

鉄・チタン合金非晶質膜

三 橋 廣 二・後 藤 み き
木 下 正 博・小 林 一 弘
伊ヶ崎 泰 宏*

Preparation of an Amorphous Phase of Fe-Ti Alloy Films

Hiroji MITSUHASHI, Miki GOTO, Masahiro KINOSHITA,
Kazuhiro KOBAYASHI and Yasuhiro IGASAKI*

Abstract

Amorphous films of Fe-Ti alloy were prepared by D.C. sputtering; the cathod target consisted of iron wires placed in parallel on a titanium disk. The film composition corresponded to one of the eutectic points Ti_2Fe in the Ti-Fe phase diagram. The resistivity of the film was about 700 Ω -cm and temperature coefficient of resistance was about 150 ppm per degree.

1. 合金膜作製の目的

金属チタンは α 相(6方晶系)をなし、その原子半径は $1.47 \text{ \AA}^{1)}$ であり遷移金属原子としては最も大きい値をもつ。したがって結晶の格子間隙も $0.61 \text{ \AA}^{1)}$ と大きいので、他の比較的原子半径が小さい原子が格子間隙に入りやすい²⁾。窒素や炭素等の軽い原子と化合物を作り、化学結合が強い合金膜として耐摩耗材や、集積回路素子内の原子拡散防止膜として使用されている。

われわれは軽い非金属原子でなく、チタンと同様に遷移金属でチタンより小さい原子半径 $1.16 \text{ \AA}^{1)}$ をもつ鉄との合金膜を作り、チタンと鉄との電子構成の差異にもとづく原子的な不整(disorder)によって電気抵抗率の高い集積回路用抵抗膜の作製を試みた。集積回路の集積度を上げるためには、抵抗率の温度係数が小さく、大きい電流の使用にも耐えることも重要な要素となる。この目的のためには、合金抵抗膜を非晶質化することによる原子配列不整を完全にすることが必要となる。

2. 非晶質鉄・チタン系合金膜の作製条件および作製法

前節で述べたような非晶質合金膜を作製するためには、先づ鉄・チタンの状態図を調べて、共晶点の組成に相当する液相状態から急冷して固相状態にして、液相の原子配列不整を固体で実現する必要がある。鉄・チタン系状態図においては次の3つの共晶点状態が存在する³⁾。

I: Fe 13%, Ti 87%, 590°C

II: Fe 29%, Ti 71%, 1085°C

III: Fe 85%, Ti 15%, 1340°C

さて鉄・チタンの組成比を $x:(1-x)$ とした場合すなわち $Fe_x-Ti_{(1-x)}$ の組成合金に対する原子配列不整にもとづく過剰抵抗率 ρ は Cu_x-Au_{1-x} 合金⁴⁾について知られているように

$$\rho = 100\rho^*x(1-x) \quad (1)$$

によって与えられる。ここで ρ^* は鉄がチタンに1%ふくまれることによる抵抗率の増加分であり、 ρ^* は鉄とチタンの原子構造の差異によって決められる。(1)から当然わかるように(1)は、 x と $1-x$ との値がなるべく近い場合に大きな値をとるが、I, II, IIIの共晶点のうちでそれに最も近いものはIIの場合である。

* 静岡大学電子工学研究所
Research Institute of Electronics, Shizuoka University, Hamamatsu 432
昭和60年10月1日受理

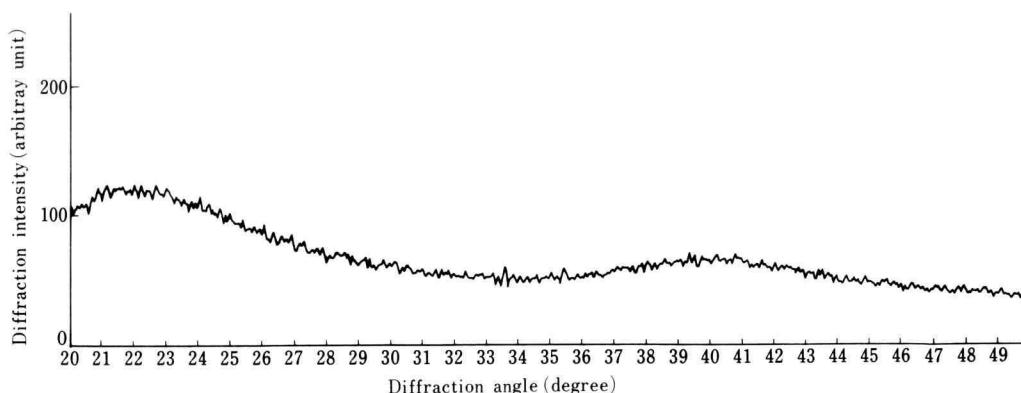


Fig. 1. X-ray diffraction from the Fe-Ti film.

われわれが使用した試料膜作成装置は直流二極放電を利用したアルゴンイオンによる金属材料衝撃スパッタ法である。放電によって生じた陽イオンを金属材料に当てるスパッタ法は、必ずしも金属材料を直接に液相にするとは考えることができないが、数100電子ボルトに加速されたアルゴン・イオンを用いると、金属材料が衝撃を受けて金属が蒸発し、その蒸発金属が基板上の冷却効果により液相を経ないで固相に変っていくものと考えられる。われわれが取扱う金属素材は本来ならば合金であるべきであろうが、本実験では陰極ターゲットとしてチタン板上に鉄細線を平行に張りつけたものを用いた⁵⁾。このターゲットは純度99.9%の直径10 cmのチタン円板上に純度99%の直径0.2 mmの鉄線を2 mmピッチで平行に張ったものである。当然のことであるが(i)先に述べたIIのFe:Ti組成の膜が得られるか(ii)均一組成、均一厚みの膜が得られるか否かが重要な問題点となる。

われわれは、内直径30 cm、高さ25 cmのステンレス・スチールの円筒型真空容器中に収めた膜成長装置を用いた。この容器内の天井には、水冷された陰極をとりつけ、これに陰極ターゲットを固定した。ターゲットから5.55 mm垂直下方に10 cm直径のアースされた陽極を設置した。陽極には厚さ1 mm、30×30 mm²の硬質ガラスと試料生長用基板を置いた。

スパッタの方法は通常の方法をとった。真空ジャーを 1×10^{-6} Torrに減圧したあと、アルゴン気流 5×10^{-4} Torr中で予備スパッタを行う。この時には試料台上に金属マスクを施して1.0 kV、40 mAの放電を20分行って容器内の清浄化を行う。本スパッタリングはアルゴン・ガス 3×10^{-4} Torr、ターゲット電圧2.0

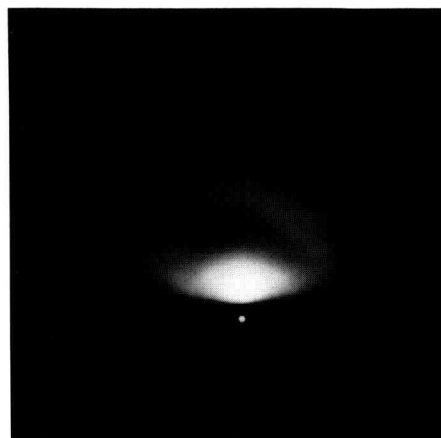


Fig. 2. Reflection electron diffraction from the Fe-Ti film.

kV、電流15 mAの条件で行った。膜成長速度は85 Å/分であり、実際の放電は20分から30分行ったので膜厚は2000 Å程度となる。また基板は380℃に加熱した。

3. 結果及び検討

成長膜は金属光沢を有する美しい外観を呈し一見すれば一様な膜である。(i)原子的組成をEPMA (Electron Probe Micro Analyser) によって測定した結果 (ia) 組成比は期待通りFe 30% Ti 70%であった。

(ib) 組成の30×30 mmの基板上で実験誤差(5%以下の精度)は一様であった。

(ii) X線回折パターンの結果は非晶質特有の極めて幅の広い回折像が得られた。(第1図)。また電子回折の実験も行い、これも非晶質からの反射像が得られた。(第2図)

(iii) 抵抗率は室温で $700 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ となりまた正確な測定値は得られなかったけれども負の抵抗率温度係数約 150 ppm/degree を示した。

以上がわれわれの作製した Fe-Ti 膜の性質であるが、(i) のような組成がえられたことは鉄もチタンも陰極からのスパッタ率が等しく、かつチタン板上に張られた鉄線からはその表面全体から鉄がアルゴン・イオン衝撃による放射が行われたものと解釈される。(ii) の結果による基板上に一樣な厚みに成長した膜の成長は、加熱された基板に鉄、チタン原子が別々に附着したあと基板からの熱によって基板表面上で一樣に拡散したものか、成分原子が陽極の基板に達する以前に一樣に化学結合したものか、いずれのプロセスによるものか明瞭ではないが、合金素材を使わなくとも一樣組成膜がえられることは、合金素材を作製する手段を必要としない利点である。

ここで式(1)に ρ^* の値を求めてえられる過剰抵抗率よりも大きい抵抗率が得られることを述べておく必要がある。Fe 30 Ti 70 は本来 Ti_2Fe 相であるはずであるが、本実験では非晶質膜が形成されているので、鉄とチタンの二元合金が同一の結晶形を保ったと仮定したとき、鉄とチタンの配列交換による原子不整に基づく過剰抵抗率が式(1)で表現される。ここで、チタンが溶媒、鉄が溶質に相当するものとする。電気伝導の際の電子の波が原子不整に散乱されと考えて、量子力学的な電子波の位相のづれに関する Friedel モデルを適用する⁶⁾。これによって生ずる試料の過剰抵抗率は式(1)によって興えられるのでそれを使う。

$$\rho^* = \Delta\rho_0 \sum_l (l+1) \sin^2(\eta_l - \eta_{l+1}) \quad (2)$$

ここで、 $\Delta\rho_0 = 1\%$ の溶質原子の示す抵抗率 $= 4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、 l の方位量子数の溶質原子の原子価を同じ l の溶媒原子のイオン価を基準にして数えた値を Z_l とする。 $\eta_l = \pi Z_l / (4l+2)$ を使って ρ^* は(2)で計算される。チタンと鉄のイオン価の差異に関係する電子は $\text{Ti} = (3d)^3 4s$, $\text{Fe} = (3d)^6 (4s)^2$ であるから

$$\eta_0 = \pi/2, \eta_1 = \pi \times 0/6, \eta_2 = \pi \times 3/10, \eta_3 = 0 \quad (3)$$

となり

$$\begin{aligned} \rho^* &= 4 \mu\Omega \cdot \text{cm} \{ \sin^2 0.5\pi + 2 \sin^2 0.3\pi + 3 \sin^2 0.3\pi \} \\ &= 17 \mu\Omega \cdot \text{cm} \end{aligned}$$

と計算される。この ρ^* の値と $x=0.3$ を式(1)に代入した値に純チタンの示す残留抵抗率 $40 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ を加えると略 $400 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ となり、この値に比べて実測値の $700 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ は可成り大きい値を示した。この事実は Fe-Ti 合金非晶質が集積回路用抵抗素子として期待がもてる材料の一つであることを示したものと考えられる。

4. む す び

細い金属線を他の金属板に張りつけたターゲットからのスパッタ法は、合金膜作成法として優れた利点が多く、今後チタン、鉄以外にも応用されていくことが期待されると思われる。金属でなく化合物半導体の膜の製作にも応用される可能性も考えられる。

経りに膜製作技術に関して東芝マイクロ波事業部、栗田典明博士に御指導いただき、御礼申し上げる。

参 考 論 文

- 1) L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed, (Cornell University Press, Ithaca, New York, N.Y. 1960).
- 2) H. Mitsuhashi, Y. Igasaki and M. Kaneko, J. Crystal Growth, 45 (1978) 350.
- 3) H. Hansen, Constitution of Binary alloys, 2nd ed, (Mc Graw Hill, New York, N.Y. 1958).
- 4) N.F. Mott and H. Jones, The Properties of Metals and Alloys (Dover Publications, New York, N.Y. 1956).
- 5) 栗田典明, 伊ヶ崎泰宏, 三橋廣二, 真空 **25**(1982) 63.
- 6) C. Kittel, Quantum Theory of Solids (Wiley, New York, 1963).