

動的反射率測定法(DRS)とその応用

Dynamic Reflectance Spectrometry and the Applications

前田佳均, 峯村哲郎, 安藤 寿

1. はじめに

スパッタリング法や真空蒸着法などの気相から凝縮によって作製された薄膜は、熱力学的に非平衡または準安定状態の結晶構造になり、バルクにない物性を示すことが多い。そうした薄膜固有の物性は各種の機能性デバイスに応用されているため、薄膜の熱的安定性や相変化の研究はデバイスの信頼性や寿命の評価に不可欠であり、また薄膜物理の興味深い研究課題の一つといえる。しかし、一般に薄膜では採取できる試料が微量であり、常に基板をともなう特殊な試料形態であるために、バルクに用いられてきたDSCなどの従来の熱分析を薄膜に適用するには限界がある。そこで、著者らは薄膜の反射率の温度変化から熱的安定性や相変化挙動の解析をする動的

反射率測定法(Dynamic Reflectance Spectrometry :DRS)とその装置を開発したので紹介したい。

2. DRS装置の構造

Fig. 1 に著者らが作製したDRS装置の構造を示す¹⁾。この装置は光路に光ファイバーを用いたので煩しい光学系の光軸調整が簡単で装置のレイアウトが自由であるなど優れた特徴を持っている。一定の波長の光は発光ダイオード(LED)や半導体レーザー(LD)などの光源から光ファイバーを通り加熱・冷却ステージに置かれた薄膜試料に照射される。表面で反射した光は光ファイバーを通り光センサーに戻り各温度での反射率がセンサー電圧としてモニターされる。測定データはマイクロコンピュータで解析され各種の解析結果が迅速に出力される。DRSは相変化などによる反射率変化を測定し、熱量変化は測定できないが、相変化温度や活性化エネルギーなど速度論的パラメータを決めることができる。このようにDRSは光を用いた非接触で、基板から薄膜試料を剥がす必要のない非破壊な測定法であるので、各種の薄膜試料への適用範囲の広い取扱いの容易な測定法である。

3. 実験結果

3.1 光記録合金薄膜の解析

著者らは、Ag-Zn 合金薄膜が加熱と急冷の繰り返しによってピンク色と銀白色の可逆的な色調変化を起こすことを見出し、この色調変化が体心立方晶のβ相、

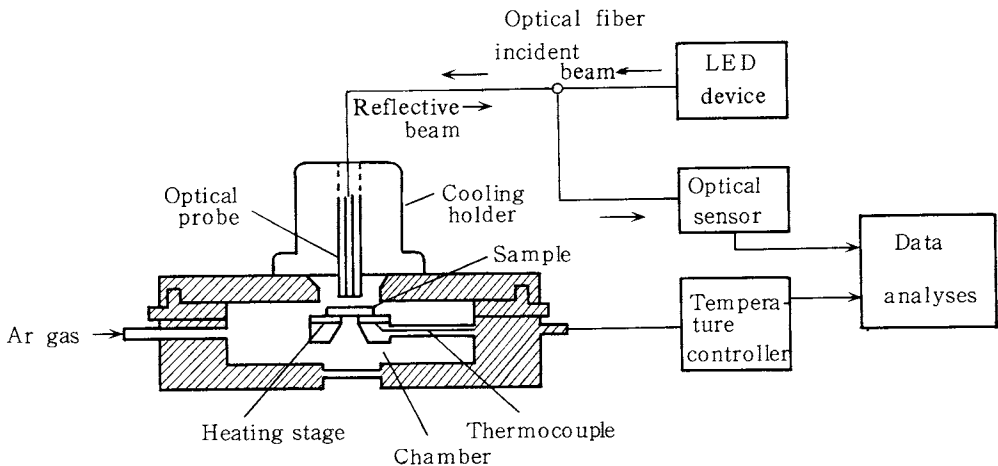


Fig. 1 Schematic arrangement of dynamic reflectance spectrometer.

* (株)日立製作所 日立研究所：日立市久慈町 4026
〒319-12

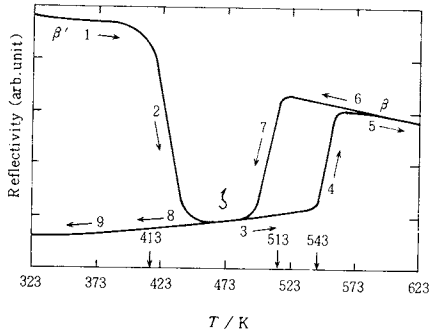


Fig. 2 DRS profile for a β' phase thin film. 1-5; heating and 6-9; cooling process.

六方晶の ζ 相および β 相を急冷して生成するピンク色のCsCl型規則構造の β' 相の間の相変化に起因することを確かめた。またその他の多くの合金でも可逆の色調変化が見い出され、そうした合金を光記録合金と名付けた。さらに半導体レーザーの照射によって数 μm の微小部でも色調が変化するため、2つの色調を記録と未記録状態に対応させた可逆光メモリーへの応用が考えられている²⁾。そこでこの興味深い現象を起こす相変化学動を調べるためにDRSを適用した。

Fig.2に膜厚165nmのAg-Zn合金薄膜の加熱および冷却におけるDRS曲線(測定波長780nm)を示す。ピンク色の β' 相を323Kから623Kまで加熱したあと323Kに冷却すると β' 、 ζ および β 相間の相変化に対応した顕著な反射率変化が観察できた。反射率は $\beta' \rightarrow \zeta$ 相変化では減少、 $\zeta \rightarrow \beta$ 相変化では増加、 $\beta \rightarrow \zeta$ 相変化では減少している。DRSによって ζ と β 相間の可逆的反射率変化が初めて明らかにされた。また温度の上昇に対して β と β' 相では反射率が減少する傾向であるが、 ζ 相ではその逆である。これは β と β' 相の電子構造が似ているが、 ζ 相とは全く異なっているためであると考えられている。したがって、DRS曲線を詳しく解析することで電子構造の違いに起因した反射率変化を高感度に観察できる。

3.2 相変化の速度論的研究

ここでは、 $\beta' \rightarrow \zeta$ 相変化に起因する等温反射率の時間変化を解析して速度論的パラメータなどを求めた例を紹介する。まず、DRSで定量的解析をするには反射率変化量が相変換率に比例するかどうかを調べる必要がある。特に測定する薄膜の屈折率や膜厚および用いる光の波長によっては光の干渉効果のため相変換率と反射率が比例しない場合があるので注意を要する。そこで等温での β' 相の(110)面のX線回折強度の時間変化が反射率変化

に対応することを確かめた³⁾。次いで等温反射率変化から求めた相変換率 ξ を核生成と成長過程を記述するJohnson-Mehl-Avramiの式

$$\xi = 1 - \exp(-t/\tau)^n$$

で解析して、相変化の様式を表す次数 n と一定の相変換率に達する緩和時間 τ を各温度について求める。この τ がArrheniusの式に従うとすると、見掛けの活性化エネルギーが求められる。

Fig.3にこうして求められた $\beta' \rightarrow \zeta$ 相変化の見掛けの活性化エネルギーの合金薄膜の膜厚による変化を示す。活性化エネルギーは膜厚が80nm以下になると急激に減少するという興味深い現象が見い出された⁴⁾。これは膜厚の減少にともなう薄膜の内部応力の増加が β' 相の内部エネルギーを相対的に増加させた結果、活性状態と β' 相の内部エネルギー差に相当する活性化エネルギーが減少したためと考えられる。この測定から、 $\beta' \rightarrow \zeta$ 相変化の速度に及ぼす内部応力の影響が非常に大きいことが初めて明らかにされた。

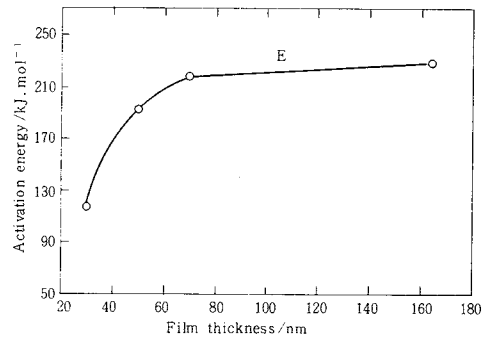


Fig. 3 Activation energy for the $\beta' \rightarrow \zeta$ phase transformation as a function of the film thickness.

4. おわりに

本報で紹介したDRSは薄膜の相変換化学動を定性および定量的に手軽に精度良く観察できる方法である。著者らは、Ag-Zn光記録合金薄膜の相変化の解析に適用し興味ある現象を観察することができた。また本報では紹介できなかったが、各種のアモルファス薄膜の結晶化の観察にも有効である^{5), 6)}。このようにDRSは非常に簡便な方法と装置であるにもかかわらず、薄膜の相変化の研究に非常に威力を発揮する。新しい熱測定法として読者諸兄に検討して頂き、著者らも感じたDRSの意外な程の威力と便利さに興味を深められ、さらに精密な測定法に発展させて頂ければ幸いである。

参考文献

- 1) Y. Maeda, T. Minemura and H. Ando, *J. Appl. Phys.* **62**, 3941 (1987).
- 2) T. Minemura, H. Ando and Y. Maeda, *J. Appl. Phys.* to be published.
- 3) Y. Maeda, T. Minemura and H. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L 1218 (1987).
- 4) 前田, 峯村, 安藤, 第34回応用物理関係連合講演会予稿集, 30p-K-9, 1987.
- 5) 前田, 峯村, 安藤, 第47回応用物理学学会学術講演会予稿集, 27a-ZC-10, 1986.
- 6) 前田, 峯村, 安藤, 第34回応用物理関係連合講演会予稿集, 30p-K-6, 1987.

有機・複合系新素材の試験・評価等補助事業報告書
高分子の熱分析手順とデータ解析——JIS化の基礎資料

B5版 124頁 1,000円(送料込)

国際標準化機構(ISO)や米国材料試験協会(ASTM)の試験法の規格には、TGやDTA、DSCを用いて、分解温度、質量増減、残分、融解・転移温度、融解・転移熱、ガラス転移温度などを測定する方法が規定されている。わが国でもこれらの試験法をJIS化する動きがあり、このための検討が(財)高分子素材センターで進められている。JIS原案作成に先立ち、20を越える公的機関や民間会社で多くの共通試料と標準物質を用いて、プラスチックの熱的特性試験法の共同試験が行われた。

この共同試験に先立って、これらの試験の実態が調査されたが〔熱測定 **13**, 50 (1986)参照〕、熱容量測定もかなり実際に行われており、成形加工などの点でも必要と

されることから、わが国独自のものとして熱容量測定の試験規格も検討され、共同試験が行われた。

プラスチック、ICTA-NBSの標準物質、純金属の共同試験結果は、詳しく解析され、その結果にもとづいて、JIS化のための試験法原案が作成された。この報告書は高分子の熱分析に関係している人はもちろん、その他の分野の熱分析研究者にとっても有用なものと思われる。

この報告書をご希望の方は下記へ代金(送料込み)1,000円を添えてお申込み下さい。

申込先 〒113 東京都文京区湯島2-16-13
 齊藤ビル 日本熱測定学会

————— 入 会 案 内 —————

日本熱測定学会では、(i)会誌「熱測定」の発行(年4回)、(ii)熱測定討論会の開催(年1回)、(iii)「熱測定の進歩」の発行(年1回)、(iv)熱測定講習会の開催(年1~2回)、(v)熱測定ワークショップの開催(年1~2回)、(vi)各国の熱測定学会および国際学術組織(IUPAC, ICTA, CODATA等)との交流を事業として行って

おりますはか、BCT情報収集作業グループ、熱測定応用研究グループ、熱力学データベース作業グループなどの各研究グループを設けて、会員の便宜をはかっております。

入会を希望される方は、事務局に入会申込書がありますのでご利用下さい。

会 費 (会計年度は10月1日より翌年9月30日)

正 会 員 (個人) 年額 3,000円

維持会員(法人) " 20,000円(1口)以上

日本熱測定学会事務局 〒113 東京都文京区湯島2-16-13 齊藤ビル2F

電 話 03-815-8514 振替東京9-110303

FAX 03-815-8529