

Ti/TiN スパッタリング薄膜の多層化につれての機械的特性の向上*

森 敏彦*¹, 福田俊一*², 竹村嘉彦*³

Improvement of Mechanical Properties of Ti/TiN Multilayer Film Deposited by Sputtering

Toshihiko MORI*⁴, Syun'ichi FUKUDA and Yoshihiko TAKEMURA*⁴ Nagoya University, Dept. of Mechanical Engineering,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi, 464-8603 Japan

Increasing requirements on coating properties results in trends to develop new systems, the most important of which is a multilayer coating. Multilayer coating can solve simultaneously very different requirements that the coating can meet at both the substrate/coating interface and the upper functional layer of the coating. Ti/TiN multilayer coatings were deposited on a silicon (100) by rf magnetron sputtering, using multi S-guns. Under the condition in which the total thickness kept 150 nm, the numbers of layers were changed from 4 to 40. Mechanical properties of a film were improved by straining and preferable crystalline orientation. Energy evolved in the coating during its growth can dissipate, and this may decrease internal stresses in the coating, improve its resistance to mechanical loadings, and prevent breaking of the coating. A mechanism of improving mechanical properties with increase of a layer number was discussed based on various analyses and measurements—that is, Auger electron spectroscopy, x ray diffraction, nano-indenting test, scratch test and atomic force microscopy. Suppose that the overall energy W_{hkl} of multilayer film with constant overall thickness is the sum of the surface or interface energy S_{hkl} and strain energy U_{hkl} , ($W_{hkl} = S_{hkl} + nU_{hkl}$, where n is layer number), the preferred orientation of the film grown by physical vapor deposition is decided by the lowest conditions W_{hkl} resulting from a critical competition between S_{hkl} and U_{hkl} . Therefore a film should exhibit preferred orientation of the lowest U_{hkl} at small n but exhibit that of the lowest S_{hkl} at large n . The preferred orientation is predicted to change from (111) to (100) with increase of layer number because $S(100) < S(111)$ and $U(100) > U(111)$. XRD gives expected result. Relative strengths σ/τ along [100] and [111] can be estimated for the slip system of TiN, {100}<110>, by using Schmid's law.

Key Words: Coating, Laminated Construction, Composite Material, Hardness, Crystal Plasticity, Multilayer Film, Ti/TiN, Magnetron Sputtering, Silicone Substrate, Energy Method

1. 緒 言

近年、科学・技術の進歩に伴い、各種部品に対する高機能化の要求はますます高まり、特に、表面が性能に影響するところ大であり⁽¹⁾、多くの表面処理技術の開発がなされている。その中でも物理蒸着法(PVD)、化学気相成長法(CVD)における各種成膜法は超高真空技術の確立、蒸着プロセスの理論的解明が助けとなり急速な進展を遂げている⁽²⁾⁽³⁾、材料は薄膜化により、バルク状態では実現できない特性を得ることができ、高度な仕様にも応ずることが可能となる。両成膜法の特徴を比較した場合、PVDは成分、膜厚の厳密な制御可能であることが大きな利点となる。PVDにおける各種成膜法の内でも、高周波マグネトロンスパッタリ

ングは薄膜材料に制限がなく、付着強度、膜厚分布も優れており、さらに高い蒸着率である等の多くの利点を有し、広く研究がなされている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。PVDの優れた制御性を生かし、ほとんどPVDのみで可能となる先進成膜法として、傾斜機能被膜と多層構造被膜がある。傾斜機能被膜は既報⁽⁶⁾で報告し、基板との適合材料、高機能特性を有する上表面材料を適切に選択することにより高強度、高耐摩耗性、高付着強度の膜が形成可能であることを指摘した。良好なトライボロジー特性を有するTiNを膜最表層とし、基板の合金工具鋼・SKD11との密着性が良好なWCを膜底面とする傾斜機能被膜とした。TiN、WC単一膜の硬度8.2、10.0 GPaに対し、TiNの傾斜機能被膜の硬度は11.9 GPaと格段の向上をした。また、単一膜に比べ、傾斜機能被膜は組織が緻密で基板と高い密着性を示した。さらに、各種分析法により化合物を同定し、その厚さ方向の分布、結晶方位の厚さ方向分布を求め、それらに基づいて傾斜機能被膜機構を明確にし、密着性の向上、組織の緻密化、単一膜より高い硬度を説明する

* 原稿受付 1998年11月4日。

*¹ 正員、名古屋大学大学院工学研究科機械工学専攻(☎464-8603 名古屋市千種区不老町)。*² 名古屋大学大学院。*³ 准員、名古屋大学大学院。

E-mail: mori@mech.nagoya-u.ac.jp

ことができた。

膜形成に伴うエネルギーの計算から多層化が有力な結晶方位制御法であると予測され、さらに多層化で組織の緻密化も想定される。本研究では、良好なトライボロジー特性を有するTiNを膜最表層とし、TiとTiNを交互に積層する多層構造被膜を高周波マグネトロンスパッタリングにより試みた。本スパッタリング法は低温で行なえ、各層の相互拡散を防止することができる。また、均一な膜を作成するために基板には回転機構が導入されている。スパッタソースは2元が用意されており、それに別々にTiとTiNを設置し、多層構造被膜を行った。これにより、膜の硬度や付着力の増加などその周期構造に起因するさまざまな物性向上に期待し、多層構造被膜を行った。

作成した多層構造被膜の評価には、ナノインデント試験(超微小押し込み硬さ試験)、スクラッチ試験により機械的特性の測定を行い、単一膜、多層構造被膜と比較、検討した。また、オージェ電子分光分析を用いて膜深さ方向の成分分析、薄膜X線回折装置により蒸着膜の構造分析、原子間力顕微鏡により膜表面観察なども行った。

2. 実験条件

2.1 実験方法 図1に実験に使用した自作のスパッタリング装置を示す。真空容器内空間部の寸法は高さ600mm、直径400mmで、容積は $7.54 \times 10^7 \text{ mm}^3$ (=75.4l)である。スパッタガスであるアルゴンを流入する前の真空容器内の到達真空度を 10^{-4} Pa 程度としておき、スパッタガス流入後に $2.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ となるようにガス流量を調節した。

薄膜形成される基板は下向きに取付けられ、スパッタカソード上面に取付けられたターゲットから上方に飛散するスパッタ粒子の蒸着を受ける。研究目的であ

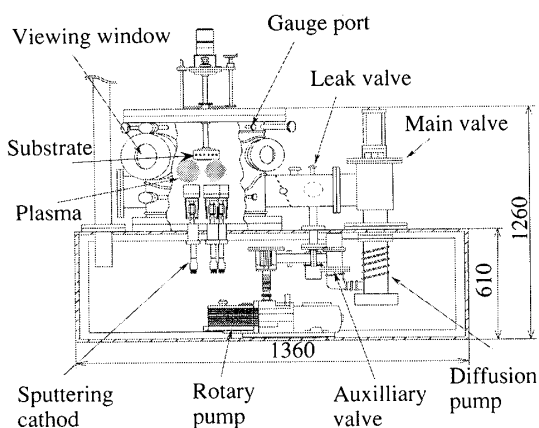


Fig. 1 Sputtering apparatus

る多層コーティングを行うため、2本のスパッタカソード(磁界0.02 Teslaおよび0.08 Tesla)を用意した。

基板回転用モータは真空チャンバ外に取付けられ、シャフトはベローズカップリングを介して基板取付軸に直接つながる。基板ホルダ回転数は中間ギヤヘッドにより1rpmまで落としている。

2.2 基板およびターゲット Si(100)単結晶を基板とし、純度99.5%のTiN焼結材、純度99.5%のTi板をターゲットとした。多層膜の場合、“1層の厚さ>基板の粗さ”の条件が課せられ、平均粗さで1nm以下より、1層の厚さ>1nmとした。

基板、ターゲットとも、真空チャンバ内に入れる前の処理として、アセトン中での超音波洗浄を入念に行い、前処理で残存する物理、化学吸着ガス等の除去のため、真空チャンバへ挿入後に基板をDCスパッタクリーン(スパッタガスAr、電圧1kV、ガス圧0.07 Torr、時間30分)した。なお、一処理ごとの基板数は6個を基本とした。電源は13.56MHzの高周波とし、0.02 TeslaのカソードにTiを、0.08 TeslaのカソードにTiNを設置した。

2.3 成膜条件 基板・ターゲット間距離100mm一定とし、負荷電力はTiに100W、TiNに150Wとした。個々にスパッタ蒸着し、レーザ顕微鏡を用いた段差法で膜厚測定した結果、成膜速度は両者とも0.625nm/minであった。多層成膜では膜厚を正確に設定するのが重要であるが、その制御を成膜時間で行った。今回は全膜厚を150nm一定とし、TiおよびTiNの各層の厚さは同一として積層数を変化させた。具体的には、4層、10層、20層、40層とした。それぞれ1層の膜厚は37.5nm、15nm、7.5nm、3.75nmである。1層の成膜時間は、例えば、40層の場合、 $3.75 \text{ nm} \div 0.625 \text{ nm/min} = 6 \text{ min}$ である。電力は両カソードに交互に供給し、休止期間中のターゲット上はシャッタで覆った。

なお、比較のため、Ti、TiNおよびWC単一膜の成膜も行ったが、各カソード条件はTiに対して、0.02 Tesla、100W、TiNおよびWCに対して0.08 Tesla、150Wとし、膜厚は多層膜と同一の150nmとした。

2.4 各種評価法 成膜物質の同定、多層化による機械的特性向上を知るために行った各種分析装置の仕様、測定条件を以下に示す。

2.4.1 組成深さ方向分布測定(オージェ電子分光分析) 多層構造被膜の組成の深さ方向分布および基板への物質拡散等をオージェ電子分光分析によって調べた。使用したオージェ電子分光分析装置はパーキン

グエルマ製の PHI 650 である。深さ方向に変化する成分の情報を得るため、試料加速電圧 3 kV の Ar⁺ イオンでスパッタリングしながら分析を行った。スパッタリング速度はほぼ一定の 6 nm/min であり、したがってスパッタリング時間は表面からの深さに対応する。

2・4・2 硬度および降伏強さ測定(ナノインデントー) 薄膜に対しては、通常のマイクロピッカーズ硬さ試験機では圧痕および押し込み量が大きすぎ、硬さ測定が不可能である。そのため、特に薄膜硬さ測定に開発された超微小押し込み試験機(ナノインデントー, CSIRO 製, UMIS 2000)を用いた。 piezodriva で駆動する圧子を試料に押し込み、荷重-押し込み深さの関係を解析することにより、硬度、降伏強さ、塑性変形量、弾性係数等の情報が得られる。この装置の特徴は機械的性質の深さ方向分布が得られる点であり、薄膜間や基板との界面における測定に適す。接触荷重を 0.1 mN と設定し、基板の影響を極力抑えるために最大押し込み荷重を 1.00 mN とし、その間を 0.03 mN ずつ増していった。それぞれ 4 回試験を行い、その平均値を求めた。

2・4・3 基板との付着力測定(スクラッチ試験)

基板との付着力を評価するため、無潤滑、連続荷重方式でスクラッチ試験を行った。用いた試験機は RHESCN 製, CSR 02 で、レコード再生用ピックアップ様のカートリッジが引っ掻き針掃引とそれによる表面損傷を検出する。カートリッジ本体は 30 Hz で試料表面に平行、掃引方向に垂直に励振され、針と試料表面との間に働く摩擦力が測定される。試料ステージが傾けられていることにより掃引につれて荷重は増す。試験条件はステージ速度 10 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 、ステージ傾き角 3 $^\circ$ 、荷重増加率 46.74 mN/mm、横方向振動振幅 80 μm 、針材質ダイヤモンド、針先端曲率半径 5 μm である。

2・4・4 配向方位測定(X線回折) 蒸着膜の成分、結晶構造等に関する評価は薄膜 X 線回折によって行った。使用した X 線回折装置はマック・サイエンス製 M 03 XHF で、Cu 対陰極、管電圧 40 kV、管電流 40 mA、平板モノクロメータ、 $\theta-2\theta$ 法とした。

2・4・5 表面性状測定(原子間力顕微鏡) ナノメータオーダの被膜表面性状測定を原子間力顕微鏡(島津製 SPM-9500)で行った。最大走査範囲 30 \times 30 μm 、最大測定範囲 5 μm 、変位検出系は LD、光てこ、4 分割 PSD である。

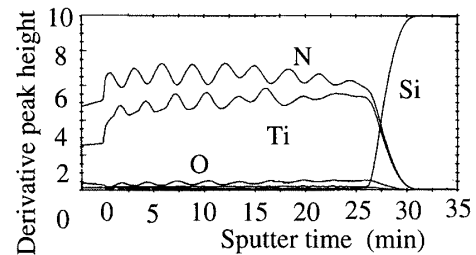


Fig. 2 Distribution of compositions in the thickness direction (Auger electron spectral with Ar⁺ sputtering)

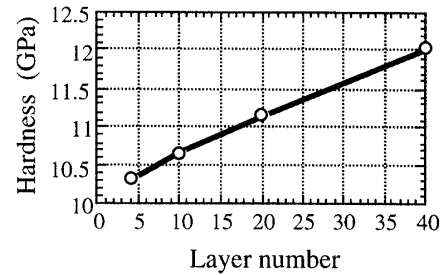


Fig. 3 Hardness

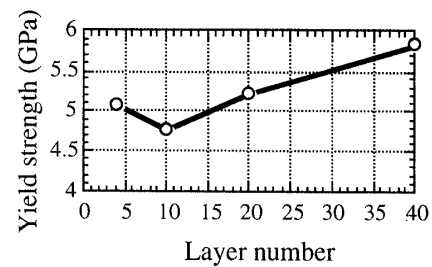


Fig. 4 Yield strength

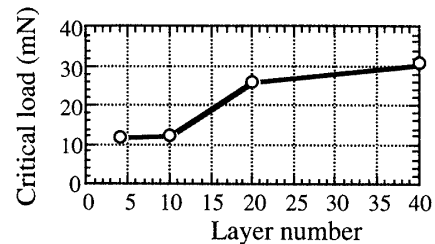


Fig. 5 Critical load in scratch test

3. 実験結果

3・1 多層化の確認 図 2 に 20 層積層した被膜のオージェ分光分析結果を示す。横軸のスパッタ時間は表面からの深さに対応する。Ti と N の検出量は周期的に増減し、Ti が増加の箇所では N が減少であり、予定どおりの多層構造成膜が行われたことが確認できる。なお、Ti の周期と対応して O(酸素)が検出されており、Ti の一部は TiO となっている。

3・2 硬度および降伏強さ 図 3, 4 にナノインデントー測定した最大押し込み荷重での硬度、降伏強さ

を積層数に対して示す。最大押し込み荷重 1 mN 一定とした場合、試料硬度によって最大押し込み量は 28~56 nm と変わるが、高々全膜厚の 1/3 程度であり、基板硬さの影響はない。また、各押し込みにおける硬度はその深さまでにおける硬度平均値を表しており、深さ方向の硬度分布に積層することによる周期性といった微妙な性質までは現れず、最表層で最も高く、内部に入るに従い減少、15 nm より深い箇所では一定という分布をしていた。各条件におけるデータとしてとった値は、その一定値となる。

なお、最表層の値は一定値の約 1.2 倍である。図 4 の硬度は積層数に比例してほぼ線形に増加し、試験最大積層数 40 層で最高値となっている。図 5 の降伏強さは 4 層から 10 層にかけて若干減少するもののそれ以上積層数を増すと増加し、40 層で最高値となっている。いずれにしろ多層化で強度向上が期待でき、簡単には金属の細粒化で強度上昇するのと同様の機構で解積可能である。

3・3 基板との付着力(スクラッチ試験) 図 5 にはく離を始める臨界荷重の結果を示す。積層数の増加とともに上昇し、20 層で急激に増加する。付着力に大きな差が開いた 4 層、20 層の臨界荷重附近の SEM 写真を図 6 に示す。針は、写真において、左右に励振させながら上から掃引され、多少黒っぽくなっている幅 80 μm 部分が針が接触して掃引した部分、中央部分で膜ははく離し始め、下半分は膜が脱落している。4 層では基板が完全に現れており、はく離は膜と基板との界面で生じている。一方、20 層では基板上に膜の痕跡が残り、膜は基板に強固に密着しており、むしろ膜内における破断で膜の脱落が生じている。

比較として図 7 に Ti, TiN, WC 単一膜の臨界荷重付近における SEM 写真を示す。Ti 膜は基板に強固に密着し、膜内破断で脱離している。TiN 膜は膜自

体が脆性破断し、部分的に脱落している。WC 膜は広範囲に脆性破断、はく離が生じている。臨界荷重は Ti 膜が 34 mN, TiN 膜が 23 mN, WC 膜が 18 mN 程度である。本研究の目的は最表層で TiN の優秀な特性を生かしつつ、高い接合強度を得ることであり、40 層の多層化によりほぼ Ti 単一膜の接合強度近い 31 mN を維持している。なお、4 層、10 層における値は TiN 単一膜と比較しても低い。

はく離が膜と基板の間か、膜内で生ずるかを明確にすることは重要であり、そのためには膜界面および膜内の応力状態の把握が必要となる。ところが、本試験法では摩擦は左右方向に往復振動であるため、試料に対する相対速度は常に変動、したがって、摩擦力も常に変動するため、膜内応力分布を正確に記述することは不可能である。さらに、試験装置内で摩擦力を針の運動の遅れとして電気信号として取出すが、荷重への校正は可能となっていないなどの状況である。

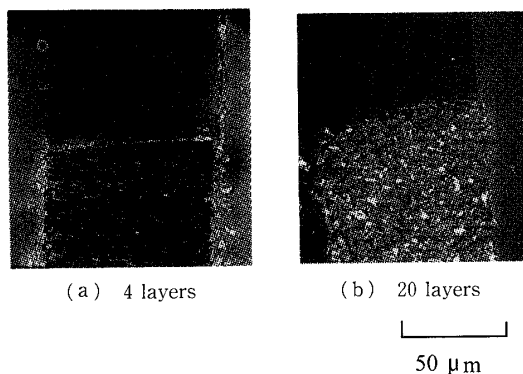


Fig. 6 Scanning electron micrograph of multi-layer film at the beginning of peeling

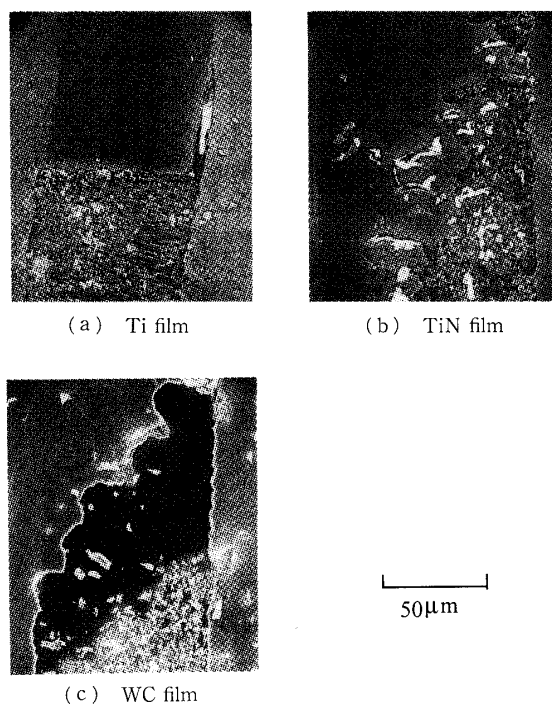


Fig. 7 Scanning electron micrograph of single material film at the beginning of peeling

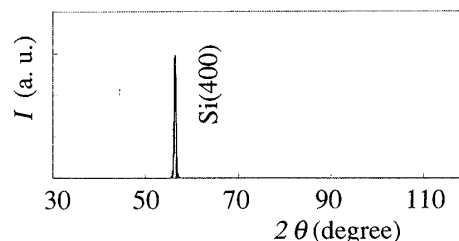


Fig. 8 XRD of Si substrate

接合強度は膜の重要な特性であるため、各種試験法が試みられているが、膜厚がサブミクロンと極めて小さいため、本研究で行ったスクラッチテストに代わるべき有力な方法は見当たらず、最も信頼性の高い方法である。

3・4 配向方位(X線回折) 図8に基板単結晶Si(100)のX線回折結果を示すが、 $2\theta \approx 55 \text{ deg.}$ にのみピークが見られ、ほかはない。したがって、この基板上の皮膜の回折結果はこのピークのみを除外すれば、ほかはすべて膜の回折ピークということとなる。図9にTi, TiN単一膜の回折結果を示す。Ti膜はTi(100)が優先方向、ほかにTi(211)の低いピークが見られる。なお、 $2\theta \approx 44, 62$ のピークはTiO(240), TiO(060)よりの回折である。TiN膜のピークは(111), (200), (220), (420)よりほぼ同程度現れている。ただし、基板のSi(400)に対する相対強度はTi膜に比べて小さく、幅広くなっており、よりアモルファス化が進んでいると思われる。

次に、図10に多層膜に対するX線回折結果を示す。TiのTi(100)以外はTiNのピークであり、それらは単一膜の図9と同一ピークがある。その中でも(111)と(200)方向が顕著であり、特に、多層化の影響は両者の相対的な強度比に現れており、図11にTiN(111)に対するTiN(200)の相対回折強度を示す。この値は4層から20層では1以下で漸増、ところが、20層から40層にかけて急増し、1を越える。すなわち、4~20層で(111)方向優先配向から40層で(200)方向に切り替わる。

3・5 表面性状 図12に基板と4層、40層の多層

被膜の原子間力顕微鏡による表面観察結果を示す。Si基板は全体的に一樣な表面性状であり、面内における最大粗さは2.99 nmと極めて小さい。皮膜表面は積層数が増すに従って、微細な凹凸、すなわち、表面結晶粒は微細となっていく。多層化につれ、1層ずつの

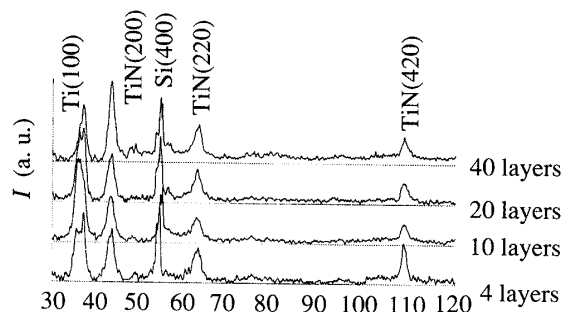


Fig. 10 XRD of multi-layer film

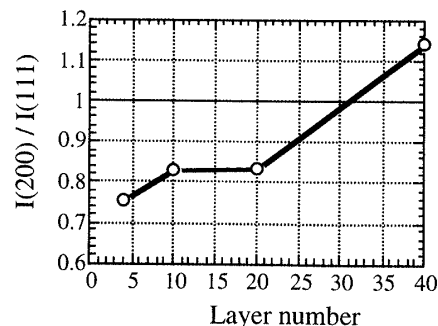
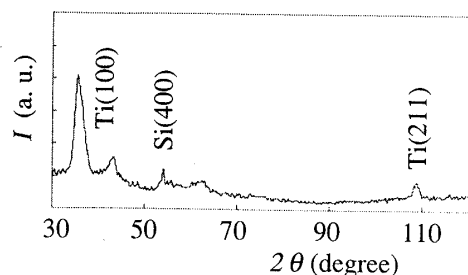
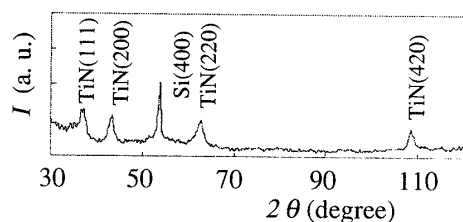


Fig. 11 Intensity ratio $I(200)/I(111)$



(a) Ti film



(b) TiN film

Fig. 9 XRD of mono-lithic film

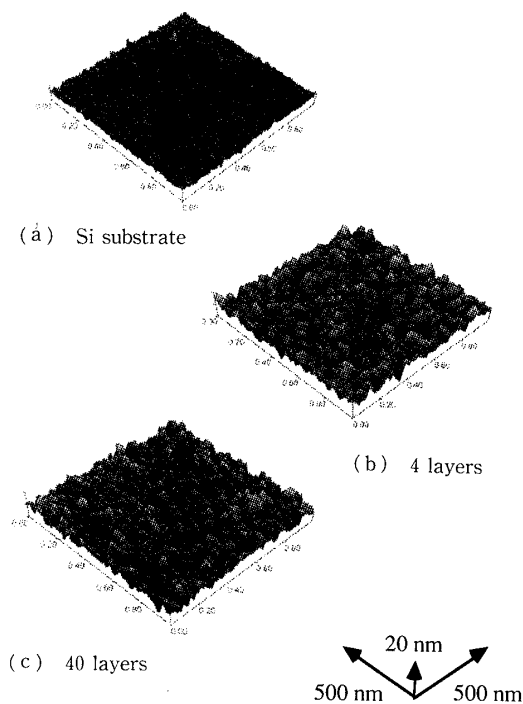


Fig. 12 Surface topographies measured by an atomic force microscope

厚さは減少、層が切り替わるたびに結晶核形成、結晶成長を繰り返すためかと推測される。

4. 考 察

4・1 膜形成エネルギー最小化原理に基づいた多層化による選択方位変化の解釈 多層化によって強度増加が期待できる理由は、各種金属の合金化において異物質間の格子非整合で固溶強化、析出強化されると同様、各層間における格子非整合で滑り変形が抑制され、層が増すにつれてひずみが累積され、それが膜強度増加と結びつくと考えられるからである。さらに、表面膜では配向も考慮する必要がある。膜形成はその形成条件の微妙なコントロールで配向が決まり、各方位で特性が異なれば、配向変化で特性が変化することとなる。TiNの物理蒸着では選択方位が存在することが知られており、一般には(111)方位が最も配向しやすく、(100)、(110)方位にも配向する⁽⁷⁾。この配向には、ガス混合比、ガス圧、蒸着率、バイアス電圧などの蒸着条件が複雑に影響しているといわれる⁽⁸⁾。これら諸因子をすべて組込んだ配向理論を誘導することは困難としても、エネルギー的考察で配向の定性的解釈は可能である。蒸着によって新たな層を形成、すなわち、仕事をなすためにはエネルギーが消費される。方位に応じてエネルギー消費が異なることになれば、その最小の方位が蒸着することとなる⁽⁹⁾。

(*ijk*)方位の層形成における全自由エネルギー $E_{total(ijk)}$ は表面エネルギー $E_{surface(ijk)}$ とひずみエネルギー $E_{strain(ijk)}$ の和で、

$$E_{total(ijk)} = E_{strain(ijk)} + E_{surface(ijk)} \dots\dots\dots (1)$$

と与えられる。多層膜の場合には、各層の間における界面エネルギーも考慮する必要がある。単位面積当たりの表面エネルギーを $\gamma_{s(ijk)}$ 、界面エネルギーを $\gamma_{i(ijk)}$ 、積層数を n とすると、式(1)の $E_{surface(ijk)}$ を

$$E_{surface(ijk),unit} \rightarrow \gamma_{s(ijk)} + (n-1)\gamma_{i(ijk)} \dots\dots (2)$$

と置き換えねばならない。ここで、 $\gamma_{s(ijk)} = \gamma_{i(ijk)}$ と仮定すると、

$$E_{surface(ijk),unit} \rightarrow n\gamma_{s(ijk)} \dots\dots\dots (3)$$

となる。異なる2物質A、Bを交互に多層化し、それぞれの単位体積当たりのひずみエネルギーを $C_{(ijk),A}$ 、 $C_{(ijk),B}$ 、1層の膜厚を t_A 、 t_B とすると、多層膜の(*ijk*)方位における単位表面積当たりの全自由エネルギーは、結局

$$E_{total(ijk),unit} = (n/2)(t_A C_{(ijk),A} + t_B C_{(ijk),B}) + n\gamma_{s(ijk)} \dots\dots\dots (4)$$

と与えられる。

4・2 本研究結果に対する具体的検討 膜形成エ

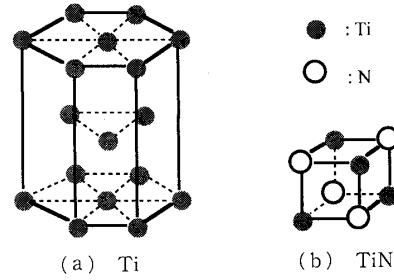


Fig. 13 Crystal structures of Ti and TiN

ネルギーの各式にTiおよびTiNの格子定数から求められる具体的な値を代入して、優先配向変化に関する本研究の結果を考察する。今回の成膜条件である“全膜厚 t_{total} 一定、各膜厚 t_A 、 t_B 同一、”すなわち、“ $t_A = t_B = t_{total}/n$ ”の条件を式(4)に代入すると、

$$E_{total(ijk),unit} = t_{total} C_{(ijk)} + n\gamma_{s(ijk)} \dots\dots\dots (5)$$

となる。ここで、 $C_{(ijk)} = (C_{(ijk),A} + C_{(ijk),B})/2$ とした。式(5)によれば、今回の成膜条件では、積層数の少ない場合、すなわち、 n の小さい場合、全エネルギーにおけずひずみエネルギーの占める割合が大きく、低ひずみエネルギーとなる方向に配位し、積層数の増加(n の増加)につれて $n\gamma_{s(ijk)}$ の割合が増し、低表面エネルギーとなる方向に配位する。

図13にTi、TiNの結晶構造を示す。TiNはTiとNが交互に配置されたNaCl構造をしており、高硬度、高融点(2949°C)で化学的に安定な物質であり、耐摩耗性、耐熱性被膜として用いられている。本研究の目的は、この化合物を構成する原子の一つTiを交互に積層することによりTiNを高い硬度の面に方位させると同時にTiの基板に対する高い密着強度を生かそうとするものである。なお、Tiは稠密六方構造(格子定数 $a=2.950$ 、 $c=4.686$)である。

Ti(100)面の単位は $a_{Ti}=2.950$ 、 $c_{Ti}=4.686$ の長方形であり、これとTiN(NaCl構造、 $a_{TiN}=4.24$)各面との不整合によるひずみを求める。

(a) TiN(200)面:

$$(3a_{TiN} - 4a_{Ti})/4a_{Ti} = 0.078,$$

$$(a_{TiN} - c_{Ti})/c_{Ti} = -0.095$$

(b) TiN(111)面:

$$\{(a_{TiN}/\sqrt{2}) - a_{Ti}\}/a_{Ti} = 0.016,$$

$$\{3(a_{TiN}/\sqrt{2}) - 2c_{Ti}\}/2c_{Ti} = -0.040$$

となり、平均で(200)面のひずみは(111)面のひずみの3倍である。同様に、ひずみエネルギーも(111)面より(200)面のほうが大きく、次式が成り立つ。

$$C_{(111)} < C_{(200)} \dots\dots\dots (6)$$

なお、1周期ごとの長さで比較した場合、不整合が大きすぎた場合、整数倍周期ごとで不整合を計算した。

表面エネルギーはその面を生成するのに要するエネルギーとして定義され、各面はその面を境にする原子間の結合を切り離すことによって生成される。したがって、TiとNの結合状態から両者を無限に切り離すのに要するエネルギーを $\gamma_{Ti \leftrightarrow N}$ とすれば、各面の単位面積当たりの表面エネルギー $\gamma_{s(ijk)}$ は結合数より次のように表すことができる。

(a) TiN(200)面:

$$\gamma_{s(200)} = \left(1 + \frac{1}{2} \times 4 + \frac{1}{4} \times 4\right) \gamma_{Ti \leftrightarrow N} / a_{TiN}^2$$

$$= 4 \gamma_{Ti \leftrightarrow N} / a_{TiN}^2$$

(b) TiN(111)面:

$$\gamma_{s(111)} = 3 \gamma_{Ti \leftrightarrow N} / \frac{\sqrt{3}}{8} a_{TiN}^2 \times 2 = 6.928 \gamma_{Ti \leftrightarrow N} / a_{TiN}^2$$

となり、結局、次式が成立する。

$$\gamma_{s(200)} < \gamma_{s(111)} \dots \dots \dots (7)$$

式(5)~(7)により、“積層数 n が少ないときはTiN(111)が優先配向となるが、積層数増加とともにTiN(200)の配向が強くなる”という図10, 11の結果は説明される。

なお、蒸着時点から室温まで冷却される間に、基板と蒸着物質の熱膨張率に差があれば、収縮量に差が生じ、それにより膜内に残留ひずみ

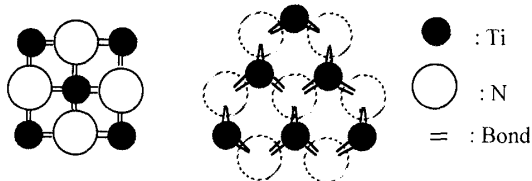
$$\epsilon = \Delta \alpha \Delta T \dots \dots \dots (8)$$

$\Delta \alpha = 2$ 物質の線膨張率差,

$\Delta T =$ 蒸着時の温度と室温の差

が生ずるが、この値は上述のひずみに比べてもはるかに小さく機械的特性に大きな影響を与えない。具体的に、Ti, TiN, Siそれぞれの線膨張率 $8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $(6.3 \sim 9.7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $7.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ および温度差の経験値 $\Delta T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ を代入しても、Ti, TiN間、膜と基板間で 2×10^{-4} 程度である。

4.3 TiNの(100)面と(111)面の結晶学的特徴の比較 回折ピークは面心立方晶のTiNに対して(200)を検出するが、結晶学的特性を求める際には簡単な整数指数(100)として計算する。



(a) (100) plane (b) (111) plane

Fig. 14 Atomic arrangement in each plane

4.3.1 原子数密度および面内における結合状態

図14に着目する面における原子の配列状態を示す。(b)の(111)面は一つ下の面の原子も表し、それを点線で示す。(100)面はTiとNが交互に配列し、両者の間の結合は面内にあり、強固な面となっている。一方、(111)面は、各面がTiのみ、または、Nのみで構成され、TiとNの結合も面外に外れており、したがって、(100)面に比べ結合は弱くなっている。原子数密度も(100)面は $4/a_{TiN}^2$ であり、(111)面の $4/\sqrt{3}a_{TiN}^2 = 2.31a_{TiN}^2$ に比べ大きい。

4.3.2 各方位の降伏応力 金属の場合、降伏応力に関する異方性は、“結晶は稠密な面、稠密な方向において臨界せん断応力 τ で滑りが生じ、そのすべり系と外応力のなす角を与えれば、任意の向きの外応力の降伏応力値が求められる”というSchmid則によって計算される。ただし、TiNの場合には極性物質であるため、金属のように結晶幾何学のみから単純に滑り系を決定することはできない。GilmanはTiNと同一のNaCl構造の滑り系を検討し、滑り方向は $\langle 110 \rangle$ 、滑り面はPbS, PbTeに対し $\{100\}$, LiF, MgOに対し $\{110\}$ であることを明らかにしている⁽¹⁰⁾。

上述したように(100)面は結合が面内に存在する強固な面で最も滑り面とやりやすく、 $\langle 110 \rangle$ 方向はTiおよびNが一行に並んで最も滑り方向となりやすい方向である。また、イオンビーム支援でTiNを面方位制御して蒸着した研究でも $\{100\}\langle 110 \rangle$ を滑り系と同定した。この滑り系に対してSchmid則を用いれば、図15に示すように $[ijk]$ 方向の外応力の降伏応力値 $\sigma_{[ijk]}$ と臨界せん断応力 τ との比 $\sigma_{[ijk]}/\tau$ は

$$\sigma_{[ijk]}/\tau = 1/\cos \theta \cos \phi \dots \dots \dots (9)$$

と与えられる。式(9)に各方位を代入すると、 $\sigma_{[100]}/\tau = \infty$, $\sigma_{[111]}/\tau = 3\sqrt{2}/2$

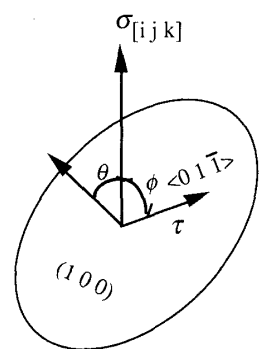


Fig. 15 Relation between an applied stress and a resolved shear stress of a slip system

を得る。事実、イオンビーム支援蒸着における研究での詳細なナノインデント測定によるSEM観察によれば、[100]方向の硬さ測定においては、基板のSiが変形し、膜のTiNはほとんど無変形である。

なお、Schmid則は単結晶に対する一軸降伏応力を仮定しているのに対し、本研究対象の薄膜は配向した多結晶に対する多軸応力状態であるが、定性的な議論は妥当と考えられる。結局、多層化につれて、高強度の面に方位し、結晶粒も微細化するため機械的特性が向上する。

5. 結 論

Ti-TiNの多層スパッタリング被膜を行い、以下の結論を得た。

- (1) 高強度、高耐摩耗性により工具被膜に用いられるTiNの硬度を配向制御することでさらに高めうる。
- (2) 多層化によってTiNを配向制御するために組合せる相手材料の一つとして、Tiが適切である。
- (3) 4層から40層へと多層化するにつれて硬度、降伏応力、はく離強さは増加する。
- (4) 多層化するにつれてTiNの配向は(111)から(100)に変化するが、これは薄膜形成エネルギー最

小化原理から解釈可能である。

- (5) 各面の原子数密度、結合状態、Schmid則から計算される各面の応力および(2)の結果より(1)の結果は解釈可能である。

オージェ電子分光分析、ナノインデント計測は本学の松室昭仁助教授の助力を得た。

文 献

- (1) 精密工学会, 表面改質技術, (1968), 12-16, 日刊工業新聞社.
- (2) Smith, D. L., *THIN-FILM DEPOSITION*, (1995), 1-7, McGraw-Hill.
- (3) Francombe, M. H. and Vossen, J. L., *Physics of Thin Films*, (1994), 2-10, Academic Press.
- (4) Musil, M., Kadlec, S., Valvode, V., Kuzel, R. and Cerny, R., *Metallurgical Coatings and Thin Films 1990*, (1990), 259-269, Elsevier Applied Science.
- (5) Robinson, P. and Matthews, A., *Metallurgical Coatings and Thin Films 1990*, (1990), 288-298, Elsevier Applied Science.
- (6) 森敏彦・鈴木康夫, 機論, 62-594, C(1995), 767-772.
- (7) Kobayashi, M. and Doi, Y., *Thin Solid Films*, 54(1977), 67-76.
- (8) Perry, A. J. and Shoenes, B., *Vacuum*, 36(1986), 149-155.
- (9) Pelleg, J., Zevin, L. Z. and Lungo, S., *Thin Solid Films*, 197(1991), 117-128.
- (10) Gilman, J. J., *Acta Metallurgica*, 7(1959), 608-613.