

薄膜の熱分析

澤田 豊*, 水谷惟恭**

(平成元年7月31日受理)

Thermal Analyses of Thin Films

Yutaka Sawada, Nobuyasu Mizutani

Thermal analyses of various films are reviewed. Drastic increase is observed for the number of reports on thermal analyses of films in recent years. Examples of DTA, DSC and TG of thin and thick films deposited on the substrates are reported. Thermomagneto-metry, high-temperature resistivity measurement, dynamic reflectance spectroscopy, thermal desorption spectrum, thermal expansion measurement for the films on substrates are briefly introduced. Examples of DTA, DSC and TG of the substrate-free films and the raw materials for film deposition are reported. Importance of technological developments is stressed for thermal analyses of thin films.

1. はじめに

エレクトロニクスをはじめとした材料の高機能化の流れの中で薄膜の重要性が高まり、薄膜の熱分析が強く要望されている。薄膜関係の熱分析の文献数(JICSTオンライン検索による)をTable 1に示す。報告数が加速度的に増加している。これらの例の大部分は従来のバルク材料用の熱分析手法(DTA, TGなど)を、そのまままたは、わずかに改良して厚さ数 μm 以上の膜に適用し、アモルファス金属膜の結晶化やガラス転移の研究あるいは膜の熱酸化の研究などで成果をあげている。また、膜原料の熱分析が薄膜作製に役立つ例も多い。薄膜は面積

は広いが、その重量は μg オーダーであったり、基板から薄膜だけをはがしとることが困難であったり、剥離によって試料を台無しにする場合もある。このように考えると薄膜の熱分析には独自の方法の開発が求められていると考えられる。本報では、薄膜関連の熱分析に関する最近数年の例を紹介する。

現状における薄膜の熱分析の目的と成果は、次のふたつに大別することができそうである。第一の目的は、薄膜の熱変化を調べることによって、加熱前(as-deposited)の薄膜の評価解析を目指すものである。薄膜材料の物性は極度に構造感性である。微構造分析はバルク、薄膜を問わず決して容易ではないが、熱分析によれば薄膜の特性の差を顕著化することができる。この状況は、(バルクの)高分子材料の熱分析と似ているように思える。高

* 東京工芸大学工学部工業化学科：厚木市飯山 1583 : 〒243-02

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Polytechnics, 1583 Iiyama, Atsugi-shi, Kanagawa 243-02, Japan

** 東京工業大学工学部無機材料工学科：東京都目黒区大岡山 2-12-1 : 〒152

Department of Industrial Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

Table 1 Number of literatures on thermal analyses of thin films searched by JICST on-line.

Date of filing into JICST	Number of literatures	Number of literature per year
Apr. 1975 - Mar. 1981	36	7.2/year
Apr. 1981 - Mar. 1984	28	9.3/year
Apr. 1984 - May 1989	170	32.9/year
Apr. 1989 - July 1989	29	87.0/year

分子材料の熱分析では、組成、重合度、結晶性などの情報だけでは得られないきめ細かな解析が行われている。第二の目的は、薄膜（熱力学的には非平衡状態）の平衡状態にむかう過程を検討することで、アモルファス膜の結晶化やガラス転移の研究等があげられる。

薄膜の定義は必ずしも統一されていないが^{1)~4)}、ここでは実用面を重視して広義にとらえ「固体の膜のうちで比較的薄いもの」を扱うことにする。すなわち、膜 film または membrane 薄膜（ハクマクあるいはウスマク、おおむね厚さ数 μm 以下）thin film, 厚膜 thick film, 被膜 coating, 表面層 surface layer 等を全て含めて扱う。

膜関係の熱分析を分類して Table 2 に示す。多くの薄膜は基板表面に付着した状態 film on substrate で評価されあるいは使用される。多くの場合、下地には基板（板状のもの）が用いられる。下地が分厚い塊の場合には、基盤、基体あるいは基質と呼ばれ、例としては CVD 法によって工具をハードコートする場合などがある。殆どの場合に、膜の量に比べて、基板の量が著しく多いところに薄膜の特徴がある。Table 2 で、単独膜とは、基板なしで存在する膜のことで、substrate free film, self-supporting film あるいは freestanding film と言われるものである。単独膜をさらに分類すると、当初から単独膜であるものとして、金属箔（金箔、アルミ箔、急冷したアモルファス金属リボン等）、高分子フィルム、乾燥ゲル膜等がある。これらの例のうち、金箔（厚さ数十 nm のものがある）を除くと、膜厚は数 \sim 100 μm 程度で、「厚膜」と言われるものが多い。前記の Table 1 で示す文献のうちで、膜自体ではなく膜の原料を熱分析した例が多いので、本報でも報告する。以下 Table 2 の順序に従って、薄膜の熱分析例を報告する。

Table 2 Classification of thermal analyses of films.

1. Thermal analyses of films	
(1) films on the substrate	
1	on a planar substrate
2	on a bulky substrate
(2) films free from the substrate	
1	substrate-free films
2	films separated from the substrates
2. Thermal analyses of raw materials for film deposition	

2. 基板に付着した膜の DTA および DSC

基板上の薄膜を DTA や DSC で分析した例は少ない。その理由は、試料（膜）絶対量が少なく、試料の熱変化が基板に吸収拡散されるため、充分な感度が得られないためと考えられる。その対策として、基板表面に熱電対を作製しその上に膜を堆積して DTA を実施した例を Fig. 1 に示す。Przyluski ら⁵⁾は銀とビスマスの層を厚さ 0.5 μm でマスクしながら蒸着した。図では 8 本の Ag-Bi 熱電対を一緒にして用いるように作られている。試料が導電性の場合あるいは試料と熱電対金属とが反応しやすい場合は、わずかな銀の接点部以外の金属層を厚さ 1 μm の SiO₂ スパッタ膜で覆ってしまう。測定板は 250 $^{\circ}\text{C}$ 、2 時間加熱して安定化させる。この熱電対のうえに試料

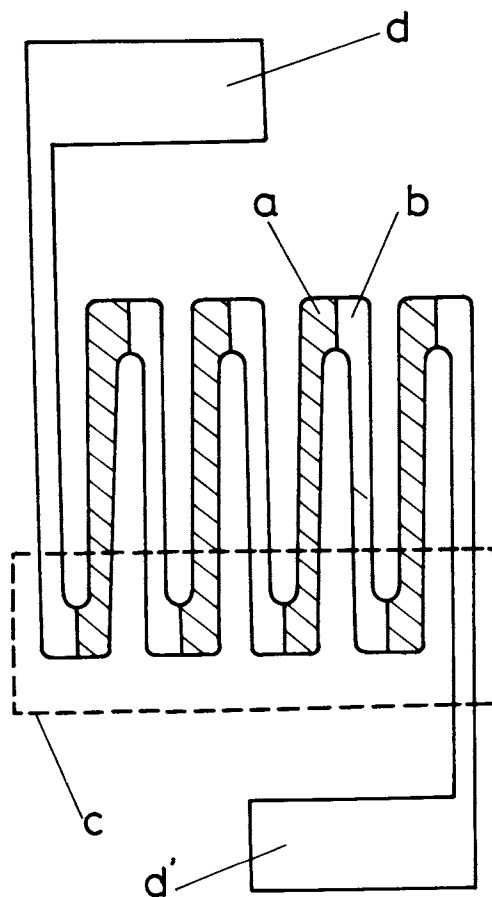


Fig. 1 Structure of differential thermocouples of DTA for thin films. a and b; thermocouple materials, for example, Ag and Bi, c; thin films, and d and d'; electrode for differential thermocouples.

を蒸着する。他の例として、同じ構造のNi-Cu熱電対(厚さ0.01~0.05 μm)をガラス基板(27×30mm)の上に蒸着し、セレンと熱電対の反応を防ぐため、SiOを蒸着した後、セレン膜(厚さ20~30 μm)を蒸着する。結晶化の発熱ピークの温度は、この熱電対基板で測定すると約90°C、薄膜を基板からはがして測定すると約115°C、溶融急冷したアモルファスセレンを粉砕した試料で測定すると約135°Cと異なっている。この方法の欠点は熱電対の作製に手間がかかること、および熱電対の耐久性(熱電対自体および熱電対と基板との剥離など)である。薄膜ではないが、Shimizuら⁶⁾はゲルマニウム基板(07×1.4×3.6 mm)の両端に銀線を銀ペーストで接合し、示差型のAg-Ge熱電対を形成し、各々の接合点に銀ペーストで試料($\text{In}(\text{CH}_3)_4\text{MnCl}_4$)と標準試料(ガラス片)を固定した。このゲルマニウム基板をシリコンオイル中で加圧しながら加熱し、高圧DTAとして機能させ相転移を研究した。同様の手法は薄膜にも応用できそうである。

最近のDTA装置では熱容量の小さい基板の表面に熱電対をパターン状に配置したものがある。このようなユニットに薄膜を直接堆積する方法は検討する価値があると思われる。

従来のバルク材料用のDTAやDSCを改良してあるいはそのまま使用しても、以下に述べるように熱分析の条件を選べば十分に測定可能な場合がある。

中右ら⁷⁾は薄膜0.15nmのTe-Ga-Se-Ge系アモルファス膜を蒸着した薄いガラス基板(厚さ60 μm, 5mm角)をDSCで分析した。DSCの基準物質には無蒸着のガラス基板を用いた。加熱速度5~20K min⁻¹で測定し結晶化による発熱ピークを検出した。ピークの高さは約0.1~0.2 mJ s⁻¹で急速な加熱ほど鋭いピークになる。Kissinger法で求めた結晶化速度の活性化エネルギーを粉末試料の場合に比べると絶対値は同程度から半分程度であるが定性的な温度依存性は同じであった。この例のように薄膜と同一のバルク試料(粉末)がある場合には、バルク試料で詳細な熱分析を行って比較すると良い。

桃田ら⁸⁾は熱流束型DSCに複数個の熱電対で構成するセンサーを組み合わせ、ガラス基板(厚さ不明)に蒸着したTe系薄膜(膜厚:90~100 nm)を5K min⁻¹で加熱し数μJ s⁻¹の発熱ピークを検出している。試料容器を用いなくて膜のある面を熱電対に接触するように試料をセットしている。ガラス基板に伝わる熱量が不明のため定量性には吟味の余地が残るが、定性的な検出としては極めて高感度である。

Ballら⁹⁾はアルミ箔の基板にAl膜(0.14 μm)とHf膜(0.65 μm)を交互に積層した多層膜をDSCによって

分析し合金化による発熱を検出している。CuやSiを添加して、それらが合金化温度に及ぼす効果についても検討している。DSCのベースラインの歪みを相殺するために1回目のDSC曲線から2回目のDSC曲線(合金化した試料を再度測定したもの)を差し引いている。

Dargei-Suir¹⁰⁾はガラス基板上にMo-Ni系アモルファス合金膜をRFスパッタ成膜してDTAで測定している。基準物質に無蒸着のガラス基板を用いている。膜が比較的厚い(6 μm)にもかかわらずDTAのピークは不明瞭である。その原因は、結晶化の熱量が少ないか、基板が厚い(厚さの記載がない)か、装置等の感度やベースラインの直線性が不十分なためと著者は推測している。

この他にアルミ箔や高分子膜(カプトン)の表面にSe-Bi系アモルファス合金膜を蒸着して基板ごと熱分析を実施した例^{11), 12)}や、アルミニウム¹³⁾や銅¹⁴⁾のDTA用試料容器の内壁にアモルファスSeやAsの膜を蒸着した例がある。

3. T G

膜の熱変化を熱天秤(等温加熱)で検討した例を以下に示す。原理的には定速加熱によるTGへの適用も可能と思われる。

伊藤ら¹⁵⁾は黒鉛(15×10×1 mm)の表面にプラズマCVD法でAlN膜(厚さ15 μm以上)を被覆し黒鉛の酸化防止を試みた。熱天秤(大気中, 1000~1200°C)によって耐酸化性の評価を実施した。

Giacomozziら¹⁶⁾は鉄およびニッケルの板(2×1 cm)の表面に錫薄膜(厚さ60 nm)およびホウ素薄膜(厚さ140 nm)を蒸着し、さらにXe⁺イオンまたはN⁺イオンを注入した(加速電圧100 keV, 注入量3×10¹⁷ ions cm⁻²)。熱天秤(大気中, 500~1000°C)によりこれらの金属板の耐酸化性を評価した。

バルク材料の表面変質層を薄膜とみなせば熱天秤を用いた従来からの手法によって膜形成過程の追跡が可能である。例えばNassifとHanna¹⁷⁾およびJacobsonとFox¹⁸⁾はSi₃N₄の高温腐食(表面酸化層の形成)を熱天秤(大気中)で研究した。Bertotiら¹⁹⁾はアルミナとSiCl₄の反応(AlCl₃の蒸発やSiO₂膜の形成)を熱天秤で追跡している。また、微粉体の表面改質層あるいは変質層を薄膜とみなすと、この場合には相対的に薄膜の割合が多いので、粉体を必要なだけ集めることが出来ればDTAやTG等による熱分析が可能である。

4. その他の方法による基板に付着した膜の熱分析

4.1 磁気天秤

磁性体薄膜の場合には磁気天秤を用いた熱分析(Ther-

momagnetometry) によって薄膜の熱磁気的変化だけを選択的に高感度で検出することができる。Gallagherら²⁰⁾は、コバルト薄膜を、研磨したサファイア(Al_2O_3)基板の表面に(膜厚:75または210 nm, スパッタリング法)あるいは表面を酸化したSi基板の表面に(膜厚:90 nm, CVD法), 各々堆積した。この基板(16~40 mm²)を磁気天秤中(磁場: 9×10^3 Oe, 磁場勾配: 2.3×10^3 Oe · cm⁻¹)で加熱した。(加熱速度 $1 \sim 2$ Kmin⁻¹ 酸素中および水素15%と窒素85%の混合雰囲気中 1000 °Cまで)この測定によって、コバルトの酸化還元反応, コバルトとシリコンの反応を防止するSiO₂層の効果などを検討している。

単薄膜すなわち箔の例であるが, Ilekovaら²¹⁾は急冷法で作製したFe-B系アモルファスリボン(厚さ25μm, 重量0.15 mg)を熱磁気天秤によって分析している。

4.2 電気抵抗測定

プログラムに従って加熱しながら測定した薄膜の電気抵抗の例を Fig. 2 に示す。これは1 nN薄膜を大気中で加熱(昇温速度: 10 K min⁻¹)しながら直流4端子法で測定したものである。高温で抵抗が急増しており, その原因は熱酸化とそれに伴う膜の亀裂によると推測されるが現象が複雑なため未解明の点が多い。なお, 抵抗増が開始した途端に試料を急冷しても, 抵抗急増は持続した²²⁾。この理由は酸化反応による発熱のためと思われる。抵抗測定は比較的簡単な装置を用いて薄膜の微妙な熱変化を検出することが可能であり, 熱分析と意識されない事もあるが応用範囲は広い。

4.3 分光法

Maedaら^{23), 24)}は動的反射率測定法(Dynamic Reflectance Spectroscopy; DRS)によってAg-Zn合金薄膜(厚さ30-170 nm)の相変化を追跡した。プログラムに従って試料を加熱あるいは冷却し, 相変化に伴

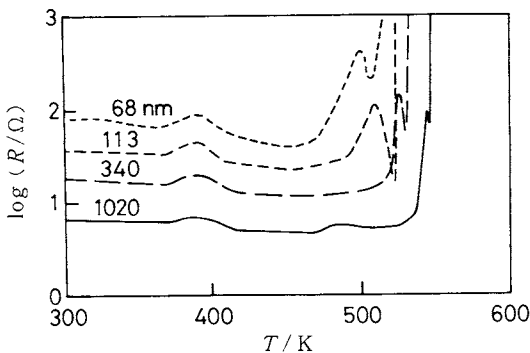


Fig. 2 Resistivity changes for InN during heating in air.

う色調変化(ピンク色と銀白色)をLED光(波長780 nm)に対する反射率の変化として検出した。

薄膜に対して適用可能な分光法(IR, ラマン分光, XPS, オージェ分光など)の大部分は, 加熱あるいは冷却のアタッチメントがあるので, 若干の制約をうけるが薄膜の熱分析をすることができる。高温X線回折も非常に有効と考えられる。

4.4 熱脱離スペクトルTDS

気体吸着の研究では, 昇温脱離法(thermal desorption methodあるいは熱脱離スペクトル TDS (thermal desorption spectrum)がある^{25), 26)}。この方法はReadhead²⁹⁾とCarter³⁰⁾によって提案された。清浄化した試料(多結晶タンングステン, 銀など)の表面に室温で気体(一酸化炭素, 酸素など)を吸着させ, これを高真空中で加熱(最高温度は数百Kから2000 K以上)してガス放出による圧力変化を追跡するもので, EGDの一種である。試料には金属の線, リボン, 平板(直径3~5 mm, 厚さ0.5 mm程度)等が使用される。線状あるいはリボン状の試料の場合には通電加熱を行う。平板の試料の場合には光照射または電子衝撃により加熱する。昇温プログラムとしては, 試料温度を T , 時間を t とすると, 定速昇温($T = T_0 - bt$)も可能であるが, $(1/T) = (1/T_0) - ct$ の形もある。後者は, 高真空中に置かれた金属線の両端に一定電圧を印加したときの温度上昇曲線に近く, いくつかの仮定をすると速度論的な扱いが容易となる。TDSは, (超)高真空装置があれば比較的容易に吸着現象を研究できる長所があるが, 試料表面のクリーニングおよび吸着ガスの脱離のために超高真空中での高温加熱が可能な試料に限られる欠点がある。

4.5 熱膨張

Leitnerら³¹⁾は, 厚膜用セラミック基板(厚さ:625 μm)の表面に銅ペースト(厚さ:12 μm)を4から10層ほど印刷法でコートし, 加熱時(10 K min⁻¹)の基板のそりを熱膨張計で測定し膜応力の加熱変化を検討した。

Nakanoら³²⁾はアモルファスSiの太陽電池の3次元熱応力解析を実施してレーザーパターニング条件の最適化をおこなっている。このようなシミュレーションはLSIのような多層薄膜でも行われており, 薄膜の熱伝導, 熱膨張などの正確なデータが期待されている。

5. 単独膜(基板に付着していない膜)の熱分析

5.1 はじめから基板に付着していない膜

急冷法によって作製したアモルファス箔(リボン)の熱分析例を Table 3 に示す。これらは, DTAやDSCによって膜の結晶化, 融解, 結晶構造転移などを, TGによって膜の酸化などを検討している。単独膜を大量に集

Table 3 Examples of thermal analyses of substrate-free films.

Researcher	Film materials	Film thickness specimen weight	Method of thermal analysis	Year	Ref.
Gao Way & Canter	$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_5$	4 μm	DSC TG	1988	33
Magnouche <i>et al.</i>	PdSi:H	40 μm 1 g	TG	1988	34
Tsuzuki <i>et al.</i>	V_2O_5 -CuO V_2O_5 - MoO_3	20 μm	DTA	1988	35 36
Charbouillot <i>et al.</i>	$\text{SiO}_{1.5}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{HClO}_4)_{0.1}$ etc.	50–500 μm	DTA TG	1988	37
van Rooyen <i>et al.</i>	$\text{Al}_{20}\text{Si}:\text{Sr}$	40–50 μm	DSC	1987	38
Tsuzuki <i>et al.</i>	V_2O_3 -ZnO	20 μm	DTA	1987	39
Akhtal <i>et al.</i>	$\text{Ni}_{55}\text{Cr}_5\text{Nb}_{40}$	2–3 μm	DSC	1986	40
Deng & Argon	$\text{Cu}_{59}\text{Zr}_{41}$ $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	40 μm	DSC	1986	41
Ezoe <i>et al.</i>	ZrO ₂ precursor dip-coating	50 μm	DTA TG	1986	42
Nagata & Ino	Fe-Ni alloys	8 μm	DSC	1985	43
Baricco <i>et al.</i>	$\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_5\text{P}_{14}\text{B}_6$ $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$ $\text{Fe}_{76}\text{Co}_4\text{B}_{20}$ $\text{Fe}_{75}\text{V}_4\text{B}_{21}$	1–10 mg	DSC	1985	44
Hirasima <i>et al.</i>	$\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	not mentioned	DTA TG	1985	45
Castle & Smallman	Fe-9.75%Cr	40–450 μm	TG	1985	46
Khan <i>et al.</i>	$\text{Co}_{79}\text{B}_{21}$	30–40 μm	DTA	1984	47
Sekiya & Torii	Bi_2O_3 -SiO ₂	30–70 μm	DTA	1984	48

Table 4 Examples of thermal analyses of films separated from the substrates.

Researcher	Film materials & method of film deposition	Film thickness specimen	Method of thermal analysis	Year	Ref.
Tohge <i>et al.</i>	20B ₂ O ₃ 80SiO ₂ sol-gel method	not mentioned	DTA TG	1987	49
Sumiyama <i>et al.</i>	Fe _{1-x} Ti _x sputtering	2 μm DTA	DSC	1987	50
Koiwa <i>et al.</i>	Ni-Mo-P electroless plating	8–10 μm	DTA	1987	51
Muranaka <i>et al.</i>	SnO ₂ reactive evaporation	0.55 μm	DSC-TG	1986	52
Chang <i>et al.</i>	Fe-Co-B flash evaporation	1 μm	DSC 0.17 mg	1986	53
Thomas <i>et al.</i>	a-W-Si d.c. sputtering	30 mg	DTA	1986	54
Nagano	SnO ₂ plasma assisted CVD	not mentioned	DTA-TG EGA(MS)	1985	55
Kumeda <i>et al.</i>	a-Si:H μ c-Si:H magnetron sputtering	not mentioned	EGA(QMS) DSC-TG	1985	56
Williams <i>et al.</i>	[Mo _{0.6} Ru _{0.4}] ₈₂ B ₁₀ magnetron sputtering	2–10 μm	DTA DSC	1984	57
Kneller <i>et al.</i>	Fe-B alloys liquid quenching r.f. sputtering	10–30 mg 30 μm ^m 2.8 μm	DTA	1984	58
Campe	AgGaS ₂ flash evaporation	0.1–7 μm	TG	1984	59
Jain & Sehgal	Pb _{1-x} Hg _x S flash evaporation	not mentioned	DTA	1984	60
Chern <i>et al.</i>	As ₂ S ₃ spin-coating	2 μm	TG(3–6 mg) DSC (2 mg)	1983	61
Easton <i>et al.</i>	a-Mo-N reactive E.B. evaporation	150 μm (100 – 1000 nm)	DSC	1983	62

Table 5 Examples of thermal analyses of raw materials for film deposition.

Researcher	Raw materials deposition method	Method of thermal analysis	Year	Ref.
Kuwabara <i>et al.</i>	Sn(HPO ₄) ₂ · H ₂ O spraying (suspension)	TG	1988	63
Chang & Wang	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ , Si(OC ₄ H ₉) ₄ dip-coating	DTA TG	1988	64
Hara <i>et al.</i>	Si(OC ₄ H ₉) ₄ etc. dip-coating	DTA	1988	65
Kato <i>et al.</i>	Bi ₂ O ₃ , SrCO ₃ , CaCO ₃ , CuO r.f. magnetron	DTA TG	1988	66
Shinohara <i>et al.</i>	Y(DPM) ₃ , Ba(HFA) ₂ , Cu(HFA) ₂ CVD	DTA TG	1988	67
Yanovskaya <i>et al.</i>	LiNb(OC ₄ H ₉) ₆ spin-coating	DTA TG	1988	68
Sausa <i>et al.</i>	platinum metallo-organic solution spin-coating, laser decomp.	TG	1987	69
Nomura <i>et al.</i>	BuInOBu [†] BuInOPh BuInO ₂ CEt BuInOCPh BuIn ₂ (CH)Et(CH ₂) ₃ CH ₃ BuInC ₅ H ₇ O ₂	DTA TG	1987	70
Saperstein	cadmium atachidate; powder LB-film	DSC TG	1987	71
Kobayasi	ZnO-SiO ₂ -B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ PbO-SiO ₂ -B ₂ O ₃ -GeO ₂ glass films	DTA TMA	1987	72
Negishi	Zirconium 2-ethylhexonate yttrium 2-ethylhexonate painting method	DSC TG	1985	73
Kouda <i>et al.</i>	V ₂ O ₅ ·1.8H ₂ O; colloidal get painting method	DTA	1985	74
Matsusita <i>et al.</i>	Ga _x Se _{1-x} evaporation	DTA	1984	75
Y(DPM) ₃ :	(2, 2, 6, 6-tetramethyl-3, 5-heptanedionato)yttrium (III)			
Ba(HFA) ₂ :	1, 1, 1, 5, 5-hexafluoro-2, 4-pentanedionato)barium (II)			
Cu(HFA) ₂ :	1, 1, 1, 5, 5-hexafluoro-2, 4-pentanedionate)copper (II)			

めれば原理的には従来のバルク材料用の熱分析手法が適用可能である。単独膜の場合、膜が数mgあればDTA, DSCあるいはTGによって分析可能なことが多い。

5.2 基板から剥離させた膜

基板から剥離させた膜の熱分析の例をTable 4に示す。膜を基板から剥離させる方法には、以下の例がある。

膜が酸で侵されない場合には、Al箔の基板を塩酸で溶解させる⁵⁶⁾が、Si基板にAl薄膜(厚さ100nm)を堆積しこれを塩酸で溶解している⁵⁴⁾。透過型電子顕微鏡の試料調製などで用いる手法であるが、アルカリハライド(例えばKBr)の単結晶または膜の表面に目的の薄膜を堆積し、アルカリハライドを水で溶かす。急冷法によるアルモファス膜の作製法として液体窒素で冷却した基板(例えば銅)上に膜を蒸着する場合に、膜の上にコロジオン膜をつけ、コロジオン膜と共に剥し、アルコールでコロジオン膜だけを溶解する方法⁶²⁾がある。プラスチック基板(例えばポリアミド、酢酸セルロース)は適当な有機溶媒(例えば酢酸メチル)によって溶解除去することができる⁵⁹⁾。基板と膜の付着力が弱い場合にはフレキシブルな基板(金属板やプラスチック)を曲げると膜が剥離する。セラミック膜や脆い合金の膜をそれよりも熱膨張率の高い基板の表面に高温で堆積すると、室温で膜に亀裂がはいり膜が剥離しやすくなる。ただし、実用的な膜の大半は基板への付着力が強いため剥離が不可能であることに注意すべきである。また、基板に付着した状態と剥離した状態との違いに注意する必要がある。例えば、剥離しやすい基板に堆積した膜の結晶性が、剥離しにくい基板に堆積した場合と異なることがある。

6. 膜原料の熱分析

膜原料の熱分析例をTable 5に示す。熱分析が行われた膜原料を分類すると、金属アルコキシド(ゾルゲル法^{63)-65), 68), 70)}、金属の有機酸塩^{67), 70), 73)}、その他の無機化合物粉末^{66), 72)}等となる。膜原料の熱分析データは厳密にはあくまでも実際の膜形成過程との相違に留意する必要があるが、簡便なので膜形成の予備実験として、あるいは膜の熱変化を知る手がかりとして応用が盛んである。なお、膜原料には蒸発あるいは融解するものがあるので、熱分析装置内の汚染と熱分析結果の解釈に注意が必要である。

7. おわりに

薄膜関係の熱分析について最近数年の報告例を紹介した。

薄膜は、原理的に非平衡状態であり、不安定性が実用場のネックになっていることが多い。平衡状態にむかう

変化を統一的に評価解析するためには、熱分析が最も有効な手法のひとつだと思われる。この拙文を機に薄膜の熱分析に関する議論、研究、応用が活発化することを願い、今後の指針として以下の提案を行なう。

- ① 薄膜の研究者と熱分析の研究者は、現存の熱分析手法を薄膜関係に適用するだけでも成果が期待されることがあるので、可能性を追求するべきである。
- ② 熱分析と意識されていない薄膜の熱分析が数多く存在する。既存の物性計測装置とプログラム温度コントローラーを組み合わせるだけで、新しい情報が得られることがある。例：電気抵抗、誘電特性、磁気特性、各種分光法(紫外、可視、赤外、ラマン、オージェ、XPS, エリプソメトリー)、SIMS、X線回折など。
- ③ 当然ながら、本質的な改善として、薄膜用熱分析の高感度化、高精度化、簡便化が期待される。前掲のTable 1は、薄膜の熱分析に関する報告数急増の現状を示している。薄膜に対する熱分析技術が向上すれば、Table 1の外挿線を上回る飛躍的な熱分析の需要増加をもたらすものと予想されるので、関係者各位の御尽力を期待したい。
- ④ 薄膜研究者は熱分析に対して何を期待しているのだろうか。従来の熱分析の考え方におさまるのか、それとも別な新しい事を求めているのだろうか。この状況は現時点では充分明らかではない。これからの薄膜研究者と熱分析研究者の共同作業が必要であろう。

文 献

- 1) JIS C5610 (1975) (集積回路用語)
- 2) 日本学術振興会薄膜第131委員会編, "薄膜ハンドブック", オーム社(1983), はしがき
- 3) 早川茂, 和佐清孝, "薄膜化技術", 共立出版, (1982) p. 1.
- 4) K.D. Leaver and B.N. Chapman, 平田邦夫訳, "金属の薄膜", 共立出版(1975) まえがき
- 5) J. Przyluski, J. Plochanski, W. Bujwan, *J. Therm. Anal.* **21**, 235 (1981).
- 6) H. Shimizu, N. Abe, N. Yasuda, S. Fujimoto, S. Sawada, Y. Shiroishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **18**, 857 (1979).
- 7) 中右太彌宏, 松下辰彦, 鈴木晶雄, 大阪産業大学産研研究所所報 **11**, (1988) 153.
- 8) 桃田道彦, 太田秀男, 熱測定 **12**, 180 (1985).
- 9) R.K. Ball, W.G. Freeman, A.G. Todd, *Thin Solid Films* **161**, 235 (1988).
- 10) L. Dargel-Sulir, *J. Less-Common Metals* **128**, 225 (1987).
- 11) H. Atmani, C. Vautier, *Mat. Chem. Phys.* **18**, 129 (1987).
- 12) H. Atmani, *Mat. Chem. Phys.* **19**, 255 (1988).

- 13) P. Michon, H. Atami, C. Vautier, *Phys. Stat. Sol. (a)* **85**, 399 (1984).
- 14) R.I. Kalendarev, A.I. Sazonov, A.N. Rodionov, G.V. Chikvaizde, J.A. Eiduss, *Mat. Res. Bull.* **19**, 11 (1983).
- 15) 伊藤秀章, 加藤守, 杉山幸三, 窯業協会誌 **94**, 145 (1968).
- 16) F. Giacomozzi, L. Guzman, A. Molinari, A. Tomasi, E. Voltolini, L.M. Gratton, *Mat. Sci. Eng.* **69**, 341 (1985).
- 17) N. Nassif, S.B. Hanna, *Thermochim. Acta.* **79**, 305 (1984).
- 18) N.S. Jacobson, D.S. Fox, *J. Am. Ceram. Soc.* **71**, 139 (1988).
- 19) I. Bertoti, I.S. Pap, G. Mink, F. Reti, T. Szekely, *Thermochim. Acta* **107**, 175 (1986).
- 20) P.K. Gallagher, E.M. Gyorgy, F. Schrey, F. Hellman, *Thermochim. Acta* **121**, 231 (1987).
- 21) E. Ilekova, P. Ambrovic, K. Czomorova, *J. Therm. Anal.* **32**, 9 (1987).
- 22) 澤田豊, 橋本章, 木枝暢夫, 水谷惟恭, 加藤誠軌, 日本セラミックス協会第1回秋期シンポジウム(5-1E 21), 長岡 (1988).
- 23) Y. Maeda, T. Minemura, H. Andoh, *Jap. J. Appl. Phys.* **26**, L1218 (1987).
- 24) 前田佳均, 峯村哲郎, 安藤寿, 熱測定 **15**, 88 (1988).
- 25) 林主税編, “実験物理学講座4 真空技術”, 共立出版, (1985), p. 53.
- 26) 神戸博太郎, 小沢丈夫, “熱分析(神戸博太郎編)” 講談社 (1975), p. 33.
- 27) I. Hamadeh, R. Gomer, *Surface Science* **154**, 168 (1985).
- 28) J. Eickmans, A. Otto, *Surface Science* **171**, 415 (1988).
- 29) P.A. Readhead, *Vacuum* **12**, 203 (1962).
- 30) G. Carter, *Vacuum* **13**, (1963).
- 31) G. Leither, H. Balke, F. Schuster, I. Storbeck, M. Wolf, *J. Therm. Anal.* **33**, 871 (1988).
- 32) S. Nakano, T. Matsuoka, S. Kiyama, H. Kawata, N. Nakamura, Y. Nakashima, S. Tsuda, H. Nishiwaki, M. Ohnishi, I. Nagaoka, Y. Kuwano, *Jap. J. Appl. Phys.* **25**, 1936 (1986).
- 33) Gao Wei and B. Cantor, *Acta Metall.* **36**, 167 (1988).
- 34) A. Magunouche, R. Formageau, J. Hillairet, *J. Less-Common Metals* **138**, 323 (1988).
- 35) A. Tsuzuki, S. Kawakami, M. Awano, T. Swkiya and Y. Torii, *J. Mat. Sci. Lett.* **7**, 745 (1988).
- 36) A. Tsuzuki, S. Kawakami, M. Awano, T. Sekiya, Y. Torii, *Mat. Res. Bull.* **23**, 327 (1988).
- 37) Y. Charbouillot, D. Ravaine, M. Armand, C. Poinsignon, *J. Non-Cryst. Solids* **103**, 325 (1988).
- 38) M. van Rooyen, N.M. van der Pers, Th. H. de Keijsjer, E.J. Mittemeijer, *Mat. Sci. Eng.* **96**, 17 (1987).
- 39) A. Tsuzuki, S. Kawakami, T. Sekiya, Y. Torii, E. Ishii, *Mat. Res. Bull.* **22**, 1315 (1987).
- 40) D. Akhtar, R.D.K. Mistra, S.B. Bhaduri, *Acta Metall.* **7**, 1307 (1986).
- 41) D. Dedng, A.S. ARgon, *Acta Metall.* **10**, 2011 (1986).
- 42) 江副正信, 村瀬嘉夫, 大門啓志, 加藤悦朗, 窯業協会誌 **94**, 127 (1986).
- 43) 長田和雄, 井野博満, 日本金属学会誌 **49**, 402 (1985).
- 44) M. Baricco, L. Battezzati, G. Riontino, *J. Therm. Anal.* **30**, 1259 (1985).
- 45) 平島碩, 小山隆司, 吉田哲郎, 窯業協会誌 **93**, 78 (1985).
- 46) P.J. Castle, R.E. Smallman, *Corrosion Sci.* **24**, 99 (1984).
- 47) Y. Khan, T. Abbas, S.A. Shaheen, *J. Mat. Sci. Lett.* **3**, 319 (1984).
- 48) T. Sekiya, Y. Torii, *Mat. Res. Bull.* **19**, 885 (1984).
- 49) N. Tohge, A. Matsuda, T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, C13 (1987).
- 50) K. Sumiyama, H. Ezawa, Y. Nakamura, *Acta Metall.* **35**, 1221 (1987).
- 51) 小岩一郎, 山田恵三, 臼田政彦, 逢坂哲弥, 金属表面技術 **38**, 10 (1987).
- 52) 村中重利, 坂東尚周, 高田利夫, 日本化学会 **1987** 1886.
- 53) Y.H. Chang, S.W. Yung, T.S. Chin, M.P. Hung, *J. Cryst. Growth* **78**, 235 (1986).
- 54) R.E. Thomas, J.H. Perepezko, J.D. Wiley, *Appl. Surface Sci.* **26**, 534 (1986).
- 55) 永野正光, 窯業協会誌 **93**, 523 (1985).
- 56) M. Kumeda, H. Komatsu, T. Shimizu, *Thin Solid Films* **129**, 227 (1985).
- 57) R.M. Williams, A.P. Thakoor, S.K. Khanna, *J. Electrochem. Soc.* **131**, 2791 (1984).
- 58) E. Kneller, Y. Khan, V. Geiss, J. Voßkämper, *Z. Metallknde.* **75**, 698 (1984).
- 59) H.V. Campe, *Thin Solid Films* **111**, 17 (1984).
- 60) M. Jain, H.K. Sehgal, *Thin Solid Films* **111**, 249 (1984).
- 61) G.C. Chern, I. Lauks, A.R. McGhie, *J. Appl.*

- Phys.* **54**, 4596 (1983).
- 62) D.S. Easton, E.H. Henninger, O.B. Cavin, C.C. Koch, *J. Mat. Sci.* **18**, 2126 (1983).
- 63) K. Kuwabara, S. Ichikawa, K. Sugiyama, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 2432 (1988).
- 64) J. Cheng, D. Wang, *J. Non-Cryst. Solids* **100**, 288 (1988).
- 65) K. Hara, T. Inazumi, T. Izumitani, *J. Non-Cryst. Solids* **100**, 490 (1988).
- 66) T. Kato, T. Doi, T. Kumagai, S. Matsuda, *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, L1097 (1988).
- 67) K. Shinohara, F. Munakata, M. Yamanaka, *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, L1683 (1988).
- 68) M.I. Yanovskaya, E.P. Turevskaya, A.P. Leonov, S.A. Ivanov, N.V. Kolganova, S. Yu. Stefanovich, N. Ya. Turova, Yu. N. Venevtsev, *J. Mat. Sci.* **23**, 395 (1988).
- 69) R.C. Sausa, A. Gupta, J.R. White, *J. Electrochem. Soc.* **134**, 2707 (1987).
- 70) R. Nomura, S. Inazawa, H. Matsuda, *Polyhedron* **6**, 507 (1987).
- 71) D.D. Saperstein, *J. Phys. Chem.* **91**, 2922 (1989).
- 72) K. Kobayashi, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 685 (1987).
- 73) 根岸明, 窯業協会誌 **93**, 90 (1985).
- 74) 古宇田康雄, 吉野隆子, 馬場宣良, 日本化学会誌 **1985** 1050.
- 75) 松下辰雄, 鈴木晶雄, 奥田昌広, 真空 **27**, 648 (1984).