

超薄膜の応力-ひずみ測定 およびき裂発生挙動について

金沢大院 学 ○高野 登
金沢大学 正 広瀬幸雄
石川工試 正 七山幸夫

1. 緒 言

近年、薄膜の作製技術・評価技術の発展はめざましく、様々な物質の薄膜が比較的容易に生産されるようになった。これに伴い、薄膜についての研究も盛んに行われており、その応用分野も光学薄膜から半導体超格子まで極めて多岐にわたっている。中でも薄膜の機械的性質、特に引張特性についての研究は古くから行われており、Caltin¹⁾、Menter²⁾、Neugebauer³⁾らによって多数の報告がなされている。しかしながら、引張特性の結果にはばらつきが多く、例えば薄膜の引張強度は、バルク材のそれと比べて大きいというような定性的な結論しか導かれていない。その理由として、薄膜の厚さが非常に薄いため、その構造や欠陥あるいは表面効果により一般のバルク材とは異なる性質を示すこと、通常の試験方法が適用できないこと、取り扱いの困難さのため測定される性質がごく一部に限られることなどが挙げられる。

一般に金属材料を空气中に放置すると、表面に酸化物が生じて、ごく薄い層が形成され、強度の増加や表面硬化などが起こり、表面酸化層の影響は無視できなくなる。

本研究では、薄膜の応力-ひずみ曲線を求める方法を提案し、その測定を行った。また、薄膜のヤング率に及ぼす表面酸化層の影響について検討を加えた。

2. 薄膜理論

薄膜の応力 σ およびひずみ ϵ は、単一材における薄膜理論を適用することにより次のようにして求めることができる。

Fig. 1に示すように、薄膜を球の一部の微小部分として考え、球面上の任意点における圧力を p 、中心角を ϕ とし、平衡方程式を立てると次式が得られる。

$$T \sin(\theta/2) \cdot 2(r \sin(\theta/2)) \pi = \int_0^{\theta/2} p \cos \phi \cdot 2(r \sin \phi) \pi \cdot r d\phi \quad (1)$$

$$2T = p r \quad (2)$$

次に、たわみ u は次式で与えられる。

$$u = \frac{a^2}{2r} \quad (3)$$

式(2)、(3)から r を消去して

$$T = \frac{p a^2}{4u} \quad (4)$$

が得られる。膜厚を h とすると、式(4)より応力 σ は次式で求められる。

$$\sigma = \frac{T}{h} = \frac{p a^2}{4h} \cdot \frac{1}{u} \quad (5)$$

また、ひずみ ϵ は、次式で求められる。

$$\epsilon = \frac{r\theta - 2a}{2a} = \frac{2}{3} \left(\frac{u}{a} \right)^2 \quad (6)$$

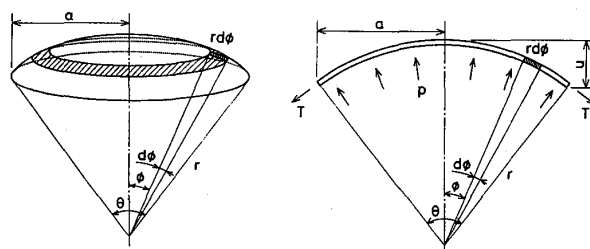


Fig.1 Schematic illustrations of spherical thin film.

3. 実験方法

3. 1 供試材および成分・膜厚測定

本研究で用いた供試材は、冷間圧延ロール法により作製された市販（竹内金属箔粉工業）の純度99.99wt%のチタン膜で、大きさは30mm×30mm、膜厚は約0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 μ mの5種類である。また、薄膜と比較するために板厚2mmのバルク材で平滑試験片を作製し引張試験を行ったところ、ヤング率は117GPa、引張強さは348MPa、破断伸びは65%であった。

薄膜の表面酸化層の厚さおよび成分の測定は、XPS（理学電気製 XPS-7000S）を用いて行い、イオンエッチングにより試料を逐次スパッタして深さ方向の測定を繰り返した。Fig. 2にその結果を示す。図より酸素とチタンの組成比 R の値は、深さ方向にいくにつれて約400Åまで連続的に減少し、その後一定となっている。これは、酸化チタン(TiO_2 , TiO)と純チタン(Ti)との混在比が変化していくためと考えられ、表面酸化層の厚さが約400Åであることを示している。そして R の値が試料表面で2となっていることから、

表面の組成はTiO₂と推定できる。なお、表面酸化層中のTiO₂の平均厚さを蛍光X線分析装置(同社3270)で測定したところ、約90Åであった。

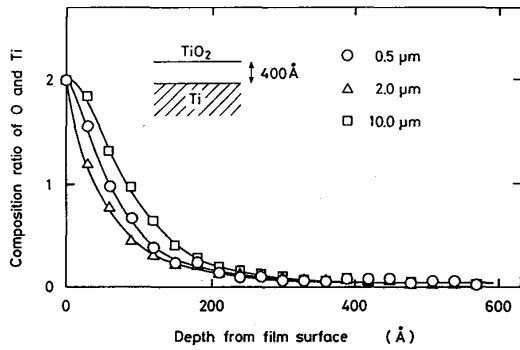
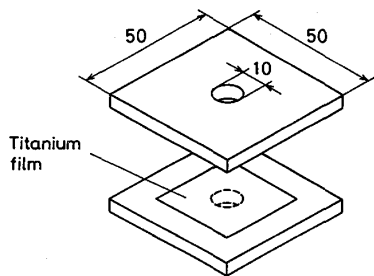


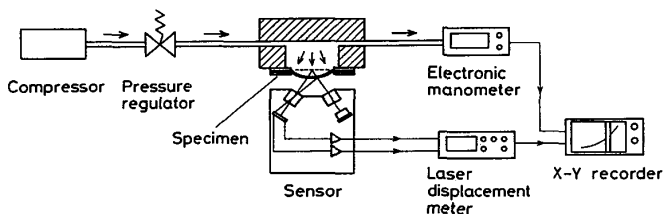
Fig. 2 Relation between thickness of ultra thin film and composition ratio of O and Ti.

3. 2 実験方法

Fig. 3 (a)に試験片, (b)に薄膜のたわみと負荷圧力を測定するための装置の概略を示す。実験手順は、まず直径10mmの穴の開いた2枚の金属板の間に薄膜を挟み、サンドイッチ構造の試験片を作製する。次にその試験片にコンプレッサーからの圧縮空気を減圧弁を介して徐々に負荷し、負荷圧力pを電子マノメータにより測定する。同時に、試験片中心でのたわみuを、半導体レーザ変位計により測定し、XYレコーダで同時記録する。そして式(5), (6)にuとpを代入することにより応力σとひずみεをそれぞれ求める。



(a) Specimen (Sandwich plates).



(b) Schematic illustration of testing apparatus.

Fig. 3 Specimen and testing apparatus to obtain the stress - strain curves.

4. 実験結果および考察

4. 1 応力-ひずみ曲線

Fig. 4に、式(5)および(6)を用いて求めたチタン膜の応力-ひずみ曲線を示す。図よりε ≤ 2500 μstの領域では、どの膜厚においても良好な直線関係が得られていることがわかる。ここで、直線部分の傾きは先に示した薄膜理論が単一材を対象としているため、見かけのヤング率を表している。最も厚い膜厚10.0 μmのチタン膜のヤング率は、バルク材のそれに近く、膜が薄くなるにつれて高くなる傾向がある。これは、表面酸化層の厚さは膜厚に関係なく一定であるため、膜が薄くなるにつれて、表面酸化層の膜全体に対して占める割合が大きくなる。そのため膜が薄くなるにつれて、表面酸化層の影響が大きくなる。したがって、この現象は表面酸化層のヤング率がSubstrate(純チタン層)に対して高いためと考えられる。

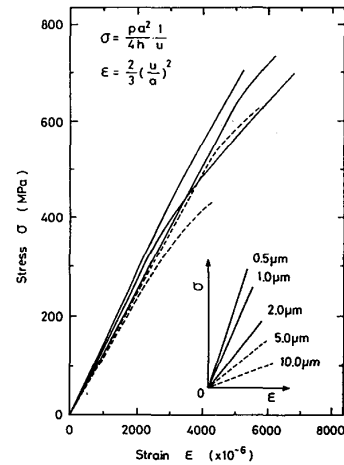


Fig. 4 The stress - strain curves.

4. 2 表面酸化層のヤング率の推定

これまでの、Fig. 1に示したような単一材の薄膜を取り扱ったが、薄膜のヤング率を求めるに当り、前述のように表面酸化層のヤング率がSubstrateに対して高いと考えられるため、その影響が無視できない。そこで、以下のような考察を行った。

Fig. 2から、表面酸化層内においても深さ方向にいくにつれて組成比Rが小さくなっており、ヤング率は一樣でないと考えられる。そこで、Fig. 5に示すように表面酸化層を、主にTiO₂で構成されていると考えられる層L₀と、それ以外の酸化層L₁の2つに分割する。そしてそれぞれの酸化層が図のような線形的なヤング率勾配であると仮定して、この2層構造の酸化層とSubstrate L₂から成る5層構造として薄膜をモデル化する。

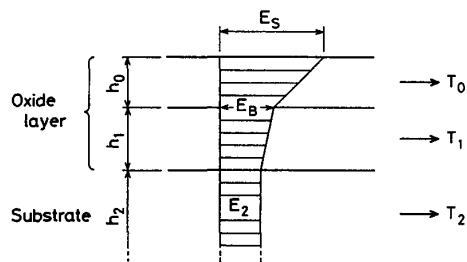


Fig.5 Model of extremely thin film.

まず表層, 酸化層 L_1 と中間層 L_2 との境界, 中間層 L_2 のヤング率をそれぞれ E_s, E_B, E_2 とすると, 酸化層 L_0 および酸化層 L_1 の平均ヤング率 E_0, E_1 は次式で与えられる.

$$E_0 = \frac{E_s + E_B}{2} \quad (7)$$

$$E_1 = \frac{E_B + E_2}{2} \quad (8)$$

次に層 L_j の張力を T_j とすると, 応力 σ_j は次のように与えられる.

$$\sigma_j = \frac{T_j}{h_j} = E_j \epsilon \quad (j=0, 1, 2) \quad (9)$$

また, 見かけの応力 σ は, 次式で表わされる.

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{T}{h} = \frac{2T_0 + 2T_1 + T_2}{2h_0 + 2h_1 + h_2} \\ &= \frac{2h_0E_0 + 2h_1E_1 + h_2E_2}{2h_0 + 2h_1 + h_2} \epsilon \\ &= (2h_0 \cdot m + 2h_1 \cdot n + h_2) \frac{E_2}{h} \epsilon \quad (10) \end{aligned}$$

ただし, $m = E_0/E_2, n = E_1/E_2$ である. 式(10)より, 見かけのヤング率 E は次式で表わされる.

$$E = (2h_0 \cdot m + 2h_1 \cdot n + h_2) \frac{E_2}{h} \quad (11)$$

式(11)を変形すると, 次のようになる.

$$\frac{E - E_2}{E_2} = \alpha \frac{1}{h} \quad (12)$$

$$\alpha = 2 \{ h_0(m-1) + h_1(n-1) \} \quad (13)$$

まず, 式(12)における $(E - E_2)/E_2$ と $1/h$ との関係を実験から求める. その結果をFig. 6に示す. この関係から α の値を求めると $\alpha = 1745.4$ が得られた. 次に, 式(13)に $\alpha = 1745.4, h_0 = 165 \text{ \AA}, h_1 = 235 \text{ \AA}$ を代入し, n について変形すると,

$$n = -0.290m + 4.105 \quad (14)$$

となる. そして,

$$E_s > E_0 > E_B > E_1 > E_2 \quad (15)$$

を満足するように式(14)から m および n の値を求める

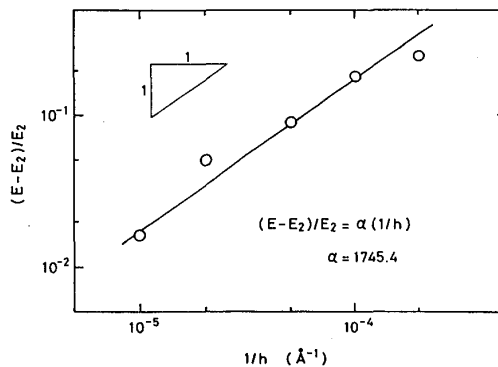


Fig.6 Relation between thickness of thin film and Young's modulus.

と $m = 4.6, n = 2.8$ が得られた. 以上の結果から, 全表面酸化層の平均ヤング率は374GPa, 酸化層 L_0 および酸化層 L_1 の平均ヤング率は, それぞれ $E_0 = 538 \text{ GPa}, E_1 = 324 \text{ GPa}$ となった. さらに式(7), (8)から薄膜の表層 (TiO_2) および酸化層 L_1 と中間層 L_2 との境界のヤング率はそれぞれ $E_s = 545 \text{ GPa}, E_B = 531 \text{ GPa}$ と推定できる. 不二越⁵⁾によると, TiO_2 のCVDコーティング被膜のヤング率は約300GPaとなっており, 本研究で得られた値の方が大きい. この理由として,

- (1) チタンの機械的性質は微量の不純物, 特に酸素と窒素によって大きく影響を受ける.
- (2) チタンは圧延による加工硬化率が大きい.
- (3) 酸化層の組成が異なる.

などが考えられ, 今後これらを考慮して, より詳細な検討を行っていきたい.

なお, き裂の発生挙動については当日報告する.

参考文献

- 1) A.Caltin and W.P.Walker, "J. Appl. Phys.", 31, 2135(1960).
- 2) J.W.Menter and D.W.Pashley, "Structure and Properties of Thin Films(ed. C.A.Neugebauer, J.W.Newkirk and D.A.Vermilyea, John Wiley and Sons, New York)", 111(1959).
- 3) C.A.Neugebauer, "J. Appl. Phys.", 31, 1091 (1960).
- 4) Y.Hirose, N.Takano, Y.Nanayama and T.Mura, "THE THICKNESS OF THIN BULK FILM BY X-RAY METHOD", to be published "Adv. in X-Ray Anal.", (1990).
- 5) 不二越表面強化研究会, "知りたい表面強化", ジャパンマシニスト社, 222(1988).