

21 D.C.マグネトロンスパッタリングにより作製した TiN 薄膜の機械的特性に関する研究

A Study on Mechanical Properties of TiN Film Deposited by D.C. Magnetron Sputtering.

○正 田邊 裕貴 (滋賀県立大) 正 三好 良夫 (滋賀県立大) 正 高松 徹 (滋賀県立大)

Hirokata TANABE, Yoshio MIYOSHI, and Tohru TAKAMATSU
The Univ. of Shiga Pref., Hassaka-cyo 2500, Hikone, Shiga

Key words: TiN film, Sputtering, Micro indentation test, Adhesive strength, Fracture toughness, Residual stress.

1.緒 言

TiN は、高硬度、高融点で、耐摩耗性にも優れ、かつ化学的にも安定な材料である。このような優れた特性により、TiN コーティングに対する関心は高く、これまでに、硬さをはじめ種々の特性に関する多くの報告がなされてきた。^{1)~10)} しかし、それぞれの特性について影響を及ぼすとされる因子は複数存在し、いずれの因子が支配的であるのかについては、必ずしも明確にはできていないように思われる。また、材料の機械的特性の向上を目的として TiN コーティングを施す場合、必要とされる複数の特性を総合的に向上させることが要求されるが、従来の研究にはある特定の特性のみに着目したものが多く、各特性がどのような相関を示すかについても明確にはできていない。そこで筆者らは、成膜条件としてバイアス電圧、放電電流を変化させた際の TiN 薄膜の硬さ、じん性、密着強度の変化を調べるとともに、これらの変化メカニズムについて考察した。

2.実験方法

2.1 基材 基材には、46×15×10mm の S45C 鋼の焼入れ焼戻し材を用いた。成膜領域は、46×15mm の面の中央部 20mm×15mm の領域とした。試験片表面は耐水エメリー紙 #2000 での研磨仕上げとした。基材表面の算術平均粗さ R_a は約 0.05μm で、ピッカース硬さ (測定荷重 4.9N) は約 600 であった。

2.2 スパッタリング成膜条件 TiN 成膜には、D.C.マグネトロンスパッタ装置 (ヒラノ 光音機製) を用いた。ターゲットには Ti 円盤 (99.99%, 高純度化学製) を用いた。TiN 成膜は、表 1 に示す条件で行い、放電電流 $I_D=2.21A$ 一定でバイアス電圧 V_B を変化させた場合と、 $V_B=-50V$ 一定で I_D を変化させた場合の膜特性の変化について検討した。膜厚はすべての条件において 2.5μm とした。

Table 1 Conditions of TiN coating.

Discharge current, I_D (A)	2.21	1.12, 1.35, 1.52, 1.84, 2.21
Bias voltage, V_B (V)	0, -10, -30, -50, -60, -70	-50
Ar gas pressure, Pa	1.35	1.35
N ₂ gas pressure, Pa	0.36	0.36

2.3 硬さ測定 TiN 薄膜の硬さ H は超微小硬さ試験機 (Akashi, MZT-3) を用いて測定した。押し込み深さは 0.25μm とした。

2.4 密着強度評価 TiN 薄膜の密着強度は、スクラッチ試験により得られるはく離の臨界荷重 L_c により評価した。試験は、レスカ社製 CSR-01 を用い、表 2 に示す条件にて行った。

Table 2 Condition of scratch test.

Scratch length, mm	7
Normal load, N	39.2
Loading rate, N/min	39.2
Table speed, mm/min	7

2.5 じん性評価 IF 法は、ぜい性材料にピッカース圧子を押し込んだ際に発生するき裂の長さから簡便的に破壊じん性値 K_{IC} を評価する方法であり、JIS R 1607 では、 K_{IC} は次式により定式化されている。

$$K_{IC} = 0.026 \frac{E^{0.5} P^{0.5} a}{c^{1.5}} \quad (1)$$

ここで、 E はヤング率 (Pa)、 P は試験荷重 (N)、 a は圧痕対角線長さの半長 (m)、 c は圧痕中心からき裂先端までの距離 (m) である。

TiN 薄膜の表面に対してピッカース圧子を押し込んだ場合にも、バルク材の場合と同様、圧痕の頂角付近からき裂が発生するが、上述の(1)式はバルク材の破壊じん性評価式であるため、薄膜に対して(1)式をそのまま適用することは適切ではない。また、(1)式をそのまま適用して得られる値は、種々の因子の影響を含んだ見掛けの値となり、材料定数としての破壊じん性値を示すものではない。しかし、成膜条件を変化させて作製した膜厚一定の TiN 薄膜を対象とし、圧子押し込み荷重一定のもとで(1)式により評価される値の大小関係には、各膜のじん性の差異が反映されるものと考えられる。そこで本研究では、(1)式で評価される値を薄膜のじん性評価のパラメータ $\bar{K}_{IC}$ と定義し、各膜の $\bar{K}_{IC}$ 値の相対的な比較により成膜条件の変化に伴うじん性の変化を調べることにした。き裂の導入には、マイクロピッカース硬さ試験機 (AVK-C2, (株)アカシ製) を用い、圧子押し込み荷重は 0.49N とした。(1)式中の c ならびに a の測定には、走査型電子顕微鏡 SEM (S-3000N, (株)日立製作所製) を用いた。ヤング率 E は、硬さ試験時に得た除荷時の押し込み荷重-変位関係から算出した。

2.6 X 線残留応力測定 本研究で作成した TiN 薄膜には、強い配向性が認められ、 $\sin^2\psi$ 法¹¹⁾の適用が困難であった。そのため、X 線入射角 $\psi=0^\circ$ での回折角 2θ から格子面間隔 d^* を求め、(2)式に代入することにより TiN 薄膜内の残留応力 σ_R を算出した。^{12), 13)}

$$\sigma_R = - \frac{E(d^* - d_0)}{2\nu d_0} \quad (2)$$

ここで、 d_0 は無ひずみ状態での TiN の格子面間隔、 E はヤング率、 ν はポアソン比である。 d_0 は TiN 粉末の回折角 $2\theta_0$ から求めた値で代用し、 E には押し込み硬さ試験による測定値を用いた。 ν は 0.19 とした¹⁴⁾。特性 X 線には Cr-K α 線を使用し、

Table 3 Conditions of X-ray stress measurement.

Characteristic X-ray	Cr-K α
Diffraction plane	TiN 311
Diffraction angle 2θ , degree	127.054
Tube voltage, kV	30
Tube current, mA	30
ψ , degree	0

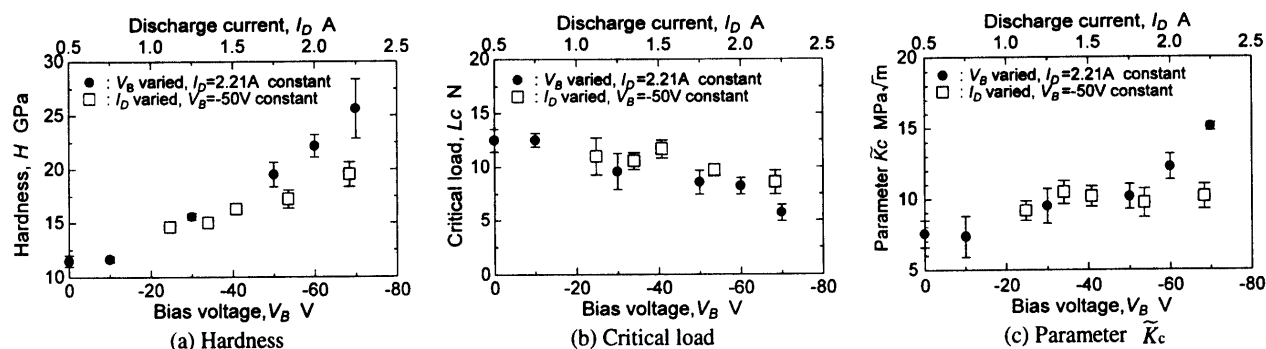


Fig.1 Relationship between mechanical properties of TiN film and bias voltage V_B , discharge current I_D .

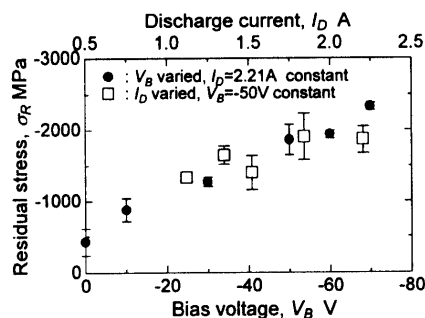


Fig.2 Relationship between residual stress and bias voltage V_B , discharge current I_D .

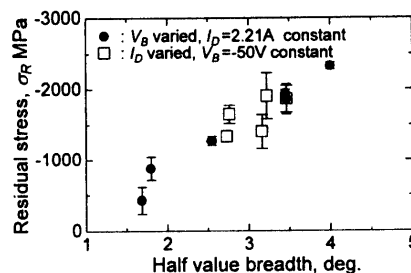


Fig.3 Relationship between residual stress and half value breadth of X-ray diffraction peak.

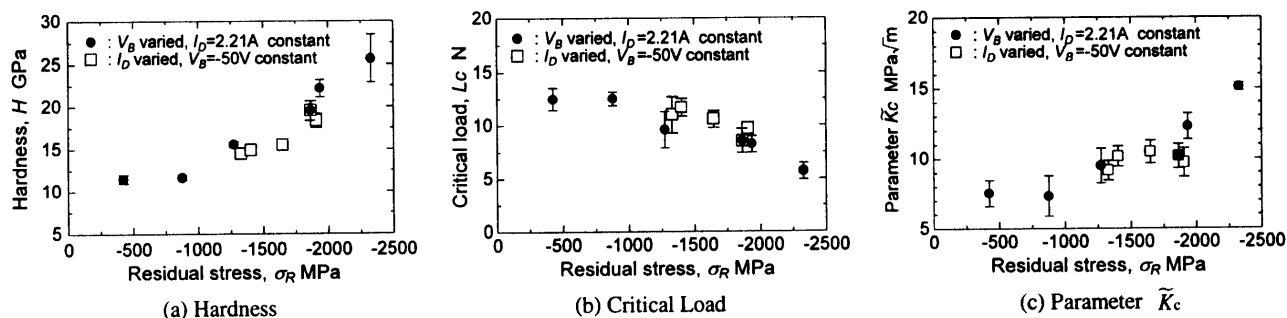


Fig.4 Relationship between mechanical properties of TiN film and residual stress σ_R .

TiN311 回折線 ($2\theta=127.054^\circ$) に対して測定を行った。測定条件は表3に示した。

3. 実験結果および考察

3.1 バイアス電圧、放電電流の影響 図1はバイアス電圧 V_B 、放電電流 I_D の変化に伴う、硬さ H 、はく離の臨界荷重 L_c 、じん性パラメータ $\tilde{K}_c$ の変化の様子を示したものである。 V_B 、 I_D の増加に伴い、 H は大きくなり、 L_c は逆に小さくなった。 $\tilde{K}_c$ は、 V_B の増加に伴い増加したが、 I_D の変化に対してはほぼ一定であった。 $V_B=-60$ V 以上では、TiN 薄膜が部分的に自然にはく離することがあったが、これは、 V_B の増加に伴う密着強度の低下に起因した結果であると考えられた。TiN 薄膜の表面の様相には、 I_D を変化させても、顕著な変化は認められなかったが、 V_B を増加させることにより、結晶粒径は大きくなり、隣接する粒間の空隙は埋まっていく傾向が認められた。特にバイアス電圧-70V においては、粒界が不明瞭となり、その表面は他と比べ非常に平坦であった。これはバイアス電圧の増加に伴う逆スパッタ効果によるものであると考えられた。一般に、硬さは結晶粒径に依存し、結晶粒径が小さくなるほど大きくなるとされている。TiN 薄膜の硬さについても結晶粒径と対応付けて議論されることが多いようであるが¹⁾、本研

究の範囲では、バイアス電圧一定の場合、結晶粒径に顕著な相違が認められず、放電電流一定の場合では、バイアス電圧増加に伴い結晶粒径は大きくなった。このことより、バイアス電圧一定、放電電流一定のいずれの場合においても、図1(a)の結果を結晶粒径のみで説明することは困難であると考えられた。

図2は、 V_B 、 I_D の増加に伴う残留応力 σ_R の変化の様子を示したものである。 σ_R は、 V_B 、 I_D の増加に伴い増加した。また、 V_B 、 I_D の増加に伴う回折X線の半価幅の変化を調べたところ、半価幅も σ_R と同様、 V_B 、 I_D の増加に伴い増加し、残留応力と半価幅との間に良好な対応関係が認められた(図3)。半価幅の増加は、ピーニング^{1), 6), 15)}の影響により薄膜内に転位や格子のゆがみなどの微視視ずみが増加したことにより発生したものであると考えられ、バイアス電圧、放電電流の増加に伴いピーニング効果は大きくなったものと考えられた。残留応力と半価幅との対応関係は、残留応力がピーニングにより発生した真応力であることを示す結果であると考えられる。

次いで、 H 、 L_c 、 $\tilde{K}_c$ と残留応力 σ_R の関係について調べた(図4)。図4より、硬さ、はく離の臨界荷重、じん性は、成膜条件の相違によらずそれぞれ一本のデータバンドとしてまとめ、残留応力との良好な対応関係を示した。このことより、

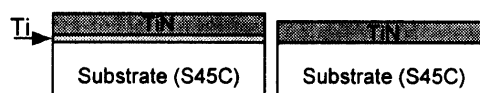
本研究の範囲においては、これらの特性は主として残留応力により決定されるものと考えられた。

先述のように、バイアス電圧、放電電流の増加はともに残留応力の増加をもたらす、残留応力に対して硬さ、じん性は正の相関、密着強度は負の相関を示した。一般に、バルク材については、硬さとじん性の間には負の相関が予想されるが、薄膜では必ずしもそのような相関は認められず、硬さとじん性をともに向上させることは可能なようである。しかし、バイアス電圧と放電電流を制御するのみで、硬さと密着強度、あるいはじん性と密着強度を同時に向上させることは本質的に困難であると考えられる。これら特性を総合的に向上させるためには、高バイアス電圧、高放電電流下で成膜される膜の密着強度改善を図ることが実用上有効であろう。このような密着強度の改善手法として、本研究では、薄膜-基板間に接着層としてTi薄膜を挿入する方法に着目し、その効果について調べた。以下では、その結果を示す。

3.2 Ti 薄膜挿入の影響 半導体製造分野などでは、Ti 薄膜を接着層として基板と薄膜の間に挿入することで密着強度が改善されることが知られている。¹⁶⁾ Ti 薄膜は、反応性スパッタリングによりTiN薄膜を作製する場合には、成膜装置に何ら変更を必要とせず反応ガスであるN₂ガスの供給を絶つのみで作製できるため、TiN薄膜の密着強度向上には極めて好都合である。しかし、Ti 薄膜を挿入した際の薄膜の電気的特性変化に関する報告は多いものの^{17),18)}、その機械的特性の変化に関する報告は見当たらず、その挙動は依然不明である。そこで本研究では、TiN薄膜の機械的特性に及ぼすTi薄膜挿入の影響について調べた。

図5は、本研究で用いた試験片の断面構造を模式的に示したものである。図5(a)はTiN薄膜と基板の間にTi薄膜を成膜したTiN/Ti積層膜を、図5(b)は基板上にTiN薄膜のみを成膜したTiN単層膜をそれぞれ表している。本研究では、TiN/Ti積層膜のTiN薄膜の機械的特性を調べ、3.1に示したTiN単層膜のそれと比較し、Ti薄膜の挿入により如何なる変化が生じるのかを調べた。Ti薄膜の成膜条件は表4に示した。TiN/Ti積層膜のTiN薄膜は、表1の成膜条件にあわせ、基板ターゲット間の電圧370V、放電電流 $I_D=2.21A$ で一定とし、バイアス電圧 V_B を種々に変化させて成膜した。

図6は、TiN/Ti積層膜のバイアス電圧 V_B の増加に伴う L_c 、 H 、 $\bar{K}_c$ の変化の様子を示したものである。比較のため、各図中にはTiN単層膜の結果もあわせて示した。TiN/Ti積層膜の L_c は、 $V_B=-10V$ の場合を除いて考察すると、 V_B の増加に伴い減少する傾向を示し、定性的な傾向はTiN単層膜の場合とはほぼ同様であった。また、TiN/Ti積層膜とTiN単層膜の L_c を比



(a)TiN/Ti bilayer film. (b)TiN monolayer film.

Fig.5 Schematic illustrations of cross-sectional structure of specimens.

Table 4 Conditions of Ti coating.

Discharge current, I_D (A)	2.21
Bias voltage, V_B (V)	-100
Ar gas pressure, Pa	0.9

較すると、 $V_B=-10V$ の場合を除けばTiN/Ti積層膜の方が高い値を示し、 L_c はTi薄膜の挿入により概ね向上することが確認できた。またTiN/Ti積層膜の H 、 $\bar{K}_c$ は、TiN単層膜のものと比べ同程度か、もしくは若干向上するようであった。以上の結果より、基材とTiN薄膜の間にTi薄膜を挿入することで、硬さおよびじん性を損なうことなく、密着強度の向上が図れることが分かった。

4. 結 言

D.C マグネトロンスパッタリングにより作製したTiN薄膜につき、成膜条件としてバイアス電圧、放電電流を変化させた際の膜特性の変化を調べ、そのメカニズムならびに各特性間の相関について考察した。得られた結論を以下にまとめる。

(1) 回折X線の半価幅の変化から、ピーニング効果は、バイアス電圧、放電電流を増加させることにより大きくなると考えられた。

(2) バイアス電圧、放電電流の増加に伴い、TiN薄膜内の圧縮残留応力は増大し、これらの変化はともに回折X線の半価幅の変化と良好な対応関係を示した。このことから、いずれの場合もピーニング効果の増大により圧縮残留応力が増加したと考えられた。

(3) バイアス電圧、放電電流の増加に伴い、TiN薄膜の硬さ、じん性は向上し、密着強度は低下した。これらは主としてバイアス電圧、放電電流の増加に伴う圧縮残留応力の増加により説明できた。

(4) バイアス電圧、放電電流の増加はいずれも残留応力の増加をもたらす、硬さ、じん性は圧縮残留応力との正の相関、密着強度は負の相関を示した。このため、バイアス電圧、放電電流を制御するのみで、硬さ、じん性、密着強度の全てを同時に向上させることは困難であると考えられた。

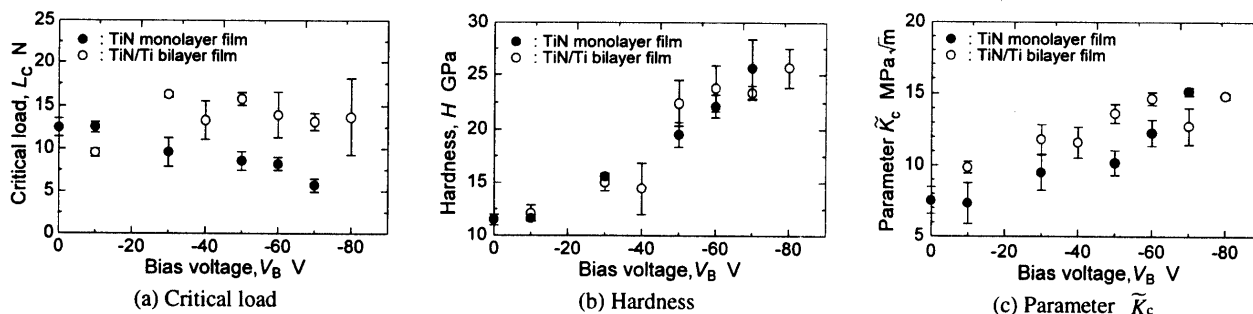


Fig.6 Relationship between mechanical properties of TiN/Ti bilayer film and bias voltage V_B .

(5) Ti 薄膜を基材と TiN 薄膜の間に挿入することで密着強度は向上した。この方法を用いることにより、硬さ、じん性を損なうことなく高い残留応力を有する膜の密着強度改善を図ることができる。

参考文献

- 1) 三木靖浩, 谷口 正, 日下一也, 英 崇夫, 米谷 栄治, 日本機械学会論文集, A-65, 1635 (1999).
- 2) 松英達也, 英 崇夫, 池内保一, 三木靖浩, 米谷 栄治, 材料, 48, 699 (1999).
- 3) 松室昭仁, 渡邊知彦, 林 敏行, 村松睦生, 高橋 裕, 材料, 48, 1423 (1999).
- 4) 松室昭仁, 林 敏行, 池田 修, 高橋満雄, 村松 睦生, 山口勝美, 日本機械学会論文集, A-64, 402 (1998).
- 5) M. K. Lee, W. W. Kim, J. S. Kim, and W. J. Lee, Journal of Nuclear Materials, 254, 42 (1998).
- 6) M. K. Lee, H. S. Kang, W. W. Kim, J. S. Kim and W. J. Lee, Journal of Materials Research, 12, 2393 (1997).
- 7) C. H. Park, Y. M. Sung and W. J. Lee, Thin Solid Films, 312, 182 (1997).
- 8) S. Wouters, S. Kadlec, C. Quaeys, and L. M. Stals, Surface and Coatings Technology, 97, 114 (1997).
- 9) 三木靖浩, 荒木弘治, 谷口 正, 西端裕史, 薬師寺正雄, 材料, 46, 933 (1997).
- 10) 松英達也, 英 崇夫, 池内保一, 材料, 44, 1121 (1995).
- 11) 日本材料学会編, “X線応力測定法”, p.60 (1990) 養賢堂.
- 12) 松村源太郎訳, “カリティ X線回折要論”, p.419 (1997).
- 13) 千葉祐二, 市村博司, 日本セラミックス協会学術論文誌, 103, 2, 162 (1995).
- 14) 日本金属学会編, “金属データブック”, p.275 (1993) 丸善.
- 15) 権田俊一, “薄膜作成応用ハンドブック”, p.23 (1997) エヌ・ティー・エス.
- 16) 権田俊一, “薄膜作成応用ハンドブック”, p.22 (1997) エヌ・ティー・エス.
- 17) 近藤市治, 近藤憲司, 竹中 修, 白井 誠, 太田 実, 金原 繁, 表面技術, 46, 730 (1995).
- 18) 土佐正弘, 吉原一紘, 浅野清光, 小島融三, 光延信二, 斎藤健治, 向山晋一, 表面科学, 9, 616 (1988).