

ナノインデンテーションを用いた極薄膜の密着性評価方法

梅村 茂^{a,*}, 古田 竜介^b, 松本 宏^c, 鎌田 智之^{a,d}, 丹羽 修^d, 廣野 滋^e

^a 千葉工業大学 工学部 (〒 275-0016 千葉県習志野市津田沼 2-17-1)

^b 千葉工業大学 工学部 [現所属: (株) ジャパンビバレッジ] (〒 275-0016 千葉県習志野市津田沼 2-17-1)

^c 千葉工業大学 大学院工学研究科 [現所属: ジャスコインターナショナル(株)] (〒 275-0016 千葉県習志野市津田沼 2-17-1)

^d (独) 産業技術総合研究所 (〒 305-8566 茨城県つくば市東 1-1-1)

^e JSW アフティ(株) (〒 192-0918 東京都八王子市兵衛 2-35-2)

Adhesion Characteristics Evaluation Method for Ultra Thin Films by Nanoindentation

Shigeru UMEMURA^{a,*}, Ryusuke FURUTA^b, Hiroshi MATSUMOTO^c, Tomoyuki KAMATA^{a,d}, Osamu NIWA^d and Shigeru HIRONO^e

^a Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology(2-17-1, Tsudanuma, Narashino, Chiba 275-0016)

^b Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology[Present: Japan Beverage Inc.](2-17-1, Tsudanuma, Narashino, Chiba 275-0016)

^c Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology[Present: JASCO International Co., Ltd](2-17-1, Tsudanuma, Narashino, Chiba 275-0016)

^d National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST)(1-1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8566)

^e JSW-Afty Corporation(2-35-2, Hyoue, Hachioji, Tokyo 192-0918)

Keywords : Adhesion, Nanoindentation, Pop-in, Hardness, AFM

1. 緒 言

薄膜をトライボロジー分野に応用する場合、薄膜には、一般論として、耐摩耗性に優れていること、相手材の性質にもよるが低摩擦特性であること、潤滑剤を保持できること等の機能が求められるが、これらは薄膜が下地に密着していることが前提である。薄膜の密着性を評価する方法はさまざまな方法があり¹⁾、中でもスクラッチ法²⁾は多用されている。薄膜の膜厚がナノメートルスケールの領域になってくると密着性の評価方法も限られ、現状では、原子間力顕微鏡(AFM)によるスクラッチ法^{3),4)}が適していると考えられている。一方、薄膜の硬さ測定にはナノインデンテーションが広く用いられるようになってきた。ナノインデンテーション測定における圧子の荷重と押し込み深さの関係では、とくに負荷時の関係(以下、これを負荷曲線と省略する)において、pop-inと呼ばれる負荷曲線のわずかな傾き減少が観察される場合がある。これまでに、カーボン系薄膜で pop-in が観察された試料では、AFM によって圧痕に微細なクラックが観察された報告もあり⁵⁾、pop-in は薄膜のはく離と何らかの関係にあると考えられる。そこで、ナノインデンテーションにおける pop-in と密着性の関係を明らかにするため、成膜条件の異なるチタンドープカーボン薄膜に対してナノインデンテーション測定を行い、合わせて、AFM スクラッチ試験も行って、両者の結果を比較した。検討にあたり、ナノインデンテーションにおける pop-in は微小で判別し難い場合があるため、本報

では、ナノインデンテーション測定における圧子の荷重(L)と押し込み深さ(H)の関係から、荷重を押し込み深さで微分した dL/dH データを求め、これによって pop-in 発生の判定を行った。

2. 方 法

ナノインデンテーション測定における pop-in 発生荷重と薄膜の密着性の関係の検討のため、最初に著しく密着性が劣る金薄膜試料で予備実験を行い、次に成膜条件を変えたチタンドープ薄膜に対して、ナノインデンテーション測定および AFM スクラッチ試験を行い、両者の結果を比較した。

2. 1 試 料

2. 1. 1 金薄膜

減圧空気をスパッタガスに用いるイオンスパッタ装置(走査2次電子顕微鏡用試料の帯電防止薄膜形成のためによく使われる装置である)で、シリコン基板上で金薄膜を 20 nm 形成した、この金薄膜の密着性は非常に低く、この薄膜を純水中で超音波洗浄を行ったところ、洗浄開始から約1分で薄膜ははく離した。このような薄膜でもこの薄膜は保管中に基板からはく離することはなく、ナノインデンテーション測定は可能であった。

2. 1. 2 チタンドープカーボン薄膜

高周波(radio frequency)スパッタ法(以下、RFスパッタ法と称す)で、シリコン基板上に、膜厚が20 nmでドープ濃度24 at.%のチタンドープカーボン薄膜を基板温度が200℃および室温の場合の2種の条件で形成した。このときの成膜条件は成膜時の圧力が1 Pa、RFパワーは実効値で200 Wとした。

* E-mail : umemura.shigeru@it-chiba.ac.jp

2. 2 薄膜の評価

薄膜のナノインデンテーション測定には、連続剛性測定方式の装置⁶⁾とダイヤモンドのバーコビッチ形圧子を用いた。ナノインデンテーション測定における pop-in 発生荷重を明確にするため、荷重(L)と押し込み深さ(H)の関係において荷重を押し込み深さで微分し、これに適切な係数をかける操作を行った。これにより、pop-in の発生状況の判断が容易になった。この微分データ dL/dH を負荷曲線のデータに重ね合わせ、pop-in 発生荷重を求めた。

また、上記の2種チタンドープカーボン薄膜に対して、ダイヤモンド探針を用いてスクラッチ試験を行った。スクラッチ時の荷重は $40 \mu\text{N}$ および $60 \mu\text{N}$ とし、スクラッチ回数は2回とした。スクラッチ後は同一探針を用いて荷重 $4 \mu\text{N}$ でスクラッチ部の形状測定を行い、スクラッチ痕深さを測定した。

3. 結果と考察

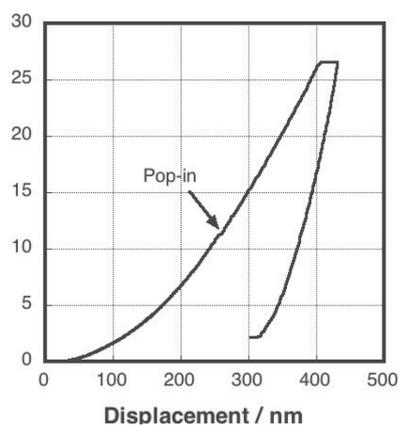
3. 1 金薄膜のナノインデンテーション測定

図1(a)に密着性悪い金薄膜のナノインデンテーションにおける、荷重(L) - 押し込み深さ(H)の関係を、図1(b)に負

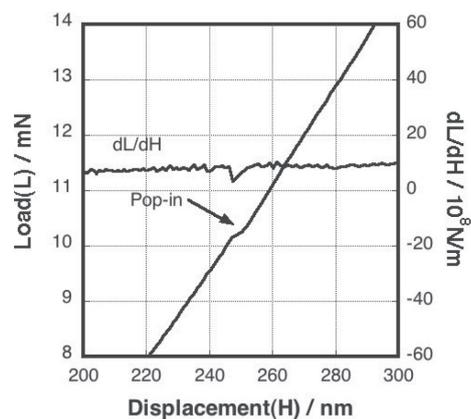
荷曲線で pop-in が発生した近辺の拡大図と、微分データ dL/dH を示す。図1(a)の負荷曲線には明確に pop-in 発生が見られる。負荷曲線で pop-in 発生箇所では負荷曲線の傾きが減少しており、このことは、pop-in 発生箇所では圧子荷重の増加に対して圧子の押し込み深さの増加量が、pop-in 発生直前に比べて大きくなっていることを示している。これは圧子押し込みによって薄膜と基板の界面ですべりないしはく離が生じたためといえる。このことは、薄膜が延性的かつ膜厚が厚くない限り、pop-in 発生現象を薄膜の密着性と関係付けることができる可能性を示している。

3. 2 チタンドープカーボン薄膜のナノインデンテーションと AFM スクラッチ試験の結果

図2(a), (b)に、それぞれ基板温度が 200°C および室温の場合の 24 at.% チタンドープカーボン薄膜の荷重(L) - 押し込み深さ(H)の関係および微分データ dL/dH を示す。両者とも負荷曲線に pop-in が見られ、その発生箇所は微分データ dL/dH と照らし合わせるとより明確になる。基板温度が 200°C および室温の場合の薄膜の pop-in 発生荷重はそれぞれ 14 mN 、 25 mN であった。

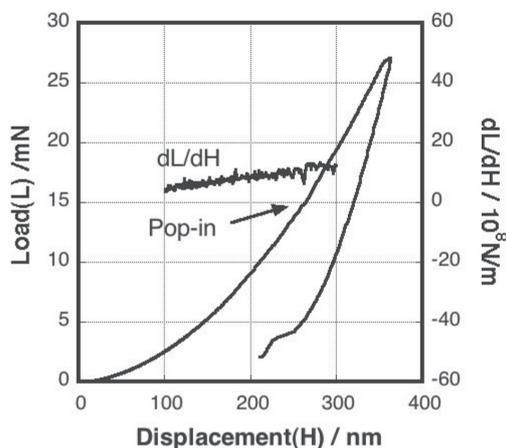


(a) Load(L) versus indenter displacement(H) and dL/dH relationship

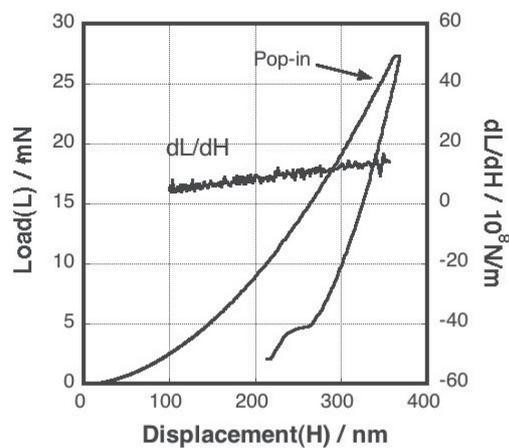


(b) Enlarged view of the pop-in region

Fig. 1 Load (L) versus indenter displacement (H) and dL/dH relationship for Au thin films of 20 nm thickness.



(a) Deposition for 200°C substrate



(b) Deposition for RT substrate

Fig. 2 Load (L) versus indenter displacement (H) and dL/dH relationship for 24 at.% Ti-doped carbon thin films of 20 nm thickness.

次に、2種のチタンドーパカーボン薄膜のAFMスクラッチ試験結果を pop-in 発生荷重とともに表1に示す。基板温度が室温の薄膜のスクラッチ痕深さは、スクラッチ荷重が40 μN および60 μN の場合、それぞれ1.4 nm, 2.4 nmと膜厚に比して非常に浅い。これに対し、基板温度が200 $^{\circ}\text{C}$ の薄膜のスクラッチ痕深さは、それぞれが6.6 nm, 45 nmと、荷重40 μN の場合のスクラッチ痕深さは膜厚の1/3程度であるのに対し、荷重60 μN の場合のスクラッチ痕深さは基板まで達した。筆者らは、極薄膜のAFMスクラッチ試験において、スクラッチ痕深さが膜厚の約1/5までは荷重とスクラッチ痕深さの関係は薄膜固有の硬さを表し、スクラッチ痕深さが膜厚の約1/5を超えた領域では薄膜の密着性の影響が現れてくると考えている⁴⁾。また、2種の薄膜のチタンドーパ濃度は同一であっても、成膜時の基板温度は異なるため膜質も同一とはいえない。ただ、基板温度が200 $^{\circ}\text{C}$ の薄膜のスクラッチ痕深さは膜厚の1/3程度に留まっていること、荷重60 μN の場合のAFMスクラッチ痕深さは両者の薄膜で極端な差があることを考え合わせると、硬さに関しては、基板温度が200 $^{\circ}\text{C}$ の薄膜は基板温度室温の膜に比べてやや軟質であり、むしろ、両者で密着性に大きな差があると判断できる。これらと pop-in 発生荷重を比べると、pop-in 発生荷重が高い薄膜の方が密着性は良いといえる。また、本報のチタンドーパ濃度以外のチタンドーパカーボン薄膜においても、基板温度200 $^{\circ}\text{C}$ と室温の薄膜で、pop-in 発生荷重、AFMスクラッチ痕深さは表1に示した結果と同様な結果が得られている。

Table 1 Summary of the results of nanoindentation and AFM-based scratch wear test for 24 at.% Ti-doped carbon thin films.

Substrate temperature at the thin films deposition		200 $^{\circ}\text{C}$	RT
Pop-in load in loading curve at nanoindentation		14 mN	25 mN
Scratch wear depth in AFM-based nanowear test	Load: 40 mN	6.6 nm	1.4 nm
	Load: 60 mN	45 nm	2.4 nm

以上のように、ナノインデンテーションにおける pop-in 発生荷重とAFMスクラッチ試験結果を考え合わせると、pop-in 解析は、評価対象が膜厚は同一で硬さも大差ない薄膜試料の密着性の比較、相対的な評価には使用可能と考えられる。

4. 結 言

ナノインデンテーションを用いた極薄膜の密着性評価方法確立のため、ナノインデンテーションにおける圧子の荷重と押し込み深さの関係に見られる pop-in に注目し、基板温度が200 $^{\circ}\text{C}$ および室温の条件で成膜した膜厚20 nmの24 at.%チタンドーパカーボン薄膜に対して、ナノインデンテーション測定およびAFMスクラッチ試験を行い、それらの結果を比較した。ナノインデンテーション測定結果の解析では、pop-in 発生時の荷重を明確にするため、荷重と押し込み深さの関係の微分データを用いた。AFMスクラッチ試験の結果から、基板温度200 $^{\circ}\text{C}$ で成膜した薄膜は基板温度室温で成膜した薄膜より、硬さはやや軟質であるが密着性は大きく劣るといえ、ナノインデンテーションにおける pop-in 発生荷重も基板温度200 $^{\circ}\text{C}$ の薄膜は基板温度室温の薄膜より小さい値が得られた。ナノインデンテーションにおける pop-in 発生荷重の大小が密着性良否に対応する結果より、pop-in 解析は、評価対象が膜厚は同一で硬さも大差ない薄膜試料の密着性の相対的な評価には使用可能と考えられる。

(Received August 29, 2014; Accepted September 27, 2014)

文 献

- 1) A. Kinbara; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, 710 (2012).
- 2) S. Baba, A. Kikuchi, A. Kinbara; *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**, 3015 (1986).
- 3) R. Kaneko, S. Oguchi, T. Miyamoto, Y. Andoh, S. Miyake; *STLE Special Publication, SP-29*, 31 (1990).
- 4) S. Umemura, Y. Andoh, S. Hirono, R. Kaneko; *IEICE Trans. on Electronics*, **E81-C**, 337 (1998).
- 5) S. Chowdhury, M. T. Laugier; *Nanotechnology*, **15**, 1017 (2004).
- 6) W. C. Oliver, G.M. Pharr; *J. Mater. Res.*, **7**, 1564 (1992).