イオンビーム支援蒸着法で形成した窒化炭素薄膜の破壊特性*

鈴木崇雅** 松原安孝*** 山本 右** 松室昭仁†

Fracture Characteristics in Carbon Nitride Films Synthesized by Ion Beam Assist Deposition

Takamasa SUZUKI, Yasutaka MATSUBARA, Yu YAMAMOTO and Akihito MATSUMURO

Carbon Nitride (C-N) films which were formed by ion-beam-assisted deposition has a good mechanical performance. The reason is that C-N films have sp^2 and sp^3 bonds and nanotube-like structure. C-N films have better wear property than general DLC films. In order to clarify the mechanical properties further, fracture characteristics and adhesion strength are examined. The fracture patterns were observed by *in-situ* surface observation system and fracture toughness was measured by nanoindentation in CN and CN/TiN films. The fracture pattern did not watch in CN and CN/TiN films. The value of fracture toughness in CN films is more than in DLC films. Scratch traces were observed by microscopy and AES. In C/TiN films peel occurred among C films and TiN buffer layer and substrate, but in CN/ TiN films peel was only observed between TiN and the substrate. The results show, CN films have good fracture characteristics and strong bonding with the TiN films.

Key words: fracture characteristics, carbon nitride, adhesion strength, fracture pattern, fracture toughness, TiN buffer layer, ionbeam assist deposition.

1. 結 言

硬質薄膜は機械部品の耐摩耗性や潤滑性の飛躍的な向上に寄与している。TiN や C-N 薄膜などがこれまで主に用いられてきたが、近年 DLC 膜やダイヤモンド膜が注目されている。しかし、鉄系材料や高真空・高温下といった極限環境においては、摩擦特性が劣るなどの問題点があり、新たな硬質薄膜の創成が期待されている。

これまで著者らは新規超硬質薄膜として期待される C-N 薄膜をイオンビーム支援蒸着法で形成し、その微細構造¹⁾と機械的性質²⁾³⁾について明らかにした。本手法で作製される C-N 薄膜は、強固な C-N 結合を有するグラファイト状シートが膜面に対し垂直に並んだナノチューブライク構造³⁾を有している。この構造は sp^2 結合および sp^3 結合を持つため、高硬度でかつ耐摩耗性および潤滑性に優れている。また、本手法の C-N 薄膜はさまざまな工業応用材料 (Ti, Steel, Al 合金, Co-Cr など) を基板に用いた際も、それらの材料に依存せず、同様な優れた機械的性質を有する薄膜を形成できる³⁾。さらに C-N 薄膜は Si 基板上において TiN 薄膜を中間層とすることにより、耐摩耗性がさらに向上し、特に真空中において鉄系材料に対して、市販の DLC 薄膜を大きく上回る耐摩耗性を示す²⁾。これは C-N 薄膜と中間層の TiN 薄膜間に強固な化学結合の存在、および、TiN 薄膜が高硬度を有して

いることに起因している²⁾。このことから中間層に TiN 薄膜を形成した C-N 薄膜はさらに優れたトライボロジー特性を有する革新的な表面改質薄膜として期待される。

この優れた機械的特性をもつイオンビーム支援蒸着法で形成した C-N 薄膜を実用化させるためには、さらに破壊特性について明らかにする必要がある。

そこで、本研究では C-N 薄膜および、TiN 薄膜を中間層にした C-N 薄膜 (以後 C-N/TiN 薄膜と表記) の破壊特性の検討を行った。C 薄膜及び TiN 薄膜を中間層にした C 薄膜 (以後 C/TiN 薄膜と表記) と比較検討した。また、著者らは TiN 薄膜は残留応力により破壊形態が大きく異なることを明確にした⁴⁾。CN/TiN 薄膜については、開発した基板励振法⁵⁾により、残留応力を圧縮側から引張側へ制御したものを中間層として形成し、その効果についても検討した。破壊特性の評価は、著者らの開発した応力負荷・その場表面観察システム⁶⁾を用い、引張応力下の破壊形態の変化を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。また、この破壊特性の原因を検討するために、ナノインデンテーション法の圧痕から発生する亀裂の長さを測定し、破壊靱性値を算出した⁷⁾。また、C-N/TiN 薄膜の剥離形態を検討するためにスクラッチ試験を行い、その剥離痕の観察および、オージェ電子分光法 (AES) による組成分析により剥離形態の検討を行った。

2. 実 験 方 法

2.1 薄膜形成

C-N 薄膜はイオンビーム支援蒸着法を用いて、炭素の電子ビーム蒸着と同時に窒素イオンおよびアルゴンイオンを基板に垂直に照射して形成した。成膜条件はナノチューブライク構造を形成する条件³⁾に基づき決定し、詳細を表 1 に示す。基板は

* 原稿受付 平成 16 年 7 月 29 日

** 学生会員 名古屋大学大学院 (名古屋市中種区不老町)

*** 名古屋大学大学院

† 正会員 名古屋大学大学院

Si(100)ウエハをアセトン中で洗浄した後に用いた。C 薄膜は電子ビーム蒸着により行った。また、中間層の TiN 薄膜は窒素ガス 9 sccm の雰囲気中で Ti の電子ビーム蒸着によって形成した。また、TiN 薄膜の残留応力制御は基板励振法⁸⁾を用いて基板の振幅を 2 nm、振動数を 100 Hz の条件で形成した。残留応力制御しなかった薄膜は圧縮側の 1.0 GPa (-1.0 GPa と表記)で、制御を行ったものは引張側の 0.5 GPa (0.5 GPa と表記)の残留応力値であった。残留応力の測定は stoney 法⁸⁾で行った。C-N、C、TiN 薄膜のそれぞれの膜厚を表 2 に示す。C/TiN、C-N/TiN 薄膜はそれぞれの中間層の TiN 薄膜を 60 nm 形成した後に C、C-N 薄膜を膜厚 100 nm 形成した。表面粗さはいずれの薄膜も $Ra=5$ nm 以下のきわめて平滑な表面であった。

C-N、C、TiN 薄膜のそれぞれの硬さおよび弾性係数を表 2 に示す。形成した C-N 薄膜の結合状態を FT-IR で測定した結果を図 1 に示す。C-N、C=N、C≡N の吸収スペクトルが観察され、本 C-N 薄膜は炭素と窒素間の結合として sp^2 結合と sp^3 結合を持つことが分かった。また、AES により組成が C:N=9:1 であった。これらの結合状態および組成、硬さはナノチューブライク構造³⁾を有する C-N 薄膜に対応し、本研究で用いた C-N 薄膜は同様の微細構造をもつと判断した。

2.2 破壊特性

破壊特性の評価は著者らが開発した応力負荷・その場表面観察システムを用いた。Si(100)ウエハを、リソグラフィ法で試験部と荷重負荷機構を一体に加工したオンチップ試験片を用いた。この模式図を図 2 に示す。この試験片は試験部に一軸引張を加え、応力一ひずみの測定と同時に、試料表面を AFM を用いて、その場観察できるものである。試験片部は $200\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ であり、オンチップ引張試験片の作製後、それぞれの薄膜を形成した。AFM 表面観察はコンタクトモードで行った。本評価システムの詳細は既報⁶⁾に譲る。

2.3 破壊靱性値

破壊靱性値の評価は、Cube-Corner 圧子(対稜角 35.3°)を用いたナノインデントーション法で行った。その際、発生する圧痕の亀裂から算出する手法⁷⁾で行った。図 3 (a)に見られるような環

Fig.1 FT-IR transmission spectrum of a C-N thin film prepared on a Si (100) substrate

Fig.2 Schematic of *in-situ* surface observation system under tensile stress:(a) Image of on-tip test piece, (b) Enlarged image of specimen part

Table1 Deposition conditions in C-N film

Background pressure	2.0×10^{-6} Pa
Operating pressure	4.0×10^{-2} Pa
Ion acceleration energy	200 eV
Ion beam flux	4.0×10^{-3} A/(mm) ²
Nominal deposition rate	4.0 nm/min
N ₂ Gas flow	4 sccm
Ar Gas flow	4 sccm
C/N transport ratio	2
Substrate rotation speed	3 rpm
Substrate temperature	< 353 K

Table 2 Thickness, hardness and elastic modulus of each film

Film materials	Thickness nm	Hardness GPa	Elastic modulus GPa
C-N	100	16	180
C	100	9	145
TiN	100	10	170
C-N/TiN	100/60	15	175
C/TiN	100/60	8	140

Fig.3 Schematic of (a) image typical image of fracture pattern and (b) load-displacement curve

状の亀裂が薄膜に発生した時、荷重－押し込み深さ曲線は図3(b)の模式図中 A-C に示すように、急激な押し込み深さの変化が発生する。これは、剥離の発生による応力の開放に伴うものである。O-A の延長線と C を通る A-C に垂直な線との交点を B とした時、 $\triangle ABC$ の面積を破壊によって開放されたエネルギー U と近似できる。このような破壊形態を示した場合の破壊靱性値 K_{IC} は

$$K_{IC} = \left[\left(\frac{E}{2\pi C_R (1-\nu^2)} \right) \left(\frac{U}{t} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

と表すことができる⁷⁾。ここで、それぞれ弾性係数を E 、ポアソン比を ν 、膜厚を t 、亀裂により緩和したエネルギーを U 、亀裂の長さを $2\pi C_R$ とする。 E は本実験とは別にナノインデントーション法にて破壊が発生しない荷重において計測した。 $2\pi C_R$ は圧痕の SEM 観察時により測定した。

2.4 スクラッチ試験

C-N/TiN 薄膜および C/TiN 薄膜において、スクラッチ試験を行った。圧子は曲率半径 $5\ \mu\text{m}$ のダイヤモンド圧子を用い、バネ定数 $1.18\ \text{N/mm}$ の梁に取り付けられている。試験片の角度を 3° とし、 $10\ \mu\text{m/s}$ で試験を行った。試験後の剥離痕を光学顕微鏡により観察し、触針式段差形を用いて断面プロファイルの観察を行った。AES による剥離痕の表面の元素分析を行うことで剥離の発生面の特定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 破壊試験

Si 基板上の C 薄膜、TiN 薄膜 (残留応力: $-1\ \text{GPa}$) TiN 薄膜 (残留応力: $0.5\ \text{GPa}$)、C-N 薄膜の基板破壊前の同一ひずみ (5%) での表面観察像を試験前の同一場所の表面像と共に図4 (a)-(d) に示す。(a)に示される C 薄膜においてひずみ 3.3% で、図中▽部から試験片上に一本の大きな亀裂が発生し、ひずみの増加に伴い、剥離が発生していることがわかった。図中の矢印部の断面プロファイルはこの剥離した部分を示すものである。

また、(b)に示される残留応力が $-1.0\ \text{GPa}$ の TiN 薄膜は、ひずみが 2% で一本の亀裂が発生し、その後ひずみが 4% になるまで、ひずみの増加に伴い亀裂の本数が増加した。しかし、(c)に示す残留応力を $0.5\ \text{GPa}$ に制御した TiN 薄膜はひずみが 4% で、小さな亀裂が無数に生じ、その後、亀裂の幅、本数が増加し、残留応力の変化により破壊形態が大きく変化する。この原因については既報⁴⁾に示す。

一方(d)に示す C-N 薄膜はひずみを増加させても Si 基板の破壊に至るまで亀裂の発生はなかった。このことから C-N 薄膜は C 薄膜、TiN 薄膜よりも破壊特性に優れることが分かった。また、アーカイオンプレATINGにより形成した C-N 薄膜の SEM 中における引張試験の報告⁹⁾では、C-N 薄膜がひずみ 4% 程度で脆性的に破壊している。これらのことから本報告で形成した C-N 薄膜はイオンビーム照射の効果により、C-N 結合や C=N 結合を多く持つため、ナノチューブライク構造になる³⁾ことから、結合力が強いことに起因すると考えられる。

次に C/TiN 薄膜と耐摩耗性に優れた C-N/TiN 薄膜の引張試験を行った結果を図5に示す。C/TiN 薄膜において応力を負荷した際、ひずみが 4% に達した時に薄膜の剥離が発生した。その高さ変化が AFM の測定限界を超えたため、応力を除荷した後、SEM で観察した結果を図5(a)に示す。C 薄膜のみで引張試

験を行った結果と同様に、大きな亀裂が試験片全体に進展し、亀裂を起点とした剥離の発生が観察された。しかし、(b)に示す C-N/TiN 薄膜においてはひずみが 8% 程度になっても亀裂の発生はなかった。また、中間層に残留応力を $0.5\ \text{GPa}$ に制御した

Fig.4 AFM image of fracture pattern : (a) C film, (b) TiN film (residual stress $-1.0\ \text{GPa}$), (c) TiN film (residual stress $0.5\ \text{GPa}$), (d) C-N film

TiN 薄膜を用いた場合も(c)に示すように、C-N/TiN 薄膜の破壊は見られなかった。C-N/TiN 薄膜は中間層である TiN 薄膜の破壊の影響 (図 4(b), (c)参照) はなく、破壊は発生せず優れた破壊特性を示した。これは C-N 薄膜の破壊強度の高さ、C-N-TiN 薄膜間の高い密着性が中間層 TiN 薄膜の破壊を抑制したためと考えられる。これを検討するために破壊靱性値及びスクラッチ試験による剥離形態について以下に検討する。

3.2 破壊靱性値

Si 基板上の C 薄膜、TiN 薄膜および C-N 薄膜のナノインデントーション法による荷重-押し込み深さ曲線と試験後の圧痕の SEM 像を図 6 に示す。(a)に示す C 薄膜においては荷重-押し込み深さ曲線が 2 箇所 で不連続が発生している。低荷重側の不連続部である①は、圧子直下での亀裂の発生によるものと考えられる⁷⁾。高荷重側の不連続部②は、挿入図中の SEM 像に見られる環状の亀裂による薄膜の剥離がこれに対応する。(b)の TiN 薄膜においては、C 薄膜のような薄膜の 2 段階の応力緩和は見られず、③で不連続が発生し、SEM 像に見られるような環状の亀裂が生じた。(c)の C-N 薄膜においては TiN と同様な形態となり、④で不連続が発生した時に、環状の亀裂による剥離を生じた。

荷重-押し込み深さ曲線より緩和されたエネルギー U を求め、また、SEM 像から、それぞれの環状の剥離痕の外周である $2\pi C_R$ を計測し、破壊靱性値を計算した。表 3 に算出に用いた値を示す。

C 薄膜、TiN 薄膜および C-N 薄膜の破壊靱性値の結果を比較し図 7 に示す。この結果から C 薄膜の破壊靱性値は $3.3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ であった。異なる手法により作製された C 薄膜の破壊靱性値は $4.9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (図中■) と報告⁷⁾ されており、本測定値よりやや大きい。しかし、成膜手法が異なることおよび、誤差範囲を考慮すると、本研究における破壊靱性値の評価は妥当であると判断した。同様な評価を行った TiN 薄膜の破壊靱性値は $2.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、C-N 薄膜の破壊靱性値は $9.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ であった。C-N 薄膜の値は TiN 薄膜、C 薄膜に比べ格段に大きく、前節の応力負荷・その場表面観察の結果と一致した。また、この C-N 薄膜の破壊靱性値は CVD ダイヤモンド薄膜の $5\text{--}6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ⁷⁾ や、DLC

Fig. 5 Image of fraction pattern: (a) C/TiN film, (b) C-N/TiN (TiN: -1.0GPa) film, (c) C-N / TiN (TiN:0.5GPa) film

薄膜の破壊靱性値 $5.9\text{--}6.9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ¹⁰⁾ などよりも優れている。このことは本手法で形成した C-N 薄膜がナノチューブライクの構造を有しているため、DLC 薄膜やダイヤモンド薄膜に比べて、高靱性であると考えられる。以上から本 C-N 薄膜は DLC 膜やダイヤモンド膜よりも破壊特性においても優れていることが明確になった。

Fig.6 SEM image of fracture pattern and Load-Displacement curve : (a) C film, (b) TiN film and (c) C-N film

Table 3 Parameter of calculating fracture toughness

Film materials	Strain energy U nNm	Length of crack C_R μm	Fraction toughness K_{IC} $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$
C	224.4	29.78	2.4
TiN	14.58	4.312	3.3
C-N	278.4	6.062	9.4

3.3 スクラッチ試験

C/TiN 薄膜のスクラッチ痕の光学顕微鏡写真, 断面プロファイル及び各部分の AES のスペクトルを図 8 に示す. (a)に示す C/TiN 薄膜の断面プロファイルから, C/TiN 薄膜は図中の i, ii の 2 段階で剥離が発生している. これは, C 薄膜, TiN 薄膜それぞれの膜厚が 100 nm, 60 nm であり, この段差は膜厚に対応することから, C 薄膜-TiN 薄膜間で剥離が発生し, その後 TiN 薄膜-Si 基板間での剥離が発生したと推察される. このことを明確にするために, スクラッチ痕を AES により表面元素分析した. (b)中の I (未試験部), II, III, IVは(a)におけるそれぞれの位置の AES の表面元素スペクトルである. IIにおいては I

Fig.7 Variation of fracture toughness in TiN, C and C-N films

Fig.8 Result of scratch test in C/TiN film : (a) Image and sectional profile of scratch test and (b) Surface profile AES analysis

とほぼ同じであったが, IIIにおいては Ti 元素と N 元素のスペクトルが増加し, Si 元素の検出はごくわずかであった. このことは, i 点において C-TiN 薄膜間で剥離が生じていることを示す. 更にIVでは Si 元素のスペクトルが増加し, その後スペクトルの変化はなかった. これは i - ii 間で中間層の TiN 薄膜が剥離し, 基板が露出したことを示す. この結果は断面プロファイルからの考察に一致した. このことから C/TiN 薄膜において C 薄膜-TiN 薄膜間の密着性は, TiN 薄膜-Si 基板間の密着性よりも低いため, C-TiN 薄膜間で剥離が発生した事がわかった.

C-N/TiN 薄膜のスクラッチ痕の光学顕微鏡写真, 断面プロファイル及び各部分の AES のスペクトルを図 9 に示す. C-N/TiN 薄膜では, 断面プロファイル中の iii において 1 カ所で C-N/TiN 薄膜の膜厚に相当する剥離が観察された. C/TiN 薄膜より剥離に至るスクラッチ痕は長く剥離荷重は大きかった. V (未試験部), VI, VII, VIIIは図 9 におけるそれぞれの位置の AES 表面スペクトルを示す. 図中VIIにおいては V とほぼ同様な組成比であり, 薄膜の剥離はない事がわかる. 断面プロファイルにおいて急激に変化した後のVIIの部分においては C 元素のスペクトルが減少し, Ti+N 元素および Si 元素のスペクトルが増加した. 更に試験を進めたVIIIにおいても VII とほぼ同じ表面スペクトルであった. このことからVII, VIIIの組成の変化がなく, Si 元素が検出されていることから, この剥離は TiN 膜と Si 基板間で発生したことが分かった. この結果は C/TiN 同様断面プロファイルの変化と一致した. このことから C-N/TiN 薄膜の剥離は C-N

Fig.9 Result of scratch test in CN/TiN film : (a) Image and sectional profile of scratch test and (b) Surface profile AES analysis

薄膜-TiN 薄膜間では剥離は生じず TiN 薄膜-Si 基板間で剥離が発生した。

従って C-N/TiN 薄膜は C-N 薄膜-TiN 薄膜間の高い密着性を有していた。これは、既報²⁾において明確にした TiN 薄膜を中間層に用いた C-N 薄膜において C-N 薄膜-TiN 薄膜間で化学結合を持つことに起因すると考察された。

4. 結 言

本研究では、イオンビーム支援蒸着法で形成した C-N 薄膜および C-N/TiN 薄膜の破壊特性について以下のことを明らかにした。

- (1) 応力負荷・その場表面観察の結果、C 薄膜、TiN 薄膜は顕著な破壊が発生した。C-N 薄膜は Si 基板の破断前に破壊せず、高靱性であった。
- (2) TiN 薄膜を中間層に用いた C-N/TiN 薄膜において、TiN 薄膜の破壊の影響による亀裂の発生はなく、C-N/TiN 薄膜は高靱性であった。また、中間層である TiN 薄膜の残留応力の影響はなかった。
- (3) C-N/TiN 薄膜は C-N 薄膜-TiN 薄膜間に化学結合が生じているため高い密着性を有し、中間層の破壊を抑制した。
- (4) C-N 薄膜の破壊靱性値は $9.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ で、C 薄膜や TiN 薄膜よりも高い靱性値を有していた。この値は、他の手法で形成した DLC 薄膜やダイヤモンド薄膜より高く、C-N 薄膜の優れた破壊特性を明確にした。

以上からイオンビーム支援蒸着法により形成した C-N 薄膜は高靱性で、これを用いた C-N/TiN 薄膜においてもこれまでに

実用化された硬質膜よりも優れた破壊特性を持つことが明らかになった。よって、C-N/TiN 薄膜は DLC よりも優れた耐摩耗性を持つことから革新的な表面改質薄膜として工業的に応用可能である。

参 考 文 献

- 1) 太田英伸、松室昭仁：イオンビーム支援蒸着法により形成された C-N 系薄膜のトライボロジー特性に与える基板材料の効果，精密工学会誌，**68**, 2 (2002) 279.
- 2) Toshiyuki Hayashi, Akihito Matsumuro, Mutsuo Muramatsu, Masao Kohzaki, Katsumi Yamaguchi: Wear resistance of carbon nitride thin films formed by ion beam assisted, Thin Solid films, **376** (2000) 152.
- 3) 太田英伸、松室昭仁、高橋裕：イオンビーム支援蒸着法を用いた C-N 系薄膜形成時の N および Ar イオンの照射効果，精密工学会誌，**67**, 11 (2001) 1866.
- 4) 鈴木崇雅、松原安孝、松室昭仁：基板励振により残留応力制御された薄膜の機械的特性，精密工学会誌（校閲中）
- 5) 松室昭仁、鈴木崇雅、久保山剛、真田祐紀、森野大輔：基板励振による薄膜の残留応力制御法の開発，精密工学会誌，**70**, 4, (2004) 533.
- 6) 松室昭仁、森野大輔、鈴木崇雅、小竹茂夫、佐藤一雄：TiN 薄膜の応力負荷に伴う破壊形態のその場 AFM 表面観察，精密工学会誌，**69**, 12 (2003) 1774.
- 7) Xiaodong Li, Dongfeng Diao, Bharat Bhushan: Fracture mechanisms of thin films in nanoindentation, Acta mater, **45**, 11 (1997) 4453.
- 8) G. Gredal Stoney, The tension of metallic films deposited by electrolysis: Proc. Roy. Soc. **82**, 553 (1909) 172.
- 9) P. Y. Tessier, L. Pichon, P. Villechaise, P. Linez, B. Angleraud, N. Mubumbila, V. Fouquet, A. Straboni, X. Milhet and H. F. Hildebrand: Diamond and Related Materials, **12**, 3-7 (2003) 1066.
- 10) F. X. Lu, Z. Jiang, W. Z. Tang, T. B. Huang, J. M. Liu: Accurate measurement of strength and fracture toughness for miniature-size thick diamond-film samples by three-point bending at constant loading rate, Diamond and Related Materials, **10**, 3-7 (2001) 770.