研究論文

ナノインデンテーション法によるセラミックスコーティング膜の評価

菅沼幹裕*1、行木啓記*2、吉元昭二*2、福原　徹*3

Characterization of Ceramics Coating Films by Means of Nanoindentation Test

Motohiro SUGANUMA*1, Hirofumi NAMEKI*2, Shoji YOSHIMOTO*2 and Toru FUKUHARA*3

Research and Development Division, AITEC*1　Industrial Technology Division, AITEC*2

Tokoname Ceramic Research Center, AITEC*3

ナノインデンテーション法によるセラミックスコーティング膜評価への応用として、金型に使われている窒化チタン（TiN）薄膜の評価を試みた。成膜法や膜厚、基板の種類などが異なるいくつかの TiN 薄膜について P-h 曲線を測定したところ、その中のいくつかの薄膜では侵入量の不連続的変化が観察された。これは、pop-in 現象と呼ばれ、圧子押し込みによる TiN 中の亀裂の生成あるいは基板との界面剥離などが原因と考えられた。この現象を詳細に調べるため、ナノインデンテーション試験と並行してアコースティック・エミッション（AE）の同時計測を行った。この結果、pop-in に伴う AE の発生が確認されたもの、あるいは pop-in が観察されたものの AE は全く検出されなかったものなど、いろいろな場合があることが明らかになった。

１．はじめに

セラミックスコーティングは、広い分野で使用されているが、機器のさらなる高性能化、高効率化に対応するためにコーティング膜に対して要求される信頼性は年々厳しくなっている。高信頼化を効率的に実現するためには、コーティング膜の特性を高精度で評価する技術が必要となる。ナノインデンテーション法は、従来の方法では困難であった薄膜の硬さなどを計測する目的で 1980 年代に開発された新しい技術である。しかし、信頼できる結果を得るためにはまだ解決すべき課題も残されており、薄膜の評価法として広く使われるまでには至ってない。

本研究は、「セラミックスコーティングの高信頼化のための評価技術の開発」を目的に、平成 17 年度からの 2 年間にわたって、(財)ファインセラミックスセンターとの共同研究として行われた。この中で、ナノインデンテーション法に加え、スクラッチ試験やアコースティクエミッション法（以下 AE 法）を併用するなどして、より多面的なコーティング膜の評価を試みてきた。得られた多くの成果[1)2)]の中から、ここでは、金型用として開発された窒化チタン（TiN）コーティング膜の評価結果を述べる。

２．実験方法

評価に用いた試料は、電子ビーム(EB)法またはカソードアークイオンプレーティング (AIP) 法を用いて成膜された数種類の TiN 薄膜で、それらの膜厚や基板の種類などをまとめて**表**に示す。基板の影響を調べるために、ステンレス鋼（SUS304、ビッカース硬さ HV180）または工具鋼（SKH51、焼入れ硬度 HRC62）を基板として用いた。また、TiN 膜の微構造を調べるため、断面の研磨面を SEM により観察した。

表　使用した TiN 薄膜

No.	成膜方法	基板	膜厚(μm)
1	EB	SUS304 (HV180)	2.2
2			4.4
3-1	AIP		5.3
3-2			2
4			4.1
8	EB	SKH51 (HRC62)	4

評価に用いたナノインデンターは、CSIRO 製の UMIS-2000 である。本装置にバーコビッチ（三角錐型）圧子、あるいは先端曲率半径 R_e= 4μm の球形圧子を装着し、負荷および除荷サイクルでの荷重－侵入量曲線（以下、P-h 曲線と呼ぶ）を測定した。試料の硬さ（ナノインデンテーション法では、p_m = 荷重/接触投影面積で定義されるマイヤー硬さが用いられる）を、負荷－部分除荷 P-h 曲線を測定し、Field-Swain の方法[3)]に基づいて解析して求めた。また、解析に必要な圧子先端の実効曲率半径 R_e や接触面積の評価は弾性率既知の溶融石英を用いた。これらの手順の詳細は文献[4)]に述べられている。

*1 基盤技術部（現工業技術部　加工技術室）　*2 工業技術部　材料技術室　*3 常滑窯業技術センター　開発技術室

一方、薄膜の微視的な破壊現象を詳細に調べるため、P-h 曲線の測定に加え、アコースティク・エミッション（AE）も同時に計測した。これをナノ AE 試験と呼ぶ。同時計測を行うために採用した試験片固定方法の概略図を**図 1** に示す。ステージとホルダー間に薄いプラスチックシートを挟み音響的に絶縁させることにより、本体から AE 信号に加わるノイズを著しく減少させることができた。

本研究では、数 10MHz から 1000MHz にわたってほぼフラットな応答特性をもつ広帯域 AE センサーを使用した。センサー出力をプリアンプで 40dB、メインアンプで 40～60dB 増幅した。増幅後の信号はディスクリミネータでエンベロープ検波などの電気的処理を施された後、1 秒ごとの最大振幅（Max.AE）や AE のカウント数などを専用の PC で記録した。ナノインデンテーション試験の開始と同時にこの PC をスタートさせ、両試験の時間軸を一致させた。また、増幅後の AE 信号を PC カード型高速データ収集システム NR350(KEYENCE)で記録して、薄膜の破壊に伴って発生した AE 信号の直接観察を試みた。

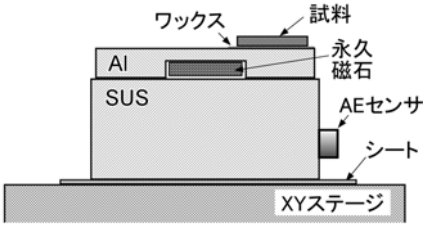

図 1　ナノ AE 試験に用いた試料の固定方法

さらに、ナノ AE 試験後の試料表面をノマルスキー微分干渉顕微鏡で観察し、圧痕の形状や亀裂の有無などを調べた。

3．実験結果及び考察

3.1 薄膜の微構造と硬さ

図 2 は、TiN 薄膜の断面の SEM 像であり、製造法による薄膜構造の違いが観察されている。すなわち、図 2 (a) の EB-TiN（No.2）は欠陥の少ない均質な構造をもつのに対して、図 2 (b) の AIP-TiN（No.3-1）は膜面に垂直方向に伸びた帯状の欠陥が多数観察されており、コーティングされた TiN によく見られる柱状晶からなっているためと考えられる。

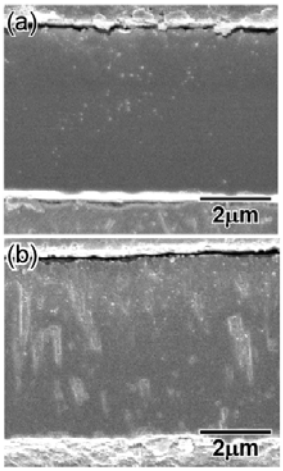

図 2　TiN 薄膜の断面 SEM 像
(a)　EB-TiN　(No.2)
(b) AIP-TiN (No.3-1)

図 3 は、これら二つの

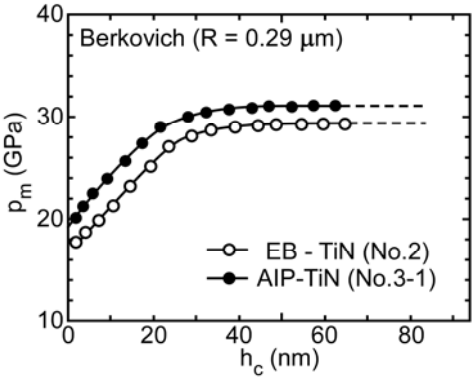

図 3　TiN 薄膜のマイヤー硬さ p_m の接触深さ h_c 依存性

TiN 膜についてバーコビッチ圧子により求めたマイヤー硬さ p_m と圧子の接触深さ h_c の関係を示す。両者とも、$h_c \approx 30$ nm までは圧子先端の丸み（$R \approx 0.3\,\mu$m）による弾性接触のため p_m は増加を示すが、一旦塑性変形が始まるとほぼ一定値を示すようになる。膜厚（4～5 μm）に比べて測定領域は一桁以上小さいため、基板の影響は極めて小さいと予想される。このため得られた硬さは膜固有の値とみなせる。No.2 では p_m = 29 GPa、No.3-1 では p_m = 31 GPa と、EB-TiN に比べて AIP-TiN の方がやや大きな値を示すが、図 2 に示した成膜法による微構造の違いに比べて硬さの違いは小さいと考えられる。

3.2 ナノ AE 試験

図 4 は、薄膜 No.2 について、$R_e = 4\,\mu$m の球形圧子を用いて測定した P-h 曲線の一例を示す。わずかな荷重の増加に対して侵入量 h が急激に増大するステップ状の変化が負荷中に何度か生じている（図中に矢印で示す）。これは pop-in 現象と呼ばれ、既に多くの材料で見出されており、TiN 薄膜の場合には、隣り合う柱状晶界面での亀裂の生成、あるいは膜と基板との剥離などに伴って生じると説明されている[5)～7)]。

この pop-in 現象をさらに詳細に調べるため、P-h 曲線を数値微分して傾き（の逆数）dh/dP を求めた。図 4 に

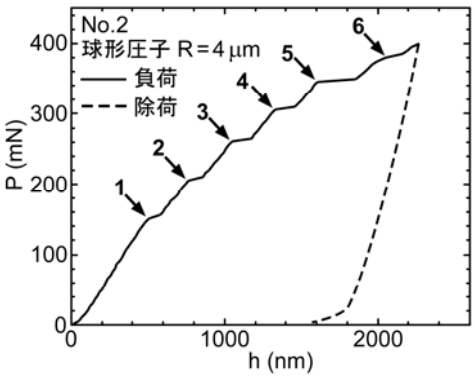

図 4　TiN 薄膜 No.2 で得られた P-h 曲線の一例（pop-in 現象の開始点を矢印で示す）

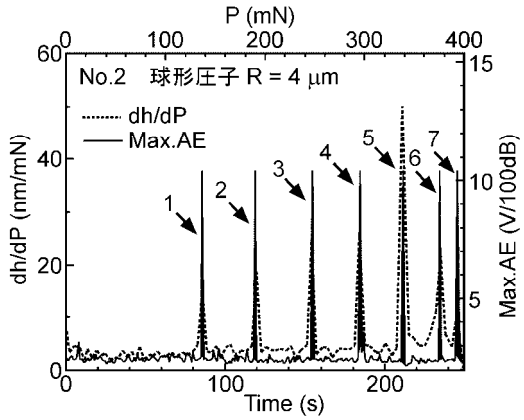

図5 TiN 薄膜 No.2 で得られた微分 P-h 曲線と AE 信号の最大振幅を時間の関数として示す

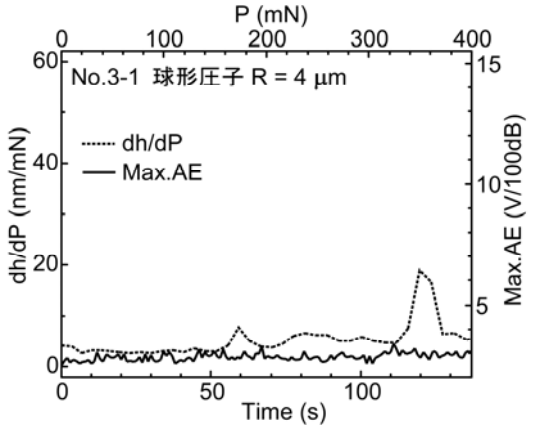

図7 TiN 薄膜 No.3-1 で得られた微分 P-h 曲線と AE 信号の最大振幅を時間の関数として示す

示す P-h 曲線について、得られた結果を時間に対してプロットすると**図5**が得られた。図4の P-h 曲線からは6回の pop-in しか認識されないが、図5のように微分することにより実際には7回生じていることなどが明らかになり、pop-in 現象をより詳細に調べることができる。

AE の発生と pop-in 現象との関係を明らかにするため、ナノ AE 試験の結果を図5にあわせて示す。図から明らかなように、No.2 の場合、各々の pop-in 現象には AE の発生が伴っていることが明らかである。場所を変えてナノ AE 試験を繰り返したが、図5とほぼ同様の結果が得られた。さらに、最初の pop-in は場所によらずほぼ一定の荷重 $P_c \approx 150$ mN で起こることも明らかになった。すなわち、P_c は破壊に対する臨界荷重であるとみなせる。この破壊機構については後で議論する。

TiN 薄膜 No.2 の pop-in に伴って発生した AE 信号の一例を**図6**に示す。約 0.5ms 程続く AE 信号が検出されている。これは、Shiwa ら[8]が Si 上の TiN 薄膜の pop-in に対して検出したものとほぼ同等と考えられるが、彼らはそれぞれの pop-in と AE 信号との対応関係については調べていない。一方、AE 信号は試料の大きさ[9]や検出方法[10]などに依存して変化することが知られており、詳細な解析にはこれらの影響を考慮する必要がある。

上記と同様のナノ AE 試験を、他のすべての TiN 薄膜

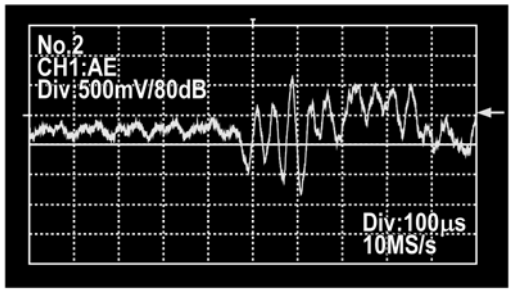

図6 TiN 薄膜 No.2 のナノ AE 試験で観察された AE の愿波形

について行った。上記の EB-TiN 薄膜 No.2 と比較するため、微構造の異なる AIP-TiN 薄膜 No.3-1 で得られた結果の一例を**図7**に示す。No.2 ほど明瞭ではないが、この場合にも pop-in が生じていることが分かる。しかし、この pop-in には AE の発生は伴っていない。場所をかえて同様の実験を行ったが、AE を検出することはできなかった。表1に示すように、膜厚は No.2 とほとんど同じ（No.2 が 4.4 μm に対して No.3-1 が 5.3 μm）にもかかわらず、AE の検出に関しては著しく異なる結果が得られた。

すべての薄膜についてナノ AE 試験を行った結果、pop-in 現象とそれに伴う AE 信号が確認されたもの（No.1 と No.2）、pop-in 現象は観察されたが AE 信号は検出されなかったもの（No.3-1、No.3-2 など）、さらに両者とも検出できなかったもの（No.8）など、成膜方法や膜厚、基板の特性などによりいくつかの場合が明らかになった。

図8は、ノマルスキー微分干渉顕微鏡による観察結果の一例で、$R_e = 4$ μm の球形圧子を最大荷重 400mN で圧入して生じた圧痕の像である。上記の No.2 および No.3-1、さらに比較のため No.1 について示した。図から明らかなように、No.2 と No.3-1 では少なくとも外観上は圧痕および周辺に顕著な違いはなく、図5と図7の違いの原因は明らかでない。これらとは対照的に、No.1 では圧痕周辺に円弧状の多数の亀裂が生じている。

既に述べたように、pop-in 現象は多くの薄膜で見出されている。特に、球形圧子／TiN 薄膜の組み合わせの場合、P-h 曲線には多数の pop-in が生じること[5~7]、圧痕下では柱状晶粒子の界面に沿う多数の亀裂が見出されている。最近、Xie らは、柱状晶構造をもつ TiN 薄膜について、収束イオンビーム（FIB）による圧痕下の精密な断面試料の作製と FE-SEM および TEM による詳細な TiN 膜の変形機構の解析を行い、柱状晶粒子間のすべり

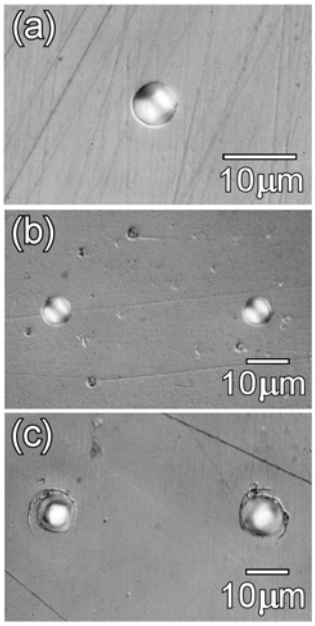

図8　R_e = 4μm の球形圧子を最大荷重 400 mN で押し込んで得られた圧痕の光学顕微鏡像 (a)No.2 (b)No.3-1 (c)No.1

に基づく**図9**のような損傷モデルを提案している[11]。一方、Shiwa ら[8]や Weppelmann ら[6]もほぼ同様な機構により TiN 薄膜の pop-in 現象あるいはそれに伴う AE の発生を考察している。

本研究の場合、柱状晶をもつと考えられるのは AIP-TiN であり、図 9 の損傷モデルに基づけば、顕著な pop-in とそれに伴う大規模な亀裂生成による大きな AE の発生が予想される。これに対して、柱状晶構造のない均一な EB-TiN では pop-in も AE の発生も少ないと考えられる。しかし、今回のナノ AE 試験ではこうした予想とは異なる結果が得られており、図 9 のような単純な損傷モデルでは十分に説明できない。

圧子押し込みに伴う損傷機構を明らかにすることは、セラミックスコーティング膜の特性および耐久性の向上には必要不可欠であり、今後さらに圧子の先端形状の影響を明らかにし、圧痕周辺の亀裂の検出と観察、さらに膜厚や薄膜／基板の密着力の影響などを調べることが必要と思われる。

4．結び

金型用として用いられている成膜法や膜厚が異なるいくつかの TiN 薄膜について、ナノ AE 試験を行った。不連続的に変化する P-h 曲線がいくつかの薄膜で観察され、このような pop-in 現象に AE の発生が伴うもの、AE の発生が全くないもの、pop-in 現象も AE の発生も

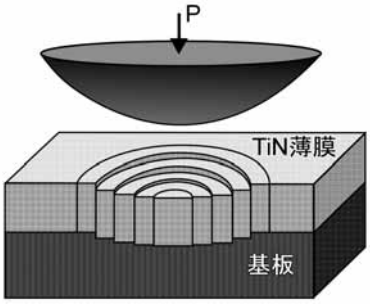

図9　球形圧子の圧入により生じた柱状晶粒子間のすべりによる損傷モデル

ないなど、多くの場合が明らかにされた。このような結果は、これまで提案されている柱状晶 TiN の損傷モデルでは十分に説明できず、さらに詳細な検討が必要である、などの結論が得られた。

謝辞

本研究は、(財) ファインセラミックスセンターとの先端技術共同研究補助事業「セラミックスコーティングの高信頼化のための評価技術の開発」の内容の一部である。また、ユケン工業（株）には試料作製にご協力いただいた。ここで深く謝意を表する。

文献

1) 平成 17 年度「セラミックスコーティングの高信頼化のための評価技術の開発」成果報告書、(財)ファインセラミックスセンター、愛知県産業技術研究所(平成 18 年 3 月)
2) 平成 18 年度「セラミックスコーティングの高信頼化のための評価技術の開発」成果報告書、(財)ファインセラミックスセンター、愛知県産業技術研究所(平成 19 年 3 月)
3) J.S.Field and M.V.Swain : J.Mater.Res., **8**, 297 (1993)
4) M.Suganuma and M.V.Swain : J.Mater.Res., **19**, 3490 (2004)
5) M.V.Swain and J.Menčík : Thin Solid Films, **253**, 204 (1994)
6) E.Weppelmann and M.V.Swain : Thin Solid Films, **286**, 111 (1996)
7) L.W.Ma et al. : Surf.Coat.Technol., **192**, 11 (2005)
8) Shiwa et al. : Surf.Coat Technol., **68/6**, 598 (1994)
9) D. F. Bahn and W. W. Gerberich : J.Mater.Res., **13**, 1065 (1998)
10) N.I.Tymiak et al. : J.Mater.Res., **18**, 784 (2003)
11) Z-H.Xie et al. : J.Mater.Res., **21**, 437 (2006)