

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 13 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656080

研究課題名（和文） 電着薄膜の成膜過程の回折法その場観察

研究課題名（英文） In-situ observation of electrochemical deposited thin films by diffraction method

研究代表者

秋庭 義明 (AKINIWA YOSHIKI)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：00212431

研究成果の概要(和文):電着法による薄膜の形成過程における結晶配向性や残留応力の変化を、X線法および電子線後方散乱法によって観察することによって、薄膜の形成機構について検討した。銅薄膜においては、直流法およびパルス法いずれも、膜厚成長に伴う結晶配向変化は認められず、残留応力は、膜厚の増加に伴って引張側から圧縮側に残留応力が変化し、Volmer-Weber型以外の形成機構であることが示唆された。

研究成果の概要(英文): The formation mechanism of the electrochemical deposited thin films was examined by observing the change of the crystalline orientation and residual stress during deposition by the X-ray method and the electron backscatter diffraction method. For the copper thin films deposited by both the direct current method and the pulse method, there were few changes of the crystalline orientation during deposition. On the other hand, the residual stress varied from tensile to compression. It was suggested that the formation mechanism of copper thin films was except the Volmer-Weber type.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：薄膜，残留応力，結晶配向，X線，電子線後方散乱

1. 研究開始当初の背景

MEMS や電子デバイス産業では薄膜技術が極めて重要な役割を果たしており、機能膜、導電膜および絶縁膜など多様な用途に薄膜技術が活用されている。また、外観意匠、摩擦摺動、防湿、防錆を目的とした要素部材も多く、広範な産業分野で薄膜技術の応用が進められている。薄膜形成法としては、PVD(物理蒸着)、CVD(化学蒸着)やECD(電着)等が利用されているが、いずれの場合も、膜特性が成膜過程において膜厚とともに変化することが知られており、さらに成膜条件によって大きく変化し、薄膜の機能性や信頼性、さらには密着性や耐久性に大きな影響を及

ぼす。すなわち、薄膜の特性を詳細に把握するためには、数ミクロン程度の厚みの薄膜内部における、結晶化度、結晶配向性および残留応力変化を明らかにする必要がある。

従来の膜性状の特性評価は、成膜の途中段階で成膜装置から取り出し、一旦室温大気環境に戻した状態でなされる。従って、室温大気環境にさらされたことによる温度変化や酸化等の不確定因子のために、その後の試験継続による詳細な成膜機構が不明確となる問題があった。

各種成膜法の中でも、スパッタ法に関しては、成膜過程での残留応力変化や、膜の機械的性質についての報告例があり、特にナノ結

晶領域における膜の変形特性が、通常粒径のものに比較して特異であり、塑性変形過程での転位の運動について議論されてきた。しかしながら、実用的に多く利用されている ECD 法の薄膜に関しては、十分に検討されていない。

そこで、本研究課題では、工具等の保護膜や基板配線形成法として注目されている ECD 法に着目し、電着過程における結晶化度、配向性および残留応力の変化を、電子線後方散乱法および X 線法によって観察することから、成膜機構について検討することとした。

2. 研究の目的

薄膜の初期形成過程では、アモルファス状の極薄膜から、結晶化度の発達とともに、成膜条件に対応した結晶配向へと遷移していくことが予想される。このときの成膜機構としては、二次元的な層状の成膜を繰り返す Frank-van der Merwe (FM) 型、二次元的な層状成膜と、三次元的な島形成の繰返しからなる Stranski-Krastanov (SK) 型および、三次元核成長の繰返しからなる Volmer-Weber (VW) 型が考えられるが、いずれのモードが支配的かによって、膜特性も異なることが予想され、実際の成膜過程での結晶配向や残留応力の変化による検討が必要となる。

また近年では、直流電流法のみならず、パルス状の通電を繰り返すパルス電着によるナノ結晶化の検討も進みつつあり、通電方法の影響を明らかにすることは、膜の機能発現のための基礎データとして重要となっており、膜形成機構の解明が待たれている。

そこで本研究では、成膜過程での膜特性の評価を可能とするため、以下の 4 点に着目して研究を実施する。

- (1) 30keV 程度の放射光を用いて、ECD 成膜過程における結晶配向特性が観察可能な成膜装置を開発する。
- (2) 残留応力測定には、薄膜の応力を高精度に測定する手法として、申請者らが独自に開発した侵入深さ一定法(厚さ方向に $1\mu\text{m}$ 程度の空間分解能を有する)を基本に、低角入射法と組合せる。
- (3) 直流電流およびパルス電流を用いて、膜特性に及ぼす電着条件の影響を明らかにする。
- (4) 一般的な実用技術として発展させるために、実験室 X 線を用いた測定方法についても検討する。

以上によって、新しい膜材料を開発するにあたっての合理的なアプローチを可能とし、開発期間およびコストの削減が期待できるとともに、高機能化達成のための膜構造最適設計のための指針を得ることができる。また、

薄膜材料では、容易にナノ結晶材料を得ることができるとともに、成膜条件を制御することによって比較的厚みのあるバルク材を得ることもできるため、本研究によってナノ結晶形成過程を詳細に捉えるとともに、その変形特性を明らかにすることによって、高機能ナノ結晶材料開発への指針を得ることもできる。さらに、電着条件を長時間制御することによって、強塑性変形を必要とせずに、初期格子欠陥の少ないナノ結晶のバルク材を作製することが可能であり、そのための有益な情報が得られることが期待できる。

3. 研究の方法

成膜過程での電着薄膜の特性を評価し、製膜機構について検討するため、本研究では以下のように愚劣的な検討を行う。

(1) 対象とする薄膜は、導電性薄膜として多用されている純銅とする。薄膜は硫酸銅浴を用いて成膜する。成膜に際しては、成膜条件の変化による結晶配向特性や、残留応力に着目して、膜特性を明らかにする。

(2) 残留応力評価には、X 線法を用いる。結晶配向があまり強くない場合には、通常の $\sin^2\psi$ 法を適用して、膜厚全体の平均的な残留応力を評価するとともに、膜厚内部の応力分布が重要と判断される場合には、申請者らが開発した、侵入深さ一定法を適用することによって、材料内部での X 線の減衰を考慮した重み付平均としての残留応力を、X 線侵入深さの関数として求める。また、回折強度が十分でない場合には、X 線を試料に対して極低角に照射する低角入射法の適用を検討する。

なお、結晶の配向が比較的大きい場合や、粗大な結晶粒が存在する場合には、試料の傾斜角を広範囲に設定して、測定中に走査する揺動法を用いることにし、そのための最適な揺動範囲を決定する。

(3) 結晶配向性の評価には、走査型電子顕微鏡 (SEM: scanning electron microscope) 法とともに電子線後方散乱回折 (EBSD: electron backscatter diffraction) 法を用いて、ナノ領域の結晶をも対象にする。なお、EBSD 法の場合には、表面研磨が不可欠であるが、研磨量は最低限量として、コロイダル研磨のみによって表面を仕上げるものとする。

(4) 高エネルギー放射光によって測定可能な、その場観察用電着槽の試作を行う。放射光窓には、X 線の減衰の少ないアクリル板を用いて、基板にはフェライト系ステンレス鋼を底面に固定し、上面に Cu 電極が装着可能なものとする。このとき、X 線の光路に対してアノードが障害とならないように光路の確保に注意する。電着時には、直流電源を基本とするが、均質でかつ微細なナノ結晶が得られない場合にはパルス電源にすることに

よって対処する。このとき、浴槽の温度変化には十分に注意し、いくつかの電流密度について検討を行う。また、パルス法については、ON時間とOFF時間の比（デューティ比）をパラメータとすることによってナノ結晶の成膜条件を明らかにする。

4. 研究成果

ECD(Electrochemical Deposition)による薄膜形成過程において、膜厚変化にともなう結晶配向性および残留応力の変化を、放射光および実験室X線による評価を行った。得られた主な結果を以下に示す。

(1) 20ミクロンの厚さ、および8ミクロンの厚さの純銅の電着薄膜を用いて、10keVおよび30keVの放射光による回折プロファイルの確認を行い、8ミクロン程度の厚さでも、十分な回折強度が得られることより、その場測定が可能であることがわかった。ついで、放射光によるその場測定用の電着槽のプロトタイプを試作し、回折実験を実施した。測定材料には、やはり20ミクロン厚の銅薄膜を用いた。電着槽を通してのその場測定の可能性を確認した。放射光には、30keVのエネルギーのものを使用し、アクリルがある場合の回折放射光の強度を確認することによって、厚さ2mmのアクリル板を用いることによって十分な強度が得られることがわかった。

(2) 最後にアクリル製の電着槽内に電着液を注入することによって、その場測定条件を検討した。電解液を注入することによって回折放射光の強度は低下するとともに、バックグラウンドが高くなり、S/N比が低下することを確認するものの、アクリル板の厚さ2mm以下に、また放射光の経路長を20mm以下に抑えることによって測定可能となることを示した。

(3) 電着銅薄膜の繊維配向を確認するために、実験室X線を用いて評価した。このとき、電着薄膜とスパッタ薄膜を比較することによって、電着薄膜の特性を抽出した。図1に示すように、電着薄膜での結晶配向は、スパッタ法よりも弱く、通常の $\sin^2\psi$ 法の適用が可能であった。

(4) 複数の傾斜角度について測定可能な、結晶方位解析のためのソフトウェアについて検討し、また、粗大化した薄膜についても測定可能となるように、ゴニオメータの複数の回転軸を制御した揺動方法を検討した。

(5) 直流法では、電流密度が低い場合に成膜時間の増加とともに結晶粒径が増大し、最大値をとった後に減少した。高電流密度ではばらつきが大きいものの、それとは逆の傾向を示した。パルス法では、図2に示すように、低電流密度ではデューティ比が60%までは140nm程度の細粒が形成され、パルス法の有効性が認められた。電流密度が高い場合には、

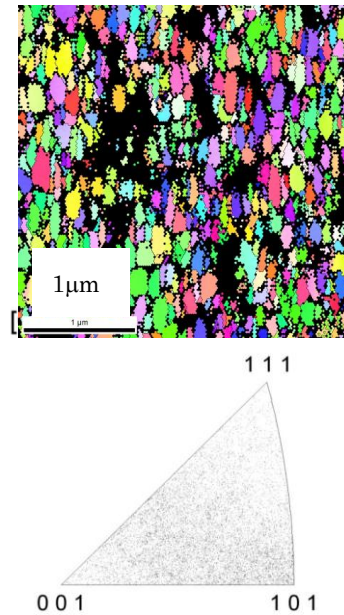


図1. 電着薄膜の結晶配向性

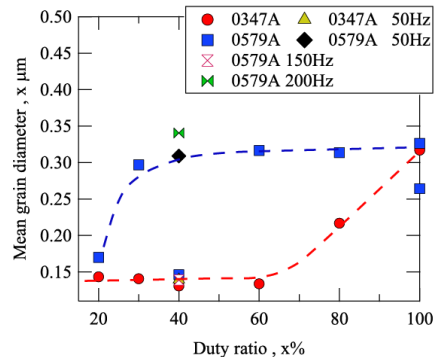


図2. デューティ比と粒径

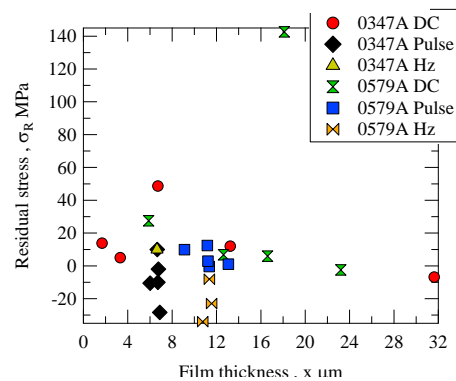


図3. 膜厚と残留応力の関係

30%程度から粗大化が認められ、粗大化の閾値は電流密度に依存することがわかった。

(6) 直流法およびパルス法いずれの場合でも、膜厚によらずに特定の方向への結晶配向は認められず、ほぼランダムに成膜することがわかった。

(7) 顕著な結晶配向が認められないため、通常のX線応力測定が可能であったが、1μm以下の薄膜では、十分な回折強度が確保でき

ず、残留応力は測定できなかつた。2 μ m以上の膜に注目すると、図3に示すように、直流法では、膜厚が約5 μ mの30MPaから、膜厚が24 μ mの-2MPaと、膜厚の増加とともに残留応力が減少した。この傾向は、電流密度を変化させた場合もほぼ同様で2 μ mから30 μ mまで徐々に残留応力が低下した。パルス法においては、高電流密度および低電流密度に対して、いずれのデューティー比でもおおよそ±30MPa程度にばらつき、残留応力と成膜条件の相関は明確ではなかつた。

以上のように、本研究での成膜条件内では、顕著な結晶配向は認められなかつたが、2 μ m以上では、膜厚の増加に伴って引張側から圧縮側に残留応力が変化しており、Volmer-Weber型成長との対比が興味深い。Volmer-Weber型成長では、初期の圧縮応力が島状領域の合体とともに引張側に移行することが指摘されている。本結果はこれらの傾向とは一致せず、他の形成機構を検討する必要があることを示唆している。今後、さらに残留応力変化について詳細に検討し、薄膜形成機構の解明のための基礎データを収集する必要がある。

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)

[学会発表] (計11件)

①秋庭義明, X線回折法による金属材料の非破壊応力評価, 日本鉄鋼協会, 非線形現象を利用した非破壊的損傷評価シンポジウム, 2013年03月28日, 東京

②張朔源, 城鮎美, 菫蒲敬久, 二次元検出器走査システムを利用した応力測定法開発, 日本材料学会, 第46回X線材料強度に関するシンポジウム, 2012年7月6日, 京都

③田中浩人, 田中啓介, 來海博央, 鈴木賢治, 菫蒲敬久, 電着ニッケル薄膜のX線回折法による粒径と転位密度の評価, 日本材料学会, 第46回X線材料強度に関するシンポジウム, 2012年7月6日, 京都

④鈴木賢治, 菫蒲敬久, 城鮎美, オーステナイト系ステンレス鋼のWJPによる残留応力, 日本材料学会, 第46回X線材料強度に関するシンポジウム, 2012年7月6日, 京都

⑤坂井田喜久, 山下翔平, 矢代茂樹, 菫蒲敬久, 浸炭焼入したクロムモリブデン鋼の残留応力と硬化層の評価, 日本材料学会, 第46回X線材料強度に関するシンポジウム, 2012年7月6日, 京都

⑥佐野睦, 高橋直, 渡辺篤雄, 北村英男, 城鮎美, 菫蒲敬久, フロントエンド機器用母材無酸素銅の残留ひずみ, 日本材料学会, 第46回X線材料強度に関するシンポジウム, 2012年7月6日, 京都

⑦菫蒲敬久, 近藤義宏, 三浦信祐, 村田純教, 石山新太郎, 高エネルギー放射光X線回折法によるNi基超合金の材料評価, 日本材料学会, 第46回X線材料強度に関するシンポジウム, 2012年7月6日, 京都

⑧柴野純一, 木曾稔, 梶原堅太郎, 菫蒲敬久, 三浦節男, 小林道明, 放射光白色X線によるアルミ単結晶延性損傷進展挙動の検証, 日本材料学会, 第46回X線材料強度に関するシンポジウム, 2012年7月6日, 京都

⑨清水健太, 松田卓弥, 菊地拓哉, 今福宗行, 才田淳, 菫蒲敬久, 大谷眞一, 金属ガラスの引張変形下での高エネルギー放射光ひずみ解析, 日本材料学会, 第46回X線材料強度に関するシンポジウム, 2012年7月6日, 京都

⑩城鮎美, 岡田達也, 菫蒲敬久, 河野智也, 文屋宏友, アルミニウム単結晶における残留応力と再結晶挙動に関する研究, 日本材料学会, 第46回X線材料強度に関するシンポジウム, 2012年7月6日, 京都

⑪Y. Akinawa, T. Sakaue, X-Ray Measurement of Residual Stress Distribution in Sputtered Cu Thin Films, Thermec 2011, August 4, 2011, Quebec, Canada

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秋庭 義明 (AKINIWA YOSHIKI)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 00212431

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

菫蒲 敬久 (SHOBU TAKAHISA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究員

研究者番号: 90425562