

報告番号 ^{*} 第 3335号
乙

主論文の要旨

題名

転位位置溶解における
速度論的研究

氏名 菅原茂夫

主論文の要旨

報告番号	※第 乙	号	氏名	菅原茂夫
<p>適当な腐食液によって結晶の低指数面を腐食すると、転位の出現点にエッチピットが形成される。このようなピットを光学顕微鏡によって観察することにより、比較的広い範囲の結晶表面における転位分布および密度を知ることができる。この方法はエッチピット法と呼ばれ、簡便でしかも高価な装置を必要としないので、多くの結晶材料に対して広く用いられている。とくに、半導体においては電子工業部品の製造工程における品質検査の手段として工業的にも重要である。</p> <p>一方、転位ピットの形成機構に関して、これまでいくつかの理論が提唱されてきた。しかし、転位ピットの起源にまで言及している例は少ない。核形成論(熱力学的理論)によると、転位位置における優先溶解は、転位線のまわりの余分な歪エネルギーに起因して2次元核が形成されるという考えによって合理的に説明できる。それにもかかわらず、この理論の検証を試みた実験的研究は殆ど行われていない。</p> <p>本研究では、Cu(111)面をYoung液($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Br}$)腐食し、刃状転位位置における正味の溶解量を実験的に決定した。その際、腐食液の組成、攪拌、温度およびCu結晶中のAu濃度を変えて腐食し、転位位置溶解に対するそれらの影響を核形成論に基づいて議論した。</p> <p>そのために、まずCu(純度 99.998%)およびCu - 0.01~0.20 at% Au合金[111]単結晶をチョクラルスキー法により育成した。それらの結晶を(111)面に沿って酸切断し、切断面を化学研磨および電解研磨により鏡面に仕上げた。つぎに、(111)表面にビニルテープ片を貼り付けたのち、転位ピットを現出させるために一定条件のもとでの腐食を施した。ビニルテープで覆った部分は腐食の際に溶解しないので、露出表面部分との境界に段差を生じる。段差の大きさ S は基地表面の溶解量に等し</p>				

主論文の要旨

報告番号	※第 2	号	氏名	菅原茂夫
<p>く、それを干渉計法により測定した。一方、露出表面には三角錐状の転位ピットが生じる。それらのピットを電顕レプリカ観察して、差し渡し h および深さ d を求めた。転位位置における水平および垂直方向の正味の溶解量 H および D は測定値 S, h および d から決定した。</p> <p>核形成論によると、エッチピットの形成は転位位置におけるピット核の核形成速度とそこに生ずるステップの水平方向への移動速度に依存する。これらの量はそれぞれ D および H に反映される。</p> <p>実験結果を要約すると次のようになる。</p> <p>(1) 腐食液組成の影響</p> <p>種々の組成のYoung液(280 K)を用い、Cu(111)面を回転円板法(回転数 4 s^{-1})により 10 s 腐食した。標準組成のYoung液は $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NH_4OH, $0.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NH_4Brからなる。Young液の各成分の影響を調べるために、2成分の濃度を標準液のそれに保ったまま、残る1成分の濃度を変えた。なお、NH_4Br濃度は 0.2 から $2.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ まで、$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$濃度は 0.4 から $1.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ まで、そしてNH_4OH濃度は 4 から $10 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ までそれぞれ変化させた。</p> <p>水平溶解量 H はNH_4Br濃度の増加とともに著しく減少したが、$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$あるいは$\text{NH}_4\text{OH}$濃度の増加とともに増大することがわかった。前者の変化は、ステップ位置へのポイズン(Br^-イオン)の吸着率 θ_1 の増加に伴うステップ移動の抑制に起因する。それに対して後者の変化は、$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$あるいは$\text{NH}_4\text{OH}$の解離によって生ずる化学種の吸着に伴う θ_1 の減少による。</p> <p>垂直溶解量 D は各成分の中間濃度で最大となった。界面自由エネルギー</p>				

主論文の要旨

報告番号	※ 第 号	氏名
	乙	菅原茂夫
<p>ギー γ および化学ポテンシャル差 Δg が濃度に依存する結果、2次元臨界核の形成エネルギー ΔG_d^* は中間濃度で最小値をとり、それ故 D は最大値をとる。</p> <p>基地表面の溶解量 S は、各成分濃度の増加につれてわずかに増大した。S に影響を及ぼす主な因子は、ポイズン吸着率 θ_1 および(転位の存在しない)基地表面における2次元臨界核の形成エネルギー ΔG_s^* である。S の値はこれら2つの効果の競合によって増大しうる。一方、$(NH_4)_2S_2O_8$あるいはNH_4OH濃度の増加は、θ_1 および ΔG_s^* の両者を小さくするので、S は増大する。</p> <p>また、転位ピットを形成する腐食条件を核形成論に基づいて議論した。観察可能なピットが生じるかどうかは化学ポテンシャル差 Δg、ポイズン吸着率 θ_1 および結晶-腐食液の界面自由エネルギー γ に依存する。それ以上で観察可能なピットが形成する臨界の化学ポテンシャル差 $\Delta g(c)$ は、θ_1 が大きくそして γ が小さいと減少することが指摘できる。</p> <p>(2) 腐食液の攪拌の影響</p> <p>標準Young液(280 K)を用い、回転円板法(結晶の回転速度 $1 - 6 \text{ s}^{-1}$)によりCu(111)面を10 s 腐食した。その結果、S、H、D と結晶の回転角速度の平方根との間には直線関係が認められないことがわかった。このことは、転位腐食が拡散律速過程ではないことを示している。</p> <p>(3) 腐食時間および温度の影響</p> <p>標準組成の腐食液を用い、試料を回転せずに 270 - 290 K の温度で 5 - 25 s 間Cu(111)面の腐食を行った。各温度における溶解量 S、H および D は腐食時間の増加とともに直線的に増大した。それらの温度と</p>		

主論文の要旨

報告番号	※第 2 号	氏名
		菅原茂夫
<p>腐食速度とのアレニウスの関係から、転位位置における水平溶解の見掛けの活性化エネルギーは 3.4×10^{-20} J (0.21 eV) であり、転位位置における垂直溶解のそれは 2.3×10^{-20} J (0.14 eV)、基地表面の溶解のそれは 2.8×10^{-20} J (0.17 eV) であった。</p> <p>(4) Cu結晶中のAu原子の影響</p> <p>0.01 - 0.20 at% Au を含むCu合金結晶を回転円板法(結晶の回転速度 4 s^{-1})により標準Young液(280 K)を用いて 10 s 腐食した。</p> <p>転位位置における水平溶解量 H はCuに 0.01 at% Au を添加すると増大し、ついでAu濃度の増加とともに直線的に減少した。H が最初増加する理由は現在のところ不明であるが、それに引き続く H の減少はAu原子が腐食時にポイズンとしてふるまうことによると考えられる。</p> <p>転位位置における垂直溶解量 D のAu添加量に伴う変化は、H の場合と同様であった。この現象は、2次元臨界核の形成エネルギー ΔG_d^* のAu濃度依存性と結晶から腐食液への原子移動のための活性化エネルギー ΔH のAu濃度依存性を合わせ考えると説明できる。</p> <p>最後に、基地表面の溶解量 S は CuへのAu添加によって変化しなかった。これは、2次元臨界核の形成エネルギー ΔG_s^* の減少による溶解促進作用と、Au原子という付加的ポイズンの増加による溶解抑制作用とが競合したためであろう。</p> <p>以上より、種々の条件下でYoung液腐食したCuおよびCu-希薄合金結晶の(111)面上の転位位置における優先溶解は核形成論を拡張・適用することですましく説明できることがわかる。</p>		