

はじめに

薄膜は気相や液相の原子、イオン、分子などの粒子が基板上に飛来もしくは堆積し、凝縮することによって形成される。ランダムな粒子が気体や液体から固体へと析出するだけなら、膜は非晶質になるはずであるが、多くの場合多結晶構造となり、条件によっては単結晶にもなる。いずれにしても膜は固体である基板に拘束されるわけであるから、生成した薄膜固体は基板表面の結晶構造や表面エネルギーの影響を受ける。たとえば、シリコン単結晶の(100)面にゲルマニウムがエピタキシャル成長する場合、両物質の格子定数はGeのほうがSiより大きいので、Geの格子はSiの格子によって拘束されて縮む。この縮みが膜の内部応力となり、大なり小なり基板にたわみをもたらす。膜中の応力の大きさと方向は、薄膜の基板上の場所および膜表面からの深さによって異なる。応力が局部に集中すると膜の破壊や剥離が起こりやすくなる。これらの応力破壊は半導体電子部品や集積回路などの多層素子の製造プロセス上での大きな問題となる。応力は薄膜の硬度・密着力・引変態などの機械的性質だけでなく、電気伝導度、屈折率、磁気特性などにも影響する。

したがって、それぞれの目的に応じた薄膜を作製するためには、薄膜の結晶構造や微構造が、薄膜作製プロセスとどのようにかわりあっているかを理解する必要がある。薄膜の構造や内部応力は気相粒子のエネルギーと基板の相互作用、基板材質との電荷交換を含めた相互作用、基板の温度などに大きく影響されることが予測できる。本章では、まず薄膜の形成過程と微構造について概括し、ついで、内部応力の測定法、内部応力の起源と緩和、内部応力と他の物性の関係について解説する。

1. 薄膜の形成過程

1.1 形態学的モデル

気相から複数の粒子が基板に衝突して凝縮し、膜になっていく過程を素朴に考えてみよう。衝突した粒子の一部は弾性的に跳ね返されて再び気相中に飛んでいき、他の一部は基板表面にファンデルワールス力によって物理吸着するか、基板原子と化学的に結合(化学吸着)して基板上に残る。膜は次のような機構で形成する。

- (1) 基板表面に統計的に分布した複数の粒子からなる核ができ、飛来してきた粒子はこの核の上を集まり、三次元的に大きくなって島を形成、この島が成長合体して多結晶の連続膜と

はじめに

近年、工業材料の小型化と高機能化が進み、薄膜の材料機能に対する信頼性がますます強く要求されるようになってきた。電子デバイスなどに応用されている薄膜素子はフレキシブル基板に代表されるように、有機高分子と金属の組み合わせや多層構造など、制約された大きさの中で高い機能と耐環境特性が要求される。薄膜のわずかな剥離は製品に致命的な欠陥をもたらすことから、膜と基板との密着性は最も重要な技術課題となる。

密着力は学理的には膜と基板の界面における化学結合や静電力から議論がなされてきたが、界面における原子オーダーでのモデルでは測定されるマクロな測定値を十分に説明することができていない。密着力はすべての材料に適用可能な測定法が確立していないため、測定値の科学的な解釈に曖昧さを残している。このため密着力はそれぞれの材料分野で目的にあった実利的方法で評価されてきた。本章では薄膜の密着のメカニズム、測定方法、スクラッチ密着力と複合硬度の関係などについて議論を試みる。



1. 密着のメカニズム

熱力学的立場から、界面を形成する二つの物質をはがすための単位面積あたりの仕事 W_A は次式で表わされる。

$$W_A = \gamma_f + \gamma_s - \gamma_{fs} \quad (1)$$

ここで、 γ_f 、 γ_s はそれぞれ膜、基板の単位面積あたりの表面エネルギー、 γ_{fs} は界面エネルギーである。膜と基板は W_A が正のとき、引っ張り合い、負のとき反発しあう。しかし、現実的な材料の密着力は式 (1) で計算される値よりもはるかに大きく、膜と基材の密着力は表面や界面エネルギーの他に原子間的な結合や機械的な結合が寄与していることが容易にわかる。したがって、種々の方法で測定された密着力は薄膜と基板の物理化学的性質、薄膜の厚さ、内部応力、接合界面の状態、そして測定時の応力のかかり方など様々な要因によって左右される。

製品上に観察される膜の剥離現象は膜が引っ張り応力か圧縮応力か、金属基板とセラミックス薄膜のように延性材料と脆性材料の組み合わせ、プラスチック基板と金属膜のように延性材料と延性材料の組み合わせなど、材料の機械的性質によって異なることが知られている。たとえば、圧縮応力をもつ薄膜が、何らかの原因で局部的に不十分な密着状態で形成されたとき、

第2節 内部応力についての基礎的研究と 内部応力の低減による製品の耐久性向上事例

旭硝子(株) 鈴木 すすむ

はじめに

薄膜の内部応力は製品の耐久性に大きな影響を及ぼす。一般に応力の値が大きいほど膜が剥離しやすく耐久性は低下する。製品開発においては内部応力の成膜条件依存性や製造工程における変化などを調べ、最終的に応力を最小にする対策をとる必要がある。

本稿では、まず内部応力の発生原因について述べ、次に筆者らのこれまで行ってきた内部応力に関する基礎的研究、内部応力の低減による製品の耐久性向上の事例について述べる。

1. 内部応力の発生原因

薄膜の内部応力は成膜過程において不可避免的に発生するものである。内部応力の発生原因として、熱応力(thermal stress)、真応力(intrinsic stress)の2つがあげられ、測定される応力は両者の和となる。

熱応力 σ_{therm} は、製膜中に系の温度が上がり、製膜終了後、温度が室温まで低下したとき、薄膜と基板の熱膨張率の違いにより生ずる応力である。熱応力は膜、基板の線膨張係数をそれぞれ α_f 、 α_s 、系の温度上昇を ΔT 、膜のヤング率を E_f としたとき、次式で得られる。

$$\sigma_{\text{therm}} = E_f (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T \quad (1)$$

一般に膜のヤング率、線膨張係数はバルクの値と異なると考えられ、正確な値が不明である場合が多い。式(1)でバルクの値を用いる場合、熱応力はおよそその見積り値と考える。

真応力 σ_{int} は膜の成長とともに膜内部に発生する応力である。金属蒸着膜は引っ張り応力を示すことが多く、これは製膜初期に島状に発生した成長起点が連続膜になる際に合体(coalescence)するためと考えられている¹⁾。スパッタ膜の場合は、膜質を左右する因子の数が多く、同じ膜材料でも製膜条件によって引っ張りから圧縮へ変化するなど、その振る舞いは複雑である。製膜圧力、製膜ガス比などのパラメーター依存性を議論する場合でも、膜質の変化を伴う。現在、内部応力の変化の因子として考えられているものは、①相転移による体積変化、②格子欠陥の生成、消滅、③製膜雰囲気からのガス分子や水蒸気、不純物原子の取り込み、

第4節 スパッタ法による薄膜作製において生じる諸問題と対策

東京工芸大学 星 陽一

1. 基板上での不均一性発生の原因と対策

スパッタ法は、基板上に容易に均一で再現性よく成膜できる方法と考えられているが、蒸着法などと同様に、基板上で著しい組成ずれや構造の異なる膜が堆積することがしばしば生じる。これらの不均一性は、主に以下の3つ①高エネルギー粒子による不均一基板衝撃、②ターゲットから基板に至る間の輸送過程、③スパッタ粒子の放出角度分布、の現象に起因して生じている。

①の高エネルギー粒子の基板衝撃は、主にスパッタ時にターゲット表面から放出される二次電子による基板衝撃^{1,2)}と、電子親和力が大きく異なる元素からなる酸化物や合金のスパッタでターゲットから放出される負イオンに起因する高エネルギー粒子の基板衝撃により引き起こされる^{3,4)}。二次電子による基板衝撃は、電子の質量が小さいために基板温度の上昇効果として現れる。図1に、アンバランスマグネトロンスパッタ法を用いてTiO₂膜を作製した場合の基板上での温度分布の一例を示す。磁極面積比は約1:5である。このように、基板中央付近で著しい温度上昇が起こることが分かる。これは図2に示すようにターゲット端表面から放出された二次電子が陰極降下部で加速されてスパッタ電圧に相当する大きな運動エネルギーを持って磁力線に拘束されて基板中央付近に入射するためである。このような二次電子の基板入射は、図3に示すようなシールド板をターゲット電極近くに挿入することで抑制することが可能で、基板上での温度分布も図4に示すように大幅に改善される⁵⁾。基板上で均一な膜の作製を実現するには、基板上への局所的な二次電子の入射が起こる状況を改善することが重要である。

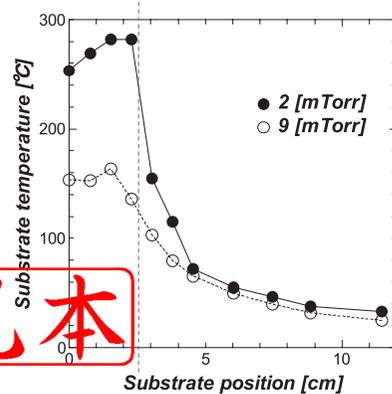


図1 アンバランススパッタ(ターゲット径10cm, 磁極面積比1:5)で観測される典型的な基板温度分布の例(成膜開始1分後)

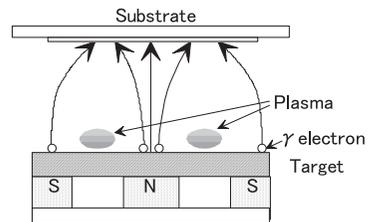


図2 アンバランスマグネトロンスパッタにおけるγ電子の基板衝撃

第5節 大面積ガラス基板への光学的機能薄膜の形成

セントラル硝子(株) 高松 敦

はじめに

液晶ディスプレイ (LCD) やプラズマディスプレイ (PDP) などのフラットパネルディスプレイ (FPD) の大面積化と、多面取りによる低コスト化という最近の潮流にのり、生産工程で最も川上の部材となるガラス基板のサイズは加速度的に大きくなった。特にLCDでは今まさに第10世代サイズ (2,850mm × 3,050mm) という、過去に類をみない大きさの基板を用いる工場が建設を向かえており、大規模な工場の建設競争の話題は、連日、新聞や各種の誌面を賑わせている¹⁻³⁾。

大面積のガラス基板をベースにして製品を作るためには、当然、これらの基板に機能を付加する各種膜の均一成膜技術が重要となる。大面積のガラスへの成膜は、FPDや太陽電池の生産設備として近年でこそ注目を浴びているが、成膜装置メーカーや板ガラスメーカーで過去から地道かつ着実に開発されてきたことが、実を結んでいるとも言える。

また、板ガラスに種々の新しい機能を付加するという試みに対しても、産官学問わず、継続して開発が行われてきた⁴⁾。例えば、**見本**建物用途では“エロガラス”と称される高性能遮熱断熱複層ガラスが最近脚光を浴びているが、これには熱線を反射する膜が用いられている。博物館などの展示品を保護するためのガラスには、低反射膜が15年以上前から用いられている。車両のガラスには、フロントウィンドウに熱線を反射する断熱膜やダッシュボードからの映り込みを抑える反射防止膜が、また、速度などの情報を写しこむヘッドアップディスプレイ用コンバイナーが用いられている。リアウィンドウなどにはプライバシーガラスなどが研究開発され、実際に製品化されている。さらに、ディスプレイや情報端末などの産業用途では、FPDやタッチパネルに透明導電膜が、ディスプレイ表面の反射を抑える反射防止膜などが使用されている。

本稿では、50cm角を越えるサイズの板ガラスに光学的に機能する薄膜を形成する手法とその特徴をまとめる。さらに光学的薄膜に関して、そのアプリケーション、特徴、成膜の具体的な事例についてまとめる。

第8節 ゼルーゲル成膜過程でセラミックコーティング膜に発生する応力と亀裂について

関西大学 幸塚 広光

はじめに

ゾルーゲル法によるセラミックコーティング膜の作製は、金属アルコキシドを加水分解して得られるメタロキサンポリマー溶液をコーティング液とすることが多い。スピンコーティング、ディップコーティングあるいはラミネーターフローコーティングにより、基材表面上にゲル膜を作製し、ゲル膜を500℃以上の温度で焼成してセラミック薄膜に変換するのが一般的である。

ゲル膜が厚いほど焼成過程で亀裂が発生しやすいことが経験的に知られている。1回のコーティング操作によって亀裂の発生を伴わずに達成できる最大の厚さはしばしば限界厚さとよばれる。ゾルーゲル法によって作製される非晶質シリカ薄膜の限界厚さは0.5 μm以上とやや大きいですが、セラミック薄膜、すなわち多結晶薄膜の限界厚さは0.1 μm以下と小さい。

亀裂発生の直接的な原因は、焼成過程で膜の面内方向に発生する引張応力にある。この引張応力は、膜と基材の熱膨張係数の差によって生じると信じられることが多い。確かに膜と基材の熱膨張係数の差によって生じる応力、すなわち熱応力によって亀裂が発生することもあるが、そのような亀裂は、多くの場合、結晶化した膜の冷却過程で生じ、SEM観察によって確かめうる程度の微細なものである¹⁾。

熱応力によって発生するこのような微視的な亀裂は、焼成膜と基材の熱膨張係数差を小さくすれば避けることができる¹⁾。しかし、肉眼でも観察でき、焼成膜と基材の熱膨張係数差を小さくしても避けることのできない巨視的な亀裂の方が、ゾルーゲル成膜を製造現場に活かす上でより深刻である。このような巨視的な亀裂の発生を引き起こすのは熱応力ではなく、基材によって拘束された状態でゲル膜が収縮し、緻密化しようとすることによって生じる応力にある。(このことは、亀裂発生がゲル膜の昇温過程でおこること、しかも結晶化がおこる前の段階で生じるという筆者らのその場観察からも確かめられる²⁵⁾。)したがって、応力の発生の仕方は膜と基材の組み合わせによって決まるわけではなく、ゲル膜が焼成過程でどのような収縮挙動を示すかによって決まるといえる。

ゲル膜の焼成過程で、実際にどのように応力が発生するのか、また、プロセス上のパラメータが具体的にどのように応力発生に影響を及ぼすかについて、実験に基づく検証は近年までほとんど行われてこなかった。本稿ではこれらについて筆者らのグループが加えた検討結果につ