

PVDコーティングしたTiN膜のX線残留応力測定とその機械的特性^{*1)}X-ray Stress Measurement and Mechanical Properties
of TiN Films Coated by Various PVD Methods三木 靖浩^{*2)}、谷口 正^{*3)}、英 崇夫^{*4)}、日下 一也^{*4)}

Yasuhiro MIKI, Tadashi TANIGUCHI, Takao HANABUSA and Kazuya KUSAKA

TiN film, 3 μm in thickness, was deposited on aluminum (JIS A1050) and aluminum alloy (JIS A2017 and JIS A5052) substrates by an Arc Ion Plating (AIP) method and Ion Beam Mixing (IBM) method. For AIP method, bias voltage and N_2 gas pressure were changed to examine their role on hardness and residual stress of TiN film. Wear experiment was also conducted using a ball-on-disk type wear apparatus. Vickers hardness tests revealed high value (HV = 1800 ~ 2400). The TiN films coated by AIP and IBM methods, respectively, exhibited high {111} and {110} preferred orientation. Residual stresses in the TiN film were measured by the two-exposure X-ray stress measuring method. Very high compressive residual stresses, -6.3 ~ -2.3 GPa, were observed. The depth of wear scars on the surface of the processed specimens were greatly shallow.

1. 緒 言

アルミニウム (Al) および Al 合金は軽量であり、電気および熱の高伝導性ひいてはリサイクル性などの優れた特徴により建築用部材、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。しかしながら、Al および Al 合金は加工性に優れている反面、展延性に優れることから、鉄鋼材料と比較して耐摩耗性に劣ることが大きな欠点である。

この欠点を克服するため、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 Al 基板および Al 合金基板上に TiN 膜を形成することを試み、基板および TiN 膜のピッカース硬さ (HV) および表面粗さ (Ra) について調査するとともに、TiN 膜に存在する残留応力を測定した。さらに、ボールオンディスクによる摩耗試験を行い、各処理基板の耐摩耗性について検討した。ちなみに Al もしくは Al 合金に AIP 法および IBM 法を適用した例はほとんどなく⁽¹⁾、成膜した皮膜の特性を評価した報告は見当たらない。

2. 実験方法

2.1 基板および TiN 膜の作製

基板には JIS 呼称 A1050 の工業用純 Al、A2017 の Al-Cu 系合金および A5052 の Al-Mg 系合金の 3 種類を使用した。また、本研究で使用したこれら A1050、A2017 および A5052 基板は、それぞれ H24、T451 および H34 の調質記号を有している。これら 3 種類の基板 (厚さ 5 mm) を 25mm × 25mm の

大きさに切断し、#600 および #1000 のエメリー紙で研磨し、パフ研磨した後、石油ベンジンおよびアセトンでそれぞれ 3 min 間、超音波洗浄して皮膜作製の基板とした。研磨後の A1050、A2017 および A5052 基板の表面粗さ (Ra) は、それぞれ 0.12、0.05 および 0.06 μm であった。

AIP 処理には神戸製鋼 (株) 製 AIP3012 型アークイオンプレーティング装置を使用した。AIP 法を用いて TiN 膜を成膜する際の基本的な装置の構成を図 1 に示す。まず、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、治具および基板に吸着したガスの放出を促進させるため、ヒータの温度を 573K および 673K とし、それぞれ 20 min 間、予熱処理した。この予熱過程において基板温度は約 423K であった。その後、ヒータの温度が約 373K になるまで基板を冷却し、チャンバ内の圧力が 0.5 Pa になるように市販の N_2 ガスを導入しながらバイアス電圧 -600V、アーク電流 60A で 1 min 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、1.0 および 2.0 Pa になるようにそれぞれ N_2 ガスを導入しながらバイアス電圧 0 ~ -80V、アーク電流 60A で Al 基板上的 TiN 膜の膜厚が 3.0 μm になるまで AIP 処理を行った。

一方、IBM 処理には (株) 日立製作所製 IMX-40-20-W 型イオンビームミキシング装置を使用した。図 2 はその概略を示したものである。まず、Al 基板をイオンビームの照射方向に対して垂直となるよう回転試料ホルダに取り付け、容器内を 10^{-4} Pa 以下に減圧し、 N_2 ガスを導入 (流量 2.3 ~ 2.5 cc/min) した。次に、加速電圧を 20kV とし、1.0 A/m^2

* 1) 本報は日本材料学会第 36 回 X 線材料強度に関する討論会で講演した概要である。

* 2) 工業材料チーム (現在交流企画チーム)

* 3) 工業材料技術チーム

* 4) 徳島大学工学部

のイオン電流密度において窒素の理論ドーズ量(N^+)換算が 1×10^{22} ions/ m^2 になるように処理時間を設定してイオン注入を行った。引き続き、窒素イオン注入時と同一の加速電圧およびイオン電流密度でTiの蒸着速度を0.25nm/sおよび0.5nm/sとして、Al基板上的TiN膜の膜厚が3.0 μ mになるまでIBM処理を行った。

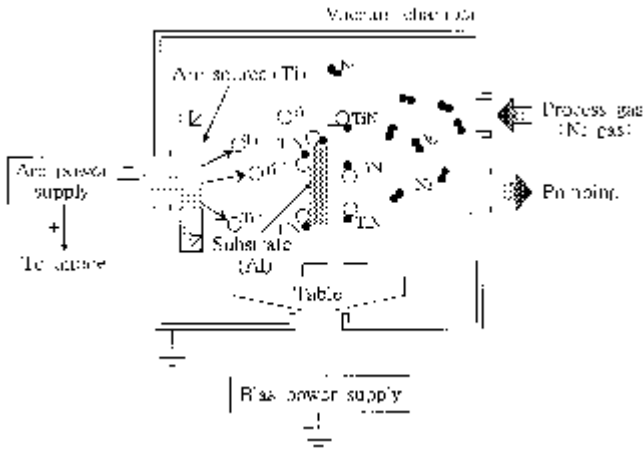


Fig.1 Schematic illustration of the apparatus for arc ion plating.

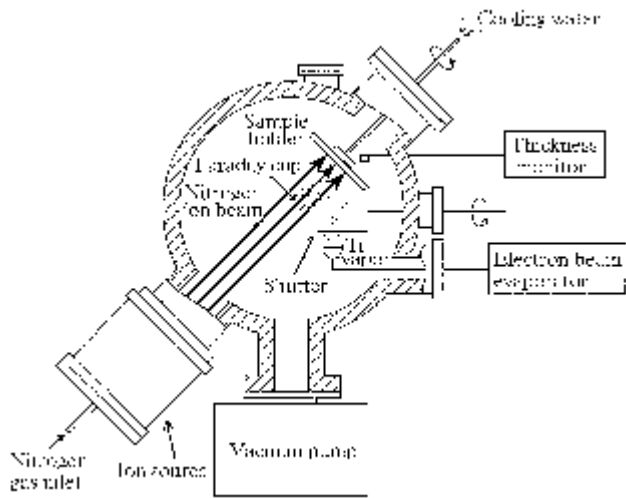


Fig.2 Schematic illustration of the apparatus for ion beam mixing.

2・2 硬さ試験およびTiN膜の残留応力測定

試験荷重 4.9×10^{-2} Nの条件でTiN膜のピッカース硬さ試験を行い、1試料について任意の5点で測定し、その平均値をTiN膜の硬さとした。また、試験荷重2.94Nの条件で基板の硬さ試験を行った。

一方、IBM処理したTiN膜およびAIP処理した試料のうちバイアス電圧-80Vで成膜した試料について成膜圧力とTiN膜に存在する残留応力との関係について検討した。

[111]優先配向および[110]優先配向した皮膜の応力は等方平面応力(σ)と仮定することができ、試料表面の法線方

向とのなす角 θ とひずみ ϵ の間には次の(1)式および(2)式が成り立つ^{(2),(3)}。

[111]優先配向した皮膜

$$= (1/2) S_{44} \sin^2 \theta + (1/3) \{ 2S_{11} + 4S_{12} - S_{44} \} \dots (1)$$

[110]優先配向した皮膜

$$= (1/2) \{ S_0 \cos^2 \theta + S_{44} \} \sin^2 \theta + (1/2) \{ 2S_{11} + 6S_{12} - S_{44} \} \dots (2)$$

$$S_0 = S_{11} - S_{12} - (1/2) S_{44} \dots (3)$$

ここで S_{11} 、 S_{12} および S_{44} は単結晶の弾性コンプライアンス定数であり、TiNの場合は $S_{11} = 2.17 \text{TPa}^{-1}$ 、 $S_{12} = -0.38 \text{TPa}^{-1}$ および $S_{44} = 5.95 \text{TPa}^{-1}$ となり⁽⁴⁾、 θ は測定するhkl面により(4)式で与えられる⁽³⁾。

$$\theta = \arctan\{(k - h) / (2^{1/2} \cdot l)\} \dots (4)$$

これらより $-\sin^2 \theta$ 線図の勾配から応力 σ を求めることができるが、[111]優先配向膜の場合、111回折線が得られるのは $\theta_1 = 0^\circ$ および $\theta_2 = 70.5^\circ$ の2方向に限られ、[110]優先配向膜の場合、110回折線が得られるのは $\theta_1 = 0^\circ$ および $\theta_2 = 60.0^\circ$ の2方向に限られる。また、 $\theta = 60^\circ$ の測定においては[101]、 $\bar{1}01$ 、 011 および $0\bar{1}1$ 方向が $\theta = 60^\circ$ 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 $\theta = 60^\circ$ の回折に寄与していると仮定し、それら $\cos^2 \theta$ 値を加重平均すると2/3となる。したがって、これら2つの方向の格子ひずみ ϵ_1 および ϵ_2 を用いて次の(5)式および(6)式から応力 σ を算出した。

[111]優先配向した皮膜

$$= (2/3 S_{44}) \cdot \{ (\epsilon_1 - \epsilon_2) / (\sin^2 \theta_1 - \sin^2 \theta_2) \} \dots (5)$$

[110]優先配向した皮膜

$$= \{ 2/3 (2/3 S_0 + S_{44}) \} \cdot \{ (\epsilon_1 - \epsilon_2) / (\sin^2 \theta_1 - \sin^2 \theta_2) \} \dots (6)$$

本研究ではX線源にはCrK α 線を用い、管電圧および管電流は、各々35kVおよび20mAに設定した。

2・3 TiN膜の表面粗さ測定および摩耗試験

成膜後のTiN膜の表面粗さ測定および摩耗試験後の摩耗痕の断面形状の測定にはRank Taylor Hobson(株)製のタリサーフ6型表面粗さ測定機を用いた。一方、摩耗試験にはボールオンディスク型の摩耗試験機を用い、室温(約294K)で直径6mmのベアリング鋼(JIS SUJ2)製ボールに0.5Nの荷重を加え、回転半径7.5mm、周速度56mm/s、無潤滑の条件で摺動距離が200mになるまで摩耗試験を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 基板の硬さおよびTiN膜の硬さ

成膜圧力1.0Paで各Al基板をAIP処理した場合のバイアス電圧と基板の硬さとの関係を図3に示す。AIP処理前のA1050、A2017およびA5052基板のピッカース硬さは、それぞれ41.6、131および73.0であり、バイアス電圧を-30Vとしたときの基板温度は約430Kであった。基板のピッカース硬さは-30V以上のバイアス電圧で低下していることから、-30V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430Kよりも高くなり、基板の焼戻しが生じているものと考えられる。しかしながら、バイアス電圧を-80Vまで大きくしても基板の硬さは約10%程度しか低下していない。また、図4は、成膜圧力1.0PaでA2017基板をAIP処理した場合のバイアス電圧とTiN膜の硬さとの関係を示したものである。TiN膜のピッカース硬さはバイアス電圧の増加につれて急激に大きくなり、バイアス電圧約

-30VでHV = 2300 ~ 2400の極大値に達した後、若干低下する傾向を示しており、バイアス電圧 -80VでHV = 2200 ~ 2300となっている。A1050およびA5052基板を用いた場合もバイアス電圧とTiN膜の硬さとの間には上記と同様な傾向および値を示していた。このようなバイアス電圧に対する硬さの挙動は、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-50Vまでは大きくなるものの、それから-125Vまではほぼ一定であるという報告⁵⁾と類似している。

図5は、A2017基板をIBM処理した場合のTi蒸着速度と基板の硬さおよびTiN膜の硬さとの関係を示したものである。いずれのTi蒸着速度においてもA2017基板の硬さには変化は認められないが、Ti蒸着速度の増加にともないTiN膜の硬さは大きくなっているのがわかる。XPS(光電子分光分析)によってTiN膜を深さ方向に分析した結果、TiN膜のN/Ti組成比は0.84~0.91であり、Ti蒸着速度の増加にともない減少していた。図6は、A2017基板をIBM処理し

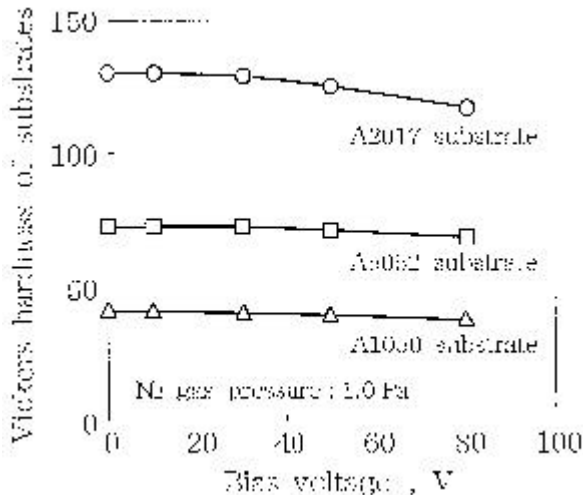


Fig.3 Vickers hardness of substrates coated by arc ion plating method.

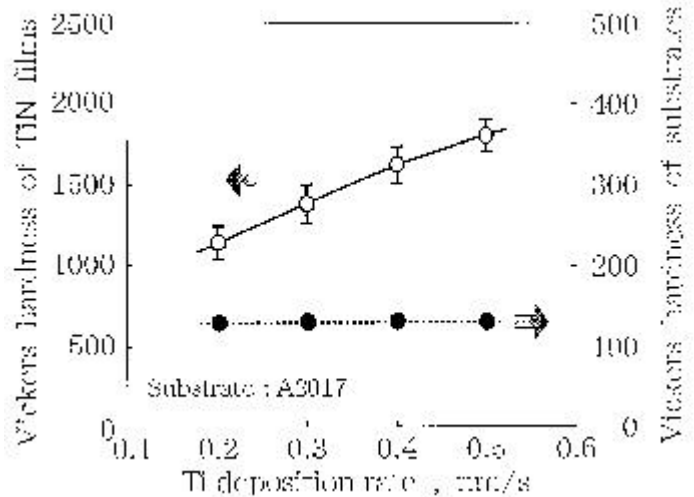


Fig.5 Vickers hardness of substrates and TiN films coated by ion beam mixing method.

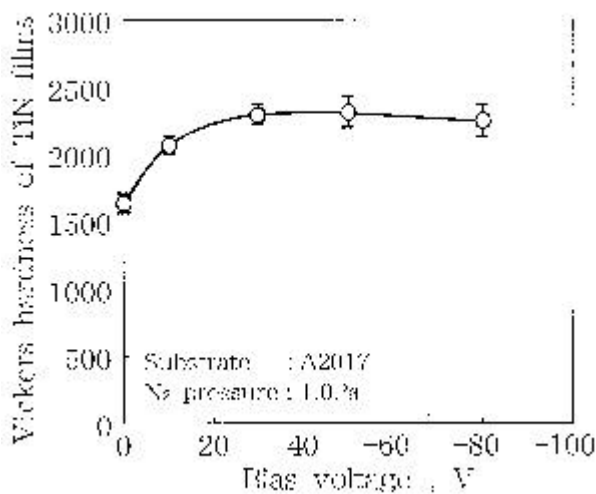


Fig.4 Vickers hardness of TiN films coated by arc ion plating method.

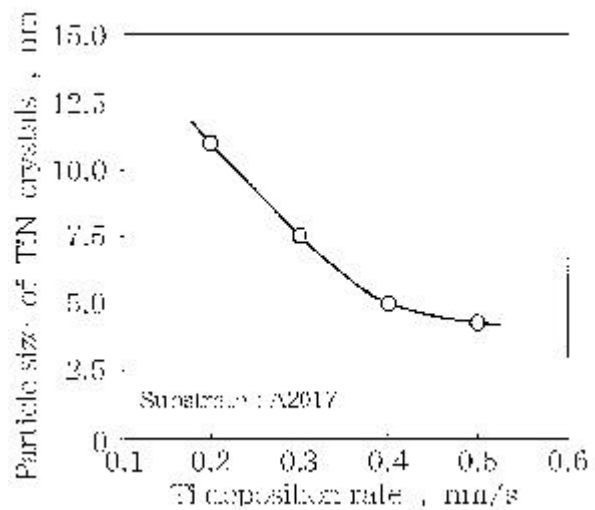


Fig.6 Particle size of TiN crystal coated by ion beam mixing method.

た場合のTi蒸着速度とTiNの結晶粒子径との関係を示したものである。Ti蒸着速度を大きくすると、TiNの結晶粒子径は急激に小さくなっているのがわかる。荒木ら⁽⁶⁾はIBM法によって作製したTiN膜に対し結晶粒子径と硬さとの関係について検討し、TiNの結晶粒子径が小さいほどTiN膜の硬さは増大するとしている。したがって、TiNの結晶粒子径の逆数と硬さとの間に正の相関関係が成り立つと仮定すると、IBM処理したTiN膜の硬さがTi蒸着速度の増加とともに大きくなるのは、皮膜のTiN結晶粒が小さくなるためであると考えられる。

一方、AIP処理した皮膜の場合では、バイアス電圧が0Vから-30Vに増加するにしたがいTiN結晶粒の微細化が進み、-30V以上の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と考えられる。

また、AIP処理において0Vから-30V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結晶核の発生頻度を高め、-30V以上のバイアス電圧の増加は基板温度の上昇によって原子のマイグレーション効果を高めていることが結晶粒の大きさに関連しているものと考えられる。

3.2 AIP処理における硬さに及ぼす成膜圧力の影響

バイアス電圧 -30Vおよび -80VでA2017基板をAIP処理した場合の成膜圧力と基板の硬さとの関係を図7に示す。バイアス電圧 -30Vの場合、0.5~2.0Paの成膜圧力において基板の硬さはほぼ一定値を示しているが、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ことがわかる。したがって、バイアス電圧 -80Vの場合でも、成膜圧力を大きくすることで硬さの低下を抑えることができると考えられる。

図8は、バイアス電圧 -80VでA2017基板をAIP処理した場合の成膜圧力とTiN膜の硬さとの関係を示したものである。成膜圧力の増加は吸着した原子の移動度を減少させるため、TiN結晶粒が微細化し、その結果、硬さが増大するものと考えられるが、本研究では逆にTiN膜のビッカ-

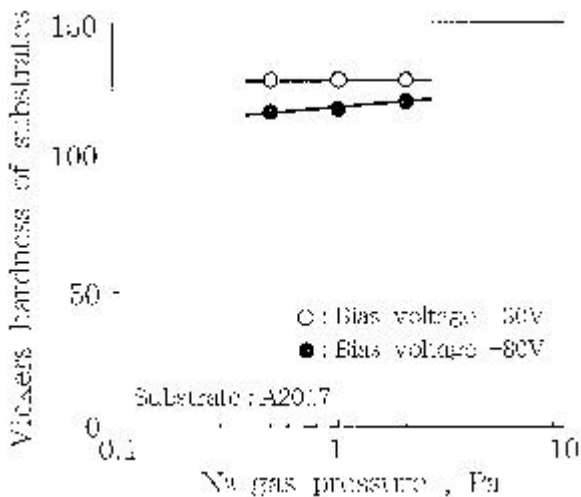


Fig.7 Relationship between Vickers hardness of substrates and N₂ gas pressure.

ス硬さは、成膜圧力の増加につれて小さくなる傾向を示している。Sundgren⁽⁷⁾は反応性マグネトロンスパッタ法によって作製したTiN膜に対し組成比と結晶粒子径との関係について検討し、N/Ti組成比が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の結晶粒子径も大きくなるとしている。成膜時のN₂圧力の増加はTiN膜中のN量を増加させていると考えられ、事実、A2017基板をバイアス電圧 -80V、成膜圧力0.5、1.0および2.0PaでAIP処理したときのTiN膜のN/Ti組成比は、それぞれ0.88、0.90および0.91であった。したがって、成膜圧力の増加はTiN膜中のN量を増加させ、それによりTiN結晶粒の粗大化が生じ、硬さが低下しているものと考えられる。

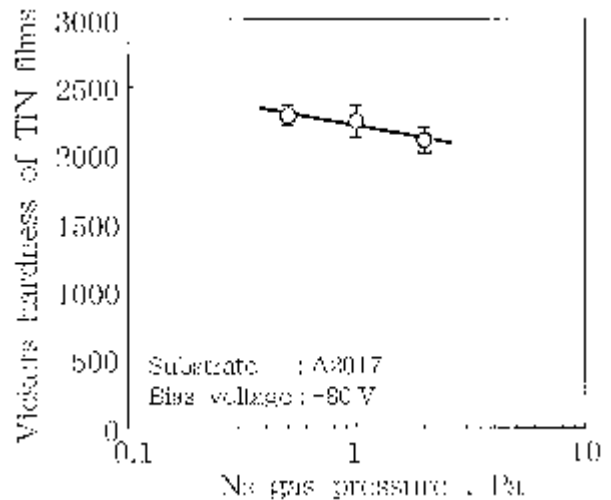


Fig.8 Relationship between Vickers hardness of TiN films and N₂ gas pressure.

3.3 TiN膜のX線残留応力

図9に示すように、CrKα線によるX線回折試験の結果、基板上にはNaCl型のTiN結晶に相当する回折線が得られていることがわかる。AIP処理したTiN膜の場合、バイアス電圧0Vでは(220)面および(100)面が基板表面と垂直に配向したTiN膜が生成しているが、バイアス電圧の増加にともないこれらの面配向は消滅し、(111)面が強く配向するようになっている。一方、IBM処理したTiN膜の場合、いずれのTi蒸着速度においても(220)面が基板表面と垂直に配向したTiN膜が生成していた。

X線による残留応力測定には可能な限り回折角の大きい回折面を用いて行うべきである⁽⁸⁾が、図9からもわかるように、AIP処理したTiN膜の場合、TiN222回折線(2θ = 134.3°)より高角度側では明確なTiNの回折線は得られていない。しかもTiN222回折線は基板のAl311回折線(2θ = 139.5°)と近接しており、応力測定に用いることができなかった。そこで、本研究ではAIP処理したTiN膜のうちバイアス電圧 -80Vで成膜したTiN膜に対しCrKα線によるTiN111回折線(2θ = 55.0°)を用いて残留応力測定を行った。一方、IBM処理したTiN膜についてはTiN220回折線

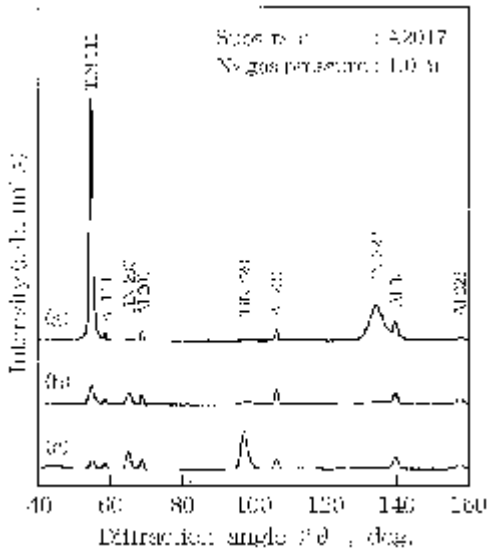


Fig.9 X-ray diffraction profiles of specimens coated by arc ion plating method. (Bias voltage : (a) - 80V, (b) - 30V, (c) 0V)

($2\theta = 99.9^\circ$)を用いて残留応力測定を行った。

皮膜に存在する残留応力の発生原因として、熱残留応力と皮膜自身の形成過程に基づく真応力が挙げられる。皮膜のひずみが熱残留応力 σ_{th} によって生じると仮定すると、膜面内ひずみ $\epsilon_{th} = (\epsilon_x - \epsilon_y) \cdot \Delta T$ は、(1)式および(2)式において $\theta = 90^\circ$ 方向のひずみであるから、次の(7)式および(8)式の関係が成り立つ。

[111]優先配向した皮膜

$$\sigma_{th} = \{ (1/6) [4S_{11} + 8S_{12} + S_{44}] \}^{-1} \cdot (\epsilon_x - \epsilon_y) \cdot \Delta T \quad \dots\dots(7)$$

[110]優先配向した皮膜

$$\sigma_{th} = \{ (1/12) [10S_{11} - 22S_{12} + S_{44}] \}^{-1} \cdot (\epsilon_x - \epsilon_y) \cdot \Delta T \quad \dots\dots(8)$$

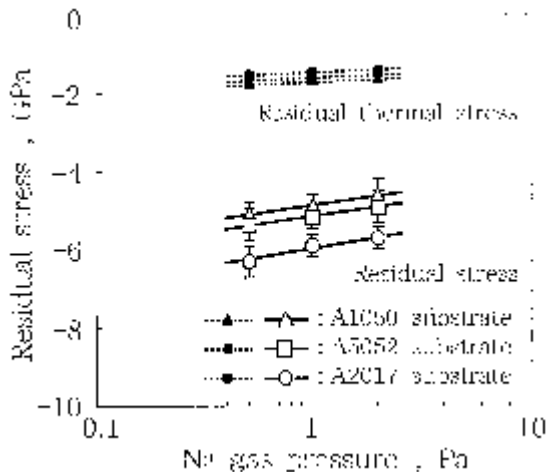


Fig.10 Residual stresses of TiN films coated by arc ion plating method.

ここで、 α および β 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 は成膜温度と室温との温度差 (K)を示す。 S_{ij} については2・2節に記述したとおりである。本研究では、 α は $9.35 \times 10^{-6} K^{-1}$ (9)とし、A1050、A2017およびA5052基板の β はそれぞれ $2.66 \times 10^{-5} K^{-1}$ (10)、 $2.50 \times 10^{-5} K^{-1}$ (10)および $2.57 \times 10^{-5} K^{-1}$ (10)とした。また、AIP処理の場合、成膜圧力0.5、1.0および2.0Pa、バイアス電圧 - 80Vで成膜したときの基板温度は、それぞれ約470K、460Kおよび450Kであり、IBM処理の場合、成膜時の基板温度はいずれも約425Kであったことから、以上の各値を(7)式および(8)式に代入してTiN膜に生じる熱残留応力を算出した。

図10は、AIP処理した場合の各Al基板における成膜圧力とTiN膜の熱残留応力およびX線残留応力との関係を示したものである。AIP処理したTiN膜には - 6.3 ~ - 4.6 GPaの非常に大きな圧縮残留応力が存在していることが判明した。測定精度は $\pm 0.3 \sim \pm 0.4$ GPaであった。また、(7)式から計算されるTiN膜の熱残留応力は - 1.7 ~ - 1.4GPaであった。一方、IBM処理した場合の各Al基板におけるTi蒸着速度とTiN膜のX線残留応力との関係を図11に示す。IBM処理したTiN膜にも - 3.9 ~ - 2.3GPaの非常に大きな圧縮残留応力が存在していることがわかるが、AIP処理したTiN膜に存在する残留応力よりも小さな値を示している。また、(8)式から計算されるTiN膜の熱残留応力は、 - 0.8 ~ - 0.7GPaであった。したがって、AIP処理およびIBM処理した皮膜に存在する残留応力は、いずれも熱残留応力よりも皮膜形成過程のイオン bombard などで生じた真応力による寄与が大きいものと考えられる。

AIP処理およびIBM処理したいずれのTiN膜においても基板の硬さの増大 (A1050 < A5052 < A2017) とともに圧縮残留応力の値も大きくなる傾向を示している。A1050、A2017およびA5052基板の0.2%耐力を測定した結果、それ

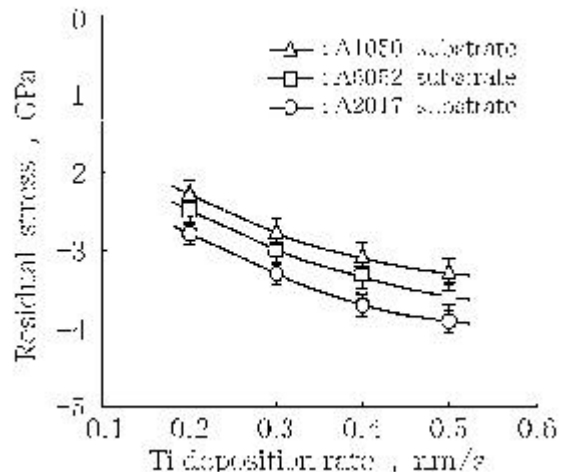


Fig.11 Residual stresses of TiN films coated by ion beam mixing method.

ぞれ0.11、0.30および0.25GPa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充分なひずみがTiN膜に蓄積されていることがわかった。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基板ほど塑性変形量が大きく、その結果、TiN膜の残留応力の緩和量が大きくなったものと考えられる。

また、AIP処理したTiN膜の場合、成膜圧力の増加にともないTiN膜の圧縮残留応力は小さくなる傾向を示している。一般に、TiN膜の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。TiN膜に圧縮残留応力が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、金原ら⁽¹¹⁾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、圧縮残留応力を増大させているとしている。本研究においてもEPMA分析により、バイアス電圧 - 80V、成膜圧力0.5、1.0および2.0PaでA2017基板に成膜したTiN膜中の酸素濃度をそれぞれ比較したが、差が認められなかった。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運動エネルギーが減少し、TiN膜に対するTi粒子のボンバード効果が抑えられたため、圧縮残留応力は減少したものと推測できる。

一方、IBM処理したTiN膜の場合では、Ti蒸着速度の増加にともないTiN膜の圧縮残留応力も大きくなっているのがわかる。EPMA分析の結果、膜中の酸素濃度もTi蒸着速度の増加にともない2.5at%から4.1at%まで増加していた。筆者ら⁽¹²⁾は先に、IBM処理したTiN膜のN/Ti組成比とTiNの格子定数との関係について検討した結果、N/Ti組成比が約0.8でTiNの格子定数は最も大きくなると報告している。前述したように、Ti蒸着速度の増加にともないTiN膜のN/Ti組成比は0.91から0.84まで小さくなっていったことから、Ti蒸着速度の増加はTiNの格子定数を大きくし、TiN膜の圧縮残留応力を増大させていると考えられる。

3.4 TiN膜の表面性状

AIP処理においてバイアス電圧を - 30Vおよび - 80Vとしたときの成膜圧力とTiN膜の表面粗さ(Ra)との関係を図12に、TiN膜表面のSEM像を図13に示す。使用した基板の硬さが大きいものほどAIP処理によって生じる膜表面の粗さが小さくなっている。また、いずれの基板においても成膜圧力が大きくなるにつれて表面粗さ(Ra)は小さくなっており、TiN膜の表面は滑らかになっていることがわかる。このような成膜圧力の増加にともなう皮膜表面の平滑化は、図13からも明らかのように、ドロップレットと呼ばれる基板表面への付着粒子の数が減少した結果である。

一方、IBM処理においてTi蒸着速度を0.2nm²/sおよび0.5nm²/sとしたときのTiN膜表面のSEM像を図14に示す。

Ti蒸着速度を0.2nm²/sとしたときのTiN膜には約2μm以下のポイドが多く存在していることが確認できるが、Ti蒸着速度を0.5nm²/sまで大きくすると、TiN膜中のポイドは非常に少なくなっているのがわかる。したがって、IBM処理したTiN膜の場合、膜中のポイドが圧縮残留応力を緩和しているものと考えられる。

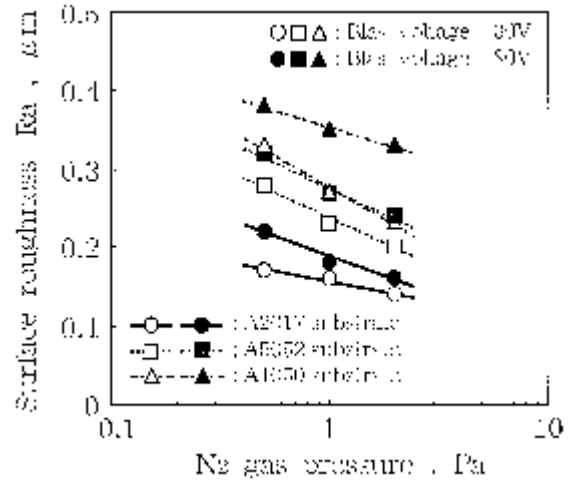


Fig.12 Relationship between surface roughness of TiN films and N₂ gas pressure.

3.5 TiN被覆基板の摩耗特性

図15は、未処理基板における摩耗試験後の摩耗痕の断面形状を示したものである。A1050、A2017およびA5052基板の摩耗痕の深さは、それぞれ60、10および30μmに達していることがわかる。AIP処理において成膜圧力1.0Paでバイアス電圧0、-30および-80Vとした場合の摩耗痕の断面形状を図16に示す。いずれの基板においてもAIP処理品における摩耗痕の深さは、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 - 80Vで成膜したAIP処理品では基板が10%程度軟化しているにもかかわらず、最も硬さの低いA1050基板でも摩耗痕の深さは約5μmであり、未処理品の約1/12まで摩耗特性が著しく改善されている。また、AIP処理したA2017基板においては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 - 80Vの場合、面分析の結果、摩耗痕にFeK_α線が認められたことから相手材であるSUJ2ボール材がTiN膜に凝着していることがわかった。一方、IBM処理においてTi蒸着速度を0.2nm²/sおよび0.5nm²/sとしたときの摩耗痕の断面形状を図17に示す。いずれのAl基板においてもTi蒸着速度を大きくすることにより、摩耗痕の深さは減少している。とくに、A1050基板を用いた場合、Ti蒸着速度の増加にともない摩耗痕の深さは約10μmから約2μmまで小さくなっているのがわかる。また、A2017およびA5052基板の場合には、-80VでAIP処理した場合と同様にSUJ2ボール材がTiN膜に凝着していた。

AIP処理およびIBM処理のいずれの場合もTiN膜に存在

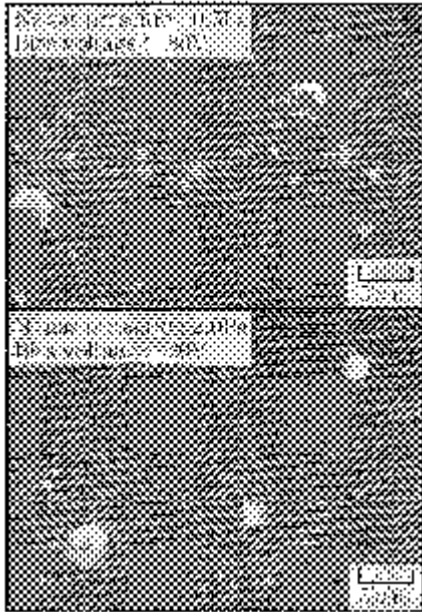


Fig.13 Surface morphologies of TiN films coated by arc ion plating method. (JIS A2017 substrate)

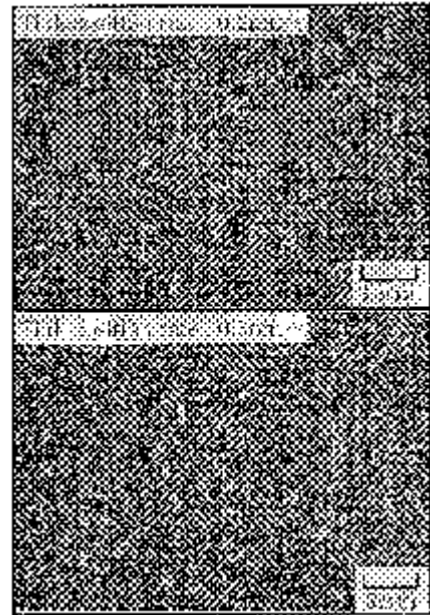


Fig.14 Surface morphologies of TiN films coated by ion beam mixing method. (JIS A2017 substrate)

する圧縮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、皮膜中の圧縮残留応力の増大が摩耗特性を向上させているものと考えられる。

板に用いた場合、摩耗試験時には基板の塑性変形は起こらず、TiN膜もしくは相手材であるSUJ2ボールの摩耗が進行すると考えられる。

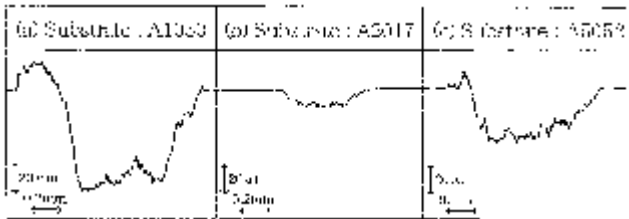


Fig.15 Surface profiles of the wear scars on undeposited substrates.

Benjaminら⁽¹³⁾は剛球を平滑な基板に押し付けたとき、基板を塑性変形させるのに必要な荷重を(9)式を用いて算出している。

$$W_r = 13.1 \cdot (0.4 \cdot HV_s)^3 \cdot r^2 \cdot (1/E_r + 1/E_s)^2 \dots (9)$$

ここで W_r は基板が塑性変形を引き起こすのに必要な荷重(N)、 HV_s は基板のピッカース硬さ(N/mm^2)、 r は剛球の半径(mm)であり、 E_r および E_s はそれぞれ剛球および基板のヤング率(N/mm^2)である。図18は、成膜圧力1.0PaでAIP処理した場合のバイアス電圧と(9)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したものである。0.5Nでの摩耗試験は、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を基板に用いた場合には摩耗試験開始後、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、摩耗が促進されたものと考えられる。一方、A2017およびA5052を基

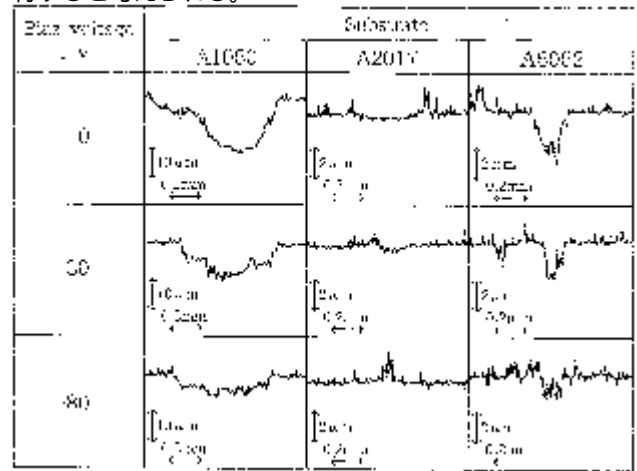


Fig.16 Surface profiles of the wear scars of TiN films coated by arc ion plating method. (N_2 gas pressure : 1.0 Pa)

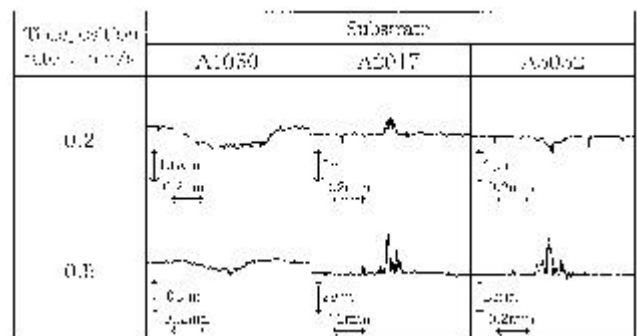


Fig.17 Surface profiles of the wear scars of TiN films coated by ion beam mixing method.

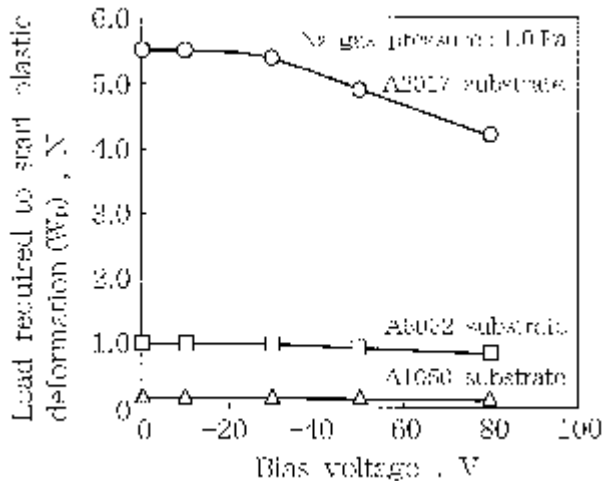


Fig.18 Relationship between load required to start plastic deformation and bias voltage.

また、前述したように皮膜表面の粗さ測定結果から、AIP処理の場合、バイアス電圧の増加はTiN膜の表面粗さを大きくするのみならず、Ti付着粒子のドロップレット数を増加させる傾向にあることがわかる。窒化されたTiドロップレット粒子が相手材であるSUJ2ボールに対し研磨剤として作用したことから、バイアス電圧を大きくした方が耐摩耗性に優れるという結果になったと思われる。

4. 結 言

アーキ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)法によりA1050、A2017およびA5052のAl合金基板上にTiN膜を成膜することを試み、硬さ、残留応力および摩耗特性などについて検討した。その結果は次のとおりである。

- (1) AIP処理の場合、バイアス電圧約 - 30VでTiN膜の硬さはHV = 2300 ~ 2400の極大値を示し、バイアス電圧が - 80Vまで大きくなるにつれてTiN膜の硬さは低下する傾向を示した。また、IBM処理の場合、TiN膜の硬さはTi蒸着速度の増加にともないHV = 1150からHV = 1800まで大きくなっていった。
- (2) AIP処理の場合、バイアス電圧の増加にともないTiN膜は強い[111]優先結晶配向性を示し、バイアス電圧 - 80Vで成膜したTiN膜には - 6.3 ~ - 4.6GPaの非常に大きな圧縮残留応力が生じていた。また、IBM処理の場合、TiN膜はすべて[110]優先結晶配向性を示し、Ti蒸着速度0.5 nm/sで成膜したTiN膜にも - 3.9 ~ - 2.3GPaの非常に大きな圧縮残留応力が生じていた。
- (3) AIP処理およびIBM処理を用いてAl基板にTiN膜を被覆することにより、最も硬さの小さいA1050基板を用いた場合でも未処理基板の約1/12以下まで摩耗特性を著しく改善することができた。

参 考 文 献

- (1) 辻邦彦, 玉垣浩, 神戸製鋼技報, 42, 57 (1992).
- (2) 英崇夫, 日下一也, 日本機械学会材料力学部門講演会講演論文集, 8, 316 (1994).
- (3) 江尻正一, 林政, 佐々木敏彦, 広瀬幸雄, 材料, 46, 750 (1997).
- (4) A. J. Perry, Thin solid Films, 170, 63 (1989).
- (5) S. J. Bull and D. S. Rickerby, Surf. Coat. Technol., 36, 743 (1988).
- (6) 荒木弘治, 三木靖浩, 谷口正, 近藤喜之, 薬師寺正雄, 熱処理, 37, 238 (1997).
- (7) J. E. Sundgren, Thin Solid Films, 128, 21 (1985).
- (8) 日本材料学会編, 改著X線応力測定, 養賢堂, 71 (1981).
- (9) 日本金属学会編改訂3版, 金属データブック, 丸善, 275 (1993).
- (10) 住友軽金属工業(株)編, アルミニウムハンドブック, 16 (1972).
- (11) 金原繁, 馬場茂, 松田七美男, 応用物理, 53, 228 (1984).
- (12) 三木靖浩, 荒木弘治, 谷口正, 西端裕史, 薬師寺正雄, 材料, 46, 933 (1997).
- (13) P. Benjamin and C. Weaver, Proc. Roy. Soc., 254A, 163 (1960).