

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：34416

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22070

研究課題名(和文)セラミック薄膜の面内残留応力の室温での緩和に関する基礎的研究

研究課題名(英文)Fundamental study on relaxation of in-plane stress of ceramic thin films at room temperature

研究代表者

幸塚 広光(Kozuka, Hiromitsu)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：80178219

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：ゾル-ゲル法によりSi(100)ウェハ上に作製し、600～1000℃で焼成して作製されるチタニア結晶薄膜、セリア結晶薄膜、シリカガラス薄膜の面内引張残留応力ならびに基板のソリが、室温での静置過程で時間とともに減少することを見出した。すなわち、このような高い温度で焼成して安定と見なされる酸化化物薄膜においてさえ、残留応力と基板のソリが時間に対して安定でないことを、実験的に示した。この原因を明らかにすべく加えた結果、大気中の水の吸着ないし吸収により膜が膨張することが原因であることがわかった。ただし、シリカ膜においては、水の吸収による構造緩和を原因の一部として排除できないことも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化物薄膜は、光学・電気・磁気にかかわるデバイスとしてさまざまな分野で応用される機能材料である。一方、薄膜の内部応力は、デバイス特性を支える薄膜物性に影響を与え、基板のソリはデバイスの寸法精度にかかわる。本研究は、薄膜デバイスの特性と寸法精度が、室温で安定であるわけではなく、分子の吸着・吸収の影響を受けうることを実験的に示したものであり、薄膜デバイスに関わる技術界に新しい知見を与え、かつ、安定性に優れるとされる酸化物焼成薄膜においても応力に不安定性があることを見出した点で、学術的意義をもつ。

研究成果の概要(英文)：Crystalline titania and ceria and glassy silica thin films were prepared on Si(100) wafers by sol-gel method via firing at 600 - 1000°C. The residual in-plane tensile stress of these films and the substrate bending were demonstrated to decrease during storing at room temperature. In other words, the residual stress as well as the substrate bending are unstable even for such films that are regarded to be stable due to the thermal history at high temperatures. This study was conducted in order to clarify the origin of the reduction in stress, and finally demonstrated that the adsorption and/or absorption of water from the atmosphere make the film expand in volume, leading to the decrease in tensile stress. For silica glass films, however, the structural relaxation via water absorption could not be excluded as a part of the origin of the decrease in tensile stress.

研究分野：無機材料化学

キーワード：薄膜 応力 湿度 吸着 吸収 デバイス 緩和

1. 研究開始当初の背景

基材表面に作製される薄膜中の残留応力は、薄膜デバイスの特性制御、形状・寸法の精密な制御という実用的な観点から、重視されるべきである。筆者らはこれまで、ゾルーゲル法によってシリコンウェハ上に作製される酸化物焼成薄膜を対象とし、ウェハのソリから面内応力を求めて種々の観点から検討を加えてきた。その過程で、酸化物焼成薄膜を室温で静置しておく、面内残留引張応力が時間とともに減少することに気付いた。

2. 研究の目的

上記のように、研究代表者は、ゾルーゲル法によってシリコンウェハ上に作製される酸化物焼成薄膜を室温で静置すると、面内残留引張応力が時間とともに減少することを見出した。本研究は、この原因を明らかにしようとするものである。

3. 研究の方法

- (1) ゾルーゲル法によりシリコンウェハ上に種々の酸化物前駆体ゲル膜を作製し、600~1000°Cで焼成して得られる酸化物薄膜を対象とし、室温乾燥雰囲気中、湿潤雰囲気中、水中に静置する過程での面内引張残留引張応力の時間変化を調べた。また、静置後の薄膜試料を300°Cでの加熱したときの応力変化についても調べた。さらに、アセトン蒸気中やヘプタン蒸気中に静置した薄膜についても、面内引張残留引張応力の時間変化を調べた。なお、市販の装置を使用してレーザ光による走査によってウェハのソリを計測し(図1a)、Stoneyの式を用いてソリから応力を算出した。
- (2) セリア焼成膜とシリカ焼成膜を対象とし、静置過程や300°Cでの加熱により赤外吸収スペクトルがどのように変化するかを、フーリエ変換赤外分光光度計により調べた。また、静置過程での膜厚と屈折率のその場測定を、分光エリプソメータにより行った。
- (3) セリア焼成膜とシリカ焼成膜を対象とし、時間に対して湿度が矩形的に変化する雰囲気中で、面内残留応力ならびに膜厚・屈折率のその場測定を行なった(図1b、c)。ただし、上記(1)で述べたのと同じ方法により応力と膜厚・屈折率を測定した。

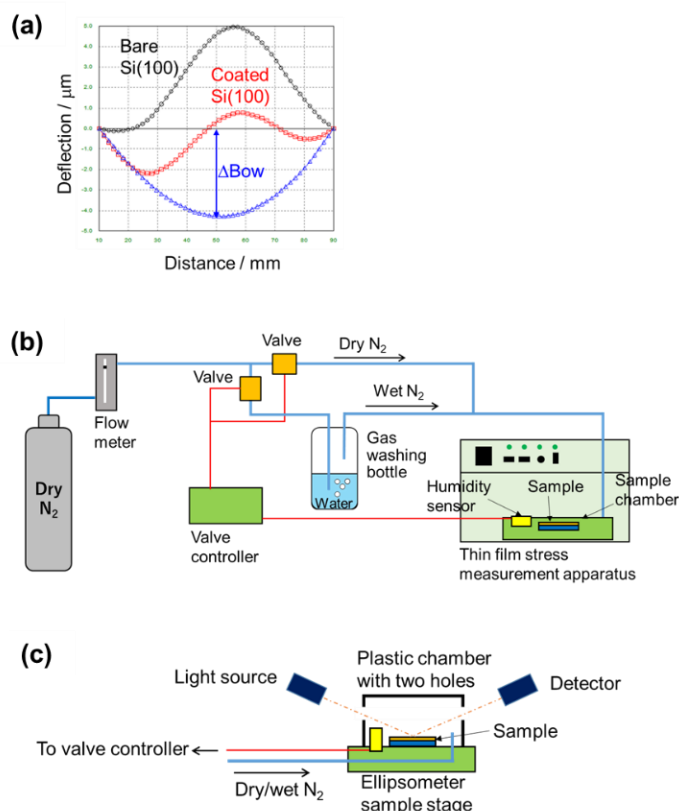


図1 (a) 応力を測定するために計測したウェハの表面プロファイル、時間に対して湿度が矩形的に変化する雰囲気中での(b) 基板のソリと(c) 膜厚・屈折率測定

4. 研究成果

- (1) 1000°Cで焼成したアナタース膜、600°Cで焼成したシリカ膜、800°Cで焼成したセリア膜のいずれもが面内引張残留応力を有し、これらの応力は、室温で時間とともに減少し、その後一定となった。ただし、応力の減少速度と減少率は、水中>湿潤雰囲気中>乾燥雰囲気中の順に大きかった(図2)。

800°Cで焼成したセリア膜において、湿潤雰囲気下で時間とともに減少した引張残留応力は、300°Cで加熱すると回復した。そして、室温湿潤雰囲気下での静置と300°Cでの加熱による応力の減少と増加は、繰り返し見られることがわかった。同様のことが、600°Cで焼成したシリカ膜においても見られた。このことから、引張残留応力の減少は、基本的には構造緩和にもとづく応力緩和ではないと判断した。

さらに、湿潤雰囲気中ではなく、アセトン蒸気中やヘプタン蒸気中でもセリア膜やシリカ

膜の面内引張応力は時間とともに減少することに気付いた。また、880°Cで焼成したシリカ膜の初期面内残留応力は圧縮応力であるが、この圧縮応力は、湿潤雰囲気下での静置過程で、時間とともに、ごくわずかにではあるが増大した。以上のことから、室温で静置する過程で時間経過とともに見られた引張残留応力の減少は、気体分子の吸着ないし吸収によって膜が膨張して圧縮ひずみをもつに至った結果であると考えた。

- (2) 800°Cで焼成したセリア膜では、乾燥によって残留引張応力が静置前の応力まで回復したのに対し、600°Cで焼成したシリカ膜の残留引張応力は、静置前の応力の約 1/2 までしか回復しなかった。類似した違いは、赤外吸収スペクトルに見られる乾燥後の O-H 伸縮振動ピークの面積が、セリア膜では静置前の面積とほぼ等しくなるまで減少したのに対し、シリカ膜では静置前の面積までは減少しないことにも見られた。また、ヘプタン蒸気中での静置過程で見られる残留引張応力の減少割合が、セリア膜では湿潤雰囲気中での静置過程で見られた減少割合と同程度であったのに対し、シリカ膜では、湿潤雰囲気中での静置過程で見られた減少割合の約 56~76%にとどまった。

なお、600°Cで焼成したシリカ膜では、湿潤雰囲気下での静置過程で、O-H 伸縮振動ピークの面積の増加と膜厚の増加が見られた。

以上の結果より、湿潤雰囲気下での静置過程で、残留応力が減少する原因は、セリア膜においては水の吸着による膜の膨張が原因であるのに対し、シリカ膜においては水の吸着による膜の膨張に加え、水の吸収による構造緩和と膜の膨張が原因の一部であると考えた。

- (3) 600°Cで焼成シリカ膜と 800°Cで焼成したセリア結晶膜を対象とし、時間に対して湿度が矩形的に変化する雰囲気中で、面内残留応力のその場測定を実施した。その結果、面内残留応力が引張応力であるシリカガラス膜とセリア結晶膜において、湿度上昇・低下に呼応して可逆的に応力が減少・増加する減少が見られた (図3)。

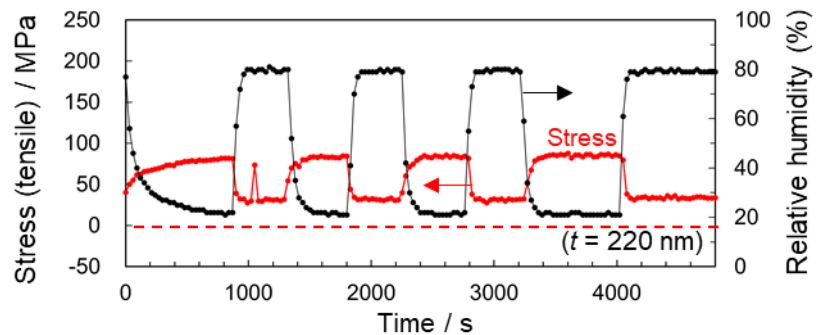


図3 600°Cで焼成したシリカ膜の面内残留応力の湿度応答

また、シリカ膜を対象とし、同様の湿度変化のもとで分光エリプソメータによる膜厚・屈折率のその場測定を行ったところ、湿度上昇・低下に呼応して可逆的に膜厚・屈折率が増加・減少する減少が見られた。以上の結果によって、酸化物ガラス膜や酸化物結晶膜において、雰囲気中の水の吸着・吸収および脱着によって膜がそれぞれ膨張・収縮し、面内残留引張応力の減少・増加を引き起こすことが明らかとなった。

なお、シリカ膜について、気孔率が大きい場合の方が小さい場合よりも応力の湿度応答の速度が大きくなる傾向が見られた。これは、気孔率が大きい場合には水の吸着による膜の膨張が支配的で、気孔率が小さい場合には水の吸収による膜の膨張が支配的であることを示唆するもとであると考えた。また、気孔率が数%にすぎない緻密なシリカガラス膜においては、膜厚が大きいほど応力の湿度応答の速度が小さくなる傾向が見られた。これは、膜中での水の拡散に時間がかかる結果であると理解された。以上のように、膜の面内応力の湿度応答が、気孔率や膜厚による影響を受けることを実験的に明らかにすることができた。

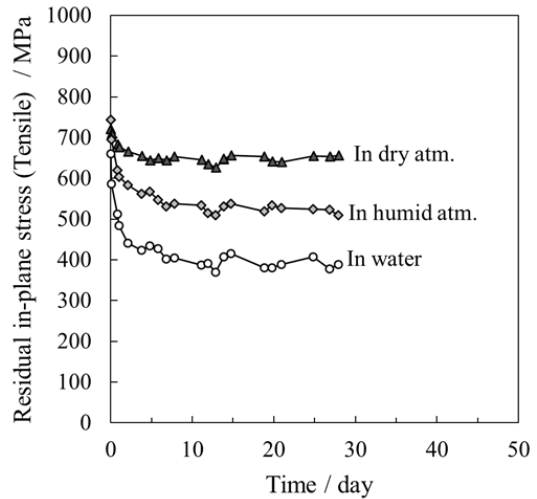


図2 1000°Cで焼成したアナタース膜を、乾燥雰囲気、湿潤雰囲気、水中で静置した際の面内残留引張応力の時間変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nishimura Yuki, Ohta Yuma, Boll Felix, Cop Pascal, Smarsly Bernd, Kozuka Hiromitsu	4. 巻 120
2. 論文標題 Residual stress of glass and crystalline oxide thin films responding to humidity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 193301-1~6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0087551	査読の有無 有
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 該当する
1. 著者名 Nishimura Yuki, Kozuka Hiromitsu	4. 巻 130
2. 論文標題 Instability of residual stress of crystalline and glass oxide thin films prepared by sol-gel method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 035305-1~10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0051007	査読の有無 有
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 -
1. 著者名 Kozuka Hiromitsu, Kitano Sosuke, Nishimura Yuki, Koizumi Yuta	4. 巻 95
2. 論文標題 Apparent relaxation of in-plane residual stress of sol-gel-derived crystalline and glass oxide thin films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Sol-Gel Science and Technology	6. 最初と最後の頁 710~718
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10971-020-05323-x	査読の有無 有
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 -
1. 著者名 Cop Pascal, Hess Kevin, Werner Sebastian, Meinusch Rafael, Smarsly Bernd M., Kozuka Hiromitsu	4. 巻 35
2. 論文標題 Comparison of In-Plane Stress Development in Sol-Gel- and Nanoparticle-Derived Mesoporous Metal Oxide Thin Films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 16427~16437
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.9b02455	査読の有無 有
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 該当する

1. 著者名 Nakanishi Shunsuke, Kojima Ryohei, Kozuka Hiromitsu	4. 巻 93
2. 論文標題 In-plane stress development in sol-gel-derived titania and silica thin films on Si(100) substrates	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Sol-Gel Science and Technology	6. 最初と最後の頁 506 ~ 516
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10971-019-05212-y	査読の有無 有
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20件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 幸塚広光、薦田天斗、太田雄真
2. 発表標題 Si(100)基板上に作製したYSZ前駆体ゲル膜を200 で熱処理すると面内圧縮応力をもつに至った原因について
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Nishimura and H. Kozuka
2. 発表標題 Instability of the in-plane residual stress of sol-gel-derived glass and crystalline oxide thin films at room temperature
3. 学会等名 PacRim14 (14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology) including GOMD 2021 (Glass & Optical Materials Division 2021 Annual Meeting 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 幸塚広光、西村優希、北野総佑、小泉勇太、太田雄真
2. 発表標題 ガラス薄膜・セラミック薄膜の面内応力の不安定性
3. 学会等名 第62回ガラスおよびフォトニクス材料討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Kozuka
2. 発表標題 Instability of ceramic and glass thin films on substrates in their in-plane stress and strain
3. 学会等名 International Workshop on Materials Science in Osaka Prefecture University, Online (Zoom Webiner), Oct. 30-31, 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 太田雄真、幸塚広光
2. 発表標題 有機高分子・シリカハイブリッド膜の面内応力とひずみの湿度応答性
3. 学会等名 日本ソル - ゲル学会第19回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 太田雄真、幸塚広光
2. 発表標題 HPC・シリカハイブリッド膜の面内応力とひずみの湿度応答性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Kozuka, Y. Nishimura, S. Kitano, Y. Koizumi and Y. Ohta
2. 発表標題 Instability of the in-plane stress of glass and ceramic thin films in ambient environment
3. 学会等名 The 15th International Symposium in Science and Technology 2021, Suita (Online), Aug. 5-6, 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 太田雄真、幸塚広光
2. 発表標題 HPC・シリカハイブリッド膜の面内応力の湿度応答性に関する研究
3. 学会等名 日本セラミックス協会関西支部第15回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西村優希, 北野総佑, 小泉勇太, Felix Boll, Pascal Cop, Bernd Smarsly, 幸塚広光
2. 発表標題 ゾル - ゲル法により作製される焼成酸化物薄膜の湿潤雰囲気中での応力の時間変化
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 幸塚広光, 太田雄真
2. 発表標題 有機高分子・シリカハイブリッド膜の面内応力の湿度応答性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西村優希, Felix Boll, Pascal Cop, Bernd Smarsly, 幸塚広光
2. 発表標題 ゾル - ゲル法により作製される焼成シリカ膜の面内残留応力の湿度応答性
3. 学会等名 第59回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 幸塚広光, 北野総佑, 西村優希, 小泉勇太
2. 発表標題 ゾル-ゲル法により作製される酸化物焼成膜の面内残留応力の室温での経時変化
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西村優希, 幸塚広光
2. 発表標題 ゾル-ゲル酸化物焼成膜の面内残留応力の室温での低下に関する基礎的研究
3. 学会等名 第58回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西村優希, 幸塚広光
2. 発表標題 ゾル-ゲル法により作製されるZnO薄膜の応力緩和に及ぼす組織の影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会関西支部第14回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西村優希, 幸塚広光
2. 発表標題 ゾル-ゲル法により作製されるZnO薄膜の応力緩和の可能性
3. 学会等名 日本ゾル-ゲル学会第17回討論会
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 Y. Nishimura and H. Kozuka
2 . 発表標題 Relaxation of the in-plane stress of sol-gel-derived oriented and non-oriented ZnO thin films at room temperature
3 . 学会等名 The 14th International Symposium in Science and Technology 2019, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, Aug. 7-9, 2019 (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 H. Kozuka, K. Ohno, S. Kitano, Y. Koizumi and Y. Nishimura
2 . 発表標題 Mechanical stress in sol-gel-derived coatings
3 . 学会等名 XX International Sol-Gel Conference, St. Petersburg, Aug. 25-30, 2019 (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 P. Cop, K. Hess, B. Smarsly and H. Kozuka
2 . 発表標題 Comparison of In-Plane Stress Behavior of Sol-Gel and Nanoparticle Derived Mesoporous Metal Oxide Thin Films
3 . 学会等名 XX International Sol-Gel Conference, St. Petersburg, Aug. 25-30, 2019 (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Y. Nishimura and H. Kozuka
2 . 発表標題 Possibility of the relaxation of residual in-plane stress of sol-gel-derived ceramic thin films at room temperature
3 . 学会等名 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, Okinawa, Oct 27-31, 2019 (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Kozuka, S. Kitano, Y. Koizumi and Y. Nishimura
2. 発表標題 Apparent relaxation of in-plane residual stress in sol-gel-derived oxide coating films
3. 学会等名 The 36th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, Tottori, Nov. 20-23, 2019. (国際学会)
4. 発表年 2019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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関