TiN 皮膜の残留応力の熱処理による変化[†]

松 英 達 也* 英 崇 夫** 池 内 保 一*
三 木 靖 浩*** 米 谷 英 治****

Alteration of Residual Stress in TiN Film due to Heat Treatment

by

Tatsuya MATSUE*, Takao HANABUSA**, Yasukazu IKEUCHI*,
Yasuhiro MIKI*** and Eiji MAITANI****

The structure and residual stresses of TiN films deposited onto substrate of spring steel by an arc ion plating were investigated by X-ray diffraction. The films exhibited high {111} orientation. Residual stresses in the films were evaluated by the two-exposure method to obtain lattice strains for 222 diffraction at $\psi=0^\circ$ and 70.5° with $\text{CuK}\alpha$ radiation. The results revealed very high compressive residual stresses of -7.1 to -6.3GPa which are one order larger than the thermal residual stress expected from the thermal strain mismatch between the film and the substrate. These residual stresses decreased with increasing annealing temperature and annealing time, and finally reached a level of the thermal residual stress after annealing at temperatures above 1073K . Vickers micro hardness tests of TiN films revealed high hardness (HV 950-2360) whose value depended on annealing treatments. No residual stress was observed in the substrate interface in an as-deposited state. Tensile residual stress was developed after the annealing above 1273K . Vickers hardness of steel substrate was about 170HV for the annealing below 1073K . After annealing at 1273K , the hardness increased to about 300HV due to the structural transformation.

The ratio of nitrogen to titanium (N/Ti) was observed by the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) before and after annealing treatments. The results of the XPS analysis showed that the initial value of N/Ti was about 0.87 in the as-deposited TiN films and that the ratio of N/Ti did not change after annealing at temperatures below 1073K , and gradually decreased to 0.80 by annealing above 1073K .

Key words: Titanium nitride, Arc ion plating, Residual stress, Annealing treatment, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, Vickers micro hardness

1 緒 言

TiN 被覆材は硬さ、耐熱性、耐摩耗性および耐腐食性などに優れていることから機械部品や切削工具などの工業的分野から装飾品まで多方面で使用されている。^{1)~3)} また、近年では半導体分野においても TiN の有用性が明らかとなっており半導体材料の拡散防止壁などに用いられている。^{4), 5)}

TiN 被覆材の工業的分野における使用環境は高温になる場合が多く、使用される温度領域での諸特性を知ることが重要である。これまでに様々な成膜法によって形成された TiN 皮膜について、機械的特性、結晶の配向特性および残留応力などを調査した研究は多く報告されている。^{6)~9)} しかし、被覆材に熱処理を加えた際の機械的特性と結晶配向性および残留応力の関係について調査した例はあまり報告されていない。

これまでの研究¹⁰⁾において、鉄鋼基板上にイオン・プレーティング法により作成した TiN 皮膜には強い圧縮の

残留応力が存在し、熱処理を加えることで TiN 皮膜の圧縮残留応力が緩和されることを明らかにした。そこで本研究では、アーク・イオン・プレーティング (AIP) 法により鉄鋼基板上に TiN 皮膜を作成し、被覆材の熱処理に対する特性を検討することを目的として、TiN 皮膜の表面形態を観察するとともに TiN 皮膜の硬さ、結晶の配向特性および残留応力値を調査した。また、被覆材の性能を評価する上で皮膜と基板の界面層の状態を調査することは重要であるという観点から、熱処理に対する基板側界面層の残留応力、硬さおよび結晶状態について調査を行った。さらに、熱処理における組成比への影響について TiN 皮膜の表面、皮膜内部および皮膜と基板との界面層を調査した。

2 実 験 方 法

2・1 試験片作成

本研究では、基板材料としてばね鋼 (SUP10) を用いた。基材は $50 \times 20 \times 4 (\text{mm}^3)$ の形状に加工した後、表面

[†] 原稿受理 平成 11 年 10 月 18 日 Received Oct. 18, 1999

* 正 会 員 新居浜工業高等専門学校材料工学科 〒792-8580 新居浜市八雲町, Dept. of Mat. Eng., Niihama National College of Tech., Yagumo-cho, Niihama, 792-8580

** 正 会 員 徳島大学工学部機械工学科 〒770-8506 徳島市南常三島町, Dept. of Mech. Eng., Tokushima Univ., Minami-josanjima-cho, Tokushima, 770-8506

*** 正 会 員 奈良県工業技術センター 〒630-8031 奈良市柏木町, Nara Pref. Inst. of Ind. Technol., Kashiwagi-cho, Nara, 630

**** 徳島県工業技術センター 〒770-8021 徳島市雑賀町, Tokushima Pref. Inst. of Ind. Technol., Zatsuga-cho, Tokushima, 770

を鏡面に研磨した。基板の表面粗さは中心線平均粗さ (Ra) = 0.02 μ m であった。その後、真空炉中 873K で 2 時間の焼なましを行い内部のひずみを除去した。

TiN 皮膜は神戸製鋼㈱製 AIP201 型を用いて基板の片面に作成した。Fig. 1 は AIP 装置の構成図を示す。TiN 膜の成膜は、基板表面に対し窒素雰囲気中でアーク電流 100A、バイアス電圧 -600V の条件で Ti⁺ イオンによるエッチング (イオン・クリーニング) を行い不純物を除去した後、アーク電流 100A、バイアス電圧 -100V および窒素ガス圧力 1Pa の条件で行った。また、膜厚はすべて 3 μ m であり、成膜中の基板温度は 670K 以下であった。

2・2 TiN 皮膜および基板のビッカース硬さ試験および組成分析

TiN 皮膜およびばね鋼基板 (SUP10) の硬さ試験にはマイクロビッカース硬度計を使用した。測定は対面角 136° のダイヤモンド四角錐圧子を用い、TiN 皮膜に対しては荷重 5gf (保持時間 15sec)、ばね鋼基板に対しては荷重 300gf (保持時間 15sec) の条件で行った。硬さ試験は 1 つの試料に対して任意の 7 点で測定し、その平均値を試料のビッカース硬さとした。

TiN 被覆材の Ti, Fe, N および O の組成分析にはパーキン・エルマー社製 Perkin Elmer Phi 1600E [MgK α] を用い、X 線光電子分光法 (XPS) により Ti-2p, Fe-2p, N-1s および O-1s の強度を測定した。組成比の算出は Ar⁺ イオンによるエッチングと測定を交互に行い、得られた元素のデプスプロファイルに基づく相対強度比を用いて行った。

2・3 熱処理方法

熱処理は試料の酸化による影響を低減するために真空炉中 (1 $\times$ 10⁻³Pa) で行った。熱処理は処理温度を 473, 673, 773, 873, 1 073, 1 273 および 1 473K と 7 段階に変化させ、各処理温度で 0.1, 1.0 および 10.0 時間保持したのち冷却した。加熱および冷却速度は 5deg/min であった。試料の測定は各温度での熱処理後に行った。

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

2・4 X 線応力解析法

通常、X 線応力測定を行う場合には等方性弾性論に基づいた $\sin^2\psi$ 法が用いられる。しかし、後述するように AIP 法による TiN 皮膜の結晶は [111] 軸の優先配向性を有するため $\sin^2\psi$ 法を適用することはできない。このとき前報¹⁰⁾ で述べたように特定の結晶面が試料法線方向に優先配向している場合は結晶学的な方位関係¹¹⁾ を考慮し、特定の結晶面においての 2 方向の格子面間隔 d を測定することにより次式を用いて応力算出が可能となる。

$$\sigma_{\psi} = \frac{1}{s_{44}/2} \cdot \frac{d_{\psi 1} - d_{\psi 2}}{d_0} \cdot \frac{1}{\sin^2 \psi_1 - \sin^2 \psi_2} \quad (1)$$

ここで立方晶である TiN 結晶では [111] 軸の優先配向性を有する場合、{111} 面が互いに 70.5° の角度で交差する。¹¹⁾

したがって式 (1) の ψ_1 および ψ_2 を 0° および 70.5° とすればこの 2 方向の格子面間隔 d を測定することで残留応力が算出可能となる。ここで、 s_{44} は TiN 単結晶の弾性コンプライアンス定数であり、本研究では $s_{44} = 5.95[1/\text{TPa}]$ ¹²⁾ の値を用いた。TiN 皮膜の応力測定は集中ビーム法による側傾法に CuK α 特性 X 線を使用し、TiN222 回折線を用いて行った。

基板側界面層の残留応力測定は平行ビーム法による並傾法に CrK α 特性 X 線を使用し、X 線応力測定法標準¹³⁾ にしたがって Fe211 回折線で行った。Table I は測定に用いた X 線条件を示す。

また、後述するが本研究では TiN 皮膜と基板との熱膨張係数の差により発生する熱残留応力を計算している。このときに TiN 皮膜の巨視的な弾性定数が必要となるが測定の困難さから正確な値は得られていない。また、機械的に測定された弾性定数についても 250 ~ 640GPa と非常に広範囲である。そこで、本研究では TiN 単結晶の弾性コンプライアンス定数より Eshelby-Kröner モデル¹⁴⁾ を用いて結晶方位を考慮し求められた値¹⁵⁾ (ヤング率 $E = 429\text{GPa}$, ポアソン比 $\nu = 0.19$) を使用した。

3 実験結果

3・1 熱処理による TiN 皮膜の表面形態の変化

Fig. 2 は各処理温度で 10 時間保持した後の TiN 皮膜表面形態の SEM 写真を示す。(a) は成膜状態における

Table I. X-ray measuring condition.

Material	TiN	Fe
Characteristic X-ray	CuK α	CrK α
Tube voltage	40 kVP	35 kVP
Tube current	20 mA	15 mA
Filter	Nickel	Vanadium
Diffraction for stress measurement (2 θ)	TiN222 (78°)	Fe211 (156°)
X-ray optics	Para-focusing	Parallel beam
Irradiated area	2 $\times$ 8 mm ²	

皮膜表面形態, (b) および (c) は処理温度 1 273K および 1 473K での表面形態を示す. 成膜状態の TiN 皮膜表面には Ti の付着粒子が幾つかみられるが非常に平滑な状態である. また, TiN 皮膜の表面形態は処理温度 1 073K までは成膜状態とほとんど変わらなかった. しかし, 処理温度 1 273K (b) においては TiN の再結晶化が認められ, さらに 1 473K (c) においては TiN 結晶が粗大化している.

3・2 熱処理による TiN 結晶状態の変化

Fig. 3 は熱処理後の TiN 被覆材に CuK α 特性 X 線を用いて得られた回折線図形の処理温度に対する変化を示す. TiN 皮膜は TiN111 および 222 回折線が他の回折線に比べて強く得られている. したがって, TiN 結晶は強い [111] 軸の優先配向性を持つことがわかる.

次に熱処理を加えた場合をみると, 処理温度 773K において TiN111 および 222 回折線の回折ピーク強度が増加しており, 処理温度が増加するのにもとない回折ピーク強度が急激に強くなる傾向がある.

熱処理による TiN の結晶状態の変化を詳しく調査するため積分回折強度と半価幅を測定した. Fig. 4 は熱処理に対する TiN222 回折線の積分回折強度および半価幅の変化を示す. 1 073K までの熱処理では, 積分回折強度は保持時間の増加により若干大きくなる程度であるが半価幅は処理温度が 773K 以上になると急激に減少する傾向がみられ, さらに保持時間の増加とともに減少している. この原因については第 3 種応力の緩和などが考えられる. また, 処理温度 1 073K 以上の場合, 0.1 時間保持では積分回折強度は処理温度の増加にしたがい大きくなる傾向がある. しかし, 処理温度 1 273K 以上では逆に保持時間の増加に対し積分回折強度は減少する傾向がある. また, 半価幅は処理温度 1 273K 以上では保持時間に関係無くほぼ一定となる. これについては, Fig. 2 をみると処理温度 1 273K 以上において TiN の再結晶化が認められることから TiN 皮膜の結晶配向性が再結晶化によって変化したことがわかる.

また, Fig. 3 において 773K 以上の処理温度では TiN 220 回折線のピーク強度が増加し, とくに処理温度 1 473K では TiN220 回折線のピーク強度が急激に強くな

っている. しかし, 1 073K までの熱処理においては TiN 220 回折線の積分回折強度および半価幅は TiN222 回折線の傾向とほとんど変わらないことから TiN 皮膜の結晶配向性に変化はないと考えられる.

さらに, 回折線図形からは TiN のみでなく基板 (α -Fe) の回折線が確認できることから皮膜を通して基板表面の残留応力測定が可能であると考えられる.

Fig. 3. Change in X-ray diffraction pattern of TiN films with annealing temperature : annealing time, 0.1 hours.

Fig. 4. Change in integrated intensity and FWHM with increasing annealing temperature ; TiN222 diffraction.

Fig. 2. Morphological change of TiN film surfaces with increasing annealing temperature : annealing time, 10 hours.

3・3 TiN 皮膜の残留応力

Fig. 5 は熱処理温度および保持時間に対する TiN 皮膜の残留応力値変化を示す。まず、成膜状態における TiN 皮膜には約 $-7.1 \sim -6.3$ GPa の非常に強い圧縮残留応力が存在している。これに熱処理を加えた場合、TiN 皮膜の圧縮残留応力値は処理温度 773K 以上において急激な低下がみられ、加えて保持時間の増加に対しても圧縮残留応力値の減少が認められる。また、圧縮残留応力値は処理温度 1073K で極小値となり、その後、さらに処理温度が増加すると圧縮側に増加する傾向があるが、保持時間の増加に対してはほぼ同一の残留応力値を示す。

3・4 TiN 皮膜のビッカース硬さ

Fig. 6 は熱処理による TiN 皮膜の硬さの変化を示す。TiN 皮膜のビッカース硬さは成膜状態において約 2360 HV であり、非常に硬い膜であることがわかる。TiN 皮膜に熱処理を加えた場合、ビッカース硬さは処理温度 673K 以上で低下し、さらに保持時間の増加にともなうビッカース硬さの低下も認められる。その結果、処理温度 1473K の場合、0.1 時間の保持で皮膜のビッカース硬さは約 1200HV と初期値の約 1/2 に減少し、さらに 10 時間の保持により約 950HV と熱処理前の 40% 程度にまで低下した。

Fig. 5. Change in residual stress in the TiN film due to annealing treatment.

Fig. 6. Change in Vickers micro hardness in the TiN film due to annealing treatment.

3・5 基板界面層の残留応力

Fig. 7 は熱処理に対する TiN 被覆材の基板側界面層の残留応力値を示す。残留応力の測定は X 線により TiN 皮膜を通して行っている。基板側界面層の残留応力値は、成膜された状態ではほぼ無応力であった。各熱処理温度において 0.1 時間保持した場合、基板側界面層の残留応力値は処理温度 1073K のときに引張側へと変化し、1273K では約 100MPa の引張残留応力値となる。しかし、処理温度が 1473K になると引張残留応力値は低下している。また、保持時間の増加に対しては処理温度 1073K までは残留応力値が引張側に移行するような傾向がみられるが、明確には判断できなかった。1273K のときは基板側界面層の引張残留応力値は約 100MPa から保持時間の増加とともに減少し 70MPa 程度となるが、1473K では逆に 15MPa 程度から引張側に増加し 50 ~ 60MPa 程度の引張残留応力値となる。

3・6 基板のビッカース硬さ

熱処理に対するばね鋼基板のビッカース硬さについて調査した。Fig. 8 はばね鋼基板のビッカース硬さの処理温度と保持時間に対する変化を示す。ばね鋼基板のビッカース硬さは熱処理前は約 170HV ほどであり、処理温度 1073K までの熱処理においてほとんど変化はみられない。しかし、1273K 以上の処理温度になると急激にビッカース硬さが増加し約 300HV となる。また、保持時間の増加に対するビッカース硬さの変化はほとんど無かった。

Fig. 7. Change in residual stress of the substrate interface due to annealing treatment.

Fig. 8. Change in Vickers micro hardness of steel substrate due to annealing treatment.

4 考 察

4・1 TiN 皮膜残留応力値の熱処理による変化

AIP 法における TiN 皮膜の強い圧縮残留応力値 (σ_{res}) は真応力 (intrinsic stress, σ_{int}) と皮膜と基板の熱膨張係数の差から生じる熱残留応力 (thermal residual stress, σ_{th}) により形成されると考えられ次の式で表される。

$$\sigma_{res} = \sigma_{int} + \sigma_{th} \quad (2)$$

また、熱残留応力値は次式¹⁰⁾で表される。

$$\sigma_{th} = \frac{E_F}{1-\nu_F} \left\{ \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_F - \alpha_{\text{①}}) dT + \Delta\epsilon + \int_{T_3}^{T_4} (\alpha_F - \alpha_{\text{③}}) dT \right\} \quad (3)$$

ここで E_F および ν_F は TiN 皮膜のヤング率 (429GPa) およびポアソン比 (0.19), α_F , $\alpha_{\text{①}}$ および $\alpha_{\text{③}}$ はそれぞれ TiN¹⁶⁾ ($9.35 \times 10^{-6} K^{-1}$), 鉄鋼基板¹⁰⁾ のフェライト相 ($13.9 \times 10^{-6} K^{-1}$) およびオーステナイト相 ($22.4 \times 10^{-6} K^{-1}$) の線膨張係数である。また、 $\Delta\epsilon$ はオーステナイトからフェライト相に変態するときの体積ひずみ (1.54×10^{-3}) を示す。これより、成膜時 (約 670K) に発生する熱残留応力値は約 -0.6GPa の圧縮となるが測定値 (約 -7.1 ~ -6.3GPa) と比べ一桁小さい値である。したがって、TiN 皮膜の圧縮残留応力を形成する主要因は成膜時のイオン・ボンバードにより原子レベルでのピーニング効果など成膜過程そのものによって発生する真応力と考えられる。このような強い圧縮残留応力によって TiN 皮膜が破壊されない理由については、基板との密着性が良いことや残留応力が圧縮であることなどが考えられるが詳細は不明であり、今後の検討課題である。

また、式 (3) により熱処理の冷却過程において TiN 皮膜と基板の熱膨張係数の差より発生する熱残留応力値を算出し、Fig. 5 中に破線で示した。TiN 皮膜は 673K から 1073K までの処理温度および保持時間の増加に対し熱残留応力は圧縮側に増加するが、測定値は低下する傾向がみられる。これには真応力の緩和、TiN 皮膜の組成比の変化による影響などが考えられる。そこで、X 線分光法 (XPS) を用いて組成比の調査をおこなった。Fig. 9 は各処理温度で 10 時間保持した TiN 皮膜における皮膜表面の組成比 (N/Ti) の変化を示す。TiN 皮膜の N/Ti 値は成膜時において約 0.87 であり、Ti が多く含まれていることが分かる。また、N/Ti 値は処理温度 873K まではあまり変化がみられないが、1073K 以上において徐々に

Fig. 9. Change in N/Ti ratio of the TiN films due to annealing treatment.

減少し、1473K では約 0.80 となる。次に、TiN 皮膜に対し Ar^+ イオンによるエッチングを行うことにより、皮膜表面から基板側界面層までの組成を Ti, N, Fe, O の 4 元素について調査した。試料としては Ar^+ イオン銃のエッチングの能力を考慮し、残留応力測定に用いた TiN 皮膜の約 1/10 の膜厚のものを使用した。Fig. 10 (a) は成膜状態、(b) は処理温度 1073K で 10 時間保持後の TiN 皮膜の結果を示す。(a) をみると成膜状態の TiN 皮膜は基板界面近傍では Ti の割合が若干大きくなる傾向がみられるが、皮膜内部には組成比の変化は認められない。また、(b) においても (a) と同様に皮膜内部における組成比はそれほど変わっていない。これより、1073K までの加熱が TiN 皮膜内部の組成比に変化を与えないことがわかる。したがって、1073K までの熱処理における TiN 皮膜の圧縮残留応力値の低下は皮膜の組成の変化に起因するものではないと考えられる。すなわち、処理温度 1073K までの処理温度および保持時間の増加に対する圧縮残留応力値の低下は成膜時に生じた真応力が熱処理によって緩和されることが主要因と考えられる。

また、TiN 皮膜の残留応力値は処理温度 1073K 以上において圧縮側に増加し、その値は熱残留応力値とほぼ同程度である。これについては次のように考えられる。Fig. 6 の SEM 写真から TiN 結晶が処理温度 1273K で再結晶化していることが確認できる。TiN 結晶は再結晶化によりひずみが除去されるが、冷却過程においては熱

(a) As-deposited

(b) Annealing at 1073K for 10 hours

Fig. 10. The XPS depth profiles of the TiN film due to annealing treatment.

Fig. 11. Morphological change of steel substrate with increasing annealing temperature : annealing time, 10 hours.

膨張係数差による熱残留応力が発生する。すなわち、処理温度 1073K 以上における圧縮残留応力値の増加は TiN が再結晶化することにより真応力が緩和され、熱残留応力が主要因となるためと考えられる。また、1473K における測定値と理論値の差については再結晶化により TiN 皮膜の結晶状態が変化したこと起因すると考えられる。

4・2 基板側界面層の硬さおよび残留応力

ばね鋼基板のビッカース硬さは 1273K 以上の熱処理によって約 170HV から約 300HV に急激に増加 (Fig. 8) している。これについて基板の結晶組織を調査した。組織観察は基板の最表面を腐食液 (ナイトル液: エチル 95%, 硝酸 5%) によって溶かし、結晶組織を現出させて行った。Fig. 11 は熱処理前と後におけるばね鋼基板表面の SEM 写真を示す。(a) をみるとばね鋼基板は熱処理前ではフェライトの基地にセメントイトが球状に分布した状態であるが、1073K の熱処理後 (b) では一部分、1273K (c) では全体が層状パーライト組織に変化している。したがって、基板のビッカース硬さの増加は基板の組織変化が原因である。

基板側界面層の残留応力は Fig. 7 に示されるとおり成膜時にはほぼ無応力である。これについて Fig. 10 をみると TiN 皮膜および基板の界面には TiN と基板金属の両方が広範囲で検出されている。測定に用いた試料の膜厚は約 0.3μm であり、基板の表面粗さが中心線平均粗さ (Ra) が 0.02μm であることを考慮すると界面には TiN と基板金属との混在層が存在することがわかる。この混在層は TiN 皮膜形成の前処理として窒素雰囲気中で Ti^+ イオンによるエッチングを行い基板表面における酸化層などの不純物を除去する過程で形成されたと考えられる。ここで前処理を施した状態における基板表面の残留応力を測定すると約 -30MPa の圧縮残留応力であった。TiN 皮膜を形成した場合の基板表面の残留応力は、弾性論を考慮すると皮膜に圧縮残留応力が存在するために引張の残留応力が形成されることがわかっている。¹⁷⁾ しかし、基板表面は前処理過程のイオン・エッチングにおけるピーニング効果と基板内部への Ti および N 原子の侵入により混在層が形成されることで圧縮残留応力へと変化する。さらに、その上層に強い圧縮の残留応力を持つ TiN 皮膜が形成されることにより材料全体の応力の釣り合いから

ほぼ無応力の状態になったと考えられる。

また、基板界面層の残留応力値は処理温度 1073K 以上において圧縮から引張の残留応力へと変化している。基板界面の混在層については Fig. 10 (b) から残留応力値が引張となる場合でも存在していることが確認できる。前述のように TiN 皮膜の残留応力は成膜時に生じた真応力が処理温度 1073K 以上において緩和され、皮膜と基板との熱膨張係数の差から生じる熱残留応力値のみで説明される。すなわち、基板界面層の残留応力値の変化についても前処理過程のピーニング効果で生じた応力が緩和され、熱残留応力が主要因になったと考えられる。

5 結 言

本研究では、AIP 法により作成した TiN 被覆材に熱処理を加えたときの諸特性について検討した。得られた結論を以下に示す。

(1) TiN 皮膜は [111] 軸の優先配向性を有するが 2 点測定法により残留応力値の算出は可能であり、成膜時は約 -7.1 ~ -6.3GPa の圧縮残留応力であった。

(2) 熱処理に対して TiN 皮膜は 673 から 1073K までの処理温度および保持時間の増加で真応力が緩和され圧縮残留応力値が低下する。1073K 以上では TiN の再結晶化から熱残留応力のみとなり残留応力値は圧縮側に増加する。

(3) TiN 皮膜のビッカース硬さは成膜時に約 2360HV であるが処理温度 673K 以上において処理温度および保持時間の増加にともなって低下し、1473K で 10 時間保持することにより約 950HV となる。

(4) 基板側界面層の残留応力値は成膜状態においてはほぼ無応力であるが 1073K 以上の熱処理により約 50 ~ 60MPa の引張残留応力となる。

(5) 基板のビッカース硬さは約 170HV であり、1073K までの熱処理では変化しないが、1273K 以上で組織変化により約 300HV まで急激に増加する。

(6) TiN 皮膜の組成比は $\text{N/Ti} = 0.87$ であり、1073K までの熱処理ではほぼ一定であるが、1073K 以上で低下する傾向があり、1473K では約 0.80 となる。また、熱処理による皮膜内部方向の組成変化は認められない。

本研究の実施に当たり、試料の組成分析に際してご指導いただいた愛媛大学工学部機能材料工学科 定岡芳彦

教授および青野宏通講師に深く感謝の意を表します。また、本研究の一部は平成9・10年度文部省科学研究費補助金(奨励研究(A) 課題番号09750125)の補助を受けて実施した。記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 表面技術協会編, “PVD・CVD 皮膜の基礎と応用”(1994) 槇書店。
- 2) A. J. Perry, V. Valvoda, P. Rafaja, P. L. Williamsun and B. D. Sartwall, *Metallurgical Coatings and Thin Films*, **1**, 180(1992).
- 3) P. Panjan, B. Navinsek, A. Cvelbar, A. Zalar and I. Milosev, *Thin Sol. Films*, **281-282**, 298(1996).
- 4) Xiaodong Li, Byoung-Youp Kim and Shi-Woo Rhee, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3426(1995).
- 5) J.U. Hu, T.C. Chang, L.J. Chen, Y.L. Yang and C.Y. Chang, *Thin Sol. Films*, **332**, 423(1998).
- 6) 三木靖弘, 荒木弘治, 谷口正, 西端裕史, 薬師寺正雄, *材料*, **46**, 933 (1997).
- 7) O. R. Shojaei and A. Karimi, *Thin Sol. Films*, **332**, 202 (1998).
- 8) W. G. Sloof, R. Delhez, Th. H. de Keijser and E. J. Mittemeijer, *Journal of Materials Science*, **22**, 1701(1987).
- 9) Hsyi-En Cheng and Min-Hsiung Hon, *J. Appl. Phys.*, **79** (10), 8047(1996).
- 10) T. Matsue, T. Hanabusa, Y. Ikeuchi, *Thin Sol. Films*, **281-282**, 344(1996).
- 11) 松村源太郎訳, “新版カリティ X 線回折要論”, p.69 (1987) アグネ。
- 12) A. J. Perry, *Thin Solid Films*, **170**, 63 (1989).
- 13) 日本材料学会 X 線材料強度部門委員会編, “X 線応力測定法標準 (1997 年版)”, p.4 (1997).
- 14) F. Bollenrath, V. Hauk and E. H. Muller, *Z. Metallk.* **58**, 76 (1967).
- 15) W. G. Sloof, B. J. Kooi, R. Delhez, Th. H. de Keijser and E. J. Mittemeijer, *J. Mater. Res.*, **11**, 1440 (1996).
- 16) 日本金属学会編, “金属データブック”, p.275 (1993) 丸善。
- 17) 伊藤義康, 齊藤正弘, 宮崎松生, *日本機械学会論文集*, **A-61**, 87 (1995).