非晶質ゲルマニウム薄膜の内部応力, ヤング率

菊地 章**・馬場 茂***・金原 繁***

(昭和55年12月14日 受理)

Internal Stress and Young's Modulus of Vacuum Deposited Germanium Films

Akira KIKUCHI, Shigeru BABA and Akira KINBARA

(**Department of Electronic Engineering, Tokyo National Technical College)

(***)Department of Applied Physics, University of Tokyo)

(Received December 14, 1980)

1. ま え が き

真空蒸着法で室温基板上に作製されたゲルマニウム薄膜は非晶質であるといわれ、その構造^{1,2)}、電気的性質^{3,4)}、光学的性質^{5,6)}は多く報告されているが⁷⁾、力学的性質⁸⁾の研究はほとんどない。

ここでは、真空蒸着法により非晶質ゲルマニウム薄膜を作製し、内部応力とヤング率の膜厚依存性および焼鈍による変化を測定した結果を報告する。

2. 実験装置と測定方法

ゲルマニウム (Ge) の蒸着は油拡散ポンプを用いた排気系で排気された真空槽中で行われる。蒸着中の真空は約 7×10^{-4} [Pa] である。基板は最高 600°C まで加熱が可能である。温度測定はアルメル・クロメル熱電対で行なった。蒸着に用いた Ge の純度は 99.99 [%] でアルミナるつぼ中で加熱された。蒸着速度は約 23 Å/min、基板温度は室温である。Fig. 1 に内部応力、ヤング率測定装置の概略図、Fig. 2 に測定装置のブロックダイアグラムを示す。

基板 (ステンレス板: 幅 5 [mm], 長さ 40 [mm], 厚さ 50 [μm]) は片持ちばりとして保持され、これに面して 2 つの対向電極が設けられている。最初に蒸着膜の内部応力 σ によって生じる基板の曲り δ を b_1 電極-基板間の容量変化より測定し、Stoney の式⁹⁾

$$\sigma = \frac{Et^2}{3l^3d} \cdot \delta [\text{dyn/cm}^2]$$

σ : 内部応力 δ : 撓みの大きさ

E : 基板のヤング率 l : 基板の長さ

t : 基板の厚さ d : 蒸着膜の厚さ

に従って σ を決定した。

ヤング率の測定は振動リード法¹⁰⁻¹²⁾による。蒸着前に

Fig. 1 Film deposition and measuring apparatus

*昭和55年11月13日 第21回真空に関する連合講演会で講演(13p-5)

**東京工業高等専門学校電子工学科 (八王子市桐田町1220-2)

***東京大学工学部物理工学科 (東京都文京区本郷7-3-1)

Fig. 2 Block diagram of electronic circuit for internal stress and Young's modulus measurements system

b_2 電極に交流電圧を印加して基板を励振させ振動数をかえて、基板の振動の共振点を求め基板の固有周波数 f_0 を決定する。基板に非晶質ゲルマニウム (a-Ge) 膜を蒸着すると二重梁が形成され固有振動数の変化が生じる。 f_0 は $30 \sim 40$ [Hz] であり、厚さ 1000 [Å] の a-Ge 膜の蒸着による振動数の変化 Δf は約 0.1 [Hz] であるが、共振点は 10^{-3} [Hz] の精度で検知できる。振動数の変化 Δf を求めて、二重梁の上の薄膜のヤング率 E_f を下記のように決定する。即ちこの二重梁の一端を固定したときの他端の振動の共振周波数 $f^{8,12)}$ は、

$$f = \frac{\alpha_0^2}{2\pi l^2} \left(\frac{A}{\rho_s d_s + \rho_f d_f} \right)^{1/2}$$

$$A = \frac{1}{12} \left[d_s^3 E_s + d_f^3 E_f + \frac{3d_s d_f (d_s + d_f)^2 E_f E_s}{d_s E_s + d_f E_f} \right]$$

で与えられる。

$$f_0 = \frac{\alpha_0^2 d_s}{4 \sqrt{3} \pi l^2} \left(\frac{E_s}{\rho_s} \right)^{1/2}, \quad d_f \ll d_s, \quad \Delta f = f - f_0$$

とすると、

$$E_f = \frac{1}{3} \left(2 \frac{\Delta f}{f_0} \frac{d_s}{d_f} + \frac{\rho_f}{\rho_s} \right) E_s$$

f : 共振周波数 ρ : 密度

f_0 : 基板の共振周波数 α_0 : 1.8751

d : 厚さ l : 基板の長さ

E : ヤング率 (添字, f : 薄膜, s : 基板を示す.)

の形に変形できる。膜厚と共振周波数を測定して、薄膜のヤング率 E_f [dyn/cm²] の膜厚変化を求めることができる。

3. 実験結果

3.1 内部応力

真空蒸着法で作られた a-Ge 薄膜に生じる内部応力 σ と全応力 ($\sigma \cdot d$) の膜厚依存性を Fig. 3 に示す。内部応力は引張り応力で、Au, Ag 等の金属薄膜より $1 \sim 2$ ケタ小

Fig. 3 Internal and total stress vs thickness of a-Ge films

さい値を示している。膜厚の小さい所で応力の発生が観測される点特徴的である。膜厚の増加にともない、すこし減少傾向が観測されるが、ほぼ一定値 ($3 \sim 7 \times 10^7$ [dyn/cm²]) を示している。

次に、室温基板上に Ge を 346 Å および 2530 Å の厚さだけ蒸着した後、 2.5 [°C/min] の速さで 540°C まで試料の温度を上げる。パイメタル効果の補正を行なった後の $10 \sim 50$ [°C] 間隔で求めた内部応力 (正方向に引張り応力、負方向に圧縮応力をとる) の焼鈍変化を Fig. 4, Fig. 5 に示す。

蒸着直後の内部応力は、両膜厚とも引張り応力であるが、温度上昇にともないほぼ直線的に負方向に変化し、 $50 \sim 100$ [°C] 附近から圧縮応力に変る。 300°C 附近から変化が急になるがこれは薄膜の結晶化に関係していると思われる。結晶化が完了したと思われる $400 \sim 500$ [°C]

Fig. 4 Internal stress vs annealing temperature of a-Ge film (346Å)

からはほぼ一定値を示している。

3.2 ヤング率

ヤング率の膜厚依存性を Fig. 6 に示す。膜厚の増加と共にヤング率も増加し、多結晶値 ($12.8 \sim 13.3 \times 10^{11}$ [dyn/cm²])¹³⁾ に近づく傾向を示している。また、先に内部応力測定を行なった膜厚 346Å と 2530Å の 2 つの膜について、応力測定とともに、共振周波数を測定してヤング率を求めた。膜が厚い方が多結晶値に近い。Fig. 7 にヤング率の温度変化を示す。かなりの温度依存性が観測されるが、この変化は焼鈍による可能性がある。温度の上昇にともない多結晶値に近づく傾向が観察された。結晶化温度 ($\sim 500^\circ\text{C}$) と思われる点から上の温度領域では、両膜厚とも一定値を示している。

3.3 熱膨張係数

温度変化の範囲が狭いときは基板の曲がり δ の温度変化は可逆的で且つリニアである。この直線の傾きより計算で求めた熱膨張係数の値は 6.2×10^{-6} [deg⁻¹] である。これはバルク結晶の値 6×10^{-6} [deg⁻¹] とほぼ同じ値になっている。

4. 考 察

多くの金属膜に引張り応力が発生すること、Cu, Al 等ある種の金属膜には一定条件下で圧縮応力が発生することはよく知られている。しかし、非晶質膜についての報告は極めて少ない¹⁰⁾。a-Ge の内部応力値は金属より 1 ~ 2 ケタ小さいにしても、引張り応力が残留することは非晶質膜の形成においても熱収縮の過程が存在すること示唆している。内部応力が温度上昇にともない負の方向直線的に変化して圧縮応力になり、300°C からその値が急に増加するのは非晶質物質の結晶化にともない体積膨張によるものと思われる。

金属蒸着膜のヤング率はバルクに近い値を示すことが

Fig. 5 Internal stress vs annealing temperature of a-Ge film (2530Å)

Fig. 6 Young's modulus vs thickness of a-Ge films

Fig. 7 Young's modulus vs annealing temperature of a-Ge films

報告されている^{8,12)}。非晶質薄膜についての報告は無く、液体急冷法^{14,15)}による非晶質合金についての報告によると、弾性常数は金属結晶にくらべると、小さい値を示している^{16,17)}。

ここで得られた非晶質薄膜においても as-deposited の状態ではヤング率の極端な減少が観測された。ヤング率と構造の関係が明らかでないので、はっきりした説明はできないが、非晶質構造自体および膜内に多数存在するといわれている microvoid が関係しているものと思われる。

5. ま と め

真空蒸着法で作られた非晶質ゲルマニウム薄膜の内部応力は引張り応力を示した。応力値は約 7×10^7 [dyn/cm²]で、多くの金属膜より1~2ケタ小さい値である。応力は膜厚の極めて小さい所から現われているのが特徴的である。温度を高くすると圧縮応力になり、膜の結晶化がおわるとほぼ 10^8 [dyn/cm²]の圧縮応力を示した。ヤング率は、膜厚の小さい所ではバルク値より小さく膜厚の増加および温度上昇にともないバルク値に近づくことが見出された。なお、熱膨張係数はバルク値と同じ結果が得られた。

〔文 献〕

- 1) R. J. Temkin, W. Paul, and G. A. N. Connel: Adv. in Phys. **22** (1973) 581
- 2) Waseda: The Structure of Non-Crys. Mate, Liquids and Amorphous Solids, McGraw-Hill, Now York (1980)
- 3) S. Koc, M. Závětová and J. Zemek; Thin Solid Films **10** (1972) 165
- 4) M. L. Knotek and T. M. Donovan; Phys. Rev. Letter. **30** (1973) 652
- 5) T. M. Donovan and E. J. Ashly; Phys. Letter. **32A** (1970) 85
- 6) M. Hirose, M. Hayama and Y. Osaka; Japan. J. Appl. Phys. **13** (1974) 1399
- 7) 米沢富美子: 応用物理**47** (1978) 39
- 8) 金原, 藤原: 薄膜, 裳華房 (昭和54) 105
- 9) G. G. Stoney; Proc. Roy. Soc., **A82** (1908) 172
- 10) H. Horikoshi and N. Tamura; Japan. J. Appl. Phys **2** (1963) 328
- 11) K. Uozumi; Japan. J. Appl. Phys. **7** (1968) 1012
- 12) K. Uoeumi, H. Honda and A. Kinbara; Thin Solid Films **37** (1976) L49
- 13) ゲ・ヴェ・サムノフ: データブック元素の物理的性質, 日ソ通信社 p 401.
- 14) Pond. R., Jr. and Maddin, R.; Trans. Met. AIME, **245** (1969) 2475
- 15) Chen, H. S. and Miller, C. E.; Rev. Sci, Instrum., **41** (1970) 1237
- 16) M. Naka, T. Masumoto, S. Tomizawa, T. Watanabe; Rapidly Quenched Metals, (1976) 273
- 17) 増本健: 応用物理**47** (1973) 862