SURE 静岡大学学術リポジトリ
Shizuoka University REpository

Ti-Fe系合金薄膜の構造と電気的特性

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2012-05-17 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 栗田, 典明 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00006647

電子科学研究科栗 GD
K
0002512291 R 11
静岡大学附属図書館

博 士 論 文

Ti-Fe系合金薄膜の構造と電気的性質

静岡大学図書

1982 年 3 月

静岡大学 寄贈 附属図書館

静岡大学大学院電子科学研究科電子材料科学専攻

栗 田 典 明

目　　次

第１章　序　　論 …… 1

参考文献 …… 3

第２章　Ti－Fe 系合金膜の作製法 …… 11

２－１　はじめに …… 11

２－２　Ti－Fe 系合金膜の作製方法 …… 12

２－３　スパッタ膜の組成分布の測定方法 …… 16

２－４　細線を用いた複合ターゲット法によるスパッタ膜の組成分布に関する
実験結果と考察 …… 16

２－４－１　ターゲット上の金属線間隔と基板の幅の関係が膜の組成分布に
与える影響 …… 16

２－４－２　膜組成が基板上で均一になる原因 …… 21

２－４－３　ターゲット上の金属線間隔を変化させた場合のスパッタ膜の
組成の均一性について …… 24

２－４－４　陰極ターゲット上の鉄とチタンの面積比とスパッタ膜の組成
との関係 …… 27

２－５　ま と め …… 27

参考文献 …… 29

第３章　Ti－Fe 系合金膜の組成と構造 …… 30

３－１　はじめに …… 30

３－２　X線回折による実験方法 …… 30

３－３　X線回折による結果 …… 32

３－４　電子線回折による実験方法 …… 35

３－５　電子線回折による結果 …… 35

３－６　回折法による結果の考察 …… 40

３－７　Auger 電子分光及び ESCA による分析結果とその検討 …… 41

参考文献 …… 47
付　　録 …… 48

第4章　Ti－Fe系合金膜の電気的特性 …… 50
4－1　はじめに …… 50
4－2　電気的測定 …… 50
4－3　実験結果及び考察 …… 50
4－3－1　スパッタ膜の電気的特性におよぼす膜生成時の基板温度の影響 …… 50
4－3－2　全組成領域のTi－Fe系合金膜の抵抗率ρ …… 51
4－3－3　残留抵抗ρ_0 …… 55
4－3－4　抵抗率（$\rho-\rho_0$） …… 55
4－3－5　抵抗温度係数TCR …… 55
4－3－6　β－Ti相を含む混合膜の電気的性質 …… 61
参考文献 …… 64
付　　録 …… 65

第5章　アモルファス相の構造と電気的性質におよぼす加熱処理効果 …… 67
5－1　はじめに …… 67
5－2　実験方法 …… 67
5－3　実験結果及び考察 …… 68
5－3－1　アモルファス相の結晶化温度 …… 68
5－3－2　加熱処理によるアモルファス相の構造変化 …… 68
5－3－3　加熱処理による電気的性質の変化 …… 70
5－4　ま と め …… 70

第6章　結　　論 …… 74

第1章　序　　論

本論文は，アモルファス相及びβ－Ti相を含むTi－Fe系合金薄膜の構造とその電気的性質に関する報告である。

従来の抵抗薄膜素子は，カーボン薄膜や遷移金属化合物及び遷移金属合金膜を蒸着法やスパッタ法を用いることにより作製されてきた。近年の電子回路は，小型軽量化，消費エネルギーの低減化，配線等アセンブリにおける歩留まりの低下を防ぎ，性能の安定化をはかるために高集積化・高密度化の傾向がある。集積回路素子における抵抗体は電極形成の際のオーミック性の良さを考えると凡ての素子が半導体を利用できるわけではなく，ハイブリッドIC等，従来の抵抗体材料を用いることが有用である場合が多い。この場合，電極の機械的強度や，多層構造をとるプロセスの方面からの長所を考え合わせると，遷移金属を母体とする合金や化合物がすぐれているように思われる。遷移金属はそれ自体，高抵抗をもつため合金として抵抗素子に用いられている。チタン及びタンタルは，原子半径が大きいため原子間間隙が大きく，かなりの量の窒素を固溶し，侵入型固溶体をつくる。固溶した窒素は電子の不純物散乱をひきおこし，合金の抵抗率を増加させる。Ta_2N膜〔1〕及びTi－N膜〔2〕は反応性スパッタリング法により，窒素分圧をパラメータとして作製され，それぞれの最大抵抗率（ρ_{max}）は230 $\mu\Omega$－cm，270 $\mu\Omega$－cmであり，抵抗温度係数（TCR）はいずれも0～－20 ppm$℃^{-1}$であることが報告されている。また，Ti－Aℓ系合金〔3〕は置換型固溶体をつくり，全組成領域にわたり固溶体となるためTiとAℓの組成化が1対1になる組成で抵抗率が最大値280 $\mu\Omega$－cmをとるノルドハイムの関係式$\rho = \rho_0 x(1-x)$ $\mu\Omega$－cm（ここで，xは二元合金の母金属組成を表わす）をほぼ満足するような組成変化に対する抵抗率の変化を示す。Ti－Aℓ系合金膜は，Ti円板上にAℓリボンを数本張り，ターゲット上のTiとAℓの面積占有率を変化させてスパッタリングをおこない種々の組成のスパッタ膜が作製されている。このように，遷移金属を利用した薄膜の抵抗素子は，広い固溶領域をもつ合金系が用いられてきた。一方，限られた組成領域に金属間化合物をもち，固溶領域がわずかしか存在しない合金系は，その金属間化合物が一般に小さな抵抗率しかもたず，抵抗素子としての利点が少ないためほとんど抵抗素子の対象とはならなかった。ところが，1970年以降，アモルファス合金の応用研究が急速におこなわれるようになると，これらの合金系でつくられるアモルファスは抵抗率が大きく，抵

抗温度係数が小さいという電気的性質がわかってきた。このため，これらのアモルファス合金が抵抗素子として注目されるようになってきた。

現在まで研究されている金属を母体としたアモルファス合金は，次の3つの範疇に分類することができる。

(1) 10～30%の非金属と遷移金属の合金（Fe－B等〔4〕）

(2) ⅡA金属と遷移金属の合金（Ti－Be等〔4〕）

(3) 周期律表で離れた二つの遷移金属どうしの合金

(3)の範疇に入る合金としては，$Zr_{0.70}-M_{0.30}$（ここで，M＝Pd，Ni，Co，Fe〔5〕，Nb－Wi〔6〕，Gd－Fe〔7〕がある。一般にアモルファス合金をつくる方法として，図1－1に示すように，気体，液体，結晶体の3つの状態からの過程があるが，最も一般的な方法には液体急冷法及び真空蒸着法，スパッタリング法などがある。液体急冷法は線試料または薄板試料を作製するのに有用であり，蒸着及びスパッタリング法は薄膜試料に作製に有用である。上記のアモルファス合金のほとんどは，液体急冷法の一つであるメルトースピニング法*が用いて作製されている。この方法で作製できるアモルファス合金系は，融点が1,000℃以下の合金系が対象となり，アモルファスが得られる組成域は融点が比較的低い領域が利用されている。

本研究の対象としたTi－Fe系合金は，(3)の範疇に入る合金系である。事実，チタンの原子番号は22であり，鉄の原子番号は26であり，原子半径はそれぞれ1.46Å及び1.26Å〔8〕と約15%異なり，結晶構造もそれぞれ稠密六方構造と体心立方構造と異なるため，両者は数%しか固溶できず，ジルコニウム合金同様，β－共析型の状態図〔9〕を示す(図1－2)。しかし，共晶点でさえ1,000℃以上（$Ti_{0.70}-Fe_{0.30}$；1,085℃，$Ti_{0.17}-Fe_{0.83}$；1,340℃）であり，メルトースピニング法が使用できないため，Ti－Fe系アモルファス合金の作製及び研究はおこなわれていないのが現状である。

本研究の第1の目的は，細線を用いた複合ターゲット法により，高抵抗で抵抗温度係数の小さな抵抗素子を得ることである。もし，スパッタリング法により，アモルファス合金を作製することができれば，従来のTi－Aℓ系及びTi－N合金系より，かなり大きな抵抗率と優れた抵抗温度係数をもつ抵抗素子が得られる可能性がある。

Ti－Fe系合金系のこれまでの研究は，30at.%Tiの組成と50at.%Tiの組成で存在する$TiFe_2$ Laves相（hexagoral）及びTiFe相（CsCℓ型）の二つの金属間化合物に限られ

＊ 細ノズルを下側にもつ石英炉で，2元以上の合金を溶融し，不活性ガスを使って急激に金属ロールに吹きつける方法で，溶融合金は急冷却されリボン状または線状のアモルファス合金が得られる。

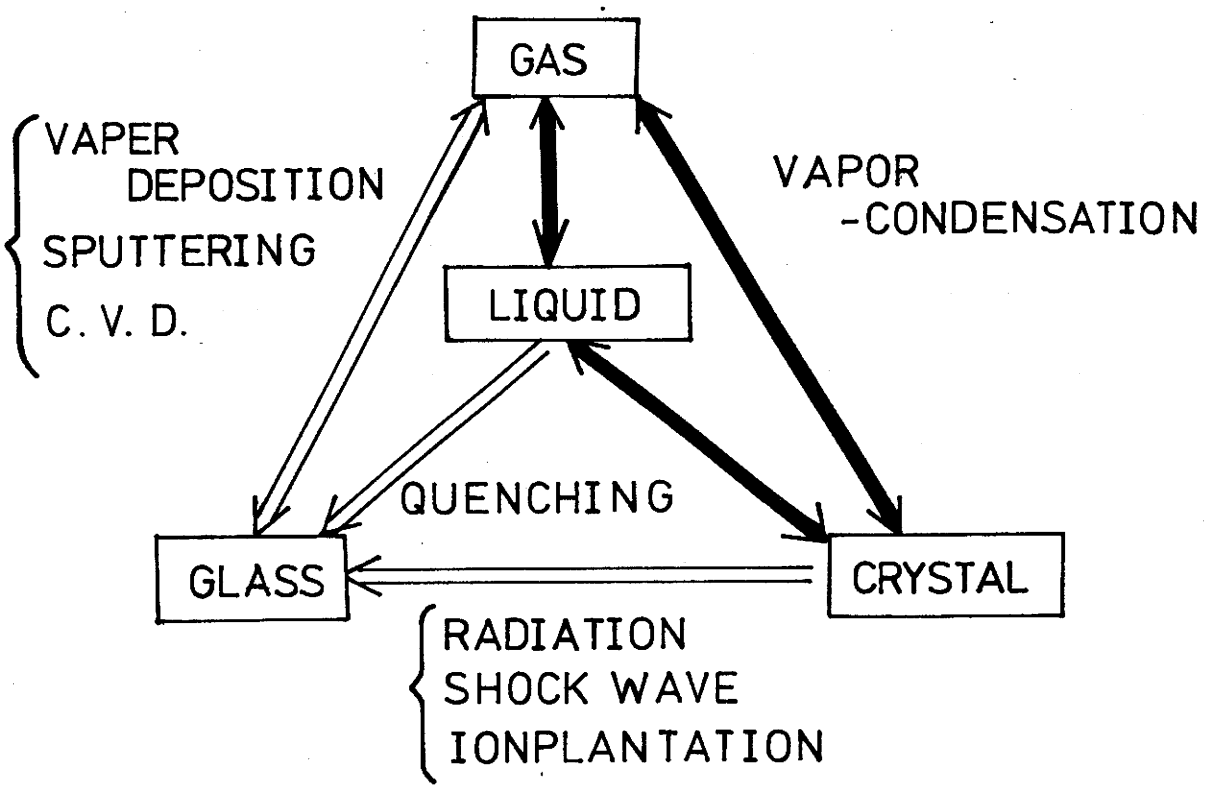


図１－１　アモルファス生成方法

矢印は気体，液体・結晶からアモルファスが得られることを示す。

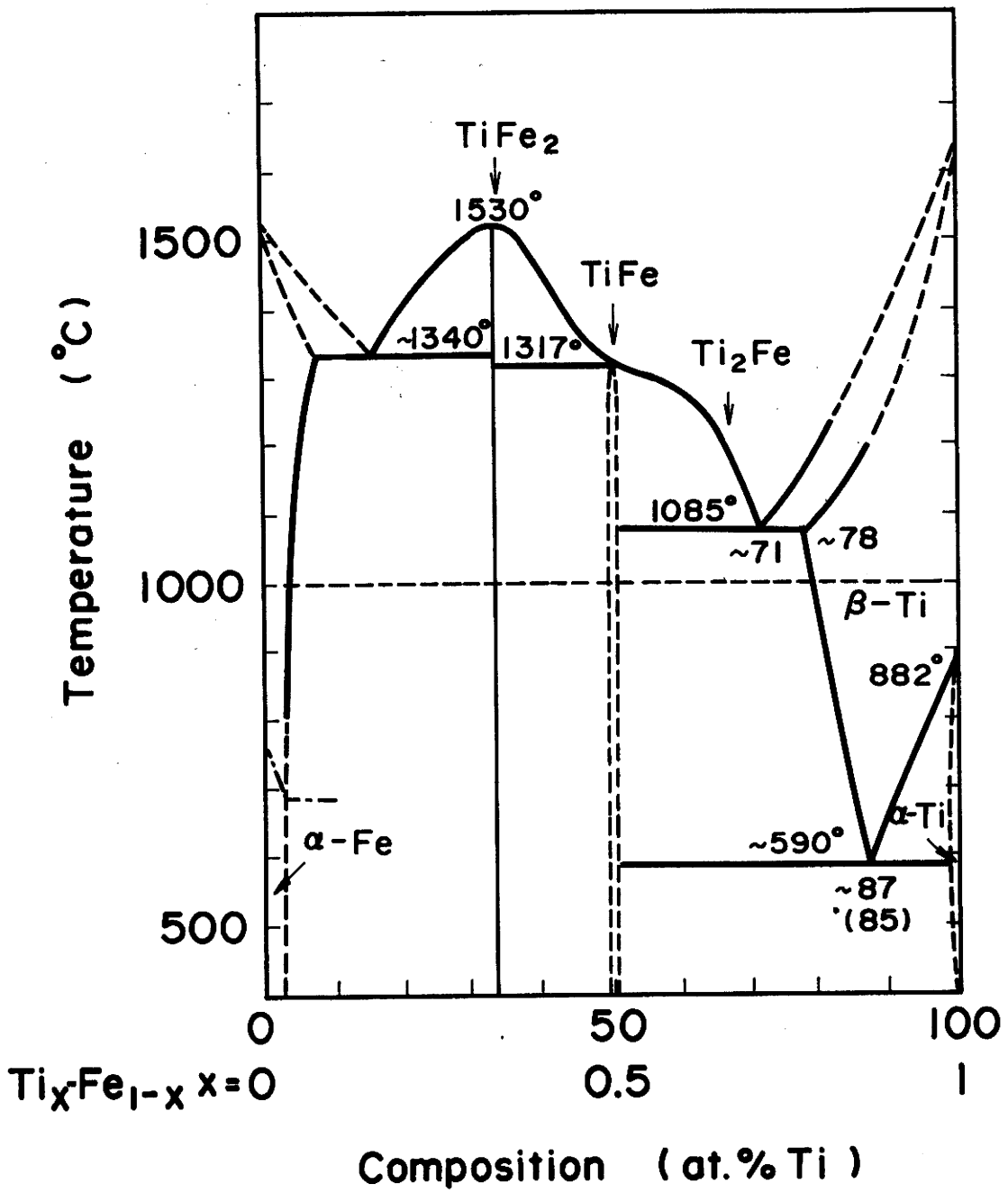


図１－２　Ti－Fe系合金の状態図〔9〕

ており，1968年以降，東北大学金属材料研究所の池田等により，これらの金属間化合物に関する構造及び電気的性質について詳細な研究がおこなわれている。$TiFe_2$ Laves 相に関しては図1－3に示すように，電気抵抗の熱履歴現象〔10〕が報告されているほか，磁化率をはじめとする物理的基礎データが得られている〔11，12，13〕。TiFe 相の研究も構造，電気的性質及び磁気的性質について基礎的実験がおこなわれており〔14，15，16，17，18，19〕。電気的な性質に関しては，化学量論比からわずかに組成が変化することによって抵抗率が急激に変化することが調べられている。図1－4は，数 at.% の組成変化に対して TiFe 相の抵抗率が数倍変化することを示した。また，極低温（～50K）で$\frac{d\rho}{dT}$が負の領域が存在することがわかっており，この原因については構造的Kondo効果として説明されている。

本研究の第2の目的は，スパッタ膜について，全組成領域にわたって，Ti－Fe 系合金膜を作製し，膜構造とその電気的性質について実験的，理論的検討をおこなうことである。

第3の目的は，Ti－Fe 系合金アモルファス相の電気的性質を調べることであり，この際，準安定状態であるアモルファス相の熱的安定性について実験的に検討する。

第4の目的は，室温で安定な β－Ti 相の電気的性質についても検討することである。β－Ti 相は，状態図から明らかなように，高温で安定な相である。Ti－Fe〔20〕や Ti－V〔21〕では，溶融状態から急冷することによって，室温で β－Ti 相が得られることが報告されている。しかし，Ti－Fe 系合金の β－Ti 相の電気的性質は調べられておらず，組成に対する格子定数の関係がX線回折によって調べられているだけである。β－Ti 相は状態図からわかるように，鉄をかなり固溶することが考えられる。この性質は，Ti－Fe 系合金の中では異質であり，その電気的性質の研究は，非常に興味深いところである。本論文は以上の目的から次のような構成からなる。

まず，Ti－Fe 系合金膜を得るための方法として細線複合ターゲットを用いたスパッタリング法の基礎実験について述べる。特に均一な組成のスパッタ膜を合組成にわたって作製する方法を検討する〔第2章〕。これは，抵抗素子をつくるための必要条件である。

次に，作製したスパッタ膜の構造について検討する。膜構造は，膜の電気的性質に大きな影響を与えるので，アモルファス相及び β－Ti 相を含む混合膜の構造を調べる〔第3章〕。

そして，これらのスパッタ膜が抵抗素子としての有用であるかを検討するために電気的性質について述べる〔第4章〕。

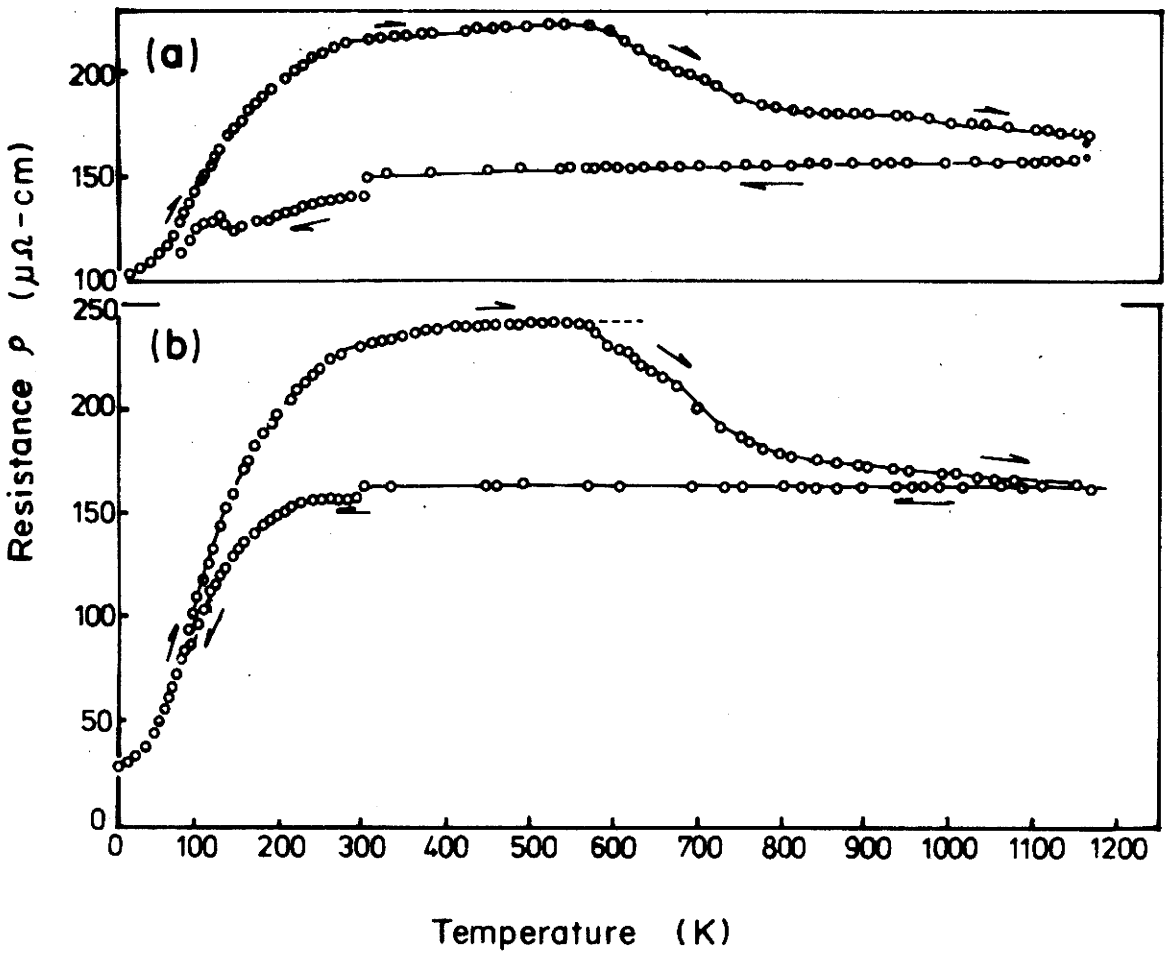


図１－３　温度変化に対する $TiFe_2$ Laves 相の抵抗率の変化

$TiFe_2$ 相の抵抗率は，冷却と加熱によって値が異なりヒステリス曲線を示すことを特徴としている。代表値として２種類の組成のものについて示した〔10〕。

(a)　33.2 at.％Ti

(b)　34.6 at.％Ti

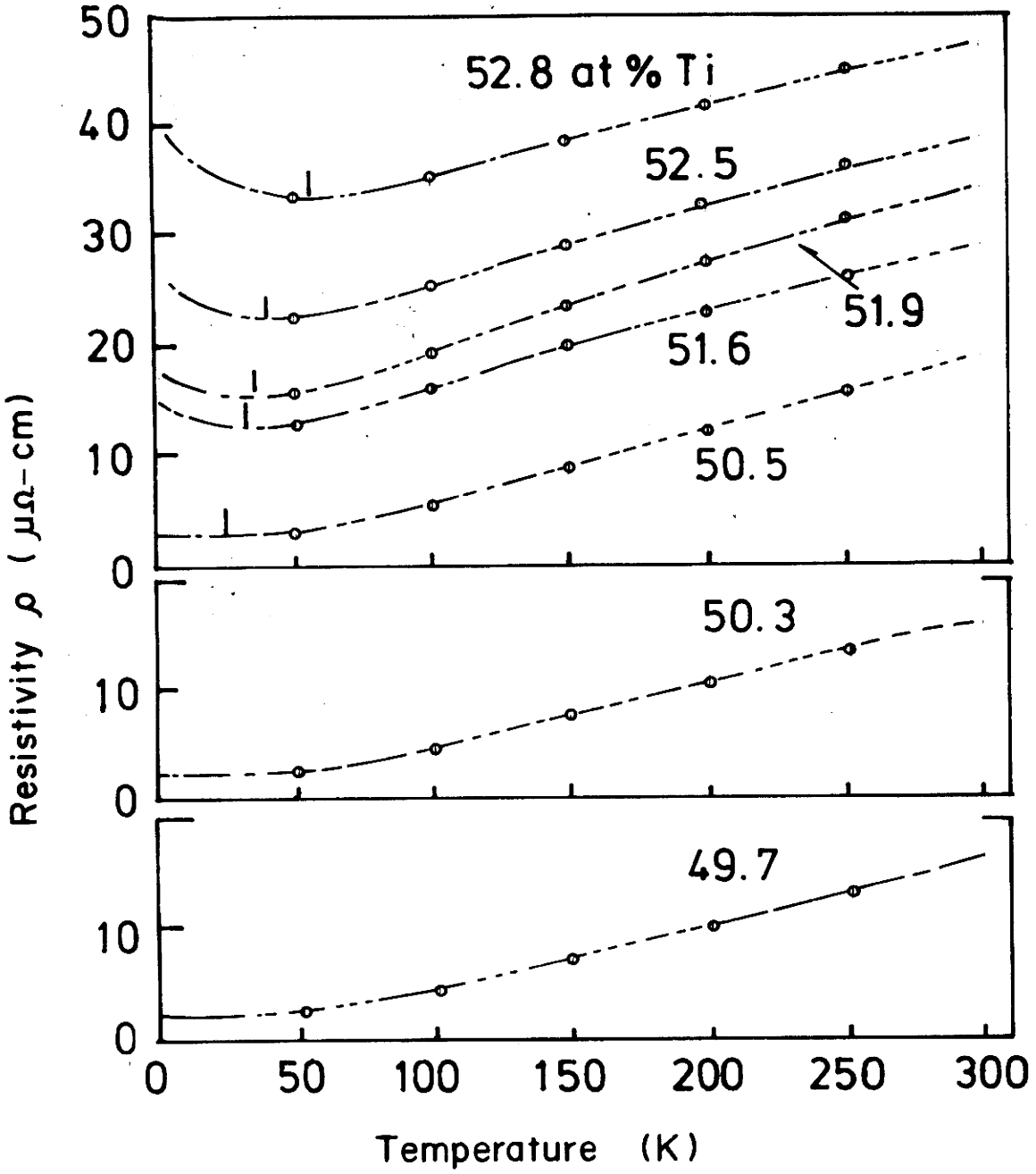


図１－４　温度変化に対するTiFe相（CsCl型）の抵抗率の変化

TiFe相は49.7～52.8at.％Tiの組成域で種々の抵抗率を示し，50.5～52.8at.％Tiの組成域では，$\frac{d\rho}{dT}$が負の値になる。温度範囲があり，Kondo効果として説明されている〔5〕。

最後に，アモルファス相の熱的安定性の検討のため，結晶化温度を調べ，結晶化後の膜の構造と電気的性質について考察する。

以下，本論文は，Ti－Fe 系合金膜が集積回路用の抵抗材料として応用されるための基礎的研究の報告である。

第1章の参考文献

1) R.Petrovic, T.Nenadovic, N.Kraijevic and T.Dimitrijevic : Thin Solid Films, 57 (1979) 333.

2) Y.Igasaki, H.Mitsuhashi, K.Azuma and T.Muto : Jpn.J.Appl.Phys., 17 [1] (1978) 85.

3) 八幡英子, 梅沢利二 : 北見工大研報 9 (1978) 113.

4) 増本 健 : ランダム系の物理学 11章 [日本物理学会, 東京, 1980] 113.

5) Y.Waseda and H.S.Chen : Proc. 3rd Internat.Conf. Rapidly Quenched Metals, Brington, 2 (1978) 415.

6) H.S.Chen and Y.Waseda : Phys.Stat.Sol. (a), 51 (1979) 593.

7) P.Terzieff and K.Lee : J.Appl.Phys., 50 [5] (1979) 3565.

8) L.Pauling : The Nature of The Chemical Bond and The Structure of Molecules and Crystals, 3rd Ed. [Cornell Univ.Press, New York, 1960].

9) M.Hansen : Costitution of Binary Alloys 2nd Ed. [Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1958) 723.

10) K.Ikeda and T.Nakamichi : J.Phys.Soc.Jpn., 30 (1971) 1504.

11) G.K.Wertheim, J.H.Werhich and R.C.Sherwood : J.Appl.Phys., 41 [3] (1970) 1325.

12) M.V.Nevitt : J.Appl.Phys., 31 [1] (1960) 155.

13) K.Ikeda, T.Nakamichi aod M.Yamamoto : Phys.Stat.Sol. (a), 12 (1972) 595.

14) K.Ikeda, T.Nakamichi and M.Yamamoto : J.Phys.Soc.Jpn., 32 (1972) 280.

15) K.Schröder and C.H.Cheng : J.Appl.Phys., 31, [12] (1960) 2154.

16) K.Ikeda, T.Nakamichi and M.Yamamoto : J.Phys.Soc.Jpn., 37, [3] (1974) 652.

17) K.Ikeda, T.Nakamichi, Y.Yamada and M.Yamamoto : Phys. Stat. Sol. (b), 63 (1974) 361.

18) K.Ikeda, T.Nakamichi, K.Noto, Y.Muto and M.Yamamoto : Phys. Stat.Sol. (b), 51 (1972) K39.

19) K.H.J.Buschow and A.M.Krean : Phys. Stat.Sol (a), 53 (1979) 665.

20) B.W.Levinger : Trans.Metall. Sol.AIME, 5 (1953) 195.

21) F.R.Brotzen, Edward L.Harmon Jr. and A.R.Troiano : Trans. Metall. Soc.AIME, (1955) 413.

第２章　Ｔｉ－Ｆｅ系合金膜の作製法〔１〕

２－１　はじめに

チタン系合金は，耐熱性耐蝕性に優れており，その固有抵抗が高いという諸特性から，チタン系合金薄膜の薄膜抵抗体としての研究がなされている。チタンを含め遷移金属は一般に高融点材料であるため，薄膜作製には成長速度が制御しやすく，均一な組成や膜厚を再現性良く得る方法としてスパッタリング法が用いられている。例えば，窒化チタン薄膜やＴｉ－Ａℓ系合金膜は，それぞれ反応性スパッタリング法〔2,3〕と複合ターゲットを用いたスパッタリング法で作製されている。

複合ターゲット法は二元以上の合金膜を作製するために用いられ，種々の形態の陰極ターゲットが試みられている。複合ターゲットは合金板を直接陰極とするものと，板状または棒状の異種金属を交互に並べて陰極とするものを総称している。合金板を用いる場合，合金を構成する金属元素のスパッタ率のちがいから，陰極板の組成と同じ組成のスパッタ膜が作製できないという問題が起こる。そのため，組成を容易に変化させる方法として，異種金属板を交互に並べる試みや，二枚重ねの合金板の表面板に穴をあけてスパッタ膜の組成を変化させる試みがなされている。この場合には，組成のむらが生じる欠点があった。複合ターゲット法を用いるためには，膜の組成の均一性をいかに良くするかという問題がある。このため，回転陰極法や四極スパッタ装置が工夫されている〔4〕が，装置の構造が複雑になるという欠点がある。

細線を用いたスパッタリング法は，純金属がわずかに他の金属を含んだ合金を作製するために用いられている〔5〕が，合金の全組成範囲にわたって用いる試みはなされていない。この方法は，比較的容易に組成を変化させることが可能であることから，高融点金属材料の合金薄膜を作製するために有効な手段と考えられる。しかし，組成均一の膜をつくるための条件はわかっていない。本章では，細線複合ターゲットを用いて，均一なＴｉ－Ｆｅ系合金膜をつくるための方法と，均一になる要因について検討する。

2－2　Ti－Fe系合金膜の作製法

試料作製には図２－１に示す直流二極スパッタ装置を用いた。ターゲット材料が，金属であるため，構造が簡単な直流型を使用した。陰極は装置上部にあり水冷されている。ターゲット電圧は，－３kVを印加した。試料作製のためのガラス基板は，加熱と冷却が可能な試料台に載せた。加熱はカンタル線を用いたヒータでおこない，冷却は水冷または液体窒素を用いた。ターゲットと試料台間隔は5.5cmであり，シャッターで仕切られている。ターゲット及び試料台は直径10cmであり，直径30cmの円筒ステンレス・ジャー中央部に位置している。ステンレス・ジャーは拡散ポンプ及びロータリーポンプで排気され，電離真空計を用いて真空度を調べた。スパッタ用ガスはニードル・バルブを通して導入し，ガス分圧はピラニー・ゲージにより測定した。

細線複合ターゲットを図２－２に示した。チタン成分の多い組成の膜をつくるためには，直径10cmのチタン円板上に0.2mmφの鉄線を平行に電気溶接し，その本数と線間隔を変えることによりターゲット面上での鉄とチタンの面積占有率を変えた。また，鉄成分の多い組成の膜をつくるためには，直径10cmの鉄円板上に0.8mmφのチタン線を平行に張った。ターゲット用金属材料およびアルゴン・ガスの純度は表１－Ⅰに示した。基板は市販のガラス基板（コーニング7740及びテンパックスガラス）を用いた。基板の洗浄は，アセトン，エタノール，セミコクリーン*及びエタノールの順序で超音波洗浄をおこない，その後，温風乾燥した。前スパッタリング及びスパッタリング条件を表１－Ⅱに示す。前スパッタリングはステンレス・ジャー内を2×10^{-6} Torr以下に排気後，アルゴン・ガスを導入し，管壁等の脱ガス及び陰極ターゲットの表面の清浄化を目的として約１時間おこなった。さらに，1×10^{-6} Torr以下に排気後，再びアルゴン・ガスを導入してスパッタリングを開始し，30分後にシャッターを開けて基板上に膜成長をおこなった。膜成長速度は約85Å／min（計算値）であった。膜成長速度は，生成後のスパッタ膜の厚さを繰返し干渉計で測定し，その値とスパッタ時間から求めた。スパッタ膜生成時の基板温度は特に指定がない場合は380℃であった。

＊　フルウチ化学製，弱アルカリ性半導体洗浄剤。

表２－Ⅰ　ターゲット材料及スパッタガス純度

Material		Purity(%)
Iron	plate	99.9
Titanium	plate	99.9
Iron	wire	99
Titanium	wire	99.6
Argon	gas	99.9995

表２－Ⅱ　前スパッタリング及びスパッタリング条件

	Target voltage (kV)	Target current(mA)	Ar gas pressure(Torr)	Substrate temperature(℃)
Pre-sputtering	1.0	40	5×10^{-4}	400
Sputtering	1.7	20	3×10^{-4}	380

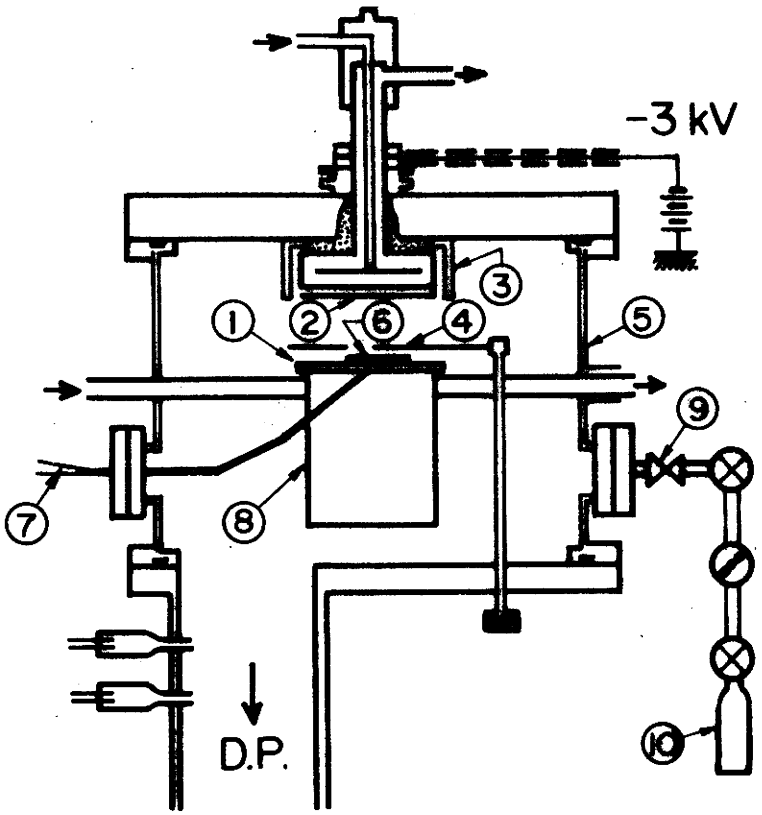


図２－１　直流二極スパッタ装置の概観図

1. 基板加熱ヒーター
2. 陰極ターゲット
3. 陰極シールド
4. シャッター
5. ステンレスジャー
6. 基　　板
7. 熱 電 対
8. 液体窒素トラップ
9. ニードルバルブ
10. Ar ガスボンベ

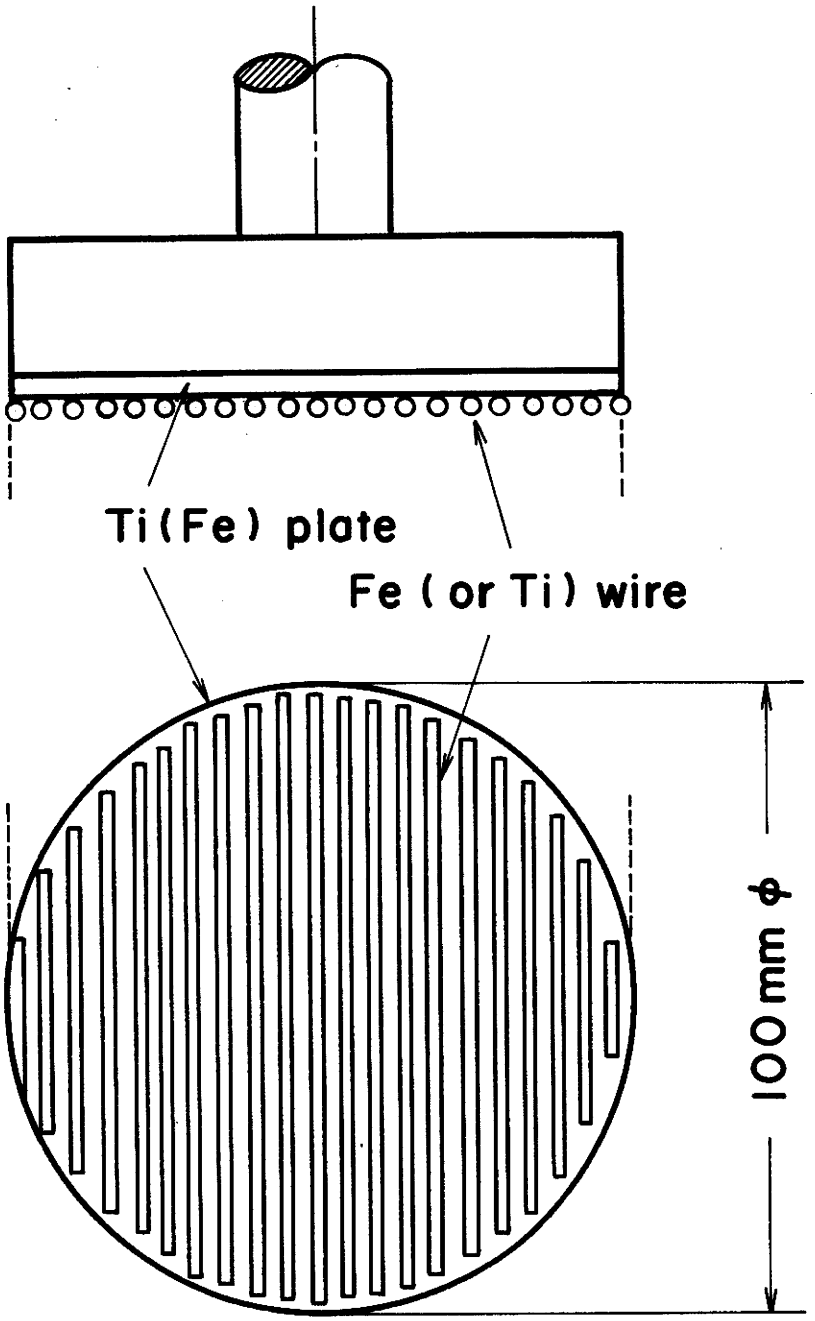


図２－２　細線複合ターゲットの構造

2－3　スパッタ膜の組成分布の測定方法

組成分布の測定にはEPMA（Electvon Probe Micro Aralyzer）を用いた。試料の膜厚は約1 μmのものを使用し，標準試料として膜厚1 μmの鉄スパッタ膜及びチタンスパッタ膜を用いた。電子線はビーム径約0.7 μmで約100 μm／minの速度でスキャニングをおこなう線分析法と5カ所の点を3回づつ測定する点分析法を併用した。印加電圧は20kV及び30kVを使用し，TiKα線及びFeKα線を測定した。試料のTi成分及びFe成分の定量には，標準試料（Ti膜及びFe膜）のTi Kα線及びFe Kα線を用いて正規化をおこない，組成の校正には豊田研究所発行のThe diagram and tables for quantitative EPMAの校正表*〔6〕を用いた。この表を用いることによる組成の精度は±0.5％である。EPMAによるスパッタ膜の組成の測定方向は図2－3に示す。Rはターゲット上の金属線に対して直角方向であり，R′は金属線に対して平行方行である。

2－4　細線を用いた複合ターゲット法によるスパッタ膜の組成分布に関する実験結果と考察

2－4－1　ターゲット上の金属線間隔と基板の幅の関係が膜の組成分布に与える影響

ターゲット上の金属線間隔が組成の均一性にどの程度影響を与えるかを調べるため，図2－4に示すように，ターゲット板（チタン）の金属線（鉄）間隔と基板の大きさを変えて，スパッタ膜の組成分布を調べた。図2－4(a)は，ターゲットの金属線間隔より基板の幅が小さい場合であり，金属線間隔の半分の大きさの基板を並べてスパッタ膜を作製した。金属線の真下にある基板上のスパッタ膜と，金属線の間にある基板上のスパッタ膜の組成は明らかに異なった。金属線が0.2mmϕの鉄線の場合，鉄線真下の膜の組成は約12at.％Fe，鉄線の間の膜は約8at.％Feの組成を示した。各基板上の膜組成はそれぞれ均一であった。図2－4(b)は，ターゲットの鉄線間隔（10mm）

＊　付録として本章の終わりに示した。

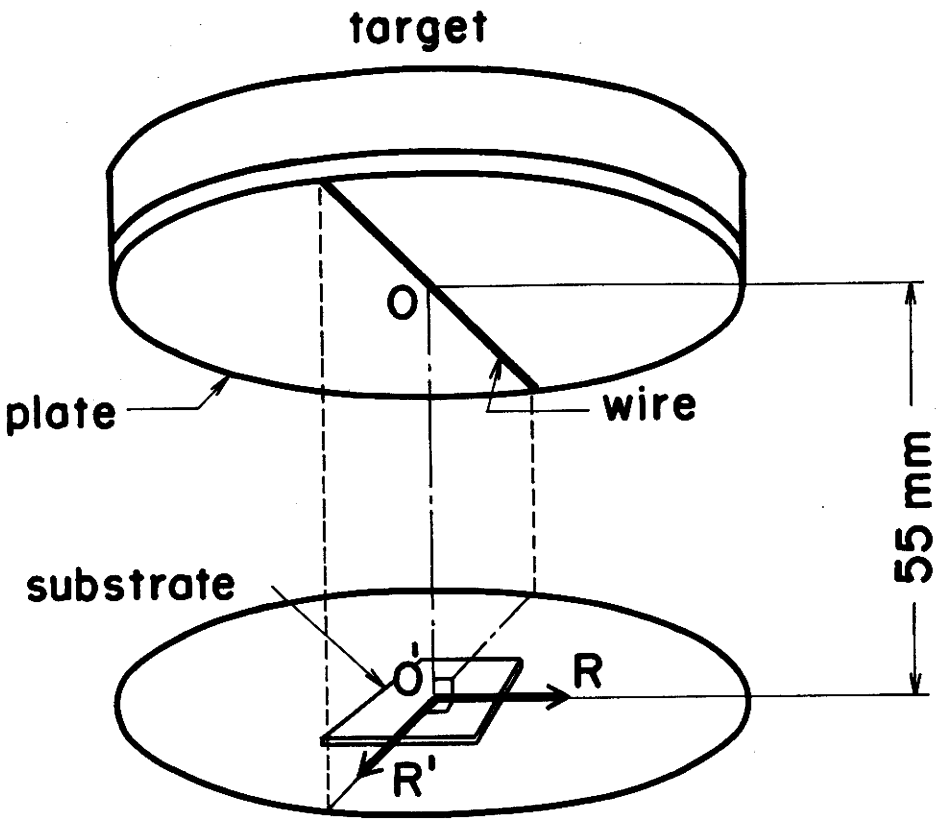


図２－３　細線複合ターゲット法におけるターゲットと基板の幾何学的配置

R　：金属線に直角方向

R′　：金属線に平行方向

と同じ幅の基板を並べた場合である。膜組成は全て均一で10at.Feの組成をもっていた。この値は，図２－４(a)の金属線真下の膜と金属線間の膜の組成の平均値であることが図２－５でわかる。図２－４(c)は，図２－４(a)と同じ幅（5mm）の基板を用いて，金属線間隔を基板の幅と等しくとった場合である。図２－５に示すように鉄の組成は約２倍に増加するとともに，基板相互間の組成の差はなくなることがわかった。図２－４(d)のように基板の幅が，金属線間隔より大きな場合も同様に基板相互間の組成は均一であることが図２－５からわかる。また，鉄板とチタン線を用いたターゲットの場合も同様の結果が得られた。

これらのことから基板相互間の組成を再現性良く均一にするためには基板の幅をターゲットの金属線間隔より大きくとることで解決できることがわかった。

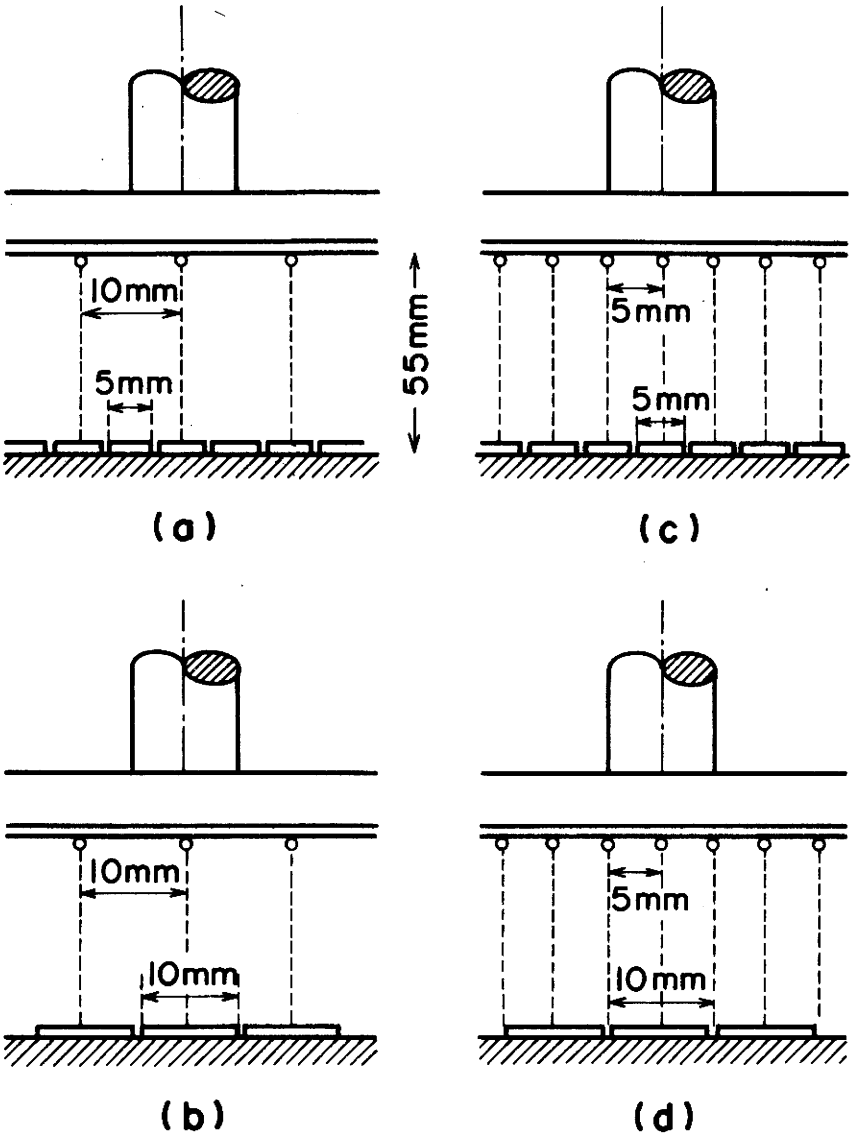


図２－４　ターゲット上の金属線間隔と基板の幅の関係

	金属線間隔	基板の幅
(a)	10 mm	5 mm
(b)	10 mm	10 mm
(c)	5 mm	5 mm
(d)	5 mm	10 mm

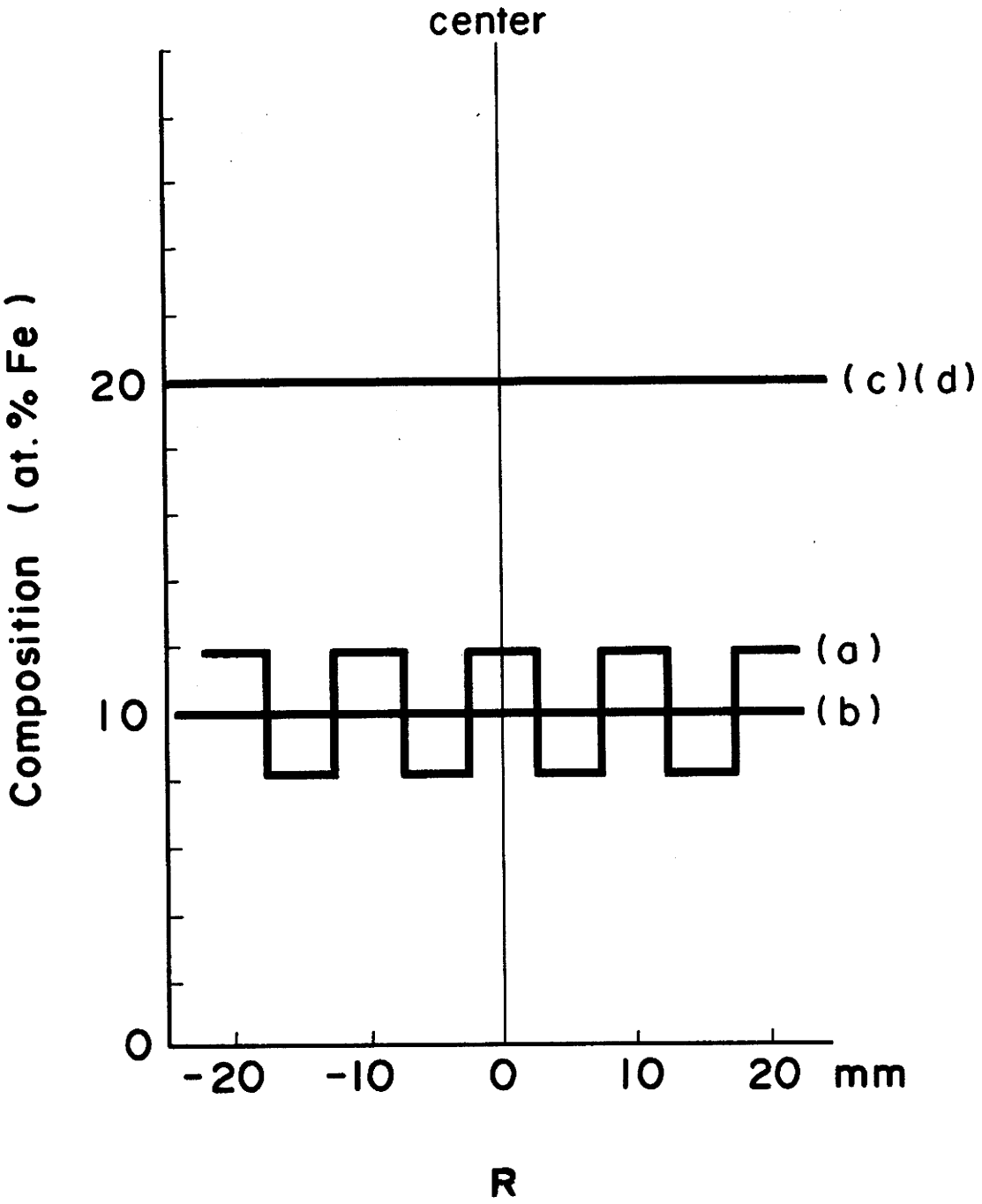


図２－５　複合ターゲット上の金属線間隔及び基板の幅のちがいによるスパッタ膜の組成分布

横軸は図２－３のO′からのR方向の距離

(a)，(b)，(c)及び(d)はそれぞれ図２－４の金属線間隔及び基板の幅に対応する。

2－4－2　膜組成が基板上で均一になる原因

基板上の組成の均一性を確めるために，図2－6に示すように，ターゲットの形状を変えずに基板の幅を変えて組成分布を調べた。ターゲットはチタン板に鉄線を一本張ったものを用いた。基板は鉄線に対して直角方向の幅を5，10，20及び40mmと長さを変えた場合について組成分布を調べた。鉄成分が希薄であるため定量的精度は望めないが，それぞれの基板上に鉄原子が均一に分布していることがわかった。組成分布及び測定値を図2－7に示した。組成はそれぞれ，6，4，3及び2at.% Feであった。

このように，基板上では，鉄原子及びチタン原子が均一に分布できることがわかる。この原因がスパッタ原子のエネルギーによるものであるか，基板温度に起因するものであるかを調べるために，基板温度を50°，180°，250°及び380°Cのそれぞれの場合について，上記の実験をおこなった。結果は図2－7とまったく同じ測定値を示した。

基板上における膜の均一性については，スパッタリングの際の膜の成長機構が複雑であるため，明確な結論は得られないが主な原因として次の因子が考えられる。イオンボンバードされプラズマ中で生成した金属原子のエネルギーは非常に大きく，例えば，80～1,200eVのエネルギーのクリプトン・イオンでスパッタされた銅原子のエネルギー分布のピークが約2eVとなり，その等価温度は20,000K以上となることがStuartとWehrer〔7〕によって報告されている。さらにイオン化した原子は表面付近における高い電界によって表面における移動の確率が非常に高いものと考えられる。したがって，Ti及びFeの基板表面での混合が充分におこなわれ均一な組成の膜をつくるものと考えられる。また，本節の実験結果で，基板の幅を変えることによって膜の組成が変化することは，このような表面拡散が膜の組成の均一性に重要な役割を演じていることを示すものと考えられる。しかし明確な結論を得るためには，さらに詳細な実験が必要であろう。

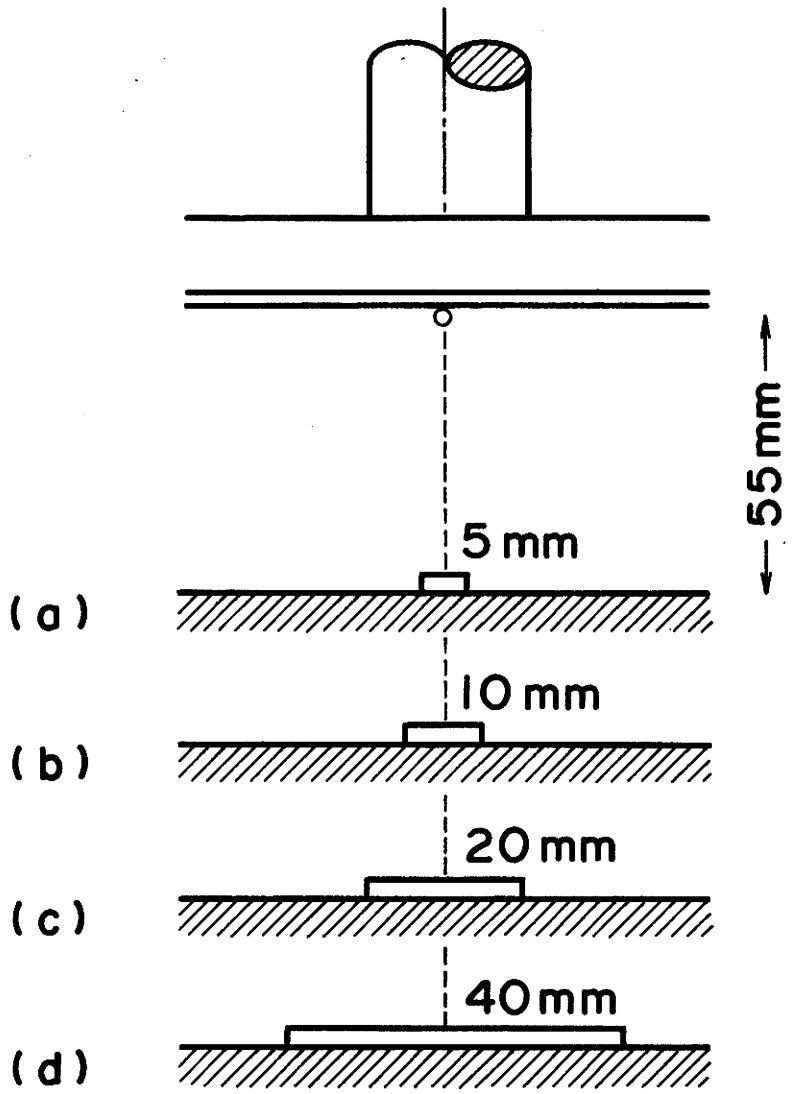


図２－６　ターゲット上の金属線が１本のとき，基板の幅を種々に変化させた場合のターゲットに対する基板の幾何学的配置

	基板の幅
(a)	5 mm
(b)	10 mm
(c)	20 mm
(d)	40 mm

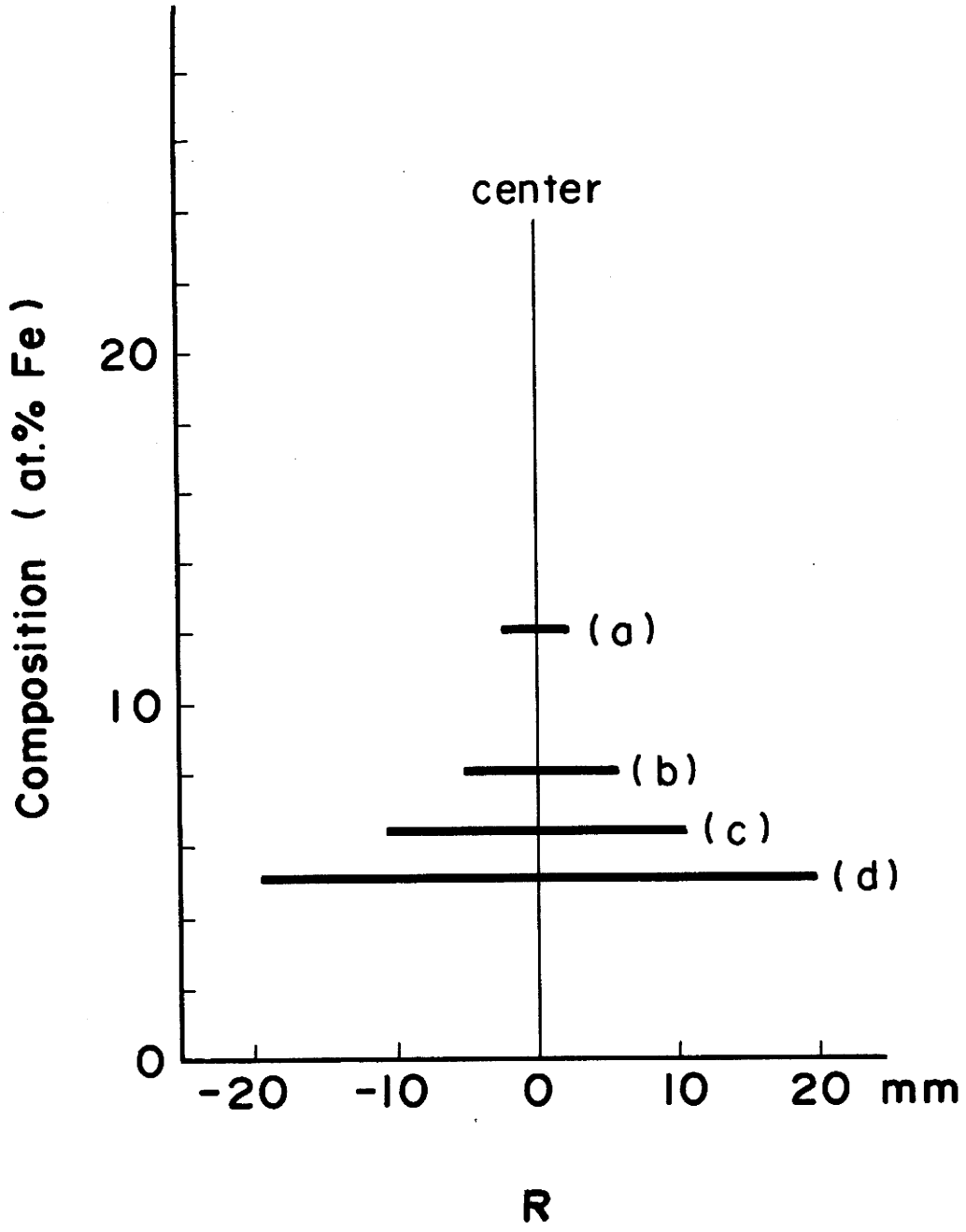


図２－７　ターゲットに１本の鉄線を張ってスパッタしたときの種々の基板幅に対する基板上における膜の鉄組成分布

横軸は図２－３のO′からR方向の距離

(a)，(b)，(c)及び(d)は図２－６に対応している。

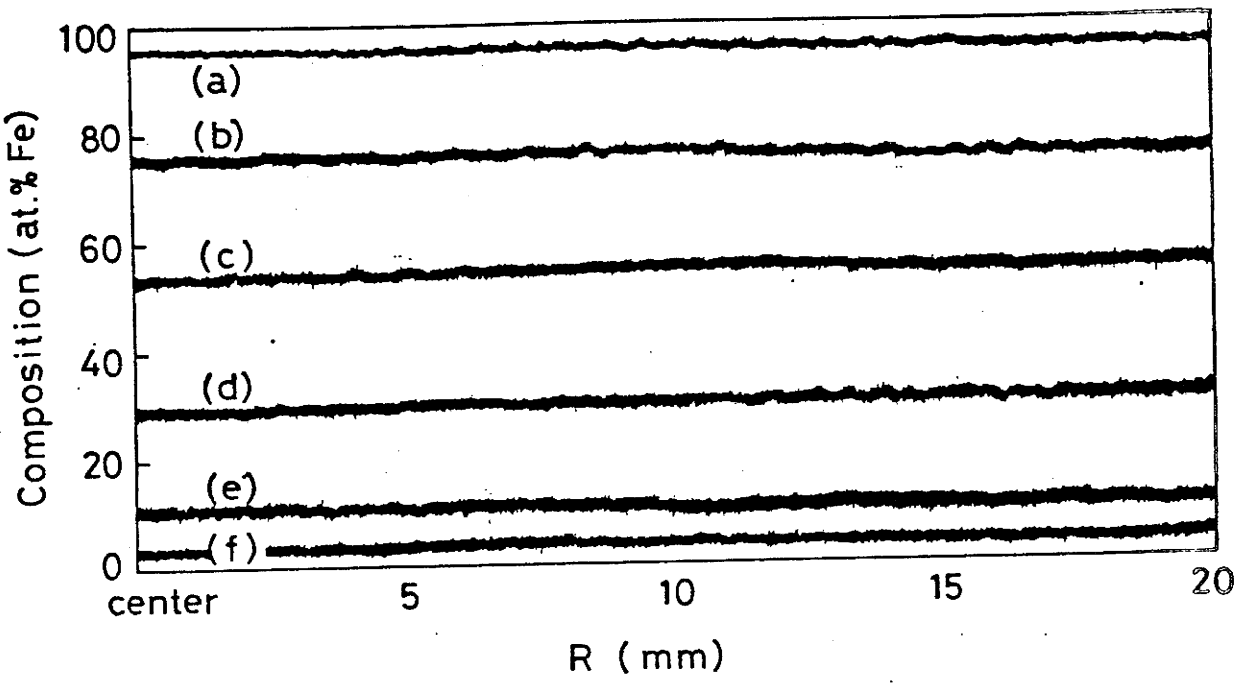
2－4－3　ターゲット上の金属線間隔を変化させた場合のスパッタ膜の組成とその均一性について

表2－Ⅲに示す6通りの複合ターゲットを用いて合金膜を作製した。基板の大きさは20×20 cm^2 で試料台中央に置いた。基板温度は380℃であった。組成分布は図2－3に示すように金属線に対して直角方向（R）及び平行方向（R′）の組成分布を調べた。それぞれの測定結果を図2－8(a)及び(b)に示した。凡てのスパッタ膜は均一な組成分布をもつことがわかる。

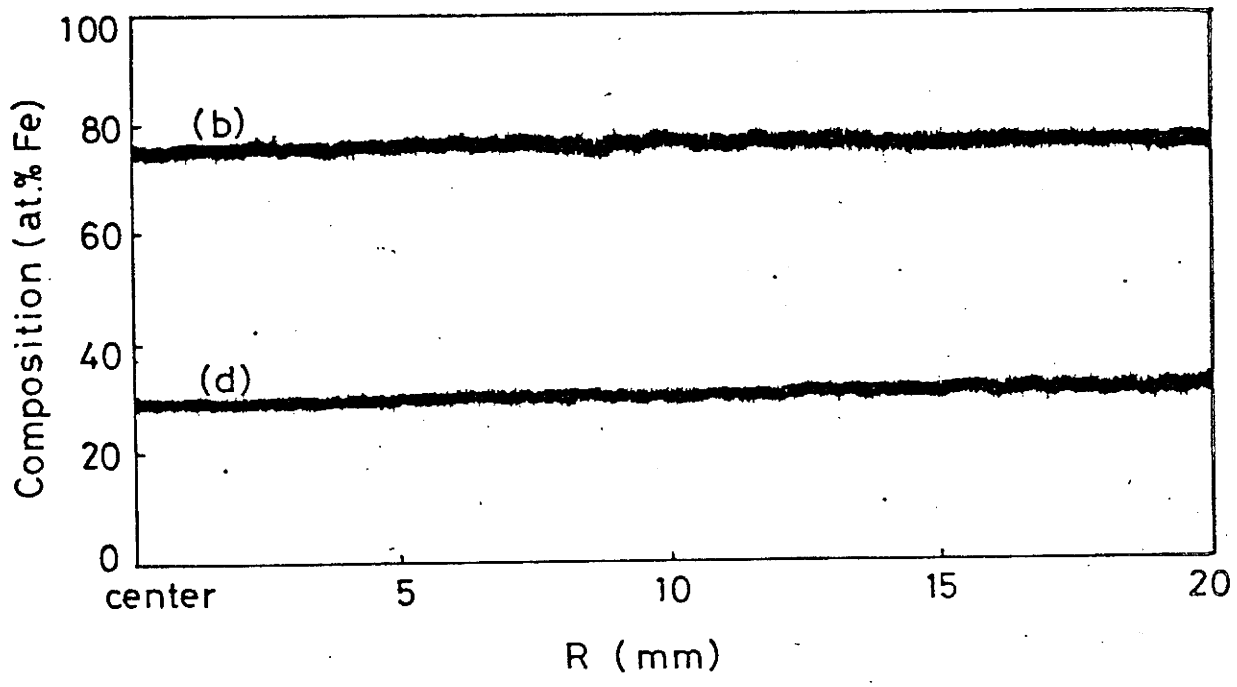
鉄成分の多い組成のスパッタ膜を詳しく観測すると表面に直径が1 μm程度の純鉄の偏析がEPMAにより認められた。この偏析は1 cm^2 について1，2個ときわめて少なく，65～90at.％Feの組成領域に限られた。図2－9に，この偏析付近のEPMAプロファイルを示した。チタン成分の減少はみられず，鉄成分が増加していることがわかる。また，周辺の鉄成分の減少は認められない。このことから，直径1 μm程度の鉄粒子が膜の表面に島状に載っていることがわかる。しかし，この偏析のおこる原因は今のところ明らかではない。一方，チタン成分の多い組成領域では，鉄のようなTiの偏析は認められなかった。

表2－Ⅲ　種々の複合ターゲットとスパッタ膜の組成

Sample	Material of cathode disk	Material of wires	Separation of the wire (mm)	Fe content in at %
a	Fe	Ti (0.8mmφ)	single wire	96
b	Fe	Ti	10	77
c	Fe	Ti	3	53
d	Ti	Fe (0.2mmφ)	3	30
e	Ti	Fe	10	10
f	Ti	Fe	single wire	4



(A)



(B)

図２－８　EPMA組成分析プロファイル

(A)　R方向（金属線と直角）の線分析結果

(B)　R′方向（金属線と平行）の線分析結果

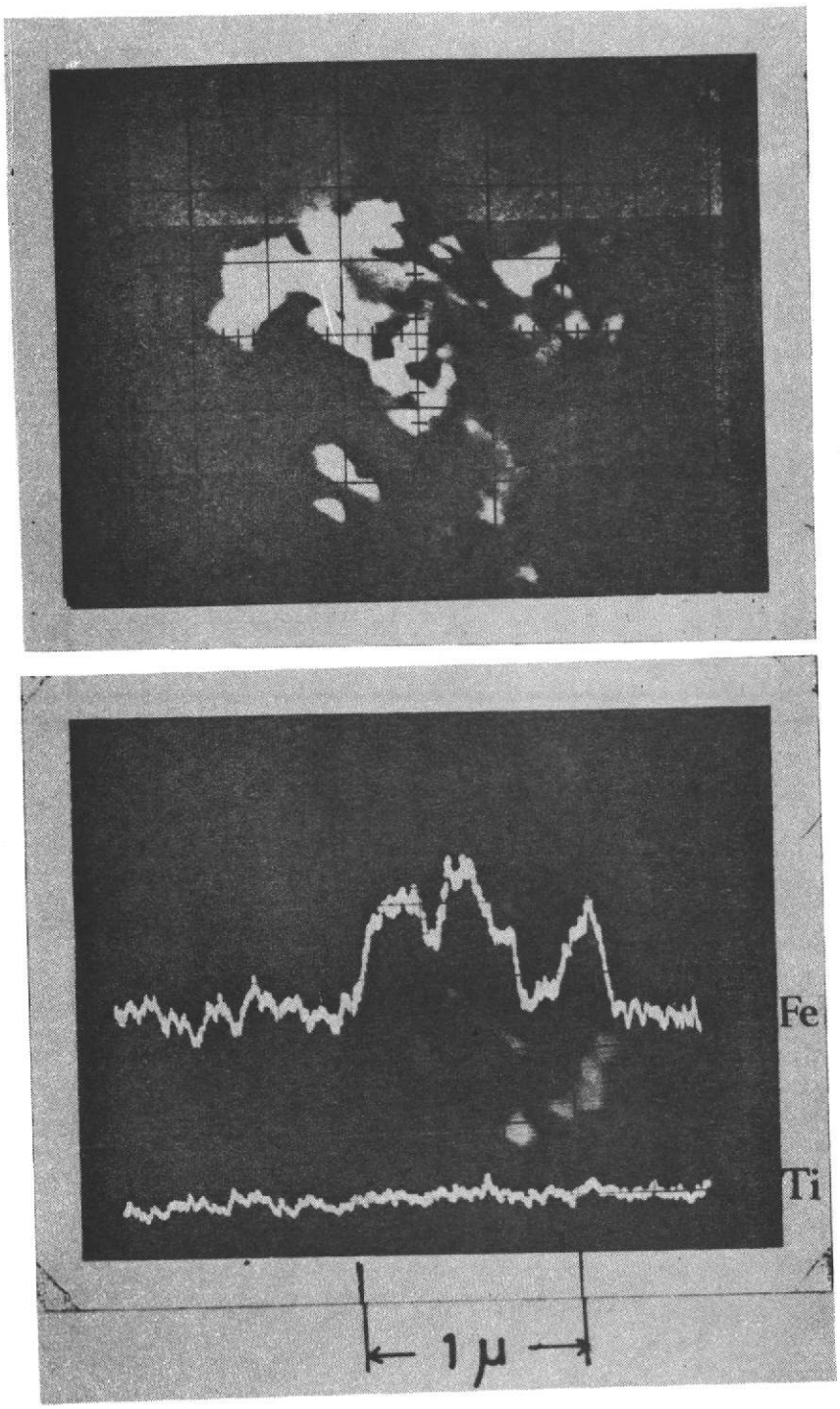


図２－９　島状鉄粒子のEPMA分析結果

(A)　走査電子顕微鏡写真

(B)　EPMAプロファイル

2－4－4　陰極ターゲット上の鉄とチタンの面積比とスパッタ膜の組成との関係

陰極ターゲットの鉄の占有面積とチタンの占有面積の比が，スパッタ膜の組成とどのような関係にあるかを検討する。鉄とチタンのスパッタ率はそれぞれ1.85及び1.05と異なるため，計算値は，図２－10で一点鎖線で示される。複合ターゲットは，チタン板に鉄線，または鉄板にチタン線を張るため，平坦ではない。このようなターゲットは，どの面がスパッタリングされて膜を形成するのかは非常に難しい問題である。スパッタリングを数回繰り返すと，金属板上の金属線の張られた部分は，線の跡が残ることからスパッタリングの際，影になっていることがわかる。そこで，図２－10Ａに示すように，金属線の下半分の表面積と金属板の金属線にかくれる部分を除く面積比を横軸にとり組成の実験値を縦軸に示すと，■印のようになる。次に，Ｂに示すようにスパッタリングが金属線の全表面と金属板全表面からおこるものと考えて，面積比を求め，実験値を示すと●印で示されるように，一点鎖線で示される計算値に見かけ上一致することがわかる。以上の結果からターゲット上の金属線は金属板よりも多くの金属原子がスパッタされてとび出し，膜の組成に影響を与えていると考えられる。この理由については，現在のところ明確な解釈はなされていない。

2－5　ま と め

以上の結果から，細線を用いた複合ターゲット法に関して次のことがわかった。

(1)　細線を用いた複合ターゲット上の細線間隔よりも幅の広い基板を用いて，各基板間の組成の均一性を一様にできる。

(2)　細線複合ターゲット法によりTi－Fe系合金膜が広い組成範囲（組成の誤差±２％）にわたって作製できる。

(3)　基板上での組成分布は膜生成時の基板温度50～400℃では基板温度の影響がみとめられない。

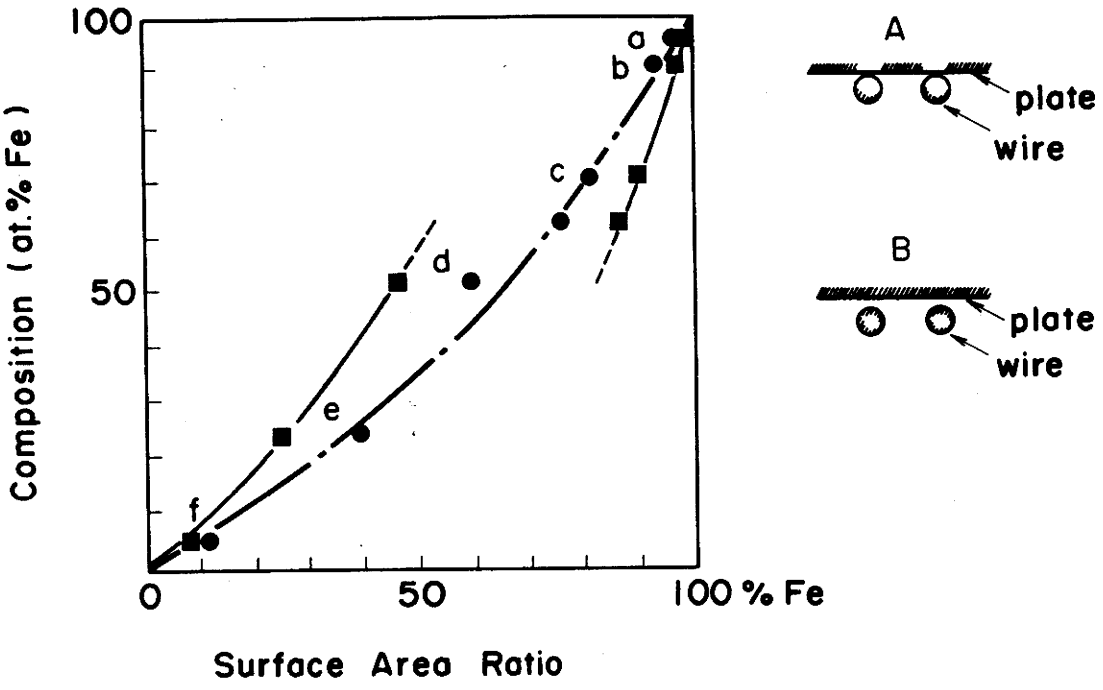


図２－１０　陰極ターゲット上の鉄の面積占有比とスパッタ膜の組成の関係

一点鎖線はターゲット電圧１.７kVにおけるチタンのスパッタ効率（１.０５）及び，鉄のスパッタ効率（１.８５）から求めた計算値

図Aに示すように斜線をつけた部分すなわち

■：基板から見た金属線及び金属板の面積からスパッタリングがおっているとして鉄の占有面積を求めた場合の実験置

図Bに示すように

●：金属線及び金属板の全面積からスパッタリングがおこっているとして鉄の占有面積を求めた場合の実験値

第2章の参考文献

1）栗田典明，伊ヶ崎泰宏，三橋広二：真空，25〔2〕(1982) 63.

2）Y. Igasaki, H. Mitsuhashi, K. Azuma, T. Muto : Jpn. J. Appl. Phys., 17 (1) (1978) 85

3）八幡英子，梅沢利二：北見工大研報 2 (1978) 113.

4）K. Naraoka, O. Kasahara : 真空 16〔3〕(1973) 103.

5）R.W. Berry, P.W. Hall and M.T. Harris : Thin Film Technology (D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, 1968) Chap. 4

6）L. I. Maissel, R. Glang : Handbook of Thin Film Technology (McGraw-Hill Book Company, New York, 1970) Chap. 4

7）K. Nakajima, A. Isoya, Y. Oda and R. Tsuji : Diagrams and Tables for Quantitative Electron Probe Microanalysis (Toyota Central R&D Labs., Nagoya, 1970)

8）R. V. Stuart and G. K. Wehner : J. Appl. Phys. 35 (1964) 1819.

9）Maissel and Glang : Handbook of Thin Film (McGraw-Hill, New York, 1970) 3-28.

第3章　Ti－Fe系合金膜の組成と構造〔1〕

3－1　はじめに

Ti－Fe系合金膜の構造を調べるために，反射X線回析法，反射および透過電子線回析法を用いた。また，膜組成を調べるためにAuger分析をおこない，膜表面化学種の結合状態を調べるために，ESCA（Electron Spectroscopy for Chemical Aralysis）を使用した。

3－2　X線回折による実験方法

X線回析法は，ガラス基板上のスパッタ膜の構造を解析するために用いた。ガラス基板は$10\times20\,cm^2$の大きさのものを使用した。X線源は銅の管球を使用し，CuK_α線を用いた。測定はディフラクトメーター（Rigaku，RAD IA）を使用し，シンチレーション－カウンターで計測し，レコーダで記録した。鉄はCuK_α線により蛍光を発するので，バックグランドを下げ信号を大きく得るために，シンチレーションカウンターの前方にグラファイトのモノクロメータを用いた。

スパッタ膜の基板に使用したガラス基板のX線回析パターンには，コーエング7740ガラスによる$2\theta\simeq23°$付近にピークをもつアモルファスパターンが現われた。また，テンパックスガラスも同様に$2\theta\simeq25°$付近にピークをもつアモルファスパターンを示した。

ガラス基板にスパッタ膜を作成する際，その膜厚を2,000Å～10,000Åの範囲で変化させX線回折パターンの関係を調べた。図3－1は，$Ti_{0.70}-Fe_{0.30}$アモルファス相のスパッタ膜の膜厚2,000Åと1μmの場合のX線回折の結果である。基板による回折パターンは約1μmでほとんど消滅することがわかる。このことから，X線回折の際に基板の影響が少なくなるように1μmの膜厚の試料を用いた。また，サファイア単結晶基板を適時使用して基板による構造の影響を調べた。

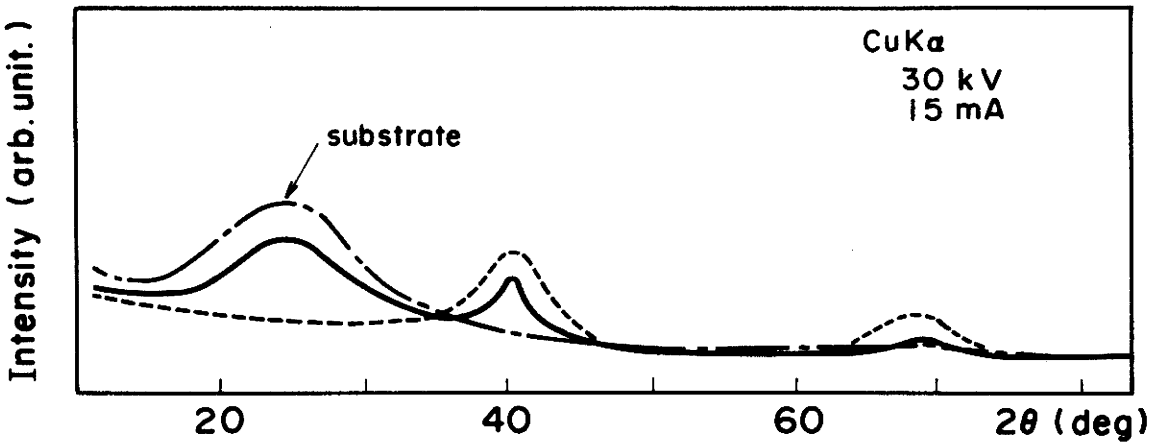


図３－１　試料膜厚を変化させた場合のＸ線回折パターン

－－－　ガラス基板（コーニング7740）

――――　2000Åの膜厚の$Ti_{0.70}-Fe_{0.30}$膜

－－－－　1 μmの膜厚の$Ti_{0.70}-Fe_{0.30}$膜

3－3　X線回折法による結果

図3－2に，膜厚1μmのTi_X-Fe_{1-X}合金膜のX線回折像の代表的なものを模式的に示した。結果は以下の通りである。

(1)　x＝0　　：α－Fe相（b.c.c.）　　図3－2(a)

(2)　0.05＜x＜0.33　：〔α－Fe相（b.c.c.）＋$TiFe_2$相（hexagonal）〕の混合膜　　図3－2(b)

(3)　0.35＜x＜0.45　：〔$TiFe_2$相＋TiFe相（b.c.c.）〕の混合膜　　図3－2(c)

(4)　0.45＜x＜0.55　：TiFe相　　図3－2(d)

(5)　0.55＜x＜0.80　：アモルファス相　　図3－2(e)

(6)　0.80＜x＜0.83　：β－Ti相（b.c.c.）　　図3－2(f)

β－Ti相の格子定数3.16Å

(7)　0.83＜x＜0.94　：（β－Ti相＋α－Ti相）混合膜

α－Ti相の格子定数3.16Å，α－Ti相の格子定数

a＝2.93Å，c＝4.65Å ……　　図3－2(g)

(8)　0.94＜x＜1　　：α－Ti相 ……　　図3－2(h)

格子定数a＝2.93Å，c＝4.65Å

X線回折法の結果，鉄成分の多い組成領域でのTi－Fe系合金膜は二相以上の混合物薄膜であることがわかった。チタン成分の多い組成領域（0.5＜x＜1）では，アモルファス相とβ－Ti相が現われることがわかった。そこで，0.70＜x＜1の組成範囲で組成を細かく変化させてスパッタ膜を作製し，そのX線回折の結果を図3－3に示した。鉄成分の増加に伴いα－Ti相の（00·2）面による回折線は，強度が弱くなり，83at.％Tiの組成で完全に消滅することがわかる。この組成がα－Ti相の存在できる限界である。一方，鉄の増加に伴いβ－Ti相（200）面の回折線があらわれ，その強度が増大する。ここで，α－Ti相の（01·1）面に相当する回折線は回折角の幅が，1°と広がるにもかかわらず回折強度の減少は認められない。ところが，この回折線とほぼ重なる位置にβ－Ti相（110）面の回折線が存在し，83at.％Tiの組成ではβ－Tiの単一相が形成されたことを示す。ここで注目すべきことは，α－Tiの格子定数もβ－Tiの格子

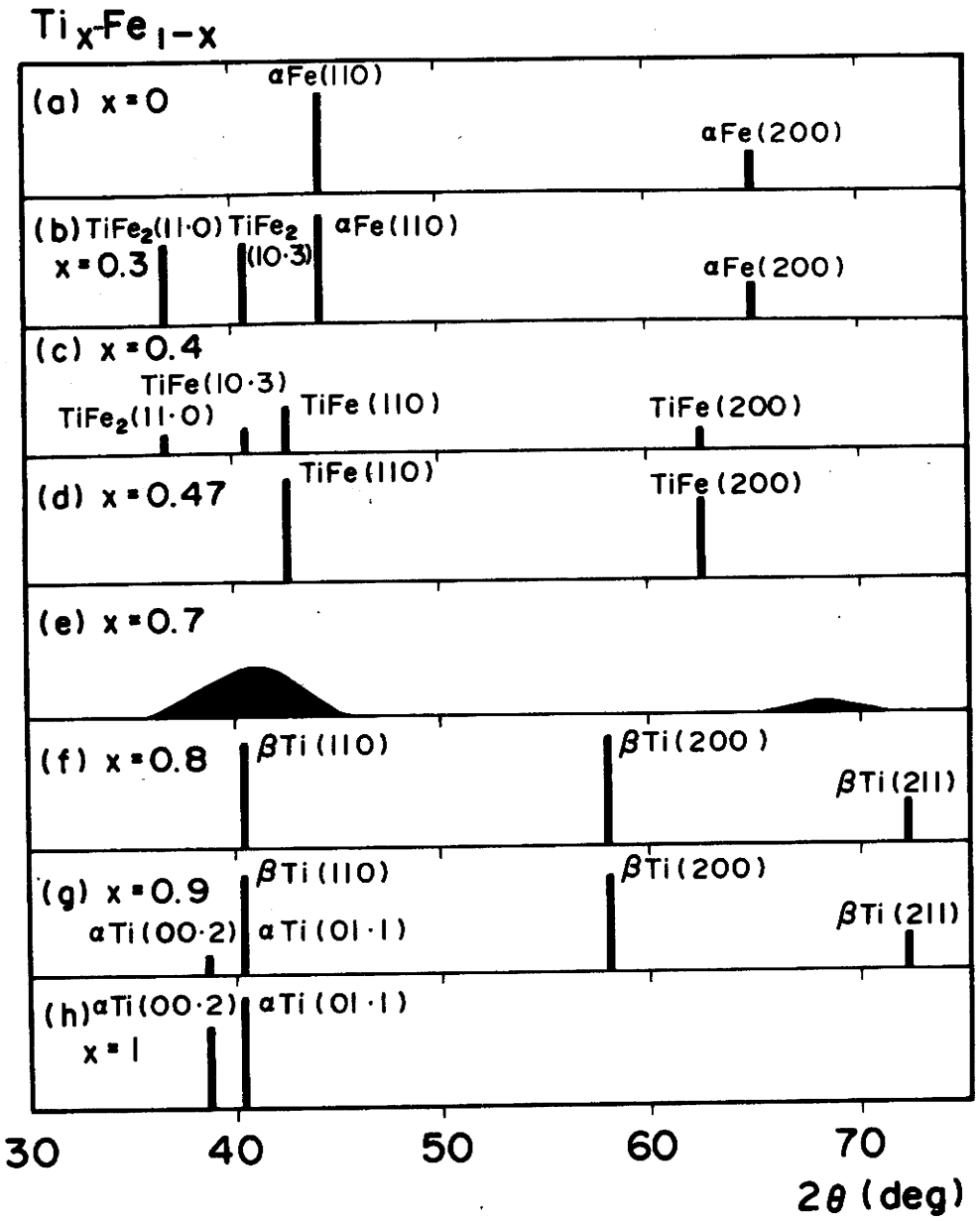


図３－２　Ti_x-Fe_{1-x}合金薄膜のX線回折パターン

(a)　x＝0　，　(b)　x＝0.30，　(c)　x＝0.40，

(d)　x＝0.47，　(e)　x＝0.70，　(f)　x＝0.80，

(g)　x＝0.90，　(h)　x＝1

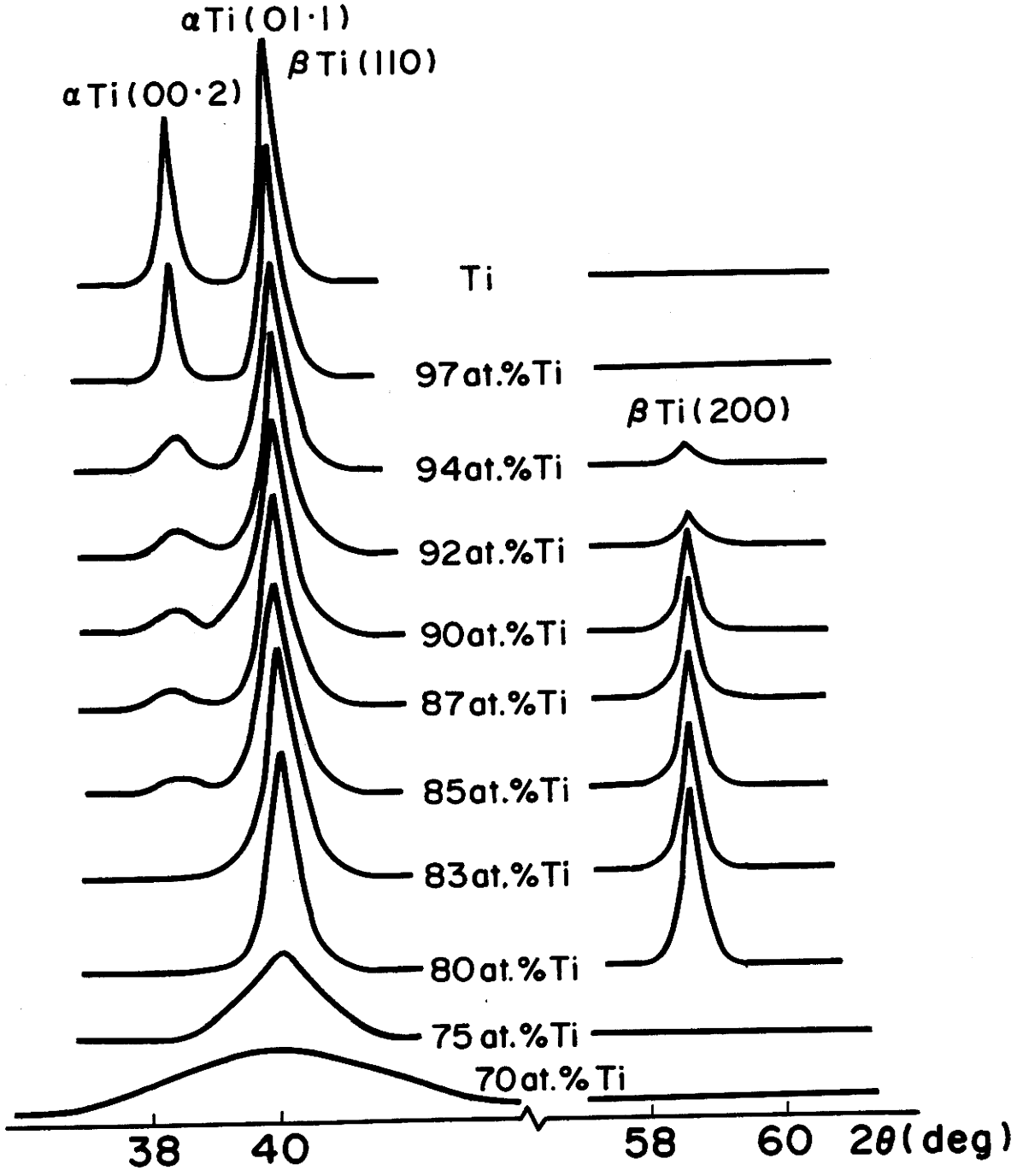


図３－３　Ti成分の多い組成領域（$0.7 < x < 1$）のTi_x-Fe_{1-x}膜のX線回折パターンの部分的表示

定数も変化しないことである。β－Ti 相は，鉄成分が変化しても格子定数3.16Åで一定であった。鉄が83at.％Ti からさらに増大するとβ－Ti 相の回折線は強度が弱くなりぼやけたハローと置きかわることがわかった。すなわち$0.83 < x < 1$の組成膜は83 at.％Ti のβ－Ti と100at.％Ti のα－Ti の混合膜であると結論され，この組成域では鉄は殆んどα－Ti 中に固溶していないことがわかった。

3－4　電子線回折による実験方法

電子線回折法は，X線回折法に比らべ分析感度が高いため，混合物薄膜の構造解析や表面構造を調べるために用いた。反射回折法のための試料は，X線回折法で使用したスパッタ膜と同様約1μmの膜厚のものを用いた。透過電子線回折用の試料は(i)銅の＃200メッシュ上にコロジオン膜を張りスパッタ膜を500Å程度成長させたもの(ii)NaCl 及びKCl基板上にスパッタ膜を形成し，水面上で銅メッシュ＃200上に試料をすくいあげたもの(iii)ガラス基板上に生成した薄膜を基板ごと割るときに得られるスパッタ膜の破片を利用した。この場合，ガラス基板破壊の際にガラス片の混入が考えられるがガラス基板の回折パターンと合金アモルファスパターンとは明らかに異なるため，分離は容易であった。スパッタ膜の化学エッチングは試料の表面状態をかえるばかりでなく汚染の原因となりうるため，本研究では使用しなかった。

3－5　電子線回折による結果

全組成域での$Ti_x - Fe_{1-x}$合金膜の透過回折の結果は，上述のX線回折の結果と一致した。ただし，反射回折は膜表面数10～100Å程度から得られる情報であるためX線回折と一致しない場合があった。たとえば鉄成分の多い組成域についてはX線回折及び透過電子線回折と異なる結果を得たので図3－4に代表的なものを示した。また，チタン成分の多い組成域についてはアモルファスを明確に示すために透過電子線回折の代表的な結果を示した。

(1)　$x = 0.30$　：図3－4(a)の反射電子線回折パターンは方位配列したα－Fe相と，酸化物もしくはアモルファス相との混合膜であることを示した。

(2) $x = 0.47$ ：図３－４(b)の反射電子線回折パターンは方位配列したTiFe相と酸化物もしくはアモルファス相との混合膜であることを示した。

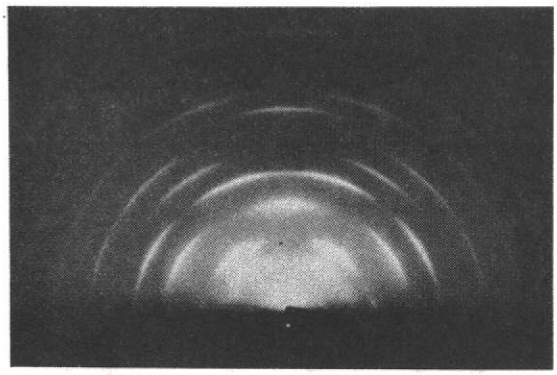
(3) $x = 0.50$ ：図３－５(a)の透過電子線回折パターンはTiFe相を示した。

(4) $x = 0.70$ ：図３－５(b)の透過電子線回折パターンはアモルファス相の存在を示した。

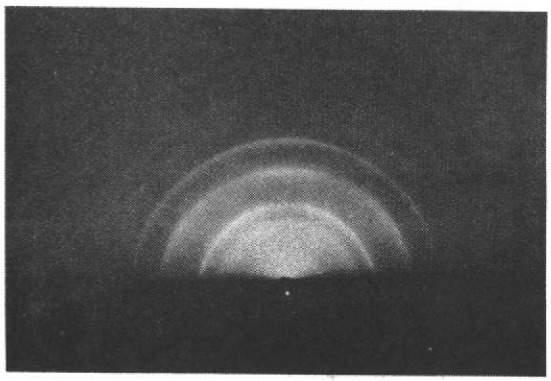
(5) $x = 0.80$ ：図３－５(c)の透過電子線回折パターンはβ－Ti相のb.c.c.構造を示した。この組成では，β－Ti相の部分と図３－５(b)と同じアモルファス相パターンとが観測された。

(6) $x = 1$ ：図３－５(d)の透過電子線回折パターンはh.c.p.構造のα－Ti相を示した。

透過電子回折のパターンをミクロフォトメータで測定したものを図３－６に示した。図３－６の(b)に示されるようにアモルファスパターンは，Ti－Fe系合金に含まれる相のものでないことがわかる。



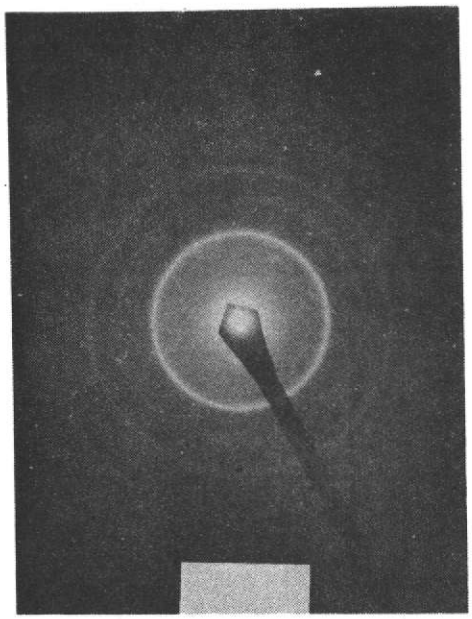
(a)　30at.％Ti



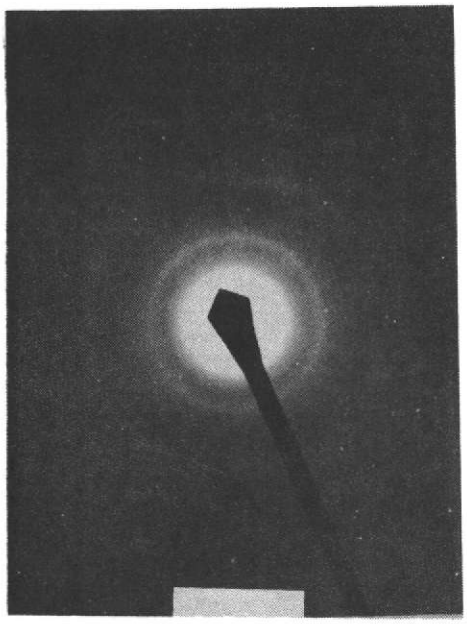
(b)　47at.％Ti

図３－４　Ti_x-Fe_{1-x}膜の反射電子線回折パターン（膜厚1μm）

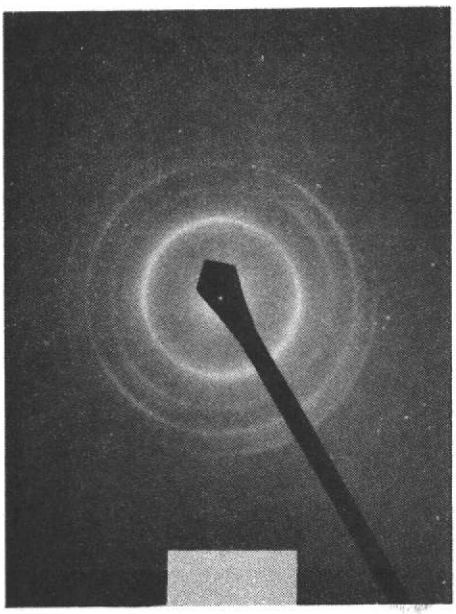
(a)　$x=0.3$　，　(b)　$x=0.47$



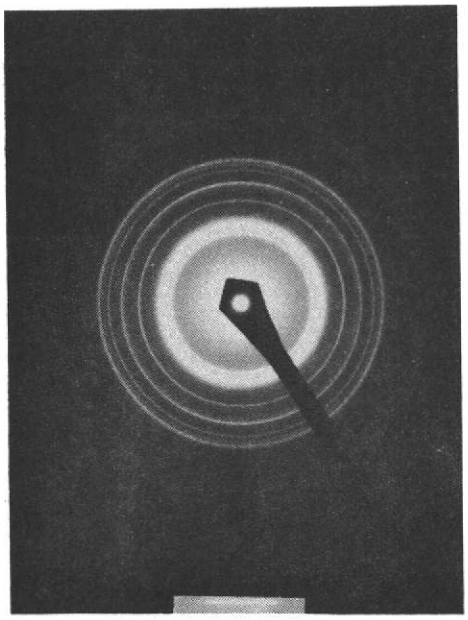
(a)　50at.％Ti



(b)　70at.％Ti



(c)　80at.％Ti



(d)　Ti

図３－５　Ti_x-Fe_{1-x} 膜の透過電子線回折パターン（膜厚 500Å）

(a)　$x=0.50$，(b)　$x=0.70$，(c)　$x=0.80$，(d)　$x=1$

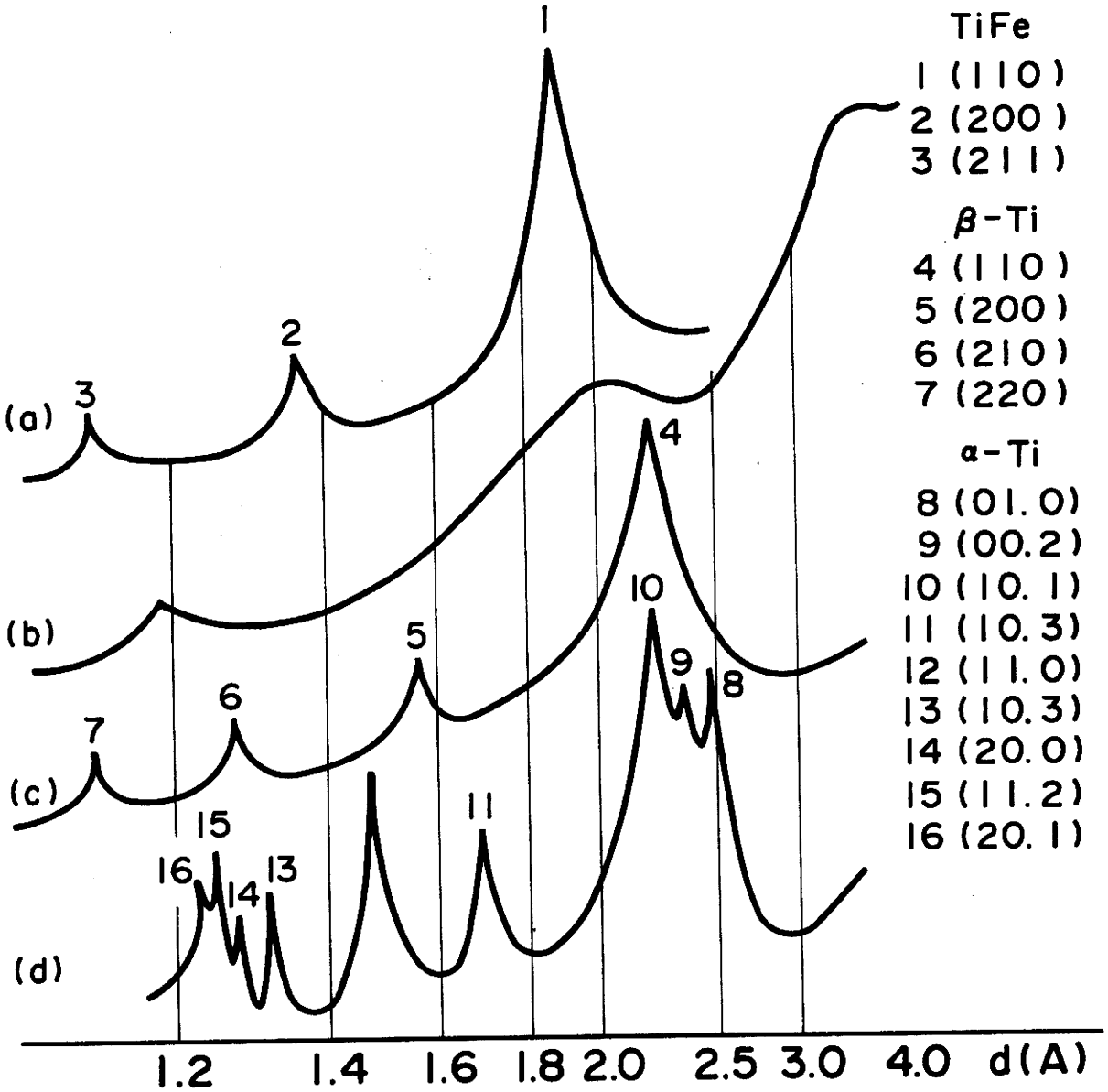


図３－６　透過電子線回折のミクロフォトメータ曲線
（強度は相対値を示し，横軸は面間隔を表わす。
面間隔ｄは金を標準として計算した。）

(a)　50at.％Ti　：TiFe 相　　(b)　70at.％Ti　：アモルファス相
(c)　80at.％Ti　：β－Ti 相　　(d)　100at.％Ti：α－Ti 相

3－6　回折法による結果の考察

X線回折および電子線回折の結果をまとめたものを図3－7に示した。Ti－Fe系合金膜はいくつかの相の混りあった混合膜になっている場合が多いことがわかった。鉄成分の多い組成領域では，X線回折の結果と電子線回折法の結果は幾分異っている。X線回折法では，比較的広い面積（$1\times10\,mm^2$）にX線が深い角度（$2\theta=20°\sim90°$）で入射するため，膜の平均的な構造を調べることになる。ところが，反射電子線回折の場合，電子ビームは試料に対して非常に浅い角度で表面に入射する。このため非常に平らな面だとすると表面下数10Åの情報が得られる。空気中にさらしたスパッタ膜表面での構造はスパッタ膜の内部の構造と異なることが予想される。反射電子線回折では，アモルファスパターンが観測されたが，Ti－Fe系合金のものであるか，酸化物によるものであるかは同定は困難であった。それは鉄およびチタンの酸化物は数多く存在するためである。後述するようにAuger分析及びESCAの結果から，表面は酸化物を形成していることを考えあわせると鉄成分の多い組成領域でのアモルファスパターンは酸化物の可能性も考えられる。

Ti成分の多い組成領域に存在するアモルファス相は，X線回折及び電子線回折の結果から確認されておりTi－Fe系合金のアモルファスであると考えられる。この事実を確認するため，第5章で加熱処理によるアモルファス相の構造の変化および電気的特性について考察をおこなう。

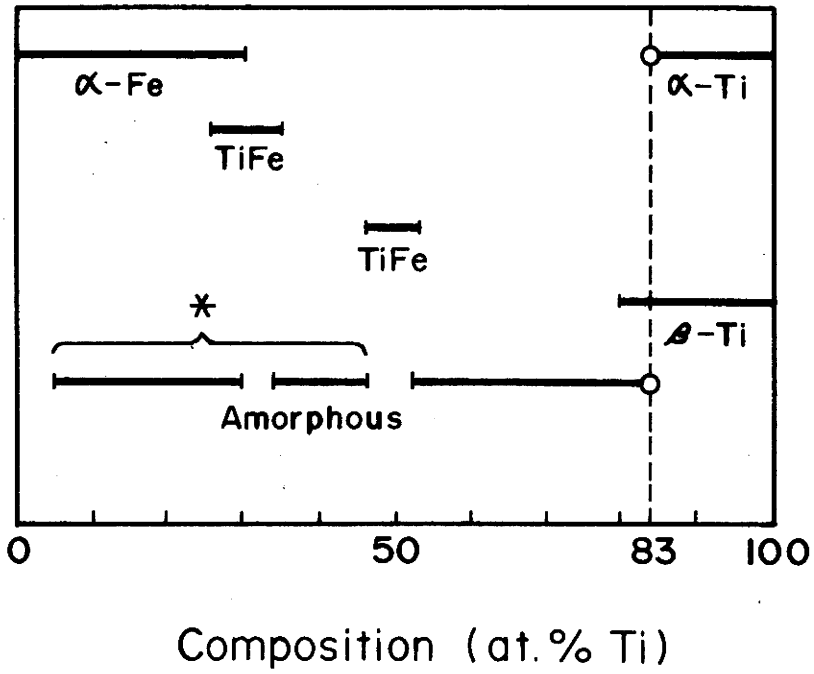


図３－７　Ti－Fe系合金膜の構造

（X線回折及び電子線回折の結果をまとめた。）

＊ 反射電子線回折の結果

３－７　Auger電子分光及びESCAによる分析結果とその検討

EPMAによる組成分析の補助として高感度のAuger分析法によるスパッタ膜の深さ方向の組成分析をおこないスパッタ膜に含まれる不純物の検討をおこなった。また，ESCAにより，Ti－Fe系合金膜の表面の化学種の結合状態を調べた。

チタンはイオンポンプのゲッター材料として知られるように，酸化物をつくりやすく，また炭化傾向が大きい。このため，スパッタ膜に含まれる酸素及び炭素の量を調べることにした。また，スパッタリング用ガスとして使用したアルゴン・ガスがどの程度含まれるのかも同時に調べた。測定には，Auger分析法を用いた。装置はPhi，Model 11，18，20及び32を使用した。

図３－８に測定したAugerスペクトルの一例を示す。スパッタ後Ar中に封入後の試料表面のスペクトルを(a)に示した。またArにより50Å エッチングをおこなった場合のスペクトルが(b)である。

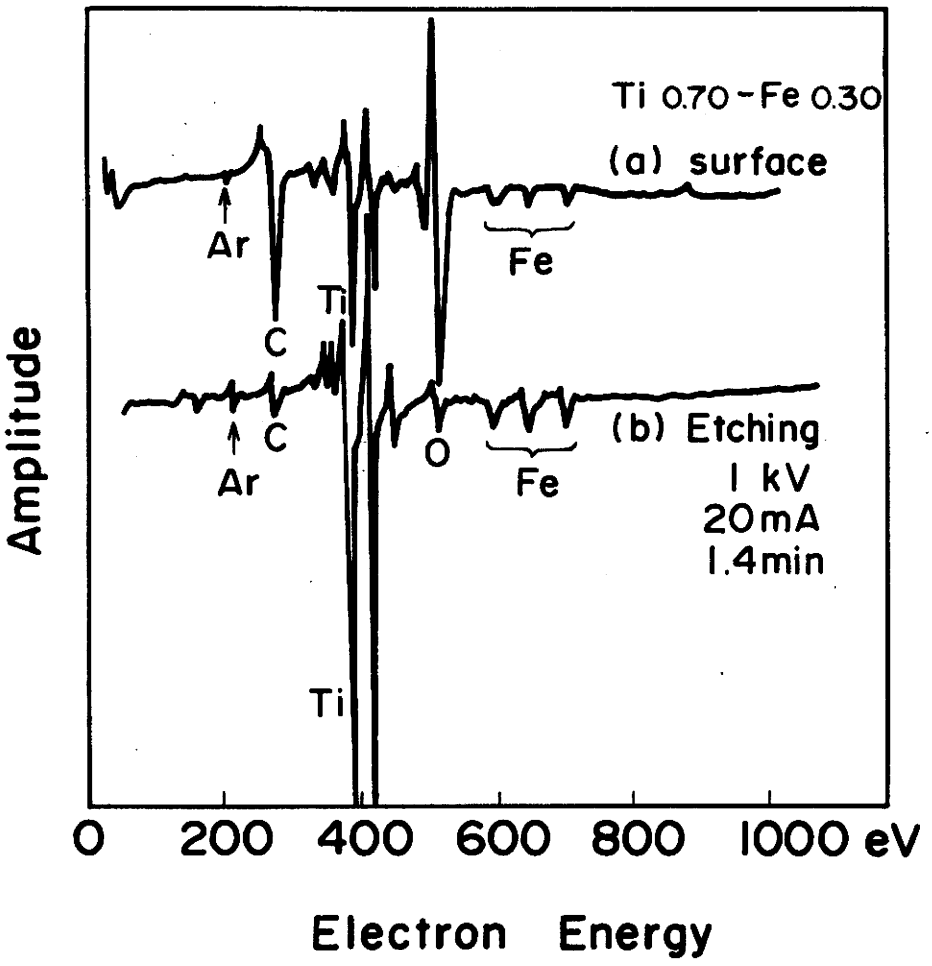


図 3 － 8　$Ti_{0.70}-Fe_{0.30}$ 膜の Auger スペクトル

(a)　試料表面での Auger スペクトル測定結果

(b)　試料表面から約 50Åエッチングした場合の Auger スペクトル測定結果

エッチング条件：Ar ガス使用

1kV，20mA

40Å／min

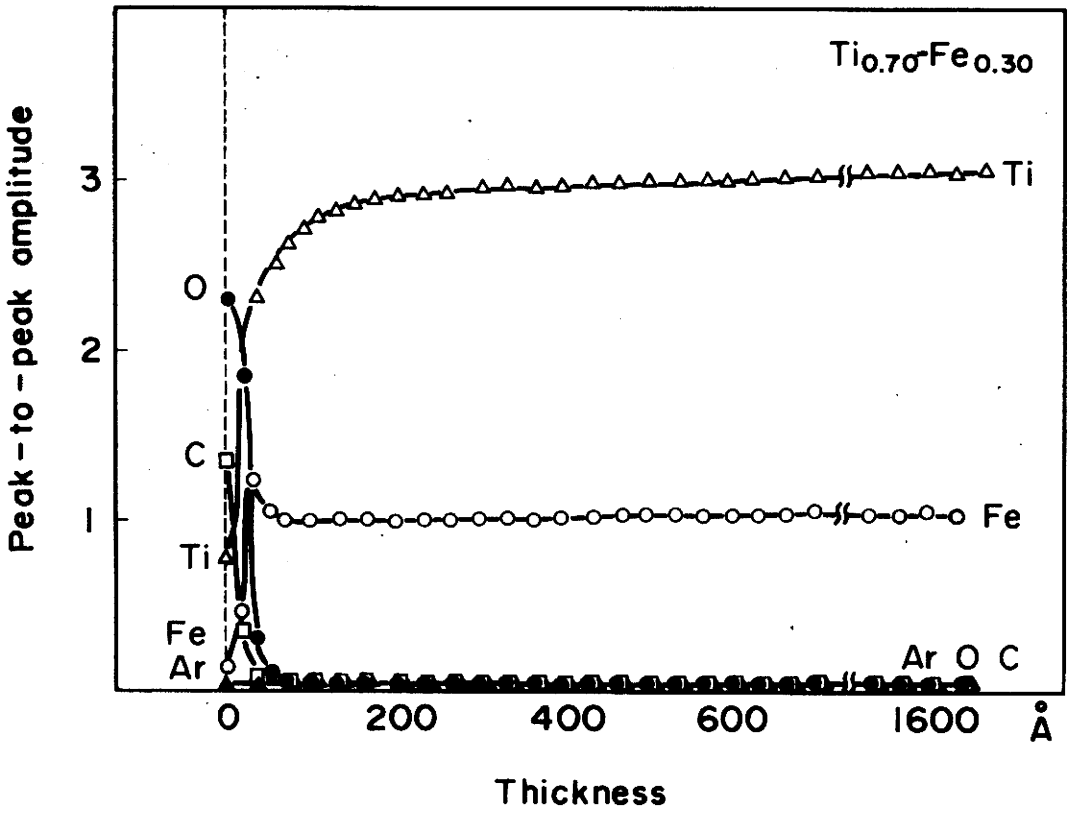


図 3 － 9　$Ti_{0.70}-Fe_{0.30}$ スパッタ膜の Auger 分析結果

測定元素：Ti，Fe，O，C 及び Ar

Ar エッチング条件：1kV，20mA

図３－９に$Ti_{0.70}-Fe_{0.30}$アモルファス膜のAuger分析の結果を示す。横軸は，スパッタ膜の深さ方向を示し，原点は表面である。深さ方向の分析は，アルゴンガスにより1kV，20mAの条件でエッチングし，おこなった。分析元素は，Ti，Fe，O，C及びArである。

スパッタ膜の表面は，酸素及び炭素が多量に検出された。表面から30～50Åエッチングをおこなうと，酸素及び炭素の量は急激に減少し，ほとんどスパッタ膜の内部には含まれないことがわかる。Arは表面では検出されず，膜内部でごくわずかスペクトルが観測された。これは，測定の際に用いたアルゴンーエッチングのためであると考えられる。スパッタ膜表面に存在する酸素及び炭素は，スパッタ膜形成後に試料を空気雰囲気中にさらすと同時に吸着することも考えられるが，より正確な実験によらなければ結論づけることは不可能である。これらの酸素及び炭素が存在する深さは，スパッタ膜の表面の凹凸や，Arエッチングの際の取り残しなどを考えると幾分，測定値より浅い可能性もある。

スパッタ膜表面の酸素及び炭素の状態を検べるためにESCA（JESCA－3A）を用いた。図３－10(a)に，$Ti_{0.70}-Fe_{0.30}$のスパッタ膜の表面の分析結果を示す。図３－10(b)は，標準に用いたTiO_2（ルチル）のO_{1S}のスペクトルとTi_{2P}のスペクトル，またAu薄膜上に存在するHCとして存在するC_{1S}のスペクトルを示す。また，図３－10(c)は，Ihara等[2]のTiCのESCAのデータである。この図から明らかなように，スパッタ膜表面の酸素はTiO_2を形成していることがわかる。また，炭素は，スパッタ膜表面でHCとして存在することがわかった。また，スパッタ膜表面での鉄の状態は，スペクトル強度が弱く，測定されなかった。Fe成分の多い組成の膜表面は鉄酸化物の形成が予想される。このため，反射電子線回折の結果現われたハローは酸化物アモルファスによる可能性があると考えられる。

このように，空気中にとりだした場合スパッタ膜表面は50Å程度の厚さの酸化膜が形成されることがわかったが，電気的測定に使用したスパッタ膜は膜厚5,000Åのもの使用したため，この表面酸化物の影響は非常に少ないものと考えられる。さらに，この酸化物は，スパッタ膜をおおい，パッシベーションの役割をはたしているものと考えられ，鉄成分の多いスパッタ膜に比らべ，チタン成分の多いスパッタ膜は，大気中に長時間放置しても，Auger分析の結果から表面酸化物の厚さはほとんど変化しないことがわかっ

た。また，電気的特性の変化もみられず，パッシベーションの役割をはたしているものと考えられる。

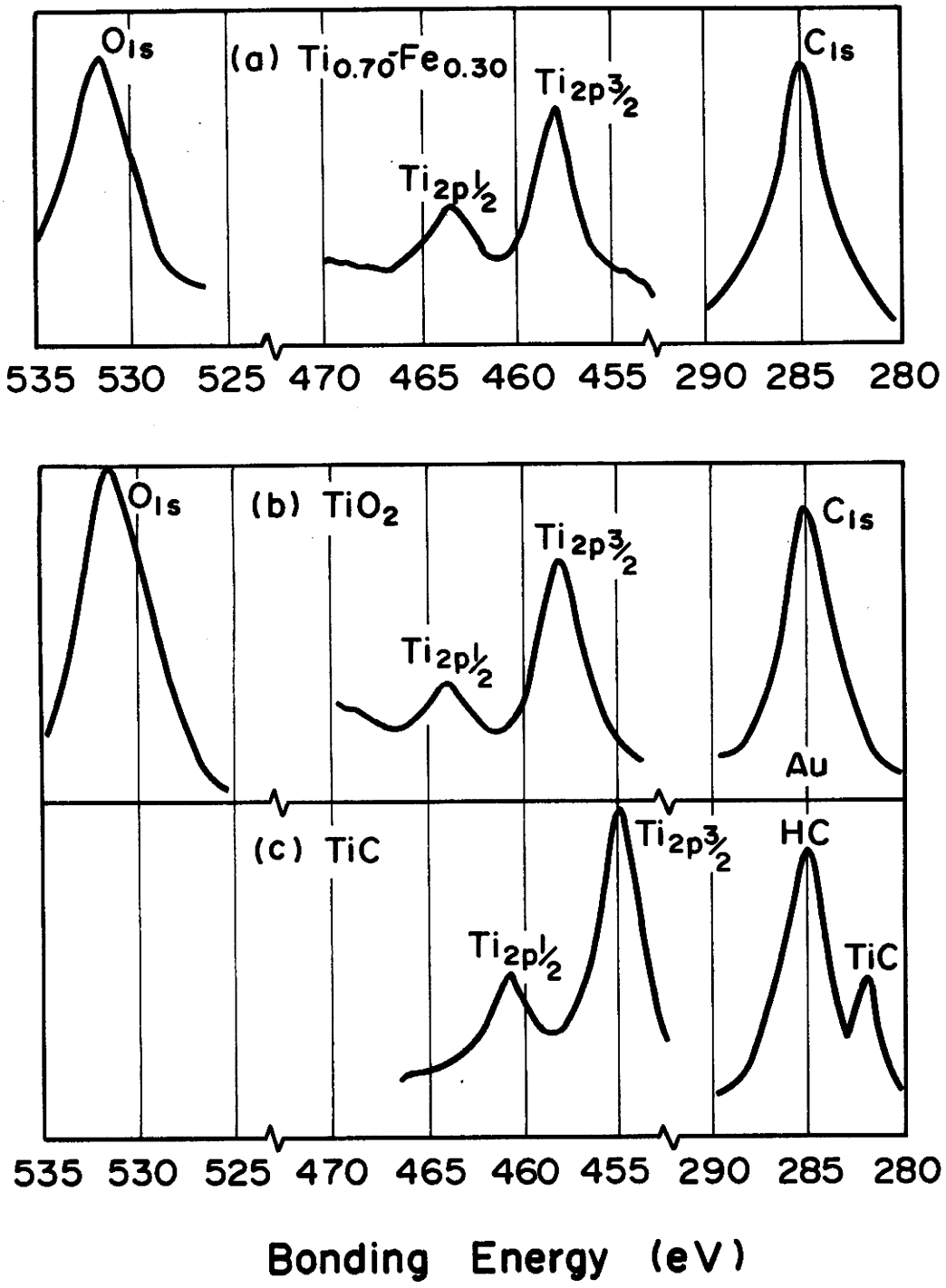


図３－１０　Ti－Feスパッタ膜のESCA実験結果

横軸：結合エネルギー，縦軸：相対強度

(a)　$Ti_{0.70}-Fe_{0.30}$ スパッタ膜の酸素，チタン及び炭素の結合エネルギー

(b)　標準試料TiO_2及びHC（Au薄膜上）の酸素，チタン及び炭素の結合エネルギー

(c)　標準試料TiCのチタン及び炭素の結合エネルギー〔2〕

第３章の参考文献

1) N.Kurita, Y: Igasaki, Y.Nakamura, G.Shimaoka and H.Mitsuhashi : Jpn.J.Appl.Phys., 21〔1〕(1982) 33.

2) H. Ihara, Y.Kumashiro, A. Itoh and K.Maeda : Jpn.J.Appl.Phys., 12〔9〕(1973) 1462.

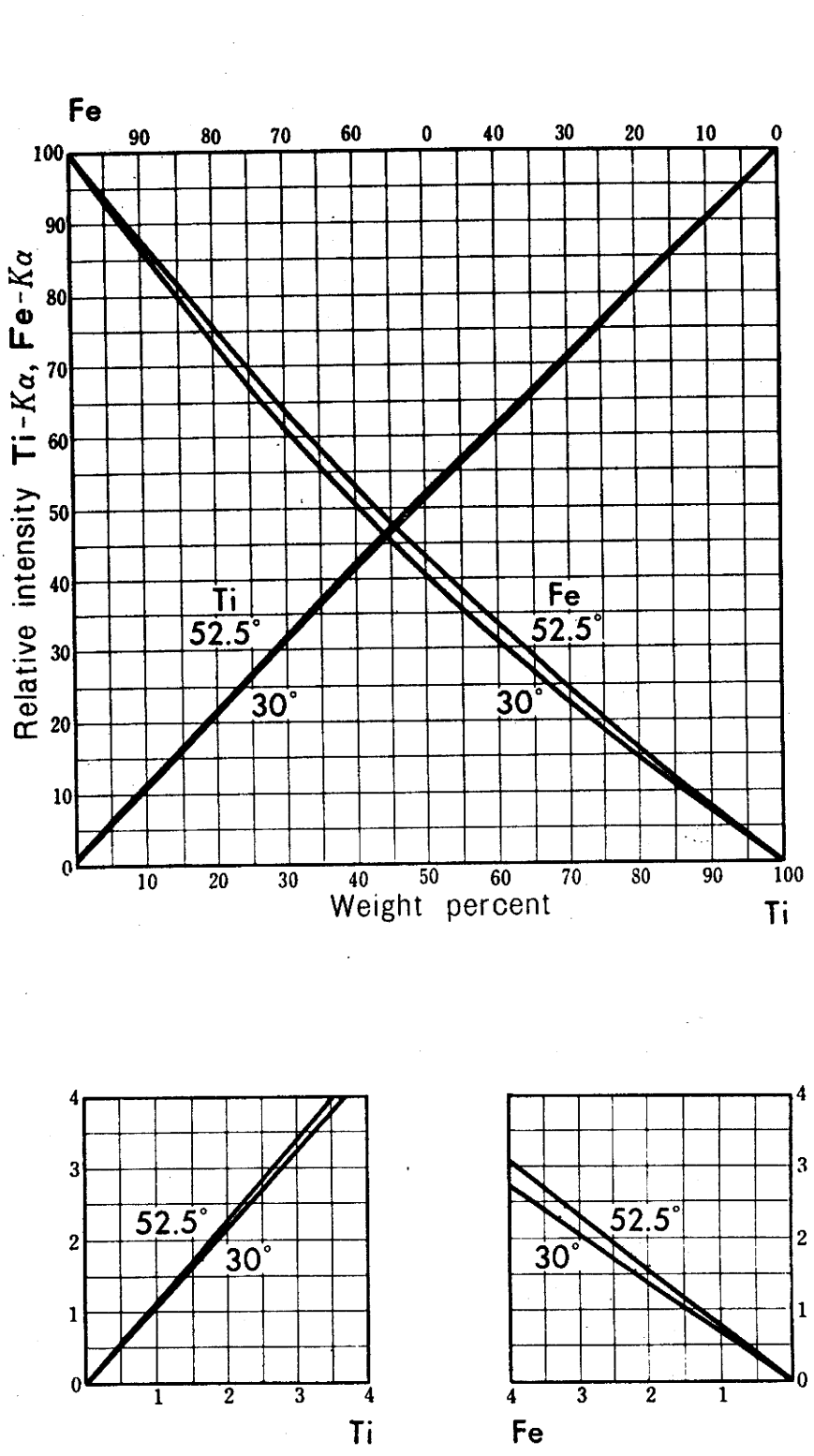


図３－付Ａ

本図はEPMAのデータから得られる組成補正のために使用した。

なお，この図を使用することによる組成誤差は±0.5％である。

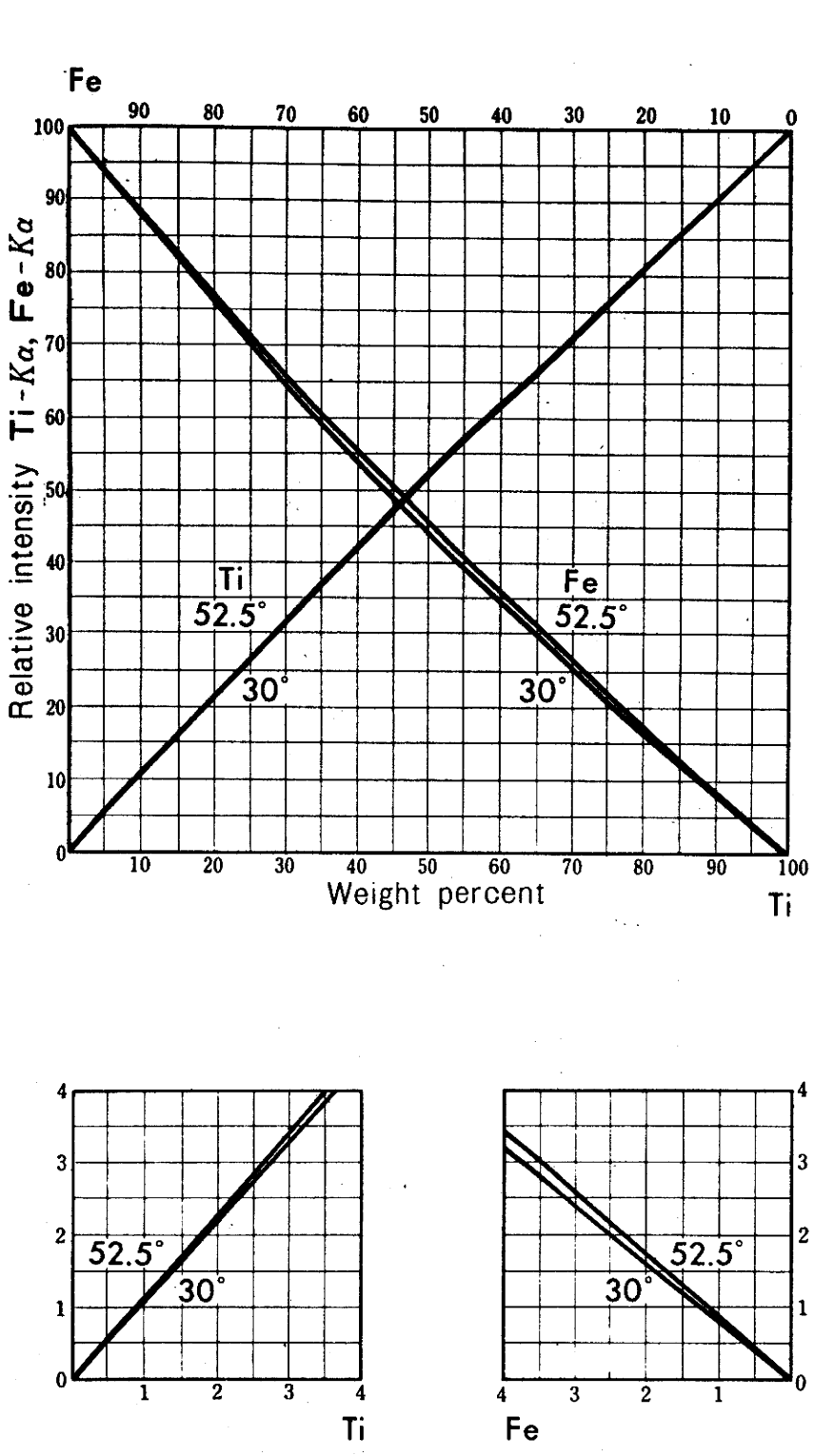


図３－付Ｂ

本図は，EPMAのデータから得られる組成の補正として使用した。

なお，この図を使用することによる組成の誤差は±0.5％である。

第4章　Ti－Fe系合金膜の電気的特性

4－1　はじめに

合金膜の電気的特性は膜構造をよく反映するので第3章の結果を参照して，Ti－Fe系合金膜の電気抵抗特性の考察をおこない，電気伝導機構について検討する。この中で，スパッタリングで得られたアモルファス相及びβ－Ti相の電気的性質について実験結果をのべ，考察をくわえる。

4－2　電気的測定

電気的抵抗測定用試料は，膜厚5,000 Åのスパッタ膜の化学エッチング*により2×15mm² に整形し，両端に金電極を蒸着し，10mmの長さとした。抵抗率ρの測定は四端子法を用いておこなった。測定器はタケダ型TR－6856を使用した。残留抵抗ρ_0は，液体ヘリウム温度で測定した抵抗率ρを近似値として用いた。抵抗温度係数TCR $\left(\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dT}\right)$は－50℃から100℃までの$d\rho/dT$室温における抵抗率ρから計算で求めた。膜厚の測定には，繰り返し干渉計を使用し，抵抗素子の寸法の測定はオプティカルゴニオメータを使用した。

4－3　実験結果及び考察

4－3－1　スパッタ膜の電気的特性におよぼす膜生成時の基板温度の影響

抵抗率ρ及び抵抗温度係数TCRは，膜の生成のときの基板温度Tsの影響をうける。図4－1に，金属間化合物Ti－Fe相からなる$Ti_{0.47}$－$Fe_{0.53}$膜の測定温度変化に対する抵抗率ρの変化の代表的なものを示した。膜生成の際の基板温度Tsは，180℃，250℃および380℃で，それぞれ(a)，(b)および(c)に示した。基板温度が低いほどスパ

＊　エッチャントは　HNO_3：HF：H_2O＝1：1：10

ッタ膜の抵抗率は大きく，抵抗温度係数が減少する傾向を示した。180℃と250℃ の基板温度では，温度変化に対する電気抵抗の再現性がなく，100℃，100hr の加熱処理により抵抗率が減少することがわかった。これらの高い抵抗率の原因は，膜生成時の基板温度に基づく膜構造のちがいによるものと考えられる。すなわち，X線回折法の結果では，基板温度250℃以下で作成した試料の回折線が，380℃ で作成した試料の回折線よりぼけることにより，かなりアモルファスの多い膜構造となるものと考えられる。したがって，このことから，残留抵抗を増大させ，その結果，抵抗率が大きくなったものと考えられる。

次に図4－2に，アモルファス相からなる $Ti_{0.70}-Fe_{0.30}$ の膜の温度変化に対する抵抗率 ρ の変化についての代表的なものを示した。膜生成の基板温度Tsが250℃ および380℃の場合である。基板温度が250℃のとき，$\frac{d\rho}{dT}$ は負の値を示し，抵抗率は大きくなる傾向を示した。しかし，温度変化に対して同じ抵抗率をとらず再現性が劣っていた。膜生成時の基板温度380℃ の場合，抵抗率の減少範囲は，100℃，100hrの加熱処理で約6％であった。また，基板温度420℃ で作製した試料の抵抗率（20℃）は，380℃で作製した試料の抵抗率（20℃）の値と数％のちがいしかみられず，温度変化に対する抵抗率の変化も同様であった。

4－3－2　全組成領域のTi－Fe系合金膜の抵抗率 ρ

図4－3に，Ti－Fe 合金膜で種々の組成に対する，室温での抵抗率の変化を示した。抵抗率（20℃）は，金属間化合物 $TiFe_2$ 相とTiFe 相が存在するx＝0.33及びx＝0.47で急激な抵抗率の減少が認められた。バルクの金属化合物の抵抗率は，$TiFe_2$ 相が約230$\mu\Omega$-cm〔1〕：TiFe相は，数％固溶体を形成し，組成のちがいにより17～47$\mu\Omega$-cm〔2〕の範囲にあることが報告されている。図4－3で抵抗率のばらつきがみられるのは，膜の組成の測定の際，±2％の誤差を含むためであると考えられる。抵抗率は，金属及び金属間化合物の間の組成で大きな値を示し，アモルファス相を形成する x＝0.70の組成で抵抗率の平均が700$\mu\Omega$-cmの最大値を示した。これは，固溶体を形成する抵抗薄膜体（Ti－N膜，TaN_2 膜及びTiAℓ膜）の3倍以上大きな値である。

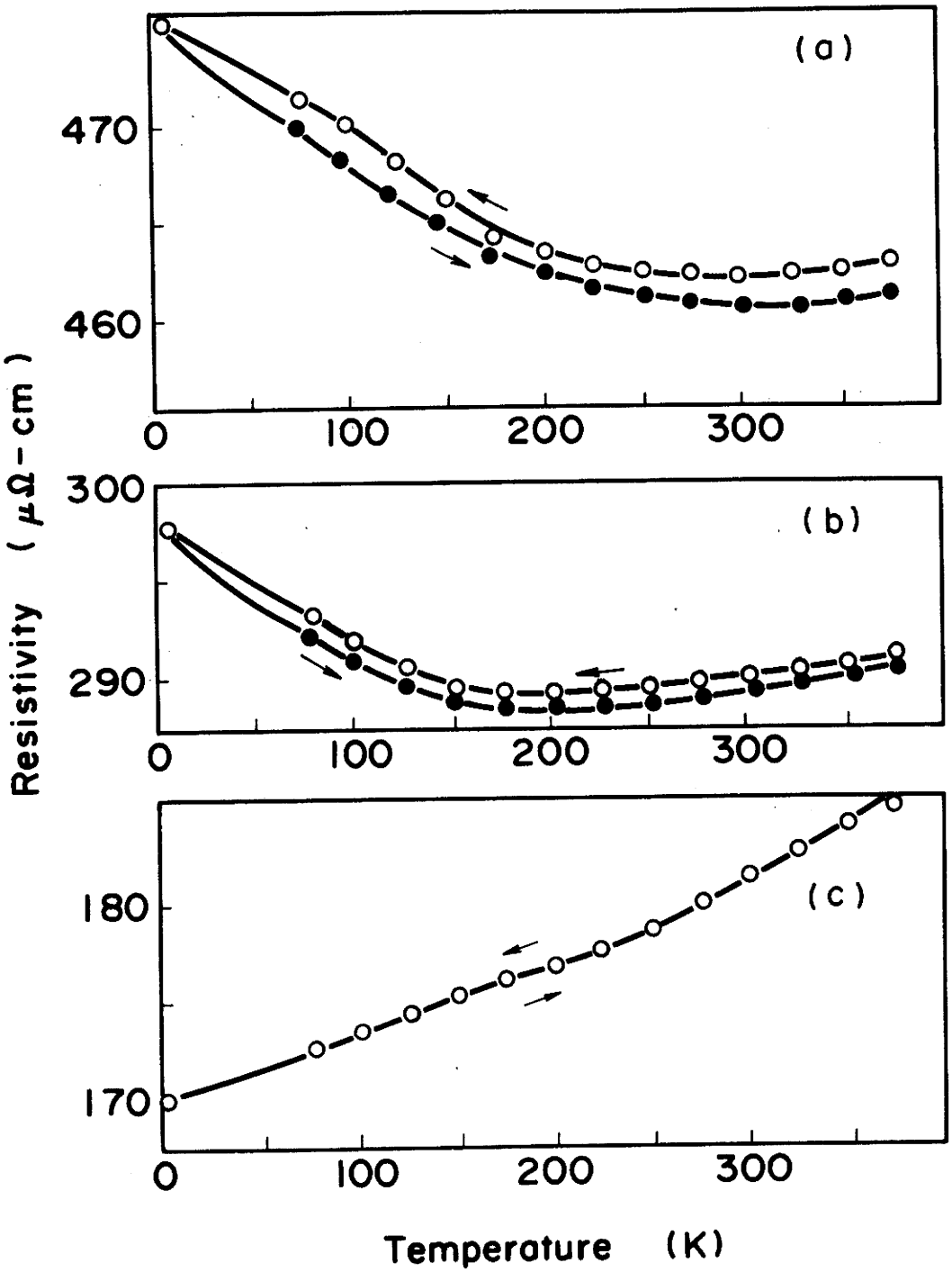


図４－１　$Ti_{0.47}-Fe_{0.53}$膜の温度変化に対する抵抗率の変化

膜生成時の基板温度Ts：(a) 180℃　(b) 250℃　(c) 380℃

● 加熱曲線

○ 冷却曲線（図Cは加熱曲線も一致する）

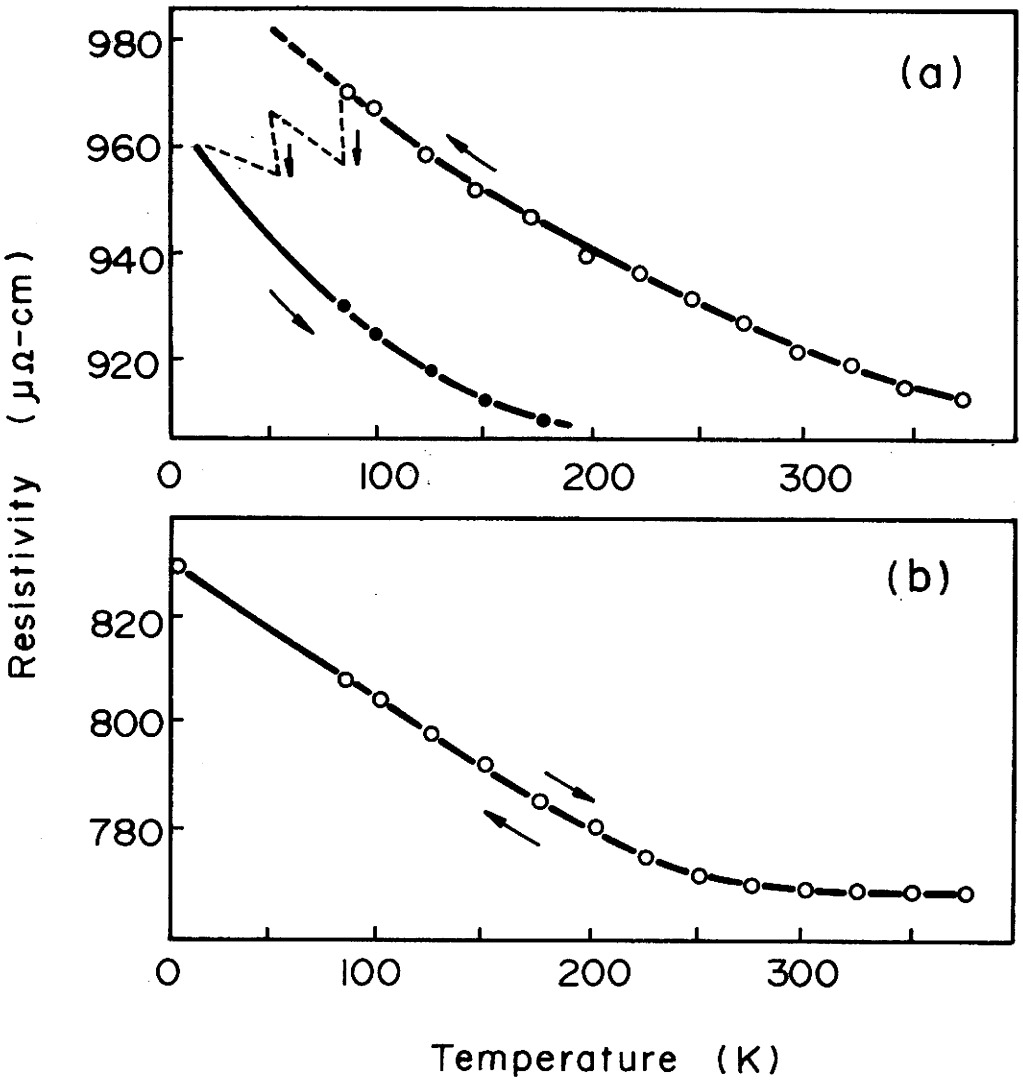


図 4 － 2　$Ti_{0.70}-Fe_{0.30}$ 膜の温度変化に対する抵抗率の変化

膜生成時の基板温度 Ts：(a) 250℃, (b) 380℃

● 加熱曲線

○ 冷却曲線（図 b は加熱曲線も一致する）

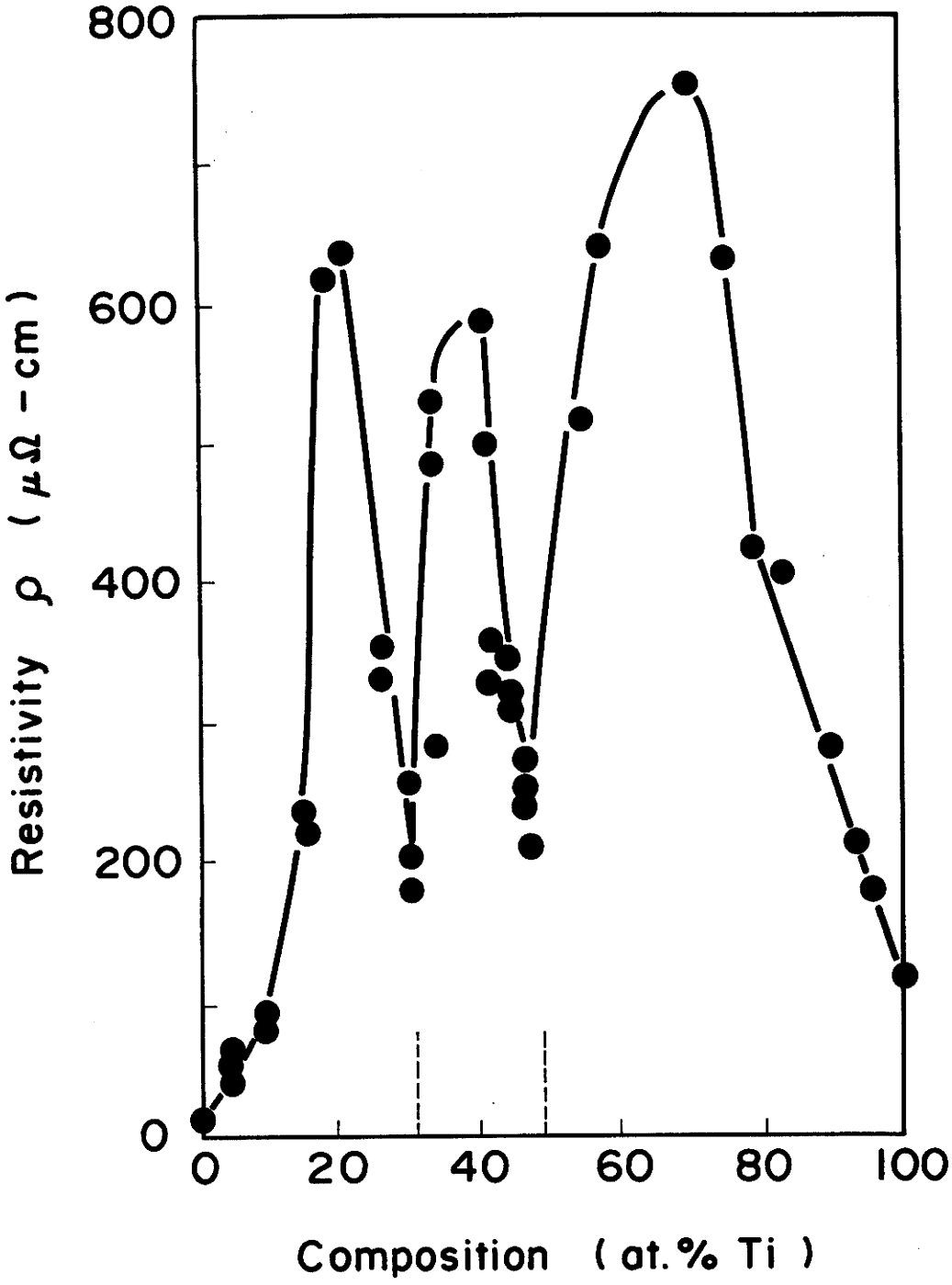


図４－３　$Ti_x - Fe_{1-x}$ 合金膜の組成に対する室温（20℃）での変化

膜厚：5,000 Å

4－3－3　残留抵抗ρ_0

図4－4に，組成に対する液体ヘリウム温度での抵抗率ρ_0（残留抵抗）を示す。ρ_0は金属及び金属間化合物での組成では小さな値を示すが，それらの間の組成では，急激な増大を示していることがわかる。このことからFeとTiの電子構造の相違と膜構造を生じる原子の不規則性が電子散乱を増大させ抵抗率増加の原因になるものと考えられる。アモルファス相では特に組成原子のランダムな配列による，電子散乱が大きな抵抗率を生み出すものと思われる。

4－3－4　抵抗率$\rho-\rho_0$

結晶格子を形成する金属及金属間化合物の抵抗率ρは，一般に$\rho=\rho_0+\rho_T$で表わされる〔3〕。ここでρ_0は，フォノンによる電子散乱に起因する抵抗率と考えられる。図4－5に，組成に対する抵抗率$\rho-\rho_0$の関係を示した。格子散乱に起因する$\rho-\rho_0$は金属及び$TiFe_2$相とTiFe相の二つの金属間化合物で正の値を示し，結晶格子が形成されていることに対応している。この図で注目すべき点は，β－Ti相とα－Ti相の混合膜の存在する組成領域である。抵抗率$\rho-\rho_0$は約100$\mu\Omega$－cmと非常に高い値を示している。さらに純チタンの$\rho-\rho_0$よりはるかに大きな値であることがわかる。この大きな値の$\rho-\rho_0$は，β－Ti相の格子散乱に起因しているものと考えられる。β－Ti相の電気的特性を測定できたのは新しい実験である。また，負の値を示す組成はいずれもアモルファス相に相当していることが第3章の膜構造の電子回線折の結果からわかる。

4－3－5　抵抗温度係数TCR

図4－6に，Ti成分の多い組成領域での抵抗温度係数（TCR）の値を示した。TCRは－50℃から100℃の温度範囲で，抵抗率が温度により直線的に変化するものとして最小二乗法により傾きを求め，室温での抵抗率ρ_{300}を用いて計算した。

$$\mathrm{TCR}：\frac{1}{\rho}\left(\frac{d\rho}{dT}\right)=\frac{1}{\rho_{300}}\left\{\frac{\rho_{373}-\rho_{223}}{100-(-50)}\right\}$$

純チタンのTCRは約3,000ppm／℃と非常に大きな値をとり，金属間化合物TiFe相からなるx＝0.5の組成の膜もTCRは正の値を示している。TCRは，アモルファス相で構成される膜で負の値をとり，抵抗率で最大値を示したx＝0.7に相当する組成で，最小値をとり－200ppm／℃の値を示した。アモルファス相が負のTCRを示す理由については，いくつかの説がある。

Zimanの液体金属の理論〔5，6〕によれば抵抗率ρは次式で与えられる。

$$\rho=\frac{3\pi\Omega_0}{4e_2\hbar v_F{}^2 k_F{}^4}\int_0^{2k_F}\alpha(K)\mid V(K)\mid^2 K^3\,dK$$

ここで　$V(K)$：イオンのpseudopotentialのフーリエ成分

$\alpha(K)$：構造因子の共役二乗で干渉関数

Ω_0　：原子容

e　：電子の電荷

v_F　：フェルミ速度

k_F　：フェルミ波数

多くの液体金属の$\mid V(K)\mid^2$，$\alpha(K)$の波数K依存性は類似しており，個々の金属における電気抵抗の特長は，積分の上限$2k_F$の値がどこにくるかで決まる。図4－7は$\mid V(K)\mid^2$および$\alpha(K)$のK－依存性を示す。自由電子近似であれば，$2k_F=2(3\pi(e/\alpha)/\Omega_0)^{1/3}$で与えられるから，抵抗の振舞いはe／$\alpha$（電子価）に強く依存することになる。定性的にいえば，$2k_F$が$\alpha(K)$の第一ピーク（K＝Kp）の左側（例えば1価金属）あるいは右側（例えば3価以上の金属）に位置する場合には，温度の上昇（$T_2>T_1$）とともに第1ピークは裾を広げるため，抵抗は増大することになる。$2k_F$が$\alpha(K)$のピークとほぼ一致する場合（例えば2価金属）には，温度の上昇と共にピークは低下し，抵抗への寄与は低下する。前者はTCR＞0となり，後者すなわち$2k_F=Kp$が満されるときにはTCR＜0となる。さらにこの理論によれば$2K_F=Kp$のときρの絶対値は最大となる。この理論をTi－Fe系合金に適用する場合には，TiとFeの電子価がわかっていなければならない。ところが2つの原子はどちらも遷移金属であるため組成の変化に伴ない電子構造が変化することが予想され解析は非常に

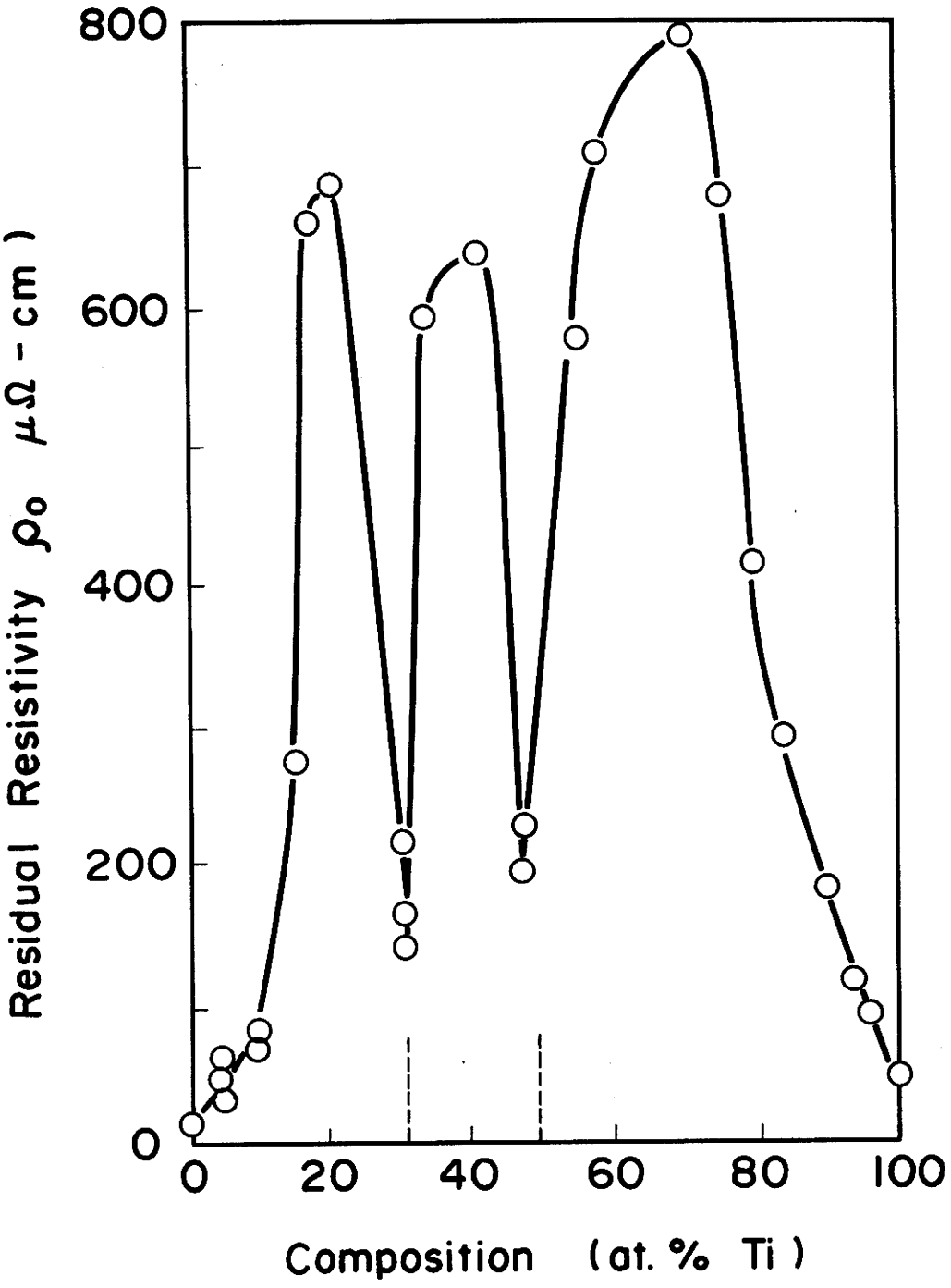


図４－４　Ｔｉ－Ｆｅ系合金膜の組成に対する残留抵抗率ρ_0の変化

ヘリウム温度での抵抗率ρ_0（４Ｋ）

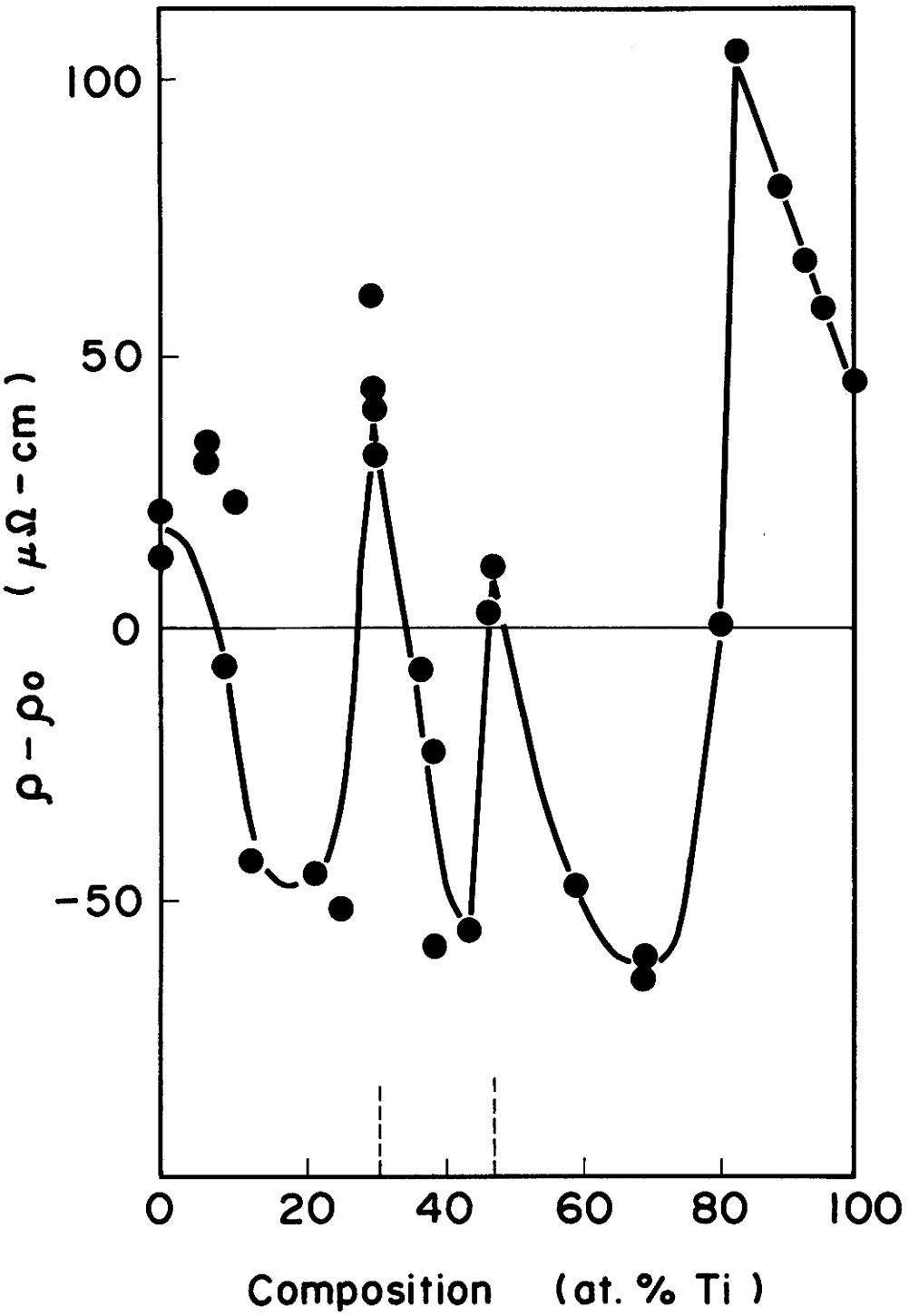


図４－５　Ｔｉ－Ｆｅ系合金膜の組成に対する
抵抗率 $\rho-\rho_0$ の変化

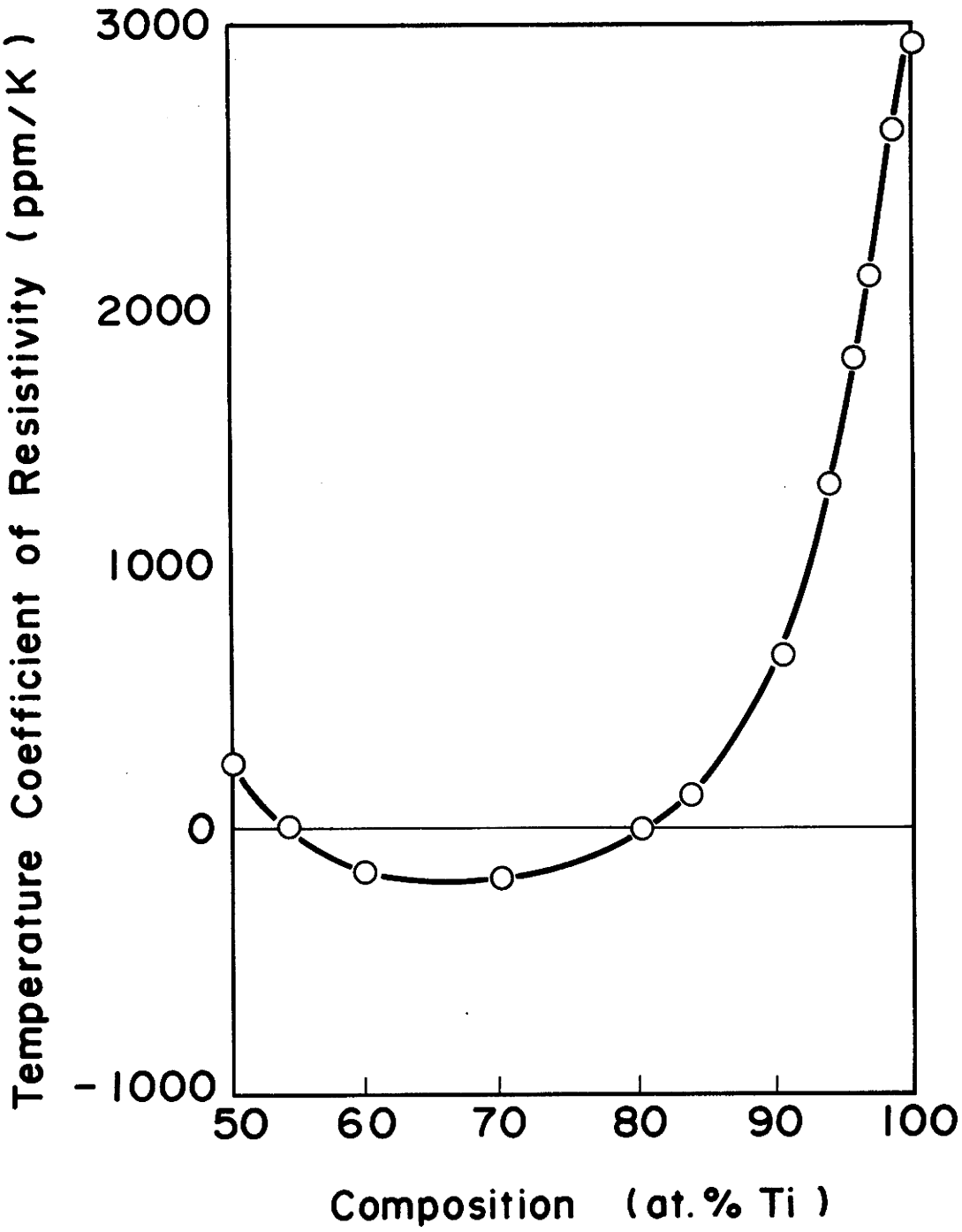


図４－６　Ｔｉ－Ｆｅ系合金膜の組成（０.５＜ｘ＜１）に対する抵抗温度係数ＴＣＲの変化

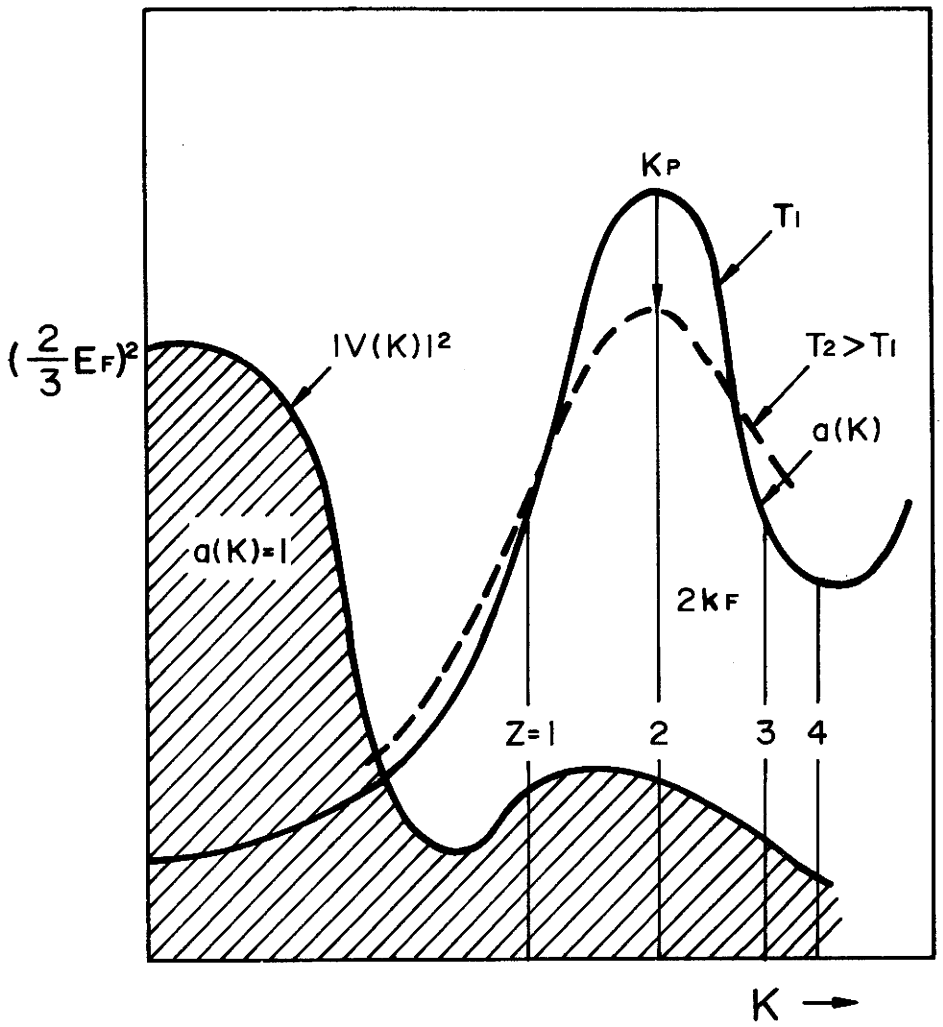


図４－７　Zimanの式に現われる被積分関数｜V(K)｜^{2}
とα(K)のK依存性

α(K)は温度の上昇に伴い点線のように拡がる。

$2k_F$の位置が１原子あたりの伝導電子数Zに応じて図中に示されている〔７〕

Z　：電子価

Kp：Kの最大値　　k_F：フェルミ運動量

T　：温　度

難かしくなり，本研究ではおこなわれなかった。一般に非晶質合金の伝導現象に対して，この試みがいくつか報告されている〔8,9,10〕。しかし，Mott〔11〕は幅広い組成領域にわたってTCR＜0の領域が存在することはZimanの理論では説明できないとして，s，p電子とd電子が異なった平均自由行程をもつと仮定し，s－d相互作用による液体遷移金属合金の電気抵抗の理論を提出している。またMooij〔12〕は，ランダムな原子配列をもつ遷移合金アモルファスでは電子の平均自由行程が結晶金属に比べて約100分の1であり，電子は遷移金属によりトラップされ，これが伝導電子になるためには，活性化エネルギーを必要とするので，TCRは負の値をもつと述べている。さらに，Cochranceら〔13〕はアモルファス合金のρ－T依存性はℓn型が多く，Kondo効果によるトンネル効果から，伝導電子に余分の散乱機構を与え，温度が下がるとともに電気抵抗が対数的に増大すると説明され，現段階ではTi－Fe系アモルファス合金の伝導機構を論ずるまでには至っていない。

4－3－6　β－Ti相を含む混合膜の電気的性質

室温で安定なβ－Ti相の電気的性質を調べることは，非常に興味のあるところである。図4－8に，Ti成分の多い組成領域での抵抗率ρと過剰抵抗ρ_0の詳しい結果を示したアモルファス相が大きなρとρ_0を示す理由は4.3.5節で述べたとおりである。この節では，$0.83<x<1$の組成でβ－Ti相とα－Ti相がつくる混合膜の性質について検討する。まず，$x=0.83$の組成のβ－Ti単一相の過剰抵抗の原因を検討する。この組成でβ－Ti相には17 at.%†の鉄原子が固溶しているが，β－Ti相に固溶した鉄原子の不規則分布が原因となって起こる過剰抵抗ρ_{ex}は，ノルドハイムの関係式〔3〕で表わされる。

$$\rho_{ex}=100\cdot\rho^{*}\cdot x(1-x)\qquad \mu\Omega-cm \qquad (1)$$

ここで，ρ^{*}は，固溶原子が1 at.%増加することにより上昇する抵抗率（$\mu\Omega$－cm）である。

図4－8から，$x=0.83$の組成のβ－Ti相の実験値$\rho(\rho_{ex})$を使って，(1)式からρ^{*}を求めると次のようになる。

† 付録参照

$$\rho^{*} = 18.4 \qquad \mu\Omega - \mathrm{cm} / \mathrm{at.}\% \tag{2}$$

β－Ti相（X＝0.83）のρ^{*}の実験値が適当であるかを検討するために，フリーデルの総和則を用いる。すなわち，チタンと鉄の電子構造はそれぞれ $3d^3 4s^1$ と $3d^6 4s^2$ であると仮定して計算すると，17.0$\mu\Omega$－cm／at.％ が得られた。この値は実験値(2)とよく一致することがわかる。この結果，X＝0.83の組成のβ－Ti相の過剰抵抗は，β－Ti相に固溶した鉄原子による電子散乱であることがわかった。

ノルドハイムの式は図4－5の一点鎖線の二次曲線で示される。0.83＜X＜1の組成範囲でρ_0の実験値は明らかに，この曲線からはずれることがわかる。

0.83＜X＜1の組成範囲で，合金膜はα－Ti相とβ－Tiの混合膜であり，抵抗率は次式で表わされる。

$$\rho_{ex}(x) = \sum a_i \rho_\alpha(x_i) + \sum b_j \rho_\beta(x_j) \tag{3}$$

ここで，$\rho_\alpha(x_i)$とa_iはそれぞれ，組成x_iのα－Ti相の抵抗率と混合膜に占めるα－Ti相の割合である。また，$\rho_\beta(x_i)$とb_jはそれぞれ組成x_jのβ－Ti相の抵抗率と混合膜に占めるβ－Ti相の割合である。ここで，前章のX回線折の結果から，0.83＜X＜1の組成範囲でα－Ti相の組成とβ－Ti相の組成がそれぞれ$x_i = 1$と$x_j = 0.83$とみなされるから，(3)式は次のように簡単に表わされる。

$$\rho_{ex}(x) = a\rho_\alpha(x_i = 1) + b\rho_\beta(x_j = 0.83) \tag{4}$$

ここで，ρ_{ex}の実験値からρ_αとρ_βはそれぞれ40$\mu\Omega$－cmと 300$\mu\Omega$－cmで与えられ，係数α，bの間にはそれぞれ次の関係が成り立つ。

$$a + b = 1 \quad , \quad x = 0.83b + a$$

これらのことから，組成によるρ_{ex}の変化は，次式で与えられる。

$$\rho_0(x) = -1.529 \times 10^3 x + 1.569 \times 10^3 \ \mu\Omega - \mathrm{cm} \tag{5}$$

一方，実験値から最小二乗法で求めた一次関数は，実験誤差内で，(5)式によく一致することがわかる。以上の議論から，0.83＜X＜1の組成範囲のTi－Feの合金膜は，α－Ti相（X＝1）とβ＝Ti相の二つの相の混合膜であることが結論づけられた。X回線折の結果からは，0.94＜X＜1の組成範囲でβ－Ti相の存在は明確でないが，電気的特性からこの組成範囲でもβ－Ti相が存在していると考えることが妥当である。

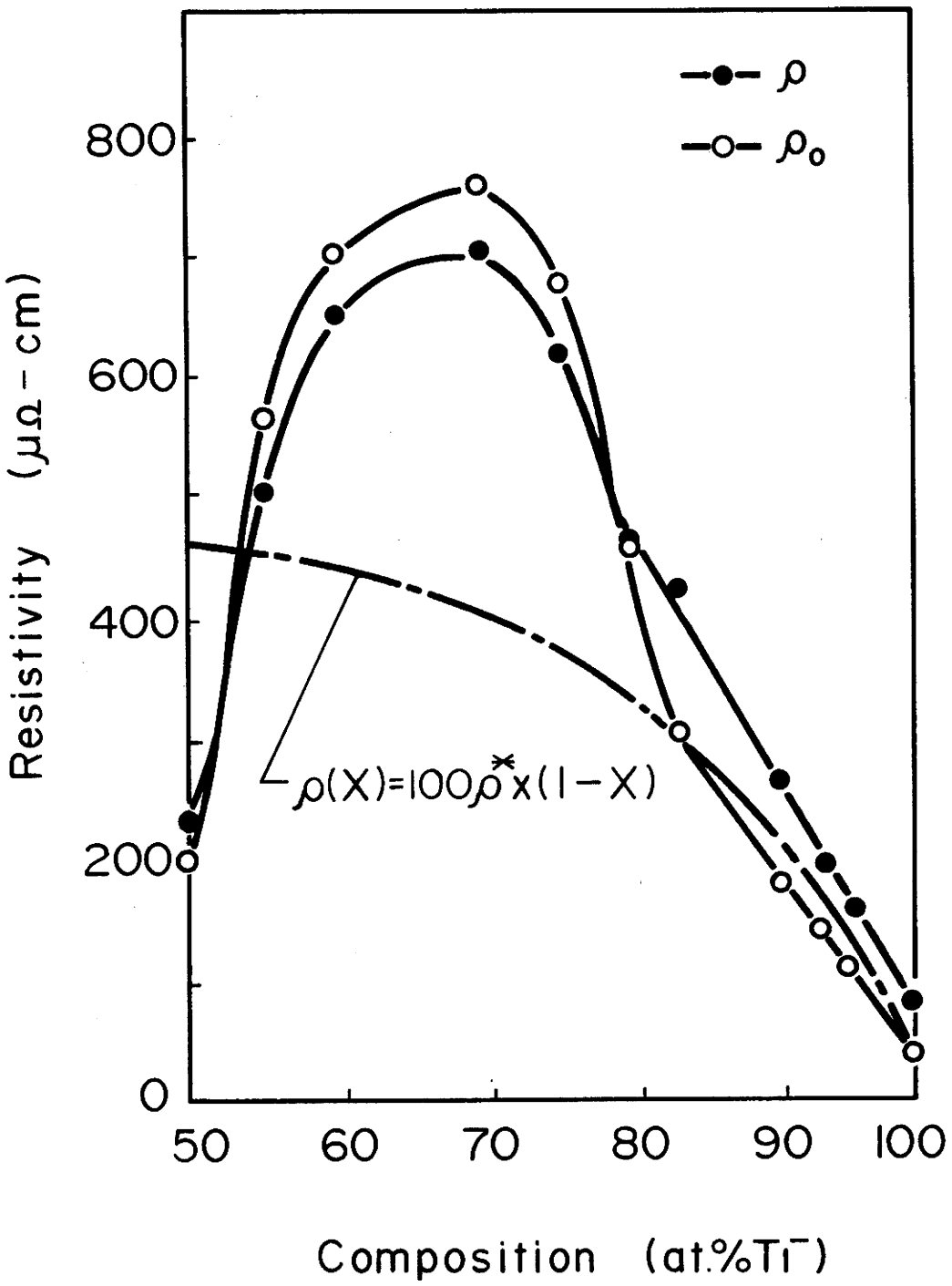


図４－８　Ti－Fe系合金膜の組成（0.50＜X＜1.0）と
ρ_0（T＝4K）及びρ（T＝293K）の関係

一点鎖線はβ－Ti単一相を形成するX＝0.83の組成での抵抗率の値を通るノルドハイムの曲線を示す。

第4章の参考文献

1) N.Kurita, Y. Igasaki and H.Mitsuhashi : Jpn. J. Appl. Phys., 21 [2] (1982) 287.

2) K. Ikeda and T. Nakamich : J. Phys. Soc. Jpn., 30 (1971) 1504.

3) K. Ikeda, T. Nakamichi and M. Yamamoto : J. Phys. Soc. Jpn., 32 (1972) 280.

4) N. F. Mott and H. Jones : The Theory of the Properties of Metals and Alloys [Dover Publications, Inc. New York, 1956].

5) C. Kittel : Quantam theory of Solids [Wiley, New York, 1963].

6) J. M. Ziman : Phil. Mag., 6 (1961) 1013.

7) T. E. Faber and J. M. Ziman : Phil. Mag., 11 (1965) 153.

8) G. Bush and H. J. Güntherodt : Solid State Physics, 29 Ed. [Academic Press, New York, 1974] 235.

9) A. K. Sinka : Phys. Rev. B1 (1970) 4541.

10) Y. Waseda and H. S. Chen : Phys. Stat. Sol. (b), 87 (1978) 777.

11) S. Basak, R. Clarke and S. R. Nagel : Phys. Rev., B2 (1979) 4278.

12) N. F. Mott : Phil. Mag., 26 (1972) 1249.

13) J. H. Mooij : Phys. Stat. Sol. (a), 17 (1973) 521.

14) R. W. Cochrance, R. Harris, J. O. Ström-Olson and M. J. Zuckerman : Phys. Rev. Lett., 5 (1975) 676.

付録　　フリーデル・モデル

母金属中（Ti）に不純物（Fe）を入れたとき，母金属のフェルミ準位はこの過程で変化しないことを示すことができる。不純物原子が母金属の原子よりZ個だけ電子を余分の電子を与えるとすると，これがフェルミ準位以下に新しく生ずる状態の数でなければならず，その数は次の式で与えられる。

$$Z = \frac{m2(2\ell+1)}{n_{imp}} \tag{1}$$

ここで，$n_{imp}\delta\ell = m\pi$

$$\left(\delta\ell = \frac{\pi}{n_{imp}}, \frac{2\pi}{n_{imp}}, \frac{3\pi}{n_{imp}}, \cdots, \frac{m\pi}{n_{imp}}, \cdots\right)$$

から，

$$\delta\ell = \frac{m\pi}{n_{imp}} \tag{2}$$

(1)，(2)式から，

$$Z = \frac{2}{\pi}(2\ell+1)\delta\ell \tag{3}$$

もっと一般的に，複数の位相のずれが関係している場合には，(3)式は次のように書き表わされる。

$$Z = \frac{2}{\pi}\sum_{\ell}(2\ell+1)\delta\ell \tag{4}$$

この関係をフリーデルの総和則という。

フリーデルの総和則を用いて，母金属Tiに不純物Feが1at.%入りこむことによる極低温（ヘリウム温度）での抵抗率は(5)式で与えられる。

$$\rho = \rho_0\sum(\ell+1)\sin^2(\delta\ell - \delta\ell+1) \tag{5}$$

ここで，　$\rho_0 = 4\ \mu\Omega-\mathrm{cm}/\mathrm{at.}\%$

Ti 及び Fe 原の電子構造は

$$\text{Ti}：1s^2\ \ 2s^2\ \ 2p^6\ \ 3s^2\ \ 3p^6 \vdots 3d^3\ \ 4s^1$$

$$\text{Fe}：1s^2\ \ 2s^2\ \ 2p^6\ \ 3s^2\ \ 3p^6 \vdots 3d^6\ \ 4s^2$$

S 電子の個数の差は $Z_0 = 1$ ($\ell = 1$)，d 電子の個数の差は $Z_2 = 3$ ($\ell = 2$)で

$$\delta_0 = \frac{\pi}{2} \times 1\ ,\ \delta_2 = \frac{\pi}{10} \times 3 = \frac{3}{10}\pi$$

$$\therefore \rho = 4 \times \left\{ \sin^2 \frac{\pi}{2} + 2\sin\left(-\frac{3}{10}\pi\right) + 3\sin^2\left(\frac{3}{10}\pi\right) \right\}$$

$$= 17\,\mu\Omega - \text{cm}/\text{at.}\%$$

第５章　アモルファス相の構造と電気的性質におよぼす加熱処理効果

５－１　はじめに

合金に関してランダムな構造を工学的に扱うようになったのはごく最近になってからである。アモルファス相が準安定状態であり，熱と時間により構造緩和を起こし，結晶化していくため，実用的な立場から興味がとぼしかったこともあり，物理学の分野での研究対象にしかならなかった。近年，アモルファスの製作技術の発達にともない，種々の金属アモルファスがつくられるようになった。アモルファス相の評価方法もコンピュータを用いてランダム構造の原子の分布状態を計算できるようになり，合金アモルファスの諸性質が規則的な結晶格子をもつ金属や合金と異なる優れた性質を有することがわかってきた。しかし，今日でもアモルファス状態の評価法はまだ確立されておらず，熱による構造緩和，構造変化にともなう電気的性質の変化，従来の回折法を組み合わせた解析が使われている。

本章では加熱処理によるアモルファス相の構造の変化とそれにともなう電気的性質の変化を調べる。また，示差熱分析による結晶化温度の測定結果を述べる。

５－２　実験方法

試料はスパッタリング法により作製した約４μmの厚さの $x=0.70$ の組成のものを用いた。基板は，これまで使用したガラス基板（コーニング7740及びテンパックスガラス）の他に，高温処理が可能なサファイヤ・ガラス及び溶融石英ガラスを用いた。加熱処理は高真空のベルジャー内でカンタル線ヒーター付のステンレス製の基板加熱板を使用し，200℃から600℃までの温度範囲でおこなった。熱処理後の膜構造及び電気特性は，室温まで徐冷し－50℃から100℃の温度範囲で測定した。電気抵抗測定のための電極は，金のかわりにアルミニウムを使用し，加熱処理の際はとり去った。

示差熱分析は，二つの白金ルツボの中に，一方は粉体の試料を入れ，他方は標準試料としてアルミナ粉末を入れ，一つの電気炉の中で一定の速度で加熱した場合の試料の発熱吸熱による温度変化から，相の状態の変化を調べる方法を用いた。このため，試料を

粉状にする必要があるため，4μm 程度の厚さの膜をガラス基板から機械的に剝離して用いた。電気炉の温度上昇は，5℃／min 及び 10℃／min の速度であった。

5－3　実験結果及び考察

5－3－1　アモルファス相の結晶化温度

図5－1は，アモルファス相からなる$Ti_{0.70}-Fe_{0.30}$ スパッタ膜と金属間化合物 TiFe 相からなる$Ti_{0.45}-Fe_{0.55}$ の試料の示差熱分析結果を示す。試料はガラス基板の破片を含むことが考えられるため，ガラス基板の示差熱分析の結果を合わせて示した。縦軸に標準試料に対する試料の温度変化を示し，増加は試料の発熱反応に対応し，減少は吸熱反応に対応している。アモルファス相では，温度を下げていくと200℃付近から徐々に発熱反応が起こり，420℃で終了することがわかる。発熱反応は，試料の構造がエントロピーの高い状態から低い状態へ遷移する際に生ずる。このため，アモルファス相は200℃から構造緩和を起こし，420℃で安定な構造に遷移するものと考えられる。一般に合金相の相変態は狭い温度範囲でおこり，鋭いピータを示すことが知られている。もし，スパッタ膜を基板から剝離する際の歪を緩和するために起こる反応や酸化物をつくるための反応が原因であるとするなら，同一条件で測定した TiFe 相も発熱反応を示してもよいはずであるが，図に示すように，温度変化はみられなかった。ガラス基板も同様に温度変化を示さず，遷移温度は600℃以上であると考えられる。Ti－Fe 系のアモルファス相が広い範囲で構造緩和をおこす理由はよくわかっていない。以上の結果からアモルファス相の結晶温度は，構造緩和の終了する約420℃であると結論された。

5－3－2　加熱処理によるアモルファス相の構造変化

§5－3－1でアモルファス相の結晶化温度が約420℃できることがわかった。そこで，膜厚3.8μm の$Ti_{0.70}-Fe_{0.30}$ スパッタ膜を真空中500℃で50hr の加熱処理をおこなった結果，加熱処理前と加熱処理後のX線回折パターンを図5－2に示す。加

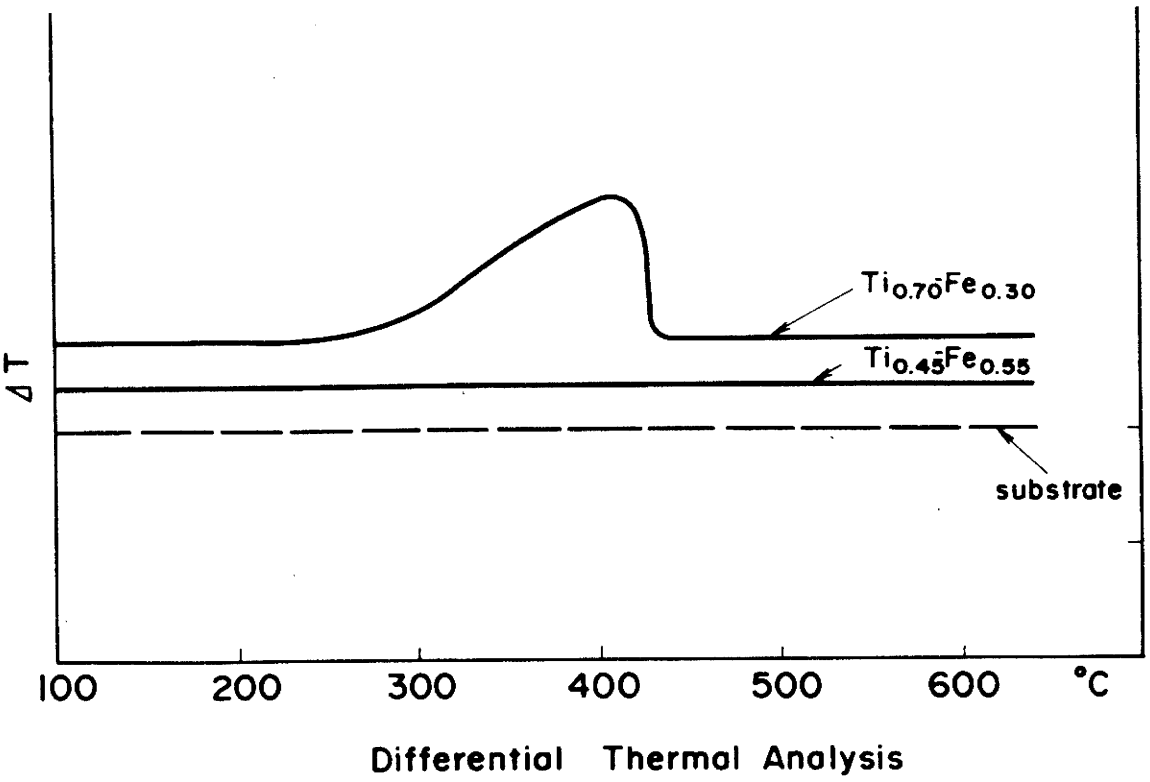


図５－１　示差熱分析結果

上から　X＝0.7 ：アモルファス相　　X＝0.45 ：TiFe相

ガラス基板を紛末にしてその示差熱分析をおこなった結果

熱処理前，$2\theta \simeq 42°$と$2\theta \simeq 70°$に2つの幅広いピークをもつアモルファスパターンを示したが，熱処理後，鋭い回折線を示し，スパッタ膜が結晶化したことがわかる。これらの回折線は，面間隔d＝11.3ÅのTi_2Fe相のものであると固定された。Ti_2Fe相はX＝0.66の組成付近に形成可能な金属間化合物であるが，現在のところ，この相の格子定数が報告されているだけで，その他の性質については明らかにされていない。本実験でも，膜厚が1μm以下では，X線回折法で固定することは困難であった。

5－3－3　熱処理による電気的性質の変化

図5－3に§5.3.2で用いた$Ti_{0.7}-Fe_{0.3}$のスパッタ膜の加熱処理前と加熱処理後の温度変化に対する抵抗の変化を示した。加熱処理前，ρ＝1200 $\mu\Omega$－cmと非常に高い抵抗率を示したアモルファス相は結晶化にともない，減少しρ＝340 $\mu\Omega$－cmとなった。抵抗温度係数TCRも－370 ppm／℃負の値から，420 ppm／℃と正の値を示した。

5－4　ま と め

Ti－Fe系合金スパッタ膜は70at.％Tiの組成を中心として形成されるアモルファス相で高抵抗かつ抵抗温度係数の小さな抵抗素子が得られた。その抵抗率と抵抗温度係数はそれぞれ，ρ＝700 $\mu\Omega$－cm，TCR＝－200ppm／℃であった。

アモルファス相の結晶化温度は，約420℃であり，100℃，100 hrの熱処理で抵抗率の減少範囲は6％以内であった。アモルファス相は結晶化温度以上で加熱処理をおこなうと，Ti_2Fe相を含む結晶相を形成した。

Ti－Fe系合金膜は，金属間化合物の存在するX＝0.3（TiFe），X＝0.5（TiFe），$0.5 < X < 0.8$（アモルファス相）及び，X＝0.83（β－Ti相）を含む組成では二相以上がらなる混合膜になった。$0.83 < X < 1$ではβ－Ti相とα－Ti相の混合膜を形成し，組成Xに比例して抵抗率が減少することがわかった。

β－Ti相はフォノン散乱による抵抗率が約100 $\mu\Omega$－cmと高い。また，17at.％の鉄

を固溶し，β－Ti相の過剰抵抗は，鉄原子の電子散乱によることがわかった。

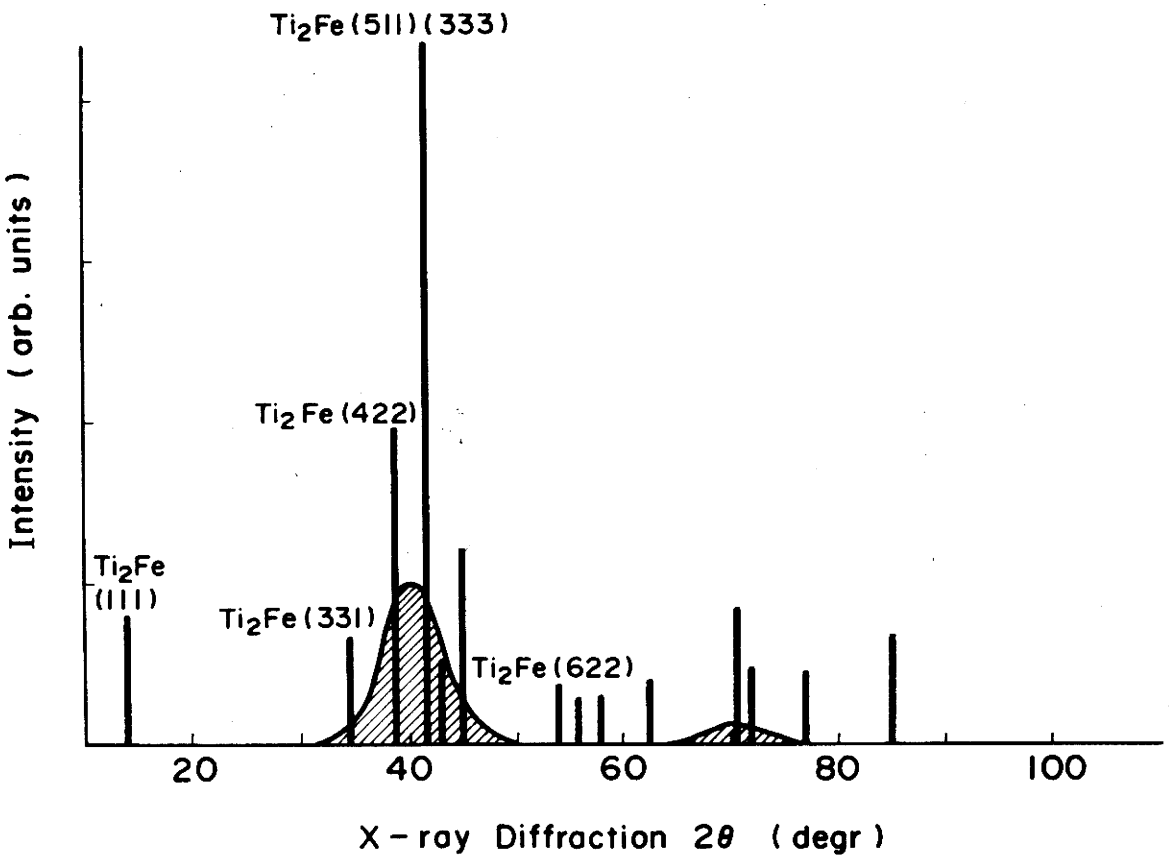


図５－２　加熱処理によるアモルファス相の構造の変化

加熱処理前：アモルファス相（ハッチを附けた部分）

加熱処理後：Ti_2Fe 相を含む結晶相

Ti_x-Fe_{1-x} ($x=0.7$)，$t=3.8\mu m$

加熱処理条件　真空中，500℃，50hr

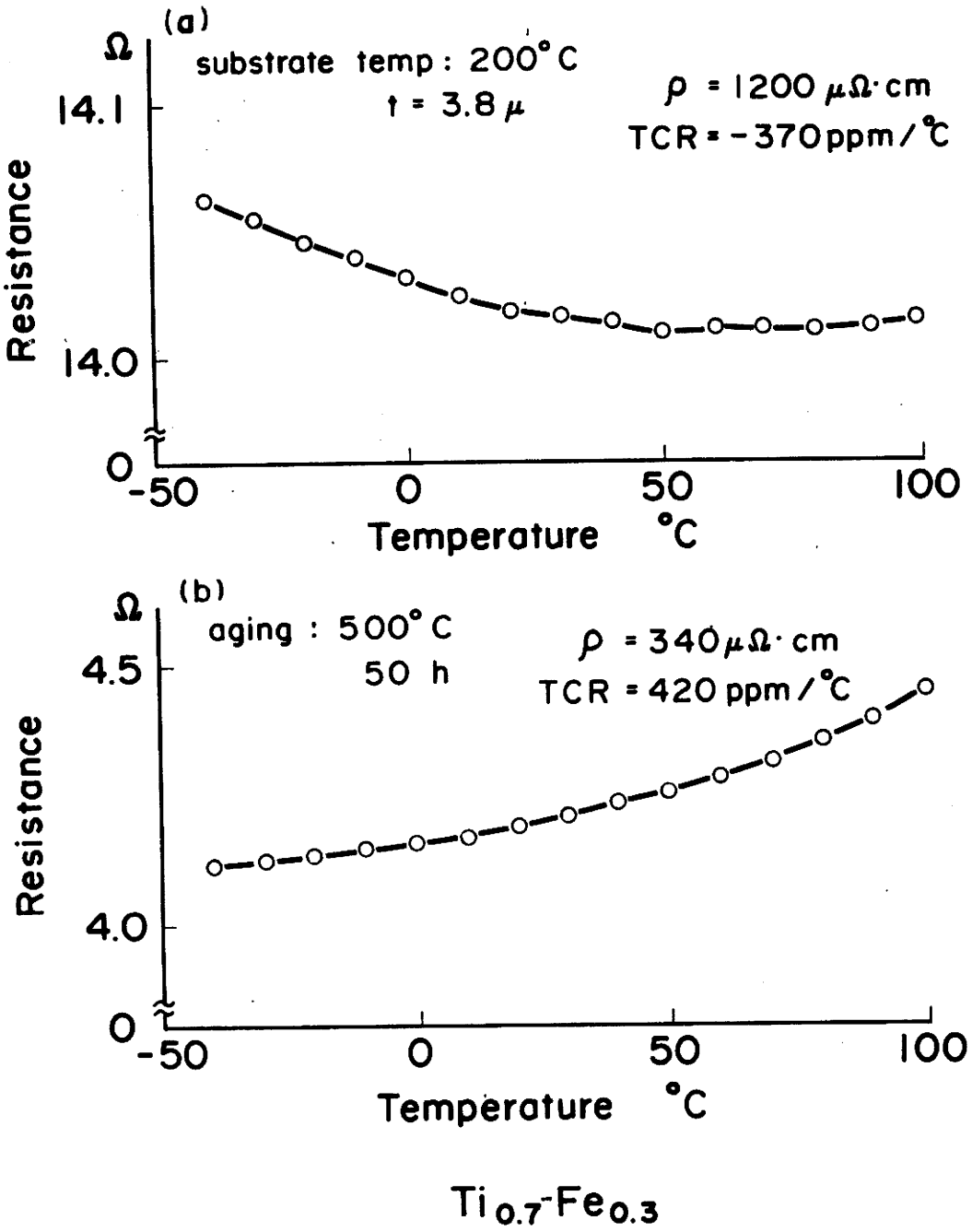


図５－３　加熱処理によるアモルファス相の抵抗率の変化

(a)　加熱処理前のアモルファス相を含む膜

(b)　加熱処理後の結晶化した膜

Ti_X-Fe_{1-X}（X＝0.7），　t＝3.8μm

加熱処理条件：真空中　500℃，50hr

第6章　結　　論

Ti－Fe系合金膜の作製法（第2章）から次のことがわかった。

- 細線を用いた複合ターゲット上の細線間隔よりも幅の広い基板を用いることにより組成の均一な膜ができる。
- 細線複合ターゲット法によりTi－Fe系合金膜が全組成域にわたって作製できる。
- 基板上での組成分布にかぎって，基板温度50℃～400℃では基板温度の影響をうけない。

Ti－Fe系合金膜の構造（第3章）からわかったことTi－Fe（Xは組成）膜について

$0 < X < 0.25$ ：α－Fe相

$0.25 < X < 0.30$ ：α－Fe相＋$TiFe_2$相（アモルファス相を含む）

$0.30 < X < 0.45$ ：$TiFe_2$相＋TiFe相

$0.45 < X < 0.55$ ：TiFe相

$0.55 < X < 0.80$ ：アモルファス単一相

$0.80 < X < 0.83$ ：アモルファス相＋β－Ti相

$0.83 < X < 1$ ：β－Ti相＋α－Ti相

$X = 1$ ：α－Ti相

から構成されていることがわかった。

電気的特性から次のことがわかった。

- $x=0.70$でアモルファス相からなるスパッタ膜は$\rho = 700\,\mu\Omega$－cmで最大値をとり，TCRは－200 ppm／℃であった。
- $x=0.83$でβ－Ti単一相ができ，フォノン散乱による抵抗率が高いことがわかった。

アモルファス相の加熱処理による変化から次のことがわかった。

- アモルファス相の結晶化温度は約420℃であった。
- アモルファス相は加熱処理（約500℃）により，結晶化し，Ti_2Fe相を含む結晶膜になることがわかった。

謝　　辞

本研究は，1978年4月から1981年3月まで静岡大学大学院電子科学科　博士課程　電子材料科学専攻において行なわれたものであります。

本研究を行なうに際して，静岡大学電子工学研究所　三橋廣二教授には終始適切な御指導と御助言を賜わり，公私にわたってお世話いただいたことをここに深く感謝いたします。

また，本論文の作成に当り，島岡五朗教授，藤村全戒教授，林敏也教授，藤安洋教授，熊川征司助教授の諸先生方には，多忙な中を親切に内容の検討をしていただき，有意義な助言を賜わりました事を深く感謝いたします。

また，日頃から実験面でひとかたならぬ御指導と適切な御助言をいただいた伊ヶ崎泰宏助手，親切にお世話下さった中村康夫技官に深く感謝いたします。

さらに，透過型顕微鏡の使用に際して親切な御指導をいただいた中西洋一郎助手，示差熱分析でお世話いただいた鈴木佳子氏に深く感謝いたします。

また日頃から公私にわたって貴重な助言をいただいた斉藤順雄助手，石川知則氏に深く感謝します。本研究を行なうに際し，静岡大学電子科学研究科ならびに電子工学研究所の諸先生方や多くの皆様方になにかと御世話になったことを，ここに謹んで感謝いたします。

なお，本論文は1981年4月，東京芝浦電気(株)に入社後完成したものであります。この際，電波機器事業部　宇治義郎技監，マイクロ波開発部　大友元春部長，岡野進課長の寛大なる御理解と亀井清雄主務をはじめとする当開発部の皆様方の御協力があったことを深く感謝します。

また，本論文の完成にあたり，両親の深い理解と協力があったこと，大川弘，雅子夫妻の協力があったことに心から感謝します。

最後に，本年静岡大学を退官される恩師三橋廣二教授の御健康と今度の御活躍を心から祈るとともに同教授に重ねて感謝の意を表す次第です。