CO₂ レーザ蒸着法によるアルミナ薄膜の作製*

小野守章**, 仲田清和***, 小菅茂義**

Alumina Thin Films Prepared by CO₂ Laser Deposition*

by Moriaki Ono**, Kiyokazu Nakada*** and Shigeyoshi Kosuge**

CO₂ laser deposition apparatus was newly developed, which enabled the high power laser and the long time deposition without breaking window. Alumina thin films were deposited on stainless steel using a continuous CO₂ laser ($\lambda=10.6\mu\text{m}$) for ablation of the alumina target.

In this paper, the effect of various deposition parameters on hardness, deposition rate and adhesive strength of alumina films were investigated. Alumina films were analyzed using a scanning electron microscope (SEM), a X-ray diffractometer, an Auger electron spectroscope (AES) and a X-ray photoelectron spectrometer (XPS). The results are summarized as follows.

- (1) Crack free films were formed at the substrate temperature of more than 673 K, although many cracks were observed in the films formed at room temperature.
- (2) Hard films more than H_K 1000 were formed under the pressure of less than about 1.33 Pa.
- (3) Deposition rate was controlled in the range of $10^{-3}\sim 8\times 10^{-2}\mu\text{m/s}$ by varying the laser power, the ambient pressure and the distance between target and substrate. Deposition rate of this deposition method was much higher than that of Ion plating.
- (4) Film hardness had an excellent correlation with the deposition rate. Hard films more than H_K 2000 were formed with deposition rate of less than $3.3\times 10^{-3}\mu\text{m/s}$.
- (5) Adhesive strength of hard films more than H_K 1000 by tensile test were higher than 40 MPa.
- (6) The deposition by a CO₂ laser deposition resulted in stoichiometry close to the target.
- (7) Crystal structures of these films were found to be amorphous.

Key Words: CO₂ laser, CO₂ laser deposition, Alumina thin film, Knoop hardness, Deposition rate, Adhesive strength, Amorphous

1. 緒 言

大出力 CO₂ レーザを蒸発熱源とする薄膜形成の研究は、安永ら^{1,2)}によりアルミナ, cBN 等を対象として始められ、現在盛んに行われるようになってきた^{3,4)}。

また、YAG レーザを用いた薄膜化研究は、松縄ら⁵⁾を中心として、系統的な成膜パラメータ研究が行われている。

さらに近年では、エキシマレーザが注目されている。エキシマレーザは、CO₂ レーザおよび YAG レーザに比較してパワー密度が高く、パルス幅が約 20 nm と短いため、化学組成制御の困難な多元系材料の薄膜化に適していると言われている。特に、酸化物超電導材料を対象として、アブレーション現象から成膜過程、薄膜キャラクタリゼーションに至る広範囲な研究が進められており、著者ら^{6,7)}も、単結晶超電導薄膜の形成技術を完成させるに至っている。

しかしながら、現在の CO₂ レーザおよび YAG レーザを用いた成膜研究は、薄膜のキャラクタリゼーションに主眼を置いた研究が主体である。

成膜パラメータと膜特性との関連性を考察する上で重要なアブレーションおよび膜形成過程等に関する基礎研究については、Miyamoto⁸⁾、松縄ら⁹⁾の研究が一部あるのみで、未だ系統的な研究は実施されていないのが現状である。

本研究では、レーザ光を用いた蒸着プロセスの成膜特性および膜形成過程を明らかにすることを目的としている。そこで、本報告では CO₂ レーザ蒸着装置を用いてアルミナ薄膜を作製し、各種成膜パラメータと膜特性との関係を求め、成膜パラメータの適正化を図った。また、表面原子の輸送論による膜形成過程の考察に基づき、各種成膜パラメータの膜特性に及ぼす影響について考察を加えた。

2. 実験方法

2.1 CO₂ レーザ蒸着装置

CO₂ レーザ蒸着装置の構成を Fig. 1 に示す。装置は、(1)真空チャンバおよび真空排気系、(2)レーザビームの導光機構、(3)基板および蒸着源の加熱回転機構から成る。レーザ光の導入ポートには、レーザ透過窓への蒸発粒子の付着を防止するために、冷却およびガス導入機構を設けた。その結果、これまでの1年以上にわたる実験において、キロワット級のレーザパワーを投与してもレーザ透過窓の破損もなく安定な成膜が可能であった。

2.2 成膜方法

成膜パラメータのうちレーザ出力、レーザ照射時間、雰囲気圧力、基板の加熱温度ならびに蒸着源と基板との

*原稿受付 平成3年12月6日 昭和63年度春季全国大会で発表、平成2年2月溶接冶金研究委員会で発表

**正 員 NKK 鉄鋼研究所 Member, NKK Steel Research Center

***正 員 NKK エレクトロニクス研究所 Member, NKK Electronics Research Center

Fig. 1 Schematic diagram of CO₂ laser deposition apparatus

Table 1 Deposition conditions of Al₂O₃ films prepared by CO₂ laser deposition apparatus

Substrate	AISI TYPE 304
Target	Al ₂ O ₃ (purity > 99%)
Pressure	$1.33 \times 10^{-2} \sim 13.3 \text{ Pa}$
Laser power	300 ~ 1000 W
Substrate temperature	300 ~ 750 K
Distance between target and substrate	25 ~ 150 mm
Laser radiation time	1 ~ 100 min

間隔（以下、T-S 間隔と呼ぶ）を変化させてアルミナ薄膜を作製した。Table 1 に成膜条件を示す。

レーザ出力を 0.3 ~ 1.0 kW の範囲で変化させ、蒸着源に $10 \sim 10^3$ 秒間照射して成膜を行った。雰囲気圧力は、ターボ分子ポンプで約 5×10^{-3} Pa まで減圧した後、所定量の O₂ あるいは Ar ガスを導光ポートから注入することにより調整した。

基板は鏡面仕上げの SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼（寸法 30 mm^W × 30 mm^L × 2 mm^T）を用い、アセトンおよび蒸留水で超音波洗浄した後、成膜実験に供した。蒸着源には、純度 99% 以上のアルミナを用いた。当プロセスのアルミナの成膜特性を把握するために、イオンプレーティング法の成膜特性との比較を行った。

2.3 膜特性評価方法

種々の成膜条件で作製したアルミナ薄膜の膜厚、機械的特性（硬さおよび基板との密着性）、化学組成および結晶構造等は以下に示す方法で調査した。

- (1) 膜厚および表面粗さは、触針式表面粗さ計を用いて測定した。
- (2) 膜の硬さは、マイクロヌーブ硬度計（測定荷重 0.03 N）を用いて膜の表面側から測定した。以下、膜の硬さは H_K と記す。
- (3) 基板との密着性は、引張り試験法により評価した。Fig. 2 に試験方法を示す。基板および膜面に熱硬化性樹脂で接着したそれぞれ外径 10 mm および 5 mm の丸棒に引張り荷重を負荷し、破断荷重および破断位置（樹脂内あるいは基板-膜間での破断）を測定した。

Fig. 2 Tensile test method

- (4) 膜の表面および破断面は、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。
- (5) 膜の結晶構造は X 線回折法により同定した。
- (6) 膜の化学組成および化学結合状態はオージェ電子分光法 (AES) および X 線光電子分光法 (XPS) より同定した。

3. 実験結果および考察

3.1 薄膜形成モデル

一般に、薄膜は気相状態の蒸発粒子が基材上で凝縮することにより形成される。このような薄膜の形成過程は、次の 3 段階に分類される¹⁰⁾。

- (1) 核形成 (nucleation)
- (2) 核の凝縮 (agglomeration) と島状構造 (island structure) の発生
- (3) 島状組織の成長と連続膜 (continuous film) の形成

気相-固相間の遷移過程で、蒸発粒子は、主に基板表面の欠陥などの吸着点に捕らえられ核が生成されるが、基板への付着あるいは再蒸発は、粒子の保有するエネルギーに依存する。核が生成された後、島状組織に成長し、さらに複数個の島が焼結と類似の過程で結合により大きく成長し連続膜が形成される。この島状組織の結合機構（薄膜の形成機構）として、表面拡散、バルク拡散および再蒸発-蒸着機構が提唱されているが¹¹⁾、連続膜の形成過程が秒以下の時間オーダーで生じることから、バルク拡散より表面拡散および再蒸発-蒸着機構が支配的であると言われている。

ここで、本実験における CO₂ レーザ蒸着法では、基板の加熱温度が 673 K 程度と比較的低温であること、およびスパッタリング法等に比べて蒸発粒子のエネルギーが低いことから、再蒸発-蒸着機構より表面拡散機構による物質の移動量の方が多いと考えられる。

そこで、ここでは表面拡散を膜形成の主過程として検討を加えた。表面拡散とは、固相と気相との境界における原子の移動を意味する概念である。表面における物質移動はその系全体としての化学ポテンシャルを減少させる方向に起こる。換言すれば、薄膜表面の凹凸を平坦化させ、表面積を減少させるように原子が移動することを意味する。

化学ポテンシャルの変化を駆動力とする表面原子の移動量 M は、Herring と Mullins¹²⁾ らによって下式のよう

に示されている。

$$M = \Delta v t = -\Delta \times [\Omega \times (\partial R / \partial S) \times (D_s \gamma_s / kT)] \times t \quad (1)$$

$$D_s = D_0 \exp(-Q_s / kT) \quad (2)$$

ただし、

Δ : 単位面積当たりの原子数

v : 表面原子の移動速度 t : 表面原子の移動時間

Ω : 原子体積 R : 表面の曲率

S : 曲線に沿った弧の長さ D_s : 表面拡散係数

γ_s : 表面自由エネルギー k : ボルツマン定数

T : 温度 Q_s : 活性化エネルギー

を表す。

ここで、表面原子の移動量 M の単位は m^{-1} であり、時間 t の間に、単位幅を通過する原子数を表している。

この表面原子の移動量 M は、薄膜の緻密性および硬さに影響を及ぼす。すなわち、蒸発粒子が基板上に堆積した直後は、粒子あるいはクラスタ間に間隙等の欠陥を有するが、表面拡散により間隙を埋め、欠陥を減少させる方向に原子は移動する。この場合、原子の移動量が多い程、膜内に間隙等の欠陥の少ない緻密な薄膜が形成されることになる。

式(1)において、エネルギー的な観点から考察すると、 Δ , Ω および形状因子の $\partial R / \partial S$ は、定数であるため、表面原子の移動量 M には影響を及ぼさない。

したがって、表面原子の移動量 M に影響を及ぼすのは表面拡散係数 D_s 、表面自由エネルギー γ_s 、温度 T ならびに表面原子の移動時間 t である。

後節で、緻密性の高い硬質膜を得るために、各種の成膜パラメータと薄膜の硬さとの相関性を求めたが、これら成膜パラメータと上記の因子との関係は、成膜過程を基に整理すると、Table 2 のようになる。

これらの成膜パラメータの内、基板温度が高いことは、式(1)(2)の T が高いことを意味し、 (D_s / T) および表面自由エネルギーが大きくなり、表面原子の移動量を増加させることになる。

次に雰囲気圧力、レーザ出力および蒸着源と基板との間隔等の成膜パラメータは、成膜過程においては、基板上に堆積した直後の蒸発粒子の保有エネルギーと堆積速度に影響を及ぼす。

堆積粒子の保有エネルギーとこれら粒子の堆積速度は、式(1)に示す各影響因子に対して、以下の関係を有する。すなわち、堆積粒子の保有エネルギーが大きいく程、基板に伝達されるエネルギーも大きくなり、温度を高めることおよびエネルギーの大きい粒子で表面が被覆されるため表面自由エネルギーを大きくさせることから、

Table 2 Relationship between process parameters and factors related to surface atom movement

Deposition parameters	Factors related to surface atom movement
Substrate temperature	<ul style="list-style-type: none"> Surface free energy : γ_s Surface diffusion coefficient : D_s Temperature : T
Pressure Laser power Distance between target and substrate	<ul style="list-style-type: none"> Surface free energy : γ_s Surface diffusion coefficient : D_s Temperature : T Moving time of surface atom : t

表面原子の移動量を増加させることになる。

一方、蒸着粒子の堆積速度については、この速度が高い程、表面原子の移動時間は短くなる。表面原子の移動時間とは、基板上に堆積した蒸発粒子が引続いて堆積する粒子に覆われ移動が妨げられるまでの時間を表す。したがって、表面原子の移動時間が長いほどその移動量を増加させることになる。

3.2 成膜パラメータと膜特性との関係

3.2.1 基板温度の影響

Fig. 3 にアルミナ薄膜の硬さに及ぼす基板温度の影響を示す。基板温度が室温の場合の膜の硬さ H_k は約250と低い値であるのに対し、基板温度が673 K および723 K の場合は H_k 1000以上の膜硬さを示した。

Fig. 4 にアルミナ薄膜表面の SEM 観察結果を示す。松縄⁹⁾、岡ら³⁾ が示した結果と同様に、室温で作製した膜には多数のクラックの発生が認められた。平滑かつ緻密な表面性状を呈していたにも拘わらず硬さが低い値を示した理由は、クラックの発生状況からも明らかのように、膜と基板との付着力が極めて低いため、膜表面からの硬さ測定方法では基板の影響が大きく現れ、見掛け上、低

Fig. 3 Effect of substrate temperature on Knoop hardness of Al_2O_3 film

Fig. 4 SEM photographs of surface morphology on Al_2O_3 films Deposition condition : Laser power = 300 W, Pressure = 1.33 Pa, (a) Substrate temperature = 300 K (b) Substrate temperature = 723 K

Fig. 5 Effect of ambient pressure on knoop hardness of Al₂O₃ film

い値が示されたものと推察される。

一方、基板を673 K程度に加熱することにより膜の割れは防止でき、本測定方法においても高い硬さが得られた。以上の結果、基板の加熱はクラックの防止に有効な手段となり得ることが明らかとなった。

一般に、蒸発粒子が基板上に堆積して薄膜が形成される物理蒸着法においては、膜内に引張りあるいは圧縮の応力が生じ、これがクラックの発生原因となるが、式(1)で示したように基板加熱にかかわる温度を増加させることにより、表面原子の移動量が増加し、化学ポテンシャルが低い状態で薄膜が形成されるため、内部応力が緩和され、クラックの発生が抑制されたものと考えられる。

3.2.2 雰囲気圧力の影響

Fig. 5 にアルミナ薄膜の硬さと雰囲気圧力の関係を示す。安永¹⁾、松縄ら⁵⁾の結果と同様に、雰囲気圧力が低い程、硬い膜が形成される傾向が認められた。

Fig. 6 に膜の表面および破断面のSEM観察結果を示す。1.33 Paで作製した場合、膜は緻密性に劣り、とくに破断面には典型的な柱状組織が観察された。

13.3 Paで作製した膜は、13.3 Paのそれより大幅に緻密性が向上するものの、依然として柱状組織が認められた。

一方、6.7×10⁻² Paで作製した膜は、表面が平滑になると同時に柱状組織は消失し、緻密で無特徴な破断面が観察された。

以上のように、雰囲気圧力は、膜の緻密性およびこれに関連する膜の硬さに大きな影響を及ぼすことが明らかになった。

これらの結果は、前項で示した薄膜形成モデルに基づき下記のように説明できる。

雰囲気圧力が低い程、硬質の膜が得られたのは、基板に到達した蒸発粒子の運動エネルギーが高かったために、表面自由エネルギーを増加させ、表面原子の移動量が増加したためであると推定される。すなわち、レーザ照射により生成された蒸発粒子は、基板あるいは薄膜表

Fig. 6 SEM photographs of fracture morphology on Al₂O₃ films Deposition condition: Laser power=500 W, Substrate temperature=723 K (a) Pressure=13.3 Pa, (b) 1.33 Pa, (c) 1.33×10⁻² Pa

面に堆積した直後から、その運動エネルギーを格子振動エネルギーに変換させ減衰していくが、飛行中の蒸発粒子の運動エネルギーが大きい程、堆積粒子の保有エネルギーも大きくなるためである。

雰囲気圧力と蒸発粒子の運動エネルギーとの関係について、定性的には下記のように考察される。

蒸着源から蒸発した粒子は、真空チャンパ内の残留ガスあるいは蒸発粒子同士と衝突しながら飛行し基板に到達するが、蒸発粒子の持つ運動エネルギーは衝突する確率の大小により決定される。

蒸発粒子の衝突確率にかかわるパラメータとして平均自由行程という概念がある。

N₀個の蒸発粒子が距離Xだけ進んだ時に、衝突しない分子の数Nは、式(3)で表される。

$$N = N_0 e^{-X/\lambda} \quad \text{.....(3)}$$

ここで、蒸発粒子の半径をr₁、残留ガスの分子半径と密度をそれぞれ、r₂、n_rとすると、平均自由行程λは下式で表される。

$$\lambda = 1/[n_r \pi (r_1 + r_2)^2] \quad \text{.....(4)}$$

残留ガスの圧力をP_rとすると、P_r=n_rkTであり、P_r、r_{1,2}およびλの単位をそれぞれ、Pa、m⁻¹⁰、mmで示すと、式(5)で表される。

$$\lambda = 7.5 \times 10^{18} kT / \pi P_r (r_1 + r_2)^2, \text{ mm} \quad \text{.....(5)}$$

ただし、kはボルツマン定数、Tは残留ガスの絶対温度(2000 Kと仮定)である。分子半径のr₁を約5.1×10⁻¹⁰ m (Al₂O₃)、r₂を約1.8×10⁻¹⁰ m (O₂ガス、N₂ガス)とすると式(6)が得られる、

$$\lambda = 17.8 / P_r, \text{ mm} \quad \text{.....(6)}$$

これより、雰囲気圧力が13.3、1.33、0.133および1.33×10⁻² Paでの平均自由行程は、それぞれ約1.3、13、130および1300 mmとなる。T-S間隔が平均自由行程と等しい場合には、レーザビーム照射部で生成された蒸発粒子が衝突せずに基板に到達する割合は、式(3)から明らかなように1/e (40%以下)と低い値になり、成膜効率が低い。

Fig. 7 Effect of laser power on knoop hardness of Al_2O_3 film

Fig. 8 SEM photographs of surface and fracture morphology on Al_2O_3 films, Deposition condition: Pressure = 2.7×10^{-2} Pa, T-S = 100 mm (a) Surface, (b) Cross section; Laser power = 500 W (c) Surface, (d) Cross section; Laser power = 1000 W

そこで、実用的には T-S 間隔は平均自由行程の 1/5 程度 (基板に到達する非衝突粒子の割合が約 80% に相当する) が適当と言われている¹³⁾。したがって、雰囲気圧力 13.3, 1.33 および 0.133 Pa において、柱状組織を呈する膜が形成されたのは、本実験における蒸着源と基板との間隔 (T-S 間隔: 50 mm) が $\lambda/5$ (=26 mm 以下) より長かったため、蒸発粒子が基板に到達するまでに、衝突を繰り返し運動エネルギーが低下したためである。

なお、緻密な膜が形成された雰囲気圧力 1.33×10^{-2} Pa

Fig. 9 Effect of distance between target and substrate on knoop hardness of Al_2O_3 film

では、T-S 間隔が $\lambda/5$ (=260 mm) より短い条件が達成されていたためである。

3.2.3 レーザ出力の影響

Fig. 7 にアルミナ薄膜の硬さとレーザ出力の関係を示す。同図よりレーザ出力が高い程、膜の硬さが低下する傾向が認められた。

Fig. 8 はレーザ出力 0.5 kW および 1 kW で作製したアルミナ薄膜 (Fig. 7 中の A, B に対応) の表面および破断面を示す。これら SEM 写真から明かなように、レーザ出力 0.5 kW で作製した膜は、緻密で無特徴の表面および破断面が観察された。

一方、レーザ出力 1 kW で作製した膜は約 $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子が堆積した状態で形成されており、膜の破断面は典型的な柱状組織を呈していた。

このように高いレーザ出力で成膜する程、膜の硬さが低く、緻密性に劣る膜が得られた理由は、次のように考えられる。

レーザ出力が高い程、単位時間当たり堆積する粒子数が多くなるため、表面原子の移動時間が減少する。このため、表面原子の移動量が減少し、緻密性の劣る薄膜が形成されたものと考えられる。したがって、蒸発粒子の堆積速度 (換言すれば、成膜速度) は、膜の硬さ等の性質にかかわる直接的なパラメータとなることが明らかとなった。

3.2.4 蒸着源-基板間隔の影響

Fig. 9 にレーザ出力 500~1000 W、雰囲気圧力 2.7×10^{-2} Pa の場合のアルミナ薄膜の硬さと T-S 間隔の関係を示す。同図より、T-S 間隔が長い程膜の硬さが上昇する傾向が認められ、この結果は、3.2.2 項の結果と相反するようにみえる。

前項までの考察において、膜の硬さおよび緻密性は、蒸発粒子の運動エネルギーおよび蒸発粒子の基板上への堆積速度によって決められることを示した。

そこで最初に、前者の蒸発粒子の運動エネルギーから Fig. 9 の結果の検討を行った。

本成膜実験における T-S 間隔 (75~150 mm) は、式(6)より算出した雰囲気圧力 2.7×10^{-2} Pa での $\lambda/5$ ($=134$ mm) にほぼ等しい。したがって、本実験における T-S 間隔では、蒸発粒子が蒸着源から基板方向に飛行する際に、残留ガス等と衝突する確率も極めて低いため堆積直前の蒸発粒子の運動エネルギーはほぼ等しく、式(1)に示す表面原子の移動量には影響しない。

次に、蒸発粒子の基板上への堆積速度に関しては次のように考察される。

蒸発粒子は、レーザ照射部から放射状に飛行するため T-S 間隔が小さい程、堆積速度は大幅に大きくなる。後節で示すが、T-S 間隔が 100 mm の場合は 150 mm の場合に比較して約 4 倍速い成膜速度が得られた。この実験結果から推察すると、T-S 間隔が長い方が蒸発粒子の堆積速度が低いため、表面原子の移動時間が増加し、緻密化が促進され硬質な膜が形成されたものと考えられる。

以上の結果、蒸発粒子のエネルギーが一定の場合には、T-S 間隔の増加により緻密で硬質な膜が形成されることが明らかとなった。

3.2.5 CO₂ レーザ蒸着法の成膜特性

膜の硬さおよび緻密性は、蒸発粒子の運動エネルギーと堆積速度 (以下、成膜速度と呼ぶ) に依存することを明らかにしたが、これら 3 者の関係を検討するために以下の整理を行った。

堆積速度にかかわる成膜パラメータであるレーザ出力および T-S 間隔について整理した。

Fig. 10 に T-S 間隔を 25 mm から 150 mm に変化させて膜を作製した場合の成膜速度とレーザ出力の関係を示す。図中にはイオンプレーティング法によるアルミナの成膜速度の結果も併せて示す。

同図より、レーザ出力が高い程、成膜速度は指数関数的に増加する傾向が認められ、また、T-S 間隔と成膜速度の関係についても同様に T-S 間隔が短くなるに伴い成膜速度が大幅に増加する結果が得られた。

T-S 間隔 100 mm、レーザ出力 1 kW で成膜した場合の成膜速度は 1.7×10^{-2} $\mu\text{m/s}$ に達し、イオンプレーティング法の成膜速度 (約 1.7×10^{-3} $\mu\text{m/s}$) と比較しても大幅に速いことが示された。

Fig. 10 Relation between laser power and deposition rate of Al₂O₃ film

次いで、蒸発粒子の保有エネルギーに関連する成膜パラメータとして、T-S 間隔と平均自由行程の比に着目、成膜速度と膜の硬さの関係を求めた。

この結果、Fig. 11 に示すように、膜の硬さは、2つの領域に大別できた。ただし、図中に示すデータは、基板温度 673 K 一定として形成した膜であり、各プロットには、硬さを付した。

ここで、縦軸は、T-S 間隔と雰囲気圧力から、一方、横軸は、T-S 間隔とレーザ出力から決められるパラメータである。

同図から、T-S 間隔、雰囲気圧力およびレーザ出力等の代表的な成膜パラメータにより、膜の硬さが整理できることが明らかになった。すなわち、 $(T-S)/\lambda$ 比および成膜速度が低いほど、硬質膜が形成された。

この理由は、一定の成膜速度条件下では、 $(T-S)/\lambda$ 比が低い程、蒸発粒子の保有エネルギーが高く、表面原子の輸送量が多くなり、同様に、一定の $(T-S)/\lambda$ 比の場合には、成膜速度が遅い程、表面原子の移動時間が長く、その輸送量が多くなるためである。

さらに、成膜パラメータを調整することにより、 10^{-2} $\mu\text{m/s}$ を越える高速でも硬質膜の形成が可能になるといふ、CO₂ レーザ蒸着法の特徴も明らかとなった。

3.3 アルミナ薄膜の付着力

薄膜と基板との付着力の測定方法として(1)引剥し法、(2)引掻き法、(3)引張り法および(4)引きはがし法、が提案されているが¹⁴⁾、いずれの方法も、膜厚が 1~数 10 μm と薄い場合には、正確な付着力を測定することが困難であると言われている。

実用的には、ある一つの測定法から得られた値を相対的に比較することにより、膜の付着力を評価しているのが現状である。

本研究では、引張り法を用いて付着力の測定を行った。

Fig. 12 に膜の付着力と硬さの関係を示す。図中のプロットに付した記号 A は膜の一部が基板から剝離して破断した場合を示し、無記号のプロットは膜の剝離は認めら

Fig. 11 Relation between deposition rate and knoop hardness of Al₂O₃ film

Fig. 12 Effect of Knoop hardness on adhesive strength of Al_2O_3 film

Fig. 13 Auger spectrum of Al_2O_3 film

れず接着剤内で破断した場合を示す。

測定法にばらつきはあるものの、硬さの高い膜程、高い付着力が得られ、 H_k 1000以上の膜では約40 MPa以上の値が得られた。

破断様式においても硬さが H_k 500以下の膜では、膜が基板から剝離したのに対して、硬さが H_k 1000以上の膜では膜の剝離は認められず、接着剤内での破断であった。岡ら³⁾は、引倒し方でアルミナ薄膜の付着力を測定し、ほぼ同等の値を示している。

また、硬さが H_k 1000以上の硬質膜の付着力は、イオンプレーティング法により作製したアルミナ薄膜のそれとほぼ同一レベルであった。前項において、蒸発粒子の運動エネルギーが高い程、膜の緻密性および硬さが上昇することを示したが、基板との付着力にも同様に蒸発粒子の運動エネルギーが影響を及ぼすことが明らかとなった。

3.4 アルミナ薄膜のキャラクタリゼーション

アルミナ薄膜の AES 表面分析結果を Fig. 13 に示す。同図より明らかなように、Ar を除いて Al と O 以外の元素のスペクトルは検出されず、また、Al と O のスペクトル

Table 3 Binding energy and half width of Al ($2p_{3/2}$) and O ($1s$) spectra observed with XPS for Al_2O_3 film, target Al_2O_3 and standard Al_2O_3

Sample	Al		O		O/Al ratio
	Energy	width	Energy	width	
Film	79.8	2.1	536.8	2.5	1.35
Target	81.5	2.1	536.5	2.5	1.39
Standard	74.7	2.0	531.6	2.4	—

(unit : eV)

Fig. 14 Relation between laser power and atomic ratio O/Al, half value width observed with XPS for Al_2O_3 film

ルの形は標準アルミナの Al と O の形と一致していた¹⁵⁾。

次に、XPS を用いてレーザー出力を変化させて作製したアルミナ薄膜の Al の $2p_{3/2}$ と O の $1s$ の結合エネルギーおよび半値幅を測定し、蒸着源のアルミナおよび標準アルミナの結合エネルギー¹⁶⁾と比較した。これらの値をまとめて Table 3 および Fig. 14 に示す。

レーザー出力に依らず、アルミナ薄膜と蒸着源のアルミナの Al の $2p_{3/2}$ と O の $1s$ の結合エネルギーおよび半値幅は一致しているが、標準アルミナの Al の $2p_{3/2}$ と O の $1s$ の結合エネルギーに比較して約 5~7 eV 低くなっている。この理由としては、いずれのサンプルも電氣的に絶縁体であるため、帯電により結合エネルギーがシフトすることが考えられる。

そこで、カーボンの結合エネルギーに着目して、解析により得られた結合エネルギーと標準結合エネルギーとの差で補正を行った。その結果、アルミナ蒸着源およびアルミナ薄膜の Al の $2p_{3/2}$ と O の $1s$ の結合エネルギーおよび半値幅とも標準アルミナのそれと良好一致を示した。

さらに、XPS 信号の強度比から算出できるアルミナ薄膜の Al と O の組成比も蒸着源の組成比と一致していた。これらの結果は、本実験での、レーザー出力範囲では、蒸発粒子のエネルギーレベルに大幅な相違がないことを意味しており、 CO_2 レーザ蒸着法が、アルミナの薄膜化に適するプロセスであることを示している。

一般に、スパッタ法およびイオンプレーティング法により酸化物を蒸着した場合、通常、酸素不足の膜となる

Fig. 15 X-ray diffraction pattern from Al₂O₃ film deposited on stainless steel substrate

ことが報告されているにもかかわらず、CO₂ レーザ蒸着法で化学量論的組成のアルミナ薄膜が得られた理由は、次のように考えられる。Al₂O₃ を蒸発させると大気中では AlO および Al₂O 等、Al の酸化物（以下、AlO_x と示す）が支配的であるが、減圧下では AlO_x に加えて金属 Al が生成されると報告されている¹⁷⁾。

したがって、上記に示したいずれの物理蒸着法においても、ターゲットの Al₂O₃ は AlO_x と Al とに分解する可能性があるが、CO₂ レーザ蒸着法では、CO₂ レーザにより生成される蒸発粒子の保有エネルギーが、Ar イオンおよび電子ビームによる蒸発粒子エネルギーに比較して大幅に低いため、Al に分解する確率が低かったものと考えられる。

また、これらの気相状態にある AlO_x および Al は、飛行中に Al₂O₃ から分解した O と酸化反応しながら成膜されるが、スパッタ法、イオンプレーティング法では Al が多いために Al₂O₃ の酸化反応が不十分なのに対して、Al の少ない CO₂ レーザ蒸着法では酸化反応が十分に行われたものと推定される。

さらに、アルミナ薄膜の結晶構造を X 線回折法を用いて調べた。Fig. 15 に回折結果を示す。アルミナ薄膜/ステンレス基板からのピークはすべて下地のステンレス基板からのピークに対応しており、薄膜からのピークは認められないことから、アルミナは基板上にアモルファス状態で形成されていると考えられる。松縄らは⁹⁾、基板温度 950 K 以上で結晶化したとの結果を示しており、本実験での基板温度が、673~723 K と低いことから上記結果の妥当性が示唆された。

4. 結 言

CO₂ レーザ蒸着装置を用いてアルミナ薄膜の形成技術を確認するために、成膜パラメータと薄膜の硬さおよ

び化学組成の関係を求め、表面原子の輸送論による薄膜形成過程の考察に基づき膜特性に及ぼす成膜パラメータの影響について考察を行った。

得られた結果は以下のとおりである。

- 1) 基板の加熱は、膜のクラック発生防止に有効であった。
 - 2) 本実験範囲内（雰囲気圧力 1.33×10^{-2} Pa 以上）では、雰囲気圧力は低い方が、硬い膜が得られた。
 - 3) 基板と蒸着源との間隔は、雰囲気圧力によって決められる平均自由行程との比が小さい直程、硬い膜が得られた。
 - 4) 膜の硬さは、雰囲気圧力、基板と蒸着源との距離およびレーザ出力等の成膜パラメータにより決められる蒸発粒子の保有エネルギーとそれらの基板上への堆積速度によって整理できることが明らかになった。
 - 5) 硬い膜程、高い付着力を示した。
- ヌープ硬さ H_K 1000 以上の膜では、40 MPa 以上の付着力が得られた。
- 6) 膜の化学結合状態および化学組成はアルミナ蒸着源と同じ（化学量論的組成のアルミナ薄膜）であり、結晶構造はアモルファスであった。

参 考 文 献

- 1) 安永、峰田：大出力 CO₂ レーザ光によるセラミックスコーティング法の開発、精密工学会誌、53-1 (1987)、p 85~90。
- 2) 峰田、安永：レーザ PVD 法による cBN 膜、精密工学会誌、53-10 (1987)、p 30~33。
- 3) 森田、岡他：レーザ PVD、溶接学会 溶接冶金シンポジウム概要集、1989、p 59~66。
- 4) 小野、小菅他：レーザ蒸着法によるアルミナ薄膜の作製、本会講概、第42週 (1988)、p 148~149。
- 5) 松縄、片山他：YAG レーザ PVD 法による Al₂O₃ 膜の生成、本会講概、第48集 (1991)、p 116~117。
- 6) K. Tachikawa, M. Ono, S. Kosuge et al.: High-T_c Superconducting Films of YBCO Prepared by CO₂ Laser Evaporation, MRS Int'l Mtg. on Adv. Mats. Vol. 6 (1989)、p 791-795。
- 7) M. Ono, Y. Kamimoto, M. Kabasawa: Effect of Atomic Oxygen on Properties of YBa₂Cu₃O_x Hi-T_c Superconducting Thin Films by Excimer Laser Deposition, Proc. International Superconductive Electronics Conference (3rd) 1991 (Glasgow)。
- 8) I. Miyamoto, H. Maruo: Processing of Ceramics by Excimer Laser, Proc. European Congress on Optics (3rd) 1990 (Hague)。
- 9) 岡、松縄他：レーザ PVD 法における蒸発粒子の評価、応用物理学会第51会学術講演会概要集 AP901125-02 (1990)、p 479。
- 10) 早川、和佐：薄膜化技術、共立出版 (1982)、p 13~15。
- 11) 橋口、近角：薄膜・表面現象、朝倉書店、(1979)、p 210~236。
- 12) W.W. Mullins: J. Appl. Phys., Vol. 28 (1957)、p 355。
- 13) 金原：薄膜の基本技術、東京大学出版会、p 29。
- 14) 金原：薄膜の基本技術、東京大学出版会、p 122。
- 15) Physical Electronics Industries Inc.: Handbook of Auger Electron Spectroscopy。
- 16) Physical Electronics Industries Inc.: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy。
- 17) J. Drowart, G. Demaria, R.P. Burns and M.G. Inghram: Thermodynamic Study of Al₂O₃ Using a Mass Spectrometer, J. Chemical Phys. 32-5 (1960)、p 1366~1372。