イオンビームデポジション(IBD)法による 高純度金属薄膜作製技術の開発

大橋 健也^{*1)} 三宅 潔^{*2)} 峯村 哲郎^{*2)}
大橋 鉄也^{*2)} 伊藤 修^{*1)}

1. はじめに

半導体産業から発電プラントに至るまで、そのサイズに係わらず金属の高純度化は重要な役割を担っている。例えば、Si, Cu, Al 等の電子材料はその機能向上のため、また原子力プラントの構造材用ステンレス鋼は腐食抑制のため、不純物低減化技術が確立している。しかし、更なる金属の高純度化による新素材の探究はその研究の緒についた状況であり、最新型の磁気記録装置用薄膜の分野等では新技術の開発が期待されている。特に、ベースメタルである鉄の高純度化は従来の知見を覆すような特性をもたらしことが明らかになりつつあり⁽¹⁾⁻⁽³⁾、薄膜分野でも大きな関心と呼んでいる。しかし、従来のスパッタ法のような物理的成膜法やCVD法のような化学的成膜法ではターゲット純度に膜の純度が依存したり、気体成分を巻き込むために、高純度の金属膜を形成するのには適さない。一方、FZ法等のバルク対象の高純度化技術は直接成膜には適さない。

そこで本開発では、これらの課題を解決するためにイオンビームを用いる新技術の開発に着手した。これは、マンハッタン計画で知られる、元素をイオン化して同位体レベルまで電磁的に質量分離する方法にヒントを得ている。すなわち、元素をイオンビームとして真空中に引き出し、質量分離後に減速して基板上に所望の金属を軟着陸させ、直接成膜する方法である。我々はこのイオンビームデポジション法(IBD法)のプロセス確立に成功した。更に、本開発の成果の一つとして、純鉄は高耐食性を有することを明らかにした。

2. 開発技術の内容

(1) IBD 法による鉄薄膜作製

図1に開発したIBD装置の概略図を示す⁽⁴⁾。金属イオンを発生させるためのマイクロ波イオン源、質量分離用偏向電磁石(偏向半径400mm)、超高真空成膜室と試料準備室から成り立っている。鉄イオンを作る際はマイクロ波(2.45GHz, 300W)イオン源内での Fe_2O_3 と CCl_4 とのプラズマ化学反応を利用した。薄膜を形成する基板は接地電位とし、照射エネルギーに対応する電位 V_a をイオン源に、電磁石とイオンビーム輸送ダクトにはイオン源に対し $V_{\text{ext}} = -20\text{ kV}$ の引出電位を印加した。これによりイオンをすべて $3.2 \times 10^{-15}\text{ J}$ (20 keV)の運動エネルギーを持つまで加速した後、電磁石により $^{56}\text{Fe}^+$ イオンのみを選別し、これを成膜室内の減速レンズに導き減速した。イオンが基板に衝突する時には、イオン源において持っていた位置エネルギーが運動エネ

図1 開発したイオンビームデポジション(IBD)装置の構成。

* (株)日立製作所日立研究所

1)研究員 2)主任研究員

Ultra-High Purity Metal Formation by Ion Beam Deposition Method; Kenya Ohashi, Kiyoshi Miyake, Tetsuroh Minemura
Tetsuya Ohashi and Osamu Ito(Hitachi Ltd.)

1995年2月8日受理

ルギーとして放出されるので、 V_a を50 Vに設定すると 8.0×10^{-18} J (50 eV)の運動エネルギーで衝突する。

本研究では $^{56}\text{Fe}^+$ イオンの照射エネルギーを 8.0×10^{-18} J (50 eV)と 1.6×10^{-17} J (100 eV)としてシリコン基板に室温で照射した。 $^{56}\text{Fe}^+$ イオン電流値は62 μA で、照射領域は直径約10 mmである。成膜室の到達真空度は 10^{-8} Paで成膜時は 8×10^{-6} Paである。鉄薄膜の堆積速度は1 μm /時である。

IBD法で作製した鉄薄膜表面の純度をSIMS法(二次イオン質量分析法)により測定した結果を図2に示す。IBD鉄薄膜が ^{54}Fe や ^{57}Fe を含まず、 ^{56}Fe 同位体のみで構成され、市販の高純度鉄に含まれるC, S, P, Ti, Zn, Ni, Crなどの不純物を含まない鉄であることがわかる。

(2) IBD鉄の耐食性評価

金属の高純度化で期待できる特性の一つに耐食性の向上が

図2 IBD-Fe膜のSIMS質量スペクトル。

図3 食塩溶液中(0.001 mol/L)に下半分を2時間浸した後の表面の変化。
(a)IBD法で作製した純鉄薄膜，(b)純度が99.995%の市販の高純度鉄。

ある。図3は比較のために純度が99.995%の市販の高純度鉄(b)とイオンエネルギーが 8.0×10^{-18} J (50 eV)のIBD法で作製した高純度鉄(a)の2つの試料の下半分を、濃度が0.001 mol/Lの食塩水溶液中に2時間浸漬して放置後の外観写真である。市販の高純度鉄には腐食生成物が見られるが、IBD法で作製した高純度鉄では光沢表面のままである。

更に、耐食性を定量化するために、IBD法で作製した鉄薄膜とさまざまな純度の高純度鉄に対し、濃度0.001mol/L, 298Kの食塩水溶液中での分極特性を測定した。Tafel領域でのアノード曲線とカソード曲線の近似直線の交点から求めた腐食電流密度を図4に示す。市販の高純度鉄(純度99.5%)，高純度鉄(純度99.995%)，FZ-Fe($\text{RRR}_H=6000$)，FZ-Fe($\text{RRR}_H=8000$)と高純度になるほど、腐食電流密度が減少した(FZ：フローティングゾーンメルト法， RRR_H ：残留抵抗比で高純度ほど数値が大)。それに対しIBD法で作製した鉄薄膜はイオン照射エネルギーが 1.6×10^{-17} J (100 eV)の場合の腐食電流密度の値はFZ-Fe($\text{RRR}_H=6000$)やステンレス鋼(SUS304)の値とほぼ同程度であった。ところがイオン照射エネルギーが 8.0×10^{-18} J (50 eV)の場合の腐食電流密度の値はFZ-Fe($\text{RRR}_H=8000$)よりも小さく、ステンレス鋼(SUS304)の50分の1という画期的に小さい値が得られた。硫酸水溶液中での分極測定においても同様の結果が確認された⁵⁾。

図5はイオン照射エネルギーが 1.6×10^{-17} J (100 eV)， 8.0×10^{-18} J (50 eV)で作成したIBD鉄薄膜の結晶構造を断面

図4 食塩水中での鉄の分極特性より求めた腐食電位における各種鉄の腐食電流密度：

(a) 純99.5%Fe，(b) 99.995%Fe，(c) FZ-Fe($\text{RRR}_H=6000$)，(d) FZ-Fe($\text{RRR}_H=8000$)，(e) IBD-Fe 1.6×10^{-17} J (100 eV)，(f) IBD-Fe 8.0×10^{-18} J (50 eV)，(g) SUS304

(a) $1.6 \times 10^{-17} \text{ J}$ (100 eV)

(b) $8.0 \times 10^{-18} \text{ J}$ (50 eV)

図5 (a) $1.6 \times 10^{-17} \text{ J}$ (100 eV)と(b) $8.0 \times 10^{-18} \text{ J}$ (50 eV)で形成したIBD純鉄の断面TEM写真：(b)のSi基板上はSi酸化膜層、非晶質鉄層(Fe I)，多結晶鉄層(Fe II)，酸化皮膜層(Fe III)。

TEM(透過型電子顕微鏡)で観察した結果で、電子線回折の結果も示す。X線回折結果と本結果から、両鉄薄膜とも $\langle 110 \rangle$ 方向に優先配向した多結晶膜であることがわかる。ここで、 $1.6 \times 10^{-17} \text{ J}$ (100 eV)の膜は結晶粒界が明確な柱状構造を示し、膜の最上部には厚さが3 nm程の結晶形態が不明瞭な非晶質状酸化物層が存在する。一方、 $8.0 \times 10^{-18} \text{ J}$ (50 eV)の膜ではSiの自然酸化膜上に非晶質層が見られ、次に積層多結晶の鉄膜が形成する。最表面を覆う酸化物層は前者とは異なり、厚さ3 nm程度の明確な微細結晶構造を示した。以上より、低イオンエネルギーでは、結晶欠陥が生じにくく表面で鉄原子が稠密に並んだ表面が形成され、これが前駆体となって微結晶酸化物が形成されることにより、高耐食性鉄となったと考えられる⁽⁶⁾。

3. む す び

イオンビームデポジション(IBD)法を開発し、鉄56からなる高純度鉄薄膜をシリコン基板上に室温で形成することに成功した。この鉄薄膜は大気中や溶液中(食塩水中や硫酸溶液中)で著しい高耐食性を示し、より低エネルギーのイオンを照射した鉄薄膜で耐食性が更に向上することがわかった。その要因として、高純度で結晶方位の揃った欠陥の少ない鉄表面が形成されると、保護性を有する極薄い微細結晶酸化膜が最表面となることが挙げられる。このことは、IBD薄膜形成過程の分子動力学シミュレーションでの検討による低エネルギー成膜時での原子変位の減少⁽⁷⁾と、鉄表面での酸素吸着の分子軌道法解析⁽⁸⁾によって実証することができた。

『純度と結晶構造を制御すれば鉄は錆びない』ことは防食

技術上重要な知見である。このように本技術は純度のみならず結晶構造をも制御できることで、防食のみならず、高純度金属標準試料作製、高密度磁気記録膜素子やX線反射用超平滑多層ミラー、電子デバイス、オプトエレクトロニクス素子、触媒などさまざまな新素材創製への応用が期待されている。特に、現在、特殊SOR-X線反射用ミラーと磁気ヘッド磁性膜に関する実用化研究を進めている。

最後に、本研究を推進するにあたり、FZ法による高純度鉄($RRR_H=8000$)を提供して下さった東北大学の一色実教授ならびに井垣謙三名誉教授に深甚なる謝意を表します。

4. 特 許

特願平 5-225464など出願12件。

文 献

- (1) M. Issiki and K. Igaki: Trans. JIM, **18**(1977), 412.
- (2) 木村 宏：鉄と鋼, **79**(1993), 131.
- (3) 安彦兼次：金属, **65**(1995), 53.
- (4) K. Miyake and K. Ohashi: Jpn. J. Appl. Phys. **32**(1993)pp. L120.
- (5) K. Ohashi, K. Miyake and T. Minemura: Proc. of IUMRS-ICAM-93 Symp. Proc. Vol. 14A(1993)pp. 207.
- (6) K. Miyake, K. Ohashi, H. Takahashi and T. Minemura: Surface Coating and Technology, (1994), pp. 208.
- (7) T. Ohashi, K. Miyake and K. Ohashi: Nucl. Instrum. and Methods Phys. Res., **B91**(1994), 593.
- (8) O. Ito, K. Ohashi, and H. Kobayashi: Surface Science **317**(1994), 203.