Au 蒸着膜の擬圧縮破壊 (I)

保 坂 哲 也**

(昭和57年12月24日 受理)

Compressive-type Fracture of Evaporated Au Films (I)

Tetsuya HOSAKA

(Institute of Technology, Kanto Gakuin University, 4834 Mutsuura,
Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236)

(Received December 24, 1982)

The compressive-type fracture of vacuum-evaporated gold films was observed directly in a scanning electron microscope and a transmission electron microscope by mounting the film on uniblock substrates. Gold films from 400 to 3400Å in thickness used in this study were heated at different temperatures ranging from 300 to 800°C. It was shown that as-evaporated films fractured in a smooth straight-line type while heated films exhibited a grain-interior type fracture. The predominant propagation for fracture of thicker films ($>700\text{\AA}$) occurred within the grain-interior by the formation of dislocation fissure. The total fracture strain of the film was usually of the order of 0.2 to 4.8% at fracture. The measurements showed that for thickness thicker than about 1000Å there was an increase in the strain with increasing thickness.

1. ま え が き

真空蒸着膜に機械的応力を与えて、破壊伝播過程を直接観察することは、金属薄膜の力学的破壊現象を解明する上で重要である。従来、蒸着膜の引張り破壊強度実験については、多くの研究者によって行われた¹⁻⁵⁾が、膜に擬圧縮歪を印加しながら破壊伝播過程を連続的に観察、検討した報告はないようである。

本研究は、300~800°Cの各温度で加熱処理した膜厚400~3400Å範囲のAu蒸着膜を、ユニブロック製圧縮基板上に付着させ、走査電子顕微鏡内の引張り装置で擬圧縮破壊***を起しながら直接走査像観察した。

Au膜の擬圧縮破壊観察を行った結果、加熱処理によ

りhole構造および顕著な凝集破壊部を形成した薄膜は、結晶粒内のすべり塑性変形で結晶学的な破壊形態を示しながら直線的に伝播した。また、膜厚が700Å以上に増加したAu膜は、粒内に生じた転位集積部で直線的な割れ目状態（以下fissure破壊とよぶ）の膜破壊伝播を起こした。各膜厚の擬圧縮破壊歪は0.2~4.8%範囲の値を示したが、加熱処理した1000Å以上のAu膜では、膜厚の増加にしたがって破壊歪値が高くなったのでこれ等の結果について述べる。

2. 試料の作製法

本実験で使用したAu蒸着膜は、抵抗加熱法により純度99.99%のAuを 5×10^{-5} Torr程度の真空中で石英ガラス板(8×8×2mm厚)上に蒸着し、膜厚が400~3400Å範囲の薄膜を得た。膜厚の評価は水晶振動子膜厚計で校正をして蛍光X線法で求めた。また蒸着したAu

* 昭和57年9月29日 第43回応用物理学会学術講演会で講演

** 関東学院大学工学総合研究所(神奈川県横浜市金沢区六浦町4834)

*** 本論文では直接圧縮歪を測定していないので以下このように呼ぶ。

Fig. 1 Compressive specimens of evaporated Au films.

膜は(111)面結晶粒子を凝集成長させるため、ベルギー内の円筒形アルミナルツボの加熱炉により、300~800℃の各温度で10分間加熱処理を行い、その後室温まで自然冷却させて試料とした。圧縮試料は膜厚400 Å, 610 Åそして700 Åの場合、フッ酸水溶液中で石英ガラス板からAu膜を剝離し、イオンコーターにより金で約50 Åに薄く導体化処理した10 mm 角のユニブロック圧縮基板(主材: シリコン+テフロン)の平滑面上に直接すくい上げ、膜を自然乾燥して基板と付着させた (Fig. 1 (a)). しかし1500 Å, 2300 Åそして3400 Åの各膜厚は自然乾燥による付着方法を行うと、ユニブロック基板表面から剝離を起こすため、ピセイン (黒色真空ワックス) で接着して作製した。この接着方法は、まずホットプレート上に0.5 mm 厚のアルミニウム板を置き、約70℃に加熱した表面でピセインを溶かし、その部分にユニブロック基板を置いて薄く塗りすばやくAu膜と合わせる。その後、基板をホットプレート上から取り出し、室温でピセインの硬化を行い、さらにフッ酸水溶液中でピンセットにより石英ガラス板をAu膜から剝離した (Fig. 1 (b)).

3. ユニブロック基板の擬圧縮変形

Au 蒸着膜の擬圧縮歪は、Fig. 1 で付着させたユニブロック圧縮基板面を歯車伝達式引張り装置の試料支持部と水平になるよう取り付け、圧縮方向に手でノブ回転させながら印加した。しかし擬圧縮歪を印加し続けると、ユニブロック基板の自由表面側が延び変形するため、Fig. 2 でノブ回転に対する基板の弾性特性を調べた。ユニブロック基板上的Au膜にX方向の擬圧縮歪を与えると、自由表面側のY, Z方向には引張り変形が起こる。そこでX, Y方向の変形量は約40倍の走査像観察から、またZ方向についてはノギスによって測定した。基板表面に直接Au膜を付着し、擬圧縮歪の印加を行った場合 (黒色印)、X方向の擬圧縮歪はノブ回転に対して約15%まで比例的に増加した。Y, Z方向歪はX方向の擬圧縮歪が3.0%以上になると引張り歪を起し始めた。一方、ピセインでAu膜をユニブロック基板に接着した

Fig. 2 Schematic representation of elasticity characteristics of uniblock substrates.

場合 (無色印)、X方向の擬圧縮歪は約5%まで比例的に増加したが、さらにノブ回転し続けるとピセインが基板から剝離して擬圧縮歪の低下を示した。またY, Z方向の引張り歪は、X方向の擬圧縮歪が約3.6%以上になると起こり始めた。以上のことから、Au膜の擬圧縮破壊歪値は、ノブ回転目盛りの読みから測定した。

4. 観 察 法

ユニブロック基板に付着したAu膜の擬圧縮破壊伝播過程は、走査電顕内の引張り装置で微小擬圧縮歪を印加しながら直接走査像観察したが、膜破壊は基板圧縮方向に対し、約90°の角度方向に0.3 mm程度の伝播長さで起こるため、走査像観察部 (40倍)の視野移動を行うことによって検出した。膜厚が490~700 Å範囲の圧縮破壊試料は、走査像観察後さらに透過電顕観察するため、まずアロンA-10H[®]を銅円柱 (直径10 mm, 高さ40 mm)の底面に塗り、ユニブロック基板上的Au膜部にのせた後、約24時間室温でアロンの自然硬化を行った。つぎに、Au膜が接着した状態で銅円柱を基板から引き剝がし、硝酸水溶液中に浸せきした。膜はアロンの溶解によって、銅円柱から水面上に浮かぶので、シートメッシュに直接すくい上げて観察試料とした。また、この試料を透過像観察した結果、アロンの硬化作用が膜破壊を起こすことはなかった。一方、1500~3400 Å範囲の膜厚

は、ユニブロック基板上にピセインを接着させ、走査像観察中にチャージング現象を起こさないように、装置の試料支持部とAu膜間を導体化した。この導体化処理は試料の汚れを少なくするため、竹ぐしで少量のアクアダックを塗って行った。各膜厚の(111)面結晶粒子径は走査像、透過像観察およびX線回折の半値幅から測定した。

5. 観察結果および考察

5.1 擬圧縮破壊歪

Fig. 3 は、真空蒸着した 490~3400 Å 範囲の各膜厚について、加熱温度と擬圧縮破壊歪の関係を示したものである。室温膜の擬圧縮破壊歪は、膜厚が増加するにしたがって 0.2% から 4.8% まで高くなり膜厚依存性を示した。一方、各温度で10分間加熱処理を行った場合、膜厚

Fig. 3 Relationship between fracture strain and heating temperature of Au films.

Fig. 4 Scanning electron micrographs of the fracture propagation in Au films.

(a) thickness 400 Å, heated at 400°C, (b) thickness 490 Å, heated at 600°C, (c) thickness 610 Å, heated at 400°C, and (d) thickness 700 Å, heated at 500°C.

が約1000Å以下では0.4~1.4%範囲の破壊歪値になったが、1000Å以上の破壊歪は1.5~4%の値を示し膜厚の増加で高くなった。また、膜厚3400Åの擬圧縮破壊歪は、各加熱温度で2.8%以上を示したが、これはすでに報告³⁾した静的引張り破壊歪で3000Å以上の膜厚が、約0.5%の値になった場合と比較して高い膜破壊強度であることがわかった。

5.2 破壊伝播過程の観察

Fig. 4 は、真空蒸着した膜厚400~700Å範囲のAu膜を各温度で10分間加熱処理した後、石英ガラス板から剝離しユニブロック基板上に直接付着させ、走査電顕内で圧縮破壊を起こしながら走査像観察した結果である。Fig. 4 (a)は膜厚400Å、400℃加熱膜の擬圧縮破壊状態を示したものである。破壊伝播は膜内に形成されたhole構造の影響で、直線的な結晶粒内破壊を起こした。Fig. 4 (b)は490Å、600℃膜の破壊伝播状態である。擬圧縮破壊は加熱処理で顕著に凝集破壊した膜端部(矢印A)から起こり、約4μmの直線破壊部(矢印B)を示すことがわかった。Fig. 4 (c)は連続膜構造を示した膜厚610Å、400℃加熱膜の擬圧縮破壊である。膜破壊伝播は、約0.3μmに凝集成長した(111)面結晶粒子が60°および120°の結晶学的角度(○印)で粒内破壊を起こしたが、破壊端部の重なり(矢印A)とぼろぼろになったraggedパターン⁴⁾(矢印B)を明瞭に示した。一方、走査像で不鮮明になっている黒いコントラスト部分(矢印C)は、走査電顕内の真空度が 10^{-5} Torr程度であるため、膜表面に吸着した残留ガスが電子ビームで変質したものと考え^{7,8)}。また、この汚れ現象は高真空状態でも完全に除去できない⁹⁾。しかし本実験で作製したAu蒸着膜は、800℃以下の各温度で加熱処理を行うことによって、膜表面上の汚れが軽減するものと思われる¹⁰⁾。Fig. 4 (d)はさらに膜厚を増加した700Å、500℃加熱膜の場合である。走査像から膜破壊伝播は、約0.5μmに成長した結晶粒内のすべりによる局所的な塑性変形(○印)、および粒界段差部(矢印A)を形成したが、直線的な割れ目破壊のfissureパターン(矢印B)を特徴的に起こすことがわかった。

Fig. 5 は膜厚490Å、500℃加熱膜の擬圧縮破壊を走査像観察後、破壊伝播部分をユニブロック基板から剝離して透過電顕観察したものである。膜破壊端部を約0.3μmの制限視野絞りで電子回折した結果、加熱処理で凝集成長した基板に平行な(111)面結晶粒子は、擬圧縮歪の印加によって[110]、[101]そして[011]方向にすべり塑性変形を起こし、60°および120°の角度で粒内破壊した。しかし、破壊状態は側面の膜内に大きく枝分れ⁴⁾破壊することなく、膜端部の重なり(矢印)を示しながら直線的

Fig. 5 Transmission electron micrograph of the fracture edges in a 490Å-thick Au film heated at 500°C.

に伝播した。

Fig. 6 は膜厚610Å、700℃加熱膜の破壊先端部を透過像で観察した結果である。図中の矢印は擬圧縮歪印加方向を示す。先端(A)からの圧縮破壊は、約0.5μmに凝集成長した結晶粒内(B)の顕著な転位集積部に伝播した。このことから、Fig. 4 (c)で膜端部がraggedパターンを示したのは、粒内の転位集積部で局所的な破壊伝播を起こしたためと推察された。

Fig. 7 は膜厚700Å、500℃加熱膜に擬圧縮歪を増加させながら、破壊伝播状態を連続的に走査像観察した結果である。Fig. 7 (a)は0.9%の擬圧縮歪でfissureパターンによる膜破壊伝播を起こした状態であり、破壊先端部の結晶粒内には60°の角度(矢印)の塑性変形が観察された。また擬圧縮歪を1.2%に増加すると、破壊先端からの塑性変形は約3μm先(矢印A)まで伝播し、側面の膜内に粒界段差部(矢印B)を形成した(Fig. 7 (b))。Fig. 7 (c)は、さらに擬圧縮歪を3.0%に増加した場合の伝播状態である。膜内には、圧縮破壊(矢印A)および破壊端部から約90°方向に、2μm程度の破壊幅で引張り破壊が観察された(矢印B)。これはFig. 2の結果から、ユニブロック基板のX方向歪が3%以上の擬圧縮歪になると、自由表面側のZ方向に引張り歪を生じたためと考える。したがって、Fig. 4~Fig. 7の擬圧縮破壊観察から膜厚

Fig. 6 Transmission electron micrograph of the tip of the fracture in a 610Å-thick Au film heated at 700°C.

Fig. 7 Scanning electron micrographs of the fracture propagation in a 700Å-thick Au film heated at 500°C. (a) strained at 0.9%, (b) strained at 1.2%, and (c) strained at 3.0%.

490 Åの加熱処理膜は、凝集成長した結晶粒内で60°および120°の結晶学的な破壊形態を示すが、610Åになると粒内の転位集積部でraggedパターンによる膜破壊を起こすことがわかった。また、膜厚を700 Åに増加すると、直線的なfissure破壊伝播を特徴的に示すことが明らかになった。

以上擬圧縮破壊観察した400~700 Å範囲のAu膜試料は、ユニブロック基板上に直接付着させたが、1500~3400Åの場合には剝離を起こさないようにピセインで接着し、擬圧縮歪を印加することにした。Fig. 8はピセインによる接着効果が、Au膜の破壊伝播過程に与える影響を検討した結果である。Fig. 8(a)は膜厚450 Å、400°C加熱膜をユニブロック基板上に接着し、圧縮破壊伝播状態を走査像観察したものである。膜は直線的な破壊部分とraggedパターン(○印)を示しながら粒内破壊した。ま

た、矢印で示した白いコントラスト部分は、破壊伝播部を長時間観察したため、ピセインが電子ビームで変質した状態である。Fig. 8(b)は膜厚720 Å、400°C加熱膜の場合である。膜破壊は、結晶粒子が大きく成長した部分でくさび状の粒内破壊(矢印A)を起こし、明らかにfissure破壊伝播(矢印B)した。さらに擬圧縮破壊歪を調べた結果、膜厚450 Å、720 Åはそれぞれ1.2%、1.8%になり、前述した膜厚700 Å以下の擬破壊歪値と比べて大きく違わなかった。これらの結果から、ピセインでユニブロック基板上に接着したAu膜の圧縮破壊は、ピセインなしで基板上に直接付着させ、破壊伝播を起こした場合と同様な観察結果になることがわかった。

次に、膜厚が1500 Å、3400 ÅのAu膜をユニブロック基板上にピセインで接着し、擬圧縮破壊させた結果をFig. 9およびFig. 10に示した。Fig. 9(a)は膜厚1500 Å、

Fig. 8 Scanning electron micrographs of the fracture propagation in Au films.
(a) thickness 450 Å, heated at 400 °C, and (b) thickness 720 Å, heated at 400 °C.

Fig. 9 Scanning electron micrographs of the fracture propagation in 1500 Å-thick Au films.
(a) heated at 500 °C, and (b) heated at 700 °C.

Fig. 10 Scanning electron micrographs of the fracture propagation in a 3400 Å-thick Au film heated at 800 °C.

500℃加熱膜の破壊先端付近を走査像観察したものである。破壊先端(矢印A)砂からの伝播状態は、約13 μ 先(矢印B)まで塑性変形を起こし、また加熱処理による膜の凝集作用で形成した直径7 μ の半円球部(矢印C)からは、明らかに分散破壊が観察された。Fig. 9 (b)は同じ1500Å膜を、さらに高温度の700℃で加熱処理した場合である。膜破壊は、圧縮変形した約15 μ の半円球部(矢印A)から起こり、fissureパターン(矢印B)を示しながら伝播した。

Fig. 10は膜厚3400Å, 800℃加熱膜の圧縮破壊過程を示した結果である。Fig. 10(a)の破壊伝播は、高温加熱で形成した半円球部の膜破壊端から起こった。Fig. 10(b)は、破壊先端(矢印A)から伝播した塑性変形状態である。走査像から、擬圧縮歪を増加した場合の破壊伝播は、半円球部が明らかに細長く圧縮変形した部分(矢印B), および半円球破壊部(矢印C)に伝播するものと推察された。したがって、前述したFig. 3で加熱処理した膜厚1500~3400Å範囲のAu膜が、高い擬破壊歪値を示したのは直線的なfissureパターンによる粒内破壊伝播のためと考えられた。

Table 1は膜厚400~3400Å範囲のAu蒸着膜について、圧縮破壊観察した結果をまとめたものである。膜厚490Å, 1500Åで加熱処理を行わない室温膜は、(111)面結晶粒径¹¹⁾が約0.03 μ と微細なため、直線的な連続破壊伝播を示した。加熱処理した400Å, 490Åそして610Å各の膜厚は、膜の凝集作用で形成したhole構造および顕著な膜破壊部から、直線的な粒内破壊伝播を起こした。さらに膜厚が増加した700Å, 1500Åそして3400Å膜は、粒内の転位集積部からfissure破壊伝播を起こした。一

方、膜厚1500Å, 500℃加熱膜は膜内に形成した半円球部の影響で分散破壊した。また、膜厚3400Å, 800℃膜の場合は、高温加熱処理で半円球部が膜破壊を起こした部分から粒内破壊伝播した。したがって、加熱処理した400~3400Å範囲の各膜厚は、直線的な粒内破壊伝播を特徴的に起こすことが明らかになった。

6. 結 論

加熱処理した膜厚は400~3400Å範囲のAu蒸着膜を、走査電顕内の引張り装置で擬圧縮破壊させながら伝播過程を直接観察し、さらに膜破壊部を透過電顕観察した結果、以下のことが明らかになった。

1) 膜厚400~700Å範囲のAu膜試料は、ユニブロック圧縮基板上に直接附着し、また1500~3400Å膜の場合にはピセインで均一接着させて作製した。

2) 各膜厚の擬圧縮破壊歪は、室温で0.2~4.8%範囲の値を示したが、加熱処理した1000Å以上のAu膜は1.5~4%範囲の擬破壊歪値を示し、膜厚の増加で高くなることがわかった。

3) 圧縮破壊伝播過程を観察した結果、加熱処理を行わない室温膜は(111)面結晶粒径が微細なため、直線的な連続破壊を起こした。しかし加熱処理した400Å, 490Åそして610Åの各膜厚は、hole構造および顕著な凝集破壊部の影響で直線的な粒内破壊伝播を示した。また膜厚700Å, 1500Åそして3400Åの場合は、粒内に生じた転位集積部で直線的なfissure破壊伝播を特徴的に起こすことがわかった。

今後は、走査電子顕微鏡内でAu蒸着膜に動的圧縮歪を印加しながら、破壊伝播過程を直接観察する予定であ

Table. 1 Characteristics of observed results

Film thickness (Å)	Heating temperature (°C)	Grain size range of (111) planes (μ)	Fracture propagation
400	400	0.05-0.29	Grain-interior
490	Room temp.	0.01-0.03	Continuous
	500	0.06-0.37	Grain-interior
	600	0.08-0.56	Grain-interior
610	400	0.03-0.40	Grain-interior
	700	0.09-0.64	
700	500	0.03-0.55	Grain-interior
1500	Room temp.	0.03	Continuous
	500	0.3-0.5	Dispersive
	700	0.5-1.4	Grain-interior
3400	800	0.5-1.4	Grain-interior

る.

〔文 献〕

- 1) 金原 繁, 藤原英夫: 薄膜 (裳華房, 1979) p 141.
- 2) 保坂哲也: 真空 **24** (1981) 588.
- 3) 保坂哲也: 真空 **25** (1982) 5.
- 4) 保坂哲也: 真空 **25** (1982) 500.
- 5) 保坂哲也: 真空 **25** (1982) 770.
- 6) 難波義捷, 毛利敏夫: 応用物理 **38** (1969) 1047
- 7) A. E. Ennos: Br. J. Appl. Phys **4** (1953) 101.
- 8) J. Hillier: J. Appl. Phys. **19** (1948) 226.
- 9) U. Valdrè, E. A. Robinson, D. W. Pashley, M. J. Stowell and T. J. Law: J. Phys. **E3**. (1970) 501.
- 10) H. Poppa and A. G. Elliot: Surf. Sci. **24** (1971) 149.
- 11) 金原 繁: 応用物理 **30** (1961) 647.