

中空陰極放電方式イオンプレーティング法で作製したチタン窒化物皮膜における内部応力と表面粗さの関係

Relation Between Internal Stress and Surface Roughness of Titanium Nitride Films Deposited by HCD Ion Plating

石神 逸男* 三浦 健一** 星野 英光***
Itsuo Ishigami Ken-ichi Miura Hideaki Hoshino
 水越 朋之***
Tomoyuki Mizukoshi

(2008年6月17日 受理)

An experiment was made to elucidate variations in surface roughness of Ti-N films with process parameters: deposition temperature, deposition time, electron beam current, substrate bias voltage, total gas pressure, mixture ratio of nitrogen to argon, distance between the substrate and evaporation source, and inclination of a substrate. Furthermore, an attempt was made to find out factors controlling the roughness and to reveal the relation between the factors and the roughness. The Ti-N films were deposited onto SKH51 substrates. A main constituent in the films was TiN. A surface roughness tester is contact type, of which the stylus tip has a 5 μm radius. No accounting for changes in the roughness existed based on material characteristics such as phase, chemical composition, and grain size. Deposition in a lower temperature range brought about excess surface roughening due to flaking and the formation of cracks which might be given rise to compressive stress in the films. Comparison of smooth surfaces free from the above shape defects revealed that the film of a stronger (*hkl*) fiber structure possessed a smooth surface. The strain $\epsilon^{\prime 33}$ normal to the film surface was measured using an X-ray diffraction technique, revealing that the $\epsilon^{\prime 33}$ values depended on crystal orientations of the film surface planes. Changes in the surface roughness can be interpreted in terms of a difference in strain of columnar grains perpendicular to the substrate surface, for TiN films.

キーワード:HCD方式イオンプレーティング,チタン窒化物皮膜,成膜条件,表面粗さ,内部応力,柱状晶,優先方位,組織係数

1. はじめに

工具や金型などの耐久性を向上させるのに硬質化合物被覆が盛んに行われている。種々の被覆法のうち物理蒸着 (PVD) 法は低温での処理が可能で、多種類の皮膜を形成できる利点を有している。中でもイオンプレーティング法は他の PVD 法にくらべて皮膜と被処

理材との密着性が良好なため広く使われている。しかし、処理に関わる因子が非常に多く、それら因子と膜質との関連性は未だ十分には解明されていないのが現状である。筆者らは中空陰極放電 (HCD) 方式イオンプレーティング法で作製したチタン窒化物皮膜について、プロセスパラメータと膜質との間に潜在する材料学的因子を特定し、それら因子とプロセスパラメータとの関係を明らかにしてきた¹⁻⁹⁾。そのうえで耐食性や耐摩耗性を向上させるための指針の提示や具体的な被覆方法の提案を行った⁹⁻¹³⁾。

* 次長

** 機械金属部 金属表面処理系

*** 機械金属部 金属材料系

ところで、最近になって化合物被覆による機械部品への機能付与が精力的に検討されているが、摺動部品へ適用するには表面粗さがきわめて重要な品質管理指標となってくる。アーク放電方式イオンプレーティング法ではドロップレット(溶融粒子)^{14, 15)}の付着による表面平滑性¹⁶⁾や膜質¹⁷⁻¹⁹⁾の劣化が問題となっている。これに対して、ドロップレットを生じないHCD方式では比較的平滑な表面が得られるが、それでも被覆条件によって表面粗さは大きく変化する。

本報告ではチタン窒化物皮膜の表面粗さが被覆条件によって変化する原因を明らかにすることによってイオンプレーティング法で平滑な皮膜面を得るための指針を見出すことを目的としている。

2. 実験方法

(1) 皮膜の作製

用いた装置は(株)昭和真空製のHCD方式イオンプレーティング装置SHP-400Tを基本にして、本研究の目的に合うように設計・製作したものである。その概略をFig. 1に示す。蒸着室の前面、後面および上面に設置したヒーターによって基板をあらかじめ任意の温度に保持することができる。必要に応じて基板中心部に直径1.0 mmのCAシー思熱電対を挿入し測温を行うとともに、それとは別に蒸発源からの輻射熱の影響を定性的に監視するための熱電対を槽内に設置した。中空陰極はタンタル製、陽極は水冷された銅製ハースで容量は14.5cm³である。排気系には油回転ポンプと複合分子ポンプとを組み合わせて用いた。

基板材料は高速度工具鋼SKH51で、その化学組成をTable 1に示す。切削加工および平面研削により23×57×5.5 mmの形状に仕上げた後、真空熱処理を行った。基板の硬さは718 HV0.05である。被覆面はラッピングで表面粗さを最大高さ $R_z \approx 58 \sim 66$ nmに仕上げた。

本装置で人為的に変化させうる被覆条件にはTable 2に示すようなものがある。ある一つの条件の影響を調べるとき、他の条件は表の最右欄の値に固定して被覆を施した。基板は前処理としてアセトン中の超音波洗浄で脱脂し、さらに被覆処理前にAr⁺ボンバードを行った。窒素ガスおよびアルゴンガスの規格純度はそれぞれ99.9995, 99.9998 vol%以上である。

(2) 皮膜の解析

(A) 表面粗さ

触針式の三次元表面粗さ測定機(株)ミットヨ製サーフテスト701・3D)を用いて、触針先端半径:5 μm,

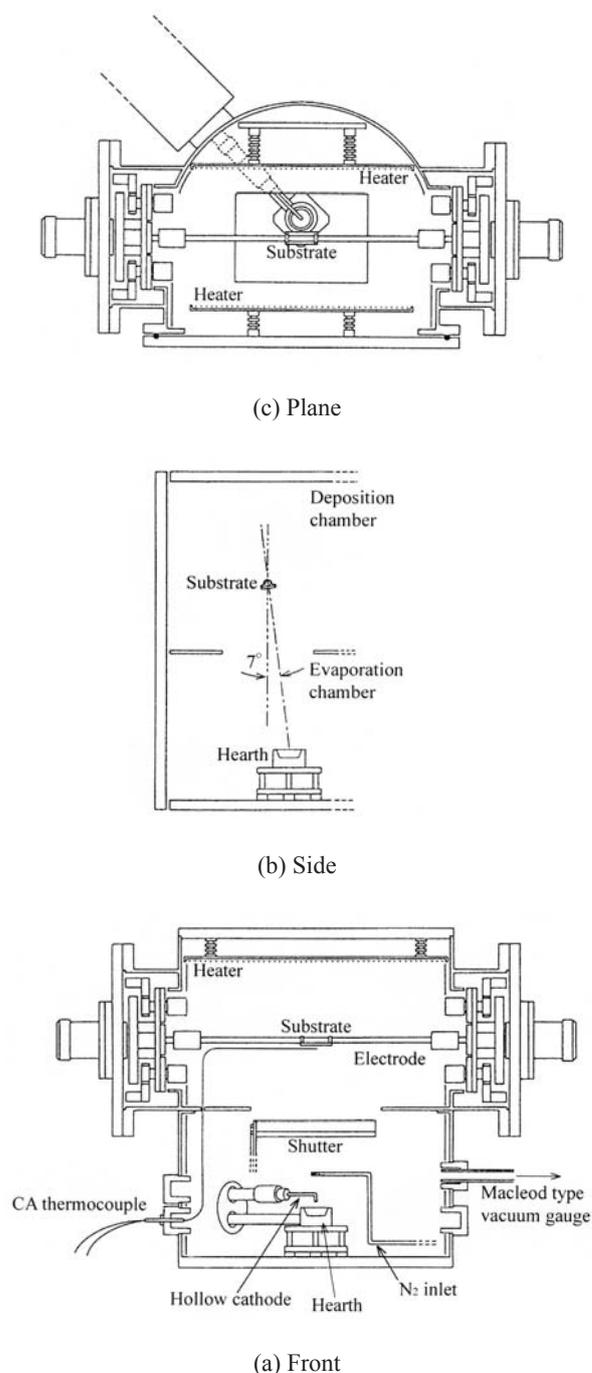


Fig. 1 Schematic representation of an HCD type ion plating unit.

Table 1 Chemical composition of SKH51 substrate used (mass%).

C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Co	W
0.89	0.27	0.27	3.98	4.80	1.96	0.40	6.15

走査速度:0.1 mm/s, 評価長さ:4.0 mm, 基準長さ:0.8 mm, データサンプリング間隔:0.20 μmの条件で1試料につき24~50箇所での測定を行い、その平均値を求めた。粗さは最大高さ R_z と算術平均粗さ R_a の測定を行ったが、本稿では R_z を中心に論議した。

Table 2 Deposition parameters and their ranges applied to titanium nitride depositing^{*1}.

Parameter	Range	Standard	
Deposition temperature, T (K)	330~707	707	
Deposition time, t (s)	0.3~1.5	0.9	
Electron beam current ^{*2} , I_b (A)	120~200	180	
Substrate bias voltage, V_B (V)	-90~0	-30	
Total gas flow ^{*3} , F (cm ³ /s)	1.11~5.41	3.33	
Total gas pressure, P (Pa)	0.45~6.13	2.89, 0.67	
[N ₂ /(Ar+N ₂)], R_{N_2} (-)	2.89 Pa	0~0.975	0.925
	0.67 Pa	0.55~0.925	0.900
Distance ^{*4} , L (mm)	145~350	242	
Tilting angle ^{*5} , θ (rad)	0~ π	0	

- *1 Depositions were carried out by varying one parameter; the others were fixed at the values in the right column.
- *2 Electron beam voltages applied were within the range of 20 to 25 V.
- *3 Volume in the standard state; total gas pressure changes according to total gas, Ar + N₂, flow.
- *4 Distance between a substrate and an evaporation source.
- *5 A substrate axis was tilted θ from the direction in which an evaporation source was located (see Fig. 1 (b)).

(B) 残留応力

X線応力測定法における $\sin^2\psi$ 法²⁰⁾ によって求めた。CuK α 線平行ビームを用い、TiN422 回折線について並傾法により 0° から 45° まで 5° 間隔で測定し、応力値は $2\theta - \sin^2\psi$ 線図の傾きから次式で算出した。

$$\sigma = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \cot \theta_0 \cdot \frac{\partial 2\theta}{\partial \sin^2 \psi} \quad (1)$$

ここで、 E および ν はそれぞれ測定回折面方位の X 線の弾性定数およびポアソン比、 $2\theta_0$ は無歪時の回折角を表し、TiN の場合の値として、 $E = 411$ GPa, $\nu = 0.236$, $2\theta_0 = 126.565^\circ$ を用いた⁴⁾。

(C) 組成分析

電子プローブ微小部分分析法 (EPMA) を用い、定量化は ZAF 法を膜厚の影響を考慮したもの に拡張した定量化補正法で行った^{21, 22)}。窒素および酸素に対する分析精度は既報のとおりである^{2, 3)}。

(D) 結晶粒度

X 線解回折分析法を用い、次に示すシェラーの式²³⁾ を TiN111 回折線に適用して求めた。

$$G_s = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2)$$

ここで、 G_s は結晶粒度、 k は結晶粒径に依存する定数

*1 被覆温度とは被覆開始時の基板温度で、実際の基板温度は蒸発源からの輻射熱などにより時間とともに上昇する¹⁾。

(結晶粒径が球状であると仮定して 0.9 とした), λ は X 線の波長 (CuK α 線), B は回折ピークの半価幅, θ_B は最大回折強度が得られるブラッグ角である。

(E) 硬さ

超微小硬度計 (櫛アカシ製 VK-G3) を用いて皮膜表面から直接測定し、圧痕の対角線長さが膜厚の 1/3 以下のときの測定値を有効とした。

(F) その他

構成相の同定には X 線ディフラクトメーター、皮膜の表面と劈開面の観察および膜厚の測定には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。

3. 実験結果

(1) 被覆温度と表面粗さの関係

Fig. 2 に被覆温度による表面粗さ R_z の変化を示す^{*1}。図中のエラーバーは粗さの 95% 信頼区間を表す。被覆温度の上昇とともに粗さは減少している。それらの表面状態の一例を Fig. 3 に示す。被覆温度が 330 K の皮膜表面にはクレータ状の剥離や無数の亀裂が観察されるが (Fig. 3 (a), (b)), それらは被覆温度が上昇するにしたがって減少し、609 K と 659 K では 10~20 μm 程度の円状の皮膜欠落部が局部的に形成されていた。さらに高温の 707 K では皮膜の欠落もほとんど認められなくなり、Fig. 3 (c) のように、全体的に平滑な表面状態を呈するようになる。ただし、わずかながら数 μm 程度の粒状の突起物が見られる箇所も存在した。

このように、Fig. 2 の表面粗さの変化は被覆温度の

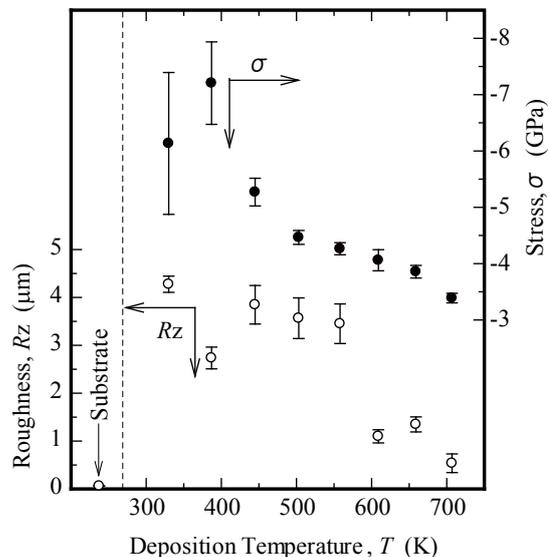


Fig. 2 Changes in surface roughness R_z and internal stress σ with deposition temperature T .

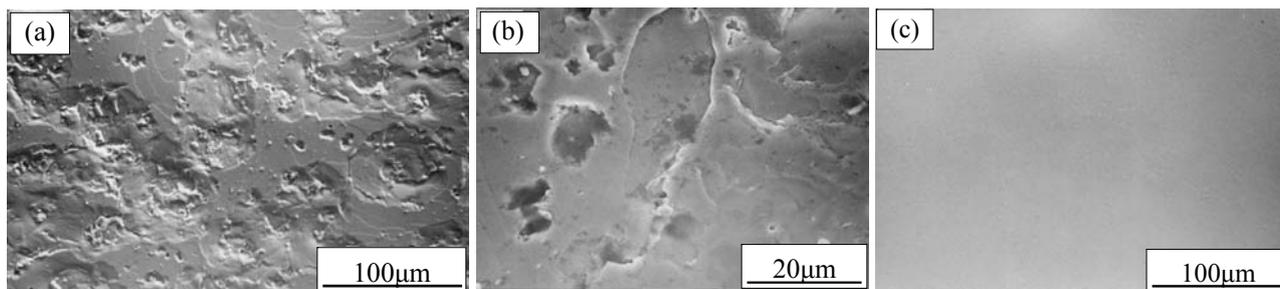


Fig. 3 Surface appearances of TiN films deposited at (a), (b) 330 K and (c) 707 K.

変化にともなう皮膜表面での亀裂，剥離，欠落および粒状の突起物などの形成・消失を反映したものである．すでに報告したように⁴⁻¹¹⁾，皮膜には数 GPa におよぶ著しい圧縮応力が内在しており，それが表面形態の変化を引き起こしたと考えられる．事実，亀裂を境にした片方側が相対する側に押し上げられた状態が観察される (Fig. 3 (b))．Fig. 2 には皮膜の内部応力の変化も示したが，それによると圧縮応力が減少するほど粗さも減少しており，応力と粗さの間には良好な相関性が存在すると思われる．

(2) 基板バイアス電圧と表面粗さの関係

Fig. 4 に基板バイアス電圧を変えたときの結果を示す．電圧が増加するにしたがって粗さはいったん増加してから減少しているが，圧縮応力もほぼ同様な傾向を示しており，被覆温度の場合と同様，圧縮応力と粗さの間には密接な関係があることを示唆している．ただし，基板バイアス電圧を変化させたときの粗さのレベルは被覆温度の場合よりはるかに小さい．なお，バイアス電圧が 0 V のときはわずかな引張応力 (8.9

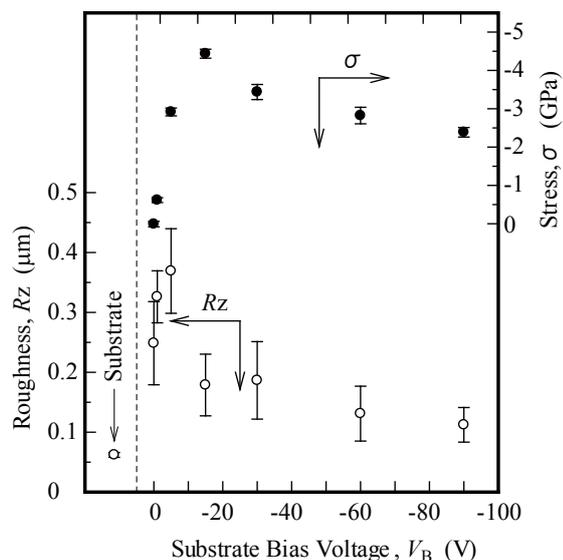


Fig. 4 Changes in surface roughness Rz and internal stress σ with substrate bias voltage V_B .

MPa) であったが，本実験でのこれ以外の皮膜ではすべて圧縮応力が生じていた．

Fig. 5 は基板バイアス電圧を変化させたときの皮膜の破断面と表面を観察したものである．電圧を印加しないときには Thornton の分類法²⁴⁾による zone I 構造の明瞭な柱状晶を呈し，表面の起伏もそれを反映した状態を示しているが (Fig. 5 (a))，わずかな負電圧の印加で緻密な構造へと変化し (b) ~ (d))，繊維状の zone T 構造へと移行している．大略的には Fig. 4 は Fig. 5 の表面状態を反映した結果となっている．ただ

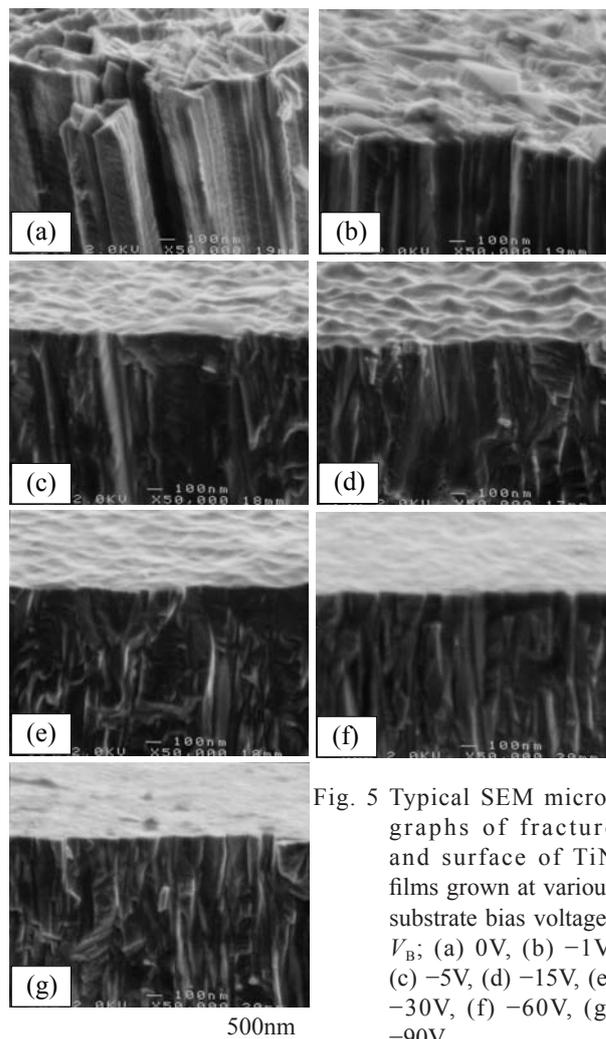


Fig. 5 Typical SEM micrographs of fracture and surface of TiN films grown at various substrate bias voltages V_B ; (a) 0V, (b) -1V, (c) -5V, (d) -15V, (e) -30V, (f) -60V, (g) -90V.

し, Fig. 5 (a) ~ (c) の表面状態は粗さが減少しているように見えるが, Fig. 4 では増大している. Fig. 4 は皮膜構造にくらべると半径が 5 μm の非常に大きな触針で, 評価長さ 4.0 mm(データサンプリング間隔 0.20 μm) で得られたものであり, 局所的な形態観察から判断される粗さ状態と異なる場合があるのはむしろ当然である. ただ, 算術平均粗さ R_a で表示しても Fig. 4 と同じ傾向が得られ, そのことはすべての測定でも同様であった. したがって, 本実験での粗さ測定は少なくとも粗さ変化の傾向については有意な結果を提示していると考えられる.

(3) 被覆時間と表面粗さの関係

Fig. 6 は被覆時間と表面粗さおよび内部応力との関係を示したものである. 被覆時間を延長するにしたがって粗さが増加している. 注目すべきは, 被覆時間の延長によって圧縮応力が減少するにもかかわらず粗さが増加しており, Fig. 2 および Fig. 4 とは完全に逆の傾向を示すことである. Fig. 6 の皮膜には亀裂などは一切生じておらず, また, Fig. 2 と Fig. 4 および Fig. 6 とでは粗さのレベルが大きく異なり, 圧縮応力の大きさにも相違はあるが, Fig. 2 および Fig. 4 と Fig. 6 とにおける圧縮応力と粗さの相関性の違いは被覆条件による粗さの変化は単純に圧縮応力の変化で捉えきれないことを示唆している.

(4) 全ガス圧力と表面粗さの関係

Fig. 7 に全ガス圧力を変化させたときの粗さと応力の変化を示す. ガス圧力によって皮膜の構成相も変わり, 0.45 Pa では $\alpha\text{-Ti}$ に微量の Ti_2N が混在した皮膜である. また, 0.67 Pa ではごくわずかな Ti_2N を含むが,

実質的には TiN 単相と見なせる. 0.67 Pa 以上では圧力の増加とともに応力は減少しているが, 粗さは 1.60 Pa 付近で極大値を示しており, この場合も応力との相関性は見られない. なお, 粗さのガス圧力依存性を再確認するため, 基板を $\phi 20 \times 1$ mm の円板に変えて, 蒸発源との距離 193.3 mm, 傾斜角 0.147 rad として皮膜作製を行ったが, この場合にも 0.67 Pa 付近に粗さの極大値が存在し, Fig. 7 とまったく同様なガス圧力依存性を示した.

(5) その他のパラメータと表面粗さの関係

上記以外のプロセスパラメータを変化させたときの表面粗さ R_z の変化を Table 3 に一括して示す. これらの場合も圧縮応力 σ が増加すれば粗さも増加するという結果には必ずしもなっていない.

なお, Table 3 では R_z を皮膜の構成相, 化学組成, 堆積速度および結晶粒度などに対応させて示したが, それらと粗さの間に特定の関連性を見出すことはできなかった.

4. 考察

被覆温度が 330 ~ 558 K の範囲では皮膜の剥離や亀裂などによる表面粗さの劣化が見られたが, それ以外の条件では比較的平滑な表面状態を呈していた.

本章では亀裂などの形状欠陥がない皮膜の表面粗さが変化する原因について考察する. その際, 全ガス圧力を変化させた場合にのみ, ある圧力で粗さの極大値が存在するという特異な傾向を示していることに注目し, まずその理由を検討することにした.

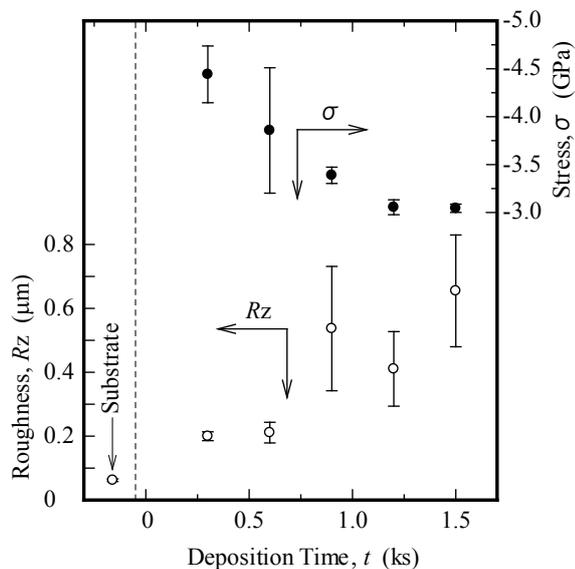


Fig. 6 Changes in surface roughness R_z and internal stress σ with deposition time t .

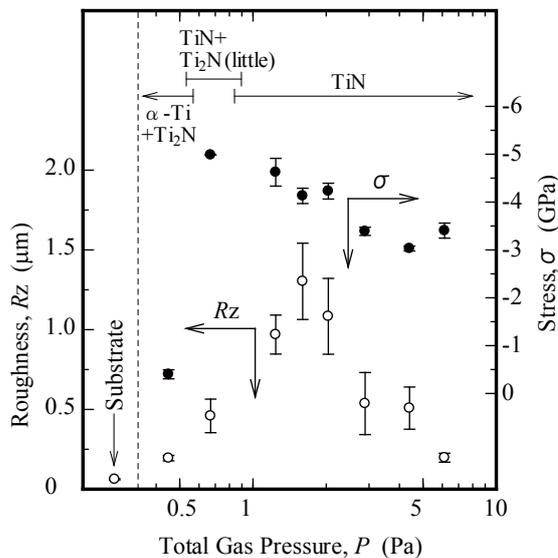


Fig. 7 Changes in surface roughness R_z and internal stress σ with total gas pressure P .

Table 3 Changes in properties with an increase in process parameter*1.

Parameters *2	Rz	σ *3	Phase	Composition		Deposition rate	Grain size (TiN)	hardness	Temperature			
				[O]	[N] / [Ti]				Substrate	Deposition chamber	Evaporation chamber	
T	↓	↓	TiN	↓	↑	—	↑	↓	↑	↑	—	
t	↑	↓	TiN	↓w	↑	—	↑	↓w	↑	—	↑	
I_b	↑	↓w	TiN	—	↓w	↑	↑	↓w	↑	—	↑	
V_B	↓	↑~↓w	TiN	↓	↑~↓w	—	↓~↑w	↑~↓w	↑	—	—	
P	↑~↓	↓	TiN Ti ₂ N α -Ti	↓	↑	↓	↑	↓	—	—	—	
R_{N_2}	2.89Pa	↑	↓w	TiN	—	—	↑	↑w	↓w	↑	—	↑
	0.67Pa	↑	↑w	TiN+Ti ₂ N*4	↓	↑	↑	unmeasured	↑	↑	—	↑
L	↑	↑w	TiN	—	—	↓	↓	↑w	↓	↓	—	
θ	↓	↑~↓	TiN	—	—	↓	↓w~↑w	—	↓~↑	—	—	

*1 ↑, increased ; ↓, decreased ; ↑~↓, decreased after increasing ; ↓~↑, increased after decreasing ; w, varied weakly ; —, not varied.

*2 See Table 2.

*3 Compressive stress except when substrate bias voltage was not applied.

*4 There existed only a little Ti₂N.

Fig.8 にガス圧力を変化させたときの X 線回折図形を示す. 回折線強度が顕著な変化を示すのは TiN111 回折線と TiN220 回折線であり, 圧力低下とともに TiN111 回折線の強度は急速に減少し, 逆に TiN220 回折線の強度は著しく増大した. そこで優先配向の程度を数値化するため, 次式により組織係数を求めた²⁵⁾.

$$T_{h'k'l'} = \frac{I_{h'k'l'} / I_{h'k'l'}^0}{(1/n) \sum_0^n (I_{hkl} / I_{hkl}^0)} \quad (3)$$

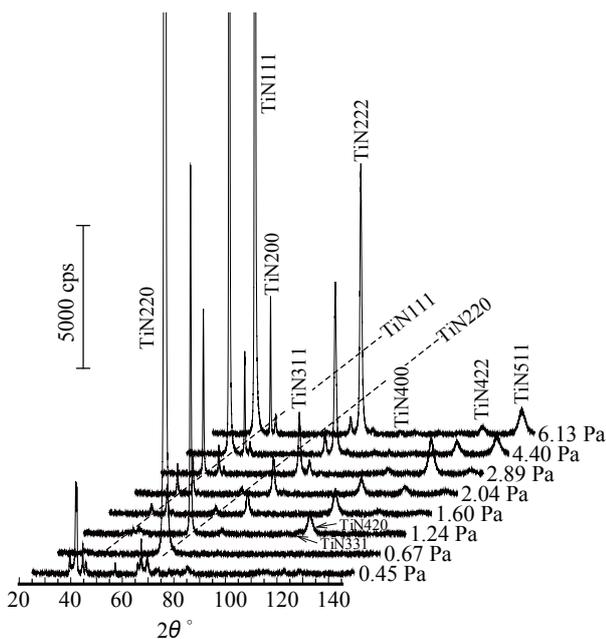


Fig. 8 X-ray diffraction patterns obtained from titanium nitride films deposited under various total gas pressures P .

ここで, 分子はランダムな方位配列を有する皮膜の $h'k'l'$ 回折線強度 (標準強度) $I_{h'k'l'}^0$ に対する測定回折線強度 $I_{h'k'l'}$ の比を表し, 分母は観察されたすべての回折線における強度比の平均値である. 組織係数 $T_{h'k'l'}$ が 1 より大きいほどその面方位に優先的に配向している度合いが強いことを示す. n は計算に用いた回折線の数で, 後述する Fig. 10 の 10 本の回折線を用いた. 標準強度の算出には JPCDS カード (38-1420) の値を用いた. Fig. 9 にガス圧力による T_{111} と T_{220} の変化を示すが, それによると Fig. 7 で粗さの極大値を示した圧力で優先方位が入れ替わっている. 皮膜に圧縮応力が

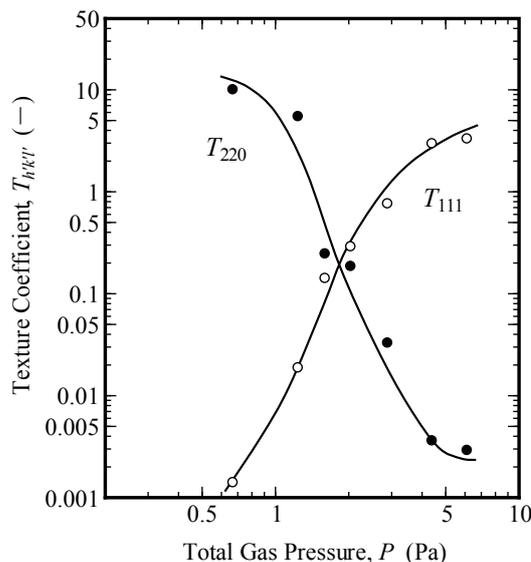


Fig. 9 Variations in texture coefficient $T_{h'k'l'}$ with total gas pressure P for TiN films.

作用すると基板表面に垂直な方向に格子面間隔が広がるが²⁶⁾、柱状晶における基板表面に平行な格子面の方位が各柱状晶で異なるような皮膜では弾性定数の結晶異方性により各柱状晶の基板表面に垂直方向の歪量が異なり、表面に微少な起伏を引き起こすものと考えたと Fig. 7 と Fig. 9 の対応性が理解できる。

そこで基板表面に垂直な方向の歪量が面方位によってどの程度異なるかを知るために、各回折線のピーク位置のずれから算出してみた。一例として、基板バイアス電圧 -15 V の皮膜で得られた結果を Fig. 10 に示す。TiN は非化学量論組成の著しい化合物で²⁷⁾、格子定数 a は化学組成によって大きく変動するので、無歪状態の a は Pearson がまとめたデータ $([N] / [Ti]-a)$ ²⁸⁾ に EPMA 分析によって得た $[N] / [Ti]$ を当てはめて求めた。また、系統誤差は圧縮応力の少ない電圧 -1 V の皮膜に対して求めて補正を行った。面方位によって歪量にかなりの違いがあることがわかる。

ところで、基板バイアス電圧が -15 V の皮膜の厚さは $5.64 \mu\text{m}$ であるが、これに Fig. 10 の ϵ'_{33} の最大と最小の差を乗じると $0.038 \mu\text{m}$ となる。すなわち、-15 V の皮膜表面ではこの程度の高低差をもった起伏を生じる可能性があるが、Fig. 5(d) の表面の起伏状況から判断してもそのことに大きな矛盾はないようである。したがって Fig. 10 の ϵ'_{33} 値は妥当な結果を示していると言える。なお、Fig. 4 での Rz $0.18 \mu\text{m}$ とくらべるとかなり小さい値であるが、 Rz 値との違いは測定法とその値の定義との相違によるものと考えられる (2 (2)

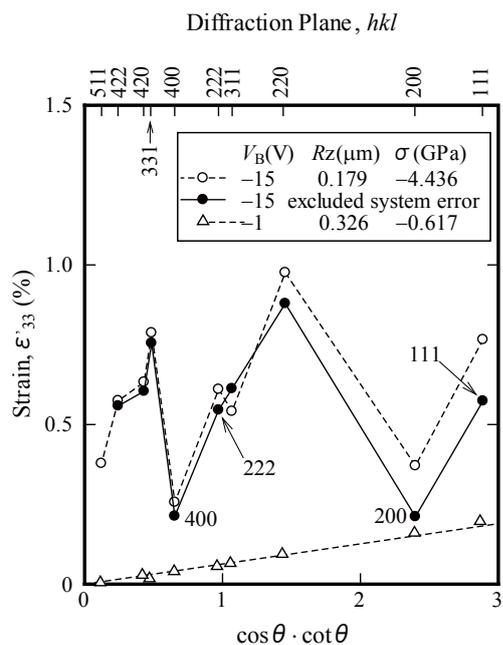


Fig. 10 Elastic strain ϵ'_{33} measured perpendicular to the substrate surface, for TiN films.

(A) 項参照).

組織係数によって表面粗さの変化を説明できるか否かをさらに確認するために基板バイアス電圧を変えて作製した皮膜について検討した結果を Fig.11 に示す。この場合も Fig. 4 で粗さが最大となる電圧付近で T_{111} と T_{220} が交差している。なお、Fig. 11 の回帰曲線は引張応力を示した $V_B = 0 \text{ V}$ と圧縮応力の小さい -1 V のデータを除いて求めたものである。

他のプロセスパラメータを変えて作製した皮膜における表面粗さと組織係数の対応性を検討したところ、被覆時間 (T_{111} , T_{422}) と基板の傾斜角 (T_{111} , T_{311}) では良好な対応性を示したが、電子ビーム電流 (T_{111} , T_{422}) および基板と蒸発源との距離 (T_{111} , T_{511}) での対応性はそれらよりも若干劣っていた。一方、窒素ガス混合比を変えた皮膜では全ガス圧力が 2.89 Pa の場合は混合比が 0.975 のときのデータを除けば (T_{111} , T_{422}) が比較的良好な対応性を示し、 0.67 Pa では弱いながらも (T_{111} , T_{220}) に対応性が認められた。なお、被覆温度の場合はこのような微視的形狀変化による粗さ変化よりも皮膜の剥離、亀裂および欠落による影響が大きく ($330 \sim 558 \text{ K}$)、組織係数で論議の対象としている平滑面でのデータ数が不足していた。

このように、皮膜内の圧縮応力がある程度大きいときの比較的平滑な表面の粗さ変化は組織係数の変化で説明することができる。すなわち、皮膜面にある特定の格子面が優先配向している皮膜では、優先配向の程度が強いほど柱状晶間の歪量に差が少ないために表面粗さが小さくなると考えられる。その際、優先配向面の種類には関係しない。

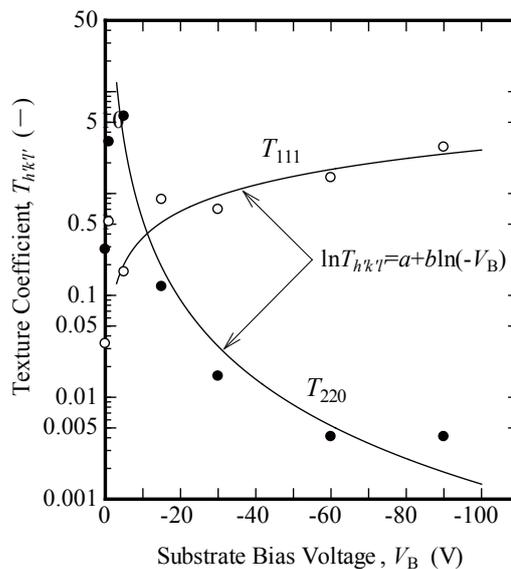


Fig. 11 Variations in texture coefficient $T_{hkl'}$ with substrate bias voltage V_B for TiN films.

5. おわりに

HCD方式イオンプレーティング法によって作製したチタン窒化物皮膜の表面粗さにおよぼすプロセスパラメータの影響を調べた。低温域 (<558 K) では皮膜内に 4 GPa を越える圧縮応力を生じ、それによって形成される剥離、亀裂および微細な欠落が表面粗さを著しく増大させた。一方、形状欠陥がない比較的平滑な皮膜の場合、ある特定の結晶方位に強く優先配向した皮膜ほど粗さが減少する傾向を示した。種々の面方位を有する柱状晶群で構成された皮膜に圧縮応力が作用すると基板に垂直方向の歪みを生じるが、弾性定数の結晶異方性により各柱状晶で歪量が異なり、表面に微少な起伏を引き起こすものと考えられた。圧縮応力と結晶配向性を同時に考慮するとプロセスパラメータにともなう表面粗さの変化を説明できる。

参考文献

- 1) 三浦健一, 石神逸男, 久野正人, 金田博之: 日本金属学会誌, **59** (1995) p.303.
- 2) 三浦健一, 石神逸男, 水越朋之: 日本金属学会誌, **63** (1999) p.949.
- 3) 三浦健一, 石神逸男, 水越朋之: 日本金属学会誌, **64** (2000) p.508.
- 4) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **65** (2001) p.972.
- 5) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **65** (2001) p.981.
- 6) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **66** (2002) p.935.
- 7) 三浦健一, 石神逸男, 水越朋之: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.17 (2003) p.11.
- 8) 三浦健一, 石神逸男: 熱処理, **43** (2003) p.201.
- 9) K. Miura, I. Ishigami and T. Usui: Mater. Trans., **45** (2004) p.102.
- 10) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **66** (2002) p.944.
- 11) 石神逸男, 三浦健一, 星野英光, 水越朋之, 浦谷文博, 小川倉一: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.12 (1999) p.15.
- 12) 石神逸男, 三浦健一, 星野英光, 水越朋之, 浦谷文博, 小川倉一: 真空, **43** (2000) p.524.
- 13) 星野英光, 石神逸男, 三浦健一, 上田順弘: 日本熱処理技術協会第 46 回講演大会講演概要集, (1998) p.29.
- 14) P. Sathrum and B. F. Coll: Surf. Coat. Technol., **50** (1992) p.103.
- 15) M. Egawa, K. Miura, M. Yokoi and I. Ishigami: Surf. Coat. Technol., **201** (2007) p.4873.
- 16) C. N. Tai, E. S. Koh and K. Akari: Surf. Coat. Technol., **43/44** (1990) p.324.
- 17) H. Randhawa, J. Vac. Sci. Technol., **A4** (1986) p.2755.
- 18) 深井利嗣: セラミック蒸着被覆によるプロセスプラント用制御弁のエロージョン・コロージョン防止技術に関する研究, 大阪大学 学位論文, (1995 年 1 月) p.139.
- 19) 榮川元雄, 三浦健一, 横井昌幸, 石神逸男: 表面技術, **57**, (2006) p.283.
- 20) 日本材料学会編: X線応力測定法, 養賢堂 (1981) p.60.
- 21) 三浦健一, 水越朋之, 石神逸男, 久野正人, 綱澤榮二: 日本金属学会誌, **58** (1994) p.461.
- 22) 三浦健一, 石神逸男, 佐藤幸弘, 久野正人: 熱処理, **35** (1995) p.314.
- 23) B. D. Cullity: Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Company Inc., (1978) p.102.
- 24) J. A. Thornton: J. Vac. Sci. Technol., **11** (1974) p.666; **12** (1975) p.830.
- 25) P. T. Moseley, K. R. Hyde, B. A. Bellamy and G. Tappin: Corros. Sci., **24** (1984) p.547.
- 26) A. J Perry: Thin Solid Films, **170** (1989) p.63.
- 27) T. B. Massalski, J. I. Bennett and H. Baker: Binary Alloy Phase Diagrams, Vol.2, American Society for Metals, (1987) p.1655.
- 28) W. P. Pearson: Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals, Pergamon Press, (1958) p.1030.