加熱冷却過程における DLC 膜のはく離発生メカニズムの解明*

三宮 大輝^{*1}, 上坂 裕之^{*2}, 梅原 徳次^{*2}, 野老山 貴行^{*2}

Clarification of Peeling off Mechanism of DLC Film during Heating/Cooling Process

Daiki SANNOMIYA^{*1}, Hiroyuki KOUSAKA, Noritsugu UMEHARA
and Takayuki TOKOROYAMA^{*1} Nagoya University, Department of Mechanical Science and Engineering
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603 Japan

In this work, we tried to clarify the peeling-off mechanism of diamond-like carbon (DLC) during heating/cooling process. DLC film was deposited on a stainless-steel substrate (SUS 304, JIS) by ion beam sputtering of carbon target. Then, the DLC film was heated up to 250 °C, and then kept at the temperature for 60 min, and finally cooled down to the room temperature. The optical microscope observation revealed that the DLC started to peel off at around 70 °C during cooling process. The residual stress measurement with Stoney's method revealed that the residual stress of DLC changes with increasing and decreasing temperature; however, the residual stresses at the same temperature during heating and cooling are almost the same, indicating the there was no irreversible change in the residual stress during heating/cooling process but carry out reversible change caused by the change of thermal stress. The scratching test revealed that the critical shear stress of DLC films decreased during heating/cooling process. It can be concluded that the peeling-off of the DLC is caused mainly by the decrease of the interface strength, or critical shear stress between DLC and substrate, which was estimated to decrease monotonically with time during heating/cooling process.

Key Words : Diamon-Like Carbon, Peeling-Off, Heating/Cooling Process

1. 結 言

DLC (Diamond-Like Carbon) 膜は高硬度, 耐摩耗性といった優れた機械的特性だけでなく, 優れた化学安定性や電気特性を持つために幅広い分野で利用されている. この DLC 膜を高温下で使用する場合にしばしばはく離することが問題となっている. この原因として, DLC 膜と基板との熱膨張率の違いによる加熱に伴う熱応力の増加, 高温下での密着強度の低下や真応力の増加などの原因が考えられるが, これらを含むはく離のメカニズムが詳細には明らでない.

高温下での DLC 膜のはく離発生メカニズムを明らかにすることは高温下で使用する DLC 膜の設計指針を得るために重要であると考えられる. そこで本研究ではステンレス基板上に ECR イオンビームによるスパッタリング法で成膜した水素非含有 DLC 膜について加熱冷却過程におけるはく離のメカニズムを明らかにすることを目的とした. 具体的には, 成膜後に加熱冷却過程での DLC 膜のはく離形態をその場観察し, 残留応力と密着強度に着目しはく離発生メカニズムの解明を試みた.

2. 実験装置及び実験条件

2・1 試験片

試験片作製のためにイオンビームシャワー装置 (EIS-200-ER, エリオニクス) を使用した. イオンビームシャ

* 原稿受付 2012 年 3 月 28 日

^{*1} 学生員, 名古屋大学 (〒464-8603 愛知県名古屋市中種区不老町)^{*2} 正員, 名古屋大学 工学研究科

E-mail: kousaka@mech.nagoya-u.ac.jp

ワー装置の模式図を図 1 に示す。マイクロ波によって生成される電子サイクロトロン共鳴（ECR：Electron Cyclotron Resonance）プラズマから、正イオンが印加電圧によって加速して引き出され、45° 傾斜させた回転ステージに設置した炭素ターゲットに衝突する。衝突時にスパッタされる炭素原子が成膜室上部のステージに取り付けられた 10 mm × 10 mm × 1 mm のステンレス鋼（SUS304，JIS）基板上に蒸着される。成膜時に炭素ターゲット及び基板を設置したステージを共に回転させることによって均一な膜厚で成膜することが可能である。成膜条件及び試験片の機械的特性を表 1 及び表 2 にそれぞれ示す。

2・2 基板加熱ステージ付き光学顕微鏡

加熱冷却過程で DLC 膜をその場観察するために基板加熱ステージ付き光学顕微鏡を用いた（図 2）。光学顕微鏡のステージ上にセラミックヒーター（MS-2，坂口電熱）が設置されており、その上に観察用の試験片を設置する。セラミックヒーターの温度は温度コントローラーを介して制御される。試験中は光学顕微鏡に取り付けた CCD カメラによって DLC 膜表面を観察し、光学顕微鏡の対物レンズの温度上昇を抑制するために常時空冷する。またカバーによって試験片が空冷されないようになっている。

Fig. 1 Schematic image of ion beam shower apparatus for sputter deposition

Table 1 Coating condition

Deposition time (min)	60
Acceleration voltage (kV)	3
Ionization gas	Ar
Flow rate (sccm)	1
Microwave power (W)	100
Ultimate vacuum pressure (Pa)	6×10^{-3}
Rotation velocity of stage (rpm)	4

Table 2 Mechanical properties of substrate material (stainless-steel, SUS304, JISD) and coated DLC

	SUS304	DLC
Thickness (nm)		200 ± 10
Roughness Ra (μm)	0.023	0.024
Young's modulus (GPa)	193	270
Hardness (GPa)	5.6	15.3

Fig. 2 Schematic image of the optical microscope with a substrate-heating stage

2・3 残留応力測定試験

DLC 膜の残留応力は式 1 に示す Stoney の式⁽¹⁾を用いて算出される。

$$\sigma_i = \frac{E_s d_s^2}{3(1-\nu_s) d_f} \cdot \frac{1}{R-R_0} \quad (1)$$

ここで σ_i は薄膜の残留応力, E_s および ν_s はそれぞれ基板のヤング率 (193 GPa) とポアソン比 (0.3), d_s 及び d_f はそれぞれ基板の厚さ (1.0 mm) と薄膜の厚さ (200 nm), R は基材の反りの中立面における曲率半径である. R_0 は成膜前にすでに基材にそりがある場合の曲率半径である. DLC を成膜した試験片のそりの R を測定することで残留応力を求めることができる. ここで基板が上に凸の形状となるそりの R が正と定義されており, σ_i が正であることは残留応力が圧縮応力であることを示す.

R を測定するためには以下の 2 種類の方法を用いた. まず室温時の DLC 膜の残留応力測定のために接触式表面粗さ計を用いて R を測定した. 次に加熱冷却時の DLC 膜の残留応力測定のために基板加熱ステージ付き曲率測定装置 (図 3) を用いて R を測定した. 以下に本装置を用いた計測の手順を示す. 試験片をセラミックヒーター上にセットし, 次に試験片表面がレーザー変位計の測定範囲内の位置になるように Y-Z ステージを調整する. その後温度コントローラーを介してセラミックヒーターを所望の温度に調整し, その温度を保持したまま自動 X ステージを駆動させることによって試験片の x 方向の位置を変化させ, レーザー変位計によって各位置の z 方向変位を測定する. 得られた x - z 位置データより曲率 R を算出する. 測定時の X ステージの駆動速さ及びを駆動距離はそれぞれ 0.2 mm/sec 及び 20 mm で, レーザー変位計のサンプリング周波数は 100 Hz である.

2・4 スクラッチ試験

加熱冷却時の DLC 膜の密着力評価のために基板加熱ステージ付きスクラッチ試験機を用いた. 本実験で使用したスクラッチ試験機の模式図を図 4 に示す. 圧子には先端半径が 10 μ m の接触式表面粗さ試験機用ダイヤモンド圧子 (型番 SE25557N, 小阪製作所) を用いた. 以下に実験手順を示す. セラミックヒーター上に試験片を治具によって固定する. 次に Z ステージを調整することにより平行板バネ式カンチレバーの先端に取り付けたダイヤモンド圧子に試験片が触れる直前まで上昇させる. 垂直荷重及びスクラッチ試験時の摩擦力は板バネに貼り付けられたひずみゲージ式ロードセルにより測定される. その後, 傾斜ステージが設置してある X ステージをステッピングモーターにより水平に 3 mm 移動させ, 試験片にかかる荷重を直線的に増加させる. 試験 1 回目の荷重増加勾配から試験片の傾きを計算し, 傾斜ステージの傾斜を調節することで, 2 回目以降の試験では正確に試験片を 0.5° 傾けて測定することが可能となる. その後温度コントローラーを介してセラミックヒーターを所望の温度に調整し, その温度を保持したままスクラッチ試験を行う. スクラッチ速度は 1.0 mm/sec とする. 所望の温度でのスクラッチ試験を終えたら, 試験片を y 方向に 1 mm ずらし, 次の測定温度に昇温して同じ試験を行う. このよ

Fig. 3 Schematic image of the apparatus for curvature measurement of specimens at elevated temperature.

Fig. 4 Schematic image of the apparatus for scratch test of specimens at elevated temperature.

うにして幅 1 cm の試験片の $y=\pm 2.5$ mm の範囲で 5 点の計測を行う。実験後の試験片を電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) により観察し、スクラッチ開始点から DLC 膜のはく離が開始する点 (図 5) までの距離を測定して剥離時の荷重を同定し、その荷重を臨界はく離荷重とする。

3. 実験結果

3・1 加熱冷却過程における DLC 膜の光学顕微鏡観察

図 2 の基板加熱ステージ付き光学顕微鏡下に DLC を成膜したステンレス鋼試験片を設置した。次に $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、その後 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ のまま 60 分間保持し、最後に $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で室温まで冷却した。この加熱冷却過程における DLC 膜の光学顕微鏡観察結果を図 5 に示す。尚、図 6(a)–6(f) の縮尺は、全て図 6(a) に挿入された縮尺と同じである。本図から明らかなように、本加熱冷却過程において加熱過程及び定常過程でははく離は発生せず、図 6(d) のように冷却過程の $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ で電話線状はく離⁽²⁾が発生した。この電話線状はく離は、 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで冷却するとほぼ全面に拡がり、図 6(e) に示されるように互いが合体することでより大きな空間スケールの凹凸を形成した。ここで写真中の明部は、視線方向に対して垂直な面、すなわち剥離せずに残っている部分、もしくは剥離部が形成する凸形状の峰である。はく離によって形成される凹凸の空間スケールの増大は、冷却過程の進展とともにより進展し、 $33\text{ }^{\circ}\text{C}$ では図 6(f) のような外観を呈するに至った。

Fig. 5 Typical FE-SEM image of DLC which is peeled off by scratching. The critical load for the peeling-off of DLC is defined as the load applied at the position where the peeling-off starts.

Fig. 6 In situ optical image of ECR-DLC during heating/cooling process. (a) $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ during heating, (b) $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ during heating, (c) $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ during cooling, (d) $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ during cooling, (e) $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ during cooling, and (f) $33\text{ }^{\circ}\text{C}$ during cooling.

3・2 加熱冷却過程における DLC 膜の残留応力に及ぼす温度の影響

加熱冷却時に残留応力の不可逆な変化があるかどうかを確認するために、250℃までの加熱冷却過程で DLC 膜を成膜した試験片のそりを計測することを試みた。各温度で同じ箇所を 3 回測定し、その平均値をその温度でのそりの曲率半径 R とした。図 7 にステンレス基板で計測した R の逆数の温度依存性を示す。室温から 150℃までの昇温過程において $1/R$ がある正の値から単調減少することが確認された。これは式(1)に基づく、残留応力が圧縮応力の範囲で単調減少したことを示す。さらに 200℃と 250℃でも同様の計測を行おうとしたが、計測カーブのノイズが大きくなって R の定義が困難になるとともに、3 回の計測のバラつきも非常に大きくなったため有効なデータとして本図に載せられなかった。加熱過程の 150℃から 200℃の間で、光学顕微鏡からは確認できないほどに微視的なスケールで接着界面の破壊が部分的に進み、そのような結果になったのではないかと推測された。尚、光学顕微鏡で明らかに剥離が確認されるような条件、すなわち冷却過程の 70℃以下では当然のことながら R が定義できない。これらの結果、DLC を成膜したステンレス鋼製基板では残留応力の温度依存性を加熱冷却の全過程において調べることはできなかった。

そこで、DLC 膜との接着強度がより高い材料を基板にすれば界面の破壊が一切生じず、残留応力の温度依存性を加熱冷却の全過程において調べることが出来るのではないかと考えた。一般にシリコンウェハは、Si と C が容易に共有結合を形成するために DLC 膜との接着強度が比較的高いとされる。そこで、シリコンウェハから短冊状に切り出した基板に DLC 膜を成膜したものをを用いて再度、加熱冷却過程における、試験片のそりの温度依存性を調べた。成膜条件はステンレス鋼基板に成膜した際と同様である。成膜された DLC 膜から計測されるラマンスペクトルは、同じ条件でステンレス鋼基板に成膜された DLC 膜のラマンスペクトルとほぼ同じであったため、基板による DLC 膜の差はないものと確認した。

加熱過程および冷却過程の 25℃、50℃、100℃、150℃、200℃、250℃の計 11 点において DLC が成膜されたシリコン基板のそりの曲率半径を測定した。この計測過程では、期待したとおり昇温開始から降温終了までの全過程で DLC 膜の剥離は起きなかった。その結果、図 8 に示すように計測したそり R の逆数は可逆的に変化することが明らかになった。シリコンウェハは異方性材料であるため、そのヤング率は等方的ではない。従って材料の等方性を仮定した Stoney の式(1)を用いて残留応力の絶対値を算出することはできない。しかしながら、加熱過程と冷却過程の同じ温度での曲率半径がほぼ同じとなったことより、250℃までの加熱冷却過程では DLC 膜の残留応力は温度に対して可逆的に変化することが確かめられた。

3・3 加熱冷却過程における DLC 膜の臨界はく離荷重に及ぼす温度の影響

加熱冷却過程における DLC 膜の臨界はく離荷重と温度履歴の関係を図 9 に示す。本図に示されるように、加熱過程及び定常過程で臨界はく離荷重が 12.5 mN 程度から 9.9 mN 程度に減少し、その後冷却過程において 150℃の時点で臨界はく離荷重が 7.0 mN 程度まで減少した。

Fig. 7 Effect of temperature on the curvature radius of DLC-coated stainless-steel substrate during heating process.

Fig. 8 Effect of temperature on the curvature radius of DLC-coated silicon substrate during heating and cooling process.

Fig. 9 Critical load of peeling-off of ECR-DLC film during heating/cooling process, measured by scratching test. Note that the DLCs are deposited on stainless-steel (SUS304, JIS) substrate.

4. 考 察

Choi ら⁽³⁾は、DLC 膜の基板からはく離が発生する際に、DLC 膜に加えられる外力による界面のせん断応力 τ_z と DLC 膜の残留応力 σ_i の合計が臨界せん断応力 τ_c に達することを提案している。

$$\tau_c = |\tau_z| + \sigma_i \quad (2)$$

$$\sigma_i = \sigma_a + \sigma_t \quad (3)$$

ここで σ_a は固有応力であり、 σ_t は熱応力である。熱応力は次式のように表される⁽⁴⁾。

$$\sigma_t = \frac{E_f(\alpha_f - \alpha_s)(T - T_{form})}{1 - \nu_f} \quad (4)$$

ここで E_f は DLC 膜のヤング率、 α_f と α_s はそれぞれ DLC 膜と基板の線膨張係数、 ν_f は DLC 膜のポアソン比、 T_{form} は成膜温度である。尚、式(4)では正の値が圧縮応力を表す。以下の考察では表 3 の物性値を用いた。

まず本実験の加熱冷却過程においては DLC 膜に外力を加えないため、式(2)における τ_z は 0 として考えられる。すなわち、加熱冷却過程において残留応力が臨界せん断応力に達した場合にはく離が発生すると考える。以下、加熱冷却過程の残留応力と臨界せん断応力の変化を図 10 の模式図上に表しながら考察を進める。

まず、ステンレス鋼基板上に成膜した DLC 膜の室温時の残留応力を、図 7 の値 $1/R_0 = 0.175 \text{ m}^{-1}$ を用いて式(1)により算出すると約 5 GPa の圧縮応力であった。本算出においては、成膜前の基板にそりがあったため $1/R_0 = 0.0543 \text{ m}^{-1}$ であることが考慮されている。この状態は図 10 中の A 点によって表される。また、室温時にはく離が生じていないことからこの時の臨界せん断応力（図中 B 点）は残留応力（図中 A 点）より上にあると考えられる。加熱過程においては熱応力が変化するが、ステンレス鋼基板上に成膜した DLC 膜の場合は、図 7 で実験的に示されたように残留応力が圧縮応力の範囲で右肩下がりに下がる。即ち加熱過程では図 10 で A 点から右肩下がりに引いた実線に沿って残留応力が変化するはずである。この加熱過程で残留応力が圧縮から引張に転じ、その引張り応力の絶対値がさらに増加して界面のせん断応力が臨界せん断応力を超えることでも剥離が起きうる⁽⁵⁾が、この場合には当てはまらない。なぜならば、そのような剥離メカニズムであれば昇温時において剥離するはずであるからである。実際には、冷却過程における残留応力は最大温度で最小値に達した後、再び増大に転じると考えられる。このとき、図 8 より残留応力の変化は可逆的であることがわかっているため、冷却過程における残留応力は、加熱過程と同じ実線上をもどっていくことになる。この冷却過程の 70 °C（C 点）において剥離するという事は、加熱冷却過程のどこかで臨界せん断応力が B 点の値から C 点の値まで低下したとしか考えられない。B 点から C 点にいたる過程は明らかではないが、一例として図の点線のような過程を挙げることが出来る。

臨界せん断応力の低下の有無について、図 9 の加熱冷却過程における DLC 膜の臨界はく離荷重と温度履歴の関係から検討する。そこで Choi らの提唱した方法⁽³⁾に従い、スクラッチ試験で得られた臨界はく離荷重から臨界せん断応力を算出した。このとき、表 3 の値を用いた。算出された臨界せん断応力と温度の関係を図 11 に示す。本図は加熱冷却過程の進展に伴い臨界せん断応力が不可逆的に単調減少したことを示している。この結果は、図

Table 3 Physical-properties value used for calculation of critical shear stress

Young's modulus of DLC (GPa)	260
Poisson's ratio of DLC ⁽⁶⁾	0.2
Coefficient of thermal expansion of DLC films ($^{\circ}\text{C}$) ⁽⁷⁾	2.0×10^{-6}
Coefficient of thermal expansion of SUS304 ($^{\circ}\text{C}$)	17.8×10^{-6}
Deposition temperature ($^{\circ}\text{C}$)	90
Young's modulus of Diamond indenter (GPa)	1000
Poisson's ratio of Diamond indenter	0.1
Curvature radius of Diamond indenter (μm)	10.0
Film thickness (nm)	200
Residual stress of DLC film on SUS304 at room temperature (GPa)	8.0

Fig. 10 The relation of residual stress and temperature in case of peeling off occurred by change of interface strength

10 を用いて考察した内容と定性的に矛盾していない。臨界せん断応力の減少は加熱過程と 250 $^{\circ}\text{C}$ の定温過程で顕著であり、冷却過程では余り減少しないという結果になった。ここで冷却過程で臨界はく離荷重が大きく減少する (図 9) が、臨界せん断応力があまり変化しない (図 11) ことが一見理解しにくい、次に述べる理由により矛盾した結果ではない。まず最初の加熱過程では、臨界はく離荷重の減少と温度上昇による残留応力の減少が、それぞれ τ_z と σ_i の減少に繋がるので、式 (2) のように両者の和とつりあう臨界せん断応力が図 11 のように低下するのは自然である。続く定温過程では、臨界はく離荷重の減少が τ_z の減少に繋がるが、温度は一定なので σ_i は変わらない。とはいえ両者の和は減少するのでそれとつりあう臨界せん断応力の低下が図 11 のように現れるのは自然である。最後の冷却過程では、臨界はく離荷重の減少が τ_z の減少に繋がる一方で、温度の下降は残留応力の再増加 (図 10) につながる。その結果それらが相殺し、臨界せん断応力があまり変化しないという図 11 のような結果となった。以上を踏まえて、加熱冷却過程における冷却過程での DLC 膜のはく離発生は加熱冷却過程の進展に伴う臨界せん断応力の不可逆的な低下によるものだと考えられた。

5. 結 言

本研究では、加熱冷却過程での水素非含有 DLC 膜のはく離形態を光学顕微鏡によって詳細に観察し、残留応力と密着強度の変化に着目することによってはく離発生メカニズムの解明を試みた。以下に本研究で得られた主な結論を示す。

- 1) イオンビームスパッタリング法によって SUS304 基板上に成膜した水素非含有 DLC 膜に対し、加熱冷却過程におけるはく離挙動をその場観察した。その結果、最高加熱温度 250 °C の加熱冷却過程において加熱過程とそれに続く最高温度での保持過程ではく離は発生せず、冷却過程の 70 °C 付近の温度で電話線状はく離が発生することが明らかとなった。
- 2) 残留応力は固有応力と熱応力からなるが、残留応力は加熱過程と冷却過程とで大きな差はなかった。すなわち加熱冷却過程において固有応力の不可逆的な変化などは生じず、熱応力のみが可逆的に変化した。
- 3) 加熱冷却過程を通して臨界はく離荷重が不可逆的に単調減少することが明らかとなった。また Choi らの提唱するモデルに従い、臨界剥離荷重から臨界せん断応力を算出したところ、加熱冷却過程を通して臨界せん断応力が不可逆的に単調減少することが明らかとなった。本結果より、臨界せん断応力が加熱冷却過程で不可逆的に下がり、冷却過程のはく離発生時の温度において密着強度が残留応力を下回ったためにはく離が発生したと考えられる。

Fig. 11 Critical shear stress of ECR-DLC during heating/cooling process

文 献

- (1) G. G. Stoney, "The tension of metallic films deposited by electrolysis", *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, Vol. 82, No. 553 (1909), pp. 172-1745.
- (2) M.W. Moon, H. M. Jensen, J. W. Hutchinson, K. H. Oh, and A. G. Evans, "The characterization of telephone cord buckling of compressed thin films on substrates", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 50, No. 11 (2002), pp. 2355-2377.
- (3) J. Choi, 石井啓資, 熊谷知久, 加藤孝久, 疋田康弘, "臨界せん断応力による DLC 膜の密着強度の評価", *トライボロジスト*, Vol. 54, No. 2 (2009), pp. 138-144.
- (4) 技術情報協会, 薄膜の機械的特性と評価・制御技術 (2001), p. 3-17, 技術情報協会.
- (5) 高橋護, 神谷修, 大好直, "燃焼法による Mo 基板表面へのダイヤモンド皮膜合成における界面はく離に及ぼす影響について", *高温学会誌*, Vol. 31, No. 3 (2005), pp. 154-159.
- (6) M. T. Laugier, "Adhesion of TiC and TiN coatings prepared by chemical vapour deposition on WC-Co-based cemented carbides", *Journal of Materials Science*, Vol. 30, No. 23 (1995), pp. 5901-5909.
- (7) B. Oral, K. H. Ernst, and C. J. Schmutz, "Adhesion and structural changes of multi-layered and multi-doped a-C:H films during annealing", *Diamond and Related Materials*, Vol. 5, No. 9 (1996), pp. 932-937.