

アモルファス合金の応用に関する研究

- 高耐熱・高耐食アモルファス薄膜の作成 (第3報) -

鴨志田 武* 斎藤 和哉*
高 萩 泰* 田村 寿春**

1. 緒 言

昨年度までにおいてアモルファス合金の高耐熱化とはんだに対するぬれ及び耐食性について検討してきた。その結果NiSiB系, FeSiB系共にZrなどの高融点金属を添加することにより結晶化温度が上昇し高耐熱化が図れることが判明した。しかし, はんだに対するぬれは耐熱性向上と共に悪化する傾向が見られるため耐熱性とはんだぬれの両立は困難であることがわかった。

1) そこで今年度は高耐熱化のみを重視しさらなる高耐熱化が期待できる高融点金属のアモルファス化を試みた。

高融点金属として耐食性の高いTaに着目し結晶化温度の高い合金作成に有利であるスパッタリング法によりTa-Cu系アモルファス薄膜の作成条件及び特性について検討した。

2. 実験方法

2.1 スパッタリングによる薄膜の作成

薄膜の作成にはDCマグネトロンスパッタリング装置 (アネルバ㈱SPF-430H) を使用した。使用したスパッタリング装置を図1に示す。ターゲットには直径4インチ, 厚さ5mmの純Cu円板上にTa板を載せたものを用いた。基板にはガラス及びSi板を用いた。

ターゲット上のCuとTaの面積は各元素のスパッタ率と面積から目標組成になるように算出し各元素の組成制御性について検討した。また, アモルファス形成に有効と思われるB (ボロン) を添加したものについても検討した。

基板のクリーニングとしてRF300Wで5min. の逆スパッタを行った。スパッタリング条件としては, Arガス圧0.6Pa, DC出力200W, 基板間距離60mm, スパッタ時間60min. で基板を水冷して成膜した。

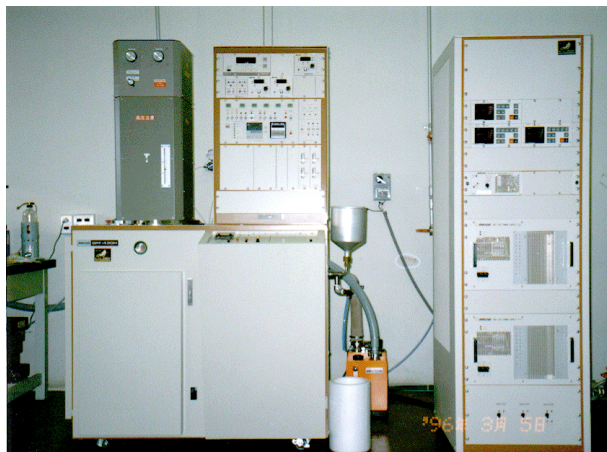


図1 スパッタリング装置

2.2 薄膜の評価

作成した薄膜は接触式表面粗さ計により膜厚を測定した。組成はEPMAにより定量分析を行い結晶構造は薄膜X線回折装置により明らかにした。SEMにより表面状態と三次元表面粗さを評価した。耐熱性の評価は示差走査熱量計(DSC)により結晶化温度を測定して評価した。薄膜の硬さはマイクロハース試験機で測定した。

3. 結果および考察

3.1 薄膜の膜厚と蒸着速度

薄膜の膜厚はマスキング部の段差を表面粗さ計により測定した。蒸着速度は60~100nm/min. であった。ArイオンでのCu, Taのスパッタ率は300eVにおいてCu:1.59, Ta:0.41である。従ってTa面積が多くなるほど蒸着速度は遅くなった。60min. のスパッタで3.6~6.0μmの膜厚が得られた。

3.2 薄膜の組成と結晶性

作成した薄膜をEPMAで定量分析した。Ta面積率とTa量(at%)の関係を図2に示す。CuとTaのスパッタ率から計算した組成からかなりのずれが見られ計算値よりもTa量が多くなった。これはCuターゲット上に置かれたTaチップは冷却効果が低いためにスパッタリング時に温度が上昇しスパッタ率が上がったためと思われる。Bを添加したものについてはBが軽元素で量が非常に少ないため正確な定量分析ができなかった。

また, マグネトロンスパッタにおいてはターゲット上に選択的エロージョン領域ができるためチップの配置場所により組成が変化することがある。

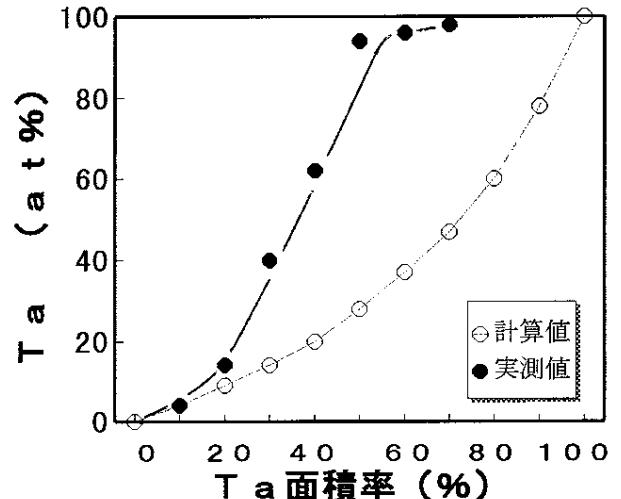


図2 Ta面積率と組成の関係 (Cu-Ta膜)

薄膜X線回折装置により各組成のCu-Ta膜の結晶性を評価した。その結果を図3, 4, 5に示す。Ta量が少ない場合にはCuの回折ピークがみられる。Taの増加と共にCuピークは小さくなる。Ta量12~70at%でアモルファス相であるブロードなピークが現れCu結晶の混在した2相構造となっている。

さらにTa量が70at%以上になるとCuのピークはなくなりアモルファス相とTaの2相となる。このようにTa量のいずれの組成においてもアモルファス単相は得られなかった。

次にCu-Ta60組成においてArガス圧が結晶性に与える影響を調べた。ガス圧が変化してもアモルファス単相は得られない。しかしガス圧が低くなるほどTaピークが小さくなる傾向が見られる。

次にTaチップの大きさの影響を調べた。一つのTaチップの大きさを800mm²から200mm²と1/4に小さくした。その結果Cuピークがなくなりアモルファス単相が得られることが判明した。このことはスパッタ粒子の平均自由行程が同じと考えるとチップ形状が大きい場合にはスパッタされたCu原子とTa原子の基板上での分布にばらつきが大きいのに対しチップが小さくなるとこの分布がより均一化され原子状態での混合が十分に行われるためと思われる。

この場合にアモルファス単相が得られる組成としてはTa40~75at%の範囲であった。

Bを添加した場合にもアモルファス単相であり、より安定したアモルファス相となっている。

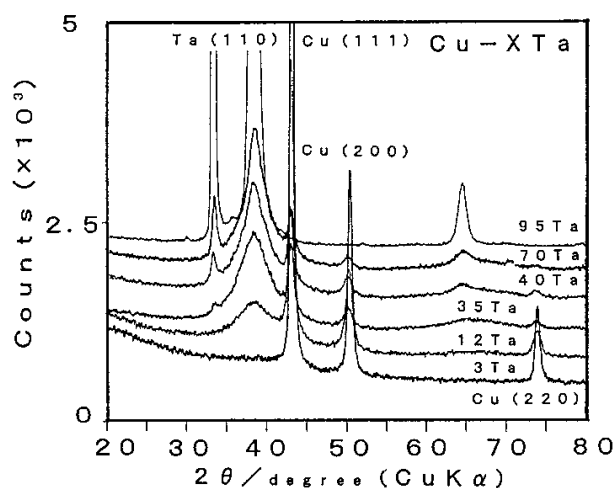


図3 Cu-Ta膜の組成と結晶性

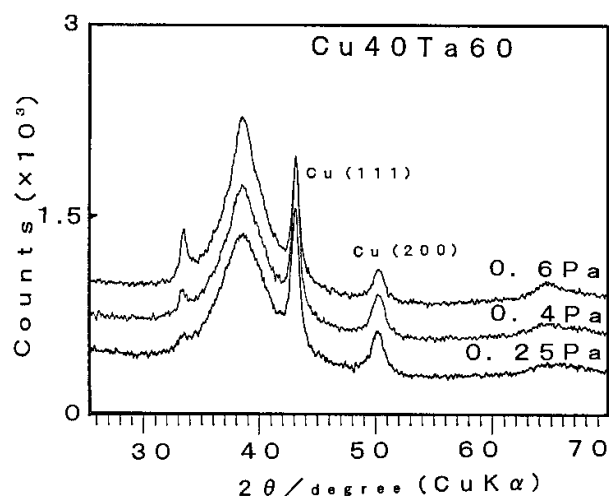


図4 Arガス圧の変化と結晶性

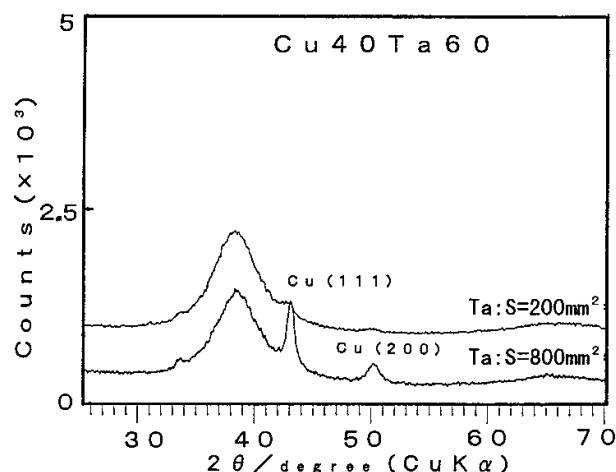


図5 チップ形状の影響

3.3 薄膜の熱安定性

作成したCu-Ta薄膜の結晶化温度の例を図6に示す。薄膜の場合サンプル量が多くとれないために結晶化ピークは小さくなったが明瞭な結晶化に伴う発熱ピークがみられた。結晶化温度はCu-Ta64で約656と高い結晶化温度を示した。さらにBを添加することにより結晶化温度は724と高くなる傾向が見られた。

これはBのような半金属元素は原子半径が小さく構成元素と原子半径が大きく異なることからアモルファス構造の隙間をうめることによりアモルファス構造がより安定化し結晶化に対する抵抗力が高まっていると考えられる。²⁾このように高融点金属Taをベースとしたアモルファス合金では高い耐熱性を示すことが確認された。

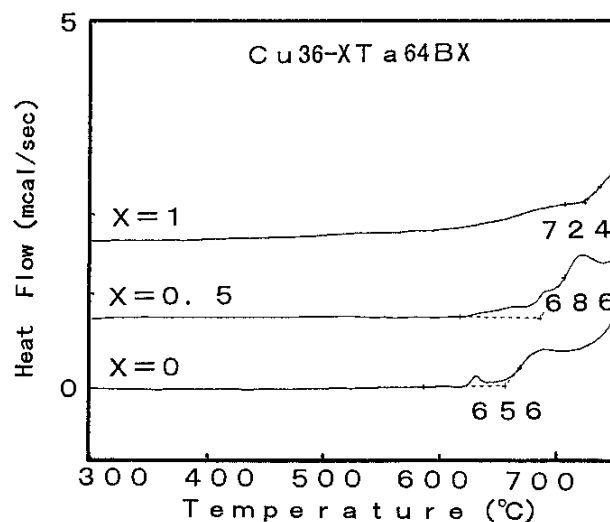


図6 B添加Cu-Ta膜の結晶化温度

3.4 薄膜の組織と硬さ

スパッタ膜の表面の状態をNiSiB膜と比較した。表面のSEM像を図7, 8に3次元表面粗さを図9, 10に示す。通常アモルファス膜ではNiSiB膜のように非常に均一でなめらかな面(Ra0.7nm)となるが、Cu-Ta膜では(Ra7.8nm)とやや粗い表面となっている。

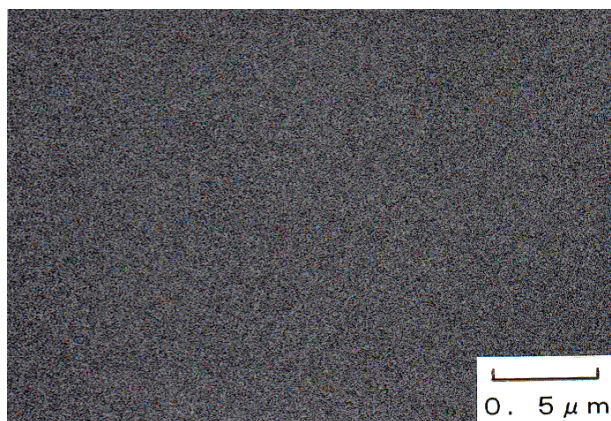


図7 スパッタ膜の表面 (Ni75Si8B17)

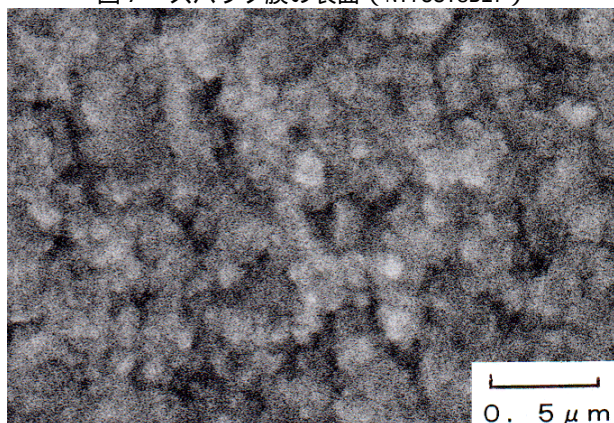


図8 スパッタ膜の表面 (Cu-Ta70)

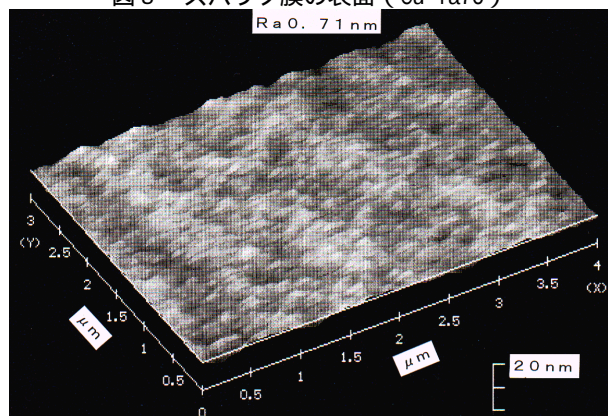


図9 三次元粗さ (Ni75Si8B17)

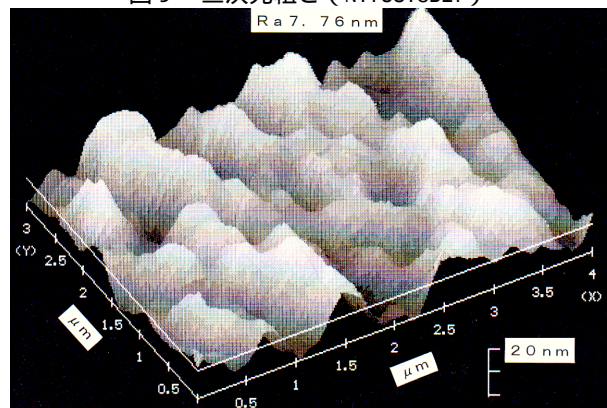


図10 三次元粗さ (Cu-Ta70)

薄膜の硬さを図11, 12に示す。膜の硬さはTa量が増えるに従って高くなる。Cu-Ta70で約650 HVであるがBの添加で硬さは830 HVに上昇した。

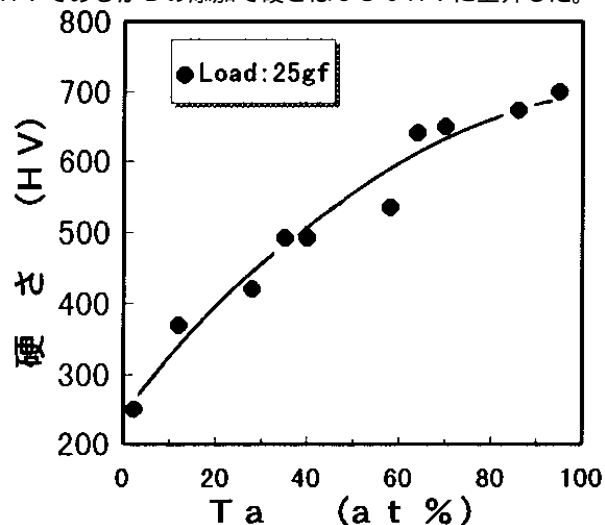


図11 Cu-Ta膜の組成と硬さ

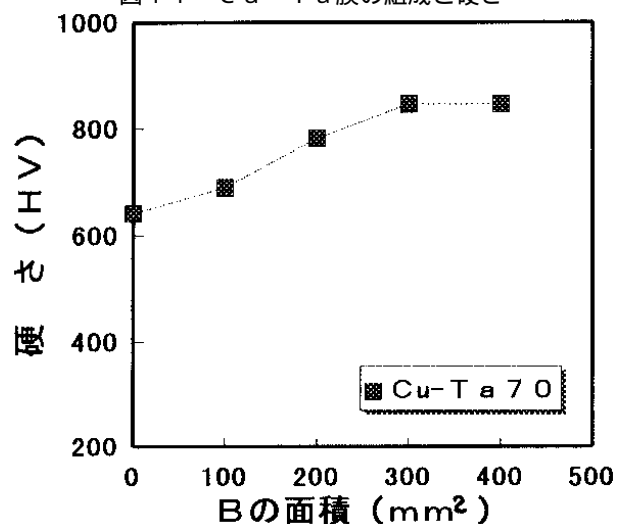


図12 Bの添加による硬さへの影響

4. 結 言

スパッタリング法によるCu-Taアモルファス薄膜の形成条件と特性について検討した結果以下のことが判明した。

- 1) スパッタリング法は融点や蒸気圧に大きな差のある物質のアモルファス合金の作成に有効である。
- 2) スパッタリング法により作成したCu-Ta膜ではTa 40 ~ 75 at %においてアモルファス単相が得られた。
- 3) 複合ターゲットではチップ形状が大きく影響し組成変動を小さくするにはチップを小さくする必要がある。
- 4) 高融点金属のCu-Ta膜は結晶化温度723 °Cと高い耐熱性を示した。
- 5) Bの添加はアモルファス相の安定、結晶化温度及び硬さの向上に有効である。
- 6) 複合ターゲットによる合金膜作成には温度上昇によるスパッタ率の変化を考慮する必要がある。

本研究を進めるにあたり助言をいただいた東北大学金属材料研究所の井上明久教授ならびに木村久道助手にあらためて深謝いたします。

参考文献

- 1) 茨城県工業技術センター研究報告 24 号, 8 ~ 10
- 2) アモルファス金属の基礎, オーム社, 23 ~ 25