

マイクロスクラッチ試験機を用いた薄膜密着性の評価方法

新井 大輔*

*RHESCA (〒191-0011 東京都日野市日野本町 1-15-17)

Adhesion Strength Evaluation Method for Thin Films Using Micro-Scratch Tester

Daisuke ARAI*

*RHESCA Co.,Ltd.(1-15-17, Hinohon-cho, Hino-shi, Tokyo 191-0011)

Keywords : Micro-Scratch Test, Micro-Scratch Tester, Adhesion, Durability, Thin Film

1. はじめに

物質の表面に形成される薄膜は、表面保護膜として工業製品の隅々まで浸透しており、その種類は多種多用である。メーカーは薄膜に求められる密着性、耐久性の向上に向けて日々改良を重ねている。薄膜の性能向上を確認するためには、密着性や耐久性の評価が極めて重要となる。本稿では特にナノレベルの薄膜評価に有効なマイクロスクラッチ試験法と実際の評価試験機であるマイクロスクラッチ試験機について紹介する。

2. 評価方法と原理

2.1 薄膜密着性の評価方法

薄膜密着性の評価方法自体は古くから提案されている。今日でも使われている代表的な方法としては、碁盤目はく離法、引き剥がし法、スクラッチ法などが挙げられる。

碁盤目はく離法は薄膜の表面に碁盤目状の切れ込みを入れ、粘着テープを押し付けてはく離をさせるという方法である。はく離した部分の多い膜ほど密着性が悪いという評価になる。単純明快で費用が掛からない方法であるが、定量的な評価がしにくいという欠点がある。

引き剥がし法は、円柱上の棒の先端に接着剤を塗布し、薄膜の表面に押し付けてから引き剥がすという手法で、原理的には碁盤目はく離法と類似の方法である。この方法は薄膜が基材との界面からはく離した場合、引き剥がしに要した力が密着力に相当すると考えられるため、密着力を直接評価できるという利点がある。ただし、界面はく離が生じた場合でもはく離部分の面積を考慮に入れる必要がある。

碁盤目はく離法や引き剥がし法は、原理的には明快な手法であるが、どちらの方法も薄膜の密着力がテープや接着剤の粘着力よりも弱い場合しか使うことができない。成膜技術は年々進歩しており、薄膜の密着性は著しく向上しているため、これらの評価手法が適用できる薄膜の種類は限られている。

スクラッチ法は、先端曲率半径の小さな圧子(触針)を薄膜

表面に押し付け、試料表面に加える荷重を徐々に強くしながら引っ掻いて剥がすという手法である。圧子は硬度の高いダイヤモンドやルビーが用いられ、主として曲率半径 $200\mu\text{m}$ 以下のものが使われる。前述の試験方法よりも膜と基材との界面にはるかに強い外力を加えることができるため、強度の高いハードコート膜などの多くの薄膜の評価に適用することが可能である。

スクラッチ法においては、圧子を押し付けながら引っ掻く時に、界面に作用するずり応力が密着力を上回った時に界面はく離が生じると考えられている。界面に作用するずり応力を考察するには、以下に示す Benjamin and Weaver のモデルが用いられている。圧子が試料に加える垂直方向の荷重を W 、基材のブリネル硬度を H 、圧子の曲率半径を R とすると界面に働くずり応力 F は以下の式(1)で表される。

$$F = \frac{H}{\sqrt{\frac{\pi H}{W} R^2 - 1}} \dots\dots\dots(1)$$

式(1)において荷重値 W にはく離が生じた時の荷重値を用いれば、得られるずり応力はそのまま密着力に置き換えることができる。はく離が生じた時の荷重値を臨界荷重値と呼ぶ。スクラッチ法で得られる測定値はずり応力ではなく臨界荷重値であるため、一般的には臨界荷重値の大小で膜の密着性を評価することになる。

測定で得られた臨界荷重値から上記換算式を用いて密着力を算出することができるが、圧子の曲率半径やブリネル硬度をあらかじめ実測しておく必要があり現実的には難しい面がある。しかし、膜の良否を判断する場合、同じ条件で外力を与えたときにどの膜がもっとも早く破壊するか(臨界荷重値が低い)かという比較評価は、むしろ現実の状況に即した評価であると考えられる。スクラッチ試験は、膜の強度や密着力などの物性値を提供するというよりは、膜の強度や耐久性に関する実用的な指標を提供する手法と言える。

また、膜の評価では、密着性よりも単に傷つき具合を評価したい場合も多い。この場合は膜の破壊形態が界面はく離で

ある必要は無く、単に外力に対し膜の表面に傷がつき始める荷重値で評価できる。このような場合にもスクラッチ法は有効である。

スクラッチ法では、臨界荷重値が膜の密着性を評価する判断基準となるが、それ以上に重要となるのがはく離を検出する手法である。膜の破壊を検出する手段としては、表面の摩擦係数の変化を検出する方法、膜の破壊時に生じる音響信号を検出する方法が代表的なものである。検出精度を上げるために両者を併用する手法も従来から使われ、各社の評価試験機で採用された実績がある。しかし、測定対象である膜厚が $1\mu\text{m}$ 以下のナノレベルになると、破壊時に生じる音響信号は小さくなり、摩擦力の変化も微小になることから破壊の検出が難しくなる。

2.2 マイクロスクラッチ試験法の測定原理

このような背景からナノレベルの薄膜の密着性を評価する手法として考案されたのが、マイクロスクラッチ試験方法である¹⁾²⁾。スクラッチ法の破壊検出をさらに高感度にした手法であり、従来方法との根本的な違いは、図1に示すようにオーディオ用カートリッジの検出機構を用い、カンチレバーの先端に針(ダイヤモンド圧子)が付いていることである。

針の等価質量が極めて小さいため、針が薄膜の上を走査する際に膜表面の微小な変化を高感度に捉えられる。針先の振動はカンチレバーを通してカートリッジ内部のマグネットの動きとして伝えられ、磁界の変化を検出するコイルで電気信号に変換される。このような変換構造を持つカートリッジは直流信号を出力できないため、カートリッジを強制的に水平に励振させることによって交流信号を作り出す。レコードの溝をトレースして信号を発生するカートリッジとは、ちょうど正反対の動作を行って信号を出力する。

マイクロスクラッチ法はこのような検出機構を用いるため、針の微小振動を感度良く電気信号に変換できるが、センサの構造上の理由からスクラッチ法のように大きな荷重を掛けることはできず、試験範囲は $1\text{mN}\sim 1\text{N}$ 程度である。ただし、針先の先端径は $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲で選択できるため、薄膜表面に掛ける圧力にはかなりの自由度がある。

マイクロスクラッチ試験機は(図2)、初期のモデルから含めると15年以上の実績がある。

なお、マイクロスクラッチ法は1997年にJIS-R 3255「ガラスを基板とした薄膜の付着性試験方法」として認定されて

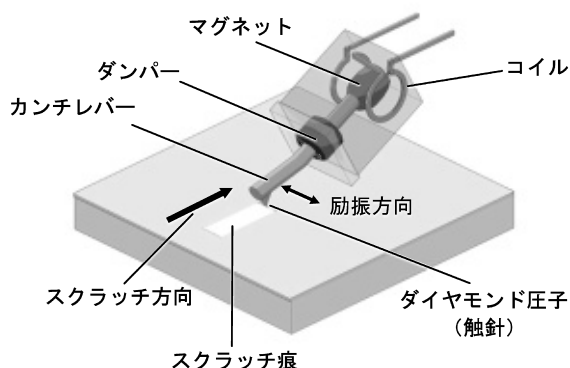


図1 マイクロスクラッチ試験法の検出部

いる。

2.3 センサ出力信号の物理的な意味

カートリッジ構造のセンサで検出されるのは、カートリッジ本体に対する針先の相対的な速度信号である。印加荷重がゼロの時は、カートリッジと針先は一体で振動するため、相対的な信号は生じない。印加荷重が増加するにつれ針先が膜表面から受ける摩擦力が増加するため、カートリッジの信号は大きくなる。さらに荷重が増加すると、針先が水平方向に動く力よりも摩擦力が大きくなるため、膜表面で針先は静止し、カートリッジの本体のみが動く飽和状態となる。飽和状態になるまでにはく離が生じない場合、測定条件を見直す必要がある。

マイクロスクラッチ法では、センサ出力信号として、カートリッジの出力信号の絶対値を積分してグラフ表示する。理論的には出力信号の絶対値を積分した結果は針先が受ける摩擦力に相当する²⁾。

マイクロスクラッチ試験では、膜の損傷とともに表面の摩擦係数が変化する。この変化を高感度に検出し、図3に示すようにセンサ出力信号として表示することにより、グラフから破壊点を判別する。

2.4 顕微鏡観察

マイクロスクラッチ法では、センサの出力信号の変化点から膜がはく離したポイントを特定しようとするが、変化点は以下のようなさまざまな場合で現れる。

- ①はく離までは至らない膜表面の損傷
- ②界面でのはく離
- ③基材の破壊
- ④多層膜の段階的なはく離
- ⑤延性に富む膜に針先がもぐった場合
- ⑥柔らかい基材の変形
- ⑦膜表面の凹凸
- ⑧膜表面の傷や欠陥部分をスキャンした場合

これらの中で、経験的に⑤⑥や⑦⑧などは膜や基材に関する予備知識があれば判別ができることが多い。また、①～④に関しては、得られたグラフからどのような破壊形態なのか

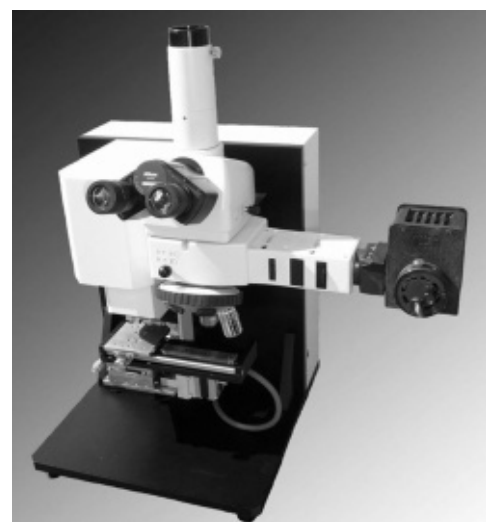


図2 マイクロスクラッチ試験機 CSR-2000

判別しにくいことも多い。このような場合には、顕微鏡によるはく離面の観察が極めて有効になる。図4のグラフと写真はシリコンウェハ上のDLC膜のマイクロスクラッチ試験結果と、はく離面を光学顕微鏡で500倍に拡大したものである。グラフでは大きな信号の変化が二ヶ所確認できる。多層膜の段階的なはく離のようにも見えるがそうではない。実際のサンプルはDLCの単層膜であり、グラフの最初の変化点は表面のDLC膜が界面はく離した部分、2番目の変化点は基材が破壊した部分に相当する。これは測定で得られたグラフと光学顕微鏡による観察結果とを照合すると明確に特定することができる。

また、従来の直線的に引っ掻くスクラッチ試験とは違い、マイクロスクラッチ試験は触針を水平に100ミクロン程度励振させながら引っ掻くため、スクラッチ痕は線ではなく面として現れる。写真の例のように一般的な光学顕微鏡の100倍～500倍程度の倍率で膜表面の状態をかなり仔細に観察することができる。このような観察が可能な点も触針を励振させるマイクロスクラッチ法の利点の一つと言える。

3. マイクロスクラッチ試験機の機能

本節ではマイクロスクラッチ試験法に準拠したスクラッチ試験機として、弊社のCSR-2000型³⁾を例にその機能を説明する。

3.1 印加荷重のフィードバック制御

一般的なスクラッチ試験機や押し込み硬度計は、サンプルに対して垂直方向に等速で圧子を下ろし負荷荷重を加えるという構造のものが多い。スクラッチ試験の場合は、サンプル垂直方向からの荷重印加に加えて、圧子を水平方向に移動する(もしくはサンプルの方を移動する)という2軸の制御が必要になる。JIS-R 3255において、圧子の水平方向の移動速度はスクラッチ速度として5 [$\mu\text{m/s}$]～20 [$\mu\text{m/s}$]の範囲

で規定されているが、負荷荷重速度は測定サンプルによって変わるため、特に規定はない。CSR-2000では圧子の下降速度を一定にするのではなく、印加荷重の上昇率が一定となるように荷重をフィードバック制御しているため、目標荷重値に向かって直線的に荷重が上昇する。これはサンプルに多少の凹凸がある場合でも荷重印加条件を等しくするためである。印加荷重は1 [mN]～1 [N]までの範囲で設定することができる。

3.2 一定負荷荷重試験

印加荷重のフィードバック制御機能を利用して、印加荷重を一定にするスクラッチ試験を行うことができる。定荷重のスクラッチ試験のほうが歴史があるが、サンプル表面の損傷を顕微鏡観察と比較する場合は定荷重でスクラッチした方が見やすくなる。また、パターンニングされたサンプルなどを定荷重でスクラッチ試験し、最も損傷の激しい部分を調べるといった用途にも利用されている。

3.3 微小面積サンプルへの対応

マイクロスクラッチ試験法で評価を依頼されるサンプルはさまざまであるが、これまでは開発段階での確認としてテストピース上に成膜した膜の評価が主流であった。しかし近年、評価を依頼されるサンプルは小さな形状のものが増えてきている。テストピースではなく製品に近い状態が製品そのものにコーティングされた状態で評価を行いたいという要望が多いことと、マイクロマシンやMEMSといった分野が発展して、部品そのものが微小化していることが理由である。

マイクロスクラッチ試験法では、長さ数ミリ程度、幅100 μm 程度の引っ掻き傷が現れるため、測定領域としてはこれより大きな面積を持つものが必要になる。実際にはサンプルを何らかの形で保持しなければならないので、サンプルによっては専用のワークホルダが必要になることもある。

ただし、触針の励振幅を絞り、スクラッチ速度(引っ掻き

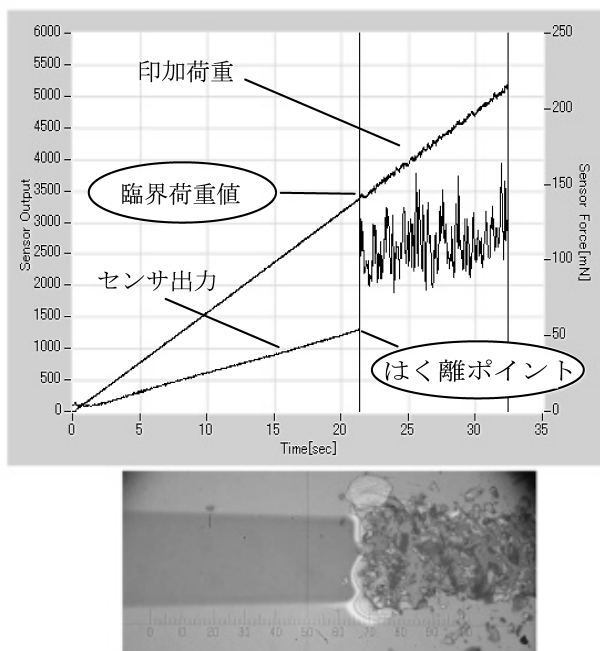


図3 マイクロスクラッチ試験法の測定グラフとはく離面写真
(光学薄膜ダイクロイックミラー、針径 R 15 μm)

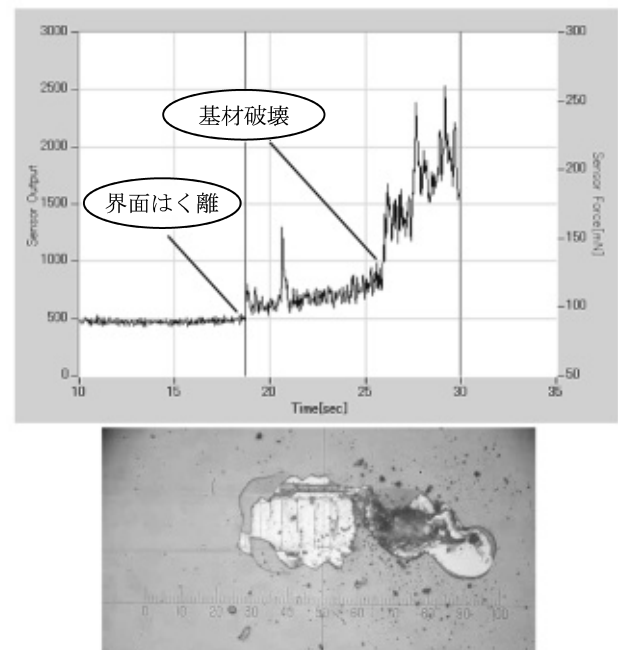


図4 界面はく離と基材破壊が生じた例
(ウェハ上のDLC膜、針径 R 5 μm)

速度)を落とすことによって、さらに微小な領域にコーティングされた膜の評価が可能な場合もある。幅 $100\mu\text{m}$ 程度のパターンニングされた部品やボンディングパッド(直径 $100\mu\text{m}$)などの評価は実績がある。

これらの微小サンプルの評価には、針先を狙った微小領域に落とすという作業が必要となるが、位置合わせを行う各種の微調整ステージや CCD による観察を使って、微小サンプルに対応できる機能を備えている。

4. 一般的な使用方法

4.1 測定条件の選定

マイクロクラッチ試験でサンプル評価を行うにあたり、まず測定条件を絞り込むという過程が必要になる。測定条件としては以下の項目が挙げられる。

- ①ダイヤモンド圧子の曲率半径
- ②カンチレバーの弾性定数
- ③スクラッチ速度
- ④励振レベル
- ⑤印加荷重上昇レート(何秒で何 mN まで荷重を上げるか)

この中で測定結果に最も影響を与えるのは①の圧子の曲率半径で、選定に最も時間を割くところである。低い荷重値で簡単に膜が破壊してしまうようであれば圧子の曲率半径を大きく、高い荷重値でも破壊が生じないようであれば圧子の曲率半径を小さくするのが常套手段であるが、破壊信号が明快に現れる圧子を選定することがポイントである。②③④に関しては標準的に採用している条件が多くの場合に適用できる。⑤は適当な荷重値で破壊が生じることが条件であるが、調整によって測定結果のばらつきを抑えられる場合もある。サンプルによってはこれらの条件出しに時間がかかるが、測定条件が定まれば、一回の測定時間は長くても数分で終了する。

4.2 成膜条件の選定、成膜状態の確認

マイクロクラッチ試験機的主要な用途は成膜条件の選定と確認である。測定条件を絞り込んだ後、成膜条件の異なるサンプルを同一条件で試験を行い、臨界荷重値の大小として結果が得られれば、成膜条件選定の目安とすることができる。成膜状態の確認はリファレンスサンプルの臨界荷重値との比較が主な内容になる。臨界荷重値のばらつきは、通常の評価可能なサンプルで多くは 10% 以内に収まるが、ばらつきの大きなサンプルは測定回数を増やし測定データの統計的な処理を行う。

4.3 触針の摩耗について

触針の摩耗については、マイクロクラッチ試験に限らず、スクラッチ試験においては原理的に必ず発生してしまう。摩耗の影響は、同一条件で測定していても臨界荷重値が増加するという形で現れる。触針の摩耗による臨界荷重値の変化は、サンプル、触針の径、測定条件などによってさまざまに変わるため、交換時期について一様に定めることは難しい。

1つの判断基準としては、JIS-R 3255にて規定されている標準試験片(酸化チタン膜、クロム膜)を用いて、臨界荷重値を測定する方法がある。しかし、各ユーザーで取り扱っている薄膜は標準試験片とは物性が異なることが多いため、有効とは言えない。摩耗の確認に対する最も現実的な対処法は、

各ユーザーでリファレンスとなるサンプルを決める方法で、試験条件や交換時期についてもユーザー個別のガイドラインを規定しているのが現状である。但し、今迄の経験から敢えて JIS-R 3255にて規定されている標準試験片を判定基準として評価すると、最長でも 200 回未満で交換が必要であろう。

5. 信号解析機能

5.1 FFT によるはく離解析

マイクロクラッチ試験法は膜表面の微小変化を高感度に検出できる方式であるが、はく離には至らない表面の微小な摩耗などはセンサ出力信号の変化として現れにくい場合がある。CSR-2000 はカートリッジの出力信号に FFT (Fast Fourier Transform: 高速フーリエ変換) 処理を施し、信号変化の大きい部分を取り出すという信号処理を行うことによって、膜表面の変化をより強調してグラフ化する機能を備えている^{4),5)}。カートリッジの本体は正弦波で励振されているため、膜表面を走査する針先の信号は奇関数になる。奇関数の周波数成分は基本波と奇数次の高調波で構成される。印

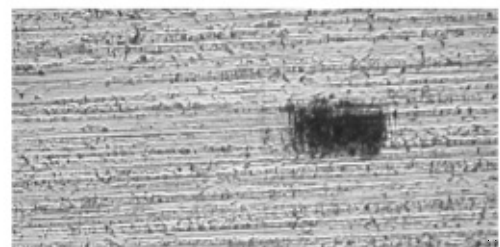
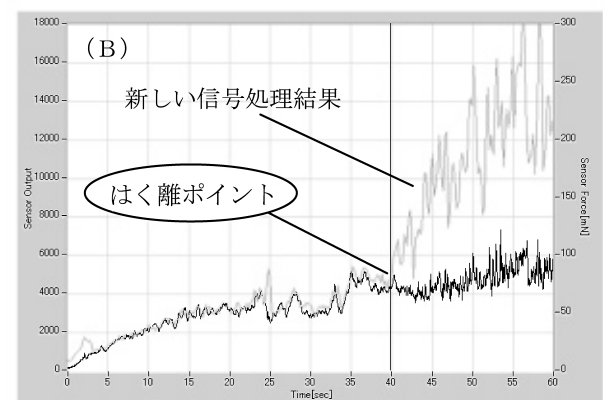
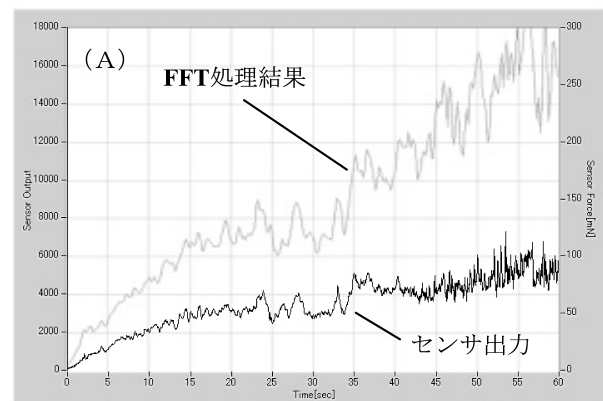


図5 表面の凹凸があるサンプルの測定例と信号処理によるはく離ポイントの解析
(SUS 基材上の DLC 膜, 針径 $5\mu\text{m}$)

加荷重の増加とともに信号レベルは上昇するが、膜表面に摩耗やはく離が生じた場合には、信号波形の対称性が崩れて偶数次の高調波成分が急激に上昇する。摩耗やはく離の前後で特に変化の大きい信号波形の偶数次の成分を抽出することにより、膜表面の変化をより大きな信号波形の変化としてグラフ化するの、FFTによるはく離解析機能である。

5. 2 新しい信号処理機能

表面の凹凸のあるサンプルはマイクロクラッチ試験法では評価が難しいものが多い。サンプル表面の凹凸が出力信号にそのまま現れるからである。表面の凹凸による信号より膜の破壊で生じる信号が明らかに大きい時は破壊点が判別できるが、多くのサンプルでは破壊信号が表面の凹凸による信号に埋もれてしまう。FFTを利用したはく離解析は信号変化が微小な時に有効な手法であるが、凹凸のあるサンプルでは信号の凹凸を強調する結果となるため、破壊点の特定には効果が無いことがある。このようなサンプルに対しては、はく離信号を何らかの手法で抽出する必要がある。図5(A)はSUS基材上のDLC膜のFFT処理による試験結果である。基材表面の凹凸が出力信号に現れておりグラフからは臨界点が判別できない。しかし、顕微鏡観察からは明らかな膜のはく離が確認できる。膜のはく離が生じていることから、はく離の前後で何らかの信号変化が生じていると考えられる。そこで新しい特殊な方法で信号を仔細に解析した結果、図5(B)に示すように、表面の凹凸による信号とは別にはく離の前後で大きく変化する信号を取り出すことができた。類似のサンプルに対しては有効な信号処理となる可能性がある。

この信号解析ではく離信号が取り出せるケースはまだ少ないが、通常のセンサ出力信号で臨界点が特定できなくても、クラッチ痕の観察で明らかにはく離が生じている場合は、はく離の前後の信号を調べることによって特徴的なパターン

が見出せる場合があると考えている。このようなノウハウを蓄積することによって、より広範囲の薄膜が評価できる効果的な解析手法を確立することが製品開発目標の一つである。

4. 終わりに

マイクロクラッチ法は主として1 μ m以下の薄膜の評価に適し、特にハードコートと呼ばれる薄膜の評価には有効である。本稿で紹介したDLCの他に、ITO膜、SiO膜、SiN膜、ハードディスク保護膜、アルミナ膜、TiN膜などは評価実績がある³⁾。しかし、あらゆる薄膜に対して万能というわけではない。延性に富んだ薄膜や有機膜などは、針先のずり応力が膜の変形に吸収されて界面に伝わりにくいため評価が難しいという現状がある。しかし、測定 of 難しいサンプルに対して試行錯誤することで試験機の性能向上のきっかけが掴めることがある。薄膜の密着性評価の要望は極めて多い。現在はまだその一端に対して有効であるという状況であるが、試験機メーカーとして、より付加価値の高い、より広範囲の薄膜評価に使える製品を提供していきたい。

(2007-2-27 受理)

文 献

- 1) 馬場 茂；特許番号 3586112号(出願番号, 平10-241934)(2000).
- 2) 金原 粲, 河野彰夫, 生地文也, 馬場 茂；薄膜の力学的特性評価技術, REALIZE INC., 593 (1992).
- 3) (株)レスカ；<http://www.rhesca.co.jp/>
- 4) S. Baba, T. Midorikawa and T. Nakano；*Applied Surface Science.*, **144**, 344 (1999).
- 5) 興野 登, 河底宏明, 新井大輔, 寺田康伸, 竹下 鞏；*Microjoining and Assembly Technology in Electronics.*, **10**, 83 (2004).