イオンプレーティング法による TiN皮膜のスクラッチ試験における密着性の評価

大 中 年 樹*, 広 橋 光 治**

Evaluation of Adhesion Behavior by Scratch Test for TiN Films by Ion Plating

Toshiki OHNAKA* and Mitsuji HIROHASHI**

Adhesion is one of the most important properties in the field of ceramics coating. To evaluate adhesion, the scratch test is widely used because of its easy operation. Adhesion is generally evaluated by measuring the critical load L_c , but it is well known that L_c depends on many factors such as substrate hardness. However, the dynamical meaning of L_c and the mechanism of coating failure have not been sufficiently clarified.

In this study, scratch tests were carried out on TiN films applied to SKH 51 by ion plating to clarify the relationship between the modes of coating failure and the frictional force, and also some factors that influence the critical load were investigated from the point of plastic deformation. The experimental results obtained were as follows: (1) In the scratch channel, three types of cracks, partial coating loss, and overall coating loss were observed with the increase of vertical load. Partial coating failure involved oblique cracks extending from the edge of the channel. (2) Frictional force changed similar to vibration corresponding to the partial coating loss and increased rapidly corresponding to the overall coating loss. These changes of frictional force enabled the determination of critical load (the load at which partial coating loss starts to develop: L_{c1} and the overall loss load: L_{c2}). L_{c1} and L_{c2} depended on the substrate hardness, while the widths of channels W_{c1} , W_{c2} were almost same regardless of the substrate hardness. (3) L_{c1} depended on coating thickness, while the critical contact angle θ_{c1} was almost same regardless of coating thickness. Furthermore, L_{c1} depended on stylus tip radius R and was proportional to $R^{1/4}$, while the critical contact angle θ_{c1} was almost same.

Key Words: TiN, Scratch Test, Adhesion, Critical Load, Frictional Force

1. 緒 言

PVD法やCVD法によるセラミックコーティングにおいて重要なことは、その皮膜自体が用途に応じた特性(耐摩耗性など)を有していること、そしてその皮膜が母材に強固に密着していることである。今日、このようなコーティング皮膜の密着性を評価する方法として種々の方法がある¹⁾が、スクラッチ試験が多用されている。スクラッチ試験では、密着性は臨界荷重(皮膜のはく離・破損が開始するときの垂直荷重)の大小で評価されているが、臨界荷重は密着性強さ以外の多くの因子、例えば基板硬さ、膜厚、試験条件などに影響される^{2)~4)}。臨界荷重から密着強さを求める式も幾つか提案されている^{5)~8)}が、スクラッチ試験における臨界荷重の力学的意味、評価している密着強さの意味、および皮膜の破損・はく離機構については、まだ解明されていない。

本研究では、イオンプレーティング法によって作製したTiN皮膜についてスクラッチ試験を行い、皮膜破損

形態と摩擦力の関係および臨界荷重に及ぼす基板硬さ、膜厚、圧子先端半径の影響について検討した。あわせて、臨界荷重点に達した時の被覆試料の塑性変形について考察を加えた。

2. 実験方法

2.1 試料と皮膜作製

イオンプレーティング(以下IPと略す)の母材(以下基板と呼ぶ)には、市販の高速度工具鋼SKH 51を用い、寸法を $20 \times 30 \times 5 \text{ mm}^3$ となるように採取し、熱処理(焼入れ 1220°C 、焼戻し $540 \sim 720^\circ\text{C}$)によりHv 374~Hv 854の硬さの異なる試験片を作製した。基板はバフ研磨仕上げ(表面粗さ $R_a 0.1 \mu\text{m}$ 以下)を行い、アセトンを用いて15min超音波洗浄した後、IP処理してTiN皮膜を作製した。

皮膜の作製には図1に示す真空アーク放電型IP装置(神港精機㈱製 AIF-850SB)を用い、図2に示すように基板を自公転させ、全面均一に被覆されるようにした。皮膜作製の工程は真空排気→基板の予備加熱→イオンエッチング→イオン化および蒸着→冷却であり、表1に示す条件で最大膜厚 $3.5 \mu\text{m}$ のTiN皮膜を作製した。なお、成膜過程での基板の温度上昇は基板電圧 V_s によって影響される。ここでは、SKH 51基板の軟化を防ぐた

* 日本高周波鋼業㈱ (〒272-01 千葉県市川市東浜1-1)
Nippon Koshuha Steel Co., Ltd. (1-1, Higashihama,
Ichikawa-shi, Chiba 272-01)

** 千葉大学 工学部 (〒263 千葉県千葉市稲毛区弥生町1-33)
Fac. of Eng., Chiba Univ. (1-33, Yayoi-cho, Inage-ku,
Chiba-shi, Chiba 263)

Fig. 1 Schematic diagram of ion plating apparatus.

Fig. 2 Positions of substrates and vapour source.

めに焼戻し温度の540℃以下に抑制する必要がある、 $V_s = -200V$ で実施した。図3に成膜時間に対する基板温度および膜厚の関係を示す。基板温度は成膜開始後30minまでは上昇し、それ以後はほぼ500℃と一定に保たれていることが確認された。またIP後のSKH 51基板の軟化はほとんどみられなかった。一方、膜厚は実験範囲の時間内では成膜時間にほぼ比例したが、成膜時間が長くなると成膜速度が多少小さくなる傾向がみられた。成膜処理前後のTi重量から求めたTi蒸発量は膜厚に比例し、蒸発量が多くなると水冷の銅製のつば内の液面が凹状に変化することがみられ、この変化が蒸発速度に影響しているものと考えられる。

Table 1 Ion plating condition.		
Pre-heat	Ion etching	TiN deposition
200℃	$V_s = -500V$ Ar 2.7Pa 15min	$V_s = -200V$ N_2 $2.7 \times 10^{-2} Pa$ 15~90min

Fig. 3 Substrate temperature and coating thickness as a function of depositing time.

なお、温度の実測は装置の構成上困難であったため、図2の基板の一つに合金工具鋼SKS3の焼入れ材を用い、その硬さの変化から基板の温度を推定して求める方法を採用した。ここで、SKS3は焼戻し温度の上昇とともに硬さが比較的直線的に低下するため、温度較正が容易なことから採用した。また焼入れ材は、焼戻し時間が長くなると多少軟化度が大きくなる。そこで、成膜時間を考慮して焼戻し時間5、30および60minの較正曲線を作製し、較正した。

2.2 スクラッチ試験

スクラッチ試験の概略図を図4に示す。試験装置はレスカ社製CSR-01を用い、試験時の垂直荷重 F_z と摩擦力 F_y を測定した。用いた圧子は頂角120°の円錐形ダイヤモンドで、先端半径0.2mmのものを標準として用い、他に先端半径の影響を調べるために、0.1、0.3、および0.4mmのものを用意した。スクラッチ試験は無潤滑、連続荷重方式（荷重速度98N/min、最大98N）で行い、また必要に応じて一定荷重方式で実施した。スクラッチ速度は10mm/minと一定にした。

3. 実験結果および考察

3.1 皮膜破損形態と摩擦力

膜厚をほぼ一定とし、硬さの異なる基板上に成膜されたTiN皮膜のスクラッチ試験結果を垂直荷重 F_z に対する摩擦力 F_y の変化(F_z - F_y 図)として図5に示す。なお、同図は繁雑になるため、試料ごとに原点を10NずつY軸方向にずらした。いずれも垂直荷重の増加にともなう摩擦力 F_y の振動が開始する変化(B点)と急激に増

Fig. 4 Schematic diagram of scratch test.

大する変化 (C点) が見られる。また、各々の変化点は基板硬さが大きくなるほど高荷重側にシフトしていることがわかる。

Hv 690 の SKH 51 基板上の皮膜について、図中の A および B~C 点に対応する条痕の SEM 観察結果 (白色部は皮膜がはく離した基板露出部) を図 6 に示す。ただし、図 6 (a) は、B 点よりやや手前の A 点に相当する荷重 $F_z = 20\text{N}$ での一定荷重方式による条痕の先端部である。まず、A 点のように荷重が小さい範囲でも 3 種の形態のクラックが観察される。第一は条痕底部のスクラッチ方向のクラック、第二は条痕内部の斜め方向のクラック、第三は条痕縁部のスクラッチ方向に、もしくは斜め外側に伸びたクラックの 3 種である。さらに、条痕の終端部には大きな皮膜破損が観察され (ただし、破損が発生していない条痕も確認している)、皮膜破損は圧子位置に先行して前方で生じており、またその際に上記の第三のクラックを含む形で発生している。第一のクラックは条

痕の幅方向の引張りによって発生し、第二のクラックについては、圧子の後方でのみ観察されることから、摩擦によるスクラッチ方向の引張りによる¹⁰⁾ものと考えられる。第三のクラックについては生因は不明であるが、CVD 法による TiC/SKD 11 皮膜においても同様のクラックを確認している⁹⁾。圧子前方の皮膜破損については、P. J. Burnett ら^{10), 11)}も確認しており、彼らは、圧子前方の皮膜が圧縮の力を受けて破損するとしている。

図 6 (b) に B 点の条痕写真とその下に摩擦力 F_y を対応させて示す。A 点で観察された皮膜破損が継続的に発生し、これらの皮膜の破損位置と F_y の減少がよく対応している。皮膜破損の断続的な発生が F_y の振動のような変化として現れたことがわかる。B 点からさらに荷重が増加した位置の図 6 (c)~(e) では、荷重の増加とともに破損の大きさは小さくなるが、発生頻度が高くなって破損の間隔が短くなっている。C 点 (図 6 (f)) に至ると、条痕内に皮膜はほとんど残存しなくなり、露出した基板が白く観察される。試験後の圧子先端には基板材料である SKH 51 が凝着しており、圧子先端が直接基板と接触したことにより、図 5 の C 点を越えたところで摩擦力 F_y が急激に増大したことを示していた。

スクラッチ試験においては荷重の増大とともに部分的な皮膜破損と全面的な皮膜破損が生じ、それぞれの破損形態は摩擦力の変化から判別され、またそれに対応する臨界荷重を求めることができる。ただし、基板硬さが低い場合、部分的な皮膜破損に対する F_y の変動は微小であるため、正確に臨界荷重を求めることは困難であった。ここでは、前者の破損に対する臨界荷重を L_{c1} (皮膜破損開始荷重)、後者に対するそれを L_{c2} (皮膜喪失荷重) と呼ぶことにする。

3. 2 臨界荷重に及ぼす基板硬さの影響

基板硬さの異なる TiN 被覆試料について、 F_y - F_z 図から求めた L_{c1} および L_{c2} の基板硬さに対する関係を図 7 に示す。ただし、基板硬さ Hv 558 以下の被覆試料については、顕微鏡観察によって L_{c1} を求めた。 L_{c1} 、 L_{c2} ともに基板硬さの増加とともに高くなり、臨界荷重は基板硬さに依存することがわかる。基板硬さが異なる場合、同一荷重に対する条痕の大きさが異なることは予想される。ここでは、皮膜も含めた条痕全体の大きさを被覆試料の塑性変形の程度とする。この塑性変形の程度を比較するために、臨界荷重 L_{c1} 、 L_{c2} 点における条痕幅 W_{c1} 、 W_{c2} を測定した。結果を図 7 中に併記する。 W_{c1} は W_{c2} よりも当然小さな値となるが、両値とも W_c は基板硬さによらずほぼ一定で、臨界荷重点での被覆試料の塑性変形の度合はほぼ同様であることがわかる。したがって、皮膜破損の臨界荷重点は被覆試料の塑性変形の程度によってほぼ決まるものと考えられる。

Fig. 5 Frictional force vs. vertical force curves of TiN samples with different substrate hardnesses.

Fig. 6 SEM micrographs of channel at point A and from B to C in Fig. 5 : (a) point A under constant load of 20N, (b) point B under about 22N, (c) under about 39N, (d) under about 59N, (e) under about 78N, (f) point C under about 91N.

Fig. 7 Dependences of critical loads and critical widths on substrate hardness.

3. 3 膜厚の影響

臨界荷重 L_{c1} と TiN 皮膜厚さの関係を図 8 に示す。 L_{c1} は膜厚が厚いほど高くなり、膜厚に依存することがわかる。 L_{c1} 点における条痕幅を測定し、 L_{c1} と塑性変形の程度との関係を調べた。また、膜厚が異なるので皮膜／基板界面下の塑性変形の程度についても調べた。なお、塑性変形の程度は便宜上接触角で表すことにした。図 9 にスクラッチ試験過程における圧子直下を断面模式図として示す。同図に示すように、被覆試料の塑性変形の程度を表す接触角を θ_s 、皮膜／基板界面下の塑性変形の程度を表す接触角を θ_i とした。 θ_s は圧子先端半径 R と条痕幅 W がわかれば、 $W = 2R \sin \theta_s$ の関係から求めることができる。 θ_i はさらに膜厚 t がわかれば、後述の式 (2) から求めることができる。図 8 に臨界荷重点 L_{c1} における θ_{cs} および θ_{ci} を併記する。 θ_{cs} は膜厚が厚くなるほど大きくなるが、 θ_{ci} は膜厚に関係なくほぼ一定となっている。これらのことから、膜厚の大小に関係なく θ_i が θ_{ci} に達したときに皮膜の部分破損が発

Fig. 8 Dependences of critical loads and critical contact angles on coating thickness.

Fig. 9 Schematic sectional diagram of channel in scratch direction.

生するものと考えられる。

3. 4 圧子先端半径の影響

同一被覆試料（皮膜厚さ：2.8 μm ，基板硬さ：Hv 854）について先端半径 R の異なる圧子を用いてスクラッチ試験を行い，求めた臨界荷重 L_{c1} ，この時の接触角 θ_{cs} および θ_{ci} と圧子先端半径 R の関係を図10に示す。 R が大きいほど L_{c1} は高くなることがわかる。このような臨界荷重の圧子先端半径 R 依存性は，次のように説明できる。荷重 F_z はマイヤー硬さ¹²⁾の定義に準じて式(1)で表される。

$$F_z = P_m \cdot A_z = P_m \cdot \frac{\pi}{2} R^2 \sin^2 \theta_s \dots\dots\dots(1)$$

ここで， F_z ：垂直荷重， P_m ：マイヤー硬さ， A_z ：圧子接触部の下面投影面積， R ：圧子先端半径である。ここでいうマイヤー硬さは被覆試料の硬さであり，基板硬さそのものではない。式(1)からわかるように， θ_s を一定とすると F_z は R^2 に比例し，臨界荷重 L_{c1} は R のみに依存することになる。しかし，本実験では， L_{c1} は図10中破線で示したように近似的に $R^{1.4}$ に比例する結果となった。一方， θ_{cs} は R が大きくなるほど多少小さく

Fig. 10 Dependences of critical load and critical contact angles on stylus radius.

なっている。これは先端半径の大きい圧子ほど塑性変形の程度が小さいところで臨界荷重点に達することを示しており，その結果 L_{c1} が $R^{1.4}$ に比例する関係となっている。他方，接触角 θ_{ci} は R に関係なくほぼ一定と見なすことができ，臨界荷重点は θ_{ci} で表される界面下の塑性変形の程度に関係すると考えられる。

3. 5 臨界荷重の各因子に対する依存性

これまでの結果で臨界荷重 L_{c1} は基板硬さ，膜厚および圧子先端半径に依存するが，おのおのの L_{c1} に対する臨界接触角 θ_{ci} （界面下の塑性変形を表す）はほぼ一定であることが確かめられた。3.2項では θ_{ci} にふれなかったが，膜厚が一定で W_{c1} がほぼ一定であるから， θ_{ci} もほぼ一定となる。ここでは，臨界荷重の各因子に対する依存性について以下のように接触角を導入して考察した。

接触角 θ_s 。（条痕全体の塑性変形に対応）と θ_{ci} （界面下の塑性変形に対応）間には式(2)の関係が成り立つ。

$$R \cos \theta_{ci} = R \cos \theta_{cs} + t \dots\dots\dots(2)$$

ここで， t ：膜厚であり，式(2)から式(3)が得られる。

$$\cos \theta_{cs} = \cos \theta_{ci} - \frac{t}{R} \dots\dots\dots(3)$$

式(1)と式(3)から式(4)のように，垂直荷重 F_z は θ_i の関数として表される。

$$F_z = \frac{1}{2} P_m \pi R^2 \sin^2 \left\{ \cos^{-1} \left(\cos \theta_i - \frac{t}{R} \right) \right\} \dots\dots\dots(4)$$

基板硬さの影響を調べた実験においては， t および R は一定であるから，式(3)において θ_{ci} が一定の時， θ_{cs} または W_{c1} は一定となり，式(1)から L_{c1} が基板硬さに依存することが説明される。なお，式(1)における被覆試料の P_m は θ_s が約 10° 以上ではほぼ一定であり，基板のビッカース硬さにほぼ比例することを確認している。

Fig. 11 Effect of critical contact angle θ_{c1} on relation between critical load L_{c1} and stylus tip radius R .

膜厚の影響の場合は、基板硬さと R は一定であるから、式(3)において θ_{c1} が一定の時、 θ_{cs} は t が大きくなるほど大きくなり、また式(1)から L_{c1} が膜厚に依存することが説明される。

圧子先端半径の影響の場合は、基板硬さと t は一定であるから、式(3)において θ_{c1} が一定の時、 θ_{cs} は R が大きくなるほど大きくなり、式(1)から L_{c1} が R に依存することが説明される。なお、式(4)からわかるように、 L_{c1} は R^2 に比例しない。式(4)に θ_{c1} を想定して代入し、 L_c と R の関係を求めた計算結果を図11に示す。本実験で得られた曲線は図中の $\theta_{c1} = 5^\circ$ の場合である。 θ_{c1} が大きいほど L_{c1} の高い被覆試料を想定したものであり、どの場合も $L_{c1} = aR^b$ (a, b は定数) のかたちで表されるが、 θ_{c1} が大きくなると b が2に近づくことがわかる。臨界荷重の異なる被覆試料によって b が異なることが推定される。

このように臨界荷重の基板硬さ、膜厚および圧子半径に対する依存性は、臨界接触角 θ_{c1} を一定とみなすことにより、ある程度定量的な解釈が可能である。しかしながら、臨界荷重点における圧子侵入深さが膜厚に満たない場合はこの解釈は成り立たない。また、臨界荷重から求められる密着強さの物理的意味については、現段階ではまだ明らかでない。今後の検討が必要である。

4. 結 言

イオンプレーティング法による TiN 皮膜についてスクラッチ試験を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 垂直荷重が増大するにともなう、条痕部にはまず3種類のクラックが観察され、次に皮膜の部分破損、さらに高荷重側で皮膜の全面喪失が観察された。また皮膜の部分破損は圧子前方の皮膜が条痕縁部の斜め条側に伸びた先行クラックを含む形で発生した。
- (2) 摩擦力は皮膜の部分破損に対応して振動し、全面喪失に対応して急激に増大し、それぞれ皮膜破損開始荷重 L_{c1} および皮膜喪失荷重 L_{c2} として決定できた。ただし、基板硬さが Hv 558 以下の被覆試料の場合、 F_x - F_y 図から L_{c1} を決めることは困難であった。
- (3) 臨界荷重 L_{c1} 、 L_{c2} は基板硬さによって異なり、基板硬さが高いほど高くなるが、条痕の臨界幅 W_{c1} 、 W_{c2} は基板硬さによらず、ほぼ一定であった。
- (4) 臨界荷重 L_{c1} は膜厚によって異なり、膜厚が厚いほど高くなるが、圧子の臨界接触角 θ_{c1} は膜厚によらずほぼ一定であった。
- (5) 臨界荷重 L_{c1} は圧子先端半径 R によって異なり、 L_{c1} は $R^{1.4}$ に比例して増加するが、圧子の臨界接触角 θ_{c1} は R によらずほぼ一定であった。

おわりに、本研究の一部は千葉県工業技術振興センターの研究助成金で行われたものであり、IP装置を借用させていただいた千葉県機械金属試験場、および実験に協力下さった卒業研究生に感謝致します。

(Received October 22, 1993; Accepted January 6, 1994)

文 献

- 1) 金原 繁; 金属表面技術臨時増刊号, 37, 469 (1986)
- 2) A. J. Perry; *Thin Solid Films*, 107, 167 (1983)
- 3) P. A. Steinmann, Y. Tardy and H. E. Hintermann; *Thin Solid Films*, 154, 333 (1987)
- 4) 山本修二, 市村博司; 資源・素材学会誌, 107, 576 (1991)
- 5) P. Benjamin, C. Weaver; *Proc. R. Soc. London. Ser. A*, 254, 163 (1960)
- 6) M. T. Laugier; *Thin Solid Films*, 117, 243 (1984)
- 7) D. S. Rickerby; *Surface and Coatings Technology*, 36, 541 (1988)
- 8) 菊池 章, 馬場 茂, 金原 繁; 真空, 32, 68 (1989)
- 9) 大中年樹, 広橋光治; 精密工学会誌, 58, 87 (1992)
- 10) P. J. Burnett, D. S. Rickerby; *Thin Solid Films*, 154, 403 (1987)
- 11) P. J. Burnett, D. S. Rickerby; *Thin Solid Films*, 157, 233 (1988)
- 12) 山本健太郎, 飯塚幸三; 硬さ, p.17 (コロナ社, 1974)