Nb 膜上に偏析した Ti 層の再生速度の温度依存性

吉 武 道 子 吉 原 一 紘

金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 2 (1999), pp. 252-258

Effect of Temperature on Recovery of Surface Segregation of Ti on Nb Film

Michiko Yoshitake and Kazuhiro Yoshihara

National Research Institute for Metals, Tsukuba 305-0047

The kinetics of the surface composition recovery was studied in the case of Ti segregation on a Nb film which works as a getter material. The surface concentration of Ti is kept constant at 80 at% with Auger electron spectroscopy, and 60 at% with X-ray photoelectron spectroscopy on the Nb film, when Ti segregates on the surface by diffusing through the Nb film from the substrate. The getter function of this material is estimated to be due to both the high sticking coefficient of residual gases to Ti and the high diffusion coefficients of oxygen and carbon in Nb. Therefore, the coexistence of Ti and Nb on the surface seems to be important. The saturation concentration is independent of the heating temperature and film thickness. Even if the Ti segregation layer is sputtered away, Ti is supplied from underneath and the surface composition can be kept constant when the supply rate is equivalent to the removal rate of Ti. Therefore, the surface composition is maintained automatically in this material. The saturation phenomenon is useful for the conventional fabrication of such functional materials. By observing the dynamic equilibrium between the supply rate and the removal rate, the temperature dependence of the supply rate was estimated. To vary the supply rate, the specimen temperature was changed. The sputtering rate was precisely calibrated before the experiment and was varied to control the removal rate. From the behavior of the surface concentration increase upon segregation and of the dynamic equilibrium, a model to analyze the kinetics of diffusion, segregation and dynamic equilibrium is proposed.

(Received June 19, 1998; In Final Form October 29, 1998)

Keywords: segregation, diffusion, thin film, kinetics, composition recovery, ion sputtering, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

I. 緒 言

基板金属上に別の金属の薄膜を蒸着し、真空中で加熱すると基板元素が薄膜上に拡散して偏析する現象について研究を行ってきた。Nb 膜上に Ti が偏析する場合の偏析挙動については既に報告している⁽¹⁾が、この系では真空中の残留ガスに対するゲッター作用も見いだしている⁽²⁾。この系では、Ti の吸着活性が高く Nb 中における酸素の拡散係数が大きいと推測される⁽³⁾。このようなゲッター機能の発現には、表面に Nb と Ti の両原子が存在していることが必要で、かつ表面組成が破壊されたときに組成が回復することが重要である。

本研究では、Nb 膜上の Ti 偏析層を、一定温度に保ちながら、アルゴンイオンスパッタリングにより既知の速度で除去し、表面組成の時間変化を観測した。アルゴンスパッタによる表面 Ti の除去速度と、加熱による Ti の供給速度とが動的に平衡すると表面組成が一定に保たれることから、偏析層の回復速度を測定した。偏析層の回復速度の温度変化を求

めて、ゲッター作用中における組成回復速度を計算し、Nb 膜上の Ti 偏析層のゲッター膜としての使用条件を明らかにした。また、Ti の供給速度を決定するメカニズムを考察し、偏析層の生成・組成回復の速度とその温度依存性を記述するモデルを提案した。

II. 実 験 方 法

1. スパッタリング速度の校正

まず、イオンスパッタリング条件により定量的にスパッタリング速度を制御するために、Table 1 に示した種々のスパッタリング条件においてスパッタリング速度を測定した。スパッタリング速度は、シリコンウェハー上に形成された 104 nm 熱酸化シリコン膜がスパッタにより除去されるまでの時間から求めた。X 線光電子分光法(XPS)による観測で、基板からの単体状シリコンの Si2p ピークと酸化膜の酸化シリコン状 Si2p ピークの比が 1 : 1 になるまでのスパッタリング時間を酸化膜除去に要した時間とした。イオン電流を変化させたとき、イオン走査範囲を変化させたときの両方の結果について、横軸をイオン電流密度で統一してスパッタ速度

をプロットしたものが **Fig. 1** である。この図から、スパッタ速度はどのような方法によってもイオン電流密度に比例していることがわかる。また、直線の傾きから、 1.34×10^{-3} (nm/s)/(mA/m²)であることがわかる。本論文では、スパッタリング速度はすべて SiO₂ におけるもので議論する。500 eV の垂直入射アルゴンイオンに対しては、SiO₂ と Ti のスパッタリング速度の値は同じ⁽⁴⁾なので、SiO₂ におけるスパッタリング速度を用いても、大きな誤差は生じないと思われる。

スパッタリングの均一性やイオン電流密度の計算など、本実験でのスパッタリング速度校正法の詳細については文献(5)にある。

2. 組成の測定

表面組成は、MgK α 線を励起源とする XPS により測定した。エネルギー分析器と試料法線のなす角は45°、エネルギー分析器と X 線源のなす角は54.7°で測定した。スパッタリング用のアルゴンイオンは、試料に対して45°で入射した。分析面積は R2 モード(ビーム中心から縦横に ± 2 mm のラスタ)より広い走査範囲でスパッタしているときは1.1 mm ϕ , R2 より狭い走査範囲でスパッタしているときは0.6 mm ϕ を用いた。表面の組成は、純金属の光電子ピークの面積強度から求めた相対感度を用いて計算した。本実験では、

Table 1 Conditions for the calibration of sputtering rate.

Ion current (nA)	Raster area (mm ²)	Ion current density (mA/m ²)
10	1	10
20	1	20
30	1	30
40	1	40
50	1	50
50	2.25	22.2
50	4	12.5
50	6.25	8
50	9	5.6

Fig. 1 The relation between ion current density and sputtering rate.

Ti2p と Nb3d のピークを用いたが、その相対感度は1:1.314であった。また、表面組成の情報が得られる深さを示す非弾性散乱自由行程は光電子のエネルギーに依存するが、TPP 法⁽⁶⁾による計算では、Ti2p は1.93 nm, Nb3d は2.34 nm である。

3. 加熱・スパッタリング中の組成変化

試料は、機械研磨後アセトン中で超音波洗浄した Ti 基板に Nb 膜約1 μ m をマグネトロンスパッタ法により蒸着したもので、これを XPS 装置内にセットし真空中で加熱した。加熱は、マニピュレータに埋め込まれたヒーターからの熱を試料に伝達する方式である。

試料を 820 K に加熱して Ti 濃度が飽和に達した後、試料を設定温度まで下げ、スパッタリングを開始した。組成測定はスパッタリングをしながら行った。Ti 濃度の時間変化を測定するため、180 s ごとに測定を開始した。以下では測定開始時間を使ってデータ整理をしているが、測定には 120 s を要しており、実際は測定時間内の平均濃度を観測している。不純物が付着していないことも確認しながら測定を行うため、エネルギー範囲を結合エネルギー 0~1000 eV とし測定した。短時間でできるだけ S/N 比の良いスペクトルを取るため、パースエネルギーは 179 eV と大きくし、測定のステップも 1 eV と大きくした。そのため、定量精度は良くない。合計 2000 s までスパッタしたところで一つの実験を終了し、加熱をやめ試料温度が 450 K 以下に下がるのを待って、Ti が観測されなくなるまでスパッタした。ここで次の実験に移るため、再び 820 K に加熱して Ti 濃度が飽和した表面を作成した。次の実験の設定温度まで下げてスパッタリングを開始した。このように連続して実験を行い、実験結果は同一の試料から得ている。実験中、スパッタされるのはほとんどが偏析している Ti なので、同一試料でいろいろな温度で測定を行っても Nb 膜厚は余り減少していなかった。

温度は以下のようにして測定・校正した。実験中はマニピュレータにセットされている熱電対を用いて試料温度を読み、測定後装置を大気圧にしてマニピュレータ上の試料に熱電対をスポット溶接した。再度真空引きして、マニピュレータにセットされている熱電対が示す温度とスポット溶接した熱電対の示す温度の相関を調べた。この相関曲線を用いて、実験中のマニピュレータの熱電対の温度をスポット溶接した熱電対の読みに変換し、これを測定温度とした。

III. 実験結果

Fig. 2 は、試料を 820 K に加熱したとき、室温に戻してスパッタリング速度約 0.02 nm/s でスパッタしたとき、再度加熱したときの表面 Ti 濃度の変化を示したものである。第 1 回目の加熱時は試料温度が 820 K に到達したときに時間ゼロとしているが、再加熱したときは 820 K に到達する前に Ti が観測されたため、Ti が観測され始めた 740 K に到

Fig. 2 The surface concentration change by heating, sputtering, and re-heating of Nb film on the Ti substrate.

達した時を時間ゼロとしている。この図に見られるように、一度形成された偏析層をスパッタリングにより除去しても再加熱により偏析層が再生することから、偏析層が再生する温度においてスパッタリングを行った場合、組成の回復速度とスパッタリング速度が平衡するときには連続的にスパッタリングを行っているにも関わらず表面組成が一定に保たれると予想される。すなわち、スパッタリング中の組成変化を調べることにより、組成の回復速度を求めることができる。

まず、拡散が事実上起こらないとして良い室温において、様々なスパッタリング速度における Ti 濃度の時間変化を示したのが Fig. 3(a)である。Ti 濃度変化の様子はスパッタリング速度により異なっているが、組成が回復しないのでいずれの条件下でも Ti 濃度は時間によって減少している。時間とともに直線的に減少しない原因は、まず、スパッタリング

Fig. 3 The change of Ti concentration by ion sputtering at various sputtering rates: (a) at room temperature; (b) at 640 K; (c) at 690 K; (d) at 735 K; (e) at 775 K.

により表面に存在している Ti 原子の割合が減少して、スパッタされる原子のうち Ti 原子の割合が減少するからと考えられる。また、光電子の脱出深さが数原子層におよび各層からの強度への寄与が均一でないこと、スパッタリングにより原子混合が起こって組成分布が複雑になるなども原因として考えられる。

640 K, 690 K, 735 K, 775 K において様々なスパッタリング条件下で、Ti 濃度がどのように変化したかを示したのが Fig. 3(b)~(e)である。Fig. 3(a)における同じスパッタリング条件での濃度変化と比較すると、どの温度においても室温

に比べ Ti 濃度が高くなっていることがわかる。

次に、スパッタリング条件を一定にした時、温度によって Ti の濃度変化がどのように異なっているかを示したのが Fig. 4(a)~(c)である。スパッタリング条件としては、 16.8×10^{-3} nm/s, 7.5×10^{-3} nm/s, 4.19×10^{-3} nm/s の 3 通りを示してある。以上の図から、スパッタリング速度と拡散による Ti の補給速度(試料温度に依存)がバランスするか、スパッタリング速度の方が速く Ti 濃度が減少するかの境界領域条件を、スパッタリング速度と試料温度の関数として求めることができるのがわかる。

IV. 考 察

1. 組成を保ち続ける条件

Fig. 3, Fig. 4 はすべてスパッタリング中における表面 Ti 濃度の時間変化を示しており、室温におけるデータ Fig. 3(a)と比較すると明らかに表面に Ti が供給されていることがわかる。すなわち、スパッタリングにより表面の Ti 濃度が飽和濃度より減少すると Ti 基板から Nb 膜を通して Ti が供給されることを示しており、スパッタリング速度と試料温度の組み合わせにより Ti 供給速度の温度変化を求めることができる。

Fig. 3(b)から、640 K では組成回復速度は $(1.68 \sim 4.19) \times 10^{-3}$ nm/s のスパッタ速度の間であるということが言える。同様に、690 K では $(4.19 \sim 7.45) \times 10^{-3}$ nm/s の間(Fig. 3(c)), 735 K では $(7.45 \sim 16.8) \times 10^{-3}$ nm/s の間(Fig. 3(d)), 775 K では $(7.45 \sim 16.8) \times 10^{-3}$ nm/s の間(Fig. 3(e))ということがわかる。

また Fig. 4(a)より、 16.8×10^{-3} nm/s だけの組成回復速度を得るには 775 K と 810 K の間に試料を保持する必要があることがわかる。同様に 7.45×10^{-3} nm/s だけの回復速度を得るには 735 K と 690 K または 640 K の間(Fig. 4(b)), 4.19×10^{-3} nm/s だけの回復速度を得るには 640 K と 690 K の間(Fig. 4(c))に試料を保持すればよいことがわかる。

以上の結果を Table 2 にまとめた。表中、影をつけて示した範囲では、スパッタリング中でも Ti 濃度が飽和濃度で

Fig. 4 The change of Ti concentration by ion sputtering (a) at the rate of 16.8×10^{-3} nm/s; (b) at the rate of 7.45×10^{-3} nm/s; (c) at the rate of 4.19×10^{-3} nm/s at various temperatures.

Table 2 Conditions for constant composition under ion sputtering. In the hatched region, surface concentration of Ti is kept at saturation value.

		specimen temperature (K)				
		640	690	735	775	810
sputtering rate (nm/s)	1.68×10^{-3}					
	4.19×10^{-3}					
	7.45×10^{-3}					
	1.68×10^{-2}					
	2.98×10^{-2}					

保たれる。影のところとそうでないところとの境界線が、Ti 供給速度に律速されて表面濃度が決定されることを示している。縦軸にスパッタリング速度(=組成回復速度)、横軸に温度の逆数をとって、境界線部分の条件をプロットしたものの(アレニウスタイプのプロット)が Fig. 5 である。この図の影をつけた部分が組成回復速度の温度変化を示しており、真ん中のラインをとるとアレニウスプロットの活性化エネルギーに相当する直線の傾きは約 196 kJ/mol である。この直線をゲッター作動温度である 500~700 K に外挿すると、回復速度は $3 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ nm/s となり、1 原子層に相当する約 0.3 nm を回復するのに要する時間は 500 K で 1000 s 程度、700 K で 50 s 程度である。すなわち、ゲッター作動中に 50~1000 s(およそ 1 min~十数 min)で 1 原子層を除去する程度のスパッタリングが起きても、表面組成は常に一定に保たれると推測される。フィラメント周辺などでゲッターを使用中に受けるイオンスパッタリングは、残留ガスがイオン化して起こるものである。本実験ではアルゴンガスを 10^{-2} Pa 程度導入してイオンを生成させているのに対し、残留ガスによるイオン発生量は、アルゴンガスを導入しないときのイオン電流から見積もると、実験で用いたイオン量より 3 桁は少ないと考えられる。すなわち、残留ガスによるスパッタリング速度は本実験の範囲より 3 桁以上小さく、18 ks (5 h) で 1 原子層を除去する程度以下と推定される。したがって、残留ガスから生成したイオンによりゲッター材表面が削られても、ゲッター作動温度では組成がほとんど瞬時に回

Fig. 5 The temperature dependence of the rate of the composition recovery. The hatched area shows the border condition in Table 2.

復して一定のゲッター速度を保つと考えられ、Ti 偏析 Nb 膜ゲッターは自己修復性という一種のインテリジェント性を有していると言える。

2. 速度の解析

表面に Ti が現れるまでの加熱時間、加熱時間の増加に伴う表面での Ti 濃度の増加、スパッタリング中の組成回復速度がどのように関係するかを考察するために、以下のようなモデルを考える。Fig. 6 に示すように、Ti は基板から拡散して表面直下に到達し、表面に偏析すると仮定する。Nb 膜内での拡散は、一端の濃度が一定に保たれた平板における一次元拡散⁽⁷⁾を適用することができ、Ti 基板上に膜厚 l の Nb 膜が蒸着されている場合、ある時間 t だけ加熱したときの表面直下の Ti 濃度 $C_b(t)$ は、次式で表される。

$$C_b(t) = \text{erfc}(l/(2(Dt))^{1/2}) \quad (1)$$

ここで、erfc は誤差関数を erf(x) としたときの $1 - \text{erf}(x)$ の形の関数を表し、 D は Nb 膜中の Ti の拡散係数である。表面直下に到達した Ti は、ある確率を持って表面に偏析すると考えられ、偏析量の時間変化は表面直下に存在する Ti 量に比例すると考えられる。したがって、表面に偏析した Ti 濃度 $C(t)$ の時間変化(dC/dt)は、 $C_b(t)$ に比例すると考える。また、表面の Ti 濃度が飽和することから、(dC/dt)は、表面での空いている吸着サイト(=偏析サイト)の数にも比例すると考えられる。表面の空き吸着サイトの数は、(吸着可能な全サイト数) - (吸着しているサイトの数)で表される。実験では吸着しているサイト数そのものは測定できないので、表面 Ti 濃度 $C(t)$ で近似する。すなわち、(吸着可能な全サイト数) = (実験で得られた Ti 濃度が飽和したときの表面 Ti 濃度 : 0.6), (吸着しているサイトの数) = (表面 Ti 濃度 $C(t)$) として、表面の空き吸着サイトの数を、 $0.6 - C(t)$ と近似する。以上をまとめると、表面での Ti 濃度の時間変化は次のように表すことができる。

$$dC(t)/dt = \text{erfc}(l/(2(Dt))^{1/2}) \cdot A \cdot (0.6 - C(t)) \quad (2)$$

ここで、 D は式(1)における拡散係数 D であり、主に、表

Fig. 6 The schematic model of the process of Ti segregation. The two factors, the rate of diffusion and the activation for segregation, control the phenomenon.

面に Ti が観測されるまでの時間に大きな影響を与える。A は比例係数で、表面で空きサイトがあった場合にそのサイトに Ti が偏析する確率(=吸着確率)に相当する。本実験では XPS により表面濃度を観測しているため、Ti がすべての吸着サイトに存在している状態に相当する飽和濃度として、式(2)で0.6の値を用いた。Nb 膜中の拡散過程は一つの温度依存性で表すことができると考えられるが、表面直下から表面に偏析が起こる過程にはもう一つの活性化過程が存在し、吸着確率の温度依存性が係数 A に反映されると考えられる。この係数は、表面に Ti が現れた後の、加熱時間の増加に伴う表面での Ti 濃度の増加に影響を与え、A が大きいと Ti の増加速度が大きい。Fig. 7 は、820 K における Ti 濃度の増加の実験結果を式(2)によりフィッティングした結果を示している。このフィッティングで得られた値は、 $l/(2D^{1/2})=112$, $A=0.2$ であり、 D の値は $2 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ となる。

上の D の値が妥当であるかを調べるために、拡散係数の近似解の求め方としては一番単純な、一次元の棒の一端に有限量の拡散源を置いた時の拡散方程式の近似解

$$D' = (\text{拡散距離})^2 / (4t) \quad (3)$$

により求められる D' の値と比較してみる。この式を用いるときは、表面濃度が飽和濃度のほぼ $1/e$ になるときの t の値を代入すべきなので、Fig. 7 において相当する t の値、3 ks を式(3)に代入すると、 $D' = 8 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ となる。ところで、 $t=3 \text{ ks}$ として、フィッティングにより求めた $D = 2 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ を式(1)に代入すると、表面直下での濃度 $Cb(t)$ は約0.004となり、式(3)の適用条件である飽和濃度の $1/e$ とはかなり異なっていることがわかる。すなわち、 D と D' とでは、拡散原子が拡散距離 l を拡散したと認める条件が異なっている。同じ条件で比較するには、一次元の棒の一端に有限量の拡散源を置いた時の拡散方程式で、拡散距離 l における濃度が0.004となるときの関係式

$$D'' = (\text{拡散距離})^2 / (4t) / 5.5 \quad (4)$$

に、濃度が0.004となるときの t の値を代入すべきだが、実験からこのような t の値を求めることは困難である。そこ

Fig. 7 The fitting result of Ti concentration change at 820 K. The solid line is the fitted line with eq. (2) and the circles represent the experimental data.

で、式(3)を用いたときの条件を擬似的に式(1)に当てはめて、 $t=3 \text{ ks}$ において表面直下の濃度が $(0.6 \times 1/e)$ になる場合の拡散係数の値を計算する。式(1)に $t=3 \text{ ks}$, $Cb(t) = 0.6 \times 1/e$, を代入すると、 $D = 1 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ となり、式(3)により求めた $D' = 8 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ とほぼ同じである。したがって、フィッティングにより求めた拡散係数の値、 $D = 2 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ は妥当な値と考えられる。表面での偏析を伴う拡散の場合に式(3)を適用すると、単純濃度勾配による拡散に比べ、実験では表面での濃度増加が速く t の値を小さく見積もることになり、拡散係数を大きく見積もることになる。したがって、本実験のような場合、フィッティングにより求めた拡散係数がより確からしく、式(3)による近似は拡散係数を少し大きく見積もっていると考えられる。

次に、スパッタリング中の組成回復速度について考察する。まず、スパッタリングが表面 Ti 濃度に与える影響を次のように考える。表面でスパッタリングされる Ti の数 $S(t)$ は、スパッタリング速度と表面 Ti 濃度に比例するとする。

$$S(t) = B \cdot C(t) \quad (5)$$

ここで B はスパッタリング速度に比例する定数である。加熱開始から表面組成が飽和するまでの時間を t_1 、表面組成が飽和した時を原点としてスパッタリングを開始し、スパッタリング時間を t とし、スパッタリング中の表面 Ti 濃度を t の関数として考える。 Cb は合計加熱時間の関数であるので、 $Cb(t_1+t)$ と書くことができる。表面の空きサイト数は $t=0$ ではゼロで、スパッタリングにより空きサイトが生成する。したがって、スパッタリング中の表面 Ti 濃度の時間変化は、次式のように表される。

$$dC(t)/dt = Cb(t_1+t) \cdot A \cdot (0.6 - C(t)) - B \cdot C(t) \quad (6)$$

なお、この式は飽和するまでの加熱と組成回復実験とを同じ温度で行ったときのみ、そのまま適用できる。組成回復実験では、回復実験温度における表面組成の飽和挙動は観測せず、820 K に加熱して飽和させ、飽和したことを確認してから (Fig. 7 で $t=8000 \text{ s}$ に相当)、試料温度を組成回復実験の温度 (640 K, 690 K, 735 K, 775 K, 810 K) に変化させている。したがって、組成回復実験の温度における t_1 の値は不明である。そこで、それぞれの組成回復実験温度における t_1 を以下のようにして推定する。820 K で飽和したとき ($t=8000 \text{ s}$) における $Cb(t)$ の値は約0.07である。以前の实验⁽¹⁾で求められた拡散係数の温度依存性と Fig. 7 のフィッティングから得た 820 K における拡散係数の値を用いて、各回復実験温度における D を計算する。 $Cb(t)=0.07$ と各温度における D の値を式(1)に代入して対応する t_1 を求める。このようにして求めた t_1 を式(6)に用いる。式(6)を $t=0$ で $C(t)=0.6$ として数値的に解くと Fig. 8 のような時間変化が得られる。式(6)中のパラメータを変化させて、時間変化がどのように変化するかを調べてみると、係数 A が小さいと Ti 濃度は時間的にゆっくり変化し、係数 B が小さいと定常状態に達したときの Ti 濃度が大きい。また、実験に対応する $t=0 \sim 1800 \text{ s}$ の範囲では Cb はほとんど時間変

Fig. 8 The simulation of Ti concentration change due to eq. (6) with various values for the parameter B (proportional to sputtering rate): (a) 0.0001, (b) 0.0002, (c) 0.0005.

化しない。実験においてはスパッタリング中でも飽和濃度を保つ場合と、時間的にゆっくり Ti 濃度が減少する場合の境界条件を求めている。Ti 濃度の減少が時間的にゆっくりで定常状態の Ti 濃度が大きい場合は、 A および B 共に小さい。したがって、実験では、スパッタリング速度ゼロの極限に近づく形で回復速度の温度依存性を求めていることになる。この方法により求められた温度変化は、 A の温度変化である。

式(6)は、時間 t_1 で表面直下における濃度がゼロでない値をとっている状態をスタートとして、ある温度における表面濃度の時間変化を考えるのに広範囲に適用できる。Fig. 2 において、第 1 回目の加熱と再加熱時とでは、明らかに表面濃度の増加の様子が異なっているが、第 1 回目は式(2)を適用すれば良く、再加熱時は式(6)を、 $Cb(t_1)=0.07$, $t=0$ で $C(t)=0$, $B=0$ として適用することができる。Fig. 7 のフィッティングにより得られた値を用いて式の計算を行うと、第 1 回目の加熱と再加熱時とでは再加熱時のほうが表面濃度の増加が急激であり、Fig. 2 の再加熱では室温から瞬時に 820 K に昇温はできないので定量的な議論はできないが、実験結果と定性的に合致することが確認できた。同じ粒界を通過する拡散において異なる拡散係数をとるとするのは理に合わないので、第 1 回目の加熱時は粒界での拡散と表面への偏析の両方が表面濃度の増加に寄与しているが、再加熱時の Ti 増加は粒界における Ti の拡散が支配しているのではなく、表面へ偏析する活性化過程が支配していると考えられる。式(2)のフィッティングによる偏析速度のパラメータ計算は、表面に Ti が現れるまでの時間から拡散係数 D を求め、得られた D の値と表面に Ti が現れた後の Ti 濃度の増加曲線から組成回復速度を支配する係数 A の温度依存性を求めていることにほぼ相当する。

薄膜において拡散により表面に下地の元素が現れる場合の

速度論として、流量支配のモデル⁽⁸⁾が適用されることが多いが、下地元素の表面への現れ方が本実験のように飽和濃度を持つ偏析の場合、本モデルのように流量と偏析の活性化エネルギーの 2 つを取り込むモデルが合致する。ある温度で下地元素が表面に現れるまでの時間とその後の表面濃度の増加挙動から、拡散係数 D および回復速度を支配する吸着確率 A を求めることができる。したがって、薄膜において下地元素が表面に偏析する別の系については、スパッタ速度と回復速度の動的平衡実験を行わなくても、上記モデルを当てはめることにより回復速度を推定することができる。

V. 結 論

真空中の残留ガスに対するゲッター作用をもつ Nb 膜上に Ti が偏析する系において、一定温度下アルゴンイオンスパッタリングにより既知の速度で偏析層を剥がしつつ表面組成を観測することにより、偏析層の再生速度を測定した。偏析 Ti の表面における組成回復速度の温度変化を求めて、ゲッター作動温度である 500~700 K に外挿すると、回復速度は $3 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ nm/s となり、1 原子層に相当する約 0.3 nm を回復するのに要する時間は 500K で 1000 s 程度、700 K で 50 s 程度であることが明らかになった。すなわち Ti 偏析 Nb 膜ゲッターは、50~1000 s (およそ 1 min~十数 min) で 1 原子層を除去する程度のスパッタリングが起きても表面組成は常に一定に保たれ、フィラメント周辺などでゲッターを使用中にイオンによりゲッター材表面が削られても、すぐに組成が回復して一定のゲッター速度を保つ自己修復性を有しているといえる。また、濃度勾配による拡散プロセスと偏析プロセスの 2 つを取り込んだモデルを提案して、偏析層生成および組成回復の速度を支配するメカニズムを考察した。このモデルを用いると、さまざまな系において、ある温度で下地元素が表面に現れるまでの時間とその後の表面濃度の増加挙動の実験データから、薄膜中の拡散係数 D と回復速度を支配する吸着確率 A の 2 つを求めることができる。

文 献

- (1) 吉武道子, 吉原一紘: 日本金属学会誌, **54**(1990), 1013.
- (2) 吉武道子, 吉原一紘: 真空, **33**(1990), 198.
- (3) 藤原 純, 吉原一紘, 新居和嘉: 表面科学, **8**(1987), 148.
- (4) 志水隆一, 吉原一紘編: 実用オージェ電子分光法, 共立出版, (1989), 234.
- (5) 吉武道子, 吉原一紘: J. Surface Analysis, **2**(1996), 368.
- (6) S. Tanuma, D. R. Penn and C. J. Powell: Surf. Interf. Anal., **11**(1988), 577.
- (7) 例えば, 深井 有: 拡散現象の物理, 朝倉書店, (1988), 8.
- (8) J. C. M. Hwang and R. W. Balluffi: J. Appl. Phys., **50**(1979), 1339.