

## 科学研究費補助金研究成果報告書

平成 23 年 5 月 6 日現在

機関番号：14301  
 研究種目：基盤研究 (C)  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20560073  
 研究課題名 (和文) 高機能薄膜被覆材料の耐久性に対する微視構造ベース評価手法の開発  
 研究課題名 (英文) Development of Microstructure-Based Procedure for Evaluation of Durability of High Performance Materials Coated with Thin-Film

研究代表者  
 星出 敏彦 (HOSHIDE TOSHIHIKO)  
 京都大学・エネルギー科学研究科・教授  
 研究者番号：80135623

## 研究成果の概要 (和文)

スパッタリング法を用いて、ホウケイ酸ガラス基板上にセラミック薄膜を形成し、セラミック被膜の微視構造の状態を反映する巨視的な物性と考えられる表面粗さおよび微小硬度を計測した。相対硬度、相対粗さの平方根の逆数およびスパッタ時間の指数関数を乗じた関数として、被覆材料の強度改善率を評価する手法を提案した。その結果、推定強度は実験結果に対して±10%の範囲内で一致した。また、被覆材料の最小疲労寿命は平均強度のべき数関数として表示できることがわかった。

## 研究成果の概要 (英文)

In the present work, a borosilicate glass was coated with ceramic films by a radio-frequency (RF) magnetron sputtering method, and roughness and hardness were measured as surface characteristics of coated glass. A new procedure to estimate the strength of coated materials was proposed by incorporating relative hardness and roughness with sputtering time. The strength in experiments was well estimated by using the proposed procedure. Minimum fatigue life of each coated glass was well expressed as a power function of the mean strength.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：材料設計・プロセス・物性・評価

## 1. 研究開始当初の背景

高機能薄膜被覆材料は、高密度実装基板、半導体レーザ、LSI 抵抗膜など、種々の磁性・光学機能デバイスなどにおいて広範な機能を創出する工業的用途の展開が期待されている。国内外の研究機関における高機能薄膜被覆材料に関する研究の多くは、得られた材料の機能に重点を置いたものが大半であり、またその機械的特性の評価も個別の特性に限った研究であるか、あるいはナノレベルの評価でも硬さ特性に関する研究に留まっており、耐久性について異なる角度からアプローチした評価ができていないのが現状である。また、研究代表者のこれまでの研究成果も静的強度を主たる対象としてきたが、耐久性評価には疲労試験等の時間依存型強度の評価も不可欠となる。そこで、高機能薄膜被覆材料については機能の創出・発現・向上に対する要請はもちろんのことであるが、実使用環境がますます苛酷化している現状では実使用に配慮した耐久性についても同時に保証しなければ実用時に重大な支障を来すと考え、本研究を着想するに至った。

## 2. 研究の目的

上記の問題解決にあたっては、高機能薄膜被覆材料の薄膜、界面および基材の微視構造を的確に把握し、それを踏まえて実用に即した耐久性評価手法を構築する必要があるが、従来このような耐久性評価について系統的に行った研究報告はほとんど見あたらない。

本研究では、従来ほとんど取り上げられていない薄膜被覆材料の薄膜、界面、基材の 3 者の微視構造を総合的に考慮して、それに基づいた高機能薄膜被覆材料の耐久性をよりの確に評価する手法を開発することを研究目的とし、この目的を達成することにより高機能薄膜被覆材料の合理的な耐久性評価を行うことを目指す。

## 3. 研究の方法

本研究では、まず被膜材の機械的特性について、簡便に、かつ短時間で測定できる硬さに着目して、その測定を行うことにする。ただし、被膜硬さは薄膜表面層における局所的な情報を与えるものであることに注意する必要がある。薄膜被覆材の破壊には成膜時に形成される内部欠陥や、膜と基板との密着性が大きく影響するため、硬さ特性の評価のみではそれらに関する情報を直接的に得ることはできない。したがって、硬さ測定に加えて、薄膜の内部欠陥などに直接的に関連する破壊強度特性の評価が必要となる。そこで、本研究では、試験法がセラミックスなどのぜい性材料において比較的容易に実施できる 3 点曲げ試験を行い、被覆材の曲げ強度を測定することにした。さらに、このように

して得られた薄膜被覆材の曲げ強度の結果をもとに、疲労試験を行い、被覆材の疲労強度特性を実験的に明らかにする。

### (1) 成膜方法

本研究においては、高周波マグネトロン 3 層スパッタリング装置を用いた。この装置では、基板とターゲット間のシャッタの操作と、高周波電源におけるチャンネルの切り替えによってスパッタリング、プレススパッタリングおよびエッチングを行うことができる。本装置における基板とターゲットとの距離は 40 mm である。

また、成膜の際に制御できるパラメータとしては、高周波電源の出力、チャンバ内ガス圧力（スパッタリング圧力）、スパッタリング時間、スパッタリング開始時の基板温度、雰囲気ガス流量、チャンバ内初期圧力（真空度）の 6 つを設定することができる。ただし、スパッタリング開始時の初期基板温度は室温から最高 873 K にまで設定することができるが、スパッタリング過程における基板そのものの温度制御はできない。

### (2) 供試材料

ターゲット材としては、酸化物系セラミックスのアルミナ、炭化物系セラミックスの炭化ケイ素、および窒化物系セラミックスの窒化チタンを準備した。なお、疲労試験用のターゲット材は、アルミナと炭化ケイ素の 2 種類に限定した。一方、スパッタリング基板には、ホウケイ酸ガラスであるテンパックスを採用した。

供試材は、試験 1 条件に対して 15 本準備した。

### (3) 表面性状の測定

本実験では、走査型レーザ顕微鏡を用いて被膜表面を画像として画像処理ソフトに取り込み、スパッタリングによって作製された被膜の表面粗さを測定した。

また、ダイナミック超微小硬さ試験機を用い、被膜の超微小硬さを測定した。

### (4) 強度特性の測定

静的な曲げ強度は、支点間距離を 20mm に設定した 3 点曲げ試験により求めた。

疲労試験は、繰返し 3 点曲げとし、応力比  $R = 0.1$ 、繰返し速度 20Hz にて行った。疲労試験での最大応力  $\sigma_{\max}$  としては、 $\sigma_{\max} = 70\text{MPa}$ 、および  $\sigma_{\max} = 80\text{MPa}$  の 2 応力レベルを採用し、それぞれにおける疲労寿命を求めた。

いずれの試験も、負荷力を制御した電気油圧サーボ式引張圧縮試験機を用いて実施した。

## 4. 研究成果

### (1) 耐久性評価手法の構築

#### ① 静的機械特性

本研究では、薄膜被覆材料の薄膜、界面、基材の 3 者の微視構造を反映すると考えられる静的機械特性として、強度  $\sigma_f$  に対して欠陥として

作用すると推定できる被膜の表面粗さ  $R_a$ 、強度とほぼ比例すると考えられる被膜の硬さ  $H$  に着目した。

被膜厚さ  $t_f$  に対する  $R_a$ 、 $H$  および  $\sigma_f$  の変化を、それぞれ図 1、図 2 および図 3 にその結果を示す。図からわかるように、被膜厚さを厚くなるほど、被膜表面は粗くなり、硬さおよび強度とも増大する傾向にある。さらに、いずれのパラメータも、400W で成膜した場合に比べて、600W で成膜した場合の方がより大きくなることわかる。

また、被膜材種による相違は、窒化チタン被膜の粗さが最も粗くなるが、窒化チタン被膜の硬さおよび窒化チタン被覆材の強度は最も大きくなる。これに対して、アルミナ被膜の粗さが最も小さくなるが、アルミナ被膜の硬さおよびアルミナ被覆材の強度は最も小さくなる。

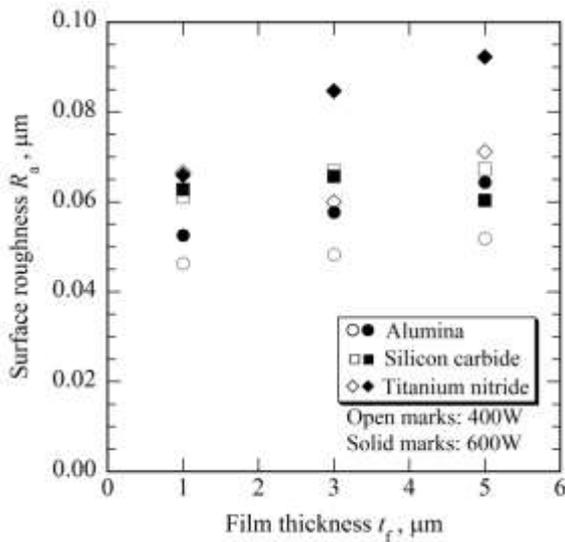


図 1. 膜厚に対する表面粗さの変化

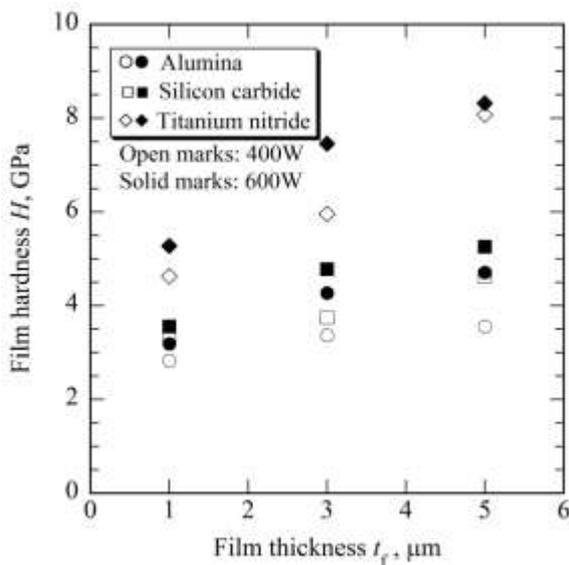


図 2. 膜厚に対する被膜硬さの変化

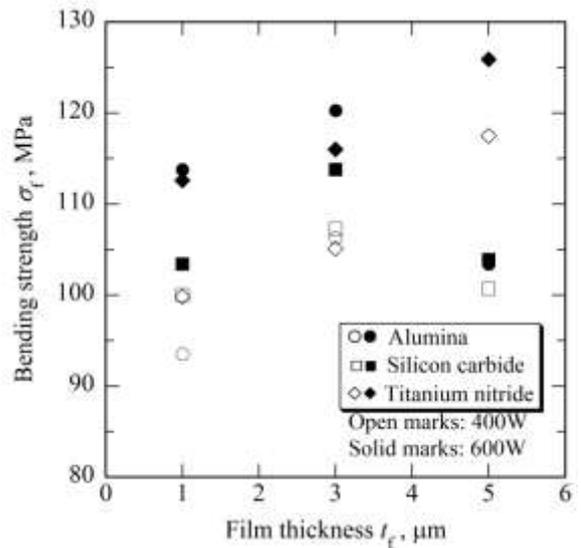


図 3. 膜厚に対する平均曲げ強度の変化

## ② 耐久性評価手法

より硬い薄膜を被覆すると、被覆ガラスの強度は改善すると考えられる。実際に、金属材料では一般に硬さと曲げ強度の関係は比例関係になるが、セラミック材料においても類似の関係が成立することが知られている。以上のことを考慮して、バルク材の関係とは異なるが、本研究では強度は薄膜の硬さに比例するものと仮定した。

表面粗さは表面欠陥として強度に影響を及ぼすと考えられる。ぜい性的な材料におけるそのような欠陥は、線形弾性破壊力学に基づいて取り扱うことができる。欠陥をき裂とみなし、半長  $a$  のき裂がある無限でぜい性的な無限平板中に存在するとき、破壊力学に基づく、この平板の破壊強度  $\sigma_f$  は次式で与えられる。

$$\sigma_f = K_C (\pi a)^{-1/2} \quad (1)$$

上式右辺における  $K_C$  は、材料固有の破壊じん性値である。式(1)は、強度が欠陥の大きさの  $-1/2$  乗に比例することを示している。表面粗さを表面欠陥の一種とみなすと、強度は表面粗さの  $-1/2$  乗に比例するものと仮定できる。

長いスパッタリング時間は、被覆材の温度上昇をもたらす、結果としてガラス基板の軟化を伴う。このようなガラス軟化は、スパッタリング装置内のガラス基板の初期温度を上昇させ、その後の強度試験において観察されている。本研究では、スパッタリング時間  $\tau$  による強度の低下を、簡単な指数関数  $\exp(-\beta\tau)$  で表されるものと仮定した。ここで、パラメータ  $\beta$  および  $\gamma$  は、それぞれ負の定数と正の定数である。この指数関数は、 $\tau = 0$ 、すなわちスパッタリング開始時点では強度の低下は起らず、 $\tau > 0$  のスパッタリング過程の間に強度の低下が起こることを表している。

また、この指数関数はガラス基板の強度低下を表すものであり、被覆する薄膜材料の種類には依らないと考えられる。

以上の3つのパラメータを組み合わせ、以下のようなセラミック被覆による強度改善の評価を試みる。すなわち、基板強度に対して被覆材強度がどの程度向上したかを表す強度改善率を $(\sigma_c/\sigma_s)$ で定義するとき、被覆材硬さの基板硬さに対する比 $(H_c/H_s)$ 、被覆材粗さの基板粗さに対する比 $(Ra_c/Ra_s)$ 、スパッタリング時間の単位をksにした場合のスパッタリング時間による強度低下率 $\exp(\beta\tau^\gamma)$ の相乗効果として推定する。ここで、前述の各パラメータの下添字sとcは、それぞれガラス基板と被覆材に関するパラメータであることを示す。最終的に、セラミック薄膜を被覆することによる強度改善の推定式は、次のように導かれる。

$$(\sigma_c/\sigma_s) = \alpha (H_c/H_s) (Ra_c/Ra_s)^{-1/2} \exp(\beta\tau^\gamma) \quad (2)$$

本供試材に対するパラメータ $\alpha, \beta, \gamma$ の値をTable 1にまとめて示した。

さて、式(2)において $\tau=0$ 、すなわちスパッタリング開始前では、 $\sigma_c = \sigma_s, H_c = H_s, Ra_c = Ra_s, \exp(\beta\tau^\gamma) = 1$ となるので、 $\alpha = 1$ となるはずである。しかし、表1に示すように、 $\alpha$ の値は実際には薄膜材料に依存して異なり、1から少しずれていることがわかる。

表1. 強度改善率推定におけるパラメータ

Film material	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Alumina	1.10	-0.0713	1.16
Silicon carbide	1.03		
Titanium nitride	0.838		

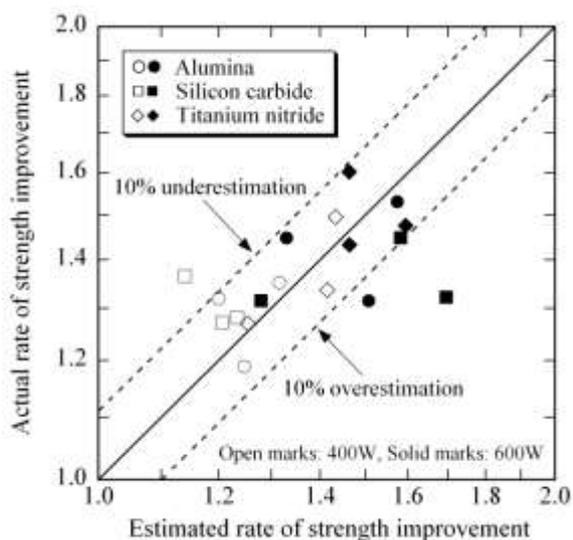


図4. セラミックス被覆による強度改善率の推定

強度改善率の実験値と推定値を両対数紙上で比較すると、図4のようになる。図中の破線は、

1対1対応の関係から $\pm 10\%$ だけ逸脱した関係を表す。図からわかるように、本研究で提案した式(2)により、よく推定できているといえる。

## (2) 長期耐久性としての疲労特性

### ①疲労寿命特性

各応力レベルにおけるアルミナ被覆材および炭化ケイ素被覆材の疲労寿命 $N_f$ を、図5および図6に示す。図中の矢印に付した数字は打切り繰返し数で破断しなかった試験片の数を表す。また、いずれの図においても、比較のために、ガラス基板の疲労寿命も示している。図からわかるように、アルミナ被覆材、炭化ケイ素被覆材およびガラス基板ともに、の疲労寿命は、最大負荷応力が小さくなると長くなる。

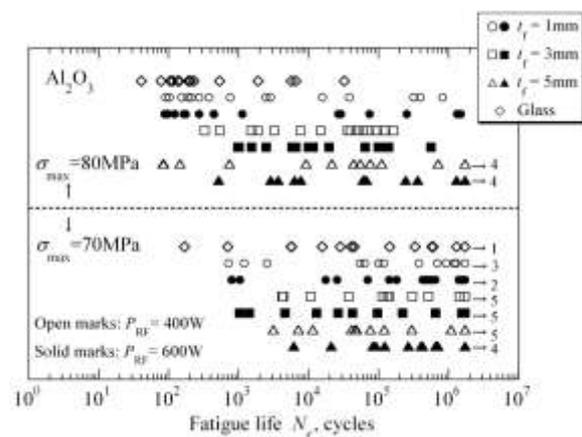


図5. アルミナ被覆材およびガラス基板の疲労寿命特性

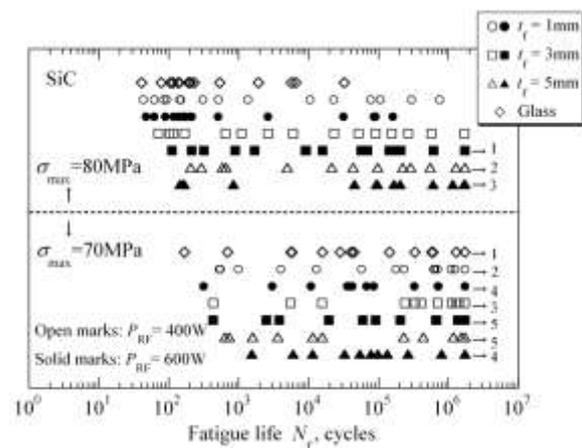


図6. 炭化ケイ素被覆材およびガラス基板の疲労寿命特性

また、各応力レベルにおけるアルミナ被覆材および炭化ケイ素被覆材の疲労寿命 $N_f$ の分布を、ワイブル確率紙上にプロットすると図7および図8のようになる。なお、図の結果は、最大負荷応力 $\sigma_{max}$ が80MPaの場合のものであり、比較のためにいずれの図においてもガラス基板の疲

劣寿命分布も示している。図からわかるように、同じ応力レベルでは、ガラス基板の疲労寿命分布に比べて、アルミナ被覆材および炭化ケイ素被覆材の疲労寿命分布の方が長寿命側に移行している。これはセラミックス薄膜を表面にスパッタリングしたことにより疲労寿命の分布特性が向上したものと見える。

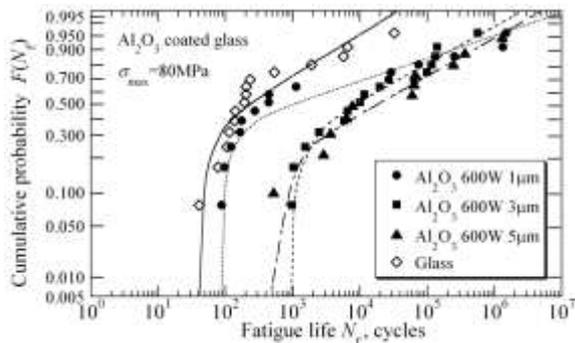


図7. ワイブル確率紙に図示したアルミナ被覆材およびガラス基板の疲労寿命分布の例

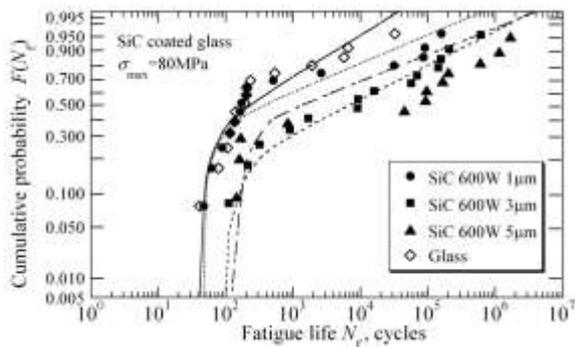


図8. ワイブル確率紙に図示した炭化ケイ素被覆材およびガラス基板の疲労寿命分布の例

また、図7および図8における曲線は、疲労寿命分布を次式の3母数ワイブル分布関数  $F(N_f)$  で表示したものである。

$$F(N_f) = 1 - \exp\{-(N_f - N_L)/N_S\}^m \quad (3)$$

ここで、 $m$  は形状母数、 $N_S$  は尺度母数、 $N_L$  は位置母数である。このとき、条件が変わっても、形状母数  $m$  に大きな変化がないことがわかった。最小寿命の全体的傾向としては、膜厚が厚くなるほど長寿命になる傾向がみられる。また、いずれの応力レベルに対しても、ガラス基板の最小寿命よりも、アルミナ被覆材および炭化ケイ素被覆材の最小寿命の方が長寿命となっており、セラミックス被覆により最小寿命も改善されているといえる。

3母数ワイブル分布関数の位置母数  $N_L$  が分布の最小値を表すことを勘案し、疲労試験で得られた最小寿命  $N_{f,min}$  との関連を図9に示す。ただし、すべての条件の被覆材についてその寿命分

布が3母数ワイブル分布関数で近似できていないので、ここでは寿命分布が3母数ワイブル分布関数で近似できた場合のみについて図示した。図より、3点のデータを除けば、最小寿命と位置母数  $N_L$  は概して正比例の関係にあるといえる。はずれた3点のデータについては、疲労寿命分布が2母数ワイブル分布関数に適した分布形状であるため、3母数ワイブル分布関数で近似すると、位置母数  $N_L$  が最小寿命よりも著しく小さく算出されているものと考えられる。なお、被覆材種の違いによる影響は特に確認されなかった。

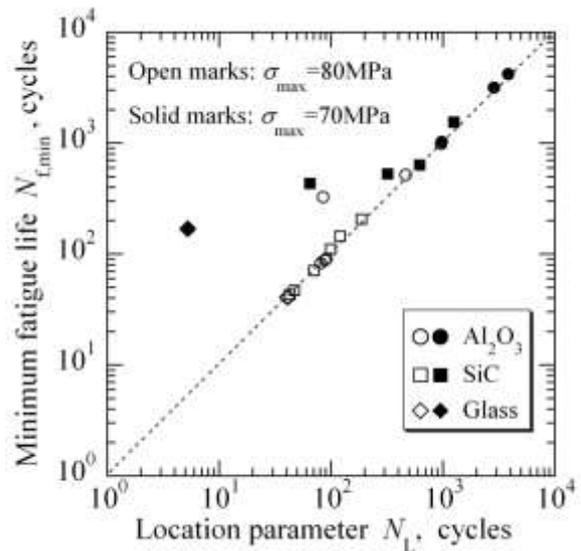


図9. 3母数ワイブル分布関数で近似したときの位置母数と最小寿命との関係

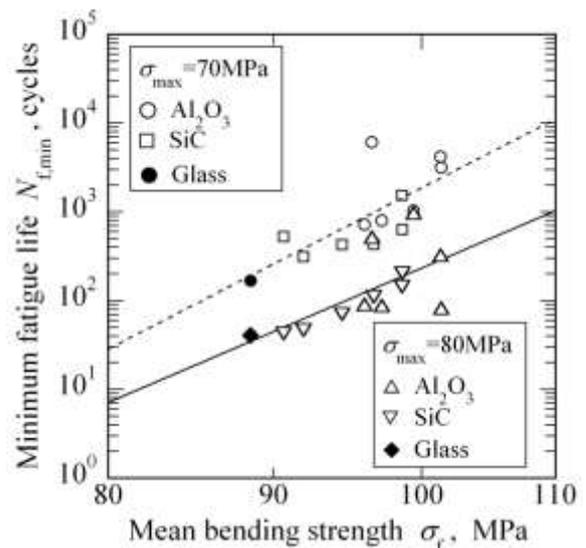


図10. 背的な曲げ強度の平均値と最小寿命との関係

一方、図10は最小寿命  $N_{f,min}$  と平均曲げ強度との関係を示したものである。前述のように、平均曲げ強度は式(2)により推定できるので、最小

寿命も式(2)と関連づけられるといえる。

### ③保証試験の効果

保証試験後のアルミナ被覆材、炭化ケイ素被覆材およびガラス基板の疲労寿命  $N_f$  を図 11 に示す。図中の矢印に付した数字は打切り繰返し数で破断しなかった試験片の数を表す。なお、 $\sigma_p = 100\text{MPa}$  に対応する曲げ強度の累積破壊確率  $F$  は、アルミナ被覆材では平均で 54%、炭化ケイ素被覆材では平均で 65% となる。

図中のクロス印は保証試験を行わないときの最小寿命を表している。したがって、ガラス基板、アルミナ被覆材および炭化ケイ素被覆材ともに、保証試験後の疲労寿命の方が長寿命側になっていることがわかる。これは、被覆材の疲労において、短寿命となる試験片に対してスクリーニングをする上で、保証試験が有効であることを示唆している。

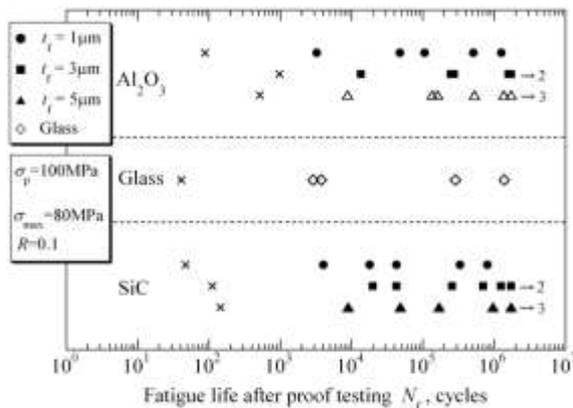


図 11. 保証試験後の疲労寿命分布

本実験では、保証応力  $\sigma_p = 100\text{MPa}$  のスクリーニングによって、ガラス基板、アルミナ被覆材、炭化ケイ素被覆材ともに約  $2 \times 10^3$  サイクル以上の疲労寿命を保証できることがわかった。

### (3) 総括

本研究では、高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて、セラミック材料のアルミナ、炭化ケイ素および炭化ケイ素をターゲット材とし、ホウケイ酸ガラス基板上に、2 レベルの高周波電源出力のもとで各ターゲット材料とも 3 種類の膜厚の被膜を形成した。生成した試験片を用いて、静的な曲げ強度試験および曲げ疲労試験を行い、以下の知見を得た。

①成膜したセラミック被膜特性の評価にあたり、微視構造の状態を反映する巨視的な物性と考えられる表面粗さおよび微小硬度に着目した。

②被覆材料の強度改善率の評価手法、すなわち相対硬度、相対粗さの平方根の逆数およびスパッタ時間の指数関数を乗じた関数として評価する手法を新たに提案した。提案した手法により推定した強度は実験結果に対して  $\pm 10\%$  の範囲内

で一致した。ただし、若干のロットの相違による影響も存在することが示唆された。

③被覆材料の長期耐久性の評価にあたっては、3 点曲げによる疲労寿命特性を測定した。被覆材料では、膜厚が厚くなるほど疲労寿命は長寿命側になることが判明した。

④疲労寿命の分布特性は 3 母数ワイブル分布関数でほぼ近似でき、その近似関数にける位置母数は実験結果の最小疲労寿命とほぼ一致した。

⑤両対数紙上で、実験結果における最小疲労寿命と平均曲げ強度はほぼ直線的となり、最小疲労寿命が平均曲げ強度のべき数関数として表示可能であることがわかった。このことは、曲げ強度が相対硬度、相対粗さおよびスパッタ時間の関数として推定できるので、最小疲労寿命も同様の 3 種類のパラメータの関数として推定できることを意味する。

⑥保証試験を実施し、スクリーニングによる耐久性評価の可能性について検討した。その結果、短寿命側の試験片を除外でき、保証試験が最小疲労寿命を保証する上で、有効であることが判明した。

以上の本研究の成果は、2009 年開催の破壊に関する国際会議では Keynote Lecture として公表し、従来にない評価手法の提案として注目された。今後の課題としては、長時間の実験を要する疲労強度データの蓄積が必須となるといえる。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Toshihiko Hoshide and Masato Hirano, "Evaluation of Strength of Borosilicate Glass Coated with Ceramic Materials by Sputtering", Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 19, Issue 4, pp. 562-567 (2010).

[学会発表] (計 1 件)

- ① Toshihiko Hoshide and Masato Hirano, "Strength Evaluation of Borosilicate Glass Coated with Thin Ceramic Films by Radio-Frequency Sputtering", Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference on Fracture (ICF 12), Ottawa, Canada (2009). Keynote Lecture.

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

星出敏彦 (HOSHIDE TOSHIHIKO)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：80125623