

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 4 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05503

研究課題名(和文)成膜中の連続膜形成を検知する革新的超音波センサの開発

研究課題名(英文)Development of an ultrasonic sensor for detecting formation of a continuous film during deposition

研究代表者

中村 暢伴(Nakamura, Nobutomo)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：50452404

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属薄膜の成膜中に、膜厚がわずか数nmのときに生じる、不連続な島状組織から連続膜への形態変化のタイミングを感度良く検出することのできる新しい超音波センサの開発に取り組んだ。基板に触れることなく、基板の裏側から検出できるという特徴を有したセンサを開発することができ、異なる基板や成膜条件での実験によって開発したセンサが適用できる条件を明らかにするとともに、等価回路を用いた解析により形態変化の検出原理を解明した。

研究成果の概要(英文)：During deposition of metallic films, a morphological change from discontinuous islands to a continuous film occurs. The morphological change happens when film thickness is a few nanometers. In this study, a novel sensor that detects the morphological change without contacting substrate nor film was developed. Experiments with different substrates and deposition conditions were carried out, and applicability of the developed sensor was evaluated. Then, an equivalent circuit that reproduces the measurement setup was developed, and the detailed mechanism of the developed sensor was clarified using the circuit.

研究分野：ナノメカニクス

キーワード：超音波センサ 金属膜 連続膜 共振 圧電体

### 1. 研究開始当初の背景

電子デバイスの高集積化にともない、代表寸法がナノメートルオーダーの構造物が広く使われるようになり、電極としてナノ薄膜やナノワイヤが多用されている。電極として使われる金、銅、銀などは希少かつ高価な材料であり、製造コストの削減において電極の薄型化が必須の課題である。しかし、電極の薄型化は難しい。金属電極はフォトリソグラフィなど薄膜をエッチングして作られることが多く、いかに薄い薄膜を作成するかが材料削減の鍵となる。しかし、やみくもに薄くすれば良いわけではない。基板上に成膜される薄膜は、「島状核の形成」「核の成長」「核同士の融合」「連続膜の形成」という形態変化を経て成長し、連続膜が形成されたときに絶縁体から導体に変化する。したがって、連続膜が形成されなければ電極としては機能せず、連続膜となった瞬間が、電極として使用できる最も薄い薄膜であるといえる。つまり、成膜中に連続膜の形成を検知できれば電極材料の使用量を最小限に抑えることができる。しかし、成膜中に連続膜の形成を精度よく検知する手法はない。このような研究背景のもと、本研究では成膜中の島状核（不連続膜）から連続膜への形態変化を感度良く検出することのできる全く新しい超音波共振センサを開発する。これにより、希少金属の使用量削減に貢献する。

### 2. 研究の目的

金属薄膜の成膜中に、基板上で生じる島状組織から連続膜への形態変化（絶縁体から導体への変化）を感度良く検出することのできる、新しい計測法を開発することを研究目的とする。開発するセンサは圧電体の共振を利用するものであり、基板の裏側から非接触で薄膜の形態変化を検出するという独創的なものである。センサ部分の製作や成膜実験用の装置開発を行い、本手法が適用可能な基板や成膜条件を見出すこと、さらには成膜条件が変わって成膜中の形態変化の様子が変化したときに、実験結果にどのような影響が現れるかを理解する。

### 3. 研究の方法

開発した超音波センサについて説明する。水晶やリチウムナイオベイトなどの圧電体を振動させると、特定の周波数で振幅が著しく大きくなる。この現象は共振と呼ばれる。圧電体は変形すると内部に電気分極を生じるため、共振状態にある圧電体の周囲には振動電場が発生する。このとき、圧電体の近くに金属が存在すると、その内部で電子の移動が生じ、電子の移動によるエネルギーロスが生じる。このエネルギーロスは振動電場を弱め、結果として圧電体の振幅を低下させることになる。エネルギーロスの大きさは金属の電気抵抗に依存するため、圧電体の減衰（内部摩擦）を測定することで、金属の電気伝導

性を把握することができる。開発するセンサではこの原理を利用しており、基板の上面に金属薄膜を成膜し、基板の裏側に圧電体を設置して共振させると、圧電体の内部摩擦が島状組織から連続膜になるタイミングで最大になるという現象を利用している。

上述の計測を行うには、成膜中に基板の裏側で圧電体の内部摩擦を計測できるセンサが必要になる。本研究ではこの計測のためにアンテナ発振共振法を用いた。これはアンテナの上に圧電体を置くだけで圧電体に共振を励起することができ、減衰や共振周波数を計測できる技術であり、センサ設計の自由度が高い。この技術を利用して、基板の裏に圧電体を設置した状態で共振周波数を計測することのできるセンサを製作した。製作したセンサをRFマグネトロンスパッタリング装置に導入し、成膜しながら計測のできるシステムを構築した。この装置を用いて異なる圧電体や基板を用いたときに連続膜の形成を検出できるかどうかを評価し、本手法の適用可能な条件を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 水晶とリチウムナイオベイトを用いた実験

最初に、圧電体として水晶とリチウムナイオベイトを用意し、実験を行った。いずれも代表的な圧電体であり、さまざまな分野で使われている。リチウムナイオベイトは水晶に比べて強い圧電効果を示すことが知られている。両者を用いてガラス基板上に銀薄膜を成膜し、形態変化の検出に適した圧電体について検証した。

結果として、いずれの圧電体を用いた実験でも、連続膜の形成は明確に検出することができた。しかしながら、リチウムナイオベイトを用いた方が、S/N比が高い測定データが得られることが確認できた。ただし、成膜中の圧電体の温度変化による共振周波数変化は水晶のほうが小さいため、用途によっては、適切な圧電体を選択する必要がある。

#### (2) 基板の電気抵抗率が計測に及ぼす影響の評価

開発したセンサでは、圧電体が周囲に作り出す振動電場を利用して金属薄膜内の電子を移動させ、それにとまなうエネルギーロスの大きさから薄膜の形態を評価する。もし基板が電気伝導性を有している、基板内でも電子の移動が生じるため、形態変化の検出に影響を及ぼすと考えられる。そこで、石英ガラスと電気抵抗率の異なるシリコン基板を複数用意し、電気抵抗が測定に与える影響を調査した。

最初に、これらの基板を圧電体に近づけたときに内部摩擦と共振周波数がどのように変化するかを調べた。すると石英ガラスの場合は共振周波数と内部摩擦はほとんど変化しなかった。シリコン基板を近づけた場合は、

ボロンのドーピング量が多く電気抵抗率の低い基板（20 cm）では、内部摩擦に顕著な変化は見られなかったが、共振周波数は低下した。一方で、純度が高く抵抗率の高いシリコン基板（10000 cm）では、内部摩擦は増加し、共振周波数は低下した。電気抵抗率が小さい材料としてアルミニウムを圧電体に近づけると、抵抗率の低いシリコン基板と同様の傾向を示した。これらの結果より、基板の電気抵抗率によって圧電体の共振特性が変化することが示された。また、抵抗率の低い基板では、金属薄膜を成膜しても全体の抵抗率に大きな変化は生じず、薄膜の形態変化を検出できないことが予測される。

電気伝導性を有する基板でも薄膜成長のモニタリングができるようにするため、圧電体の共振周波数を変えたとき（異なる振動モードを使用したとき）に、どのような変化が生じるかを調べた。抵抗率の高いシリコン基板（10000 cm）を圧電体に近づけたときの共振周波数と内部摩擦の変化を、共振モードを変えながら（<20MHz）計測したところ、内部摩擦については明確な変化は見られなかったが、共振周波数の変化率は周波数が高くなるほど小さくなることが分かった。このことは、周波数が低いときは、シリコン基板は導体のように振る舞い、共振周波数が高いときは電気抵抗率が大きくなり絶縁体のように振る舞うことを示唆している。つまり、高周波の振動モードを使うことで、電気伝導性を有する基板に対しても、薄膜の形態変化を検出できることが示された。

### （3）異なる基板上でのモニタリング実験

（2）の結果をふまえて、銀薄膜を石英ガラスとシリコン基板上に成膜して、開発した手法の適用可能な条件を実際に調べた。（1）でも述べたように、石英ガラス上への成膜では、連続膜の形成を感度良く検出することができた。抵抗率の低いシリコン基板を用いた実験では、成膜中に内部摩擦と共振周波数には、顕著な変化は見られず、形態変化を検出することはできなかった。一方で抵抗率の高いシリコン基板上では、内部摩擦と共振周波数は連続膜が形成されたと思われる場所で急峻に低下した。これは石英ガラス基板上で観測される結果とは異なるものの、連続膜の形成を検知できていると考えられた。そこで、今度は高い共振周波数（1.8 MHz ～ 18 MHz）を用いて実験を行ったところ、石英基板上で観測されていたように内部摩擦にピークが見られ、連続膜の形成を明確に検出できた。この結果は（2）での実験結果と一致しており、基板の電気抵抗率によって使用する共振周波数を変えることで、薄膜の形態変化を検出できることが示された。

### （4）等価回路モデルによる測定原理の理解

開発したセンサの測定原理をより詳細に理解するために、等価回路を用いたモデルを

考案した。これは圧電体、基板、薄膜の電気特性に注目した回路であり、この回路での消費電力が、圧電体の内部摩擦の大きさに相当すると考えている。このモデルを用いて薄膜と基板の電気抵抗率を変化させた時の消費電力の変化を解析したところ、薄膜の抵抗率が変化すると、ある抵抗率で消費電力が最大となった。これは実験で観測された内部摩擦のピークと類似するものであった。また、基板の電気抵抗率を変えて解析を行うと、実験で観測された、周波数の違いによる測定結果の違いも再現することができた。このように、開発したセンサの挙動を説明することのできるモデルを構築することに成功した。

開発した手法では、横軸を薄膜の電気抵抗、縦軸を消費電力（内部摩擦）としたグラフを描いた時にピークが現れる。これは、横軸を周波数（あるいは波長）とするスペクトルに似たものである。本研究では開発した計測法抵抗スペクトロスコピー（resistive spectroscopy）と呼んでいる。

### （5）形態変化の違いが測定結果に及ぼす影響の評価

金属薄膜の成膜中の形態変化の様子は成膜条件によって変化する。この形態変化の違いが開発した手法の測定結果にどのような影響を及ぼすのかを調べるために、成膜中の島状組織の大きさと数密度の変化の影響を調べた。ここではベッカー・デリング理論を用いて成膜中の形態変化をシミュレーションにより計算した。この計算で得られる島状組織の大きさと数密度から電気抵抗率を算出し、そこから圧電体の内部摩擦の変化を求めるといった計算モデルを考案した。実験では低温で石英ガラス基板上に銀薄膜を成膜すると、短い成膜時間で連続膜が形成される様子が観測された。シミュレーションの中では原子の拡散係数が温度の関数となっているため、基板の温度変化を反映させて解析すると、実験結果と同様の傾向が見られた。低温では小さな島状組織が多く作られ、膜厚が小さい段階で連続膜になることが原因であることが示されたが、実際に成膜された薄膜に対する原子間力顕微鏡観察でも同様の様子が観測されており、考案した計算モデルの妥当性が示された。

### （6）パラジウム薄膜の水素応答性

島状組織と連続膜の中間の形態を有するパラジウム薄膜は、水素雰囲気中で水素を吸蔵して膨張し、それによって電気抵抗が変化することが報告されており、水素センサとしての研究が行われている。本研究で開発したセンサはこの中間状態の薄膜を成膜するのに有効であることから、高感度な水素応答性を示すパラジウム薄膜の成膜に適していると考えられる。そこで、実際にパラジウムの不連続膜を作成し、水素雰囲気中で電気抵抗変化を測定したところ、水素への応答性が

見られた。このことから、開発した手法は高感度な水素センサの開発に適用できる可能性が示唆された。詳細な調査は今後の研究課題である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

N. Nakamura and H. Ogi, Resistive spectroscopy coupled with non-contacting oscillator for detecting discontinuous-continuous transition of metallic films, J. Appl. Phys. 111, 101902 (2017), 査読有り

DOI: 10.1063/1.4995469

N. Nakamura, K. Inayama, T. Okuno, H. Ogi, and M. Hirao, Accelerated crystallization of colloidal glass by mechanical oscillation, Sci. Rep. 7, 1396 (2017), 査読有り.

DOI: 10.1038/s41598-017-01484-y

N. Nakamura, N. Yoshimura, H. Ogi, and M. Hirao, Formation of continuous metallic film on quartz studied by noncontact resonant ultrasound spectroscopy, J. Appl. Phys. 118 (2015) 085302, 査読有り

DOI: 10.1063/1.4928959

[学会発表](計 7 件)

T. Ueno, N. Nakamura, and H. Ogi, Theoretical analysis and experimental monitoring of morphology change of thin film during deposition, The 38th Symposium on Ultrasonic Electronics, 2017.

N. Nakamura and H. Ogi, Monitoring of morphological change of deposited metallic thin film through internal friction of noncontacting piezoelectric oscillator, 2017 IEEE International Ultrasonics Symposium, 2017.

橋里駿、白岩裕一郎、中村暢伴、荻博次、平尾雅彦、LiNbO<sub>3</sub>振動子を用いた連続膜形成検知センサの感度評価、2016年度日本機械学会年次大会、2016.

中村暢伴、バルク圧電体及び金属ナノ薄膜の弾性特性評価、圧電 MEMS 研究会 第 10 回研究会、2016.

N. Nakamura, Y. Shiraiwa, H. Ogi, and M. Hirao, In-situ detection of discontinuous-continuous morphological transition of thin film, The 2nd International Symposium on Synthetic

Two-Dimensional Polymers, 2016.

白岩裕一郎、橋里駿、中村暢伴、荻博次、平尾雅彦、アンテナ発振非接触圧電センサによる薄膜の形態変化モニタリング手法の開発、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016.

N. Nakamura, Film growth monitoring using electrodeless quartz oscillator, International Conference on Small Science, 2015.

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

中村 暢伴 (NAKAMURA Nobutomo)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号：50452404