工業用純チタン試験片に形成させた TiN および AlN スパッタ薄膜の割れ強度およびはく離強度評価[†]

顔 旭* 加藤 昌彦** 中 佐 啓治郎**

Evaluation of Fracture Strength and Interfacial Strength of Sputtered TiN and AlN Films on Titanium Substrate

by

Xu YAN*, Masahiko KATO** and Keijiro NAKASA**

Titanium nitride (TiN) and aluminum nitride (AlN) films of 1~26 μ m thickness were deposited on pure titanium specimens by reactive RF magnetron sputtering method. Tensile tests were carried out for the specimens to evaluate the fracture strength of films and the interfacial fracture toughness between film and substrate. With increasing load the film was cracked repeatedly, and the partial delamination of the film started under the plastic deformation of substrate. The fracture strength of films σ_c were determined by the extrapolation method using the relationship between inverse of crack intervals and tensile stress of substrate. The σ_c of TiN and AlN films was almost the same irrespective of film thickness, but the σ_c of AlN film was small when the film thickness was 26 μ m. The interfacial fracture toughness G_{c12} of both films increased with increasing film thickness, and the G_{c12} of TiN film was larger than that of AlN film at the same film thickness.

Key words : Sputtered TiN film, Sputtered AlN film, Film strength, Interfacial fracture toughness

1 緒 言

TiC, TiN などの硬質セラミックス薄膜は、機械部品に耐摩耗性や耐熱性を与える目的で広く用いられている。^{1)~3)}しかしながら、一般に基板材料と薄膜の弾性係数、熱膨張係数および熱伝導率は異なるので、コーティング部材が応力サイクル、摩擦サイクル、熱サイクルまたは過大荷重を受けると、薄膜に割れやはく離が起り、部材の使用に支障をきたすことがある。したがって、薄膜の割れおよびはく離強度を定量的に評価して、コーティング法の改良・開発および薄膜の割れ・はく離防止に役立てることが重要な課題となっている。

このため、著者ら⁴⁾はすでに、溶射皮膜の強度およびはく離強度を定量的に評価する方法として、全面コーティングした平滑試験片に引張り荷重を加える試験法を提案した。さらに、この評価法により、高速フレイム溶射した WC-Co 皮膜の界面破壊じん性 G_{c12} (または界面エネルギー $2\gamma_{12}$) を定量的に評価できることを示した。⁵⁾また、WC-Co 粉末を高速フレイム溶射した試験片の引張り試験⁶⁾または曲げ試験⁷⁾における皮膜の割れ過程を解析することにより、皮膜の割れ強度および界面せん断強度を測定できることを明らかにした。この引張り試験法は、プラスチック皮膜や塗装皮膜などの延性皮膜には適用できないが、硬質皮膜に対しては一般的に適用できるものであり、溶射皮膜に限らず、PVD および CVD セラミックス薄膜などの、割れおよびはく離強度評価にも利用でき

られると思われる。

ところで、チタンおよびチタン合金は、比強度と耐食性に優れているため、航空機材料や化学装置材料など広い分野に用いられている。しかしながら、チタンの表面活性は大きくて摩擦係数が高く、同じチタンあるいは他の金属とすべり接触する場合に、焼き付きやフレッティングを生じやすい問題がある。また、高温では酸化が加速度的に進行する。そこで、チタンの耐摩耗性および耐酸化性を向上するため、各種の表面処理が行われている。⁸⁾チタンの弾性係数は約 100GPa で鋼の約 200GPa に比べて低いのに対して、耐摩耗・耐熱コーティング材料としてよく用いられている炭化物、窒化物およびほう化物薄膜の弾性係数は一般に高い (TiC : 450GPa, TiN : 300 ~ 400GPa, AlN : 320GPa, TiB₂ : 540GPa など)。チタンと同程度の弾性係数をもつ硬くて緻密なセラミックス薄膜はないので、これらの化合物をコーティング材として用いざるを得ないが、弾性係数の小さい基材に、弾性係数の大きい薄膜をコーティングして用いると、薄膜に大きな応力が加わるので、割れとはく離が早期に起こる可能性がある。

そこで本研究では、反応性スパッタ法により耐摩耗性に優れた TiN および絶縁性、熱伝導性、透明性、耐酸化性に優れた AlN 薄膜を純チタン表面に形成させ、引張り試験により、薄膜の割れおよびはく離強度を評価できるかどうかを検討するとともに、両薄膜の割れおよびはく

[†] 原稿受理 平成 12 年 12 月 13 日 Received Dec. 13, 2000

* 広島大学大学院 〒739-8527 東広島市鏡山, Graduate Student, Hiroshima Univ., Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8527

** 正会員 広島大学工学部第一類 (機械系) 〒739-8527 東広島市鏡山, Dept. of Mech. Eng., Hiroshima Univ., Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8527

離挙動を明らかにすることを試みた。

2 実験方法

実験に用いた基板用材料は工業用純チタン板 (JIS : TP340C, 化学成分 (質量 %) は, $\text{Fe} < 0.25$, $\text{O} < 0.20$, $\text{N} < 0.05$, $\text{H} < 0.013$, $\text{Ti} : \text{Bal.}$) である。これを Fig. 1 に示すような平滑引張り試験片に機械加工したのち, 表面をエメリーペーパー #2000 まで研磨した。TiN スパッタ薄膜用試験片については, さらに表面をバフ研磨し, アセトン中で超音波洗浄した。また, AlN スパッタ薄膜用試験片については, バフ研磨せず, エメリーペーパー研磨のち超音波洗浄を行った。

TiN 薄膜および AlN 薄膜は, 反応性高周波マグネトロンスパッタ装置を使用して作製した。まず, 真空槽内の真空度を約 $6 \times 10^{-3} \text{Pa}$ にしたのち, Ar ガス (純度 99.999%) を導入し, 試験片表面をスパッタエッチングして酸化皮膜を除去した。その後, Ar ガス (0.54Pa) とともに N_2 ガス (純度 99.999%, 0.13Pa) を導入して, 純チタンまたは純アルミターゲットをスパッタし, チタンまたはアルミと N_2 ガスプラズマを反応させて試験片表面に TiN または AlN 薄膜を形成させた。なお, 両電極間距離は 30mm, 放電電流密度は 25.5A/m^2 である。

引張り試験による薄膜はく離強度評価法は, 前報^{4), 5)}と同様であるので, 詳細は省略するが, 試験の途中で除荷して試験片を取り外し, 100 倍または 400 倍の光学顕微鏡により, 異なる三か所の視野内で薄膜に発生したき裂の間隔およびはく離面積を測定した。

スパッタにより作製した TiN および AlN 薄膜の同定には, X 線回折装置 (ターゲット Cu, 電圧 40kV, 電流 100mA) を使用した。また, TiN 薄膜内の残留応力を, 微小領域 X 線回折装置 (ターゲット Cu, 電圧 40kV, 電流 100mA, ビーム径 $100 \mu\text{m}$) を使用して, $\sin^2 \psi$ - 2θ 法により求めた。その際, 入射角を変化させて TiN (224) 面からの回折ピークのずれを測定した。

3 実験結果および考察

3・1 X 線回折法による薄膜構造の分析と残留応力の測定

Fig. 2 に, 膜厚 B_1 の異なる TiN 薄膜試験片の X 線回折パターンを示す。 $B_1 = 1 \mu\text{m}$ のときには, TiN (面心立方晶) の回折ピークとともに, 基材 (Ti) からのピークも

Fig. 1. Shape and dimension of specimen.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of TiN films.

認められる。膜厚が増加するにつれて, 基材からの回折ピーク強度は減少し, TiN のピーク強度が増加する。なお, Ti ピークの幅に比べて TiN ピークの幅が広がっているが, これは, TiN 結晶内に大きな格子ひずみが生じたためと考えられる。また, 膜厚が薄いと, TiN 膜の (200) 面からのピークが高いが, 膜厚が厚くなるにつれて, (111) 面のピークが高くなる。これは, TiN の (111) 最稠密面が薄膜の成長表面になっていることに対応している。Pelleg ら⁹⁾の研究によると, TiN 膜の集合組織は薄膜の表面エネルギーとひずみエネルギーから決定され, 表面エネルギーが大きい場合には (100) 面が成長するが, ひずみエネルギーが大きい場合は (111) 面が成長する。すなわち, TiN 膜がある程度の厚さになると, (111) 面が基板に平行になるように成長が起こる。このように膜厚の増加とともに成長面は変化するが, 界面の構造自体は変化しないと思われる。

Fig. 3 に, AlN 薄膜試験片の X 線回折結果を示す。

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of AlN films.

AlN薄膜は六方晶であり、膜厚が1.5 μm 以上で、最稠密面である(0002)面からのピークが高い。このように、AlN薄膜もTiN薄膜と同様、最稠密面が成長面となっているが、回折ピークの広がりにはTiN薄膜よりも小さい。

Fig. 4は、微小領域X線回折装置を用い、 $\sin^2\psi$ -2 θ 法によりTiN薄膜の残留応力を測定した結果である(薄膜の弾性係数は $E_1 = 320\text{GPa}$ とした)。従来から知られているように^{3), 10)}膜内の残留応力は圧縮で、膜厚の増加とともに絶対値が増加することが分かる。したがって、大きな圧縮応力を緩和するため、上記のように、(111)面が成長面になったものと思われる。AlN膜については残留応力を測定していないが、基材表面をバフ研磨により鏡面仕上げしてからスパッタコーティングし、試料を冷却すると、薄膜は一部ブリストラ状に圧縮はく離する。したがって、AlN膜にも圧縮残留応力が存在するものと思われる。

3・2 引張試験結果

TiNスパッタ薄膜を有する引張試験片に荷重 P を加えると、薄膜の割れは基材が塑性変形を開始したのちに顕著になる。薄膜に作用する弾性応力を σ_1 、基材に作用する塑性応力を σ_2 とし、基材の弾塑性変形挙動を直線硬化材のそれで近似すると、力のつりあい条件 $P = \sigma_1 B_1 b + \sigma_2 B_2 b = \sigma B_2 b$ 、および薄膜のひずみ ε_1 と基材のひずみ ε_2 が等しいという条件から、 σ_1 および σ_2 は次式のように求まる。

$$\sigma_1 = \frac{\sigma E_1 B_2 - \sigma_{ys} E_1 B_2 (1 - E_p/E_2)}{E_1 B_1 + E_p B_2}$$

$$\sigma_2 = \frac{\sigma E_p B_2 + \sigma_{ys} E_1 B_1 (1 - E_p/E_2)}{E_1 B_1 + E_p B_2} \quad (\sigma_2 > \sigma_{ys}) \quad (1)$$

$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma_1}{E_1}, \quad \varepsilon_2 = \frac{\sigma_{ys}}{E_2} + \frac{\sigma_2 - \sigma_{ys}}{E_p}$$

ここで、 $\sigma (= P/B_2 b)$ は薄膜の存在しない基材部分に作用する引張り公称応力、 b は試験片の幅、 B_1 および B_2 は薄膜および基材の厚さである。また、 E_1 は薄膜の弾性係数、 E_2 、 E_p および σ_{ys} は基材の弾性係数、塑性係数および降伏応力である。本研究では、チタンの弾性係数とし

て $E_2 = 100\text{GPa}$ ¹¹⁾を用いた。TiNの弾性係数 E_1 の値については、256GPa¹²⁾、320GPa³⁾、390~440GPa¹³⁾などの報告があるが、本研究では、 $E_1 = 320\text{GPa}$ を用いた。AlNの E_1 は、 $E_1 = 320\text{GPa}$ ¹⁴⁾を用いた。また、 E_p は、各試験片について求めた応力-ひずみ曲線から、薄膜の影響を無視して、前報⁴⁾に示した方法により求めた(後述)。薄膜の厚さは1~26 μm で、基材の厚さ3mmに比べて非常に小さいから、薄膜が分担する荷重は小さく、 $\sigma_2 \approx \sigma$ である。また、基材が弾性変形している間の薄膜応力 σ_1 および基材応力 σ_2 は、式(1)で $E_p = E_2$ とすれば求まる。

Fig. 5に、引張試験途中で除荷して観察した、TiN薄膜(厚さ1 μm)の割れおよびはく離の様子を示す。基材の0.2%耐力 $\sigma_{0.2} \approx 430\text{MPa}$ に達する以前に薄膜にき裂が入り始め、Fig. 5(a)に示すように、引張公称応力 $\sigma = 420\text{MPa}$ において、引張負荷方向に垂直に、互いに平行なき裂が多数発生している。 σ がさらに増加すると、き裂の本数が増加し、 $\sigma = 435\text{MPa}$ で一部薄膜のはく離が観察され(Fig. 5(b))、 $\sigma = 450\text{MPa}$ で薄膜のかんりの部分ではく離が生じる(Fig. 5(c))。ただし、薄膜のはく離は、試験片の幅方向全体にわたって起こるのではなく、平行に割れた薄膜の一部のみあるいはそれらの集合体としてはく離している。これは、き裂間隔に対して、試験片の幅が広く、応力の不均一性および界面強度の不均一性が存在しているためと思われる。Fig. 5(d)は、 $B_1 = 20\mu\text{m}$ のTiN薄膜をもつ試験片の引張試験後のはく離面で、 $B_1 = 1\mu\text{m}$ のはく離面(c)と異なり、はく離面上に、薄膜の一部が残留している。その高さは膜厚よりはるかに低く、界面の密着性が大きい基材部分が、薄膜の一部と結合したままで、はく離が生じたことを示している。このようなはく離は $B_1 > 5\mu\text{m}$ で生じていた。

Fig. 6に、AlN薄膜の割れおよびはく離の様子の例を示す。膜の破壊過程はTiN薄膜とほぼ同じであるが、薄膜の割れおよびはく離が発生するときの σ はTiN薄膜より小さい。また、はく離面は平坦で、いずれの膜厚でも、薄膜の一部がはく離面に残留することはない。

Fig. 7は、厚さ1 μm のTiN薄膜および厚さ1.5 μm のAlN薄膜を有する試験片の公称応力 σ -ひずみ ε 曲線の一例で、はく離の面積率(全面積に占めるはく離面積の割合)が、応力-ひずみ曲線に示してある。TiNおよびAlN薄膜のはく離は、わずかな荷重上昇のうちに急速に進行し、しかもはく離の程度は場所によって異なる。したがって、はく離が生じる時点を厳密に定義することは非常に困難であるが、本研究では、試験片平行部を三つの領域に分けて薄膜のはく離面積率を測定し、いずれかの領域ではく離面積が約5%に達していた時点を、工学的な意味で、はく離開始の時点と定義した。また、はく離開始応力点と、基材の0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$ に相当する応力点を結んだ直線のこう配を塑性係数 E_p とし、この直線と弾性直線が交わる点の応力を降伏応力 σ_{ys} とした。⁴⁾このように、ここで定義した σ_{ys} は、通常定義されている降伏応力または0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$ より小さい。

Fig. 4. Relationship between film thickness and residual stress in TiN film.

Fig. 5. Optical observation of cracks in TiN film of 1mm thickness at tensile stress of (a) $\sigma = 420\text{MPa}$, (b) $\sigma = 435\text{MPa}$, (c) $\sigma = 450\text{MPa}$, and (d) delamination surface of the specimen with TiN film of $20\mu\text{m}$ after tensile test.

Fig. 6. Optical observation of cracks in AlN film of $11\mu\text{m}$ thickness at tensile stress of (a) $\sigma = 380\text{MPa}$, (b) $\sigma = 394\text{MPa}$.

Fig. 7. Stress-strain curve of the specimen with TiN or AlN film and progress of delamination.

の関係を求めた結果を Fig. 8 および Fig. 9 に示す。この関係を直線で近似して $1/L = 0$ に外挿すると、薄膜に初めて割れが入る公称引張応力 σ_0 が求まる。TiN 薄膜の場合 (Fig. 8) には、 $B_1 = 1\mu\text{m}$ および $5\mu\text{m}$ の σ_0 はほぼ同じで、 $\sigma_0 = 376\text{MPa}$ が求まる。式 (1) を用いて、薄膜の応力 σ_1 すなわち TiN 薄膜の割れ強度 σ_c を計算すると $\sigma_c = 1200\text{MPa}$ となる。なお、 $B_1 = 10$ および $20\mu\text{m}$ の薄膜のデータはかなりばらついているので正確な見積りはできないが、 $B_1 = 1$ および $5\mu\text{m}$ の薄膜より σ_0 は大きく、 σ_c は 1260MPa 程度と考えられる。いずれの B_1 でも $\sigma_0 < \sigma_{ys}$ ($\approx 400\text{MPa}$) であるから、薄膜の割れは基材が弾性変形している時に発生していることになる。このような方法で、薄膜の強度 σ_c を測定する方法を、著者らは「き裂間隔外挿法」と名づけている。

AlN 薄膜の場合 (Fig. 9) には、 $B_1 = 1.5$, $B_1 = 4.1$ およ

3・3 「き裂間隔外挿法」による薄膜の割れ強度の推定

薄膜の割れ強度を簡便に測定する方法を考える。引張試験の途中で除荷し、各公称引張応力 σ ごとにき裂間隔 L を光学顕微鏡により測定し、き裂間隔の逆数 $1/L$ と σ

Fig. 8. Relationship between nominal tensile stress and inverse of crack interval.

Fig. 9. Relationship between nominal tensile stress and inverse of crack interval.

び $B_1 = 11\mu\text{m}$ のとき、最初に割れが入る公称引張応力 σ_0 は 350~380MPa の範囲にあり、 $B_1 = 1.5, 4.1$ および $11\mu\text{m}$ のとき σ_c は、それぞれ 1200, 1150 および 1190 MPa となる。 $B_1 = 26\mu\text{m}$ の場合には、薄膜の割れが早期に起こり $\sigma_c = 830\text{MPa}$ と求められる。 B_1 が厚いほど、直線のこう配が大きくなり、このことは、 B_1 が厚いほど、基材の応力が増加しても薄膜の割れが進みにくいことを表している。

以上の二種類の薄膜を比べると、膜厚が薄いときには、AlN 膜と TiN 膜の割れ強度はほぼ同じである。しかし、AlN 薄膜の場合膜厚が厚くなると、割れ強度が大幅に低下する。また、AlN 薄膜では、基材の 0.2% 耐力 ($\sigma_{0.2} \approx 430\text{MPa}$) に達する前に割れが著しく進行している。

3・4 薄膜の割れ過程の解析とはく離強度の推定

薄膜に割れが発生したのち、基材応力の増加とともに薄膜の割れがどのように進展するか、それが膜厚や薄膜の種類によってどのように異なるかは、Fig. 8 および 9 から概略分かるが、ここでは割れの進行を材料特性値および膜厚に関連づけて、より定量的に解析することを試みる。Jeon および Kwon¹⁵⁾ は、硬質薄膜を有する基材に単軸引張荷重が加わり、薄膜に間隔 L のき裂が生じている場合の薄膜および基材内の応力分布を求めている。

Fig. 10 のような近似的な応力分布を仮定すると、基材が弾性変形しているときの薄膜内の引張応力 σ_{x1} および界面のせん断応力 τ_{zx}^i は、次式で表される。

$$\sigma_{x1}(x) = \beta \left\{ 1 - \frac{\cosh(\alpha x)}{\cosh(\alpha L/2)} \right\}$$

$$\tau_{zx}^i = \beta \frac{\alpha B_1 \sinh(\alpha x)}{\cosh(\alpha L/2)} \quad (2)$$

ただし

$$\alpha^2 = \frac{2G_2(1-\nu_1^2)}{z_0 B_1 E_1}, \quad \beta = \frac{1-\nu_1\nu_2}{1-\nu_1^2} E_1 \varepsilon_{x2} \quad (3)$$

であり、薄膜内に残留ひずみ ε_{res}^1 が存在する場合、

$$\beta_R = \frac{E_1}{1-\nu_1} \varepsilon_{res}^1 + \frac{2B_1}{z_0} \frac{1-\nu_2}{(1-\nu_1)^2(1+\nu_1)} \frac{E_2^2}{E_2} \varepsilon_{res}^1$$

$$+ \frac{1-\nu_1\nu_2}{1-\nu_1^2} E_1 \varepsilon_{x2} \quad (4)$$

である。ここで、 G_2 は基材の横弾性係数、 ν_1 および ν_2 は薄膜および基材のポアソン比、 ε_{x2} は基材のひずみを表す。また z_0 は、基材の界面近傍に発生するせん断応力 τ_{zx2} が消失する（基材の引張り応力 σ_{x2} が一定となる）位置から界面までの距離で、 x に依存しないとする。

さらに、著者らの解析によると⁶⁾ 基材が塑性変形する場合には、基材のせん断応力とせん断ひずみの関係を直線硬化材で近似し、式 (2) において、係数 α の中の G_e をせん断塑性係数 G_p で置き換えればよい（本研究では $G_p = E_p/2$ とした）。

まず薄膜の繰返し割れ過程を考察する。薄膜中央部の引張応力 $\sigma_{x1}(x=0)$ が薄膜の強度 σ_c に達すると薄膜は割れるので、式 (2) より次式が求まる。

$$\sigma_{c1} = \beta \left\{ 1 - \frac{1}{\cosh(\alpha L/2)} \right\} \quad (5)$$

Fig. 11 は AlN 薄膜について式 (5) から公称応力 σ とき裂間隔 L の関係を計算し、実験結果と比較したもので、 σ_c は、曲線と実験点を適合させ、図中の値のように決定した。ただし、薄膜内の残留応力は考慮していない（式 (4) は使用していない）。また、 z_0 は $z_0 = B_1/2$ とした。Fig. 11 によると、薄膜の割れ過程は式 (5) でかなりよく表現されている。また、ここで決定した σ_c は、き裂間隔外挿法から求めた値とかなりよく対応している。TiN 薄膜の結果は省略するが、 $B_1 = 1$ および $5\mu\text{m}$ の場合に

Fig. 10. Stress distribution in coating and substrate assumed in the analysis.

Fig. 11. Relationship between nominal tensile stress and crack interval.

は、式 (5) による計算値と実験値はあまり大きく違わなかった。

つぎに、薄膜のはく離について考える。式 (2) において、界面せん断応力 $\tau_{zx}(x)$ は割れた薄膜の縁 ($x = L/2$) で最大となる。そこで、 $\tau_{zx}(L_c/2) = \tau_c$ として (ここで L_c は、薄膜のはく離時のき裂間隔である)、次式が求まる。

$$\tau_c = \beta \alpha_p B_1 \tanh(\alpha_p L_c/2) \quad (6)$$

このように、薄膜のはく離するときのひずみ ε_{x2} と割れ間隔 L_c を測定することにより、界面せん断強度 τ_c を求めることができる。

なお、薄膜のはく離は、薄膜の繰返し割れが終了したのちに起こり、薄膜のはく離時の基材のひずみ ε_{x2} または β (式 (6)) は、はく離前に薄膜の割れが生じるときの ε_{x2} または β (式 (5) で $L_c = L_e$ としたときの β) とほぼ同じである。そこで、式 (5) と (6) から、 β あるいは β_R を消去すると、薄膜内の残留応力に無関係に次式が得られる。

$$\frac{\sigma_c}{\tau_c} \doteq \frac{1}{\alpha_p B_1} \tanh(\alpha_p L_c/4) \quad (7)$$

ここで、 $\alpha_p L_c/4 < \alpha_p L_c/2 \leq \pi/2$ の場合には、 $\tanh(\alpha_p L_c/4) \doteq \alpha_p L_c/4$ であるから、式 (7) は、

$$\frac{\sigma_c}{\tau_c} \doteq \frac{L_c}{4B_1} \quad (8)$$

となる。ただし、 L_c 、 B_1 および E_p の実測値によると、TiN 薄膜の場合には式 (8) が成り立つが、AlN 薄膜の場合には B_1 が小さいときに L_c が大きいので式 (8) は成立せず、 τ_c は式 (6) または式 (7) から求める必要がある。

Fig. 12 は、TiN 薄膜のはく離時のき裂間隔 L_c と膜厚 B_1 の関係を調べたものであり、 B_1 の増加とともに L_c は一度大きくなったのち小さくなっている。Fig. 8 の結果によると、TiN の薄膜強度 σ_c は B_1 にあまり依存しないから、式 (8) において、もし、 σ_c/τ_c が B_1 にかかわらずほぼ一定であれば、 L_c と B_1 の関係は近似的に原点を通る直線となるはずである。WC-Co 溶射皮膜では、ほぼこのようになった⁶⁾が、TiN 薄膜では L_c は B_1 に比例しないので、 τ_c が B_1 に大きく依存することを意味している。そこで、各 B_1 について (6) から直接 τ_c を計算した結果を Fig. 12 に合わせて示す。これによると、 B_1 の増加にし

Fig. 12. Relationship between film thickness and crack interval at delamination or interfacial shear strength.

たがって τ_c は大きく増加している。

一方、AlN 薄膜について L_c の実測値と、これから式 (6) により τ_c を計算した (式 (8) は使用できない) 結果を Fig. 13 に示す。 L_c は B_1 にほぼ比例しているが、 σ_c が B_1 とともに大きく変化するにもかかわらず、式 (6) から計算した τ_c は B_1 とともにあまり大きく変化していない。このように、薄膜 (溶射皮膜を含む) の種類によって B_1 が異なると、 L_c 、 σ_c および τ_c の値はさまざまに異なるが、本解析によると、それらは式 (7) の関係を保つように変化していると予測される。

3・5 界面破壊じん性値の測定

界面せん断応力の表現式 (式 (2) の第 2 式) は、近似的な解析をもとに導出されたものであるし、き裂に関する応力特異性を表現していない。したがって、式 (6) は、各種薄膜の界面強度を比較する場合には有用であるが、この式から求めた τ_c を、界面強度の絶対値として用いることには問題がある。そこで本研究では、定量的な評価パラメータとして界面き裂伝ばのエネルギー解放率 (モード I とモード II の変形様式を含む) を用いて、界面強度を評価する。著者らは前報⁴⁾において、部分のはく離薄膜を有する引張試験片について Kendall¹⁶⁾ が導いた界面せん断破壊じん性値または界面き裂伝ばの臨界エネルギー解放率 G_{c12} (界面エネルギー $2\gamma_{12}$) を求める式を、基

Fig. 13. Relationship between film thickness and crack interval at delamination or interfacial shear strength.

材が塑性変形する場合に拡張して次の式を導いた。

$$G_{c12} = \frac{[P_d - bB_2\sigma_{ys}\{1 - (E_p/E_2)\}]^2}{2b^2} \cdot \frac{B_1E_1}{B_2E_p(B_1E_1 + B_2E_p)} \quad (9)$$

ここで、 P_d ははく離開始荷重である。

TiN および AlN コーティング試験片の引張試験により P_d を測定し、式 (9) を用いて界面破壊じん性値 G_{c12} を求めた結果を Fig. 14 に示す。いずれの薄膜においても、 G_{c12} は、膜厚 B_1 の増加とともに増大している。Fig. 12 に示したように、TiN 薄膜の場合は、 B_1 の増加とともに τ_c は増加しており、Fig. 14 の傾向に一致しているが、AlN 薄膜の場合には一致していない。

Fig. 15 は、Fig. 12 および Fig. 13 に示した τ_c と Fig. 14 に示した G_{c12} の関係を両対数グラフにプロットしたものである。TiN と AlN の弾性係数に大きな違いはないが、TiN と AlN 薄膜では異なる関係になっている。異種材料界面におけるき裂先端の応力は複雑であり、エネルギー解放率 G_{12} はモード II のエネルギー解放率に加えてモード I のエネルギー解放率も含み、その割合は膜厚や弾性係数に依存する^{17), 18)} したがって、本研究で求めた G_{c12} は、モード II の界面はく離強度 τ_c に対応する破壊じん性

値のみならず、モード I の界面はく離強度 σ_{c12} に対応する界面破壊じん性値も含んでいる。一般には、TiN 薄膜で見られたように、 τ_c が増加すれば σ_{c12} も増加すると思われる。一方、AlN 薄膜の場合には、膜厚が増加しても τ_c があまり変化しないままで、 σ_{c12} が大きく増加したことになる。この理由としては、AlN 薄膜試験片の場合、基材表面をバフ研磨せずエメリーペーパー仕上げのままスパッタしたため、薄膜が基材表面の凹凸に入り込んで膜厚が薄くてもせん断はく離しにくかったのに対し (τ_c がほぼ一定)、 σ_{c12} は膜厚の増加とともに増加したことが考えられる。

Fig. 4 によると、TiN スパッタ薄膜内の残留応力は圧縮で、膜厚の増大とともに増大する。膜内に圧縮残留応力が存在すれば、引張荷重時に割れ先端の界面せん断応力を緩和し、はく離開始荷重 P_d を大きくさせる。このため Fig. 14 のように B_1 の増加とともに G_{c12} が増加することが考えられる。また、別の理由として、Fig. 5 (d) で膜厚が厚い場合にはく離面に薄膜の一部が残留していたことから、 B_1 が増加するとスパッタ時間が増加して (スパッタにより試験片表面の温度は上昇する)、薄膜と基材間で拡散が生じやすくなったことも考えられる。一方、膜内の圧縮残留応力は薄膜の引張強度 σ_c も見かけ上高めるはずであるが、Fig. 8 および 9 によると、 B_1 が増加しても σ_c はあまり増加せず、 $B_1 = 26\mu\text{m}$ の AlN 薄膜の σ_c はむしろ小さい。この原因については明らかではないが、膜の成長とともに成長方位が変化して柱状晶となり、粒界が割れやすくなって σ_c が低下し、圧縮残留応力の効果を打消したことも考えられる。

これらのことから、TiN および AlN 薄膜の強度およびはく離強度の膜厚依存性は、残留応力のみならず膜の成長にともなう組織変化および界面の変化に支配されていると思われるが、その正確な機構は明らかではない。しかしながら、本研究で用いた引張試験法は、PVD 薄膜の割れ強度、基材の変形にともなう割れの増加挙動およびはく離強度に関する有用な情報を与える試験法であると考えられる。

4 結 言

反応性スパッタ法により TiN および AlN 薄膜 (厚さ 1 ~ 26 μm) を形成させた工業用純チタン平滑試験片の引張試験を行い、薄膜の割れ強度およびはく離強度を調べた。得られた結果は以下の通りである。

(1) X 線応力測定によると、TiN 薄膜内の残留応力は圧縮であり、その値は膜厚の増加とともに増大する。

(2) 引張試験により、薄膜の割れ挙動を明らかにし、割れ強度を測定することができる。荷重の増加につれて薄膜が繰返し割れ、基材の 0.2% 耐力に達するかなり前に薄膜の割れが進行する。割れ間隔の逆数 $1/L$ と基材応力 σ の関係を $1/L = 0$ に外挿する「き裂間隔外挿法」によって、TiN 薄膜の割れ強度 σ_c が求まる。TiN 薄膜では、膜厚が 1 μm または 5 μm の場合 $\sigma_c = 1200\text{MPa}$ である。AlN 薄膜の場合には $B_1 = 1.5 \sim 11\mu\text{m}$ で $\sigma_c = 1150 \sim 1200\text{MPa}$ であるが、 $B_1 = 25\mu\text{m}$ では σ_c は小さい。

Fig. 14. Relationship between film thickness and interfacial fracture toughness.

Fig. 15. Relationship between interfacial shear strength and interfacial fracture toughness.

(3) 引張試験により薄膜はく離強度 τ_c および界面破壊じん性値 G_{c12} の評価ができる。TiN 薄膜では基材の 0.2% 耐力に達する前後で, AlN 薄膜ではその前にはく離が起こる。TiN 薄膜では, τ_c および G_{c12} は, 膜厚が厚くなるにつれて大きくなる。一方, AlN 薄膜では τ_c は膜厚に依存せずほぼ一定となるが, G_{c12} は膜厚とともに増加する。TiN 薄膜の G_{c12} は AlN 薄膜の G_{c12} よりも大きい。

参 考 文 献

- 1) 精密工学会編, “スーパーコーティング (硬質膜の機能と利用技術)” (1992) 大河出版。
- 2) 日本材料科学会編, “表面処理と材料”, p.1 (1996) 裳華房。
- 3) 小林正樹, 精密工学会誌, **59**, 377 (1993)。
- 4) 中佐啓治郎, 高田宗一郎, 市後博造, 材料, **44**, 321 (1995)。
- 5) 中佐啓治郎, 加藤昌彦, 江河史晃, 蒲田政信, 原 信彦, 材料, **45**, 680 (1996)。
- 6) K. Nakasa, M. Kato and D. Zhang, Key Engineering Materials, **145-149**, 907 (1998)。
- 7) 加藤昌彦, 張東 坤, 中佐啓治郎, 材料, **48**, 629 (1999)。
- 8) J. K. Gregory, H. J. Rack and D. Eylon, Ed. by “Surface Performance of Titanium” (1996) TMS。
- 9) J. Pelleg, L. Z. Zevin and S. Lungo, Thin Solid Films, **197**, 117 (1991)。
- 10) 金原 粲, “スパタリング現象”, p.194 (1984) 東京大学出版社。
- 11) 日本金属学会編, “金属データブック”, p.453 (1993) 丸善。
- 12) ゲ・ウェ・サムソノフ, イ・エム・ヴィニツキー, “高融点化合物便覧”, p.296 (1979) 日ソ通信社。
- 13) テ・ヤ・フォメンコ, “新版高融点化合物物性便覧”, p.511 (1986) 日ソ通信社。
- 14) [工業材料] 編集部編, “新素材・新材料のすべて”, p.167 (1993) 日刊工業新聞社。
- 15) J. Jeon and D. Kwon, J. Adhesion Sci. Tech., **12**, 29 (1998)。
- 16) K. Kendall, Proc. R. Soc. Lond., **A-344**, 287 (1975)。
- 17) 山崎淳一, 結城良治, 北川英夫, 日本機械学会論文集, **A-52**, 108 (1986)。
- 18) 結城良治, 曹 相鳳, 日本機械学会論文集, **A-55**, 340 (1989)。