Al/TiN 2 層薄膜の微小押し込み硬さ試験における エネルギー散逸

沢平 嘉浩*・佐藤 彰繁*・菊地 直人*
草野 英二*・南戸 秀仁*・金原 繁*

(受理1999年2月17日, 掲載決定1999年6月5日)

Energy Dissipation in Al/TiN Double Layered Films by Nano-indentation

Yoshihiro SAWAHIRA*, Akishige SATO*, Naoto KIKUCHI*,
Eiji KUSANO*, Hidehito NANTO* and Akira KINBARA*

(AMS R & D C, Kanazawa Institute of Technology, 3-1 Yatsukaho, Matto, Ishikawa 924-0838, Japan)

(Received February 17, 1999, Accepted June 5, 1999)

An energetic approach in nano-indentation process using a Berkovich type indenter was applied to the evaluation of mechanical properties of thin films. Double layered Al/TiN films were deposited onto glass substrates by dc-magnetron sputtering apparatus. Thickness of the TiN upper layer was 500 nm, while that of Al bottom layer varied from 0 to 500 nm. The deformation energy caused by the indentation was obtained from the area of load-displacement curves indicated during the nano-indentation process. The deformation energy of the thin films was divided into elastic and plastic components. The elastic energy of the films showed constant values at each indentation load. Dissipated energy, however, increased with increasing Al thickness. This result suggests that the elastic deformation mainly takes place in the TiN layer and the plastic deformation does in the Al layer.

1. はじめに

近年, 極低荷重を正確に負荷できる機構をもつ装置の開発や, 除震装置の発達もあって, 薄膜の機械的特性の評価に微小押し込み硬さ試験機が広く用いられるようになった¹⁾. 従来のブリネル, ヌープ, ビッカースなどの硬さ試験では, 圧子により加えた最大荷重と荷重除荷後に出来た圧痕の面積により硬さを求めた. 一方, 微小押し込み硬さ試験法は押し込む荷重が極めて小さく, 窪みの面積を測定することが困難なので, 窪みの深さを測定し, その深さの値と圧子の形状係数から圧痕の面積を求め, その値と最大荷重から硬さを決める. この方法で得

られた値は, 動的硬さと呼ばれることもあるので, ここでもこの用語を用いることにする. この方法で, 荷重除荷時の荷重-変位曲線の最大変位における勾配から試料のヤング率を求めることもできる.

微小押し込み硬さ試験機の代表的適用例として, Al-Ag, Al-Cu, TiN-NbN, TiN-Ni, TiN-Ti など, 金属と窒化物, 金属と金属を組み合わせた多層構造薄膜の硬さ測定がある. 特徴のある結果の一つに, 薄膜を多層構造化することで硬さが大きく向上することが報告され, 注目されている²⁻¹¹⁾. この多層構造化に伴う硬さの向上のメカニズムについては, 結晶粒界における転位進展の妨げを考慮したホール・ペッチの現象論的關係式¹²⁾,

$$\sigma_y = \sigma_i + k_y d^{-1/2},$$

σ : 降伏応力, d : 結晶粒径. (ここでは層の厚さ)

* 金沢工業大学 AMS R & D C (〒924-0838 石川県松任市八東穂 3-1)

Fig. 1 Schematic representation of indentation curves showing the areas for dissipated energy and elastic energy.

を適用³⁾し、降伏応力を硬さに、結晶粒径を膜厚に置き換えるやり方や、転位が層内および層間で進展する場合を考慮したモデルの計算¹³⁾などにより議論されている。

しかし、硬さ変化のメカニズムについては、十分に明らかでなく、多層構造化による硬さ変化のメカニズムは解明されていない。その原因として薄膜の内部や境界面の構造が複雑で、圧子の押し込みによる圧痕の形成過程が明らかでなく、モデル化することが困難であることが挙げられる。それと同時に、圧子の形状や薄膜表面の粗れ、結晶粒径の影響などにより、硬さの測定値がばらつくことや、負荷加重の大きさにより少なからずとも基板の影響を受けることが、押し込み試験による現象の解明を困難にしている。

そこで我々は、測定値のばらつきの対策として、微小押し込み硬さ試験により与えられた荷重-変位曲線の曲線に囲まれた面積が、試料の変形に要するエネルギーを明確に表すことに着目し、薄膜に対する押し込み特性をその変形エネルギーで表すことにした。その上で、変形エネルギーを塑性変形成分である散逸エネルギーと弾性変形成分である弾性エネルギーに分離し、硬さに代わる指標として散逸エネルギーを用いて薄膜の変形挙動を論ずることにした。Fig. 1は、荷重-変位曲線の概念図における散逸エネルギーと弾性エネルギーをあらわしたものである。散逸エネルギーは薄膜の塑性変形に消費され、最終的に熱エネルギーに転換されてしまう成分である。一方、弾性エネルギーは薄膜に弾性歪みとなって蓄えられる成分である。また、全エネルギーに対する散逸エネルギーの割合を、エネルギー散逸率と定義し、塑性変形のしやすさを表す指標とする。これらのエネルギーに関連する指標を用いることにより、機械的性質の評価の精度を上げ、従来の硬さやヤング率の評価だけでは考察が困難であった薄膜の変形挙動をより詳細に考察する。

Fig. 2 The sputtering apparatus used in this experiment.

Table 1 Experimental conditions for Al/TiN films prepared by magnetron sputtering

Base pressure	[Pa]	$< 5.0 \times 10^{-5}$
Discharge current	[A]	0.4
Ar flow rate of discharge gas	[SCCM]	30.0
Ar partial pressure	[Pa]	0.4
N ₂ flow rate of reactive gas	[SCCM]	5.0
Substrate temperature	[°C]	R.T
Target materials		Ti, Al

本報告では、現象をより単純化するため、ハードコーティング材料として広く知られているTiNと、軟らかい材料であるAlを試料とした。また、多層薄膜はその系の複雑さ故に変形挙動の検討が困難であると考えられるため、本実験ではAl層の上にTiN層を重ねた単純な二層構造薄膜をモデルとして選択した。

2. 実験方法

2.1 Al/TiN 2層構造薄膜の成膜

成膜は、アネルパ(銅製のSPC-350UHVdcマグネトロンスパッタリング装置を用いて行った。概略図をFig. 2に示す。ターゲットには76.2 mmφのTi(純度99.98%)とAl(純度99.99%)を用いた。放電ガスにはAr(純度99.9999%以上)を使用し、TiN成膜時の反応性ガスとしてN₂(純度99.9999%以上)を使用した。各ガス流量はマスフローコントローラで制御した。成膜条件をTable 1に示す。基板にはアルミノ珪酸ガラス(50×50 mm², 厚さ0.7 mm)を用いた。成膜室を 5.0×10^{-5} Pa

Fig. 3 The schematic drawing of a typical structure of Al/TiN films.

Fig. 4 Relationship between dynamic hardness and Al thickness for the Al/TiN films for various loads. ●: 2.94 mN, ▲: 4.9 mN, ■: 6.86 mN.

まで排気後、Ar ガスを導入し、Al を成膜した。続けて基板を Ti ターゲットの前に移動させ、N₂ ガスを導入し、TiN を成膜した。

Fig. 3 に示すように TiN 層の厚さを 500 nm と一定にし、Al 層の厚さを 0~500 nm まで変化させた膜厚の異なるサンプルを作製した。

2.2 微小押し込み硬さ試験機による測定

得られた薄膜の動的硬さをエリオニクス社製の ENT-1040 型超微小押し込み硬さ試験機で評価した。試験荷重は 2.94 mN, 4.9 mN, 6.86 mN とし、各荷重において 10 回連続測定を行い中間の 6 点の平均と、標準偏差を求め評価した。荷重保持時間は 1.0 s とした。使用圧子は 115° の稜間角を持つバーコビッチ圧子(三角錐)である。本研究で述べる動的硬さ DH は、最大荷重を F 、最大変位を d 、圧子の形状係数を k ($k=0.038$) とすると、

$$DH = k \frac{F}{d^2}$$

で与えられる。試験では、 d - F の関係が得られるが、この報告では、動的硬さに加え、最大荷重と最大変位に対応する散逸エネルギー、弾性エネルギーをこの曲線から求め、薄膜の変形挙動の検討を行った。

Fig. 5 Ratio of displacement to TiN thickness for the Al/TiN films as a function of Al thickness for various loads. ●: 2.94 mN, ▲: 4.9 mN, ■: 6.86 mN.

Fig. 6 Relationship between dissipated energy and Al thickness for the Al/TiN films for various loads. ●: 2.94 mN, ▲: 4.9 mN, ■: 6.86 mN.

3. 実験結果

Fig. 4 に最大負荷荷重 2.94 mN (●), 4.9 mN (▲), 6.86 mN (■) に対する動的硬さの Al 層の厚さ依存性を示す。ここで Al 層の厚さが 0 nm の試料は、TiN 単層を意味する。動的硬さは、Al 層の厚さが 0 nm の時がもっとも硬く、およそ 10 GPa であった。Al 層の厚さが増大するにつれて、動的硬さは低下し、Al 層の厚さが 300 nm 以上ではほぼ一定値となり、その値は 4~5 GPa であった。負荷荷重 2.94 mN 時には、硬さがやや大きくなる傾向が見られたが、4.9 mN と 6.86 mN の間には有意差は見いだされなかった。

Fig. 5 に硬さ試験時における圧子の侵入深さを示す。縦軸は、表面の TiN 層の厚さ (500 nm) に対する圧子の侵入深さの割合を表している。本実験においての最大の押し込み深さは、負荷荷重 6.86 mN, Al 層の厚さが 500 nm のものであり、TiN 層の厚さに対してその割合

Fig. 7 Relationship between elastic energy and Al thickness for the Al/TiN films for various loads. ●: 2.94 mN, ▲: 4.9 mN, ■: 6.86 mN.

Fig. 8 Ratio of dissipated energy to applied energy for the Al/TiN films as a function of Al thickness for various loads. ●: 2.94 mN, ▲: 4.9 mN, ■: 6.86 mN.

は、およそ58%であった。また、どの荷重においてもAl層を厚くするほど押し込み深さが大きくなった。検討したすべての試料で、TiNの地下層であるAl層の影響が現れ、Al層の厚さによる侵入深さの変化が生じたと考えられる。しかし、いずれの試料においても圧子は、Al層には到達しておらず、TiN層内にとどまっていることがわかった。

Fig. 6に散逸エネルギーのAl層厚さ依存性を示す。散逸エネルギーは、薄膜内で塑性変形に使われるエネルギーで、大きいほど塑性変形しやすいと考えられる。散逸エネルギーは、各荷重においてAl層厚さの増加により増加した。また、負荷荷重が大きいほどプロットの傾きも大きくなり、Al層厚さの影響が顕著に現れていた。

Fig. 7に弾性エネルギーのAl層厚さ依存性を示す。弾性エネルギーは、試料に加えられたエネルギーの一部がひずみとして物体内部に蓄えられたエネルギーである。特徴的なことは、すべての荷重において弾性エネルギーはAl層厚さに関係なく、Al層厚さ0 nmの状態からはば一定の値を保つことである。つまり、弾性エネルギーはAl層の有無に関わらず荷重が一定なら同じだけ蓄えられることが分かる。このことは、弾性エネルギーの蓄積には、TiN層が大きく影響していることを示唆している。

Fig. 8にエネルギー散逸率のAl層厚さ依存性を示す。エネルギー散逸率は試料に加えられた全エネルギーに対する散逸エネルギーの割合で定義される。この値が大きいほど膜の変形が塑性的であるといえる。Fig. 7に示したように弾性エネルギーにはAl層厚さ依存性がないのでエネルギー散逸率は散逸エネルギーと同じく、Al層厚さの増加にともない増加している。ただ、Al層厚さが300 nmを超えるとAl層厚さ依存性が小さくなり約

60%と一定の値となった。ここで特筆すべきことは、エネルギー散逸率は荷重にほとんど影響されないということである。このことは、Al/TiN 2層構造薄膜においてのみならず、Al層厚さが0 nmつまりTiN単層の時においても同様である。したがって、エネルギー散逸率は、どんな膜においても、負荷荷重に影響されないと考えられる。Fig. 4で示したように、硬さで薄膜の機械的特性を評価する時は負荷荷重の値を考慮する必要があったが、代わりにエネルギー散逸率を用いれば、負荷荷重を考慮せず薄膜の機械的特性を評価できることがわかった。

4. 考 察

圧子を押し込むことによりTiN層に弾性エネルギーが蓄えられる一方、Al層内で散逸エネルギーが消費されるという結果が得られた。従って、圧子自体はAl層まで届いていないが、圧子によりAl層も変形していることになる。

ここで実験結果を理解するために、弾性係数の異なる二層構造薄膜における変形挙動を、直列につながれたバネ定数の異なる二つのバネの変位モデルで単純化した。TiNとAlのヤング率（縦弾性係数）を E_{TiN} と E_{Al} とすると、合成ヤング率 E は、

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{E_{\text{TiN}}} + \frac{1}{E_{\text{Al}}} \quad (1)$$

で表される。薄膜に加えた応力 σ とそれに対応して生じる歪み ε との関係は、弾性限度内にある場合はフックの法則に従うので、

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2)$$

となる。したがって、各層の歪み量 ε は、(3)式で表さ

れる。

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{TiN}} + \varepsilon_{\text{Al}} = \left(\frac{1}{E_{\text{TiN}}} + \frac{1}{E_{\text{Al}}} \right) \cdot \sigma \quad (3)$$

ここで $\varepsilon_{\text{TiN}} = \delta_{\text{TiN}}/l_{\text{TiN}}$, $\varepsilon_{\text{Al}} = \delta_{\text{Al}}/l_{\text{Al}}$, δ および l は、それぞれ薄膜の変位量および層の厚さである。この式から、各層における変位量は、それぞれの弾性係数に応じて分配されることがわかる。TiN および Al のヤング率は、それぞれ 250 GPa および 71 GPa である¹⁴⁾。このような単純化した直列のバネモデルで考えた場合、(3)式より Al 層の変位量は、TiN 層の変位量の $250/71 \approx 3.5$ 倍大きくなることが予想される。したがって、Al 層では変位量が大きくかつ降伏点が TiN よりも小さいため塑性変形すると思われる。一方、変位量が小さな TiN 層では、変位が弾性変形領域にあるため、弾性変形挙動を示したと考えられる。しかしながら、三角錐型の圧子で薄膜に応力を加える場合、応力の軸方向成分以外の成分や、薄膜の横弾性係数や界面の影響を考慮する必要があり、現実の系において変形挙動はより複雑になっていると考えられる。

エネルギー散逸率は、Fig. 8 に示したように、Al 層厚さが増加するにつれて増加した。これは Al 層内で塑性変形する領域が押し込みとともに増加してくることを表している。ここで、基板の影響についても触れてみる。Fig. 6 に示されたように、Al 層厚さが 0 nm であっても散逸エネルギーが存在していることが分かる。このことは、ガラスあるいは TiN 層内でもエネルギーの散逸が生じていることを示している。よって、結果の考察には本来は基板の変形を考慮すべきであるが、基板に用いたアルミノ珪酸ガラスは、Al に比べればヤング率も大きく、硬い物質であるので、塑性変形の大部分は Al 層で生じているという考察には大きな影響が現れないと考えられる。

5. 結 論

Al/TiN からなる 2 層構造薄膜の微小押し込み硬さ試験から得られた荷重-変位曲線から、薄膜に変形を与えた散逸エネルギーと弾性エネルギーを求め、薄膜の変形

挙動をエネルギー的に解析した。その結果、散逸エネルギーは主として Al 層内で消費され、弾性エネルギーは主として TiN 層に蓄積されることが分かった。また、エネルギー散逸率は、負荷荷重に影響されないの、機械的性質を表す指標の一つとして硬さに代わりうる可能性を示した。

謝辞

本研究の一部は私立大学ハイテク・リサーチ・センターの整備事業に対する助成および、文部省科学研究費課題番号 10650029 により行われた。

〔文 献〕

- 1) G. M. Pharr and W. C. Oliver: MRS Bulletin, July (1992) 28.
- 2) S. L. Lehoczy: Phys. Rev. Lett., **41** (1978) 1814.
- 3) S. L. Lehoczy: J. Appl. Phys., **49** (1978) 5479.
- 4) R. W. Springer and D. C. Catlett: Thin Solid Films, **54** (1978) 197.
- 5) U. Helmersson, S. Todorova, S. A. Barnett, J.-E. Sundgren, L. C. Markert and J. E. Greene: J. Appl. Phys., **62** (1987) 481.
- 6) M. Shinn, L. Hultman and S. A. Barnett: J. Mater. Res., **7** (1992) 901.
- 7) X. Chu, M. S. Wong, W. D. Sproul and S. A. Barnett: Surf. Coat. Technol., **61** (1993) 251.
- 8) E. Kusano, M. Kitagawa, H. Nanto and A. Kinbara: J. Vac. Soc. Technol. **A16**, (1998) 1272.
- 9) E. Kusano, M. Kitagawa, A. Satoh, T. Kobayashi, H. Nanto and A. Kinbara: Nanostruct. Mater., in printing.
- 10) E. Kusano, M. Kitagawa, H. Nanto and A. Kinbara: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **505** (1998) 577.
- 11) 北河勝, 佐藤彰繁, 黒田靖信, 草野英二, 南戸秀仁, 金原榮: 真空, **41** (1998) 115.
- 12) 広瀬幸雄, 藤田春彦: 基礎材料工学, (日新出版, 東京, 1993) p. 52.
- 13) X. Chu and S. A. Barnett: J. Appl. Phys., **77** (1995) 4403.
- 14) Hugh O. Pierson: Handbook of refractory carbides and nitrides, (Noyes publications, U.S.A., 1996) p. 150.