

報 文

窒化チタンを被覆した炭化タングステン-コバルト合金の
残留応力測定に対するインプレーン X 線回折法の適用鷹合 滋樹^①, 安井 治之^①, 粟津 薫^①, 佐々木敏彦^②,
広瀬 幸雄^③, 桜井 健次^③

本研究では、化学的蒸着により作製した TiN コーティング炭化タングステン (WC) -Co 超硬合金の残留応力を測定するためインプレーン回折方法を適用した。本法により、膜のみの回折像を基板からの影響をうけることなく得ることができた。はん用の X 線回折計の場合、試料に対する X 線の侵入深さは数 μm であるが、表面すれすれの X 線入射によって、約 0.2 μm の深さの情報を得ることができる。それぞれの手法を組み合わせることで、膜の深さ方向の残留応力分布を評価することができた。また、結晶配向をもつ膜に対しても本手法は面内角が一定である本手法は、回折強度の不均一さの影響を受けにくいことが分かった。TiN 膜には膜と基板の界面付近において機械的性質及び熱膨張率のミスフィットの影響による引張の残留応力が発生しており、その分布は深さによって異なっていることが分かった。

1 はじめに

Ti 系化合物コーティングによる表面改質は、工具や各種金型部品の耐摩耗性、耐疲労強度特性を向上させるための技術として活用されている¹⁾²⁾。ところが成膜時や使用中の外部負荷環境による残留応力・ひずみの発生が、膜の剥離やき裂の発生(進展)に影響し、材料の寿命を縮める恐れがあり、その解明が重要事項となっている^{3)~5)}。特に CVD (化学的気相蒸着法) -TiN を被覆した超硬合金の場合、成膜時に発生する引張応力との関係を明らかにする必要がある⁶⁾。

一方、薄膜の残留応力測定法は、X 線回折を利用した X 線応力測定法が中心であり、非破壊でその値を直接求めることができる⁷⁾。また、薄膜特有の集合組織をもつ複雑な材料に対しても種々の解析法が提案されている^{8)~10)}。しかしはん用の X 線装置 ($\theta \sim 2\theta$ 走査) の場合、金属材料等に対する侵入深さは数 μm のため厚さ 1 μm 以下の薄膜や極表層部の情報の評価にはおのずと限界がある。このような問題に対し、試料表面すれすれに X 線を入射させるインプレーン面内回折法(以下 In-plane)を使うことで、はん用機では測れなかった領域の残留応力測定が可能となる。In-plane 法のこれまでの主な適用例としては、Cu 板の応力測定¹¹⁾、ハードディスクや DVD 等記録媒体の結晶

構造評価¹²⁾に使われているが、配向性をもつ薄膜材料や実機材の応力測定に対する検討は十分されていない。

本研究では CVD-TiN 膜を被覆した炭化タングステン (WC) -Co 超硬合金に対し、In-plane 測定に必要な回折条件等の基礎的事項の検討を行うとともに、従来の X 線応力測定法である $\sin^2\psi$ 法との組み合わせによる膜中の残留応力分布測定で得られた知見について報告する。

2 実験方法

2.1 試料及び試験片

試験片には CVD で TiN を被覆した超硬合金 (WC-Co11mass%) を用い、Fig. 1 のような円板形状とした。本試料の膜部分の厚さは 3 μm であり、鏡面仕上げした WC-Co 合金の成膜後の残留応力を測定した。使用したガスは CH_4 、 TiCl_4 、 N_2 及び H_2 であり、成膜温度は 1293 K

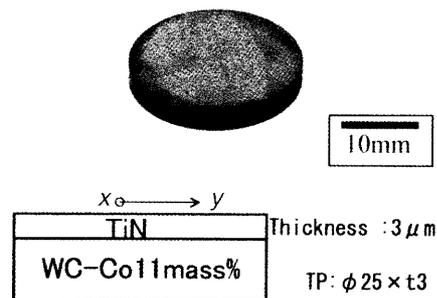


Fig. 1 Illustration of specimen

^① 石川県工業試験場: 920-8203 石川県金沢市鞍月 2-1

^② 金沢大大学院自然科学研究科システム創成科学専攻: 920-1192 石川県金沢市角間

^③ 独立行政法人物質材料研究機構: 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

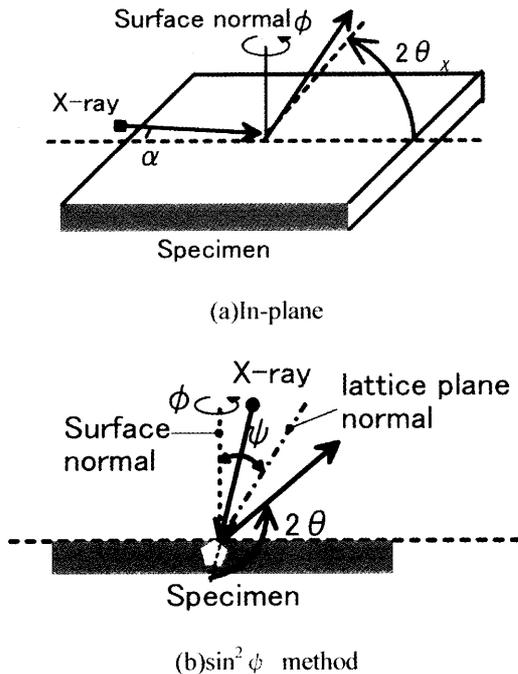


Fig. 2 X-ray optics coordinate system of measurement

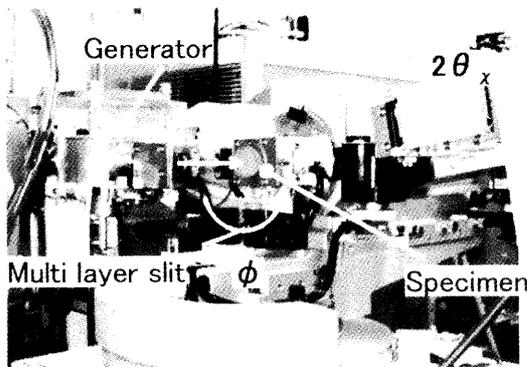


Fig. 3 Overview of measurement instruments

とした。

2.2 X線回折の測定

In-plane法はFig. 2 (a)に示すように全反射を生じる極低角度のX線入射によって試料表面すれすれからの回折を得る方法である。このことがFig. 2 (b)のような従来の ψ 角(入射角)基準法とは異なる。このため、精度の高い平行ビームを要し、ゴニオメータの構造もはん用機とは異なっている。本研究に用いたX線装置はリガク製ATX-2000を用いた。装置の外観はFig. 3の通りである。本実験では、Cu-K α 線を回転対陰極型X線発生装置にて使用し、電圧40 kV、電流80 mAの条件とした。主な測定条件はTable 1に示した。回折角 2θ については高角度

Table 1 X-ray stress measurement conditions (In-plane)

Radiation	Cu-K α
Wavelength/nm	0.154
Radiation filter	Monochromator
Tube voltage/kV	40
Tube current/mA	80
Highness slit/mm	2
Divergence slit/mm	0.05
Incident angle/deg	0.25
Take-off angle/deg	0.25
Diffraction/hkl	TiN(220)
Fixed time/sec	60
Detector	Scintillation counter

Table 2 X-ray stress measurement conditions ($\sin^2 \psi$ method)

Radiation	Cr-K α
Wavelength/nm	0.229
Radiation filter	V
Tube voltage/kV	30
Tube current/mA	20
Irradiated area/mm ²	2mm dia.
Diffraction/hkl	TiN(311)
Fixed time/sec	300
Detector	PSPC

側のほうが、ひずみ(格子面間隔)の変化に対する変化が大きい(感度が大きい)ため望ましいのであるが、回折強度も考慮し、TiN(220)面を採用した。また、平行性に優れたビームを実現するため入射側に人工多層膜放物面ミラーを水平発散抑制用として使用し、 0.05×2 mmのビーム形状とした。回折側には垂直発散防止用としてソーラスリット0.1 degを用いた。X線入射角 α には全反射付近の0.25 degとし、取り出し角も同一角度とした。なおX線応力測定法($\sin^2 \psi$ 法)における入射角 ψ_0 と α の間には $\psi_0 = 90 - \alpha$ の関係がある。本実験のIn-plane法による侵入深さは、TiNの場合、侵入深さは約0.2 μ mとなる¹³⁾。回折図形は面内回転角 ϕ について+90から-90 degまで計9点測定した。得られた回折プロファイルからのピーク位置は半価幅中点法によって決定した。

従来の $\sin^2 \psi$ 法では、位置敏感型比例計数管(PSPC)を搭載した微小部X線応力測定装置(リガク製PSPC/MSF型)を用い、TiN(311)面を選択した。測定条件はTable 2に示すように、特性X線はCr-K α とした。

2.3 X線回折による残留応力解析

ブラッグの条件(次式)より測定した回折角 θ から結晶の格子面間隔 d を求めることができる。

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (1)$$

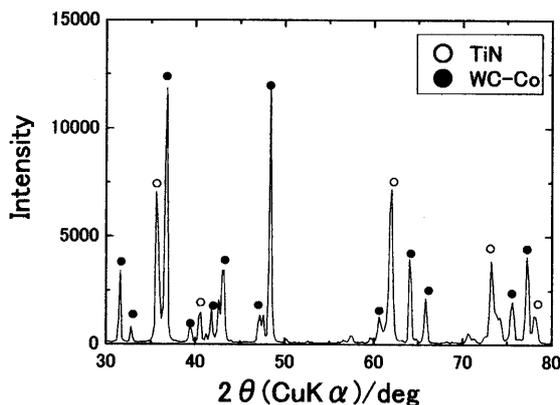
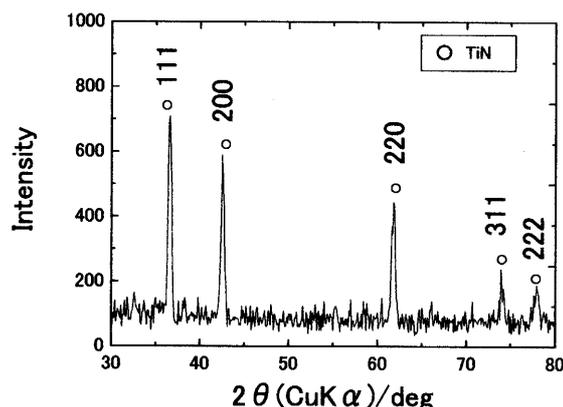


Fig. 4 X-ray diffraction pattern

Fig. 5 In-plane diffraction pattern ($\alpha = 0.25\text{deg}$)

すなわち格子面ひずみ ε は回折角 θ と無ひずみ時の回折角 θ_0 との関係は次式となる。

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d_0} = -\cot\theta_0 \cdot (\theta - \theta_0) \quad (2)$$

そして、フックの法則と Fig. 2 のような方向余弦（試料座標系と結晶座標系との関係： ϕ , ψ ）により次の基礎式が成り立つ⁷⁾¹⁴⁾。

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} (\sigma_x \cos^2\phi + \tau_{xy} \sin 2\phi + \sigma_y \sin^2\phi) \sin^2\psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_x + \sigma_y) \quad (3)$$

これらの関係を利用すれば、 ψ 角基準法（入射角基準：従来の $\sin^2\psi$ 法）の場合、 $\sin^2\psi$ と $\varepsilon(\theta)$ の関係（勾配及び切片）から残留応力を求めることができる。

一方、 ϕ 角基準法（面内角基準：In-plane 法）の場合、垂直応力 σ は次式により、 $\cos^2\phi$ 及び $\sin^2\phi$ と $\varepsilon(\theta)$ の関係から求まる¹¹⁾。同様にせん断応力 τ も次式の関係より求めることができる。

$$\frac{1}{2} (\varepsilon_{\psi, \phi > 0} + \varepsilon_{\psi, \phi < 0}) = (\sigma_x + \sigma_y) \left(\frac{1+\nu}{2E} \sin^2\psi - \frac{\nu}{E} \right) + (\sigma_x - \sigma_y) \left(\frac{1+\nu}{2E} \sin^2\psi \right) \cos 2\phi \quad (4)$$

$$\frac{1}{2} (\varepsilon_{\psi, \phi > 0} - \varepsilon_{\psi, \phi < 0}) = \tau_{xy} \left(\frac{1+\nu}{E} \sin^2\psi \right) \sin 2\phi \quad (5)$$

3 結果及び考察

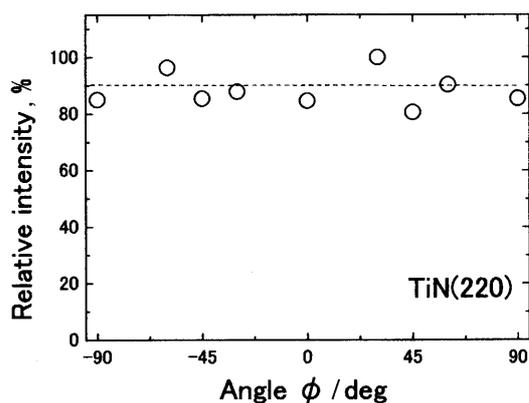
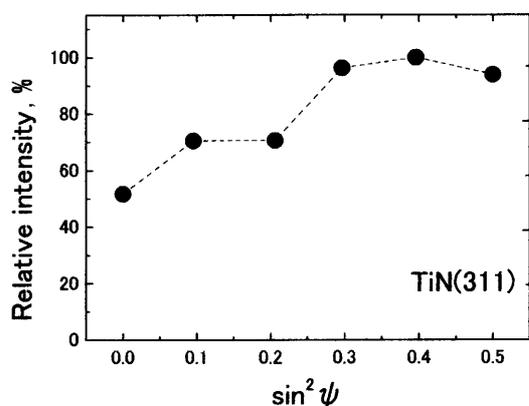
3.1 回折プロファイル

はん用の X 線回折装置で測定した回折プロファイルを図 4 に示す。はん用機の場合、WC-Co 基板及び TiN 膜いずれの回折線も検出されることが分かる。WC は六方晶のため、回折ピークの数が多く、薄膜のそれと重なるためピーク決定が困難となり、異種材料の吸収係数をもつことにより S/N 比の低下の原因となりうる。これに対し In-plane 法により得られた結果を図 5 に示す。この方法では表面すれすれの回折 X 線を入射角 α と同じ角度で取り出すことから、はん用機に見られた WC 基板や Co の回折図形は消失しており、TiN 膜のみの情報を得ることができる。回折強度に着目すると TiN(111) 面及び TiN(220) 面が比較的強く、 $\langle 111 \rangle$ 及び $\langle 110 \rangle$ に対し優先方位をもっていると考えられる。

Fig. 6 (a) には、TiN(220) 面の面内角 ϕ ごとの回折強度を示した。回折強度は積分強度を利用し、最大値に対する割合で表した。図より回折強度は面内においてほぼ一定で、偏りはほとんどないことが分かる。このように一般に優先配向をもつ薄膜材料に対しても本法は表面に対する入射角、回折角が一定であるため、いずれの入射角においても回折プロファイルを均一に得ることができる。

Fig. 6 (b) は微小部 PSPC 応力測定機により測定した TiN(311) 面の $\sin^2\psi$ 法の各 ψ における回折強度の分布を示す。本機の場合、入射角が In-plane 型に比べ大きく、基板である WC 基板の回折図形の混在もみられていた。しかし、TiN は (311) 面が孤立ピークであり、回折強度及びピーク位置を測定することができた。

In-plane 法によるそれと比較すると、強度は ψ によって変化し、ある角度によっては極大値をもっている。これは X 線入射角を傾けることにより侵入深さが小さくなり、膜の情報の重みが増加することや、優先方位によって特定

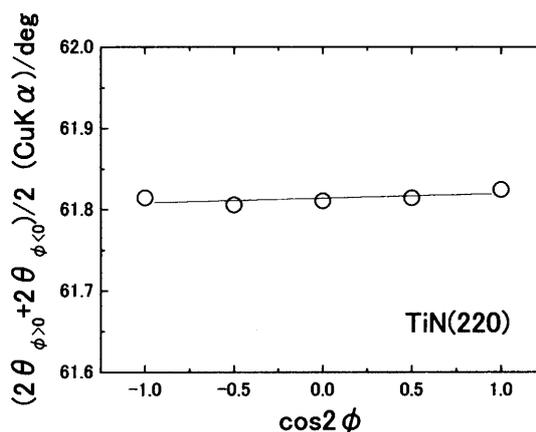
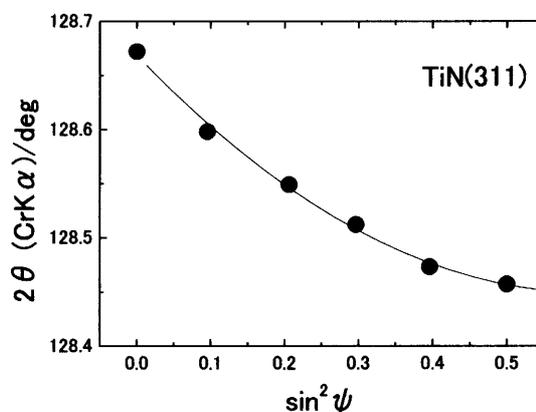
(a) ϕ angle(b) ψ angleFig. 6 X-ray relative intensity vs. angles ϕ and ψ

の回折強度のみ強くなることに起因している。このような傾向が顕著になれば $\sin^2\psi$ 法による応力測定ができなくなる。

3.2 各入射角における回折角度

残留応力の決定には In-plane 法に適した測定原理である ϕ 角基準法を利用した。 $\sin^2\psi$ 法のように ψ を基準として応力を求めるかわりに、面内角 ϕ を基準として行う。 ϕ は X 線侵入深さに無関係であるので、 ψ を一定とした状態で X 線ひずみの変化を求め、それより応力を決定する。この場合 ϕ の正負の X 線ひずみ（または回折角度）は $\cos 2\phi$ に対して直線関係となり、その勾配及び切片が応力に比例する。 Fig. 7 (a) は入射角 0.25 deg について、それらの関係を求め、図示した結果を表している。これらは直線関係をもっていることが分かる。この近似した直線の勾配及び切片より、先述した関係式から垂直応力及びせん断応力成分を求めることができる。

Fig. 7 (b) には ψ 角基準法における入射角 ψ と回折角 2θ の関係を示した。これらの関係では下に凸の湾曲を示していることが分かる。このような傾向は、深さ方向にお

(a) $2\theta - \cos^2\phi$ diagram(b) $2\theta - \sin^2\psi$ diagramFig. 7 Relation between diffraction angles 2θ , ϕ and ψ

いて応力勾配（不均一な応力分布）をもつ場合に見られる。つまり、本材料は表層付近の情報である高角 ψ 付近では、その勾配が小さく、残留応力も小さくなっていると推定できる。

3.3 TiN 膜内の深さ方向における残留応力分布

ϕ 角基準法及び $\sin^2\psi$ 法により残留応力を求め、それぞれの比較を行った。ここで必要となる X 線の弾性定数（材料全体の機械的ヤング率及びポアソン比とは異なる結晶の弾性定数）については TiN 単結晶の弾性定数¹⁵⁾から Kröner モデル¹⁶⁾を利用して計算した (220)面の値を用いた。ヤング率 E は 425 GPa, ポアソン比 ν は 0.201 であった。また、式(2)の d_0 となる無ひずみ時の値には TiN 粉末から測定した $2\theta_0$ を格子面間隔の値を使った。両手法は試料に対する侵入深さが異なるため、それぞれの有効侵入深さに対して測定値を Fig. 8 にプロットした。図より極表層部においても引張の残留応力が発生していること

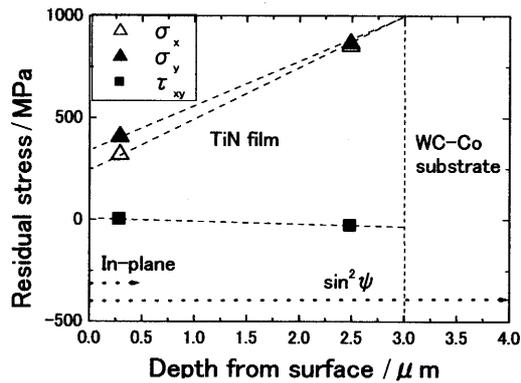


Fig. 8 Depth profile of residual stress in film

が分かる。はん用機による測定結果に比べ本法で得られた値は引張応力が小さくなっている。これは前述したように試料に対する侵入深さの違いが原因として考えられ、極表面層部に向かって引張応力が減少していると推察される。すなわち膜の深さ方向に対して応力勾配を有していると考えられる。この原因として、成膜時にミスフィットの発生が予想される WC-Co 基板と TiN 膜の界面からの距離が異なることが原因として挙げられる。このことは Fig. 7 (b) において $\sin^2\psi$ 線図が湾曲していたことにも対応している。

各応力成分についてみると、垂直応力 σ_x と σ_y はほぼ等しく、せん断応力 τ_{xy} もほとんど 0 に近い。このため膜中の残留応力は、等二軸応力状態になっていることが分かる。この事は ϕ 角の測定点数を減らしたとしても、本材料の膜中の残留応力が推定できることを意味している。

以上の検討により、はん用 X 線回折装置で測定した際、基板材料からの回折線の数が多く、ピーク位置の決定が困難な薄膜材料では、In-plane 法による残留応力解析が有効と考えられる。その上 In-plane 法は表面に対する入射角が一定であるため、結晶の優先配向をもつ（入射角ごとに X 線回折強度が異なる）薄膜の応力測定にも応用が期待できる。また、通常の X 線法 ($\sin^2\psi$ 法) と本法いずれも測定が可能であれば、両手法を組み合わせることで、試料における表面からの深さごとの応力分布を評価する手段として活用することができる。

4 ま と め

(1) In-plane (面内回折) 法によって TiN 膜極表面層の

X 線回折パターンを測定することができた。この場合の X 線有効侵入深さは約 0.2 μm である。

(2) In-plane 法と $\sin^2\psi$ 法を組み合わせることで、CVD-TiN 被覆した超硬合金 (WC-Co11mass%) における表面からの深さ方向の残留応力分布を評価することができた。

(3) CVD-TiN 膜の極表面層の残留応力は引張であり、はん用の X 線装置 ($\sin^2\psi$ 法) による結果と一致していた。しかし絶対値については、面内回折の値が小さくなっており、薄膜には深さ方向に残留応力勾配が存在すると考えられる。

本研究にあたり、超硬合金への CVD コーティングに関して多大なご教示をいただきました(株)サン・アロイ 佐々木 賢氏には感謝の意を表します。

文 献

- 1) 林 宏爾, 鈴木 寿, 土井良彦: 粉体および粉末冶金, **31**, 136 (1984).
- 2) 安丸尚樹, 土田耕三, 佐治栄治, 伊部壽夫: 日本金属学会誌, **56**, 104 (1992).
- 3) 鈴木 寿, 松原秀彰, 松尾 明, 洪水邦夫: 日本金属学会誌, **49**, 73 (1985).
- 4) 英 崇夫, 森口忠和, 日下一也, 松英達也: 材料, **50**, 732 (2001).
- 5) 松英達也, 英 崇夫, 池内保一: 材料, **50**, 707 (2001).
- 6) 山本 勉, 伊藤 亨, 蒲池一嘉: 日本金属学会誌, **50**, 320 (1986).
- 7) 日本材料学会編: “X 線応力測定法”, p. 1 (1981), (養賢堂).
- 8) 田中啓介, 石原啓策: 日本機械学会論文集, **61**, 1971 (1995).
- 9) 英 崇夫, 富永喜久雄, 藤原晴夫: 材料, **42**, 90 (1993).
- 10) 江尻正一, 林 政, 佐々木敏彦, 広瀬幸雄: 材料, **49**, 750 (1997).
- 11) 佐々木敏彦, 飛田一郎, 表 和彦, 広瀬幸雄: 第 37 回 X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, P. 198, (2001).
- 12) K. Omote, J. Harada: *Adv. In X-ray Anal.*, **43**, 192 (2000).
- 13) 理学電機株式会社 X 線研究所編: “X 線回折ハンドブック”, p. 107 (2000), (理学電機株式会社).
- 14) H. Dölle: *J. Appl. Crystallography*, **12**, 489 (1979).
- 15) A. J. Perry: *Thin Solid Films*, **170**, 63 (1989).
- 16) E. Kröner: *Z. Physik*, **Bd151**, 504 (1958).

Application of In-Plane X-Ray Diffraction Technique for Residual Stress Measurement of TiN Film/WC-Co Alloy

Shigeki TAKAGO¹, Haruyuki YASUI¹, Kaoru AWAZU¹, Toshihiko SASAKI²,
Yukio HIROSE² and Kenji SAKURAI³

¹ Industrial Research Institute of Ishikawa, 2-1, Kuratsuki, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-8203

² Department of Materials Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192

³ National Institute for Materials Science, 1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047

(Received 12 December 2005, Accepted 28 April 2006)

An in-plane X-ray diffraction technique was used to measure the residual stress of a CVD (chemical vapor deposition) TiN-coated WC-Co alloy. We could obtain the diffraction pattern from a thin film layer, eliminating that of the substrate. In the case of a conventional X-ray diffractometer, the X-ray penetration depth is about few μm . However, for a grazing incidence beam it is only 0.2 μm . Depth profiles of residual stress in TiN film layer were evaluated by the present method and the conventional $\sin^2\psi$ technique. We concluded that the in-plane diffraction technique enables us to determine the residual stress in a CVD-TiN film having an oriented texture. It was found that the residual tensile stress generated a mismatch of the coefficient of thermal expansion between the film and the substrate.

Keywords : X-ray diffraction ; in-plane diffraction ; TiN film ; chemical vapor deposition ; residual stress ; tungsten carbide-cobaltite.