

解説

組成を自ら一定に保つ材料

吉武道子

金属材料技術研究所

〒305 つくば市千現1-2-1

金属基板上に別の金属を蒸着して真空中で加熱すると、基板元素が特定の飽和濃度を持って表面に偏析する。その飽和濃度は広い温度範囲において一定で、イオンスパッタリングにより表面層を除去しても、再度加熱すると容易に元の組成に戻り、材料自らが一定の表面組成を保つ性質があることを見いだした。この性質を利用した材料創製の可能性として、残留ガスに対してゲッター作用をもつTi偏析Nb膜や電界放出電子源を取り上げた。

1. はじめに

材料の表面層がバルクの組成と異なっていることはしばしば経験する。身近な例では、ステンレス鋼の表面は、バルク中には20%弱しか含まれていないクロムの酸化物で覆われている。これは、酸素が表面に存在するときに鉄原子よりもクロム原子と結合した方がエネルギー的に安定になるために起こる現象で、クロム酸化物中の酸素の拡散が非常に遅いため、酸化の進行が止まりステンレス鋼の耐食性を高めている。一方、ステンレス鋼を真空中に入れて表面の酸化物をイオンスパッタリングにより除去した後、加熱するとイオンが表面に濃縮する。我々がふつう目にする表面層は、大気中の酸素などとの反応の結果生成したエネルギー的に安定な層であるが、真空という反応相手が何も無い環境では、表面自由エネルギーを低下させるような変化が表面に起こる。

最近、真空技術や薄膜作成技術が進歩して、真空中で蒸着して作製した薄膜が様々な用途に利用されるようになった。これら真空中で作製される薄膜の成長もまた、表面自由エネルギーの影響を受けて様々な成長形態をとる。薄膜は全体積に対して表面や界面の占める割合が高い上、欠陥が多く含まれていて、より薄く、より微細加工が施されるようになると、薄膜中ではバルク中に比べて容易に物質の拡散が起こり、特殊な現象が生じることがある。そのような現象を利用して、機能的に有用な化合物を短時間あるいは少ないプロセスで生成したり、バルクからは生成しない相を生成させたりすることができる。

我々の研究室では、 10^{-10} Paという極高真空空間を作製し、気体分子の吸着のない清浄な金

属表面の持つ表面自由エネルギーを利用した新しい材料の創製に取り組んでいる。金属基板上に別の金属を蒸着して真空中で加熱すると、基板元素が特定の飽和濃度を持って表面に偏析する。その飽和濃度は広い温度範囲において一定で、イオンスパッタリングにより表面層を除去しても、再度加熱すると容易に元の組成に戻り、材料自らが一定の表面組成を保つ性質があることを見いだした。この性質を利用すると、加熱温度や加熱時間を制御しなくても特定の組成を持つ表面を簡単に作製することができる。ここでは、これまでに得られた結果を紹介する。

2. 基板元素の薄膜上への拡散・偏析現象

2-1 表面組成の安定性

金属基板上に別の金属の薄膜を蒸着して、これを真空中で加熱しながら薄膜表面の組成を観察し、基板元素が薄膜表面に偏析するかどうかを観察した。基板元素が薄膜上に偏析する系では、基本的な現象はすべて同じ¹⁾なのでTi基板上にNb膜を蒸着した場合を取り上げて、その偏析現象について述べる。なお、詳細については引用文献中に述べてある。

まず、約1 μ mのNb膜をTi基板上に高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した。この試料をX線光電子分光装置内で820 Kに加熱しながら、MgK α を励起源とする光電子ピーク及びオージェ電子ピークを観測した。Tiが表面に少量現れたとき、Ti濃度が飽和したときのスペクトルを図1に示した²⁾。図中、破線で示したピークが定量に用いたピークである。これらのピーク面積強度を用いて加熱中のTiの表面組成の変化を調べたもの

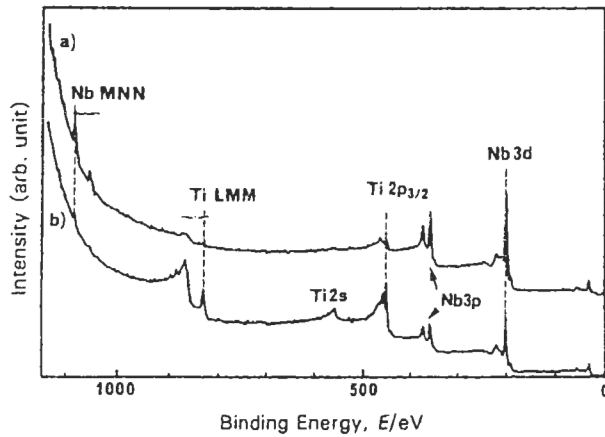


Fig.1 Electron energy spectra with Mg X-ray excitation. (a) Ti concentration=5%. (b) Ti concentration=saturated.

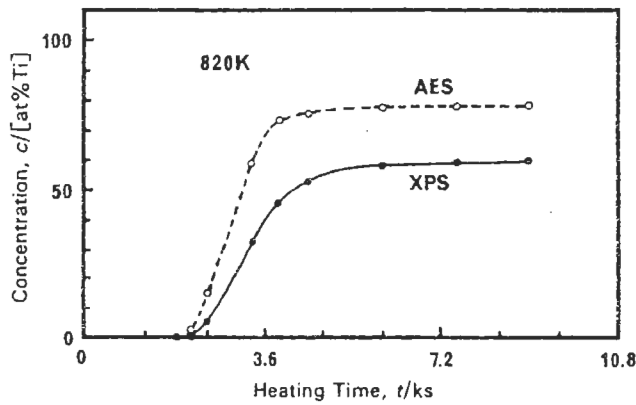


Fig.2 Surface concentration at 820 K. (The arrow indicate the saturation time for Ti segregation).

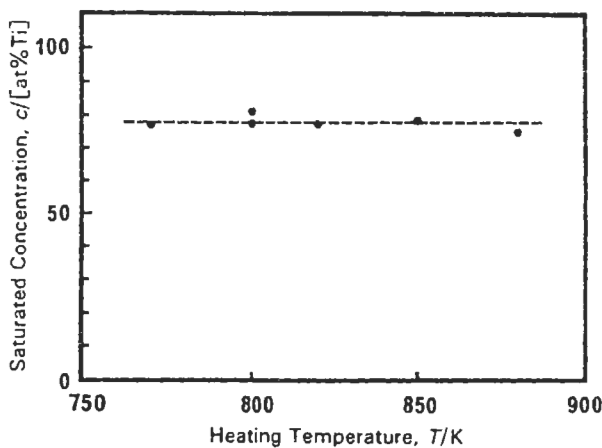


Fig.3 Temperature dependence of saturated Ti concentration obtained by AES peak intensities.

が図2である。加熱後しばらくは基板元素であるTiのピークは観測されないが、一定時間後Tiが現れだし表面濃度が飽和した。Tiの飽和濃度は10

0%にはならず、光電子ピークで定量すると約60at%、オージェ電子ピークでは約80at%となった。後に述べるようにTiはNb膜の極表面にのみ存在しており、XPS及びAESでは、観測に用いたそれぞれの電子の脱出深さで特徴づけられる深さまでの平均濃度が得られている。この場合、オージェ電子を用いて定量した場合の方がより表面に敏感になっており、オージェ電子を用いて定量した値の方が大きいことから、Tiがより表面付近に濃縮していることが分かる。次に、飽和濃度の温度依存性をAESにより調べた結果、図3に示すように、770K~880Kの間で飽和濃度は一定であった²⁾。すなわち、この飽和組成は非常に安定である。また、800Kで12.6s加熱した試料を加速電圧2kVのアルゴンイオンでスパッタリングしながらオージェピークにより深さ方向の組成分布を測定した結果が図4である。TiはNb膜の極表面にのみ存在し、Nb膜中の存在量は検出限界以下だった。

設定温度に到達してからTiが初めて観測されるまでの時間を拡散時間 t 、Nb膜の膜厚を拡散距離 x として、式 $D=x^2/(2t)$ により拡散係数 D を求めた。拡散時間の測定をいくつかの温度で行い拡散係数の温度依存性を求め、アレニウスプロットから拡散の活性化エネルギー、振動数項を求めた。その結果、拡散の活性化エネルギーは220kJ/mol、振動数項は $5.6 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$ であった³⁾。バルクNb中のTiの拡散の活性化エネルギーは370kJ/mol、振動数項は $4 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ であり⁴⁾、薄膜中の拡散の活性化エネルギーはバルク中の約60%であった。拡散係数の膜厚依存性を800Kで膜厚0.6~1.8 μm の範囲で検討した

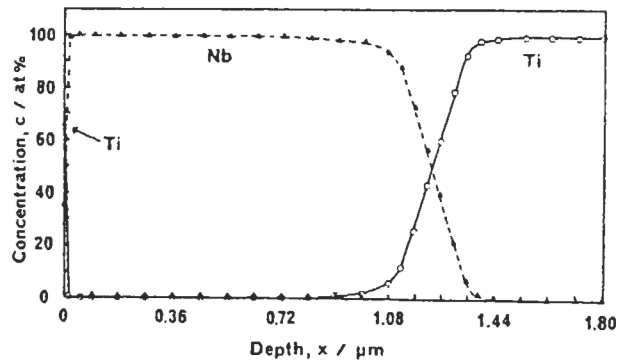


Fig.4 Depth profile in the Nb film on Ti after heating at 800K for 3.5h.

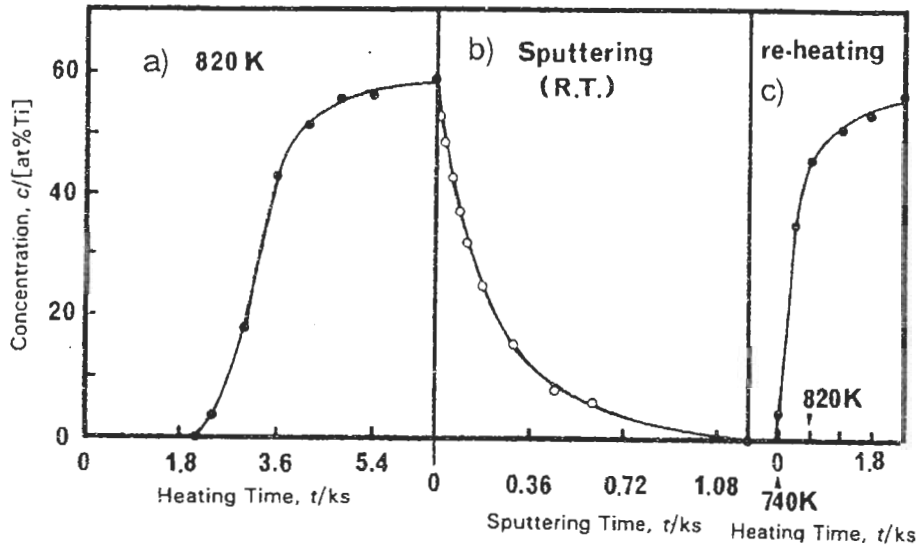


Fig.5 Surface concentration of Ti with the following process. At first, the specimen was heated at 820 K, then sputtered after cooling down, and reheated.

ところ、一定であった¹⁾。また、膜作製法を電子ビーム蒸着法に変えて同様な実験を行ったところ、結晶配向性や二次電子像に見られる膜組織の様子はスパッタ蒸着膜とかなり異なっているにも関わらず、基板元素の偏析挙動や拡散の活性化エネルギーなどは同じ挙動を示した。すなわち、Tiの偏析や拡散は膜作製法によらないことが明らかになった⁵⁾。

次に、飽和に達した表面層をスパッタにより除去した後、もう一度加熱したらどうなるかをXPSにより調べた結果が図5である。まずa)に示すように、試料を820 Kに加熱して飽和した表面を作製した。飽和濃度に達した表面を拡散の起こらない室温まで放冷し、アルゴンイオンスパッタリングにより表面層をはぎ取りながらXPSによりTiの組成の深さ方向分布を調べたところ、b)に示すようにTiはNb膜の極表面付近にのみ観測された。SiO₂を用いたスパッタリング速度の測定からは、この図のスパッタ時間1 ksで約2 nmの深さまで表面層が除去されている計算になる。スパッタリング速度の測定値と、角度分解XPSの実験結果をモデル計算と比較した結果から、Tiは最表面で濃度が高く深くなるにつれて濃度が減少するような分布を持ち、ほぼ5 nm程度まで存在していることが明らかになった²⁾。Tiが観測されなくなるまで表面層をはぎ取った後、試料を再加熱したところ、c)に見られるように、すばやく元の飽和濃度に達した²⁾。以上より、TiがNb膜上に飽

和偏析した表面はエネルギー的に非常に安定で、容易に組成が一定に保たれることが分かる。

2-2 基板元素が拡散する場合としない場合

基板と薄膜の元素を逆にして、Nb基板にTi膜を蒸着して実験を行っても、Nbの偏析は観測されず、上に述べたような拡散及び偏析挙動はどのような系でも起こるわけではないことが明らかになった。図6に、Ti、Nb、Cuを用いた基板と薄膜の元素の合計6通りの組み合わせについて、基板元素の偏析挙動が観測されたかどうかをまとめた。6通りの内、4通りの組み合わせにおいて基板元素の表面への偏析が観測された。図中には、偏析が

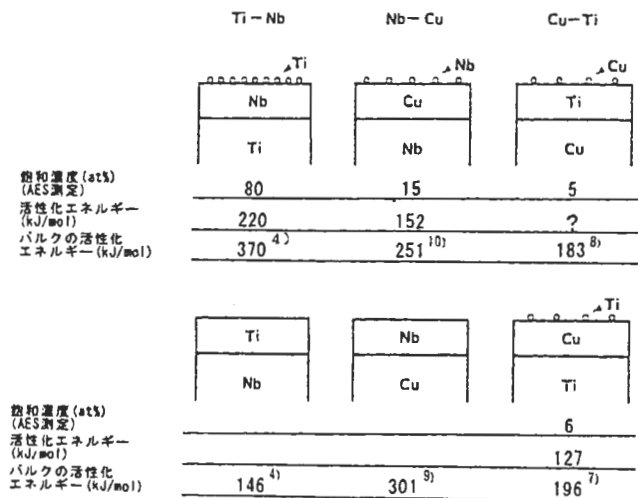


Fig.6 Dependence of segregation phenomena on the combination of elements.

観測された場合の飽和濃度をAESで測定した結果、偏析が起こるときの拡散の活性化エネルギー、及びバルクの拡散の活性化エネルギーの文献値を示してある。偏析が観測されなかったというのは、体拡散が観測できる程度まで加熱しても偏析が見られなかったことを示し、加熱温度が低いために偏析が見られなかったわけではない。この図に見られるように、基板元素の偏析はすべての組み合わせで観測されるわけではないことが明らかである。また、TiとCuの組み合わせの場合を見れば、基板と薄膜の元素の組み合わせのうち、一方で偏析が観測されれば逆の組み合わせでは偏析が観測されない、という訳ではないことがわかる。飽和濃度は系によって大きく異なっている一方、活性化エネルギーを測定した系ではすべてその値はバルク中の60%程度になっている。また、同じ基板と薄膜の組み合わせでも加熱雰囲気が変わると偏析挙動が異なることが明らかになった。Cu基板上にTi膜を蒸着した系では、 5×10^{-7} Paの真空中での加熱により基板のCuがTi膜上に偏析するが、少し酸素を導入して 2.6×10^{-6} Paで加熱をすると、Ti膜上の酸素及び炭素の吸着量が増加してCuの偏析が起きなくなった¹¹⁾。

基板元素が膜表面まで拡散して偏析するかどうかは元素の組み合わせや雰囲気依存する一方で、膜厚や膜作製法に依存しない。この結果は、基板元素が膜表面に偏析することにより膜の表面自由エネルギーが低下することが、この現象の駆動力となっていることを示唆している。

3. 自己制御型ゲッターポンプ材への応用

3-1 ゲッター作用

図6で取り上げた系のうち、TiやNbは気体の吸着に対し活性で、かつ真空装置の残留気体の構成元素である酸素や炭素に対する固溶限が大きいことが知られている。そこで残留気体を膜内部に取り込むタイプのゲッター材としての利用が考えられる。

実際、Ti基板上にNb膜を蒸着して真空中で加熱しTiを表面に偏析させた試料に、室温で酸素を吸着させてから徐々に温度を上げていき表面組成を観測すると、バルクのTi基板上に比べ150Kほど低温の約200°Cで酸素の強度が減少し始めた¹²⁾。この表面での酸素濃度の減少が脱離ではなく吸収によるものであることを確かめるため、図7に

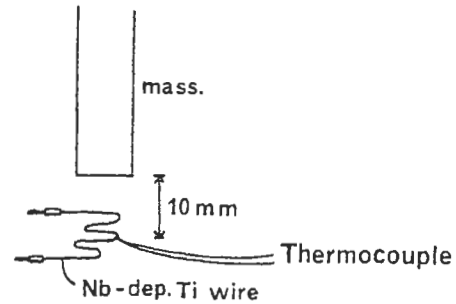


Fig.7 Sample for the measurement of gettering ability.

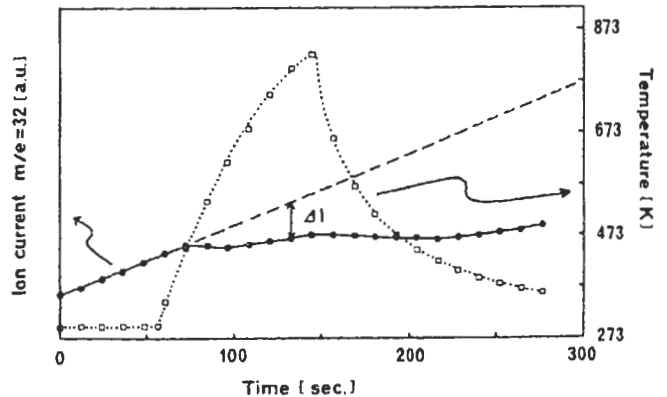


Fig.8 The change of ion current of QMS with time and temperature of Ti precipitated Nb film on Ti wire.

示すようにして真空容器内の酸素及び二酸化炭素の分圧変化を質量分析計で測定した。この場合、Tiワイヤーをフィラメント状にしたものにNb膜を蒸着して、通電加熱によりTiを偏析させて試料としている。通電加熱によりTiが偏析した試料の温度を変えて、酸素及び二酸化炭素の分圧の減少量を質量分析計のイオン電流の変化により測定した。酸素分圧に当たる $m/e=32$ の実験結果を示したのが図8である¹²⁾。装置のイオンポンプによる排気作用の影響を避けるため、図8の時間ゼロでイオンポンプとチャンバーとの間の隔離バルブを閉めた。破線で示したのは試料を通電加熱しない場合のイオン電流の変化で、装置内部で発生する放出ガスのために、時間とともに分圧が増加していくと考えられる。点線で示したのが試料を加熱したときの試料温度の変化で目盛りは図の右側にある。実線は試料を加熱したときのイオン電流の変化である。図中の破線と実線の違い ΔI が試料によってゲッターされた酸素量に相当し、200°C以上でゲッター作用を持つことが分かる。この温度は表面の酸素濃度が減少し始める温度と一致しており、表面の酸素濃度が減少するのは酸素が

試料内部に取り込まれるためであることが判明した。

偏析試料表面でTi基板上よりも低温で酸素濃度の減少が観測されたのは、Nb中の方がTi中よりも酸素の拡散係数が大きく⁴⁾、表面にNbが存在している偏析試料の方がより低温で酸素を取り込むためと思われ、酸素の拡散という観点からはNbの存在が有利に働いている。一方、同量の酸素を導入した場合、Tiを偏析させた試料ではNb基板に比べ、より大量の酸素を吸着した¹²⁾。これは、Tiの方がNbよりも酸素の吸着熱が大きく¹³⁾、付着係数が大きいと考えられ、吸着の観点からはTiの存在が有利に働いている。偏析面は、吸着能の高いTiが最表面に多く、酸素の拡散に有利なNbが一定の割合で安定に共存しており、ガスを内部に取り込むタイプのゲッター材として好ましい組成になっているといえる。

この材料のゲッターポンプ材として有利な点は、偏析させるTiは任意の形状に加工しやすい箔やワイヤーなどの形で入手でき、かつ、Nb膜を蒸着して利用状況にセットしてから通電加熱などによりポンプとして活性な偏析表面がつくれること、吸着と内部への拡散を利用したゲッター作用が2000℃程度の温度で得られ、一度取り込んだガスの戻りが無いことなどがあげられる。この特徴を生かし、フィラメントの周囲や真空デバイスとして期待されているマイクロエミッターの周囲などで使用できると考えている。

3. 2 スパッタ中の組成回復

ゲッター作用は、Ti原子が気体分子を効率よく吸着し、Nb膜がこれを素早く取り込むことによって発現していると推測されるので、表面にNbとTiの両原子が存在していることが重要である。使用中は事故で表面が破壊されても簡単に取り替える訳にはいかないので、表面を破壊されてもすぐに元の組成に戻る、イオン衝撃などの連続的な破壊作用に対しても組成を保つ、ことが必要である。そこで、イオン衝撃下において組成を保つ条件を、イオンスパッタ速度と試料温度を変化させて測定した。

まず、イオンスパッタ速度を定量的に把握するために、種々のスパッタリング条件下におけるスパッタ速度を、シリコンウェーハ上に熱酸化により形成された既知の膜厚の二酸化シリコン膜を用

いて測定した。その結果、スパッタリング速度はイオン電流密度と良い比例関係にあり、 $1.34 \times 10^{-3} (\text{nm/s}) / (\text{イオン電流密度} \text{ nA/mm}^2)$ という値を得た¹⁴⁾。

図9は試料を飽和濃度になるまで加熱後、設定温度にして、7.50nm/sの速度でスパッタリングしながら表面組成を観察した時の組成の時間変化を示したものである。

室温では組成の回復は起こらないが、640K以上で回復があるため室温に比べTi濃度が大きくなっている。735K、775K程度で組成の時間変化がほとんど無くなり、7.5nm/s程度の速度で組成が回復していることを示している。様々なスパッタリング条件で温度変化を調べたところ、組成回復の活性化エネルギーは196kJ/molで、ゲッター作動温度である500K~700Kにおいては、数十分~1分/1原子層の速さで連続的にスパッタリングが起こっても、組成を一定に保つことが明らかになった¹⁵⁾。

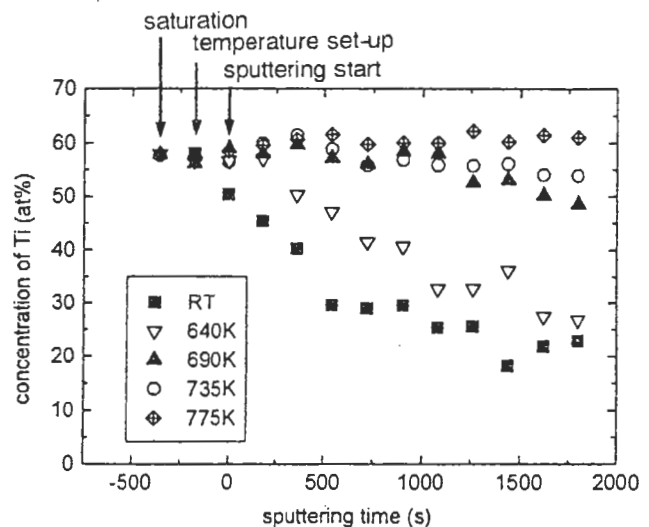


Fig.9 Change of Surface concentration of Ti during ion sputtering at various temperatures.

4. 終わりに

偏析表面の組成は非常に安定で、何らかの原因で表面層が剥がれても容易に組成が再生することがわかる。また、同一の組成を持つ温度範囲もかなり広く飽和濃度に組成を保つことは容易であり、偏析表面を作製するのに温度や加熱時間の制御を必要としないことが示されている。この利点を生かした利用法としては、ゲッター材の他に電界電子放出源の材料が考えられる。偏析により材料の仕事関数を変化させることができ、偏析では表

面濃度が飽和することから、仕事関数の値は常に一定に保たれると期待される。この原理を利用すれば、偏析により仕事関数を低下させかつその値が容易に制御できる表面を作製することができると考えられる。実際に、Cu基板にTi膜を蒸着して真空中で加熱するとCuが表面濃度約5%で飽和した表面ができるが、このときのCuの電子状態をXPSにより観測した結果から、約0.62eVの仕事関数の低下が期待される¹⁵⁾。Ti膜上にCuが偏析した系が最適とは限らないが、この偏析現象を利用して、表面組成が安定すなわち仕事関数が安定な電界放出電子源の材料を作製することができる考えられる。

ここで述べたゲッター材や電界放出電子源は、電子顕微鏡や表面分析装置に適用できる。特に、より清浄な観測環境や安定な測定を指向する場合に利用できる技術の種と考えられる。また、現在、微細加工技術を利用して、真空中で電子を μm オーダーの距離移動させて作動する電子デバイス（超小型真空管）を作製するマイクロバキュームエレクトロニクス分野の研究が盛んになりつつある。上で述べた仕事関数が安定な電界放出電子源はマイクロエミッターとして、ゲッター材は電子デバイス全体を真空封入する際のゲッター膜として利用できるのではないかと考えている。

参考文献：

1) M. Yoshitake and K. Yoshihara, Surf. Interface Anal., 18(1992), 509.

- 2) 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会誌, 58, 768(1994).
- 3) 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会誌, 54, 1013(1990).
- 4) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, 27-28(1984).
- 5) 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会誌, 56, 89(1992).
- 6) 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会誌, 55, 773(1991).
- 7) Y. Iijima, K. Hoshino and K. Hirano, Met. Trans. A, 8A, 997(1977).
- 8) W. Schatt, H. Ullrich, K. Kleinsuck, S. Dabritz, A. Herenz, D. Bergner, and H. Luck, Krist. Techn., 13, 185(1978).
- 9) D. Ablitzer and M. Gantois, Colloq. Metall., 19, 299(1976).
- 10) 金属データブック: 日本金属学会編, 丸善, (1984), 25.
- 11) 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会誌, 54, 778(1990).
- 12) 吉武道子, 吉原一紘, 真空, 33, 198(1990).
- 13) 慶伊富長, '吸着(共立全書157)', 共立出版(1965), p. 62.
- 14) 吉武道子, 吉原一紘, J. Surf. Anal., 投稿予定
- 15) 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会誌, 投稿予定
- 16) 吉武道子, 吉原一紘, 真空, 37, 128(1994).

Self-control of surface composition in materials

Michiko YOSHITAKE

National Research Institute for Metals

1-2-1, Sengen, Tsukuba 305

When a metallic film deposited on the other metal substrate was heated in a vacuum, we observed the surface segregation of substrate element on the surface of the film. The concentration of substrate element saturated and the saturated concentration was same for the wide range of temperature. Even the segregation layer was removed by ion etching, it recovered quickly by heating again. The potential application of this phenomena to a getter material and a field emitter is presented.