銀蒸着膜における内部応力の焼鈍効果*

三谷 英機**・福良 二郎**

(昭和54年7月13日 受理)

Annealing Effect of Internal Stress in Evaporated Silver Films

Hideki MITANI and Jiro FUKURA

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

(Received July 13, 1979)

Evaporated silver films thicker than 2000 Å have been heat-treated for the two cases (1) as deposited and (2) after removal from the substrate, and the structure and internal stress have been observed by means of X-ray diffraction. Whether the substrate exists or not, the (111) orientation is enhanced at the early stage of annealing, and subsequently the grain coalescence takes place. Tensile stresses in the films, except specimens annealed at high temperature with substrates, are relieved through these processes. The stress generated by annealing is estimated to be thermal stress by the difference of the coefficient of expansion between the film and substrate.

1. 序 言

筆者らは以前、真空蒸着した銀薄膜をその下地から剝離し、X線応力測定法を用いて格子歪を測定したところ、下地のない膜にも大きな引張応力が残留することを報告した¹⁾²⁾。このことは膜内部にX線にかからない圧縮応力の領域があって、そこが膜の収縮を妨げていることを示唆している。そこで、この状態の膜に熱処理を施すことによって応力を除去してしまうことが本研究の目的である。

ところが、熱処理による内部応力の変化については、これまでに相対立する二つの事実が報告されている。焼鈍によって内部応力は緩和するという事実と、応力が再び発生するという事実である。まず古くはHoffmanら³⁾やStoryら⁴⁾による報告があり、Ni, Cu膜では応力をcantileverのたわみから測定した場合、焼鈍温度の上昇に伴い引張応力は一旦減少するが再び増え始める。最近、Oikawaら⁵⁾もMo蒸着膜でそのことを確かめ、熱処理による結晶粒子の合体で引張応力が発生するとしている。一方、Quintanaら⁶⁾の報告によると、X線回折で格子歪を測定した場合、焼鈍によって歪は緩和している。これら測定法による相違についてはKinbaraら⁷⁾の報告があり、焼鈍度の応力は下地の曲りによって測定す

ると増大し、X線回折では減少している。

このような二種類の挙動は、測定法が異なるためにそれぞれ異なった部分を検出しているためなのか、それとも他に原因があるのだろうか。本報告ではこのことを今一度確かめる意味で、測定法としてはX線回折法のみであるが、下地上の膜と下地を除去した膜の焼鈍状態を比較し、さらに温度と時間の関係として調べた結果、一つの結論を得た。

2. 実験方法

2.1 試料とその焼鈍

下地として雲母板を使用した。劈開したままの状態では蒸着すると、膜は(111)面が下地に平行になるような繊維構造が著しく、後に述べる測定法が困難となる。そこで雲母をイオンポンプおよび液体窒素トラップによる 10^{-7} Torr中で約2時間焼鈍した後室温にもどし、その上へ同じ 10^{-7} Torr中でAgを蒸着した。下地温度は抵抗線ヒーターの電流により、蒸着速度は蒸発源からの下地の距離により調節した。距離変化による下地温度の変化は、 $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲であった。

この膜を一旦大気中に取り出し、蒸留水に浸すことにより下地から剝離した。下地なしの状態で（どこからも引張されることなく）焼鈍するために、試料はFig. 1のように支持した。焼鈍は 10^{-5} Torr中で行ったが、加熱の開始はヒーターが所要の温度に達してから試料をこれに

* 昭和51年10月1日 第37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）

Fig. 1 Annealing method of substrate-free films.

近づけ、停止はヒーターを切ると同時に試料を遠ざけた。これで、試料は加熱停止後数分程度で室温にもどる。

なお、膜厚は蒸着後干渉計で光学的に測定した。

2.2 内部応力と膜構造の測定

下地のたわみから測定した内部応力と、X線回折で格子歪を測定した場合のそれとは同意義ではないが（筆者の解釈では、下地付の応力と下地のない膜の応力の差がたわみで測定した大きさに対応する）、ここでは便宜上、下地の有無にかかわらず、X線で測定した歪に bulk のヤング率を乗じた値をもって、内部応力と称することにする。その測定法は前報¹⁾²⁾の通りである。今回も同様に、ブラッグ角 $2\theta \approx 44.5^\circ$ 付近の (111) 面の回折ピークを用い、傾き角も $0 \sim 30^\circ$ 間の 5 点である。

膜の構造としては、(111) 面が下地に平行になるような方位配列の割合 R と、結晶粒子の大きさを観測した。前者については前報²⁾と同様の定義、つまり下地に平行な (111) 面の体積と、これと 30° をなす方向に傾いた (111) 面の体積が同じときが 0%，全ての (111) 面が下地に平行になるときを 100% とするような計算式を用いた。後者については、結晶粒子が小さい場合、X線回折強度の半値幅がこれに対応するはずであるが、焼鈍温度と時間を変えた各試料では、半値幅に依存性は見られなかった。そこで、下地に平行な (111) 面の回折強度分布において、高さ H の半値幅 B に対する比 H/B の値を測定した。

この種の構造については、電子顕微鏡による回折パターンと透過像によっても観察した。

3. 実験結果

3.1 焼鈍による内部応力の変化

内部応力の値は単位幅当りの大きさ、いわゆる全応力で示す方がわかり易いかもしれないが、ここでは単位断面積当りの平均応力 σ を用いた方が都合がよい。なぜなら、銀蒸着膜では膜厚が $2000 \text{ \AA}$ 以上になると σ は一定になる¹⁾²⁾ ので、その範囲ではたとえ膜厚が異なっても、焼鈍後の応力変化を見る際には同一試料とみなせるからである。以下全て膜厚は $2000 \sim 3000 \text{ \AA}$ であり、蒸着速度

と下地温度は図中で断わっていないものは、それぞれ $6 \pm 1 \text{ \AA/s}$ と常温である。

下地付の試料につき、 $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の焼鈍温度における時間と内部応力（引張） σ の関係を Fig. 2 に示す。プロットは全て別々の試料であって、各温度を図に示す時間だけ保持してから空気中に出出し、応力を測定した。 100°C 、0 分の点は焼鈍しない場合という意味である。蒸着速度が大きいものは蒸着後の応力が小さく、下地温度が高いものは応力が大きい。しかし、いかなる場合でも、各焼鈍温度において、時間の増加とともに応力は単調に減少してゆき、その差も次第に小さくなる。

下地を除去して焼鈍した結果が Fig. 3 であるが、傾向は同じである。なお、下地付で焼鈍してから剥離して測定した場合の応力の減少分は、下地付となしでそれぞれに焼鈍した値の差にほぼ等しくなる。

Fig. 2 と Fig. 3 では、傾向としては区別がない。そこで、例えば時間が 10 分と 30 分のところで、焼鈍温度を横軸にとって図を描き直してみると Fig. 4 になる。下地なしの場合は温度が高くなると応力は単調に減少するのに対し、下地付で焼鈍すると 200°C 付近から再び応力が増え始める。

3.2 焼鈍による膜構造の変化

前に定義した意味での結晶粒子径と方位配列の割合については、下地付となしでその値に差が検知されなかったので、以下全て両者の区別はない。

まず結晶粒子径に対応する量としての H/B と焼鈍時間の関係が Fig. 5 である。蒸着条件（ここでは、蒸着速度が $6 \pm 1 \text{ \AA/s}$ 、下地温度が常温と 200°C ）によって蒸着後の H/B に相違があり、又焼鈍温度（ここでは $100 \sim 300^\circ\text{C}$ ）によっても異なる。図中の error bar はそういう各試料における値の範囲を示すものであって、測定誤差

Fig. 2 Internal stress against annealing time for films annealed with substrates.

Fig. 3 Internal stress against annealing time for films annealed without substrates.

Fig. 4 Internal stress against annealing temperature.

の意味ではない。ここに用いた全ての試料につき、 H/B は時間とともに緩やかに増加する。この傾向は、例えば時間が10分のところで、温度との関係として描き換えても同様である (Fig. 6)。

次に、方位配列の割合 R と焼鈍時間との関係を Fig. 7 に示す。error bar の意味は前述の通りである。又、時間10分のところで温度との関係を見ると Fig. 8 のようになる。両者とも傾向は同じであり、時間と温度の増加により (111) 面が下地に平行になる割合が大きくなる。 H/B の変化の様子と比較すると、 R の方が焼鈍の初期で変化が大きい。

電子顕微鏡での観察に用いた試料は、以上の試料より膜厚が小さく 900Å ではあるが、焼鈍時間10分で温度が高くなると結晶粒子が大きくなり、且つ回折パターンがリング状からスポットに変化してゆく

Fig. 5 Variation of sharpness of X-ray diffraction patterns from (111) planes with annealing time. Many specimens with different deposition conditions and annealing temperatures.

Fig. 6 Variation of sharpness of X-ray diffraction patterns from (111) planes with annealing temperature. Many specimens with different deposition conditions. Annealing time is 10 minutes.

4. 考 察

4.1 焼鈍による膜構造の変化

結果を示した順序とは逆に、構造変化から先に考えてゆこう。膜の表面や粒界近傍で結晶が乱れていると、X線回折強度分布曲線の拡がりに影響する。故に同じ膜厚で強度分布が sharp になった、つまり H/B の値が大きくなったとすると、粒界近傍の乱れが減少したことになるから、結晶粒子が合体したと解釈する。勿論、拡がりは結晶内部における格子不整にもよるが、Fig. 9 の顕微鏡像とも対応しているので、ここでは H/B は少なくとも結晶粒子の大きさの目安になるものとしてよい。もっと大きな結晶方位の乱れは R に効いてくることは、その定義から明らかである。

さて、加熱されると原子は動き易くなる。その様子であるが、Fig. 5 ~ Fig. 8 の曲線の特徴を比較すると、焼鈍の初期 (温度においても、時間においても) において

Fig. 7 Variation of preferred orientation ratio of (111) planes with annealing time. Many specimens with different deposition conditions and annealing temperatures.

Fig. 8 Variation of preferred orientation ratio of (111) planes with annealing temperature. Many specimens with different deposition conditions. Annealing time is 10 minutes.

Fig. 9 Electron transmission micrographs and electron diffraction patterns of (a) as deposited films, and those annealed at (b) 100°C, (c) 200°C and (d) 300°C. Annealing time is 10 minutes. Film thickness is 900 Å.

は、(111)面が下地と平行になるように原子が移動し易い。焼鈍が進むと結晶粒子の合体が生じて粒子が大きくなる。

焼鈍の初期において(111)面が下地に平行になるように再配列され易いことは、White⁸⁾がAu/ガラスにつき、又 Tochitski ら⁹⁾はNi, Ag, Al/NaClについて観察している。その機構について Quintana ら¹⁰⁾は次のように説明している。つまり、Au, Ag/mica のように蒸着中既に(111)が優先するものは、焼鈍によって粒界が移動して(111)が他の方位を侵食する。しかし、もともとランダムな方位を有する場合は(001)と(111)の双晶の長さや幅が広がり、次にその双晶が合体して最終的

に(111)になってしまう。双晶を進展させる力は主として熱応力と真性応力である、というのである。一方、結晶粒子が合体することも他の報告でも事実であり、既に定量的に測定されている⁵⁾⁸⁾⁹⁾。

本報告では双晶の観察は行なわなかったで、以上の解釈に対して異論をはさむ理由は殆んどない。ただ一つ特筆しておきたいことは、 R は試料表面と平行な方向に対して30°傾いた(111)面の体積の、表面と平行な(111)面の体積に対する百分率に相当し、 H/B は粒界近傍の格子の乱れによるため、結晶粒子径に対応するものであるということである。故に焼鈍初期においては H/B よりも R の変化の方が著しいということは、粒界の移動な

くして結晶内部で (111) 面が下地に平行になったことである。いわば結晶が回転した結果となり、粒子の合体と方位の再配は同時に起こったのではない。

なお、これらの過程において空格子点⁴⁾もしくは蒸着中に埋蔵した気体原子¹¹⁾の移動が起こることも報告されているが、ここでは測定しなかった。

4.2 焼鈍による内部応力の変化

下地のたわみ量の測定から内部応力を計算する、いわゆる bending 法によると、膜を焼鈍すると内部応力が発生する⁸⁻⁹⁾。これは結晶粒子の合体によるものとして説明がついており⁸⁾、蒸着中の応力発生機構^{12,13)}と同様である。ところがX線回折による格子歪の測定では、焼鈍すると応力は減少する^{6,7)}。この相違の原因について Kinbara ら⁷⁾は、膜中には結晶部分の他に非晶質部分または結晶粒子間を埋める微細結晶があって、焼鈍すると結晶部分が增加して、しかもその応力を緩和させるが、非晶質部分の応力は増大するためであると説明している。

Fig. 2, Fig. 3 の結果は彼らの解釈と矛盾するものではない。しかも筆者らの測定では、膜内部にはX線回折にかからない領域が存在することになり^{1,2)}、(その領域が Kinbara らの指摘する非晶質部分と一致するのかどうかは、なお吟味を要する) その領域の変化なくして、結晶部分のみの引張応力が減少するとは考えられないからである。

しかし本測定では下地上で焼鈍すると、温度が高くなると結晶部分の応力も増加した。高温での結晶の動きは、下地のない場合と同様であるから (Fig. 5~8)、下地上といえども原子は応力を緩和させる方向に動いているはずである。にもかかわらず応力が増加した条件は、①下地に付着した状態で、②但し時間には関係なく高い温度で、焼鈍した場合である。故にこの場合の応力の発生は、下地と膜との熱膨張係数の差による熱応力であると考えると都合がよい。今、 σ_1 : 膜に発生する熱応力、 α_1 : 膜の熱膨張係数、 α_2 : 下地の熱膨張係数、 Δt : 焼鈍温度、 E_1 : 膜のヤング率、 E_2 : 下地のヤング率、 d_1 : 膜厚、 d_2 : 下地の厚さとして

$$\sigma_1 = (\alpha_2 - \alpha_1) \Delta t \cdot E_1 / (1 + d_1 E_1 / d_2 E_2)$$

の関係に、 $\alpha_1 = 2 \times 10^{-5}/\text{deg.}$ 、 $\alpha_2 = 1.3 \times 10^{-5}/\text{deg.}$ 、 $E_1 = 7.9 \times 10^{11} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $E_2 = 1.96 \times 10^{12} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $d_1 =$

$2 \times 10^{-6} \text{ cm}$ 、 $d_2 = 1 \times 10^{-2} \text{ cm}$ 、 $\Delta t = 300^\circ\text{C}$ を代入すると、 $\sigma_1 \approx -1.65 \times 10^9 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$ となる。この値は Fig. 4 で 300°C における下地付となしの応力差にほぼ等しい。

5. 結 言

蒸着膜を焼鈍すると内部応力は増加するのか、それとも減少するのかについて、膜の構造変化と考え合わせてX線応力測定法で確かめた。

下地付および下地なしの状態では銀蒸着膜を焼鈍すると、まず (111) 面が下地に平行になるように結晶が再配列し、次に結晶粒子が合体して大きくなる。一方内部応力の変化については、従来 bending 法による測定では焼鈍によって増加し、X線による測定では減少しているのが普通であるのに、本測定では下地付で温度上げた場合のみ応力が増加した。これは下地と膜との熱膨張係数の差による熱応力であると考えられる。

最後に、データについて議論していただいた学習院大学理学部木下是雄教授、ならびに同研究室の方々に感謝の意を表します。

[文 献]

- 1) 三谷英機, 福良二郎: 真空 **18** (1975) 168.
- 2) 三谷英機, 川上隆司, 福良二郎: 応用物理 **46** (1977) 677.
- 3) R. W. Hoffman, R. D. Daniels and E. C. Crittenden Jr.: Proc. Phys. Soc. **B67** (1954) 499.
- 4) H. S. Story and R. W. Hoffman: Proc. Phys. Soc. **B70** (1975) 950.
- 5) H. Oikawa and Y. Nakajima: J. Vac. Sci. Technol. **4** (1977) 1153.
- 6) M. C. Quintana, J. L. Sacedon and J. Mendiola: Thin Solid Films **17** (1973) 319.
- 7) A. Kinbara and H. Haraki: Japan. J. appl. Phys. **4** (1965) 243.
- 8) J. R. White: Thin Solid Films **22** (1974) 23.
- 9) E. I. Tochitski and A. M. Chaplanov: Thin Solid Films **32** (1976) 213.
- 10) M. C. Quintana and J. L. Sacedon: Thin Solid Films **17** (1973) 311.
- 11) R. Andrew and V. Krasevec: Phil. Mag. **31** (1975) 1295.
- 12) P. Chaudhari: J. Vac. Sci. Technol. **9** (1972) 520.
- 13) Y. Nakajima and K. Kinoshita: Japan. J. appl. Phys. **13** (1974) Suppl. 2, Pt. 1, p. 575.