

令和 2 年 4 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2019

課題番号：16K14433

研究課題名(和文) 静磁場印加マイクロ波ラピッドアニールプロセスによる金属薄膜の粒構造制御

研究課題名(英文) Control of grain structure in metal thin films by microwave rapid annealing with imposition of static magnetic field

研究代表者

吉川 昇 (Yoshikawa, Noboru)

東北大学・環境科学研究科・准教授

研究者番号：70166924

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：Au薄膜を、スパッター法でマイクロ波吸収が無視できる石英(SiO₂)基板に室温で膜厚数10~数100nm析出させた後、5.8GHzシングルモードアプリアケータ、現存装置)によりポストアニールを行なった。この際に、現存の電磁石を利用して、磁場印加を行なった。AFM(原子力間顕微鏡)により得られた薄膜の組織観察や、膜表面の平坦性についてデジタルデータを得て、これをフーリエ解析し、凹凸の周期(波数)の変化について解析を行なった。外部から静磁場を印加し、マイクロ波加熱処理を行なうことにより、結晶粒成長を抑制する事で、平坦性が向上する傾向がある事が分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、金属薄膜の有効なマイクロ波吸収特性を利用して、短時間で金属薄膜のポストアニールを行う手法とそのプロセスにおける静磁場印加効果を調べることができた。また、本研究においては、膜平坦性を、膜厚プロファイルの波数スペクトルを取るという手法を用いて、定量的に解析することができた。本研究は、マイクロ波を援用した機能材料プロセッシングの1つとして、新規な方法を提案、実証することができ、プロセスの短時間、省エネルギー化に貢献できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Au films were deposited on SiO₂ substrate (the microwave heating of which can be ignored) by sputtering with thickness of several 10~100nm. Then post annealing was performed with 5.8GHz single mode microwave applicator. And imposition of static magnetic field was performed, simultaneously. Nano structure observation by means of AFM and spectrum analysis of the film roughness wave number were conducted. It was shown that grain growth of bump crystals was sustained by the field imposition, and it is effective for improving the flatness of the film.

研究分野：構造機能材料、材料加工

キーワード：マイクロ波 金属薄膜 ラピッドアニール 磁場印加 表面平坦性

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

CVD や PVD など気相析出した導電性薄膜(本研究では金属薄膜)は基板損傷を防ぐため、低温での析出が望ましいが、温度が低いと微細結晶組織(zone I)となり、粒界の占める割合が大きく導電率に劣る。これを解決する目的から、ランプ等を用いて短時間での焼鈍処理(ラピッドアニール)が行なわれている。金属薄膜の導電性は膜の結晶粒構造に依存するが、本研究では静磁場印加を行うという新規なラピッドアニールプロセスにより結晶配向や粒径/粒形などの粒構造を積極的に制御する方法を提案する。

2. 研究の目的

本研究では、マイクロ波加熱と静磁場印加を利用した金属薄膜の粒構造を更に積極的に制御する。マイクロ波は金属内にミクロンオーダーの距離しか浸透せず、バルク金属の加熱には適さないが、金属薄膜や粉末の有効な加熱が起こる事が確認されている。金属薄膜を蒸着した基板に対するマイクロ波の磁場の振動方向と静磁場の印加方向を選択すると、金属薄膜内に生じるローレンツ力の方向を制御する事ができる。この力が、粒界移動へ影響を起こすと考えられる。本プロセスによる膜結晶粒構造、結晶配向性と導電率の相関関係に及ぼす磁場、マイクロ波のプロセスパラメータの影響に関し、定量的な解析と評価を行なう。

3. 研究の方法

本研究においては、SiO₂基板に Au もしくは Au-Pd を蒸着した試料についてマイクロ波磁場を用い、薄膜内に生じる表面(渦)電流方向を規定した上で、外部から静磁場の方向を制御しながら印加し、膜のアニールを行なう。本プロセスにより得られた薄膜組織、膜平坦性、結晶配向等を SEM, XTEM(膜断面), AFM, XRD, EDSB-OIM 等の手法により観察を行なう。膜の平坦性は表面拡散と結晶粒のファセティングの他に、蒸発・凝縮などによる数ナノオーダーの起伏も検討する。観察した粒構造と膜の導電性測定結果を総合的に検討し、本プロセスの評価を行なう。膜のマイクロ波吸収による温度上昇は、発生した表面電流に依存するため、膜物性値測定と共に電磁場解析(表面電流)と温度上昇に関する計算機シミュレーションを行なう。

4. 研究成果

4.1 マイクロ波ラピッドアニール効果

マイクロ波と電気炉において、700°C代でアニールされた薄膜の SEM 写真を Fig.1 に示す。as-deposited 状態に比べ、どちらも同等に組織が粗くなっているが、マイクロ波加熱の方がより滑らかな形状を持っていることがわかる。この傾向は、Fig. 2 に示す表面粗さの波数スペクトルにも示されている。(a)は 720°C でアニールされた薄膜の全波数域、(b)には高波数($20 < k' < 100$)を拡大して示している(波長 $100 < \lambda < 500\text{nm}$ に対応)。電気炉の方が高波数域のスペクトル強度が高く、細かい凹凸が残っていることを示しているが、その差がアニール温度とともに減少することがわかった。一方、低波数側($k' < 20$)においては、マイクロ波アニールの方が、スペクトル強度が高い。これはその波数の頻度が高いことにも依るが、むしろその波数に対応する凹凸の深さが増大しているためである。

Fig. 3(a)には、AFM 測定で得られる膜厚高低差の RMS 値を示しているが、マイクロ波アニールの方が特に 700°C 程度で大きく、800°C 以上で差がなくなることがわかる。750°C 以下で微細な凹凸がマイクロ波により優先的に消滅し、滑らかな結晶表面を持つようになる。膜の体積が不変であると仮定すると、基板との濡れ性が悪いことや熱膨張差による圧縮応力等が影響し、膜結晶が垂直(膜厚)方向に伸び、凹凸が増加するためであると考えている。膜の基板被覆率の温度変化を調べ結果、Fig. 3(b)に示すように被覆率は一般に電気炉の方がマイクロ波加熱よりも高い。これはマイクロ波においては膜結晶が基板から離れ、垂直方向に伸びる傾向と一致している。また 800°C 以上では両者の差は小さくなり、被覆率も低下した。

このような変化は膜固体の表面張力と表面における原子の拡散との関係を基に検討する必要がある。ある温度において、表面張力の影響は膜結晶の凹凸の曲率により決定されるが、マイクロ波アニールにおいては、700°C 程度の温度域でも微細な凹凸を平坦化する機構が働き、ある程度凹凸の曲率が小さい結晶に変化する。その後基板との相互作用から、膜結晶が垂直に伸びるが、電気炉ではまだそれに至らない。しかしながら十分な高温(800°C 以上)では、表面拡散が起こりやすくなり、平衡系に近い膜形状が得られるようになる。このため電気炉とマイクロ波での組織の違いが小さくなると考えられる。この温度域では膜の結晶性も影響し、ファセット状の結晶形状も観察されている。

700°C 以下ではマイクロ波照射により優先的な平坦化が生じると考えられるが、シミュレーションにより、そのメカニズムに関する検討を行なった。

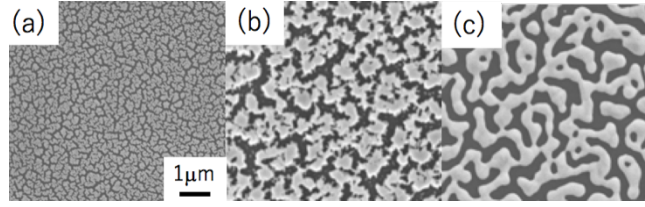


Fig. 1: SEM photographs of (a) as-deposited, (b) electric furnace (724°C 60s) and (c) microwave (733°C) annealed Au films.

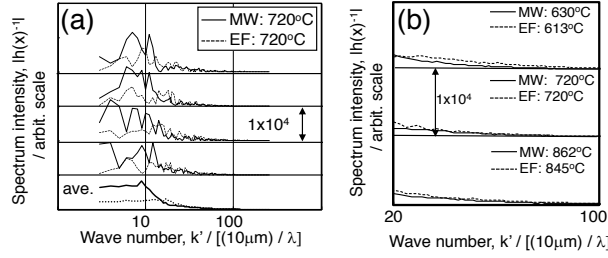


Fig. 2: Wave number spectra of microwave (MW) and electric furnace (EF) annealed Au film.

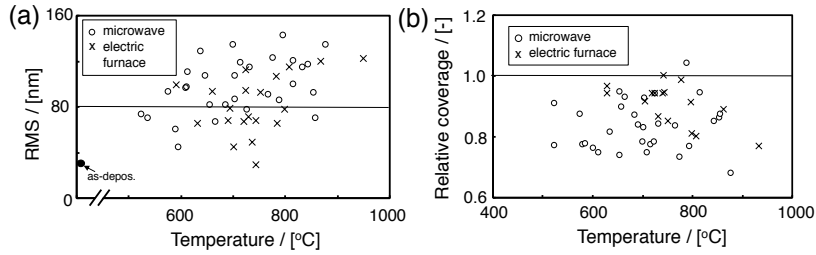


Fig. 3: Dependence of (a) RMS values of the film thickness and (b) relative surface coverage of films on the annealing temperature by an electric furnace and microwave. (relative coverage with respect to the as-deposited state.)

4.2 シミュレーション

Mullins-Herring 式を(1)に示した。ここで $h(x,t)$ は膜厚を x 軸方向と時間の関数としたものである。 $h(x,t)$ の時間変化((1) 式の左辺) は、以下に説明するように、 h に関する四階の偏微分方程式で表されるが、ランダムノイズ η と外部からの駆動力 F を含んでいる。ただし、本解析ではこれらの項は無視してシミュレーションを行った。

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = -\nu \nabla^4 h(x,t) + \eta(x,h) + F \quad (1) \quad \text{またここで} \quad \nu = \frac{D_s \delta_N \gamma \Omega}{k_B T}$$

$$K = \frac{\frac{d^2 h}{dx^2}}{\left[1 - \left(\frac{dh}{dx}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2) \quad \text{であり、} h(x,t) \text{ を用いて膜表面の曲率は(2)式によって表される。}$$

この曲率を用いて、表面曲率による化学ポテンシャル変化は $\nabla \mu = \gamma \Omega K$ となる。化学ポテンシャルの勾配によって表面における物質移動が発生する。その発生する物質移動の流束は Fick の第一法則により、

$$\mathbf{J} = D_s \nabla \mu$$

であるが、その流束の発散 $\nabla \cdot \mathbf{J}$ は 4 階の偏微分方程式となる。この 4 階の偏微分方程式の差分化を行うことによりシミュレーションを行う。表面拡散によって、蒸着後の試料表面の形状がどのように変化するかについてのシミュレーションを Fig. 4 に示した。ここで横軸は AFM で得られた 512 点に中点を足した 1024 点であり、距離にして $10 \mu\text{m}$ となっている。また、5.0ms 後と 25ms 後の表面形状を重ねて示している。時間ステップの増加によって表面の起伏が減少するという結果が得られた。

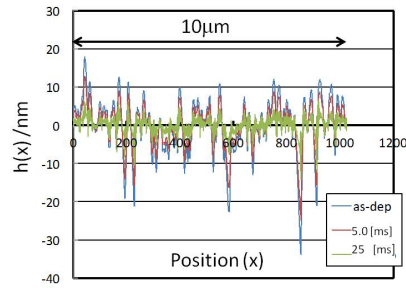


Fig. 4: Simulated surface as-deposited, after 5.0 [ms] after and 25 [ms].

次に、この結果をスペクトル解析した結果を Fig. 5 に示す。すべての波数において、表面拡散の進行によってスペクトル強度は低下するという結果が得られた。また、基本的にスペクトルの形状は縦の縮小したものと変化するという結果が得られた。

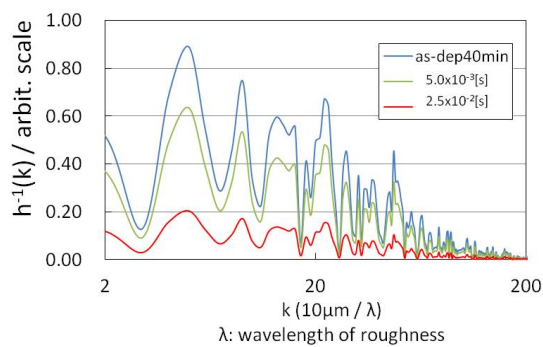


Fig. 5: Simulated spectral of surface evolution model

4.3 静磁場印加効果

AFM・SEM による観察の結果、磁場印加を行わない場合と比較して 700°C以下においてはアニールによる粒成長が弱いという結果が得られた。Fig. 6 には一例として、磁場印加せずマイクロ波加熱を行なった場合と基板に垂直に磁場 $\mu_0 H = 0.28$ [T] を印加した場合の薄膜表面の AFM 写真を示す。上が 10x10 ミクロン、下が 2x2 ミクロンの視野である。磁場印加により、粒が水平方向に引き伸ばされている様子がわかる。

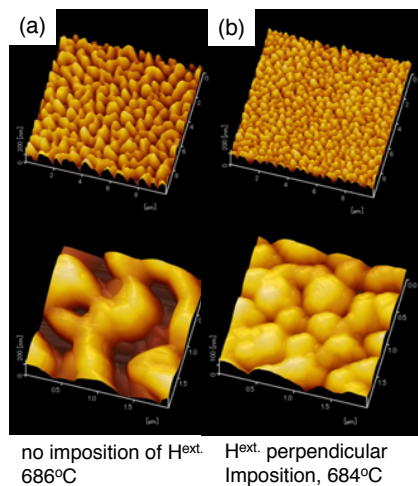


Fig. 6: AFM images of Au films (a) without and (b) imposition of magnetic field. The lower photos are the magnified images.

膜組織においてこのような相違が生じた原因については、Fig. 7 に模式的に示す。本来基板との濡れ性が劣悪である Au 薄膜は、熱応力などの影響により、基板から剥がれようとする傾向がある。このため高温アニールほど、bump 結晶が垂直方向に成長して、Fig. 1(c) のような迷路状の組織を形成する。しかしながら、磁場印加の効果により、水平方向のレーレンツ力が生じ、この傾向を抑制することができたためであると考えられる。本結果に関する詳細な解析と評価については、今後の課題であり、引き続き検討を行っている。

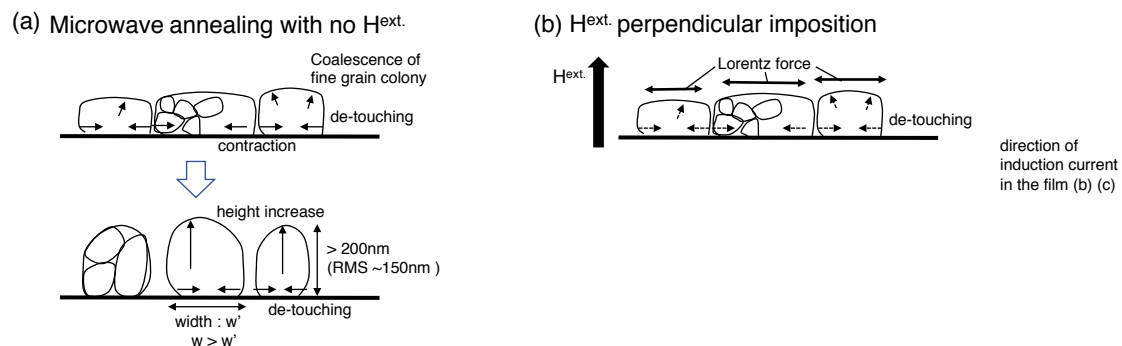


Fig. 7: Schematic drawing of microstructural variations of thin films by post annealing

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Noboru Yoshikawa | 4. 巻 424 |
| 2. 論文標題 Microwave Processing of Metallic materials | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering | 6. 最初と最後の頁 012041, 1-4 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1757-899X/424/1/012041 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 N.Yoshikawa, N.Inoue, T.Watanabe, S.Komarov | 4. 巻 FR1-103-1 |
| 2. 論文標題 Permittivity and Electric Conductivity Measurement and Microwave Heating Behavior of Mo/Cordierite Composite Materials | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Proceedings of 2018 Asia-Pacific Microwave Conference, Xplore IEEE | 6. 最初と最後の頁 1136-1138 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 吉川昇、五十嵐健、田口洋行、永田彩花、セルゲイコマロフ |
| 2. 発表標題 金属薄膜のマイクロ波加熱による膜組織変化 |
| 3. 学会等名 日本鉄鋼協会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 吉川昇、五十嵐健、田口洋行、永田彩花、セルゲイコマロフ |
| 2. 発表標題 金属薄膜のマイクロ波ラピッドアニーリングによる組織変化 |
| 3. 学会等名 日本電磁波エネルギー応用学会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Noboru Yoshikawa, Ayaka Nagata, Hiroyuki Taguchi and Sergey Komarov |
| 2. 発表標題 Microwave Application to Annealing of Metal Thin Films. |
| 3. 学会等名 3rd Global Congress on Microwave Energy Application (3GCMEA) (国際学会) |
| 4. 発表年 2016年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|---|--|----|
| 研究分担者 | K o m a r o v S e r g e y (Komarov Sergey) (20252257) | 東北大学・環境科学研究科・教授 (11301) | |