

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420016

研究課題名(和文) サブミクロン薄膜はく離強度評価システムの構築とナノワイヤによるはく離強度の向上

研究課題名(英文) Development of Evaluation Method of Film Delamination Strength, and Improvement by Nano-wire

研究代表者

加藤 昌彦 (Kato, Masahiko)

広島大学・工学研究院・准教授

研究者番号：70274115

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：薄膜のはく離強度を簡便かつ定量的に評価することは重要である。そこで、サブミクロン薄膜はく離強度評価システムを新たに構築した。構築したシステムにより試験した結果、信頼できる値が得られ、はく離強度評価可能であることがわかった。薄膜のはく離強度を向上させるため、基材表面にナノワイヤを形成したのち、製膜した。マイクロ円環圧縮試験法によりはく離強度を評価した結果、向上していることがわかり、ナノワイヤの効果が明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Evaluation system of delamination strength of films with a thickness less than 1 micro meter was newly developed, because quantitative evaluation of delamination strength of thin films is important for engineering application. Reliable results were obtained by the newly developed measurement system, and the system was applicable to the evaluation of delamination strength of thin films. Nano-wires were formed on the substrate to improve the delamination strength of thin films before coating. The result showed that the delamination strength was improved by the formation of the nano-wire, and revealed the effectiveness of the formation of nano-wire.

研究分野：表面処理

キーワード：プラズマ放電 はく離強度 ナノワイヤ SiC薄膜

1. 研究開始当初の背景

コンピュータ用記憶装置のハードディスクでは、ヘッドがディスクに接触して記録面が傷つき、記録内容が損失することを防ぐため、硬度および摩擦係数が優れているダイヤモンドライクカーボン (DLC) コーティングが広く行なわれている。しかしながら、ヘッドの移動時や外部からの振動により、ヘッドがディスク表面に接触すると、DLC 薄膜が部分的にはく離する場合がある。ハードディスクの記録密度の向上は著しく、テラバイトの記憶容量が現実化するに至っているが、半導体記憶素子の急速な性能向上からハードディスクの優位性を保つためには、より一層の高容量化が要求される。高容量化の過程で、薄膜の厚さはますます薄くなるとともに、従来は問題にならないほどの微細領域の保護層のはく離が問題を及ぼすようになってきている。薄膜のはく離を防ぐには、膜自体のはく離強度を向上させることが重要である。

炭化ケイ素(SiC)は、DLC に匹敵する耐摩耗性を有しているが、摩擦係数が 0.5 以上と DLC の 0.1 に比べて高いので、耐摩擦コーティング材料として注目されることはなかった。しかし、これまでの研究において、表面が極めて平滑で摩擦係数が 0.05 以下である SiC 薄膜を作製可能であることを発見するとともに、低摩擦係数の発現には極めて微細な摩耗粉の生成が重要であることを明らかにしている。

一方、本研究により、SiC 薄膜のはく離強度は必ずしも十分ではないことも明らかとなった。

これまでの研究で、金属をある条件でプラズマ放電することにより、微細円錐状突起物を改良し、図 1 に示すナノワイヤ状突起物の形成に成功した(特許第 5521197 号：金属材料表面へのワイヤ状突起物の形成方法、及び該ワイヤ状突起物を備える金属材料)。本ワイヤを利用すれば、薄膜が突起の斜面に沿ってはく離することはないので、はく離強度の向上が期待できる。

膜自体のはく離強度を向上させることが重要である一方、膜厚がサブミクロンオーダーと極薄膜化した場合、この厚さに対応した、割れ強度およびはく離強度評価法が殆ど無い問題がある。申請者が新たに提案したマイクロエッジインデント法も、膜厚が $1\mu\text{m}$ 以下となると、評価できない。

申請者らは新たに、図 2 に示す円環圧縮試験法(特許第 5709051 号：皮膜の剥離強度評価方法及び評価装置)を提案している。本評価法は、円環表面に皮膜をコーティングし、これに水平方向に圧縮荷重を負荷し、皮膜に割れ及びはく離を生じさせる方法であり、膜厚に比べ極めて大きな基材変位が得られるとともに、破壊力学的な根拠を有する厳密な物性値が得られる利点を有する。この評価法を、膜厚が $1\mu\text{m}$ 以下の薄膜に適用しても、膜厚に比して極めて大きな変位が得られる

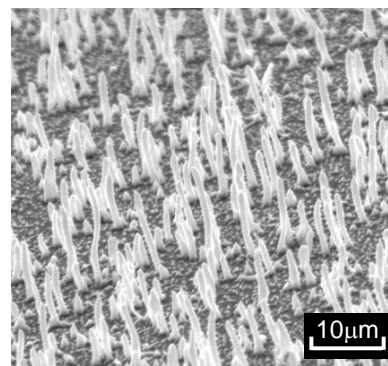
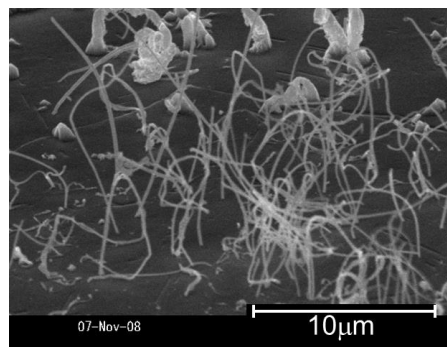


図 1 ナノワイヤ状突起物

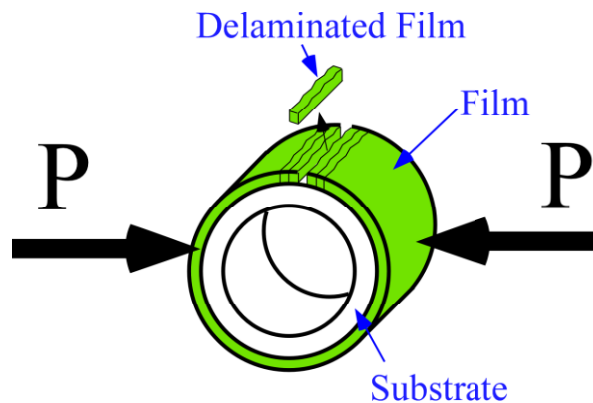


図 2 円環圧縮試験法

ので、極薄膜の測定においても測定上の制約が起これないと考えられるので、本研究では、本方法を、極薄膜に適用可能なように拡張する。

2. 研究の目的

本研究では、これまでの研究で得られた発見をもとに、薄膜はく離強度を簡便に評価可能な方法の確立を行う。また、これまでの研究で超低摩擦係数を有することが明らかになっている SiC 極薄膜のはく離強度を中間層レスコーティングにより実現するため、ナノワイヤ技術を応用した。

3. 研究の方法

(1) 薄膜はく離強度評価装置の作成

図 2 に示した厚膜用円環圧縮試験法を薄膜に適用可能なように拡張するため、評価装置を新たに設計し、製作試作した。設計に際しては評価する膜厚、試験片寸法から、試験に要する荷重、変位を計算の後おこなった。

(2) 中間層レスコーティングした SiC 薄膜のはく離強度改善

(1) で作製したマイクロ円環圧縮試験機を用いて、マイクロ円環圧縮試験を行った。直径 10mm の SUS304 製円環に SiC 薄膜をヘリコンスパッタ装置により製膜した試験片を用いた。

4. 研究の成果

(1) 薄膜のはく離強度評価装置の作成

図 3 に新たに作成した試験機の模式図を示す。試験片を図 3 および 4 に示すように設置し、アクチュエータにより試験片に水平方向の圧縮荷重を負荷する。そのときの圧縮荷重の大きさをロードセルにて計測し、試験片の横変位をアクチュエータ後方に設置した接触式デジタル変位計を用いて計測する。試験片上部の薄膜の割れおよびはく離をカメラ 1 にて観察し、カメラ 2 では試験片の圧縮の様子を連続的に観察する。

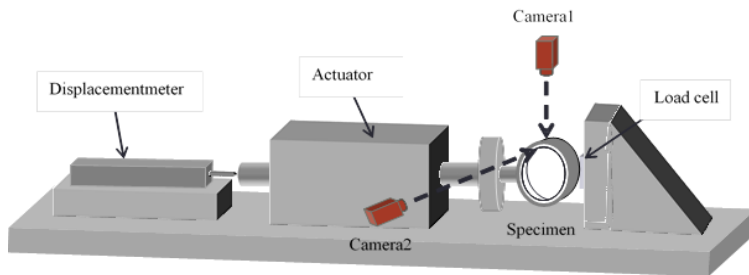


図 3 マイクロ円環圧縮試験

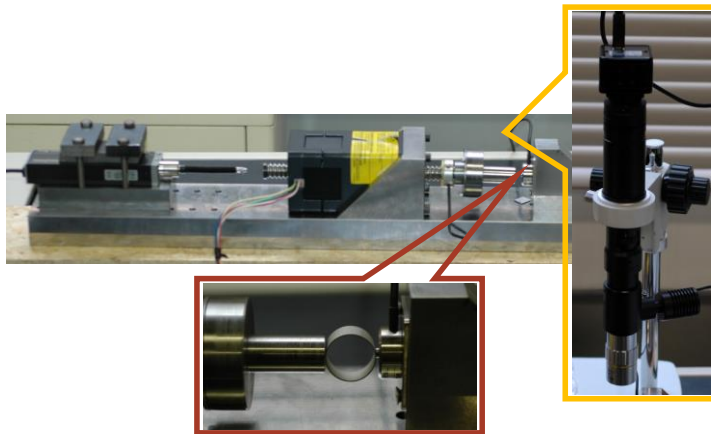


図 4 マイクロ円環圧縮試験装置の写真

(2) 中間層レスコーティングした SiC 薄膜のはく離強度改善

基材にナノワイヤを形成したのち SiC を成膜した試験片について、新たに作製した試験装置を用いてマイクロ円環圧縮試験を行った。

薄膜の界面破壊じん性値 $G_c=2\gamma_{12,d}$ は、式 (1) により評価した⁽¹⁾。

$$G_c = 2\gamma_{12,d} = \frac{E_{c1}}{6} \left(\frac{1}{\rho_{AB,d}} - \frac{1}{\rho_0} \right)^2 \left\{ (\eta_{0,d} + B_1)^3 - \eta_{0,d}^3 \right\} - \frac{E_{c2}}{6} \left(\frac{1}{\rho_{C,d}} - \frac{1}{\rho_0} \right)^2 \left\{ 2(1-\beta)\varepsilon_{ys2}^3 \rho_{C,d}^3 + \beta(B_2 - \eta_{0C,d})^3 + \beta\eta_{0C,d}^3 \right\} + \frac{E_{c2}}{6} \left(\frac{1}{\rho_{AB,d}} - \frac{1}{\rho_0} \right)^2 \left\{ 2(1-\beta)\varepsilon_{ys2}^3 \rho_{AB,d}^3 + \beta(B_2 - \eta_{0,d})^3 + \beta\eta_{0,d}^3 \right\} + \frac{P_d r_x}{2b} \left(\frac{1}{\rho_{C,d}} - \frac{1}{\rho_{AB,d}} \right) \quad (1)$$

ここで、 r_x は円環の半径、 b は円環の幅、 B は厚さ、 E_c は弾性係数、 β は基材の弾性係数と塑性係数の比、 ρ は曲率半径、 ε_{ys} は降伏ひずみ、 P_d ははく離荷重であり、添字の 1 および 2 は薄膜および基材を、AB および C はみはく離部およびはく離部を、0 および d は初期およびはく離時を意味する。

また、界面破壊靱性値を算出する際に用いる降伏応力 σ_{ys2} および塑性係数 E_{p2} に関しては、荷重 P -変位 δ 線図を取得し、塑性変形領域の線形近似式と先行研究の解析において得られた近似式比較することで得た。

図 5 に、カメラ 2 で撮影した円環の様子を示す。荷重 P の増加とともに円環の弾性変形が進行し、荷重の増加とともに上部の曲率 κ が増加して、左右の曲率が低下する。(b) 荷重が 218N 近傍で、基が塑性変形を開始する。荷重がさらに増加して 236N に達すると、薄膜がはく離する。

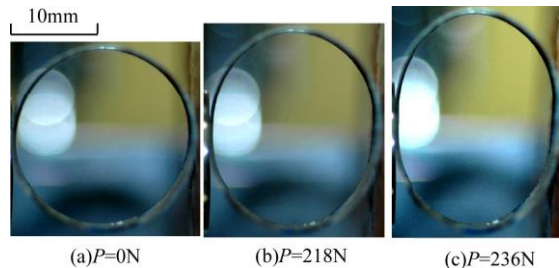


図 5 マイクロ円環圧縮試験時の変形の様子(基材上に薄膜を直接成膜)

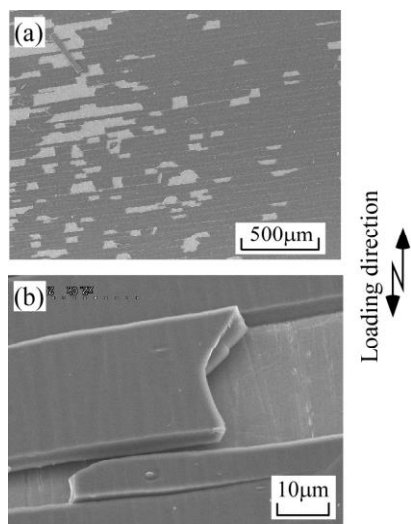


図6 はく離後の表面の様子

はく離後の試験片表面を走査型顕微鏡で観察した結果を図6に示す。(a)荷重負荷方向に直交する多数の割れが生じて短冊状に分割され、分割された皮膜が多くの箇所ではく離する。はく離部分を拡大した(b)において、皮膜は界面からはく離し、基材への薄膜の残存や、基材の削れは確認されない。

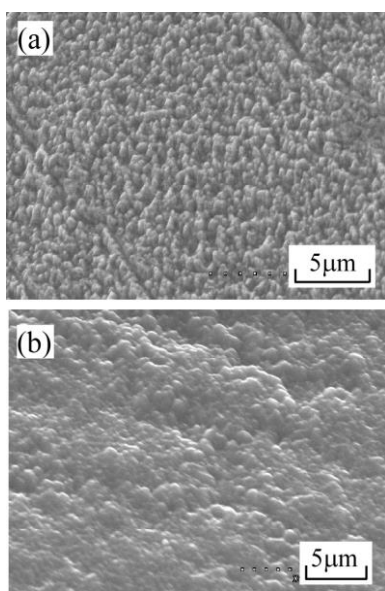


図7 ナノワイヤ形成基材およびコーティング試験片の走査型電子顕微鏡写真

基材表面にナノワイヤを形成させた。図7(a)に代表例を示す。直径 $1\mu\text{m}$ 以下、高さ $2\mu\text{m}$ 程度のナノワイヤが多数形成されている。この基材上にSiC薄膜を製膜した。図7(b)に表面の様子を示す。基材表面ナノワイヤの凹凸の影響により表面には多少の凹凸が認められる。

ナノワイヤ形成試験片も同様にマイクロ円環圧縮試験を行った。その結果、ナノワイヤを形成していない試験片と同様に薄膜の割れおよびはく離が生じた。

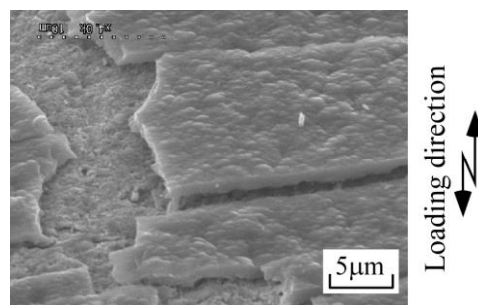


図8 ナノワイヤ形成試験片の薄膜のはく離

はく離後の表面の様子を図8に示す。薄膜は、割れを生じた後はく離している。はく離時にはナノワイヤは折損し、基材表面には残留していない。

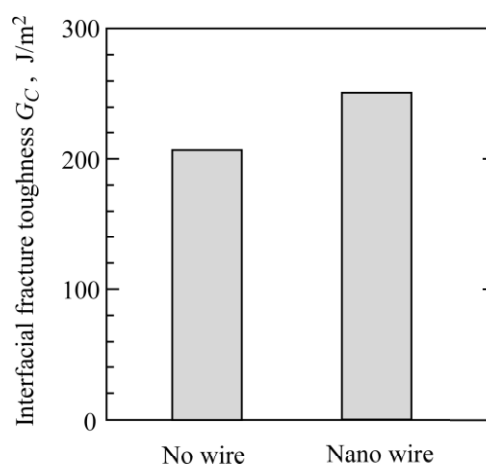


図9 マイクロ円環圧縮試験で得られた界面破壊じん性値

式(1)を用いて薄膜の界面破壊じん性値を評価した結果を図9に示す。ナノワイヤを形成させない場合、界面破壊じん性値は 200J/m^2 程度であるが、ナノワイヤを形成させると、25%程度増加し、およそ 260J/m^2 が得られ、ナノワイヤ形成により界面破壊じん性値が増加可能なことが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 1件)

前川明紀, 加藤昌彦, 曙紘之, 菅田淳, マイクロ円環圧縮試験法によるSiC薄膜のはく離強度評価, M&M2016 材料力学カンファレンス, 2016年10月8日-10日, 神戸市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 昌彦 (MASAHIKO KATO)

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 70274115

(2) 研究分担者

菅田 淳 (ATSUSHI SUGETA)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号： 60162913

曙 紘之 (HIROYUKI AKEBONO)
広島大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号： 50447215