The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	薄膜の内部応力に関する研究
Author(s)	生地, 文也
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2289
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

薄膜の内部応力に関する研究

1980

生　地　文　也

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は，蒸着膜およびスパッタ膜の内部応力を膜の構造に関連づけて調べた結果をまとめたものであり，本文は9章から成っている．

第1章では，薄膜の内部応力に関する研究の推移と現状を述べ本研究の目的を明らかにしている．

第2章では，内部応力の測定原理を解説し，内部応力の測定方法として，細長い基板の撓みを測定する“撓み法”が適していることを，他の測定手段と比較しながら明らかにしている．

第3章では，設計・製作した撓み検出装置について述べている．本装置は任意の基板に対し，蒸着中の撓みを連続的に高感度で測り得るという特徴をもっている．

第4章では，撓み法により内部応力を求める際の問題点を実験的に明らかにしている．

第5章では，蒸着膜について測定した内部応力の結果と，電子顕微鏡による膜構造の観察結果について述べている．膜の成長が，(i) 核の形成とその成長，(ii) 島同志の合体 という過程を経る場合，(ii)の段階で著しく引張応力が発生することを明確にしている．膜成長過程で，島同志が粒界拡散機構に基づいて合体するため引張応力が発生するという新しい見解を示している．

第6章では，スパッタ膜の内部応力を8種類の金属と1種類の化合物膜について調べた結果を述べている．薄膜内に大きな圧縮応力が発生していることを示すとともに，圧縮応力の原因は膜と活性ガスとの反応およびスパッタ中のふん囲気ガスの埋め込みなどによる膜の膨張であることを明らかにしている．

第7章では，Mo をアルゴンと窒素との混合ガスふん囲気中でスパッタして得られる化合物膜の構造を示すとともに，化合物膜の形成機構について検討している．Mo をスパッタして得られる fcc 膜も検討している．

第8章では，NaCl (001) 面上にスパッタ法で形成させた Au, Ag および Cu 膜の膜成長過程とエピタキシャル温度を示し，スパッタ膜の成長におよぼす高エ

ネルギー粒子の影響を検討している．低圧スパッタになるほど，膜を打つ高エネルギー粒子は増え膜成長に影響をおよぼすようになることを明らかにしている．

第９章では，本研究で得られた成果を総括している．

目　　次

第１章　序　論 …… 1

第２章　応力の測定法 …… 7

２・１　緒　言 …… 7

２・２　基板の撓みを測る方法 …… 7

２・３　X線および電子線回折法 …… 11

２・４　結　言 …… 12

第３章　撓み検出器の製作 …… 13

３・１　緒　言 …… 13

３・２　検出器の原理と構成 …… 13

３・３　動作特性 …… 15

３・４　安定性 …… 16

３・５　結　言 …… 18

第４章　撓み法の問題点 …… 19

４・１　緒　言 …… 19

４・２　実験方法 …… 19

４・３　実験結果 …… 20

４・４　撓み変化の解釈 …… 22

４・５　結　言 …… 29

第５章　蒸着膜の内部応力 …… 31

５・１　緒　言 …… 31

５・２　Au，Ag および Cu 膜 …… 31

５・２・１　実験方法 …… 31

5・2・2　実験結果 …… 32
5・2・2・1　基板の撓み変化 …… 32
5・2・2・2　全応力と膜厚の関係 …… 33
5・2・2・3　全応力と蒸着速度の関係 …… 33
5・2・3　膜の電子顕微鏡観察 …… 38
5・2・4　考　察 …… 44
5・2・4・1　三次元膜成長からみた応力の発生 …… 44
5・2・4・2　応力発生機構 …… 45
5・2・4・3　応力の解析 …… 47
5・2・4・4　全応力の計算 …… 49
5・2・5　結　言 …… 53
5・3　Fe膜 …… 54
5・3・1　緒　言 …… 54
5・3・2　実験方法 …… 54
5・3・3　実験結果 …… 55
5・3・3・1　撓み変化 …… 55
5・3・3・2　内部応力 …… 56
5・3・4　内部応力の発生機構 …… 58
5・3・5　結　言 …… 59
5・4　SiO膜 …… 60
5・4・1　緒　言 …… 60
5・4・2　実験方法 …… 60
5・4・3　実験結果 …… 60
5・4・4　内部応力の発生機構 …… 64
5・4・5　結　言 …… 65
5・5　Ag－SiOサーメット膜 …… 65
5・5・1　緒　言 …… 65
5・5・2　実験方法 …… 65

5・5・3　実験結果……66
5・5・4　内部応力の発生機構……68
5・5・5　結　言……70

第6章　スパッタ膜の内部応力……73
6・1　緒　言……73
6・2　実験方法……73
6・3　実験結果および考察……75
6・3・1　撓み変化……75
6・3・2　内部応力と膜厚の関係……77
6・3・3　応力発生機構……79
6・4　結　言……87

第7章　スパッタ膜の付着機構と構造……89
7・1　緒　言……89
7・2　窒化モリブデン膜……89
7・2・1　実験方法……89
7・2・2　実験結果……90
7・2・2・1　窒素分圧と膜構造の関係……90
7・2・2・2　窒素分圧に伴なう付着速度および比抵抗……91
7・2・2・3　ターゲット表面とスパッタ膜構造の関係……91
7・2・2・4　膜構造と基板温度の関係……94
7・2・3　考　察……95
7・2・3・1　窒化膜の付着機構……95
7・2・3・2　ターゲット表面でみられる炭化膜……98
7・2・4　結　言……98
7・3　モリブデン膜の構造……99
7・3・1　実験方法……99

7・3・2　実験結果および考察……99
7・3・2・1　fcc 膜の生成条件……99
7・3・2・2　膜構造と電気抵抗……100
7・3・2・3　基板温度の効果……101
7・3・2・4　アニール効果……102
7・3・2・5　格子定数……102
7・3・3　結　言……105

第8章　スパッタ膜の膜形成過程……107
8・1　緒　言……107
8・2　NaCl 上における Au, Ag および Cu 膜……107
8・2・1　実験装置および実験方法……107
8・2・2　実験結果……109
8・2・2・1　膜のエピタキシー……109
8・2・2・2　蒸着 Au 膜との比較……110
8・2・3　考　察……114
8・2・3・1　エピタキシャル温度……114
8・2・3・2　スパッタ膜の粒子密度……118
8.3　結　言……119

第9章　総　括……121
参考文献……125
謝　辞……131

第1章　序　　論

電着膜，蒸着膜，スパッタ膜を問わず，一般に基板上に作成された膜内には応力が内在し，膜によってはこれが～10^9(dyn/cm^2)から10^{10}(dyn/cm^2)にも達していることが知られている．蒸着膜が割れたり*，剝離して巻いたり**，あるいはスパッタ膜が基板から浮き上がる***といった現象は，このような大きな応力が原因で引き起こされている．また，応力のため超電導膜の臨界温度，半導体のバンド巾や圧電効果，さらに結晶構造なども影響を受けることがある．薄膜の応用を考えるとき，この応力の問題は非常に重要でStoney[1]以来多くの研究がなされてきたが，応力の発生機構について統一的な見解が出るまでには至っていない．膜と基板とは熱膨張係数が一般に異なるため，薄膜内には膜形成時と測定時との温度差に起因した熱応力が発生する．このような熱応力が薄膜の応力を支配していれば問題は簡単であるが，現実の薄膜には**膜の形成自体に伴って発生する応力**（以後これを内部応力と呼ぶ）が熱応力に加わっているため，応力の問題が複雑となっている．

近年，耐久性の優れた薄膜をいろいろな基板上に作成することが，薄膜の応用分野の拡大にともなって要求されるようになり，薄膜の応力が再び重要な問題となってきている．本研究は蒸着膜およびスパッタ膜の内部応力を膜の成長に関連づけて調べ，内部応力の発生機構を明らかにすることを目的としている．以下，金属蒸着膜の内部応力に関するこれまでの研究を，厚い膜厚域（膜厚d＞～130Å）と薄い膜厚域（d＜～130Å）とに分けて述べいくつかの問題点を指摘し，続いて本研究の内容を具体的に示す．

厚い膜厚域（d＞～130Å）の内部応力に関する研究：内部応力研究の歴史は古いが，内部応力が系統的に調べられしかもその原因が考察されたのは1953年のMurbachら[2]の仕事が最初である．かれらは，薄いCu基板上に蒸着した厚さ

---

*，**：膜内に引張応力が発生した場合の現象で，基板との付着力の兼ね合いから膜が割れたり剝がれたりする．

***：膜内に圧縮応力が発生した場合の現象である．

～1000Åの膜の応力を11種類の金属について調べ，すべての膜内に引張応力が生ずることを見い出した．また，電子回折法により結晶粒の大きさと配向が内部応力に関係していることを明らかにした．これらの結果と金属の再結晶温度Trとを比較し，Trの高い金属ほど大きな引張応力を示す点に注目し，次のような熱応力説を主張した．膜の表面層は蒸着中蒸発源からの熱輻射あるいは蒸着原子の凝縮熱により数百度となり伸びているが，蒸着原子の供給が止み温度がTr以下に下がると原子はもはや自由に動けなくなり表面層は収縮する．この収縮による応力σは$\sigma = E\alpha\Delta T$で表わされ，膜内に引張応力として残留する．ここでE，αはそれぞれ膜のYoung率および熱膨張係数であり，ΔTは再結晶温度と最終の基板温度との差である．いっぽうStoryら[3]は－150(℃)～75(℃)のマイカ基板上に蒸着したCu膜の応力がパルス・アニールによって変化する様子を，膜抵抗変化に関係づけて調べた．その結果，双方のアニールスペクトルがよく対応することを見つけた．低温基板上への蒸着は本質的に“quenching”となるため多くの欠陥あるいは欠陥の集合体が膜中に閉じ込められているにちがいないとの立場から，Eshelby[4]の空孔と歪みに関するデータを手掛に，アニールスペクトルの対応を考察した．応力の減少するアニール温度で抵抗も減少している点に注目し，1～2％の空孔の消滅で減少した応力が説明できるとする欠陥説をMurbachらの熱応力説に対抗して主張した．同じ論文[3]中でStoryらは，熱応力説で要求される程膜表面は高温になり得ないことを述べるとともに，アニールスペクトルを熱応力説で説明できないと主張した．事実，蒸着膜の温度は，通常の蒸着ではそれほど上昇していないことがその後明らかにされた[5～7]．以上の経過から，熱応力説よりも欠陥説の方が内部応力の原因として評価された．しかし，欠陥説もまだ定性的すぎること，さらに同じ結果をだれも得ていない点でなお疑問を残した．この疑問が，その後，多くの内部応力研究の切っ掛けともなった．

Sb膜は，膜厚が薄い間は非晶質であるが，ある膜厚に達すると突然結晶化することが知られている[8,9]．Horikoshiら[10]はこの結晶化に注意しながらSb膜の内部応力を調べた．その結果，非晶質膜では応力は小さいが，結晶化が起こると同時に急激な引張応力が発生するのを見つけ，さらにこのとき電気抵抗も減少

することを突きとめた．これから，結晶化による膜の体積減少が引張応力の原因となり得ると述べた．

Klokholmら[11,12]は，膜厚に対する応力変化を連続的に調べ得る独自の方法を開発して，16種類の金属膜の応力を調べた．ガラス基板上では，どの金属膜も膜厚の増加とともに応力は増加するが，600Å でほぼ増加がとまることを見い出した．厚膜での応力値を各金属の融点Tm，せん断係数μで整理して，1～2の例外を除きTm，μの大きい金属ほどその膜の内部応力が大きくなっていることを明らかにした．かれらは，このような結果をもとにして，膜厚の薄いときの内部応力は基板との界面に発生する“mismatch”が，また厚い膜中の内部応力は蒸着中膜表面下に存在する不規則な部分がアニールされる結果収縮する“growing stress”がそれぞれ原因となって発生していると主張した．

Buckel[13]はGaとBi膜の内部応力を，蒸着中の基板温度を非晶質膜として成長する16Kと結晶質膜として成長する20Kに選んで調べた．その結果16Kの基板上では膜厚が60Å になるまで島同志の合体によると思われる引張応力のみが発生し，いっぽう20Kの基板上では60Åを越えても引張応力が発生し続けた．これと同様の現象をSn＋10 at.% Cu膜やPb＋18 at.% Bi膜でも観察した．これらのことから結晶化過程が応力発生の原因となっていると主張した．さらに低温基板上ではBi，Ga，PbやSn等はSbと違った“short order”の非晶質膜として成長するため応力は発生しないと述べた．結晶化過程を内部応力発生に結びつける機構としてOstwald-ruleに基づく相変態が考えられると述べた．しかし，低温基板上に蒸着されたBi膜が不安定で膜厚の増加に伴って突然結晶化するときに，大きな圧縮応力を示すことや，常温基板上に蒸着されたBi膜にUozumi[14]が圧縮応力を見い出していることに触れ，Storyらの欠陥説も捨て難いことも指摘した．

Springerら[15]は，熱膨張係数の違いによって導入される熱応力を避けるためNi基板上のNi膜の内部応力を調べた．全応力（内部応力×膜厚）が厚い膜厚域まで直線的に増加し，Kolokholmら[11]の結果と一致することを示したが，基板の表面処理によって薄い膜厚域で全応力の増加が直線から逸脱する事実も明

らかにした．また厚い膜内の内部応力が高温基板ほど小さいのは，膜中の結晶粒の成長が関係しているかもしれないと述べた．

Nakajimaら[16,17]は，マイカ基板上のAg，AuおよびCu膜の内部応力を，10^{-5}（Torr）の高真空領域，および10^{-8}（Torr）以下の超高真空領域について調べた．その結果，拡散ポンプ系の高真空域では，膜厚に対して著しく引張応力が発生するのに対し，イオンポンプ系の超高真空域ではこのような応力は発生しないこと，さらに膜構造を調べて大きな引張応力を示す膜ほど結晶粒の成長が著しいなどの事実を明らかにした．この結晶粒の成長と発生する内部応力の関係はChaudhri[18]の理論に基づけば説明可能であると主張した．最近，及川は[19]，厚いMo膜の内部応力がやはりNakajimaらの考えで説明できると報告した．

以上，厚い膜厚領域の内部応力に着目した主要な研究について述べてきた．薄膜が形成されつつあるとき結晶成長や相変態などの構造変化が起こるとこれに伴って内部応力が発生するといえる．しかし，これらが原因と考えられているのは半金属と限られた金属であって，大部分の金属の大きな引張応力の原因はまだ明らかではない．薄膜の作成条件を変えて，発生する内部応力と膜構造を対応づける研究をさらに続ける必要がある．

薄い膜（d＜～130Å）の内部応力に関する研究について：薄い膜内の内部応力を調べるには，非常に高感度な測定手段が必要である．一般に薄膜の応力は，うすい基板が膜の付着によって撓む量を測り計算によって求められる．この方法では，撓みの測定手段が応力の検出感度を決める．Blackburnら[20]は撓みを静電容量に変換して撓みの測定感度を向上させ，LiF膜の膜成長初期の内部応力の検出に成功した．膜が島状構造を示す100Å以下の膜内にも，内部応力が内在することを明らかにした．

Kinositaら[21]は，光学的な方法で撓みを測る方法で，マイカ上のAuとAg膜の内部応力を調べた．撓みを不連続に測ったが，非常に薄いと思われる膜内にも内部応力を検知した．かれらは，この応力発生を膜構造変化と対比し，島状構造で内部応力が発生すると見なした．さらに，Pashleyら[22]がin-situで観察したAu膜の成長を参照して，島の結合成長が原因で内部応力が発生すると主

張した．

Wilcockら[23,24]は，内部応力の原因を追求するためには，膜成長初期の薄い膜厚領域での応力を調べる必要があると考え，撓みを静電容量に変換する高感度の装置を製作した．ガラス基板上のAgおよびAu膜の内部応力を膜厚の関数で調べ，かれらは，３０Å程度の非常に薄い膜内にも内部応力が発生していることを見つけるとともに，島状膜から連続膜となる領域でKinositaら[21]と同様引張応力が最大となることを示した．さらに，別に行った膜構造の観察とGrigsonら[25]の走査電子回折法による膜成長初期の観察結果を手掛に，内部応力の原因を検討した．微結晶中の粒界がアニールされることによる膜の収縮が引張応力の原因であると仮定してモデル計算をし，膜中に存在する粒界のうち１０％が消滅すれば観察した引張応力を説明できると述べた．

以上，薄い膜内の内部応力を扱った研究を述べてきたが，次の点で実験が不充分である．Kinositaら[21]は，金属の島状膜で最初に内部応力を検出したが，その検出法は遊動顕微鏡で撓みを測るものである．このため連続的に撓みを測ることができず，膜厚に対して求められた内部応力は非常にバラツキの著しいものとなっている．このバラツキは，基板表面の清浄さや蒸着条件に膜成長が微妙に影響されたことを反映しているとも考えられるが，何れにせよ，内部応力と膜の成長過程における構造変化との対応づけという観点から，かれらの実験は正確な情報を与えているとはいえない．いっぽう，Wilcockら[24]は，連続的に撓みを測る方法を用いているものの，撓みを測る手段の制約からガラス基板の裏側に電極として厚い導電膜を蒸着している．この電極膜の熱収支が蒸着中に余分な撓みを引き起こし，観察される実際の撓み変化を非常に複雑なものにしている．このため，連続的に測られた撓みから内部応力による撓みを分離することが難しく，従って測定された内部応力のデータの信頼性は乏しいものとなっている．

これまで述べてきた研究の推移といくつかの問題点から，本研究では次の２つの事項に焦点を合せて実験をし，内部応力の発生機構を明らかにする．ひとつは薄膜成長の初期段階の内部応力を膜の作成条件を変えて詳細に調べる．これは，膜の構造変化と内部応力の関係に注目するとき，薄膜の成長初期は最も構造変化

の激しい段階といえるからである．もうひとつは，厚い膜内に発生する内部応力をやはり膜作成条件を変えて調べ膜の構造変化と対応づけることである．これらに沿った実験の内容を具体的に示せば次のようになる．薄い膜厚領域の内部応力については，これまで以上に高感度でしかも安定な撓み検出器が必要であるため，これを工夫している．金属に比べて同じ表面を再現しやすいことから，ガラスを基板として用いAu，AgおよびCu膜の内部応力を調べている．一定の蒸着条件での一連の薄膜成長と内部応力発生とを対比するため，電子顕微鏡による膜の観察も行っている．いっぽう厚い膜厚域の内部応力については，Fe，SiO，Ag-SiOサーメットなどの蒸着膜の外に一連の金属スパッタ膜も調べている．これらの膜をそれぞれ次のような理由から選んでいる．Feの熱膨張係数がガラスのものに比較的似ているため，Fe膜では熱応力が小さく厚膜中の内部応力を調べやすい．SiO膜は非晶質で，膜の内部応力が蒸着条件に敏感である[26～32]ばかりでなく，内部応力の焼鈍効果[33,34]経時変化[35]あるいは異方性[36]などに特徴的な振舞を示すが，これらの原因がよく判っていない．Ag-SiOサーメット膜では，不純物の内部応力への影響を知る手掛が得られる．スパッタ膜は蒸着膜に比べて研究が少なく，薄い膜厚領域については研究がなされていない．

スパッタ膜は蒸着膜と異なるいくつかの特徴をもっている[37]．反応性スパッタ法を利用すればいろいろな化合物膜を簡単に作成できる，高融点金属膜も充分な付着速度で作成できる，多層膜を簡単に得ることができる，さらにバルクとは異なる結晶構造の膜が得られるなどはその代表的なものである．ところがこれらの膜を含めて，膜形成過程は蒸着膜ほど明らかにされていない．内部応力の発生機構を究明する観点から膜形成過程は重要である．本研究では，反応性スパッタによる窒化モリブデン膜とD・CスパッタによるAu，AgおよびCu膜の膜形成過程も調べている．反応性スパッタ膜の場合は，化合膜の形成機構が膜の内部応力を左右する可能性がある．また，スパッタ中常に高エネルギー粒子が基板を打つ[38]ので，これと膜成長との関係からも膜の内部応力を調べる多くの手掛が得られる．

第2章　応力の測定法

2－1　緒　　言

細長い基板上に膜が応力のかかった状態で形成されるなら，その基板は測定可能なオーダで撓む．引張応力が膜内に存在すれば基板は膜を内側にして撓み，圧縮応力が存在すれば膜を外側にして基板は撓む．したがって，膜を付けた時の基板の撓みを調べれば膜内の応力の大きさと種類がわかる．X線，電子線回折法によっても応力を調べることができる．[39～46] この場合，回折線の“ずれ”や“ぼけ”を測定すれば結晶粒内の応力の大きさと分布，さらに種類がわかる．以下，基板の撓みを測定して応力を求める方法とX線，電子線回折法によって応力を求める方法について述べる．

2－2　基板の撓みを測る方法

薄膜の付着力が非常に強いとすれば，薄膜の応力は細長い基板を撓ませる．ここで図2－1のように，一様な厚さt，幅bの横断面を持つ短冊状の基板が，薄膜の付着によって曲率半径Rで彎曲した状態を仮定する．薄膜が付着する前，微小距離$\overline{NN_1}$=dsで向き合っていた2つの横断面ABとCDが，厚さdの薄膜が付着したために変形しそれぞれABと$\acute{C}\acute{D}$になったとする．$\overline{NN_1}$を中立面上にとれば，これは材料力学の理論[47]から伸縮しない．いまこれを基準面に選び，これからη離れた$\overline{PP_1}$が変形後，伸びて

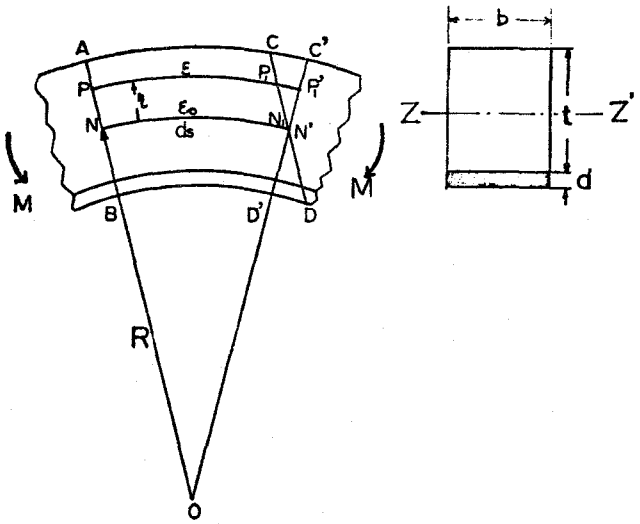


図2－1　厚さt，幅bの基板に膜厚dの薄膜が付着した時の基板の撓み，M；膜中の応力による曲げモーメント，R；曲率半径

$\overline{PP_1'}$になっているものとすれば，これは歪みをεとして

$$\overline{PP_1'} = d_s\ (1+\varepsilon) \qquad 2\text{-}1$$

で表わされる．いっぽう中立面の曲率半径をRとすれば

$$\overline{PP_1'}/\overline{NN_1} = (1+\varepsilon) = 1 + \eta/R \qquad 2\text{-}2$$

の関係が成り立つ．基板のYoung率をE_sとすると，$\overline{PP_1'}$に沿って作用する曲げ応力σ'と歪みεとの間には(2-2)式も考慮して

$$\sigma' = E_s\,\varepsilon = E_s\,\eta/R \qquad 2\text{-}3$$

の関係が見い出される．この曲げ応力σ'によるZZ′軸の周りのモーメントの代数和は外部（薄膜）に働く力による曲げモーメントMと釣り合っているから，dAを横断面の微小面積として

$$\int_A \sigma'\eta\,dA = M \qquad 2\text{-}4$$

の関係が成立する．ここで厚さdの薄膜内の平均応力をσとすれば，この応力とモーメントMとの間には，$d \ll t$ のもとで

$$M = \frac{t}{2}\cdot\sigma\,(bd) \qquad 2\text{-}5$$

の関係がある．したがって(2-4)式と(2-5)式より，薄膜内の応力σは

$$\sigma = E_s\,t^2/6Rd \qquad 2\text{-}6$$

で与えられる．この式は図2－2に示す片持ち梁にした基板の時には，曲率半径Rの代りに基板の長さℓと基板の自由端の撓みδの入った式

$$\sigma = E_s\,t^2\delta/3\ell^2 d \qquad 2\text{-}7$$

に変形される．

薄膜の応力はこのような，一端を固定した細長い基板の自由端の撓みを測ることによって求められる場合がほとんどで，これを“撓み法”による応力測定法と呼んでおく．この撓み法では撓みの測定方法が重要で，これまで多くの研究者がこれを工夫してきた．撓みを光学的な手法で測定するものから電気的に検出するものまでいろいろあるが，表２－１はこれらをまとめて示したものである．

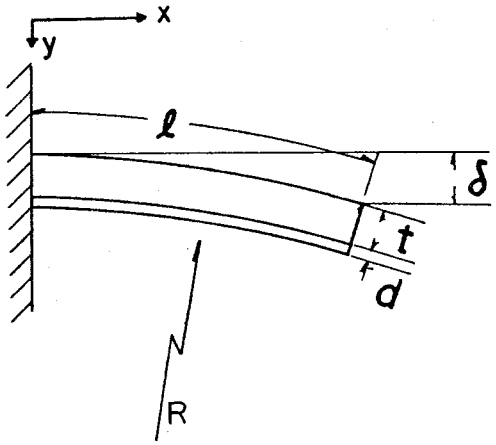


図２－２　一端の固定された細長い基板の撓み
ℓ；基板の長さ，t；基板の厚さ，d；付着膜厚，R；曲率半径，δ；自由端の撓み量（但しこの場合は膜中に引張応力が存在する）

これをみるとδの検出限界$\Delta\delta$の不明なものも多いが，これに代わる検出感度の目安としてΔS（$=E_s t^2 \Delta\delta / 3\ell^2$）がある．これは用いる基板の材質および幾何学的形状をも考慮した全応力で表わした検出感度に相当するものである．ΔSが大きければ$\Delta\delta$も大きいと思っても大きな間違いはない．このことを考慮して，検出方法を比較すると静電容量あるいはインダクタンス変化に撓みを変換する方法が検出感度の点で優れているといえる．さらにこれの大きな特徴は光学的な測定法に比べ，撓みの連続的な変化を追跡できる点にある．これは，例えば膜厚の関数で内部応力を調べたい時には，非常に有効である．

以上述べてきた細長い基板の代りに薄い円板を用い，膜が付いた時の円板の反りを測ることによっても応力は求められる．[48] この場合，ニュートン縞から反り量を測定するので，応力の異方性[48,49]を調べたい場合には便利である．しかし，撓み法に比べて感度の点で劣り，あまり測定例がない．

表2－1　応力測定用に開発された撓み検出法とその感度

Principle of detection	Investigator	Substrate Material	Substrate Thickness	Limit of detection $\Delta\delta$	Limit of detection ΔS^*	Reference
Travelling microscope	Murbach & Wilman (1953)	Cu foil	0.015 (cm)	1×10^{-3} (cm)		2
	Kinosita et al. (1967)	Mica	0.0012	6×10^{-4}	30 (dyn/cm)	21
Interferometry (Supported both sides)	Ennos (1966)	Silica	0.018		60	31
Electro-mechanical way	Klokholm (1969)	Glass	0.035		300	12
Magnetic restoration	Priest et al. (1961)	Ni foil	0.015		2500	34
Capacitance (Single plate)	Wilcocks et al. (1969)	Glass	0.015		5–15	23
	Present author	Glass	0.015	2×10^{-5}	45	
Capacitance (Double plate)	Hill & Hoffman (1967)	Glass	0.015		100	32
Inductance	Blackburn (1963)	Glass	0.015	3×10^{-5}	10	20

* $\Delta S = \frac{Et^2}{3\ell^2}\Delta\delta$，（t，$\ell$，Eはそれぞれ基板の厚さ，長さおよびYoung率である）

2－3　X線・電子線回折法

結晶粒内に均一あるいは不均一な歪みが存在すると，回折線が歪みのない時と比べてずれたりぼけたりする．結晶粒が均一な歪みを受けている時の結晶粒内の応力は回折線の“ずれ”から求められる．(hkl)面を基板表面に平行にもつ結晶粒内に働く応力 $\sigma_{(hkl)}$ は

$$\sigma_{(hkl)} = \left(\frac{d_{o(hkl)} - d_{(hkl)}}{d_{o(hkl)}}\right) \frac{E}{2\nu} \qquad 2\text{-}8$$

から求められ，また(hkl)を基板に垂直にもつ結晶粒内に働く応力 $\sigma'_{(hkl)}$ は

$$\sigma'_{(hkl)} = \frac{d_{o(hkl)} - d_{(hkl)}}{d_{o(hkl)}} \cdot \frac{E}{1-\nu} \qquad 2\text{-}9$$

から求められる．ここで d_o は応力のかかっていない状態における(hkl)面の面間隔，dは応力のかかった状態における面間隔，νはPoisson比，またEはYoung率である．いづれの場合も $\sigma_{(hkl)} > 0$ なら引張応力がまた $\sigma_{(hkl)} < 0$ なら圧縮応力が結晶粒内に働いていることを示している．試料からの正反射X線のみによって回折像を得るような場合には，回折線は基板に平行な格子面から与えられるので(2-8)式が適用され，また薄膜を透過させて回折像を得る電子線回折のような場合には，回折像は基板に垂直な格子面から与えられるので(2-9)式が適用される．

薄膜はしばしば基板から剝離して巻くことがある．これは薄膜内の応力が膜厚方向に不均一であることを示しているが，この場合回折線はぼける．この“ぼけ”と応力の不均一さとの関係はBraggの式を微分した

$$b = \Delta 2\theta = \frac{-2\Delta d}{d} \tan\theta \qquad 2\text{-}10$$

から求めることができる．ここでbは面間隔の変化率 $\Delta d/d$ による回折線の“ぼけ”である．実際に観察される回折線の“ぼけ”より $\Delta d/d$ を求めることができ

る．しかし $\Delta d/d$ の値は引張と圧縮の両変形を含んでいる．もし両者が等しいならば最大引張変形または最大圧縮変形のみを求めるためにはこの値を2で割らなければならない．したがって最大応力 σ_{max} は

$$\sigma_{max} = \frac{E}{2} \cdot \frac{\Delta d}{d} = \frac{Eb}{4 \tan\theta} \qquad 2\text{-}11$$

から求められる．

回折線の“ぼけ”は単に結晶粒内の不均一な応力のみによらず結晶粒の細さによっても生じることが知られているため注意が必要である．

以上，X線・電子線回折法によって応力を求める場合について述べてきたが，さらにここで“撓み法”との違いについて利点，欠点という観点から考えてみる．利点として，結晶粒内の歪みだけを反映するので“撓み法”の場合のような外部からの雑音に悩まされることがない．したがって求められた応力値に対する信頼性は高いなどをあげることができる．いっぽう欠点として，基板を付けたままでの測定は可能だが薄膜の厚さが100Å 以下といった薄い場合には得られる情報量は極めて少ない，電子線回折の場合は絶縁物基板上の薄膜には適用が困難である，結晶粒界などの応力測定には無力である．また連続的な歪み変化を in-situ で測定できないなどをあげることができる．

2－4 結　　言

細長い基板を片持ち梁として用い，この基板の自由端の撓みを測れば簡単に応力を求めることができる．撓みの測り方として，撓みを静電容量変化に変換する方法が最も優れている．この方法によれば，蒸着初期の非常に薄い膜厚段階の応力変化も検出できる．

X線・電子線回折法では結晶粒内の応力に関する情報を得ることはできるが，結晶粒界に存在する応力に関しては無力である．連続的な応力変化を in-situ で測定することはできない．

第３章　撓み検出器の製作

３－１　緒　　言

薄膜の内部応力の発生機構を究明するには，薄膜の成長過程と内部応力との関連を明らかにしなければならない．このためには高感度な撓み検出器が必要であるが，これまでに開発されたものの中には充分な精度で膜成長過程の内部応力を調べることのできるものはない．

設計製作した検出器は，撓みを静電容量変化に変換して測定するが，任意の基板が使用できるよう挺子を利用している．以下，撓み検出器の構成，動作特性および安定性について述べる．

３－２　検出器の原理と構成

撓みを静電容量変化に変換するこれまでの検出器は，基板自体を電極として動作させる構造となっていた．このため，ガラス基板は基板の片面に厚い電極膜が蒸着された状態で使用されてきた．[23] このような電極膜が付着していると，蒸着中これの熱収支によって基板は撓み，測りたい薄膜の内部応力による撓みは埋れてしまう恐れがある．製作した検出器は静電容量変化を利用しているが，基板の選択を必要としないもので，図３－１のような構造をしている．

これは挺子を応用して基板の撓みを静電容量変化に換えるものである．すなわち，一端の固定された細長い基板の自由端にＰ点を支点とした挺子の一端が接触している．この挺子の他端には金属円板が付いていて，これがもう一つの固定されている金属円板と向き合っている．つまり基板の自由端の撓みはこの挺子機構を介して２つの円板間の距離の変化に

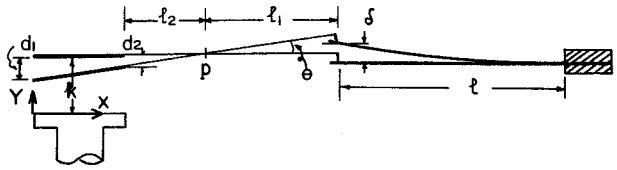


図３－１　挺子を応用した撓み検出法
ℓ；基板の長さ，δ；撓み量
Ｐ；挺子の支点，ｋ；電極間距離

変換される．ここで両円板を電極とすれば２つの円板間の距離の変化は静電容量変化として現われる．

いま基板の撓みが零，すなわち２つの円板が最初距離 k で向き合っている時の静電容量を初期容量としこれを C_0 とおけば，基板が δ だけ撓んだことによる全容量 C_t の初期容量からの変化分 ΔC は近似的に

$$\Delta C = C_t - C_0 \doteqdot - r^3 \delta / 4 \ell_1 k^2 \qquad 3\text{-}1$$

で与えられる．ここで r は可動電極円板の半径また ℓ_1 は挺子の腕の長さである．したがって何等かの方法で ΔC を測ることができれば δ がわかることになる．

図３－２は製作した撓み検出器の全景である．挺子および可動電極には厚さ 0.005（cm）のステンレス板を使用している．蒸着は水平方向から行われるため，挺子は上下に張った細いタングステン線にスポット溶接している．このタングステン線の張力はバネによって調節できるようになっている．基板の撓み変化に挺子が追随できるようにタングステン線を約 10° 捩じっている．基板として長さ 6.5（cm），幅 0.7（cm）の大きさのものが使用できる．基板は固定台ごと一軸方向に動かせるようになっている．初期容量 C_0 の調節および撓みの検出感度を調べるためにそれぞれマイクロメータヘッドが取りつけられている．

超高真空中でも動作するようさらに改良したものも別に製作した．図３－３はその模式図であって，これは長時間のベーキング処理の後，電極間隔あるいは基板の位置が初期値からずれて検出感度が変わるようなことがあっても，真空外から

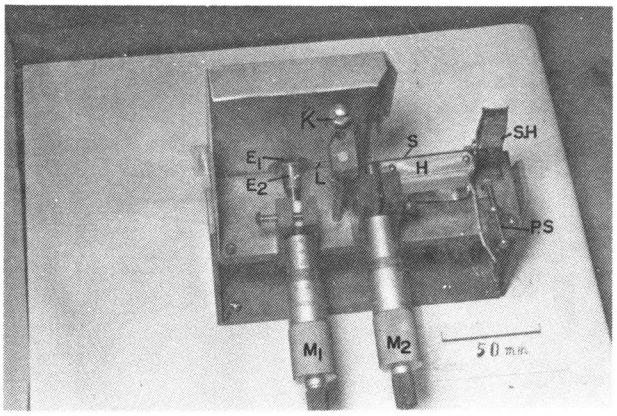


図３－２　撓み検出器の全景

E_1, E_2; 電極，K；タングステン線の張力調節用つまみ，S；基板（ガラス），H；基板加熱用ヒータ，S.H.；基板固定台，P.S；基板固定台の調整用ネジ，M_1, M_2; マイクロメータ

再調整ができるようになっている．検出器は直径が15.2(cm)のフランジ上に組み上げられている．

3－3　動作特性

撓みを連続的に測定することを目的としたため，容量変化 ΔC の測定法として井上回路を選んだ．これは微小な容量変化を電流変化に変換する回路で，すでに加藤ら[50]により撓み検出にも応用されその有用性が認められている．井上回路を撓み検出器の固定電極につなぐことによって基板の撓みを測定する試みをした．基板の撓みに伴う井上回路の出力変化を電磁オッシログラフに入力するかあるいは電流増巾器を通してレコーダに入力して記録した．図3－4は撓みの測定系であり，また図3－5は電極間の距離kをパラメータにして測定した基板の撓みに対する出力電流変化である．

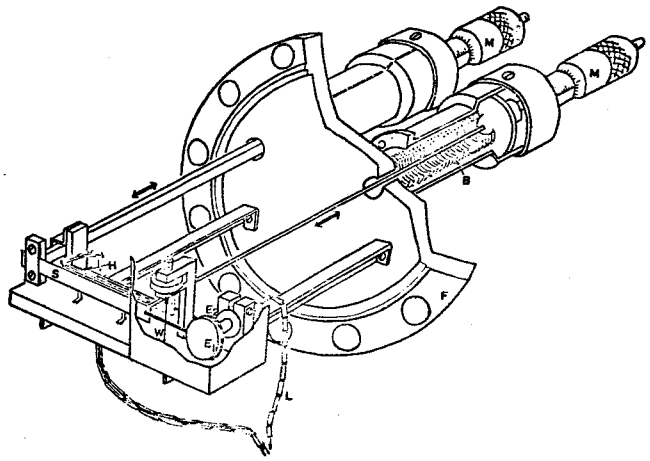


図3－3　超高真空装置用撓み検出器
F；152mmφ ICFフランジ，S；基板，H；ヒータ，E_1，E_2；電極，B；ベローズ，M；マイクロメータ，L；リード線（井上回路へ），W；細いタングステン線（0.025mmφ）

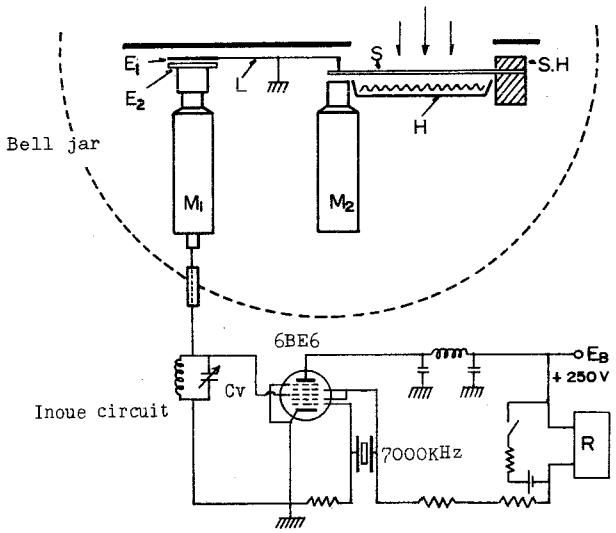


図3－4　撓み検出系
E_1，E_2；電極，S；基板，H；ヒータ，L；挺子部，M_1，M_2；マイクロメータ，R；記録計，S.H.；基板ホルダー

これをみるとパラメータkが小さいほど撓みに対する出力電流変化が大きい，すなわち撓み検出感度が高いことがわかる．

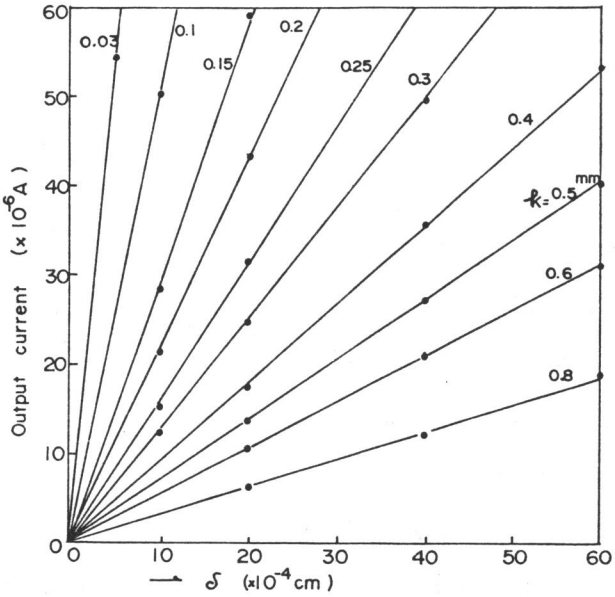


図３－５　ガラス基板の自由端の撓みに対する出力電流変化，　k；電極間距離（初期値）

３－４　安定性

Ag 蒸着膜を例にとれば，膜厚が１００Å のとき膜内には～2×10^{8}(dyn/cm^2)の内部応力が内在すると報告されている．この応力を実際にここで用いようとしているガラス基板（長さ4.3 cm，厚さ 0.015 cm，Young 率 6.2×10^{11} dyn/cm^2)の撓みに換算すると，(2-7) 式から $\delta \fallingdotseq 8\times10^{-4}$ (cm) となる．この値は目安に過ぎないが，蒸着初期の薄い膜中の内部応力を調べるためには，1(μm) 程度の撓み変化を検出しなければならないといえる．製作した検出器は，図３－５をみるかぎり，この程度の検出能力を充分もっていることは明らかである．しかし実際に応力を測定する時，検出器はベルジャ内へ図３－６に示すように組み込まれるので外部からの機械的

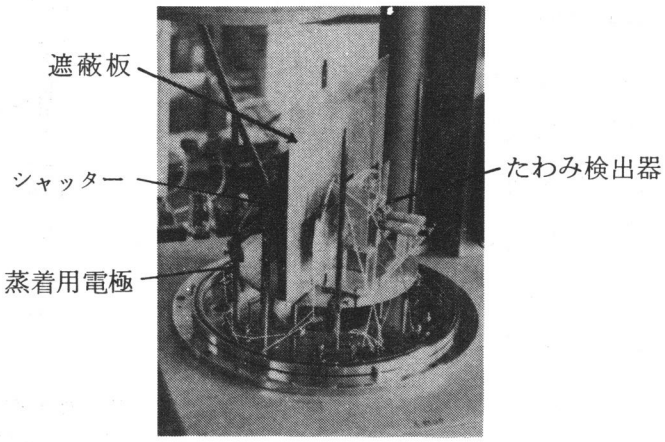


図３－６　撓み検出器を取りつけたベルジャー内部

な騒乱の影響も含めた検出限界が重要である．真空装置付属の油回転ポンプあるいは付近の機械の駆動を主な騒乱の対象としてこれを調べた．図３－７は同一の撓み検出感度で撓みの経時変化を調べた結果であって，ａは装置付属の回転ポンプのみが駆動しているとき，ｂは別なもう一台の油回転ポンプが駆動しているとき，またｃは付近で大型の機械が駆動しているときにそれぞれ対応する．ｂはかなり流動的でｃに近い場合もあった．これらの結果から，製作した検出器の実効的な検出限界は0.2（μm）といえる．この値を全応力Ｓに換算すれば，４５（dyn/cm）となる．

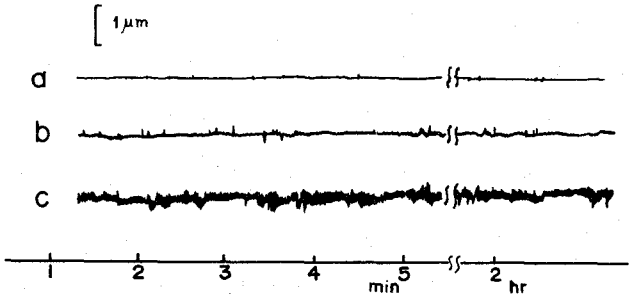


図３－７　機械的騒乱による撓みの経時変化
ａ；蒸着装置に付属する回転ポンプのみが駆動している時
ｂ；２台の回転ポンプが駆動している時
ｃ；付近で大型の機械が運転中の時

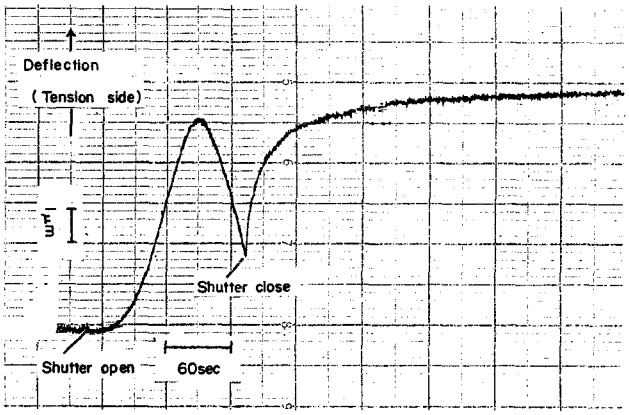


図３－８　ガラス基板の蒸着中および蒸着終了後の撓み変化
蒸着物質；Au，蒸着速度；1.4Å/sec

図３－８はAuを室温で蒸着した時の蒸着中の撓み変化を連続的に測定した例である．撓み検出感度を４５（dyn/cm^2）にして行っているが，蒸着の初期からスムーズな変化を示し，Wilcockら[24]のような複雑な撓みは現われていない．かれらの場合，ガラス基板の裏側に蒸着されている電極膜の蒸着中の熱収支が原因で複雑な撓み変化が生じたものと思われる．

3－5　結　　言

検出機構に梃子を組み入れた新しい型の撓み検出器について述べてきたが，これの性能をまとめれば次のようになる．

(1)　梃子により基板の撓みを静電容量変化に変換するので，絶縁物基板も使用できる．

(2)　撓み変化を井上回路の使用により連続的に測定できる．

(3)　検出器の実効的な検出限界は基板の撓みに直して，2×10^{-5} cm である．

(4)　蒸着初期の非常に薄い膜内の応力変化も検出可能である．

第4章　撓み法の問題点

4－1　緒　　言

薄膜と基板の熱膨張係数が互いに違えば，基板や薄膜の熱収支によって基板は簡単に撓む．また蒸着粒子の衝突によっても基板は撓むかもしれない．このように基板は蒸着中，内部応力以外のさまざまな原因で撓む可能性がある．したがって，基板の撓みから内部応力を求める“撓み法”では，実際に観察される撓み変化が何によって引き起こされているのかを明確にしておかなければならない．多くの場合，内部応力が支配的であるが，基板と蒸着物質との組み合わせや薄膜の作成条件によって，上で述べたような熱収支による撓みが微妙に変化することも事実である．[51)]

本章ではAgを蒸着した時に観察される撓みの原因を，基板の種類や蒸着速度などを変えて調べ検討する．

4－2　実験方法

撓み検出器に基板を取り付けて，撓み検出感度を較正したのちAgを蒸着した．蒸着は真空度 6×10^{-5}(Torr)で，常温のガラス，アルミ，ニッケルおよび銅基板上に20(cm)の距離から行なわれた．長さが6.5(cm)の基板を用いたが，蒸着膜の形成される部分の長さは4.3(cm)であった．また基板の厚さは0.015(cm)(ガラス)および0.0045(cm)(アルミ，ニッケル，銅)であった．撓み変化は蒸着中連続的に記録され，また膜厚は繰り返し反射干渉法で測定された．

撓み δ より全応力Sを求めるには

$$S=\frac{E_s t^2 \delta}{3\ell^2} \qquad 4\text{-}1$$

を用いた．ここで E_s は基板のYoung率，ℓ，t はそれぞれ基板の長さと厚さである．基板のYoung率は，撓み法で測定し，$E_{ガラス}=6.2\times10^{11}$(dyn/cm^2)，$E_{A\ell}=6.7\times10^{11}$(dyn/cm^2)，$E_{Ni}=20\times10^{11}$(dyn/cm^2)および $E_{cu}=9.2\times10^{11}$

(dyn/cm^2) であった.

4－3　実験結果

図4－1は蒸着中および蒸着後に観察されたガラス基板の撓み変化である. Agを蒸着し始めると基板は急激に引張応力方向に撓むが, 蒸着が進むにつれて基板は反対(圧縮応力)方向にほぼ直線的に撓む. この撓み変化の傾向は蒸着速度にほとんど依存しないが, 撓みが引張応力方向にピークとなるまでに要する蒸着時間は蒸着速度が速いほど短くなっている. 蒸着を停止すると基板は一様に引張応力方向へ撓んでいる. 図4－2はニッケル基板にAgを蒸着したときの蒸着中および蒸着後の撓み変化である. 蒸着初期の撓み変化はガラス基板の場合と同じであるが, 蒸着の後半になると基板は蒸着時間の増加とともに引張応力方向に撓む. 蒸着を開始した瞬間には圧縮応力方向へ, また蒸着を停止した瞬間には引張応力方向へ, それぞれ僅かに撓む現象が, 蒸着速度が大きいほど明

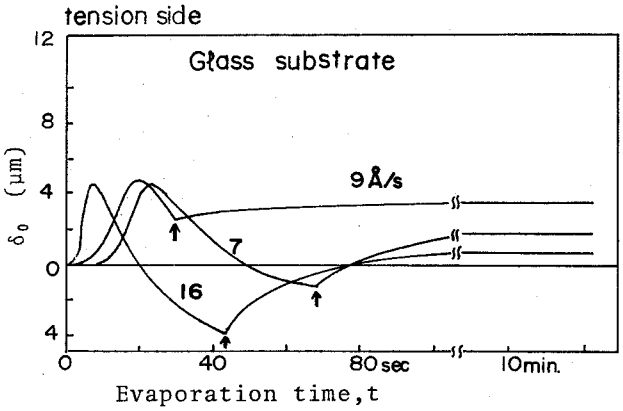


図4－1　蒸着速度を変化させたときのAg蒸着中のガラス基板の撓み変化
↑印で基板への蒸着を停止

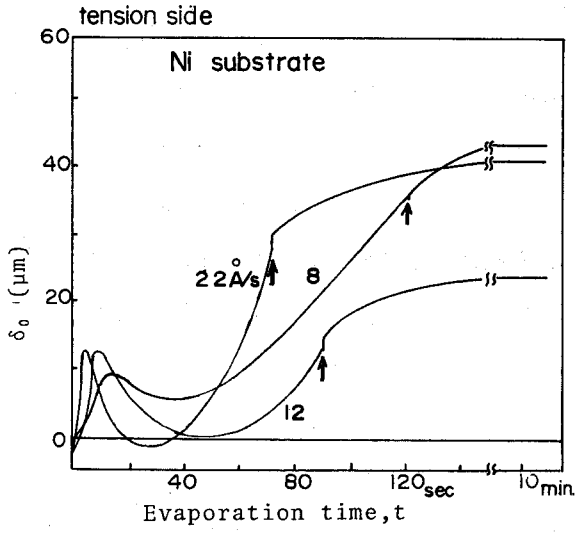


図4－2　蒸着速度を変化させたときのAg蒸着中のNi基板の撓み変化
↑印で基板への蒸着を停止

瞭に現われている．図４－３はアルミ基板の撓み変化を調べたものであるが，蒸着の開始と停止の瞬間に，ニッケル基板と同様な撓みが現われている．アルミ基板の蒸着中の撓み変化はニッケル基板の変化にむしろ似ている．

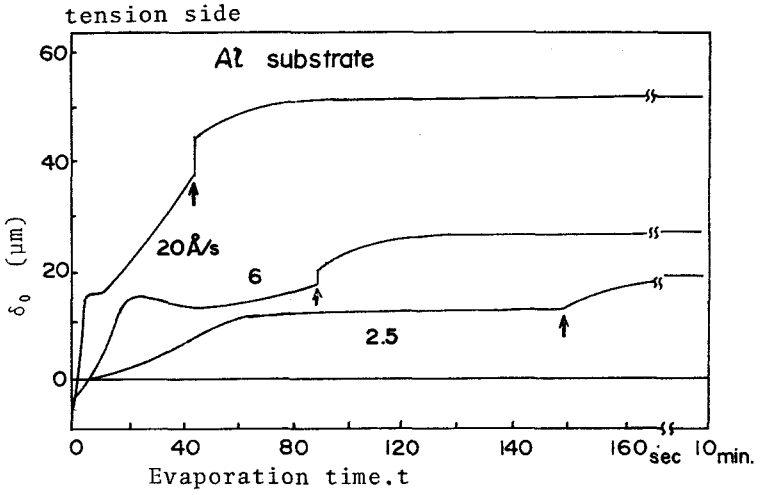


図４－３　蒸着速度を変化させたときのAg蒸着中のAℓ基板の撓み変化
↑印で基板への蒸着を停止

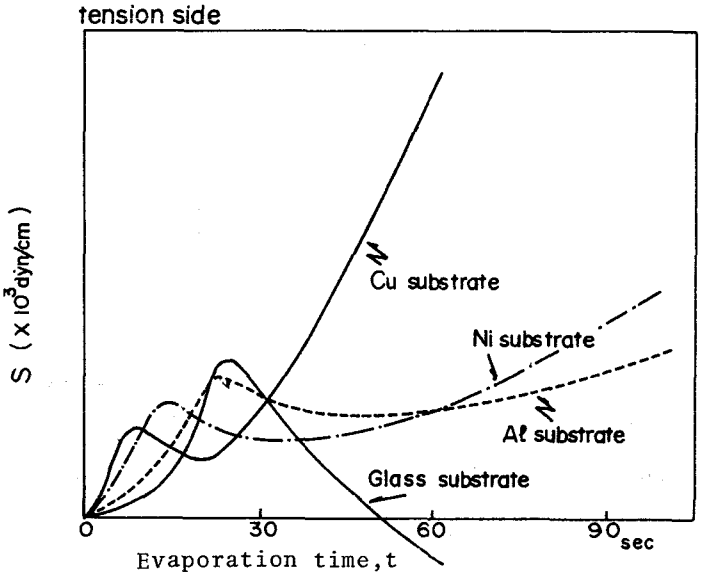


図４－４　Ag蒸着中の全応力S（＝σd）の変化

図4－4は，Ag の蒸着速度がほぼ等しい場合の蒸着時間に対する全応力変化を基板の種類を変えて調べた結果である．全応力Sは（4-1）式を用いて求められている．図には銅基板の結果も示しているが，これらをみると蒸着の初期の変化には基板による差はほとんど認められず一様に全応力Sは増加しているが，蒸着の後半になるほど全応力変化は基板に依存していることがわかる．蒸着後半の全応力変化に注目すると，Cu 基板，ニッケル基板，アルミ基板の順に全応力の蒸着時間に対する増加の割合が減少していることがわかる．

4－4　撓み変化の解釈

蒸着中および蒸着停止後に観察された基板の撓み変化を模式的に示せば図4－5のようになる．いまこれを図に示すようにA，B，C，Dの領域に区分して，それぞれの領域の撓みについてその原因を検討する．

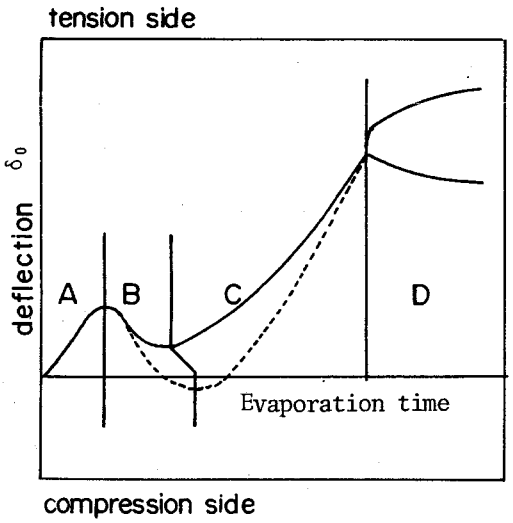


図4－5　Ag蒸着中の基板の撓み変化の模式図

検出可能な撓みを与える原因として考えられるのは，蒸着粒子の衝突，薄膜が形成されている基板の熱収支および薄膜の内部応力などである．したがって，実際に観察される撓みを δ_o とすれば，これは

$$\delta_o = \delta_m + \delta_t + \delta_{in} \qquad 4\text{-}2$$

で表わされる．ここに，δ_m は蒸着粒子の衝突，δ_t は薄膜が形成されているときの基板の熱収支，そして δ_{in} は薄膜の内部応力による撓みである．

蒸着粒子の平均速度を $\bar{v}$，質量をm，単位面積当りの衝突数を ν とすれば，単位面積当り基板は

$$f = \nu m \bar{v} \qquad 4\text{—}3$$

の力を受ける．この力が一端の固定された長さ ℓ，幅 b，厚さ t の基板に作用するとすれば，δ_m は

$$\delta_m = -\frac{3\nu m \bar{v} \ell^4}{2 E_s b t^3} \qquad 4\text{—}4$$

で与えられる．ここに，負号は撓みが圧縮応力方向であることを示している．

撓み δ_t はバイメタル効果による δ_t' と基板の表・裏の温度差による δ_t'' との和となる．δ_t' は

$$\delta_t' = \frac{3 E_f \ell^2 (\alpha_s - \alpha_f) d}{E_s t^2} \Delta T_1 \qquad 4\text{—}5$$

で与えられる．ここに E_f は膜物質の Young 率，α_s と α_f は基板と膜物質のそれぞれ熱膨張係数，d は膜厚，ΔT_1 は基板の温度上昇である．いっぽう δ_t'' は

$$\delta_t'' = \frac{-\alpha_s \ell^2}{2t} \Delta T_2 \qquad 4\text{—}6$$

で与えられる．ここに ΔT_2 は基板の表と裏に生じる温度差である．結局，(4-2) 式は

$$\delta_o = -\frac{3\nu m \bar{v} \ell^4}{2 E_s b t^3} + \frac{3 E_f \ell^2 (\alpha_s - \alpha_f) d}{E_s t^2} \Delta T_1 - \frac{\alpha_s \ell^2}{2t} \Delta T_2 + \delta_{in} \qquad 4\text{—}7$$

と書きかえられる．

(1) A 領域の撓みについて

蒸着粒子の衝突による撓みは，蒸着速度が一定なら蒸着中変化しないことは，(4-4) 式が膜厚および基板温度に無関係なことから明らかである．したがって，蒸着中の基板のゆっくりとした撓みを測定している本実験では，この効果が仮り

にあったとしても問題とはならない．即ち，撓みを測る基準点を読み変えるだけでこの効果を除くことができる．蒸着Ag 原子の衝突による撓みを δ_m とすれば，これの蒸着速度依存は（4-4）式から図４－６の実線で与えられる． 同じ図に記入した実測値をみる限り，ニッケルおよびアルミ基板にはAg 原子の衝突に伴う撓みが現われているといえる．いっぽうガラス基板に対する δ_m は小さく， この蒸着速度の範囲内では無視できる．

バイメタル効果による撓み δ_t' は，蒸着膜と基板の熱膨張係数の差（$\alpha_s - \alpha_f$）によって，圧縮応力側となったり引張応力側となったりする． Ag 蒸着膜を用いた基板では，どの組み合わせも（$\alpha_s - \alpha_f$）＜０となり*，圧縮応力側の δ_t' が現われる．しかし，A 領域は非常に膜厚が薄く，０＜A＜～１００Å であることからバイメタル効果による δ_t' は蒸着中に上昇した基板の温度 ΔT_1 によって決まる． ところが基板温度は次のB 領域で述べるが，ほとんど上昇していないとみてよい．このことからA 領域ではバイメタルの効果はほとんど無視できるといえる．

基板の温度差による撓み δ_t'' は，実際に発生する温度差 ΔT_2 を測ることが困難なため取り扱いが最もやっかいである．ガラス基板で１００分の数度の温度差が生じたとすれば数 μm の撓みが現われることが（4-6）式からわかるが，この撓みは常に圧縮応力方向である．A 領域の撓みを見れば，衝突による圧縮応力側の撓みが現われている外は，蒸着とともに基板はゆっくりと引張応力側へ撓んでいる．このことから逆に，δ_t'' があったとしても引張応力側への大きな撓みのために隠されているといえる．

これまでに述べたことから，この領域の大きな引張応力側への撓みは内部応力によるといえるが，このこ

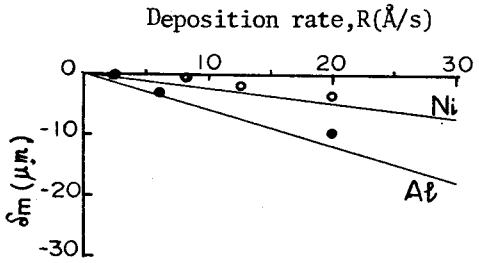


図４－６　Ag 蒸着原子の衝突による基板の撓み　　実線は計算値
○；Ni基板，基板の厚さ t=0.0045 cm
●；Aℓ基板，基板の厚さ t=0.0045 cm

* Aℓ基板上には $A\ell_2O_3$ が形成されていることから，$A\ell_2O_3$ の熱膨張係数を用いている．

とをさらに確めるため基板温度をパラメータにして，撓みと膜抵抗を同時に測定した．図4－7は得られた結果をガラス基板について示したものである．これをみると基板が引張応力側へ撓み始める膜厚付近で常に膜抵抗が急激に減少している．基板温度が高くなると金属膜の島状構造は厚い膜厚領域までおよぶことが知られているが，[52,53] このことに対応して撓みも膜抵抗も変化しているといえる．このことから膜形成に伴った内部応力によってA領域の撓みが現われている可能性が強い．

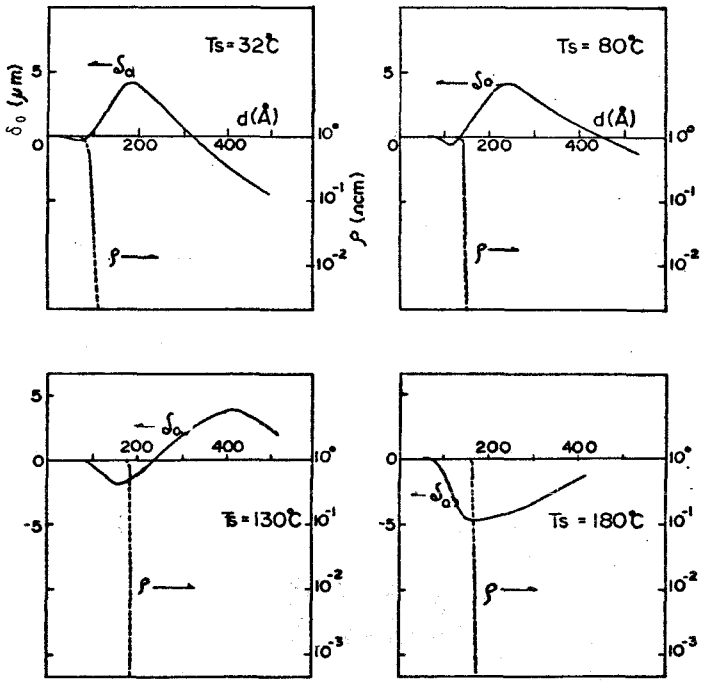


図4－7　Ag蒸着中のガラス基板の撓み変化（δ_0）と膜の比抵抗変化（ρ）におよぼす基板温度（T_s）

(2)　領域Bの撓みについて

蒸着中の基板温度を測定すれば，基板の熱収支による撓み変化を調べる手掛が得られる．ここでは，ガラス基板の蒸着中の温度変化を蒸着速度を変えて測り，撓み変化との関係について検討する．

ガラス基板の蒸着中の温度変化は，図4－8に示す熱起電力特性の薄膜熱電対列

で測定された．図４－９にAgを蒸着したときのガラス基板の温度変化を示す．これから，基板の温度は蒸着時間の増加とともに上昇するが，どの蒸着速度の場合も途中で温度上昇の割合いが変わることがわかる．蒸着中の膜温度を測定した報告[5,7,54]をみると，膜の温度は蒸着の途中で際立って下がっている．Yoda[54]は，薄いformvar基板上に蒸着したAg薄膜のこのような温度変化は膜の光学的性質によると述べ，蒸着中の膜温度Tは

$$\frac{dT}{dt}=\frac{A+Q+C\,(T^4-T_0^4)}{a+bt} \qquad 4\text{-}9$$

で表わされることを示した．ここにAは膜の光吸収により発生する熱量，Qは蒸着粒子の運動エネルギーと凝縮により発生する熱量，Cは膜物質の輻射定数，またa＋btは時刻tにおける系の熱容量である．Aが膜厚とその膜厚における光学定数に依存して変わることを考えると，A≫QとA≪Qとでは（4-9）式の解は非常に異ったものになる．金属蒸着膜では，通常の蒸着速度ならA≫Qとなるので，膜温度は近似的にAの光学定数の膜厚依存に従って変化すると考えてよい．Yoda[54]は，反射率と透過率の和が最小となる膜厚付近を境にして，Ag

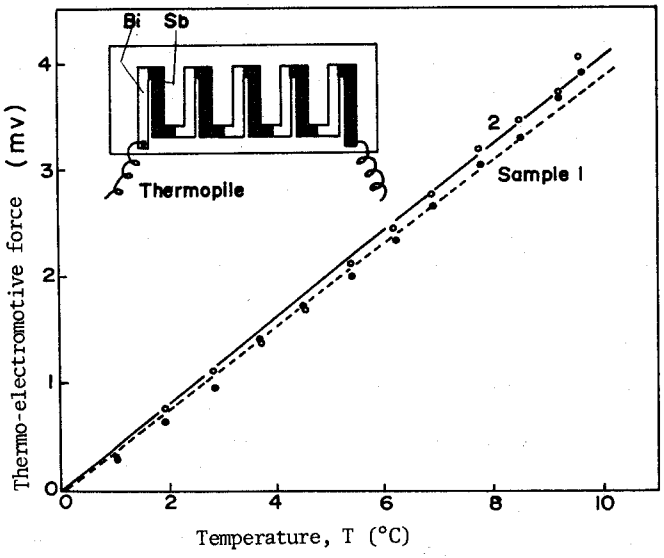


図４－８　Bi－Sb薄膜熱電対列の熱起電力特性

膜の温度が下がりはじめることを示している．難波[7]はマイカ基板上のAu薄膜の温度変化を膜の構造と対比して調べ，膜の温度が下がりはじめるところがhole構造であることを電子顕微鏡による観察結果から明らかにしている．以上述べてきた2者の結果とSennetら[55]のAg薄膜の光吸収に関する報告をもとにすれば，図4－9の温度変化は解釈可能である．すなわち，蒸着につれてAg膜が成長するとき，膜が島状構造を経て連続膜となるが，この過程で膜の光学定数が急に変わるため，基板の温度が途中から変わりはじめるといえる．

次章で詳しく述べるが，ガラス基板の撓みがB領域に入る付近で膜は連続膜となる．このことと先に述べた膜温度とを対比すれば，基板が圧縮応力方向に撓み始める膜厚付近で膜の温度が変化しているといえる．

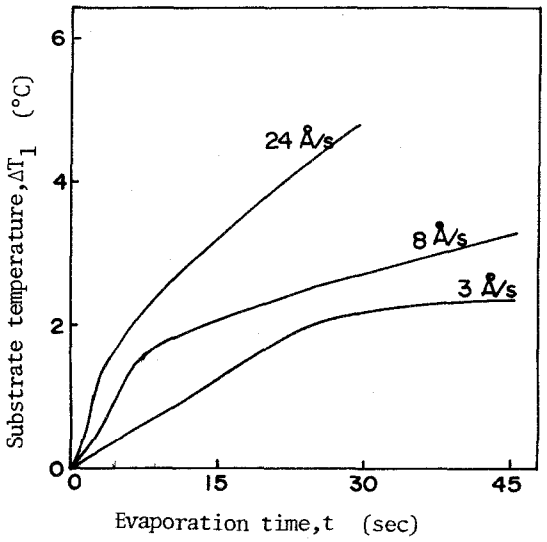


図4－9　蒸着速度を変えて測定したAg蒸着中のガラス基板の温度変化

ガラス基板について（4-6）式の温度差による撓み δ''_t を計算すれば図4－10に示す結果が得られる．これから，100分の数度の温度差が生じれば数μmの撓みが発生するといえる．今の段階では，膜が連続膜となる付近でどの程度の温度差が生じるか見積ることはできず断言はできないが，B領域の撓み変化は基板の温度差により引き起こされている可能性が強い．

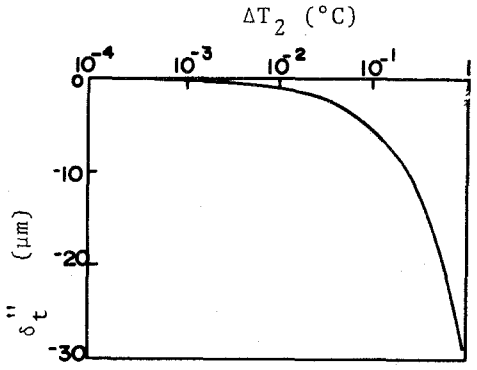


図4－10　ガラス基板の表・裏の温度差による撓み量の計算値曲線

(4)　C，D領域の撓みについて

この領域の膜はすでに連続膜となっており，膜厚は～100Å以上と考えてよい．また，図4－9からわかるように，C領域では基板温度が蒸着時間の増加とともに単調に上昇している．これらのことから，バイメタル効果による撓み δ_t' が現われていることが考えられる．Ag薄膜と用いた基板との組み合わせでは，どの組み合わせも $(\alpha_s-\alpha_f)<0$ となり，(4-5)式から δ_t' は負となる．したがって．蒸着中基板温度が上昇するとバイメタル効果で基板は圧縮応力方向に撓むが，蒸着を停止すると基板温度は下がって基板は逆に引張応力方向に撓むと予想される．領域Dは，蒸着を停止したのちにみられる撓み変化である．このD領域における引張応力方向の撓みの増加量を，蒸着を停止して2時間放置した時点で測定してまとめると表4－1のようになる．また，観察されたこれらの撓み量と膜厚をもとに(4-5)式から基板温度を推定すると表4－1の最後の欄の値となる．実測はしていないがこの程度の温度上昇は，図4－9の測定例から充分考えられる．

表4－1　蒸着条件のちがいによる蒸着停止後の撓み変化 (δ_0) とバイメタル効果による温度上昇 (ΔT_1)

Ag/Substrate	Sample NO.	Dep. time	Thickness	Deflection(δ_0)	Temp. rise*(ΔT_1)
Ag/Glass	1	30(sec)	270(Å)	1×10^{-4}(cm)	7(℃)
	2	70	480	2.7×10^{-4}	12
	3	45	730	4.2×10^{-4}	14
Ag/Al_2O_3**	1	170	425	6×10^{-4}	16
	2	90	500	6×10^{-4}	14
	3	42	840	6×10^{-4}	8
Ag/Ni	1	116	930	7.5×10^{-4}	7
	2	86	1030	8.3×10^{-4}	8
	3	68	1500	13×10^{-4}	9

* 本章の式(4－5)を用いた計算値，α にはバルク値を用いた．

** 基板表面が安定な $A\ell_2O_3$ となっていると見なした．

したがってC領域にはバイメタル効果による撓みが加わっていると見なさなければならない．しかしこのバイメタル効果が加わってもなお引張応力方向への撓みが現われていることについては，大きな内部応力が膜形成に伴って発生しているといえる．

表4－2　基板の撓みを引き起こす原因と，これらが各膜厚域で占める割合

Effects / Regions	Internal stress	Thermal effects	
		Temperature gradient	Bimetallic effect
A	◎	△	△
B	○	◎	○
C	○	○	◎
D	△	△	◎

◎ very large, ○ large, ○ small, △ negligible small

4－5　結　　言

これまでに述べてきたことから，蒸着中基板を撓める原因として，蒸着粒子の衝突，膜を含めた基板の熱収支，および薄膜の内部応力などが考えられる．このうち蒸着粒子の衝突による撓みは，撓みを測る基準点を読みかえる簡単な操作で除去できる．熱収支と内部応力による撓みは，蒸着条件で著しく異なるが，膜厚に対してそれぞれが占める割合いを整理すれば表4－2のようになる．膜厚によっては内部応力が他の効果に隠される恐れがある．このように，撓み法で内部応力を求める際，内部応力以外の熱収支の効果が膜厚の複雑な関数として加わってくるため注意が必要である．蒸着初期のように内部応力が非常に大きい割合を占めるところでは，撓み法は内部応力を調べる有力な手段になるといえる．

第５章　蒸着膜の内部応力

５－１　緒　　言

蒸着膜の内部応力発生の原因を明らかにするためには，

(1)　薄膜の成長初期段階の内部応力を詳しく調べる必要がある．これは，薄膜の構造変化と内部応力との関係に注目するとき，薄膜の成長初期は最も構造変化の激しい段階といえるからである．

(2)　厚い膜内に発生する内部応力を膜作成条件を変えて測り，膜の構造変化と対応づける必要がある．

本章ではこれらに沿って行われた実験について述べる．内部応力の測定は３章で述べた撓み検出器を用いて行われた．５－２では，薄膜成長の初期段階の内部応力[56～58]について述べ，５－３，５－４，および５－５では，厚い膜厚域も含めた内部応力について述べる．

５－２　Au, Ag および Cu 膜

５－２－１　実験方法

撓みは，常温基板について，蒸着中連続的に測定された．蒸着装置として，内部応力の真空度依存を調べる目的から，到達圧力が 9×10^{-10} (Torr) のものと 10^{-6} (Torr) のものを使用した．

基板には，厚さ $t = 0.015$ (cm) の光学顕微鏡用カバーガラスを，長さ $\ell = 6.5$ (cm)，幅 $b = 0.7$ (cm) に切りよく洗浄して用いた．蒸着用ヒータには，タングステン線を円錐形に巻いたものを用い，これに適量の蒸着用金属粒を入れ蒸発させた．蒸着用金属の純度は99.99％であった．膜厚の測定には水晶式膜厚計を用いた．図５－１は，超高真空装置における撓み測定のブロック図である．

内部応力の発生と膜成長を対比するため，電子顕微鏡用の試料が取れるように別なガラス基板を用意した．このガラス基板にはシャッターが付いていて，蒸着中に１２種類の膜厚の異なる試料が取れるようになっている．

ガラス基板の撓み δ より全応力 S を求めるには，(2-7) 式に膜厚 d を掛けた

$$S \equiv \sigma d = \frac{E_s t^2}{3\ell^2}\delta \qquad 5\text{-}1$$

を用いた．E_s には，撓み法で求めた値 1.2×10^{11} (dyn/cm^2) を使った．

5－2－2　実験結果

5－2－2－1　基板の撓み変化

図5－2は Au を蒸着したときの，代表的な撓み変化の例である．蒸着を開始すると，基板はゆっくりと引張応力側へ撓むことがわかる．蒸着を開始してほぼ2分経過した時点から，基板は徐々に圧縮応力方向へ

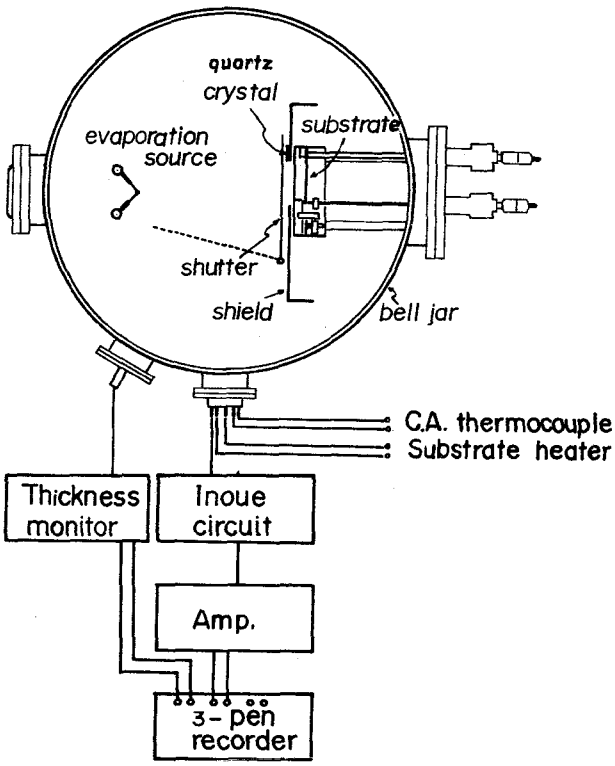


図5－1　超高真空装置内での内部応力測定のブロック図

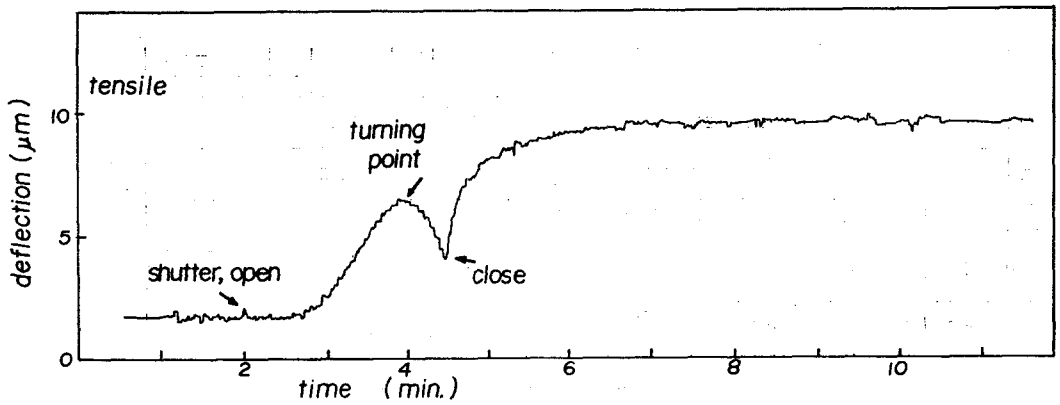


図5－2　Au蒸着に伴うガラス基板の撓み
蒸着中の真空度；2×10^{-8} Torr，蒸着速度；1 Å/sec

撓んでいる．これは，4章の4節で述べたように，基板の温度差およびバイメタル効果のためと考えられる．

図5－2で示したような撓み変化はAu以外のAg，Cuでも見られた．

5－2－2－2　膜厚と全応力の関係

非常に薄い膜厚領域での撓みは，4章で明らかにしたように，膜の内部応力により生じている．このことは，この領域で見い出される撓みをそのまま全応力に読みかえてもよいことを示している．図5－3（a～f）は，それぞれの金属について全応力Sと膜厚dとの関係（以後この関係をS－dカーブと呼ぶ）を求めた結果を示す．図には，蒸着速度Rが0.25（Å/sec）から3.25（Å/sec）の範囲内で得られた結果がすべて記入されている．したがって，蒸着速度による違いは，同じ膜厚におけるデータ点のバラツキとなって現われている．図5－3（a～f）の結果から定性的に次のことがわかる．

(1) S－dカーブに蒸着速度の影響が最も現われているのはCu膜であり，逆に影響の少ないのはAu膜である．

(2) 超高真空中の測定で，Ag膜とCu膜が蒸着の初期に圧縮側の応力を示す．

5－2－2－3　応力発生と蒸着速度の関係

前の節で述べたS－dカーブは模式的に図5－4のように表わすことができる．図において，引張側の応力が現われ始める膜厚をd_i，その時の全応力をS_iとし，全応力が引張側に最大となる膜厚をd_c，その時の全応力をS_cとする．そして$S_p = S_c - S_i$という関係でS_pを定義する．

以上のように定義したd_i，d_cおよびS_pを蒸着速度Rに対して調べた結果を図5－5（a～f）に示す．

図5－5（a）と（b）はd_iとRの関係を示す．これらの結果より次のことがいえる．

(1) 蒸着中の圧力にかかわらず，蒸着速度が増せば，diは減少する．

(2) d_iの絶対値に注目すると，どの金属も10^{-5}（Torr）中で見い出される値の方が1×10^{-8}（Torr）中の値より小さい．10^{-5}（Torr）中では，蒸着速度が3（Å/sec）程度になると，ほとんどdiは零で，蒸着の開始と同時に引張応

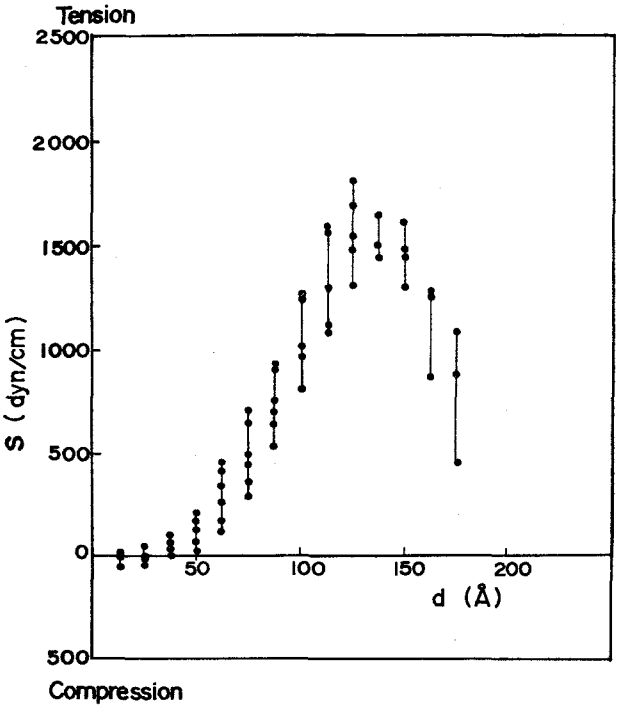


図5－3(a)　Au 膜の蒸着中における全応力変化
蒸着中の圧力；$P=1\times10^{-8}$Torr
（イオンポンプ系）
蒸着速度；R＝0.78～1.70Å／sec

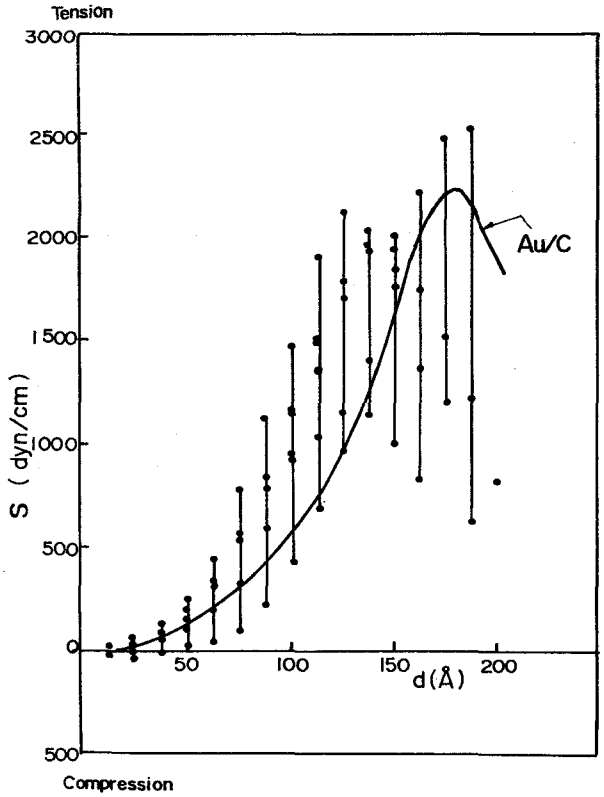


図5－3(b)　Au 膜の蒸着中における全応力変化　実線はガラス表面にカーボン膜を蒸着したものを基板に用いた場合
蒸着中の圧力；$P=1\times10^{-5}$Torr
（油圧散ポンプ系）
蒸着速度；R＝0.35～3.13Å／sec

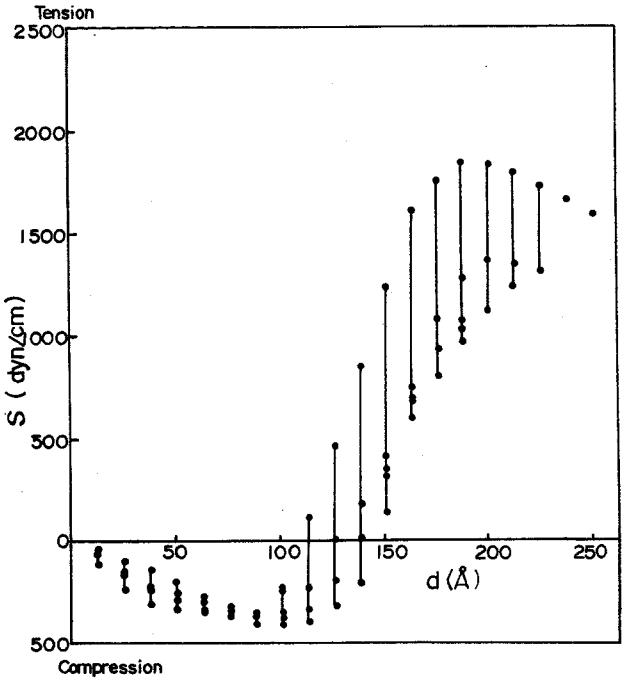


図5－3(c)　Ag 膜の蒸着中における全応力変化
蒸着中の圧力；$P=1\times10^{-8}$Torr
（イオンポンプ系）
蒸着速度；R＝0.32～3.28Å／sec

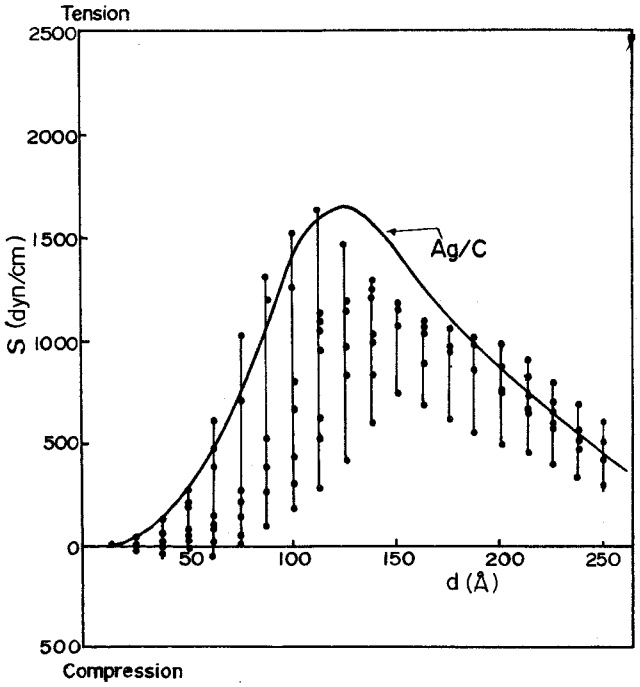


図5－3(d)　Ag 膜の蒸着中における全応力変化，実線はガラス表面にカーボン膜を蒸着したものを基板とした場合，
蒸着中の圧力；$P=1\times10^{-5}$Torr
（油拡散ポンプ系）
蒸着速度；R＝0.54～2.60Å／sec

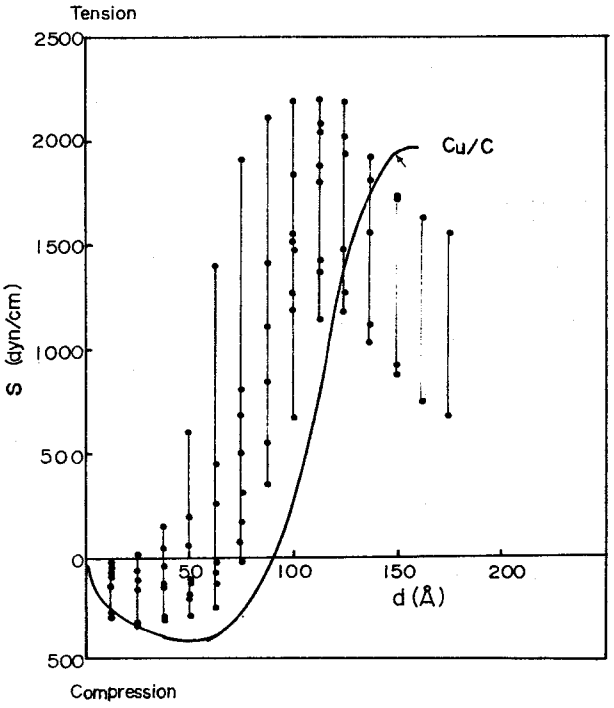


図5－3(e) Cu 膜の蒸着中における全応力変化，実線はカーボンをガラス表面に蒸着したものを基板とした場合，
蒸着中の圧力；$P=1\times10^{-8}$Torr
（イオンポンプ系）
蒸着速度；R＝0.25～2.78Å／sec

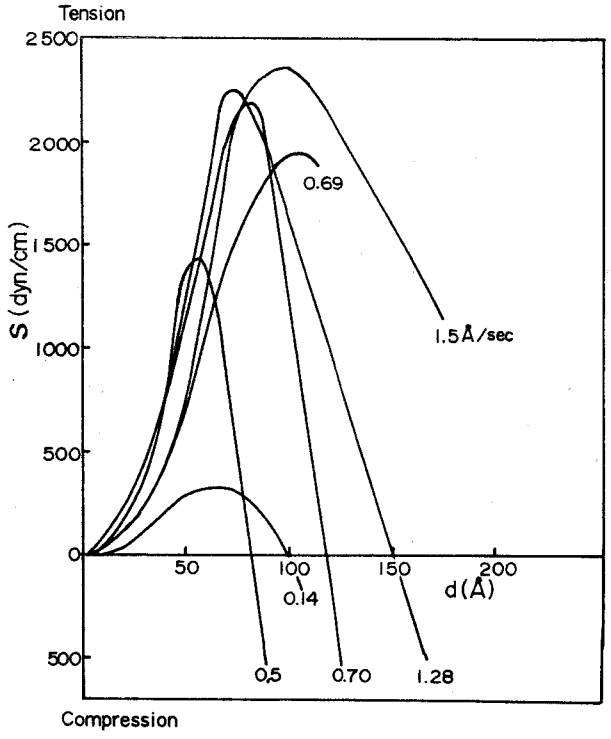


図5－3(f) Cu 膜の蒸着中における全応力変化
蒸着中の圧力；$P=1\times10^{-5}$Torr
（油拡散ポンプ系）

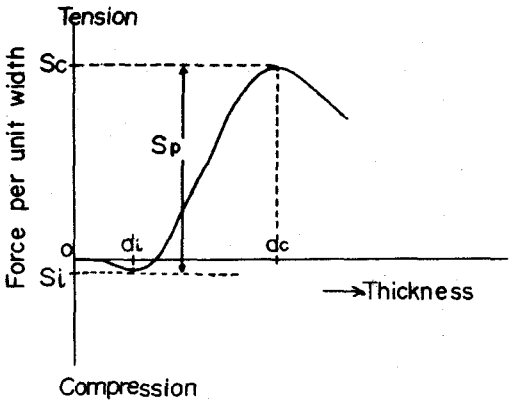


図5－4
Au，Ag および Cu 膜の蒸着中における全応力変化の模式図

d_i；引張応力が発生し始める膜厚
d_c；引張応力が最大に達する膜厚
S_c；膜厚 d_i での全応力
S_p；膜厚 d_c での全応力

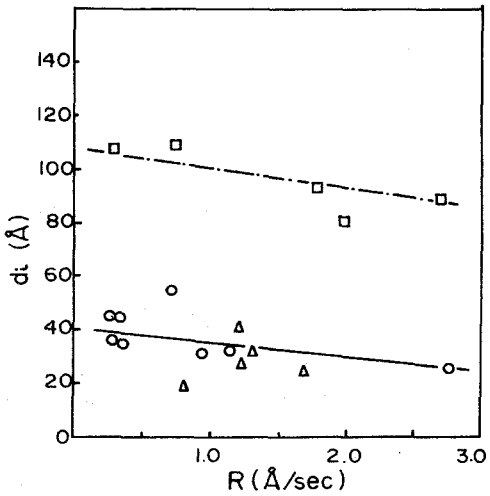


図5－5(a)　蒸着中の圧力 $P=1\times10^{-8}$ Torr における d_i の蒸着速度依存
—·—□；Ag膜，——○；Cu膜，△；Au膜

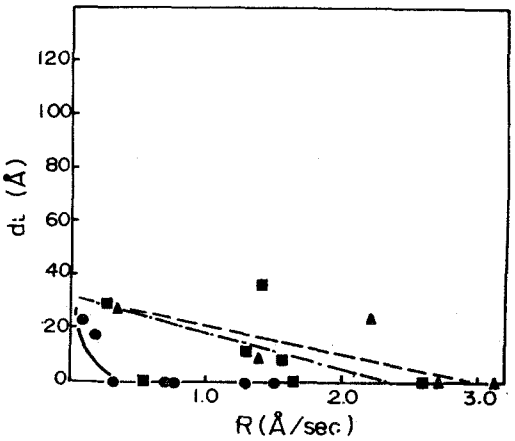


図5－5(b)　蒸着中の圧力 $P=1\times10^{-5}$ Torr における d_i の蒸着速度依存
—·—■；Ag膜，——●；Cu膜，---▲；Au膜

力が発生し始める．

図5－5(c)，(d)は d_c とRの関係を示している．これらの結果より次のことがいえる．

(1)　1×10^{-8} (Torr)中の蒸着では，どの金属も d_c はRに依存しない，これに対して 10^{-5} (Torr)中では，Au膜以外のAg膜とCu膜の d_c はRに依存する．

(2)　10^{-5} (Torr)中の蒸着では，Ag膜の d_c はRの増加とともに減少し，　Cu

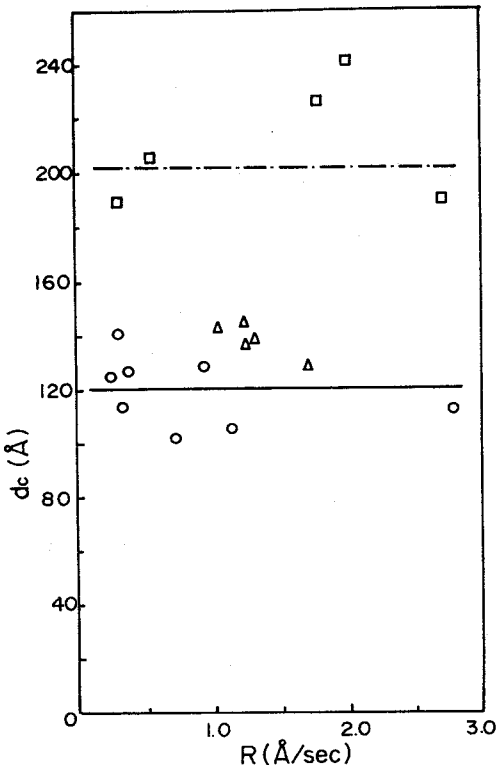


図5-5(c)　蒸着中の圧力P＝1×10^{-8} Torr
におけるd_cの蒸着速度依存
—·—□; Ag膜, —○; Cu膜, △; Au膜

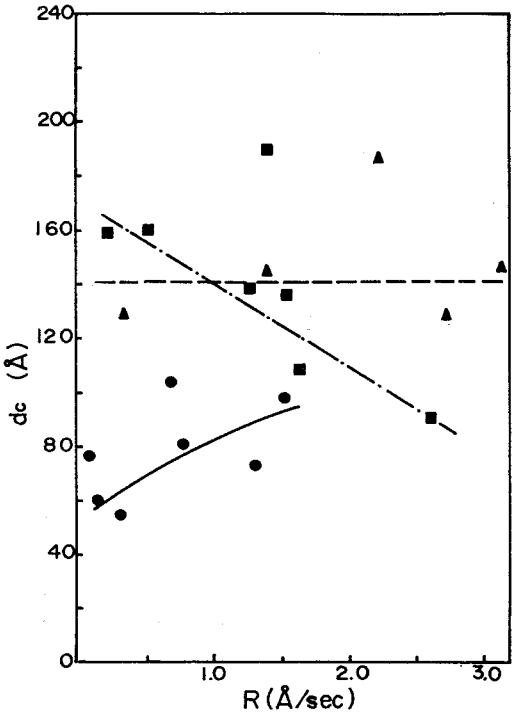


図5-5(d)　蒸着中の圧力P＝1×10^{-5} Torr
におけるd_cの蒸着速度依存
—·—■; Ag膜, —●; Cu膜, ---▲; Au膜

膜のd_cは逆に増加する.

図5－5(e)と(f)は，S_pとRの関係を示したものである．この場合，10^{-5} (Torr)中の蒸着では，Rの影響が強く現われている．すべての金属で，Rの増加とともにS_pが増加している．1×10^{-8} (Torr)中の蒸着でも，S_pはRの増加とともにわずかに増加している．これらの結果は，d_iとRの関係の逆となっている．

5－2－3　膜の電子顕微鏡観察

全応力の発生と膜成長との関係を，1×10^{-8} (Torr)中で蒸着したAu膜について調べた．

撓み検出用の基板の真上に，これと同じガラスを置き，この上にシャッター操

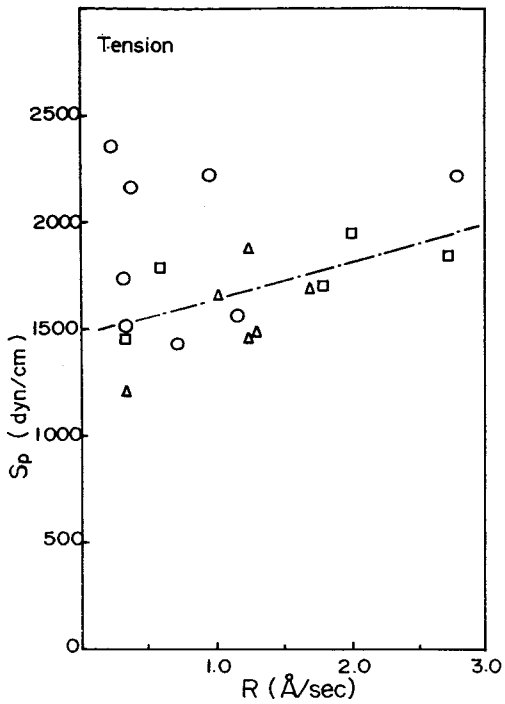


図5-5(e)　蒸着中の圧力P＝1×10^{-8} Torr
におけるS$_p$の蒸着速度依存
—·—□；Ag膜，○；Cu膜，△；Au膜

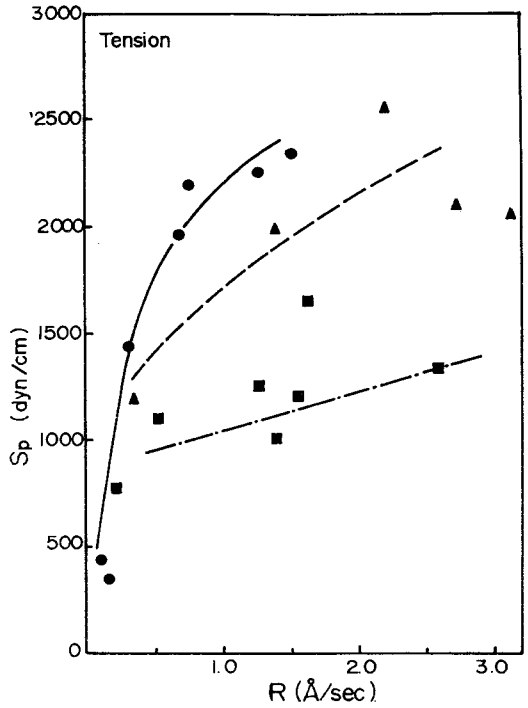


図5-5(f)　蒸着中の圧力P＝1×10^{-5} Torr
におけるS$_p$の蒸着速度依存
—·—■；Ag膜，——●；Cu膜，----▲；Au膜

作により蒸着中12種類の厚さの異なる膜を作成した．この操作中，撓み検出器ではガラスの撓みが測定された．ガラス上に蒸着された膜の上に，カーボン膜を補強膜として蒸着したあと，ガラス基板ごと弱いHF液に浸して膜を剝がし，メッシュにすくって観察試料とした．

図5－6（a～d）に，得られた一連の結果を示す．図に表わす際，膜厚に対して全応力をA領域（応力がまだ発生していない），B領域（応力が徐々に発生し始める），C領域（応力が急激に発生する），D領域（応力がほぼ最大値となる），そしてE領域（応力が最大値を示したあと）の5領域に分けている．この一連の電子顕微鏡写真から，明らかに膜成長は“nucleation and growth”型で，各領域の特徴は次のように要約される．A領域では，膜は完全に孤立したほぼ円形状の島からなっているが，この島はよくみると図5－6（a）の丸で囲んだよう

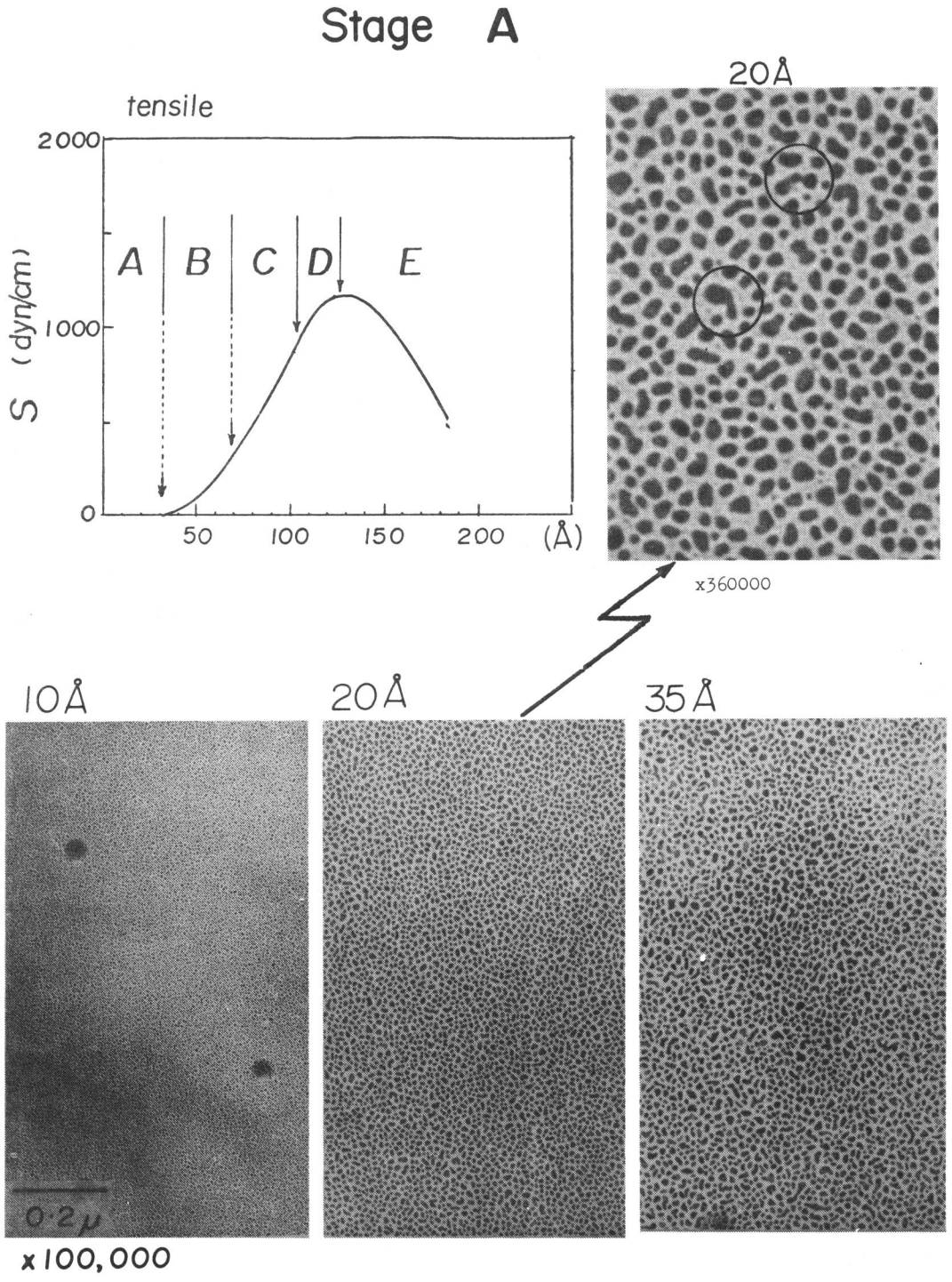


図５－６（a）　応力がまだ発生していない領域Aの膜構造変化

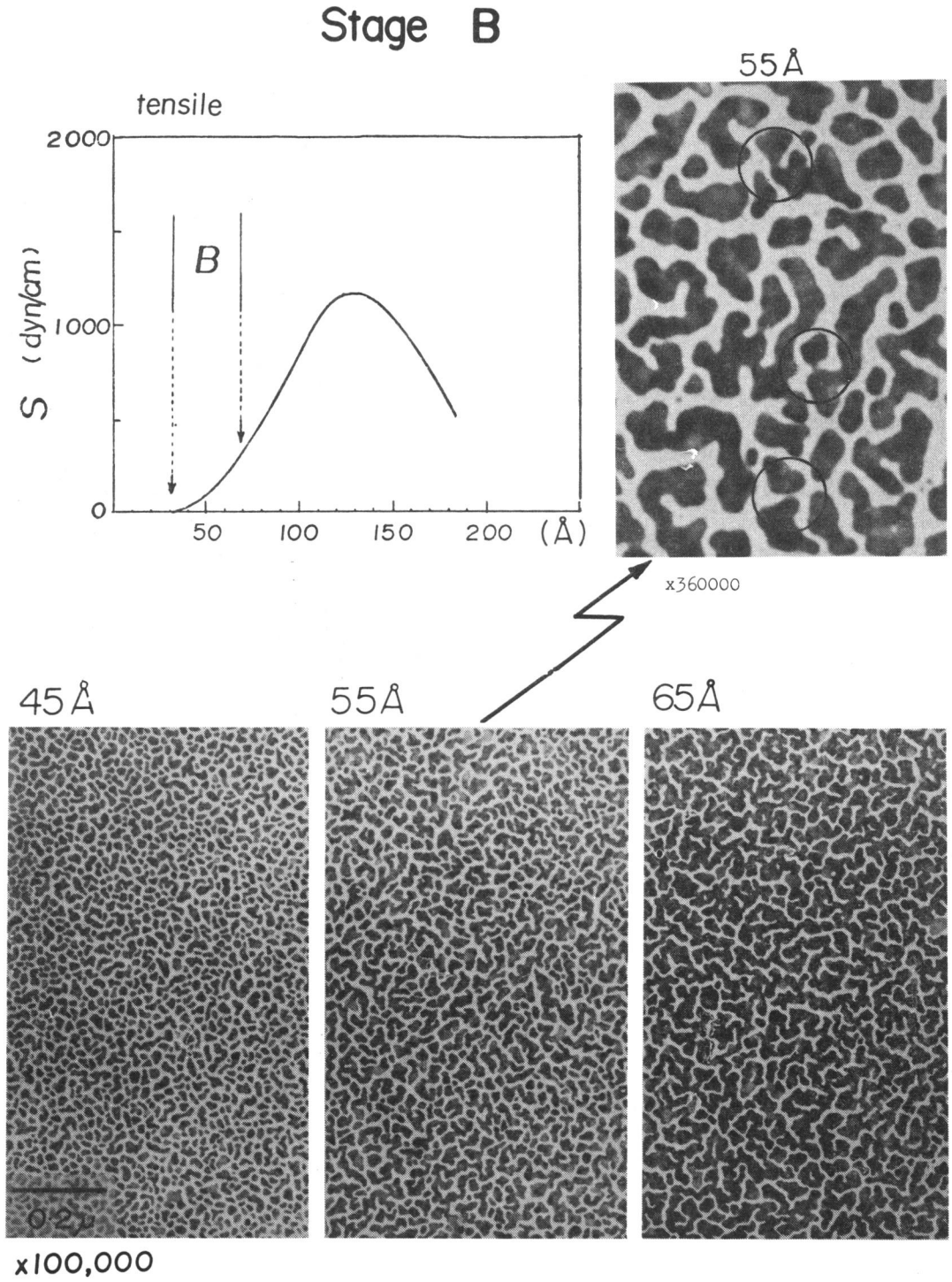


図５－６（b）　応力が徐々に発生し始める領域Ｂの膜構造変化

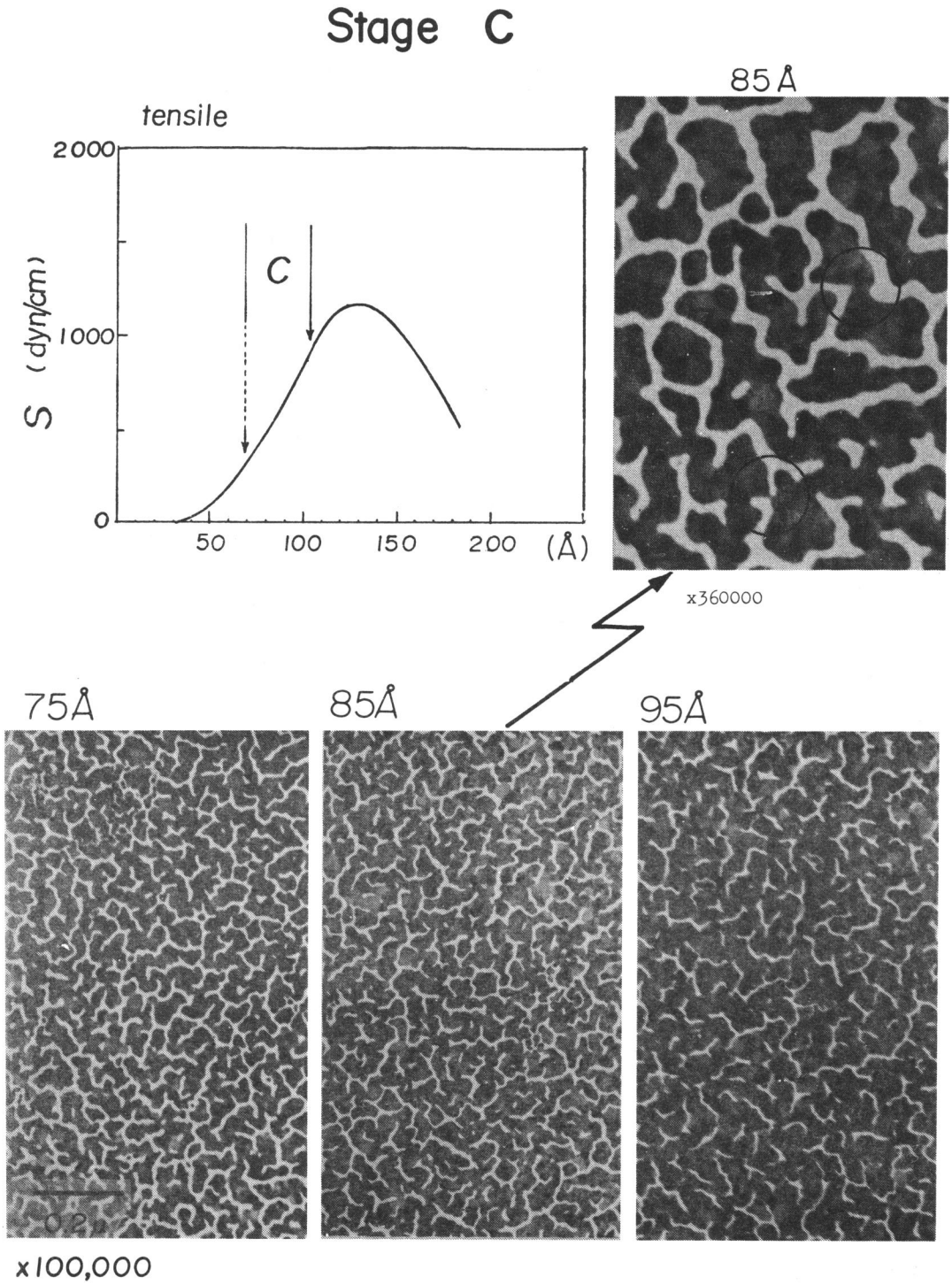


図５－６（c）　応力が急激に発生する領域Ｃの膜構造変化

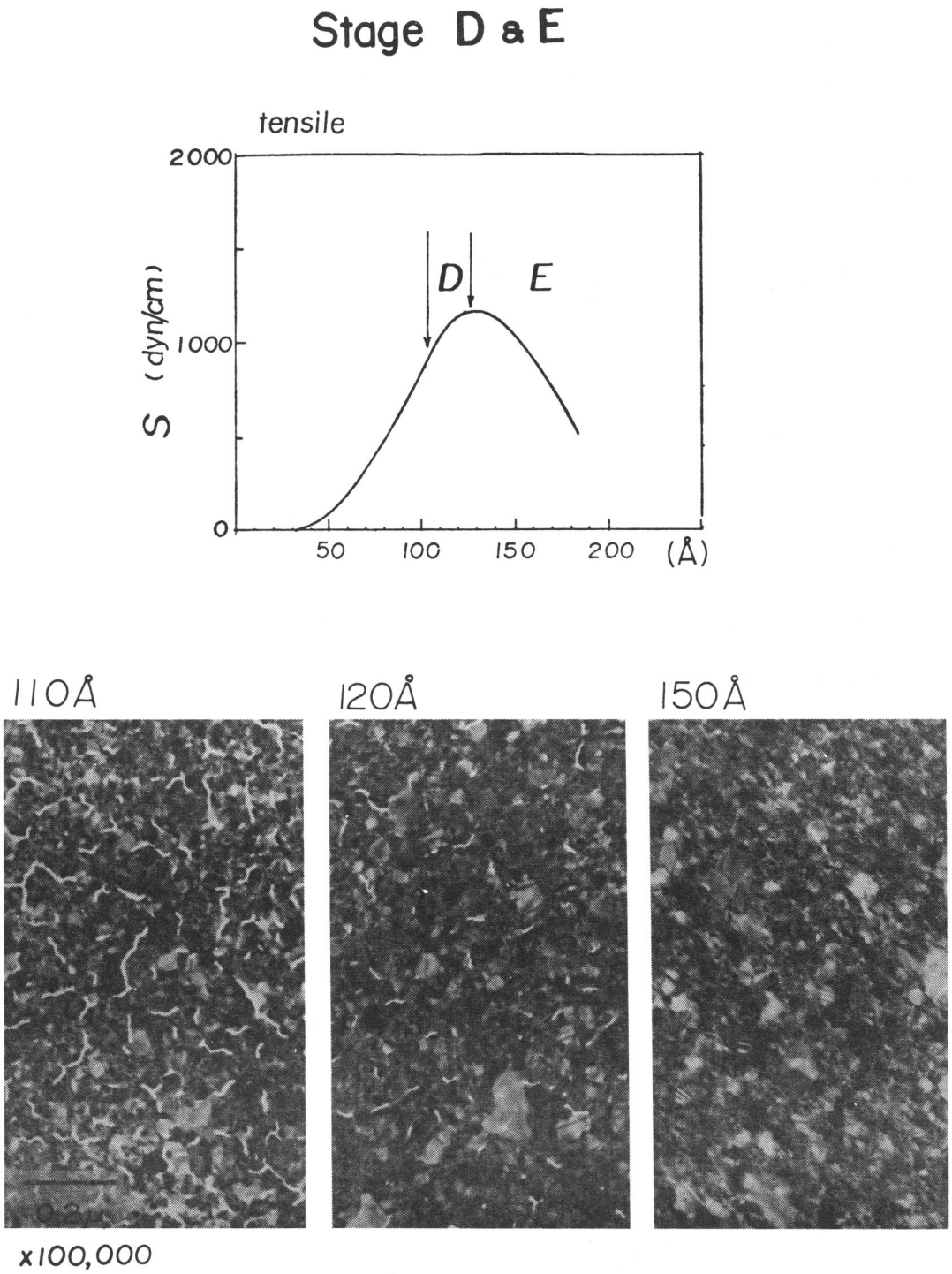


図５－６（d）　応力がほぼ最大となる領域Dおよび応力が
最大値を過ぎた領域Eの膜構造変化

に，小さな円形の島同志の合体により形成されている．B領域になると，もはや島の形状は，図5－6（b）にみられるごとくほとんど円形状ではなくなっている．C領域では，島同志の合体がさらに進み，膜はchannel構造となっている．D領域では，膜はhole構造の後半となっている．E領域では，膜はほぼ完全な連続膜となっている．このE領域では，結晶粒の成長も明らかに認められる．このような膜成長と全応力との対応は，蒸着速度が異なる場合でも認められた．

AgおよびCu膜についても，膜成長と全応力の関係を調べたが，結果はAu膜と同じであった．これらの膜の場合，ガラス基板から膜を剝がすことが難しく，カーボン膜上に蒸着した膜について調べた．したがって，応力変化も，カーボン膜の蒸着された基板で測定された．応力変化の一部は図5－3（b），（d）および（e）に実線で示されている．

5－2－4　考　　察

5－2－4－1　三次元膜成長からみた応力の発生

膜成長理論によれば，蒸着初期の核形成時の臨界核の大きさr^*および核の全エネルギーΔG^*はcapillarity modelでは

$$r^* = \frac{-2(a_1\sigma_{v-c} + a_2\sigma_{s-c} - a_2\sigma_{s-v})}{3a_3\Delta G_v} \qquad 5\text{—}2$$

$$\Delta G^* = \frac{4(a_1\sigma_{v-c} + a_2\sigma_{s-c} - a_2\sigma_{s-v})^3}{27a_3^2\Delta G_v} \qquad 5\text{—}3$$

で与えられる．[59] ここにa_1，a_2およびa_3はそれぞれ臨界核の表面積，基板との接触面積および体積であり，σ_{v-c}，σ_{s-c}およびσ_{s-v}は蒸着物の表面エネルギー，蒸着物と基板との界面エネルギー，および基板の表面エネルギーをそれぞれ表わしている．またΔG_vは体積自由エネルギーで

$$\Delta G_v = \frac{-k}{V}\ln\frac{P}{P_e} = \frac{-kT}{V}\ln\left\{\frac{R}{(R_e)_n}\right\} \qquad 5\text{—}4$$

で与えられる．kはボルツマン定数，Tは絶対温度，Vは臨界核の体積，

P/P_eは過飽和度，R/R_eは蒸着速度比である．これを（5-2)および（5-3)式に代入して基板温度一定のもとでRについて微分すれば

$$\left(\frac{\partial r^*}{\partial R}\right)_T < 0 \qquad 5-5$$

$$\left(\frac{\partial G^*}{\partial R}\right)_T < 0 \qquad 5-6$$

となる．（5-5）と（5-6）式は蒸着速度が大きくなれば，臨界核は小さくまた臨界エネルギーが下がることを示している．すなわち，蒸着速度を大きくすると，核密度が増大して膜厚の薄い段階で核同志の合体が進行し大きな島（顕微鏡サイズ）ができ始めると考えてよいことを示している．図５－５（a)，（b）で示したd_iの蒸着速度に伴う減少は，このことをよく現わしているといえる．

５－２－４－２　応力の発生機構

電子顕微鏡による膜の観察結果（図５－６）において島が成長して行く過程を詳細にみると，Pashleyら[22]の膜成長の観察結果と一致して，島は隣りの島と接触したあと，その接合部を増大させつつ大きくなっている．いっぽう，全応力Sは，島が結合成長するときから発生し，島の成長とともに大きくなり，膜が連続膜となる時点で最大となるといえる．このことから，島の結合成長によって応力が発生していると見なせる．

島同志の結合は低温での焼結現象とみなせることから，焼結過程と応力との関係を検討する．

焼結は粒子自体が持っている表面自由エネルギーによって物質が輸送され進行する．[60] 焼結の主な部分は，粒子同志の接触による結晶格子の結合から，この結合部（以後ネックと呼ぶ）を拠点とする物質の移動が進行しネックが成

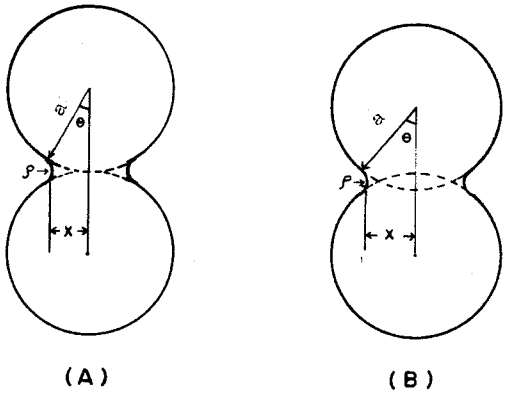


図５－７　焼結モデル
(A)；表面拡散機構
(B)；粒界拡散機構

長する過程である．図５－７に示すような理想的な球粒子同志の焼結を考えた場合，表面張力によって焼結は進行するから，いま半径をａ，表面張力をγとすればネック部における表面張力の釣合の結果

$$P \doteqdot \gamma \left(\frac{1}{\chi} - \frac{1}{\rho} \right) \qquad 5\text{–}7$$

の垂直応力がネック部に作用する．ここで，χはネック部の半径でありρはネック部の表面の曲率半径である．焼結の初期では$\chi \gg \rho$だから$P \doteqdot -\frac{\gamma}{\rho}$となる．このような負の圧力が作用するネック部には空孔が過剰に形成されるため，ネック部に物質が輸送される．この結果ネック部が成長し焼結が進行する．物質移動の機構として拡散機構が最も重視されている．薄膜の場合空孔のｓｉｎｋとして，膜表面，結晶粒界さらに転位などが考えられるが，特に微細な島状構造の膜では，合体により生じた結晶粒界および表面が空孔の主なｓｉｎｋとなる．したがって，島同志の合体過程の拡散径路として表面拡散および粒界拡散を考えれば充分である．しかし表面拡散では図５－７（ａ）に示すように焼結に伴って粒子の中心間の距離は収縮しない．合体に伴って中心間の距離が収縮し，あとで述べるような島と基板との付着力の関係から島の中に引張応力が発生する可能性のあるのは粒界拡散である．図５－７（ａ）の表面拡散による焼結モデルと図５－７（ｂ）の粒界拡散による焼結モデルのそれぞれの場合について，ネックの成長速度は次式で与えられる[61]．

$$\text{表面拡散；} \quad \frac{\chi^7}{a^3} = \frac{56\,\gamma\,\Omega\,\delta^3 D_s}{kT}\,t \qquad 5\text{–}8$$

$$\text{粒界拡散；} \quad \frac{\chi^6}{a^2} = \frac{24\,\gamma\,\Omega\,\delta\,D_B}{kT}\,t \qquad 5\text{–}9$$

ここでΩは原子の体積，δは拡散層の厚さ，D_sおよびD_Bはそれぞれ表面および粒界拡散係数，ｔは焼結時間である．理想的なＡｇ粒子を焼結した場合，予想されるこれら２つの拡散径路によるネックの成長を見積ると表５－１のようにな

表５－１　理想的なAg粒子（半径a＝１００Å）を焼結した場合の質量輸送による焼結時間

mass transport mechanism	equation	a＝１００A		
		$x/a=0.1$	$x/a=0.2$	$x/a=0.3$
grain boundary diffusion	$x^6/a^2=2.07\times10^{-29}t$	4.8×10^{-2} sec	3 sec	35 sec
surface diffusion	$x^7/a^3=1.35\times10^{-28}t$	7.4×10^{-4}	9.4×10^{-2}	1.6

$\gamma=1.14\times10^3$ erg.　$D_s=7.103\times10^{-9}$ cm²/sec(300K), $D_B=5.775\times10^{-17}$ cm²/sec(300K), $\Omega=23.85\times10^{-24}$ cm³, $\delta=2.88\times10^{-8}$ cm

る．これをみれば，表面拡散による焼結は，ほぼ粒界拡散による焼結より２桁早く進行することがわかる．このことからPashleyら[22]は，電子顕微鏡内での直接観察の結果をもとに，島の合体は表面拡散によると主張している．しかし表から粒界拡散もネックの成長に寄与していることがわかる．実際には，これら両拡散機構がネックの成長に同時に寄与していると考えねばならないことは明らかである．

粒界拡散による焼結に伴う中心間距離の収縮率 $\Delta\ell/\ell$ は

$$\frac{\Delta\ell}{\ell}=\left[\frac{3\gamma\Omega\delta D_B}{a^4kT}\right]^{1/3}t^{1/3} \qquad 5\text{-}10$$

で与えられる．以下これを用いてAu膜の全応力を見積る．

５－２－４－３　応力の解析

Au膜の成長に伴い発生する全応力Sを，膜成長の電子顕微鏡観察の結果にもとづく仮定のもとに計算する．

仮定１：粒界拡散機構で島が合体したときは，島同志の中心間の距離は収縮する．これまでの議論では，基板の存在を考慮しなかったが，実際の膜成長では島は基板に付着している．島が十分小さいときは島当りの付着力は小さいので，島同志が合体すると島は容易に基板上を移動し一体となれる（liquid like

coalescence)(図5－8(A)). しかし島がある大きさ以上になると，島当りの付着力は増し，島はもはや基板上を自由に移動できなくなる(図5－8(B)). したがって，このときより収縮量は島内に歪みとして蓄えられる．この歪みが残るようになる臨界の島を半径a_0の半球と仮定する． 半径a_0以上の2個の島が合体すると歪みは残るが，少くともどちらか一方の島がa_0より小さいときは合体しても歪みは残らないとする．

仮定2：島が小さく半球の形状のときは，合体の際島全体が拡散機構による質量移動に寄与するが，島がある大きさ以上になり形状も複雑になると島の一部のみがこの機構に寄与し合体が起こる．したがって合体のあと島の形状が近似的に半球と考えられる間(その最大の島の半径をa_cとする)は島全体が合体に寄与したものとする．合体する前の島がa_cより大きいときは，島の中で半径a_cの半球部のみが合体に寄与する(図5－8(C)). ここでa_cは次のように定める．図5－8(D)のように島の半径をa，高さをhとしh/aを求めると$h \simeq d$(平均膜厚)と考えられるから，$h/a \simeq d/a$となる．

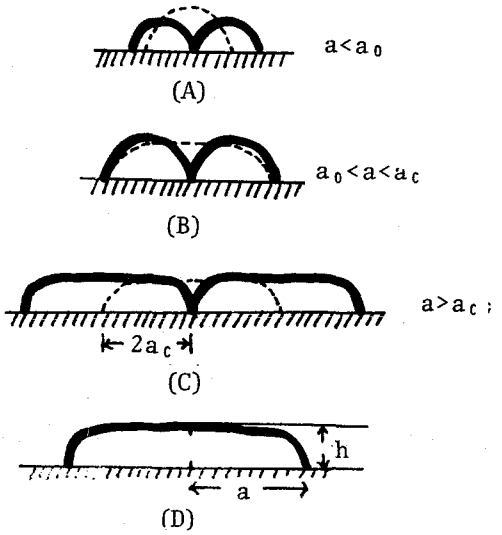


図5－8　島同志の合体の模式図

a　；合体前の島のもつ半径

a_0；liquid like coalescence が起こる最大の島の半径

a_c；合体後島が再び球形となることのできる臨界の島の半径

ここでe(0<e<1)を導入し，$d/a > e$のときは島の形状を半球と近似し，$d/a < e$では半球とはみなさない．この中間の$d/a = e$となる島の半径をa_cと定める．

5－2－4－4　全応力の計算

膜厚 d の島の平均径を ℓ（＝2 a）として計算する．

(a)　$a < a_0$ のとき

島の合体による歪みは残らないから

$$S = 0 \qquad 5\text{-}11$$

となる．

(b)　$a = a_0$ のとき

島の合体により引張応力が発生し始める．半径 a_0 の 2 個の島が合体するときの中心間距離の収縮量を $\Delta \ell_0$ とすると，（5-10）式は島が半球のときも成り立つから

$$\Delta \ell_0 = \left[\frac{3 \gamma \Omega \delta D_B}{a_0^4 kT}\right]^{1/3} \times t^{1/3} \times 2 a_0 \qquad 5\text{-}12$$

となる．単位面積当りの島数を N とすると，単位長さ当りの島数は $\sqrt{N}$ となる．ここで膜の平均厚さを d_0 とすれば，$N = 3 d_0 / 2 \pi a_0^3$ となる．いま 2 個の島同志で $\sqrt{N}/2 \times P$ 組の合体が起こっているとして，単位長さ当りの歪み ε は　$\varepsilon = \Delta \ell_0 \times \sqrt{N}/2 \times P$ で与えられる．したがって全応力 S は E_f を膜の Young 率とすると

$$S = \varepsilon E_f d_0 = \left[\frac{3 \gamma \Omega \delta D_B}{kT}\right]^{1/3} t^{1/3} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} d_0 a_0^{-\frac{13}{6}} P E_f \qquad 5\text{-}13$$

となる．ところで（5-9）式で $\chi / a = \alpha$ とすると，焼結時間 t が求まる．$a = a_0$ のとき $\chi / a = \alpha$ となるに要する時間 t を t_0 とする．

(c)　$a_0 < a < a_c$ のとき

このときの島の形状は半球である．島の直径を平均して ℓ とし，膜の単一方向単位長さに並ぶ島の個数を q 個とする．この ℓ の島が以下に示すような過程を経て形成されたものとする．

最初に長さ ℓ の直線上に半径 a_0 の島が n 個ぎっしり並んでいて，$\ell = 2 a_0 n$ と

おけるとする．先づ第一段でn個の島がそれぞれ2個づつ組を作り合体する．第一段目の合体の結果できた島数は$n/2$個で，島は半径$2a_0$とする．第2段目では$n/2$個の島が2個づつ合体する．このとき島数は$n/2^2$個，島の半径は2^2a_0になるとする．以下このような過程が第m段まで続き1個の島が形成される（図5－9）．第m段では島数は1だから$n/2^m=1$より$m=\log_2 n$の関係が成り立つ．こうして形成された島当りの歪み量$\Delta\ell$を計算する．第i段における1組の合体当りの歪み量を$\Delta\ell_i$とすると第m段での歪みの総和$\Delta\ell$は

$$\Delta\ell=\sum_{i=1}^{m}\frac{n}{2^i}\Delta\ell_i \qquad 5\text{-}14$$

となる．αが各段で一定として，各段での焼結時間を求める．この焼結時間を用いれば，（5-9）および（5-10）式より

$$\Delta\ell_i=2^{i-1}\Delta\ell_1=2^{i-1}\Delta\ell_0 \qquad 5\text{-}15$$

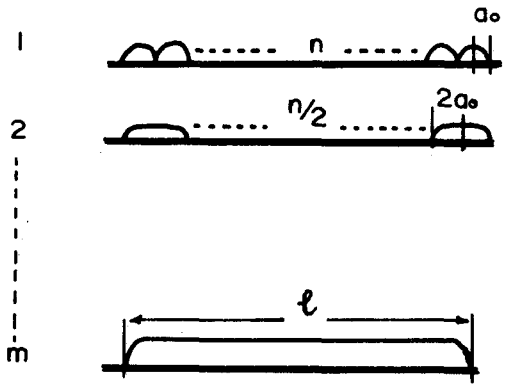


図5－9　$a_0<a<a_c$の島の形成モデル

となる．したがって第m段における歪みの総和は

$$\Delta\ell=\frac{nm}{2}\Delta\ell_0 \qquad 5\text{-}16$$

で与えられる．これを用いれば全応力Sは

$$S=\Delta\ell\ q\ E_f\ d=\frac{nm}{2}\Delta\ell_0\ q\ E_f\ d \qquad 5\text{-}17$$

となる．

(d)　$a>a_c$のとき

島の平均径をℓ，単位長さ当りの島数をq個とする．この場合，島は半球ではないが半径を近似的に$a=\ell/2$とおく．$a>a_c$の島は，一般には，$a_c/2$より

大きく a_c より小さい島が数個合体してできると考えられるが，ここでは平均して $3a_c/4$ の島が数個合体して形成されているとする（図5－10A）．したがって直径 ℓ の島の中には半径 $3a_c/4$ の島が2個以上とれない場合(i)と，とれる場合(ii)に分けて考える．

(i)　$a_c < a < 3/2\ a_c$

このときは半径 $a/2$ の島が2個合体して島ができたものと考えられるが，実際の合体に寄与した部分はできた島の中の半径 a_c の半球部である（図5－10(B)）．半径 a_c の島は $a_c/2$ の島同志の合体によって形成されていると考えると，このときの歪みは（5-10）式から求められる．この歪みを $\Delta\ell_{a_c/2}$ とする．また $a/2$ の島は前に述べた（c）により成長してできたものと考えられるからこの歪み量は同様に計算できる．この歪みを $\Delta\ell_{a/2}$ とすると，直径 ℓ の島の歪み　$\Delta\ell_{a_i}$ は

$$\Delta\ell_{a_i} = \Delta\ell_{a_c/2} + 2\,\Delta\ell_{a/2} \qquad 5\text{-}18$$

となる．

(ii)　$a > 3a_c/2$

直径が2aの島の中に，半径 $3a_c/4$ の島は $4a/3a_c$ 個ある．これらの島が合体するとき，境界の数は（$4a/3a_c - 1$）となる．半径 $3a_c/4$ の島の歪みは（c）より計算できて，これを $\Delta\ell_{3a_c/4}$ とする．境界での歪みは $\Delta\ell_{\frac{a_c}{2}}$ であったから，島全体の歪み $\Delta\ell_{a_{ii}}$ は

$$\Delta\ell_{a_{ii}} = \Delta\ell_{a_c/2}\left(\frac{4}{3}a_c - 1\right) + \Delta\ell_{3a_c/4}\left(\frac{4}{3}a_c\right) \qquad 5\text{-}19$$

となる．(i)，(ii)いづれの場合も全応力Sは

$$S = \Delta\ell_{a(i\ or\ ii)}\ q\ E_f\ d \qquad 5\text{-}20$$

で与えられる．

これまでに述べてきた（a），（b），（c）および（d）を用いてAu膜に発生する全応力を計算する．計算に当って諸量を次のようにおいた．

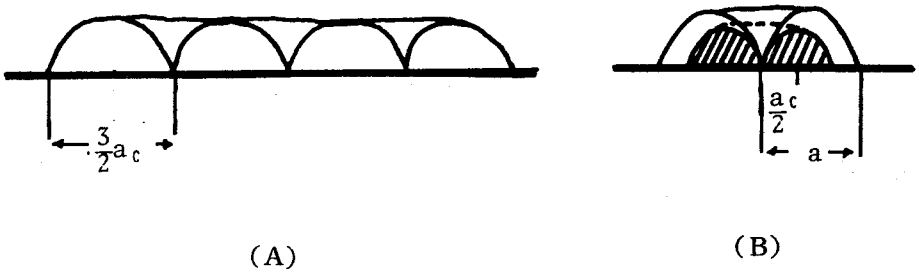


図5－10　　$a>a_c$の島の形成モデル(A)，および
$a_c<a<3a_c/2$の島同志の合体(B)

$\gamma=1.2\times10^3$(erg/cm^2)，$\delta=2.88\times10^{-8}$(cm)，$D_B=1.48\times10^{-16}$(cm^2/sec)，
$k=1.38\times10^{-16}$(erg/deg)，T=300(K)，$\Omega=\delta^3$.

電子顕微鏡写真から，d＜30Åでは島はほとんど円形に近いが，島が合体している状態がはっきりみえる．したがってこの膜厚で，円形にみえる島同志が合体すると，仮定1で述べたように2個の島は完全に一体となれず，歪みが島に残り始めると考えられる．この円形の島の半径は実測から$a_0=35$Å，また$d_0=30$Åが得られる．ℓ，qについても各膜における写真から実測して求めると，各膜厚においてℓ，qは表5－2に示すようになる．ここでaとd/aの関係を図示すると図5－11のようになる．仮定2で述べたeを0.5とすると$a_c\doteqdot180$Åとなる．この値を与える膜厚は表5－2からほぼd＝90Åで，膜はchannel構造となっている．したがって$a_c\doteqdot180$Åは妥当な値といえる．$\alpha=0.1$と定めて

表5－2　電子顕微鏡観察写真から求めた膜厚に対する
ℓ，$a(=\frac{\ell}{2})$，d/aおよびq

d (Å)	45	55	65	75	85	95	110
ℓ (Å)	125	160	210	260	320	420	1800
a (Å)	63	80	105	130	160	210	900
d/a	0.72	0.68	0.61	0.57	0.53	0.45	0.12
q (　/cm)	3.8×10^5	3.1×10^5	2.6×10^5	2.2×10^5	2×10^5	1.7×10^5	4.6×10^4

(5-9)式より焼結時間を求めると，$t_0 = 2.12 \times 10^{-4}$ (sec) となる．さらに(5-12)式から $\Delta\ell_0$ を求めると，$\Delta\ell_0 = 3.49 \times 10^{-9}$ (cm) となる．これらの数値を使い(5-13)式でP＝0.1としてSを各膜厚ごとに計算し，実験値と比較して表5－3に示す．これをみると，計算値は膜厚の薄いところで比較的実験値に合うといえる．膜厚が厚くなると，実験値の方が小さく

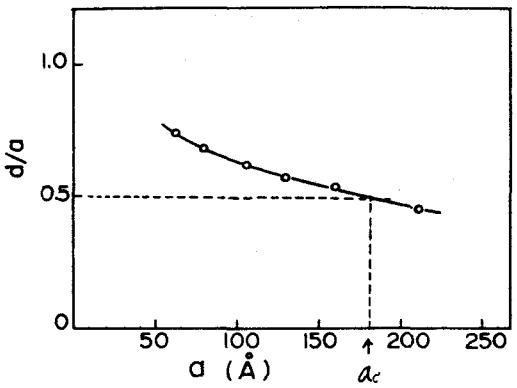


図5－11　一連の電子顕微鏡写真で調べた島の平均半径aに対する $\frac{d}{a}$ (＝e) の関係．点線はe＝0.5とした時の a_c を表わす

表5－3　Au膜の膜成長にともなう全応力の計算値と実験値との比較

Thickness d(Å)	30	45	55	65	75	85	95	110	140
Calculated* (dyn/cm)	77	360	650	1100	1600	2400	3300	5600	
Observed** (dyn/cm)	70	160	250	360	490	690	900	1350	1640

* ；計算値は蒸着速度 R＝1 Å/secについて行った

** ；実験値は蒸着速度 R＝1.02 Å/secのものについて求めたもの

なっている．このような差が生じた原因として，熱応力の影響，計算には蒸着中島上に直接蒸着される原子による膜厚増加を考慮していないことおよびモデル中の a_c の大きさの決めかた，などが考えられる．

5－2－5　結　　言

(1) 蒸着初期の薄い膜厚領域の内部応力を調べた結果をまとめれば次のようになる．電子顕微鏡観察の結果，Au，Ag，およびCu 膜は基板上で三次元的に成長する．この膜成長と全応力(S)の発生とを対比させると次のようにいえる．

(イ) d＜30Åでは，Sは非常に小さく検出は困難である．膜は孤立した小さ

な島から成る島状構造である．

(ロ) ～30Å＜d＜～100Å では，Sは引張側に大きく発生する．膜は島の結合成長の著しい段階である．

(ハ) ～100Å＜d＜～150Å では，Sは飽和する．膜はhole 構造から連続膜に移っている．

これらの関係は，蒸着速度，真空度および蒸着物質などによって微妙に異なる膜成長に伴って変化する．

(2) Sの発生機構を検討した結果をまとめれば次のようになる．電子顕微鏡による膜の観察結果から，島同志の結合は，その初期に架橋に似た現象が起こり，次いでこの部分が急激に成長して完成している．これは微粒子同志の焼結現象とみなすことができる．Sの発生は，島同志が結合するとき質量輸送機構に粒界拡散が寄与すると見なせば説明できる．

5－3 Fe 膜

5－3－1 緒　　言

一般に膜厚が厚くなると，基板と蒸着物との組み合せによっては熱応力が大きくなり，撓みの取り扱いが非常に難しくなる．Au，Ag やCu膜とガラスの組み合せはこの部類に属する．これに対してFe 膜とガラスとの場合は熱膨張係数が互いに似かよっている．このため蒸着中に観察される撓みは内部応力を直接反映すると考えられる．[62] したがって比較的厚い膜厚での内部応力の発生機構が検討できる見込みがある．以下Fe膜の結果について述べる．

5－3－2 実験方法

高真空蒸着装置内に撓み検出器を取り付け測定した．純度99.99％のペレット状のFeをWバスケットに入れ蒸発させた．蒸着中の真空度は2×10^{-6}（Torr）であった．ガラス基板の大きさはAuやAgなどの時と同様であった．高温基板上でも応力が測定できるようにガラス基板の背後にヒータを取り付けた．膜厚はガラス基板を別に用意しこれに付いた膜を多重反射干渉法で測定した．

5－3－3　実験結果

5－3－3－1　撓み変化

(1)　室温基板

蒸着中および蒸着後の撓み変化の例を図5－12に示す．撓みは蒸着中膜厚と共に単調に増大し，13(Å/sec)の蒸着速度では400Å の膜厚ですでに100(μm)となっている．いっぽう蒸着を止めた後では時間の経過に対して撓みの増減はほとんどない．また膜を大気に触れさせても撓みの変化は認められない．

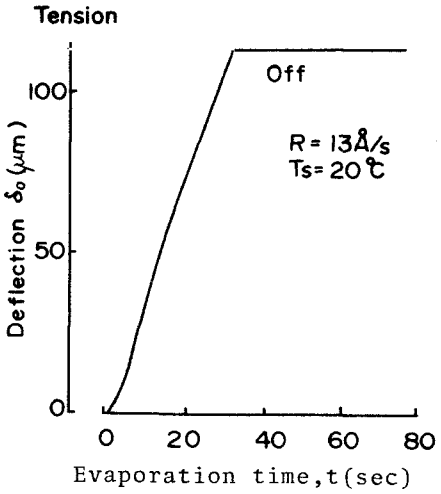


図5－12　Fe蒸着中および蒸着後のガラス基板の撓み

(2)　高温基板

基板温度を220(℃)に保って蒸着すると室温時と違って複雑な変化を示した．図5－13は撓み変化を3つの部分に分けて示したもので，Ⅰは

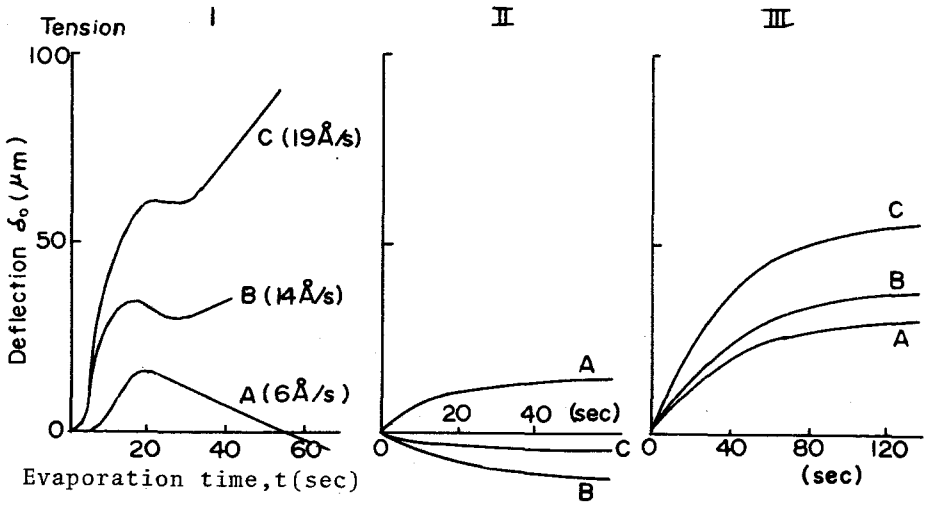


図5－13　高温基板(220℃)上における蒸着．蒸着中の撓み(Ⅰ)，蒸着停止後の経時変化(Ⅱ)および基板温度を室温にまで下げる過程の撓み(Ⅲ)

蒸着中，Ⅱは蒸着後基板温度を２２０(℃) に保ったまま真空中に放置した場合，またⅢは基板を２２０(℃) から室温にまで下げた場合である．領域Ⅰでは蒸着速度が遅いとAuやAgなどの膜とよく似て圧縮応力が現われた．ところが，蒸着速度が大きいと室温基板と同様に単調に撓みが増大した．しかし撓みの大きさは同じ蒸着速度で比較すると室温基板の約1/3となった．蒸着停止後基板温度を下げる過程（領域Ⅲ）では引張応力側への大きな撓みが観察された．この増加量をバイメタル効果と考え，バルクの鉄およびガラスの膨張係数を用い２２０(℃) の温度差から期待される計算値と比較した．表５－４はその結果を示しているが，観測された増加量が計算結果とよい一致を示していることがわかる．領域Ⅱはバイメタル効果によっても説明することはむつかしい．

表５－４　蒸着後基板を室温に戻す過程で観察される撓み変化量（observed）とバイメタル効果から期待される計算値（calculated）との比較

Sample	Deflections	
	Observed	Calculated from bimettalic effect
A	28 μm	26 μm
B	39	40
C	56	65

５－３－３－２　内部応力

基板温度にかかわらず撓み変化から直接内部応力を求めても大きな間違いはない．但し高温基板では，蒸着速度が遅いと正しくない．図５－１４と図５－１５は室温基板および高温基板上での内部応力を膜厚に対してそれぞれ調べたものである．Kolokholmら[11]に一致して膜厚が６００Å以上でほぼ内部応力は一定値に近づく．またうすい膜厚領域で内部応力が大きくなり，しかもこれが高温基板の場合に目立つ．このことは膜成長がAuやAgと同様島状構造を経て成長する様式のため島同志の合体の時に大きな引張応力が発生することを示している．図５－１６は膜厚に対してほぼ一定となる内部応力値を基板温度に対して測定したもので

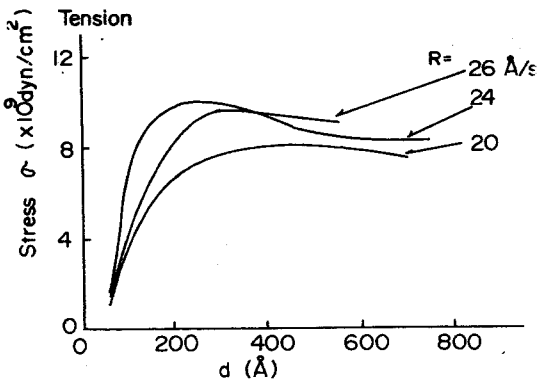


図5−14　室温基板上でのFe膜の内部応力

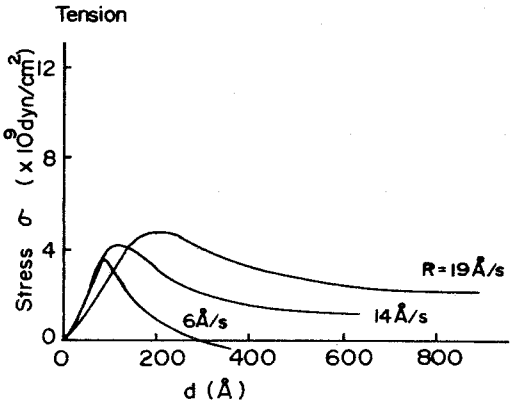


図5−15　高温基板上（220℃）における Fe膜の内部応力

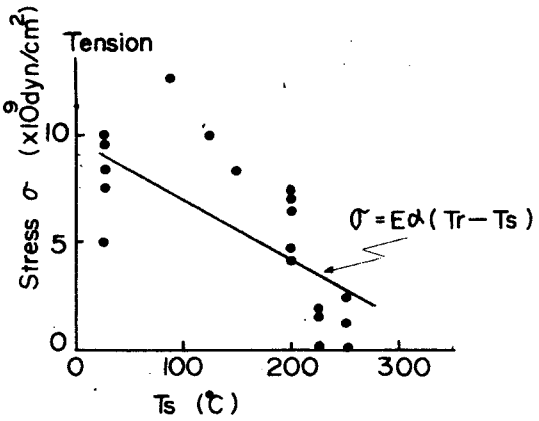


図5−16　Fe膜の内部応力におよぼす基板温度の影響
実線はFeの再結晶温度Tr=330℃，膨張係数$\alpha=12\times10^{-6}$/℃，Feのヤング率$E=21\times10^{11}$ dyn/cm²として求めたものである

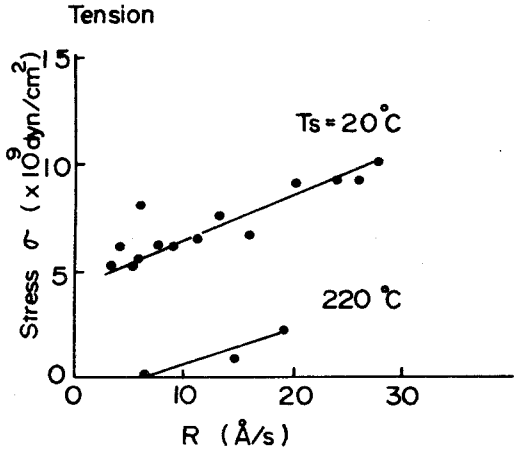


図5−17　Fe膜の内部応力におよぼす蒸着速度の影響

ある．Springerら[15]のNi膜と一致して，基板温度が高くなると内部応力値は下がる．また実線はMurbachら[2]が示唆した$\sigma=E\alpha(Tr-Ts)$，（EはFeのYoung

率，αは熱膨張係数，Trは再結晶温度，Tsは基板温度）の関係式を用いて計算したものであって，基板温度に対する変化の傾向は実測値と似ていることがわかる．しかし蒸着速度によって応力値のバラツキは著しい．図5－17 は応力値の蒸着速度依存を示したものである．内部応力は蒸着速度の増加と共に増大していることがわかる．

5－3－4　考　察（内部応力の発生機構）

FeはAuやAgに比べて，熱膨張係数が小が小さくしかも発生する内部応力が同じ膜厚で約1桁大きい．このため蒸着中に見積られる熱応力は5％以下となり Fe 膜内に発生する応力の大部分は内部応力と見なしても大きな間違いはない．以下この観点からFe 膜の内部応力の振舞を考察する．

蒸着初期の膜厚に対する応力増加に注目すると，基板温度に無関係に応力が増加する膜厚領域が存在する．この領域は高温基板になるほど強調され，その領域内での応力の振舞は先に述べたAgやAuおよびCu膜とよく似た傾向を示す．このことから，うすい膜厚領域の応力は Fe 膜の三次元膜成長に対応して発生した内部応力と見なすことができる．

いっぽう厚い膜厚領域をみると，室温基板上で発生する $5\sim10\times10^9$ (dyn/cm^2) の内部応力値は他のデータとも一致する．しかしこの内部応力値は，基板温度が高くなるにつれて小さくなっている．Kolokholmら[11]は $T_s/T_m \gtrsim 1/4$（Ts；基板温度，Tm；膜物質の融点）の基板温度であれば内部応力は小さくなることを指摘しているが，これに一致して基板温度300(℃)で著しく内部応力値が小さくなっている．これは，再結晶過程が内部応力発生の原因となっていることを示唆している．図5－16に，膜が蒸着中再結晶温度から基板温度にまで下がると仮定した時に予想される膜の縮みから計算した応力値を示しているが，その傾向は測定された内部応力値の傾向に似ている．しかしこの縮みは，膜が成長しつつある時膜表面下に常に存在する不規則な層がアニールされて生じるものであり，Murbachら[2]が主張したように蒸着中膜温度が再結晶温度にまで上昇したためではない．このことは，極低温基板上で膜が非晶質状で形成される時に，その膜中にほとんど内部応力が認められないBuckel[13]の実験から明らかである．

非晶質状のFe膜を得るに必要とされる4.2(K) あるいはそれ以下の基板温度に比較すると，室温基板上ではアニーリングは非常に早い速度で進行しているとみなせる．したがって発生する内部応力はその時の蒸着条件（基板温度，蒸着速度）のもとでの不規則な層の量に依存すると考えられる．高温基板は不規則な層を減小させ内部応力発生を小さくしていると解釈できる．これに対して蒸着速度の増大は逆に不規則な層を増大させる結果内部応力を大きくしている（図5－17）と考えられる．

Springerら[15]はNi膜中の内部応力がやはり基板温度の上昇とともに減少することを見い出したが，その報告の中で高温基板の膜ほど結晶粒の成長が著しいことを指摘するとともに内部応力が結晶粒の成長と関連することを示唆している．本実験では膜の観察はしなかったが，おそらくFe膜はNi膜と同様の傾向を示すと考えられる．基板温度の上昇とともに原子の基板表面上での移動が激しくなり，このため膜は不規則な層の形成を経ずに成長する．この結果膜中の結晶粒も大きく成長するものと考えられる．

5－3－5 結　言

膜厚に対する内部応力の振舞は2つの領域に区別される．領域の1つはAuやAgあるいはCu膜と同様Feが三次元膜成長を行うために発生するものであり，他の1つは連続膜となって以後発生するものである．この領域の区別は高温基板になるほど明瞭になる．後者の領域で発生する内部応力の原因を基板温度と蒸着速度について検討した結果，(1) 蒸着速度が大きいほど発生する内部応力が大きくなる，(2) 基板温度が高いほど発生する内部応力が小さい，などの事実から，次のように考えることができる．蒸着中膜表面下に常に不規則な層が形成されこれが膜形成中にアニールされるため膜が縮み引張応力が発生する．この不規則な層は蒸着速度が大きいほど増大し，その結果として蒸着速度が大きい膜ほど大きな内部応力が発生する．いっぽう基板温度が高いと，原子の表面移動が激しくなり不規則な層が形成されにくくなる．したがって発生する内部応力も小さい．さらに基板温度が上がれば不規則な層がなくなり大きな結晶粒をもつ膜が形成される．このことは結晶粒の大きな膜ほど内部応力が小さいことにも結びつけられる．

5－4　SiO膜

5－4－1　緒　　言

誘電体膜は反射防止やその他の光学的応用，さらにマイクロエレクトロニクスの分野で広く利用されている関係で内部応力に関する研究もなされている．しかしその研究は金属膜ほど進んでいない．発表されたデータもバラツキがいちじるしく，内部応力と蒸着条件との間の相関々係もまだ充分解明されていない．比較的よく調べられているのはSiO膜であって，内部応力の蒸着条件依存性，焼鈍効果[33,34]経時変化[35]そして異方性[36]などの報告がある．SiO 膜は蒸着条件（蒸着速度，蒸発源温度，真空度そして残留ガス成分など）によって圧縮応力あるいは引張応力を示すことが知られている[26～32,63,64]．本章では内部応力におよぼす蒸着条件を明らかにするとともに内部応力の原因を考察する．

5－4－2　実験方法

SiOはTa 箔を円筒状にした蒸発源（図5－18）から蒸発させた．SiOは大阪チタニュウム製で，これを一定量毎回計って用いた．蒸着速度は蒸発源温度を調節して変えた．膜厚は別に取り付けたガラス上の膜を多重反射干渉法で計り求めた．

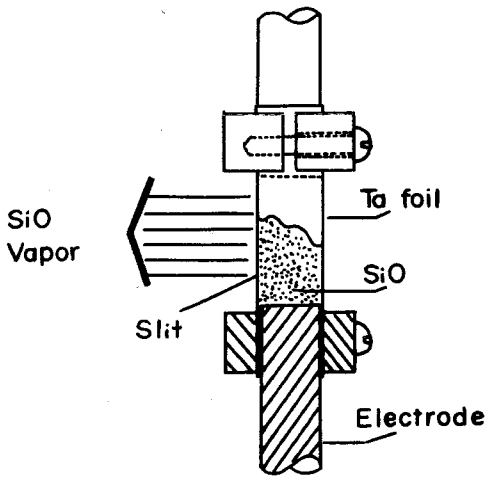


図5－18　SiOの蒸発源

高真空用の撓み検出器を使って応力を測定したが基板の位置が蒸発源から20（cm）離れるようにした．基板にはガラスおよびマイカを用いた．蒸着中の圧力は最も低い時で1×10^{-6}（Torr）であった．内部応力への残留ガスの影響を調べる時はリークバルブより空気を入れた．

5－4－3　実験結果

図5－19は蒸着中の撓みを連続的に記録した例である．AuやAg などと異な

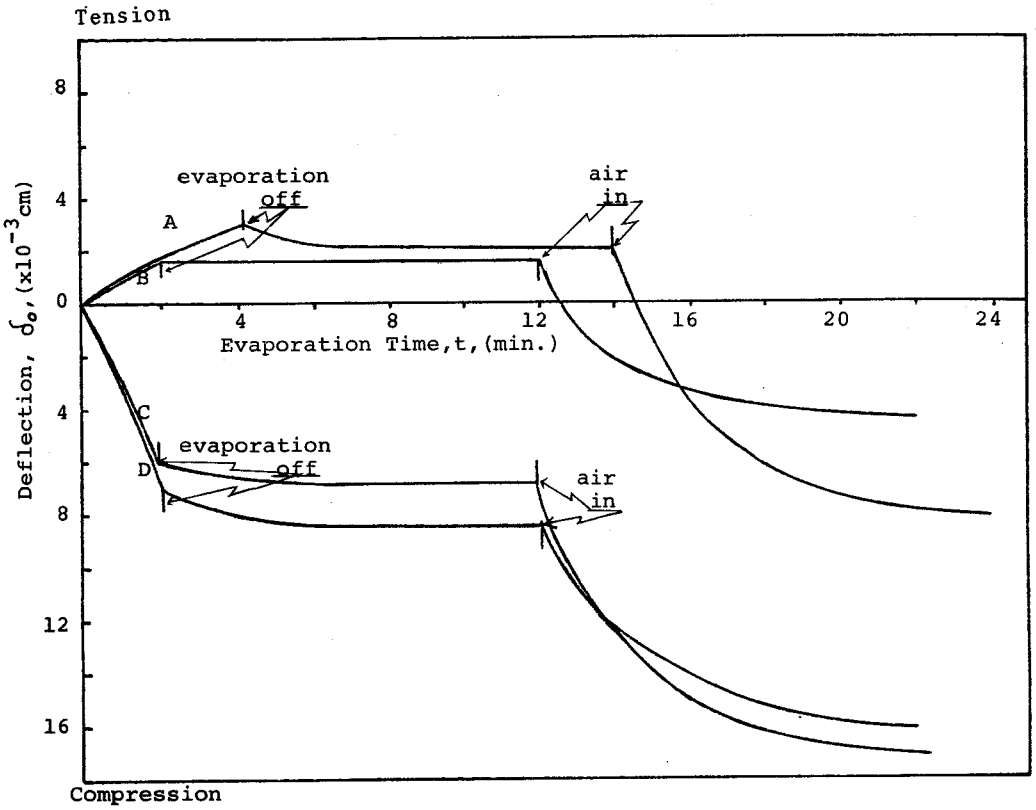


図5−19　種々の蒸着条件で得られたSiO膜の内部応力によるガラス基板の撓み変化
A, B；10^{-4} Torr 中での蒸着，C；10^{-6} Torr 中での蒸着，
D；10^{-5} Torr 中での蒸着

り，撓みは単純な直線を示したが，蒸着条件によって撓みの方向が変わった．10^{-6}～10^{-5}（Torr）中では撓みは常に圧縮応力方向になり，10^{-4}（Torr）中では引張応力方向となった．この引張応力が出現した条件は従来見い出されていなかったものである．図5－20は蒸着中の撓みを内部応力に直したものである．蒸着速度により応力値のバラツキは著しいが，蒸着中の膜内には，10^{-4}（Torr）中では引張応力，また10^{-5}～10^{-6}（Torr）中では圧縮応力がそれぞれ発生することがわかる．

蒸着中の残留ガス圧力は膜形成時における膜表面をたたく気体分子数に置きか

えられるから，残留ガスの内部応力に及ぼす影響は，R/P（R；蒸着速度，P；真空度）と内部応力の関係を調べれば判る．図5－21はこの考えに沿って結果を整理したものである．図から，R/Pが10^5～10^6(Torr^{-1} Å・sec^{-1})で膜は圧縮応力を，またR/Pが10^4～10^5(Torr^{-1} Å・sec^{-1})で膜は引張応力を示すことがわかる．Hillら[32]は，酸素および水蒸気の分圧を変えて膜の内部応力を調べ，図5－21に示す実線および破線の結果を得ているが，明らかに膜の内部応力がR/Pに依存して変化していることがわかる．我々の場合，空気をリークして残留ガス圧を調節しているが，酸素および水蒸気が主な成分ガスといえる．したがって，Hillらの結果を参考にすれば，R/Pが10^7(Torr^{-1}Å・sec^{-1})以上になれば，おそらく膜は引張応力を示すようになると思われる．

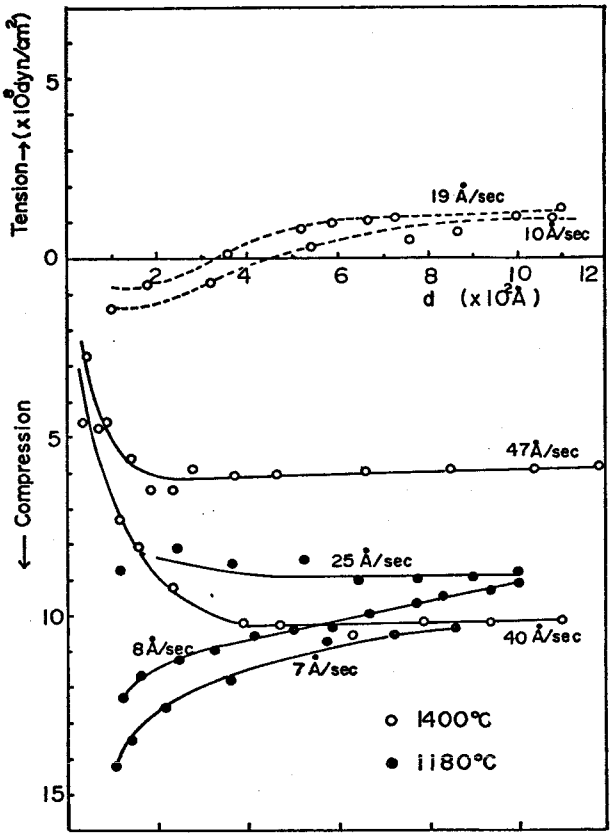


図5－20　SiO膜の内部応力の膜厚依存を示す．実線は10^{-5}～10^{-6}Torr中での実験また破線は10^{-4}Torr中での実験に対応する

図5－19から蒸着後に膜を大気に触れさせると，新たに圧縮応力側の撓みが生じ，これが蒸着中の撓みを越す場合もあることがわかる．図5－22は膜が大気に触れたことによって生じた応力σ_Aと蒸着中に生じた内部応力σ_Vとの比σ_A/σ_Vを蒸着速度に対して調べたものである．蒸着速度が大きくなるほど，σ_Aの増加の割合いが少なくなっている．

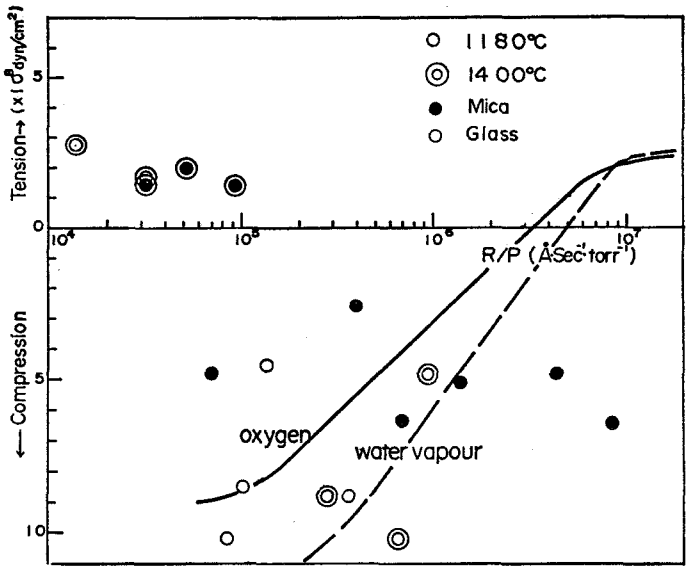


図５－２１　ＳｉＯ膜の内部応力を蒸着速度Ｒと残留ガス圧力Ｐとの比Ｒ/Ｐで調べた結果を示す．実線は酸素また破線は水蒸気の雰囲気中でそれぞれ調べられたものでＨｉｌｌら[32]の結果を引用した

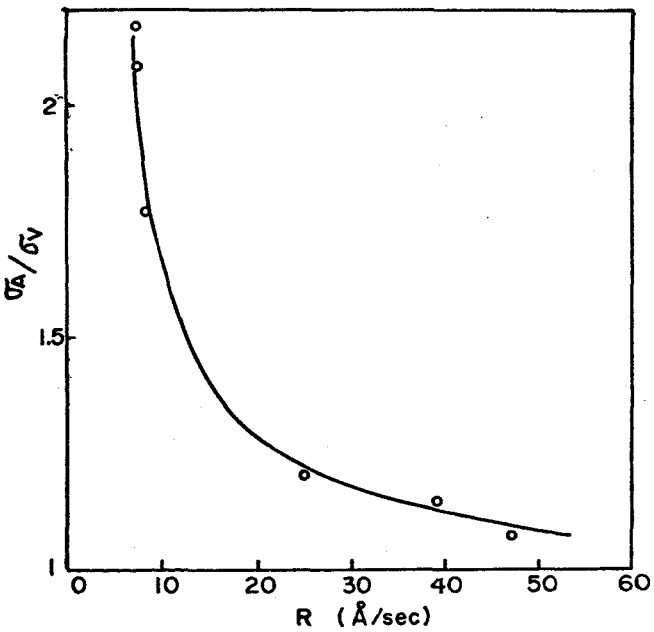


図５－２２　ＳｉＯ膜を大気に触れさせ平衡に達した内部応力値の蒸着速度依存　σ_A；大気中での平衡値，σ_V；真空中での平衡値

5－4－4　内部応力の発生機構

10^{-5}～10^{-6}（Torr）中で蒸着した膜が圧縮応力を示すことはこれまでの報告と一致する．しかし10^{-4}（Torr）中で蒸着すると膜が引張応力を示す点についてはほとんど報告がない．以下この点を中心に内部応力の発生機構を検討する．

圧縮応力を示す原因について，Hillら[32]は次のように述べている．蒸着中酸素あるいは水蒸気の分圧が高いと，これらが蒸着された膜と基板上で反応し膜を膨張させ，圧縮応力をもたらす．いっぽう，酸素や水蒸気の分圧が低いと，もはや蒸着膜は反応しないで成長する．ところが，この膜が金属膜と同じ“nucleation and growth”型で成長するため，引張応力が膜内に発生するようになる．

本実験の蒸着膜も残留ガス中の酸素あるいは水蒸気と反応して膨張し，圧縮応力を示していると考えられる．このことは蒸着速度の大きい膜ほど大気に触れたあと，新たに発生する圧縮応力が小さい事実（図5－22）からも明らかである．圧縮応力を示す膜は，透明であることから組成はSiO_2と思われる．

Novice[30]は1×10^{-4}（Torr）の酸素分圧のもとで，蒸発源温度を1350(℃)から1400(℃)に変えると，膜の内部応力が圧縮応力から引張応力になると報告しているが，これとほぼ同じことが$R/P \sim 7\times10^{4}$（$Torr^{-1}\cdot Å\cdot sec^{-1}$）で起こっている．図5－21をみると，蒸発源温度が1400(℃)のとき，R/Pが増加すると膜は引張応力から圧縮応力を示すようになっていることから，やはり蒸着膜が基板上で残留気体と反応していることがわかる．引張応力を示す膜は，図5－19からわかるように，蒸着後大気に触れると大きな圧縮応力を示すようになる．またこの膜は透明で，組成はSiO_2と見なせる．このことから，1400(℃)の蒸発源から飛び出す粒子の組成が重要な役割を果していることが考えられる．すなわち，残留ガス圧が充分高いと，蒸発源内で酸化が進みSiO_2が形成され，この組成の分子が蒸着されSiO_2膜として成長する．このとき，酸化はこれ以上基板上で進まないから，膜は圧縮応力を示さなくなる，ところが膜成長は金属膜に似るため膜内に引張応力が発生する．

5－4－5　結　　言

蒸着中の圧力が10^{-5}～10^{-6}（Torr）であれば，蒸着膜は圧縮応力を示すが，圧力が10^{-4}（Torr）になると膜は引張応力を示すようになる．圧縮応力は，蒸着膜が基板上で残留ガス中の酸素あるいは水蒸気と反応して膨張するため発生していると考えられる．いっぽう，10^{-4}（Torr）中蒸着すると現れる引張応力は，蒸発源内でSiOが残留ガス中の多量の酸素あるいは水蒸気と反応してSiO_2となり，これが分子状で蒸着されて金属膜に似た膜成長をするため発生していると考えられる．

5－5　Ag－SiOサーメット膜

5－5－1　緒　　言

SiO膜の圧縮応力は蒸着条件に敏感であることは前節で述べたとおりであるが，この圧縮応力は単に不純物が膜に混入することによっても発生する可能性がある．この点を明確にするため常に圧縮応力を示すSiO膜に微量のAgを混ぜたサーメット膜の内部応力を調べた．[65,66] AgはSiとはsilicideを形成せずしたがって化学反応の内部応力への影響は無視できる．このため不純物の圧縮応力への影響を調べるには都合が良いと考えられる．またAgへの微量のSiOの添加は金属の内部応力への不純物の効果が分る．

サーメット膜は抵抗膜として応用が期待されるものであるが，[67～69] 内部応力に関する報告はまだ見当らない．

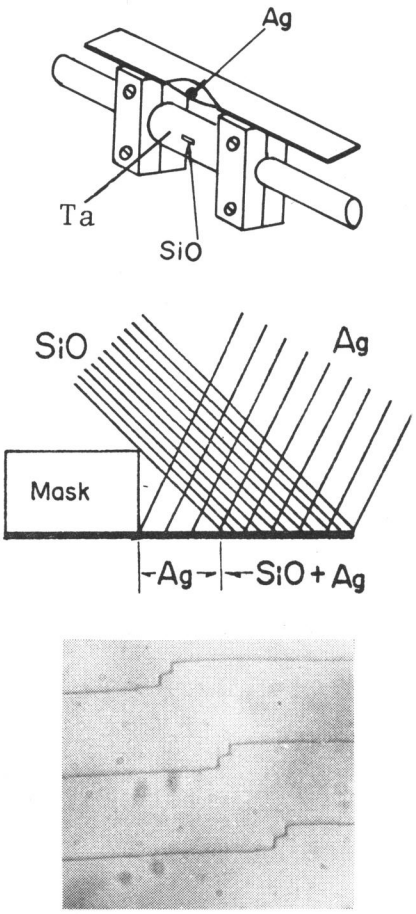
5－5－2　実験方法

Ag-SiOサーメット膜は同時蒸着法を用いて作成した．そのため蒸発源を2コ用意した．1つはTa箔を円筒状にしたものでSiO用，他の1つはTa箔をボート状にしたものでAg用である．この2つを図5－23（a）のように2（cm）離すとともに基板より20（cm）離して置いた．蒸着中の真空度は2×10^{-5}（Torr）であった．蒸着速度は蒸発源温度を変えることによって調節し10～20（Å/sec）の範囲内で実験した．膜の組成は，図5－23（b）に示すmaskを用いてできた図5-23（c）の干渉縞から，$d_{Ag+SiO}=d_{Ag}+d_{SiO}$と仮定しバルクの密度$\rho_{Ag}=10.7$　およ

び $\rho_{SiO}=2.0$[70] を用い，mol％で表わした．応力の測定方法はSiOの場合と同様であった．また基板にはガラスを用いた．電子顕微鏡で膜の構造を観察したが，この時はカーボン膜上に作成した膜を調べた．

5－5－3　実験結果

図5－24は蒸着中の内部応力の膜厚依存および膜を大気に触れさせた時の経時変化を示している．ここで点線は真空中で膜を放置して得られた平衡値を示している．ベルジャー内にリークバルブより空気を徐々に入れた時にみられる撓みから求めた内部応力が“air in”後の曲線である．100％Ag，および100％SiO膜の結果も比較のため記入してある．Ag-SiO膜の内部応力変化にみられる特徴を要約すれば次のようになる．



(a) 蒸発源

(b) マスクを用いた2元蒸着膜の膜厚決定法

(c) 膜組成を反映した干渉縞

図5－23　Ag-SiOサーメット膜の作成法

(1)　100％Ag膜にみられるうすい膜厚領域でのピークは数mol％の微量のSiOの混入によってうすい膜厚側に移行しその値は大きくなる．またブロードな第2のピークが出現する．

(2)　30～60mol％SiOの膜は膜厚と共に生じる圧縮応力値にdipが現われる．また空気導入によって内部応力の回復がみられる．

(3) 24mol％SiO膜はほぼ100％SiO膜と同じ傾向の内部応力曲線を示す．

図5－25は蒸着後真空中に放置して平衡に達した内部応力値と空気をペルジャー内に入れて平衡に達した内部応力値とを組成に対して調べたものである．得られた結果は図に示したように4つの領域に大別される．領域Ⅰでは，わずかにSiOが混入すると内部応力値は100％Agの2～3倍になる．しかし数mol％以上混入すると内部応力は急激に圧縮応力側に移りはじめる．空気導入後の変化は5mol％以下のSiO膜ではほとんど認められない．領域Ⅱでは真空中での内部応力値はほぼ一定となる．しかし空気を導入すると組成比によっては大きな内部応力の回復がある．さらにこの領域の膜に限って，いったん空気に触れさせた膜を再び真空中へ戻すと基板の撓みに興味のある現象が現れる．図5－26はその現象を示したものである．領域Ⅲでは真空中，空気導入ともに内部応力値のバラツキがいちじるしい．領域ⅣではSiOに微量のAgが

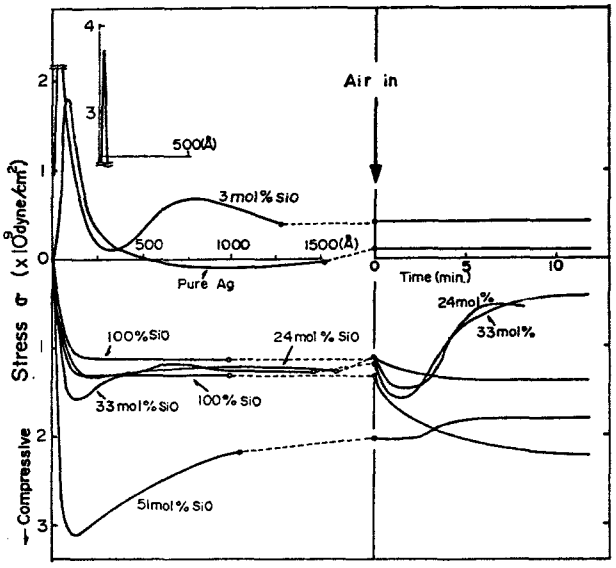


図5－24　Ag－SiOサーメット膜の内部応力変化

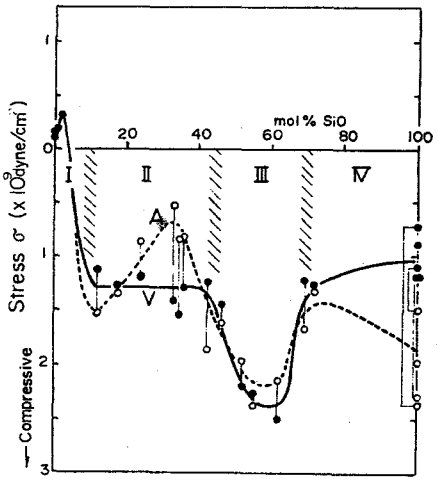


図5－25　Ag－SiOサーメット膜の内部応力の組成に対する変化，膜厚は1500Å，•印；蒸着終了後真空中に放置した時の平衡値，○印；蒸着終了後膜を大気に触れさせた時の平衡値

混っても領域Ｉほど急激な変化は見られない，しかし真空中の内部応力値よりも空気導入による内部応力値の方が Ag 混入による影響を受けやすい．

５－５－４　内部応力の発生機構

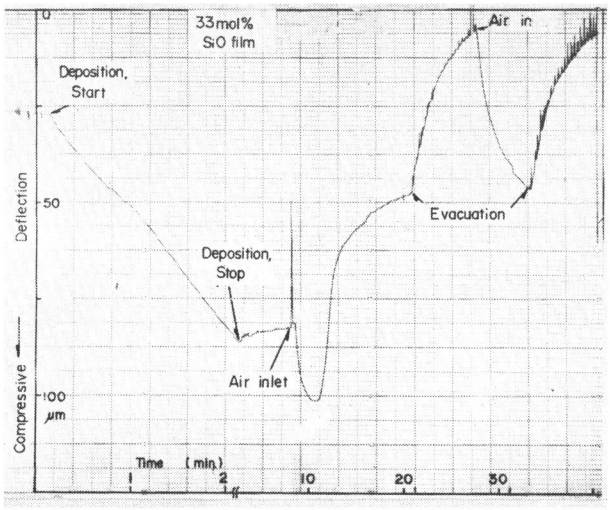


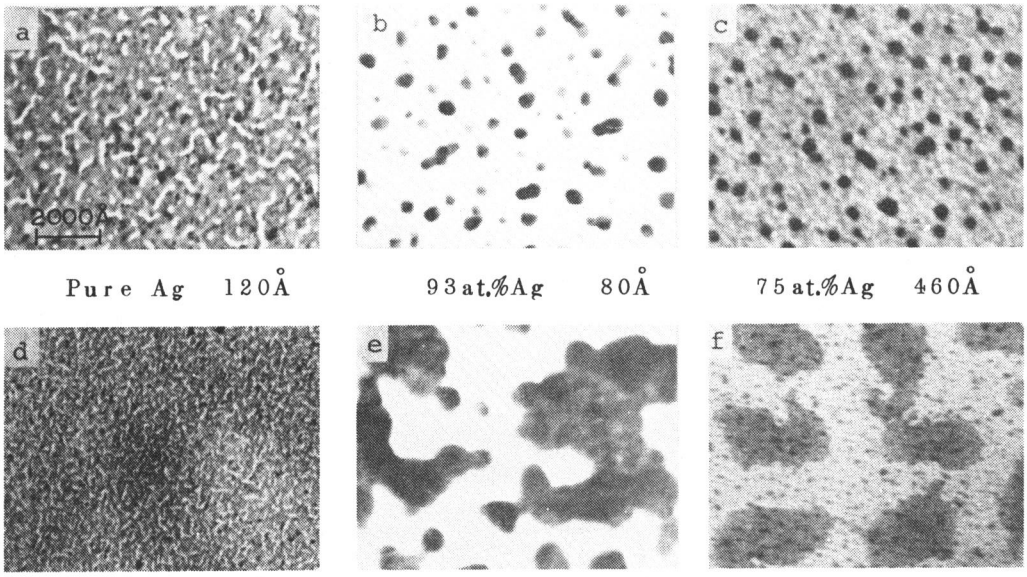
図５－２６　Ag－３３mol％ＳｉＯ膜の蒸着中，蒸着後のガラス基板の撓み変化．蒸着終了後，膜を空気に触れさせると（ａｉｒ　ｉｎ）撓みは大きく回復するが再び膜を真空中に戻すと（ｅｖａｃｕａｔｉｏｎ）さらに撓みは回復する．ところがもう一度空気に触れさせると（ａｉｒ　ｉｎ）撓みはほぼ元に戻る

得られた内部応力の振舞を説明するため膜を電子顕微鏡で観察した．主として膜の成長と内部応力の関係を調べることを目的としたため薄い段階の膜を対象にした．図５－２７に多くの観察例のうちの一部を示す．以下膜写真を参考にしつつ内部応力の発生を考察する．

領域Ｉ

ＳｉＯをわずかに（～3mol％）含む膜はAg膜と同じ膜成長様式，つまり“核形成→島の結合成長→連続膜”を示した．写真（a）と（d）はそれぞれAg膜と3mol％ＳｉＯ膜に相当し，丁度内部応力が引張応力側で最大となる膜厚で撮ったものである．両方ともほぼ同じ膜成長段階であるといえるが，写真（d）の方が（a）に比べて小さな結晶粒からなっている．これから微量のＳｉＯが膜成長初期に核形成サイトの働きをしたため核密度が増大し膜成長が早くなった結果，薄い膜厚で大きな引張応力を示すようになったと思われる．これはAg以外のAuやCu膜ですでに示した傾向と一致している．写真（b），（c）はＳｉＯをほぼ7mol％含む膜に相当する．Agが著しく凝集し孤立しているが，この膜は蒸着の初期から引張応力を示して

いない．



Pure Ag　120Å　　93at.%Ag　80Å　　75at.%Ag　460Å

97at.%Ag　55Å　　93at.%Ag　300Å　　50at.%Ag　450Å

図5－27　種々な組成のAg－SiOサーメット膜の電子顕微鏡写真

領域Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ

SiOに微量のAgが混った領域Ⅳでは，膜を可視光に触れさせると褐色に着色するのが認められたが，電子顕微鏡でみる限り透明でSiO膜と区別がつかなかった．これはAgが原子あるいは小さな集合体としてSiO膜中に散在していることを示唆している．Agの量が増しⅢあるいはⅡの領域になると膜中には電子顕微鏡で十分認められるAgの集合体が現れた．写真（c）と（f）はそれぞれAg 75 at.%および50 at.%の膜を示す．内部応力の振舞をみると圧縮応力はAgの量と共に大きくなり50 at.% Agの膜付近で最大の応力を示している．しかしこの付近の膜には（f）にみられるようにflake状のAgが目立つようになる．これは散在していたAgが集合し始めた現象と解釈される．Agの混在量がさらにふえると圧縮応力が緩和されていることからもこの現象が理解できよう．Agが75 at %になると膜中のAgのflakeが膜全体に拡がり圧縮応力はかなり減少していることがわかる．さらにこの膜中には大きさが300～500Å前後の粒状のAgが散

在しているのが写真からわかる．この粒状の Ag は膜が最初に空気に触れた時に形成された可能性がある．何故なら，この領域の膜が図５－２６のサイクリックな内部応力変化を必ず示す．しかもこのサイクリックな変化をガスの種類についてみると最も顕著な変化を起こさせるのは調べた範囲内では空気であって，その他の O_2，N_2，Ar などはほとんど影響力がないことがわかった（図5－28）．このことは空気中の水蒸気がそのサックリック現象の原因であることを示している．膜中にできた void や capillary に水蒸気が入りこんでいったん膜は膨張するが，再び真空排気されることによって膜が元にもどる現象にほかならない．図５－２６から最初に膜を空気に触れさせた時に内部応力が急激に緩和される方向（引張応力側）に移行するのが認められるが，これは膜中に一様に散在した Ag 原子あるいは小さな集合体が動き，大きな３００～５００Å の粒状の Ag の集合体になり，この時に発生した引張応力が原因と考えられよう．

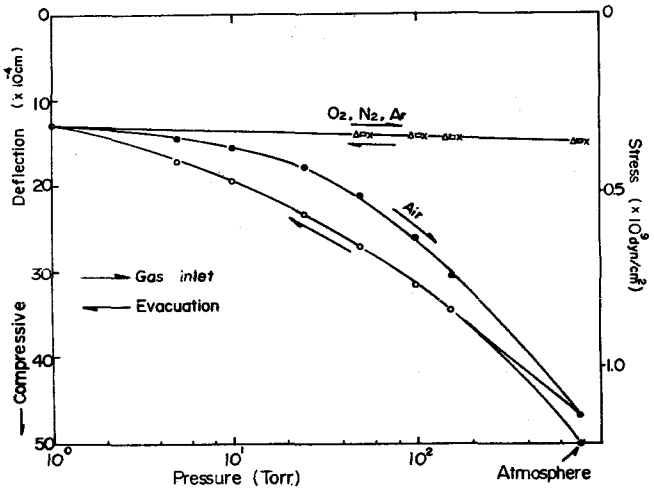


図５－２８　Ag－33mol％ＳｉO膜の内部応力におよぼす種々のガスの影響

void や capillary は，したがってこの Ag の集合過程で形成されたと思われる．SiO膜の圧縮応力は膜が空気に触れるとさらに増大することはすでに述べたが，微量の Ag が混ざる段階（～50at％）では Ag の量とともにこの傾向は弱くなっている．これは膜が空気に触れた時に起こる Ag の凝集が Ag の量とともに増加することを考えれば納得がいく．

５－５－５　結　　言

以上のことから内部応力発生について次のように要約することができる．

Agに対する微量のSiOは核密度を増大させ，膜がうすい膜厚段階　より大きな引張応力を示す原因となる．厚い膜厚領域では数mol％のSiOを含めば膜は圧縮応力を示すようになる．いっぽうSiO膜に微量のAgが混ると，Agは膜中に一様に分散し圧縮応力を増大させる．Agの混入量が増加するにつれて膜の圧縮応力はさらに増大するが，膜中に分散していたAgが凝集しこれによる引張応力が発生し始めるため40～50at％Ag膜で圧縮応力の増大はとまる．SiO膜でAgが凝集すると多くのvoidやcapillaryが膜中に残され，これが水蒸気を吸収する源となっている．

以上のことからSiO膜にAgを不純物として混入させて行くと圧縮応力が増大すると結論できる．Ag膜に対するSiOの効果は，Ag膜の成長を著しく異ったものにする．このため不純物の効果のみを分離して論ずることはこの段階ではできない．

第6章　スパッタ膜の内部応力

6－1　緒　　言

5章で述べたように金属蒸着膜内にはほとんどの場合引張応力が残留するが，その発生機構についてなお不明な点が多い．

他方，スパッタ膜については近年応用研究が非常に盛んになってきた結果膜の電気的性質などに関する報告は多いが，膜の耐久性を左右する内部応力についてまだ系統的な研究はなされていない．Stuart[71]は3極スパッタリングによって作製された金属膜の内部応力を撓み法で調べ，蒸着膜とちがい膜内には圧縮応力が残留することを報告した．またPetroff[72]らは高周波スパッタ膜について調べやはり圧縮応力が生じるが，スパッタ条件によって応力値に差が出ることを指摘した．

スパッタ現象そのものが複雑なため，これまでスパッタ膜の基礎的研究が蒸着膜に比べて少なく，したがって蒸着膜ほどよくわかっていない．スパッタリングによる膜形成を蒸着膜の場合と比較して明らかに異なる点を基板側からながめると，スパッタ膜形成時，常に基板に高エネルギーを持ったターゲット原子，散乱希ガス原子，そしてプラズマからのイオンが入射している．これらの粒子が膜形成にどのように関係するかがスパッタ膜の内部応力を追求する上で重要な手がかりになると考えられる．また逆に蒸着膜の内部応力の原因を明らかにする手がかりともなることが期待される．

本章では低圧プラズマパッタリング法による金属膜の内部応力を膜厚の関数として調べ，[73～76]蒸着膜の結果と比較するとともにスパッタ膜中の応力発生機構について考察する．[77]

6－2　実験方法

3章で述べた撓み検出装置をスパッタ装置の中に組み込みスパッタリング中も連続的に撓み変化が測定できるようにした．図6－1はベルジャー内の様子を示す．図のようにスパッタ原子が付着する基板の部分を残して検出装置をほぼ完全

にプラズマから遮蔽する必要があった．もしこの遮蔽が不充分であるとプラズマの発生とともに撓み測定が著しく妨害される．

ターゲットには直径50(mm)で純度99.9%のAg，Au，Cu，Fe，Niおよび99.8%のW，MoおよびTaを使った．Ag，Au，Cuは蒸着膜の結果と比較検討するために，またMo，Taは高融点でしかも化学的に活性な金属であることからガスとの相互作用が内部応力とどのような関係にあるかを調べるために，またFeおよびNiは磁性体で互いに異なる磁気歪み効果をもつことから内部応力への磁界の影響を調べる目的でそれぞれ選んだ．

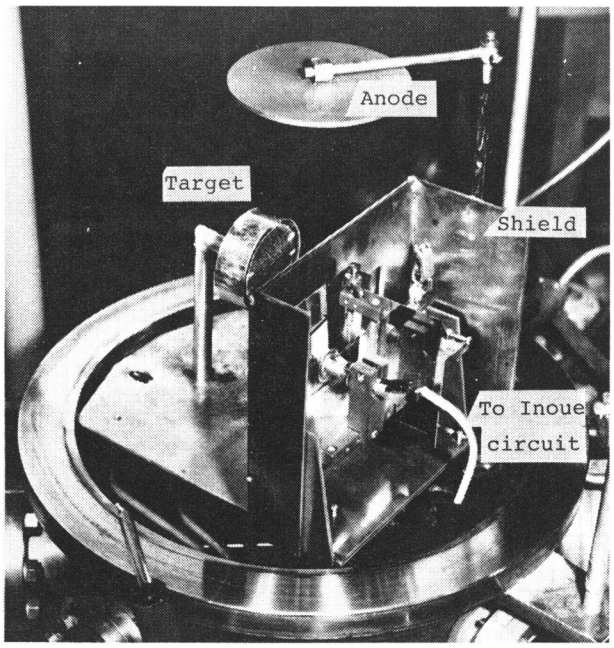


図6－1　スパッタ膜の応力を測定する時のベルジャー内部

スパッタ系内を液体窒素トラップ，チタンサブリメーションポンプおよび拡散ポンプの排気システムで5～7×10^{-7}(Torr)まで排気後，Arガス(純度99.99%)を6×10^{-4}(Torr)まで導入し，ターゲット電圧－1(kV)でスパッタを開始した．常にプレスパッタを一定時間行った後に基板上へ膜を付着させた．プレスパッタ後の生成膜の構造は電子回折法で調べる限りターゲット金属そのものを示した．応力測定用基板には厚さ0.015(cm)前後のガラス板を幅0.6(cm)，長さ6(cm)の短冊状にしたものを使った．膜厚はくり返えし反射干渉法および水晶式膜厚計で計った．撓みの較正はスパッタ前と終了後の2回行った．

6－3　実験結果および考察

6－3－1　撓み変化

図6－2にスパッタリング中および終了後の撓みの連続測定の代表例を示す．撓み量から応力－膜厚曲線を求める場合，観察される撓みが常に内部応力を反映しているかどうか検討しなければならないことはすでに4章で述べた．スパッタ膜の場合，内部応力以外の因子として考えられるのは蒸着膜の場合と同様，基板の表裏の温度差とバイメタル効果であるが，スパッタ粒子が，蒸発粒子に比べて10倍以上の運動エネルギーをもつことから，この粒子の衝突の効果も予想される．Stuartら[38]によるスパッタ粒子の速度を参照して粒子の衝突によるガラス基板の撓みを求めてみると図6－3のようになる．蒸発粒子と比較するとAgの場合で約4倍の差がみとめられる．

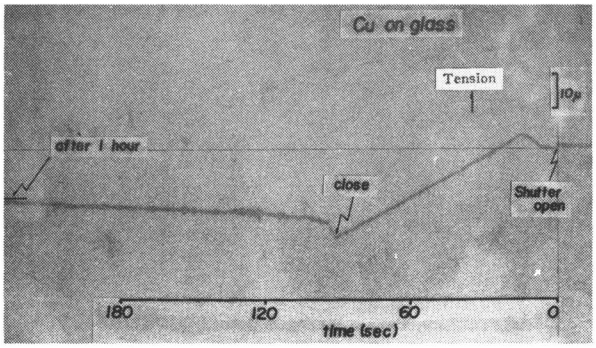


図6－2(a)　スパッタ中およびスパッタ終了後の撓み変化の実測例
付着速度，R＝3.8 Å／sec

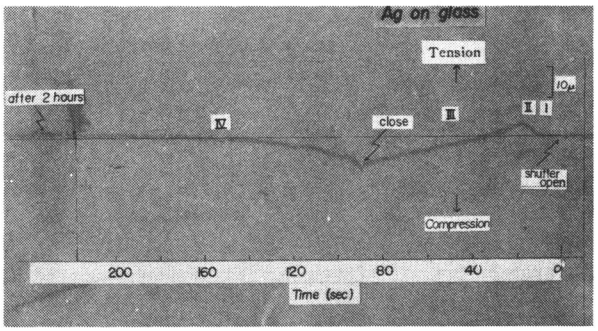


図6－2(b)　スパッタ中（I，II，III）およびスパッタ終了後（IV）の撓み変化の実測例
付着速度　R＝5.2 Å／sec

ここで蒸着膜の場合と同様，撓みへの内部応力以外の因子の影響を検討する必要があろう．Ag，CuおよびAuのスパッタ中と終了後の撓み変化を模式的に書けば図6－4となる．これをいまI，II，III，IVの4つの領域に分けて考える．先づI，

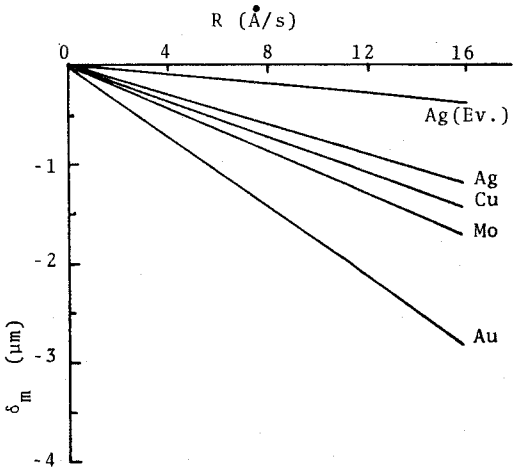


図6－3　スパッタ粒子の衝突によるガラス基板（厚さ0.0015cm）の撓み

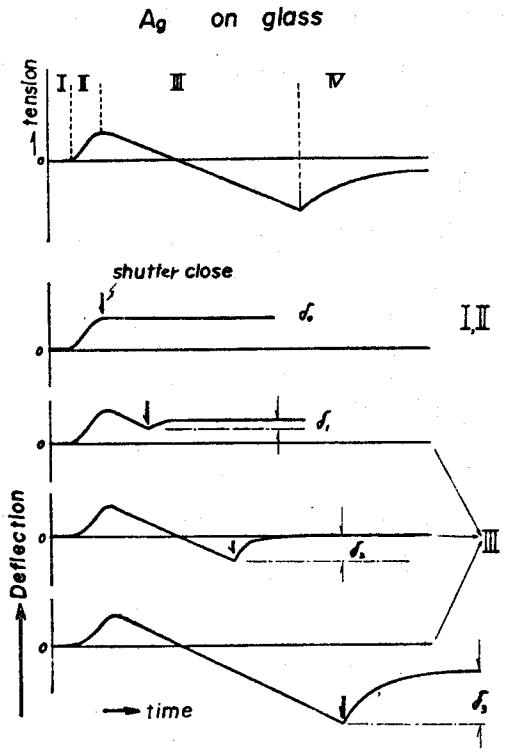


図6－4　観察されたガラス基板の撓み変化の模式図
I，II，III領域；スパッタ中
IV　　領域；スパッタ終了後

IIの，膜厚で表せば0～150Åに相当する領域では撓みは常に引張方向で，しかもこの領域内でスパッタを止めるとその後時間が経過しても検出し得る変化は認められなかった．これは撓み検出装置のスパッタ中の感度が1（μm）程度のため，スパッタ粒子の衝突による撓みは実験誤差内，また，（4—7)式の熱効果による第2，第3項もその寄与があっても誤差内と考えてよいことを示している．いいかえればスパッタ膜の場合，この領域内で検出される撓み変化は直接膜内の内部応力変化を示すと考えてよい．領域IIIでは圧縮応力方向に直線的に撓むがスパッタを中止すると撓みの回復過程（領域IV）がみられ，しかも膜厚が厚い場合ほど回復量が大きいことがわかった．これは蒸着膜の時と同様でバイメタル効果を暗示している．実験的にAgスパッタ膜についてスパッタ中のガラス基板の温度変化を，基板の裏側に直接0.2（mm$^{\phi}$）のC－C熱電対を接着して，撓み変化と同時に測定し，温度上昇と撓みの関係を検討した．表6－1はその結果を示す．基板温度から予想されるバイメタル効果による撓み量と観測される回復量とがほ

表6－1　Agスパッタ中のガラス基板の温度上昇，撓みの回復量（obs.）および基板温度から期待されるバイメタル効果による撓み（cal.）

Sample NO.	Thickness	Temperature rise	Deflection(Obs.)	Deflection(Cal.)*
1	300 Å	31℃	2.2 μm	3.2 μm
2	620	37	10	8.3
3	930	40	16	13
4	1230	43	24	20
5	1530	47	32	28

＊ 4章（4－5）式を用いた．

ほ一致することがわかる．

6－3－2　内部応力と膜厚の関係

撓み量から膜内の内部応力を求める場合，図6－4に示したようにⅠ，Ⅱの領域ではスパッタ中にみられる撓み量から直接求め，Ⅲの領域については前述のバイメタル効果を考慮して求めた．図6－5はAg，Cu，Au膜の結果を示す．図からAg膜では150Å付近で引張応力が最大となった後内部応力は膜厚と共に減少し約400Åを境に，それ以上の膜厚で内部応力は多少ばらつくがほぼ1×10^8（dyn/cm^2）の圧縮応力を示すことがわかる．またAu膜とCu膜の結果をみるとAg膜と同様の傾向を示すが，内部応力値はAg膜より大きい．図6－6はFe膜の全応力（S）および内部応力を示す．膜厚の薄いところ（～30Å）

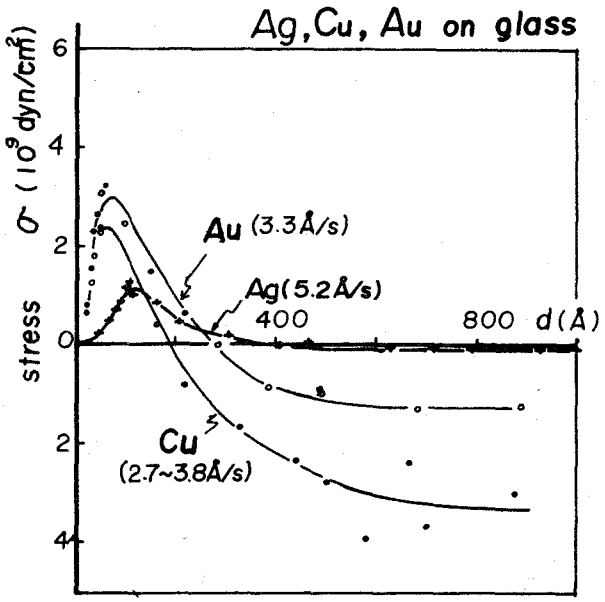


図6－5　スパッタ膜中の内部応力の膜厚依存

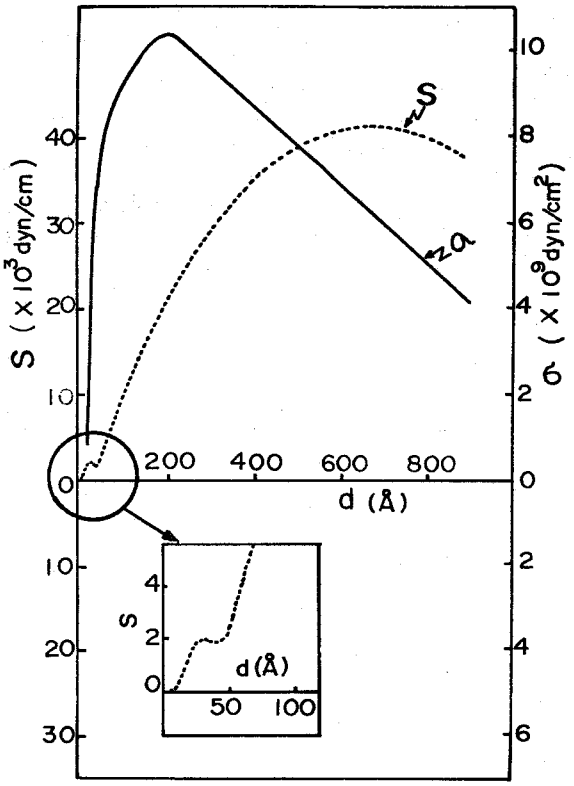


図6－6　F_e スパッタ膜の内部応力(σ)
と全応力(S)の膜厚依存
付着速度　R＝1.1 Å/sec

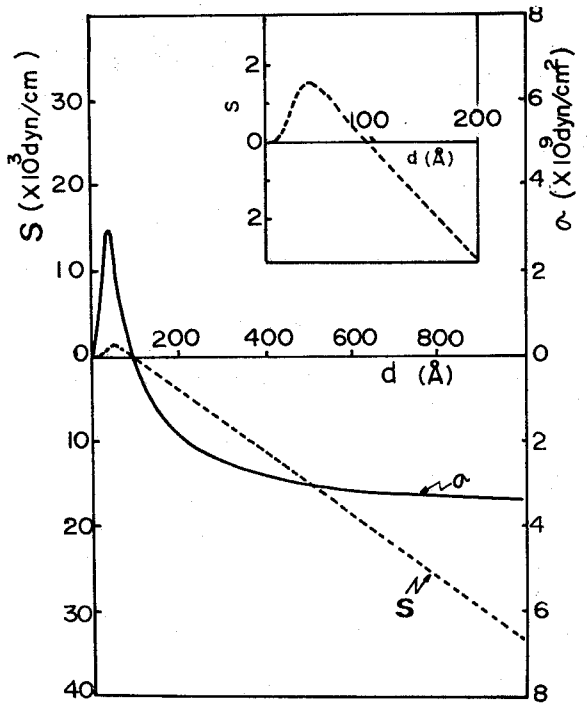


図6－7　N_i スパッタ膜の内部応力(σ)
と全応力(S)の膜厚依存
付着速度　R＝1.3 Å/sec

でSが引張方向で極大値を示すことは他のNi, W, Ta, Mo などの金属と同様であるが，膜厚が増すにつれてSは再び引張方向に増加し膜厚600Å 付近で最大値を示す．この現象は本実験の範囲内では Fe 以外ではみられなかった．Ni, Ta, Wの結果を図6－7，6－8，6－9にまたMoの結果を図6－12に示すが，Feのような傾向のないことがわかる．Fe, Ni が共に強磁性体でしかもお互いに磁気異方性が反対である．スパッタ装置には電磁コイルが付いており（ベルジャー中心で100gauss）これによる影響が考えられる．このことについては後節で若干触れることにする．

6－3－3　応力発生機構

スパッタ膜の撓みの傾向を蒸着膜（図5－2）と比べると，薄い膜厚領域では非常によく似ている．具体的

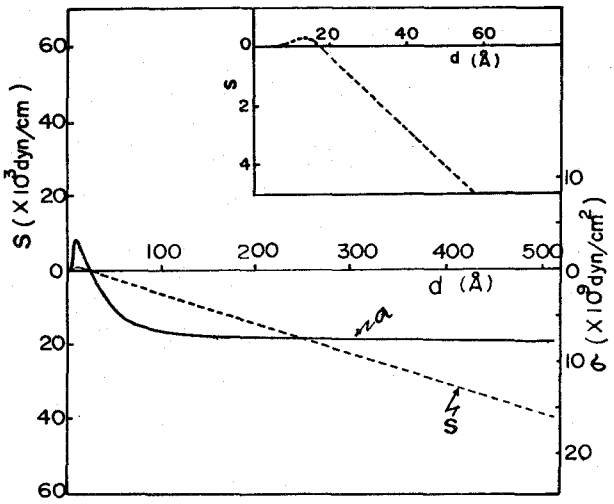


図6－8　Taスパッタ膜の内部応力（σ）と全応力（S）の膜厚依存．付着速度　R＝0.86Å/sec

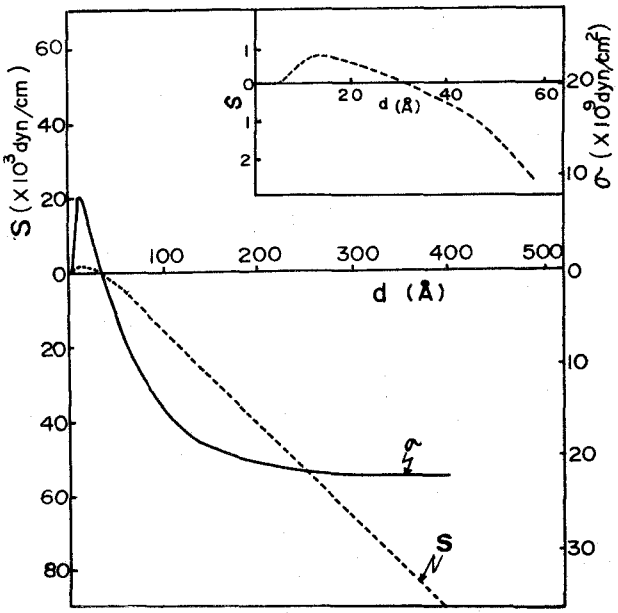


図6－9　Wスパッタ膜の内部応力（σ）と全応力（S）の膜厚依存．付着速度　R＝0.56Å/sec

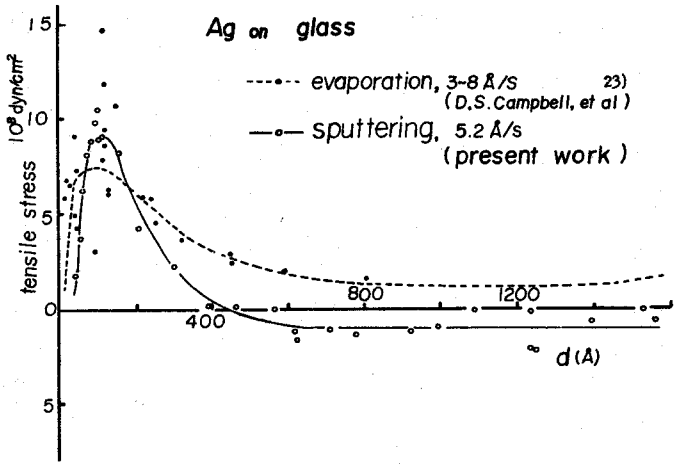


図６－１０　スパッタ膜と蒸着膜の内部応力の比較

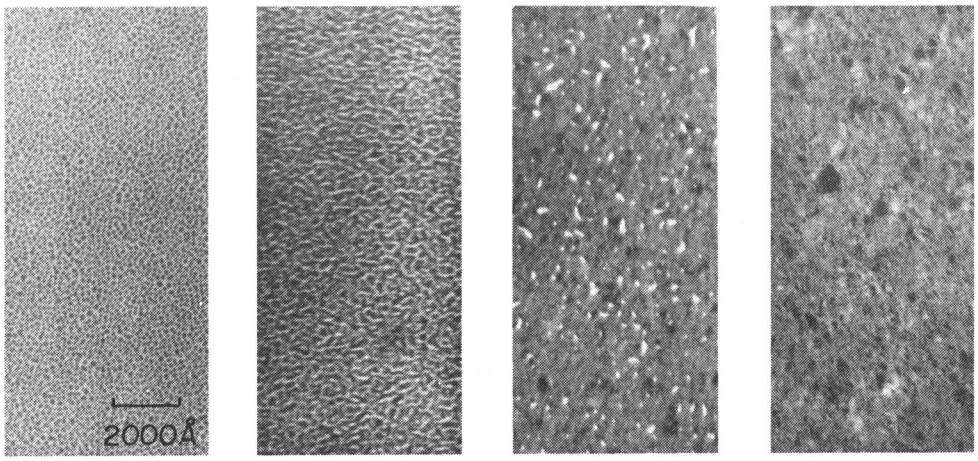
にAg膜について，付着速度がほぼ等しい場合について内部応力値を比較して図示すると図６－１０のようになる．ここで蒸着膜の結果についてはCampbellら[23]のものを引用した．図から～２００Å付近まで内部応力値に差がそれほど認められないが３００Å を過ぎると圧縮方向への応力がスパッタ膜の方で優勢となり結局残留応力として蒸着膜では引張応力が，またスパッタ膜では圧縮応力が残る．これは先のSiO，サーメット膜でもみられた傾向であって，スパッタ膜にも圧縮応力を生ぜしめるような積極的な原因があると考えられる．そこでスパッタ膜の内部応力発生の原因について，薄い膜厚領域と厚い膜厚領域にわけて考えてみる．

(1)　薄い膜厚領域

蒸着膜での説明が当てはまると考えられるので，カーボン膜上で内部応力と膜成長とを対応づけることを試みた．その結果やはり連続膜になるまで内部応力が増加し続けていることがわかった．図６－１１は膜厚２５～１５０ÅのAgスパッタ膜の電子顕微鏡写真である．Ag以外の膜についても，スパッタ初期に引張方向への内部応力を示すものについては蒸着膜と同様の内部応力発生機構があてはまると考えられる．

(2)　連続膜領域

表６－２は特定の膜厚（連続膜となった後の膜）における内部応力値を蒸着膜の場



25Å　　75Å　　105Å　　150Å

Ag on carbon film.

図６－１１　カーボン膜上におけるAgスパッタ膜の成長

表６－２　連続膜となった膜厚での内部応力の比較
C ： 圧縮応力，　T ： 引張応力

Metals	Sputtered films		Evaporated films*	
Ag	1×10^8 dyn/cm^2	(C)	1×10^8 dyn/cm^2	(T)
Cu	25×10^8	(C)	1.5×10^8	(T)
Au	6×10^8	(C)	25×10^8	(T)
Ni	23×10^8	(C)	85×10^8	(T)
Fe	100×10^8	(T)	115×10^8	(T)
Ta	66×10^8	(C)		
W	216×10^8	(C)		
Mo	130×10^8	(C)	110×10^8	(T)

*　from reference (11)

合と比較したものである．これから明らかなようにFe膜以外のスパッタ膜はすべて圧縮応力，それに対応する蒸着膜はすべて引張応力を示している．また引張

応力値が大きい金属ほどそのスパッタ膜は大きな圧縮応力を示している．

スパッタリングの場合，蒸着時と異なり基板上への粒子としてターゲット原子以外に散乱高エネルギー希ガス原子，残留ガス分子そしてプラズマからのガスイオンなどが考えられ，これらが内部応力に影響をおよぼす可能性がある．膜中にガスが吸蔵されると膜が膨張し圧縮応力方向の撓みを生むことはSiOの場合でも論じたとおりである．これを具体的に調べるためにAr－N_2 混合ガス中でMoをスパッタした．後章で詳しく取り扱うが，MoをAr－N_2 混合ガス中でスパッタするとガラス基板上に付着した膜はN_2量によりMo（bcc）→ Mo＋γ-Mo_2N（fcc）→ γ-Mo_2Nと変わり，しかもこのγ-Mo_2N 膜は窒素分圧が4×10^{-5}（Torr）から6×10^{-4}（Torr）の広い範囲で得られる．[78,79] またこの窒化膜の付着機構は常に基板上でのMo原子と窒素原子あるいは分子との反応による．[80] 従って窒素分圧による結晶構造変化に伴う内部応力変化，そして内部応力変化と格子定数の関係を調べれば，スパッタ中の粒子の内部応力への影響がわかる．図6－12（a～c）は代表的な3種類の結晶構造を示す膜の膜厚に対する内部応力変化である．図6－12（a)は窒素分圧が～10^{-7}（Torr）で膜がbcc構造を示す場合であって，これは前述のスパッタ膜と同様うすい膜厚段階で，“島状成長”の特徴である引張応力が発生し，厚膜段階では圧縮応力が生じている．ところが，窒素分圧

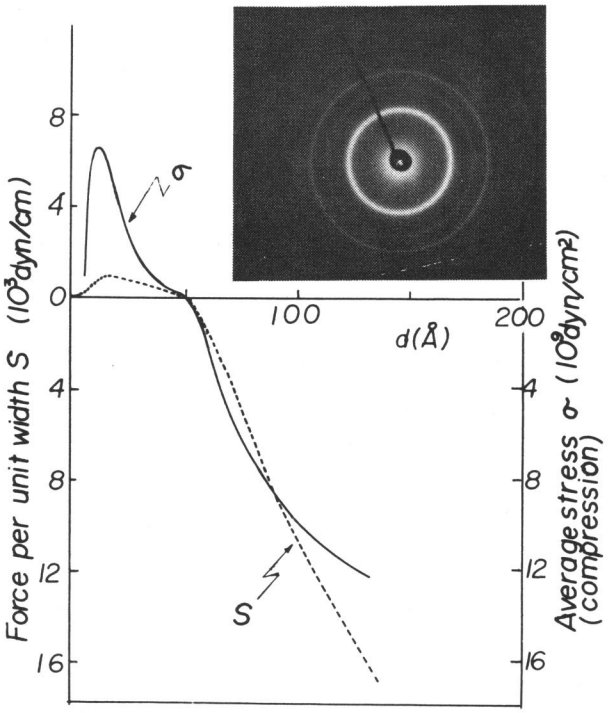


図6－12 (a) 窒素分圧9×10^{-7} Torrにおけるスパッタ膜の内部応力σと全応力Sの膜厚依存．写真は膜の回折像でbcc構造であることを示す

が4×10^{-5}（Torr）以上で膜がｆｃｃのγ-Mo_2Nになると図6－12（c）のように膜成長の初期から圧縮応力が発生する．これはγ-Mo_2N膜が形成される際，スパッタされたMo原子とN原子あるいはN_2分子とが直接基板上で反応することに対応づく．ｂｃｃとｆｃｃとが混在した3×10^{-5}（Torr）では図6－12（b）に示すように薄い膜厚ではｂｃｃ特有の引張応力だが，厚い膜領域では圧縮応力である．この圧縮応力値はｂｃｃあるいはｆｃｃ単独膜より小さい．図6－13（a）（b）は連続膜になっている130Åの膜の内部応力とその膜の格子定数を対応させた結果を示している．ブロードな電子回折像を示す1×10^{-5}～3×10^{-5}（Torr）の窒素分圧については格子定数は示してない．これをみると内部応力値は格子定数に伴って変わっていることがわかる．つまり格子定数が増せば圧縮応力値は大きく，またその逆もいえる．ここで10^{-7}（Torr）台のMo膜について，そのbulkの格子定数$a_0=3.146$Å，Young率$E_f=34.0\times10^{11}$（dyn/cm^2），Poisson比，$\nu=0.3$を使って応力を計算すれば$\sigma\doteqdot1\times10^{10}$（dyn/cm^2）となる．これは図6－13（a）の値にほぼ一致する．このことは圧縮応力が格子の膨張によりもたらされていることを示している．

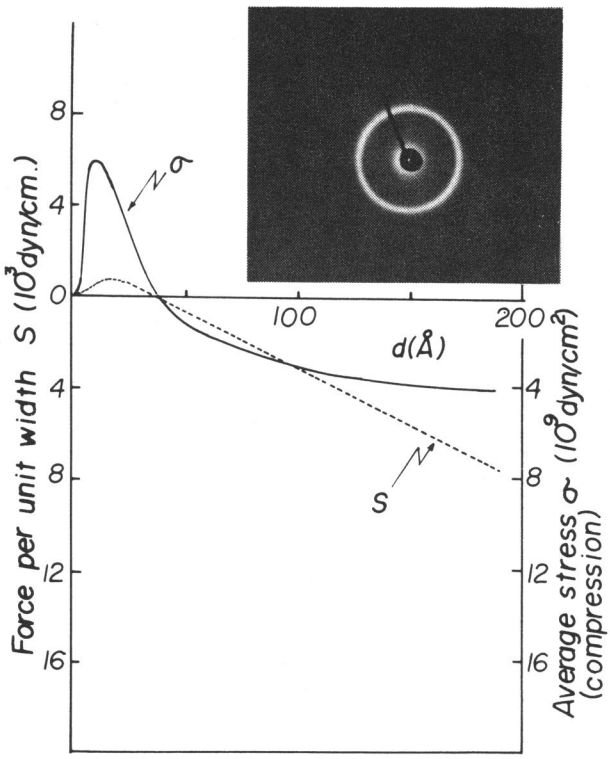


図6－12（b）窒素分圧が3×10^{-5} Torrにおけるスパッタ膜の内部応力σと全応力Sの膜厚依存，写真は膜の回折像でbccとfccとが混在していることを示す

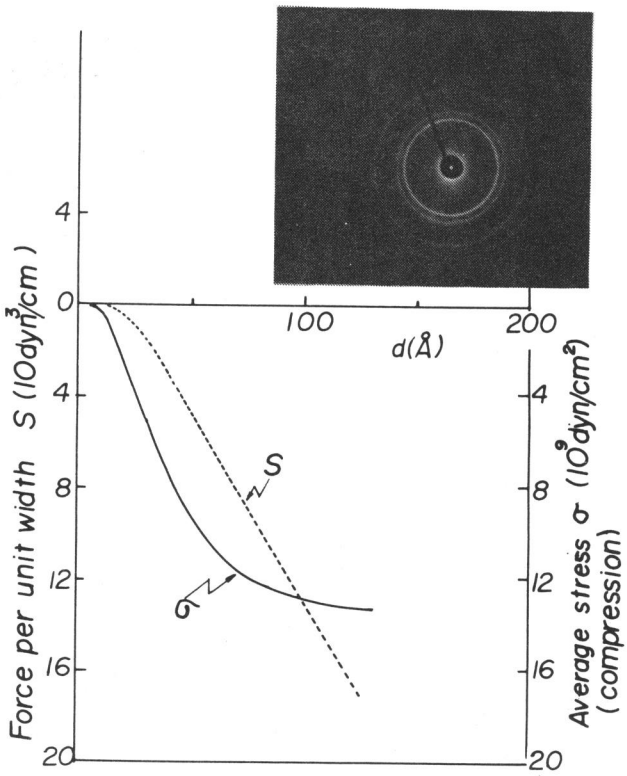


図６－１２(c)　窒素分圧２×１０$^{-4}$ Torrでのスパッタ膜の内部応力σと全応力Ｓの膜厚依存。写真は膜の回折像でｆｃｃ構造であることを示す

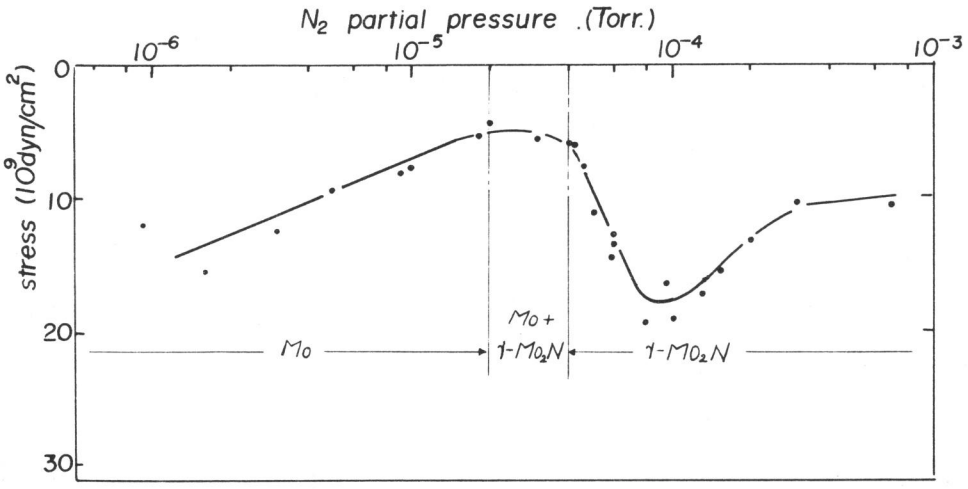


図６－１３(a)　窒素分圧に伴う内部応力と膜の構造。膜厚；１３０Å

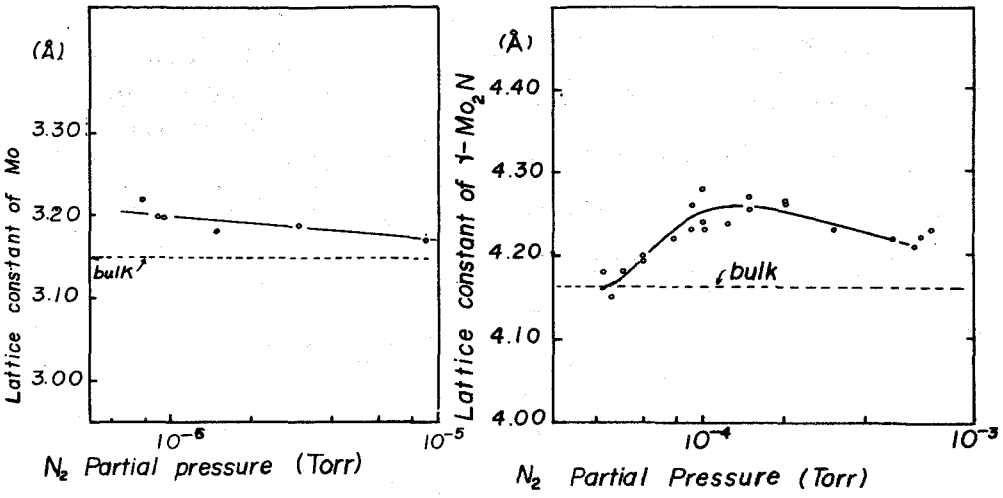


図６－１３(b)　窒素分圧に伴う膜の格子定数変化
左図はｂｃｃ膜，右図はｆｃｃ膜の格子定数を示す

以上のことから基板上での窒化反応が，また格子の膨張が圧縮応力の原因となっていることがわかる．格子の膨張とスパッタ中の粒子の関係について次のように推測される．

希ガスイオンがターゲットに衝突した際，非常に高い確率で中性化が起きる．[81] この中性原子のエネルギーは，入射イオンとターゲット原子との２体弾性衝突モデルから次式より与えられる．[82]

$$E/E_0 = (1+\alpha)^{-2}\left[\cos\theta + \sqrt{\alpha^2 - \sin^2\theta}\right]^2 \qquad 6\text{-}1$$

但し　$\alpha = M_2/M_1 > 1$

ここでE_0は入射イオンのエネルギー，M_2，M_1 はそれぞれターゲットおよび入射イオンの質量である．またθは散乱角である．後方散乱でθ＝１８０°とみなせば，$Ar^+ \rightarrow Mo$ の組み合せでは，$E/E_0 = 0.162$ となる．いまスパッタ中のターゲット電圧を－１(kV) とすれば１６２(eV) の中性Ar原子が基板上に飛来することになる．このエネルギー粒子はスパッタリング中膜内に取りこまれると考えねばならない．[83～86]　ここで，体心立方格子に異種原子が入るとした場合，その可能な位

置は図６－１４に示すごとくA，C，Eの八面体孔とB，Dの四面体孔である。[87] 格子を変形させることなしにこれらの位置に入り得る原子の半径を計算すると，格子定数をa_0とすれば，八面体孔では$r_0 = 0.067\,a_0$，四面体孔では$r_T = 0.126\,a_0$となる．いづれも原子と比較して非常に小さいことがわかる．したがってどちらの位置に異種原子が入った場合も格子は歪むことになる．実験結果をみるとMo 膜ができる場合でも窒素分圧が比較的高い9×10^{-6}（Torr）台では格子定数が少しbulk値に近づいている．これはAr より原子半径の小さなN原子が膜中に取り込まれる率が増したためと考えられる．また面心立方格子のγ－Mo_2Nについて，窒素分圧に伴う格子定数をみると，最初窒素分圧と共に急激に格子定数が増しているが，分圧が3×10^{-4}(Torr)で格子定数が最大となった後は若干減少の傾向を示す．γ－Mo_2Nの結晶構造はNaCl 型でありN原子が単位格子内の八面体孔中半数を占めている。[88]したがって残りの半数の八面体孔を先づ満たすようにN原子が入る．このため格子定数の最初の増加が引き起こされる．さらに窒素濃度が増せば次の相，δ－MoN が一部で形成し始める（しかし電子回折的にはその占める部分が少ないため現われない）．したがってそれ以上面心格子の膨張は進まない．図６－１５は調べたスパッタ膜の内部応力σとbulkの格子定数の関係を示す．これをみれば体心立方格子の金属と面心立方格子の金属で差があるばかりでなく，格子定数が大きな金属ほど圧縮応力

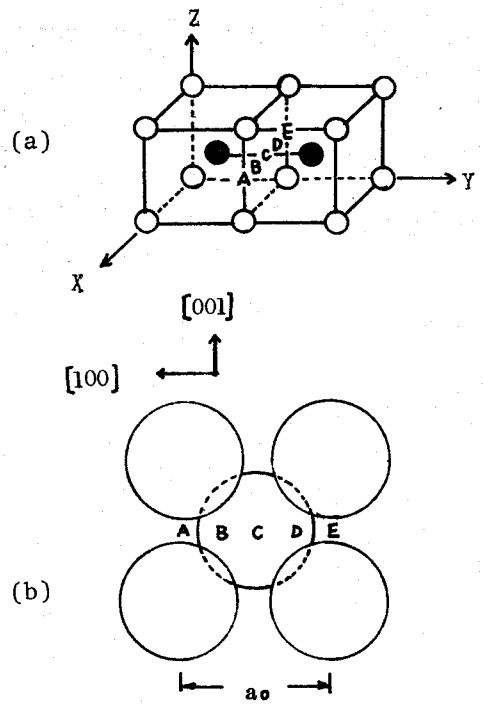


図６－１４　体心立方格子への異種原子の侵入位置
２コの体心格子を示し，A，C，E は八面孔位置をまたB，Dは四面体孔位置を表わしている．•は体心位置を示す
(a)図でA，B，C，D，E点を含む面をY軸の負方向から見たもの．a_0は格子定数である

値が小さくなっている．これは格子間に入る原子の大きさが一定（Ar原子を考えている）であれば，格子定数が大きい金属ほど歪みが小さくてすむことにほかならない．

調べた金属中でFe膜のみが引張応力を示すが，これについて磁歪が考えられる．Feは磁界中では磁界方向に伸びる性質がまたNiは縮む性質のあることが知られている．図6－16はスパッタ中の磁界と基板の幾何学的関係を示したものである．もしそのようなことがガラス基板上の膜中にも起きれば，図から明らかなように基板の長さ方向ではFe膜とNi膜で相反的で，Fe膜では伸びNi膜では縮むことが期待される．実験結果はこのことを反映しているように思われる．しかし結晶の異方性や多結晶である物質では磁歪は複雑となることが知られており，現段階ではまだ研究が必要である．

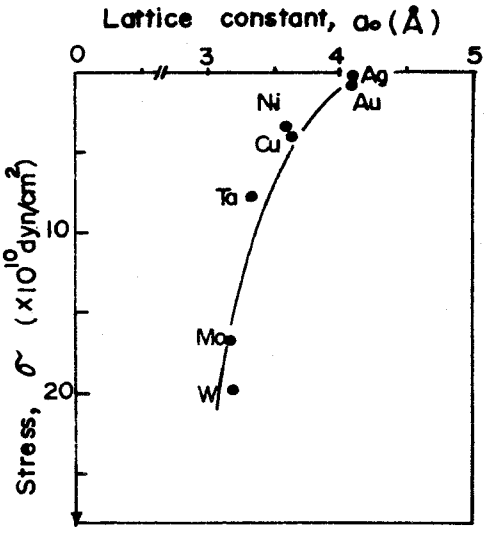


図6－15　観察された内部応力とバルクの格子定数の関係

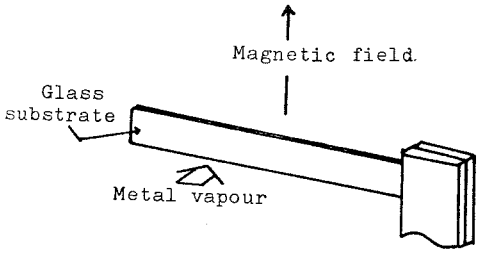


図6－16　基板と磁界の幾何学的関係

6－4　結　　言

金属スパッタ膜は，金属蒸着膜と同様，膜成長の初期に引張応力を示すが，厚膜になると圧縮応力を示すようになる．MoをAr－N_2混合ガス中でスパッタして得られる化合膜の内部応力と膜構造との対比から，膜に異種原子が埋め込まれることによって膜が膨張し圧縮応力が発生していると結論される．低圧プラズマス

パッタになると，希ガスイオンの平均自由行程は長くなり，ターゲットに衝突した希ガスイオンは高エネルギー中性原子となって反射され基板表面を打つようになる．この希ガスはスパッタ中膜内に打ち込まれるため，膜が膨張し圧縮応力を示すようになると考えねばならない．

第７章　スパッタ膜の付着機構と構造

７－１　緒　　言

６章でスパッタ膜と窒素ガスとの相互作用が，観察される内部応力値にどのような仕方で関係しているかに触れた．不活性ガス中に活性ガスを混入させたふん囲気でスパッタリングを行うと活性ガスの種類により酸化膜，窒化膜あるいは炭化膜などを容易に作製することができる．これは“反応性スパッタリング法”による膜作製法としてよく知られている．最近にいたるまでこの反応性スパッタリングのメカニズムが十分明らかにされず，このためスパッタリング薄膜に固有な性質に起因するものかどうかはっきりしない現象がいくつか存在した．例えばMo，Ta，Nb などのスパッタ膜がバルクでは存在しない結晶構造を示す場合があることが報告された．[89,90]

スパッタ膜の性質をコントロールするためには基礎的なことがらについての知識が必要である．特に反応性スパッタ膜については付着機構が，またスパッタ膜の膜形成過程に関する研究が望まれている．本章では前者の付着機構をMo-N_2系について調べる．この結果は内部応力の原因究明にもつながっていることは６章で述べた．また，我々は，Moスパッタ膜でしばしば見い出される異常構造をMoをスパッタして見い出した．[91] バルクのMoはｂｃｃ構造であるが，スパッタ膜は時々ｆｃｃ構造を示す．[92,93] このｆｃｃ構造膜が真にMo膜なのか，あるいは不純物構造なのか，を反応性スパッタリングの付着機構をもとに実験的に検討する．[94,95]

７－２　窒化モリブデン膜

７－２－１　実験方法

６章で述べたスパッタ装置のベルジャー内を図７－１のように改良して実験した．ターゲットの形状は内部応力を調べた時と同じで，使用したMoは純度99.98％であった．ターゲット電圧は常に－１（kV），イオン電流は３０（mA）であった．基板はターゲットから８（cm）のところにあり，温度は基板の背後につけたヒータ

により調節した．

ベルジャー内の残留ガス圧が 3×10^{-7}(Torr) になった後アルゴンガスと窒素ガスをそれぞれ別々に可変リークバルブからベルジャー内に入れ，全圧が 6×10^{-4} (Torr) になった状態でスパッタリングを開始した．基板には空気中劈開した NaCl (001) 面，蒸着カーボン膜そしてガラスを使った．生成膜構造とターゲット表面構造は電子回折法で調べた．

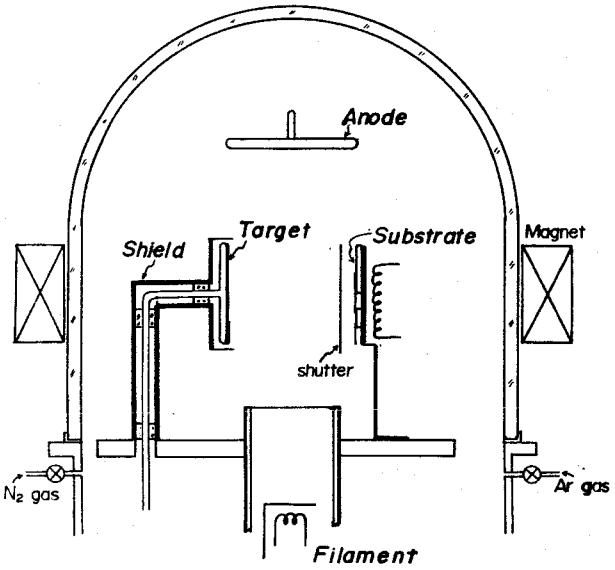


図7－1　ベルジャー内の模式図

7－2－2　実験結果

7－2－2－1　窒素分圧と膜構造の関係

アルゴンガスふん囲気中でカーボン膜上にスパッタした膜の電子回折像を図7－2 (a) に示す．この回折像の面間隔および強度をバルク Mo の結果と一緒に表7－1に示すが，両者がよく一致しているといえる．そこで窒素分圧が膜構造におよぼす影響を調べた．図7－2 (d) は得られた膜の回折写真のマイクロフォトメータ曲線である．これは窒素分圧の増加にともなって膜構造がb c c からf c cそしてhex.に変わることを示している．図7－2 (b), (c) はそれぞれ代

表7－1　Arガスふん囲気中でカーボン膜上に形成したbcc膜の格子面間隔(d)とバルクMoの格子面間隔のデータの比較

hkl	Present experiment		Molybdenum[96]	
	d(Å)	intensity	d(Å)	intensity
110	2.22	100	2.225	100
200	1.58	22	1.574	21
211	1.29	57	1.285	39
220	1.12	7	1.1127	11
310	1.00	17	0.9952	17
222	0.917	5	0.9085	7
321	0.848	9	0.8411	26

表的なfcc および hex. 構造の回折像である．このfcc 膜はバルクのデータから γ－Mo_2N と同定できたが，窒素分圧が 10^{-5} (Torr) から 10^{-4} (Torr) の広い範囲で得られた．またこの膜の格子定数は図7－3のように変わった．これからバルクの格子定数をもつfcc スパッタ膜は窒素分圧が 5×10^{-5} (Torr) で得られていることがわかる．hex. 構造を示す膜は 6×10^{-4} (Torr) 付近で得られるが，これはバルクの δ－MoN (a_0=2.866Å, c_0=2.810Å) と同定される．

7－3－2－2　窒素分圧にともなう付着速度および比抵抗変化

図7－4はガラス基板上における生成膜について，膜の比抵抗と付着速度を調べた結果を示している．膜の構造がfcc からhex. に変わる窒素分圧，7×10^{-7} (Torr) 付近で著しく付着速度が小さくなっている．いっぽう膜の比抵抗は～4×10^{-4} (Torr) の窒素分圧でプラトウになる以外は，窒素分圧の増加に伴って大きくなっている．

7－2－2－3　ターゲット表面とスパッタ膜の関係

基板表面の化学的性質がその上に形成されるスパッタ膜の構造に影響をおよぼすことは既に指摘されている．前節でカーボン膜上には，Mo，γ－Mo_2N，そして δ－MoN 膜が窒素分圧が増すにつれて形成されることが示された．したがって種種の基板を用意した状態でそれらの上に膜を形成させ，ターゲット表面と基板上

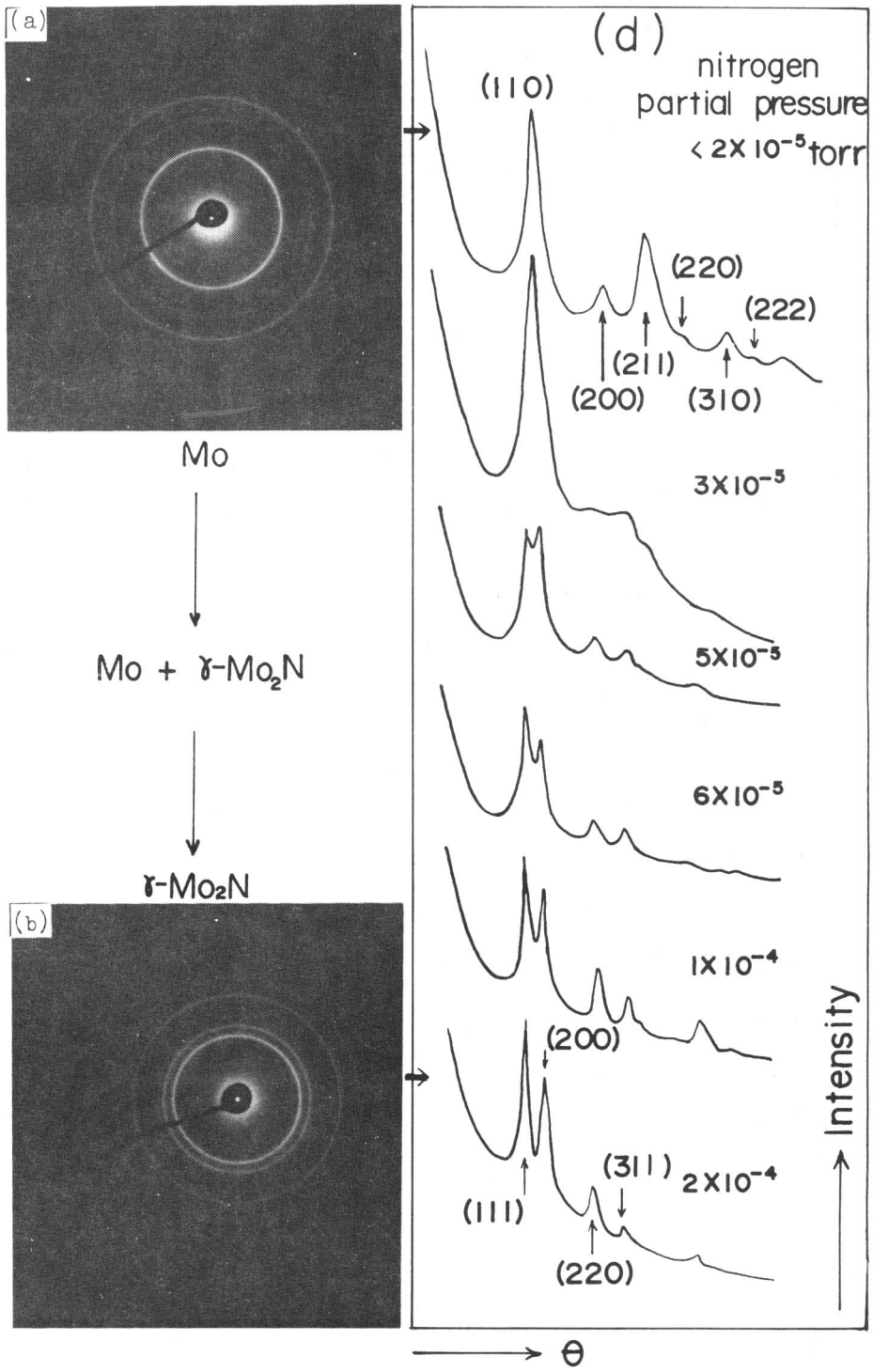


図７－２　カーボン膜上におけるスパッタ膜の構造変化，(a)，(b)，(c)，(c′)は電子回折像をまた(d)は電子回折像のフォトメータ曲線をそれぞれ示す

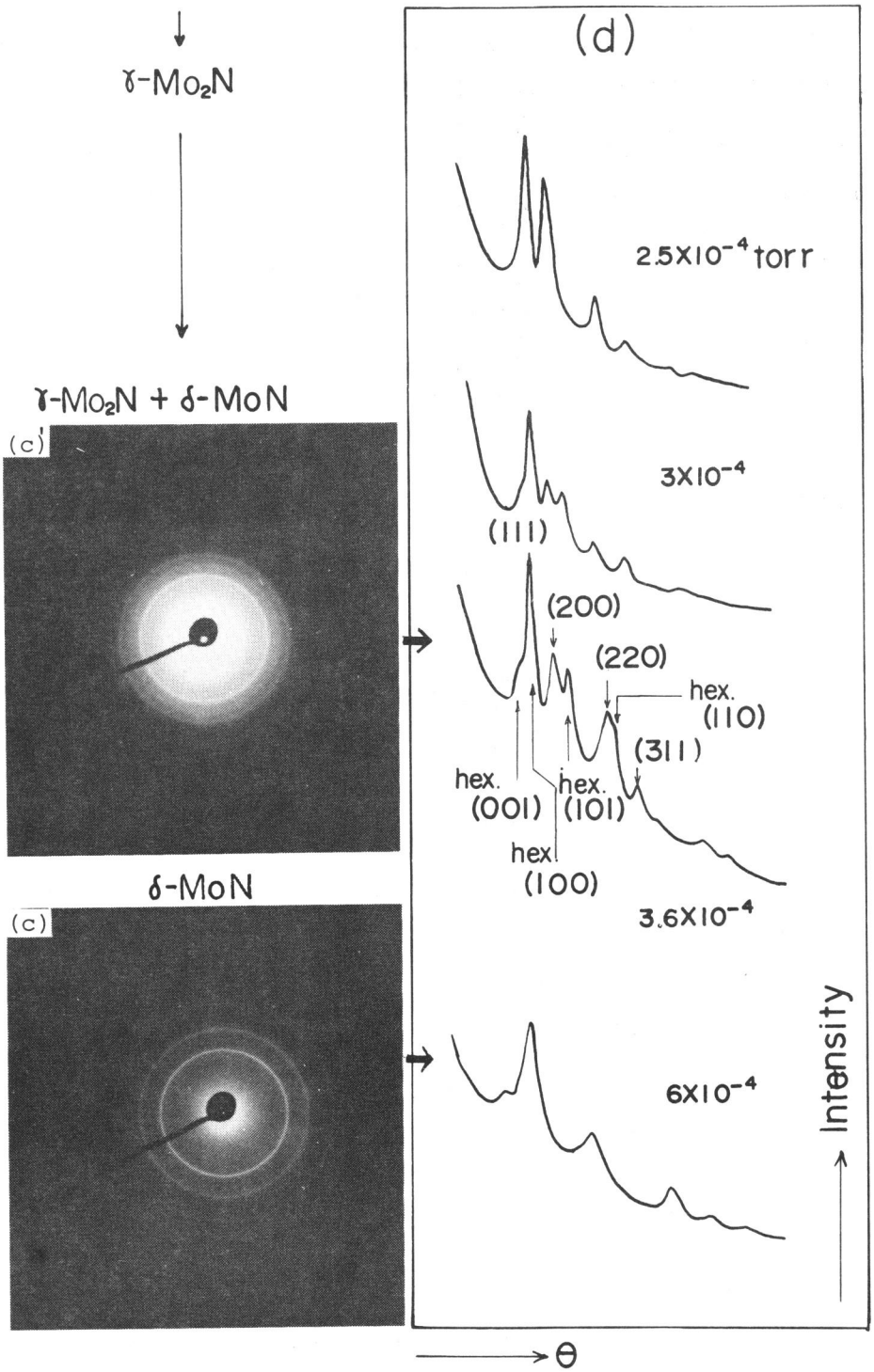

γ-Mo₂N
γ-Mo₂N + δ-MoN
(c)
δ-MoN
(c)
(d)
2.5X10⁻⁴ torr
3X10⁻⁴
(111)
(200)
(220)
hex.
(110)
(311)
hex.
(001)
hex.
(101)
hex
(100)
3.6X10⁻⁴
6X10⁻⁴
Intensity
θ

図７－２（つづき）

の膜構造を対比させると膜の付着機構を明らかにする手掛りが得られる．この実験ではNaCl，ガラスおよびカーボン膜を基板として用いた．

窒素分圧が2×10^{-5}(Torr)以下ではターゲット表面はｂｃｃ構造を示した．この分圧内では基板上の生成膜は，基板によらずすべてｂｃｃのMo構造を示した．しかし分圧が高くなるとターゲットと基板間の対応は必ずしも一様ではなくなった．図７－５はその結果をまとめたものである．

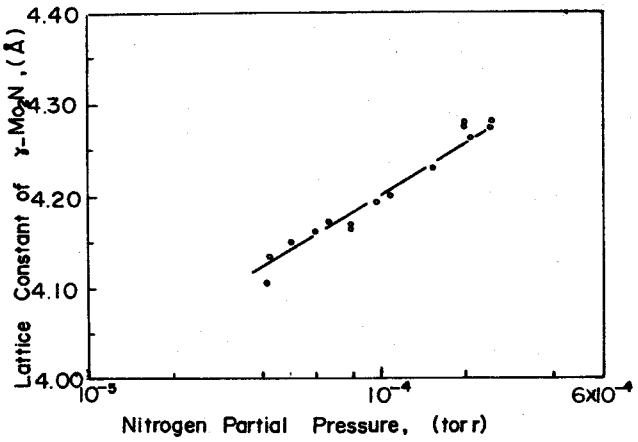


図７－３　ｆｃｃ膜の格子定数変化

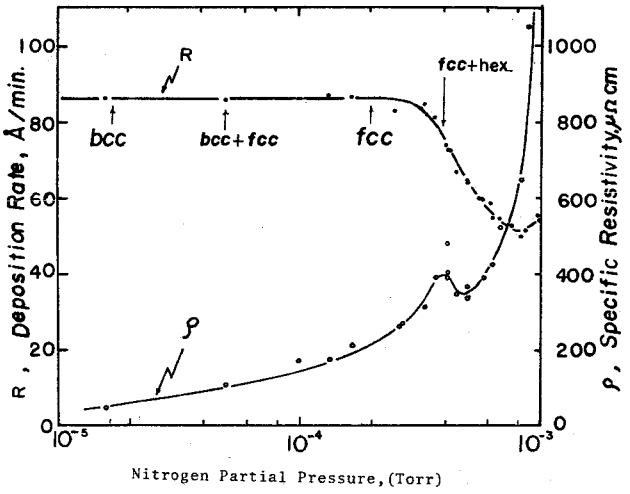


図７－４　窒素分圧に伴う付着速度(r)と膜の比抵抗(ρ)
イオンエネルギー；１kV，イオン電流密度；0.6mA／cm^2，基板温度；140℃(平衡)，ガラス基板

７－２－２－４　膜構造と基板温度の関係

カーボン膜上の生成膜の構造を，基板温度１２０°～５５０℃の範囲で調べた．膜構造は基板温度に敏感で，高温基板ほど窒化の割合いの少ない膜となった．図７－６は窒素分圧を一定に保ち基板温度を変えて作成した膜の構造である．

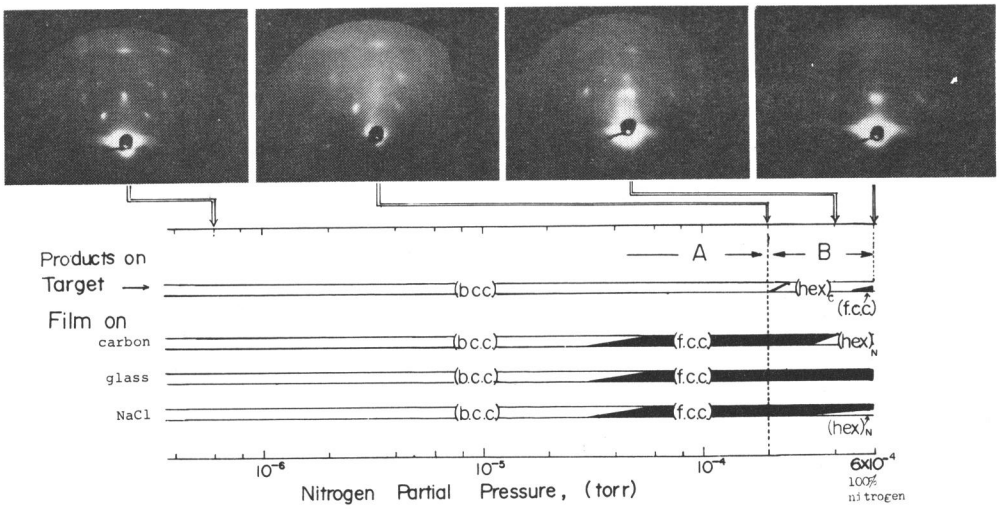


図７－５　窒素分圧変化に伴う，ターゲット表面および基板（カーボン膜，ガラス，NaCl（001）上の生成膜構造変化．上段の回折像はターゲット表面を示す

７－２－３　考　　察

７－２－３－１　窒化膜の付着機構

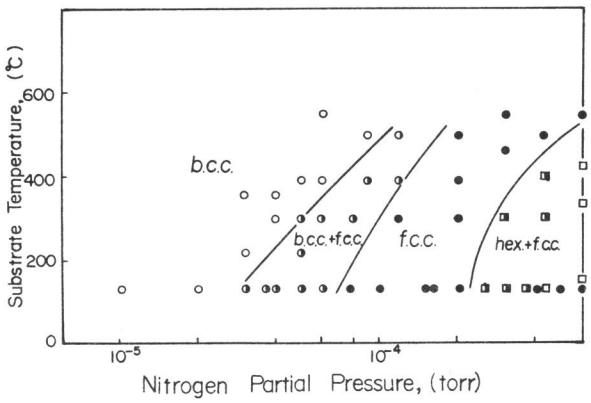


図７－６　基板（カーボン膜）温度上昇に伴う膜構造変化
○；ｂｃｃ構造　●；ｆｃｃ構造
□；ｈｅｘ．構造　◐；ｂｃｃ＋ｆｃｃ構造　◨；ｆｃｃ＋ｈｅｘ．構造

前述の実験結果から窒化モリブデン膜の付着機構について考察する．先づどのような立場から考察を進めるか明確にする必要がある．窒化膜に限らず反応性スパッタ膜の付着機構として考えられるのは (a) 活性ガスとスパッタ原子とがターゲットと基板との間で相互作用して形成される，(b) ターゲット上に化合物が形成されてこれが分子状でスパッタされる，(c) 基板上に

おいてスパッタ原子と活性ガスとが相互作用して形成される，などである．したがって以後の考察において上記 (a)(b)そして(c)のどの機構が$Mo-N_2$ 系の場合に該当するか検討する．図７－５に示したように，ターゲット表面には窒素分圧の増加に伴って，$Mo \rightarrow Mo_2C \rightarrow \gamma-Mo_2N + Mo_2C$ 相が形成される．一方基板上にはターゲット表面生成物と必ずしも一致しない構造の膜が形成される．このことから付着機構をターゲット表面生成物によって分けて考察する．即ちまだターゲット表面に化合物が形成されないA領域，そして表面に炭化物あるいは窒化物が形成されるB領域とに分ける．

(1)　A領域〔窒素分圧（3×10^{-7} Torr ～ 4×10^{-5} Torr）〕

この領域では $\gamma-Mo_2N$ 膜が基板の種類に無関係に形成されるから，可能な付着機構として(a)および(c)が考えられる．先づ(a)の寄与について検討する．ターゲットを離れたN_0コのスパッタ原子が途中活性ガスと衝突する個数をNコとすればよく知られた次式が成り立つ．

$$N = N_0 \{ 1 - \exp(-\frac{\ell}{L}) \} \qquad 7\text{–}1$$

ここでLはスパッタ原子の平均自由行程，ℓはターゲットと基板間の距離である．直径d_mのスパッタ原子がガス密度n_gの空間を通過する時のLは，$n_g > n_m$によって

$$L \fallingdotseq \{ \pi - (\frac{d_m + d_g}{2})^2 \, n_g \, (1 + \frac{M_m}{M_g})^{\frac{1}{2}} \} \qquad 7\text{–}2$$

となる．ここでM_mとM_gはスパッタ原子およびガス分子の質量，d_gはガス分子の直径，n_mはスパッタ原子の原子密度である．（7–2）式を用いれば，窒素分圧が2×10^{-4}（Torr）のときL≒30(cm)と見積られる．したがってスパッタされたMo原子が窒素分子と衝突する割合いは（7–1）式より$\ell=8$（cm）だから0.23となる．この値は付着機構(a)が起こる可能性があっても少ないことを示している．さらに$\gamma-Mo_2N$は高温度（～700℃）で安定であることが知られている．[97] したがって本実験での６００(℃)程度の基板温度では，一たん基板上に形成された

γ-Mo_2Nは分解しないと考えられる．このことから図７－６，図７－７の結果は基板温度が高くなるにつれて，Mo 原子および窒素分子の付着係数に違いが生じたため基板上において窒化反応が起こりにくくなったものと解釈される．ここでもし(a)の機構が寄与しているならば基板温度に無関係に γ－Mo_2N が形成されるはずである．

以上のことから領域Ａは(a)，(b)ではなく(c)によって γ-Mo_2N 膜が形成されたと見なされる．

(2) 領域Ｂ（窒素分圧 $3.5\times10^{-5}\sim6\times10^{-4}$ Torr）

この領域ではターゲット表面に窒化物および炭化物が形成されるので機構(b)の可能性も検討しなければならない．図７－５に見られるように 3×10^{-4}（Torr）の分圧でターゲット表面がMo から Mo_2C に変わるが，この時NaCl とガラス基板上では γ－Mo_2N 膜が，またカーボン膜上では γ－Mo_2N と δ－MoN の混合膜が形成される．窒素分圧を増し 6×10^{-4}(Torr)(窒素１００％）にするとターゲット表面には Mo_2C と γ－Mo_2N が共存するようになりNaCl 上では γ－Mo_2N と δ－MoN，ガラス上では γ－Mo_2N またカーボン膜上では δ－MoN 膜がその時形成される．以上の結果はターゲット表面生成物が同時に三種類の基板上の膜構造と一致することがないことを示している．この現象はターゲット表面に形成される γ－Mo_2N，あるいは Mo_2C が分子状でスパッタされていないことを示唆している．次に図７－６から，基板温度上昇に伴って窒化が進行しにくくなっていることから，Ａ領域と同様付着機構(a)の可能性はないと考えられる．したがって窒化膜は残る機構(c)によって形成されたと考えざるを得ないが，これを支持する実験結果としてガラス，NaCl そしてカーボン膜基板上の膜構造の違いをあげることができる．これは次に示す理由による．

低圧プラズマスパッタリングにおいては，図７－１に示す装置構造のため，いったんスパッタリングが開始されると絶縁物基板は陽極電圧にまで帯電することが予想される．これはプラズマからのイオンが入射するためであるが，本実験の場合＋４０～５０（V）の帯電となる．したがって基板表面上でのイオンの表面密度を考えた場合，金属基板に比べ絶縁物基板では帯電効果のため密度が小さい．この

ため窒素分圧の高いところでNaCl，ガラス基板上にδ−MoN が形成されにくくなったと考えられる．

7−2−3−2　ターゲット表面でみられる炭化膜

真空中に置かれたたいていの物質表面には過常のカーボンが存在する．Hassら[98]はモリブデン板について，これが真空中で600〜800(℃)に加熱されると表面にMo_2Cが容易に形成されることをAuger電子分光法で観察している．本実験の場合，ターゲットは水冷しておらずスパッタリング中のターゲット温度は非常に高いと想像される．したがってHassら[98]が観察したと同じようにMo_2Cが表面に形成されたものと考えられる．プレスパッタも充分行っていることから，カーボンの源は拡散ポンプあるいは油回転ポンプオイルの分解物であろうと思われる．アルゴンふん囲気中ではMo_2Cが検出されなかったのはAr^+とN_2^+のMo_2Cに対するスパッタリング率の相違によると考えられる．

7−2−4　結　　言

ターゲット表面と種々な基板上の生成物を窒素分圧を変えて検討した結果，次のような現象がはっきりした．

(1)　Mo，γ−Mo_2N，δ−MoN膜はカーボンとNaCl基板上に形成されるがδ−MoN膜はガラス基板上には形成されない．

(2)　γ−Mo_2Nの格子定数は窒素分圧が増加するに伴ってかなり大きな変化を示す．

(3)　ターゲット表面には，窒素分圧の増加にともなって，Mo_2Cおよびγ−Mo_2Nが形成される．

(4)　基板上の生成膜の構造はターゲット表面構造と必ずしも一致しない．

(5)　膜内に含まれる窒素量は基板温度が高くなると減少する．

以上の諸現象はMo原子と窒素が基板上で反応することによって窒化膜が形成されると考えれば説明できる．

7－3　モリブデン膜の構造

7－3－1　実験方法

装置は前述のものを使った．この場合ターゲットは7(cm)×7(cm)×0.15(cm)の正方形のMo板で純度は99.98％であった．ターゲット一基板間の距離は7(cm)，スパッタリング中の圧力は1×10^{-3}(Torr)であった．ターゲット表面の不純物を取り除くため一定時間Ar^{+}でプレスパッタを行ったが，イオンエネルギー1(keV),イオン電流密度0.58(mA/cm^2)で10分間スパッタすればターゲット表面は図7－7に示すようになった．これはb.c.c Moと同定される．このため基板上にスパッタ膜を形成させる前は必ず上記のプレスパッタを行った．膜の構造と比抵抗の関係を同一スパッタ条件で調べるため抵抗測定用ガラスと膜構造を調べる基板とを同一平面内に置けるようにした．膜構造および比抵抗は厚さ約400Åの膜で調べた．

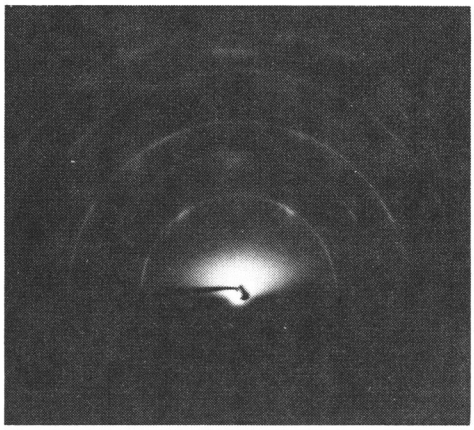


図7－7　ターゲット表面の電子回折像
プレスパッタ時間；10分間
イオンエネルギー；1keV
イオン電流密度；0.58mA/cm^2

7－3－2　実験結果および考察

7－3－2－1　fcc膜の生成条件

スパッタ膜の構造に影響すると考えられるのは，基板が同じならば残留ガス圧とその種類，イオンエネルギー，イオン電流，基板温度そしてスパッタリング圧力などである．先づスパッタリング圧力を常に1×10^{-3}(Torr)に保ち残留ガス圧，イオンエネルギーを変化させてfcc膜の生成条件を調べた．結果をまとめて図7－8に示すが，fcc膜は同一イオンエネルギーでは残留ガス圧が増すと形成されやすくなり，また残留ガス圧が一定の時はイオンエネルギーが高いほど形成されにくくなることがわかる．

次にイオンエネルギーを一定（100eV）に保ちイオン電流密度と残留ガス圧を変えて同様の膜構造変化を調べた．図７－９はその結果を示すが，ｆｃｃ膜が形成されるイオン電流密度の領域は残留ガス圧が高くなるほど広くなる．図７－８と図７－９からイオンエネルギーが低くく，しかもイオン電流密度が小さいほどｆｃｃ膜が形成されやすいことが予想されるが，3×10^{-6}(Torr）の残留ガス圧のもとでは，図7－10に示すように，予期したとおりの結果が得られた．本実験条件のもとでは付着速度はイオンエネルギーおよびイオン電流密度に比例するから，ｆｃｃ膜が得られる条件は，結局付着速度が遅い条件といいかえられる．すなわちｆｃｃ膜は残留ガス圧が高く付着速度が遅い条件で得やすいといえる．

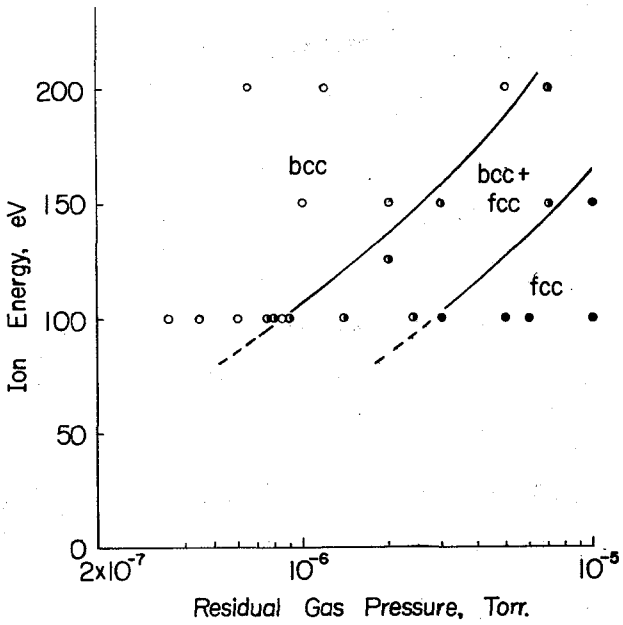


図７－８　スパッタリング圧力を1×10^{-3}Torrに保った時の残留ガス圧およびイオンエネルギー変化に伴う膜構造変化
○；ｂｃｃ，　●；ｆｃｃ，
◐；ｂｃｃ＋ｆｃｃ，
イオン電流密度；0.58mA／cm^2

7－3－2－2　膜構造と電気抵抗

残留ガス圧を2.5×10^{-6}(Torr），イオン電流密度を0.58（mA／cm^2）に保ちイオンエネルギーを変えて膜の構造と比抵抗の関係を調べた．図７－１１に付着速度の関係も含めてその結果を示すが，イオンエネルギーの増加とともにMo膜の比抵抗は減少しほぼ６０（$\mu\Omega$cm）に落ち着く．また図には示してないが膜構造は１５０(eV)のエネルギーを境にエネルギーがこれより高ければｂｃｃとｆｃｃの混合膜からｂｃｃ膜に変わった．図７－１２はイオンエネルギーを１００(eV)

に保ち残留ガス圧の変化に伴う比抵抗をイオン電流密度をパラメータに調べた結果を示したものである．

これらの結果より，特定の残留ガス圧，イオンエネルギーのもとでは，付着速度を下げれば比抵抗は増え，ｆｃｃ　膜が得られやすくなることがわかる．

7－3－2－3　基板温度の効果

ｆｃｃ　膜が得られる基板温度を基準にこれより高い場合に膜構造がどのような影響を受けるか調べた．ここでは残留ガス圧が 8×10^{-6}(Torr)，イオン電流密度 0.80 (mA/cm^2)，イオンエネルギー１０００(eV) の場合について調べた結果を図７－１３に示す．ｆｃｃ は400(℃)以下で得られているが，４００(℃)以上になるとｆｃｃから次第にｂｃｃ膜に変わり始め，５００(℃)付近で完全にｂｃｃ膜となる．この傾向はChopraら[90]の報告と

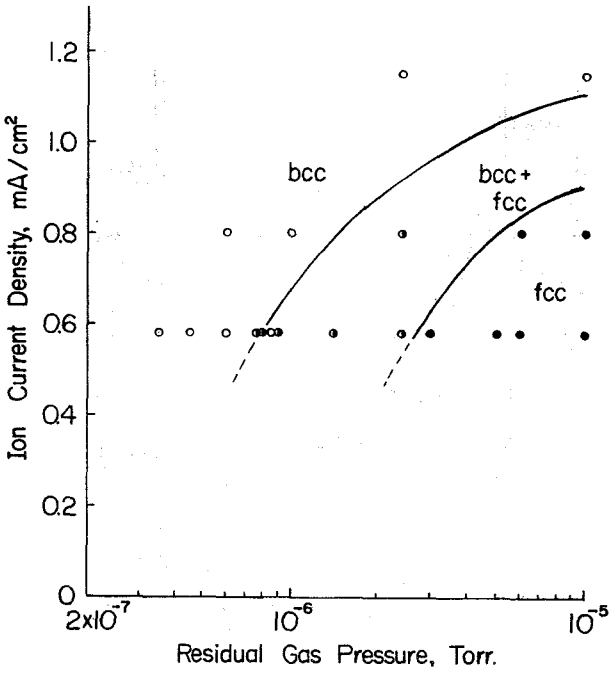


図７－９　イオンエネルギーを１００ｅＶに保ち，残留ガス圧およびイオン電流密度を変化させた時の膜構造変化
スパッタリング圧力；1×10^{-3} Torr

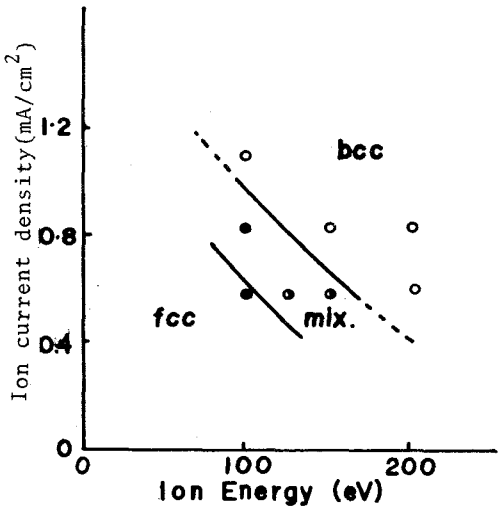


図7－１０　残留ガス圧を3×10^{-6} Torr に保った時のイオンエネルギーおよびイオン電流密度変化に伴う膜構造

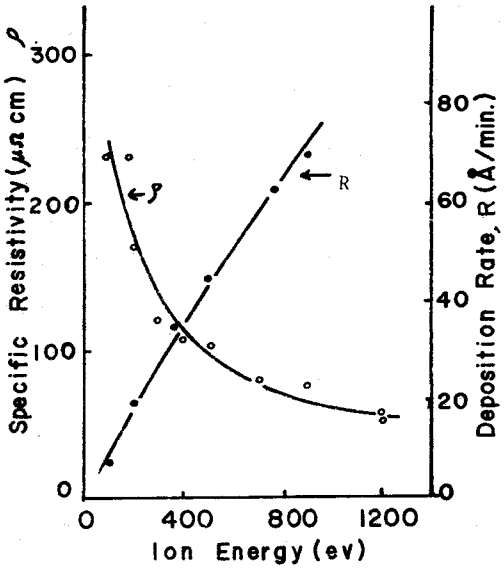


図7－11　残留ガス圧力を 2.5×10^{-6} Torrに，またイオン電流密度を 0.58mA／cm^2 に保った時のイオンエネルギー変化に対するMo膜の比抵抗および付着速度の変化

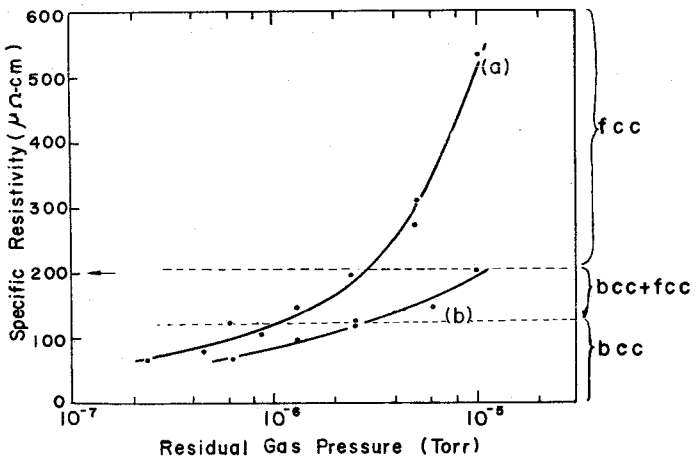
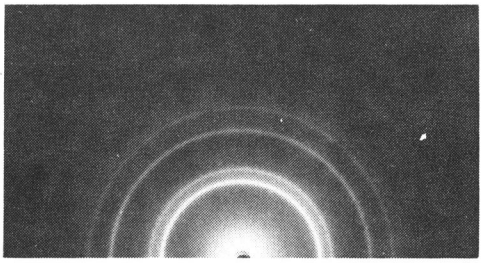


図7－12　残留ガス圧の変化に伴う膜の比抵抗と膜の構造
イオンエネルギー；100eV，イオン電流密度；
(a) 0.58mA／cm^2，(b) 0.81mA／cm^2

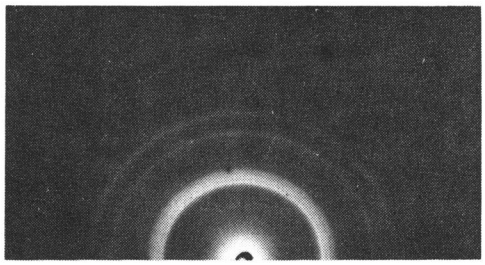
も一致するが，同様なことは前に述べた反応性スパッタリングにおける γ-Mo_2N 膜の場合にもみられている．

7－3－2－4　アニール効果

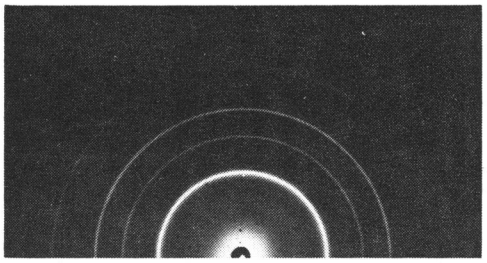
残留ガス圧が 2×10^{-6} (Torr), イオンエネルギー1000(eV), そしてイオン電流密度が0.58(mA/cm^2)のとき, bccとfcc の混在した膜が形成される. これを 5×10^{-6} (Torr) 中, 700(℃)で3分間加熱した後再び構造を調べたが, 加熱処理によって回折像が鋭くなったのみでbcc への構造変化は起こらなかった. この事実はfcc相が700(℃)前後の温度でも安定であることを示している. 基板温度効果の実験で500(℃)になると膜はfcc からbcc に変わることを述べたが, このアニール実験はfcc が相変態を起こしてbcc に変わったのではないことを示している.



(a) Ts＝113℃



(b) Ts＝415℃



(c) Ts＝505℃

図7－13　カーボン膜上における膜の構造の基板温度依存
残留ガス圧力; 8×10^{-6}Torr,
イオン電流密度; 0.81mA/cm^2

7－3－2－5　格子定数

実験で得られたfcc 膜の面間隔と格子定数を反応性スパッタリングで得られる γ－Mo_2N 膜およびChopraら[90]のfcc膜, そしてバルクの γ－Mo_2Nの値と一緒に表7－2に示す. 表から本実験そしてChopraらのfcc膜の格子定数は γ－Mo_2N 膜のバラツキの範囲内に含まれることがわかる. また図7－14はfcc膜の(111), (200) および(220)の面間隔の分布を調べたものであるが, いづれも矢印で示すバルク γ-Mo_2Nの値を中心にして分布している.

表7－2　fcc構造膜の面間隔，d（Å）

(*h k l*)	Pressent exp.	Hägg[97] γ-Mo_2N	Nagata[95] γ-Mo_2N	Chopra[90] fcc Mo
(111)	2.35－2.44	2.41	2.44	2.42
(200)	2.04－2.12	2.08	2.10	2.09
(220)	1.44－1.49	1.47	1.49	1.48
(331)		1.26	1.27	1.26
(222)		1.20	1.21	1.21
Lattice const.	4.15－4.23	4.163	4.19－4.23	4.19

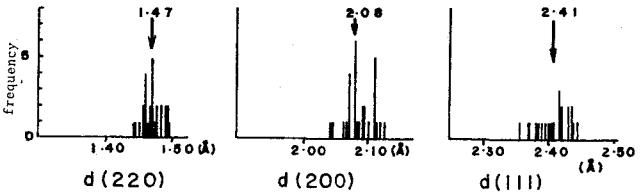
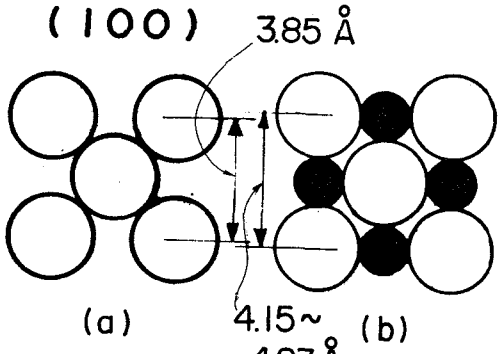
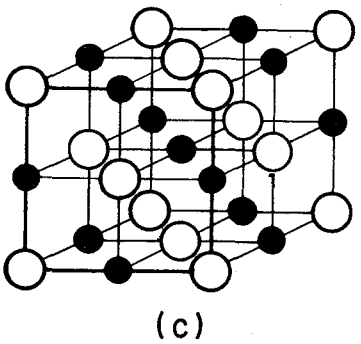


図7－14　fcc膜の面間隔測定値の分布
矢印はバルク値を示す





○- Mo, fcc
●- N, octahedral holes

図7－15　fcc結晶モデル
(a)　Mo原子がfcc格子を形成した場合の(100)面，その時の格子定数は3.85Å
(b)　(a)の格子の八面体孔に異種原子が入った場合の(100)面，4.15～4.23Åは観測された膜の格子定数
(c)　NaCl型格子

図7－15(a)はMo原子がbcc格子を組んでいる時の原子半径でfcc格子を組んだと仮定した場合の(100)面を示す．この時の格子定数は3.85Åとなり表7－2の最下段のどの値よりも小さくなる．ここでこのMo原子のみのfcc格子の格子間に異種原子が入り格子が膨張して図7－15(b)に示すように格子定数が4.14～4.23Åになったとすると異種原子の原子半径として0.71～0.75Åを考えればよいことになる．例えばこれを窒素原子と仮定すれば格子定数は4.14Åとなる．

7－4 結　　言

反応性スパッタリング法による窒化モリブデン膜の形成は，主として，基板上での窒化反応にもとづくと考えてよい．いっぽう，Moをスパッタして形成されるfcc膜は，残留ガス圧，付着速度および基板温度に敏感である．付着速度が一定なら，残留ガス圧が高いほど，また反対に残留ガス圧が一定なら付着速度が遅いほどfcc膜が形成されやすい．残留ガスの主成分が窒素であることから，fcc膜は反応性スパッタリングによるγ－Mo_2N膜の可能性が強いが，このことを膜の格子定数の測定から検討するとやはりγ－Mo_2Nと同定される．

たとえスパッタリング中の残留ガス圧が低くくても装置にもれがあれば窒素との反応性スパッタリングは起こると考えねばならない．付着速度が遅ければ遅いほど基板上で窒化反応は進行しfcc構造の安定なγ－Mo_2N膜が形成されると考えられる．

第８章　スパッタ膜の膜形成過程

８－１　緒　　言

スパッタ膜は蒸着膜に比較して種々な面で違った性質を示すが，このことがスパッタ膜の有用性を高めている場合が多い．バルクでは存在しないβ－Ta膜が得られたり[99]あるいは基板との付着性が極めて良い[101,102]などその代表的な例である．有用性には直接結びつかないが内部応力も著しく異なる．このような膜の性質はスパッタ膜の形成過程の特殊性に帰すことができよう．しかしながらスパッタ現象そのものが複雑であるうえ不活性ガスあるいは残留ガスなどの影響が加わるため，スパッタ膜の形成過程に関する系統的な研究例は少ない．スパッタ原子は蒸発原子に比べて１０倍以上のエネルギーを持つことが知られているが[38,102]，このことが膜の形成過程にどのように影響するかが最も主要な問題である．これまで蒸着膜との比較研究が行われてきた結果，(a)スパッタ膜は膜成長の初期段階において蒸着膜に比べて核密度が高い[103～105] (b)スパッタ膜は蒸着膜よりエピタキシャル温度が低い[106～108]ことなどが明らかになった．しかし，これらの現象をすべてスパッタ原子のもつエネルギーの問題に帰してよいか疑問である．ターゲット表面をイオンが叩く際に起こる種々の現象[81,109]（二次電子放出，散乱中性粒子）の膜成長への影響も考慮する必要があると思われる．

本章では，NaCl 上の膜の成長を蒸着膜と比較しつつ検討する．[110,111]

８－２　NaCl 上におけるAu，AgおよびCu膜

NaCl（001）面上のAu，AgおよびCu膜の成長を蒸着膜の場合と比較する．膜成長におよぼす不活性ガスあるいは残留ガスの影響をスパッタ膜の作成条件と等しくするため蒸着はスパッタリングベルジャー内でスパッタリング圧（6×10^{-4} Torr）のアルゴンふん囲気中で行った．

８－２－１　実験装置および実験方法

自作した装置および実験条件を図８－１と表８－１に示す．スパッタ原子と残留ガスとの衝突によるスパッタ原子のエネルギー損失をさけるため動作圧力の低

いペニング放電型のイオン源を採用した．蒸着は図に示すような0.5(mm$^{\phi}$)のヘヤピン型のタングステン線から行った．基板には空気中劈開したNaCl(001)を使った．基板ホルダーは加熱出来るようになっているとともに4つの試料が一度のスパッタリングあるいは蒸着の行程で得られるようになっている．

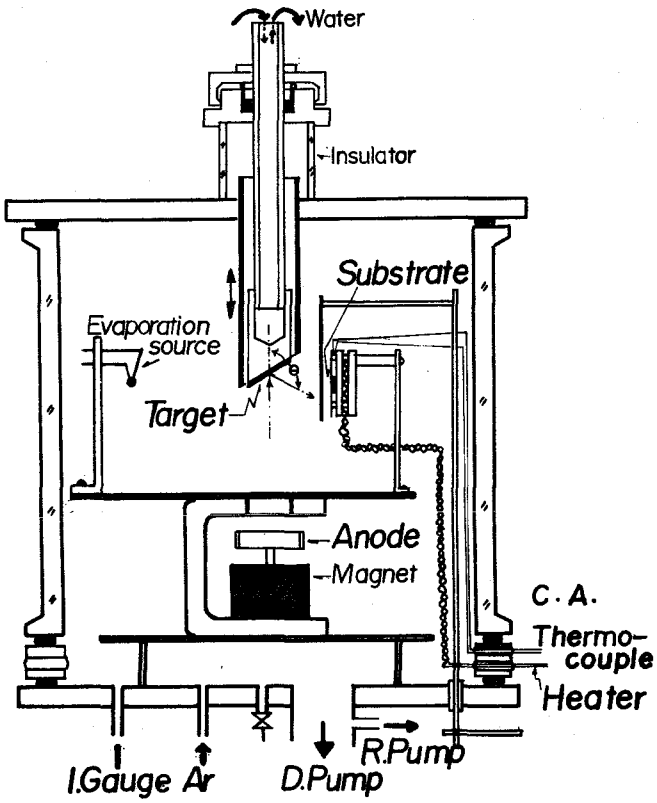


図8－1　ペニング放電型スパッタリング装置の模式図

表8－1　実験条件

Residual gas pressure	$<3\times10^{-6}$ Torr
Ar gas pressure	6×10^{-4} Torr
Anode potential	1 kV
Target potential	−1, −3, −6kV
Target	Ag, Au, Cu (purity 99.9%)
Substrate	NaCl(001)(Cleaved in air)

油拡散ポンプおよび液体窒素トラップによりベルジャー内を3×10^{-6}(Torr)以下に排気した後6×10^{-4}(Torr)までアルゴンガスを導入した．所望のスパッタリング条件が得られるとターゲットに電圧を印加し10分間プレスパッタリングを行った．基板上にはプレスパッタリングの後膜を作成した．作製した膜を蒸留水中で基板からはがし電子顕微鏡用試料とした．但し膜が非常にうすい時はカーボン膜で補強した．蒸着膜の場合も同様な方法で調べた．膜厚はガラス上に付着させた膜を多重反射干渉法で計って求めた．

8－2－2　実験結果

8－2－2－1　膜のエピタキシー

ターゲット電圧を一定にした場合いづれの金属膜も基板温度が上がると多結晶膜から単結晶膜へ移った．基板との方位関係は，温度が低い時は$(001)_{Metal}//(001)_{NaCl}$ $[100]_{Metal}//[100]_{NaCl}$ と $(111)_{Metal}//(111)_{NaCl}$，$[110]_{Metal}//[110]_{NaCl}$ であった．基板温度が上がると前者の方

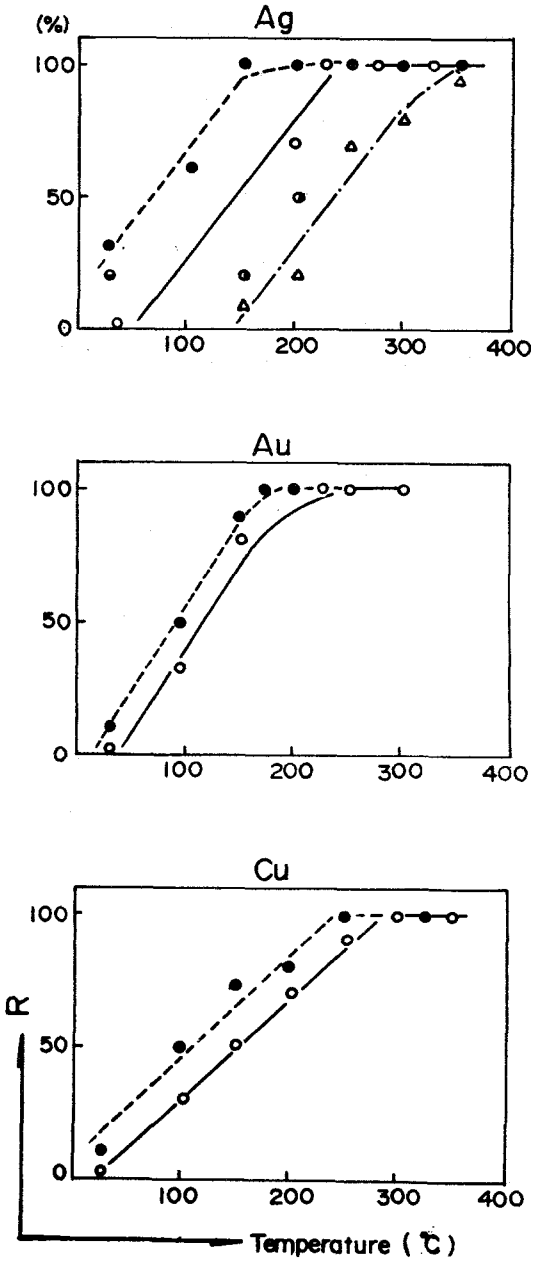


図8－2　基板温度にともなうエピタキシャル成長の度合（R）
基板（NaCl）を300℃で1時間予備加熱した場合の結果（●；ターゲット電圧，－1kV，○；－3kV，△；－6kV）と予備加熱しない場合の結果（◒；－1kV，◑；－3kV）を示す

位関係が優勢となり，最終的には $(001)_{Metal}$ // $(001)_{NaCl}$，$[100]_{Metal}$ // $[100]_{NaCl}$ の単結晶膜が得られた．図８－２は基板温度に伴うエピタキシャル成長の度合をInoら[112]の完全度Rで表わしたものである．これよりターゲット電圧が増すとエピタキシャル成長しにくくなる傾向がわかる．膜が１００％の完全度（単結晶）を示す時の基板温度をT_Eとし，T_Eとターゲット電圧および基板温度変化に伴う方位関係を表８－２に示す．

8－2－2－2　蒸着Au膜との比較

(1)　エピタキシー

蒸着膜の結果を表８－２の下段に示す．この結果を同じ表のスパッタ膜と比較すると，エピタキシャル温度T_E，および優先方位にかなりの違いが認められる．ターゲット電圧が－１（kV）では約１００（℃），また－３（kV）では約７０（℃），いづれもスパッタ膜の方が蒸着膜よりT_Eが低い．また低温度で蒸着膜は（111）を

表８－２　基板温度と膜の優先方位の関係

Metal	Target Potential (KV)	Preferential Orientation, s:strong, w:weak Substrate Temperature (℃) R.T. 100 200 300 400	Epitaxial Temperature (℃)	Deposition Rate (A/min)
Ag	−1	·····(001)$_S$(111)$_W$·····⊢———(001)———	200*	26 at R.T.
		···(001)$_S$(111)$_W$···⊢———(001)———	150	
	−3	·····(001)$_S$(111)$_W$ ·····⊢———(001)———	250*	29 at R.T.
		·····(001)$_S$(111)$_W$·····⊢———(001)———	225	
	−6	·····(001)$_S$(111)$_W$·····(001)·····	400	32 at R.T.
Au	−1	·····(001)$_S$(111)$_W$⊢——(001)———	175	17 at R.T.
	−3	·····(001)$_S$(111)$_W$·····⊢———(001)———	225	24 at R.T.
Cu	−1	·····(001)$_S$(111)$_W$·····⊢———(001)———	250	18 at R.T.
	−3	·····(001)$_S$(111)$_W$·····⊢———(001)-	300	26 at R.T.
Au**		·····(111)$_S$(001)$_W$·····⊢(001)———	300	20 at R.T.

····· Mixture of spots and Debye rings,　——— Single crystal,

*　Without preheating.

**　Evaporated film.

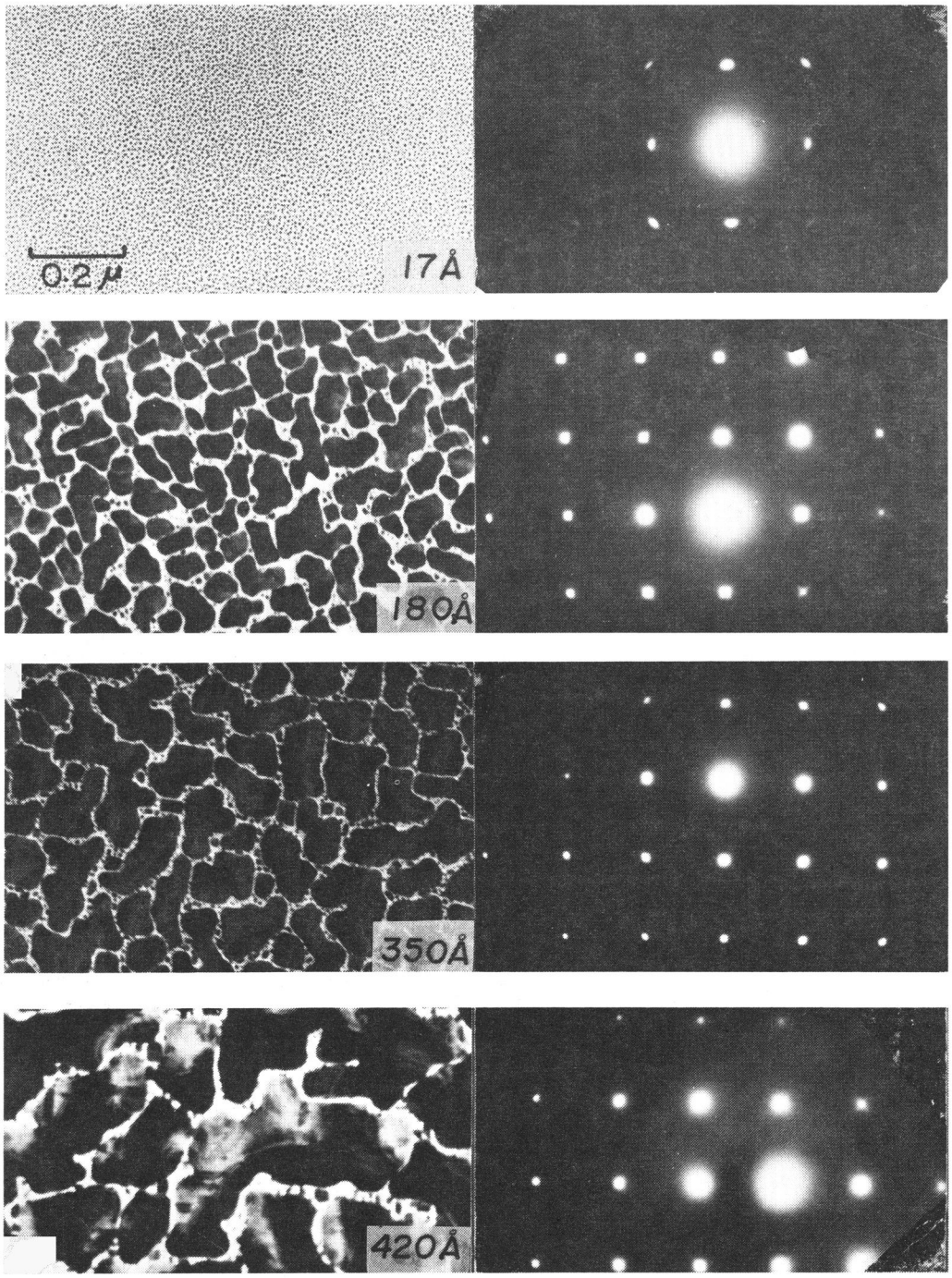


図８－３　基板温度３００℃のNaCl（００１）面上にスパッタされたAu膜の成長

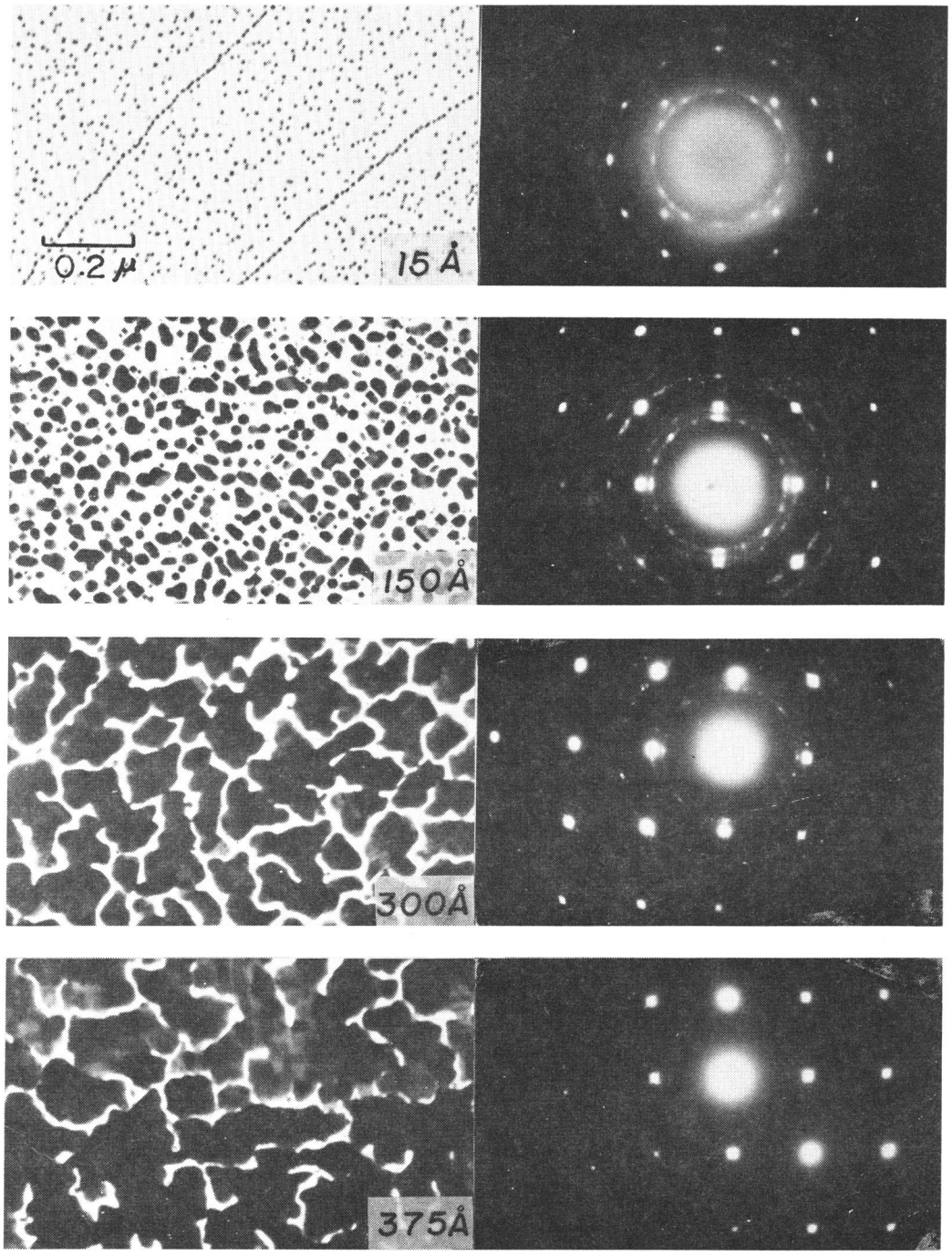


図８－４　基板温度３００℃のＮａＣｌ（００１）面上に蒸着されたAu膜の成長

優先的に成長させるのに対し，スパッタ膜では（001)を優先的に成長させる．しかし結局，高温では両者とも（001）膜となる．

高真空蒸着膜に関するInoら[112]の結果と比較すると，蒸着Au膜の優先方位についてはよく一致した．このことは，蒸着中のアルゴン（6×10^{-4}Torr）の影響はこの実験に関する限り無視してよいことを示している．

(2) 膜形成過程

膜厚の増加に伴う構造変化の電子顕微鏡像と制限視野回折像を，スパッタ膜および蒸着膜についてそれぞれ図８－３と図８－４に示す．膜はいづれの場合も３００(℃)に保たれたNaCl（001）面上に作成された．電子顕微鏡像と回折像から次のことがわかる．

スパッタ膜の場合，膜厚１７Åでは，直径が１００Å以下の小さな粒子が非常に密に分布しており，膜の回折像には（111）回折点は見られている．いっぽう（001）回折点と非常に弱い双晶による回折点が見られる．膜が１８０Åになると島同志の合体により島は大きく成長している．回折像はうすい膜の時とほとんど変わっていない．さらに膜厚が増すと連続膜に近づくが，回折像はより完全な（001）回折点となっている．

蒸着膜の場合，膜厚１５Åのとき粒子の大きさはスパッタ膜と同程度であるが，密度が低い．さらに粒子のdecorationがみられる．回折像は（001）回折点と（111）回折点からできている．また（111）回折点の中には多重双晶粒子[117]によるものと認められる．後に述べる粒子形状の電子顕微鏡像（図８－６(b)）からもこの粒子の存在は確かである．膜厚が３００Åになると島はさらに成長しchannel構造に近づいている．この時の回折像はほとんど（001）回折点になり（111）粒子によるものは非常に弱い．膜厚３７５Åでは回折像は完全に（001）回折点のみになっている．

(3) 粒子密度

膜成長初期の電子顕微鏡写真からわかるように，スパッタ膜の方が粒子密度は高い．図８－５は蒸着膜の代表的な例であるが，このようなdecoration が見られる場合が多かった．これに対しスパッタ膜ではdecoration はみられなか

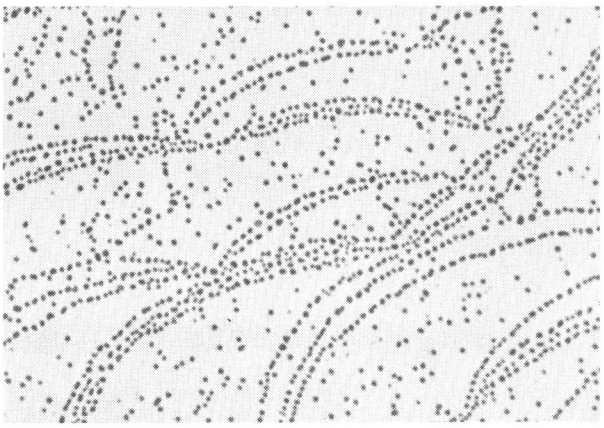


図8－5　蒸着Au粒子のNaCl(001)面上でのデコレーション
膜厚；15Å，
基板温度；300℃

表8－3　NaCl(001)面上のAu膜成長初期(膜厚15Å)の粒子密度，　基板温度；300℃

Sputtering	Evaporation
$1.4\times10^{12}/cm^2$	$1.5\times10^{11}/cm^2$ (on flat surface) $5.1\times10^{11}/cm^2$ (on step)

った．そこで粒子密度をdecorationがいちじるしい領域(on step)とdecorationが見られない領域(on flat surface)とに分けて調べた．表8－3はその結果を示している．スパッタ膜の方が“on flat surface”で約10倍，“on step”で約3倍蒸着膜より粒子密度が高いことがわかる．

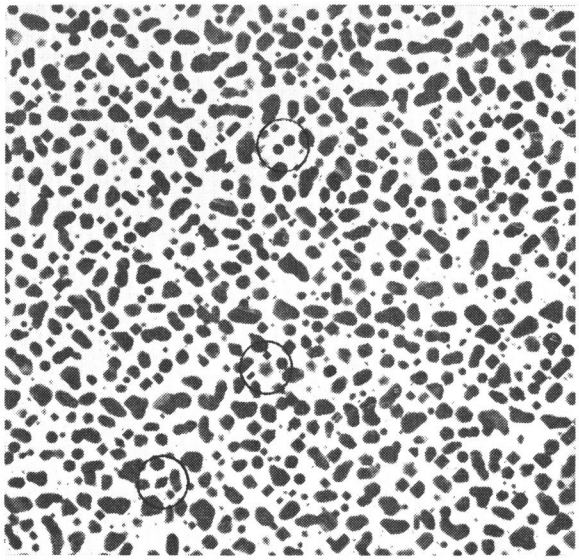
(4)　エピタキシャル膜の粒子の形状

膜成長の初期段階において，スパッタ膜では(001)方位，また蒸着膜ではむしろ(111)方位の粒子が多かった．これを粒子の形状に関連づけて調べた．図8－6(a)は蒸着膜の粒子形状を示すが，丸印に代表されるように多重双晶粒子[113]が多い．いっぽう図8－6(b)のスパッタ膜では四角形のものが多い．

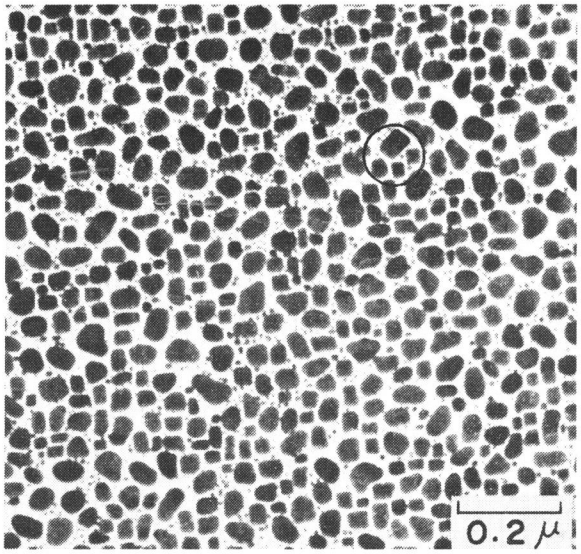
8－2－3　考　　察

8－2－3－1　エピタキシャル温度

空気中で劈開されたNaCl上でのAu，Ag，およびCu膜のエピタキシャル温度は，スパッタ膜の方が蒸着膜に比べて低くくなる傾向は認められるものの，



(a) Evaporation



(b) Sputtering

図8－6　NaCl(001)面上でのエピタキシャルAu膜
(a) 蒸着膜，(b) スパッタ膜，いづれも特徴的な粒子を○で囲んである

Chopra ら[104] の 77(K)あるいは 180(K), さらに Campbell ら[106] が提示した 300(K)にはなっていない．NaCl 上の fcc金属スパッタ膜のエピタキシャル温度をスパッタ原子が基板に到達するまでに他の原子と衝突する確率 $Q = 1 - \exp(-\ell/\lambda)$ で整理すると図8－7が得られる．ここで ℓ はターゲット基板間の距離，λ はスパッタ原子の平均自由行程である．スパッタ原子は途中残留ガスと衝突すればエネルギーを失うから Q が大きいほど基板へ入射するスパッタ原子の平均エネルギーは小さいと考えられる．図8－7には他の研究者の結果も記入してあるが，エネルギー損失の少ないと考えられる実験の方がむしろエピタキシャル温度が高い傾向を示している．Stuart ら[38] はスパッタ原子のエネルギー分布はターゲット電圧が増すと高エネルギー側にずれることを示しているが，もしスパッタ原子のもつエネルギーが大きいほどエピタキシャル温度が下がるものならば図8－7の本実験の結果は説明できない．これらのことはいづれもスパッタ原子のもつエネルギーとエピタキシャル温度とは直接結びつかないことを示している．そこでスパッタ膜のエピタキシャル温度の低下の原因を Au 膜について，蒸着膜の結果と比較しつつ検討する．

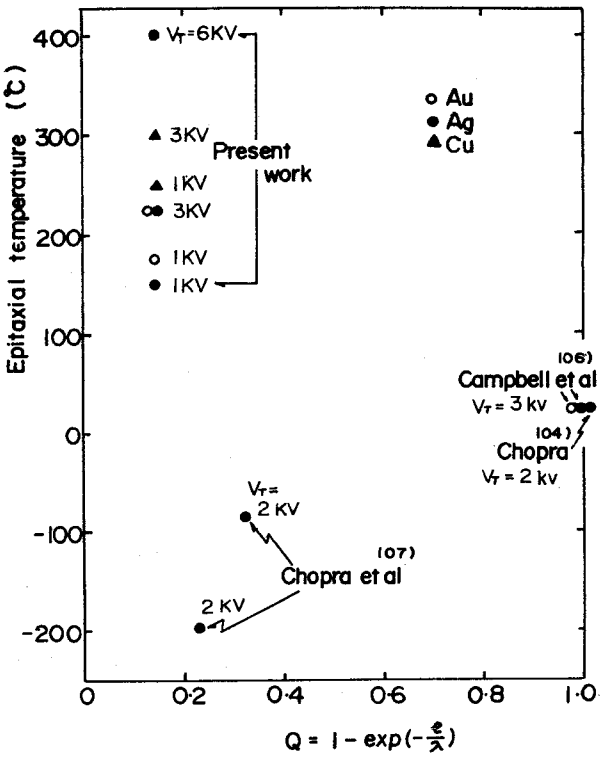


図8－7　スパッタ原子と残留ガスとの衝突確率 Q $\left\{=1-\exp\left(-\frac{\ell}{\lambda}\right)\right\}$ に対して整理したエピタキシャル温度，ℓ；ターゲットと基板間の距離，λ；スパッタ原子の平均自由行程，V_T；イオンエネルギー

一般に膜の方位は膜形成初期の微結晶核の方位と合体時における再結晶過程と

により決定される．アルカリハライド単結晶上における fcc 金属蒸着膜の場合は，ほとんどこの再結晶過程でエピタキシャル膜が形成される．図８－３と図８－４に示した結果からわかるように，蒸着膜は膜厚の増加と共に（111）方位と（001）方位の混在から（001）方位のみに変わり，再結晶過程によりエピタキシャル膜となっていることがわかる．ところがスパッタ膜はうすい段階からほとんど（001）方位のみである．したがってスパッタ膜の場合，膜が１７Åに至るまでの間で，すでに再結晶過程を経たか，あるいは膜形成の初期から（001）粒子のみが形成されたか，これらのいづれかによってエピタキシャル膜が形成されたものと考えられる．

表８－２から低温基板上で（111）方位も見られることは事実であり，また高温基板でも常にカーボン蒸着膜で補強した状態で回折像をみているので（111）粒子が存在しても少ないためカーボン膜による background に隠されていることもありうる．したがってスパッタ膜の場合，膜形成の初期段階で極端に（001）粒子が多く形成されると見なした方が妥当と思われる．以上述べてきたことを考慮すればエピタキシャル温度が蒸着膜に比べて下がる理由は次のようになろう．

スパッタ膜の場合，膜厚の増加に伴って粒子が大きく成長するが（001）粒子同志が互いに合体する確率は蒸着膜の場合に比べて高いから，ある時点で大きくなった（001）粒子とまだ小さい（111）粒子が合体することになる．この時（111）粒子は（001）粒子に併合されるか（001）粒子の双晶となる．いっぽう蒸着膜の場合は比較的粒子粒度が低いため膜厚の増加とともに大きく成長した（111）粒子と（001）粒子とが合体することになる．したがって合体によって粒子の基板に対する方位が揃うために必要なエネルギーはスパッタ膜の方が少なくてすむことは明らかである．このエネルギーは基板温度にも依存するので蒸着膜に比べて基板温度が比較的低くくても，スパッタ膜でエピタキシャル膜が得られる．Matthews[114] は超高真空中で劈開された NaCl（００１）面上の Au 蒸着膜の実験で核密度と核のもつ方位が，最終的に得られる膜のエピタキシーを決定することを示しているが，そこでも合体時において優勢となる方位がそのまま膜厚が増加しても保たれている．

8－2－3－2　スパッタ膜の粒子密度

スパッタ膜の場合粒子粒度が高く，しかも(001)方位を持つ粒子が多く形成されると考えられるがこの原因を検討してみる．核が形成されるためには基板上に何らかのサイトが必要である．サイトの種類としては不純物や基板上の表面格子欠陥などが考えられるが，図8－5に示したようにスパッタ膜では全くdecoration は見られず均一で密に粒子が分布している．これに対して蒸着膜ではdecorationがみられている．同じような劈開面を用いていることからこのような違いは単に不純物サイトによって説明することはできない．むしろ別なサイトが新たにスパッタ膜の場合にできたと考えねばならない．スパッタリング中基板へ入射する粒子のなかでサイトを作る可能性のあるものとしてスパッタ原子，中性高エネルギーアルゴン原子および2次電子などが考えられる．Chapmanら[105]は22(eV)のエネルギーをもつ Au 粒子線もサイトを作るに充分でないことを指摘していることから考えれば，本実験条件下の Au 粒子はサイト形成に寄与しないと見なせる．

固体表面に衝突した希ガスイオンは $\alpha > 1$ に対して

$$E/E_0 = (1+\alpha)^{-2}\left[\cos\theta + (\alpha^2 - \sin^2\theta)^{1/2}\right]^2$$

に従って弾性散乱される[82]が，このとき散乱イオンは $P_n = 1 - \exp(-v_0/v)$ （vはイオンの速度，v_0はイオン金属の組み合せで決まる速度の次元をもつ定数）の確率で中性化されることが知られている[115]．ここで E_0 と E はそれぞれ希ガスイオンのターゲットに衝突する前および衝突後のエネルギーであり，$\alpha = M_2/M_1$ で M_1は希ガスの質量，M_2はターゲット原子の質量である．また θ は散乱角である．スパッタリングの場合，アルゴンイオンはターゲット電圧によって加速されほぼこの電圧に等しいエネルギーでターゲットを衝撃するのでイオンとして散乱されても基板まで達する間にほとんどのエネルギーを失うと考えてよい．しかし中性化されたアルゴン原子はエネルギーを失うことなく基板表面を叩くと考えねばならない．Au ターゲットとアルゴンイオンの組み合せで考えると $M_1 = 40$，$M_2 = 198$ だから図8－1より $\theta = 90°$ として $E/E_0 = 0.66$ となる．1(keV)のアルゴンイオンで

衝撃した場合約700(eV)の中性アルゴン原子が基板表面を叩くことになる．したがってこの中性アルゴン原子の衝撃で基板上に欠陥が生じこれがサイトとして作用することが充分考えられる．中性化率P_nはイオンのエネルギーE_0が低いほど高くなるが，このこととエピタキシャル温度がターゲット電圧が低くなるほど下がることが関連しているかもしれない．

ターゲットをイオンで衝撃した時に2次電子も放出される．[81,109] 本実験の場合にはターゲット電圧程度のエネルギーをもつ2次電子が基板表面を叩くと考えねばならない．蒸着前あるいは蒸着中にNaCl 表面を電子線照射すると核形成に充分なサイトができることが知られている．[116~118] Lewisら[117]は電子線照射により作り出されたサイトは不純物やステップのサイトと違い核の方位を整える強い作用をもつことを指摘している．図8－3に示したうすい膜厚における高い(001)粒子密度は電子衝撃の影響かもしれない．いっぽうSharma[119]はあらかじめイオン衝撃したNaCl 基板上では核密度は小さいがAuのエピタキシャル温度が下がることを報告している．これはイオン衝撃によっても(001)方位を好むサイトができることを示唆している．

現在の段階ではアルゴンイオン衝撃によるAu ターゲットからの2次電子放出係数γ，あるいはイオンの中性化確率P_nがわかっておらず本実験の場合どちらがNaCl 上のサイトを作るのに効果的に作用しているか決めることはできない．Kaminsky[81]によれば，1(keV) のアルゴンイオンを清浄なタングステン表面に当てた場合γは10^{-1}，P_nは0.9のオーダーである．これはある程度の目安を与えている．

8－2－4　結　　言

以上述べてきたことからスパッタAu膜のエピタキシャル温度が蒸着膜に比べて低くなるのは，スパッタ原子の持つエネルギーが大きいためではなく，むしろターゲットをアルゴンイオンが衝撃する時に生じる中性高エネルギーアルゴン原子および2次電子がNaCl 基板表面を叩くことによって，多量に基板表面に作られた(001)方位を好む核形成サイトのためと考えられる．同様のことがAgやCuスパッタ膜にもあてはまると思われる．

第9章　総　　括

以上は薄膜の内部応力および内部応力に関連した諸現象について，筆者が行ってきた研究の成果である．本論文を各章ごとに要約すると次のようになる．

第1章　序論

本研究の意義と目的を述べた．薄膜の内部応力に関する研究の推移と現状を述べつつ問題点を明らかにし，内部応力の発生機構を究明するためには，

(1) 薄膜成長と内部応力発生とが密接に関係している点に注目して研究すべきである．

(2) SiO膜やスパッタ膜に特有な圧縮応力に注目し，内部応力を種々な条件のもとで調べる必要があることなどを述べた．また

(3) スパッタリング現象そのものが複雑で，まだよく判っていない事が多い．このためスパッタ膜の内部応力を調べる上で，スパッタ膜の形成過程や反応性スパッタリングの機構は重要でこれらも研究すべきであることも指摘した．

第2章　内部応力の測定法

細長い基板に薄膜が付着したときの基板の撓みを測る方法とX線・電子線回折を利用する方法とを取りあげ，それぞれの特徴を比較し次の点を明らかにした．薄膜成長と内部応力との関係を追求する立場からみると，X線・電子線回折法はいろいろな点で撓み法に劣る．特に100Å以下の薄い膜内の内部応力を基板を付けたまま測れない．これに対して，撓み法では基板を付けたまま測れるばかりでなく，撓みの検出法を工夫すれば内部応力の検出感度は向上する．最も高感度な検出法は，撓みを静電容量に変換する方法である．この方法では，蒸着中の基板の撓みが連続的に測定できるようになり，薄膜成長と内部応力発生とを対比させながら観察できる見込みがある．

第3章　撓み検出器の製作

2章に基づいて，設計・製作した撓みを静電容量に変換する検出器について述べた．従来のものと異なり，基板の撓みを梃子の原理を応用して別な電極間の容量変化に変えた結果，ガラスなどの非金属基板も使えるようになった．この検出

器の動作特性と安定性を調べた結果，撓みの検出能力として2×10^{-5}(cm)が確認され，また時間経過に伴うドリフトは1×10^{-5}(cm/hr)以下であった．

第4章　撓み法の問題点

蒸着中の撓み変化は検出器が高感度になるほど，種々な因子によって複雑となる．現実に観測される撓みをδ_0とすると，これは$\delta_0=\delta_{external}+\delta_{internal}$と表わされる．$\delta_{external}$は，主として基板の熱収支が原因となって生じ，内部応力を求める場合$\delta_{internal}$（内部応力による撓み）から分離されねばならない性質のものである．

製作した撓み検出器を利用して，Agを蒸着しながら，ガラスと金属基板のそれぞれについて，$\delta_{external}$と$\delta_{internal}$のδ_0に対して占める割合を膜厚に対して検討した．$\delta_{external}$には2種類あり，1つは基板の表・裏の温度差に起因するものであり，他の1つはバイメタル効果に起因するものであった．これらは膜厚に対して複雑に振舞，内部応力による撓みをδ_0から分離する操作を難しいものにすることが判った．しかし，薄膜成長初期の非常に薄い膜厚領域では内部応力による$\delta_{internal}$は支配的で，$\delta_{external}$は無視してもよいことを明らかにした．

第5章　蒸着膜の内部応力

Au，AgおよびCu膜の内部応力を膜成長に関連づけて示した．100Å以下の薄い膜に注目し，内部応力が検出され始める膜厚d_i，内部応力が極大値をとる膜厚d_cまた膜厚d_cにおける全応力S_pを，蒸着速度および真空度を変えて測定した．また別に，電子顕微鏡により膜成長を詳細に観察し，これを内部応力変化と比較した．その結果，三次元膜成長（膜厚の増加に伴って，核形成および核から粒子への成長の段階，粒子同志の合体の段階，凝集を繰り返えして連続膜になる段階を経る）に対応して内部応力が発生することを突きとめた．この膜成長にともなった内部応力発生を定量的に取り扱うため，焼結現象に基づいて内部応力が発生すると見なしてモデル計算をした．非常に薄く，まだ膜が島状構造の段階では，計算結果が比較的よく測定値に一致したが，連続膜に近づくほど計算値と測定値との不一致は目立った．この原因は，channelあるいはhole構造の段階を単純なモデルで置き換えたことにあるとした．以上のことから，焼結現象で

島同志の合体が進むため内部応力が発生すると結論した．

厚い膜厚領域では，Fe 膜は引張応力を，SiO 膜は引張，圧縮の両応力を，また Ag－SiO サーメットでは SiO が 3 mol％以上の膜で圧縮応力を，それぞれ示した．Fe 膜の引張応力は，蒸着速度と基板温度を変えて調べた結果から，Klokholm らの“growing stress”説により説明し得ることを示した．SiO を，空気をリークすることにより得た 10^{-4} Torr の真空中で蒸着させると，膜は引張応力を示すが，これは SiO 膜あるいは SiO_2 膜があたかも金属膜のように三次元膜成長の過程を経るためであるとした．Ag-SiO サーメット膜の実験から，膜中への不純物の混入によっても圧縮応力が発生することを示した．また SiO 膜の場合残留ガス中の水蒸気が圧縮応力の発生に影響していることを示した．

第 6 章　スパッタ膜の内部応力

撓み検出器をプラズマから遮蔽することにより，スパッタリング中も連続して，撓み変化が測定できるようになった．Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Ta, Mo および W スパッタ膜に関する実験およびその考察から，次のようなことが明らかになった．

(1) スパッタ膜も，薄い膜厚領域では蒸着膜と同様，三次元膜成長過程で大きな引張応力を発生する．

(2) 連続膜となったあと，蒸着膜中には引張応力が残留したのに対してスパッタ膜中には Fe 膜を除いて圧縮応力が残留する．この圧縮応力は，反応性スパッタリングにより作成した窒化モリブデン膜の内部応力の振舞から，ガス吸蔵による膜の膨張によって発生している．各金属スパッタ膜が示す圧縮応力値を格子定数で整理すると，格子定数の小さな金属ほど，大きな圧縮応力が発生していることから，スパッタリング中に Ar 原子が格子間に埋め込まれて膜が膨張し圧縮応力が発生する．

第 7 章　スパッタ膜の付着機構と構造

反応性スパッタリングの機構を明らかにする目的で Mo を Ar－N_2 混合ガスふん囲気中でスパッタした．N_2 ガス分圧，基板温度さらに付着速度などをパラメータにして，形成される膜の構造とターゲット表面生成物とを電子回折法で調べた．その結果，得られる窒化物は γ－Mo_2N と δ－MoN の 2 種類で，いづれも基板上に

おいてMo原子と窒素原子あるいは窒素分子が反応して形成されることが判明した．

Moをスパッタすると，バルクには存在しない，fcc構造をもつ膜が形成された．この膜が形成される条件を，付着速度および基板温度をパラメータに調べた結果，付着速度が遅く残留ガス圧が高いほど形成され易いことを見い出した．このことは，残留ガスふん囲気中での反応性スパッタリングを意味しており，fcc膜は化合物膜の可能性が強いことを指摘した．さらに，格子定数などの測定から，fcc膜は，窒素との化合物として知られているγ-Mo_2Nであると結論した．

第8章　スパッタ膜の膜形成過程

NaCl（001）面上にスパッタして作成したAu，AgおよびCu膜のエピタキシャル温度と膜成長を調べた．スパッタ膜が蒸着膜よりもエピタキシャル温度が低いことを見い出すとともに，この理由を膜成長初期の粒子密度および粒子配向から考察した．その結果，ターゲットをAr^+イオンが衝撃して生じる中性の高エネルギーAr原子と2次電子がNaCl表面を衝撃し，これらが基板表面に（001）配向を好む多くの核形成サイトを作るためエピタキシャル温度が下がると結論した．低圧プラズマスパッタになるほど高エネルギーAr原子は増加し，膜形成に影響を与えることも示唆した．

参 考 文 献

1) G.Stoney; Proc.Roy.Soc., A,32(1909)172

2) H.P.Murbach and H.Wilman; Proc.Phys.Soci.,B66(1953)905

3) H.S.Story and R.W.Hoffman; Proc.Phys.Soci.,B70(1957)950

4) J.D.Eshelby; J.Appl.Phys.,25(1954)255

5) M.V.Belous and C.M.Wayman; J.Appl.Phys.,38(1967)5119

6) J.F.Kamnjuk; Soviet physics-Solid State,5(1963)721

7) 難波; 応用物理, 5(1969)411

8) J.Cohen; J.Appl.Phys,25(1954)798

9) K.Maki,Y.Shigeta and N.Ichino; Proc.7th Intern.Vac.Congr. & 3rd Intern.Conf.Solid Surfaces(Vienna 1977)p2197

10) H.Horikoshi and N.Tamura; Jpn.J.Appl.Phys.,2(1963)328

11) E.Klokholm and B.S.Berry; J.Electrochem.Soci.,115(1968) 823

12) E.Klokholm; Rev.Sci.Instr.,40(1969)1054

13) W.Buckel; J.Vac.Sci.Technol.,6(1970)606

14) K.Uozumi; Jpn.J.Appl.Phys.,7(1968)1012

15) R.W.Springer and R.W.Hoffman; J.Vac.Sci.Technol.,10 (1973)238

16) Y.Nakajima and K.Kinosita; Jpn.J.Appl.Phys.Supple.2, Part 1(1974)575

17) K.Maki,Y.Nakajima and K.Kinosita; J.Vac.Sci.Technol.,6 (1969)622

18) P.Chaudhari; J.Vac.Sci.Technol.,9(1972)520

19) 及川; 学習院大学博士論文(1979)

20) H.Blackburn and D.S.Campbell; Phil.Mag.,8(1963)823

21) K.Kinosita,K.Maki,K.Nakamizo and K.Takeuchi; Jpn.J.Appl. Phys., 6(1967)42

22) D.W.Pashley,M.J.Stowell,M.H.Jacobs and T.J.Law; Phil. Mag., 10(1964)127

23) J.D.Wilcock, D.S.Campbell and J.C.Anderson; Thin Solid Films, 3(1969)13

24) J.D.Wilcock and D.S.Campbell; Thin Solid Films, 3(1969) 3

25) C.W.B.Grigson and D.B.Dove; J.Vac.Sci.Technol., 3(1966) 120

26) H.Blackburn and D.S.Campbell; AVS Vac.Symp.Trans. (Pergamon Press N.Y.) Vol.2,(1961)943

27) J.Priest,H.L.Caswell and Y.Budo; Vacuum, 12(1962)580

28) J.Priest,H.L.Caswell and Y.Budo; J.Appl.Phys., 34(1963) 347

29) J.Priest and H.L.Caswell; AVS Vac.Symp.Trans. (Pergamon Press N.Y.) Vol.2(1961)947

30) M.A.Novice; Vacuum, 14(1964)385

31) A.E.Ennos; Appl.Optics, 5(1966)51

32) A.E.Hill and G.R.Hoffman; Brit.J.Appl.Phys., 18(1967)13

33) L.Holland,T.Putner and R.Ball; Brit.J.Appl.Phys., 11(1960) 167

34) J.Priest and H.L.Caswell; Brit.J.Appl.Phys., 12(1961)580

35) I.J.Hodgkinson and A.R.Walker; Thin Solid Films, 17(1973)185

36) J.R.Priest,H.L.Caswell and Y.Budo; AVS Vac.Symp.Trans. (Pergamon Press New York)(1962)121

37) L.Maissel; Handbook of Thin Film Technology (MaCGRAW-Hill, New York)(1970)Chap.12

38) R.V.Stuart,G.K.Wehner ans G.S.Anderson; J.Appl.Phys.,40 (1969)803

39) 金原； 応用物理，7(1961)496

40) 金原； 応用物理，9(1961)647

41) R.B.Light ans C.N.J.Wagner; J.Vac.Sci.Technol.,3(1966)1

42) C.B.McDowell and T.C.Plkington; J.Appl.Phys.,42(1971)2958

43) H.J.Wasserman and J.S.Vermaak; Surface Science,32(1972) 168

44) H.J.Wasserman and J.S.Vermaak; Surface Science,22(1970) 164

45) J.L.Sacedon,F.Catalina and J.M.Rojo; J.Vac.Sci.Technol., 6(1969)625

46) D.C.Smart,F.W.Boswell and J.M.Corbett; J.Appl.Phys. 43 (1972)4461

47) 湯浅； 材料力学（コロナ社）上巻，p.111

48) J.D.Finegan and R.W.Hoffman; AVS Vac.Symp.Trans.(Pergamon Press N.Y.) Vol.2(1961)935

49) J.D.Finegan and R.W.Hoffman; J.Appl.Phys.,30(1959)597

50) 加藤，永島，蓮沼； 応用物理，30(1961)700

51) 塙，生地，永田； 第13回応用物理学関係連合講演会(1966)予稿3.p68

52) K.L.Chopra; J.Appl.Phys.,37(1966)2249

53) K.L.Chopra and M.R.Randlett; J.Appl.Phys.,39(1968)1874

54) E.Yoda; Jpn.J.Appl.Phys., 8(1969)191

55) R.S.Sennet and G.D.Scott; J.Opt.Soc.Amer.,40(1950)203

56) 生地，永田； 第20回応用物理学関係連合講演会(1973) 予稿2. p69

57) 生地，永田； 第34回応用物理学学術講演会(1973) 予稿2. p21

58) F.Shoji and S.Nagata; Jpn.J.Appl.Phys.Supple.2,Part 1(1974)579

59) J.P.Hirth and K.L.Moazed; Physics of Thin Films(Academic Press New York)(1967)Vol.4,p97

60) W.D.Kingery and M.Berg; J.Appl.Phys.,26(1955)1205

61) 鈴木，林； 粉末冶金学（日刊工業新聞社）第７章

62) 生地，塙，永田； 第１５回応用物理学関係連合講演会（1968）予稿２，p23

63) 塙，生地，永田； 第１２回応用物理学関係連合講演会（1965）予稿２，p87

64) 塙，生地； 日本学術振興会，第１３１委員会“薄膜”研究会，資料No.112

65) 生地，塙，永田； 第１４回応用物理学関係連合講演会（1967）予稿２，p107

66) T.Hanawa and F.Shoji; Thin Solid Films,34(1976)215

67) W.J.Ostrander and C.W.Lewis; AVS Vac.Symp.Trans.(Pergamon Press N.Y.) Vol.2(1961)881

68) M.Beckerman and R.E.Thun; AVS Vac.Symp.Trans.(Pergamon Press N.Y.) Vol.2(1961)905

69) D.S.Allam,J.Watkins and K.E.G.Pitt; Thin Solid Films,3(1969)R1

70) Y.Nishimura,T.Inagaki and H.Sasaki; Fujitsu Sci.Tech.J.,2(1966)87

71) P.R.Stuart; Vacuum,19(1969)507

72) P.Petroff,T.T.Sheng,A.K.Shinha,G.A.Rozgonyi and F.B.Alexander; J.Appl.Phys.,44(1973)2545

73) 生地，永田； 第１８回応用物理学関係連合講演会（1971）予稿２，p60

74) 生地，永田； 第３２回応用物理学学術講演会（1971）予稿２，p98

75) 生地，永田； 第１３回真空に関する連合講演会（1972）予稿

76) 生地，永田； 日本学術振興会，第１３１委員会“薄膜”研究会（1973）

資料No.337

77) 生地，永田； 応用物理，42(1973)115

78) 生地，永田； 第17回応用物理学関係連合講演会(1970)予稿2，p323

79) 生地，永田； 第31回応用物理学学術講演会(1970)予稿2，p193

80) F.Shoji and S.Nagata; Jpn.J.Appl.Phys.,13(1974)1072

81) M.Kaminsky; Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces (Springer-Verlag,New York)(1965)p263

82) D.P.Smith; J.Appl.Phys.,38(1967)340

83) D.W.Oblas and H.Hoda; J.Appl.Phys.,39(1968)6106

84) H.F.Winter and E.Kay; J.Appl.Phys.,38(1967)3928

85) W.W.Y.Lee and D.Oblas; J.Vac.Sci.Technol.,7(1970)129

86) W.W.Y.Lee and D.Oblas; J.Appl.Phys.,46(1975)1728

87) D.N.Beshers; J.Appl.Phys.,36(1965)290

88) A.F.Well; Structure Inorganic Chemistory(Clarendon Press, Oxford)Third ed.,(1962)p1017

89) K.L.Chopra,M.R.Randlett and R.H.Duff; Appl.Phys.Letters, 9(1966)402

90) K.L.Chopra,M.R.Randlett and R.H.Duff; Phil.Mag.,16(1967) 261

91) 生地，永田； 第16回応用物理学関係連合講演会(1969)予稿4，p109

92) 生地，永田； 日本学術振興会第131委員会“薄膜”研究会(1969)資料No.222

93) 生地，永田，山田； 第9回真空に関する連合講演会(1969)予稿

94) 生地，永田； 日本真空協会関西支部，研究例会(1971)資料46-4

95) S.Nagata and F.Shoji; Jpn.J.Appl.Phys.,10(1971)11

96) ASTM X-ray Powder Data File (1965)No.40809

97) G.Hägg; Z.Phys.Chem.,B6(1929)221

98) T.W.Hass, J.T.Grant and G.J.Dooley; J.Appl.Phys., 43 (1972)1853

99) M.H.Read and C.Altman; Appl.Phys.Letters, 7(1965)51

100) R.B.Belser and W.H.Hicklin; Rev.Sci.Instr., 27(1956)293

101) P.M.Mattox and J.E.McDonald; J.Appl.Phys., 34(1963)2493

102) M.W.Thompson; Phil.Mag., 18(1968)377

103) D.M.Sherma, J.S.Maa and T.E.Hutchinson; J.Vac.Sci.Technol., 10(1973)155

104) K.L.Chopra; J.Appl.Phys., 37(1966)3405

105) B.N.Chapman and D.S.Campbell; J.Phys.C, 2(1969)200

106) D.S.Campbell and D.J.Stirland; Phil.Mag., 9(1964)703

107) K.L.Chopra and M.R.Randlett; Appl.Phys.Letters, 8(1966) 241

108) C.K.Layton and K.B.Cross; Thin Solid Films, 1(1967)169

109) H.S.W.Massy and E.H.S.Burhop; Electronic and Ionic Impact Phenomena (University Press, Oxford,)(1952)p541

110) 永田，生地，魚谷； 第33回応用物理学学術講演会(1972) 予稿2, p257

111) 生地，永田，魚谷； 応用物理 44(1975)142

112) S.Ino, D.Watanabe and S.Ogawa; J.Phys.Soc.Jpn., 19(1964)881

113) S.Ino; J.Phys.Soc.Jpn., 21(1966)346

114) J.W.Matthews; J.Vac.Sci.Technol., 3(1966)133

115) H.D.Hagstrum; Phys.Rev., 96(1954)336

116) P.W.Palmberg, C.J.Todd and T.N.Rhodin; J.Appl.Phys., 39 (1968)4650

117) B.Lewis and M.R.Jordan; Thin Solid Films, 6(1970)1

118) G.Shimaoka and S.C.Chang; Vac.Sci.Technol., 8(1971)243

119) S.K.Sharma; Thin Solid Films, 6(1970)17

謝　　辞

本研究は神戸大学工学部応用物理学教室において，永田三郎教授（現在，摂南大学教授）の御指導のもとで行われたものである．研究を遂行するにあたり，終始懇切な御指導，御教示を賜わった永田三郎教授に対し深く感謝します．

本研究の初期において御指導を受け，本論文の作成にあたっても懇切な御討論をいただくとともに種々な御教示を賜わった大阪大学工学部塙　輝雄教授に対し心からお礼申し上げます．

本論文の作成にあたり，懇切な御助言，御検討をいただいた大阪大学工学部川辺秀昭教授および大阪大学産業科学研究所中村勝吾教授に対し心から感謝いたします．

本研究を遂行するにあたり，御助言と激励をいただいた神戸大学工学部応用物理学教室金持　徹助教授および吉田虔太郎助教授に対し心から感謝します．

最後に，本論文の完成までに数々の御協力をいただいた大阪大学工学部尾浦憲治郎助教授に対し心から感謝します．

発表論文リスト

1) F.Shoji and T.Hanawa:Stress in Evaporated Iron Films, Memoirs of the Faculty of Engineering,Kobe Univ.,14(1968) 175-183

2) S.Nagata and F.Shoji:Structure of Film Prepared by Low Energy Sputtering of Molybdenum,Jpn.J.Appl.Phys.,10(1971) 11-17

3) 生地・永田；低圧プラズマスパッタリング法による金属薄膜の内部応力，応用物理，42(1973)115~123

4) F.Shoji and S.Nagata:Structure and Deposition Mechanism of Molybdenum Nitride Films Prepared by Reactive Sputtering, Jpn.J.Appl.Phys.,13(1974)1072-1078

5) F.Shoji and S.Nagata:Internal Stress and Growth of Evaporated Gold Films in U.H.V., Jpn.J.Appl.Phys.,Suppl.2, Pt.1,(1974)579~582

6) 生地・永田・魚谷：スパッタ金属膜のエピタキシャル成長，応用物理，44 (1975)142-148

7) T.Hanawa and F.Shoji:Stress in Ag-SiO Cermet Films, Thin Solid Films,34(1976)215-219