



## 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 [論文要旨及び審査の要旨]

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	<a href="http://hdl.handle.net/10112/10635">http://hdl.handle.net/10112/10635</a>

	[6]
氏 名	三木 靖浩 <small>みき やすひろ</small>
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	博第492号
学位授与の日付	平成28年9月16日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	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
論文審査委員	主査教授 西本 明 生 副査教授 幸塚 広 光 副査教授 竹下 博 之

## 論文内容の要旨

### 《概要》

プラズマを用いた表面改質を活用して成膜した窒化チタン (TiN)、窒化クロム (CrN) およびダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜などの硬質膜には、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。これらプラズマ表面改質膜は優先配向性を示すことが多いと報告されており、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ず、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。しかしながら、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例は少なく、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、ほとんど見当たらない。本研究では、優先配向した TiN 膜ならびに酸窒化クロム  $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  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表面に形成した S 相(拡張オーステナイト相)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ず、成膜後の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。

### 《各章の要旨》

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述べている。

第2章では、アーカ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、アルミニウム合金基板上に [111]または[110]優先配向を示す 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るとともに、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、[111] 優先配向した TiN 膜には約 $-4.6\text{ GPa}$ ～ $-6.3\text{ GPa}$ 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、 $-3.3\text{ GPa}$ ～ $-3.9\text{ GPa}$ 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  $1.0\text{ Pa}$ 、バイアス電圧 $-80\text{ V}$ 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、未処理基板の約 1/12 まで耐摩擦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 [100] 優先配向の  $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 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、[100] 優先配向の  $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 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。 $\text{Cr}(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  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、 $\text{Ar} + \text{O}_2$  混合ガス量による膜中の残留応力を評価し、 $5\text{ mL/min}$ 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を明らかにした。

第4章では、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、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検討を加えた。その結果、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周波数の増加にともない約 $-1.0\text{ GPa}$  から $-0.2\text{ GPa}$  まで減少するが、DLC 膜中に存在する圧縮の熱残留応力は、 $0\text{ GPa}$  から $-0.6\text{ GPa}$  まで増加することを示した。また、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を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ていることを確認した。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、基板と DLC 膜との密着性は大幅に増大した。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を用いた打錠試験を行った結果、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、打錠回数が約 300,000 回を超えても打錠障害を起こすことはなく、長寿命化が図れた。

第5章では、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、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、DLC 膜中の  $\text{sp}^3$  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得ることが可能であることを示した。無ひずみ状態の DLC 膜の 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い一致を示した。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、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することを確認した。

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： $\gamma_N$ 相)を形成させ、S 相の X 線の弾性定数および X 線応力定数  $K$  を測定して 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、 $\gamma_N$  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残留応力は、それぞれ 202 GPa および  $-5.3$  GPa であり、ASPN 法で形成した S 相の X 線の弾性定数および残留応力は、153 GPa および  $-2.6$  GPa であることを示した。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 のほぼ同じ残留応力を示すことを確認した。

第 7 章では、第 2 章から第 6 章において得られた詳細な結果を要約している。

## 論文審査結果の要旨

本論文の研究において申請者は、プラズマを用いた表面改質膜に存在する残留応力について、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ような、優先配向した硬質膜や DLC 膜に対して、新たな手法を構築し評価することが可能であることを見出した。具体的には、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、DLC 膜に存在する残留応力については、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にあることを見出した。さらに顕微ラマン分光法による DLC 膜の残留応力測定方法をプラズマ窒化した表面に形成した S 相上に成膜した DLC 膜に対しても適用して評価することができた。

本研究で得られた以上の結果は、プラズマ表面改質技術に貴重な知見を与えるものであり、表面改質膜の残留応力の新たな評価法として期待される。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。