

図 5-11から図 5-17に、第1章で示した式から求めた超微小硬さ  $HN$  と押し込み荷重との関係（但し、押し込み荷重は対数による表示）を示す。図 5-11は  $TiN$  膜厚さが  $0.05 \mu m$  の場合、図 5-12は  $0.1 \mu m$  の場合、図 5-13は  $0.2 \mu m$  の場合、図 5-14は  $0.5 \mu m$  の場合、図 5-15は  $1 \mu m$  の場合、図 5-16は  $2 \mu m$  の場合、図 5-17は  $5 \mu m$  の場合である。これから、 $TiN$  膜厚さが  $1 \mu m$  以下の場合には、超微小硬さ値は押し込み荷重が減少するに伴って急激に増大する傾向を示すことが分かる。本実験条件の範囲内においては、 $TiN$  膜厚さが  $1 \mu m$  以下の場合には、低押し込み荷重（約  $1gf$  以下）において超微小硬さ値は急激に増加するが、押し込み荷重の増加とともにある一定の値（基材の硬さ値）に漸近する傾向を示す。これに対して  $TiN$  膜厚さが  $2 \mu m$ 、 $5 \mu m$  の場合には、超微小硬さの値は多少の変動はあるものの、押し込み荷重依存性はほとんど認められないことが分かる。また、 $TiN$  膜厚さの違いによって超微小硬さの値が急激に増加し始める押し込み荷重が異なることが分かる。即ち、 $TiN$  膜厚さが薄くなる、例えば  $TiN$  膜厚さが  $0.5 \mu m$  の場合には、押し込み荷重が約  $1gf$  から超微小硬さの値が急激に増加しているのに対して  $TiN$  膜厚さが  $1 \mu m$  の場合には、約  $10gf$  から超微小硬さの値が急激に増加していることが分かる。このことは、 $TiN$  膜厚さが薄ければより基材の影響を受け、膜厚さが厚くなるに従って基材の影響を受ける割合が減少することを意味している。図 5-18に、同じ押し込み荷重における硬さ値と  $TiN$  膜厚さとの関係を示す。これから、押し込み荷重が小さな場合には、膜厚さによって硬さ値が大きく変動していることが分かる。また、膜厚さが薄い場合には、比較的安定した低硬さ値を示しているが、これは、押し込み深さが膜厚さよりも大きいことから基材の硬さ値を示しているものと考えられる。これに対して膜厚さが厚くなるに従って硬さ値は比較的安定した値を示す傾向があることが分かる。

本来、硬さは押し込み荷重の違いによって異なる値を示すということは好ましいことではないことを踏まえて考えると、以上の点から、 $TiN$  膜を超微小硬さによって評価する場合には、その膜厚さは  $2 \mu m$  以上になると荷重依存性がほとんど認められないことから、それ以上であることが望ましく、それ以下の膜厚さの場合には、膜自身の硬さ値だけではなく、基材の硬さをも含んだ硬さ値を示すことになる。即ち、本実験条件の範囲内において  $TiN$  膜を評価する場合には、膜厚さを  $2 \mu m$  以上、押し込み荷重は  $5gf$  以下が望ましいということが明らかになった。

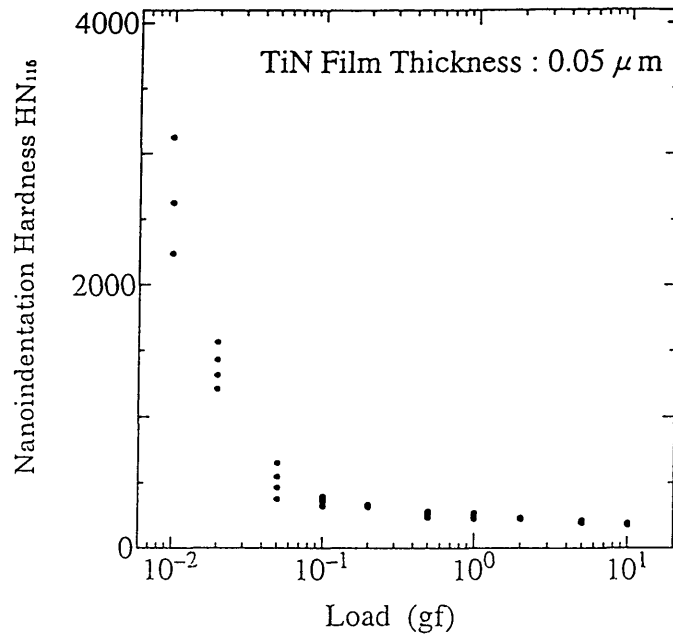


図 5-11 超微小硬さと押込み荷重との関係  
(TiN膜厚さが 0.05  $\mu\text{m}$ の場合)

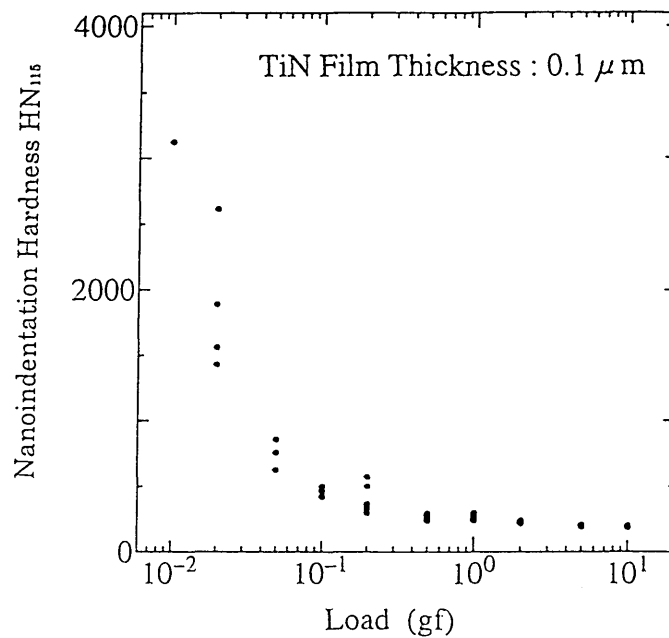


図 5-12 超微小硬さと押込み荷重との関係  
(TiN膜厚さが 0.1  $\mu\text{m}$ の場合)

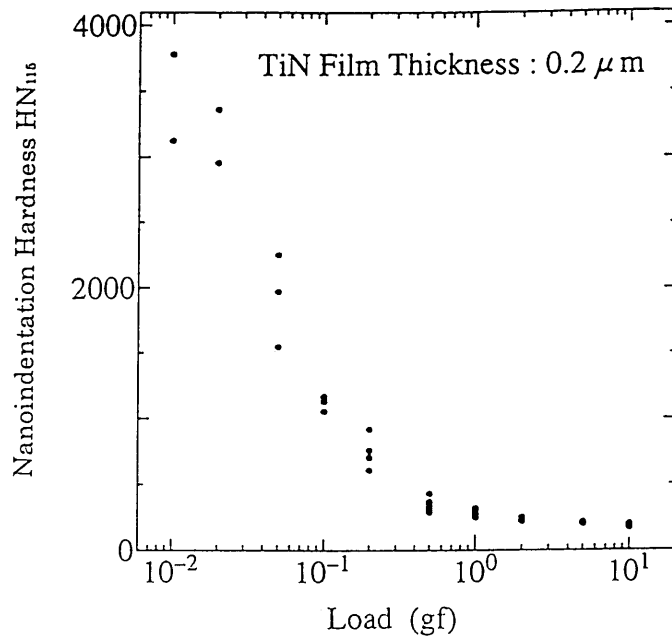


図 5-13 超微小硬さと押込み荷重との関係  
(TiN膜厚さが 0.2  $\mu\text{m}$ の場合)

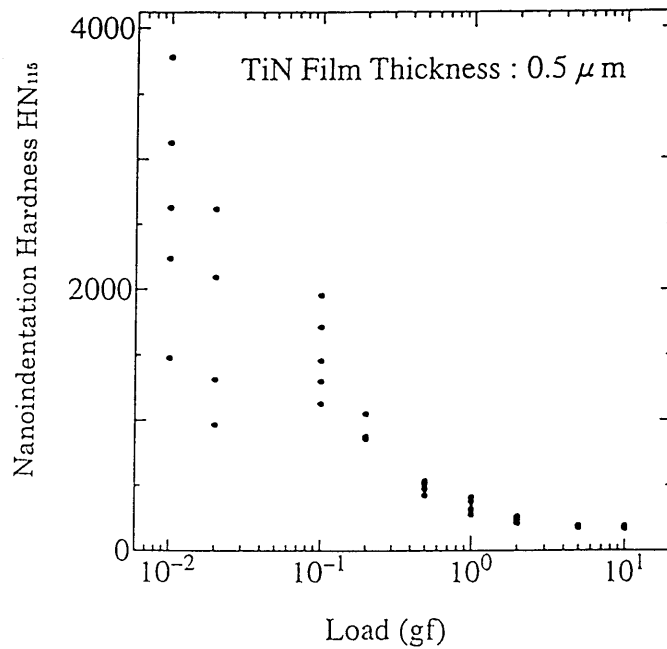


図 5-14 超微小硬さと押込み荷重との関係  
(TiN膜厚さが 0.5  $\mu\text{m}$ の場合)

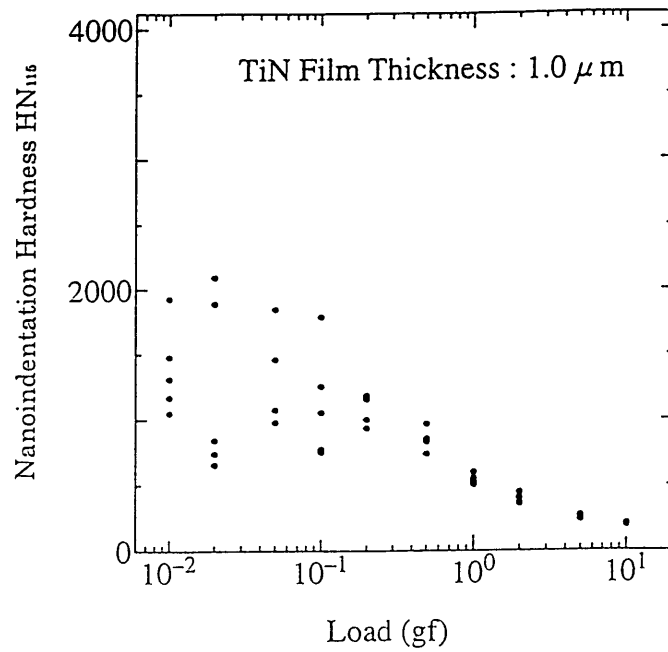


図 5-15 超微小硬さと押し込み荷重との関係  
(TiN膜厚さが 1  $\mu\text{m}$  の場合)

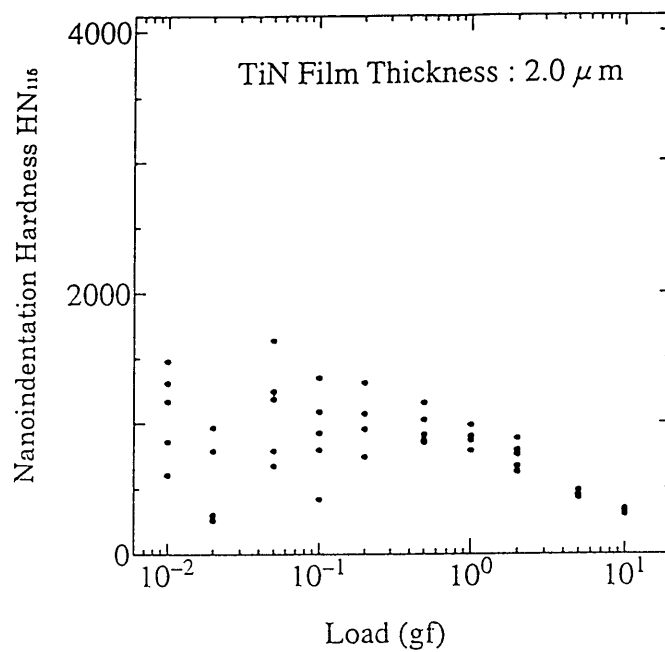


図 5-16 超微小硬さと押し込み荷重との関係  
(TiN膜厚さが 2  $\mu\text{m}$  の場合)



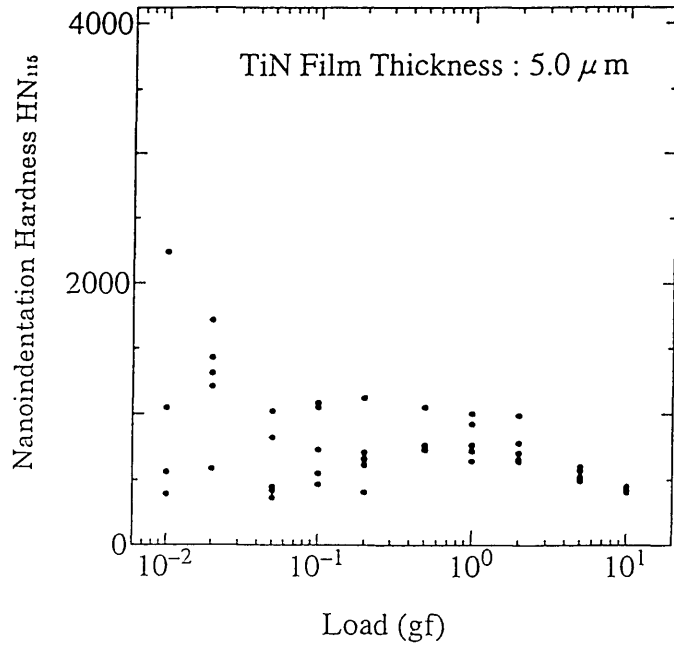


図 5-17 超微小硬さと押し込み荷重との関係  
(TiN膜厚さが 5  $\mu$ m の場合)

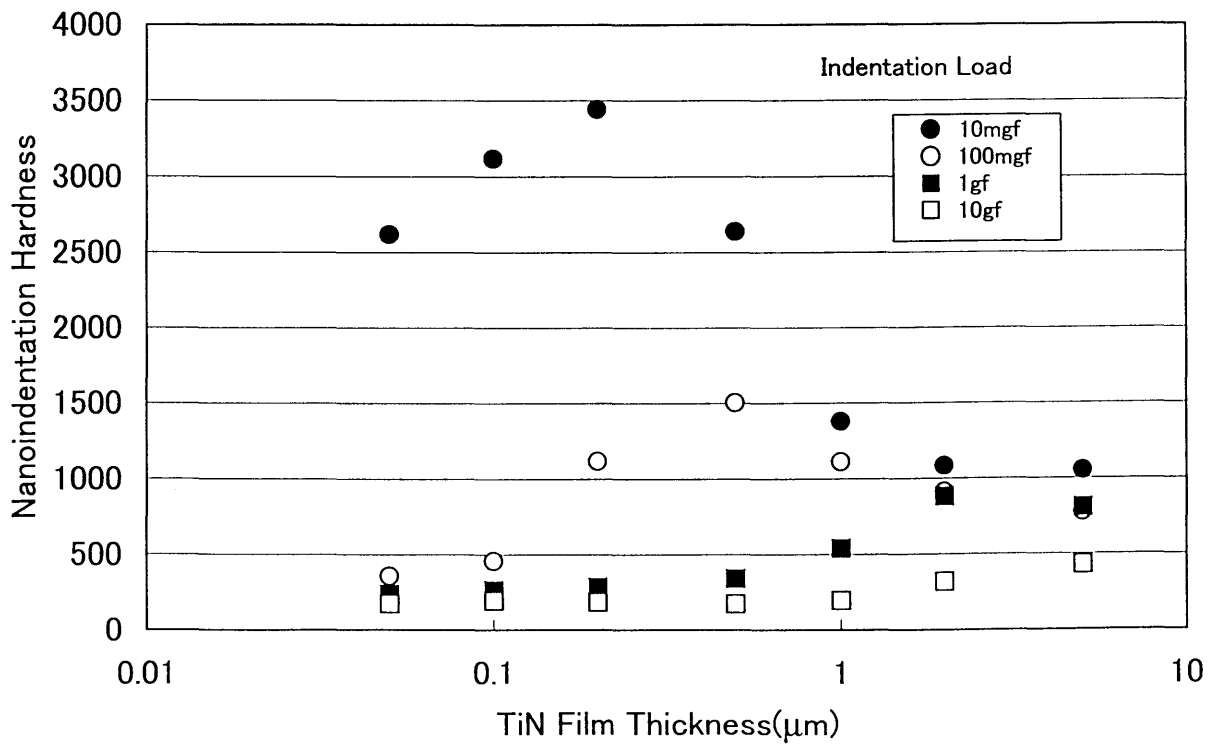


図 5-18 超微小硬さと膜厚さとの関係

硬さによって表面を評価する場合には、押し込み荷重と押し込み深さとの関係を正確に求めることも重要であるが、その時のくぼみの形状がどのような状態であるのかについて観察することも非常に重要である。ここでは、走査型電子顕微鏡によってくぼみの観察を行った。

図 5-19 から図 5-30 に、くぼみの電子顕微鏡写真 (SEM 写真) を示す。図 5-19 から図 5-21 は *TiN* 膜厚さが  $0.05 \mu\text{m}$  の場合、図 5-22 から図 5-24 は *TiN* 膜厚さが  $0.2 \mu\text{m}$  の場合、図 5-25 から図 5-27 は *TiN* 膜厚さが  $0.2 \mu\text{m}$  の場合である。また、押し込み荷重については、各々  $100\text{mgf}$  ( $0.2 \mu\text{m}$  のみ  $200\text{mgf}$ )、 $1\text{gf}$ 、 $10\text{gf}$  の 3 種類である。また、図 5-28 から図 5-30 に、*TiN* 膜厚さが  $1 \mu\text{m}$ 、 $2 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$  で押し込み荷重が  $10\text{gf}$  の場合のくぼみの SEM 写真を示す。

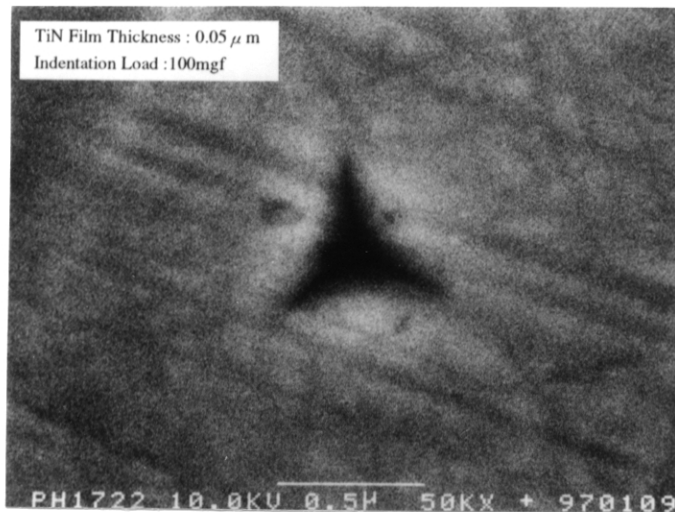


図 5-19 くぼみの SEM 写真  
(*TiN* 膜厚さ  $0.05 \mu\text{m}$ 、押し込み荷重  $100\text{mgf}$  の場合)

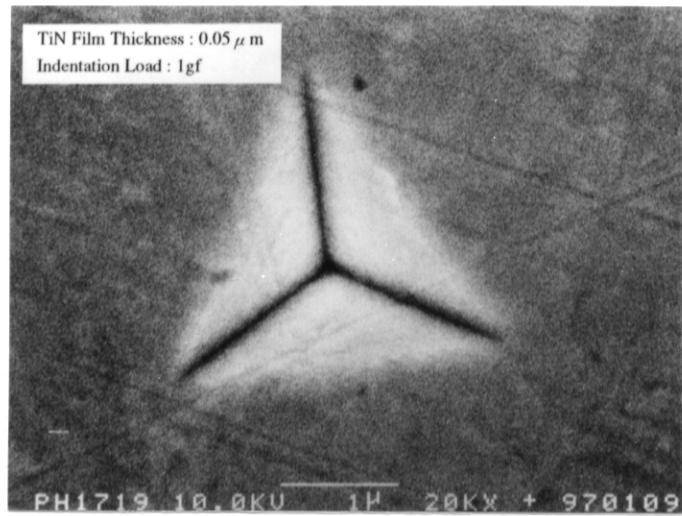


図 5-20 くぼみのSEM写真  
(TiN膜厚さ 0.05  $\mu$  m, 押込み荷重 1gfの場合)

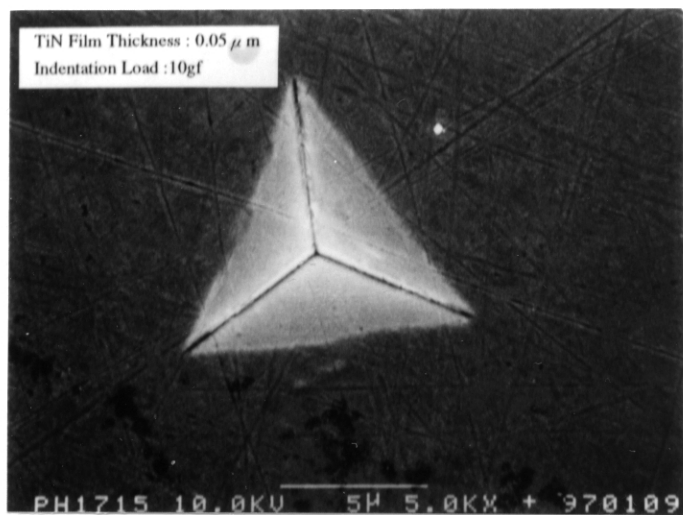


図 5-21 くぼみのSEM写真  
(TiN膜厚さ 0.05  $\mu$  m, 押込み荷重 10gfの場合)

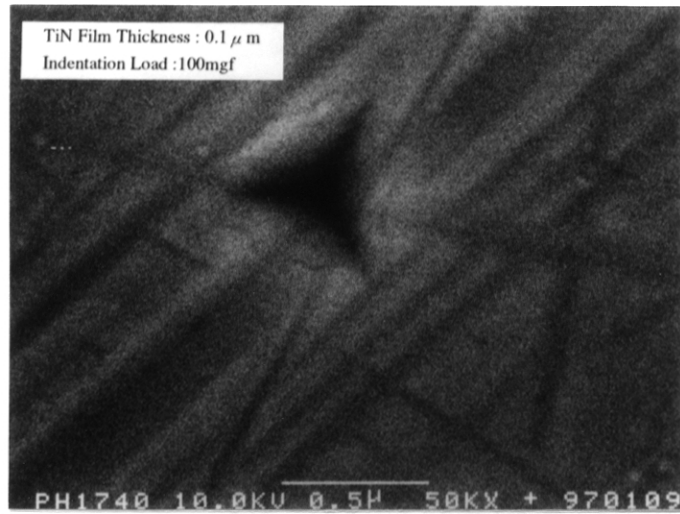


図 5-22 くぼみのSEM写真  
(TiN膜厚さ 0.1  $\mu$  m, 押込み荷重 100mgf の場合)

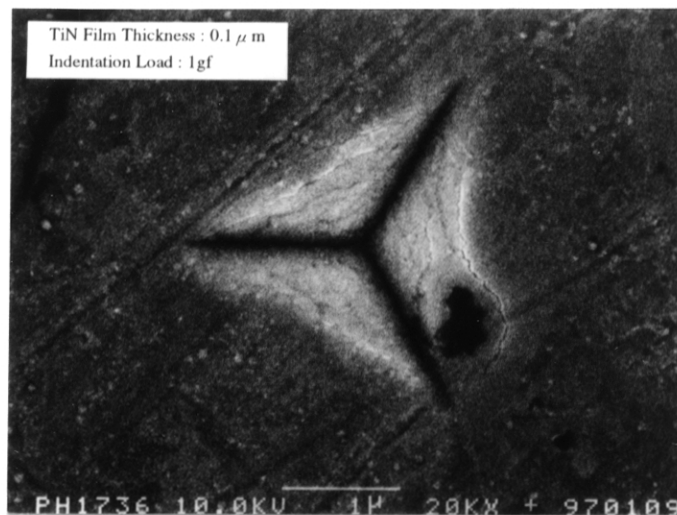


図 5-23 くぼみのSEM写真  
(TiN膜厚さ 0.1  $\mu$  m, 押込み荷重 1gf の場合)

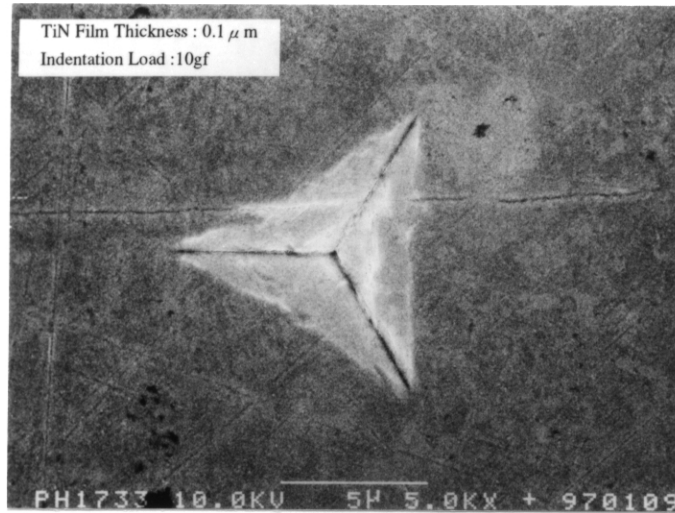


図 5-24 くぼみのSEM写真  
(TiN膜厚さ 0.1 μ m, 押込み荷重 10gf の場合)



図 5-25 くぼみのSEM写真  
(TiN膜厚さ 0.2 μ m, 押込み荷重 200mgf の場合)

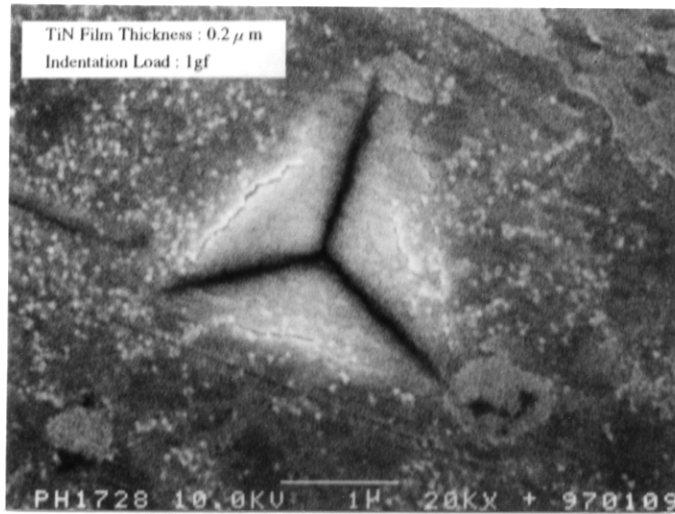


図 5-26 くぼみのSEM写真  
(TiN膜厚さ 0.2 μm, 押込み荷重 1gfの場合)

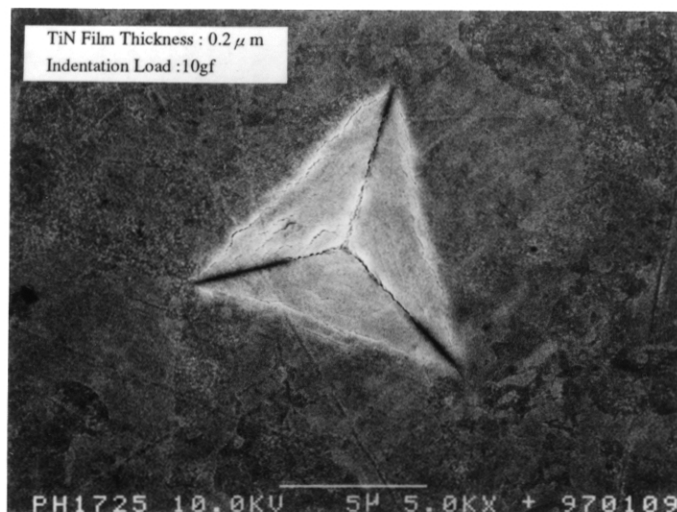


図 5-27 くぼみのSEM写真  
(TiN膜厚さ 0.2 μm, 押込み荷重 10gfの場合)

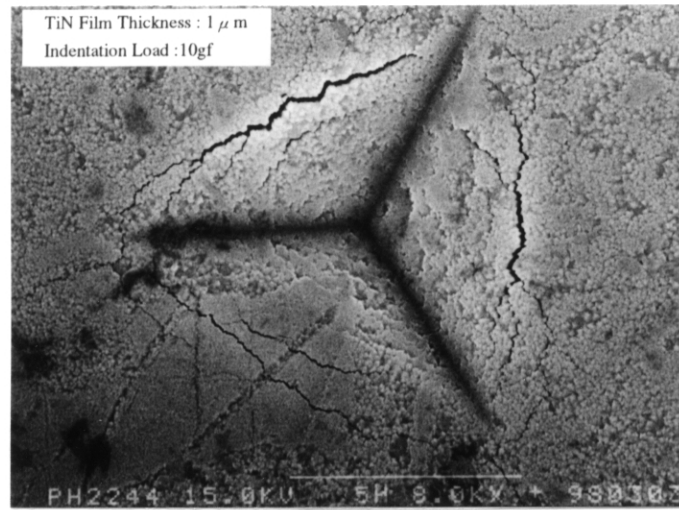


図 5-28 くぼみのSEM写真  
(TiN膜厚さ 1  $\mu$  m, 押込み荷重 10gf の場合)

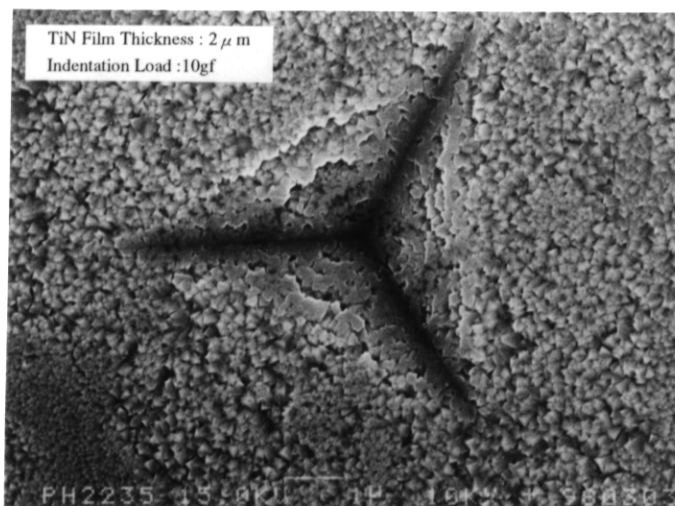


図 5-29 くぼみのSEM写真  
(TiN膜厚さ 2  $\mu$  m, 押込み荷重 10gf の場合)

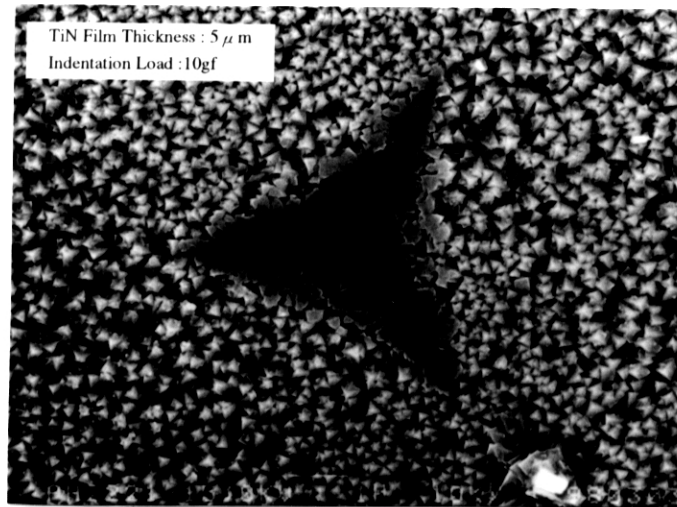


図 5-30 くぼみのSEM写真  
(TiN膜厚さ  $5 \mu\text{m}$ , 押し込み荷重  $10\text{gf}$  の場合)

以上の測定結果から、押し込み荷重と圧子の押し込み深さとの関係において、各TiN膜厚さでは、押し込み荷重の増加とともに圧子の押し込み深さ(最大押し込み深さ)も増加し、TiN膜厚さによらずに負荷時には、同様の特性線を示すことが分かる。この圧子の押し込み深さの測定値から最大 $10\text{gf}$ の押し込み荷重の場合であってもTiN膜を貫通してはいないということが予想される。

さて、これに関連してより高い押し込み荷重時にTiN膜がどのような挙動を示すのかについてくぼみの状態を把握するために、SEM(走査型電子顕微鏡)によってくぼみの観察を行った。

図 5-31にくぼみの形状のSEM写真を、また、図 5-32にEDX<sup>(5)</sup>(エネルギー分散型X線分光器)によるくぼみの成分分析のFeの分布マップを示す。このEDXは、試料から放出される特性X線のエネルギーを分析する方法によって分析を行うものである。この場合の押し込み荷重は $5\text{gf}$ 、TiN膜厚さは $0.5 \mu\text{m}$ の場合である。この分布マップでは、基材であるFeが表面に析出している場合にはマップ上に白点として表示されるが、この場合にはほとんど検出されていないことが分かる。このことから、TiN膜は貫通していないことが予想される。



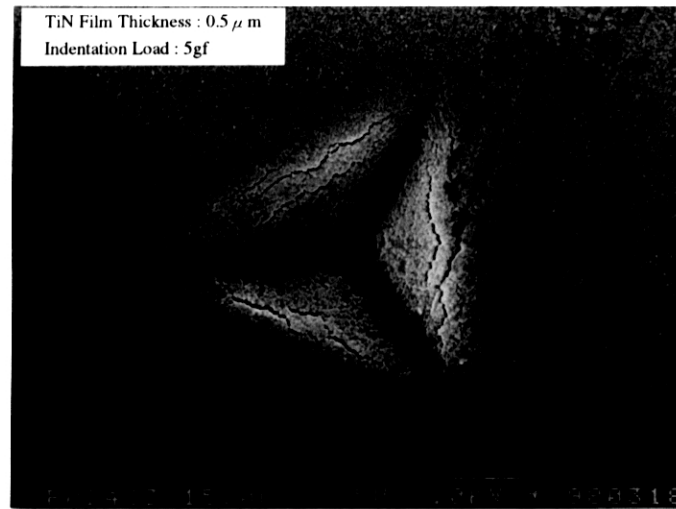


図 5-31 くぼみの形状のSEM写真  
(TiN膜厚さ 0.5 μm, 押込み荷重 5gf の場合)

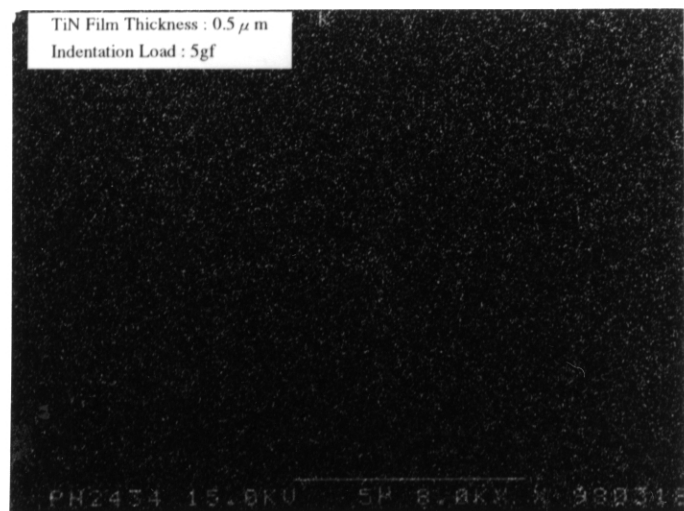


図 5-32 くぼみの成分分析による分布マップ  
(TiN膜厚さ 0.5 μm, 押込み荷重 5gf の場合)

図 5-33, 図 5-34 に, 押し込み荷重が 100gf,  $TiN$  膜厚さは  $0.5 \mu m$  の場合のくぼみの形状の SEM 写真と成分分析による分布マップを示す. この場合には, 分布マップから基材の  $Fe$  がくぼみの稜線に析出していることが確認される. このことから,  $TiN$  膜は圧子の押し込みによって  $TiN$  膜が破壊しているものと考えられる. また, 図 5-35, 図 5-36 に, 押し込み荷重が 100gf,  $TiN$  膜厚さが  $1 \mu m$  の場合のくぼみの形状の SEM 写真と成分分析による分布マップを示す. この場合にも,  $TiN$  膜厚さは  $0.5 \mu m$  の場合と同様に分布マップからくぼみの稜線に基材の  $Fe$  が析出していることが確認される. このくぼみの頂点付近を拡大した SEM 写真を図 5-37 に示す. また, その成分分析による分布マップを図 5-38 に示す. これから,  $TiN$  膜は完全に貫通していることが確認できる. 更に, くぼみの頂点付近を拡大した SEM 写真を図 5-39 に示す. これから, 柱状構造の  $TiN$  膜が破壊していることが確認される.

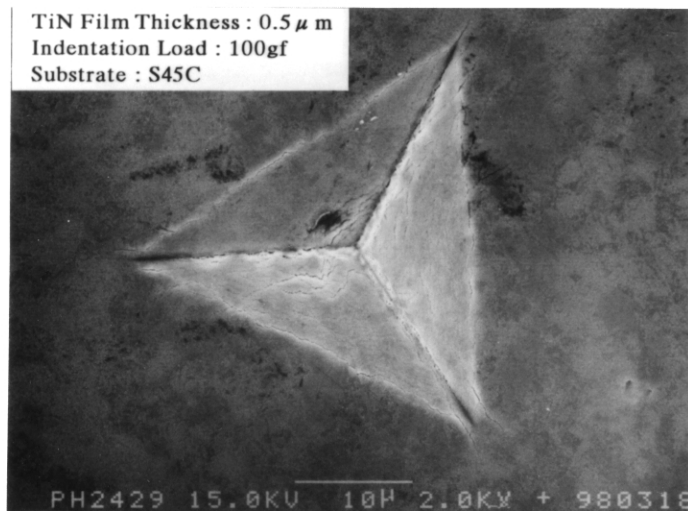


図 5-33 くぼみの形状の SEM 写真  
(押し込み荷重 : 100gf,  $TiN$  膜厚さ :  $0.5 \mu m$ )

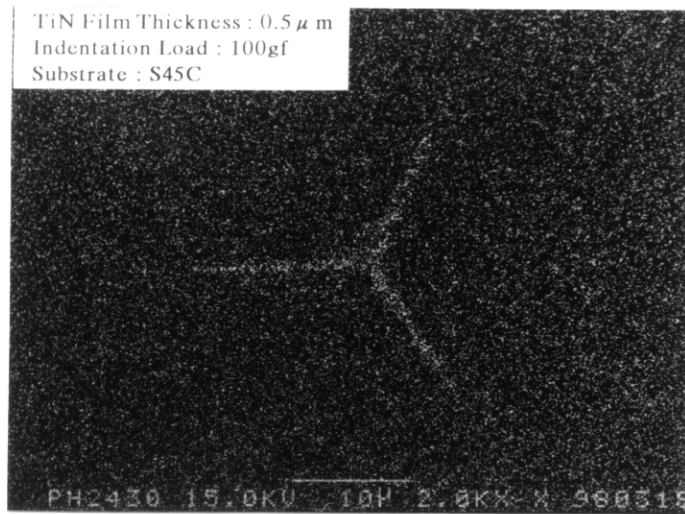


図 5-34 SEMによるくぼみの成分分析による分布マップ

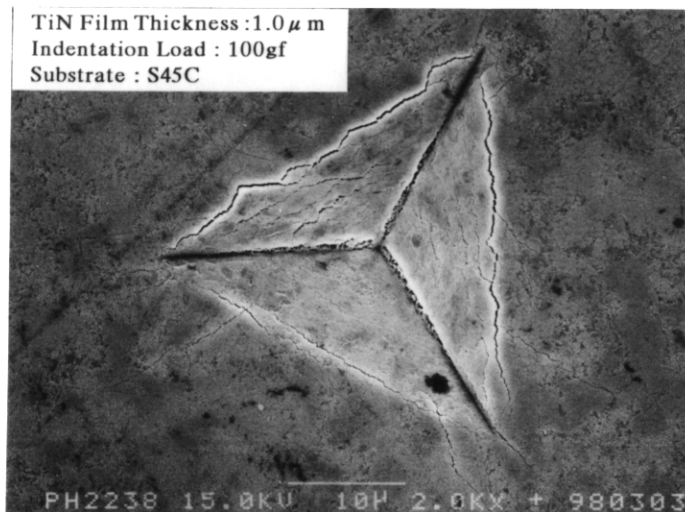


図 5-35 くぼみの形状のSEM写真  
(押し込み荷重 : 100gf, TiN膜厚さ : 1  $\mu$  m)

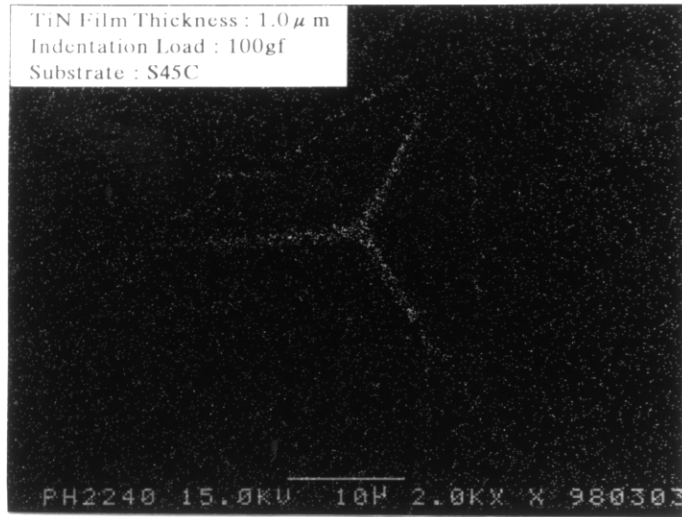


図 5-36 SEMによるくぼみの成分分析による分布マップ  
(押し込み荷重 : 100gf, *TiN*膜厚さ : 1  $\mu$  m)

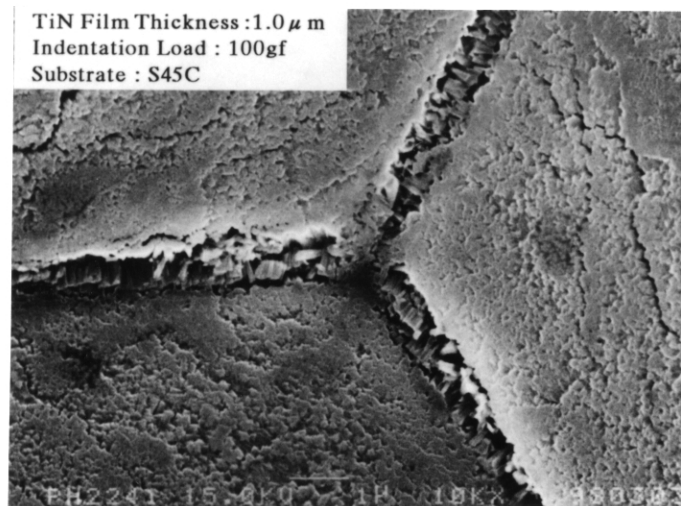


図 5-37 くぼみの頂点付近の拡大SEM写真  
(押し込み荷重 : 100gf, *TiN*膜厚さ : 1  $\mu$  m)

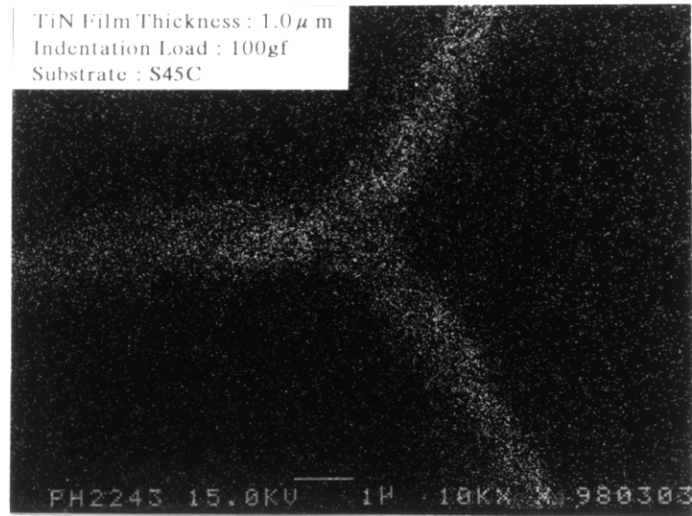


図 5-38 SEMによるくぼみの頂点付近の成分分析による分布マップ  
(押し込み荷重 : 100gf, TiN膜厚さ : 1  $\mu$  m)

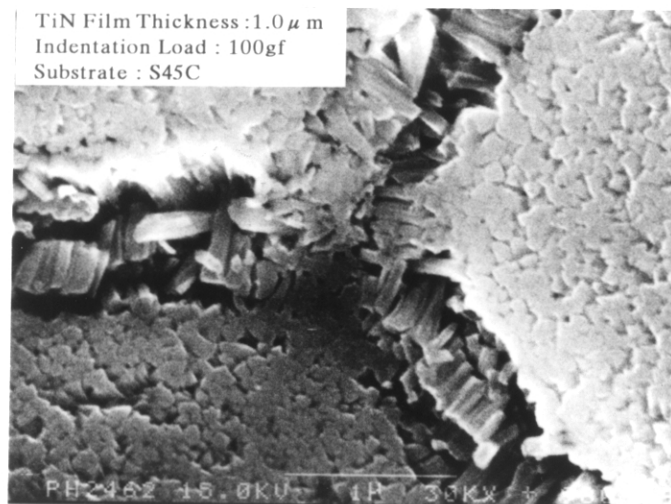


図 5-39 くぼみの頂点付近を更に拡大したSEM写真

## 5.1.5 圧子先端形状の影響

超微小硬さ試験の場合、圧子先端の形状が硬さ値に影響を及ぼすものと考えられるが、それを確認した例は皆無である。ここでは、第2章で示した圧子先端形状の異なった2種類の圧子を使用して、圧子先端の形状の違いが超微小硬さの値に影響を及ぼすのかについて検討を加える。

図 5-40から図 5-45に、押し込み荷重と圧子の押し込み深さとの関係を示す。図 5-40、図 5-41は  $TiN$  膜厚さが  $0.05 \mu m$  の場合、図 5-42、図 5-43は  $0.5 \mu m$  の場合、図 5-44、図 5-45は  $5 \mu m$  の場合である。尚、押し込み荷重は図 5-40、図 5-42、図 5-43が  $100mgf$ 、図 5-41、図 5-43、図 5-45が  $1gf$  である。また、図中には圧子先端形状が1) 未使用の理想的な形状に近い圧子から考えると圧子の中心軸方向にほとんど摩耗していない場合（図中には sharp tip として示す）と2) かなりの頻度で使用した圧子で、圧子の中心軸方向に約  $40nm$  摩耗している場合（図中には round tip として示す）について示してある。これから、押し込み荷重の増加とともに圧子の押し込み深さも増加し、sharp tip, round tip ともに同様の負荷 - 除荷特性線を示すが、押し込み深さについては sharp tipの方が round tipの場合よりも圧子が深く押し込まれていることが分かる。

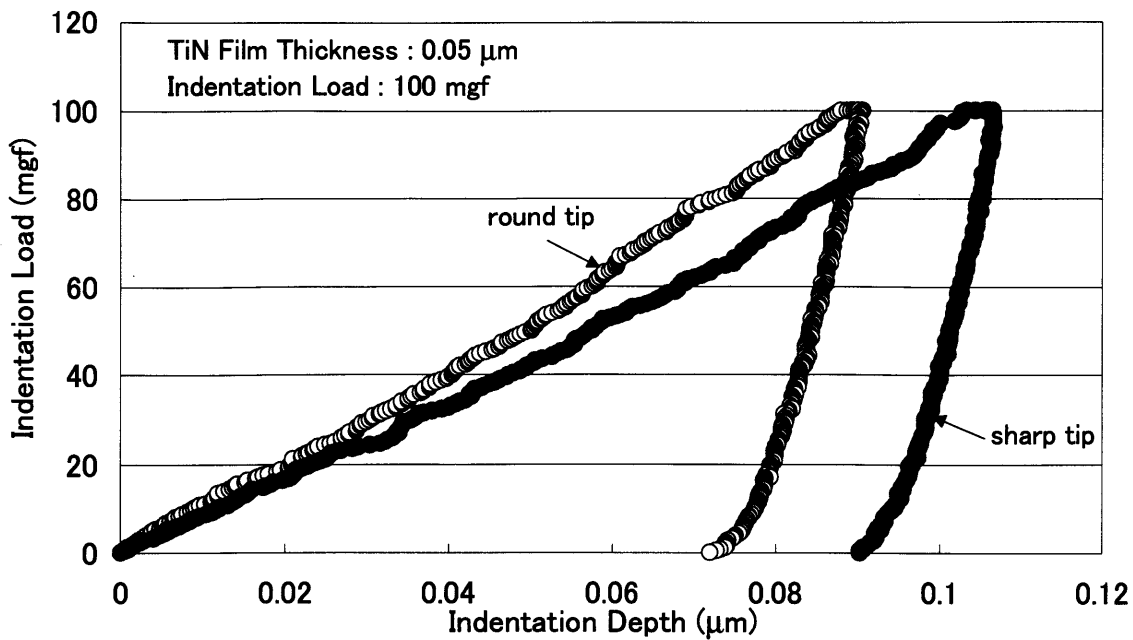


図 5-40 押し込み荷重と押し込み深さとの関係  
 (押し込み荷重 : 100mgf, TiN膜厚さ : 0.05  $\mu\text{m}$ )

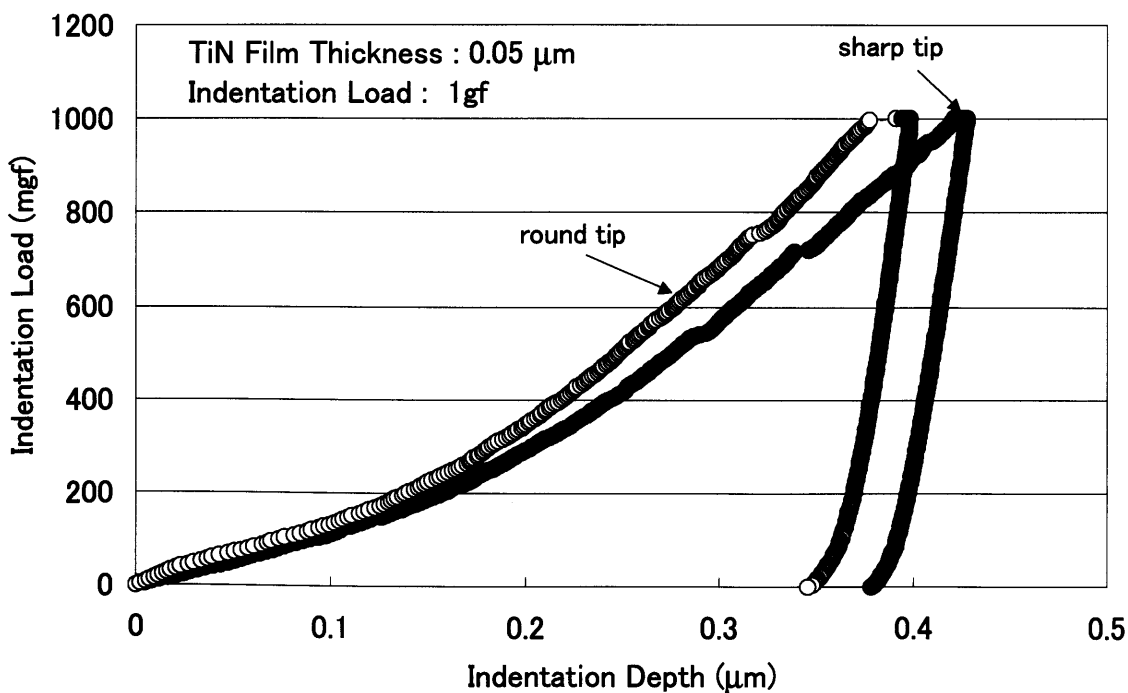


図 5-41 押し込み荷重と押し込み深さとの関係  
 (押し込み荷重 : 1gf, TiN膜厚さ : 0.05  $\mu\text{m}$ )

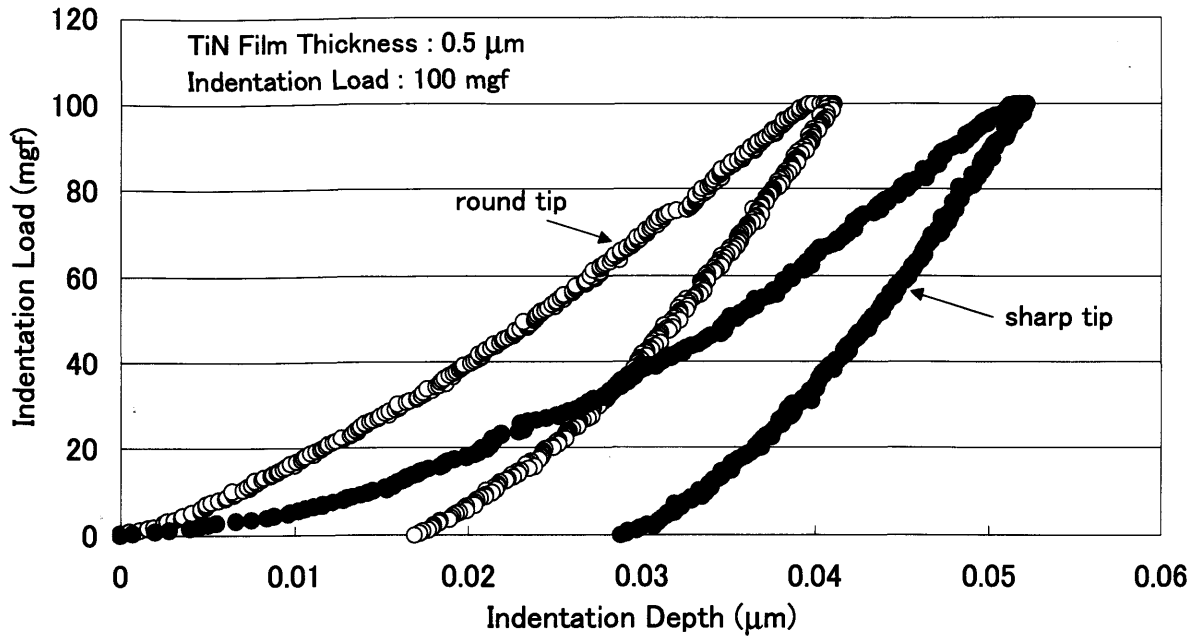


図 5-42 押し込み荷重と押し込み深さとの関係  
(押し込み荷重: 100mgf, TiN膜厚さ:  $0.5 \mu\text{m}$ )

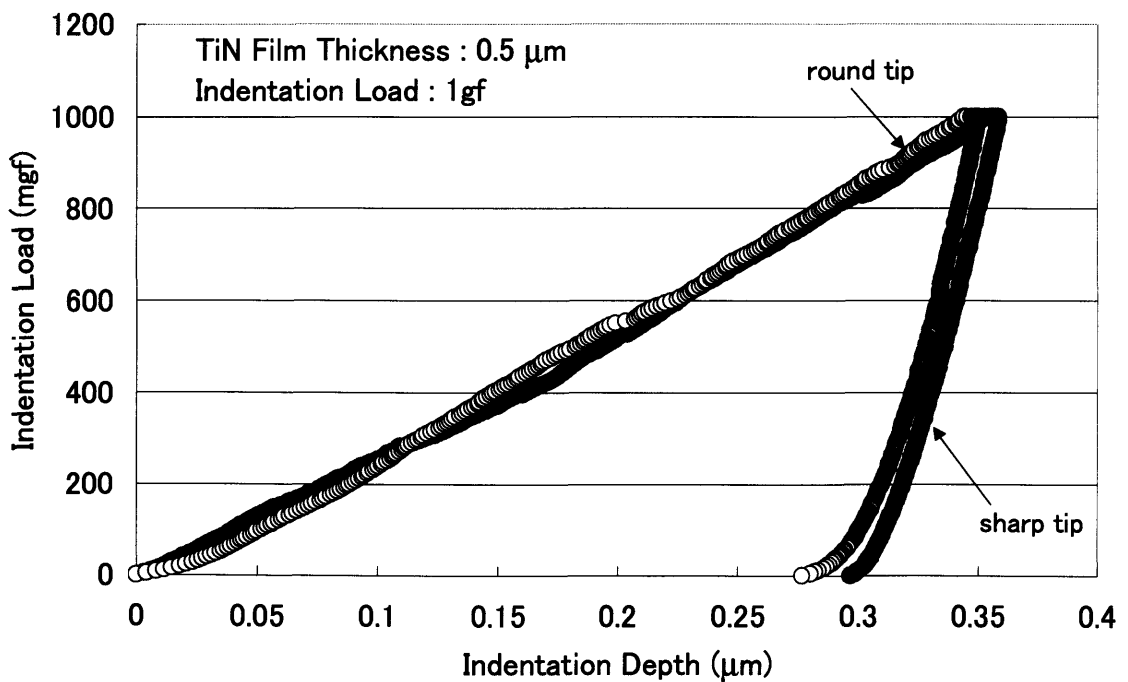


図 5-43 押し込み荷重と押し込み深さとの関係  
(押し込み荷重: 1gf, TiN膜厚さ:  $0.5 \mu\text{m}$ )



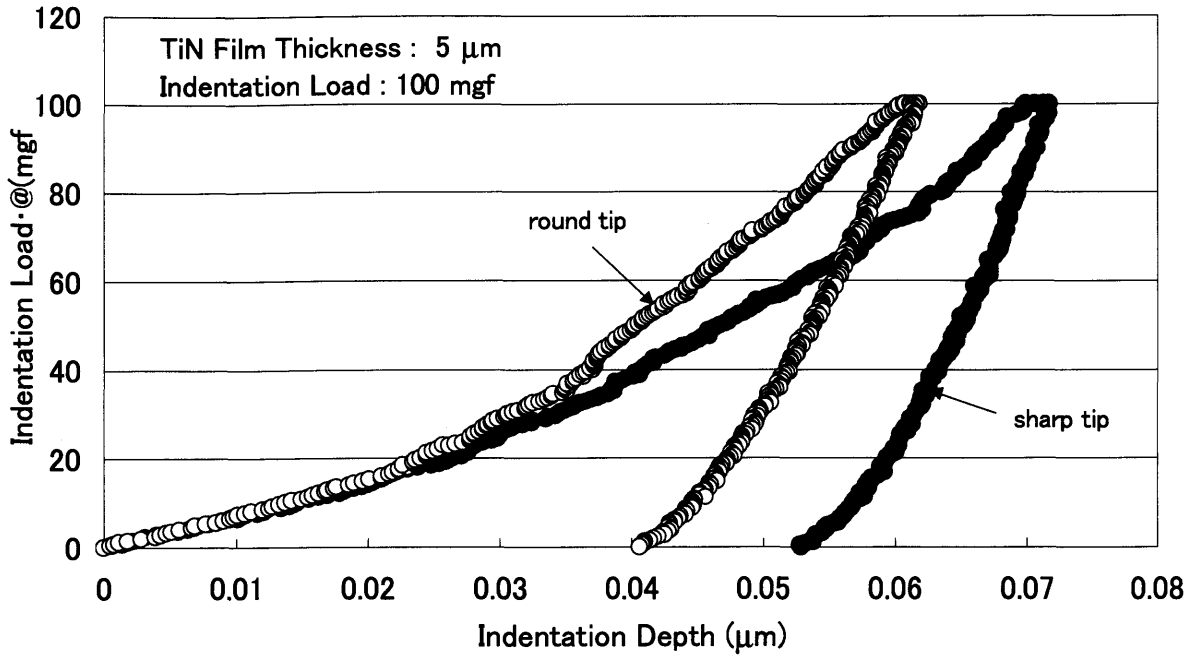


図 5-44 押し込み荷重と押し込み深さとの関係  
(押し込み荷重 : 100mgf, *TiN*膜厚さ : 5  $\mu\text{m}$ )

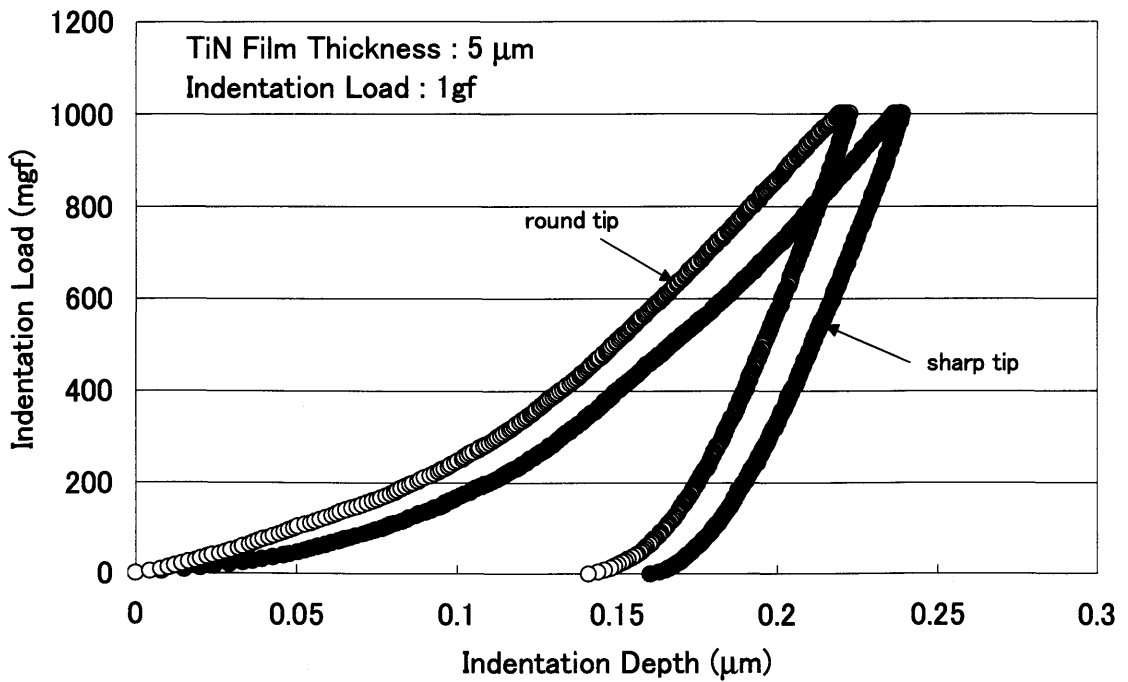


図 5-45 押し込み荷重と押し込み深さとの関係  
(押し込み荷重 : 1gf, *TiN*膜厚さ : 5  $\mu\text{m}$ )

図 5-46 に、第1章1.4節において定義した超微小硬さ  $HN$  と  $TiN$  膜厚さとの関係 (但し、 $TiN$  膜厚さは対数による表示) を示す。この場合の押し込み荷重は1gf である。これから、 $TiN$  膜厚さが増加するに伴って sharp tip, round tip ともに超微小硬さ  $HN$  の値は増加する傾向にあることが分かる。これは、 $TiN$  膜厚さが厚くなるに伴って基材から受ける影響が少なくなるためであると考えられる。また、sharp tip と round tip との場合を比較すると、超微小硬さは sharp tip の場合の方が round tip の場合よりも小さな硬さ値を示すことが分かる。これは、押し込み荷重と圧子の押し込み深さとの関係からも分かるように、sharp tip の場合の方が round tip の場合よりも圧子がより深く押し込まれているためである。即ち、圧子先端がより sharp であればある程、圧子はより深く押し込まれるということになる。その結果、硬さ値が小さな値を示すことになる。

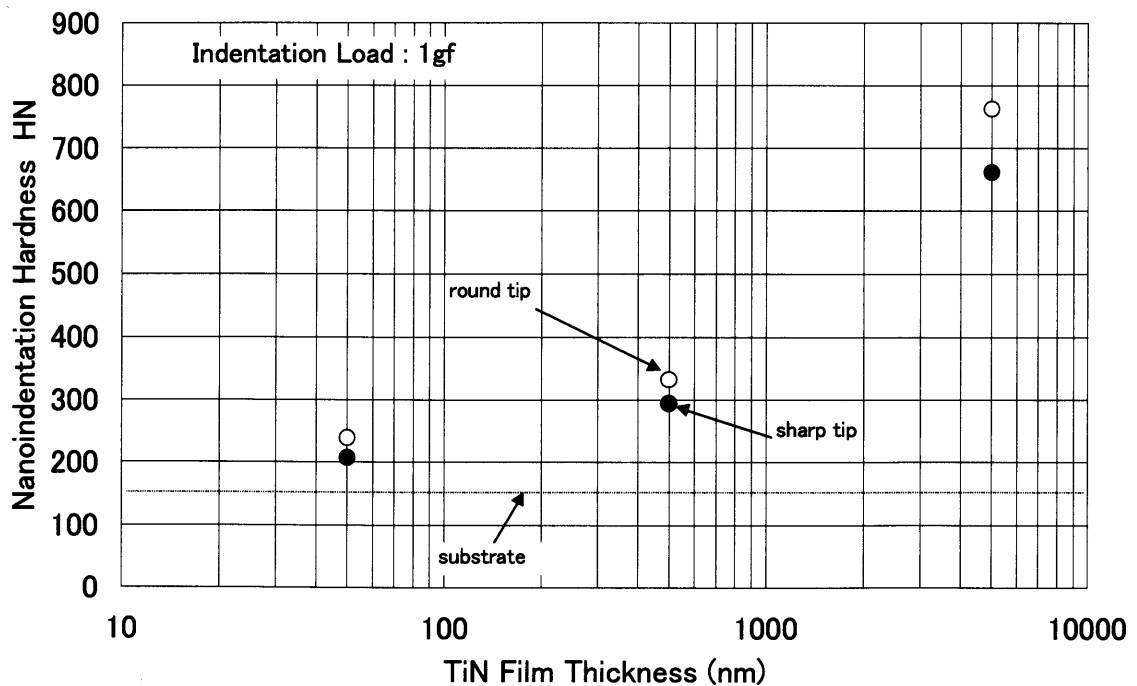


図 5-46 超微小硬さ  $HN$  と  $TiN$  膜厚さとの関係 (押し込み荷重 : 1gf)

## 5.1.6 まとめ

TiN膜の超微小硬さの測定結果をまとめると以下のようなになる。

- (1) TiN膜の超微小硬さの値は、TiN膜厚さが $2\ \mu\text{m}$ 以下の場合には、押込み荷重の減少に伴って増加する傾向にある。しかし、TiN膜厚さが $2\ \mu\text{m}$ 以上の場合には、それ以下の膜厚さと比較して超微小硬さの押込み荷重依存性はあまり認められない。
- (2) 本実験条件の範囲内においては、TiN膜を硬さによって評価する場合には、その膜厚さは $2\ \mu\text{m}$ 以上、押込み荷重は $5\text{gf}$ 以下であることが望ましいことを示した。
- (3) TiN膜厚さが $2\ \mu\text{m}$ の場合、押込み荷重が $10\text{gf}$ の場合のくぼみの内部にはくぼみの縁と平行に多数のクラックが発生していることがSEM観察から確認された。
- (4) 圧子先端形状の違いによって、超微小硬さの値に差異が生じることを確認した。一般的には、圧子先端形状がsharpな場合の方がroundな場合と比較して、より深く押込まれることから超微小硬さの値は小さくなる。
- (5) 圧子先端形状の違いによる超微小硬さ値の差異は、TiN膜厚さが厚くなるに伴って大きくなる傾向を示す。