

ナノインデンテーション法を用いた薄膜の機械的特性評価

福原 徹^{*1}、菅沼幹裕^{*2}、福永 均^{*1}

Evaluation of Mechanical Properties of Thin Film by Nanoindentation Test

Toru FUKUHARA^{*1}, Motohiro SUGANUMA^{*2} and Hitoshi FUKUNAGA^{*1}

Tokoname Ceramic Research Center, AITEC^{*1} Reserch and Development Division, AITEC^{*2}

セラミックスコーティングの信頼性向上にはコーティング膜の精密な評価が必要不可欠であり、ナノインデンテーション法による評価技術を検討した。使用する圧子の先端曲率半径の校正を行うことによりコーティング膜の硬さや弾性率を高精度に測定することが可能となった。また、コーティング膜と基板との密着性評価では、スクラッチ試験とAE法を併用することが有効な手段として期待できることがわかった。また、いずれの評価にも応力シミュレーション解析による予測が可能であることもわかった。

1. はじめに

セラミックスコーティングは工具や金型をはじめ広い分野で使用されているが、省エネルギーや環境負荷低減に向けてより高い信頼性が求められている。信頼性向上にはコーティング膜の精密な評価が必要不可欠であるが、特に薄膜の硬さや基板との密着性などの機械的特性については定量的評価が困難であった。

本研究では、ナノインデンテーション法を用いたコーティング膜の評価技術を開発するため、標準試料である溶融石英やダイヤモンドライクカーボンなどのセラミックスコーティング膜について、ナノインデンテーション法により硬さや弾性率の測定・解析を行った。また、コーティング膜と基材との密着性を評価するため、スクラッチ試験とアコースティックエミッション法を併用する方法を検討した。そして応力シミュレーション解析により、コーティング膜の膜厚、圧子の先端形状や荷重などが発生する応力へ与える影響についても調べた。

2. 実験方法

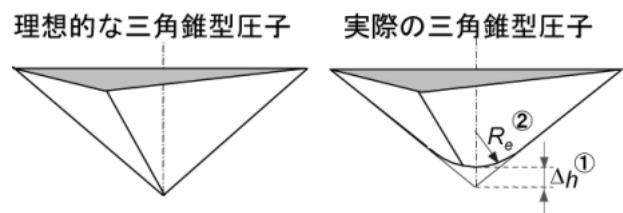
2.1 ナノインデンテーション法の原理

本研究で用いたナノインデンテーション法では、ナノメートルサイズの極微小圧痕を取り扱うことができるため、セラミックス薄膜の硬さ測定には有効な手段と考えられる。ナノインデンテーション法¹⁾では、極微小荷重を連続的に変えて圧子を試料に押し込み、その時の変位を測定する。その結果、得られた除荷曲線を解析することにより接触深さ h_c での投影面積 A を求めることができ(理想的には $A=24.5 \times h_c^2$)、弾性率 E_r (GPa)やマイヤー硬さ p_m (GPa)を算出することができる。

2.2 ナノインデンテーション法による硬さ測定

今回使用したナノインデントはオーストラリアCSIRO製のUMIS-2000で、高精度の測定が行えるように、装置剛性の最適化、振動の除去、温度コントロールなどの対策が施してある。

ナノインデンテーション法による測定を高精度に行うには圧子の校正が重要である²⁾。そこで、三角錐型圧子を用いて標準試料である溶融石英(弾性率 E_r は66.77GPa)を測定することにより、圧子先端形状を校正した。理想的な圧子の先端は鋭いが、実際の圧子先端形状は丸くなっている。そこで、この先端形状を先端欠損長さ Δh や先端曲率半径 R_s により補正する方法を検討した(図1)。



圧子先端形状の補正方法

- ①先端が欠けている→先端欠損長さ Δh
- ②先端が丸まっている→先端曲率半径 R_s

図1 三角錐型圧子の校正方法

次に、先端形状が校正された三角錐型圧子を用いてセラミックス薄膜であるSi基板上的ダイヤモンドライクカーボン(Diamond-like-carbon、以下DLC)の硬さと弾性率の測定を行った。

2.3 ナノインデンテーション法による密着性試験

セラミックスコーティング膜の性能と信頼性は、薄膜

*1 常滑窯業技術センター 開発技術室 *2 基盤技術部

の硬さだけでなく、膜と基材との密着性を把握することが重要である。本研究では、ナノインデントーにスクラッチ測定用治具を取り付けることによりスクラッチ試験を行い、基礎的データを収集した。スクラッチ試験には先端形状が球形の圧子を使用した。また、試料が破壊した時に発生する弾性波(超音波)を測定するため、AE測定装置(エヌエフ回路設計ブロック社製)も併用した。

2.4 応力シミュレーション解析

応力シミュレーション解析には、応力解析ソフト *Elastica* (Asmec社製)を使用した。この解析では、薄膜、基材、圧子の弾性率とポアソン比、使用する圧子の先端曲率半径と荷重条件から、発生する応力や変位をシミュレートすることができる。そこで、圧子の先端曲率半径と荷重を変化させて、圧子の中心軸上の表面から深さ方向に沿った von Mises 応力の分布を求めた。

3 . 実験結果及び考察

3.1 圧子の先端形状の校正

先端欠損長さ h により補正し、弾性率を求めた。その結果(図2)、 $h=15\text{nm}$ とすると接触深さが100nm以上では溶融石英の弾性率にほぼ一致したが、100nmより小さいところでは、弾性率が若干大きくなった。

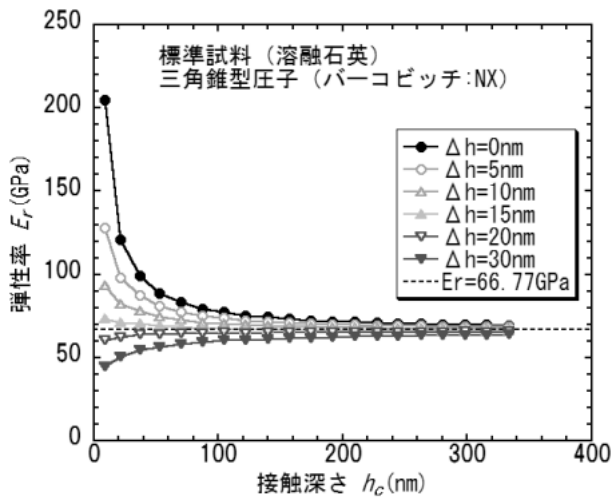


図2 溶融石英の弾性率(圧子の先端欠損長さの影響)

次に、先端曲率半径 R_e により補正し、弾性率を求めた。その結果(図3)、接触深さが20nmより小さいところでは先端曲率半径 R_e が270nmとほぼ一定であり、20nm以上では先端曲率半径 R_e が直線的に増加し、 $R_e = 178.15 + 4.127 \times h_c$ の近似式により補正できる。この値を用いて溶融石英の弾性率を求めると、弾性率は理論値にほぼ一致した。したがって、この方法により校正した圧子を用いることによりナノインデントー測定を行うと高精度な測定ができると考えられる。

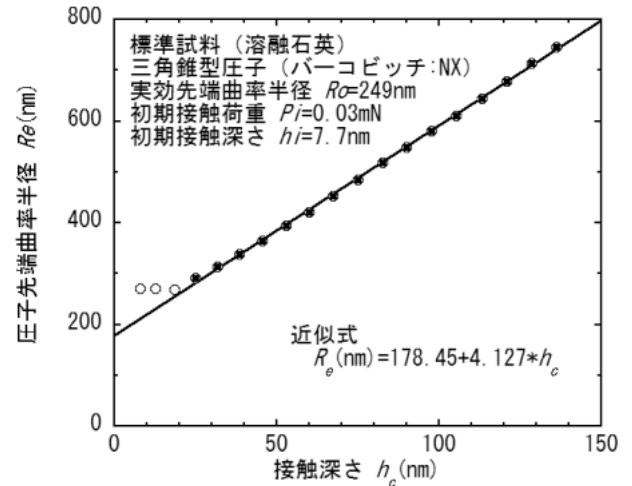


図3 接触深さと圧子先端曲率半径の関係

3.2 コーティング膜の硬さ特性評価

Si基板上のDLC薄膜について、3.1で校正された三角錐型圧子を用いてナノインデントー測定を行った。初期接触荷重0.03mNで測定した結果を図4に示す。弾性率は接触深さが浅くなるに従って徐々に大きくなり、約180GPaであった。硬さは表面近傍では小さくなる傾向があり、接触深さ20nmで約20GPaの値であった。

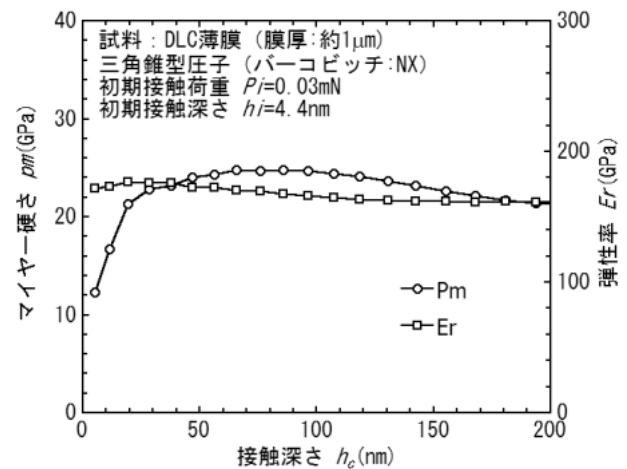


図4 DLC薄膜の硬さと弾性率

3.3 コーティング膜の密着性評価の可能性試験

3.3.1 スクラッチ試験

今回測定に用いた試料は溶融石英である。圧子を試料に垂直荷重 P_z で押し込みながら、スクラッチステージ全体を水平方向(x方向)に一定速度($2\mu\text{m}/\text{sec}$)で移動させて、圧子と試料との摩擦により発生した横方向の摩擦力 P_x を測定した。使用した圧子は先端形状が球形で、先端曲率半径が $2\mu\text{m}$ と $10\mu\text{m}$ の2種類である。

2種類の圧子で得られた摩擦力と時間の関係を図5に示す。どちらの圧子についても、規則的に垂直荷重 P_z

が増加している50秒のところまで摩擦力が直線的に増大していた。垂直荷重と摩擦力の関係をさらに詳細に調べるため、摩擦力を垂直荷重に対してプロットし、抵抗係数を $\mu = \text{摩擦力} / \text{垂直荷重}$ により求めると、圧子先端曲率半径が $2\mu\text{m}$ の場合は 0.068 、 $10\mu\text{m}$ では 0.080 となり、大きな差は見られなかった。一方、スライドガラスを用いた予備試験では、 $\mu = 0.02$ が得られており、ガラスの種類により大きく異なることがわかった。また、ステージの移動速度を変えても μ はほとんど変化しなかった。

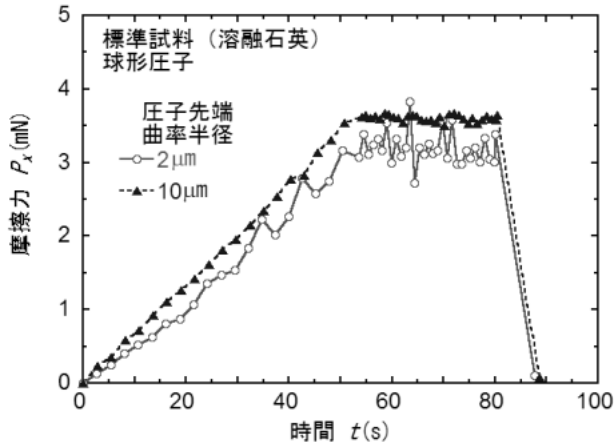


図5 溶融石英のスクラッチ試験結果(横方向 X)

3.3.2 アコースティックエミッション測定

今回測定に用いた試料は、高純度サファイア(アルミナ単結晶、以下Pure)および微量のTiが添加されたサファイア(以下+Ti)の2種類で、これらの試料表面はメカノケミカル研磨で鏡面に仕上げている。測定は、AEセンサーの付いた試料台に試料を固定し、通常のアノインデントーション試験を行い、発生した弾性波をAE信号として取り込んだ。この測定では先端曲率半径が $1\mu\text{m}$ の球形圧子を使用した。

検出されたAE信号を圧子変位とともに時間に対してプロットした結果を図6に示す。Pureと+Tiともに、AEの発生と圧子変位のjumpが同時に起こっている。さらに、+Tiに比べてPureの方がAE検出信号および変位のjumpとも大きかった。圧子変位におけるjump量は、Pop-in時に解放される弾性エネルギーに相当すると考えられるため、Pop-in時に解放される弾性エネルギー量と生成される亀裂の大きさとの間に相関関係があることを示唆している。

圧子の圧入により膜の剥離が生じたとすると、剥離の大きさとAE信号強度との間に対応関係があると予想されるので、アノインデントーション試験とAE測定との併用は薄膜評価の有効な手段となりうると期待される。

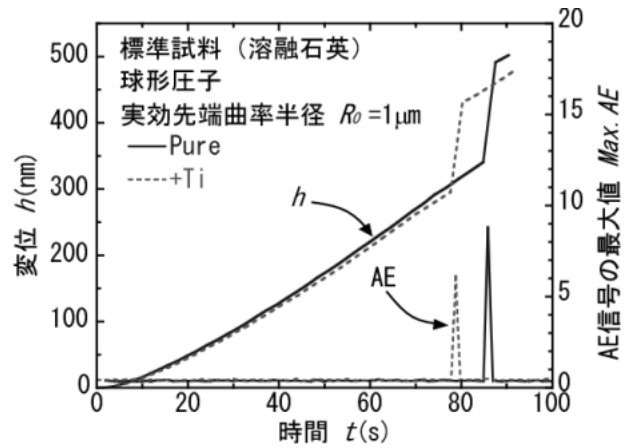


図6 サファイアのAE測定結果とアノインデントーションの変位 h

3.4 コーティング膜の応力シミュレーション解析

応力解析ソフトElasticによる内部応力場のシミュレーションを行った。解析に使用したパラメータを表1に示す。DLC薄膜の膜厚は $1\mu\text{m}$ とした。

表1 解析に使用したパラメータ

	弾性率(GPa)	ポアソン比
膜: DLC	200	0.300
基材: Si	165	0.233
圧子: ダイヤモンド	1141	0.070

圧子の先端曲率半径を $100\sim 500\text{nm}$ とし、荷重を変えて解析した。その結果、最大発生応力と荷重の関係(図7)より、荷重を大きくすると最大発生応力は大きくなり、圧子の先端曲率半径が小さいほどその値は急激に大きくなる傾向であった。

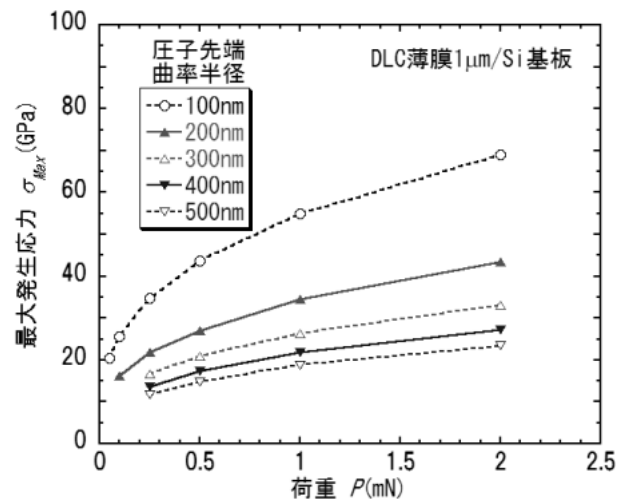


図7 応力シミュレーション結果 (圧子先端曲率半径の影響)

そしてこの条件で、荷重 2mN 加えた時の発生応力と深さの関係を図8に示す。いずれの圧子でも表面近傍で最大

応力が発生し、深さが深くなるに従い発生応力は小さくなった。圧子の先端曲率半径が小さいほど最大発生応力は大きく、発生する深さは浅くなる傾向であった。

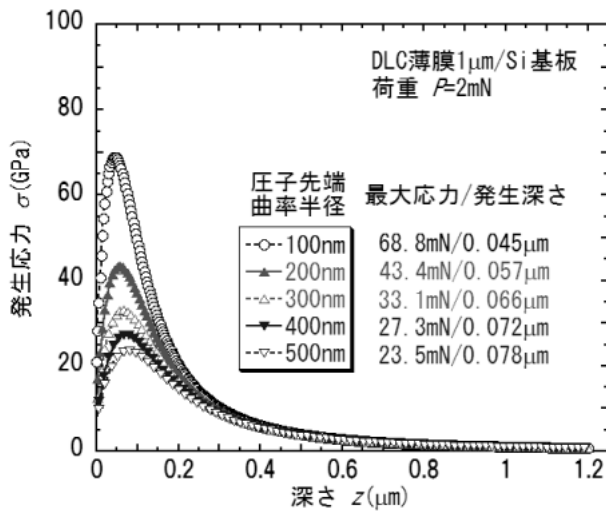


図8 荷重 2mN 時の応力シミュレーション結果

次に、3.2の結果よりDLCの破壊応力が約20GPaであることから、圧子の先端曲率半径を100nm~5μmと大きく変化させた時、最大発生応力が20GPaとなるよう加える荷重を求めた。そしてその荷重条件で発生する応力を求め、深さに対してプロットした(図9)。

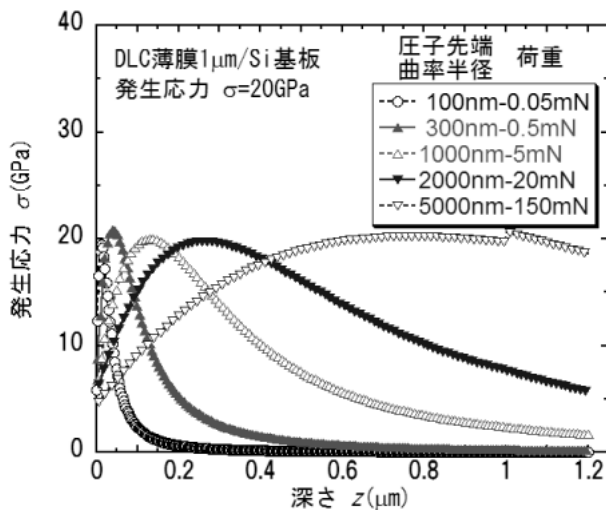


図9 発生応力 20GPa 時の応力シミュレーション結果

圧子の先端曲率半径が小さい時は、20GPaの応力を発生させるために必要な荷重が小さく、先端曲率半径が大きくなると必要な荷重も大きくなる。そして、先端曲率半径が小さい時は、最大応力が発生する深さが浅く、発生応力範囲も小さいが、先端曲率半径が大きくなると最大応力が発生する深さが深く、発生応力範囲も広くなる。

さらに、先端曲率半径が大きい5μmの圧子で荷重を変えた時の発生応力と深さの関係を図10に示す。150mNの荷重を加えた時に最大発生応力はDLCの破壊応力である20GPaとなっている。そして75mNの荷重を加えた時には、最大発生応力は20GPaに達していないが、DLC薄膜の膜厚の1μmよりも深い位置つまりSi基板のところで発生応力がSiの破壊応力である12GPaを超えており、Si基板の方が破壊する可能性を示唆している。

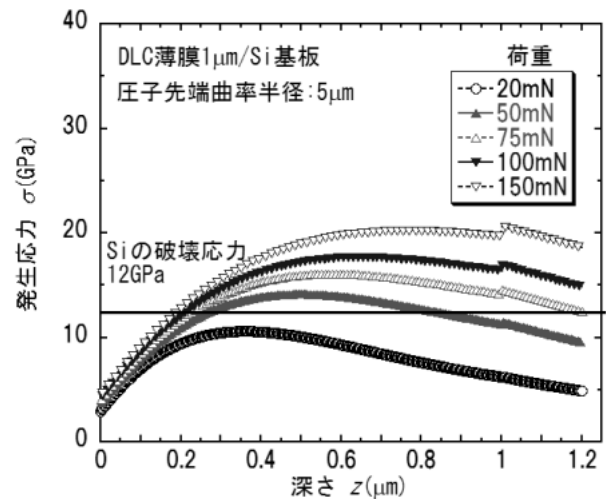


図10 圧子先端曲率半径 5μm の時の応力シミュレーション結果

このように、薄膜と基板の材料を決め、圧子の先端曲率半径と荷重を選択することにより、様々な条件での応力シミュレーションにより機械的特性を予測することが可能となった。

4. 結び

本研究では、ナノインデンテーション法によりコーティング膜の機械的特性の評価方法について検討した。硬さや弾性率を評価するには、使用する圧子の先端形状の補正が重要で、その手法を検討し、その結果を用いて高精度な測定・解析を行うことができた。コーティング膜と基板の密着性評価ではスクラッチ試験とAE測定を併用することが有効な手段として期待できることがわかった。また、いずれの機械的特性評価にも応力シミュレーション解析による予測が可能であることもわかった。

なお、本研究は財団法人ファインセラミックスセンターとの共同研究として実施されたものである。

文献

- 1) 菅沼幹裕：非破壊検査，47(6)，358(1998)
- 2) M. Sukanuma, M.V. Swain: *J. Mater. Res.*, 19(12), 3490 (2004)