銀 蒸 着 膜 の 内 部 応 力*

三谷 英機**・福良 二郎**

(昭和50年4月12日受理)

Internal Stress in Evaporated Silver Films

Hideki MITANI and Jiro FUKURA

(Department of Mechanical Engineering, Anan Technical College, Minobayashi-chō, Anan)

(Received April 12, 1975)

Thin silver films have been prepared by vacuum deposition on acetyl-cellulose foils. Internal stresses in these films have been measured by $\sin^2 \phi$ method of X-ray stress measurement after removing the substrates in methyl acetate. It has been found that large tensile stresses remained in substrate free films.

The stress is released as much as 1×10^9 dyn/cm² in air within 20 hours. The tensile stress increases with thickness up to 1500Å and become constant, dependent on the deposition rate.

The origine of the stress in the unbacked film is considered to be due to non uniformity of deformations in the film.

1. 緒 言

真空蒸着された金属薄膜には大きな内部応力が存在することは古くから知られている。その発生機構については、すでにいくつかの総合報告¹⁾²⁾ によくまとめられている。それ以後、島の結合成長が応力発生の一因であるとする木下³⁾ の説、蒸着初期において液相と固相の間に準安定な固相を仮定する Buckel⁴⁾ の説、表面層以下に埋め込まれた原子の緩慢な再配列によるとする Klockholm⁵⁾ の説、および結晶粒子の結合すなわち粒界の消滅によるとする Finegan ら⁶⁾ の説などが報告された。

いつれにせよこれらの説による内部応力は全て下地の蒸着膜におけるものであるから、もしその下地が除去されると応力はどうなるかという問題は興味がある。すなわち応力は回復されてしまうと考えるのが最初の予想であろうし、残留するとしてもその大きさは変化するであろう。本報ではその点を明らかにすることにより内部応力の原因を考察するために、下地がある場合とこれが除去された場合における銀蒸着膜の内部応力を測定したものである。

下地のない膜の応力を測定する際、一般に行なわれているような下地のたわみ量から計算する方法は当然無効

である。またX線回折法により格子面間隔を測定する方法⁷⁾⁸⁾ も広く行なわれているが、回折ピークのずれを観測するのみでは下地の有無による差異まで見分けるには精度上難点があろう。そのため、ここではX線応力測定法⁹⁾ を蒸着膜の応力測定に適用することを試みた。この方法は試料表面の法線方向およびこれと任意の角をなす方向における同一面間隔を比較するものであるから、表面方向の巨視的な平均応力として精度よく観測され、かつ格子欠陥による歪が相殺されるという利点がある。

その結果下地のない膜でもなお大きな引張応力が残留していることが判明した。そこで応力を膜厚および蒸着速度の関数として調べ、下地のない膜の応力の原因について考察する。

2. 実験方法

2.1 下地の除去

蒸着膜に張力が存在すると、そのままでも下地からはがれ、膜の下地面側を外側にして巻かれるという現象はしばしば観測されることである。故意に下地を除去させるためには、たとえば NaCl に蒸着した後これを水で溶解させる方法は、特に電子顕微鏡用試料として用いる場合にはごく普通に行なわれている。この際メッシュ等他のいかなる支持物の影響も受けることなく膜だけを引き上げる方法¹⁰⁾ も開発されている。あるいは加熱により昇

* 昭和49年10月10日 第35回応用物理学会学術講演会で講演

** 阿南工業高等専門学校機械工学科 (阿南市見能林町)

華する物質、または水溶性物質を加圧して表面をなめらかにし、これを下地として用いば加熱、水による溶解で下地は除去される¹¹⁾。ただしこの方法は下地表面の平面度に難点がある。またシリコン、雲母等一般に用いられる下地物質でも、水の表面張力¹²⁾や他の力学的な外力¹³⁾により膜をはがすこともできる。しかしそのような外力は膜自身の内部応力に影響を与えるので、応力測定用の試料としては適当でない。

そのため本研究では、下地のない膜の作製には次の方法を用いた。すなわち、まず厚さ 0.05 mm のアセチルセルロース箔を下地とし、この上に油拡散ポンプによる 5×10^{-5} Torr の真空中で 99.99% の銀を蒸着した。下地温度は常温で蒸発源からの距離は約 15 cm である。その後酢酸メチルによってアセチルセルロース箔を除々に溶解して単独膜とした。なお下地は下地付試料用のもの、下地を除去するためのもの、および繰り返し反射干

渉計で膜厚を測定するためのガラス板の 3 つを同じ場所に設置した。

2.2 測定原理

Fig. 1 において $x-y$ 面を試料表面とし、主応力を σ_1, σ_2 , および σ_3 , ひずみを $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ とする。試料表面の法線方向と任意の角 ϕ をなす方向の格子面間隔を d_ϕ とすれば、

$$d_\phi = \frac{1+\nu}{E} \sigma_\phi \cdot \sin^2 \phi \cdot d_0 + d_n \dots \dots \dots (1)$$

の関係がある⁹⁾。ここに ν, E はそれぞれ試料のポアソン比とヤング率、 d_0 は無応力状態における面間隔、 d_n は試料表面に垂直方向の面間隔を表わす。(1)式は $\sin^2 \phi$ に関して一次式であるから

$$M = \frac{1+\nu}{E} \sigma_\phi \cdot d_0 \dots \dots \dots (2)$$

とおくと M はこの直線のこう配を表わすことになる。ここで d_0 は普通 d_n で代用しても誤差は大きくないので、結局いくつかの ϕ 方向につき面間隔 d_ϕ を測定し、(1)式のこう配がわかれば(2)式により試料表面方向の応力が計算される。

このような測定を行なうため、ここでは **Fig. 2** に示すような機構をもつディフракトメーター¹⁴⁾を使用した*。Fig. 2 において、試料はその表面内にある水平軸 HH' のまわりに回転できるように特別の軸受で支持される。すなわちこの回転により ϕ を変えるため、測定される応力の方向は図中矢印で示したようになる。X線源は強度を上げる目的で焦点点として用いた。X線源から出たX線は垂直方向に幅をせばめられた水平スリットを通して試料表面の HH' 軸を中心として細長い長方形に照射される。

* この方法は側傾法とよばれている。

Fig. 1 The coordinate system used.

Fig. 2 Schematic diagram of stress measuring apparatus.

照射面積は縦2mm, 横10mmである。試料をHH'軸のまわりに回転させ ϕ を変えてもX線源, 試料表面および入射スリットは常に焦点円上に存在する。Fig. 3は実際に用いられたディフракトメータ部の外観図であり, 今Sにおける試料が ϕ 方向に傾いている状態である。なお単独膜については, Sにおけるガラス板上へ膜の上端のみを接着してつり下げた。

X線源としてCo-K α 線を35 KVP, 9 mAで使用すると, ブラッグ角がほぼ44.70°附近に(111)面の回折ピークが観測され, それ以外の角度ではピークは存在しなかった。なおCr-K α 線で同条件によると58°附近に, Cu-K α 線では38.0°附近にそれぞれ(111)面のピークが一枚所だけ観測されるのみである。Fig. 4はCo-K α 線による $\phi = 0$ における回折線図形であるが, 回折強度としてはこれが最も大きいので, 応力測定に際しては全てこの $2\theta \approx 44.70$ におけるピークを用いた。

このような低回折角を用いる場合, 普通のX線応力測定装置では精度上難点がある。なぜならBraggの条件式 $\lambda = 2d \sin \theta$ の両辺を微分して得られる式 $\Delta \theta = -\tan \theta \cdot \Delta d/d$ において, θ が小さい場合は格子面間隔の変化 Δd に対して回折角の変化 $\Delta \theta$ が小さくなるからである。しかし本測定においては定数計数によって回折線のピーク位置を放物線近似5点法¹⁵⁾により決めているため, 写真法の場合に見られるような人為的な誤差のはいる余地が少ないこと, また ϕ として0°, 20°, 30°, 40°, 45°の5点を取り, 最小二乗法で最適な直線を決定したことにより十分な精度を得ることが期待される。これと同種の応力測定機構は, すでに英, 福良ら¹⁴⁾が鋼のセメンタイト相中の応力測定に, またG, Lucasら¹⁶⁾はオーステナイト鋼の弾性係数の測定に採用し, 低角度でも高精度の結果を得ている。

Fig. 3 Diffractometer for X-ray stress measurement.

X: X-ray source and slit, G: G-M counter, S: Sample

Fig. 4 Diffraction profile of (111) peak at $\phi = 0$. X-Ray condition: Co-K α , 40 KVP, 10 mA.

Fig. 5 $d \cdot \sin^2 \phi$ diagrams of Ag film just after deposition.

3. 実験結果および考察

3.1 $\sin^2 \phi$ 線図

一例として膜厚1370 Åの試料における $\sin^2 \phi$ と ϕ 方向の面間隔の関係をFig. 5に示す。この図は蒸着直後の試料について測定されたものである。この $\sin^2 \phi$ 線図においては, グラフが右上りなら引張応力に対応することから本実験で作製した銀蒸着膜には引張り応力が存在し, その下地が除去されるとわずかに値が小さくなるが, それでもなお大きな引張応力が残留していることがわかる。(2)式にbulkの銀における E, ν を代入して計算したところによると, 下地がある場合の応力は $\sigma_\phi \approx 3.0$

$\times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$; 下地が除去された場合は $\sigma_{\phi} \approx 2.0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ となる。すなわち、下地が除去されたために膜が収縮する張力はこの差約 $1 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ だけであり、残りの部分はたとえば下地の bending 法では観測されないことになる。

3.2 応力の緩和

本実験では応力は全て大気中で測定されたため、空気による応力への影響を確かめておく必要がある。そのため膜厚の異なる数個の試料につき、大気中での応力の時間による変化を調べた。Fig. 6 に膜厚 1150 Å の膜についての結果を示す。他の試料についても全く同様の傾向がみられた。

全ての応力値は前述のような手順により測定計算を行なったものである。蒸着終了直後、試料を大気中へ取出して下地を除去すると、応力は $0.5 \sim 1 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ だけ減少した。その差を保ちながら下地のある場合、ない場合ともに応力はほぼ20時間以内で約 $0.5 \sim 1 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ だけ緩和し、あとは一定になることがわかった。完全に一定になったとみられる100時間後に下地を除去した場合でも、蒸着終了直後に除去したものと同様の値

Fig. 6 Stress relaxation. (I)

と傾向になることも確かめられた。

次に膜厚 2800 Å の別の試料について、蒸着が終了した後でもそのまま $5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ の真空状態に保って約40時間放置しておいた。これはもし大気中においてなら、応力は十分に緩和するとみなされる時間である。その後大気中へ取出した場合でも蒸着直後に取出した場合と同様の傾向を示して応力は緩和した。さらにこの試料を再び真空槽内に入れ、 $5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ で約30時間保持した後大気中へ取出して測定した。以上の結果を Fig. 7 に示す。すなわち応力は真空中では緩和せず、また一たん緩和した応力でも再び真空内に置くと完全にもとにもどることが確認された。

以上の事実から、応力の緩和は気体の可逆的な吸着が主な原因であると思われる。気体の種類、および吸着機構については緩和時間が非常に長いことを考慮して、後に述べる変形の異なる固い部分の存在と関連させて更に検討中である。

3.3 膜厚依存性

応力の時間的変化は下地のある場合、ない場合ともに同様の傾向を示すことがわかったが、これが膜厚との関係においてどうなるかを調べたのが Fig. 8 である。蒸着速度は約 9 Å/sec である。ここに、下地のある場合の大気中へ取出直後と緩和後、下地のない場合の取出直後と緩和後における応力と膜厚の関係はほぼ同様の傾向があることがわかった。すなわち、いずれの場合も応力は膜厚の増加とともに大きくなり、膜厚がほぼ 1500 Å 附近で一定になる。

このような応力-膜厚曲線におけるピークについては、蒸着初期におけるものの報告¹⁷⁾は多い。これらは島と島との結合に応力発生の要因があるとしてよく説明されている。しかし膜厚 1000 Å 以上にピークが存在する場合、原因は別であるのにこの点に関する報告は少ない。

Fig. 7 Stress relaxation. (II)

Fig. 8 The thickness dependence of the internal stress.

金原⁷⁾はX線回折による金蒸着膜について、加藤ら¹⁸⁾は基板の bending 法により銀蒸着膜について膜厚1000 ~ 1500 Åに応力のピークを観測しており、我々の結果とよく一致している。その説明として両者ともに、膜厚が1000 Åまでは結晶粒の大きさが増大し、1500 Å以上では一定になること、1000 Åまでは格子欠陥を多く含むこと（特に金原は膜に非晶質部分を含むことを主張している）を主としてあげている。

しかしながら、本実験に用いた測定法では緒言に述べた通り、格子欠陥による影響は試料表面に垂直な方向とこれと ϕ をなす方向とでは相殺されることになる。また粒子の大きさについてはX線回折強度における半価幅を測定したところ、全ての試料につき $\Delta 2\theta = 0.45^\circ \pm 0.03^\circ$ であった。つまり膜厚について著しい粒径の変化はみられなかった。故にこのピークについては別の観点から論ずる必要があろう。

3.4 蒸着速度および回折線半価幅

膜厚が2000 Å以上の膜を蒸着速度を変えて作製し、内部応力を測定した。結果を Fig. 9 に示す。応力は蒸着速度の大きいものほど大きくなり、速度がほぼ 15 Å/sec 以上では一定になるとみなされる。次に同一の試料についてX線回折強度の半価幅を測定し、応力との関係をみると Fig. 10 のようになり、半価幅の大きいものほど応力は小さくなることがわかる。ここで因みに蒸着速度と半価幅の関係は Fig. 11 に示す通り逆比例の関係にある。回折強度の半価幅は結晶粒子の大きさと、ひずみの分布状態に依存する。しかしながらここで、粒子が大きくなれば半価幅が小さくなるものと仮定すれば、Fig. 11

Fig. 9 Dependence of the internal stress on the deposition rate.

Fig. 10 Relation between internal stress and half-value width of diffraction intensity.

Fig. 11 Relation between deposition rate and half-value width.

においては蒸着速度が大きくなると粒子は大きくなり、Fig. 9, Fig. 10 は、粒子が大きくなると内部応力が大きくなることを表わしている。

蒸着膜における内部応力の発生機構については、緒言

にあげたようにこれまで多くの説が報告されている。しかしいずれにしてもこれらの説は全て、膜の下地側の面が下地に固く結合されているために生じる原子同志、もしくは結晶粒子同志の相互作用によるものである。故に本実験における測定結果についてこれらの機構が適用されるならば、下地が除去された場合の応力の減少分についてのみいえることである。

下地のない場合についても拡張しうるものとして、たとえば Kleokholm⁵⁾ の主張する表面層を膜の下地側の面を含めた二面とし、これらの表面によって結晶の再配列が妨げられると仮定すれば説明がつく。その際ここでは結果的には引張応力が残留するのであるから、本来ならその力に相当するだけの圧縮応力が膜自体に存在していなければならない。ところがX線は銀薄膜では裏面まで侵入しているため、応力は差し引き0として検出されるはずである。故に引張り応力として観測され、かつその応力を生じさせる力を仮定するには、膜自体に変形の異なる層あるいは領域が存在し、それによって膜の収縮が妨げられると解釈しなければならない。そのいわば硬い部分が表面層であるか粒界等であるかは今後の研究課題である。

4. 結 言

真空蒸着された銀薄膜における内部応力の測定に、X線応力測定法を適用することにより次のことが確認された。

① X線応力測定法は試料表面の法線方向のみでなく、これと任意の傾きをなす方向の面間隔も測定することにより、表面方向の平均応力が精度よく観測されるため、多結晶薄膜の内部応力測定には非常に有効な手段である。

② アセチルセルロース箔上の銀蒸着膜には $0.5 \sim 3.1 \times 10^9$ dyn/cm² の引張応力が存在し、その下地が除去されると約 1×10^9 dyn/cm² だけ緩和するが、なお大きな引張応力として残留する。

③ 応力は大気中ではほぼ20時間で約 1×10^9 dyn/cm² だけ緩和する。

④ 蒸着速度一定の場合、内部応力は膜厚 1500 Å までは膜厚の増加とともに大きくなり、それ以上では一定で

ある。

⑤ 膜厚が 2000 Å 以上でも蒸着速度、X線回折強度の半価幅に依存することから、応力は結晶粒子の最終的な大きさに依存するものと思われる。

以上のうち、特に下地のない膜にも大きな内部応力が存在することは注目すべき事実であるが、その原因については、現在までの応力発生機構に関する諸説とは異なるを解釈の必要性を示唆するものである。

(文 献)

- 1) 馬木国弼, 木下是雄: 応用物理 **35** (1966) 283.
- 2) D. S. Campbell: *Proc. Intern. Symp. Basic Problem in Thin Film Physics*. **65** (1966) 223.
- 3) K. Kinoshita, K. Maki, K. Nakamizo and K. Takeuchi: *Japan. J. appl. Phys.* **6** (1967) 42.
- 4) W. Buckel: *J. Vac. Sci. Technol.* **6** (1969) 606.
- 5) E. Klokholm: *J. Vac. Sci. Technol.* **6** (1969) 138.
- 6) J. D. Finegan and R. W. Hoffman: AEC Tech. Report No. 18, Case Institute of Technol. (1961)
- 7) 金原 繁: 応用物理 **30** (1961) 496, **30** (1961) 647.
- 8) Suchita Sen, SK Halder, and SP Sen Gupta: *J. Phys. D* **6** (1973) 1978.
- 9) たとえば日本材料学会編: X線応力測定法(養賢堂, 1966)
- 10) A. Valenzuela and J. C. Eckhardt: *Rev. sci. Instrum.* **42** (1971) 127.
- 11) 三谷英機, 岡本淳一, 今枝彬郎: 物理応物学会中四国支部例会講演予稿集 (1967) 127.
- 12) 本田晴久, 魚住清彦, 金原 繁: 第21回応物関係連合講演会予稿集 (1974) 42.
- 13) たとえば F. A. Doljack and R. W. Hoffman: *Thin Solid Films* **12** (1972) 71.
- 14) 英 崇夫, 福良二郎, 藤原晴夫: 日本機械学会論文集 **35-27** (1969) 237.
- 15) R. E. Ogilvie: M. S. Thesis, M.I.T. (1952)
- 16) G. Lucas and L. Weigel: *Materialprüf.* **6** (1964) 149.
- 17) たとえば K. Maki, Y. Nakajima and K. Kinoshita: *J. Vac. Sci. Technol.* **6** (1969) 622.
- 18) 加藤 弘, 永島健次郎, 蓮沼宏: 応用物理 **30** (1961) 700.