マイクロスラリージェットエロージョン(MSE)法を用いた膜強度評価・解析

岩井 善郎^a, 松原 亨^b

^a福井大学(〒910-8507 福井県福井市文京 3-9-1)

^b(株)パルメソ(〒940-2005 新潟県長岡市巻島 1-20)

Evaluation and Analysis of Coating Strength by Micro Slurry-Jet Erosion (MSE) Test Method

Yoshiro IWAI^a and Tohru MATSUBARA^b

^aUniversity of Fukui (3-9-1 Bunkyo, Fukui-shi, Fukui 910-8507)

^bPalmeso Co., Ltd. (1-20, Makijima, Nagaoka-shi, Niigata, 940-2005)

Keywords : MSE Method, Micro Slurry-Jet Erosion, Evaluation Technique for Mechanical Properties, Erosion Rate, MSE Map

1. はじめに

近年、セラミックス系薄膜やダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜のような硬質薄膜は、硬質化、薄膜化、多層化が一層進み、その実用化に際しては、膜種間の機械的特性および下地との密着性などの微小な違いを定量的に識別・評価しなければならない。薄膜の評価技術は、機能や寿命などの品質向上や新しい膜の開発のみならず、成膜における品質管理等においても重要である。現状では超微小硬さやスクラッチによる評価が多用されているが、精細かつ高精度、高信頼(再現)性の評価は困難であることが多く、必要な特性を知るためには新たな原理に基づく薄膜の評価法の開発が要請されている。

一般に硬質薄膜の表面強度や耐摩耗性を汎用の摩耗試験で評価しようとする、過大な接触荷重や摺動速度での試験が必要になり、基材も同時に損傷することが多い。そこで、固体粒子の投射による表面の微細な破壊現象(エロージョンあるいはエロージョン摩耗と呼ばれる。ここではエロージョンと言う)を利用した評価法が提案されている¹⁾。それらの方法では、一般にドライ状態で圧縮ガスにより固体粒子を加速し、薄膜試料に衝突させエロージョンを発生させる方法が用いられている。この場合、数十 μm ～数百 μm の大きな固体粒子によるエロージョンであり、薄膜は基材から局所的に一気にはく離することが多く、また粒子衝突によりピーニング現象が生じることが推測されるなど、薄膜単体の特性評価法としては問題点が多い。

これらの背景から、筆者らは、微小な硬いセラミックス粒子の投射による微細な表面破壊によるエロージョン量をマイクロ、ナノメートルの分解能で精密に数値化し、表面の機械的特性の微妙な違いを拡大して評価できる方法としてマイクロスラリージェットエロージョン(MSE)法を開発した^{2),3)}。この評価試験法では、従来技術に比べて極微小な粒子の精密投射を可能にするためウェットブラスト技術を用いた試験装

置を開発し、エロージョンの進行速度(エロージョン率)から材料の強度の大小関係を可視化する点が特色であり強みである。また、エロージョンは表面から深さ方向に進行するので、膜内部の強度の分布を簡便に評価できる。本稿では、MSE法を概説し、硬質薄膜の特性評価の事例を紹介して、MSE法が従来の評価法では難しかった膜質の強度の識別、多層膜や傾斜膜の内部の強度分の推定、さらに薄膜の様々な破壊形態に対する強度のポジショニングの可視化などに関して実用上において有用性が高いことを述べる。

2. MSE 評価法

図1にMSE試験法におけるエロージョン発生部とエロー

(a) エロージョン発生部

(b) エロージョン痕とその表面形状およびエロージョン深さの測定例

図1 MSE試験法におけるエロージョン発生部とエロージョン深さの計測部の概略

ジョン深さの計測部の概略を示す。固体微粒子を水に混ぜたスラリーを投射ノズルに導き圧縮空気でミキシング加速し試料に衝突させエロージョンを発生させる。触針式形状測定器で試験前の試料面の形状を測定し、同じ箇所に一定量の粒子(スラリー)を投射してエロージョン痕中央部の断面プロファイルを取得する。それらを重ね合わせ最大深さの位置での深さ変化量をエロージョン深さとして算出する。このようなエロージョン痕の同一箇所への投射と形状計測を繰り返すことにより投射量(あるいは投射時間)とエロージョン深さの関係を取得する。

結果の一例として、図2(a)に異なる基材にPVDコーティングされたTiN膜とCrN/TiN二層膜における投射量に対するエロージョン深さの変化を示す。投射粒子は平均粒径 $1.2\mu\text{m}$ の多角形状のアルミナ粒子である。単位投射量当たりのエロージョン深さをエロージョン率として評価の指標とする。CrN膜とTiN膜の膜質の違いや二層膜における各膜間の界面でエロージョンが遷移する様子が可視化されている。図2(a)において、表面から各深さにおけるエロージョン率の変化(曲線の微分)をエロージョン深さに対してプロットすると、図2(b)に示すように表面から深さ方向のエロージョン率分布が得られる⁴⁾。

固体粒子の投射挙動を高速度カメラにより観察すると、粒子はスラリージェットの流れが乱流にもかかわらずノズル端面に対してほぼ垂直に投射されること、ノズル噴出後も水によりノズル断面の投影面積領域内に拘束されていて周辺への拡散が小さいこと、また粒子の最高速度は約 100 m/s に達することが明らかになっている⁵⁾。 $1.2\mu\text{m}$ 多角アルミナ粒子の質量はピコグラム、粒子衝突量はおよそ100億個/秒で1個の粒子の損傷深さは計算上ではナノメートル(Siウエハにおいて)となる。損傷は粒子の衝突作用が主であり、水の役割はスラリーの流体精密制御、微粒子の高速加速、衝突表面の冷却、衝突粒子の高速除去などである。また、ノズルからの噴射は空気が圧倒的に多く、スラリーが霧状で高速噴射されていて、衝突面に発生する圧力は極めて小さく、圧力による表面の破壊は小さい。

3. TiCN/TiN 二層膜の解析⁶⁾

アークイオンプレーティング法でハイス鋼の基材にTiN膜、次いでTiCN膜を成膜した二層膜のMSE試験を行った。試料は、表面をTiイオンでエッチングした後、 N_2 を導入して密着層となるTiN層を成膜し、続けて CH_4 ガスを導入することでTiCN層を成膜した。それぞれのTiCN層のC含有量は、 N_2 と CH_4 の合算流量に対する CH_4 の比率(以下 CH_4 流量比、ここでは4～59%)を一定にして成膜した。MSE試験では、TiCN、TiNの各層のエロージョン深さは投射粒子量に対してほぼ直線的に変化した。表面から各深さにおけるエロージョン率の変化の一例として、 CH_4 流量比4、46、59%のTiCN膜の結果を図3に示す。図中のTiCN層とTiN層の境界を示す深さはカロテストの結果である。図3からわかることは以下の通りである。

- (1) いずれの二層膜でも、表面から深さ方向のエロージョン率の分布が明確にわかる。TiCN層とTiN層のそれぞれにおいて、各深さにおけるエロージョン率はほぼ同じ値を示している。
- (2) 各深さでのエロージョン率の平均値を求めると、TiN層はいずれの試料でも $0.16\mu\text{m/g}$ となった。一方、TiCN層のエロージョン率は $0.05\sim 0.14\mu\text{m/g}$ であり、成膜時の CH_4 流量比による違いが明確にわかる。 CH_4 流量比の増大に伴い、各二層膜のTiCN層のエロージョン率は減少した。硬さ(測定結果は文献6を参照)は増加した。 CH_4 流量比からC強度比を換算してエロージョン率とC強度比の関係をみるとほぼ直線的な関係にあった。また、エロージョン率は膜の硬さの増加に対しほぼ直線的に減少した。エロージョン率と膜の硬さの関係は、組成比が異なる $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 膜のMSE試験においてもみられる⁷⁾。このように、MSE試験によって成膜条件(CH_4 流量比)による膜の強度変化を定量的に識別できる。
- (3) 膜内部でTiCN層からTiN層へ移行する領域でのエロージョン率の変化が CH_4 流量比によって異なっている。特に、 CH_4 流量比59%ではTiCN層からTiN層へ緩やかに遷移している。これは、各深さでのエロージョン率の算出において、境界面ではTiCN層とTiN層の2層に

図2 PVD-TiN膜とCrN/TiN二層膜のMSE試験結果(投射粒子は平均粒径 $1.2\mu\text{m}$ の多角形状のアルミナ粒子)

またがるエロージョンの加重平均のような値となることにも原因があるが、そのような影響深さの推定値(詳細を省略する)を考慮に入れても、図3のCH₄流量比59%におけるTiCN層とTiN層の遷移領域の幅が約0.2 μm となっていることは、その他の要因の影響を示唆している。例えば、界面近傍での隣り合う各層の強度分布のばらつきや界面の凹凸などにより不均一なエロージョンが生じたために、このような遷移領域に幅があらわれたことが考えられる。従って、MSE試験により膜内部の深さ方向のエロージョン率の分布挙動を調べることによって、各層の内部と二層の界面における機械的特性やその不均一性などを推定し評価できることが示唆される。

4. AlCrSiN 傾斜膜の評価⁸⁾

硬質薄膜中に特定の元素を添加する場合、急激に特性を変化させないように、濃度を低濃度から高濃度へ傾斜的に変化させる手法が一般的に用いられている。AlCrN膜へのSi添加は有用と考えられるが、Siには硬質薄膜の結晶粒を微細化および高硬度化させる性質がある。そのため、過剰に添加すると硬さの低下を引き起こすとされている⁹⁾。

AlCrSiN 傾斜膜のMSE試験結果から、表面から深さ方向に対するエロージョン率の分布および(AI + Si)濃度、TEM像を図4に示す。試料の傾斜膜は、アークイオンプレートイング法で金属供給源に純CrとAlSi合金の二種類を用い、ハイス鋼SKH51基材表面に密着層としてCrNを成膜し、その

後AlSi合金へのアーク放電を開始して、膜厚方向に対して(AI + Si)濃度が増加するようにアーク電流を調整することで作製された。カロテストで測定した傾斜膜の膜厚は2.35 μm 、密着層はおよそ0.3 μm 、傾斜膜表面のインデンテーション硬さは28.5 GPaであった。

この場合MSE試験の粒子投射は時間制御で行っていたのでエロージョン率の単位は $\mu\text{m}/\text{min}$ となっている。表面から深さ0.8 μm まではエロージョン率が0.06 $\mu\text{m}/\text{min}$ で一定となり、0.8 μm ~ 1.3 μm では最小値の0.016 $\mu\text{m}/\text{min}$ になるまで小さくなった。さらに1.3 μm ~ 2.0 μm ではエロージョン率は緩やかに大きくなり、そこから密着層の界面の深さ2.65 μm にかけて急激に大きくなった。

TEM像では、深さ1.3 μm 周辺を境界として、表面側よりも基材側の柱状晶の回折コントラストが明確になっている。また表面側と基材側の電子線回折像(文献8を参照)を比較すると、基材側ではデバイシェラーリングと回折スポットが明瞭で、fcc相のパターンのみが現れていた。一方、表面側の回折像は輪郭がぼやけており、fcc相だけでなくhcp相のパターンが現れていた。MSE試験と観察結果を総合すると、図4に示す各領域でのエロージョン率の変化のメカニズムは以下のように考えられる。領域(I)では、(AI + Si)濃度の増加とfcc相のみがみられることから、固溶強化およびSi増加によるナノコンポジットの形成によってエロージョン率が低下する。領域(II)では、固溶限を超えた(AI + Si)がfcc相より軟質なhcp相として析出し¹⁰⁾、微細結晶組織が大きく変化することで、エロージョン率が大きくなる。領域(III)では、(AI + Si)の増加により析出するhcp相が飽和し、微細結晶組織の変化が起こらず、エロージョン率が一定になる。

従って、図4からわかることは以下の通りである。

図3 CH₄流量比4, 46, 59%のTiCNとTiNの二層膜の深さ方向のエロージョン率の分布(1.2 μm 多角アルミナ粒子)

図4 AlCrSiN 傾斜膜の表面から深さ方向に対するエロージョン率の変化(1.2 μm 多角アルミナ粒子)

- (1) 傾斜膜内部の(AI + Si)組成比とエロージョン率のそれぞれの分布は対応しないことから、組成比と膜内部の強度は一致していないと考えられる。
- (2) (AI + Si)濃度が大きい場合の膜の強度低下がMSE試験から読み取れる。
- (3) TEM観察等の表面観察・解析とMSE試験結果を融合させると、膜内部の結晶構造と強度の分布を可視化できる。

このように、従来の組成分析等による膜内部の機械的特性分布の推測とMSE試験結果が一致しないことは、傾斜膜や多層膜の内部の機械的特性分布を把握する場合MSE試験が有用であることを示唆している。

5. DLC膜の水素含有量とエロージョン率の関係¹¹⁾

プラズマCVD(以下PCVD)、非平衡マグネトロンスパッタリング(UBMS)、アークイオンプレATING(AIP)法で成膜されたDLC薄膜18種類(PCVD法3種類、UBMS法13種類、AIP法2種類)についてMSE試験を行い、DLC膜の水素含有率と硬さおよびエロージョン率との関係を図5に示す。なお、DLC膜は国内の成膜メーカー数社から入手したものであり、膜厚は0.5 μm ~ 1.5 μm である(AIP法のDLC薄膜は0.2 μm と非常に薄い)。DLC膜の水素含有量はタンデム加速器を用いて弾性反跳粒子検出(ERDA)法で測定した。

エロージョン率は、AIP法のDLC膜の0.001 $\mu\text{m}/\text{min}$ 程度からUBMS法やPCVD法の1 $\mu\text{m}/\text{min}$ 程度まで広範囲に分布した。UBMS法、PCVD法のDLC膜のエロージョン率は水素含有率の増加に伴い増加し、硬さ試験ではほぼ同じ値を示した水素含有率20 at.%以上の範囲でも増加した。成膜方法によらず、水素含有率とエロージョン率の間には良い相関関係がある。エロージョン率は硬さの増加に伴い減少する傾向にあるが、硬さが同程度のDLC膜においてエロージョン率が大きく異なる場合や、硬さが大きく異なるDLC膜においてエロージョン率が同程度になる場合もある。一例として、図中の試料番号AとCではエロージョン率の差が50倍程度にもなる。このようにエロージョン率の変化は硬さだけでは説明できないので、さらに硬さがほぼ同じでエロージョン率が著しく異なるDLC膜A、B、Cについて、ラマン分光計分析やエロージョン面のAFM観察を行った結果、膜の構造や膜質に違いがみられた。水素含有率が異なるDLC膜の表

面特性の比較において、硬さ試験では明確な違いがみいだせない場合でもMSE試験では違いを拡大して評価することが可能である。また、MSE試験からおおよその水素含有率の推定も可能であると考えられる。

6. 硬質薄膜の多面的評価(ポジショニング)¹²⁾

MSE評価試験では、投射粒子の大きさや形状、材質、また投射圧力等の試験パラメータによって、損傷(表面の変形や破壊)の形態が異なる。そのため投射粒子を変えると膜質間の大小関係が異なる場合がある。図6は、TiCN、AlCrN、DLC(Sp³リッチ)の3種類の硬質薄膜について、1.2 μm 多角と3 μm 球形のアルミナ粒子の2種類を投射粒子とし、その他の条件を同じに設定してMSE試験した結果で、それぞれのエロージョン率の逆数を横軸と縦軸にとって図示したものである¹²⁾。各材質の領域(グループ)には成膜条件の違いが含まれるが、横軸では材質の違いにより分布範囲が区切られ同じ材質間の分布幅は狭い。一方、縦軸は材質の違いによる差は明確でないが各材質とも分布幅が大きい。

球形と多角のアルミナ粒子では、質量と形状の違いによる衝突時の発生応力の形態と作用深さが異なる。多角粒子は質量が小さく衝突点面積が狭いことから切削的な作用をする。トライボロジ的に言えば微小なアブレイブ摩耗の形態になり、横軸はそれに対する抵抗(耐性)を示し、各材質固有の性質を示していると考えられる。縦軸の球形粒子は質量が多角粒子の10倍以上で、衝突時の接触面は滑らかな曲面であることから、深く広い範囲に対して衝撃による変形やその繰り返しによる疲労被害の蓄積とき裂の発生・進展を生じさせる。トライボロジ的には衝撃摩耗や衝撃疲労の形態になり、縦軸は材料内部の不均一性(欠陥量)や微小き裂の進展抵抗などを示していると考えられる。

2粒子試験は、材料の「強くて脆い」や「柔らかくて粘い」などの2面性を定量化できることを示唆している。筆者らは、様々な材料の機械的特性の違いを示すため、多角と球形の異なる形状、あるいは約1 μm ~ 50 μm の大きさの2粒子のMSE試験を行い、エロージョン率($\mu\text{m}/\text{g}$)の逆数をMSE抵抗値($\text{g}/\mu\text{m}$)として、グラフの縦軸と横軸に座標配置した図を作成し、MSEマップあるいはMSE形態図と呼ぶ。MSEマップは、金属からセラミックスおよび薄膜など様々な材料

図5 各種DLC膜の水素含有率と硬さおよびエロージョン率の関係(1.2 μm 多角アルミナ粒子)

図6 2粒子試験によるMSEマップ(MSE形態図)

の表面の機械的特性のポジショニングを示している。今後このようなマップを集積することによって、高度な要求を求められている材料に必須となる多面的(相反的特性や非線形的特性など)な特性の把握と比較が可能になり、工業上の利用場面に応じた設計指針の構築に貢献することが期待される。

7. まとめ

薄膜の組成や構造の材料設計、また成膜技術の開発・高度化のためには、薄膜のマクロあるいはマイクロ・ナノスケールの機械的特性を高精度に評価・解析する必要がある。

本稿では、筆者らが開発したMSE評価試験法が薄膜の多面的な機械的特性を評価し可視化できることを述べた。本技術は固体粒子の衝突による表面のマイクロメートルスケールのエロージョンを利用して破壊に対する強度の大小関係を定量的に評価する比較試験法であるが、今後MSE試験条件による表面の破壊形態とそのメカニズムを解明することによっ

て有用性が一層向上することが期待できる。特に、従来の評価法と差別化した評価項目、代表的には薄膜の強度の平面および深さ方向の分布の高分解能での取得、投射粒子や投射条件を変えることにより薄膜およびバルク材料が有する様々な破壊形態に対する強度のポジショニングの取得などにおいて実用上の価値が高まるものと考えている。本稿が、薄膜の機械的特性の多面的な評価において、従来の様々な試験法に加えてMSE評価法の適用に繋がることを願っている。

(Received August 31, 2017)

文 献

- 1) I. M. Hutchings ; *Tribology International*, **31**, (1-3), 5 (1998).
- 2) Y. Iwai, T. Honda, H. Yamada, T. Matsubara, M. Larsson, S. Hogmark ; *Wear*, **251**, 861 (2001).
- 3) 松原 亨, 田中 稔, 岩井善郎, 本田知己 ; 日本国特許, 3356415 (2002).
- 4) 松原 亨, 岩井善郎 ; *トライボロジスト*, **62**, 12 (2017).
- 5) Y. Iwai, T. Matsubara, Y. Hirai, S. Hogmark ; *Lubrication Science*, **21**, 213 (2009).
- 6) 南条吉保, 岡崎健一, 千徳英介, 峠 正範, 岩井善郎 ; 精密工学会誌(掲載決定).
- 7) K. Yamamoto, B. Dong, Y. Iwai ; *International Tribology Conference Hiroshima*, F3-02, p.95 (2011).
- 8) Y. Nanjo, K. Okazaki, E. Sentoku, Y. Iwai ; *Surf. Coat. Technol.*, **291**, 172 (2016).
- 9) 石川剛史, 井上謙一 ; *日立金属技報*, **21**, 59 (2005).
- 10) K. Yamamoto, S. Kujime, K. Takahara ; *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 1383 (2005).
- 11) 岩井善郎, 坂野 薫, 朴 鐘輝, 柴田賢一, 木幡 護, 神田一隆, 宮島敏郎, 橋本賢樹, 石神龍哉, 安田啓介 ; 精密工学会誌, **80**, (8), 771 (2014).
- 12) 松原 亨, 勝俣 力, 岩井善郎 ; 表面技術協会第134回講演大会要旨集, p.220 (2016).