

ナノインデンテーションによる SUS304 鋼基板上に作製した CrN 薄膜の硬さとヤング率評価

Evaluations of Hardness and Young's modulus of CrN thin films on SUS304 stainless steel using nanoindentation technique

國次真輔

Shinsuke KUNITSUGU

キーワード ナノインデンテーション / CrN / 硬さ / ヤング率
KEYWORDS Nanoindentation / CrN / Hardness / Young's modulus

要 旨

SUS304 基板上に膜厚の異なる CrN 薄膜を RF マグネトロンスパッタリング装置により作製し、ナノインデンテーションにより硬さとヤング率の測定を行い、押し込み深さと膜厚を考慮に入れた解析により、薄膜の硬さとヤング率の算出を試みた。その結果、硬さに関しては、膜厚により規格化した接触深さ h_c/t に対する硬さの変化から、Tuck and Krsunsky らの関数を用いて、皮膜のみの硬さが算出可能となり、膜厚により硬さは異なり、20~25GPa を示した。ヤング率に関しては、膜厚により規格化した接触半径 a/t に対するヤング率の関係から、5つの関数を用いて解析を行った結果、新たに定義した関数が最も高い相関関係を示し、薄膜のヤング率はポアソン比 0.25 とすると 341GPa を得ることができた。

1 はじめに

CrN (窒化クロム) コーティングは、ハードコーティングの中では比較的硬度ではあるが、摺動性や耐食性、ぬれ性など表面特性に優れていることから、摺動部材や樹脂成型用金型の表面処理として利用されている。現在、高機能化や薄膜化に伴い、薄膜の硬さやヤング率といった機械的特性を知ることが重要となっている。薄膜の機械的特性の評価手法として、ナノインデンテーションが普及しつつある。

しかし、1 μ m 以下の薄膜の場合、測定される硬さとヤング率は基板の影響が避けられない。薄膜の硬さを得るには、膜厚の 1/10 もしくはそれより浅い押し込み深さでなければならないという経験則が存在するが、押し込み深さが浅いと皮膜の表面粗さや圧子の先端形状のばらつきなどによって、測定誤差を生じやすく、正確な測定が困難になる。

そこで本研究では、膜厚の異なる CrN 薄膜を作製し、ナノインデンテーションにより硬さとヤング率の測定を行い、膜厚の影響を考慮に入れた解析により、薄膜の硬さとヤング率の算出を試みた。

2 実験方法

2.1 試料およびナノインデンテーション

CrN 皮膜は、RF マグネトロンスパッタリング装置 (ULVAC 製 SH350E) を使用した反応性スパッタ法により作製した。基板には鏡面研磨した SUS304 を用

いた。成膜条件および膜厚を表 1 に示す。成膜前に Ar によるエッチングを行った。

表1 スパッタリング条件

Target	Cr(99.9%)
RF power (W)	500
DC bias (V)	-50
Ar flow (sccm)	4
N ₂ flow (sccm)	16
Total pressure (Pa)	0.67
Temperature (°C)	250
Film thickness (nm)	218, 416, 935, 1620

ナノインデンテーションは、走査型プローブ顕微鏡 (JEOL 製 JSPM4200) 付属のナノインデンター (Hysitron 社 Triboscope) により行った。Berkovich 型ダイヤモンド圧子を用いて、図 1 に示すように 500 μ N~10mN まで 8 段階の荷重で、負荷荷重の 50% まで除荷を繰り返しながら行った。なお、負荷除荷速度 / 荷重を一定 (0.1s⁻¹) とした。それぞれ測定は、8 回行った。

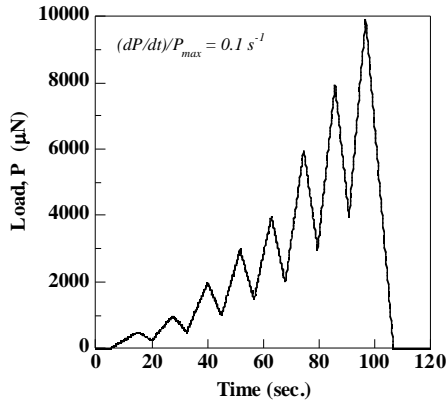


図1 押し込み条件

2.2 O-P法による硬さとヤング率の算出法

硬さおよびヤング率は、荷重-変位 ($P-h$) 曲線(図2)から、Oliver-Pharrによる算出法(O-P法)¹⁾を用いて算出した。図3のように、最大押し込み深さを h_{max} 、圧子(ダイヤモンド)が接触している深さ(接触深さ)と断面積をそれぞれ h_c と A 、材料のコンタクトステイフネスを S 、圧子と試料の複合ヤング率を E^* とすると、

$$A = 24.5 h_c^2 \quad (1)$$

$$S = (2/\sqrt{\pi}) E^* \sqrt{A} \quad (2)$$

が成立する。さらに、圧子と試料のヤング率を、 E_i と E_s 、同様にポアソン比を ν_i と ν_s とすると、ヤング率 E^* の間には次式が成立する。

$$1/E^* = (1-\nu_i^2)/E_i + (1-\nu_s^2)/E_s \quad (3)$$

ここで、 $E' = E/(1-\nu^2)$ とする。

また、最大荷重 P_{max} より硬さ H が次のように評価される。

$$H = P_{max}/A \quad (4)$$

式(1)の A は Berkovich 型圧子が理想形状の場合であるが、現実の圧子は先端曲率を有す。これを補正するため、ヤング率既知の溶融石英を用いて h_c に対する A の補正曲線をあらかじめ作成し、測定に用いた。

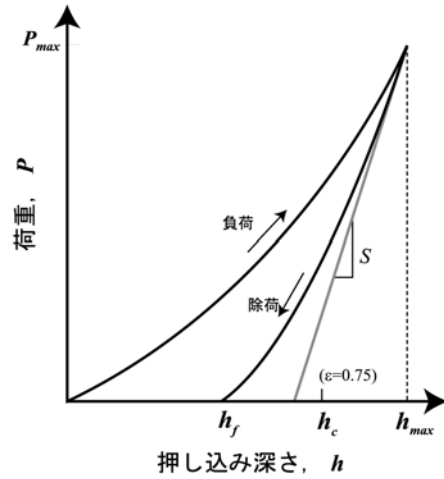


図2 荷重-変位 ($P-h$) 曲線

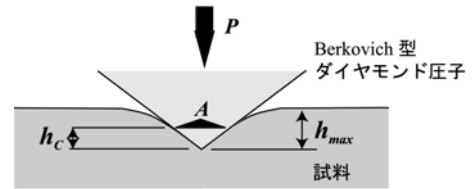


図3 模式図

2.3 基板の影響を考慮した硬さとヤング率の算出法

O-P法により得られた硬さと、膜厚により規格化した接触深さ h_c/t と硬さとの関係から、式(5)に示す Tuck and Korsunsky らの関係式²⁾を用いて薄膜の硬さ H_f を算出した。

$$H = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + (\beta/\beta_0)^X} \quad (5)$$

ここで、 H , H_s , H_f は、それぞれ測定された硬さ、基板の硬さおよび薄膜の硬さである。 β は膜厚により規格化された接触深さ h_c/t であり、 β_0 および X は定数

表2 ヤング率算出のためのフィッティング関数³⁾

Function	Formula ($x=a/t$)	
Reciprocal exponential	$\frac{1}{E'} = \frac{1}{E'_f} + \left(\frac{1}{E'_f} - \frac{1}{E'_s} \right) e^{-\alpha \cdot x}$	
Liner (ISO14577)	$E' = E'_s + (E'_s - E'_f) \Psi(x)$	$\Psi_{lin} = x$
Exponential		$\Psi_{exp} = e^{-\alpha \cdot x}$
Gao		$\Psi_{Gao} = \frac{2}{\pi} \operatorname{atan} \frac{1}{x} + \frac{1}{2\pi(1-\nu)} \times \left[(1-2\nu) \frac{1}{x} \ln(1+x^2) - \frac{x}{1+x^2} \right]$
New		$\Psi_N = \frac{1}{1 + (A \cdot x)^B}$

である。

薄膜のヤング率測定の場合、接触半径 a を膜厚 t で規格化した a/t が用いられている³⁾。しかし、本測定用いている Berkovich 型ダイヤモンド圧子は三角錐であり、接触断面は円とはならないため接触半径 a は求められない。そこで、O-P 法により得られる接触断面積 A を同じ面積の円と仮定し、すなわち $A = \pi \cdot a^2$ とし、 a を $(A/\pi)^{1/2}$ と等価とみなした。測定により得られたヤング率と a/t との関係を、これまで知られている異なる 4 つの関数³⁾と、新たな定義した関数を用いて薄膜のヤング率を算出し比較した。これらの関数を表 2 に示す。ここで E'_s, E'_f は、それぞれポアソン比を含んだ基板および薄膜のヤング率であり、基板および薄膜のヤング率を E_s, E_f 同様にポアソン比を ν_s, ν_f とすると、 $E'_s = E_s / (1 - \nu_s^2)$ および $E'_f = E_f / (1 - \nu_f^2)$ である。

3 結果および考察

3.1 結晶構造と表面粗さ

膜厚が 935nm の CrN 薄膜試料の X 線回折を行った結果を図 4 に示す。一般に用いられる CrN 膜は、CrN、Cr₂N やこれらに Cr が複合した相となっていることが知られている。図 4 から、本条件において作製した CrN 薄膜は、(200) に優先配向した CrN 単相膜であることがわかった。

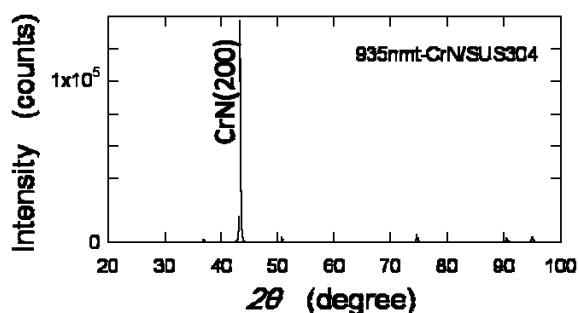


図 4 SUS304 基板上に作製した CrN 膜の X 線回折パターン

次に、同じ膜表面の AFM (原子間力顕微鏡) 像を図 5 に示す。表面の形状は、バイアス電圧によるイオン衝撃を受けているため、凹凸を有していることがわかる。観察面における Ra (算術平均粗さ) は 4.19nm、 Ry (最大高さ) は 21.5nm となった。インデンテーションにおいて表面粗さは測定誤差要因の一つであることが ISO14577⁴⁾ で指摘されている。ここでは「表面粗さがくぼみ深さ h の不確かさに寄与する割合を 5% 未満に維持するには、 h を Ra の少なくとも 20 倍とする」ように設定されている⁵⁾。すなわち、 $h < 20Ra$ の浅い領域では、不確かさが大きいと考えられるので、注意する必要がある。

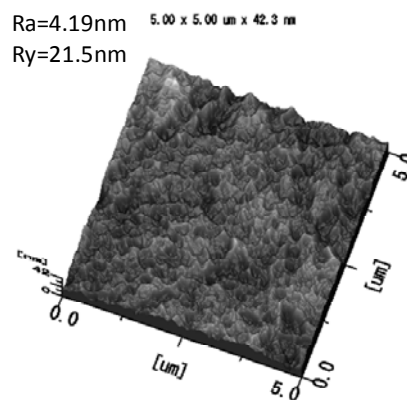


図 5 CrN 膜の AFM 像 (935nm 厚 CrN/SUS304)

3.2 硬さ評価

図 6 に各試料の押し込みにより得られた $P-h$ 曲線を示す。この図から膜厚を薄くすると最大押し込み深さ h_{max} が増大しており、薄膜化により柔らかい SUS304 基板の影響を受けやすいことがわかる。

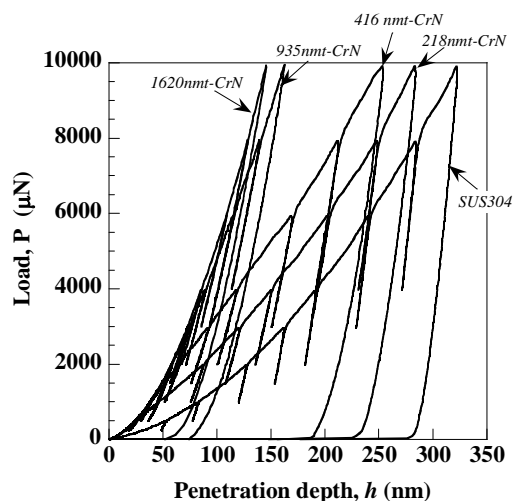


図 6 膜厚の異なる CrN 薄膜の $P-h$ 曲線

図 7 に接触深さ h_c に対する硬さ H の変化を示す。1620nm 厚 CrN 皮膜は、 h_c が 40~100nm の領域でほぼ一定値 24.5GPa を示していることから、この領域では皮膜のみの硬さを示していると考えられる。しかし、40nm より浅い領域では、押し込みが浅くなるにしたがって減少した。これは、表面粗さや圧子先端形状による影響が考えられる。935nm 厚では、 h_c が 90nm 付近を超えると硬さが減少した。このことは、基板の影響を受けない押し込み深さは膜厚の 1/10 以下という経験則の有効性を示している。しかし 416nm、218nm と膜厚が薄くなるにつれて、押し込み初期から基板の影響を受けており、なおかつ測定データのばらつきも大きくなっており、薄膜の硬さを決定することが困難となる。したがって、それぞれの膜厚において基板の影響を考慮する必要がある。

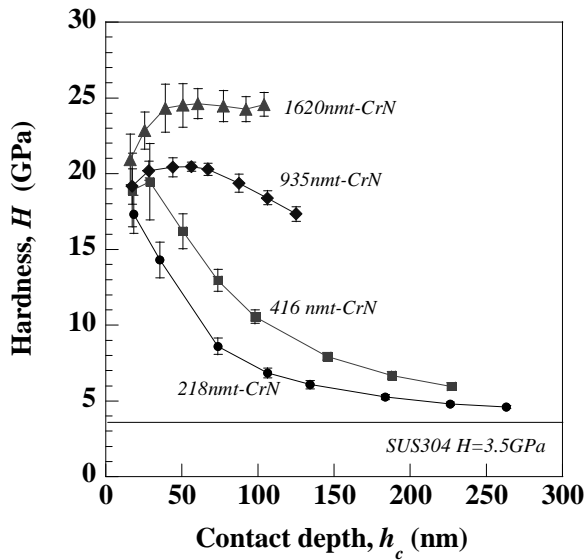


図7 硬さの接触深さ依存性

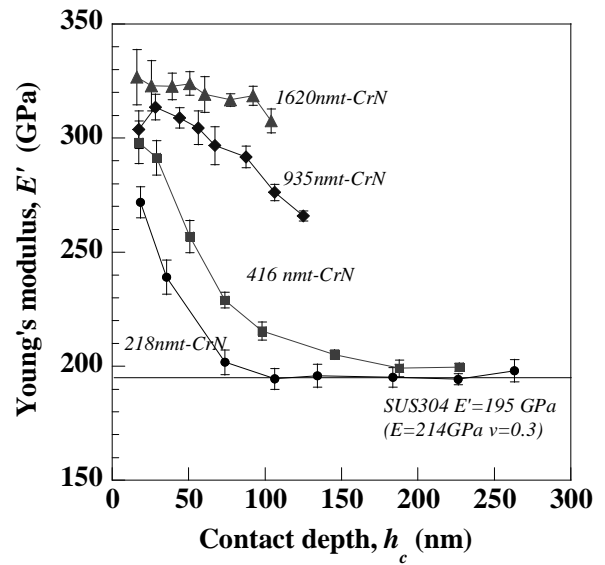


図10 ヤング率の接触深さ依存性

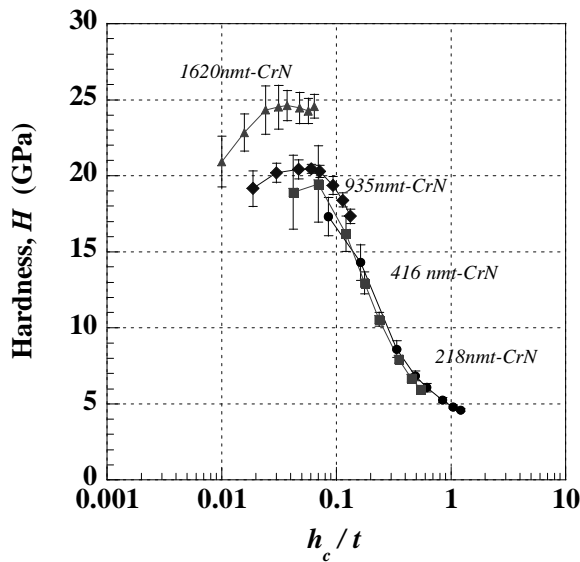


図8 膜厚により規格化した接触深さに対する硬さ変化

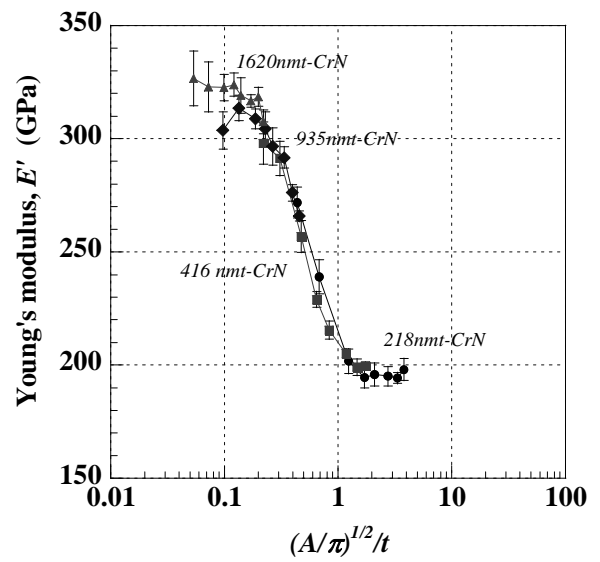


図11 膜厚により規格化した接触半径に対するヤング率変化

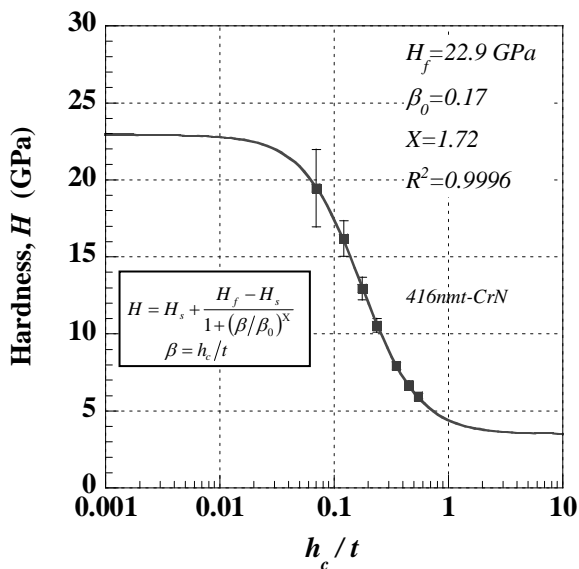


図9 418nm-CrN 膜データに対するフィッティング

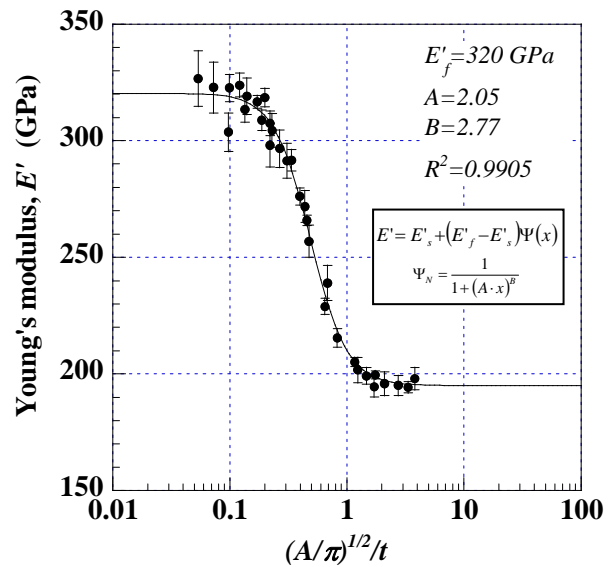


図12 ヤング率データへの新定義関数によるフィッティング

図8に膜厚 t により規格化した接触深さ (h_c/t) に対する硬さ変化を示す。図7と比較すると、膜厚で規格化することで、膜厚が異なっても同じような変化を示している様に見受けられるが、一つの関数として記述できない。そこで、各膜厚について、Tuck and Korsunsky らが示した関数をそれぞれ回帰させた。

図9に416nm厚CrN膜試料のプロットと、フィッティング結果を示す。この図から、硬さは高い相関関係で回帰でき、皮膜のみの硬さ $H_f=22.9\text{GPa}$ を得た。他の試料についての回帰結果を表3にまとめる。いずれの膜厚においても、高い相関関係で回帰できており、さらに膜の硬さ H_f は皮膜ごと異なる値を示した。硬さは一般に、材料の結合性や密度だけでなく、構成される微細組織や欠陥により敏感に変化する。さらに、薄膜の場合は、残留応力によっても大きく変化することが知られている。膜厚に違いによる硬さの差は、作製条件が同じであるが、膜厚により残留応力や組織および欠陥の構造に変化が生じていることによると考えられる。

表3 CrN 薄膜の硬さとフィッティングパラメータ

Thickness of CrN coating (nm)	H_f (GPa)	β_0	X	R^2
1620	24.5	-	-	-
935	20.5	0.20	3.72	0.9782
416	22.9	0.17	1.72	0.9996
218	20.3	0.22	1.68	0.9976

3.3 ヤング率評価

ヤング率の接触深さ深さ依存性を図10に示す。図7の硬さと比較すると、同じ膜厚ではヤング率は硬さより基板の影響を受けやすいことがわかる。

図11に、膜厚により規格化した接触半径 a/t と等価の $(A/\pi)^{1/2}/t$ に対するヤング率を示す。 E' は膜厚が異なってもほぼ一つの曲線上に分布した。硬さの場合と異なりヤング率が膜厚により大きな変化を示さないのは、ヤング率がその原子間の結合状態と結晶構造に関連した物性であり、微細な組織や結果により変化しないことによると考えられる。図12に新たに定義した関数によるフィッティング結果を示す。全領域でよくフィットされており、 E' は 320GPa を示した。表2の5つの関数に対してフィッティングを行った結果を表4に示す。表には、ポアソン比をセラミックスの代表的な値である0.25としたときの薄膜のヤング率も示している。その結果、いずれの関数を用いても 350GPa 前後の値をとったが、新たに定義した関数が最も高い相関関係を示し、 341GPa を得ることができた。

表4 CrN 薄膜のヤング率とフィッティングパラメータ

Function type	E'_f (GPa)	E_f (GPa) ($\nu=0.25$)	R^2	Fitting parameter
Reciprocal exponential	327	349	0.9471	$\alpha=0.44$
Liner	337	359	0.9613	-
Exponential	352	375	0.9706	$\alpha=1.83$
Gao	313	334	0.7777	-
New	320	341	0.9905	$A=2.05, B=2.77$

4 まとめ

SUS304基板上に膜厚の異なるCrN薄膜をRFマグネトロンスパッタリング装置により作製し、ナノインデンテーションにより硬さとヤング率の測定を行い、押込深さと膜厚を考慮に入れ解析により、薄膜の硬さとヤング率の算出を試みた。その結果、次の結果を得た。

- 1) 硬さに関して、膜厚により規格化した接触深さ h_c/t に対する硬さの変化から、Tuck and Korsunsky らの関数を用いて、皮膜のみの硬さが算出可能となり、膜厚により硬さは異なり、 $20\sim 25\text{GPa}$ を示した。
- 2) ヤング率に関して、膜厚により規格化した接触半径 a/t に対するヤング率の関係から、5つの関数を用いて解析を行った結果、新たに定義した関数が最も高い相関関係を示し、薄膜のヤング率はポアソン比 0.25 とすると 341GPa を得ることができた。

参考文献

- 1) W.C.Oliver and G.M.Pharr, J. Mater. Res., 7, 6, 1564-1583 (1992)
- 2) J.R.Tuck and A.M.Korsunsky, D.G.Bhat and S.J.Bull, Surf. Coat. Technol., 139, 63-74 (2001)
- 3) J.Mencik, D.Munz, E.Quandt, E.R.Weppelmann and M.V.Swain, J. Mater. Res., 12, 9, 2475-2484 (1997)
- 4) ISO 14577 : 2002 Instrumented indentation test for hardness and material parameters
- 5) 服部浩一郎, 宮原健介, 山本卓, 材料試験技術, Vol.49, No.4, 223-234 (2004)