

珪素鋼単結晶表面におけるプラズマコーティング 初期段階のTiN, TiCNおよびTiC薄膜の集合組織

井口 征夫*

Texture Formation of Very Thin TiN, TiCN and TiC Films on Single Crystal of Silicon Steel
at Incipient Stage during Plasma Coating

Yukio INOKUTI

Synopsis : The texture formation of very thin (0.05 μm) TiN, TiCN and TiC films at the incipient stage during plasma coating of (011)[100] single crystals of silicon steel was investigated using the electron back scattering diffraction (EBSD) method, and that of 1.0 μm was measured using the solid state detector (SSD) auto pole figure apparatus. These ceramic films were also measured using the glow discharge spectroscopy (GDS).

The orientation of very thin TiN film parallel to the normal direction (ND) exhibited separate (111) and (100) colonies of about 20–30 μm areas with low angles, whereas that to the rolling direction (RD) also exhibited separate $\langle 111 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ colonies.

In contrast, the orientation of very thin TiCN and TiC films parallel to the ND and the RD was random as evidenced by the black color areas which detected no orientation and high angles due to the existence of large strain etc. Black color area of TiC was larger than that of TiCN.

1.0 μm thick TiN film exhibited a high {111} pole intensity and a good misfit, whereas TiCN and TiC films exhibited weaker {111} pole intensities and poor misfits in the order of TiCN, TiC.

It should be noted that the smaller misfits of ceramic films and single crystals of silicon steel makes colonies coherent to the ND or the RD orientation at the incipient stage during plasma coating.

Key words: plasma coating; TiN; TiCN; TiC; thin film; electron back scattering diffraction; orientation image microscopy; glow discharge spectroscopy; pole intensity; single crystal of silicon steel; misfit.

1. 緒言

研磨により平滑化した一方向性珪素鋼板表面に physical vapor deposition (PVD)¹⁾を用いてTiNを被覆すると珪素鋼板の鉄損が、最大で約40%低減することを報告した。また、TiCNおよびTiC膜を被覆した場合の比較ではTiNが最も顕著で、以下TiCN, TiCの順に鉄損低減度合いが小さくなった。

一方、(011)[100]方位の珪素鋼単結晶のTiN膜の{111}極点図は、(1 $\bar{1}$ 1)[110]方位に優先配向した集合組織を示し、以下TiCN, TiCの順に集積度が弱くなった。これらセラミック膜と珪素鋼の(011)[100]単結晶の方位関係は

$$(1\bar{1}1)_{\text{ceramic films}} // (011)_{\text{Si-steel}}$$

$$[110]_{\text{ceramic films}} // [100]_{\text{Si-steel}}$$

を満足すると考えられるが、TiN膜と珪素鋼のミスフィットは4.5%で、次いでTiCN膜が5.6%で、TiC膜が7.0%と悪いことも報告した²⁾。

これらセラミック膜の集合組織の形成とセラミック被覆一方向性珪素鋼板の磁気特性が密接に関連すると考えられ

る。特に、珪素鋼板にコーティング初期のセラミック膜を solid state detector (SSD)付全自動極点図測定装置の用いて二層の集合組織を同時に測定した場合には、これらのセラミック膜の強度変化が検出されることが判明した。しかし、このセラミックコーティングの初期段階の集合組織形成がその後の特性変化に大きな影響を及ぼすことが考えられ、コーティング初期の集合組織形成がどのように異なっているのかを調査することは重要である。

本報では、研磨した(011)[100]方位の珪素鋼単結晶表面に極薄(0.05 μm 厚)のTiN, TiCNおよびTiC膜のセラミックコーティングを施した後、electron back scattering diffraction (EBSD)法を用いて各セラミック膜の圧延面法線方向 normal direction (ND)と圧延方向 rolling direction (RD)の結晶方位の測定結果について述べる。

2. 実験方法

本実験に使用した一方向性珪素鋼板および(011)[100]方位の珪素鋼単結晶は、板厚0.23 mmの一方向性珪素鋼板の製品板(この素材成分は、C: 0.043 mass%, Si: 3.31 mass%,

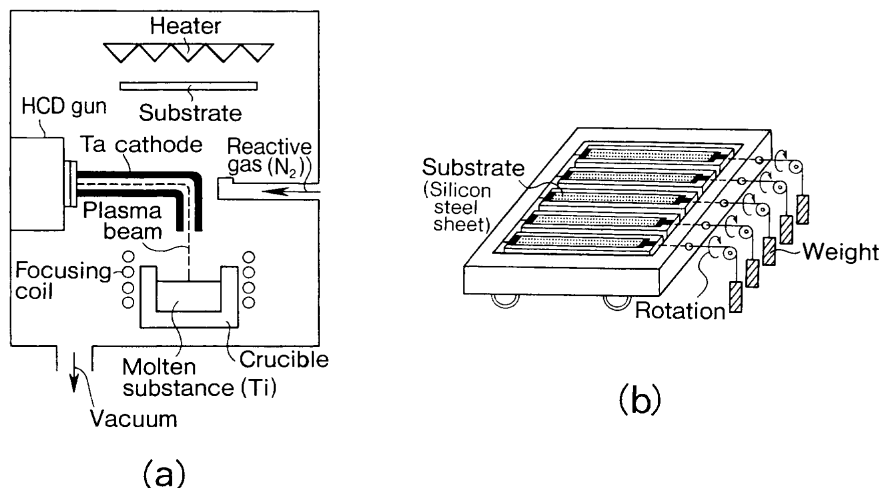


Fig. 1. Schematic diagram of (a) hollow cathode discharge (HCD) ion plating apparatus and (b) tensile holder used in TiN, TiCN and TiC plasma coatings.

Mn: 0.072 mass%, Se: 0.019 mass%, Sb: 0.023 mass%, Mo: 0.012 mass%) を出発素材として用いた。この製品板は 30 mm×300 mm に切断し、その後 1073 K で 7.2 ks のひずみ取り焼鈍後、SST (Single Sheet Tester, 単板試験機) で磁気特性を測定した。この実験においては、磁束密度の最良の試料 (B_8 が 1.93 T レベル)³⁾ の絶縁被膜を溶融 NaOH 中に浸漬して除去し、さらに 10% HCl (353 K) 中に浸漬してフォルステライト被膜を除去した。その後、試料の表面を 3% HF と 97% H₂O₂ で化学研磨して表面を平滑にした。

また、(011)[100] 方位の珪素鋼単結晶の採取に際しては、フォルステライト被膜を除去した試料を用いた。この処理後においては、2次再結晶粒の形状の判別が可能であるので、全自動単結晶測定装置⁴⁾の使用により約 25~30 mm に大きく成長した 2次再結晶粒の結晶方位を測定し、その結晶方位が (011) 面方位から ND<1° 以内、[100] 軸方位から RD<1° 以内の理想的な (011)[100] 方位を持つ試料のみを特別に選別した。すなわち、一方向性珪素鋼板に特有の 2次再結晶粒の結晶方位の表示方法では、 α , β , γ のそれぞれの角度が (011)[100] 方位より 1° 以内の理想的な (011)[100] 方位の 2次再結晶粒を選別した。その後試料の表面を 3% HF と 97% H₂O₂ で化学研磨して表面を平滑にした。なお、化学研磨後の試料表面は、平滑で光沢のため 2次再結晶粒を判別することが不可能となるため、化学研磨の前には 2次再結晶粒の形状を記憶しておく必要がある。

化学研磨後の一方向性珪素鋼板および (011)[100] 方位の珪素鋼単結晶表面への TiN, TiCN および TiC 膜のコーティング処理は、Fig. 1(a) に模式図に示す hollow cathode discharge (HCD) 装置を用いてコーティング (約 0.05 μ m 厚) を行った。この装置は、低電圧 (40 V)・大電流 (500 A) の特性を有するイオン化率の高いプラズマ電子ビームを用いてコーティングを行うのが特徴である。このときの HCD 法のコーティング条件は、投入パワー: 20 kW, 集束コイル

パワー: 1.5 kW, 操作圧力: 0.093 Pa, バイアス電圧: -100 V, 基板温度: 673 K で行った。また、TiN 膜のコーティングに際しては、N₂ 流量: 150 SCCM, TiCN 膜のコーティングに際しては、N₂ 流量: 100 SCCM, C₂H₂ 流量: 50 SCCM の混合ガス中で行った。この場合の反応混合ガスの流量、C₂H₂/N₂ は、珪素鋼板の磁気特性の実験において最も磁気特性が向上する条件を用いた。さらに、TiC 膜のコーティングに際しては、C₂H₂ 流量: 150 SCCM で行った。なお、反応ガス CH₄ も使用したが、C₂H₂ ガスを使用した場合の方が磁気特性が安定して向上することが判明したため、本実験では C₂H₂ ガスの実験結果のみについて述べる。

さらに、これらセラミック膜のコーティングに際しては、Fig. 1(b) の模式図に示すように試料に 3.5 MPa の引張張力を付加し、かつ試料の表・裏面が均一に成膜できるように一軸回転しながらコーティングできる治具を新たに作成して用いた。

なお、各 0.05 μ m 厚および 1.0 μ m 厚 (通常膜厚) のセラミックの膜厚は、Alpha-step 200 (Tencor Instrument (株)) を用いて測定した。また、これらのセラミック膜は、Glow Discharge Spectroscopy, GDS (理学電機 (株) 製) を用いて、パワー: 30 W, スパッタ速度: 20 nm/sec, Ar: 250 cc/min 中で Ti, C, N および Fe 元素の強度変化を測定した。

これらセラミック薄膜の方位の測定は、orientation imaging microscopy (米国 TSL (株) 製の 6.0 Version を使用) と走査形電子顕微鏡 (JSM5800, JEOL (株)) を用いて行った。各セラミック膜の EBSD 測定は、4 μ m のステップで約 100 μ m² の範囲を ND と RD の結晶方位の測定を行った。なお、各パターンあたりの測定時間は 0.6 sec であった。各セラミック膜の結晶方位のマッピングに際しては、ステレオ三角形の表示方法 (Fig. 2(c), 3(c) および 4(c) 参照, (001) が赤, (101) が緑, (111) が青で表示し、各頂点からズレた結

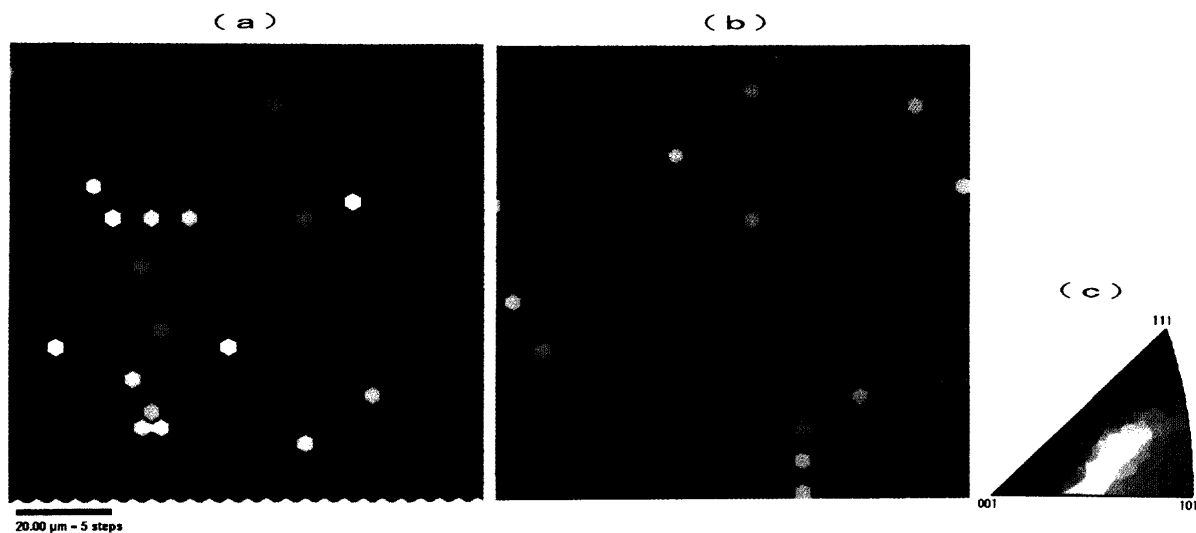


Fig. 2. (a) Color maps of orientation of very thin ($0.05 \mu\text{m}$ thick) TiN films parallel to the normal direction (ND) at the incipient stage of plasma coating, (b) similar color maps of that to the rolling direction (RD), and (c) color display of stereographic projection showing three basic colors, red (001), green (101) and blue (111) of orientation of TiN films.

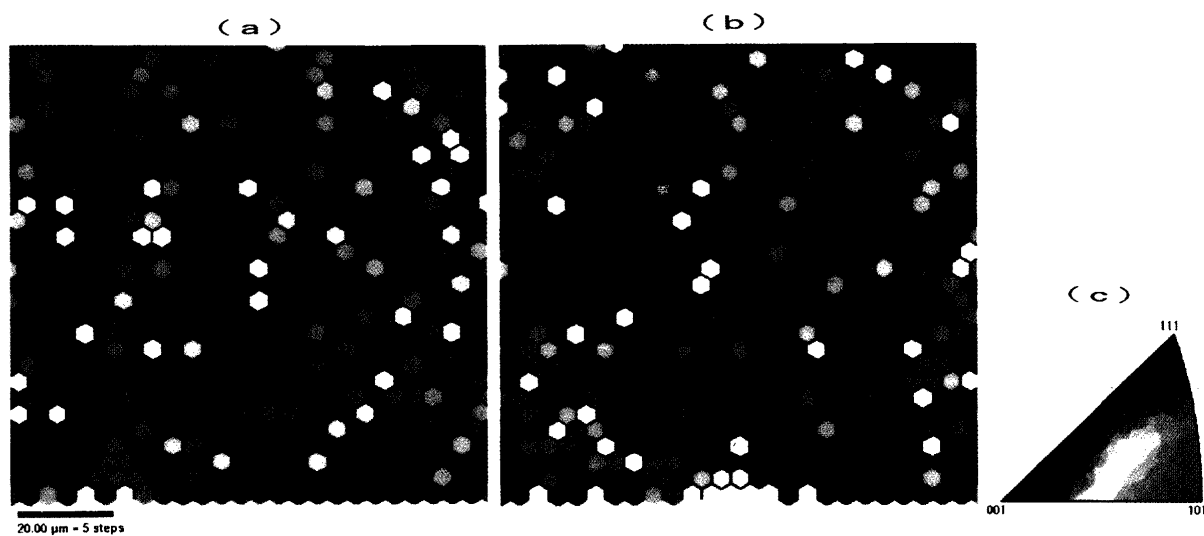


Fig. 3. (a) Color maps of orientation of very thin ($0.05 \mu\text{m}$ thick) TiCN films parallel to the ND at the incipient stage of plasma coating, (b) color maps of that to the RD, and (c) color display.

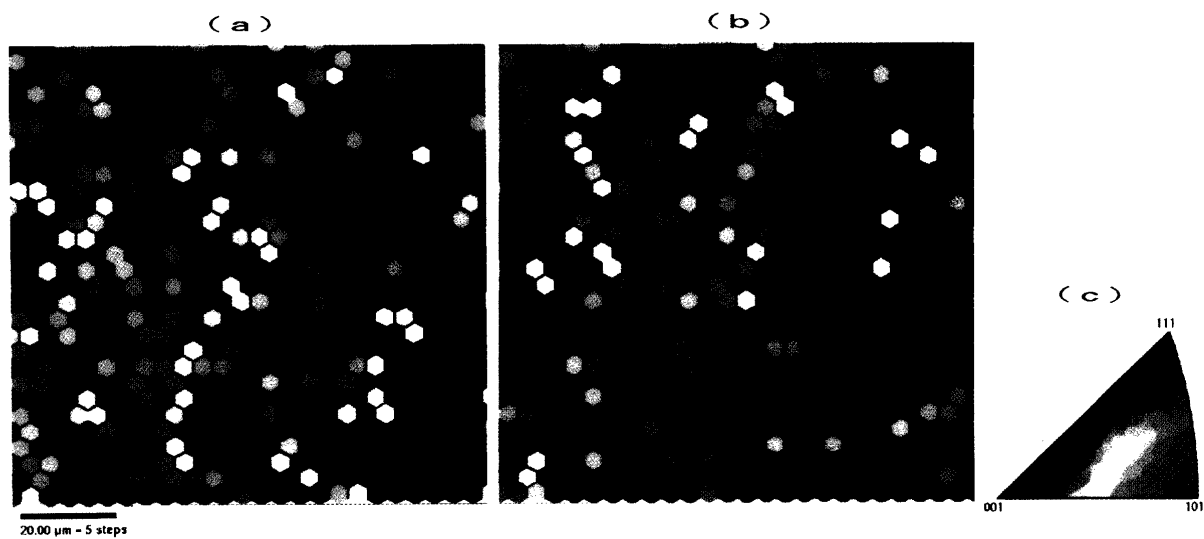


Fig. 4. (a) Color maps of orientation of very thin ($0.05 \mu\text{m}$ thick) TiC films parallel to the ND at the incipient stage of plasma coating, (b) color maps of that to the RD, and (c) color display.

晶方位は混色で表示)を採用した。また、EBSD測定した各位置の隣接方位差のコンピュータソフトの演算後の表示は、隣接位置の方位差が、①5°以内を線の表示無し、隣接位置の方位差が、②5~15°範囲を細線で表示、隣接位置の方位差が、③15°以上を太線で表示した⁵⁾。

さらに、これらセラミック膜の一部の試料(1.0 μm 厚)は、SSD付全自動正極点図測定装置を用いて、 $\{111\}_{\text{ceramic films}}$ 極点図と $\{100\}_{\text{Si-steel}}$ 極点図の二層の集合組織を同時に測定した。この測定装置および測定方法は、前報⁶⁾の報告と同じ方法を用いた。

3. 実験結果

Fig. 2(a)および(b)は、プラズマコーティング初期のTiN膜をEBSD法を用いて、NDおよびRDのTiN膜の結晶方位を測定した結果を示す。また、Fig. 2(c)はTiN膜のNDおよびRDの方位を示すステレオ三角形である。Fig. 3(a), (b)および(c)は、TiCN膜の同様の結果、さらに、Fig. 4(a), (b)および(c)は、TiC膜の同様の結果を示す。

Fig. 2, 3および4から、TiN膜のNDやRDの集合組織は、TiCNやTiC膜と極端に異なること、TiCNとTiCはかなり良く似た組織であることがわかる。

まず、Fig. 2(a)のTiN膜のNDの集合組織は、 $\{111\}$ と $\{100\}$ 面に集積した20~30 μm の集合体(コロニー)を示し、しかもこれらのコロニーは方位差の少ない(隣接位置の方位差が5°以内のlow angle)状態となっているのが注目される。すなわち、 $\{111\}$ から13~14°、 $\{100\}$ から9~10°ずれたコロニーを形成している。

また、Fig. 2(b)のTiN膜のRDの集合組織は、20~30 μm 程度の $\langle 110 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ 方向に形成したコロニーを示している。すなわち、 $\langle 110 \rangle$ から8~9°、 $\langle 111 \rangle$ から9~12°ずれたコロニーを形成している。このコロニーも隣接位置の方位差が5°以内のlow angleの状態となっている。このカラーマップからTiN膜の初期のコーティングに於ける集合組織の形成は、 $\{111\}$ と $\{100\}$ 面方位に集積したコロニーの領域と $\langle 110 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ 方向に数積したコロニーの領域が優先形成していることが注目される。

これに対して、Fig. 3のTiCN膜やFig. 4のTiC膜における集合組織形成は、NDおよびRD共に、個々の孤立したランダムに近い方位で形成されているのが注目される。また、これらのセラミック膜の集合組織の形成においては、測定方位の判明しない黒の領域も数多く存在すること、さらにこれらの領域と測定された結晶方位は方位差の大きい(隣接位置の方位差が5~15°のhigh angle)となっていることがわかる。なお、この黒の領域は、TiCN膜よりTiC膜の方が多いためである。

また、Fig. 2, 3および4の測定したセラミック膜の隣接位置の方位差は、すべて15°以内の角度差で表示されたの

が特徴であり、15°以上の方位差を示す太線の表示領域が観察されないのが注目される。すなわち、珪素鋼単結晶上のコーティング初期のセラミック膜の核生成は、急激な方位変化を伴わない組織となっていることがわかる。

Fig. 5は、これらセラミック膜のGDSの測定結果を纏めて示す。(1)のTiN膜は、TiとNの強度変化が明瞭に観察され、この場合TiとNの強度は同程度である。また、極表面近傍では、Cは高いが、Nは表面近傍で高く膜厚方向に若干低くなり、その後一定値を示す。

(2)のTiCN膜は、TiとNとCの変化が観察されるが、この場合これらの元素の強度変化はTi, N, C順に低くなっていることがわかる。この場合のNも、(1)のTiN膜と同様、表面近傍で高く膜厚方向に若干低くなり、その後一定値を示す傾向が見られる。

(3)のTiC膜はTiとCの強度変化が明瞭に観察されるが、Tiの強度は、他のTiNやTiCNの順に低くなっているのが注目される。

Fig. 6の(1), (2)および(3)は、SSD付全自動正極点図測定装置を用いて、理想的な(011)[100]方位を有する珪素鋼単結晶にTiN, TiCNおよびTiC膜を1 μm 厚コーティングした後の $\{111\}_{\text{ceramic films}}$ 極点図と $\{100\}_{\text{Si-steel}}$ 二層の集合組織を同時に測定した結果を纏めて示したものである。

Fig. 6の(1)の(a)TiN膜の $\{111\}_{\text{TiN}}$ 極点図は、前報²⁾と同様、極端に $\{111\}\langle 110 \rangle$ に優先配向した集合組織を示している。すなわち、7つの $\{111\}_{\text{TiN}}$ 極のピーク強度は11の最大の強度を示しているのが注目される。一方、このときのFig. 6の(1)の(b)の(011)[100]方位の珪素鋼単結晶の $\{100\}_{\text{Si-steel}}$ 極点図も同様に $\{011\}\langle 100 \rangle$ 方位に極端に優先配向($\{200\}$ 極のピーク強度は11の最大の強度)していることがわかる。なお、(b)の極点図中には、4つの $\{220\}_{\text{TiN}}$ 極(ピーク強度は5)も同時に検出されることがわかる。

次のFig. 6の(2)の(a)TiCN膜の $\{111\}_{\text{TiCN}}$ 極点図は、 $\{111\}\langle 110 \rangle$ に優先配向した集合組織を示している。このときの7つの $\{111\}$ 極のピーク強度は7~5を示し、TiNに比較して弱いのが注目される。このときのFig. 6の(2)の(b)の(011)[100]方位の珪素鋼単結晶の $\{100\}_{\text{Si-steel}}$ 極点図もFig. 6の(1)の(b)と同様に $\{011\}\langle 100 \rangle$ 方位に極端に優先配向している。この場合、Feの2つの $\{200\}$ 極のピーク強度は、最強の11を示す。

さらに、Fig. 6の(3)の(a)TiC膜の $\{111\}_{\text{TiC}}$ 極点図は、 $\{111\}\langle 110 \rangle$ に優先配向した集合組織を示している。このときの7つの $\{111\}$ 極のピーク強度は5~4を示し、TiN, TiCNに比較して弱いのが注目される。このときのFig. 6の(3)の(b)の(011)[100]方位の珪素鋼単結晶の $\{100\}_{\text{Si-steel}}$ 極点図も同様に $\{011\}\langle 100 \rangle$ 方位に極端に優先配向している。

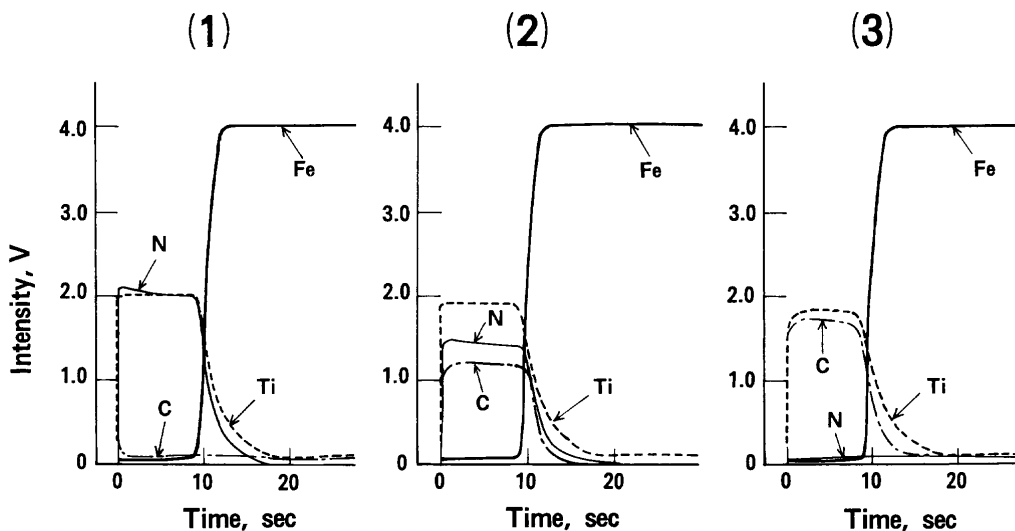


Fig. 5. Variation of Ti, N, C and Fe elements measured by glow discharge spectroscopy.

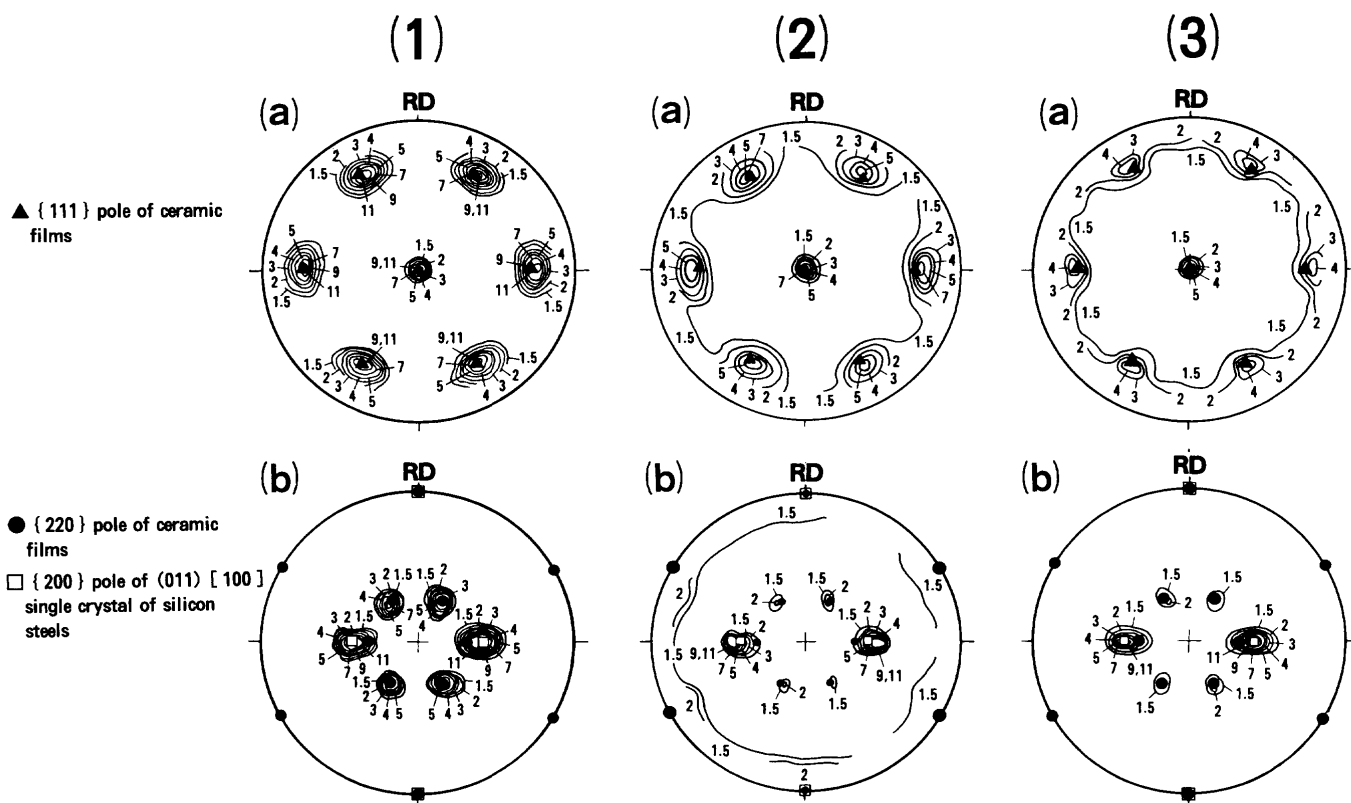


Fig. 6. (a) $\{111\}_{\text{ceramic films}}$ pole figures of ceramic films and (b) $\{100\}_{\text{Si-steels}}$ pole figures of (011)[100] single crystals of silicon steel, where (1), (2) and (3) represent TiN, TiCN and TiC films, respectively. [These pole figures were measured simultaneously using an solid state detector (SSD) auto pole figure apparatus.]

4. 考察

4.1 TiN, TiCN および TiCセラミック膜の{111}極のピーク強度およびミスフィットの関係

Table 1は、本実験のTiN, TiCNおよびTiCのセラミック膜のSSD付全自動正極点図測定装置を用いて、これらセラミック膜の集合組織の測定結果 (Fig. 6 参照) による{111}極のピーク強度とこれらセラミック膜と珪素鋼単結

晶のミスフィットを纏めて示す。なお、この場合のTiN, TiCNおよびTiCセラミック膜と(011)[100]方位の珪素鋼単結晶の方位関係は

$$(111)_{\text{TiN, TiCN}} \text{ および } \text{TiC} // (011)_{\text{Si-steel}},$$

$$[110]_{\text{TiN, TiCN}} \text{ および } \text{TiC} // [100]_{\text{Si-steel}}$$

を満足すると考えられる。

この場合、TiN膜の $(111)_{\text{TiN}}$ 面上での $[110]_{\text{TiN}}$ と $(011)[100]$

方位の珪素鋼単結晶の(011)_{Si-steel}面上での[100]_{Si-steel}との整合からのズレの程度は、4.5%、同様のTiCN膜のズレの程度は、5.6%、さらに、同様のTiC膜の7.0%を使用したものである。

Table 1から明らかなように、TiN, TiCN, TiCの順に、{111}極のピーク強度は小さく、ミスフィットは大きくなっていることが注目される。すなわち、これらのセラミック膜は、プラズマコーティングにおいて、珪素鋼単結晶上でエピタキシャル成長して{111}<110>方位に集積した組織を形成するが、その集積度合いはセラミック膜の種類により大きく異なる。

4.2 カラーマップの結晶方位解析によるTiNセラミック膜の優先成長

Fig. 7(A)は、本実験のセラミック膜（代表例としてTiN）と(011)[100]方位の珪素鋼単結晶の方位関係の断面模式図を示す。また、Fig. 7(B)には、TiとFeが完全に整合したときの同様の断面模式図を示すが、TiNと珪素鋼マトリックスが幾何学的に整合（TiとFe原子）するには、[100]_{Si-steel}

Table 1. {111} pole intensities in pole figures of TiN, TiCN and TiC films, and misfits between ceramic films and single crystals of silicon steel.

Term	TiN	TiCN	TiC
{111} pole intensity in pole figure of ceramic film	11	7-5	5-4
Misfit between ceramic film and single crystal of silicon steel (%)	4.5	5.6	7.6

より8.5°傾いた状態である。Fig. 2の(b)のカラーマップから、TiN膜の結晶方向は<110>より8~9°と<111>より9~12°ズレた二つのコロニー領域が優先形成していることが注目される。さらにコーティングを継続した場合、<011>方位が優先的に形成されるようになると考えられる。

一方、Fig. 2の(a)のカラーマップから、TiN膜の結晶面は{111}より13~14°と{100}より9~10°ズレた二つのコロニー領域が優先形成していることが注目される。さらにコーティングを継続した場合、{111}面が優先的に形成されるようになると考えられる。すなわち、TiN膜は、コーティング初期段階から地鉄の整合が良好であるために二つのコロニー領域を形成すると考えられるが、コーティングを継続した場合、その中で一つの{111}面方向、一つの<011>軸方向がエピタキシャルの選択成長して{111}<110>方位に極端に優先配向した組織が形成されるものと考えられる。

これに対して、TiCNやTiC膜はTiN膜に比較して、ミスフィットが大きいためコーティング初期段階からランダム方位で成長する。このためTiCN, TiCにおいては、方位集積度が悪いため{111}極のピーク強度も小さくなったと考えられる。

4.3 セラミック薄膜の核生成と{111}<110>方位の組織形成

Fig. 2のコーティング初期段階のTiNの面方位と軸方位との対応を比較した場合、コロニーのNDの{111}が発達しているRDは<111>であり、この方位は{111}<111>であり継続したコーティングにより選択成長して、なぜ最終的に{111}<110>方位に優先配向した組織が形成するのかに関して考察する。

TiNのプラズマコーティング初期においては、{111}<110>, {111}<111>, {100}<011>, {100}<111>等の特定方

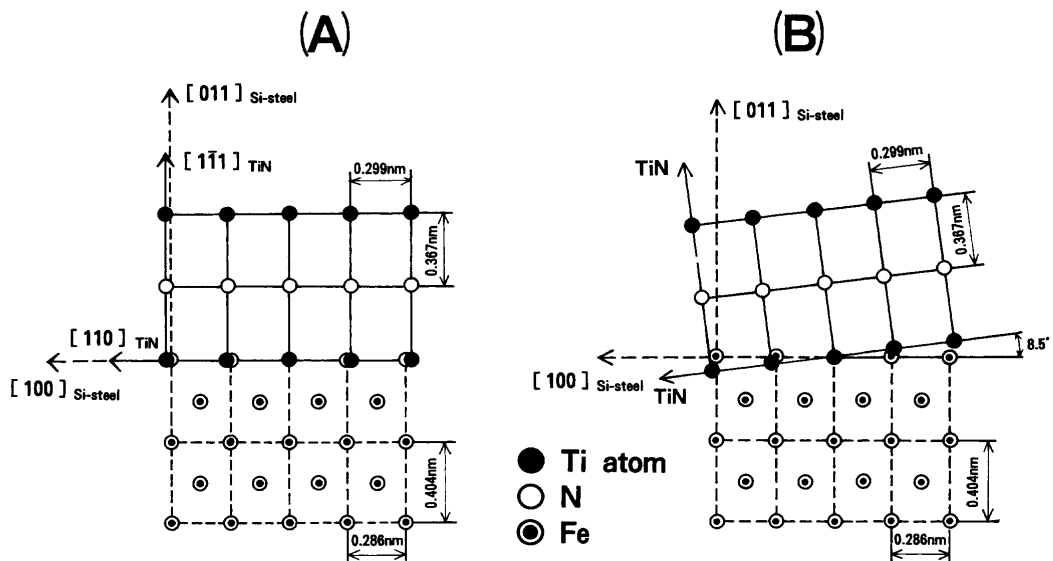


Fig. 7. Schematic diagram showing cross-sectional arrangement of Ti and Fe atoms, in which (A) made [110]_{TiN} and [100]_{Si-steel} directions to be coherent, and (B) deviated 8.5 deg. from [100]_{Si-steel} direction.

位がランダムに形成される。核生成の際の各結晶方位は、本実験のカラーマップの結果から、隣接位置の方位差がすべて15°以内であることから判断して、(111), (110), (100)から8~14°程度ズレた状況で核生成されているのが特徴である。

次の継続コーティングにより、この中の{111}<(111), {100}<(011), {100}<(111)方位は、マトリックスとの整合が悪いためエピタキシャル成長しなく、マトリックスとの整合の良い{111}<(110)方位のみが優先成長すると考えられる。その際の優先成長においてはコーティングの進行(TiN膜厚の増加)とともに、より{111}<(110)方位に集積した組織に形成されて行くものと考えられる。この状況は、例えば、一方向性珪素鋼板の2次再結晶組織形成の際に見られるように、最初に方位集積した(011)[100]方位の2次再結晶核が他の小さい1次再結晶粒を蚕食して(011)[100]方位に集積した組織を形成する場合と異なると考えられる。

最近、プラズマコーティング初期に基板表面近傍の制御可能なコーティング条件を大幅に変化させた実験⁷⁾においては、TiNのコーティングの初期段階から{111}<(110)方位に集積した組織を発達させうることが可能で、上記のようなND方向について{111}面と{100}面が、RD方向について<(110)軸と<(111)軸が、コロニーで優先形成される状況とは全く異なるTiNセラミック組織を発達させることが可能であることが発見されていることから判断しても、マトリックスの整合の悪い方位は(核生成は可能であっても)エピタキシャル成長しないと考えられる。

TiNの核生成をTiCNやTiCの核生成と比較した場合、TiCNやTiCは(011)[100]方位の珪素鋼単結晶マトリックスとの整合が悪いため{111}<(110)方位の生成頻度が小さく、従ってコーティングによる組織形成の際もTiNより方位集積度の悪い{111}<(110)方位の組織が形成されたと考えられる。

5. 結言

研磨した(011)[100]方位の珪素鋼単結晶表面に極薄(0.05 μm厚)のTiN, TiCNおよびTiCのセラミック被覆を施した後、EBSD法を用いて各セラミック膜の圧延面法線方向(ND)と圧延方向(RD)の結晶方位の測定し、通常の膜厚1 μmと比較した。その結果、次の事が明らかとなった。

(1) TiN膜の成膜初期のNDやRDの集合組織は、TiCNやTiC膜と極端に異なるが、TiCNとTiC膜はかなり良く似た組織を示した。

(2) すなわち、TiN膜のNDの集合組織は、{111}と{100}面に集積した20~30 μmのコロニーを形成し、しかもそれらのコロニー内はlow angleの状態となっていた。また、TiN膜のRDの集合組織は、<(110)と<(111)方向に集積したコロニーを形成し、これらのコロニー内もlow angleの状態となっていた。

(3) TiCNやTiC膜の集合組織形成はNDおよびRD共に、個々の孤立したランダムに近い方位で形成された。また、これらのセラミック膜の集合組織形成においては、測定方位の判明しない黒の領域が数多く存在したが、黒の領域はTiCが多かった。

(4) TiN, TiCNおよびTiCのセラミック膜と(011)[100]方位の珪素鋼単結晶の方位関係は

$$\begin{aligned} & (\bar{1}\bar{1}1)_{\text{ceramic films}} // (011)_{\text{Si-steel}}, \\ & [110]_{\text{ceramic films}} // [100]_{\text{Si-steel}} \end{aligned}$$

を満足すると考えらる。この結果は、前報の結果と一致し、TiN膜の($\bar{1}\bar{1}1$)_{TiN}面上での[110]_{TiN}と珪素鋼の(011)[100]単結晶の(011)_{Si-steel}面上での[100]_{Si-steel}とのミスフィットは4.5%で、次がTiCN膜の5.6%で、TiC膜が7.0%であった。

(5) 珪素鋼単結晶のTiN, TiCNおよびTiC膜の初期成膜の集合組織の形成は、以後の成膜過程においてこれらセラミック膜の強度変化にも反映し、TiN膜はすべて最強の11の{111}_{TiN}極のピーク強度を示すのに対して、TiCN膜は{111}_{TiCN}極のピーク強度は7~5、そしてTiC膜は、{111}_{TiC}極のピーク強度は5~4を示し、TiN, TiCNに比較して弱くなった。

文 献

- 1) Y.Inokuti, K.Suzuki and Y.Kobayashi: *Mater. Trans., JIM*, **33** (1992), 946.
- 2) Y.Inokuti and K.Suzuki: *Proc. 41st Vac. Soc. Jpn. Meeting*, (2000), 81 (26Bp-7).
- 3) Y.Inokuti, K.Suzuki and Y.Kobayashi: *Mater. Trans., JIM*, **36** (1995), 1081.
- 4) M.Katayama, J.Shimomura, H.Yamashita, Y.Kikuchi and Y.Inako: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 625.
- 5) M.Shimizu: *Electron Microscope*, **35** (2000), 269.
- 6) Y.Inokuti: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 504.
- 7) Y.Inokuti: Unpublished data.