HRTEM による Cu/ α -Al₂O₃ (0001) 界面の原子構造解析†

佐々木 健 夫* 松 永 克 志** 太 田 裕 道***
細 野 秀 雄**** 山 本 剛 久***** 幾 原 雄 一*****

HRTEM Characterization of Atomic Structures in Cu/ α -Al₂O₃ (0001) Interface

by

Takeo SASAKI*, Katsuyuki MATSUNAGA**, Hiromichi OHTA***, Hideo HOSONO****,
Takahisa YAMAMOTO***** and Yuichi IKUHARA*****

Thin Cu film was deposited on the (0001) surface of α -Al₂O₃ by a pulsed-laser deposition technique at substrate temperature of 800°C. The atomic structure of Cu/Al₂O₃ (0001) interface was characterized by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). It was found that the interface was atomically sharp and the following orientation relationship (OR) was existed; (111)_{Cu}//(0001)_{Al₂O₃}, [1 $\bar{1}$ 0]_{Cu}//[1 $\bar{1}$ 00]_{Al₂O₃}. In contrast, the OR with geometrically high coherency across the interface was evaluated by the coincidence of reciprocal lattice points method, and the result showed that the preferred OR was (111)_{Cu}//(0001)_{Al₂O₃}, [11 $\bar{2}$]_{Cu}//[1 $\bar{1}$ 00]_{Al₂O₃}. This OR is not consistent with the experimental results, and suggests that interfacial chemical bonding plays an important role to form the actual OR. In order to understand the nature of the chemical bonding at the interface, HRTEM image simulations were performed and their results were compared with the experimental images. It was found that the Cu(111)/Al₂O₃ (0001) interface terminated at oxygen-layer, which indicates that Cu-O bonds determine the stability of the interface.

Key words : Cu/Al₂O₃ (0001) interface, Atomic structure, Orientation relationship, High resolution transmission electron microscopy (HRTEM), Coincidence of reciprocal lattice points method (CRLP)

1 緒 言

金属/セラミック界面は、熱遮へいコーティング材料、複合材料、電子デバイス材料などに存在しており、材料特性と密接に関連している。例えば熱遮へいコーティング材料は、高温での過酷な環境にさらされるため、特に金属/セラミック界面ではなく離・割れまたは酸化などの化学反応が生じ、材料特性が時間に依存して劣化する。したがって、コーティング材料の性能向上を図るには、金属/セラミック界面の機械的・熱的安定性を制御することが重要となる。そのためには、異種物質界面における格子ミスフィット、熱膨張係数差、弾性定数差などの因子に加え、界面の原子構造や結合状態を考慮した材料設計が必要となる。

金属/セラミック界面の微細構造に関する研究は、Nb/Al₂O₃系¹⁾、Cu/Al₂O₃系^{2)~4)}、V/Al₂O₃系⁵⁾などについて行われている。例えばCu/Al₂O₃系では、内部酸化法²⁾、固相接合法³⁾、分子線エピタキシー法⁴⁾を用いて合成した界面について高分解能透過型電子顕微鏡法 (HRTEM) を利用した構造解析結果が報告されている。しかし、従来

研究による Cu/Al₂O₃ 界面の結晶方位関係は、合成プロセスに依存して異なった結果となっており、Cu/Al₂O₃ 界面の安定構造を支配する因子については不明な点が多い。そこで本研究では、金属/セラミック系のモデル材として Cu/Al₂O₃ 系を対象とした。すなわち、モデル界面をレーザーアブレーション法により作製し、その界面を HRTEM 法および逆格子一致法⁶⁾で解析することにより、同界面を安定化する因子を原子レベルで同定することを目的とした。

2 実験 方 法

レーザーアブレーション法を用いて、 α -Al₂O₃ 単結晶の (0001) 基板 (10×10×0.5mm) 上に、Cu 薄膜を基板温度 800°C、成膜速度 1nm/min で成膜した。基板にはチョクラルスキー法により作製された高純度 α -Al₂O₃ 単結晶 (株信光社) 用い、純度 99.9 + % の Cu ターゲットを使用した。レーザー光源には繰り返し周波数 10Hz、パルス幅 20ns、エネルギー密度 2J/cm²/pulse、発振波長 248nm の KrF エキシマレーザーを用いた。成膜後の α -Al₂O₃ 基板をダイヤモンドカッターで短冊状に切り出した後、Cu 膜面

† 原稿受理 平成 14 年 9 月 10 日 Received Sep. 10, 2002

* 東京大学大学院 〒113-8656 東京都文京区弥生, Graduate Student, The Univ. of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656

** 東京大学工学部総合研究機構 〒113-8656 東京都文京区弥生, Inst. of Eng. Innov., The Univ. of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656

*** 科学技術振興事業団創造科学技術推進事業細野透明電子活性プロジェクト 〒213-0012 川崎市高津区坂戸, TEAM, ERATO, Japan Sci. and Tech. Corporation, Takatsu-ku, Kawasaki, 213-0012

**** 東京工業大学応用セラミックス研究所 〒226-8503 横浜市緑区長津田町, Materials and Structures Lab., Tokyo Inst. of Tech., Nagatsuta, Midori-ku, 226-8503

***** 東京大学大学院新領域創成科学研究科 〒113-8656 東京都文京区本郷, Dept. of Advanced Materials Sci., The Univ. of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656

***** 正 会 員 東京大学工学部総合研究機構 〒113-8656 東京都文京区弥生, Inst. of Eng. Innov., The Univ. of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656

同士を G1 エポキシ樹脂 (Gatan 社製) で接着し, $50\mu\text{m}$ の厚さまで機械研磨加工を行った. これを SUS 製メッシュ (内径 1ϕ) で補強した後, ディンプリング処理によって中心部の厚みが $20\mu\text{m}$ になるよう加工した. さらに, Ar イオンを用いたイオンミリング処理 (加速電圧 4.5kV) を行うことで薄片化したものを断面観察試料とした. 観察には高分解能透過型電子顕微鏡 (JEOL, JEM-4010, 400kV , 点分解能 0.15nm) を用いた.

Cu/ Al_2O_3 系の幾何学的整合性について逆格子一致法を用いた評価を行った. 逆格子一致法は2つの結晶における逆格子点の一致度を定量的に考慮することで, 粒界や界面における整合性の良い方位関係を予測する手法である.⁶⁾ 結晶の逆格子点を有限な体積を有する球とみなすと, 2つの結晶における逆格子球の重なり体積の総和が幾何学的整合性 V を表す. したがって, 重なり体積の総和が最大であるとき, 2つの結晶が最も幾何学的整合性の高い方位関係にあることに対応する. 本研究の計算にあたっては, Cu の (001) 面を Al_2O_3 の (0001) 面に平行になるように2つの結晶を初期配置した. さらに, Cu の逆格子球を $[100]$, $[010]$ 軸周りにそれぞれ ω , ϕ だけ回転させ, 逆格子点の重なり体積の総和を計算することで各回転角ごとの幾何学的整合性 V を求めた. 得られた方位関係を電子回折の結果と比較した.

3 結果および考察

3.1 HRTEM 観察

Fig. 1 に Al_2O_3 (0001) 表面上に堆積させた Cu 薄膜の明視野像を示す. Cu はアイランド状の形状を有しており, 膜厚は約 60nm であった. Cu アイランドの上部に見える弱いコントラストの相は接着補強のために使用したエポキシ樹脂である. Fig. 2 に界面より得られた $[1\bar{1}00]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 入射の制限視野電子回折図形を示す. 図中で Al_2O_3 , Cu のスポットはそれぞれ α , Cu と表示している. 回折図形より Cu と Al_2O_3 には以下の方位関係が存在することが分かる.

Fig. 1. Cross-sectional bright field image of Cu/ Al_2O_3 (0001) interface. Deposited Cu metals have an island-like shape on the (0001) surface of Al_2O_3 .

Fig. 2. Selected area diffraction pattern obtained from the Cu/ Al_2O_3 (0001) interface with the incident beam parallel to the $[1\bar{1}00]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$.

$$(111)_{\text{Cu}} // (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}, [1\bar{1}0]_{\text{Cu}} // [1\bar{1}00]_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (1)$$

また, 電子回折図形には矢印で示した余分なスポットが見られるが, これは Cu 膜中に存在する (111) 双晶によるものである.

Fig. 3 は界面より得られた $[1\bar{1}00]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 入射の HRTEM 像である. 界面は原子レベルで平坦でアモルファス相などの第2相は存在せず, Al_2O_3 基板上に Cu が直接接合していた. また, 界面にはミスフィット転位に起因するひずみ場は観察されず, 非整合界面が形成されていることが分かる. 一般に格子ミスフィットが $4 \sim 5\%$ 以下の場合, 界面にミスフィット転位が生じ, 格子のミスマッチを緩和するが, 格子ミスフィットが $4 \sim 5\%$ 以上の場合, 基板の格子面と薄膜の格子面が不連続になり, 非整合界面を形成することが知られている. $[11\bar{2}]_{\text{Cu}} // [11\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 方向の格子ミスフィット δ は

Fig. 3. HRTEM image of the Cu/ Al_2O_3 (0001) interface taken along the $[1\bar{1}00]$ direction of Al_2O_3 .

$$\delta = \frac{2|3d_{11\bar{2}} - 2d_{11\bar{2}0}|}{3d_{11\bar{2}} + 2d_{11\bar{2}0}} = 7\% \quad (2)$$

であることから非整合界面が形成されることが幾何学的に予測されるが、これは実験結果と符合する。

3・2 逆格子一致法による評価

Fig. 4 に逆格子一致法による幾何学的整合性 V の回転角 ω , ϕ 依存性を示す。 ω , ϕ は各々 $[100]_{\text{Cu}}$, $[010]_{\text{Cu}}$ 軸周りの回転角に対応している。この図から4つのメインピークが存在することが分かるが、これらはいずれも等価であり以下の方位関係に対応している。

$$(111)_{\text{Cu}} \parallel (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}, [1\bar{1}\bar{2}]_{\text{Cu}} \parallel [1\bar{1}00]_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (3)$$

この方位は界面の整合性が最大の関係にあることに対応する。この結果と電子回折実験の結果を比較すると、双方とも Cu (111) 面が Al₂O₃ (0001) 面に接合することは符合する。しかし、(1)の方位は面内方向においては整合性の高い方位関係には対応しない。そこで小さなピークを検出するために、Cu (111) 面を Al₂O₃ (0001) 面に平行に配置し、 $[111]_{\text{Cu}}$ 軸周りに θ だけ回転させた計算を行った。Fig. 5 にその結果を示すが、 $\theta = 30^\circ$ のときに最大ピークを持ち、 $\theta = 0^\circ, 60^\circ$ のときに第2ピークを示す。図中にそれぞれピークに対応する面内方位関係を示したが、電子回折で得られた面内方位関係は第2ピークに対応している。つまり、本研究で観察された方位関係は、

Fig. 4. The dependence of lattice coherency on rotation angle ω and ϕ calculated by the coincidence of reciprocal lattice points (CRLP) method. The ω and ϕ correspond to rotation angles around $[100]_{\text{Cu}}$ and $[010]_{\text{Cu}}$ axes, respectively.

Fig. 5. Degree of the lattice coherency V as a function of rotation angle θ calculated by CRLP method.

幾何学的に最も格子整合性の良い方位関係とはならないが、Cu (111) / Al₂O₃ (0001) 界面の面内方向において2番目に整合性の高い方位をとることが分かる。したがって、Cu/Al₂O₃ (0001) 界面の安定構造を考える上では、界面での原子構造をさらに詳細に調べる必要があると言える。

3・3 HRTEM 像シミュレーション

α -Al₂O₃ は、hcp 構造に配列した酸素イオン格子の8面体間隙の3分の2を規則正しくアルミニウムイオンで埋められた構造を有する。このため、Fig. 6 に示すように Al₂O₃ (0001) 表面においては酸素面またはアルミニウム面が終端している。したがって、界面において酸素面あるいはアルミニウム面が終端するモデルが考えられる。Fig. 7 (a), (b) に像シミュレーションで用いた構造モデルを示す。(a) は酸素終端、(b) はアルミニウム終端界面の構造モデルであり、 $[1\bar{1}00]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 投影図である。Cu-O 間、Cu-Al 間の距離は Kasowski らによって報告された、界面が最安定となるときの値を採用し、それぞれ、0.185nm, 0.255nm を用いた。⁷⁾ この構造モデルに基づき Tempas プログラム⁸⁾ を用いて像シミュレーションを行った。Fig. 7 (c), (d) はそれぞれ酸素終端原子とアルミニウム終端原子の構造モデルのデフォーカス値-5nm、試料厚み4.5nm におけるシミュレーション像である。シミュレーション像において銅、酸素、アルミニウムの原子位置が明るく見えている。これより両者の、界面におけるコントラストが異なることが分かる。このシミュレーション像と高分解能電子顕微鏡像を比較したところ Fig. 8 に示すように酸素終端界面の構造モデルが良く一致した。図には高分解能電子顕微鏡像に酸素終端界面のシミュレーション像を埋め込んである。以上の比較より、Cu/Al₂O₃ (0001) 界面では酸素終端面で界面が形成されるものと考えられる。この結果は、Cu/Al₂O₃ 界面の安定化には Cu-O 結合が重要であることを示唆している。

3・4 界面原子配列

Fig. 9 に、Cu/Al₂O₃ (0001) 界面の平面方向からの原子配置モデルを示す。これは、終端原子である酸素1レイヤーに銅1レイヤーが接合した界面を界面に垂直な方向から投影しており、(a) は観察で得られた方位関係、

Fig. 6. Crystal structure of α -Al₂O₃ projected along the $[11\bar{2}0]$ axis.

Fig. 7. Structure models of the Cu/Al₂O₃(0001) interface viewed along $[1\bar{1}0]_{\text{Cu}}//[1\bar{1}00]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, showing (a) O-terminated and (b) Al-terminated interface. Simulated HRTEM images for models (a) and (b) are also shown in (c) and (d), respectively.

Fig. 8. HRTEM image of Cu/Al₂O₃ interface, in which the simulated image for model (a) of Fig. 7 was inserted.

(b)は幾何学的整合性が最大となる方位関係のモデルである。小さな黒丸が銅原子、大きな灰色の丸が酸素原子を表している。またこの場合、(a)の $[1\bar{1}0]_{\text{Cu}}//[1\bar{1}00]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $[11\bar{2}]_{\text{Cu}}//[11\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 方向, (b)の $[11\bar{2}]_{\text{Cu}}//[1\bar{1}00]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $[1\bar{1}0]_{\text{Cu}}//[11\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 方向ではいずれも7%の格子ミスフィットを含んでいる。図から分かるように、(a)では酸素原子直上 (on-top)、酸素原子と酸素原子の間 (bridge)、酸素格子からなる三角形の重心付近 (hollow) に銅原子が存在している。on-top 銅原子に対する第一、第二、第三近接の銅原子は7%のミスフィット分だけ面内でずれているがほぼ on-top の位置に存在している。一方 (b) では on-top, bridge, hollow に銅原子が存在するのは (a) と同様であるが、on-top 銅原子に対する第一、第二近接の銅原子は bridge の位置に、第三近接の銅原子はほぼ

on-top の位置に存在している。したがって、モデル (a) は (b) に比べて on-top 位置に存在する銅原子の数が増えており、on-top 位置に存在する銅原子の数が安定構造を支配している可能性がある。そこで、on-top 銅原子の影響を調べるために on-top 銅原子の面密度を見積もった。Fig. 9 において (0001)_{Al₂O₃} 面に投影された銅-酸素間距離が、酸素-酸素格子間距離の10%以下である場合、その銅原子を on-top 銅原子として許容して概算した。その結果、on-top 銅原子の面密度は (a), (b) それぞれ 0.66 個/nm², 0.59 個/nm² であることが分かった。観察で得られた方位関係の on-top 銅原子数は幾何学的整合性が最大となる方位関係の on-top 銅原子数の約1.1倍であることが分かる。このように本研究で観察された方位関係 (a) は、幾何学的整合性が (b) より低いにもかかわらず、界面結合を担う on-top Cu-O 結合の数が多くなる。また、on-top の Cu-O 結合距離 0.185 nm は bridge もしくは hollow 位置の Cu-O 結合距離、それぞれ 0.231 nm, 0.244 nm に比べて短いため、より大きな結合力となると考えられる。よって (a) の界面では on-top Cu-O 結合の寄与が大きくなり、安定構造として観察されたものと考えられる。

4 ま と め

レーザーアブレーション法を用いて、Cu/Al₂O₃ (0001) モデル界面を作製し、主に高分解能電子顕微鏡観察を行った。Cu は Al₂O₃ (0001) 表面上に (111) 配向し、

$$(111)_{\text{Cu}} // (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}, [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Cu}} // [\bar{1}\bar{1}00]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

という方位関係で非整合界面が形成されていた。HRTEM 像シミュレーションにより酸素終端原子の界面が形成されていることが分かった。逆格子一致法による幾何学的

Fig. 9. Atomic configuration of the Cu/ α -Al₂O₃(0001) interface, which is constructed based on (a) the experimental orientation relationship (OR) and (b) the geometrically preferred OR.

整合性の評価を行ったところ

$$(111)_{\text{Cu}} // (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}, [\bar{1}\bar{1}\bar{2}]_{\text{Cu}} // [\bar{1}\bar{1}00]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

という方位関係が最も幾何学的整合性が高いことが分かった。酸素終端界面における原子配置を考慮することによって、Cu (111) / Al₂O₃ (0001) 界面の面内方向において2番目に整合性の高い方位関係が観察されたのは、酸素直上に位置する銅原子に起因するものと結論づけた。

本研究は、「材料ナノテクノロジープログラム／ナノコーティング技術プロジェクト」の一環として、NEDO から委託を受けて実施した。

参考文献

- 1) W. Mader and M. Rühle, Acta metall., **37**, 853 (1989).
- 2) F. Ernst, P. Pirouz and A. H. Heuer, Phil. Mag. A, **63**, 259 (1990).
- 3) S. Mellul and J. P. Chevalier, Phil. Mag. A, **64**, 561 (1991).
- 4) G. Dehm, M. Rühle, G. Ding and R. Raj, Phil. Mag. B, **71**, 1111 (1995).
- 5) Y. Ikuhara, P. Pirouz and A. Heuer, Phil. Mag. A, **70**, 75 (1994).
- 6) Y. Ikuhara and P. Pirouz, Mater. Sci. Forum, **207-209**, 121 (1996).
- 7) R. V. Kasowski, F. S. Ohuchi and R. H. French, Physica B, **150**, 44 (1988).
- 8) R. Kilaas, Proceeding of the 49th Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America, edited by G. W. Bailey (San Francisco : San Francisco Press), 528 (1991).