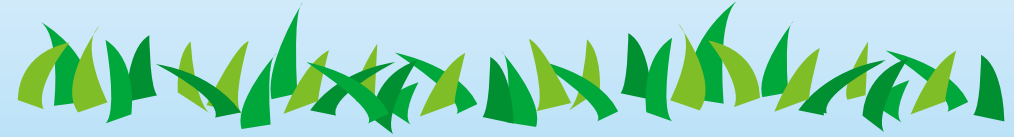


ダイヤモンド圧子先端の AFM 像

失敗しないコーティング選び

硬質薄膜の品質管理（膜厚・硬さ・密着力）



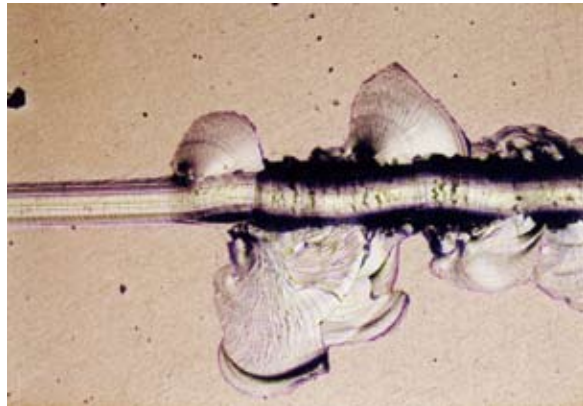
www.nanocoat-ts.com

 **NANOCOAT** ナノコート・ティーエス 株式会社
member of **HEF** GROUPE

<石川事業所・トライボロジーラボ>
〒923-1211 石川県能美市旭台 2-10
TEL 0761-51-0300 FAX 0761-51-0312

202411

NANOCOAT ハンドブック No.2



SKH51+Cr-N 18 μm のスクラッチ痕

目次

■ 硬質薄膜の品質管理とは？

硬質薄膜において重要な特性

■ 膜厚の測定方法

マスクング段差測定法

カロテスト研磨法

非破壊試験法

■ 硬さの測定方法

インデンテーション硬さ試験

■ 密着力の試験方法

スクラッチ試験法

HRC 圧痕試験法

引きはがしテープ試験法

ページ

2

3

4

4

5

7

9

10

■ 硬質薄膜のみならず、すべての薄膜においてもっとも重要な特性は勿論「密着力」です。薄膜が母材から簡単に剥がれてしまっただけでは役に立ちません。特に硬質薄膜は摩耗を減らすために使用するので過酷な条件での密着力が要求されます。エポキシ接着剤を利用したスタッド引張試験で評価可能な最大密着力は 70 MPa(N/mm²) で通常の硬質薄膜がこの試験で剥がれることはありません。このため硬質薄膜の密着力評価には HRC 圧痕試験やスクラッチ試験が用いられます。どちらも直接密着力が得られる測定法ではなく測定値は母材の硬さや膜厚により変わります。つまり同じ母材で同じ膜厚でないと値を比較できません。スクラッチ試験の臨界荷重値から密着力を導くことができればスクラッチ試験は更に有用なものになるでしょう。

■ 品質管理には大きく 2つの方法があります。ひとつは標準テストピースを用いる方法です。常に同じ形状・材質・表面粗さのテストピースを処理チャンバー（真空槽）の一定の場所に取付けて、成膜後に品質検査をおこないます。この場合、処理バッチが正常であることを保証します。一般にチャンバー内に種々の製品を混載する金型・治工具等に適用されます。注意点として、実製品とは形状・材質・加工履歴が異なるため、実製品の膜厚・密着力を保証するものではないことです。弊社では、標準テストピースとして硬さ 62HRC に熱処理され Ra 0.02 μm 以下に鏡面研磨された高速度工具鋼（SKH51）を使用しています。

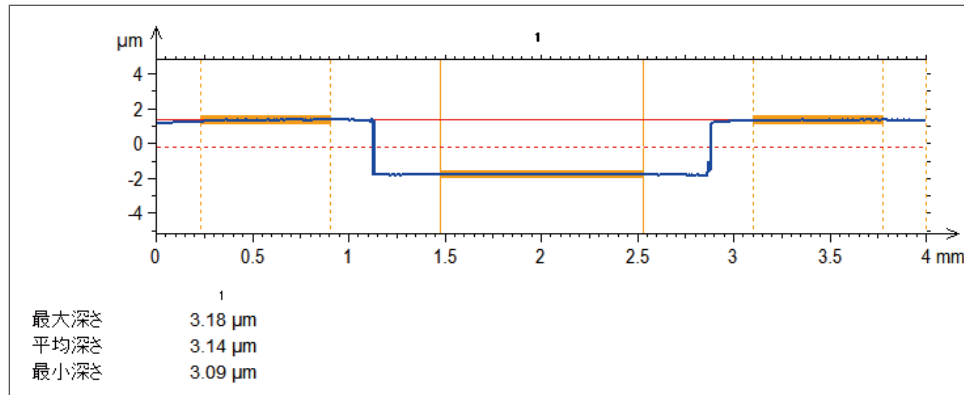
もうひとつの方法は、実製品を用いる方法です。この方法は量産部品で常に同じ数量の製品が同じ配置で処理チャンバー内に投入される場合に適用されます。実製品の母材履歴を含めて品質保証がなされる利点がある一方、実製品では表面粗さが一般に大きいため測定精度が落ちる傾向にあります。

品質管理対象	適用バッチ	注意点
テストピース	金型・治工具混載	実製品の膜厚・密着力は保証されない
実製品	量産部品	破壊検査・測定精度の低下

■ 表面処理の品質管理の一番のむずかしさは不具合が発生した場合の原因調査です。装置の故障やプロセスのトラブルによる不具合はすぐにはわかりませんが、処理母材（実製品）の異常による不具合は原因がわからない場合が多々あります。これは成膜前には観察できない欠陥が成膜後に観察できるようになるためです。PVD やプラズマ CVD は真空中で母材表面にイオンや分子が飛来して表面を動きながら結晶成長により薄膜が形成されるプロセスですので、表面の不純物元素はもちろん、結合状態・結晶方位によっても薄膜の成長欠陥が発生することがあります。

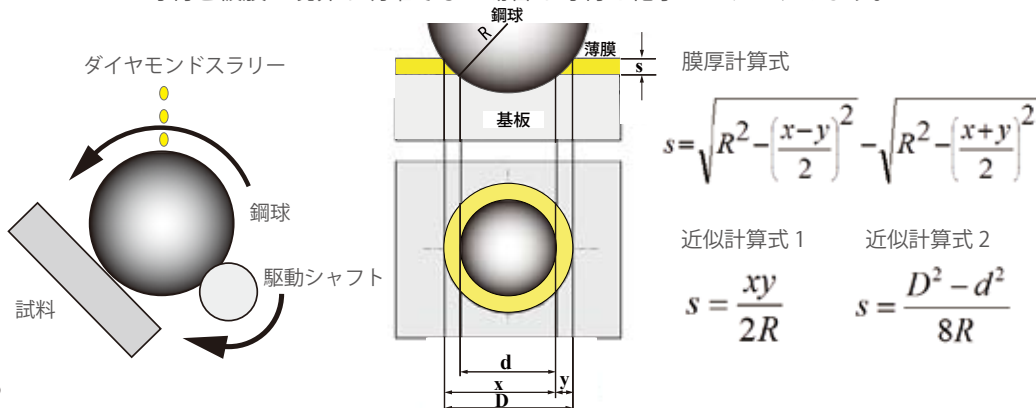
マスキング段差測定法

- 方法 あらかじめテストピースの表面をマスキング剤（セラミック粉末を分散した溶剤）で数 mm² マスクし成膜します。成膜後マスキング剤を溶剤で除去し表面形状測定器で段差を測定します。
- 規格 ISO 5436-1
- 測定例 標準テストピース上の DLC 被膜の段差測定例を以下に示します。

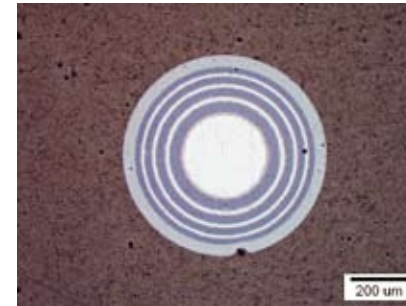


カロテスト研磨法

- 方法 直径 30mm の鋼球にダイヤモンドスラリーを滴下して試料表面を母材が露出するまで研磨します。同心円状の研磨痕の寸法を下図のように測定して膜厚を算出します。近似計算式はどちらを使用しても近似による誤差は 0.05% 以下ですが、弊社では近似計算式 1 を使用しています。円筒状の試料では研磨痕は楕円になりますが長径で測定します。多層膜の各層の膜厚も求められるので硬質薄膜の品質管理には必需品です。
- 規格 EN 1071-2（ヨーロッパ規格）
- 注意点 表面粗さが大きいと輪郭がぼやけ精度が落ちます。
膜厚 1 μm 以下では不確かさ（標準偏差）が増加します。
母材と被膜の境界が明確でない場合は母材を化学エッチングします。



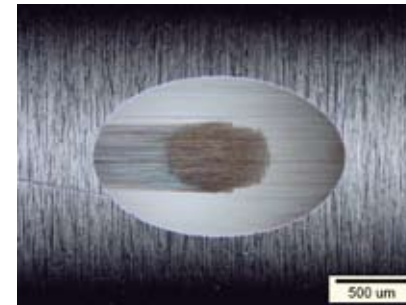
測定例



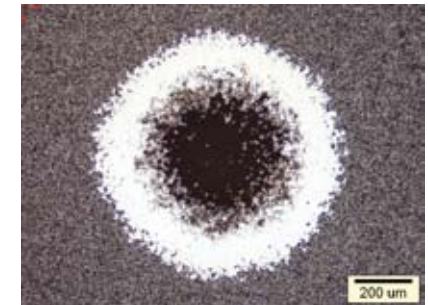
SKH51+CrN/TiAlN 多層膜 3.8 μm



SKH51+下地層 0.6 μm/DLC 層 2.2 μm (エッチング)



S45C シャフト + 硬質 Cr めっき 21 μm



プラスト処理 + Cr-N 3.8 ~ 4.2 μm (エッチング)

蛍光 X 線膜厚測定法（Cr-N 等の窒化物セラミック被膜の非破壊膜厚測定）

- 方法 試料表面に X 線を照射した時に電子の軌道遷移に伴って放射される蛍光 X 線の波長と強度を測定して膜厚を測定します。あらかじめ膜厚が既知の基準試料が必要です。製品の膜厚分布を非破壊で測定できるのが特徴です。
- 規格 JIS H 8501:1999, ISO 3497:2000

光干渉式膜厚測定法（DLC 被膜の非破壊膜厚測定）

- 方法 試料表面に赤外光を照射し、薄膜表面と裏面での反射スペクトルを分光計で測定し屈折率を利用して膜厚を計算します。製品の膜厚分布を非破壊で測定できるのが特徴です。膜質の影響を受けるので注意が必要です。
- 測定例 SCM415 浸炭鋼上の DLC (a-C:H) 被膜のカロテスト法と赤外光干渉法の膜厚比較
カロテスト法の測定精度が落ちる 1 μm 以下で若干の差異が見られますが 1 μm 以上では 5% 以下の誤差です。（単位：μm）

試料番号	赤外光干渉法	カロテスト法
1	0.5	0.8
2	0.9	1.0
3	1.2	1.3
4	1.3	1.4
5	1.4	1.5
6	2.4	2.3

ナノインデンテーション硬さ試験法

■ 方法 ダイヤモンド圧子を薄膜表面に一定の荷重で押し込んでできる塑性変形（圧痕）の大きさから単位面積あたりの塑性変形抵抗を求めます。従来のマイクロビッカース試験が除荷後の圧痕の大きさを測定するのに対して、ナノインデンテーション試験法では試験荷重が小さく圧痕の測定が困難なため、荷重-押し込み深さ曲線と弾性変形理論から圧痕の大きさを求めます。またビッカース試験では圧子の接触面積を用いるのに対してインデンテーション試験では投影面積を用いる点も異なります。

■ 規格 ISO 14577-1

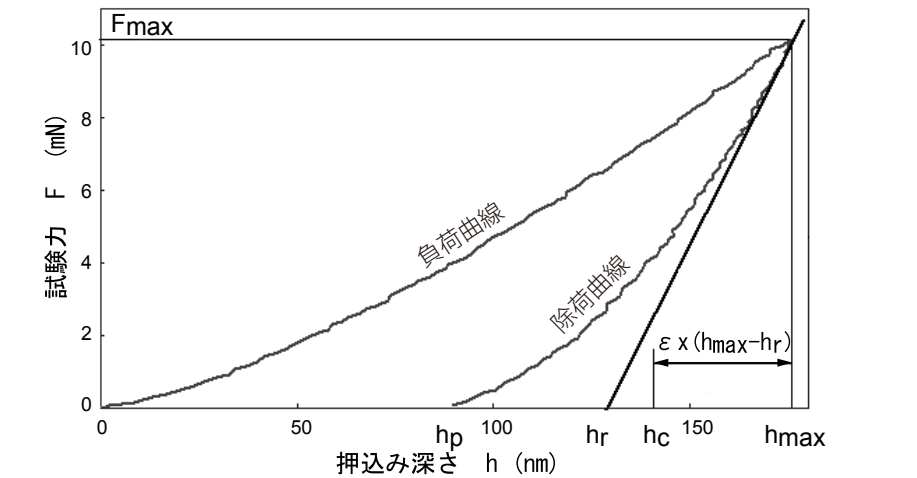
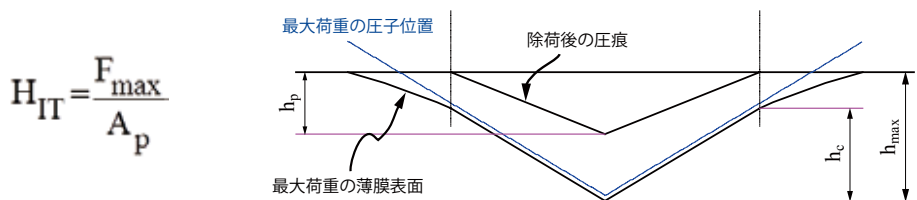
■ 理論 インデンテーション硬さ H_{IT} は試験力（最大荷重） F_{max} を圧子接触投影面積 A_p で割って求めます。 A_p は測定によって得られる荷重-押し込み深さ曲線から下図に従って計算される接触深さ h_c を用いて求めます。

■ 記載方法

$$H_{IT} 0.02/30/5/30 = 25000 \text{ N/mm}^2$$

硬さ (N/mm² = MPa)
 除荷時間 (sec)
 最大荷重での保持時間 (sec)
 負荷時間 (sec)
 試験力 (N)

H_{IT}	インデンテーション硬さ (N/mm ²)	h_{max}	F_{max} における最大押し込み深さ (mm)
F_{max}	最大試験力 (N)	h_p	除荷後の永久くぼみ深さ (mm)
A_p	深さ h_c における圧子の接触投影面積 (mm ²)	h_r	F_{max} における接線と X 軸の交点 (mm)
h_c	F_{max} における最大押し込み深さ (mm)	ϵ	補正係数 (0.75)



■ 注意点 基板の影響を排除するためには最大押し込み深さ h_{max} が膜厚の 10 分の 1 以下になるように試験荷重を選ぶ必要があります。膜厚 $3 \mu\text{m}$ の硬質薄膜では 20mN 以下になります。

測定の際のばらつきを減らすには試験片の表面粗さ R_a を最大押し込み深さ h_{max} の 20 分の 1 以下に調整する必要があります。 $h_{max} 0.2 \mu\text{m}$ とすると $R_a < 0.01 \mu\text{m}$ となり鏡面加工が必要なことになります。

H_{IT} は従来のビッカース硬さ HV に換算することができます。ビッカース圧子では H_{IT} (GPa 単位) に 94.5 を掛け、ベルコピッチ（三角錐）圧子では 92.4 を掛けます。しかし測定方法が異なりますので代用することはできません。

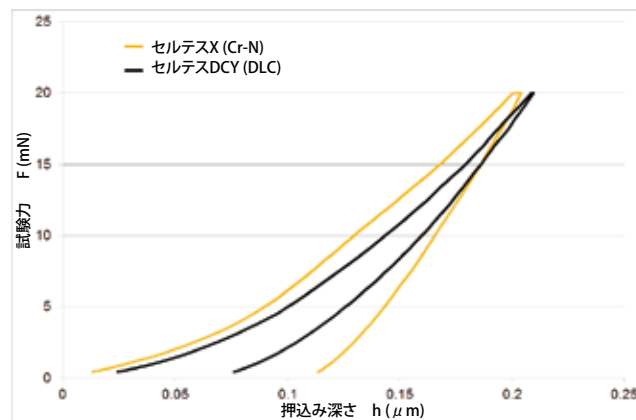
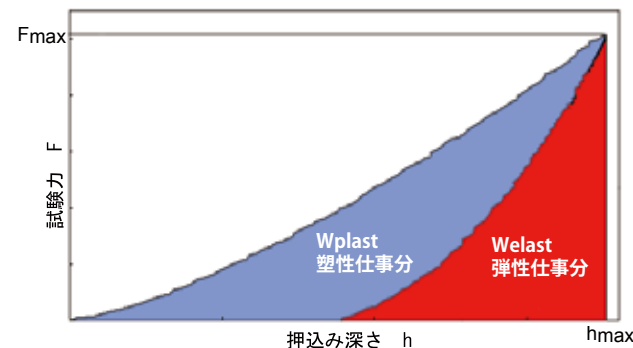
■ 硬さ以外の測定値

インデンテーション試験では硬さ以外にも有用な材料特性データが得られます。主な材料特性値を以下に示します。

- HM マルテンス硬さ 最大荷重を圧子の最大押し込み深さから計算される圧子の表面積で割った値。弾性変形分も含まれる。
- E_{IT} 押し込み弾性率 除荷曲線の接線の傾きから求める。ポアソン比が必要。
- C_{IT} 押し込みクリープ 最大荷重での保持時間中のクリープ (%)
- η_{IT} 押し込み仕事の弾性仕事分 (%)

$$\eta_{IT} = \frac{W_{\text{elast}}}{W_{\text{total}}} \times 100$$

$$W_{\text{total}} = W_{\text{elast}} + W_{\text{plast}}$$



	セルテス X (Cr-N)	セルテス DCY (DLC)
硬さ H_{IT} (MPa)	22950	26150
弾性率 E_{IT} (GPa)	290	229
η_{IT} (%)	57	76

スクラッチ試験法

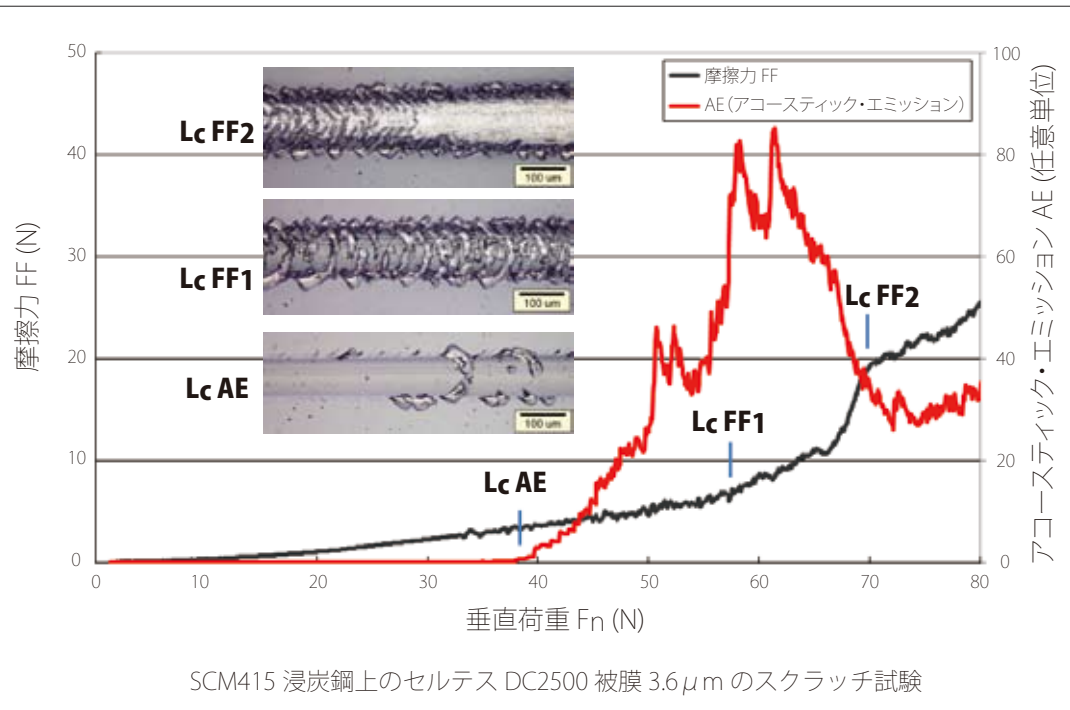
■ 方法 ロックウェル C スケールと同じ先端半径 0.2mm のダイヤモンド圧子を基板/被膜表面に垂直に荷重を増加させながら押し込むと同時に試料を 10mm/min で水平方向に移動させスクラッチします。通常、荷重負荷速度 100N/min で最大荷重は 100N 以下です。スクラッチ中に基板/被膜に発生する剥離や破壊を、光学顕微鏡観察や摩擦力・AE (アコースティック・エミッション) で検知し臨界荷重 L_c を求めます。

■ 規格 ISO 20502, 日本機械学会基準 S 010

■ 原理 スクラッチ試験は圧子の押し込みによる基板/被膜の弾塑性変形による応力と、圧子と基板/被膜間の摩擦による応力、被膜中の残留内部応力によって起きる基板/被膜界面の剥離および被膜内部の脆性破壊を臨界荷重 L_c として評価します。臨界荷重 L_c 値は密着力そのものではないので母材硬さや膜厚に影響されます。

■ 記載方法 $L_c FF_{1,2...}$ 摩擦力の変化による L_c 値
 $L_c OM_{1,2...}$ 光学顕微鏡観察による L_c 値
 $L_c AE_{1,2...}$ AE (アコースティック・エミッション) による L_c 値

■ 測定例 下図は SCM415 浸炭鋼上のセルテス DC2500 被膜 3.6 μ m のスクラッチ試験結果です。37N 付近でスクラッチ痕エッジ部で発生する貝殻状のクラックがまず AE (200kHz 近辺の音) として検知されます。圧子下の DLC 被膜が消失するにつれて摩擦力の傾きが変わり ($L_c FF_1$) さらに垂直荷重が増えると圧子と DLC 層の摩擦から、圧子と母材または下地層の摩擦に変わるため摩擦力が急激に上昇します。 ($L_c FF_2$)



■ 注意点 基板硬さが低くなると圧子の押し込み深さが増加し弾塑性変形により界面に大きな応力が加わるため L_c 値は低下します。また膜厚が増加すると界面に加わる応力が減少するため L_c 値は上昇します。従って同等な基板硬さ・膜厚・膜種でしか L_c 値の比較はできません。ISO 規格では膜厚 20 μ m 以下を適用範囲としています。母材・被膜の表面粗さが増加すると L_c 値は低下します。ISO 規格では Ra 0.5 μ m 以下を要求しています。

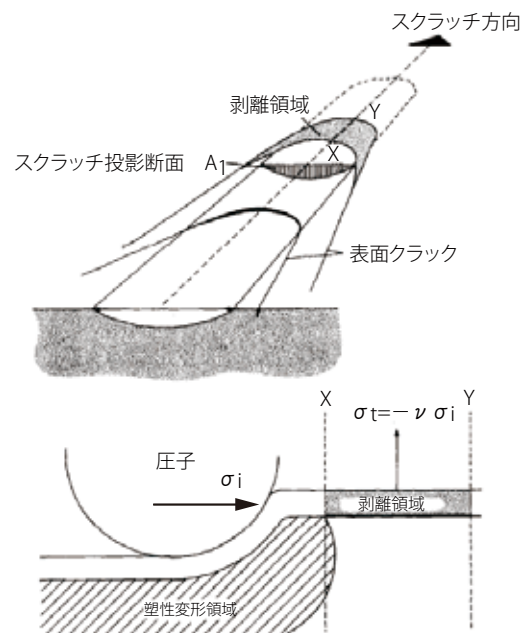
スクラッチ痕の幅が 300 μ m を超える場合は圧子の R 加工の範囲 120° を超えるためデータの信頼性が失われます。

圧子と表面の摩擦係数の違いによって L_c 値は大きく変動します。このため圧子表面の摩耗やカケ、凝着物には細心の注意が必要です。

■ 密着力以外に L_c 値に影響する因子 (ISO 規格による)

- 基板の硬さと表面粗さ
- 被膜の硬さと表面粗さ
- 被膜の膜厚
- 圧子と被膜の摩擦係数
- 被膜の内部応力

W	密着仕事	σ_t	被膜に垂直方向の引張応力
L_c	スクラッチ試験臨界荷重	σ_i	被膜に水平方向の圧縮応力
μ_c	スクラッチ試験 L_c 値における臨界摩擦係数	E	被膜の弾性率
A_1	スクラッチ試験 L_c 値における投影断面積	ν	被膜のポアソン比
t	被膜の膜厚		



$$L_c = \frac{A_1}{\nu \mu_c} \left(\frac{2EW}{t} \right)^{\frac{1}{2}}$$



SUS304+TiN 2.3 μ m
 本モデルは圧子進行前方の圧縮応力による被膜剥離モデルであり、 L_c 値における圧子の押し込み深さが膜厚の 2 倍以上の場合に有効です。すべての剥離モデルに適用はできません。

Bull, Rickerby らによる圧子進行方向前方での剥離のスクラッチ試験モデル

ロックウェル圧痕試験法

- 方法 ロックウェルCスケール硬さ試験を基板/被膜におこない圧痕周囲の被膜剥離状態を顕微鏡で100倍の倍率で観察し、規格に従ってランク付けする方法です。簡便で短時間でできるため現場向きです。規格はすべての剥離形態に対応しているわけではないので、実用上は成膜業者と客先で合格基準について取り決めが必要です。
- 規格 ISO 26443, VDI 3198 (ドイツ)
- 原理 スクラッチ試験と同様に圧子の押し込みによる基板/被膜の弾塑性変形による応力と、圧子と被膜間の摩擦による応力、被膜中の残留内部応力によって起きる基板/被膜界面の剥離および被膜内部の脆性破壊を破壊度合いで評価します。標準荷重は150kgfでスクラッチ試験よりもかなり大きな垂直荷重です。
- 記載方法 VDI 3198 規格 HF1, HF2, HF3, HF4, HF5, HF6
ISO 26443 Class 0, Class 1, Class 2, Class 3

クラック 被膜剥離(母材露出)

HF1: クラックのみ

HF2: クラックに囲まれた圧痕周囲の被膜剥離

HF3: クラックに囲まれた圧痕周囲の連続した被膜剥離

HF4: クラックに囲まれた圧痕周囲の連続した被膜剥離がクラック領域内で外側に広がる

HF5: 圧痕周囲の連続した被膜剥離は部分的にクラック領域より外側に広がる

HF6: 圧痕周囲でクラックが残存しない広範囲のフレーキング剥離

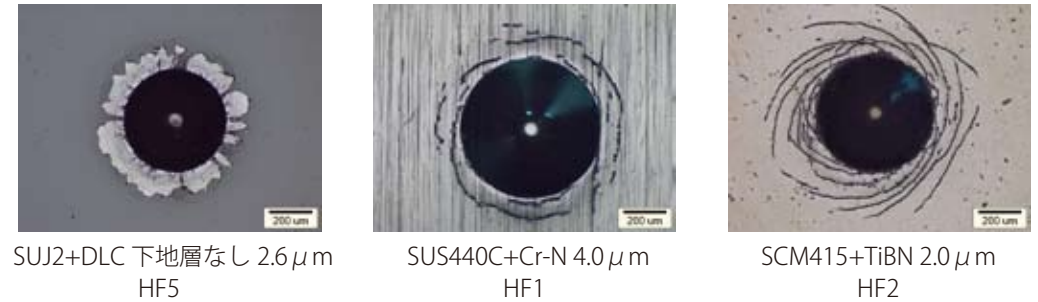
Class 0 クラックなし 剥離なし

Class 1 クラックあり 剥離なし

Class 2 クラックあり・なし 部分剥離

Class 3 完全剥離

- 注意点 ロックウェルCスケールの150kgf荷重で試験するのは硬さが54HRC以上の金属母材に限定されます。ISO規格ではその他の母材について以下の荷重での試験を推奨しています。
Dスケール100kgf: 硬さ54HRC以下の金属および表面焼入れ鋼
Aスケール60kgf: 硬化深さの浅い表面焼入れ鋼や薄い基板、超硬合金・セラミック
適用範囲はISO規格では膜厚20μm以下のセラミック被膜です。(VDI規格では5μm以下)
スクラッチ試験よりは影響は小さいですが、圧子表面の摩耗やカケ、凝着物には注意が必要です。
- 測定例 下図はすべてCスケール150kgf荷重です。



引きはがしテープ試験法 (ゴムやプラスチック母材上の硬質薄膜の測定)

- 方法 めっき被膜の密着力評価によく使用される方法で市販の粘着テープ (JIS Z 1522) を基盤目 (1辺2mmの正方形) にカッターで母材まで切り込みを入れた試料に貼り付けて指で約10秒間押しつけてから一気に垂直に引きはがし、テープ粘着面に被膜が付着していれば密着不良とする試験法です。
- 規格 JIS H 8504:1999

あとながき

硬質薄膜の品質管理と題して、膜厚・硬さ・密着力の測定方法を解説しました。これ以外にも必ずおこなう品質管理として外観検査があります。外観検査については適用分野によって基準も大きく異なり、検査方法よりも種々の硬質薄膜成膜プロセスにおいてどんな欠陥が発生し、その発生原因は何なのか、どうすれば改善できるかのほうが重要と思います。また別の機会にまとめたいと思います。またこの他にも硬質薄膜の特性として、表面粗さ・摩擦係数・表面張力・電気的特性など用途によって多くの品質管理項目がありますが、汎用的な測定方法をそのまま適用可能と考え省略しました。