

Title	オージェ電子分光に基づく金属/セラミックス界面近 傍の化学結合状態に関する研究
Author(s)	高橋,邦夫
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3065748
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

オージェ電子分光に基づく金属/セラミックス界面近傍の 化学結合状態に関する研究

平成4年10月

橋 邦 夫 髙

オージェ電子分光に基づく金属/セラミックス界面近傍の 化学結合状態に関する研究

平成4年10月

邦 髙 橋 夫

目次

第1章 緒論

	1	•	1	金属	/ 1	こう	ミッ	ック	ス界	面近	傍	の化	学編	結合	状態	態に関	する		
				研究	の刊	見状	おし	こび	問題	点									1
	1	•	2	本研	究の	り目	的ま	らよ	び方	針									
			1.	2.	1	日	的												4
			1.	2.	2	方	針												-5
			1.	2.	3	本	論文	ての	流れ	およ	び	構成	Ē						5
第	2	章	金	属/	セラ	ラミ	ック	ッス	界面	の化	:学;	結合	·状鹩	態に	関	する予	備的	検討	
	2	•	1	熱力	学う	ř —	タに	こ基	づく	界面	i化	学結	合	伏態	のう	子類			8
	2	•	2	電子	論的	りな	立場	易か	ら考	えら	れ	る界	面(の化	学系	吉合状	態		10
	2	•	3	化学	結合	计计	態と	:価	電子	状態	の	関係							13
	2	•	4	価電	子壮	犬態	に艮	目す	る情	報の)計:	測手	·法。	と問	題,	Ħ			16
	2	•	5	対象	材料	斗の	選抈	5											18
第	3	章	界	面近	傍0	りオ	->	ッエ	分析	手法	÷								
	3	•	1	オー	ジュ	c. 電	子分	}光	法(A E	S) の	原理	浬					21
	3	•	2	A E	SK	こよ	る伯	面電	子状	態の	分	析に	影響	響す	る計	诸因子			
			3.	2.	1	P	ルニ	ťン	イオ	ンス	パ	ッタ	リコ	ング					23
			3.	2.	2	-	次電	了子	線の	照射	量								25
	3	•	3	スペ	クト	・ル	の重	昰	を回	避す	る	方法							27
	3	•	4	A E	SK	こよ	る界	面	近傍	の価	電	子状	態分	分析	手沾	Ł			
			3.	4.	1	ケ	ミス	ル	シフ	トに	よ	る分	析						30
			3.	4.	2	才	ージ) I	強度	比の	変	化に	よえ	る分	析				32
			3.	4.	3	ス	ペク	1ト	ル形	状変	化	によ	るら	分析					36
	3	•	5	結言															39

第4章 金属と酸化物セラミックスの界面近傍における化学結合状態

	4.	1	実験方法	40
	4.	2	界面におけるオージェスペクトルの変遷	42
	4.	3	化学結合にともなうスペクトル形状の変化	46
	4.	4	界面近傍の化学結合状態に関する検討	50
	4.	5	結言	59
第	5章	金	属と窒化物セラミックスの界面近傍における化学結合状態	
	5.	1	実験方法	61
	5.	2	界面におけるオージェスペクトルの変遷	61
	5.	3	重畳するスペクトルの分解	64
	5.	4	界面近傍の化学結合状態に関する検討	66
	5.	5	結言	70
第	6章	金	属/セラミックス界面近傍の化学結合状態に関する電子論的考察	
	6.	1	化学結合状態のAES分析結果と熱力学データの比較	71
	6.	2	電子論的検討	72
	6.	3	従来モデルとの比較および界面を構築する際における材料選択	77
	6.	4	結言	80
第	7章	結		81
付	録 1	. 異	核二原子の相互作用に対する単純LCAO近似	85
付	録 2	. 金	属/セラミックス界面の1 電子近似自由電子モデル	88
謝	辞			93
•				
参	考文	献		94
本	論文	に関	した発表論文	100

(ii)

第1章 緒論

序

近年,半導体産業や航空宇宙産業などさまざまな分野で異種材料の複合化が必要とされてきている。それに伴い、金属とセラミックスの接合に関する研究も活発に行われてきたが、両者の複合化には、なお多くの問題が残されている[1].

セラミックスと金属とでは、原子間結合状態すなわち化学結合状態が著しく異 なる.そのため、複合体を合理的に形成するには、界面における化学結合状態に 関する情報を得ることが先ず第一の課題である.これは、界面を設計してゆく上 で基本的であり、重要な問題でもある.この情報が未知である限り、異種材料の 複合化技術の体系化は決して有り得ないと考えられる.

化学結合状態は価電子状態の一つの側面に他ならない.金属は伝導体でありバ ンドギャップがない.セラミックスは絶縁体でありバンドギャップを有する.半 導体は比較的小さいバンドギャップをもつので、電子論的にはそれらの中間の性 質をもつ.金属とセラミックスはバンド構造からみて両極端に位置する材料であ る.したがって、金属/セラミックス界面を理解することは、さまざまな異種材 料の界面を理解してゆくための第一歩であることがわかる.ところが、「セラミ ックスと金属材料が接合されているとき、その界面ではどの様な結合状態が形成 されているか?」という疑問に注目し、界面を実験的に分析した例は数少ない. 特に、界面近傍の原子間結合状態に言及した研究はきわめて少ないのである.

 1.1 金属/セラミックス界面近傍の化学結合状態に関する研究の 現状および問題点

金属とセラミックスの接合に関する研究を調査すると,酸素やIII a~VI a族元素 のぬれ性や接合性に対する重要性が認識できる.酸素は接合界面に粘着性酸化物 (Adherence Oxide)を形成し接合性に寄与するとされている[2,3].また, III a~VI a族元素は界面に集中し,適度な集中が起こるときに良いぬれ性や接合性

が得られると言われている[4]. これらの現象は、セラミックス(ガラス)の封

着に用いられる活性金属法[5],モリマンガン法[6],テフレケン法(高融点金属法)[7],酸化物ソルダー法[8]などにおいても観察される.凝集した活性金属の一部は確かに酸化物(Adherence Oxide)として存在しているが, ほとんどの活性金属は未酸化の状態で凝集しているという例も見られる[9]. 酸素やⅢa~ VIa 族元素の挙動がぬれ性や接合性に何らかの影響をおよぼしていることは間違いない. このように,実験的な研究は数多くなされているものの[2~9],界面における酸素や Ⅲa~VIa 族元素の役割を系統的に説明した研究例はない. したがって,いくつかの遷移金属とセラミックスの界面を系統的に調査し,界面における結合機構を理解する必要がある.

金属/セラミックス界面の原子構造を知る手段として、TEM(透過電子顕微 鏡)観察が挙げられる[10].この手法では、格子方向の揃ったきわめて特殊な界 面の格子像を得ることができるが、界面近傍の化学結合状態に関する情報を得る ことはできない.

Pask[11]らは、熱力学的な考察から金属とシリカ界面近傍の化学結合状態 に言及し、-M-M-O-M-O-Si-O-Si-という表現で界面の結合状態を表している. King[12]らも鉄とシリカの系に対し、同様の表現をして界面結合状態に言及 している.しかし、彼らの表記は熱力学的な考察のみによっており、具体的に計 測したものではない、熱力学データを界面に適用するときには、局所平衡の仮定 が必要になる.すなわち、界面における微小点では熱力学的に平衡状態が達成さ れていると見なして、均一系で起こる現象と同じ現象が界面でも生じるとするも のである.しかしながら界面近傍では、局所平衡の仮定が必ずしも成り立つとは 限らない.

Moller [13]らは銅とシリコンウエハ基板の界面に対しAES分析を行っ ている.またLi[14]らはチタンとシリコンウエハの界面およびチタンとシリカ の界面に対しEELS(Electron Energy Loss Spectroscopy)とAES(Auger Electron Spectroscopy) 分析を行っている.しかし、彼らは界面近傍の化学結 合状態について具体的に言及できていない. Chaug[15]らはチタンとシリカ およびチタンとサファイアの系に対し AESとESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) による分析を行っている.しかし、彼らも界面 の化学結合状態についてはほとんど述べていない.彼らは、その場(in-situ)

- 2 -

で蒸着と分析を繰り返しているため、界面になる前の表面を分析していることに なる. 我々の対象としているのはすでに形成された界面であり、多くの場合熱処 理がなされている. 彼らの手法で、我々の対象としている界面の情報を得ること は難しい. 他にも界面を対象とした研究は数多くあるが、元素分布や凝固組織を 調査しているものがほとんどで、化学結合状態に言及しているものは見あたらな い. 異種材料界面における化学結合状態に関する研究が非常に少ないのは、次に 挙げる理由によるものと考えられる. すなわち、化学結合状態を実験的に計測で きる装置が限られていること、および、その界面に対する適用性が確立されてい ないことである[16].

化学結合状態を実測できる装置として登場したESCAやUPS(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)では、光子が固体中の電子を励起させて いる. その光子を集束させるためのレンズが無いために、これらの装置では局所 分析が難しい、そのため、現在これらの装置は、主に固体表面の分析に用いられ ている。すでに形成された界面における化学結合状態を知るには局所分解能が必 要となる.AESでは,固体中の電子を電子線によって励起させるため,コンデ ンサーレンズによる励起ビームの集束が可能である. AESはESCAやUPS に比べ、局所分析に向いているといえる(この性能を重視したAESは走査型オ ージェ顕微鏡SAM(Scanning Auger electorn Microscope)とも呼ばれる.). その反面、局所のみの励起はオージェ電子の減少を導き、エネルギー分解能は低 下する. その結果、電子状態(原子間結合状態)に関する詳細な情報は得にくく なる、絶縁性がチャージアップを招くことも分解能低下の要因となる、また、一 次電子線の照射によって表面の構造がある程度損傷する点も考慮しなければなら ない. 界面を露出させる際にも同様の問題は生じる. すなわち, すでに形成され た界面を分析する際には、いかなる方法で界面を露出させるにせよ、汚染物質除 去のため最終的に表面のスパッタリングを行う必要があり、スパッタリングもあ る程度表面構造に損傷を与えるのである. О h u c h i [17]らは、電子線照射に よる還元作用の機構について検討を行い、還元作用の主因がオージェ遷移によっ てイオン化した酸素原子のクーロン反発であることを示唆している.これは,還 元作用を完全に無くするために、オージェ電子を無くす必要があることを意味し ている.オージェ電子のない状態でAES分析を行うことはできないが、ビーム

- 3 -

損傷の程度を考慮すれば,界面の化学結合状態分析にAESを適応できる可能性 はある.本研究では,これらの問題点を克服する界面分析手法を提案し,その妥 当性を確認するところから始めなければならない.

界面の化学結合状態を第一原理から予測するには電子論に基づいた大規模な計 算が必要となる.界面の系統的な理解のためにはむしろ最も支配的な機構のみを 考慮した簡単なモデルのほうが理解の助けとなる.固体中の電子状態には2つの 極端な側面がある.1つは原子波動関数の線形結合(LCAO)で近似できる側 面[18]で、もうひとつはブロッホ定理などで扱われている平面波の線形結合で近 似できる側面[19]である.前者の近似は熱力学データと同じ傾向の計算結果を与 える.一方、後者は、単純金属の表面および界面エネルギーに対して良い計算結 果を与えている[20].表面および界面エネルギーを生じさせている支配的な要因 は界面における金属電子の浸み出しである[20,21].金属/セラミックス界面で 局所平衡の過程が破れる場合も、電子の浸み出しがその原因のひとつとなる可能 性が高い.異種材料界面を系統的に理解するためには、熱力学データを用いるだ けではなく、平面波近似を用いた単純なモデルを導入し、界面における価電子状 態の変遷を考察するのが有利である.

1.2 本研究の目的および方針

1.2.1 目的

以上の点を考慮し、本研究では、界面の価電子情報の分析にAESを適用する 手法を提案し、その適用性を吟味する.そして、遷移金属とセラミックスの界面 における化学結合状態を分析し、その分析結果と熱力学データとの矛盾点を明ら かにする.また、界面の電子状態に関して平面波近似の単純モデルを導入し、熱 力学データとAES分析結果の矛盾点について、電子状態の平面波的側面から説 明することを試みる.最終的に、金属とセラミックスとの界面における材料の選 択手法を原子間結合状態の立場から示唆することを目的とする.

- 4 -

1.2.2 方針

上記の目的を遂行するために以下に示す方針で研究を進める.先ず,熱力学デ ータによる予備考察を行い,これに基づき界面近傍の化学結合状態を分類する. 他方,電子状態の平面波的な側面を強調した単純モデルを導入し,これらによっ て種々の金属/セラミックス界面の化学結合状態を系統的に把握する.次に、い くつかの系を例に挙げ,AESによる界面分析における問題点を克服するための 方策を検討する.そして,他の界面に対しても考案した界面分析手法を適応し. 界面近傍の化学結合状態に関する情報を収集する.さらにAES分析で得られた 情報を熱力学データと比較し,その矛盾点を電子論的な観点から考察する.最終 的に界面の化学結合状態を金属のフェルミエネルギーやセラミックスの生成エネ ルギーなど基礎的な物性から系統的に理解し.金属とセラミックスとの界面にお ける材料の選択手法について論ずる.

1.2.3 本論文の流れおよび構成

Fig. 1-1に本研究の流れを図示する.

第1章においては、金属/セラミックス界面における化学結合状態の重要性と 本研究の必要性を述べ、それに関する研究の現状および問題点を指摘した上で、 本研究の目的および方針を述べている。

第2章においては、界面近傍の化学結合状態に関する予備考察を行い、先ず、 熱力学データに基づく検討を行っている、次に電子論的な観点から検討を行い、 それらの矛盾点を明確化し、界面近傍の化学結合状態を系統的に理解するために、 界面近傍の結合状態を実測する必要性を指摘している、また、その実測手法につ いて予備検討を行っている。

第3章ではオージェ電子分光法(AESまたはSAM)を界面化学結合分析に 適用するための問題点を克服し、その分析手法を確立している.具体的には、A ESを界面近傍の化学結合分析に適用した例はないため、アルゴンイオンスパッ タリングや一次電子線によるダメージの分析に及ぼす影響を明らかにし、またス ペクトルの重畳を回避する手法の適用限界を明らかにしている. 第4章では金属と酸化物セラミックスの界面近傍における化学結合状態を本研 究で確立した手法により分析している.酸化物系に対してはサブトラクション法 による重畳スペクトルの分離が難しいので、オージェピークの重畳しない系を対 象としている.すなわち、酸化物セラミックスとしてアルミナとシリカを用い、 金属としては活性金属のチタンを用いて、界面の化学結合状態の遷移を明らかに している.

第5章では金属と窒化物セラミックスの界面近傍における化学結合状態を本研 究で確立した手法により分析している.窒化物系にはサブトラクション法の適応 が容易であるので、遷移金属としてクロム、チタンおよび銀を採用し、セラミッ クスとしては窒化アルミニウムおよび窒化硅素を採用して界面の化学結合状態を 検討している.

第6章では酸化物系セラミックスおよび窒化物系セラミックスと金属の界面近 傍で計測できた化学結合状態に関する情報をまとめ、熱力学と電子論の両方の観 点から原子間結合状態を検討している、熱力学データと計測結果の矛盾点に対し、 電子論的な説明を与え、それらに基づいて金属セラミックス界面の化学結合状態 に対して系統的な理解を与えている。

第7章では、本研究で得られた知見を総括し、金属とセラミックスとの界面を 構築する際の材料選択のあり方について論じている。



Fig. 1 - 1 Flow chart of the present study.

- 7 -

第2章 金属/セラミックス界面の化学結合状態に関する予備的検討

本章では、熱力学データおよび平面波近似の単純モデルを、化学結合状態の2 つの側面を説明する道具として導入し、それに基づき金属/セラミックス界面を 分類する、そして化学結合状態と価電子状態の関係を説明した上で、価電子状態 に関する情報を得る手法およびその化学結合状態分析への適応限界について予備 考察する、その上で、本研究の目的を遂行するにあたり最も有利な系すなわち、 本研究で採用するべき金属とセラミックスの組み合わせを選択する、

2.1 熱力学データに基づく界面化学結合状態の分類

界面近傍の微小領域で熱力学的平衡状態が達成されていると仮定(局所平衡の 仮定)できる場合、そこで生じる化学反応は熱力学的データに基づいて予測でき る.しかし、界面は一般に熱力学的に非平衡である。均一系で生じる反応と同じ 反応が生じるとは限らない、先ず、それを承知の上で熱力学データのみを用い、 それによって界面における化学結合状態を予備検討する。

金属とセラミックスの組み合わせに対する熱力学データ[22] をFig. 2 - 1 (a) および (b) に示す. 縦軸は、図中に示す各反応の自由エネルギー変化ΔGを示 している. このΔGはセラミック1 mol あたりのエネルギー値である. 横軸は温 度である. この図は、金属とセラミックスが均一に混合されたとき還元反応が生 じるか否かを示している. ΔGが負の場合、還元反応が生じる. Ti-A1₂0₃の系で はΔGが小さいので、TiA1の生成エネルギーがΔGの正負に影響するかもしれな い. TiA1など金属間化合物の熱力学データは少なく、TiA1の場合、文献[22]には 298K (0℃)のデータがあるだけである. しかし、Ti-A1₂0₃の系では、TiA1の 生成エネルギーを考慮しても、 298K での自由エネルギー変化は正になっている. ΔGがTi-A1₂0₃の系よりも大きい他の系に対しては、金属間化合物の生成がΔG の符号におよぼす影響はさらに小さいと考えられる.

熱力学データから判断すると、Ti/Si0₂、Ti/A1N および Ti/Si₃N₄ の系では還 元が生じ、Ti/A1₂0₃等、他の系では、還元反応が生じない、 Ti-A1₂0₃ の系は、 自由エネルギー変化(Δ G)が正ではあるが、非常に小さい点に注目したい、も



(a)



Fig. 2-1

Thermochemical data for metal-ceramic systems. (a) Titanium-oxide systems. (b) Metal-nitride systems.

し、局所平衡の過程が破れて他の相互作用が生じる場合、この系は最も影響を受 け易い系といえる.

2.2 電子論的な立場から考えられる界面近傍の化学結合状態

熱力学データは均一系に適用されるべきものであるが、界面はふつう不均一で ある.熱力学的データでは表せない電子状態の側面を考慮する必要がある、界面 の安定性を系統的に見積もるためには、いきなり大規模な計算を行う必要はない、 むしろ電子状態の平面波的な側面を強調した単純なモデル[23]で定性的な考察を することが有利と考えられる.

Fig. 2 - 2 にそのモデルの概略を示す. 金属側(左側)は, ジェリウムモデル (自由電子ガス)で近似する. すなわち. V(eV) のポテンシャル障壁をもつセラ ミック側(x>0) の伝導帯(C.B.)に, フェルミレベル(F.L.)の電子(フロンティ ア電子)が浸み出すとする. セラミックス側の伝導帯は反結合軌道に相当し, こ



Fig.2-2 Schematic illustration of a metal/ceramic inteface model.

こが電子に占有されると,系はエネルギー的に不安定となる[23].絶対零度における電子の浸み出しは式(2-1)で表されるパラメーター(r)で整理でき, Fig. 2-3に示す分布をとる[23].



V

Fig.2-3 Relative density of Fermi electrons calculated by a penetration model.

Fig. 2 - 3の縦軸は相対電子密度である. 横軸は距離でフェルミ波長を基準に とっている. 浸み出しはr=1で最大になり, r=∞でゼロになる. 通常の金属 とセラッミクスでは, r=1. 2~1. 8程度の値をとる. 規格化条件として金 属原子一個につき一個のフェルミ電子を供給すると仮定すると, 浸み出しによる 過剰エネルギーは

$$\Delta E \rightleftharpoons \frac{\varepsilon_{\rm F}^{3/2}}{\pi \left(\Phi - \chi\right)^{1/2}}$$
(2-2)

で与えられる[23](導出については付録を参照のこと). 金属材料が決まれば仕 事関数とフェルミエネルギーが決まる. セラミックスが決まるとその電子親和力 が決まる. つまり. 材料の組み合わせが決まると(2-2)式の値が確定する. Fig. 2-4は, (2-2)式によって計算される過剰エネルギーを等高線で示したもので ある. 図中の各等高線は, 仕事関数とフェルミエネルギーをパラメーターとして,

(2 - 1)



Fig. 2-4 Calculated excess energy for metal/ceramic interface.

(2-3)式の関係を有している.

$$\Phi = \left(\frac{1}{\pi \Delta E}\right)^2 \cdot \varepsilon \frac{3}{F} + \chi \qquad (2-3)$$

(2-3)式より,図中の各等高線は接辺 χ の3次曲線であることがわかる. Fig. 2-4に示した等高線はSiO₂ (χ = 1.70 eV)に対するものであるが、Al₂O₃ (χ = 0.65),AlN(χ = 0.80)および Si₃N₄ (χ = 0.31) に対す る等高線も容易に理解できる.図中の実線は Δ E = 4.82 e Vの等高線であり、 SiO₂中のシリコン原子と酸素原子の結合の'手'一本あたりの結合エネルギーを意 味している.

ほとんどの金属の仕事関数とフェルミエネルギーは図中の一点鎖線で囲んだ領域の値をとる.また、電子親和力xはせいぜい0から2 e Vの値である.したがって、フェルミエネルギーが大きい金属とセラミックスの組み合わせほど、過剰 エネルギー(ΔE)が大きい傾向がうかがえる.界面過剰エネルギーが大きいほど界面は不安定となり、より安定な構造に変化しやすくなると考えられる.すなわち、カリウム(K)や銀(Ag)よりもチタン(Ti)やクロム(Cr)の方 が、金属/セラミックス界面での還元作用が生じ易くなることを意味している.

但し、この近似は電子状態の平面波的な側面のみを強調し、大胆な近似を行っ ているため、界面の不安定性を定量的に見積もることはできない、平面波近似は、 電子密度が大きいほど、すなわち、フェルミエネルギーが大きいほど、有効では なくなる[20].つまり、クロムやマンガン等では、あまり有効にはならないかも 知れない、したがって、LCAO的な側面を熱力学データから検討することも必 要である、しかし、このモデルは、理想的な表面を持つ金属とセラミックスが接 触した直後の様子を系統的に理解するための助けにはなる、界面における電子状 態の情報を実験的に分析し、熱力学データとともにこのモデルを用いることが適 当である、界面で局所平衡の仮定が破れた場合に、このモデルは考察の一手段と して有効になる.

2.3 化学結合状態と価電子状態

化学結合状態に関する情報を実験的に得るためには、価電子情報を計測する必要があり、さらにその価電子情報と化学結合状態の関係を理解しておかなければならない、古典的には、化学結合状態はイオン結合、共有結合、金属結合などと呼び分けられている。しかし、化学結合を理解するには不十分である。なぜなら、完全なイオン結合性固体、共有結合性固体および金属結合性固体は存在しないからである[24].セラミックス材料はイオン結合性(静電結合性)や共有結合性が強く、金属は金属結合性が強い、それらの結合状態の違いを具体的に説明するには、価電子状態そのものを理解する必要がある。

固体の電子状態を表すのは電子の波動関数である.固体中の電子の完全な波動 関数を得ることはほとんど不可能なので、その波動関数を何らかの関数で近似す る手法が現在のところ用いられている.波動関数の近似法は大きく2つの流れに 分けられる.ひとつはその関数を平面波の線形結合で近似する方法で、もうひと つは原子波動関数の線形結合(LCAO)で近似する方法である.真の波動関数 はこれら両方の性質を持っていることは言うまでもない.化学結合は、電子を介 した原子間相互作用で、これを感覚的に理解するためには、むしろLCAOが有 効である. 単純LCAO近似(付録1参照)を用い、金属(伝導体)やセラミックス(非 導体)の価電子状態の特徴を説明し、界面の結合状態を予備的に考察する、 Fig.2-5の左側はセラミックス(絶縁体)の価電子状態であり、右側は金属 (伝導体)の価電子状態である、各々、SiO₂および3d金属を例に上げている、



Fig.2-5 Schematic illustrations of chemical bond for ceramics and metals

セラミックスでは、結合軌道と反結合軌道への分裂が金属の場合に比べて大きく、 明確なバンドギャップを生む。

酸化物系セラミックスなどイオン結合性の比較的強いセラミックスの場合(す なわち | Haa - Hbb | >>Habの場合),このバンドギャップの広さ(2 Δ ε)は、 主に、各原子の価電子準位の差(= | Haa - Hbb |)によって生じる((A1-8)式 参照).そして(A1-2)式における波動関数の係数の絶対値は、価電子準位の低い 元素に対して大きくなり、電荷の片寄りを示している、これを利用すると、電子 の状態密度の情報から酸素原子との結合の存在を知ることができる、すなわち、 価電子軌道の状態密度に関する情報を実験的に計測し、価電子軌道を占有する電 子の減少を計測するのである、もし電子の減少が計測できたならば、その原子が 酸素など電気陰性度の大きい他の元素と結合(相互作用)していることが示せる. また,減少の程度を比較することにより,結合状態の密度に関する情報も得るこ とができる.

窒化物系セラミックスなど比較的共有結合性の強いセラミックスの場合(すな わち、Haa≒Hbbの場合)、バンドギャップは、主に、Sab、Habなど軌道の重 なり程度によって生じることが付録の(A2-11)式よりわかる. この場合、電荷の 移動は小さく、電荷移動を結合状態分析に適応することは難しい. 化学結合分析 を窒化物に適応する際には、酸化物の場合とは異なる手法が必要となるのである. 窒化物で電荷移動が少ないことは電子状態がリジッドバンドモデルに近いことを 意味している. したがって、電子の状態密度を実験的に計測する際には、状態密 度に関する情報の重畳を分解できる可能性が有る.

金属では、Haa=Hbbであるが、セラミックスと比較して各原子の価電子軌道 の準位が浅いのと重なりが小さいことのため、結合軌道のバンドと反結合軌道の バンドはギャップを形成せず、伝導電子が生じている.これら異種材料の界面の 電子状態が重要である.今もっとも単純な例として、清浄な理想表面を有する金 属とイオン結合性もしくは共有結合性固体(セラミックス)が接触した場合を考 察する.界面では、金属原子とセラミックス構成元素のボンドが形成される.

L C A O 式に理解すれば、表面の原子同士は電子を介して相互作用し、界面を形 成する. この際の仕事は熱力学データのエンタルピー変化から見積もることがで きる [18,25]. 界面で原子のミキシングが生ずれば、エントロピーの項も考慮に いれてその仕事を見積もればよい、熱力学データの標準自由エネルギーにはエン トロピーの項もはいっているので、熱力学データをその見積もりに利用できる. 一方、電子状態には平面波的な側面もある.金属の伝導帯にいる電子は有限のポ テンシャルギャップがあってもオーバーランできる(トンネル効果 [26]).電子 はセラミックスの伝導帯に浸み出すことになる.その寄与は熱力学データから見 積もることはできず、前項の単純モデル [23]を用いて評価しなければならない. その際、必要なセラミックスのパラメーターは、イオン結合性固体の場合でも、 共有結合性固体の場合でも、伝導帯の深さ、すなわち電子親和力(x)である. 同様に、金属のパラメーターとしてはフェルミエネルギー(εF) に注意すれば 良いことがわかる(Fig.2-2参照).

- 15 -

2.4 価電子情報の計測手法と問題点

すでに述べたが、異種材料界面近傍における価電子状態は重要であるにも関わ らず、それに関する研究はほとんど行われていない、これは次に上げる理由によ る、すなわち、化学結合状態を実験的に計測できる装置が限られていること、お よびその界面に対する適用性が確立されていないこと [16,27]である、 界面近傍 の価電子情報を得るためには、どのような装置を使うにせよ、その界面価電子分 析への適応手法を確立するところから始めなければならない.

化学結合状態を実測できる装置として、ESCAやUPS等がある. これらの 装置は光子で固体中の電子を励起させるため、その光子を集束させるためのレン ズが無い限り、局所分析が難しい. したがってすでに形成された界面における化 学結合状態を知るにはスパッタリングと計測を繰り返し行うことになる. しかし、 広い範囲を均一にスパッタリングすることは現実的にほとんど不可能である. 局 所分解能があれば、斜め研磨の方法[28,29]を用いることができる.

局所分析能を持つ装置としてはAESがある.この場合、固体中の電子は電子 線によって励起するため、コンデンサーレンズによる励起ビームの集束が可能で ある.その点で、AESはESCAやUPSに比べ、局所分析に向いている.そ の反面、局所のみの励起はオージェ電子イールドの減少を導き、エネルギー分 解能は低下する.その結果、電子状態(原子間結合状態)に関する詳細な情報は 得にくくなる.また、絶縁性がチャージアップを招くことも分解能低下の要因と なる.さらに、一次電子線の照射によって表面の構造がある程度ダメージを受け る点も考慮しなければならない、電子線照射による還元作用の主因がオージェ遷 移によってイオン化した酸素原子のクーロン反発であること[17]は、還元作用を 無くするためにはオージェ電子のイールド自身を無くさなければならないことを 意味している.界面を露出させる際にも同様の問題は生じる.すなわち、すでに 形成された界面を分析する際には、いかなる方法で界面を露出させるにせよ、汚 染物質除去のため最終的に表面のスパッタリングを行う必要があり、スパッタリ ングも表面構造にダメージを与えるのである.しかし、AESの適用に対するこ れらの問題点は、後で示すように困難ではあるが絶対に克服できないものではな い.本研究ではAESを用いて界面の価電子情報を得ることにする.

AESによる分析手段として、価電子に関わるオージェスペクトルのエネルギ ーシフトやスペクトル形状変化が利用できる。何故なら、バルク(母相)の化学 結合状態に関する情報は、価電子のエネルギーやその密度を計測することによっ て知ることができるからである。その手法で接合界面近傍を分析するには、接合 対を界面近くの金属側で切断し、金属側からスパッタリングを行いながら界面近 傍におけるスペクトルの変遷を計測するのが簡単である。Fig.2-6は金属/セ ラミックス界面で、理想的[30]に密着した場合の例である。露出した界面近傍に 電子線が入射すると固体内で電子のカスケードが生じ、入射位置近傍の電子を励 起させる。励起された領域内の原子から放出されたオージェ電子の一部が固体を



Fig. 2-6 Schematic illustration of an ideal interface of metal/Al-oxide.

脱出する.その時の脱出深さをFig.2-7に示す.脱出深さはオージェ電子のエ ネルギーに依存する.図よりオージェスペクトルは、0.4~3nm程度の深さ の励起領域の情報を含むことになる.一次電子線の照射位置を徐々にずらし、界 面を通したスペクトルの変遷を計測すれば、界面近傍の電子状態の変遷に関する 情報を得ることができると考えられる.この時、現実的には次に挙げるの問題が 生じる.



Fig.2-7 Escape depth of electron as a fuction of kinetik energy of the electron.

- (1)セラミックスの絶縁性が試料のチャージアップをまねくので、試料は一次電子線に対し傾斜させなければならない. 試料の傾斜により、一次電子の照射される領域は広くなり、局所分解能が低下する.
- (2)スパッタリングにより表面荒れやミキシングが生じるので、その程度を評価 して、データを検討する必要がある.
- (3)励起された領域のセラミックスがスパッタリングや電子線により還元されるので、その程度も評価する必要がある.

金属材料とセラミックスの接合界面近傍における化学結合状態の変遷を知ることは、両材料の複合化における様々な問題を解決するための基礎となることは言うまでもない、本研究では、AESを用い、上述の問題点を考慮しながら、まず 界面近傍の価電子情報の分析手法を確立するところから始める。

2.5 対象材料の選択

上述の点を考慮して本研究の目的を遂行するには、金属およびセラミックスと して実用材を用いる必要はない、系として元素の種類が少ないものを選択するの が便利である、元素の種類の多い系を選ぶと、オージェスペクトルの重畳が生じ、 分析を難しくする、また、不純物元素には活性金属のように金属/セラミックス 界面に凝集するものがある[4]. 活性金属が凝集した界面では活性金属とセラミ ックスの界面を分析してしまうことになりかねない.本研究では系を単純化する ために、三元系を対象とする.

不純物元素の影響をなくするために、できるだけ高純度の材料を入手できる系 を選ぶべきである.さらに、先述の熱力学データや電子論を適用するには、各々 の物性値や特性の良く研究されている系を選択するのが望ましい.

金属/セラミックス接合界面における酸素原子やⅢa~VIa族元素の役割を理解 するために、金属材料としては遷移金属を選ぶ、ナトリウムやリチウムなどの単 純金属は、実験環境における安定性に欠けるため、対象外とする、Ⅲa~VIa族元 素の役割をより明らかにするために、Ⅲa~VIa族元素の価電子であるd電子の数 に注目し、d電子数の異なるTi,CrおよびAgを採用した. これら金属を選んだの は、遷移金属の中でもそれらの金属の価電子構造や酸化物の価電子構造が比較的 よく研究されているからである[31].

セラミックスとしては、できるだけ純度の高いものを用いることにする、イオン結合性物質と共有結合性物質を比較するため、酸化物(XmOn)と窒化物(XmNn)を採用する(ここでXはセラミックスの被酸化元素もしくは被窒化元素とした.mおよびnは整数.). 先述のように酸化物系は比較的イオン結合性が強く、窒化物系は共有結合性が強い.また、酸素と窒素は原子番号が1違うだけなので、オージェ遷移プロセスも類似している.したがって、これらの系を比較することは実験的にも容易で、系統的な理解のためにも有利である.

酸化物セラミックスとしてはA1203およびSi02を採用する. A1203はサファイア としてまたSi02は石英ガラスとして純度の高いものが容易に手にはいるからであ る. Si02固体は理論的かつ実験的に価電子構造が最もよく調べられている[32]. サファイアの価電子構造も良く調べられており[33], ぬれに関する実験も多くな されている[9,30]. アルミニウム (A1)とシリコン (Si)も周期表で隣あっ ており電子の数が1違うだけである. オージェスペクトルの形状や化学反応に伴 う形状変化も似ており比較し易いと考えられる.

金属/酸化物界面では、サブトラクション法で重畳スペクトルを分解するのは 難しい[23].酸化物に対する遷移金属としては、スペクトルがほとんど重畳しな いチタンを用いることにする. 窒化物セラミックスとしてはA1NおよびSi₃N₄を採用する.窒化物セラミックス に対しても電子状態に関する研究[34]がなされている. A1NとSi₃N₄の | Haa-Hbb | を比べると、Si₃N₄の共有結合性のほうが強いことになる.また、この系 は酸化物系ほどではないが、純度の高いものを得易い系でもある. これらのセラ ッミクスと遷移金属の界面を比較することで包括的な理解ができると考えられる. 第3章 界面における化学結合状態の分析手法

本章では、先ずオージェ電子分光法(AES)を価電子状態分析に適用する際 に必要となる原理を説明する、次に、AESの問題点を克服するために、その分 析に影響を及ぼす諸因子を明らかにし、AESを界面分析に適用する手法につい て検討する。

3.1 オージェ電子分光法(AES)の原理

Fig. 3-1はオージェ電子分光の原理を説明したものである.図の左側は分析



Fig. 3-1 Schematic illustration of the density of states in a solid and Auger spectra.

対象の固体の状態密度を示している. Ex. EyおよびEz は, X, YおよびZ準 位のエネルギーレベルであり、真空中をゼロとした値である. X, YおよびZと してはX線分光の記号が用いられる. その記号はTable 3-1に表すように量子 化学における記号と対応している. また, 価電子準位はどんな準位の場合でもV (Valence level)で表している.

ー次電子線によりX準位にホールができると、Y準位の電子がそのX準位に落ちる、その時のエネルギー(E_Y-E_X)をZ準位の電子が得て、仕事関数分だけの仕事をして固体外へ飛び出す、これがオージェ遷移である、この時、飛び出したオージェ電子の運動エネルギーE_Aは、エネルギー保存則より、(3-1)式で近似

Table 3-1 The spectroscopic symbols for electron states.

1s	2s	2 p	3s	3p	3d
K	L 1	L 23	M ₁	M 23	M 4 5

できる.

 $E_{A} = -E_{X} + E_{Y} + E_{Z}$ (3-1)

また、その運動エネルギーE_Aをもつ電子数N(E_A)は、

$$N(E_{A}) = \int_{-\infty}^{+\infty} W_{A} \cdot n(E_{Y} - \varepsilon) \cdot n(E_{Z} + \varepsilon) d\varepsilon \qquad (3-2)$$

のように自己畳み込み積分(self convolution)で表せる[35]. ここで、W_Aはオ ージェ遷移に関わるマトリックスエレメント[36], n(E_Y)は Y準位の状態密度 である.エネルギーバンドの幅がエネルギー分解能に比べて十分に小さいと見な せるとき、オージェ電子の数は、

 $N(E_A) \rightleftharpoons K \cdot n(E_Y) \cdot n(E_Z)$ (3-3)

と近似できる.図中の右上のようにオージェ電子が分布する場合.それを1回微 分して図中の右下のようなスペクトルを計測するのが一般的である.

ほう素より原子番号の大きい元素には、基底状態で、電子によって占有された 準位が3つ以上あるので、その元素のみからなる固体のオージェスペクトルを計 測すると、いくつかのエネルギー位置にオージェピークが計測される、本研究で は、それらのうち、価電子に関わるオージェ遷移によって生じたピークを価電子 オージェピーク(Valence Auger Peak)と呼び,価電子に関わらないものを内 殻のオージェピークと呼ぶことにする.価電子オージェピークの形状やエネルギ ーは化学結合状態によって変化する、したがって、これらから価電子情報を得る ことができる.化学結合状態が変化したとき、内殻のオージェピークのエネルギ ー位置も若干変化する(ケミカルシフト)場合があるが、形状はほとんど変化し ない[28,37].

複数の元素よりなる混合物に一次電子線を照射すると、励起された領域のうち 表面から脱出深さ程度の領域(計測領域)からオージェ電子が固体外に放出され る、内殻の軌道に関わるオージェ電子のエネルギースペクトルを測定すると、そ れらの強度は(3-3)式に示すように マトリックスエレメントと電子の密度に依存 しているので、それらの強度から計測領域の濃度が推定できる[37]、文献[37]に は価電子ピークに対しても相対感度係数の表が公表されており、価電子ピークも 濃度推定に使用されている、しかし、本研究では、価電子ピークの使用を極力避 けることにする、

3.2 AESによる価電子状態の分析に影響する諸因子

3.2.1 アルゴンイオンスパッタリング

アルゴンスパッタリングは Al₂0₃やSi0₂を還元する. 還元の程度はアルミやシ リコンの価電子オージェピーク, すなわち, LVVオージェピークを観察するこ とによって知ることができる[17,35]. ここで, V (Valence) 準位はアルミやシ リコンの3 s 3 p軌道を意味している. Fig. 3 - 2はLVVピークをスパッタリ ング時間(t_s) の関数として示したものである[38,39]. 横軸はオージェ電子 の運動エネルギーであり, 縦軸はオージェ電子の微分量を任意単位で示している. (a)が Al₂0₃のLVVピークの変化. (b)がSi0₂のLVVピークの変化である. 両 図とも, i)はスパッタリング前のスペクトルで, ii)~ v)は各時間スパッターし たあとにおけるオージェスペクトルである. その際のスパッター条件およびAE S条件をTable 3 - 2に示す. 金属/セラミックス界面の分析もこの条件で行っ ている.



Fig. 3-2 Change in Auger spectra as a fuction of Ar ion sputtering period.
(a) A1-LVV peaks obtained from sapphire.
(b) Si-LVV peaks obtained from quartz glass.

Table 3-2 Sputtering and AES conditions

		Accelera. voltage(kV)	Absorbed current (A)	Beam dia.(m)	Incident angle(°)
-	Sputtering AES	2 3	$(5 \times 1 \ 0^{-7})$ $(2 \times 1 \ 0^{-7})$	$ \stackrel{\rightleftharpoons}{=} 2 \times 1 \ 0^{-3*} \\ \stackrel{\leftrightarrow}{=} 3 \times 1 \ 0^{-6**} $	6 9 7 5

*The shortest diameter at eliptical sputtered area **Defined from the area resolved

(a)図のスペクトル i)に見るように、アルミと酸素の結合によって生じたピー

クが $E_k = 51 e V$ 付近に見られる^{*1}. また, ii) ~v)に見るように, スパッタリ ングによって生じた酸素欠陥ピークが $E_k = 64 e V$ 付近にみられる. 一方, (b) 図でもシリコンと酸素の結合によって生じたピークが $E_k = 75 e V$ 付近に見ら れ, スパッタリングによって生じた酸素欠陥ピークが $E_k = 85 e V$ 付近にみら れる.

酸素欠陥ピークは時間とともに増加し、 $A1_20_3$ の場合、 $t_s = 60 s$ 以後でほぼ 一定になっている、 $Si0_2$ の場合も、 $t_s = 240 s$ 以後では ほぼ一定になってい る、酸素欠陥ピークが一定になった後では、化学結合の壊れた表面を作る速度と スパッタリングで表面が削られてゆく速度が釣りあっているものと考えられる。

通常のスパッタリングには240s以上かかるので、その後界面をとおしたスペクトルの変遷を計測する際には、すでにこの釣り合った状態を計測することになると考えられる.

3.2.2 一次電子線の照射量

一次電子線もセラミックスを還元する. Fig. 3 - 3 は電子ビームが酸素欠陥ピ ークに及ぼす影響を調べたものである [38,39]. Fig. 3 - 2 と同様, 横軸はオー ジェ電子の運動エネルギーであり, 縦軸はオージェ電子の微分量を任意単位で示 したものである. (a)がA1₂0₃のLVVピークの変化, (b)がSi0₂のLVVピーク の変化である. これらは, オージェピークの計測と電子線照射を繰り返し行って 得たものである. t。は電子線照射時間であるが, スペクトル計測のために照射 した時間(数十秒)は含まない.

(a) 図のスペクトル i) に見るように、アルミと酸素の結合によって生じたピー クが $E_k = 51 e V$ 付近に見られる.また、ii) $\sim v$) に見るように、電子線照射に よって生じた酸素欠陥ピークが $E_k = 64 e V$ 付近にみられる.一方、(b) 図でも

*1これは酸素2s2p価電子軌道と相互作用したアルミの3s3p価電子軌道が, |Haa-Hbb|(付録1参照)によって分裂し、低エネルギー側にシフトした結 果生じたものである、これに関しては3、4、1で詳述している。



Fig. 3-3 Change in Auger spectra as a fuction of electron beem irradiation period.
(a) Al-LVV peaks obtained from sapphire.
(b) Si-LVV peaks obtained from quartz glass.

シリコンと酸素の結合によって生じたピークが $E_k = 75 e V$ 付近に見られ、電 子線照射によって生じた酸素欠陥ピークが $E_k = 85 e V$ 付近にみられる.

図より,酸素欠陥ピークは電子線の照射時間とともに増加し,A1203の場合, 一次電子線照射時間te=2400sまで増加傾向にあることがわかる.Si02の場 合もte=3300sまで,増加傾向にあることがうかがえる.スパッタリングに よる欠陥は,基板表面が削られて行くため,ある時間が経過した後に一定となる が,電子線による欠陥ピークは図に示した時間の範囲内で一様に増加する傾向が ある.

AES分析を界面に適応する際には、必ずスパッタリング後に電子線照射を行うことになる。両者による還元が過度にならないよう、スパッタリングや電子線の条件を選択する必要がある。また、スパッタリングと電子線による欠陥の程度

を一定にしておけば、界面を通して化学結合状態の変遷を考察することができる.

3.3 スペクトルの重畳を回避する方法

本研究ではスペクトルの重なりを考慮して三元系を対象としてるが、それでも、 窒素とチタン、窒素と銀、酸素とクロムなどのように主要なオージェスペクトル が重なる場合が多い、このような場合は、スペクトルの重畳を回避する方法が必 要となる。

先にも述べたように金属と酸素との相互作用など著しい電荷移動を伴う場合に は、価電子オージェピークの形状は著しく変化して重畳スペクトルの分離は難し い.しかし、金属と窒素との相互作用などでは、リジッドバンドモデル的に電子 の状態密度が重畳していると見なせるので、その状態密度の自己畳み込み積分 ((3-2)式参照)に比例するオージェスペクトルも分離できることになる.

Fig. 3 – 4にスペクトルの分離例を示す[29]. (a)図はTi/A1N界面におけるオ ージェスペクトルの変遷を示している. aのスペクトルがチタンのものであり, E_k= 400 e V前後に連続した3つのピークがみられる. jのスペクトルが A1Nのものであり, E_k= 360 e V付近に窒素のピークがみられる. b~iはそ の界面におけるスペクトルであり, E_k= 360 e V付近でチタンと窒素のピーク が重なっている. また, E_k= 50 e V付近でアルミのLVVピークが若干チタン のピークと重なっているように見える. これら重なりは分析領域の中にチタン, 窒素やアルミが存在することを示しているが. 存在割合や原子間結合状態等の情 報はスペクトルを分離して詳細に検討しなければわからない.

Fig. 3 - 4 (a) の中の c ~ h のスペクトルは、一次電子線で励起された界面領 域のうち脱出深さより浅い部分の領域(計測領域)から得られるものであるので、 窒化アルミニウムとチタンのスペクトルが重なって見えている、これら c ~ h の スペクトルからチタンのスペクトルを除いたものをFig. 3 - 4 (b) に示す、チタ ンスペクトル成分の削除の際、アルミニウムや窒素の影響がほとんどないチタン L M₂₃M₄₅ピークに注目し、界面スペクトルに純チタンスペクトルの強度と位置 を合わせ、スペクトルの差引きを行っている. (b)図中の c ~ h は (a)図中の c ~ h に対応している. (b)図に示すようにチタンのスペクトルは、界面の重畳スペ



Fig. 3-4 Change in Auger spectra across the interface between Ti and AlN as an example of the application of subtraction method.
(a) Original data.
(b) After subtraction.

クトルからほぼ除かれており、アルミと窒素のスペクトルが残っているのがわかる. c. dおよび e のスペクトルには E k=400 e V 付近に小さなピークが残っている. これはチタンの化学結合状態の変化によるものかも知れないが、本研究における分析の精度で、その詳細を見きわめるのは難しい.

スペクトルの重畳を分離したもう一つの例をFig. 3-5に示す[29]. (a)図は Cr/A1N界面におけるオージェスペクトルの変遷を示しており、 a がクロムのもの であり、 j が窒化アルミニウムのものである. $E_k=50 e V$ 付近にアルミのL V Vピークがみられるが、それはb~jの界面におけるスペクトルでクロムのピー クと重なっていることがわかる.



Fig. 3-5 Change in Auger spectra across the interface between Cr and AlN as an example of the application of subtraction method.
(a) Original data.
(b) After subtraction.

Fig. 3-5(a) の中のb~gのスペクトルからクロムのスペクトルを除いたも のをFig. 3-5(b)にしめす.(b)図中のb~gは(a)図中のb~gに対応してい る.(b)図に示すようにクロムのスペクトルは、界面の重畳スペクトルからほぼ 除かれているのがわかる.d~gのスペクトルにはE_k=500eV付近に小さな ピークが残っている.これは酸素のピークであり、クロムのピークを除くことに より明らかになったものである.酸素と結合したクロムのオージェピークはその 形状を変化するが[40]、酸素の絶対量が少なかったために、たとえすべての酸素 がクロムと結合していたとしても、計測誤差に埋もれてしまったものと考えられ る. このように、価電子の状態が分析精度からみてリジッドバンドモデル的と見な せる場合にはサブトラクション法がスペクトル重畳の回避に有効である.

3. 4 AESによる界面近傍の価電子状態分析手法

3. 4. 1 ケミカルシフトによる分析

ケミカルシフトを化学結合状態の分析に利用することも可能である. Fig. 3 – 6は、ある元素から電子が1個奪われたときの軌道準位のずれを示したもので、 いくつかの元素に対する自己無撞着な計算結果である[41].ある元素が酸素など 電気陰性度の大きい(価電子準位の低い)元素と結合した場合、(A1-2)式に示し た原子軌道関数の係数のうち,酸素の原子軌道にかかる係数の絶対値が大きくな り、電子は酸素側に片寄る.片寄りは、完全に電子一個(二個)分ではなく、ゼ ロとの中間値をとるが、その結果電子間反発の項が小さくなり、内殻の軌道もシ フトすることになる(Fig. 3 – 6参照).内殻軌道のエネルギー準位も一様にシ フトしていることは注目すべきである[42].価電子軌道の場合はこのほかに電子



Fig. 3-6 Self-consistent calculated results of energy shift for orbitals in Cu. Cr and Ti. when an electron were removed from the metals.

波動関数の重なりの程度(Sab, Hab, 付録1参照)もエネルギー準位のシフト に寄与する.この時のエネルギーシフトをΔ.すなわち,内殻の場合は.

$$\Delta = E_{M} - E_{M}^{+} \qquad (3-4)$$

とし、価電子準位の場合、そのエネルギーシフトを

$$\Delta = E_{\mathbf{M}} - E_{\mathbf{M}}^{+} + \alpha (S_{\mathbf{ab}}, H_{\mathbf{ab}})$$
(3-5)

とすると、(3-1)式を考慮して、オージェ電子のエネルギーシフトも

$$E_{A}' = -(E_{X} - \Delta) + (E_{Y} - \Delta) + (E_{Z} - \Delta)$$
$$= -E_{X} + E_{Y} + E_{Z} - \Delta$$
$$= E_{A} - \Delta$$
(3-6)

となり、近似的に△であることがわかる、電気陰性度の大きい元素との結合を知るときにはこの手法は有効である。

具体例として、シリコンのLVVオージェピークのケミカルシフトをFig.3-7に示す. (i)はシリコンウエハーから得られたもの, (ii)は SiO₂から得られた もの、そして(iii)はTiSi₂から得られたものである[43].シリコンウエハーから 得られたLVVピークに比べ、SiO₂から得られたものは約15eV低エネルギー 側にシフトしており、その形状も変化している.シリコンと酸素の結合(相互作 用)により、シリコンの価電子準位(3s、3p軌道)が低エネルギー側にシフ トし、価電子の状態密度(density of state)も変化したためと考えられる. 一方、チタンシリサイドから得られたLVVピークはシリコンウエハーのものと よく似ており、リジッドバンドモデル的であることが示唆される.

これら3種のピークが重畳して計測された場合,酸素と結合したシリコンの状
態は他の状態から見分けられそうである.この手法は酸素と同等かそれ以上に電 気陰性度の大きい元素と金属元素が相互作用するときに有効であると考えられる.



Fig. 3-7 Si-LVV peaks obtained from Si wafer (i), silica glass (ii) and titanium-silicide (iii).

3.4.2 オージェ強度比の変化による分析

原子間相互作用による電荷の移動(付録1(A1-2)式における波動関数の係数絶 対値の片寄り)は(3-3)式における状態密度に影響するので,オージェ強度にも 影響を及ぼす.その具体例を示したのがFig.3-8である.図は.化学結合状態 の異なる3種のチタンのLMMピークを比較したものであり,(i)は純チタン. (ii)は表面酸化させたチタンそして(iii)はTiSi2から得られたものである.

チタンおよびその化合物には連続した3つのピーク,すなわち,LM₂₃M₂₃. LM₂₃M₄₅およびLM₄₅M₄₅ピークがある.Table 3-1に見るように,M₂₃準 位は3p軌道を意味し内殻の準位であるが,M₄₅準位は3d軌道であり,価電子 軌道を意味する.図に見るように,酸素と結合したチタンのLM₂₃M₄₅およびL M₄₅M₄₅ピークは,LM₂₃M₂₃ピークと比較して強度が小さくなっている.これ より、チタンは3d準位を使って酸素と結合し、その準位の電子を酸素に奪われ





ていることがわかる.シリコンと結合したチタンのピーク強度は酸素の場合ほど 変化しておらず,電荷の移動が酸素の場合ほど無いことがわかる..

このように、酸素など電気陰性度の大きい元素と金属が結合した場合には電荷移動によるオージェピーク強度の減少がみられる.そこで、価電子のオージェピーク強度を内殻の強度で規格化した量で化学結合状態を評価できることが想像される.すなわち、LM₂₃M₂₃ピークの強度に対するLM₂₃M₄₅ピークの強度比をとれば、(3-3)式よりその強度比は、

$$\frac{I (L M_{23} M_{45})}{I (L M_{23} M_{23})} = K' \cdot \frac{n (M_{45})}{n (M_{23})}$$
(3-7)

と表せる. ここで、I (XYZ) はXYZオージェピークの強度、n (X) はX 準位の状態密度である. 界面を通してこの比の変化を計測すれば、金属原子の状 態密度の変化に関する情報が得られ、酸素など電気陰性度の大きい元素との結合 状態に関する情報を得ることができる. (3-7)式は、LM₂₃M₂₃ピークに対するLM₂₃M₄₅ピークの強度比をとっている が、LM₂₃M₄₅ピークに対するLM₄₅M₄₅ピークの強度比をとっても近似的には 同様の解釈ができる.すなわち、(3-3)式より、

$$\frac{I (L M_{45} M_{45})}{I (L M_{23} M_{45})} = K'' \cdot \frac{n (M_{45})}{n (M_{23})}$$
(3-8)

となり、(3-7)式と同じ意味を持つ.

Fig. 3 - 9にクロム, チタンおよび銀のLMMもしくはMNNピークを示す. 本研究で採用するクロム, チタンおよび銀などの遷移金属は, 連続する3つのピ ークを持っている. したがって, 酸素などとの結合状態に関する情報を得るには,









Fig. 3-9 Intensity used in the present study.

- (a) Cr-LMM peaks.
- (b) Ti-LMM peaks.
- (c) Ag-MNN peaks.

(3-7)式および(3-8)式のうちどちらを用いてもかまわない.他のピークとの重な りや相対感度を考慮して適当な方を用いればよい.クロムのLM₂₃M₂₃ピークお よびLM₂₃M₄₅ピークの左側の部分は,酸素ピークと重なり易いので(3-8)式を用 い、その強度として(a)図中に示す微分強度をとる.チタンや銀についても各々 (b)図,(c)図に示す微分強度の比を用いることができる.

オージェ強度比はシリコンやアルミのLVVピークに対しても適応できる.た とえば、Fig. 3 – 1 0の中でL₂₃V₁V₁と示したピークに対するL₂₃V₁D+L₃ M₂₃M₂₃と表したピークの強度比の変化を考察する. (a)図は SiO₂から得られた



Fig. 3-10 Si-LVV and A1-LVV Auger peaks, obtained from silica (a) and obtained from sapphire (b).

シリコンのLVVピークで、(b)図はA1₂0₃から得られたアルミのLVVピークで ある.この強度比は2つの項からなっている.すなわち、いままでと同様(3-3) 式より、この比の値は、

$$\frac{I (L_{23}V_{1}D + L_{3}M_{23}M_{23})}{I (L_{23}V_{1}V_{1})} = \frac{I (L_{23}V_{1}D)}{I (L_{23}V_{1}V_{1})} + \frac{I (L_{3}M_{23}M_{23})}{I (L_{23}V_{1}V_{1})} = K' \cdot \frac{n (D)}{n (V_{1})} + K'' \cdot \left(\frac{n (M_{23})}{n (V_{1})}\right)^{2}$$
(3-9)

と表せる. 但し, K'およびK"は比例定数であり, (3-7)式や(3-8)式のそれと

は無関係である.(3-9)式の第1項は、V1準位に対するD準位の電子密度の比に 比例する項である.Fig.3-11にSiO2を例に挙げて示すように、V1準位は Si -0結合の結果生じるものであり、D準位はオージェ遷移によってイオン化した酸 素のクーロン反発力による還元の結果生じるものである.前節で述べたとおり、 計測領域中のSi-0結合のうち還元されるものの割合は、オージェ遷移するものの 割合に比例する.したがって,その割合は電子線の照射時間とともに増加するので、 計測領域中の金属など他の元素の存在にはほとんど関係しないと見なせる.界面 を通して電子線の照射時間を一定にすれば、計測領域中のSi-0結合のうち還元さ れるものの割合はほぼ一定とすることができる.したがって,V1準位に対するD 準位の電子密度の比は、界面をとおして一定と見なせる[43].もしこの強度比が



Fig. 3-11 Schematic illustration of state density of silica.

界面を通して変化すれば、それは第2項によるものであることがわかる、第2項 は V_1 準位に対する M_{23} 準位の電子密度比の2乗に比例し、 V_1 準位はSi-O結合、 そして M_{23} 準位はSi-Ti結合とSi-Si結合の結果生じるものである、この比の増加 はSi-Ti結合もしくはSi-Si結合の増加すなわち還元を示すことになる、

3.4.3 スペクトル形状変化による分析

金属/酸化物系の価電子状態分析に有効であった(3-9)式の強度比を, 金属/ 窒化物系に対しても適応する. Fig. 3 – 12に窒化物から得られたアルミとシリ コンのLVVオージェピークを示す. 窒素は酸素に比べて価電子準位が浅いので | Haa-Hbb| (付録1参照) が小さく軌道の分裂も小さくなる.したがって、 窒素との結合軌道を意味する V_1 準位と Si-Si(A1-A1)結合軌道を意味する M_{23} 準 位とのエネルギー差は、酸化物の場合に比べて小さくなり、 LV_1V_1 ピークとL V_1D や $LM_{23}M_{23}$ ピークは重なることになる(Fig. 3 - 1 2参照). この場合 には、オージェ強度比をとることは難しいので、スペクトル形状変化を直接比べ ることになる[29].



Fig. 3-12 Si-LVV and Al-LVV Auger peaks, obtained from aluminium-nitride (a) and silicon-nitride (b).

窒化物のLVVピーク形状変化の具体例をFig.3-13に示す.(a)は金属と窒 化アルミとの界面から得られたスペクトルの例で,(b)は金属と窒化硅素との界面 から得られたスペクトルの例である.(a)図で Type A と記したスペクト ル形状では.(3-9)式で表せるオージェ強度比が界面を通してほとんど変化してい ないように見える.それに対し.(b)図で Type B と記したスペクトル形 状では.矢印で示すように(3-9)式で表せるオージェ強度比が金属側ほど大きくな る.同様の分類は金属と窒化硅素との界面に対しても可能である.硅素の場合は. アルミの場合より認識しにくいが.図中に示すIa/Ibの比に注意すると矢印で 示したところで明らかに(3-9)式の強度比が増えていることがわかる.



(a)



(b)

Fig. 3-13 Si-LVV and Al-LVV Auger peaks, obtained from aluminium-nitride (a) and silicon-nitride (b).

このように、オージェ強度比が簡単にとれないときは、スペクトル形状を比較 し、スペクトル形状の変化を分類することにより、界面近傍における化学結合状 態に関する情報を得ることができる。

3.5 結言

本章では、先ずオージェ電子分光法を界面の価電子状態分析に適用する際に必 要となる原理を説明した.次に、その分析に影響を及ぼす諸因子としてスパック リングと電子線照射によって試料が受けるダメージについて検討し、その問題点 を克服して、AESを界面分析に適用する手法を検討した.その結果、以下に示 すことが明らかになった.すなわち、界面のAES分析においてスパッタリング と電子線照射によるダメージは避けがたいが、電子線照射量を制限することで分 析領域が完全に還元されることは避けられ、界面を通して電子線照射量を一定に すれば還元の程度も一定にできる.また、AESを界面分析に適用する手法とし て、サブトラクション法による重畳スペクトルの分離が結合時の電荷移動の小さ い窒化物系に対して可能である.酸化物系ではサブトラクション法による重畳ス ペクトルの分離が難しいが、電荷移動を利用したケミカルシフトやオージェ強度 比による分析が有効である.窒化物系に対してオージェスペクトルの強度比をと ることは難しいが、スペクトル形状変化を観察することで界面近傍の化学結合状 態に関する定性的な情報は得られることがわかった. 第4章 金属と酸化物セラミックスの界面近傍における化学結合状態

本章では、オージェケミカルシフトやオージェ強度比を利用して、金属と酸化物セラミックスの界面近傍における化学結合状態を調査する。窒化物の場合と異なり、スペクトルの重畳の分解が難しいので、スペクトルの重ならないチタンとシリカとの界面、チタンとサファイアとの界面を対象にする。

4.1 実験方法

A1₂0₃基板およびSi0₂基板はアセトンおよびアルコールで洗浄後,窒素吹き付けおよびクリーンオーブンで乾燥したものを用意した.Si基板は有機溶剤および 純水で洗浄後,乾燥窒素吹き付けで乾燥したものを用意した.密着した界面をつ くるため真空蒸着法を用いた.すなわち.A1₂0₃基板,Si0₂基板およびSiウエハ ー上に100nm(=1000Å)もしくは150nm(=1500Å)のTiを超 高真空チャンバー内で電子ビーム蒸着した.蒸着中の真空度は約5×10⁻⁴Pa以 下,蒸着速度は0.5nm/s以下であった. ほとんどの接合プロセスにおいて接 合界面は加熱される点を考慮して,熱処理を施した試料も用意した.その際,試 料を1×10⁻⁴Pa程度で石英管に真空封入し,石英管ごと熱処理する方法をとっ た.熱処理条件は,界面近傍に表面酸化が及ばないように選び,Ti/A1₂0₃の試料 に対しては523K,1800sとし,Ti/Si0₂の試料に対しては473K, 1800s,そしてAg/Si0₂の試料に対しては400K,1800sとした.ま た、参照スペクトルを得るために用意したTi/Siの試料に対しては,727K, 3600sとした.

Fig. 4 – 1にAES分析の概略図を示す.界面近傍を分析するため,試料の金 属側表面をアルゴンイオンガンでスパッターし,SEM像と吸収電流から界面近 傍の遷移域と思われる箇所数点を分析点として選択した.それらの点に一次電子 の焦点を定め、スペクトルを計測した(Fig. 4 – 1上図参照)[38].分析器には 局所分析能を持つ日本電子製のAES(SAM),JAMP10sを用いた.Table4 – 1は本研究におけるスパッター時およびAES分析時の条件を示したものである. 電子やアルゴンは、ある分布を持って試料に入射する.Table 4 – 1におけるア ルゴンビーム径は、試料表面の楕円状のスパッター痕の短径とした、電子ビーム 径は試料表面の微細な汚れのSEM像における識別限界とした、セラミックスの 絶縁性によるチャージアップを避けるため、試料を 75°傾斜させることにした、 AES装置中で試料台を75°傾斜させることにより、アルゴンビームの入射角は 69°となった、





Table	4-1	Sputtering	and	AES	conditions
-------	-----	------------	-----	-----	------------

	Accelera. voltage(kV)	Absorbed current (A)	Beam dia.(m)	Incident angle(°)
 Sputtering AES	2 3	$(5 x 1 0^{-7})$ $(2 x 1 0^{-7})$	$ \stackrel{\Rightarrow}{=} 2 \times 1 0^{-3*} \\ \stackrel{\Rightarrow}{=} 3 \times 1 0^{-6**} $	69 75

*The shortest diameter at eliptical sputtered area **Defined from the area resolved

なお,ビームダメージの程度を一定にするため,一次電子線の照射時間は,各 試料について界面を通して一定となるようにした.

簡便法ではあるが、元素Xの濃度Cxは、相対感度係数Sx と オージェ強度 Ixを用い、

$$C x = \frac{I x / S x}{\sum_{j} (I j / S j)}$$

より求めた[37].オージェ強度は酸素KLL,チタンLM₂₃M₂₃,シリコンKL LピークおよびアルミKLLピークの強度を用いた.各ピークの相対感度係数は 文献[37]の値を参照し,Table 4-2に示す値を用いた.この値で,Al₂O₃ およ びSiO₂母相の濃度を計算したところ,最大6%ほどの誤差があったが,おおよそ の濃度を知ることはできた.オージェ強度は,感度係数の大きい他のエネルギー 領域のピークなども参考にし,明らかにピークがないと判断できるものをO,そ れ以外は4次関数近似して極値間の距離をとった.

Table 4-2 Relative sensitivity factor used in the pesent study [37]

Х	0 – K L L	T i $- L M_{23} M_{23}$	S i – K L L	A 1 – K L L
S x	4 0	1 1	4	5

4.2 界面におけるオージェスペクトルの変遷

Fig. 4 - 2 およびFig. 4 - 3 に、金属/セラミックス界面の深さ方向元素分布 および界面近傍で変遷するオージェスペクトルの測定結果を2例示す. Fig. 4 -2は 熱処理を施さないTi/Si02界面に対する計測結果で、Fig. 4 - 3は熱処理を 施さないTi/A1203界面に対するものでる. 両図とも (a)が深さ方向元素分布であ り、左側が金属膜表面側、右が基板側である.

深さ方向元素分布から、金属表面の酸化が生じていることがわかる.しかし、 表面酸化は界面近傍に及んでいない.蒸着層厚さ(100もしくは150nm)

(4 - 1)



Fig.4-2 AES results obtained from titanium/silica. (a) Depth profile of atomic concentration. (b) Change in Auger spectra.

から拡散層に見える部分の幅を推算すると、A1203の系では約30nm,Si02の 系では約20nmである。両者は熱処理を施していない試料なので、深さ方向の 濃度分布には20~30nm程度のブロードニングがあると考えられる。両図よ り、酸素が他の元素よりもブロードに分布する傾向があることがわかる。また、 Fig.4-2(a)とFig.4-3(a)とでは、スパッター速度が若干異なる。これは試 料傾斜により、アルゴンビームと電子ビームの照射位置が多少異なることに起因 している[38].

Fig. 4 - 2 (b)およびFig. 4 - 3 (b)は界面近傍におけるオージェスペクトルの 変遷の測定結果である.両図とも上がTi側で下がセラミックス側である.両図の 各スペクトルa~iは(a)図におけるa~iの濃度にほぼ対応している.



Fig. 4-3 AES results obtained from titanium/sapphire.
(a) Depth profile of atomic concentration.
(b) Change in Auger spectra.

Fig. 4 - 2 (b) には、E_k=80 e V付近にシリコンのLVVピークがみられる. このピークは図中で、SiO₂-LV₁V₁およびSiO₂-LV₁D + Si-LM₂₃M₂₃と表示している。Fig. 4 - 2 (b) の場合も同様であるが、二酸化珪素 (SiO₂, すなわち酸素と結合したシリコン)では、E_k=90 e V付近に SiのLV₁Dピーク⁸⁾が観測される。またシリコンウエハ(すなわちシリコンと結合したシリコン)では、この位置にLMMピークがみられる。界面では両者が重なっている可能性があるためこのように表記している。E_k=400 e V付近にはチタンの三つのピークが連続してみられ。E_k=500 e V付近には酸素のKLLピークがみられる。また

Fig. 4-3(b) には、 $E_{k}=50 \text{ eV}$ 付近にアルミのLVVピークがみられる.



Fig. 4-4 AES spectra obtained from titanium/silicon.

このピークは図中で、 $A1_20_3 - LV_1V_1$ および $A1_20_3 - LV_1D + A1 - LM_{23}M_{23}$ と表示している. $E_k = 400 eV$ 付近にはチタンの三つのピークが連続してみられる. $E_k = 500 eV$ 付近には酸素のKLLピークが、 $E_k = 1380 eV$ 付近には アルミの内殻のKLLピークがみられる.



Fig. 4-5 Ti-LMM peaks obtained from titanium/silicon. (a) with increasing silicon at the interface. (b) with increasing oxygen at the interface.

4.3 化学結合にともなうスペクトル形状の変化

金属/セラミックス界面の化学結合状態分析に有効な方法は前に述べたが、こ こでは、Ti/SiO₂界面を例に上げ、Ti-O結合およびTi-Si結合のオージェスペクト ルにおける一般的な特徴を理解しよう。金属/セラッミクス界面はもっとも単純 なものでも三元系であるが、化学結合状態分析の際に必要となる参照スペクトル を、二元系である Ti/Si界面より得ることができる。

Fig. 4 – 4はTi/Si界面のオージェスペクトルであり、Ti/Si0₂と同じ方法で計 測したものである.上が蒸着したTi側、下がSi基板側である. a ~ c のスペクト ルには E_{k} =500 e V 付近に酸素のピークがみられ、熱処理による表面酸化を 受けていることがわかる. $a \sim f$ のスペクトルには, $E_k = 400 e V$ 付近にチ タンのLMMピークがみられる. $c \sim g$ のスペクトルには, $E_k = 90 e V$ 付近 にSi-LVVピークが見られる.

Fig. 4-5は化学結合状態の変化にともなう Ti-L MMオージェピークの変化 を示したものである. (a)は計測領域における Ti-Si結合の増加に伴うTiピーク の変化. (b)はTi-0結合の増加に伴うTiピークの変化を示したものである.

Fig. 4 – 5 (a)におけるi)のスペクトルはチタンのものである. ii) dおよび iii) eのスペクトルはFig. 4 – 4 (Ti/Si) におけるdおよび eのスペクトルであ る. ii)とiii)のスペクトルは形状を比較し易いように、Ti-LM₂₃M₂₃ (内殻) 微分ピークを基準に大きさとエネルギーを揃えている. これらは3つのオージェ 遷移 (LM₂₃M₂₃, LM₂₃M₄₅およびLM₄₅M₄₅)の結果生じたものである. こ れらのピークには、大きな形状の差異がないように見える. しかし細部に注意す ると、矢印で示した E_k=380 e V付近で若干のスペクトル形状変化[44-48] が みられる. また LM₂₃M₄₅ピークの形状についても上下の振幅の大きさの割合が 若干変化しているのが観察できる[44,48].

Fig. 4 - 5 (b)における E_k= 510 e V付近のピークは酸素のKLLピーク である. i)のスペクトルは(a)と同じくチタンのものである. ii) b および iii) aのスペクトルはFig. 4 - 4 (Ti/Si) におけるb および a のスペクトルである. これらは Ti/Siの試料で表面酸化を受けた部分のものであり、下に表したスペク トルほど酸素の影響をより強く受けている. Fig. 4 - 5の (b)において、チタン の3ピークのうち L M₂₃M₄₅および L M₄₅M₄₅ピークをL M₂₃M₂₃ピークと比 較する. これらL M₂₃M₄₅およびL M₄₅M₄₅ピークは. L M₂₃M₂₃ピークと比 Ti-O結合の増加とともに徐々に小さくなってゆく傾向が観察できる [49,50]. そ してL M₄₅M₄₅ピークはiii) a のスペクトルにおいてほとんどなくなっているよ うに見える. 細部に注意すると、矢印で示した E_k= 360 e V 付近 および E_k = 380 付近で,酸素の増加にともなうスペクトル形状変化が見られる. E_k= 380 付近の形状変化は (a)における変化と良く似ている. したがって、この形 状変化からTi-Si結合とTi-0結合を界面分析で見分けるのは難しいと考えられる.

これらの特徴に注意して再びTi/Si0₂界面(Fig. 4 - 2)のTi-LMMピークを 見る. チタンのLM₂₃M₂₃ピークにおいて.E_k=380eV付近に先述のピー

- 47 -

ク形状変化が見られる. これは Ti-Si結合かTi-O結合もしくはその両方によるも のである. $E_k = 360 e V$ 付近のピーク形状変化は、チタンのピーク全体の大 きさと比較して小さい. 測定精度を考慮するとこれから化学結合状態を推察する のは難しいと考えられる. L M₂₃M₄₅ピーク形状の上下の振幅の割合が変化する という Ti-Si結合の特徴も、その程度がわずかであるため、界面(Fig. 4 - 2)で は明確に断定しにくい. つぎにFig. 4 - 2のL M₂₃M₂₃ピークおよびL M₂₃M₄₅ ピークの変化に注目する. L M₂₃M₄₅ピークは、L M₂₃M₂₃ピークと比較して Ti側からSi02側へ行くほど小さくなっているのがわかる. このことより、Ti/ Si02界面ではTi-O結合が存在することがわかる. つまり、L M₂₃M₂₃ピークとL M₂₃M₄₅ピークの比の値を考慮することにより、Ti/Si02界面でTi-O結合を識別 することは可能であるといえる. なお、L M₄₅M₄₅ピークは、チタンの他のピー クと比較してその大きさが小さい. したがって、界面近傍でチタンの濃度が低く くなる部分では、このピークを化学結合分析に使用することは難しいと考えられ る.

Fig. 4 - 6は、化学結合状態変化にともなうSi-LVVオージェピーク形状の変化を示したものである。Fig. 4 - 6(a)のスペクトルは Ti/Si界面のスペクトルであり、図中のi)f, ii)dおよびiii)cは Fig. 4 - 4のf, dおよびcのSi - LVVピークである。これらは形状を比較し易いように大きさを揃えている。

ー次電子線により励起された部分における Si-Ti結合の割合は、下のスペクト ルほど大きい、図にみるように、おおまかなスペクトル形状とエネルギー値はほ とんど変化しない、 しかし、 E_k=80eV付近の矢印で示す部分がSi-Ti結合 の割合の増加とともにくびれてゆく特徴[44,45]が観察できる.

Fig. 4 - 6 (b)はSiウエハーのスペクトル(Fig. 4 - 4のg)とSi0₂のスペクトルを比較したものである.Si-0結合によってピーク形状は大きく変化し,エネルギーも約16 e V 低いところに移動することがわかる.

これらSi-Ti結合、Si-O結合の特徴に注意して、再びTi/SiO₂界面のスペクトル を見る(Fig. 4 - 2 参照). E_{k} =90 e V 付近のピークには、酸素欠陥ピーク (SiO₂-L V₁D)がみられる。Si-Si結合およびSi-Ti結合によるピーク (Si-L M₂₃M₂₃で示す)も E_{k} =90 e V 付近にピークを生じる。したがって 界面の分 析においては、これらのピークが重なったものを分析することになる。さらに、



Fig.4-6 Difference in Si-LVV peaks. (a) obtained from titanium/ silicon, with increasing silicon at the interface. (b) obtained from Si-wafer and silica.

このすぐ横の $E_k = 7.0 \sim 8.0 \text{ eV}$ 付近に、 SiO_2 -LV₁V₁で示すピークが生じる ため、 $E_k = 8.0 \text{ eV}$ 付近のSi-Ti結合によるスペクトル形状の特徴を一連のスペ クトルから読みとることはほとんどできなくなっている.したがって、Si-Si結合 とSi-Ti結合をTi/SiO₂界面のスペクトルから見分けることは難しい.

SiO₂-L V₁V₁ と示したピーク(Si-O結合によるもの)は、上述の他のピーク (Si-Si結合やSi-Ti結合によるもの)とエネルギーが異なる。そのため、このピ ークは Fig. 4 – 2における c ~ iのスペクトルで識別可能となる。Si-O結合は Ti/SiO₂界面でも識別できると考えられる。

GaluskaとWallaceはTi_ySi_{1-y}(y=0~1)のバルクに対するオージェスペクトルを 計測している[44]. 彼らの測定結果にも、Fig. 4 – 6 (a)における $E_k = 80$ e V付近の特徴 (矢印) や Fig. 4 – 5 (a)における $E_k = 380$ e V付近の特徴 (矢印)がみられる.これらの特徴はピーク全体から比較するとかなり微妙なものである.今回の手法でこれらの特徴を観察できたことは、試料の傾斜や表面荒れによる分解能の低下がTi-0結合やSi-0結合を検出する上で問題のない程度であったことを意味している[29,38].

4. 4 界面近傍の化学結合状態に関する検討

前章で述べたように、チタンのLM₂₃M₂₃ピークに対するLM₄₅M₄₅ピークの 強度比から Ti/Si0₂界面近傍におけるTi-O結合の存在を確認できる. この強度比 の Ti/Si0₂界面をとおしての変化をプロットしたのが Fig.4-7(a)である. 縦軸にこの強度比をとり、横軸には酸素濃度をとっている. 0(酸素)=0%がTi 側、0=66.7%がSi0₂側を示している. 横軸に界面をとおしての距離もしく はスパッタリング時間をとらず、元素濃度をとったのは、熱処理条件や別の系を 比較する際,深さ方向の距離にあまり意味がないと判断したためである.酸素濃度





(a) with increase oxygen at Ti/SiO_2 interface.

(b) with increase silicon at Ti/Si interface.

が高くなるほど、つまりSiO₂側ほど、ピーク強度比が小さくなっているのがわかる.この比が小さいのはTi-O結合の特徴なので、計測領域中におけるチタンのうち Ti-O結合しているものの割合がSiO₂側ほど多いことがわかる.

Fig. 4 - 7(b)は Ti/Si界面近傍におけるこの強度比の変化を示したものであ る. 横軸にはSi濃度をとっている. S i = 0%がチタン側で, S i = 1 0 0%が Siウエハ側である. 界面近傍でSi濃度が高くなっても, 酸素の場合((a)図)ほ ど強度比には変化がない.

縦軸の物理的意味は、(3-7)式 で示したように、M₂₃準位の電子密度に対する M₄₅準位の電子密度の比である.若干の酸素を含んだチタンの状態密度とそれに 関わるオージェスペクトルをFig.4-8に示しておく.図中のエネルギー準位は 文献[51]によっている.これらの点に注意してもう一度Fig.4-7を考察する. (a)図のように Ti/Si0₂界面では、計測領域中における酸素濃度の増加にともな い、縦軸にとったオージェ強度比が減少している.これはM₂₃準位に対するM₄₅ 準位の電子密度が減少しているためと考えられる.M₂₃準位は化学結合にほとん



Fig. 4-8 Schematic illustration as to DOS, Auger transition and Auger spectra. The energy levels are refering to ref. [51].

ど関与しないためその電子密度は増減しない.したがって(a)図はM₄₅(3d) 準位の電子密度の減少を示すことになる.これは,電気陰性度の大きい酸素側に 電荷が移動した結果と考えられる.同様に(b)図で強度比があまり変化しないの は、シリコンの電気陰性度がチタンのものに近く電荷移動が小さかったためと考 えられる.

Si=10~40at%のデータが若干減少しているのは、前節で述べたピーク 形状の若干の変化によるものである、これは(3-3)式のリジッドバンド近似が厳 密には正しくないためであるが、Ti-0結合と Ti-Si結合の違いはこの近似で十分 に分離できると考えられる。

Fig. 4 - 9 も Ti/Si0₂界面に対するオージェ強度比の変遷を示したものである. Fig. 4 - 2 でSi0₂-L₂₃V₁V₁と表したピークに対するSi0₂-L₂₃V₁D + Si-L₃ M₂₃M₂₃と表したピークの強度比((3-9) 式参照)である. 横軸にはTi濃度をと っている. T i = 0 at%がSi0₂側を, T i = 1 0 0 at%がTi側を示している. Ti 濃度とともにこの比が増加する傾向がみられる. この結果の物理的な意味を理解 し易くするために、Fig. 4 - 1 0 に酸素と結合したシリコン(a) とシリコンもし くは金属と結合したシリコン(b) の状態密度とそれに関わるオージェスペクトル



Fig.4-9

-9 Transition of AUGER intensity ratios across the Ti/SiO₂ interface.

を示す.エネルギー準位の値は文献[51]に従っている.(a)および(b)図は,計 測領域中のSi-0結合.Si-Si結合およびSi-Ti結合がオージェスペクトルに反映す る様子を説明するものである.



(a)



(b)



前章で詳述したが、Fig. 4-9の縦軸は2つの項からなっている. すなわち,

$$R_{1} = \text{Intensity ratio} \qquad \frac{\text{SiO}_{2} - L_{23} V_{1} D}{\frac{\text{SiO}_{2} - L_{23} V_{1} V_{1}}{\text{SiO}_{2} - L_{23} V_{1} V_{1}}} \qquad (4-2)$$

および,

$$R_{2} = \text{Intensity ratio} \qquad \frac{\text{Si-L}_{3}M_{23}M_{23}}{\text{SiO}_{2}-\text{L}_{23}\text{V}_{1}\text{V}_{1}} \qquad (4-3)$$

である.これらは,

$$R_{1} = K' \cdot \frac{n (D)}{n (V_{1})}$$
(4-4)

および,

$$R_{2} = K'' \cdot \left(\begin{array}{c} n & (M_{23}) \\ - & - \\$$

と表せる. 但し, K'およびK"は比例定数である. (4-4)式は V₁準位に対する D準位の電子密度の比に比例する項である. D準位は酸素欠陥, V₁準位は Si-0 結合の結果生じるものである(Fig.4-8参照). 今回の計測では電子線の照射 時間を一定にしているので,計測領域中のSi-0結合のうち還元されるものの割合 はほぼ一定とみなすことができる. したがって, V₁準位に対する D準位の電子 密度の比 (R₁)は,計測領域中の元素分布が一様な場合,界面をとおして一定 と見なせる. Fig. 4 – 9が右上がりの傾向を持つことは、R₂の項が Ti濃度とと もに増加していることを意味する. (4-5)式 (R₂項)は V₁準位に対するM₂₃準 位の電子密度比の2乗に比例し、 V₁準位はSi-O結合、そしてM₂₃準位はSi-Ti結 合とSi-Si結合の結果生じるものである. すなわち、R₂項の増加は、蒸着したチ タンによるSiO₂の還元を意味している. Ti濃度の増加とともにR₂項が増加して いることを考慮すると、この項は Si-Ti結合の増加によるものである可能性が示 唆される.

Fig. 4-11およびFig. 4-12は、いくつかの界面におけるチタンのLMM ビークのオージェ強度比変化である.蒸着したままのもの(a)と熱処理したもの (b) に対する結果を示している.界面近傍における強度比は、全ての界面におい て、酸素濃度の増加とともに減少している.界面近傍にはチタンと酸素の結合が 存在することがわかる.



Fig. 4-11 Transition of AUGER intensity ratios across the interface. The ratio refrects the electronic density of 3d states at Ti/Al₂O₃ interface. (a) as-deposited (b) annealed



Fig. 4-12 Transition of AUGER intensity ratios across the interface. The ratio refrects the electronic density of 3d states at Ti/SiO₂ interface. (a) as-deposited (b) annealed

Fig. 4-13, Fig. 4-14およびFig. 4-15には、いくつかの界面におけ るシリコンのLVVピークの強度比変化を示している. 熱処理したTi/A1203界面, 蒸着したままのTi/Si02界面および熱処理したTi/Si02界面では、強度比が金属の 濃度とともに上昇しており、セラミックスの還元が生じていることがわかる. ま た、蒸着したままのTi/A1203界面,蒸着したままのAg/Si02界面 および熱処理し た Ag/Si02界面では、強度比が界面をとおして変化せず、セラミックスの還元が 計測されていないことがわかる.



Fig. 4-13 Transition of AUGER intensity ratios across the interfaces of Ti/Al_2O_3 . The ratio consists of two terms. The term of LV_1D/LV_1V_1 is equal to the value indicated by dashed line or bellow it. The term increasing over the dashed lines is the ratio of $LM_{23}M_{23}/LV_1V_1$. The latter term reflects the square ratio of Al-M (Metal) bonds to Al-O bonds.



Fig. 4-14 Transition of AUGER intensity ratios across the interfaces of Ti/SiO₂.



Fig. 4-15 Transition of AUGER intensity ratios across the interfaces of Ag/SiO₂.

4.5 結言

本章では、オージェケミカルシフトやオージェ強度比を利用し、金属と酸化物 セラミックスの界面近傍における化学結合状態に関する情報を収集した. この系 の場合、窒化物の場合と異なり、サブトラクション法による重畳スペクトルの分 解が難しいので、スペクトルの重ならないチタンとシリカとの界面、チタンとサ ファイアとの界面を対象にした. Ti/Si界面のオージェスペクトルより、Ti-O結 合やSi-O結合および Ti-Si結合の特徴を知ることができた. それらの特徴のうち 一部は界面近傍の化学結合分析に有効であった.

Ti-Si結合には Ti-L M₂₃M₄₅ピーク形状に特徴があり, Ti-O結合にはTi-L M Mピークの E_k=360 e V付近に特徴があった.しかし, これらは非常に微妙な ものであった. さらに, Ti-L M M ピークの E_k=380 e V付近に現れる特徴は. Ti-Si結合と Ti-O結合でよく似ているため区別がつかない.以上のことから, Ti /Si0₂界面近傍におけるTi-Si結合の存在をこれらのスペクトル形状のみから確定 することはできないことが判明した.

電子線とアルゴンスパッタリングにより酸素欠陥(還元作用)が生じたが、Ti-0 結合やSi-0結合を検出するには、ほとんど問題がないとわかった. 試料の傾斜や 表面荒れによる分解能の低下も問題ない程度に抑えることができた. 今回用いた 分析法は金属/セラミックス接合界面近傍における化学結合状態の変遷を知る上 で有効な手法であると結論できる.

オージェ強度比によりいくつかの界面価電子状態に関する情報を得ることがで きた. チタンのLMMピークのオージェ強度比変化から、本研究で対象とした全 ての系で、金属と酸素との結合が界面近傍に存在することがわかった. 熱処理し たTi/Al203、蒸着したままのTi/Si02および熱処理したTi/Si02の界面近傍におけ るシリコンLVVピークの強度比は、界面近傍における金属ピークの増加ととも に増加した. これより、熱処理したTi/Al203界面、蒸着したままの Ti/Si02界面 および 熱処理したTi/Si02界面で、セラミックスの還元が生じていることが示唆 できた. また、蒸着したままのTi/Al203界面、蒸着したままのAg/Si02界面 およ び熱処理した Ag/Si02界面では、オージェ強度比が界面を通して一定であり、セ ラミックスの還元が観察されなかった.

第5章 金属と窒化物セラミックスの界面近傍における化学結合状態

本章では、いくつかの金属と窒化物セラミックスとの界面近傍における化学結 合状態に関する情報を得るため、重畳したスペクトルを分離する手法を用いる、 窒化物系の場合は、サブトラクション法が重畳スペクトルの分離に有効であると 考えられるので、それを確かめる、界面近傍の化学結合状態について、おもにス ペクトル形状の変化に注目して検討を行う。

5.1 実験方法

試料の準備,およびAESスペクトルの計測手法については前章で詳述してい るのでここでは繰り返さない.

試料の熱処理条件はすべての系で473K,1800sであり、熱処理したものと蒸着したままのものを用意した.

本研究で用いているJEOL社のJAMP10sだけでは、サブトラクション 法が実行できない、本研究では、JAMP10sをコントロールしているDEC 社のオペレーションシステムLSI11にパーソナルコンピューター(PC)を RS232Cを介して接続し、ハードディスク上のデータASCIIコードに変 換してからPC上のディスクに転送、PC上でプログラムを自作してサブトラク ション法を実行した。

5.2 界面におけるオージェスペクトルの変遷

Fig. 5-1 およびFig. 5-2に、金属/窒化物セラミックス界面の深さ方向元 素分布およびその界面近傍で変遷するオージェスペクトルの測定結果の例を示す. Fig. 5-1 は熱処理したTi/A1N界面に対する計測結果で、Fig. 5-2 は熱処理を 施さないAg/A1N界面に対するものである。両図とも (a)が深さ方向元素分布であ る. (a)図では、左側が金属膜表面側、右が基板側である.

Fig. 5-1 (a) から, 金属表面の酸化が熱処理によって生じていることがわかる. Fig. 5-2 (a) では 表面酸化はほとんど無く, 表面に吸着していた酸素が若



Fig.5-1 AES results obtained from titanium/AlN. (a) Depth profile of atomic concentration. (b) Change in Auger spectra.

干見える程度である.両者とも、表面酸化の影響はほとんど界面近傍に及んでいないように見える.蒸着層厚さ(100および150nm)から拡散層に見える部分の幅を推算すると、両者とも約20~30nm程度のブロードニングがあることがわかる.

Fig. 5-1 (b)およびFig. 5-2 (b)は界面近傍におけるオージェスペクトルの 変遷の測定結果である.両図とも上が金属側で下がセラミックス側である.両図 の各スペクトルa~jは (a)図における a~jの濃度にほぼ対応している.

Fig. 5 - 1 (b) には、 E_{k} =50 e V 付近にアルミのL V V ピークがみられる. このピークは図中で、 $A1_{2}0_{3}$ -L V $_{1}V_{1}$ および $A1_{2}0_{3}$ -L V $_{1}D$ + A1-L M $_{23}M_{23}$ と表示している. E_{k} =400 e V 付近にはチタンの三つのピークが連続してみられ、



Fig. 5-2 AES results obtained from Ag/AlN.
(a) Depth profile of atomic concentration.
(b) Change in Auger spectra.

jのスペクトルからこれが窒素のスペクトルと重なっていることがわかる. E_{k} = 500 e V付近の酸素のKLLビークはほとんど計測誤差の程度である. E_{k} = 1380 e V付近にはアルミの内殻のKLLビークがみられる.

Fig. 5-2(b) には、 $E_{k}=50 eV$ 付近にアルミのLVVピークがみられる. このピークは図中で、 $A1_{2}0_{3}$ -LV₁V₁および $A1_{2}0_{3}$ -LV₁D + A1-LM₂₃M₂₃と表示しており、これらが銀のピークと重なっていることがわかる. $E_{k}=300~$ 380 eV付近には銀の三つのピークが連続してみられ、 jのスペクトルからこれが窒素のスペクトルと重なっていることがわかる. $E_{k}=500 eV$ 付近の酸素のKLLピークは、この場合もほとんど計測誤差の範囲内である. $E_{k}=1380 eV$ 付近にはアルミの内殻のKLLピークがみられる.

5.3 重畳するスペクトルの分解

Fig. 5 - 3にサプトラクション法による重畳スペクトルの分解例を示す. (a)
は Cr/A1N界面, (b)は Ti/A1N界面, (c)は Ag/A1N界面, (d)はCr/Si₃N₄界面, そして (e)は Ti/Si₃N₄界面から得られたものである.

(a) 図のいちばん上に示したスペクトルが クロムから得られたものである.界 面近傍において変遷するスペクトルからこのスペクトルの成分を差引いた残りの スペクトルがその下のスペクトルb~gである.いちばん下に窒化アルミのスペ クトルを示す. $E_{k}=50 eV$ 付近にアルミのLVVビークが見られ、 $E_{k}=360$ eV付近には窒素のKLLビーク, $E_{k}=500 eV$ 付近には酸素のKLLビーク がみられる.濃度に換算するとごくわずかではあるが酸素がみられる.高純度の 窒化物セラミックスは作製が難しくはじめから混入していたものと考えられる.

(b)図において、チタンのスペクトルを図のいちばん上に示す. 界面近傍において変遷するスペクトルからこのスペクトルの成分を差引いた残りのスペクトル がその下のスペクトルc~hである. $E_{k}=50 e V 付近にアルミのLVVピーク$ が見られ、 $E_{k}=360 e V 付近には窒素のKLLピーク, E_{k}=500 e V 付近に$ はきわめて微量であるが酸素のKLLピークがみられる.

(c) 図のいちばん上に示したスペクトルが 銀のスペクトルである. 界面近傍に おいて変遷するスペクトルからこのスペクトルの成分を差引いた残りのスペクト ルがその下のスペクトルb~iである. E_k=50 e V付近にアルミのL V Vピー クが見られ, E_k=360 e V付近には窒素のKLLビークが見られる.

(d) 図において、クロムのスペクトルを図中のいちばん上に示す. 界面近傍に おいて変遷するスペクトルからこのスペクトルの成分を差引いた残りのスペクト ルがその下のスペクトルd~iである.いちばん下に窒化硅素のスペクトルを示 す. E_k=90eV付近にシリコンのLVVピークが見られ、E_k=360eV付近 には窒素のKLLピーク、E_k=500eV付近には微量酸素のKLLピークがみ られる.

(e)図では、いちばん上にチタンのスペクトルを示す. 界面近傍において変遷 するスペクトルからこのスペクトルの成分を差引いた残りのスペクトルがその下



(e) Ti/Si₃N₄ inteface.



Fig. 5-3 continued

のスペクトルb~hである. $E_{k}=90 e V$ 付近にシリコンのLVVピークが見られ、 $E_{k}=360 e V$ 付近には窒素のKLLピークが見られ、 $E_{k}=500 e V$ 付近には混入した酸素のKLLピークがみられる.

これらの図を見ると重畳スペクトルの分離が良くできていることがわかる. 言い替えれば金属のオージェスペクトルには形状の変化がほとんど無いことを意味しており,窒化物系は結合時の電荷移動の少ない系であることを意味している.

5.4 界面近傍の化学結合状態に関する検討

3章で述べたように、窒化物系は結合時の電荷移動の少ない系(付録1参照) であるため、明確な価電子情報は得にくい、前章と同様にチタンのピークの強度 比をとった例がFig.5-4である、縦軸は、チタンのLM₂₃M₄₅ピーク強度に対 するLM₄₅M₄₅ピーク強度をとっているが、

$$\frac{I (L M_{45} M_{45})}{I (L M_{23} M_{45})} = K" \cdot \frac{n (M_{45})}{n (M_{23})}$$

から明らかなように,縦軸の物理的な意味は4章で用いた強度比と同じである. チタンのLM₂₃M₂₃ピークは窒素のKLLビークに影響されるためこの比を用いた.

(a)は熱処理したTi/Si₃N₄界面から得られたもの,(b)は蒸着したままのTi/A1N 界面から得られたものである。両図からわかるように界面においてオージェ強度 比は変化しない.ここでは2例のみを示しているが,他のすべての窒化物系界面 も同様にオージェ強度比は一定であった.



(a) annealed Ti/Si_3N_4 .

(b) as deposited Ti/AlN.

ここで、Fig. 5-3におけるアルミやシリコンのLVVオージェピークに注目 する.酸化物の場合と同様に、

(5-1)
$$\frac{I (L_{23}V_{1}D + L_{3}M_{23}M_{23})}{I (L_{23}V_{1}V_{1})} = \frac{I (L_{23}V_{1}D)}{I (L_{23}V_{1}V_{1})} + \frac{I (L_{3}M_{23}M_{23})}{I (L_{23}V_{1}V_{1})} + \frac{I (L_{3}M_{23}M_{23})}{I (L_{23}V_{1}V_{1})}$$

$$= K' \cdot \frac{n (D)}{n (V_{1})} + K'' \cdot \left(\frac{n (M_{23})}{n (V_{1})}\right)^{2}$$
(5-2)

の強度比を調べたいが,軌道の分裂が小さいため明確な比の値をとることができない.そこでピーク形状を注意深く観察する.

Fig. 5 - 3 (a), (b) および (c) におけるアルミのLVVオージェピークに注目 すると、界面におけるピーク形状の変化は2つのタイプに分けられる. それらの タイプを説明したのがFig. 5 - 5 である. タイプAでは、界面近傍で金属のピー クが大きくなるほどLVVピークの強度が弱くなるだけで全体的な形状は変化し



Fig. 5-5 Representative examples of the change in Al-LVV Auger line shape at the interface. The example of type A is obtained from as-deposited Ag/AlN interface, and that of type B is from asdeposited Ti/AlN interface.

ない.一方、タイプBでは、界面近傍で金属のピークが大きくなるにしたがって LVVピークの強度は弱くなるが、さらに全体的なスペクトル形状も変化する. 前者は (5-2)式の強度比が界面を通して一定であることを、後者はその強度比が 金属のピークとともに増加していることを意味している.すなわち、界面でアル ミのLVVピークがタイプBの形状変化をする系は、界面でセラミックスの還元 が生じていることを示唆している.

今度は, Fig. 5 - 3 (d) および (e) におけるシリコンのLVVオージェピークに 注目する. アルミの場合と同様、シリコンのLVVオージェピークも2つのタイ プに分類できる. Fig. 5 - 6 はそれを説明したものである. 窒化アルミの場合ほ ど顕著ではないので、図中に示した比Ia/Ibの界面を通した変化に注目する.





6 Representative examples of the change in Si-LVV Auger line shape across the interface. The example of type A is obtained from as-deposited Cr/Si₃N₄ interface, and that of type B is from asdeposited Ti/Si₃N₄ interface. タイプAでは、この比の値が界面を通してほぼ一定である、ところが、タイプB では、矢印で示したところで特に、金属ピークの成長とともにこの比の値が大き くなっている、タイプAでは(5-2)式の強度比が界面を通して一定であることを、 タイプBではその強度比が金属のピークとともに増加していることを意味してい る、すなわち、界面でシリコンのLVVピークがタイプBの形状変化をする系は、 界面でセラミックスの還元が生じていることを示唆している。

この見地から分析した界面を分類すると、Cr/A1N界面, Ag/A1N界面および Cr/ Si₃N4界面ではセラミックスの還元が生じておらず、Ti/A1N界面および Ti/Si₃N4 界面ではその還元が生じていることがわかる.

5.5 結言

本章では、いくつかの金属と窒化物セラミックスとの界面近傍における化学結 合状態に関する情報をスペクトルの重畳を避けながら調査した。その際、サプト ラクション法を用い、おもにスペクトル形状の変化に注目して界面の価電子状態 について検討した。窒化物系では原子間結合時の電荷移動が小さく、酸化物系よ りサプトラクション法が有効であることが予想されていたが、それらは実際に確 かめられた。分離したスペクトルのうちアルミやシリコンのLVVオージェピー クの形状を比較することにより、それらの界面近傍における変化が2つのタイプ に分類できることがわかった。これらのタイプは4章で酸化物の分析に用いられ たLV₁V₁ピークに対する LV₁D+LM₂₃M₂₃ピークの強度比と同じ物理的意 味を持ち、界面近傍におけるセラミックスの蒸着金属による還元の有無を示唆す るものであった。分析結果より、Cr/A1N界面、Ag/A1N界面およびCr/Si₃N₄界面で はセラミックスの還元が生じておらず、Ti/A1N界面およびTi/Si₃N₄界面ではその 還元が生じていることがわかった。 第6章 金属/セラミックス界面近傍の化学結合状態に関する電子論的考察

化学結合状態は価電子状態のことである.電子状態には、LCAO(Linear Conbination of Atomic Orbital)によって近似できる側面と、ブロッホ定理で 知られる平面波によって近似される側面とがある.熱力学データは前者によって よく説明できる.表面および界面エネルギーの計算では後者の近似が単純金属に 対して良い結果を与えている.後者の近似で表面および界面エネルギーが生じる 原因は電子の浸み出しである.局所平衡の過程が破れる場合も、電子の浸み出し がその原因のひとつとなる可能性が高い.界面の化学結合状態を熱力学データと 比較し、局所平衡の仮定が破れる場合を平面波近似的なモデルに基づいて考察す ることは重要である.本章では、前章までで行った金属/酸化物セラミックス界 面および金属/窒化物セラミックス界面に対するAES価電子分析結果を総括す る.そして熱力学データの界面化学結合状態に対する適用性を吟味するとともに 平面波電子モデルによる検討を行う.その結果をふまえ、界面を構築する際の材 料選択に関する指針を化学結合の側面から検討する.

6.1 化学結合状態のAES分析結果と熱力学データの比較

いくつかの界面に対するAES分析結果および熱力学データから予想される結 果をTable 6-1にまとめて示す(熱力学データについては2章を参照のこと). 表中の Thermochemical prediction の欄において、〇印は 熱力学データから界 面近傍において還元反応が生じると予測される系を表し、×印は還元反応が生じ ないと予測される系を表している。AES results の欄には、界面近傍において還 元が観察されたか否かという点について、AESによる分析結果をまとめて示し ている.熱力学データとAES計測結果はほとんどの界面で一致している。この 結果はいままで述べてきたオージェ価電子分析の妥当性を示すものともいえる。

熱力学データとAES計測結果の対応について、唯一の例外が見られる.それ は熱処理を施したTi/Al203界面の結果である.2章に示した熱力学データから、 Ti-Al203の系では還元反応が生じないことが予測される.AES価電子分析に よると熱処理を施したTi/Al203界面では還元が生じている.チタン蒸着用のるつ ぼにはアルミナが用いられないことや、セラミックス用のろう材でも微量のT i を含むものが良くぬれることという報告[1,4,5,9]からも、 Ti/Al₂0₃界面で還元 が生じていることは間違いないと考えられる.

Table 6 - 1 Summary of thermochemical data and AES I	s results
--	-----------

Specimens		Thermochemical prediction	AES results
Ti/Al_20_3	as-depo.	×	×
Ti/Al_20_3	annealed	×	0
Ag/Si0 ₂	as-depo.	×	. X
Ag/SiO ₂	annealed	×	×
Ti/Si0 ₂	as-depo.	0	0
Ti/SiO ₂	annealed	0	0
Cr/A1N	as-depo.	×	×
Cr/A1N	annealed	×	×
Ti/AlN	as-depo.	O	0
Ti/AlN	annealed	0	0
Ag/A1N	as-depo.	×	×
Ag/A1N	annealed	×	×
Cr/Si₃N₄	as-depo.	×	×
Cr/Si ₃ N4	annealed	×	×
Ti/Si ₃ N4	as-depo.	0	O
Ti/Si ₃ N4	annealed	0	0

Ceramic substrate is reduced at neighbourhood of the interface.
 Ceramic substrate is not reduced at neighbourhood of the interface.

6.2 電子論的検討

熱力学データは、統計力学における正準集合の仮定の上に成り立つものである のに対し、界面ではその仮定が満たされていない.したがって熱力学データを界 面に適応することは危険である.しかし、Table 6-1の結果は、ほとんどの界 面で熱力学データと計測結果の一致を表しており、これらの界面で局所平衡の仮 定が満たされることを示唆している.しかし同時に、Table 6-1の結果は、局 所平衡の仮定が満たされない場合もあることを示唆しており、その原因が電子状 態の平面波的側面であることが想像される. 電子状態の平面波的側面が界面の安定性に及ぼす影響を見積もるには、いきな り大規模な計算を行う必要はない.まずは非常に単純なモデルを導入し定性的な 考察をすることによって、界面近傍における化学結合状態を検討することは可能 である.本研究で提案した単純モデル[23](概説については2章,導出について は付録2参照)では、金属側(左側)をジェリウムモデルで近似し、

 $V = \varepsilon_F + \Phi - \chi \tag{6-1}$

のポテンシャル障壁をもつセラミック側の伝導帯に、フェルミレベルの電子が浸み出すとしている.量子効果により、絶対零度においても電子はセラミックス側 に浸み出す.セラミックスの伝導帯は反結合軌道であるので、ここに電子が浸み 出せば、その分だけ系は不安定となる.電子状態の平面波的側面が界面を不安定 にするとすればこの効果による所が大きい.

電子の浸み出しによる系のエネルギー増分を見積もるために,解くべき波動方 程式は,ψ1およびψ2を有界な波動関数として,

$$H_{1}\psi_{1} = \varepsilon \psi_{1}$$
 (x<0), (6-2)

(6-3)

(6-4)

(6-5)

(6-6)

 $H_2\psi_2 = \varepsilon \psi_2 \quad (x>0)$

で与えられる. 但し,

H ₁=- ($\hbar^2/2m$) ∇^2 .

 $H_{2}=-(\hbar/2m)\nabla^{2} + V,$

hはプランク定数,mは電子の質量である.境界条件として,

 $\psi_{1}(0) = \psi_{2}(0), \quad \nabla \psi_{1}(0) = \nabla \psi_{2}(0)$

を与えると(6-1)~(6-6)式は解析的に解くことができ、これよりフェルミレベル の電子の相対分布および電子の浸み出しによる系のエネルギー増加分ΔEを解析 的に求めることができる*1.

このモデルでは,浸みだしに参加しうる自由電子の数を規格化条件として規定 する必要がある.本研究では,規格化条件として金属原子一個につき一個のフェ ルミ電子を供給すると仮定している.すると,ΔEは,Hをハミルトニアンとし て,

$$\Delta E = \langle \mathbf{k}_{\mathbf{F}} | \mathbf{H} | \mathbf{k}_{\mathbf{F}} \rangle (\mathbf{r} = \mathbf{r}) - \langle \mathbf{k}_{\mathbf{F}} | \mathbf{H} | \mathbf{k}_{\mathbf{F}} \rangle (\mathbf{r} = \infty)$$

$$\Rightarrow V/(\pi \mathbf{r} \sqrt{\mathbf{r}} - 1)$$

$$= \frac{\varepsilon \mathbf{F}}{\pi (\Phi - \chi)^{1/2}}$$
(6-7)

となる. この式を変形すると、仕事関数とフェルミエネルギーの関係が∆Eをパ ラメーターとして明確になる. すなわち.

$$\Phi = \left(\frac{1}{\pi \Delta E}\right)^2 \cdot \varepsilon \frac{3}{F} + \chi \qquad (6-8)$$

が導け、これは、仕事関数とフェルミエネルギーをふたつの軸にとった際、等し い△Eを結んだ曲線すなわち、等エネルギー線を示すことになる、本研究で対象 とした系に対する計算結果をFig.6-1に示す。

Fig. 6-1 (a) はA1₂0₃ ($\chi = 0$. 65 eV) に対する計算結果, (b) は Si0₂ (χ = 1. 70 eV) に対するもの. (c) はA1N ($\chi = 0$. 80 eV) に対するものそして. (d) はSi₃N₄ ($\chi = 0$. 31 eV) に対するものである. 金属材料が決まれば仕事関 数とフェルミエネルギーが決まる. セラミックスが決まるとその電子親和力が決

*1 式の導出および近似に対する検討は付録2に詳述している.

まる. つまり, 材料の組み合わせが決まると△Eの値が確定することになる. フ ェルミ電子の浸み出しがないとき, この△Eはゼロになり, これは同種金属同士 が整合している場合に相当する.





Fig.6-1 Calculated excess energy for metal/ceramic interface.

 $x = \Phi の 極限では、Fig. 6 - 1 に見るように、電子の感じるポテンシャル障壁$ の高さはゼロである.したがって、このモデルでは、電子が無限に浸み出し、系が無限に不安定になってしまう.このとき、電荷の中性条件は大きく崩れている.また、電子密度の大きい固体(クロムやマンガンなど)ほど、平面波近似が成り立ちにくくなる傾向がある[20].これらのことから、フェルミエネルギーの大き $な金属ほど、このモデルの適用は難しくなると考えられる.同様に、<math>\varepsilon_F^{=}0$ の極 限では、金属固体中の電子の運動エネルギーがゼロになってしまうので、このモ デルは無意味である点に注意しなければならない.しかし、このモデルは界面の 安定性を、フェルミエネルギーと仕事関数という基本的な物性値の関数として表 せるので、金属とセラミックスが接触した理想的な状態を定性的に理解するため の有効な道具となる.

(6-7)式によって計算される絶対零度における過剰エネルギー Δ Eは定量的な ものではない.しかし、その値はeVオーダーに達している(Fig.6-1参照). Al₂0₃ セラミックス中の原子間の結合エネルギーもエントロピーの項もいれて、 Fig.6-1(a) に示すとおりeVオーダーであることを考慮すると浸み出し効果に よる系のエネルギー増加分 Δ Eは無視できない可能性がある.Davies[52]は、有限の温度における金属から絶縁体への電子の移行を統計力学的に扱っている、本 研究で扱う Δ Eは、その最小値のオーダーを評価するものである.

(6-7)式を求める際の規格化条件,フェルミ電子数の設定には幅を設けてもよ く、数分の一倍から数倍程度まで変化しうると考えられる.したがって、Fig.6 -1に示した△Eも数分の一倍から数倍程度変わりうる.しかし、x≒Φや εF ≒0以外では、その相対的な大小関係をFig.6-1で比較できる.例えば KやAg に比べTiやCrの△Eは比較的大きな値であり、界面におけるセラミックス中の原 子間化学結合力を上回る可能性がある.この様な場合はある確率でセラミックス 内のA1-0結合(A1₂0₃の場合)やSi-0結合(Si0₂の場合)が切られ、より安定な 化学結合状態に変化する、すなわち還元が生じることが想像される.

熱力学データとAES計測が矛盾する唯一の例であるTi-Al₂0₃の系に対する ΔGは、本研究で取り上げた系の中で最も小さい.その値はAl₂0₃1分子に対し て1~2 e V程度にすぎない.予備考察でも述べたが、局所平衡の過程が破れて 他の相互作用が生じた場合、この系は最も影響を受け易い系といえる.また電子 の浸み出しモデルによる計算によると、Tiなどフェルミエネルギーが大きい金属ほど(したがって電子密度が大きい金属ほど)界面に生じる過剰エネルギーが 大きい傾向がある.この点からも、Ti/A1203界面は局所平衡の過程の崩れやすい 系といえる.実験結果は、Ti/A1203界面で局所平衡の過程が崩れていることを示 しており、その原因が電子の浸み出し効果である可能性がある[53].

但し、先にも述べたように、このモデルは電子状態のLCAO的側面を無視し 平面波的側面のみを見たものであるため、界面の不安定性を定量的に見積もるこ とはできない、また電子密度が大きい金属ほど平面波近似が成り立たなくなる傾 向もある点は注意しなければならない、しかし、熱力学データとAES計測結果 はほとんどの界面ので一致しており、この結果はいままで述べてきたオージェ価 電子分析の妥当性を示すものともいえる、その分析結果のうち、唯一の例外であ るTi/A1203界面は、電子状態の平面波的側面のみをみると、電子が浸み出し易い 系であることは間違いない、今後、さらに多くの系からの情報がが必要ではある が、熱力学データとの矛盾点は電子の浸み出し効果による可能性は高い.

6.3 従来モデルとの比較および界面を構築する際における材料選択

Kingら[12]はガラスと鉄との界面反応について、Fig. 6 - 2 (a)および (b)の表 現を用いている. この図にはFe-0結合やSi-0結合は見られるが Fe-Si結合は記さ れていない. また、Paskら[11]も金属とガラスの界面に関する熱力学的考察から Fig. 6 - 2 (c)の表現を用いている. Kingらと同様、M-0結合やSi-0結合は見られ るがM-Si結合は記されていない. 3章および4章において、いくつかの金属/セ ラミックス界面に対し、蒸着したままの界面ですらセラミックスの還元が生じる ことを示唆した. また、M-0 (N)結合および Si-0 (N)結合の存在を示し、M-Si (A1) 結合の存在の可能性を示唆した. 平衡状態の熱力学を用いて考察すると、M-Si (A1)結合はM-0結合にくらべはるかに不安定で存在しにくいと考えられる. M-Si (A1)結合が存在するとすれば、それは金属/セラミックス界面が熱力学的非平衡

- 77 -



(a)



(b)

Model by J.A. Pask

-M-M-O-M-O-M-O-Si-O-

(c)

Fig. 6-2

Schematic illustrations of chemical bonding at the metal/ceramic interface. (a) and (b) is expression by King et al. (c) is by Pask et al.

状態にあることを示唆するものである*1.

また, McDonaldらは [30] サファイア上の金属について, ゼシルドロップ実験の 結果をサファイアの最表面に露出した酸素原子と金属原子の結合エンタルピーで 説明している.しかし,われわれのデータでは界面におけるサファイアの還元が 確認されおり,彼らのモデル通りの界面は達成しがたいことが明らかになってい る.

いづれにせよ,界面における還元反応は界面の構造を複雑にし,界面の合理的 な構築を困難にしている.界面における還元反応を実験的に確かめられる手法を 確立し,その結果を熱力学データと電子論的な考察から説明できたことは,界面 を構築する際の材料選択に対し,化学結合的な側面から一つの指針を与えるもの である.

例えば、凝着仕事Waは、エネルギー保存則から、

 $Wa = \gamma_{s1} + \gamma_{s2} - \gamma_i$

で与えられる.ここで、 Y_{s1}および Y_{s2}は表面エネルギー, Y_iは界面エネルギー である.界面で還元が生じると界面エネルギーは減少し凝着仕事は増加する.界 面で活性な金属を界面に存在させることは、強い凝着力を達成することになる [29].活性金属法など、第1章で述べたセラミックスの封着やろう付に用いられ る手法はこの現象を利用していたことになる.

ここで重要なのは'界面で活性'という用語が、単に酸素や窒素と反応性に富む ことを意味しないことである、シリコンウエハー上の必要な箇所に必要な元素を 選択成長させる際には、シリコン原子との結合力を考慮して材料を選択すること になる[54]、結合力を考慮する際には、本研究で明らかになったことであるが、

*1 MSiなどの化合物が界面で相として存在するか否か という点については,現 在,確認する手法はない.本研究で対象としている界面はせいぜい20nmの濃 度変遷をもつもので,そのような状態に相という概念が適応できないと考えられ る.この理由により本研究では 「X-X結合が存在する」という表現を用いている. 熱力学データおよび電子論的な考察が重要になるのである.

6.3 結言

これまで検討してきた金属/セラミックス界面における化学結合状態のオージ エ分析結果をまとめた、それらを熱力学データと比較、検討した、ほとんどの系 で分析結果は熱力学データと良い一致を示した、しかし、熱処理したTi/Al203界 面では熱力学データと計測結果は矛盾しており、この界面で局所平衡の過程が崩 れていることを示唆した、金属電子の自由電子浸み出しモデルをもちいて界面の 安定性を吟味した、局所平衡の過程を崩した原因として、浸み出し効果がある可 能性を示した、実測された界面の化学結合状態と従来の界面モデルとを比較し、 界面を構築する際の材料選択に関する指針について、化学結合の側面から考察し た. 第7章 結論

本研究では、界面の価電子情報の分析にAESを適用する手法を提案し、その 適用性を吟味した。そして、遷移金属とセラミックスの界面における化学結合状 態を分析し、その分析結果と熱力学データとの矛盾点を明らかにした。また、界 面の電子状態に関して平面波近似の単純モデルを導入し、熱力学データとAES 分析結果の矛盾点について、電子状態の平面波的側面から説明することを試み、 金属とセラミックスとの界面における材料の選択手法を原子間結合状態の立場か ら考察した。各章で得られた成果を以下に要約する。

2章では、熱力学データおよび平面波近似の単純モデルを、化学結合状態の2 つの側面を説明する道具として導入し、それに基づき金属/セラミックス界面を 分類した。そして化学結合状態と価電子状態の関係を説明した上で、価電子状態 に関する情報を得る手法およびその化学結合状態分析への適応限界について予備 考察した。その上で、本研究の目的を遂行するにあたり最も有利な系すなわち、 本研究で採用するべき金属とセラミックスの組み合わせを選択した。

3章では、先ずオージェ電子分光法を界面の価電子状態分析に適用する際に必要となる原理を説明した、次に、その分析に影響を及ぼす諸因子としてスパッタリングと電子線照射によって試料が受けるダメージについて検討し、その問題点を克服して、AESを界面分析に適用する手法を検討した。その結果、スパッタリングと電子線照射によるダメージは避けがたいが、電子線照射量を制限することで完全に還元されることは無いこと、界面を通して電子線照射量を一定にすれば還元の程度も一定にできることが示唆された。また、AESを界面分析に適用する手法として、サプトラクション法による重畳スペクトルの分離が、結合時の電荷移動の小さい窒化物系に対して有効であること、酸化物系ではサブトラクション法による重畳スペクトルの分離が難しいが、電荷移動を利用したケミカルシフトやオージェ強度比による分析が有効であること、窒化物系に対してはあからさまなオージェスペクトルはとれないがスペクトル形状変化を観察することで定性的な情報は得られること、などがわかった。

4章では、金属と酸化物セラミックスの界面近傍における化学結合状態に関す

る情報をオージェケミカルシフトやオージェ強度比を利用して収拾した.窒化物 の場合と異なり、スペクトルの重畳の分解が難しいことが確認された. Ti/Si界 面のオージェスペクトルより,Ti-0結合やSi-0結合および Ti-Si結合の特徴を知 ることができた、それらの特徴のうち一部は界面近傍の化学結合分析に有効であ った. Ti-Si結合にはTi-L M23M45ピーク形状に特徴があり、Ti-O結合にはTi-L M M ピークの E 🛯 3 6 0 e V 付近に特徴があったが、これらは非常に微妙なも のであった. さらに、Ti-LMMピークのEx=380eV付近に現れる特徴は、 Ti-Si結合とTi-O結合でよく似ているため区別がつかない.したがって、Ti/SiO2 界面近傍における Ti-Si結合の存在をこれらのスペクトル形状のみから確定する ことはできないことが判明した、電子線とアルゴンスパッタリングにより酸素欠 陥(還元作用)が生じたが, Ti-0結合やSi-0結合を検出するにはほとんど問題ない 程度であった.試料の傾斜や表面荒れによる分解能の低下も問題ない程度である ことがわかった、今回用いた分析法は金属-セラミックス接合界面近傍における 化学結合状態の変遷を知る上で有効な手法であることが示唆された.オージェ強 度比により,いくつかの界面価電子状態に関する情報を得ることができた.チタ ンのLMMピークのオージェ強度比変化から,全ての界面近傍で金属と酸素との 結合が存在することがわかった.界面近傍におけるシリコンのLVVピークの強 度比変化より、熱処理したTi/Al203界面、蒸着したままのTi/Si02界面および熱処 理したTi/Si0₂界面で, セラミックスの還元が生じていることがわかった. また, 蒸着したままのTi/Al203界面,蒸着したままのAg/SiO2界面および熱処理したAg/ SiO₂界面では、セラミックスの還元がないことがわかった.

5章では、いくつかの金属と窒化物セラミックスとの界面近傍における化学結 合状態に関する情報をスペクトルの重畳を避けながら調査した。その際、サブト ラクション法を用い、おもにスペクトル形状の変化に注目して界面の価電子状態 について検討した。窒化物系では原子間結合時の電荷移動が小さく、酸化物系よ りサブトラクション法が有効であった。分離したスペクトルのうちアルミニウム やシリコンのLVVオージェピークの形状を比較することにより、それらの界面 近傍における変化が2つのタイプに分類できることがわかった。これらのタイプ は4章で酸化物の分析に用いられたLV₁V₁ピークに対するLV₁D+LM₂₃M₂₃ ピークの強度比と同じ物理的意味を持ち、界面近傍におけるセラミックスの蒸着 金属による還元の有無を示唆するものであった.分析結果より、Cr/A1N界面,Ag/A1N界面およびCr/Si₃N₄界面ではセラミックスの還元が生じておらず、Ti/A1N界面およびTi/Si₃N₄界面ではその還元が生じていることがわかった.

6章では、これまで検討してきた金属/セラミックス界面における化学結合状態のオージェ分析結果をまとめた。それらを熱力学データと比較、検討した。ほ とんどの系で分析結果は熱力学データと良い一致を示した。しかし、熱処理した Ti/A1203界面で局所平衡の過程が崩れていることが示唆された。金属電子の自由 電子浸み出しモデルをもちいて界面の安定性を吟味した結果、局所平衡の過程を 崩した原因として、浸み出し効果がある可能性が示された。実測された界面の化 学結合状態は従来の界面モデルと比較され、界面を構築する際の材料選択に関す る指針について、化学結合の側面から考察された。

以上の成果は、異種材料を複合化する際、界面を合理的に設計してゆくための 基礎となると考えられる.例えば,セラミックスのろう材として活性金属を少量 添加したものが継手特性を向上させるが、その際の活性金属として、何を、どの ように、どの程度添加すべきかという問題に対する指針は現在ない、また半導体 の分野ではシリコンウエハ上に膜を選択成長させる技術が重要になっているが. その際の材料選択や条件選択に対する指針はなく試行錯誤に頼っている.本研究 で提案した手法で界面を分析し,電子状態をLCAO的側面(熱力学データ)お よび平面波的側面から理解して界面の化学結合状態を予測することにより、異種 材料界面を構築するために最適な材料と手法を選択することができる。例えば、 添加する活性金属の量を変えて作成したろう材とセラミックス(絶縁体)の界面 近傍のAES分析を行えば活性金属の化学結合状態を知ることができ、どのよう な結合状態が継手性能に対して適当か知ることができる.そして,異なるプロセ スで作成した界面をAES分析して比較することにより、継ぎ手性能に対して最 も有効な界面形成プロセスを選択することができる。また、シリコンウエハ上に 選択成長しやすい材料の選択や,条件の設定をすることができる.本研究で提案 した電子状態のモデルは平面波的側面という一つの極端な状態を記述しているが. モデルをLCAO的側面も考慮したものに拡張し、自己無撞着な計算を行うこと ができれば、界面の化学結合状態についてさらに定量的な検討が可能になり、モ デルの精度を上げれば第一原理から界面のあり方を示唆できるように発展できる

のである.

付録1. 異核二原子の相互作用に対する単純LCAO近似

単純LCAO (linear combination of atomic orbital)を用いて異核原子の 相互作用を記述する.いま,2つの原子A,Bと価電子が1個有る系を考慮する. 全系のハミルトニアンは一電子近似で

H= {運動エネルギー}

+ {電子の感じるA原子のクーロンポテンシャルエネルギー} + {電子の感じるB原子のクーロンポテンシャルエネルギー} + {原子間クーロン反発のエネルギー}

$$-\frac{\hbar}{2m}\nabla^{2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_{0}}\left(\frac{Z_{a}e}{r_{a}} + \frac{Z_{b}e}{r_{b}} - \frac{Z_{a}Z_{b}e}{R}\right) \quad (A1-1)$$

とあらわせる. ここでZaおよびZbは価電子が感じるA原子およびB原子の実効 電荷. r_a, r_bは価電子からA原子, B原子までの距離. RはA原子とB原子の 間の距離である. 各原子の原子軌道関数をx_a, x_bとし, 全系の波動関数を各原 子軌道関数の線形結合 (linear conbination)で表す. すなわち,

$$\psi = c_a \cdot \chi_a + c_b \cdot \chi_b \tag{A1-2}$$

とおく.ここで c_a , c_b は各原子波動関数の係数である.これらの係数は全系の エネルギー;

$$\varepsilon = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$
(A1-3)

を最小にするので、

$$\begin{cases} \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_{a}} = 0 \qquad (A1-4) \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_{b}} = 0 \qquad (A1-5) \end{cases}$$

をみたす. ただし、drは微小体積要素で、積分は全空間にわたって行うものとする. 系に電子は1つであることから、規格化条件として

$$\int \psi^* \psi \, \mathrm{d}\tau = 1 \tag{A1-6}$$

が成り立つ. (A1-4), (A1-5)および(A1-6)式より, 電子軌道のエネルギーは

$$\varepsilon = \frac{H_{aa} + H_{bb} - 2 S_{ab} H_{ab}}{2 (1 - S_{ab}^{2})} \pm \Delta \varepsilon \qquad (A1-7)$$

となる. 但し,

$$\Delta \varepsilon = \frac{H_{aa} - H_{bb}}{2 (1 - S_{ab}^{2})} \left(1 + 4 \frac{(H_{ab} - S_{ab} H_{aa})(H_{ab} - S_{ab} H_{bb})}{(H_{aa} - H_{bb})^{2}} \right)^{\frac{1}{2}}$$
(A1-8)

$$S_{ab} = \int \chi_a \chi_b d\tau \qquad (A1-9)$$

$$H_{aa} = \int \chi_{a} H \chi_{a} d\tau \qquad (A1-10)$$

$$H_{bb} = \int x_b H x_b d\tau \qquad (A1-11)$$

$$H_{ab} = \int \chi_{a} H \chi_{b} d\tau \qquad (A1-12)$$

であり、各々、重なり積分、A原子クーロン積分、B原子クーロン積分、共鳴積 分と呼ぶ、重なり積分は文字どおり原子波動関数の重なり程度を表し、クーロン 積分は単体原子のイオン化エネルギーと関連する量で、共鳴積分は原子間の電子 交換の容易さを意味している。Δεの符号は結合軌道(-)と反結合軌道(+) を意味している。2Δεの分裂ががバンドギャップの生じる原因となる。 付録2. 金属/セラミックス界面の1電子近似自由電子モデル

金属とセラミックスとの界面近傍における電子状態に関する情報を得,定性的 な考察を行うため,できるだけ単純なモデルを提案した.すなわち,金属側をジ ェリウムモデル(自由電子ガス)近似し,その電子波動関数を平面波で表す.セ ラミックス側には自由電子はなく,金属の電子がセラミックス側に浸み出す時は, セラミックスの伝導帯に入るとする.すると電子の感じるポテンシャルV(x)は, 金属/セラミックス界面でステップ状の関数となる.つまり,

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0) \\ V & (x \ge 0) \end{cases}$$
(A2-1)

となる.ここで、 x軸は界面に垂直な方向で界面を原点としている. また、 Vは、

$$V = \varepsilon_F + \Phi - \chi \tag{A2-2}$$

で定義され, ε_Fは金属のフェルミエネルギー, Φは金属の仕事関数, そして χ はセラミックスの電子親和力である. Fig. 2 – 2に金属/セラミックス界面モデ ルの概略を示す.

化学結合に最も影響するのは,最外殻の電子である. V(x)のポテンシャル障 壁をもつセラミックの伝導帯に,フェルミレベルの電子(フロンティア電子)が 浸み出す状態を想定し,そのときの系の安定性を見積もろう.

解くべき波動方程式は,

 $\{-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(x)\} \Psi = \varepsilon \Psi \qquad (A2-3)$

である.ここで、11はプランク定数、mは電子の静止質量、▽は微分演算子で、

$$\nabla^{2} = \frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2}}{\partial y^{2}} + \frac{\partial^{2}}{\partial z^{2}} \qquad (A2-4)$$

であり、Ψは全系の波動関数である、Ψは、Lang[20]らと同様に、

$$\Psi = A \quad \psi_{\mathbf{x}} \quad \psi_{\mathbf{y}} \quad \psi_{\mathbf{z}} \tag{A2-5}$$

とおけ,

$$\psi_{\mathbf{y}} = \mathbf{e} \mathbf{x} \mathbf{p} \left(-\mathbf{i} \mathbf{k}_{\mathbf{F}} \mathbf{y} \right) \tag{A2-6}$$

$$\psi_{z} = \exp\left(-i k_{F} z\right) \tag{A2-7}$$

である. εは波動関数Ψに対するエネルギーのオブザーバブルつまりハミルトニ アンの固有値である. (A2-5), (A2-6)および (A2-7)を (A2-3)に代入することによ り、波動方程式は、5章に記したものになる. その一般解は、

$$\psi_{\mathbf{x}} = A_{1} \exp(i k_{F} \mathbf{x}) + B_{1} \exp(-i k_{F} \mathbf{x})$$
, (x < 0)
(A2-8)

$$\psi_{x} = A_{2} \exp(-k_{c} x)$$
 , $(x \ge 0)$ (A2-9)

と表せる. 波動関数およびその導関数は, 界面(x=0)において連続でなけれ ばならない. そこで, 境界条件,

$$\psi_{\mathbf{x}}(0-) = \psi_{\mathbf{x}}(0+)$$
 (A2-10)

$$\frac{d}{dx} \quad \psi_{x} \quad (0-) \quad = \quad \frac{d}{dx} \quad \psi_{x} \quad (0+) \quad (A2-11)$$

が必要条件となる. (A2-10)および(A2-11)より, (A2-8)と(A2-9)の係数は, A1 のみで表されて,

$$B_{1} = \frac{k_{F} - i k_{C}}{k_{F} + i k_{C}} \quad A_{1} \quad .$$
 (A2-12)

$$A_{2} = \frac{2 k_{F}}{k_{F} + i k_{C}} A_{1}$$
 (A2-13)

となる. これらより, (A2-8)と(A2-9)は整理されて,

$$\psi_{x} = s i n (k_{F} x + \delta),$$
 (x < 0)
(A2-14)

$$\psi_{\mathbf{x}} = \left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{F}}}{\mathbf{V}}\right)^{1/2} \exp\left[-\mathbf{x}\left\{\frac{2\,\mathbf{m}}{\mathbf{n}^2} \left(\mathbf{V} - \varepsilon_{\mathbf{F}}\right)\right\}^{1/2}\right], \quad (\mathbf{x} \ge 0)$$
(A2-15)

とおけることがわかる.したがって、フェルミ電子の電子密度 n_{F,e} は,

n F, e =
$$|\Psi|^2$$

= $A^2 |\psi_x|^2$ (A2-16)

となる. これを相対密度表示したのがFig.2-3である. 図からもわかるように 電子の相対密度はパラメーター,

$$r = \frac{V}{\varepsilon_{F}}$$
(A2-17)

で一意的に決定される. 浸み出しによるエネルギーを決定するには(A2-5), つまり, (A2-16)におけるAを決定しなければならない. そこで、本研究では,

『金属のバルクで,金属1原子あたり1個のフェルミ電子が存在する』 (*) と仮定した.すなわち, (A2-14)と(A2-16)よりバルクのフェルミ電子の平均密度 は、

$$\frac{-}{n}_{F,e} = \frac{A^2}{2} , \qquad (x < 0) \cdot (A2-18)$$

となるのでこれを,

$$\frac{1}{n_{F,e}} \equiv \frac{1}{\Omega}$$
 (A2-19)

と定義した.ここで、Ωは原子体積である.これより、Aがもとまる.界面にお ける過剰エネルギーΔEを浸み出しがない時を基準に計算すると、

$$\Delta E = \langle k_{F} | H | k_{F} \rangle (r=r) - \langle k_{F} | H | k_{F} \rangle (r=0)$$

$$= \Omega^{2/3} \int_{0}^{\infty} \psi_{\mathbf{x}} \nabla \psi_{\mathbf{x}} d\mathbf{x}$$

- 91 -

$$= \frac{\lambda_{\rm F}}{2\,\Omega^{1/3}} \frac{\epsilon_{\rm F}^{3/2}}{\pi\,(\Phi-\chi)^{1/2}} \tag{A2-20}$$

となる. ここで、 λ_Fはフェルミ波長であり、距離の次元を持つ. 原子体積は距離の3乗の次元を持つので、 (A2-20)の係数,

$$\alpha_{\Delta E} = \frac{\lambda_F}{2 \Omega^{1/3}} \tag{A2-21}$$

は無次元量となる.この値はほとんどの金属で1に近い値をとるので本研究では, これを1とした.すると、過剰エネルギー△Eは,

$$\Delta E \rightleftharpoons \frac{\varepsilon_{\rm F}^{3/2}}{\pi (\Phi - \chi)^{1/2}} \tag{A2-22}$$

で、近似できることになる.但し、(*)の仮定は絶対的なものではなく.(A2-21) の係数も厳密に1ではないので、このエネルギーは数分の1倍から数倍程度、も しくはそれ以上変わり得る.この式は、定量的には扱えないが、材料の違いを定 性的に考察するときの道具となるであろう.また、この式を変形した、

$$\Phi = \left(\frac{1}{\pi \Delta E}\right)^2 \cdot \varepsilon \frac{3}{F} + \chi \qquad (A2-23)$$

から、フェルミエネルギーと仕事関数を変数とした、等エネルギー曲面を得るこ とができる。 本研究は、大阪大学教授 西口公之博士の御指導と御教示のもとに遂行したものであり、先生には心から感謝いたしております。

謝辞

本論文の作成にあたり,有益な御助言と御討論を賜った馬越佑吉博士,小林紘 二郎博士,中尾嘉邦博士および平木昭夫博士に心からお礼申し上げます.

本研究を進めるにあたり、公私にわたり終始、御助言および御教唆を頂いた大阪大学溶接工学研究所助教授 高橋康夫博士に心から感謝いたします.また、多 くの御助言と御激励を頂いた大阪大学教授 黄地尚義博士,大阪大学助手 松山 欽一氏をはじめ溶接工学科(現,生産加工工学科)の諸先生方に心から感謝いた します.さらにまた西口研でともに研究を進めた石井宏之氏、上妻伸二氏、常松 祐之氏に対しても心から感謝いたします.多くの御教唆と御激励を頂いた信州大 学助教授 癸生川武次博士,神戸大学助教授 中山弘博士に心からお礼申し上げ ます.

実験の遂行にあたって、三菱電機生産技術研究所の島田彌博士、町田一道博士、 加柴良裕氏、橋本陽一氏およびその関係者には、分析装置や実験材料の提供で多 大なお世話をかけ、また、日本電子㈱の関根哲博士にはコンピュータ間のオージ ェデータ転送に関する便宜を計って頂きました、また、大阪大学助手 篠崎賢二 博士にはチタンアルミの提供をして頂きました、遅ればせながらお詫び申し上げ るとともに、心からお礼申し上げます。

最後になりましたが陰ながら本研究に御協力して頂いた,周囲の多くの方々に 心から深謝いたします. 参考文献

第1章

[1] 池田豊、"ガラスと金属の接着機構(I)",材料,17巻(1968),180号,p.783~
 p.792
 池田豊、"ガラスと金属の接着機構(Ⅱ)",材料,17巻(1968),182号,p.979~

p.989

鮫島幸治,"気密封止におけるガラスと金属の化学結合,工業化学雑誌", 73巻(1970),1号,p.35~p.40

高塩治男,"セラミックスと金属の接合機構,日本金属学会会報,24巻(1985)", 2号,p.113~p.120

黒川照夫,松藤和雄,下村隆良,"ほうろうと金属の密着機構",

日本金属学会会報, 24巻(1985), 2号, p.121~p.125

岡本平, "金属-セラミックス接合の問題点", 材料科学, Vol.22(1986), No.4, p.171~p.172

岩本信也, "金属とセラミックス接合", 材料科学, Vol.22(1986), No.4, p.185~p.191

等にまとめられている。

- [2] M. P. Borom and J. A. Pask: "Role of adherence oxides in the development of chemical bonding at glass-metal interface", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 49(1966), p.1.
- [3] A. C. D. Chaklader, A. M. Armstrong and S. K. Misra: "Interface reaction between metals and ceramics", ibid, Vol. 51(1968), p.630.
- [4] 沖,長,日比野,"SiCとアルミニウム合金の間の濡れ性に及ぼすIVa族元素の 影響",軽金属,35巻(1985),p.670.
 P.M.Scott and M.Nicholas, "The wetting and bonding of diamond by copper-base binary alloys", J. of Material Science, Vol.10(1975), p.1833
- [5] 高塩治男, "活性金属法によるフォルステライトセラミックスとチタニウム

との封着". 窯業協会誌, vol.83(1975), p.411 高塩治男, "Ti-Ni-Agソルダーを使用した活性金属法によるアルミナセラミ ックスとニッケルとの封着", 窯業協会誌, vol.84(1976), p.594

- [6] 高塩治男, "Mo-Mn法によるアルミナ・セラミックと金属との封着", 窯業協会誌, vol.79(1971), p.330
- [7] 高塩治男, "Mo法によるアルミナセラミックと金属との封着", 窯業協会誌, vol.81(1973), p.108
- [8] 高塩治男、"CaO-A1₂O₃-SiO₂-MgO-SrO-Na₂O-K₂O系ガラス質ソルダーによる
 透過性アルミナとタンタルとの封着"、窯業協会誌、vol.84(1976)、p.548
 高塩治男、"CaO-A1₂O₃-SiO₂-MgO系ガラス質ソルダーによる透過性アルミナ
 と封着金属Nbとの封着"、窯業協会誌、vol.80(1972)、p.163
- [9] 高塩治男, "活性金属法によるサファイアと金属との封着", 窯業協会誌, vol.78(1970), p.350
- [10] W.Mader and M.Rule, "Electron microscopy studies of defects at diffusion-bonded Nb/Al₂O₃ interfaces", Acta Meltal., Vol.37(1989), p.853

石田洋一, "接合界面の微細構造", 日本金属学会会報, Vol.25(1986), p.413

- [11] J.A.Pask and R.M.Fulrath, "Fundamentals of glass-to-metal bonding VM nature of wetting and adherence", J.of The American Ceramic Soc., Vol.45(1962), No.12, p.592~p.596
- [12] B.W.King, H.P.Tripp and W.H.Duckworth, "Nature of adherence of porcelain enamels to metals", J. Am. Ceram. Soc., Vol.41(1959) No.11,p.504~p.525
- [13] P.J.Moller and J-w.He, "The room-temperature oxidation of Cu/Si(100) and Cu/Si(111) interfaces studies by Auger electron spectroscopy, electron energy-loss spectroscopy, and high-resolution electron energy-loss spectroscopy", J.Vac.Sci.Technol.A, vol.5(1987) No.4, p.996~p.1002

[14] Bz.Li et al, "Study on oxygen behavior during Ti/Si and Ti/SiO₂

interactions", J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 6 (1988) No. 6, p. 1714~p. 1720

- [15] Y.S.Chaug, N.J.Chou and Y.H.Kim, "Interaction of Ti with fused silica and sapphire during metallization", J.Vac.Sci.Technol.A, vol.5(1987), No.4, p.1288~p.1291
 Y.S.Chaug, N.J.Chou and Y.H.Kim, "Local structure investigation of the ion sputtered oxide substrates", J.Vac.Sci.Technol.A, vol.6
- [16] 吉原-絋, -村信吾, "AESの結果は信用できるか?", 日本金属学会会報,

(1988), No. 3, p. 1017~p. 1022

第30卷(1991),第7号, p.595~p.600

- [17] F.Ohuchi and H.Holloway, "Contribution of electron stimulated desorption to electron beam damage in oxides", Scanning electron microscopy, Vol. IV (1982), p. 1453~p. 1463
- [18] ₩.A.Harrison, "固体の電子構造と物性-化学結合の物理-(上・下)",
 現代工学社,1983
- [19] J.M.Ziman, "固体物性論の基礎(第2版)", 丸善, 1976
- [20] N.D.Lang and W.Kohn, "Theory of metal surface: charge density and surface energy", Phys. Rev. B, Vol.1(1970), p.4555
- [21] A.J.Bennett and C.B.Duke, "Self-consistent-field model of bimetallic interfaces I. dipole effects", Phys. Rev., Vol.160 (1967), p.541

第2章

- [22] O. Kubaschewski and C.B. Alcock, "Metallurgical thermochemistry 5th edition", Pergamon Press, Oxford(1979).
- [23] K.Takahashi, H.Ishii, Y.Takahashi and K. Nishiguchi, "A valence Auger analysis of the the annealing effect of atomic interaction at Ti/sapphire, Ti/silica and Ag/silica interfaces", in press (Thin Solid Films)
- [24] 山本悟, "材料開発に哲学を! 結合論からみた金属材料 ", 第11回

「金属・夏の学校」講演要旨,金属(1984年11月号), p.57

- [25] 香山正憲,山本良一,"金属・セラミックス接合界面の結合状態計算", 日本金属学会会報, Vol.29(1990), p.893
- [26] 小出昭一郎, "量子論, 基礎物理学選書2", 裳華房(1968), p.106
- [27] 藤田大介,本間禎一,"AESによる表面組成定量化の方法と問題点",
 日本金属学会会報,第30巻(1991),第7号, p.587~p.593
- [28] 志水隆一, 吉原一紘, "ユーザーのための実用オージェ電子分光法", 共立出版(1989), p.132
- [29] K.Takahashi, H.Ishii, Y.Takahashi and K. Nishiguchi, "A valence Auger analysis across the interfaces between nitride-ceramics and deposited metals", in press (Vacuum)
- [30] J.E. McDonald and J.G. Eberhart, "Adhesion in aluminum oxide-metal systems", Trans. of The Metallurgical Soc. of AIME, 233 (1965), 512.
- [31] L.F. Mattheiss, "Electronic structure of the 3d transition metal monooxides. I Energy-band results", Physical Review B, Vol.5, No.2, p.290(1972)

L.F.Mattheiss, "Electronic structure of the 3d transition metal monooxides. II Interpretation", Physical Review B, Vol.5, No.2, p.306(1972)

- [32] S.T.Pantelides, "The physics of SiO₂ and its interfaces", pergamon press (New York, 1978)
 J.R.Chelikowsky and M.Schluter, "Electron states in α-quartz: A self-consistent pseudopotential calculation", Phys. Rev. B, Vol.15(1977) No.8, p.4020
- [33] S.Ciraci and I.P.Batra, "Electronic structure of α-alumina and its defect states", Phys. Rev. B, vol.28(1983) No. 2, p. 982
- [34] W.Y.Ching and B.N.Harmon, "Electronic structure of AiN", Phys. Rev. B, Vol.34(1986) No. 8, p.5305
 S.Y.Ren and W.Y.Ching, "Electronic structure of β - and α -

- 97 -

silicon nitride", Phys. Rev. B, Vol.23(1981) No. 10, p.5454

第3章

- [35] K.Schwidtal, "Auger spectra of SiO₂ surface defect centers, The Physics of SiO₂ and its Interface", edited by S.T.Pantelides, Pergamon Press, NewYork(1978), p.273
- [36] E.J.McGuire, "Atomic L-shell Coster-Kronig, Auger, and radiative rates and flourescence yield for Na-Th", Physical Review A, Vol.3(1971), No.2, p. 587
 E.J.McGuire, "Atomic M-shell Coster-Kronig Auger and radiative rates and fluorescence yields for Ca-Th", Phys. Rev. A, Vol.5(1972), p. 1052.
- [37] T.Sekine, Y.Nakagawa, M.Kudoh, Y.Sakai, A.S.Parkes, J.D.Geller, A.Mogami and K.Hirata, "Handbook of Auger electron spectroscopy", JEOL, Tokyo(1982), p.179
 L.E.Davis, N.C.MacDonald, P.W.Palmberg, G.E.Riach and R.W.Weber, "Handbook of Auger electron spectroscopy", Physical Industries, Minnesota(1976), p.13
- [38] 西口公之,高橋康夫,高橋邦夫,"チタンとシリカの密着界面に対する オージェ分析の適用性-金属-セラミックス界面近傍における化学結合状 態の変遷(第一報)-",溶接学会論文集,第9巻(1991), p.537
- [39] K.Takahashi, H.Ishii, Y.Takahashi and K. Nishiguchi, "A valence Auger analysis of the the annealed interface between deposited titanium film and sapphire ", Thin Solid Films, Vol.216(1992), p.239
- [40] K.Takahashi, Y.Takahashi and K.Nishiguchi, "The valence Auger analysis across the interface between Cr film and pure SiO₂ glass". The 5th international symposium of the Japan Welding Society (Tokyo 1990). Advanced technology in welding, materials

and evaluation II - 12, p.315

- [41] E.Clementi and C.Roetti, "Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, Z≤54", Atomic Data and Nuclear Data Tables, Vol. 14(1974), pp.177-478
- [42] Borje Johansson, "Core-level binding-energy shifts for the metallic elements", Phys. Rev. B, vol.21 (1980), p.4427
- [43] 西口公之,高橋康夫,高橋邦夫,"3 d 金属とシリカの密着界面における 化学結合状態のオージェ分析-金属-セラミックス界面近傍における化学 結合状態の変遷(第二報)-",溶接学会論文集,第9巻(1991), p.544

第4章

- [44] A.A.Galuska and W.O.Wallace, "Quantitative Auger electron spectroscopy of TiSiy: Peak height line-shape and sputtering yield analyses", J.Vac.Sci.Technol.A, Vol.7 No.1(1989), p.9
- [45] J.K.N.Sharma, B.R.Chakraborty and S.M.Shivaprasad, "Chemical shifts of silicon and titanium in titanium silicide studied by Auger electron spectroscopy, slow electron energy-loss spectroscopy and internal x-ray photoelectron spectroscopy", J.Vac.Sci.Technol.A, Vol.6 No.6(1988), p.3120
- [46] S.E.Hornstrom, D.Moy, A.Charai, J.M.E.Harper, A.Robertsson and S.F.Gong, "TiN formed by ion beam nitriding of TiSi₂", J.Vac.Sci. Technol.A, Vol.7 No.3(1989), p.565
- [47] M.F.C.Willemsen, A.E.T.Kuiper, A.H.Reader, R.Hokke and J.C.Barbour, "In situ investigation of TiN formation on top of TiSi₂", J.Vac.Sci.Technol.B, Vol.6 No.1(1989), p.53
- [48] B-Z.Li, S-F.Zhou, F.Hong, G-B.Jiang, P.Liu, A-M.Zhang and M.Chao, "Study on oxygen behavior during Ti/Si and Ti/SiO₂ interactions", J.Vac.Sci.Technol.B, Vol.6 No.6(1988), p.1714

- 99 -

- [49] H.J.Mathieu, J.B.Mathieu, D.E.McClure and D.Landolt, "Beam effects in Auger electron spectroscopy analysis of titanium oxide films", J.Vac.Sci.Technol., Vol.14 No.4(1977), p.1023
- [50] C.C.Hsu, Y-X.Wang, S-D.Yin, B-Q.Li, M-R.Ji and J-X.Wu, "Formation of silicides in the Ti, Ti(O_x)/Si(111) and Ti/SiO₂/Si(111) systems", J.Vac.Sci.Technol.A, Vol.5 No.4(1987), p.1402
- [51] J.A.Pask: "An atomistic approach to the nature and properties of materials", John wiley & sons, Fig.2-4
 E.Clementi, C.Roetti: "Atomic data and nuclear data tables 14", p.177(1974)
 染野 檀,安盛 岩雄 編, "表面分析-IMA,オージェ電子,光電子分光の応用-",講談社サイエンティフィク(1976)

第6章

- [52] D.K.Davies, "Charge generation of dielectric surfaces",J. Phys. D, vol.2(1969),1533
- [53] 西口公之,高橋康夫,高橋邦夫,"遷移金属とセラミックスとの界面に おける原子間結合状態に関する一考察",溶接学会論文集,投稿中
- [54] 高橋邦夫, 恩澤忠男, "Si基板上における核成長の理論的検討", 溶接学会
 マイクロ接合研究委員会「薄膜界面形成」研究会資料(1991.10.28),
 MJ-TF-012, p.1-5,

本論文に関連した発表論文

発表論文

[38] 西口公之,高橋康夫,高橋邦夫,"チタンとシリカの密着界面に対する オージェ分析の適用性-金属-セラミックス界面近傍における化学結合状態の変遷(第一報)-",溶接学会論文集,第9巻(1991), p.537

- [43] 西口公之,高橋康夫,高橋邦夫,"3 d 金属とシリカの密着界面における 化学結合状態のオージェ分析-金属-セラミックス界面近傍における化学 結合状態の変遷(第二報)-",溶接学会論文集,第9巻(1991), p.544
- [39] K.Takahashi, H.Ishii, Y.Takahashi and K. Nishiguchi, "A valence Auger analysis of the the annealed interface between deposited titanium film and sapphire ", Thin Solid Films, Vol.216(1992), p.239
- [23] K.Takahashi, H.Ishii, Y.Takahashi and K. Nishiguchi, "A valence Auger analysis of the the annealing effect of atomic interaction at Ti/sapphire, Ti/silica and Ag/silica interfaces", in press (Thin Solid Films)
- [29] K.Takahashi, H.Ishii, Y.Takahashi and K. Nishiguchi, "A valence Auger analysis across the interfaces between nitride-ceramics and deposited metals", in press (Vacuum)
- [53] 西口公之, 高橋康夫, 高橋邦夫, "遷移金属とセラミックスとの界面 における原子間結合状態に関する一考察", 溶接学会論文集, 投稿中

国際会議

[40] K.Takahashi, Y.Takahashi and K.Nishiguchi, "The valence Auger analysis across the interface between Cr film and pure SiO₂ glass", The 5th international symposium of the Japan Welding Society (Tokyo 1990), Advanced technology in welding, materials and evaluation Π-12, p.315