

IVD法によるTi/AlNの評価と高温時効による結晶構造変化

佃, 昇

九州大学応用力学研究所 : 助教授

田中, 郁昭

九州大学応用力学研究所 : 助手

青野, 泰久

九州大学大学院総合理工学研究科

<https://doi.org/10.15017/4743921>

出版情報 : 応用力学研究所所報. 69, pp.33-42, 1990-02. 九州大学応用力学研究所
バージョン :
権利関係 :



IVD 法による Ti/AlN の評価と高温時効による 結晶構造変化

佃 昇*
田 中 郁 昭†
青 野 泰 久‡

概 要

セラミックス材 AlN 上に IVD 法により Ti 被覆した膜の結晶学的評価を X 線回折法により行った。Ti 層の結晶化度は低く非晶質的であるが、C 軸方向の配向性が強い。1200°C/1 時間の時効により膜構造は全く異なったものになった。α-Ti 構造は少なくなり、新たに TiN 構造とペロブスカイト型構造が出現した。

膜の深さ方向の知見を得るために、入射 X 線の試料表面に対する入射角を連続的に変化させて測定する方法を開発した。この方法を用いて膜厚、組成の深さ分布を求めた。膜厚は 4.5 μm であり作製目標値と一致した。高温時効の新相は膜の界面側に存在する。

1. 序

材料の表面の性質をバルク材とは異なるものにする“表面改質”は近年広く実用化されている技術である。半導体へのイオン注入や molecular beam epitaxy (MBE), chemical vapor deposition (CVD) による半導体ヘテロ格子、鉄鋼材への WC のイオン注入による工具の表面処理、セラミックス材へ異種材料の表面被覆等々、あらゆる分野で実用化されている。

バルク材の構造材としての強度や耐熱性の特性と、被覆材の目的に応じた特性とをうまく結合させた表層改質であるが、それらは異種材料であるので、化学的性質が当然異なり、それが界面の結合状態に大きく影響する。例えば蒸着のように、単なる表層被覆では簡単に界面で剥離を生じてしまう。界面での結合を強固にするには表層と基材の界面で混合相を形成させる事が必要である。混合相の形成法としては表層材原子を加速して基材中に打ち込む physical vapor deposition 法 (PVD) や軽元素を打ち込みながら蒸着させる ion vapor deposition 法 (IVD) がある。PVD 法や IVD 法による混合相形成は単に被覆材原子が基材中に打ち込まれるという事とは別に、打ち込む際に生ずる欠陥組織の形成が接合をより

* 九州大学助教授, 応用力学研究所

† 九州大学助手, 応用力学研究所 (現 日立製作所日立研)

‡ 九州大学大学院, 総合理工学研究科 (現 NTT)

強固なものとしている。この界面相の性質は元素組成だけでは決まらない。結晶構造、結晶化度、粒径、欠陥についての知見等広く結晶学的評価を行う事によって明らかになる。

X線回折法は材料評価の手段としてこのような表層被覆膜にも用いられている。しかしながら深さに関する知見を積極的に得ようとする試みはあまりない。

2. 組織が深さ依存性をもつ材料のX線回折強度

X線は物質中でコンプトン散乱や光電子放出により減衰する。吸収係数 μ は物質の構成元素、密度、入射X線の波長により異なる。この吸収効果により、回折X線の強度 I_μ は

$$I_\alpha(K) = R \int_0^\infty \exp(-\mu x') I_x'(K) dx' \quad (1)$$

で表わされる¹⁾。ここで、 K は散乱ベクトル、 R は入射X線強度 I_0 、偏光因子 $P(=(1+\cos^2 2\theta)/2\sin \theta)$ 、電子1ヶによる散乱断面 $I_e(=e^4/m^2c^4)$ により $R=I_0 k P$ で表わされる。 x' は物質中でのX線の光路の長さであり、表面から回折される位置迄の距離を x とおくと $x'=Ax$ 、ここで A はX線の試料への入射角 α とBragg角 θ に、 $A=1/\sin \alpha + 1/\sin(2\theta - \alpha)$ で関係する。深さ x における位置からの回折強度 I_x は

$$I_x(K) = |F(K)|^2 \rho(x) \quad (2)$$

で表わされる。ここで $F(K)$ は結晶構造因子、 $\rho(x)$ はこの回折を起こす物質の濃度である。合金のX線回折に於ては、例えば2種合金とすると、 $f = \rho_A f_A + \rho_B f_B$ 、 $I(K) = \rho_A^2 |F_A|^2 + \rho_B^2 |F_B|^2 + \rho_A \rho_B (F_A F_B^* + F_A^* F_B)$ で表わされる。(2)式では ρ は一次であり、この式では二次であるので矛盾するように見える。合金の場合の強度式は、 A 原子と B 原子が可干渉であるためこうなるのである。(2)式の $\rho(x)$ は正しくは、結晶粒が小さく、一様であり、結晶粒間是非干渉的な場合についてのものである。この場合は回折強度は結晶粒の数 $\rho(x)$ に比例する。また、入射X線方向の違いにより単位深さ当りの結晶粒は異なる。ある入射方向から見た結晶粒濃度は $\rho/\sin \alpha$ である。従って

$$\begin{aligned} I_\alpha(K) &= (R/A) \int_0^\infty \exp(-\mu Ax) |F(K)|^2 \rho(x) / \sin \alpha dx \\ &= R \frac{\sin(2\theta - \alpha)}{\sin \alpha + \sin(2\theta - \alpha)} |F(K)|^2 \int_0^\infty \exp(-\mu Ax) \rho(x) dx \\ &= M_\alpha \int_0^\infty \exp(-\mu Ax) \rho(x) dx \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、

$$M_\alpha = R |F(K)|^2 \sin(2\theta - \alpha) / \{\sin \alpha + \sin(2\theta - \alpha)\}$$

(5)式は、着目する相が $\rho(x)$ という空間分布をとる場合、各入射角での回折強度式である。この式は吸収効果の重みをつけた $\rho(x)$ の平均量として回折強度は表わされている事を示している。

各入射角 α について得られた回折強度からどのようにして $\rho(x)$ を求めるかがポイントである。前報¹⁾では行列法による解析法を述べた。原理的には行列法で $\rho(x)$ は求まるが、実際にはなかなかうまくいかない。数学的に(5)式が成立しておらねばならないが、実験値は誤差を必ず含んでいる。そのような場合には物理的に無意味な解を得る。この障害が越える事ができれば非常に有効な方法であると考えられる。

現実的立場に立つならば、妥当だと思われる方法は分布の型を仮定し、パラメータフィットで求める方法である。ここではその方法により解析を行っている。

膜構造の解析法について以下に述べる。拡散や反応が生じていない完全分離形を仮定すると解析的に膜厚は求まる。また中間相や固溶相がある場合でもパラメータフィットで求まる。今、2層完全分離型を仮定して、その層の厚さを x_1 とする。膜および基材からの回折強度を I_1, I_2 とする。 I_1, I_2 は非干渉的であり、かつ回折角も異なる。各深さでの吸収係数 $\mu(x)$ は、

$$\mu(x) = \begin{cases} \mu_1 & (x \leq x_1) \\ \mu_2 + (\mu_1 - \mu_2)x_1/x & (x > x_1) \end{cases} \quad (4)$$

ここで μ_1, μ_2 は膜および基材の吸収係数である。 I_1 は x_1 厚の材料からの回折、 I_2 は入射および回折X線が x_1 厚の膜で減衰させられた場合の回折強度である。したがって、

$$\rho_1 = \begin{cases} 1 & (x \leq x_1) \\ 0 & (x > x_1) \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} I_1 &= M_\alpha \int_0^{x_1} \exp(-\mu_1 Ax) dx \\ &= (M_\alpha / \mu_1 A) \{1 - \exp(-\mu_1 Ax_1)\} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} I_2 &= M_\alpha \int_{x_1}^{\infty} \exp\{-\mu_2 Ax - (\mu_1 - \mu_2)Ax_1\} dx \\ &= (M_\alpha / \mu_2 A) \exp(-\mu_1 Ax_1) \end{aligned}$$

異なる入射角での比 R をとると、 I_1 については

$$R = \frac{\sin \alpha_2 \{1 - \exp(-\mu_1 A_1 x_1)\}}{\sin \alpha_1 \{-\exp(-\mu_1 A_2 x_1)\}}$$

I_2 については

$$R = \frac{\sin \alpha_2}{\sin \alpha_1} \exp\{-(A_1 - A_2) \mu_1 x_1\} \quad (7)$$

となる。

(7) 式の第 2 式から膜厚は explicit に

$$x_1 = \frac{(\ln R \sin \alpha_1 / \sin \alpha_2)}{\mu_1 (A_2 - A_1)} \quad (8)$$

となる。当然第 1 式からも求まるが、陽には表わせない。

多層膜でも解けるが内容的には変わらないのでこれ以上は述べない。第 1 近似として、或は初期値としてこの完全分離型の解を用いてよい。この Ti/AlN では、特に時効試料では $\rho(x)$ は分布をもつ。このような場合、パラメータフィットでは分布の型を予め与える必要がある。我々の場合、表面層および基材に対しては誤差関数を用いた。

3. 実 験

3.1 試 料

基材は東芝セラミックス社製 Y_2O_3 添加 AlN 焼結体である。IVD-Ti 膜は 20keV N^+ イオンと蒸発 Ti を同時堆積させたものである。図 1 に膜の断面の模式図を示す。TRIM コードを用いた飛程試算では、この N^+ イオンの飛程は 40nm であり、この N イオンが Ti に正面衝突する場合 Ti の飛程は 10nm である。このイオンビームミキシングにより非熱平衡的に Ti は AlN 中に固溶する。固溶相が形成された後に N イオン注入を停止し Ti 蒸着のみを行い、製作条件では $4.5 \mu m$ 厚の Ti 膜を形成させた。IVD は日新電機株式会社で行った²⁾。

高温時効は $1200^\circ C / 1$ 時間、真空中 (8×10^{-7} Torr) で行い、徐冷した。

3.2 X 線回折

回折系は 2 結晶配置である。モノクロメータとして Si (1 1 1) を用い、特性 X 線は $CuK\alpha_1$ ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$) を 35kV, 22mA である。結晶粒方位の強度への寄与を平均化するため、試料は表面に垂直な軸の周りで回転させながら測定した。X 線入射角 α は正確であらねばならない。 $\Delta \alpha \sim 1$ 度で約 10% の

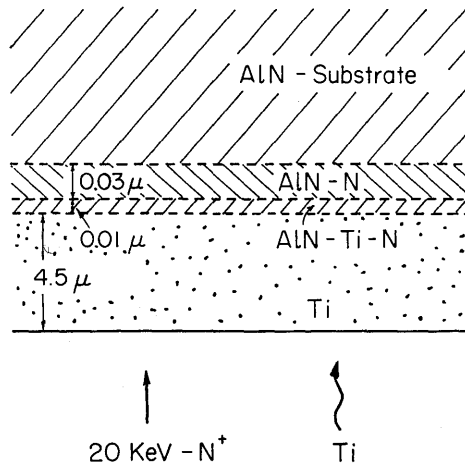


図 1 IVD 法 Ti 膜の模式図

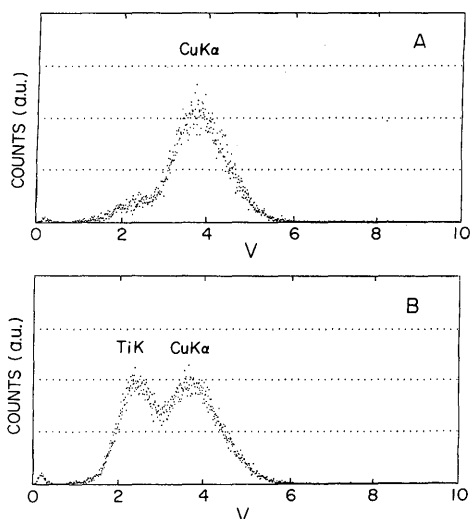


図 2 増幅された PSC 出力波形, (a) Cu 薄膜有, (b) Cu 薄膜なし

深さ誤差を生ずる. このため Si (1 1 1) を試料表面に取付け, α のキャリブレーションを行った. α の範囲は 7.5 度から 30 度迄, 2.5 度刻みで測定した. X 線の検出には位置敏感型 X 線検出器 (PSPC) を用いている. 試料 Ti から $\text{CuK}\alpha_1$ によって Ti の特性 X 線が放射される (図 2 (b)). TiK 線に対してより吸収係数の大きな銅薄膜 (10 μm 厚) を検出器窓に張る事により, このバックグラウンドを抑制した (図 2 (a)). 測定時間は 10000 秒および 15000 秒である³⁾.

4. 結 果

図 3 (a) に AlN 基材のプロファイルを示す. 測定時間は 500 秒である. AlN ピークで検出器の角度スケールを決めた. 図 3 (b) に Ti/AlN のプロファイルを示す ($\alpha = 15$ 度, 測定時間 10000 秒). AlN ピークは Ti 膜により約 1/20 に減少している. Ti ピークで特徴的な事は, まず (0 0. 2) が強く, かつ非常にブロードな事である. また (0 0. 2) と直交関係にある (1 0. 0) と (1 1. 0) が観測されない事である. 図 3 (c) に 1200°C, 1 時間真空中焼鈍後 (8×10^{-7} Torr) のプロファイルを示す ($\alpha = 15$ 度, 測定時間 10000 秒). 高温焼鈍により Ti 相は全く異なってしまう事が判る.

図 4 (a), (b) に未焼鈍, 焼鈍後のプロファイルの入射角 α 依存性を示す. α の増大につれ, 回折にあずかる結晶粒の数が減少するので, 全体的な回折強度は減少する. Ti ピークは α の増大と共に減少し AlN ピークは増大している事が判る. 焼鈍後の新しい相 (X) は膜部分に属している.

焼鈍試料の AlN (1 1. 0) について膜厚解析の結果を図 5 (a), (b) に示す. (a) は (8) 式を用いた完全分離型としての結果である. (b) は最小自乗法によるパラメータフィットの結果である. 膜厚として, それぞれ 4.54 μm および 4.57 μm の値を得た. IVD 法による試料製作条件は確立しており, それによる設定値は 4.5 μm である. これらは良く一致している.

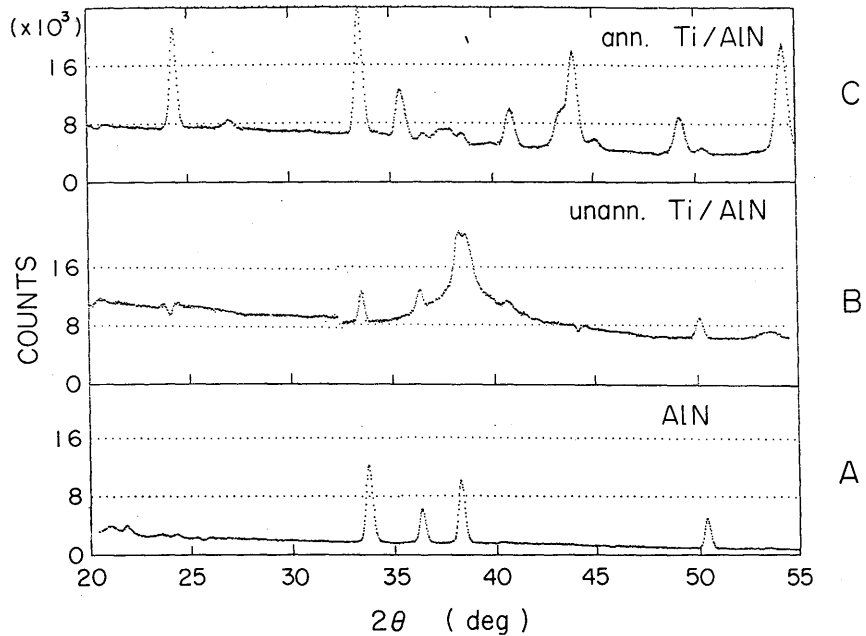


図 3 X線回折プロファイル, (a) AlN 基材, (b) Ti/AlN, (c) 焼鈍後 Ti/AlN

5. 議 論

5.1 未焼鈍試料

(0 0. 2) ピークが強く、これと結晶方位として直交関係にある (1 0. 0), (1 1. 0) ピークが存在しない事は、Ti 膜がC軸方向に先在配向している事を示している。また、この (0 0. 2) は非常に広い裾を引いている。この事は、Ti が非常に小さな結晶粒（ピークの半値幅からは100Å以下）から成っている事を意味する。5度以上にわたる広い裾は結晶粒が小さいという事だけでは説明できない。これは、非晶質性の表われである。先在配向、微結晶、非晶質性、これらは必ずしも同時には成立し難く思えるが、共にTi膜の性状を示しているものである。これ以上の議論は詳しいプロファイル解析を待たねばならない。

5.2 焼鈍による変化

図3(c)に示すように焼鈍により回折プロファイルは全く異なってしまう。新しい相に関しては未だ解析中である。膜は単相ではなくTi, TiNのように同定できる相もあるが、未知相は更に複数の相から成っている。これらの同定はASTM powder diffraction fileで行っているが、単に結果が一致するからという理由で同定が完了したとするのは危険である。この環焼下でのTiの挙動を十分知っておかなくてはならない。

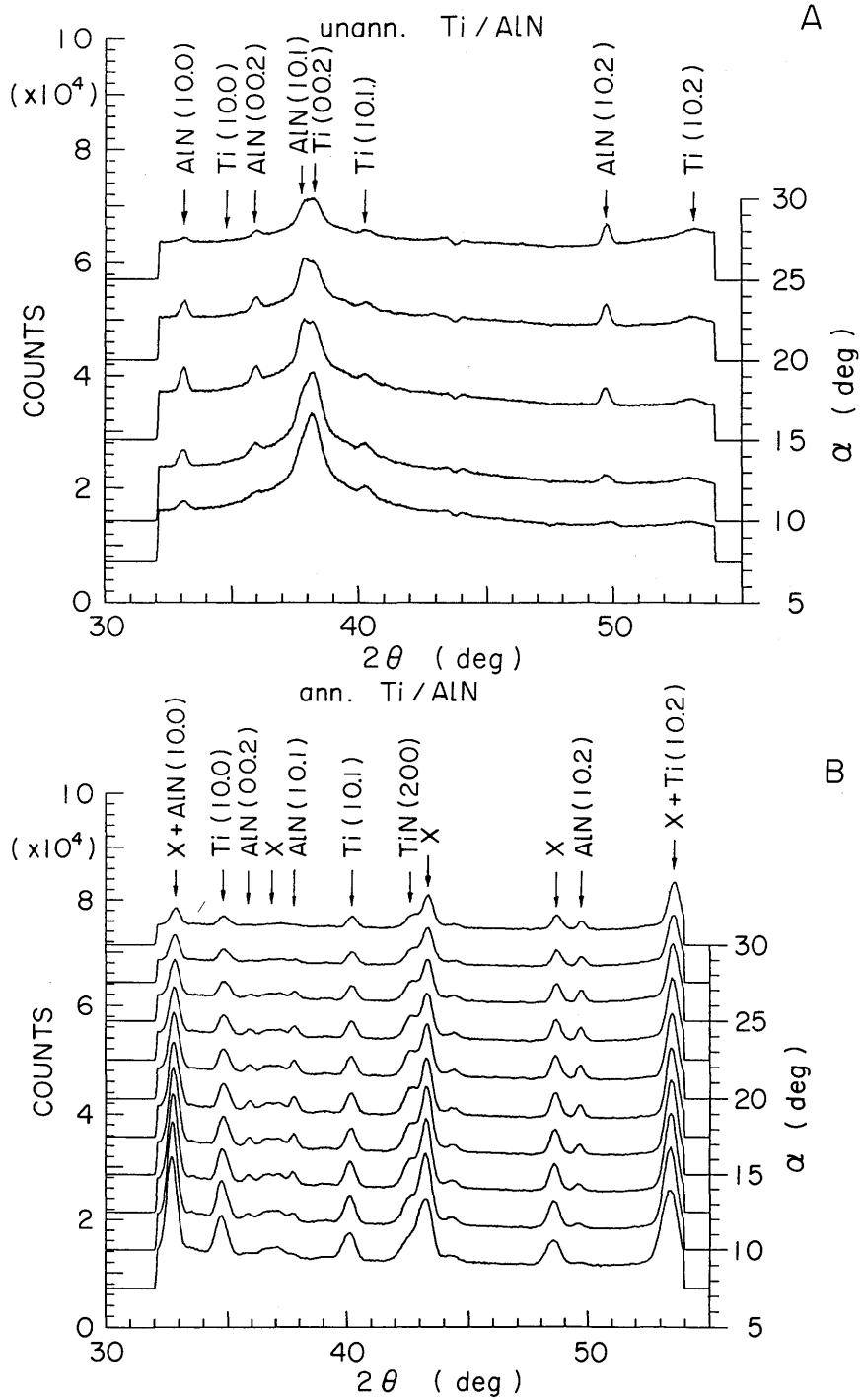


図 4 Ti/AlN プロファイル, (a)焼鈍前, (b)焼鈍後

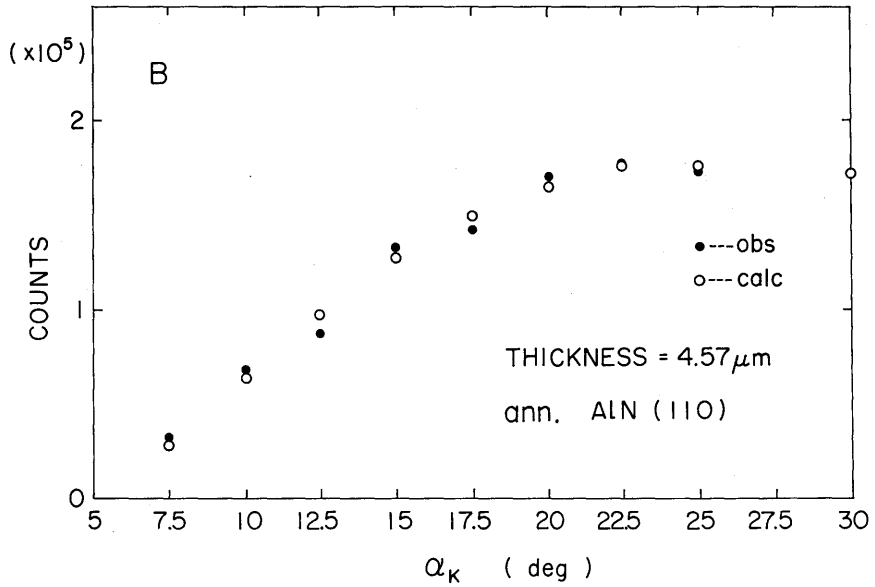
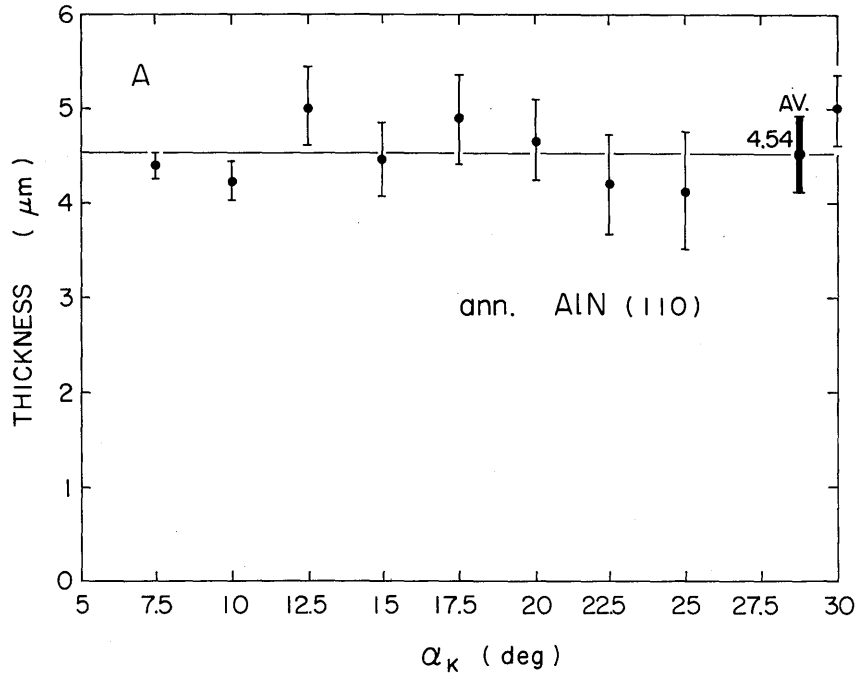


图 5 Ti 膜厚, (a) 完全分離型, (b) 最小自乘法

基材の AlN は 1800°C で Y₂O₃ をバインダーとして焼結したものである。AlN 自身は 1800°C 迄安定であるが Y₂O₃ は 1180°C で分解する。また Ti 等の金属元素とこの温度で反応する事も考えられる。Ti は室温では六方晶で 900°C 以上で体心立方をとるが、各種元素との固溶体を生成し、室温でも体心立方相、マルテンサイト相、オメガ相も存在する。高温焼鈍により相生成に関与する可能性のある元素は、Al, N, Y, O が考えられる。N は基材のみでなく注入元素であるので、積極的に反応に関与するであろう。我々は Ti-N, Ti-O, Ti-Al, Ti-Y, Ti-Y-O, Ti-Al-O, Ti-Al-N の各種化合物について調べたが未だ最終的結論を得ていない。

強いピークの系統について面間隔を調べてみると直方ペロブスカイト型構造をとるようにみえる。YTlO₃ がこれに対応する。Al₂O₃, Ti₂O₃ はコランダム構造をとるが、コランダム構造は六方晶の金属元素のすきまの 2/3 に酸素が入った構造で、2ヶの金属元素の種類が異なる場合、酸素配置は規則化し、イルメナイト構造になる。金属元素は C 軸方向に…ABAB…という積層である。もしこの 2 種の元素の原子半径が大きく異なる場合、積層は…ABCABC…という立方最充填になるが、これはペロブスカイト型構造である。この場合、先の積層方向はこの構造での $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ である。

材料評価法として X 線回折は非破壊的であるため同一試料を種々の環境下で調べる事ができるので有効な方法である。結晶構造に関する知見は他の評価法では得られず、また材料の性質は組成だけでなく、結晶構造、結晶性（粒径、歪み等）に大きく依存している。この点に関して X 線回折は重要な評価法である。

最近の急速な材料開発における特色はヘテロ構造物質の開発である。異種の性質をもつ材料の組合せで新しい物性をもたせようとするものである。本研究における表面被覆や被覆改質、接合、イオン注入、半導体多層膜等に数え切れない。

我々はこのヘテロ構造をもつ材料の X 線回折による評価法を開発してきた。X 線回折法は深さ分布に関する手段としてはやや鈍いという考えをもたれる事が多い。X 線は吸収効果、消衰効果で材料中でその強度は減衰する。この効果を用いて深さ情報を得ようとするのが本研究の目的のひとつである。組成の空間分布は積分強度、格子定数についてはロッキングカーブ⁴⁾、歪みについてはラインプロファイルが対応する^{5),6)}。それぞれについて X 線回折法が有効な深さ分布に関する評価法である事が判った。

6. 謝 辞

IVD 法により Ti/AlN 試料を製作していただきました日新電機株式会社加藤由尚氏に厚く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 佃 昇：X 線吸収効果変化法による欠陥の深さ分布決定法，応用力学研究所所報第 66 号，1988，327-333.
- 2) 加藤由尚，山本宏樹，森山文雄，松村紀明，上條栄治：IVD 法によるセラミックスのメタライズに関する研究，日新電機技報，33 (1988)，18-22.
- 3) 田中郁昭：実効吸収変化法による深さ分割 X 線回折強度の解析法—Ti/AlN 薄膜の決勝構造評価

への応用一，九州大学総合理工学研究科修士論文，1989.

- 4) 佃 昇，田中郁昭，青野泰久：波長可変型 X 線回折装置の開発，応用力学研究所報第68号，1989.
- 5) Tsukuda, N., Nishizaki, M., Kuramoto, E., Mitarai, S.: Depth Dependence of X-ray Line Profile Broadening in 90 MeV Ni Ion-irradiated Molybdenum, Kyushu University Tandem Report- II, 1987.
- 6) Tsukuda, N., Nishizaki, M. Kuramoto, E., Mitarai, S.: Damage Structure in 90 MeV Ion-irradiated Molybdenum, Proc. 3rd Japan-China Joint Symposium on Accelerators for Nuclear Science and Their Applications, 1987, 235-237.

(平成元年10月31日 受理)