

ゾルーゲル法により作製されるセラミック薄膜・ ガラス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

関西大学 化学生命工学部 幸塚広光

Fundamental Studies on the Relaxation of the Residual In-Plane Stress of Ceramic and
Glass Thin Films Prepared by Sol-Gel Method

Hiromitsu Kozuka

Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University

ゾルーゲル法により Si(100) ウェハ上に種々の酸化物前駆体ゲル膜を作製し、600 – 1000°C で焼成した。得られた酸化物焼成薄膜を室温乾燥雰囲気中、湿潤雰囲気中、水中に静置し、面内残留応力の時間変化を調べた。ただし、応力は基板のソリを測定する方法により求めた。1000°C で焼成したアナターズ膜、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。一方、1000°C で焼成したシリカ膜は圧縮残留応力を有し、これは室温で時間とともに変化せず一定であった。また、800°C で焼成したセリア膜の減少した引張残留応力は、300°C で加熱すると回復し、その後室温で時間とともに減少し、再び 300°C で加熱すると回復した。SiO₂ 膜、CeO₂ 膜で観察されたこれらのことから、引張残留応力の減少は、構造緩和にもとづく応力緩和ではないといえる。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応力が時間とともに減少することがわかった。このことから、気体分子の吸着によって膜が膨張して圧縮ひずみをもたらし、引張応力の減少を招いたものと考えられる。なお、1000°C で焼成したイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 膜の面内引張残留応力は室温では時間とともに変化せず、一定の値を保ったが、この原因については今後の検討が必要である。

Crystalline or glass oxide thin films ca 50 – 210 nm in thickness and ca 5 – 17% in porosity were prepared on Si(100) wafers by sol-gel method, and were left standing at room temperature in dry and humid atmospheres and in water. The in-plane residual stress was measured on the films as a function of time during storing at room temperature, where the stress was obtained by measuring the radius of curvature of the substrate surface. The anatase, silica and ceria films fired at 1000, 600 and 800°C, respectively, had tensile in-plane stress, which decreased with time, finally becoming constant, at room temperature. The rate and the extent of stress reduction was larger in the order, "in water" > "in humid atmosphere" > "in dry atmosphere". The silica films fired at 1000°C, on the other hand, had compressive in-plane stress, which was stable, not decreasing with time, at room

temperature. After showing a decrease in tensile stress in humid atmosphere, the ceria film showed an increase in stress when heated at 300°C, followed by a decrease with time at room temperature when stored again in humid atmosphere. The stability of compressive stress and the reversibility of tensile stress excluded the structural relaxation as the cause of the tensile stress reduction at room temperature. The ceria films showed a decrease in tensile stress even when stored in acetone and *n*-heptane vapors. This suggests that the adsorption of vapor molecules and the resulting volume expansion of the films may be the origin of the decrease in tensile stress. Ytria stabilized zirconia films fired at 1000°C also had tensile stress, but the stress was constant with time at room temperature. Its reason is unknown, and further studies should be made.

1. はじめに

基材表面に作製された薄膜中の面内残留応力は薄膜の物性に影響を及ぼす^[1,2]。また、薄膜が基材の片面に作製される場合、面内残留応力は基材のソリを伴う。したがって、残留応力は、デバイスとしての薄膜の特性の制御、デバイスの形状・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ものである。

筆者らのグループではこれまで、基板のソリから酸化物薄膜の面内応力を求める方法に基づき、ゾル-ゲル法によって作製される酸化物薄膜の残留応力がどのようにして生成するかを明らかにしてきた^[3-5]。残留応力は、昇温過程でゲル膜が収縮することにより発生する面内引張応力、高温での構造緩和による応力の減少、主として冷却過程で発生する熱応力の結果として生じる。したがって、薄膜の面内残留応力は単に焼成膜と基板の熱膨張係数差によって決まるのではなく、焼成温度によって変化する。例えば Si (100) 基板上に作製される SiO₂ 膜の場合、面内残留応力が焼成温度によって引張応力にも圧縮応力にもなる^[5]。

これらの実験を行う過程で、筆者らは、焼成膜を室温で静置しておくこと、引張残留応力が時間とともに減少することに気付いた。この減少は、我々に以下の問いを投げかける。応力の減少は、室温での構造緩和によるものであるか。果たして、室温でセラミック薄膜やガラス薄膜中で、転移の移動、粘性流動、原子の拡散による構造緩和が起こりうるか。これらの疑問に答えることは、応力減少機構を明らかにするという学術的観点から重要である。また、薄膜デバイスの形状・寸法安定性を確保するという実用的観点からも重要である。そこで本研究では、室温での応力の減少の原因を明らかにするために、ゾル-ゲル法により TiO₂ 膜、SiO₂ 膜、YSZ 膜、CeO₂ 膜を作製し、乾燥・湿潤雰囲気中、水中に種々の時間静置し、室温での応力の時間変化を調べた。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

モル比 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1 : 0.2 : 20$ なる溶液を、チタニア薄膜の前駆溶液とし、モル比 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 8 : 0.01 : 4$ なる溶液を、シリカ薄膜の前駆溶液とした。また、モル比 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 : \text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3 : \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} = 0.2 : 0.8 : 1.515 : 0.2 : 20$ なる溶液を YSZ 薄膜の前駆溶液とし、モル比 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} : \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 2 : 50$ なる溶液をセリ

ア薄膜の前駆溶液とした。

いずれの溶液も均一で透明であった。Si (100)ウエハ(厚さ 0.51-0.53mm、直径 100)を基板とするスピコートにより、前駆体ゲル膜を作製した。ただし、基板回転速度はチタニア薄膜については 2000rpm、シリカ薄膜については 5000rpm、YSZ 薄膜については 1000rpm、セリア薄膜については 5000 または 8000rpm とした。前駆体ゲル膜を 600 - 1000℃の電気炉に投入して 10min 保持し、大気中に取り出して冷却した。いくつかのセリア薄膜については、スピコートと 300 または 500℃で 10min の仮焼を 5 回繰り返した後、800℃で 20min 焼成した。

焼成した薄膜を、乾燥空气中、湿潤空气中、または水中に種々の時間静置した。いずれの場合にも試料はポリプロピレン容器(208cm × 157cm × 80cm)中で静置し、乾燥剤シリカゲルを入れておくことにより湿度 25% 以下の乾燥雰囲気を作り、一方、水で濡らしたペーパータオルを入れておくことにより、湿度を 80% 以上に保った。試料を水中に静置した場合には、エアロダスターで水を除去した後、測定に供した。いくつかの薄膜については、乾燥窒素、アセトン蒸気、n-ヘプタン蒸気中に静置した。

2.2 観察と測定

薄膜の面内残留応力は、薄膜応力測定装置(東朋テクノロジー、FLX-2320-S)によって測定した。この装置では、透明な薄膜を通して Si (100)ウエハ表面をレーザ光で走査することにより、ウエハのソリを測定する。薄膜の残留応力 σ は、薄膜を載せる前のウエハの曲率半径と、薄膜のある状態でのウエハの曲率半径の差 ΔR と、以下の Stoney の式により関係づけられる^[6,7]。

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\nu_s)\Delta R t_f} \quad (1)$$

ここで $E_s/(1-\nu_s)$ は Si (100) の 2 軸弾性係数 (1.805×10^{11} Pa)^[8], t_s はウエハの厚さ、 t_f は膜厚であり、 ΔR は次式により定義される。

$$\frac{1}{\Delta R} = \frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_s} \quad (2)$$

ここで R_s と R_f はそれぞれ、ベアウエハ、薄膜の乗った状態でのウエハの曲率半径である。式(1)に必要な膜厚は、屈折率とともに、分光エリプソメータ(J. A. Woollam Company、M-2000V-Kk)により測定した。また、Lorentz-Lorenz 式^[9]を用いて屈折率から薄膜の気孔率を算出した。ただし、算出にあたっては、屈折率の文献値を用いた(TiO_2 (アナターズ) 2.56^[10]、YSZ 2.16^[11]、 CeO_2 2.47^[12]、シリカガラス 1.457^[13])。

3. 結果と考察

3.1 室温での面内残留応力の安定性と不安定性

本研究で応力測定の対象とした焼成膜の膜厚、屈折率、屈折率から計算した気孔率を表 1 に示す。表 1 には、後に示す XRD パターンから読み取った結晶相も示してある。表 1 に示すように、応力測定の対象とした膜の厚さは 49~213nm の範囲にあり、また、気孔率は 0.2~17.3% の範囲にある。

Table 1 Crystalline phase, thickness, refractive index and porosity of the films.

| Film | Firing temperature/ $^{\circ}\text{C}$ | Crystalline phase | Thickness /nm | Refractive index* | Porosity (%) | Figures |
|------------------|--|--------------------|---------------|-------------------|--------------|---------|
| TiO ₂ | 1000 | Anatase | 79 ± 3 | 2.384 ± 0.012 | 6.1 ± 0.5 | Fig. 1 |
| SiO ₂ | 600 | Amorphous | 192 ± 8 | 1.432 ± 0.000 | 4.7 ± 0.1 | Fig. 2 |
| | 1000 | Amorphous | 146 ± 15 | 1.457 ± 0.001 | 0.0 ± 0.2 | Fig. 5 |
| YSZ | 1000 | Fluorite structure | 143 ± 3 | 1.952 ± 0.004 | 12.3 ± 0.3 | Fig. 3 |
| CeO ₂ | 800 | Fluorite structure | 49 ± 3 | 2.069 ± 0.110 | 17.3 ± 5.6 | Fig. 4 |
| | 800** | Fluorite structure | 182 ± 3 | 2.212 ± 0.024 | 10.3 ± 1.1 | Fig. 6 |
| | 800*** | Fluorite structure | 212 ± 8 | 2.200 ± 0.009 | 11.0 ± 0.4 | Fig. 7 |

*: The values are at a wavelength of 632.8 nm except that for anatase, which is at 589.3nm.

** : Five time coating with calcination at 300 $^{\circ}\text{C}$

***: Five time coating with calcination at 500 $^{\circ}\text{C}$

図 1 a に示す X 線回折パターンに見られるように、1000 $^{\circ}\text{C}$ で焼成したチタニア膜はアナタース単一相であった。この膜は約 700 MPa の面内残留引張応力を有していたが、図 1 b に示すように、室温で静置する過程で応力が時間とともに減

少し、やがてほぼ一定となった。また、乾燥雰囲気中で静置した場合よりも、湿潤雰囲気中で静置した方が、さらには、水中で静置した方が、応力減少速度と応力減少率が大きかった。このような応力の減少は、静置過程での亀裂の発生や粒子間隙の拡大を疑わせるが、湿潤雰囲気中での静置前と静置後に観察した SEM 像(それぞれ図 1 c, d)に見られるように、静置過程での亀裂発生や粒子間隙の拡大は、FE-SEM のスケールでも見られなかった。

600 $^{\circ}\text{C}$ で焼成したシリカ膜は、図 2 a に示す X 線回折パターンに見られるように、非晶質であった。この膜は約 200 MPa の面内残留引張応力を有していた。約 50 日間室温で静置する過程での応力の時間変化を図 2 b に、また、最初の 2 日間での応力の時間変化を図 2 c に示す。これらの図に見られるよ

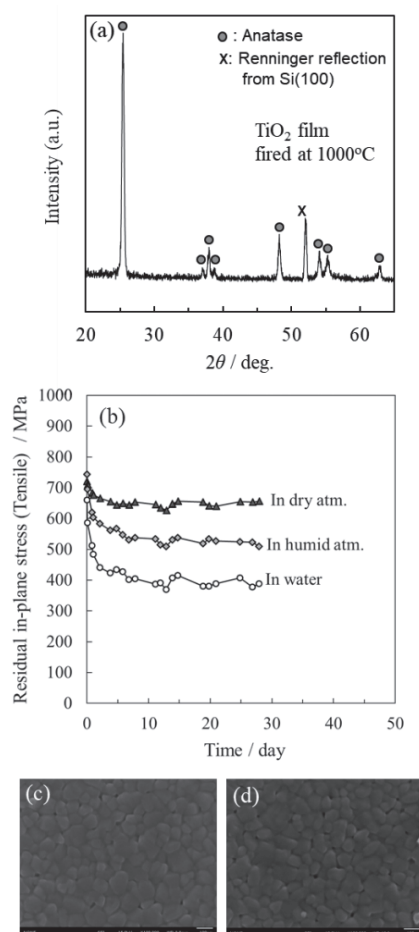


Fig.1 (a) XRD pattern, (b) stress-time curves, and SEM Pictures of the surface obtained (c) before and (d) after storing in the humid atmosphere for the titania thin films fired at 1000 $^{\circ}\text{C}$. The films were stored in dry and humid atmospheres and in water at room temperature for obtaining the stress-time curves.

うに、応力は室温で時間とともに減少し、やがてはほぼ一定となった。また、チタニア膜同様、応力減少速度と応力減少率は、乾燥雰囲気中<湿潤雰囲気中<水中の順に大きくなる傾向が見られた。湿潤雰囲気中で静置する前後で観察したSEM像を図2d, eにそれぞれ示すが、チタニア膜同様、静置前後での亀裂発生や粒子間隙の拡大は見られなかった。

ところで、図2bに示す応力-時間曲線には、3つの環境下で静置した試料に共通した凹凸が見られる：例えば、静置時間22日あたりに凸部、26日あたりに凹部、34日あたりに凸部が見られる。これら3つの試料は同じ日に作製し、応力の測定も同じ日に行った。すなわち、応力-時間曲線に見られる凹凸は、同じ日に生じている。応力(基板の反り)を測定する際、試料は大気中に取り出され、大気にさらされる。測定を行ったときの研究室の湿度を記録していたので、それを図2bにプロットした。図の矢印部に見られるように、研究室の湿度が上がると応力が下がり、湿度が下がると応力が上がる傾向が見られる。この点については、後に改めて述べる。

1000℃で焼成し、立方晶蛍石型構造をもつYSZ単一相(図3a)からなる膜を対象として、残留応力の室温での時間変化を調べた。図3bに見られるようにこの膜は約950 MPaの残留引張応力を有していたが、乾燥雰囲気中、湿潤雰囲気中、水中のいずれにおいても応力は時間とともに変化せず一定であった。湿潤雰囲気中で静置する前後で観察したSEM像を図3c, dにそれぞれ示すが、静置前後で微細構造に変化は見られなかった。アナターズ膜や非晶質シリカ膜では、室温で時間とともに残留応力が減少したのに対し、YSZ膜では減少が見られなかった。これらの事実は、結晶構造が応力の減少に関与する可能性を示唆する。そこで、YSZと同じく立方晶蛍石型構造をもつセリア膜を対象として応力の時間変化を調べることとした図4aに、800℃で焼成したセリア膜のXRDパターンを示す。図に見られるように、セリア膜は立方晶蛍石型構造をもつCeO₂単一相であった。これらの膜の応力-時間曲線を図4bに示す。セリア膜は500-600 MPaの引張残留応力を有していた

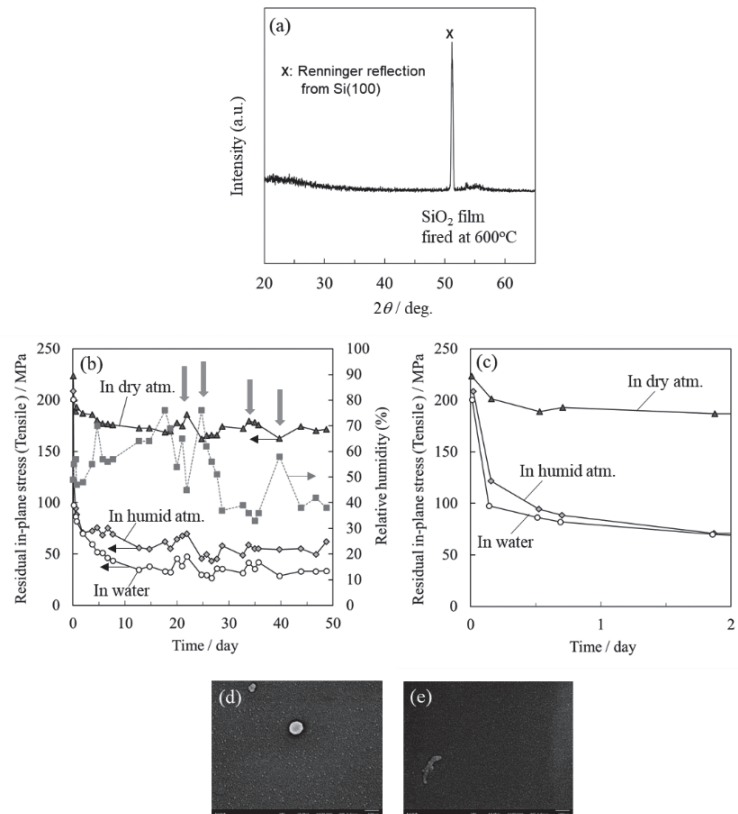


Fig.2 (a) XRD pattern, (b) stress-time curves, (c) stress-time curves on magnified time scale, and SEM Pictures of the surface obtained (d) before and (e) after storing in the humid atmosphere for the silica thin films fired at 600°C. The films were stored in dry and humid atmospheres and in water at room temperature for obtaining the stress-time curves. The relative humidity of the laboratory is also plotted in (b). See the text on the thick red arrows in (b).

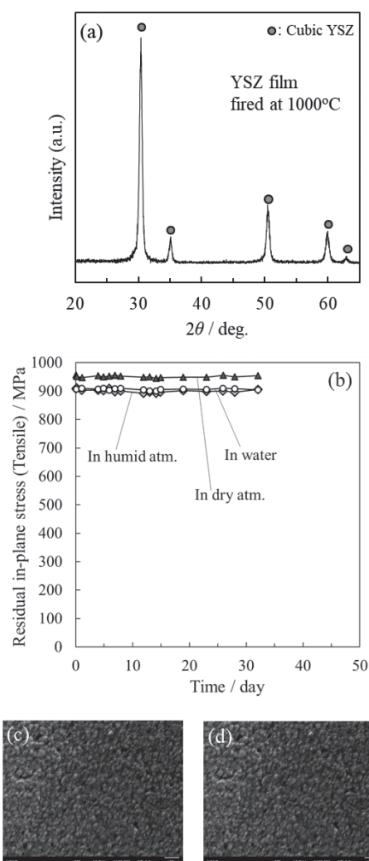


Fig. 3 (a) XRD pattern, (b) stress-time curves, and SEM Pictures of the surface obtained (c) before and (d) after storing in the humid atmosphere for the YSZ thin films fired at 1000°C. The films were stored in dry and humid atmospheres and in water at room temperature for obtaining the stress-time curves.

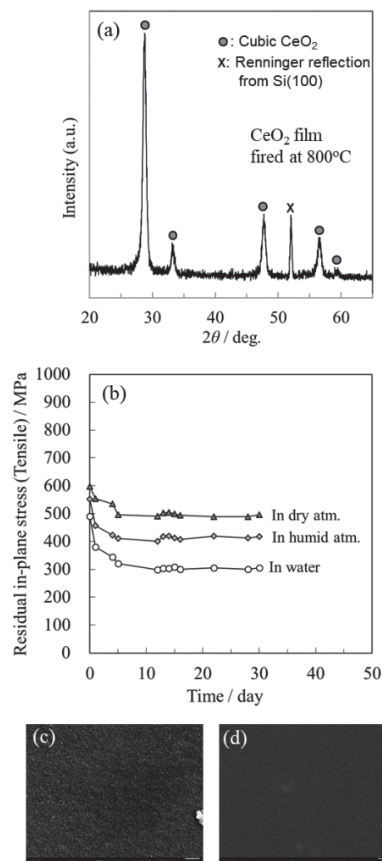


Fig. 4 (a) XRD pattern, (b) stress-time curves, and SEM Pictures of the surface obtained (c) before and (d) after storing in the humid atmosphere for the ceria thin films fired at 800°C. The films were stored in dry and humid atmospheres and in water at room temperature for obtaining the stress-time curves.

が、YSZ膜とは対照的に、応力は時間とともに減少した。また、チタニア膜やシリカ膜と同様に、減少速度と減少割合は、乾燥雰囲気中<湿潤雰囲気中<水中の順で大きくなった。湿潤雰囲気中で静置する前後で観察したSEM像を図4c, dそれぞれ示すが、図に見られるように、静置前後で微細構造に変化は見られなかった。以上のことから、室温での残留引張応力の減少を支配するのは結晶構造ではないことがわかった。

3.2 応力減少機構に関する洞察

アナター膜、非晶質シリカ膜、セリア膜の残留引張応力は、室温で時間とともに減少した。この応力の減少が構造緩和による応力緩和であるならば、それは、室温でこれらの膜中で塑性変形や粘性流動が生じうることを意味する。室温での構造緩和可能であるなら、圧縮応力も室温で緩和しうるはずである。前節の図3で紹介したシリカ膜は600°Cで焼成したものであったが、Si(100)基板上で1000°Cのように高い温度で焼成したシリカ膜が面内圧縮残留応力をもつことを筆者のグループは前報^[5]で明らかにしている。そこで、1000°Cで焼成したシリカ膜を対象として、残留応力の室温での時間変化を調べた。図5に

その結果を示す。1000℃で焼成したシリカ膜の面内残留応力は約 100 - 160 MPa であり、値にややバラツキが見られたが、乾燥雰囲気中、湿潤雰囲気中、水中のいずれにおいても時間とともにほぼ一定であり、減少は見られなかった。このことは、シリカ膜中で構造緩和に基づく応力緩和が起こりがたいことを示しており、600℃で焼成したシリカ膜の残留引張応力が室温で時間とともに減少する現象(図 3)、緩和現象でないことを示唆している。

残留引張応力が室温で時間とともに減少するのが緩和現象でないことを支持するもう一つの実験的証拠がある。繰り返しコート(仮焼 300℃)ののち 800℃で本焼成したセリア薄膜を湿潤雰囲気中に静置した。このときの残留応力の時間変化を図 6 に示す。約 300 MPa の引張残留応力は約 5 日で急激に減少し、その後、ほぼ一定の値を保った。41 日目にこの試料を 100℃で 1h、つづいて 300℃で 10 min 加熱し、それぞれの熱処理の直後に応力を測定した。その結果、これらの熱処理により、応力が増加することがわかった(図 6)。この膜を再び湿潤雰囲気中に静置すると、応力は再び減少した。67 日目に再度 100℃で 1h、つづいて 300℃で 10 min 加熱すると、応力は再び増加した。以上のように、この膜に見られる応力の変化は可逆的である。緩和現象は非可逆的な過程である。したがって、静置過程で見られる応力の減少は緩和現象でないといえる。

それでは、静置過程で引張残留応力が時間とともに減少する過程で、膜中で何が起きているのであるか。静置過程で膜が膨張すれば、膜は基板に拘束されているため面内方向に圧縮ひずみが生じ、結果的に膜の面内方向に生じている引張応力は減少するであろう。引張応力の減少速度と現象割合が湿潤雰囲気中や水中においてより大きかったこと(図 1b, 2b, 4b)、また、測定日の高湿度は低い応力を招いたことは(図 2b)、水の吸収によって膜が膨張し、それが圧縮ひずみの生成と引張応力の減少をもたらしたことを示唆する。

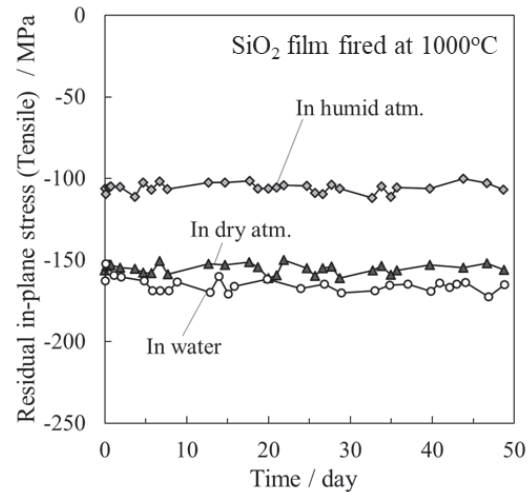


Fig. 5 stress-time curves of the silica thin films fired at 1000℃. The films were stored in dry and humid atmospheres at room temperature.

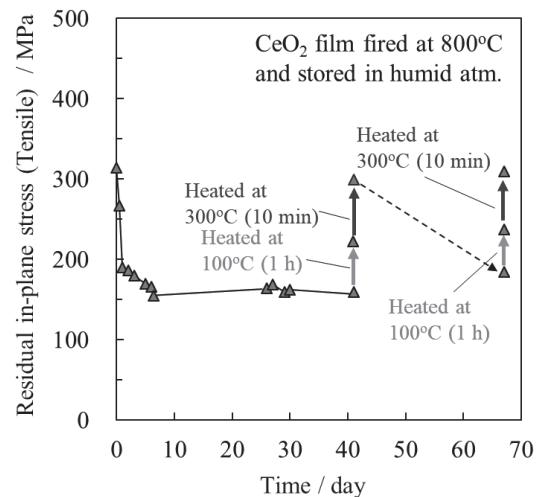


Fig. 6 stress-time curves of the ceria thin films prepared via five cycles of deposition and calcination at 300℃, followed by firing at 800℃. The film was stored in humid atmosphere at room temperature. After 41 days of storing, the film was heated at 100℃ for 1h, followed by heating at 300℃ for 10 min. Then the film was again stored in humid air at room temperature. After 67 days of storing, the film was again heated at 100℃ for 1h, followed by heating at 300℃ for 10 min.

酸化物が水を吸収するとき、水はメタロキサン結合を加水分解的に切断するであろう。水の吸収が膜の膨張、そして、引張応力の減少の原因であるならば、メタロキサン結合を加水分解的に切断することのない非水溶媒の蒸気中で膜を静置した場合には、膜はそれら溶媒を吸収せず、応力は減少しないはずである。そこで、繰り返しコート(仮焼 500°C)ののち 800°C で本焼成したセリア薄膜を室温のアセトン雰囲気中と n-ヘプタン雰囲気中に静置した。比較として、乾燥窒素中での静置と湿潤雰囲気中での静置も行なった。これらの静置過程での応力の時間変化を図 7 に示す。図 7 に見られるように、湿潤雰囲気中と同様に、アセトン雰囲気中やヘプタン雰囲気中でも応力は時間とともに減少した。アセトンには水が含まれることが疑われるが、ヘプタンにはそのような疑いはない。したがって、これらのことは、水の吸収が膜の膨張と引張応力の減少ではないことを示唆している。なお、これら蒸気中に静置した場合と比べて程度は小さいながらも、乾燥窒素中に静置した場合にも応力の減少が見られた(図 7)。この原因については後ほど述べる。

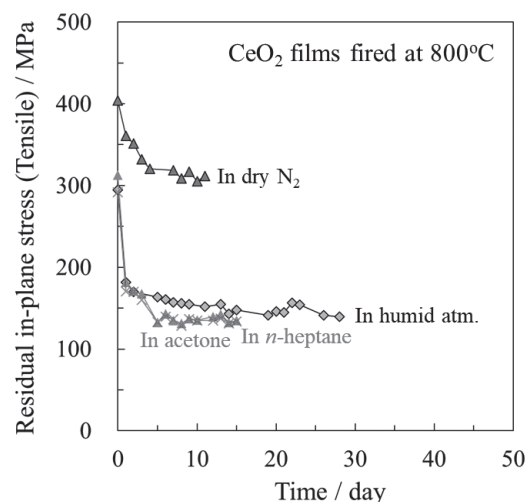


Fig. 7 stress-time curves of the ceria thin films prepared via five cycles of deposition and calcination at 500°C, followed by firing at 800°C. The film were stored in acetone and n-heptane vapors as well as in dry nitrogen and in humid atmosphere at room temperature.

分子の吸収ではなく、吸着によって、多孔体が膨張することが知られている^[14-16]。例えば、水、アルゴン、チッ素、酸素の吸着による多孔質ガラスの膨張^[14,15]、二酸化炭素の吸着による多孔質カーボンの膨張^[16]が知られている。このような膨張は、分子の吸着による多孔体の自由エネルギーの低下によってもたらされると言われている。分子の吸着によって膜が膨張して圧縮ひずみが生じたということで、水蒸気だけでなく、ヘプタンやアセトンの蒸気中に静置することによってセリア膜の残留引張応力の減少したこと(図 7)を説明することができる。乾燥雰囲気中よりも湿潤雰囲気中や水中の方が応力減少速度と応力減少割合が大きいこと(図 1, 2, 4)も、これにより説明できる。また、湿潤雰囲気中で応力の低下したセリア膜において、100°C、300°Cでの加熱によって応力が増大したのは(図 6)、吸着した水が過熱によって脱離し、膜が収縮した結果であると理解することができる。

図 2b では、研究室の湿度が高いと応力が低くなり、湿度が低いと応力が高くなる傾向が見られた。薄膜試料はプラスチック製密閉容器中に静置するが、応力測定時には試料は同容器から大気中に取り出され、測定時間を含め、4, 5 min の間、大気に晒される。研究室の湿度が高ければ水が吸着して圧縮ひずみが生じ、湿度が低ければ水が脱離して引張ひずみを生じ、それぞれ低い引張応力、高い引張応力を生じたものと理解することができる。また図 7 では、乾燥窒素中に静置した試料においても応力が時間とともに減少したが、これも、測定時に試料が湿気を含む大気に晒されることが原因であると考えられる。

膜が面内圧縮応力をもつ場合、分子の吸着により膜が膨張すれば、圧縮応力は増大してもよいであろう。1000°C で焼成したシリカ膜では圧縮応力が静置過程で増加することはな

く、一定を保った(図5)。しかし、応力の値や多孔性によっては圧縮応力の増加が見られることもあるかもしれない。これについては、今後の検討が必要である。

3.3 YSZ膜の面内残留応力の安定性について

YSZ膜の残留引張応力は静置過程で減少せず、一定の値を保った(図3b)。気孔率が低ければ吸着面積も小さく、吸着による膨張も小さいと考えられる。しかしながら、表1に見られるように、今回作製したYSZ膜の気孔率は他と比べて小さくはなく、むしろ大きい。したがって、YSZ膜の応力が変化しなかった原因が気孔率にあるわけではなさそうである。

Yatesは、分子の吸着による多孔体の膨張が以下の式に従うと述べている^[15]。

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{3}{2}K \quad (3)$$

ここで ∂F はthe surface free energy lowering by the adsorption, ∂V はthe volumetric expansion at constant temperature resulting from ∂F , K はthe bulk modulus of the adsorbentである。この式に従えば、吸着による自由エネルギーの低下が或る値をもつとき、体積弾性率 K が大きいほど体積増大の程度は小さくなる。YSZの体積弾性率が他の酸化物よりも大きければ、それを原因の1つとして考えることができる。そこで、体積弾性率の文献値を調べてみたところ^[17-20]、表2のとおりであった。表2に見られるとおり、YSZの体積弾性率は、応力の減少を示したセリアと同等あるいはむしろ小さい。したがって、体積弾性率が、YSZの応力が減少しなかった原因ではなさそうである。

YSZ膜の応力が減少しなかった原因については、今後、気孔率を幅広い範囲で変化させ、応力の時間変化を調べるとともに、吸着サイトという観点から、表面粗さもパラメータとして取り上げ、検討する必要がある。

3.4 基板のソリの変化

以上では、分子の吸着により、薄膜の引張残留応力が室温で時間とともに減少することを述べてきた。これは、同時に、基板の反りが時間とともに減少することを意味している。図8に、繰り返しコート(仮焼温度500°C)ののち800°Cで焼成したセリア膜を湿潤雰囲気中に静置した際の基板表面の曲率半径 ΔR (式(2))の時間変化を示す。この図に見られるように、時間とともに曲率半径が急激に大きくなる(反りが小さく

Table 2 Bulk modulus K of the oxides.

| Oxide | K /GPa | Reference |
|----------------------------|----------|-----------|
| TiO ₂ (Anatase) | 179 | 17 |
| SiO ₂ (Glass) | 36 | 18 |
| YSZ | 204 | 19 |
| CeO ₂ | 220 | 20 |

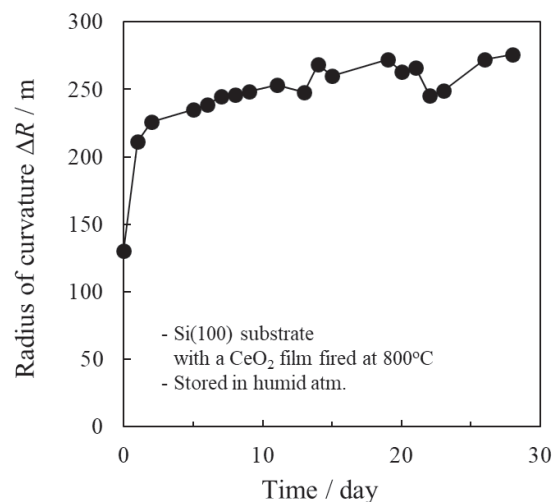


Fig. 8 ΔR -time curve of the ceria thin film prepared via five cycles of deposition and calcination at 500°C, followed by firing at 800°C. The film were stored in humid atmosphere at room temperature.

なる)ことがわかる。このように、室温での応力の変化は、薄膜デバイスの寸法・形状安定性の点からも重要である。

4. 結論

ゾル-ゲル法により Si(100) ウェハ上に作製し、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面内引張残留応力は、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。1000°C で焼成したシリカ膜の圧縮残留応力が室温で時間とともに変化しなかったこと、800°C で焼成したセリア膜の減少した引張残留応力は、300°C で加熱すると回復し、その後室温で時間とともに減少したことから、引張残留応力の減少は、構造緩和にもとづく応力緩和ではないと結論づけられた。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応力が時間とともに減少することから、気体分子の吸着によって膜が膨張し、引張応力の減少を招いたものと考えた。なお、1000°C で焼成したイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 膜の面内引張残留応力は室温では時間とともに変化せず、一定の値を保ったが、この原因については今後の検討が必要である。

5. 謝辞

本研究は 日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行なったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- 1) Ma BH, Liu SS, Tong S, Narayanan M, Balachandran U (2012) J Appl Phys 112: 114117
- 2) Tsvetkov N, Lu QY, Chen Y, Yildiz B (2015) ACS Nano 9: 1613-1621
- 3) Kozuka H (2018) In: Klein LC, Aparicio M, Jitianu A (ed) Handbook of Sol-Gel Science and Technology, 2nd edn, Springer International Publishing AG, Basel, pp. 275-311
- 4) Ohno K, Uchiyama H, Kozuka H (2012) J Appl Phys 111: 014901
- 5) Nakanishi S, Kojima R, Kozuka H (2020) J Sol-Gel Sci Techn, in press.
- 6) Stoney GG (1909) Proc R Soc London A82: 172-175
- 7) Hoffman RW (1966) In: Hass G, Francombe MH, Hoffman RW, Vossen JL (ed) Physics of Thin Films, Vol. 3, Academic Press, New York, pp. 211-273
- 8) Brantley WA (1973) J Appl Phys 44: 534-535
- 9) Ohya Y, Saiki H, Tanaka T, Takahashi Y (1996) J Am Ceram Soc 79: 825-830
- 10) Committee of Fain Seramikkusu Jiten (1987) Fain Seramikkusu Jiten (Fine Ceramics Dictionary), Gihodo, Tokyo, pp. 317
- 11) Wood DL, Nassau K, Kometani TY (1990) Appl Opt 29: 2485-2488
- 12) Guo S, Arwin H, Jacobsen SN, Järrendahl K, Helmersson U (1995) J Appl Phys 77: 5369-5376
- 13) Malitson IH (1965) J Opt Soc Am 55: 1205-1209
- 14) Amberg CH, McIntosh R (1952) Can J Chem 30: 1012-1030
- 15) Yates DJC (1954) Proc Royal Soc London Ser A 224: 526-544

- 16) Kowalczyk P, Furmaniak S, Gauden PA, Terzyk AP (2010) J Phys Chem C 114: 5126-5133
- 17) Arlt T, Bermejo M, Blanco MA, Gerward L, Jiang JZ, Saun Olsen J, Recio JM (2000) Phys Rev B 61: 14414-14419
- 18) Pabst W, Gregorová E (2013) Ceramics – Silikáty 57: 167-184
- 19) Kandil HM (1983) Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy, Department of Materials Science and Engineering, Iowa State University.
- 20) Gerward L, Staun Olsen J, Petit L, Vaitheeswaran G, Kanchana V, Svane A (2005) J Alloys Compd 400: 56-61