高周波マグネトロンスパッタリング法を用いた 鉄基板上への純亜鉛皮膜の結晶成長

兼 松 秀 行*, 沖 猛 雄**

Crystal Growth of Pure Zinc Film Formed on Iron Substrate by RF Magnetron Sputtering Process

Hideyuki KANEMATSU* and Takeo OKI**

The formation and growth of pure zinc films on iron substrates was investigated. The film formation process used was rf-magnetron sputtering, and the variable parameter that was used to affect film formation was sputtering power. At higher sputtering power the films oriented to the (002) plane in the vicinity of the interface, but (101) plane orientation increased with film thickness. Films consisted of a layer of fine particles several micrometers thick formed on the substrate, with columnar crystals on top of it. At lower sputtering power the films oriented to the (101) plane regardless of the film thickness and the columnar crystals could not be seen, but the sponge-like crystals were formed. These phenomena will be explained from the viewpoint of the adsorption inhibition.

Key Words : Sputtering, Zinc Film, Crystal Orientation, Morphology, Adsorption Inhibition

1. 緒 言

亜鉛めっき鋼板は、耐食性に優れ自動車用防錆鋼板としての需要が高まっている。現在工業的に用いられているめっきプロセスは、従来から行われている溶融亜鉛めっき、電気亜鉛めっきが主流である。一方近年になってドライコーティングの一つである真空蒸着を用いた亜鉛めっきも行われるようになった。これまでの研究から皮膜の諸性質は配向性などの膜の結晶構造及び形態（モルフォロジー）に依存することが明らかとなっている。そのため電気亜鉛めっき^{1)~9)}、真空蒸着法^{10)~12)}については、以前から基礎研究として亜鉛皮膜の結晶構造や形態（モルフォロジー）と作製条件との相関が検討されてきた。そこで本研究では高周波マグネトロンスパッタリング法により鉄基板上に純亜鉛皮膜を形成し、その結晶構造および形態が皮膜の成長過程を通してどのように変化するかを、主としてターゲットー基板間にかかる高周波電力（以下スパッタ電力）を変えることにより検討した。

2. 実験方法

2. 1 基板およびターゲット材

基板としては、縦、横 1.4×10^{-2} m、厚さ 5×10^{-4} m の板状の純鉄（純度 99.5%，多結晶体）を用いた。前処理としては、エメリー紙 #240 番から 400, 800, 1000,

1500 番まで順次研磨し、一旦アセトンで超音波洗浄した後、 $1 \mu\text{m}$ 粒径のアルミナ粉末を用いてバフ研磨し、再度アセトンにより 9.00×10^2 s 超音波洗浄して実験に供した。スパッタリングに用いたターゲットは、99.9% の純亜鉛（㈱高純度化学研究所製）を直径 7.62×10^{-2} m、厚さ 4×10^{-3} m の円柱状に加工したものを用いた。

2. 2 実験装置及び方法

図 1 に用いた高周波マグネトロンスパッタリング装置（中外炉工業㈱製 CSP301）の概略図を示す。基板とターゲットはそれぞれ上下に平行に配置されており、その距離は 6×10^{-2} m 一定とした。また基板は常に水冷状態で使用した。なお本装置の磁場の強さはターゲット直上で約 0.4 T である。

実験手順は以下のとおりである。真空槽内を油回転ポンプ、油拡散ポンプを用いて、 2.67×10^{-4} Pa まで排気した。排気後真空槽内にアルゴンガスを 3.90×10^{-2} Pa まで導入し、所定の高周波電力をターゲットー基板間に加えグロー放電させた。放電開始後 6.0×10^2 s は基板ーターゲット間にシャッターを置きターゲット上の酸化物、不純物の除去を目的としたプレスパッタを行い、その後シャッターを開き成膜を開始した。成膜中のガス圧の測定は、ピラニーゲージにより行い、ガス圧の調整は導入したアルゴンガスの流量と、メインバルブの開閉により調整した排気量とのバランスにより行った。所定時間の成膜後、シャッターを閉じ放電を終了させ、真空槽を復圧後、試料を取り出し各表面分析に供した。

2. 3 表面皮膜の解析

表面皮膜の結晶構造の解析には自動 X 線回折計 MXP¹⁸（マックサイエンス社製）を用いた。得られた X 線回折

* 鈴鹿工業高等専門学校（〒510-02 三重県鈴鹿市白子町）
Suzuka College of Tech. (Shiroko-cho, Suzuka-shi, Mie 510-02)

** 名古屋大学工学部（〒464-01 愛知県名古屋市中種区不老町）
Fac. of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-01)

Fig. 1 Apparatus for RF magnetron sputtering.

図形 (Cu 管球 40V, 100A) から Willson の配向指数¹³⁾を算出し、皮膜の配向性を評価した。配向指数の算出には次式を用いた。

$$IF_{(hkl)} = I_{(hkl)} / \sum I_{(hkl)} \dots\dots\dots (1)$$

$$IFR_{(hkl)} = IR_{(hkl)} / \sum IR_{(hkl)} \dots\dots\dots (2)$$

$$OI_{(hkl)} = IF_{(hkl)} / IFR_{(hkl)} \dots\dots\dots (3)$$

$IF_{(hkl)}$: 試料の (hkl) 面の強度比

$IFR_{(hkl)}$: JCPDSカードから算出した (hkl) 面の強度比

$OI_{(hkl)}$: (hkl) 面の配向指数

(1)~(3)の定義式から明かなように、ある特定の結晶面の配向指数が1より大きくなると、その面に配向しており、指数が増大するほど配向性が強くなる。

一方皮膜の形態は走査型電子顕微鏡 (㈱日立製作所製 X-650型走査 X線分析装置、以下 SEMと略す) を用い、試料中央部について 1×10^3 倍から 1×10^4 倍の倍率で観察を行った。なお膜厚と結晶粒度は試料中央部の SEM 写真から平均値を算出し評価した。

3. 実験結果および考察

3. 1 スパッタ電力が 100W の場合

図2にスパッタ電力 100W の条件下でスパッタ時間を変えて成膜した試料の表面皮膜の X線回折結果を示す。認められる回折ピークはすべて亜鉛と基板の鉄からなっており、亜鉛のピークはすべて指数付けすることができた。鉄のピークはスパッタ時間の短い (1) において最も強く認められるが、(2) になると強度は減少し、(3) ではほとんど認められなかった。これはスパッタ時間が長く

なると膜厚が増大し、基板の Fe のピークが現れにくくなることに対応している。

亜鉛のピークは (101), (002), (100), (102) 面のものが比較的強くシャープに現れた。(103), (112), (110), (201) は強度も比較的低く、またピークが枝分かれしブロードになった。いずれの場合も (101) 面の強度が最も強いが、詳細に検討すると (002) 面の相対強度がスパッタ時間の増加につれて減少することが認められた。スパッタ時間の増加により膜厚が増加するため、表面の X線回折は、スパッタ時間が短い時には界面近傍の、またスパッタ時間が長いときにはより界面から離れた亜鉛皮膜の情報を示す。従って鉄基板との界面近傍では (002) 面に比較的強く配向し、皮膜が成長し界面から離れるにしたがって (001) 面に配向するようになるものと考えられる。

図3は、同一条件下 (スパッタ電力 100W, スパッタ時間 1.8ks) で別個に作製した二つの亜鉛皮膜の X線回折図形から、それぞれの配向指数を求め、その再現性および精度を確かめた結果である。縦軸には各面の配向指数の2回の結果の相対誤差をとり、横軸は最大の強度を示す (101) 面のピークに対するそれぞれの面の強度比の平均をとった。図中黒丸は (101), (002), (100), (102), (103), (112), (110) の7つの面について配向指数を算出した結果である。(101)~(102) の4つの面については相対誤差が 0.05~0.1 の間にあるが、(103), (112), (110) の3つのピークについては 0.15~0.20 の間にあり、この図から後者の三つのピークについては比較的誤差が大きいことがわかる。これは上記の3つのピークは強度

Fig. 2 X-ray analysis of zinc films.
sputtering power : 100W, sputtering time : (1) 1.8ks (2) 3.6ks (3) 7.2ks.

Fig. 3 Orientation index of two films produced under the same condition.
sputtering power : 100W, sputtering time : 1.8ks

Fig. 4 Orientation index of zinc sputtering films.
rf power : 100W

が低く枝分かれしておりブロードであることにより、誤差が大きくなったためと考えられる。そこでこれら(103)～(110)までの3つのピークを除いた、残りの強度の強い4つのピークから配向指数を求めた。その結果が白抜きのプロットである。すべての場合においてほぼ相対誤差は0.1以下であり、強度比の平均値が大きくなるに従い、相対誤差が減少し再現性が増していることが認められた。以上の結果から、強度の大きい(101)、(002)、

(100)、(102)の4つの面について配向指数をとり、配向性を評価することにした。

配向指数を算出し、スパッタ時間との関係を示したのが図4である。スパッタ時間が短く、膜が薄いときは(002)面が最も強く配向し、(101)面も若干配向したが、他の面については配向しなかった。一方スパッタ時間が増加し膜が厚くなるに従って、(002)面の配向指数は減少し、逆に(101)面の配向が強くなった。他の二つの面

Fig. 5 SEM photographs of surfaces of zinc films.
rf power : 100W
sputtering time : (1) 1.8ks (2) 3.6ks (3) 7.2ks

については配向性に大きな変化はみられなかった。

図5に各スパッタ時間における皮膜の表面のSEM写真を示す。表面形態に着目すると、皮膜はすべて多角形の粒からなっていることがわかる。スパッタ時間が1.8ks(図5-(1))の時には、平均粒径は $0.82\mu\text{m}$ の微粒であり、六方晶の基底面を示す六角柱底面が比較的多く見受けられた。スパッタ時間が長くなると(図5-(2), (3)), 粒径は1.40, $2.07\mu\text{m}$ と次第に大きくなり、六角柱底面を傾けた形態を多く示すようになった。

これらの成長過程における形態の変化は、表面のSEM形態のみでなく断面構造を合わせて検討することにより、さらによく理解できる。図6に各スパッタ時間における皮膜断面のSEM写真を示す。スパッタ時間が1.8ksの時には(図6-(1)), 界面近傍には微粒の層(layer 1)が約 $8\mu\text{m}$ 存在し、その上に不完全ではあるが柱状晶が成長し始めているのが認められた(layer 2)。スパッタ時間が長くなり、膜厚が増大するに伴い柱状晶が完全に成長し、形態もはっきりした多角柱状になった(図6-(2), (3))。

スパッタリングによる亜鉛の皮膜はVolmer-Weber型、すなわち核生成とそれに続く成長により起こると考えられる¹⁴⁾。本実験のように多結晶体の上に皮膜が生成・成長する場合は、皮膜の配向性は様々な方位をもった核がいかに成長するかにより決定される。著者の一人は吸着インヒビション説を提唱し、すでに真空蒸着法、イオンプレーティング法などによる実験結果を説明している^{15), 16)}。この考え方によると、気相中のアルゴンなどは生成した核の様々な面に吸着するが、吸着は表面エネルギーの大きな面で起こりやすい。これら吸着インヒビターが成長薄膜表面において増加する傾向にあるときには、表面エネルギーの大きな面は著しく成長を阻害されて、表面エネルギーの小さな面の方が成長しやすくなる。その結果、表面エネルギーの大きな面の面積占有率が大きくなって、その面に配向するようになる。一方、吸着インヒビターが無い、少ない時には、表面エネルギーの

Fig. 6 SEM photographs of cross section of zinc films.
rf power : 100W
sputtering time : (1) 1.8ks (2) 3.6ks (3) 7.2ks

大きな面の成長はそれほど阻害されないため、むしろ表面エネルギーの小さな面の面積占有率が大きくなり、配向するようになる。

この見地から上述の実験結果を説明すると次のようになる。成長初期においては核が at random に生成するため、全体的にみると膜の表面積が大きくなる。その結果、吸着インヒビションの効果は相対的に減少することになり、表面エネルギーの小さな(002)面に配向しやす

Fig. 7 The plane of zinc crystal.

Fig. 8 Orientation index of sputtering films.
rf power : 200W

くなるものと考えられる。

膜が厚くなると表面積が減少するため、吸着インヒビションの効果が大きくなり、その結果、表面エネルギーの大きな(101)面の配向性が強くなるものと考えられる。

3. 2 スパッタ電力が 200W の場合

図 8 にスパッタ電力 200W において成膜した時の亜鉛皮膜の配向指数とスパッタ時間との関係を示す。スパッタ時間が 1.2ks と短いときには 100W の場合と同様(002)面に配向し、(101)面には若干配向するものの、他の面には配向しない。スパッタ時間が長くなり膜厚が厚くなると(約42.4 μm)、100W の場合と同様(002)面に配向しにくくなる傾向が認められた。しかし最も強く配向しているのは依然として(002)面であり、(101)面の配向性はスパッタ時間の増加とともに増大せず、むしろ減少する傾向にあった。他の 2 つの面については配向は認められなかった。

図 9 にスパッタ電力 200W において作製した亜鉛皮膜

Fig. 9 SEM photographs of zinc films.

rf power : 200W

(1) surface, sputtering time : 1.2ks

(2) cross section, sputtering time : 7.2ks

Fig. 10 Orientation index of sputtering film.
rf power : 40W

の SEM 像を示す。図 9-(1) はスパッタ時間が 1.2ks の時の皮膜の表面形態である。100W の時と同様六角晶の基底面を示す六角柱の底面が多く見られ、(002)面の配向を示す X 線回折の結果と一致する。図 9-(2) はスパッタ時間が 7.2ks の時の皮膜の断面形態である。100W の時と同様、基板との界面付近は微粒になっており、その上に多角柱の柱状晶が生成している様子が認められた。

スパッタ時間の経過とともに(002)面の配向性が減少するのは、100W の場合と同様に説明できる。200W の場合は 100W の場合と異なり、(101)面に配向しにくく、膜が厚く成長しても(002)面の配向が最も強かったが、これは 200W の場合は成膜速度が速いため、吸着インヒビターが相対的に少なくなり、表面エネルギーの小さい面に配向しやすくなったためと考えられる。

Fig. 11 SEM photographs of zinc films.
rf power : 40W, sputtering time : 10.8ks
(1) surface (2) cross section

3. 3 スパッタ電力が40Wの場合

図10にスパッタ電力を40Wとし、スパッタ時間を変えて成膜した結果を示す。40Wの場合は100Wの場合と異なり、スパッタ時間が3.6ksと短く膜厚が薄いときも(101)面に配向しており、(002)面には配向しなかった。他の二つの面についても配向性はみられなかった。また100Wの場合と異なり、スパッタ時間が長くなり膜厚が増大しても配向性にはほとんど変化がなかった。

図11にスパッタ電力40W、スパッタ時間10.8ksのときの皮膜の表面(図11-(1))及び断面(図11-(2))のSEM写真を示す。図から40Wのような低電力の場合は、皮膜が比較的厚く成長しても亜鉛皮膜の粒は極めて微粒であり(図11-(1); 粒径約 $0.37\mu\text{m}$)、またスパッタリング特有の柱状晶^{17)~22)}が見られず(図11-(2))、スポンジ状の形態になっているのが認められた。

スパッタ電力が40Wの場合に(002)面の配向が見られなかったのは、スパッタ電力が低くなると成膜速度が低くなり、相対的に吸着インヒビターが増加するためであると考えられる。このため表面エネルギーの小さな面は大きい面より成長速度が速くなり、その結果面積占有率が減少するものと推定される。

またスパッタリング特有の柱状晶が見られなかったのは、成膜速度が低くなり、すでに述べたように吸着インヒビターが相対的に増加し、核の成長が妨げられ、その結果核の成長速度が減少し、核生成密度が増加して粒状の組織になったためと考えられる。本研究においては詳細に電力を変えて実験を行っていないが、本実験の結果から、柱状晶生成のしきい電力値は40Wから100Wの中間にあるものと推定される。

4. 結 言

高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて鉄基板上に亜鉛の皮膜を形成させ、次の結果を得た。

- (1) スパッタ電力が100Wの場合には、膜厚が薄いときには(002)面に最も強く配向するが、膜厚が増大すると(002)面配向は小さくなり、(101)面のみに配向する傾向を示した。
- (2) スパッタ電力が200Wの場合には、膜厚が薄いときは100Wの場合と同様(002)面に最も強く配向したが、膜厚が厚くなっても(002)面の配向性が最も強かった。
- (3) スパッタ電力が40Wの場合には(002)面の配向は起こりにくく、(101)面に配向した。また皮膜の断面形態はスパッタリング特有の柱状晶を示さず、スポンジ状になった。
- (4) 亜鉛皮膜の結晶配向性ならびに形態の変化は、系内の吸着インヒビターと成長薄膜表面との相対的關係によって決まるものと考えられる。

(1992-7-15 受理)

文 献

- 1) R. Sato ; *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 206 (1959)
- 2) J. M. Keen, A. Damjanovic ; *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 668 (1962)
- 3) R. D. Naybour ; *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1503 (1969)
- 4) J. W. Diggle, A. R. Despic, J. O'M. Bockris ; *F. Electrochem. Soc.*, **116**, 1503 (1969)
- 5) J. W. Diggle, A. Damjanovic ; *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 65 (1970)
- 6) F. Mansfeld, S. Gilman ; *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 588, 1521 (1970)
- 7) T. R. Roberts, F. H. Guzzetta, R. Y. Lin ; *Plating and Surface Finishing*, **75**, 53 (1988)
- 8) A. Weymeersch, R. Winand, L. Renard ; *Plating and Surface Finishing*, **68**, 118 (1981)
- 9) 鷺山 勝, 川辺正樹, 渡辺 勉 ; *鉄と鋼*, **76**, 1301 (1990)
- 10) M. Neirynck, W. Samaey, L. Van. Poucke ; *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**, 647 (1974)
- 11) J. F. Butler ; *J. Vac. Sci. Technol.*, **7**, s52 (1970)
- 12) 森田有彦, 伊藤武彦, 下里省夫 ; *水曜会誌*, **20**, 316 (1985)
- 13) K. S. Willson, J. A. Rogers ; *Tech. Proc. Amer. Electroplaters Soc.*, **51**, 647 (1964)
- 14) B. Lewis, J. C. Anderson ; *Nucleation and Growth of Thin Films* (Academic Press, 1978)
- 15) 王 東冬, 沖 猛雄 ; *表面技術*, **41**, 29 (1990)
- 16) D. Wang and T. Oki ; *Thin Solid Films*, **185**, 219 (1990)
- 17) J. A. Thornton ; *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **7**, 239 (1977)
- 18) J. A. Thornton ; *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**, 666 (1974)
- 19) J. A. Thornton ; *J. Vac. Sci. Technol.*, **22**, 830 (1975)
- 20) R. Messier, A. P. Gin, R. A. Roy ; *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 2**, 500 (1984)
- 21) R. C. Ross and R. Messier ; *J. Appl. Phys.*, **56**, 347 (1984)
- 22) R. Messier ; *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 4**, 490 (1986)