

# 薄膜の機械的特性の最適化と 光学薄膜材料

株式会社オプトソルテック 技術部  
青木 智則, 猪俣 崇

## 1. はじめに

各種光学部品に使用される薄膜は、近年、機械的性能、長期安定性、その他の機能性（導電性、ガスバリアー、親水-親油性）の向上が求められている。これらの要求を満たすには、低ストレス、高硬度、高密着力といった機械的特性の最適化が重要な要素となる。実際には、光学的特性を満たさなければならないため、応力、硬度、密着性等の機械的特性と両立できないことも多い。本稿では、実際に真空蒸着により成膜した各種薄膜の機械的特性、特に硬度、弾性率、密着力について測定した数値と、既往の研究で報告されている種々の成膜方法で作製した薄膜の機械的特性のデータを紹介するとともに、その数値に対する成膜条件の依存性、および機械的特性間の相関関係について報告する。また、材料と機械的特性の関係や材料による機械的特性の制御の可能性についても検討した。

## 2. 薄膜の機械的特性の評価方法

### 2.1 応力

応力の測定には、いくつかの方法が提案されている。代表的なものは、円盤法・光てこ法・結晶構造解析法である。円盤法は、円形の基板に薄膜を作製し、応力によりそりが生じた場合、そのそりが円形基板の曲率変化となって現れることを利用した方法である。光てこ法は、長方形の基板の一端を固定し、そこに薄膜を作製すると、基板の変形により固定されていない一端が移動するので、その移動量を測定する方法である。結晶構造解析は、応力により結晶格子に生じたひずみをX線回折法などにより測定し計算する方法である。

### 2.2 硬度・弾性率

物質の硬度の測定に広く用いられている方法は押し込み試験法である。押し込み試験をさらに高精度化し薄膜に適用可能としたのがナノインデンテーション法である。最近の除振技術および微小距離駆動の技術の発展により、荷重分解能  $0.1\mu\text{N}$  や深さ精度  $0.1\text{nm}$  などの仕様が、特殊な試験環境下でなくても可能となり、数  $\text{nm}$  程度の厚さの薄膜でも硬さ測定ができるようになってきている。

### 2.3 密着力

薄膜密着性の評価方法の代表的な例としては、碁盤目はく離法、引きはがし法、スクラッチ法などが挙げられる。碁盤目はく離法は、薄膜の表面に碁盤目状の切れ込みを入れ、粘着テープを押し付けてはく離をさせる方法である。引きはがし法は、円柱状の棒の先端に接着剤を塗布し、薄膜の表面に押し付けてから引きはがす方法である。両方法とも、単純で費用もかからないが定量的評価が困難なことや薄膜の密着力がテープや接着剤の粘着力より弱い場合しか使用できないといった欠点がある。成膜技術の進歩により、薄膜の密着性は著しく向上しているため、これらの評価方法が適用できる薄膜の種類は限定されてしまう。スクラッチ法は、先端曲率半径の小さな圧子（触針）を薄膜表面に押し付け、試料表面に加える荷重を徐々に強くしながら引っかけてはがすという手法である。基材から薄膜がはく離した時の荷重値を臨界荷重値と呼び、その大小で膜の密着性を評価することになる。前述の方法より強い外力を加えることができるので、ハードコート膜など多くの薄膜評価に使用が可能である。

あおき ともり, いのまた たかし

### 3. 薄膜の機械的特性に関する既往の研究

これまで、多くの研究者が薄膜の機械的特性について報告している。表1は、それら文献を簡単にまとめたものである。膜厚や基板等については研究者により異なっているため、詳細はそれぞれの文献を参照してほしい。機械的特性の中でも密着力に関する報告は多数存在する。その中でも特に、密着力を臨界荷重値で評価するスクラッチテストを評価法に用いた報告例が多い。しかし、臨界荷重は膜厚の影響を受けるためサンプル間で膜厚を同等にする必要があるため、研究者間での比較が難しい。膜厚を考慮した臨界荷重の取り扱い方としてD. H. KuoとK. H. Tzeng(2002)<sup>5)</sup>は、r. f. MSで作製したTiO<sub>2</sub>薄膜のSi基板に対する密着力を、臨界荷重/膜厚(N/μm)という単位を定義して報告している。この単位でデータ整理を試みようとしても、薄膜材料や膜厚が同じものは見つかるが、報告者によって基板の種類が多いため、このように研究者ごとに目的に応じた成膜方法、成膜条件、薄膜材料、機械的特性の評価方法を採用しているため、材料や膜厚、基板の種類等に偏りがあるのが現状である。

### 4. 薄膜の機械的特性

可視領域で使用される薄膜としては最も屈折率が高

く、膜設計上非常に有効なTiO<sub>2</sub>薄膜の機械的特性を中心に、E. B. 蒸着で作製したTiO<sub>2</sub>薄膜の機械的特性の実測値と、既往の文献で報告されている各種成膜方法を用いた場合の特性について報告する。

#### 4.1 薄膜の応力

図1は、各種成膜方法で作製したTiO<sub>2</sub>薄膜の応力を比較したものである。研究者により測定した基板や膜厚が異なるので単純には比較できないが、成膜条件による応力変化の傾向はつかむことができる。応力の方向については、E. B. 蒸着<sup>6), 22)</sup>、イオンアシスト蒸着<sup>16), 22)</sup>では引張り方向、r. f. マグネトロンスパッタ<sup>5)</sup>、Filtered cathodic vacuum arc deposition<sup>10)</sup>、イオンアシスト蒸着で薄膜が結晶化(ルチル化)<sup>1)</sup>したものなどで、応力の方向が圧縮方向に変化している。

#### 4.2 応力と密度の相関

TiO<sub>2</sub>薄膜の密度について論文中に記載があるものについては、その値を用いた。また、薄膜密度の記載の無い場合には、C. R. Ottermannら(1996)<sup>11)</sup>、A. Bendavidら(2000)<sup>10)</sup>、M. Laubeら(1996)<sup>23)</sup>、D. Mergelら(2000)<sup>24)</sup>およびD. Mergel(2001)<sup>25)</sup>により報告されているTiO<sub>2</sub>薄膜の屈折率と密度の関係を参考に、上記各研究者の屈折率と密度の数値を再整理して、相関式の作成を行い、TiO<sub>2</sub>薄膜の応力について報告している文献中の屈折率から薄膜密度を推算した<sup>20)</sup>。

表1 薄膜の機械的特性に関する既往の研究

著者	年	成膜方法	物質	機械的特性データ	
Y. Ohtsu et al. <sup>3)</sup>	2007	DFORPS	ZrO <sub>2</sub>	硬度:	0.5~9.5GPa
O. Bernard et al. <sup>26)</sup>	2007	MOCVD	ZrO <sub>2</sub>	硬度: ヤング率:	12~14.5GPa 165~200GPa
P. J. Martin et al. <sup>4)</sup>	1994	IAD	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	応力: 硬度:	-0.4~0.1GPa 6.75~10.25GPa
C. Cibert et al. <sup>2)</sup>	2007	① PLD ② PECVD	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ヤング率: 硬度: 臨界荷重:	①182~254GPa ②116~138GPa ①11.7~28.8GPa ②6.4~7.7GPa ①20N↑(Si基板) ②20N↑(Si基板)
D. H. Kuo, K. H. Tzeng <sup>5)</sup>	2002	r. f. MS	TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	応力: 臨界荷重/膜厚:	TiO <sub>2</sub> 1~4.5GPa TiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1~5GPa TiO <sub>2</sub> 20~35N/μm TiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 50~75N/μm
H. Takikawa et al. <sup>8)</sup>	1999	FCAD	TiO <sub>2</sub>	硬度: 弾性率:	5~10GPa 90~135GPa
Yanming Shen et al. <sup>6)</sup>	2008	E. B. evaporation	TiO <sub>2</sub>	応力:	75~170MPa

DFORPS: Dual Frequency Oxygen Reactive Plasma Sputtering  
IAD: Ion Assisted Deposition  
PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition  
FCAD: Filtered Cathodic vacuum Arc Deposition

MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition  
PLD: Pulsed Laser Deposition  
r. f. MS: r. f. Magnetron Sputtering  
E. B. evaporation: Electron Beam evaporation

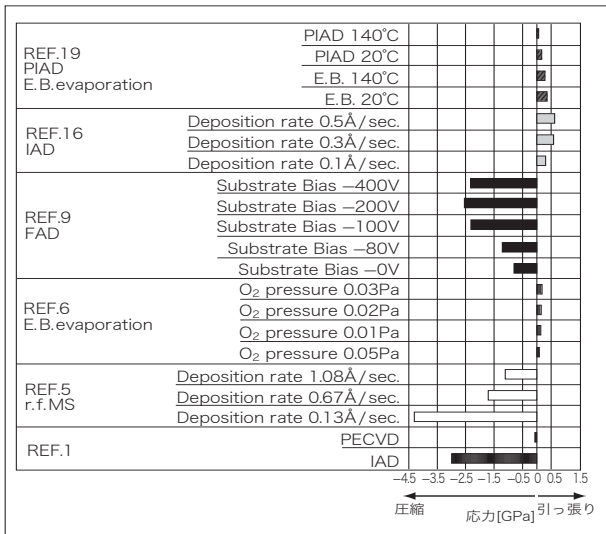


図1 各種成膜方法で作製したTiO<sub>2</sub>薄膜の応力

この薄膜密度と応力の関係を示したのが図2である。この図から、TiO<sub>2</sub>薄膜の密度が高い場合に、TiO<sub>2</sub>薄膜の応力が圧縮方向に大きくなっていることがわかる。E.B.蒸着では引っ張り方向の応力を示すことが多いTiO<sub>2</sub>だが、イオンアシスト蒸着<sup>1)</sup>や、Filtered cathodic arc deposition<sup>10)</sup>またはr.f.マグネトロンスパッター<sup>5)</sup>で作製した場合に圧縮応力を示している。この原因の一つとして、成膜の際に加えられるエネルギーが強いため膜の充填率<sup>じゅうりゃん</sup>が向上し、薄膜密度が増加したことが挙げられる。TiO<sub>2</sub>薄膜の応力変化は、薄膜密度の変化以外にも膜の結晶化<sup>10)</sup>や出発物質や膜のTiとOの比率<sup>24)</sup>、不

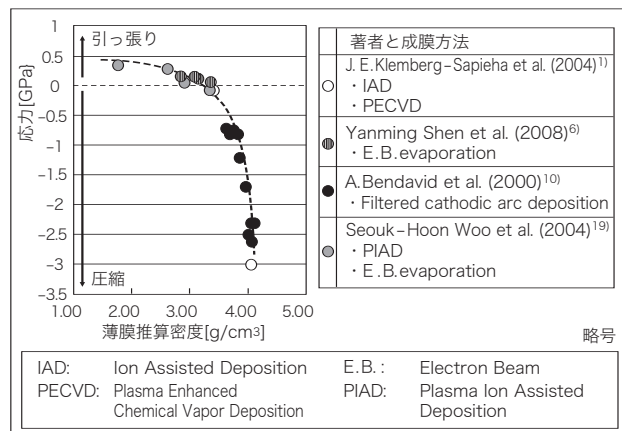


図2 TiO<sub>2</sub>薄膜の推算密度と応力の相関

純物などにも大きく依存することが報告されている。

### 4.3 薄膜の硬度・弾性率

筆者らは、E.B.蒸着で種々の成膜条件におけるTiO<sub>2</sub>薄膜を作製し、その硬度、弾性率の測定結果を報告している<sup>20)</sup>。その中でも硬度、弾性率に対する成膜中の酸素導入量の依存性についての実測値と文献に見られる各種成膜方法で作製したTiO<sub>2</sub>薄膜の硬度・弾性率を図3,4に合わせて記載した。図3,4中のわれわれのデータでは、出発物質としてTi<sub>3</sub>O<sub>5</sub>を使用している。酸素導入量が増え成膜中の圧力が増加した場合に硬度・弾性率が顕著に低下する傾向を示した。同様に、Takikawaら(1999)<sup>8)</sup>のUFAD(Unfiltered cathodic arc deposition)を用いて成膜した場合にも、成膜中の圧力が高い場合に硬度、弾性率ともに低下する傾向を示している。基板加熱

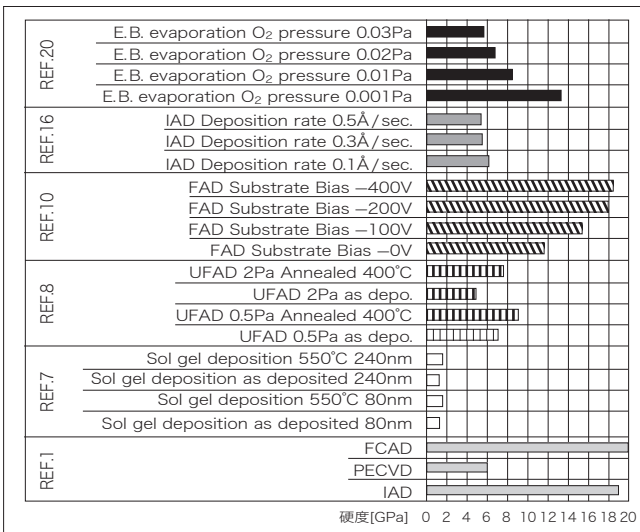


図3 各種成膜方法で作製したTiO<sub>2</sub>薄膜の硬度

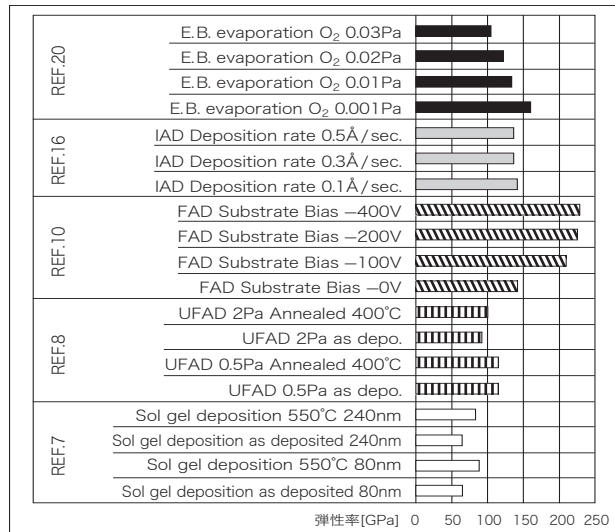


図4 各種成膜方法で作製したTiO<sub>2</sub>薄膜の弾性率

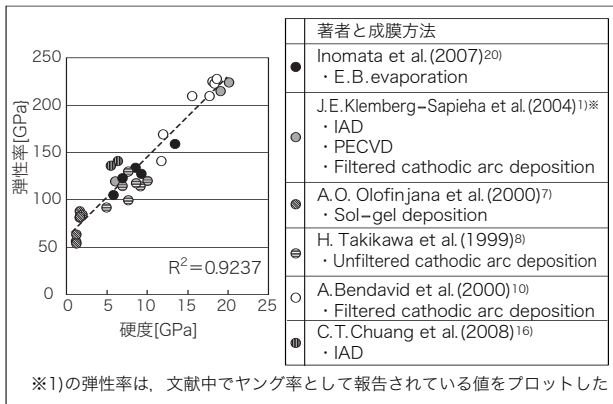


図5 TiO<sub>2</sub> 薄膜の硬度と弾性率の相関関係

処理の影響に関しては、成膜手法によらず、高い温度で処理した膜ほど硬度・弾性率は高くなるという報告例が多い<sup>7),8),20)</sup>。

#### 4.4 応力・硬度・弾性率の相関

図5は各種文献に見られる膜硬度と弾性率をまとめたものである。ここからTiO<sub>2</sub>薄膜の硬度と弾性率に良好な相関関係があることがわかる。応力と硬度・弾性率の各関係性を調査した結果を図6に示した。硬度と弾性率については、評価にナノインデンテーション法を用いることで両特性ともに測定できるため、これらの物性を同時に報告している研究者は比較的多い。しかし、薄膜の応力を加えたデータになると大幅に発表件数が少なくなるため図6に示したデータは少ないが、応力と硬度、応力

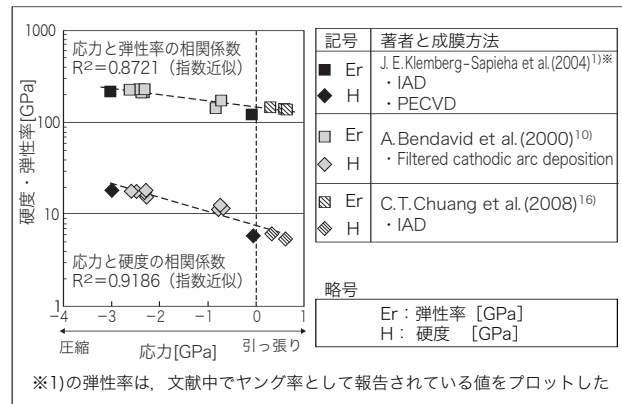


図6 TiO<sub>2</sub> 薄膜の応力と硬度・弾性率の相関関係

と弾性率の両者で良好な相関結果が得られた。図6からもわかるようにTiO<sub>2</sub>薄膜の応力が圧縮方向に大きくなるとともに硬度、弾性率の数値が増加する傾向を示している。この傾向は、前述の薄膜の応力と密度の相関関係と同様であることから、硬度、弾性率の両特性についても薄膜密度との関係性が強いと予測できる結果となった。

#### 4.5 薄膜の密着力

ここまで主としてTiO<sub>2</sub>薄膜について述べてきたが、この項ではTiO<sub>2</sub>に加え、他の光学薄膜材料との比較でスクラッチテストした結果を述べる(図7)。成膜法はE.B.蒸着、材料はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、HfO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、基板はBK-7ガラス、膜厚200nmである。成膜条件は基板温度、圧力、レートを変化させ、それぞれの条件と

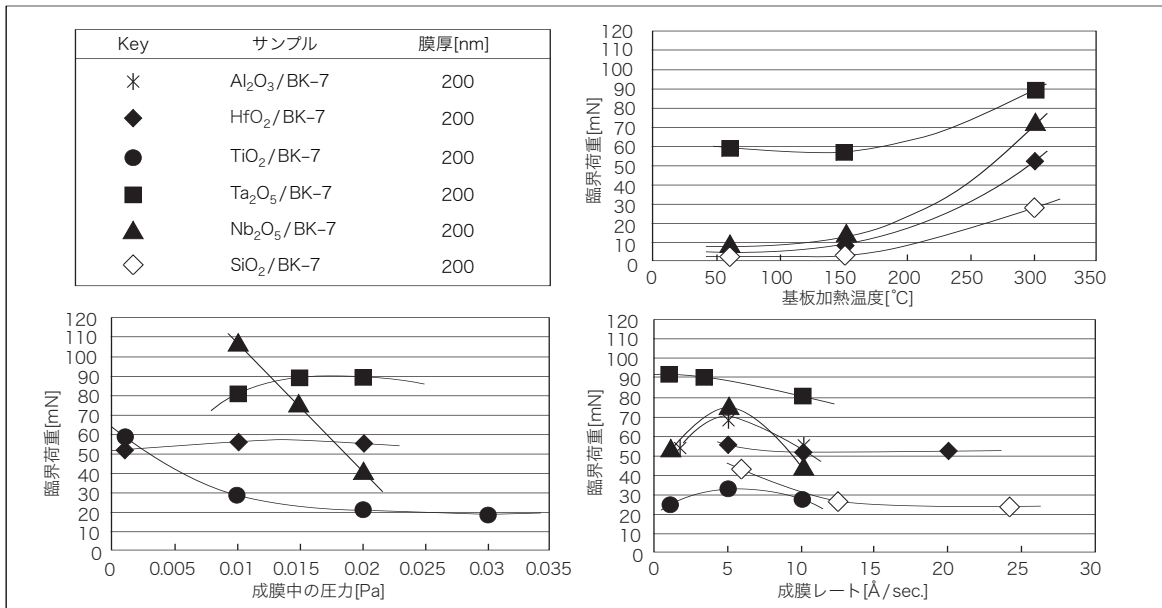


図7 各種光学薄膜とBK-7ガラス基板との密着力



臨界荷重の関係を示した。一般的な傾向として基板温度に比例して臨界荷重は上昇し、成膜圧力に反比例して臨界荷重は低下するといえる。成膜レートに対する密着力の傾向は材料により異なる傾向を示した。材料間での比較を行うと Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は成膜時の圧力に最も敏感で酸素導入量の増加により臨界荷重が 110mN から 42mN まで著しく減少した。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜は蒸着条件を選択することで高い密着力を得ることができるが、成膜条件の選定によりはがれやすい膜になってしまうことが予想できる。TiO<sub>2</sub> 薄膜の密着力についても Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ほどではないが同様な傾向を示している。全体の傾向として、SiO<sub>2</sub> 薄膜は低い密着力を示している。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜の密着力は成膜条件によらず高く安定した値を示しており、E.B.蒸着では、基板無加熱の条件でも他の材料より高い臨界荷重を示した。J. E. Klemberg-Sapieha ら<sup>1)</sup>は、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜と基板との密着力が成膜手法によらず一定して高い数値を示すのについて、膜応力が小さいことを理由に挙げている (IAD で成膜した際の圧縮応力：TiO<sub>2</sub> 膜約 3GPa, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 約 0.1GPa)。図 8 には、TiO<sub>2</sub> 薄膜の硬度・弾性率と密着力の相関関係を示した。硬度、弾性率ともに臨界荷重との相関関係が得られた。硬度、弾性率と応力に良好な相関関係が得られていることから応力と密着力についても何らかの関係があると考えられる。

### 5. 薄膜材料の機械的特性最適化のための考察

薄膜の機械的特性最適化を考えるに当たり、薄膜の応力・硬度・弾性率などがどのくらい変化するか、また変化させることが可能かを考える必要がある。そのため、過去にそれらについて報告している文献のデータをまとめ変化の幅を示したのが図 9 である。各研究者により、成膜方法、条件、基板、物性の評価方法が異なるので詳

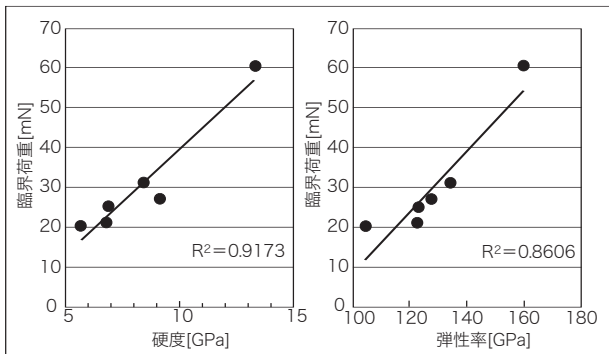


図 8 TiO<sub>2</sub> 薄膜の硬度・弾性率と密着力の相関関係

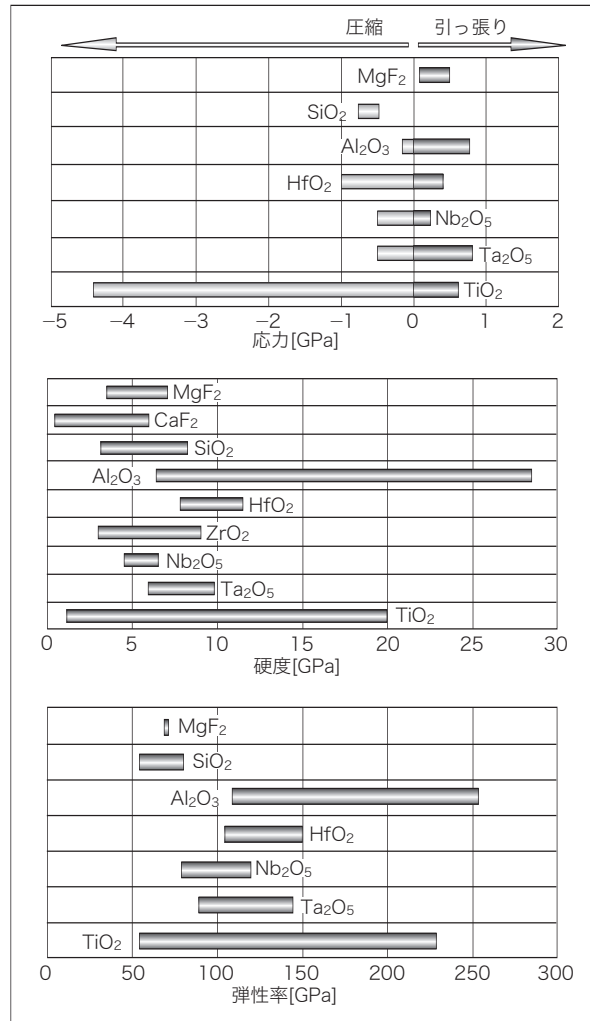


図 9 光学薄膜材料の機械的特性

細は文献を確認してほしい。また、物質により実測値や集めた論文数が少ないため特性の幅が無いものがあるので単純には比較できない。しかし、成膜手法や条件により顕著に特性が変化する物質、手法が異なっても特性に大きな変化が無く安定した値を示す物質の概略は確認できるものとなっている。まず、これまで述べてきた TiO<sub>2</sub> では、応力、硬度、弾性率のすべてで報告されている数値の幅が広い結果となった。その要因として TiO<sub>2</sub> 膜は IAD の出力<sup>1)</sup>や FCAD の基板にかけるバイアス<sup>9)</sup>など成膜時の条件で結晶化し条件によってはアモルファス、アナターゼ、ルチルなど種々の結晶状態をとることが挙げられる。一方、同じ高屈折材料の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> については報告している研究者間で数値にあまり幅が無いことがわかる。これは、両材料からなる薄膜は TiO<sub>2</sub> ほどに

は結晶質になり難いためだと考えられる。イオンアシスト蒸着の場合を例にとると、 $Ta_2O_5$  膜はイオンアシストを行っても結晶質になりにくいこと、また  $Nb_2O_5$  膜についても  $Ta_2O_5$  膜と比較してやや結晶質になりやすいが  $TiO_2$  膜ほどではない<sup>22)</sup>という報告例も存在する。中間屈折率材料である  $Al_2O_3$  薄膜についても、 $TiO_2$  と同様に硬度、弾性率の幅が広がっている。この原因は、 $Al_2O_3$  も成膜方法によっては結晶化が起きるためである。C. Cibert ら (2008)<sup>2)</sup> が PLD を用い 800°C の条件で成膜した  $Al_2O_3$  薄膜の硬度を約 28GPa と報告している。彼らは、 $Al_2O_3$  膜が高硬度になった原因は、膜が結晶化し  $\gamma$ - $Al_2O_3$  に近づいたためだとしている。実際に PVD で成膜した  $Al_2O_3$  薄膜は、アモルファスでは 9.3 ~ 13GPa、 $\gamma$ - $Al_2O_3$  では 14.7 ~ 25GPa 程度の硬度を示すという報告が C. Cibert らの論文中で紹介されている<sup>2)</sup>。筆者らも  $Al_2O_3$  薄膜を E. B. 蒸着で作製し硬度測定を行った結果、確かに他の材料で作製した蒸着膜より高い硬度を示すことがわかったが、硬度は 10 ~ 14GPa 程度であった<sup>21)</sup>。 $MgF_2$ 、 $SiO_2$  薄膜については、今回調査した範囲では、報告数が少なかったため、成膜手法や条件により、コントロールできるであろう機械的特性の幅が狭くなっている。実際、われわれが蒸着して作製した  $SiO_2$  膜の機械的特性を見る限りでも、成膜条件による大きな硬度、弾性率の変化は無いという結果になっている。

## 6. まとめ

本稿では、光学薄膜材料の中でも特に、 $TiO_2$  薄膜の機械的特性について紹介してきた。筆者らが作製した蒸着膜の結果と、各種成膜方法で作製した薄膜の機械的特性について報告している研究者らのデータを整理することで、応力、硬度、弾性率、密着力等の機械的特性が、成膜法や条件の影響を受け変化する薄膜の密度や結晶性を通して、それぞれ影響しあうことを確認した。また、これら特性は光学特性とも関係してくるため、光学特性との兼ね合いも考慮して、要求される機械的特性を満たす薄膜の作製方法や条件を探ることが必要になることも本稿からわかると思う。また、光学特性を考慮すると材料の選択肢は少なくなるが、材料の種類や状態を選択することによっても薄膜の機械的特性をコントロールできる可能性を示唆できたと考えている。

## 参考文献

- 1) Jolanta. E. Klemberg-Sapieha, Jörg Oberste-Berghaus, Ludvik Martinu, Richard Blacker, Ian Stevenson, George Sadkhin, Dale Morton, Scott McEldowney, Robert Klinger, Phil J. Martin, Nadia Court, Svetlana Dligatch, Mark Gross, and Roger P. Netterfield: APPLIED OPTICS, Vol. 43, No. 13 (2004)
- 2) C. Cibert, H. Hidalgo, C. Champeaux, P. Tristant, C. Tixier, J. Desmaison, A. Catherinot: Thin Solid Films, Volume 516 issue6, 30 January, pp. 1290 ~ 1296 (2008)
- 3) Y. Ohtsu, Y. Hino, T. Misawa, H. Fujita, K. Yukimura, M. Akiyama: Surface & Coatings Technology, 201 pp. 6627 ~ 6630 (2007)
- 4) P. J. Martin, A. Bendavid, M. Swain, R. P. Netterfield, T. J. Kinder, W. G. Sainty, D. Drage and L. Wielunski: Thin Solid Films, 239 pp. 181 ~ 185 (1994)
- 5) D. H. Kuo, K. H. Tzeng: Thin Solid Films, 420-421 pp. 497 ~ 502 (2002)
- 6) Yanming Shen, Hua Yu, Jianke Yao, Shuying Shao, Zhengxiu Fan, Hongbo He, Jianda Shao: Optics & Laser Technology, 40, pp. 550 ~ 554 (2008)
- 7) A. O. Olofinjana, J. M. Bell, A. K. Jamting: Wear, 241, pp. 174 ~ 179 (2000)
- 8) H. Takikawa, T. Matsui, T. Sakakibara, A. Bendavid, Philip J. Martin: Thin Solid Films, 348, pp. 145 ~ 151 (1999)
- 9) A. Bendavid, P. J. Martin, Å. Jamting, H. Takikawa: Thin Solid Films, 355-356, pp. 6 ~ 11 (1999)
- 10) A. Bendavid, P. J. Martin, H. Takikawa: Thin Solid Films, 360, pp. 241 ~ 249 (2000)
- 11) C. R. Ottermann, K. Bange: Thin Solid Films, 286, pp. 32 ~ 34 (1996)
- 12) H. K. Pulker: Thin Solid Films, 89, pp. 191 ~ 204 (1982)
- 13) A. Kinbara, S. Baba, N. Matsuda, K. Takamisawa: Thin Solid Films, 89, pp. 125 ~ 129 (1982)
- 14) S. Scaglione, D. Flori and G. Emiliani, Applied Surface Science, 43, pp. 224 ~ 227 (1989)
- 15) A. Hallbauer, D. Huber, G. N. Strauss, S. Schlichtherle, A. Kunz, H. K. Pulker: Thin Solid Films, 516, pp. 4587 ~ 4592 (2008)
- 16) C. T. Chuang, C. K. Chao, R. C. Chang, K. Y. Chu: Journal of materials processing technology, 201, pp. 770 ~ 774 (2008)
- 17) Kaiyang Zeng, Furong Zhu, Jianqiao Hu, Lu Shen, Keran Zhang, Hao Gong: Thin Solid Films, pp. 44360 ~ 65 (2003)
- 18) J. Edlinger, J. Ramm, H. K. Pulker, Thin Solid Fluids, 175, pp. 207 ~ 212 (1989)
- 19) Seouk-Hoon Woo, Sung-Hwa Kim, Chang Kwon Hwangbo: Journal of the Korean Physical Society, Vol. 45, No. 1, July pp. 99 ~ 107 (2004)
- 20) Takashi Inomata, Tomonori Aoki, Shigetaro Ogura: Optical Society of America, Optical Interference Coatings Topical Meeting, PhB8, June 3 ~ 8, 2007.
- 21) Takashi Inomata, Koichi Muro, Tomonori Aoki, and Shigetaro Ogura: Society of Vacuum Coaters. 2008 Technical Conference. Chicago, USA, Apr. 2008.

- 22) 青木智則：O plus E, Vol.26, No.2, pp.159～163(2004)
- 23) M. Laube, F. Rauch, C. Ottermann, O. Anderson, K. Bange :  
Nuclear instruments and methods in Physics Research, B  
113, pp.288～292(1996)
- 24) D. Mergel, D. Buschendorf, S. Eggert, R. Grammes, B. Samset:  
Thin Solid Films, 371, pp.218～224(2000)
- 25) D. Mergel:Thin Solid Films, 397, pp.216～222(2001)
- 26) O. Bernard, A. M. Huntz, M. Andrieux, W. Seiler, V. Ji, S. Poissonnet: Applied Surface Science, 253, pp. 4626～4640  
(2007)