て、拡散する元素の枯渇現象を考慮した速度式のうち、 $n=1/2$ の Johnson-Mehl 型の速度式は反応層成長現象に最もよく適合していることが明らかとなった。

2. 反応層成長現象が $n=1/2$ の Johnson-Mehl 型の速度式に適合すると仮定したときの反応層成長の活性化エネルギーは Cu-5%Cr, Cu-1%Nb および Cu-3%V インサート金属では、それぞれ460, 539および342 kJ/mol であった。また、Cu-5%Ti および Cu-10%Zr インサート金属ではそれぞれ318および429 kJ/mol であった。

3. 各種 Cu 基インサート金属を用いた場合の反応層近傍の元素分布状態を調査したところ、いずれのインサート金属においても、反応層中では Cr, Nb, V, Ti あるいは Zr は Si_3N_4 界面に向かい減少する傾向があるが、N はほぼ一定となっていた。また、Si は反応層中にあまり存在せず、かなり Cu 富化層中に流入していた。

謝 辞

本研究の遂行にあたりご尽力いただいた斉藤俊哉工学士ならびに大石忠美研究員に対しまして厚く御礼申し上げます。

げます。

参 考 文 献

- 1) 中尾, 西本, 才田; セラミックスと金属接合界面における反応層生成に関する速度論的検討, 界面接合研究会資料, IJ-24-87 (1987)
- 2) 中尾, 西本, 才田, 堅田; Si_3N_4 と金属接合部における反応層およびCu富化層の形成現象—耐熱性ファインセラミックスの接合に関する研究(第7報)一, 本論文集
- 3) G. B. Gibbs; Diffusion Layer Growth in a Binary System, J. Nuclear Materials, 20 (1966), 303-306
- 4) C. Matano; On the Relation between the Diffusion-Coefficients and Concentrations of Solid Metals (The Nickel-Copper System), Japanese J. Physics, 8 (1933), 109-113
- 5) 中尾, 西本, 才田, 堅田; Cu基インサート金属による Si_3N_4 と金属接合部の組織学的検討—耐熱性ファインセラミックスの接合に関する研究(第6報)一, 本論文集
- 6) W. W. Smeltzer, J. G. Desmaison; Nitrogen Ceramics, Edited by F. L. Riley, Noordhoff (1977), 219-235

蒸着薄膜および電着メッキ層の残留応力解析*

豊田政男**, 吹田義一***, 平野俊雄***, 中村茂昭****
山本煥噴****, 草薙一正*****, 三谷英機*****

Analysis of Residual Stresses in Evaporated and Plating Films*

by Masao Toyoda**, Yoshikazu Suita***, Toshio Hirano***, Sigeaki Nakamura****,
Yoshihiro Yamamoto*****, Kazumasa Kusanagi***** and Hideki Mitani*****

This paper is concerned with the theoretical evaluation of residual stresses in multilayered structures fabricated on substrates, such as evaporated films and plating films.

Firstly, the analysis of thermal stresses in multilayered elastic thin films is carried out by using the method of strain suppression. Next, the theoretical formulas for evaluation of residual stresses arising in thin films and substrates are derived by the use of combining the results of the thermal stress analysis and those of stresses due to the inherent strains of the thin film. Furthermore the controlling parameters of residual stresses are derived theoretically.

Experimental results of residual stresses in evaporated Ag films and hard chromium plating films agree approximately with theoretical ones.

Key Words: Thin film, Residual stress, Evaporated film, Plating film, Multilayered structure, Inherent strain

1. 緒 言

光学の分野では古くから薄膜が反射防止膜として利用されていたが、近年、特に薄膜デバイス、新素材などの

開発にも薄膜製造技術が積極的に利用されるようになってきている。ところが薄膜は通常、それとは異なる材料の基板上に形成されるために薄膜と基板の線膨張係数などの違いから成膜過程で熱応力や残留応力を生じたり、場合によっては使用中に生じる熱応力も問題になる。これらの応力は薄膜の耐久性、付着力のほかに電気的、光学的性質にも影響を与えることが考えられる。

また電着メッキの分野でも基板上にメッキ層が形成されるために残留応力が発生し、メッキ層のひび割れ、剝離などの原因になる。このような現由から、薄膜及びメッキ層の残留応力を評価・推定することが重要になるが、現状は測定法のあり方や一定の測定法での測定結果、それに残留応力の発生機構などの議論に留まり、残留応力の解析的な取扱いは異材接合部の熱応力に関する

*原稿受付 63年9月12日 昭和63年5月溶接構造研究委員会で作表

**正 員 大阪大学 Member, Osaka University

***正 員 高松工業高等専門学校 Member, Takamatsu National College of Technology

**** 高松工業高等専門学校 Takamatsu National College of Technology

*****正 員 東洋オプトデバイス(株) Member, Toyo opto Device Co., LTD

***** 阿南工業高等専門学校 Anan College of Technology

基礎的な解析はあるものの^{1)~3)}薄膜やメッキ層を対象としたものはほとんどない。

薄膜及びメッキ層の残留応力発生機構については諸説が提唱^{4),5)}されているものの必ずしも定説となるものがない。しかし、それらの結果から類推すると薄膜、メッキ層に残留応力をもたらす原因となる応力発生源（ここではこれを固有歪と呼ぶ）が存在すると考えて間違いないさうである。

本報告はまず、応力が端部の影響を受けないような場合を対象にして、異材多層板の熱応力解析を行った。次に、その解析結果と固有歪理論によって蒸着薄膜及び電着メッキ層の残留応力解析法を提案して、それらの解析的取扱いの可能性を示したものである。

2. 固有歪を持つ皮膜が基板上に形成された場合の残留応力の計算法

蒸着やメッキによって形成された皮膜には上述のように固有歪が存在する。Fig. 1(a) は基板 B 上に直接形成（接合）された皮膜 A に固有歪 g_A が存在するモデル、また(b)は接着層 I を介して形成された皮膜 A に固有歪 g_A が存在するモデルを示している。図中の記号 E, G, ν, t 及び α はそれぞれ縦弾性係数、横弾性係数、ポアソン比、板厚および線膨張係数である。添字の A, B 及び I はそれぞれ皮膜、基板及び接着層を示している。このように皮膜に固有歪 g_A が存在する場合の固有応力（残留応力）は固有歪理論を適用して解析的に求めることができ、固有歪 g_A が与えられると残留応力を算定できる。ここでは簡単のため固有歪 g_A を熱歪（例えば $g_A = \alpha_A \Delta T_A$, T_A は皮膜の温度）に置き換えることによって、すなわち熱応力の解析解を利用して残留応力を解析的に求めることを試みる。そのためには次節で述べるように異材多層板の熱応力解析解を求める必要がある。

3. 異材多層板の熱応力解析

Fig. 2(a) は広幅（平面歪状態）の異材無限長板が無応力状態（基準温度）で n 層に直接接合（部材間に接着層がない）されているモデル（以後、直接接合モデルと呼ぶ）である。図中の記号 E_i, G_i, ν_i, t_i および α_i はそれぞれ部材 i の縦弾性係数、横弾性係数、ポアソン比、板厚および線膨張係数である。また、Fig. 2(b) は長さ $2L$ の異材有限長板が厚さ h_i の接着層を介して無応力状態で n 層に接合されたモデル（以後、間接接合モデルと呼ぶ）を示している。ただし、接着層はせん断変形のみを生じ、熱膨張はしないと仮定している。なお、以下の解析においては直接接合モデルでは解析の容易さから十分に長い接合板を対象とし、また長さの影響については間接接合モデルによって検討を加えてその適用範囲を明

Fig. 1 Models based on inherent strain existing in film

- (a) Direct bonding model
(b) Indirect bonding model

らかにする。本節では、これらの2つの接合モデルの i 層が基準温度から ΔT_i だけ温度変化した場合の X 方向の熱応力 σ_x^i について述べる。

3.1 直接接合モデルの熱応力

Fig. 3 は熱応力解析法の一つである歪抑制法⁶⁾ (Method of Strain Suppression) と梁理論を利用した熱応力解析手順を示したものである。解析にあたっては通常、梁理論で採用される仮定の他に、次の仮定を採用した。

- ・板厚方向の熱膨張は無視する。
- ・弾性係数、ポアソン比および線膨張係数は温度に関係なく一定である。

Fig. 3(a) に示す無応力状態（基準温度）から各部材が温度 ΔT_i だけ加熱されると、自由膨張が一部拘束されて Fig. 3(b) のように変形して、熱応力 σ_x^i を生じる。部材が上下で接合されていない場合は Fig. 3(c) に示すような自由膨張を生じる。Fig. 3(b) の熱応力 σ_x^i は Fig. 3(c) の状態に外力を加えて Fig. 3(d) のように元の長さに戻したときに各部材に生じる応力 $\sigma_x^{i'} = -E_i \alpha_i \Delta T_i / (1 - \nu_i)$ と Fig. 3(e) のように、外力を加えて元の長さに戻した後、上下の層を接合し、その後に負荷外力を取り去った状態の応力 $\sigma_x^{i''}$ との和になる。すなわち、Fig. 3(b) の熱応力 σ_x^i は $\sigma_x^i = \sigma_x^{i'} + \sigma_x^{i''}$ となる。Fig. 3(e) の応力 $\sigma_x^{i''}$ は接合された部材断面に Fig. 3(d) で負荷した外力と逆符号の外力 $-\sigma_x^{i'}$ を負荷して求められる。

以下に上述の手順 (Fig. 3) による熱応力解析を示す。まず、Fig. 3(d) の各部材の自由膨張を拘束したために生じる応力 $\sigma_x^{i'}$ は次式で与えられる。

$$\sigma_x^{i'} = -E_i \alpha_i \Delta T_i / (1 - \nu_i) \quad \dots\dots(1)$$

また、Fig. 3(e) のように端面に次式の外力を加えた場合

Fig. 2 Stress analysis models
(a) Direct bonding model
(b) Indirect bonding model

Fig. 3 Analysis of thermal stresses by method of strain suppression

$$-\sigma_x'' = E_i \alpha_i \Delta T_i / (1 - \nu_i) \quad \dots\dots(2)$$

応力が端部の影響を受けない位置では応力 σ_x'' を次式のようにおける。

$$\sigma_x'' = E_i / (1 - \nu_i) \cdot (a + bz) \quad \dots\dots(3)$$

(3)式の応力による合力 P 、合モーメント M は

$$P = \int \sigma_x'' dz = 1 / (1 - \nu_i) \times \{ a \int E_i dz + b \int E_i z dz \} \quad \dots\dots(4)$$

$$M = \int \sigma_x'' z dz = 1 / (1 - \nu_i) \times \{ a \int E_i z dz + b \int E_i z^2 dz \} \quad \dots\dots(5)$$

になる。また、(2)式の応力による合力 P と合モーメント M は

$$P = 1 / (1 - \nu_i) \cdot \int E_i \alpha_i \Delta T_i dz \quad \dots\dots(6)$$

$$M = 1 / (1 - \nu_i) \cdot \int E_i \alpha_i \Delta T_i z dz \quad \dots\dots(7)$$

になり、(4)式と(6)式及び(5)式と(7)式の右辺はそれぞれ一致しなければならないので次式が成立する。

$$\left. \begin{aligned} a \int E_i dz + b \int E_i z dz &= \int E_i \alpha_i \Delta T_i dz \\ a \int E_i z dz + b \int E_i z^2 dz &= \int E_i \alpha_i \Delta T_i z dz \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots(8)$$

この2式から(3)式の a , b を求めると次式のようになる。

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{\int E_i z^2 dz \int E_i \alpha_i \Delta T_i dz - \int E_i z dz \int E_i \alpha_i \Delta T_i z dz}{\int E_i dz \int E_i z^2 dz - (\int E_i z dz)^2} \\ b &= \frac{\int E_i dz \int E_i \alpha_i \Delta T_i z dz - \int E_i z dz \int E_i \alpha_i \Delta T_i dz}{\int E_i dz \int E_i z^2 dz - (\int E_i z dz)^2} \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots(9)$$

したがって(9)式の a , b を(3)式に代入すると σ_x'' を求めることができ、その結果、Fig. 2(a)の直接接合モデルの各部材の熱応力 σ_x は

$$\sigma_x = -\frac{E_i \alpha_i \Delta T_i}{1 - \nu_i} + \frac{E_i}{1 - \nu_i} (a + bz) \quad \dots\dots(10)$$

と与えられる。

本解析法によって Fig. 4(a) に示すように基板Bの上に皮膜Aを直接接合したモデルの熱応力を求めると次式のようになる。

$$\left. \begin{aligned} \sigma_A^x &= E_A (\alpha_A \Delta T_A - \alpha_B \Delta T_B) \cdot (-a'' + c'' z^*) \\ \sigma_B^x &= E_B (\alpha_A \Delta T_A - \alpha_B \Delta T_B) \cdot (b'' + c'' z^*) \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots(11)$$

$$\begin{aligned} a'' &= A' / D' \quad b'' = B' / D' \quad c'' = C' / D' \quad z^* = z / t_B \\ A' &= K_B K_t (4K_t^2 + 9K_t + 6) + 1 \quad E_B' = E_B / (1 - \nu_B) \\ B' &= K_B K_t (K_B K_t^3 - 3K_t - 2) \quad C' = 6K_B K_t (K_t + 1) \\ D' &= (K_B K_t^2 + 1)^2 + 4K_B K_t \{ (K_t + 1)^2 - K_t \} \\ K_B &= E_A' / E_B' \quad K_t = t_A / t_B \quad E_A' = E_A / (1 - \nu_A) \end{aligned}$$

(11)式により、基板Bに皮膜Aを接合した場合の熱応力はそれぞれ材料定数と寸法がわかれば簡単に数値解が求められる。

Fig. 4 Stress analysis models
(a) Direct bonding model
(b) Indirect bonding model

3.2 間接接合モデル

Fig. 2(b) に示す長さ $2L$ の有限長板が接着層を介して n 層に接合されたモデルで各層の温度がそれぞれ ΔT_i だけ変化した場合の i 層の直応力 S_x^i 、モーメント M^i は次式のように求められている⁷⁾。

$$S_x^i = \sum_{j=1}^{n-1} S_{ij}^0 [1 - \cosh(\beta_j X) / \cosh(\beta_j L)] \quad \dots\dots(12)$$

$$M^i = \sum_{j=1}^{n-1} M_{ij}^0 [1 - \cosh(\beta_j X) / \cosh(\beta_j L)] \quad \dots\dots(13)$$

$$S_{ij}^0 = (C_{i-1,j} - C_{i,j}) P_j / (t_i \beta_j^2)$$

$$M_{ij}^0 = -[E_i t_i^3 / (\sum_{k=1}^n E_k t_k^3)] \cdot (\sum_{m=1}^{n-1} h_m^0 \cdot C_{m,j} \cdot P_j / \beta_j^2)$$

$$h_m^0 = (t_m + 2h_m + t_{m+1}) / 2 \quad (m=1, 2, \dots, n)$$

$$P_j = \sum_{k=1}^{n-1} C_{k,j} (G_k / h_k) (\alpha_k \Delta T_k - \alpha_{k+1} \Delta T_{k+1})$$

$$E_A' = E_A / (1 - \nu_A') \quad E_B' = E_B / (1 - \nu_B')$$

ただし、 β_j は弾性係数 E_i , G_i 及び板厚 t_i , h_i によって決まる正定行列の固有値である。Fig. 4(b) の2層板については次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \beta_1^2 &= (G_1 / h_1) \{ 1 / (E_A' t_A) + 1 / (E_B' t_B) \\ &\quad + 3(t_A + 2h_1 + t_B)^2 / (E_A' t_A^3 + E_B' t_B^3) \} \quad \dots\dots(14) \end{aligned}$$

3.3 両モデルによる熱応力の数値計算

3.3.1 両モデルの熱応力

Fig. 4(b) の間接接合モデルの応力は、接着層の変形によって緩和されるために Fig. 4(a) の直接接合モデルの応力に比べて小さくなる傾向にある。しかし、接着層のせん断弾性係数 G_1 を十分に大きくし、そして板厚 h_1 の値を十分小さくすれば、その熱応力は直接接合モデルの熱応力と当然一致することになる。それは Table 1 に示すような接着層の板厚 h_1 を十分小さくとした計算条件のもとでの両モデルの熱応力計算結果 (Fig. 5(a) と(b)) でも確かめられている。Fig. 5(a), (b) は皮膜厚さが $t_A = 0.1$ と 2.0 mm の場合 (基板厚さ $t_B = 2.0$ mm) の中央 ($X=0$) における X 方向熱応力 σ_A^x , σ_B^x の板厚 (z) 方向を示してある。図から明らかなように両モデルの応力はほとんど完全に一致する。

Fig. 5 は皮膜を持つ板を一樣に加熱したときの熱応力 σ_x の分布を示したものである。ここでは Table 1 に示すように皮膜と基板の縦弾性係数 E 、線膨張係数 α は、 E については皮膜が基板のものより大きく、 α については基板が皮膜よりも大きい場合について計算してある。Fig. 5(a), (b) の皮膜および基板の平均 (直) 応力について見ると、線膨張係数の小さい皮膜は基板によって伸ばされるために引張応力を、また線膨張係数の大きい基板は皮膜によって膨張を拘束されるために圧縮応力を生じる。

Fig. 5(c) は皮膜内での σ_A^x の最大値に及ぼす皮膜厚さ t_A の影響である。2つのモデルの最大応力値に及ぼ

Table 1 Calculating conditions

	E, G (GPa)	α (K^{-1})	t, h (mm)	2L (mm)	ΔT_i
Film A	150	5×10^{-6}	$1 \times 10^{-4} \sim 2.0$	20	100
Adhesive I	5.0	—	1×10^{-4}	20	100
Substrate B	100	15×10^{-6}	2.0	20	100

(a)

(b)

(c)

Fig. 5 Numerical calculation of thermal stresses

(a) Distributions of thermal stress

(b) Distributions of thermal stress

(c) Maximum thermal stresses in film

す皮膜厚さの影響もほぼ完全に一致する。以上の結果から、接着層のせん断弾性係数を大きくして、板厚を十分小さくすることによって接着層の存在を無視できることになる。また皮膜厚さが薄くなると応力 σ_A^x は次式で表され

$$[\sigma_A^x]_0 = [E_A / (1 - \nu_A)] \cdot (\alpha_B - \alpha_A) \Delta T_A \quad \dots\dots (15)$$

る極値 ($t_A \rightarrow 0$) に収束する。Table 1 の計算条件では $t_A = 1 \times 10^{-3}, 5 \times 10^{-2}$ mm でそれぞれ極値の 99.7, 98.5%

Fig. 6 Thermal stress distribution at surface of film

になる。

3.3.2 応力が端部の影響を受けなくなる限界長さ

(11)式に示した直接接合モデルの応力は計算の仮定より端部の影響を受けない位置で適用できる。そこで、中央 ($X=0$) の応力が端部の影響を受けなくなる限界長さ $2L_{cr}$ について考える。(12), (13)式によると応力の X 方向分布は $\{1 - \cosh(\beta_1 X) / \cosh(\beta_1 L)\}$ によって決定される。 $X=0$ では $\{1 - 1 / \cosh(\beta_1 L)\}$ になるので $X=0$ の応力値が無限板の値の 99% になる長さ (これを便宜上、端部の影響を受けない長さとする)、を限界長さ $2L_{cr}$ とすると、それは $[1 - 1 / \cosh\{\beta_1 L_{cr}\}] = 0.99$ と置いて

$$2L_{cr} = 10.6 / \beta_1 \quad \dots\dots (16)$$

と求められる。また、この結果から有限板でも端部から L_{cr} だけ内側にはいると(11)式がほぼ適用できることになる。例えば Table 1 の条件で、 $t_A = 0.1$ mm の場合は $\beta_1 = 6.34$ になるので $L_{cr} = 0.84$ mm となる。Fig. 6 は Table 1 の条件 ($t_A = 0.1$ mm) で、皮膜表面の σ_A^x の X 方向分布を示したものであるが、端部から約 0.8 mm 入った所から応力は一定になり、無限板の値に一致する。この結果から分かるように、部材の長さが極端に短くない限り、(11)式を熱応力の評価に用いることができる。

4. 皮膜に固有歪が存在する場合の残留応力

2 節で述べた考え方に基づいて Fig. 4 の直接接合モデルあるいは間接接合モデルの熱応力計算結果を用いれば、Fig. 1(a), (b) の両モデルの残留応力が求められる。ここでは両モデルともに同じ考え方で求められるので直接接合モデルについて以下に述べる。

$g_A = \alpha_A \Delta T_A$ を(11)式に代入することによって、皮膜及び基板の残留応力は

$$\left. \begin{aligned} \sigma_A^x / (E_A \cdot g_A) &= -a'' + c'' z^* = F(K_B, K_t, z^*) \\ \sigma_B^y / (E_B \cdot g_A) &= b'' + c'' z^* = F(K_B, K_t, z^*) \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots (17)$$

になる。(17)式右辺の無次元残留応力は K_B, K_t, z^* によって決定される。ところで、薄膜やメッキ層の残留応力については皮膜が薄いこと、膜内部の応力分布が測定困難なことなどの理由から、皮膜の平均(直)応力を対象にするのが普通である。そこで、(17)式に $z = t_A/2 + t_B$ を代入して皮膜の平均残留応力 (σ_A^x)_m を求めると、次式のようになる。

$$(\sigma_A^x)_m / (E_A \cdot g_A) = -a'' + c'' z^* = F(K_B, K_t) \quad \dots\dots (18)$$

Table 2 Mitani¹⁸⁾ and Kato¹⁹⁾ experimental conditions

	Mitani et al.	Kato et al.
Pressure Pa	67 ~ 1.1 × 10 ⁻⁴	6.7 × 10 ⁻³
D. R. Å/s	5 ~ 25	—
t _A mm	60 ~ 200	40 ~ 400
Substrate	Mica	Cu foil
t _B mm	0.1	0.05
2L mm	50.0	42.5
E _B GPa	—	100.0

D. R.: Deposition rate

皮膜の無次元平均応力 $(\sigma_A^*)_m / (E_A' \cdot g_A)$ は 2 つのパラメータ $K_B = E_A' / E_B'$ と $K_f = t_A / t_B$ によって決定される。また $t_A \rightarrow 0$ の時、皮膜の無次元平均応力の極値は

$$(\sigma_A^*)_m / (E_A' \cdot g_A) = -1.0 \quad \dots\dots(19)$$

になる。

4.1 蒸着薄膜の残留応力の計算例

以上の考え方に基いて薄膜の残留応力を計算するには、それぞれの材料の材料定数・寸法とともに薄膜の持つ固有歪の大きさを知る必要がある。ここでは、まず著者の一人の三谷ら⁸⁾の実験結果から蒸着による Ag 薄膜中の固有歪の推定を試みる。そして、その値を用いて(17)式によって計算した残留応力推定結果と加藤ら⁹⁾による残留応力測定結果を比較検討し、(17)式が薄膜の残留応力計算に適用できることを示す。また(17)式より予想される膜厚及び基板のヤング率、板厚が残留応力に及ぼす影響について検討する。

三谷ら⁸⁾は Table 2 の条件で蒸着した雲母基板上的 Ag 薄膜の残留応力 σ_1 と基板を除去した後の Ag 薄膜の残留応力 σ_2 を X 線応力測定法で測定している。そして、基板を除去した Ag 薄膜にも残留応力が存在すること指摘し、現在までに提案されている応力発生機構とは別の機構を考えることの必要性を示唆している。著者らは、この応力差 $(\sigma_1 - \sigma_2)$ が残留応力をもたらす固有の変形に対応するものと考え、この応力差から次式によって Ag 薄膜中の固有歪 g_f を推定した。

$$g_A = -(\sigma_1 - \sigma_2) \cdot (1 - \nu_A) / E_A \quad \dots\dots(20)$$

三谷らの測定によると、この応力差は膜厚、蒸着速度にほとんど関係なく約 100 MPa である。この値から Ag 薄膜中の固有歪を求めると $g_A = -8.3 \times 10^{-4}$ になる。この値は、Ag パルクの降伏歪を約 7.2×10^{-4} (降伏応力約 55 MPa¹⁰⁾) とすると、その約 1.2 倍の値である。

一方、加藤らは Cu 箔基板上に Ag 薄膜を蒸着した場合の残留応力を測定して、Fig. 7 の○印の結果を得ている。図中の実線は加藤らの実験条件に近い Table 3 の条件 1 の条件で上述の固有歪 ($g_A = -8.3 \times 10^{-4}$) と(17)式による計算結果である。計算結果は膜厚 t_A が約 100 nm 以上では実験結果とよく一致している。しかし、加藤らの実験結果では膜厚が約 30 nm 以下では応力が発生していない。その理由は、膜が非常に薄いときは、膜は小さな島構造であり、島の成長のみが起こるために応力が極めて小さく検出できないためである。隣接する島と島が結合し始めて急激に応力が発生する。従って、このような島が成長状態にある応力の発生過程に連続体力学の概念を適用するには無理があり、本解析モデルが適用できるのは連続膜になってからの領域である。しかし、図からも分かるように、その限界の膜厚は 100 nm とか

Fig. 7 Effect of film thickness on residual stresses in evaporated Ag films**Table 3** Calculating conditions

	Condition ①	Condition ②	Condition ③
g _A	-8.3 × 10 ⁻⁴	-8.3 × 10 ⁻⁴	-8.3 × 10 ⁻⁴
t _A nm	400	400	400
ν _A	0.37*	0.37	0.37
E _A GPa	76.0*	6.0	76.0
t _B mm	0.05	0.005	0.05
ν _B	0.3	0.3	0.3
E _B GPa	100	100	10

*: Reference 11)

なり小さな範囲にあり、このような小さな膜厚に対しても連続体力学に基礎を置く本モデルが適用できそうである。

Table 3 の条件 2, 3 は基板の板厚、ヤング率が残留応力に及ぼす影響を調べるために t_B , E_B の値を条件 1 の 1/10 にしている。これらの値が小さくなると破線 (t_B の影響)、一点鎖線 (E_B の影響) のように膜の増加によって応力は低下し、膜厚依存性が大きくなる傾向にある。加藤らの実験結果 (Fig. 7) にも膜厚の増加 (最大残留応力発生後) と共に応力が低下する傾向が認められる。

以上のような結果から、提案した解析手法が連続膜状態の薄膜の残留応力解析に適用できるのが分かる。本報告の真空蒸着実験は室温で行なわれているため熱応力を考慮する必要はないが、基板を加熱した真空蒸着や CVD (化学気相成長法) のように基板の温度変化が無視できない場合は、次節の電着メッキの残留応力解析のように基板あるいは全体の温度変化による熱応力も考慮する必要がある。

4.2 電着メッキ層の残留応力計算例

小林ら¹²⁾は $25 \times 25 \times 0.5$ t (mm) の銅板 (C1100) に硬質クロムメッキを行い、メッキ層の残留応力を X 線応力測定法と電着応力計 (スパイラルコントラクトメータ法) によって測定している。そして、両測定結果が良く一致することから強い集合組織を有する硬質クロムメッキ層にも X 線応力測定法の適用が可能であることを示している。

そこで、Fig. 1 の解析モデルの電着応力解析への適用性を検討するために、Table 4 に示す条件で数値計算を行い、小林らの実験結果と比較した。残留応力計算の考え方は次の通りである。まず、電着によってクロムメッキ層にクロムの降伏歪の約 2 倍の大きさの固有歪 $g_A = -0.0018$ が発生したと仮定して、メッキ浴中での残留

Table 4 Calculating conditions

ν_A	E_A (GPa)	α_A	t_B (mm)	ν_B	E_B (GPa)	α_B	Bath temp. (K)
0.3	151	6.2×10^{-6}	0.5	0.3	110*	16.8×10^{-6} *	328

*: Reference 10)

Fig. 8 Effect of film thickness on residual stresses in hard chromium plating films

Fig. 9 Residual stress distribution due to hard chromium plating

応力 $(\sigma_x)_g$ を計算した。次に、電着終了後メッキ浴 (328 K) から室温 (298 K) に取り出したときの熱応力 $(\sigma_x)_T$ を計算し、 $(\sigma_x)_g$ と $(\sigma_x)_T$ を加え合わせたものを最終的な残留応力 $(\sigma_x)_R$ とした。

Fig. 8 は計算結果 (図中の実線) と小林らの実験結果 (○印) と比較したものである。計算結果によるとメッキ層には固有歪によって大きな引張応力が、またメッキ浴からの取り出しによって圧縮応力が発生し、結果的には引張応力が残留している。実線で示した計算による残留応力はメッキ厚さが $5 \mu\text{m}$ 以上では実験値と比較的良好一致している。このことは、種々の電着物質に付いて電着条件と固有歪の関係を明らかにしておけば、基板の材質、板厚が変化しても本解析手法によって電着残留応力を推定できる可能性があることを示唆している。固有歪量の一般化については今後の課題である。なお、図中には基板の板厚が 0.1 mm の場合の残留応力計算結果 (二点鎖線) も示してあるが、基板の板厚が薄くなると残留応力はメッキ厚さの影響がより大きくなる事が分かる。

Fig. 9 は Table 4 の計算条件によるメッキ層と基板の残留応力の板厚方向分布 (メッキ厚さ $t_A = 0.03 \text{ mm}$) を示したものである。Fig. 5 でも示したように膜内でメッキ板全体の曲がり変形に対応して応力が分布するが、膜

厚が薄いため膜内の応力値はほぼ一定に近い分布となっている。それに対して基板内の分布はメッキ側と反対側では応力の符号さえ変わるような直線分布となる。このように薄膜やメッキ層の残留応力の表面での測定値は平均的残留応力の代表値となっているし、平均的値を測定すれば、それが表面や界面近傍の値と大差ないことが分かる。

5. 結 論

蒸着やメッキなどによって形成された薄膜中の残留応力の解析において、固有歪に基礎を置く弾性的解析手法を提案し、異材接合体の弾性解析解及びその考え方の実測定値への適用の可能性について検討した結果、次のような点が明らかになった。

(1) 無限長板が n 層に直接接合 (部材間に接着層ない) されているモデルの熱応力解析を歪抑制法によって行い、解析解を導出した。

(2) 間接接合モデルの接着層のせん断弾性係数を十分大きくするか板厚を十分小さくすると直接接合モデルの応力にはほぼ完全に一致する。

(3) 接合体中央付近の熱応力が端部の影響を受けなくなる限界長さ $2L_{cr}$ は $16.6/\beta_1$ で与えられる。ただし、

$$\beta_1^2 = (G_1/h_1) \{ 1/(E_A' t_A) + 1/(E_B' t_B) \} + 3(t_A + 2h_1 + t_B)^2 / (E_A' t_A^3 + E_B' t_B^3)$$

(4) 皮膜に固有歪が存在するモデルの残留応力解析法を示し、また、皮膜の平均残留応力の支配パラメータ $K_B = E_A'/E_B'$, $K_t = t_A/t_B$ を誘導した。

(5) 蒸着薄膜及び電着メッキ層の残留応力について、ここで提案した残留応力計算法による計算結果と実験結果を比較検討して、本解析法が薄膜、メッキ層の残留応力解析に適用できることを示すと同時に、膜形成あるいはメッキ条件に応じた固有歪を決定できれば、本手法の応用範囲がより広くなることを示した。

参 考 文 献

- 1) 例えば W. T. Chen and C. W. Nelson: Thermal Stress in Bonded Joints, IBM J. Res. Develop., Vol. 23, No. 2 (1979), 170
- 2) 寺崎, 瀬尾, 平居: 残留応力の整理パラメータ, 溶接学会論文集, 第5巻, 第4号(1987), 533
- 3) 寺崎, 平居, 瀬尾: 残留応力に及ぼす材料定数, 試験片寸法の影響, 溶接学会論文集, 第6巻, 第2号(1988), 284
- 4) 馬来, 木下: 真空蒸着膜の内部応力, 応用物理, 第35巻, 第4号(1966), 283
- 5) 伊勢: ニッケル電鍍(2), 金属表面技術, 第15巻, 第1号(1964), 19
- 6) S. Timoshenko and J. N. Goodier: Theory of Elasticity Third Edition, McGraw-Hill, 1970, 433-438
- 7) 渡辺: 接着結合多層板の熱応力解析, 日本航空宇宙学会誌, 第30巻, 第344号, 39
- 8) 三谷, 川上, 福良: 基板を除去した銀蒸着膜の内部歪, 応用物理, 第46巻, 第7号(1977), 677
- 9) 加藤, 永島, 蓮沼: 銀蒸着膜の内部応力, 応用物理, 第30巻, 第9号, 700
- 10) American Society for Metals: Metals Handbook 8th Edition Vol. 1
- 11) 日本学術振興会薄膜第131委員会編: 薄膜ハンドブック(1983), オーム社
- 12) 小林, 長沢, 倉元: 硬質クロムめっき層のX線による応力測定, 第24回X線材料強度に関するシンポジウム講演論文集