

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	<a href="https://doi.org/10.11501/3065748">https://doi.org/10.11501/3065748</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

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

高橋 邦夫

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

高橋 邦夫

# 目次

## 第1章 緒論

- 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 1
- 1. 2 本研究の目的および方針
  - 1. 2. 1 目的 4
  - 1. 2. 2 方針 5
  - 1. 2. 3 本論文の流れおよび構成 5

## 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

- 2. 1 熱力学データに基づく界面化学結合状態の分類 8
- 2. 2 電子論的な立場から考えられる界面の化学結合状態 10
- 2. 3 化学結合状態と価電子状態の関係 13
- 2. 4 価電子状態に関する情報の計測手法と問題点 16
- 2. 5 対象材料の選択 18

## 第3章 界面近傍のオージェ分析手法

- 3. 1 オージェ電子分光法(AES)の原理 21
- 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 23
  - 3. 2. 2 一次電子線の照射量 25
- 3. 3 スペクトルの重畳を回避する方法 27
- 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 30
  - 3. 4. 2 オージェ強度比の変化による分析 32
  - 3. 4. 3 スペクトル形状変化による分析 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 結論		
		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
本論文に関する発表論文		
		100

## 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、その界面ではどのよう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]、モリマンガ法[6]、テフレン法（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）

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 ( Ultra-violet 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 electron Microscope ) とも呼ばれる。)。その反面、局所のみで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。Ohuchi [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



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。

## 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。まず、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、まず、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、AES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。

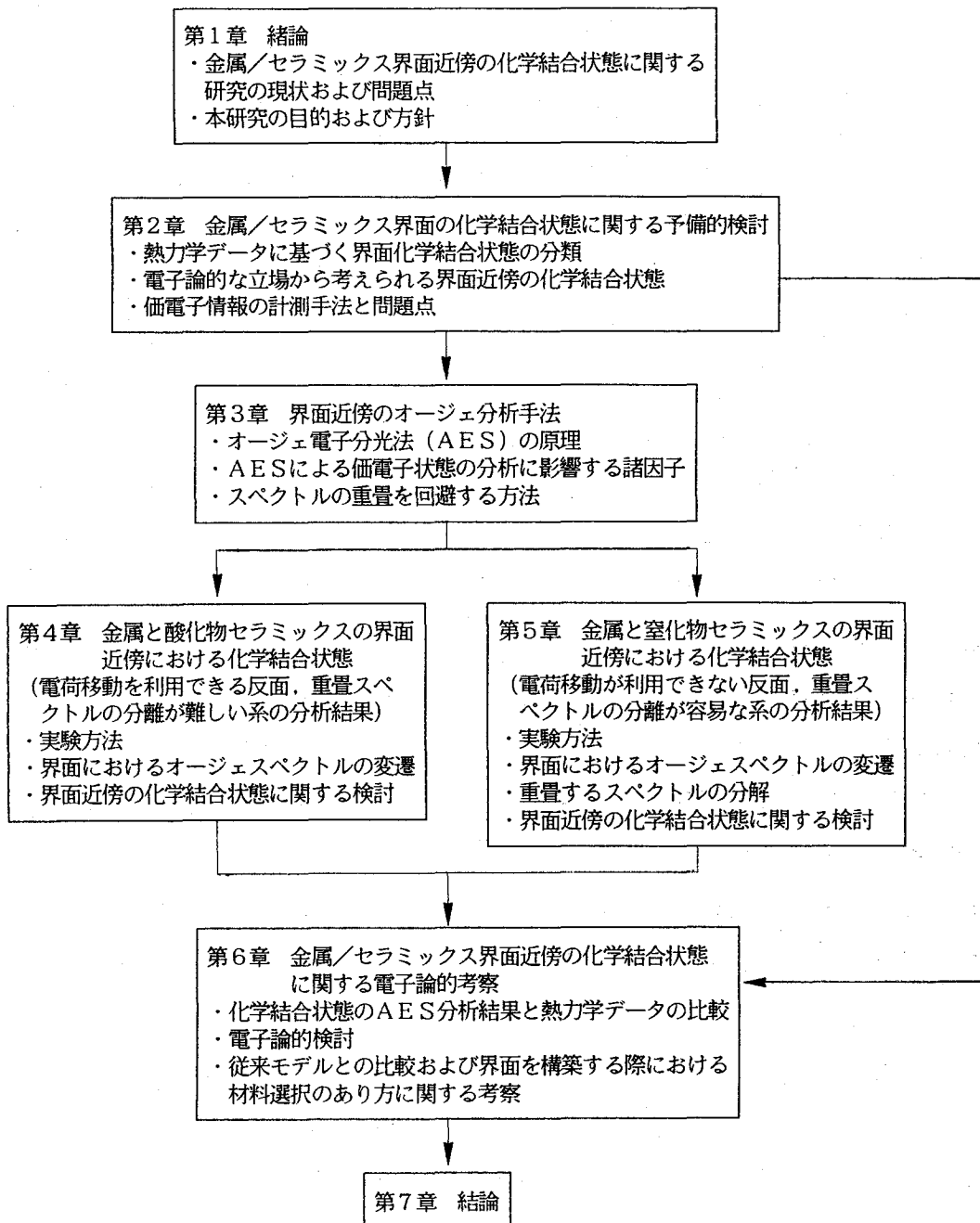


Fig. 1 - 1 Flow chart of the present study.

## 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

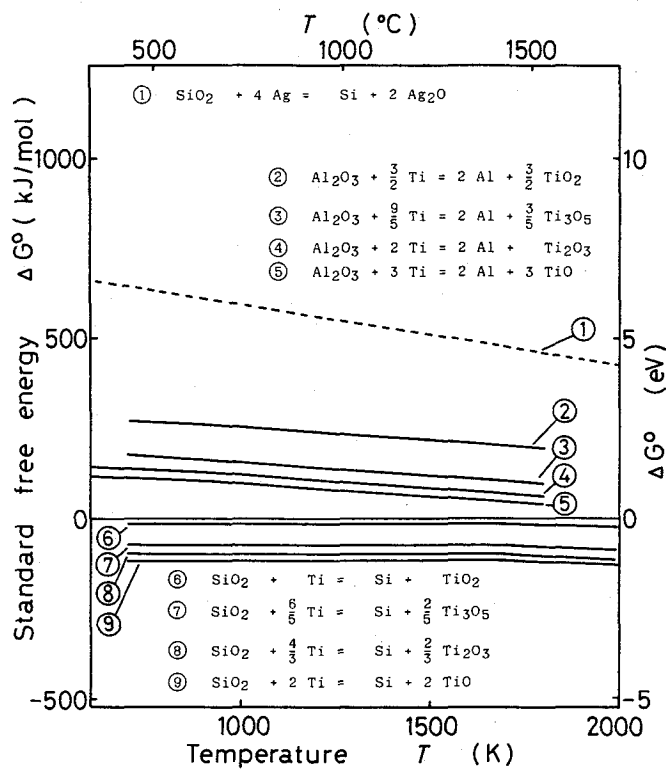
本章では、熱力学データおよび平面波近似の単純モデルを、化学結合状態の2つの側面を説明する道具として導入し、それに基づき金属/セラミックス界面を分類する。そして化学結合状態と価電子状態の関係を説明した上で、価電子状態に関する情報を得る手法およびその化学結合状態分析への適応限界について予備考察する。その上で、本研究の目的を遂行するにあたり最も有利な系すなわち、本研究で採用すべき金属とセラミックスの組み合わせを選択する。

### 2. 1 熱力学データに基づく界面化学結合状態の分類

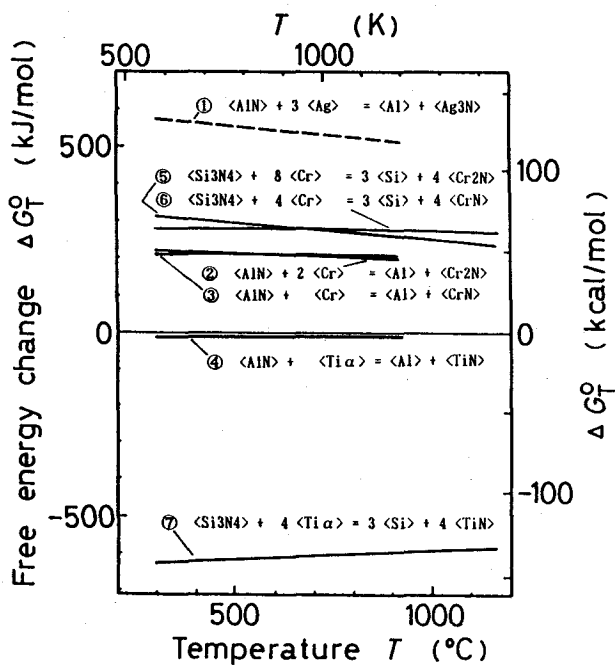
界面近傍の微小領域で熱力学的平衡状態が達成されていると仮定（局所平衡の仮定）できる場合、そこで生じる化学反応は熱力学的データに基づいて予測できる。しかし、界面は一般に熱力学的に非平衡である。均一系で生じる反応と同じ反応が生じるとは限らない。先ず、それを承知の上で熱力学データのみを用い、それによって界面における化学結合状態を予備検討する。

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  $\Delta G$  を示している。この  $\Delta G$  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。 $\Delta G$  が負の場合、還元反応が生じる。Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の系では  $\Delta G$  が小さいので、TiAlの生成エネルギーが  $\Delta G$  の正負に影響するかもしれない。TiAlなど金属間化合物の熱力学データは少なく、TiAlの場合、文献 [22] には 298 K (0 °C) のデータがあるだけである。しかし、Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の系では、TiAlの生成エネルギーを考慮しても、298 Kでの自由エネルギー変化は正になっている。 $\Delta G$  がTi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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  $\Delta G$  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/SiO<sub>2</sub>、Ti/AlN および Ti/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の系では還元が生じ、Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等、他の系では、還元反応が生じない。Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の系は、自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) が正ではあるが、非常に小さい点に注目したい。も



(a)



(b)

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

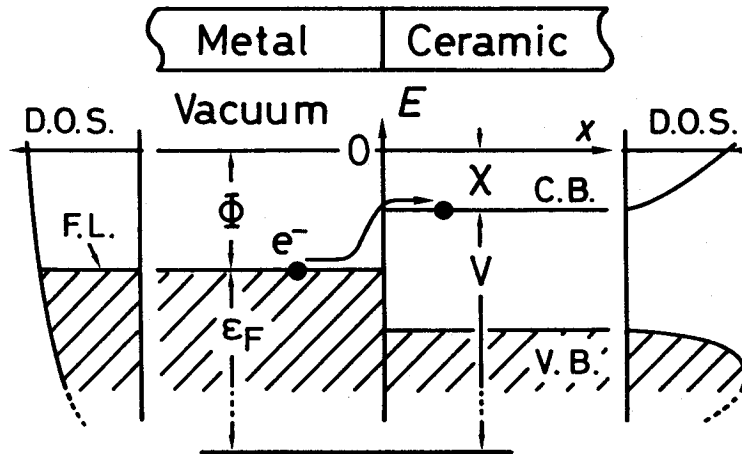


Fig.2-2 Schematic illustration of a metal/ceramic interface model.

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]。

$$r = \frac{V}{\varepsilon_F} \quad (2-1)$$

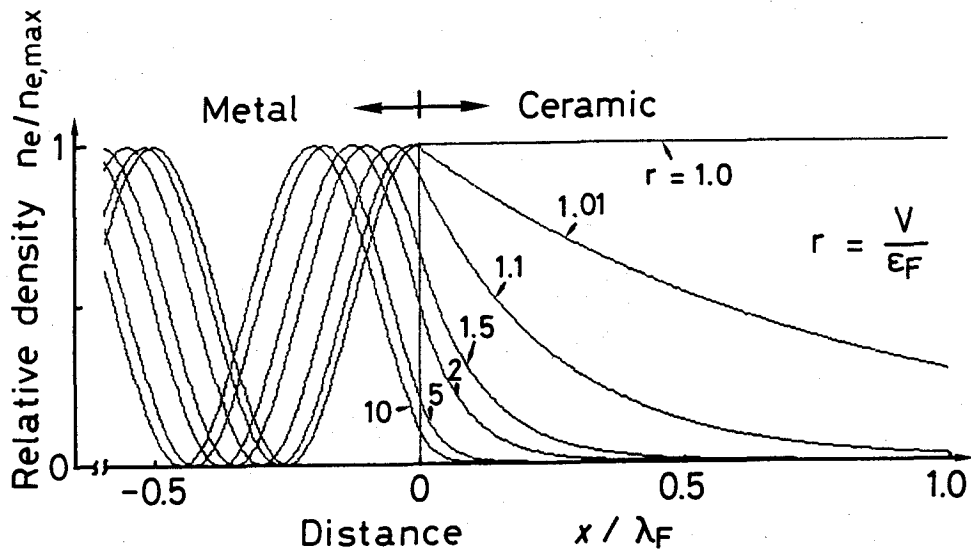


Fig.2-3 Relative density of Fermi electrons calculated by a penetration model.

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している。浸み出しは  $r = 1$  で最大になり、 $r = \infty$  でゼロになる。通常の金属とセラミクスでは、 $r = 1.2 \sim 1.8$  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

$$\Delta E \cong \frac{\varepsilon_F^{3/2}}{\pi(\Phi - \chi)^{1/2}} \quad (2-2)$$

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、



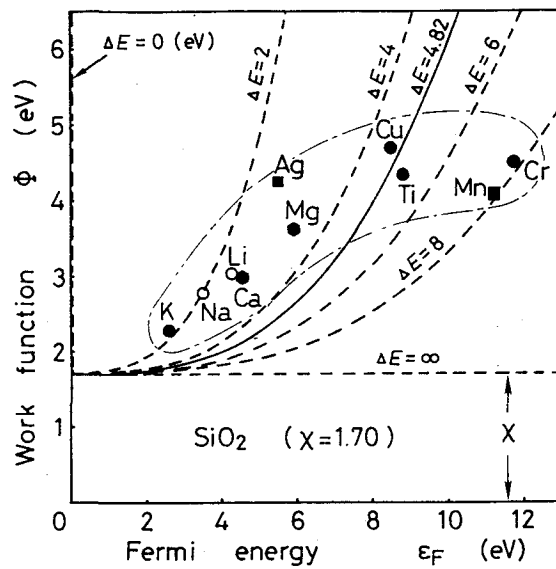


Fig.2-4 Calculated excess energy for metal/ceramic interface.

(2-3)式の関係有している。

$$\Phi = \left[ \frac{1}{\pi \Delta E} \right]^2 \cdot \varepsilon_F^3 + \chi \quad (2-3)$$

(2-3)式より、図中の各等高線は接辺  $\chi$  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  $\text{SiO}_2$  ( $\chi = 1.70$  eV) に対するものであるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\chi = 0.65$ )、 $\text{AlN}$  ( $\chi = 0.80$ ) および  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\chi = 0.31$ ) に対する等高線も容易に理解できる。図中の実線は  $\Delta E = 4.82$  eV の等高線であり、 $\text{SiO}_2$  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  $\chi$  はせいぜい0から2 eV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 ( $\Delta E$ ) 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(非伝導体)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、 $\text{SiO}_2$ および3d金属を例に上げている。

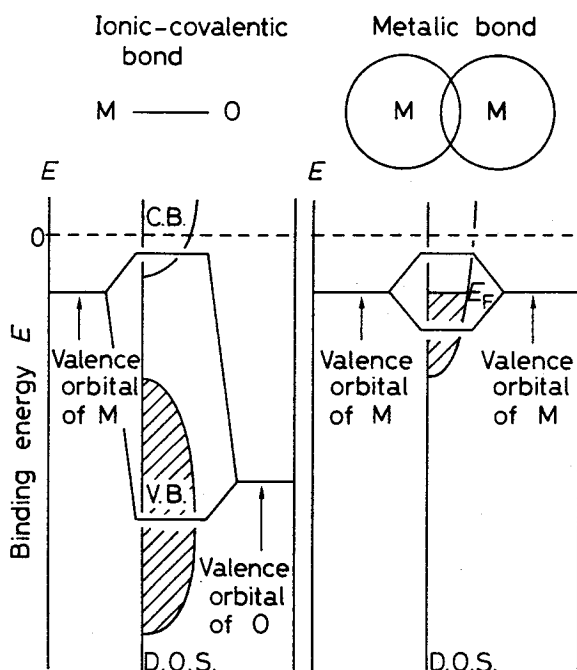


Fig.2-5 Schematic illustrations of chemical bond for ceramics and metals

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  $|H_{aa} - H_{bb}| \gg H_{ab}$  の場合)、このバンドギャップの広さ ( $2\Delta\varepsilon$ ) は、主に、各原子の価電子準位の差 ( $= |H_{aa} - H_{bb}|$ ) 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、 $H_{aa} \approx H_{bb}$ の場合）、バンドギャップは、主に、 $S_{ab}$ 、 $H_{ab}$ 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、 $H_{aa} = H_{bb}$ 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。

LCAO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入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つているので、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( $\chi$ )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( $\epsilon_F$ )に注意すれば良いことがわかる(Fig. 2-2参照)。

## 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、E S C A や U P S 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 A E S 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、A E S は E S C A や U P S に比べ、局所分析に向いている。その反面、局所のみで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、A E S 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。

い。本研究ではAESを用いて界面の価電子情報を得ることとする。

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

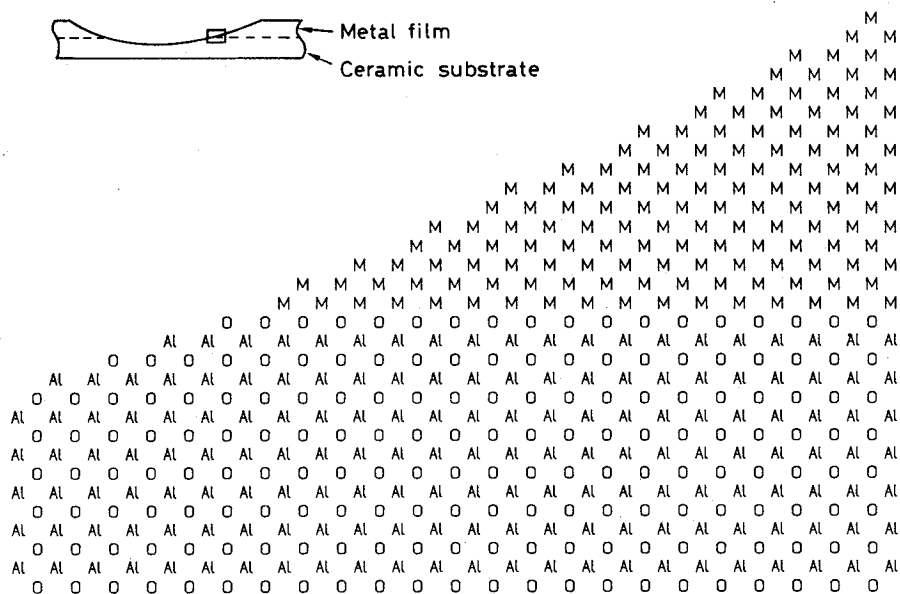


Fig.2-6 Schematic illustration of an ideal interface of metal/Al-oxide.

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。

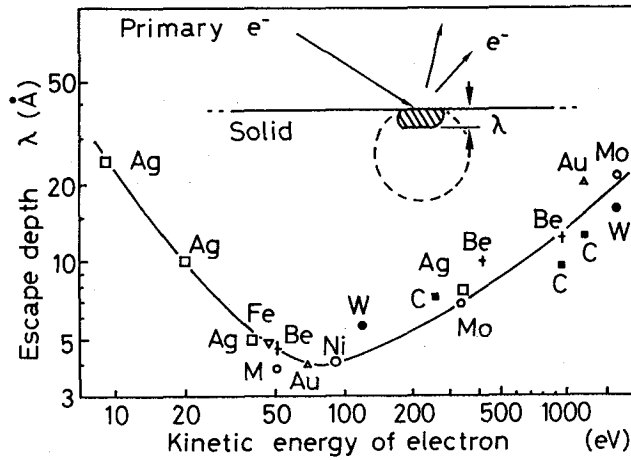


Fig.2-7 Escape depth of electron as a function of kinetic energy of the electron.

- (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。元素の種類が多い系を選ぶと、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良好に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( $X_mO_n$ )と窒化物( $X_mN_n$ )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 $Al_2O_3$ および $SiO_2$ を採用する。 $Al_2O_3$ はサファイアとしてまた $SiO_2$ 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。 $SiO_2$ 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(AI)とシリコン(Si)も周期表で隣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AlNおよびSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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。AlNとSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の|H<sub>aa</sub>-H<sub>bb</sub>|を比べると、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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。これらのセラミッ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

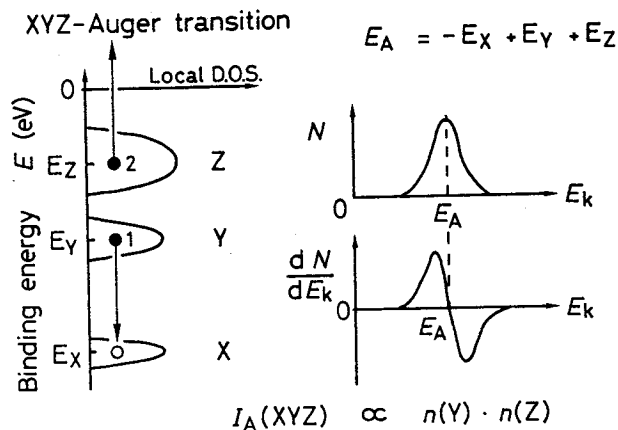


Fig. 3-1 Schematic illustration of the density of states in a solid and Auger spectra.

対象の固体の状態密度を示している。 $E_X$ ,  $E_Y$ および $E_Z$ 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。

一次電子線により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	2p	3s	3p	3d
K	L <sub>1</sub>	L <sub>23</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>23</sub>	M <sub>45</sub>

できる.

$$E_A = -E_X + E_Y + E_Z \quad (3-1)$$

また, その運動エネルギー $E_A$ をもつ電子数 $N(E_A)$ は,

$$N(E_A) = \int_{-\infty}^{+\infty} W_A \cdot n(E_Y - \varepsilon) \cdot n(E_Z + \varepsilon) d\varepsilon \quad (3-2)$$

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,

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

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  $Al_2O_3$  や  $SiO_2$  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、L V V 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  $3s3p$  軌道を意味している。Fig. 3-2 は L V V 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  $Al_2O_3$  の L V V ピークの変化、(b) が  $SiO_2$  の L V V 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 AES 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。

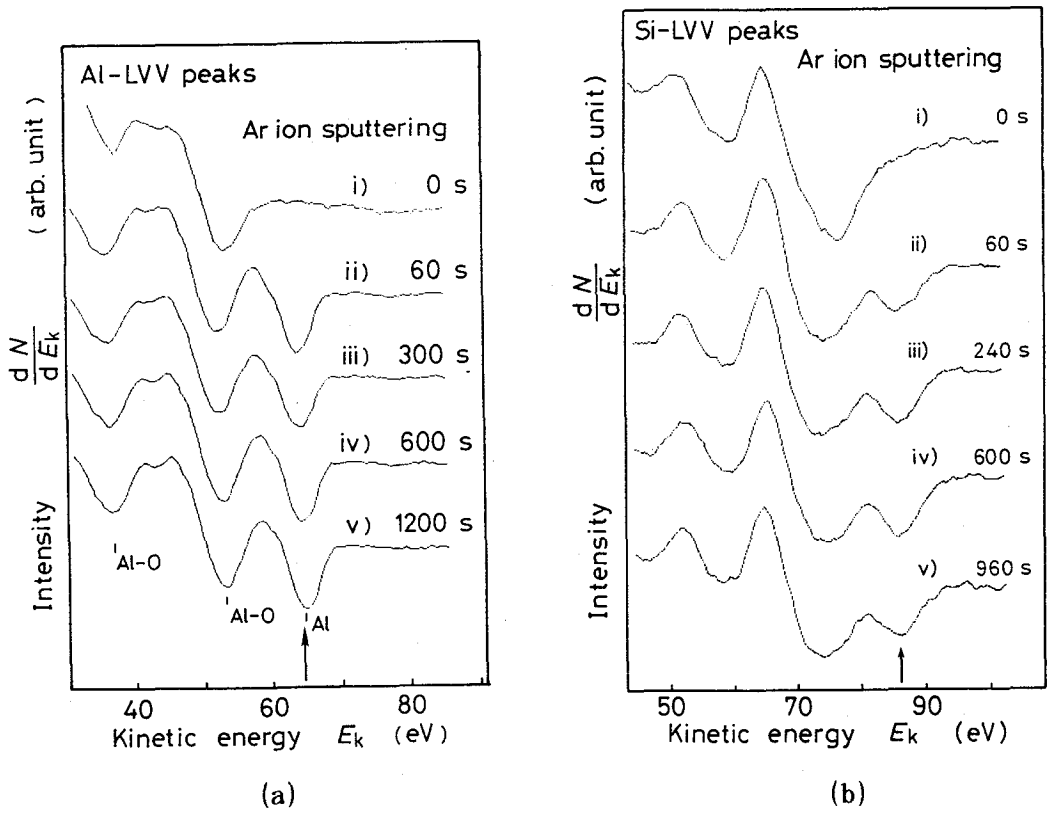


Fig. 3-2 Change in Auger spectra as a function of Ar ion sputtering period.  
 (a) Al-LVV peaks obtained from sapphire.  
 (b) Si-LVV peaks obtained from quartz glass.

Table 3-2 Sputtering and AES conditions

	Accelera. voltage (kV)	Absorbed current (A)	Beam dia. (m)	Incident angle (°)
Sputtering	2	$< 5 \times 10^{-7}$	$\cong 2 \times 10^{-3}$ *	69
AES	3	$< 2 \times 10^{-7}$	$\cong 3 \times 10^{-6}$ **	75

\*The shortest diameter at elliptical 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  $E_k = 51 \text{ eV}$  付近に見られる\*<sup>1</sup>。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  $E_k = 64 \text{ eV}$  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  $E_k = 75 \text{ eV}$  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  $E_k = 85 \text{ eV}$  付近にみられる。

酸素欠陥ピークは時間とともに増加し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合、 $t_s = 60 \text{ s}$ 以後ではほぼ一定になっている。 $\text{SiO}_2$ の場合も、 $t_s = 240 \text{ s}$ 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240 s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 $\text{Al}_2\text{O}_3$ のL V Vピークの変化、(b)が $\text{SiO}_2$ のL V V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。 $t_e$ 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  $E_k = 51 \text{ eV}$  付近に見られる。また、ii)～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  $E_k = 64 \text{ eV}$  付近にみられる。一方、(b)図でも

---

\*<sup>1</sup>これは酸素2 s 2 p 価電子軌道と相互作用したアルミの3 s 3 p 価電子軌道が、 $|H_{aa} - H_{bb}|$  (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。

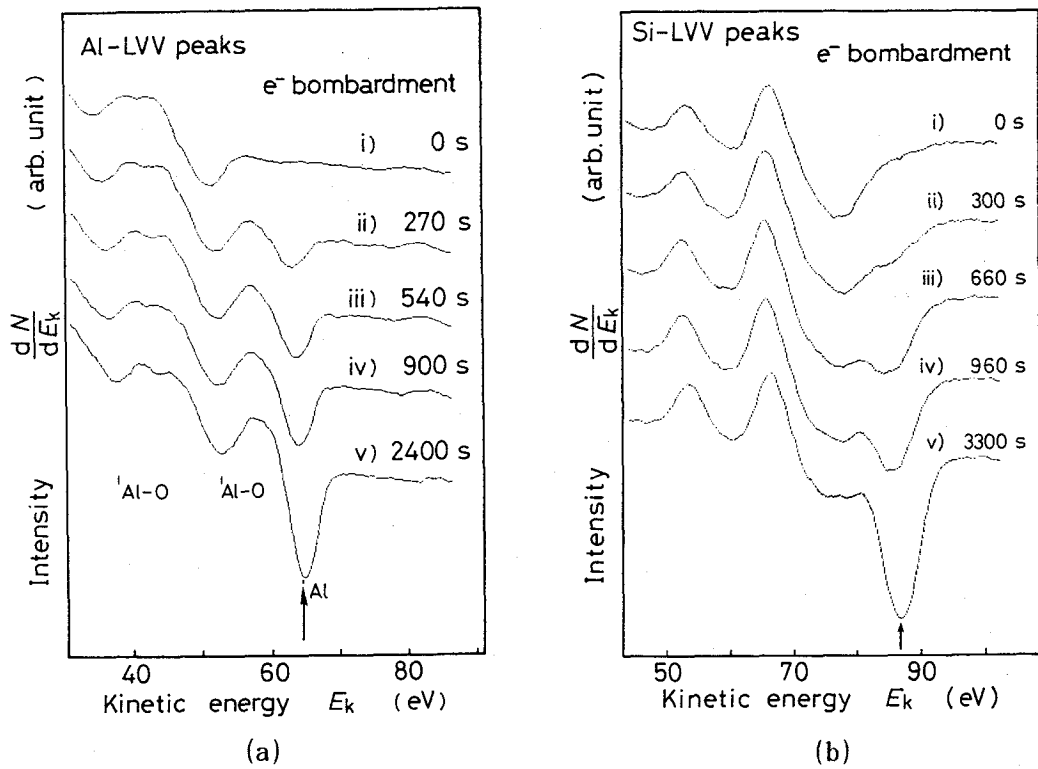


Fig. 3-3 Change in Auger spectra as a function of electron beam irradiation period.

(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  $E_k = 75 \text{ eV}$  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  $E_k = 85 \text{ eV}$  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、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の場合、一次電子線照射時間  $t_e = 2400 \text{ s}$  まで増加傾向にあることがわかる。  $\text{SiO}_2$  の場合も  $t_e = 3300 \text{ s}$  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いるが、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思わせるので、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/AlN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、 $E_k = 400 \text{ eV}$ 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AlNのものであり、 $E_k = 360 \text{ eV}$ 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、 $E_k = 360 \text{ eV}$ 付近でチタンと窒素のピークが重なっている。また、 $E_k = 50 \text{ eV}$ 付近でアルミのL V V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) 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。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 $LM_{23}M_{45}$ 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



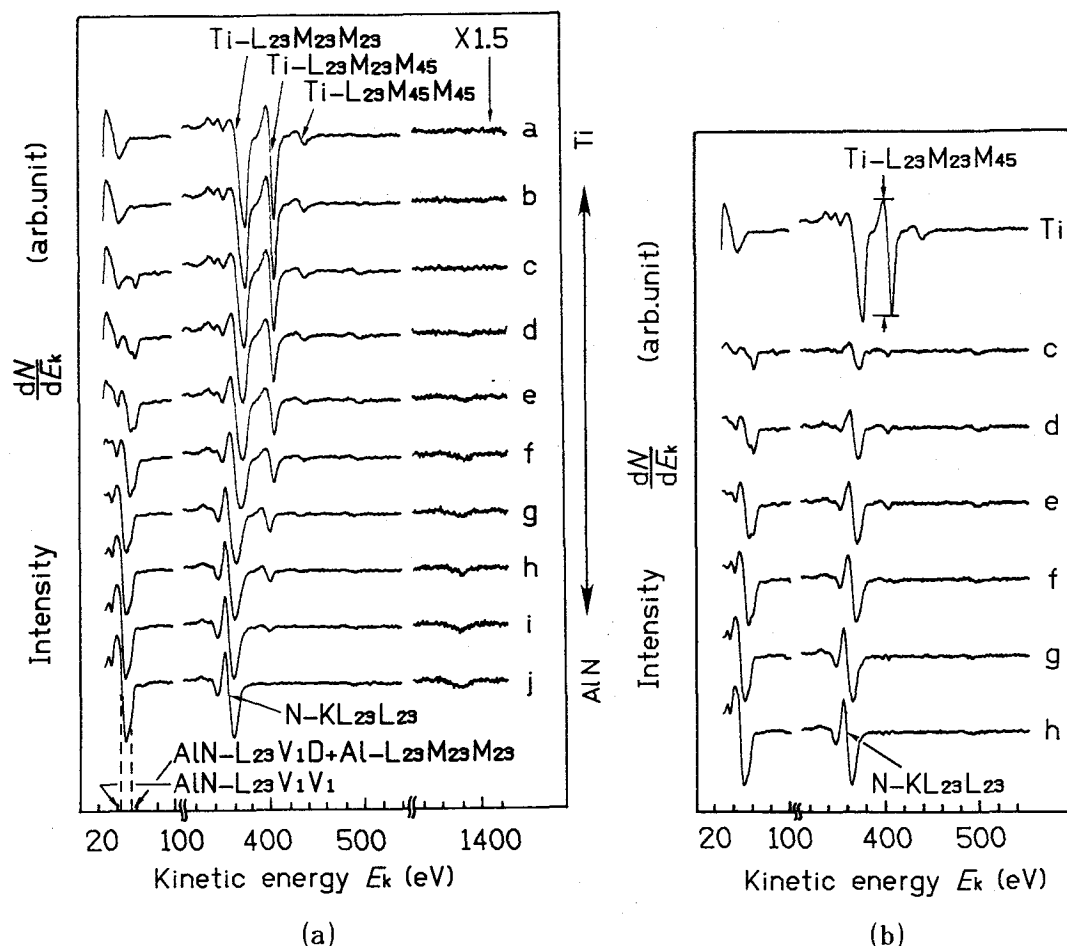


Fig. 3-4 Change in Auger spectra across the interface between Ti and AlN as an example of the application of subtraction method.  
 (a) Original data.  
 (b) After subtraction.

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  $E_k = 400$  eV 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/AlN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。 $E_k = 50$  eV 付近にアルミのLVV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。

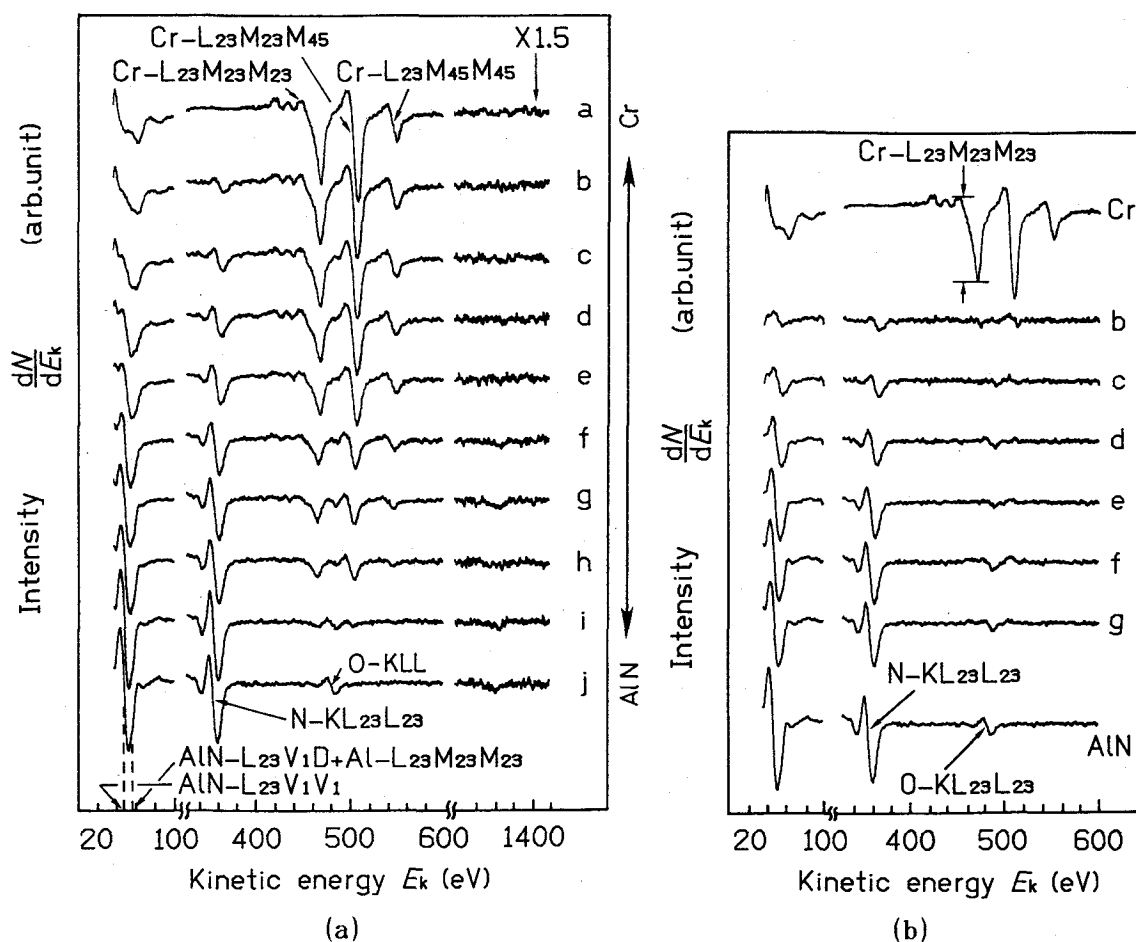


Fig. 3-5 Change in Auger spectra across the interface between Cr and AlN as an example of the application of subtraction method.  
 (a) Original data.  
 (b) After subtraction.

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  $E_k = 500$  eV 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。片寄りとは、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

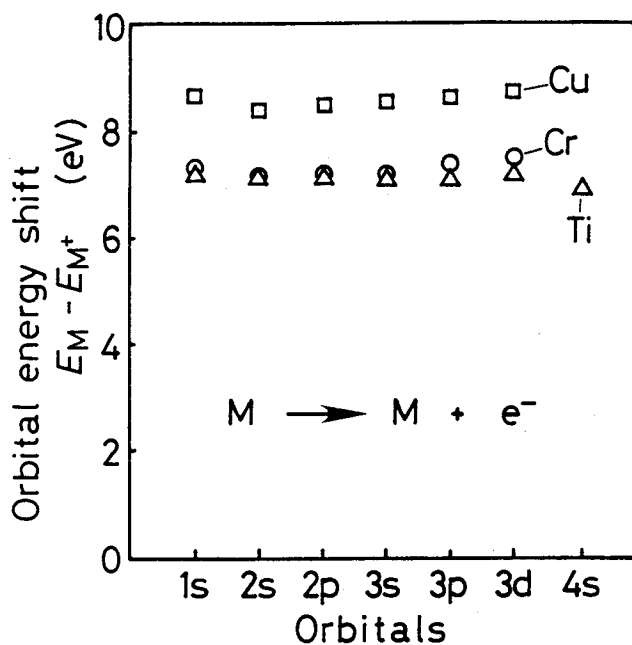


Fig. 3-6 Self-consistent calculated results of energy shift for orbitals in Cu, Cr and Ti, when an electron were removed from the metals.

波動関数の重なり程度 ( $S_{ab}$ ,  $H_{ab}$ , 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  $\Delta$ 、すなわち、内殻の場合は、

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

とし、価電子準位の場合、そのエネルギーシフトを

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

とすると、(3-1)式を考慮して、オーজে電子のエネルギーシフトも

$$\begin{aligned} E_A' &= -(E_X - \Delta) + (E_Y - \Delta) + (E_Z - \Delta) \\ &= -E_X + E_Y + E_Z - \Delta \\ &= E_A - \Delta \end{aligned} \quad (3-6)$$

となり、近似的に  $\Delta$  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 L V V 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  $SiO_2$  から得られたもの、そして (iii) は  $TiSi_2$  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 L V V ピークに比べ、 $SiO_2$  から得られたものは約 15 eV 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 (3 s, 3 p 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 L V V ピークはシリコンウエハーのものによく似ており、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。

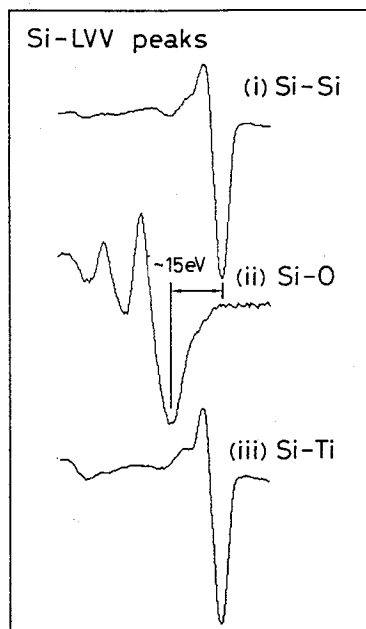


Fig. 3-7 Si-LVV peaks obtained from Si wafer (i), silica glass (ii) and titanium-silicide (iii).

### 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TiSi<sub>2</sub>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、LM<sub>23</sub>M<sub>23</sub>、LM<sub>23</sub>M<sub>45</sub>およびLM<sub>45</sub>M<sub>45</sub>ピークがある。Table 3-1に見るように、M<sub>23</sub>準位は3p軌道を意味し内殻の準位であるが、M<sub>45</sub>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LM<sub>23</sub>M<sub>45</sub>およびLM<sub>45</sub>M<sub>45</sub>ピークは、LM<sub>23</sub>M<sub>23</sub>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

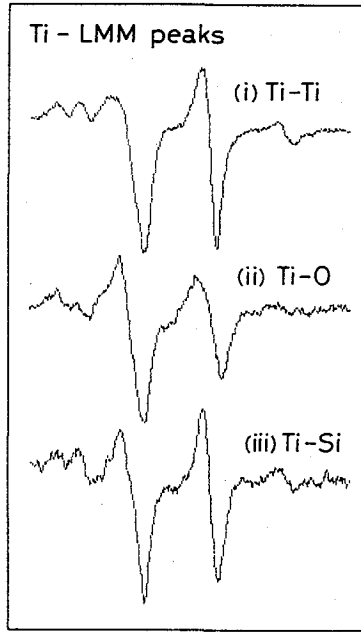


Fig. 3-8 Ti-LMM peaks, obtained from titanium (i), titanium-oxide (ii) and titanium silicide (iii).

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、 $LM_{23}M_{23}$ ピークの強度に対する $LM_{23}M_{45}$ ピークの強度比をとれば、(3-3)式よりその強度比は、

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

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、 $L M_{23} M_{23}$ ピークに対する $L M_{23} M_{45}$ ピークの強度比をとっているが、 $L M_{23} M_{45}$ ピークに対する $L M_{45} M_{45}$ 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、

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

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、

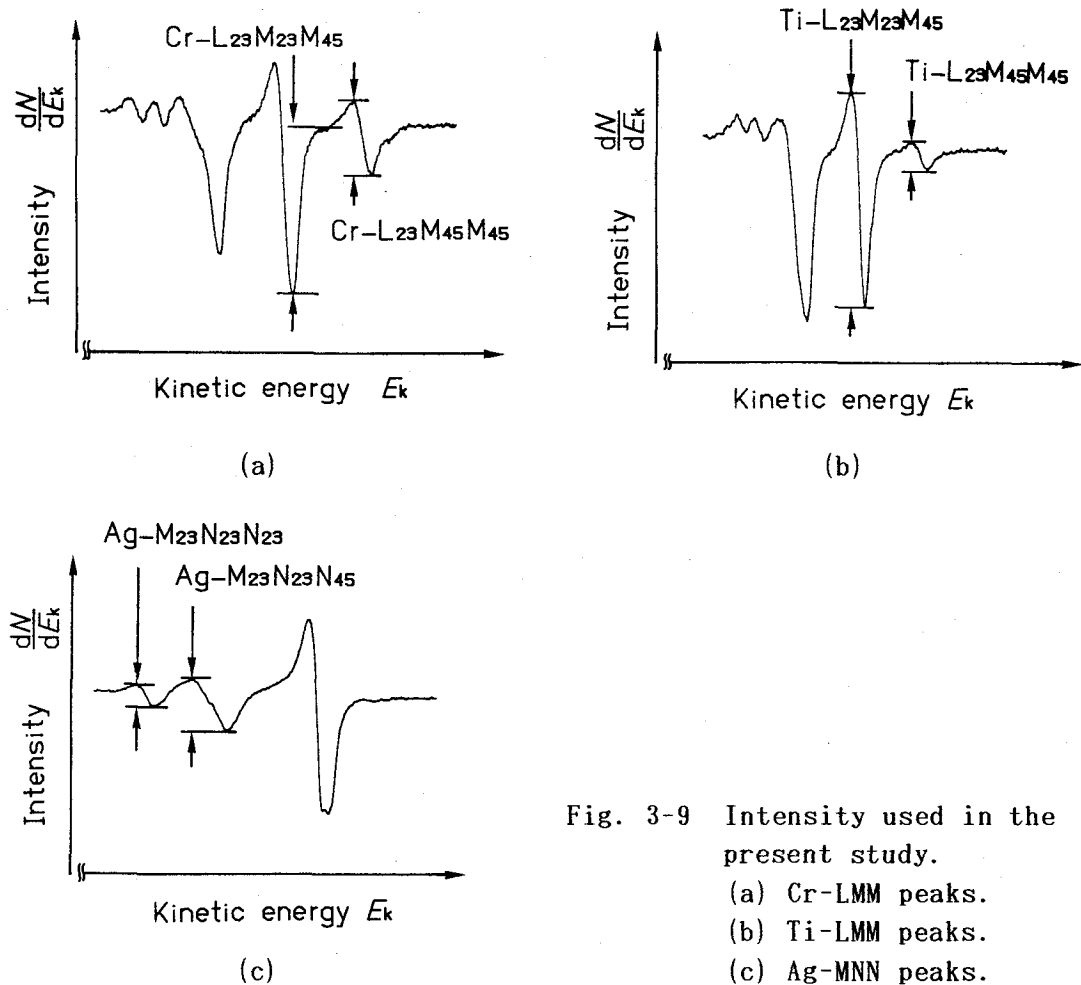


Fig. 3-9 Intensity used in the present study.

- (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 $L M_{23} M_{23}$ ピークおよび $L M_{23} M_{45}$ 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 $L V V$ ピークに対しても適応できる。たとえば、Fig. 3-10の中で $L_{23} V_1 V_1$ と示したピークに対する $L_{23} V_1 D + L_3 M_{23} M_{23}$ と表したピークの強度比の変化を考察する。(a)図は $SiO_2$ から得られた

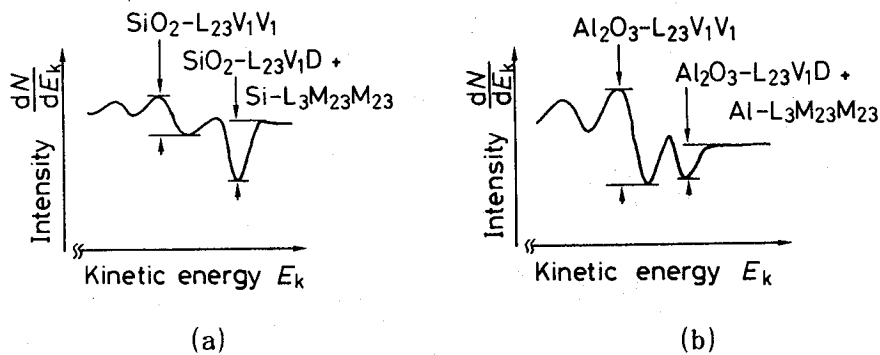


Fig. 3-10 Si-LVV and Al-LVV Auger peaks, obtained from silica (a) and obtained from sapphire (b).

シリコンの $L V V$ ピークで、(b)図は $Al_2O_3$ から得られたアルミの $L V V$ 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、

$$\begin{aligned}
 & \frac{I(L_{23} V_1 D + L_3 M_{23} M_{23})}{I(L_{23} V_1 V_1)} \\
 &= \frac{I(L_{23} V_1 D)}{I(L_{23} V_1 V_1)} + \frac{I(L_3 M_{23} M_{23})}{I(L_{23} V_1 V_1)} \\
 &= K' \cdot \frac{n(D)}{n(V_1)} + K'' \cdot \left[ \frac{n(M_{23})}{n(V_1)} \right]^2 \quad (3-9)
 \end{aligned}$$

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、 $V_1$ 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 $\text{SiO}_2$ を例に挙げて示すように、 $V_1$ 準位はSi-O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-O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-O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、 $V_1$ 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

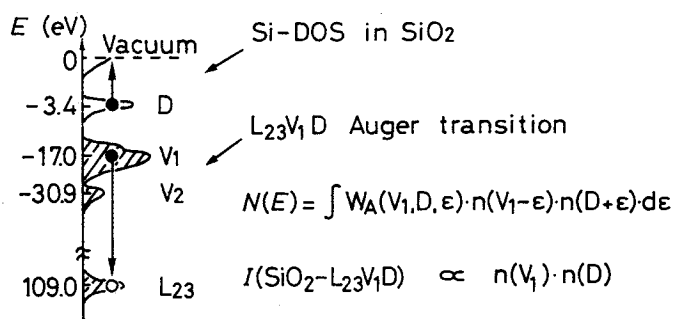


Fig. 3-11 Schematic illustration of state density of silica.

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L V V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

$|H_{aa} - H_{bb}|$  (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  $Si-Si(Al-Al)$  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,  $L V_1 V_1$  ピークと  $L V_1 D$  や  $L M_{23} M_{23}$  ピークは重なることになる (Fig. 3-12 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].

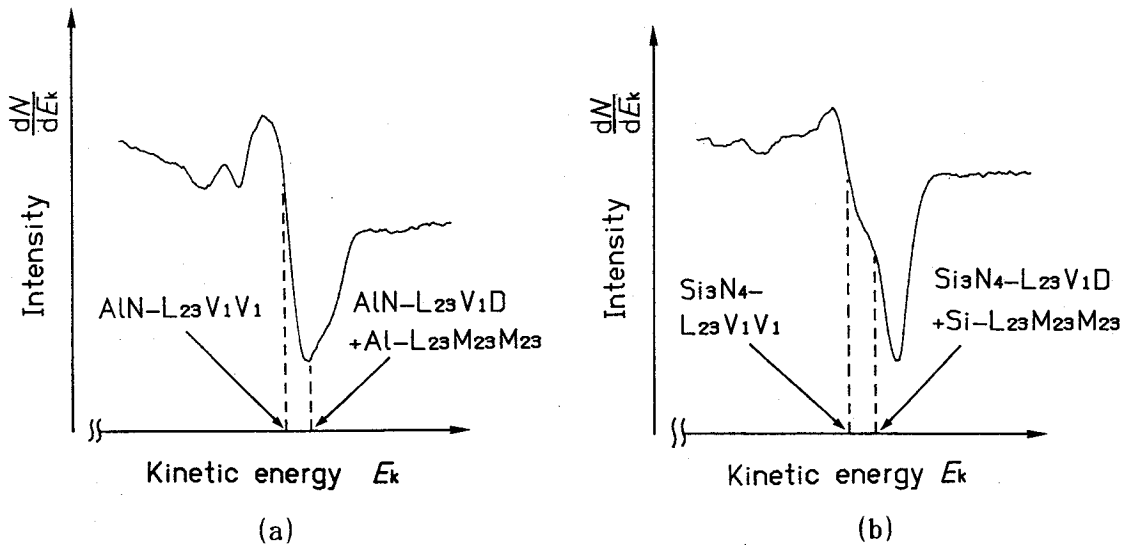
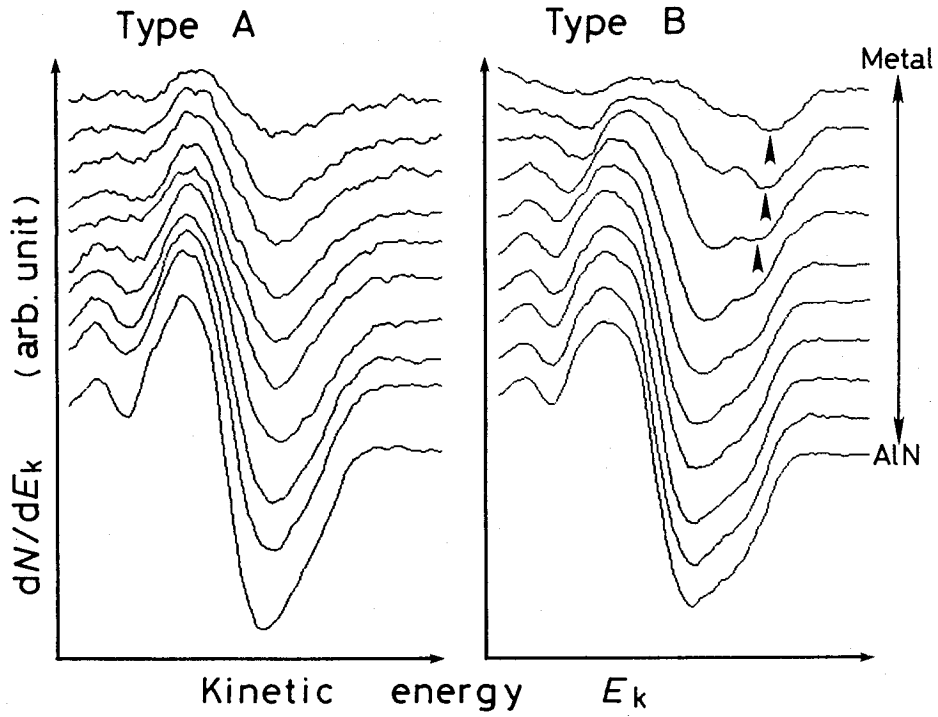


Fig. 3-12 Si-LVV and Al-LVV Auger peaks, obtained from aluminium-nitride (a) and silicon-nitride (b).

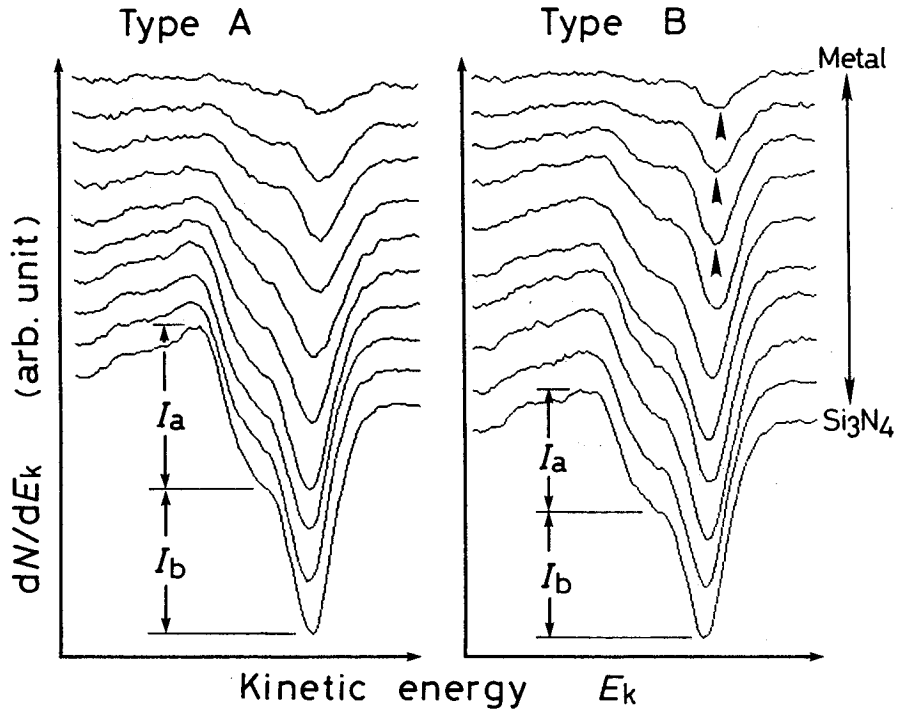
窒化物の  $L V V$  ピーク形状変化の具体例を Fig. 3-13 に示す. (a) は金属と窒化アルミとの界面から得られたスペクトルの例で, (b) は金属と窒化硅素との界面から得られたスペクトルの例である. (a) 図で Type A と記したスペクトル形状では, (3-9) 式で表せるオージェ強度比が界面を通してほとんど変化していないように見える. それに対し, (b) 図で Type B と記したスペクトル形状では, 矢印で示すように (3-9) 式で表せるオージェ強度比が金属側ほど大きくなる. 同様の分類は金属と窒化硅素との界面に対しても可能である. 硅素の場合は, アルミの場合より認識しにくい, 図中に示す  $I_a / I_b$  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.

Change in Al-LVV peaks



(a)

Change in Si-LVV peaks



(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、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

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板および $\text{SiO}_2$ 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、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板、 $\text{SiO}_2$ 基板およびSiウエハー上に100 nm (= 1000 Å) もしくは150 nm (= 1500 Å) 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 $5 \times 10^{-4}$  Pa以下、蒸着速度は0.5 nm/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 $1 \times 10^{-4}$  Pa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/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ の試料に対しては523 K, 1800 sとし、Ti/ $\text{SiO}_2$ の試料に対しては473 K, 1800 s, そしてAg/ $\text{SiO}_2$ の試料に対しては400 K, 1800 s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、727 K, 3600 s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。Table 4-1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

アルゴンビーム径は、試料表面の楕円状のスプ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。

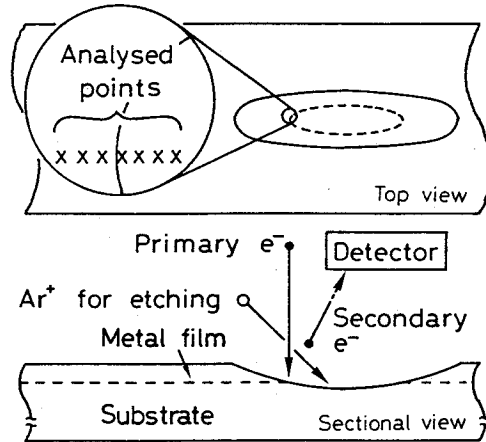


Fig.4-1 Schematic illustration of Auger analysis.

Table 4-1 Sputtering and AES conditions

	Accelera. voltage (kV)	Absorbed current (A)	Beam dia. (m)	Incident angle (°)
Sputtering	2	$< 5 \times 10^{-7}$	$\cong 2 \times 10^{-3*}$	69
AES	3	$< 2 \times 10^{-7}$	$\cong 3 \times 10^{-6**}$	75

\*The shortest diameter at elliptical 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 $C_x$ は、相対感度係数 $S_x$ とオージェ強度 $I_x$ を用い、

$$C_x = \frac{I_x / S_x}{\sum_j (I_j / S_j)} \quad (4-1)$$

より求めた [37]。オージェ強度は酸素 K L L，チタン L M<sub>23</sub>M<sub>23</sub>，シリコン K L L ピークおよびアルミ K L L 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，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および SiO<sub>2</sub> 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 0，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 present study [37]

X	O-KLL	Ti-LM <sub>23</sub> M <sub>23</sub>	Si-KLL	Al-KLL
S <sub>x</sub>	40	11	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/SiO<sub>2</sub> 界面に対する計測結果で，Fig. 4-3 は 熱処理を施さない Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 150 nm)

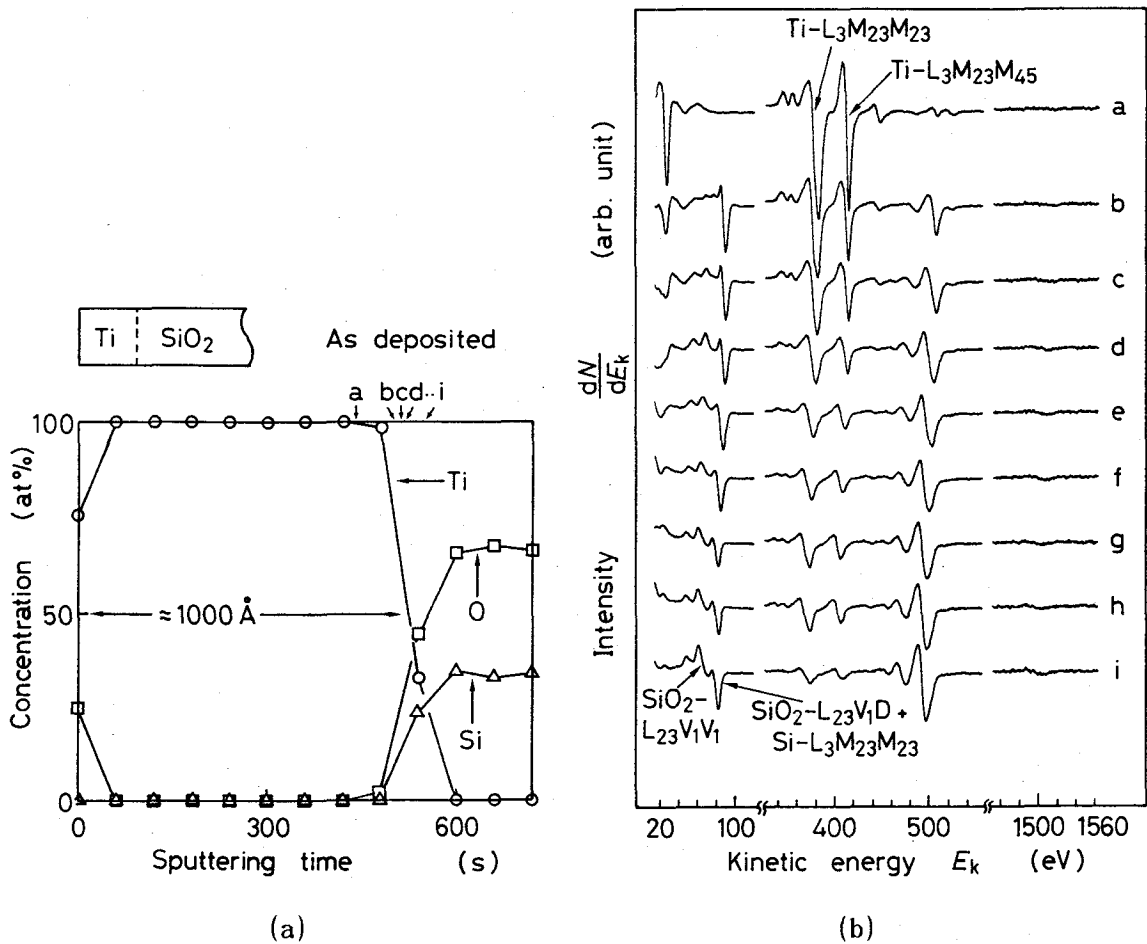


Fig. 4-2 AES results obtained from titanium/silica.  
 (a) Depth profile of atomic concentration.  
 (b) Change in Auger spectra.

から拡散層に見える部分の幅を推算すると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の系では約30 nm、SiO<sub>2</sub>の系では約20 nm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20~30 nm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。



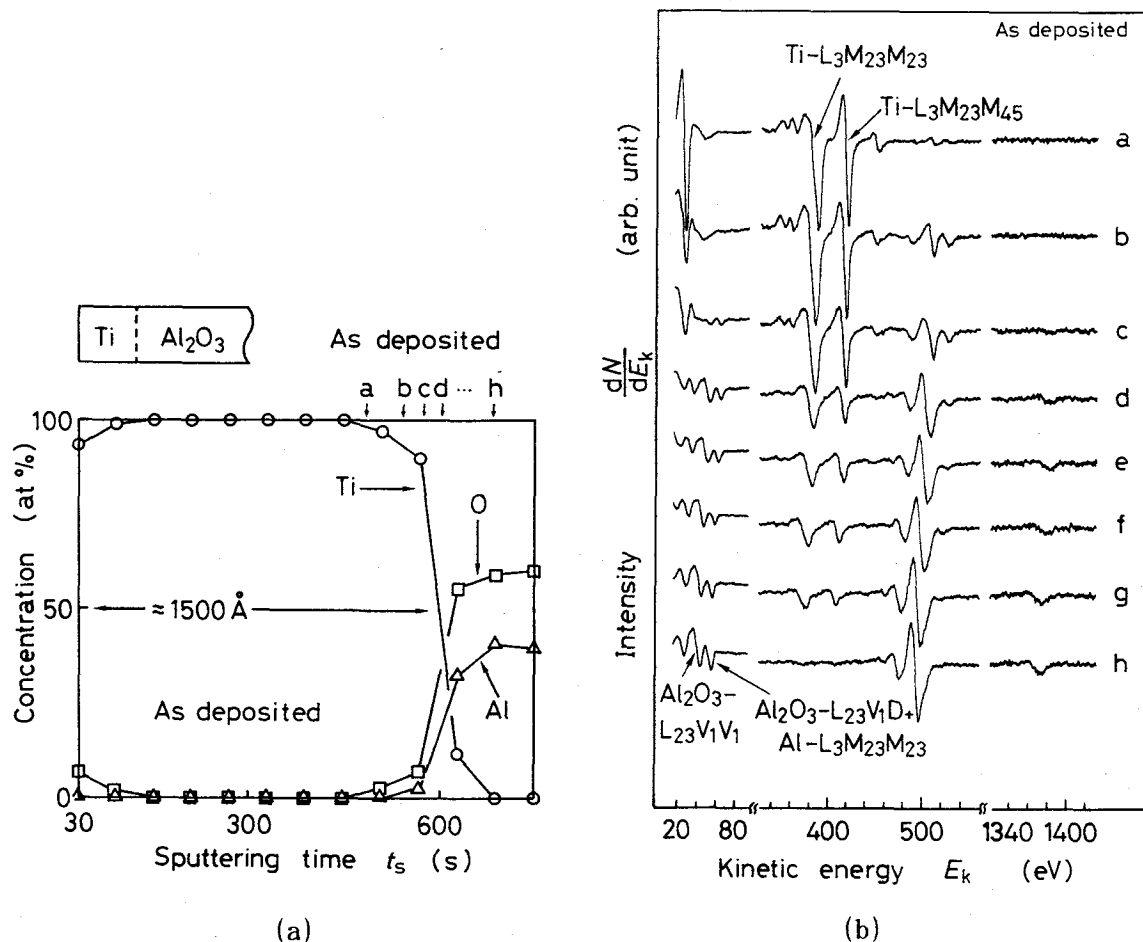


Fig. 4-3 AES results obtained from titanium/sapphire.  
 (a) Depth profile of atomic concentration.  
 (b) Change in Auger spectra.

Fig. 4-2 (b) には、 $E_k=80 \text{ eV}$  付近にシリコンの L V V ピークがみられる。このピークは図中で、 $\text{SiO}_2\text{-LV}_1\text{V}_1$  および  $\text{SiO}_2\text{-LV}_1\text{D} + \text{Si-LM}_{23}\text{M}_{23}$  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 ( $\text{SiO}_2$ , すなわち酸素と結合したシリコン) では、 $E_k=90 \text{ eV}$  付近に Si の L V<sub>1</sub>D ピーク<sup>8)</sup> 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 L M M 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。 $E_k=400 \text{ eV}$  付近にはチタンの三つのピークが連続してみられ、 $E_k=500 \text{ eV}$  付近には酸素の K L L ピークがみられる、また  $E_k=1500 \text{ eV}$  付近にはシリコンの内殻の K L L ピークがみられる。

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

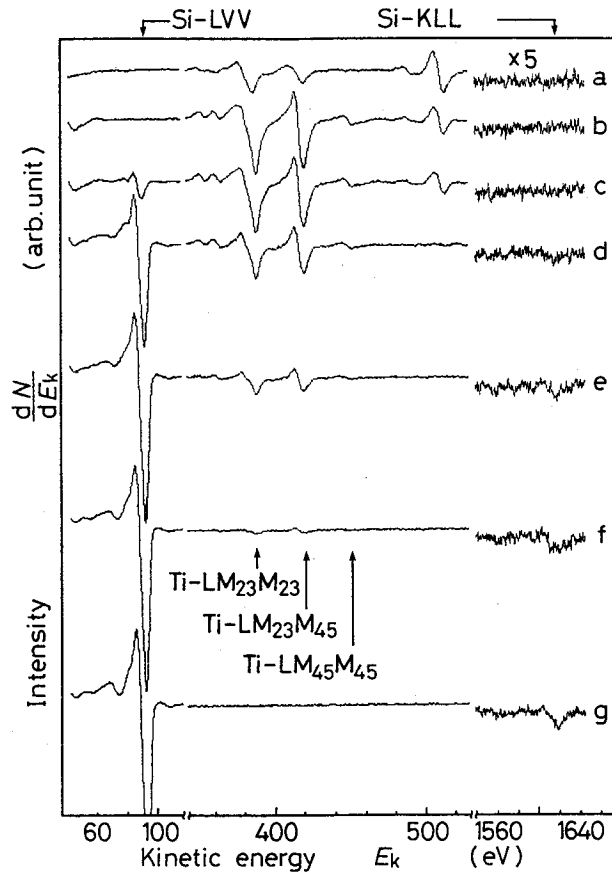


Fig.4-4 AES spectra obtained from titanium/silicon.

このピークは図中で、 $Al_2O_3-LV_1V_1$ および $Al_2O_3-LV_1D + Al-LM_{23}M_{23}$ 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。

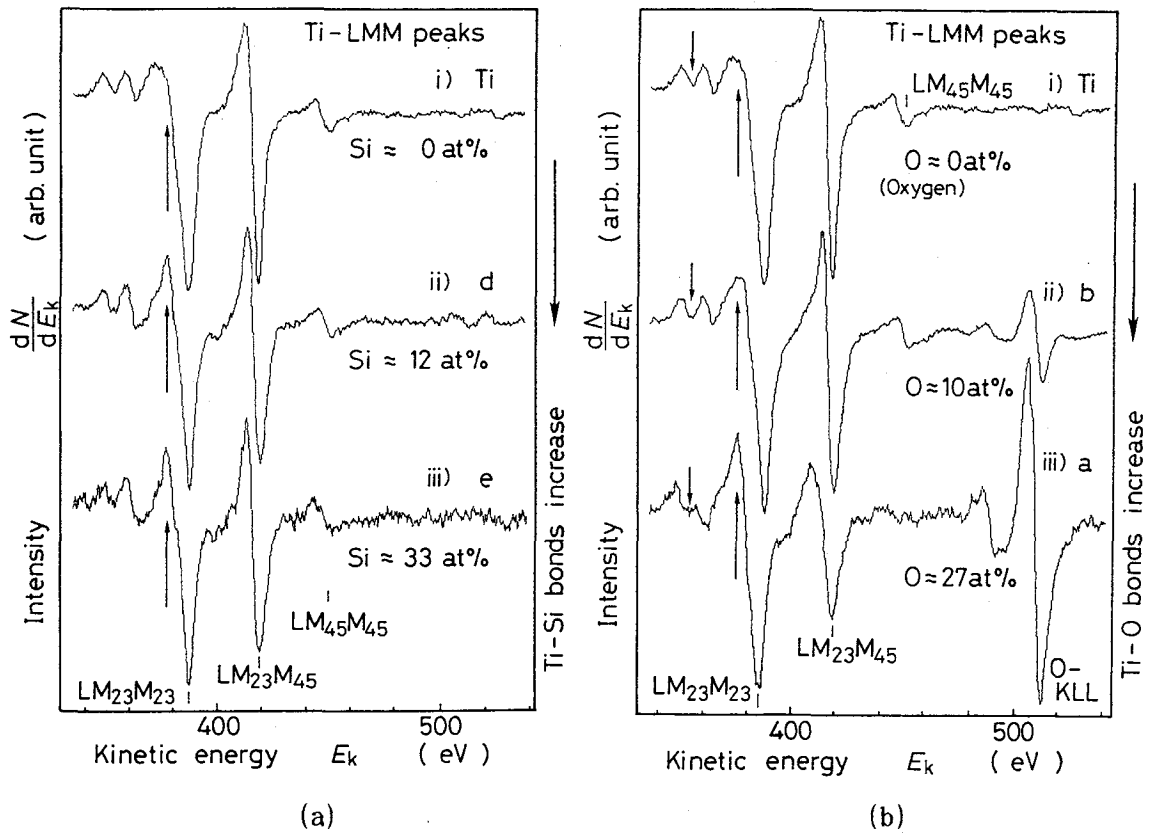


Fig. 4-5 Ti-LMM peaks obtained from titanium/silicon.  
 (a) with increasing silicon at the interface.  
 (b) with increasing oxygen at the interface.

#### 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/SiO<sub>2</sub>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/セラミッ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な参照スペクトルを、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/SiO<sub>2</sub>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  $E_k = 500$  eV 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~fのスペクトルには,  $E_k=400$  eV付近にチタンのLMMピークがみられる. c~gのスペクトルには,  $E_k=90$  eV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-LMM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-O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-LM<sub>23</sub>M<sub>23</sub>(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(LM<sub>23</sub>M<sub>23</sub>, LM<sub>23</sub>M<sub>45</sub>およびLM<sub>45</sub>M<sub>45</sub>)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 $E_k=380$  eV付近で若干のスペクトル形状変化[44-48]がみられる. またLM<sub>23</sub>M<sub>45</sub>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 $E_k=510$  eV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LM<sub>23</sub>M<sub>45</sub>およびLM<sub>45</sub>M<sub>45</sub>ピークをLM<sub>23</sub>M<sub>23</sub>ピークと比較する. これらLM<sub>23</sub>M<sub>45</sub>およびLM<sub>45</sub>M<sub>45</sub>ピークは, LM<sub>23</sub>M<sub>23</sub>ピークに対し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LM<sub>45</sub>M<sub>45</sub>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 $E_k=360$  eV付近 および  $E_k=380$  eV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.  $E_k=380$  eV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-O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/SiO<sub>2</sub>界面(Fig. 4-2)のTi-LMMピークを見る. チタンのLM<sub>23</sub>M<sub>23</sub>ピークにおいて,  $E_k=380$  eV付近に先述のピーク

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。  $E_k = 360$  eV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。  $LM_{23}M_{45}$ 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  $LM_{23}M_{23}$ ピークおよび  $LM_{23}M_{45}$ ピークの変化に注目する。  $LM_{23}M_{45}$ ピークは、  $LM_{23}M_{23}$ ピークと比較して Ti側から  $SiO_2$ 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/ $SiO_2$ 界面ではTi-O結合が存在することがわかる。つまり、  $LM_{23}M_{23}$ ピークと  $LM_{23}M_{45}$ ピークの比の値を考慮することにより、Ti/ $SiO_2$ 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、  $LM_{45}M_{45}$ 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。

一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、  $E_k = 80$  eV 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  $SiO_2$  のスペクトルを比較したものである。 Si-O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 eV 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/ $SiO_2$ 界面のスペクトルを見る (Fig. 4-2 参照)。  $E_k = 90$  eV 付近のピークには、酸素欠陥ピーク ( $SiO_2-LV_1D$ ) がみられる。 Si-Si結合および Si-Ti結合によるピーク ( $Si-LM_{23}M_{23}$ で示す) も  $E_k = 90$  eV 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、

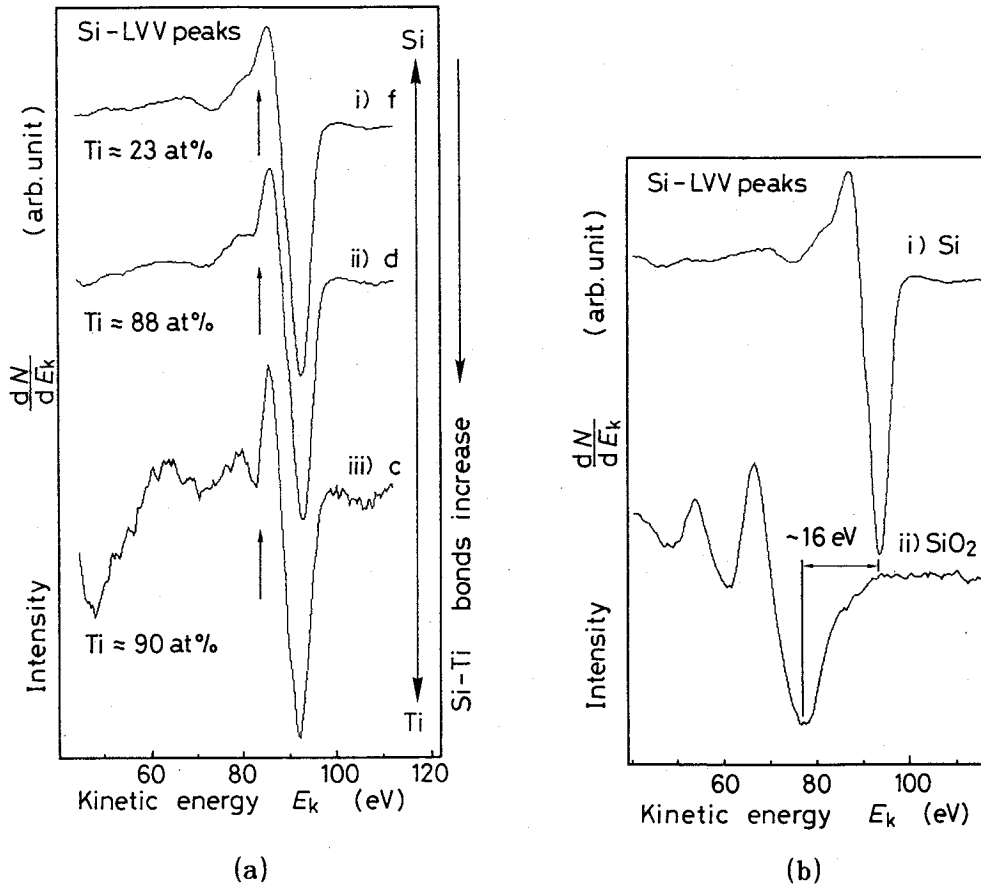


Fig.4-6 Difference in Si-LVV peaks. (a) obtained from titanium/silicon, with increasing silicon at the interface. (b) obtained from Si-wafer and silica.

このすぐ横の  $E_k = 70 \sim 80$  eV 付近に、 $SiO_2-LV_1V_1$  で示すピークが生じるため、 $E_k = 80$  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/SiO<sub>2</sub> 界面のスペクトルから見分けることは難しい。

$SiO_2-LV_1V_1$  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/SiO<sub>2</sub> 界面でも識別できると考えられる。

Galuska と Wallace は  $Ti_ySi_{1-y}$  ( $y=0 \sim 1$ ) 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  $E_k = 80$  eV 付近の特徴 (矢印) や Fig. 4-5 (a) における  $E_k = 380$  eV 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-O結合やSi-O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  $L_{M_{23}M_{23}}$  ピークに対する  $L_{M_{45}M_{45}}$  ピークの強度比から Ti/SiO<sub>2</sub> 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/SiO<sub>2</sub> 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SiO<sub>2</sub>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

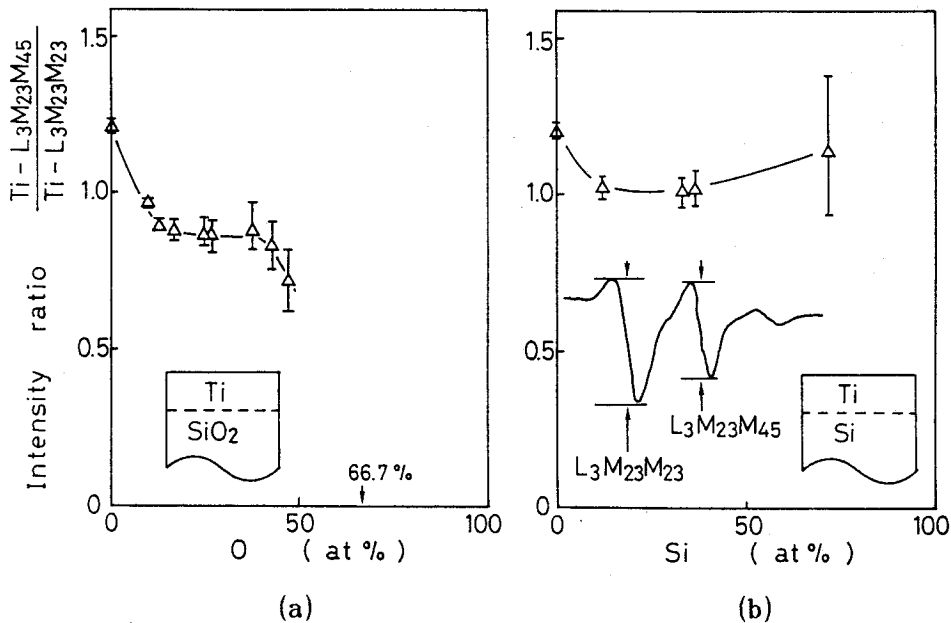


Fig. 4-7 Transition of AUGER intensity ratios across the interface. The ratio reflects the electronic density of 3d states.  
 (a) with increase oxygen at Ti/SiO<sub>2</sub> interface.  
 (b) with increase silicon at Ti/Si interface.

が高くなるほど、つまりSiO<sub>2</sub>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SiO<sub>2</sub>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。Si = 0%がチタン側で、Si = 100%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、M<sub>23</sub>準位の電子密度に対するM<sub>45</sub>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/SiO<sub>2</sub>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M<sub>23</sub>準位に対するM<sub>45</sub>準位の電子密度が減少しているためと考えられる。M<sub>23</sub>準位は化学結合にほとんど

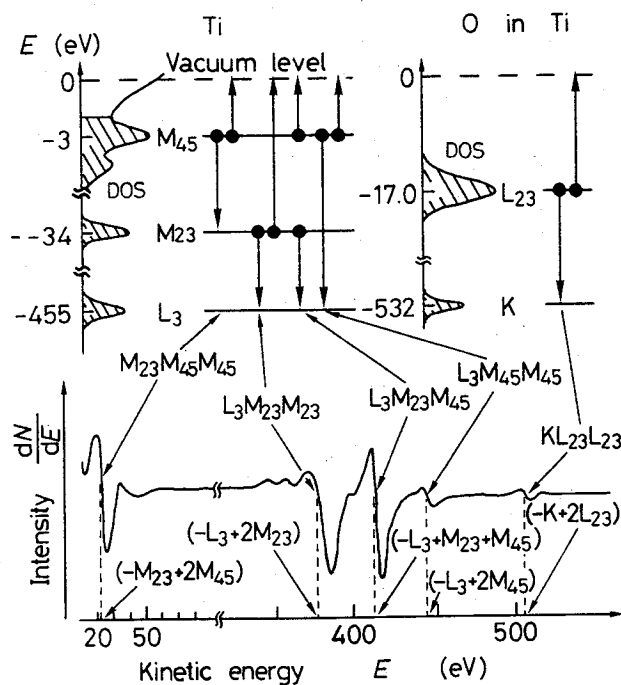


Fig. 4-8 Schematic illustration as to DOS, Auger transition and Auger spectra. The energy levels are referring to ref. [51].



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 $M_{45}(3d)$ 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 ~ 40 at%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-O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/SiO<sub>2</sub>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SiO<sub>2</sub>-L<sub>23</sub>V<sub>1</sub>V<sub>1</sub>と表したピークに対するSiO<sub>2</sub>-L<sub>23</sub>V<sub>1</sub>D + Si-L<sub>3</sub>M<sub>23</sub>M<sub>23</sub>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。Ti = 0 at%がSiO<sub>2</sub>側を、Ti = 100 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. 4-10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

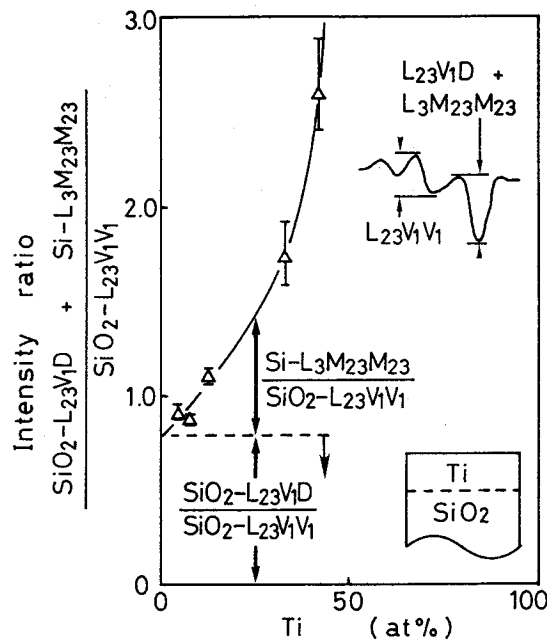
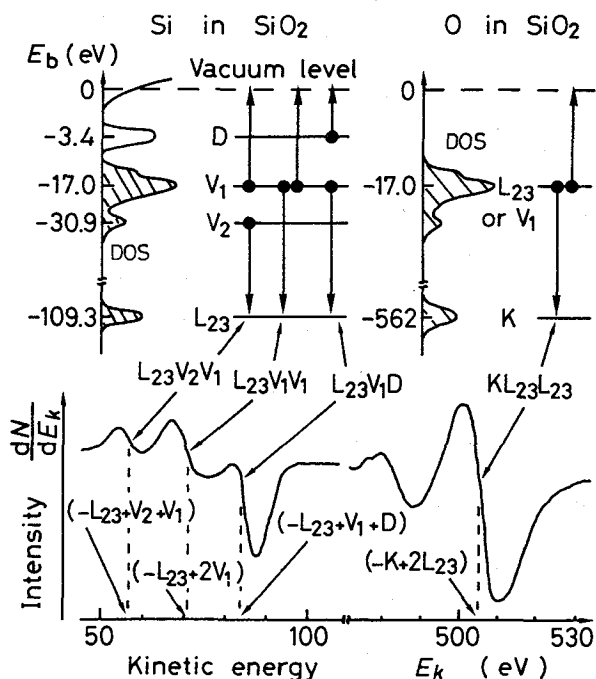
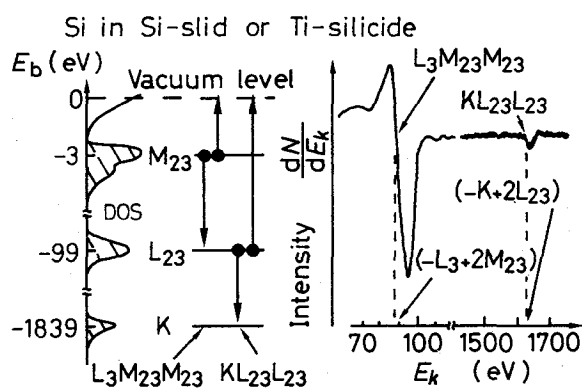


Fig. 4-9 Transition of AUGER intensity ratios across the Ti/SiO<sub>2</sub> interface.

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-O結合、Si-Si結合およびSi-Ti結合がオーグեսペクトルに反映する様子を説明するものである。



(a)



(b)

Fig.4-10 Schematic illustration as to DOS, Auger transition and Auger spectra. The energy levels are cited by ref. [51].  
 (a) for Si in SiO<sub>2</sub>.  
 (b) for Si in Si-wafer or silicide.

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，

$$R_1 = \text{Intensity ratio} \frac{\text{Si}0_2\text{-L}_{23}\text{V}_1\text{D}}{\text{Si}0_2\text{-L}_{23}\text{V}_1\text{V}_1} \quad (4-2)$$

および，

$$R_2 = \text{Intensity ratio} \frac{\text{Si-L}_3\text{M}_{23}\text{M}_{23}}{\text{Si}0_2\text{-L}_{23}\text{V}_1\text{V}_1} \quad (4-3)$$

である．これらは，

$$R_1 = K' \cdot \frac{n(D)}{n(V_1)} \quad (4-4)$$

および，

$$R_2 = K'' \cdot \left[ \frac{n(M_{23})}{n(V_1)} \right]^2 \quad (4-5)$$

と表せる．但し， $K'$ および $K''$ は比例定数である．(4-4)式は $V_1$ 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， $V_1$ 準位は $\text{Si-O}$ 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 $\text{Si-O}$ 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， $V_1$ 準位に対する $D$ 準位の電子密度の比 ( $R_1$ ) 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,  $R_2$ 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 ( $R_2$ 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. すなわち,  $R_2$ 項の増加は, 蒸着したチタンによる  $SiO_2$ の還元を意味している. Ti濃度の増加とともに  $R_2$ 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ピ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.

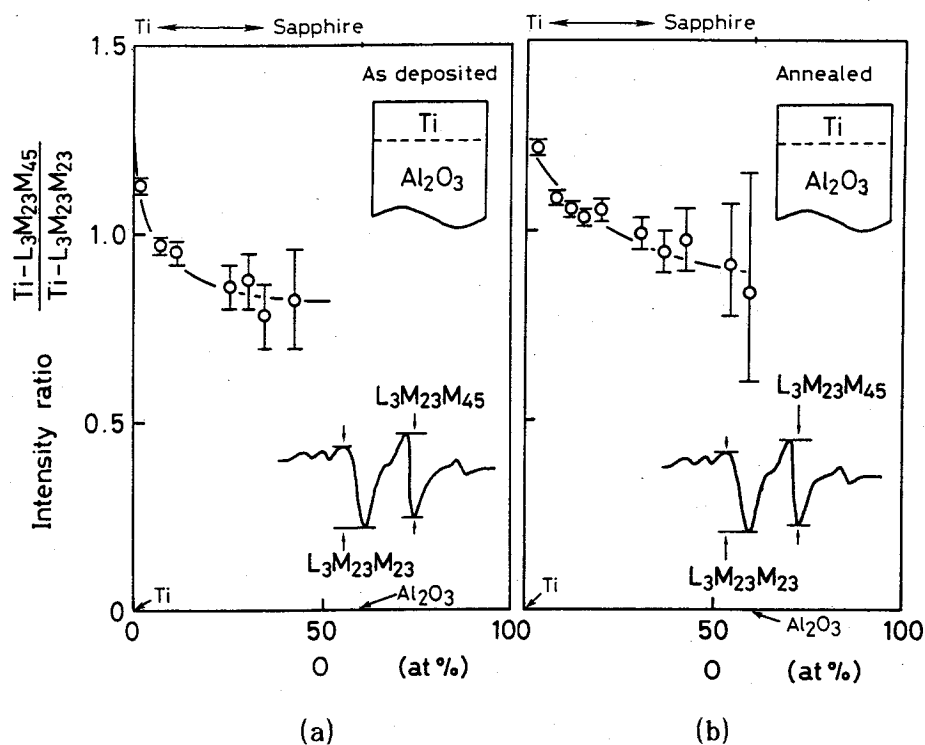


Fig. 4-11 Transition of AUGER intensity ratios across the interface. The ratio reflects the electronic density of 3d states at Ti/ $Al_2O_3$  interface.  
 (a) as-deposited  
 (b) annealed

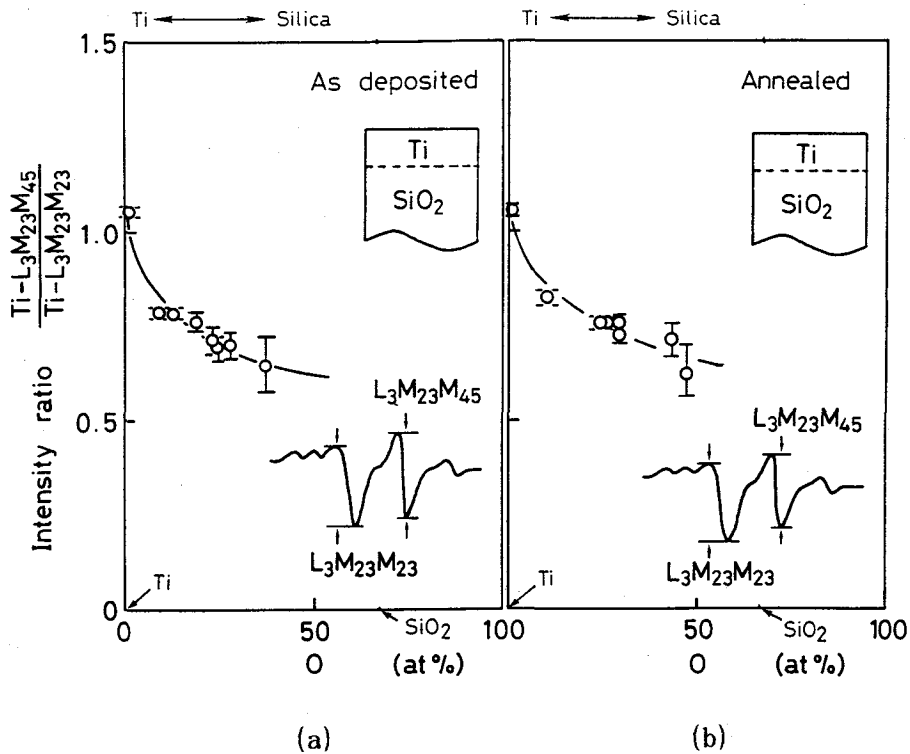


Fig. 4-12 Transition of AUGER intensity ratios across the interface. The ratio reflects the electronic density of 3d states at Ti/SiO<sub>2</sub> interface.  
 (a) as-deposited  
 (b) annealed

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L V Vピークの強度比変化を示している。熱処理したTi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面、蒸着したままのTi/SiO<sub>2</sub>界面および熱処理したTi/SiO<sub>2</sub>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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面、蒸着したままのAg/SiO<sub>2</sub>界面 および熱処理した Ag/SiO<sub>2</sub>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。

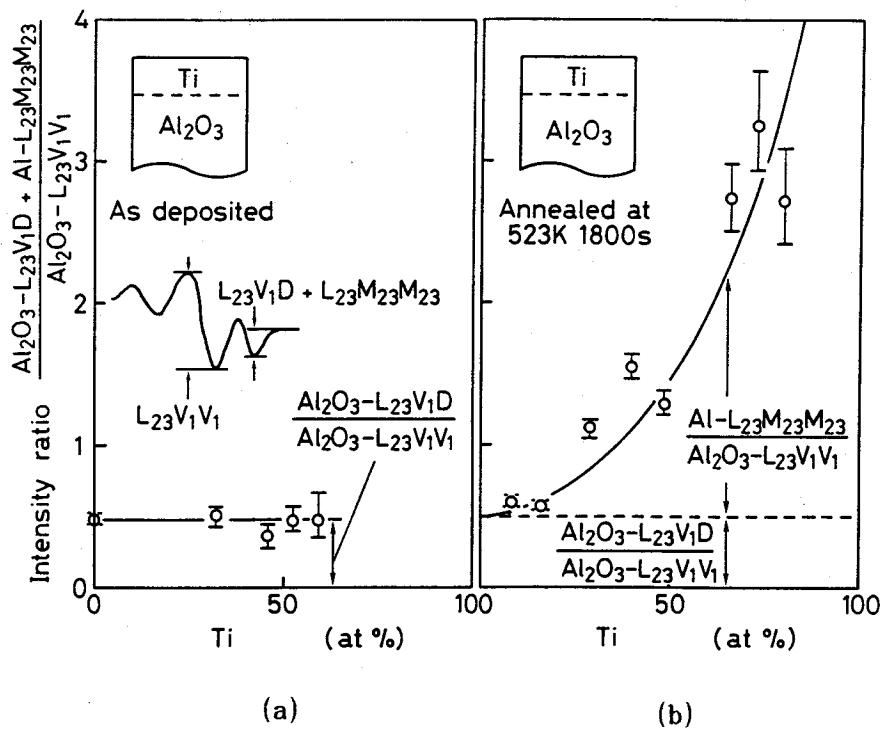


Fig. 4-13 Transition of AUGER intensity ratios across the interfaces of Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The ratio consists of two terms. The term of LV<sub>1</sub>D/LV<sub>1</sub>V<sub>1</sub> is equal to the value indicated by dashed line or below it. The term increasing over the dashed lines is the ratio of LM<sub>23</sub>M<sub>23</sub>/LV<sub>1</sub>V<sub>1</sub>. The latter term reflects the square ratio of Al-M (Metal) bonds to Al-O bonds.

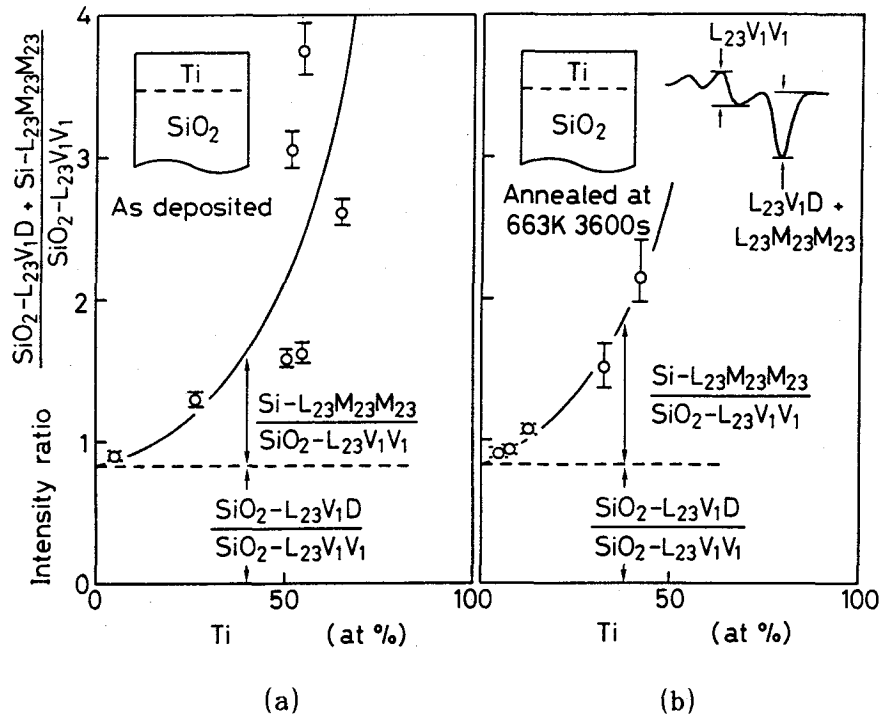


Fig.4-14 Transition of AUGER intensity ratios across the interfaces of Ti/SiO<sub>2</sub>.

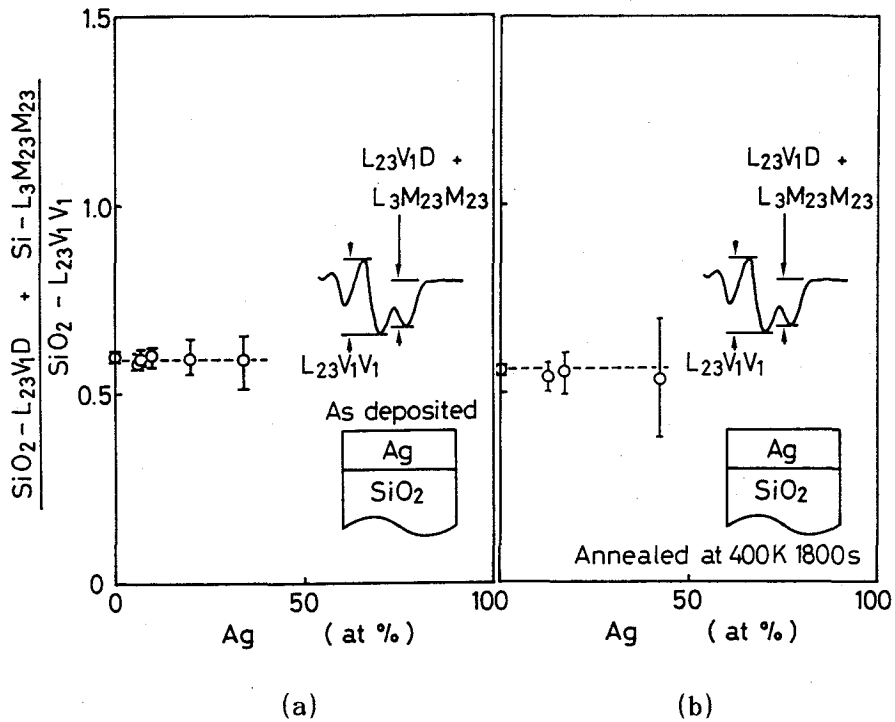


Fig.4-15 Transition of AUGER intensity ratios across the interfaces of Ag/SiO<sub>2</sub>.

#### 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-LM<sub>23</sub>M<sub>45</sub>ピーク形状に特徴があり、Ti-O結合にはTi-LMMピークの $E_k=360\text{ eV}$ 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-LMMピークの $E_k=380\text{ eV}$ 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/SiO<sub>2</sub>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-O結合やSi-O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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、蒸着したままのTi/SiO<sub>2</sub>および熱処理したTi/SiO<sub>2</sub>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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面、蒸着したままのTi/SiO<sub>2</sub>界面および熱処理したTi/SiO<sub>2</sub>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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面、蒸着したままのAg/SiO<sub>2</sub>界面および熱処理したAg/SiO<sub>2</sub>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473 K, 1800 s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J E O L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/AlN界面に対する計測結果で、Fig. 5-2は熱処理を施さないAg/AlN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

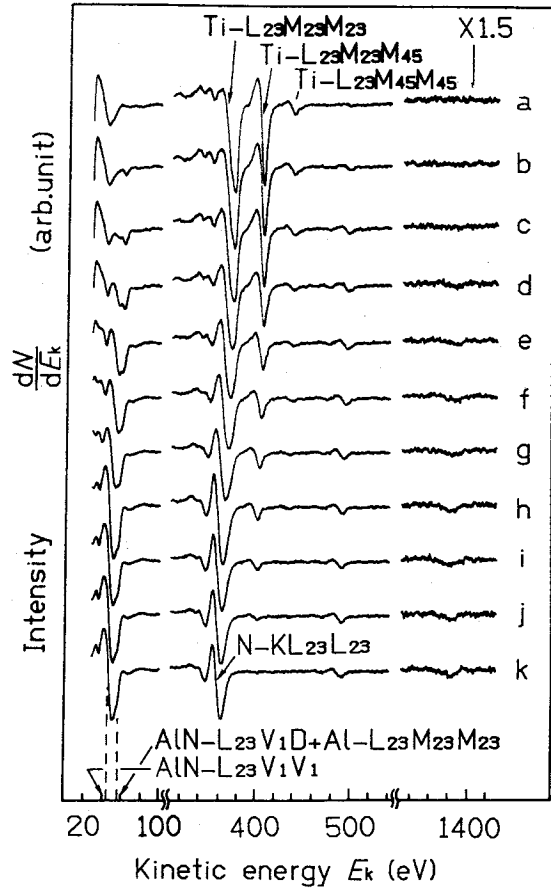
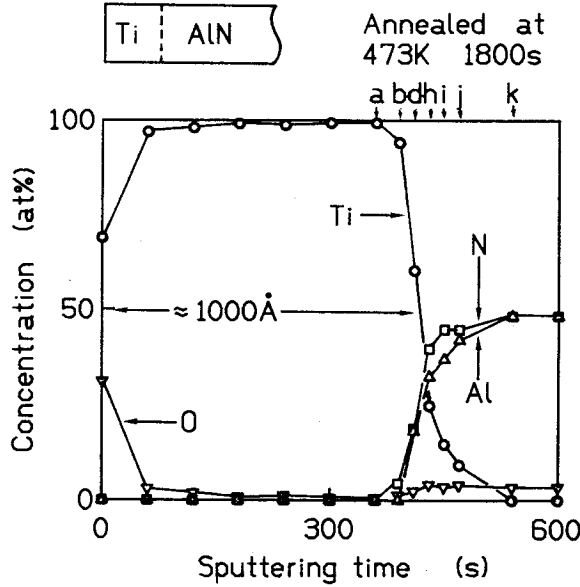
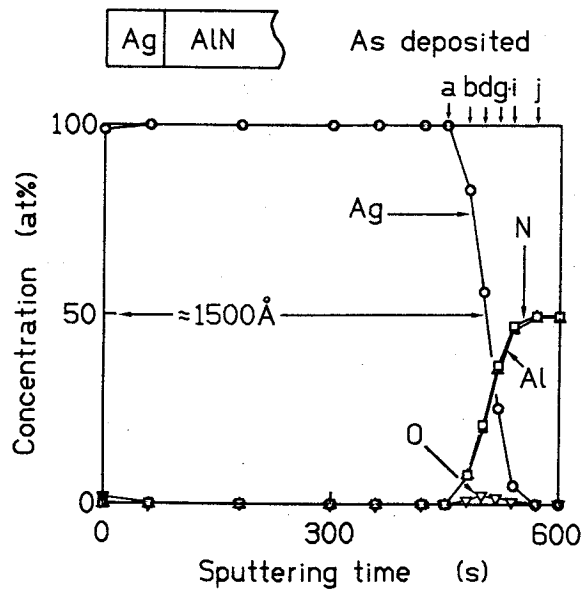


Fig.5-1 AES results obtained from titanium/AlN.  
 (a) Depth profile of atomic concentration.  
 (b) Change in Auger spectra.

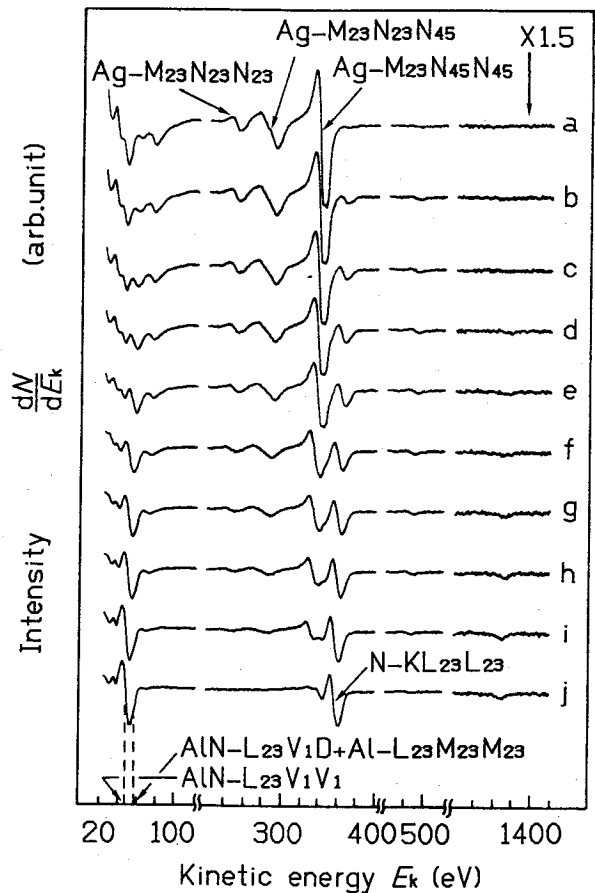
干見える程度である。両者とも、表面酸化の影響はほとんど界面近傍に及んでいないように見える。蒸着層厚さ（100および150nm）から拡散層に見える部分の幅を推算すると、両者とも約20～30nm程度のブロードニングがあることがわかる。

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、 $E_k=50$  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、 $Al_2O_3-LV_1V_1$ および $Al_2O_3-LV_1D + Al-LM_{23}M_{23}$ 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、



(a)



(b)

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。  $E_k = 500$  eV 付近の酸素の K L L ピークはほとんど計測誤差の程度である。  $E_k = 1380$  eV 付近にはアルミの内殻の K L L ピークがみられる。

Fig. 5-2 (b) には、  $E_k = 50$  eV 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、  $Al_2O_3-LV_1V_1$  および  $Al_2O_3-LV_1D + Al-LM_{23}M_{23}$  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。  $E_k = 300 \sim 380$  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 K L L 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 K L L 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にサブ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/AlN界面、(b)はTi/AlN界面、(c)はAg/AlN界面、(d)はCr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>界面、そして(e)はTi/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>界面から得られたものである。

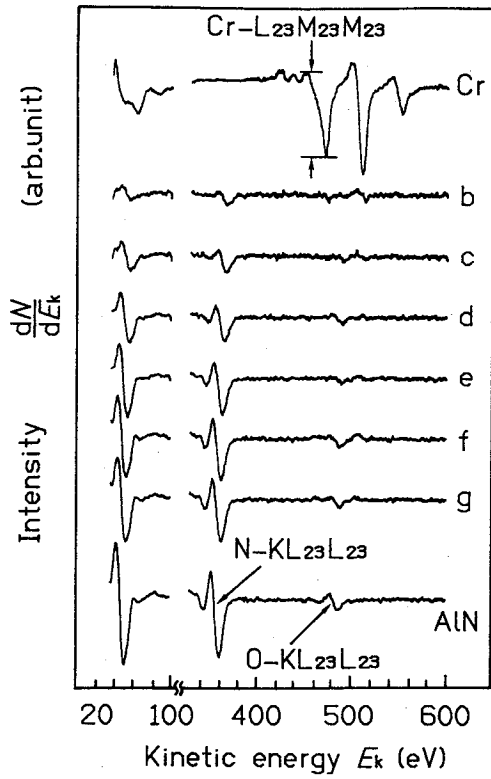
(a)図のいちばん上に示したスペクトルがクロムから得られたものである。界面近傍において変遷するスペクトルからこのスペクトルの成分を差引いた残りのスペクトルがその下のスペクトルb~gである。いちばん下に窒化アルミのスペクトルを示す。E<sub>k</sub>=50 eV付近にアルミのL V Vピークが見られ、E<sub>k</sub>=360 eV付近には窒素のK L Lピーク、E<sub>k</sub>=500 eV付近には酸素のK L Lピークがみられる。濃度に換算するとごくわずかではあるが酸素がみられる。高純度の窒化物セラミックスは作製が難しくはじめから混入していたものと考えられる。

(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<sub>k</sub>=50 eV付近にアルミのL V Vピークが見られ、E<sub>k</sub>=360 eV付近には窒素のK L Lピーク、E<sub>k</sub>=500 eV付近にはきわめて微量であるが酸素のK L Lピークがみられる。

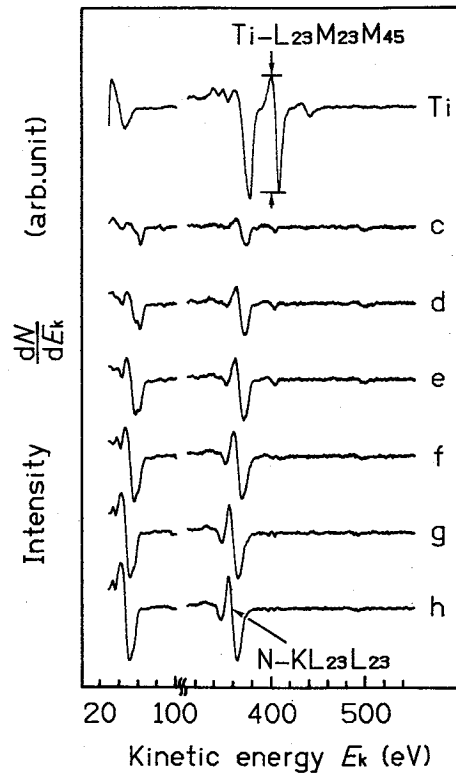
(c)図のいちばん上に示したスペクトルが銀のスペクトルである。界面近傍において変遷するスペクトルからこのスペクトルの成分を差引いた残りのスペクトルがその下のスペクトルb~iである。E<sub>k</sub>=50 eV付近にアルミのL V Vピークが見られ、E<sub>k</sub>=360 eV付近には窒素のK L Lピークが見られる。

(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<sub>k</sub>=90 eV付近にシリコンのL V Vピークが見られ、E<sub>k</sub>=360 eV付近には窒素のK L Lピーク、E<sub>k</sub>=500 eV付近には微量酸素のK L Lピークがみられる。

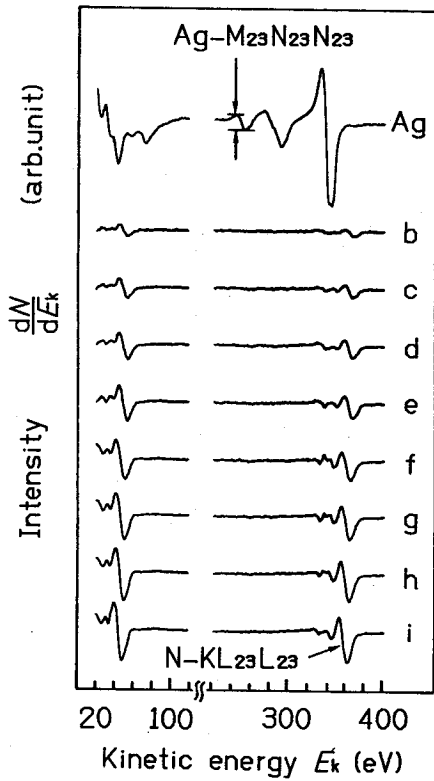
(e)図では、いちばん上にチタンのスペクトルを示す。界面近傍において変遷するスペクトルからこのスペクトルの成分を差引いた残りのスペクトルがその下



(a)



(b)



(c)

Fig. 5-3 Subtracted Auger spectra obtained from  
 (a) Cr/AiN interface,  
 (b) Ti/AiN interface,  
 (c) Ag/AiN interface,  
 (d) Cr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> interface  
 (e) Ti/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> interface.

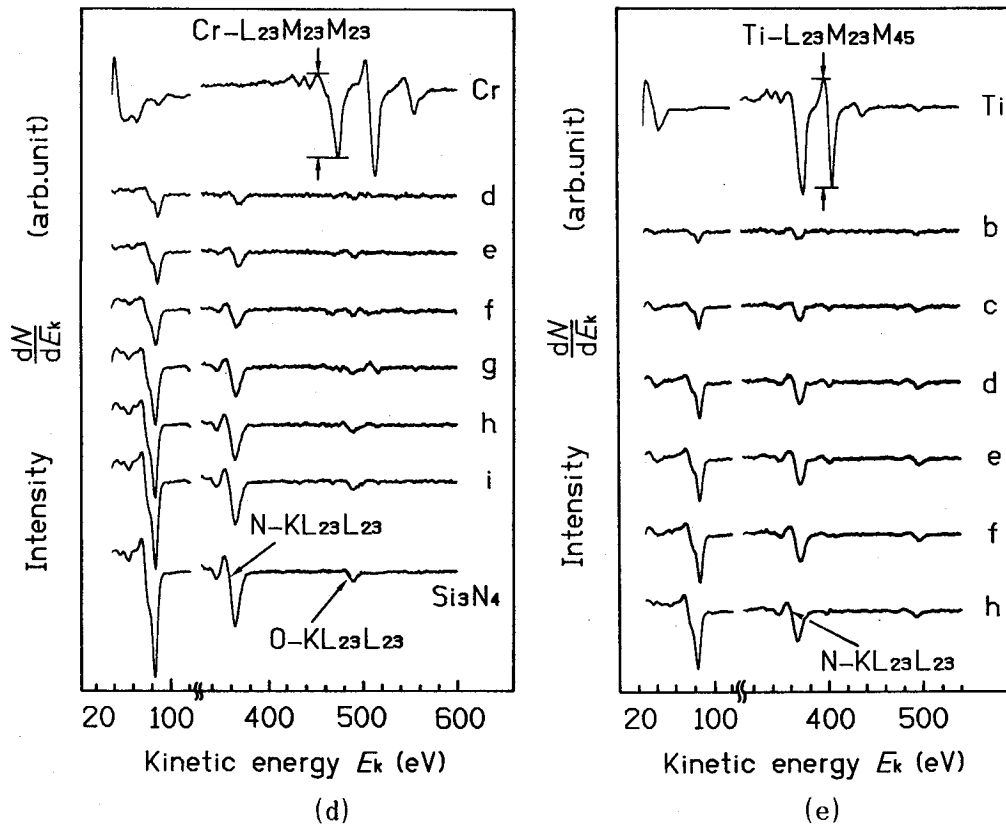


Fig. 5-3 continued

のスペクトル b~h である。  $E_k=90$  eV 付近にシリコンの L V V ピークが見られ、  $E_k=360$  eV 付近には窒素の K L L ピークが見られ、  $E_k=500$  eV 付近には混入した酸素の K L L 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。言い換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  $L M_{23} M_{45}$  ピーク強度に対する  $L M_{45} M_{45}$  ピーク強度をとっているが、

$$\frac{I(LM_{45}M_{45})}{I(LM_{23}M_{45})} = K'' \cdot \frac{n(M_{45})}{n(M_{23})} \quad (5-1)$$

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 $LM_{23}M_{23}$ ピークは窒素の $KL$ ピークに影響されるためこの比を用いた。

(a)は熱処理した $Ti/Si_3N_4$ 界面から得られたもの、(b)は蒸着したままの $Ti/AlN$ 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。

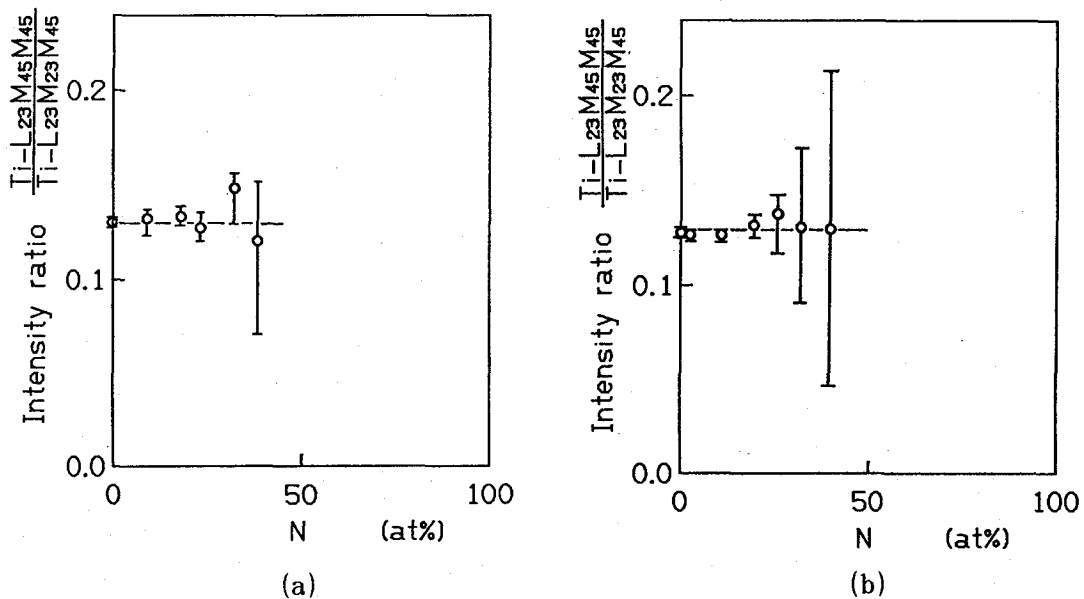


Fig. 5-4 Change in Auger intensity ratio across the interface of  
(a) annealed  $Ti/Si_3N_4$ .  
(b) as deposited  $Ti/AlN$ .

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



$$\begin{aligned}
& \frac{I(L_{23}V_1D + L_3M_{23}M_{23})}{I(L_{23}V_1V_1)} \\
&= \frac{I(L_{23}V_1D)}{I(L_{23}V_1V_1)} + \frac{I(L_3M_{23}M_{23})}{I(L_{23}V_1V_1)} \\
&= K' \cdot \frac{n(D)}{n(V_1)} + K'' \cdot \left[ \frac{n(M_{23})}{n(V_1)} \right]^2 \quad (5-2)
\end{aligned}$$

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

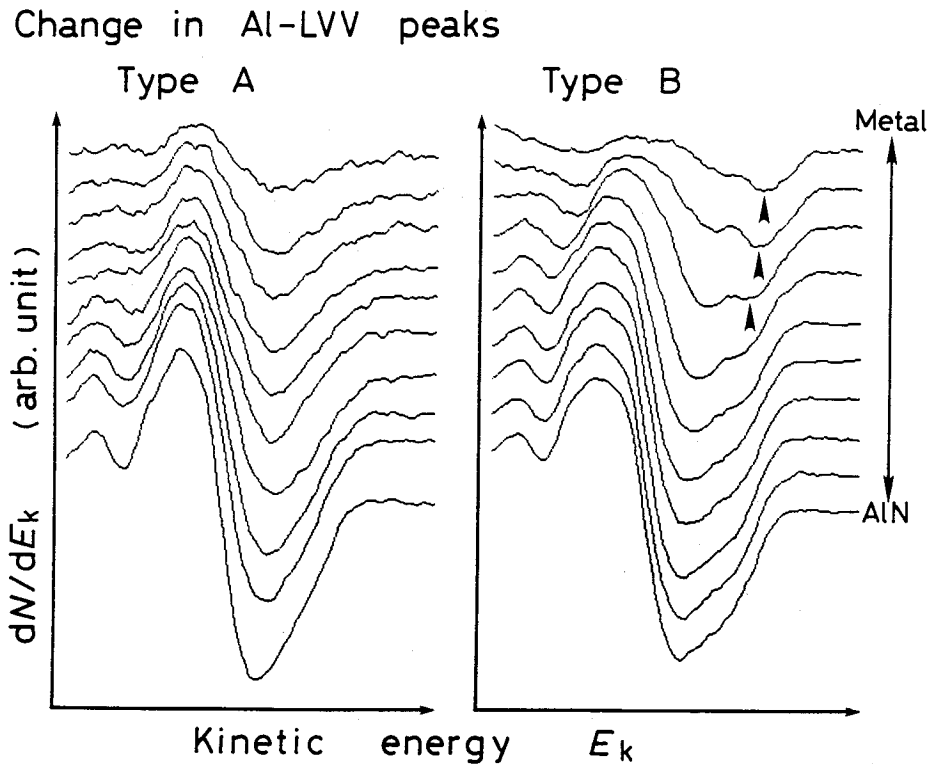


Fig. 5-5 Representative examples of the change in Al-LVV Auger line shape at the interface. The example of type A is obtained from as-deposited Ag/AlN interface, and that of type B is from as-deposited Ti/AlN interface.

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 $I_a/I_b$ の界面を通じた変化に注目する。

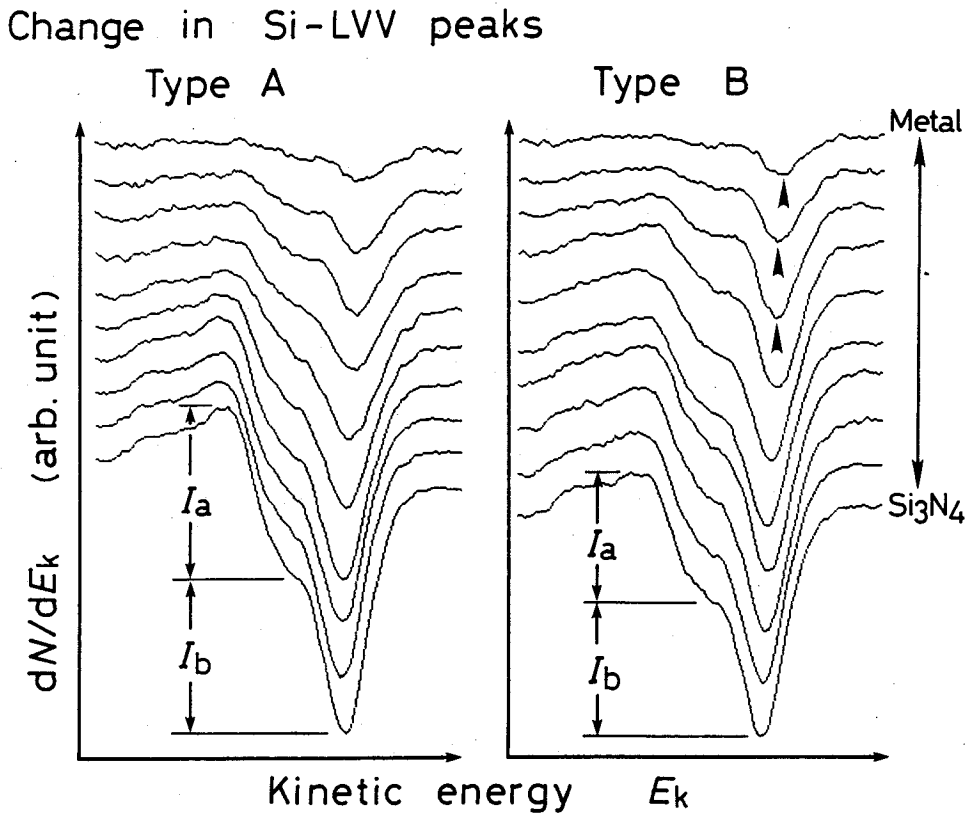


Fig. 5-6 Representative examples of the change in Si-LVV Auger line shape across the interface. The example of type A is obtained from as-deposited Cr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> interface, and that of type B is from as-deposited Ti/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> interface.

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/AlN界面、Ag/AlN界面およびCr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>界面ではセラミックスの還元が生じておらず、Ti/AlN界面およびTi/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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LV<sub>1</sub>V<sub>1</sub>ピークに対するLV<sub>1</sub>D+LM<sub>23</sub>M<sub>23</sub>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/AlN界面、Ag/AlN界面およびCr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>界面ではセラミックスの還元が生じておらず、Ti/AlN界面およびTi/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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 Combination 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、○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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面の結果である。2章に示した熱力学データから、Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面では還元が生じている。チタン蒸着用のるつ

ほ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Ti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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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 results

Specimens	Thermochemical prediction	AES results
Ti/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> as-depo.	×	×
Ti/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> annealed	×	○
Ag/SiO <sub>2</sub> as-depo.	×	×
Ag/SiO <sub>2</sub> annealed	×	×
Ti/SiO <sub>2</sub> as-depo.	○	○
Ti/SiO <sub>2</sub> annealed	○	○
Cr/AlN as-depo.	×	×
Cr/AlN annealed	×	×
Ti/AlN as-depo.	○	○
Ti/AlN annealed	○	○
Ag/AlN as-depo.	×	×
Ag/AlN annealed	×	×
Cr/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> as-depo.	×	×
Cr/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> annealed	×	×
Ti/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> as-depo.	○	○
Ti/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> annealed	○	○

- : 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用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、

$$V = \varepsilon_F + \Phi - \chi \quad (6-1)$$

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、 $\psi_1$ および $\psi_2$ を有界な波動関数として、

$$H_1 \psi_1 = \varepsilon \psi_1 \quad (x < 0), \quad (6-2)$$

$$H_2 \psi_2 = \varepsilon \psi_2 \quad (x > 0) \quad (6-3)$$

で与えられる。但し、

$$H_1 = -(\hbar^2/2m) \nabla^2, \quad (6-4)$$

$$H_2 = -(\hbar^2/2m) \nabla^2 + V, \quad (6-5)$$

$\hbar$ はプランク定数、 $m$ は電子の質量である。境界条件として、

$$\psi_1(0) = \psi_2(0), \quad \nabla \psi_1(0) = \nabla \psi_2(0) \quad (6-6)$$

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  $\Delta E$  を解析的に求めることができる\*1。

このモデルでは、浸みだしに参加す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、 $\Delta E$  は、 $H$  をハミルトニアンとして、

$$\begin{aligned} \Delta E &= \langle k_F | H | k_F \rangle (r=r) - \langle k_F | H | k_F \rangle (r=\infty) \\ &\doteq V / (\pi r \sqrt{r-1}) \\ &= \frac{\varepsilon_F^{3/2}}{\pi (\Phi - \chi)^{1/2}} \end{aligned} \quad (6-7)$$

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  $\Delta E$  をパラメーターとして明確になる。すなわち、

$$\Phi = \left[ \frac{1}{\pi \Delta E} \right]^2 \cdot \varepsilon_F^3 + \chi \quad (6-8)$$

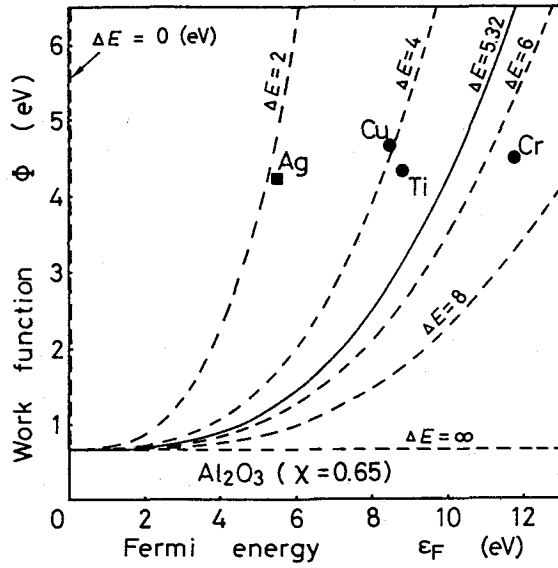
が導け、これは、仕事関数とフェルミエネルギーをふたつの軸にとった際、等しい  $\Delta E$  を結んだ曲線すなわち、等エネルギー線を示すことになる。本研究で対象とした系に対する計算結果を Fig. 6-1 に示す。

Fig. 6-1 (a) は  $Al_2O_3$  ( $\chi = 0.65$  eV) に対する計算結果、(b) は  $SiO_2$  ( $\chi = 1.70$  eV) に対するもの、(c) は  $AlN$  ( $\chi = 0.80$  eV) に対するものそして、(d) は  $Si_3N_4$  ( $\chi = 0.31$  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

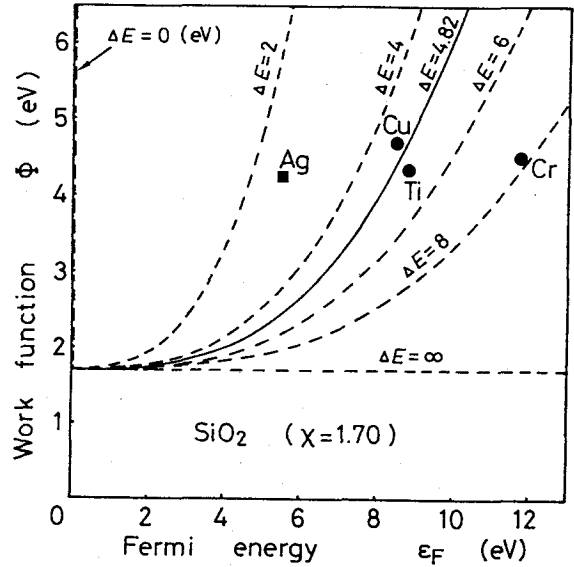
---

\*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。

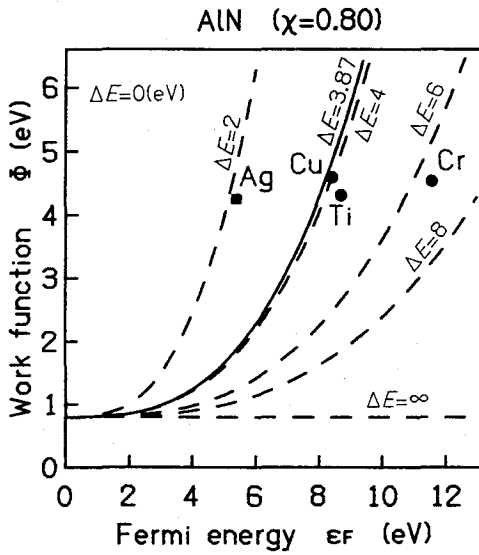
まる。つまり、材料の組み合わせが決まると  $\Delta E$  の値が確定することになる。フェルミ電子の浸み出しがないとき、この  $\Delta E$  はゼロになり、これは同種金属同士が整合している場合に相当する。



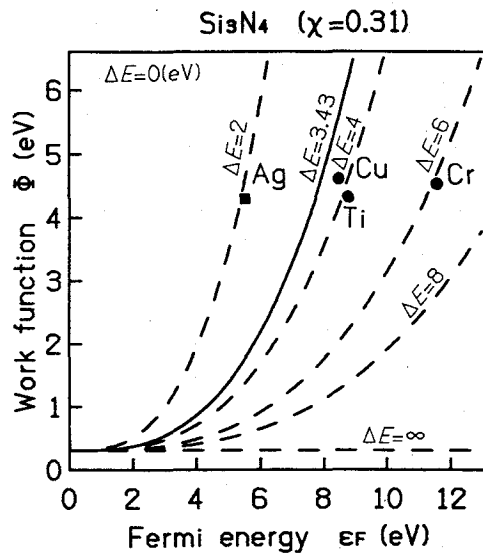
(a)



(b)



(c)



(d)

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、 $\varepsilon_F = 0$ 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 $\Delta E$ 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)。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 $\Delta E$ 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 $\Delta E$ 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 $\Delta E$ も数分の一倍から数倍程度変わりうる。しかし、 $x \neq \Phi$ や $\varepsilon_F \neq 0$ 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 $\Delta E$ 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。このような場合はある確率でセラミックス内のAl-O結合 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合) やSi-O結合 (SiO<sub>2</sub>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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の系に対する $\Delta G$ は、本研究で取り上げた系の中で最も小さい。その値はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1分子に対して1~2 eV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

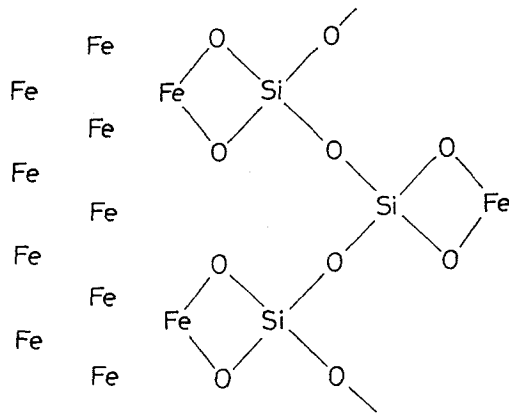
の浸み出しモデルによる計算によると、Tiなどフェルミエネルギーが大きい金属ほど（したがって電子密度が大きい金属ほど）界面に生じる過剰エネルギーが大きい傾向がある。この点からも、Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面は局所平衡の過程の崩れやすい系といえる。実験結果は、Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面で局所平衡の過程が崩れていることを示しており、その原因が電子の浸み出し効果である可能性がある[53]。

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もので一致しており、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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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。

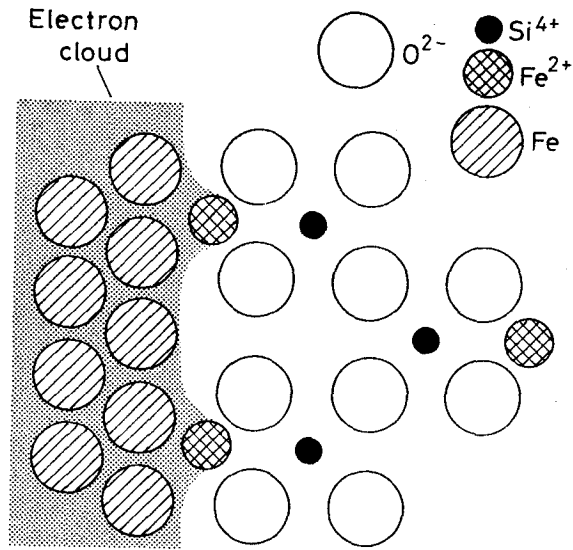
### 6. 3 従来モデルとの比較および界面を構築する際における材料選択

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-O結合やSi-O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-O結合やSi-O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-O(N)結合およびSi-O(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-O結合に比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

Model by B.W. King

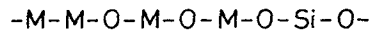


(a)



(b)

Model by J.A. Pask



(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  $W_a$  は, エネルギー保存則から,

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

で与えられる. ここで,  $\gamma_{s1}$  および  $\gamma_{s2}$  は表面エネルギー,  $\gamma_i$  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20 nm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グメント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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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 of 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-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 M<sub>23</sub>M<sub>45</sub>ピーク形状に特徴があり、Ti-O結合にはTi-LMMピークのE<sub>k</sub>=360 eV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E<sub>k</sub>=380 eV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/SiO<sub>2</sub>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-O結合やSi-O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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面、蒸着したままのTi/SiO<sub>2</sub>界面および熱処理したTi/SiO<sub>2</sub>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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面、蒸着したままのAg/SiO<sub>2</sub>界面および熱処理したAg/SiO<sub>2</sub>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LV<sub>1</sub>V<sub>1</sub>ピークに対するLV<sub>1</sub>D+LM<sub>23</sub>M<sub>23</sub>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/AlN界面、Ag/AlN界面およびCr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>界面ではセラミックスの還元が生じておらず、Ti/AlN界面およびTi/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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 L C A O 近似

単純 L C A O (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

$$\begin{aligned}
 H = & \{ \text{運動エネルギー} \} \\
 & + \{ \text{電子の感じる A 原子のクーロンポテンシャルエネルギー} \} \\
 & + \{ \text{電子の感じる B 原子のクーロンポテンシャルエネルギー} \} \\
 & + \{ \text{原子間クーロン反発のエネルギー} \} \\
 = & - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{Z_a e^2}{r_a} + \frac{Z_b e^2}{r_b} - \frac{Z_a Z_b e^2}{R} \right] \quad (A1-1)
 \end{aligned}$$

とあらわせる。ここで  $Z_a$  および  $Z_b$  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  $\chi_a$ ,  $\chi_b$  とし、全系の波動関数を各原子軌道関数の線形結合 (linear combination) で表す。すなわち、

$$\psi = c_a \cdot \chi_a + c_b \cdot \chi_b \quad (A1-2)$$

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；

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

を最小にするので,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_a} = 0 \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_b} = 0 \end{array} \right. \quad (\text{A1-4})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_a} = 0 \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_b} = 0 \end{array} \right. \quad (\text{A1-5})$$

をみます。ただし、 $d\tau$ 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

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (\text{A1-6})$$

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

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

となる。但し、

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

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

$$H_{aa} = \int \chi_a H \chi_a d\tau \quad (\text{A1-10})$$

$$H_{bb} = \int \chi_b H \chi_b d\tau \quad (\text{A1-11})$$

$$H_{ab} = \int \chi_a H \chi_b d\tau \quad (\text{A1-12})$$

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。 $\Delta \epsilon$ の符号は結合軌道(-)と反結合軌道(+)を意味している。 $2 \Delta \epsilon$ の分裂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、

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

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、

$$V = \varepsilon_F + \Phi - \chi \quad (\text{A2-2})$$

で定義され、 $\varepsilon_F$  は金属のフェルミエネルギー、 $\Phi$  は金属の仕事関数、そして  $\chi$  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スの伝導帯に、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、

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

である。ここで、 $\hbar$  はプランク定数、 $m$  は電子の静止質量、 $\nabla$  は微分演算子で、

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

であり、 $\Psi$ は全系の波動関数である。 $\Psi$ は、Lang [20]らと同様に、

$$\Psi = A \psi_x \psi_y \psi_z \quad (\text{A2-5})$$

とおけ、

$$\psi_y = \exp(-i k_F y) \quad (\text{A2-6})$$

$$\psi_z = \exp(-i k_F z) \quad (\text{A2-7})$$

である。 $\varepsilon$ は波動関数 $\Psi$ 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、

$$\psi_x = A_1 \exp(i k_F x) + B_1 \exp(-i k_F x) \quad , (x < 0) \quad (\text{A2-8})$$

$$\psi_x = A_2 \exp(-k_C x) \quad , (x \geq 0) \quad (\text{A2-9})$$

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、

$$\psi_x(0-) = \psi_x(0+) \quad (\text{A2-10})$$

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

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、 $A_1$ のみで表されて、

$$B_1 = \frac{k_F - i k_c}{k_F + i k_c} A_1, \quad (\text{A2-12})$$

$$A_2 = \frac{2 k_F}{k_F + i k_c} A_1 \quad (\text{A2-13})$$

となる。これらより、(A2-8)と(A2-9)は整理されて、

$$\psi_x = \sin(k_F x + \delta), \quad (x < 0) \quad (\text{A2-14})$$

$$\psi_x = \left[ \frac{\varepsilon_F}{V} \right]^{1/2} \exp \left[ -x \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} (V - \varepsilon_F) \right\}^{1/2} \right], \quad (x \geq 0) \quad (\text{A2-15})$$

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、

$$\begin{aligned} n_{F,e} &= |\Psi|^2 \\ &= A^2 |\psi_x|^2 \end{aligned} \quad (\text{A2-16})$$

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、

$$r = \frac{V}{\varepsilon_F} \quad (\text{A2-17})$$

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、

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

となるのでこれを、

$$\bar{n}_{F,e} \equiv \frac{1}{\Omega} \quad (\text{A2-19})$$

と定義した。ここで、 $\Omega$ 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 $\Delta E$ を浸み出しがない時を基準に計算すると、

$$\Delta E = \langle k_F | H | k_F \rangle (r=r) - \langle k_F | H | k_F \rangle (r=0)$$

$$= \Omega^{2/3} \int_0^\infty \psi_x V \psi_x dx$$



$$= \frac{\lambda_F}{2 \Omega^{1/3}} \frac{\varepsilon_F^{3/2}}{\pi (\Phi - \chi)^{1/2}} \quad (\text{A2-20})$$

となる。ここで、 $\lambda_F$  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、

$$\alpha \Delta E = \frac{\lambda_F}{2 \Omega^{1/3}} \quad (\text{A2-21})$$

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 $\Delta E$ は、

$$\Delta E \doteq \frac{\varepsilon_F^{3/2}}{\pi (\Phi - \chi)^{1/2}} \quad (\text{A2-22})$$

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、

$$\Phi = \left[ \frac{1}{\pi \Delta E} \right]^2 \cdot \varepsilon_F^3 + \chi \quad (\text{A2-23})$$

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。

## 謝辞

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。

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ディエ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ますとともに、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溶剤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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO-SrO-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O系ガラス質溶剤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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO系ガラス質溶剤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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces”, Acta Metall., 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 VIII 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/SiO<sub>2</sub>

- 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 (1988), No. 3, p. 1017~p. 1022
- [16] 吉原一紘, 一村信吾, "AESの結果は信用できるか?", 日本金属学会会報, 第30巻(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] W.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 monoxides. I Energy-band results", Physical Review B, Vol.5, No.2, p.290(1972)
- L.F.Mattheiss, "Electronic structure of the 3d transition metal monoxides. II Interpretation", Physical Review B, Vol.5, No.2, p.306(1972)
- [32] S.T.Pantelides, "The physics of SiO<sub>2</sub> and its interfaces", pergamon press ( New York, 1978 )
- J.R.Chelikowsky and M.Schluter, "Electron states in  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\beta$  - and  $\alpha$  -

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

### 第3章

- [35] K.Schwidtal, "Auger spectra of SiO<sub>2</sub> surface defect centers, The Physics of SiO<sub>2</sub> 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 fluorescence 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 SiO<sub>2</sub> 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,  $Z \leq 54$ ", 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, "3d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  $TiSi_x$ : 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  $TiSi_2$ ", 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  $TiSi_2$ ", 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/SiO<sub>2</sub> interactions", J.Vac.Sci.Technol.B, Vol.6 No.6(1988), p.1714



- [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<sub>x</sub>)/Si(111) and Ti/SiO<sub>2</sub>/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-I M A,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ック(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, "3d金属とシリカの密着界面における化学結合状態のオーグエ分析-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 SiO<sub>2</sub> glass", The 5th international symposium of the Japan Welding Society (Tokyo 1990), Advanced technology in welding, materials and evaluation II-12, p.315