

卒業論文

Volmer-Weber型の薄膜成長の
初期段階における真性応力発生機構の解明

p. 1 — p. 86 完

平成 18 年 2 月 3 日 提出

指導教員 泉 聡志 助教授

40238 前 進也

目次

第 1 章	緒言・目的	8
1.1	研究の背景	8
1.1.1	真性応力問題	8
1.1.2	表面・界面応力の工学的応用	9
1.2	本論文の目的	10
1.3	本論文の構成	10
第 2 章	真性応力に関する論文データベース	11
第 3 章	分子動力学による表面・界面エネルギー/応力の算出	17
3.1	計算モデル	17
3.1.1	分子動力学法	17
3.1.2	分子動力学ポテンシャル	18
3.1.3	計算モデル	21
3.1.4	計算条件	22
3.1.5	計算ソフト	22
3.2	結果	23
3.2.1	表面エネルギー・表面応力	23
3.2.2	界面エネルギー・界面応力	32
3.2.3	真性応力予測	33
3.2.3 - 1	キャピラリ効果に伴う圧縮応力	33
3.2.3 - 2	島の合体に伴う引張応力	42
3.2.3 - 3	重ね合わせ	60
3.3	考察	77
第 4 章	結論	82

图目录

Fig. 1-1 Illustration of the Volmer-Weber growth mode. (a) Before island coalescence. (b) After island coalescence-----	9
Fig. 2-1 Real-time measuring of curvature of the substrate[5] -----	11
Fig. 3-1 Schematic illustration of calculation models-----	21
Fig. 3-2 Comparison of surface energies calculated by MD and the first-principles method-----	25
Fig. 3-3 Comparison of surface energies calculated by MD and experiments -----	25
Fig. 3-4 Comparison of surface stresses calculated by MD and the first-principles method-----	27
Fig. 3-5 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Cu-34	
Fig. 3-6 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Ni -34	
Fig. 3-7 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Al--35	
Fig. 3-8 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Ag-35	
Fig. 3-9 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Au-36	
Fig. 3-10 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Pd -----	36
Fig. 3-11 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Pt37	
Fig. 3-12 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Pb -----	37
Fig. 3-13 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Fe -----	38
Fig. 3-14 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Mo -----	38
Fig. 3-15 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Ta -----	39
Fig. 3-16 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for W39	
Fig. 3-17 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Co -----	40
Fig. 3-18 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Zr40	
Fig. 3-19 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Ti41	
Fig. 3-20 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Mg	

-----	41
Fig. 3-21 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Cu-----	44
Fig. 3-22 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Cu -----	44
Fig. 3-23 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Ni -----	45
Fig. 3-24 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Ni -----	45
Fig. 3-25 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Al-----	46
Fig. 3-26 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Al -----	46
Fig. 3-27 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Ag -----	47
Fig. 3-28 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Ag-----	47
Fig. 3-29 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Au-----	48
Fig. 3-30 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Au -----	48
Fig. 3-31 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Pd-----	49
Fig. 3-32 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Pd-----	49
Fig. 3-33 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Pt-----	50
Fig. 3-34 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Pt -----	50
Fig. 3-35 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Pb-----	51
Fig. 3-36 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Pb-----	51
Fig. 3-37 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A	

and C for Fe -----	52
Fig. 3-38 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Fe -----	52
Fig. 3-39 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Mo -----	53
Fig. 3-40 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Mo -----	53
Fig. 3-41 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Ta -----	54
Fig. 3-42 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Ta -----	54
Fig. 3-43 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for W -----	55
Fig. 3-44 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for W -----	55
Fig. 3-45 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Co -----	56
Fig. 3-46 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Co -----	56
Fig. 3-47 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Zr -----	57
Fig. 3-48 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Zr -----	57
Fig. 3-49 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Ti -----	58
Fig. 3-50 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Ti -----	58
Fig. 3-51 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Mg -----	59
Fig. 3-52 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Mg -----	59
Fig. 3-53 Intrinsic stress - film thickness diagram for Cu -----	61
Fig. 3-54 StressThickness - film thickness diagram for Cu -----	61
Fig. 3-55 Intrinsic stress - film thickness diagram for Ni -----	62

Fig. 3-56	StressThickness - film thickness diagram for Ni -----	62
Fig. 3-57	Intrinsic stress - film thickness diagram for Al-----	63
Fig. 3-58	StressThickness - film thickness diagram for Al-----	63
Fig. 3-59	Intrinsic stress - film thickness diagram for Ag-----	64
Fig. 3-60	StressThickness - film thickness diagram for Ag-----	64
Fig. 3-61	Intrinsic stress - film thickness diagram for Au-----	65
Fig. 3-62	StressThickness - film thickness diagram for Au-----	65
Fig. 3-63	Intrinsic stress - film thickness diagram for Pd-----	66
Fig. 3-64	StressThickness - film thickness diagram for Pd-----	66
Fig. 3-65	Intrinsic stress - film thickness diagram for Pt-----	67
Fig. 3-66	StressThickness - film thickness diagram for Pt-----	67
Fig. 3-67	Intrinsic stress - film thickness diagram for Pb-----	68
Fig. 3-68	StressThickness - film thickness diagram for Pb-----	68
Fig. 3-69	Intrinsic stress - film thickness diagram for Fe-----	69
Fig. 3-70	StressThickness - film thickness diagram for Fe-----	69
Fig. 3-71	Intrinsic stress - film thickness diagram for Mo-----	70
Fig. 3-72	StressThickness - film thickness diagram for Mo-----	70
Fig. 3-73	Intrinsic stress - film thickness diagram for Ta-----	71
Fig. 3-74	StressThickness - film thickness diagram for Ta-----	71
Fig. 3-75	Intrinsic stress - film thickness diagram for W-----	72
Fig. 3-76	StressThickness - film thickness diagram for W-----	72
Fig. 3-77	Intrinsic stress - film thickness diagram for Co-----	73
Fig. 3-78	StressThickness - film thickness diagram for Co-----	73
Fig. 3-79	Intrinsic stress - film thickness diagram for Zr-----	74
Fig. 3-80	StressThickness - film thickness diagram for Zr-----	74
Fig. 3-81	Intrinsic stress - film thickness diagram for Ti-----	75
Fig. 3-82	StressThickness - film thickness diagram for Ti-----	75
Fig. 3-83	Intrinsic stress - film thickness diagram for Mg-----	76
Fig. 3-84	StressThickness - film thickness diagram for Mg-----	76
Fig 3-85	(a) Observed stress-thickness vs nominal film thickness for Ag thin films on oxidized Si substrates. (b) The same data replotted as stress-thickness divided by the nominal film thickness. -----	78
Fig 3-86	StressThickness - film thickness diagram and Intrinsic stress - film thickness diagram for Ag-----	79

Fig 3-87	The typical stress-thickness evolution as a function of thickness for Cu deposition on borosilicate glass.-----	79
Fig 3-88	Intrinsic stress - film thickness diagram and StressThickness - film thickness diagram for Cu -----	80
Fig 3-89	Overlay of stress thickness vs thickness plots taken during electrodeposition of Ni onto a Au substrate. -----	80
Fig 3-90	Intrinsic stress - film thickness diagram and StressThickness - film thickness diagram for Ni-----	80

表目次

Table 2-1	Data base of papers on intrinsic stress 1 -----	13
Table 2-2	Data base of papers on intrinsic stress 2 -----	14
Table 2-3	Data base of papers on intrinsic stress 3 -----	15
Table 2-4	Data base of papers on intrinsic stress 4 -----	16
Table 3-1	Parameters for GEAM[25]-----	20
Table 3-2	Surface energy -----	24
Table 3-3	Surface stress -----	26
Table 3-4	Surface energies of fcc metals -----	28
Table 3-5	Surface energies of bcc and hcp metals -----	29
Table 3-6	Surface stresses of fcc metals -----	30
Table 3-7	Surface stresses of bcc and hcp metals -----	31
Table 3-8	Interface energies -----	32
Table 3-9	Elastic constants , Poisson ratio and Young's modulus[41] -----	43
Table 3-10	Observed stresses during VW growth-----	77
Table 3-11	Calculated stresses by molecular dynamics-----	77

第1章 緒言・目的

1. 1 研究の背景

1. 1. 1 真性応力問題

現在の半導体デバイスは、多種多様な薄膜から構成されており、とりわけ近年の大規模集積回路の微細化に伴い、より高度な薄膜形成技術が要求されている。こうした中、形成された薄膜内に応力(膜応力)が発生する問題が数十年も前から知られている[1]。膜応力は、膜と基板の剥離・膜と基板界面からの転位の発生の駆動力となる。また、膜の電気的特性に著しい影響を及ぼし、膜質低下の大きな要因となる。そのため、膜応力制御は今尚深刻な課題となっている。よく知られた膜応力の発生要因の一つは熱応力であり、熱応力は、基板と薄膜材料の線膨張係数が既知であれば予測できる。しかしながら、観測される膜応力と熱応力とは一般に一致しない。なぜなら、熱応力とは別に、薄膜材料の基板上への堆積・成長という過程において、膜内に歪みが蓄積し応力が発生するためである。この応力は熱応力とは区別され、真性応力と称されている。

真性応力発生メカニズムの解明を試みる研究は、これまでも活発に行われており、Doerner ら[2]や Koch[3]は様々な膜種・膜製法・成長様式に応じた応力発生メカニズムを系統的に整理した。特に近年の真性応力問題の関心は、次世代半導体デバイスの薄膜材料として期待される多結晶薄膜、或いは大規模化が容易なアモルファス薄膜へと向けられている[4]。今後、薄膜の厚みのナノオーダー化と薄膜の多層集積化がより一層進むことが予想され、薄膜形成過程の中でも成長初期に発生する真性応力メカニズムの解明が必要とされている。

多結晶薄膜やアモルファス薄膜は、基板上で Volmer-Weber 型成長(以後 VW 成長)と呼ばれる三次元核成長をすることが知られている。Floro らのグループは、基板の反りを高精度で測定することで、VW 成長初期過程で生じる真性応力のリアルタイム(in-situ)測定を実現した[5]。彼らの実験から、成膜初期には圧縮応力が発生し、その後、膜が堆積するにつれて引張応力が生じるという傾向が得られている。Cammarata ら[6]は、この初期の圧縮応力発生の有力なメカニズムの一つとしてキャピラリー応力(Capillary-induced growth stress)を提案した。このメカニズムの基礎は、真性応力の発生要因を表面・界面応力効果とする点にある。すなわち、VW 成長初期には、基板上に独立した微小な三次元核(結晶粒)が形成される。微小な核は表面応力と界面応力の影響を受けて歪み、

表面積に依存した平均原子間距離を持つ．核がある程度大きくなると，界面との拘束が強くなって核は自由に変形できなくなるため，圧縮の真性応力が発生する．現在，キャピラリ応力の他にも，表面・界面応力効果に基づく圧縮応力の発生メカニズムがいくつか提案されており，活発な議論がなされている[7-9]．一方，引張応力は，核同士の合体モデルで説明でき，そのメカニズムとして確立しつつある．初期核は，成長が進展するに伴い，核同士で合体を始める．合体の有無は表面エネルギーと界面エネルギーの釣り合いで決まり，合体時には核同士が弾性的変形を受ける．この時引張応力が発生する．この応力は，弾性論[10, 11]や有限要素法[12, 13]を用いた評価及び実験との比較が行われている．

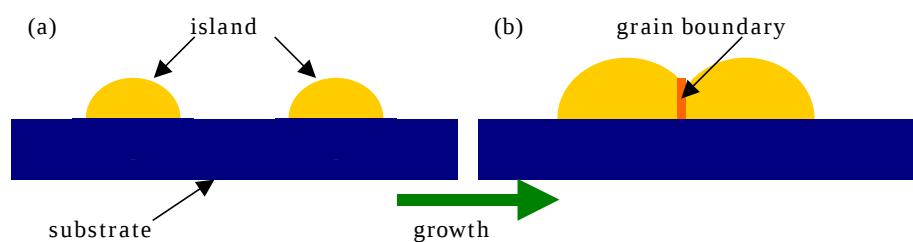


Fig. 1-1 Illustration of the Volmer-Weber growth mode. (a) Before island coalescence. (b) After island coalescence

このように，薄膜のマクロな機械的特性は，表面と界面の特性に強く支配される．表面と界面は基本的に不均質な部位であり，そこでの連続体近似の成立は疑わしい．よって，従来の連続体ベースの視点に止まらず，分子レベルでの視点から真性応力制御の問題に取り組むことが重要となる．本研究では，その第一歩として，真性応力予測のキーパラメータである，表面(界面)エネルギー・表面(界面)応力といった物理的特性を分子レベルから評価する．

1. 1. 2 表面・界面応力の工学的応用

表面(界面)応力は，固体表面のミクロな微視的構造とマクロな特性とを結ぶ固体表面特有の物理量である．歴史的には Gibbs[14]によって熱力学的観点から定義され，その存在は古くから知られてきた．しかしながら，表面応力に強く依存した現象が注目されてきたのは，ナノテクノロジーの発展が著しい近年のことといってよい．先に述べた真性応力も，表面応力効果のうちの一つであり，その制御と予測が大きな研究分野として現在確立している．他，表面応力効果の例として，ナノ構造体の自己組織化[15]，表面再構成[16]，表面での化学反応[17]

といった現象が知られ、多くの研究がなされている。中でも近年、表面応力効果を逆にセンサーとして利用する研究が IBM を中心に精力的になされており、注目を集めている[18]。基板表面に分子が吸着すると、表面応力が変化する。その時の応力変化を基板のそりとして計測することで、 10^{-21} mol という微量物質の検知が可能なセンサー開発が実現されている[19]。同様の手法を用いて、Bashir ら[20]は $1\text{ nm}/5\times 10^{-5}\Delta\text{pH}$ の高精度な pH センサーを構築している。また、Fritz ら[21]は表面応力を利用して、DNA 生体分子量の検知に成功しており、表面応力はバイオテクノロジー分野への未曾有の貢献の可能性を秘めているといえる。

1.2 本論文の目的

金属の表面・界面の安定構造探索の為には、構造緩和の時間スケールの問題を克服し、かつ分子レベルでの計算をする必要がある。そこで、本論文では、バルク、表面・界面モデルに対して古典分子動力学法を用いて計算することで、表面・界面の特性評価を行う。

更に、分子動力学シミュレーションから得られた表面・界面の特性値を、既存の真性応力発生モデルに当てはめて薄膜の応力分布・応力変化を予測し、実験値との、主に定性的な傾向の比較から、真性応力発生機構の妥当性の検証を行う。

1.3 本論文の構成

本論文は、本章を含め、全 4 章から構成される。以下に各章の概要を示す。

第 2 章 真性応力に関する論文データベース では、研究の一環として集めた、真性応力に関する論文を整理し、最近の真性応力発生メカニズムの研究の動向について述べる。

第 3 章 分子動力学法による表面・界面エネルギー/応力の算出 では、表面・界面の特性値を、分子動力学法を用いて計算し、それらの値から真性応力の値を予測し、実験との比較を行う。

第 4 章 結論 では、本研究のまとめをし、総括を述べる。

第2章 真性応力に関する論文データベース

薄膜の真性応力について，引張の真性応力に関しては確立された発生メカニズムが存在するが，初期の圧縮応力に至っては，未だ不明な点が多く，今なお論争中である．そこで，本章では，他の大学や研究機関で行われている，真性応力発生メカニズム解明に向けた研究に関する論文を調査し，分類・整理した結果を記述し，最近の真性応力発生メカニズム研究の動向を探る．

- ◆ Stoney[22]らは，真性応力によって撓んだ基板の曲率 κ が，真性応力と薄膜の膜厚に比例することを示し，

$$\sigma h_f = \frac{M_s h_s^2}{6} \kappa \quad (2. 1)$$

という式を導いた．但し， E ：ヤング率， ν ：ポアソン比， h ：膜厚， f ：薄膜， s ：基板 として， $M_s = \frac{E_s}{1-\nu_s}$ である．

現在の薄膜の真性応力のリアルタイム測定の大半は，Fig. 2-1 のようにして測定した基板の曲率半径 $R = \frac{1}{\kappa}$ を式(2. 1)に代入して，応力と膜厚の積を算出することで行われている．

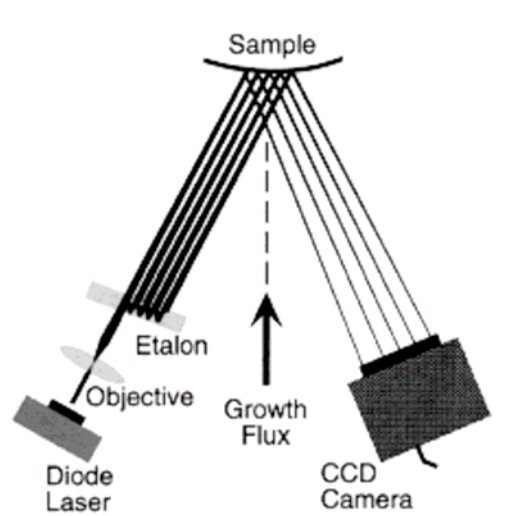


Fig. 2-1 Real-time measuring of curvature of the substrate[5]

◆ Koch[23]らは、VW 成長における応力発生モデルを 3 つ提案した。

(A) 結晶粒界を出入りする原子の可逆的な運動により、圧縮或いは引張応力が生じる。

(B) 付着原子の総数の変化に依存する表面化学ポテンシャルにより、圧縮或いは引張応力が発生する。

(C) 圧縮応力は島合体前の段階のキャピラリ効果によって生じ、引張応力は再結晶化によって成長が阻害されるときに増大する。

彼らは温度によって結晶粒径と表面の mobility を広範囲に変えられる Fe を薄膜の材料に用いて実験を行った。その結果から、(1)島合体後の定常状態の圧縮応力は結晶粒径に深く依存すること、(2)膜厚の増加に伴い、成長の阻害による引張応力は増加すること、を示し、キャピラリ効果と関係のないモデル(A)と(B)ではこの 2 つの事実を説明できないと述べた。しかし、キャピラリ効果も再結晶化も、可逆的な引張応力の増加を説明できるわけではなく、更なる研究が必要であるとしている。

◆ Friesen[24]らは、超高真空(UHV)下で e-beam evaporation によってアモルファスの基板の上に Cu を堆積させる実験を行い、膜成長のどの段階においても、非平衡の付着原子の数が膜の表面応力に大きな影響を与えていると結論付けた。これは、非平衡の成長状態が、膜成長完了後に観測される残留応力に深く関わっていることを意味する。

以下に、研究の一環として今までに集めた論文のデータベースの一部を抜粋して掲載する。

Table 2-1 Data base of papers on intrinsic stress 1

No.	Title	Authors	Source, Year	Abstract	material, deposition process
1	The role of oxygen in the intrinsic tensile residual stress evolution in sputter-deposited thin metal films	A.Misra , M.Nastasi	Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films), v 18, n 5, Sept. -Oct. 2000, p 2517-21	基板の負のbiasのfunctionとしての真性応力と酸素含有量について、biasが0→-100[V]まで増加すると真性応力は増加し、酸素含有量は減少。-100[V]を超えると真性応力は減少し、酸素含有量は変化しなくなる。	
2	Intrinsic stress induced by substrate bias in amorphous hydrogenated silicon thin films	Y.Yin,D.McKenzie,M.Bilek	Surface and Coatings Technology, v 198, n 1-3 SPEC. ISS., Aug 1, 2005, p 156-160	10～450[V]の基板のbiasのfunctionとしてプラズマCVDで作られたa-Si:H薄膜について、他の材料の薄膜と同様、エネルギーが増加するにつれて、真性応力は最初最大値まで増加し、その後減少する。	a-Si:H：プラズマCVD
3	Intrinsic tensile stress and grain boundary formation during Volmer-Weber film growth	Rajamani, A.; Sheldon, B.W.; Chason, E.; Bower, A.F.	Applied Physics Letters, v 81, n 7, 12 Aug. 2002, p 1204-6	多晶質filmの、島の合体中の引張応力の、有限要素法計算、昔、応力は島が最初に合体するときにだけ発生 今回のモデル：2つの隣接する表面が共に成長し、結晶粒界を形成するときも発生。成長過程のinherent(固有の) part = 応力の成長	
4	Tensile stress evolution during deposition of Volmer-Weber thin films	S.C.Seel,C.V. Thompson,S. J.Hearne,J.A. Floro	Journal of Applied Physics, v 88, n 12, 15 Dec. 2000, p 7079-88	Volmer-Weberメカニズムで成長する薄膜の、引張応力の成長のkineticsをFEMで予測、引張応力の発生は、島の衝突と合体によるもの、Concurrent応力は、ミクロ構造依存性の侵食(浸透)メカニズムを経て緩和する、応力発生時のFEM計算とミクロ構造依存性の応力緩和のモデルを併せて考えることで、シミュレーション結果から、Ag薄膜の応力成長をリアルタイムで計測することで観測される、複雑な温度依存性の傾向を定性的に示すことができた。	
5	Amorphous-silicon thin-film transistors deposited by VHF-PECVD and hot-wire CVD	Stannowski, B.; Schropp, R.E.I.; Wehrspohn, R.B.; Powell, M.J. 02, p	Journal of Non-Crystalline Solids, v 299-302, April, 2002, Suppl. 2, p 1340-1344	a-Si:HのTFT(Thin Film Transistor)のmobilityとstabilityについて、Field-effect mobilityとstabilityを制御する重要なパラメータは、a-Si:H層の真性応力であるという提案、VHF-PECVDとhot wire CVDで作ったa-Si:Hのbottom-gate TFT 全TFTは、0.6～0.7[cm ² /Vs]のmobilityで良い特性、平均activationエネルギーEA(真性応力と関係あり)と、a-Si:Hの欠陥生成のためのb	a-Si:H：VHF-PECVD,hot wire CVD
6	The origin of intrinsic stress and its relaxation for SiOF thin films deposited by electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition	S.P.Kim,S.K. Choi	Thin Solid Films, v 379, n 1-2, Dec, 2000, p 259-264	SiF ₄ /O ₂ flow ratioとAr flow rateのfunctionとしてECR-PECVDで作られたSiOF薄膜、FTIRでSi-OとSi-F結合の形成を確認、SiOF薄膜の残留応力を計算、SiF ₄ /O ₂ ECRプラズマでdepositされているときは引張(真性)応力、SiF ₄ /O ₂ Ar ECRプラズマのときは圧縮(真性)応力、Arイオンの、膜への衝突により、引張と圧縮の違いが生じる。圧縮応力のとき→圧縮応力の大きさはSiF ₄ /O ₂ ratioの増加と共に減少。あるAr flow rate	SiOF：ECR-PECVD
7	Intrinsic stress development and microstructure evolution of Au/Cr/Si multilayer thin films subject to annealing	Miller, D.C.; Herrmann, C.F.; Maier, H.J.; George, S.M.; Stoldt, C.R.; Gall, K.	Scripta Materialia, v 52, n 9, May 2005, p 873-9	as-deposited conditionとannealed stateにおける、Au/Cr/Siマイクロカンチレバーの研究[24h,225℃] isothermal hold中の梁の曲線の経時変化の観察、secondary grain growthが、不均一に分布したtwinsと転位欠陥を含むAuの内部で見られた、アニール中に、Cr層の拡散輸送が見られた、"rolling hill"topography中に並んだ小さな塊が、アニールの前と後両方で自由表面上に見られた、atomic layer depo	
8	Residual stress in amorphous and nanocrystalline Si films prepared by PECVD with hydrogen dilution	Y.Q. Fu, J.K. Luo, S.B. Milne, A.J. Flewitt and W.I. Milne	Materials Science and Engineering: B, In Press, Corrected Proof, Available online 3 October 2005,	異なるSiH ₄ /H ₂ 比での、RF(13.56MHz)PECVDによるアモルファス及びナノ結晶Si薄膜について、薄膜の残留応力を、SiH ₄ /(SiH ₄ +H ₂)比のfunctionとしてcurvature methodで測定、SiH ₄ 率が3%以下でナノ結晶が現れる、SiH ₄ 率を2%まで減らすと、薄膜の真性応力増加、SiH ₄ 率2%以下で、薄膜の真性応力急減。(他の、薄膜成長中の応力発生・緩和のメカニズム[イオン衝突効果、水素及びbond-reconstructionで誘起された水素、nanocomposite効果]	nc-Si(Si:H)薄膜：RF-PE-CVD
9	Internal stress in Cat-CVD microcrystalline Si:H thin films	Laxmi Sahu, Nitin Kale, Nilesh Kulkarni, R. Pinto, R.O. Dusane and B. Schröder	Thin Solid Films, In Press, Corrected Proof, Available online 19 August 2005	HWCVDでdepositされたμc-Si:H薄膜の応力の決定と、その温度treatmentによる変化について、Si:H薄膜の真性応力値の解析の結果、250℃付近でdepositされた薄膜は、薄膜内のよりよいnetworkとoptimum hydrogen contentのために、低い応力値を示す。また、dopeされた薄膜は、結晶粒サイズが比較可能な間で、intrinsic filmに比べ1桁大きい内部応力値を示した。しかし、アニール中に応力は最小値となり、非常に低い応力の薄膜を得た。	μc-Si:H：HW-CVD
10	Competition between tensile and compressive stress mechanisms during Volmer-Weber growth of aluminum nitride films	Sheldon, B.W.; Rajamani, A.; Bhandari, A.; Chason, E.; Hong, S.K.; Beresford, R.	Journal of Applied Physics, v 98, n 4, 15 Aug. 2005, p 43509-1-9	AlN薄膜のmolecular-beam epitaxy中の応力成長を、in situ(リアルタイム)curvature measurementでmonitorした。成長速度の変化が、様々な応力の変化をもたらし、より多くの引張応力が高い成長速度において観察された。この現象は、引張・圧縮両方のメカニズムを説明する、応力成長のkinetic modelによって説明できる。引張componentは、結晶粒界形成の固有の特徴として提案されたメカニズムに基づいている。圧縮componentは、growth fl	AlN

Table 2-2 Data base of papers on intrinsic stress 2

No.	Title	Authors	Source, Year	Abstract	material, deposition process
11	Thickness-dependent stress in plasma-deposited silicon dioxide films	Au, V. ; Charles, C.; Bulla, D.A.P.; Love, J.D.; Boswell, R.W.	Journal of Applied Physics, v 97, n 8, Apr 27, 2005, p 084912	厚さ5 μ mまでのSiO ₂ 厚膜は、2層と3層の両方の構造として、helicon activated reactive evaporation(plasma assisted deposition electron beam evaporation source)によって形成されている。この膜の応力は optical waveguide fabricationのcontextにおいて調べられている。膜厚の functionとしてのSiO ₂ -Si二層の応力のモデルは、Volmer-Weberの膜成長メカニズムの言葉	SiO ₂ helicon activated reactive evaporation
12	Intrinsic stress evolution in laser deposited thin films	Scharf, T. ; Faupel, J.; Sturm, K.; Krebs, H.-U.	Journal of Applied Physics, v 94, n 7, 1 Oct. 2003, p 4273-8	UHV(ultrahigh vacuum)内で、様々なAr分圧でlaser depositされた多結晶パーマロイ(Ni-Fe合金)とAgの薄膜のin situ応力測定。UHV中では、粒子の運動エネルギーが高い(約100[eV])とき、初期成長過程では応力は表面エネルギーとintermixing効果に支配されている。生成時間の経過と共に、capillary(毛管)-induced圧縮で成長する応力が観測された。そして、薄膜の応力は、成長モード(島成長或いはlayer-by-layer成長)に影響されている。Vo	多結晶パーマロイとAg : laser deposit
13	Model for intrinsic stress formation in amorphous thin films	Mayr, S.G. ; Samwer, K.	Physical Review Letters, v 87, n 3, Jul 16, 2001, p 36105/1-36105/4	基板上に蒸着したアモルファス金属薄膜は、表面形状と真性応力と concernする 膜厚に依存し、詳細なapplied material systemsとは無関係な、成長のregimeの違いによって特徴付けられる。surface topographyと、観測された薄膜応力に特徴的なsurface measureに繋がる モデルの提示。これにより、目的に合った薄膜生成のための、薄膜のpreparation parameterに依存する応力の、量子論的な予測が可能となった。	アモルファス金属
14	Nanocrystalline silicon thin films prepared by radiofrequency magnetron sputtering	Goncalves, C.; Charvet, S.; Zeinert, A.; Clin, M.; Zellama, K.	Thin Solid Films, v 403-404, 1 Feb. 2002, p 91-6	水素の希釈と、RFmagnetron sputtering methodにより250 $^{\circ}$ で形成されたnc-Si:H薄膜の構造的・電気的特性へのpressureの効果は、気相の混合(Ar+x%H ₂)における広範囲での全圧(1~15Pa)、水素の希釈濃度(30~100%)で研究されている。ラマン分光法、赤外吸収、X線diffraction, DC electrical conductivity、真性応力測定を組み合わせた、薄膜の特性を調べるのに使われている。曲げと引張振動モード領域中の明確なdoubletに一致す	nc-Si:H薄膜 : hydrogen dilution, RF magnetron sputtering method
15	Surface islands and their elastic interaction with adatom	Kouris, D. ; Peralta, A.; Sieradzki, K.	Source: Surface Science, v 445, n 2-3, 20 Jan. 2000, p 420-9	一般的な薄膜成長の状況下での、bccの(001)表面に付着した原子と、高単層或いは2、3次元の島の間の弾性相互作用について、固有ひずみと表面応力の概念に基づく、不連続な(分離した)調和モデルが、付着原子と島の存在の影響で弾性場を作り出す。付着原子は、相互作用エネルギーの符号によって、島に引き付けられるか、島に反発する(弾かれる)。弾性場は一般に、overlayerが圧縮されているときは、平坦で2次元的な成長モードのhomoeptaxyもheteroeptaxyを好まないことが得られた。弾性相互作用だけに	一般的な薄膜
16	Growth of Ge islands on prepatterned Si (001) substrates	Zhenyang Zhong ; Halilovic, A.; Lichtenberger, H.; Schaffler, F.; Bauer, G.	Physica E, v 23, n 3-4, July 2004, p 243-7	lithographicaに定義された2次元の周期的な窪みと共に(001)Si基板上に成長するGeの島の成長と特性に関する報告。Thermal desorptionとそれに続くSi緩衝層の成長の後で、これらの窪みは反転した先端のないピラミッドの形になる。このような予め模様のついた基板上で、レンズ状のGeの多い島は、平らな基板上で島を形成するのに必要な量よりも少ないGeのdepositionで、窪みの底において成長する。これは、Geが窪みのsidewallから移動するために、Geが窪みの底に集合することが原	
17	A phase-field model for highly anisotropic interfacial energy	Eggleston, J.J. ; McFadden, G.B.; Voorhees, P.W.	Physica D, v 150, n 1-2, 15 March 2001, p 91-103	異方性の界面エネルギーをもつ二相系に対し、コンピュータ計算が有効なphase-fieldモデルを開発した。このアプローチは、十分高い異方性に対し、界面がcornerを持つたり結晶方位を失うことを可能としている。この方法は、conerでの局所平衡点を強化し、conerが厳密な位置のtrackingなしで増加したり減少したりすることを可能とするような規則化を採用している。様々な程度の非等方性に対して数値シミュレーションを行ったところ、その結果は、解析的な平衡のshapeとよく一致し、多岐にわたる初期条件に対する	
18	Efficient phase-field simulation of quantum dot formation in a strained	Wise, S.M. ; Lowengrub, J.S.; Kim, J.S.; Johnson, W.C.	Superlattices and Microstructures, v 36, n 1-3, July-Sept. 2004, p 293-304	source termを処理する Cahn-Hilliard evolution equationを用いて、coherentな島でぎっしりと取り囲まれた基板上への連続的なmass deposition中の、歪んだheteroeptaxial薄膜の形状成長を研究した。弾性特性と表面エネルギーは非等方性であり、表面エネルギーの異方性は方向性とfacetを失うほど強かった。洗練されたfinite-difference/multigrid methodとimplicit(陰関数)のtime integration s	
19	Stress distributions in growing polycrystalline oxide films	Krishnamurthy, R. ; Srolovitz, D.J.	Acta Materialia, v 52, n 13, Aug 2, 2004, p 3761-3780	新しい連続モデルを用いて、基板の酸化を経て形成される多結晶の酸化膜の応力発生を解析した。このモデルは、2次元での多結晶のミクロ構造の描写を含む。全ての独立した構成粒子の拡散と、酸化反応の速さと、これらの応力の効果を、熱力学的にself-consistentな方法で説明する。結晶粒界は、高拡散の道筋と、酸化形成の場という両者の役割を果たす。酸化の管理条件(高速の酸素/陽イオン拡散、比較可能な酸素/陽イオンの拡散性)を制御した異なる拡散と、結晶粒界/バルクの異なる拡散比を、この枠組みの中で調査した。数値解は、	
20	Stress relaxation and misfit dislocation nucleation in the growth of misfitting films: a molecular dynamics simulation study	Liang Dong ; Schnitker, J.; Smith, R.W.; Srolovitz, D.J.	Journal of Applied Physics, v 83, n 1, 1 Jan. 1998, p 217-27	misfitした薄膜の、低温での成長と緩和を、Lennard-Jonesポテンシャルを用いた2次元MDシミュレーションに基づいて解析した。表面形状の時間発展と、misfit転位の生成と応力緩和のメカニズムを観測した。Pseudomorphic膜成長を、臨界厚さまで観測した。あるcaseでは、膜内のvoidの形成は応力の一部を緩和させる。臨界厚さにおいて、転位はmisfitの大部分を生成・緩和する。臨界厚さは、格子のmisfitの減少と共に増加し、misfitの符号に依存する。圧縮応力の作用している薄膜の臨	

Table 2-3 Data base of papers on intrinsic stress 3

No.	Title	Authors	Source,Year	Abstract	material,deposition process
21	On the stability of surfaces of stressed solids	Srolovitz, D.J.	Acta Metallurgica, v 37, n 2, Feb. 1989, p 621-5	簡単な線形安定解析を提示して、弾性的に応力のかかったbodyの名目上平らな表面が、臨界波長より大きな波長での揺らぎの成長に関して不安定であることを検証した。1次元に抑制され、一様な膨張を前提とする固体においては、この臨界波長は、 $\gamma E/(\sigma^2)$ となる。(γ:表面エネルギー、E:ヤング率、σ:強制膨張と関連する公称応力) 最も不安定となるモードは、(表面拡散と蒸発/凝縮を考慮したときの)質量輸送の方法に依存する。予想された不安定状態の波長は、GeAs基板上のInGaAs薄膜の観測結果と一致した。	
22	The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films	Koch, R.	Journal of Physics: Condensed Matter, v 6, n 45, 7 Nov. 1994, p 9519-50	薄膜は、生成中に大きな真性応力を発生させることはよく知られている。真性応力は、膜内の歪んだ領域(結晶粒界、転位、void、不純物等)或いは膜/基板(格子のmismatch、線膨張係数の違い等)や膜/真空(表面応力、吸着等)界面で発生したり、動的過程(再結晶化、相互拡散等)によって生じたりする。これらの応力の寄与のほとんどのmagnitudeが膜の形状と直接関係があるので、重要な構造の情報は真性応力の測定から得られる。本論文では、薄膜成長に関する今日の解釈の徹底的な議論を提示し、真性応力と関連する原子のメカ	
23	The origins of stress in thin nickel films	Doljack, F.A.; Hoffman, R.W.	Thin Solid Films, v 12, n 1, Sept. 1972, p 71-4	研磨したSi基板上に蒸着させた多結晶Niの薄膜内の真性応力を、光学干渉法による基板のひずみから測定した。試料を基板から剥がし、膜の厚さが2000[Å]程度なので650[kV]顕微鏡を用いてミクロ構造を直接観測した。膜厚のfunctionとして、膜の瞬間の応力は、より高い基板温度における最初の500~1000[Å]の膜成長のときの圧縮応力の成長を除いて一定であるとわかった。観測されたtensionの大きさは、0.15 x 10 ⁻¹⁰ [dyn/cm ²] から、200.0 x 10 ⁻¹⁰ [dyn/cm ²] までの0.4 x 10 ⁻¹⁰ [dyn/cm ²]	
24	Intrinsic stress, island coalescence, and surface roughness during the growth of polycrystalline films	Sheldon, B.W.; Lau, K.H.A.; Rajamani, A.	Journal of Applied Physics, v 90, n 10, Nov 15, 2001, p 5097	成膜手法は違っても、膜成長の間には、隣接する島同士の合体によって引張の真性応力が生じる。CVDで形成されたダイヤモンドの薄膜での実験結果と、比較的簡単なモデルを比較対照することで、これらの合体によって生じる応力を現実的に解釈することで、表面粗さに関連した効果を説明できることが証明できる。まず、膜成長の初期段階における曲率測定を解釈することで、表面粗さを説明できる。また、初期の島合体に続く成長段階中に、結晶粒界形成によって引張応力が生じることが実験から示される。この見解は、既に歪んだ結晶格子に向かったの"定	
25	Intrinsic stress upon Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(001)	Wedler, G.; Walz, J.; Hesjedal, T.; Chilla, E.; Koch, R.	Surface Science, v 402-404, 15 May 1998, p 290-4	Si(001)の上のGeの成長はStranski Krastanovモードで進むことはよく知られている。すなわち、3次元の島("hut"と巨視的なcluster)が3~4MLの厚さの仮の形状の層の表面に凝縮するのである。そこで、本研究において、3Dの島がpercolateする膜厚までGe/Si(001)の真性応力のリアルタイム計測を行った。膜の応力(とAFMを用いた調査)により、異なるmisfitひずみの緩和によって分類される3つの膜成長の段階を決めることができた。(1)仮のlayer-by-layer	
26	Compressive stress in polycrystalline Volmer-Weber films	Koch, R.; Dongzhi Hu; Das, A.K.	Physical Review Letters, v 94, n 14, 15 April 2005, p 146101/1-4	島、network、channelの段階を経て連続膜に至る、多結晶膜の成長のVolmer-Werberモードは、最初の3つの段階の間に圧縮と引張が交互に現れるというように応力が複雑な振る舞いをするのでよく知られている。最近、応力の発生と緩和の可逆性を説明する、新しい12つの圧縮応力のメカニズムが提唱されている。本論文において、これら2つのメカニズムが圧縮応力の成長の役割をほとんど果たさず、それが島の合体の前の段階での毛管効果によるものであることを明らかにする。	
27	Amorphous thin-film growth: theory compared with experiment	Raible, M.; Mayr, S.G.; Linz, S.J.; Moske, M.; Hanggi, P.; Samwer, K.	Europhysics Letters, v 50, n 1, 1 April 2000, p 61-7	アモルファスのZrAlCuの薄膜の成長に関する実験結果と、最小(極小)非線形stochastic deposition equationから予測される表面形状の(動力)学を解析し、比較した。本研究のkey pointは、i)growth equationを論じる係数を見積もる手順 ii)correlation lengthと表面粗さの時間発展の詳細な解析と解釈である。この結果は、deposition equationの、アモルファスの成長の過程を研究するためのツールとしての利用価値を裏付けている。	
28	Surface phase transformation kinetics: a geometrical model for thin films of nonvolatile and volatile solids	Safarik, D.J.; Mullins, C.B.	Journal of Chemical Physics, v 117, n 17, 1 Nov. 2002, p 8110-23	1次元での有限な見本の長さを特に考慮して、揮発性・不揮発性の固体表面での相転移の動力学のモデルを提案する。核生成が試料全体に渡ってランダムで均質に生じる不揮発性の材料では、表面の相変化の運動が遅くなるが、見本の厚さの減少として予測される。この減速は、表面の変形に寄与する結晶粒の数と、試料の厚さが薄くなるにつれて次第により二次元的に成長する各結晶粒の幾何に由来する。昇華は、凝縮した結晶粒のsubsurfaceと境界面の相対的な衝突速度を増加させ、それ故に厚さの影響なしで(不揮発性の材料と比べて)表面の相	
29	Atomic dynamics in molecular dynamics simulations of glassy CuTi thin films	Vauth, S.; Mayr, S.G.	Applied Physics Letters, v 86, n 6, 7 Feb. 2005, p 61913-1-3	MDシミュレーションを用いた、ガラス遷移温度以下での金属ガラスの薄膜のatomic dynamicsの結果を明かす、異なる組成比のCuTi薄膜を、液体からアモルファスの状態に急冷することで作った。アモルファスの表面と試料のバルクの内部のatomic dynamicsを、拡散定数とjump length分布を計算することで定量的に比較した。我々は、原子のtypeによって異なる拡散メカニズムの、凝縮した、或いは単独の粒子の特性に着目した。更に、単原子の実例を、異なる種類のatomic dynamicsに対	
30	Breakdown of the approximations of small perturbations in continuum modeling of amorphous thin film growth	Streng, C.; Samwer, K.; Mayr, S.G.	Applied Physics Letters, v 81, n 27, Dec 30 2003, 2002, p 5135-5137	stochastic(確率的)rate equationによる、薄膜成長の記述における小さな摂動の概算の妥当性の範囲を解析した。上の膜厚の極限における数学的記述の破綻に関して、実験とシミュレーションの詳細な比較によって調べた。ZrAlCu膜の厚さが500[nm]以上で発生する、高い膜厚の極限での記述の崩壊を観察した。	

Table 2-4 Data base of papers on intrinsic stress 4

No.	Title	Authors	Source/Year	Abstract	material, deposition process
31	Molecular dynamics modeling of microstructure and stresses in sputter-deposited thin films	Fang, C.C.; Prasad, V.; Jones, F.	Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films), v 11, n 5, Sept.-Oct. 1993, p 2778-89	薄膜形成プロセスに関する分子動力学モデルの提示。このモデルでは、Lennard-JonesとMoliereのポテンシャル関数を用いてそれぞれの各原子間やイオンと原子の間の相互作用を記述し、原子間の原子力を決めた。3次の不均一時間ステップintegration schemeをもちいて薄膜と基板内の各粒子の新しい位置と速度を計算した。不均一な時間間隔を用いることで、かなりCPU時間を節約することができた。力のevolutionを、隣接する粒子のlistがわかっていることを必要とする短いcutoffの範囲で実行	
32	Effect of ion bombardment on stress in thin metal films	Mayr, S.G. (l. Phys. Inst., Georg-August Univ. Göttingen, Germany); Averback, R.S.	Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), v 68, n 21, 1 Dec. 2003, p 214105-1-10	薄膜に作用する応力の、イオンビームの照射によって誘起された変化は、薄膜の熱力学的な相と、膜のミクロ構造と形状の成長と関係している。実験とMDシミュレーションを組み合わせ、アモルファス、ナノ結晶、柱状多結晶、単結晶の薄膜の残留応力の変化を起こすメカニズムを調べた。Thermal spike(極大点?)での局所的な粘性の緩和、すなわち、collision cascade(衝突の滝)における液状の領域はあらゆる応力の変化のもととなっているが、それは種類の異なる金属膜の、様々な応力の状態を引き起こす。	
33	Evolution of thin-film morphologies in metals during ion beam bombardment	Mayr, S.G. (Dept. of Mat. Sci. and Engineering, Univ. Illinois at Urbana-Champaign); Ashkenazy, Y.; Averback, R.S.	Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, v 212, n 1-4, December, 2003, p 246-252	イオンビーム照射中の薄膜の形状の成長を、実験とMDのシミュレーションの組み合わせによって調査した。アモルファスとナノ結晶の薄膜の表面粗さ、応力、domainの成長について調べた。実験によりradiation-induced粘性流のモデルの正しさが示された。実験から推測されるradiation-induced粘性の係数は、特定の材料に対しても、放射粒子に対しても反応しなかった。MDを用いたコンピュータシミュレーションによって、イオンの軌跡上のナノメートルサイズの領域の局所的な融解によって流れが生じることもあ	
34	Growth-mode-specific intrinsic stress of thin silver films	Koch, R. (Inst. für Experimentalphys., Freie Univ., Berlin, Germany); Winau, D.; Fuhrmann, A.; Rieder, K.H.	Physical Review B (Condensed Matter), v 44, n 7, 15 Aug. 1991, p 3369-72	薄膜の成長と形態は、その真性応力と直接関係している。このsystemにおいて、mica(001)の3つの異なるVolmer-Werberタイプの成長モードでの銀は、非常に感度の高いカンチレバーを用いたリアルタイムの真性応力測定によって明確に区別された。膜成長の銀の薄膜において、単結晶のdomain wall(領域壁)の形成による応力の寄与が観測された。	銀の薄膜
35	Intrinsic stress evolution in aluminum nitride thin films and the influence of multistep processing	Rajamani, A. (Div. of Eng., Brown Univ., Providence, RI, USA); Beresford, R.; Sheldon, B.W.	Applied Physics Letters, v 79, n 23, 3 Dec. 2001, p 3776-8	molecular beam epitaxyで形成されたAlN薄膜の真性応力を、曲率測定によって調べた。応力成長のリアルタイム計測実験によって、この島が合体して1つの連続膜になる時に引張応力が発生し、それは合体後しばらく続く。圧縮応力も、合体の前後で発生する。中間的なアニールの段階を導入することは一見すると合体後の引張応力を減少させるようだが、実際には、最終的な圧縮応力を増加させている。	AlN薄膜; molecular beam epitaxy
36	Intrinsic stress of ultrathin epitaxial films	Koch, R. (Paul-Drude-Inst. für Festkörperelektronik, Berlin, Germany)	Applied Physics A (Materials Science Processing), v A69, n 5, Nov. 1999, p 529-36	数原子層分の厚さの範囲での、ultrathin epitaxial filmの生成中に成長する応力について、今まで研究されている系には、3つのよく知られた膜成長のモードがある。Stranski-Krastanow mode [Ge/Si(001), Ge/Si(111), Ag/Si(111)], Frank-Van der Merwe mode [Fe/MgO(001)] and Volmer-Weber mode [Ag/mica(001), Cu/mica(001)]である。実験結果から、単一原子層内の応	
37	The kinetics of internal structural relaxation of metallic glasses probed with ion beams and resistivity measurements	Mayr, S.G. (l. Phys. Inst., Georg-August-Universität Göttingen, Germany)	Journal of Applied Physics, v 97, n 9, 1 May 2005, p 96103-1-3	Zr65Al7.5Cu27.5の金属ガラスの薄膜の構造緩和のkineticsを、抵抗測定を用いて観測した。作成中の試料は、アニールされてion treatmentされると、metastableな平衡点あるいはco-occurring表面のsmoothingと密接に関わる安定状態の方へ不可逆的に緩和する。逆に、拡張された指数的時間依存の後に熱的に緩和することが分かっている小さな構造の乱れに対する反応を調べるツールとして、イオンビームを使用した。急激に減少する、温度のKohlrusch指数は、緩和モードからの連	
38	Reversible stress relaxation during precoalescence interruptions of Volmer-Weber thin film growth	Friesen, C. (Dept. of Mater. Sci. & Eng., MIT, Cambridge, MA, USA); Thompson, C.V.	Source: Physical Review Letters, v 89, n 12, 16 Sept. 2002, p 126103/1-4	リアルタイム応力測定から、多結晶Cu薄膜がVolmer-Weber成長する間に増加する、島の合体前の圧縮応力の大部分が可逆的に緩和することが観測された。この現象は、以前に合体後のregimeで観測された可逆的な応力緩和と類似している。更に、depositionの10分の1以下の単層が、1[GPa]のorder of instantaneous stressを引き起こすことも観測された。合体前・合体後どちらの段階においても、応力の変化は、depositionの最中と後のatomの総数の変化によって説明できる。	
39	Stress and grain growth in thin films	Thompson, C.V. (Dept. of Mater. Sci. & Eng., MIT, Cambridge, MA, USA); Carel, R.	Journal of the Mechanics and Physics of Solids, v 44, n 5, May 1996, p 657-73	厚さ1[μm]程度の多結晶薄膜の機械的特性は、結晶粒の幾何学や結晶粒径、結晶粒の結晶方位が分布する方法などに強く依存する。成膜中或いは成膜後のアニール中の結晶粒の成長は、これらのミクロ構造の特性、すなわち膜の機械的特性を決める際に支配的な役割を果たす。応力は、この結晶粒の成長を抑制したり、促進したりする。応力が結晶粒を促進する場合、応力は結晶粒が成長する間、構造の成長を促進する。結晶粒の成長は、弾性的に等方性の材料においても異方性の材料においても、応力を緩和するメカニズムとして働き、塑性を促進する。	
40	Origin of compressive residual stress in polycrystalline thin films	Chason, E.; Sheldon, B.W.; Freund, L.B.; Floro, J.A.; Hearne, S.J.	Physical Review Letters, v 88, n 15, 15 April 2002, p 156103/1-4	蒸気からの原子のdepositionによって引き起こされる表面の化学ポテンシャルにおいて駆動力が増加するような薄膜成長の最中の圧縮応力の発生モデルを提示する。表面の化学ポテンシャルの増加は、原子を結晶粒界の中へ流入させ、膜の圧縮応力を生じさせる。本研究で、kinetic equationを発展させて、応力の成長と成長パラメータへの依存性を記述した。このモデルを用いて、成長が終了したときの緩和の測定と、成長速度に対する定常状態での応力の依存性を説明した。	

第3章 分子動力学による表面・界面エネルギー/ 応力の算出

3.1 計算モデル

本節では，表面・界面エネルギー/応力を算出するためにどのようなモデルを用いて，どのような手法で計算したかを述べる．

3.1.1 分子動力学法

分子動力学法では，原子間相互作用を特徴づける経験的ポテンシャルを定義することで，各原子に働く力を評価する．各原子に古典的力学法則を適用し，ニュートンの運動方程式を数値的に解く．例えば原子数を N とし， N 原子の初期条件を規定すれば， $6N$ 次元の位相空間上にただ一つの軌跡が定まり，各原子の時間発展を決定論的に追従できる．この時，各時間ごとに系の力学量の瞬間値が定義できる．瞬間値の長時間平均が位相空間平均に等しいというエルゴード仮説を用いれば，マクロな物理量を得ることができる．実際のシミュレーションアルゴリズムは，以下に示すように，初期構造作成後，2～5 のサイクルを繰り返すことになる．

1. 初期条件作成
2. 周期境界条件に基づき，原子間力を計算する原子対を算出
(Book-keeping 法)
3. ポテンシャルから原子間力を算出
4. Verlet 法により， Δt 後の原子位置・速度を評価
5. 物理量の算出
6. 2. に戻る

3. 1. 2 分子動力学ポテンシャル

本研究では，分子動力学計算のポテンシャルとして，16 種の金属元素の単体及びそれらの合金系の計算のできる Generalized Embedded-Atom-Method ポテンシャル(以下，GEAM ポテンシャル)を用いた．この GEAM ポテンシャルは，格子定数や，弾性定数，欠陥生成エネルギー，凝集エネルギー，融解熱といった物性値とよく一致する．

GEAM ポテンシャルの関数形は以下のようになっている．

系の全エネルギー E は

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i) \quad (3. 1)$$

と表される．

ここで，

ϕ_{ij} : 距離 r_{ij} 離れた原子 i, j 間の二体ポテンシャル

F_i : 原子 i を，電子密度 ρ_i の場所に挿入するための埋め込み関数

であり，電子密度 ρ_i は

$$\rho_i = \sum_{j,j \neq i} f(r_{ij}) \quad (3. 2)$$

とする．但し，

$f_j(r_{ij})$: 原子 i の位置における，距離 r_{ij} 離れた位置の原子 j によって生じる電子密度

である．

EAM ポテンシャルを合金系に対しても適用するためには，ポテンシャルを規格化し，統一された cutoff 関数を用いる必要がある．その条件を達成するために，次のような一般化二体ポテンシャル $\phi(r)$ を用いる．

$$\phi(r) = \frac{A \cdot \exp\left[-\alpha\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \kappa\right)^{20}} - \frac{B \cdot \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}} \quad (3. 3)$$

各パラメータは以下の通りである．

r_e : 最近接原子間の equilibrium spacing

A, B, α, β : adjustable parameter

κ, λ : cut off に関する additional parameter

式(3. 2)の電子密度関数 $f(r)$ は , 式(3. 3)の引力項と同様の形で , 同一のパラメータ β, λ を用いて ,

$$f(r) = \frac{f_e \cdot \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}} \quad (3. 4)$$

と表される．

また , 合金系において , 異なる原子種 a と b の間の二体ポテンシャルは , 同種の原子間の二体ポテンシャルと電子密度関数を用いて ,

$$\phi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left(\frac{f^b(r)}{f^a(r)} \phi^{aa}(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \phi^{bb}(r) \right) \quad (3. 5)$$

と表現される．

埋め込み関数 $F(\rho)$ を , 広範囲の電子密度領域でうまく作用させるには , 3 つの異なる電子密度の範囲で場合分けする必要がある．すなわち ,

$$\rho < \rho_n, \rho_n \leq \rho < \rho_o, \rho_o \leq \rho \quad (3. 6)$$

の 3 つの場合で , 各パラメータは , ρ_e を平衡電子密度として ,

$$\rho_n = 0.85\rho_e, \rho_o = 1.15\rho_e \quad (3. 7)$$

と設定する．

以上の 3 つの領域の各境界で埋め込み関数の値と勾配が滑らかにつながるよう

に，埋め込み関数は以下の 3 通りに記述される．

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i, \rho < \rho_n, \rho_n = 0.85\rho_e \quad (3. 8)$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i, \rho_n \leq \rho < \rho_o, \rho_o = 1.15\rho_e \quad (3. 9)$$

$$F(\rho) = F_e \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta \right] \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta, \rho_o \leq \rho \quad (3. 10)$$

以上が GEAM ポテンシャルの関数形である．

上記の諸式に以下のパラメータを代入することで，各原子のポテンシャルエネルギーを求めることができる．

Table 3-1 Parameters for GEAM[25]

	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt	Al	Pb
r_e	2.556162	2.891814	2.885034	2.488746	2.750897	2.771916	2.886166	3.499723
f_e	1.554485	1.106232	1.529021	2.007018	1.595417	2.336509	1.392302	0.647872
ρ_e	22.150141	15.539255	21.319637	27.984706	22.770550	34.108882	20.226537	8.906840
α	7.669911	7.944536	8.086176	8.029633	7.605017	7.079952	6.942419	8.468412
β	4.090619	4.237086	4.312627	4.282471	4.056009	3.775974	3.702623	4.516486
A	0.327584	0.266074	0.230728	0.439664	0.385412	0.449644	0.251519	0.134878
B	0.468735	0.386272	0.336695	0.632771	0.545121	0.593713	0.313394	0.203093
κ	0.431307	0.425351	0.420755	0.413436	0.425578	0.413484	0.395132	0.425877
λ	0.86214	0.850703	0.841511	0.826873	0.851156	0.826967	0.790264	0.851753
F_{n0}	-2.176490	-1.729619	-2.930281	-2.693996	-2.320473	-4.099542	-2.806783	-1.419644
F_{n1}	-0.140035	-0.221025	-0.554034	-0.066073	-0.421263	-0.754764	-0.276173	-0.228622
F_{n2}	0.285621	0.541558	1.489437	0.170482	0.966525	1.766503	0.893409	0.630069
F_{n3}	-1.750834	-0.967036	-0.886809	-2.457442	-0.932685	-1.578274	-1.637201	-0.560952
F_0	-2.19	-1.75	-2.98	-2.70	-2.36	-4.17	-2.83	-1.44
F_1	0	0	0	0	0	0	0	0
F_2	0.702991	0.983967	2.283863	0.282257	1.966273	3.474733	0.929508	0.921049
F_3	0.683705	0.520904	0.494127	0.102879	1.396717	2.288323	-0.682320	0.108847
η	0.921150	1.149461	1.286960	0.509860	1.399758	1.393490	0.779208	1.172361
F_e	-2.191675	-1.751274	-2.981365	-2.700493	-2.362609	-4.174332	-2.829437	-1.440494
	Fe	Mo	Ta	W	Mg	Co	Ti	Zr
r_e	2.481987	2.728100	2.860082	2.740840	3.196291	2.505979	2.933872	3.199978
f_e	1.885957	2.723710	3.086341	3.487340	0.544323	1.975299	1.863200	2.230909
ρ_e	20.041463	29.354065	33.787168	37.234847	7.132600	27.206789	25.565138	30.879991
α	9.818270	8.393531	8.489528	8.900114	10.228708	8.679625	8.775431	8.559190
β	5.236411	4.476550	4.527748	4.746728	5.455311	4.629134	4.680230	4.564902
A	0.392811	0.708787	0.611679	0.882435	0.137518	0.421378	0.373601	0.424667
B	0.646243	1.120373	1.032101	1.394592	0.225930	0.640107	0.570968	0.640054
κ	0.170306	0.137640	0.176977	0.139209	0.5	0.5	0.5	0.5
λ	0.340613	0.275280	0.353954	0.278417	1.0	1.0	1.0	1.0
F_{n0}	-2.534992	-3.692913	-5.103845	-4.946281	-0.896473	-2.541799	-3.203773	-4.485793
F_{n1}	-0.059605	-0.178812	-0.405524	-0.148818	-0.044291	-0.219415	-0.198262	-0.293129
F_{n2}	0.193065	0.380450	1.112997	0.365057	0.162232	0.733381	0.683779	0.990148
F_{n3}	-2.282322	-3.133650	-3.585325	-4.432406	-0.689950	-1.589003	-2.321732	-3.202516
F_0	-2.54	-3.71	-5.14	-4.96	-0.90	-2.56	-3.22	-4.51
F_1	0	0	0	0	0	0	0	0
F_2	0.200269	0.875874	1.640098	0.661935	0.122838	0.705845	0.608587	0.928602
F_3	-0.148770	0.776222	0.221375	0.348147	-0.226010	-0.687140	-0.750710	-0.981870
η	0.391750	0.790879	0.848843	-0.582714	0.431425	0.694608	0.558572	0.597133
F_e	-2.539945	-3.712093	-5.141526	-4.961306	-0.899702	-2.559307	-3.219176	-4.509025

3.1.3 計算モデル

分子動力学において表面を定義するため，Fig. 3-1 に示すような， x, y 方向には周期境界条件を課し， z 方向は自由境界とした薄膜モデルを用いる．上下 2 つの表面が生成されるため，薄膜の厚みは，表面同士の干渉がないよう十分厚く(原子 4～5 層分以上)する必要がある．

薄膜モデルでは $\sigma_{zz} = 0$ が成り立つ．このことは，平面応力状態が成立することを意味する．よって，表面系の定義は全て平面応力条件のもと行う．

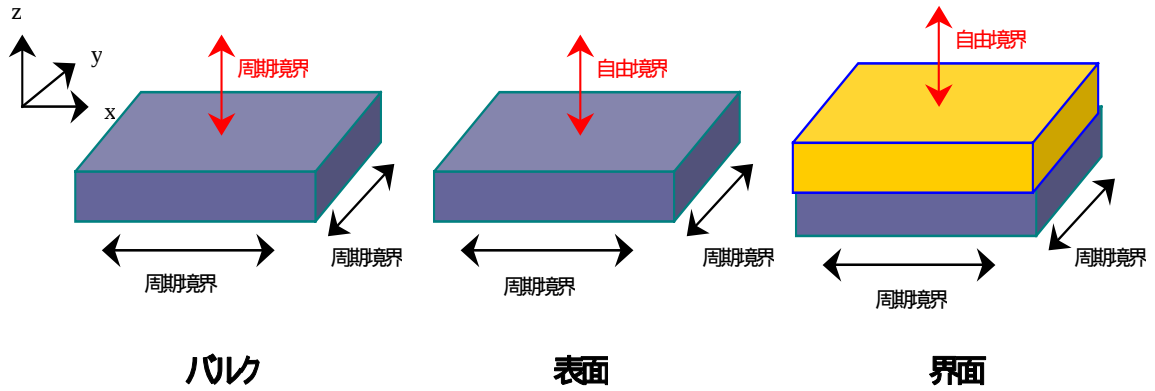


Fig. 3-1 Schematic illustration of calculation models

表面エネルギー γ_s は，表面がない系(bulk)，表面がある系のエネルギー E_{bulk} ， E_{surf} と，表面積 A を用いて，

$$\gamma_s = \frac{E_{surf} - E_{bulk}}{2A} \quad (3.11)$$

と定義される．

連続体の理論から，薄膜の表面応力 f_s は，系の平均圧力 P と膜厚 t を用いて，

$$f_s = \frac{3}{4}Pt \quad (3.12)$$

と表される．

一般に，格子定数の異なる 2 種類の結晶の界面には歪みが生じ，それにより界面エネルギーとは別の歪エネルギーが系に加わってしまう．その影響を出来るだけ小さくするため，界面をモデリングする際には，2 つの元素の格子定数の逆比に近い整数比で単位格子を積み重ねる．

しかしながら，それでも歪みは理想的な 0 にはならないため，歪んだバルクのエネルギーは，歪のないバルクのエネルギーより僅かに大きくなる．これを E'_{bulk} とすると，2 種類の金属 a と b の間の界面エネルギー γ_{ab} は，

$$\gamma_{ab} = \frac{E^{ab} - E'^a_{bulk} - E'^b_{bulk}}{A} - \gamma_s^a - \gamma_s^b \quad (3.13)$$

と求まる．界面応力は，式(3.12)の P, t に界面系での値を代入して求める．

3.1.4 計算条件

温度条件は，全ての系において 0[K]とした．時間ステップは，系の原子の総数や収束具合に合わせて，1step=1 ~ 10[fs]で計算した．

歪みのないバルクのエネルギー(凝集エネルギー)を求める際には，圧力 0[Pa]の NTP アンサンブルで，直方体を保った状態で計算した．

表面・界面系及び歪みのあるバルクのエネルギーを求める際には，NVT アンサンブルで，圧力が収束するまで十分長い時間をとって計算した．

また，cutoff 距離は，どの原子でも第二近接までを含む 7[]とした．

3.1.5 計算ソフト

本研究では，分子動力学計算ソフトとして，(株)富士通製の Materials Explorer 3.0 を用いた．本ソフトは，入力データの作成から MD 計算及び結果解析まで全て Windows 上で実行可能で，原子配置や温度・圧力・体積などのリアルタイム表示や多彩な解析機能を備えており，GEAM を始めとする多くのポテンシャルやアンサンブル(NEV, NTV, NPH, NTP)が使用可能である．[26]

3. 2 結果

前節で述べたシミュレーションより得られた物理量を元に，材料ごとに表面・界面特性値を計算し，分類した．

3. 2. 1 表面エネルギー・表面応力

次頁の Table 3-2 に，各材料の，本研究で得られた表面エネルギー(fcc と bcc に関しては，各面方位の相加平均と標準偏差を併記)，第一原理計算によって得られている表面エネルギー[27-29]，実験によって得られている表面エネルギー[27, 28, 30]を示す．

Table 3-2 Surface energy

Material	surface orientation	surface energy γ [J/m ²]		
		result	first-principles	experiment
fcc				
Cu	(100)	1.512		
	(110)	1.637		
	(111)	1.449	1.94	
	Average	1.532		1.77
	Std. Dev.	0.096		
Ni	(100)	1.904		
	(110)	1.360		
	(111)	1.830		
	Average	1.698		2.24
	Std. Dev.	0.295		
Al	(100)	0.854		
	(110)	0.942		
	(111)	0.831	0.96	
	Average	0.876		1.00
	Std. Dev.	0.059		
Ag	(100)	0.493	1.21	
	(110)	1.107	1.27	
	(111)	0.971	1.21	
	Average	0.857		1.24
	Std. Dev.	0.322		
Au	(100)	1.126	1.42	
	(110)	1.205		
	(111)	1.040	1.25	
	Average	1.124		1.54
	Std. Dev.	0.083		
Pd	(100)	1.703	1.79	
	(110)	1.831	2.35	
	(111)	1.620	1.64	
	Average	1.718		2.00
	Std. Dev.	0.107		
Pt	(100)	2.053	2.51	
	(110)	2.207	2.75	
	(111)	1.966	2.19	
	Average	2.075		2.49
	Std. Dev.	0.122		
Pb	(100)	0.396		
	(110)	0.432		
	(111)	0.364	0.5	
	Average	0.398		0.60
	Std. Dev.	0.034		
bcc				
Fe	(100)	1.691		
	(110)	1.428		
	(111)	1.858		
	Average	1.659		
	Std. Dev.	0.217		
Mo	(100)	2.474	3.52	
	(110)	2.151	3.14	
	(111)	2.775		
	Average	2.467		
	Std. Dev.	0.312		
Ta	(100)	2.342		
	(110)	1.985		
	(111)	2.576		
	Average	2.301		
	Std. Dev.	0.298		
W	(100)	2.976	5.54	
	(110)	2.574		
	(111)	3.340		
	Average	2.963		
	Std. Dev.	0.383		
hcp				
Co	(1000)	1.974		
Zr	(1000)	1.250		
Ti	(1000)	1.273		
Mg	(1000)	0.369		

first-principles:[27-29] , experiment:[27, 28, 30]

Table3-2 より , 本研究で得られた分子動力学(MD)計算による表面エネルギーと第一原理計算による表面エネルギー , MD 計算による表面エネルギーと実験値との

比較を plot してグラフ化した .グラフ中の直線は 縦軸の値=横軸の値 を表す .

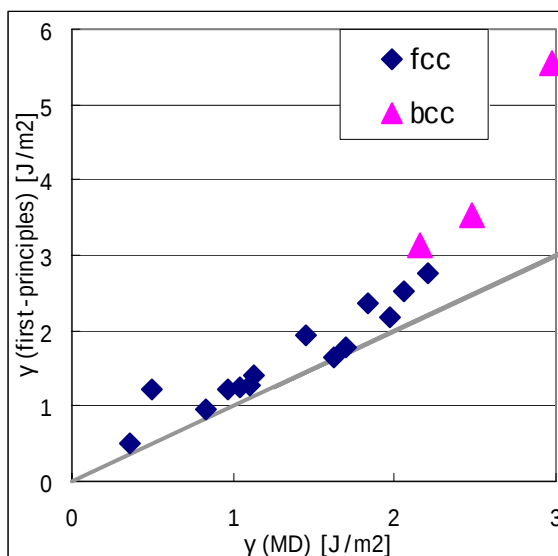


Fig. 3-2 Comparison of surface energies calculated by MD and the first-principles method

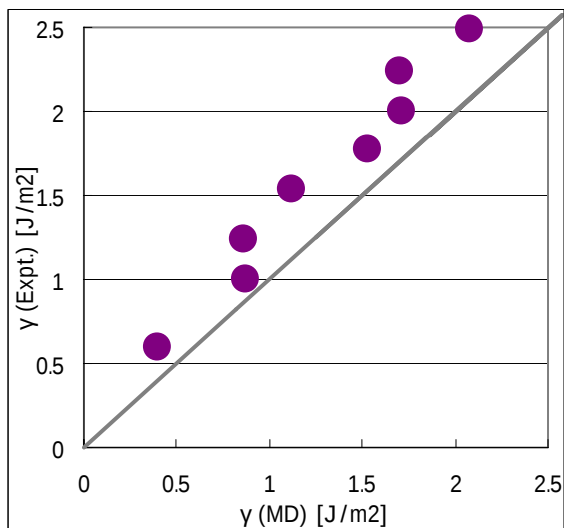


Fig. 3-3 Comparison of surface energies calculated by MD and experiments

本研究の計算値は，第一原理計算値と実験値のどちらよりも 10～20%小さくはなったが，相関関係は強く，再現性は十分高いといえる．

次に，Table 3-3 に，各材料の，本研究で得られた表面応力(fcc と bcc に関しては，各面方位の相加平均と標準偏差を併記)と，第一原理計算によって得られている表面エネルギー[27, 28]を示す．

Table 3-3 Surface stress

		surface stress f [J/m ²]					surface stress f [J/m ²]	
Material	surface orientation	result	first-principles		Material	surface orientation	result	first-principles
fcc					bcc			
Cu	(100)	0.988			Fe	(100)	2.433	
	(110)	0.983				(110)	1.043	
	(111)	0.240				(111)	0.644	
	Average	0.737				Average	1.373	
	Std. Dev.	0.431				Std. Dev.	0.939	
Ni	(100)	1.378			Mo	(100)	4.156	
	(110)	1.397				(110)	0.757	
	(111)	0.289				(111)	-0.116	
	Average	1.021				Average	1.599	
	Std. Dev.	0.634				Std. Dev.	2.257	
Al	(100)	0.541			Ta	(100)	2.492	
	(110)	0.497	1.84			(110)	1.600	
	(111)	-0.062	1.25			(111)	1.029	
	Average	0.325				Average	1.707	
	Std. Dev.	0.336				Std. Dev.	0.738	
Ag	(100)	1.071	2.8		W	(100)	4.386	
	(110)	1.025				(110)	0.013	
	(111)	0.505				(111)	-0.826	
	Average	0.867				Average	1.191	
	Std. Dev.	0.314				Std. Dev.	2.799	
Au	(100)	1.705	4.56	hcp				
	(110)	1.690		Co	(1000)	0.983		
	(111)	1.725	2.77	Zr	(1000)	1.674		
	Average	1.707		Ti	(1000)	1.033		
	Std. Dev.	0.018		Mg	(1000)	0.314		
Pd	(100)	1.742	3.86					
	(110)	1.774	1.86					
	(111)	1.527						
	Average	1.681						
	Std. Dev.	0.134						
Pt	(100)	2.550	8.1					
	(110)	2.849	5.08					
	(111)	2.051	5.6					
	Average	2.484						
	Std. Dev.	0.403						
Pb	(100)	0.552						
	(110)	-0.009						
	(111)	0.273	0.82					
	Average	0.272						
	Std. Dev.	0.281						

Table3-3 より，本研究で得られた MD 計算による表面エネルギーと第一原理計算による表面エネルギー，MD 計算による表面エネルギーと実験値との比較を plot してグラフ化した．グラフ中の直線は，縦軸の値=横軸の値 を表す．

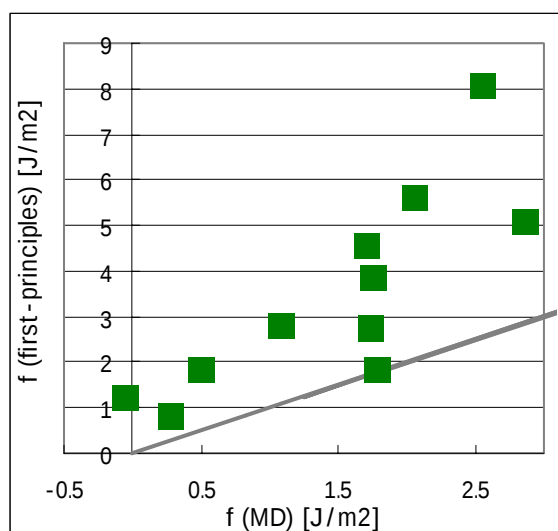


Fig. 3-4 Comparison of surface stresses calculated by MD and the first-principles method

表面応力は，表面エネルギーと比べて，第一原理計算結果とのばらつきが大きいことが分かる．実験値が得られていないことから，表面応力に対する定量的な判断は難しい．

以下に，第一原理計算と実験値を参照にしたデータ及び他のポテンシャルによる計算結果の文献データを示す．

Table 3-4 Surface energies of fcc metals

Element	surface	γ [J/m ²]																
		[0]	[27]a	[27]b	[28]a	[28]b	[28]c	[29]a	[29]b	[29]c	[29]d	[29]e	[31]	[12]	[30]	[32]	[33]	[34]
fcc																		
Cu	(100)					1.29		1.93		1.28	1.65				1.28	1.29		1.651
	(110)							2.04		1.4	1.64				1.4			1.642
	(111)					1.18		1.73	1.94	1.17	1.41				1.17	1.18		1.409
													1.85					
	Expt.											1.77			1.79			1.77
Ni	(100)					1.57									1.58	1.57		2.435
	(110)														1.73			2.384
	(111)					1.44									1.45	1.44		2.036
													2.45					
	Expt.														2.38			2.24
Al	(100)																	0.90
	(110)<1-10>		0.91															0.969
	(110)<001>		0.91															
	(111)		0.96 0.71 0.96		0.96												0.96	0.62
	Expt.																	1
Ag	(100)		1.12	0.7		0.7		1.29	1.21 1.3	0.71	1.22				0.705	0.7		1.271
	(110)							1.42	1.26 1.4	0.77	1.27				0.77			1.222
	(111)			0.62		0.62		1.14	1.21 1.21	0.62	1.09				0.62	0.62		1.087
													1.25	1.5				
	Expt.											1.32			1.24			1.32
Au	(100)		1.42	0.92		0.92		1.69		0.92	1.08				0.918	0.92		1.084
	(110)							1.85		0.98	1.12				0.98			1.115
	(111)		1.25	0.79	1.25	0.79		1.48		0.79	0.89				0.79	0.79 1.25	1.25	0.886
												1.54			1.5			1.54
	Expt.																	
Pd	(100)		1.79					1.75	2.3	1.37	1.66				1.37			1.659
	(110)<1-10>		2.35					1.86	1.97 2.5	1.49	1.67				1.49			1.67
	(110)<001>		2.35						2.7									
	(111)		1.99					1.57	1.64	1.22	1.38				1.22			1.381
	Expt.											2			2			2
Pt	(100)		2.51	1.64		1.64		2.83		1.65	2.17				1.65	1.64		2.167
	(110)<1-10>		2.75					2.97		1.75	2.13				1.75			2.131
	(110)<001>		2.75															
	(111)		2.2	1.44	2.19	1.44		2.51		1.44	1.66				1.44	1.44 2.2	2.2	1.656
	Expt.											2.49			2.49			2.5
Pb	(100)																	0.424
	(110)																	0.431
	(111)				0.5													0.366
																		0.6
Ir	(100)	2.867	3.74					2.95			2.91							
	(110)	2.911						3.19			3.06							
	(111)	2.783	3.26					2.59			2.84							
	Expt.											3						

[0]:GEAM , [27]a:first-principles , [27]b:semi-emperical , [28]a:first-principles
[28]b:EAM , [28]c:Expt. , [29]a:TB , [29]b:LDA , [29]c:EAM , [29]d:MEAM
[29]e:Expt. , [30]:EAM, Expt , [32]:EAM , [33]LEED , [34]:MEAM

Table 3-5 Surface energies of bcc and hcp metals

Element	surface	γ [J/m ²]																
		[0]	[27]a	[27]b	[28]a	[28]b	[28]c	[29]a	[29]b	[29]c	[29]d	[29]e	[31]	[12]	[30]	[32]	[33]	[34]
bcc																		
Fe	(100)																	2.289
	(110)																	1.566
	(111)																	1.72
	Expt.																	2.36
Mo	(100)			2.1			2.1	2.12	3.52	228	2.12							2.122
	(110):<1-10>			1.83			1.829	3.04	3.14	2.13	1.93							1.93
	(110):<001>			1.83														
	(111)							2.84			1.86							1.861
	(310):<130>			2.07			2.07											
	(310):<001>			2.07														
	Expt.											2.9						2.9
Ta	(100)						2.328	3		1.99	3.29							3.292
	(110)						1.98	2.05		1.8	2.17							2.173
	(111)							3.14			2.31							2.305
	(310)						2.512											
	Expt.											2.78						2.78
W	(100)						2.924	6.7	5.54	2.81	2.65	6						2.646
	(110)						2.575	4.3		2.6	2.23							2.232
	(111)							6.75			2.25							2.247
	(310)						3.036											
	Expt.											2.99						2.99
Cr	(100)	2.201																
	(110)	1.979																
	(111)	2.501																
Nb	(100)	2.641							2.86 3.1	1.97	2.02							
	(110)	2.276							2.36 2.9	1.81	1.87							
	(111)	2.918						2.44			2.02							
	Expt.											2.3						
hcp																		
Co																		
Zr																		
Ti																		
Mg																		
Ru	(1000)	3.731																
Hf	(1000)	1.386																

Table 3-6 Surface stresses of fcc metals

Elment	surface	γ [J/m ²]											Elment	γ gb[J/m ²]	
		[0]	[27]a	[27]b	[27]c	[28]a	[28]b	[28]d	[28]d	[28]e	[32]	[33]		[35]	[12]
fcc															
Cu	(100)						1.38				1.38		Cu		
	(110)														
	(111)						0.86				0.86				0.63
	Expt.														
Ni	(100)						1.27				1.27		Ni		
	(110)														
	(111)						0.43				0.43				0.87
	Expt.														
Al	(100)												Al		
	(110):<1-10>		1.99												
	(110):<001>		1.84												
	(111)		1.6 2.32 1.25 1.44									1.25			
						1.25									
	Expt.														
Ag	(100)		2.8	0.64			0.82				0.82		Ag		
	(110)														
	(111)			0.64			0.64				0.64				
					1.42					1.415 +-0.3				0.56	0.47
	Expt.														
Au	(100)		4.56	1.79			1.79				1.79		Au		
	(110)														
	(111)		2.77	1.51		2.77	1.51				1.51 2.77	2.77			
					1.18 1.54					1.175 +-0.2					
	Expt.														
Pd	(100)		3.86	0.94									Pd		
	(110):<1-10>		2.74	0.86											
	(110):<001>		1.86	0.47											
	(111)			0.93											
	Expt.														
Pt	(100)		8.1	2.69			2.69				2.69		Pt		
	(110):<1-10>		5.08								2.86 5.61				
	(110):<001>		1.81												
	(111)		6.28 5.6	2.86			2.86					5.61			
						5.6									
	Expt.					2.57				2.574 +-0.4					
Pb	(100)												Pb		
	(110)														
	(111)					0.82									
Ir	(100)	1.198	10.1										Ir		
	(110)	2.862													
	(111)	1.636	5.3												
	Expt.														

Table 3-7 Surface stresses of bcc and hcp metals

Elmen	surfac	f [J/m²]											Elmen	y gb[J/m²]	
		[0]	[27]a	[27]b	[27]c	[28]a	[28]b	[28]d,fx	[28]d,fyy	[28]e	[32]	[33]		[35]	[12]
bcc															
Fe	(100)												Fe		
	(110)														
	(111)														
														0.86	
	Expt.														
Mo	(100)			2.24				2.241					Mo		
	(110):<1-10>			2.02				2.019	0.775						
	(110):<001>			0.78											
	(111)								1.184						
	(310):<130>			2.25				2.247							
	(310)<001>			1.18											
	Expt.														
Ta	(100)							3.249					Ta		
	(110)							2.535	0.392						
	(111)								1.647						
	(310)							3.085							
														0.9	
	Expt.														
W	(100)							3.032					W		
	(110)							2.385	0.271						
	(111)								1.45						
	(310)							2.833							
	Expt.														
Cr	(100)	1.813											Cr		
	(110)	0.256													
	(111)	0.026													
Nb	(100)	3.399											Nb		
	(110)	1.932													
	(111)	0.864													
	Expt.													0.76	
hcp															
Co													Co	0.65	
Zr													Zr		
Ti													Ti		
Mg													Mg		
Ru	(1000)	0.455											Ru		
Hf	(1000)	2.166											Hf		

3. 2. 2 界面エネルギー・界面応力

以下の Table3-8 に、本研究で得られた界面エネルギー・界面応力、及び各結晶の x, y 方向の歪みを示す。

Table 3-8 Interface energies

材料	構造	界面E _y (J/m ²)	界面応力f(J/m ²)		ε _x (%)	ε _y (%)
Cu-Al	fcc-fcc	0.04082	0.08800	Cu	0.485	0.485
				Al	-0.480	-0.480
Cu-Pb	fcc-fcc	0.59762	2.94684	Cu	1.420	1.420
				Pb	-1.380	-1.380
Cu-Fe	fcc-bcc	0.40595	0.32891	Cu	-0.312	-1.316
				Fe	0.314	1.351
Cu-Ta	fcc-bcc	0.41287	0.80832	Cu	0.785	-0.241
				Ta	-0.773	0.242
Cu-Mo	fcc-bcc	0.85818	1.08481	Cu	-0.138	-0.128
				Mo	0.139	0.128
Cu-Co	fcc-hcp	0.07731	-0.74988	Cu	-0.836	-0.836
				Co	0.850	0.850
Cu-Co	fcc-hcp	0.05189	-0.62197	Cu	-0.836	-0.836
				Co	0.850	0.850
Ag-Au	fcc-fcc	0.48600	0.19044	Ag	-0.122	-0.122
				Au	0.123	0.123

fcc-fcc の組み合わせは、互いに(1 0 0)面を向き合わせたもの、
 fcc-bcc の組み合わせは、fcc の(1 1 1)面と bcc の(1 1 0)面を向き合わせたもの、
 fcc-hcp の組み合わせは、fcc の(1 1 1)面と hcp の(1 0 0 0)面を向き合わせたものである。

下から 2 段目と 3 段目にある Cu-Co の組み合わせの違いは、積層する順の違いによる。

Co が ABAB... , Cu が A'B'C'A'B'C'...と積層されているときに、
 (A と A' , B と B'はそれぞれ対等な層)

上段は、...ABAB-A'B'C'A'B'C'...

下段は、...ABAB-A'C'B'A'C'B'... となっているものである。

3. 2. 3 真性応力予測

前項 3. 2. 1 で得られた表面エネルギー・表面応力の値を元に，真性応力の膜厚による変化を見積もった．

3. 2. 3 - 1 キャピラリ効果に伴う圧縮応力

Floro ら[5]によると，円柱状の島を仮定した場合，キャピラリ効果に伴い島内部に発生する応力は以下の式で与えられる．

$$\sigma_{ig} = \frac{f + g}{A} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{LD}} \right) \quad (3. 14)$$

ここで， f は表面応力， g は基板との界面応力， A は島のアスペクト比(島の高さと半径の比)， r_{LD} は島が基板に拘束を受け始める(“locked-down”される)膜厚(半径)である．

基板を Si と仮定することで，膜と基板の界面応力 g は膜の表面応力 f に比べて十分小さく無視できると近似した．

また，アスペクト比 $A=1$ を仮定した．この仮定により，膜厚と島の半径を同等に扱うことが出来る．

膜厚が r_{LD} に達しないうちは，界面の拘束がないため，応力が発生しない． r_{LD} に到達後，膜が成長するにつれ，圧縮応力が増加していくことがわかる．その大きさは最大でも -1 [GPa] に満たない．実験でも合体前に圧縮応力が発生することが知られており[36]，本結果はその実験結果を説明しうるものと考えられる．

この時，各元素を材料に用いて， r_{LD} をパラメータとしたときの，膜厚と発生する圧縮応力 σ_{ig} との関係を Fig.3. 5 ~ 3. 20 に示す．

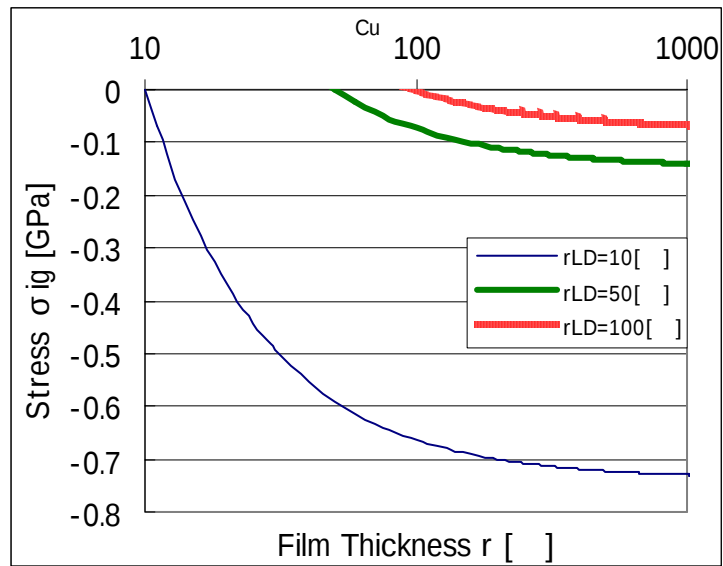


Fig. 3-5 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Cu

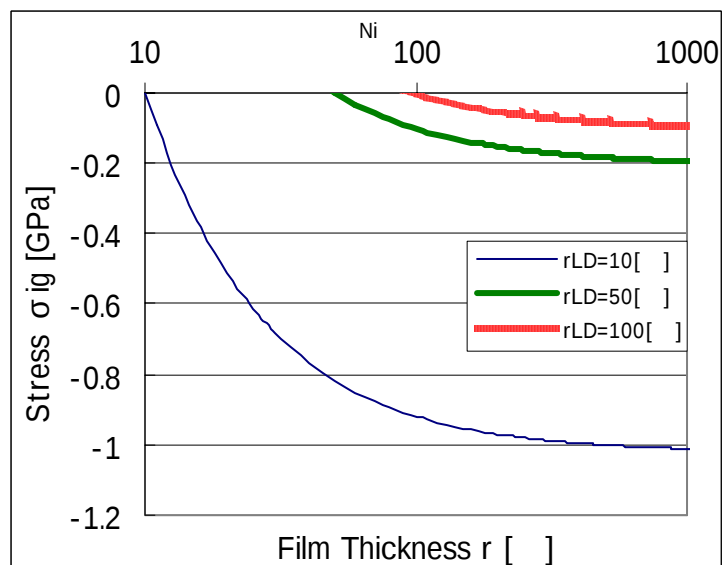


Fig. 3-6 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Ni

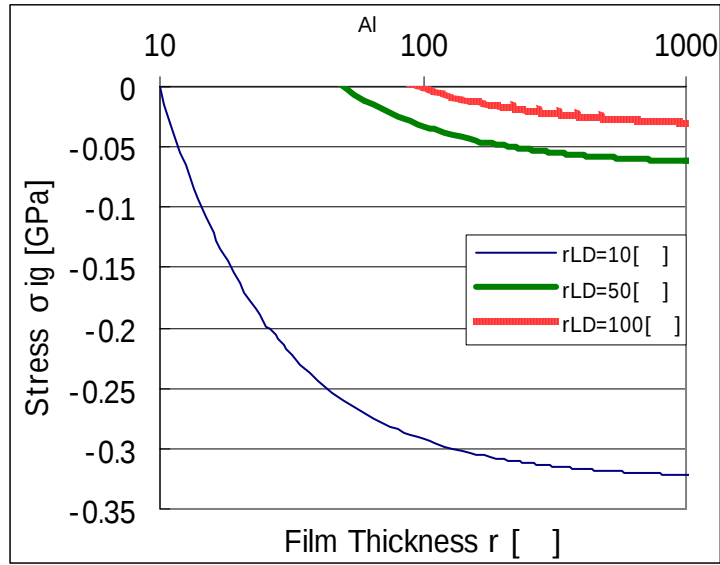


Fig. 3-7 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Al

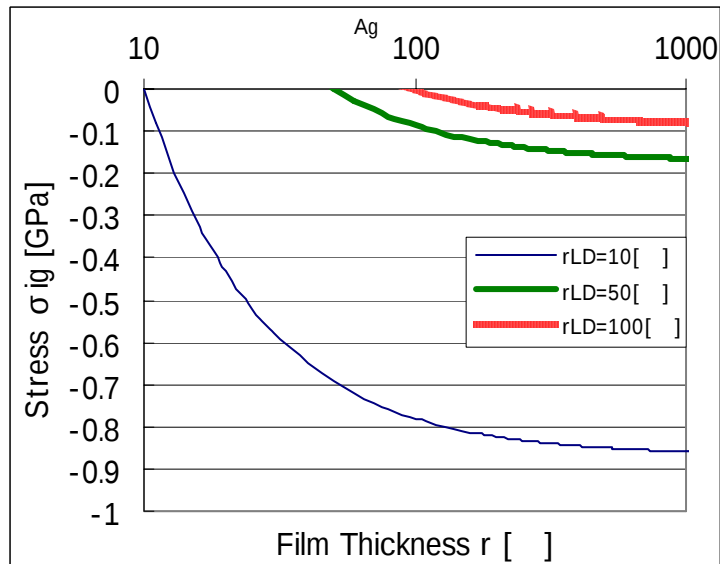


Fig. 3-8 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Ag

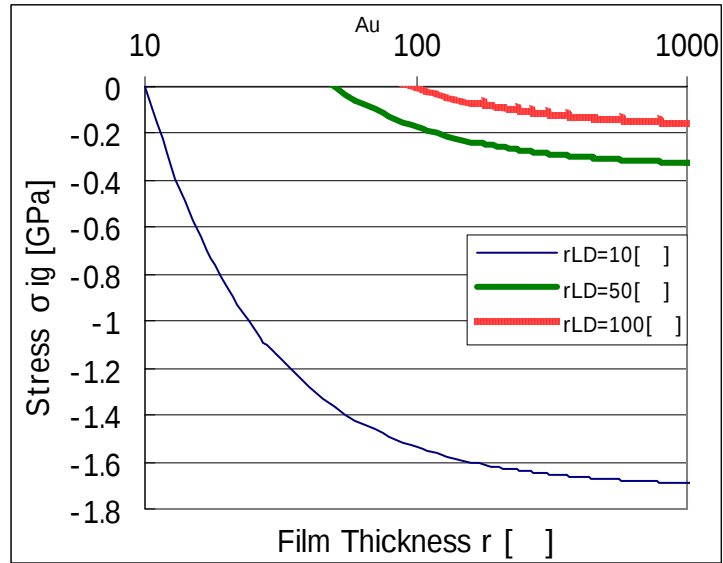


Fig. 3-9 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Au

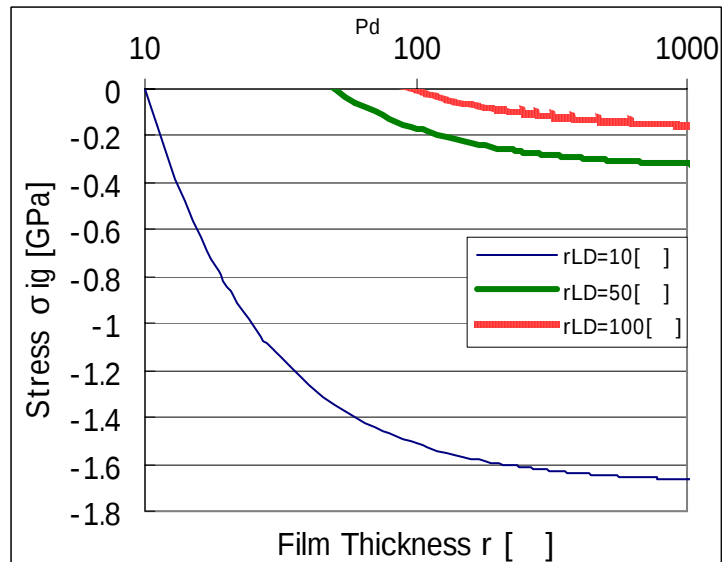


Fig. 3-10 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Pd

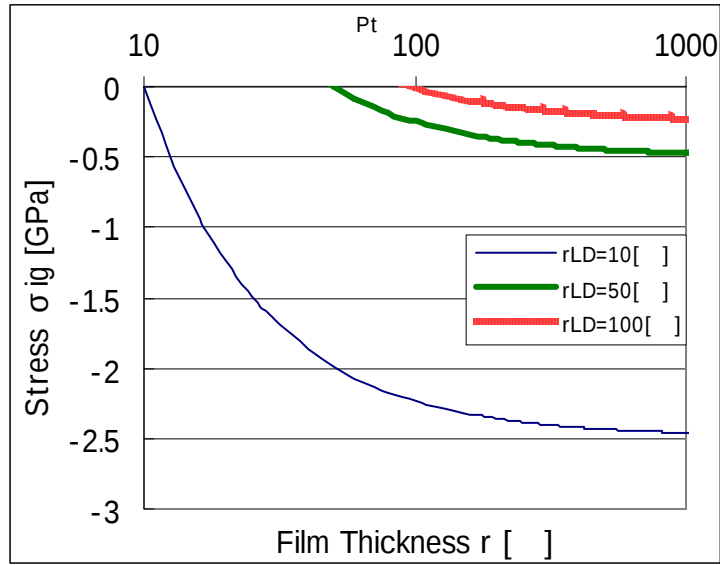


Fig. 3-11 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Pt

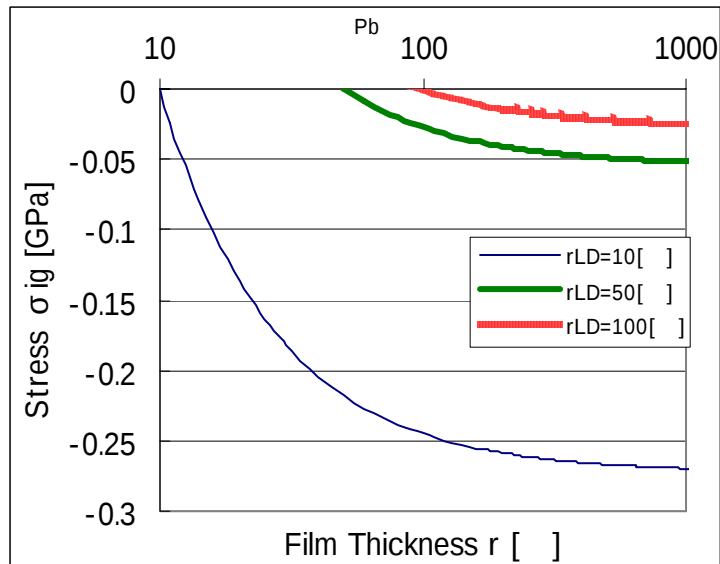


Fig. 3-12 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Pb

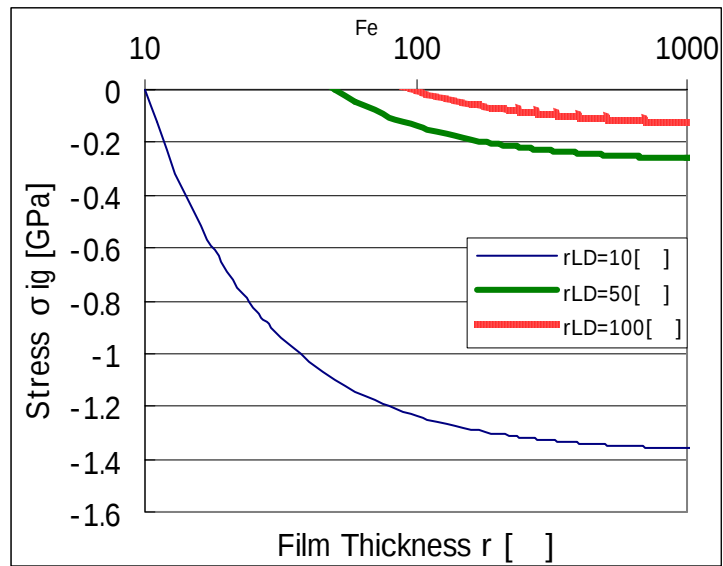


Fig. 3-13 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Fe

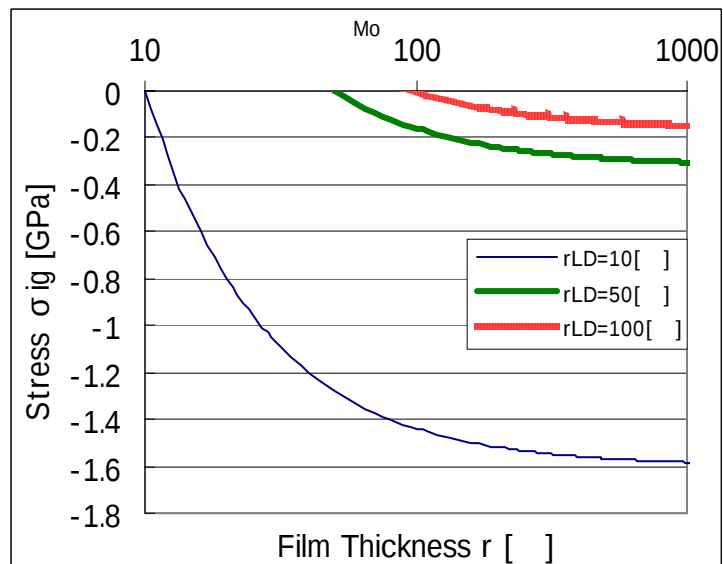


Fig. 3-14 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Mo

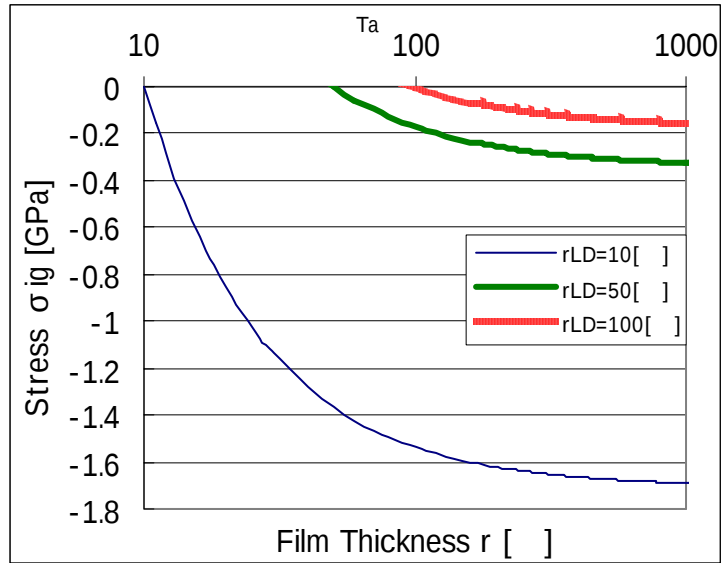


Fig. 3-15 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Ta

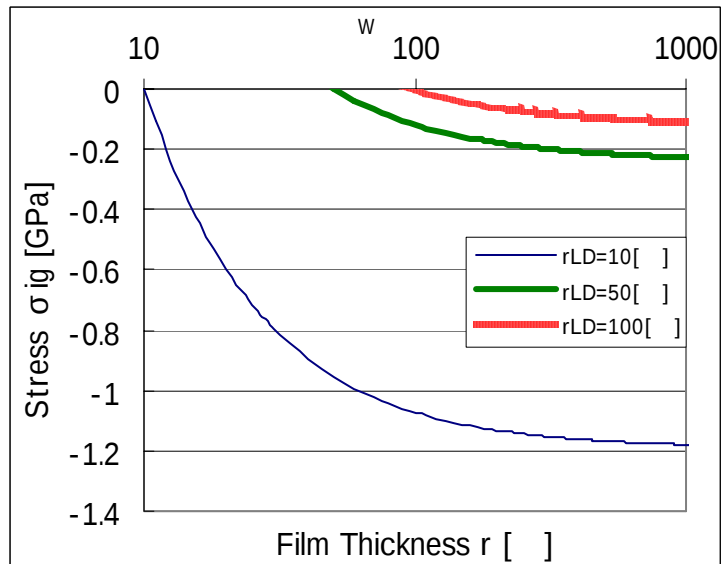


Fig. 3-16 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for W

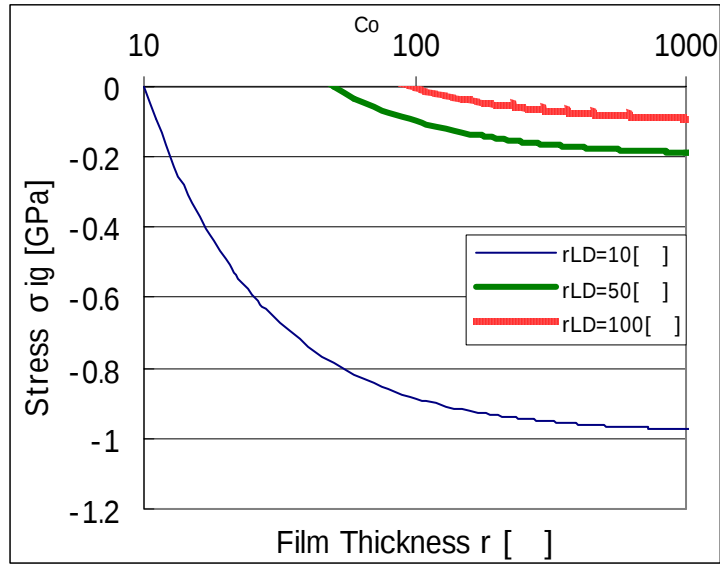


Fig. 3-17 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Co

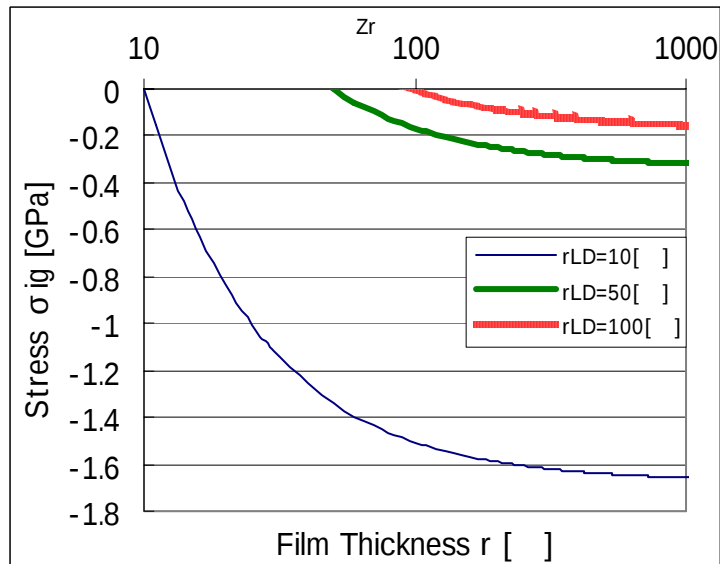


Fig. 3-18 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Zr

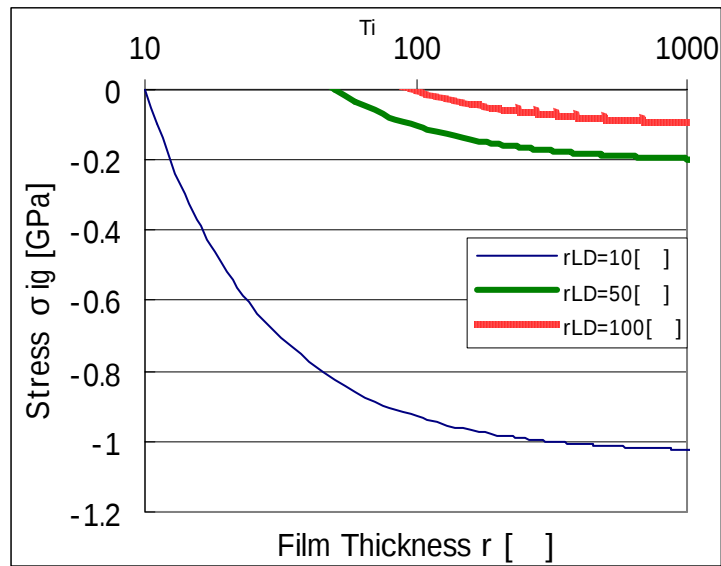


Fig. 3-19 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Ti

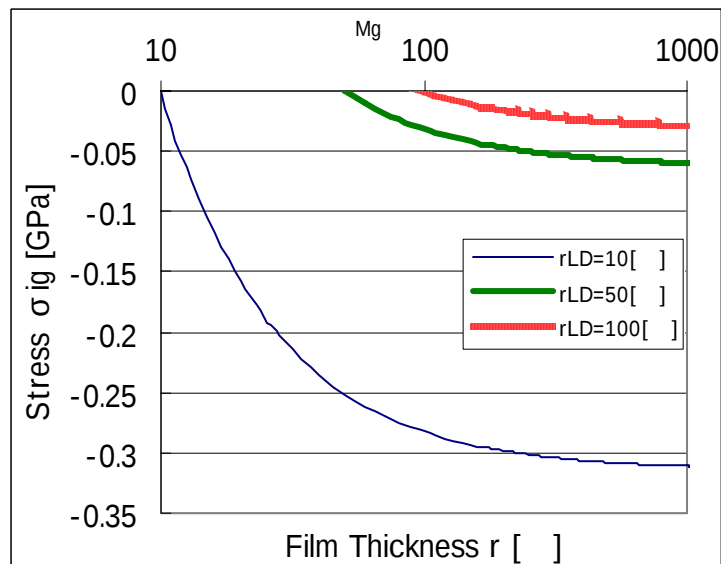


Fig. 3-20 Compressive intrinsic stress - film thickness diagram for Mg

3. 2. 3 - 2 島の合体に伴う引張応力

Nix ら[37]は , クラックが閉じる過程を島の合体とみなすモデルを用いることで ,

島同士の合体に伴う応力 σ_{zip} を次のような形で見積もった .

$$\sigma_{zip} = \sqrt{E \frac{(1+\nu)\Delta\gamma}{(1-\nu)r_I}} \quad (3. 15)$$

ここで , r は合体時の島半径である .

E はヤング率 , ν はポアソン比 , $\Delta\gamma = 2\gamma_s - \gamma_{gb}$ で , γ_s は表面エネルギー , γ_{gb} は島と島の間の粒界エネルギーを意味する .

Seel ら[38]は , 有限要素法による計算から , 式(3. 15)よりも応力の緩和された以下のような式を導いた .

$$\sigma_{zip} = \frac{q\Delta\gamma}{r_I} \quad (3. 16)$$

$\Delta\gamma, r_I$ は式(3. 15)と同じもので , q は , 1 ~ 10 のオーダーの無次元定数である .

Freund ら[11]は , 弾性体の接触理論を用いて島同士の合体に伴う応力 σ_{zip} を次のような形で見積もった .

$$\frac{\sigma_{zip}}{E} = A_N \left(\frac{\Delta\gamma}{2r_I E} \right)^{C_N} \quad (3. 17)$$

$\Delta\gamma, r_I$ は式(3. 15)と同じもので , N は次元数であり , $N=1$ の時 , 一次元長方形形状の島を , $N=2$ の時 , 円柱状の島を , $N=3$ の時 , 3 次元半球状の島を表す . A_N, C_N は次元数に応じた構造パラメータであり ,

$A_1 = 0.82, A_2 = 0.44, A_3 = 4, C_1 = \frac{1}{2}, C_2 = \frac{2}{3}, C_3 = 1$ という値である .

粒界エネルギーは Table3-6, 7 を参照し ,表にないものに関しては ,Hoffman[39] による近似 $2\gamma_s - \gamma_{gb} \approx \frac{5}{3}\gamma_{gb}$ を用いた .

本研究で得た各材料の表面エネルギー γ_s と , ヤング率 E を代入することで , 合体時の島半径と発生応力との関係を見積もることが出来る .

ヤング率は , 弾性定数を用いて

$$E = \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{33}C_{11} - C_{13}^2} \{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2\} \quad (3. 18)$$

と表され[40] ,各材料の弾性定数とポアソン比は Table 3-9 にあるものを用いた .

Table 3-9 Elastic constants , Poisson ratio and Young's modulus[41]

Element	C_{11} [GPa]	C_{12} [GPa]	C_{13} [GPa]	C_{33} [GPa]	C_{44} [GPa]	ν	E [GPa]
Ta	262	156	156	262	82.6	0.339	145.56
Mo	459	168	168	459	111	0.298	368.97
W	517	203	203	517	157	0.282	402.53
Fe	230	135	135	230	117	0.290	130.14
Ni	247	153	153	247	122	0.304	129.96
Pd	224	173	173	224	71.6	0.385	73.22
Pt	347	251	251	347	76.5	0.396	136.29
Cu	169	122	122	169	75.3	0.346	66.70
Ag	123	92	92	123	45.3	0.369	44.27
Au	190	161	161	190	42.3	0.423	42.30
Al	108	62	62	108	28.3	0.349	62.78
Pb	48.4	41.4	41.4	48.4	14.8	0.409	10.23
Mg	59.3	25.7	21.4	61.5	16.4	0.289	45.43
Ti	160	90	66	181	46.5	0.318	103.95
Zr	144	74	67	166	33.4	0.332	98.10
Co	295	159	111	335	71	0.320	200.37

以上から , 各元素を材料に用いた場合の , 合体時の島半径と , 島合体に伴う引張応力 σ_{zip} の関係を見積もった .

便宜上 , 式(3. 17), (3. 16), (3, 15)で表される引張応力の形を , それぞれ model A, B, C とよんだ .

model A では次元数 N , model B では無次元定数 q をパラメータとして変化させた .

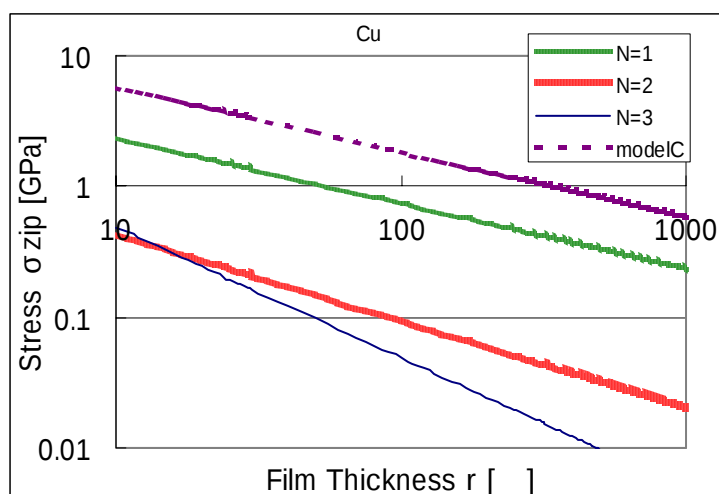


Fig. 3-21 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Cu

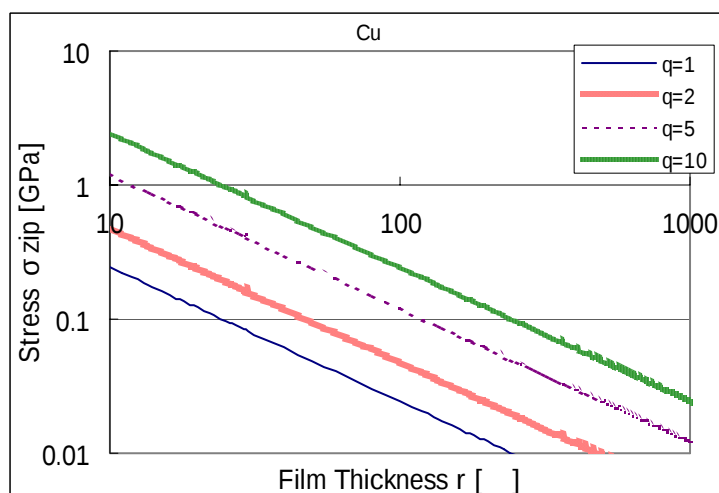


Fig. 3-22 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Cu

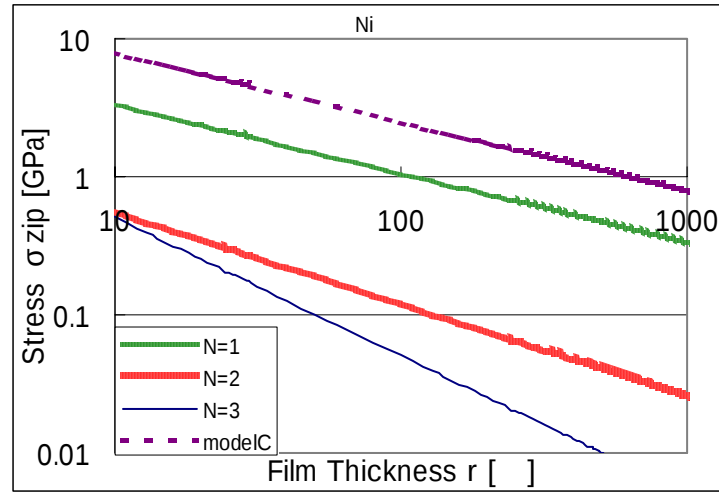


Fig. 3-23 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Ni

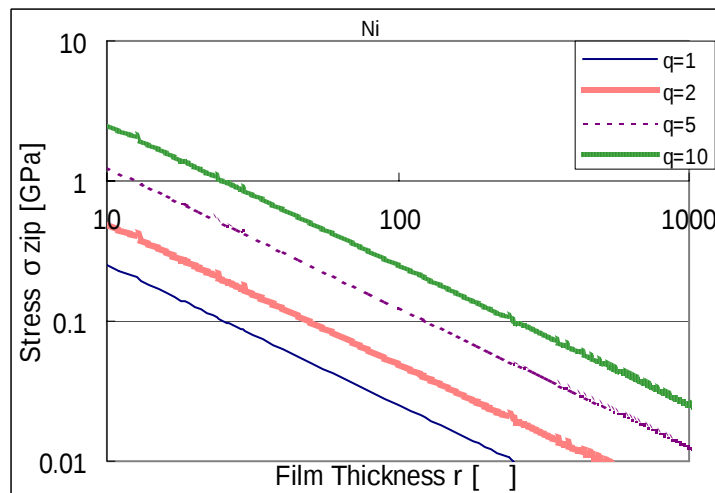


Fig. 3-24 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Ni

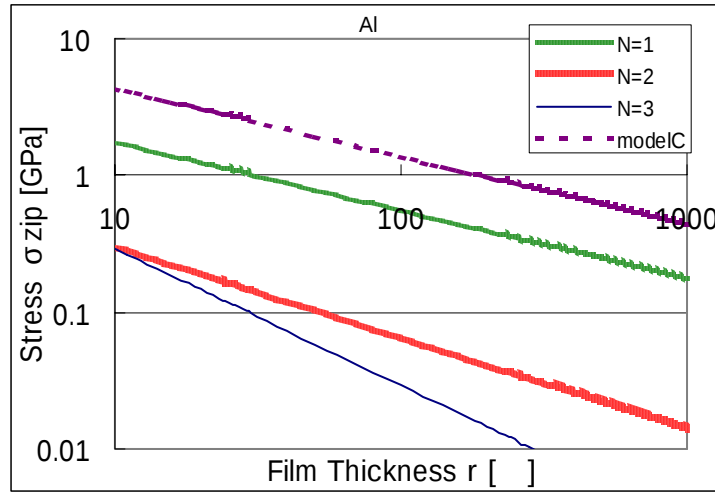


Fig. 3-25 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Al

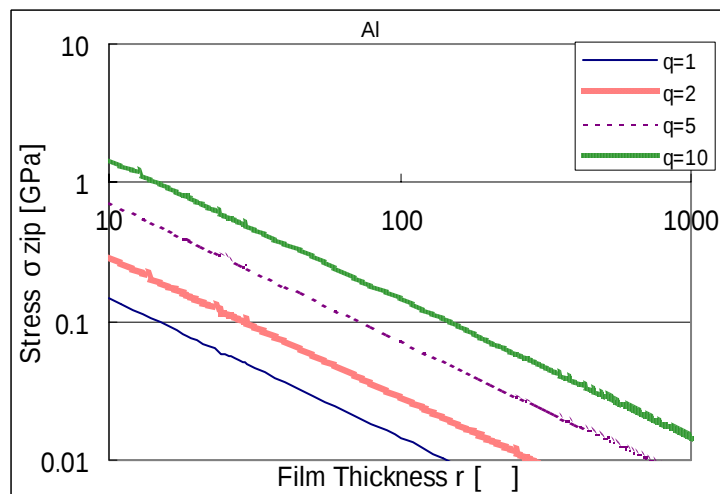


Fig. 3-26 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Al

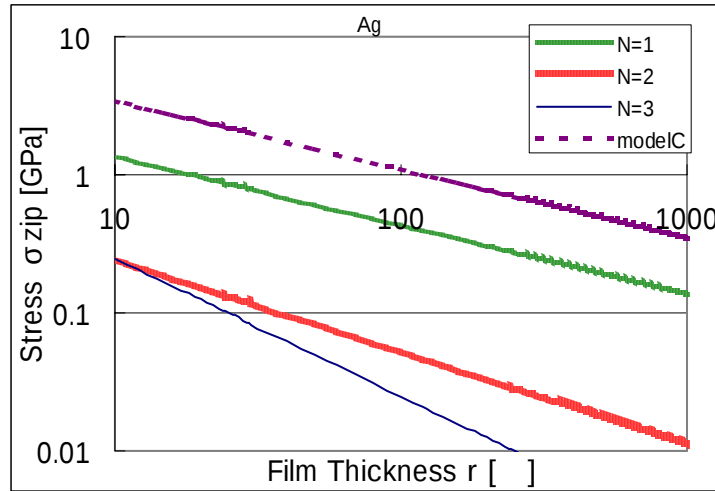


Fig. 3-27 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Ag

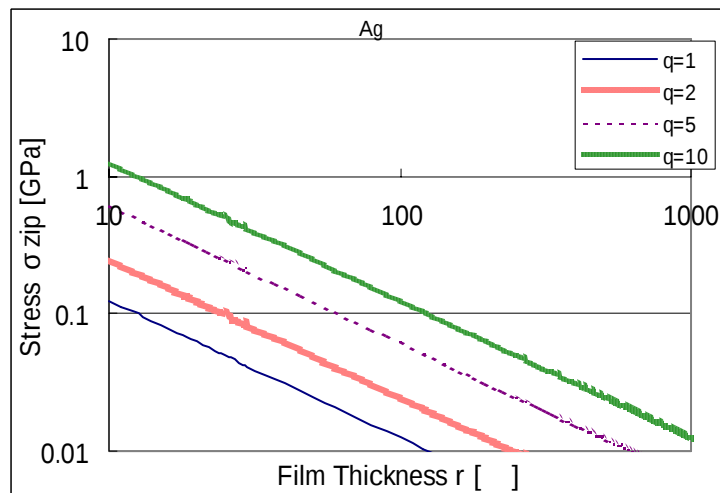


Fig. 3-28 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Ag

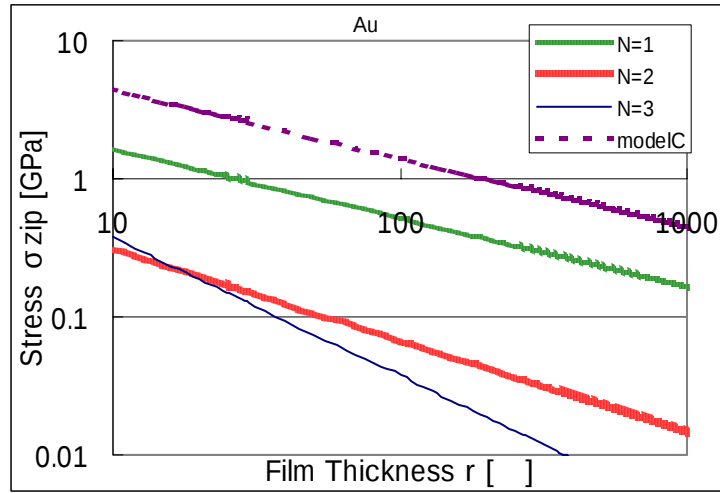


Fig. 3-29 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Au

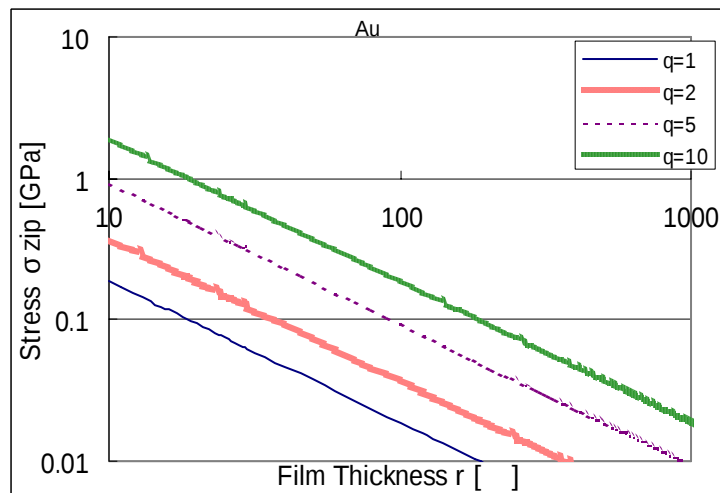


Fig. 3-30 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Au

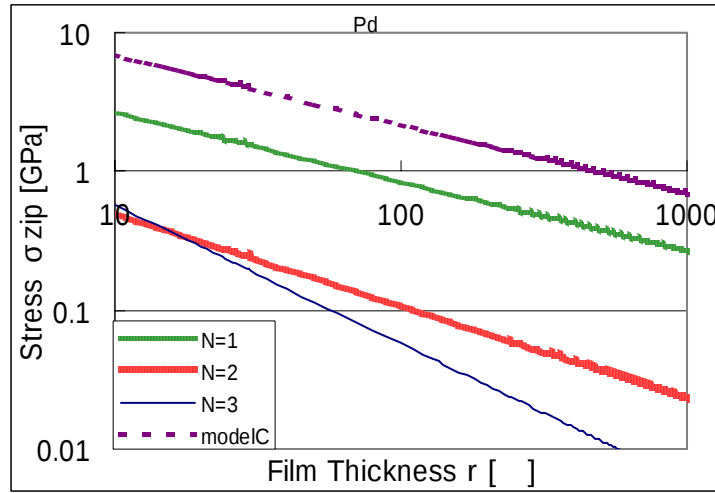


Fig. 3-31 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Pd

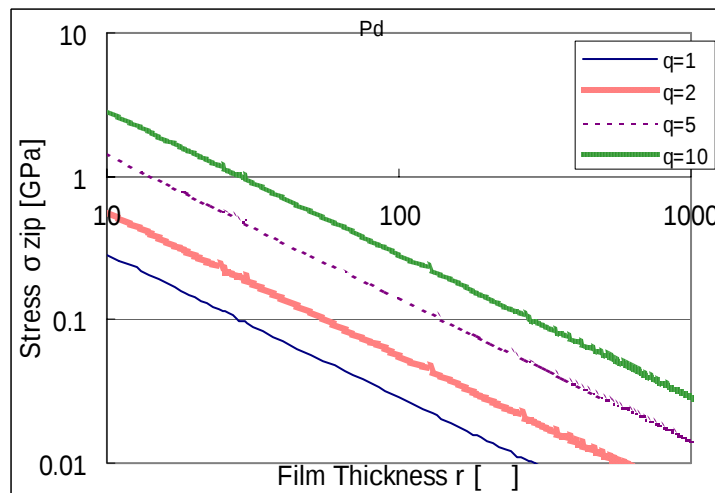


Fig. 3-32 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Pd

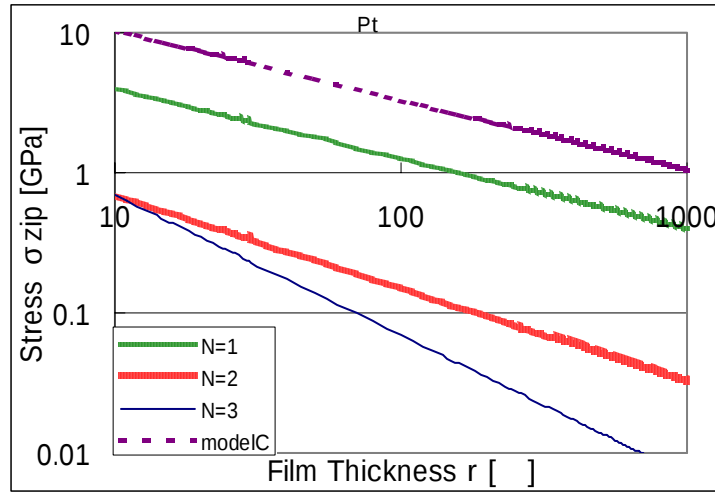


Fig. 3-33 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Pt

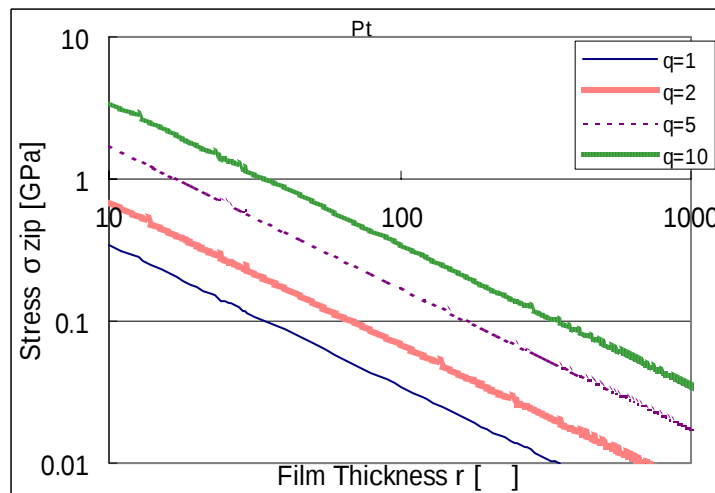


Fig. 3-34 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Pt

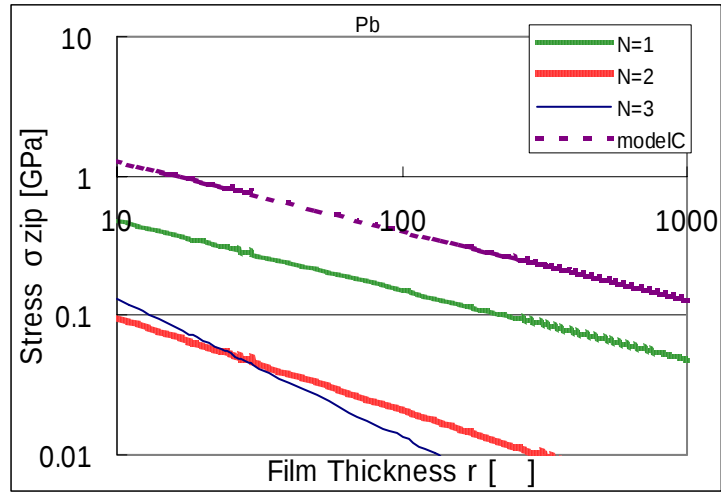


Fig. 3-35 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Pb

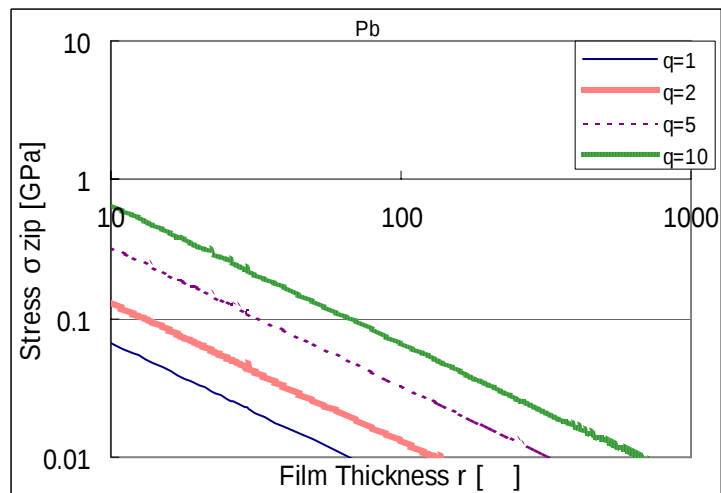


Fig. 3-36 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Pb

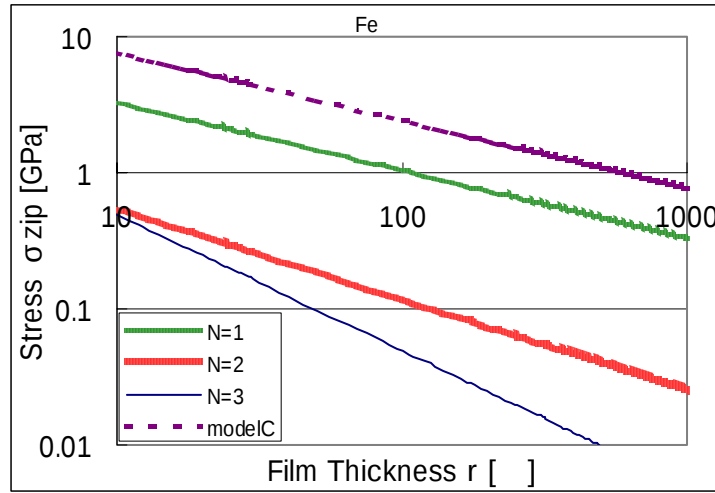


Fig. 3-37 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Fe

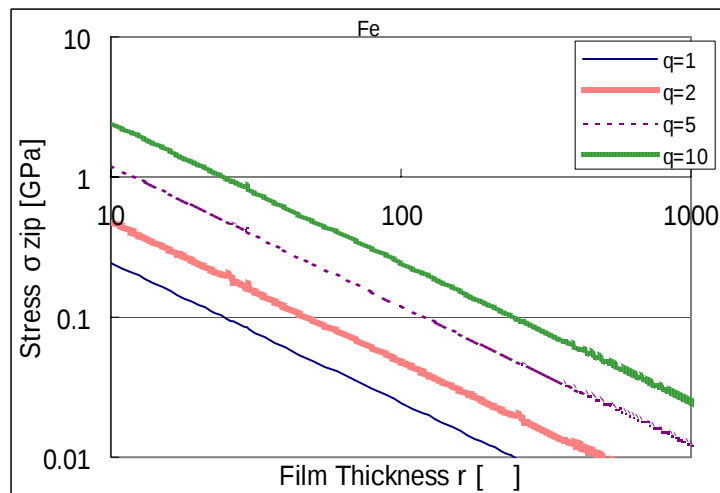


Fig. 3-38 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Fe

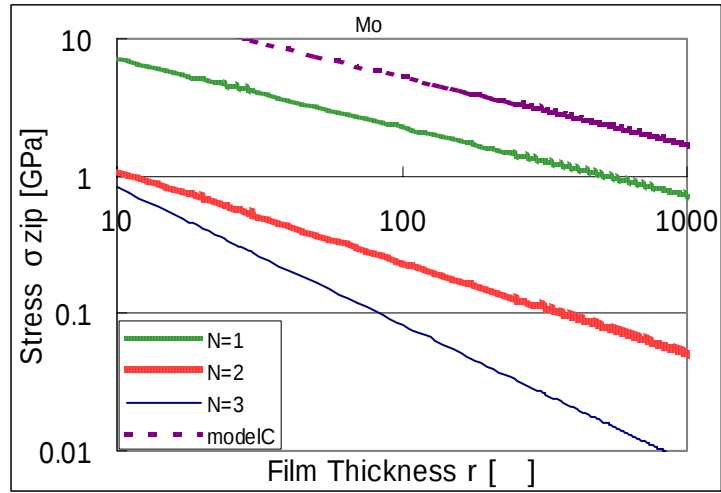


Fig. 3-39 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Mo

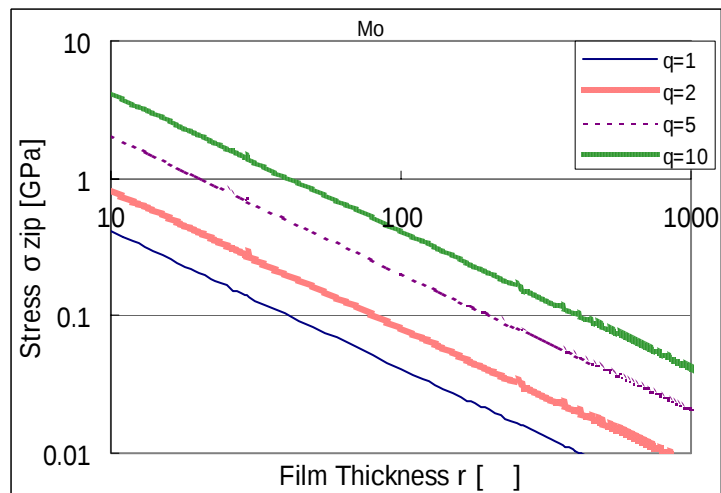


Fig. 3-40 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Mo

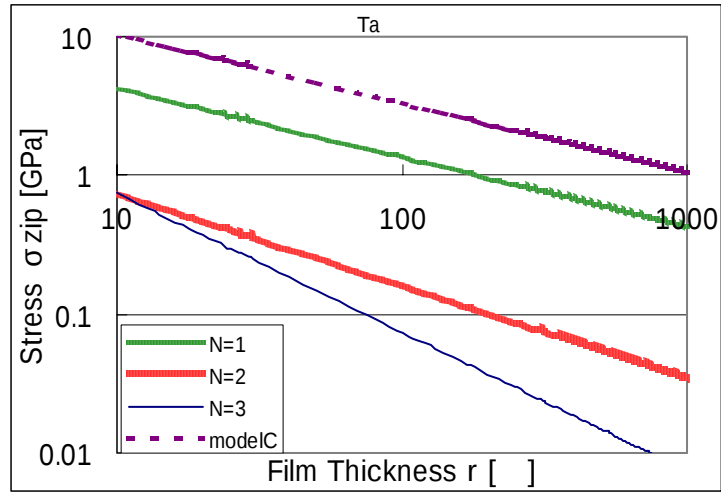


Fig. 3-41 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Ta

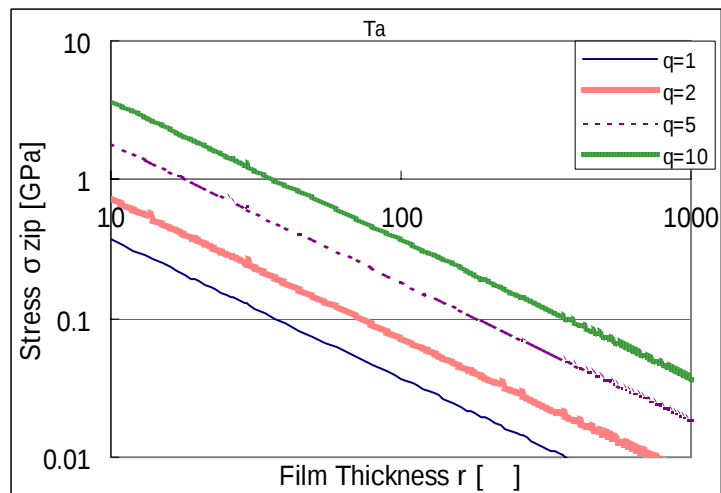


Fig. 3-42 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Ta

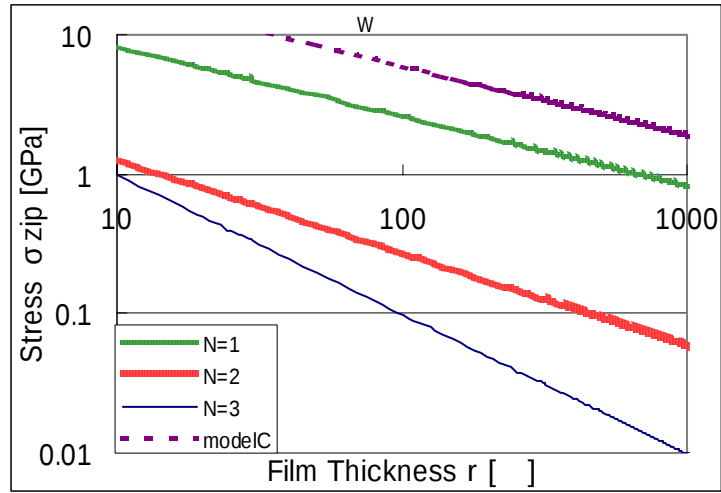


Fig. 3-43 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for W

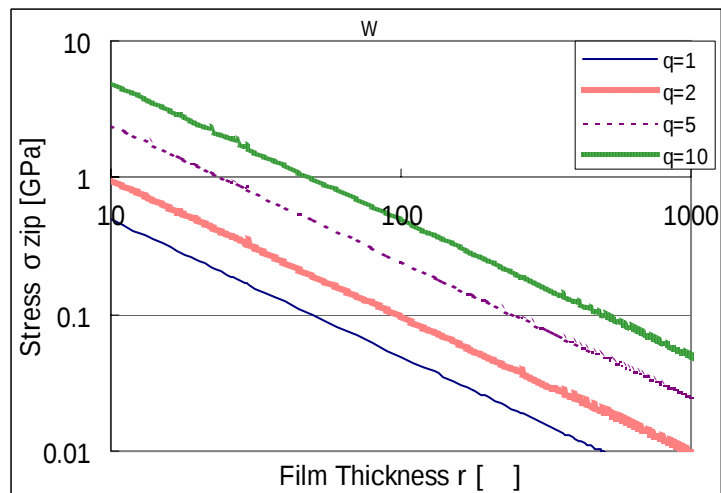


Fig. 3-44 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for W

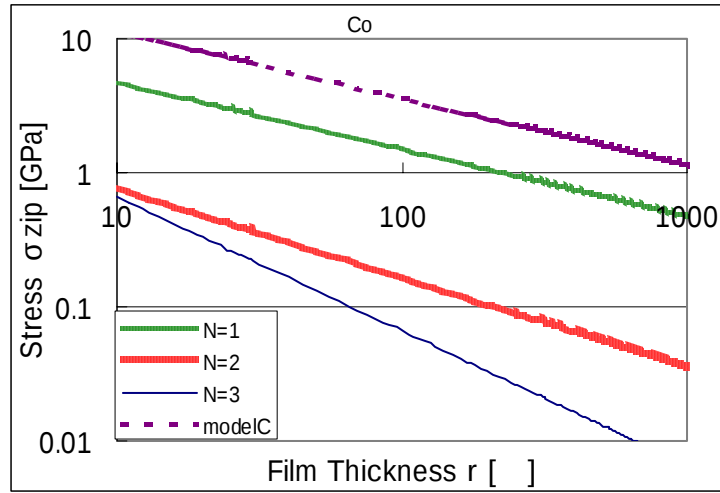


Fig. 3-45 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Co

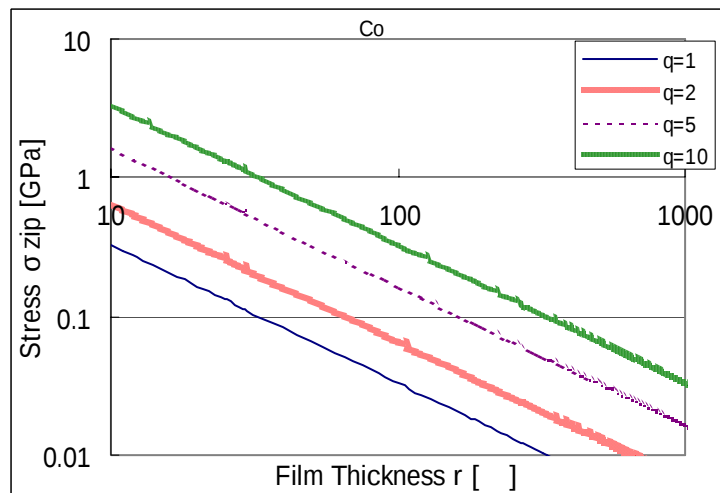


Fig. 3-46 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Co

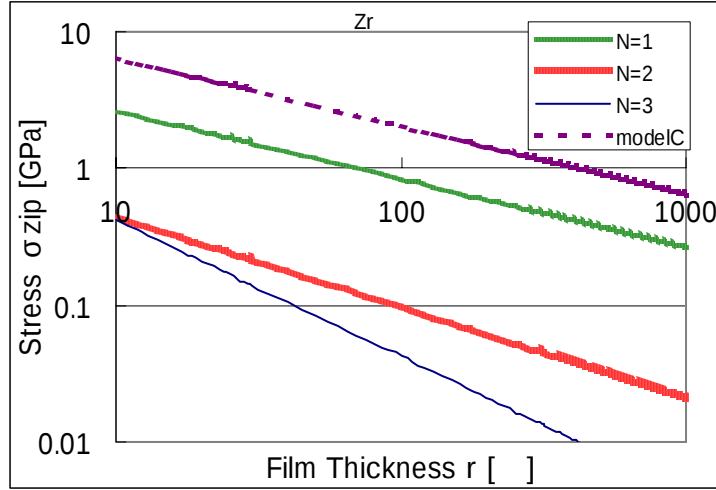


Fig. 3-47 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Zr

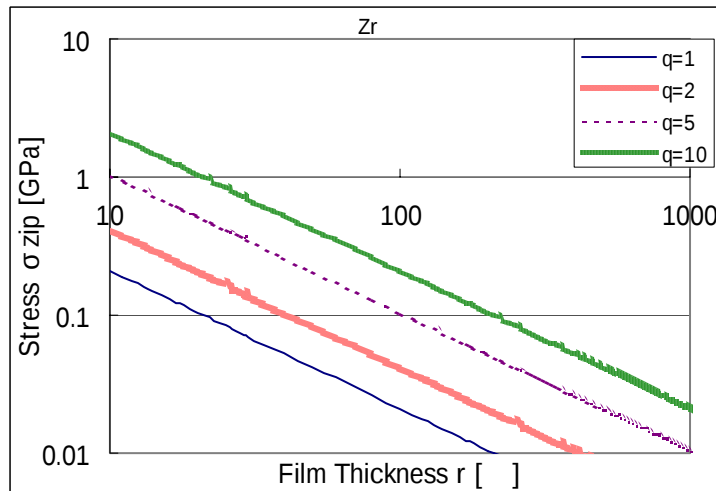


Fig. 3-48 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Zr

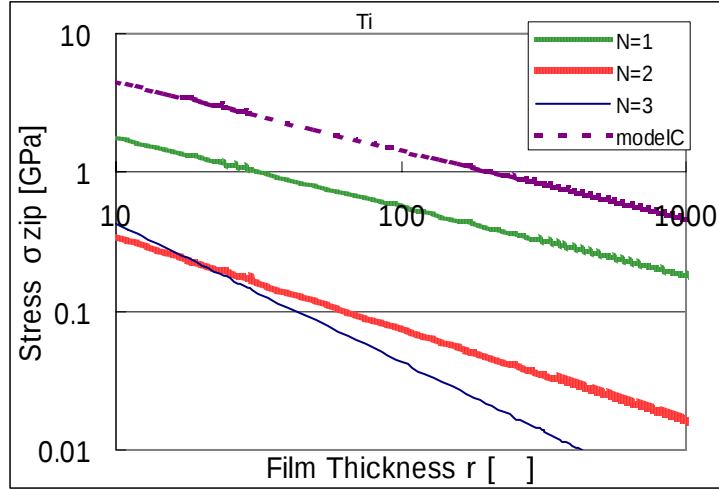


Fig. 3-49 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Ti

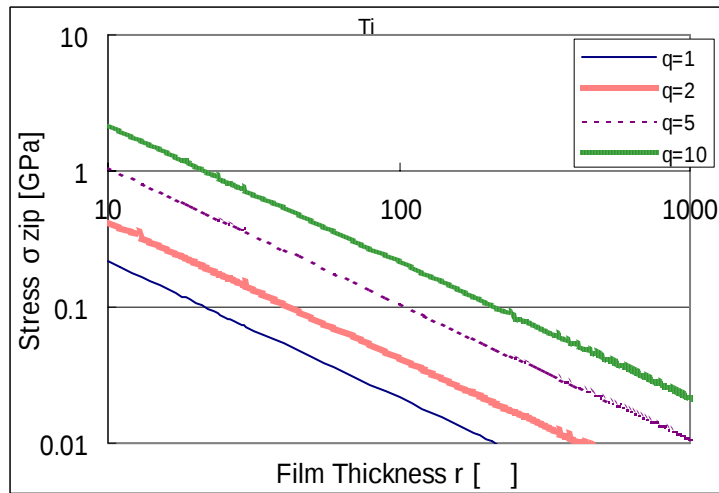


Fig. 3-50 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Ti

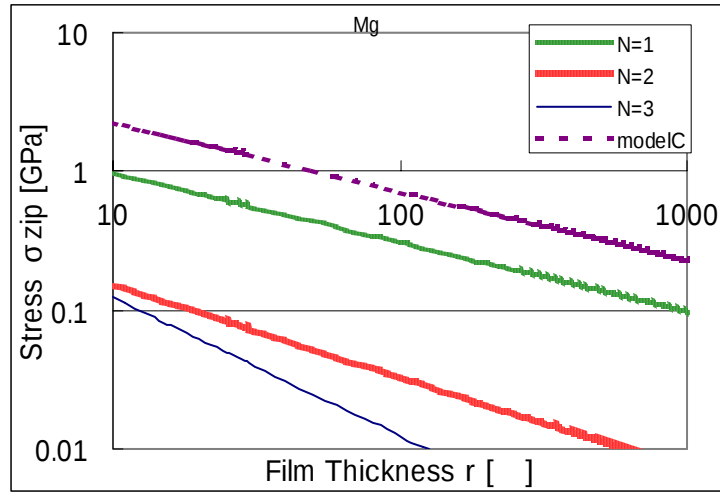


Fig. 3-51 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model A and C for Mg

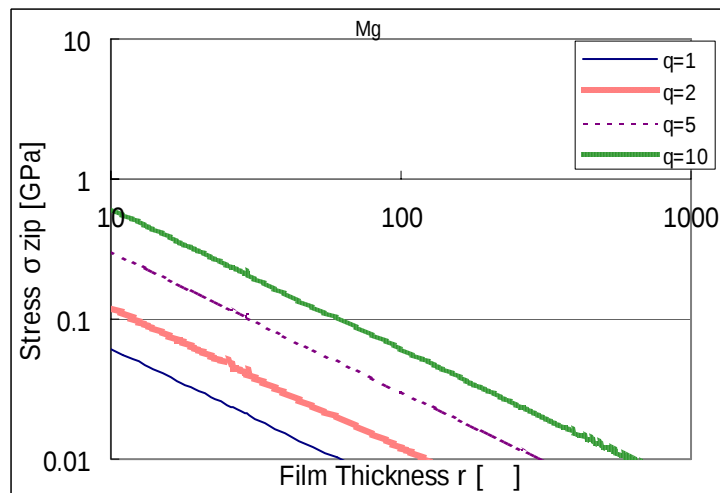


Fig. 3-52 Tensile intrinsic stress - film thickness diagram in model B for Mg

3. 2. 3 - 3 重ね合わせ

上記の 2 つのメカニズムによってのみ，真性応力が発生するものとして，各元素を膜材料に使った場合の，薄膜の一次元真性応力予測を行った．

以下に，各材料の，膜厚と応力，膜厚と膜厚×応力の積の関係を示す．

引張応力発生の式やパラメータは，材料ごとに，圧縮 - 引張 - 圧縮の応力変化が再現できているような値を選んだ．

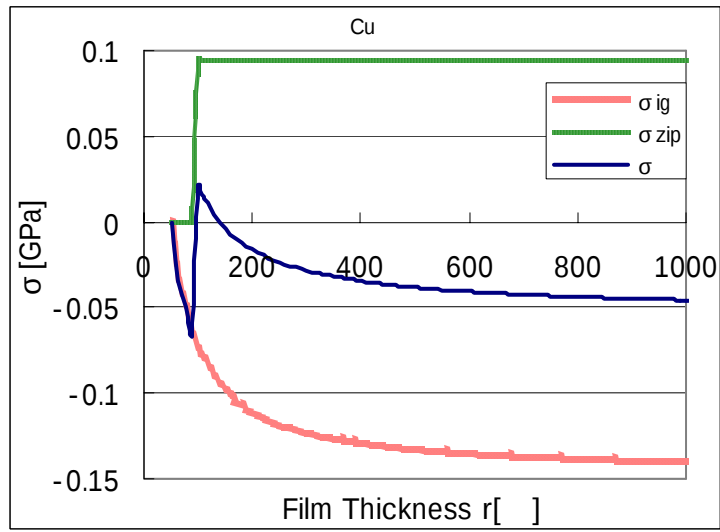


Fig. 3-53 Intrinsic stress - film thickness diagram for Cu

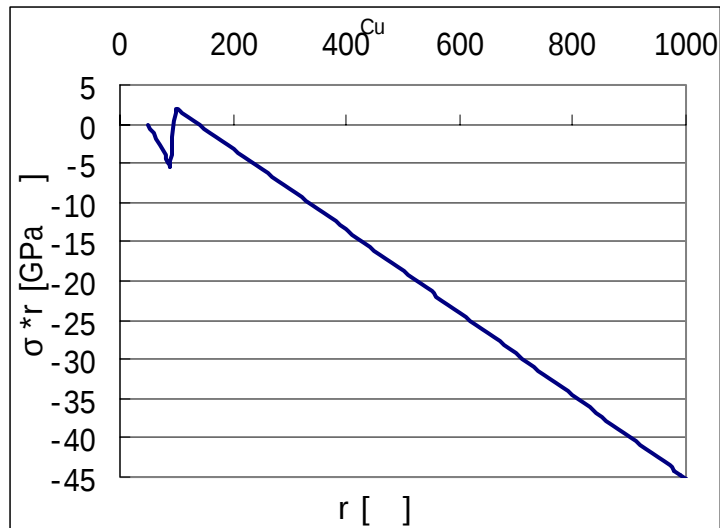


Fig. 3-54 StressThickness - film thickness diagram for Cu

$$\Gamma_{LD}=50[\text{Å}], \Gamma_I=100[\text{Å}], N=2 \text{ (model A)}$$

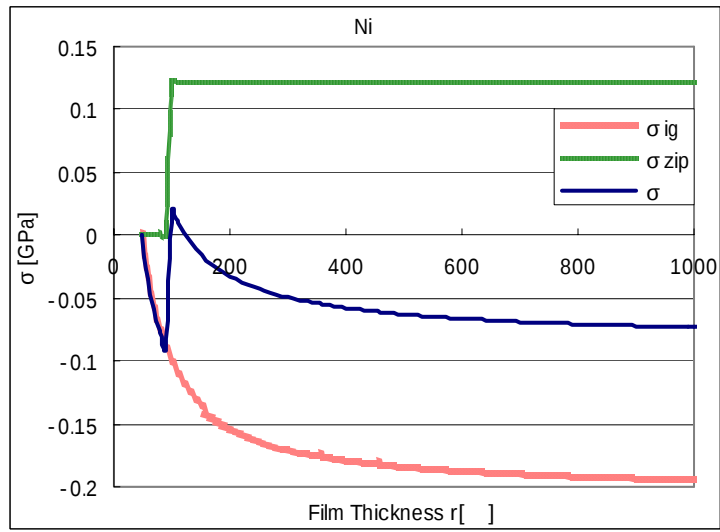


Fig. 3-55 Intrinsic stress - film thickness diagram for Ni

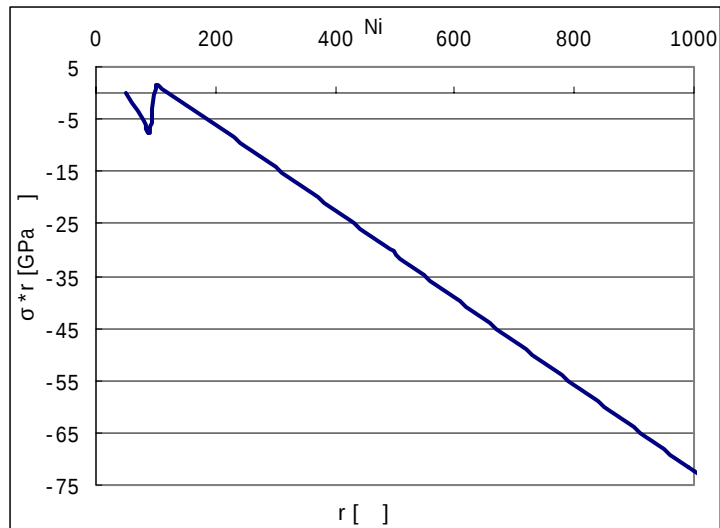


Fig. 3-56 StressThickness - film thickness diagram for Ni

$$\Gamma_{LD}=50[\text{nm}] , \Gamma_I=100[\text{nm}] , N=2 \text{ (model A)}$$

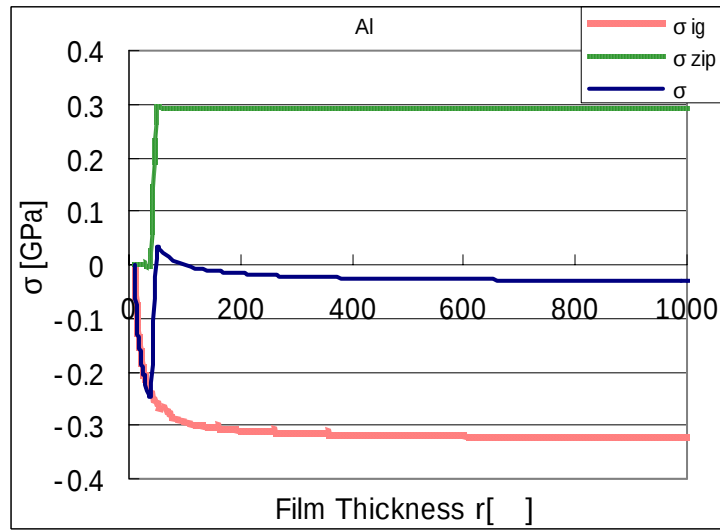


Fig. 3-57 Intrinsic stress - film thickness diagram for Al

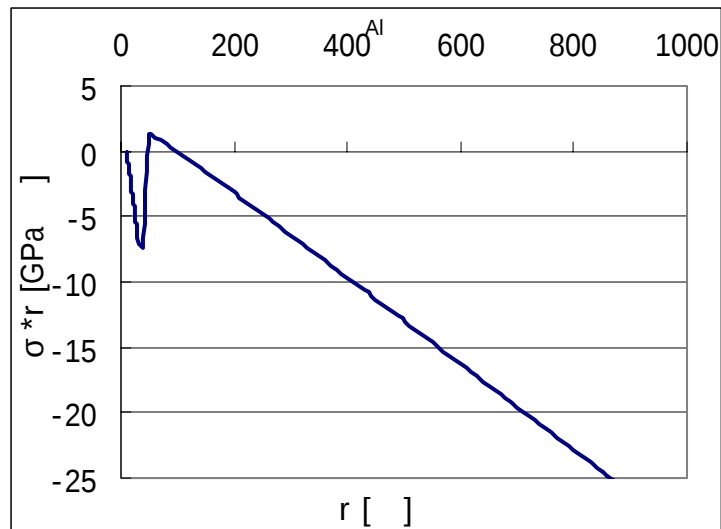


Fig. 3-58 StressThickness - film thickness diagram for Al

$$\Gamma_{LD}=10[\text{Å}], \Gamma_I=50[\text{Å}], q=10 \text{ (model B)}$$

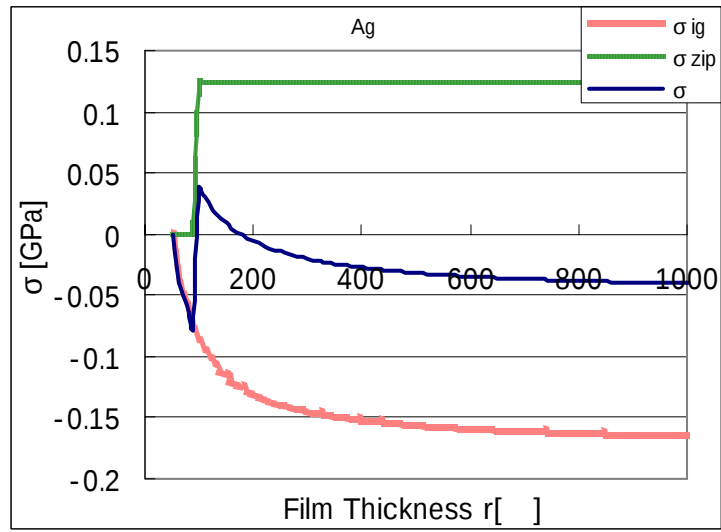


Fig. 3-59 Intrinsic stress - film thickness diagram for Ag

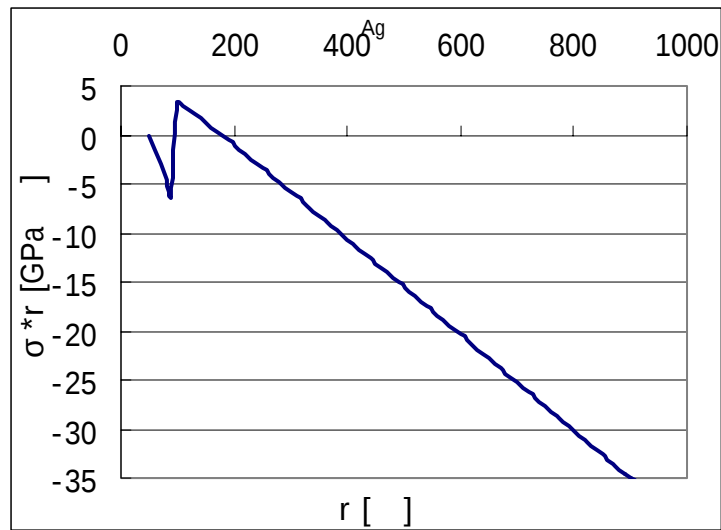


Fig. 3-60 StressThickness - film thickness diagram for Ag

$$\Gamma_{LD}=50[\text{Å}], \Gamma_I=100[\text{Å}], q=10 \text{ (model B)}$$

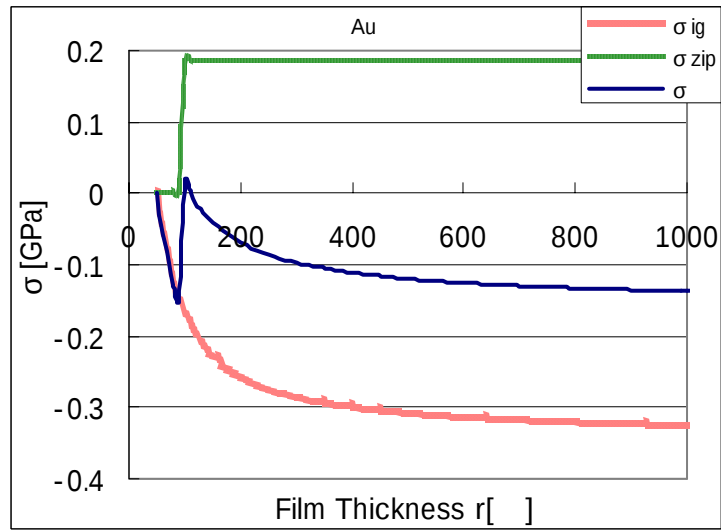


Fig. 3-61 Intrinsic stress - film thickness diagram for Au

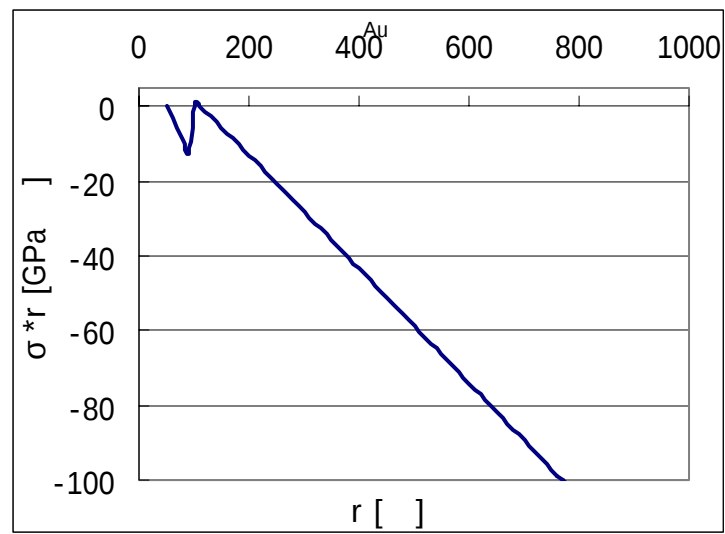


Fig. 3-62 StressThickness - film thickness diagram for Au

$\Gamma_{LD}=50[\text{Å}]$, $\Gamma_I=100[\text{Å}]$, $q=10$ (model B)

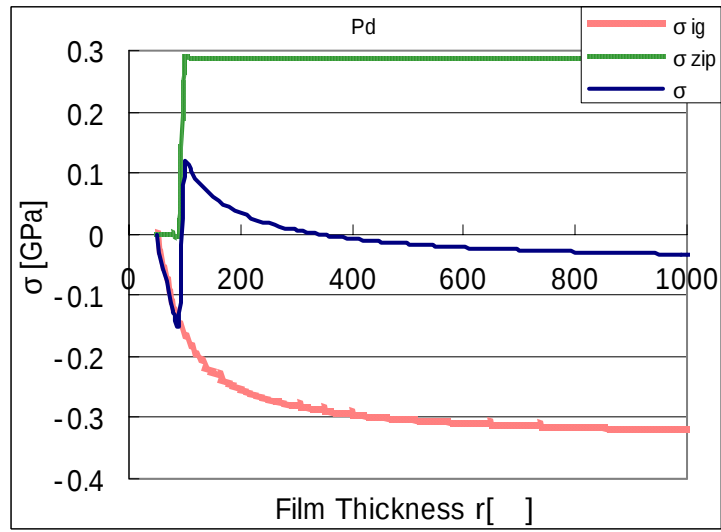


Fig. 3-63 Intrinsic stress - film thickness diagram for Pd

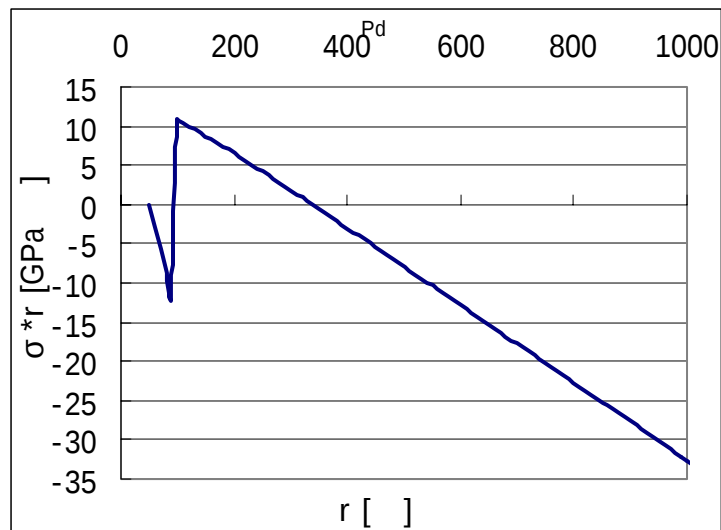


Fig. 3-64 StressThickness - film thickness diagram for Pd

$$\Gamma_{LD}=50[\text{Å}], \Gamma_I=100[\text{Å}], q=10 \text{ (model B)}$$

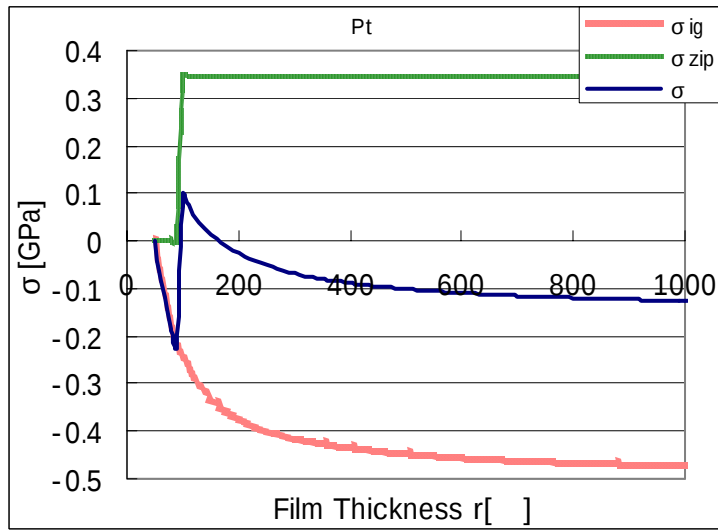


Fig. 3-65 Intrinsic stress - film thickness diagram for Pt

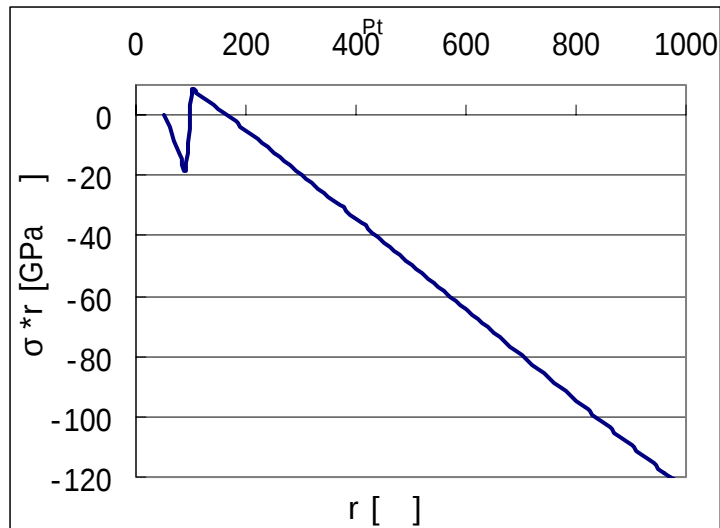


Fig. 3-66 StressThickness - film thickness diagram for Pt

$$\Gamma_{LD}=50[\text{Å}], \Gamma_I=100[\text{Å}], q=10 \text{ (model B)}$$

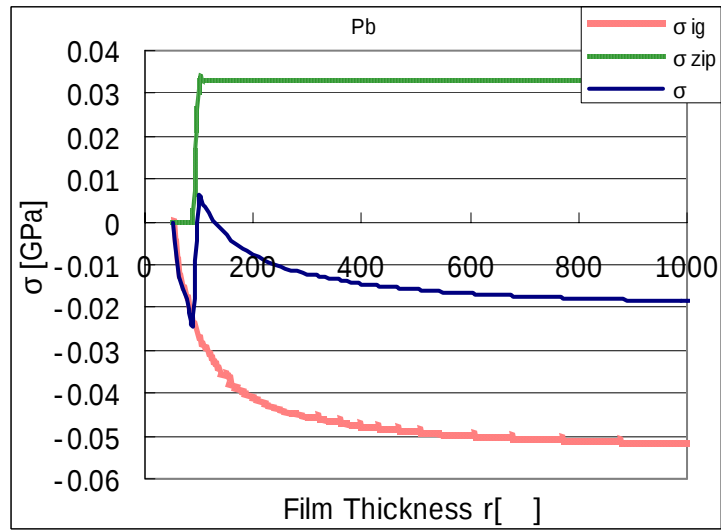


Fig. 3-67 Intrinsic stress - film thickness diagram for Pb

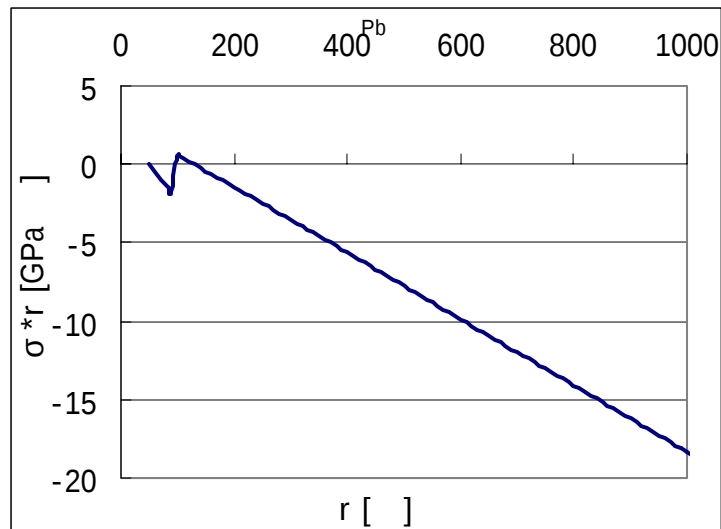


Fig. 3-68 StressThickness - film thickness diagram for Pb

$$r_{LD}=50[\text{Å}] , r_I=100[\text{Å}] , q=5 \text{ (model B)}$$

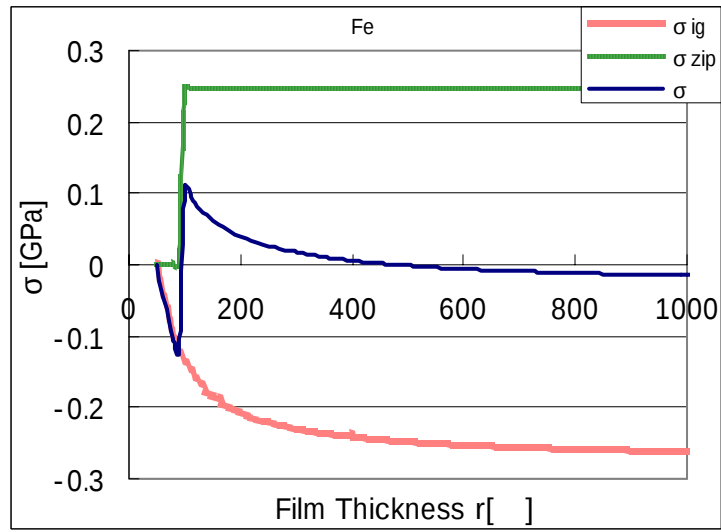


Fig. 3-69 Intrinsic stress - film thickness diagram for Fe

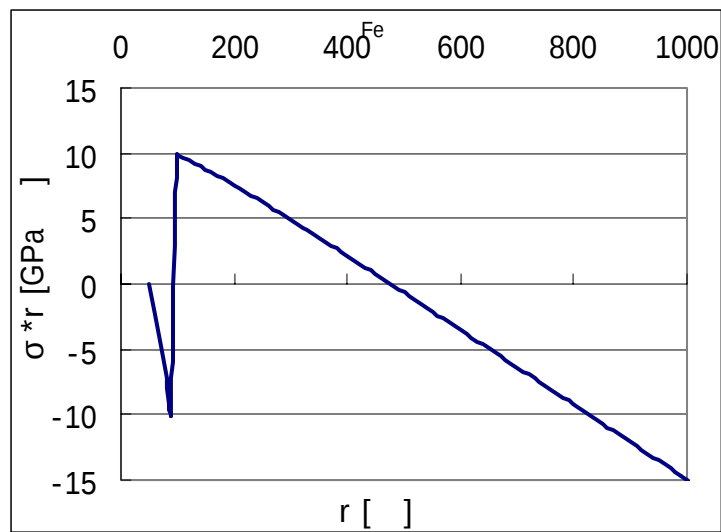


Fig. 3-70 StressThickness - film thickness diagram for Fe

$$\Gamma_{LD}=50[\text{Å}], \Gamma_I=100[\text{Å}], q=10 \text{ (model B)}$$

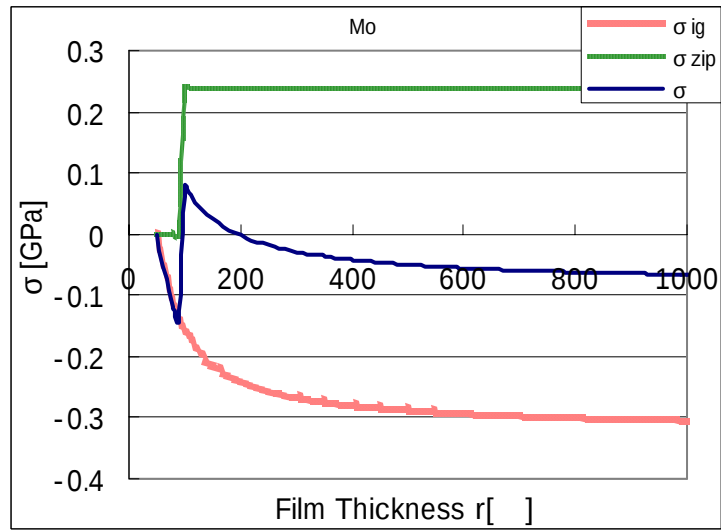


Fig. 3-71 Intrinsic stress - film thickness diagram for Mo

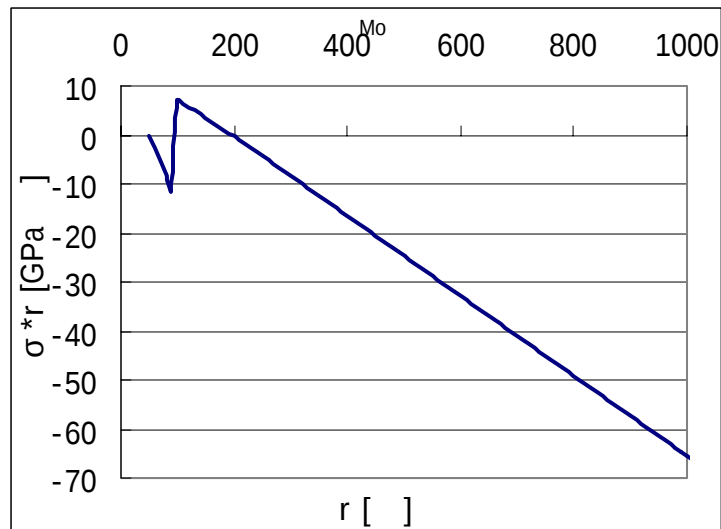


Fig. 3-72 StressThickness - film thickness diagram for Mo

$\Gamma_{LD}=50[\text{Å}]$, $\Gamma_I=100[\text{Å}]$, $N=2$ (model A)

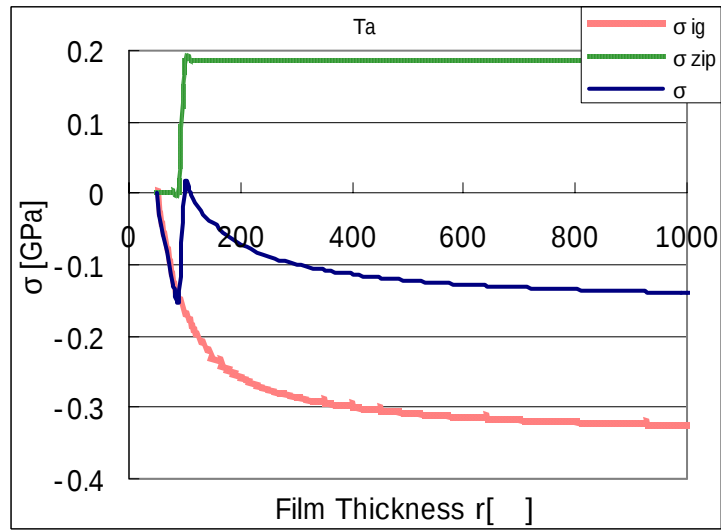


Fig. 3-73 Intrinsic stress - film thickness diagram for Ta

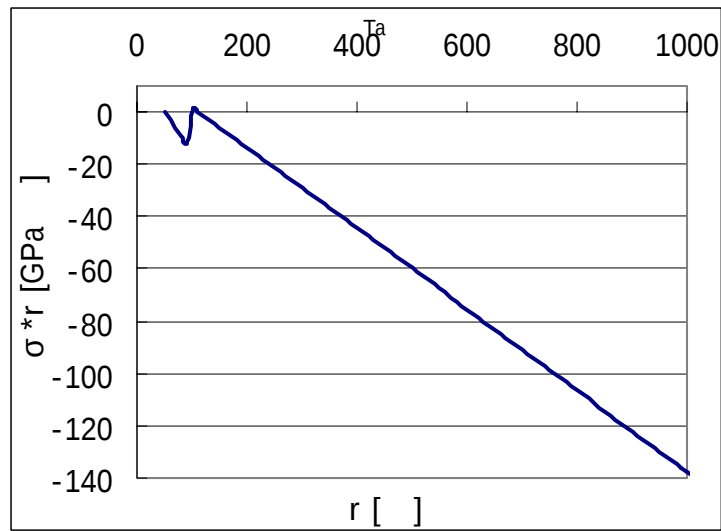


Fig. 3-74 StressThickness - film thickness diagram for Ta

$r_{LD}=50[\text{Å}]$, $r_I=100[\text{Å}]$, $q=5$ (model B)

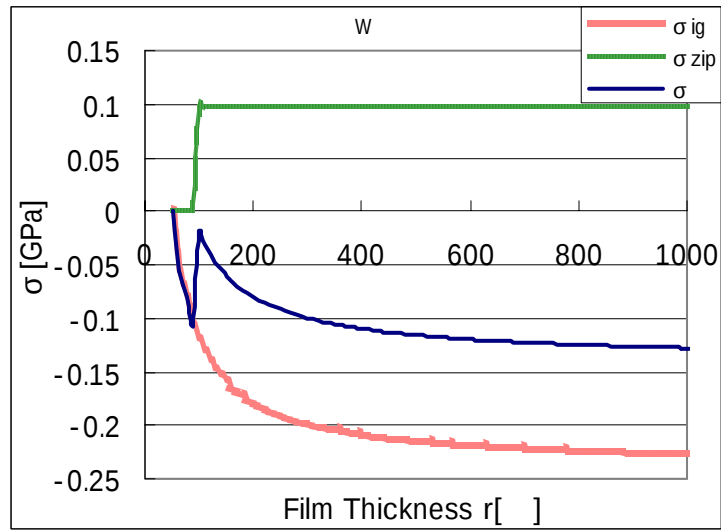


Fig. 3-75 Intrinsic stress - film thickness diagram for W

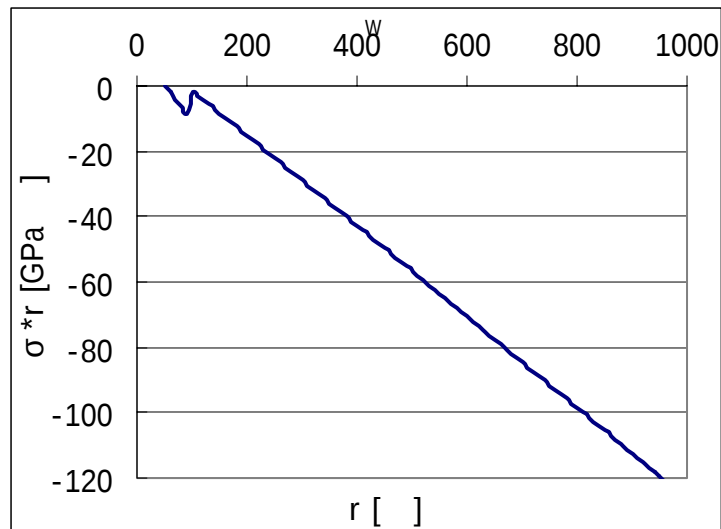


Fig. 3-76 StressThickness - film thickness diagram for W

$\Gamma_{LD}=50[\text{Å}]$, $\Gamma_I=100[\text{Å}]$, $N=3$ (model A)

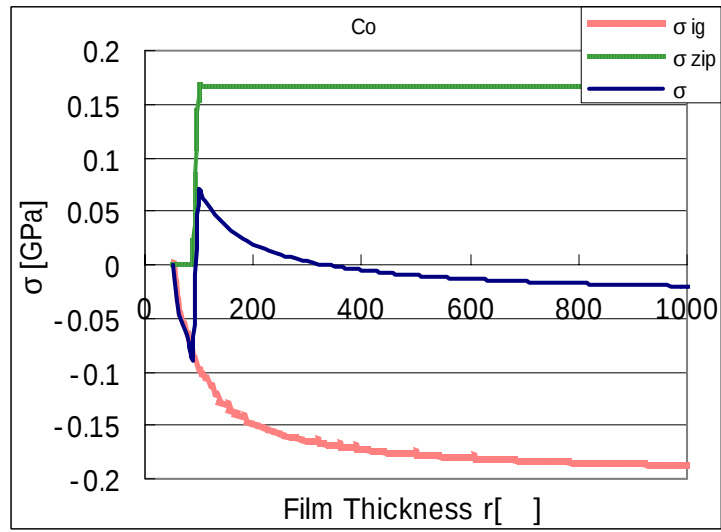


Fig. 3-77 Intrinsic stress - film thickness diagram for Co

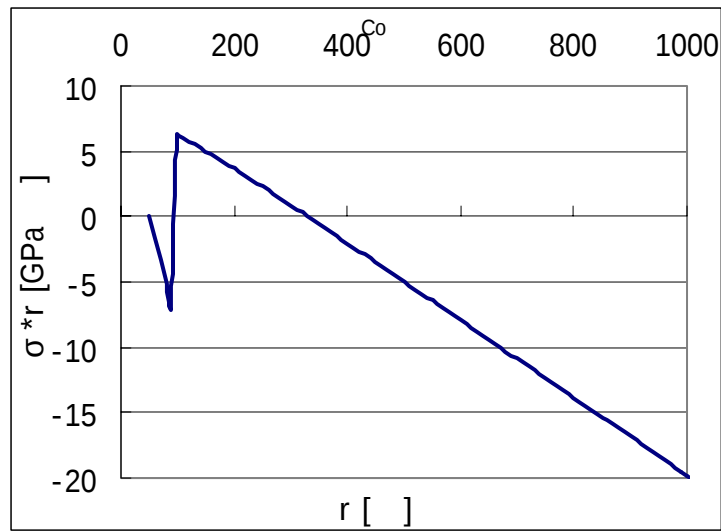


Fig. 3-78 StressThickness - film thickness diagram for Co

$\Gamma_{LD}=50[\text{Å}]$, $\Gamma_I=100[\text{Å}]$, $N=2$ (model A)

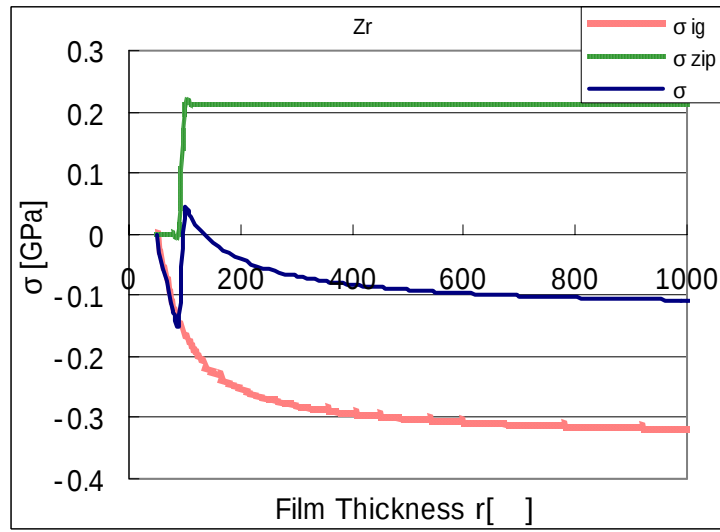


Fig. 3-79 Intrinsic stress - film thickness diagram for Zr

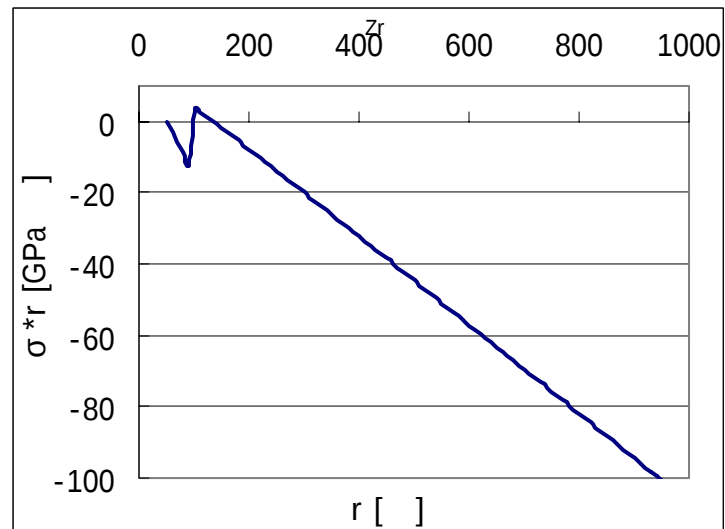


Fig. 3-80 StressThickness - film thickness diagram for Zr

$$\Gamma_{LD}=50[\text{Å}], \Gamma_I=100[\text{Å}], q=10 \text{ (model B)}$$

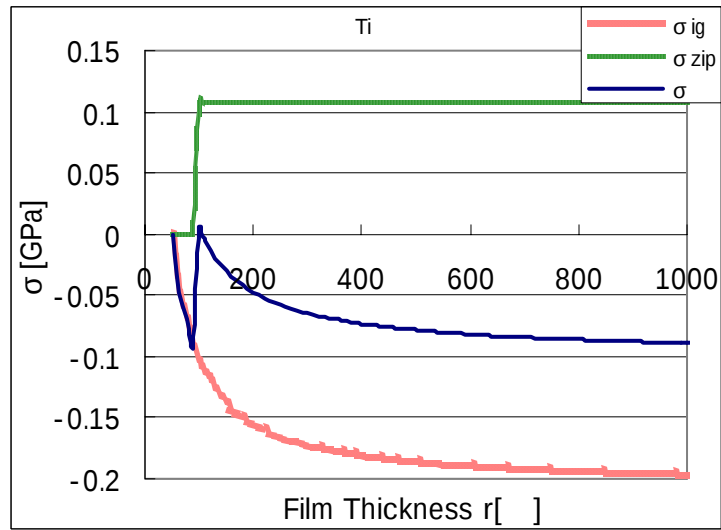


Fig. 3-81 Intrinsic stress - film thickness diagram for Ti

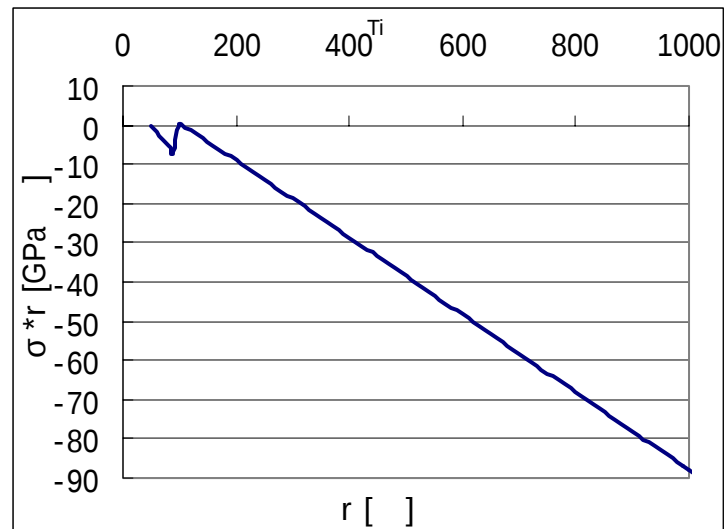


Fig. 3-82 StressThickness - film thickness diagram for Ti

$$r_{LD}=50[\text{Å}] , r_I=100[\text{Å}] , q=5 \text{ (model B)}$$

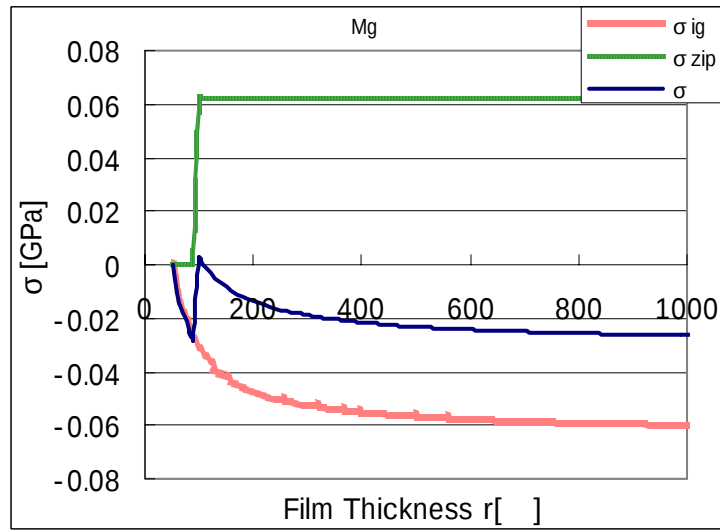


Fig. 3-83 Intrinsic stress - film thickness diagram for Mg

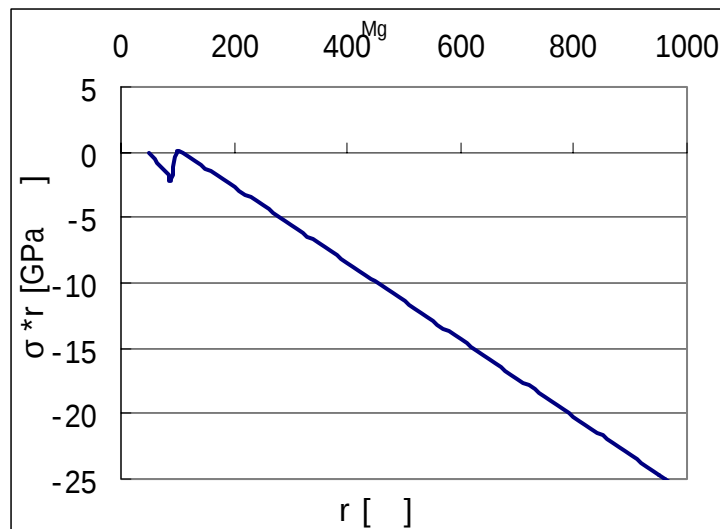


Fig. 3-84 StressThickness - film thickness diagram for Mg

$\Gamma_{LD}=50[\text{Å}]$, $\Gamma_I=100[\text{Å}]$, $N=2$ (model A)

3.3 考察

本節では，前節で予測された真性応力値と，今までに実験で得られている真性応力値とを比較する．

Floro らの実験[5]からは Table 3-10 のような値が得られている．

Table 3-10 Observed stresses during VW growth

Material	Mximum tensile stress [GPa]	Maximum compressive stress [GPa]
Ag	0.19	-0.06
Al	0.12	-0.13
Ti	1.8	-0.20

それに対し，本論文の前節で得られた真性応力予測からは，Ag，Al，Ti に関して Table 3-11 のような最大引張・圧縮応力が得られる．

Table 3-11 Calculated stresses by molecular dynamics

Material	Mximum tensile stress [GPa]	Maximum compressive stress [GPa]
Ag	0.04	-0.08
Al	0.03	-0.24
Ti	0.01	-0.09

Ti の最大引張応力を除けば，ほぼ実験に近い値が得られているといえる．
Ti の最大引張応力の不一致に関しては，パラメータの再 fitting が必要となる．

また，Seel らの実験[12]からは，Fig 3-83 のグラフが得られており，Ag の薄膜の最大の引張・圧縮応力は，およそ 0.07[GPa]，-0.02[GPa]と読み取れる．

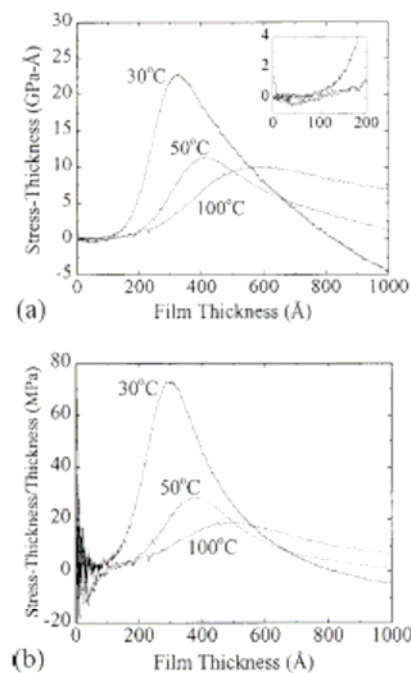


Fig 3-85 (a) Observed stress-thickness vs nominal film thickness for Ag thin films on oxidized Si substrates. (b) The same data replotted as stress-thickness divided by the nominal film thickness.

これと、本論文の Fig. 3-57, 58 で得られた Ag の真性応力予測のグラフを比較すると、島合体後の圧縮応力の大きさは異なるものの、初期段階の圧縮応力のピーク時の膜厚や引張応力の最大値などで十分近い値が得られている。

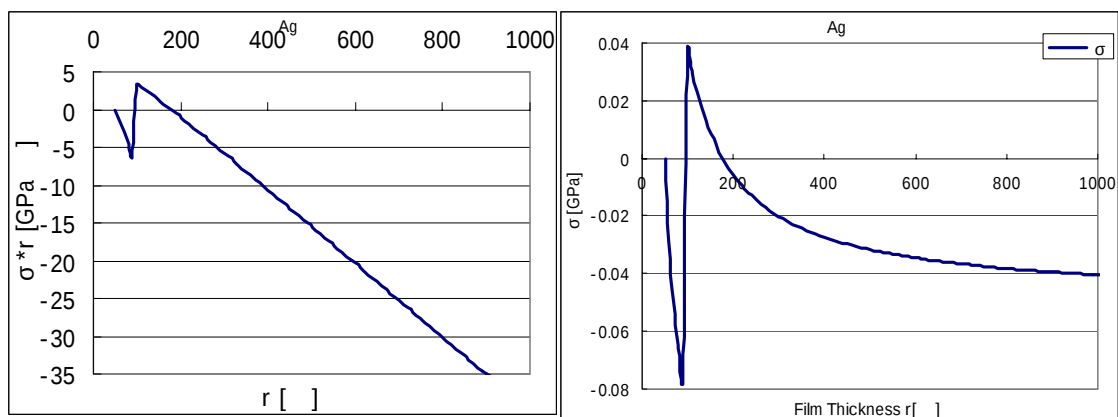


Fig 3-86 StressThickness - film thickness diagram and Intrinsic stress - film thickness diagram for Ag

Frieson ら[24]は borosilicate glass の上に Cu を堆積させ , Fig. 3-85 のような , 膜厚 vs. 膜厚 × 応力のグラフを得た . これより , 島の合体後の定常的な圧縮応力は 200[MPa]と見積もられる .

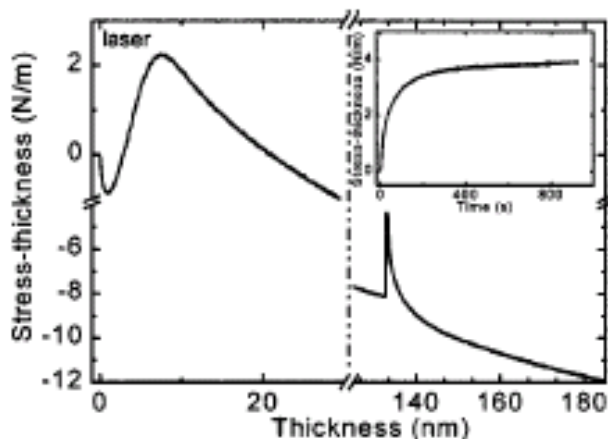


Fig 3-87 The typical stress-thickness evolution as a function of thickness for Cu deposition on borosilicate glass.

本研究で得られた値は Fig. 3-86 の通りであり , 島合体後の定常的な圧縮応力 (50[MPa]) , Stress-thickness の最大値(2[GPa]=0. 2[N/m])共にかなり小さくなっている .

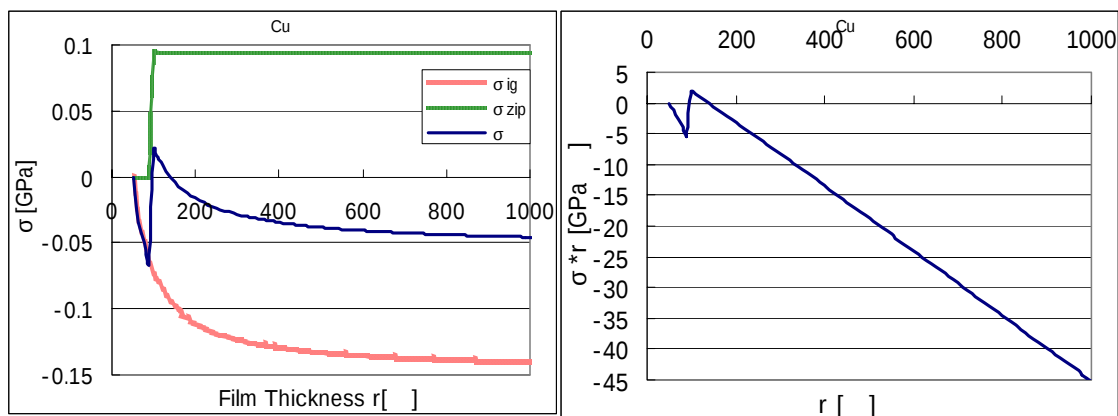


Fig 3-88 Intrinsic stress - film thickness diagram and StressThickness - film thickness diagram for Cu

Hearn ら[42]は, Au 基板上の Ni 薄膜の応力を, Ni の deposition rate を変化させて測定し, Fig. 3-87 のグラフを得た. これより, 定常的な応力は - 50 ~ 131[MPa]となる.

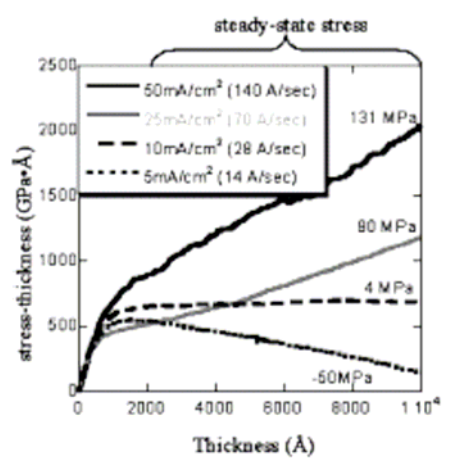


Fig 3-89 Overlay of stress thickness vs thickness plots taken during electrodeposition of Ni onto a Au substrate.

本研究による Ni の真性応力予測は Fig3-88 のようになり, Fig3-87 での, deposition rate が最も小さいときと同等の圧縮応力が生じている. depositin rate が大きくなるにつれて引張応力が大きくなっているが, これを再現するには, 本研究では考えなかった表面の mobility まで考慮に入れる必要があると考えられる.

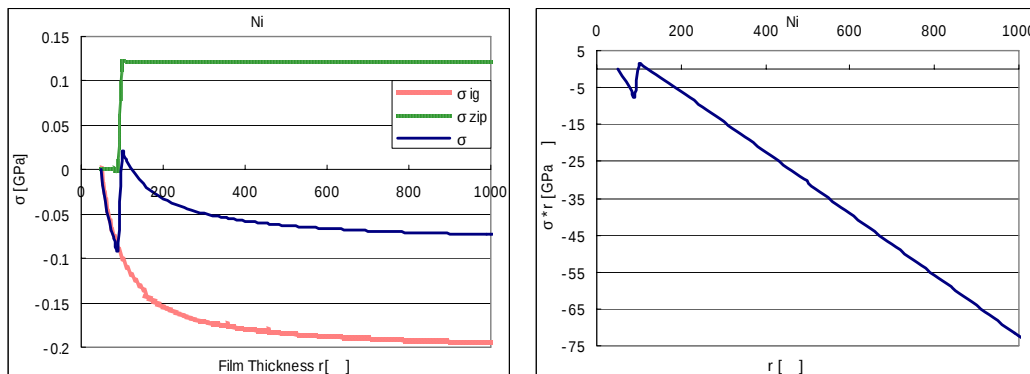


Fig 3-90 Intrinsic stress - film thickness diagram and StressThickness - film thickness diagram for Ni

前節で予測された真性応力は、実験値と、オーダーとしては等しくなるものが多く、符号の変化やグラフの形など、定性的な観点で見れば実験の再現性は良いといえる。

第4章 結論

本研究による計算結果は、実験と完全に一致するほどの再現性はなかったが、定性的な傾向の比較という観点から見れば十分信頼性のあるものであった。これにより、分子動力学シミュレーションによる真性応力発生メカニズム解明の可能性を実証することが出来た。

今後は、他の計算手法や条件を組み込んだ、より正確な真性応力予測方法の構築が必要となってくるであろう。

参考文献

- [1] 金原繁 ,河野彰夫 ,生地文也 ,馬場茂 ,薄膜の力学的特性評価技術 .Realize inc , 1992 .
- [2] M . F . Doemer and W . D . Nix . Stresses and deformation processes in thin films on substrates . *CRC Critical Reviews in Solid and Materials Sciences* , Vol . 14 , pp . 225-268 , 1988 .
- [3] R . Koch . The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films . *J . Phys . : Condens . Matter* , Vol . 6 , pp . 9519-9550 , 1994 .
- [4] J . A . Floro , E . Chason , R . C . Cammarata , and D . J . Srolovitz . Physical origins of intrinsic stresses in volmer-weber thin films . *MRS Bulletin* , Vol . 27 , pp . 19-25 , 2002 .
- [5] J . A . Floro , S . J . Hearne , J . A . Hunter , P . Kotula , E . Chason , S . C . Seel , and C . V . Thompson . The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescence of Volmer-Weber thin films . *J . Appl . Phys .* , Vol . 89 , pp . 4886-4897 , 2001 .
- [6] R . C . Cammarata and T . M . Trimble . Surface stress model for intrinsic stresses in thin films . *J . Mater . Res .* , Vol . 15 , pp . 2468-2474 , 2000 .
- [7] S . P . A . Gill , H . Gao , V . Ramaswamy , and W . D . Nix . Confined capillary stress during the initial growth of thin films on amorphous substrates . *J . Appl . Mech .* , Vol . 69 , pp . 425-432 , 2002 .
- [8] F . Spaepen . Interfaces and stresses in thin films . *Acta mater .* , Vol . 48 , pp . 31-42 , 2000 .
- [9] C . Friesen and C . V . Thompson . Reversible stress relaxation during precoalescence interruptions of Volmer-Weber thin film growth . *Phys . Rev . Lett .* , Vol . 89 , pp . 126103(1)-126103(4) , 2002 .
- [10] W . D . Nix and B . M . Clemens . Crystalline coalescence : A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films . *J . Mater . Res .* , Vol . 14 , pp . 3467-3473 , 1999 .
- [11] L . B . Freund and E . Chason . Model for stress generated upon contact of neighboring islands on the surface of a substrate . *J Appl Phys .* , Vol . 89 , pp . 4866-4873 , 2001 .
- [12] S . C . Seel , C . V . Thompson , S . J . Hearne , and J . A . Floro . Tensile stress evolution during deposition of Volmer-Weber thin films .

- J . Appl . Phys .* , Vol . 88 , pp . 7079-7088 , 2000 .
- [13] S . C . Seel and C . V . Thompson . Tensile stress generation during island coalescence for variable island-substrate contact angle . *J . Appl . Phys .* , Vol . 93 , pp . 9038-9042 , 2003 .
- [14] J .W .Gibbs .*The scientific papers of J .Willard Gibbs* .London : Longmans Green , 1906 .
- [15] R . A . Kiehl , M . Yamaguchi , O . Ueda , N . Horiguchi , and N . Yokoyama .Patterned self-assembly of one-dimensional arsenic particle arrays in GaAs by controlled precipitation . *Appl . Phys . Lett .* , Vol . 68 , pp . 478-480 , 1996 .
- [16] R . J . Nichols , T . Nouar , C . A . Lucas , W . Haiss , and W . A . Hofer . Surface relaxation and surface stress of Au (111) . *Surf . Sci .* , Vol . 513 , pp . 263-271 , 2002 .
- [17] E .Kampshoff ,E .Hahn ,and K .Kern .Correlation between surface stresses and the vibrational shift of CO chemisorbed on Cu surfaces . *Phys . Rev . Lett .* , Vol . 73 , pp . 704-707 , 1994 .
- [18] A .Bietsch , J .Zhang ,M .Hegner ,H .Lang ,and C .Gerber ,Rapid functionalization of cantilever array sensors by inkjet printing . *Nanotechnology* , Vol , 15 , pp . 873-880 , 2004 .
- [19] R .Berger ,E .Delamarche ,H .P .Lang ,C .Gerber ,J .K .Gimzewski , E . Meyer , and H . Guntherodt . Surface stress in the self-assembly of alkanethiols on gold . *Science* , Vol . 276 , pp . 2021-2024 , 1997 .
- [20] R . Bashir , J . Z . Hilt , O . Elibol , A . Gupta , and N . A . Peppas . Micromechanical cantilever as ultrasensitive pH microsensor . *Appl . Phys . Lett .* , Vol . 81 , pp . 3091-3093 , 2002 .
- [21] J . Fritz , M . K . Baller , H . R . Lang , H . Rothuizen , P . Vettiger , E . Meyer , H . J . Guntherodt , C . Gerber , and J . K . Gimzewski . Translating biomolecular recognition into nanomechanics . *Science* , Vol . 288 , pp . 316-318 , 2000 .
- [22] G . G . Stoney , *Proc . Roy . Soc .* 82 , 172 , 1909 .
- [23] Koch R . , Dongzhi Hu , Das , A . K . Compressive stress in polycrystalline Volmer-Weber films . *Phys . Rev . Lett* , v 94 , n 14 , 15 . April 2005 , p 146101/1-4 .
- [24] Friesen ,C .; Seel ,S .C .; Thompson ,C .V .Reversible stress changes

- at all stages of Volmer-Weber film growth . *J .Appl .Phys* , v 95 , n 3 ,
1 Feb . 2004 , p 1011-20
- [25] Zhou , X . W . ; Wadley , H . N . G . ; Johnson , R . A . ; Larson , D .
J . ; Tabat , N . ; Cerezo , A . ; Petford-Long , A . K . ; Smith , G . D .
W . ; Clifton , P . H . ; Martens , R . L . ; Kelly , T . F . Atomic scale structure
of sputtered metal multilayers *Acta Materialia* , v 49 , n 19 , Nov 14 , 2001 ,
p 4005-4015
- [26] 株式会社 Materials Explorer web-site <http://venus.netlaboratory.com/material/messe/me3/>
- [27] W . Haiss . Surface stress of clean and adsorbate-covered solids . *Rep .
Prog . Phys* . Vol . 64 , pp . 591-648 , 2001 .
- [28] Cammarata , Robert C . Surface and interface stress effects in thin
films . *Progress in Surface Science* , v 46 , n 1 , May , 1994 , p 1-38 .
- [29] Mehl , M . J . ; Papaconstantopoulos , D . A . Applications of a
tight-binding total-energy method for transition and noble metals :
Elastic constants , vacancies , and surfaces of monatomic metals . *Phys .
Rev . B(Condensed Matter)* , v 54 , n 7 , 15 Aug . 1996 , p 4519-30 .
- [30] Daw , M . S . ; Foiles , S . M . ; Baskes , M . I . The embedded-atom
method : a review of theory and applications . *Material Science Reports* ,
v 9 , n 7-8 , March 1993 , p 251-310
- [31] Clemens , B . M . ; Nix , W . D . ; Ramaswamy , V . Surface-energy-driven
intermixing and its effect on the measurement of interface stress .
Journal of Applied Physics , v 87 , n 6 , 15 March 2000 , p 2816-20
- [32] Gumbsch , P . ; Daw , M . S . Interface stresses and their effects on the
elastic module of metallic multilayers . *Physical Review B (Condensed
Matter)* , v 44 , n 8 , 15 Aug . 1991 , p 3934-8
- [33] Payne , M . C . ; Roberts , N . ; Needs , R . J . ; Needs , M . ; Joannopoulos ,
J . D . Total energy and stress of metal and semiconductor surfaces .
Surface Science , v 211-212 , April 1989 , p 1-20
- [34] Baskes , M . I . Modified embedded-atom potentials for cubic materials
and impurities . *Physical Review B (Condensed Matter)* , v 46 , n 5 , 1 Aug .
1992 , p 2727-42
- [35] Lewis , A . C . ; Joel , D . ; Weihs , T . P . Stability in thin film multilayers
and microlaminates : the role of free energy , structure , and orientation

- at interfaces and grain boundaries .*Scripta Materialia* ,v 48 ,n 8 ,14 April 2003 , p 1079-85
- [36] Floro , J . A . ; Kotula , P . G . ; Seel , S . C . ; Srolovitz , D . J . Origins of growth stresses in amorphous semiconductor thin films . *Physical Review Letters* , v 91 , n 9 , 29 Aug . 2003 , p 096101/1-4
- [37] W . D . Nix and B . M . Clemens , J . *Mater . Res .* Vol14 , pp . 3467 , 1999 .
- [38] S . C . Seel , C . V . Thompson , S . J . Hearne , and J . A . Floro , *J . Appl . Phys .*
- [39] Hoffman , R . W . Stresses in thin films : the relevance of grain boundaries and impurities . *Thin Solid Films* , v 34 , n 2 , 17 May 1976 , p 185-90
- [40] 中原一郎 , 応用弾性学 , 実教出版
- [41] Chen , Q . ; Sundman , B . Calculation of Debye temperature for crystalline structures-A case study on Ti , Or , and Hf . *Acta Materialia* , v 49 , n 6 , 2 April 2001 , p 947-61 .
- [42] Hearne , S . J . ; Floro , J . A . Mechanisms inducing compressive stress during electrodeposition of Ni . *Journal of Applied Physics* , v 97 , n 1 , 1 Jan . 2005 , p 14901-1-6