薄膜の密着性の科学と技術

金 原 繁^a

^a 東京大学 生産技術研究所 (〒 153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1)

Science and Technology of Thin Film Adhesion

Akira KINBARA^a

^a Institute of Industrial Science, The University of Tokyo(4-6-1, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505)

Keywords : Thin Film, Adhesion, Measurement

1. はじめに

ナノと呼ばれる科学、技術分野で多用されている薄膜は多くの場合、固体表面上に作られる。この薄膜の機能あるいは性能の優秀さが薄膜を普及させていることは疑いないが、薄膜がデバイスの材料として満たすべき条件は、その機能、性能の前に、まず、安定性、耐久性に優れていることである。この条件を満たすためには薄膜が基板の上にしっかりとくっついていなくてはならない。このくっつくという現象を、英語では adhesion, 訳して密着または付着という。密着という言葉は接合の評価を表す言葉として我々の日常生活全般で広く使われている。

密着はくっつき加減を表し、日常的にはとくに解説を必要としないほど当たり前の言葉になっているが、実際に、科学、技術の観点から論じる場合には、その意味の曖昧さが問題になる。密着を科学、技術用語とするからには、それがきちんと定義され、その測定が可能である必要があり、数量的な表現が不可欠である。それに対して現在十分に満足 of いく状態になっているとはいいがたい。

筆者は今までも密着、付着に関して解説ないしは総説を述べる機会を与えられてきたが¹⁾、密着の全貌を捉えることの困難さを実感してきた。密着の捉えにくさは、その測定法に関係する。現在、密着の程度を表す測定値は、薄膜を基板から剥離させるのに必要な作用の大きさで表される。ところが、この剥離という現象は、材料の破壊に類似していて、多様性があり、その剥離過程が十分に解明されているとはいえないことが密着測定を難しくしている。

ここでは、薄膜の密着の意味、その測定法とその結果などについて現在までに明らかにされていることを概観するとともに、積み残されている問題点にも触れ、今後の課題として指摘しておきたい。

2. 密着性の表示

先に述べたように密着性は薄膜を基板から剥離することによって評価され、剥離と不即不離の関係にある。密着性の研

究評価は、剥離現象の考察から始まるともいえるのである。

剥離を生じさせる作用には、単純に静的プロセスを考えるだけでも、剥離を発生させる力(単位: N)、単位面積あたりの剥離に必要な密着エネルギー(単位: N/m = J/m²)、単位面積あたりの剥離に要する力すなわち応力(単位: Pa = N/m²)が考えられるし、それに衝撃による力積あるいは運動量変化(単位: Ns)のような動的な作用を加えることもできる。さらに剥離のプロセスがよく分からない作用であるにもかかわらず、とにかく薄膜を剥がし、その作用の大きさで、密着の程度の大小の順序を付けることができる方法があるのが密着測定の大きな特徴である。

いくつかの薄膜の密着性を比較、評価するときは、同じ測定法を用いた測定値が必要である。一方で、いろいろの材料について、それぞれ密着評価にふさわしい方法があるが、異なる方法で得られた結果では単位が異なって比較ができないことがある。そのために、技術の世界で重要な量であるにもかかわらず、密着という現象がなかなか学問の対象になりにくいのが現状である。

3. 密着・付着の起源と剥離過程

薄膜と基板との間の密着という現象は何に由来するのであろうか。基本的には、薄膜原子と基板原子の間の相互作用、たとえば原子間力であろうということは容易に想像がつく。少なくとも固体基板上の固体の無機化合物薄膜の密着に関する限り、薄膜・基板原子間相互作用から導かれる London などの分散エネルギー理論^{2),3)}が出发点になる。

近似的には薄膜・基板間の相互作用によるポテンシャル $U(s)$ (s : 薄膜・基板間距離) はたとえば金属薄膜/誘電体基板の系の場合、

$$U(s) = \frac{h}{32\sqrt{2}\pi} \frac{\omega_p \omega_d \sqrt{\epsilon_d - 1}}{\omega_p + \omega_d \sqrt{\epsilon_d - 1}}$$

ここで、

ω_p : 金属のプラズマ振動数

ω_d : 誘電体の吸収振動数

ϵ_d : 誘電体の直流比誘電率

である。

$U(s)$ の値を、上の式と表値などを選んで粗い計算をする
と 0.1 J/m^2 の桁になり、表面張力の測定値より 1 桁程度小さい。

もちろん物質間の結合は、London 理論の基礎となっている van der Waals 結合のような基本的なものから、イオン結合、共有結合、金属結合などまで多様であり、基板表面上の薄膜のようなヘテロ接合の境界面での結合を一般的に論ずることは困難である。

理論的に推測される密着の結果と、剥離測定から導かれる密着の測定値の間には隔たりがあり、実用性のある数値が期待される密着の世界で、理論計算がどのような役割を果たせるのかは明らかでない。

密着力を AFM を用いて直接測定する試みもなされている⁴⁾。密着は原子間力から導かれるはずのものと考えられるからである。たとえば AFM tip と Cr の電子ビーム蒸着薄膜、または RF スパッタリング薄膜との間には、それぞれ 284 nN, 332 nN の力が働くという結果が報告されており⁴⁾、tip と薄膜の密着の一つの指標にはなるが、この結果は薄膜表面のナノスケールの凹凸に左右され、tip と薄膜のそれぞれ 1 個の原子間力を表すとはいえず、この値が何を表すかがはっきりしない。したがって、この手法が薄膜・基板間境界面の密着測定に適用できるかどうかは現在では分からない。

理論的には密着は原子間力で説明されるはずであるが、剥離と表裏一体の関係にある実際の密着概念には後述するように破壊力学的現象の影響が大きく作用する。これが密着の研究を難しくしていると思われる。

4. 密着測定法(剥離法)

密着の測定は剥離の測定であると述べた。その方法は、少なくとも数百種類あるといわれ、全体を概観することは筆者の手に余る。ここでは、2. で述べた剥離で測定される物理量にしたがって分類し、おおよその測定値を与える方法の代表的な例を述べる。

4. 1 密着力測定：スクラッチ(Scratch)法

薄膜を基板から剥がすのに薄膜に直接何らかの力を加えて無理に剥がすことは容易に考えつく方法である。その中で細い針(stylus)で引っ掻いて剥離させる方法がスクラッチ法である^{5)~10)}。針の先端を細くすると単位面積あたりの荷重を

大きくできるので、密着性のよい薄膜でも剥離を容易に行うのに適しており、現在もっとも普及している方法の一つとなっている。スクラッチ法の原理の 1 例を図 1 に示した。

薄膜表面に垂直に立てられた針に、徐々に荷重を加える。それと同時に針を基板上で水平に直線移動させる。これがすなわち引っ掻きまたはスクラッチといわれる行為である。実際は基板の方を水平に移動するタイプの方が多いが、要するに針と基板が相対的に水平運動をする。針はダイヤモンドを用いることが多い。針先の曲率半径は、5 ~ 200 μm 程度で、薄膜の状態に応じて使い分けられる。市販品としては Rockwell タイプといわれる装置がかつてはよく使われた。

スクラッチ法は古くから試みられてきた方法である。この方法での問題点は剥離の検出法である。肉眼で剥離を確認できる場合もあるが、針が細くなると正確な剥離の判定はできなくなる。光学顕微鏡を使えば、かなり正確に剥離箇所を確認できるが、剥離箇所における荷重の値の決定方法に問題がおこる。

そこで、針の保持部分に音響検出器をつけ、基板を水平直線運動させながら荷重の増加とともに針が発する音を検出できるようにする方法が開発された¹¹⁾。針先が基板面に到達し、薄膜が基板面から剥離するときは音が大きくなるので、荷重と剥離を同時に決めることができる。もう一つは針先を薄膜面上で基板の直線運動と直角方向に数百 Hz の振動をさせながら荷重を印加し、針先にかかる基板からの摩擦力が薄膜の剥離とともに変化することを電気的に検出する方法である¹²⁾。この場合の剥離の様子を図 2 に示してある。図中の剥離に至る軌跡の幅は、針の振動振幅に相当する。

これらの方法では、密着が針にかけられた荷重である力を表す N の単位で与えられることになる。測定データは針の曲率半径に大きく依存するので、それを提示することはあまり意味が無いが、Rockwell タイプの針の曲率半径が 200 μm のもので、steel 基板上の TiN, TiC, CrN などでは 10 N の桁の値が得られている。

この密着力から物性値である密着エネルギー、密着応力を求める試みもある。まだ、一般には認められているわけではないが、参考のためにスクラッチで剥離を生じた荷重(密着力) L と剥離のためのせん断応力 τ および密着エネルギー W との関係を求めた例を挙げておこう。

1) 針(stylus)の硬さは ∞ で先端が球形であるとする。剥離が

図1 音響検出型スクラッチ試験機の原理図と荷重(→針位置)にともなう音響変化の模式図

図2 スクラッチ法で針による薄膜の剥離過程を示す軌跡
(成蹊大学 馬場 茂 教授のご提供による)

おこるのは、固体の薄膜・基板間の界面に臨界せん断応力 τ が働くからと仮定⁵⁾。

$$\tau = \sqrt{\frac{L}{\pi r^2 H - L}} \cdot H$$

r : 球形の針の先端の、基板に潜った円形部分(ヘルツ円)の半径

H : 基板のブリネル硬度

2) 荷重をかけられた針の摩擦力により薄膜内への歪エネルギーが蓄積され、それが薄膜剥離により解放されると仮定^{13),14)}。

密着エネルギーを W とすると

$$W = \frac{t L^2}{2 E} \left(\frac{\mu \nu}{A} \right)^2$$

ここで、

t : 薄膜の膜厚

E : 薄膜のヤング率

μ : 薄膜表面の摩擦係数

ν : 薄膜のポアソン比

A : 針が走査した軌跡上の薄膜の断面積

である。

4. 2 密着(付着)エネルギー測定

4. 2. 1 押し込み(Indentation)法

スクラッチは押し込みと薄膜面内の移動という2つの過程を含んでいる。そのうち、剥離に関係するのは押し込みであり、移動の役割は、剥離位置を明らかにするためである。剥離という現象に移動という動的過程の関与は明らかでなく、考察の対象から外されてきた。したがってスクラッチの本質は押し込みと見なされることが多い。そうすると針の押し込みだけでも剥離が確認できるならば、針の水平移動は原理的には不必要である。

Nanoindentation が普及し、低荷重で薄膜に微小な剥離を生じさせることが可能になってから、この装置で密着を評価する試みが増えてきた^{15)~22)}。

この手法を用いる研究者には、adhesion の代わりに toughness という言い方をする人もいる。針を薄膜に押しつける点ではスクラッチと同じであるが、針の微小な垂直運動以外に針の移動はない。そして針の押し込みでその周辺の薄膜に歪みエネルギーがたまり、それを緩和するために円形のバックリング(buckling: 挫屈)が生ずるとして、その大きさを顕微鏡で調べ、バックリングした薄膜の歪みエネルギーを計算してこれが密着のエネルギーが転換したものとみなすというのが簡単な原理である。計算の詳細は省略するが、比較的良好に受け入れられている密着エネルギー γ を表す式は^{19)~21)}

$$\gamma = \alpha \left(P/a^{3/2} \right) \sqrt{E/H}$$

ここで、

α : 針の形で決まる係数(立方体の角で 0.0319, ビッカース針先端で 0.015)

P : バックリング発生時の臨界荷重

a : バックリングの周辺長さ

$$\sqrt{E/H} = \frac{\sqrt{E_s/H_s}}{1+(H_s/H_f)} + \frac{\sqrt{E_f/H_f}}{1+(H_f/H_s)}$$

E : ヤング率

H : 硬さ

s, f : それぞれ基板、薄膜に関係する添え字

である。

ただし、この方法には問題がある。それは研究者により測定値が、DLC 薄膜/steel 基板、Cu 薄膜/polyimide 基板などの $\sim 500 \text{ J/m}^2$ から^{15),16)} Cu 薄膜/SiO₂ 基板の 0.2 J/m^2 まで¹⁹⁾ 物質の違いというにはバラエティがありすぎることで、これほど大きな違いが本当にあるのか疑問が残る。

4. 2. 2 テープ(Tape)テスト

初めての薄膜の密着測定は Strong による Scotch Tape Test (現在はテープテストと呼ばれるようになった)であろうと思われる²³⁾。簡単に言えば接着テープを薄膜表面に貼り付け、そのテープを引き剥がすときに薄膜が基板に残れば強い密着、テープにくっついて基板から剥がれれば弱い密着と評価する方法である。結果は、強い、弱い、の2種類しかなく、またテープの種類や剥がし方(引き剥がしの速度など)にも影響するので学術的データを得る手段としては使えないが、テープは廉価で、使用方法も簡便なので、密着性の強弱を大ざっぱに判別するにはこの方法が適している。

テープテストの定量化は、その後何人かの研究者により試みられてきた。有名なのは図3 a)に示した Kendall の行った方法で²⁴⁾、テープの剥がし角 θ を一定にし、テープを引っ張る力を測定できるようにした方法である。もし剥がれ点における歪みエネルギーは一定で引っ張り力 P が密着部分を a だけ剥がすためだけに使われるとするなら、密着エネルギーを γ とすると、

$$Pa = \frac{ab\gamma}{1 - \sin \theta}$$

$$\therefore \gamma = \frac{P(1 - \sin \theta)}{b}$$

図3 引き剥がし法による薄膜の密着エネルギー測定法の原理図
a) 通常の接着テープを利用した場合
b) 薄膜表面に可撓性プラスチック板を貼り付けて補強した場合

で与えられることになる。ここで、 b はテープの幅である。 γ の単位は、N/m、または J/m² である。

しかし、筆者の見解ではむしろ図 3 b) に示した Yoon による方法の方が精度の面では優れているように見える²⁵⁾。この方法はテープの代わりにやや厚めの可撓性のプラスチック薄板を接着剤で張り付け、薄膜のエッジから薄膜・基板間にくさびを挿入して薄膜を剥がす方法で、薄板の曲がり(弾性変形。円の一部と見なされる。)から歪みエネルギーを求める。準静的な変形を行わせることができるので、密着エネルギーが歪みエネルギーに変換されると見なされ、くさび位置から剥がれの位置までの距離 Λ の測定から密着エネルギー γ が

$$\gamma = \frac{9a^2}{2\Lambda^4} \left[1 - \frac{15a^2}{56\Lambda^2} + \frac{1791a^4}{19712\Lambda^4} - \cdots \right] Q$$

$$\doteq \frac{9a^2}{2\Lambda^4} Q$$

によって計算される。ここで、

a : 挿入した円柱形くさびの直径

$$Q = \int E x^2 dx$$

E : 薄板ヤング率

x : 薄板中立面からの厚さ方向への距離

積分範囲は薄板厚さの全部

である。この測定法によって得られる測定値の単位は、N/m = J/m² である。

測定例としてたとえば Kendall²⁴⁾ は Gelatine 薄膜 / Persex 基板の系で、 ~ 10 J/m² という値を得ている。これらの方法は、薄膜が剥がれやすいという条件が必要で、密着の弱い薄膜にしか適用できないという弱点を持つ。

4. 2. 3 ナイフカッティング法

4. 2. 2 で説明された方法は、薄膜・基板間の密着エネルギーが小さいときに測定が可能で、物理的関心を別にすれば、実用的にはあまり役に立たない方法である。それに対して斎藤らはナイフのブレードを用いて剥離する方法を開発し、実用化に成功している^{26), 27)}。適用されたのは主に薄膜というより塗膜に近いもので、厚さも数十 μm のものに適用されたが、この方法は原理的には、ナイフの切刃で薄膜を剥がすので、比較的大きな密着エネルギーの薄膜・基板の組み合わせに対

しても適用可能と思われる。測定の原理を図 4 に示した。

原理的には、ナイフの切刃を薄膜・基板の境界面にあて、それを制御性を上げるためアクチュエーターで押して前進させる。密着エネルギー測定を容易にする目的で、剥がれた薄膜だけが切刃に力を及ぼし、基板が及ぼす力はちょうどアクチュエーターがおよぼす力と相殺するように調整する。その結果、斎藤らはアクチュエーターが切刃に及ぼす力 F [$=\sqrt{F_h^2 + F_v^2}$ (h, v はそれぞれ基板に対する F の水平、垂直方向の成分を表わす)] と密着エネルギー G (J/m²)、薄膜の湾曲部に蓄えられた歪エネルギー U (J/m³)、膜厚 t の間に

$$G + tU = \frac{F_h - F \sin(\alpha + \theta)}{b}$$

の関係があることを導いた。ここで、

α : 切刃が薄膜と接触している点における接触角

$$\theta = \tan^{-1} F_v / F_h$$

b : 剥がれた薄膜の幅(切刃の幅に対応)、測定で決められる。
で、 F , F_h , F_v は測定でえられる。

この式から、 t を変えて右辺の値を求めることにより、 G , U の両方を決めることができ、 $t = 0$ とおいて外挿で G を決めることができる。斎藤らは、スチール基板上に電着された厚さ 20 ~ 80 μm のアクリル樹脂系薄膜の密着エネルギーを測定しておよそ 500 J/m² 程度の値をえている。筆者はまだこの方法が、nm 領域の薄膜に適用されている例を知らないが、薄くなれば、カッティングで薄膜を剥がすことが難しくなる可能性が高く、 U の決定が困難になる。そのような場合、薄膜・基板間の境界面の密着エネルギーが膜厚によって変わらなとみなされるならば、密着エネルギーを測定するとき、試料の上にさらに蒸着を重ねて膜厚を μm の桁にまで上げるという手段が適用できると考えられる。

密着エネルギーの実測値は研究者によりかなり異なるが、それでも金属薄膜 / 無機化合物・半導体基板の組み合わせで、 10^{+1} J/m² の範囲に入るデータが多く取られている。

4. 3 密着応力測定：引っ張り(Pull)テスト

断面積が数 mm² 程度のロッドの底面を接着剤で基板上の薄膜に貼り付け、ロッドを基板面の法線方向に引っ張って薄膜を引き剥がす方法が引っ張り法ある。そのときの力を測定し、ロッドの底面積で力を割り算することで単位面積あたりの剥離に必要な力、すなわち密着応力を測定できる。測定法の原理を図 5 に示した。

図 4 ナイフカッティング法の原理図

図 5 引っ張り法の説明図

測定結果は単位面積の薄膜を引き剥がす力で表され、単位は N/m^2 になり物性値として、基板と薄膜の物質がきまればきまった値がえられるはずである。

この方法は、原理的にも実際的にも簡単で、市販品であっても明快な結果が得られるが、接着剤が薄膜とロッドの間に入るという弱点があり、薄膜・基板間の密着力が、接着剤と薄膜あるいは接着剤とロッドの密着力より弱い組み合わせにし適用できないのが欠点である。それでも、薄膜の付着応力は、筆者らの金薄膜／ガラス基板系²⁸⁾で MPa の桁の値が得られているほか、他の研究者の報告によると、有機薄膜を除けば大体 MPa ～ GPa で表される場合が多い。

この方法が正しい密着応力を与えるためには、ロッドを正確に垂直方向に引っ張り、ロッドの底面全部が同時に剥がれる必要がある。ロッドがごく微小な角度傾いていても、針が上に引っ張り上げられるのではなく、それが水平方向にも倒れるような形で薄膜を剥がすことになる。そうすると剥がれがロッド底面の周囲から薄膜面内を進行する過程になり、得られる数値は全面が同時に剥がれる場合より小さくなる。ロッドを倒す方法は引き倒し法(Topple Test)といわれ、剥離は別のプロセスになる。

引っ張り法は非常に素朴でプロセスの理解しやすい方法であるが、測定データはあまり多くない。やはり接着剤を用いること、正確に垂直方向に引っ張るのがかなりむずかしいことなどから敬遠されているのかもしれない。

4. 4 特殊な測定法

先に述べたように密着の測定法は多数あるが、測定結果が明確な物理量として得られるものばかりではない。中には得られる数値の物理的意味がよく分からないにもかかわらず、密着の評価が行われ、その強さの順序付けが行われる方法もある。以下にそれらを含め工夫された測定法のいくつかを紹介する。

4. 4. 1 レーザー破砕法(Laser Spallation Test)

ある時期注目され、研究例は少ないが現在でも継続して研究されている方法がレーザー破砕法である。

図6に示すように、レーザー光のパルスを基板面の裏側の一点に照射し、その点の急激な温度上昇と熱膨張により生じた衝撃波を薄膜の剥離エネルギーに転換させ、薄膜を基板か

図6 レーザー破砕法の原理図

基板裏面にパルスレーザー光をあて、発生した衝撃波を薄膜の裏面にあてて剥離させる。

ら外部にはじき飛ばす方法で、1978年にVossenにより試みられた²⁹⁾。

レーザー光の照射場所に対応するような鮮明な円形の剥離も観察されることもあり³⁰⁾、時折研究成果が報告されている^{31)～36)}。レーザーパルス光による衝撃波の発生と伝搬の様子はかなり古くから研究されており^{37)～38)}、応用力学的手法である程度の解析結果が得られているが、まだ、剥離プロセス一般に適用できるほど完全とはいえない。そのため、この方法で物性量としての密着エネルギーを評価できるとはいえないが、少なくとも薄膜の剥離に要するレーザーパルスのエネルギー密度の値で密着の程度を評価することはできる。Vossen も一応は剥離の応力を 100 MPa 程度としており、他にも 0.2 ～ 1.5 GPa の値を出している報告もあるが^{35), 36)}、Vossen 自身は最終的データとしては基板裏面への光の入射エネルギー ($25 \sim 125 \times 10^4 \text{ J/m}^2$) を薄膜の剥離と関係づけている。

4. 4. 2 ブリスタリング法(Blistering Test)

もともとは、基板上に張り付いた塗膜など有機物薄膜の密着を調べるために開発された方法がブリスタリング法で、Dannenberg により開発された方法である³⁹⁾。

これは図7に示すように基板の裏側から薄膜との境界まで小さな穴を薬品のジェットなどを利用して開け、それを通して水銀、水、空気などの流体をいれ、その圧力で薄膜を裏面から押し広げるようにして剥がす方法である^{22), 39)～42)}。特殊な場合として、あらかじめ基板にイオン化したヘリウムを implant しておき、蒸着後にアニールしてヘリウムを気化してブリスタリングを起こさせる方法もある⁴³⁾。

簡単に言えば、流体がなした仕事が、剥離した薄膜の歪みエネルギーに転換されると仮定する。薄膜の剥離面積と膨らんだ部分の形から剥離による密着エネルギー G の減少と薄膜内に蓄えられた歪みエネルギーを求め、 G を決める方法である。応用力学による詳細な計算は煩雑であるが、簡単には流体の圧力 P で膨張して基板から盛り上がった部分の高さ h と密着部分の剥離に要したエネルギー密度 G の間に

$$G = cPh$$

の関係があると見なされる。ここで c は盛り上がった部分の形や物性に依存する係数である。多くの場合、 $c \sim 1$ として、大体の様子を見積もることができる。

ただし、この方法で実際に密着エネルギーが数値として報告されている例はあまりなく、筆者は Ti 薄膜／Al 基板系で⁴¹⁾ 0.5 J/m^2 、接着テープなどで $\sim 44 \text{ J/m}^2$ というような数値しか見ていない⁴³⁾。

図7 ブリスタリング法の説明図

波線は薄膜が盛り上がった状態を示す。

4. 4. 3 その他の密着測定法

以上、現在、多かれ少なかれ用いられていると思われる方法を列記してみたが、過去においてある程度は注目され、用いられたが現在はあまり顧みられていない方法や、研究者が独自に開発し、個人の研究室内で用いられている方法がある。それらのいくつかを挙げる。

A) 遠心力法^{44), 45)}

強磁性体でできた小さなロッド状の円柱基板に、薄膜を形成し、それを磁石で真空容器内に浮かせ、外部から回転磁界をかけて円柱基板を高速で回転させる。基板側面にできた薄膜には遠心力が働く。回転数が上がり、遠心力が密着力を上回れば薄膜が剥がれるので、回転数から密着力が計算できる。ただし、どの回転数で膜が剥がれたかの検出が難しく、また、剥離の際の薄膜内での破断の影響を考慮しなくてはならない。さらに、基板が特殊で一般性に欠け、装置が大がかりになるなどの問題から、広く用いられることはなかった。

B) ローレンツ法⁴⁶⁾

平らな基板上に作られた導電性の薄膜配線に、基板に平行で配線に垂直方向に磁場をかけ、配線に電流を流すと、ローレンツ力によって配線に基板面に垂直方向の力が働く。その大きさが密着力を上回れば薄膜配線が剥がれるはずである。ただ、通常の薄膜の配線に流すことができる電流には限界があり、また薄膜の密着力の推定値から必要な磁界を計算すると、1 Tを超える強力な磁界が必要になる。そのためこの方法を試みた研究者は開発者以外に見当たらない。

C) 4点法⁴⁷⁾と超音波法⁴⁸⁾

薄膜を基板ごと引っ張って薄膜にせん断応力をかけて「ずれ」で薄膜を剥がす方法が、簡便性から用いられることがある。基板上の薄膜をひっくり返して2つの楔上に置き、基板背面の2点に荷重をかけて基板を曲げて膜を伸ばし、クラックが発生する音を観測する。薄膜中のクラック発生は音響として検出されるが、それが剥離とどう結びつくかはあまり明らかではない⁴⁷⁾。

また、薄膜を水槽につけて超音波をあてると薄膜内に cavitation で気泡が発生して薄膜の剥離がおこる現象が観測される。ある程度以上の音響エネルギーを加えれば気泡が膨らんで剥離が起こることは確かめられるが、剥離の過程や気泡内の圧力が明らかとはいえず、音波をかけ始めてから剥離までの時間で密着を評価する段階にとどまっている⁴⁸⁾。

5. 測定結果の例と密着性の制御

5. 1 測定結果

密着の測定結果は多い。しかし、多くの結果の間の相関がなかなか取りにくいのが現状である。その理由は、薄膜と基板物質の種類が多いこと、薄膜の形成過程、基板処理が異なることにもよるが、測定法が多様で、密着評価の基本となる剥離過程が必ずしも明らかでないことなども関係している。

多くの測定結果に共通していることは、結果のばらつきが大きいことで、一人の研究者が同じ条件で作製した同一の試料でさえかなりのばらつきがある。

この原因は、測定に関わる試料がマクロ的なサイズであるにもかかわらず、密着の程度を決める要素がミクロ的なサイ

ズであることによると思われる。この剥離過程が材料の破壊と共通している点は、すでに筆者らが指摘してきたことであり²⁸⁾、その後、何人かの研究者により、確かめられつつある^{22), 47)~49)}。

ガラス繊維の引っ張り破壊強度は、引っ張りの過程で、繊維中のマイクロサイズの欠陥に応力集中がおこりそこで切断(破壊)がおこることで決められるといわれる。簡単にいえば、試料中の最も弱い箇所で強度が決まる。密着も同様で、多くの測定では剥離のための作用を与えられた薄膜の部分の中の最も弱い箇所に応力集中が起きてそこから剥離が進行するので、実際の密着強度の測定結果はその箇所の性質で決まると考えられる。

筆者らが引っ張り法で得た実際のデータを、横軸を密着強度、縦軸をその強度で剥がれた薄膜の試料数(頻度)とするヒストグラムで表すと、図8のような分布曲線が得られる⁴⁹⁾。

ある材料の性質が、その中の特別な状態たとえば最弱の密着を与えるミクロ的な欠陥に左右される分布を持つとき、その分布はワイブル分布と呼ばれるものになる⁵¹⁾。

測定値のばらつきがワイブル分布であることをはっきり示すには、同じ条件での測定を多数繰り返す必要がある。図8a)のヒストグラムも同一条件での作製と測定を200~300個の試料で行っている²⁸⁾。多くの研究者のデータから密着測定のための剥離は材料の破壊過程に類似していることは認められつつあり、研究データをヒストグラムで表しさらにワイブ

図8 引っ張り試験で得られた Au/glass の密着強度の分布を示すヒストグラムとワイブルプロット⁴⁹⁾

a) 横軸 F : 密着応力 (MPa), 縦軸: F の頻度

b) a) のワイブルプロット。 $P(F)$: F 以下の密着応力を示した試料の総数

ルプロットする研究者が見られるようになってきた^{42)~45)}。

密着測定がワイブル分布になると言うことは、密着があるマクロ的な面積全体の性質であるのに対して、それを表すはずの剥離測定が、その面積内に存在する原子サイズの欠陥における応力集中のようなミクロの性質に影響されることを示している。密着測定値のばらつきは、マクロ領域内でのミクロスケールの欠陥制御が可能にならない限り、ある程度必然性があるといわざるを得ない。

5. 2 密着性の制御

密着の制御、特に平均的な密着の向上は多くの薄膜技術者にとって重要な課題である。ただ、技術者が対象とする薄膜・基板の組み合わせは膨大である。そのような状況で、技術者たちは個々のケースについては密着をよくするために努力を重ね、それぞれに成果を挙げつつあるが、多くの研究成果を総合しても一般的に密着をよくするという処方箋は見つっていない。あえていえば密着向上に役立つ方法が基板表面処理にあるということはいえる。それらの中で目につく処理法を列記すると

1. 基板洗浄(水洗い, 洗剤等の薬品処理, 超音波洗浄など)
2. 基板の加熱処理
3. 基板のプラズマ処理
4. 基板のイオン照射
5. 基板表面への glue (糊, 接着剤)物質の蒸着

などである。

これらの中で、1~3は、結局は基板をきれいにすることつまり広義の洗浄と言い換えられる。基板は放置すると大気中の気体を吸着する。吸着するとは、表面エネルギーを減らして表面を安定な状態に変えることである。そして、安定な状態とは、それ以上、他の物質を吸着しにくいことを意味する。洗浄は安定化を担っている吸着原子や分子を追いついて、表面を不安定、つまり表面エネルギーの高い状態にし、他の物質を吸着しやすくする行為である。

4は1~3より処理のエネルギーの高い行為であるから、洗浄を含むと同時に表面をミクロスケールで破壊して凹凸を作り、表面積を増やして実質的に薄膜・基板間の相互作用を強くし、密着を向上させる。PTFE など薄膜が形成されにくい基板面への蒸着に有効である。5は普通の処理ではなかなか密着性が向上しない組み合わせに対し、薄膜、基板の両物質に比較的密着しやすい物質を糊の代わりにあらかじめ薄く蒸着しておく方法で、たとえば TiO_2 基板上に Ti, Si, Cr などをごくわずかに蒸着しておく、その後蒸着する Pt などの薄膜の密着がよくなるといわれている。

密着向上のメカニズムが完全に解明されているわけではないが、少なくとも、表面の不安定化が薄膜の密着向上に役立つということはいえると考えられる。

6. 非破壊(非剥離)測定

今まで述べた密着力測定法はすべて剥離法でありこれはすなわち破壊測定であった。それに対し、剥離を起こさない密着性評価が試みられた^{50), 52)~54)}。これは通常の SAW (Surface Acoustic Wave) を用いた基板上の薄膜内の音波伝搬実験による音速測定から薄膜のヤング率と膜厚測定を求める手法を発

展させたものである。解析のために薄膜と基板の間の境界をばねによる接合で置き換えるというモデル化を行い、音波伝搬速度が境界条件となるばね定数に依存することを利用する。そしてばね定数を密着と結びつけ、その大小で密着を評価することが試みられた。

実際のばね定数と音速、さらにその振動数依存性(音速の分散)の計算は省略し、ここでは Xiao らの結果の定性的な説明にとどめる。薄膜は基板上にばねで接合され、そのばね定数の、基板面に対する shear 成分を K_T , normal 成分を K_N とすると、表面に固有の波が伝搬する。この速度は境界条件に相当する K_T , K_N に依存する。Xiao らはこの波の周波数 f と伝搬速度 v の関係を計算して、分散曲線を得ている⁵²⁾。 v と f の関係は、薄膜の厚さや弾性的性質、密度の他に f , K_T , K_N の関数で

$$v = F(f; K_T, K_N)$$

で与えられる。 K_T , K_N によってこの分散曲線がどのように変わるかを調べると、たとえば Si [100] 面上で、厚さ $1.0491 \mu\text{m}$, 密度 $0.88 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ の薄膜内部の伝搬の場合、 K_T , $K_N = 5 \text{ TPa}$ 程度を境にして分散曲線の状態が大きく変わり、この値以下では v は f の増加とともに極端に小さくなる。このことは基板との接合が弱くなったと理解することができるので、この値が密着強度の指標の一つになるといえる。

ただ、非剥離(非破壊)で密着性を評価するといっても、密着は剥離のしにくさであることを考えると、その正当性は、結局は剥離してみても始めて確認されるので、現在のところはまだ、剥離を行わない密着評価法が確立できたといえる段階にはきていない。しかし、薄膜の SAW 測定は境界面のミクロ欠陥に依存しない密着評価の一つの方法として注目してよい研究である。

7. おわりに：問題点と課題

密着は科学と技術に共通した研究対象として大きなテーマであるが、その定義自身が必ずしも確立された概念ではない点に問題がある。研究者たちは密着の意味をはっきり把握し、共通の基盤の上に立って議論をしなくては成果が生まれない。そのためにはデータの解析に破壊力学的アプローチを導入するとともに、SAW の音速測定法など非剥離測定の手法を積極的に取り入れた研究も必要になると思われる。

(Received September 25, 2012)

文 献

- 1) 金原 繁; 潤滑, **32**, 638 (1987)., 表面技術, **41**, 486 (1990)., 日本接着学会誌, **29**, 22 (1993)., 真空, **37**, 379 (1994)., 月刊トライボロジ, **6**, 20 (2000).
- 2) F. London; *Z. Phys.*, **63**, 245 (1930).
- 3) F. London; *Z. Phys. Chem.*, **11**, 222 (1930).
- 4) A. Lazauskas, V. Grigaliunas, A. Guobiene, M. Andrulevicius, J. Baltrusaitis; *Thin Solid Films*, **520**, 6328 (2012).
- 5) P. Benjamin, C. Weaver; *Proc. Roy. Soc.*, **254A**, 163 (1960).
- 6) S. J. Bull; *Surf. Coat. Technol.*, **50**, 25 (1991).
- 7) W. Heinke, A. Leyland, A. Matthews, G. Berg, C. Friedrich, E. Broszeit; *Thin Solid Films*, **270**, 431 (1995).
- 8) F. Attar, T. Johannesson; *Surf. Coat. Technol.*, **78**, 87 (1996).

- 9) H. S. Park, D. Kwon ; *Thin Solid Films*, **307**, 156 (1997).
- 10) M. D. Thouless ; *Eng. Fract. Mech.*, **61**, 75 (1998).
- 11) P. A. Steinmann, H. E. Hintermann ; *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**, 2394 (1985).
- 12) S. Baba, A. Kikuchi, A. Kinbara ; *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**, 3015 (1986).
- 13) M. J. Laugier ; *Thin Solid Films*, **117**, 243 (1986).
- 14) S. J. Bull, D. S. Rickerby, A. Matthews, A. Leyland, A. R. Pace, J. Valli ; *Surf. Coat. Technol.*, **36**, 503 (1988).
- 15) J. Kim, J. Jeong, K. Lee, D. Kwon ; *Thin Solid Films*, **441**, 172 (2003).
- 16) S. Kamiya, H. Furuta, M. Omiya ; *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 1084 (2007).
- 17) S. J. Bull ; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, R393 (2005).
- 18) S. Chang, H. Tsai, J. J. Chang, S. Lin, Y. Chang ; *Thin Solid Films*, **516**, 5334 (2008).
- 19) M. D. Kriese, D. A. Boismier, N. R. Moody, W. W. Gerberich ; *Eng. Fract. Mech.*, **61**, 1 (1998).
- 20) D. Chicot, P. Araujo, N. Horny, A. Tricotreaux, J. Lesage ; *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 174 (2005).
- 21) G. Marot, J. Lesage, Ph. Demarecaux, M. Hadad, St. Siegmann, M. H. Staia ; *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 2080 (2006).
- 22) A. A. Volinsky, J. B. Vella, W. W. Gerberich ; *Thin Solid Films*, **429**, 201 (2003).
- 23) J. Strong ; *Rev. Sci. Instrum.*, **61**, 97 (1935).
- 24) K. Kendall ; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **4**, 1186 (1971).
- 25) H. B. Yoon ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, Suppl. 2, Pt.1, 849 (1974).
- 26) F. Saito, I. Nishiyama, T. Hyodo ; *Surf. Coat. Technol.*, **205**, 419 (2010).
- 27) 西山逸雄, 斎藤文彦, 蘆 欽時, 兵頭俊夫 ; 表面技術, **63**, 184 (2012).
- 28) 堀内次男, 山口十六夫, 金原 榮 ; 真空, **11**, 285 (1968).
- 29) J. K. Vossen ; Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films and Bulk Coatings, ASTM Special Technical Publication 640 (ed. K. L. Mittal), p.122 (ASTM, 1978).
- 30) V. Gupta, A. S. Argon ; *Mat. Sci. Eng.*, **A126**, 105 (1990).
- 31) M. Boustie, E. Auroux, J.-P. Romain ; *Eur. Phys. Appl. Phys.*, **12**, 47 (2000).
- 32) R. Dias ; *IEEE Trans. Device. & Mat. Reliability*, **3**, 179 (2003).
- 33) J. Wang, R. L. Weaver, N. R. Sottos ; *J. Appl. Phys.*, **93**, 9529 (2003).
- 34) S. Barradas, R. Molins, M. Jeandin, M. Arrigoni, M. Boustie, C. Bolis, L. Berthe, M. Ducos ; *Surf. Coat. Technol.*, **197**, 18 (2005).
- 35) C. Bolis, L. Berthe, M. Boustie, M. Arrigoni, S. Barradas, M. Jeandin ; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 3155 (2007).
- 36) S. Sekhar, V. Kadula, C. D. Hartfield, P. H. Geubellan, N. S. Sottos ; *Thin Solid Films*, **516**, 7627 (2008).
- 37) C. H. Sheen ; *Appl. Phys. Lett.*, **12**, 369 (1968).
- 38) N. C. Anderson ; *Appl. Phys. Lett.*, **16**, 113 (1970).
- 39) H. Dannenberg ; *J. Appl. Poly. Sci.*, **5**, 125 (1961).
- 40) M. L. William ; *J. Appl. Poly. Sci.*, **13**, 29 (1969).
- 41) Y. Lai, D. A. Dillard ; *J. Adhes. Sci. Technol.*, **8**, 663 (1994).
- 42) R. E. Galindo, A. van Veen, J. H. Evans, H. Schut, J. Th. M. de Hosson ; *Thin Solid Films*, **471**, 170 (2005).
- 43) M. J. Napolitano, A. Chudnovsky, A. Moet ; *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2**, 311 (1988).
- 44) J. W. Menter, J. L. Young, J. W. Moore ; *J. Appl. Phys.*, **17**, 886 (1946).
- 45) J. W. Menter, W. E. Walker, H. S. Morton, Jr. ; *Phys. Rev.*, **87**, 524 (1952).
- 46) S. Korneglb ; Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films and Bulk Coatings (ed. K. L. Mittal), p. 122 (ASTM, 1978).
- 47) S. J. Bull, D. S. Rickerby ; *Surf. Coat. Technol.*, **42**, 149 (1990).
- 48) H. Ollendorf, D. Schneider ; *Surf. Coat. Technol.*, **113**, 86 (1999).
- 49) A. Kinbara ; *J. Vac. Soc. Jpn.*, **54**, 333 (2011).
- 50) H. Ollendorf, D. Schneider, T. Schwarz, A. Mucha ; *Surf. Coat. Technol.*, **74-75**, 246 (1995).
- 51) W. Weibull ; *J. Appl. Mech.*, **18**, 293 (1951).
- 52) X. Xiao, X.-Y. You ; *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 9594 (2007).
- 53) D. Schneider, T. Schwarz, B. Schultrich ; *Thin Solid Films*, **219**, 92 (1992).
- 54) J. Tian, Q. Zhang, Q. Zhou, R. Gruenwald, M. Huesgen, S. F. Yoon, J. Ahn ; *Surf. Coat. Technol.*, **198**, 198 (2005).