

繊維配向を有する TiN および TiCN 薄膜の熱による残留応力変化 にともなう機械的強度への一影響[†]

後藤昌英* 佐々木敏彦** 広瀬幸雄**

An Effect of Residual Stress on Mechanical Strength of TiN and TiCN Thin Films Having Fiber Texture due to Heat Treatment

by

Masahide GOTOH*, Toshihiko SASAKI** and Yukio HIROSE**

TiN and TiCN thin films are used as antiwear layer on parts such as metal cutting tools. It is reported that the thin films that are deposited ceramics and metals have preferred orientation, and that the residual stresses generate by the difference in the coefficients of thermal expansion between the thin films and the substrate. Tools coated with TiN and TiCN films are heated to high temperature during service due to the frictional heat. Under this condition, the texture and the residual stress should change due to the heat. In the material engineering, it is well known that the residual stress in the material affects the mechanical strength of the industrial products. The purpose of this study is to examine the effect of the residual stress on the mechanical strength of TiN and TiCN thin films having preferred orientation.

In this study, specimens that are deposited TiN and TiCN respectively by Physical Vapor Deposition (PVD) were annealed in a furnace at temperature of 573K, 798K, 843K and 893K. Using X-ray diffraction technique, the crystallite orientation was evaluated by the pole figure and the crystallite orientation distribution function (ODF). The films exhibited {111} fiber texture. After that, the residual stress of thin films was measured using CoK α radiation with the two-exposure method at $\psi = 39^\circ$ and 75° . Since the relationship between the mechanical strength and the residual stress has not been revealed about the thin film materials, the effect of the residual stress on the mechanical strength of the TiN and TiCN thin films having preferred orientation was investigated by the dynamic hardness (DH) and the scratch test.

As a result, although the ODF little changed due to the heat treatment, the residual compressive stress relaxed at higher temperatures than 573K. As for the hardness of thin films, the residual stress did not affect the hardness. However, the residual stress influenced the behavior of the scratch test. The abrasive wear and the micro cracks were decreased by highly residual compressive stress.

Key words: TiN, TiCN, Thin films, Annealing, X-ray diffraction, Orientation distribution function, Residual stress, Dynamic hardness, Scratch test

1 緒 言

機械用切削工具などの表面改質として、PVD法によるTiNやTiCNあるいはTiCといったセラミックス硬質膜が使われる。製膜条件によって、これらの薄膜の膜内に非常に大きい圧縮残留応力が発生するという報告¹⁾また結晶がある優先配向を持つという報告²⁾がされている。通常のバルク材において、残留応力が材料の疲労特性など機械的強度に大きく影響することは広く知られている。³⁾薄膜材においても残留応力が機械的特性に与える影響について報告されているが、結晶配向を持つ場合その評価はより複雑になると考えられる。⁴⁾

機械用工具はその使用環境を考えると、摩擦環境下や衝撃を受ける部分に用いられる。そのような使用下では必ず熱の発生が起こるが、その発生した熱がコーティング材である薄膜に与える影響を知ることは、実用面からも極めて重要である。

そこで本研究では、薄膜に与える熱処理の影響を結晶配向と残留応力の観点から調査し、それらの機械的特性への影響を知ることを目的とした。具体的にはPVDによって作製されたTiNおよびTiCN薄膜に対して熱処理を施し、X線回折法を用いて極点図を作成し、結晶方位分布関数(ODF)⁵⁾を求めることで結晶配向性の変化を確認した。続いてX線応力測定法を用いて残留応力を測定した。そして試験片の結晶配向性と残留応力を把握した上で、動的微小硬さ(DH)試験およびスクラッチ試験を行い、薄膜の結晶配向性および残留応力がそれらの機械的試験値にどのように影響するか調査した。

2 実験方法

2・1 試験片作成

基板材料は高速度工具鋼SKH55を使用した。形状寸法は $12 \times 12 \times 5 \text{mm}^3$ の四角柱に仕上げた。被覆表面はバフ研磨を最終仕上げとした。TiNおよびTiCN被覆は、

[†] 原稿受理 平成14年10月10日 Received Oct. 10, 2002

* 学生会員 金沢大学大学院 〒920-1192 金沢市角間町, Graduate Student, Kanazawa Univ., Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192

** 正会員 金沢大学大学院自然科学研究科 〒920-1192 金沢市角間町, Dept. of Mat. Sci. & Eng., Kanazawa Univ., Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192

フジタ技研(株)製のアーク・イオン・プレーティング (AIP) 式 PVD 装置を用いて製膜した。製膜手順は、まずチャンパー内を真空にし、基板表面の不純物除去を目的としてイオンボンバードと呼ばれるチタニウムイオンを基板にぶつける方法によりクリーニングを行う。クリーニングの条件はアーク電流 100A、バイアス電圧 700V で行った。蒸着時にはプロセスガスとして TiN 蒸着時には N₂ ガス、TiCN 蒸着時には加えて CH₄ ガスをチャンパー内に送り込み、バイアス電圧を加えることにより基板上に薄膜を蒸着する。蒸着時の条件はアーク電流 80A、バイアス電圧 80V で行った。また膜厚はすべての試験片で 3 μ m であった。

2・2 熱処理方法

TiN および TiCN 被覆材に対して、熱処理を行った。熱処理温度は 573, 798, 843, 893K に変化させた。蒸着したままの試験片を加えて TiN および TiCN 被覆材それぞれ 5 種類の試験片を用意した。573K の試験片は設備の都合上大気中での熱処理となったが、他の試験片はすべて真空中 (約 1Pa) で行った。試験片は各処理温度まで加熱の後、3 時間保持した。その後 20 分の炉冷、続いて空冷にて冷却した。

2・3 極点図測定

過去の研究で報告されているように、TiN および TiCN 薄膜の組織は特定の方向に配向している^{6)~8)}可能性がある。それを確かめるため薄膜表面に対して、配向性の詳細な調査と、ODF の作成を目的に極点図を作成した。極点図測定は理学電機(株) RINT2500 を用いて測定した。測定条件を Table I に示す。TiN および TiCN の {111}, {100}, {110} 面について Schulz 反射法を用いて極点図を作成した。薄膜試料は基板上に蒸着されているため透過法が使えない。そのため反射法のみによる不完全極点図を作成した。ただし測定精度の向上の点から Schulz 反射法で定義されている試料表面法線からのあおり角である α 角は 15° から 90° の条件で測定した。また試料表面法線軸まわり角度 β 角は 0° から 355° を測定した。ODF の計算は井上の The standard ODF⁹⁾ を用いた。反復級数展開法 (Positivity 法) を用いることで、 $\alpha = 20^\circ$ まで測定した不完全極点図でも完全極点図の場合とほぼ同じ解析結果が得られる。^{10), 11)}

2・4 X 線応力測定

残留応力測定は理学電機(株) MSF-2M を用いて行った。応力測定は、薄膜の応力および薄膜を通しての基板材界面の応力測定を行った。測定方向は試験片表面平行方向とした。測定条件を Table II に示す。

TiN および TiCN 薄膜測定に際して、本試験片は試料面法線方向に {111} 面が優先配向する集合組織となっており、通常の等方材に対する仮定の下での $\sin^2\psi$ 線図ではうねりを生じ直線近似を行うことが出来ない。そのため今回は、結晶学的な方位関係を考慮して、同一回折面での異なる 2 つの ψ 角で測定した回折角 θ を用いて応力算出した。

同一回折面の 2 つの ψ 角に対して得られる回折角 θ を

Table I. Conditions of the pole figure measurement.

Characteristic X-ray	Cu- K α
Tube voltage, kV	40
Tube Current, mA	200
Monochromator	Graphite (0002)
Scan speed, deg/min	180

Table II. X-ray stress measurement conditions.

(a) For thin films.

Characteristic X-ray	Co- K α
Tube voltage, kV	30
Tube current, mA	10
K β filter	Fe
Diffraction plane	420
Measured angle ψ , deg	39,75
Scan method	Side-inclination

(b) For substrate.

Characteristic X-ray	Cr- K α
Tube voltage, kV	30
Tube current, mA	10
K β filter	V
Diffraction plane	α -Fe211
Number of ψ angles	7 points
Scan method	Iso-inclination
Stress constant, MPa/deg	K = -318

それぞれ (ψ_1, θ_1), (ψ_2, θ_2) とする。弾性定数として X 線応力・格子ひずみ関係からそれぞれの ψ 角に対して、 S_1, S_2 を求める。立方晶かつ Reu β の応力一定モデル、平面応力、等二軸応力を仮定すると、[111] 繊維配向集合組織に対し X 線応力 σ_x ・格子ひずみ ϵ_{33}^L の関係式は次のように求められる。^{6), 8), 12)}

$$\frac{\epsilon_{33}^L}{\sigma_x} = S_k = \frac{2}{3} S_0^C + 2S_{12}^C + \frac{1}{2} S_{44}^C \sin^2 \psi_k (k=1, 2)$$

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

ただし、 S_{ij}^C は TiN 単結晶の弾性コンプライアンスで、 $S_{11}^C = 2.17$, $S_{12}^C = -0.38$, $S_{44}^C = 5.95[1/TPa]$ ¹³⁾ を用いた。TiCN に関しては単結晶の弾性コンプライアンスが不明のため TiN のものを用いて算出した。 ϵ_{33}^L は格子面間隔 d_k および無ひずみ状態の格子面間隔 d_0 を用いて

$$\epsilon_{33}^L = \frac{d_k - d_0}{d_0} \quad (2)$$

と表されるため、式 (1) は

$$d_k = d_0 (S_k \sigma_x + 1) \quad (3)$$

と変形できる。 $k = 1, 2$ による 2 式より、式 (3) は d_0 と σ_x を解とする 2 元連立方程式となり応力値 σ_x は

$$\sigma_x = -\frac{d_2 - d_1}{d_1 S_2 - d_2 S_1} \quad (4)$$

と解かれ、Bragg の回折条件 $2d \sin \theta = n\lambda$ を用いること

で式 (4) は次式で与えられる。⁸⁾

$$\sigma_x = -\frac{\sin \theta_2 - \sin \theta_1}{S_2 \sin \theta_2 - S_1 \sin \theta_1} \quad (5)$$

試料表面法線方向に対し [111] 配向を持っている立方晶の場合, 420 回折は結晶学的な方位関係¹⁴⁾から $\psi_1 = 39.2^\circ$ および $\psi_2 = 75.0^\circ$ のみ現れる. また極点図測定から α 角, ODF 測定で得られた結果からその集合状態を確認した.

基板界面の応力測定は X 線応力測定標準に示されているフェライト系鉄鋼材料の標準的測定法に準じて行った.¹⁵⁾

2・5 動的微小硬さ (DH) 試験

結晶配向の変化および残留応力は薄膜の硬さに対して影響することが予想される. そのため微小荷重での硬さ測定が可能である DH 測定を行った. 試験機は株島津製作所 DUH-W201 を用いた. ダイナミック硬さ DH は現在ドイツ工業規格 (DIN) で規格化されているユニバーサル硬さと原理的には同様のものである.

試験力 PmN, 圧子の試料への侵入量 $D\mu\text{m}$ とした場合, DH は以下の式で与えられる.

$$DH \equiv t \frac{P}{D^2} \quad (6)$$

ここで t は圧子形状による定数で, 今回用いた稜間角の 115° 三角すいダイヤモンド製 Berkovich 圧子の場合, $t = 3.8584$ となる. 変位の測定方法は差動トランス方式を用いている. 測定条件として, 試験力は 98mN, 負荷および除荷速度は 2.64mN/s, 最大荷重保持時間は 10s, 試験温度は室温で行った. また基板である SKH55 に対しても熱処理による硬さへの影響があると考えられるので, ロックウェル硬さ試験を基板の薄膜が蒸着されていない面に対して行った.

2・6 スクラッチ試験

スクラッチ試験は薄膜表面平行方向の試験であり, 試料表面法線方向の試験である. 硬さ試験との違いを検討するために行った. また密着強度に対する残留応力の影響も検討した. 試験機は東芝タンガロイ(株) TUS-10 を用いた. 圧子は先端半径 0.2mm のダイヤモンド圧子を使用し, テーブル移動速度は 10mm/min で荷重一定のスクラッチ試験を行った. はく離の検出は, レーザ顕微鏡 (レーザーテック(株) 1LM21W) にて目視による観察および表面形状粗さ測定にて行った.

3 実験結果および考察

3・1 集合組織観察

Fig. 1 (a) に一例として TiN 薄膜において蒸着したままの試験片の {100} 面による 1/4 極点図を示す. すべての試験片で, この図のように配向の方向に関して β 角では 360° にほぼ対称な形を有する繊維配向性を示した. また α 角では Fig. 1 (b) に示す {111} ステレオ投影図と比べると, {111} 配向の方向に強度が強くなっていることがわかる. さらに, 結晶の方位をよく理解するため各試験片に対して {111}, {100} および {110} 面の 3 枚の極点図より ODF を計算した. Fig. 2 で示されたオイラー角によって定義される角 $\phi_2 = 45^\circ$ 断面を Fig. 3 (b) に示す.

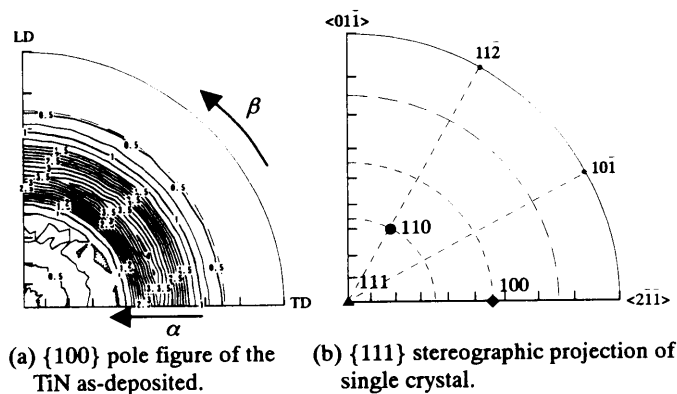


Fig. 1. Comparison between measured pole figure and ideal stereographic projection.

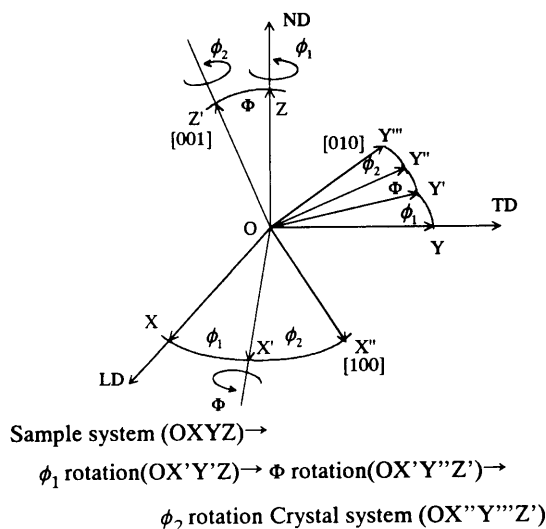


Fig. 2. Definition of the Euler angle.

これを見ると $(\Phi, \phi_2) = (55^\circ, 45^\circ)$ 付近で強度が最も強くなっていることが分かる. Fig. 3 (a) に $\phi_2 = 45^\circ$ の理想方位を示すが, これにより本試験片が [111] 配向を有することが確認できた. またすべての試験片において同じ傾向が見られた. 次に, 各試験片とも ϕ_1 軸に沿って強度分布はほぼ平行であるので ϕ_1 に依存しないことから例として $\phi_1 = 45^\circ$ の断面を比較した. Fig. 4 に試験片ごとの $\phi_1 = 45^\circ$ の断面を比較した. いずれの試験片でも ODF

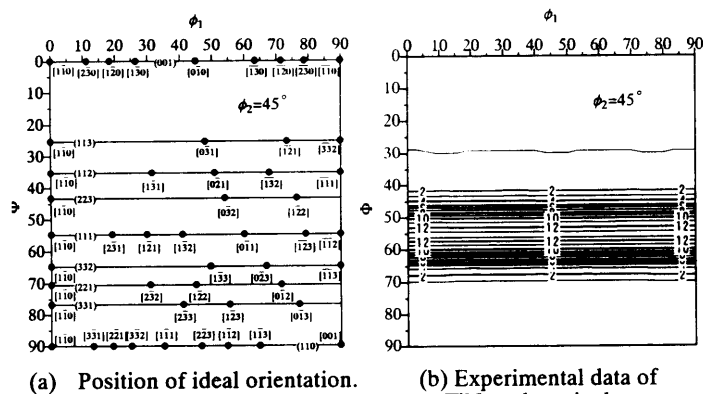
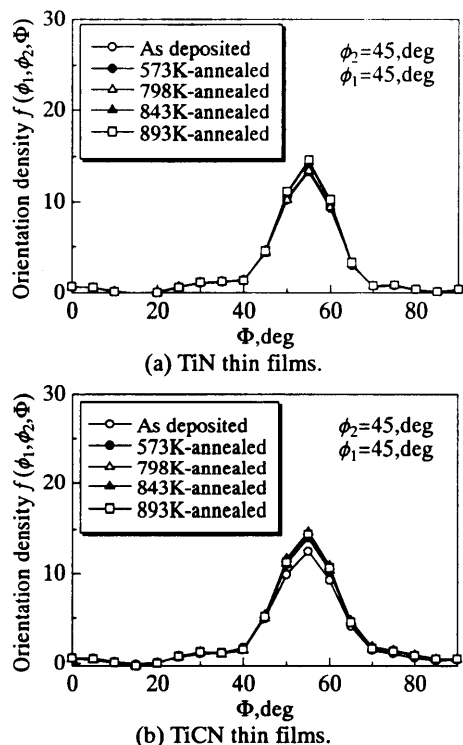


Fig. 3. Result of ODF calculation at $\phi_2 = 45^\circ$.

Fig. 4. $\phi_1 = 45^\circ$ sections of all specimens.

から算出した強度分布のピーク位置とその強さにおいて、それほど差は見られなかった。これはいずれの試験片においても配向の度合いがほぼ一定であることを示す。

3・2 残留応力測定

Fig. 5 に各試験片に対する薄膜および基板材の残留応力測定結果を示す。ただし、横軸に熱処理の温度をスケールにとった。

薄膜に関しては熱処理温度の上昇とともに、TiN, TiCN 薄膜とも 600K 前後まではほぼ一定値、600K 前後以上では圧縮の残留応力は小さくなる傾向が見られた。600K までの応力値において、TiN と TiCN で 1GPa 近く違う理由は、TiCN の X 線プロファイルが TiN に比べ半価幅が大きいことから炭素の添加により製膜時に格子を不均一にひずませ、また格子自体を膨張させていると考えられる。

薄膜を通して測定された基板界面の応力はいずれの試験片、熱処理温度に対しても、薄膜の残留応力に比べる

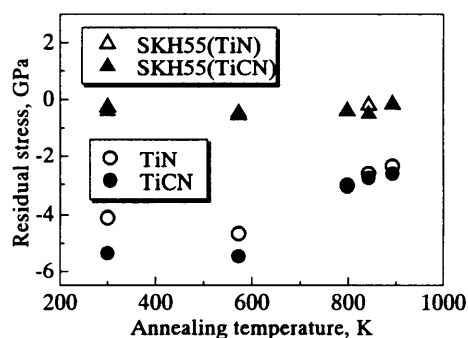


Fig. 5. Relation between residual stress and annealing temperature.

と一けた小さいものとなった。また熱処理温度に対してこの温度域ではほとんど温度依存性は見られなかった。

次に熱処理温度と X 線プロファイルにおける半価幅の変化の関係を示す。Fig. 6 に蒸着したまま試験片の半価幅値を 1.0 としたときの薄膜および基板界面に対する半価幅の変化比を示す。TiN, TiCN 薄膜ならびに SKH55 基板においても熱処理温度の上昇に対して、半価幅値は 600K 前後から小さくなることを確認できる。これは膜の残留応力が 600K 前後まで変化しないことと対応しており、この温度までは、膜および基板とも熱の影響を受けないことを表している。これ以上の温度になると半価幅は小さくなるが、これは組織内のマイクロひずみの減少を表していると考えられる。

3・3 硬さと結晶配向および残留応力の関係

Fig. 7 (a) に TiN および TiCN 薄膜の熱処理温度に対する硬さの関係を示す。両薄膜とも熱処理温度に対してほとんど相関はなかった。一般に TiN と TiCN は TiCN の方が硬い¹⁶⁾とされているが、今回の実験からは差異は観察されなかった。一般に鉄鋼材料の場合、引張残留応力は硬さに依存するという報告¹⁷⁾もあるが、圧縮残留応力の場合その依存性は顕著ではなくるとされている。^{17), 18)} 薄膜内の残留応力が温度依存するにもかかわらず硬さが温度依存しない理由については圧縮残留応力が GPa オーダーと強いため、硬さ試験値に影響されないのではないかと考えられる。また今回用いている試験片は結晶配向があるため、配向を持たない普通多結晶と同様の評価法を用いたことによる影響も考えられる。

次に基板である SKH55 のロックウェル硬さ試験の結果を Fig. 7 (b) に示す。HRC の値は薄膜との比較のため HV に換算した。843K まで硬さはあまり変化せず、893K のみ軟化した。¹⁹⁾これは一般的にいわれている SKH 鋼の焼入れ焼もどし硬さ曲線の例と一致している。また温度変化に対する相対的な結果として、893K で基板硬さが変化しても薄膜にはその影響は伝わらず、耐衝撃性などの硬さに関する機械的特性を生かし続けるといえる。

3・4 スクラッチ試験による膜の強度評価

レーザー顕微鏡によるスクラッチ条痕の写真を Fig. 8 に示す。試験片は TiN の蒸着したままのもので、それぞれ荷重 $L = 20\text{N}$, 30N の痕を示す。また図中の断面線は

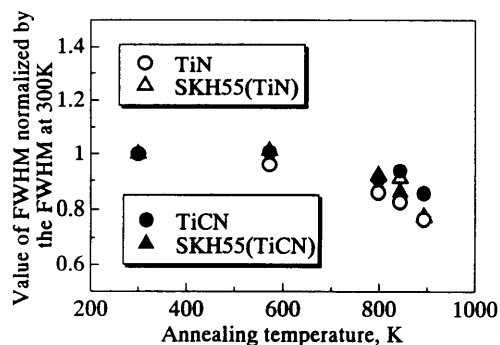
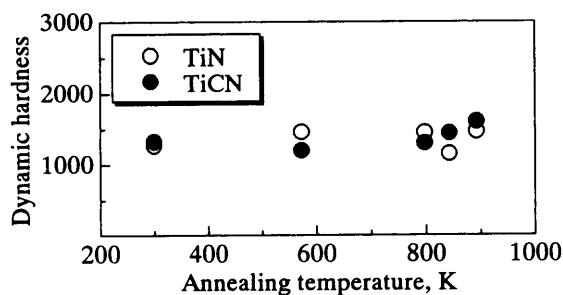
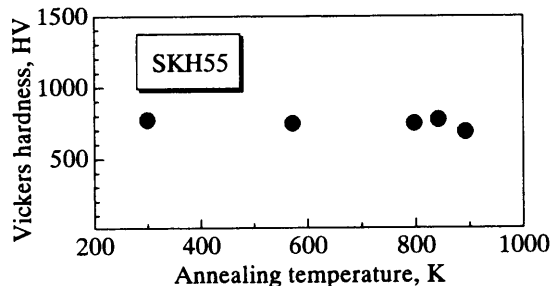


Fig. 6. Relation between FWHM and annealing temperature.



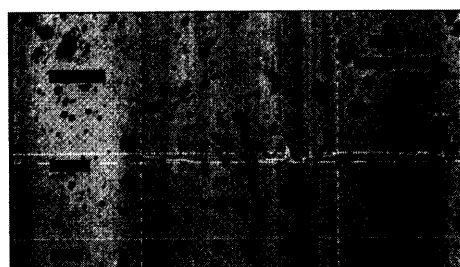
(a) Dynamic hardness of TiN and TiCN thin films.



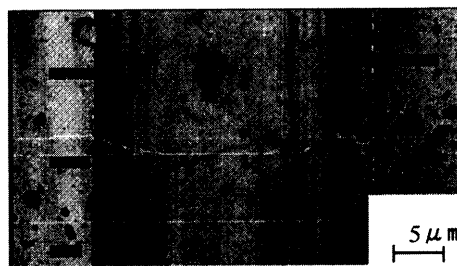
(b) Vickers hardness of SKH55 substrates.

Fig. 7. Change in hardness of films and substrates with increasing annealing treatment.

表面粗さ測定によりその断面を示したものである。 $L = 20\text{N}$ のものは引掻かれた痕は見えるものの、表面材料の破壊までには至っていない。断面も約 $1.5\mu\text{m}$ の深さで $3\mu\text{m}$ の膜に対して膜内までを引掻いている。 $L = 30\text{N}$ のものに関してはスクラッチ痕の両端がえぐれており、また圧子先端部では表面にき裂が走っている。この状態をはく離状態とすると、すべての試験片で $L = 30\text{N}$ のときはく離状態となった。また $L = 20\text{N}$ のときすべての試験片で Fig. 8 (a) の状態であったため、臨界はく離強度 L_c は $L_c = 20 \sim 30\text{N}$ の間となった。しかしながら装置の都



(a) 20N



(b) 30N

Fig. 8. LASER microscope observations of surface state and roughness in scratch test.

合上さらに詳細な荷重設定が出来なかったため、詳細な L_c は今後他装置による測定での課題である。

今回臨界はく離強度 L_c の調査は困難であるため、 $L = 20\text{N}$ でのスクラッチ摩耗量の比較を検討した。表面粗さ測定で求めた断面を元にその面積を算出し比較を行った。圧子は先端半径 $R0.2$ であるため深さより面積が計算できる。全摩耗体積から摩耗率は求められるが、²⁰⁾今回は簡単に面積の比較とした。Fig. 9 に各試験片の熱処理温度に対する結果を示す。 573K から 798K を境に面積が増加している傾向を示している。この結果は薄膜内の残留応力測定の結果に対応している。結晶配向および硬さが熱処理温度にそれほど影響していなかったことを考慮すると、スクラッチ試験による摩耗量は膜内試料表面平行方向の圧縮残留応力に依存すると考えられる。

また今回スクラッチ試験ではヘアクラックと呼ばれる微小クラックが発生した。Fig. 10 にクラックの様子を示す。ただし写真は TiN のもので TiCN でも同様であった。特に 573K 以下ではクラックが顕微鏡では観察されなかった。 798K 以上のものに関しては熱処理温度に対してクラック数の増加傾向が見られた。そこで顕微鏡写真から、クラックの発生した引掻き方向に沿って 0.64mm の範囲でクラック数 n を数え、Fig. 11 に熱処理温度と関係を比較した。クラックは熱処理温度が高くなるにつれてその数が増えており、これは圧縮残留応力の減少と一致しているので、残留応力がクラック発生に大きく影響をすると判断できる。

これからの課題として、今回は結晶配向の変化が見ら

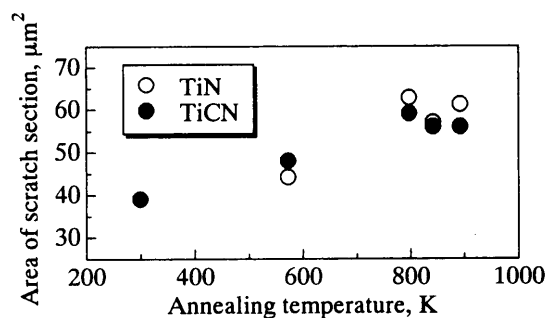
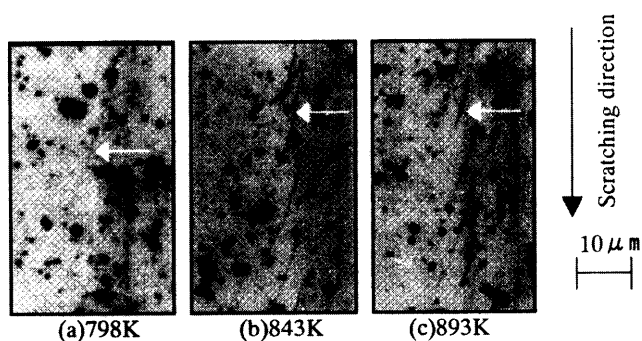


Fig. 9. Change in abrasive wears with increasing annealing temperature.

Fig. 10. Microscope observation of micro cracks. An example of micro crack is marked in figure with \leftarrow .

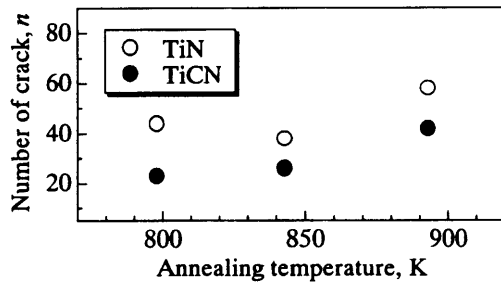


Fig. 11. Change in number of crack with increasing annealing temperature.

れない試験片であった。配向の変化を伴った試験片を使うことによって、今回の結果と比較して配向による機械的性質への影響を残留応力によるものとさらに包括的に考えることができることを期待して、今後さらに検討を行う予定である。

4 結 言

本研究では、TiN および TiCN 薄膜に対して ODF を利用して結晶配向性を確認し、その上で 2 点法を用いて残留応力測定を行った。さらに、動的硬さ試験およびスクラッチ試験により残留応力の薄膜に及ぼす影響を考察した。得られた結論を以下に示す。

(1) PVD により作成された TiN および TiCN 薄膜は大きな圧縮残留応力を持ち、その応力は -5GPa ほどに達する。

(2) TiN および TiCN 薄膜の結晶配向性は 893K までの熱処理に対してほぼ一定であった。しかしながら膜内の圧縮残留応力は 600K を超えると緩和の現象が見られた。

(3) 残留応力の作用方向に対する機械的強度試験であるスクラッチ試験において、熱処理温度に対してスクラッチ摩耗量および微小クラック数は熱処理温度とともに増加の傾向を示し、それは圧縮残留応力の緩和の現象に対応していた。したがってこの形態の摩耗現象に残留応力の効果は非常に有効である。しかしながら試験片表面法線方向からの試験である DH 測定では熱処理温度に対して顕著な相関は見られなかった。これは圧縮残留応力の影響が硬さには顕著に表れていないことを意味する。

今回の試験片は配向の変化を有していないことから、

今後、配向の変化をともなう試験片を用いることで、配向の影響も含めた優先配向を持つ薄膜材の強度評価を検討できると考えられる。

最後に本研究にあたり、試験片を作製いただいたフジタ技研(株) 岡崎健一博士、御助言をいただいた石川県工業試験場 鷹合滋樹博士、清泉女学院短期大学 江尻正一博士に御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 鈴木 寿, 松原秀彰, 松尾 明, 洪木邦夫, 日本金属学会誌, **49**, 773 (1985).
- 2) 松英達也, 英 崇夫, 池内保一, 材料, **44**, 1121 (1995).
- 3) 須藤 一, “残留応力とゆがみ”, p.107 (1988) 内田老鶴圃.
- 4) 松室昭仁, 渡邊知彦, 林 敏行, 村松睦生, 高橋 裕, 材料, **48**, 1423 (1999).
- 5) H. J. Bunge, “Texture Analysis in Materials Science”, (1982) Butterworths.
- 6) 英 崇夫, 富永喜久雄, 藤原晴夫, 材料, **42**, 90 (1993).
- 7) 田中啓介, 石原啓策, 井上 馨, 材料, **45**, 1138 (1996).
- 8) 江尻正一, 林 政, 佐々木敏彦, 広瀬幸雄, 材料, **46**, 750 (1997).
- 9) 井上博史, まてりあ, **40**, 589 (2001).
- 10) 井上博史, 稲数直次, 軽金属, **47**, 246 (1997).
- 11) 井上博史, 稲数直次, 日本金属学会誌, **58**, 892 (1994).
- 12) 田中啓介, 石原啓策, 日本機械学会論文集, **A-61**, 1971 (1995).
- 13) A. J. Perry, Thin Solid Films, **170**, 63 (1989).
- 14) B. D.カリティ, 松村源太郎訳, “X 線回折要論”, p.463 (1980) アグネ.
- 15) 日本材料学会編, “X 線応力測定法標準”, p.45 (1997).
- 16) 池永 勝, 鈴木秀人, “ドライプロセスによる超硬質皮膜の原理と工業的応用”, p.23 (2000) 日刊工業新聞社.
- 17) 日本材料学会編, “改著 X 線応力測定法”, p.170 (1990) 養賢堂.
- 18) H. Oettel, T. Bertram, V. Weihnacht and R. Wiedemann, 5th Int. Conf. on Residual Stress, 924 (1997).
- 19) 砂田久吉, “演習・材料試験入門”, p.150 (1987) 大河出版.
- 20) 日本材料学会編, “改定機械材料学”, p.178 (2000).