

電子材料としての金属超薄膜の力学的特性評価

(課題番号 09555207)

平成9年度～11年度科学研究費補助金 (基盤研究 (B) (2))
研究課題報告書

平成12年3月

研究代表者 水 林 博
(筑波大学物質工学系)

は し が き

本報告書は平成9、10、11年度文部省科学研究費補助金（基盤研究（展開）（B）（2））による「電子材料としての金属超薄膜の力学的特性評価」（課題番号 09555207）の研究成果をとりまとめたものである。
本研究の研究組織、研究経費および研究発表は以下の通りである。

研究組織

研究代表者 水林 博 (筑波大学物質工学系教授)
研究分担者 谷本久典 (筑波大学物質工学系講師)

研究経費

平成 9年度	9, 000千円
平成10年度	1, 800千円
平成11年度	2, 200千円

計	13, 000千円
---	-----------

研究発表

(1) 学会誌等

超薄膜・多層膜

1. H. Mizubayashi, S. Harada and T. Yamaguchi, "Elasticity Study on Ag nm-Films" *J. Physique III (Paris)*, 6, C8-799-802(1996).
2. H. Mizubayashi, J. Matsuno and H. Tanimoto, "Young's Modulus of Silver Films", *Scripta Mater.*, 41, 443-448(1999).
3. 水林 博、「ナノ構造材料の弾性特性 —金属薄膜・多層膜・ナノ結晶—」、*金属*, 69, 96-104(1999).
4. H. Mizubayashi, S.J. Li, H. Yumoto, and M. Shimotomai, "The Young's modulus of single phase cementite", *Scripta Mater.*, 40, 773-777(1999).
5. H. Mizubayashi, S. Iwasaki, T. Yamaguchi, Y. Yoshihara, W. Soe and R. Yamamoto, "High thermal stability associated with supermodulus effect found in Ag/Pd Multilayer films", *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 198/199, 605-607(1999).

ナノ結晶薄膜

6. 谷本久典、境 誠司、水林 博、「ナノ結晶質金属材料の力学的性質」、*まてりあ (日本金属学会報)*, 37, 671-677(1998).
7. S. Sakai, H. Tanimoto and H. Mizubayashi, "Mechanical Behavior of High Density Nanocrystalline Gold Prepared by Gas Deposition Method", *Acta Mater.*, 47, 211-218(1999).
8. H. Tanimoto, S. Sakai and H. Mizubayashi, "Anomalous Mechanical Behavior of High-density Nanocrystalline Gold", *Tran. Mater. Research Soc. Japan*, 24, 117-120(1999).

9. H. Tanimoto, S. Sakai and H. Mizubayashi, "Mechanical Property of High Density Nanocrystalline Gold Prepared by Gas Deposition Method", *NanoStructured Materials*, 12, 751-756(1999).

非晶質合金

10. H. Mizubayashi and T. Okamoto, "Anomalous Elastic Behavior and Probable Low-Temperature Homogeneous Deformation in Amorphous Alloys", *Proc. of IMSP'97 (International Seminar on Microstructure, Micromechanics and Processing of Superplastic Materials)*, edited by T. Aizawa, K. Higashi and M. Tokuda (Mie University Press, Mie, Japan, 1997), p.209-216.

11. H. Mizubayashi, T. Okamoto, K. Koyama and M. Horiuchi, "Dynamic Anelastic Response of Amorphous Alloys Suggesting Collective Motions of Many Atoms", *Acta Mater.*, 46, 1257-1264(1998).

12. H. Mizubayashi and N. Kameyama, "Effect of Passing Electric Current on the Crystallization Process in Amorphous Alloys", *Proc. of the Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing*, Edited by M.A. Imam, R. DeNale, S. Hanada, Z. Zhong and D.N. Lee, (the Minerals, Metals and Materials Society, 1998), 2057-2062.

13. H. Mizubayashi and T. Okamoto, "Low-Temperature Homogeneous Deformation in Amorphous Alloys Induced under Electropulsing", *Materials Science Forum*, 304-306, 355-360(1999).

14. H. Mizubayashi, M. Shibasaki and S. Murayama, "Local Strain Around Hydrogen in Amorphous $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ and $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ ", *Acta Mater.*, 47, 3331-3338(1999).

15. H. Mizubayashi and N. Kameyama, "Effects of Electropulsing on the Crystallization Process in Amorphous $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ ", *Proc. of Intern. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations '99 (JIMIC-3)*, Edited by M. Koiwa, K. Otsuka and T. Miyazaki, (The Japan Institute of Metals, Sendai, 1999), pp. 1235-1238.

16. 水林 博、「非晶質合金の特異な弾性挙動」、*金属*, 69, 105-109(1999).

(2) 口頭発表

超薄膜・多層膜

1. 水林 博、松野純也、岩崎真弥、「ナノメートル級 Ag 薄膜の弾性特性Ⅱ」、日本金属学会 1997 年秋期大会 (東北大、1997. 9. 24).
2. 岩崎真弥、山口 豪、水林 博、山本良一、徐 義孝、「Ag/Pd 多層膜の自立膜での弾性測定を試み」、日本金属学会 1997 年春期大会 (東京理科大、1997. 3. 27).
3. 岩崎真弥、山口 豪、水林 博、徐 義孝、山本良一、「Ag/Pd 多層膜の超弾性率効果と熱的安定性」、日本金属学会 1997 年秋期大会 (東北大、1997. 9. 24).
4. 岩崎真弥、水林 博、「Ag/Pd 多層膜の超弾性率効果と拡散挙動」、日本金属学会 1998 年春期大会 (工学院大、1998. 3. 28).
5. 水林 博、松野純也、「Ag および Al-Si (Cu) 薄膜の弾性特性(Ⅱ)」、日本金属学会 1998 年春期大会 (工学院大、1998. 3. 28).
6. 松野純也、水林 博、「Ag および Al-Si (Cu) 薄膜の弾性特性(Ⅱ)」、日本金属学会 1998 年秋期大会 (愛媛大、1998. 9. 29).
7. 松野純也、水林 博、「Al-Si (Cu) 薄膜の弾性特性」、日本金属学会 1999 年春期大会 (東工大、1999. 3. 30).
8. 水林 博、「薄膜の弾性特性評価」、日本金属学会 1999 年春期大会 (東工大、1999. 3. 31)、基調講演.
9. 松野純也、谷本久典、水林 博、「Al-Si (Cu) 薄膜の弾性特性Ⅱ」、日本金属学会 1999 年秋期大会 (金沢工大、1999. 11. 21)
10. 横田清史、谷本久典、水林 博、「Al-Si (Cu) 薄膜の擬弾性測定による EM 効果の評価」、日本金属学会 1999 年秋期大会 (金沢工大、1999. 11. 22)

ナノ結晶薄膜

11. 境 誠司、山縣一哲、谷本久典、水林 博、「ガスデポジション法で作成した金ナ

ノ結晶の力学特性」、日本物理学会 1997 年秋期大会（神戸大、1997. 10. 5）。

- 1 2. 境 誠司、谷本久典、水林 博、「ガスデポジション法で作成した金ナノ結晶の力学特性(II)」、日本物理学会 1998 年春講演会（東邦大・日大、1998. 4. 2）
- 1 3. 境 誠司、谷本久典、水林 博、「ガスデポジション法で作成した金ナノ結晶の弾性」、日本金属学会 1998 年春期大会（工学院大、1998. 3. 28）。
- 1 4. 境 誠司、谷本久典、水林 博、「金ナノ結晶の力学特性」、日本金属学会 1998 年秋期大会（愛媛大、1998. 9. 28）。
- 1 5. 境 誠司、谷本久典、水林 博、「金ナノ結晶の弾性特性」、日本物理学会 1998 年秋講演会（琉球大、1998. 9. 28）。
- 1 6. 境 誠司、谷本久典、水林 博、「金ナノ結晶のクリープ挙動と構造変化」、日本物理学会 1999 年春講演会（広島大、1999. 3. 29）。
- 1 7. 谷本久典、境 誠司、水林 博、「圧縮固化法によるナノ結晶の力学的性質」、日本金属学会 1999 年春期大会（東工大、1999. 3. 30）。
- 1 8. 谷本久典、境 誠司、喜多英治、水林 博、「低温照射した高密度ナノ結晶金属材料の内部摩擦測定」、日本物理学会 1999 年秋講演会（岩手大、1999. 9. 25）。
- 1 9. 境 誠司、谷本久典、喜多英治、水林 博、「高密度金ナノ結晶の粒界構造と熱的安定性」、日本物理学会 1999 年秋講演会（岩手大、1999. 9. 25）。
- 2 0. 大塚浩成、境 誠司、谷本久典、喜多英治、水林 博、「金ナノ結晶の塑性変形機構」、日本金属学会 1999 年秋期大会（金沢工大、1999. 11. 20）
- 2 1. 境 誠司、谷本久典、喜多英治、水林 博、「超微粒子堆積速度による金ナノ結晶の物性変化」、日本金属学会 1999 年秋期大会（金沢工大、1999. 11. 22）

非晶質合金

- 2 2. 関 陽一郎、水林 博、「 α -Pd80Si20 の異常通電効果 II」、日本金属学会 1997 年春期大会（東京理科大、1997. 3. 28）。
- 2 3. 岡本達司、水林 博、「アモルファス合金の異常弾性挙動」、日本金属学会 1997 年

- 春期大会（東京理科大、1997. 3. 26）.
- 2 4. 岡本達司、水林 博、「通電効果によるアモルファス合金の塑性変形の試み」、日本金属学会 1997 年秋期大会（東北大、1997. 9. 26）.
 - 2 5. 亀山夏樹、水林 博、「アモルファス合金の結晶化過程と通電効果」、日本金属学会 1997 年秋期大会（東北大、1997. 9. 25）.
 - 2 6. 水林 博、「アモルファス合金中の原子の集団運動」、日本物理学会 1998 年春講演会（東邦大・日大、1998. 4. 2）
 - 2 7. 岡本達司、水林 博、「通電効果によるアモルファス合金の塑性変形の試みⅡ」、日本金属学会 1998 年春期大会（工学院大、1998. 3. 26）.
 - 2 8. 亀山夏樹、水林 博、「アモルファス合金の結晶化過程と通電効果Ⅱ」、日本金属学会 1998 年春期大会（工学院大、1998. 3. 27）.
 - 2 9. 亀山夏樹、水林 博、「通電効果による α -Pd₈₀Si₂₀ の結晶化過程の研究」、日本金属学会 1998 年秋期大会（愛媛大、1998. 9. 29）.
 - 3 0. 下村達大、水林 博、「 α -Pd₈₀Si₂₀ の弾性特性と通電効果」、日本金属学会 1998 年秋期大会（愛媛大、1998. 9. 29）.
 - 3 1. 亀山夏樹、水林 博、「通電効果による非晶質合金の結晶化過程の研究」、日本金属学会 1999 年春期大会（東工大、1999. 3. 30）.
 - 3 2. 下村達大、水林 博、「アモルファス合金の弾性特性による通電効果評価」、日本金属学会 1999 年春期大会（東工大、1999. 3. 30）.
 - 3 3. 水林 博、「非晶質合金の結晶化過程に及ぼす通電効果」、日本金属学会 1999 年秋期大会（金沢工大、1999. 11. 21）、基調講演.
 - 3 4. 下村達大、水林 博、「アモルファス合金の弾性特性による通電効果評価Ⅱ」、日本金属学会 1999 年秋期大会（金沢工大、1999. 11. 21）

研究成果の概要

要約

(1) 評価手法

ナノメートル級薄膜のヤング率評価法を振動リード複合振動子法を用いて確立した。

(2) Ag 薄膜

真空蒸着 Ag 薄膜は膜厚が ~ 50 nm 以下の領域で弾性率が大きな低下を示す。その原因として、Ag 薄膜では結晶粒界層、表面層、界面層のいずれかあるいはすべての実効厚さが 1.5 nm 程度の大変大きな値になっておりその弾性率も低下している可能性が高い。従って、Ag のナノメートルスケールでの電子配線への応用では、元素添加などにより結晶粒界層、表面層、界面層の力学的特性の改善を要すると考えられる。関連研究の Ag/Pd 多層膜ではこれに対する案が得られた。

(3) Al 薄膜および Al-Si(Cu)薄膜

真空蒸着 Al 薄膜は膜厚が ~ 10 nm 以下の領域で弾性率が大きな低下を示す。その原因として、Al 薄膜では結晶粒界層、表面層、界面層のいずれかあるいはすべての実効厚さは 0.5 nm 程度でありその弾性率はバルクの値より低い可能性が高い。

真空蒸着 Al-Si(Cu)薄膜は膜厚が ~ 20 nm 以下の領域で弾性率が大きな低下を示す。その原因として、Al-Si(Cu)薄膜では結晶粒界層、表面層、界面層のいずれかあるいはすべての実効厚さは 1 nm 程度でありその弾性率はバルクの値より低い可能性が高い。

Rf スパッタ成膜 Al-Si(Cu)薄膜は膜厚が ~ 20 nm 以下の領域で弾性率が大きな上昇を示す。その原因は圧縮応力により原子面間隔が短縮したためである可能性が高い。即ち、面拘束された nm 級 Al-Si(Cu)薄膜では極めて大きな弾性変形が可能であり、換言すれば、高い圧縮応力に耐える。この高圧縮応力耐性が Cu 添加による潜伏期間と共に Al-Cu 配線の EM 耐性向上の要点であると言える。

(3) 関連研究

(3-1) Ag/Pd 多層膜

Ag/Pd 多層膜では本質的物性として超弾性率効果が発現する。この超弾性率効果は、積層周期が $\sim 2\text{ nm}$ から 4 nm にかけて発現し積層周期の増大につれて超弾性率効果の大きさは振動しながら小さくなる。焼鈍により界面歪が減少すると超弾性率効果は若干ではあるが増大を示すことからここでの超弾性率効果の原因は界面格子歪ではなく電子系に起因すると推測される。また、高い超弾性率効果を示す試料は相互拡散活性化エンタルピーも高い値を示し熱的にも安定である。このことから、高い超弾性率効果を示す Ag/Pd 多層膜では原子間ポテンシャルが全体として高くなっていることが結論された。この系は電気抵抗が低い一方で熱的安定性および力学的強度が格段に優れており、EM および SM 耐性が特段に高いことが期待され、過酷な条件下の電子配線材料としての利用が考えられる。

(3-2) Au ナノ結晶

金ナノ結晶は歪速度が大きい場合には Hall-Petch 関係で表せるような大変高い降伏応力を示し、歪速度が小さい場合には粒界滑りによるクリープ変形が 200 K 以上で起きるが、その場合の降伏応力もバルク試料の通常の塑性変形における値よりも遙かに高い。以前のナノ結晶の力学特性に関する研究では結晶粒界の弾性率は極端に低いとする報告例が多いが、それらは試料中に存在するポアの効果を考慮して居ないことがそのような結論を導いた原因であると考えられる。本研究では、ポアが殆ど存在しない高密度ナノ結晶の結晶粒界の弾性率はバルクと比べて若干低いだけであり、かつナノ結晶の降伏応力は高いことが分かった。即ち、電子配線がナノスケールに至る場合、材料の観点から重要なことは、単結晶化は望ましいが全面的な実現は困難であり、改善の策として高密度で一様な内部組織を持つ配線作りであると言えよう。

(3-3) 非晶質合金の異常通電効果

非晶質合金では一連の特異な現象が見出され、それらは原子の集団運動の励起に起因すると言える。従って、ナノ結晶の場合のように結晶子内部と結晶粒界層・界面層・表面層に属する原子割合が有意の大きさにあるナノスケール構造体に共通の現象である可能性が高い。本研究で見出された集団運動励起振動数域は $10^2\sim 10^3\text{ Hz}$ であるが、原理的には関与原子数の減少と共に集団運動励起振動数域は上がる筈であるから、デバイ振動数迄の間に複数の集団運動励起振動数域が存在する可能性が高い。現在の電子配線の EM 耐性加速試験は主として直流を用いているが、近将来の電流密度は 10^{10} A/m^2 を予定されており、使用周波数での EM 耐性加速試験が必要になると言えよう。

はじめに

電子材料では集積密度の上昇と共に配線幅が狭くなり、電流密度は上昇し、配線の総延長は飛躍的に増大している。配線幅が狭くなると電気抵抗は増大し、配線間隔が狭くなると配線間静電容量が増大するので配線遅延が大きくなり、現在では動作速度を律する段階に達している。従って、配線の電気抵抗は配線遅延の観点からも重要な問題である。これまで主に用いられてきた Al 合金の比抵抗は Al の比抵抗 $\rho=2.50 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ より高く、比抵抗がこれより低い金属として知られているのは Cu ($\rho=1.55 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$) 及び Ag ($\rho=1.47 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$) である。この中で、Cu は配線製作時にダマシン法とめっきを用いることによりコストが低減できること並びにエレクトロマイグレーション (EM) 耐性が高いことから、IBM 社は $0.22\mu\text{m}$ デバイスから導入を始めている。また、配線技術開発のロードマップ (高性能 MPU) [The International Technology Roadmap for Semiconductors, 1998] では、配線幅は 2011 年には 50 nm になり、最大電流密度は $2 \times 10^{10} \text{ A/m}^2$ に達することが予測されている。

これらの配線技術開発ロードマップ等では配線幅あるいは膜厚を nm で評価する領域においても材料物性はバルクのそれと同じであると仮定している。一方、ナノメートルスケールの金属物性では、例えば、金属超微粒子のサイズが数 nm 域になると室温あるいはそれ以下の低温でもその表面に他の元素を添加すると直ちに自発的合金化が進展することが報告されている [H. Mori et al., *Phil. Mag. Lett.*, 69, 279(1994)]. これは超微粒子領域では表面層の効果が相対的に大きくなり、バルク材料とは物性が異なることを示唆する。配線幅を膜厚に置き換えて考えると、例えば、Si 清浄表面上のサブ nm の金属超薄膜については表面構造の観点からの研究はされているが、配線で重要になる力学物性については金属多層膜を別にすれば、金属単層膜では膜厚を nm で評価する領域での研究は皆無と言える。

この観点から、本研究では配線幅を膜厚に置き換えて、膜厚を nm で評価する領域での金属単層膜の力学物性の評価法を確立し、実証試験としてセメントイト単相薄膜の力学物性評価を行った。次いで、参照試料としての純 Al 超薄膜、現在配線材料として用いられている Al-Si(Cu)超薄膜、低抵抗配線材料候補として純 Ag 超薄膜の力学物性の研究を進めた。また、力学物性測定を用いてのエレクトロマイグレーション (EM) 初期過程の評価を試みた。

更に関連研究として、Ag/Pd 金属多層膜および Au ナノ結晶の力学物性研究ならびに非晶質合金に及ぼす通電効果に関する研究を進めた。

Ag/Pd 金属多層膜はある積層周期で大変高い弾性率を示す超弾性率が発現する系である。多層膜では周期的に積層されていることに第一の特徴があるが、この他に、Ag 薄膜が他の物質中に埋め込まれていると見ることもできるし、界面層割合が多い系と見ることもできる。電子配線は埋め込まれた状態で使用されることから、Ag 単層膜と他の物質中に埋め込まれた Ag 膜との物性の違いに関する知見を追求した。

Cu 配線のピアは製造プロセス中に単結晶化することが報告されているが、配線全体としては多結晶体であり、結晶粒界が存在する。本研究ではその典型例として Au ナノ結晶の力学物性研究を進めた。ナノ結晶では結晶粒界層にある原子の割合が多いのみならず、ナノスケールの組織では結晶粒界の構造や性質がバルクのそれらとは異なっている可能性が大きく、電子配線がナノスケールへ向かう場合に有用な知見が期待できる。

最近、非晶質合金では異常に大きな通電効果が顕在化し、その原因として密度揺らぎに起因してナノメートルスケールでの原子集団運動が励起可能で、そのことによりエレクトロマイグレーション力の集中が起きている可能性の高いことが示唆されている。電子配線がナノメートルスケールになり、配線途中に結晶粒界が存在すればナノメートルスケールでの原子集団運動の励起が起きる可能性が考えられ、その場合にはある特定の周波数で EM 効果が大きく現れると推測される。これらの検討を目的として、研究を進めた。

以降の本報告書の前半では研究成果の概要を述べ、後半では代表的な発表論文を掲載した。

§ 1 薄膜力学物性評価法

膜厚が薄く自立膜での測定が困難な場合には基板に成膜した状態で測定することになる。そのような薄膜の力学物性評価法としては、複合振動子法、櫛型電極を用いる表面弾性波法、ブリルアン散乱による表面弾性波法、ナノインデンテーション法等がある。これらの中で、ブリルアン散乱による表面弾性波法は膜厚が数 10 nm 以下になると基板の影響が大きくなり、櫛型電極法では波長が更に長いので超薄膜領域での測定には向かない。ナノインデンテーション法は原理的には表面層（表面影響層）を直接的に測定できる方法であるが、薄膜全体の力学特性の膜厚依存性測定には不向きである。本研究で用いる複合振動子法は原理的には薄膜全体の力学特性の膜厚依存性測定が nm 級薄膜領域まで可能であるが、高精度測定の実現が必要である。

図 1-1 (a)は本研究で用いた Si 基板の模式図である。Si 単結晶基板を用いる理由は、結晶欠陥が殆ど無い高品質単結晶であること、また仮に転位が存在するとしても室温以下の低温度域では擬弾性に殆ど寄与しないことである。熱擬弾性が寄与しない場合、FZ-Si 振動リード基板の室温での内部摩擦 (Q^{-1}) は約 10^{-7} である。FZ-Si 単結晶厚板は信越半導体(株)から提供を受け、日本エクシード(株)に発注して、短冊への切り出しと研削による成形および表面研磨を行った。厚い部分は図 1-1 (b)の様にクランプに用いる。振動リード部厚さの均一度は薄膜の弾性率評価精度に直接関わり、nm 級薄膜の場合は 1 %以内、数 10 nm 域薄膜では 3 %以内を目安にしている。図 1-1 (a)で、面 1 は光学鏡面仕上げで試料薄膜を成膜する面であり、面 2 は電極を成膜する面である。この Si 振動リード基板を超音波洗浄および水素終端処理等の後、真空蒸着あるいは rf-スパッタ法により面 2 に Al あるいは Ag を用いて電極を成膜する。

図 1-1 (b)は静電駆動法により振動リードの共振振動数 f を測定するときの試料セットアップの模式図であり、Si 振動リード基板は予め面 2 に成膜した電極が外部電極に相対するように固定する。

図 1-1 (c)は銅ホルダーへの取り付けの概念図である。Si と Cu が直接接触するのを避ける目的で、Si リードの厚い基部を Al フォイルで包んでクランプしている。この銅ホルダーの特徴はバンドの形状にあり、図のようにすると Si 基板の損傷を与えることなくクランプできる。

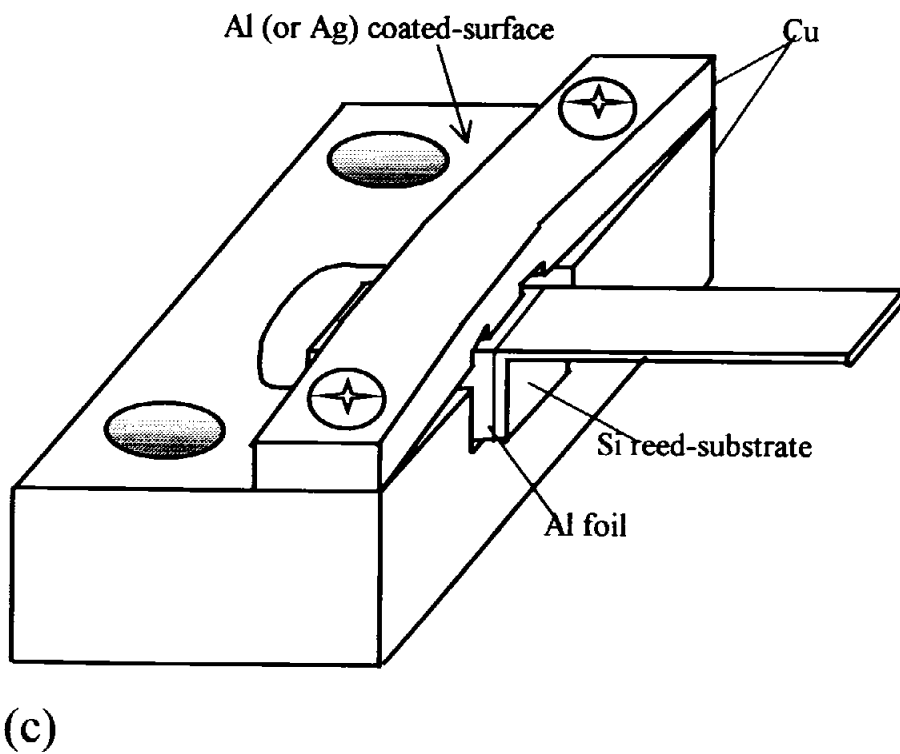
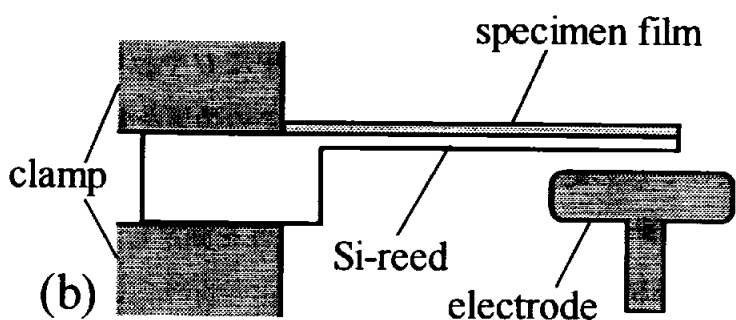
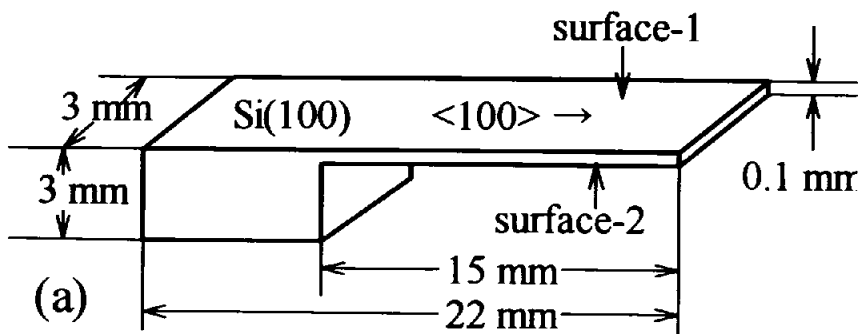


图 1-1 Si 基板模式图

図1-1(b)では単一の電極を用いて試料振動の検出と駆動を行っている。即ち、試料振動を両電極間の静電容量の変化としてFM発振法により検出し、試料の駆動は同一電極に静電バイアス U と駆動信号 v を加えて ($|v| \ll U$) 行っている。静電駆動法では、静電容量は電極間距離 ξ の逆数に比例するので、振動リードの変位に関して非線形な静電力が作用し、静電バイアス U を加えた状態での試料の共振振動数 f は本来の共振振動 f_0 から Δf_0 だけ低くなり、 U との間には次の関係がある。

$$\Delta f_0 / f_0 = -\beta \xi^{-3} U^2 \quad (1)$$

β は比例係数である。 $\Delta f_0 / f_0$ は $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 程度であり、実験中に U や ξ が変わらなければ $\Delta f_0 / f_0$ は一定であるから f_0 の絶対値を議論しない場合にはこの効果を考慮する必要はないが、基板に薄膜を成膜して f_0 の絶対値の変化から薄膜の弾性率を求める場合はその変化量が小さいので、共振振動数 f の静電バイアス U 依存性を測定し、 $U \rightarrow 0$ へ外挿して各状態での f_0 の絶対値を高精度で評価する必要がある。

図1-1(b)のSi振動リード基板の共振振動 f_0 [s^{-1}] とヤング率 E_s [Pa] の間には次の関係が成立する。

$$E_s = 38.32 \cdot \rho_s \cdot (l^3 / b^2) \cdot f_0^2 \quad (2)$$

ここで、 ρ_s はSi振動リード基板の密度 [kg/m^3]、 l はリード部のゲージ長 [m]、 b [m] はリード部の厚さである。この基板に密度 ρ_f [kg/m^3] の物質Aを厚さ d [m] だけSi振動リード基板の面1に均一に成膜した場合、成膜前の共振振動 f_0 が Δf_f だけ変化したとする。物質Aの薄膜とSi振動リード基板の接着性が良い場合はそれらは一体として変形するので、物質Aの薄膜のみかけのヤング率 E_f' は、 $d \ll b$ の場合近似的に次式で与えられる。

$$E_f' = (E_s/3) [2(\Delta f_f / f_0) / (d/b) + (\rho_f / \rho_s)] \quad (3)$$

ここでは、物質Aの薄膜はそのポアッソン比があたかもSi振動リード基板のポアッソン比 ν_s に等しいかのように振る舞うと仮定している。物質Aの本来のヤング率を E_f 、ポアッソン比を ν_f と置くと、 E_f は次式で与えられる[B.S. Berry and A.C. Pritchett, J. Physique (Paris), 42, C5-1111(1981).]。

$$E_f = E_f' (1 - \nu_f^2) / (1 - \nu_f \nu_s) \quad (4)$$

図1-2は配線材料として利用されている Al-1w%Si-0.5w%Cu についての成膜前後での本来の共振振動 f_0 の変化 Δf_f の測定例である (3)式参照)。データの各点は、そこで共振振動数 f の静電バイアス U 依存性を測定し、 $U \rightarrow 0$ へ外挿して求めた f_0 を表している。この測定には数分を要するため、ここでの基準温度にしている 300 K 近傍では各点での測定時間内の変化を ± 0.01 K 以下にしている。図1-2(a)は膜厚が 12.5 nm の例で 成膜による振動数変化として、 $\Delta f_f/f_0 = 3.8 \times 10^{-5}$ の f_0 の上昇が観測されている。また、図1-2(b)は膜厚が 57.5 nm の例で 成膜による振動数変化として、 $\Delta f_f/f_0 = 14.4 \times 10^{-5}$ の f_0 の上昇が観測されている。温度測定確度も考慮した f_0 の測定確度は $\pm 0.2 \times 10^{-5}$ 程度であり、nm 級薄膜の測定に利用できる精度が得られた。

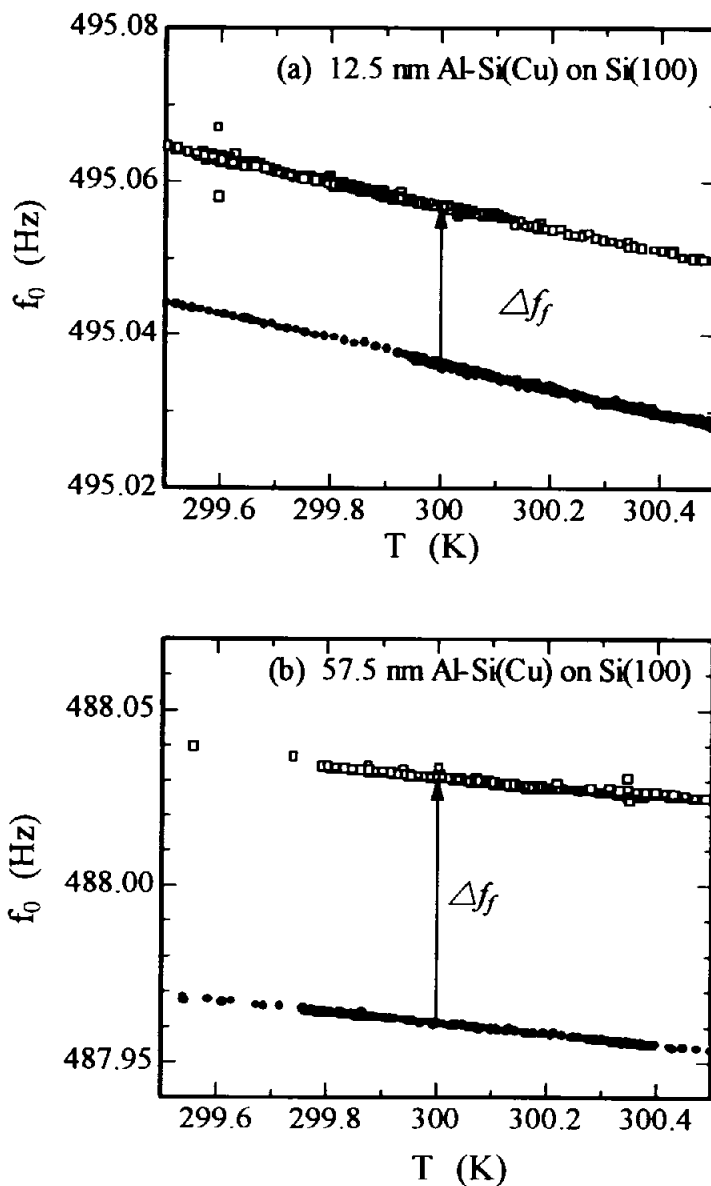


図1-2 成膜前後での f_0 の測定例

本測定手法の実証例としてSi基板に成膜したセメンタイト単相薄膜について測定を進めた。セメンタイトは単相バルク試料が得られていないため、そのヤング率はセメンタイトを含む鑄鉄のヤング率測定値から間接的に評価されていた。近年、東京理科大・湯本らにより、薄膜状セメンタイト単相が得られるようになり、協力研究として測定を進めた。図1-3は、Si基板上に成膜したセメンタイト単相薄膜のみかけのヤング率 E_f' の測定例であり[H. Mizubayashi et al., *Scripta Mater.*, 40, 773(1999).]、図中の波線で示した E_f' の値及び $\nu_{Si}=0.44$ 、 $\nu_{Fe_3C}=0.26$ を(4)式に代入して得られたセメンタイトのヤング率は $E_f=17.7\pm 1\times 10^{10}$ Pa である。この値は直接的評価値であり、既報告の間接的評価値の平均値にほぼ近い。

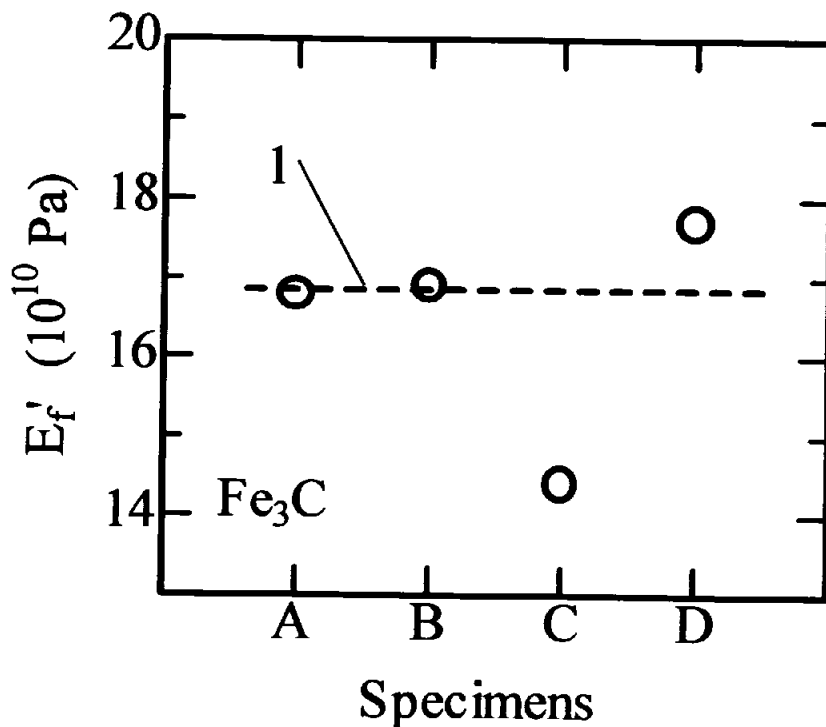


図1-3 Si基板上に成膜したセメンタイト薄膜のみかけのヤング率 E_f'

§ 2 電子配線材料薄膜の力学物性評価

§ 2-1 Ag 薄膜

Ag 薄膜は水素終端した Si 基板上に真空蒸着法で成膜した。基板温度は室温、成膜時の真空は 10^{-5} Pa である。Ag 薄膜と Si 基板との密着性は粘着テープによる剥離試験で評価し、剥離しないことを確かめた。Ag 薄膜試料の厚さは図 2-1 に示すように蒸着時に Si 基板の両側に Al フォイルを置いておき、それらの蒸着前後での重量変化から評価した。一部の試料については Si 基板上に成膜した Ag 薄膜の厚さをスタイラスにより測定し Al フォイルの蒸着前後での重量変化から評価した膜厚と比較し、両者が実験精度の範囲内で良い一致を示すことを確かめた。

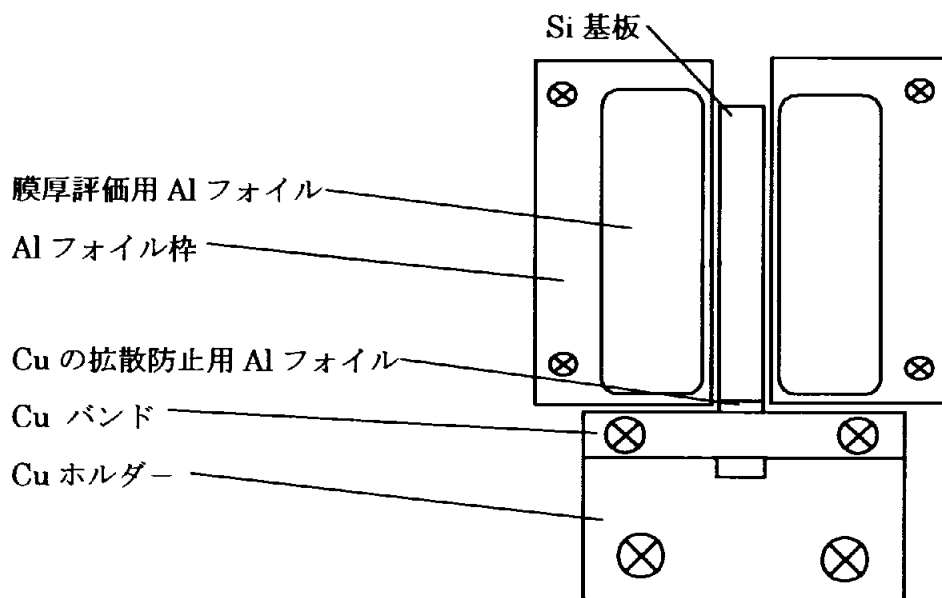


図 2-1 蒸着時の Si 基板と膜厚評価用 Al フォイルの配置模式図

図 2-2 (a) は Ag 薄膜の表面平坦度を STM で調べた例であり、Al フォイルの蒸着前後での重量変化から評価した膜厚に STM の測定結果を併せて示してある。膜厚に対する相対的变化としてはほぼ一様な厚さの膜が得られている。図 2-2 (b) は STM で調べた表面平坦度を示している。この図から膜面に沿った方向での結晶粒径 GS_s を評価すると、17 nm では GS_s は膜厚と同程度であり、より厚い膜では結晶粒径は $GS_s = 20 \sim 30$ nm 及び $GS_s = 50 \sim 70$ nm の 2 グループからなる。後者は、Ag 薄膜の成膜中に結晶核の生成と成

長が同時進行していることを示唆する。

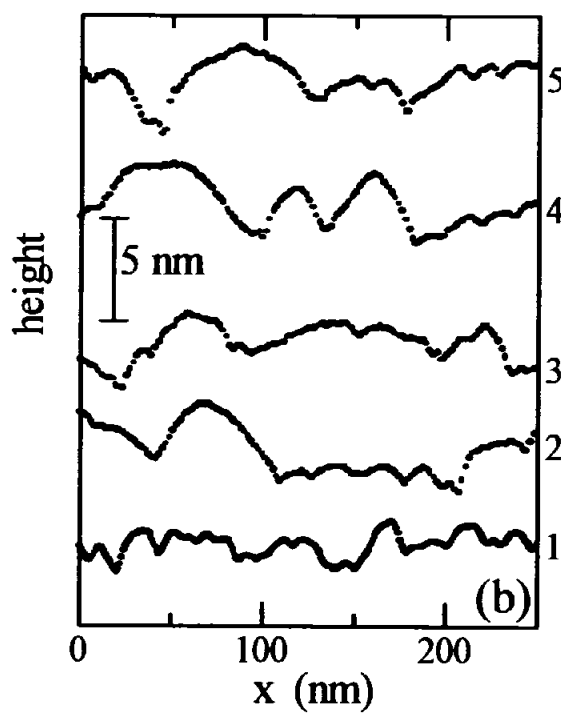
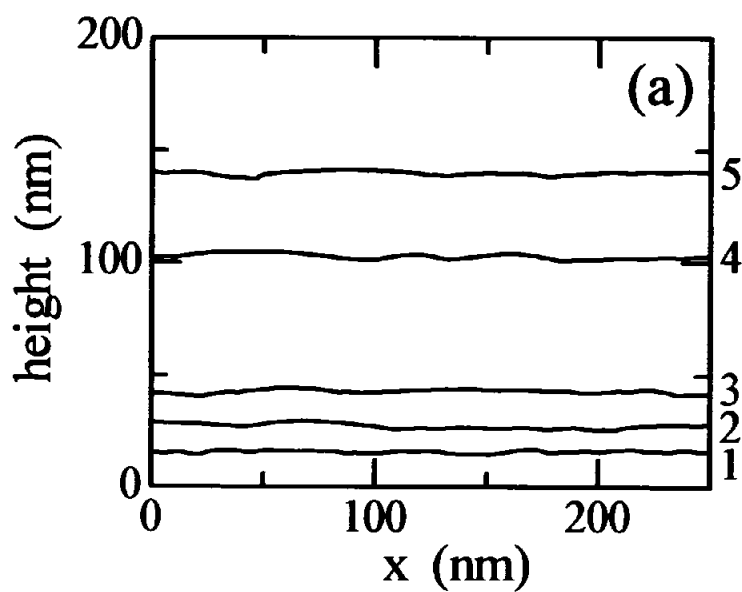


図 2 - 2 Ag 薄膜の(a)膜厚の一様性、(b)表面凹凸の STM 測定結果。平均膜厚:
1 = 17 nm, 2 = 29 nm, 3 = 43 nm, 4 = 100 nm, 5 = 140 nm。

図 2-3
Ag 薄膜の膜厚方向
の結晶粒径 GS_t .

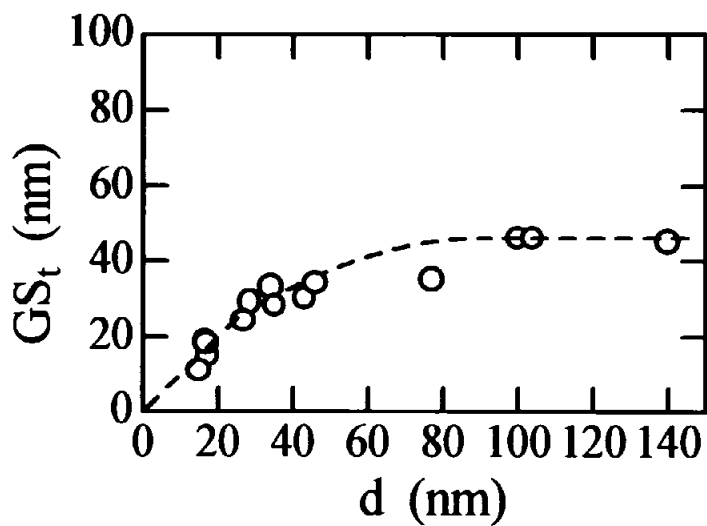


図 2-4
Ag 薄膜の膜厚方向
の X 線反射強度

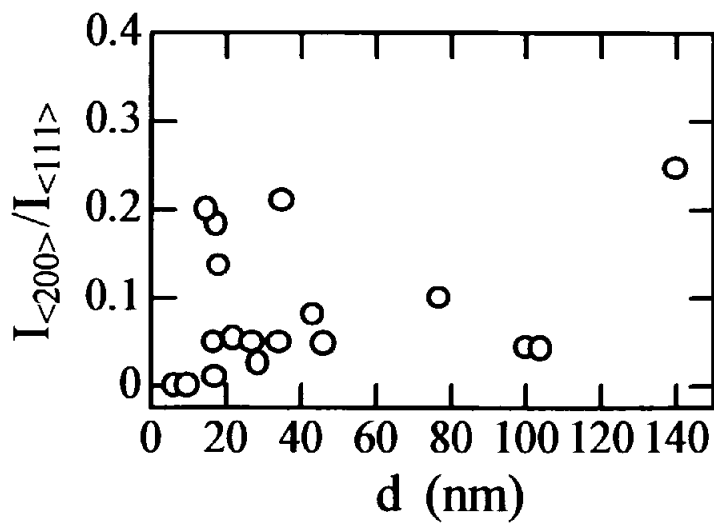


図 2-5
X 線回折から評価
した格子定数 a_0

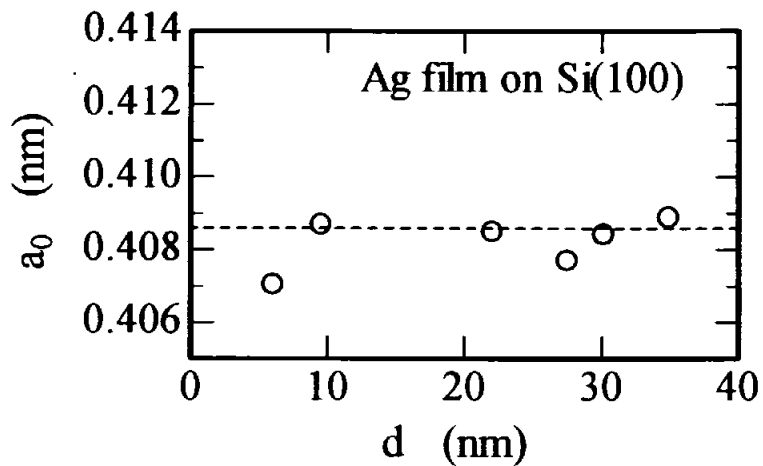


図2-3は膜面からのX線回折(111)反射ピークの半値幅に Sherrer の式を適用して評価した Ag 薄膜の膜厚方向の結晶粒径 GS_z の測定結果である。約 30 nm までは GS_z は膜厚とほぼ一致するがより厚い膜では飽和して約 50 nm になる。このことも Ag 薄膜の成膜中に結晶核の生成と成長が同時進行していることを示唆する。

図2-4は膜面からのX線回折について(111)反射ピーク強度に対する(200)反射ピーク強度の比 $I_{(200)}/I_{(111)}$ の測定結果である。結晶学的配向がランダムな多結晶の場合は、 $I_{(200)}/I_{(111)} \sim 0.5$ が期待されるが、本 Ag 薄膜では $I_{(200)}/I_{(111)} < 0.25$ であり、 $\langle 111 \rangle$ 配向結晶子が優勢な組織である。

図2-5は膜面からのX線回折ピーク位置から評価した格子定数 a_0 の測定例である。 ~ 30 nm 以下では格子定数 a_0 は僅かに減少する傾向は見えるがその程度は小さい。

図2-6(a)は Ag 薄膜の膜厚依存性の測定結果であり、図2-6(b)は 80 nm 以下についての拡大図である。図中で●は Uozumi らの Ag 薄膜の測定結果、▲は Quin らのナノ Ag 結晶についての報告値であり、ナノ Ag 結晶については平均粒径を膜厚に置き換えてプロットしている。膜厚が 80 nm 以上では弾性率はほぼバルクでの値に等しく、また、この膜厚領域で既に報告されている Uozumi らの値とも良い一致を示している。一方、より薄い領域では膜厚の減少と共に弾性率が低下しているのが分かる。X線回折からは、この膜厚領域で膜面に垂直方向の格子面間隔は減少するがその程度は 0.2 % 以下であり、計算機実験[R.S Jones et al, Phys. Rev. B, 13624(1992).]からは上記の格子面間隔の減少から期待される弾性率の低下は観測値より遙かに小さい。一方、ナノ Ag 結晶の報告と比較すると本実験結果と良い一致を示しているように見える。図2-3に示した結晶粒径の膜厚依存性からも、結晶粒径及び膜厚が減じるに従い弾性率が低下するよう見える。そこで、薄膜の弾性率は結晶粒界層、表面層、界面層の弾性率が低い部分と結晶子の中心部のバルクの値を示す部分からなる複合体のものであると仮定して解析を行った。ここでは、結晶粒界層、表面層、界面層の弾性率はすべて同じであると仮定してそれを E_x と置き、また、結晶粒界層、表面層、界面層の実効厚さはすべて同じであると仮定してそれを t_x と置き、バルクの弾性率を E_b と置くことにする。拘束膜であるから歪が共通していると仮定して良いから、その場合、結晶粒径 r の多結晶薄膜の弾性率 E_f は

$$E_f = E_x (t_x/r) + E_x E_b (r - t_x) / [E_b t_x + E_x (r - t_x)] \quad (2-1)$$

になる。図2-5の波線1は(2-1)式及び図2-3の結果を用いた計算値であり、

$$E_x = 0.69 E^{<100>}, \quad t_x = 1.5 \text{ nm}, \quad E_b = E^{<111>}, \quad (2-2)$$

を仮定している。実験結果を説明する E_x と t_x の組み合わせには幅があるが、目安としての意味は有るであろう。

図2-6でAg薄膜の場合、 $\sim 50 \text{ nm}$ から弾性率の低下が観測される。一方、図2-4に示した結果から結晶子の結晶学的配向は膜厚が $\sim 50 \text{ nm}$ 以下の領域でも $\langle 111 \rangle$ 配向結晶子が優勢であることを示しており、膜厚が $\sim 50 \text{ nm}$ 以下の領域で弾性率が大きな低下を示す現象を説明できない。また、図2-5の膜面からのX線回折ピークから評価した格子定数 a_0 の結果は $\sim 30 \text{ nm}$ 以下では僅かに減少する傾向を示しており、このことは膜の面内方向には格子は伸びていることを意味するが、その程度は小さいことから図2-6で観測される膜厚が $\sim 50 \text{ nm}$ 以下の領域で弾性率が大きな低下を示す現象を説明できない。また、膜厚が $\sim 50 \text{ nm}$ 以下の領域ではAg膜とSi基板の間の接着力が膜厚の減少と共に低下することの可能性は極めて低いであろう。従って、膜厚が $\sim 50 \text{ nm}$ 以下の領域で弾性率が大きな低下を示す現象はAgの場合には、結晶粒界層、表面層、界面層のいずれかあるいはすべての実効厚さが前記の $t_x = 1.5 \text{ nm}$ 程度の大変大きな値になっている可能性が高い。

以上のことから、Agのナノメートルスケールでの電子配線への応用では、元素添加などにより結晶粒界層、表面層、界面層の力学的特性の改善を要することが結論される。

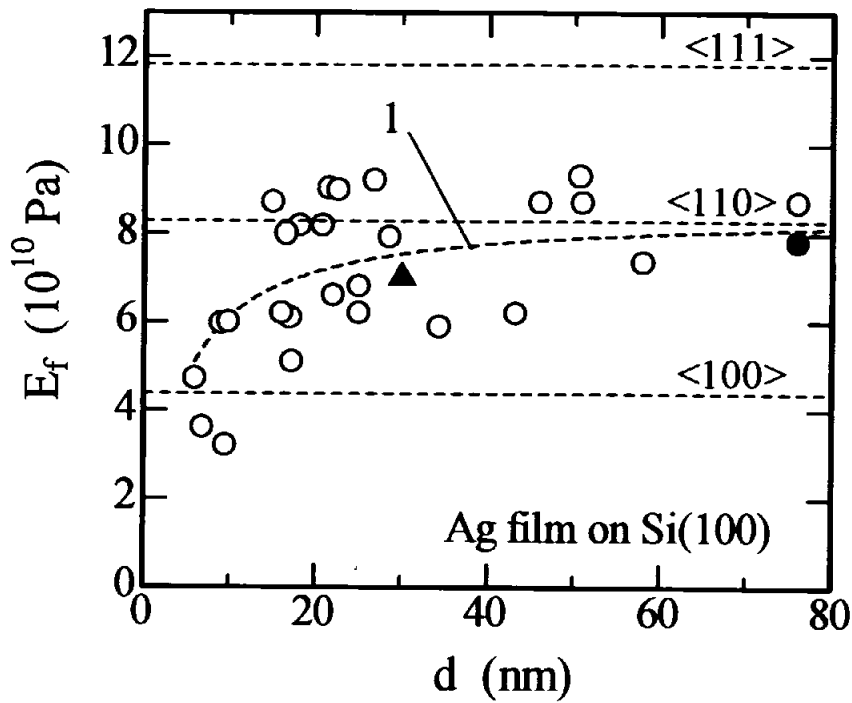
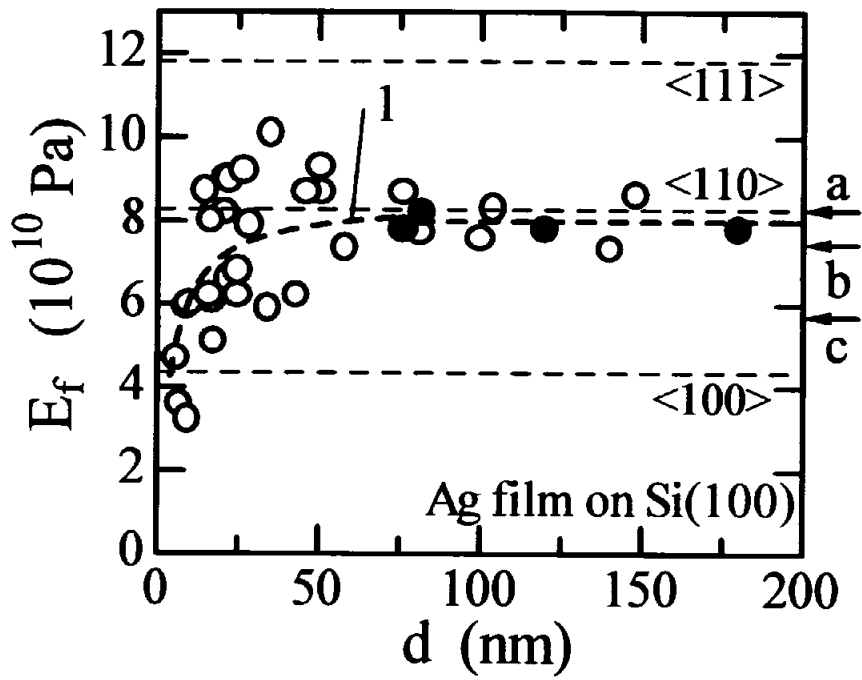


図 2 - 6 Ag 薄膜のヤング率の膜厚依存性。○=本研究、●=[K. Uozumi et al., Thin Solid Films, 37, L49(1976).]、▲=[X. Y. Quin et al., Nanostruct. Mater., 10, 661(1998)].

§ 2-2 Al 薄膜

Al 薄膜はアセトン超音波洗浄のみの Si 基板および更に化学研磨並びに水素終端した Si 基板の両者を用い、それらの基板上に真空蒸着法で成膜した。基板温度は室温、成膜時の真空は 10^5 Pa である。Al 薄膜と Si 基板との密着性は強固である。Al 薄膜試料の厚さは図 2-1 に示すように蒸着時に Si 基板の両側に Al フォイルを置いておき、それらの蒸着前後での重量変化から評価した。一部の試料については Si 基板上に成膜した Al 薄膜の厚さをスタイラスにより測定し Al フォイルの蒸着前後での重量変化から評価した膜厚と比較し、両者が実験精度の範囲内で良い一致を示すことを確かめた。また、SEM による試料表面観察では滑らかな一様な膜であることを確認した。

Al 薄膜を成膜した Si 基板の共振振動数 f_0 は成膜後、時間経過と共に若干増大し ~2 時間でこの現象が飽和するのが観測された。この現象は表面酸化の進行を検出しているものと推定される。このため、成膜後の Si 基板の共振振動数 f_0 を経過時間の関数として測定し、外挿法により成膜直後の共振振動数 f_0 を評価した。

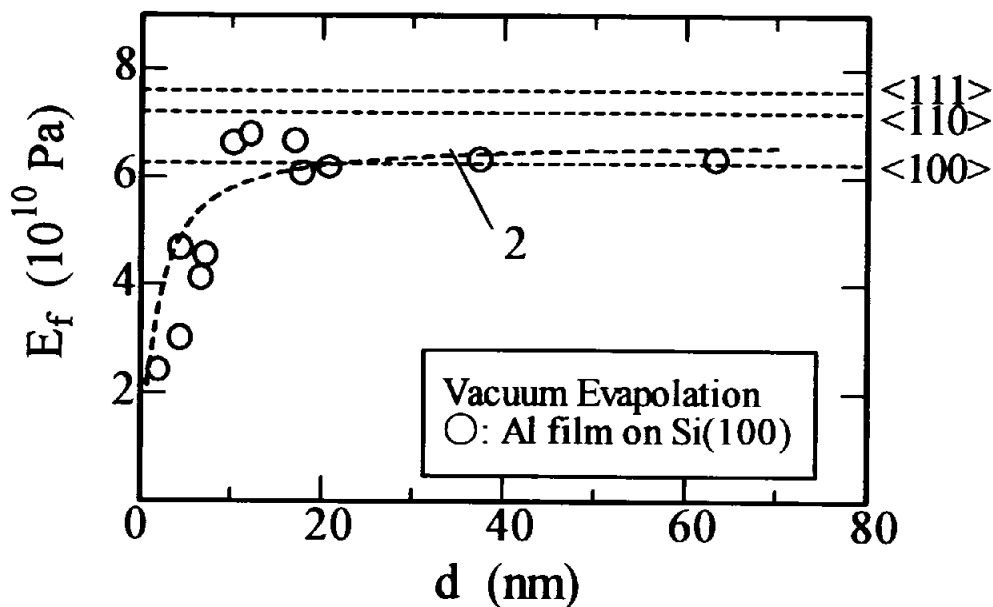


図 2-7 Al 薄膜のヤング率の膜厚依存性

図 2-7 は Al 薄膜のヤング率膜厚依存性の測定結果である。Ag 薄膜の場合と比べて、膜厚が ~10 nm 迄は薄膜の弾性率はほぼバルクの値に一致する点が異なる、一方、膜厚

が ~ 10 nm 以下になると、Ag 薄膜と同様に Al 薄膜の弾性率は膜厚と共に低下している。図 2-7 の波線 2 は Al 薄膜について(2-1)式及び $r=d$ を仮定した計算値であり、

$$E_x = 0.3 E_b, \quad t_x = 0.5 \text{ nm}, \quad E_b = (E^{<110>} + E^{<100>})/2, \quad (2-3)$$

を仮定している。実験結果を説明する E_x と t_x の組み合わせには幅があるが、結晶粒界層、表面層、界面層のいずれかあるいはすべての実効厚さが $t_x = 0.5$ nm 程度の小さな値にとどまっていることが特徴である。

§ 2-2 Al-Si (Cu) 薄膜

Al-Si(Cu)薄膜はアセトン超音波洗浄、化学研磨および水素終端した Si 基板を用い、それらの基板上に成膜した。成膜法は、r f -スパッタ法と真空蒸着法の 2 種類を用いた。r f -スパッタ法では、真空槽の排気圧は 10^6 Pa、スパッタ中の Ar ガス圧は 1.3×10^{-1} Pa で市販 6N-Ar ガスを用いた。真空蒸着法では成膜時の真空は 10^{-5} Pa である。Al-Si(Cu)薄膜と Si 基板との密着性は強固である。Al-Si(Cu)薄膜試料の厚さは図 2-1 に示すように蒸着時に Si 基板の両側に Al フォイルを置いておき、それらの蒸着前後での重量変化から評価した。一部の試料については Si 基板上に成膜した Al 薄膜の厚さをスタイラスにより測定し Al フォイルの蒸着前後での重量変化から評価した膜厚と比較し、両者が実験精度の範囲内で良い一致を示すことを確かめた。また、SEM による試料表面観察では滑らかな一様な膜であることを確認した。

図 2-8 (a) は Al-Si(Cu)薄膜のヤング率の膜厚依存性であり、図中の波線で示したヤング率はバルク Al の $E^{<111>}$ 、 $E^{<110>}$ 、 $E^{<100>}$ を表す。膜厚 d が ~ 20 nm 以上では Al-Si(Cu)薄膜のヤング率はバルク Al の $E^{<100>}$ に近い値になり、この合金のバルクの弾性率であると推定される。一方、図 2-8 (a) および膜厚の薄い領域を拡大した図 2-8 (b) で見られるように、 d が ~ 20 nm 以下では Al-Si(Cu)薄膜のヤング率はバルクの弾性率から外れた値を示すようになる。真空蒸着した Al-Si(Cu)薄膜では膜厚の減少と共に弾性率は低下を示す。一方、これとは対照的に Rf スパッタ法で成膜した Al-Si(Cu)薄膜では膜厚の減少と共に弾性率は上昇する。

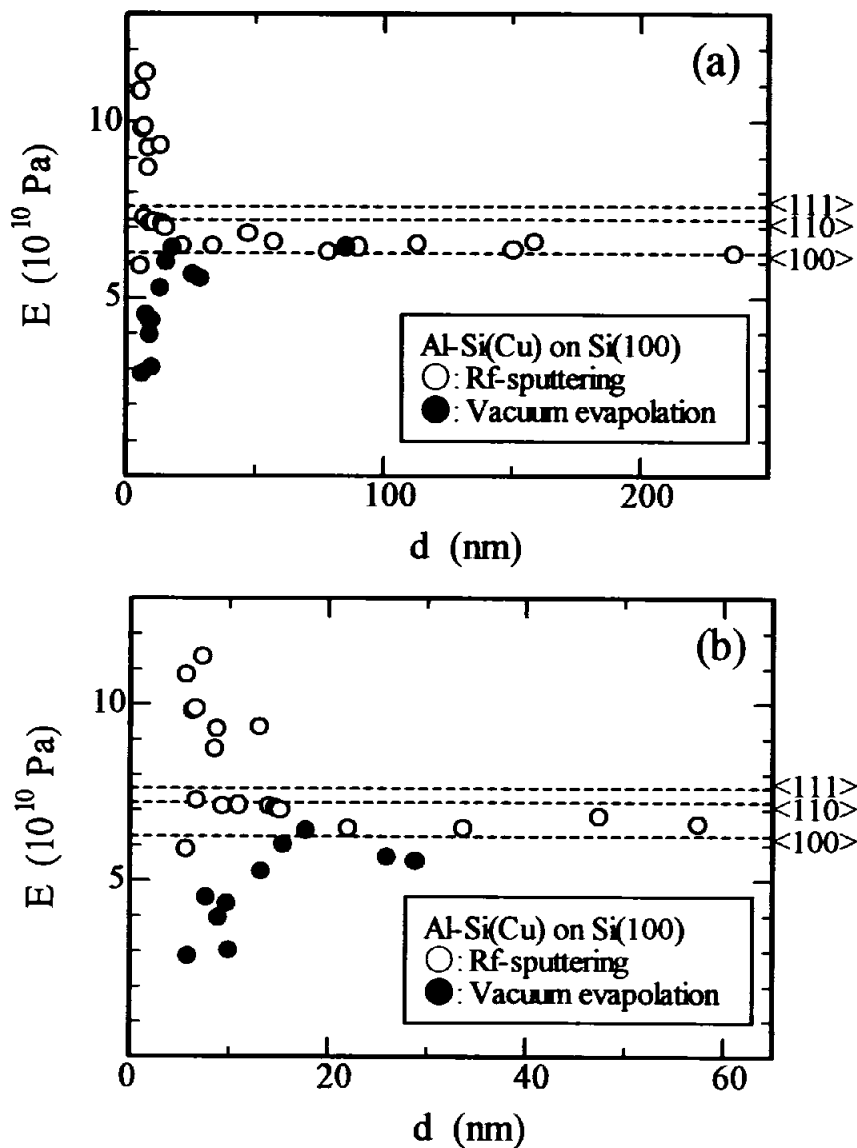


図 2-8 Al-Si(Cu)薄膜のヤング率の膜厚依存性

図 2-9 は、真空蒸着 Al-Si(Cu)薄膜のヤング率の膜厚依存性を図 2-7 に示した真空蒸着 Al 薄膜のヤング率の膜厚依存性と比較した図である。真空蒸着 Al-Si(Cu)薄膜の場合、真空蒸着 Al 薄膜の場合より若干厚い膜厚からヤング率が減少し始めることを別にすれば、両者に於けるヤング率の膜厚依存性の概要は似ている。X線回折結果は Al-Si(Cu)薄膜の場合も面間距離はこの膜厚領域ではバルクの値との有意な違いは検出されないことから、 ~ 20 nm 以下の膜厚で観測される 弾性率の低下は結晶粒界層、界面層、表面層の割合が

相対的に増大したためであると推測される。このヤング率の膜厚依存性の概要に加えて、真空蒸着 Al-Si(Cu)薄膜の場合、真空蒸着 Al 薄膜の場合より若干厚い膜厚からヤング率が減少し始めている。図中の波線 3 は、真空蒸着 Al-Si(Cu)薄膜について(2-1)式及び $r=d$ を仮定した計算値であり、

$$E_x = 0.3 E_b, \quad t_x = 1.0 \text{ nm}, \quad E_b = (E^{<110>} + E^{<100>})/2, \quad (2-4)$$

を仮定している。実験結果を説明する E_x と t_x の組み合わせには幅があるが、結晶粒界層、表面層、界面層のいずれかあるいはすべての実効厚さが Al 薄膜の場合より若干厚い可能性が高い。即ち、真空蒸着による室温での成膜直後の状態では、Al-Si(Cu)薄膜の方が Al 薄膜よりも結晶粒界層の力学的強度が若干低い可能性が大きい。

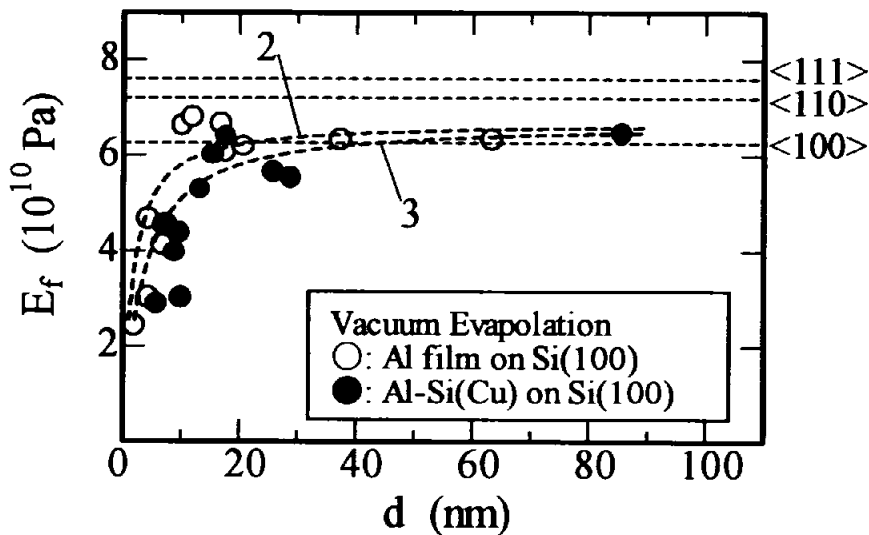


図 2-9 真空蒸着 Al-Si(Cu)薄膜および Al 薄膜のヤング率の膜厚依存性

図 2-8 に示したように、Rf スパッタ法で成膜した Al-Si(Cu)薄膜では膜厚の減少と共に弾性率は上昇する。Rf スパッタ法で成膜した Al-Si(Cu)薄膜の場合、X 線回折から評価した膜面に垂直方向の原子面間距離 a_{\perp} はヤング率が上昇している膜厚領域では伸びている。図 2-10 は膜面に沿った方向のヤング率を膜面に垂直方向の原子面間距離 a_{\perp} の関

数として示した図であり、ヤング率が高い試料では、膜面に垂直方向の原子面間距離 a_{\perp} が伸びているように見える。その原因として膜面に沿った方向に圧縮応力が働き、膜面に平行方向の原子面間距離 a_{\parallel} が短くなったためであると仮定して、Al のポアソン比 $\nu=0.34$ を用いて評価すると、図 2-10 の波線の場合は、

$$\begin{aligned}
 (\Delta E / E)_{\parallel} / (\Delta a / a)_{\parallel} &= (+40\%) / (-1 / 0.34\%) \\
 &= (+40\%) / (-3\%) \\
 &= (+13\%) / (-1\%)
 \end{aligned}
 \tag{2-5}$$

になる。Cu についての計算機実験[R. S. Jones, J. A. Slotwinski and J. W. Mitmire, Phys. Rev. B, 45, 13624(1992).]では、

$$\begin{aligned}
 \text{Cu: } (\Delta E / E) / (\Delta a / a) &= (+18\%) / (-1.2\%) \\
 &= (+15\%) / (-1\%)
 \end{aligned}
 \tag{2-6}$$

の値が報告されている。この値は(2-5)の Al-Si(Cu)薄膜で得られた実験値と近い値である。従って、スパッタ成膜 Al-Si(Cu)薄膜で観測された ~ 20 nm 以下の膜厚で観測されるヤング率の上昇は圧縮歪に起因する可能性が高い。

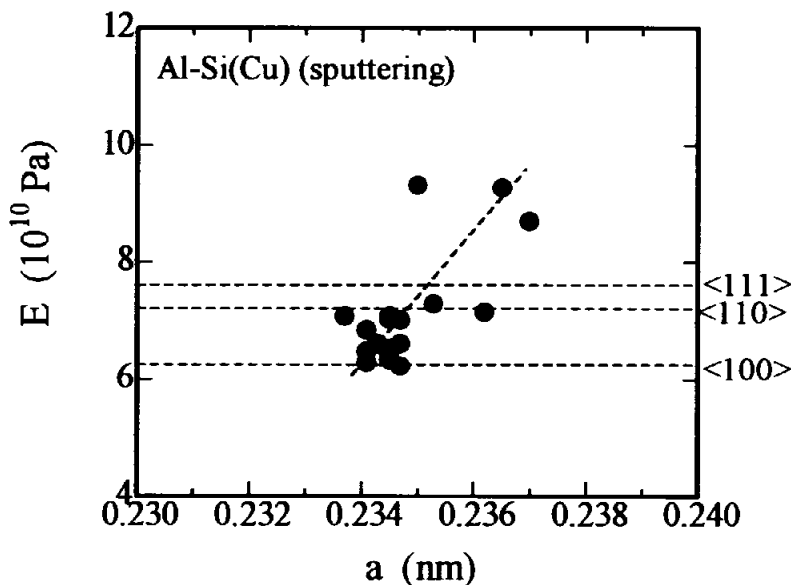


図 2-10 スパッタ成膜 Al-Si(Cu)薄膜のヤング率と原子面間距離 (本文参照)。

Al-Cu 配線では、Al 原子の EM により高い back stress が発生し、その後の臨界長以下の配線での EM 力による Al 原子の移動を阻止している事が報告されている。本研究結果は、面拘束された nm 級 Al-Si(Cu) 薄膜では極めて大きな弾性変形が可能であり、換言すれば、高い圧縮応力に耐えることを示唆している。即ち、Cu 添加による潜伏期間に加えて高圧縮応力耐性が Al-Cu 配線の特性向上の要点であるといえる。

§ 3 関連研究

§ 3-1 Ag/Pd 金属多層膜

図3-1はAg/Pd多層膜のヤング率 E_f の積層周期 λ 依存性を測定した例である。Si振動リード基板の上にAg/Pd多層膜の全膜厚が約700nmとなるように数百回積層を行っている。白シンボルはSi振動リード基板の上に積層したままの状態での測定結果、黒シンボルは、Ag/Pd多層膜を剥離して自立振動リードを作成して得たヤング率である。自立振動リードのゲージ長は300 μm 、試料幅は100 μm である。バルクでの弾性率より高い弾性率を示す、いわゆる超弾性率効果は破線で示したように積層周期が大きくなるに従い振動しながら小さくなっているように見える。

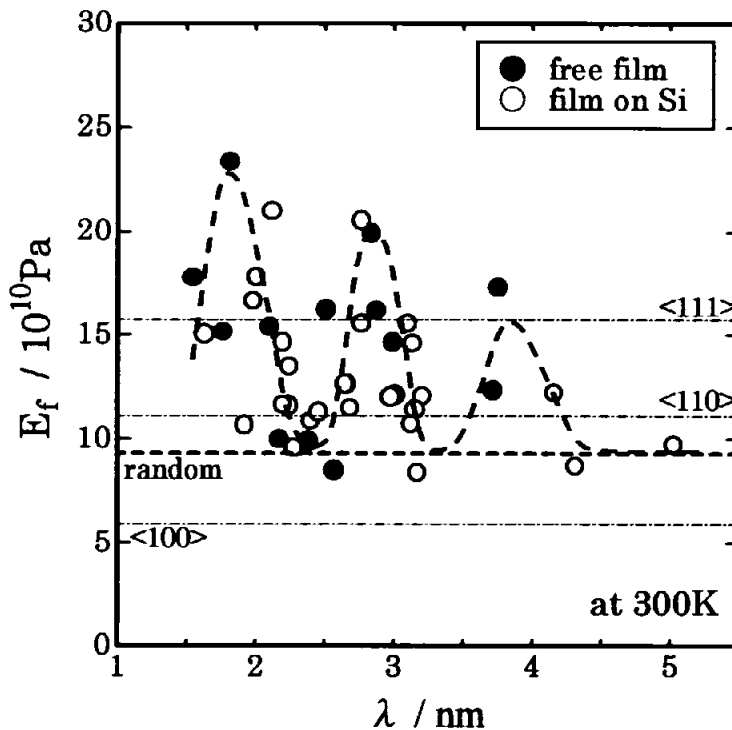


図3-1 Ag/Pd多層膜のヤング率 E_f の積層周期 λ 依存性

図3-2は自立振動リードを用いて比較的大きな超弾性率効果を示すAg/Pd多層膜のヤング率 E_f の焼鈍による変化を調べた例である。800Kまで弾性率は殆ど変わらないか

あるいは高くなる。後者の弾性率が高くなる現象は、焼鈍により界面歪が減少したためであると推定され、少なくとも Ag/Pd 多層膜での超弾性率効果の主な原因は界面歪によるものではないことを示唆する。X線回折結果は、800 K を越すと相互拡散により固溶が始まることを示しており、これに対応して図3-2では超弾性率効果の減少が始まる。固溶すると弾性率は固溶体の値になる。バルク試料の拡散データからは650 K 近傍で相互拡散による固溶が始まるはずであるが、前に述べたように、大きな超弾性率効果を示す試料では相互拡散による固溶化が始まるのは800 K 以上である。

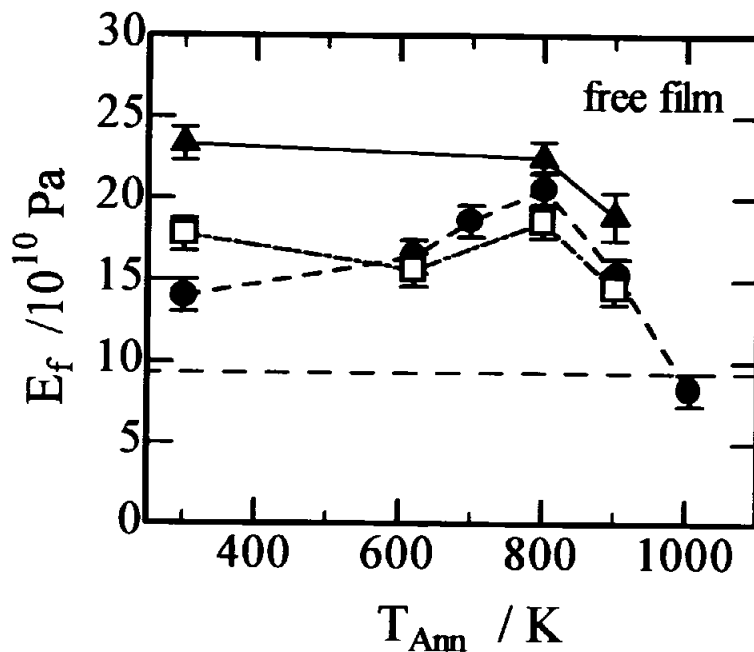


図3-2 超弾性率効果を示す Ag/Pd 多層膜のヤング率 E_f の焼鈍による変化

このことを活性化エンタルピーの点から調べたのが図3-3である。X線回折結果から、超弾性率効果を殆ど示さない試料では670 K 近傍で相互拡散による固溶が始まる。図3-3で、白シンボルが超弾性率効果を殆ど示さない試料での測定結果であり、相互拡散の活性化エンタルピーはバルク試料の拡散データ（図中の破線）と良い一致を示す。黒シンボルは大きな超弾性率効果を示す試料で、X線回折結果は820 K 近傍から相互拡散による固溶が始まることを示しており、その温度域の活性化エンタルピーが高くなっている。ここで測定しているのは多層膜の膜面の面内方向の超弾性率効果と膜面に垂直方向の相互拡散の活性化エンタルピーであるが、これらのことは少なくとも、Ag/Pd 多層膜では超

弾性率効果の大部分は本質的な物性として発現していることを実証しており、またその場合には図3-4に示すように原子間ポテンシャル自体が大きくなっていることを示唆する。現時点では、このポテンシャル変化は多層化による電子系の変化に起因していると推定している。

これらのことから、超弾性率効果を示すAg/Pd多層膜は電気抵抗が低い一方で熱的安定性および力学的強度が格段に優れており、EMおよびSM耐性が特段に高いことが期待され、過酷な条件下の電子配線材料としての利用が考えられる。

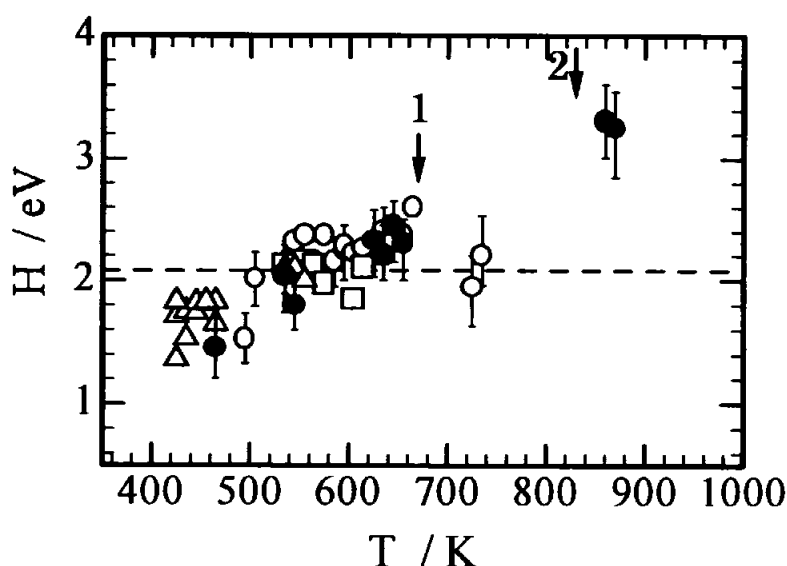


図3-3 Ag/Pd多層膜の焼鈍による緩和及び相互拡散の活性化エンタルピー

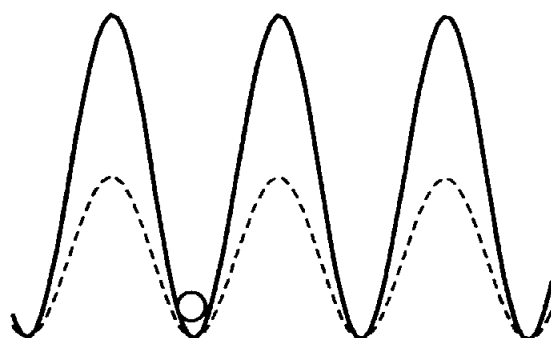
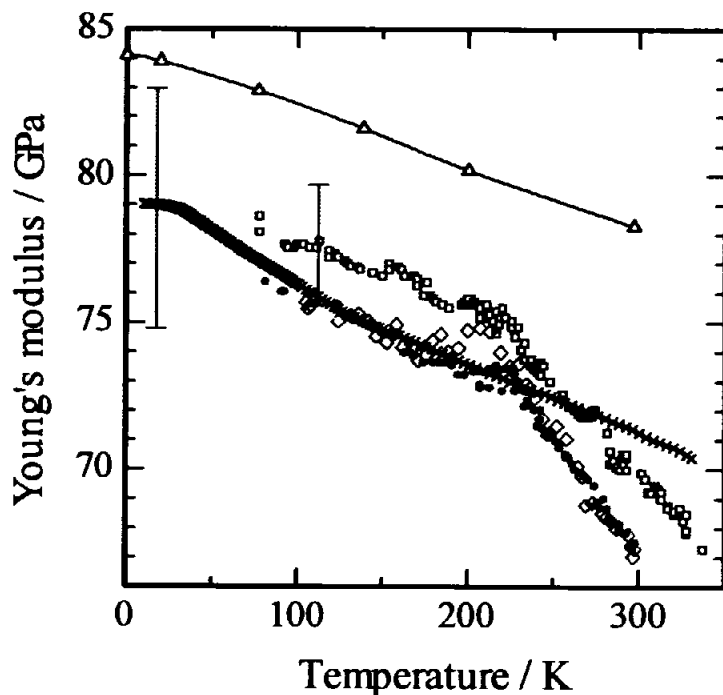


図3-4 原子間ポテンシャル模式図
 実線=超弾性率効果が大きいAg/Pd多層膜
 波線=超弾性率効果が小さいAg/Pd多層膜

§ 3-2 Au ナノ結晶

本研究で用いている Au ナノ結晶試料は、平均結晶粒径 20~60 nm、試料リボンの厚さ ~20 μm 、幅~0.8 mm、長さ 20 mm であり、アルキメデス法で測定した密度は $\pm 1\%$ でバルクの密度と合っている。図 3-5 は弾性率の温度依存性を示している。図中には、引張試験の測定結果と振動リード法での測定結果を併せて示している。振動リード法での測定誤差が引張試験法より大きいのは、微少試料では寸法測定精度がヤング率の評価精度を大きく左右するためであり、このことを考慮すると振動リード法での測定結果は引張試験法のそれと良い一致を示している。図 3-5 で 200 K 以下の低温域に注目すると、平均粒径が 26~60 nm の Au ナノ結晶試料のヤング率はバルクのヤング率の 92% 以上であり、Au ナノ結晶試料の間では平均粒径が小さくなるとヤング率が低くなる傾向を示している。現時点での予備的結果から推測した結晶粒界層の有効厚さは 2~3 nm でヤング率はバルクの 0.7~0.8 以上である。本結果を含めて、最近の高品質・高密度金属ナノ結晶試料での研究は、結晶粒界層のヤング率はバルクの値に近いことを報告しており、以前に報告された極めて低い値は、試料中のポアに起因している可能性が高い。図 3-5 で 200 K 以上の高温域に注目すると、ヤング率が温度と共に大きく低下しているのが分かる。これは擬弾性歪が出現しているためである。

図 3-5
金ナノ結晶のヤング率
引張試験
□: 60 nm
◇: 40 nm
●: 26 nm
振動リード法
×: 60 nm
△: バルクのヤング率



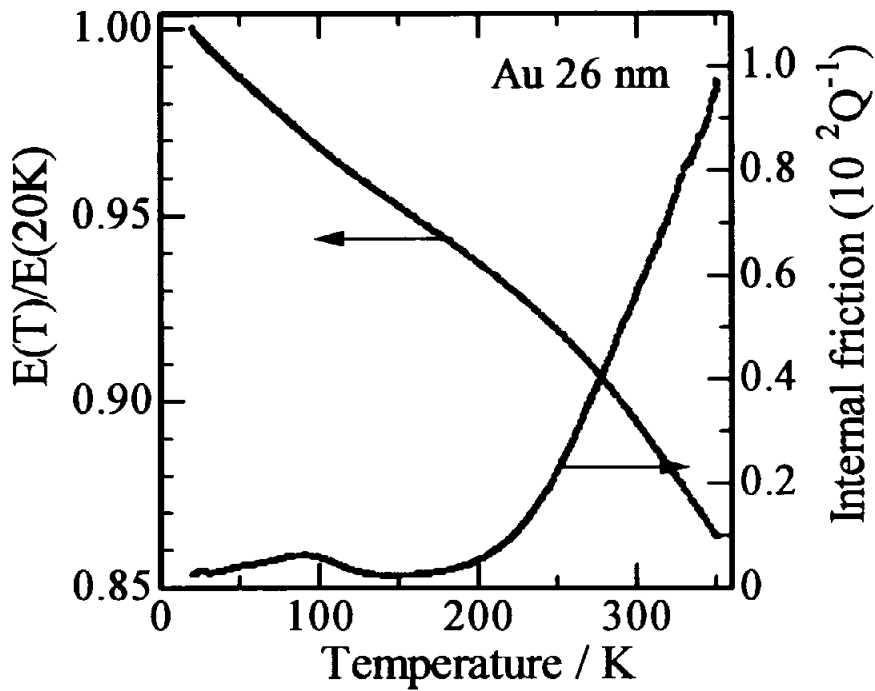


図 3-6 金ナノ結晶の擬弾性測定

図 3-6 は平均粒径 26 nm の金ナノ結晶の擬弾性測定例である。200 K 以上の高温域で内部摩擦が温度と共に大きく上昇しているのは前記の擬弾性歪の出現によるものであり、これまでの我々の研究から、fcc 金属ナノスケール多結晶材で共通して観測されることから結晶粒界に起因していると推定している。

図 3-7
金ナノ結晶の
ビッカース硬度試験

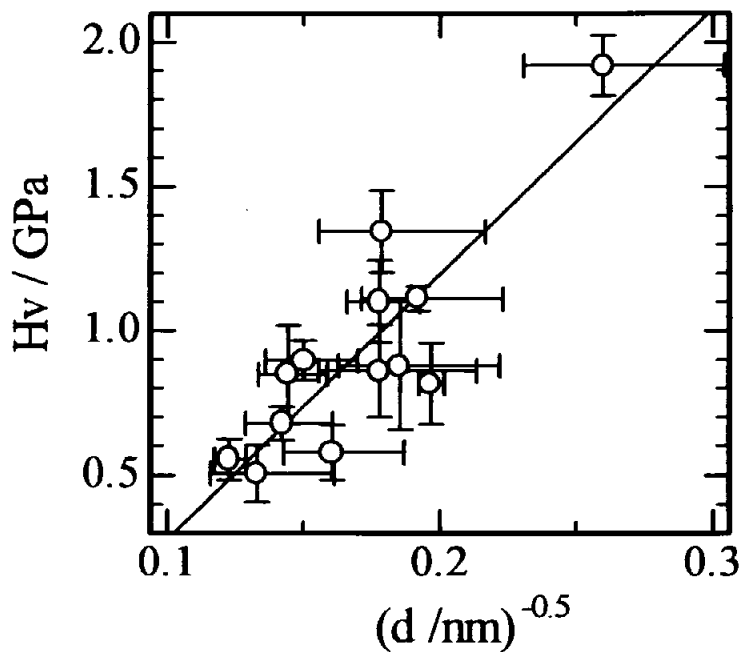
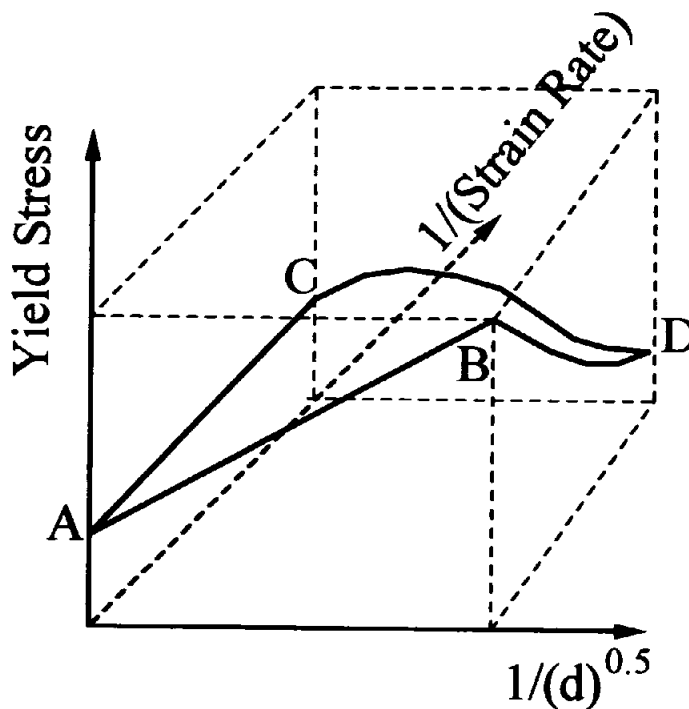


図3-7は金ナノ結晶の室温でのマイクロビッカース硬度試験例で、ここでは押し込み力 10 gf、押し込み時間 10s にしている。この結晶粒径域では、押し込み時間が短い、いわば変形速度が高い場合の試験結果は Hall-Petch 関係で説明できそうである。一方、図 3-5 及び 3-6 で見られる擬弾性歪が大きく出現する 200K 以上で変形速度を小さくしたクリープ試験をすると比較的低い応力で塑性変形が発現する。図 3-8 にこれらの塑性変形挙動を模式的に示した。

図 3-8
金ナノ結晶の
降伏応力の
模式図

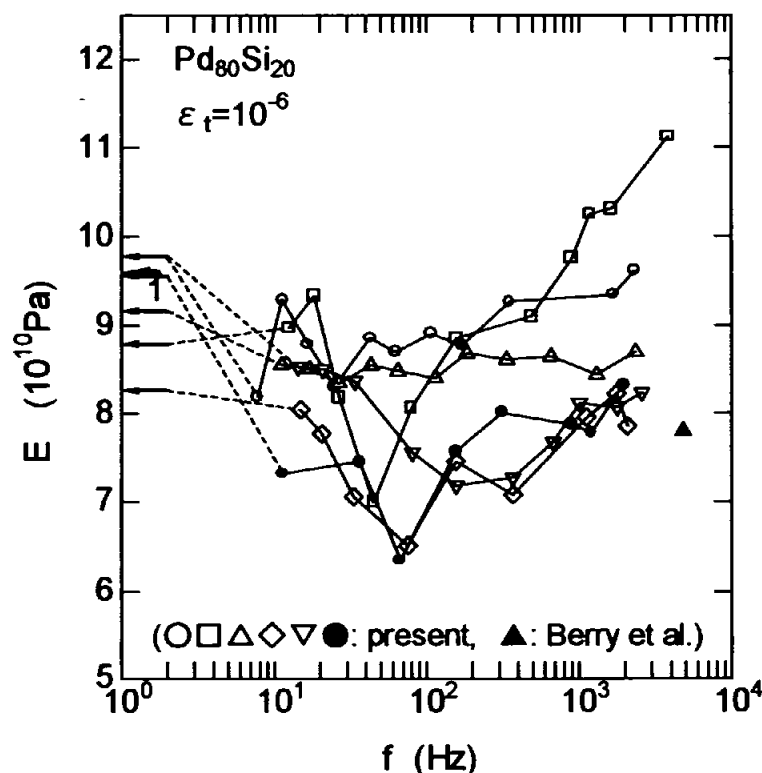


金ナノ結晶は歪速度が大きい場合には Hall-Petch 関係で表せるような大変高い降伏応力を示し、歪速度が小さい場合には粒界滑りによるクリープ変形が 200 K 以上で起きるが、その場合の降伏応力もバルク試料の通常の塑性変形における値よりも遙かに高い。以前のナノ結晶の力学特性に関する研究では結晶粒界の弾性率は極端に低いとする報告例が多いが、それらは試料中に存在するポアの効果を考慮して居ないことがそのような結論を導いた原因であると考えられる。本研究では、ポアが殆ど存在しない高密度ナノ結晶の結晶粒界の弾性率はバルクと比べて若干低いだけであり、かつナノ結晶の降伏応力は高いことが分かった。即ち、電子配線がナノスケールに至る場合、材料の観点からの要点は、単結晶化は望ましいが実現が困難であり、次善の策として高密度で一様な内部組織を持つ配線作りであると言えよう。

§ 3-3 非晶質合金

図3-9は、液体急冷法で作成した非晶質 (a-) $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ について歪振幅が 10^{-6} における振動リード法により、試料長さを変えて共振振動数を測定し、それからヤング率変化を測定した例である。縦軸左側に示してある太い矢印1は複数の試料について引張試験で得たヤング率の平均値であり、各測定での細い矢印はその試料での3点曲げ試験で測定したヤング率である。測定振動数を上げて行くと、ヤング率は低下し、 10^2 Hzの辺りで最小値を示した後ヤング率が上昇に転じる。弾性率が測定振動数により変化するのは擬弾性歪（遅れ歪）の量が変わるためである。一般に、歪振幅を一定にしたとき測定周波数が高くなると擬弾性歪成分は小さくなるので弾性率は高くなる。図2では 10^3 Hz 以上での弾性率の上昇がそれに対応している。一方、図2の 10^3 Hz 以下で見られる弾性率の低下は、歪振幅が一定で擬弾性歪成分が大きくなることを意味しており、そのように現象が期待できるのは試料内部で何らかの共鳴振動現象が起きている場合である。モデルとしては、非晶質合金中における密度揺らぎに起因して、相対的に密度が高い部分と低い部分があり、密度が低い部分は相対的に弾性率も低いと考えられるので、密度が高い部分が集団として動くことが出来、共鳴振動現象を起こしていると推測している。集団運動に関与する原子の数は後で述べる測定で得られる 10^5 個程度になっていると推定している。

図3-9
a- $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ の
ヤング率の測定
振動数依存性
(室温)



では 10^2 Hz 辺りで歪振幅を大きくするとどうなるか。その場合には大きな歪振幅での測定が必要であり、図 3-10 は a- $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ についての大振幅振動リード測定例（室温）である。共振振動数 f は \sqrt{E} に比例するので、図 3-10 の結果は 10^2 Hz 辺りで歪振幅を大きくするとヤング率が上昇した後飽和することを意味している。これは、非晶質構造中の密度の高い部分は集団として動くことが可能で共鳴振動現象を引き起こすが、歪が大きくなるとその周囲の相対的に密度が低い部分で可逆的なボンド切替の飽和が起き始めて弾性率が高くなり、やがて飽和するためであると考えている。また、この時の飽和したヤング率の値は結晶状態でのヤング率に近いと推定される。

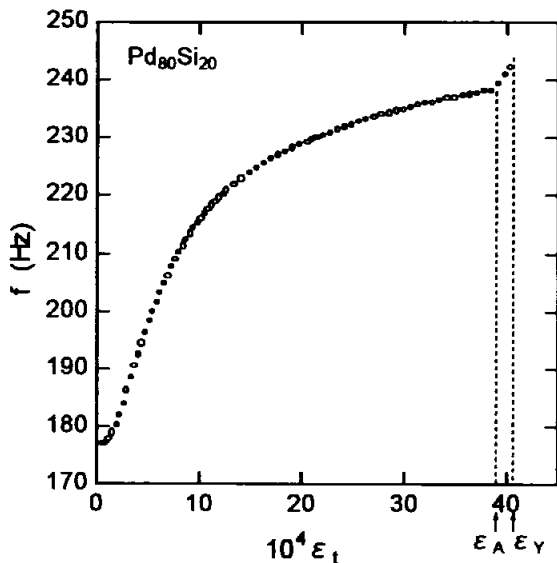


図 3-10
a- $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ の大振幅振動リード測定例（室温）。

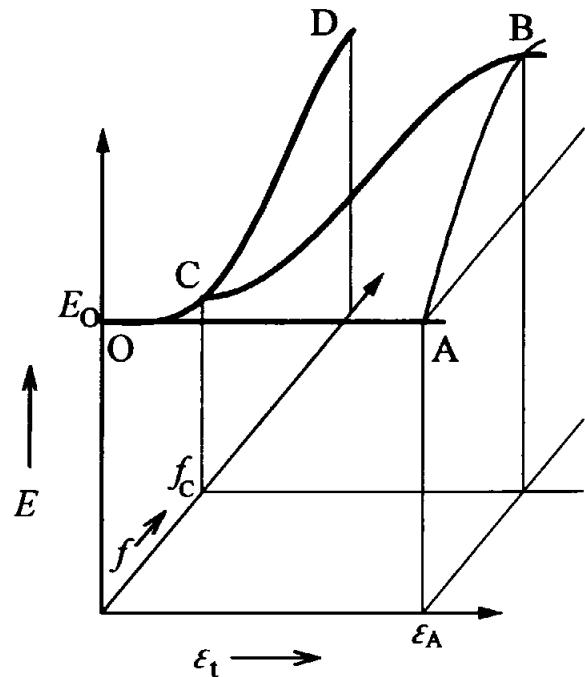


図 3-11
a- $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ についての、通電効果による正味の変化 Δff と歪振幅増大による f の変化を比較。

以上の結果から推定した非晶質合金の弾性特性の模式図を図 3-11 に示す。特異な点は、O 点から C 点での弾性率の低下と、C 点から B での弾性率の上昇であり、前者は原子の集団運動による共鳴振動現象、後者はその周辺部の変形容易構造での可逆的なボンド切替の飽和に起因していると考えられる。

これらの弾性特性とは別に、 10^7 A/m^2 (家庭用配線での電流密度程度) の電流を通じると非晶質合金の結晶化過程が促進されることが見出された。この現象は、 $10^5 \sim 10^6$ 個程度の原子の集団運動により電気泳動力が局部的に集中したためであると考えると説明可能であり、前記の特異な弾性特性と原因機構に共通する点がありそうである。もしそうであれば、図3-11に示したC点近傍で非晶質合金試料に通電すると弾性率が上昇すると予想される。図3-12は $a\text{-Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ での弾性特性に及ぼす通電効果測定例であり、実際に観測されることが分かった。通電による試料温度の上昇を小さくするため、この測定は減圧したHeガス中で行った。測定では、通電電流の関数として共振振動数 f の全変化および試料温度変化を調べる。予め調べておいた無通電時の共振振動数 f の温度変化から、通電時の試料温度変化による f の温度変化を評価し、通電して測定した f の全変化から温度変化分を差し引いて、通電効果による正味の变化 Δf を求めた。

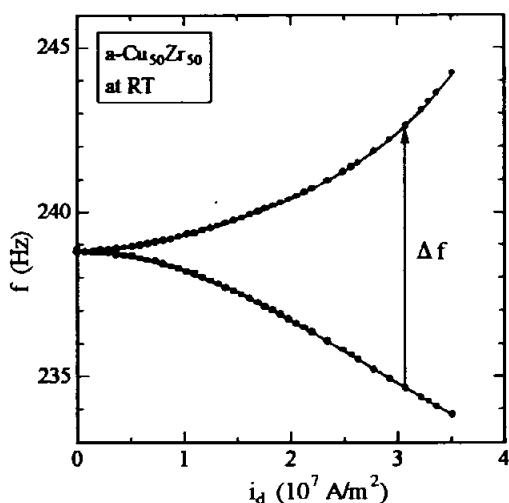


図3-12

$a\text{-Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ での弾性特性に及ぼす通電効果測定例。●通電下での測定。○試料温度上昇による共振振動数 f の変化を測定時の通電電流に対して示した。 Δf =通電効果による正味の变化。

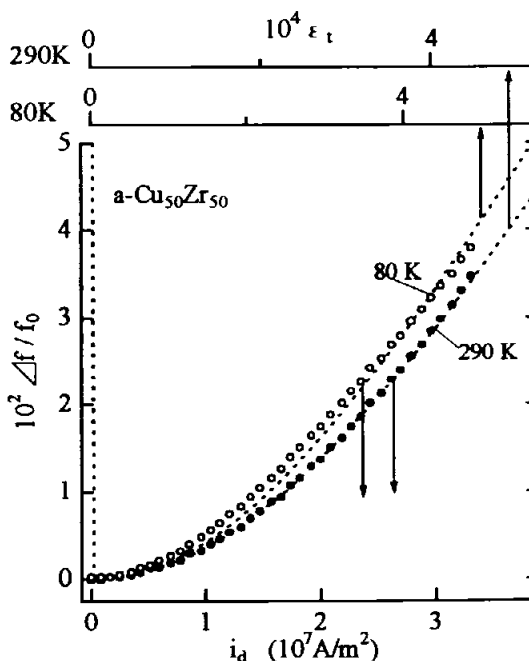


図3-13

$a\text{-Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ についての、通電効果による正味の变化 $\Delta f/f$ と歪振幅増大による f の変化を比較。

図3-13でシンボルは、通電効果による正味の变化 $\Delta f/f$ を通電時の電流密度 i_d に対して示したものである (以下、 $(\Delta f/f \text{ vs. } i_d)$)。図中では、無通電で、歪振幅を増大さ

せたことごとによる a-Cu₅₀Zr₅₀での f の変化 (図3-10参照、以下、 $(\Delta f/f \text{ vs. } \epsilon_i)$) を図3-13では破線で示してある。図3-13ではこれらと比較するため、 $(\Delta f/f \text{ vs. } \epsilon_i)$ の ϵ_i 軸のスケールを調節してあるが、 $(\Delta f/f \text{ vs. } i_d)$ と $(\Delta f/f \text{ vs. } \epsilon_i)$ は同じ関数形を持つことがわかる。これらのことは、これまで調べた全ての金属-金属系および金属-非金属系非晶質合金で共通しており、普遍的現象である。図3-13の結果は通電下で内部応力が発生していることを意味しており、 $(\Delta f/f \text{ vs. } i_d)$ と $(\Delta f/f \text{ vs. } \epsilon_i)$ の比較から $10^5 \sim 10^6$ 個程度の原子の集団運動に起因していると推定した。

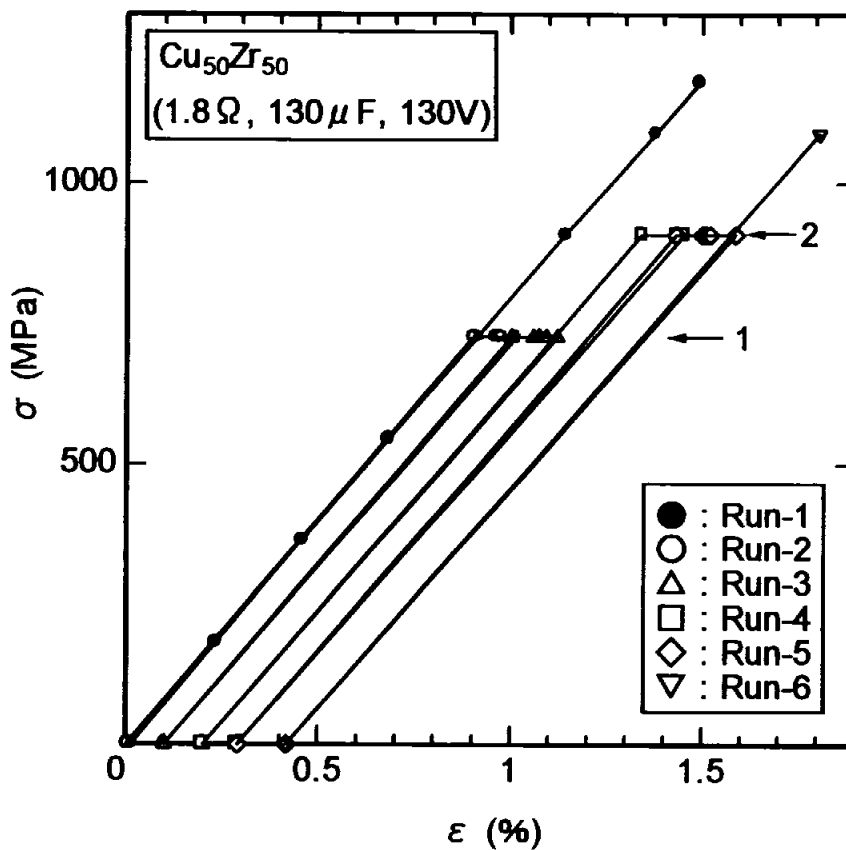


図3-14 a-Cu₅₀Zr₅₀ の、パルス通電による塑性変形発現測定例

これらの一連の現象は、原子の集団運動を強く励起すれば塑性変形に至ることを想像させる。そこでバネを用いて非晶質合金試料に弾性域の一定応力を加えておいて、コンデンサーの放電によりパルス通電を行った。このときのピーク電流密度は 10^9 A/m^2 である。図

3-14は a-Cu₅₀Zr₅₀ についての実験例で、塑性変形が発現するのは、コンデンサーの放電時定数で 10⁻³~10⁻⁴ s 程度で、振動数で言えば図 3-9 でヤング率が最小値を示す 10² Hz よりは少し高い時である。Run-1 はパルス通電なしで応力を上げ下げしたもので線形弾性である。Run-2 は応力を途中まで上げた時点で一定にして、矢印 1 の応力下でパルス通電を繰り返した。第 1 回目のパルス通電で塑性変形が発現し、その後多数回繰り返しても塑性変形量は殆ど増えない。2 回目以降のパルス通電で塑性変形が進展しないことは、ジュール加熱により温度が粘性変形温度域まで上昇したためではないことを示唆している。Run-2 の後応力を一旦下げてから再度応力を加えてパルス通電を繰り返したのが Run-3 である。Run-2 と較べて歪の一部が回復しているのは、パルス通電により塑性変形に加えて、回復する擬弾性歪も発現していることを意味する。パルス通電の効果は Run-2 の場合と似ていて、第 1 回目のパルス通電で塑性変形が発現し、その後のパルスの繰り返しの塑性変形量は少ない。この試料では Run-6 での第 1 回目のパルス通電時に破断し、それまでに発現した塑性変形は約 0.4 % である。この現象も金属-金属および金属-非金属非晶質合金で共通して観測される普遍的現象である。

非晶質合金で見出された一連の現象はその発現機構から、ナノ結晶の場合のように結晶子内部と結晶粒界層・界面層・表面層に属する原子割合が有意の大きさにあるナノスケール構造体に共通の現象である可能性が考えられる。本研究で見出された集団運動励起振動数域は 10²~10³ Hz で極めて低いが、原理的には関与する原子数の減少と共に集団運動励起振動数域は上がる筈であるから、デバイ振動数迄の間に複数の集団運動励起振動数域が存在することが考えられる。現在の電子配線の EM 耐性加速試験は主として直流を用いて行われているが、近将来のデバイスでの電流密度は 10¹⁰ A/m² を予定されており、使用周波数での EM 耐性加速試験が必要になると言えよう。

以下の頁は著作権者の許諾を得ていない
ため、公表できません。

p. 40 ~ p.

p. ~ p.

p. ~ p.

p. ~ p.

p. ~ p.