

## 627 AIP法で作製した窒化クロム膜の優先配向性と残留応力評価

徳島大工 ○日下一也、 徳島大工 英 崇夫

## 1. はじめに

窒化クロム(CrN)膜は硬質で耐摩耗性に優れているため、自動車エンジンのピストンリングやコネクティングロッドへの適用が期待されている材料である。一般に、CrN膜はCVD法またはPVD法で形成される。これらの方法で金属上に薄膜を被覆させると、薄膜内部に大きな残留応力が発生し、割れやはく離の原因となる<sup>2,4</sup>。本研究では、PVD法の一つであるアーク・イオン・プレーティング法によって鉄鋼材料の上に窒化クロム膜を堆積し、得られた膜のヴィッカース微小硬さ、表面粗さ、結晶配向性および残留応力を調べた。変化させた成膜条件は、アーク電流 $I_A$ およびバイアス電圧 $V_B$ である。

## 2. 実験方法

**2・1 試料作製** CrN膜の作製には、AIP装置(神戸製鋼社製AIP201)を用いた。成膜条件を表1に示す。基板材料は $25 \times 20 \times 15 \text{ mm}^3$ の形状の中炭素鋼(JIS: S50C)を使用した。基板表面の算術平均粗さ( $R_a$ )は $0.03 \mu\text{m}$ であった。また、成膜前にはCrイオン照射による基板のクリーニングを行った。

Table 1 CrN coating conditions.

Arc current $I_A$ , A	50, 100
Bias voltage $V_B$ , V	0, -10, -50, -100, -200, -300
Heating temperature, °C	300
$\text{N}_2$ gas pressure, Pa	2.66
Deposition time, min	150
Revolution of table, rpm	3

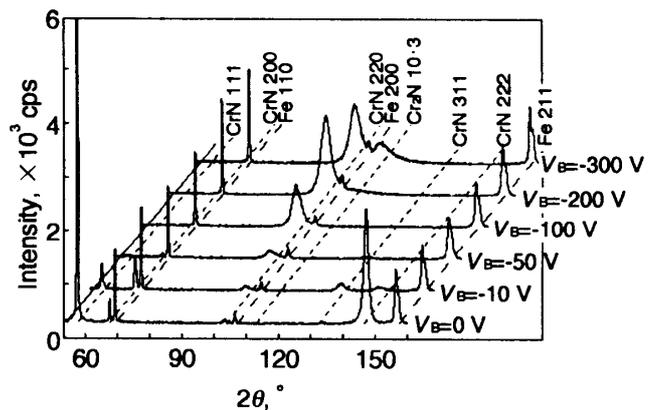
**2・2 CrN膜の応力測定** CrN膜の応力測定には、CrK $\alpha$ 線を用いた。また、AIP法により形成されたCrNは、堆積条件によってランダム配向膜、{100}、{111}および{110}優先配向膜となるので、それぞれの場合に応じて適した応力測定法を用いた。

ランダム配向膜の場合、 $2\theta = 133.0^\circ$ に現れる311回折線を用い、次式により応力を求めた。

$$\sigma = \frac{E}{1+\nu} \frac{\partial \varepsilon_\psi}{\partial \sin^2 \psi}, \quad (1)$$

ここで、 $E$ および $\nu$ は、CrN膜のヤング率およびポアソン比、 $\psi$ は膜表面法線と格子面法線との成す角である。本研究では、 $E$ および $\nu$ の値はそれぞれ $250 \text{ GPa}$ <sup>5)</sup>および $0.22$ <sup>6)</sup>を用いた。また、{100}配向膜の場合、膜中にランダム配向した結晶が含まれていたため、式(1)を用いて残留応力を測定した。

{111}配向膜の場合、222回折線( $2\theta = 146.7^\circ$ )は、 $\psi_1 = 0^\circ$ および $\psi_2 = 70.5^\circ$ の2つの $\psi$ 角で得られるため、次式により応力を求めた<sup>7)</sup>。

Fig. 1 Diffraction patterns of CrN films deposited on steel substrate at  $I_A = 50 \text{ A}$ .

$$\sigma = \frac{E}{1+\nu} \frac{\varepsilon(\psi_1) - \varepsilon(\psi_2)}{\sin^2 \psi_1 - \sin^2 \psi_2}. \quad (2)$$

{110}配向膜の場合、311回折線( $2\theta = 133.0^\circ$ )が、 $\psi_1 = 31.5^\circ$ および $\psi_2 = 64.8^\circ$ の2つの $\psi$ 角で得られるため、式(2)により応力を求めた。

## 3. 実験結果

**3・1 CrN膜の結晶構造** 図1に $I_A = 50 \text{ A}$ で作製したCrN膜のCrK $\alpha$ 線による回折線図形を示す。まず、 $V_B = 0 \text{ V}$ の場合、CrNの回折線は、 $2\theta = 57.2^\circ$ の位置に111、 $2\theta = 146.7^\circ$ の位置に222のみが確認される。 $V_B = -10$ および $V_B = -50 \text{ V}$ ではすべてのCrN回折線が現れ、 $V_B = -100 \text{ V}$ 以上では、 $2\theta = 102.9^\circ$ の位置に220のみが確認される。また、 $V_B = -300 \text{ V}$ では、 $2\theta = 102.9^\circ$ の位置に $\text{Cr}_2\text{N} \cdot 10 \cdot 3$ が確認される。

$I_A = 100 \text{ A}$ で作製したCrN膜は、 $V_B = 0 \text{ V}$ の場合にのみ $I_A = 50 \text{ A}$ のものとは異なる結果が得られた。 $V_B = 0 \text{ V}$ の場合、CrNの回折線は、 $2\theta = 57.2^\circ$ の位置に111、 $2\theta = 67.2^\circ$ の位置に200の強いピークが確認され、その他すべてのCrN回折線も確認された。

したがって、 $I_A = 50 \text{ A}$ 、 $V_B = 0 \text{ V}$ で作製したCrN膜は、基板面法線方向に{111}優先配向する。 $I_A = 100 \text{ A}$ 、 $V_B = 0 \text{ V}$ で作製したCrN膜は{100}配向となり、 $V_B = -10$ 、 $-50 \text{ V}$ で作製したCrN膜はランダム配向となる。さらに、 $V_B \leq -100 \text{ V}$ で作製したCrN膜は{110}配向となる。

**3・2 CrNの膜厚** 図2にCrNの膜厚とバイアス電圧の関係を示す。負のバイアス電圧の増加とともに膜厚が減少することが分かる。また、アーク電流を2倍にして成膜すると、膜厚は2倍になる。

**3・3 CrN膜の硬さ** Vickers微小硬度計により硬さ試験を行った。ドロップレット<sup>8)</sup>のない平らな面を選んで、 $9.8 \text{ mN}$ の加重を25秒間負荷した。10回の測定の実験値をCrNの硬さと定義した。図3にCrNの硬さとバイアス電圧の関係を示す。 $V_B = 0 \text{ V}$ で作製した場合、CrN膜の硬さは最小値を示し、 $V_B \leq -10 \text{ V}$ では、

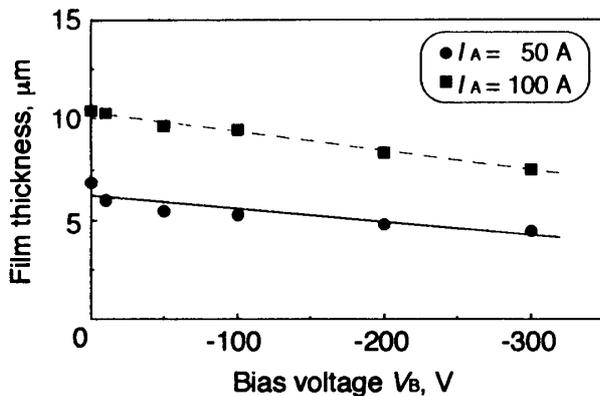


Fig. 2 Thickness of CrN films as function of bias voltage.

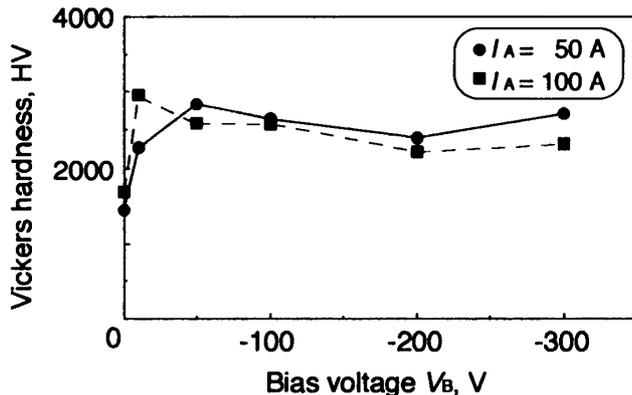


Fig. 3 Effect of bias voltage on Vickers micro-hardness of CrN film.

ほぼ一定の約 2800 HV の値となった。堆積前の鉄鋼基板の硬さは約 200 HV であるため、CrN 膜を被覆することにより硬さが大幅に向上したと言える。

**3・4 CrN 膜の表面粗さ** それぞれの試料で 5 回ずつ粗さ計による算術平均粗さ ( $R_a$ ) 測定を行い、最大値と最大値を除いた平均値を表面粗さと定義した。測定におけるカットオフ値は 0.8 mm で、評価長さは 10 mm である。図 4 に CrN 膜の表面粗さとバイアス電圧の関係を示す。膜表面は、負の  $V_B$  バイアス電圧の増加にともない滑らかになる。また、 $V_B \geq -100$  V 領域では、 $I_A = 50$  A で作製した膜の表面は、 $I_A = 100$  A よりも滑らかになる。反対に、 $V_B < -100$  V 領域では、 $I_A = 100$  A で作製した膜表面の方が滑らかになる。

**3・5 CrN 膜の残留応力** 図 5 は、CrN 膜の残留応力のバイアス依存性を示す。 $V_B = 0$  V で作製した CrN 膜の残留応力は約 0 Pa で、負の  $V_B$  の増加にともない圧縮残留応力が増加する。 $V_B = -100$  V で最大圧縮応力となり、それ以降では負の  $V_B$  の増加にともない圧縮残留応力は減少する。 $I_A = 50$  A で作製した膜の圧縮残留応力は、 $I_A = 100$  A で作製した膜よりも大きくなった。

#### 4. 考察

アーク電流  $I_A$  は、アーク放電によって形成された  $\text{Cr}^+$  の数に比例する。したがって、高  $I_A$  では基板に飛来する  $\text{Cr}^+$  の数が多くなるので膜厚が大きくなる。また、バイアス電圧  $V_B$  を大きくすると、基板に飛来する  $\text{Cr}^+$  の

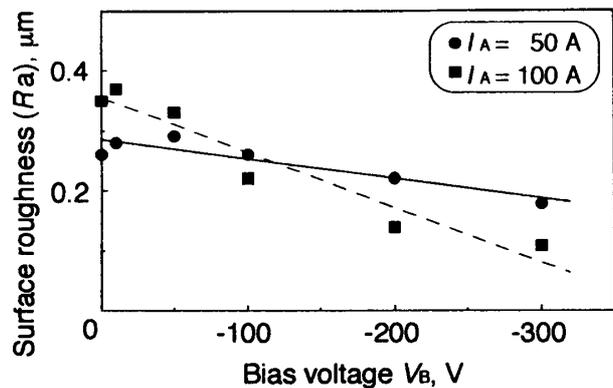


Fig. 4 Relationship between surface roughness of CrN films and bias voltage.

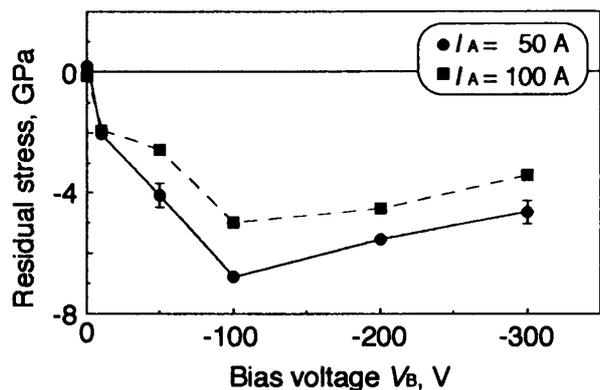


Fig. 5 Effect of bias voltage on residual stress in CrN films.

速度が大きくなる。したがって、高  $V_B$  では  $\text{Cr}^+$  によるエッチングが生じるため、CrN の膜厚は小さくなる。

CrN 膜に圧縮応力が発生する理由は、 $\text{Cr}^+$  の peening 効果によるものと考えられる。 $V_B$  を大きくすると、より大きな運動エネルギーを持った  $\text{Cr}^+$  が飛来するため、peening 効果が大きくなる。ゆえに、CrN 膜の圧縮残留応力が増加する。しかし、高  $V_B$  領域では、CrN 膜中に  $\text{Cr}_2\text{N}$  結晶が形成されるため、これが原因で圧縮応力が緩和したのではないかと考えられる。

#### 参考文献

- 1) 山本英継, 日向哲, 松井利治, 桜田徹, (社)自動車技術会・学術講演会前刷集, **934**, 89(1993).
- 2) C. J. Sute, J. B. Cohe, J. Mater. Res. **6**, 950(1991).
- 3) I. C. Noyan, C. C. Goldsmith, Adv. X-ray Anal. **34**, 587(1991).
- 4) 松英達也, 英 崇夫, 池内保一, 材料, **44**, 1121(1995).
- 5) 山本兼司, 佐藤俊樹, 岩村栄治, 表面技術, **50**, 52(1999).
- 6) I. A. Sue, A. J. Perry and J. Vetter, Surf. And Coat. Tech., **68/69**, 126(1994).
- 7) 英 崇夫, 日下一也, 日本機械学会材料力学部門講演会講演論文集, **8**, 316(1994).
- 8) 姜 求賢, 醍醐幸男, 内田裕久, 黄 燕清, 表面技術, **45**, 95(1994).