プラズマ CVD 法により作製された TiN 薄膜の 欠陥面積率評価に対する CPCD 法の適用の検討†

白 戸 竜 也* 木 村 雄 二**

Evaluation of Defect Ratio in TiN Film Made by Plasma CVD by CPCD Method

by

Tatsuya SHIRATO* and Yuji KIMURA**

Corrosion resistance of coated TiN film is governed by pinhole defect. Therefore, it is necessary to evaluate the existing state of defects. The Critical Passivation Current Density (CPCD) method had some problems though this method could quantitatively estimate defects as a pinhole defect ratio (%). The most important problem is the overestimation in defect ratio evaluation in the cases when large corrosion pits were generated and some parts of TiN films were exfoliated due to its low adhesion strength and high residual stress. Therefore in this study, the adhesion characteristics of TiN films which was coated by plasma CVD was investigated by the scratch test. The applicable range of the CPCD test was made clear for the defect ratio evaluation of TiN films with various film thickness and adhesion strength. And then, some improvements of CPCD test for avoiding the overestimation of defect in film are discussed.

Key words : TiN films, Plasma CVD, CPCD method, Defect ratio, Overestimation, Exfoliation, Adhesion strength

1 緒 言

TiN は金色を呈し、硬度が高く、耐摩耗性および耐食性に優れていることから、多機能化を目的とした耐食性コーティング膜としての利用が検討されている。¹⁾ しかしながらコーティング薄膜中にはピンホール欠陥²⁾ (貫通型欠陥)をはじめとした種々の欠陥が存在するために、それら欠陥を通じて基材金属の腐食溶解が生じ、防食皮膜としての機能を十分に発揮できない現状にある。²⁾ したがって薄膜本来の耐食性を発揮させるためには、成膜条件をコントロールすることにより欠陥を制御・抑制することが極めて重要である。そのためには、成膜時から薄膜中に存在する初期欠陥を定量的に評価する必要がある。例えば日本機械学会基準「ドライコーティング膜の欠陥評価試験法」³⁾で臨界不働態化電流密度法 (Critical Passivation Current Density Method : CPCD 法)^{2)~4)}が提案されている。本法は臨界不働態化電流密度の大きさが欠陥の面積に比例して変化するという特徴を利用した電気化学的手法であり、TiN 薄膜中に存在する欠陥の量を欠陥面積率 R [%] として簡便かつ定量的に評価することが可能であるという利点を有している。しかしながら、薄膜と基材との界面の密着性⁵⁾や薄膜に存在する残留応力等の要因により、試験測定中に薄膜自身のはく離が生じた場合、基材金属の露出や、初期欠陥に対し過大な腐食ピットが発生し、本来の初期欠陥面積から得られ

る臨界不働態化電流密度の値に対し、過剰な電流密度を測定してしまうために、CPCD 法により得られた欠陥面積率 R [%] の結果が過大評価になりうるといった欠点を持ち合わせている。

そこで、本研究ではプラズマ CVD 法により膜厚と成膜温度をコーティングパラメーターとし、作製された TiN 薄膜について、薄膜表面をダイヤモンド圧子にて引っかくスクラッチ試験⁴⁾により薄膜と基材との密着性を把握し、コーティング薄膜材料の CPCD 法の適用範囲について検討を行った。また過大評価を避けるための CPCD 法の改善についても併せて検討を行った。

2 実験方法

2・1 供試材

本実験に用いた供試材の基材にはオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304、マルテンサイト系ステンレス鋼 SUS440C、ダイス鋼 SKD61 を用い、プラズマ CVD 法により Table I の条件により TiN を被覆した (日本 ITF 製) 供試材を用いた。成膜温度 (基板温度) を主として 500℃と 900℃とし、いずれの温度でも膜厚を 2.0μm とした。また、SUS304 鋼基材についてのみ 700℃の成膜温度でも作製し、膜厚 0.6μm、1.5μm、2.4μm ならびに 4.4μm の 4 種類の供試材も併せて用いた。

2・2 CPCD 試験方法

腐食環境溶液には、0.5mol/l -H₂SO₄+0.05mol/l -

† 原稿受理 平成 11 年 3 月 23 日 Received Mar. 23, 1999

* 工学院大学大学院工学研究科工業化学専攻 〒163-8677 東京都新宿区西新宿, Graduate Student, Kogakuin Univ., Sinjuku-ku, Tokyo, 163-8677

** 正会員 工学院大学工学部環境化学工学科 〒163-8677 東京都新宿区西新宿, Dept. of Environmental Chemical Eng., Kogakuin Univ., Sinjuku-ku, Tokyo, 163-8677

Table I. Conditions of TiN coating by plasma CVD.

Pressure [Pa]		106.7
Substrate temperature [°C]		500
		700 (SUS304のみ)
RF power [W]		900
		400
Gas flow [vol.%]	N ₂	83.5
	H ₂	13.0
	TiCl ₄	3.5

KSCN 水溶液 (25°C) を N₂ ガスで 1 時間以上溶存酸素を脱気した溶液を用いた。腐食測定には三電極方式を採用し、対極として白金電極を、参照電極には Ag/AgCl-KCl を用い、本実験の電位はすべてこれを基準とした。なお、電位掃引速度は 20mV/min、電位掃引範囲は -0.5 V ~ +0.4V と設定した。

欠陥面積率の算出は、得られた臨界不働態化電流密度の値を (1) 式に代入することで、欠陥面積率 R [%] を求めた。^{2)~4)}

$$R = \frac{1}{f_s} \times \frac{i_{crit}(\text{Coating/Substrate})}{i_{crit}(\text{Substrate})} \times 100[\%] \quad (1)$$

ここで、 $i_{crit}(\text{Coating/Substrate})$ はコーティング材の臨界不働態化電流密度 [A/m²]、 $i_{crit}(\text{Substrate})$ は基材金属の臨界不働態化電流密度 [A/m²]、 f_s は腐食ピットの形状係数 (半球状の場合 $f_s = 2$) である。

2・3 スクラッチ試験方法

スクラッチ試験 (ナノテック株式会社製 REVETEST) は Table II の条件で行い、薄膜の密着性を表す臨界はく離荷重 (L_c 値) を測定した。なお、 L_c 値の検出は JSME 「ドライコーティング膜の欠陥評価試験法」³⁾ に準拠した摩擦力および発生する弾性波 (AE 波) の変動による検出方法と、光学顕微鏡によるスクラッチ痕の写真観察の 2 つの手法から総合的に判断し決定した。

ここでスクラッチ試験による薄膜の破壊は、き裂 (ヘアークラック) の発生を [MODE I]、部分的なはく離の開始を [MODE II]、全面はく離を [MODE III] と定義した。³⁾

3 結果および考察

3・1 スクラッチ試験結果

3・1・1 SUS304 鋼基材にコーティングした TiN 薄膜の密着性評価 Fig. 1 から Fig. 7 にプラズマ CVD 法により SUS304 鋼に TiN 薄膜をコーティングした供試材にスクラッチ試験を実施した結果得られた摩擦力-垂直荷重線図 (Fr) および AE - 垂直荷重線図 (AE), ならびに写真観察の結果を示す。また成膜温度は 500°C ~ 900°C の温度範囲で行い、TiN コーティング薄膜の膜厚は 1.5 ~ 2.4 μm に成膜した供試材である。

本論文では、臨界はく離荷重 L_c 値の決定は、主として光学顕微鏡によるスクラッチ痕の観察から、部分的なはく離の開始 [Mode II] に対応する荷重より行い、併せて AE ならびに摩擦力 Fr の変化を参照しながら検討を加えた。

Fig. 1 より、成膜温度 500°C で膜厚 2.0 μm に成膜した TiN コーティング材については摩擦力-垂直荷重線図 (Fr) および AE - 垂直荷重線図 (AE) とともに顕著な変化は見られず、これら 2 つのパラメータからの薄膜の密着性を表す臨界はく離荷重 L_c 値の決定は困難であった。そこで、Fig. 2 に示す写真観察からスクラッチ痕に部分のはく離が発生し始めた点 ([MODE II]) を判断し、その結果臨界はく離荷重 (L_c 値) を 17.5 [N] とした。

次に成膜温度 700°C、膜厚 1.5 μm で成膜した TiN コーティング材については、Fig. 3 に示すように、AE - 垂直荷重線図 (AE) に大幅な変化が現れたスクラッチ付加荷重 37.5 [N] を臨界はく離荷重 (L_c 値) と決定した。ま

Table II. Conditions of scratch test.

Indenter	Tip radius	200 μm
	Material	Diamond
Loading rate		100 N/min
Sliding rate of TP		10 mm/min
AE sensitivity		1.2

Fig. 1. Result of scratch test of TiN/SUS304, Substrate temperature : 500°C, Thickness of film : 2.0 μm.

Fig. 2. Surface morphology of TiN/SUS304 after scratch test, Substrate temperature : 500°C, Thickness of film : 2.0 μm.

Fig. 3. Result of scratch test of TiN/SUS304, Substrate temperature : 700°C, Thickness of film : 1.5 μm.

た、同材はスクラッチ試験開始後の早い段階でヘアークラックの発生が認められ、またスクラッチ付加荷重 20 [N] 付近で摩擦力-垂直荷重線図 (Fr) が変化したものの、これらを臨界はくり荷重 (L_c 値) とは判断しなかった。その理由は、Fig. 5 に示すように写真観察から 20 [N] レベルにおいてはスクラッチ痕での部分はく離は認められなかったこと、ならびに Fig. 3 の AE - 垂直荷重線図 (AE) に変化が現れなかったからである。

700°C で作製した膜厚 2.4 μm の TiN コーティング材については、スクラッチ付加荷重 16.2 [N] 付近で AE - 垂直荷重線図が変化し始めたが (Fig. 6)、スクラッチ痕の写真観察を行った結果、この値に相当するスクラッチ痕でのヘアークラックおよび部分はく離の発生は確認されなかった。実際にヘアークラックは 24.6 [N] 付近から発生していたものの、ここでも部分はく離は発生していなかったため、この荷重を L_c 値とは見なさなかった。この場合、臨界はくり荷重 (L_c 値) はスクラッチ痕の観察結果を重視し部分はく離の発生開始点であるスクラッチ付加荷重 36.8 [N] と決定した。

成膜温度 900°C で膜厚 2.0 μm に成膜した TiN コーティング材についても、スクラッチ-垂直荷重線図の初期段階からヘアークラックが発生し、AE - 垂直荷重線図

(AE) が激しく変化していたが (Fig. 7)、写真観察により臨界はくり荷重 (L_c 値) [MODE II] を 50.4 [N] と決定した。

3・1・2 SUS440C 鋼基材にコーティングした TiN 薄膜の密着性評価 Fig. 8, Fig. 9 にプラズマ CVD 法により SUS440C 鋼に TiN コーティングを施した供試材にスクラッチ試験を実施した結果得られた摩擦力-垂直荷重線図 (Fr) および AE - 垂直荷重線図 (AE) を示す。また、成膜温度は 500°C, 900°C とし、TiN コーティング薄膜の膜厚は 2.0 μm とした。

SUS440C 鋼に TiN を被覆した供試材では 500, 900°C で成膜したものの両者共に、SUS304 鋼で認められたヘアークラックの発生は確認されなかった。そのため、全ての臨界はくり荷重 (L_c 値) は [MODE II] の部分はく

Fig. 4. Surface morphology of TiN/SUS304 after scratch test, Substrate temperature : 700°C, Thickness of film : 1.5 μm .

Fig. 5. Surface morphology of TiN/SUS304 after scratch test, Substrate temperature : 700°C, Thickness of film : 1.5 μm .

Fig. 6. Result of scratch test of TiN/SUS304, Substrate temperature : 700°C, Thickness of film : 2.4 μm .

Fig. 7. Result of scratch test of TiN/SUS304, Substrate temperature : 900°C, Thickness of film : 2.0 μm .

Fig. 8. Result of scratch test of TiN/SUS440C, Substrate temperature : 500°C, Thickness of film : 2.0 μm .

Fig. 9. Result of scratch test of TiN/SUS440C, Substrate temperature : 900°C, Thickness of film : 2.0 μm .

離発生開始点で決定した。

Fig. 8 より, 成膜温度 500°C , 膜厚 $2.0\mu\text{m}$ で成膜した TiN コーティング材については, AE-垂直荷重線図 (AE) の 9.6 [N] 付近において変化が認められた部分の写真観察を行ったところ, TiN 薄膜のはく離が観察された。したがって同材の臨界はくり荷重 (L_c 値) をスクラッチ付加荷重 9.6 [N] と決定した。しかしながら, 同材のはく離形態は, Fig. 10 に示すようにスクラッチ痕周辺の TiN 薄膜を巻き込んだようなはく離形態であり, 他の TiN 薄膜とは異なっていることが確認された。

また, 成膜温度 900°C , 膜厚 $2.0\mu\text{m}$ に成膜した TiN コーティング材 (Fig. 9) については, AE-垂直荷重線図 (AE) に変化は確認されなかったが, 摩擦力-垂直荷重線図の勾配に変化が見られ始めたスクラッチ付加荷重 57.7 [N] 付近の写真観察を行った結果, スクラッチ痕に部分のはく離が観察されたことから, 同材の臨界はくり荷重 (L_c 値) を 57.7 [N] と決定した。

3・1・3 SKD61 鋼基材にコーティングした TiN 薄膜の密着性評価 Fig. 11, Fig. 12 にプラズマ CVD 法により SKD61 鋼に TiN コーティングを施した供試材にスクラッチ試験を実施した結果得られた摩擦力-垂直荷重線図 (Fr) および AE-垂直荷重線図 (AE) を示す。成膜温度は 500°C , 900°C とし, TiN コーティング膜厚は $2.0\mu\text{m}$ とした。

SKD61 鋼基材に TiN 薄膜をコーティングした同材については, SUS440C と同様ヘアークラックの発生は確認されなかった。したがって臨界はくり荷重 (L_c 値) の決定は SUS440C と同様な手法で行った。

Fig. 11 より, 摩擦力-垂直荷重線図 (Fr) および AE-垂直荷重線図 (AE) とともに変化は認められなかつ

Fig. 10. Surface morphology of TiN/SUS440C after scratch test, Substrate temperature : 500°C , Thickness of film : $2.0\mu\text{m}$.

Fig. 11. Result of scratch test of TiN/SKD61, Substrate temperature : 500°C , Thickness of film : $2.0\mu\text{m}$.

Fig. 12. Result of scratch test of TiN/SKD61, Substrate temperature : 900°C , Thickness of film : $2.0\mu\text{m}$.

たが, 写真観察より同材の臨界はくり荷重 (L_c 値) を 29.1 [N] と決定した。またスクラッチ付加荷重 70 [N] および 80 [N] 付近で AE 波が変化している。これらの変化は, 写真観察の結果から薄膜のはく離によるものではなく, 薄膜表面の凸型欠陥にダイヤモンド圧子が衝突したために生じたものであった。

成膜温度 900°C , 膜厚 $2.0\mu\text{m}$ に成膜した TiN コーティング材 (Fig. 12) については, 初期欠陥が全ての供試材中最も少なく, 臨界はくり荷重 (L_c 値) は AE-垂直荷重線図 (AE) と写真観察からスクラッチ付加荷重 56.5 [N] と高い値が得られた。また, スクラッチ付加荷重 51.3 [N] の地点で AE 波が若干高くなっているが, 写真観察を行ったところ, スクラッチ痕には特に変化は確認されなかったため, L_c 値とは判定しなかった。

3・2 L_c 値の成膜温度ならびに基材に対する依存性

前節の各種基材金属に付与した TiN コーティング薄膜に対するスクラッチ試験結果をまとめると, 成膜温度の上昇に伴い臨界はくり荷重 (L_c 値) の増加, すなわち TiN 薄膜と基材と界面との密着性は向上する傾向を示すことが確認された。なかでも, 成膜温度が 900°C の TiN コーティング材についての密着性 (L_c 値) は SUS440C 鋼基材の TiN 薄膜が最も高い値を示し, 次いで SKD61 鋼基材の TiN 薄膜, SUS304 鋼基材の TiN 薄膜となった。このことは 500°C で成膜された TiN コーティング材についても同様の傾向 (ただしはく離の形態の異なる SUS440C 鋼基材は除く) が確認された。

また, ヘアークラックの発生については SUS304 鋼基材についてのみ確認され, SUS440C 鋼, SKD61 鋼基材には認められなかった。このことはヘアークラックの発生が基材金属の硬さ (塑性変形能) に関係しているものと考えられる。そこで, ビッカース試験により押し込み荷重 5 [kgf] , 押し込み時間 15 [sec] の条件で硬さ測定を行ったところ, 供試基材の硬さ $H_v\text{ [kgf/mm}^2\text{]}$ は SUS440C 鋼が 667 , SKD61 鋼が 547 であるのに対し, SUS304 鋼では 169 となり他の基材金属に比べて硬さが低いところから, SUS304 鋼において塑性変形が生じやすいことがヘアークラックの発生挙動に影響を及ぼしていることが示された。

また, 各種 TiN コーティング薄膜について X 線回折を実施したところ, 900°C で成膜された薄膜についてはどの

基材に対しても TiN [200] 面のピークが強く検出され、結晶性に優れていることが確認された。一方、500℃で成膜された薄膜については TiN のピークは若干検出されるに留まり、結晶性に劣り、また SKD61 鋼基材の TiN 薄膜では Ti_2N の結晶構造に近いことが確認されたので、これらの代表的な解析結果を Fig. 13 に示す。このことから成膜温度が 500℃に比べ 900℃へと高温化するに従い、結晶性の良好な薄膜が得られることも密着性の向上と大いに関連性があるものと思われる。しかしながら成膜温度の高温化は、薄膜と基材の線膨張率の違いから生じる成膜時の残留応力の影響を大きくすることになり、薄膜のはく離を引き起こす可能性が考えられる。したがって、この点については今後の検討課題としたい。

3.3 TiN コーティング薄膜の CPCD 試験による欠陥面積率の評価

成膜温度 500℃で成膜された TiN コーティング薄膜での写真観察から求めた初期欠陥面積率は、基材金属に関わらず 0.9 から 1.7% と高く、欠陥サイズも 900℃で成膜された供試材に比べ大きい。これら成膜温度 500℃で TiN コーティング薄膜を被覆された各基材金属に対し CPCD 試験を実施した結果、SUS304 鋼基材では TiN 薄膜のはく離を生じ、欠陥面積率 R は 35.1% (Fig. 14) と過大な値として算出された。また SKD61 鋼に関しても、初期欠陥のサイズに対して過大な腐食ピットの発生や、TiN コーティング薄膜のはく離が生じていることが観察され、欠陥面積率 R は 9.44% と CPCD 試験測定中における過剰な腐食反応により過大評価されることがここでも示された。また TiN/SUS304 鋼と TiN/SUS440C 鋼の両材のはく離の度合いはスクラッチ試験による臨界はく離荷重 L_c 値 (密着性) の結果と良く一致している。一方 TiN/SUS440C 鋼については、TiN 薄膜のはく離や過大腐食ピットは一部発生していたものの、欠陥面積率 R は 0.927% と、500℃で成膜された中で最もはく離が抑制されていた。しかし、同材ははく離形態が他と異なるため、密着性から一概に比較することはできない。

900℃で成膜された各種基材金属の TiN コーティング薄膜では、写真観察から求めた初期欠陥率はいずれも 0.3% 前後と極めて欠陥の少ないことが確認された。これら TiN コーティング薄膜に対して CPCD 試験を実施した結果、薄膜のはく離や過大ピットの存在は、若干確認されるもののほとんど認められなかった。一方、CPCD 法による欠陥面積率 R を算出すると、SUS304 鋼基材では 0.586%、SUS440C 鋼基材では 0.144%、SKD61 鋼基材では 0.448% という低い値が得られた。このことは、スクラッチ試験結果により高い臨界はく離荷重 (L_c 値) を得たこととよく一致するものである。すなわち、900℃で作製された TiN コーティング薄膜は各種基材金属との密着性を L_c 値により評価した場合、その値が全て 50 [N] 以上という大きな値を示し密着性が良好であることが判明した。したがって、電気化学試験中に薄膜のはく離が生じにくく、また過大な腐食ピットの生成が抑制されているところから、CPCD 法から得られた欠陥面積率 R が薄膜

Fig. 13. X-ray diffraction patterns of various coatings : Thickness of film : 2μm (a) 900℃ - TiN/SUS304, (b) 500℃ - TiN/SUS440C, (c) 500℃ - TiN/SKD61.

の成膜時から存在する初期欠陥率を比較的正確に反映しているものと考えられる。また、CPCD 法により求めた欠陥面積率 R は、SUS440C 鋼、SKD61 鋼、SUS304 鋼の順に大きくなり、ここでもスクラッチ試験の結果の L_c 値の大小関係と一致している。

3.4 薄膜のはく離抑制による CPCD 法の改善

TiN コーティング薄膜に存在する初期欠陥を CPCD 試験により正確に評価するためには、薄膜のはく離や過大ピットの発生を抑制する必要がある。現状の CPCD 法では、素地全体を短時間で活性化させるために、0.5 mol/l H_2SO_4 + 0.05 mol/l KSCN aq. solu. という苛酷な腐食環境溶液を用いている。²⁾ したがってこの腐食環境が過酷であるために、Fig. 15 に示すように初期欠陥を介して基材と薄膜との界面における界面方向へのすき間腐食の進展が生じ⁶⁾、さらに基材金属の局部腐食の進展による薄膜のはく離をもたらし、それに伴う過大な腐食ピットを生じさせる。その結果として CPCD 法による欠陥面積率 R の評価が過大となり、CPCD 法の適用を困難にしている。そこで基材金属の腐食感受性を高めている KSCN 濃度を 0.01 mol/l と低下させることにより、Fig. 15 のような薄膜のはく離を抑制し、過大評価を避けることを意図した

CPCD 法の改善について以下に検討した。

Fig. 14 には 0.05mol/l-KSCN 濃度で CPCD 法により算出された欠陥面積率 R と膜厚との関係で整理した結果を示す。成膜温度 700°C でコーティングされた TiN/SUS 304 鋼の膜厚 2.4, 4.4 μm の薄膜付与材では、写真観察から求めた初期欠陥率に類似した欠陥面積率 R が得られた。したがって、この場合には CPCD 法の適用が可能であるが、膜厚 0.6, 1.5 μm の薄膜付与材では薄膜のはく離と過大な腐食ピットが著しく生じることから (Fig. 16), CPCD 法による評価結果が膜厚 0.6 μm の試験片で 9.46%, 1.5 μm で 2.71% となり、写真観察から得られる初期欠陥率 (0.5% 前後) に比較して過大評価となる。そこで、KSCN 濃度を 0.01mol/l に緩和し CPCD 試験を実施した結果、Fig. 17 に示すように膜厚 1.5 μm の薄膜で 0.953% の値が得られた。Fig. 18 に示した CPCD 試験後の写真観察からも、KSCN 濃度を緩和することで薄膜のはく離および過大な腐食ピットの発生は抑制され、CPCD 法の改善が示された。しかしながら、膜厚 0.6 μm の薄膜付与材では薄膜のはく離は抑制される傾向を示すものの、欠陥面積率 R は 3.77% と得られ過大評価であることには変わりがなかった。これについては環境溶液をより緩和

することで、薄膜のはく離による過大評価は低減されるものと考えられる。

しかしながら、スクラッチ試験により評価した密着性 (L_c 値) の劣る成膜温度が 500°C の膜厚 2.0 μm TiN コーティング薄膜 (初期欠陥率 0.9 から 1.7%) についても KSCN 濃度 0.01mol/l で CPCD 法を実施したところ、TiN/SUS304 鋼では著しい薄膜のはく離を生じ、欠陥面積率 R は 47.2% と得られた。また TiN/SKD61 鋼では 4.90%, TiN/SUS440C では 2.49% と求まり、依然として

Fig. 16. Surface morphology of TiN/SUS304 after CPCD test in 0.5mol/l- H_2SO_4 + 0.05 mol/l-KSCN aq. solu., Substrate temperature: 700°C, Thickness of film: 0.6 μm .

Fig. 14. Relationship between thickness of TiN films and defect ratio, in 0.5 mol/l- H_2SO_4 + 0.05 mol/l-KSCN aq. solu.

Fig. 15. Schematic diagram of exfoliation of TiN thin film by corrosion damage in boundary.

Fig. 17. Relationship between thickness of TiN films and defect ratio, in 0.5mol/l- H_2SO_4 +0.01 mol/l-KSCN aq. solu.

Fig. 18. Surface morphology of TiN/SUS304 (700°C, 1.5 μm) after CPCD test in 0.5mol/l- H_2SO_4 +0.01mol/l-KSCN aq. solu.

CPCD 法の適用は困難であることが確認された。

以上のことから、密着性が比較的良好な薄膜については、膜厚が薄くなった場合でも腐食環境溶液の KSCN 濃度を下げることで、CPCD 法は十分に適用可能であることが示された。しかしながら、薄膜と基材金属との密着性が劣るものについては、腐食環境溶液の濃度低下による薄膜のはく離は若干抑制されている傾向が写真観察より認められるものの、依然として過大評価となり CPCD 法の適用には困難さを伴うことが明らかとなった。

4 結 言

プラズマ CVD 法により、膜厚ならびに成膜温度をコーティングパラメーターとして各種基材金属に成膜された TiN 薄膜付与材について、スクラッチ試験により薄膜の密着性を評価し、CPCD 法における薄膜のはく離との相関性について検討を行った結果、以下の事柄が明らかとなった。また、CPCD 法の改善についても検討を行った結果、以下の知見を得た。

(1) 成膜温度の上昇に伴い、TiN 薄膜と基材との界面の密着性は向上する傾向を示す。

(2) 密着性の良好な TiN 薄膜付与材では CPCD 試験中に薄膜のはく離は生じることはなく、CPCD 法により欠陥面積率を比較的正確に評価することができる。

(3) 密着性の劣る TiN 薄膜付与材では、著しい薄膜のはく離が生じ、CPCD 法による欠陥面積率の評価は過大となることから、同手法の適用は困難である。

(4) 腐食環境溶液の KSCN 濃度を 0.01mol/l 程度に緩和することで、密着性の極端に劣る薄膜付与材を除き薄膜のはく離は抑制可能であり、CPCD 法の適用の可能性を広げられることが示された。

本研究は平成 9 年度～10 年度文部省科学研究費補助金基盤研究 (B) (課題番号 09450053) の助成をいただき実施されたものである。ここに記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 表面技術協会編, “PVD・CVD 皮膜の基礎と応用” (1994) 横書店。
- 2) 杉本克久, 第 95 回腐食防食シンポジウム資料, 1-11 (1993)。
- 3) 日本機械学会基準 JSME S 010, “ドライコーティング膜の欠陥評価試験法” (1996) 日本機械学会。
- 4) 新田誠司, 木村雄二, 日本機械学会論文集, A-61, 1914 (1995)。
- 5) 新田誠司, 木村雄二, 材料試験技術, 42 [1], 4 (1997)。
- 6) 山口 聡, 原 信義, 杉本克久, 日本金属学会誌, 56, 3, 294 (1992)。