

# スクラッチ試験と 180 度曲げ試験による DLC 膜の密着性評価法の検討

## *Investigation of Evaluation Methods for Adhesion of DLC Films Using Scratch Test and 180 Degree Bend Test*

中村 守正\*      三浦 健一\*      松岡 敬\*\*  
Morimasa Nakamura   Ken'ichi Miura   Takashi Matsuoka  
平山 朋子\*\*  
Tomoko Hirayama

(2007年6月14日 受理)

To evaluate adhesion of DLC films prepared by UBM sputtering, two new formulae are proposed using a scratch test and a 180°-bend test. One formula for the scratch test was improved on the basis of Bull's model using critical load  $L_c$  considering compressive residual stress  $\sigma_{res}$  on a film. The other formula, using a 180°-bend test, was newly derived to calculate adhesion parameter  $J$  indicating adhesion energy of the film using the fractured area ratio  $R_b$ . Furthermore, with DLC films practically deposited on SUS304 at various substrate bias voltages,  $L_c$  by the scratch test,  $\sigma_{res}$  through substrate curvature method, Young's modulus  $E_f$  by nano-indentation test, and  $R_b$  through 180°-bend test were obtained. Validity of these formulae and parameters of  $W$  and  $J$  for adhesion energy were assessed by evaluating changes in  $L_c$ ,  $\sigma_{res}$ ,  $E_f$ ,  $R_b$ ,  $W$ , and  $J$  with deposition conditions of the DLC films. Both  $W$  and  $J$  investigated in this paper showed a direct relationship under all deposition conditions. Results suggest that both  $W$  and  $J$  are appropriate for evaluation of DLC film-substrate adhesion.

キーワード：DLC 膜, 密着性, スクラッチ試験, 180 度曲げ試験

### 1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン(Diamond-like Carbon: DLC)膜は優れた耐摩耗性と自己潤滑性を有することから、様々な分野で実用化研究が進められている<sup>1)</sup>。しかし、DLC膜には大きな圧縮残留応力が内在することと炭素結合が安定であるという二つの本質的な要因から、基板との密着性が低いことが実用化に対して大きな障害となっている<sup>2)</sup>。このため、DLC膜の密着性向上は、急務の課題といえる。

皮膜の密着性評価法としては、様々な方法<sup>3)</sup>が知られており、DLC膜に対してはスクラッチ試験が多用されている<sup>4)</sup>。スクラッチ試験では、皮膜ははく離

したときの垂直荷重を臨界荷重  $L_c$  と定義して、密着性を表すパラメータとしている<sup>5)</sup>。しかし、 $L_c$  は膜厚や皮膜残留応力、基板硬さ等の影響を強く受けることが知られている<sup>6)</sup>。すなわち、 $L_c$  は皮膜の密着性のみを表す値ではないため、単純に  $L_c$  のみで密着性を評価するには問題がある。

スクラッチ試験では、皮膜の密着性を評価するためのモデル式がいくつか提案されている<sup>7,8)</sup>。しかし、これらのモデル式には密着性に影響する皮膜残留応力が考慮されておらず、またモデル式の妥当性についても検証が行われていない。したがって、DLC膜の密着性について議論するためには、より定量的な密着性評価法を確立しておく必要がある。

本研究では DLC 膜の密着性に関してより定量的な評価法を考案することを目的として、Bullらによっ

\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\* 同志社大学 工学部

て提案されたスクラッチ試験のモデル式<sup>7)</sup>をもとに、皮膜残留応力の影響も加味した新たな密着エネルギー算出モデル式の構築を行った。さらに、皮膜の定性的な密着性評価法として知られている180度曲げ試験<sup>9)</sup>について密着性評価モデル式の考案を試み、両モデル式で得られた密着性評価結果を比較した。

## 2. モデル式の導出および実験方法

### (1) スクラッチ試験におけるモデル式

Bullらが提案したスクラッチ試験モデル<sup>7)</sup>では、密着エネルギーは下式(1)で表される。

$$W = \left( v \frac{\mu_c L_c}{A_1} \right)^2 \frac{t_f}{2E_f} \quad (1)$$

ここで、 $W$ は密着エネルギー、 $v$ は皮膜のポアソン比、 $A_1$ はスクラッチ痕の断面積、 $L_c$ はスクラッチ臨界荷重、 $\mu_c$ は $L_c$ 決定時の圧子と皮膜の摩擦係数、 $t_f$ は膜厚、 $E_f$ は皮膜のヤング率である。

ところで、PVD法で形成される皮膜には、一般に圧縮残留応力が内在することが知られており<sup>10)</sup>、 $L_c$ はその影響を受ける<sup>11)</sup>ため、Bullらの式(1)のままでは密着エネルギーが低く見積もられることになる。皮膜の圧縮残留応力は、スクラッチ圧子の押し込みおよび試料の移動によって発生する圧縮応力を助長する<sup>12)</sup>と考えられることから、式(1)において圧縮残留応力を考慮すると、

$$W = \left( v \left( \frac{\mu_c L_c}{A_1} + \sigma_{res} \right) \right)^2 \frac{t_f}{2E_f} \quad (2)$$

が得られる。ここで、 $\sigma_{res}$ は皮膜の圧縮残留応力の絶対値である。これが、皮膜の圧縮残留応力を考慮した密着エネルギーの算出式である。

### (2) 180度曲げ試験におけるモデル式

皮膜を曲げた際に単位体積あたりに蓄積される弾性ひずみエネルギー $U$ が、すべて皮膜のはく離・破壊によって消費されると仮定する。曲げ変形部の皮膜面積を $S_a$ 、膜厚を $t_f$ とすると、皮膜のはく離・破壊によって消費される全エネルギー $V$ は、

$$V = U \cdot S_a \cdot t_f \quad (3)$$

で与えられる。一方、この $V$ は、皮膜のはく離・破壊によって消費されるエネルギーの和で表せることから、

$$V = \bar{W}_{ad} \cdot S_a \cdot R_b + \frac{\sigma^2}{2E_f} \cdot t_f \cdot \bar{S} \cdot N \quad (4)$$

が得られる。ここで、右辺第一項は皮膜のはく離によって消費されるエネルギーであり、 $\bar{W}_{ad}$ は単位面積あたりの皮膜の密着エネルギー、 $R_b$ は皮膜のはく離面積

率を表す。また第二項は、亀裂発生によって消費されるエネルギーであり、 $\bar{S}$ は亀裂によって生じた平均基板露出面積、 $N$ は曲げによって生じた全亀裂数である。したがって、密着エネルギーは一般的に知られる弾性ひずみエネルギーの式を代入して変形すると、次式で表される。

$$\bar{W}_{ad} = \frac{\sigma^2 t_f}{2E_f} \cdot \frac{1}{R_b} (1 - \bar{S} \cdot n) \quad (5)$$

ここで、 $n$ は単位面積あたりの亀裂数である。180度曲げ試験において、 $\sigma$ は試料にかかわらず同程度と見なせることから、式(5)は定数 $C$ を用いて

$$\bar{W}_{ad} = C \cdot J \quad (6)$$

で表される。ここで、

$$J = t_f \cdot \frac{1}{E_f R_b} \cdot (1 - \bar{S} \cdot n) \quad (7)$$

であり、 $\bar{W}_{ad}$ は $J$ と比例関係にある。以下では、 $J$ を密着エネルギー比例変数と呼ぶ。

### (3) DLC膜の形成

成膜に用いた装置は、(株)神戸製鋼所製UBMS202である。Ar + CH<sub>4</sub>混合ガス雰囲気中での金属CrおよびグラファイトのUBM(アンバランスドマグネトロン)スパッタリングにより、Cr/C混合層およびa-C:H層からなる皮膜を形成した。基板材料には固溶化熱処理を行い被覆面にダイヤモンドラッピング加工を施したステンレス鋼(SUS304)を用いた。スクラッチ試験には平板(25 × 50 × 5.4 mm, 77.0 HRB)を、180度曲げ試験には薄板(12 × 38 × 0.6 mm, 180.6 HV)を用いた。基板は前処理としてアセトン、*n*-ヘキサンを用いた超音波洗浄により脱脂し、さらに基板を装置内の治具に固定して1.0 × 10<sup>-3</sup> Paまで排気後、-1000 Vで30分のArイオンボンバードを施した。皮膜形成条件は、表1に示す標準条件を基本として、基板バイアス電圧のみを変化させた。

### (4) スクラッチ試験

試験に用いた装置は、CSEM社製REVETESTであ

表1 被覆条件  
Deposition conditions.

ヒーター温度	200°C
被覆時間	180分
スパッタ電力	Cr:1.5kW→0.0kW C:0.0kW→3.0kW
基板バイアス電圧	0V → -1000V
成膜圧力	0.69Pa
ガス流量比	Ar:200sccm CH <sub>4</sub> :10sccm
基板回転速度	5.0rpm

る。スクラッチ圧子の先端形状は、対頂角 120 度、先端曲率半径 0.2 mm の円錐形である。スクラッチ走査条件は荷重負荷速度 30 N/min, 試料移動速度 30 mm/min とした。なお、密着エネルギー  $W$  を算出する際に代入する皮膜のポアソン比  $\nu$  には 0.2<sup>13)</sup> を、またスクラッチ痕断面積  $A_1$  は、スクラッチ痕の幅  $d$  および圧子先端曲率半径  $R$  から算出される値をそれぞれ用いた。 $L_c$  については、光学顕微鏡によるスクラッチ痕の観察から、最初に皮膜のはく離が生じた時点の垂直荷重とした<sup>14)</sup>。

(5) 180 度曲げ試験

試験片裏面に丸棒でわずかに折り目をつけ、その後万力で厚さ約 1.3 mm になるまで自由曲げを行った。皮膜のはく離面積率  $R_b$  および単位面積あたりの亀裂数  $n$  は、走査電子顕微鏡を用いた皮膜表面の観察により決定した。

(6) 各モデル式に代入するその他物性値の測定

皮膜の圧縮残留応力  $\sigma_{res}$  は、基板変形法により測定した。用いた基板材料はステンレス鋼 (SUS304) で、形状 10 × 50 × 0.1 mm の受け入れ材である。応力値の算出には、次に示す Stoney によって導出された式<sup>15)</sup>を用いた。

$$\sigma_{res} = -\frac{E_s t_s^2}{6R t_f} \tag{8}$$

ここで、 $E_s$  は基板のヤング率 (3 点曲げ試験の結果 220.6 GPa),  $t_s$  は基板厚さ,  $R$  は被覆後の基板曲率半径,  $t_f$  は膜厚である。基板曲率半径は、(株)ミットヨ製 SURFTEST SV701 3D を用いて測定した。DLC 膜のヤング率  $E_f$  は、(株)エリオニクス製 ENT-1000 を用いたナノインデンテーション法により算出した<sup>16)</sup>。

4. 密着性評価結果および考察

(1) スクラッチ試験による評価結果

(A) 皮膜のはく離形態

図 1 にスクラッチ痕断面の SEM 像を示す。図から

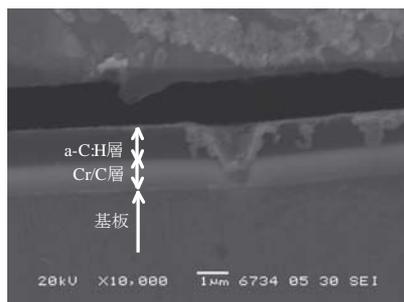


図 1 スクラッチ痕断面の SEM 像  
Cross sectional SEM image of scratch track.

明らかなように、皮膜のはく離は中間層である Cr/C 混合層内で生じている。したがって、密着エネルギー算出の際に必要な膜厚  $t_f$  については、全試料についてははく離部分の深さを測定することが困難であることから、a-C:H 層の厚さおよび全膜厚の 2 つを採用し、以下では  $W$  の算出結果をエラーバーで示す。

(B) 臨界荷重  $L_c$  および密着エネルギーに及ぼす被覆条件の影響

図 2 に、基板バイアス電圧に対する臨界荷重  $L_c$ 、圧縮残留応力  $\sigma_{res}$ 、および皮膜のヤング率  $E_f$  の変化を示す。 $L_c$  の変化から密着性を予測すると、電圧の増加とともに密着性が向上し、-200 V 以上でわずかに低下すると見積もることができる。 $\sigma_{res}$  および  $E_f$  は、ともに -300V 付近で極値をもつ変化をしている。

図 3 に基板バイアス電圧に対する密着エネルギー  $W$  の変化を示す。なお、 $W$  としては、式 (1), (2) の両方から算出された値を同時に示した。いずれの  $W$  もバイアス電圧の増加とともに急激に低下し、-200 V 以上でほぼ一定の値を示す。この結果は、特に電圧 -200 V までの領域では、電圧の増加に対して密着性が

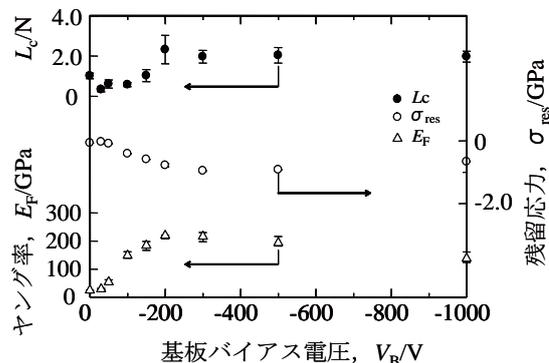


図 2 基板バイアス電圧に対する臨界荷重と皮膜残留応力、およびヤング率の変化  
Variations in critical load, residual stress and Young's modulus with substrate bias voltage.

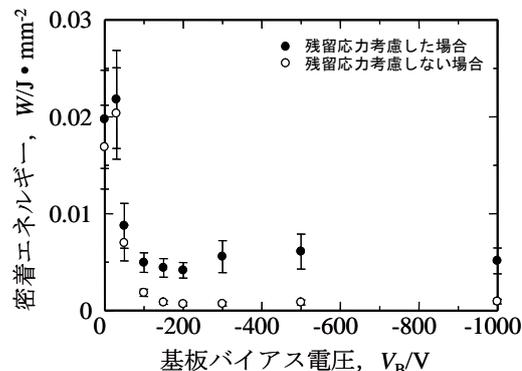


図 3 基板バイアス電圧に対する密着エネルギーの変化  
Variation in adhesion energy with substrate bias voltage.

劣化することを示しており、前述の $L_c$ から予測される密着性の変化とは全く逆の傾向である。

スクラッチ試験では、スクラッチ荷重による基板の変形に皮膜の変形が追従できなくなることで剥離や破壊を生じる。すなわち、 $L_c$ は基板硬さの影響を受けることが知られているが<sup>2)</sup>、基板の変形に対しては皮膜のヤング率 $E_f$ も影響すると考えられる。図2に示した基板バイアス電圧に対する $E_f$ の変化から、-200 Vまでの領域では電圧の増加に対して $E_f$ は増大しているが、-200 V以上の領域ではわずかに低下している。 $E_f$ が大きい場合皮膜は変形しにくく、基板の変形が抑制される。事実、同じスクラッチ垂直荷重負荷時のスクラッチ痕の幅を測定した結果、 $E_f$ の大きい皮膜ほど幅が狭くなっていた。したがって、図2の $L_c$ は $E_f$ の変化の影響を強く受けた結果といえ、 $E_f$ が大きい皮膜ほど $L_c$ が高く見積もられていると考えられる。

以上の結果から、皮膜の物性値が大きく異なる皮膜間では、密着性を $L_c$ のみでは評価できないことがわかる。

一方、 $W$ については皮膜の物性等の影響が加味されており、より定量的な密着性評価が可能と考えられる。また図3において、基板バイアス電圧に対する $W$ の変化は、圧縮残留応力を考慮したにもかかわらず考慮しない場合と似ているが、 $W$ の値には最大約6倍の差が認められる。この差は、密着性を定量的に取り扱う上では重要である。

(2) 180度曲げ試験による評価結果  
(A) 皮膜のはく離形態

図4に、180度曲げ試験後の代表的な皮膜断面のSEM像を示す。比較的断面幅の狭い割れは基板との界面にまで達しているが、幅の広い割れは皮膜内部までしか達していない。図1に示したスクラッチ痕断面の形態を比較すると、前者は亀裂で、後者が皮膜のはく離と考えられる。また、試験後の皮膜表面をSEM観察したところ、曲げ中心線に平行に多数の亀裂が発

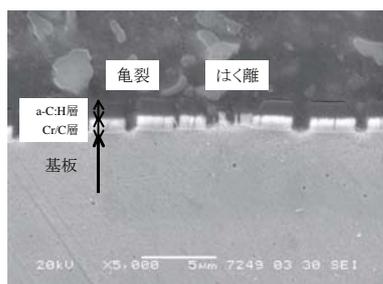


図4 180度曲げ試験後の断面SEM像  
Cross sectional SEM image of film after 180° bend test.

生しており、一部にはく離と思われる箇所が認められた。そこで、亀裂についてはいずれもほぼ同様の楕円形とみなし、平均亀裂幅が約1 μm、平均亀裂長さが20 μmであったことを考慮して、平均亀裂面積を $\bar{S} = \pi \times 10 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m} = 15.7 \mu\text{m}^2$ とした。なお、 $J$ を算出する際に必要となる膜厚 $t_f$ については、スクラッチ試験と同様、a-C:H層の厚さおよび全膜厚の2つを採用し、以下では算出結果 $J$ をエラーバーで示す。

(B) はく離面積率 $R_b$ および密着エネルギー比例変数 $J$ に及ぼす被覆条件の影響

図5に、基板バイアス電圧に対するはく離面積率 $R_b$ の変化を示す。なお、参考のため単位面積あたりの亀裂数 $n$ 、ならびに膜厚 $t_f$ の変化も同時に示した。-200 Vまでの領域では電圧の増加とともに $R_b$ が増大しており、-200 V以上では低下している。これは、-200 Vまでの範囲では密着性が低下し、それ以上では向上することを表している。一方、亀裂数 $n$ の変化には、 $R_b$ との相関がおおむね認められる。すなわち、 $R_b$ が小さく皮膜のはく離ににくい場合、亀裂は多数

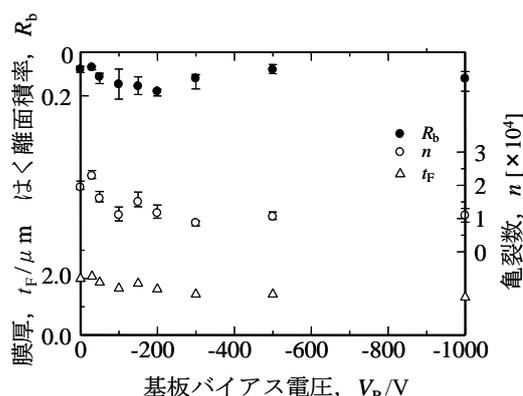


図5 基板バイアス電圧に対するはく離面積率、亀裂数、および膜厚の変化  
Variations in fracture area ratio, number of cracks, and film thickness with substrate bias voltage.

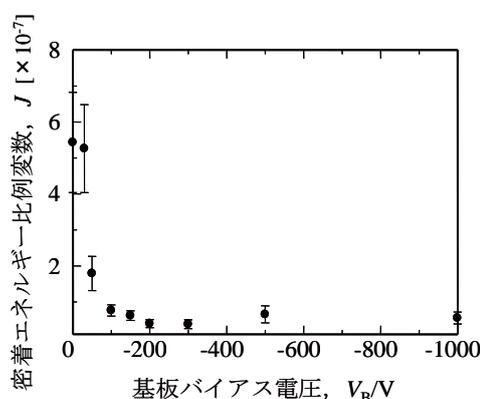


図6 基板バイアス電圧に対する密着エネルギー比例変数の変化  
Variation in adhesion parameter with substrate bias voltage.

発生することになる。

図6に、基板バイアス電圧に対する密着エネルギー比例変数  $J$  の変化を示す。-300 V までの領域では  $J$  は電圧の増加とともに低下しており、それ以降ではわずかに増大している。これは図5に示した  $R_b$  の変化とほぼ同様であるが、-100 V 以下の低電圧領域で変化率が大きく異なっている。加藤ら<sup>17)</sup>は、厚い皮膜ほど亀裂の発生は早期に停止し皮膜ははく離し始めると報告している。今回用いた皮膜は低電圧で形成した皮膜ほど厚く、その結果これらの皮膜の亀裂発生は早期に停止し、はく離が大きく進行したと思われる。以上のことから、180度曲げ試験においても  $R_b$  のみで密着性を評価することには、問題があると考えられる。

(C) 密着エネルギーの密着性評価法としての妥当性

図7に、基板バイアス電圧系列の皮膜と、これとは別にメタンガス混合比を変化させて形成した皮膜について、スクラッチ試験による密着エネルギー  $W$  と、180度曲げ試験による密着エネルギー比例変数  $J$  の関係を示す。なお、 $W$  としては、Bullらのモデルおよび圧縮残留応力を考慮したモデルの両方から算出した値を同時に示した。いずれの  $W$  についても、 $J$  との間に明瞭な直線関係が認められる。スクラッチ試験と180度曲げ試験では、全く異種の外力によって皮膜をはく離させている。このことを考慮すると、 $W$ 、 $J$  とともにほぼ定量的に皮膜の密着性を表していると考えられる。また、 $W$  については圧縮残留応力を考慮することで直線性が向上している。これはスクラッチ試験のモデル化においては、皮膜残留応力を考慮しなければならないことを示す結果といえる。

5. まとめ

スクラッチ試験、および180度曲げ試験を用いた新たな密着性評価モデルを提案するとともに、これをCr/C混合層、a-C:H層からなるDLC膜の密着性評価法として用い、その妥当性を検討した。以下に得られた結論を示す。

- (1) スクラッチ試験および180度曲げ試験のいずれの試験においても、皮膜は基板との界面ではなくCr/C混合中間層内ではく離していた。
- (2) スクラッチ試験で得られた臨界荷重  $L_c$  と密着エネルギー  $W$  は、被覆パラメーターに対する変化が全く異なっており、 $L_c$  のみでは密着性を評価できないことが確認できた。
- (3) 180度曲げ試験においても、はく離面積率  $R_b$  と密着エネルギー比例変数  $J$  との間に大きな差異が認

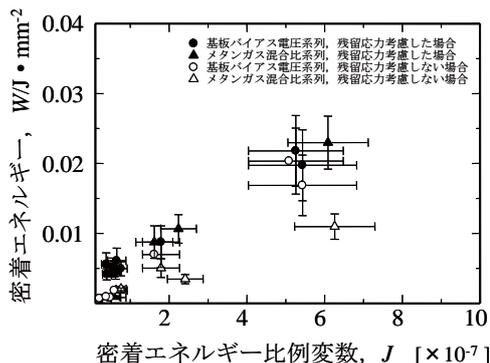


図7 密着エネルギーと密着エネルギー比例変数の関係  
Relationship between adhesion energy and adhesion parameter.

められた。はく離面積率  $R_b$  には膜厚等が影響していると考えられ、180度曲げ試験においてもはく離面積率  $R_b$  だけで密着性を評価できないことがわかった。

- (4) スクラッチ試験から得られた  $W$  と180度曲げ試験から得られた  $J$  との間には、被覆系列によらず、明瞭な直線関係が認められた。両者は全く異種の外力によって皮膜をはく離させた結果であることから、 $W$ 、 $J$  とともに皮膜の密着性をほぼ定量的に表していると判断された。

参考文献

- 1) 三浦健一, 出水 敬, 中村守正: 第113回表面技術協会講演大会要旨集, (2006) p.267.
- 2) 赤理孝一郎: トライボロジスト, **47** (2002) p.809.
- 3) 浦尾亮一, 鷹野 宏: 金属表面技術, **37** (1986) p.580.
- 4) 日本溶接協会: コーティング被膜密着性評価法に関するアンケート調査報告書, (1992) p.16.
- 5) 日本機械学会: 日本機械学会基準, JSME S 010(1996) p.6.
- 6) P. A. Steinmann and H. E. Hintermann: J. Vac. Sci. Technol, **A3** (1985) p.2394.
- 7) S. J. Bull, D. S. Rickerby, A. Matthews, A. Leyland, A. R. Pace and J. Valli: Surf. Coat. Technol., **42** (1988) p.503.
- 8) C. Weaver: J. Vac. Sci. Technol., **12** (1975) p.18.
- 9) 梶岡 秀, 樋口浩一, 高井 修, 浅本謙治, 川上準一, 南原真治: 広島県西部工業技術センター研究報告書, **37** (1994) p.49.
- 10) 技術情報協会: 薄膜の機械的特性評価・制御技術, (2001) p.15.
- 11) 村川正夫, 竹内貞雄: 表面技術, **48** (1997) p.672.
- 12) 市村博司: 表面技術, **151** (2000) p.384.
- 13) 三木靖浩, 足立茂寛, 西村芳実, 杉原雅彦, 堀野裕治: 奈良県工業技術センター研究報告, **31** (2005) p.10.
- 14) 伊藤義康, 斎藤正弘, 柏谷秀夫: 機械の研究, **42**, 3 (1990) p.37.
- 15) G. C. Stoney: Ploc. Roy. Soc., Ser. **A82** (1909) p.172.
- 16) W. C. Oliver, G. M. Pharr: J. Mater. Res., **7** (1992) p.1564.
- 17) 加藤昌彦, D.Zhang, 中佐啓治郎: 材料, **48** (1999) p.629.