

ITO 膜とプラスチックの耐スクラッチ試験

ナノテック株式会社

1. はじめに

薄膜の利用において、その信頼性を確保するために機械的特性評価を行うことは重要である。特に、膜が利用環境に耐えられずにはく離等すれば、その膜の他の特性が目的を達しているにもかかわらず使用できなくなってしまう。この膜の機械的な信頼性を評価するために、引きはがし試験（テープ試験、引っ張り試験、引き倒し試験）、圧痕試験、スクラッチ試験、折り曲げ試験等の様々な方法が用いられている。これらの試験では、「付着力」や「密着力」という用語が使用されることもあり、この 2 つの語は同義に用いられていることも多い。本稿では「付着力」を膜と基板との界面での結合力として用い、「密着力」を膜の特性全体（膜厚・応力・硬さ・付着力、圧子半径等の影響）を含めた上での密着性を示していると定義する。つまり、圧痕試験やスクラッチ試験では、「付着力」を直接測定することはできないため、通常「密着力」を測定することになる。また、密着力は複合的な要素を含むため圧子の半径による影響や膜厚の違いを理解して測定比較する必要がある。各試験は、相対的な比較となるため、その影響因子に関して検討した事例を示す¹⁾。

当社では、薄膜・材料の機械的特性を中心とした受託分析を実施しており、様々な分野からの依頼がある。本稿では、弊社で準備した試料を用いて実際の事例と近い内容の測定を行いその事例をまとめた。これらの機械的特性試験は、プラスチックフィルムへの高機能化膜等にも利用可能である。

その他に傷の付きやすさの評価として、スクラッチ試験が利用される場合もある。測定中や測定後の深さを比較することで、材料や膜のスクラッチ耐性を評価できる。

スクラッチ試験の規格としては、ISO20502 “Determination of adhesion of ceramic coatings by scratch testing”、マイクロスクラッチ試験の規格は JISR3255 「ガラスを基板とした薄膜の付着性試験方法」がある。また、ポリマー膜の評価として、ナノスクラッチ試験の規格 ASTM D 7187-05 “Test Method for Measuring Mechanistic Aspects of Scratch/Mar Behavior of Paint Coatings by Nanoscratching” がある。

2. 試験方法と事例

2.1 スクラッチ試験による密着性評価

スクラッチ試験は、テーブル上に成膜した基板を置き、その基板上にダイヤモンド圧子を密着させ、徐々に荷重を加えながら、同時に基板を一定の速度で移動させて密着力を測定する。この時、AE（アコースティック・エミッション）センサーにより、基板に成膜されている薄膜の剥離やクラックに起因する破壊音を超音波として検出し、同時に摩擦力も検出することができる。スクラッチ痕の光学顕微鏡等による観察が評価ポイントの決定には必要であり、摩擦力の波形の急激な上昇と AE 波形の急激な変化は、これらのポイントに関する参考として使用できる。ISO20502 には、特徴的なスクラッチ痕の剥離モードの例が Annex に示されている。また、試験機及び測定試料の規定として「臨界荷重 L_c : 1N 以上」、

「垂直荷重の分解能：0.1N」、「膜厚：20 μ m以下」、「試料の表面粗さ Ra：0.5 μ m以下」と記載されている。本規格は、工業的な品質管理として密着性を確認したい場合に特に有効である。測定例としては、TiN、CrN、TiAlN、TiCN等、DLC、メッキ、アルマイト処理等がある。

2.2 振動式スクラッチ試験による密着性評価

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1997年に規格化されている振動式のスクラッチ試験法がある²⁾。本試験は、数100 nm程度の薄膜向けに開発された。

本試験は、ダイヤモンド圧子を取り付けられセンサーを用いて水平方向の信号変化から膜の破壊を検出する。この圧子を取り付けたアームを100 μ m幅で振動させ摩擦力に対応したデータを取得することができる。通常のスクラッチと同様に膜がはく離等するとこの信号が急激に変化し、その荷重値を臨界荷重値として記録する。通常のスクラッチ試験よりも励振の幅があるスクラッチ痕になるため観察が容易になる。垂直方向の信号変化も得られるため深さの変化に対応するデータも取得可能である。

ITO膜での振動式スクラッチ事例を以下に示す。JIS R 3255「ガラスを基板とした薄膜の付着性試験方法」がある。適用範囲は、ガラス基板上に形成された厚さが1 μ m以下の金属、金属酸化物又は金属窒化物の平たんな薄膜の付着性の試験方法について規定している。今回の事例は、表1に示すようなガラス基板上の膜厚の違うITOが成膜された試料である。

この試料を用いて、株式会社レスカ製CSR5000を用いてマイクロスクラッチ試験を行った。マイクロスクラッチ試験の条件を表2に示す。ナノインデンテーション試験による硬さは、10~11 GPaであった。

表1 評価したサンプルリスト

サンプル名	膜種	膜厚 (nm)	抵抗値 (Ω /sq)	基材	寸法
0001	ITO ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$)	330	5	ガラス	100mm \times 100mm t 1.1mm
0002		200	10		
0003		90	30		

表2 振動式スクラッチ試験の条件

圧子先端 曲率半径	15 μ m
スクラッチ速度	10 μ m/s
励振振幅	100 μ m
荷重印加速度	400 mN/min

表 3 振動式スクラッチ試験の結果

サンプル名	変化点	[mN]				
		測定 1	測定 2	測定 3	平均	標準偏差
0001	膜はく離	217.6	219.5	221.3	219.5	1.9
	基材破壊	298.8	294.3	293.7	295.6	2.8
0002	膜はく離	244.6	247.8	249.9	247.4	2.7
	基材破壊	281.6	283.2	296.7	287.2	8.3
0003	基材破壊	289.8	304.9	277.8	290.8	13.6

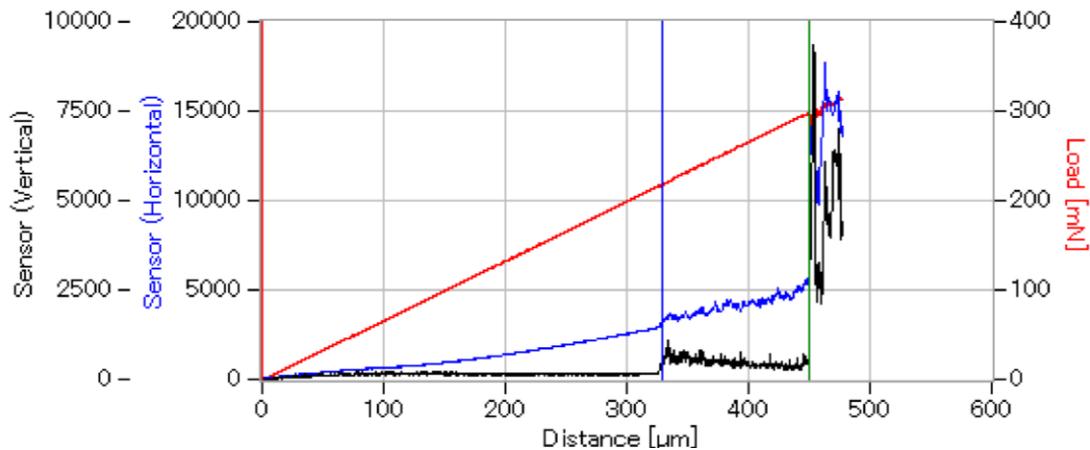


図 1 振動式スクラッチ試験のサンプル 0001 の結果

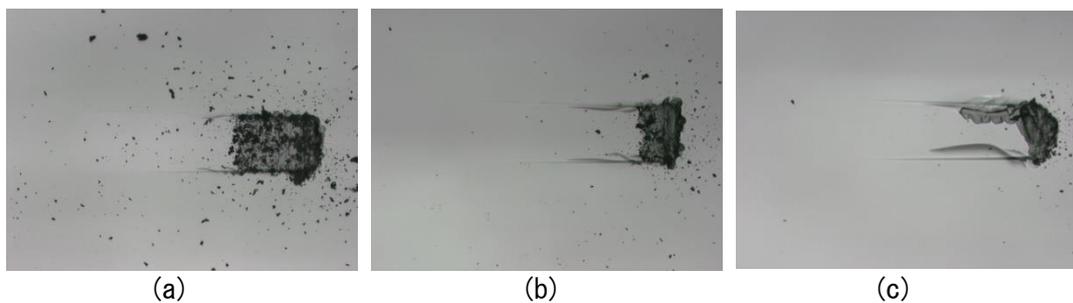


図 2 スクラッチ痕の顕微鏡写真 (a) ITO 膜 330nm (b) ITO 膜 200nm (c) ITO 膜 90nm

図 1 に振動式スクラッチ試験のサンプル 0001 の ITO 膜 330nm の結果を示す。図 2 にスクラッチ痕の顕微鏡写真を示す。膜のはく離した荷重は、平均で 219.5mN、ガラスの破壊ポイントは平均で 295.6mN であった。グラフからも膜の変化点とガラス破壊の変化点は明確であり写真と一致している。膜厚が薄くなるに従い、膜のはく離する荷重が上がり ITO 膜 90 nm のサンプルでは、明確には膜のはく離の観察は困難であった。

次に、ITO 膜 90 nm のサンプルで圧子のサイズを変更して試験を行った。試験条件を表 4 に示す。膜のはく離は、25 μ m の時は観察されず、10 μ m では 216.9 mN で、5 μ m の時

28.7 mN で観察された。ガラス基板の場合にはく離臨界荷重が、ガラス基板が破壊されるより低い荷重で発生しないと観察できない。結果からわかるように膜厚が薄い場合は、圧子半径を小さくしていくことで膜のはく離が観察できる場合がある。圧子の最大ヘルツ圧力のかかる深さがより浅くなるためである。

以上から膜厚に適した圧子の選定が重要であり、結果にも大きく影響するため膜厚の違うサンプルを比較する際は注意が必要である。

表 4 振動式スクラッチ試験の条件

圧子先端 曲率半径	25 μm	10 μm	5 μm
スクラッチ速度	10 $\mu\text{m/s}$	10 $\mu\text{m/s}$	10 $\mu\text{m/s}$
励振振幅	100 μm	100 μm	100 μm
荷重印加速度	750 mN/min	400 mN/min	200 mN/min

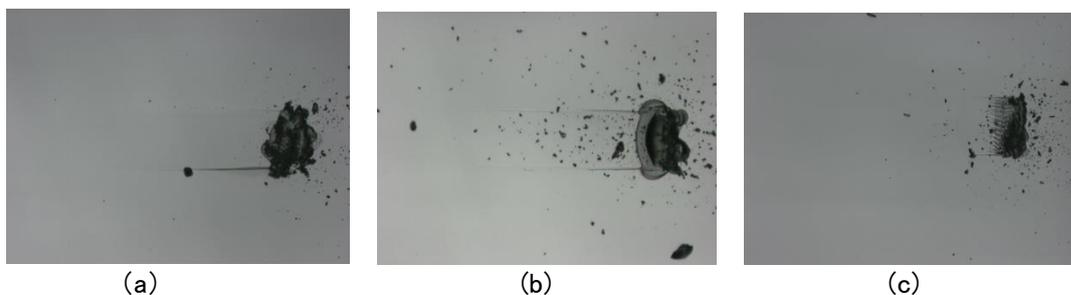


図 3 ITO 膜 90nm のスクラッチ痕の顕微鏡写真 (a) 圧子半径 25 μm (b) 圧子半径 10 μm
(c) 圧子半径 5 μm

2.3 耐スクラッチ性試験

スクラッチ試験機を用いて、プラスチックやポリマー膜のスクラッチ耐性評価が可能である。スクラッチ耐性とは、その材料の傷のつきやすさを評価する方法である。材料の摩擦係数、硬さ、ヤング率等が影響すると考えられ、それらの複合的な要素の結果として実際の傷のつきやすさと対応する場合が多い。実際の例としては、自動車関連の塗装の耐スクラッチ性の評価にも利用されている。本稿では、CSR5000 を用いて、圧子を振動させずに荷重を印加しスクラッチを行った。スクラッチ後の深さをレーザー顕微鏡で比較した。プラスチック（ポリカーボネート 0.6 mm 厚、ポリイミド 0.1mm 厚）での耐スクラッチ試験事例を以下に示す。表 5 に耐スクラッチ試験の条件を示す。

ポリカーボネートのロックウェル硬さは、ポリイミドの 1.2～2.4 倍程度である。しかし、スクラッチ試験後の深さの比較を見ると、ポリカーボネートはポリイミドの 3 倍以上のスクラッチ痕深さがある。このため、今回の試料に関しては、スクラッチ痕としての傷はポリカーボネートの方がポリイミドに比べて目立つ材料になる。単に材料の硬さにおける差だけでなく、フィルムの厚さ、表面の摩擦係数、傷に対する復元率も影響しているためと推察される。近年ではプラスチックへの表面処理による特性付与も多く検討されており、本評価法を用いた耐傷性の検討も行われている。さらにポリマー膜へも応用できるが、膜もバルク材と同様に耐傷性に対する膜厚の影響があるため、最適膜厚の検討に有効である。

表 5 耐スクラッチ試験の条件

圧子先端 曲率半径	10 μm
スクラッチ速度	10 $\mu\text{m/s}$
励振振幅	100 μm
荷重印加速度	200 mN/min
最大荷重	200 mN



(a)



(b)

図4 スクラッチ痕の顕微鏡写真(a)ポリカーボネート (b) ポリイミド

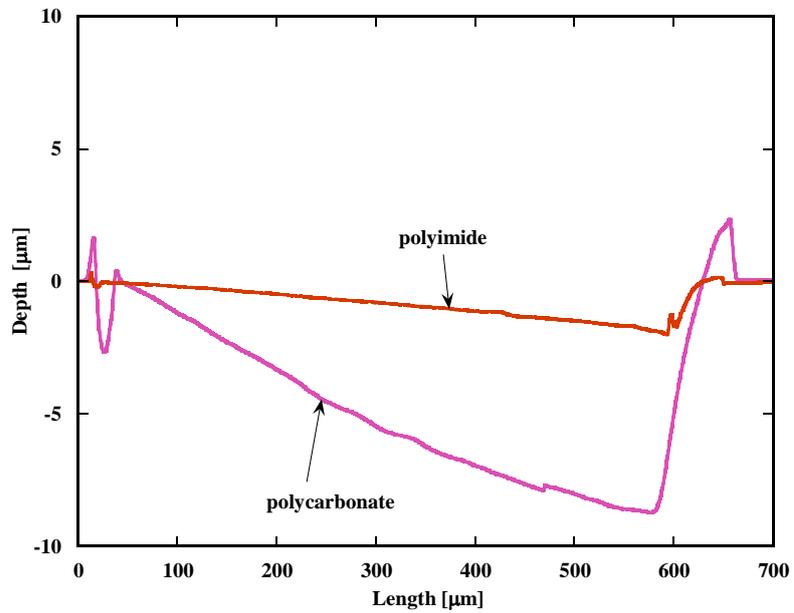


図5 スクラッチ痕の縦断面形状(レーザー顕微鏡)

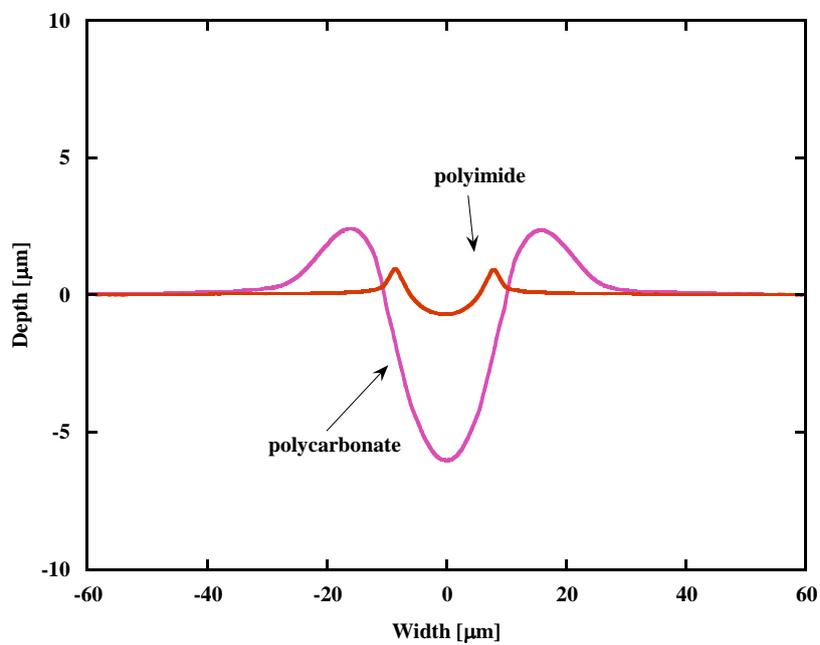


図6 スクラッチ痕の 100mN の位置での横断面形状(レーザー顕微鏡)

3. おわりに

スクラッチ試験は、工業的に広く利用されておりすでに規格化されている方法もある。圧子とサンプルを接触させて測定する機械的な評価であるため正確な測定を実施する上で、圧子の管理は重要である。スクラッチ試験用の基準片も弊社から販売もしており、圧子の管理用に利用されている。今回は結果を記載していないが、DLC 膜の振動式スクラッチ試験の国際規格化の開発も一般社団法人ニューダイヤモンドフォーラムと一般社団法人DLC工業会で行われている。国際的な技術競争の中で ISO 規格等を利用して薄膜や材料の性能が比較できるようになれば、より良い性能とコストパフォーマンスの高い技術が利用されていくようになる。規格活用や普及に努めることで、これらの関連技術が世界で利用され人々の暮らしの発展に寄与できればと考えている³⁾。

【参考文献】

- 1) 草野英二編, 薄膜作製技術, リアライズ AT 株式会社, 220(2006)
- 2) 新井大輔, 表面技術 58(5), 295-299(2007)
- 3) 平塚傑工, MECHANICAL SURFACE TECH, 45, 26-28(2018)

本技術資料の著作権はナノテック株式会社に帰属いたします