

XPS 法による Al と Cu 金属及び
酸化物の表面・界面に関する
基礎研究

2017 年 7 月

入江 善博

目次

第 1 章	序論	1
1.1	研究の現状と背景	1
1.2	論文の目的と構成	5
第 2 章	Al と Cu 金属の表面・界面に関する研究	6
2.1	序言	6
2.2	X 線光電子分光法の原理	7
2.3	原子間力顕微鏡の原理	10
2.4	スパッタリング薄膜成長法の原理	12
2.5	Al と Cu の金属間の表面偏析	13
2.5.1	薄膜上の偏析の特徴	13
2.5.2	Cu/Al 界面の析出シミュレーション	16
2.6	結言	17
第 3 章	Al/SiO₂/Si 試料の表面・界面に関する研究	18
3.1	序言	18
3.2	実験方法	20
3.2.1	試料の作製	20
3.2.2	測定装置と測定条件	20
3.3	実験結果と検討	22
3.3.1	試料の表面形態と表面凹凸の観察	22
3.3.2	試料の XPS スペクトル	24
3.4	結言	36
第 4 章	機械的研磨が Al 金属表面の組成および化学結合状態に及ぼす効果	37
4.1	序言	37

4.2	実験結果と検討	38
4.2.1	Al 金属基板表面の化学結合状態分析	38
4.2.2	Cu/Al(非研磨) 試料の深さ方向組成と化学結合状態分析	43
4.2.3	Cu/Al(研磨) 試料の深さ方向組成と化学結合状態分析	51
4.2.4	大気中研磨が Al 金属基板表面に及ぼす効果	53
4.3	結言	66
第 5 章	結論	68
	謝辞	70
	参考文献	72
	研究業績	80

第 1 章

序論

1.1 研究の現状と背景

アルミニウム (Al) 金属は銅 (Cu) に対し、比重で 3 分の 1、電気伝導率では 60 % 程度。すなわち、重量当たりの導電性は約 2 倍に相当し、優位性がある。近年、Cu 金属の高騰や Al 需要の増加 [1] により、Al 金属の重要性は一段と増すことが期待される。現在までに、Al 金属は地球規模においても埋蔵量が多いが、Al 金属を単体で取り出すには非常に大きなエネルギーを必要とする。Al 金属単体は柔らかく、容易に化合物、特に酸化物を生成するので、これらの不純物添加や酸化によって電氣的及び機械的性質を大きく変える。例えば、Al 金属の融点は約 660 °C であるが、酸化アルミニウム (「アルミナ」とも言う： Al_2O_3) は融点が 2050 °C 以上であり、固く、単結晶などの研磨剤としても使用されている。また、電氣的性質においては絶縁材料となる。工業的に市販されている Al 金属板は主に冷間圧延法によって作製されているが、学術的な研究には Al 金属薄膜 [2,3] が使用されてきた。

一方、Al 金属を用いた実践的な現場では、Al 金属を Cu 金属材料の代替材料として使用する場合、Cu と Al 金属の接合に従来の「銀ろう付け」などの溶接技術を使用すると、溶接部分が脆くなる現象に遭遇する。これを業界では、“アルミニウム金属と銅金属は喧嘩する” と言い、最近まで、Al と Cu 金属の接合を避けてきた。しかしながら、Cu 金属の高騰などから、Al と Cu 金属の接合技術は電気部品や放熱部品等に幅広く使用されており、大きな課題となってきた [4]。また最近では、電子電気部品や放熱部品等を小型化及び軽量化する観点から、Cu と Al を良好に接合することが求められている。しかし、Al と Cu は、種々の形態の金属間化合物を生成することが知られており [5]、Al と Cu 金属を直接溶接した場合には、接合界面にこれらの金属間化合物が多量に且つランダムに生成す

ることになる。これらの金属間化合物は、Cu 及び Al に比べて非常に脆いことから、Cu 及び Al の接合界面が局所的に脆くなり、Cu と Al の接合信頼性を十分に確保することが困難となる。これらの解決方法として、Al と Cu 金属の間にハンダ層／伝熱シートを挟む方法、銅粉末を高速で Al 金属に吹きかける方法や摩擦攪拌法などが行われている [6]。しかしながら、学術的研究の不足や実際の使用に際して課題や不明な部分も多い。我々は、これらの課題を異種金属の表面・界面の問題として捉え、金属基板のようなバルク表面では、従来行われることがなかった表面・界面分析手法を適用してこれらの課題を解決する。

また、表面・界面分析装置や薄膜成長装置は比較的身近な存在となり、また技術の進歩に伴い、高水準の研究成果に寄与するようになった。酸化物に関する研究では、特に、Bi 系酸化物高温超伝導薄膜や単結晶・ウィスカーの結晶構造、表面及び界面分析に関する多くの研究成果が報告されている [7-9]。これらの材料では、電極となる金属材料と酸化物の界面は、大気中での放置に関する表面劣化層の形成は電極と酸化物の間で発生する接触抵抗に影響を与えることを示した [10]。

Al 金属や Al 金属酸化物を用いた電子デバイスの研究は盛んになってきた。しかしながら、Al 金属や半導体において、それらの電気的、光学的及び物理的性質やデバイスとしての性能は、それらの表面や界面の物理的及び化学的状態に起因していることが多い。これは表面や界面に起こる現象が接合体の機能 (性能) に重大な影響を及ぼしている [11]。薄膜素子についても同様である。例えば、抵抗変化型メモリ (ReRAM : Resistive Random Access Memory) は金属酸化物、イオン液体等 [12-24] を用いて製作されている。一般に、表面や界面の性質は電子デバイスの性能に影響を与えるため金属、半導体や絶縁体の間の表面や界面を制御することは重要である。同様に、組成や化学結合状態などの評価技術も重要な役割を果たしている。注目されている酸化物高温超伝導材料 (単結晶やウィスカー結晶) では、高分解能透過型電子顕微鏡、シンクロトロン放射光による XPS 測定や結晶成長 [25-28] に関する研究が行われてきた。ここでは、酸化物高温超伝導単結晶の表面構造や結晶構造とそれらと金属電極の界面などに関する研究と電気的性質の関係が議論された。

上述されたように、Al 金属板やそれらの最表面に形成された自然酸化膜における表面組成分析、深さ方向組成分析並びに構成元素の化学結合状態分析を行ない、現場での問題解決に寄与したいと考えた。そこで、最初に異なる金属薄膜を用いた接合において何が生じるかをシミュレーションした。このような異種金属の界面に関する研究は、吉武らによって既に行われ、シミュレーションソフトが公開されている [29,30]。それらによれば、薄膜／基板の界面では基板原子が薄膜の結晶粒界まで移動することを考慮することによ

て、薄膜表面への基板金属の偏析を予測する一般的なルールが提案されている。そこでは基板原子の偏析は、薄膜上の基板原子の吸着エネルギーが基板自体上よりも大きいならば生じるというルールである。多くの金属に対して吸着エネルギーの実験値は重要ではないので、吸着エネルギーは溶解熱、表面エネルギーと蒸発エネルギーから推定され、これらの推定値は偏析の振る舞いを予測するために用いられた。しかしながら、金属間のモデルであるが、具体的な加熱温度や時間に関しては言及されておらず、しかも金属は高純度で表面の劣化層を考慮していない、すなわち自然酸化膜を含む場合には予測することはできない。したがって、実際に使用されている Al 金属板材料の表面形態、表面劣化層の構成元素の化学結合状態や組成、表面凹凸などを明らかにするためには各種表面分析手法を用いる必要がある。特に、X 線光電子分光法 (XPS) は、このような研究に適している。

さらに、Si 基板などに Al 薄膜を堆積し、Al 酸化物の極薄膜作製やそれらの表面・界面分析に関する研究も行われてきた。Al は酸素あるいは水素の雰囲気中で非常に反応性がある金属の一つであるけれども、Al の表面の薄い酸化物は非常に化学的であり機械的に安定である。それは、産業的かつ商業的な応用の幅広い分野で非常に有用である。Al 表面酸化物の生成は、酸化物の表面構造や化学結合状態において魅力がある。特に、Al 表面への酸素の吸着や酸化物の発生の初期段階では、活発に最近の数 10 年にわたって研究されてきた。例えば、低速電子線回折 (LEED:low-energy electron diffraction) [31–36]、オージェ電子分光法 (AES:Auger electron spectroscopy) [34, 37–39]、電子エネルギー損失分光法 (EELS:electron energy loss spectroscopy) [38–43]、ラマン散乱分光 [44](Raman spectroscopy)、イオン散乱 (ion scattering) [45–47]、走査型トンネル顕微鏡 (STM:scanning tunneling microscopy) [48–51] や X 線吸収分光法 (XAFS:X-ray absorption spectroscopy) [52, 53] 等の研究が報告されてきた。

高い表面感度により、XPS 法は Al 表面や酸素のシステム [54, 55] において物質中の構成元素の数や化学状態の評価に対して優れた分析手段として幅広く使用されてきた。吸着酸素の構造 [34, 37, 39, 41, 53, 56]、酸素薄膜の酸素量 [44, 53]、Al 酸化物の化学状態 [54–56]、表面酸化層の厚さ [35–38, 57–65] や他の特性 [66–68] などの解明が報告されている。最近のマイクロエレクトロニクスの技術開発において Al は軽くあるいは重く添加された接合終端システムにおいて p 型添加物として Si ベース半導体デバイスの製作において幅広く使用されてきた。ここでは、Al 基板上の酸化物極薄膜の作製はマイクロエレクトロニクスの開発において非常に魅力がある [69, 70]。しかしながら、酸化物の初期段階のナノメートル・スケールの Al 表面酸化物層の厚さは十分に研究されていない。最近、今村らは SR シンクロトロン放射光を用いた酸素暴露後の Si 基板上の Al 薄膜の XPS スペクトルを測定し、解析深さを用いたスペクトルの分析の結果から、極薄膜表面を酸素

に曝すことによって生成される酸化物の深さ分布を報告した。これは、光電子の実効減衰長 (EAL: effective attenuation length) や薄膜酸化に対する薄膜の単一層モデルを用いることによって酸化層の厚さは 1nm 以下の値で評価した。最近では、Al / Si(111) 試料 [71] の表面・界面分析の研究も行われている。これらの研究成果は、表面極限における新物質層の生成 (ナノ・レイヤー・電子デバイス) などの研究に貢献できると考えられる。

1.2 論文の目的と構成

本研究では，異なる表面処理した Al 金属基板を各種表面分析法により調べる．特に，X 線光電子分光法 (XPS : X-ray photoelectron spectroscopy) によって Al 金属基板表面の構成元素の化学結合状態と組成を明らかにする．そのために，Al 金属基板上に Cu 薄膜をスパッタし，Al 金属基板と Cu 薄膜の界面を分析する．

本章以降，第 2 章では Al と Cu 金属の表面・界面に関するシミュレーション結果を，第 3 章では Al/SiO₂/Si 試料の表面・界面に関する結果を，第 4 章では Al 金属基板表面の劣化層の表面・界面に関する結果を記述する．第 5 章では本研究で得られた結果をまとめて結論とする．

第 2 章

Al と Cu 金属の表面・界面に関する研究

2.1 序言

本章では、アルミニウム (Al) と銅 (Cu) 金属の間で起こる現象を物質材料研究機構の吉武らによる金属間の析出現象 [72] を予想するシミュレータを用いて解析する。取り上げられた問題がバルク金属材料である Al 金属板なので、従来のセンスでは、決して研究対象とはならなかった。本章では、確立された、そして理想的モデルで表面析出に関するシミュレーションを行った。理想的な界面の取り扱いでは、表面・界面分析法や薄膜堆積法を用いた研究を行うことになる。

第 2 節及び第 3 節では、XPS 法及び原子間力顕微鏡の原理を述べる。さらに、薄膜成長法の一つであるスパッタ法について第 4 節で解説した後に、Al と Cu の金属間の表面偏析に関するシミュレーションの結果について記述した。

2.2 X線光電子分光法の原理

単色光を物質に照射すると、光電効果により電子が放出される [73]。この時に発生する電子を光電子 (photoelectron) と呼ぶ。この電子のエネルギーおよび強度分布を測定する方法が光電子分光法 (PES : Photoelectron Emission Spectroscopy) である。プローブに X 線が用いられるとき、この分光法は X 線光電子分光法 (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) と呼ばれる。したがって、試料は気体、液体、固体の別を問わない。この現象は、次式で表される。

$$E_{kin}^V = h\nu - E_b - \varphi \quad (2.1)$$

ここで、 E_{kin}^V は発生した光電子の運動エネルギー、 $h\nu$ は入射した X 線のエネルギー、 E_b は放出した電子の試料中における結合 (束縛) エネルギー、 φ は試料の仕事関数である。電子の運動エネルギーはフェルミレベルから測定すると物質間の比較がしやすいので、この場合には、

$$E_{kin} = h\nu - E_b \quad (2.2)$$

となる。図 2.1 は、この模式図を示している。図に示されるように、観測される電子のエネルギー分布は物質の内殻や価電子帯の情報をもっている。したがって、式 (2.2) から $h\nu$ が一定であれば、結合エネルギー E_b が求められる。各軌道電子の結合エネルギーは元素ごとに異なるから、 E_{kin} を測定することにより、容易に元素の同定が可能となる。また、同一元素の同一軌道の結合エネルギーは、注目している原子のまわりの状態・環境により、その値は微妙に変化する。この変化量 (化学シフトと呼ばれる) を測定することにより、物質の構成元素の化学結合状態分析が可能となる。

表面分析が可能であるとは、その表面部分の信号強度を分離して捉えることが可能だからであり、信号の発生領域が表面に偏在していることは必ずしも必要ではない。X 線照射で生成する光電子は固体試料の内部深くまで生成する。しかし、この発生した光電子は非弾性散乱や弾性散乱により、容易にエネルギーの一部を失ったり、方向を変えたりし、大部分は試料吸収されてしまう。わずかに発生したときのエネルギー E を保ったまま真空中に脱出し、検出される電子のみが光電子ピークとして認識される。図に示されるようにに表面近傍の電子に偏っている。その他の大部分は非弾性散乱を受けエネルギーの一部 ΔE を失ってしまい、検出されてもバックグラウンドの一部を形成するだけである。すな

わち、そのエネルギーは $E - \Delta E$ であり、低い運動エネルギー側にシフトするので、もはや光電子ピークとは見なされない。したがって、電子が発生したときのエネルギーを保っている距離、すなわち非弾性散乱を起こすまでに移動する平均距離が大変重要になる。

図 2.1 は、固体からの光電子放出の模式図を示している。図に示されるように、電子が充たされている最上部はフェルミレベルと呼ばれ、そこから内殻準位までのエネルギー差が束縛エネルギー E_b となる。故に、束縛エネルギーの値によって原子の種類、すなわち不純物の種類を決定することができる。

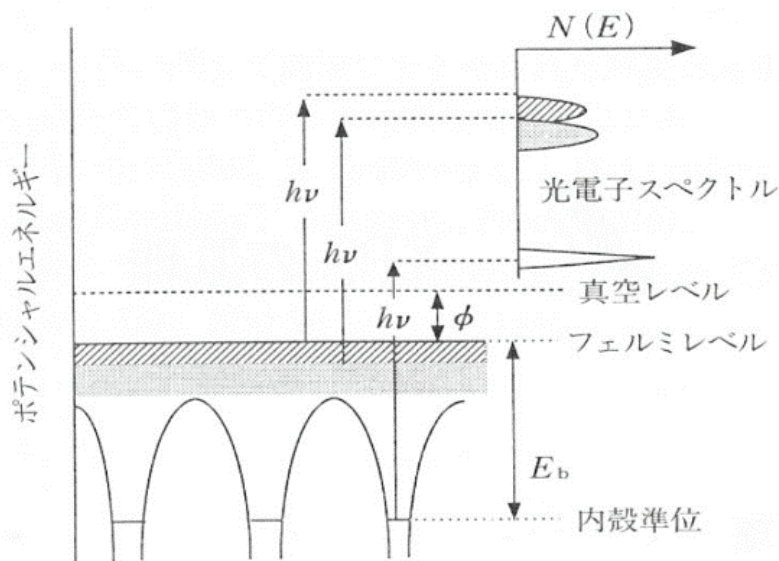


図 2.1 固体からの光電子放出の模式図 [73]

図 2.2 は、実際の X 線光電子分光法 (XPS) の原理を示している。図に示されるように、試料表面に軟 X 線を照射することによって光電子が放出される。この光電子の運動エネルギーを試料表面の分析器 (アナライザ) によって検出する。既に、式 (2.1) によって光電子の束縛エネルギーは入射 X 線のエネルギーから光電子の運動エネルギーと分光器の仕事関数を引くことによって得られる。故に、エネルギー量が既知の X 線を用いれば束縛エネルギーから構成元素を同定できる。また、Ar イオン (Ar^+) エッチング処理を用いれば表面を清浄化することや、表面を研磨することが可能となり、深さ方向の組成分析も可能となるとされてきた。しかしながら、正確な束縛エネルギー位置を決めることは容易ではない。なぜならば、それは以下のような問題を持つからである。

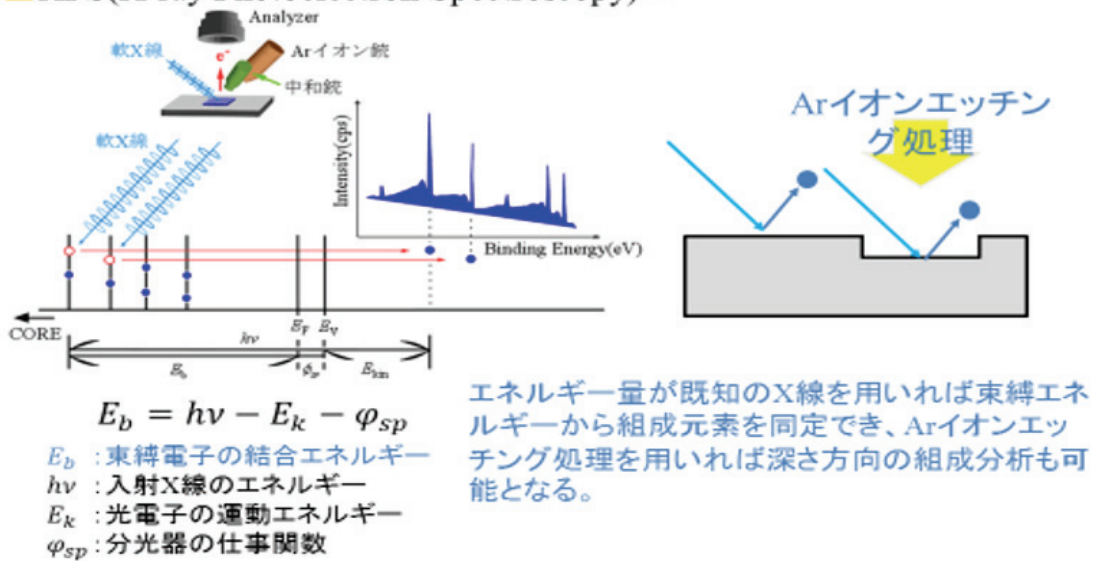
- (1) 分光器の仕事関数は、XPS 装置に依存する。

- (2) 酸化物のような絶縁材料であれば、非常に簡単にチャージアップを引き起こし束縛エネルギーに影響を与える。
- (3) どのような材料でも空气中に曝すだけでは容易に不純物酸素や炭素が付着し、真の表面を測定することができない、つまり清浄化表面を得ることは酸化しない金属以外は容易ではない。
- (4) 一般的に使用される材料表面の清浄化方法には Ar⁺ エッチングがあるが、化合物や酸化物では選択スパッタが生じるので、真の組成や構成元素の化学結合状態を明らかにすることは容易ではない。

などの多くの問題を有している。

X線光電子分光分析法(XPS)の原理

■ XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)^[1]



[1] 東レリサーチセンタ: XPSの原理(http://www.toray-research.co.jp/kinougenshihyoumen/hyo_002.html, 2015/7/13アクセス)

図 2.2 X線光電子分光法(XPS)の原理 [74]

2.3 原子間力顕微鏡の原理

IBM のチューリッヒ研究所の G.Binning らは、トンネル効果を生じるような非常に近い距離では探針と試料の間に有意な力が働くことを発見し、この力を利用することにより、走査型トンネル顕微鏡 (STM : Scanning Tunneling Microscope) では不可能な絶縁体の測定を実現しようと、同研究所で 1985 年開発したのが原子間力顕微鏡 (AFM : Atomic Force Microscope) である。

試料と先端の鋭いカンチレバー (探針) を近づけた際に発生する原子間力を検出する装置である。この探針と試料表面を微小な力で接触させ、カンチレバーのたわみ量が一定になるように探針・試料間距離をフィードバック制御しながら水平に走査することで、表面形状の画像化を行う。カンチレバーのたわみ量は、光てこ方式により検出される。光てこ方式とは、半導体レーザーをカンチレバー背面に照射し反射した光を光検出器で検出する方法である。カンチレバーがたわむと反射光の位置がずれる、この反射光の位置のずれを光検出器で検出する事によりカンチレバーのたわみ量を検出している。カンチレバーの先端が上下に変位し、反射スポットの位置がずれると検出信号量の差の演算結果に変化が生じる。誤差増幅器は、これらの結果を受けて基準位置からの最小となる出力を圧電素子駆動電源 (Z 駆動部) に送っている。このフィードバック回路によって、例えばカンチレバーが上方に変位した場合には Z 圧電素子が縮み、カンチレバーの姿勢が元の位置に戻る。このように AFM は探針と試料間に作用する原子間力を一定に保持するフィードバック制御下で試料表面上を走査し、この時の Z 駆動電圧を距離換算したデータに基づいて凹凸情報として画像化している [75]。C-AFM(Conducting-AFM) は、AFM の派生的な測定手法で、電圧印加を行い電流を検出しながら AFM を行う手法である。カンチレバーに導電性の物質を用い、これにより試料表面形状像と試料電流像を同時に測定することが可能である。図 2.3 に AFM の構成図を示す [76]。

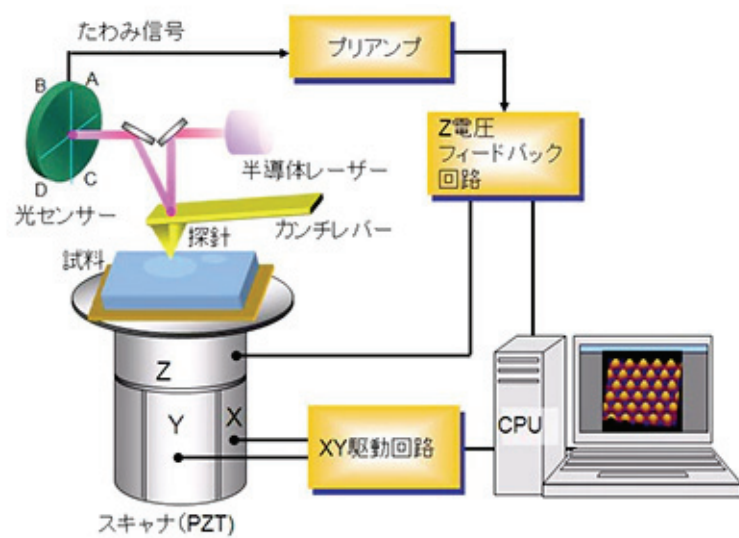


図 2.3 AFM 構成 [76]

2.4 スパッタリング薄膜成長法の原理

図 2.4 は、薄膜成長法の一つであるスパッタ法を示している。ターゲット（物質）に Ar などの不活性な物質を高速で衝突させると、ターゲット表面で原子や分子と衝突し様々な現象が起こる。この現象のうちで、ターゲットを構成する原子や分子が叩き出される過程をスパッタリングといい、この叩き出された原子や分子を基板上に付着させ薄膜を形成する技術をスパッタ法と呼ぶ。スパッタ法には、他の薄膜成長法と比べ、以下に示すような優れた特徴がある。

- スパッタ法は、膜を形成する粒子の持つエネルギーが数 10eV と非常に大きく、真空蒸着法などに比べ、基板への付着力の強い膜の作製が可能（真空蒸着法では約 0.2eV）
- 合金系や化合物のターゲットの組成比をほぼ保ったまま膜作製が可能
- 融点の高い物質でも堆積が可能（真空蒸着法では基本的には不可能）
- 時間制御だけで精度の高い膜厚の制御が可能
- スパッタするガスに反応性のガスを混合することによって、酸化物、窒化物の薄膜の作製も可能

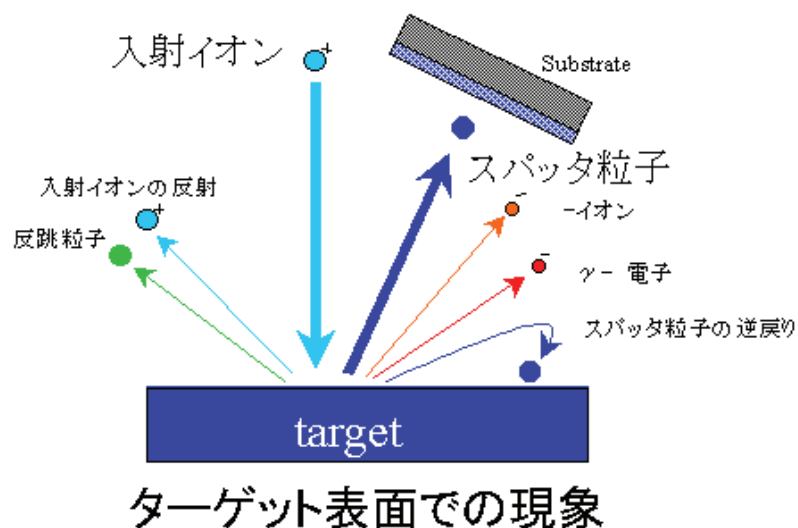


図 2.4 スパッタリング法による薄膜成長法の原理図

2.5 Al と Cu の金属間の表面偏析

多層構造の成膜は、電子デバイスや磁性膜などの多くの産業分野で幅広く利用されている。加熱は薄膜・作製において頻繁に利用される工程の一つであり、ユニークな拡散現象はしばしば観察される。下地金属の拡散と反応は時にはトラブルの原因となり、拡散と反応を防止するためかなりの努力がなされてきた。一方、触媒分野において合金あるいは二重層薄膜における一成分の表面偏析は、その触媒能のための決定的な要因である。薄膜は、多くの場合には熱力学的平衡状態になっていない。原子の移動の容易さは、バルク材料において観察されない拡散と固体反応を引き起こす。基板上的薄膜が真空中で加熱されたとき、堆積された薄膜上の基板金属の偏析現象は発見されている [77,78]。基板元素が薄膜の表面上に偏析するかどうかは、基板と薄膜の元素の組み合わせに依存する。基板と薄膜の任意の組み合わせに対して役立つ偏析の一般的な予測法は、材料開発の多くの分野に対して非常に有用であると考えられる。

2.5.1 薄膜上の偏析の特徴

基板と薄膜 1~2 μm の厚さの金属薄膜は、機械的に研磨された基板の上に堆積され、オージェ電子分光法 (AES) または X 線光電子分光法 (XPS) 装置の中で加熱された。表面組成は、加熱中の時間の関数として測定された。顕著な特徴は、様々な膜厚と加熱温度に対して、二つの異なる堆積方法 (マグネトロンスパッタリング堆積法及び電子ビーム蒸着法) で観察された。図 2.5 は、Nb 薄膜/Ti 基板における Ti 濃度と熱処理時間・スパッタ時間の関係を示している [78]。図に示されるように、Ti 基板の Ti が拡散して Nb 表面に析出したことが分かった。さらに、表面をスパッタすることによって Ti 濃度が減少することが分かった。特徴は、以下の通りである

- (1) 基板元素が薄膜表面に偏析する時、偏析物の表面濃度は飽和する。
- (2) 飽和濃度は加熱温度に依存しない。
- (3) 偏析層のスパッタ除去後、偏析物の表面濃度は再加熱により飽和する。
- (4) 表面に現れる偏析物の拡散の活性化エネルギーは、バルク中で拡散する場合の約 60 % である [78]。

表 2.1 は、薄膜における拡散の活性化エネルギーを示している。バルクの活性化エネルギーのおよそ 60 % の活性化エネルギーは、先行の研究 [79-84] で報告された値から結晶

粒界拡散の活性化エネルギーに相当すると考えられる。表 2.2 は、評価された吸着エネルギーと偏析挙動の予測と実験結果の間の比較を示している [72]。表に示されるように、金属間の偏析挙動は吸着エネルギーに依存することを示している。それ故に、この論文に基づいて構築された「NIMS 材料データベース」を利用してシミュレーションを行った。

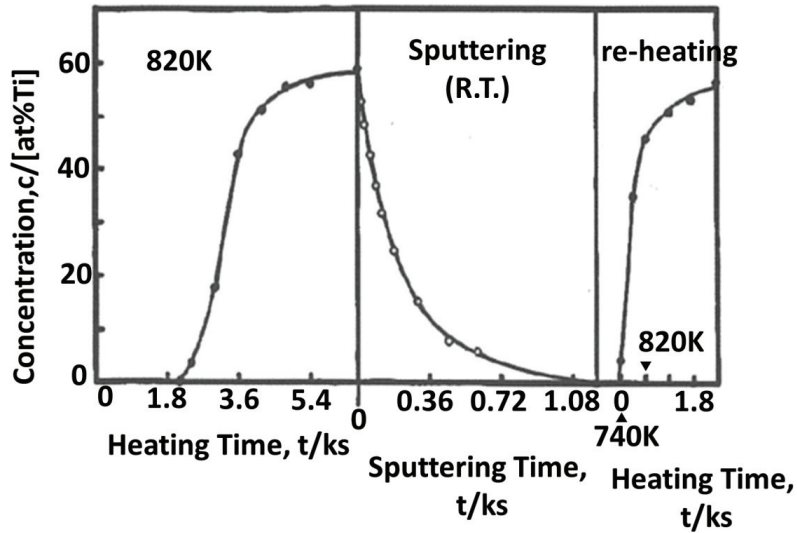


図 2.5 Ti 基板上の Nb 薄膜の加熱、スパッタリングと再加熱による表面濃度の変化 [86]

表 2.1 薄膜における拡散の活性エネルギー [79–84]

Film	Substrate	Segregation	Activation energy in film (kJ/mol)	Activation energy in bulk (kJ/mol)
Nb	Ti	Yes	220	370
Ti	Nb	No	...	146
Cu	Nb	Yes	152	251
Nb	Cu	No	...	301
Cu	Ti	Yes	127	196
Ti	Cu	Yes	?	183

金属中に含まれる微量元素が表面に偏析するための駆動力としては、

- (1) その原子が表面に偏析した際に表面自由エネルギーを低下させる効果

- (2) 固体内部における隣接原子相互作用
- (3) 偏析することによる歪エネルギーの緩和

などが考えられる。

表 2.2 評価された吸着エネルギーと偏析挙動の予測と実験結果の間の比較 [72]

Film	Substrate	Adsorption energy of substrate atom (kJ/mol)		Prediction	Experiment
		On film	On substrate		
Al	Ti	345	365	no	no
Ti	Al	384	270	yes	yes
Al	Cr	253	305	no	no
Cr	Al	377	270	yes	no
Ti	Cr	295	305	(no)	no
Cr	Ti	410	365	yes	yes
Al	Cu	243	365	no	no
Cu	Al	332	270	yes	no
Ti	Cu	300	265	yes	yes
Cu	Ti	385	365	yes	yes
Cu	Ni	303	340	no	no
Al	Nb	494	582	no	no
Nb	Al	415	270	yes	no
Ti	Nb	533	582	no	no
Nb	Ti	410	365	yes	yes
Nb	Cr	330	305	yes	no
Cu	Nb	511	582	no	yes
Nb	Cu	320	265	yes	no
Zr	Al	390	270	yes	no
Zr	Ti	357	365	(no)	yes
Zr	Cr	290	305	no	yes
Zr	Cu	310	265	yes	yes
Zr	Nb	527	582	no	no
Cu	Fe	250	315	no	no
Fe	Cu	285	265	yes	yes
Nb	Fe	345	315	yes	yes
Zr	Fe	310	315	(no)	yes

2.5.2 Cu/Al 界面の析出シミュレーション

図 2.6(a) と (b) は、それぞれ Al 金属基板上に Cu 薄膜を堆積し、真空中あるいは酸素中で加熱した場合の結果を示している。これは、NIMS 材料データベースを使用して得られた Cu 薄膜/Al 基板の試料のシミュレーション結果を表している。図 (a) と (b) に示されるように、基板からの Al 金属は真空中や酸素中の雰囲気依存せず、Cu 薄膜表面に析出することがわかった。これは、Cu 薄膜上の Al の吸着エネルギー (332kJ/mol) が Al 薄膜上の Al の吸着エネルギー (270kJ/mol) よりも大きいことで説明することができる。以前の研究では、異種金属界面において基板から表面に析出する金属の駆動力は、拡散エネルギーに基づいていた。吉武らは駆動力が表面吸着エネルギーに依存することを提案した [72]。

さらに図には示さないが、Cu 金属基板上に Al 薄膜を堆積し、雰囲気を換えて加熱しても、Al 薄膜表面には Cu 金属は析出しない。これは、Cu 金属基板上に Al 薄膜を堆積した場合には、Al 薄膜上の Cu 吸着エネルギーが Cu 薄膜上の Cu 吸着エネルギーが小さいことによって説明される。しかしながら、以下のことは明らかではない。

- (1) Al の析出濃度の熱処理温度・時間に対する依存性
- (2) Cu 薄膜の作製条件による拡散特性の変化
- (3) Al 基板上の金属析出に酸素が及ぼす効果、つまり金属間の界面ではなく劣化層 (例えば酸化物や炭酸化物など) を含む界面の場合の挙動

など、多くの問題が残されている。

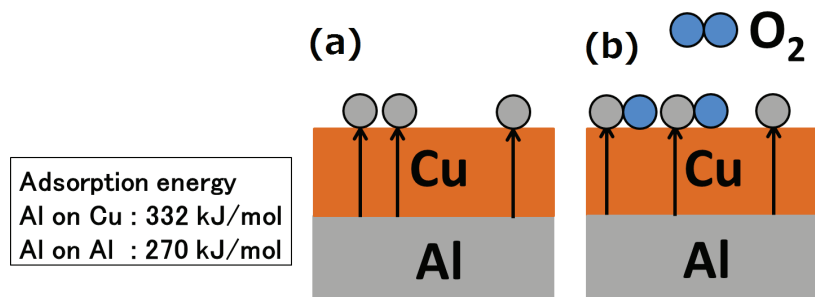


図 2.6 Al と Cu 金属の界面に関する”NIMS 材料データベース”シミュレーションの結果 (a) 真空中の熱処理, (b) 酸素中の熱処理.

2.6 結言

Al 金属と Cu 金属の部品を銀ろう付けなどで大気中かつ高温で溶接するとき，“アルミニウム金属と銅金属は喧嘩する”という言葉が業界では使用されている．これは両方の金属部品を溶接すると，脆性層が生じ，接合部分がもろくなることを意味する．この問題が研究を行う上での動機づけとなった．

本章では，物質材料研究機構 (NIMS) が有する“NIMS 材料データベース”を使用して Cu/Al 薄膜のシュミレーションを行った．これらの結果から，Al 金属基板上に Cu 薄膜を堆積し，真空中あるいは酸素中で加熱することによって基板からの Al 金属は Cu 薄膜表面に析出することがわかった．さらに Cu 金属基板上に Al 薄膜を堆積し，雰囲気を変えて加熱しても，Al 薄膜表面には Cu 金属は析出しない．これは，表面吸着エネルギーの違いによって説明される．つまり，Cu 基板上的 Al 薄膜の表面吸着エネルギーは Al 基板上的 Al 薄膜のそれよりも小さいことによる．

したがって，薄膜と同様な不純物を含まない理想的な Al 金属と Cu 金属の界面を密着した後に真空中や大気中，数 100 °C 程度で加熱すると，金属間の相互拡散により理想的な接合ができると考えられる．しかしながら，実際の Al 金属基板ではどうかという素朴な疑問が生じる．故に，次章以降では実際の Al 金属表面についてあるいは Al 金属と異種金属及び酸化物との界面について考える．

第 3 章

Al/SiO₂/Si 試料の表面・界面に関する研究

3.1 序言

多種類の材料は、現在までに電気電子工学の分野で利用されてきた。最近、電子デバイス、例えば抵抗変化型ランダム・アクセス・メモリ (Re-RAM) は金属酸化物 [87–89]、イオン液体 [90] 等を用いて製作されてきた。一般に、物質の表面や金属・半導体・絶縁体との間の界面を制御し、研究する必要がある。というのは、これらの表面・界面の性質は電子デバイスの性能に影響を与えるからである。

一方では、Al 金属は高い熱伝導と電気伝導率を持つ魅力ある材料であると考えられる。電気伝導率を考えても、銀 (Ag)、銅 (Cu)、金 (Au) に次ぎ、第 4 番目の金属であり、高価な Au 金属とほぼ同等であり、第 5 番目の鉄 (Fe) と比較して 2 桁も高い電気伝導率を有する。また Al は、このような高い電気伝導率を有しながら酸化すると、電気絶縁材料であり、高融点材料かつ高硬度材料に劇的に変化する。故に、Al 金属基板上的 Cu 金属薄膜という試料 (Cu/Al, 正確には Cu/Al₂O₃(native-oxide)/Al(substrate)) における Cu と Al 金属の界面に関する研究 [91, 92] や、シリコン (Si) 単結晶基板上に熱酸化法によって形成された SiO₂ 基板上への Al 金属薄膜という試料 (Al/SiO₂/Si) の界面に関する研究 [92, 93] は行われてきた。さらに、金属薄膜上に異種金属を堆積した場合の表面への偏析予想に関する一般的な規則は提案されている [93, 94]。しかしながら、実際に利用されている Al 金属板を用いた界面に関する研究は、特に X 線光電子分光法 (XPS) や原子間力顕微鏡 (AFM) 等に関してほとんどない。同時に、Al 金属板は表面・界面分析を行う研究者にとって興味を持つ対象とはならなかったと思われる。しかしながら、近年、ナ

ノ・レイヤーの形成及び物理的性質の解明や表面極限領域の新物質層の形成などの観点から、研究の必要性が高まりつつある。

本章では、Cu/Al₂O₃(native-oxide)/Al(substrate) や Al/SiO₂/Si(substrate) 試料を作製し、XPS 法によって表面や界面の組成や化学結合状態を明らかにした。

3.2 実験方法

3.2.1 試料の作製

Cu/Al₂O₃(native-oxide)/Al(substrate) 試料 (10 × 10 × 1mm³) は、冷間圧延法によって作製された A1050(純度:99.50 %以上) と呼ばれる Al 金属基板上に 10 分間、室温で Cu 金属をスパッタすることによって製作された。また、Al 金属基板の電子プローブ微小部解析 (EPMA : Electron Probe Micro-Analysis) 測定は実行された。表 3.1 は、これらの結果を示している。表に示されるように、Al 金属基板の EPMA 結果は Al (99.2652%), Fe(0.3772%), Si(0.3073%), Cu(0.0243%), Ga(0.0147%), Mg(0.0113%) の成分で構成されていることがわかる。さらに、Al 金属基板の表面はアセトン液で超音波洗浄された後に、走査型電子顕微鏡を用いて表面形態を観察した。

SiO₂/Si(001) 試料は Si 単結晶基板を熱酸化法によって作製された。Si 基板の熱酸化法は、950 °C、酸素と水素の混合ガス雰囲気中で準備され、SiO₂ の膜厚は約 1000 Å であった。アドバンテック (株) から購入された試料 (Advantec 6" Th-Ox Wafer from ADVANTEC Co.) をアセトン液で洗浄後、5 分間、室温で Al 金属薄膜を堆積した。Al/SiO₂/Si 試料の Al 薄膜の厚さは、約 1 nm (10 Å) であった。

表 3.1 Al 金属 (A1050) 基板の EPMA 分析結果

constituent element	Impurity [%]
Mg	0.0113
Al	99.2652
Si	0.3073
Fe	0.3772
Cu	0.0243
Ga	0.0147

3.2.2 測定装置と測定条件

試料の表面や界面は、XPS 法によって測定された。試料の XPS 測定を行うことによって試料の表面や界面における組成や構成元素の化学結合状態を明らかにすることができ

る。さらに、X線回折装置、EPMA分析や走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) 観察を行うことによって、それぞれ試料の結晶構造解析、表面組成や表面形態を調べることができる。

表 3.2 は、実験に使用した XPS の測定条件を示している。XPS の測定条件は、X線源には Al K α (1486.6eV) [λ (波長):15 Å], パスエネルギーには 80 と 160eV を使用した。分析面積は 300 μ m \times 700 μ m で、測定結果である XPS スペクトルはコンピュータ COMPRO11 を用いて波形分離が行われた。なお、XPS 測定で分析可能な深さは約 10 Å であるとされている。多くの場合、試料表面からの XPS 強度は X線の侵入しやすさや光電子放出の効率に依存する。

試料の表面は、20 keV, 10 分間で Ar⁺ でエッチングされた。一般に、Ar⁺ エッチングガスは試料の清浄表面を得るために行われるが、表面は Ar⁺ を照射することによって機械的に破壊する、つまり試料表面の不純物を除去するために行われるが、機械的に表面に Ar⁺ を照射して破壊する、つまり運動エネルギーによる機械的研磨を行うので、試料の最表面からの研磨することができる。多くの場合には、表面に化学・物理吸着した不純物を除去することができるが、弾性衝突による損傷だから、エネルギー保存の法則や運動量保存の法則が成り立つので、除去する表面層を形成する原子の質量が異なれば、選択スパッタという問題を生じる。とにもかくにも、Ar⁺ によるエッチングによって大気中で化学的及び物理的に吸着された不純物を除去して XPS スペクトルを得ることができる。実際に使用された Ar⁺ エッチングの測定条件を示す。一般に、どれだけ研磨されたかは、表面から見た結晶構造、Ar⁺ の加速エネルギー、エッチング時間などに依存する。

表 3.2 XPS 測定条件

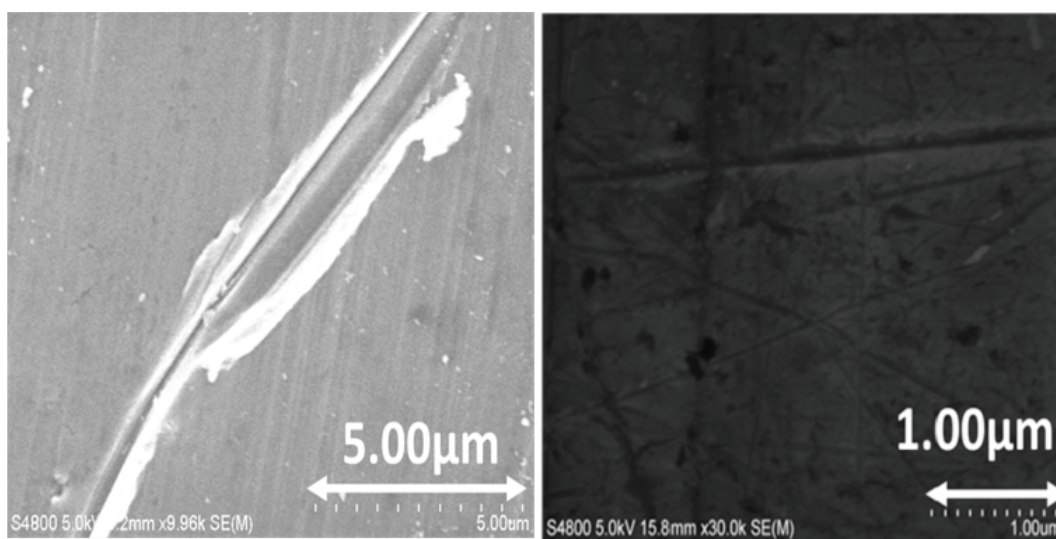
測定元素	O, C, Al
X線源	Al(1486.6 eV)
イオン銃の設定	Ar ⁺ モノマー銃, 加速電圧 5 kV
エッチング条件	1,000 秒 (=100 秒間を 10 回)
波形分離	COMPRO11 を使用

3.3 実験結果と検討

3.3.1 試料の表面形態と表面凹凸の観察

図 3.1(a) は、冷間圧延法で作製されたままの (as-prepared) Al 金属基板表面 (非研磨表面) の SEM 像を示している。図に示されるように、試料表面には縦方向に $0.5\mu\text{m}$ ぐらいの幅の筋が観察された。これは圧延工程で形成された傷跡と考えられる。また、金属板表面の凹凸の高さは約 $0.05\mu\text{m}$ 程度のように思われる。

図 3.1(b) は、 $0.06\mu\text{m}$ のアルミナ (Al_2O_3) を用いて大気中で研磨された (mechanical-polished) Al 金属基板表面 (研磨) の SEM 像を示している。図に示されるように、Al 金属表面に研磨剤による引っ掻き傷が観察された。SEM 写真の結果では、アルミナ研磨剤で表面を研磨してもしなくても、Al 金属基板の表面形態には大きな変化は観察されなかった。また、表 3.1 に実験に使用した金属基板の不純物分析の結果を示したが、試料表面に観測された黒いかたまり (インクルージョン) は金属では初めて我々が観察したが、多くの不純物を示しているかもしれない。一方、以前には II -IV 族化合物半導体である ZnTe 単結晶が垂直ブリッジマン法で成長させ、この単結晶を板状にダイヤモンドカッターで切断したとき、Te が単結晶内にインクルージョン (黒いかたまり) として観測された。以上の結果から、インクルージョンの形で金属内に含まれている物質は、表 3.1 に示された不純物がインクルージョンの候補として考えられる。これらの結果は、単結晶や薄膜などのように原子位置に置換するような不純物の混入、いかえると点欠陥の導入の材料においては観察することは難しい。



(a) 非研磨 (as-prepared) 材料の SEM 像

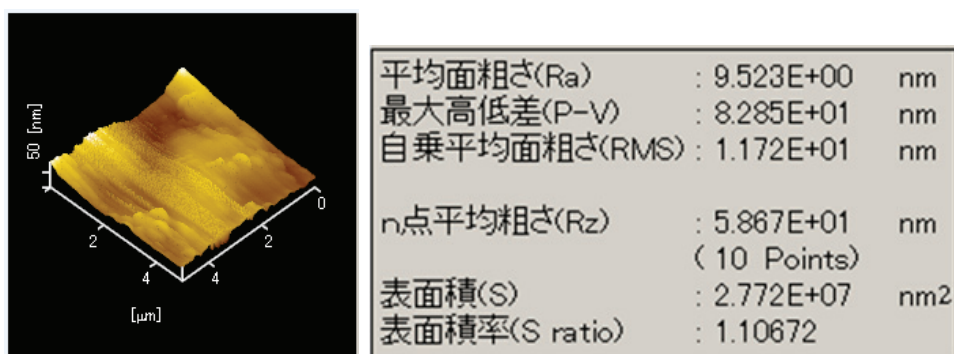
(b) 研磨 (polished) 材料の SEM 像

図 3.1 Al 金属基板表面

図 3.2 は、Al 金属基板表面 (非研磨) の AFM 像と表面凹凸に関する表面パラメータ (平均表面粗さ (Ra), 最大高低差 (P-V), 自乗平均面粗さ (RMS), n 点平均粗さ (Rz), 表面積 (S), 表面積率 (S_ratio)) を示している. 図に示されるように, 作製されたままの Al 金属基板の表面では圧延加工した痕跡が観察された.

図 3.3 は、Al 金属基板表面 (研磨) の AFM 像と表面凹凸に関する表面パラメータ (平均表面粗さ (Ra), 最大高低差 (P-V), 自乗平均面粗さ (RMS), n 点平均粗さ (Rz), 表面積 (S), 表面積率 (S_ratio)) を示している. 図に示されるように, 大気中で研磨した Al 金属基板の表面に凹凸が観察された. この凹凸は研磨剤の粒径 ($0.06\mu\text{m}$) に依存していると考えられる.

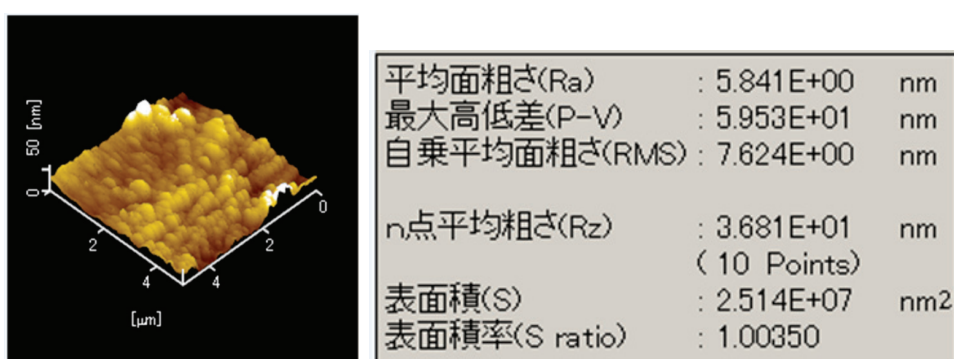
図 3.2 の表面パラメータを図 3.3 と比較すると, as-prepared 材料の平均表面粗さ (Ra) は大気中での機械的研磨により約 4nm 小さくなり, 最大高低差 (P-V) は約 22nm だけ減少した. また, 試料表面の自乗平均粗さ (RMS) は研磨により約 4nm 減少し, n 点平均粗さ (Rz) は, 研磨により約 20nm 減少し, 表面積 (S) や表面積率 (S_ratio) は研磨しても変化なかった. SEM 観察の結果では, 試料表面の凹凸はほとんど観測されなかったが, 一方, 表面凹凸に高い分解能を持つ AFM 測定結果では, 表面形態や凹凸の大きさには違いが観察された. つまり, 大気中の研磨によって平均粗さは減少したが, 表面積や表面積率はほぼ同じだった.



(a) AFM 像

(b) 表面パラメータ

図 3.2 非研磨 Al 金属基板表面の AFM 像と表面パラメータ



(a) AFM 像

(b) 表面パラメータ

図 3.3 研磨 Al 金属基板表面の AFM 像と表面パラメータ

3.3.2 試料の XPS スペクトル

冷間圧延法で作製された Al 基板表面をアセトン洗浄後に、DC スパッタ法により室温で約 1nm の厚さの Cu 薄膜を堆積することによって Cu/Al 試料を作製した。

図 3.4 は、Cu/Al 試料表面からの Cu-2p コアレベルの XPS スペクトルとその波形分離の結果を示している。図に示されるように、Cu/Al 試料表面では 934eV 付近と 942eV 付近に XPS ピークが観測された。934eV と 942eV のピークは、それぞれ Cu-2p コアレ

ベルからのメインピークとそれらのサテライトピークに割り当てられる。メインピークの半値幅やサテライトピークの強度は、酸化物高温超伝導単結晶の XPS スペクトルにおいて明確にされており、Cu の価数に関係することが報告されている [99]。

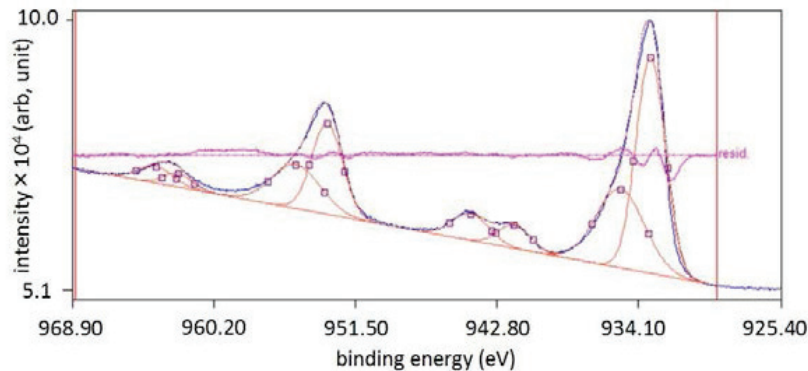


図 3.4 Cu/Al 試料における Cu-2p コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果

さらに、メインピークは低いと高い束縛エネルギーの二つの成分に分離され、それぞれのピークは Cu^+ と Cu^{2+} に割り当てられる。これらの結果から、Cu/Al 試料の表面には $\text{Cu}_2\text{O}(\text{Cu}^+)$ と $\text{CuO}(\text{Cu}^{2+})$ が存在することがわかった。図に示されないが、 Ar^+ エッチングによってメインピークは鋭くなり、 Cu^+ による成分は支配的になった。このことは、大気中で吸着された不純物酸素は Cu と結合し、 Ar^+ エッチングによって除去され、 Cu^{2+} から Cu^+ の変化は選択スパッタによって引き起こされる。このような Ar^+ エッチングによる効果は、Cu 系酸化物高温超伝導体の清浄表面からの XPS スペクトルにおいても観測されている [95–98]。

図 3.5 は、O-1s コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果を示している。図に示されるように、試料表面からの O-1s XPS スペクトルは高い束縛エネルギー側から 3 つの XPS ピークに分離され、それぞれ、不純物酸素、CuO や Al_2O_3 による酸素の XPS ピークに割り当てられた。これらの結果から、Al が関係した酸化物は Cu が関係した酸化物よりも少ないことがわかった。このことは、冷間圧延法で作製した Al 金属表面には酸素等による不純物などの表面劣化層があると考えられる。本研究では、劣化層を持つ Al 金属基板上に約 10 Å の Cu を堆積しており、Cu 薄膜の下側に存在すると考えられる。 Al_2O_3 からの酸素の寄与は十分に少ないことを示している。理想的なフラットな平面上への Cu 薄膜の堆積であれば、全く Al_2O_3 からの酸素の XPS スペクトルは観測されないと考えられる。また、Cu は不純物酸素により影響される金属表面や金属酸化物の劣化を抑制す

るのに少なくとも約 10 Å の Cu 薄膜があればよいことがわかった。結果として、冷間圧延法で作製された Al 金属を酸化させることは難しいことを示唆している。

図 3.6 は、Ar⁺ エッチング前後の Al/SiO₂/Si 試料の XPS フルスペクトルを示している。図に示されるように、アルミニウム (Al)、シリコン (Si)、炭素 (C) やナトリウム (Na) に関連した元素や化合物からの XPS ピークが観測された。それぞれに関連した XPS ピークの位置は低い方から高い束縛エネルギー側に向かって観測された。これらの結果から、試料表面には大気中で放置した状態 (「大気中で暴露」ともいう) で Na や C 等の不純物があることがわかった。さらに、Si や SiO₂ による XPS ピークは観測された。このことは、SiO₂/Si 上の Al の厚さが XPS 装置の性能を考慮すると 10 Å 以下であることを示している。

図 3.7 は、Ar⁺ エッチング前後の Al/SiO₂/Si 試料表面からの Na-1s コアレベルの XPS スペクトルを示している。試料は、市販されている SiO₂(1,000 Å の熱酸化膜)/Si 基板にスパッタ法により Al を堆積した。"before"(Ar⁺ エッチング前の表面) の図に示されるように Na-1s コアレベルの XPS ピークは試料の表面で観測された。これは、表面に Na が存在することを示している。一方、"after" の図に示されるように、試料表面からの Na の強度は Ar⁺ によって減少した。これは、試料表面の Na は不純物であることを示している。故に、Na は大気に暴露されることによって Al 薄膜堆積後に表面に吸着されたかもしれない。

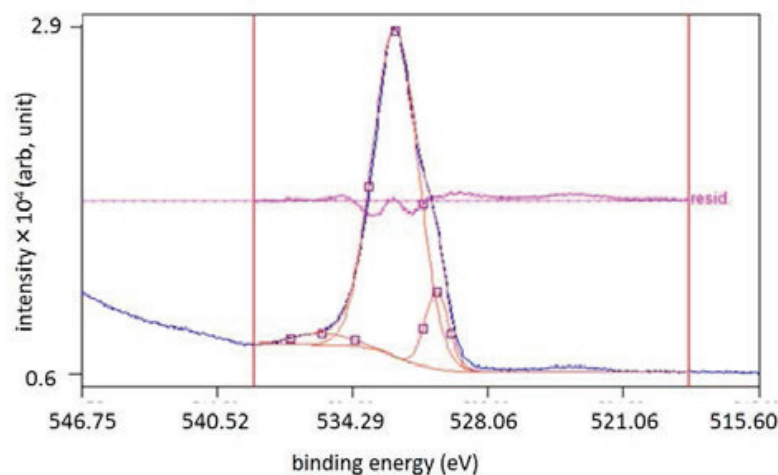


図 3.5 Cu/Al 試料における O-1s コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果

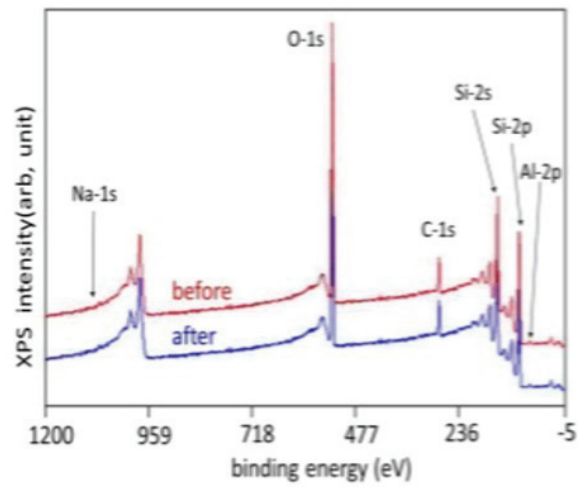


図 3.6 Ar⁺ エッチング前後の Al/SiO₂/Si 試料の XPS フルスペクトル

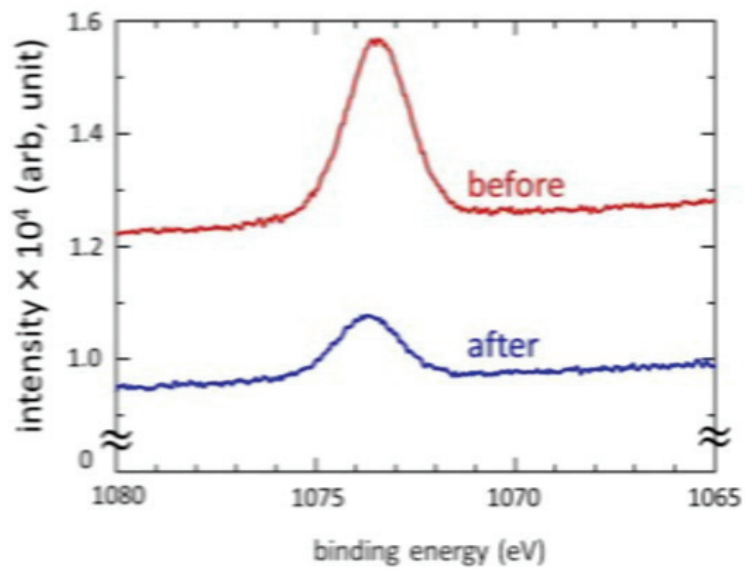


図 3.7 Ar⁺ エッチング前後の Al/SiO₂/Si 試料表面からの Na-1s コアレベルの XPS スペクトル

図 3.8 と 3.9 は、それぞれ Ar⁺ エッチング前後の Al/SiO₂/Si 試料表面からの C-1s と O-1s コアレベルの XPS スペクトルを示している。図 (a) の”before”に示されるように、C-1s による XPS ピークは試料の表面に観測された。このことは、試料表面に炭素があることを示している。さらに、”after”に示されるように、試料表面の炭素による XPS 強度は Ar⁺ エッチングによって減少した。この減少は、試料の表面の炭素が不純物であり、それは多分、炭酸塩などであると考えられる。図 (b) に示されるように、Ar⁺ エッチング前の表面からの XPS ピークの強度や形状は、Ar⁺ エッチング後の表面からの結果とほぼ同じだった。

図 3.10 と 3.11 は、それぞれ Ar⁺ エッチングの前と後の O-1s コアレベルの XPS スペクトルを示している。ここで、XPS スペクトルは異なる束縛エネルギーのピークに分離された。図に示されるように、酸素に関連した 3 つのピーク、つまり 535eV、534eV と 532eV 付近のピークが観測され、それらはそれぞれ、高エネルギー側から、炭酸塩か水和物、Al₂O₃ と SiO₂ に割り当てられた。534eV 付近の XPS ピークの強度は、Ar⁺ エッチングによって 64% から 18% まで減少した。一方では、532eV 付近の XPS ピークの強度は 25% から 80% まで増加した。さらに、535eV 付近の XPS ピークの強度は、11% から 2% まで Ar⁺ エッチングによって減少した。これらの結果から、例えば Al₂O₃ や炭酸塩等の酸化物は Ar⁺ エッチングによって除去され、しかも SiO₂/Si 基板の SiO₂ が検出されたことがわかった。

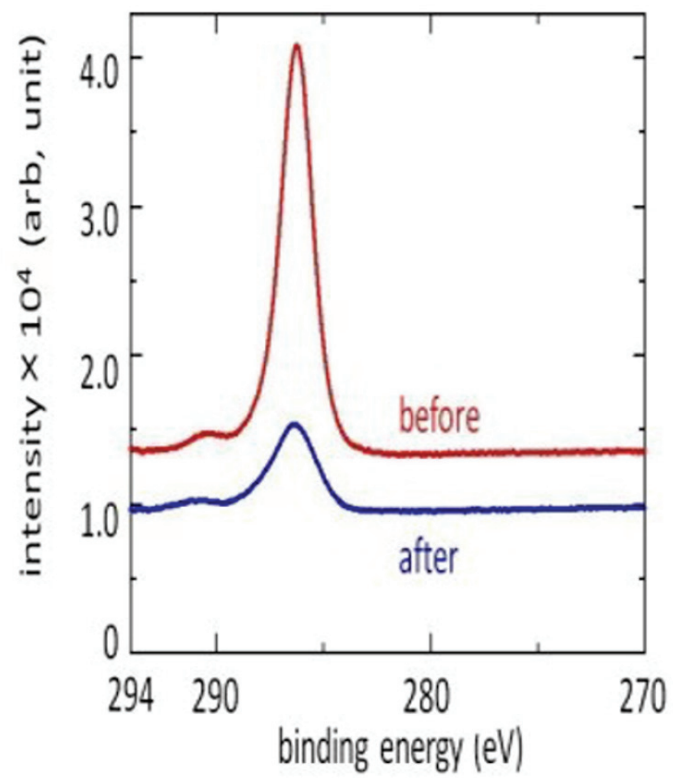


図 3.8 Ar⁺ エッチング前後の Al/SiO₂/Si 試料表面からの XPS スペクトル (C-1s)

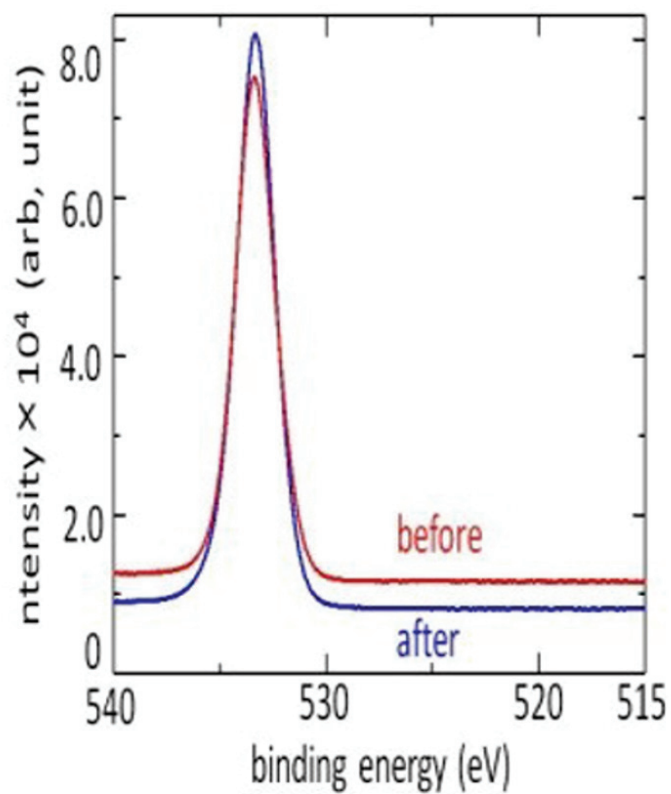


図 3.9 Ar⁺ エッチング前後の Al/SiO₂/Si 試料表面からの XPS スペクトル (O-1s コアレベル)

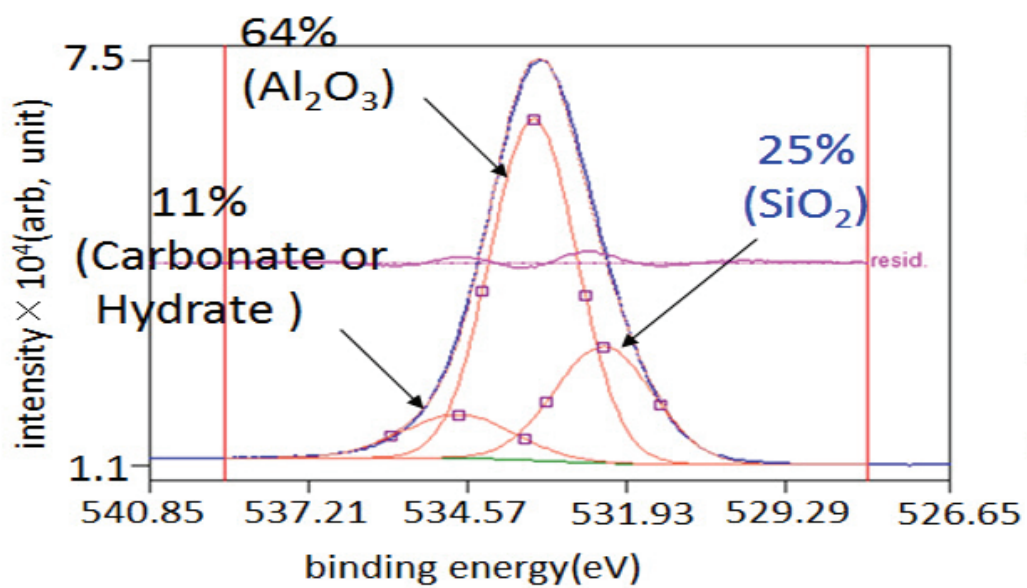


図 3.10 Ar⁺ エッチング前の Al/SiO₂/Si 試料表面からの O-1s コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果

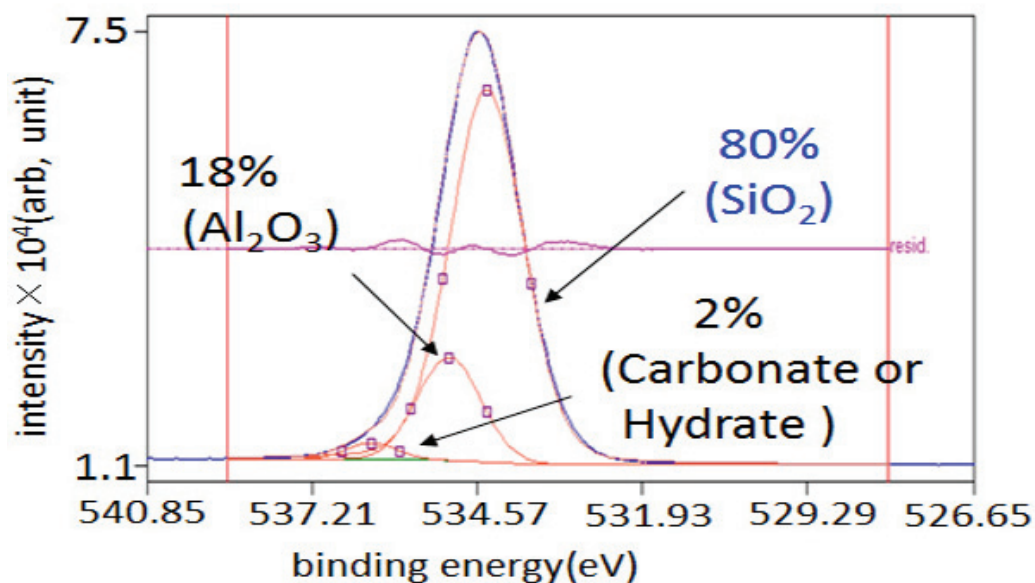


図 3.11 Ar⁺ エッチング後の Al/SiO₂/Si 試料表面からの O-1s コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果

図 3.12 は、Ar⁺ エッチング前 ("before") 後 ("after") の Al/SiO₂/Si の表面からの Al-2p の XPS スペクトルの波形分離の結果を示している。図に示されるように、62eV 付近の XPS ピークは Na-2s コアレベルに割り当てられるが、その強度は Ar⁺ エッチングによって減少した。これは、Al/SiO₂/Si の表面の Na は不純物であることを示している。同時に、Al-2p による XPS ピークの強度は減少した。このことは、Al 金属薄膜が薄いことを示しているかもしれない。Al/SiO₂/Si 試料の Al 薄膜の厚さを XPS 深さ方向の分解能から評価する。一般には、本実験に使用した XPS 装置は最表面から 10 Å の深さまでに存在する元素からの XPS 信号を検出することができる。実際には、Al 薄膜の厚さは 10 Å ぐらいであることがわかった。

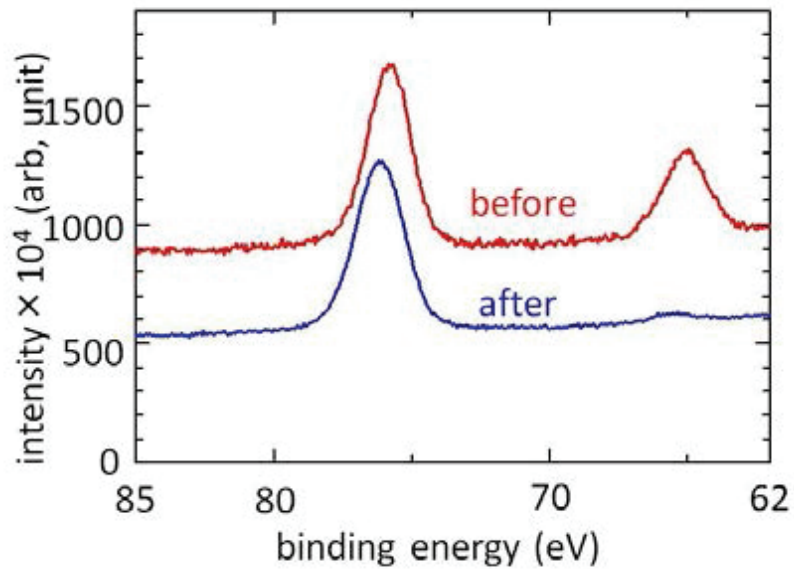


図 3.12 Ar⁺ エッチング前と後の Al/SiO₂/Si 試料表面からの Al-2p コアレベルの XPS スペクトル

図 3.13, 図 3.14 は, Ar⁺ エッチング前と後の Al/SiO₂/Si 試料表面からの Al-2p コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果を示している. 図に示されるように, 炭酸塩や水和物の XPS 強度は 8% から 3% に減少した. このことは, 表面の不純物は Ar⁺ エッチングによって除去されることを示しており, 同時に, Al-2p の XPS 強度は 92% から 97% に増加した.

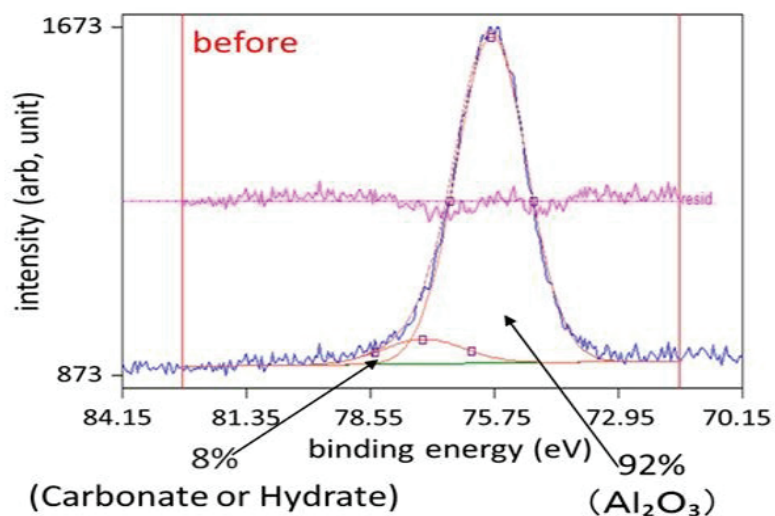


図 3.13 Ar⁺ エッチング前の Al/SiO₂/Si 試料表面からの Al-2p コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果

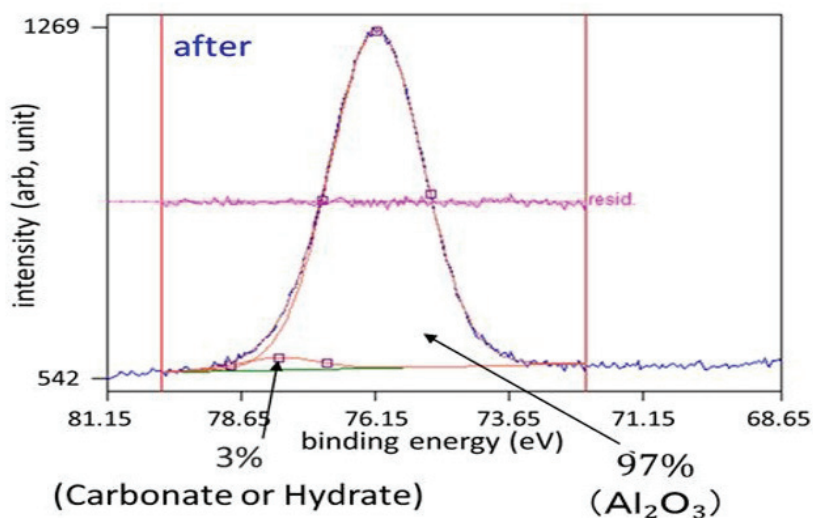


図 3.14 Ar⁺ エッチング後の Al/SiO₂/Si 試料表面からの Al-2p コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果

図 3.15, 図 3.16 は, Ar⁺ エッチング前 ("before") と後 ("after") の Al/SiO₂/Si 試料表面からの Si-2p コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果を示している. 図に示されるように, SiO₂/による XPS ピークの強度は Ar⁺ エッチングによって 15% から

21%と増加した。一方、SiによるXPSピークの強度は85%から79%と減少した。それ故に、SiとSiO₂は基板からの信号であると考えられる。詳細に結果を議論することができないけれども、XPS強度は不均一でしかも薄いAl薄膜の堆積に関係しており、同時に、Al金属とSiO₂の間の界面に酸素還元Al₂O_{3-x}層が存在するかもしれない。

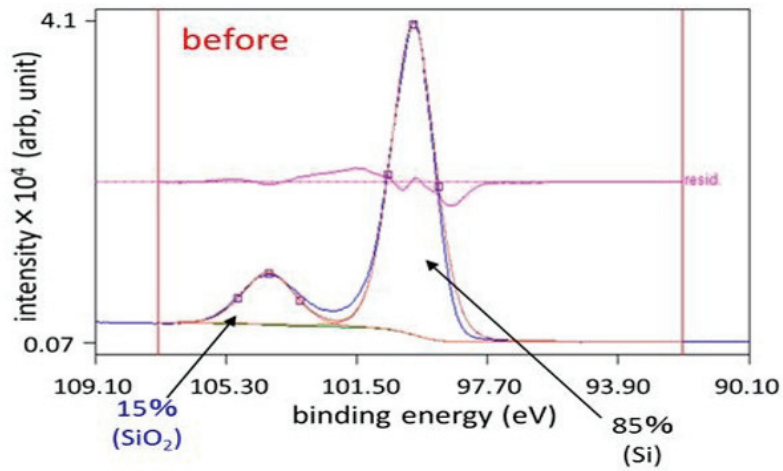


図 3.15 Ar⁺ エッチング前の Al/SiO₂/Si 試料表面からの Si-2p コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果

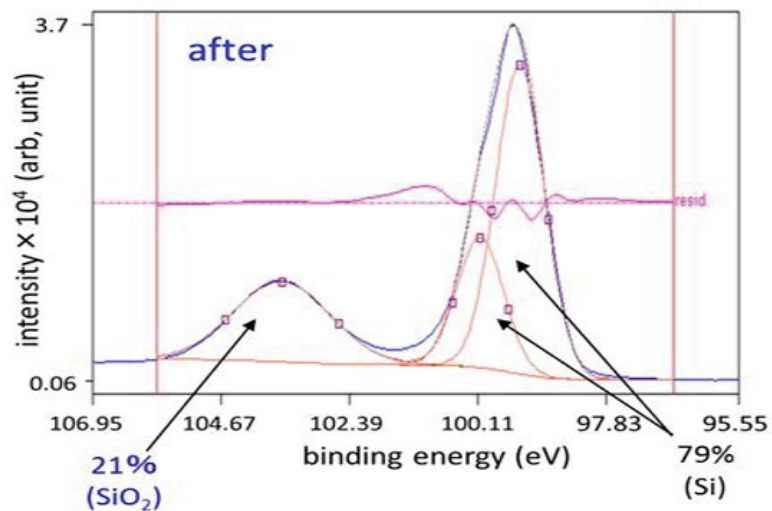


図 3.16 Ar⁺ エッチング後の Al/SiO₂/Si 試料表面からの Si-2p コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果

3.4 結言

本章では、Cu と Al 金属を Al 金属と SiO₂/Si 基板上にスパッタすることによって Cu/Al と Al/SiO₂/Si 試料を作製した。その後、Cu 薄膜と Al 金属の界面や、Al 薄膜と SiO₂/Si 基板の界面を XPS 法によって調べた。これらの結果から、Cu 金属 Cu/Al 試料において酸化されており、Cu⁺ や Cu²⁺ に変えられたことがわかった。さらに、Cu や Al 薄膜の厚さはおよそ 10 Å であった。同時に、スパッタ法によって堆積された Cu 薄膜は、冷間圧延法によって作製された Al 金属よりも酸化されやすい。Al/SiO₂/Si 試料の XPS 結果は、Al 薄膜と SiO₂ の間の界面において酸素還元した Al₂O_{3-x} であることを示している。

Al 金属は潜在的な物質であり、それは高い電気伝導率と高い熱伝導率を有しているからである。また、酸化によって、高い溶融温度でしかも大きな硬度を持つことになる。我々は金属と酸化物の界面を明らかにすることによってナノ・レイヤーの高品質な表面を用いた電氣的、電子的、物理的性質が優れた材料の開発を期待している。

第 4 章

機械的研磨が Al 金属表面の組成および化学結合状態に及ぼす効果

4.1 序言

作製されたまま大気中で研磨した Al 金属基板表面からの XPS 測定を行うことによって、大気中での表面研磨処理が Al 金属基板表面に及ぼす効果を明らかにする。本章の研究によって、大気中に放置することによる表面劣化層や真空中で作製された酸化物薄膜の表面状態を構成元素の化学結合状態の観点から明らかにすることができる。

4.2 実験結果と検討

4.2.1 Al 金属基板表面の化学結合状態分析

図 4.1 は、Al 金属基板表面 (研磨) の XPS フルスペクトルを表している。縦軸は XPS 強度を、横軸は束縛エネルギーを表している。また上と下の図は、それぞれ Ar⁺ エッチングの前と後の結果を表している。図に示されるように、Al 金属基板表面にはアルミニウム (Al)、酸素 (O)、亜鉛 (Zn)、窒素 (N)、炭素 (C) の元素が観測された。Zn は基板表面の研磨時に取り込まれたと考えられる。これらの結果は、市販されている Al 金属基板は冷間圧延法で板状に加工されるが、それらの金属基板は大気中で研磨されることによってかろうじて基板からの Al による XPS 信号が観測される。したがって、通常の Al 金属基板の表面は作製法によって加工中に汚染されたことによる不純物や空気中に放置されたことによる不純物、すなわち酸化物や炭酸塩の形成によって、母材である Al 金属基板からの信号はほとんど観測されないことが分かった。

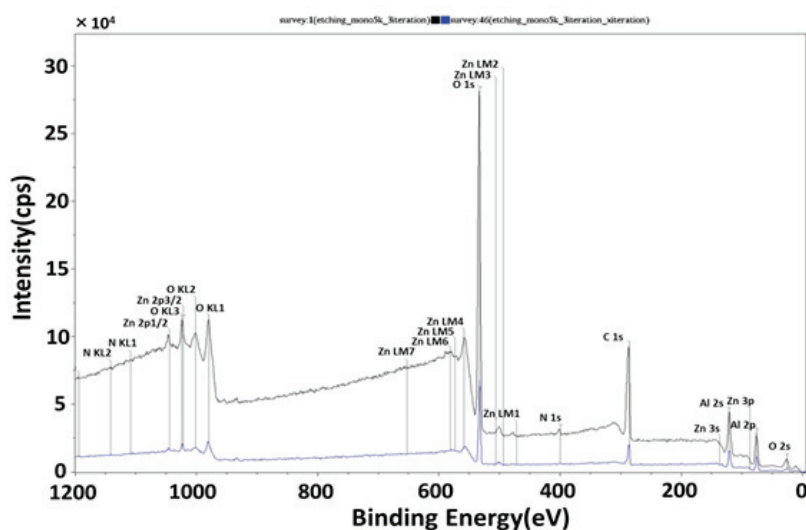


図 4.1 Al 金属 (研磨) 基板表面の XPS フルスペクトル

図 4.2 は、Al 金属 (研磨) 基板表面からの O-1s コアレベルの XPS スペクトルを示している。図に示されるように、Ar⁺ エッチングされた Al 金属基板表面では O-1s の XPS ピークの強度は減少した。さらに、エッチングすることによって、高エネルギー側のピークは顕著に減少した。これはエッチングを行うことにより、Al 金属基板表面に付着した

CがAlと結合した酸素が減少することを示している。したがって、O-1sのXPSスペクトルの高エネルギー側の成分は不純物の炭素や酸素に関係していることが考えられる。また、Ar⁺エッチング後の表面からのXPSスペクトルは、より清浄化された表面からの酸素のXPSスペクトルでAl金属の酸化物に関係することが期待される。ここで使用した「清浄化された表面」の意味は不純物が除去されたということで、表面結晶構造や構成元素の化学結合状態が保証されたわけではない。

図4.3と図4.4は、それぞれエッチング前と後でのO-1sコアレベルのXPSスペクトルの波形分離の結果を示している。図4.3に示されるように、XPSスペクトルのO-1sピークは2成分からなる。結合エネルギー532eVの位置に観測されるピークはAl₂O₃中の酸素に由来するものと同定される[40]。また結合エネルギー535eVの位置に観測される小さいピークは、試料表面に吸着した水分子に由来するものと同定される[40]。Ar⁺エッチングを行うことで、試料表面に吸着した水分子が除去されたと考えられる。図には示されていないが、既にAl₂O₃単結晶基板の表面清浄化方法やその清浄面からのXPSスペクトルに関する研究は既に行われている。これらの結果を用いれば、Al金属基板上に生成された自然Al酸化膜からのXPSピークが基準となるAl₂O₃単結晶の清浄表面からの結果と比較することによって詳細に化学結合状態を議論することができる[41]。アルミナ単結晶のO-1sの波形分離の結果と比較して酸素によるXPSピークの半値幅が広いことから、Al金属基板表面(研磨)は酸化しているだけでなく、複数の成分で汚染されていると考えられる。

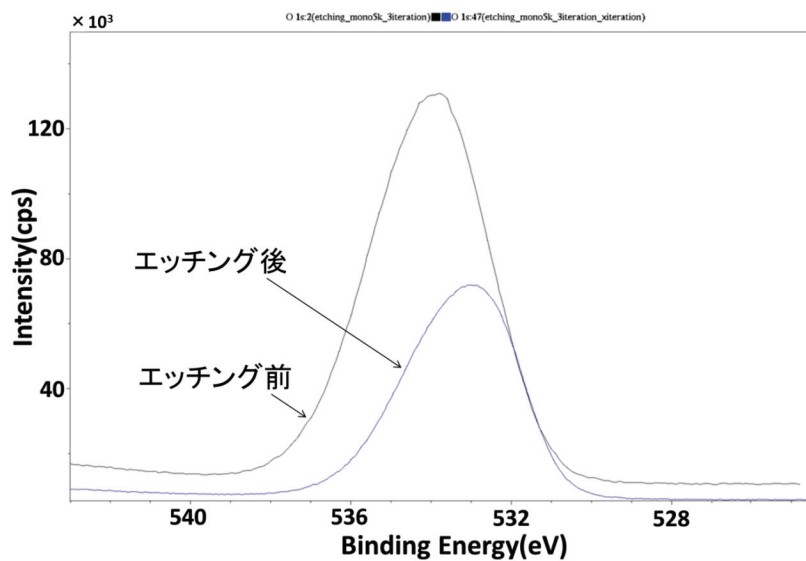


図 4.2 Al 金属 (研磨) 基板表面の O-1s コアレベルの XPS スペクトル

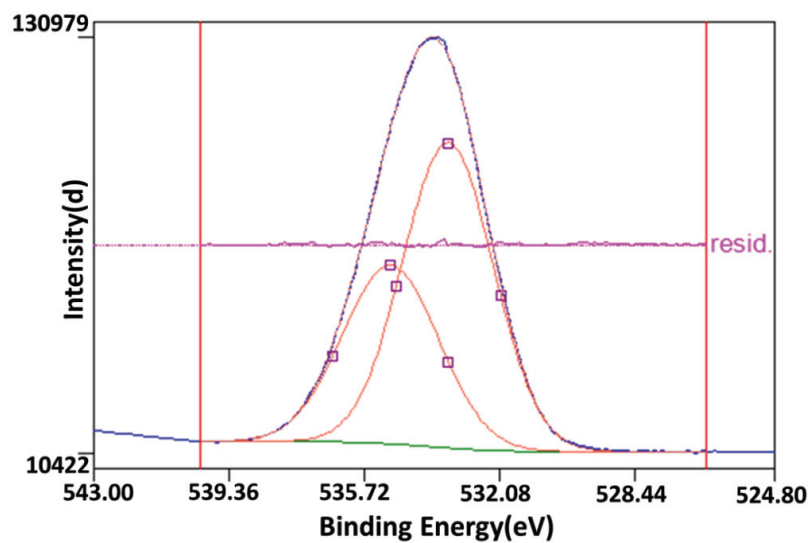


図 4.3 Al 金属 (研磨) 基板表面の O-1s コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果 (エッチング前)

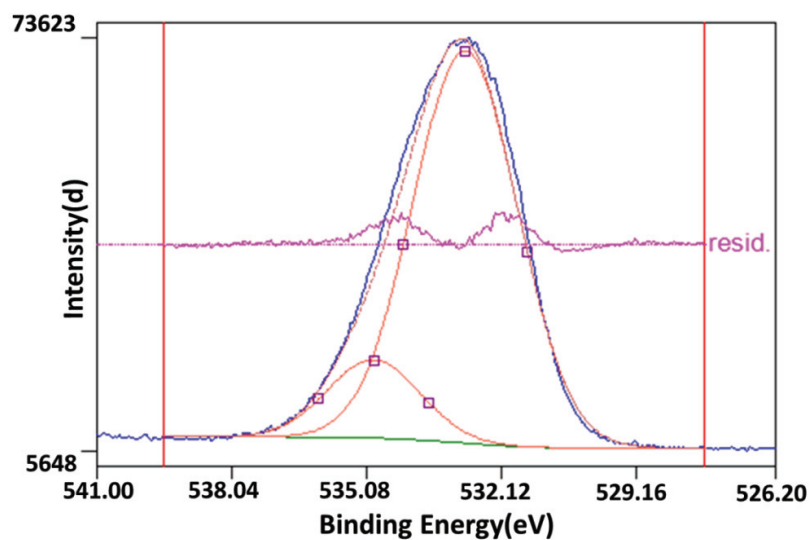


図 4.4 Al 金属 (研磨) 基板表面の O-1s コアレベルからの XPS スペクトルの波形分離の結果 (エッチング後)

図 4.5 は、Al 金属 (研磨) 基板表面の C-1s コアレベルの XPS スペクトルを示している。図に示されるように、エッチング後は XPS ピークの強度が下がり、高エネルギー側

のピークは顕著に減少した。これはエッチングを行うことにより、最表面の炭酸塩が除去されたことによると考えられる。

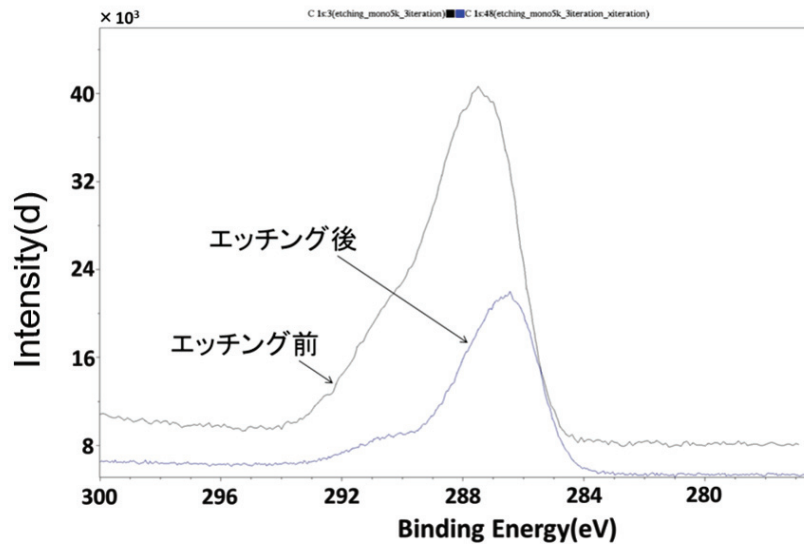


図 4.5 Al 金属 (研磨) 基板表面の C-1s コアレベルの XPS スペクトル

図 4.6, 図 4.7 は, それぞれ Ar⁺ エッチング前後での C-1s コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果を示している. 図に示されるように, C-1s による XPS ピークは 2 成分からなる. これらの化合物と炭素のピークは, それぞれ Al 金属基板表面に存在する不純物であり, それぞれ炭素同士の結合と, 大気中または Al 金属基板中の炭酸化物などに割り当てられる,

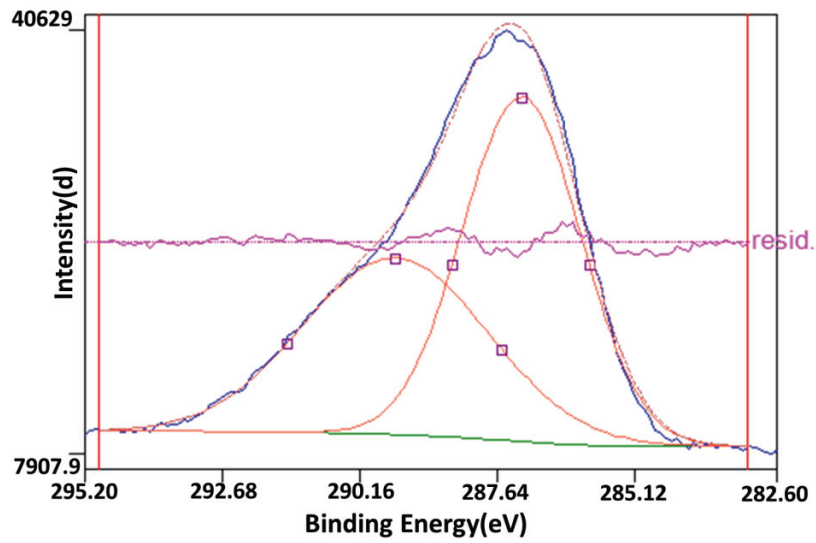


図 4.6 Al 金属 (研磨) 基板表面の C-1s コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果 (エッチング前)

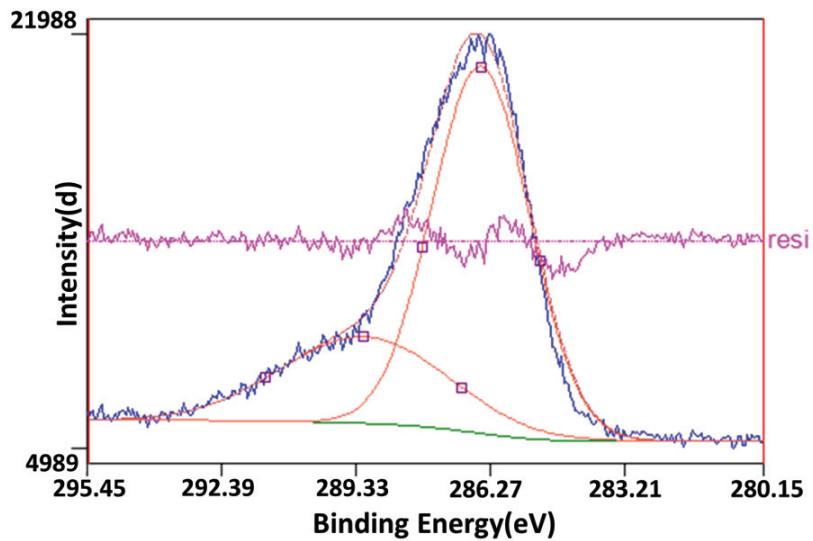


図 4.7 Al 金属 (研磨) 基板表面の C-1s コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果 (エッチング後)

図 4.8 は、Al 金属 (研磨) 基板表面の Al-2p コアレベルの XPS スペクトルを示している。図に示されるように、エッチング後の Al 金属表面からの XPS スペクトルでは、高

束縛エネルギー位置にある XPS ピークは、低エネルギー側へシフトした。これはエッチングを行うことにより、Al 金属基板表面の不純物酸素が取り除かれたことを示している。また、Al 金属基板表面は酸化していることがわかる。図には示さないが、アルミナ単結晶の Al-2p コアレベルからの波形分離の結果では、 Al_2O_3 と Al 金属のピークがそれぞれ 73eV と 71eV の位置に検出された。また、同報告と比較して半値幅が広いことから、Al 金属 (研磨) 基板表面は酸化しているだけでなく、複数の成分 (x が異なる $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ など) で汚染されている可能性がある。

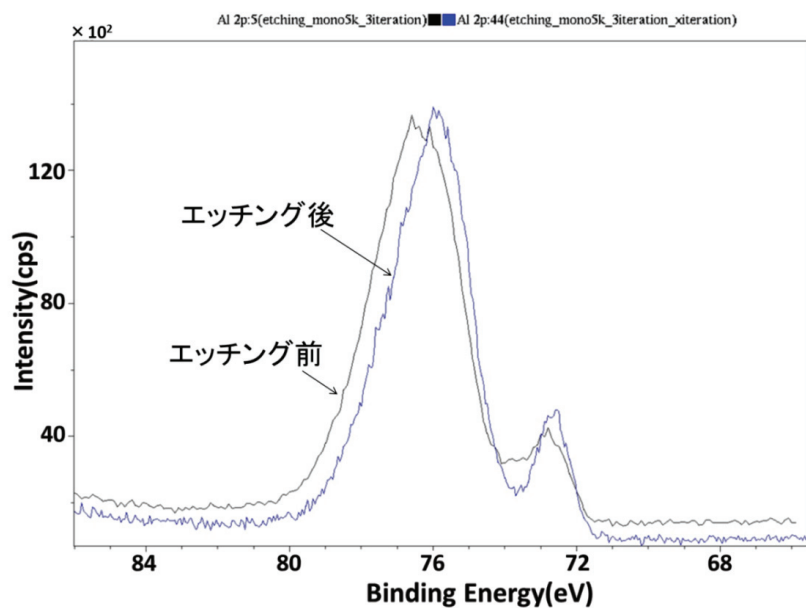


図 4.8 Al 金属 (研磨) 基板表面の Al-2p コアレベルの XPS スペクトル

4.2.2 Cu/Al(非研磨) 試料の深さ方向組成と化学結合状態分析

表 4.1 は、実験に使用された XPS 装置の測定条件を示す。X 線源には $\text{AlK } \alpha$ (1486.6eV：これは波長に換算すると 15 Å) を用い、パスエネルギーはワイドスキャン 160eV、ナローズキャン 40eV を使用した。分析面積は $110\mu\text{m}\phi$ 、波形分離にはコンピュータ COMPROII を用いた。なお、本研究では、モノマー Ar^+ エッチングを使用し、加速電圧 5keV で種々のエッチング時間後の XPS 測定を行った。

表 4.1 XPS 測定条件

X 線源	AlK α (1486.6eV) $\lambda \approx 15 \text{ \AA}$
パスエネルギー	160eV(ワイドスキャン), 40eV(ナロースキャン)
分析面積	110 $\mu\text{m}\phi$
波形分離	COMPRO11 を使用
Ar エッチング	Mono 5keV を使用

図 4.9 は、Cu/Al(非研磨) 試料の XPS フルスペクトルを示している。縦軸は XPS 強度を、横軸は束縛エネルギーを示している。また、Ar⁺ エッチングは、0 から 4 分間行われた。図に示されるように、試料表面には、Cu-2p, O-1s, Cu-1s や Al-2p からの XPS ピークが観測された。このことから、試料表面には主に Cu, Al, O, C が存在することがわかった。

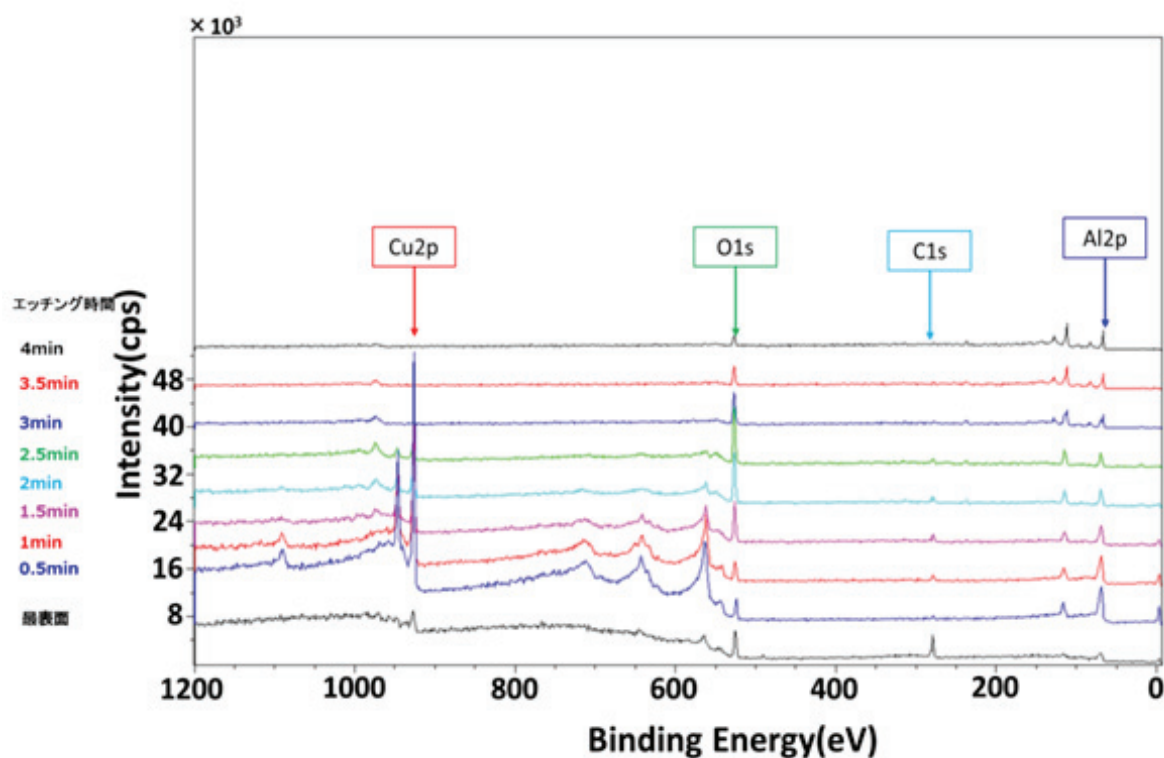


図 4.9 Cu/Al(非研磨) 試料の XPS フルスペクトル

図 4.10 は、Cu/Al(非研磨) 試料の Ar⁺ エッチング時間に対する構成元素の XPS ピー

ク強度を示している。図の縦軸は XPS 強度で、構成元素の濃度に関係する。厳密には、構成元素の濃度は XPS ピークの強度ではなく、XPS スペクトルの面積に比例する。さらに、スペクトルの面積を正確に求めるためには正確なバックグラウンドを引かなければならない。このバックグラウンドの引き方にも、直線で近似する方法、シャーレ法やタガード法などが提案されている。本研究では、Cu 薄膜 (膜厚：約 10 Å) に比べて Al 金属表面は大気中での研磨の有無に関わらず平坦性に問題があるので、XPS ピークの強度で大雑把な構成元素の組成分析をすることとした。構成元素の相対的な濃度は縦軸に、試料の最表面から深くなるとエッチング時間は増加する。エッチングされる膜厚は、試料の結晶構造や原子間の結合強さなどにも関係する。

図 4.10 は、エッチング時間に対する各元素の振舞いをあらわしている。最表面には Cu 薄膜を堆積したが、試料を大気中に放置し、大気中で暴露していたので、Cu 薄膜からの XPS 強度よりも表面劣化層 (酸素や炭素による不純物層) による不純物の影響で通常は薄膜の構成元素による XPS 信号を検出することができない。

酸素や炭素などの不純物が最表面に堆積しており、エッチングが進んでいくと Cu-2p のピークが検出された。Cu-2p の強度が減少するにつれて O-1s 強度が大きくなる。O-1s が減少して Al-2p が増加した。以上のことから、Cu-Al 間に酸化物層が存在していると考えられる。この結果から、想定される Cu/Al(非研磨) 試料のモデルを図 4.11 に示す。

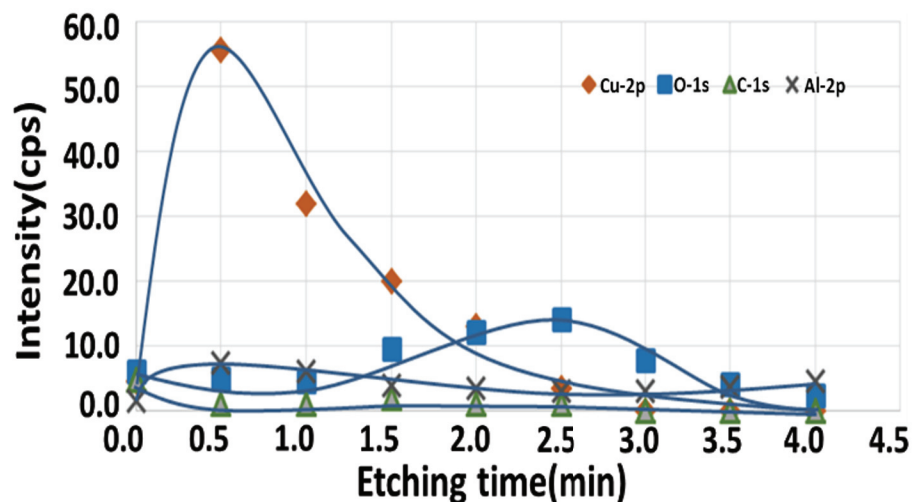


図 4.10 Cu/Al(非研磨) 試料の Ar⁺ エッチング時間に対する構成元素の XPS 強度

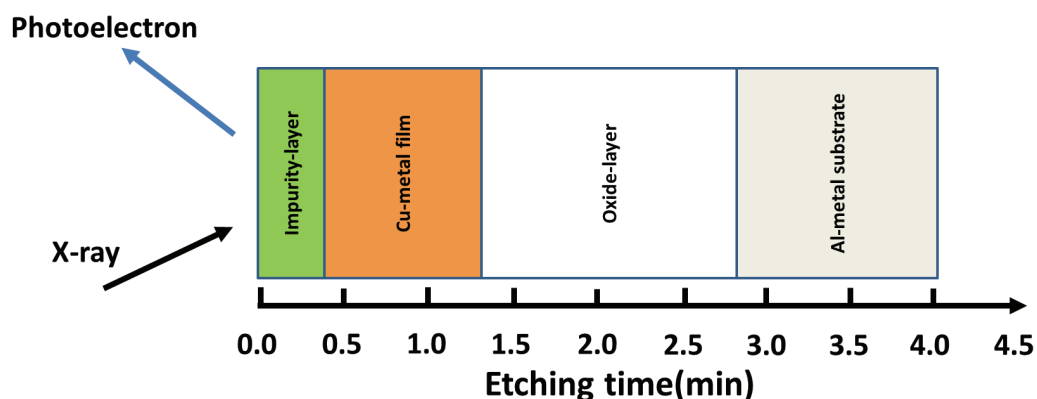


図 4.11 Cu/Al(非研磨) 試料のモデル

図 4.11 に示されるように、XPS ピーク強度から Cu/Al(非研磨) のモデルを提案した。これらの結果は、試料の構造が不純物層 (炭素, 酸素による化合物)/銅/酸化物層 (多分, Al 酸化物)/Al 金属基板となることを示している。横軸の Ar^+ エッチング時間を試料の最表面からの深さでプロットできないのは、表面の凹凸や表面を形成する物質の結晶構造などにも関係するからである。なお、Cu 薄膜の厚さは約 10 Å であることを考えると、Cu 金属薄膜に対しては 1 分間のエッチング時間が必要であることを示している。

また Al 金属基板 (非研磨) の表面形態を簡易的な図で表すと、図 4.12 のようになると考えられる。Al 金属基板 (非研磨) の表面は比較的平坦であると考えた場合、その上に基板の表面形態に依存した自然酸化膜や Cu の堆積が行われると考えられる。従って、この試料に Ar^+ エッチングを行う場合、深さ分解能はそれほど悪くならなかった。

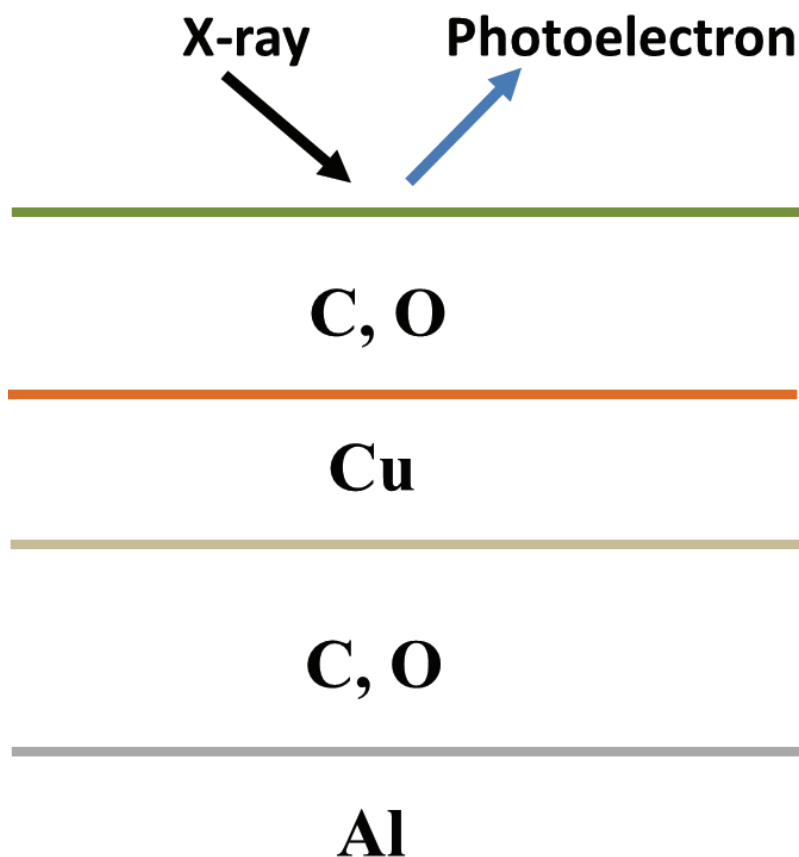


図 4.12 Al 金属基板 (非研磨) の表面形態

図 4.13 は、エッチング時間に対する Cu-2p の XPS スペクトルを示している。図に示されるように、最表面の Cu-2p ピークの強度が低いことが確認できる。これは、最表面には不純物による汚染層が存在することを意味している。同時に、Cu-2p 3/2 付近の形状はブロードであることがわかる。これは、Cu 金属と大気中の不純物酸素により Cu 酸化物が形成されたことによると考えられる。実際に、Cu 金属が CuO 化合物を形成すると、メインピークの位置よりも高エネルギー側にサテライト・ピークが存在することも知られている。また、エッチング後に検出されたピークはシングルピークであることが確認できる。これより、銅の化学結合状態は Cu^+ または Cu(金属) であることが示唆される。加えて、エッチング時間が 1.5~2.5 分の間にピーク強度が減少していることが確認できる。これはエッチング時間が 1.5~2.5 分の間に Cu(薄膜)/Al(金属基板) 界面が存在することを意味している。

図 4.14 は、エッチング時間に対する Al-2p コアレベルの XPS スペクトルを示している。図に示されるように、0 から 4 分の Ar⁺ エッチングによって二つの XPS ピークが観測された。それらは、それぞれ Al 金属と Al₂O₃ に割り当てられる。さらに、3 分間以上のエッチングで初めて Al-2p 金属からの XPS ピークが支配的となった。

図 4.15 は、エッチング時間に対する O-1s コアレベルの XPS スペクトルを示している。図に示されるように、エッチング時間が 0 から 0.5 分の時、低エネルギー側にピークシフトが確認された。これは主成分が表面の不純物由来の成分から Cu₂O 由来の成分に移ったことが示唆される。従って、Cu の化学結合状態は Cu⁺ であることが分かる。また、エッチング時間が 1 分以降にピーク強度が増加して 2.5 分にピーク強度が最大になることが分かる。この挙動は図 4.14 の Al₂O₃ スペクトルと連動していることから、Cu/Al 層間には酸化層が存在することが確認された。

図 4.16 は、エッチング時間に対する C-1s コアレベルの XPS スペクトルを示している。図に示されるように、エッチングにより試料表面の汚れが除去できたことが確認できる。また、エッチング時間が 0.5 から 1 分にかけて、C-1s のピーク強度が増加していることが確認できる。これは、Cu-Al 間に C 由来の成分が存在することを意味している。大気中の炭素が Al 金属基板表面に吸着し、Al と結合したことなどが考えられる。さらに、通常 O-1s ピークはチャージアップによるエネルギーシフトを見積もるために使用される。本実験ではチャージアップの影響によるエネルギーシフトはないことが明らかにされた。

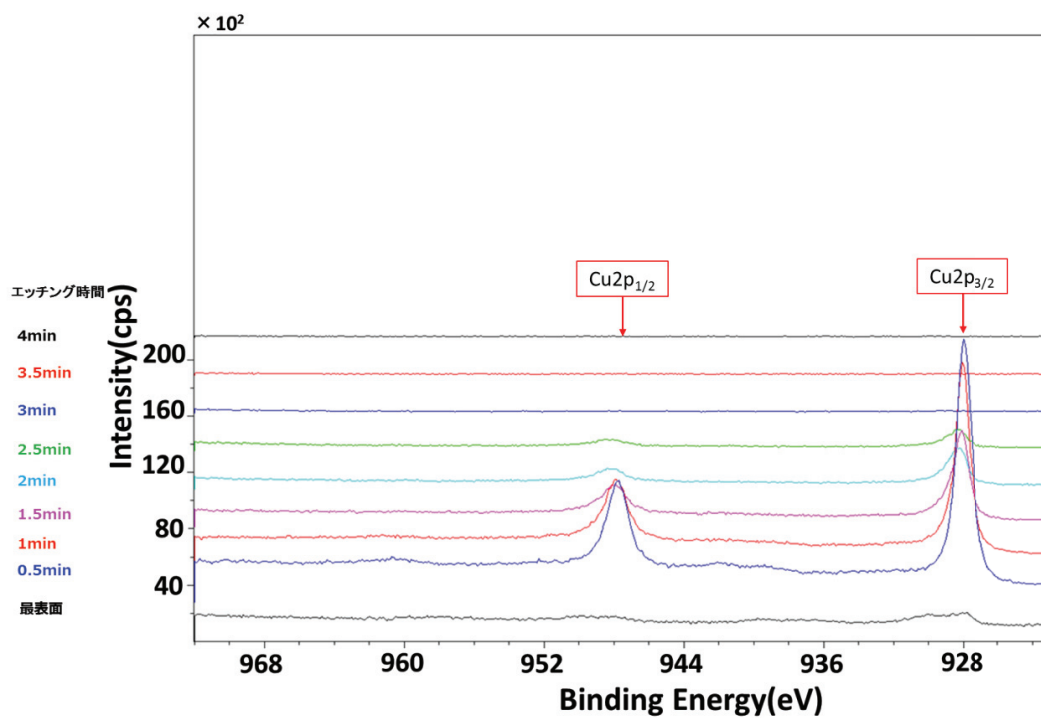


図 4.13 Cu/Al(非研磨) 試料の Cu-2p コアレベルの XPS スペクトル

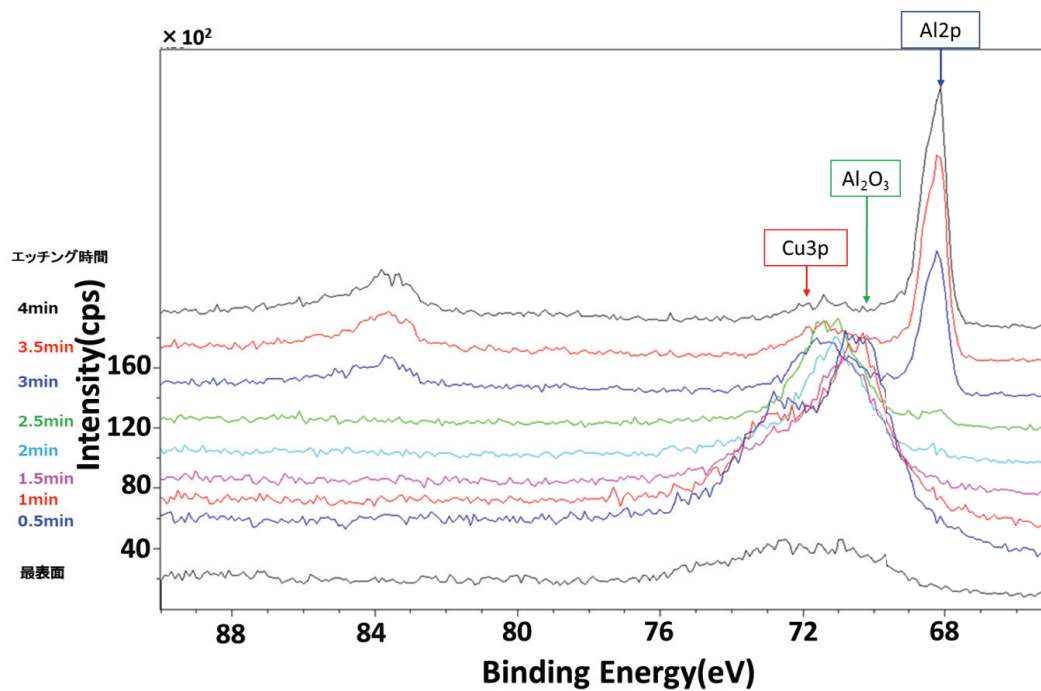


図 4.14 Cu/Al(非研磨) 試料の Al-2p コアレベルの XPS スペクトル

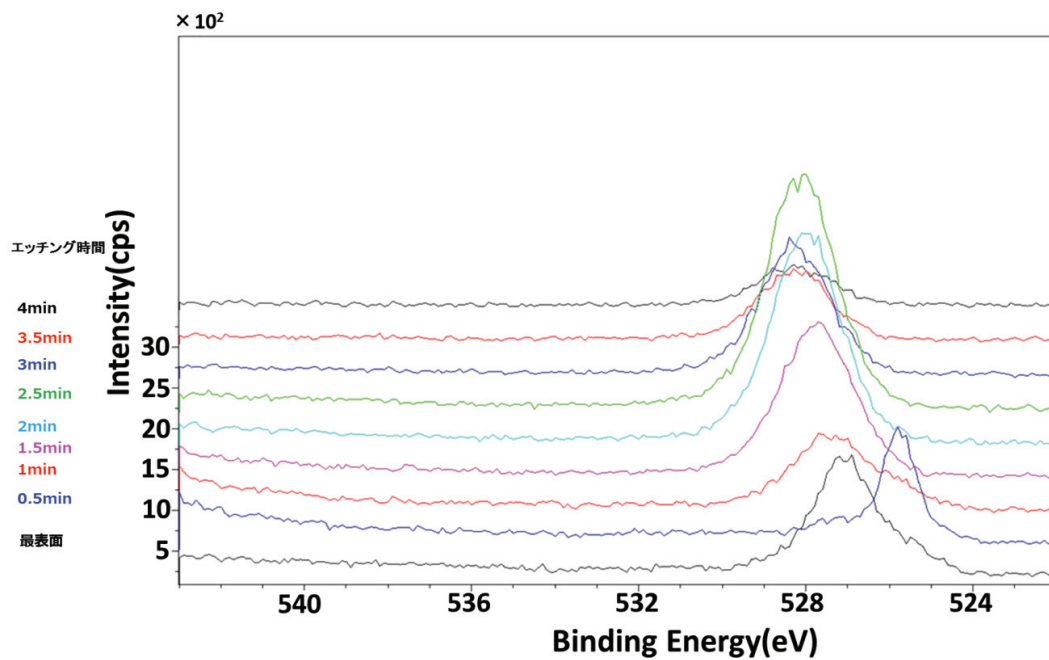


図 4.15 Cu/Al(非研磨) 試料の O-1s コアレベルの XPS スペクトル

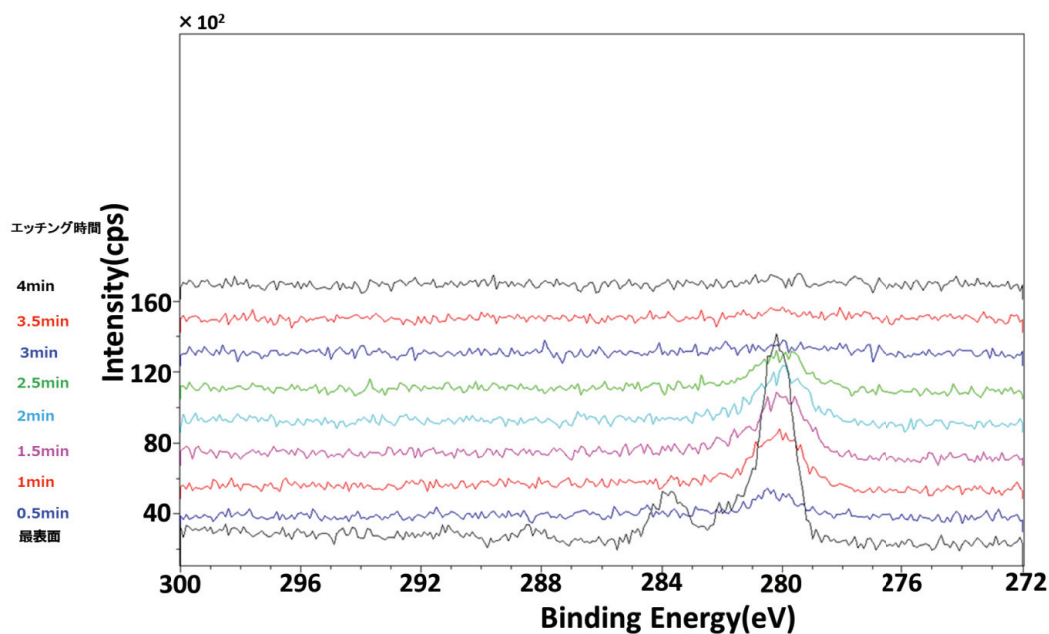


図 4.16 Cu/Al(非研磨) 試料の C-1s コアレベルの XPS スペクトル

4.2.3 Cu/Al(研磨) 試料の深さ方向組成と化学結合状態分析

図 4.17 は、Cu/Al(研磨) 試料の XPS フルスペクトルを示している。縦軸は XPS 強度を、横軸は束縛エネルギーを示している。また、全 Ar⁺ エッチング時間は 2.5 分である。図に示されるように、試料表面には Cu-2p, O-1s, C-1s と Al-2p からの XPS ピークが観測された。このことから、試料表面には主に Cu, Al, O, C が存在することがわかった。

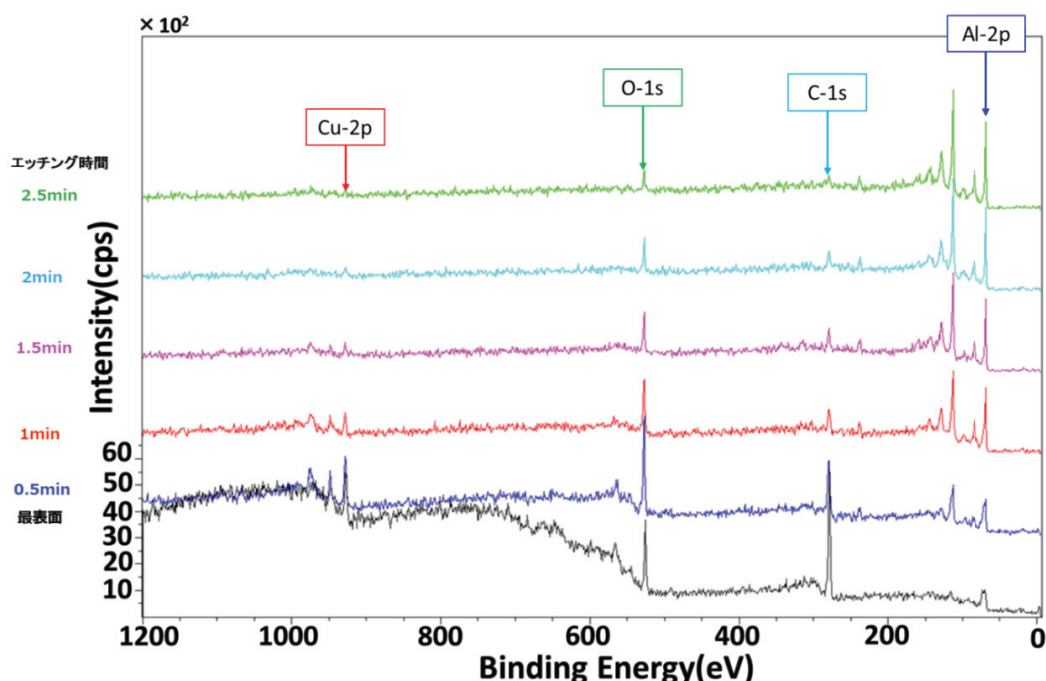


図 4.17 Cu/Al(研磨) 試料の XPS フルスペクトル

図 4.18 は、Cu/Al(研磨) 試料のエッチング時間に対する構成元素の XPS ピークの強度を示している。図に示されるように、酸素や炭素などの不純物が最表面に堆積しており、エッチング時間が増加すると、試料表面からの O-1s の XPS ピーク強度はエッチング時間が 0.5 分の時に最大となり、その後エッチング時間が増加するとともに XPS ピークの強度は減少した。故に、エッチング時間が 0 から 0.5 分の時の XPS スペクトルにおいて O-1s の XPS ピークの強度は試料表面に吸着した不純物酸素に関係すると考えられる。この理由は、O-1s 強度と Cu-2p 強度がエッチング時間に対して共に減少するからである。また、O-1s と Cu-2p の XPS 強度が減少すると、Al-2p の XPS ピークの強度が増加した。これは、酸素の XPS ピークの減少は大気中での暴露による不純物酸素に関係し

ており、Al 金属が酸化したことにより生じる酸素ではないように思われる。したがって、Al 金属基板を大気中研磨することによって試料の Cu/Al 間に存在している Al 酸化物は除去されていることがわかる。これらの結果から想定される Cu/Al(研磨) 試料のモデルを図 4.19 に示す。図に示されるように、Cu/Al(研磨) 試料の酸化物層の厚さは Cu/Al(非研磨) 試料と比較して、薄くなった。これより、大気中で機械的研磨を行うことで酸化物層が減少することがわかった。

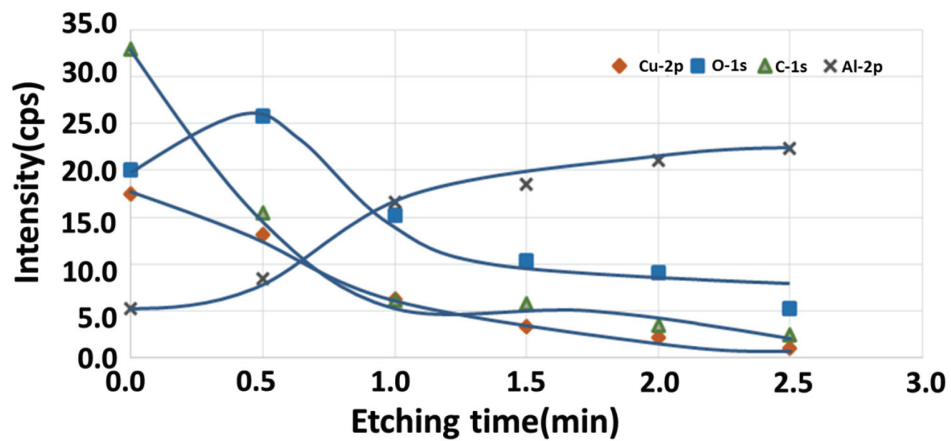


図 4.18 Cu/Al(研磨) 試料のエッチング時間における元素の強度

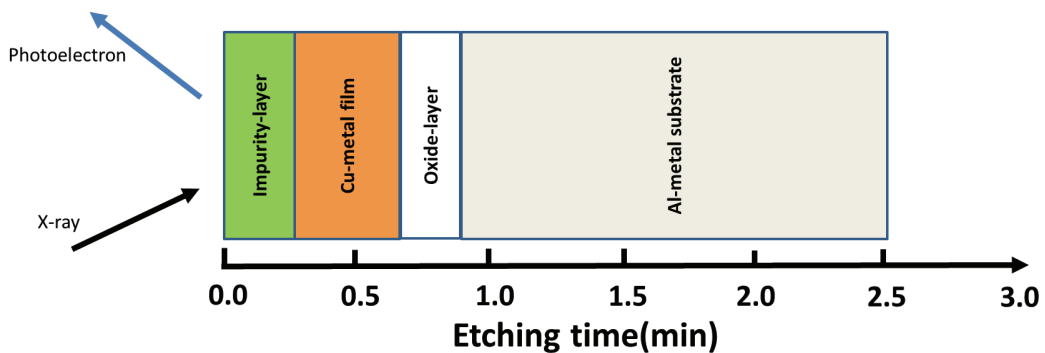


図 4.19 Cu/Al(研磨) 試料のモデル

また、Al 金属 (研磨) 基板の表面形態を簡易的な図で表すと図 4.20 のようになると考えられる。これは既に図 3.3 で示したように、Al 金属 (研磨) 基板の表面には高さ 50nm の凹凸があると考えた場合、その上に基板の表面形態に依存した自然酸化膜や Cu の堆積が行われると考えられる。従って、この試料に Ar^+ エッチングを行う場合、表面が平滑

な試料に比べて深さ分解能が悪くなると考えられる。それを考慮したとしても、図 4.19 に示された結果は、研磨を行うことにより酸化物形成による表面劣化層の厚さが減少することを示している。

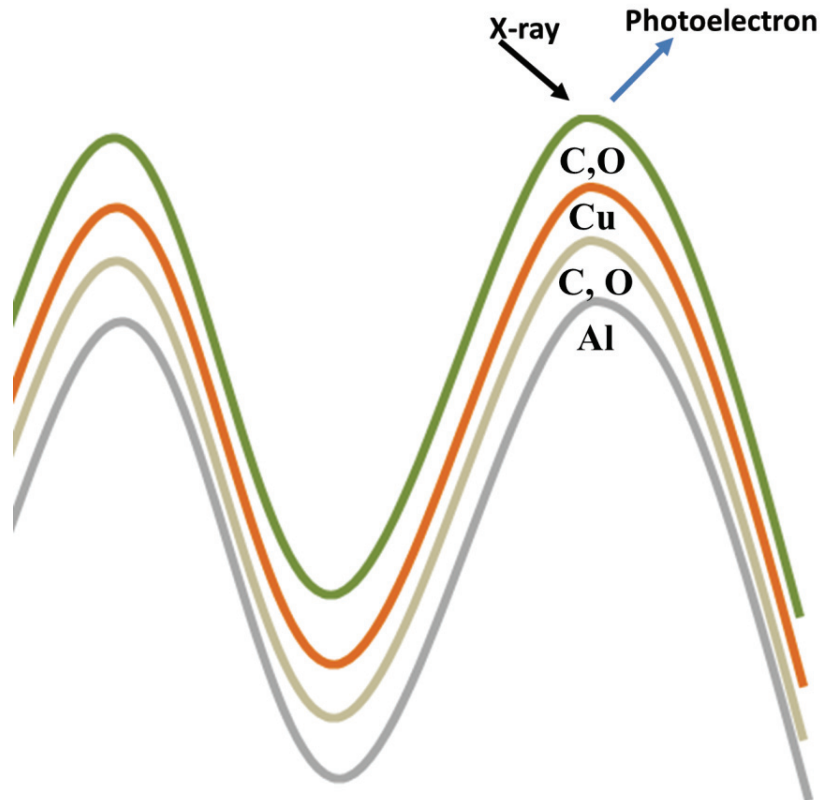


図 4.20 Al 金属基板の表面形態

4.2.4 大気中研磨が Al 金属基板表面に及ぼす効果

図 4.21 は、エッチング時間に対する Cu-2p の XPS スペクトルを示している。この結果を図 4.13 と比較すると、研磨した Al/Cu 試料表面では Cu-2p の XPS ピークの強度が小さかった。また、表面に CuO 由来のサテライトピークが見られなかった。さらに、エッチング時間が 0.5~1.0 分の間にピーク強度が減少していた。これは、エッチング時間が 0.5~1.0 分の間に Cu/Al 界面が存在することを示している。Cu 強度の減少は、Cu 金属薄膜を堆積した時の表面凹凸に関係しているかもしれない。既に示したように、Al/Cu 試料の研磨の有無は試料表面の凹凸に関係するが、表面パラメータの表面積はあまり変化しなかった。大気中で研磨した Al 金属基板 (A1050：純度 99.5% 以上) では、図 4.20 で

示された表面形状なので Cu 薄膜の堆積量は研磨しない試料表面と比較して少なかった。また、Al 金属基板の自然酸化物は研磨によって除去されている可能性があるため、酸化物は少ないあるいは酸化物層が薄いと考えられる。

図 4.22 は、エッチング時間に対する Al-2p コアレベルの XPS スペクトルを示している。図に示されるように、69 から 72eV 間に Cu-3p と Al-2p の酸化物に関連した XPS ピークが検出された。Cu/Al 界面にはエッチング時間 0.5 分付近にあることから、Cu-Al 間に酸化層が存在していることを示している。大気中、研磨した試料表面からの Al-2p の XPS スペクトルを研磨無しの試料表面からの結果 (図 4-14) と比較する。68eV 及び 71eV 付近の XPS ピークは、それぞれ Al 金属と Al₂O₃ に割り当てられる。これらの結果から明らかなように、研磨した Cu/Al 試料の表面では 1 分間の Ar⁺ エッチングで Al 金属からの XPS スペクトルのみとなっているが、研磨無しの試料の結果は 3 分以上の Ar⁺ エッチングでも Al₂O₃ や CuO などからの XPS ピークが観測された。表面凹凸から考えると、Al 金属基板表面が酸化していれば、研磨した表面の方がエッチングに対して敏感ではない、つまりエッチング時間が増加しても、Al₂O₃ の XPS 信号が観測されると考えられる。したがって、大気中研磨は、Al 金属基板表面に形成された自然酸化膜を十分に除去されることが期待される。

図 4.23 は、エッチング時間に対する O-1s コアレベルの XPS スペクトルを示している。図に示されるように、エッチング時間が 0 から 0.5 分の時、高エネルギー側にピークシフトが確認された。これは主成分が表面の不純物由来の成分から、Al₂O₃ 由来の成分に移ったためであることが示唆される。また、エッチング時間が 1 分以降はピーク強度が徐々に減少していることが確認できる。Cu/Al(非研磨) 試料と比べた時、酸化物層が少ないことが示唆される。

図 4.24 は、エッチング時間に対する C-1s コアレベルの XPS スペクトルを示している。図に示されるように、エッチングにより表面劣化層 (Al 金属以外の酸化物) が大幅に除去できたことを確認できる。また、界面付近であるエッチング時間が 0.5 分の時の XPS ピークの強度が僅かに残ることから、界面には C 由来の不純物が含まれることを確認した。

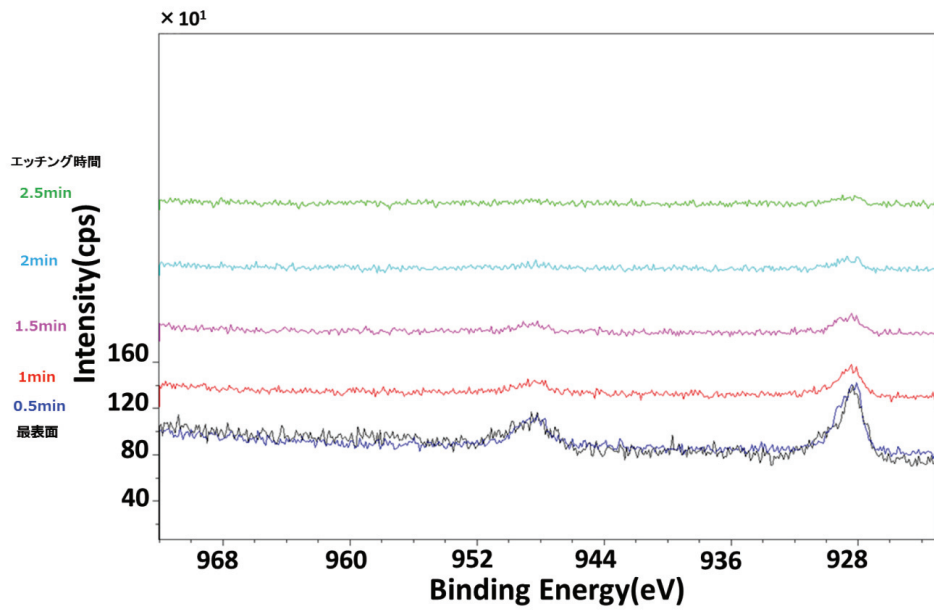


図 4.21 Cu/Al(研磨) 試料の Cu-2p コアレベルの XPS スペクトル

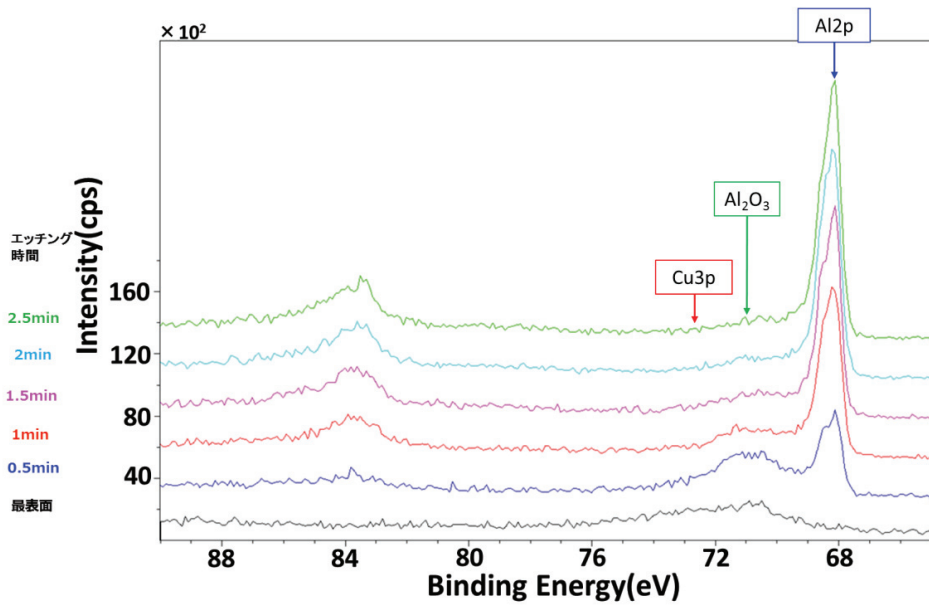


図 4.22 Cu/Al(研磨) 試料の Al-2p コアレベルの XPS スペクトル

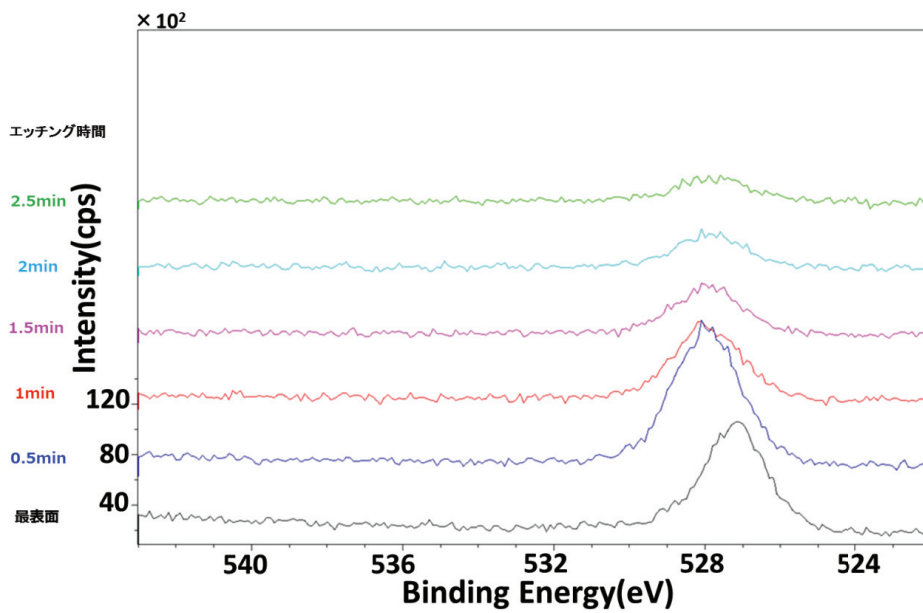


図 4.23 Cu/Al(研磨) 試料の O-1s コアレベルの XPS スペクトル

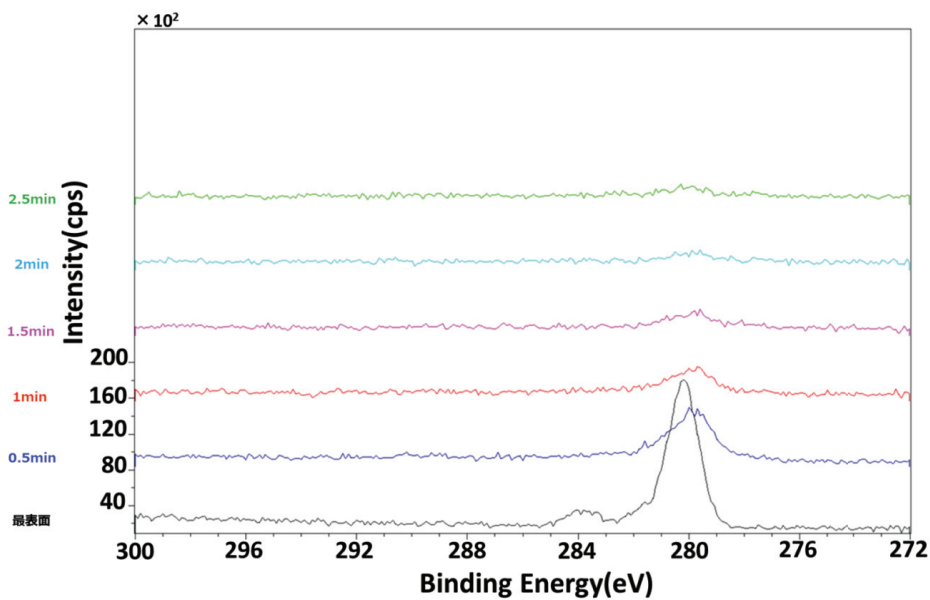


図 4.24 Cu/Al(研磨) 試料の C-1s コアレベルの XPS スペクトル

図 4.25 は、Al-2p の界面付近での研磨の有無による XPS スペクトルの比較を示している。また、図 4.26 と図 4.27 は、それぞれ Cu/Al(非研磨) と Cu/Al(研磨) 試料の Al-2p の

界面付近での XPS スペクトルの波形分離の結果を示している。「研磨なし」の Cu/Al(非研磨) 試料と「研磨有り」の Cu/Al(研磨) 試料は、それぞれ 1.5 分と 0.5 分の Ar⁺ エッチングした試料表面からの XPS スペクトルを表している。図に示されるように、Cu/Al(非研磨) 試料の XPS スペクトルでは 71eV 付近に非対称な幅広いピークが観測されたが、Cu/Al(非研磨) 試料のスペクトルでは 68eV 付近のシャープな XPS ピークと 71eV 付近の XPS ピークが観測された。これは、Cu/Al(研磨) 試料では 0.5 分のエッチングで Al 金属が観測されることから、大気中研磨によって Al 金属基板表面の Al₂O₃ 層は除去されていることを示している。また、研磨なしの試料表面では 3 倍のエッチング時間にも関わらず 71eV 付近の強い XPS ピークが観測された。この XPS ピークの位置は Al 金属よりも高いピークエネルギーを持つことから、酸化した金属化合物が考えられる。しかも、非対称な XPS ピークはいくつかの XPS ピークからなることがわかる。

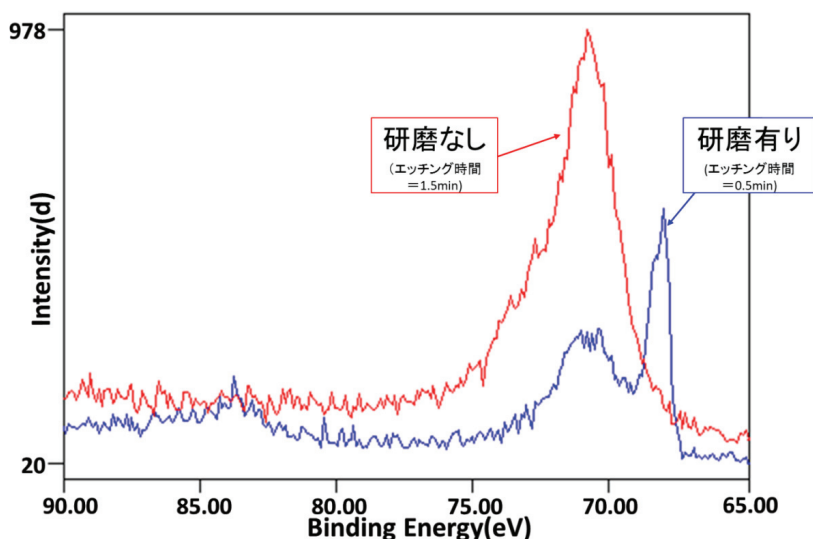


図 4.25 研磨の有無の試料における Al-2p コアレベルの XPS スペクトルの比較

図 4.26 は、Cu/Al(非研磨) 試料表面からの Al-2p コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果を示している。ただし、これは 1.5 分の Ar⁺ エッチングを行った試料表面からの結果を示している。図に示されるように、72eV 付近の幅広い XPS ピークは二つの成分に分離される。それらは、Al₂O₃ と CuO+Cu₂O に割り当てられ、XPS ピークの強度はそれぞれ 70 %と 30 %であった。なお、波形分離の時に用いられた XPS スペクトルのバックグラウンド除去法にはシャーレ法が用いられた。

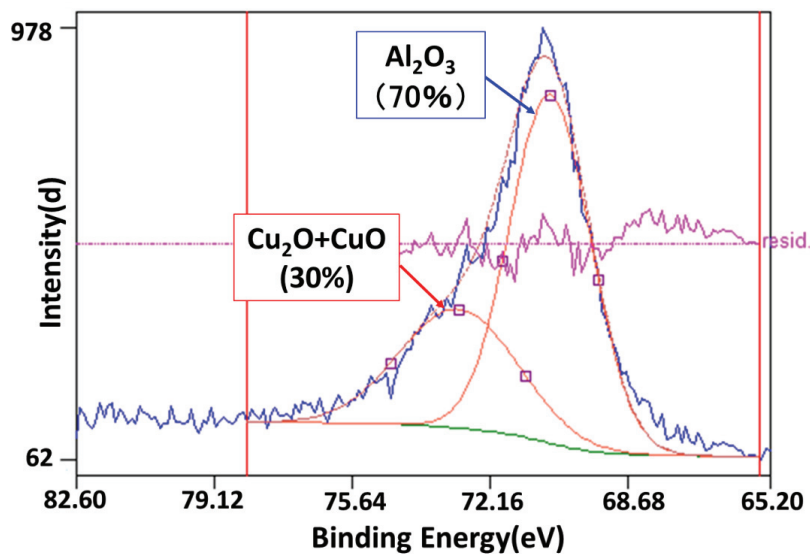


図 4.26 Cu/Al(非研磨) 試料からの Al-2p コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果

図 4.27 は、Cu/Al(研磨) 試料の Al-2p コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果を示している。ただし、これは 0.5 分の Ar⁺ エッチングを行った試料の結果を示している。図に示されるように、68eV 付近のシャープな XPS ピークは二つの成分に分離される。それらは、Al 金属からの Al-2p_{1/2} と 2p_{3/2} に割り当てられ、XPS ピークの強度は 40 %であった。また、Al₂O₃ と CuO+Cu₂O に割り当てられた XPS ピークの強度はそれぞれ 43 %と 17 %であった。これらの XPS ピークの強度比は XPS スペクトルの面積に相当し、金属の濃度に比例する。したがって、図 4.26 では、研磨なし Cu/Al 試料を 1.5 分間 Ar⁺ エッチングした表面で Al₂O₃ : (CuO+Cu₂O)=7:3 であることがわかった。また、図 4.27 では、Cu/Al(研磨) 試料を 0.5 分間 Ar⁺ エッチングした表面では Al : Al₂O₃ : (CuO+Cu₂O)=40 : 43 : 17 であることがわかった。また、Al 金属を除けば Al₂O₃ : (CuO+Cu₂O)=43 : 17=70 : 30 となり、研磨無しの Cu/Al 試料表面と同じ割合となった。このことは、Al₂O₃ : CuO+Cu₂O の割合が研磨の有無に関係ないことを示しており、結果として、Cu と Al 金属の酸化の割合が同じであることがわかった。図 4.28 は、Cu-2p の界面付近での研磨の有無による XPS スペクトルの比較を示している。また図 4.29 と図 4.30 は、それぞれ Cu/Al(非研磨) と Cu/Al(研磨) 試料表面の Cu-2p の界面付近での波形分離の結果を示している。図に示されるように、研磨無しの Cu/Al 試料からの Cu-2p コアレベルの XPS ピークの強度は、研磨有りの試料表面からの結果よりも

小さかった。また、両方の試料からの XPS ピークの半値幅を比較すると、研磨有りの試料の半値幅は研磨なしの試料よりも広がった。このことは研磨した試料表面では CuO が観測されるが、研磨なしの試料表面では、Cu 表面の不純物酸素は Ar⁺ エッチングで除去されることを示している。

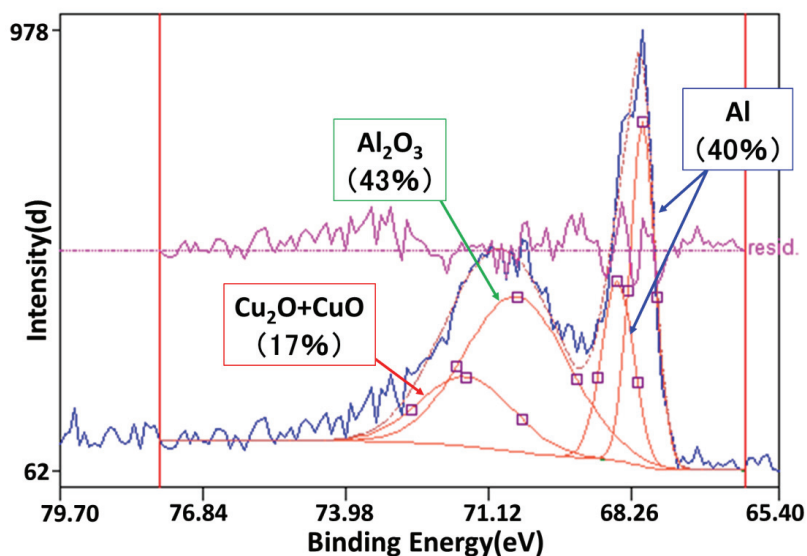


図 4.27 Cu/Al(研磨) 試料からの Al-2p コアレベルの XPS スペクトルの波形分離した結果

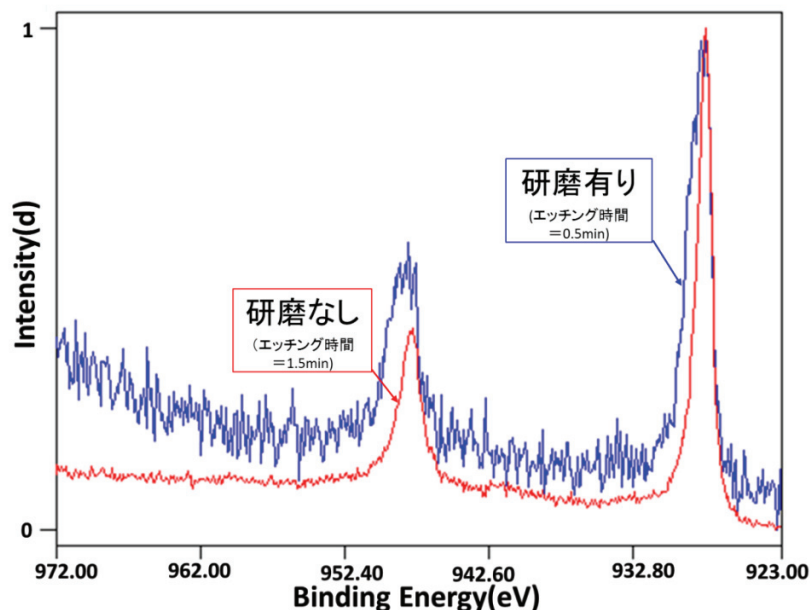


図 4.28 研磨の有無の試料における Cu-2p コアレベルの XPS スペクトルの比較

図 4.29 は、Cu/Al(非研磨) 試料からの Cu-2p コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果を示している。図に示されるように、Cu₂O と CuO による XPS ピークの強度はそれぞれ 54 と 46 %であった。図 4.30 は、Cu/Al(非研磨) 試料からの Cu-2p コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果を示している。図に示されるように、Cu₂O と CuO による XPS ピークの強度はそれぞれ 16 と 84 %であった。

図 4.29 と図 4.30 に示されるように、研磨された Cu/Al 試料表面では 0.5 分の短い Ar⁺ エッチングにもかかわらず最表面の金属層である Cu からの XPS ピークの強度は弱かった。これは、同じ条件で Cu 金属薄膜は堆積されたが、表面の凹凸は大きく堆積された Cu 濃度は少なかったかもしれない。また、研磨無しの Cu/Al 試料表面は比較的平坦なので、堆積されたことが考えられる。

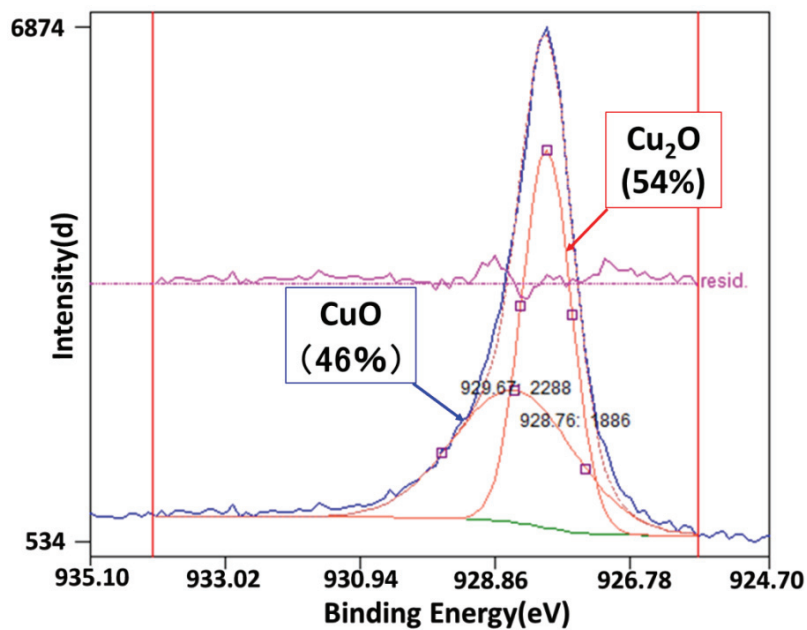


図 4.29 Cu/Al(非研磨) 試料表面からの Cu-2p コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果

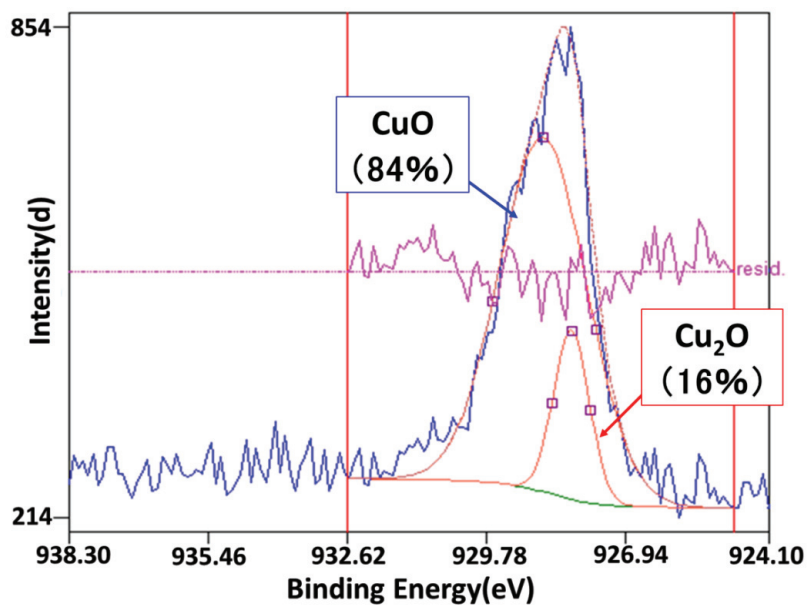


図 4.30 Cu/Al(研磨) 試料からの Cu-2p コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果

図 4.31 は、O-1s の界面付近での研磨の有無による XPS スペクトルの比較を示してい

る。また図 4.32 と図 4.33 は、それぞれ Cu/Al(非研磨) と Cu/Al(研磨) 試料の O-1s の界面付近での波形分離の結果を示している。図に示されるように、 Al_2O_3 の成分は研磨の有無に関係なく同程度検出された。また研磨の有無によって、銅酸化物の成分に違いが確認された。これは研磨を行うことで酸化層が減少したという点と表面形態の違いから銅酸化物成分が入り乱れていると考えられる。

図 4.32 は、Cu/Al(非研磨) 試料からの O-1s コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果を示している。図に示されるように、 Al_2O_3 、 Cu_2O と CuO による XPS ピークの強度はそれぞれ 69、16 と 16 %であった。図 4.33 は、Cu/Al(研磨) 試料表面からの O-1s コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果を示している。図に示されるように、 Al_2O_3 、 Cu_2O と CuO による XPS ピークの強度はそれぞれ 69、26 と 5 %であった。これらの結果を比較すると、O-1s コアレベルからの XPS スペクトルでは、研磨した試料表面 (0.5 分間 Ar^+ エッチング) の $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ の割合は研磨無しの試料表面 (1.5 分間 Ar^+ エッチング) の結果と比較して小さかった。詳細は不明であるが、研磨した試料表面には Al_2O_3 濃度が少ないことから、酸素もまた少ないことが期待される。

図 4.34 は、C-1s の界面付近での研磨の有無による試料の XPS スペクトルの比較を示している。図に示されるように、界面付近における炭化物成分は研磨の有無によって変化しなかった。一方、図には示さないが界面以降は表面研磨の行った試料は炭化物成分が大幅に減少することがわかった。

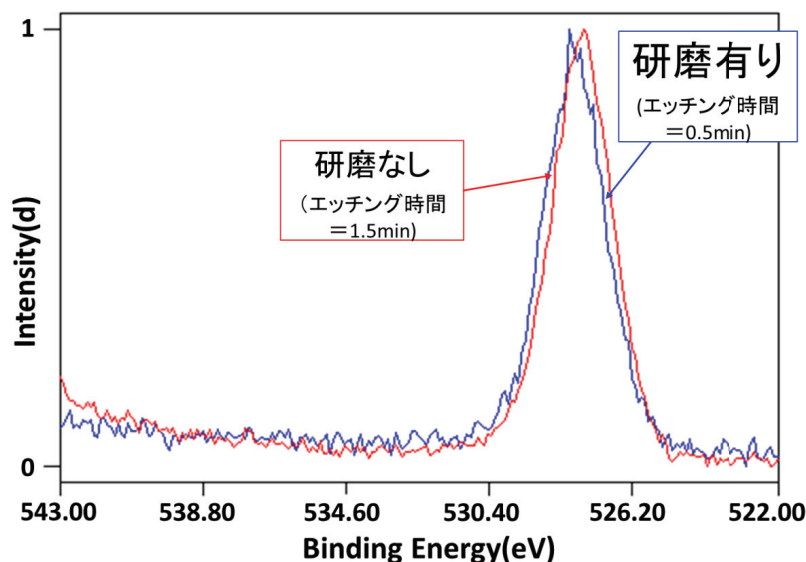


図 4.31 研磨の有無の試料における O-1s コアレベルの XPS スペクトルの比較

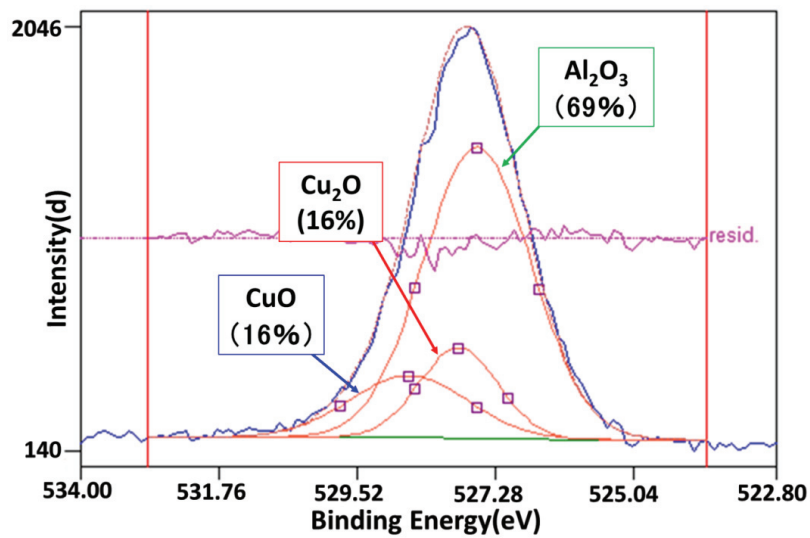


図 4.32 Cu/Al(非研磨) 試料からの O-1s コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果

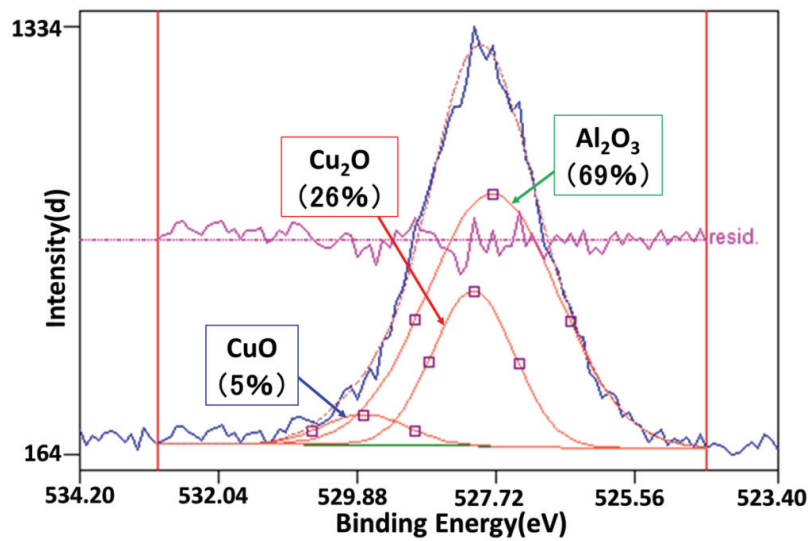


図 4.33 Cu/Al(研磨) 試料からの O-1s コアレベルの XPS スペクトルの波形分離の結果

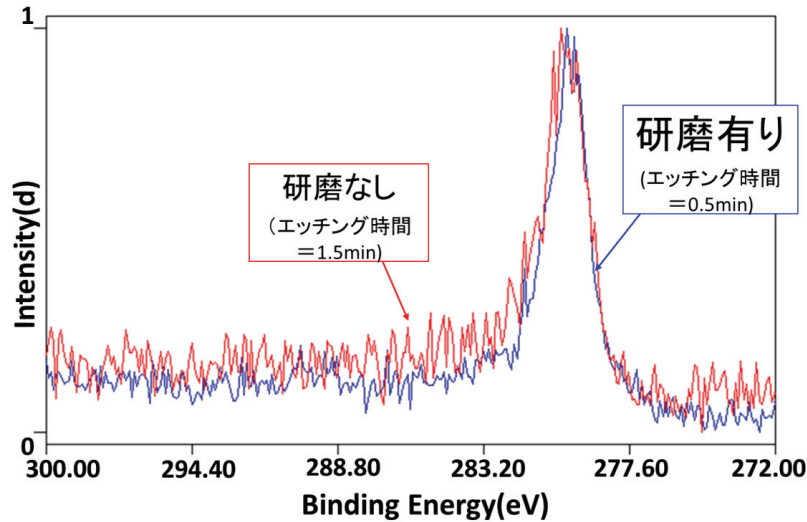


図 4.34 研磨の有無の試料における C-1s コアレベルの XPS スペクトルの比較

界面付近での研磨の有無による XPS スペクトルの比較を行い、改めてそれぞれの試料モデルを図 4.35 と図 4.36 に示す. Cu/Al(非研磨) 試料と Cu/Al(研磨) 試料ともに Cu/Al 界面に CuO, Cu₂O, Al₂O₃ 成分が存在していることが分かった. Cu/Al(非研磨) 試料は Ar⁺ エッチングを 3 分行うと Al 金属からの XPS ピークが支配的となったが, Cu/Al(研磨) 試料は Ar⁺ エッチングを約 1 分行うと Al 金属からの XPS ピークが支配的となった. また Al 金属基板の表面凹凸がもたらす深さ分解能への影響を考慮しても, 研磨を行うことで酸化物層が減少するということが確認できた.

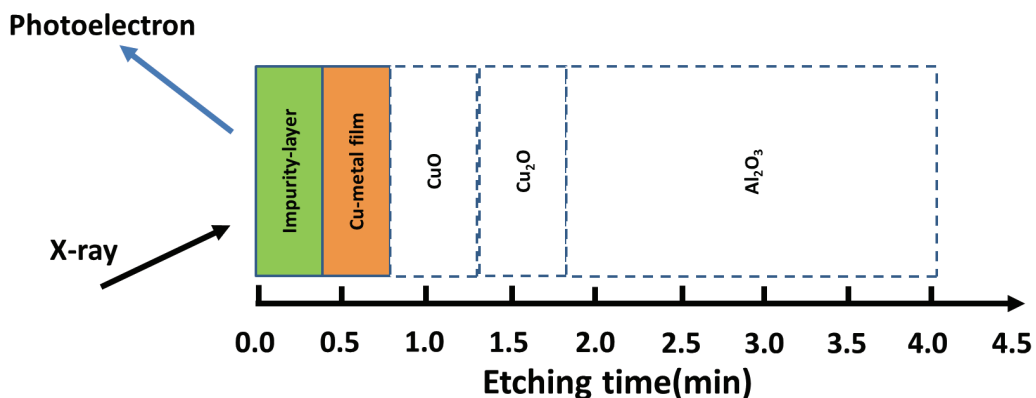


図 4.35 Cu/Al(非研磨) 試料のモデル

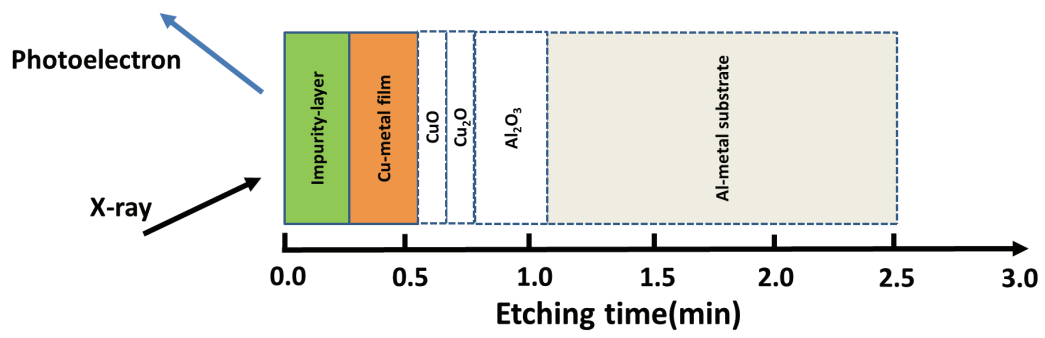


図 4.36 Cu/Al(研磨) 試料のモデル

4.3 結言

本章では、冷間圧延法で作製された Al 金属基板表面 (非研磨・研磨) 上に Cu 金属薄膜をスパッタ法で約 10 Å を堆積して Cu/Al(非研磨・研磨) 試料を作製した。大気中研磨した試料の表面形態、表面凹凸、表面組成や化学状態分析の結果は、研磨無しの (作製したままの) 試料表面の結果と比較された。これによって Al 金属基板を大気中で研磨することによって試料表面がどのような影響を受けるかを構成元素の化学結合状態や表面からの深さ方向組成分析について注目して調べた。これらの結果から、以下のことが明らかになった。

- (1) Al 金属基板の大気中での研磨有無のみが異なる Cu/Al 試料は Cu 薄膜の堆積時間が同じで作製された。故に、試料は全く同じ構造をしているが、AFM(原子間力顕微鏡) 観察された表面凹凸に関するパラメータ (平均表面粗さ (Ra), 最大高低差 (P-V), 自乗平均面粗さ (RMS), n 点平均粗さ (Rz), 表面積 (S), 表面積率 (S_ratio)) や表面形態が異なっている。つまり、研磨無しと有りでは試料の表面形態は、それぞれ層状と粒状であるが、n 点平均粗さ (Rz) は研磨により約 20nm 減少し、表面積 (S) や表面積率 (S_ratio) は研磨しても大きく変化しなかった。どの程度の表面パラメータの違いが表面分析結果に影響を与えるかは今後の課題である。
- (2) Cu/Al 試料の最表面からの深さ方向組成分析 (ディプス・プロファイル) は Ar⁺ エッチングすることによって調べた。これらの結果から、Cu/Al 試料の界面には不純物酸素による Al や Cu などの金属酸化膜 CuO_x や Al₂O_{3-x} が存在していることがわかった。この酸化物は主に Al₂O_{3-x} であり、大気中での機械的研磨によって除去された。
- (3) 研磨無しと有りの Al 金属基板上への 10 Å の Cu 金属薄膜の堆積は、Al 金属表面における構成元素の化学結合状態を明らかにするのに有効である。これは、観測した試料表面は Cu 金属薄膜でカバーされており、大気中での暴露による表面の劣化が抑制されること、及び Cu 金属薄膜上における不純物酸素や炭素による汚染は Ar⁺ エッチングによって除去されるが、Cu 金属薄膜なので選択スパッタ効果 (質量の違いなどによるエッチング効果の違い) は構成元素の化学結合状態に全く影響を与えない。同時に、Cu 薄膜は劣化されたかもしれない Al 金属基板表面をあるがままに保存することができるので、その劣化表面をより正確に化学分析することができる。この分析方法、つまり金属薄膜を堆積し、その上から XPS 測定を行う

方法は酸化物や真空中で作製した薄膜のより高精度の表面分析に有効であると考えられる。

- (4) 大気中研磨の効果を深さ方向の組成分析から評価した結果は、(2) で記述した。ここでは、構成元素の化学結合状態分析から得られた結論を述べる。Al 金属は Cu 金属よりも酸素と容易に結合する。研磨した Al 金属基板を用いた Cu/Al 試料では短い Ar⁺ エッチング時間 (0.5 分) にも関わらず、Al 金属からの Al-2p_{3/2} による XPS ピークが明確に観測された。同時に、作製したままの (研磨無) Al 金属基板を用いた Cu/Al 試料では 1.5 分の Ar⁺ エッチング時間にも関わらず Al 金属からの XPS ピークは観測されなかった。この違いは、Cu/Al 試料の構造ではなく、界面の形態か界面に存在する Al₂O₃ に関係していると考えられる。しかしながら、界面の形態は深さ方向の組成に関係するが、化学結合状態分析結果には影響を与えないように思われる。したがって、深さ方向の組成分析や構成元素の化学結合状態分析結果から、大気中で研磨することによって Al 金属表面の劣化層である Al₂O_{3-x} 酸化膜が除去されて不純物の観点から、より清浄表面が得られることを示している。今後は、Al₂O₃ 単結晶の清浄表面 (clean surface) からの XPS スペクトルを測定することによって、Al₂O₃ と Al₂O_{3-x} の違いを見出すことができれば、表面における酸素欠陥の評価や、Al から Al₂O₃ の高品質、極薄膜 Al₂O₃ を作ることができ、他の化合物において、表面固有の欠陥を考慮した表面ナノレイヤーデバイスの可能性が期待される。

第5章

結論

アルミニウム (Al) 金属部品と銅 (Cu) 金属部品を銀ロー付けなどで大気中かつ高温で溶接するとき, "アルミニウム金属と銅金属は喧嘩する" という言葉が業界では使用されている. これは, 両方の金属部品を溶接すると, 脆性層が生じ, 接合部分がもろくなることを意味するようである. この問題が研究を行う上での動機づけとなった. この問題は実践的には種々の方法を試行錯誤することによって解決されてきた. しかしながら, Cu 金属と Al 金属の接合技術は Cu 金属の高騰に伴い, 益々重要な技術となりつつある.

本研究では, "アルミニウム金属と銅金属は喧嘩する" という命題を Al と Cu 金属間の界面の問題として捉えた. 第2章では, 理想的な金属基板上的金属薄膜を Cu/Al 試料と表記し, 基板からの金属が表面に析出する現象, つまり表面偏析を考える. 基板からの金属が表面に析出する原子移動の駆動力は拡散エネルギーが使用されてきたが, 物質材料研究機構 (NIMS) が有する "NIMS 材料データベース" では吸着エネルギーを採用している. 我々は, この "NIMS 材料データベース" を用いて Cu 薄膜/Al 基板と Al 薄膜/Cu 基板の試料についてシュミレーションを行った. これらの結果から, Al 金属基板上に Cu 薄膜を堆積し, 真空中あるいは酸素中で加熱することによって基板からの Al 金属は Cu 薄膜表面に析出することがわかった. さらに Cu 金属基板上に Al 薄膜を堆積し, 雰囲気を変えて加熱しても, Al 薄膜表面には Cu 金属は析出しない. これは, 吸着エネルギーの違いによって説明される. つまり, Cu 基板上的 Al 薄膜の吸着エネルギーは Al 基板上的 Al 薄膜のそれよりも小さいことによる. 薄膜と同様な不純物を含まない理想的な Al 金属と Cu 金属の界面を密着した後に真空中や大気中, 数 100 °C 程度で加熱すると, 金属間の相互拡散により理想的な接合ができると考えられる. しかしながら, 実際の試料では表面偏析の結果が異なることが予想される. つまり, 以下のような問題が考えられる.

- (1) 基板と薄膜の関係は実際の金属の接合では区別ができない。つまり、2種類の金属が薄膜と基板で結果が異なるという説明は極めて難しい。
- (2) 表面偏析を吸着エネルギーで処理しているが、薄膜の厚さや加熱時間・温度などに依存する。
- (3) 金属は薄膜のように純度が良くない。また、一般には大気中で暴露すれば酸素や炭素などの不純物が介在した表面劣化層が問題となる。

第3章では、実際のAl金属表面についてあるいはAl金属と異種金属及び酸化物との界面について調べた。CuとAl金属をAl金属とSiO₂/Si基板上にスパッタすることによってCu/AlとAl/SiO₂/Si試料を作製した。その後、Cu薄膜とAl金属の界面や、Al薄膜とSiO₂/Si基板の界面をXPS法によって調べた。これらの結果から、Cu金属Cu/Al試料において酸化されており、Cu⁺やCu²⁺に変えられたことがわかった。さらに、CuやAl薄膜の厚さはおよそ10Åであった。同時に、スパッタ法によって堆積されたCu薄膜は、冷間圧延法によって作製されたAl金属よりも酸化されやすい。Al/SiO₂/Si試料のXPS結果は、Al薄膜とSiO₂の間の界面において酸素還元したAl₂O_{3-x}であることを示している。Al金属は潜在的な物質であり、それは高い電気伝導率と高い熱伝導率を有しているからである。また、酸化によって、高い熔融温度でしかも大きな硬度を持つことになる。我々は金属と酸化物の界面を明らかにすることによってナノ・レイヤーの高品質な表面を用いた電氣的、電子的、物理的性質が優れた材料の開発を期待している。

第4章では、冷間圧延法で作製されたAl金属基板表面(非研磨・研磨)上にCu金属薄膜をスパッタ法で約10Åを堆積してCu/Al(非研磨・研磨)試料を作製した。大気中研磨した試料の表面形態、表面凹凸や化学状態分析の結果は、研磨無しの(作製したままの)試料表面の結果と比較された。これによってAl金属基板を大気中で研磨することによって試料表面がどのような影響を受けるかを構成元素の化学結合状態や表面からの深さ方向の組成分析について注目して調べた。これらの結果から、以下のことが明らかになった。

- (1) Al金属基板の大気中での研磨有無のみが異なるCu/Al試料はCu薄膜の堆積時間が同じで作製された。故に、試料は全く同じ構造をしているが、AFM(原子間力顕微鏡)観察された表面凹凸に関するパラメータ(平均表面粗さ(Ra), 最大高低差(P-V), 自乗平均面粗さ(RMS), n点平均粗さ(Rz), 表面積(S), 表面積率(S_ratio))や表面形態が異なっている。つまり、研磨無しと有りでは試料の表面形態は、それぞれ層状と粒状であるが、n点平均粗さ(Rz)は、研磨により約20nm減少し、表面積(S)や表面積率(S_ratio)は研磨しても変化なかった。
- (2) Cu/Al試料の最表面からの深さ方向組成分析(ディプス・プロファイル)はAr⁺

エッチングすることによって調べた。これらの結果から、Cu/Al 試料の界面には不純物酸素による Al や Cu などの金属酸化膜 CuO_x や $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ が存在していることがわかった。そして、この酸化物は主に $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ であり、大気中での研磨によって除去される。

- (3) 研磨無しと有りの Al 金属基板上への 10 Å の Cu 金属薄膜の堆積は、Al 金属表面における構成元素の化学結合状態を明らかにするのに有効である。これは、観測したい試料表面は Cu 金属薄膜でカバーされており、大気中での暴露による表面の劣化が抑制されること、及び Cu 金属薄膜上における不純物酸素や炭素による汚染は Al^+ エッチングによって除去されるが、Cu 金属薄膜なので選択スパッタ効果 (質量の違いなどによるエッチング効果の違い) は構成元素の化学結合状態に全く影響を与えない。同時に、Cu 薄膜は劣化されたかもしれない Al 金属基板表面をあるがままに保存することができるので、その劣化表面をより正確に化学分析することができる。この分析方法、つまり金属薄膜を堆積し、その上から XPS 測定を行う方法は酸化物や真空中で作製した薄膜のより高精度の表面分析に有効であると考えられる。
- (4) 大気中研磨の効果を深さ方向の組成分析から評価した結果は、(2) で記述した。ここでは、構成元素の化学結合状態分析から得られた結論を述べる。Al 金属は Cu 金属よりも酸素と容易に結合する。研磨した Al 金属基板を用いた Cu/Al 試料では短い Ar^+ エッチング時間 (0.5 分間) にも関わらず、Al 金属からの Al-2p_{3/2}/1/2 による XPS ピークが明確に観測された。同時に、作製したままの (研磨無) Al 金属基板を用いた Cu/Al 試料では 1.5 分間の Ar^+ エッチング時間にも関わらず Al 金属からの XPS ピークは観測されなかった。この違いは、Cu/Al 試料の構造ではなく、界面の形態か界面に存在する Al_2O_3 に関係していると考えられる。しかしながら、界面の形態は深さ方向の組成に関係するが、化学結合状態分析結果には影響を与えないように思われる。したがって、深さ方向の組成分析や構成元素の化学結合状態分析結果から、大気中で研磨することによって Al 金属表面の劣化層である $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ 酸化膜が除去されて不純物の観点から、より清浄表面が得られることを示している。

本研究では、Al および Al_2O_3 という極めて優れた電気電子材料は酸化というプロセスで物理的、化学的、電気的性質が劇的に変化する。これらの特徴を活かした高性能ナノレイヤーデバイスを開発するために極限の表面・界面反応を解明した。本研究で得られた知見は、デバイスや材料の開発に重要かつ有意義な情報を提供すると考えられる。

謝辞

本研究は、鳥取大学大学院工学研究科博士課程において、主指導教官の鳥取大学大学院工学研究科情報エレクトロニクス専攻、岸田悟教授のご指導の下に行われたものであります。ご指導ご鞭撻を賜りました岸田悟教授に心から感謝し厚く御礼申し上げます。

また、本研究に当たり、ご指導を賜りました鳥取大学大学院工学研究科情報エレクトロニクス専攻、市野邦男教授、李相錫教授、国立米子工業高等専門学校の中博美准教授、東京理科大学の木下健太郎准教授に深く感謝いたします。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。特に岸田悟教授と木下健太郎准教授ならびに、国立米子工業高等専門学校の田中博美准教授、TEDREC の田中章浩氏（現日本ロジックス株式会社）には、シンガポールでの初めての国際会議に於いて最初から最後まで、何から何までご指導ご援助賜り本当に有難うございました心より感謝申し上げます。又、岸田研究室に関係しました多くの皆様にお世話になり、心から御礼申し上げます。

学内事務関連については、工学部大学院系の金澤真紀様、TEDREC、TiFREC の入江いづみ様、河村和代様、中尾ひとみ様に大変お世話になりました。御礼申し上げます。

最後になりましたが、高齢になってから4年と半年の長きにわたり健康で大学に通えるようにと陰ながら応援してくれ、支えてくれました妻・綾子並びに長女・泰子、次女・博子、三女・敏子にそして会社の皆様に感謝いたします。

参考文献

- [1] <https://www.google.com/patents/WO2014046130A1?cl=ja>
- [2] U.Celano et al., NANO LETT., Vol.14, pp.2401-2406(2014).
- [3] A.Hanada et al., J. App. Phys., Vol.110, pp.084506(2011).
- [4] <https://www.google.com/patents/WO2014046130A1?cl=ja>
- [5] L.Y. Sheng, F. Yang, T.F. Xi, C. Lai, H.Q. Ye : "Influence of heat treatment on interface of Cu/Al bimetal composite fabricated by cold rolling", Composites Part B: Engineering, Volume 42, Issue 6, September 2011, pp.1468-1473.
- [6] NIKKEI MONOZUKURI, Aug., 2014, p.47.
- [7] Hiromi Tanaka, Satoru Kishida, Hideki Yoshikawa, Masahiro Kimura, Akihiro Tanaka, and Sei Fukushima, "XPS study on the Bi-2212 Single Crystals Grown by a Modified Vertical Bridgman Method" : Physica C, 392-396 (2003) 153.
- [8] Hiromi Tanaka, Masahiro Okabe, Satoru Kishida, Hideki Yoshikawa, Masahiro Kimura, Akihiro Tanaka, Sei Fukushima and Koshi Ando, "Chemical properties of the Bi-based Superconducting Whiskers studied by X-ray photoelectron spectroscopy", Physica C, 412-414 (2004) 279-282.
- [9] Hiromi Tanaka, Hideki Yoshikawa, Shigenori Ueda, Chusei Tsuruta, Yoshio Matsui, and Satoru Kishida, "Synchrotron radiation x-ray photoemission spectroscopy and high-resolution transmission electron microscopy analysis of Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_y superconducting whiskers with high critical current density", J. Appl. Phys. 106, No.8 (2009) 083907 (1-3).
- [10] S.Kishida, H.Tokutaka, M.Chihaya, W.Futo, F.Toda, K.Nishimori and N.Ishihara, "Formation of Au Electrodes on 80K-Phase Bi-Sr-Ca-Cu-O Single Crystal Surfaces and Their Characteristics by XPS", IEICE TRANSACTIONS, Vol.E74, No.7(1991)1967-1971.

- [11] T.Moriyama, T.Yamasaki, T.Ohno, S.Kishida, and K.Kinoshita : "Resistance given by tiling grain surface with micro surface structures in polycrystalline metal oxide", *J. Appl. Phys.*, 120, (2016), 215302-1-215302-9.
- [12] Akinori Harada, Hiroki Yamaoka, Shota Tojo, Kouhei Watanabe, Atsushi Sakaguchi, Kentaro Kinoshita, Satoru Kishida, Yukinobu Fukaya, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara, Hiroki Sakaguchi, Toshiki Nokami, Toshiyuki Itoh : "Improved Performance of a Conducting-Bridge Random Access Memory using Ionic Liquids", *Journal of Materials Chemistry C*, 4, (2016), 7215-7222.
- [13] Takumi Moriyama, Takahiro Yamasaki, Takahisa Ohno, Satoru Kishida, and Kentaro Kinoshita : "Formation Mechanism of Conducting Path in Resistive Random Access Memory by First Principles Calculation Using Practical Model Based on Experimental Results", *MRS advances*, (2016), DOI: 10.1557/adv.2016.461.
- [14] Kentaro Kinoshita, Ryosuke Koishi, Takumi Moriyama, Kouki Kawano, Hidetoshi Miyashita, Sang-Seok Lee, and Satoru Kishida : "Simulation Study on Reproducing Resistive Switching Effect by Soret and Fick Diffusion in Resistive Random Access Memory", *MRS advances*, (2016), DOI: 10.1557/adv.2016.449.
- [15] Kouhei Kimura, Kouotoku Ohmi, Satoru Kishida, and Kentaro Kinoshita : "Influence of ultraviolet irradiation on data retention characteristics in resistive random access memory", *Appl. Phys. Lett.*, 108(2016), 123501-1-123501-5.
- [16] Kentaro Kinoshita, Sang-Gyu Koh, Takumi Moriyama, and Satoru Kishida : "Finding Oxygen Reservoir by Using Extremely Small Test Cell Structure for Resistive Random Access Memory with Replaceable Bottom Electrode ", *Scientific Reports*, srep18442(2015), 1-8, DOI: 10.1038.
- [17] Akinori Harada, Hiroki Yamaoka, Kouhei Watanabe, Kentaro Kinoshita, Satoru Kishida, Yukinobu Fukaya, Toshiki Nokami, Toshiyuki Itoh : "Copper Ion Containing Ionic Liquids Provides Improved Endurance and Switching Voltage Distributions of Conducting-Bridge Random Access Memory (CB-RAM).", *Chemistry Letter*, 44(2015), 1578-1580.
- [18] K. Kinoshita : "Improving Memory Performance of Cu/HfO₂/Pt Conducting-Bridge RAM by Solvent Substitution.", *ECS Transactions*, 69, (2015), 11-17.
- [19] A. Harada, H. Yamaoka, R. Ogata, K. Watanabe, K. Kinoshita, S. Kishida, T. Nokami and T. Itoh : "Enhanced stability of the HfO₂ electrolyte and re-

- duced working voltage of a CB-RAM by an ionic liquid”, *Journal of Materials Chemistry C*, 3, (2015), 6966-6969.
- [20] 花田明紘, 三浦寛基, 野津武志, 大沢仁志, 伊奈稔哲, 鈴木基寛, 河村直己, 水牧仁一郎, 宇留賀朋哉, 木村滋, 岸田悟, 木下健太郎 : ”ペロブスカイト酸化物への水素イオン導入によって誘起される抵抗スイッチング効果の発現機構”, *表面科学*, 35(2014), 356-360.
- [21] Sang-Gyu Koh, Satoru Kishida, and Kentaro Kinoshita : ”Extremely small test cell structure for resistive random access memory (ReRAM) element with removable bottom electrode”, *Appl. Phys. Lett.*, 104, (2014), 083518-1-083518-4.
- [22] Akihiro Hanada, Kentaro Kinoshita, and Satoru Kishida : ”Resistive switching by migration of hydrogen ions”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.101, pp.043507-1-043507-4.
- [23] Kentaro Kinoshita, Hayato Tanaka, Masataka Yoshihara, and Satoru Kishida : ”Insight into Distribution and Switching of ReRAM Filaments Based on Analysis of Variations in Memory Characteristics”, *J. Appl. Phys.*, Vol.112, pp.044503-1-044503-4.
- [24] Hayato Tanaka, Kentaro Kinoshita, Masataka Yoshihara, and Satoru Kishida : ”Correlation between filament distribution and resistive switching properties in resistive random access memory consisting of binary transition-metal oxides”, *AIP Advances*, Vol.2, pp.022141-1~022141-6.
- [25] H.Tanaka, Y.Echizen, S.Kishida and K.Ando : ”Effect of the Crucible Size on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ Single Crystals Grown by a Modified Vertical Bridgman Method”, *IEEE Trans on Applied Superconductivity*, Vol.15, No.2, pp.3133-3136(2005).
- [26] H.Tanaka, H.Yoshikawa, C.Tsuruta, Y.Matsui and S.Kishida : ”Precise Analysis of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ Superconducting Whiskers by SR-XPS and HR-TEM”, *Materials Science and Engineering*, 18(2011)052005(1-4).
- [27] H.Tanaka, H.Yoshikawa, S.Ueda, C.Tsuruta, Y.Matsui and S.Kishida : ”Synchrotron radiation x-ray photoemission spectroscopy and high-resolution transmission electron microscopy analysis of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ superconducting whiskers with high current density”, *J. Appl. Physics*, 106(2009)083907(1-3).
- [28] F.Toda, T.Yamada, S.Kishida and H.Tokutaka : ”XPS Study of Junction In-

- terface in In/BaRbBiO Films”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.37, No.5A, pp.2482-2484(1998).
- [29] M.Yoshitake, YarramaReddy Aparna, and K.Yoshihara, *J.Vac. Sci. Technol. A*, Vol.19, No,4, pp.1432-1437(2001).
- [30] MatNavi, <http://mits.nims.go.jp/>
- [31] S. M. Bedair, F. Hofmann, and H. P. Smith, Jr., *J. Appl. Phys.* 39, 4026(1968).
- [32] S. M. Bedair and H. P. Smith, Jr., *J. Appl. Phys.* 42, 3616 (1971).
- [33] D. W. Jepsen, P. M. Marcus, and F. Jona, *Phys. Rev. B* 6, 3684 (1972).
- [34] C. W. B. Martinson and S. A. Flodström, *Surf. Sci.* 80, 306 (1979).
- [35] D. J. O’Connor, E. R. Wouters, A. W. Denier van der Gon, J. Vrijmoeth, P. M. Zagwijn, W. F. J. Slijkerman, J. W. M. Frenken, and J. F.van der Veen, *Surf. Sci.* 287-288, 438 (1993).
- [36] R. Michel, J. Gastaldi, C. Allasia, C. Jourdan, and J. Derrien, *Surf. Sci.* 95, 309 (1980).
- [37] A. Hoffman, Ts. Maniv, and M. Folman, *Surf. Sci.* 182, 56 (1987).
- [38] J. E. Crowell, J. G. Chen, and J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.* 165, 37 (1986).
- [39] V. Zhukov, I. Popova, and J. T. Yates, Jr., *J. Vac. Sci. Technol. A* 17, 1727(1999).
- [40] J. L. Erskine and R. L. Strong, *Phys. Rev. B* 25, 5547 (1982).
- [41] I. Popova, V. Zhukov, and J. T. Yates, Jr., *J. Appl. Phys.* 87, 8143 (2000).
- [42] V. Zhukov, I. Popova, V. Fomenko, and J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.* 441, 240(1999).
- [43] R. L. Strong, B. Firey, F. W. de Wette, and J. L. Erskine, *Phys. Rev. B* 26, 3483 (1982).
- [44] P. V. Thomas, V. Ramakrishnan, and V. K. Vaidyan, *Thin Solid Films* 170, 35 (1989).
- [45] M. Copel, E. Cartier, E. P. Gusev, S. Guha, N. Bojarczuk, and M. Poppeller, *Appl. Phys. Lett.* 78, 2670 (2001).
- [46] T. Kravchuk, R. Akhvlediani, V. V. Gridin, and A. Hoffman, *Surf. Sci.* 562, 83 (2004).
- [47] V. M. Fomin, V. R. Misko, J. T. Devreese, and H. H. Brongersma, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 145, 545 (1998).
- [48] H. Brune, J. Wintterlin, J. Trost, G. Ertl, J. Wiechers, and R. J. Behm, *J.*

- Chem. Phys. 99, 2128 (1993).
- [49] J. Trost, H. Brune, J. Wintterlin, R. J. Behm, and G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 108, 1740 (1998).
- [50] A. J. Komrowski, J. Z. Sexton, A. C. Kummel, M. Binetti, O. Weiße, and E. Hasselbrink, *Phys. Rev. Lett.* 87, 246103 (2001).
- [51] M. Schmid, M. Shishkin, G. Kresse, E. Napetschnig, P. Varga, M. Kulawik, N. Nilius, H.-P. Rust, and H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* 97, 046101 (2006).
- [52] D. Norman, S. Brennan, R. Jaeger, and J. Stöhr, *Surf. Sci.* 105, L297(1981).
- [53] R. Z. Bachrach, G. V. Hansson, and R. S. Bauer, *Surf. Sci.* 109, L560(1981).
- [54] K. C. Tripathi and D. T. Clark, *Nat. Phys. Sci.* 241, 162 (1973).
- [55] D. T. Clark and K. C. Tripathi, *Nat. Phys. Sci.* 244, 77 (1973).
- [56] S. A. Flodström, C. W. B. Martinsson, R. Z. Bachrach, S. B. M. Hagström, and R. S. Bauer, *Phys. Rev. Lett.* 40, 907 (1978).
- [57] C. Berg, S. Raaen, A. Borg, J. N. Andersen, E. Lundgren, and R. Nyholm, *Phys. Rev. B* 47, 13063 (1993).
- [58] S. A. Flodström, R. Z. Bachrach, R. S. Bauer, and S. B. M. Hagström, *Phys. Rev. Lett.* 37, 1282 (1976).
- [59] J. A. Rotole and P. M. A. Sherwood, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17, 1091(1999).
- [60] T. M. Klein, D. Niu, W. S. Epling, W. Li, D. M. Maher, C. C. Hobbs, R. I. Hegde, I. J. R. Baumvol, and G. N. Parsons, *Appl. Phys. Lett.* 75, 4001(1999).
- [61] B. R. Strohmeier, *Surf. Interface Anal.* 15, 51 (1990).
- [62] L. P. H. Jeurgens, W. G. Sloof, F. D. Tichelaar, C. G. Borsboom, and E. J. Mittemeijer, *Appl. Surf. Sci.* 144-145, 11 (1999).
- [63] M. R. Alexander, G. E. Thompson, and G. Beamson, *Surf. Interface Anal.* 29, 468 (2000).
- [64] M. R. Alexander, G. E. Thompson, X. Zhou, G. Beamson, and N. Fairley, *Surf. Interface Anal.* 34, 485 (2002).
- [65] J. C. Fuggle, E. Källne, L. M. Watson, and D. J. Fabian, *Phys. Rev. B* 16, 750 (1977).
- [66] E. Paparazzo, *Vacuum* 62, 47 (2001).
- [67] T. Do and N. S. McIntyre, *Surf. Sci.* 433-435, 136 (1999).
- [68] B. Ealet, M. H. Elyakhloufi, E. Gillet, and M. Ricci, *Thin Solid Films* 250, 92 (1994).

- [69] F. Reichel, L. P. H. Jeurgens, and E. J. Mittemeijer, *Surf. Interface Anal.* 40, 281 (2008).
- [70] F. Reichel, L. P. H. Jeurgens, G. Richter, and E. J. Mittemeijer, *J. Appl. Phys.* 103, 093515 (2008).
- [71] Motoyasu Imamura, Eiichi Kobayashi, and Masahiro Sasaki : "Depth analysis on oxidation of Al/Si(111) thin film by X-ray photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation", *Japanese Journal of Applied Physics* 54, 055202(2015).
- [72] M.Yoshitake, Yarrama-Reddy Aparna, and K.Yoshihara : "General rule for predicting Surface segregation of substrate metal on film surface" *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol.19(4), Jul/Aug, pp.1432-1437(2001).
- [73] <http://techdb.podzone.net/xpsstate/> XPS(X線光電子分光法) スペクトル 化学状態 化学シフト ケミカルシフト
- [74] 東レ・リサーチセンタ XPS法の原理 : <http://www.toray-research.co.jp/>
- [75] 株式会社日立ハイテクサイエンス <http://www.hitachihightech.com/hhs/products/tech/em/spm>
- [76] 日本表面科学会編 "X線光電子分光法" 丸善株式会社
- [77] 村川：金属機能表面，近代編集者，1984.
- [78] 吉武道子，吉原一紘：日本金属学会誌，54(1990)1013.
- [79] *Data Book of Metals*, edited by Japan Institute of Metals (Maruzen, Tokyo, 1984), p.27.
- [80] *Data Book of Metals*, edited by Japan Institute of Metals (Maruzen, Tokyo, 1984), p.28.
- [81] *Data Book of Metals*, edited by Japan Institute of Metals (Maruzen, Tokyo, 1984), p.25.
- [82] D. Ablitzer and M. Gantois, *Colloq. Metall.*, 19(1976)299.
- [83] Y.Iijuma, K.Hoshino, and K.Hirano, *Metall. Trans.* <https://doi.org/MTTABN8A>, 997(1977).
- [84] W.Schatt, H.Ullrich, K.Kleinsuck, S.Dabrits, A.Herenz, D.Bergner, and H.Luck, *Krist. Tech.* <https://doi.org/KRTEAW> 13(1978)185.
- [85] 吉武道子，吉原一紘：日本金属学会誌，54(1990)778.
- [86] 伊藤國雄 原田寛治 共著 株式会社 電気書院 これからスタート! 電気電子材料
- [87] A. Hanada, K. Kinoshita, S. Kishida, Resistive switching by migration of hydrogen ions, *Appl. Phys. Lett.*, 101(2012)043507-1-043507-4.

- [88] K. Kinoshita, H. Tanaka, M. Yoshihara, S. Kishida, Insight into Distribution and Switching of ReRAM Filaments Based on Analysis of Variations in Memory Characteristics, *J. Appl. Phys.*, 112(2012)044503-1-044503-4.
- [89] H. Tanaka, K. Kinoshita, M. Yoshihara, S. Kishida, Correlation between filament distribution and resistive switching properties in resistive random access memory consisting of binary transition-metal oxides, *AIP Advances*, 2(2-12)022141-1-022141-6.
- [90] A. Harada, H. Yamaoka, R. Ogata, K. Watanabe, K. Kinoshita, S. Kishida, T. Nogami and T. Itoh, Enhanced Stability of the HfO₂ Electrolyte and Reduced Working Voltage of a CB-RAM by an Ionic Liquid, *J. Materials Chemistry C*, 3(2015)6966-6969.
- [91] A. Harada, H. Yamaoka, S. Tojo, K. Watanabe, A. Sakaguchi, K. Kinoshita, S. Kishida, Y. Fukaya, K. Matsumoto, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, T. Nokami, T. Itoh, Improved Performance of a Conducting-Bridge Random Access Memory using Ionic Liquids, *Journal of Materials Chemistry C*, 4, (2016), 7215-7222.
- [92] L.Y. Sheng, F. Yang, T.F. Xi, C. Lai, H.Q. Ye, Influence of heat treatment on interface of Cu/Al bimetal composite fabricated by cold rolling, *Composites Part B: Engineering*, 42, Issue 6, September 2011, Pages 1468-1473.
- [93] Han-Wei Lu, Jenn-Gwo Hwu, Roles of interface and oxide trap density in the kink field current behavior of Al/SiO₂/Si(p) structures with ultra-thin oxides, *Appl. Phys. A*, 115(2014) 837-842.
- [94] M. Yoshitake, Yarrama-Reddy Aparna, K. Yoshihara, General rule for predicting Surface segregation of substrate metal on film surface, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 19(2001)1432-1437.
- [95] H. Tanaka, S. Kishida, H. Yoshikawa, A. Kimura, A. Tanaka and S. Fukushima, XPS study on the Bi-2212 single crystals grown by a modified vertical Bridgman method, *Physica C*, Vol.392-396, pp.153-156(2003).
- [96] H. Imao, S. Kishida and H. Tokutaka, Effects of Bi₂Sr₂CaCu₂O_y Single Crystal Surfaces on Contact Resistance, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.35, Part 1, No.10(1996)pp.5299-5303.
- [97] S. Kishida, H. Tokutaka, M. Chihaya, W. Futo, F. Toda, K. Nishimori and N. Ishihara, Formation of Au Electrodes on 80K-Phase Bi-Sr-Ca-Cu-O Single Crystal Surfaces and Their Characteristics by XPS, *IEICE TRANSACTIONS*,

Vol.E74, No.7(1991)1967-1971.

- [98] S.Kishida, H.Tokutaka, F.Toda, H.Fujimoto, W.Futo, K.Nishimori and N.Ishihara, Formation of Au Electrodes on 80K-Phase Bi-Sr-Ca-Cu-O Single Crystal Surfaces and Their Characteristics by XPS, IEICE TRANSACTIONS, Vol.E74, No.7(1991)1967-1971.
- [99] S.Kishida, H.Tokutaka, F.Toda, H.Fujimoto, W.Futo, K.Nishimori and N.Ishihara, XPS Studies of 80K-Phase Bi-Sr-Ca-Cu-O Single Crystals, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.29, No.3(1990)L438-440.

研究業績

- 学術論文

- (1) Y.Irie, H.Tanaka, K.Kinoshita and S.Kishida, "Studies on interface Cu/Al and Al/SiO₂/Si", Procedia Engineering, Vol.141(2016)144-151.

- 国際会議 (発表)

- (1) K.Kinoshita, T.Fukuhara, Y.Irie and S.Kishida, "Memory Characteristics of Very Small Planar-type Resistive Random Access Memory Formed by AFM-tip induced Local Oxidation", ICMAT2013, 1-6 July, 2013 in Singapore (ICMAT 2013 Best Poster Award).
- (2) Y.Irie, H.Tanaka, K.Kinoshita and S.Kishida, "Studies on Interface of Cu/Al and Al/SiO₂/Si", 8th International Conference Materials for Advanced Technologies of the Materials Research Society of Singapore & 16th IUMRS-International Conference in Asia Together with 4th Photonics Global Conference 2015, ICMAT15-A-2267(Z).
- (3) Y.Maruo, N.Tataoka, Y.Irie, H.Tanaka, K.Kinoshita and S.Kishida, " AFM and XPS study from surfaces of native oxide/Al-metal", 9th International Conference on Materials for Advanced Technologies ICMAT 2017 (accepted).

- 国内会議 (口頭発表)

- (1) 入江 善博, 木下 健太郎, 岸田 悟, "Cu/Al 薄膜における表面偏析シミュレーションと作製", 平成 26 年度 (第 65 回) 電気・情報関連学会中国支部連合大会, 第 9 会場, 福山大学, 平成 26 年 10 月 25 日, 講演番号 3-5, 予稿集 320 頁.
- (2) 入柿雄海, 入江善博, 田中博美, 木下健太郎, 岸田悟, "大気中研磨した Al 金属基板上への Cu 薄膜の堆積と表面分析", 平成 28 年度 (第 67 回) 電気・情報

関連学会中国支部連合大会，第9会場（電気学会中国支部奨励賞・受賞）