

Au-Cu 相互拡散の研究

拡散理論による考察

電子・光システム工学科 4年

1010357 横江 真

目次

1) はじめに	3
1 - 1 . 動機	3
1 - 2 . これまでの研究過程	3
1 - 3 . 研究内容	4
1 - 4 . R B S の説明	5
2) 計算方法、理論	8
2 - 1 . 拡散係数の方程式	8
2 - 2 . 推進力	9
2 - 3 . フィックの法則	9
2 - 4 . 拡散原子の動き	12
2 - 5 . 測定データからの計算	15
3) 結果	16
3 - 1 . 拡散係数 D の値	16
3 - 2 . 拡散定数 D_0 、活性化エネルギー E_A の値	18
4) 考察	22
4 - 1 . 結果について	22
4 - 2 . 原子半径より	23
4 - 3 . 拡散機構	23
4 - 4 . 課題	24
5) まとめ	25
参考文献	26
謝辞	27

1) はじめに

1 - 1 . 動機

拡散現象は多くの粒子からなる系が熱平衡に到達しようとするときに必ずみられる一般的な現象であり、熱拡散や原子拡散などによってわれわれになじみの深いものだが、実際にその中身を検討する機会はなかなかあるものではない。そして、工科大学に RBS 装置があることを知り、このチャンスを逃せば 2 度と訪れる機会ではないと思い、この身近でありながら無知に近い拡散現象の一角に挑戦しようと思ったのがこの研究をはじめの動機となった。そして、固体による拡散に的をしぼり、一般的な Au と Cu の相互拡散について研究をすることにした。

1 - 2 . これまでの研究過程

これまで拡散に関してはさまざまな研究がなされてきた。拡散は色々な分野に関わっており、研究内容全てを挙げていたらきりがないので一つ例を挙げる。

半導体での拡散について例を挙げる。半導体において拡散は欠かせない概念であり、PN ダイオードを作る際に必ず関わってくる。

シリコンに Ⅲ族(リン、ヒ素、アンチモンなど)の元素を微量不純物として添加すると、1 個の電子が余り、シリコン内に自由電子がたくさんでき、抵抗が一気に下がる。このような半導体を電子の電荷がマイナスであることから N 型半導体という。また、シリコンに Ⅴ族(ホウ素など)の元素を微量添加すれば、電子が 1 個不足し、プラスの電荷を持ったキャリアが多数発生する。このような半導体を P 型半導体と呼ぶ。そして、ウエハー全面や特定の領域にわざと特定の不純物を添加する方法が「不純物拡散」である。不純物拡散には熱拡散法とイオン注入法があり、熱拡散では拡散炉を用い、ウエハーをヒーター加熱された高温の炉芯管に入れ、不純物ガスを流して行う。この不純物の添加により導電型領域が形成される。そして、イオン注入法は不純物濃度の正確なコントロールができる方法である。つまり浅い拡散層(PN 接合)を作り出すことや横の広がりを抑えながら不純物拡散層を形成することができる。また、イオン注入後には活性化とダメージ回復のため熱処理を必要とするが、この熱処理も拡散に深く関わっている。熱処理とはウエハーを窒素やアルゴンなどの不活性ガス中で高温処理することである。通常は熱処理には熱処理炉と呼ばれる拡散炉

が用いられる。このように拡散の概念は半導体に深く関連しており、別の分野にしても同様である。

1 - 3 . 研究内容

始めにCu基板をコンパウンドで研磨し、その後7個のCu基板を同時に蒸着装置に固定し、表面にAuを蒸着する。次に熱処理を行う。基となるサンプルを1個確保しておき、残りの6個について熱処理の条件をそれぞれ変化させた。その条件とは127 (400K)で100、1000秒、10000秒の間の加熱と277 (550K)で100秒、1000秒、10000秒間熱処理した合計6個のサンプルである。次に7個のサンプルをチャンバーの中に入れ、RBS装置でそれぞれのサンプルを測定する。最後にそれぞれのサンプルについてシミュレーションを行った。その後、拡散係数の計算に入った。



図 1



図 2

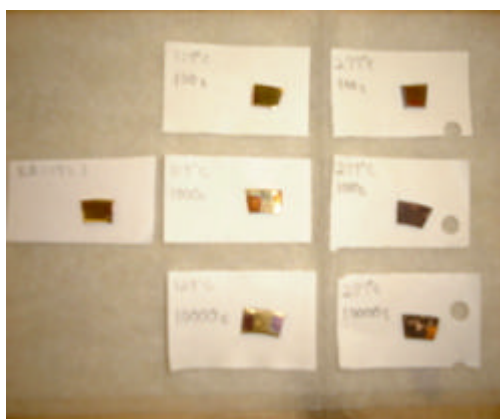


図 3

図 1 : 蒸着装置
図 2 : チャンバー
図 3 : サンプル 7 個

1 - 4 . R B S の説明

R B S とは図 4、図 5 のような装置である。



図 4

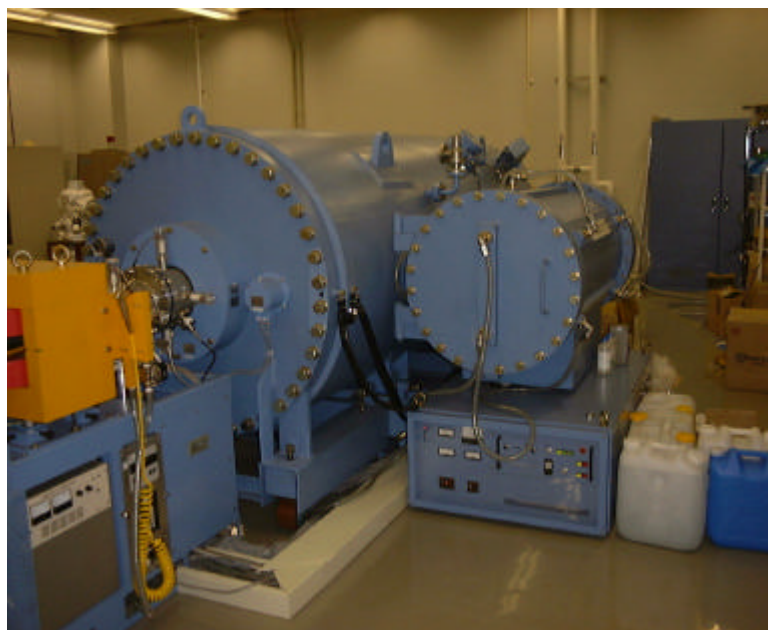


図 5

R B S の説明をする。R B S という方法は通常 H e イオンなど軽い高速イオンビームを試料表面に照射し、試料原子の原子核と衝突して反射される H e イオンエネルギースペクトルを測定することによって、元素分析を行うものである。

反射されるHeイオンのエネルギーは入射時よりエネルギーを失うため、このエネルギーを測定することにより、試料を構成する成分元素の同定と、その深さ方向の分布を表面から数 μm の所まで約100 という精度で知ることが出来る。この方法の特徴は少量の試料しか必要としない上に、非破壊で分析できること、また標準試料に頼ることなく定量分析が可能で、その上、たいていの場合1時間以内という短時間の測定で、十分に正確な情報を与えてくれることである。

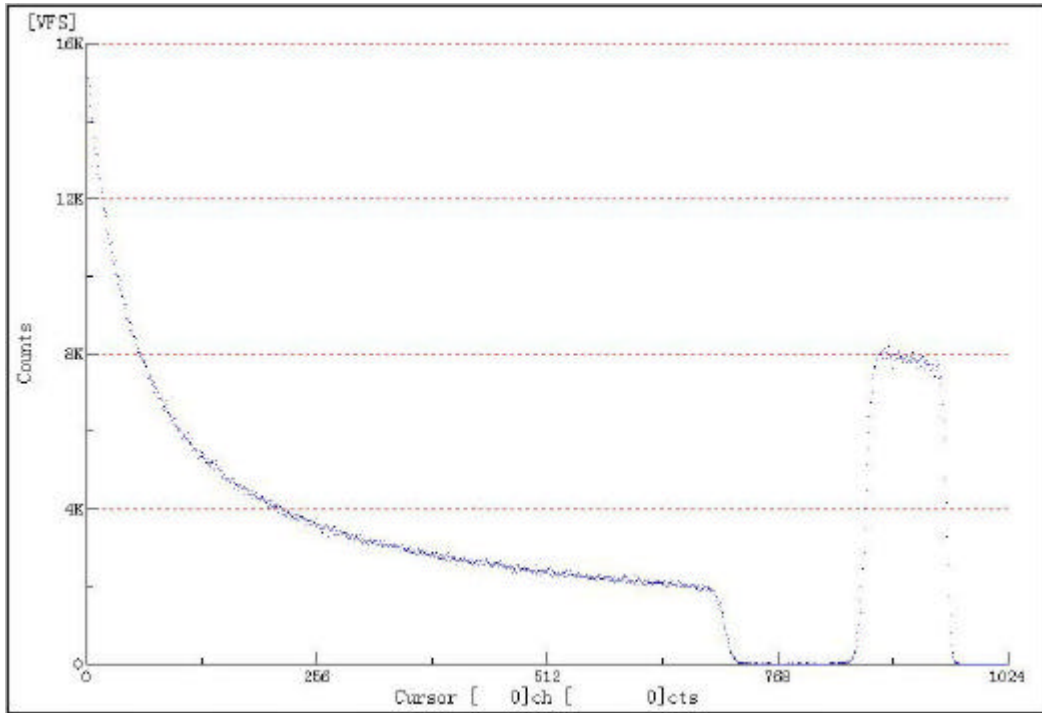
これらは元素の種類、数、密度等からマイコンによるシミュレーションにより定量を行うため、標準試料がなかなか手に入らないような試料には好都合だと思える。

第二に研磨や溶解などの特別な試料の前処理を必要とせず、通常の真空度で測定できること等があげられる。このため測定の作業性がよく、特に超高真空まで排気する必要がないため、試料の導入から測定までに要する時間は数分で済み、多くの試料を測定するのに向いている。また試料に照射するHeイオンの量がわずかであるため、試料が絶縁物であってもチャージアップの影響を受けずに測定できるという大きなメリットがある。

最近では、分解しやすい化合物では、表面分析の手法でよく用いられるイオンエッチングにより、試料の組成そのものが変わってしまう可能性があることが報告されており、このような材料の分析には役に立つのではないと思われる。この方法で測定を行った結果、図6, 7, 8のようになった。

127 の1000秒、10000秒、277 の1000秒、10000秒のスペクトルは分析が困難であり、今回そのデータを用いずに解析を行ったので27 (室温)の基となるサンプルと127 - 100秒、277 - 100秒の3つのスペクトルを載せる。

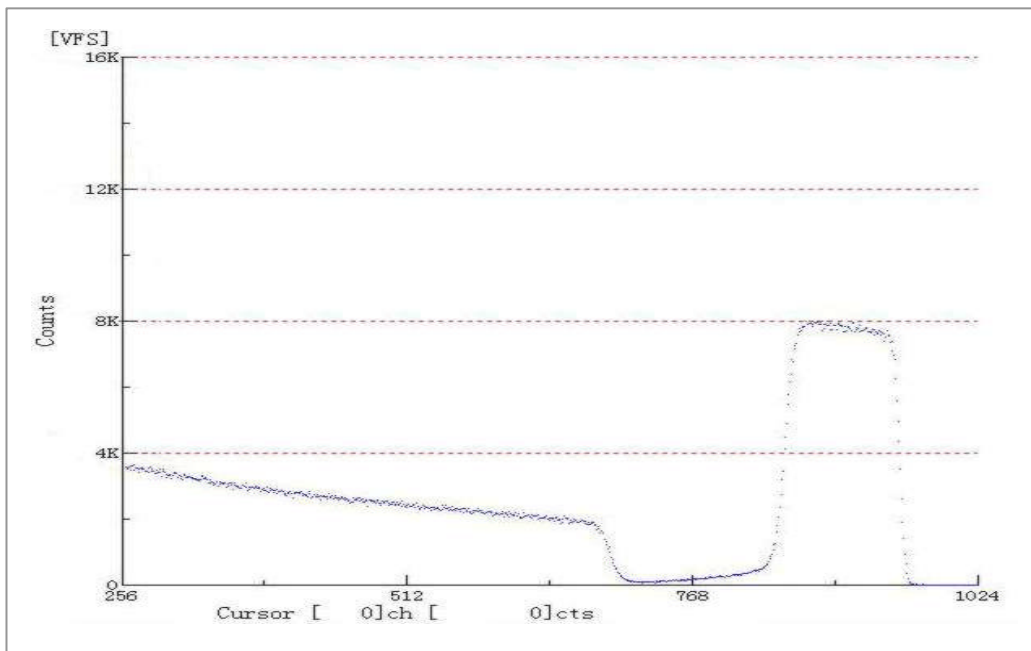
【反射したイオン数】



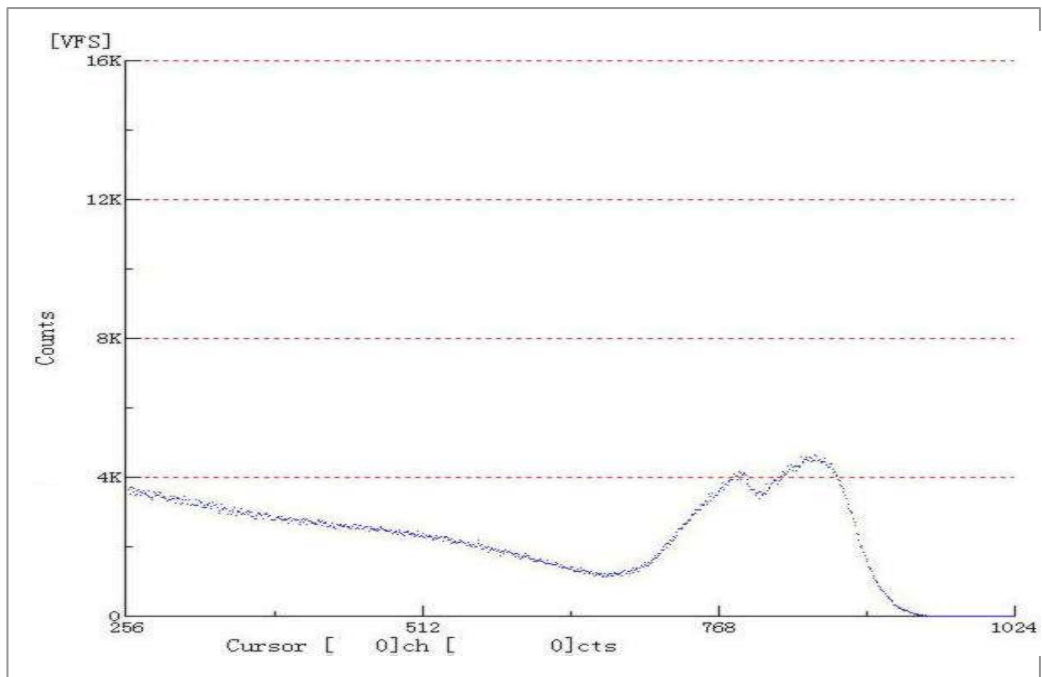
熱処理を行わない室温での基となるサンプル (図6)

【試料から反射したエネルギー】

(このサンプルのAuの膜厚はシミュレーションデータから4.2nm)



127 100秒 (図7)



277 100秒(図8)

2) 計算方法、理論

2-1. 拡散係数の方程式

拡散係数の方程式は次式で表わされる。

$$D = D_0 \exp(-E_A / kT) \quad (1)$$

$D[\text{cm}^2/\text{s}]$ とは拡散係数のことである。この式の温度依存は1つの原子がある位置から他の位置に飛び移るためにある程度のエネルギー(典型的に数eV)が必要とされるという事実から生じている。その必要とされるエネルギーは一般的に活性化エネルギーと呼ばれ E_A で表わされる。飛び移るのに必要なエネルギーを十分にもっている原子の数は $\exp(-E_A/kT)$ に比例し、 $k[\text{eV}/\text{K}]$ とはボルツマン定数で $T[\text{K}]$ は絶対温度である。そして $D_0[\text{cm}^2/\text{s}]$ というのは拡散定数のことで大体 10^{-1} と 10^{-2} の間の数値をとり、 E_A は通常1eVと5eVの間の E_A 値を持つパラメーターとなる。

2 - 2 . 推進力

拡散という化学的または物理的な変化がおきるにはその変化の背後に推進力がある。推進力とは変化を起こす原因となるもののことである。拡散における推進力は他の場合と同じように自由エネルギーを得る事である。拡散原子には化学ポテンシャル勾配に沿って他の範囲に移動する傾向がある。たいていの場合、化学ポテンシャル勾配は拡散する元素の濃度勾配と同じ方向である。濃度勾配はすぐに計る事のできる量であるが、一方化学ポテンシャル勾配はそういうわけではない。従って濃度勾配を拡散の推進力とみなすのが便利である。

2 - 3 . フィックの法則

拡散原子はランダムに色々な方向にジャンプする。そのことをランダムウォークプロセスと呼ぶ。低エネルギー側から高エネルギー側に移動する原子より、ランダムウォークプロセスのためその逆に移動する原子の方が多い。濃度勾配によって拡散原子が下方への動きを示しているということは、フィックの第一法則の方程式にある負号で表わされている。また、固体の拡散原子は格子点上での動きをする。

フィックの法則について記述する。拡散原子数は固体において高い濃度領域から低い濃度領域に向かうに従って減少していく。濃度については普通 C で示され単位は $[\text{atoms}/\text{cm}^3]$ である。そして一次元においては $C(x)$ で示され、その $C(x)$ は固体の中で、距離のパラメーターとして原子の濃度に使われる。1つの例を濃度と距離の関係に照らし合わせて考えてみる。 x 軸方向を距離 $[\text{cm}]$ とし、 y 軸方向を濃度 $[\text{atoms}/\text{cm}^3]$ として考える。原点、つまり表面から深さ（侵入深さと呼ぶ事がある）までの濃度は一様に減少しているはずである。この模様を図9に示す。

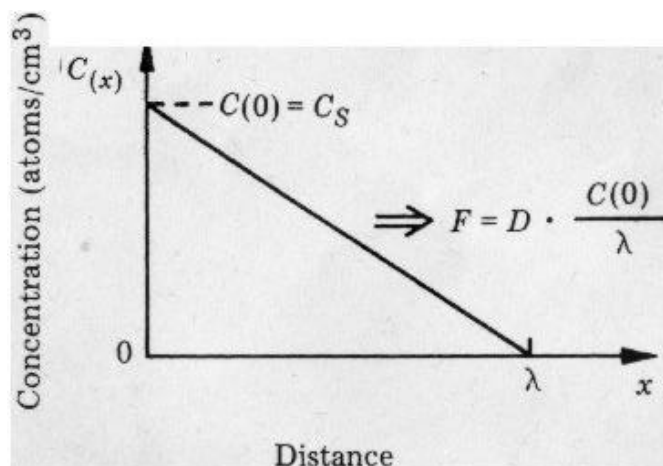


図9

もしこのサンプルを加熱すると、原子は拡散を始め固体の中に原子の流れが生じる。(ここでは公式的に原子の流れを単位時間に単位断面積を通る原子の流れである物質流束Fとして考えることとする。) その流れる原子は一定の時間に一定の範囲で他の場所に移動する。そしてFの単位は[atoms/cm²·sec]で表わされ、原子の流れは一次元において次式のように表わされる。

$$F = -D \left(\frac{C}{x} \right) \quad (2)$$

この(2)式がフィックの第一法則である。C/xは濃度勾配、つまり上図の傾きのことである。前述したとおり、また上図を見ても分かるとおり C/xは一定不変でそのことは、

$$\frac{C}{x} = \left\{ \frac{C(x) - C(0)}{x} \right\} = - \frac{C(0)}{x} \quad (3)$$

により与えられている。xは固体の深さ方向の値とする。また(3)式を(2)式に代入すると

$$F = D * \frac{C(0)}{x} \quad (4)$$

となる。(2)式では負の記号をもつ方程式になっているおり、拡散流束の方程式は高い濃度域から低い濃度域への原子の拡散を示しているが、結局サンプルの原子の流れは正の数値をもつことになる。

次に、拡散を始めた時について考えを伸ばす。t秒間加熱し、Aの範囲での距離まで拡散したとすると、Aの範囲に存在する原子の数はC(x)を0からAまで積分するといいいので

$$\int_0^A C(x) dx = \left\{ \frac{C(0)}{2} \right\} A$$

と表わされ、拡散流速Fは拡散した原子の増加数をその時間で割ったものだから

$$F = \left(\frac{1}{t} \right) \left[\left\{ \frac{C(0)}{2} \right\} A \right] = \left[\left\{ \frac{C(0)}{2} \right\} \right] \left(\frac{A}{t} \right)$$

この式にフィックの第一法則を代入すると

$$F = \left[\frac{C(0)}{2} \right] \left(\frac{d}{dt} \right) = -D \left(\frac{C}{x} \right) = D * C(0) /$$

となる。これより次の関係式が導かれる。

$$\left[\frac{C(0)}{2} \right] d = D * C(0) dt$$

より

$$\int_0^x \left(\frac{1}{2} \right) d = \int_0^x D dt$$

よって

$$= \sqrt{4Dt} \quad (5)$$

この(5)式より $\sqrt{4Dt}$ は $(Dt)^{1/2}$ で増加していくことがわかる。この式は濃度勾配が直線でない場合に、拡散原子の濃度が0に落ちるまでの距離を示す。もっと一般的に考えると、 $\sqrt{4Dt}$ は濃度勾配が直線でないときの拡散の程度を示している。

次にAの範囲に存在する x の範囲の中にある原子の数を、 x に入る前の拡散流速を F_1 、 x から出た時の拡散流速を F_2 として考えると、

$$\left(\frac{C}{x} \right) x = F_2 - F_1 = F$$

故に、

$$C / t = \left(\frac{1}{x} \right) \{ D \left(\frac{C}{x} \right) \} \quad (6)$$

これがフィックの第二法則である。

以上で拡散についてかかせない公式であるフィックの第一、第二法則が導かれた。

2 - 4 . 拡散原子の動き

次に拡散する原子がどうして格子点上の動きをするかについて述べる。

濃度勾配のシステムを考えると、拡散原子は表面から奥に侵入するにしたがって減少の方向に進み、最終的に取り除かれるといった考え方ができる。これは拡散の推進力である。どのくらい早く原子がこの過程を成し遂げるために動くのかは拡散過程の動力学に関係する。

2つの原子の交換する頻度を示す ν^0 は、平衡状態でポテンシャル障壁がある場合には次式で表わされる。

$$\nu^0 = \nu_0 \exp(-E_A/kT) \quad (7)$$

ν_0 は格子振動で、たいていの場合 10^{13} から 10^{14} の値をとる。そして E_A はポテンシャル障壁で図 10、11において E のことを示している。平衡状態であった場合、A から B に原子がジャンプする頻度と B から A にジャンプする頻度が同じになっている。

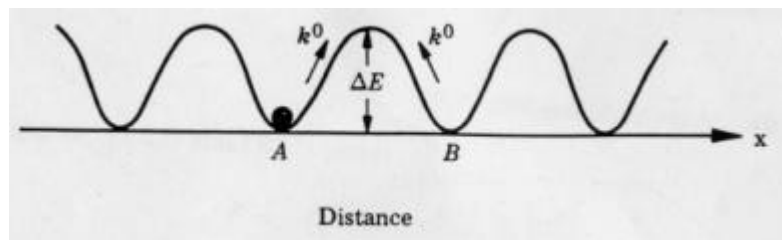


図 10

推進力の影響の下では平衡状態を維持できず、A、B 2点間のギブス自由エネルギー G によって2点間の交換頻度は変化してしまう(図 11 参照)。深い方向に移動しようとする原子の交換頻度を f_+ とし、推進力を μ とすると、 f_+ は

$$f_+ = \nu^0 \exp \left[\left(\frac{\Delta E}{2} - \mu \right) / kT \right]$$

と表わすことができ、表面の方向に移動しようとする原子の交換頻度を f_- とすると f_- は

$$f_- = \nu^0 \exp \left[- \left(\frac{\Delta E}{2} + \mu \right) / kT \right]$$

と表わすことができる。よって格子点上に深く入り込んでいく原子の交換頻度

を f とすると

$$f = f_+ - f_- = 2 \nu_0 \sinh\left(\frac{\mu}{2kT}\right)$$

となる。 λ は原子がジャンプする距離である ($\lambda = a$, a は格子定数)。

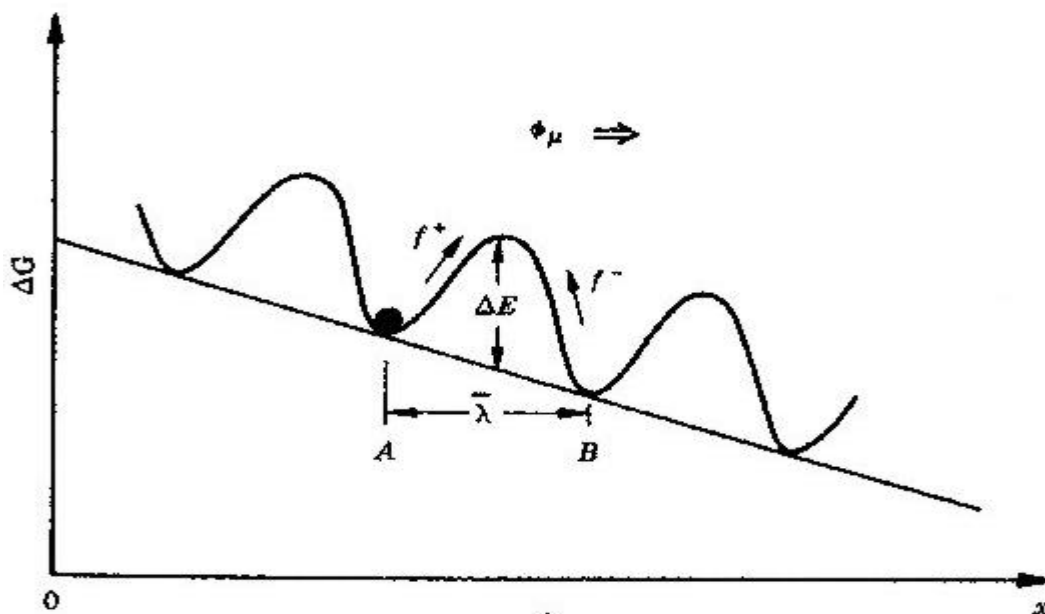


図 1.1

推進力によって深い方向に向かう原子に対するポテンシャル障壁の式は

$$E_A - \left(\frac{\mu}{2}\right)$$

となり、表面に向かう原子に対するポテンシャル障壁の式は

$$E_A + \left(\frac{\mu}{2}\right)$$

となる。この時 $\mu \ll kT$ であるならば

$$f = \left(\frac{\nu_0}{kT}\right) \mu$$

となり、推進力 f_{μ} は

$$f_{\mu} = - \frac{d\mu}{dx}$$

となる。 μ は化学ポテンシャルのことである。また μ は

$$\mu = kT \ln C$$

でそれゆえに

$$f_{\mu} = - \frac{d\mu}{dx} = kT \frac{1}{x} \ln \left(\frac{C_2}{C_1} \right)$$

となる。

C_1 と C_2 は拡散している元素の濃度で ($C_2 > C_1$)、 x は C_1 と C_2 の間の距離である。この拡散の速度 v は

$$v = \frac{f}{\zeta} = \left(\frac{D}{kT} \right) f_{\mu}$$

である。拡散の流れである F は

$$F = v C$$

$$= \left(\frac{D}{kT} \right) C f_{\mu} = \left(\frac{D}{kT} \right) C \left(- \frac{d\mu}{dx} \right)$$

$$= \left(\frac{D}{kT} \right) C \left(\frac{d\mu}{dC} \right) \left(\frac{dC}{dx} \right)$$

また、

$$\left(\frac{d\mu}{dC} \right) = kT \left\{ \left(\frac{d \ln C}{dC} \right) \right\} = kT / C$$

それゆえに

$$F = - \left(\frac{dC}{dx} \right) \left(\frac{kT}{C} \right) \left(\frac{C}{x} \right)$$

$$= - \frac{dC}{dx} \left(\frac{C}{x} \right)$$

Fはまた(2)式より

$$F = - D \left(\frac{dC}{dx} \right)$$

であるので、この式を上式に代入すると

$$D = \frac{C}{x} \frac{dC}{dx}$$

が導かれる。(7)式より $C = C_0 \exp(-E_A/kT)$ であるので

$$F = - \frac{C}{x} \frac{dC}{dx} = - \frac{C_0}{x} \exp(-E_A/kT) \left(\frac{dC}{dx} \right)$$

となり、 $D_0 = \frac{C_0}{x} \frac{dC}{dx}$ とフィックの第一法則を代入すると

$$D = D_0 \exp(-E_A/kT)$$

と(1)式が導かれる。

ここで $D_0 = \frac{C_0}{x} \frac{dC}{dx} = \frac{C_0}{x} \left(\frac{10^{14}}{s} \right) (3 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 = 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$ と一般的に解されているが、理論から正確な D_0 を求めるのは、それぞれの系によって C_0 や x が異なるので非常に困難である。例えば、原子がジャンプする距離 x を考えてみても、多結晶の場合はその構造に大きく依存することが明らかである。よって実際にとった測定データを用いて拡散係数の方程式を解析する。

2 - 5 . 測定データからの計算

測定データからDを求めるために次式を用いた。

$$x = \sqrt{D[\text{cm}^2/\text{sec}] \times t[\text{sec}]} \quad (8)$$

【(5)式の1/2であるが、(5)式は濃度勾配が0になるまでの直線においての式で、測定データでは濃度0までの直線と考えずに行ったので、近似の(8)式を用いている。】

の式を用い、

$$D = x^2 / t \quad (9)$$

と表わし、xについては実験のシミュレーション結果から抜き出す。

3) 結果

3 - 1 . 拡散係数Dの値

tの値は100秒で、400Kと500Kについてそれぞれ考える。

まず、サンプルの結果からxの値を取り出さなければならないが、400K、500Kと、それぞれ比べる濃度の位置を同じにしなければならない。そして今回、図12、13のシミュレーションデータから基準となるパラメーターとして5%の濃度の部分がどの程度の距離拡散したかをそれぞれ見ることにした。

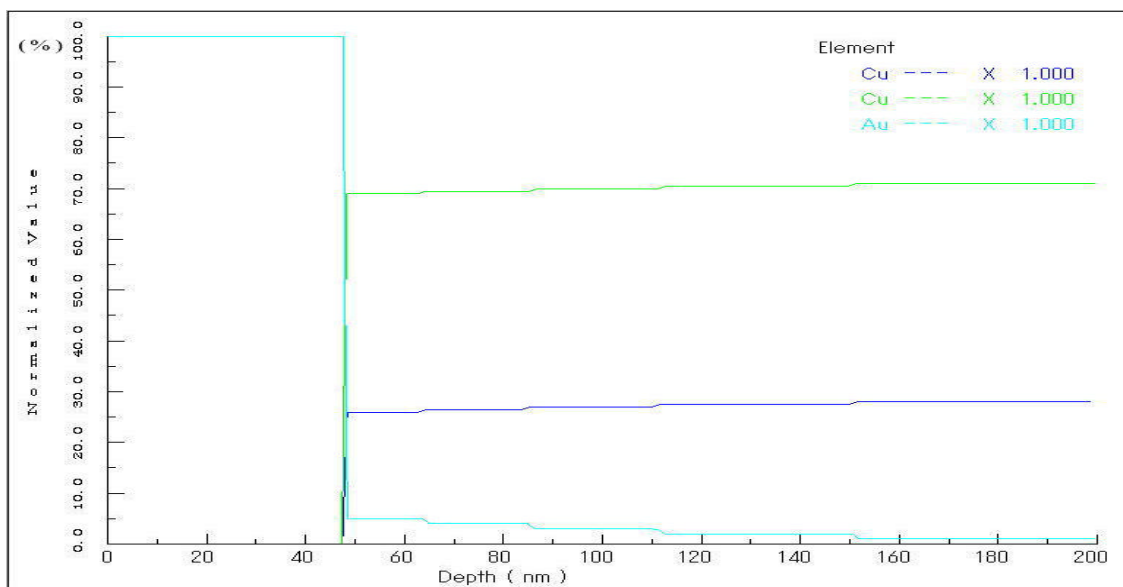


図12 (400 K)

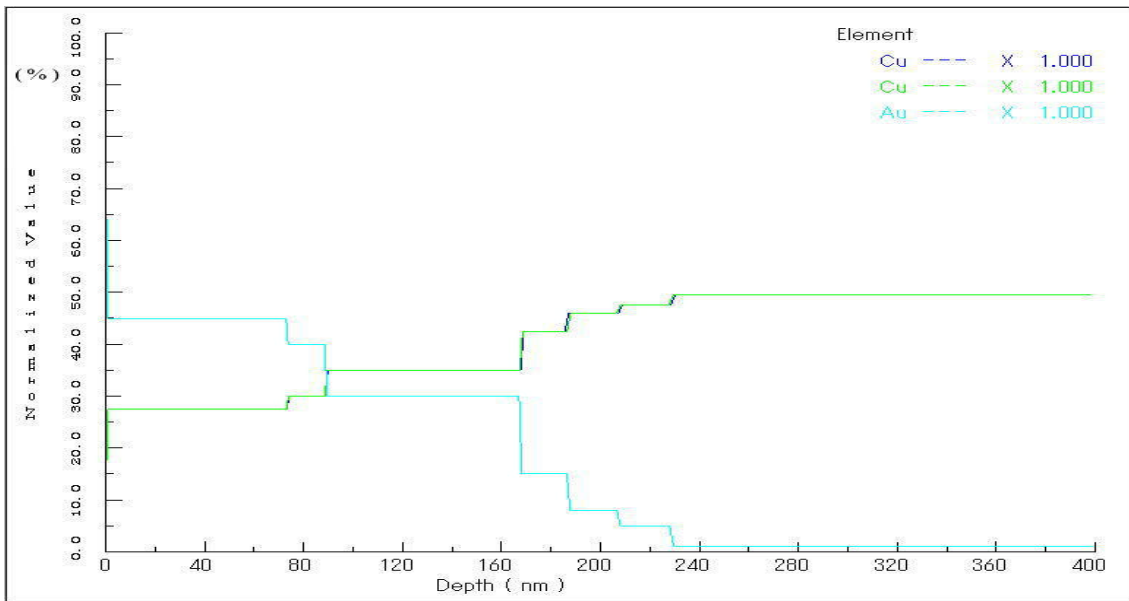


図 1 3 (5 5 0 K)

図 1 2 , 1 3 の縦軸はそれぞれの金属の濃度を示しており、 [%] で表わされる。横軸は [nm] で表わされ、金属が表面からどの程度の深さにあるかを示している。拡散する前の A u の膜厚は 4 2 nm なので、 5 % の濃度のところを見ると、この図 1 2 から大体 4 0 0 k の時の拡散距離は 1 5 nm (= 5 5 4 2) であり、 5 5 0 k の時は図 1 3 から 1 7 5 nm (= 2 1 7 4 2) の拡散距離を持つことが分かる。この値を (9) 式にそれぞれ代入すると、

$$\begin{aligned}
 \text{4 0 0 k の場合} \quad D &= (1 3 \times 1 0^{-7}) [\text{cm}^2/\text{s}]^2 / 1 0 0 \\
 &= 1 . 6 9 \times 1 0^{-14} [\text{cm}^2/\text{s}]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{5 5 0 k の場合} \quad D &= (1 7 5 \times 1 0^{-7}) [\text{cm}^2/\text{s}]^2 / 1 0 0 \\
 &= 3 . 0 6 \times 1 0^{-12} [\text{cm}^2/\text{s}]
 \end{aligned}$$

と出てくる。

3 - 2 . 拡散定数 D_0 、活性化エネルギー E_A の値

(9) 式と図 1 2、1 3 のシミュレーションデータから拡散係数は得られた。しかし拡散係数の方程式の中にある E_A 及び D_0 は求められていないので、この二つの未知数にも結果を出したいと思う。まず、はじめに E_A を求める。この E_A を求めるにはアレニウス・プロットという方法が採られる。この方法に基づいて、上述した二つの D を用いて図をつくる。縦軸に関して D の値を対数で表示し、横軸に関しては $1000/T$ で表示する。(400 K を T_1 とおき、その時の D を D_1 とし、550 K を T_2 、その時の D を D_2 とする。)

400 K 時の横軸の値は

$$1000/400 = 2.50$$

550 K 時の横軸の値は

$$1000/550 = 1.82$$

以上を基にすると図 1 4 のようになる。

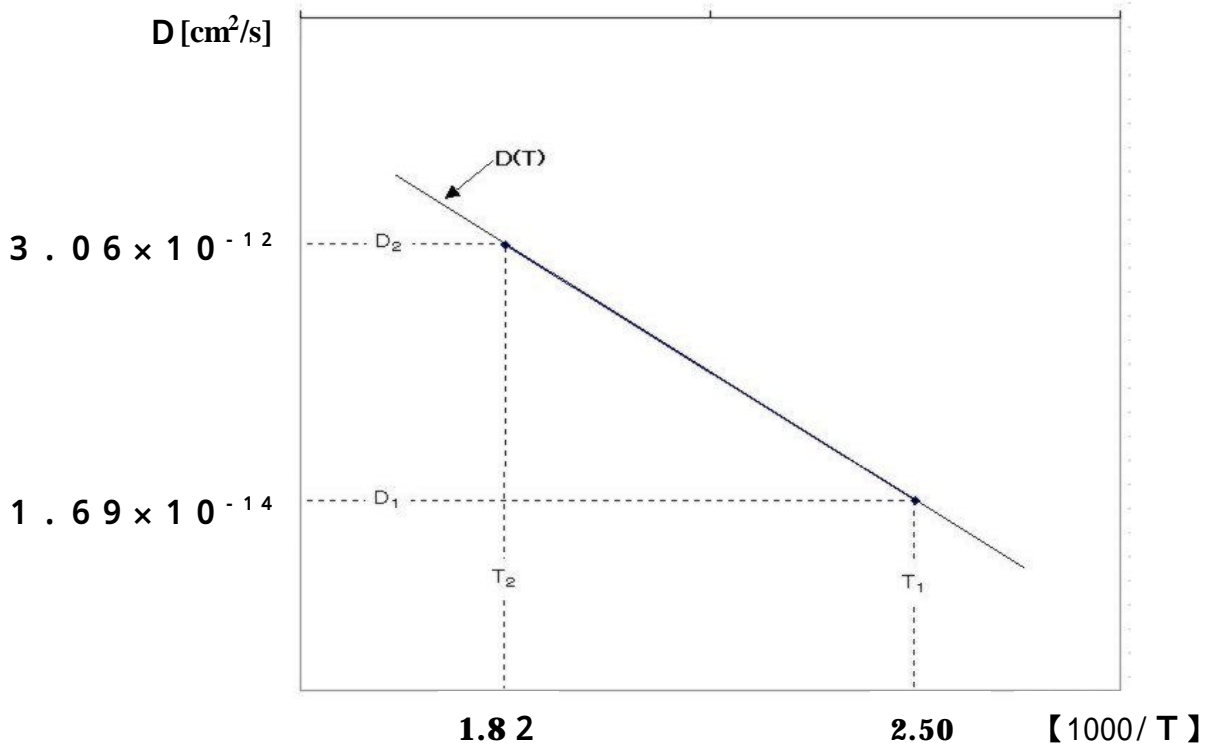


図 1 4

図 1 4 を基にして、拡散係数の方程式に従い E_A を求める。

(1) 式 の 対 数 を と る と、

$$\ln D = \ln D_0 - E_A/kT$$

となるから $\ln D_0$ vs $1/T$ のプロット (アレニウス・プロット) を取ると、その直線の勾配から E_A が、 y 切片から D_0 が求められる。

まず、勾配から E_A を求めるため、未知数である D_0 が消去されるように次式を得る。

$$\begin{aligned} D_2/D_1 &= [D_0 e^{-(E_A/kT_2)}] / [D_0 e^{-(E_A/kT_1)}] \\ &= \exp\left[-(E_A/k)\left\{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right\}\right] \end{aligned} \quad (10)$$

縦軸を対数でとっているので両辺の \log を取ると、(1 0) 式 の 左 辺 は

$$\begin{aligned} D_2/D_1 &= \log 3.06 \times 10^{-12} \\ &\quad - \log 1.69 \times 10^{-14} \\ &= \log(3.06 \times 10^{-12}) / (1.69 \times 10^{-14}) \\ &= \log\{(3.06/1.69) \times 10^2\} \\ &= \log 181 \\ &= 5.20 \end{aligned}$$

と表わされる。

(1 0) 式 の 右 辺 の \log を 取 り、左 辺 の 値 を (1 0) 式 に 代 入 す る と

$$\begin{aligned} 5.20 &= -(E_A/k)\left\{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right\} \\ &= (E_A/k)\left\{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right\} \end{aligned}$$

となる。この式に T_1 、 T_2 を代入すると E_A が求められる。よって E_A は

$$\begin{aligned} E_A &= 5.20 k / \{ (1/T_1) - (1/T_2) \} \\ &= 5.20 k \{ 1/(2.50 \times 10^{-3}) \\ &\quad - 1/(1.82 \times 10^{-3}) \} \\ &= 5.20 k / \{ 1/(0.68 \times 10^{-3}) \} \\ &= 5.20 k / (0.68 \times 10^{-3}) \end{aligned}$$

k はボルツマン定数で 8.617×10^{-5} [eV/K] より

$$\begin{aligned} E_A &= 5.20 \times 8.62 \times 10^{-5} / (0.68 \times 10^{-3}) \\ &= 0.66 \text{ [eV]} \end{aligned}$$

となる。

次に D_0 を求める。

(1) 式より

$$D = D_0 \exp(-E_A/kT)$$

より

$$D_0 = D / \exp(-E_A/kT)$$

先に $\exp(-E_A/kT)$ の計算を先に出す。

400 Kの条件で考えると、

$$\begin{aligned} & \exp(-0.66/8.62 \times 10^{-5} \times 400) \\ & = \exp(-19.1) \\ & = 5.07 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

これより

$$\begin{aligned} D_0 &= (1.69 \times 10^{-14}) / (5.07 \times 10^{-9}) \\ &= 0.33 \times 10^{-5} \text{ [cm}^2\text{/s]} \end{aligned}$$

次に検算の意味で550 Kの場合を考える。

$$\begin{aligned} & \exp(-0.66/8.62 \times 10^{-5} \times 550) \\ & = \exp(-13.9) \\ & = 9.19 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

これより

$$\begin{aligned} D_0 &= (3.06 \times 10^{-12}) / (9.19 \times 10^{-7}) \\ &= 0.33 \times 10^{-5} \text{ [cm}^2\text{/s]} \end{aligned}$$

となり、これで拡散係数の方程式に関しての全ての未知数が導かれた。400 Kの D_0 と550 Kの D_0 は同じ値をとり、計算が正しいことを証明している。

4) 考察

4 - 1 . 結果より

今回、サンプルに蒸着したAuの膜厚がサンプルごとに違っており、また、277 の100秒ではシミュレーションを正確に一致させることはソフト的に無理があった。よって今回の D 、 D_0 の値に関しても正確な値とは言いきれないのが残念である。が、とりあえずこのことを考慮にしながらも解析を行ってみる。

127 における D_1 と277 における D_2 を比較してみると、 D_2 は D_1 の約360倍である。Auが他の金属に固溶する場合の拡散係数と比較して、150 差で360倍というのは高い割合で拡散していると思われる。

D_0 は一般的に 10^{-1} の値をとり、融点近くで約 10^{-8} の値をとる。今回 D_0 は 0.33×10^{-5} [cm²/s]で一目小さい値をとっているように見えるが、Au - Cuは拡散しやすい金属体なので溶け合った状態の、つまり融点に近い D_0 の値がでてきていると思われる。

低温の加熱による測定データから拡散係数を求めるのは困難で、それは低温になるに連れて難しさが増す。それは拡散が遅くなることにもよるが、主として、金属の固溶度が著しく小さくなって大抵の測定法が使えなくなってしまうためである。つまり、今回の127 について同じことが言える。100秒、1000秒、10000秒と、あまり拡散が行われていない上にそれぞれの拡散の量もほぼ同じになっている。

有効数字を3桁に設定したのには理由がある。有効数字2桁で拡散定数 D_0 を計算した場合、その値は俄然変わってしまった。この計算結果の差は D_0 を求める計算に exponential の計算が含まれる故に現われると推測される。有効数字を3桁にすることによって400 K、550 Kの D_0 は近似の値となった。

4 - 2 . 原子半径より

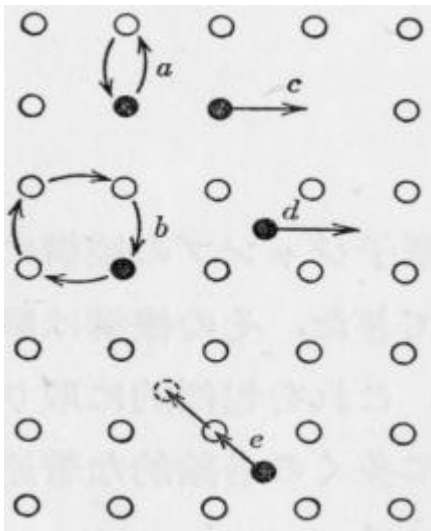
次に視点を変えて、金属の原子半径がどう拡散に寄与しているかを考えてみた。不純物原子の場合、母体原子との原子半径の差が15%であれば、母体原子を置換して固溶し（ヒューム-ロザリーの法則）、原子半径が母体原子の59%より小さければ格子間に固溶する（ヘッグの法則）という経験則があって、拡散の挙動は不純物原子がどのような格子位置に固溶するかによって異なってくる。置換型原子の場合は母体原子の自己拡散と大差なく、空孔機構が支配的である。ただし空孔と不純物原子との相互作用いかんによって（結合エネルギーの正負、大小によって）若干の違いはある。

置換型原子に比べて、格子間原子は一般的に大きな拡散係数をもつ。これは空孔機構に比べて、欠陥の生成エネルギーを必要とせず、移動の活性化エネルギーも小さい事による。

以上を踏まえた上でAuとCuの原子半径を調べてみた。Auの原子半径は1.44で母体原子となるCuの原子半径は1.28である。ということは、原子半径の差が15%以内に収まるので、Au原子はCu原子を置換して固溶しているということが分かる。また、空孔機構が支配的であることも分かった。CuとAuは非常に似かよった金属であり、従って固溶しやすい。さらに、Cuが単結晶でなく多結晶である可能性もある。多結晶であるがゆえに、Cu基板内の粒界が非常に拡散が起こりやすい状態を作り出していると考えられる。今回のD及びD₀の値は低温での拡散としては大きい値を持っていると思う。

4 - 3 . 拡散の機構

今回のAu - Cu相互間では空孔機構であることがわかったが、拡散にはさまざまな機構が存在している。金属中では原子はほぼ決まった大きさを持っていて、これが密に配列して結晶格子を形成している。そこでの原子移動の機構として次のような機構がある。



- a : 直接交換
- b : リング機構
- c : 空孔機構
- d : 格子間機構
- e : 準格子間機構

この内、直接交換による移動は大きなひずみを伴うので起こりにくく、リング機構は何個かの原子が共同して動かなくてはならないので、これも起こりにくいものと推測される。空孔機構は本来原子のいるべきところに、原子がなく穴（空孔）があいた状態のところ、他の原子が移動してくるといったメカニズムである。格子間機構は母体原子の格子間に入ってきた小さな原子が移動していく。準格子間機構はある場所にいる原子に移動してきた原子と交換し、そこにいた原子が格子間に移動させられるといったメカニズムである。

4 - 4 . 課題

今回も用いたように、多くの場合、原子拡散は熱活性化過程であるので、その活性化エネルギーは拡散係数のデータをアレニウス・プロットした際の勾配から求めるのが普通である。この方法は一般的であり、多用されているが、時として物理的に誤った結果を与えることになる。アレニウス・プロットを用いた解析の際におかす危険の一部を述べる。アレニウス・プロットが全温度領域にわたって直線である限り、まず問題はないのだが、実験技術が進歩するに連れて、拡散係数がより広い温度範囲で測定されるようになり、アレニウス・プロットが多くの場合に多少とも曲がっている事が知られてきた。そのため、この解析法が改めて問題となっている。このような場合、もっとも普通に考えられるのは、温度領域によって異なる拡散機構が効いているといった考え方である。今回の場合、127、277 といった狭い範囲での温度設定で行ったため、以上の問題には触れずに測定及び計算を行う事が可能であったが、これから、もっと広い範囲で行う事が必ずあるので、今後これらの問題はきわめて不可欠

なものとなると思う。

また、この種の計算結果を見るときに注意すべき点に触れておく。計算は膨大な物になるので計算機の容量や計算時間の制約を克服するためのさまざまな工夫がされるが、そのやり方によって計算結果が大きく左右される場合のある事にまず注意しなくてはならない。例えば、系に含まれる粒子数、境界条件の設定法、統計的平均の取り方などである。これらの点を十分に吟味して結果の信頼性を評価するのは、専門家でもなかなか難しいもののようである。また得られる結果は当然ながら与えられたポテンシャルや結晶形によって異なってくるのでそれがどれほど一般性を持つものかについても慎重に検討しなくてはならない。

5) まとめ

今回、研究のサンプルを自分達で作りに上げるところから始めた。サンプル次第で結果は大きく変わってくるので、時間をかけて作り上げた。次に蒸着を行ったが、Auの膜厚により拡散の分布に影響がでてくるので、注意を必要とした。その後熱処理をしたが、127、277と両方とも肉眼で熱の影響が見えた。特に277の1000秒、10000秒にいたっては表面が黒ずんでしまい、酸化されたとの見解となった。RBSの測定では装置の故障に悩まされ、かなりの日数を要したがなんとか終了し、最後の過程であるシミュレーションを行った。実験をしながら、その合間に拡散についての知識を深め、拡散係数の研究に入ったが有効数字の問題でなかなか計算が合わないように思え、苦労した。最終的に計算結果から、Au-Cu相互拡散について多くの事実を知る事ができ、Au-Cuの相互拡散はかなり起こりやすい現象であるという結論に至った。

現象の変化は熱力学の第一法則と第二法則に従っている。この第二法則を言い換えれば、エントロピーの増加する方向に変化は向かうということだ。エントロピーはそのまま増大し、やがて最大となって平衡となる。拡散も非平衡の状態から平衡の状態に向かう緩和の過程ということができる。今回は固体と固体の相互拡散ということで、考えるべき要素は限られていたが、限られていたからといって少量ということではなかった。拡散については固体同士に限られない。固体と気体、固体と液体、また液体と気体といって感じで様々な組み合わせ

謝辞

本研究の場を与えていただき、終始懇切なる御指導、御鞭撻いただいた成沢 忠教授に心から感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、終始懇切なる御指導、御鞭撻いただいた武田 光由講師に心から感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、討論、御検討していただいた、長木 正錦氏に心から感謝いたします。

本研究の多くの部分で手伝っていただいた高橋氏、勝俣氏、足達氏に感謝いたします。