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腐食遮断性に及ぼす 圧縮応力の影響

三浦 健一 石神 逸男

大阪府立産業技術総合研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 9 (2002), pp. 935-943
© 2002 The Japan Institute of Metals

Effect of Compressive Stress on Corrosion-Protective Quality of Titanium Nitride Films Deposited by Reactive HCD Ion Plating

Ken'ichi Miura and Itsuo Ishigami

Technology Research Institute of Osaka Prefecture, Izumi 594-1157

Titanium nitride films were deposited onto substrates of stainless steel, SUS304, by varying film thickness, substrate temperature, substrate bias voltage and total gas pressure. The protective quality was evaluated by the electrochemical test in accordance with critical passivation current density method where a deaerated solution of $0.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $0.05 \text{ kmol/m}^3 \text{ KSCN}$ was used as an electrolyte. Scanning electron microscopy was used to examine surface morphology and cross-sectional fracture of the films. Residual stress in the films was determined by using $\sin^2\psi$ method. An increase in film thickness brought about high protective quality. The protective quality was improved with increasing substrate temperature; pores in the size of micron order were observed on all parts of the surface of the films deposited at lower substrate temperatures, while few pores existed on the films deposited at higher temperatures. This result indicates that these pores are one of the factors influencing on the protective quality. The film deposited without any substrate bias voltage had morphology with a typical columnar structure of a zone I structure according to the classification by Thornton, and showed complete protectiveness. Increasing the bias voltage the protective quality deteriorated, whereas an excess increase in the bias gave rise to slightly higher protective quality. The films with lower compressive stress had few pores and possessed higher protective quality. This result suggests that the formation of the pores originate in the compressive stress. Although a decrease in total gas pressure gave rise to higher compressive stress, the protective quality became higher; the contradiction is comprehensible by taking high orientation of the films into account.

(Received February 19, 2002; Accepted July 19, 2002)

Keywords: hollow cathode discharge ion plating, titanium nitride films, deposition parameter, protective quality, corrosion, defects, pores, morphology, stress, orientation

1. 緒 言

物理蒸着法による TiN 被覆は主に切削工具の寿命延長、機械部品の耐摩耗性向上などを図るために適用されてきたが、最近では TiN が化学的に安定であることから金属材料の耐食性を向上させる目的でも使用されている。しかしながら、TiN 被覆した金属材料の耐食性は予想外に悪い場合が多い¹⁾。これは皮膜中に存在する種々の欠陥が原因であり、特に物理蒸着法で形成した皮膜は特有の柱状晶構造を呈することから、この構造に起因して皮膜表面から基材にまで達する貫通欠陥が生成され²⁾、これらを通じて基材の腐食が進行する³⁾。すなわち、TiN 被覆基材の耐食性は皮膜の腐食環境に対する遮断性に大きく依存しているといえる。したがって、TiN 被覆基材の耐食性向上のためには被覆条件を制御し、皮膜の遮断性を向上させることが重要となる。このような観点から被覆条件と TiN 皮膜の貫通欠陥面積率との関係につ

いて調べられた報告は多く見られる³⁻⁷⁾。しかしながら、欠陥の発生原因にまで議論が及んだものはほとんどない。膜質制御の観点からすれば被覆条件とは成膜手法や装置固有のパラメーターであり、被覆条件と皮膜遮断性との間に潜在する本質的因子、すなわち、遮断性を劣化させている欠陥の特定ならびにその発生原因を究明することが皮膜遮断性向上のための基礎的知見になりうるものと考えられる。

これまで我々は 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を対象とし、被覆条件と皮膜硬さ⁸⁾、化学組成 $[\text{N}]/[\text{Ti}]$ ⁹⁾、不純物酸素¹⁰⁾、残留応力¹¹⁾などとの関係について調べ、その際に得られる知見が成膜手法を超越した膜質制御に関する基礎的知見になりうることを常に念頭に置き各因子間の因果関係を明らかにしてきた。本論文ではチタン窒化物皮膜の遮断性を膜質として取り上げ、被覆条件との関係を明らかにした上で遮断性を劣化させる欠陥の特定ならびにその発生原因の究明を目的としている。

Table 1 Chemical composition of SUS304 substrate used (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.05	0.39	1.74	0.031	0.008	8.7	18.9	0.26	0.79

Table 2 Deposition parameters and their range applied to titanium nitride depositing^{*1}.

Parameter	Range	Standard
Substrate bias electricity, Q (C)	60~1200	480
Deposition temperature, T_1 (K)	330~707	707
Substrate bias voltage, V_B (V)	0~-90	-30
Electron beam current ^{*2} , I_b (A)	180	180
Total gas pressure, P (Pa)	0.45~6.13 ^{*3}	2.89
Gas mixture ratio $N_2/(Ar+N_2)$, R (—)	0.925	0.925
Distance, L (mm)	242	242
Tilt angle, θ (°)	0	0

^{*1} Depositions were carried out with varying parameters in which the others were fixed at the values in the right column.

^{*2} Electron beam voltages within the range of 20 to 25 V were applied.

^{*3} Nitrogen partial pressure, P_{N_2} =0.42~5.67 Pa.

Argon partial pressure, P_{Ar} =0.03~0.46 Pa.

2. 実験方法

2.1 チタン窒化物皮膜の形成

用いた装置は榊昭和真空製の HCD 方式イオンプレーティング装置 SHP-400T で詳細は既報の通りである⁸⁾。用いた基板材料はステンレス鋼 SUS304 で化学組成を Table 1 に示す。切削加工および平面研削後、固溶化熱処理を行い、その後、平面研削により成形、被覆面をラッピング加工により鏡面に仕上げ 49 mm×26 mm×5.5 mm の平板とした。基板は前処理としてアセトン、ヘキサン、アセトンの順でそれぞれ 0.3 ks 間超音波洗浄を行い、被覆処理直前には 1.9 kV-約 5 mA の条件で 0.9 ks 間 Ar イオンボンバードを施した。

本装置で人為的に操作可能なプロセスパラメーターとしては Table 2 に示す 8 つがある。本実験では膜厚、被覆温度(被覆処理開始時の基板温度)、基板バイアス電圧、全ガス圧力の 4 系列の影響について調べた。なお、その他についてはこれまでの一連の結果⁸⁻¹¹⁾からそれぞれパラメーターを変化させても皮膜の諸物性があまり大きく変化しないことを確かめている。各パラメーターの実験範囲は Table 2 の通りで、ある 1 つのパラメーターについて調べるとき他のパラメーターは Table 2 最右欄の標準値に固定した。この標準値を組み合わせた被覆条件を以下標準条件と呼ぶ。なお、基板バイアス電流量とは膜厚制御のためのパラメーターで、時間管理より正確な膜厚の再現が可能のため採用した¹²⁾。皮膜の遮断性が高い膜厚依存性を示すため¹³⁾、膜厚をできる限り一定にする必要があるからである。

2.2 皮膜の遮断性の評価

皮膜の遮断性は臨界不動態化電流密度法(CPCD 法: Critical Passivation Current Density Method)¹⁴⁾に準拠し、測定される臨界不動態化電流密度(以下 i_{crit})により評価した。

Table 3 Experimental conditions for CPCD measurement.

Solution	0.5 kmol/m ³ H ₂ SO ₄ -0.05 kmol/m ³ KSCN
Temperature	298 K
Area of working electrode	7.854×10 ⁻⁵ m ² (ϕ 10 mm)
Counter electrode	Pt(10×100×0.5 mm)
Reference electrode	Ag/AgCl, 3.33 kmol/m ³ KCl
Potential sweep	-450 mV→+400 mV(vs. Ag/AgCl)
Sweep rate	0.38 mV/s

CPCD 法では基材金属が活性態-不動態遷移特性を示す場合、その i_{crit} が基材金属の露出面積に比例して変化することを利用している。試験条件を Table 3 に示す。電解液はあらかじめ N₂ ガスを流量 4.17×10⁻⁶ m³/s で 3.6 ks 以上通じて脱気し、測定毎に新液 4.6×10⁻⁴ m³ を使用した。試験片をバイトンゴム製のパッキンでシールして試験電極とした。電解液に試験電極を浸せき後、直ちに試験電極電位の掃引を開始して分極曲線を記録し、 i_{crit} を求めた。

2.3 その他の解析

皮膜の膜厚、表面形態、破断面の観察には走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、構成相、残留応力は X 線回折分析により決定した。なお、残留応力の測定条件は既報の通りである¹¹⁾。

3. 実験結果

本実験で形成したチタン窒化物皮膜は全ガス圧力を変化させた系列の一部を除き、すべて TiN 単相であることが X 線回折分析により確認された。ここでは、皮膜の遮断性に及ぼす各プロセスパラメーターの影響について示す。

3.1 膜厚の影響

膜厚に対する i_{crit} の変化を Fig. 1 に示す。未処理基板の i_{crit} は被覆処理を行うことで急激に低下し、その効果は膜厚が約 2 μ m 程度までは顕著であるが、その後は緩やかに低下する傾向にある。すなわち、皮膜の遮断性は膜厚の増加とともに良好となる傾向にある。Kado *et al.*¹³⁾ は CVD 法で TiN 被覆した炭素鋼 SS41 とステンレス鋼 SUS304 の 1 kmol/m³ HCl 中でのアノード分極曲線を測定し、ある電位における電流密度の対数が膜厚の増加とともにほぼ直線的に低下することを報告している。この結果はその他一連の実験から皮膜の遮断性を示した結果として議論されている。しかし、Fig. 1 においては膜厚の増加とともに i_{crit} が低下する傾向は認められるものの、そのような直線関係は存在しない。

なお、以下の各図も含め図示されている i_{crit} の値は同一試料の 3 箇所を測定した結果の平均値であり、エラーバーはその中の最大値と最小値を表す。

3.2 被覆温度の影響

被覆温度に対する i_{crit} の変化を Fig. 2 に示す。被覆温度の上昇とともに i_{crit} が低下する傾向にあり、皮膜の遮断性は良

Fig. 1 A variation in critical passivation current density with film thickness.

Fig. 3 Variations in critical passivation current density and film thickness with substrate bias voltage.

Fig. 2 Variations in critical passivation current density and film thickness with deposition temperature.

好となる。温度の影響についてはいくつかの報告がある。例えば、① Sugimoto¹⁵⁾ がアークイオンプレーティング法により SUS304 基板上に形成した膜厚 2 μm の TiN 膜について、成膜温度が高いほど i_{crit} の値が大きくなることを、② Tarutani *et al.*⁶⁾ が圧力勾配型プラズマ方式蒸着装置を用いて SUS304 基板上に形成した膜厚 0.2 μm の TiN 膜について、基板温度(イオンボンバード前の基板温度)の上昇とともに i_{crit} が低下することを、さらに、③ Takizawa *et al.*¹⁶⁾ が HCD 方式の工業炉で SUS304 基板上に形成した膜厚 1~2

μm の TiN 膜について、5% H_2SO_4 水溶液中でのアノード分極曲線の測定結果から 300°C 処理材の方が 450°C 処理材に比べて TiN 皮膜中の欠陥が少なく皮膜の遮断効果が高いことを報告している。ただ、Fig. 2 の結果も含め、これらの結果は温度に対する挙動が全く異なっている。この理由としては温度の定義が不明確なことを挙げることができる。本実験では被覆温度を被覆処理開始時の基板温度と定義しているが、実際の基板温度は被覆処理中に蒸発源からの輻射熱の影響を受けて徐々に上昇する⁸⁾。このような基板温度の挙動は当然被覆方法や処理装置によって異なるはずであるが詳細が記述された報告は少ない。なお、温度の定義について記述されている②では本実験と定義が同様であり、温度に対する i_{crit} の変化も類似している。ただ、②では 773 K 以上で顕著な耐食性劣化が認められているが、これは基板の鋭敏化が原因と推察される¹⁷⁾。なお、本実験において 707 K で被覆した基板の金属組織を観察したところ鋭敏化は認められなかった。

3.3 基板バイアス電圧の影響

基板バイアス電圧に対する i_{crit} の変化を Fig. 3 に示す。低電圧のとき i_{crit} は低く、電圧の増加とともに -30 V 付近までは上昇し、その後、高電圧側では再び低くなる傾向にある。ただ、0 V での i_{crit} は高い値を示しているが、0 V 被覆基材の分極曲線は他の被覆基材とは異なる挙動を示した。Fig. 4 に測定された分極曲線のいくつかを示す。バイアス電圧を印加して被覆した基材のアノード分極曲線には未処理基板の分極曲線と同様、活性態溶解ピークが認められるが、0 V 被覆基材にはそのピークが存在しない。この挙動は同図に示した透明石英基板上に標準条件で形成した TiN 皮膜のアノード分極曲線と非常に類似している。また、同様の波形は Matsuda *et al.*¹⁸⁾ が 0.5 mol/dm³ H_2SO_4 中で焼結体の

Fig. 4 Anodic polarization curves of TiN coated SUS304 substrates in a 0.5 kmol/m³ H₂SO₄-0.05 kmol/m³ KSCN solution at 298 K.

TiN について測定したアノード分極曲線においても認められていることから、0 V 被覆基材のアノード分極測定では下地基材との反応がほとんどなかったものと考えられる。すなわち、0 V 被覆膜はほぼ完全な遮断性を有しているといえる。ただ、未処理基板の不働態電位域における電流密度とバイアス電圧を印加して形成させた被覆基材の同電位域における電流密度との大小関係からすると、0 V 被覆基材および透明石英基板上に形成した TiN 皮膜の同電位域における電流密度はかなり高い値で、これはきわめて不自然な挙動である。これと同じ挙動は基板材料は異なるが Yamaguchi *et al.*¹⁾ がスパッタイオンプレーティング法により形成した各種膜厚の TiN 皮膜が被覆された炭素鋼基板の 1 kmol/m³ H₂SO₄ 中でのアノード分極曲線を測定した結果にも認められるが、詳細については言及されていない。ただ、Fig. 4 においては基板バイアス電圧の低下とともに i_{crit} が減少、すなわち、皮膜の遮断性が良好となるにつれて未処理基板の不働態域に相当する電位域における電流密度は逆に上昇する傾向にあり、透明石英基板上に形成した TiN 皮膜の分極曲線が示す電流密度の値に近づいていくことがわかる。この挙動は定性的には本系列における皮膜の表面形態および堆積状態の変化(後で示す Fig. 6 参照)と関連しているように思われる。すなわち、基板バイアス電圧の低下とともに皮膜がポーラス化するとともに皮膜表面の凹凸も増加しており、このことが実質的な測定表面積を増大させ電流密度が増加している可能性がある。また、透明石英基板上に形成した TiN 皮膜には引張応力が内在していたが、皮膜には引張応力によると思われる多数の亀裂が発生しており、このことも測定表面積を増大させる原因となる。しかし、約 1 桁以上の電流密度の増加を表面積の増大だけで説明するには多少無理があり、

Fig. 5 Variations in critical passivation current density and film thickness with total gas pressure.
Phase: ○ TiN, ● TiN + Ti₂N.

現在のところこのことについての詳細は不明である。なお、Fig. 3 の変化は非常に特異な挙動といえるが、再度、同条件で被覆処理した被覆基材に対して一連の評価を行ったところ、Fig. 3 とほぼ同様の結果が再現性よく確認された。

3.4 全ガス圧力の影響

全ガス圧力に対する i_{crit} の変化を Fig. 5 に示す。 i_{crit} は圧力の上昇とともに増加し、高圧側で若干低い値が得られている。ガス圧力の影響については Wang *et al.*¹⁹⁾ が熱電子活性化型イオンプレーティング装置を用いて冷間圧延鋼板上に形成した TiN 皮膜に関して報告しており、TiN{100}面に優先配向した皮膜が被覆された基材ほど 0.5 N Na₂SO₄ 中でのアノード電流密度が低いことを示している。本実験での遮断性と配向性の関係については 4.4 で詳細に取り扱う。また、圧力 0.57 Pa 以下の皮膜は X 線回折の結果 TiN 以外に Ti₂N 相からのわずかな回折線が認められた。ただ、基板材料は異なるものの、ほぼ同様の回折図形が得られた高速度工具鋼 SKH51 基板上に圧力 0.67 Pa で形成したチタン窒化物皮膜では、透過電子顕微鏡による構造解析の結果から Ti₂N 相の析出量がごくわずかでほぼ TiN 単相であることを確かめている⁹⁾。したがって、本実験においても Ti₂N 相の析出はごくわずかで、皮膜の遮断性への影響はきわめて少ないものと思われる。

4. 考 察

4.1 皮膜の柱状晶構造と遮断性

皮膜の遮断性に影響を及ぼす欠陥として様々な欠陥の種類を Sugimoto が指摘している¹⁴⁾。ただ、皮膜の遮断性について評価した報告は多く見られるが、遮断性に影響を及ぼして

Fig. 6 Typical SEM micrographs showing the morphology of TiN films grown at various substrate bias voltages.

Fig. 7 Typical SEM micrographs showing the surface appearances of TiN films deposited at various deposition temperatures.

いる欠陥の種類やその発生原因にまで議論が及んだ報告はほとんどない。そのような中で、Yamamoto *et al.*²⁾ は TiN/Ti 多層皮膜の遮断性に関して報告しており、皮膜特有の柱状晶構造に着目して結晶粒界が貫通欠陥になりうるとしたモデルを提示している。皮膜の堆積構造は基板バイアス電圧によって大きく変化する⁸⁾。Fig. 6 に基板バイアス電圧の系列における皮膜の破断面の SEM 写真を示す。0 V 被覆膜の堆積状態は明瞭な柱状晶構造を呈し、電圧の増加とともにその構造は徐々に薄れ、緻密な構造へと大きく変化している。低電圧で形成した皮膜の堆積構造は Thornton の分類法²⁰⁾ による zone I 構造に属し、このような構造を呈する皮膜には柱状晶間にポイドなどの欠陥や隙間が多数存在するとされている。ポイドなどの欠陥が皮膜表面から基板との界面まで多数存在するとき、これらが貫通欠陥になりうると考えられ、これは Yamamoto *et al.*²⁾ が指摘しているモデルに矛盾しない。しかし、本実験での CPCD 法による結果では明瞭な柱状晶構造を呈する皮膜(例えば 0 V 被覆膜)が良好な遮断性を有し、逆に、一見緻密な構造を呈する皮膜(例えば -30 V 被覆膜)の方がむしろ遮断性に劣ることが示された。この結果のみから柱状晶の粒界が貫通欠陥にはなり得ないと断定するものではないが、ポーラスな柱状晶構造を呈する皮膜(0 V 被覆膜)で非常に高い遮断性が示された結果を考慮する

と、柱状晶構造そのものが皮膜の遮断性を劣化させる根本的な原因とするにはかなり無理があるように思われる。

4.2 皮膜の遮断性を劣化させる欠陥

Fig. 2 は被覆温度の上昇とともに遮断性が良好となることを示している。Fig. 7 に被覆温度を変化させて形成した皮膜の表面形態を示す。被覆温度 330 K で形成した皮膜には大きさ数 μm 程度の多数の剥離欠陥(以下マクロ欠陥)のようなものが存在している。EPMA による面分析の結果、これらのマクロ欠陥は下地基材が露出していないものと下地基材が露出したものの両方が確認された。そして、これらマクロ欠陥の数は被覆温度の上昇とともに徐々に減少し、707 K で形成した皮膜においても発見が困難であったが依然としてマクロ欠陥が存在している。そして、このマクロ欠陥数の変化は定性的ではあるが Fig. 2 に示した皮膜の遮断性を表す CPCD 法により得られた結果とよく対応している。このようなマクロ欠陥が多い皮膜ほど当然下地が露出した欠陥も多いはずである。すなわち、皮膜の遮断性は皮膜の柱状晶構造に起因するポイドなどの欠陥よりむしろこれらマクロ欠陥に大きく依存しているように思われる。

4.3 マクロ欠陥の発生に及ぼす圧縮応力の影響

このようなマクロ欠陥の発生には、例えば、被覆処理前の基材表面の清浄度なども大きく関与すると思われる²¹⁾。しかし、清浄度などの因子は皮膜の遮断性に対してランダムに作用するはずであり、皮膜の遮断性が各プロセスパラメータに対して特定の傾向を示した本実験結果を考慮するとその変化は明らかにパラメータに対する依存性を示したものと考えられる。上述したように皮膜に存在するマクロ欠陥の中には下地基材が露出していないものも多く見られた。このような欠陥は Kurosawa *et al.*⁵⁾ もアーク放電法により形成した TiN 皮膜においてその存在を確認している。皮膜が柱状晶に成長することを考慮すれば皮膜の表層部分のみが剥離することは考えにくく、下地基材が露出していない欠陥は皮膜の堆積中に剥離した部分にその上から皮膜が堆積したと考えざるを得ない。すなわち、これらマクロ欠陥は皮膜の形成過程あるいは被覆後に生成されたものと推察される。

このようなマクロ欠陥の生成原因として皮膜に存在する大きな圧縮応力が挙げられる。イオンプレーティング法により形成した化合物皮膜には一般に非常に大きな圧縮応力が存在することが知られており、本実験で用いた装置においても形成したチタン窒化物皮膜に大きな圧縮応力が発生することを確かめている¹¹⁾。すなわち、この大きな圧縮応力によって、例えば、部分的に密着性の弱い部分が破壊して剥離し、マクロ欠陥が形成された可能性が考えられる。Fig. 8 に基板バイアス電圧の系列における皮膜の残留応力の変化を示す。電圧を印加しない場合わずかな圧縮応力であるが、電圧の増加とともに圧縮応力が急激に増大し、 -15 V 付近以上では再び低下する傾向にある。このような変化は特異であり、ピーク位置は異なるものの Fig. 3 に示した i_{crit} の変化と非常に類似している。また、Fig. 9 に被覆温度の系列についての

皮膜の圧縮応力の変化を示す。被覆温度の低下とともに圧縮応力が增大するが低温域では再び低下する傾向にある。これは Fig. 2 に示した i_{crit} の変化とは少し異なる挙動であるが必要以上に低い温度では皮膜の密着性が劣化し²¹⁾、より多くのマクロ欠陥が発生した結果 (Fig. 8) として皮膜の圧縮応力が緩和されたものと推察できる¹¹⁾。Fig. 10 に被覆温度および基板バイアス電圧の 2 系列についての i_{crit} と圧縮応力の関係を示す。上述のとおり 0 V 被覆基材については高い電流密度を示しているが、それを除くとバラツキは多いものの

Fig. 9 A variation in residual stress with deposition temperature.

Fig. 8 A variation in residual stress with substrate bias voltage.

Fig. 10 Relationship between residual stress and critical passivation current density. $\circ$ deposition temperature, $\triangle$ substrate bias voltage.

圧縮応力が大きい皮膜ほど i_{crit} の値が高く遮断性が悪い傾向が認められる。マクロ欠陥が皮膜形成過程および形成後に生じたものであれば測定された圧縮応力値はマクロ欠陥生成後の応力緩和された値ということになるが¹¹⁾、高い圧縮応力が発生している皮膜ほど多数のマクロ欠陥が生成されていることに違いはない。すなわち、皮膜に発生する圧縮応力がマクロ欠陥の生成原因の一つであることが示唆される。

4.4 マクロ欠陥の発生に及ぼす皮膜の配向性の影響

Fig. 11 に全ガス圧力の系列における皮膜の残留応力の変化を示す。圧力の増加とともに圧縮応力は低下する傾向にある。すなわち、この系列では圧力の減少とともに圧縮応力が増大しているにもかかわらず皮膜の遮断性は良好となっている (Fig. 5)。これは上述の考察に矛盾する。

ガス圧力に対する TiN 被覆鋼の耐食性の挙動については Wang *et al.*¹⁹⁾ が配向性の変化に着目し、TiN{100}面に優先配向した皮膜の耐食性が良好となることを報告している。また、Uchida *et al.*⁷⁾ も TiN{100}面に優先配向した皮膜でピンホール欠陥の発生が抑制されていることを報告している。そこで、ここでは皮膜の配向性に着目して検討を加える。

よく X 線回折により得られた回折線の相対強度のみで配向性が議論されているが、本来はランダムな面方位を持つ結晶から得られる回折強度を考慮した組織係数²²⁾を算出して議論すべきである。 $\{hkl\}$ 面の組織係数 T_{hkl} は次式で与えられる。

$$T_{hkl} = \frac{I_{hkl}/I_{hkl}^S}{(1/n) \sum_{i=0}^n (I_{hkl}^i/I_{hkl}^S)} \quad (1)$$

ここで I_{hkl} は hkl 反射による回折強度を表し、上付き添え字 S が付加されているものはランダムな面方位を持つ結晶の回折強度を示す。また、 n は計算に用いる回折線の数である。

Fig. 11 A variation in residual stress with total gas pressure. Phase: ○ TiN, ● TiN + Ti₂N.

ある $\{hkl\}$ 面の組織係数 I_{hkl} が 1 より大きい場合、その面はランダムな面方位の結晶よりも優先配向していることになる。

Fig. 12 に本実験で取り上げたプロセスパラメーター 4 系列についての組織係数の変化を示す。なお、組織係数は TiN111, 200 および 220 の 3 つの回折線を用いて計算した。Fig. 12(d) に示した全ガス圧力の系列では圧力の増加とともにきわめて強い TiN{110}面優先配向から TiN{111}面優先配向へと変化している。このような配向性の強い変化はバイアス電圧の系列にも見られるが (Fig. 12(c))、その他の系列には見られない (Fig. 12(a) および (b))。また、圧力の増加とともに TiN{100}面の組織係数は増大するが、1.58 Pa 以上では逆に減少する傾向にある。すなわち、Fig. 5 の結果と比較すると本実験においては従来指摘されてきたような皮膜の遮断性と TiN{100}面優先配向との相関性は全く認められない。また、その他の系列においてもすべて両者は全く無関係である (Fig. 12(a)~(c))。

Wang *et al.*¹⁹⁾ は TiN 皮膜の表面エネルギーの観点から検討を加え、TiN{100}面の表面エネルギーが他の面より小さいため表面での化学反応性が低くなることから TiN 被覆鋼の耐食性が良くなることと結論付けている。しかしながら、TiN 皮膜単独ではなく冷間圧延鋼板上に形成した TiN 皮膜を電気化学的に評価した結果について議論しているにもかかわらず皮膜に存在する貫通欠陥については一切考慮していない。また、Uchida *et al.* も TiN{100}面に優先配向した皮膜でピンホール欠陥存在率が低いことを表面エネルギーの観点から議論を加えているが詳細は不明としている⁷⁾。本実験では TiN{100}面に優先配向した皮膜が得られなかったため TiN{100}面優先配向と遮断性の関係について従来の報告と比較することはできない。ただ、Fig. 12 に示した結果と CPCD 法により得られた結果 (Fig. 1, 2, 3 および 7) を比較すると、低い基板バイアス電圧で形成した圧縮応力が小さい皮膜を除けば、高いバイアス電圧、低いガス圧力および高いガス圧力で形成した皮膜が比較的良好な遮断性を示していることからわかるように、面方位に関係なくある強い優先配向を示した皮膜ほど良好な遮断性を有しているように思われる。これについては皮膜の圧縮応力による皮膜破壊によってマクロ欠陥が生成することと関連付けて次のように考察できる。柱状晶構造の多結晶膜の表面方向に大きな圧縮応力が働く場合、弾性定数の結晶異方性により垂直方向への各結晶の伸びが異なるため膜表面に形状変化が生じる²³⁾。このことは極度に配向した皮膜の表面粗さがランダムな配向を示した皮膜より平滑であることとして我々もその妥当性を確かめている²⁴⁾。この場合、面方位の異なる隣接した柱状晶間の粒界にはズレが生じると考えられ、このようなズレは当然皮膜が破壊する起点になる。したがって、圧縮応力がマクロ欠陥を発生させる根本的な原因ではあるが、その際の発生率に皮膜の配向性が影響すると考えられ、ある特定の優先配向を示した皮膜ほどマクロ欠陥の発生率は低くなると考えられる。この考察は面方位に無関係であるから従来指摘されてきた TiN{100}面優先配向との関連性を否定するものではない。ただ、逆にランダム配向を示した皮膜が必ずしも遮断性に乏しいわけではなく (例えば全ガス圧力 1.58 Pa で形成し

Fig. 12 Changes in texture coefficient for the reflection TiN111, TiN200 and TiN220 with (a) film thickness, (b) deposition temperature, (c) substrate bias voltage and (d) total gas pressure.

た皮膜), 全ガス圧力に対する遮断性の変化を矛盾なく説明するにはさらに詳細な検討が必要である. 例えば, マクロ欠陥の発生, すなわち皮膜の破壊には当然皮膜の配向性だけでなく化学組成[N]/[Ti]や結晶粒の大きさ, そして, 4.3で少し触れたように, 皮膜の密着性なども影響を及ぼすものと考えられる.

4.5 CPCD 法による皮膜の遮断性評価の妥当性

CPCD 法では活性態電位域を掃引するため貫通欠陥が試験中に拡大され欠陥面積率が過大評価される可能性があることが指摘されている²⁵⁾. ここでは, 本実験で得られた CPCD 法による評価の妥当性について検討を加える.

Sirato *et al.*²⁶⁾ は皮膜の密着性が劣る場合, CPCD 法では測定中に貫通欠陥部を起点として皮膜が剥離することがあり, 欠陥面積率が過大評価されることを指摘している. 皮膜の密着性は被覆温度の低下で悪くなることが知られている²¹⁾. そこで, 本実験の中でもっとも低い被覆温度 303 K で形成した試料について CPCD 法による試験後の皮膜の表面形態を観察した. しかし, Sirato *et al.* が報告しているような皮膜の剥離やマクロ欠陥が拡大しているような箇所は見当たらなかった. ただ, 膜厚が薄い試料では試験後に欠陥が拡大している箇所が発見された. 試験前後の欠陥形態の違いを SEM により観察した結果を Fig. 13 に示す. 膜厚が 0.36 μm の試料では試験前に確認された欠陥が試験後下地金属の溶解によりかなり拡大している (Fig. 13(a)). すなわち,

CPCD 法によるこの試料の測定では欠陥の面積率をかなり過大評価していることになる. 同様の観察を膜厚が 0.84 μm の試料について行ったところ, 試験後に欠陥が拡大している箇所と拡大していない箇所の両方が観察された. しかし, Fig. 13(b)に示したように, 膜厚が 3.56 μm の試料では試験前に確認された欠陥部の露出下地金属が試験後に溶解しているものの欠陥の形状は何ら変化していない. 以上の結果から, Fig. 1 に示した膜厚 0.36 μm および 0.84 μm の試料については, 若干実際の欠陥面積率より高い値に相当する i_{crit} が測定されていると考えられるが, それ以上の膜厚, すなわち本実験で標準条件とした膜厚を有する皮膜ではすべてほぼ妥当な測定値が得られていると考えられる.

5. 結 言

皮膜の遮断性は膜厚の増加, 被覆温度の上昇, そして全ガス圧力の減少によって良好となった. また, 基板バイアス電圧に対しては低い基板バイアス電圧で形成した皮膜の遮断性は良好で, 電圧の増加とともに悪くなり, 過度の印加で再び良くなる傾向にあった. 特に, 基板バイアス電圧 0 V で形成した典型的な柱状晶構造を呈する皮膜はかなり優れた遮断性を有していることがわかった.

本実験においては, 一見緻密な堆積状態を呈する皮膜よりむしろ明瞭な柱状晶構造を示す皮膜ほど遮断性に優れていることが示された. また, 皮膜には大きさ数 μm 程度のマクロ

Fig. 13 Typical SEM micrographs showing the appearances of defects before/after CPCD measurement.

欠陥が発生していることがわかり、そのような欠陥が多数発生している皮膜ほど遮断性が悪いことが示された。すなわち、皮膜の遮断性は柱状晶の粒界に存在するボイドや隙間などの欠陥よりむしろ皮膜に存在するこれらマクロ欠陥に大きく依存しているものと思われる。そして、そのマクロ欠陥は皮膜に存在する圧縮応力によって皮膜が破壊することによって発生すると考えられた。また、皮膜の配向性と遮断性に関して考察した結果、面方位に関係なくある結晶方位に優先的に配向した皮膜ほど皮膜の遮断性が優れているように思われ、圧縮応力によってマクロ欠陥が発生するが、その際、その発生率には皮膜の配向性も影響を及ぼすものと考えられた。

文 献

- 1) S. Yamaguchi, N. Hara and K. Sugimoto: J. Japan Inst. Metals **56**(1992) 294-302.
- 2) K. Yamamoto, T. Nakayama, H. Tomari and H. Saito: *Surface Tailoring for Steel by Dry Coating*, (The Iron and Steel Institute of Japan, 1995) 123-130.
- 3) R. T. Carson, J. H. Givens, H. S. Savage, Y. W. Lee, J. M. Rigsbee and W. J. Croisant: Thin Solid Films **204**(1991) 285-296.
- 4) J. P. Celis, D. Drees, E. Maesen and J. R. Roos: Thin Solid Films **224**(1993) 58-62.
- 5) S. Kurosawa, Y. Miyoshi and I. Inoue: *Surface Tailoring for Steel by Dry Coating*, (The Iron and Steel Institute of Japan, 1995) 85-93.
- 6) K. Tarutani and K. Hattori: *Surface Tailoring for Steel by Dry Coating*, (The Iron and Steel Institute of Japan, 1995) 94-99.
- 7) H. Uchida, M. Yamashita and K. Tokuda: J. Soc. Mat. Sci., Japan **51**(2002) 107-111.
- 8) K. Miura, I. Ishigami, M. Kuno and H. Kaneda: J. Japan Inst. Metals **59**(1995) 303-311.
- 9) K. Miura, I. Ishigami and T. Mizukoshi: J. Japan Inst. Metals **63**(1999) 949-958.
- 10) K. Miura, I. Ishigami and T. Mizukoshi: J. Japan Inst. Metals **64**(2000) 508-517.
- 11) K. Miura and I. Ishigami: J. Japan Inst. Metals **65**(2001) 972-980.
- 12) I. Ishigami, K. Miura, H. Hoshino, T. Mizukoshi, F. Uratani and S. Ogawa: J. Vac. Soc. Jpn. **43**(2000) 524-534.
- 13) T. Kado, R. Makabe, S. Mochizuki, S. Nakajima and M. Araki: Boshoku Gijutsu **36**(1987) 551-558.
- 14) K. Sugimoto: *95th Hushyoku-Boushyoku Symposium*, (Japan Society of Corrosion Engineering, 1993) 1-11.
- 15) K. Sugimoto: *Surface Tailoring for Steel by Dry Coating*, (The Iron and Steel Institute of Japan, 1995) 43-55.
- 16) K. Takizawa, M. Fukushima and H. Imai: J. Metal Finish Soci. Japan **42**(1991) 564-570.
- 17) K. Morita, Y. Morita and M. Saito: *Surface Tailoring for Steel by Dry Coating*, (The Iron and Steel Institute of Japan, 1995) 131-134.
- 18) Y. Matsuda, M. Inoue, M. Morita, Y. Takasu, H. Mizuno and H. Miura: DENKI KAGAKU **50**(1982) 258-262.
- 19) D. Wang, H. Murata and T. Oki: J. Surf. Finish. Sci. Japan **41**(1990) 382-387.
- 20) J. A. Thornton: J. Vac. Sci. Technol. **12**(1975) 830-835.
- 21) I. Ishigami, K. Miura and E. Tsunasawa: J. Jpn. Inst. Soci. Heat Treat **33**(1993) 35-43.
- 22) C. S. Barrett and T. B. Massalski: *STRUCTURE OF METALS*, (McGraw-Hill Book Company, 1966) pp. 205.
- 23) M. Murakami: Bulletin Japan Inst. Metals **29**(1990) 240-243.
- 24) I. Ishigami, K. Miura, H. Hoshino and F. Uratani: J. Vacuum Soci. Japan **44**(2001) 390.
- 25) T. Haruna and T. Shibata: *Surface Tailoring for Steel by Dry Coating*, (The Iron and Steel Institute of Japan, 1995) 56-62.
- 26) T. Shirato and Y. Kimura: J. Soc. Mat. Sci., Japan **49**(2000) 227-233.