Mo, W 混入多層 Au 膜の引張り破壊*

保 坂 哲 也**

(受付1991年12月2日, 掲載決定1992年2月8日)

Tensile Fracture in a Multi-layer Au Film Mixed with Mo and W

Tetsuya HOSAKA

(Institute of Science and Technology, Kanto Gakuin University, 4834 Kanazawa-ku, Yokohama 236)

(Received December 2, 1991, Accepted February 8, 1992)

1. はじめに

前回は, 抵抗加熱法により Au を約 1×10^{-2} Torr の圧力で蒸着 (以下低真空蒸着とよぶ) し, 蒸発源の W 線バスケット, Mo 線バスケットから W 酸化物と Mo 酸化物を膜中に混入させて得た 3 層 Au 膜 (膜厚 3900 Å) が, 単層膜¹⁾, 2 層膜^{2,3)} と比べて高い引張り破壊歪になることを報告⁴⁾した。また破壊観察では, 多層膜の膜厚を $1 \mu\text{m}$ 程度に増加させた場合でも膜強度の低下が起こらないものと考えられた。

そこで本研究では, 低真空蒸着により約 1000 Å の Au + WO₃ 層と Au + MoO₂ 層から成る 5 層, 9 層の多層膜にして, 走査電顕内で引張り破壊を起こした。膜破壊観察した結果, 多層 Au 膜は室温膜および熱処理膜で WO₃, MoO₂ の不純物効果により各層の微結晶粒界に微小空隙を形成し, 各温度で 3.6%~8.5% の高い破壊歪値になることがわかった。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

試料は, 油回転ポンプでベルジャー内を約 1×10^{-2} Torr に排気後, 純度 99.99% の Au を W 線, Mo 線バスケットの各蒸発源を使用して, 抵抗加熱法により石英ガラス基板 (8×8×2 mm 厚) 上に低真空蒸着し, 5 層 Au 膜 (膜厚 0.8 μm), 9 層 (膜厚 1 μm) の多層 Au 薄膜

を得た (Fig. 1)。試料(a)(b)の多層 Au 膜には, 蒸発源から不純物の W 酸化物を 1, 3, 5, 7, 9 層中に, そして Mo 酸化物を 2, 4, 6, 8 層中に混入させた。その後試料は, 5×10^{-5} Torr 程度のベルジャー内のアルミナるつぼの加熱炉により, 300°C, 500°C, 600°C の各温度で 10 分間熱処理された。

2.2 観察法

Fig. 2 は, 多層 Au 膜の引張り試料を示したものである。観察試料は, Al 板 (板厚 1 mm) の中央に直径 1

Fig. 1 Multi-layer Au film specimens deposited by low vacuum (about 1×10^{-2} Torr) evaporation on quartz glass substrate.

* 平成3年10月30日第32回真空に関する連合講演会において講演 (30Bp-11)

** 関東学院大学工学総合研究所 (神奈川県横浜市金沢区六浦町4834)

Fig. 2 Tensile specimens of the multi-layer Au film.

mm の穴を開け、幅0.8 mm、深さ0.5 mm の溝加工した部分にフッ酸水溶液中で石英ガラス基板から剝離した多層 Au 膜の膜端部をアロンアルファ+ドータイトで接着し、走査電顕内の歯車伝達式引張り装置に取り付けた(a)。また、膜破壊は手動により歪を一定速度 $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ で増加させながら起こし、上層膜側(a)から約100倍の走査像観察で検出した。引張り破壊歪は、溝加工した部分の多層膜を走査像撮影し、伸びをノギスで測定して調べた。さらに上層膜の破壊部を下層膜側から検討するために、穴部で走査像観察した(b)。その後、多層膜を Al 板から剝離して透過電顕観察し、電子回折により W 酸化物と Mo 酸化物の状態を調べた。

3. 実験結果および考察

3.1 引張り破壊歪と結晶粒径

Fig. 3 は、低真空蒸着して得た多層 Au 膜の熱処理温度に対する、引張り破壊歪と結晶粒子径の関係を示したものである。5 層および 9 層 Au 膜の破壊歪は、各温度で多少ばらつき3.6%~8.5%の範囲になり、前報⁴⁾で示した 3 層の場合と同様の高い値を示すことがわかった(a)。また結晶粒径は、室温で0.01~0.09 μm であるが熱処理温度の上昇に従って増加傾向を示し、600°C で0.16~0.20 μm と大きくなった(b)。このことから、5 層、9 層 Au 膜が各温度で高い破壊歪を示したのは、約0.20 μm 以下の微細結晶粒子の膜構造を形成したためと考えられた。

3.2 膜破壊観察と不純物分析

低真空蒸着した 5 層、9 層 Au 膜中の不純物元素濃度

Fig. 3 Tensile fracture strain and crystal grain size of multi-layer Au film specimen vs. annealing temperature.

Fig. 4 Scanning electron micrographic observations of the tensile fracture of five-layer Au films (film thickness 0.8 μm) mixed with W oxide and Mo oxide by low vacuum evaporation. (a) Tensile fracture of the film after annealing at 300°C (lower-layer film side). (b) Tensile fracture of the film after annealing at 500°C (lower-layer film side).

は、多層膜を STEM 用の試料台にのせ、波長分散形微小部 X 線分析装置で調べた結果、0, 10.4~12.2%, Mo, 2.5~3.6%, W, 2.3~2.8%, Au, 81.4~84.8%であった。次に、多層 Au 膜の引張り破壊観察結果を Fig. 4, 5 に示した。Fig. 4(a)は、300°C で熱処理した 5 層 Au 膜の膜破壊を下層膜側から走査像観察したものである。走査像から、膜破壊は微細結晶粒界に形成した微小空隙を連結して伝播したことが解る。Fig. 4(b)はさらに高温で熱処理した500°C膜の場合である。Fig. 4(a)の300°C膜で観察された微小空隙は、合体して大きくなり、約0.5 μm の hole を形成した。破壊はこの hole を伝播した。また破壊伝播部を見ると、第 2 層膜は微粒子と微小空隙(矢印)の膜構造を維持していることがわかった。したがって、Fig. 3 の引張り破壊歪値が各温度でばらついたのは、熱処理による凝集作用で各層の微小空隙が合体成長した hole 部の影響と考えられる。次に、Fig. 5 は 9

Fig. 5 (a) (b) Scanning electron micrographic observations of the tensile fracture of nine-layer Au films (film thickness $1\text{ }\mu\text{m}$) mixed with W oxide and Mo oxide by low vacuum evaporation. (a) Tensile fracture of the film as deposited (upper-layer film side). (b) Tensile fracture of the film after annealing at 600°C (lower-layer film side). (c) Transmission electron diffraction pattern of the tensile fracture of nine-layer Au film after annealing at 600°C .

層 Au 膜の場合を示した。Fig. 5(a)は、熱処理を行わない室温膜の引張り破壊を9層の上層膜側から観察したものである。破壊先端付近の走査像から、9層膜は引張り歪で微細粒子の粒界に細長い溝状の channel 部 (矢印) を形成しながら連続破壊した。破壊断面の状態は、数百 Å の微粒子が観察され粒界破壊したことを明らかに示していた。またこのことから、Fig. 4(b)の膜破壊端部で各層の剝離が観察されたのは、熱処理による粒径の増加と hole 部の形成の結果と考える。Fig. 5(b)は、さらに高温の 600°C で熱処理した9層 Au 膜の破壊状態、および膜中の不純物元素を線分析により調べた結果である。膜破壊は、微小空隙が顕著に合体した約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の hole 間で伝播した。一方、線分析では低真空蒸着で蒸発源から膜中に混入させた不純物の W および Mo がほぼ均一な波形で得られたが、Au の場合には凝集作用の影響で大きく変化した。Fig. 5(c)は、Fig. 5(b)の 500°C 膜をベンゼンで Al 板から剝離して銅メッシュにのせ、透過電顕で破壊端部を回折した結果である。電子回折像から、Au 膜中には正方晶の WO_3 と単斜晶の MoO_2 の回折環が認められた。以上の観察結果から、膜厚を $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度にした5層膜、9層膜の多層 Au 膜は、各層中の WO_3 、 MoO_2 の不純物の効果で、すでに報告した2層、3層の低真空蒸着 Au 膜の場合と同様の高い引張り破壊歪を示すことがわかった。

4. ま と め

低真空 (約 1×10^{-2} Torr) 蒸着により膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の多層 Au 膜を得て、走査電顕内で引張り破壊観察した結果、以下のことが明らかになった。

1) 引張り破壊は、Al 板中央に細長い溝と穴加工した部分に多層 Au 膜を接着させて起こし、破壊先端部付近を上層膜側および下層膜側から走査像観察した。

2) 多層 Au 膜は、蒸発源から各層中に混入させた WO_3 、 MoO_2 の不純物により、微細結晶粒子の粒界に形成した微小空隙および $0.5 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の hole 間で膜破壊を起こした。

3) 5層、9層の多層 Au 膜は、室温膜と 300°C 、 500°C 、 600°C の各熱処理膜で $3.6\% \sim 8.5\%$ の高い引張り破壊歪値を示した。

今後は、低真空蒸着により得た多層 Au 薄膜の引張り破壊歪をさらに増加させるため、蒸発源から膜中に混入させる不純物について検討する予定である。

【文 献】

- 1) 保坂哲也：真空31 (1988) 687.
- 2) 保坂哲也：真空33 (1990) 207.
- 3) T. Hosaka: Appl. Surf. Sci. 48/49 (1991) 502.
- 4) 保坂哲也：真空34 (1991) 325.