薄膜の付着研究の現況

金 原 繁*

1. はじめに

真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法など気相からの凝縮で作られた薄膜の基板にたいする付着の重要性は古くから認識されて来ていたが、その性格が泥臭いこともあって、研究者と呼ばれる人達にとって魅力あるテーマにはならなかった。しかし、集積回路の高精度化に対する要求が強くなり、しかも薄膜素子のおかれる環境の厳しさが増加する一方になると、薄膜の付着の研究はもはや避けて通ることのできない重要なテーマになってきた。ここではやや物理的な立場から著者のデータも交えて付着研究の現況を概観する。

二つの異なる物体の間には必ず何等かの意味の相互作用が生じる。種類の異なる物質でできた基板と薄膜が近接しておかれたときのその状態および両者の間に働く相互作用を薄膜の基板に対する付着 (Adhesion) という。薄膜が液体のときは近接しておかれた状態を濡れ (Wetness) というが、これも付着の一種とみなされる。二つの同一物質の間の相互作用は凝集 (Cohesion) とよばれるが、これも付着の特別な場合とみなすことができる。定量的な議論をするためには、付着力という用語を用いるべきだというコメントを受けたこともあるが、後にふれるように、付着を表すにはいろいろの概念があり、たとえば力というN単位で表せられる量だけが用いられるとは限らない。基板の上にある単位面積の薄膜を準静的に基板から十分に遠くに引き離すのに必要なエネルギーを付着エネルギー (Adhesion Energy) といい、これが本来は付着を物理的に特徴づける量であるが実用的には必ずしも意義があるとはいえない。そこで一般的な性質を述べるときは付着という用語を用い、定量的議論をするときには、得られる量に応じた用語を用いることにする。なお、気体原子・分子と固体表面との相互作用を問題とする領域—超高真空工学など—で付着というときは、気体原子・分子が固体表面に化学的に結合した

状態 (化学吸着) をいう。ファン・デル・ワールスの結合をした状態 (物理吸着) は凝縮 (Condensation) とよばれ、付着と区別されるが、薄膜・基板間相互作用では両者を区別しない。薄膜の基板に対する付着現象も薄膜を構成する原子・分子と基板との相互作用から生じるものではあるが、一個一個の薄膜原子・分子と基板との相互作用の単純な総和が薄膜の付着になるわけではなく、薄膜という凝縮体と基板との間には固有の相互作用が現れる。以下ではあくまでも2物体間の相互作用としての付着を考察する。

付着の状態は測定により決められるが、実際に測定を行うときには、物理量の測定を目指して注意深く行われるときと、実用に耐えられるデータの収集を目的とするときとでは、測定法が異なる。Mittalは前者による測定結果を Intrinsic Adhesion (物理付着)、後者を Practical Adhesion (実用付着) と名付けている¹⁾。このような分類もときによって必要なこともあり、ここでもこの用語を適宜借りることにする。付着に関してはすでにいろいろの立場で付着に関する総合的な報告や解説がなされているが^{2~8)}、進歩が大きいので、最近の現況をまとめておくこともこの方面の研究者に多少の役に立つのではないかと考える。なお総合的な文献集として1987年以前の論文については Mittal の調査が有用である⁹⁾。

2. 表面・界面に関わる熱力学的諸量

付着現象は接着と本質的には同じ現象であるが接着といわれる領域では、高分子材料が主になっており、2種類の高分子間の相互作用は酸・塩基 (Acid-Base) 相互作用として扱われることが多い^{10~12)}。しかし、接着現象の研究から得られた成果のあるものは無機物間の相互作用に対しても適用できる。ここでは接着の研究成果も取り入れて付着の理解を深めることにする。

付着は物体の表面と表面の接触で生じるので、当然表面に関係している物理量に大きく依存する。そこで表面に関する物理量を概観しておこう。

まず、いうまでもないことではあるが、表面とは凝縮

* 金沢工業大学 (〒921 石川県金沢南局区内)

相——といっても以下ではおもに固相を扱うことにするが——と真空または気相との境界面をいい、2種類の凝縮相間の境界面は界面と呼ばれる。

ある物体の熱力学的状態は自由エネルギーで表される。特にここでは固体だけを対象にしているので、ヘルムホルツの自由エネルギーだけを考える。自由エネルギーとは、念のために述べておくと、自由に仕事に変えられるエネルギーという意味で、全内部エネルギー U の内、熱エネルギー TS (T は考えている系の絶対温度、 S はそのエントロピー) を差し引いた残りであり、簡単に言えば、固体内の歪エネルギーのような 0 K でも存在しているエネルギーのことである。

付着の機構はマクロ的には表面や界面にある自由エネルギーによって説明することができる。物体にエネルギーを加えることによってそれを変形したり分割したりして、新しい表面を作ることを考えよう。表面近傍では原子同志の相互作用が内部とは変わってくるから原子の配列に変化が生じる。加えたエネルギーの内、熱に変換された分を差し引いても、もとの状態に較べればエネルギー的には高い状態である。つまり表面に歪が生じている、あるいは表面に自由エネルギーが蓄積された状態であるといえる。単位面積当りの表面自由エネルギーを液体の場合には表面張力 (Surface Tension) という。それは、実際に表面をある線で分割すると、分割された二つの面は相互に相手を引っ張り合うことが観察されるからである。この量は γ であらわすことが多い。 γ の単位は $\text{N/m} = \text{J/m}^2$ であり、単位長さ当りの張力といっても、単位面積当りのエネルギーといっても物理的には同じである。

固体の場合の表面自由エネルギーを決めることを考えてみよう。そのためには新しい固体の単位面積を準静的に作り出すのに必要な仕事を求める。たとえば引っ張ることで実際に表面積を換えると、液体では原子・分子間の距離が一時的に変化しても原子・分子の流れによる緩和が生じて結局表面の状態は変化する前と同じに戻る。しかし、固体の場合にはそのような緩和は小さく、原子・分子間距離の変化が生じることになるので、厳密には液体のように、表面張力と表面自由エネルギーとは一致しない。以上を数式で表現する。

ある固体の一定の状態における表面積を S 、そこに蓄積されている全自由エネルギーを W_s 、表面自由エネルギーを F_s として、 S を準静的に変化させるとする。定義により

$$W_s = F_s S \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \therefore dW_s &= F_s dS + dF_s S \\ &= [F_s + (dF_s/dS) S] dS \end{aligned} \quad (2)$$

となる。液体では、表面状態は面積によらないから $dF_s/dS = 0$ であり、全エネルギーの変化は表面積増加に伴う表面エネルギーの増加だけで、 $F_s = \gamma$ である。固体表面に力を加えて表面積を変化させると、表面原子の原子間距離の変化などで、 F_s は面積の増加と共に一般的には増えるので、(2) の第2項は0とはならない。つまり固体の場合には表面本来が持っているエネルギーのほかに外部から加えられた歪による変化分が付け加わる。ただし、この項は S を増加させるプロセスにも依存し、またふつう余り大きくないと見なされる。したがって、固体の場合でも

$$dW_s/dS = F_s \quad (3)$$

で、近似的にはこの式で表面自由エネルギーを決めるのが普通であり、ここでもこの定義に従うと考え、以後 F_s の代わりに記号 γ を用いることにする。

表面自由エネルギーと付着エネルギーとの関係を述べよう。以下では固体基板表面に固体の薄膜が付着しているということを前提とする。付着エネルギーは薄膜を準静的に基板から引き剥すのに要する仕事である。その結果、薄膜・基板界面が消滅して、新たに薄膜表面と基板表面が現れる。付着エネルギーを W_s 、薄膜・基板間界面自由エネルギー、薄膜の表面自由エネルギー、基板の表面自由エネルギーをそれぞれ γ_{fs} 、 γ_f 、 γ_s とおくと、上に述べた定義に従えば、

$$W_s = \gamma_f + \gamma_s - \gamma_{fs} \quad (4)$$

となる筈である。 γ_{fs} 、 γ_f 、 γ_s は物質が決まれば決まる量である。また、薄膜物質と基板物質が決まれば相互作用も決まる筈であるから、 γ_{fs} は、 γ_f 、 γ_s がきまれば決まる。薄膜が液体であるときはよく知られているように、拡張された Young-Dupre の式

$$\gamma_s - \gamma_{fs} - \Pi = \gamma_f \cos \theta \quad (5)$$

が成り立つ。ここで、 Π は液体が気体となって拡散し基板に吸着した場合の基板表面自由エネルギーの変化を取り入れた項で、拡張圧 (Spreading Pressure) と呼ばれることもある。単位 N/m であるから、表面張力と同じであり、また θ は接触角である。薄膜が固体であるときでも、原理的には(5)は成り立つ。この場合には Π はほぼ0とおける。そうすると、(4)は

$$W_s = \gamma_f (1 + \cos \theta) \quad (6)$$

と書き替えられることになる。(6)式から表面自由エネルギーの大きな薄膜ほど付着エネルギーが大きいこと即ちしっかりくっつくことがわかる。また θ が小さいほど、 W_s が大きくなるということわかるが、このことは、なじみなやすい、あるいは濡れ易い薄膜・基板物質の組合せが、結局しっかり付着するというところで、これも直観的に理解し易い。

接着現象では、2物体間の相互作用が分散力である場合が多い。全ての相互作用が分散力であるならば、

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \quad (7)$$

で近似される¹¹⁾。(7)を(4)に入れると

$$W_A = 2\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \quad (8)$$

ということになる。たとえば、シリコン上の金属薄膜などについて(8)がそのまま適用できるわけではないが、(8)は表面自由エネルギーが大きな薄膜と基板は付着し易いという定性的な理解には役立つ。このように、 γ_1 , γ_2 あるいは θ の値がわかれば Intrinsic な付着エネルギーは推定できる。

ただ、固体の表面自由エネルギーや接触角の測定結果のデータは一般に乏しいので、(6),(8)は実際の付着エネルギーの計算にとって必ずしも有用とは限らない。

3. ミクロ的、電磁気学的立場からみた付着

いままで、熱力学的に付着を論じてきたが、今度はミクロ的、電磁気学的立場から付着現象を考えてみよう。

付着現象は個々の原子・分子間相互作用の総和をとったものである。その相互作用はおもにファン・デル・ワールス力や静電力によるものであり、本来は電子の電荷とその運動に起因しているといつてよく、したがって付着現象は本質的に電磁気的現象なのである。実際の計算で個々の原子・分子に関する完全な和をとることは、それらの総数が多すぎて不可能である。そこで、マクロの電磁気学に登場する色々の概念や近似を用いた計算が必要になる。

ファン・デル・ワールス相互作用は薄膜の基板の中にある無極性の原子・分子内電子の位置の時間的なゆらぎで生じる二次摂動で導かれる双極子間の相互作用であり、両者の間の静電的引力は分散力として知られている。実際の計算は London¹³⁾によりなされたので詳細は省略するが、計算の結果を以下に示す。

まず二つの原子(または分子以下同様)A, Bを考え、それらに関わる量を添字 A, B で表す。両者の間の距離を r , 分散エネルギーを $U(r)$ とすると

$$U(r) = -(3\hbar/\pi r^6) \times \int_0^\infty [\alpha_A(i\omega)\alpha_B(i\omega)/\epsilon(i\omega)^2] d\omega \quad (9)$$

で与えられる。ここで、 α は原子の分極率、 ω は電荷の振動により生じる電磁波の角振動数、 ϵ は原子の存在する空間の誘電率を表す。原子内電子の電磁波に対する共振周波数を $\omega_{A,B}$ とすると

$$\alpha_{A,B}(\omega) = e^2 f_{A,B} / m(\omega_{A,B}^2 - \omega^2) \quad (10)$$

である。ただし、 e, m, f はそれぞれ電子の電荷、質量、振動子強度を表す。これを(7)に代入すると、London

の式

$$U(r) = -(3\hbar/2r^6) [\omega_A \omega_B \alpha_A(0) \alpha_B(0) / (\omega_A + \omega_B)] \quad (11)$$

が得られる。 $\hbar\omega_{A,B} = I_{A,B}$ とおくと、これは原子のイオン化エネルギーと考えられる。イオン化エネルギーを用いた式で書き直すと、(9)は

$$U(r) = -(3\alpha_A \alpha_B / 2r^6) [I_A I_B / (I_A + I_B)] \quad (12)$$

というよく知られた式が得られる。

付着エネルギーの計算はこの式の関係する全原子についての総和になる。ただ、原子間距離が大きいときは、遅延ポテンシャルの効果がでてくる。遅延ポテンシャルの効果は Casimir and Polder によりはじめて取り扱われた¹⁴⁾。また、固体薄膜と固体基板の間の相互作用を考えると、鏡像力の効果が現れる。しかし薄膜と基板の距離が小さいので実際は両方の効果とも省略できる。

二つの半無限の平行平面が距離 R だけ離れて存在するときには、原理的には二つの原子間の相互作用を表す(9)を基本にして、全ての薄膜・基板間の原子の組合せについて和をとればよい。実際には両者とも連続体と見なし、和を積分で置き換える。薄膜、基板の(複素)比誘電率をそれぞれ $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$ とおくと、積分の結果は

$$U(R) = (\hbar/16\pi R^2) \times \int_0^\infty [(\epsilon_1(\omega) - 1)(\epsilon_2(\omega) - 1) / (\epsilon_1(\omega) + 1)(\epsilon_2(\omega) + 1)] d\omega \quad (13)$$

となる。

ここで、金属薄膜が誘電体基板上に付着している場合を考えよう。このとき金属薄膜全体の電荷のゆらぎはプラズマ振動数、誘電体基板全体の電荷のゆらぎは吸収振動数で特徴づけられる。

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_m = 1 - (\omega_p/\omega)^2 \quad (14)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \epsilon_d = 1 + (\epsilon - 1)\omega_d^2/(\omega_d^2 - \omega^2) \quad (15)$$

ここで、

ω_p : 金属薄膜のプラズマ振動数

ω_d : 誘電体基板の吸収振動数

ϵ : 誘電体基板の静誘電率

である。(14),(15)を(13)に代入すると、誘電体基板上金属薄膜のファン・デル・ワールスエネルギー U_{m-d} を与える式として

$$U_{m-d} = (\hbar/32\sqrt{2}\pi D_0^2) \cdot \omega_p \omega_d (\sqrt{\epsilon} - 1) / (\omega_p + \omega_d \sqrt{\epsilon} + 1) \quad (16)$$

という式が得られる。 ω_p , ω_d , ϵ などは数値が与えられている量であるので付着エネルギーを計算することができる。 $\omega_{p,d}$ は 10^{16}s^{-1} , ϵ は5程度であるとする、 $U_{m-d} \sim 0.1 \text{ J/m}^2$ が得られる。ただし、1桁程度の変動は有り

得ることを考えると、(16)は一応は合理的な結果を与えるといつてよい。

初めからマクロの電磁気学的見地から付着の問題を論じたのは Lifshitz である¹⁵⁾。基本的には各原子の電荷のゆらぎによる静電的相互作用の発生を前提とする点では、ファン・デル・ワールス相互作用を考えると本質的な差はないといつてよい。彼はマクスウェルの方程式を出発点とするが、ファラデーの法則はそのまま成り立つが、アンペールの法則の中の電場 E に関しては、 E の代わりにゆらぎに伴うランダム場 K を加えた $E+K$ を導入した。 K は本質的に相関関数であって、すでに Leontovich and Rytov により導入されてきてはいた¹⁶⁾。そして、平行平板状の基板、薄膜の間に、真空の狭いギャップが存在するとして、この3つの空間におけるマクスウェルの方程式の解を求め、そこからマクスウェルの応力テンソルを計算して、その主軸成分を薄膜基板間の引力即ち付着力とした。したがって、ポテンシャルは直接には得られていない。より具体的に付着を計算したのは Israelachvili である¹⁷⁾。彼の結果によれば、狭いギャップの間隔を d_g とすると、付着強度は f は

$$F = (\hbar/8\pi^2 d_g^3) \int_0^\infty \{[\varepsilon(i\omega) + 1]/[\varepsilon(i\omega) - 1]\}^2 d\omega \quad (17)$$

で与えられる。このことから、ポテンシャルは d_g^{-2} に比例することが予想されるが、このことは de Boer の結果と矛盾しない¹⁸⁾。(13)を色々の物質について計算すると、多くの物質に対して、

$$F(\text{Pa}) \sim 10^{-21}/d_g^3(\text{m}^3) \quad (18)$$

の近似式が成り立つ。(18)で付着力の値の桁を知ることができる。 $d_g \sim 10^{-9} \text{ m}$ として $F \sim 1 \text{ MPa}$ になるが、 d_g の評価の仕方が明確にできないのが問題である。

ファン・デル・ワールス相互作用による付着とは別に、フェルミ準位の違いで生じた界面の空間電荷層によるクーロン相互作用的な付着エネルギー W_c は、van Harnach and Chapman により計算された¹⁹⁾。もし、厚さ d 、誘電率 ε の絶縁層の両側に金属があり、さらに金属と絶縁層の間に厚さ z_0 の真空の境界層ができていたとするモデルによると²⁰⁻²¹⁾

$$W_c = (\sigma^2/2\varepsilon_0) [(d/\varepsilon) + 2z_0] \quad (19)$$

となる。ここで、 σ は界面に現れた電荷である。定性的には同じモデルでいろいろの場合にどのような界面電荷が現れるかはすでに Derjaguin and Smilga により計算されており²²⁾、電荷の数密度として $10^{15} \sim 10^{17} \text{ m}^{-2}$ 程度の値が得られている。電荷の数密度 $\sim 10^{17} \text{ m}^{-2}$ 、 $d \sim 0.1 \mu\text{m}$ とし、 z_0 を無視すると、 $W_c \sim 1 \text{ J/m}^2$ となり、場合によりこの効果は無視できないこともあることがわかる。な

お、プラズモンと表面エネルギーとの関係という立場からのアプローチも試みられている²³⁾。

4. 付着の測定法と測定量

付着の測定は大部分は薄膜を基板から引き剥すのに必要な作用の測定である。それで得られる量の内、物理的に意味のある結果を与える方法は以下の3種類に分類される²⁴⁾。

A 付着力測定

薄膜に力を加えて基板から引き剥すときの力の大きさの測定。

得られた値の単位：N/J/m, kgf

B 付着エネルギー測定

薄膜を基板から引き剥すのに必要な単位面積当たりのエネルギーの測定。得られた値の単位：N/m (界面張力) = J/m² (界面エネルギー)

C 付着強度測定

薄膜を基板から引き剥すのに必要な単位面積当たりの力の大きさの測定。

得られた値の単位：N/m² (=Pa, 圧力) = J/m³ (エネルギー密度)

A, B, C のおのおのの代表的な測定法としては²⁵⁻²⁹⁾

A 引っ掻き法 (Scratch Test), 押し込み法 (Indentation or Nanoindentation Test)

B 引き剥し法 (Peel Test), テープテスト (Tape Test), ブリスターテスト (Blister Test)

C 引っ張り法 (Pull Test), 引き倒し法 (Topple Test)

などがあげられる。A は針 (ダイヤモンド針が多い) に荷重をかけて薄膜に押し付け、薄膜が剥がれるときの荷重を測定する方法で、薄膜が基板を移動する場合としない場合がある。現在もっとも多く使われているが、薄膜の剥がれのメカニズムがはっきりと把握されていない方法でもある。剥がれのメカニズムにあるモデルを仮定して、後述するように C の単位を求める例もある。B は接着テープなどを薄膜の上に貼り付けてそれに力を加えて薄膜を剥すときに必要な単位長さ当たりの力や単位面積当たりのエネルギーを求める方法である。C は薄膜上にロッドを接着剤を用いて立て、ロッドに力を加えて薄膜を剥しそのときの力を測定する方法である。

そのほかにも、単純な Yes-No テストあるいはそれに近い実用試験として、スコッチテープテスト、煮沸試験、摩耗試験、曲げ試験などが企業現場では試みられている。最近では Vossen の始めた基板の裏側に強力なレーザー光を照射して衝撃波を生じさせ、それによって薄膜を剥離させるレーザー破碎試験もいくつか報告されてい

るが³⁰⁾、一般化はしていない。Mittal によれば、かつて試みられた円筒基板薄膜を円筒を高速回転させて剥す遠心力法^{31~33)}や薄膜に電流を流し同時に膜面に平行な強磁場をかけて剥すローレンツ力法³⁴⁾などはこれからの技術として再評価さるべきだとのことであるが、装置の特殊性や測定の煩雑さを考えると必ずしも有望とはいえない。むしろ超音波による衝撃波を用いる方法の方が実用性からは価値があるのではないと思われる。しかし、この方法も薄膜の厚さが大きいときに限られる。いずれにしてもこれらの方法で得られた結果はそのままでは物理学の対象にできるようになっていないか、データの数が少なすぎるかのどちらかなので、ここではこれ以上議論の対象にしない。

5. 測定法の例

ここでは、最近の学会発表などで見られる付着測定法的具体例を紹介しておこう。

[A タイプ]

引っ掻き試験器：

歴史的に古くからあるタイプで、ダイヤモンドや硬質金属でできた針先に荷重をかけて薄膜・基板面に垂直に立て、針が試料面のどちらかを移動させつつ荷重を増加させる^{35,36)}。そして引っ掻き傷ができる荷重をなんらかの方法で検出する。

現在は図1に示すように針に荷重をかけるとともに針と薄膜の間に相対的に直線運動をさせ、薄膜の引っ掻きによる剥がれは、剥がれの際に生じる特有の音波を検出する方法が、Acoustic Emission (AE) タイプと呼ばれ、広く用いられている³⁷⁾。一方馬場らが開発した方法は、

図1 引っ掻き法(直進型)による付着力測定の実理図

図2に示すように針を薄膜面内で正弦的に振動させ、同時に試料面を針の運動と直角方向に移動させ、針の運動を荷重の関数として電氣的にピックアップすることによって針と基板間の摩擦係数を求め、摩擦係数の変化から薄膜の引っ掻きによる剥がれを検出する方法で、徐々に普及しつつある^{38,39)}。前者は硬い厚い薄膜の付着測定に適しており、後者は薄い領域における測定に適している⁴⁰⁾。振動形でない摩擦測定でかなり薄い薄膜の剥離を検出した例もあるが感度はあまり高くない⁴¹⁾。すでに述べたように引っ掻きという工程がどのような機構で薄膜を剥離させるのかは明かとはいえない。しかし、実際の測定の経験から、引っ掻きで測定された付着が薄膜の硬さと何等かの関係があるように思えるし、薄膜の剥離のプロセスに硬さが関係してもおかしくない。硬さと引っ掻きの関係も詳しく検討されている⁴²⁾。

押し込み試験器：

これは硬さ測定器と同じことであるが、針を試料に立てて荷重をかけ、試料にできる圧痕を荷重を変えて光学顕微鏡や走査顕微鏡で観察し、薄膜が基板から剥がれる荷重を決める方法である^{43~46)}。針の先端の曲率半径が次第に小さくなってきたので、この方法は micro あるいは nanoindentation と呼ばれるようになってきた。この方法はただ単に針と試料の相対的な位置を時間的に変えるかどうかだけの違いとして scratch と区別しない見方もある⁴⁾。また、針先にかかる荷重を変えながら一回ごとに針の侵入深さを測定する方法で硬さを測りながらその変化から付着を推定する方法も開発されている⁴⁷⁾。

塚本らは図3のように針を基板に対して傾けて立て、薄膜と基板の間に剪断応力を与える押し込み型の付着力測定装置を開発した⁴⁶⁾。針の押し込みの大きさは光学的に検出すると共に、その過程で生じる音波を音響検出器で監視できるようになっている。この方法だと薄膜の剥

図2 引っ掻き法(振動型)による付着力測定の実理図

離の過程の色々な段階が音波として検出される。

[B タイプ]

薄膜を剥すということを最も簡単に行う方法は薄膜に（スコッチ）テープを張り付けてテープを剥す方法である。ただ、この方法は、単に付着の強弱の定性的な指針を与えるためにのみ使われてきた。この方法をもう少し定量化するためにテープをきまめた方向に引っ張り、しかも引っ張る大きさを測定することが試みられた。図4 aのように幅 b のテープを垂直と θ の角をなす方向に力 f をかけて引っ張って厚さ d の薄膜を剥すやりかたで、たとえば長さ a だけ剥がれたとする。Kendallによれば⁴⁸⁾

$$\begin{aligned} \text{界面エネルギー変化} &: U_s = -aby \\ f \text{ のなした仕事} &: U_p = fa(1 - \sin \theta) \\ \text{曲がっている部分の弾性エネルギー} &: U_b \\ \text{直線部分の弾性エネルギー} &: U_e = f^2 a / 2bdE \end{aligned}$$

として、全エネルギー $U_t = U_s + U_p + U_b + U_e$ から $dU_t/da = 0$ において f を求めると、

$$\gamma = f(1 - \sin \theta) / b \quad (20)$$

で与えられる。 γ の単位は $\text{N/m} = \text{J/m}^2$ である。即ち表面張力や表面エネルギーと同じである。 f が測定できれば γ が決められる。ただ実際では薄膜を剥す速度が早いときは γ が速度に依存するという結果があり⁴⁸⁾、速度を $1 \mu\text{m/s}$ 以下にすれば大体速度によらない値が得られるとしている。

図3 押し込み法による付着力測定の実験図

雲母のような層状物質の層間界面自由エネルギーを求めることは、古くから行われてきた⁴⁹⁾。Yoonはこの方法を薄膜の付着エネルギーに応用した⁵⁰⁾。即ち薄膜にやや厚めの厚さ t のPETの箔を短冊型に切って接着剤で張り付け、図4 bのようにその縁の所をナイフで切れ目を入れて楔を薄膜と基板の間に挿入し、それを動かして薄膜を剥離する。直径 D の円柱の楔と薄膜の剥がれが起きた部分までの距離を L とする。薄膜を剥すために使われたエネルギーが全部PETを曲げるエネルギーに変換されたとし、しかも曲がりの部分が円の一部と見なすことができるならば付着エネルギー U は

$$U = 9D^2 \xi(t) / 2L^4 \quad (21)$$

$$\xi = \int_{-t/2}^{t/2} E_{\text{PET}} x^2 dx$$

で与えられる。

ブリスターテストは最近注目されてきている方法である。この方法は基板上に薄膜を形成した後、図5に示すように基板の裏面から基板の一部をエッチングして薄膜の真下まで穴をあけてその穴から圧力をかけて薄膜を下から剥す方法である。ただしこの方法で薄膜を剥すとき、その剥がれが進行するメカニズムは必ずしも明かではなく、したがって剥がれが生じ始めたときの臨界の圧力から付着を計算する仕方もモデルのたてかたによって変わる。エネルギーのバランスだけを考えた静的な理論では²⁸⁾付着エネルギーを境界面におけるクラックの拡大するエネルギー G_c と見なし、薄膜が持ち上がった高さを

図4 (a) テープテストによる付着エネルギー測定の実験図（テープをきまめた角 θ で引っ張る力を測定する）
(b) 引き剥がし法による付着エネルギー測定の実験図（楔を薄膜と基板の間に挿入して薄膜が剥がれた長さ L を測定する）

図5 ブリスターテストによる付着エネルギー測定
の原理図

h , 薄膜の厚さを d として $h \gg d$ のときには

$$G_c \approx V_c P_c / 4\pi r^2 \quad (22)$$

で与えられる。ここで V_c は剥がれが始まるときの持ち上がった球帽状の部分の体積, r は剥がれの生じた部分の半径, P_c は剥がれが始まるときの臨界の圧力である。単位は明らかに $\text{N/m} = \text{J/m}^2$ である。実際には r が時間と共に変化することもあるので, 圧力を上げたり下げたりして測定する方法もある。そのときには圧力の時間変化を測り, 剥がれが始まって圧力が下がり始めたときにブリスター中の流体を抜いて圧力をさらに下げ, 圧力と時間の関係をプロットして曲線の面積から G_c を求める方法も試みられている⁵¹⁾。

[C タイプ]

薄膜にロッドを立てて接着剤で固定し, そのロッドに力を加えることによって薄膜を基板から引き剥す方法は考え方も方法もきわめて単純であり, 薄膜・基板の組合せによってはきわめて有用な方法である。この場合図6に示すように力を加える方向には3種類がある。ロッドに平行方向に加えるとき引っ張り法^{52,53)} (Pull Test), 直角方向のとき引き倒し法^{54,55)} (Topple Test), 回転モーメントを加えるとき捻り法 (Twist Test) という。ただし捻り法は殆ど用いられていないので, ここでもこれ以上は述べないことにする。引っ張り法と引き倒し法の間には技術的にも解析の上からもあまり大きな違いはない。

これらの方法は単純な割には試みられ方はそれほど多くない。著者らがこれを行ったとき, 参考にするべき文献が見あたらなかった。

引っ張り法では薄膜を引き剥すのに要した力を f_p , ロッドの底面積を S とすると付着強度 F_p は

$$F_p = f_p / S \quad (23)$$

で与えられる。

図6 リベット (またはロッド) を用いた付着強度
測定 の原理図: 力を加える方向により引っ張
り, 引き倒し, 捻り法に分けられる。

一方引き倒し法では直径 D の円柱状のロッドを用いたとき引き倒しに要した力を f_t とすると, 付着強度 F_t は⁵⁴⁾

$$F_t = (32H/\pi D^3) f_t \quad (24)$$

で与えられる。ここで, H は力かける場所の高さである。

この方法の欠点は接着剤を用いることにある。付着強度が接着剤の強度を上回れば接着剤が破壊されるし, ロッドと接着剤の間で剥離が生じることもあるのでこの方法が適用できるのは付着強度の弱い薄膜・基板の組合せに限られる。この方法を用いた測定器は市販されている。

近藤らは接着剤を用いる替わりに蒸着膜を用いる方法を開発した⁵⁶⁾。Ni をスパッタリングで形成すると, 内部に応力が発生するが, 図7に示すように, その大きさは膜厚によらず一定である。したがって, 厚さを変えるとそれにほぼ比例して薄膜・基板間にかかる力が変化する。有限要素法を適用して解析すると, 特に試料の縁の所で大きな引っ張り応力が働いていることが分かる⁵⁷⁾。したがって, 膜厚を変えながら薄膜の剥離が生じる厚さを監視することで付着強度を決めることができる。

6. 付着の測定結果

付着の測定例は多いが, 多くの測定に共通していることは, どのような測定法を用いてもデータにかなりのばらつきがあることである。ばらつきの様子を示す例として, ガラス基板上に真空蒸着法で形成された銀の薄膜を3種類の方法で測定したときのデータを図8に示した。引っ張り法と引き剥し法については, 全データをヒストグラムで表してある。また, 引っ掻き法については, データの数があまり多くないので, 単に最大値と最小値を

図7 ニッケル薄膜中に一定の内部応力が存在することを示す測定結果

示す範囲を示した²⁴⁾。

データのばらつきについては、実験装置や方法、さらに試料作製の欠陥などに帰せられる部分もあるが⁵⁸⁾、付着測定の高い歴史の中で行われてきた装置の改良や試料作製の飛躍的な進歩にもかかわらず、ばらつきがそれほど小さくならないことを考えると、ばらつき自体がかなり本質的な現象と言わざるを得ない。もちろん、本質的といっても原子核の崩壊に伴う中性子や電子の放出のように完全に人間の制御が及ばないという意味ではない。しかし、たとえば材料の破壊強度は現在の最先端技術で準備された試料に対してもばらつきを示す。それは、破壊強度というマクロの量が原子レベルの欠陥というミクロの現象に支配されるといういわば均衡の破れた世界に共通した宿命ともいえる現象であり、ここでは、現在の技術では乗り越えることができないという意味で本質的と表現している。

このばらつきの状態をもう少し詳しく調べる試みがなされてきた。付着の測定は薄膜を基板から引き剥すことによってなされるものであり、特に引っ張り法では棒状または線状材料の引っ張り強度試験ときわめて類似した方法が取られる。そうするとこの測定は界面の破壊強度測定ということもできる。実際に最近の学会では付着強度のことを破壊強度 (Fracture Strength) ということもある⁵⁹⁾。破壊強度のばらつきに対しては統計的にデータを検討することは古くから行われており、その考えを薄膜に適用することが試みられようになった^{52,60~63)}。データの一例として、ガラス基板上に金の真空蒸着膜を同一条件で多数 (~200個) 作り付着強度を引っ張り法で測定した結果のヒストグラムを図9に示す。また、この分布が破壊現象で現れるワイブル分布になるかどうか調べるため、図中にある応力に対して剥がれの生じない確率 p にたいするワイブルプロットも併せて示した。比較的良好にワイブル分布で表されることが分かる。グラフか

図8 3種類の測定法で測定したガラス基板上の銀薄膜の付着のばらつきの程度を示す測定結果

ら引っ張り強度 F_p と p の関係を求めると、

$$p = \exp(-CF_p^2) \quad (25)$$

で近似される。ここで、 C は荷重をかける速度に依存する。

ワイブル分布は繊維やガラスの破壊のように、僅かな傷が発生源となって (Flaw initiation) 割れ目が進行するような現象に適用される分布で、現象が平均値でなく、ある現象を発生させる原因の中の最小値あるいは最大値でさまようときに現れる。

データが少ないと、統計的な分布は取れないが、ばらつきの大きさは推定できる。少なくとも現在の技術水準では、付着が問題とされる薄膜においては、付着の数値はせいぜい桁だけが意味があり、ばらつきは平均値のまわりで100%以上の範囲に及ぶことも珍しくない。そのためあまり有効数字の多いデータの提示は意味が無く、実際、付着データには定性的なものが多い。以下に付着の大体の大きさを把握するためのデータを示す。

一般にプラスチックは表面が安定で付着は弱い。ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンなどの基板上に真空蒸着された Cu, Ni, Cr などの薄膜の引っ張り法による付着強度は、0.6~8.0 MPa の範囲にある。アクリルやポリビニルアセトン基板では付着強度はやや大きくなり、3.5~12.0 MPa 程度の値になる。大ざっぱに言って、プラスチック基板に金属を蒸着するとはば1 MPa の桁の付着応力が得られると考えてよい⁶⁴⁾。表面が安定な基板や欠陥が多い基板ではプラスチックと同様あるいはそれ以下の付着強度になる。たとえば、熔融石

図9 ガラス上の金の真空蒸着膜の引っ張り付着強度の分散を表すヒストグラム、ワイブル分布に近い分布を示すことができる。

英の研磨面や CaF_2 のへき開面上に Au を真空蒸着して引っ張り法で付着強度を測定すると、0.1 MPa 程度の値しか得られない⁶⁵⁾。この値は Mittal のいう実用的付着に対応するものであろう。

ガラス上の金属の真空蒸着膜は頻繁に用いられるが、データとして提示できるものはそれほど多くない。薄膜が Al, Cu, Ag の場合、引き倒し法で求めた付着強度値は 20~30 MPa 程度である⁶⁶⁾。この値はファン・デル・ワールス相互作用による値と考えてよい。ファン・デル・ワールスエネルギーと付着強度の関係は一般的に得ることは難しいが、イオン結晶上の金属の付着強度についてはある種のものに測定例がある。その結果を図10に示した⁶⁷⁾。金属薄膜が金属基板上に作られると相互作用はガラスとは異なるので、付着強度は増加する。H-13銅基板にイオンビームスパッタリングでいろいろの金属薄膜を形成して引っ張り法で付着強度を測ると、付着の弱いといわれる貴金属でも強いといわれる Ni, Cr でもだいたい 40~60 MPa の範囲の値⁶⁸⁾が得られる。

次に、色々な測定法で得られた結果を列記してみよう。

A. 力(荷重)の測定結果

この測定法の場合、薄膜の剝離には針を用いる。測定値は針の曲率半径に依存するので、色々な研究者の測定結果をそのまま比較するのは意味が無い。ここでは、比較ができるように、Revetest を用い、曲率半径 $R=200 \mu\text{m}$ のダイヤモンド針で測定した TiC, TiN の結果を表

図10 アルカリハライド基板上的金属蒸着膜のファン・デル・ワールスエネルギー計算値と付着強度の測定値との関係

表1 TiC, TiN の引っ掻き法による測定結果の例

薄膜物質	基板	膜厚(μm)	臨界荷重(N)	文献
TiC(CVD)	cc*	6-8	30-40	37
TiC	?	3-14	10-45	69
TiC(CVD)	Steel	3.1	16-34	70
TiC(CVD)	cc*	3.5	32-40	71
TiN(CVD)	cc*	3.5	46-60	71
TiNx(IP)	HSS**	2.0	8-18	72
TiN(PACVD)	M2 Steel	2-10	25-75	73

* Cemented Carbide ** High Speed Steel

1 にあげる^{67,69-73}。

薄膜の製造条件、薄膜の厚さ、基板の硬さにも依存するので簡単な比較はできないが、典型的な針を用いると、TiC でだいたい 10~45 N, TiN では条件による依存度が高くなり、だいたい 8~75 N くらいの値が得られるものと思ってよい。

B. 付着エネルギーの測定結果

薄膜の上にテープを付着させて、テープを剥しながら薄膜を剥す方法である。そのときのテープの単位幅当りに加える力の大きさから、付着エネルギーあるいは界面張力が求められる。薄膜内部の内部応力による自然剝離から付着エネルギーを計算する試みも行われている。この値は最近ではブリストアテストなどでも測定できるようになった⁷⁴⁻⁷⁸⁾。結果の例を表2にあげる。

C. 付着強度の測定結果

整理できる形で提示された付着応力の測定結果はあまり多くない。

引っ張り法や引き倒し法で求めた測定値のまとまったデータは意外に少ない。ばらつきに関して述べたデータ²⁴⁾の他に以下にデータを加えておく。測定限界は用いられるエポキシの強度 84.7 MPa できまる^{79,80)}。

表2 付着エネルギーの測定結果の例

薄膜物質	基板	膜厚(μm)	付着エネルギー(mJ/m^2)	文献
Pt	NiO	1.2	23- 60	74, 75
C	Si	?	100- 300	76
C	Quartz	0.2	4000-7000	77
Ag		0.1	400	78
Au		0.1	160	78
Al		0.1	380	78
Fe		0.1	380	78

1. 水晶基板上金属真空蒸着膜の付着強度(MPa) 膜厚：
0.5 μm

Cu : 13, Ag : 8, Au : 2, Al : 50, In : 10, Sn : 9, Pb : 9 (真空劈開面)
10 6 4 11 8 8 6 (空中劈開面)

2. Be 基板上 Ti 電子ビーム真空蒸着膜 膜厚 : 30 μm
31.7-80.6 MPa

一般に言えば金属薄膜の付着強度は、無機化合物基板上で1 MPa の桁、金属基板上で10 MPa の桁になることが多い。

付着のばらつきに関連して薄膜の部分付着を述べる。たとえば MgO や TiN の薄膜にダイヤモンドの針を立て、引っ掻き法で荷重を徐々に増加させると、必ずしもある荷重ではっきりとすべての薄膜が剥がれ始めるというわけではなく、部分的に剥がれるということが頻繁に観察される⁸¹⁾。つまり一定荷重でも剥がれる所と剥がれない所ができる。そこで薄膜の付着強度として剥がれ初めの荷重をとるか100%剥離させるのに必要な荷重をとるかでその値は大きく異なる。実際に荷重の値にたいする薄膜の剥離する割合を図11に示す。この図からわかるように、薄膜の付着の状態はマクロなスケールで見ると基板上では一様ではなくかなりのむらがある。そこでまずどこを測定したかで付着強度の値は変わるし、たとえば引っ張り法でロッドの面積が大きくその中に付着の大きい部分と小さい部分があると、小さい部分の値が現れ、分布関数としてはワイブル形が現れることが考えられる。

7. 付着の改善・制御

実用的な意味で付着・密着を向上させることは、現在の薄膜技術の中で最優先の課題の一つである。ただし、付着のメカニズムがまだ確定していない現状では、経験に頼らざるを得ない。

ただ、付着は practical であろうと intrinsic であろうと表面・界面エネルギーに関わることは確かであるから、それを増やすことが付着の向上につながると考える

付着強度 (N/m^2)

図11 ガラス基板上の酸化マグネシウム薄膜の一定荷重のもとでの剥離率

ことは自然である。図12には Ag の薄膜をガラス基板上に色々の真空で作ったときの付着エネルギーを示した²⁴⁾、この図から分かるように真空のよくない条件で作られた薄膜の付着エネルギー値は小さくなる。これは基板上への残留ガスの吸着が真空によって異なるため基板の実効的な表面自由エネルギーが変化しそれが付着エネルギー値に反映しているからと考えられる。

実際に我々が薄膜を形成しようとする表面は、MBE 法などで作られる集積回路を除けば、多くの場合は大なり小なり表面に異種原子・分子の吸着を起こしている。吸着が起こったということはマクロ的な言い方をすれば、表面自由エネルギーが小さくなり、その結果表面が安定化されたということである。

具体的に表面自由エネルギーを増加させる最も簡単な手段は薄膜形成前に基板を加熱することである。これによって吸着物が蒸発し、表面自由エネルギーが増えて不安定になるので薄膜物質との間の相互作用が増え、付着エネルギーが増えるはずである。そしてよく知られていることであるが付着性を上げるためには基板温度を上げて薄膜形成を行うことが常套に行われている。ただこの場合加熱は単に表面吸着物を除去するだけではない。温度によっては薄膜と基板の間に拡散が生じ、化合や合金化がおこる。そうすると、界面と言え 2 次元的な領域が不明確になり、自由エネルギーが広い範囲に蓄積されるので特定の面で薄膜の剥離が起こってもエネルギーの開放がそれほど顕著でない。つまりある面での剥離がおこりにくくなる。このようなときの剥離に要するエネルギーは付着エネルギーではなく凝集エネルギーである。基板温度を上げたときの付着エネルギーと付着強度の測定例を図13及び図14にあげる^{50,55,60,82)}。他の例にもれず、ばらつきは大きいですが、平均的な傾向を見ると温度と共に付着の向上が見られる。特に、Al に対する温度

図12 いろいろの真空中でガラス基板上につくられたアルミニウム真空蒸着膜の付着エネルギー (全データをヒストグラムで表示)

効果は顕著である。

基板はいつも加熱できるとは限らない。特にプラスチックなど低融点基板の場合がそうである。そのときの手段として、基板を加速されたイオンなどの高速の粒子で照射することが行われてきた。実際のプロセスではイオン源からの制御された加速イオンを用いることが多いが、スパッタリング法で薄膜を作るときのようにプロセスに伴って生じた高速のイオンや中性粒子による自然発生的な基板の照射を利用することも行われる。基板の照射効果は多くの場合きわめて効果的であるといわれている。菊地らはガラス基板をいろいろのイオンで照射したときの金属薄膜の付着強度の変化を測定した^{82~84)}。用いたガスは不活性な Ar と活性な O₂, H₂, 中間的な N₂ で、図15には N₂ の場合を示したが、4 者の間に有為な差を見つけることはできなかった。ガラス基板に対してはイオン照射の役割は化学的反応による揮発性物質の生成というよりむしろ物理的、つまり吸着分子と表面原子の弾き飛ばし効果が大きいと思われる。解釈の問題は残るが、イオン照射が付着強度向上に効果的であることは明らかである。引き倒し法から求めた付着強度、引っ掻き法で求めた付着力に対しても同じ傾向の結果が得られている。基板がプラスチックのときのイオン照射効果はさらに顕著である。図16に PTFE (テフロン) を Ar や O₂ イオンで照射したときの照射時間に対する付着強度の変化を示した⁸⁵⁾。同時に水に対する濡れ性 (接触角) の変化も示してある。O₂ イオンで照射したときの PTFE 表面の結合状態の変化を ESCA で調べた結果を図17に示した。イオン照射の効果はかなり明らかで、CF₄ 以外の結合がいくつか現れているのが分かる。このようにイオン照射は表面の状態を変え、多くの場合表面を活性化して付着を向上させるとと思われる。

図13 いろいろの基板温度でガラス基板上につくられた金の真空蒸着膜の付着エネルギー (最大値最小値間をエラーバーで表示)

図14 いろいろの基板温度でガラス基板上につくられたアルミニウムの真空蒸着膜の付着エネルギー (同一結果が多いときは大きな丸で表示)

ただし、イオン照射はつねに付着を向上させるとは限らない。近藤らはシリコン単結晶基板を Ar イオンで照射した後に Ti 薄膜を蒸着して付着の状態を測定すると共に界面の状態をいろいろの方法で調べた^{86,87)}。そうすると、イオン照射は必ずしも付着の向上に役立つとは限らないことがわかってきた。高分解能電顕 (HRTEM) 観察と電子回析 (ED) の結果によると、シリコン単結晶表面はイオン照射によって非晶質化することが分かる。しかもエネルギー分散分光 (EDS) 測定から、この非晶質層には Ar が含まれていることが明らかになった。この観察の結果を図18に示した。そして、引き剥し法で薄膜を剥すと薄膜は非晶質層と単結晶層の間で剝離することが分かってきた。この場合の金属薄膜の付着強度は単結晶シリコン表面を化学エッチングして作った薄膜の場合より小さくなる。イオン照射した基板上に作った薄膜を高温で加熱すると、界面の状態は図19に示したように波を打ったように乱れてきて、しかも Ar イオン

図15 イオン照射時間を変えたときのガラス基板上の銀蒸着膜の付着強度を表すヒストグラムの変化。平均値(↓)は時間と共に増加する。

は波の凸部に集中してくる。同時に付着強度も次第に大きくなる。イオン照射は単に表面の原子を取り去って活性化するのではなく、表面の構造を破壊してしまう。その上 Ar 原子が基板内部に蓄積される。そのためにイオン照射すれば常に付着が向上するというにはならず最適な条件と温度などの環境の制御が必要になる。

次に、付着向上のために使われる接着膜 (Glue) についてふれる。たとえば TiO_2 上に Pt の薄膜電極を形成しようとするときに剥がれが生じる。表面の酸化物は付着を明らかに減少させる。しかも酸化物の厚さが大きいほど付着は減少する傾向にあることが見出されている⁸⁸⁾。これを防ぐためには TiO_2 の上に Ti 薄膜を形成しその上に目的とする Pt 薄膜を形成するとよい⁸⁹⁾。見かけ上 Ti が両面接着テープの役割をするからである。この種の酸化物に対して糊の役割をする薄膜にはほかに、Cr, Si などもある。Ti と TiO_2 の付着はおそらく TiO_2 表面に存在する O の浮遊結合と薄膜の Ti 原子の結合が生じる結果であろうと思われるが、この界面の分析結果はまだ報告されていない。とにかく Ti の挿入で付着が向上することは確かであるが、問題もある。それは Ti 原子の拡散である。Pt 薄膜を形成したのち、アニールを行い、Pt 表面を電顕および EDS で観察すると、Pt 表

図16 PTFE 基板の金の真空蒸着膜の付着強度のイオン照射時間にたいする変化。四角は照射前の値を示す。

図17 O_2 のイオンでいろいろの時間、表面を照射をした PTFE 表面の ESCA パターン

面に Ti が粒状になって点在しているのがわかる⁸⁹⁾。この Ti は下の Ti- TiO_2 界面から Pt 内の粒界を通過して来たものと思われる。Pt 内部には Ti 原子の痕跡は見出せない。Ti 層の厚さが厚いほど Pt 表面への拡散量は増加する。純粋に接着層として働いているのは 10 nm 程度で、それ以上は過剰量として Pt 上に粒界拡散で析出するということが明らかになってきた。

最後に複合膜の引っ掻き法による測定結果を述べる。複合膜の層毎の付着はかなり難しいが、条件によっては各層毎の付着が測定できることがある^{90,91)}。これによって、多層膜間の付着強度を知ることができる可能性が示されたが、測定可能な組合せは基板に近い層ほど付着強度が大きいものに限られる。

図18 アルゴンイオンで照射されたシリコン(100)面上のチタンスパッタリング薄膜の様子を示す高倍率電子顕微鏡断面写真，電子回析像およびエネルギー分散分光パターン

図19 アルゴンイオンで照射されたシリコン(100)面上のチタンスパッタリング薄膜を723 Kで30分間アニールしたのちの様子を示す高倍率電子顕微鏡断面写真，電子回析像およびエネルギー分散分光パターン境界面のうねりとアルゴンイオンの局在化がおこる

8. 付着力と付着エネルギー，付着強度との換算

おそらく付着の測定においては付着力測定が最も容易で普遍性のある方法である。しかしこの方法で得られた値は N, kgf など で表される方法固有の量でしかなく，

物理的に意味のある値ではない。付着力を付着エネルギーや付着強度など と関係づける試みはすでにいくつかなされてきた。それぞれに批判もあるが，将来のより完全な計算のために，ここでそれらの試みを紹介しておこう。

換算のための計算を行うということは，力を加えて薄

膜を基板から剥す過程に対してあるモデルを仮定することである。結局、批判はこの剥離過程のモデルの妥当性に対してなされることになる。

スクラッチの過程に対してははじめにモデルをたてたのは Benjamin and Weaver である⁸⁶⁾。彼らは、針で試料を押すと基板ははじめは弾性変形するがすぐに塑性変形を起こすようになると考えた。彼らは Hertz の公式にしたがって、先端の曲率半径 $30\text{ }\mu\text{m}$ 程度の鋼の針をガラス基板上に立てた場合の完全な塑性変形が生じる荷重は 1.7 g 程度と見積っている。そして完全な塑性変形領域では、荷重 W の増加によって単位面積当りの平均圧力は変化せず、つねに押し込み硬さ P に等しくなるとした。針先は曲率半径 r の完全な球と仮定する。針によって塑性変形してできた凹み内では縁の所にかかる剪断応力が最大になる。凹み表面全体に一樣にかかる静圧は、完全塑性変形が生じた後では押し込み硬さ P に等しいと仮定する。そうすると、凹みの縁における剪断応力 F_s は

$$F_s = [W/(\pi r^2 P - W)]^{1/2} \cdot P \quad (26)$$

で与えられる。これが、Benjamin-Weaver の式として他に代わりうるものが無いこともあってかなり使われたこともあったが、単純化され過ぎているとの批判もある。

しかし基板は必ずしも完全な塑性変形をするわけではない。逆に完全に弾性的な変形をする針と基板の場合を考える。簡単のため両者の剛性率は同じ G とし、曲率半径 r の針に荷重 W をかけ、基板に垂直に立てたとして、このとき円形をした接触面の半径を a とすると、これは Hertz の方程式 (Hertz equation)

$$a = [(3/4)(rW/G)]^{1/3} \quad (27)$$

で与えられる。このとき薄膜を引き剥すのに必要な引っ張り力 f_p と剪断力 f_s は、Kendall によれば⁴⁸⁾ それぞれ

$$f_p = (8\pi G a^3 \gamma)^{1/2} = (6\pi \gamma r W)^{1/2} \quad (28)$$

$$f_s = \pi S (3rW/4G)^{2/3} \quad (29)$$

となる。ここで S は薄膜の剪断強度である。(28) と (29) を比較すると、 W が小さい内は剪断力が大きい、 W が大きくなると引っ張り力の影響が大きくなることが分かる。

薄膜の剥離過程をエネルギー的に考察したのは、上に述べた Kendall である。彼の考察の対象はもともとが液体や接着剤の付着にあるため、最初の出発点は、付着エネルギー W_a は液体接着剤の表面エネルギー γ にたいして $W_a = 2\gamma$ という関係である。この点が固体の付着を扱うときと少し変わるが、考え方の基本は固体付着にも適用できる。彼は、いろいろの方法による剥離過程に対して表面エネルギー、歪によって生じた薄膜中に貯えられる弾性エネルギー、たとえば外部から力を加える薄膜が

持ち上がったことなどによるポテンシャルエネルギーをすべて足し算し、その全エネルギー U_T が界面における接触面積 a の減少に対して減少するならば、すなわち、 $dU_T/da > 0$ ならば剥離が進行するという平衡理論を考えた。

さきに述べた押し込み形の装置において、塚本らのように積極的に針を基板面から角 θ だけ斜めにしておいて薄膜・基板間に剪断応力がかかるようにしたときの付着応力は、接触が弾性的であるならば、荷重 W から剪断付着強度 F_s を計算することができて

$$F_s = [(1-2\nu) \cos \theta - 3\pi\{(1/2) + (\nu/8)\} \sin \theta] \times [W/\{2\pi r(2r\delta - \delta^2)^{1/2}\}] \quad (30)$$

とおくことができる。ここで、 δ は押し込み深さ、 ν は薄膜のポアソン比、 r は針先の曲率半径である。針先に対応する薄膜の部分で一部が剥離し始めたときか前部が剥離したときかで臨界荷重の値は異なるが、それをきめておけば発生する音波の観測から剥離の臨界荷重を決定でき、その値を(30)の W に代入してこの場合の付着強度を決めることができる。

われわれはスクラッチによる薄膜の剥離過程をエネルギー的な観点から考察して臨界荷重から付着エネルギーを推定することを試みた⁹²⁾。スクラッチは荷重が小さいときは薄膜を押し付けて薄膜に歪エネルギーを貯える機構と針先が薄膜の突起部分に衝突して衝撃即ち運動量を与える機構とに分けられる。ただし、後者は薄膜表面の性質や針先の運動する速度に依存するので評価がむずかしい。そこで針先の速度は小さい場合を扱うことにして省略し、前者だけを考える。曲率半径 r の球形の針が荷重 W で垂直にヤング率 E_s の基板を押し付けられるとき、薄膜に加わる垂直応力の最大値は最先端の位置にあり、その値 f_q は

$$f_q = 0.578[(E_s/r)^2 W]^{1/3} \quad (31)$$

で与えられる⁹²⁾。この値はたとえば $10\text{ }\mu\text{m}$ の針先に 0.1 N の荷重を $E = 10^{11}\text{ Pa}$ の基板でかけた場合で、 10^{10} Pa 程度になる。一方圧縮応力 p のもとにあるヤング率 E_t の固体の薄膜の持つ歪エネルギー密度 $u(\text{J/m}^3)$ は、

$$u = (1-\nu)f_q^2/E_s \quad (32)$$

である。厚さ d の薄膜に対しては、その単位面積あたりに針による仕事で貯えられるエネルギーは

$$ud = (1-\nu)f_q^2 d/E_s \quad (33)$$

となる。このエネルギーがすべて薄膜の剥離に使われると仮定すると、(31),(33)によって付着エネルギーを計算することができる。

非常に簡単には付着エネルギーの測定値を適当な距離たとえば原子間距離で割り算することで付着力を推定することも行われる。少なくとも桁の推定にはある程度の

意味を持つやり方であろう。

9. しわ (プリスタリング (Blistering), リンクル (Wrinkle)) と付着エネルギー

薄膜中にはよく知られているように内部応力あるいは内部歪が存在する。これは基板の曲がりを誘発し、場合により基板に割れを生じる。もしも付着エネルギーが大きくないと薄膜が基板から自然に剝離することもある^{93,94)}。とくにこの剝離はボロン^{95,96)}、カーボン^{97,98)}など圧縮性の内部応力を持つ薄膜では挫屈 (buckling) と類似した現象として観察され、その剝離した状態は特有の模様を示し、多くの研究者により観察されてきている。薄膜の内部応力が分かるということは薄膜に貯ったエネルギーがわかるということである。このエネルギーが薄膜を基板から引き剥すことに用いられると考えると、基板から剝離した薄膜の形を考察することで付着エネルギーを計算できる⁹⁹⁻¹⁰¹⁾。薄膜が圧縮応力で剥がされて基板から持ち上がった状態を模式化した断面図を図20に示す¹⁰²⁾。

この発想は松田らにより初めて試みられ⁹⁹⁾、Gille and Rau らは剝離時における薄膜・基板界面での歪エネルギーを考慮してさらに詳しく計算した¹⁰⁰⁾。かれらの計算結果によると付着エネルギー γ_B は

$$\gamma_B = (6/5)^2 [Ed / (1 - \nu^2)] \{1 + (5d/3\delta^*)^2 \times [1 - (25/12)(d/\delta^*)^2]\} \quad (34)$$

で与えられる。ここで E , d , ν はそれぞれ薄膜のヤング率、厚さ、ポアソン比である。また δ^* は基板から持ち上がった膜の最大の高さである。したがって、弾性的性質の分かっている薄膜が圧縮応力で剝離したときは、剝離した部分の最大高さを測定すれば付着エネルギーを推定することができる。実際には、剝離した部分の幅を測定し、内部応力を基板の歪から測定するならば弾性常数が評価できる。(34)を用いて石英基板上のカーボン薄膜の付着エネルギーとして $4 \sim 7 \text{ N/m (J/m}^2\text{)}$ というかなり合理的な値が得られている⁹⁹⁾。

10. おわりに

現在の薄膜の付着研究を概観しその問題点を著者の見解を交えて検討した。

非常に多くの研究が行われているにも関わらず、研究の方向がばらばらで、研究の動向を一つにまとめることが難しい。

通常行われる付着測定の結果の大部分は、たとえ再現性がよく信頼性が高いものであっても原子・分子の持つ性質あるいは物質定数から導かれる物理的付着 (IA) ではなく、実用的付着 (PA) の結果に近いといって差

図20 内部応力による薄膜の基板からの剝離の状態の模式図

し支えない。IAを測定する手段の開発あるいはPAからIAを導く変換公式の確立が物理的見地からみた最大の興味あるテーマであろう。おそらくマイクロドヒージョン測定や破壊強度理論の成果の積極的な導入が必要になると思われる。IAとPAをどう関係づけるかはまだ全くの未解決の問題である。

生産現場の立場からの最大の要求は依然として信頼性の高い測定法の開発である。といってもたとえば信頼性を疑わせる測定データのばらつきのどのくらいの割合が測定法に起因するもので、その原因が何か、実際の試料の付着のばらつきがどのくらいあるかが明らかでなく、したがってその要求が容易には満たされるものではない。ただ、馬場によると少なくともスクラッチ法では、たとえばダイヤモンドの針を用いても意外に薄膜と接触した部分は破壊され易いので、それを頻繁に交換して常に針先の状態が球に近い状態になるように保てば、飛躍的に再現性のよい信頼性のあるデータが得られるとのことである¹⁰³⁾。また、塚本らは押し込み法と引っ張り法で得られた値の間により相関を見出している⁴⁶⁾。スクラッチ法あるいは押し込み法がさらに洗練されれば、信頼性の高い方法として、将来多く用いられる可能性がある。標準化が求められるとき、この方法がまず取り上げられるのではないだろうか。多くの現場の技術者にとって経済性、迅速性もまた大きな関心事であろう。その点で引っ張り法は問題があり、また使用される接着剤が適用する試料をかなり限定する。一方、テープテストは簡単で低コストで迅速性に優れるが、得られる結果に定量性が乏しい。独断と偏見であえて結論を述べればスクラッチ法や押し込み法がこの見地からかなりよいといえる。

最後に標準試料の選択、作製が付着測定の規格化、標準化では最も困難な問題として残されるであろうことを指摘しておく。電磁氣的、光学的には特性の再現性が信頼できるように見える薄膜でも付着を測定をするとそれが乏しいことが多い。この点、MBE技術を適用し厳密に基板の表面状態と薄膜の作製条件が制御されて作られた試料が付着測定の標準試料として導入されることが期

待される。

謝 辞

この執筆の機会を与えて下さった荒川編集部会長を始めとする真空編集部会委員の方々に感謝する。また、終始、研究に、討論に、そしてデータの提供に絶大なご援助を頂いた成蹊大学工学部馬場 茂教授、東京高専菊地章助手、日本電装近藤市治博士に厚く感謝する。なお著者自身が関わった研究の一部は文部省科学研究費によるものである。

〔文 献〕

- 1) K. L. Mittal: Adhesion Measurement of Thin films, Thick Films, and Bulk Coatings, ed. K. L. Mittal, ASTM, Philadelphia, 1987.
- 2) K. L. Mittal: J. Adhesion Sci. Technol. **1** (87) 247.
- 3) 日本学術振興会薄膜第131委員会編：薄膜ハンドブック（オーム社，1983）p. 327.
- 4) J. Valli: J. Vac. Sci. Technol. **A4** (1986) 3007.
- 5) P. A. Steinmann and H. E. Hintermann: J. Vac. Sci. Technol. **A7** (1989) 2267.
- 6) 金原 榮，河野彰夫，生地文也，馬場 茂編：薄膜の力学的特性評価技術（リアライズ，1992）p. 435.
- 7) ガラスフォーラム編：薄膜の密着性に関する調査報告書（1993）.
- 8) ガラスフォーラム編：薄膜の密着性に関する調査報告書（1994）.
- 9) K. L. Mittal ed.: J. Adhesion Sci. Technol. **7** (1993) 1.
- 10) W. B. Jensen: J. Adhesion Sci. Technol. **5** (1991) 1.
- 11) F. M. Fowkes: J. Adhesion Sci. Technol. **1** (1987) 7.
- 12) L. H. Lee: J. Adhesion Sci. Technol. **7** (1993) 58.
- 13) F. London: Z. Phys. **63** (1930) 245.
- 14) H. B. G. Casimir and D. Polder: Phys. Rev. **83** (1948) 360.
- 15) E. M. Lifshitz: Sov. Phys. **2** (1956) 73.
- 16) M. A. Leontovich and S. M. Rytov: J. Exper. Theoret. Phys. USSR **23** (1952) 246.
- 17) J. N. Israelachvili: Proc. Roy. Soc. London **A331** (1972) 39.
- 18) J. H. de Boer: Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 10.
- 19) H. G. van Harrach and B. N. Chapman: Thin Solid Films **13** (1972) 157.
- 20) H. Czichos: J. Phys. D, **5** (1972) 1890.
- 21) J. Ferrante and J. R. Smith: Surf. Sci. **38** (1973) 77.
- 22) J. Schmidt and A. A. Lucas: Solid State Commun. **11** (72) 419.
- 23) B. V. Derjaguin and V. P. Smilga: J. Appl. Phys. **38** (1967) 4609.
- 24) A. Kinbara and I. Kondo: J. Adhesion Sci. Technol. **7** (1993) 767.
- 25) A. Kinbara and S. Baba: Proc. Joint ASME/JSME Advances in Electronic Packaging, ed. W. T. Chen and H. Abe, 1992, San Jose p. 6.
- 26) T. P. Weihs, C. W. Lawrence B, Derby, C. B. Scruby and J. B. Pethica: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **239** (1991) 361.
- 27) K-S. Kim: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. **119** (1988) p. 31.
- 28) J. Sizemore, D. A. Stevenson and J. Stringer: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1988 spring, M1-3.2.
- 29) H. S. Jeong and R. C. White: J. Vac. Sci. Technol. **A11** (1993) 1373.
- 30) J. L. Vossen: ref. 1 p. 122.
- 31) J. W. Beams, W. E. Walker and H. S. Morton: Phys. Rev. **87** (1952) 524.
- 32) J. W. Beams, H. S. Morton and E. F. Turner: Science **118** (1953) 567.
- 33) J. W. Beams, J. B. Breazeale and W. L. Bart: Phys. Rev. **100** (1955) 1657.
- 34) S. Krongelb: ref. 1 p. 98.
- 35) O. S. Heavens: J. Phys. Rad. **11** (50) 355.
- 36) P. Benjamin and C. Weaver: Proc. Roy. Soc. **254** (60) 163.
- 37) H. E. Hintermann: J. Vac. Sci. Technol. **B2** (1984) 816.
- 38) S. Baba, A. Kikuchi and A. Kinbara: J. Vac. Sci. Technol. **A4** (1986) 3015.
- 39) S. Baba, A. Kikuchi and A. Kinbara: J. Vac. Sci. Technol. **A5** (1987) 1860.
- 40) 菊地 章，馬場 茂，金原 榮：真空 **29** (1986) 337.
- 41) J. Valli, U. Makela, A. Matthew and V. Murawa: J. Vac. Sci. Technol. **A3** (1985) 2411.
- 42) P. J. Burnett and D. S. Rickerby: Thin Solid Films **154** (1987) 403.
- 43) H. D. Conway and J. P. R. Thomssin: J. Adhesion Sci. Technol. **2** (1988) 227.
- 44) E. A. Almond: Vacuum **34** (1984) 835.
- 45) P. K. Mehrotra and D. T. Quinto: J. Vac. Sci. Technol. **A3** (1985) 2491.
- 46) Y. Tsukamoto, H. Kuroda, A. Sato and H. Yamaguchi: Thin Solid Films **213** (1992) 220.
- 47) S. Venkataraman, D. L. Kohlstedt and W. W. Gerberich: ref. 30 p. 591.
- 48) K. Kendall: J. Phys. D, **4** (71) 1186.
- 49) J. W. Obreimov: Proc. Roy. Soc. **A127** (1930) 290.
- 50) I. B. Yoon: Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt. **1** (1974) 849.
- 51) H. S. Jeong and R. C. White: J. Vac. Sci. Technol. **A11** (4) (93) 1373.
- 52) 堀内次男，山口十六夫，金原 榮：真空 **11** (1968) 285.
- 53) L. E. Collins, J. G. Perkins and P. T. Stroud: Thin Solid Films **4** (1969) 41.
- 54) K. Kuwahara, S. Nakahara and T. Nakagawa: Trans. JIM, 9 Suppl. (1968) 1034.
- 55) K. Sato, N. Matuda, S. Baba and A. Kinbara: Proc. 7th Intern. Conf. Vac. Metal., 1982, Tokyo, p.

- 164.
- 56) I. Kondo, T. Yoneyama, K. Kondo, O. Takenaka and A. Kinbara: *J. Vac. Sci. Technol.* **A11** (2) (1993) 319.
- 57) I. Kondo, O. Takenaka, T. Kamiya, K. Hayakawa and A. Kinbara: *J. Vac. Sci. Technol.* **A12** (1994) in printing.
- 58) R. Jacobsson and B. Kruse: *Thin Solid Films* **15** (1973) 71.
- 59) M. D. Thouless: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **119** (1988) 51.
- 60) J. R. Snyder, M. A. Smith and L. L. Levenson: *J. Vac. Sci. Technol.* **17** (1980) 421.
- 61) G. H. Lee, M. Cailler and S. C. Kwon: *Thin Solid Films* **185** (1990) 21.
- 62) J. E. Pawel, W. E. Lever, D. J. Dowing, C. J. McHargue, L. J. Romana and J. J. Wert: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **239** (1992) 541.
- 63) R. A. Sire and D. O. Harris: 1992 ASME/JSME Joint Conference on Electronic Packaging, Apr. 1992.
- 64) J. M. Burkstrand: *J. Vac. Sci. Technol.* **20** (1982) 440.
- 65) J. Salem and F. Sequeda: *J. Vac. Sci. Technol.* **18** (1981) 149.
- 66) 菊地 章, 馬場 茂, 金原 榮: *真空* **25** (1982) 258.
- 67) P. Benjamin and C. Weaver: *Proc. Roy. Soc.* **A274** (1963) 267.
- 68) M. J. Mirtlich: *J. Vac. Sci. Technol.* **18** (1981) 186.
- 69) B. Hammer and A. J. Perry: *Thin Solid Films* **96** (1982) 45.
- 70) P. A. Steinmann, Y. Tardy and H. E. Hintermann: *Thin Solid Films* **154** (1987) 333.
- 71) P. C. Jindal, D. T. Quinto and G. J. Wolfe: *Thin Solid Films* **154** (1987) 361.
- 72) J. Valli, J. M. Molarius and A. S. Korhonen: *Thin Solid Films* **154** (1987) 351.
- 73) M. R. Hilton, G. J. Vandentop, M. Salmeron and G. A. Somorjai: *Thin Solid Films* **154** (1987) 377.
- 74) S. K. Venkataraman, D. L. Kohlstedt and W. W. Gerberich: *J. Mat. Res.* **7** (1992) 1126.
- 75) S. K. Venkataraman, D. L. Kohlstedt and W. W. Gerberich: *J. Mat. Res.* **8** (1993) Publ.
- 76) N. Matuda, S. Baba and A. Kinbara: *Thin Solid Films* **81** (1981) 301.
- 77) G. Gille and B. Rau: *Thin Solid Films* **120** (1984) 109.
- 78) M. T. Laugier: *Thin Solid Films* **117** (1984) 243.
- 79) S. A. Varchenya and G. P. Upit: *Thin Solid Films* **122** (1984) 59.
- 80) F. Jankowsky: *Thin Solid Films* **154** (1987) 183.
- 81) A. Kinbara and S. Baba: *Thin Solid Films* **163** (1988) 67.
- 82) A. Kikuchi, S. Baba and A. Kinbara: *Thin Solid Films* **124** (1985) 343.
- 83) 菊地 章, 馬場 茂, 金原 榮: *真空* **26** (1983) 475.
- 84) 菊地 章, 馬場 茂, 金原 榮: *真空* **27** (1984) 712.
- 85) A. Kinbara, A. Kikuchi, S. Baba and T. Abe: *J. Adhesion Sci. Technol.* **7** (1993) 457.
- 86) I. Kondo, T. Yoneyama, O. Takenaka and A. Kinbara: *J. Vac. Sci. Technol.* **A19** (1992) 3166.
- 87) I. Kondo, T. Yoneyama, K. Kondo, O. Takenaka and A. Kinbara: *J. Vac. Sci. Technol.* **A11** (1993) 3450.
- 88) A. Kikuchi, S. Baba and A. Kinbara: *Thin Solid Films* **164** (1988) 153.
- 89) I. Kondo, T. Yoneyama, O. Takenaka and A. Kinbara: *J. Vac. Sci. Technol.* **A10** (6) (1992) 3456.
- 90) 菊地 章, 馬場 茂, 金原 榮: *真空* **32** (1989) 68.
- 91) 金原 榮, 水橋 衛, 吉田貞史編: 薄膜 (日本規格協会1991年) p. 169.
- 92) A. Kinbara, S. Baba and A. Kikuchi: *Thin Solid Films* **171** (89) 93.
- 93) J. Halling and K. A. Nuri: in J. Halling (ed.), *Principles of Tribology*, Kindai-Kagakusha, Tokyo, 1984, p. 39.
- 94) A. Yelon and O. Voegeli: *Single Crystal Films*, ed. M. H. Francombe and H. Sato, Macmillan Co., New York 1964, p. 321.
- 95) A. Kinbara, S. Baba, N. Matuda and K. Takamizawa: *Thin Solid Films* **84** (1981) 205.
- 96) Matuda, S. Baba and A. Kinbara: *Thin Solid Films* **89** (1982) 139.
- 97) C. Weissmantel, G. Reisse, H. -J. Erler, F. Henny, K. Bewilogua, U. Ebersbach and C. Schurer: *Thin Solid Films* **63** (1979) 315.
- 98) A. Kinbara and S. Baba: *J. Vac. Sci. Technol.* **A9** (1991) 2494.
- 99) N. Matuda, S. Baba and A. Kinbara: *Thin Solid Films* **81** (1981) 301.
- 100) G. Gille and B. Rau: *Thin Solid Films* **120** (1984) 109.
- 101) K. Ogawa, T. Ohkoshi, T. Takeuchi, T. Mizoguchi and T. Masumoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (1986) 695.
- 102) A. Kinbara and S. Baba: *J. Vac. Sci. Technol.* **A9** (1991) 2494.
- 103) 馬場 茂: *アイオニクス* (1989) 185.