# スクラッチ試験と 180 度曲げ試験を用いた DLC 膜の密着性評価法の提案<sup>†</sup>

中 村 守 正<sup>\*</sup> 三 浦 健 一<sup>\*</sup> 松 岡 敬<sup>\*\*</sup> 平 山 朋 子<sup>\*\*\*</sup>

# Suggestion of Evaluation Method for Adhesion of DLC Films Using Scratch Test and 180 Degree Bend Test

by

Morimasa Nakamura<sup>\*</sup>, Ken-ichi Miura<sup>\*</sup>, Takashi Matsuoka<sup>\*\*</sup> and Tomoko Hirayama<sup>\*\*\*</sup>

A new formula to calculate Adhesion energy *W* of DLC films was suggested on the base of Bull's model using Critical load  $L_c$  by scratch test in consideration of compressive residual stress  $\sigma_{res}$  in the film. Beside, a new Adhesion parameter *J* indicating Adhesion energy of the film was derived using fractured area ratio  $R_b$  by 180° bend test. Further, with DLC films practically deposited on SUS304 under the various deposition conditions by UBM sputtering,  $L_c$  by scratch test,  $\sigma_{res}$  by substrate curvature measuring test, Young's modulus  $E_F$  by nano-indentation test, and  $R_b$  by 180° bend test were obtained. Validity of these formula and parameter 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. Critical load  $L_c$  by scratch test changed significantly depending on the changes in mechanical property of  $E_F$ , and  $R_b$  by 180° bend test changed with film thickness, were considered to be unreasonable as evaluating of film adhesion. While Adhesion energy W and Adhesion parameter J calculated by the formula suggested in this paper had a proportional relationship regardless of the deposition conditions. Both W and J were concluded to be derived appropriately for the evaluation of DLC film adhesion.

*Key words* : Diamondlike carbon, Unbalanced magnetron sputtering, Adhesion, Scratch test, 180 degree bend test

## 1 緒 言

ダイヤモンドライクカーボン (Diamondlike 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、各種しゅう動部品の表面処理皮膜として注目されて おり,既にいくつかの分野で実用化されている.1)しかし ながら、DLC 膜は一般に大きな圧縮残留応力が内在する ことと炭素結合の安定性という二つの本質的な要因から, 基板との密着性が低いという致命的な欠陥も併せ持って いる.<sup>2)</sup>このため、現状では低面圧等の限られた条件下で 使用されていることが多く、過酷な条件下で使用するた めにはさらなる密着性の向上が課題となっている.<sup>3</sup>皮膜 の密着性評価法としては、スクラッチ試験,4引張り試験,5 圧痕試験,<sup>6</sup>ひきはがし試験,<sup>7</sup>180 度曲げ試験<sup>8</sup>等が知られ ているが、DLC 膜に対しては一般にスクラッチ試験が多 用されている.<sup>9</sup>スクラッチ試験では,等速度で水平方向 に移動する試験片に垂直荷重を連続負荷した圧子を押し 込み、皮膜がはく離あるいは破壊したときの垂直荷重を 臨界荷重 Lc と定義して, 密着性を表すパラメーターとし ている.<sup>10)</sup>しかし,L<sub>c</sub>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>11)</sup>すなわち、L<sub>c</sub> はどの程度の力が作用することで皮膜がはく離あるいは 破壊するかを表すパラメーターであり、皮膜の密着性す

なわち「皮膜が素地と結合している強さ」を表す値では ない. DLC 膜は TiN や TiAlN 等のハードコーティング とは異なり,非常に広範な膜特性を有することが知られ ている.このため,特に DLC 膜に関しては,単純に L<sub>c</sub> のみで密着性を評価することはかなり危険と考えられる.

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>12)~14)</sup>しかし、これ らのモデル式には密着性に影響を及ぼすと考えられる皮 膜の残留応力が考慮されておらず、またモデルの妥当性 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.

そこで、本論文では 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 て提案されたスクラッチ試験のモデル式をもとに、皮膜 の残留応力の影響も加味した新たな密着エネルギー算出 モデルを提案した.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>8)</sup>に関して、皮膜 のはく離面積から密着エネルギーを算出するモデルの考 案も試み、両モデルで得られた密着性評価結果を比較す ることにより、両者の妥当性について吟味した.

\* 大阪府立産業技術総合研究所 〒594-1157 和泉市あゆみ野, Tech., Inst., of Osaka Pref., Ayamino, Izumi, 594-1157

<sup>†</sup> 原稿受理 平成 18 年 9 月 20 日 Received Sep. 20, 2006 © 2007 The Society of Materials Science, Japan

<sup>\*\*</sup> 正 会 員 同志社大学工学部機械システム工学科 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷, Dept. of Mech. and Systems Eng., Doshisha Univ., Tataramiyakodani, Kyotanabe, 610-0394

<sup>\*\*\*</sup> 同志社大学工学部エネルギー機械工学科 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷, Dept. of Energy and Mech. Eng., Doshisha Univ., Tataramiyakodani, Kyotanabe, 610-0394

# 2 密着エネルギー算出モデル

# 2・1 スクラッチ試験におけるモデル化

Bull ら<sup>12)</sup>は、スクラッチ試験による皮膜の破壊に対し てグリフィスのエネルギー平衡理論に基づいた現象解析 を行っており、皮膜内部に蓄積されるエネルギーと皮膜 のはく離によって増加する基板の表面エネルギーが等し いとしたモデルを提案している.その概略は以下のとお りである.ある外力が一方向に加わり物体が弾性変形し たとき、単位体積当たりに蓄積される弾性ひずみエネル ギー U は次式で与えられる.

$$U = \frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{E} \tag{1}$$

ここで、 $\sigma$ は外力により発生する応力、Eは物体のヤン グ率である。皮膜にスクラッチ圧子を押し込んだ際に半 径rの円形状のはく離が生じたとすると、はく離によっ て解放される弾性ひずみエネルギーVは式 (1)より、

$$V = \pi r^2 t_{\rm F} \cdot \frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{E_{\rm F}} \tag{2}$$

で与えられる.ここで, tr は膜厚であり, Er は皮膜のヤング率である.スクラッチ試験による皮膜のはく離は圧子前方で発生するため,弾性ひずみエネルギーと表面エネルギーのつりあいを考える際,圧子前方の面積のみを考慮すれば良いので,

$$\frac{\pi r^2}{2} \frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{E_{\rm F}} t_{\rm F} = \frac{\pi r^2 W}{2} \tag{3}$$

が得られる. この W は皮膜の界面からのはく離のみでは なく、皮膜の破壊も含めた値を算出しており、Bull らは Wを密着エネルギーと定義している. スクラッチ圧子の 押し込みおよび試料の移動によって皮膜面に垂直に生じ る応力 σは、圧子と皮膜の摩擦力によって皮膜面に平行 に生じる応力を考慮して、次式で与えられる.

$$\sigma = v \, \frac{\mu_c L_c}{A_1} \tag{4}$$

ここで、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である。したがって、式 (3)および式 (4) から、

$$W = \left(\nu \,\frac{\mu_{\rm c} L_{\rm c}}{A_{\rm l}}\right)^2 \frac{t_{\rm F}}{2E_{\rm F}} \tag{5}$$

が得られる. これが Bull らによって提案された, 密着エ ネルギーの算出式である.

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いる.<sup>15)</sup>スクラッチ試 験においては,この圧縮残留応力とスクラッチ荷重の和 によって皮膜が破壊することになる.<sup>16)</sup>すなわち,皮膜に 圧縮残留応力が内在する場合,L。はその影響を受けるた め,式(5)に示したBullらの式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>17)</sup>と考えられることから,式(5) に圧縮残留応力を考慮すると,

$$W = \left( v \left( \frac{\mu_{\rm c} L_{\rm c}}{A_{\rm l}} + \sigma_{\rm res} \right) \right)^2 \frac{t_{\rm F}}{2E_{\rm F}} \tag{6}$$

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・2 180 度曲げ試験におけるモデル化

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<sub>a</sub>, 膜厚をt<sub>F</sub>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,

$$V = U \cdot S_{\rm a} \cdot t_{\rm F} \tag{7}$$

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,

$$V = \overline{W}_{ad} \cdot S_a \cdot R_b + \frac{\sigma^2}{2E_F} \cdot t_F \cdot \sum_i^N S_i$$
(8)

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、 $\overline{W}_{ad}$ 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、 $S_i$ は*i*番目の亀裂によって生じた基板露出面積, Nは曲げによって生じた全亀裂数である.後述するが、 180度曲げによって発生した亀裂による基板の露出面積 は、どの亀裂でもほぼ同程度の大きさであった.したがっ て、亀裂による露出面積の平均値 $\overline{S}$ を用いて、式(8)は 次のように変形できる.

$$U \cdot S_{\rm a} \cdot t_{\rm F} = \overline{W}_{\rm ad} \cdot S_{\rm a} \cdot R_{\rm b} + \frac{\sigma^2}{2E_{\rm F}} \cdot t_{\rm F} \cdot \overline{S} \cdot S_{\rm a} \cdot n \qquad (9)$$

ここで,nは単位面積あたりの亀裂数である.したがって密着エネルギー $\overline{W}_{ad}$ は,式(1)に示した弾性ひずみエネルギーUを代入して変形すると,次式で表される.

$$\overline{W}_{ad} = \frac{\sigma^2 t_{\rm F}}{2E_{\rm F}} \cdot \frac{1}{R_{\rm b}} \left( 1 - \overline{S} \cdot n \right) \tag{10}$$

180 度曲げ試験においては, σはいずれの試料において も同程度と見なせることから式 (10)は定数 *C* を用いて

$$\overline{W}_{\rm ad} = C \cdot J \tag{11}$$

で表される.ここで,

$$J = t_{\rm F} \cdot \frac{1}{E_{\rm F} R_{\rm b}} \left( 1 - \overline{S} \cdot n \right) \tag{12}$$

であり, *W*<sub>ad</sub> は*J*と比例関係にあることがわかる.以下では, *J*を密着エネルギー比例変数と呼ぶことにする.

# 3 各モデル式による密着性評価方法

# 3・1 **DLC** 膜の形成方法

用いた装置は、(㈱神戸製鋼所製アンバランスドマグネ トロンスパッタ装置 UBMS202 である.Ar+CH4 雰囲気 中での金属 Cr およびグラファイトの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.基板材料にはステンレス鋼 (SUS304)を用いた. スクラッチ試験に用いた基板は、形状 25×50×5.4mm の平板 (77.0HRB),180 度曲げ試験に用いた基板は形状 12×38×0.6mmの薄板 (180.6HV)である.これらの基板 は固溶化熱処理を行い、被覆面にはダイヤモンドラッピ ング加工を施した.基板は前処理としてアセトン、n<sup>-へ</sup> キサン、アセトンの順でそれぞれ10分間の超音波洗浄に より脱脂し,さらに基板を装置内の治具に固定して  $1.0 \times 10^{-3}$ Pa まで排気後,所定の時間の Ar ボンバードを施した.皮膜形成条件は Table 1 に示す標準条件を基本として、1)密着性や皮膜残留応力に影響を及ぼすと思われる基板バイアス電圧と、2)皮膜硬さや水素濃度を変化させることができると思われるガス混合比([CH4]/{[Ar]+[CH4]})を変化させた.皮膜形成後の断面 SEM 観察により測定した Cr/C 混合層を含めた全膜厚は、バイアス電圧系列の皮膜はいずれも約  $2.0 \mu m$  であり、ガス 混合比系列の皮膜は約  $1.5 \sim 3.0 \mu m$  であった.

#### 3・2 スクラッチ試験方法

装置としては、CSEM 社製 REVETEST を用いた.ス クラッチ圧子の先端形状は、対項角 120 度、先端曲率半 径 0.2mm の円錐形である.スクラッチ走査条件は、基 板の塑性変形速度を緩やかにする目的から、荷重負荷速 度 30N/min,試料移動速度 30mm/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 v については 0.21<sup>8)</sup>を、またスクラッチ痕断面積 *A*1 については、スクラッチ痕の幅 *d* および圧子先端曲率半 径 *R* から次式により算出される値をそれぞれ用いた.

$$A_{1} = R^{2} \sin^{-1}\left(\frac{d}{2R}\right) - \frac{d}{2} \left\{ R^{2} - \left(\frac{d}{2}\right)^{2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$
(13)

 $L_c$ については、一般には皮膜のはく離あるいは破壊が 局所的に生じた時点 (Mode II) に対応した値とすること が推奨されている.<sup>10</sup>そこで、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 直荷重を $L_c$ とした.<sup>19)</sup>

#### 3·3 180 度曲げ試験方法

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 1.3mm 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、 走査型電子顕微鏡(日本電子(株製 JSM-5500,以下 SEM) を用いた皮膜表面の観察により決定した。なお  $R_b$ およ びnの値は、1 試料につき曲げ中心線に沿って約 1mm 間隔で計 5 箇所の観察から求めた値の平均とした。

#### 3・4 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<sup>20</sup>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 × 0.1mm の受け入れ材である.この基板に対 しては変形を防止する目的から,固溶化熱処理および被 覆面のラッピング加工等は行わなかった.ただし,皮膜

Га	ble	1	Deposition	condition	of DLC	) films
----	-----	---	------------	-----------	--------	---------

Coating Temp.	200°C	
Coating Time	180min	
Sputtering Power	Cr:1.5kW→0.0kW	
	C:0.0kW→3.0kW	
Substrate Bias Voltage	0V→-200V	
Gas Pressure	0.69Pa	
Gas Flow Rate	Ar:205sccm→170sccm	
	CH₄:5sccm→40sccm	
Substrate Rotation Speed	5.0rpm	

形成時の温度で基板が変形しないことについては、あら かじめ皮膜形成時の最高温度である装置チャンバー内設 置ヒーター温度 700℃-7 時間の熱処理で、何ら基板変形 が生じないことを確認している。

応力値の算出には,次に示す Stoney によって導出さ れた式<sup>21)</sup>を用いた.

$$\sigma_{\rm res} = -\frac{E_S t_{\rm S}^2}{6R t_{\rm F}} \tag{14}$$

ここで、 $E_{\rm S}$ は基板のヤング率(3点曲げ試験の結果 220.6 GPa)、 $t_{\rm S}$ は基板厚さ、Rは被覆後の基板曲率半径、 $t_{\rm F}$ は 膜厚である.基板曲率半径は、触針式表面粗さ計(ミットョ(㈱製 Surftest SSV–9724 3D,触針先端半径 5 $\mu$ m)を用いて測定した.

DLC 膜のヤング率  $E_{\rm F}$ の測定は、(㈱エリオニクス製 ENT-1000 を用いて、ナノインデンテーション法から算 出される値<sup>22)</sup>を用いることにした。

# 4 密着性評価結果および考察

# 4・1 スクラッチ試験による評価結果

**4・1・1 皮膜のはく離形態** Fig. 1に,代表的なス クラッチ痕の光学顕微鏡写真を示す.スクラッチ開始後 最初に生じた皮膜のはく離はほぼ円形状であり,このよ うな破壊形態は今回行ったすべての試験において認めら れた.また,Fig.2にスクラッチ痕断面のSEM写真を 示す.皮膜のはく離は,基板との界面ではなく,中間層 である Cr/C 混合層内で生じていることがわかる.この ことは,皮膜表面からの EPMA による面分析でも確認し



Fig. 1 Optical micrograph of DLC film after scratch test under normal load about 1.0N. Film was deposited in condition of substrate bias voltage 0V.



Fig. 2 Cross-sectional scanning electron micrographs showing fractured film after scratch test. Film was deposited in condition of substrate bias voltage 0V.

ており,最初に生じた皮膜のはく離部分については基板 が露出しているものはなかった.したがって,密着エネ ルギー算出の際に必要となる膜厚 fr については,すべて の試料について,皮膜表面からどの程度の深さで皮膜が はく離しているかを測定することが非常に困難であるこ とから,a-C:H層の厚さおよび全膜厚の2つを代入し, 以下ではWの算出結果をエラーバーで示す.

なお,皮膜のはく離が基板との界面ではなく皮膜内部 で生じていることが判明したが,密着エネルギーWの算 出に際して上述の膜厚 tr を代入することで,厳密には皮 膜内部での破壊に必要なエネルギーが算出されることに なる.

**4・1・2 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 Fig. 3 に、基板バイアス電圧およびガ ス混合比に対する圧縮残留応力  $\sigma_{res}$  および臨界荷重 $L_c$ の変化を示す。両者の変化から密着性について予測する と、電圧の増加とともに密着性が向上することが見積も られる.また、ガス混合比の系列では、 $\sigma_{res}$ 、 $L_c$ ともに混 合比に対する特定の傾向は認められない。したがって、定 性的には密着性は混合比に対して依存しないことになる。

次に, Fig. 4に基板バイアス電圧およびガス混合比に 対する密着エネルギー Wの変化を示す.なお,Wとし ては,Bullらのモデル式および圧縮残留応力を考慮した モデル式の両方から算出された値を同時に示した.基板 バイアス電圧の系列では,電圧の増加とともにいずれの Wも急激に低下している.この結果は,電圧の増加に対 して密着性が劣化することを示しており,前述のL<sub>c</sub>から



Fig. 3 Variation in residual stress and critical load  $L_c$  with (a) substrate bias voltage, and (b) CH<sub>4</sub> mixture ratio.

予測される密着性の変化とは全く逆の傾向である.また, ガス混合比の系列では,混合比の増加とともにWが増大 している.この結果は,混合比の増加とともに密着性が 向上することを示しており,これも前述の予測と全く異 なることになる.

スクラッチ試験では、スクラッチ荷重による基板の変 形に皮膜が追従できなくなることで、はく離や破壊を生 じることが知られている.<sup>2)</sup>したがって, L<sub>c</sub>は基板硬さの 影響を受けるが、基板の変形に対しては皮膜のヤング率 *E*<sub>F</sub>も影響すると考えられる.Fig.5に,基板バイアス電 圧およびガス混合比に対する E<sub>F</sub>の変化を示す. E<sub>F</sub> は電 圧の増加に対しては増大,混合比の増加に対しては低下 しており、いずれもかなり大きく変化している。E<sub>F</sub>が大 きい場合,皮膜は変形しにくいため,基板の変形が抑制 される. 事実, 同じスクラッチ垂直荷重時のスクラッチ痕 の幅を測定した結果, E<sub>F</sub>の大きい皮膜ほど幅が狭くなっ ていた. したがって, Fig. 3は E<sub>F</sub>の変化の影響を強く 受けた結果といえ, EF が大きい皮膜ほど Lc 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, Lcのみで密着性を評価 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,Wに対する圧縮残留応力の考慮については,考 慮の有無にかかわらずWは各パラメーターに対して大き



Fig. 4 Variation in adhesion energy calculated with Eq.(5) and (6) with (a) substrate bias voltage, and (b) CH<sub>4</sub> mixture ratio. Coating thickness *t* is used as DLC thickness and (DLC + Cr/C mixture interlayer) thickness.



Fig. 5 Variation in Young's modulus  $E_{\rm F}$  in (a) substrate bias voltage, and (b) CH<sub>4</sub> mixture ratio.

く変化していないが, Wの値は基板バイアス電圧の系列 では最大約6倍,ガス混合比の系列では最大2倍程度の 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,かなり大きいといえる.

# 4・2 180 度曲げ試験による評価結果

4・2・1 皮膜のはく離形態 Fig. 6に, 試験後の代 表的な皮膜表面の SEM 写真を示す.曲げ中心線に平行 に多数の亀裂が発生しており,一部にはく離と思われる 箇所が認められる. Fig. 7 に,試験後の代表的な皮膜断 面の SEM 写真を示す.皮膜面にほぼ垂直に皮膜の分断 が認められ,比較的分断幅の狭いものは基板との界面ま で分断されているが,幅の広いものは皮膜内部までしか 達していない. Fig. 2 に示したスクラッチ痕の断面写真 を考慮すると,前者は亀裂で,後者が皮膜のはく離と考 えられる.また,皮膜表面からの EPMA による面分析で



Fig. 6 Cross-sectional scanning electron micrographs showing fractured film after scratch test. Film was deposited by substrate bias voltage 0V.



Fig. 7 Cross-sectional scanning electron micrographs showing fractured film after 180 degree bend test. Film was deposited by substrate bias voltage 0V.

も、比較的分断幅の狭い亀裂と考えられる箇所は基板が 露出しており、はく離と考えられる箇所は Cr/C 混合層 が露出していることが確認された. この亀裂と考えられ る分断は、いずれも幅が約 2 $\mu$ m 以下で、長さは約 20 $\mu$ m 程度であった. そこで、分断幅が 2 $\mu$ m 以上のものをすべ てはく離とみなすこととし、亀裂による基板の露出面積 の平均値 $\overline{S}$  については、亀裂を楕円形とし平均分断幅が 約 1 $\mu$ m であったことを考慮して、面積  $\pi \times 10 \mu$ m × 0.5  $\mu$ m = 15.7 $\mu$ m<sup>2</sup>を用いることとした. なお、J の算出の際 に必要となる膜厚  $t_{\rm F}$  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 つを代入し、以下で は、J の算出結果をエラーバーで示す.



Fig. 8 Variation in  $R_b$ , number of cracks n, and film thickness  $t_F$  with (a) substrate bias voltage, and (b) CH<sub>4</sub> mixture ratio.

4・2・2 はく離面積率 R<sub>b</sub> 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 Fig.8 に,基板バイア ス電圧およびガス混合比に対するはく離面積率 Rbの変 化を示す. なお, Rb軸については, 密着性との関係を容 易に連想させるため、大小を天地逆に示した。また、参 考のため単位面積あたりの亀裂数 n の変化も同時に示し た、基板バイアス電圧の系列では、電圧の増加とともに R<sub>b</sub>が増大している.このことは、定性的には電圧の増加 に対して密着性が劣化することを表している。また、ガ ス混合比の系列では、混合比に対して Rb がほとんど変 化していない. このことは、定性的には密着性が混合比 に影響されないことを表している.一方, 亀裂数 n の変 化はいずれの系列でも Rb との相関が認められる. すなわ ち,皮膜がはく離しにくい場合は亀裂を多数発生させ, 逆に亀裂が発生しにくい場合ははく離が促進されるよう である.

次に Fig. 9 に基板バイアス電圧およびガス混合比に対 する密着エネルギー比例変数 J の変化を示す.基板バイ アス電圧の系列では、電圧の増加とともに J が低下して これは Fig. 8 (a)に示した Rb の変化と同じ傾向であるが 変化率が大きく異なっている.またガス混合比の系列で は、混合比の増加とともに J が増大している.これは Fig. 8 (b)に示した Rb の変化とは大きく異なる.ガス混 合比の系列における J および Rb の変化の差異には、膜厚 が大きく関与していると考えられる.Fig. 8(a),(b)に示 したとおり基板バイアス電圧の系列では膜厚は大きく変



Fig. 9 Variation in adhesion parameter *J* with (a) substrate bias voltage, and (b)  $CH_4$  gas mixture ratio. Coating thickness *t* is used as DLC thickness and (DLC + Cr/C mixture interlayer) thickness.

化していないが、ガス混合比の系列では、膜厚が最大2 倍程度異なる.加藤ら<sup>23)</sup>によると、厚い皮膜ほど亀裂の 角部界面でのせん断応力が大きいため、亀裂数の増加が 早期に停止することが報告されている.したがって、厚 い皮膜ほど亀裂が発生しにくいと考えられ、前述のはく 離と亀裂の関係から、はく離がより促進され R<sub>b</sub>が大き く見積もられたものと思われる.しかしながら、基板バ イアス電圧の系列では、膜厚がほぼ同程度であるにもか かわらず J および R<sub>b</sub>の変化に依然として差異が認められ る.すなわち、膜厚以外にも両者の差異の要因が存在す ると考えられる.スクラッチ試験と同様、皮膜のヤング 率もその差異を生み出す要因の一つと考えられるが、現 在のところ詳細は不明である.ただ、180 度曲げ試験に おいても R<sub>b</sub>のみで密着性を評価することには、危険性が あると考えられる.

# 4・3 算出された密着エネルギーの妥当性と, DLC 膜の密着性評価に対するスクラッチ試験適用の 優位性

Fig. 10 に,今回形成したすべての皮膜についてのスク 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された値を同時に示した.被 覆系列によらず,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.

今回適用した180度曲げ試験では、曲げ試験用の試料 を作製しなければならない.さらに、180度曲げ試験は 完全な破壊試験であり、しかも密着エネルギー比例変数 Jの算出の際に必要なはく離面積率 Rb や亀裂数 nの測定 が非常に煩雑である.一方、スクラッチ試験は破壊試験



Fig. 10 Relationship between Adhesion energy W and adhesion parameter J.

ではあるが,破壊部分はわずかであり,また密着エネル ギーWを算出する際に必要な諸値も比較的簡便に決定 できる.すなわち,スクラッチ試験の方がDLC 膜の密着 性評価に対して優位であると考えられる.

なお、皮膜の密着性に及ぼす基板バイアス電圧の影響 については、一般に電圧の増加に対して密着性が向上す る<sup>24)</sup>という報告が多く、逆に低下する<sup>25)</sup>という報告はほ とんどない、今回得られた結果は後者と同様であるが、 その要因については皮膜が Cr/C 混合層内ではく離して いたことから、電圧の増加で混合層内に化合物等の脆弱 層が析出しているのではないかと推測している.また、 ガス混合比に対する密着性の変化も含めて、今後密着性 に及ぼす膜構造や組成等の影響を詳細に検討する予定で ある.

# 5まとめ

UBM スパッタ法により形成される DLC 膜に対して, より定量的な密着性評価法の確立を目的として, Bullら によって提案されたスクラッチ試験による密着エネルギー 算出モデルを基本とし,新たに皮膜の圧縮残留応力を考 慮したモデルを考案した.また,180 度曲げ試験による モデル化も試み,密着エネルギー比例変数 J の算出式を 提案した.そして,基板バイアス電圧およびガス混合比 を変化させた系列の DLC 膜群に対して両モデルを適用 し,密着性評価の妥当性を検討した.以下に得られた結 言を示す.

(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中間層で ある Cr/C 混合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わかった.今回形成した DLC 膜は皮膜のヤング率  $E_F$  が大きく異なっており,このことが  $L_c$  に大きく影響していた.

(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.

(5) 180 度曲げ試験では J 算出の際に必要となる諸値 の決定が非常に煩雑であるのに対し,スクラッチ試験で は比較的簡便に W が算出できることから,DLC 膜の密 着性評価にはスクラッチ試験の適用が優位であると結論 付けた.

# 参考文献

- K. Miura, K. Demizu and M. Nakamura, "UBM Sputter houniyori keiseisita DLC maku Masatsutokusei no Raman G-peak Ichi-izonsei", Dai 113-kai Kouen-taikai Kouenyoshi-shu, pp.267-268 (2006) The Surface Finishing Society of Japan.
- K. Akari, "Improvement in Adhesion of DLC Coating", Journal of Japanese Society of Triborogists, Vol.47, No.11, pp.809-814 (2002).
- N. Nihira, A. Mitsuo and K. Morikawa, "Improvement in Adhesion for DLC film by using of interface layers", Report of Tokyo Metropolitan Industrial Technology Center, No.25, pp.13-16 (1996).
- 4) T. Kumagai and A. Nishiguchi, "Measurement of Hard Coating Adhesion by Automatic Scratch Tester with Acoustic Emission Detector", The Journal of The Metal Finishing Society of Japan, Vol.37, No.9, pp.575-579 (1986).
- M. Okada, "Adherence of the Ceramic Films to Metal Substrate", Ceramics, Vol.25, No.4, pp.320-326 (1990).
- 6) P. C. Jindal, D. T. Quant and G. J. Wolfe, "Adhesion Measurements of Chemically Vapor Deposited and Physically Vapor Deposited Hard Coatings on WC-Co Substrates", Thin Solid Films, Vol.154, pp.361-375 (1987).
- 7) Japan Industrial Standard, C5016 (1994).
- 8) H. Kajioka, K. Higuchi, O. Takai, K. Asamoto, J. Kawakami and S. Nanbara, "Adhesion of TiN Film Deposition on Stainless Steel by Ion Plating", Bulletin of the Western Hiroshima Prefecture Industrial Research Institute, No.37, pp.49-52 (1994).
- The Japan Welding Engineering Society, "Coating Himaku Mittyakusei Hyoukahou ni kansuru Anketo Chousa Houkokusyo", p.16 (1992).
- JSME standard, "Standard Method for Evaluating the Defects in the Coatings Made by Dry Processing JSME S010", The Japan Society of Mechanical Engineers, pp.6-10 (1996).
- P. A. Steinmann and H. E. Hintermann, "Adhesion of TiC and Ti (C, N) coatings on steel", J. Vac. Sci. Technol, A, Vol.3, No.6, pp.2394-2400 (1985).
- 12) S. J. Bull, D. S. Rickerby, A. Matthews, A. Leyland, A. R. Pace and J. Valli, "The Use of Scratch Adhesion Testing for The Determination of Interfacial Adhesion : The Importance of Frictional Drags", Surf. Coat. Technol., Vol.36, pp.503-517 (1988).
- C. Weaver, "Adhesion of Thin Films", J. Vac. Sci. Technol., Vol.12, No.1, Jan/Feb, pp.18-25 (1975).
- M. Laugier, "The Development of The Scratch Test Technique for The Determination of the Adhesion of Coatings", Thin Solid Films, Vol.76, pp.289-294 (1981).
- Gijyutsu-Jyoho-Kyokai, "Hakumaku no Kikaiteki Tokusei to Hyouka-Seigyo Gijyutsu", p.15 (2001).
- 16) M. Murakawa and S. Takeuchi, "Adhesion Strength of

Super Hard Films", Journal of The Surface Finishing Society of Japan, Vol.48, No.7, pp.672-677 (1997).

- H. Ichimura, "Properties and Stress of Thin Films Prepares by Dry Process", Journal of The Surface Finishing Society of Japan, Vol.51, No.4, pp.384-389 (2000).
- 18) Y. Miki, S. Adachi, Y. Nishimura. M. Sugihara and Y. Horino, "Residual Stress measurement in DLC Films Prepared by Plasma-based Ion Implantation and Deposition (PBIID) Method", Report of Nara Prefectural Institute of Industrial Technology, No.31, pp.10-15 (2005).
- Y. Itoh, M. Saitoh and H. Kashiwaya, "Hikkaki (Scratch) Siken niyoru Hakumaku no Tokusei Hyouka", Science of Machine, Vol.42, No.3, pp.37-43 (1990).
- Nihon Gakujyutsu Sinkoukai Hakumaku Dai131 Iinkai, "Thin Film Handbook", p.334 (1983) Omusha.

- 21) G. G. Stoney, "The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis", Ploc. Roy. Soc., Ser. A, Vol.82, p.172 (1909).
- 22) W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus", J. Mater. Res., Vol.7, No.6, pp.1564-1583 (1992).
- 23) M. Kato, D. Zhang and K. Nakasa, "Analysis of Cracking and Delamination Processes of WC-Co Coating under Bending Load", J. Soc. Mat. Japan, Vol.48, No.6, pp.629-635 (1999).
- Gijyutsu-Jyoho-Kyokai, "Hakumaku no Kikaitekitokusei to Hyoukae-Seigyo Gijyutsu", p.140 (2001).
- 25) T. Kamoshida, "PVDhou niyoru Choukousitu Hakumaku no Seizou Gijutsu, –TiC, TiCNmaku no Scratch Siken niyoru Mittyakusei Hyoka–", Reports of Ibaraki Prefectural Industrial Technology Center, Vol.21, pp.43-48 (1993).