

イオンビーム支援蒸着法により形成された  
TiN 配向薄膜の変形特性に関する考察\*林 敏行<sup>\*1</sup>, 松室昭仁<sup>\*2</sup>, 渡邊知彦<sup>\*3</sup>  
森 敏彦<sup>\*2</sup>, 高橋 裕<sup>\*4</sup>, 山口勝美<sup>\*2</sup>Consideration of Deformation of TiN Thin Films  
with Preferred Orientation Prepared  
by Ion-beam-assisted DepositionToshiyuki HAYASHI<sup>\*5</sup>, Akihito MATSUMURO, Tomohiko WATANABE,  
Toshihiko MORI, Yutaka TAKAHASHI and Katsumi YAMAGUCHI<sup>\*5</sup> Dept. of Mechanical Engineering, Nagoya University, Chikusa, Nagoya, 464-8603 Japan

The plastic deformation of TiN thin films was considered by the hardness anisotropy of these films with the (111) and (200) preferred orientation. These hardness were measured by the nano-indentation technique as have already been reported. The plastic deformation of TiN films were caused by indentation of the trigonal diamond tip, and the evidence of this phenomenon was given by the cross-sectional SEM observation and the TED analysis. The influence of difference of residual stress and grain size on the hardness anisotropy was restrictive, and the hardness anisotropy can be explained by the anisotropy of the yield stress calculated by Schmid's law. This relationship suggests the existence of {100}<110> slip system of TiN crystal. The TEM observation of brittle cracks of TiN films also makes it clear that these cracks caused not by the cleavage fracture but by the intergranular fracture.

**Key Words:** Plasticity, Anisotropy, Hardness, Titanium Nitride, Slip System, Preferred Orientation, Ion-Beam-Assisted Deposition, Thin Film, Coating

## 1. 緒 言

TiN は, NaCl 型の結晶構造を持ち, 高硬度, 高融点, 耐摩耗性などの優れた特性から, これまで工具材料のコーティング等に利用されてきた. 近年は, VLSI の拡散バリア<sup>(1)</sup>など, 新しい応用分野の開拓が期待されるようになり, 微細構造などの結晶学的性質に着目した詳細な物性の検討が必要になってきた. しかし, 機械的性質に関与する結晶学的性質の一つである結晶のすべり系は, 同様に NaCl 型結晶である MgO などに関してはそのすべり系が明らかになっているが<sup>(2)</sup>, TiN に関してはバルクな単結晶の作製が困難であることもあり, 未だに解明されていない.

TiN の応用分野の開拓のため, これまで TiN の配向薄膜を得る試みが行われてきた<sup>(3)(4)(5)(6)</sup>. その結果, 弾性係

数<sup>(2)</sup>の異方性をはじめとした, 結晶学的異方性が明らかになりつつある. しかし, TiN 配向薄膜を利用して TiN のすべり系を明らかにする試みは, これまで行われていない.

一方, 著者らはこれまで, イオンビーム支援蒸着法を用い, N/Ti 輸送比, N イオン入射角度, 基板温度を制御することで TiN の配向制御を試み, (111)および(200)に配向させることができた<sup>(7)</sup>. また, この配向薄膜の硬度をナノインデンテーション法により測定し, TiN 薄膜の硬度に関する異方性の程度を明らかにしている<sup>(8)</sup>.

そこで本研究では, 変形後の圧痕形状の観察を行い, 配向方向による硬度の異方性と, 仮定したすべり系に対して Schmid 則<sup>(9)</sup>を用い結晶学的な降伏応力の異方性を算出した結果とを定性的に比較することで, TiN のすべり系を明らかにし, 変形特性について考察した.

## 2. 実 験 方 法

2.1 薄膜の形成 本研究では, 膜厚 1000 nm の, (200)および(111)配向した TiN 薄膜を, Si (100)基板上に

\* 原稿受付 1998 年 11 月 11 日.

<sup>\*1</sup> 学生員, 名古屋大学大学院 (〒464-8603 名古屋市千種区不老町).<sup>\*2</sup> 正員, 名古屋大学大学院工学研究科.<sup>\*3</sup> 名古屋大学大学院.<sup>\*4</sup> 三重大学工学部 (〒514-8507 津市上浜町).

E-mail: hayashi@upr.mech.nagoya-u.ac.jp

Table 1 Experimental conditions of TiN thin films with preferred orientation

Preferred orientation	TiN(200)	TiN(111)
Deposition source	Ti	
Ion species	$N_2^+ + N^+$	
N ion acceleration energy (keV)	1	
N ion beam flux ( $\mu A/cm^2$ )	37	
Film thickness (nm)	1000	
Deposition temperature ( $^{\circ}C$ )	500	< 100 (r. t.)
Deposition rate (nm/s)	0.2	1.2
Rotation speed of substrate (rpm)	3	

Table 2 Mechanical and structural properties of TiN thin films with preferred orientation<sup>(8)</sup>

Preferred orientation	TiN(200)	TiN(111)
Hardness (GPa)	15	9
Residual compressive stress (MPa)	220	80
Composition N/Ti	1.1	1.0
Grain size (nm)	32	24

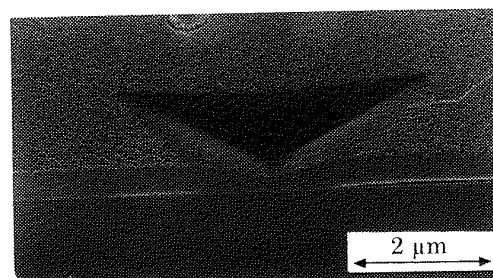
イオンビーム支援蒸着法により形成し、試料として用いた<sup>(8)</sup>。以後、これらをそれぞれ TiN(200)、TiN(111)とする。これらの薄膜の形成条件を、表 1 に示す。

2.2 硬度の測定 薄膜の硬度の測定では、基板による影響を無視できるような、薄膜最表面での硬度が重要となる。そこで、ナノインデンテーション法(CSIRO 社製 UMIS-2000)により、三角錐ダイヤモンド圧子(Berkovich)に 0.5~50 mN の荷重をかけて押込深さを変化させ、深さ方向への硬度分布を測定した。これらの硬度分布を薄膜の表面まで外挿し最確値を決定する方法で、薄膜の硬度を求めた<sup>(8)</sup>。

なお、組成をオージェ電子分光法(AES)により、結晶粒径を原子間力顕微鏡(AFM)によりそれぞれ測定した。結晶粒径は結晶粒を球と近似して求めた。また、残留応力は、基板の曲率半径から Stoney の方法<sup>(10)</sup>を用いて評価した。硬度の比較に際し、これらの相違が硬度に与える影響についても検討を加えた。

2.3 微細組織観察 塑性変形の観察には、圧痕断面を収束イオンビーム((株)日立製作所製 FB-2000A, 加速電圧 30 kV, イオン種  $Ga^+$ , ビーム電流 1.9~0.12 nA)により切り出したうえで、走査型電子顕微鏡((株)日立製作所製

(a)



(b)

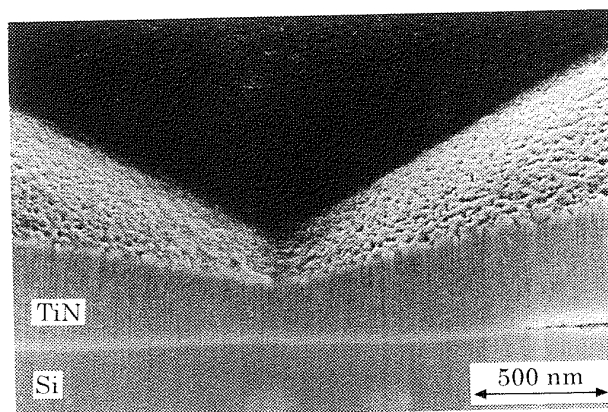


Fig. 1 Cross sectional SEM image of TiN (111) thin film after indentation with a load of 50 mN

Fig. 1(b) is a closeup of Fig. 1(a).

S-4700, 加速電圧 30 kV)を用いて断面を観察した。また、圧痕直下での塑性変形に伴い生じる結晶の回転を、透過型電子顕微鏡((株)日立製作所製 H-9000UHR, 加速電圧 300 kV)により観察した。

また、圧痕周囲に生じたクラックを、透過型電子顕微鏡により観察し、破壊機構についても考察を行った。

### 3. 結果および考察

3.1 硬度の異方性 TiN(200)および TiN(111)薄膜の硬度を表 2 に示す<sup>(8)</sup>。また、薄膜の組成、内部応力、粒径など、薄膜の硬度に影響を及ぼす可能性のあるパラメータを併せて示す。このように、TiN(200)薄膜と TiN(111)薄膜の硬度には顕著な異方性が見られることが分かる。一方、組成(N/Ti 比)の 10%程度の違いが硬度に及ぼす影響は高々 1 GPa 程度の変化であり<sup>(11)</sup>、内部応力の 140 MPa の違いが硬度に及ぼす影響は 0.2 GPa 以下の変化である<sup>(12)</sup>とそれぞれ報告されている。また粒径と硬度との関

Table 3 Average of the indentation stress applied to the projection of the indenter

Preferred orientation	TiN (200)	TiN (111)
Average of the indentation stress (GPa)	11.2	6.2

係は Hall-Petch の関係と反する。以上のことから、TiN 薄膜の硬度の異方性は、TiN の結晶学的異方性によるものと考えられる<sup>(8)</sup>。

3.2 微細組織の観察 TiN(111)配向薄膜および TiN(200)配向薄膜に形成された圧痕について、収束イオンビームにより圧痕の断面を切り出し、走査型電子顕微鏡により観察した結果を、それぞれ図 1、図 2 に示す。なお、膜の降伏荷重の相違を明確にするため、図 1 の圧痕が 50 mN の測定荷重で形成されたのに対し、図 2 の圧痕は 500 mN の測定荷重で形成された。

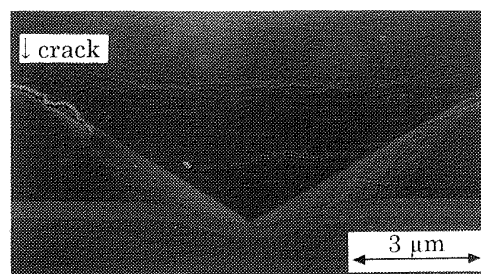
これらの図より圧痕の投影面積を算出し、荷重で除して平均面圧を評価した。この結果を表 3 に示す。表 3 に示されるように、平均面圧にも明確な異方性が見られ、表 2 に示した、ナノインデントーション法により得られた硬度の異方性と定性的に一致した。従って、得られた硬度の異方性は妥当なものである。

一方、TiN の結晶構造は指向性結合であるイオン性を有する材料の典型であるため、非指向性結合である金属で許されるすべり変形が生じているかは検討を要する。そこで、次に変形状態についての考察を行った。

図 1 に示すように、TiN(111)薄膜については、Si 基板に殆ど塑性変形が生じない程度の軽荷重でありながら、圧痕直下の TiN 薄膜に明確な膜厚減少が観察された。また、圧痕の周囲で TiN 薄膜と Si 基板との界面における剥離が観察された。このことから、圧子直下の TiN が圧子の押下に伴う排除体積に見合う量だけ塑性流出し、圧痕周囲の TiN 薄膜に面内圧縮応力および曲げモーメントを及ぼしたために、剥離が生じたものと考えられる。なお、除荷時の弾性回復により生じると考えられる、圧痕直下での剥離は観察されなかった。

一方、図 2 に示すように、TiN(200)薄膜では、硬度が Si 基板(13 GPa)に比べて高く、従って降伏応力も高いため、Si 基板が大きく塑性変形し、TiN(200)薄膜は膜厚が殆ど変化しない張出し状態となっている。外観的に張出し

(a)



(b)

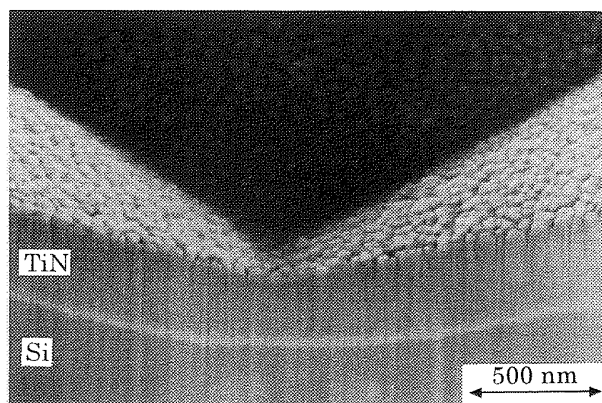


Fig. 2 Cross sectional SEM image of TiN (200) thin film after indentation with a load of 500 mN

Fig. 2(b) is a closeup of Fig. 2(a).

の変形は微視的には結晶の回転に反映されているはずであるから、TiN(200)薄膜の変形形態をより詳細に結晶個々で検討するために、透過型電子顕微鏡により電子線回折像の観察を試みた。この結果を、図 3 に示す。これらの回折像は、Si 基板を KOH 溶液によりエッチング除去し、膜面に対し垂直方向から観察したものである。図 3(a)は、圧痕周囲の TiN 薄膜から得た電子線回折像で、立方晶の(200)配向に起因する TiN(200)および(220)の明瞭なリングが得られている。一方、図 3(b)は、圧痕直下の TiN 薄膜から得た電子線回折像で、TiN(200)および(220)の回折リングに加え、TiN(111)や(311)など、押込前の出発素材の配向に加え、新たな回折リングが得られている。このことから、TiN(200)薄膜は張出し変形を行うのみとはいえず、わずかながら塑性変形に伴う結晶の回転が生じていることが分かる。

以上、TiN(200)薄膜と TiN(111)薄膜の中間の硬度を持つ Si を基板に選ぶことにより、配向に伴う TiN 薄膜の硬

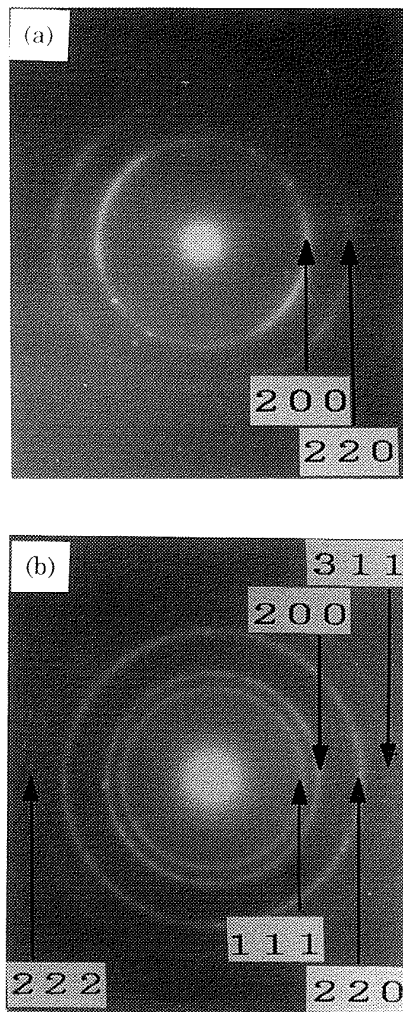


Fig. 3 Diffraction pattern of TiN (200) thin film

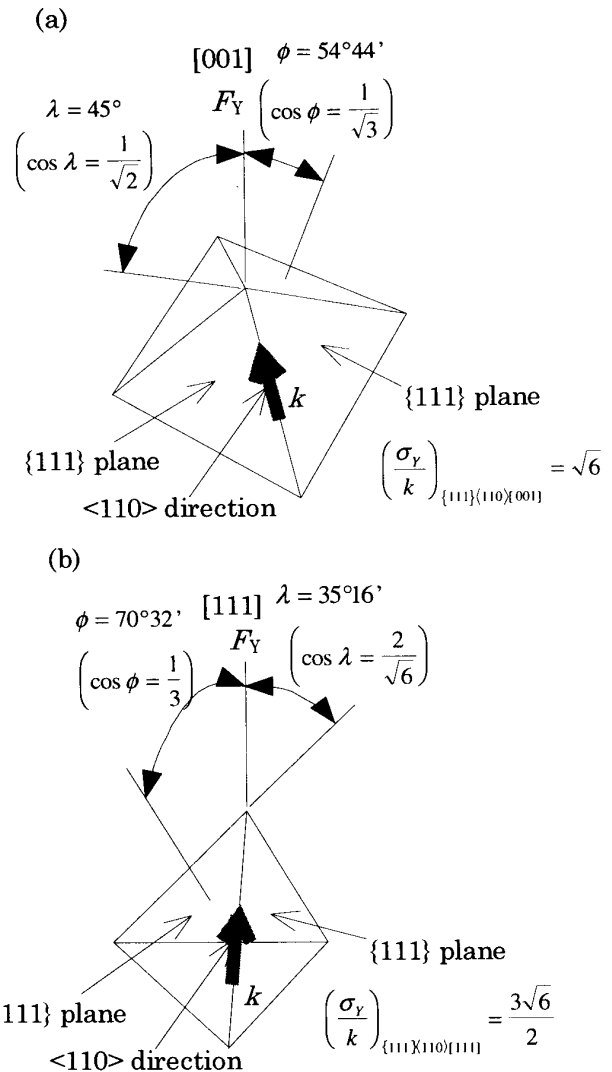
(a) at the periphery of imprint

(b) at the center of imprint

度異方性を明確に示した。また、いずれの場合でも TiN 薄膜内で塑性変形が生じていることを示した。

**3.3 すべり系の推測** TiN 薄膜の変形が塑性変形に起因することが明らかになったため、すべり系について硬度の異方性から検討した。

NaCl 構造を持つ結晶は、一般に<110>方位のすべり方向を持つと考えられる<sup>(2)</sup>。また、すべり面は結晶により異なり、PbS, PbTe 結晶等では{100}面が、LiF, MgO, NaCl 結晶等では{110}面が、それぞれすべり面となることが分かっている<sup>(2)</sup>。一方、TiN のすべり面はこれまで明らかとなっていないが、NaCl 構造の結晶であることから、主なすべり面は{100}, {110}, {111}のいずれかである可能性が

Fig. 4 Equally stressed systems in pulling along [001] and [111]<sup>(9)</sup>Table 4 Relative strength  $\sigma_y/k$  by Schmid's law with three different slip systems<sup>(9)</sup>

Slip system	[001] direction			[111] direction			$\sigma_{y[001]} : \sigma_{y[111]}$
	$\cos \phi$	$\cos \lambda$	$\sigma_y/k$	$\cos \phi$	$\cos \lambda$	$\sigma_y/k$	
{111}<110>	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\sqrt{6}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{\sqrt{6}}$	$\frac{3\sqrt{6}}{2}$	0.67 : 1
{110}<110>	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	2	0	$\frac{2}{\sqrt{6}}$	$\infty$	1 : $\infty$
{100}<110>	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\infty$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{2}{\sqrt{6}}$	$\frac{3\sqrt{2}}{2}$	$\infty : 1$

きわめて高いと考えられる。そこで、本研究ではすべり変形の開始、継続が、Schmid 則に従うという前提のもとで、これらのすべり面を仮定した場合のそれぞれについて、[001]および[111]方向の降伏応力  $\sigma_y$  と、臨界剪断応力  $k$

との比 $\sigma_y/k$ を, Schmid 則により算出し, 実際に得られた硬度の比との比較を行った. 図 4 に示されるように,  $\sigma_y$  と  $k$  との比は, すべり面の法線と引張方向とのなす角と, すべり方向と引張方向のなす角とから幾何学的に決定される<sup>(9)</sup>. このように決定された $\sigma_y/k$ の値を, 表 4 に示す. また, [001] 方向の $\sigma_{y[001]}$ と [111] 方向の $\sigma_{y[111]}$ との比 $\sigma_{y[001]}:\sigma_{y[111]}$ の値を, 併せて示す.

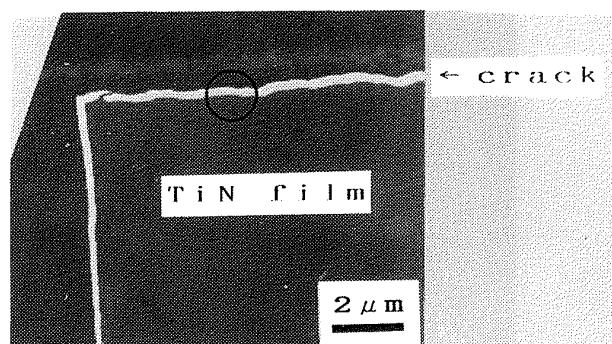
Schmid 則で仮定する $\sigma_y$ は一軸降伏応力であり, ナノインデンテーション法は多軸応力状態であるという相違はあるが, ナノインデンテーション法の変形過程の降伏荷重の大きさを支配するのは押込方向の応力であり<sup>(13)</sup>, 定性的には Schmid 則で仮定する一軸降伏応力と, ナノインデンテーション法で得られる硬度とを比較することは可能である. また Schmid 則は, 単結晶を前提としているのに対し, 本研究で用いた TiN 配向薄膜は, X 線回折により, TiN(200)配向薄膜の TiN(111)ピークについて配向状態を調べた結果, 基板法線方向に配向してはいるが法線を軸にした回転に対しては等方的な多結晶であることが明らかになっている. しかし, Schmid 則で得られる $\sigma_y/k$ の比は基板法線方向を軸とした回転に対しては不変であることから, 基板法線方向の結晶方位が揃った TiN 配向薄膜に应用することは妥当であると考えられる.

表 4 に示されるように,  $\sigma_{y[001]}:\sigma_{y[111]}$ の値は, 仮定したすべり面によって異なる. ここで,  $\cos\phi=0$ となる組み合わせでは, 仮定した印加方向の荷重に対してはすべりが生じないため,  $\sigma_y/k$ が無限大の値をとる. 一方, 表 2 に示されるように, ナノインデンテーション法により得られた硬度の比は,  $H_{(200)}:H_{(111)}=1.67:1$ である. 実測の硬度比 $H_{(200)}:H_{(111)}$ が理論降伏応力比 $\sigma_{y[001]}:\sigma_{y[111]}$ を反映していると考えれば, 表 4 から分かるように, 矛盾しないすべり系は $\{100\}<110>$ のみである. ただし, ナノインデンテーション法では, 一軸方向の降伏応力が支配的ではあるが他の方向の降伏応力も関与するため, 硬度の比は有限の値をとるものと考えられる.

以上のことから, TiN 結晶の主なすべり系は $\{100\}<110>$ である可能性が高いと推測できる.

3.4 破壊機構の考察 図 2 に示されるように, 圧痕周囲では脆性破壊によるクラックが生じていることが分

(a)



(b)

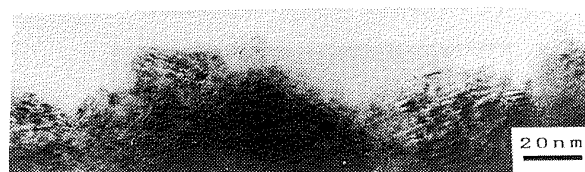


Fig. 5 TEM images of the intergranular fracture of TiN (200) thin film

(a) TEM image (b) HR-TEM image

かる. 本研究では, クラックを詳細に観察することにより, 破壊状態に関する考察を試みた.

Si 基板上に形成された TiN(200)配向薄膜に圧子を 500 mN の荷重で押し込んだ試料について, 透過型電子顕微鏡による観察を行った. その結果を, 図 5 に示す. 破面には明らかに結晶粒の形状を留める凹凸が観察され, へき開面は見られないことが分かった. このことから, TiN の破壊形態は, 結晶粒内のへき開割れではなく, 粒界割れによって生じるように見受けられた.

#### 4. 結 論

本研究では, イオンビーム支援蒸着法を用いて形成された TiN(111)および(200)配向薄膜の硬度を, ナノインデンテーション法で評価し, その結果から TiN の変形状態について考察した.

(1)ナノインデンテーション法において, TiN 結晶は塑性変形し, また(111)配向薄膜では(200)配向薄膜に比べ顕著な変形が生じることが観察された.

(2)TiN の硬度の異方性は, 塑性変形における結晶学的異方性により説明され, そのすべり系は $\{100\}<110>$ である

可能性が極めて高いことが分かった。

(3) ナノインデンテーション法において生じる TiN の脆性破壊は、へき開破壊ではなく、粒界破壊によって生じるように見受けられた。

## 文 献

- (1) Yamaguchi T., Yamaoka T., Yashiro K. and Sobue S.,  
J. Appl. Phys. **78**(1995)2385-2391.
- (2) J. J. Gilman, Acta Metallurgica **7**(1959)608-613.
- (3) U. C. Oh and J. H. Je, J. Appl. Phys. **74**(1993)1692-1696.
- (4) L.-J. Meng and M. P. Santos, Surf. Coat. Technol. **90**(1997)64-70.
- (5) H. H. Yang, J. H. Je and K. B. Lee, J. Mater. Sci. Lett. **14**(1995)1635-1637.
- (6) Kiuchi M., Chayahara A., Horino Y., Fujii K., Satou M. and Ensinger W., Appl. Surf. Sci. **60-61**(1992)760-764.
- (7) 林, 松室, 村松, 神崎, 高橋, 山口, 精密工学会誌, **65**(1999) 掲載予定.
- (8) 松室, 渡邊, 林, 村松, 高橋, 材料 掲載予定.
- (9) Walter A. Backofen, Deformation Processing (Addison-wesley, Massachusetts, 1972) Chap.4, pp.72-75.
- (10) Muller P. and Kern R., Surface Science **301**(1994)386-398.
- (11) ゲ・ヴェ・サムソノフ, イ・エム・ヴィニツキー, 高融点化合物便覧, 日・ソ通信社, 1976, p304.
- (12) H. Oettel, T. Bertram, V. Weihnacht and R. Wiedemann, Proc. 5th Int. Symp. on Residual Stress, 1997, 924-930.
- (13) X. Cai and H. Bangert, Thin Solid Films **264**(1995)59-71.