Al/TiN 多層薄膜の微小押し込み硬さ試験による エネルギー的解析

津田 和朗*・沢平 嘉浩*・菊地 直人*
草野 英二*・南戸 秀仁*・金原 繁*

(受理2000年9月8日, 掲載決定2000年12月2日)

Energetic Analysis of Al/TiN Multilayered Films by Nano-indentation

Kazuaki TSUDA*, Yoshihiro SAWAHIRA*, Naoto KIKUCHI*,
Eiji KUSANO*, Hidehito NANTO* and Akira KINBARA*

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

(Received September 8, 2000, Accepted December 2, 2000)

In order to discuss mechanisms of hardness enhancement of Al/TiN multilayered thin films, elastic and plastic deformation behaviors of the multilayered films have been investigated by using dissipated and elastic energies evaluated from a load-displacement curve of nanoindentation. The Al/TiN multilayered films were deposited by dc magnetron sputtering. Thickness of Al layers was varied from 3 to 100 nm, and that of TiN layers was varied from 16 to 500 nm in correspondence with the variation in the number of layers from 60 to 2. A hardness enhancement by up to 10% compared to a monolithic TiN film was observed for a 20-layered film with an Al layer thickness of 10 nm and a TiN layer thickness of 50 nm. A minimum dissipated energy was observed for a film with Al layer thickness of 5 or 10 nm. In contrary, elastic energy showed a maximum for the film. The reduction in the dissipated energy for a film with a thin Al layer implies that the pinning effect for propagation of dislocations at an interface between Al and TiN layers suppresses plastic deformation, resulting in the enhancement in microhardness.

1. はじめに

薄膜を多層構造化することにより, 元の材料では得られないような高硬度・高弾性が得られることが, Al-Ag, Al-Cu, TiN-NbN, TiN-Ni などの金属と金属を, あるいはセラミックスと金属を組み合わせた多層構造薄膜において報告されている¹⁻⁷⁾. 我々も, 組成変調した TiN-Ti 薄膜において, 多層構造化によりその硬さが向上することを確認している⁸⁻¹⁰⁾. そのメカニズムは, 転位の進展阻止効果などの仮説によって説明が試みられて

はいるが¹¹⁾, 未だにはっきりとは解明されていない. その理由として従来の硬さや動的硬さは, 最大試験荷重と, 荷重除荷後の押し込み深さ(変位)もしくは最大試験荷重負荷時の変位のみで決められるため, 押し込み時の薄膜の変形挙動を詳細に検討することができないことが挙げられる.

そこで我々は, 微小押し込み硬さ試験で得られる荷重-変位曲線によって囲まれる面積が, 押し込み時の変形に要したエネルギーを明確に表していることに着目して, 薄膜の変形挙動を検討するための手段とした. 荷重-変位曲線とは, 押し込み過程において圧子に負荷された荷重と圧子の変位の関係として表したものである.

* 金沢工業大学 AMS R & D C (〒924-0838 石川県松任市八束穂 3-1)

Fig. 1 Load-displacement curve.

Fig. 1 がその荷重—変位曲線の一例である。我々が着目したのはこの図に示される横縞部分と薄灰色部分である。横縞部分は薄膜の塑性変形に費やされ、最終的に熱エネルギーに転換されるエネルギーである散逸エネルギーを表している。一方、薄い灰色部分は弾性歪として薄膜に蓄えられるエネルギーである弾性エネルギーを表している。これらの変形エネルギーを用いて多層構造薄膜の一部である Al/TiN 二層薄膜の押し込み時における変形挙動を解析した結果、散逸エネルギーは主に Al 層内で消費され、弾性エネルギーは主に TiN 層内で蓄えられることが明らかとなった¹²⁾。今回の実験では Al 層は塑性変形に、TiN 層は弾性変形に寄与するものとして捉え、層数と全 Al 厚みを変化させた有界面 Al/TiN 多層構造薄膜の変形挙動を、散逸エネルギーおよび弾性エネルギーを用いたエネルギーの解析により検討することによって、薄膜の多層構造化による硬さ向上のメカニズムの解明を行う。

2. 実験方法

2.1 Al/TiN 多層薄膜の成膜

成膜は、アネルパ(株)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。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。到達圧力は 5.0×10^{-5} Pa 以下、Ar 流量は 30 SCCM、Ar 分圧は 0.4 Pa とし、TiN 成膜時の N₂ 流量は 5 SCCM とした。放電電流は、Al 成膜時が 0.2 A、

Fig. 2 Schematic drawing of Al/TiN films with 4 layers. Total Al thickness is varied from 0 to 500 nm, while total TiN thickness is fixed to 500 nm.

TiN 成膜時が 0.4 A とした。成膜温度は室温とした。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。多層薄膜は、Al: 0~500 nm, TiN: 500 nm を層数に応じて分割し交互に積層させた。Fig. 2 に 4 層の場合の多層薄膜を示す。また、Al の総厚みを 100 nm で固定した多層薄膜は、Al: 100 nm および TiN: 500 nm を 2~60 層に分割し交互に積層させ、その上に圧子による直接的な界面の破壊を避けるために TiN を 250 nm 堆積させて作られた。Fig. 3 に 6 層に分割した場合の多層薄膜を示す。いずれの多層薄膜においても、Al 層と TiN 層の積層は真空を破ることなく行われた。

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(株)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 と 4.90 mN とした。荷重保持時間は 1.0 s とした。使用圧子は 115° の稜間角を持つパーコピッチ圧子 (三角錐) である。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。動的硬さ DH は次の式で与えられる。

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

F は最大荷重を、 d は最大変位を、 k は圧子の形状係数である 0.038 を示している。また、硬さ試験によって得られる荷重—変位曲線から、Fig. 1 に示した散逸エネルギーと弾性エネルギーを求めた。

Fig. 3 Schematic drawing of Al/TiN multi-layered films. Total Al thickness is fixed to 100 nm.

3. 実験結果および考察

3.1 Al の総厚みを変化させた Al/TiN 多層薄膜

Fig. 4 に Al の総厚みを変化させた多層薄膜における、動的硬さの層数および Al 層厚み依存性を示す。ここで Al の総厚みが 0 nm の試料は、TiN 単層薄膜試料である。Al の総厚みを薄くするに従い、硬さは増大し、100 nm においてももっとも硬くなった。また、Al の総厚みが同じ場合においては、層数が増えるに従い硬さは増大した。特に、Al の総厚みが 100 nm で層数が 40 層と 20 層の多層薄膜は TiN 単層薄膜よりも硬くなった。

Fig. 5 に Al の総厚みを変化させた多層薄膜における、散逸エネルギーの層数および Al 層厚み依存性を示す。Al の総厚みを薄くすることにより、散逸エネルギーは減少傾向を示し、100 nm 時には極小値を持った。また、層数が増加することによって、散逸エネルギーは減少傾向を示し、Al の総厚みが 100 nm で層数が 40 層のとき、TiN 単層薄膜よりも小さい値を示した。これは界面の影響を受ける領域が増えたことによるものと思われる。つまり、Al の総厚みを薄くする、もしくは多層構造化することにより、多層薄膜は塑性変形しにくくなることがわかった。

Fig. 6 に Al の総厚みを変化させた多層薄膜における、弾性エネルギーの層数および Al 層厚み依存性を示す。この図から多層薄膜の弾性エネルギーは、Al 層の厚み変化および層数変化のいずれに対しても変化は見られず、

Fig. 4 Dynamic hardness of Al/TiN multilayered films in which total Al thickness and the number of layers were changed from 0 to 500 nm and from 2 to 40 layers, respectively.

Fig. 5 Dissipated energy of Al/TiN multilayered films in which total Al thickness and the number of layers were changed from 0 to 500 nm and from 2 to 40 layers, respectively.

TiN 単層のものとはほぼ同じ値を示した。

以上の結果から、多層薄膜は Al の総厚みが一定であっても多層構造化したものほど塑性変形しにくくなり、硬さが向上することがわかった。これは、塑性変形の源である転位の進展を結晶粒界において妨げる現象を考慮したホール・ペッチの式、

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

σ : 降伏応力, d : 結晶粒径。(ここでは層の厚さ) により説明できる²⁾。Al の一層当たりの厚みを薄くするに従い、層間界面において転位の進展が阻止され、高硬度化したと考えられる。そこで、Al 一層あたりの厚みを薄くするため、Al の総厚みをもっとも硬さが向上した 100 nm に固定し、積層数を 60 層まで増やした Al/TiN 多層薄膜においてエネルギー的解析を行った。

Fig. 6 Elastic energy of Al/TiN multilayered films in which total Al thickness and the number of layers were changed from 0 to 500 nm and from 2 to 40 layers, respectively.

Fig. 7 Dynamic hardness of Al/TiN multilayered films. Total Al thickness was fixed to 100 nm.

3.2 Alの総厚みを100 nmで固定したAl/TiN多層薄膜

Fig. 7にAlの総厚みを100 nmで固定した多層薄膜における動的硬さの、Al一層当たりの厚み依存性を示す。プロットの違いは押し込み荷重の違いを表している。Al一層当たりの厚みを減らしていくに従い、動的硬さは増大し、極大値となる10 nm付近においてTiN単層とはほぼ同じ値を持った。さらに厚みを薄くすると、硬さは低下した。

Fig. 8にAlの総厚みを100 nmで固定した多層薄膜における散逸エネルギーのAl一層当たりの厚み依存性を示す。Al一層当たりの厚みを減らしていくと、散逸エネルギーは減少した。そして、TiNに塑性変形しやすいAlを挟み込んでいるにもかかわらず、7 nm付近においてTiN単層薄膜よりも散逸エネルギーが低くなる現象が見られた。さらに厚みを薄くすると、散逸エネルギー

Fig. 8 Dissipated energy of Al/TiN multilayered films. Total Al thickness was fixed to 100 nm.

Fig. 9 Elastic energy of Al/TiN multilayered films. Total Al thickness was fixed to 100 nm.

は増加傾向を示した。

Fig. 9にAlの総厚みを100 nmで固定した多層薄膜における弾性エネルギーのAl一層当たりの厚み依存性を示す。弾性エネルギーは、Al一層当たりの厚みを減らしていくと20 nmまでは一定の傾向を示し、20 nmから5 nmまでは増加傾向を、5 nm以下では減少傾向を示した。

以上の結果から、Alの総厚みを100 nmで固定した多層薄膜において多層構造化による変形の弾性化が見られた。この変形の弾性化はAl一層当たりの厚みを3つの領域に分けて説明することができる。領域1はAl一層当たりの厚みが100 nmから30 nmまで、領域2は30 nmから7 nmまで、領域3は7 nm以下の範囲である。

領域1では、軟質Al層内で発生した転位が十分に厚いAl層の中で収まりきっており、転位進展阻止効果が結果として現れにくくなっていると考えられる。よって、Al一層当たりの厚みが薄くなるに対して、散逸エネルギー・弾性エネルギーともに一定となり、動的硬さ

も一定となったものと考えることができる。

Al一層当たりの厚みが薄い領域である領域2では、Al層内で多数の転位が発生し、層間界面に接触するものも多くなる。しかし、層間界面を突破するにはより多くのエネルギーを必要とするので、その必要なエネルギーは弾性歪エネルギーとして層間界面に蓄えられていくと考えられる。よって、Al一層当たりの厚みが薄くなるに伴い、散逸エネルギーは減少、弾性エネルギーはわずかに増加し、その結果として動的硬さは増大すると考えられる。

Al一層当たりの厚みが極めて薄い領域である領域3では、層間界面にかかる転位進展のエネルギーが著しく増大し、圧子の押し込みによる応力が高いところから順に転位が界面を突き破ってTiN層に進展すると考えられる。よって、Al一層当たりの厚みが薄くなるに伴い、散逸エネルギーは増加傾向に、弾性エネルギーは減少傾向となり、その結果として動的硬さは徐々に低下すると考えられる。

以上のことから、多層構造薄膜の高硬度化メカニズムは層間界面における転位の進展阻止効果によって説明できることを示した。そして、多層薄膜における軟質層は、一層当たりの厚みが10 nm～20 nmを境として、それ以上では塑性変形に富むバルクの性質を強く示し、それ以下の厚みでは層間界面の影響を大きく受ける弾性的な性質を示すことがわかった。

4. 結 論

有界面Al/TiN多層構造薄膜の微小押し込み硬さ試験により得られた荷重-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、有界面多層薄膜においても高硬度化現象が確認でき、硬さが向上したAl一層当たりの厚み7～10 nm付近において散逸エ

ネルギーがTiN単層薄膜よりも低くなることがわかった。そして、その多層構造化による高硬度化メカニズムは転位の進展阻止効果により説明できた。また、多層薄膜における軟質層は、一層当たりの厚みが10 nm～20 nmを境として、それ以上では塑性変形に富むバルクの性質を強く示し、それ以下の厚みでは層間界面の影響を大きく受ける弾性的な性質を示すことがわかった。

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、(財)日本板硝子材料助成基金、文部省科学研究費課題番号10650029により行われた。

〔文 献〕

- 1) S. L. Lehoczy: Phys. Rev. Lett., **41** (1978) 1814.
- 2) S. L. Lehoczy: J. Appl. Phys., **49** (1978) 5479.
- 3) R. W. Springer and D. C. Catlett: Thin Solid Films, **54** (1978) 197.
- 4) U. Helmersson, S. Todorova, S. A. Barnett, J.-E. Sundgren, L. C. Markert and J. E. Greene: J. Appl. Phys., **62** (1987) 481.
- 5) M. Shinn, L. Hultman and S. A. Barnett: J. Mater. Res., **7** (1992) 901.
- 6) X. Chu, M. S. Wong, W. D. Sproul and S. A. Barnett: Surf. Coat. Technol., **61** (1993) 251.
- 7) E. Kusano, M. Kitagawa, H. Nanto and A. Kinbara: J. Vac. Soc. Technol., **A 16**, (1998) 1272.
- 8) E. Kusano, M. Kitagawa, H. Nanto and A. Kinbara: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **505** (1998) 577.
- 9) 北河 勝, 佐藤彰繁, 黒田靖信, 草野英二, 南戸秀仁, 金原 繁: 真空, **41** (1998) 115.
- 10) 菊地直人, 北河 勝, 佐藤彰繁, 沢平嘉浩, 草野英二, 南戸秀仁, 金原 繁: 真空, **42** (1999) 657.
- 11) X. Chu and S. A. Barnett: J. Appl. Phys., **77** (1995) 4403.
- 12) 沢平嘉浩, 佐藤彰繁, 菊地直人, 草野英二, 南戸秀仁, 金原 繁: 真空, **42** (1999) 652.