると考えられる。ナノインデンテーション試験の結果、DCPN 法および ASPN 法で処理した S 相のヤング率は、それぞれ約 300 GPa および約 220 GPa であった。立方晶の S 相や γ' -Fe₄N 相の生成や六方晶の ϵ -Fe₂₋₃N 相の生成が S 相の硬さや圧縮の残留応力の増大に寄与していると考えられるが、S 相に存在している大きな圧縮の残留応力がナノインデンテーション試験時の圧子の押し込み深さおよび接触面積の減少を引き起こし、S 相 + γ' -Fe₄N 相のヤング率および硬さを与えていると考えた方が妥当である²²⁾。

Table 6.2 X-ray stress constant K , X-ray stress constant and residual stress in the S-phase.

Nitriding method	DCPN	ASPN
X-ray stress constant K / MPa · deg ⁻¹	-2365	-1809
Diffraction angle 2θ for nitride powder / deg	73.49	72.98
X-ray stress constant $E/(1+\nu)$ / GPa	202	153
X-ray residual stress σ_x^S / GPa	-5.34	-2.61
Young's modulus E / GPa	263	199
(in case of $\nu = 0.3$)		

Table 6.3 は、種々の研究者によって得られた S 相の X 線残留応力測定の結果を示す。すべて基板のヤング率およびポアソン比を用いて S 相の残留応力値を算出している。本章では、Table 6.2 に記載したように、ASPN 法よりも DCPN 法で処理した S 相 + γ' -Fe₄N 相

の方が、2 倍程度の非常に大きな圧縮の残留応力が付与されている。 γ' -Fe₄N 相を含む S 相の熱膨張係数をマルテンサイト系ステンレス相当の $10.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ とし、SUS304 基板との熱膨張係数の差から生じる熱残留応力を、第 2 章および第 3 章で記述した熱残留応力の算出式から求めると、DCPN 法および ASPN 法により形成した S 相 + γ' -Fe₄N 相に存在する熱残留応力は、それぞれ約 -1.0 GPa および約 -0.8 GPa となる。DCPN 法および ASPN 法により形成した S 相 + γ' -Fe₄N 相に存在するこの圧縮の熱残留応力値は、それぞれ S 相 + γ' -Fe₄N 相に生じる X 線残留応力値の約 19% および約 30% となる。測定した X 線残留応力値が S 相の内部応力と熱残留応力とで構成されているとすると、DCPN 法により窒化処理した S 相に存在する内部応力は、ASPN 法により窒化処理した S 相に存在する内部応力の 2 倍以上になっていると推察できる。

Table 6.3 Comparison of residual stress in S-phase in previous studies.

Steel grade	Nitriding temperature / K	Young's modulus / GPa	Residual stress / GPa
316	693	320 ± 8	-4.31 ⁴⁾
316	693	210	< -3 ⁵⁾
316	718	—	-7.5 ⁶⁾
18-8	673	—	-1.5 ⁷⁾

6.3.3 無ひずみ DLC 膜の G ピークのラマンシフト

Fig. 6.8 は、DLC 膜を成膜した薄板ガラス基板の反りから求めた DLC 膜に存在する残留応力 σ_c^{DLC} と G ピークのラマンシフト ω_G との関係を示す。成膜した DLC 膜にはすべて圧縮の残留応力が存在しており、成膜時の RF 出力が増大するほど DLC 膜に存在する圧縮の残留応力も増大していることがわかる。また、DLC 膜に存在する圧縮の残留応力が増大するほど G ピークのラマンシフト ω_G は高波数側に移行している。G ピークのラマンシフトには約 $\pm 1.5 \sim 2.0 \text{ cm}^{-1}$ のバラツキが生じているものの、各 σ_c^{DLC} 値と G ピークの各ラマンシフト ω_G の平均値との間にはほぼ直線的な関係が認められる。この近似直線から無ひずみ G ピークのラマンシフト ω_{G0} を見積もることができ、近似直線の傾きの逆数から DLC 膜の応力定数 (単位: $\text{GPa} \cdot (\text{cm}^{-1})^{-1}$) を見積もることができる。Fig. 6.8 からわかるように、本章において得られた無ひずみ G ピークのラマンシフト ω_{G0} は 1550 cm^{-1} であり、DLC 膜の応力定数は $-0.360 \text{ GPa} \cdot (\text{cm}^{-1})^{-1}$ であった。得られた ω_{G0} 値を(6.4)式に代入すると、次の(6.6)式となり、この(6.6)式を用いて、DCPN 処理上および ASPN 処理上に成膜した DLC 膜に存在する残留応力を推定した。

$$\sigma_r^{\text{DLC}} = -0.364 \cdot (\omega_G - 1550) \quad (6.6)$$

Fig. 6.8 の結果から得られた DLC 膜の応力定数 $-0.360 \text{ GPa} \cdot (\text{cm}^{-1})^{-1}$ と (6.6) 式に示した
 応力定数 $-0.364 \text{ GPa} \cdot (\text{cm}^{-1})^{-1}$ との間には膜厚の差や中間層の化学組成の違いによると考
 えられるわずかな差が認められる。

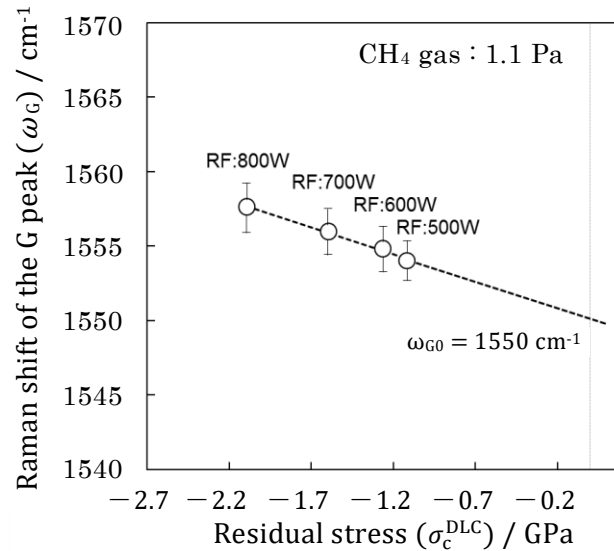


Fig. 6.8 Relationship between the residual stress σ_c^{DLC} obtained from the deformation of the substrate and the shift of G peak ω_G in the Raman spectrum of the DLC films on the S-phases.

6.3.4 S 相上に成膜した DLC 膜の残留応力

Fig. 6.9 および Fig. 6.10 は、それぞれ DCPN 法および ASPN 法で形成した S 相上の DLC 膜のラマンスペクトルを示す。いずれも典型的な DLC 膜のラマンスペクトル¹⁴⁾を呈しており、スペクトルの形状や幅にはほとんど差が認められない。また、いずれのラマンスペクトルにおいても G ピーク、D ピークおよび D' ピークを積算したラマンスペクトルは、測定したラマンスペクトルと非常に良く一致していることがわかる。得られた DLC 膜の G ピークのラマンシフト ω_G 、D ピークのラマンシフト ω_D および (6.6) 式から算出した DLC 膜に存在する残留応力値 σ_r^{DLC} を、それぞれ Table 6.4 に示す。

G ピークのラマンシフト ω_G はいずれも約 $1558 \text{ cm}^{-1} \sim 1559 \text{ cm}^{-1}$ であり、S 相上に成膜した DLC 膜にはいずれも約 -3 GPa の大きな圧縮の残留応力が存在している。Table 6.2 に示した DCPN 法および ASPN 法で形成した S 相に存在している大きな圧縮の残留応力の違いが、DLC 膜の G ピークのラマンシフトや DLC 膜に存在している残留応力の値にほとんど影響を及ぼしていないといえる。また、本章では TMS による中間層を形成した後に DLC 膜を成膜したため、基板の反りから求めた DLC 膜に存在する残留応力 σ_c^{DLC} は、中間層で緩和された DLC 膜の残留応力を示している。同じ成膜条件で中間層が介在しない場合には、本章において得られた σ_c^{DLC} 値よりも大きな圧縮の残留応力が DLC 膜中に存在しているものと推察することができる。Fig. 6.8 から得られる応力定数 ($\text{GPa} \cdot (\text{cm}^{-1})^{-1}$) と (6.6) 式の応力定数との差は、そのことが要因となっていることも指摘できる。

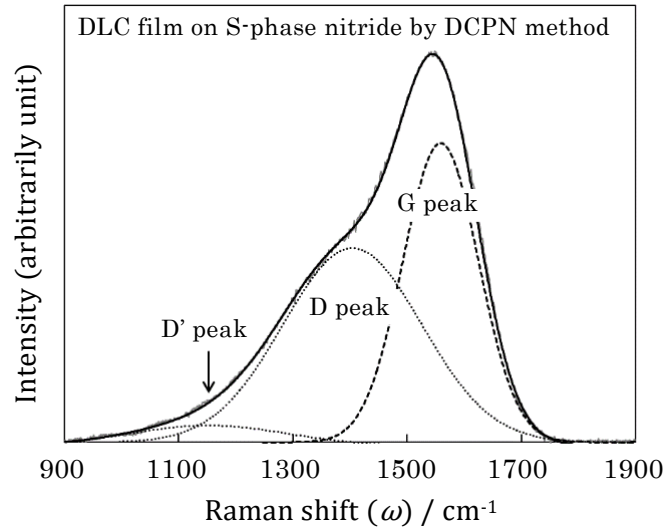


Fig. 6.9 Raman spectrum of the DLC film on the S-phase nitrided by the direct current plasma nitriding method.

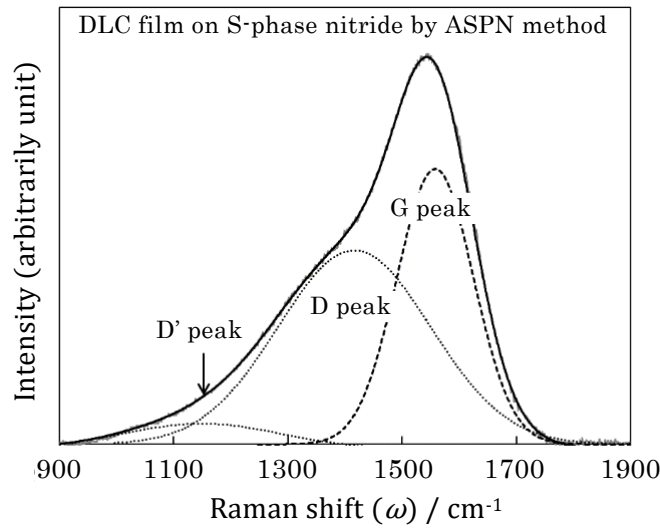


Fig. 6.10 Raman spectrum of the DLC film on the S-phase nitrided by the active screen plasma nitriding method.

Table 6.4 Raman shift of G peak, Raman shift of D peak and Residual stress σ_r^{DLC} in the DLC films on the S-phases.

Nitriding method	Raman shift of G peak (ω_G) / cm^{-1}	Raman shift of D peak (ω_D) / cm^{-1}	Residual stress (σ_r^{DLC}) / GPa
DCPN	1558.8	1412.1	-3.2
ASPN	1558.1	1416.3	-3.0

(株)エリオニクス製 ENT2100 型ナノインデンテーションテストを用いて、押し込み荷重 5 mN で各 DLC 膜のヤング率および硬さを測定した。その結果を Table 6.5 に示す。DCPN 法および ASPN 法で形成した S 相上の DLC 膜は、いずれも非常に大きなヤング率および硬さを示していることがわかる。Table 6.4 に示したように、DLC 膜には約 3 GPa の非常に大きな圧縮の残留応力が存在していることから、S 相の場合と同様に、ナノインデンテーション試験の際にこの大きな圧縮の残留応力がダイヤモンド圧子と DLC 膜との接触面積および押し込み深さの減少を引き起こし、DLC 膜のヤング率および硬さを増大させていると考えられる。

Table 6.5 に示した DLC 膜のヤング率を用いて、DLC 膜の熱膨張係数およびポアッソン比をそれぞれ $2.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ および 0.2 とし、S 相 (熱膨張係数: $10.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と仮定) との熱膨張係数の差から生じる熱残留応力を推定すると、DCPN 法および ASPN 法で形成した S 相上の DLC 膜に存在する熱残留応力は、いずれも約 0.6 GPa となる。S 相上に成膜した DLC 膜に存在するこの圧縮の熱残留応力値は、いずれも得られた DLC 膜の残留応力値の約 19% である。DLC 膜に存在する残留応力値が皮膜の内部応力(真応力)と熱残留応力とで構成されているとすると、S 相に存在する圧縮の残留応力値が大きく異なっても、その S 相上に同じ成膜条件で成膜した DLC 膜に存在する内部応力にもほとんど差が生じていないと考えられる。

Table 6.5 Young's modulus and Vickers hardness of the DLC films.

Nitriding method	Young's modulus of DLC film / GPa	Vickers hardness of DLC film / GPa
DCPN	385	36.4
ASPN	375	35.8

6.4 結言

直流プラズマ窒化 (DCPN) 法およびアクティブスクリーンプラズマ窒化 (ASPN) 法を用いてオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304) 上に S 相 (γ_N 相) を形成した。S 相の X 線の弾性定数および X 線応力定数 K を測定し、S 相に存在する X 線残留応力値を求めた。さらに、プラズマ CVD 法を用いて S 相上に DLC 膜を成膜し、顕微ラマン分光法を用いて S 相上に成膜した DLC 膜に存在する残留応力を、DLC 膜における G (Graphite) ピークのラマンシフトから DLC 膜中に存在する残留応力値を推定した。その主な結果は、以下のとおりである。

- (1) DCPN 法および ASPN 法によって形成した窒化層には S 相の他に γ' -Fe₄N 相が混在し、その γ' -Fe₄N 200 回折線が重複した γ_N 200 回折線を用いて S 相の X 線の弾性定数および X 線応力定数 K を測定した。その結果、DCPN 法で形成した S 相の X 線の弾性定数および X 線応力定数 K は、それぞれ 202 GPa および $-2365 \text{ MPa} \cdot \text{deg}^{-1}$ であった。一方、ASPN 法で形成した S 相の X 線の弾性定数および X 線応力定数 K は、それぞれ 153 GPa および $-1809 \text{ MPa} \cdot \text{deg}^{-1}$ であった。

- (2) 得られた X 線の弾性定数を基にして DCPN 法および ASPN 法で形成した S 相に存在する残留応力を求めた結果、それぞれ -5.3 GPa および約 -2.6 GPa であった。
- (3) DLC 膜中の sp^3/sp^2 結合比および水素含有量を用いてフォノン変形ポテンシャル定数を見積もることによって、DLC 膜中の G ピークのラマンシフトと DLC 膜に存在する残留応力との関係式を得た。
- (4) DCPN 法および ASPN 法により形成した S 相に存在する圧縮の残留応力値には大きな差を確認することができたが、それらの S 相上に成膜した DLC 膜は、約 -3 GPa のほぼ同じ圧縮の残留応力値を示した。
- (5) S 相に含有される γ' -Fe₄N 相の増大が S 相の圧縮残留応力の増大に寄与していると考えられるものの、S 相や DLC 膜に存在している大きな圧縮の残留応力が硬さ試験時の圧子の押し込み深さおよび接触面積の減少を引き起こし、S 相や DLC 膜のヤング率および硬さの増大を与えていると考えられた。

参考文献

- 1) Z. L. Zhang and T. Bell, "Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel", *Surface Engineering*, Vol.1, No.2, pp.131-136 (1985).
- 2) K. Ichii, K. Fujimura and T. Takase, "Structure of the ion-nitrided layer of 18-8 stainless steel", *Technology Reports of Kansai University*, Vol.27, pp.135-144 (1986).
- 3) B. A. Latella and K. T. Short, "Tension-driven cracking of an expanded austenite layer", *Journal of Material Science*, Vol.39, No.13, pp.4321-4324 (2004).
- 4) D. Hoeft, B. A. Latella and K. T. Short, "Residual stress and cracking in expanded austenite layers", *Journal of Physics : Condensed Matter*, Vol.17, No.23, pp.3547-3558 (2005).
- 5) T. L. Christiansen, T. S. Hummelshoj and M. A. J. Somers, "Expanded austenite, crystallography and residual stress" *Surface Engineering*, Vol.26, No.4, pp.242-247 (2010).
- 6) S. Sienz, S. Mandl and B. Rauschenbach, "In situ stress measurements during low-energy nitriding of stainless steel" *Surface & Coatings Technology*, Vol.156, No.1-3, pp.185-189 (2002).
- 7) S. Thaiwatthana, N. Jantaping and P. Limthongkul, "Residual stress measurement of low temperature plasma surface alloyed layer using X-ray diffraction techniques", *Surface Engineering*, Vol.28, No.4, pp.273 -276 (2012).
- 8) R. D. Hoffman, "Physics of thin films", *Physics of Thin Films*, Vol.3, Academic Press, New York, pp.219-253 (1966).
- 9) C. X. Li, T. Bell and H. Dong, "A study of active screen plasma nitriding", *Surface Engineering*, Vol.18, pp.174 - 181 (2002).
- 10) C. Zhao, C. X. Li, H. Dong and T. Bell, "Study on the active screen plasma nitriding and its nitriding mechanism", *Surface & Coating Technology*, Vol.201, pp. 2320-2325 (2006).
- 11) J. C. Alves, F. O. de Araujo, K. J. B. Ribeiro, J. A. P. da Costa, R. R. M. Sousa and R. S. Sousa, "Use of cathodic cage in plasma nitriding", *Surface & Coating Technology*, Vol.201, pp.2450-2454 (2006).
- 12) 山陽特殊製鋼株式会社-ステンレス鋼カタログ, pp.18 (2007).

- 13) B. Oral, R. Hauert, U. Muller and K. H. Errunst, "Structural changes in doped a-C:H films during annealing", *Diamond and Related Materials*, Vol.4, No.4, pp.482-487 (1995).
- 14) J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon", *Material Science and Engineering*, Vol.R37, pp.129-281 (2002).
- 15) Y. Miki, A. Nishimoto, T. Sone and Y. Araki, "Residual stress measurement in DLC films deposited by PBIID method using Raman microprobe spectroscopy", *Surface & Coatings Technology*, Vol.283, pp.274-280 (2015).
- 16) C. Thomsen and S. Reich, "*Ab initio* determination of the phonon deformation potentials of graphite" *Physical Review*, Vol.B65, pp.403-405 (2002).
- 17) J. M. Calleja, J. Kuhl and M. Cardona, "Resonant Raman scattering in diamond", *Physical Review*, Vol.B17, pp.876-883 (1978).
- 18) B. T. Kelly, "Phys. of Graphite", Applied Science Publishers Ltd, London, pp.43-50 (1981).
- 19) X.-Y. Li, Y. Sun and T. Bell, "The stability of the nitrogen S-phase in austenitic stainless steel", *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 90, pp.901-907 (1999).
- 20) M. Chemkhi, D. Reiraint, A. Roos, C. Garnier, L. Waltz, C. Demangel and G. Proust, "The effect of surface mechanical attrition treatment on low temperature plasma nitriding of an austenitic stainless steel", *Surface & Coating Technology*, Vol.221, pp.191-195 (2013).
- 21) 宮川英明, 小田明, "18Cr-8Ni オーステナイト系ステンレス鋼予ひずみ材の X 線の弾性定数測定", *材料*, Vol.28, pp.218-222 (1979).
- 22) T. Y. Isui, W. C. Oliver and G. M. Pharr, "Influence of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation : Part 1 Experimental studies in a aluminum alloy", *Journal of Material Research*, Vol.11 pp.752-759 (1996).
- 23) B. Oral, K. H. Emst and C. J. Schmutz, "Adhesion and structural changes of multi-layered and multi-doped a-C:H films during annealing", *Diamond and Related Materials*, Vol.5, No.9, pp.932-937 (1996).

第7章 総論

切削工具、金型および各種機械部品の耐熱性、耐摩耗性ならびに耐腐食性などの特性を向上させるために、種々のドライコーティング法を用いて窒化チタン (TiN)、窒化クロム (CrN) および窒化アルミニウム (AlN) などの様々な窒化物系の硬質膜が用いられている。化学的蒸着 (CVD) 法および物理的蒸着 (PVD) 法によるドライプロセスを活用して、硬さなど所望する機械的諸特性を有するこれら硬質膜を成膜するためには、成膜方法の選定や成膜条件について検討を加えなければならない。一方、ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜を中心とした炭素系皮膜が、現状で使用可能な部品や製品の材料特性を活かし、かつ材料表面に低摩擦・低摩耗、ならびに耐焼付き性などの種々の機械的諸特性を付与することができる表面改質膜の代表として、近年盛んに用いられるようになってきている。これらドライプロセスを活用して成膜した硬質膜はプラズマを用いた表面改質膜であり、プラズマ表面改質膜には成膜過程で生じる応力が蓄積されている。成膜した硬質膜に存在している残留応力は基板との密着性を左右する大きな要因である。ドライコーティングにより成膜した硬質膜に存在する残留応力と機械的諸特性に関しては多くの研究成果が報告されており、硬さに代表される機械的諸特性と残留応力との間には相関関係が認められている。

硬質膜に存在する残留応力を測定する方法として、バルジ法、反り法、X線法およびラマン分光法がある。これらの残留応力測定方法のうちX線残留応力測定法は硬質膜の厚さ方向全体に存在する残留応力を平均化して評価することができる非破壊方法であるため、X線による硬質膜の残留応力測定は、非常に有用となる。しかし、ドライコーティング法を用いて成膜した硬質膜は、優先配向性を示すことが報告されており、優先配向性を示す硬質膜は巨視的な等方均質体ではないため、通常の方法を用いたX線残留応力測定法は適用できない。また、長時間安定して硬質膜の機械的諸特性を維持するためには、優先配向性を示す硬質膜に対してもその機械的諸特性に大きな影響を及ぼす残留応力に関する情報を得る必要がある。しかし、実際に優先配向した硬質膜に存在する残留応力を評価した研究数は少なく、アルミニウムに代表される軽量の金属上に成膜した優先配向膜に存在する残留応力を評価して機械的諸特性との関連について検討した報告、ならびに優先配向した酸窒化膜に存在する残留応力を評価して機械的特性との関連について検討した報告は、見当たらない。

このような背景のもと、本研究では、[111] 優先配向および [110] 優先配向した窒化チタン (TiN) 膜ならびに [100] 優先配向した酸窒化クロム ($\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$) 膜のX線残留応力測定方法を構築し、硬さに代表される機械的諸特性との関係について検討した。さらに、新たに、オーステナイト系ステンレス鋼をプラズマ窒化して形成したS相 (拡張オーステナイト相： γ_N 相) のX線的弾性定数およびX線応力定数を測定し、S相に存在するX線残留応力値を求めた。一方、DLC膜は非晶質の硬質膜であるため、X線による残留応力測定ができない。そのため、ドライコーティング法によって成膜したDLC膜の残留応力測定は、基板の反りから求めている。本研究では、新たに、顕微ラマン分光法を用いたDLC膜の残留応力測定方法を提案し、基板の反りから求めたDLC膜の残留応力との相関およびG

ピークのラマンシフトの変動から得られた DLC 膜に存在する残留応力と硬さとの相関について検討した。さらに、提案した顕微ラマン分光法による DLC 膜の残留応力測定方法を、S 相上に成膜した DLC 膜に適用して評価を行った。

プラズマ表面改質膜に存在する残留応力を主とした本研究において、得られた詳細な結果については、第 2 章から第 6 章の各章の結言に記載しているが、それらをさらに要約してまとめると、以下のとおりとなる。

第 1 章では、本研究の背景および目的、優先配向した立方晶系多結晶膜の X 線応力解析、顕微ラマン分光法によるシリコンの応力解析、ならびに本論文の構成について記述した。

第 2 章では、ドライコーティング法のうちアークイオンプレーティング (AIP) 法およびイオンビームミキシング (IBM) 法を用いて、アルミニウム合金基板上に TiN 膜を成膜し、基板の軟化を防止するための成膜条件と硬さとの関係、ならびに TiN 膜の結晶配向性について検討を加えた。構築した二点残留応力測定法を用いて、成膜した [111] 優先配向および [110] 優先配向を示す TiN 膜に存在する残留応力を求め、機械的諸特性との相関について検討した。その結果、AIP 法の場合、バイアス電圧の増加にともない TiN 膜は (111) 回折面に強く優先配向するようになり、[111] 結晶配向性が向上していた。また、バイアス電圧が同一であれば 0.5 Pa~2.0 Pa の範囲で成膜圧力が変化しても、TiN 膜の結晶配向性には変化が認められなかった。一方、IBM 法の場合、TiN 膜は (220) 回折面が強く優先配向しており、TiN の [110] 軸が皮膜の法線方向に強く配向していた。TiN 膜の X 線残留応力測定には、構築した (111) 回折面による二点残留応力測定法および (220) 回折面による二点残留応力測定法を適用した。その結果、[111] 優先配向した TiN 膜には約 -6.3 GPa ~ -4.6 GPa の非常に大きな圧縮の残留応力が存在し、[110] 優先配向した TiN 膜には、-3.9 GPa ~ -3.3 GPa の大きな圧縮の残留応力が存在していることがわかった。さらに、AIP 法の場合、成膜圧力 1.0 Pa、バイアス電圧 -80 V で TiN 膜を成膜した試料では基板が約 10% 軟化しているにもかかわらず、最も硬さの低い A1050 基板を用いた場合でも、摩耗痕の深さは約 5 μm であり、未処理基板の約 1/12 まで耐摩耗性を著しく改善することができることがわかった。

第 3 章では、非平衡型マグネトロンスパッタリング (UBMS) 法を用いて、シリコン基板および薄板ガラス基板上に酸素含有量の異なる酸窒化クロム ($\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$) 膜を成膜し、硬さやヤング率等の機械的諸特性について検討を加えた。構築した二点残留応力測定法を用いて、成膜した [100] 優先配向を示す $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜に存在する残留応力を求め、膜中の酸素含有量と残留応力との相関について検討を行った。その結果、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜中の Cr 含有値は Ar + O₂ 混合ガス流量が増大しても変化せずほぼ一定値を示すが、Ar + O₂ 混合ガス流量が増加するにつれて $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜中の O 含有量は約 25 at% まで増加し、逆に N 含有量は約 30 at% まで直線的に減少することを明らかにした。 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜はすべて CrN (200) 回折線のみが強く現れており、膜表面では [100] 方位が薄膜表面とほぼ平行に配向していることを示した。また、Ar + O₂ 混合ガス流量の増加にともない CrN (200) 回折線の強度は減少し、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の非晶質化が進行することを確認した。 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 薄膜と薄板ガラス基板との熱膨張係数の差によって生じる熱残留応力を求めた結果、成膜後の

Cr(N_{1-x}O_x) 膜に付与される熱残留応力は $-0.43 \text{ GPa} \sim -0.58 \text{ GPa}$ であることがわかった。また、Cr(N_{1-x}O_x) 膜の 311 回折線による二点残留応力測定を行った結果、成膜後の Cr(N_{1-x}O_x) 膜に存在する X 線残留応力値は、Ar + O₂ 混合ガスを使用しない場合、約 -1.4 GPa であり、圧縮の残留応力を示していた。Cr(N_{1-x}O_x) 膜に存在する圧縮の残留応力は、Ar + O₂ 混合ガス流量の増大にともない減少し、 $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上の酸素供給量では膜中に存在する残留応力のほとんどは熱残留応力で支配されていることが判明した。Cr(N_{1-x}O_x) 膜の結晶格子は、Ar + O₂ 混合ガス流量の増大にともない Jahn-Teller 効果によって膜表面と垂直方向に格子が伸展しているものと考えられた。Cr(N_{1-x}O_x) 膜の赤外分光スペクトルを測定した結果、Cr(N_{1-x}O_x) 膜は $400 \text{ cm}^{-1} \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域においてブロードな吸収スペクトルを示し、岩塩型構造を有する CrN に相当する吸収スペクトルが得られた。また、成膜した Cr(N_{1-x}O_x) 膜を大気雰囲気 873 K 以上の温度で熱処理すると、ブロードな赤外吸収スペクトル上に Cr₂O₃ の TO フォノンに起因する急峻な赤外吸収ピークが現れた。Cr(N_{1-x}O_x) 膜の表面抵抗率は、Ar + O₂ 混合ガス流量が増加するにつれて $10^2 \Omega/\square$ から $10^{11} \Omega/\square$ まで広範囲に変化することを明らかにした。

第 4 章では、ドライコーティング法のうちプラズマイオン注入成膜 (PBIID) 法を用いて、薄板ガラス基板上に DLC 膜を成膜し、成膜条件と硬さやヤング率との関係について検討した。また、成膜後の基板の反り量から DLC 膜に存在する残留応力を求め、機械的諸特性との相関について検討した。さらに、PBIID 法を用いて、炭化珪素 (SiC) の微粉末によるピーニング処理を施した合金工具鋼 (SKD11) 基板上に DLC 膜を成膜し、DLC 膜の密着性に及ぼす微粒子ピーニング処理の影響について検討を行い、錠剤成形用金型への適用についても検討を加えた。その結果、バイアス電圧および繰り返し周波数の増加にともない、成膜速度および成膜温度も増加するが、DLC 膜のヤング率および硬さは減少することを確認した。DLC 膜の硬さは、G ピークのラマンシフトおよび G ピークと D ピークの積分強度比 ($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$) が増加するにつれて減少する傾向を示した。成膜時間のみを変えて膜厚の異なる DLC 膜を成膜した場合、G ピークのラマンシフトの増加にともない、DLC 膜中に存在する圧縮の残留応力も増加し、DLC 膜の膜厚が大きくなるにつれて圧縮の残留応力値は大きくなっていることを確認した。DLC 膜中に存在している圧縮の残留応力は、バイアス電圧および繰り返し周波数の増加にともない約 -1.0 GPa から -0.2 GPa まで減少するが、DLC 膜中に存在する圧縮の熱残留応力は、 0 GPa から -0.6 GPa まで増加することを示した。PBIID 法を用いて成膜した DLC 膜の硬さと残留応力との間には、非常に良好な直線関係が有することを認めた。一方、SKD11 基板を SiC 微粒子ピーニング処理することによって、加工誘起マルテンサイト変態にともなう表面近傍での体積膨張が生じて圧縮の残留応力値および硬さが増大し、基板表面近傍の圧縮の残留応力値の増大が G ピークのラマンシフトの変動を起こしていることを明らかにした。SKD11 基板を SiC 微粒子ピーニング処理することによって生じる微細な凹凸は、DLC 膜の表面性状にも反映されており、この微細な凹凸が DLC 膜の剥離の周辺部への伝搬を抑制していることが確認できた。SKD11 基板を SiC 微粒子ピーニング処理することによって、基板と DLC 膜との密着性は大幅に増大し、スクラッチ試験の結果、約 38 N の密着力を有していることがわかった。以上の結果を基に錠剤

成形用金型（杵）について、酸化マグネシウム製剤を用いた打錠試験を行った。その結果、硬質クロムメッキを施した杵には外周部において約 0.2 mm 幅が摩耗し、リング状の摩耗痕も肉眼で確認することができ、打錠回数が約 10,000 回を超えると、ステッキングが生じ、大幅な錠剤硬さの減少が生じていた。窒化クロム膜を成膜した杵の場合、外周部から内側の約 1/4 径のところでは窒化クロム膜の剥離が認められ、打錠回数が約 7,200 回を超えるとステッキングが生じ、大幅な錠剤硬さの減少が生じた。一方、SiC 微粒子ピーニング処理した基材上に DLC 膜を成膜した杵の場合、外周部での型摩耗、リング状の摩耗痕および皮膜の剥離はほとんど認められなかった。また、打錠回数が約 300,000 回を超えても、ステッキングおよびキャッピングの打錠障害を起こすことなく、長寿命化が図れた。

第 5 章では、薄板基板の反り量から DLC 膜に存在する残留応力を求めるのではなく、他の非破壊評価方法のうち顕微ラマン分光法を用いて DLC 膜に存在する残留応力を評価する方法について検討を行い、グラファイト構造に帰属される G ピークのラマンシフトから DLC 膜に存在する残留応力を見積もる手法を提案した。さらに、G ピークのラマンシフトから求めた残留応力と硬さとの相関について検討を加えた。その結果、基板の反りから求めた残留応力値と G ピークのラマンシフト値との間には、非常に良い直線関係が成り立つことを明らかにした。DLC 膜中の sp^3/sp^2 結合比および水素含有量を用いてフォノン変形ポテンシャル定数を見積もることによって、DLC 膜の G ピークのラマンシフトと DLC 膜に存在する残留応力との関係式を見積もることが可能であることを示した。圧力 1.0 Pa で成膜した DLC 膜の場合、無ひずみ状態の DLC 膜の G ピークのラマンシフトは、G ピークのラマンシフトから求めた応力定数は基板の反りから求めた応力定数と良く一致しており、圧力 1.0 Pa で成膜した DLC 膜において C_7H_8 ガスを用いた場合の応力定数(単位: $GPa \cdot (cm^{-1})^{-1}$)は、 C_2H_2 ガスを用いた場合の応力定数よりも大きくなることを明らかにした。D ピークのラマンシフトは DLC 膜中に存在する残留応力に依存せず、ほぼ一定のラマンシフト値を示し、 1420 cm^{-1} からの D バンドのラマンシフトのずれ量は 1560 cm^{-1} からの無ひずみ G バンドのラマンシフトのずれ量と良く一致していた。これらの結果を基にして、顕微ラマン分光法により G ピークのラマンシフトから求めた DLC 膜に存在する残留応力とナノインデンテーション硬さとの関係について検討した結果、DLC 膜に存在する圧縮の残留応力が増大するほど、DLC 膜のナノインデンテーション硬さも増大しており、DLC 膜に存在する圧縮の残留応力が硬さに大きな影響を与えていることを明らかにした。

第 6 章では、直流プラズマ窒化 (DCPN) 法およびアクティブスクリーンプラズマ窒化 (ASPN) 法を用いてオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304) 表面を窒化処理し、S 相 (拡張オーステナイト相: γ_N 相) を形成させた。その S 相の X 線の弾性定数および X 線応力定数 K を測定し、S 相に存在する X 線残留応力について検討を行った。さらに、プラズマ CVD 法を用いて S 相上に DLC 膜を成膜し、第 5 章において提案した顕微ラマン分光法による残留応力測定法を適用して、S 相上に成膜した DLC 膜に存在する残留応力について検討を加えた。その結果、DCPN 法および ASPN 法によって形成した窒化層には S 相の他に $\gamma'-Fe_4N$ 相が混在し、その $\gamma'-Fe_4N$ 200 回折線が重複した γ_N 200 回折線を用いて S 相の X 線の弾性定数および X 線応力定数 K を測定することができ、DCPN 法で形成した S 相の X 線の弾

性定数および X 線応力定数 K は、それぞれ 202 GPa および $-2365 \text{ MPa} \cdot \text{deg}^{-1}$ であった。一方、ASPN 法で形成した S 相の X 線的弾性定数および X 線応力定数 K は、それぞれ 153 GPa および $-1809 \text{ MPa} \cdot \text{deg}^{-1}$ であった。得られた X 線的弾性定数を基に S 相に存在する残留応力を求めた結果、 -5.3 GPa および約 -2.6 GPa であることを示した。DLC 膜中の sp^3/sp^2 結合比および水素含有量を用いてフォノン変形ポテンシャル定数を見積もることによって、DLC 膜中の G ピークのラマンシフトと DLC 膜に存在する残留応力との関係式を得た。DCPN 法および ASPN 法により形成した S 相に存在する圧縮の残留応力値には大きな差を認めたが、それらの S 相上に成膜した DLC 膜は約 -3 GPa のほぼ同じ圧縮の残留応力を示すことを確認した。S 相に存在する圧縮の残留応力の増大は、S 相に含有される γ' - Fe_4N 相の増大が寄与していると考えられるが、S 相や DLC 膜に存在している大きな圧縮の残留応力が硬さ試験時の圧子の押し込み深さおよび接触面積の減少を引き起こし、S 相や DLC 膜のヤング率および硬さを増大させていると考えられた。

一連の本研究結果を通じて、プラズマを用いた表面改質膜のうち、等二軸応力状態にある優先配向した硬質膜に存在する残留応力を、X 線による二点残留応力測定法により測定することが非常に有用であることを見出した。また、X 線による二点残留応力測定法を用いて求めたプラズマ表面改質膜と機械的諸特性との関係について検討した結果、優先配向した窒化チタン硬質膜の硬さと残留応力との間には良好な相関関係にあることを確認することができた。さらに、窒化クロムへの酸素固溶による構造変化を明らかにし、優先配向した酸窒化クロム膜に対する X 線による二点残留応力測定法を適用することによって、酸素の固溶による残留応力の緩和挙動を明らかにすることができた。鉄鋼基板と DLC 膜との密着性を向上させる方法の一つとして炭化珪素粉末による微粒子ピーニング処理を行い、大幅な密着性の向上を確認することができた。一方、非晶質なプラズマ表面改質膜である DLC 膜に存在する残留応力について、顕微ラマン分光法により測定する方法を新たに提案することができ、DLC 膜の硬さと G ピークのラマンシフトから得られた残留応力との間には良好な相関関係があることを見出した。顕微ラマン分光法による DLC 膜の残留応力測定方法を S 相 (拡張オーステナイト相: γ_{N} 相) 上に成膜した DLC 膜に適用して評価することができた。とくに、種々のドライプロセスを用いて成膜している DLC 膜の応力状態を把握して評価することは、密着性の観点からも非常に重要である。X 線回折法やラマン分光測定は、プラズマ表面改質膜の結晶構造、結合状態および応力状態を評価できる非破壊試験法である。今後、様々な特徴を有するプラズマ表面改質膜の応力状態を評価するにあたり、X 線残留応力測定や顕微ラマン分光測定による非破壊応力測定法を用いた残留応力測定法が適用され、機能性膜の適用分野がさらに拡大していくことに期待する。

謝 辞

本研究を遂行し本論文をまとめるにあたり種々ご懇切なご指導およびご鞭撻を賜りました、関西大学化学生命工学部 教授 西本明生博士に深甚なる敬意と感謝を表します。本論文に対して貴重な御助言および御教示を賜りました、関西大学化学生命工学部 教授 幸塚広光博士ならびに教授 竹下博之博士に心より厚く敬意と感謝の意を表します。さらに、本研究を遂行し本論文をまとめるにあたり種々のご支援およびご協力を賜りました、元東大阪市立産業技術支援センター所長 曾根匠博士に心より厚く敬意と感謝の意を表します。

TiN 膜に存在する残留応力を測定するにあたり熱心なご指導およびご助言を賜りました、元徳島大学工学部 教授 英崇夫博士ならびに徳島大学理工学部 教授 日下一也博士に心より感謝の意を表します。酸化窒化クロム $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の機能性評価を遂行するにあたり有益なご支援を賜りました、奈良工業高等専門学校 准教授 平井誠博士に感謝の意を表します。また、 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の諸特性を評価するにあたりご協力いただきました元奈良工業高等専門学校の浦岡泰之氏および杉山恭平氏に感謝いたします。 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 膜の成膜にご協力いただきました元奈良県産業振興総合センターの福垣内学氏に感謝いたします。なお、膜面内の X 線回折試験にご協力いただきました株式会社リガクの浜田光博氏に感謝いたします。

プラズマイオン注入成膜 (PBIID) 法により成膜した DLC 膜のトライボロジー特性を評価するにあたり種々熱心なご指導およびご助言を賜りました、同志社大学理工学部 教授 平山朋子博士ならびに同志社大学 学長 松岡敬博士に心より感謝の意を表します。また、DLC 膜のトライボロジー特性を評価するにあたりご協力いただきました元同志社大学大学院生の中井貴美子氏および川添祐介氏に感謝いたします。スクラッチ試験機の使用にあたりご協力いただきました株式会社栗田製作所 代表取締役社長 栗田好雄氏、西村芳美博士および杉原雅彦氏に感謝いたします。なお、DLC 膜の機械的特性の評価にあたりご助言を賜りました、奈良工業高等専門学校機械工学科 教授 和田任弘博士に感謝いたします。

顕微ラマン分光測定 of 解析等にあたり有益なご意見を賜りました、名城大学理工学部 教授 来海博央博士に心より感謝の意を表します。また、直流プラズマ窒化 (DCPN) 法およびアクティブスクリーン窒化 (ASPEN) 法によるオーステナイト系ステンレス鋼への S 相の形成に際しご協力いただきました元関西大学大学院生の民谷隆純氏に感謝いたします。

本研究を遂行するにあたりご支援およびご協力を賜りました、元奈良県工業技術センターの谷口正氏、荒木弘治博士、永塚工業株式会社の荒木淑司氏、株式会社カイバラ 代表取締役 貝原剛氏、ならびに独立研究開発法人産業技術総合研究所九州センター 所長代理 堀野裕治博士に深く感謝いたします。なお、本研究の実施と取りまとめに際しご便宜を与えていただきました、奈良県産業・雇用振興部 理事 村上伸彦氏および奈良県産業振興総合センター生活・産業技術研究部 部長 浅野誠氏に深く感謝いたします。

X 線による構造解析および X 線に関する研究開発に対し興味を与えていただき支えていただきました、元三重大学工学部 教授 神谷寛一博士に深く感謝いたします。

最後に、本論文を作成するにあたり、絶えず暖かい励ましと援助をしていただいた妻の優子に感謝いたします。

研究業績

[本論文で使用した学術論文（審査あり）]

- 1) 三木靖造, 谷口正, 日下一也, 英崇夫, 米谷英治, “アーカイオンプレーティング法によるアルミニウム基板への TiN 膜の形成とその機械的特性”, 日本機械学会論文集 (A 編), Vol.65, No.635, pp.1635-1641 (1999). 平成 11 年 7 月 25 日 ○第 2 章
- 2) Yasuhiro Miki, Tadashi Taniguchi, Takao Hanabusa, Kazuya Kusaka and Tatsuya Matsue, “X-Ray Stress Measurement and Mechanical Properties of TiN Films Coated on Aluminum and Aluminum Alloy Substrates by Arc Ion Plating and Ion Beam Mixing”, Material Science Research International, Vol.6, No.4, pp.243-248 (2000). 平成 12 年 12 月 15 日 ○第 2 章
- 3) Yusuke Kawazoe, Morimasa Nakamura, Tomoko Hirayama, Takashi Matsuoka and Yasuhiro Miki, “Improved Adhesion Properties of DLC Film Using Silicon-Carbide Fine Particle Bombardment”, Journal of Advanced Mechanical Design, System, and Manufacturing, Vol.2, No.6, pp.961-970 (2008). 平成 20 年 10 月 31 日 ○第 4 章
- 4) Yasuhiro Miki, Akio Nishimoto, Takumi Sone and Yoshiji Araki, “Residual stress measurement in DLC films deposited by PBIID method using Raman microprobe spectroscopy”, Surface & Coatings Technology, Vol.283, pp.274-280 (2015). 平成 27 年 10 月 28 日 ○第 5 章
- 5) 三木靖造, 西本明生, 民谷隆純, “プラズマ窒化法によりオーステナイト系ステンレス鋼表面に形成した S 相の X 線残留応力および S 相上に成膜した DLC 膜の残留応力測定”, 材料, Vol.65, No.7, pp.517-524 (2016). 平成 28 年 7 月 15 日 ○第 6 章

[本論文で使用した学術論文（審査なし）]

- 1) 三木靖造, 谷口正, 松岡敬, 佐々木健治, 福士剛好, 結城保, 合志博之, 堀野裕治, “DLC 膜の密着性に及ぼす SiC ショットブラスト処理の影響”, 奈良県工業技術センター研究報告 (ISSN 1346-0749), No.32, pp.1-7 (2006). 平成 18 年 6 月 30 日 ○第 4 章
- 2) 福垣内学, 平井誠, 浦岡泰之, 浅野誠, 三木靖造, “UBMS 法による Cr-N-O 薄膜の作製”, 奈良県工業技術センター研究報告 (ISSN 1346-0749), No.38, pp.21-24 (2012). 平成 24 年 6 月 30 日 ○第 3 章

[本論文に関連した口頭発表・ポスター発表]

- 1) 三木靖造, 谷口正, 日下一也, 英崇夫, 米谷英治, “アーカイオンプレーティング法により作製したアルミニウム基板上の TiN 膜の摩耗特性”, 日本機械学会関西支部第 73 期定時総会講演会, (1998). 平成 10 年 3 月 23 日
- 2) 三木靖造, 谷口正, 日下一也, 英崇夫, 米谷英治, “アーカイオンプレーティング法によるアルミニウム基板への TiN 膜の形成と残留応力”, 日本機械学会関西支部第 73 期定時総会講演会, (1998). 平成 10 年 3 月 24 日

- 3) 三木靖浩, 谷口正, 日下一也, 英崇夫, 米谷英治, “アーカイオンプレーティング法によるアルミニウム基板への TiN 膜の形成とその機械的特性”, 日本材料学会第 34 回 X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, pp.49-54 (1998). 平成 10 年 7 月 23 日
- 4) 三木靖浩, 谷口正, 曾根匠, “ラマン分光法による DLC 膜の残留応力測定”, 日本材料学会第 49 回学術講演論文集, pp.275-276 (2000). 平成 12 年 5 月 19 日
- 5) 三木靖浩, 谷口正, 黒川悟, “TiN 薄膜の抵抗率に及ぼす残留応力の影響”, 日本材料学会第 49 回学術講演論文集, pp.295-296 (2000). 平成 12 年 5 月 19 日
- 6) Takao Hanabusa, Yasuhiro Miki, Tatsuya Matsue and Kazuya Kusaka, “The Effect of Residual Stress on the Wear Behavior of TiN Films on Aluminum Substrates”, The 6th International Conference on Residual stresses (ICRS-6), Vol.2, pp.827-836 (2000). 平成 12 年 7 月 11 日
- 7) 三木靖浩, 谷口正, 山内尚彦, 曾根匠, “ラマン分光法による DLC 膜の残留応力測定”, 日本材料学会第 36 回 X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, pp.180-183 (2000). 平成 12 年 9 月 7 日
- 8) 三木靖浩, 西村芳美, 杉原雅彦, 堀野裕治, “プラズマイオン注入・成膜(PBIID)法によって作製した DLC 膜の残留応力測定”, 日本材料学会第 39 回 X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, pp.190-195 (2004). 平成 16 年 9 月 17 日
- 9) 三木靖浩, 浅野誠, 中井貴美子, 平山明子, 松岡敬, 中山明, “シリコン含有炭素系皮膜直下の鉄鋼基板表面近傍の残留応力挙動”, 第 50 回日本学術会議材料工学連合講演会講演論文集, pp.85-86 (2006). 平成 18 年 12 月 13 日
- 10) 三木靖浩, 福垣内学, “Si 含有炭素系膜および基材界面近傍における残留応力挙動”, 日本材料学会第 60 期学術講演会講演論文集, pp.25-26 (2011). 平成 23 年 5 月 25 日
- 11) 三木靖浩, 福垣内学, 浅野誠, 裏岡泰之, 平井誠, “UBMS 法で成膜した酸窒化クロム薄膜の X 線残留応力測定”, 日本材料学会第 61 期学術講演会講演論文集, pp.291-291 (2012). 平成 24 年 5 月 27 日
- 12) Yasuhiro Miki, Akio Nishimoto, Takumi Sone and Yoshiji Araki, “Residual Stress Measurement in DLC Films Using Raman Microprobe Spectroscopy” (Poster P3-3), Abstract of 9th Asian-European International Conference On Plasma Surface Engineering (AEPSE2013), pp.65 (2013). 平成 25 年 8 月 28 日
- 13) Yasuhiro Miki, Akio Nishimoto, Takumi Sone and Yoshiji Araki, “Residual Stress Estimated from Raman Shift of G Band in DLC Films” (Poster PO1005), Abstract of 14th International Conference On Plasma Surface Engineering (PSE2014), pp.204 (2014). 平成 26 年 9 月 15 日
- 14) 三木靖浩, 西本明生, 曾根匠, 荒木淑司, “プラズマイオン注入成膜(PBIID)法を用いて成膜した DLC 膜の顕微ラマン分光法による残留応力測定”, 第 78 回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, pp.55-56 (2014). 平成 26 年 11 月 27 日

[本論文に関連した講演会]

- 1) 三木靖浩, “DLC 膜の応用事例と研究開発”, 関西潤滑懇談会 7 月例会, 平成 17 年 7 月 14 日(木)
- 2) 三木靖浩, “DLC 膜の密着性向上と金型への適用”, イオンプラズマフォーラム第 17 回三次元イオンプロセス研究会, 平成 17 年 10 月 21 日
- 3) 三木靖浩, “錠剤成形金型への DLC 膜の適用”, イオンプラズマフォーラム第 18 回三次元イオンプロセス研究会, 平成 18 年 12 月 15 日
- 4) 三木靖浩, “DLC 膜の測色測定と残留応力測定”, 第 37 回ドライコーティング研究会, 平成 25 年 4 月 26 日
- 5) 三木靖浩, “X 線等による各種表面処理材の残留応力測定”, 日本熱処理技術協会西部支部熱処理中堅技術者講習会, 平成 25 年 7 月 26 日
- 6) 三木靖浩, “プラズマイオン注入・成膜(PBIID)法によって成膜した DLC 膜の機械的諸特性と残留応力”, 日本電気加工学会第 71 回電気加工懇話会, 平成 25 年 10 月 18 日
- 7) 三木靖浩, “窒化配向膜および DLC 膜の残留応力測定”, 第 80 回日本熱処理技術協会講演大会依頼講演, 平成 27 年 12 月 16 日

[その他の学術論文 (審査あり)]

- 1) 荒木弘治, 三木靖浩, 谷口正, 近藤喜之, 薬師寺正雄, “イオンビームミキシング法によって作製した Ti-N 膜のダイナミック硬さ”, 熱処理, Vol.37, No.4, pp.238-242 (1997). 平成 9 年 8 月 1 日
- 2) 三木靖浩, 荒木弘治, 谷口正, 西端裕史, 薬師寺正雄, “イオンビームミキシング法によって作製した Ti-N 系膜の残留応力と諸特性”, 材料, Vol.45, No.8, pp.933-938 (1997). 平成 9 年 10 月
- 3) 荒木弘治, 三木靖浩, 谷口正, 近藤喜之, 薬師寺正雄, “イオンビームミキシング法によって作製した Ti-N 膜を被覆したドリルの切削性能”, 熱処理, Vol.38, No.2 pp.96-105 (1998).平成 10 年 4 月
- 4) Keisuke Tanaka, Toshimasa Ito, Yoshiaki Akiniwa, Hirohisa Kimachi and Yasuhiro Miki, “X-Ray Stress Measurement of TiN Thin Film with <110> Fiber Texture under External Loading”, Material Science Research International, Vol.6, No.4, pp.231-236 (2000). 平成 12 年 10 月
- 5) Tadahiro Wada, Jun Nakanishi, Yasuhiro Miki, Makoto Asano, Koji Iwamoto and Hiroyuki Hanyu, “Surface Modification of Aluminum Alloy Using Plasma Based Ion Implantation and Deposition”, Advanced Materials Research, Vols.488-489, pp.960-966 (2012). 平成 24 年 5 月 15 日
- 6) Tadahiro Wada, Jun Nakanishi, Yasuhiro Miki, Makoto Asano, Koji Iwamoto and Hiroyuki Hanyu, “Surface Modification of 6061 Aluminum Alloy Using Plasma Based Ion Implantation and Deposition”, Advanced Science Letters, Vol.19, 8, pp.2317-2321 (2013). 平成 25 年 8 月 1 日

[その他の学術論文（審査なし）]

- 1) 三木靖造, 中井猛夫, 西村敬一, 三橋正典, 横山敦士, 大谷憲一, 矢口修一, 遠藤宜裕, 中川隆, 上田好香, 桐山明義, 東守哉, 石丸武, 砂流雅之, “金型内一体成形による複合射出製品の高度化に関する研究～界面接着性能の改善～”, 奈良県工業技術センター研究報告 (ISSN 1341-0369), No.29, pp.5-12 (2003). 平成 15 年 6 月 30 日
- 2) 浅野誠, 三木靖造, 谷口正, 松岡敬, 平山朋子, 中井貴美子, “無潤滑加工を目指した切削工具用 DLC 膜の開発 (第 1 報) : DLC 膜の耐熱性に及ぼす Si の添加効果”, 奈良県工業技術センター研究報告 (ISSN 1346-0749)”, No.33, pp.11-16 (2007). 平成 19 年 6 月 30 日
- 3) 三木靖造, 首藤明子, 辻坂敏之, 若子倫菜, “食品加工廃棄物を利用した新規天然繊維の開発”, 奈良県工業技術センター研究報告, No.33, pp.1-4 (2007). 平成 19 年 7 月 12 日
- 4) 三木靖造, 辻坂敏之, 若子倫菜, 安田則彦, 濱崎貞弘, 織田博則, 桔梗谷正, 辻野孝, 中土井雄, “カキポリフェノールの濃染化と光退色抑制”, 奈良県工業技術センター研究報告, No.36, pp.1-6 (2010). 平成 22 年 6 月 30 日
- 5) 三木靖造, 福垣内学, “Si 含有炭素系膜の機械的特性及び基材表面近傍における残留応力挙動”, 奈良県工業技術センター研究報告 (ISSN 1346-0749)”, No.37, pp.1-6 (2011). 平成 23 年 6 月 30 日
- 6) 三木靖造, 濱崎貞弘, “柿渋の高速製造と柿渋染め”, 繊維製品消費科学, Vol.52, No.8, pp.501-504 (2011). 平成 23 年 8 月
- 7) 三木靖造, “カキポリフェノール(柿渋)の光退色抑制”, 染色研究, Vol.55, No.3, pp.56-63 (2011). 平成 23 年 12 月
- 8) 三木靖造, 梅本博一, 林達郎, 樋口裕輝, 平山彰良, “超音波振動で加振した金型による金属板の深絞り成形”, 奈良県産業振興総合センター研究報告, No.41, pp.1-4 (2015). 平成 27 年 6 月 30 日

[その他の口頭発表]

- 1) 三木靖造, 荒木弘治, 谷口正, 近藤喜之, 薬師寺正雄, “イオンビームミキシング法によって作製した Ti-N 系膜の残留応力と諸特性, 日本材料学会第 33 回 X 線材料強度に関する討論会講演論文集, pp.54-60 (1996). 平成 8 年 12 月 6 日

[その他の講演会]

- 1) 三木靖造, “DLC 膜の密着性に及ぼす Si 添加効果”, 第 20 回微粒子衝突表面改質研究会, 平成 20 年 3 月 7 日
- 2) 三木靖造, “DLC 膜の応用事例と奈良県工業技術センターにおける DLC 膜関連の研究開発”, 京都 DLC 製膜研究会, 平成 23 年 9 月 14 日