

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月13日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560712

研究課題名（和文） 極薄表界面層を有する高安定性銀薄膜の作製

研究課題名（英文） Preparation of stable Ag thin films by the use of very thin surface and/or interface layers

研究代表者

川村 みどり (KAWAMURA MIDORI)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：70261401

研究成果の概要（和文）：

銀は全金属で最も低抵抗率であるという特徴を有するが、高温で銀薄膜は凝集しやすく、抵抗率の増大を引き起こすという問題がある。銀の優れた特性を活かすためには、高安定性銀薄膜の作製が重要である。

本課題において、我々は銀薄膜の凝集抑制のために適した表界面層物質を探索した。その結果、表面層物質には、高い凝集エネルギーを有してそれ自体が凝集し難い事、または、ギブスの酸化物形成自由エネルギーが大きく、酸化物形成し易い事、銀とほとんど固溶しないという性質が求められるという知見が得られた。一方、界面層としては、酸化物基板との密着性向上のために、酸化物形成し易い事、銀原子との原子サイズのマッチングにより銀薄膜の最密面を高配向させ得る物質が望ましいことが判明した。

研究成果の概要（英文）：

Silver (Ag) with the lowest electrical resistivity ($\rho = 1.59 \mu\Omega \text{ cm}$ at 293 K) is prone to agglomerate at high temperatures, which causes an increase in electrical resistivity. In order to take full advantage of Ag thin films, the improvement in the thermal stability of Ag thin films is very important.

We have searched materials which are suitable for surface or interface layers to suppress agglomeration in Ag thin films. The most important properties of the appropriate surface layers for the suppression of agglomeration in Ag films are a high cohesive energy or a high Gibbs free energy of formation of the oxide, and a low solid solubility in Ag. The results indicated that Ti and Nb interface layers resulted in thermally stable Ag films by improving the adhesion strength of the Ag films to SiO_2 substrates and by enhancing the crystal orientation of Ag(111). It was determined that appropriate interface layer metals for Ag film should have a large Gibbs free energy of formation for the oxide and an appropriate atomic diameter ratio.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011年度	300,000	90,000	390,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：銀薄膜、安定性、表界面層、密着性、電気抵抗率

1. 研究開始当初の背景

金属中、最も低抵抗な銀は、電極や配線としての利用が期待され、より低抵抗化を図る必要のあるディスプレイ用薄膜トランジスタ (TFT) の電極も用途の一つである。しかし、銀薄膜は、ガラスや酸化層との密着性が悪く、また銀原子の表面拡散が大きいことから、加熱により容易に凝集し、不連続膜になり抵抗率が增大する。解決策として、異種金属を添加し希薄合金化する方法があるが、不純物散乱により、低抵抗性が損なわれるという問題が生じる。一方、最近見出された極薄アルミ層を銀薄膜の表面と界面に介在させる方法は、凝集抑制と低抵抗率の維持の両方に有効であることが判明した。しかし、どの様な金属が表界面層として最適であるのかは、未だ明らかにされていない。

2. 研究の目的

銀薄膜の熱的安定性向上のための方策として、種々の金属を極薄表界面層に適用することにより、同層としての最適物質を探索する。そのために、酸化物を形成しやすい金属、逆に形成し難い金属、また、銀との固溶性の有無及び凝集エネルギーの大小に着目して、候補を選択する。熱的安定性と界面層の介在による密着性や、銀薄膜の配向性の変化の対比についても検討し、表界面層物質に求められる特徴を明らかにする。

3. 研究の方法

スパッタリング法を用いて、表界面層候補の物質 (Ti, Nb, Ni, Pd, W, Zr)、及び銀の単層、積層膜を熱酸化膜付 Si 基板上に作製し、真空中 500°C または 600°C で熱処理を施し、その前後における、表面形態、電気抵抗率、化学結合状態、結晶構造・配向性の変化を調べる。また、熱処理前の積層膜において、銀薄膜と基板との機械的な密着強度について調査し、挿入物質による違いを比較する。その結果と薄膜全体の安定化との相関性についても明らかにする。

以上の検討により、最適な極薄表界面層物質を見出し、それに必要な特性について知見を得る。

4. 研究成果

まず、厚さ 60nm の各金属単層の熱的安定性を確認した。Fig. 1 は、(a) Ag, (b) Pd, (c) Ni, (d) W, (e) Ti 及び (f) Nb 膜の 600°C 熱処理後の SEM 写真である。Ag 膜が完全に凝

集しているのに対して、Pd, Ni 膜は、粗さの増大が生じているものの、凝集には至らなかった。W, Ti, Nb 膜ではほぼ変化が認められなかった。この結果は、これらの金属の凝集エネルギーの値と対応していた。すなわち、同エネルギー値が低い Ag (248kJ/mol), Pd (276 kJ/mol), Ni (428kJ/mol) では凝集等形態の変化が生じたが、Nb (730kJ/mol), W (859kJ/mol) では同エネルギーが高く、熱的安定性も高いことが判明した。Ni と Ti (468kJ/mol) は、ほぼ同じ凝集エネルギー値を持つが、Ti が酸化物を形成しやすいのに比べて、Ni は形成し難いという違いがある。これをギブスの酸化物生成自由エネルギー値からも確認できる。本結果から、凝集エネルギーが小さい金属でも酸化物形成が容易な金属は、熱的安定性が高いと言える。

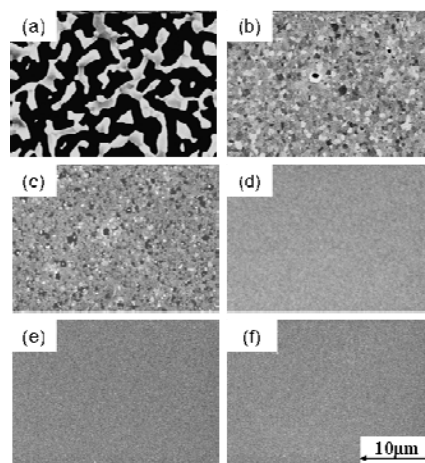


Fig. 1 SEM images of 60-nm-thick (a) Ag, (b) Pd, (c) Ni, (d) W, (e) Ti, and (f) Nb films after annealing at 600° C.

次に、これらの金属を表面層 (5nm) として銀薄膜 (100nm) 上に積層し、600°C で熱処理した試料の表面形態を観察した。その結果を Fig. 2 に示す。その結果、単層の場合での熱的安定性がやや劣っていた (a) Pd や (b) Ni を表界面層に用いても、銀単層膜で生じる凝集は、多少改善されていることがわかった。しかし、(c) W や (d) Ti 及び (e) Nb を表面層に用いることにより、優れた熱的安定性が得られた。したがって、以上の結果から、凝集エネルギーの高い金属、または酸化物形成が容易な金属を表面層として用いる事により、高安定銀薄膜を得ることができることと言える。

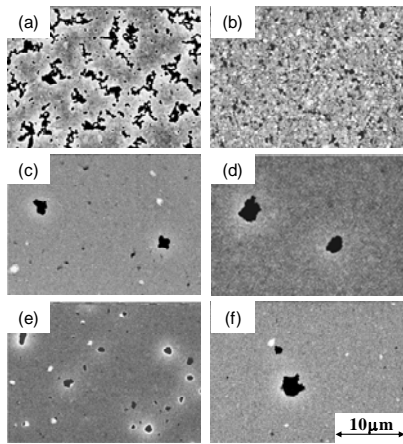


Fig. 2 SEM images of Ag (100 nm) films with various surface layers (5 nm) of (a) Pd, (b) Ni, (c) W, (d) Ti, and (e) Nb after annealing at 600°C in a lamp-heated furnace, and (f) a W (5 nm)/Ag (50 nm) film after annealing at 450°C in a sputtering chamber.

同図(f)は、Wを用いて、成膜装置内で熱処理を行った場合の試料表面である。XPSで分析した結果、表面層のWはメタル状態で存在し、Ag薄膜の凝集を抑制するという知見も得られた。また、(a)Pdにおいては、Agと固溶するため、加熱により拡散し、Pd表面層が消失し、十分な効果が得られないことが確認された。また、これに起因した抵抗率の増加も認められた (Fig.6 参照)。したがって、固溶する金属は表面層に適さないと言える。

次に界面層に適した金属を調査した。Fig.3は、Ag単層及び5nmの厚さのPd, Ni, Nb, Ti界面層を積層させた試料を600°Cで熱処理した結果を示す。各表面には大小のボイドが観察されるが、Nb(d)とTi(e)を用いた場合、比較的良好な安定性が得られていた。

この理由を探るために、熱処理前の膜の基板との密着性に着目し、マイクロスクラッチ試験により、薄膜の臨界剥離荷重を調査した。その結果、Fig.4に示すように、Pd界面層を有する積層構造では、界面層のないAg単層と同じ密着強度であることが判明した。その他の界面層物質を用いると、密着性が4-6倍に増加する事が見出され、これが、銀薄膜の高安定性の一因であると考えられる。

また、熱処理前の膜のXRDパターンから、Ti界面層を用いるとAg(111)回折強度が著しく向上することが判明した。そこで、界面層の存在による、Ag膜の配向性に着目し、ロックンクカーブ測定を行った。その結果、Fig.5に示すように、Ti, Nb界面層を用いることにより、その効果が認められた。この理由については、界面層金属の原子配列と銀の配列のマッチングで説明され、Nbのように、Agと

は異なり bcc 構造を有する金属であっても、適切な半径比を有する場合は、銀薄膜の配向性を向上でき、それにより、膜構造の表面エネルギーを低下させ得ることが判明した。

したがって、界面層としては、基板とAg膜との密着性を向上できること、Ag薄膜の結晶最密面を高配向させることが出来る物質がより適しているという知見が得られた。

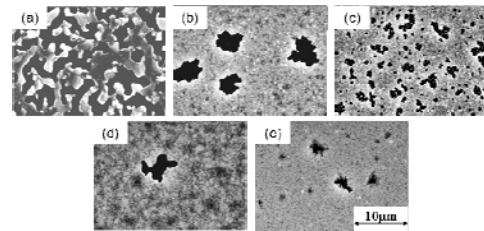


Fig. 3 SEM images of (a) Ag, (b) Ag/Pd, (c) Ag/Ni, (d) Ag/Nb, and (e) Ag/Ti films after annealing at 600°C.

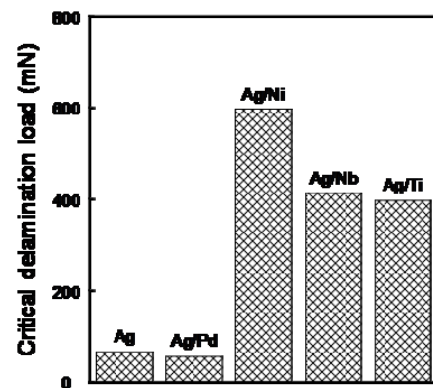


Fig.4 Critical delamination load for as-deposited Ag, Ag/Pd, Ag/Ni, Ag/Nb, and Ag/Ti films.

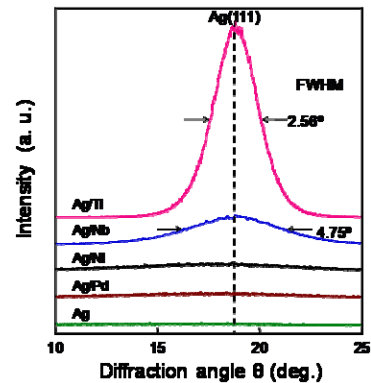


Fig.5 XRD rocking curves for as-deposited Ag, Ag/Pd, Ag/Ni, Ag/Nb, and Ag/Ti films.

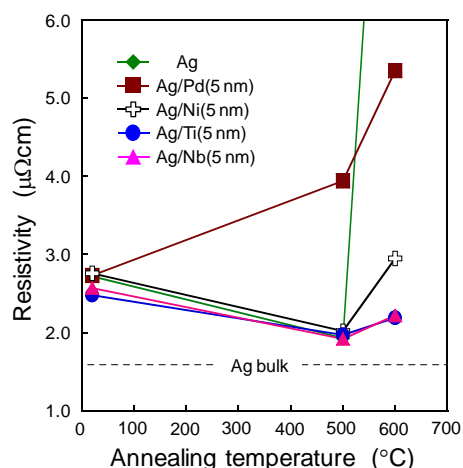


Fig.6 Resistivities of Ag single layer (100 nm) and Ag (100 nm) films with various interface layers (5 nm) of Pd, Ni, Ti, and Nb as a function of annealing temperature.

最後に、各積層構造の熱処理前後における電気抵抗率の変化を Fig.6 に示した。凝集した銀単層は熱処理により大きく抵抗率値が増大するが、銀に固溶して、合金を形成するPdを用いた場合も、不純物散乱効果による抵抗率の増大が認められる。それ以外の界面層については、熱処理後も比較的低い値を維持することができた。

以上の結果から、適切な表界面層を用いることにより、高熱的安定性かつ低抵抗率という特徴を有する銀薄膜を作製できることを明らかにした。表界面層を用いることにより熱的安定性が向上するメカニズムを考察した結果、表面層には、まず、凝集エネルギーが高く、それ自身が加熱しても高い形態安定性を有する必要があるが、低い場合は、酸化物を形成できる事が重要である。また、銀に大きく固溶しない事も特に低抵抗率の維持のために重要である。

また、表界面層を同一物質で構成するよりも、それぞれの最適物質を積層させるほうが、より優れた特性が得られるという知見も得ている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件) 全て査読有

①Z. Zhang, M. Kawamura, Y. Abe, and K. H. Kim, "Optimization of Surface Layers for Suppression of Agglomeration in Ag Films", Jpn. J. Appl. Phys. (掲載決定)

② M. Kawamura, Z. Zhang, R. Kiyono, and Y. Abe, "Thermal stability and electrical properties of Ag-Ti films and Ti/Ag/Ti films prepared by sputtering", Vacuum

87(2013) 222-226
③Z. Zhang, M. Kawamura, Y. Abe, and K. H. Kim, "Influence of Nb Surface Layer and Ti Interface Layer on Thermal Stability and Electrical Resistivity of Ag Thin Films", Jpn. J. Appl. Phys. 51(2012) 085802 1-6

④T. Fudei, M. Kawamura, Y. Abe, and K. Sasaki, "Influence of Interface Layers on Ag Thin Film Growth", Journal of Nanoscience and Nanotechnology 12(2012) 1188-1191

〔学会発表〕(計13件)

①松村弦、沖津優、張子洋、川村みどり、阿部良夫、金敬鎬、「Nb ナノレイヤーを積層させた Ag 薄膜の作製とその熱的安定性」表面技術協会第126回講演大会、2012年9月28日、室蘭工業大学

②張子洋、松村弦、川村みどり、阿部良夫、金敬鎬、「Nb 及び Ti ナノレイヤーを積層させた高安定 Ag 薄膜構造の最適化」表面技術協会第126回講演大会、2012年9月28日、室蘭工業大学

③Z. Zhang, M. Kawamura, Y. Abe, K.H. Kim, "Comparison of thermal stability and electrical resistivity of Ag thin films with different nano-surface layers", International Union of Material Research Society-International Conference in Asia 2012, Aug.27(2012) Busan, Korea

発表 計13件

(国際会議発表 5件)

(依頼講演 1件)

〔その他〕

ホームページ:

<http://www.mtrl.kitami-it.ac.jp/~kawamura/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川村 みどり (KAWAMURA MIDORI)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号: 70261401

(2) 研究分担者

阿部 良夫 (ABE YOSHIO)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号: 20261399