

## 電気抵抗温度依存性の測定によるアルミニウム薄膜の音速評価\*

孫 新<sup>\*1</sup>, 小 竹 茂 夫<sup>\*2</sup>  
鈴 木 泰 之<sup>\*2</sup>, 妹 尾 允 史<sup>\*2</sup>Evaluation of Sound Velocity of Aluminum Films by Measurements  
of Temperature Dependence of Electrical ResistivitiesXin SUN, Shigeo KOTAKE,  
Yasuyuki SUZUKI and Masafumi SENOO

The evaluation of sound velocity, elastic constant of thin film has not been well established. The relation between electrical resistivity and sound velocity has been clarified from the calculation on the temperature dependence of electrical resistivity by well-known linear response theory. From the experimental data of electrical resistivity, we evaluated sound velocity and elastic constant of thin films by using the linear response theory, pseudopotential method. We also confirmed the method to evaluate the mechanical properties of thin film by measuring electrical resistivity.

**Key Words:** Relaxation Time, Linear Response Theory, Force-Force Correlation Function, Pseudopotential Method

## 1. 序 論

固体中を伝ばする音の速度は材料の弾性的性質を直接反映しており、相変態などの物性研究だけでなく、音響デバイス、振動子などの機器設計のパラメータとしても工業上有効である。通常、固体の音速は、超音波パルス法あるいは共振法が使われている。しかし、薄膜ではバルク体に比較して、その形状的理由のために、このような力学的性質は測定が困難である。試料の厚さが非常に薄いため、測定装置に取付けが困難、もしくは基板の影響が極めて大きく関与する。一方、電気抵抗率の測定にはこれらの問題が少ない。電気抵抗率は電子に対する格子振動、格子欠陥などの散乱によって生じており、その温度依存性は材料の力学物性を反映する音速と緊密な関係にある。著者らは前報<sup>(1)</sup>で線形応答法による電気抵抗温度依存性の計算を行い、実測値からの逆問題として、試料の弾性定数を求める方法を提案した。これにより、バルク体の金属の電気抵抗温度依存性の実験値から実測値にかなり近い音速と弾性定数が得られることを報告した。この方法

は通常の方法で測定困難な薄膜の音速および弾性定数を求める方法として有効である。

本研究では前報<sup>(1)</sup>で提案した方法に基づいて、アルミニウムの薄膜(100 nm~500 nm)について、低温(50 K)から室温(300 K)までの電気抵抗率の温度依存性の測定を行い、測定した室温付近の電気抵抗のこう配の実験値から音速およびそれらの膜厚依存性について議論をしたので報告する。

2. 線形応答法による  
電気抵抗の計算方法

線形応答法による電気抵抗の計算方法は基本的に前報と同じであり、次に簡単に述べる。Ünal<sup>(2)</sup>により、力-力時間相関関数の振動数微分から求められた電気抵抗  $\rho$  を式(1)に示す。

$$\rho = \frac{6V(\alpha'(\omega))^2}{e^2 N^2 \alpha''(\omega)} \dots \dots \dots (1)$$

この式の中で、 $N$  は伝導電子の総数、 $V$  は試料の容積、 $\alpha'(\omega)$ 、 $\alpha''(\omega)$  はそれぞれ力-力相関関数  $\alpha(\omega)$  の振動数に対する 1 階微分と 2 階微分である。

$\alpha(\omega)$  は次の式で表される<sup>(3)</sup>。

$$\alpha(\omega) = -\frac{1}{3} \pi \hbar \sum_{k,q} q^2 s^2(q) w^2(q)$$

\* 原稿受付 1997 年 7 月 22 日。

\*<sup>1</sup> 正員, 三重大学大学院 (☎ 514-8507 津市上浜町 1515)。\*<sup>2</sup> 正員, 三重大学工学部。

$$\times \frac{n_k - n_{k+q}}{\Delta E} \delta(\hbar\omega - \Delta E) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで,  $n_k, n_{k+q}$  は波数  $k, k+q$  状態の伝導電子のフェルミ分布,  $\Delta E$  は波数  $k, k+q$  状態の伝導電子エネルギーの差であり,  $w(q) = \langle k+q | w | k \rangle$ ,  $s(q)$  はそれぞれ擬ポテンシャルの形状因子および構造因子である。

本研究では, 構造因子の二乗について, Helman のモデル構造振幅  $a(q)^{(3)}$  を用いた。

$$a(q) = \frac{\beta \hbar^2 q^2}{2M \cosh(\beta \hbar \omega(q)) - 1} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$a(q) = \frac{V}{\Omega} s^2(q) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで,  $\Omega$  は原子容積であり,  $\beta = 1/kT$  ( $k$ : Boltzman 定数) である。式中のフォノン分散  $\omega(q)$  を次式に示す。

$$\omega(q) = \frac{2v_s q_D}{\pi} \left| \sin\left(\frac{\pi q}{2q_D}\right) \right| \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\frac{4}{3} \pi q_D^3 = \frac{1}{4} \left( \frac{4\pi}{a} \right)^3 \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで,  $q_D$  はデバイ球の半径,  $v_s$  は音速,  $a$  は格子定数である。擬ポテンシャルの形状因子  $w(q)$  は Heine-Abarenkov 型モデル<sup>(4)(5)</sup> から, 前報<sup>(1)</sup> のアル

ミニウム原子についてのパラメータの値を用いて計算した。

### 3. 実験装置および測定法

**3・1 試料作成法** 薄膜試料の作製において, 高純度アルミニウムワイヤ(高純度化学製, 99.999%)と真空蒸着装置(ULVAC 製: EBV-6 DHS 形)を用い, 真空度  $7 \times 10^{-7}$  torr, 蒸着速度  $0.6 \sim 0.8$  nm/s で真空蒸着を行った。この際, 基板には, アルマイトにより絶縁処理を施した Al 板を用いた。また蒸着には, アルミナコートをしたタングステンワイヤによる抵抗加熱法を用いた。さらに質量法により補正を施した膜厚モニタにより膜厚の測定を行った。作成した薄膜の厚さは, それぞれ 100 nm, 200 nm, 300 nm, 500 nm とした。参照するために, バルク試料についても測定を行った。

**3・2 電気抵抗の測定法** 図 1 に, 今回測定に用いたシステムの全体図を示す。各試料は, 四端子法による電流電圧法により電気抵抗測定を行った。試料への電極の取付けには銀ペーストを, 定電流電源には高砂製作所製 GPO 50-2 を, 電圧測定にはケースレー社製 196 DMM を用いた。この際, 熱起電力による誤差

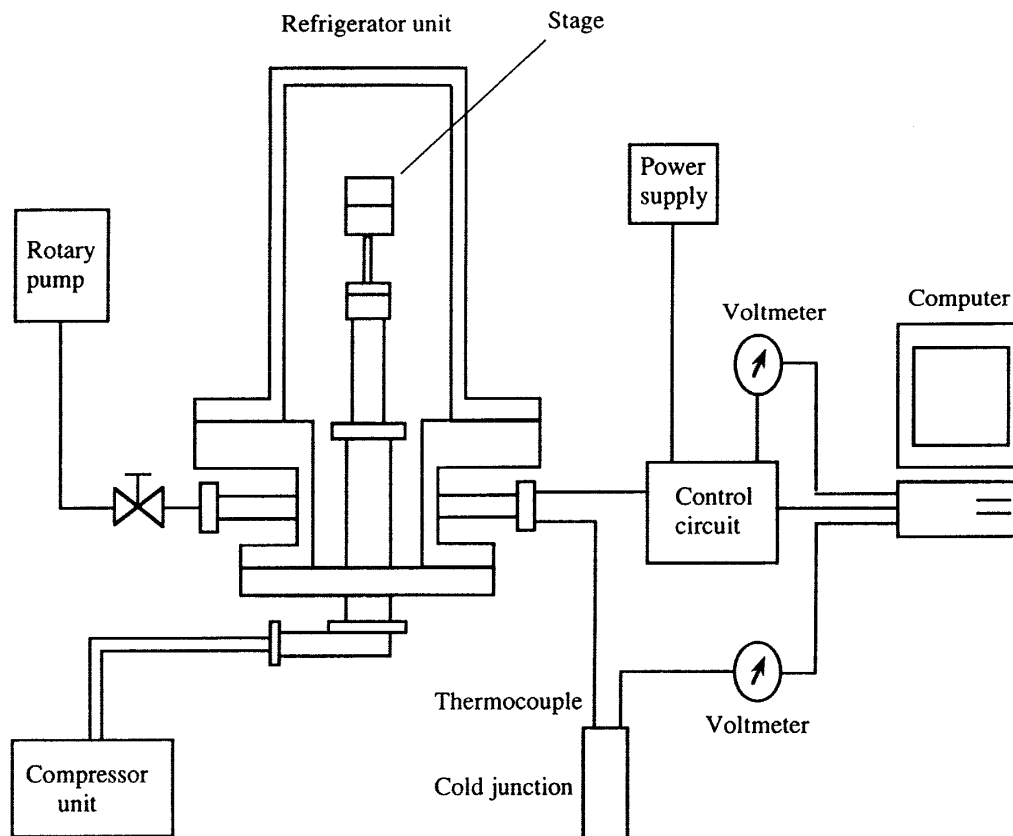


Fig. 1 Schematic figure of measuring system

を除くため、試料に流す電流方向を変えて測定を行った。電気抵抗測定は5回行い、その平均を記録した。1  $\Omega$  標準抵抗から電流量を求め、測定ごとに補正を施した。また試料は、 $10^{-3}$  torr の真空チャンバに保持し、He 冷凍機(ULVAC CRYOGENICS 製 R 10)により、室温から 20 K 付近まで、2 K/min の速度で冷却した。温度測定には、銅-コンスタンタン熱電対を用いた。以上の方法により、10 s のサンプリング時間により各温度における電気抵抗の測定を行った。測定された抵抗値を電気抵抗率に変換するために、膜の幅と長さ、および膜厚を使って計算した。

**3・3 実験結果** 図2にアルミニウムのバルクおよび厚さ 500 nm, 300 nm, 200 nm, 100 nm の薄膜の電気抵抗率の測定結果を示す。

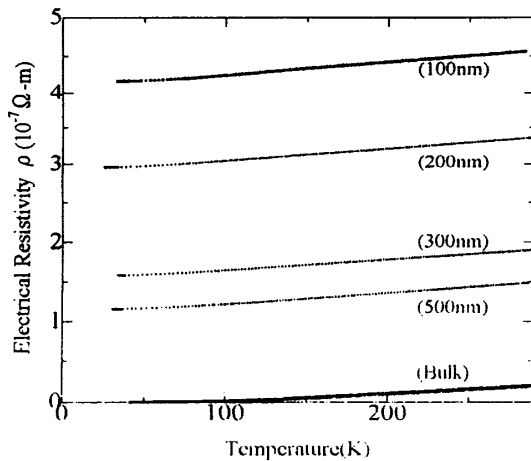


Fig. 2 Experimental data of electrical resistivity of Al film

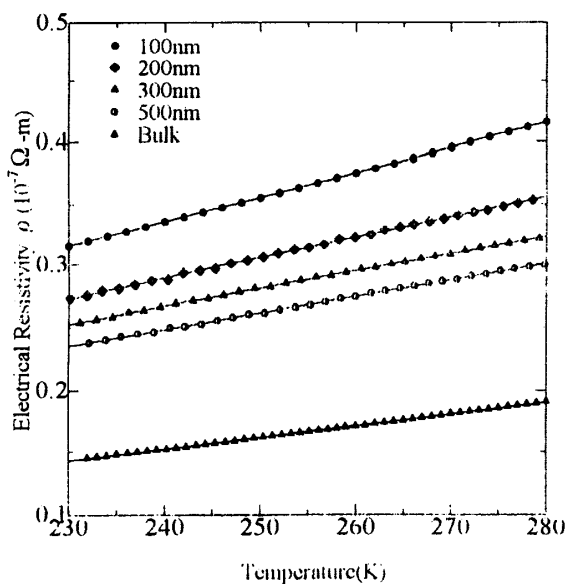


Fig. 3 Fitted experimental data of electrical resistivity of Al film

アルミニウムのバルクと薄膜それぞれの試料について、230 K から 280 K までの電気抵抗の測定結果を一次式  $[\rho(T) = \rho_0 + \rho_p(T)]$  にフィッティングさせ、その傾きから温度こう配を計算した。

図3はそれぞれ実験データの残留抵抗を除いた部分  $\rho_p(T)$  とフィッティング直線を示すものであり、表1にはそれぞれの試料で測定された温度こう配の値を示す。

次に 50 K から 70 K までの実験データを一次式にフィッティングさせ、0 K に外挿して残留抵抗を計算した。表2にそれぞれの試料の残留抵抗を示す。バルクの温度こう配と比べ、薄膜の温度こう配のほうが大きく、また、膜が薄くなるにつれてこう配が大きくなっていることから、膜厚の減少により、原子振動の振幅の温度依存性が大きくなっていると考えられる。

**3・4 音速の評価** 著者らは、前報において、薄膜の電気抵抗の測定から音速を求め、さらに弾性定数を推定する方法について述べた。

Table 1 Temperature gradient calculated by experimental data

Thickness	Temperature gradient ( $\times 10^{-10} \Omega \text{m/K}$ )
Bulk	$1.29 \pm 0.03$
500nm	$1.31 \pm 0.05$
300nm	$1.42 \pm 0.04$
200nm	$1.49 \pm 0.05$
100nm	$1.55 \pm 0.04$

Table 2 Residual resistivity calculated by experimental data

Thickness	Residual resistivity
Bulk	$4.75 \pm 0.04 (\times 10^{-10} \Omega \text{m})$
500nm	$1.16 \pm 0.05 (\times 10^{-7} \Omega \text{m})$
300nm	$1.57 \pm 0.05 (\times 10^{-7} \Omega \text{m})$
200nm	$1.93 \pm 0.04 (\times 10^{-7} \Omega \text{m})$
100nm	$2.35 \pm 0.04 (\times 10^{-7} \Omega \text{m})$

Table 3 Sound velocity and elastic constant calculated from temperature gradient of electrical resistivity

Thickness	$v_s$ (m/s)		$C_{11}$ ( $10^{10} \text{N/m}^2$ )	
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
Bulk	6400	6375	10.8	10.08
500nm	6300		9.9	
300nm	4900		6.8	
200nm	4500		5.5	
100nm	4000		4.4	

表3は各膜厚のAl薄膜について室温付近の電気抵抗の温度こう配から逆問題として求めた音速および弾性定数の推定値およびバルクにおけるこれらの実験値を示すものである。バルクの場合、推定値と実験値とはかなり良い一致が見られた。図4はAl薄膜の音速の膜厚依存性を示すものであり、Al薄膜は膜厚の減少に伴って音速が低下していることがわかる。

#### 4. 考 察

**4・1 残留抵抗** バルクにおける残留抵抗は、焼なまししたこともあり  $5 \times 10^{-10} \Omega \cdot m$  と非常に小さい値をとるのに対し、薄膜は  $1.0 \sim 3 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$  とバルクより約3けたも大きい値を示す。この原因として、蒸着時の急冷による結晶粒径の減少および表面散乱の影響が考えられる。

ある温度  $T$  における金属および合金の電気抵抗率  $\rho(T)$  はマティーセン則に従う。つまり、 $\rho(T)$  は不純物あるいは格子欠陥などの散乱による項  $\rho_0$  と原子振動の散乱による項  $\rho_p(T)$  の和として表される。

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_p(T) \quad \text{.....(7)}$$

右辺第1項は一般に温度に依存しない項であり、電気抵抗率の温度依存性は第2項のみで表される。したがって、本研究では薄膜の表面散乱が室温付近の電気抵抗のこう配に影響を及ぼさないとする。

残留抵抗の成分として表面での電子の散乱を考える。これは試料の厚さが電子の平均自由行程と同程度かそれ以下の場合に電気抵抗に大きく影響する。そこで、測定した残留電気抵抗率の値から電子の平均自由行程  $s$  を概算した。電子の平均自由行程は自由電子近似により次の式で表される。

$$s = \frac{mv_e}{\eta e^2 \rho} \quad \text{.....(8)}$$

ここで、 $\eta$  はフェルミ面の電子密度、 $v_e$  は電子の速度であり、以下では、アルミニウムにおけるそれらの値 ( $\eta = 18.06 \times 10^{28} [m^{-3}]$ ,  $v_e = 2.02 \times 10^6 [m/s]$ ) を用いた。概算の結果を表4に示す。

この結果より、膜厚は平均自由行程に比べ十分大きく、残留抵抗の主たる原因とはならないことがわかる。一方、蒸着薄膜は多くの微粒子から構成されており、AFM(原子力顕微鏡)による観測結果から、約10nmの微粒子が確認された(図5)。この微粒子の粒径は膜厚に比べ非常に小さいため、主として薄膜の残留抵抗に大きく寄与すると考えられる。膜厚の減少に伴い、残留抵抗が大きくなることから、膜厚の減少に伴って微粒子の粒径が減少したものと推測される。

#### 4・2 熱膨張による電気抵抗率温度こう配への影響

以下、測定した電気抵抗率の温度こう配により薄膜の音速および弾性定数を求める。

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta \rho}{\rho} + \rho \frac{\Delta l}{l} - \rho \frac{\Delta s}{s} \quad \text{.....(9)}$$

式中で、 $R$  は電気抵抗、 $l$  は試料の長さ、 $s$  は試料の断面積である。式(9)に比抵抗および熱膨張などによる試料サイズの変化による電気抵抗への影響を示す。前

Table 4 Calculated mean free path

Thickness	Mean free path (nm)
Bulk	930
500nm	5.7
300nm	4.3
200nm	2.4
100nm	1.6

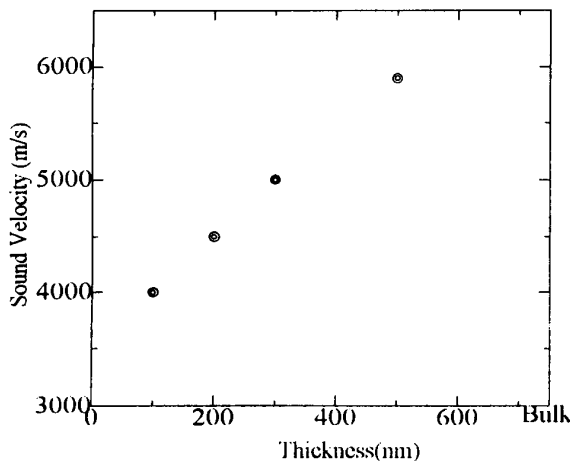


Fig. 4 Thickness dependence on sound velocity

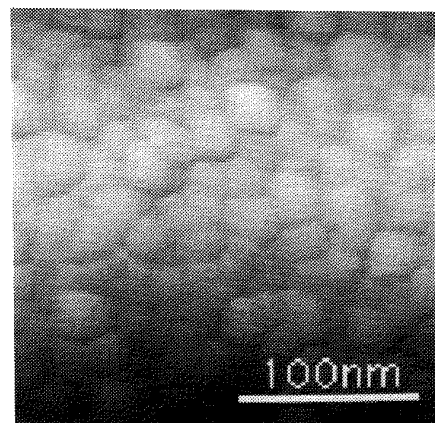


Fig. 5 Surface of 300 nm aluminum observed by AFM

報で述べたように、純金属のバルクの場合、残留抵抗が極めて小さいため、熱膨張は電気抵抗率の温度依存性にほとんど影響を及ぼさない。一方、本方法で薄膜、合金のような残留抵抗の大きい材料の音速および弾性定数を求める場合、その熱膨張の電気抵抗率温度依存性への影響を考慮する必要がある。

本実験ではアルミニウム基板を使用したため、試料の熱膨張は等方的である。したがって、熱膨張による誤差は  $\rho \times (\text{材料の熱ひずみ})$  で計算される。純アルミニウムの熱ひずみ率は  $25.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  であり、本研究で 100 nm のアルミニウム薄膜の残留抵抗のいちばん大きい ( $2.35 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ ) 場合、誤差は  $5.8 \times 10^{-12} \Omega \cdot \text{m/K}$  となり、表 2 から 100 nm のアルミニウム薄膜の電気抵抗率における温度こう配の 3% の程度となる。

**4・3 音速の膜厚依存性** 薄膜の音速は膜厚の減少とともに低下した。他の研究報告<sup>(6)</sup> から、100 nm を超える膜厚が薄膜の音速に主たる影響を与えるとは考えにくい。残留抵抗の考察により、本研究で使用した薄膜は微粒子から構成されているため、これが弾性定数低下の重要な原因となると考えられる。粒界の原子間の結合の乱れから、微粒子表面相における格子振動のソフト化が観測されている<sup>(7)(8)</sup>。薄膜化による微粒子の粒径の減少から、表面相が増加し、音速および弾性定数が低下したものと推察される。

## 5. 結 論

本研究では線形応答法による電気抵抗率の温度依存

性の計算および電気抵抗温度依存性の実験データから逆問題として、音速および弾性定数を求めた。この結果、薄膜は膜厚の減少に従って、弾性定数が低下していることが確認された。ただし、この理由として、蒸着による微粒化が極めて大きな影響を与えていると考えられた。

以上の結果から、薄膜についても電気抵抗の温度依存性の測定結果から、材料の音速さらに弾性定数の推定が可能となった。

最後に、本研究の一部は(財)軽金属奨学金の研究補助金によって行われたものであることを記して感謝する。

## 文 献

- (1) 孫新・小竹茂夫・鈴木泰之・妹尾允史, 機論, 63-613, A (1997), 1993-1998.
- (2) Ünal, B. and Altanhan, T., *Progress of Theoretical Physics*, 88 (1992), 485-502.
- (3) Helman, J. S. and Devine, R. A. B., *Phys. Rev.*, B, 6 (1972), 1607-1608.
- (4) 妹尾允史・ほか 2 名, 機論, 50-452, A (1984), 744-750.
- (5) Senoo, M., Mii, H. and Fujishiro, I., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 41 (1976), 1562-1569.
- (6) Mizubayashi, H., Harada, S. and Yamaguchi, T., *J. Phys.*, 6 (1996), 799-802.
- (7) Kashiwase, Y., Nishida, I., Kainuma, Y. and Kimoto, K., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 38 (1975), 899.
- (8) Hamada, J. and Ohshima, K., *Surf. Sci.*, 106 (1981), 51-57.