

金属薄膜中における高速拡散現象に関する研究

1992年

吉武道子

①

金属薄膜中における
高速拡散現象に関する研究

1992年

吉武道子

目次

第一章 序論

1.1 薄膜の産業的利用	1
1.2 薄膜の未開発利用分野	1

第二章 薄膜の拡散と統計熱力学

2.1 薄膜の作製法	5
2.2 薄膜の構造	7
2.3 薄膜の拡散と材料創製プロセス	11
2.4 薄膜の拡散の測定	17
2.5 薄膜の統計熱力学	24
2.5.1 薄膜の相平衡論	24
2.5.2 薄膜の統計熱力学	25

第三章 金属薄膜中の高速拡散現象

3.1 緒言	31
3.2 実験方法	31
3.2.1 蒸着	31
3.2.2 表面の組成・化学状態の観測	33
3.2.3 薄膜の結晶構造・組織構造の観察	34
3.2.4 拡散係数の計算	34
3.3 実験結果	36
3.3.1 高速拡散現象	36
(a) Nb-Ti系 (高周波マグネトロンスパッタ法)	36
(b) Cu-Ti系	41
(c) Cu-Nb系	52
(d) Nb-Ti系 (電子ビーム蒸着法)	55
3.3.2 高速拡散により生成したTi濃縮層	61
3.3.3 薄膜-基板界面反応	67

(a) Nb-Ti系	-----	67
(b) Cu-Ti系	-----	67
3.4 考察	-----	73
3.4.1 高速拡散現象	-----	73
(a) 高速拡散現象の系依存性	-----	73
(b) 高速拡散現象の雰囲気依存性	-----	83
(c) 膜の構造と高速拡散現象	-----	83
3.4.2 高速拡散現象により生成した表面層	-----	86
3.4.3 薄膜-基板界面反応	-----	90
(a) Nb膜/Ti基板界面での拡散	-----	90
(b) Ti膜/Cu基板、Cu膜/Ti基板界面での拡散	-----	93
3.5 結言	-----	95
第四章 高速拡散現象の材料への応用	-----	97
4.1 超高真空用ゲッターポンプ材	-----	97
4.1.1 緒言	-----	97
4.1.2 実験方法	-----	98
4.1.3 実験結果	-----	98
(a) 偏析Ti膜の分布及び修復性	-----	98
(b) 偏析Ti膜上での非金属元素の挙動	-----	101
(c) 偏析Ti膜による気体のゲッター作用	-----	105
4.1.4 考察	-----	105
4.1.5 結言	-----	109
4.2 金属-Al ₂ O ₃ 接合への応用	-----	109
4.2.1 緒言	-----	109
4.2.2 速い拡散による析出層の成長	-----	110
4.2.3 実験方法	-----	113
(a) 試料	-----	114
(b) 蒸着・加熱および分析	-----	114
4.2.4 実験結果	-----	116

(a) Al_2O_3 の蒸着による界面結合の生成 -----	116
(b) Al_2O_3 を蒸着したステンレス鋼の加熱による界面結合の変化-----	119
4.2.5 考察 -----	119
4.2.6 結言 -----	123
第五章 結論 -----	125
謝辞 -----	128
参考文献 -----	129

第一章 序論

1. 1 薄膜の産業的利用

最近の薄膜作製技術の進展には目ざましいものがあり、次々と新しい技術が開発されては応用され、商品となって市場に出回る状況である。一方で、材料学の一分野としての「薄膜学」はいまだ確立されておらず、薄膜の定義も定まっていない。

本論文では薄膜の定義として、薄膜ハンドブック⁽¹⁾に記載されている、「薄膜とは制御し得る手段で基板上に作成された薄い固体膜であって、単原子層に相当する厚さ、 10^{-1} nmから $10 \mu\text{m}$ 程度に及ぶ厚さをもつものと考えてよい。ただし、印刷された膜、塗布された膜およびプラスチック膜等は、習慣上薄膜として扱われていない。」を採用することとする。

薄膜はその性質によって様々に利用されている。利用する性質の主なものは、電気的性質、磁気的性質、光学的性質、機械的性質、化学的性質である。表1. 1に各性質を利用した例を一覧にして示す。表から見られるように、その利用の大部分は電子機器材料に関するもので、電気的性質を利用したものが多い。

1. 2 薄膜の未開発利用分野

薄膜における膜作製プロセスと各種特性との関連の模式図⁽²⁾を図1. 1に示した。この図では一つの特性は隣合う二つの特性としか関連していないように見えるが、膜作製プロセスが各特性に関連するように、各特性もそれ以外の全ての特性と関連している。この図のうち、現在までによく検討されているものは、薄膜加工プロセス—電気・磁気特性の関連である。

薄膜の産業的利用の項で述べたように、薄膜は今やさまざまな分野で利用されているが、これらの利用はそのほとんどが薄膜の物理的性質を利用するものである。そのため、薄膜の物理的性質に関しては多くの系統的研究がなされ、その物理的性質を記述する一般式なども得られている。

一方で、第二章の2. 3で述べるように、膜作製・加工プロセスにおいては、元素の拡散により機能的に有用な化合物を生成したり、バルクからは生成しない相を生成したりと、薄膜中の拡散は重要な現象である。このように材料創製にとって重要な薄膜中の拡散現象は、物理的現象ではなく化学的現象である。ところが、薄膜

表 1. 1 薄膜の産業的利用

性質	利用例
電気的性質	<p>導体膜</p> <p>レーザダイオード、フォトトランジスタ ミリ波・マイクロ波デバイス（電波通信） 赤外センサ、α線・β線センサ 薄膜抵抗器、IC配線、サーマルヘッド</p> <p>誘電体膜</p> <p>IC絶縁、テレビ用周波数フィルタ コンデンサ、赤外センサ、 音響トランスデューサ （スピーカ、マイクロフォン）</p> <p>半導体膜</p> <p>撮像素子（カラーテレビカメラ、X線テレビカメラ、CTカメラ） 電子写真（複写機、ファクシミリ、レーザプリンタ） 太陽電池、トランジスタ、サーミスタ ガスセンサ、湿度センサ、光センサ</p>
磁氣的性質	<p>磁気テープ、ビデオテープ、磁気ヘッド 光磁気メモリ、バブルメモリ、磁気センサ</p>
光学的性質	<p>反射防止膜（カメラ、レンズ等） レーザ反射鏡、ハーフミラー 干渉フィルター、発光ダイオード、レーザ 光ディスク、ホログラムメモリ 装飾用コーティング</p>
機械的性質	<p>耐摩耗性コーティング（切削工具、金型） 潤滑膜（宇宙機器、真空工業、原子力工業）</p>
化学的性質	<p>耐食性コーティング</p>

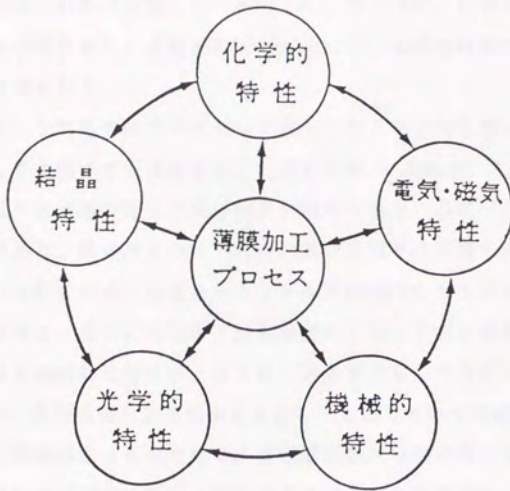


図 1. 1 薄膜における膜作製プロセスと各種特性との関連の模式図⁽²⁾

の化学的性質については、耐食性コーティングに利用されているぐらいであり、図1, 1の関連図の中の他の性質に比べ利用が進んでいない。化学的性質は系によって多様な性質を示すために、系統的な研究は少なく、化学的性質の利用はまだ未開発であると思われる。

現実に材料として利用されているわけではないが、化学的性質を利用した材料開発研究の例として金属チタン薄膜を用いた接合の例⁽³⁾がある。これは、素粒子物理学の実験用粒子加速器の加速空洞用材料の開発である。素粒子を光速に近い速度まで加速するために、高いエネルギー利得と高い加速電界が得られる高周波超伝導加速空洞が用いられている。現在はニオブバルク材が使われているが、ニオブは熱伝導率が低いために、表面に欠陥や不純物が存在するとそこに高周波損失が集中し、ジュール熱により局所的に温度が上昇する。温度が上昇した付近の表面が常伝導に転移することが、空洞の最大加速電界を決定してしまうという問題点がある⁽⁴⁾。そこで、高周波超伝導性は表面付近のみ超伝導状態になれば良いことからニオブは薄膜でよく、熱伝導率が高く温度上昇を抑えることが出来る銅の上にニオブを蒸着したものがよりよい材料であると考えられる。ところが銅板上に蒸着したニオブ膜は密着性が悪く、剥離が起こりやすいという問題点があった⁽⁵⁾。この問題点を、銅板とニオブ膜の間に中間層としてチタン膜を挿入することによって解決し、良好な高周波超伝導性を持ち、かつ密着性に優れたニオブ膜を得ている⁽³⁾。密着性向上のメカニズムについての詳細な研究は行われていないが、チタン膜とニオブ膜との間の拡散が寄与しているのではないかと示唆されている⁽⁶⁾。

そこで、上記の材料で用いられたニオブ、チタン、銅を取り上げて、金属薄膜中の拡散現象とその熱力学的考察を行い、薄膜の化学的性質の利用に資することを目指した。

2. 1 薄膜の作製法

薄膜の作製法には大きくわけて、物理的方法と化学的方法がある。物理的方法は、薄膜をつくろうとする物質に熱エネルギーか力学的エネルギー、特別な場合には電磁気学的エネルギーを与えて、気化（空間中に、原子、分子あるいはその少数個の集合体の状態で存在している）し、基板表面で凝縮させて作製する方法である。熱エネルギーを与えて（加熱して）作製する方法を真空蒸着法と呼び、加熱方法によりいくつかの方法に分かれる。力学的エネルギーを与えて作製する方法は、高速粒子を薄膜を作製しようとする物質をターゲットとして衝突させて、ターゲット原子をはじき出して気化する方法で、スパッタリング法と呼ぶ。高速粒子の発生と高速粒子のターゲットへの衝突のさせ方から、いくつかの方法に分かれる。化学的方法は、薄膜化しようとする物質そのものでなくそれを含む化合物の化学反応を用いて、薄膜を作製する方法で、気相中での化学反応を利用するものをCVD法、溶液中での反応を利用するものを湿式法（通常めっきと呼ばれている）と呼ぶ。表2. 1に代表的薄膜作製法をまとめた。

本論文での薄膜作製法は物理的方法によっているので、以下では物理的方法により作製された薄膜のみを扱う。

真空蒸着法は、蒸着したい材料をフィラメント状にして電流を流し発生するジュール熱により蒸発させる方法（抵抗加熱法）と、蒸着したい材料をルツボ内にいれこれに電子ビームを照射して加熱することにより蒸発させる方法（電子ビーム蒸着法）が主である。本論文中的実験に用いた電子ビーム蒸着法の加熱方法を図2. 1に示す⁽⁷⁾。

スパッタリング法は、蒸着したい材料をターゲットとして高速粒子をターゲットに入射させてターゲットの原子をはじき出すことにより蒸着する方法である。高速粒子としては通常アルゴンなどの希ガスの正イオンが使われるが、反応性スパッタリングでは、たとえば窒化物を蒸着したい場合には希ガスに窒素ガスを混合して、希ガスと窒素ガスの混合正イオンが使われる。スパッタリング法をいくつかに分類すると、直流スパッタリング、高周波スパッタリング、マグネトロンスパッタリング、イオンスパッタリングに分けられる。直流スパッタリング、高周波スパッタリ

表 2. 1 代表的な薄膜作製法

物理的方法	真空蒸着法	抵抗加熱 電子ビーム加熱
	スパッタリング法	二極直流スパッタリング 高周波スパッタリング マグネトロンスパッタリング イオンビームスパッタリング
化学的方法	CVD法 (化学的気相成長法)	熱分解法 プラズマCVD
	湿式法	電解めっき 無電解めっき 陽極酸化

ング、マグネトロンスパッタリングはアルゴンイオンプラズマの発生のさせ方に違いがあるが、真空容器全体がプラズマを発生させるのに十分なアルゴン圧のもとにあり、基板がアルゴンガスにさらされた状態で蒸着が行われる。直流スパッタリングの装置を図2. 2に、高周波スパッタリングの装置を図2. 3に、マグネトロンスパッタリングの装置を図2. 4に示した⁽⁸⁾。本論文中的実験に用いた高周波マグネトロンスパッタ法は、高周波スパッタリング法とマグネトロンスパッタ法を組み合わせたもので、誘電体でもスパッタできることと、蒸着速度が大きいことが特色である。イオンスパッタ法は、さきの3つのスパッタリング法と異なり、アルゴンイオンプラズマを発生させる場所と基板の間にオリフィスをいれることにより、基板付近は超高真空に保ったまま蒸着を行う方法である。本論文中、第四章4. 2の「金属-Al₂O₃接合への応用」の項ではこの方法により蒸着を行っている。図2. 5にはイオンスパッタ法の装置図⁽⁹⁾を示した。イオン化室でアルゴンイオンを生成し、電場をかけて引き出したイオンをターゲットに衝突させて蒸着する。この方法では、蒸着は超高真空中で行われるので、形成される薄膜中に取り込まれるアルゴンガスが少ない。ただし、蒸着速度が非常に遅いので、実用的ではない。

2. 2 薄膜の構造

薄膜の成長機構としては、図2. 6に示す3つの代表的な基本形が知られている⁽¹⁰⁾。(a)のVolmer-Weber型は、核成長型で、基板表面上に核が発生し、それが成長して島となり、島がある程度成長すると合体して連続膜となるもので、多くの蒸着膜がこれに属する。(b)のFrank-van der Merwe型は、単層成長型で、蒸着原子が基板表面を一様に覆い、単原子層ごとに成長していくもので、PbSなどの化合物半導体の薄膜にみられる。(c)のStranski-Krastanov型は、最初1~2層の単原子層ができた後核成長が起こり、島の形成・成長・合体を経て連続膜が形成されるものである。

薄膜がどの成長機構をとるかは、薄膜物質の凝集力と薄膜-基板間の吸着力の大小関係、蒸着速度、基板温度などによって決まる。

(a)や(c)の島の形成を経て形成される薄膜はもちろんのこと、(b)の単原子層ごとに成長して形成される薄膜においても、粒界や転位、欠陥の存在によって、薄膜内部は複雑な組織構造を形作る。この組織構造の代表的なものは柱状構造

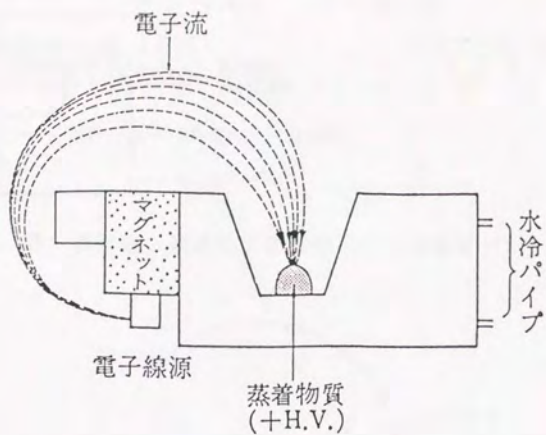


図 2. 1 電子ビーム蒸着法による蒸着物質加熱法⁽⁷⁾

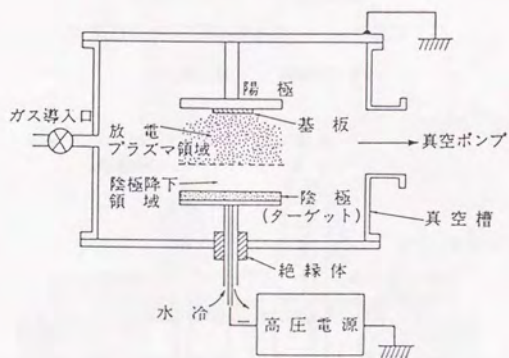


図 2. 2 直流 2 極グロー放電型スパッタ装置⁽⁸⁾

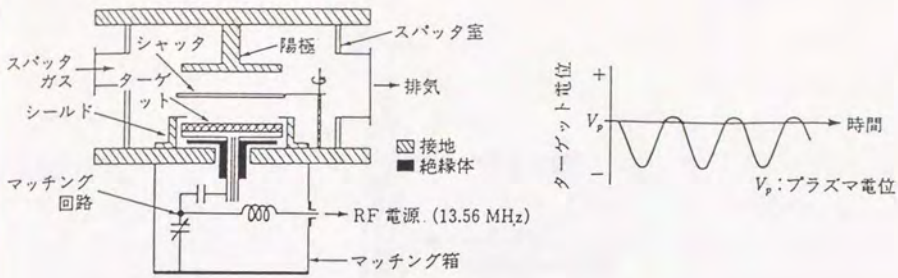


図 2. 3 高周波 2 極グロー放電型スパッタ装置 (8)

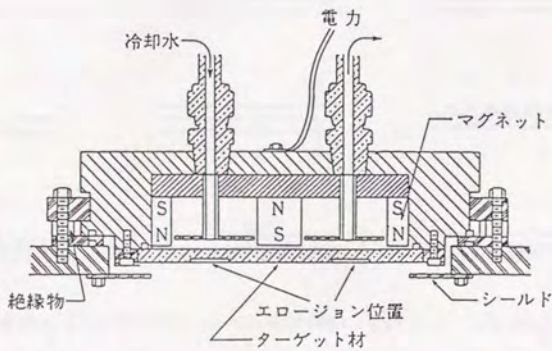
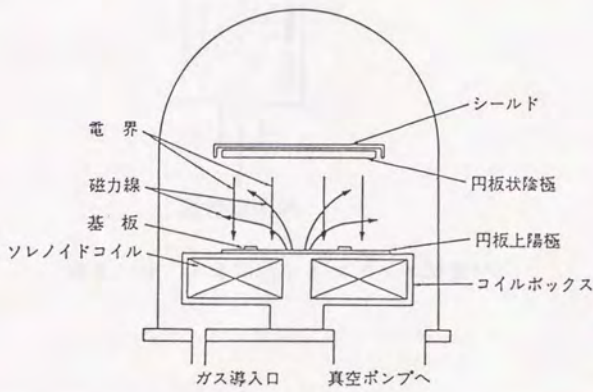


図 2. 4 平板型マグネトロンスパッタ装置 (上) とターゲットの構造 (下) (8)

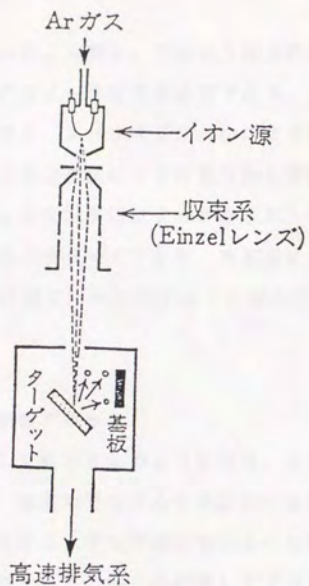


図 2. 5 イオンビームスパッタ装置⁽⁹⁾



(a) Volmer-Weber 形 (b) Frank-van der Merwe 形 (c) Stranski-Krastanov 形

図 2. 6 薄膜成長の三つの形⁽¹⁰⁾

と呼ばれるもので、Thorntonにより図2.7のように分類されている⁽¹¹⁾。この図で柱状構造の形態を決めるパラメータは基板温度である。この模式図は、真空蒸着法によって作製された薄膜でも、スパッタリング法により作製された薄膜でも基本的に同じであるが、スパッタリング法により作製された薄膜のほうが柱状構造がよりはっきりと現れる。スパッタリング法により作製された薄膜では、放電アルゴンガス圧も構造の形態を決めるパラメータであり、基板温度とアルゴンガス圧の両方をパラメータとした模式図は図2.8に示すように変化することが知られている⁽¹²⁾。

2.3 薄膜の拡散と材料創製プロセス

薄膜が機能性デバイスとして利用されるようになり、より薄く、より微細加工がほどこされるようになると、薄膜中ではバルク中に比べ容易に物質の拡散が起こり、電子デバイス部の劣化等、実用上大きな問題が生じることがわかってきた。例えば、集積回路のシリコン上に電極としてアルミを蒸着してデバイス間の配線を行おうとすると、図2.9に示したようにプロセスにおける熱処理によってシリコンのアルミ中への拡散が起こり配線構造が破壊されてしまう⁽¹³⁾。この例では、シリコン上に蒸着したアルミ層がシリコン層より薄い場合には、シリコンがアルミ膜中を突き抜けて表面に達しシリコンの抜けたところからアルミが酸化シリコン側に拡散し、表面はシリコンになってしまう(a, b, c)。シリコン上に蒸着したアルミ層がシリコン層より厚い場合には、表面からアルミがなくなることはないが、シリコンがアルミ中を突き抜けて表面に達しアルミは酸化シリコン側に達する(d, e, f)。これらの場合、シリコンとアルミの拡散は粒界のみでなく、大部分は体拡散が起きている。この他、モリブデンゲートMOSダイオードにおいて、モリブデン中に含まれる微量のナトリウムやカリウムがゲート絶縁膜中を容易に拡散しMOS界面特性を劣化させるという報告⁽¹⁴⁾もある。熱的に安定であることから多層構造のデバイスの誘電層として用いられるポリイミドと電極材である銅との界面において、図2.10のように、銅がポリイミド中を拡散して球状の粒子として析出しポリイミドの誘電特性を劣化させる⁽¹⁵⁾などの問題もある。

しかし、薄膜における拡散現象は、薄膜の作製過程における組織の形成や薄膜作製後のアニーリングによる組織及び特性の変化、反応拡散による接合、反応拡散に

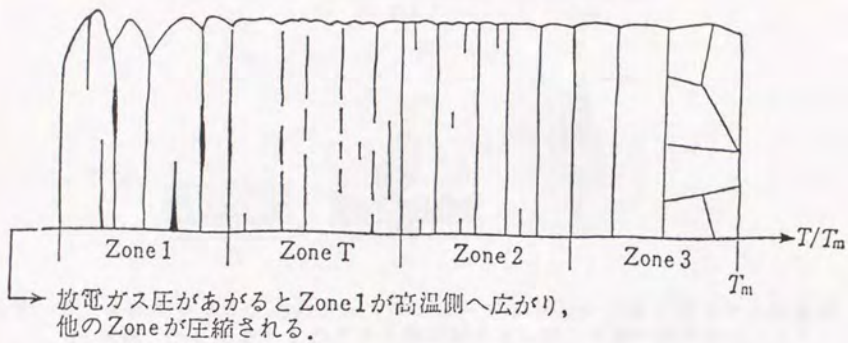


図 2. 7 柱状構造に関するThorntonの模型⁽¹¹⁾

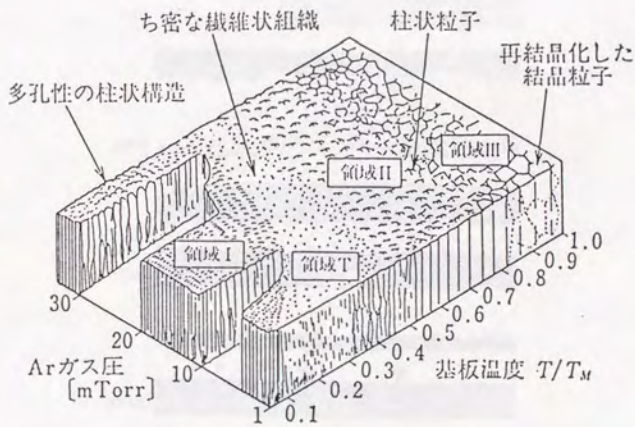


図 2. 8 スパッタ膜の構造⁽¹²⁾

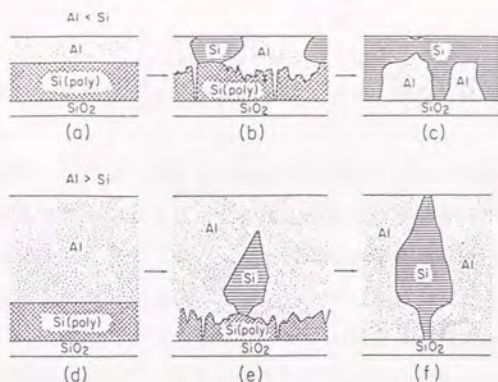


図2.9 多結晶シリコン上のアルミをアニーリングしたときの変化を示した模式図⁽¹³⁾。もともとのアルミ層がシリコン層より薄い試料では (a)、(b)、(c)。もともとのアルミ層がシリコン層より厚い試料では (d)、(e)、(f)。

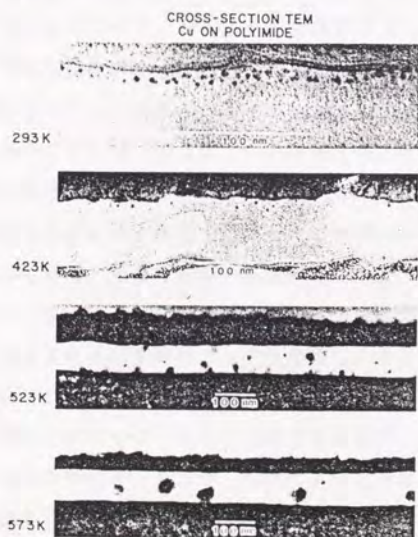


図2.10 ポリイミド上に銅を蒸着した試料の断面TEM写真⁽¹⁵⁾。それぞれの写真で、明るい部分がポリイミドである。ポリイミドのトップの暗い部分は、TEM用試料作製に先立ち室温で蒸着した金属膜であり、ポリイミド表面でコントラストを与えている。ポリイミドは厚いアルミ膜によって支持されている。どの場合も球状の銅粒子が容易に判別できる。二番目の写真(423K)にあるポリイミド中のホールはイオンミリングによるものである。

よる化合物生成など広範なプロセスと関連しており、積極的に拡散現象を利用することもできる。

これら材料創製プロセスと拡散との関わりをいくつか挙げると、原子を一層一層制御して薄膜を作製するMBE法では、基板に到達した原子が十分に表面を拡散することが良質なレイヤーバイレイヤー構造を作るために不可欠であり、十分な拡散速度を得るために基板を加熱したり、レーザーを照射したりしている。垂直磁気記録膜として開発されているコバルトクロム膜では、成膜後の熱処理により 400°C 以下で拡散が起きて、図2.11に示すようなcrysanthemum-like pattern構造と呼ばれるコバルト偏析領域とクロム偏析領域が規則的な構造が形成される。この特殊な構造により大きな磁化と高いキュリー温度が得られている⁽¹⁶⁾。

窒化ケイ素とステンレス鋼の固相接合において、窒化ケイ素表面にチタン膜、その上にニッケル膜を蒸着してモリブデンシートを挟んでステンレス鋼と接合させた例では、窒化ケイ素の窒素とチタンが反応して窒化チタンが生成し、ニッケルがチタン側に拡散して強固な接合界面が得られている⁽¹⁷⁾。

シリコン基板上にオーミック電極を作製する方法として、シリコン上に白金を蒸着して不活性雰囲気中で $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ に加熱することによって厚さが均一なPtSi層を形成し電極とする方法⁽¹⁸⁾では、シリコンと白金との相互拡散によるPtSi形成が利用されており、最近では、様々な金属のシリサイドを拡散により生成することによって電極とする方法が研究されている。

半導体素子において拡散による配線構造の破壊は大きな問題であるが、最近では拡散による化合物生成を利用して拡散バリアを形成しようという、図2.12のような方法が提案されている⁽¹⁹⁾。

同じく半導体素子のメタライゼーションに関する研究で、実用上の観点に重点があり拡散の速度論的な考察は不十分だが、拡散による化合物生成という観点からは興味ある実験結果が得られている例⁽²⁰⁾を図2.13に示す。蒸着時に基板シリコンと蒸着チタン膜の界面に存在していたコンタミの SiO_2 と TiO_2 の層が、 $400^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ の加熱によりまず TiO_2 の酸素がチタン中に固溶する。次に $650^{\circ}\text{C}\sim 750^{\circ}\text{C}$ および $750^{\circ}\text{C}\sim 850^{\circ}\text{C}$ の加熱で、チタンシリサイドが形成されチタン中に固溶していた酸素が追い出されて表面でチタン酸化物を形成する。 900°C 以上に加熱すると、シリコンが酸素と結合して SiO として気

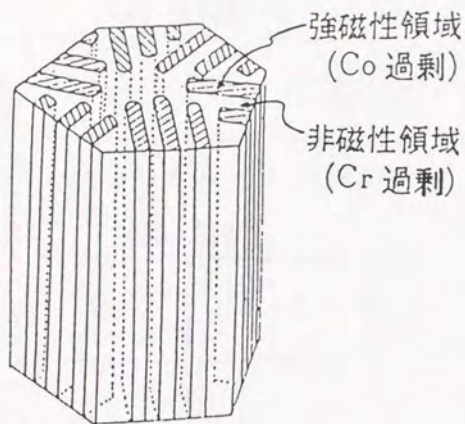


図 2. 11 コバルト-クロム膜の熱処理により生成する偏析構造のモデル⁽¹⁶⁾。

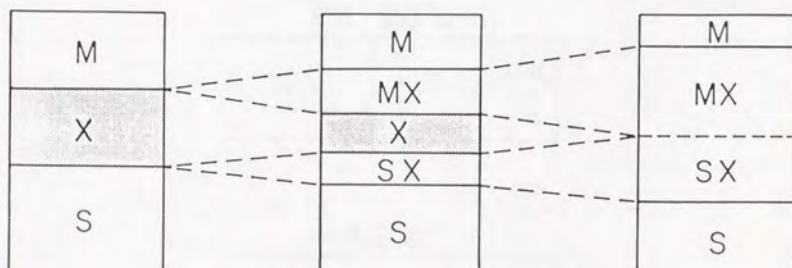


図 2. 12 反応拡散を利用した新しい拡散バリアの考え方のモデル⁽¹⁹⁾。バリア X はしばらくの間 M と S の間を隔てているが時間がたつにつれて M や S と反応するが、反応は横方向に均一でその速度がわかっており、バリア X がなくなれば反応は終了し、M と S の間は隔てられたままになる。

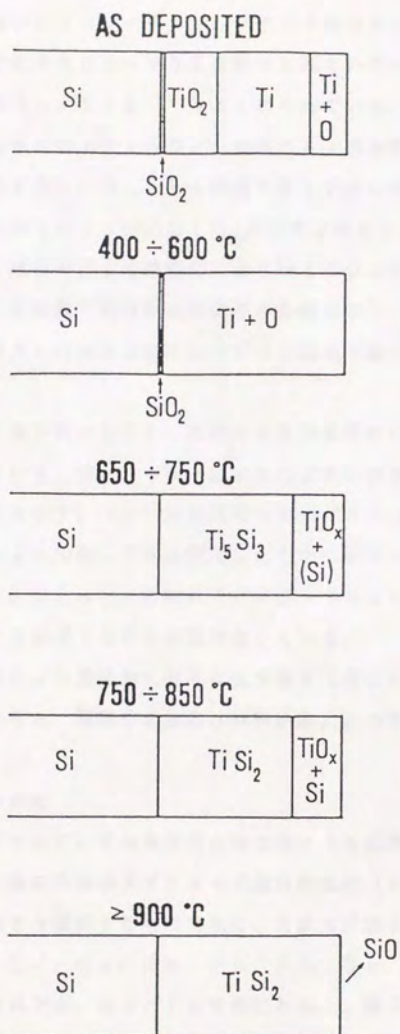


図 2. 1 3 SiとTiの反応による界面コンタミ層の除去の模式図⁽²⁰⁾

化し、コンタミ層のないシリコン/チタンシリサイド構造が得られる。

メカニズムについてはあまりはっきりとは解明されていないが、特異な拡散の報告例として、平木らのAu/Si系⁽²¹⁾はよく知られている。この模式図を図2.14に示す。シリコン単結晶上に100nm程度のAu膜を蒸着した試料を空气中で470K前後で加熱すると、0.6ks程度でSiがAu膜中を粒界拡散してAu膜表面上で酸化され約100nmのSiO₂が形成されるという現象である。この現象の特異な点は、通常のSiの熱酸化により約100nmのSiO₂を得るためには1270K以上の温度で数時間の熱処理が必要なのに、Si上にAuを蒸着した場合には、SiとAuの界面反応によりずっと低温で酸化が起こるという点である。

新たな材料を創製する方法としても、拡散による非晶質化などバルクではみられない現象が報告されている。図2.15には拡散による非晶質化の一例として、AlとPtの多層膜の例を示す。(a)は蒸着時の回折パターンと明視野像、(b)は200°Cで15min加熱して非晶質化したときの回折パターンと明視野像である⁽²²⁾。200°C、15minの加熱で、20~35nmのAl、10nmのPtの間で拡散が起こりほぼ100%非晶質化している。

以上のように、拡散により機能的に有用な化合物を生成したり、バルクからは生成しない相を生成したりと、薄膜中の拡散は材料創製にとって重要な現象である。

2.4 薄膜の拡散の測定

まず、多くの報告がされている金属間化合物生成による拡散の測定について述べる。これらの実験はX線回折法からザフォード後方散乱法(RBS)により、生成した金属間化合物の厚さを観測するものである。X線回折法を用いた例では、Au/Me (Me=Al, Cd, Ga, In, Pb, Sb, Sn, Zn)についての報告⁽²³⁾がある。この方法では、Au/Inを例にとると、図2.16に示したようにAuと生成した金属間化合物AuIn₂のX線回折強度を加熱時間tの平方根でプロットし、Auの回折強度の減少がAuIn₂の増加に対応していることを確認した上で、反応前のAuの回折強度が蒸着したAuの膜厚に対応するとして、反応によるAuの回折強度の減少をAuの膜厚に対応させ、Auの膜厚の減少量=拡散距離Xとして、式 $X = D^{1/2} \cdot t^{1/2}$ により拡散係数Dを求めている。この例で

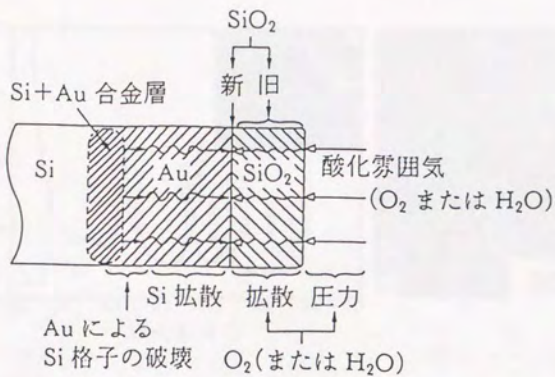


図 2. 14 SiとAuの界面固相反応に基づくSiO₂膜の低温生成の模式図⁽²¹⁾

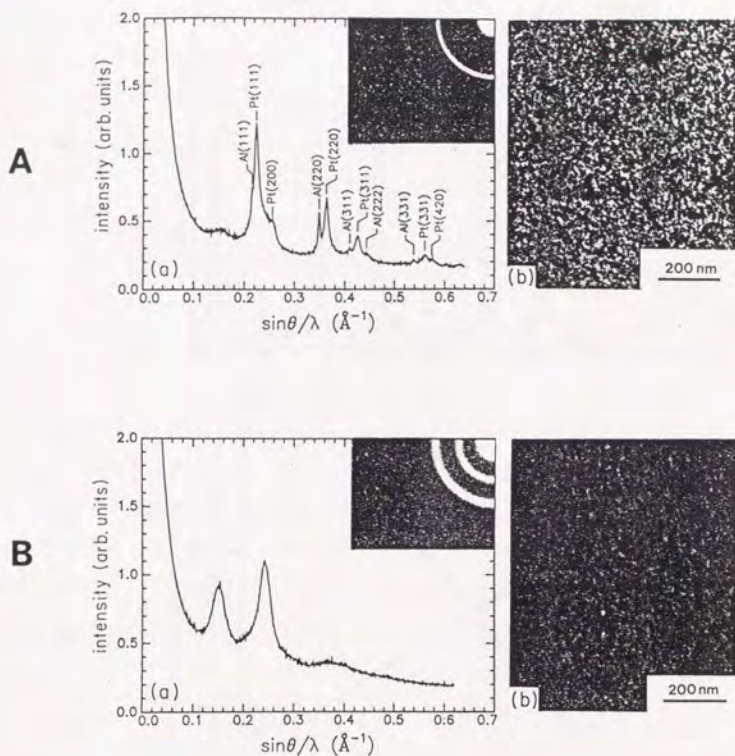
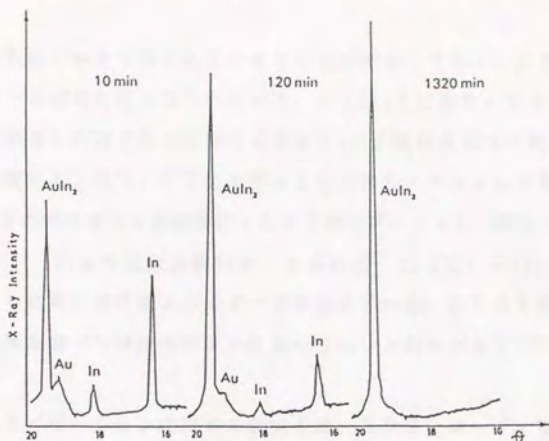


図 2. 15 金と白金の多層膜の加熱による非晶質化⁽²²⁾。
 A: 蒸着したままの試料。(a) 制限視野回折パターン。鋭い回折ピークは f c c アルミと白金のピークに帰属している。(b) 明視野像。回折のコントラストは約 20 nm のアルミ粒、約 5 nm の白金粒を示している。
 B: 非晶質化した状態の試料。(a) 制限視野回折パターン。非晶質金属のブロードなリングのみが存在している。(b) 明視野像。非晶質相に典型的であるようにコントラストはほぼ平坦である。しかしいくつかの結晶がまだ残っているのが見える。

a



b

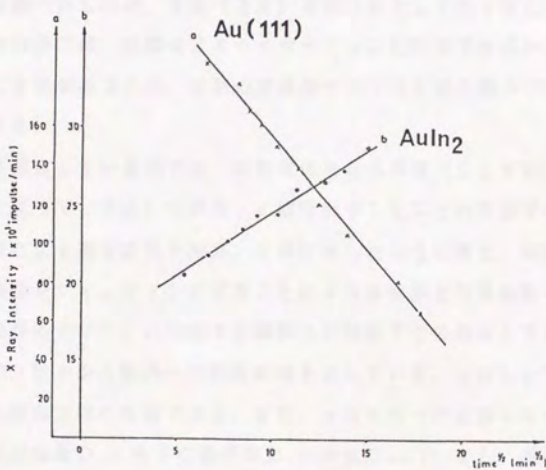


図 2. 16 (a) Au(67nm)/In(180nm)の蒸着後の経過時間による X線回折パターンの変化。(b) Au(67nm)/In(180nm)の蒸着後の経過時間による X線回折強度の変化。(23)

は、得られた拡散係数はバルクで得られているものとほぼ同じである。RBSを用いて拡散を調べることは非常に広く行われている。SiO₂上に蒸着したAl (9% Cu) とその上に蒸着したHfとの拡散によるAl₃Hf生成を調べた例⁽²⁴⁾をあげる。加熱時間を変えると図2. 17に示すようなRBSスペクトルが得られ、加熱温度ごとに膜厚dの時間変化を加熱時間tの平方根でプロットし(図2. 18)、式 $d = D^{1/2} \cdot t^{1/2}$ により拡散係数Dを、さらに式 $D(T) = D_0 \exp(-E/RT)$ より拡散の活性化エネルギーEを求めている。RBSを用いて拡散による金属間化合物を調べた例はそのほかにもシリコン上のコバルト⁽²⁵⁾など数多い。

半導体素子のメタライゼーションに関する研究では、RBSとオージェ電子分光法を用いて、何度ぐらいの温度のアニーリングで拡散が起こるか、拡散により生成する化合物は何かを調べたものが、文献(26)をはじめとしてたくさん報告されているが、これらの報告では、実際のメタライゼーションに利用できるかどうかという実用的なことに主眼があるため、拡散の速度論や化合物生成の熱力学についての検討は不十分である。

薄膜の粒界拡散を測定している例では、拡散媒体となる薄膜(Lとする)の上に拡散種となる元素の膜(Vとする)を蒸着し、拡散後のLとVとの界面での拡散種の体拡散と粒界拡散による濃度変化を図2. 19に示したように考え、実測で得られた界面での濃度変化をフィッティングすることにより体拡散と粒界拡散の拡散係数を同時に得る方法がある⁽²⁷⁾。この図で斜線部分が粒界でその幅はδである。xは膜平面内の距離で、粒界から粒内への拡散距離を示している。yはLとVとの界面からL側にとった膜厚方向の距離である。また、φは粒内への拡散の広がり角を表している。粒界拡散係数D_bと格子拡散係数D₁との比D_b/D₁をΔ、拡散時間をtとして、 $\eta = y / \sqrt{(D_1 t)}$ 、 $(\alpha = \delta / (2\sqrt{(D_1 t)}))$ 、 $\beta = (\Delta - 1)$ αを定義する。ΔYの切片での拡散種の濃度Cを測定すると、次式が成立する。

$$\delta D_b = \left(\frac{\partial \ln C}{\partial y^{6/5}} \right)^{-5/3} \left(-\frac{4 D_1}{t} \right)^{1/2} \left\{ \frac{\partial \ln C}{[\partial(\eta \beta)^{-1/2}]^{6/5}} \right\}^{5/3}$$

D_b、D₁をパラメータとして、この式が成立する条件下で実測のy-C曲線にフィッティングする。

粒界拡散係数を求める方法として用いられている別の方法⁽²⁸⁾では、図2. 20

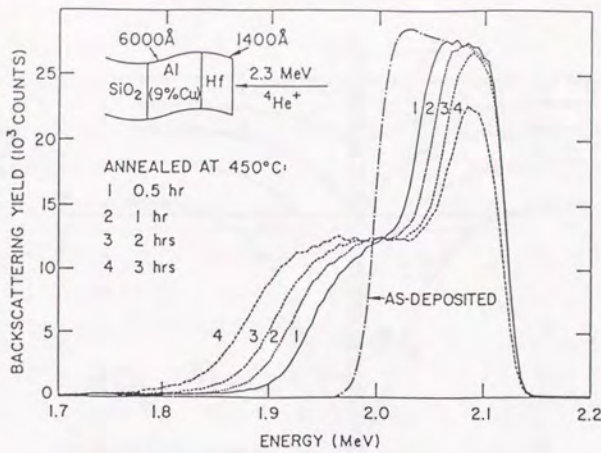


図 2. 17 SiO₂上にAlを6000Å, さらにHfを1400Å蒸着した試料の加熱によるRBSスペクトルの変化⁽²⁴⁾

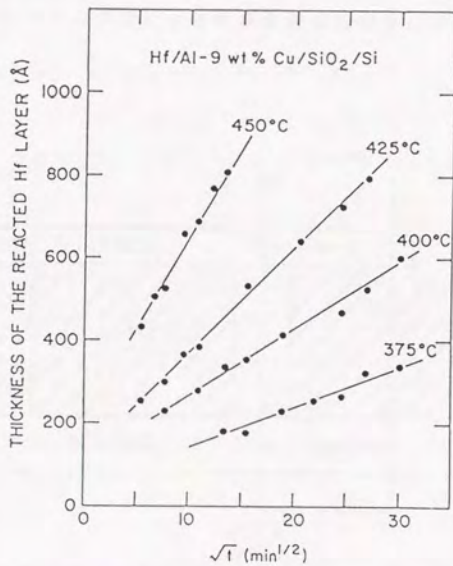


図 2. 18 SiO₂上にAlを6000Å, さらにHfを1400Å蒸着した試料の各温度における反応Hf層の厚さと加熱時間との関係⁽²⁴⁾

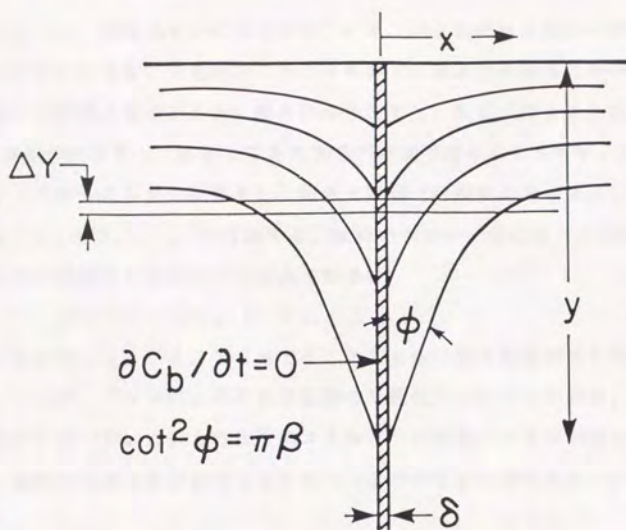


図 2. 19 セクショニング法による粒界拡散係数測定に用いる濃度変化の模式図⁽²⁷⁾

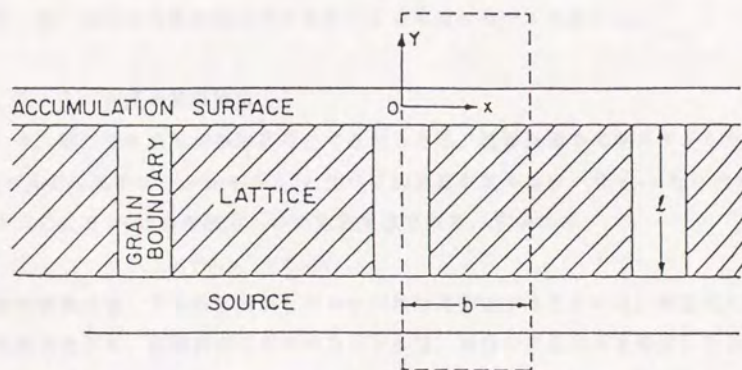


図 2. 20 粒界拡散による表面原子の堆積を測定して粒界拡散係数を求める方法に用いられるモデル⁽²⁸⁾

に示したように、拡散原子が粒界を埋めていき、表面に現れた原子の堆積が粒界拡散速度に律速されるというモデルに基づくもので、表面での濃度の時間変化から粒界拡散係数を求めるものである。粒界の粒半径を b 、粒界の幅を δ 、粒界拡散係数を D_b 、薄膜の膜厚を l 、拡散してきた原子が表面で積もる厚さを W 、表面での拡散原子の x 方向への広がり距離を L 、粒界と表面での偏析比を σ とし、 $H = \delta l / 2 L W \sigma$ 、 $\tau_b = D_b t / l^2$ を定義する。拡散の供給が一定に保たれる場合には、表面での平均濃度 C は次式のように表される。

$$C = [1 - \exp(-2 H \tau_b)] / 2$$

このモデルを使って、 Cd/Te 系で Cd の Te 中の粒界拡散の活性化エネルギーが約 $0.1 eV$ 、 Te の Cd 中の粒界拡散の活性化エネルギーが約 $0.13 eV$ と求められている⁽²⁹⁾。これらの活性化エネルギーの値はバルク中の値の 10 分の 1 以下で、通常の粒界拡散の活性化エネルギーより小さいと述べられている。

2.5 薄膜の統計熱力学

薄膜での拡散や反応が2.3、2.4で述べたように時としてバルクでの挙動と異なることは、薄膜はバルクと異なった熱力学的状態を持っていることを示唆している。このようなバルクと異なった熱力学的状態を考察するために、薄膜は膜厚方向に一枚一枚の膜の積み重なったものとする単純なモデルを用いる。

2.5.1 薄膜の相平衡論

いま、仮に固体表面が単独に存在するとしたら、固体表面の化学ポテンシャル μ^s はバルクの化学ポテンシャル μ^b と比べて表面自由エネルギー分 $\gamma_0 a$ だけ大きくなる。ここで γ_0 は表面張力、 a は全表面積である。すなわち、

$$\mu^s = \mu^b + \gamma_0 a$$

通常の固体表面、すなわち表面とバルクが接して存在するときには、表面相に作用する張力のため、表面相の化学ポテンシャルは、単独で存在すると仮定したときに比べ $\gamma_0 a$ だけ低下し、バルク相の化学ポテンシャルと等しくなっている。

薄膜を一枚一枚の膜の積み重ねの集合体と考えると、薄膜ではバルク相との平衡が成立せずに、単独に表面部分が非常に多い相が存在しているとする事ができ、そのために、表面張力の影響が無視できなくなる。すなわち、薄膜の化学ポテンシ

ヤルはバルクに比べて $\gamma_0 a$ だけ大きいとすることができる。ただし、 a は薄膜中で表面と考えられる部分の面積である。ここで、元素Mと元素Nが反応する系を考えてみる。図2. 21にバルクの場合と薄膜の場合について、ギブス自由エネルギーが濃度とともにどのように変化するかを模式的に示した。曲線 G^B_M 、 G^B_N はそれぞれ、バルクMにバルクNが固溶したとき、およびバルクNにバルクMが固溶したときの自由エネルギー変化曲線である。薄膜の場合は、薄膜MにNが固溶したときと、薄膜NにMが固溶したときを、それぞれ G^F_M 、 G^F_N で示す。ここで $\gamma_{0M} a_M$ 、 $\gamma_{0N} a_N$ は薄膜になったときに考慮すべき表面張力によるエネルギーの増加分である。ただし、表面張力の値は濃度とともに変化するので、表面張力はいつも γ_0 というわけではない。薄膜にも当然、固体表面と同じように、気体と接する最表面がある。この部分には、バルク固体表面への異種原子の偏析と同様に偏析が起こる。この場合の相平衡論的考察は、2. 5. 2の薄膜の統計熱力学の項で行う。

薄膜の場合には、このようにバルクとは異なった化学ポテンシャルを持つために、バルク状態では生成されない化合物でも、薄膜にすると生成することができることを示す。元素Mと元素Nからなる化合物「Q」のギブス自由エネルギーが、図2. 22で曲線qで表されるとする。この化合物の自由エネルギーは、バルクの場合には組成を変えても、自由エネルギーはすべての組成領域にわたって、曲線qよりも下方にあり、バルク同士の反応からは生成しない。しかし、薄膜の場合には、表面張力分だけ自由エネルギー曲線は上方に移動するため、曲線qとの共通接線が存在し、化合物が生成するということになる。

2. 5. 2 薄膜の統計熱力学

ここでは、薄膜を図2. 23のように、表面が多層に重なったものが粒界をはさんで並んでいると考える。この場合粒界の大きさが数十nmで一層の厚さが0. 2nm程度なので、薄膜表面からの濃度分布を考察するのに粒界での偏析による影響は無視できるとし、偏析分布を考察するときには図2. 23の二つの粒界にはさまれた一つの積層のみを考えることとする。薄膜中に含まれる微量成分がどのように各層に分布するかを統計熱力学的に考察するために、薄膜中の膜厚方向と膜面内方向の相互作用パラメータを図2. 24のようにとる。Eは膜厚方向の層間の相互作用エネルギー、 w_0 は偏析のないときの膜面内方向の原子間相互作用エネルギーで

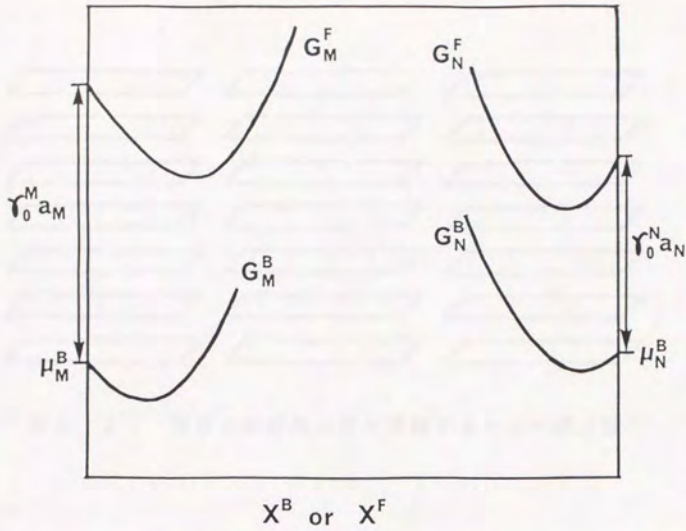


図 2. 2 1 バルクと薄膜における元素Mと元素Nのギブス自由エネルギー曲線のモデル

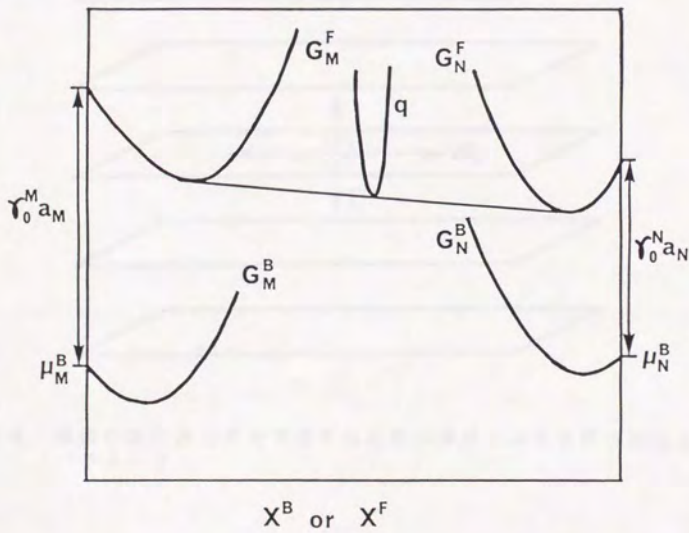


図 2. 2 2 薄膜における化合物Q生成のエネルギー的模式図

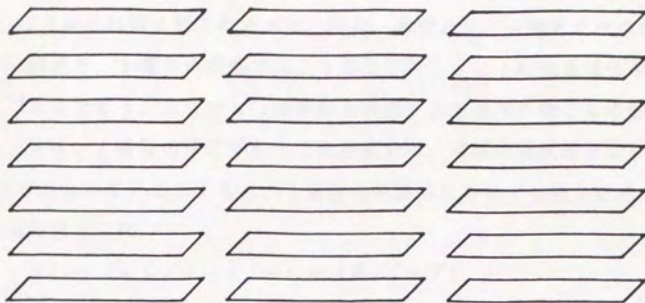


図 2. 23 薄膜の統計熱力学を考察するための模式図

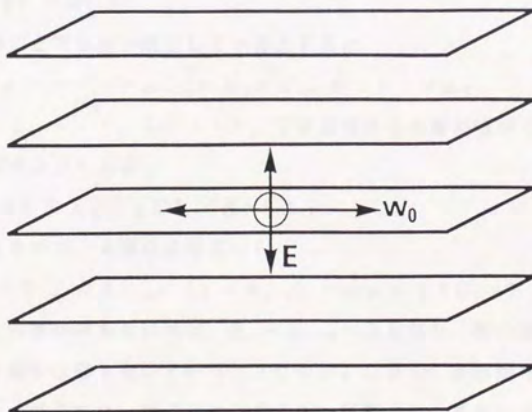


図 2. 24 薄膜の統計熱力学を考察するための薄膜における原子間相互作用の
パラメータ

ある。ここで、膜面内方向の相互作用 w_0 はバルクと同じであるとする。バルクでは $E = w_0$ で相互作用は等方的である。次に、薄膜とは、一層あたりの偏析サイト数が L^{F_1} 個あり、 i 番目の薄膜では、そのうち N^{F_1} サイトに微量成分が存在しているものであるとする。ここで L^{F_1} は薄膜を構成する主成分の層ごとの個数とも同じであるとする。 i 番目の層に存在する微量成分は、薄膜の構成原子よりもエネルギー $-E_1$ だけ異なっているとすると、 i 番目の薄膜中に存在する微量成分の一個の原子の分配関数 q^{F_1} は

$$q^{F_1} = (kT/h\nu)^3 \exp(E_1/kT)$$

と表される。ここで、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 h はプランク定数、 ν は微量成分の原子の振動数である。 i 層番目の薄膜に存在する微量成分の分配関数は

$$Q^{F_1} = \{L^{F_1}! / (L^{F_1} - N^{F_1})! N^{F_1}!\} (q^{F_1})^{N^{F_1}}$$

$$= \{L^{F_1}! / (L^{F_1} - N^{F_1})! N^{F_1}!\} (kT/h\nu)^{3N^{F_1}} \cdot \exp\{(E_1/kT) \cdot N^{F_1}\}$$

と書ける。層ごとで平衡が成立しているとする

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_{i-1} = \mu_i = \mu_{i+1} = \dots = \mu_T$$

ここで、 $1, 2, \dots, i, \dots, T$ は基板からの層の順序で、 T がトップである。化学ポテンシャルは、

$$\mu_i = -kT (\partial \ln Q^{F_1} / \partial N^{F_1})$$

によって求まるので、平衡の条件式から

$$\theta_i / (1 - \theta_i) = \theta_{i-1} / (1 - \theta_{i-1}) \cdot \exp\{(E_i - E_{i-1}) / kT\}$$

仮に、層ごとの差が何もなければ、 $E_i - E_{i-1} = 0$ となり、層の間で濃度の差はない。すなわち偏析は起きないということになる。しかし、基板から層が積み重なって成長していく場合には、層ごとにエネルギー状態が異なるということがありうるであろう。層ごとのエネルギー状態の差を δ とすると

$$E_{i-1} = E_i + (i-1)\delta$$

したがって、

$$\theta_i / (1 - \theta_i) = \theta_{i-1} / (1 - \theta_{i-1}) \cdot \exp\{(E_i - E_{i-1}) / kT\}$$

$$= \theta_{i-1} / (1 - \theta_{i-1}) \cdot \exp\{(i-1)\delta / kT\}$$

ここで、薄膜中に1%含まれる微量成分が薄膜中にどのように分布するかを計算した結果を図2.25に示す。図の横軸は層の位置、縦軸は各層における不純物成分の被覆率である。 δ/kT の値が小さいほど偏析元素の分布はなだらかになっている。また、このような多層膜構造表面への偏析層の厚さは、固体表面相への偏析とは異なり、ある程度の厚みを持っているといえる。

一方、薄膜中に含まれる微量成分が、ある程度濃縮してくると偏析原子間の相互作用が無視できなくなる。薄膜中の結合手の数 N_{i-1}^F は z^F を配位数とすると

$$N_{i-1}^F = (1/2) z^F \cdot (N_i^F)^2 / L_i^F$$

この項を考えると、偏析原子間の相互作用エネルギーを w として、偏析層の厚さの変化は図2.25の2本の点線に示すように、相互作用がないとして計算した場合の曲線に比べ w の正負に応じてより緩やかに変化したり、より急激に変化したりする。ここで、 $w > 0$ は偏析原子間相互作用が反発力であること、 $w < 0$ は偏析原子間相互作用が引力であることを示している。

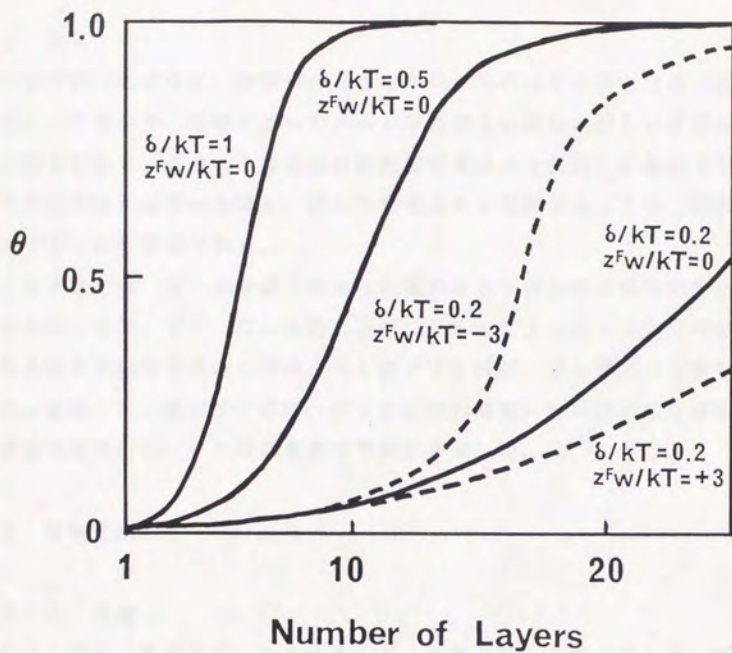


図 2. 25 薄膜における偏析における偏析原子の分布のモデル計算結果

第三章 金属薄膜中の高速拡散現象

3. 1 緒言

第二章で述べたように、薄膜中の拡散についてはバルクと異なり速い拡散がみられるという報告や、拡散によってバルク状態図とは異なる新しい相が生成するという報告があり、このような現象を拡散雰囲気などを制御した条件下で観測し、拡散の活性化エネルギーを求め、熱力学的観点から考察することは、薄膜の反応を利用するために重要である。

そこで本章では、第一章で述べたように高周波超伝導加速空洞用材料として研究の行われたNb、Ti、Cuを取り上げ、Nb-Ti-Cuの3つの金属の膜と基板の組み合わせ計6通りの系、Nb膜/Ti基板、Ti膜/Nb基板、Ti膜/Cu基板、Cu膜/Ti基板、Cu膜/Nb基板、Nb膜/Cu基板、について拡散実験を行い、その結果を熱力学的に考察した。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 蒸着

基板としては、純度99.9%のTi板、純度99.9%のNb板、純度99.9%のCu板をそれぞれ10mm×10mm×1mmに切り出し、エメリー紙、粒径0.25 μm φのダイヤモンドペーストで研磨した後、アセトン中で超音波洗浄したものを用いた。

蒸着は高周波マグネトロンスパッタ法により行った。Nb-Ti系については電子ビーム蒸着法によっても膜作製を行った。高周波マグネトロンスパッタ法による蒸着条件は表3.1に、電子ビーム蒸着法による蒸着条件は表3.2に示した通りである。作製した試料は、高周波マグネトロンスパッタ法で、①Nb膜(0.6 μm 、1.2 μm 、1.8 μm 、3 μm)/Ti基板、②Ti膜1.5 μm /Nb基板、③Ti膜(1.0 μm)/Cu基板、④Cu膜(2.0 μm)/Ti基板、⑤Cu膜(1.5 μm)/Nb基板、⑥Nb膜(1.0 μm)/Cu基板の6通り、電子ビーム蒸着法で、⑦Nb膜(1.0 μm 、3 μm)/Ti基板、⑧Ti膜(1.0 μm)/Nb基板の2通り、である。

表3.1 高周波マグネトロンスパッタ法による蒸着条件

基板	: Ti(99.9%), Nb(99.9%), Cu(99.9%)
ターゲット	: Nb(99.9%), Ti(99.9%), Cu(99.9%)
スパッタガス	: Ar(99.999%)
スパッタガス圧	: 0.53Pa
基板温度	: 室温
蒸着速度	: 0.83nm/sec for Nb/Ti, Ti/Nb, Nb/Cu, Ti/Cu 2.5nm/sec for Cu/Ti, Cu/Nb

表3.2 電子ビーム蒸着法による蒸着条件

基板	: Ti(99.9%), Nb(99.9%)
蒸着源	: Nb(99.9%), Ti(99.9%)
基板温度	: 室温
蒸着速度	: 0.33nm/sec

3. 2. 2 表面の組成・化学状態の観測

膜を蒸着した試料に、Pt-PtRh熱電対をスポット溶接し、オージェ電子分光(AES)装置内にセットして、 10^{-7} Paの真空中で電子衝撃方式により一定温度に加熱しながら表面組成の変化をビーム径約 $200\mu\text{m}\phi$ のAESで観察した。このときの試料および装置の配置を図3.1に示す。

X線光電子分光測定の場合には、膜を蒸着した試料をX線光電子分光(XPS)装置内にセットし、 10^{-7} Paの真空中で傍熱方式により加熱して、加熱中および加熱後の表面組成を、 $\text{MgK}\alpha$ を線源とするXPS、およびX線励起オージェスペクトルにより観測した。このときの分析面積は約 $1\text{mm}\phi$ である。

試料の深さ方向の組成変化は、加速電圧 2kV のアルゴンイオンでスパッタをしてはAESまたはXPSを測定することを繰り返して観測した。AESによる深さ方向分析の際には、アルゴンイオン照射範囲を $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ 、電子ビーム径約 $20\mu\text{m}\phi$ で行った。XPSによる深さ方向分析の際には、アルゴンイオン照射範囲を $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ 、分析面積約 $1\text{mm}\phi$ で行った。

AESによる各元素の表面濃度 C_i の定量は、オージェスペクトルの微分スペクトルのピーク高さ H_i から相対感度 S_i を用いて次式により求めた。

$$C_i = (H_i / S_i) / \sum_x (H_x / S_x) \quad (3.1)$$

ただし、 S_x の値として、ハンドブックの値⁽³⁰⁾ Nb: 0.27、Ti: 0.45、Cu: 0.21を用いた。Nb-Ti系の実験の際は、純Nb、純Tiからのオージェピーク強度を用いてNbとTiの相対感度を求めて、Nb:Ti=1:1.7を使ったが、ハンドブックの値を用いて得られた濃度とほぼ同じ値になった。

XPSによる各元素の表面濃度の定量は、純物質による強度を求めその比を相対感度として、(3.1)式により行った。

(3.1)式を用いる定量では、各元素のピークエネルギーの電子の脱出深さで決定される $0.5\sim 2\text{nm}$ 程度の深さの平均濃度を求めていることになる。

加熱しながらのAESスペクトルは、PHI社のモデル558を用いて測定し、アルゴンイオンスパッタによる深さ方向分析、およびオージェピークによる元素の二次元分布測定はPHI社のSAMモデル660を用いて行った。

XPSスペクトルはPHI社のESCAモデル5400MCを用いて測定した。その際、X線源はMgK α (1253.6 eV)を用いた。結合エネルギーは文献(31)の値を用いて校正した。実験に用いた装置では、1カ月おきにAu、Ag、Cuを用いて結合エネルギーのチェックを行っており、結合エネルギーの測定値の精度は ± 0.02 eVである。

角度分解XPSの測定における試料とX線源、エネルギー分光器との関係は、図3.2のようになっている。X線源とエネルギー分光器との角度は一定で、試料を回転することにより試料表面とエネルギー分光器とのなす角、光電子取り込み角 θ を変えることができる。光電子取り込み角を変えることにより試料表面から異なった深さの情報が得られる原理は図3.3に示してある。ある運動エネルギーを持った電子の減衰長さが λ の場合、情報の得られる深さ(電子の脱出深さ) d は $\lambda \sin \theta$ となり、 θ を小さくするとより表面近傍の情報が得られることになる。

3.2.3 薄膜の結晶構造、組織構造の観測

蒸着膜の配向性や加熱による金属間化合物の生成は、CuをターゲットとしNiフィルターを通したK α 線によるX線回折法により調べた。

薄膜表面および薄膜断面の組織観察は、走査型電子顕微鏡(日本電子製JSM-840F)を用いて加速電圧20 kVで行った。

3.2.4 拡散係数の計算

第二章に述べたこれまでに報告されている拡散の例の中で、金属間化合物の生成を伴う場合には、生成した金属間化合物の厚さを加熱時間の平方根でプロットし、直線関係を見いだして拡散係数を求めている。これは、原子がブラウン運動をしている場合に、一方向への拡散距離の二乗平均(Δx^2)が(3.2)式で表されるという結果を、体拡散に適用⁽³²⁾しているものである。

$$\Delta x^2 = 2Dt \quad (3.2)$$

ここで、Dは拡散係数、tは拡散時間である。

表面拡散においては拡散は二次元的であるが、ある方向への直線拡散距離をxとすると、体拡散が無視できる場合には、拡散係数Dは(3.3)式で近似でき

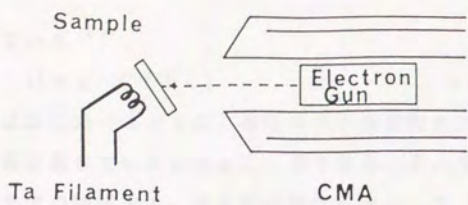


図 3. 1 真空中で加熱しながらのAES測定装置

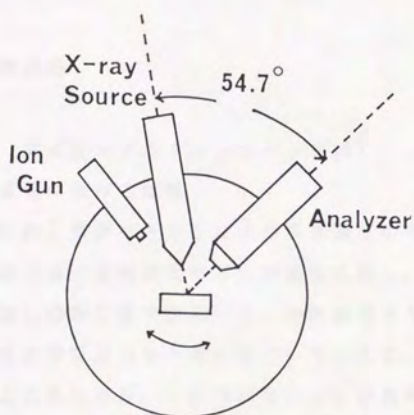


図 3. 2 角度分解XPS装置の配置

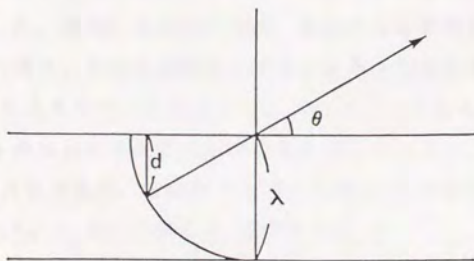


図 3. 3 電子の減衰距離が λ の時の、光電子取り込み角 θ の変化による脱出深さ d の変化

ることが知られている⁽³³⁾。

$$D = x^2 / (2t) \quad (3.3)$$

高速拡散現象は後に述べるように、基板元素が薄膜粒界に沿って体拡散が無視できる状態で見られると見ることができる。そこで、表面に基板元素のピークが現れるまでの時間を t 、蒸着膜の膜厚を x として (3.3) 式を用いて、蒸着膜中の基板元素の拡散係数 D を計算した。

3.3 実験結果

3.3.1 高速拡散現象

(a) Nb-Ti系 (高周波マグネトロンスパッタ法)

(i) Nb膜/Ti基板における拡散

試料を800Kで加熱しながらAESにより表面濃度の時間変化を調べた結果を図3.4に示す。図では一定時間後にTiが表面に達し、その後表面におけるTi濃度が徐々に増加し約80%で飽和した。加熱温度を770K~880Kの範囲で変えて表面組成の時間変化を同様に観察したところ、Tiが表面に現れるまでの時間は温度により異なるが、一定時間後にTiが表面に達し、時間とともに徐々にTiが増加して約80%で飽和するという挙動は共通していた。表面にTiのピークが現れるまでの時間を t とし、Nb膜の膜厚を x として、(3.3)式によりNb膜中のTiの拡散係数を求め、拡散係数の温度依存性を調べた結果を図3.5に示した。横軸には温度の逆数、縦軸には拡散係数を対数目盛りでプロットしてある。図3.5中の直線から求まる拡散の振動数項 D_0 は $5.6 \times 10^{-2} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 、活性化エネルギー E は 220kJ mol^{-1} である。この活性化エネルギーの値は、TiのNbバルク中の拡散の活性化エネルギー、 370kJ mol^{-1} ⁽³⁴⁾ のほぼ60%である。本実験から求められた D_0 の値は、Nbバルク中での値 $4 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ⁽³⁴⁾ の約 10^3 倍であった。

図3.6には800Kで12.6ks (3.5h) 加熱後の試料の深さ方向の組成変化を示してある。Tiはごく表面に濃縮している。Nb膜とTi基板との界面でのダレはイオンスパッタにより引き起こされたもので、蒸着しただけで加

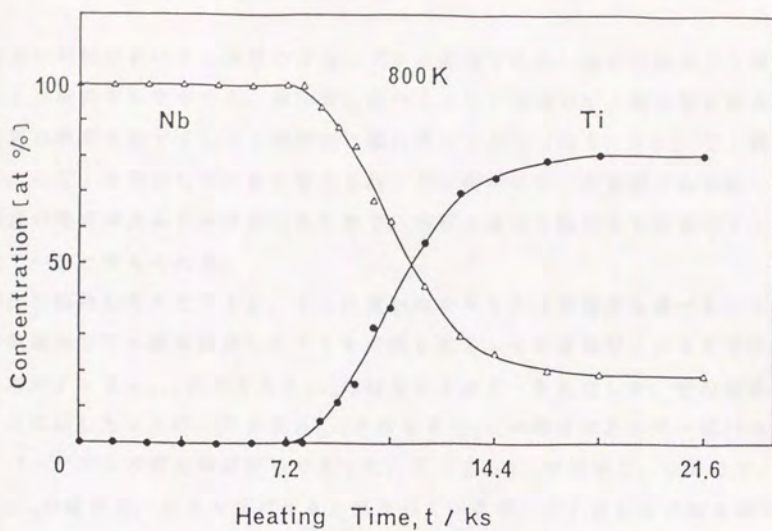


図3. 4 Ti基板上にNb膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料の800Kにおける表面組成の変化

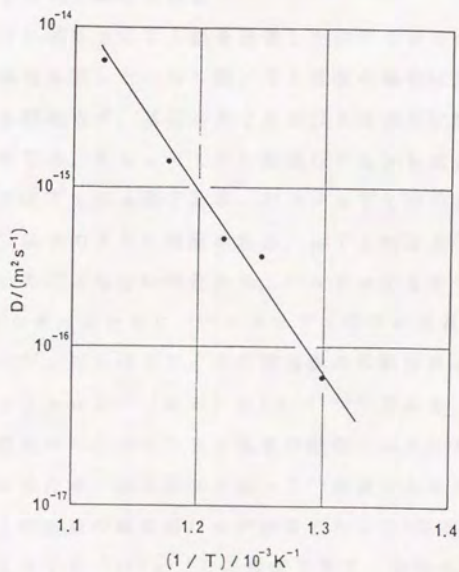


図3. 5 Tiの高周波マグネトロンスパッタ蒸着Nb膜中の拡散係数の温度変化

熱しない試料においても同様の界面のダレが観測された。表面以外のNb膜中にはTiは観測されなかった。第四章に述べるように表面のTi濃縮層を除去した後再加熱するとすぐにTiが表面に現れることから(図4.3)、Ti濃縮層直下にもTiは存在していると考えられ、Nb膜中にTiが観測されなかったのは強度が検出限界より小さかったため、実際にはNb膜中にも微量のTiが存在していると考えられる。

表面に拡散してきたTiと、Tiに覆われたNbの化学状態を調べるため、XPS装置内でNb膜を蒸着したTiを加熱してTiを表面濃度65%まで析出させた時の $Ti\ 2p_{3/2}$ と $Nb\ 3d_{5/2}$ の結合エネルギーを測定した。その結果、表3.3に示したように、 $Ti\ 2p_{3/2}$ と $Nb\ 3d_{5/2}$ の結合エネルギーはバルクTiとバルクNbの値とほぼ同じであった。 $Ti\ 2p_{3/2}$ の値が0.06 eV、 $Nb\ 3d_{5/2}$ の値が0.03 eVバルクと異なっているが、TiとNbの結合エネルギーは非常に汚染酸素の影響を受けるため分光器の本来の精度0.02 eVを達成できなかったもので、これらは誤差の範囲と考えている。

(ii) Ti膜/Nb基板における拡散

図3.7には、Nb基板上にTi膜を蒸着した試料を850Kに加熱したときの表面組成の時間変化を示した。Nb膜/Ti基板の場合に比べ50K高い温度で加熱しているにも関わらず、基板元素であるNbは表面に現れなかった。さらに高温の1000Kで3.6ks(1h)加熱してもNbは表面に現れなかった。本実験の温度範囲ではTiは α 型である。バルク α Ti中のNbの拡散係数は報告されていないが、以下のように推測される。 α Ti中と β Ti中の両方で拡散係数が測定されているFeなどの場合から、バルク α Ti中の拡散係数は振動数項 D_0 、活性化エネルギー E ともに、バルク β Ti中での低温側の拡散係数に近いことが推測される⁽³⁴⁾。Nbの β Ti中の低温側の拡散係数は $1.3 \times 10^{-7} \cdot \exp(-146\text{kJ mol}^{-1}/RT)\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ ⁽³⁴⁾である。したがって、Ti膜/Nb基板の系でもバルク中の60%程度の活性化エネルギーの拡散が存在するならば、活性化エネルギーは90kJ mol⁻¹程度であると推測される。 D_0 の値はNb膜中のTiの拡散の場合はバルク中よりも10³程度大きかったが、上記バルクでの値 $1.3 \times 10^{-7}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ と同程度であり、活性化エネルギーを90kJ mol⁻¹と仮定して(3.3)式にしたがって計算すると、850Kでは数秒

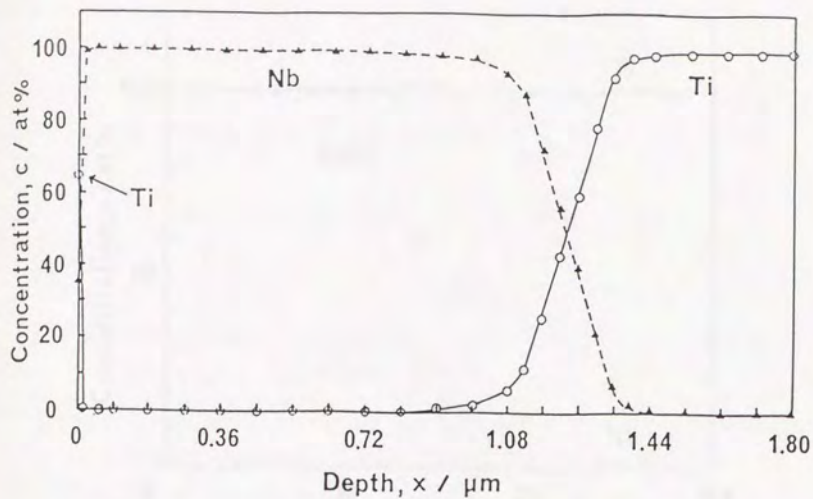


図3. 6 Ti基板上にNb膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料を800Kで3.5時間加熱した時の深さ方向の組成変化

表3. 3 Nb膜上にTiが濃縮したときの $Ti2p_{3/2}$ 、 $Nb3d_{5/2}$ の結合エネルギー(eV)

	$Ti2p_{3/2}$	$Nb3d_{5/2}$
Precipitated Ti on Nb film	453.74	202.36
Bulk Ti	453.80	—
Bulk Nb	—	202.39

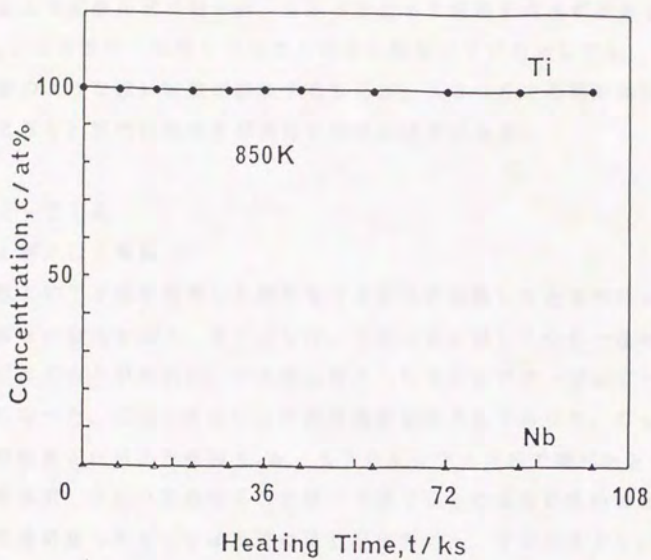


図3. 7 Nb基板上にTi膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料の850Kにおける表面組成の変化

で $1\mu\text{m}$ 以上の拡散距離が得られ、Nbが表面まで拡散するはずである。したがって、 D_0 とEの値が、仮定したものと少し異なっていたとしても、Nb膜中のTiの拡散のような速い拡散が存在するならば、850Kでの測定時間100.8ks(28h)以内にはNbが表面に現れるはずである。

(b) Cu-Ti系

(i) Ti膜/Cu基板

Cu基板上にTi膜を蒸着した試料を720Kに加熱したときのCuのオーজেピーク高さの変化を図3.8に示した。720Kに達してから一定時間後にCuのオーজেピークが現れた。その後しばらくしてCuのオーজেピーク高さはほぼ一定になった。このときのCuの表面濃度は約5%であった。Cuのオーজেピークが観測され始めた時間 t_0 を、690K~720Kで調べたところ、720Kの時6分間、700Kの時25分間の加熱でCuは表面に現われたが、690Kでは6時間経ってもCuは表面に現われなかった。720Kで t_0 直後のCuの深さ方向の濃度分布を示したのが図3.9である。Cuが5%程度存在するのはごく表面でその厚さは8nm以下である。(3.3)式を用い、 t として t_0 を用いて700KでのCuのTi膜中の拡散係数を見積もると、およそ $3 \times 10^{-16} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ であり、バルクのTi中の固溶Cuの拡散係数⁽³⁵⁾を700Kへ補外した値、 $1 \times 10^{-19} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ の約 10^3 倍であった。

この系では薄膜表面に現れた基板元素の濃度がNb膜/Ti基板の場合に比べ非常に少ない。したがって、観測された約5%のCuが膜の亀裂によるものでなく拡散によるものであることを確認する必要がある。Cuが約5%だけ表面に現れた試料の二次電子像と、Cuの920eVのオーজেピークによるマッピングを図3.10(a)、(b)にそれぞれ示した。二次電子像は図3.10(a)に示したように、表面は研磨傷による小さな凸凹があるだけで亀裂や剝離はない。Cuのオーजेマッピングでは図3.10(b)のようにCuの分布は均一である。オーजे電子分光器の検出器CMAへの電子の取り込み角が約 42° であるため、蒸着膜に亀裂が入って基板からのCuのオーजे電子が約 $1.0\mu\text{m}$ のTi膜で散乱されずに観測されるには、 $1\mu\text{m}$ 程度の亀裂が入っているはずである。そのような亀裂が図3.10には認められない。したがって、Cuが約5%だけ

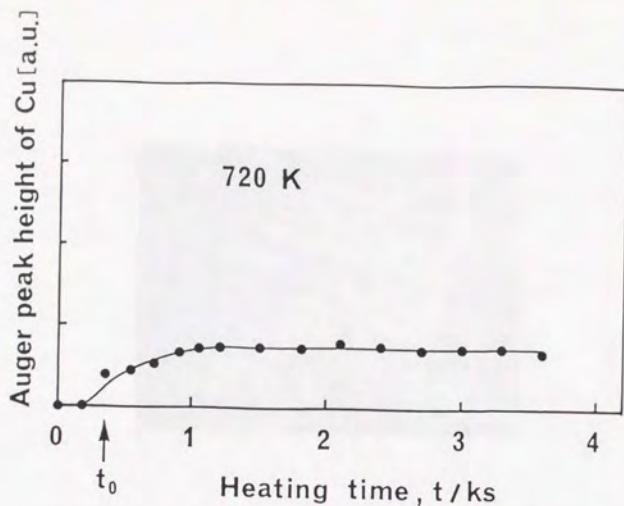


図3. 8 Cu基板上にTi膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料を720Kに加熱したときのCuのオーゼピーク高さの変化

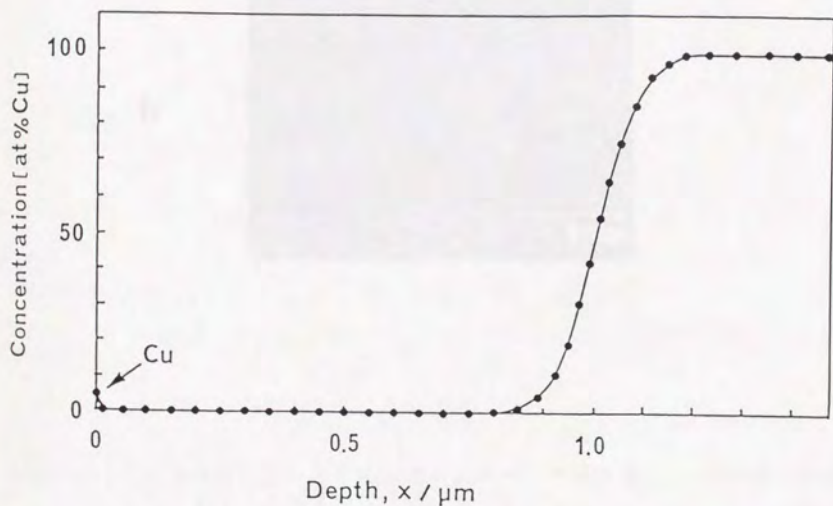


図3. 9 Cu基板上にTi膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料を720Kに加熱してCuが表面に現れた直後(図3. 8の時間 t_0)のCuの深さ方向の濃度分布

a



b



図3. 1.0 Cuが表面に現れた直後の試料表面の二次電子像a)とCu920 e Vのオー
ーゼピークによるマッピングb)

表面に現われる挙動は、Ti蒸着膜に亀裂が入ったり、膜が剝離したりして観測されたのではなく拡散によるものであることが確かめられた。

Cuが約5%だけ表面に現われる拡散挙動は690K以下では観測できなかった。一般的には、低温の場合ほど炭素や酸素が試料表面に吸着しやすい。したがって、汚染酸素によりこの非常に速い拡散は抑えられるのではないかと考えられる。そこで 2.6×10^{-6} Paの酸素を導入しながら720Kに加熱して表面組成の時間変化を調べる実験を行った。その結果、 10^{-7} Paの真空中で加熱した場合には6分間の加熱で表面にCuが観測されたが、酸素を導入しながらでは2時間たってもCuは表面に現われなかった。図3.11に720Kで20分間加熱したときの(a)酸素を導入しない場合、(b)酸素を導入しながらの場合、のオーグեսペクトルを示した。酸素を導入しながら加熱した場合の方が酸素の濃度が大きい。 10^{-7} Paの超高真空中においても残留ガスによるTi膜表面への酸素・炭素の吸着を防ぐことはできず、(a)でも酸素と炭素のピークが存在するが、(b)の方が酸素のピークが強い。残留ガスによる酸素分圧ではTi膜表面が汚染される量が少なくCuのTi膜中の非常に速い拡散が抑えられないが、 2.6×10^{-6} Paの酸素分圧ではTi膜表面が汚染される量が多くCuのTi膜中の非常に速い拡散が抑えられることがわかった。

Cuが約5%表面に濃縮した状態をXPSにより調べた。表3.4には濃縮したCuと、薄膜-基板界面反応の項で述べる3種類の金属間化合物の $Cu_2P_{3/2}$ の結合エネルギーの測定値を示した。金属間化合物を生成するとCu単体とは異なる結合エネルギーを持つことがわかる。また、濃縮したCuの結合エネルギーはCu単体のものとは異なり金属間化合物 γ -TiCuのものに近い。

実験に用いた装置では、1カ月おきにAu、Ag、Cuを用いて結合エネルギーのチェックを行っており、結合エネルギーの測定値の精度は ± 0.02 eVである。したがって、Cu単体と金属間化合物中のCuとの間の結合エネルギーの差は十分有意であると考えられる。

(ii) Cu膜/Ti基板

Cu膜を蒸着したTiを真空中で650Kに加熱した時の、Tiが表面に現れる前と現れた時とのオーグեսペクトルを図3.12のa)とb)にそれぞれ示

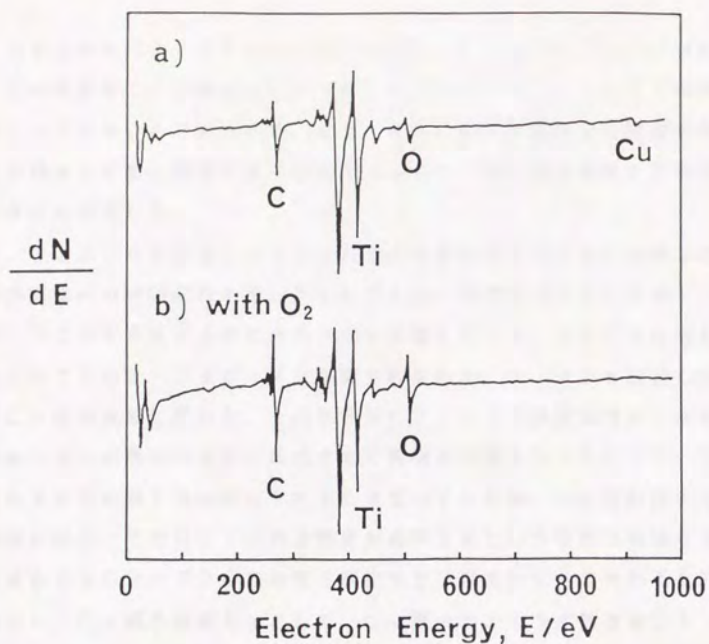


図3. 11 Cu基板上にTi膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料を720Kで1.2ks, 酸素を導入せずに加熱したときのオージェスペクトル a) と酸素を導入しながら加熱したときのオージェスペクトル b)

表3. 4 Ti膜表面に現れたCuとTi-Cu金属間化合物のCu2p_{3/2}の結合エネルギー

	Cu2p _{3/2} (eV)
segregated Cu	932.91
γ-TiCu	932.90
Ti ₃ Cu ₄	932.80
TiCu ₃	932.81
Cu metal	932.67

した。どちらのスペクトルにもCu膜上に偏析しているSのピークが存在しているが、その強度はTiが現れる前後でほとんど変化がなく、SとTiの原子の置換は起こっていないと考えられる。また、さらに加熱するとTi強度が増加したが、Sの強度との間に相関が見られなかったため、以下表面濃度を計算する際にはSの偏析は無視した。

図3. 13はCuを蒸着したTiをAES装置内で650Kに加熱したときの、Tiの表面組成の時間変化を示したものである。時間は650Kに達してからのもので、100K昇温するのに約600sを要している。650Kに達してからしばらくはTiのオージェピークは観測されないが、0.9ks経過したときにTiがCu膜の表面に現れた。その後徐々にTiの表面濃度は増加したが、約6%で飽和した。加熱設定温度を変化させて同様の実験を行ったところ、Tiが表面に現れるまでに要する時間はそれぞれ異なっていたが、一定時間後にTiがCu膜表面に現れ、その後Tiの表面濃度が飽和するという挙動は共通していた。設定温度を630K~700Kの間で変化させ、表面にTiの現れるまでの時間tを測定し、Cu膜の膜厚をxとして、Cu膜中のTiの拡散係数Dを(3.3)式で計算した。拡散係数Dの温度変化を図3.14に示した。横軸は温度の逆数、縦軸は拡散係数を対数目盛りでプロットしてある。図中の直線から求まる拡散の振動数項 D_0 は $3.5 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 、活性化エネルギーEは 127kJ mol^{-1} である。一方、バルクCu中のTiの拡散係数は、 $6.93 \times 10^{-5} \cdot \exp(-196 \text{kJ mol}^{-1}/RT) \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ と表される⁽³⁶⁾。したがって、Cu膜中の拡散の活性化エネルギーはバルクCu中のものの約65%である。また、振動数項は膜中とバルク中とでほぼ同じであった。

670Kで14.4ks加熱して、Tiの表面濃度が飽和した後の試料の、深さ方向の組成分布を図3.15に示した。拡散してきたTiはCu膜のごく表面に濃縮している。Cu膜のごく表面以外には、Cu膜中にTiは検出されなかった。Cu膜とTi基板との界面では金属間化合物の層を示すような濃度が一定になる領域はない。

図3.16には、Cu膜蒸着時(a)と試料を加熱してTiが表面に現れたとき(b)のX線回折パターンを示した。蒸着した時と加熱後とでCu(111)とCu(200)の強度比に大きな変化はなく、加熱による配向性の変化は少な

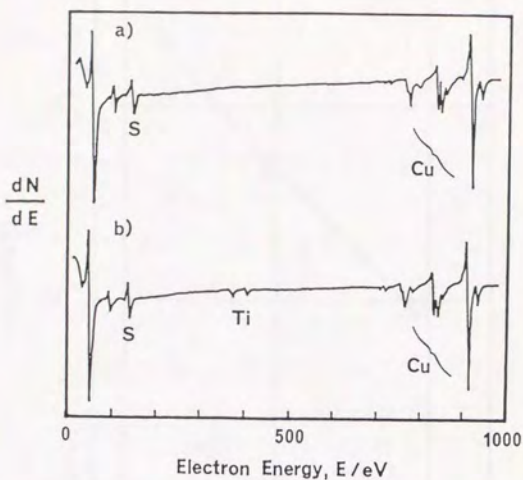


図 3. 1 2 Ti基板上にCu膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料を650Kに加熱したときの, Tiが表面に現れる前 a) と現れたとき b) のオージェスペクトル

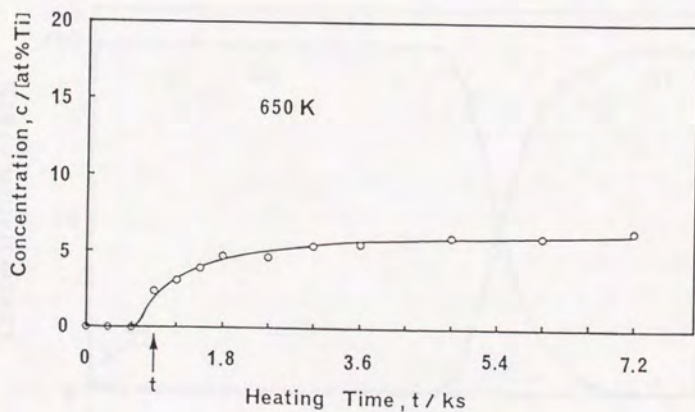


図 3. 1 3 Ti基板上にCu膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料を650Kに加熱したときのTiの表面組成の変化

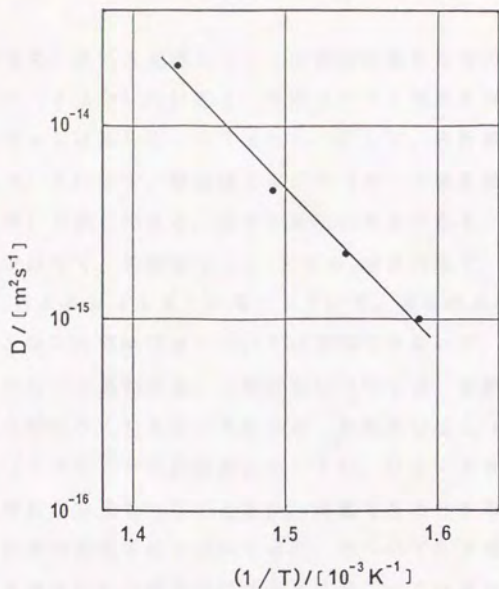


図 3. 14 TiのCu膜中の拡散係数の温度変化

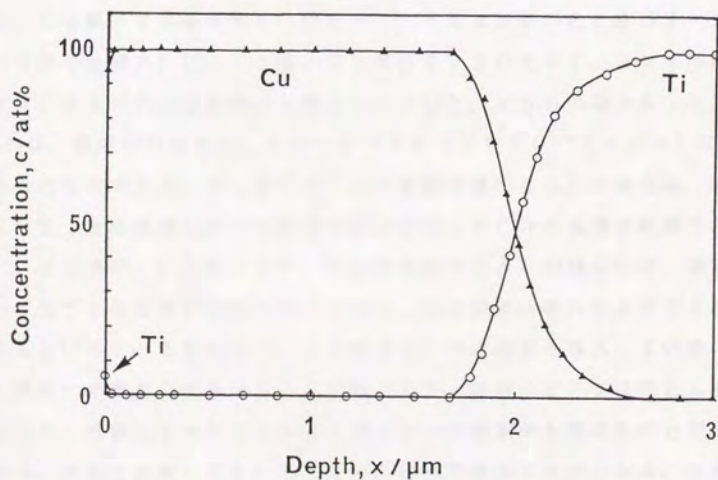


図 3. 15 Ti基板上にCu膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料を650Kで14.4ks加熱したときの深さ方向の組成変化

い。Cu膜蒸着時と試料を加熱してTiが表面に現れた時のCuからの回折線、(111)及び(200)の付近を、角度スキャン速度を $8.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、レコーダースキャン速度を 0.67 mm s^{-1} にして、回折線の位置と線幅を測定した結果を表3.5に示す。線幅はFWHM(ピーク強度最大の2分の1の強度のところの線幅)で表してある。表中の単位は角度である。ただし、装置は精密測定用のものでなく、X線源は $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の混合線で、回折線は $K\alpha_1$ によるピークに $K\alpha_2$ によるショルダーが混じっている。装置の回折角の絶対値の信頼性は約 0.2° と低いので絶対値については議論できないが、加熱前後で回折線の位置は動いていないと思われる。FWHMについては、加熱による粒径成長が起こっているならば小さくなるはずであるが、加熱後のCu(111)では加熱前と同じ、Cu(200)では加熱前に比べて 0.02° 大きくなっている。この 0.02° の増加が有意なものであるか、有意であるとするは粒径成長から予想されるものとは逆の変化を示すのはなぜか、については不明である。しかしながら、加熱による格子定数の変化や粒径成長は起こっていないと考えられる。

Cu膜中のTiの高速拡散挙動を加熱雰囲気を変化させて調べた結果を、Ti膜中のCuの高速拡散挙動⁽³⁷⁾の加熱雰囲気による変化とあわせて図3.17に示した。Cu膜/Ti基板を650Kで1.8ks加熱したときのオージェスペクトルを図の左側A)に、Ti膜/Cu基板を720Kで1.2ks加熱したときのオージェスペクトルを図の右側B)に示した。どちらの場合も、b)のwith O_2 は、酸素の分圧を $2.6 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ ($2 \times 10^{-8} \text{ Torr}$)にして加熱したときのものである。Ti膜中のCuの拡散を調べたB)の場合は、酸素の導入によりTi上に吸着している酸素の量が増加してCuの拡散が観測されなかった⁽³⁷⁾。ところが、Cu膜中のTiの拡散を調べたA)の場合には、酸素の導入によってもTiの拡散が抑制されなかった。また酸素の導入によりTiの拡散が速くなるということもなかった。この場合b)では酸素を導入しているにも関わらず、表面への酸素の吸着はほとんど起こらず、酸素のピークはほとんど観測されなかった。拡散してきたTiのオージェピーク形状が金属のものと同じであることから、表面に拡散してきたTiは金属状態であることが分かる。ただしA)の場合には、酸素導入の有無に関わらずSが表面に存在しており、この点はB)の場合と異なっている。

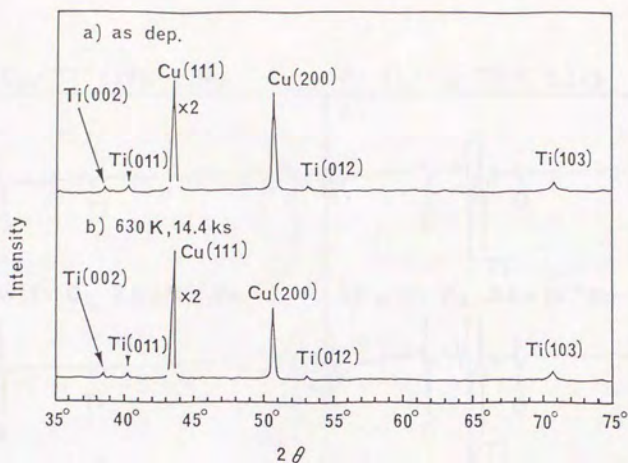


図3. 16 Ti基板上にCu膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料のX線回折パターン

表3. 5 Tiが表面に現れた試料のCu(111)及びCu(200)回折線の 2θ とFWHM

Diffraction line	Cu(111)		Cu(200)	
	2θ	FWHM	2θ	FWHM
As deposited Cu film	50.17°	0.21'	42.95°	0.25'
After rapid diffusion of Ti	50.18°	0.21'	42.95°	0.27'

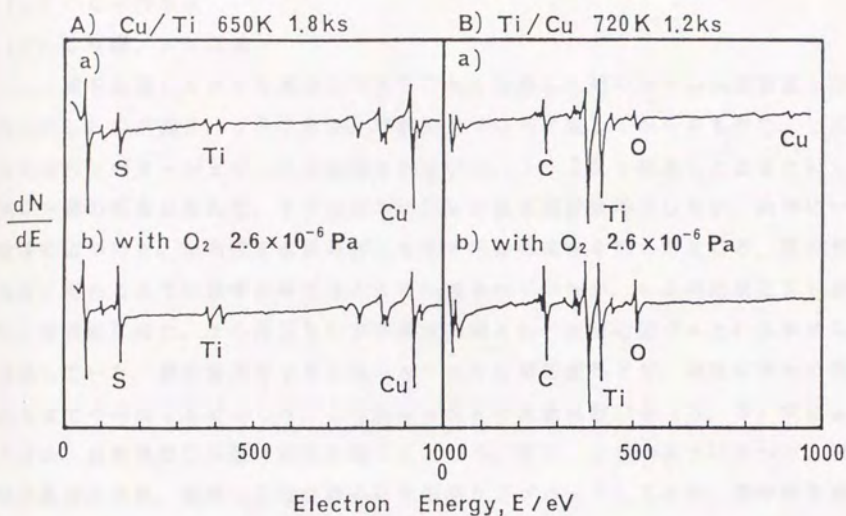


図3. 17 Ti基板上にCu膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料を650Kで1.8ks加熱したとき, Cu基板上にTi膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料を720Kで1.2ks加熱したときのオージェスペクトルを, 酸素導入の有無により比較したもの

(c) Cu-Nb系

(i) Cu膜/Nb基板

Cu膜を蒸着したNbを真空中で870Kに加熱した時のNbの表面濃度の変化を示したのが図3.18である。時間は870Kに達してからのもので、しばらくはNbのオージェピークは観測されないが、1.2ks経過したときにNbがCu膜の表面に現れた。その後徐々にNbの表面濃度は増加したが、次第に一定値に近づいた。加熱設定温度を変化させて同様の実験を行ったところ、Nbが表面に現れるまでに要する時間はそれぞれ異なっていたが、一定時間後にNbがCu膜表面に現れ、その後Nbの表面濃度が徐々に一定値に近づくという挙動は共通していた。設定温度を760K~870Kの間で変化させ、表面にNbの現れるまでの時間tを測定した。Cu膜中のNbの拡散係数Dを(3.3)式により求め、拡散係数Dの温度変化を調べたところ、図3.19のようになった。横軸は温度の逆数、縦軸は拡散係数を対数目盛りでプロットしてある。図中の直線から求まる拡散の振動数項 D_0 は $1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、活性化エネルギーEは 152 kJ mol^{-1} である。一方、バルクCu中のNbの拡散係数は、 $2.0 \times 10^{-4} \cdot \exp(-251 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と表される⁽³⁸⁾。したがって、Cu膜中の拡散の活性化エネルギーはバルクCu中のものの約60%である。また、振動数項は膜中のものはバルク中の100分の1であった。

870Kで5.4ks加熱して、Nbの表面濃度がほぼ飽和した後の試料の、深さ方向の組成分布を図3.20に示した。拡散してきたNbはCu膜のごく表面に濃縮している。Cu膜のごく表面以外にはCu膜中にNbは検出されなかった。Cu膜とNb基板との界面では金属間化合物の層を示すような濃度が一定になる領域はない。

(ii) Nb膜/Cu基板

図3.21には、Cu基板の上にNb膜を蒸着した試料を1100Kに加熱したときの表面組成の変化を示した。Cu膜/Nb基板の場合に比べ200K以上高い温度で加熱しているにも関わらず、基板元素であるCuは表面に現れなかった。バルクNb中のCuの拡散係数は $3.8 \times 10^{-5} \cdot \exp(-301 \text{ kJ mol}^{-1})$

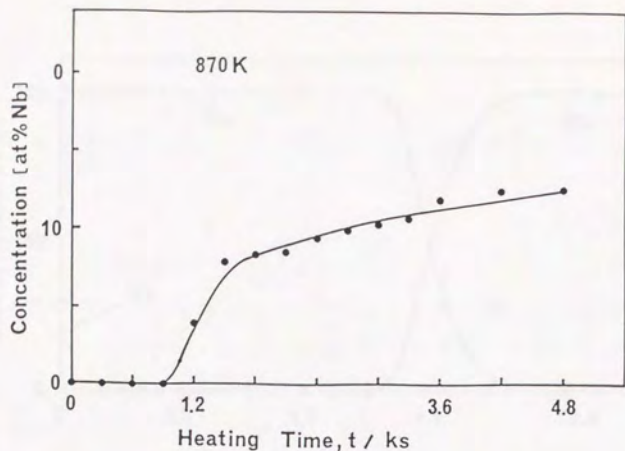


図3. 18 Nb基板上にCu膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料を870Kに加熱したときのNbの表面濃度

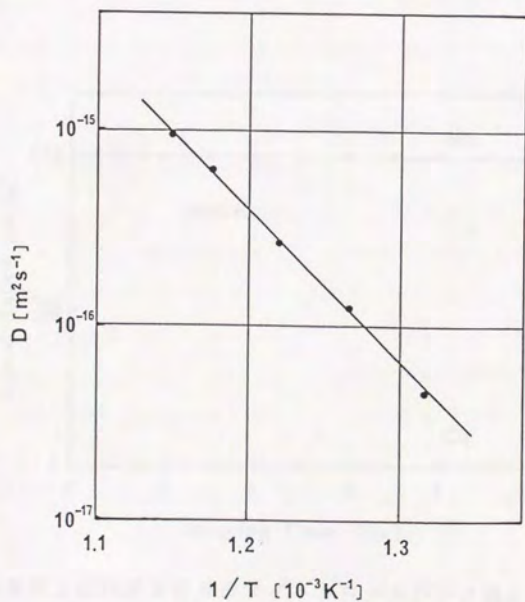


図3. 19 Nbの高周波マグネトロンスパッタCu膜中の拡散係数の温度変化

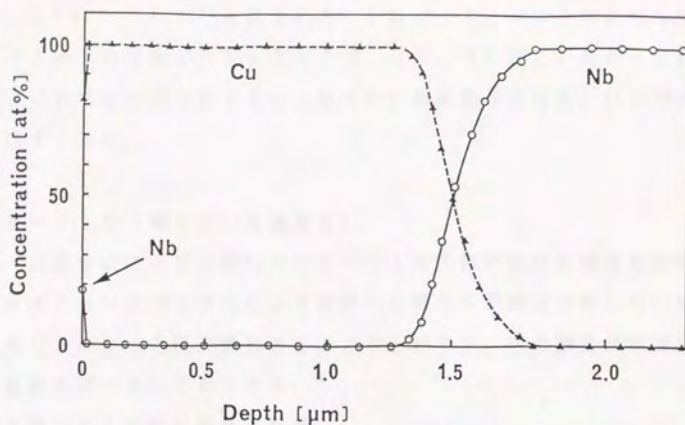


図3. 20 Nb基板上にCu膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料を870Kで5.4ks加熱したときの深さ方向の組成変化

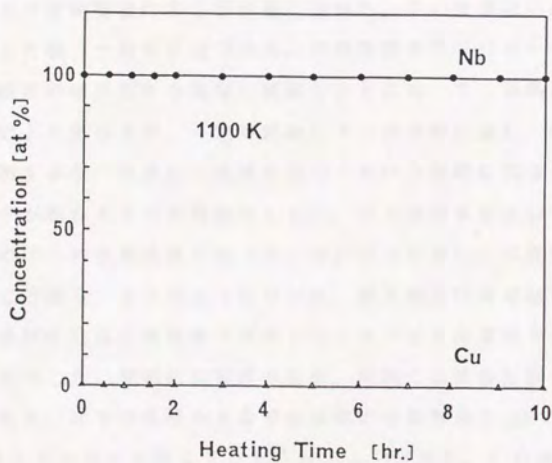


図3. 21 Cu基板上にNb膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料を1100Kに加熱したときの表面組成の変化

$\sim 1/RT) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (39) (40)と表される。したがって、バルク中の60%程度の活性化エネルギーの拡散が存在するならば、(3.3)式にしたがって計算すると、1100Kでは100秒で1 μm 以上の拡散距離が得られ、Cuが表面まで拡散するはずである。

(d) Nb-Ti系(電子ビーム蒸着法)

電子ビーム蒸着法により作製したNb-Ti系薄膜における高速拡散挙動を、高周波マグネトロンスパッタ法により作製した場合の挙動と比較した。膜の作製法を変えることによって膜の構造を変えることができ、膜の構造が高速拡散挙動に与える影響を調べることができる。

(i) Nb膜/Ti基板における拡散

電子ビーム蒸着法により作製した試料を850Kで加熱しながら、AESにより表面濃度変化の時間依存性を調べた結果を、同じ温度における高周波マグネトロンスパッタ蒸着膜での結果(41)と併せて図3.22に示す。実線が電子ビーム蒸着膜、破線が高周波マグネトロンスパッタ蒸着膜の結果である。電子ビーム蒸着膜においても一定時間後にTiが表面に現れた。その後表面におけるTi濃度が徐々に増加した後、一定値に近づいた。加熱温度を770K~880Kの範囲で変えて表面組成の時間変化を同様に観察したところ、Tiが表面に現れるまでの時間は温度により異なるが、一定時間後にTiが表面に達し、時間とともに徐々にTiが増加するが、次第に一定値に近づくという挙動は共通していた。表面にTiのピークが現れるまでの時間を t とし、Nb膜厚を x として、電子ビーム蒸着Nb膜中のTiの拡散係数 D を(3.3)式で計算し、拡散係数の温度依存性を求めたところ図3.23のようになった。黒丸および実線は電子ビーム蒸着膜の結果で、参照のために高周波マグネトロンスパッタ蒸着膜での結果(41)を白丸および破線で示した。横軸には温度の逆数、縦軸には拡散係数を対数目盛りでプロットしてある。図中の直線から求まる拡散の振動数項 D_0 は $1.4 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、活性化エネルギー E は 226 kJ mol^{-1} である。この活性化エネルギーの値は、高周波マグネトロンスパッタ蒸着Nb膜/Ti基板での実験から求めた値 220 kJ mol^{-1} とほぼ同じであり、TiのNbバルク中の拡散の活性化エネルギー、 370 kJ mol^{-1} (34)のほぼ60%である。本実験から求められ

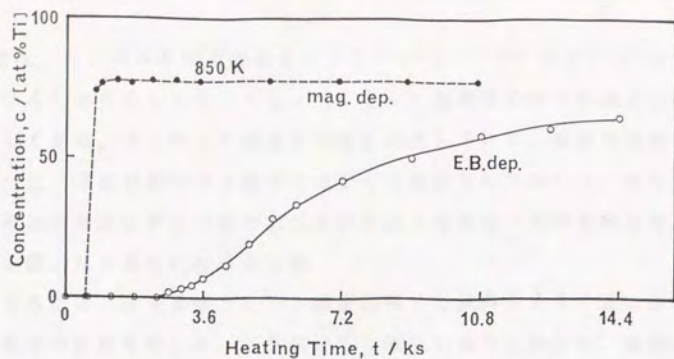


図3. 22 Ti基板上にNb膜を蒸着した試料の850Kにおける表面組成の変化
 (—○—: 電子ビーム蒸着法, —●—: 高周波マグネトロンスパッタ法)

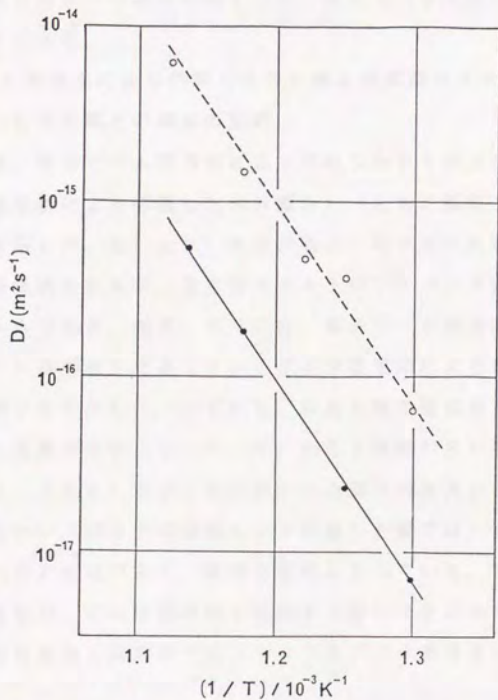


図3. 23 TiのNb膜中の拡散係数の温度変化
 (—●—: 電子ビーム蒸着法, —○—: 高周波マグネトロンスパッタ法)

た D_0 の値は、Nbバルク中での値 $4 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (34)の約 10^3 倍であった。

図3. 24には800Kで36ks (10h)加熱後の試料の深さ方向の組成変化を示してある。Tiはごく表面のみに存在していて、酸素や炭素は存在していなかった。表面以外のNb膜中にはTiは観測されなかった。また、Nb膜とTi基板との界面に新たな相の存在を示すような組成一定の領域はなかった。

(ii) Ti膜/Nb基板における拡散

図3. 25には、Nb基板上にTi膜を蒸着した試料を850Kに加熱したときの表面組成の変化を示した。Nb膜/Ti基板の場合と異なり、基板元素であるNbは表面に現れなかった。この結果は、高周波マグネトロンスパッタ法により作製した膜の場合と同じであり、Nb膜中のTiの拡散のような速い拡散が存在するならば、850Kでの測定時間100.8ks (28h)以内にはNbが表面に現れるはずである。

(iii) 電子ビーム蒸着法により作製したNb膜と高周波マグネトロンスパッタ蒸着法により作製したNb膜との構造の比較

図3. 26には、電子ビーム蒸着法により作製したNb膜a)と高周波マグネトロンスパッタ蒸着法により作製したNb膜b) (ともに膜厚 $1.0 \mu\text{m}$)の表面の二次電子像を示した。a)とb)を比べると、電子ビーム蒸着法により作製した膜では凹凸が観察されるが、高周波マグネトロンスパッタ蒸着法により作製した膜の表面は平らである。図3. 27には、電子ビーム蒸着法により作製したNb膜の断面a)と高周波マグネトロンスパッタ蒸着法により作製したNb膜の断面b)の二次電子像を示した。いずれも、写真上側が膜表面で、下側が基板側である。a)では組織が柱状になっていて、かなり隙間の多い構造をとっている。柱状組織は、図3. 26a)に示した表面の凹凸部分の原因となっている。b)の高周波マグネトロンスパッタ蒸着法により作製した膜では、表面付近及び膜断面ともa)と比べると平坦であり、緻密な組織となっている。また、所々に穴のようなものが見えるが、これは膜断面を作成する際にできたものと考えられる。

(iv) 電子ビーム蒸着法と高周波マグネトロンスパッタ蒸着法による膜の結晶構造の比較

図3. 28に、Ti基板a)及びNb基板b)のX線回折パターン、電子ビーム蒸着法により作製したNb膜の加熱前c)と加熱してTiが表面まで拡散した

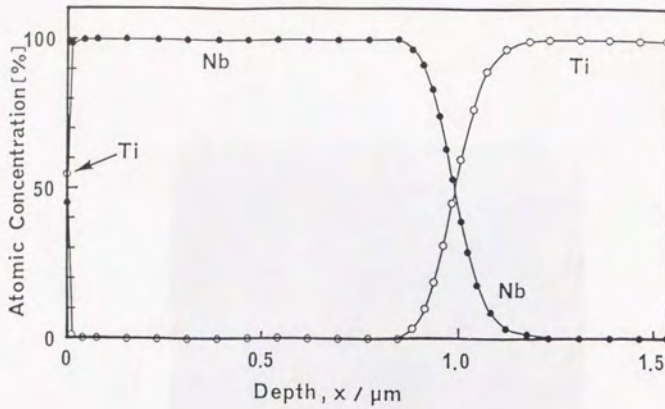


図3. 24 Ti基板上にNb膜を電子ビーム蒸着法により蒸着した試料を800Kで10時間加熱した時の深さ方向の組成変化

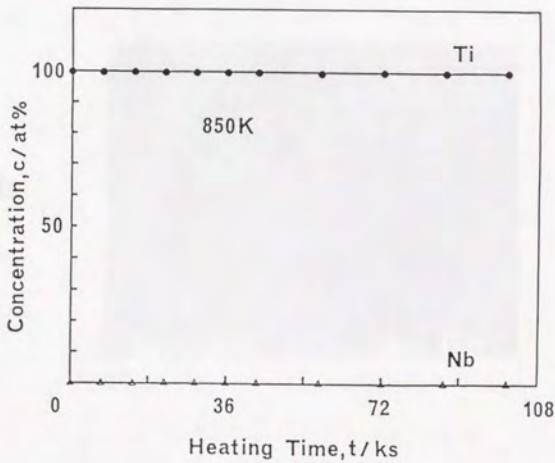
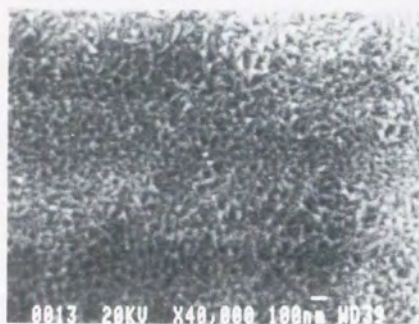


図3. 25 Nb基板上にTi膜を電子ビーム蒸着法により蒸着した試料の850Kにおける表面組成の変化

a



b

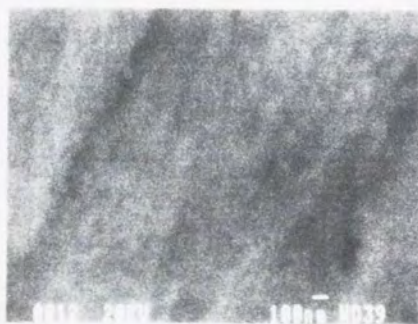


図3. 26 電子ビーム蒸着法により作製したNb膜a)と高周波マグネトロンスパッタ法により作製したNb膜b)の表面の二次電子像

a



b

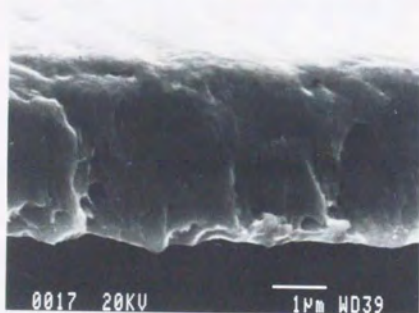


図3. 27 電子ビーム蒸着法により作製したNb膜a)と高周波マグネトロンスパッタ法により作製したNb膜b)の断面の二次電子像

後d)のX線回折パターン、高周波マグネトロンスパッタ蒸着法により作製したNb膜の加熱前e)と加熱してTiが表面まで拡散した後f)のX線回折パターンを示す。まず、加熱前の膜の構造を電子ビーム蒸着法c)と高周波マグネトロンスパッタ蒸着法e)とで比較すると、基板Tiからの回折線に対する相対強度から、高周波マグネトロンスパッタ蒸着法で作製した膜の方がNb(110)の配向が強いことがわかる。Ti拡散後で比較すると、どちらの作製法でも加熱によりNb(110)の配向性は非常に強くなっている。ただし、加熱前と同様、高周波マグネトロンスパッタ蒸着膜のほうがNb(110)の配向性は高い。

電子ビーム蒸着法で作製した膜の加熱前c)のNb(211)の回折線、高周波マグネトロンスパッタ蒸着法で作製した膜の加熱前e)のNb(110)、Nb(211)の回折線は、バルクNbに比べてそれぞれ約 0.3° 、 0.6° 、 0.6° だけ低角側にでており、格子定数がバルクよりも大きいことを示している。電子ビーム蒸着法で作製した膜の加熱前c)のNb(110)は、強度が基板Tiからの回折線Ti(002)と同程度でかつ重なっているため回折角度は正確にはわからないが、Nb(211)の回折線が低角側に出ていることから、Nb(110)の回折線もバルクより低角になっていると推測される。これらの回折線はいずれもTi拡散後に高角側にシフトした。

次に、電子ビーム蒸着法及び高周波マグネトロンスパッタ蒸着法によりNb基板上に作製したTi膜の、加熱前後のX線回折パターンを図3.29に示す。加熱前は、電子ビーム蒸着膜a)及び高周波マグネトロンスパッタ蒸着膜b)とともに、 2θ が 38° 付近でTiと基板Nbの回折線が重なっている。加熱によって、電子ビーム蒸着膜c)も高周波マグネトロンスパッタ蒸着膜d)も回折線が分離するとともにTi(002)の強度が強くなっており、加熱により配向性が変化したことがわかる。

3.3.2 Nb膜/Ti基板系で高速拡散により生成したTi濃縮層

高速拡散によりNb膜表面に現れたTiが、Nb膜表面にどのように濃縮しているかを調べた。各温度における表面でのTiの飽和濃度を、AESにより測定した結果をプロットしたのが図3.30である。770K~880Kの間で、飽和濃度は約80%で一定である。

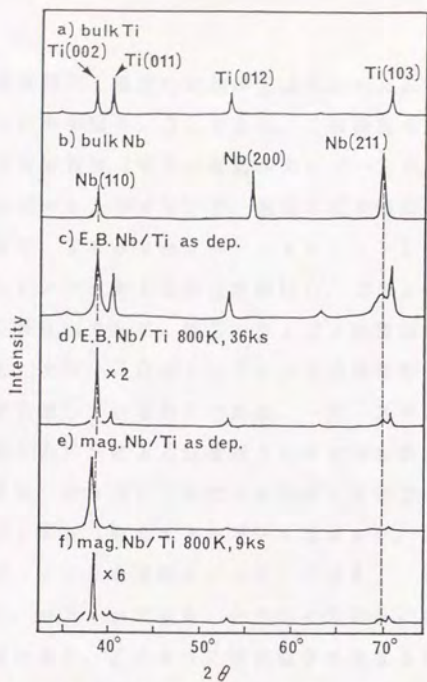


図3. 28 電子ビーム蒸着Nb膜，高周波マグネトロンスパッタNb膜のX線回折パターン

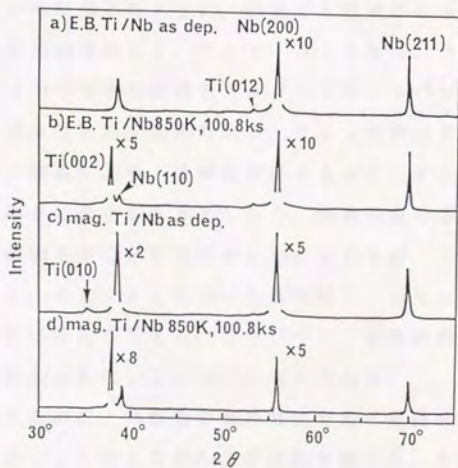


図3. 29 電子ビーム蒸着Ti膜，高周波マグネトロンスパッタTi膜のX線回折パターン

820 Kにおける表面Ti濃度の変化をX線励起のAESとXPSとの異なるピークにより定量したのが図3.31である。X線励起のAESによる定量に用いているピークはNbMNN (電子の運動エネルギー167 eV) とTiLMM (電子の運動エネルギー418 eV) で、通常の電子線励起AESと同じ運動エネルギーをもっており、Tanuma-Powell-Pennの方法⁽⁴²⁾により計算すると、Nbピークに対する減衰距離は0.63 nm、Tiピークに対する減衰距離は1.18 nmである。図3.31でX線励起のAESにより定量した飽和Tiの濃度と、図3.30のAESによる定量値が一致しているのは、同じ深さからの情報で定量しているからである。一方、XPSにより定量した飽和Ti濃度は約60%とAESによる定量値80%よりも低かった。XPSで定量に用いているピークは、Nb3d (結合エネルギー202 eV、運動エネルギー1050 eV) とTi2p (結合エネルギー454 eV、運動エネルギー795 eV) で、AESピークよりも運動エネルギーが大きく、減衰距離はNbが2.34 nm、Tiが1.93 nmである。AESとXPSにおける各ピークの減衰距離を表3.6にまとめた。このように検出深さが異なるために飽和濃度が異なって観測される。検出深さがより浅いAESによる観測のほうがTi濃度が高くなっていることから、より表面近傍のほうがTi濃度が高いと思われる。

図3.31中に矢印で示したように、表面Ti濃度がほぼ飽和した時間を0 sとして、そこからの加熱時間を1.8 ks、3.6 ks、5.4 ksと変えたときの、Tiの深さ方向の分布の変化をアルゴンイオンスパッタとXPSにより調べたものが図3.32である。加熱時間1.8 ksの時のTi層の厚さが少し薄い、これは以下の理由により、実験誤差によるばらつきと考えられる。加熱時間によりTi層の厚さに変化があるとしたら、加熱時間の増加にともなって徐々にTi層の厚さが増加することが期待される。ところが、1.8 ksよりも短い加熱時間0 sと、1.8 ksよりも長い加熱時間3.6 ksおよび5.4 ksとではTi層の厚さがほぼ同じである。したがって、加熱時間の増加によらずTi濃縮層の厚さはほとんど変化していないと考えられる。

より詳しく調べるために、非破壊の分析方法である角度分解XPSにより加熱時間を変えたときのTiの深さ方向の分布変化を調べた。その結果を図3.33に示す。ここでは、光電子のtake-off角を θ として横軸を $\sin \theta$ 、縦

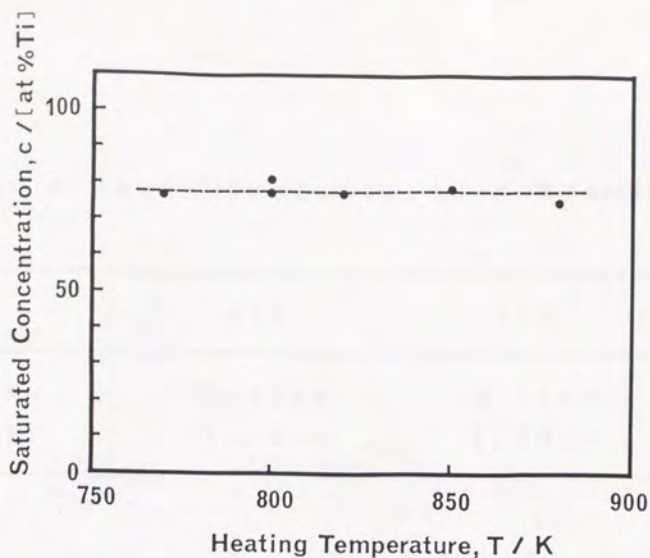


図3.30 Nb膜上のTiの飽和濃度の温度依存性

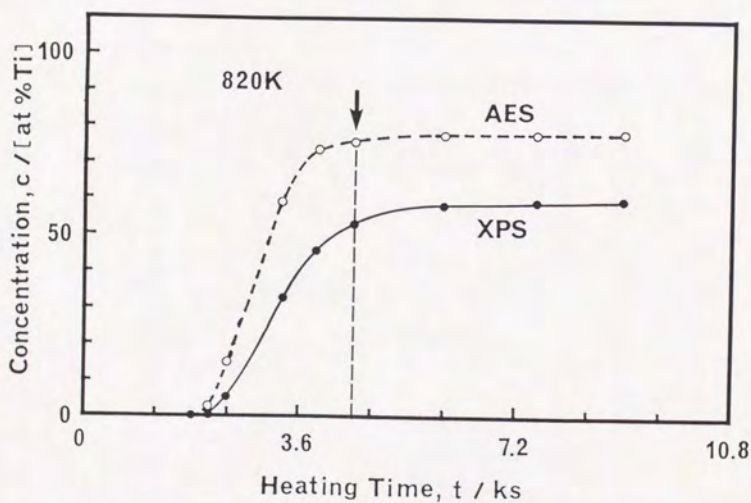


図3.31 Ti基板上にNb膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料の820Kにおける表面組成の変化の、X線励起AESによる観測とXPSによる観測

表 3.6 AESとXPSによるNbとTiのピークの電子の減衰距離

	AES	XPS
Nb	0.63 nm	2.34 nm
Ti	1.18 nm	1.93 nm



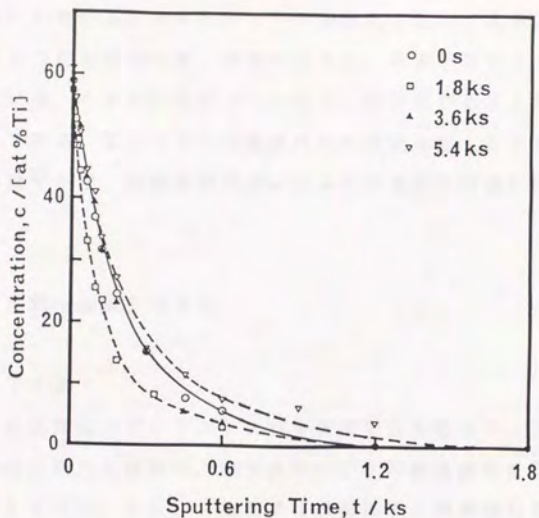


図 3. 32 Ti濃度が飽和した後の加熱時間を変えたときの、アルゴンイオンスパッタによるTi濃度の深さ方向の変化

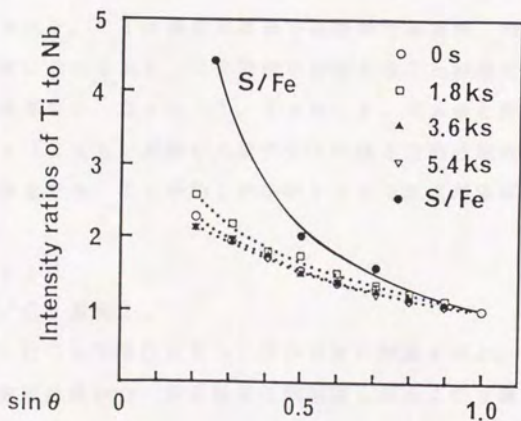


図 3. 33 Ti濃度が飽和した後の加熱時間を変えたときの、光電子取り込み角 θ によるTiとNbの強度比の変化

軸は $\theta = 90^\circ$ の時の Ti と Nb のピーク強度比 1 として各 θ における Ti と Nb の強度比をとったものである。比較のために、単原子層のイオウが偏析することがわかっている、イオウ偏析 Fe (100) 面における S と Fe の強度比⁽⁴³⁾ をプロットしてある。Ti と Nb の強度比の角度変化は、S と Fe の強度比の角度変化に比べ緩やかで、加熱時間の違いによる角度変化の違いはほとんどないことがわかる。

3. 3. 3 薄膜-基板界面反応

(a) Nb-Ti系

Ti 基板上に高周波マグネトロンスパッタ法で Nb 膜を $1.2 \mu\text{m}$ 蒸着し、800 K で長時間加熱した試料の、深さ方向の Ti の濃度変化を図 3. 34 に示した。12.6 ks (3.5 h) の加熱では表面に Ti が濃縮しているのみで Nb 膜と Ti 基板との界面は加熱前と変わらなかったが、43.2 ks (12 h)、86.4 ks (24 h) と加熱時間が長くなるにつれて Nb 膜と Ti 基板との界面での拡散が起こり、界面から表面に向かって Nb 膜中での Ti の濃度が増加した。その結果、86.4 ks (24 h) の加熱では、Nb 膜中に Ti が数%以上の濃度で観測された。Ti の濃度は界面で連続的であるが、約 50% のところで組成がほぼ一定になっており、化合物相が存在することが推定される。図 3. 35 には、Nb 膜厚を $0.6 \mu\text{m}$ 、 $1.2 \mu\text{m}$ 、 $1.8 \mu\text{m}$ と変化させて 800 K で 86.4 ks (24 h) 加熱した後の Ti の深さ方向の組成変化を示した。いずれの膜厚の場合でも、Ti が約 50% のところで組成がほぼ一定になっている。

(b) Cu-Ti系

(i) Ti膜/Cu基板

Ti を蒸着した Cu を 800 K ~ 1000 K に加熱すると、昇温時に Cu が濃度約 5% だけ表面に現われ、設定温度に到達後しばらく Cu 濃度は約 5% に保たれた。その後表面の Cu 濃度は増加した。850 K での Cu のオージェピーク高さの時間変化を図 3. 36 に示した。設定温度に到達する以前にすでに約 5% だけ Cu が表面に現れたので、図 3. 36 上の加熱時間 0 の点ですでに Cu のオー

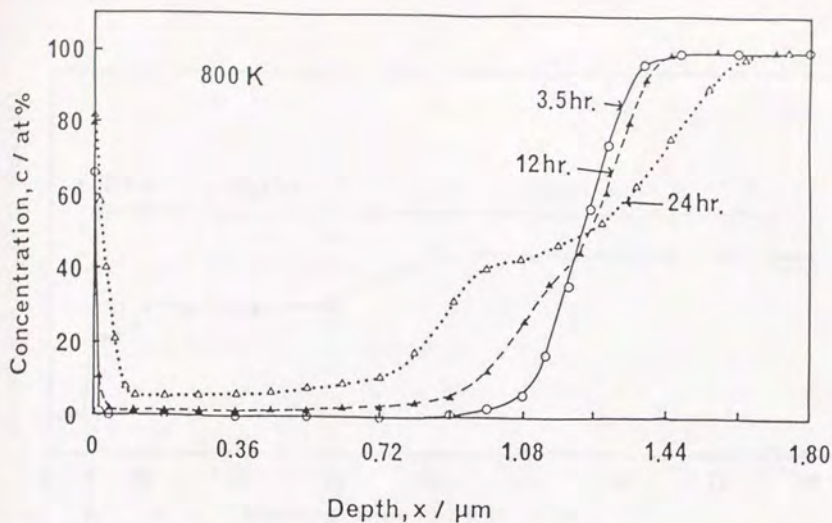


図 3. 34 Ti基板上に $1.2\ \mu\text{m}$ のNb膜を高周波マグネトロンスパッタ法で蒸着した試料を800Kで加熱したときの、加熱時間による深さ方向のTiの濃度分布の変化

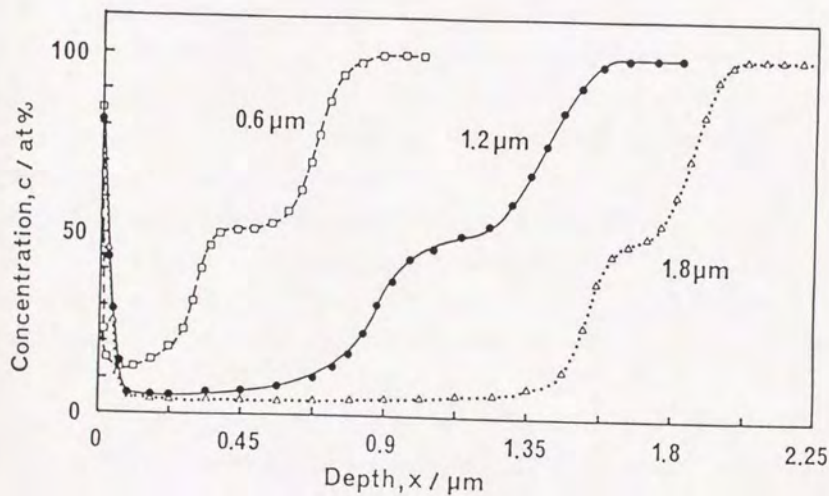


図 3. 35 Ti基板上に 0.6 , 1.2 , $1.8\ \mu\text{m}$ のNb膜を高周波マグネトロンスパッタ法で蒸着した試料を800Kで86.4ks加熱したときのTiの深さ方向の濃度変化

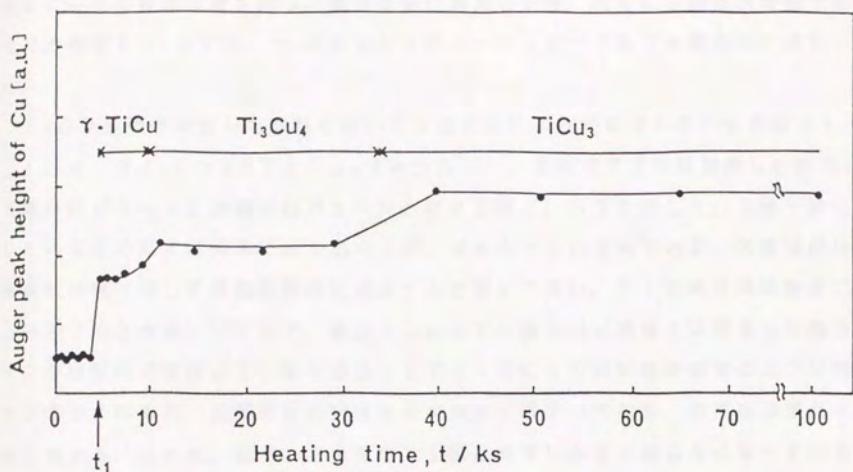


図3. 36 Cu基板上にTi膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料を850Kで加熱したときのCuのオージェピーク高さの時間変化

ジェピークの強度は値を持つ。設定温度に到達した後、次にCu濃度が増加するまでの時間を t_1 とする。 t_1 以後もCuのオーージェピーク高さは階段状に増加した。

t_1 より長時間加熱した試料においてX線回折により同定された化合物相は γ -TiCu、 Ti_3Cu_4 、 $TiCu_3$ であった⁽⁴⁴⁾。各温度で1時間加熱した試料のX線回折パターンを加熱前のパターンと併せて図3.37に示した。X線で検出している層の厚さは元素により異なるが、おおよそ $10\mu m$ である。X線強度は、線吸収係数に対して指数関数的に減衰すると考えて良い。Tiの線吸収係数はCuの約2倍と大きい⁽⁴⁵⁾ので、厚さ $1\mu m$ のTi膜をCu基板上に蒸着した場合、Tiの回折線の強度はTi層を通過してでてくるCuの回折線の強度の30%程度と予想されるが、加熱前は回折線の幅が大きく広がっており、強度は非常に小さく見える。これは、蒸着したままのTi膜は非常に小さい結晶からなっているためと考えられる。800Kで1時間加熱したものでは、Tiの回折線の半値幅が小さくなり、見かけの強度は大きくなっており、Tiの結晶粒の大きさが大きくなっていると推測される。基板のCuからの回折強度は、TiとCuとの間に生成した金属間化合物による吸収を受けるため弱くなっている。TiとCuの金属間化合物の線吸収係数は、線吸収係数の大きいTiが含まれるため純Cuよりは大きい。基板Cuからの回折強度が相対的に強くなったり弱くなったりしているのは、Cuからの回折線が、線吸収係数の異なる複数の金属間化合物の層により吸収されるためである。

観測された金属間化合物の温度による変化については、高温になるにつれて γ -TiCuは減少し、 $TiCu_3$ が主な相になる。一方、図3.37(c)に示したように1時間の加熱で γ -TiCu、 Ti_3Cu_4 、 $TiCu_3$ の3つの金属間化合物が生成していた850Kでも、28時間加熱したものは $TiCu_3$ のみであった。

図3.38には850Kで図3.36に示した t_1 直後に加熱を終了した試料の深さ方向分析結果を示す。この試料はX線回折から γ -TiCu、 Ti_3Cu_4 、 $TiCu_3$ が生成していることがわかっている。図3.38ではTiとCuのオーージェピーク高さに3箇所の平らな部分があることから、この平らな部分の組成はTi濃度の大きい方から γ -TiCu、 Ti_3Cu_4 、 $TiCu_3$ であり、層状に生

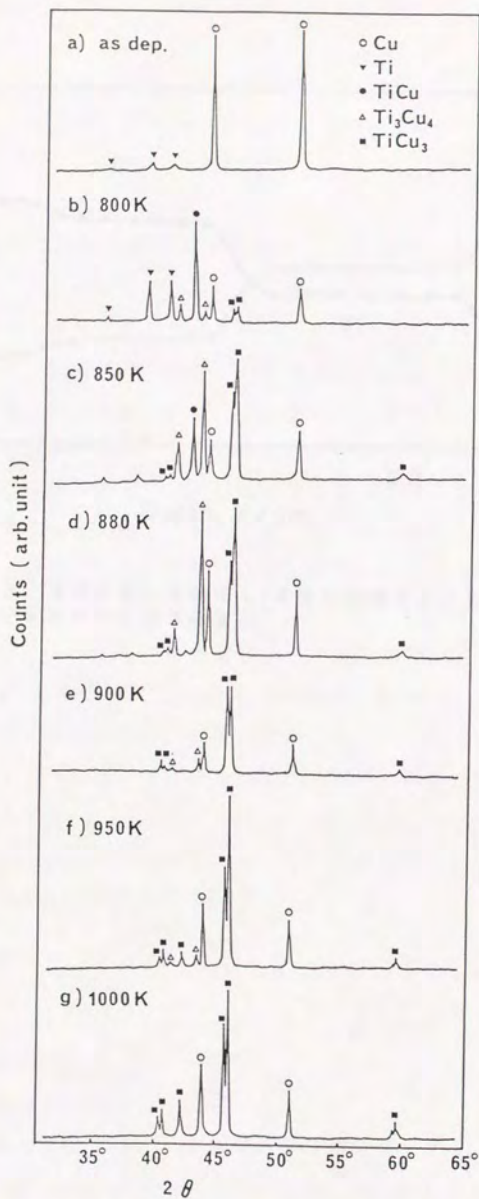


図3. 37 Cu基板上にTi膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料を各温度で3.6ks加熱したときのX線回折パターン

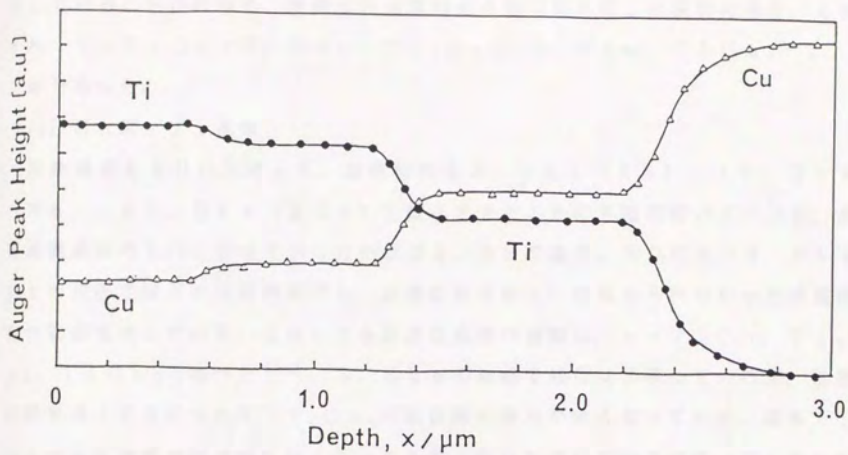


図3. 38 図3. 36に示した時間 t_1 直後に加熱を終了した試料の深さ方向のオージェピーク高さの変化

成していることがわかる。生成した金属間化合物の厚さはこの試料の場合、それぞれ、 $\gamma\text{-TiCu}$: $0.6\ \mu\text{m}$ 、 Ti_3Cu_4 : $0.7\ \mu\text{m}$ 、 TiCu_3 : $1.0\ \mu\text{m}$ であった。

(ii) Cu膜/Ti基板

加熱温度を800Kにして、加熱時間を3.6ks (1h)、18.0ks (5h)、90.0ks (25h)と変化させたときのX線回折パターンを、高速拡散直後のものと併せて示したのが図3.39である。800Kで3.6ks以上の加熱ではどの加熱時間でも、高速拡散直後a)にはみられなかった金属間化合物が生成している。生成した金属間化合物の種類は、 $\gamma\text{-TiCu}$ 、 Ti_3Cu_4 、 TiCu_3 であった⁽⁴⁴⁾。3.6ksの加熱ではCuが残っているが、加熱時間を長くするにつれて Ti_3Cu_4 の回折線の強度が強くなっている。基板Tiからの回折強度が相対的に強くなったり弱くなったりしているのは、Tiからの回折線が、線吸収係数の異なる複数の金属間化合物の層により吸収されるためである。図3.40には800Kで3.6ks (1h)加熱後の試料の深さ方向の濃度変化を示した。800Kに昇温するまでに高速拡散によってCu膜の表面にはTiが存在するが、それはごく表面近傍のみでCu膜中には検出されなかった。一方、Cu膜-Ti基板界面では濃度勾配にしたがった拡散が起こっており、金属間化合物が生成している。X線回折の結果からこの試料には金属間化合物として $\gamma\text{-TiCu}$ 、 Ti_3Cu_4 、 TiCu_3 が存在していることがわかっているため、図3.40で見られる組成一定の領域はTi基板側から、 $\gamma\text{-TiCu}$ 、 Ti_3Cu_4 、 TiCu_3 であると考えられる。

3.4 考察

3.4.1 高速拡散現象

(a) 高速拡散現象の系依存性

Nb膜/Ti基板とTi膜/Nb基板の実験結果からTiはNb膜上に高速拡散するがNbはTi膜上に高速拡散しないこと、Cu膜/Nb基板とNb膜/Cu基板の実験結果からNbはCu膜上に高速拡散するがCuはNb膜上に高速拡散しないことがわかる。すなわち、薄膜中の速い拡散はどんな場合でも起こるの

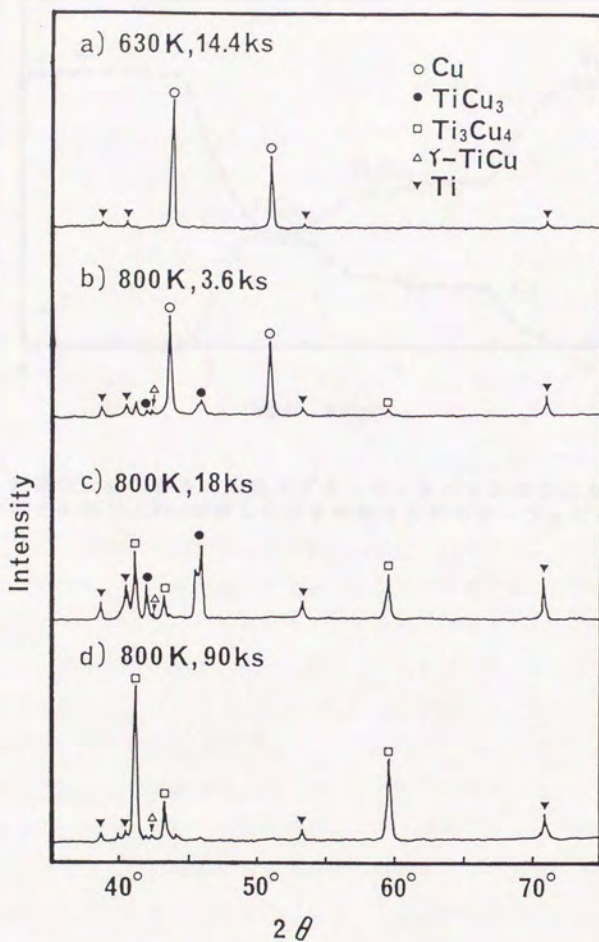


図3. 39 Ti基板の上にCu膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料を加熱したときのX線回折パターン

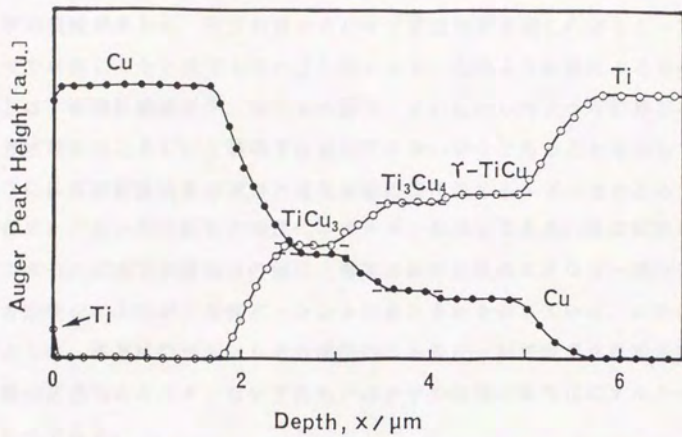


図3. 40 Ti基板上にCu膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料を800Kで3.6ks加熱したときの深さ方向のオージェピーク高さの変化

ではなく、系に依存することが明かである。また、Ti膜/Cu基板とCu膜/Cu基板の実験結果から、片方の組み合わせで高速拡散が起こればもう一方の組み合わせでは起こらない訳でもないことがわかる。このように系による依存性があることは、高速拡散現象が、第二章の図2.20に示したような粒界が存在すれば粒界拡散が起こるといふ機構では説明できない現象であることを示している。表3.7には高速拡散現象の有無と高速拡散の活性化エネルギーをまとめてある。参考のためにバルク中の拡散の活性化エネルギーも示してある。高速拡散の活性化エネルギーの値の下の括弧内の値は、高速拡散の活性化エネルギーがバルク中の拡散の活性化エネルギーの何パーセントにあたるかを示している。この表からわかるように、高速拡散が起こりその活性化エネルギーが測定できた場合には、高速拡散の活性化エネルギーはいずれもバルク中の拡散の活性化エネルギーの60~65%である。

高速拡散の起こったNb膜/Ti基板で、TiはNb膜表面に濃縮して飽和し、金属状態で存在しており酸化物や炭化物になっていなかった。Cu膜/Ti基板でも、TiはCu膜を拡散してCu膜表面に濃縮して金属状態で存在し、酸化物や炭化物になっておらず、拡散してきたTiの表面濃度が約6%で飽和することからCu膜上でTiが表面化合物を生成していることが推測される。Ti膜/Cu基板においても、表面に拡散してきたCuは金属状態で存在しており、Cu濃度が約5%で飽和した。また、表面でのCuの濃度が約5%で一定になった後、金属間化合物が生成するまで表面のCu濃度の増加がみられず(図3.36)、表面に濃縮したCuが規則構造をとり、いわば二次元化合物となっているのではないかと考えられる。さらに、表面に濃縮したCuのCu₂P_{3/2}の結合エネルギーが純Cuの値ではなく、金属間化合物の値に相当する値である(表3.4)ことも、CuがTiと二次元化合物を形成していることを示唆している。Cu膜/Nb基板においても、NbはCu膜を拡散してCu膜表面に濃縮して金属状態で存在し、酸化物や炭化物になっておらず、Nbの表面濃度は一定値に近づいた。以上のことから、高速拡散が起こった例において、基板元素が膜表面で濃縮するのが安定である理由は、酸化物や炭化物の形成ではなく、膜表面で、膜元素と基板元素からなるある構造を持った表面層を形成することによって、薄膜の表面自由エネルギーが低下するからであると考えられる。表面に偏析した元素の濃度が

表3.7 高速拡散現象の有無とその活性化エネルギー

膜	基板	高速拡散	活性化エネルギー	バルクの拡散の 活性化エネルギー
Nb	Ti	有	220 kJ/mol (~60%)	370 kJ/mol ⁽³⁴⁾
Ti	Nb	無		146 kJ/mol ⁽³⁴⁾
Ti	Cu	有	?	183 kJ/mol ⁽³⁵⁾
Cu	Ti	有	127 kJ/mol (~65%)	196 kJ/mol ⁽³⁶⁾
Cu	Nb	有	152 kJ/mol (~60%)	251 kJ/mol ⁽³⁸⁾
Nb	Cu	無		301 kJ/mol ⁽³⁹⁾

一定となり、二次元化合物となる例は、たとえば鉄表面に偏析したイオウの例がある⁽⁴⁶⁾。

一方、Ti膜/Nb基板系、Nb膜/Cu基板系では、基板元素の膜中の速い拡散現象がみられなかった。これは、それぞれ、Nbの偏析はTi膜の表面自由エネルギーを低下させないため、Cuの偏析はNb膜の表面自由エネルギーを低下させないため、と考えられる。

表面自由エネルギーの低下を駆動力として、表面で拡散してきた基板元素の濃縮が観測される場合に、そのような組成分布を形成するための拡散の活性化エネルギーがバルク中の拡散に比べ小さく、拡散が非常に速く起こっている。表3.7からわかるように、高速拡散の活性化エネルギーはバルク中の拡散の活性化エネルギーの約60%~65%である。活性化エネルギーがバルクの約60%~65%というような拡散は、バルクの場合の表面拡散に対応する⁽⁴⁷⁾。バルク金属中の粒界拡散では、ここに述べたような拡散現象が報告されていない。したがって、これらの一連の高速拡散現象は、薄膜に特有な現象と考えられる。表面での濃縮を伴ってバルク中に比べて小さな活性化エネルギーで拡散するということは、薄膜中の拡散過程そのものが表面自由エネルギーを低下させる過程であると考えられる。すなわち、薄膜中に表面と考えられる部分が存在し、基板元素はその表面に偏析することによって、通常にいう薄膜表面まで拡散してくると考えられる。実際に基板元素が拡散する経路としては、図3.27の膜断面の二次電子像に示したような薄膜中の粒界や、格子欠陥などの原子オーダーの隙間が考えられる。拡散経路からいうと、本実験の高速拡散は粒界拡散とよぶことができるが、バルク金属中の粒界拡散とは異なるものと考えられる。つまり、本実験の薄膜粒界においては薄膜表面と同様に、粒界に拡散原子が偏析することによって薄膜粒界の表面自由エネルギーが安定化されると考えられ、薄膜粒界への基板元素の偏析による表面自由エネルギーの低下が高速拡散の駆動力となっていると考えられる。高速拡散後の深さ方向分布(図3.6、図3.9、図3.15、図3.20、図3.24)では、薄膜内部には基板元素が観測されていないが、粒径20~30nmの粒界に基板元素の原子が一原子層偏析した場合には、偏析原子の膜中での平均濃度は3%程度となり、本実験での深さ方向分布測定では検出限界以下となる。

系による高速拡散の有無を、拡散原子の吸着による表面自由エネルギーの安定化という観点から説明することを試みる。バルク固体表面での吸着による表面自由エネルギーの変化を表す式としては、ギブスの吸着式

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2$$

が知られている。この式は、図3.41に示したように、固体元素1の吸着量が0となるようにギブスの分割面と呼ばれる面を定義して、吸着元素2の表面過剰量 Γ_2 を決定し、吸着が起こった場合の、固体表面に働く表面張力 γ と元素2の化学ポテンシャル μ_2 の変化との関係を表している。ギブスの吸着式そのものは、元素1と元素2の選び方に関して制限がないので負の表面過剰量をとることもできるが、ここでは上に述べたように表面に濃縮している元素を2として、表面過剰量は正の値とする。固体表面に理想気体分子が吸着する場合は、 μ_2 は理想気体のガス分圧 P_2 を用いて、 $\mu_2 = kT \ln P_2 + U(T)$ (ここで k はボルツマン定数、 T は温度、 $U(T)$ は分子1個当たりの内部エネルギー)と表すことができる。一定温度のもとで分圧を増加させると、ギブスの吸着式より表面張力が減少することがわかる。しかし、この式からはある分圧の時にどれだけの量の吸着が起こるか、分圧を変化させたときに吸着量がどのように変化するか、同じ分圧の条件下で吸着分子が水素の時と酸素の時とで吸着量はどちらが大きいのか、などはわからない。この式からわかることは、 μ_2 の変化が大きくても表面張力の減少が少ない場合には Γ_2 が小さいということである。

実際に検出されるだけの量の吸着が起こるかどうかは、与えられた条件での Γ_2 の大きさを知らなければならないが、 Γ_2 の大きさを予測する式は現在存在しない。そこで、濡れ性を調べる式を利用して考察を行う。図3.42に濡れの模式図を示した。薄膜粒界に働く表面張力を γ_1 、吸着種に働く表面張力を γ_2 、薄膜粒界に吸着が起こった場合の界面張力を γ_{1-2} とする。これは、表面自由エネルギーの低下に駆動された拡散を、濡れ現象の類推によって考察しようとするものであり、実際に高速拡散が図3.42のように塊で起こっているというわけではない。

濡れ現象において、表面張力 γ_1 をもつ物質1が表面張力 γ_2 をもつ物質2に接触角 θ で接触しているとき、その力のつりあいは

$$\gamma_1 = \gamma_{1-2} + \gamma_2 \cos \theta \quad (3.4)$$

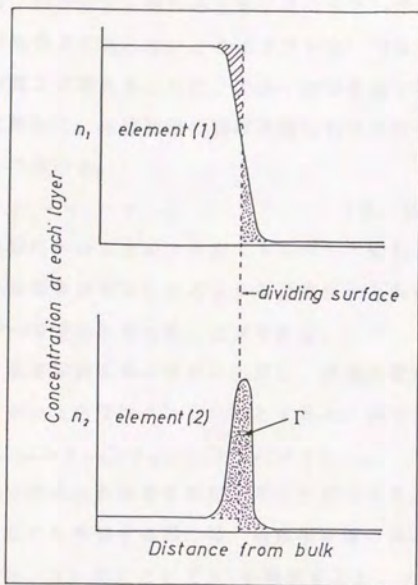


図 3. 4 1 ギブスの分割面と表面過剰量

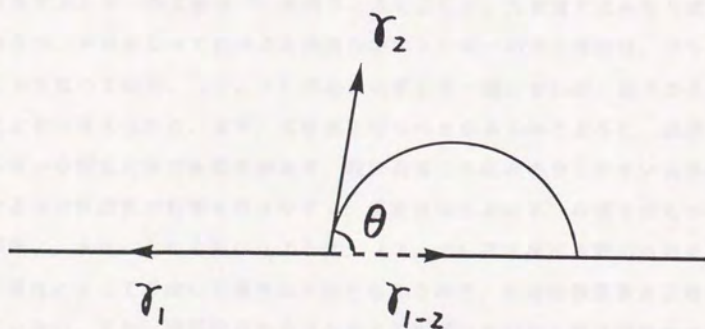


図 3. 4 2 濡れ現象における表面張力のつりあいの模式図

で表される。物質1が物質2に濡れるときは $\theta < 90^\circ$ であるので、 $\gamma_1 > \gamma_{1-2}$ であり、物質1が物質2に濡れないときは $\theta > 90^\circ$ であるので、 $\gamma_1 < \gamma_{1-2}$ である。物質1が物質2に濡れるときに、固体・液体界面を等温可逆的に消失させて、そのかわりに新しく、単位面積の固体表面と液体表面を生成させるのに必要な仕事は次のように書ける。

$$W = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{1-2} \quad (3.5)$$

この仕事量は近似的にヘルムホルツ自由エネルギーの変化と考えられ、図3.41に示した一方の吸着量がゼロになるような分割面をとれば、単位面積当たりの表面自由エネルギーの変化と考えることができる。

(3.4)式を高速拡散現象の有無に応用し、高速拡散が起こった系では $\theta < 90^\circ$ 、起こらなかった系では $\theta > 90^\circ$ とすると、以下の序列

$$\gamma_{Cu} > \gamma_{Cu-Nb} > \gamma_{Nb} > \gamma_{Nb-Ti} > \gamma_{Ti} > \gamma_{Ti-Cu} \quad (3.6)$$

であれば、本実験で得られた結果を説明することができる。また、吸着による表面自由エネルギー変化を考察する際には、通常吸着種の表面張力に相当する γ_2 は考慮しないが、(3.5)式において γ_2 を無視すると、 $\gamma_1 > \gamma_{1-2}$ なら $W > 0$ で、吸着により表面自由エネルギーが低下することになる。吸着による表面自由エネルギーの変化を W の正負から判定し、表面自由エネルギーが低下する場合には高速拡散が起こると考えても(3.6)式と同じ序列が得られる。参考のために表面自由エネルギーの文献値⁽⁴⁵⁾を表3.8に示した。文献値ではかなりばらつきがあるが、平均をとって比べると表面自由エネルギーの大小関係は、 $Nb > Ti > Cu$ となっており、(3.6)式とは必ずしも一致しないが、以下のような理由によると考えられる。まず、文献値にばらつきがみられるように、表面自由エネルギーの測定自体の困難さがあり、特に表面に気体が吸着しやすい元素になればなるほど雰囲気の影響を受けやすく、表面自由エネルギーの値そのものの信頼性が低い。次に、上にも述べたように、(3.6)式は高速拡散の有無を濡れ現象の類推によって考察して導き出されたものなので、高速拡散現象を正確に記述していない。また、薄膜粒界の表面自由エネルギーをバルク固体表面の表面自由エネルギーと同等に扱って良いかどうかという問題がある。(3.4)式を判定基準に用いてよいかどうかはわからないが、いずれにせよ、膜/基板元素の組み合わせに依存する現象であるので、何らかの形で表面自由エネルギーの大小を考

表 3. 8 表面自由エネルギー⁽⁴⁸⁾

元素	温度 (K)	表面自由エネルギー (J m ⁻²)
Cu	1 1 7 3	1. 7 5
	1 2 1 0	1. 4 2
	1 2 4 8	1. 7 7
	1 2 5 3	1. 5 2
	1 2 6 6	1. 4 7
	1 2 7 3	1. 7 1
	1 2 7 5	1. 7 0
	1 2 7 9	1. 7 2
	1 3 0 0	1. 4 9
Nb	1 6 7 3	2. 4 0
	1 7 7 3	2. 5 5
	2 3 7 3	2. 0 5
	2 4 7 0	2. 2 1
	2 5 2 3	2. 1 0
Ti	1 5 0 0	1. 7 0
	1 8 7 3	1. 9 3 8

慮しなければ説明できないと考えられる。

(b) 高速拡散現象の雰囲気依存性

Ti膜/Cu基板、Cu膜/Ti基板の系では、高速拡散現象の雰囲気依存性について実験を行った。

Cu膜/Ti基板では、酸素を導入しながら加熱してもTiが拡散してCu膜上に現れたが、Ti膜/Cu基板では、酸素を導入しながら加熱するとCuがTi膜表面に現れなかった。TiのCu膜中の拡散は酸素導入によって妨げられないのに、CuのTi膜中の拡散は酸素の導入によって妨げられるのは、次のように考えられる。Ti膜にとって 10^{-7} Paにおける残留ガスによる酸素吸着ではCuの拡散を抑えるほど膜の表面自由エネルギーが下がらないが、酸素分圧 2.6×10^{-6} Pa (2×10^{-5} Torr)の酸素導入による酸素吸着では膜の表面自由エネルギーが十分に下がり、表面自由エネルギーの低下はCuの拡散の駆動力にならない。一方、CuはTiに比較して酸素の吸着に対して不活性であり、Cu膜にとって 2.6×10^{-6} Pa (2×10^{-5} Torr)の酸素分圧はその表面自由エネルギーを余り変化させないと考えられ、Tiの吸着によってのみ表面自由エネルギーが低下する。ただし、Cu膜上には図3.12に示したようにSの偏析がみられる。Sの偏析した面は表面自由エネルギーが低下しており、そのような面には酸素は吸着しないことが知られている⁽⁴⁹⁾。本実験の場合、Sの効果を分離して観測することができないため、Sの効果については不明である。いずれにしても、図3.12に示したような表面組成のCu膜上では、酸素の導入による表面自由エネルギー変化は少なく、Tiの拡散によってのみ膜のエネルギーが安定化される。

(c) 膜の構造と高速拡散現象

まず、Nb-Ti系における高周波マグネトロンスパッタ法により作製した膜と電子ビーム蒸着法により作製した膜の構造の違いを見つめる。図3.26に見られるように高周波マグネトロンスパッタ蒸着法により作製したNb膜の表面のほうが電子ビーム蒸着膜の表面より平らである。また、図3.27に示した膜断面の二次電子像において、スパッタ蒸着膜の方が緻密な構造をしている。さらに、

高周波マグネトロンスパッタ蒸着膜の方が電子ビーム蒸着膜に比べて蒸着時のNb(110)の配向が強かった(図3.28)。これらはスパッタ蒸着の方がNb粒子が高エネルギーで基板に飛来するので、蒸着時の原子のマイグレーションがよく起こるからと考えられる。

電子ビーム蒸着法のように熱エネルギーを持った原子が飛来することによって作製される蒸着薄膜中には引張応力が、スパッタ蒸着法のように高い運動エネルギーを持った原子が打ち込まれるようにして作製される蒸着膜中には圧縮応力が存在しているといわれている⁽⁵⁰⁾。蒸着膜中の内部応力を測定するのによく用いられる蒸着による基板の反りを観測する方法では、おもに膜面内の応力を測定しており、通常膜の応力というときは膜面に働く応力を指す。一方、本実験のX線回折の結果から、電子ビーム蒸着膜でも高周波マグネトロンスパッタ蒸着膜でもNb(211)の面間隔はバルクより大きいという結果が得られた。今回折実験では、2θ法といわれる試料表面に平行な結晶面からの回折を観測しているので、電子ビーム蒸着膜でも高周波マグネトロンスパッタ蒸着膜でも膜厚方向の面間隔はバルクに比べて大きくなっている。

加熱にともなう配向性の変化については、加熱温度が800KとバルクNbの融点である2793Kよりもずっと低い温度であるにも関わらず、図3.28に見られるように大きく配向性が変化する。これは、蒸着膜では再結晶化温度が非常に低いことを示している。

結晶構造の変化に関しては、高速拡散現象が観測されたNb膜/Ti基板の場合に図3.28のように加熱により結晶の配向性に変化がみられたが、高速拡散現象が観測されなかったTi膜/Nb基板の場合も、図3.29に見られるように、加熱した場合に結晶の配向性に変化があった。

電子ビーム蒸着法により作製したNb膜/Ti基板とTi膜/Nb基板の拡散実験の結果は、高周波マグネトロンスパッタ蒸着法により作製した場合と同様に、Tiの高速拡散は起こりNbの高速拡散は起こらなかった。また、Tiの高速拡散の活性化エネルギーは膜の作製法によらず同じであった。したがって、蒸着膜の構造の違いに関係なく高速拡散は起こり、膜中に含まれる内部応力は高速拡散の駆動力ではない。また、結晶の配向性変化も高速拡散の駆動力ではないことがわかる。

Cu膜/Ti基板の場合についても、膜の結晶構造に関して、高速拡散の前後で結晶の配向性が余り変化していないこと（図3.16）、Cuの回折線の線幅が加熱により減少しないこと（表3.5）から、高速拡散にともなって結晶粒の成長や結晶の再配列などが起こっていないと考えられる。したがって、高速拡散は結晶構造変化にともなう現象ではないといえる。

Nb膜/Ti基板の場合に膜の構造の違いによって拡散現象が異なっている点は、図3.22に見られるようにTiが表面に現れてからのTi濃度の増加の様子と、図3.23に見られるように拡散の振動数項の大きさである。表面に現れたTiの濃度の増加は、TiのNb膜表面での拡散による広がりに依存している。このような違いの原因としては、膜の構造の違いによる拡散距離の違いや拡散の流量の違いが考えられる。まず、TiのNb膜表面での拡散による広がりへの違いは、広がりを膜の水平方向のみで考えており膜の凹凸を考慮していないことと、拡散経路である粒界の密度が異なっている、あるいは基板と膜との原子的接触面積が異なり実効的な拡散経路の密度が異なっているため拡散Tiの流量が異なっていることが原因として考えられる。次に、拡散の振動数項の違いは、拡散係数を求める際に拡散距離を膜厚で近似しているが、実際の拡散距離が膜の構造によってかなり異なっているため見かけ上違いが生じていることと、膜の構造の違いによって実際の振動数項が異なっていることが原因として考えられる。実際にどの原因によりどれだけ違いが現れるかを確かめることは難しいが、いくつかの実験から次のように推測することができる。

電子ビーム蒸着膜では図3.26(a)に見られるように膜表面に凹凸があるため、TiがNb膜表面を広がる時の実際の拡散距離が長くなり、平らな膜表面に比べTi濃度の増加が緩やかであると考えられる。膜構造の違いによる拡散の振動数項の大きさの違いは、同じ温度における拡散係数の値そのものの違いからきている。拡散係数を求める際に、(3.3)式において拡散距離 x を膜厚で近似したが、図3.27の膜断面の二次電子像に見られるように、電子ビーム蒸着法では膜構造の形態が複雑で実際の拡散距離は膜厚よりも大きいと考えられる。電子ビーム蒸着膜は高周波マグネトロンスパッタ蒸着膜よりNb(110)の配向性が弱いことから、粒界が基板から膜表面に向かってまっすぐに走っており、実際の拡散距離が膜厚よりも大きいことが推定される。そのため見かけ上、

電子ビーム蒸着膜の方が拡散の振動数項が小さく、拡散係数が小さくなったと思われる。

膜の構造との関連では、単結晶膜での実験は非常に興味深いものであるが、本実験のような拡散の実験の場合、単結晶膜を作るために蒸着中に基板加熱を行うと基板の膜中への拡散が起こってしまい拡散の実験を行うことが出来ない。そこで、実験の項目には記述しなかったが、蒸着中の拡散は無視できる限度の温度670Kで基板加熱を行いながらNb膜を蒸着した試料について拡散の実験を行ったところ、室温で蒸着した試料と同様の拡散挙動を示した。室温での蒸着と670Kでの蒸着が、基板-膜界面の原子的接触や粒界密度にどの程度の影響を与えているかはよく分からないが、この実験結果から上のように、膜作製法の違いは基板-膜界面の原子的接触や粒界密度の違いと言うよりも拡散距離の違いをもたらしているのではないかと考えた。

以上のことから、高速拡散現象そのものは膜の構造による違いはなく、蒸着薄膜中の表面自由エネルギーの観点から考察できることがわかった。さらに、膜の構造を変えることにより拡散経路を制御して、拡散元素が膜表面まで拡散するのに要する時間を制御することが可能であると考えられる。

3. 4. 2 高速拡散現象により生成した表面層

Tiが飽和濃度を持つこと(図3.4)、飽和濃度が温度によらず一定であること(図3.30)、飽和後の加熱時間の増加により深さ方向の分布がほとんど変化しないこと(図3.32、3.33)、から表面Ti濃縮層はある平衡層を形成していると考えられる。Tiの深さ方向の分布として、図3.43に示す(a)均一分布、(b)指数関数分布、(c)直線関数分布、の3つの分布を仮定して、最表面でのTi濃度 C_0 ($0 \leq C_0 \leq 1$)とTi濃縮層の厚さ L (単位はnmとする)を変数としてどのような角度依存性が得られるかを以下のように計算した。

Ti濃度 C を、表面からの深さ x の関数として

$$C = f(x)$$

とする。そして、Tiの強度を I_{Ti} 、Tiのピークの電子の減衰距離を λ_{Ti} 、光電子取り込み角を試料表面に対して θ 、Nbの強度を I_{Nb} 、Nbのピークの電子

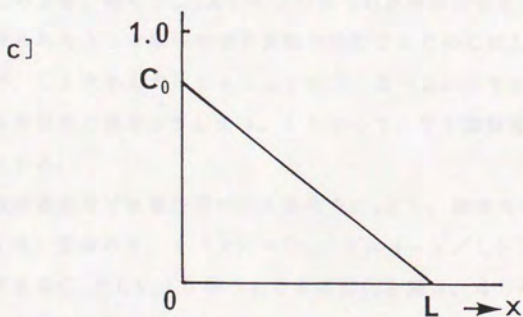
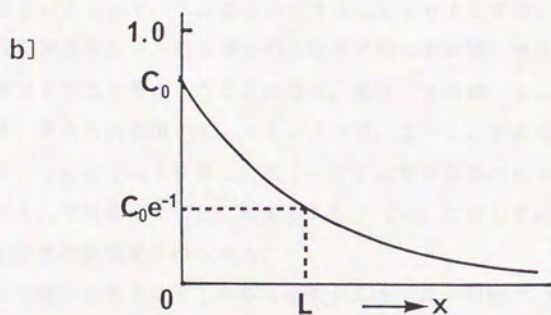
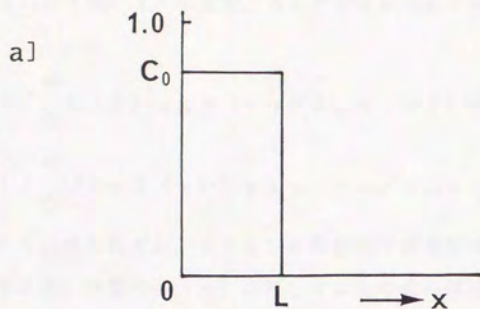


図 3. 43 Tiの表面層での濃度分布のモデル

の減衰距離を λ_{Nb} とする。 Ti の強度、 Nb の強度はそれぞれ、次のように書ける。

$$I_{Ti} = \alpha_{Ti} \cdot \int_0^{\infty} f(x) \exp(-x/\lambda_{Ti} \sin \theta) dx$$

$$I_{Nb} = \alpha_{Nb} \cdot \int_0^{\infty} (1 - f(x)) \exp(-x/\lambda_{Nb} \sin \theta) dx$$

ただし、 α_{Ti} 、 α_{Nb} はそれぞれ、光イオン化断面積や装置特性を含めた Ti と Nb の感度係数である。任意の $f(x)$ に対しては上の式の値は数値計算に依らないと求まらないので、積分上限の ∞ を設定する必要がある。ここでは積分上限を I_{Ti} に対して $4\lambda_{Ti} \sin \theta$ 、 I_{Nb} に対して $4\lambda_{Nb} \sin \theta$ とする。 $\lambda_M \sin \theta$ は M の電子の脱出深さであり、脱出深さの4倍まで積分すれば、 ∞ まで積分したときの値のほぼ98%まで考慮したことになる。表3、6の値、 $\lambda_{Ti} = 1.93$ nm、 $\lambda_{Nb} = 2.34$ nmを用いて、 $\sin \theta = 0.1 \sim 1.0$ まで0.1おきに値を代入して、 I_{Ti} と I_{Nb} を計算し、比 I_{Ti}/I_{Nb} を求める。 $\sin \theta = 1.0$ の時の I_{Ti}/I_{Nb} で規格化すると、与えられた $f(x)$ に対して図3.33に対応する角度依存性の計算値が得られる。

まず、(a)の均一分布では Ti の存在は深さ L まで均一濃度 C_0 であると仮定するものである。すなわち、 $f(x) = C_0$ ($0 \leq x \leq L$)、 $f(x) = 0$ ($x > L$)とする。このとき、様々な C_0 と L により得られた角度変化を図3.44に示した。実験で得られたような緩やかな角度依存性になるためには L が大きいくことが必要であるが、 L を大きくすると $\sin \theta = 0.2 \sim 0.3$ での角度変化が緩やかになって実験結果と異なってしまう。したがって、 Ti 濃縮層は均一分布ではないことがわかる。

(b)の指数関数分布では最表面の Ti 濃度を C_0 とし、深さ方向の濃度が指数関数的に減少する、すなわち、 $f(x) = C_0 \exp(-x/L)$ と仮定する。このとき、さまざまな C_0 と L により得られた角度変化を図3.45に示した。AESにより観測した飽和濃度が約80%であるので C_0 として0.6などという値は妥当でないと考えられる。 $C_0 = 0.8$ 、 $L = 4.5$ はかなり実験結果に近い角度変化を与える。

(c)の直線関数分布では、 $f(x) = C_0(1-x)$ と仮定して、そのとき、

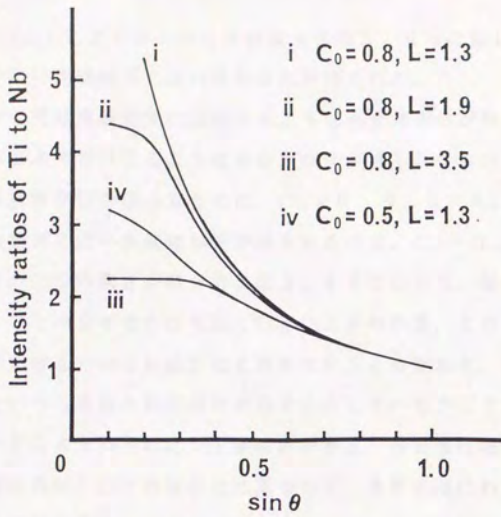


図3.44 図3.43の(a)均一分布モデルを仮定したときの、各 C_0 、 L における角度変化

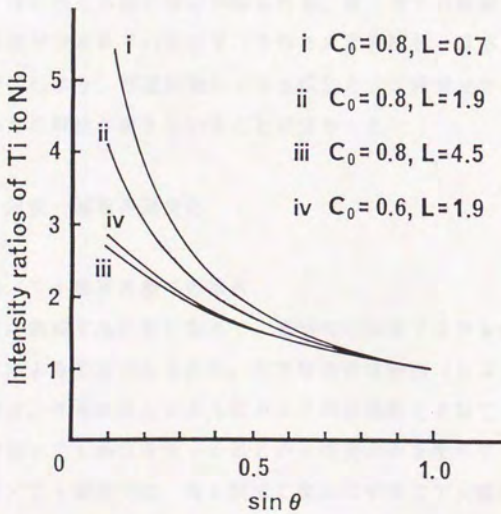


図3.45 図3.43の(b)指数関数分布モデルを仮定したときの、各 C_0 、 L における角度変化

さまざまな C_0 と L により得られた角度変化を図3.46に示した。 $C_0=0.86$ 、 $L=8$ の時に実験結果に近い角度変化が得られた。

(a)の仮定では実験結果に合致するような角度依存性が得られないが、(b)(c)ではおおよそ合致するような角度依存性が得られた。(b)の場合に実験結果に近い角度依存性が得られたのは、 $C_0=0.8$ 、 $L=4.5$ であり、(c)の場合に実験結果に近い角度依存性が得られたのは、 $C_0=0.86$ 、 $L=8$ であった。これらの二つの深さ方向分布を図3.47に示した。仮定した関数は異なっているが、二つの分布はかなり似ていることがわかる。どちらの場合でも、Ti濃度が最表面の3分の1程度になる深さは約5nmである。実際には指数関数や直線関数といった単純な解析関数の形で分布しているかどうかはわからないが、スパッタリングにより得られたTi濃縮層の厚さ、5nm程度とよく一致しており、通常の固体表面における偏析とは異なって、多原子層にわたって偏析が起きていることがわかる。

第二章の2.5節で述べたように、薄膜内の原子間相互作用を膜面内方向と膜面間方向とに分割して考え、膜面間方向の相互作用が層毎に異なるという仮定をおくと多原子層にわたる偏析構造が得られる。第二章での偏析分布計算には種々の単純化や仮定が含まれているので、そのまま実験結果と対応させることはできないが、本実験により、高速拡散により生成したNb薄膜上でのTi偏析層では多原子層にわたる偏析が起きていることが分かった。

3.4.3 薄膜-基板界面反応

(a) Nb膜/Ti基板界面での拡散

表面や界面に濃縮する拡散に加えて、長時間の加熱ではNb膜/Ti基板界面での濃度勾配による拡散がみられた。本実験の温度範囲(530°C)でNb-Ti系は、図3.48に示したようにバルクの状態図上ではTi約80at%までの β 型固溶体とTi約95at%以上の α 型固溶体を生成する⁽⁵¹⁾。一方、本実験のNb膜/Ti基板では、Nb膜厚に関わらず常にTi濃度約50at%で組成が一定になる領域が、Nb膜/Ti基板界面に生じている。このことは、Ti濃度約50at%の新たな相が生成していることを示している。

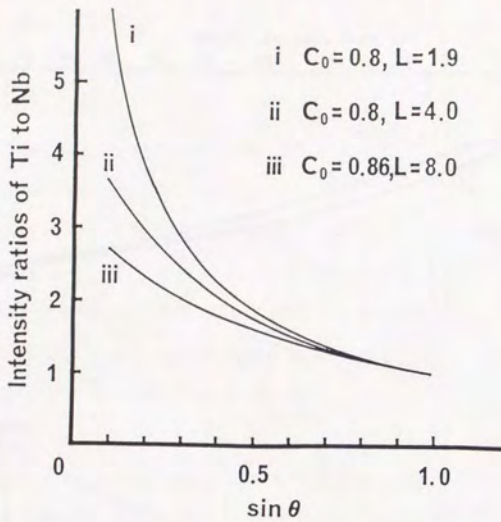


図3. 46 図3. 43の(c)直線関数分布モデルを仮定したときの、各 C_0 、 L における角度変化

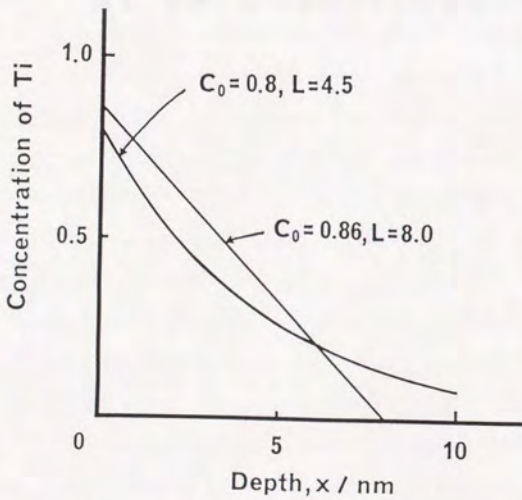


図3. 47 実験で得られた角度変化を与える、Tiの深さ方向分布のモデルとパラメータ

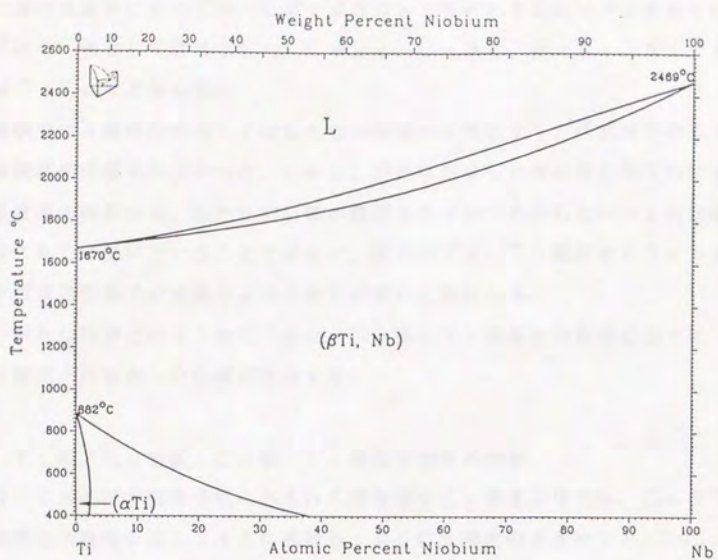


図 3. 4 8 Nb-Ti系のバルク状態図

二元系の固溶体においては、しばしば50at%付近で規則格子が形成されることがあり、例としてはAuCu、CoFe、CuPt、FePt、NiPtあるいはCuZnなどがある。

本実験ではX線回折においては新たな回折線の出現はなく、規則格子の形成を示す実験結果は得られなかった。しかし、新たに生成した相の厚さやそれによる回折強度等の関係から、新たな回折線が観測されなかったからといって規則格子が形成されていないということではない。現時点では、Ti濃度約50at%の新たな相は規則格子の形成による可能性が高いと思われる。

この新たな相がどのような相であれ、Nb膜とTi基板との界面反応では、バルク状態図上に存在しない相が生成する。

(b) Ti膜/Cu基板、Cu膜/Ti基板界面での拡散

図3.38の深さ方向分析にみられる階段状のCu濃度の増加は、CuとTiが金属間化合物層を通してさらに拡散し、よりCu濃度の大きいTi₃Cu₄、TiCu₃の厚さが増加して、表面が順次Ti₃Cu₄、TiCu₃になるためである。長時間の加熱ではγ-TiCuとTi₃Cu₄はなくなり、TiCu₃のみになる。

図3.49に示したようにバルク状態図⁽⁵²⁾では、Ti₂Cu、TiCu、Ti₃Cu₄、Ti₂Cu₃、β-TiCu₄が存在する。バルクTi-バルクCu対からはTi₂Cu、γ-TiCu、Ti₃Cu₄、Ti₂Cu₃、TiCu₂、Ti₂Cu₇が形成されると報告されている⁽⁵³⁾。過去のバルク状態図ではβ-TiCu₄はTi₂Cu₇とされていたので、バルクTi-バルクCu対で報告されているTi₂Cu₇はβ-TiCu₄と同一と考えられる。Ti膜-バルクCuで行った実験では、X線回折により観測されたのはγ-TiCu、Ti₃Cu₄、TiCu₃のみであり、金属間化合物の生成にともなう表面組成の変化を示した図3.36でもγ-TiCu、Ti₃Cu₄、TiCu₃に相当するところで表面組成が一定になる。したがって、本実験の系ではバルクTi-バルクCu対とは異なり、Ti₂Cu、Ti₂Cu₃、β-TiCu₄の相が生成せず、逆にバルクの対では生成しないTiCu₃が生成する。これは、たとえばTi₂Cuを例にとると次のように考えられる。はじめにCuがTi膜中に拡散してTi₂Cuが生成したとしても、Ti₂CuからよりCu濃度の大きいγ-TiCuが生成するための活性化エネルギーが非常

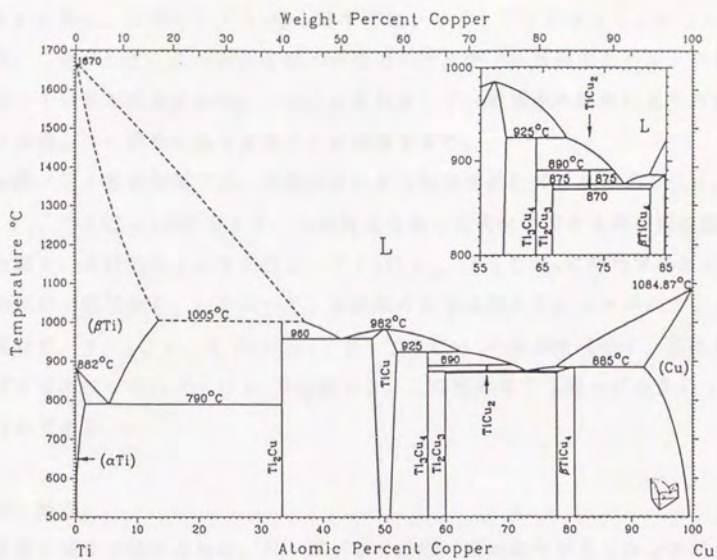


図 3. 49 Cu-Ti系のバルク状態図

に小さいために、生成した Ti_2Cu はすぐに $\gamma-TiCu$ になってしまうと考えられる。したがって、ある相の生成の活性化エネルギーは薄膜中とバルク中とは異なっていると推定される。このことを利用して、薄膜中の拡散によりバルクからは生成しない相を生成させることが期待できる。

Cu膜/Ti基板界面では、X線回折により観測されたのは $\gamma-TiCu$ 、 Ti_3Cu_4 、 $TiCu_3$ のみであり、金属間化合物の生成後の深さ方向の組成変化を示した図3、40でも $\gamma-TiCu$ 、 Ti_3Cu_4 、 $TiCu_3$ に相当するところで表面組成が一定になる。したがって、本実験の系ではバルクCu-バルクTi対とは異なり、 Ti_2Cu 、 Ti_2Cu_3 、 $\beta-TiCu_4$ の相が生成せず、逆にバルクの対では生成しない $TiCu_3$ が生成する。この現象はTi膜-バルクCuの場合と同じである。

3. 5 結言

蒸着膜と基板の組み合わせ、Nb膜/Ti基板（高周波マグネトロンスパッタ蒸着）、Ti膜/Nb基板（高周波マグネトロンスパッタ蒸着）、Nb膜/Ti基板（電子ビーム蒸着）、Ti膜/Nb基板（電子ビーム蒸着）、Ti膜/Cu基板、Cu膜/Ti基板、Cu膜/Nb基板、Nb膜/Cu基板、を作製し、基板元素の膜中の拡散挙動について、次の5つの観点から調べた。

①基板元素が薄膜表面までバルクの拡散に比べて非常に速く拡散する挙動（高速拡散挙動）の、膜/基板の組み合わせによる依存性

②高速拡散挙動の加熱雰囲気による影響

③高速拡散挙動の膜作製法による影響

④高速拡散により生成した表面層の構造

⑤膜/基板界面における新しい化合物生成

その結果、以下のことが明らかになった。

(1) 高速拡散現象は、Nb膜/Ti基板、Ti膜/Cu基板、Cu膜/Ti基板、Cu膜/Nb基板、の4つの系において起こり、Ti膜/Nb基板及びNb膜/Cu基板では起こらず、膜/基板の組み合わせに依存する現象である。

(2) Ti膜/Cu基板、Cu膜/Ti基板の組み合わせについて、 2.6×10^{-6} Paの酸素雰囲気が高速拡散挙動に与える影響について検討したところ、C

uのTi膜中の拡散は 2.6×10^{-6} Paの酸素雰囲気により抑制され、TiのCu膜中の拡散は同様の酸素雰囲気によって影響を受けないことがわかった。この違いは、Ti膜とCu膜とで酸素の吸着による表面自由エネルギーの安定化が違うと考えることによって説明できる。

(3) Nb膜/Ti基板及びTi膜/Nb基板の組み合わせについて、膜作製法として、高周波マグネトロンスパッタ法と電子ビーム蒸着法の2通りの方法で作製したところ、膜の構造は異なっていた。高速拡散現象を比較したところ、高速拡散現象の有無は膜作製法の影響を受けないことが明らかになった。また、膜作製法の違いによる拡散距離の違いが拡散速度の違いとして現れると考えられる。

(4) Nb膜/Ti基板の系において、表面に濃縮したTiの濃度分布を調べたところ、Tiは多原子層にわたる偏析をしていることが明らかになった。

(5) Nb膜/Ti基板、Ti膜/Cu基板、Cu膜/Ti基板の組み合わせにおいて、膜/基板界面反応により生成した相を調べた結果、いずれの組み合わせにおいてもバルク状態図上にない相が生成することが明らかになった。

第四章 高速拡散現象の材料への応用

4. 1 超高真空用ゲッターポンプ材

4. 1. 1 緒言

電子工学材料を代表とする機能性材料の高度化に伴って、その製造プロセスに高真空が要求されるようになってきた。それに応えて、現在 10^{-8} Paの超高真空は容易に得られるようになった。そして、走査型トンネル顕微鏡 (STM) の発明により、原子一個一個を並べて材料を作製する可能性が開かれた。材料の作製が、より原子レベルに近い制御を必要とするにつれ、より清浄な材料作製空間が要求されるようになり、現在 10^{-10} Pa以下の極高真空をつくる技術が進展しつつある。

極高真空の作製には真空容器からのガス放出を低減化することと、排気能力が高くかつそれ自体が汚染源にならないような真空ポンプを作製することが必要である。本研究は、Nb膜中をTiが高速拡散して、Nb膜表面に濃縮する現象を利用して、Tiが表面に濃縮したNb蒸着膜を非蒸発型ゲッターポンプ用材料として応用することを検討したものである。

現在、到達真空度を向上させるために用いられているチタンサブレーションポンプは、パルクチタンの棒を 1200 K以上に通電加熱して蒸発させ、真空容器内壁に清浄チタン膜を蒸着し、このチタン膜への気体の吸着によりゲッター作用を行うものである。チタンは酸素や水素を非常に固溶しやすく⁽⁵⁴⁾⁽⁵⁵⁾、チタンを蒸発させる際に固溶していた酸素や水素が真空容器内に放出されるため、極高真空領域で用いるためには、あらかじめ用いるチタンを高純度に精製しなければならない⁽⁵⁶⁾。

第三章に述べたように、Ti基板上にNb膜を蒸着して真空中で加熱するとNb膜上にTiが濃縮する。また、Nb膜表面に濃縮したTiは単原子層ではなくある程度の厚みを持っている(以下偏析Ti膜と呼ぶ)ことも明らかになった。このTiは真空中で 800 K程度に加熱すると偏析するので、サブレーションポンプのように高温に加熱することなくTi膜を形成することができる。また、真空容器内壁にTi膜を蒸着してゲッター面とするのではないので、蒸着用の内

壁空間を確保する必要がなく、蒸着用空間と作業空間との間のコンダクタンスによる実効排気速度の低下もない。そのため、フィラメントやヒーターのそばなど、局所的なガス放出源の近くで、排気速度の大きいゲッターポンプとして利用できる可能性がある。そこで、偏析Ti膜上での酸素及び一酸化炭素のゲッター作用について調べた。

4. 1. 2 実験方法

純度99.9%のTi板を10mm×10mm×1mmに切り出したもの、0.508mmφ×100mmのTiワイヤーをエメリー紙、ダイヤモンドペースト(0.25μmφ)で研磨した。これらのTi板とTiワイヤーの上に、0.53Paのアルゴンガスを用いてNb膜を高周波マグネトロンスパッタ法で約1.5μm蒸着した。偏析したTiの二次元的分布やその上での非金属元素の挙動などは、Ti板を用いてAES、XPSによる表面分析手法により調べた。AES・XPSによる測定は第三章に記述した方法と同様である。Tiワイヤーは、偏析Ti膜の四重極質量分析計によるゲッター作用測定に用いた。Ti板の加熱は電子衝撃加熱により、Tiワイヤーの加熱は通電加熱により行った。四重極質量分析計によるゲッター作用測定の際の実験装置の様子を図4.1に示した。0.508mmφ×100mmのTiワイヤーをこの図のような形にしてからNb膜を蒸着し、両端を電極に接続して中程に熱電対をスポット溶接したものを四重極質量分析計から約10mm下にくるようにセットした。この試料の排気面積は160mm²である。

4. 1. 3 実験結果

(a) 偏析Ti膜の分布および修復性

Nb膜を蒸着したTi板を真空中、800Kに加熱してTiを偏析させた試料を、走査型オージェ電子分光装置(PHI社SAM660)に導入し、TiとNbのオージェピーク強度の二次元的分布を調べた結果を図4.2に示す。Tiによる強度もNbによる強度も観察領域において一様で、偏析したTiはNb膜上に均一に分布していることがわかる。

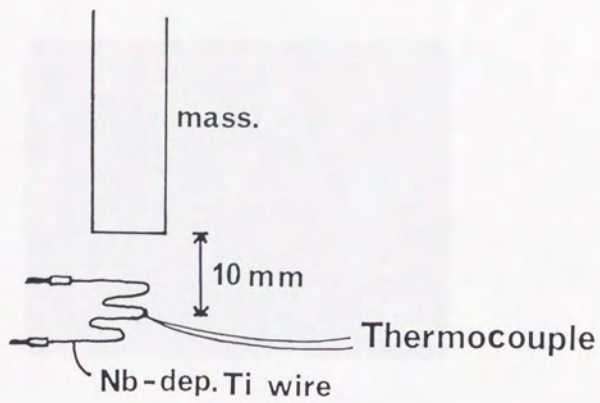


図4. 1 質量分析計によるTi偏析膜のゲッター作用測定

Ti



Nb



図4. 2 高速拡散によりTiがNb膜表面に現れた時のTiとNbのオージェピークの二次元的分布

Nb膜を蒸着したTi板をXPS装置内で820Kに加熱しながら表面組成を観察し、Ti濃度がほぼ飽和したところで加熱をやめ、室温においてアルゴンイオンスパッタにより表面に生成したTi偏析層を除去した。これを再び昇温し表面でのTi濃度をXPSにより観測した結果が図4.3である。最初の加熱によりTiが拡散してNb膜表面に現れるまでには、820Kに達してから約2.5ksを要したのに、Ti偏析層を除去した後の加熱では、昇温途中の740Kで表面にTiが現れ、820Kに到達してすぐにTi濃度は飽和した。このことから、TiはNb膜中にも存在していて、Ti偏析層が何らかの原因ではがれて消失しても、820Kに加熱すればすぐに再生することができることがわかる。

(b) 偏析Ti膜上での非金属元素の挙動

Nb膜を蒸着したTi板を真空中、AES装置内で820Kに加熱し表面にTiが現れその表面濃度が約65%になったところで加熱をやめて室温まで放冷した。酸素をバリアブルリークバルブから10L ($2.66 \times 10^{-6} \text{ Pa} = 2 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ で500秒間さらすこと)導入後、試料を加熱しながら表面組成の変化を測定した。その結果を図4.4に示す。参考のために図4.5にTi基板のみを真空中で加熱したときの表面組成の変化を示した。偏析Ti膜上の方が、酸素が減少し始める温度が473K、炭素が減少し始める温度が673Kと、いずれもTi基板上に比べ約100K低い。したがって、偏析Ti膜上では、吸着した酸素や炭素がバルクに比べ比較的低温で内部に拡散すると考えられる。

Nb板を真空中で加熱したときの表面組成の変化を図4.6に、Nb板を820Kに加熱後室温まで放冷して酸素を10L導入し、再加熱したときの表面組成の変化を図4.7に示す。基板を加熱したときの表面組成の変化をTiとNbとで比べると、Nbのほうが低温で酸素が減少している。これは、Ti中の酸素の拡散係数が $5.1 \times 10^{-7} \text{ exp}(-140 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) [\text{m}^2/\text{s}]$ である⁽⁵⁷⁾のに対し、Nb中の酸素の拡散係数のほうが $1.7 \times 10^{-6} \text{ exp}(-108 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) [\text{m}^2/\text{s}]$ ⁽⁵⁷⁾と大きいため、より低温で表面に存在していた酸素が内部に固溶するからであると考えられる。一方、酸素を10L導入したときの表面組成の変化をTiとNbで比べると、Tiのほうが酸素の導入によって表面での酸素濃度の増加が大きい。これはTiのほうが酸素の吸着熱

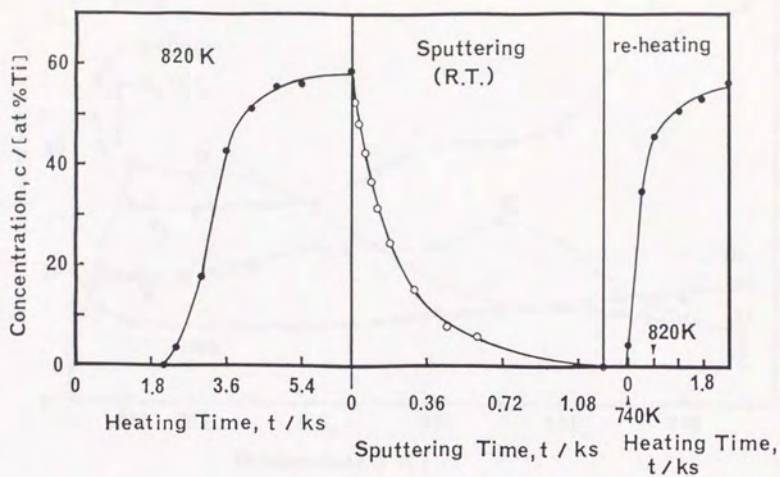


図4. 3 Ti基板上にNb膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料を820Kに加熱したときのTiの表面濃度の変化とTi偏析層をスパッタにより除去したのち再加熱したときのTiの表面濃度の変化

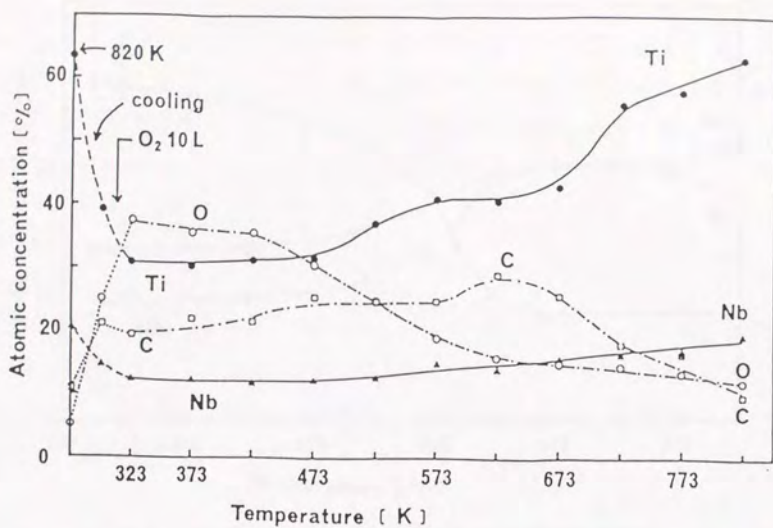


図4.4 Tiが偏析した試料に酸素を吸着させた後の、加熱による表面組成の変化

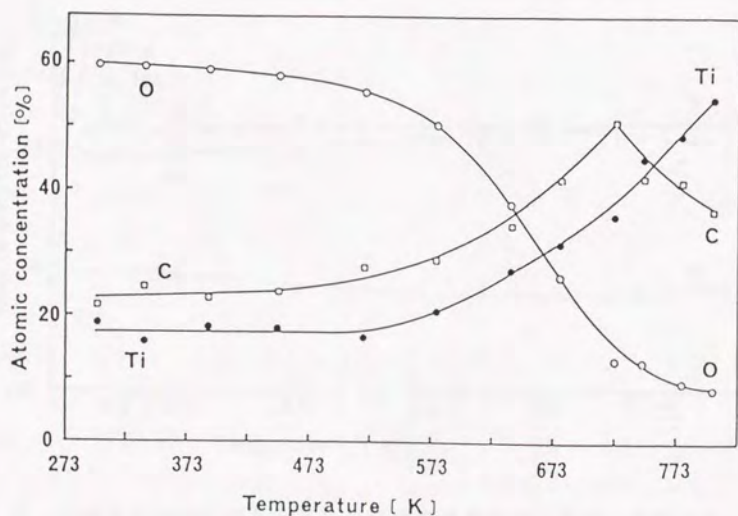


図4.5 Ti基板を加熱したときの表面組成の変化

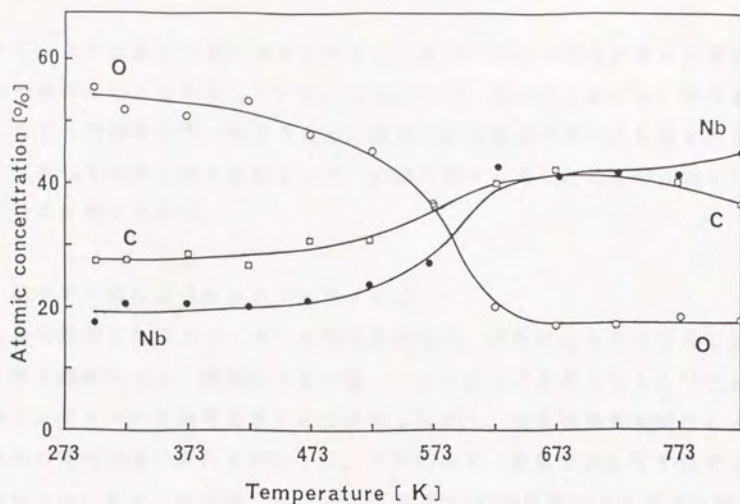


図4. 6 Nb基板を加熱したときの表面組成の変化

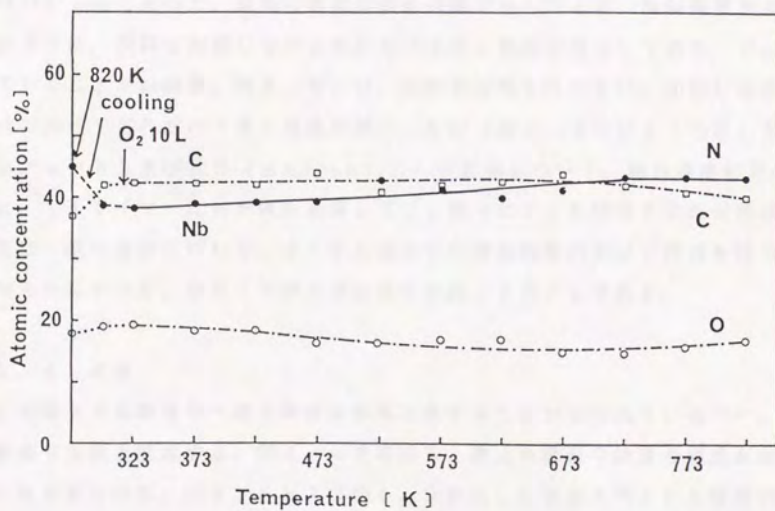


図4. 7 Nb基板を820Kに加熱後室温で酸素を吸着させた後の、加熱による表面組成の変化

が大きく、より酸素を表面に吸着しやすいためで、Tiのほうが酸素に対するゲッター機能が高いことを示している。したがって、偏析Ti膜-Nb膜構造は、偏析したTiで効率の良い吸着をさせ、酸素の固溶温度が低いNb膜を利用して内部に拡散して気体を取り込むという、非蒸発型ゲッターとして都合の良い構造をしていると考えられる。

(c) 偏析Ti膜による気体のゲッター作用

Nb膜を蒸着したTiワイヤーを真空装置内で、通電により820Kに加熱してTi層を偏析させた。室温まで放冷後、イオンポンプをきって 10^{-6} Pa台でさきのTiワイヤーを通電加熱により昇温しながら、四重極質量分析計により真空装置内の気体の量の変化を測定した。これにより、残留ガスに対するゲッター作用を調べた。図4.8には、 $m/e = 32$ (O_2)の気体によるイオン電流の変化を実線で示した。イオンポンプをきったために、真空容器内壁からの脱ガスによりイオン電流は破線のように増加した。このときのイオンゲージによる真空度は 10^{-6} Pa台であった。試料の温度変化は点線で示してある。試料温度が473K以上では、試料を加熱しないときに比べイオン電流が減少しており、 O_2 が減少していることがわかる。図4.9には、試料を加熱したときに、加熱しなかった場合に比べてどれだけイオン電流が減少したか(図4.8中に ΔI で示した量)を、 $m/e = 32$ 及び28(主に O_2 とCO)の気体について、試料温度に対して示した。TiワイヤーにNb膜を蒸着してNb膜上にTiを偏析させた材料は、酸素及び一酸化炭素に対して、473K以上で内部拡散型のポンプ作用を持つことが明らかになった。なおこの際の昇温速度は約14K/sである。

4. 1. 4 考察

Ti金属上では酸素や一酸化炭素は解離吸着することが知られている⁽⁵⁸⁾。Tiは酸素や炭素を固溶する。図4.4で偏析Ti膜上の酸素や炭素の濃度が加熱により減少するのは、図4.8および図4.9に示した質量スペクトル強度の減少から、再結合して酸素や一酸化炭素として真空中に脱離するためではないことがわかる。偏析Ti膜上で解離した酸素や一酸化炭素が表面で反応して別の化学種になって脱離するかどうかを調べるために、 $m/e = 16$ (CH_4)、 $m/e =$

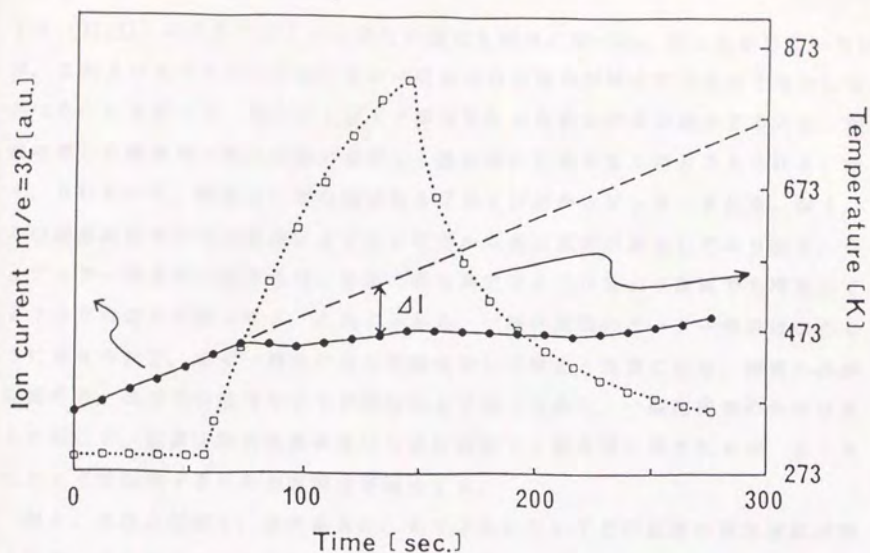


図4. 8 Ti偏析試料の温度と酸素(m/e=32)によるイオン電流の変化

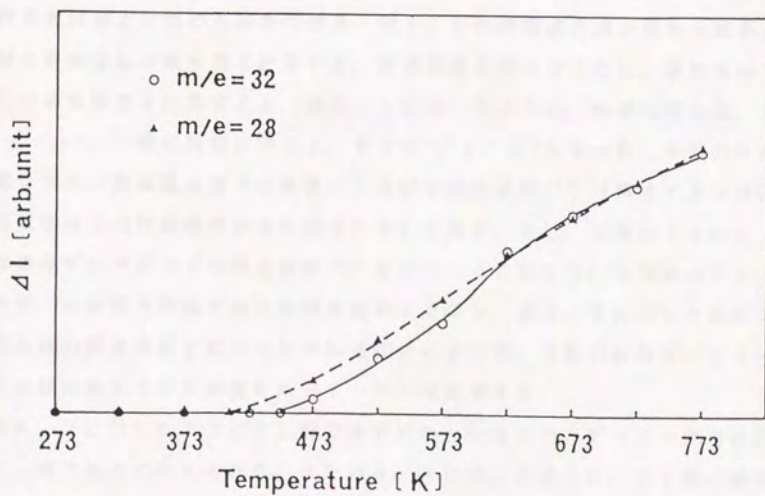


図4. 9 Ti偏析試料のゲッター作用によるイオン電流変化

18 (H_2O) の質量スペクトル強度の変化も同時に調べた。図には示していないが、これらのスペクトル強度は酸素や炭素の表面濃度が減少する温度で増加しなかった。したがって、偏析Ti膜上で酸素や炭素の表面濃度が減少するのは、解離吸着した酸素や一酸化炭素が偏析Ti膜内部に拡散するためと考えられる。図4.9において、酸素も一酸化炭素も473K付近からゲッターされる。図4.4の表面組成変化では酸素は473K付近から表面濃度が減少しており図4.9とゲッター温度が一致するが、炭素の表面濃度は473Kより高温でも増加して673K付近から減少する。このことから、一酸化炭素のゲッター作用は次のように考えられる。まず一酸化炭素が解離吸着して酸素と炭素になり、酸素のみが固溶する。表面での吸着サイトが固溶により空くために、一酸化炭素の吸着はさらに起こる。炭素は固溶温度が高いために偏析Ti膜表面に残されるが、673K以上では固溶するため表面濃度が減少する。

図4.8および図4.9の場合に、673Kにおいてどの程度の排気速度が得られているかを以下のように見積もった。まず、 $m/e = 1 \sim 50$ の範囲で質量分析計の感度が一定であると仮定する。次に、 $m/e = 1 \sim 50$ までの質量ピークの電流値の和を求め、その和が真空計の値に相当するとして、真空度と質量分析計の電流値との間の対応をつける。図4.9の電流値の減少量から酸素分圧、一酸化炭素分圧の減少量を計算する。容器容積を約30lとし、排気面積 $1m^2$ 当たりの排気速度を計算すると、表4.1に示したように、酸素に対し $3.46m^3/s \cdot m^2$ 、一酸化炭素に対し $1.88m^3/s \cdot m^2$ となった。参考のために、新鮮なチタン蒸着膜表面での吸着による固有排気速度⁽⁵⁹⁾ (清浄チタン表面における気体分子の付着確率から計算される)を表4.2に、市販のZr-Al合金製非蒸発ゲッターポンプの排気速度⁽⁶⁰⁾を表4.3に示した。本実験のゲッターは、膜内部への拡散を利用するため膜を加熱するので、表4.2に示した新鮮なチタン膜表面の排気速度と比べると排気速度は小さいが、市販の非蒸発ゲッターポンプにはほぼ匹敵する排気速度を持っていると推定できる。

図4.2に示したようにTi膜の偏析は均一に起こり、ゲッター作用は試料表面で一様であると考えられる。また図4.3に示したように、Ti膜の偏析は加熱温度を800K程度に上げることによって繰り返し起こるので、酸素や炭素の固溶限に達するまでメンテナンス無しで使用できると考えられる。

表4.1 偏析Ti膜の673Kにおける排気速度

気体	排気速度 ($\text{m}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2$)
O_2	3.46
CO	1.88

表4.2 新鮮なチタン蒸着膜表面の固有排気速度 ($\text{m}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2$)⁽⁵⁹⁾

温度	H_2	N_2	O_2	CO	CO_2	H_2O	CH_4
室温	2.4	2.4	1.6	4.8	4.0	3.2	無し
77K	6.4	6.4	-	11.0	10.0	14.0	無し

表4.3 市販のZr-Al合金製非蒸発ゲッターポンプの排気速度⁽⁶⁰⁾

型式	SORB-AC AC-50D		SORB-AC AC-200D	
	活性表面積 (m^2)	6×10^{-2}		4.5×10^{-1}
排気速度 (m^3/s)	CO	1.5×10^{-1}	5.1×10^{-1}	5.1×10^{-1}
	N_2	5.5×10^{-2}	1.7×10^{-1}	1.7×10^{-1}
	H_2	2.6×10^{-1}	8.9×10^{-1}	8.9×10^{-1}
単位面積当たりの 排気速度 ($\text{m}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2$)	CO	2.5	1.13	1.13
	N_2	0.92	0.38	0.38
	H_2	4.33	1.98	1.98

4. 1. 5 結言

Ti上にNb膜を蒸着し、真空中で820Kに加熱してNb膜表面にTiが偏析した試料上での、酸素や炭素の温度による表面濃度の変化を調べ、酸素や一酸化炭素に対するゲッター作用を調べた。その結果、Ti板上にNb膜を蒸着して真空中で800K程度の比較的低温で加熱することにより、酸素や一酸化炭素に対して473Kで内部拡散型のゲッター作用を持つ均一なTi偏析膜を作製することができることが明らかになった。このようなゲッター膜は、あらかじめ制御した部分にのみTi膜を作製することができ、サブレーションポンプとは異なりTi膜蒸着用の真空容器内壁を必要としない。またサブレーションポンプに比べ加熱温度が低温である。したがって、偏析Ti膜/Nb膜/Tiという材料は、電子銃やイオン銃のフィラメントのすぐ近くに組み込むことが可能で、フィラメントやフィラメントの熱により起こる周辺からの脱ガスに対するゲッターポンプ用材料として有望であることが明らかになった。このようなポンプは、極高真空下での表面解析や物質作製技術の向上に寄与すると期待される。

4. 2 金属-Al₂O₃接合への応用

4. 2. 1 緒言

金属をより苛酷な条件下で用いる必要が生じ、金属表面を耐熱性・耐食性・対摩耗性に優れたセラミックでコーティングすることが行われるようになった。この際にコーティング膜の剥離や割れが問題になる。これらの問題に対し、金属とセラミックの間に中間層を挿入したり、金属-セラミック間で拡散を起こさせたりと種々の方法がとられている。ここでは、金属とコーティング膜との密着性に注目し、接合に寄与するような界面反応について検討した。

チタンを含んだステンレス鋼を真空中で加熱すると表面に炭化チタンが析出することが知られており⁽⁶¹⁾、炭化チタン析出層の厚さの成長速度から、次の4. 2. 2節に述べるように、炭化チタン析出層中ではTiがバルク中に比べ速く拡散することがわかる。このことから、析出層は拡散が速いという点で薄膜ととらえることができる。

炭化チタンは、 $Ti/C \geq 1$ の不定比化合物で、導電性セラミックであり、そのチタンは大気中ではすぐに酸化され、化学反応性が高い。そこで、速い拡散により析出した炭化チタンは、比較的低温での金属-酸化物セラミック接合に利用できると考え、炭化チタンが析出したステンレス鋼と Al_2O_3 との間に、接合に寄与するような界面反応が生じることを実証した。

4. 2. 2 速い拡散による析出層の成長

チタンを含んだ市販ステンレス鋼であるSUS321を真空中1100Kに加熱したときの表面組成の変化を図4. 10に示した⁽⁶¹⁾。この図でTiとCの比 Ti/C が1よりかなり小さくなっているのは、表面濃度を求めるときに用いた相対感度係数が、元素の結合状態が変わることによって異なってしまったからである。この図から、TiとCの増加は同時に起こっていることがわかる。図4. 11には、加熱時間を変えてTiとCの深さ方向の組成分布を調べたもの⁽⁶¹⁾を示した。図中に示されている厚さを炭化チタン析出層の厚さとして、1100Kにおける加熱時間と析出層の厚さの関係を示したのが図4. 12⁽⁶¹⁾である。この図で横軸は加熱時間であるが、目盛りは加熱時間の平方根でとっており、析出層の厚さは加熱時間の平方根にほぼ比例して増加していることがわかる。加熱時間を t 、析出層の厚さを x とすると、拡散係数 D は

$$D = x^2 / (2t)$$

により求めることができ、この場合、 $D = 2.9 \times 10^{-21} m^2 s^{-1}$ となる。

図4. 10の加熱時間300sまでの炭化チタン析出の初期においては、炭化チタンがほとんど厚みを持たず、表面でのチタンと炭素の増加はステンレス鋼中のチタンと炭素の拡散係数の影響を受けていると考えられる⁽⁶²⁾。しかし、ここで用いているステンレス鋼と同じオーステナイト相である $\gamma-Fe$ 中のCの拡散係数は $4.7 \times 10^{-5} \cdot \exp(-155 kJ mol^{-1} / RT) m^2 s^{-1}$ 、Tiの拡散係数は $1.5 \times 10^{-5} \cdot \exp(-251 kJ mol^{-1} / RT) m^2 s^{-1}$ と表され⁽⁶³⁾、1100Kにおける拡散係数を計算すると、Cが $2 \times 10^{-12} m^2 s^{-1}$ 、Tiが $1.8 \times 10^{-17} m^2 s^{-1}$ で、どちらも析出層の厚さから求めた拡散係数に比べ大きい。したがって析出層の厚さの成長は文献61にあるように、析出した炭化チタンの層の中をTiとCが真空と接する表面まで拡散していく過程が律速

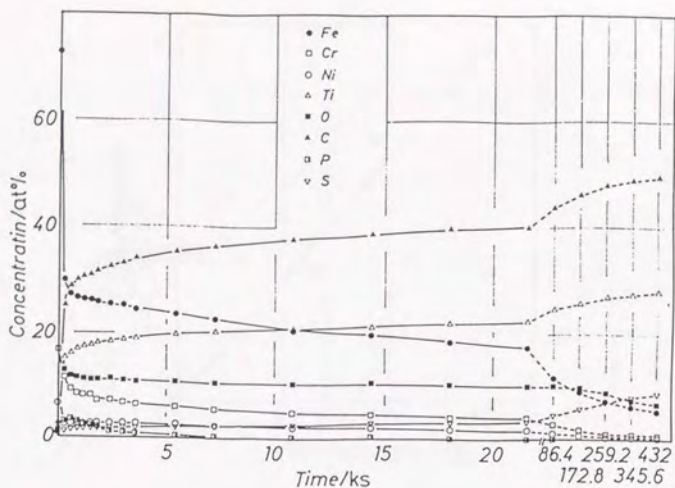


図4. 10 SUS 321 ステンレス鋼を真空中1100Kに加熱したときの表面組成の変化⁽⁶¹⁾

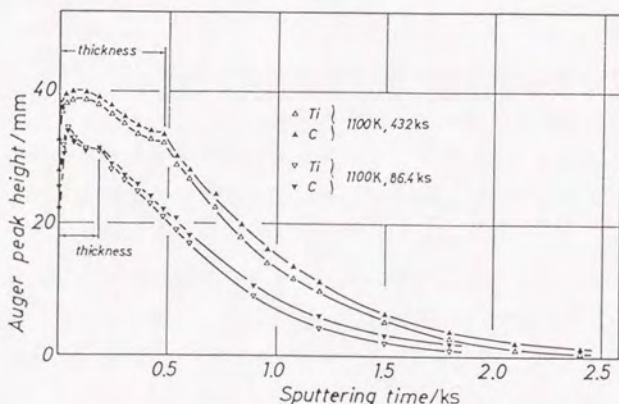


図4. 11 スパッタによるTiとCのオージェピーク高さの変化⁽⁶¹⁾

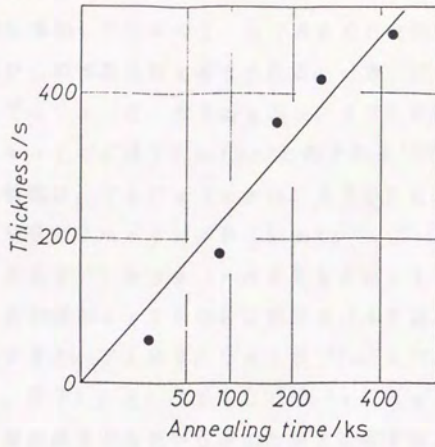


図4. 12 加熱時間とTiC析出層の厚さとの関係⁽⁶¹⁾

となっていると考えられる。

TiとCは同時に増加しているので、上で求められた拡散係数は炭化チタン析出層中のTiおよびCの拡散係数と考えられる。一方、バルク炭化チタン中のTiの拡散係数は、TiCx ($0.67 \leq x \leq 0.97$)において、 $4.3 \cdot \exp(-738 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と表される⁽⁶⁴⁾。また、バルク炭化チタン中のCの拡散係数は、TiCx ($x=0.970$)において、 $7.0 \times 10^{-4} \cdot \exp(-399 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、TiCx ($x=0.887$)において、 $4.5 \times 10^{-3} \cdot \exp(-447 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と表される⁽⁶⁵⁾。これらの値から1100Kにおけるバルク炭化チタン中のTiとCの拡散係数を計算すると、Tiは $3.9 \times 10^{-35} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、Cは $8.1 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ($x=0.97$)、 $2.7 \times 10^{-24} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ($x=0.887$)となる。これらの値を析出層の厚さの成長から求めた値と比較すると、Cの拡散係数は炭化チタン析出層中とバルク炭化チタン中とで似た値をとるが、Tiの拡散係数は炭化チタン析出層中ではバルク炭化チタン中のそれよりも 10^{14} 倍も大きいことがわかる。バルク炭化チタン中のCの粒界拡散の拡散係数は文献66にまとめられているが、ここに記載されているものを1100Kに補外すると、 $6 \times 10^{-17} \sim 6 \times 10^{-20}$ 程度となっている。バルク炭化チタン中のTiの粒界拡散係数の文献値は見あたなかった。そこで、金属薄膜中の高速拡散現象と同様に、Tiの速い拡散がバルク中の拡散の活性化エネルギーの約60%で起こっていると、拡散係数が $4.3 \cdot \exp(-443 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と表されるとすると、1100Kにおける拡散係数は $4 \times 10^{-21} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ となり、析出層の厚さから求めた拡散係数とほぼ一致する。したがって、析出炭化チタン層中では金属薄膜中をTiが高速で拡散するのと同様に、バルク中の活性化エネルギーの約60%程度の活性化エネルギーでTiが拡散すると考えられる。

界面反応のみを考える場合には、炭化チタンの析出層は単原子オーダーでよいが、実際に接合に利用する場合には、界面反応が生じることと共に熱応力の緩和も重要であり、ここで考察したような厚みのある析出層が生じることがより好ましいことである。

4. 2. 3 実験方法

(a) 試料

析出した炭化チタンが接合に利用できることを示すため、炭化チタンの析出しない市販ステンレス鋼であるSUS304を参照材として用いた。

用いた二種類のステンレス鋼の化学組成は表4.4に示した通りである。SUS321は0.42wt%のTiを含んでいるが、SUS304はTiをほとんど含んでいない。SUS321を真空中で加熱すると、さきに述べたように炭化チタンが表面に析出するが、SUS304を真空中で加熱すると、表面にはSが偏析する⁽⁶⁷⁾。これらのステンレス鋼を10mm×10mm、厚さ1mmに切り出し、エメリー紙で研磨後、0.25μmのダイヤモンドペーストで研磨した。これをアセトン中で超音波洗浄し、脱脂した。

(b) 蒸着、加熱および分析

SUS304と炭化チタンが析出したSUS321の上にAl₂O₃を蒸着し、FeとTiの化学状態の変化をXPSにより測定した。さらに、SUS304とSUS321の清浄表面(炭化チタンは析出していない)にAl₂O₃を蒸着後、真空中で加熱して、加熱によるFe、Al、Oの化学状態の変化をXPSにより測定した。

Al₂O₃の蒸着はイオンビームスパッタ法で行った。市販の99.5%Al₂O₃焼結体を直径16mmφ、厚さ2mmのディスクに切り出し、研磨後脱脂洗浄し、大気中で段階的に733Kまで加熱した。このような処理をしたAl₂O₃をターゲットとして、加速電圧3kV、電流密度0.1Am⁻²のアルゴンイオンによりスパッタした。スパッタされたAl₂O₃は、ターゲットAl₂O₃に対向させたステンレス鋼基板上に蒸着される。蒸着されたAl₂O₃の量はオージェ電子分光法によりモニターした。表面の各元素の濃度は、オージェピーク高さを相対感度係数で補正して求めた。試料の真空中加熱は、タンタルフィラメントを用いて電子衝撃加熱により行った。蒸着、加熱および分析時の、試料、ターゲット、分析器等の配置を図4.13に示す。

界面反応を調べるためには、MgKαを線源としたXPSを用いた。結合エネルギーはAu4f_{7/2}のピークエネルギーを83.8eVとして補正した。

表4. 4 SUS304とSUS321の化学組成

	C (wt.%)	Si (wt.%)	Mn (wt.%)	P (wt.%)	S (wt.%)	Ni (wt.%)	Cr (wt.%)	Ti (wt.%)
Type304 steel	0.07	0.51	0.99	0.033	0.008	8.60	18.12	0.003
Type321 steel	0.04	0.81	0.93	0.033	0.006	9.81	17.29	0.420

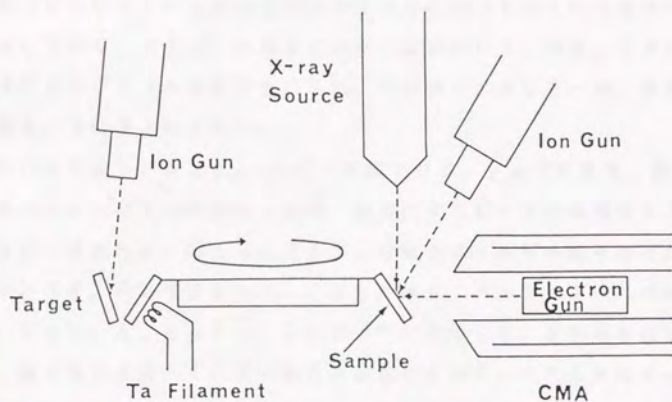


図4. 13 ステンレス鋼と Al_2O_3 の界面反応を調べるための、真空中蒸着・表面分析装置の配置

Al_2O_3 の蒸着、AESやXPSによる表面分析は、実験中大気にさらすことなく同一真空チャンバー内で行った。真空チャンバー内のベースプレッシャーは 2×10^{-7} Paで、蒸着中のアルゴン圧は 2×10^{-5} Paであった。

4. 2. 4 実験結果

(a) Al_2O_3 の蒸着による界面結合の生成

まず、SUS304とSUS321の表面をアルゴンイオンスパッタにより清浄化した。次にSUS321を1100Kで1時間加熱して、表面に炭化チタンを析出させた(以後、予備加熱SUS321と呼ぶ)。 Al_2O_3 をイオンビームスパッタ法によりSUS304と予備加熱SUS321上に蒸着した。蒸着した Al_2O_3 の量は、オージェピーク高さから計算したAlとOの原子濃度の和が全原子濃度に対して約30%となる程度であった。蒸着前後のSUS304と予備加熱SUS321のオージェスペクトルを図4.14に示した。SUS304にも予備加熱SUS321にも蒸着後のスペクトルにはOとAlによるオージェピークが存在しており、 Al_2O_3 が蒸着されたことがわかる。図4.15には、蒸着前後のXPSスペクトルの変化を示した。その結合エネルギーは、参照データとともに表4.5にまとめてある。

SUS304では、 $Fe 2p_{3/2}$ のピークは706.9 eVにあり、蒸着によるピーク位置のシフトは見られなかったが、蒸着によりピークの高結合エネルギー側にショルダーが現れた。O 1sとAl 2pの結合エネルギーはそれぞれ、530.6 eVと74.0 eVであった。これらの値は、バルク Al_2O_3 の値、O 1s 531.6 eV、Al 2p 74.7 eV^(6,8)に比較して、どちらも低かった。一般的に、電子を多く持っている状態では結合エネルギーは低エネルギー側にシフトする。したがって、上の結果は以下のように解釈できる。FeからOに電子が供給され、O 1sの結合エネルギーは低エネルギー側にシフトする。OはFeから供給された電子の一部をAlに供給し、Al 2pの結合エネルギーは低エネルギー側にシフトする。 $Fe 2p_{3/2}$ ピークの高結合エネルギー側に現れたショルダーはこの酸素への電子の供給を示していると考えられる。すなわち、Fe-O-Al結合が形成されていると思われる。ステンレス鋼でFeの次に主要な成分

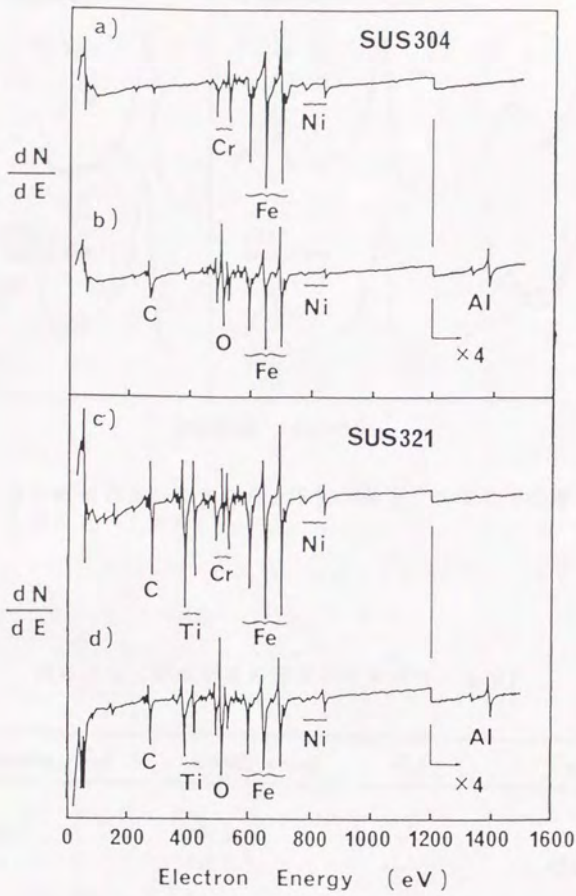


図4. 14 蒸着前後のSUS304と予備加熱SUS321のオージェスペクトル

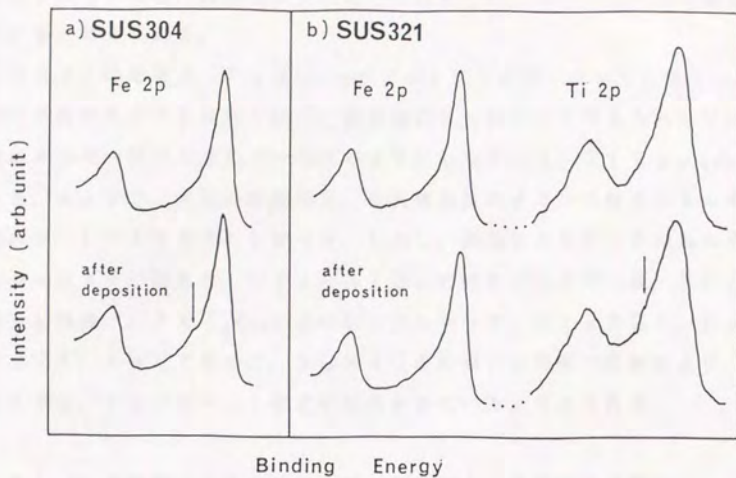


図4. 15 蒸着前後のSUS304と予備加熱SUS321のFe及びTiのXPSスペクトル

表4. 5 蒸着前後の結合エネルギー (eV)

	Type304 steel	Type321 steel	Al ₂ O ₃	Sintered TiC
<i>Before deposition</i>				
Fe 2p _{3/2}	706.9	706.9	—	—
Ti 2p _{3/2}	—	455.1	—	455.1
<i>After deposition</i>				
Fe 2p _{3/2}	706.9 + sh ^a	706.9	—	—
Ti 2p _{3/2}	—	455.1 + sh ^a	—	—
O 1s	530.6	530.5	531.6	—
Al 2p	74.0	74.1	74.7	—

^ash means the appearance of a shoulder.

であるCrについても、同様なショルダーが観測され、Cr-O-Al結合も生成していると考えられる。

SUS321の場合は、 $Fe\ 2p_{3/2}$ のピークは706.9 eVにあり、蒸着によるピーク位置のシフトは見られず、蒸着後にSUS304で見られたピークの高結合エネルギー側のショルダーもはっきりとしなかった。 $Ti\ 2p_{3/2}$ のピークは455.1 eVで、市販の純度99.9%焼結炭化チタンの結合エネルギーと同じであり、シフトはみられなかった。しかし、蒸着によりピークの高エネルギー側にショルダーが現れた。 $O\ 1s$ と $Al\ 2p$ の結合エネルギーは、SUS304の場合と同様バルク Al_2O_3 に比べ低エネルギーで、 $O\ 1s\ 530.5\ eV$ 、 $Al\ 2p\ 74.1\ eV$ であった。SUS304の場合と同様の解釈により、SUS321では、 $Ti-O-Al$ 結合が形成されていると考えられる。

(b) Al_2O_3 を蒸着したステンレス鋼の加熱による界面結合の変化

SUS304およびSUS321の表面をアルゴンイオンスパッタにより清浄化した後、イオンビームスパッタ法により Al_2O_3 をAlとOの原子濃度の和が約30%になるまで蒸着し、 $4 \times 10^{-7}\ Pa$ 以下の真空中、1000Kで30分加熱した。図4.16には、加熱前後のオーグեսペクトルを示した。SUS304では加熱によりSとPのピークが強くなり、AlとOのピーク高さは減少した。一方、SUS321ではTiとCのピーク高さが高くなり、AlとOのピーク高さは減少しなかった。加熱前後のXPS測定結果を図4.17に示した。加熱により、SUS304では $O\ 1s$ のピークは1.8 eVだけ高エネルギー側にシフトしたが、SUS321では $O\ 1s$ のピークは0.7 eVしかシフトしなかった。これは、SUS304における $Fe-O-Al$ 結合のO-Al結合がよりバルク Al_2O_3 の結合に近くなった、すなわち、 $Fe-O-Al$ 結合がO-Al結合に変化したと考えられる。さらに、 $Fe\ 2p_{3/2}$ ピークに存在していたショルダーが、どちらのステンレス鋼においても加熱により減少した。これは、蒸着により形成された $Fe-O-Al$ 結合の $Fe-O$ 結合が加熱により切断されたことを示している。

4.2.5 考察

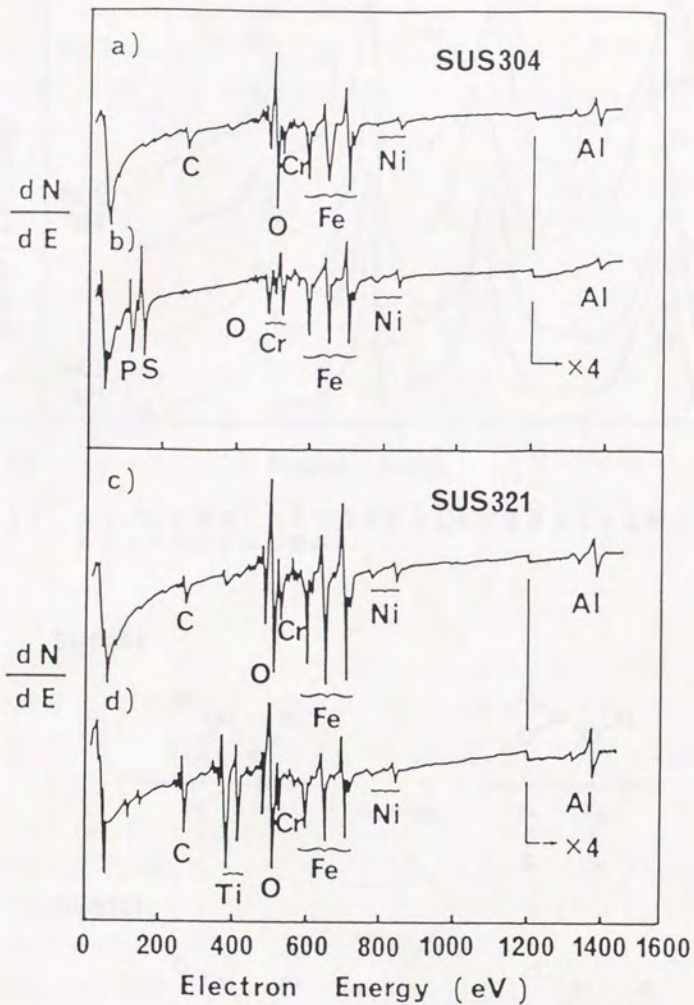


図4.16 Al_2O_3 を蒸着したSUS304とSUS321を加熱したときのオーグեսペクトルの変化

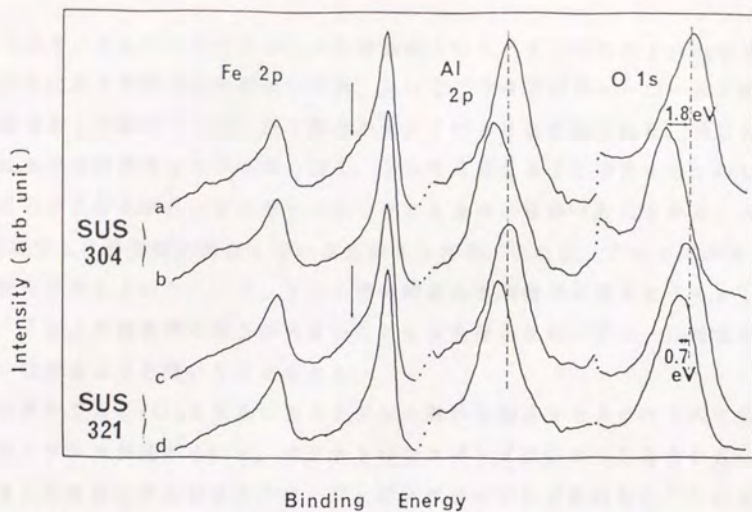
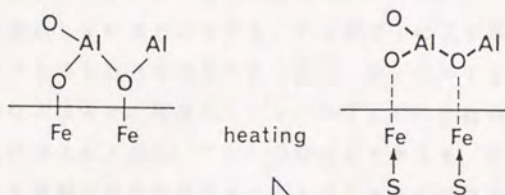


図4. 17 Al_2O_3 を蒸着したSUS304とSUS321を加熱したときのXPSスペクトルの変化

SUS304



SUS321

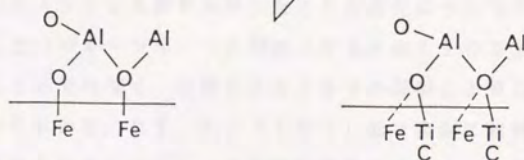


図4. 18 SUS304とSUS321ステンレス鋼上での Al_2O_3 との界面反応の模式図

SUS304とTiCが析出した予備加熱SUS321上に Al_2O_3 を蒸着してXPSにより界面反応を調べた結果、SUS304ではFe-O-Al結合が、SUS321ではTi-O-Al結合が生じていることが示された。SUS321上にもFeは存在しているが、図4.15でSUS321のFe2pのピークにはSUS304ほどショルダーがはっきりと見られなかったことから、 Al_2O_3 のOはTiに優先的に結合していると考えられる。これは、Fe上での酸素の吸着熱が 569 kJ mol^{-1} で、Ti上での酸素の吸着熱が 987 kJ mol^{-1} ⁽⁶⁹⁾と、Ti上の吸着熱のほうが大きいことから推測され、Ti-O結合の方がFe-O結合よりも強いと考えられる。

この実験で Al_2O_3 を蒸着したステンレス鋼からのAESスペクトルには基板からのシグナルが現れている。マグネトロンスパッタ法により20Åの Al_2O_3 を蒸着した場合には基板からのオージェピークがほとんど現れない⁽⁷⁰⁾ので、この実験で蒸着した Al_2O_3 の厚さは数オングストロームと推定できる。酸化物は通常金属上で島状成長することが知られている。したがって、この実験で蒸着した Al_2O_3 はクラスター状で存在していると考えられる。このような状態はバルク Al_2O_3 とは異なった化学状態にあると思われ、実際にXPSにおいてO1sとAl2pの結合エネルギーがバルクのものとは異なっていた。

FeやTiがOと結合しているといっても、FeやTiのXPSスペクトルの変化はピーク値のシフトをもたらすほど大きくなく、FeOやTiO₂などの酸化物を形成しているわけではない。析出したTiCのTiがOと結合したときの、C1sピークの変化はほとんどなく、Ti-O結合ができて、TiCのTiとCの結合が切断されて遊離の炭素やグラファイトができるわけではなく、依然TiCの状態にあり、Ti-O結合は化学吸着的な結合と考えられる。

Al_2O_3 を蒸着したステンレス鋼を加熱したときの変化についてであるが、SUS304上のAlとOのオージェピークが減少するのは1100Kという加熱の熱エネルギーによるのではなく、加熱によるイオウの偏析によることが、以下のいくつかの報告からわかる。まず、Fe(100)面で表面に偏析していた酸素がイオウにより置換されること⁽⁷¹⁾、その置換過程においてイオウがFe-O結合状態を変化させること⁽⁴³⁾、がわかっている。さらに、真空中加熱-スパッタリングを繰り返して行い偏析するイオウを減らしたSUS304を用いてAl

Al_2O_3 を蒸着し、加熱によるAl、Oの減少について調べた結果では、1100Kに加熱してもイオウが偏析しなければAl、Oは減少しないことがわかった⁽⁷²⁾。したがって、SUS304におけるAlとOの消失は、Sの偏析によってFe-O-Al結合が切断され、Al-O結合に変化して界面での結合を失うという機構によると推定される。一方、TiCの析出したSUS321上では強固なTi-O-Al結合が形成されており、加熱によってもTi-O-Al結合は切断されることはない。このことはあらかじめTiCを析出させたSUS321のみでなく、イオンスパッタクリーニングを行ったSUS321上に Al_2O_3 を蒸着して加熱した場合でも同様で、蒸着時にはFe-O-Al結合が形成されているが加熱によりTiCが析出し同時にTi-O-Al結合に変化する。一度形成されたTi-O-Al結合は強く加熱により切断されることがなく、図4.17においてAl2pとO1sの結合エネルギーは加熱によりあまりシフトしなかったと考えられる。SUS304上とSUS321上での Al_2O_3 との界面反応の模式図を図4.18に示した。

このような界面反応による接合を利用して、実際にSUS321への Al_2O_3 膜のコーティング⁽⁷³⁾やSUS321と焼結 Al_2O_3 との固相結合⁽⁷⁴⁾が行われている。また、接合がTi-O-Al結合の形成により行われていることから、析出炭化チタンは Al_2O_3 以外の酸化物セラミックとの接合にも利用できると思われる。

4.2.6 結言

Tiを含んだステンレス鋼であるSUS321を真空中加熱したときに起こるTiCの析出では、Tiが析出TiC中をバルク中よりも速く拡散することにより析出層の成長が起こっていることを明らかにした。この速い拡散により生成したTiC析出層がステンレス鋼と Al_2O_3 との接合に利用できることを示すため、ステンレス鋼と Al_2O_3 との界面反応についてAES・XPSを用いて調べた。

その結果、析出したTiCは Al_2O_3 の蒸着によってTi-O-Al結合を形成し、この結合は1100Kの加熱によっても切断されないほど強いことが明らかになった。一方、参照材として用いたSUS304への Al_2O_3 の蒸着では、同様にFe-O-Al結合を形成するものの、1100Kの加熱によって結合が

切断されてしまうことがわかった。したがって、速い拡散により表面に析出したTiCはAl₂O₃との良好な接合材になることが明らかになった。また、析出したTiCはAl₂O₃以外の酸化物セラミックとの接合にも利用できると考えられる。

第五章 結論

第一章に述べたように、金属薄膜の利用は物理的性質の利用にかたよっている。しかしながら、金属の元素による化学的性質の多様性を考えると、化学的性質を利用することにより、金属薄膜の利用範囲を大きく拡大することが期待できる。材料創製にとって重要な拡散現象は化学的現象であるが、薄膜中における拡散現象において、バルク中の拡散現象ではみられない現象がしばしば報告されている。そこで本研究では、バルク中ではみられない金属薄膜中の高速拡散現象についてその駆動力を明らかにするとともに、薄膜の統計熱力学的考察を行い、薄膜の化学的性質を利用することを試みた。その結果を以下にまとめた。

(1) 薄膜の統計熱力学的考察

薄膜は気体状態の原子が基板上で急冷されて積み重なることにより形成されるとすると、薄膜中には表面自由エネルギーが蓄えられていると考えることができる。このような考えに基づき、薄膜はバルクに比べ表面自由エネルギー分だけ高いエネルギー状態にあるとすると、バルクから生成する化合物とは異なる化合物が生成する可能性があることを示した。また、バルク固体表面では異種元素の表面偏析は単原子層で留まるのに対し、薄膜では積層方向の原子間相互作用がバルクのものとは異なるすると、薄膜表面では多原子層にわたる偏析が起こりうることを統計熱力学的に導いた。

(2) 金属薄膜中の拡散現象

上に述べたように、金属薄膜はバルクとは異なったエネルギー状態にあると考えることができ、金属薄膜ではバルクとは異なった反応が起こることが予測される。実際に、Nb膜/Ti基板、Ti膜/Nb基板、Ti膜/Cu基板、Cu膜/Ti基板、Cu膜/Nb基板、Nb膜/Cu基板の6つの系において拡散の実験を行い、そのうちNb膜/Ti基板、Ti膜/Cu基板、Cu膜/Ti基板、Cu膜/Nb基板の4つの系において、基板元素が膜中を高速拡散する現象を見いだした。この高速拡散の活性化エネルギーはバルク中の拡散の活性化エネルギーの約60%で、バルクにおける表面拡散に相当する。このような拡散現象はバルク中では起こらず、

金属薄膜がバルクとは異なったエネルギー状態にあることを示している。

高速拡散の活性化エネルギーがバルクにおける表面拡散の活性化エネルギーに相当すること、高速拡散が起こった場合にはいずれの場合も拡散元素は膜表面に偏析すること、Ti膜/Cu基板においてCuのTi膜中の高速拡散現象は雰囲気中の酸素分圧の影響を受けること、から高速拡散現象の駆動力は薄膜中の表面自由エネルギーの低下であると推定される。また、高速拡散が起こるかどうかは、膜元素の表面張力、基板元素の表面張力及び膜元素と基板元素との間の界面張力との間の大小関係で決まると考えることができ、濡れ現象と同様の考察により説明できることを示した。

Nb膜/Ti基板系において高速拡散現象により生成した表面Ti偏析層の表面から組成分布を角度分解XPSを用いて調べ、バルク表面での偏析とは異なり多原子層にわたる偏析であることを明らかにした。

さらに、薄膜の反応からはバルクから生成しない化合物が生成することを、Nb膜/Ti基板、Ti膜/Cu基板、Cu膜/Ti基板の系において見いだした。このようなバルクとは異なる化合物の生成は、薄膜がバルクと異なったエネルギー状態にあるために起こると考えられる。

(3) 拡散による偏析・析出層の反応性の利用

金属薄膜の反応には、上に述べたようにバルクとエネルギー状態が異なることにより引き起こされるものがある。このような現象を、材料を創製したり、材料に機能をもたせたりするのに利用することを目的として、超高真空用ゲッターポンプ材の作製と、析出層の金属-Al₂O₃接合反応への応用を示した。

Ti基板上にNb膜を蒸着して真空中で約800Kに加熱すると、高速拡散現象によりNb膜上にTi偏析層が生成する。こうして作製されたTi偏析層/Nb膜/Ti基板は、超高真空中の残留ガスに対するゲッター作用をもち、非蒸発型ゲッターポンプ材として有望であることを明らかにした。

Tiを含むステンレス鋼であるSUS321を真空中で加熱すると、歪エネルギー及び界面エネルギーの低下を駆動力として炭化チタンが表面析出することが知られている。炭化チタンの析出層の厚さは、析出した炭化チタン中をTiが拡散することにより増加する。この場合、析出した炭化チタン膜中ではTiが金属薄膜の場

合と同様に高速で拡散することを示した。このように炭化チタンが析出した表面に Al_2O_3 を蒸着すると、炭化チタンと Al_2O_3 の界面で強固な Al-O-Ti 結合が形成されることを明らかにし、析出した炭化チタンがステンレス鋼と Al_2O_3 との接合に用いることができることを示した。

謝辞

本研究をとりまとめるにあたり、御多忙の中、丁寧な御指導をいただきました、東京大学工学部吉田豊信教授に心より感謝の意を表します。

さらに、本論文作製に際して貴重な御教示をいただきました、東京大学工学部石田洋一教授、井野博満教授、梅田高照教授、及び東京大学生産技術研究所本間禎一教授に深く感謝いたします。

本論文の一連の研究は科学技術庁金属材料技術研究所において遂行したものであり、種々の御配慮と御鞭撻をいただきました所長新居和嘉博士に謹んで感謝の意を表します。

本研究の遂行期間中の直属の上司であった研究部長吉原一紘博士には、絶えず御指導御教示をいただきました。ここに、厚くお礼を申し上げます。

また、多くの御助言、御援助、及び励ましをいただきました、金属材料技術研究所の研究室長池田雄二博士、主任研究官土佐正弘氏に心よりお礼を申し上げます。

なお、本論文第三章のNb膜の表面及び断面の二次電子像観察は金属材料技術研究所の主任研究官福田芳雄博士に行っていただいたものです。ここに、深く感謝の意を表します。

製本にあたり写真の印刷にご協力をいただきました、金属材料技術研究所の研究員藤田大介博士にお礼を申し上げます。

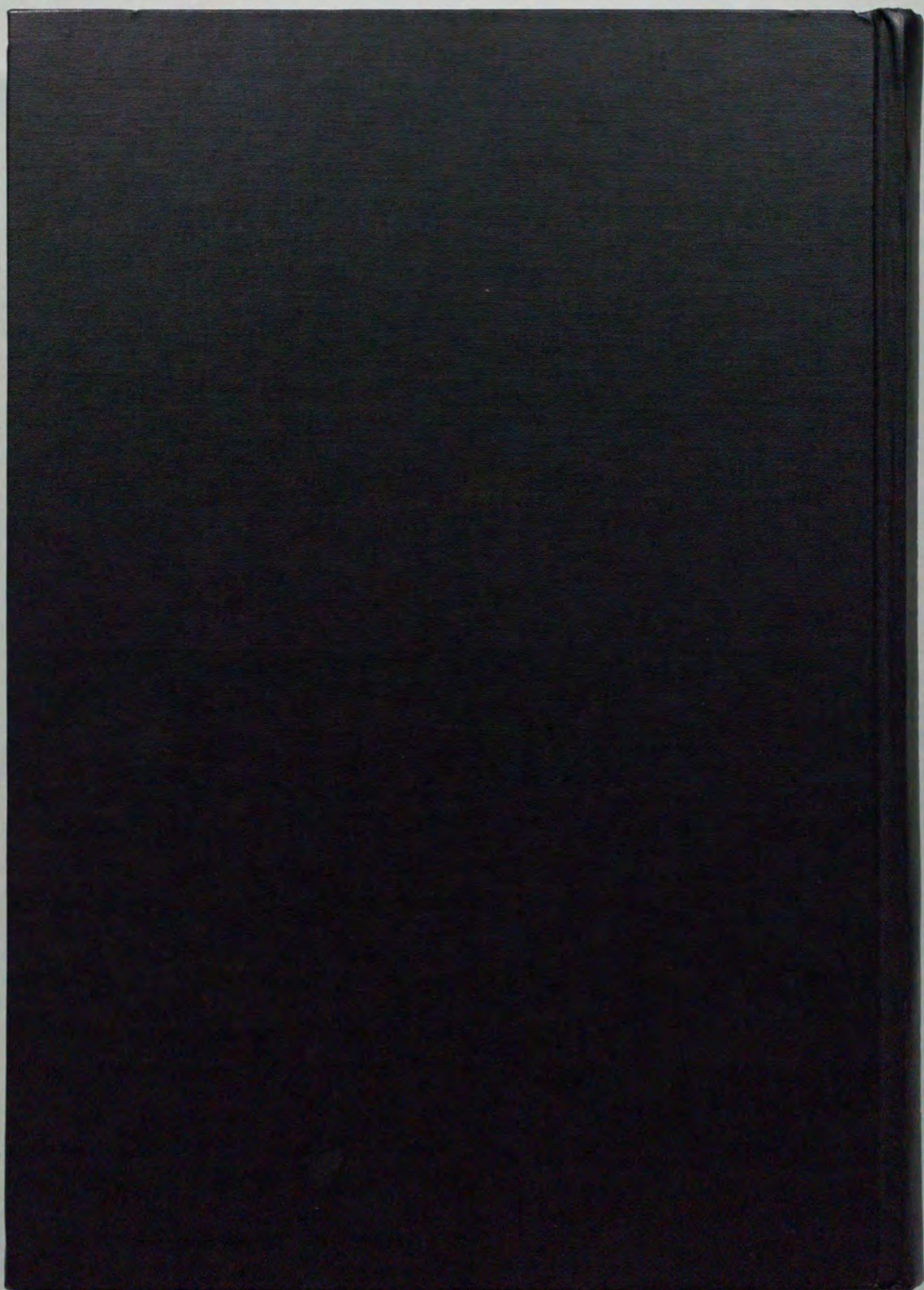
参考文献

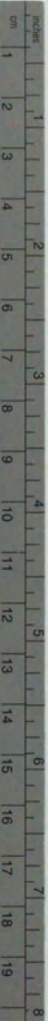
- (1) 「薄膜ハンドブック」はしがき, オーム社, 1983.
- (2) 早川茂, 和佐清孝: 「薄膜化技術」, 共立出版, p.45, 1982.
- (3) 土佐正弘, 吉原一紘, 浅野清光, 小島融三, 光延信二, 斉藤健治, 向山晋一: 表面科学 9, 615(1988).
- (4) 野口修一, 光延信二: 月刊フィジクス 5, 774(1984).
- (5) C.Benvenuti, N.Circelli, M.Hauer and W.Weingarten: IEEE Tran.Mag.21, 153(1985).
- (6) 土佐正弘, 吉原一紘: 表面科学 10, 939(1989).
- (7) 金原舜, 藤原英夫: 「薄膜」, 裳華房, p.11, 1979.
- (8) 早川茂, 和佐清孝: 「薄膜化技術」, 共立出版, p.111~p.122, 1982.
- (9) 金原舜: 「スパッタリング現象」, 東京大学出版会, p.164, 1984.
- (10) E.Bauer, A.K.Green, K.M.Kunz and H.Poppa: "Grundprobleme der Physik dünner Schichten, p.135~152, edited by R.Neidermayer and H.Mayer, Vandenhoecck und Ruprecht, Gottingen, 1966.
- (11) J.A.Thornton: J.Vac.Sci.Technol. 11, 666(1974).
- (12) B.A.Movchan and A.V.Demichishin: Fiz.Metall 28, 653(1969).
- (13) K.Nakamura, M.A.Nicolet, J.W.Mayer, R.J.Blattner and C.A.Evans, Jr.: J.Appl.Phys. 46, 4678(1975).
- (14) T.Amazawa, H.Oikawa, N.Shiono and N.Honna: Extended Abstracts 16th Conf.Solid State Devices and Materials, Kobe, 1984, 269(1984).
- (15) R.M.Tromp, F.Legoues and P.S.Ho: J.Vac.Sci.Technol. A3, 782(1985).
- (16) 前田安, 朝日雅好: 応用物理 56, 639(1987).
- (17) 日本金属学会講演概要: 1990年春期大会 p.457.
- (18) L.E.Terry and R.W.Wilson: Proc. IEEE, 57, 1580(1969).
- (19) "Diffusion Phenomena in Thin Films and Microelectronic Materials", p.476: edited by D.Gupta and P.S.Ho, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A.
- (20) M.Berti, A.V.Drigo, C.Cohen, J.Siejka, G.G.Bentini, R.Nipoti and

- S.Guerri : J.Appl.Phys. 55, 3558(1984).
- (21) A.Hiraki, E.Lugujjo and J.W.Mayer : J.Appl.Phys., 43, 3643(1972).
- (22) B.Blanpain, L.H.Allen, J.M.Legresy and J.W.Mayer: Phys.Rev.B39, 13067(1989).
- (23) Z.Marinkovic and V.Simic : Thin Solid Films, 156, 105(1988).
- (24) M.Wittmer, H.C.W.Huang and F.LeGoues : Philosophical Magazine A, 53, 687(1986).
- (25) F.M.D'Heurle and C.S.Petersson : Thin Solid Films, 128, 283(1985).
- (26) R.N.Singh : Thin Solid Films, 143, 249(1986).
- (27) D.Gupta and P.S.Ho : Thin Solid Films 72, 399(1980).
- (28) J.C.M.Hwang and R.W.Balluffi : J.Appl.Phys. 50, 1339(1979).
- (29) A.Jadin, R.Andrew, M.Wautelet, B.Dumont and L.D.Laude : Thin Solid Films, 148, 163(1987).
- (30) L.E.Davis, N.C.MacDonald, P.W.Palmberg, G.E.Riach and R.E.Weber; "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corp. (1978) .
- (31) M.T.Anthony and M.P.Seah: Surf.Interf.Anal., 6, 95(1984).
- (32) "Diffusion in Solids, Liquids, Gases", p.25 : W.Jost Academic Press Inc., Publishers, New York (1952).
- (33) "Structure and Properties of Metal Surfaces", p.280:本多記念財団, 丸善(1973).
- (34) 「金属データブック」 p.27-28 : 日本金属学会編, 丸善, 1984.
- (35) W.Schatt, H.Ullrich, K.Kleinsuck, S.Dabritz, A. Herenz, D.Bergner, and H.Luck: Krist.Techn., 13, 185(1978).
- (36) Y.Iijima, K.Hoshino and K.Hirano: Met.Trans.A, 8A, 997(1977).
- (37) 吉武道子, 吉原一紘 : 日本金属学会誌, 54, 778(1990).
- (38) 「金属データブック」 p.25 : 日本金属学会編, 丸善, 1984.
- (39) D.Ablitzer and M.Gantois : Colloq.Metall., 19(Diffus.Milieux Condens.:Theor.Appl. 1, 299(1976).
- (40) L.M.Borukhin and E.S.Shpichinetsky : Nauchn.Trudy Nauchno-Issled. Proekt.Inst.Splavovi Obrabotki Tsvet.Met., 41, 102(1974).

- (4 1) 吉武道子, 吉原一紘: 日本金属学会誌, 54, 1013(1990).
- (4 2) S.Tanuma, D.R.Penn and C.J.Powell: Surf.Interf.Anal., 11, 577(1988).
- (4 3) 吉武道子, 吉原一紘: 表面科学, 11, 310(1990).
- (4 4) Joint Committee on Powder Diffraction Standards: Powder Diffraction File.
- (4 5) 物理学辞典編集委員会編「物理学辞典 縮刷版」p.2354: 培風館, 1986.
- (4 6) 新居和嘉, 吉原一紘: 日本金属学会誌 44, 100(1980).
- (4 7) B.C.Allen: Met.Trans. 3, 2544(1972).
- (4 8) L.Z.Mezey and J.Giber: Appl.Phys. A35, 87(1984).
- (4 9) 田中彰博, 藤田大介, 本間禎一: 真空, 28, 296(1985).
- (5 0) 「薄膜ハンドブック」p.338: オーム社, 1983.
- (5 1) 「金属データブック」p.573: 日本金属学会編, 丸善, 1984.
- (5 2) "Binary Alloy Phase Diagrams Vol.1", p.971: ed. by Thaddeus B. Massalski, American Society for Metals(1986).
- (5 3) W.Schatt, H.Ullrich, K.Kleinsuck, S.Dabritz, A. Herenz, D.Bergner, and H.Luck: Krist.Techn., 13, 185(1978).
- (5 4) 「金属データブック」p.504: 日本金属学会編, 丸善, 1984.
- (5 5) 「金属データブック」p.479: 日本金属学会編, 丸善, 1984.
- (5 6) 尾高憲二, 上田新次郎: 真空, 34, 29(1991).
- (5 7) 「金属データブック」p.27~p.28: 日本金属学会編, 丸善, 1984.
- (5 8) 林伸行: 真空, 24, 3(1981).
- (5 9) 「真空ハンドブック増訂版」p.82: 日本真空技術株式会社編, 1982.
- (6 0) 「真空ハンドブック増訂版」p.84: 日本真空技術株式会社編, 1982.
- (6 1) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 46, 963(1982).
- (6 2) 池田雄二, 吉原一紘, 新居和嘉: 表面科学, 9, 601(1988).
- (6 3) 「金属データブック」p.26: 日本金属学会編, 丸善, 1984.
- (6 4) S.Sarian: J.Appl.Phys., 40, 3515(1969).
- (6 5) S.Sarian: J.Appl.Phys., 39, 3305(1968).
- (6 6) V.M.Sura and D.L.Kohlstedt: J.Mater.Sci., 21, 2347(1986).

- (67) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 46, 494(1982).
- (68) C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis, J.F.Moulder and G.E.Muilenberg : Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Physical Electronics Division, 1979.
- (69) 「吸着」: 慶伊富長著, 共立全書157, 共立出版, 1965.
- (70) 土佐正弘, 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会講演概要, p.332, 1985. 10.
- (71) 吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 43, 409(1979).
- (72) M.Yoshitake, M.Tosa and K.Yoshihara : Thin Solid Films, 172, 35 (1989).
- (73) 土佐正弘, 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 50, 915(1986).
- (74) 土佐正弘, 吉原一紘: 表面科学, 8, 254(1987).





Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM, Kodak

Blue	Cyan	Green	Yellow	Red	Magenta	White	3/Color	Black
Light Blue	Light Cyan	Light Green	Light Yellow	Light Red	Light Magenta	White	Light Skin	Light Gray
Dark Blue	Dark Cyan	Dark Green	Dark Yellow	Dark Red	Dark Magenta	White	Dark Skin	Dark Gray
Black	Black	Black	Black	Black	Black	Black	Black	Black

Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM, Kodak

A	1	2	3	4	5	6	M	8	9	10	11	12	13	14	15	B	17	18	19	
White	Light Gray	Light Gray	Light Gray	Light Gray	Light Gray	Light Gray	Medium Gray	Medium Gray	Medium Gray	Medium Gray	Medium Gray	Medium Gray	Medium Gray	Medium Gray	Medium Gray	Dark Gray	Dark Gray	Dark Gray	Dark Gray	Black