マグネトロンスパッタ法による光記録用 Ag-Zn 合金薄膜の作製*

西守 克巳**・徳高 平蔵**・村尾 寿昭**
石原 永伯**・岡本 尚機***・岡 宗雄***

(昭和61年10月6日受理)

Preparation and Characterization of Magnetron-Sputtering Ag-Zn Thin Film for Optical Recording

Katsumi NISHIMORI**, Heizo TOKUTAKA**, Toshiaki MURAO**
Naganori ISHIHARA**, Hisaki OKAMOTO*** and Muneo OKA***

** (Department of Electronics, Tottori University, Koyama, 680)

*** (Department of Mechanical Engineering, Tottori University, Koyama, 680)

(Received October 6, 1986)

Thin film of Ag-Zn (about 50 at%Zn) binary alloy exhibits reversible color change between silver and pink depending on the thermal history of the film. The films can be used for optical recording with laser beam. We made characterization of the thin films prepared by magnetron sputtering with a two-component target of Ag and Zn sheets. The color strongly depended both on the composition and the crystal structure of the film deposited on the substrate at room temperature. The appearance of pink color occurred in the region of Zn composition between 46 and 58 at%. The large film area with pink color can be made by the reciprocating motion of substrate above the sputtering apparatus.

1. はじめに

近年のコンピュータ利用分野の急速な拡大に伴ない、大量の情報を記録する光ディスクの材料開発が盛んである。とくに、光ディスク材料として光磁気型と相変化型の開発が最も進んでいる。そのうちの後者に関して、最近、一般的な金属である Ag と Zn の 2 元合金薄膜を用いて、その熱処理過程を変えることにより膜面の色調を可逆的に変化させ得ることが報告された¹⁾。この合金薄膜は、Fig. 1 に示すように、室温では銀白色で 290°C 以上に加熱後、急冷するとピンク色に変化し室温でも安定したピンク色の状態を保つ。これを再び、140~285°C の間の温度に加熱すると銀白色に戻り、室温にまで徐冷

しても銀白色という最初の状態に戻る。このような 2 つの熱処理の仕方による可逆的な色調変化を利用すれば、情報の書き込み、および消去が自由にできる光記録材料となる。すなわち、レーザ光（主に半導体レーザ光で波長 ~830 nm）の強度を調節しながら局所的に加熱した後、急冷または徐冷を行うことにより微小領域の色調を変化させることができる。そして、各状態の読み取りは同じレーザ光を使って色調間の反射率の差として検出する。このようにすれば光ディスク・システムとしては 1 つのレーザ光を併用しているので装置が簡単で取り扱い易くなる利点がある。また材料的には、記録、消去状態とも安定した結晶状態であるため記録の保存性が良いといわれている。

上記のような Ag-Zn 合金薄膜は合金ターゲットを使用した直流 (DC) マグネトロンスパッタ法で基板温度を上げて作製されているが、本研究では、直接 Ag 板お

* 昭和61年4月4日、第33回応用物理学関係連合講演会にて講演。

** 鳥取大学電子工学科（鳥取市湖山町南4-101）

*** 鳥取大学生産機械工学科（同上）。

よび Zn 板から薄膜をつくるために 2 分割複合ターゲット方式²⁾のマグネトロンスパッタ法を用いた。また、どのような組成や結晶状態のときに色調変化が現われるかを確かめるために、室温の基板上に膜堆積を行い、その組成分布および結晶構造と色調との関係を調べた。さらに、このような 2 分割複合ターゲット方式でも、色調変化を示す大面積の Ag-Zn 合金薄膜が作製可能であることを示した。

2. 実験方法

2.1 薄膜の作製および熱処理

Ag-Zn 合金薄膜の作製には Fig. 2 に示すようにコンパクトな DC マグネトロンスパッタ装置を用いた。ア

Fig. 1 Ag-Zn alloy film changes color from silver to pink when it is heated to 300°C and then quickly cooled down (quenching). The color can be changed back to silver by reheating to about 200°C and then slowly cooling down.

Fig. 2 Schematic view of compact magnetron sputtering apparatus. Outer diameter of the anode is 48 mm.

ノードは外径 48 mm、幅 6 mm のリング状アノードを使用し、ターゲット・アノード間を 20 mm とした。また、ターゲットとマグネット間には直径 2 mm のステンレス鋼水冷管を付けてあり、銅製ターゲットホルダーを冷却できるようにした。このホルダー上に Fig. 3 のように Ag と Zn 板（ともに純度 99.99%，サイズ 50 mm×25 mm×0.5 mm 厚）の 2 分割複合ターゲットを密着させ、そのスパッタされる面積比を 1:1 とした。それぞれのターゲット材料およびスパッタ装置部品は 10% 硝酸により化学エッチングを施し、すぐ脱イオン水で洗浄した。その後、アセトン中で超音波洗浄を行い、高真空装置内にセットした。また、基板は石英ガラス板とステンレス鋼板（SUS304）を用いて、薄膜を形成した。Ag-Zn 薄膜は 2.0×10^{-6} Torr (2.7×10^{-4} Pa) まで真空装置を排気した後、Ar ガス圧 $1 \sim 4 \times 10^{-3}$ Torr ($1.3 \sim 5.3 \times 10^{-1}$ Pa) の下でターゲット電圧 400~700 V、プラズマ電流 45~80 mA のスパッタ条件で室温の基板上に堆積させた。スパッタ堆積率は 80~150 Å/min であった。膜厚は 1000~4000 Å とした。ここでターゲットから基板までの距離は 90 mm であった。

作製した薄膜の熱処理では、セラミックヒータ（京セラ製、サイズ 55 mm×20 mm×3 mm）の上に基板を密着させるために金属製バンドを用い、その間に狭み込んだ熱電対で基板温度を測定した。熱処理は大気中で行い、300°C で約 5 分間加熱後、急冷または徐冷を行った。急冷は、0°C の氷水中に、密着用バンドを緩めることによりセラミックヒータから、基板を直接落下させて行った。また、徐冷はセラミックヒータの電源を切って、自然に室温付近へ下がるまで行った。Ag-Zn 薄膜の色調は鮮やかなピンク色または銀白色を示すため¹⁾、色調変

Fig. 3 Schematic arrangement for co-sputtering of two-component (Ag and Zn sheets) system.

化の判定は視察によった。

それぞれの色調を示した Ag-Zn 薄膜は X 線回折法で結晶構造を解析した。使用した X 線源は CoK α 線 ($\lambda = 1.79 \text{ \AA}$) である。

2.2 ESCA による定量組成分析

薄膜の合金組成比を決定するために、我々は Ag-Zn 薄膜を ESCA 750 (島津製作所製, Mg アノード X 線源 MgK $\alpha = 1,253.6 \text{ eV}$, アノード加速電圧 8 kV, アノード電流 30 mA) を用いて定量組成分析を行った。測定は、まず真空装置内を $4.5 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ ($6 \times 10^{-6} \text{ Pa}$) まで排気した後、Ar イオン衝撃により試料表面を清浄化してから行った。Ar イオン衝撃が $3.8 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ($5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) の Ar ガス圧の下で、加速電圧 2 kV, エミッション電流 25 mA, イオンビーム電流 2~4 μA で行われた場合、各試料は 2 分間で清浄化された。

定量分析には、Ag-3d $_{3/2}$ (374 eV) と Zn-2p $_{1/2}$ (1,045 eV) の 2 つのピークを用いた。この他に、より大きな強度が得られる Ag-3d $_{5/2}$ (368 eV) および Zn-2p $_{3/2}$ (1,022 eV) があるが、それぞれ立ち上がりでのバックグラウンドの変化が大きく、急峻であるので、ここでは用いなかった。我々が用いた定量化の式³⁾を次式に示す。

$$\frac{n_{\text{Zn}}}{n_{\text{Ag}}} = \frac{I_{\text{Zn}} \sigma_{\text{Ag}} \lambda_{\text{Ag}} S_{\text{Ag}}}{I_{\text{Ag}} \sigma_{\text{Zn}} \lambda_{\text{Zn}} S_{\text{Zn}}} \quad (1)$$

ここで添字 Ag, Zn はそれぞれの物質を示す。

上式において、 n は単位体積当りの原子数、 I は得られたピーク強度、 σ は光イオン化断面積 (この値は

Table 1 Fundamental parameters for quantitative ESCA analysis of Ag-Zn alloy films. The parameters of Ag-3d $_{3/2}$ and Zn-2p $_{1/2}$ ESCA peaks were used in the calculation of eq. 1. Eb is binding energy and Ek is kinetic energy of photo-electrons. σ is photo-ionization cross section⁴⁾ when a sample material is irradiated with X-ray of Mg-K α . λ is mean free path of electrons having energy Ek. S is the response function of ESCA 750 analyzer⁵⁾. K is the product of σ , λ and S .

	Ag-3d $_{5/2}$	Ag-3d $_{3/2}$	Zn-2p $_{3/2}$	Zn-2p $_{1/2}$
Eb (eV)	368	374	1,022	1,045
Ek (eV)	885	879	231	208
σ	10.68	7.36	18.01	9.29
λ ($\text{\AA}$)	20.17	20.06	8.64	8.42
S	0.79	0.8	1.03	1.03
K ($\sigma \times \lambda \times S$)	168.9	118.1	160.4	80.6

Scofield⁴⁾ の計算値を用いた)、 S は ESCA 750 の分光器関数⁵⁾である。また、 λ は光電子の平均自由行程でありその値は文献⁶⁾より得た。Table 1 にはそれらを定量化パラメータとしてまとめた。ピーク強度 I は、測定した各ピーク波形をマイクロコンピュータに取り込み、直線近似を用いたバックグラウンド除去の後、各ピークがガウス分布に従うものと仮定し、最適なガウス分布曲線が得られるようにデータ処理を行った。これにより得られた各ピークでの光電子パルスカウント数と最適ガウス分布曲線の半値幅の値を掛けて面積強度を算出し、ピーク強度とした。薄膜の定量組成分析を行う前に、予め組成のわかっているバルクの Ag-Zn 合金試料を用いて上述の ESCA 法で定量化を行った。その結果、相対誤差が 4 % 以内の精度が得られた。

3. 実験の結果と検討

2 分割複合ターゲットによるスパッタリングでは、それぞれのターゲット部分と対向した基板上において、形成された薄膜の組成分布が異なる²⁾。そこで、Ag 板と Zn 板の複合ターゲットにより得られた薄膜が、その境界線の真上を横切る方向に対してどれだけ組成のずれを生ずるかを調べるために、ステンレス基板上の薄膜試料面を 11 個に区分し ESCA 法により定量組成分析を行った。得られた結果を Fig. 4 に示す。同図には、作製した時点での色調の分布も示した。薄膜の膜厚は 3500 $\text{\AA}$ であった。このような薄膜は再現性よく得られた。この図から分かるように、組成分布は位置 0 を中心に左右対

Fig. 4 Deposition profiles for two-component target (shown in Fig. 3) as a function of substrate position. Concentration ratios were obtained from the quantitative ESCA analysis. Substrate position of 0 cm was put just above the boundary between Ag and Zn sheets. Upper picture shows various colors of Ag-Zn film deposited on the substrate at room temperature as a function of substrate position.

称にはなっていない。すなわち、Agターゲットの真上ではAg成分が極大となるが、Znターゲットの真上では一定の値（ほぼ50 at.% Zn）となっている。一般には、このような2分割複合ターゲットの配置において、それぞれのターゲット板の真上に位置する基板上での組成分布は、それぞれのターゲットに対応する成分が極大となっている²⁾。AgまたはZnの一枚板を単一ターゲットとした予備実験では、2.で述べたスパッタ条件の場合、ほぼ同じスパッタ率であった。したがって、上の結果は、AgおよびZnの、それぞれスパッタされた粒子の放出角依存性が異なっているためと考えられる。さらに、Znの昇華温度（Zn蒸気圧 10^{-2} Torrで343°C⁷⁾）がAgの融点（961°C⁷⁾）に比べはるかに低く、Arプラズマと接するZnスパッタ面のごく表面の温度は昇華温度に近くなりやすいためとも考えられる。（一方、スパッタ時において、Znターゲット裏面に取付けた熱電対で

Fig. 5 X-ray diffraction data obtained from (a) pink color region A and (b) silver color region B of Fig. 4, respectively.

は冷却水温度20°Cのとき、その裏面温度は約40°Cであった。）また、中心から約±3 cm以上離れたところでは組成比が大きくずれてゆくが、これはアノード・リングが遮へい物となっているためと思われる。

次に色調であるが、熱処理を行わなくても室温の基板上に薄膜を作製した時点で、Fig. 4の挿入図のようにピンク色などの色調分布をすでに示していた。そこで、この薄膜を300°Cまで加熱後急冷すると、ピンク色P領域はより鮮やかな濃いピンク色になり、薄ピンク色P.P.領域もピンク色P領域と変わらない程色が鮮明になった。しかし、銀白色S領域は熱処理を行っても色調変化がなかった。これは、上で述べたように組成比が異なっていることに起因すると思われる。さらに、上の熱処理を行ったピンク色の部分を今度は銀白色に変えるため加熱を始めると、まず室温でピンク色であった薄膜は145°Cの温度付近で銀白色に変化した。この色調は300°Cまで加熱しても変わらないが、反対に徐冷してゆくと145°C付近以下の温度でまたピンク色に戻ってしまった。従って、可逆的な色調変化が現われなかった。そこで、X線回折法によりFig. 4でのピンク色の領域A（-2 cmの部分）と、その領域に近い銀白色の領域B（0 cmの部分）の結晶構造を調べた。その結果をFig. 5に示す。同図(a)はピンク色領域Aの薄膜から得られたX線回折パターンであり、(b)は銀白色領域Bの薄膜から得られたものである。(a)においては、(110)、(211)、(220)面の回折ピークが得られている。従って、ピンク色Aの薄膜は、強い(110)面配向性を示すCsCl型の結晶構造（β'相）になっていると思われる⁸⁾。しか

Fig. 6 ESCA spectrum of Ag-Zn 50.1 at% sputtered film which changed color from pink to silver at 160°C. A similar spectrum was obtained when the film showed pink color at room temperature.

し、(110)面のピークは低角度側に副ピーク構造をもつために結晶構造自体はあまり完全なものとは言えない。(b)の銀白色Bの薄膜に対する回折パターンでは、 $2\theta \approx 46^\circ$ に非常に強い回折ピークが認められるが、他に手がかりとなるピークを確認できず、この薄膜の結晶構造は決定できなかった。しかし、この大きなピークは、Fig. 5の(a)における(110)回折線の副ピークに対応しているものと思われる。Fig. 5の(a)および(b)の低角度(2θ が約 40° 以下)領域における各ピークは、試料固定用に使用した粘土成分によるものである。各々熱処理した試料でも同様の回折パターンが、それぞれ得られた。このようにX線回折法により得られた結果から、室温の基板上に作製した薄膜は非常に複雑な結晶状態になっているといえる。

さて、上述のように薄膜を作製すると基板上での各位置により組成比が大きく異なることがわかった。実用的には、広い面積で組成比が一定の薄膜をつくる必要がある。そこで、Ag-Zn ターゲット境界線の真上を基板が横切るように、スパッタ装置の端から端まで往復運動させた。基板の往復速度は数 10 cm/min である。この場合には、基板全面 (6 cm × 10 cm) にピンク色を示す薄膜を得ることができ、それらの組成比は、基板上の場所によらず均一であり Zn 成分が 48~52 at% のものが再

現性よく形成された。また、それらの組成比および熱処理による色調変化は、Fig. 4 での A の部分における組成比および熱処理による色調変化とそれぞれ同様であった。

金属面の色調は主に結晶構造とそれに起因する電子構造によって決定される⁹⁾。そこで ESCA 装置によりピンク色と銀白色の薄膜についてその違いを調べた。Fig. 6 は、ピンク色の薄膜試料を熱処理プローブにより、測定装置内で 160°C まで温度を上げて銀白色に色調変化させた時に ESCA 測定した結果である。さらに、この試料を室温に戻しピンク色とした時の ESCA スペクトルも、これと全く同様であった。すなわち、これらのスペクトルにおいて、各ピーク位置並びに各ピーク強度にはほとんどその差が見られず、内殻準位のエネルギーシフトも全くなかった。Fig. 6 の右端に示したように色調変化に関係すると思われる価電子帯の Ag4d-5s 電子帯と Zn3d-4s 電子帯を部分的に拡大してみたが、ピーク位置やピーク形状にも顕著な差違が見られなかった。さらに詳しく調べるためには、エネルギー分解能の良い極端紫外光電子分光法 (UPS) が必要となろう。

したがって、我々は組成比が色調変化をもたらす 1 つの要因と考え、組成比に対する色調変化可能な範囲を調べた。ここでは、組成を制御するために、前述のように

Atomic percent Zn of
sputtered films
(Pink Color)

Fig. 7 Frequency distribution of the appearance of pink-colored Ag-Zn films as a function of Zn composition. The films were deposited on substrates at room temperature, where the substrate had a reciprocating motion (stroke length: 2~10 cm, speed: ~10 cm/min) during deposition.

往復運動する基板の移動量（移動速度および移動距離）を変えることにより、少しずつ異なった組成比をもつ薄膜を得た。ESCA 法による定量組成分析および熱処理実験を行った結果、室温においてピンク色を示す Ag-Zn 薄膜の組成は Zn 50 at% を中心に約 ± 5 at% (Zn 46~58 at%) の範囲に及んでいることがわかった。これらの結果を組成比の関数として Fig. 7 のように度数分布で表わした。このピンク色になる組成範囲を、バルクの Ag-Zn 合金に対する Massalski の平衡状態図¹⁰⁾ Fig. 8 に斜線部の領域として表わした。50 at% Zn 付近では約 145°C の上限を設けたが、これは前述の熱処理による色調変化の結果を示しており、これより高い温度では銀白色になり、低い温度ではピンク色になることを表わしている。この図より、斜線部の組成比と平衡図の β' 相 (bcc 構造の CsCl 型) の組成比とは一致していることがわかる。しかし、その組成範囲は Zn 成分が多い 50~58 at% では平衡相 ζ の領域を超えており、むしろ γ 相の出現が予想される。この組成範囲に関し、Ag-Zn 合金箔板¹¹⁾でも 42.6~57.4 at% Zn で可逆の色調変化が観察されており、Fig. 8 の斜線部の組成範囲 (Zn の組成比: 46~58 at%) とよく一致している。したがって、室温の基板の上に作製されたスパッタ薄膜においてもピン

Ag-Zn phase diagram

Fig. 8 Ag-Zn phase diagram after Brown and Stewart¹⁰⁾. The composition of β' phase shown by Massalski⁸⁾ is a good agreement with that of hatched region obtained from Fig. 7.

ク色を示すのは β' 相が存在するからだと仮定すれば、次のように考えられる。すなわち、Massalski ら⁸⁾は ζ 相に変形を加えた後、室温に放置（室温時効）すると β' 相に変態したことから、室温付近に熱平衡安定相として β' 領域が存在するとした。このため、 β' 領域は ζ 領域内に限られることになる。しかし、Fig. 8 で Zn の組成比 C_0 が 55 at% の合金 (ζ 領域外) を 300°C に加熱した場合には、 $\beta + \gamma$ の 2 相混合領域となる。このとき β 相の Zn 組成比 C_β は熱平衡的には約 50 at% であり、 γ 相の Zn 組成比 C_γ は約 58 at% となる。ここで、 $x = C_\gamma - C_0$ および $y = C_0 - C_\beta$ とし、 β 相と γ 相の体積割合をそれぞれ V_β および V_γ とすれば、 $V_\beta : V_\gamma = x : y$ となる。組成比が 58 at% Zn のものについて考えても、300°C での β 相の Zn の組成比はやはり約 50 at% となるが、その体積割合は $x \approx 0$ となる。したがって、 $\beta + \gamma$ の 2 相領域の成分のものを 300°C に加熱した場合、Zn 組成比が 58 at% に近づく程 β 相の体積割合は減少するが、 β 相の Zn 組成比はほぼ一定の 50 at% となる。このような合金を 300°C から急冷すれば、 β' 相になる部分が現わ

れピンク色を示すが、300°Cにおける β 相の体積割合が減少する分だけピンク色が薄まることになる。このように考えれば、平衡図から、急冷した場合にピンク色を呈するZn組成範囲が ζ 相領域をはみ出し約58 at%Znにまで及んでもよいと言える。

なお、前述のように、上記と同様なZn組成比をもって室温の基板の上に作製されたスパッタ膜では、徐冷によっても銀白色からピンク色への色調変化が示された。このようなスパッタ膜は非平衡状態にあり、Fig. 5の結果が示すように不明確な結晶状態であることから、平衡図から簡単に説明できそうにない。

4. ま と め

マグネトロンスパッタ法により、室温の基板の上に作製したAg-Znスパッタ薄膜に関して、次のことがわかった。

1) 50 at%Zn付近の組成では室温でピンク色の薄膜は300°Cまで加熱後急冷すると、より鮮やかなピンク色になるが、室温からの加熱過程において約145°C以上になると銀白色に色調変化し、その温度以下になるとまたピンク色に戻ってしまう。

2) X線回折法により結晶構造を調べると、ピンク色の薄膜は(110)面に強い配向をもつCsCl型(β' 相)の結晶構造を示したが、それと組成比に近い銀白色(45 at%Zn)の薄膜は結晶構造を決めることができなかった。

3) 2分割複合ターゲットを用いたDCマグネトロンスパッタ装置において、基板を各ターゲット部上を通過

するように往復運動させることにより、再現性のよい均一な組成のAg-Zn薄膜が広い面積で得られた。

4) ピンク色を示すAg-Zn薄膜の組成は50 at%Znを中心とした狭い範囲(約 ± 5 at%Zn)にあり、バルクAg-Zn合金における β' 相とよく一致した。

謝 辞

この研究に関し、有益な御議論をしていただいた日立製作所、日立研究所の諏訪正輝、峯村哲郎、安藤 寿の各氏に感謝致します。

〔文 献〕

- 1) 峯村哲郎、安藤 寿：固体物理 **21** (1986) 374.
- 2) J. J. Hanak: J. Vac. Sci. Technol. **8** (1970) 172.
- 3) D. R. Penn: J. Electron Spectrosc. **9** (1976) 29.
- 4) J. H. Scofield: J. Electron Spectrosc. **8** (1976) 129.
- 5) 島津製作所, ESCA 750 取扱説明書, 文書番号 CA148-019A (1980) P. 18.
- 6) H. Tokutaka, K. Nishimori and H. Hayashi: Surf. Sci. **149** (1985) 349.
- 7) L. Holland: *Vacuum Deposition of Thin Films* (John Wiley & Sons Inc., New York, 1960) p. 110.
- 8) H. W. King and T. B. Massalski: Trans. Met. Soc. AIME **221** (1961) 1063.
- 9) H. Amer and K. Johnson: *Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys*, ed. by E. Abeles, (North Holland Pub., Amsterdam, 1966) p. 586.
- 10) L. C. Brown and M. J. Stewart: Trans. Met. Soc. AIME **242** (1968) 1353.
- 11) 金子寿輝, 峯村哲郎, 安藤 寿：日本金属学会講演概要1985年10月 P. 470.