膜厚 0.01~0.1 μm の薄膜/バルク拡散対を用いて 決定される非常に小さな拡散係数の精度[†]

下崎 敏唯 若松 良徳 大西 正巳

九州工業大学工学部物質工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 7 (1993), pp. 735-741

Accuracy of Very Small Impurity Diffusion Coefficient Determined by Use of Thin Film of 0.01~0.1 μm in Thickness/Bulk Diffusion Couple

Toshitada Shimozaki, Yoshinori Wakamatsu and Masami Onishi

*Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of
Technology, Kitakyushu*

When the thickness of film of thin film/semi-infinite diffusion couple is not enough thin, self or impurity diffusivities determined by the so-called thin film solution may include some error and it is supposed that the thicker the film and the smaller the diffusivities, the larger the error.

In this paper, concentration profiles in the diffusion couple have been calculated numerically by setting the thickness of the film to be 0.01~0.1 μm and values of the impurity diffusivity to be 10^{-16} ~ 10^{-20} m^2/s in consideration of the concentration dependence of interdiffusivity. With the aid of this profiles the magnitude of the error of impurity diffusivity has been evaluated.

Usually, such a small impurity diffusivity has been determined experimentally with the aid of a micro sectioning technique such as ion beam sputtering or SIMS. Because the maximum value of the depth of profile determined by these technique is limited to few micron meters at most, the error due to this limitation of apparatus has been mainly studied.

(Received January 18, 1993)

Keywords: *impurity diffusion, impurity diffusion coefficient, accuracy of diffusivity, thin film solution, numerical analysis, secondary ion mass spectroscopy, thickness of film*

I. 緒 言

純金属のように単一元素からなる固体中あるいは組成が均一な合金中の成分元素の拡散はその元素の自己拡散と呼ばれる。自己拡散係数はこれを決定しようとする成分元素の放射性同位元素を平滑な金属表面に微量付着させ、所定の温度で所定の時間拡散させたのち、試料表面からの距離 X と同位元素の濃度 C (絶対濃度は必要でなく相対濃度でよい) を求めることにより、次式から決定される。

$$C(X, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{X^2}{4Dt}\right) \quad (1)$$

ここで、 t は拡散時間、 M は拡散前に表面に付着させた同位元素の量である。式(1)は薄膜拡散源の解(薄膜解)と呼ばれ、成分元素と異なる元素を拡散させる場合でもそれが微量であれば使用することができ、不純物拡散係数が決定できる。当然のことながら膜厚が十分に薄くない場合には式(1)を用いて決定される自己拡散係数や不純物拡散係数には誤差が含まれることになる⁽¹⁾。

一般に、放射性同位元素をトレーサーとして用いるトレーサー法によって融点 T_m のおよそ 0.6~0.95 の比較的高温での自己拡散係数や不純物拡散係数が測定されるとき、表面に付着される放射性同位元素の膜厚は最も厚い場合においても 0.1 μm (通常、0.02 μm) 以下に制御され、これらの温度範囲の拡散係数に対しては十分薄膜と見なすことができると考えられている⁽²⁾。

近年、イオンビームスパッタリング法(IBS法)やイオンエッチング法などのマイクロセクション技術の発展に伴って表面からサブミクロンの深さの拡散帯が数 nm の間隔で濃度分析が可能となり、 10^{-24} ~ 10^{-20} m^2/s 程度の小さな自己拡散係数や不純物拡散係数が決定できるようになってきた⁽³⁾⁽⁴⁾。高温領域の拡散係数に対しては十分に薄いと見なせた膜厚(0.02 μm 以下)も、IBS法や2次イオン質量分析計(SIMS)で決定されるような非常に小さな拡散係数に対しては厚膜となる可能性がある。Table 1には、これまでIBS法やSIMSによって不純物拡散係数が決定されている多くの研究報告の中から、膜厚 W 、拡散時間 t 、分析深さ Z およびこれらの条件のもとで決定された不純物拡散係数の値を表あるいは図から読み取り、その一部を示した。膜厚、拡散時間、分析深さともに研究者によって著しく異なっており、膜厚は拡散係数が小さいにもか

[†] 1991年10月日本金属学会秋期大会において一部発表

Table 1 Examples of experimental conditions for determination of impurity diffusivities.

System (Method)	W/nm	t/s	Z/ μm	D/m ² ·s ⁻¹	Ref.
Au in Cu (IBS)	1.5	1.37×10^4	0.2	3.28×10^{-19}	(5)
	1.5	4.19×10^5	0.1	1.15×10^{-21}	
Co in Cu (SIMS)	0.06	6.03×10^4	0.1	2.21×10^{-20}	(6)
	0.06	4.81×10^3	0.2	3.76×10^{-19}	
Hf in α Zr (SIMS) $\perp$	1.6	1.38×10^3	0.2	5.7×10^{-19}	(7)
	1.6	1.38×10^3	0.24	1.2×10^{-18}	
B in Fe ₇₈ P ₁₅ C ₇ amorphous (SIMS)	30	3.6×10^4	0.2	1.6×10^{-19}	(8)
Ge in Si single crystal (SIMS)	8.4	2.91×10^6	0.17~0.3	$3.61 \sim 4.11 \times 10^{-23}$	(9)
	20.3	5.36×10^6	0.76	4.0×10^{-21}	
	7.7	2.69×10^5	1.05	2.21×10^{-20}	
	16.0	7.14×10^3	1.47	2.37×10^{-18}	

わらず高温領域の拡散係数が決定される場合と大差の無い 0.01~0.03 μm とされている報告もある。SIMS はトレーサーとして適当な同位元素が存在しない元素の不純物拡散係数の測定にも有用であり、今後も金属や合金中の 0.5 T_m 以下の低温度における拡散実験はもちろん規則合金や非晶質合金中の不純物拡散係数の決定に利用される機会も著しく増加することが予測され、小さな拡散係数に対しても薄膜拡散源としての条件が満たされる膜厚の目安を示しておく必要があるように思える。

本研究では $10^{-20} \sim 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度の小さな値の不純物拡散係数が決定される際に薄膜拡散源の条件が満たされないことに起因して生じる誤差を定量的に評価することを目的とした。この目的で固体の表面に不純物元素を 0.01~0.1 μm 付着させた有限板厚/半無限固体拡散対を想定し、この拡散対内の濃度-距離曲線を相互拡散係数の組成依存性を考慮して数値計算し、得られた濃度-距離曲線をもとに式(1)を用いて決定された不純物拡散係数と計算に使用した拡散係数とを比較して誤差の評価を行った。

II. 数値解析法

1. 拡散方程式

一般に、合金中のモル体積 V が組成に依存して変化する場合には、拡散の進行に伴ってモル体積に変化が生じ、この体積変化による影響を考慮した拡散方程式が必要となる。式(2)および(3)は、Cohen ら⁽¹⁰⁾によって提唱された ξ 座標(モル体積 V を用いて $d\xi = dX/V$ で定義され、非実験室座標あるいはモル基準座標とも呼称される)における Fick の第一および第二法則であり、組成に依存して体積が異なる系にも適用できる。本研究では、この ξ 座標における拡散方程式を使用した。

$$J_i = -\bar{D}_i \frac{dN_i}{d\xi} \quad (2)$$

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\bar{D}_i \frac{\partial N_i}{\partial \xi} \right) \quad (3)$$

ここで、 N_i は成分 i のモル分率、 $\bar{D}_i$ は濃度勾配に比例する定数(ξ 座標における相互拡散係数と呼称する)であり、相互拡散係数 $\bar{D}$ と $\bar{D}_i$ の間には $\bar{D}_i = \bar{D}/V^2$ の関係がある。

2. 濃度-距離曲線の計算法

著者ら⁽¹¹⁾は先に多相系拡散対内における濃度(N_i)-距離曲線($\lambda = \xi/\sqrt{t}$)を数値計算によって決定する方法を示した。この方法は、拡散対内に異相界面が形成されない单相系の場合にも適用可能である。

Fig. 1 には初期条件を

$$\begin{aligned} \text{at } t=0 \quad N_i &= N_i^- \quad \text{at } \lambda < 0 \\ \text{at } t=0 \quad N_i &= N_i^+ \quad \text{at } 0 < \lambda \end{aligned} \quad (4)$$

として計算された濃度-距離曲線の一部を模式的に示した。原点 0 は蒸着前の固体表面の位置である。この濃度-距離曲線の計算は拡散領域中央部の任意に設定された位置から負の方向に、その後正の方向に行われる。 λ^- は計算の結果、濃度勾配が十分小さく見なせ($dN_i/dX \approx 0$)、且つ式(4)の初期条件が正負両側で同時に満たされ計算が打ち切られた拡散領域の負側の端である。図では、便宜的に λ^- から順に等間隔に並んだ格子の位置を λ_n ($n=1, 2, 3, \dots$) とし、 λ_n 上における成分 i の濃度を N_n で表した。それぞれ有限の厚さの板で構成される拡散対であっても拡散時間が短い間は半無限固体の条件は満たされると考えられる。 X 座標上での膜厚を L 、濃度 N_i^- におけるモル体積を $V(N_i^-)$ とすると膜厚 L は ξ 座標系では $L/V(N_i^-)$ に相当し、 $L/V(N_i^-)/\sqrt{t_0} = \lambda^-$ と置くことによって半無限固体の条件が満たされると見なされる限界の時間 t_0 が式(5)から決定される、

$$t_0 = (L/V(N_i^-)/\lambda^-)^2. \quad (5)$$

$\xi = \lambda \sqrt{t_0}$ の関係を用いて距離 λ を ξ に変換し、得られた濃度(N_i)-距離(ξ)曲線を初期値として前進差分法⁽¹²⁾によって t_0 から Δt 後毎の濃度-距離曲線を逐次繰り返して計算した。前進差分法による計算を行うにあたって、固体表面での流速は $J_i = 0$ とし、表面から最も離れた格子 n とこれより一つ手前の格子 $n+1$ における濃度の差が 10^{-15} となった時点で格子点を 1 個増加させ拡散領域の拡大に対処した。

Fig. 1 Schematic diagram of concentration-distance curve.

Table 2 Values of $D(0)$, $\tilde{a}$, W and V used for calculation of concentration profiles.

$D(0)/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\tilde{a}$	$W/\mu\text{m}$	$V/\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
10^{-20}	-4.606	0.01, 0.02 0.05, 0.1	7×10^{-6}
10^{-18}	4.606	0.01, 0.02 0.05, 0.1	
	0.0	0.01, 0.1	
	-4.606	0.01, 0.02 0.05, 0.1	
10^{-16}	-4.606	0.01, 0.02 0.05, 0.1	

本計算における計算精度を確認するため、式(1)の $M/\sqrt{\pi Dt}$, D および t にそれぞれ 1 , $10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ および 3600 s を代入して得られた濃度-距離曲線を初期値として用い、 $\Delta t=10$ として $t=10^6 \text{ s}$ における濃度-距離曲線を計算した。得られた濃度-距離曲線から式(1)を用いて拡散係数を算出した結果、計算に使用した値、 $D=10^{-18}$ 、と $\pm 0.1\%$ 以内で一致することが確認された。

本計算方法では $\tilde{D}$ は任意の組成依存性を示してよいが、ここでは簡単のため $\tilde{D}$ の組成依存性は不純物元素のモル分率 N_2 の関数として下式で表されたとした。

$$\tilde{D}=D(0) \exp (\tilde{a} N_2)$$

ここに、 $D(0)$ は $N_2=0$ における $\tilde{D}$ の値、 $\tilde{a}$ は定数である。理論上、 $D(0)$ は不純物拡散係数、 D_2^* 、と一致する。Table 2 には、計算に使用した $D(0)$ と定数 $\tilde{a}$ の値、蒸着膜の膜厚、モル体積の値をまとめて示した。本計算で最初に得られる濃度-距離曲線の濃度はモル分率 (N_2)、距離は (ξ) である。得られた (N_2)-(ξ) 曲線から、 $dX=Vd\xi$ の関係を用いて ξ 座標から X 座標への変換を行った。

III. 結果および考察

1. 拡散時間が十分に長い濃度-距離曲線から決定される不純物拡散係数の誤差

$D(0)=10^{-18}$, $\tilde{a}=-4.606$, 膜厚 $=0.1 \mu\text{m}$ として計算された濃度 (N_2)-距離 (ξ) 曲線を濃度 (N_2)-距離 (X) 曲線に変換して Fig. 2(a) に、また、濃度 N_2 と距離の自乗、 X^2 、の関係を Fig. 2(b) に示した。Fig. 2(a) および (b) の横軸は固体表面を原点とした距離、 X 、および、 X^2 、あるいは蒸着膜/固体界面を原点とした距離、 $X-X_0$ 、および、 $(X-X_0)^2$ 、で表すことができる。Fig. 2(a), Fig. 2(b) の X および X^2 は後者の値としている。Fig. 2(b) に示されるように、濃度-距離曲線はいずれも直線と見なすことができる。しかしながら、Fig. 3 に示した Fig. 2(b) 表面近傍の拡大図では、Fig. 2(b) では直線と見なせた N_2-X^2 プロットも Fig. 3 では下に凸な曲線となっており、表面に近づくほど勾配が大きくなっている。

Fig. 4 には、Fig. 2(b) に示された曲線の任意の場所(濃度)における接線の勾配から式(1)を用いて拡散係数、 D_{cal} 、を算出し、 D_{cal} と $D(0)$ の比、 $D_{\text{cal}}/D(0)$ と $\log(N_2)$ の関係として示した。Fig. 4 中の実線 0 は $\log(N_2)$ と濃度 N_2 における $\tilde{D}$ と

Fig. 2(a) Concentration (N_2)-distance (X) curves.

Fig. 2(b) Examples of penetration profiles for diffusion of component 2.

Fig. 3 Enlargement of the penetration profiles shown in Fig. 2(b).

Fig. 4 Relationships between $D_{cal}/D(0)$ and $\log(N_2)$. The values $D_{c3}/D(0)$ are also shown.

$D(0)$ の比 $\bar{D}(N_2)/D(0)$ の値である。 D_{cal} は薄膜の条件が満たされるときには $D(0) (=D^*)$ と計算の誤差内で一致し、 $D_{cal}/D(0)$ は 1 となるはずであるが、 Fig. 4 では薄膜の条件が満たされていないために $D_{cal}/D(0)$ はすべての濃度範囲で 1 より小さく、 $\bar{D}(N_2)/D(0)$ よりも小さい。 しかしながら、低濃度側 (=表面から遠い) ほど、拡散時間が長くなるほど 1 に近接する傾向にあり、長時間拡散しモル分率 N_2 が 10^{-3} 以上となる表面近傍を避けて不純物拡散係数を決定するならば、膜厚が $0.1 \mu\text{m}$ 程度でも不純物拡散係数の誤差は 0.5% 未満に収まることがわかる。 勿論、例えば、 Fig. 2(b) の濃度-距離曲線 40 を得るためには $1.2 \times 10^8 \text{ s}$ (およそ 1400 d) もの長時間の拡散が必要であり、表面から $80 \mu\text{m}$ 近傍まで濃度分析を行ってはじめて 0.5% 未満の誤差で不純物拡散係数の決定が可能となることは言うまでもない。 濃度分析にイオンビームスパッタリング装置や SIMS が用いられるとき、 Table 1 にも示されているように拡散時間は可能な限り短縮され、分析深さは数 μm 以下である。 このため、これらの装置で不純物拡散係数が決定されるとき、薄膜の条件が満たされないことに起因して不純物拡散係数に誤差が導入されことになる。 以下には濃度分析が表面近傍の数 μm に限られることを想定し、この場合に生じる問題点について考えることにする。

2. 表面近傍の濃度-距離曲線から決定される不純物拡散係数の誤差

(1) 誤差の時間依存性

Fig. 3 の●印は原点から $3 \mu\text{m}$ の位置における濃度を示しており、この位置での勾配から決定された不純物拡散係数、 D_{c3} 、と $D(0)$ の比 (以後、 $D_{c3}/D(0)$ と記す) の値を Fig. 4 に●印で示している。 $D_{c3}/D(0)$ はおよそ 1300 ks 付近で極小となり極小値は 0.88 となる。 SIMS を用いて表面から $3 \mu\text{m}$ の深さまでし

か濃度分析が行われなかったとすると、不純物拡散係数はこの値以上の精度は望めないことになる。 Fig. 4 では、拡散時間が短いほど不純物拡散係数の誤差は小さくなって一見好都合であることが示されているが、 Fig. 3 の曲線 S からわかるように、短時間の拡散で得られた濃度-距離曲線の $3 \mu\text{m}$ の位置での濃度は非常に低く、曲線 3 では N_2 は 10^{-5} 以下、曲線 S では 10^{-16} 以下の濃度が精度よく測定されていなければならない。 一方、 Fig. 3 中の曲線 20, 40 から明らかなように長時間の拡散の後の表面近傍の限られた範囲内での濃度差は非常に小さく、例えば曲線 40 では図示されている範囲内でモル分率の差は僅か 9.6×10^{-5} である。 モル分率で 10^{-16} のオーダーまで計算されている本計算結果を用いるならば、このような小さな濃度差からも D_{cal} は精度良く計算できるが、分析機器の分解能が低いときには濃度差が小さすぎて拡散係数の決定ができなくなる恐れがある。 このように、数値計算の結果では薄膜解を用いて決定される拡散係数の測定精度は比較的短い拡散時間帯および長い拡散時間帯で一見良くなるが、実際には濃度の分析精度や分解能に依存しており、誤差の比較的大きくなる時間帯で不純物拡散係数が決定される可能性が高い。

(2) 膜厚依存性

膜厚を $0.01 \mu\text{m}$ とする以外は Fig. 2(a) (b) と同じ条件で濃度-距離曲線の計算を行って得られた濃度 N_2 と距離の自乗 X^2 のプロットを表面から約 $3 \mu\text{m}$ の範囲を拡大して Fig. 5(a) に示した。 N_2-X^2 のプロットはほぼ直線と見なせる。 また、 Fig. 5(b) には Fig. 5(a) から決定された $D_{cal}/D(0)$ と $\log(N_2)$ の関係を示した。 ●印および○印はそれぞれ原点から 3 および $1 \mu\text{m}$ の位置で決定された $D_{c3}/D(0)$ および $D_{cl}/D(0)$ の値を示している。 $D_{c3}/D(0)$ は加熱時間によらずほぼ一定であり、 D_{cal} の誤差は 1% 未満に収まっているが、分析深さが浅いほど誤差が大きくなることがわかる。

(3) $\bar{D}$ の組成依存性に対する依存性

上記の例とは逆に $\bar{D}$ が濃度 N_2 に対して正の組成依存性を示す、 $\bar{a}=4.606$ 、場合の濃度-距離曲線を $D(0)=10^{-18}$ として種々の膜厚で計算した。 Fig. 6(a) には、膜厚を $0.1 \mu\text{m}$ としたときの $\log(N_2)$ と X^2 の関係を示してある。 $\log(N_2)$ と X^2 の関係は上に凸な曲線となる。 また、 $D_{cal}/D(0)$ と $\log(N_2)$ の関係を Fig. 6(b) に示した。 $N_2 < 10^{-2}$ ($\log N_2 < -2$) の範囲で $D_{cal}/D(0)$ の値は 1 より大きく、濃度の低下、拡散時間の経過に伴って 1 に近づく。 ●印で示した $D_{c3}/D(0)$ は、相互拡散係数が濃度 N_2 に対して負の組成依存性を示す場合とは逆に拡散時間の経過に伴って極大値 (およそ 1.1) を示す。

(4) $D_{c3}/D(0)$ の値に及ぼす主な因子

Fig. 7 には以上の結果および本研究で計算されたすべての濃度-距離曲線から $D_{c3}/D(0)$ を算出し、 $D(0)$ の値、膜厚、拡散時間および相互拡散係数の組成依存性が $D_{c3}/D(0)$ の値に及ぼす影響を横軸を $\log(t)$ としてまとめて示した。 それぞれの $D(0)$ の値において拡散時間がある一定値以下、例えば、 $D(0)=10^{-20}$ の場合、膜厚によらず $t < 10^7 \text{ s}$ ($\log t < 7$)、では $D_{c3}/D(0)$ 値が示されていないが、 $X=3 \mu\text{m}$ における濃度 N_2 が 10^{-10} に達し、 D_{c3} の計算が可能になるためには $t=10^7 \text{ s}$ 以上の拡散時間が必要であることによる。 参考のため、 Fig. 8 にはそれぞれの $D(0)$ の値における、 $X=3 \mu\text{m}$ における濃度と加

Fig. 5(a) Examples of penetration profiles for diffusion of component 2.

Fig. 6(a) Examples of penetration profiles for diffusion of component 2.

Fig. 5(b) Relationships between $D_{\text{cal}}/D(0)$ and $\log(N_2)$. Symbols $\bullet$ and $\circ$ correspond to the values $D_{\text{c3}}/D(0)$ and $D_{\text{c1}}/D(0)$, respectively. Fig. 6(b) Relationships between $D_{\text{cal}}/D(0)$ and $\log(N_2)$.

熱時間の対数との関係を示した。 $D(0)=10^{-20}$ の場合、 $X=3\mu\text{m}$ での濃度 N_2 は $t=10^7\text{s}$ 近傍までは半無限固体の条件が満たされており初期濃度が保たれている。したがって、これより短い拡散時間では $X=3\mu\text{m}$ の位置での拡散係数は計算できないことになる。相互拡散係数が濃度 N_2 に対して正の組成依存性を示し、 $D(0)$ が同じ値のときには、 $D_{\text{c3}}/D(0)$ の値は膜厚が薄いほど 1 に近づき、膜厚が厚いほど極小となる位置の谷は深くなる。また、 $D(0)$ の値が 10^{-16} 、 10^{-18} 、 10^{-20} と小さくなるにしたがって $D_{\text{c3}}/D(0)$ が極小となる時間はほぼ 10^2s 長時間側へ移行するが、膜厚が同じであれば $D(0)$ の値によらず極

小値はほぼ同じとなる。相互拡散係数が N_2 に対して正の組成依存性を示す場合には D_{c3} は 1 より大きく極大を示す。 $D(0)$ の値が同じであれば極大と極小を示す時間はほぼ一致し、 $D_{\text{cal}}/D(0)$ の値が $D(0)$ や $\tilde{a}$ および拡散時間 t を用いたパラメータで整理できることを示唆しており興味深い。これらについての詳細は別の機会に報告する予定である。

以上の結果から、相互拡散係数が組成依存性を示さない場合には、膜厚が厚い時にも $D_{\text{c3}}/D(0)$ は拡散時間に依存せずほぼ

Fig. 7 Relationships between ratio $D_{c3}/D(0)$ and anneal time t .

Fig. 8 Relationships between logarithm of concentration N_2 at $X=3 \mu\text{m}$ and anneal time t .

一定となり、1に近い値を持つことが予測される。 $\bar{D}$ が組成依存性を示さない、 $\bar{a}=0$ の場合についても $D(0)=10^{-18}$ 、膜厚を0.1, 0.01 μm として $D_{c3}/D(0)$ を算出し、得られた結果を一緒にFig. 7に示した。膜厚が0.1 μm の場合においても相互拡散係数に組成依存性がない場合には、 $D_{c3}/D(0)$ は0.97程度であり拡散時間にも依存せずほぼ一定となる。拡散係数が組成依存性を示さないこの計算結果は、トレーサを用いて自己拡散係数を決定する場合に相当し、自己拡散係数では薄膜でないことに起因して導入される誤差は不純物拡散係数のそれに比べて著しく小さいことがわかる。逆に、相互拡散係数の組成依存性が大きい二元系では、決定される不純物拡散係数の誤差はさらに大きくなると考えられる。

(5) 誤差の分析深さ依存性

Table 1にも示されたように多くの場合、濃度の分析深さ Z

Fig. 9 Relationships between values of $D_{c3}/D(0)$ and depth Z from the surface.

は3 μm よりも浅い。Fig. 9には $D(0)=10^{-20}$ 、 $\bar{a}=-4.606$ 、膜厚=0.01 μm として、不純物拡散係数が決定される位置(深さ)が浅くなるにしたがって誤差が大きくなる様子を、横軸に表面を原点とした距離の自乗、 X^2 、縦軸を $D_{c3}/D(0)$ の値として示した。すべての曲線において分析深さが浅くなるにしたがって、不純物拡散係数の誤差は大きくなる。図中、矢印で示した数値はその位置における濃度 N_2 の値である。Fig. 9においてもFig. 4に示されたと同様、すべての拡散時間において分析深さが深くなるほど $D_{c3}/D(0)$ の値は1に近づき、拡散時間の最も短い×印の曲線が最も1に近い値を示している。しかしながら、例えば×印の曲線で $D_{c3}/D(0)$ が0.96以上となるためには、濃度 N_2 が 10^{-8} 以下まで(Fig. 4の曲線1ではモル分率 N_2 が 10^{-2} から 10^{-5} 以下の値まで)正確に求められていることが前提となる。

このように、薄膜解を用いて値の小さい不純物拡散係数を決定する場合、拡散時間あるいは濃度分析の際の分析深さなど、実験上の制約はしばしば不純物拡散係数の誤差を大きくする要因となり、実験条件にもよるが膜厚が0.01~0.02 μm の場合においても、不純物拡散係数の誤差は数%~20%程度となる。勿論、ここで報告した値よりさらに小さい不純物拡散係数が決定され、相互拡散係数の組成依存性が大きい場合あるいは分析深さが浅い場合には誤差は拡大されることは言うまでもない。これまでに述べてきた誤差には、分析機器による濃度および距離の測定精度に起因する誤差は含まれていない。実際には濃度および距離の測定には種々の実験誤差が導入され、不純物拡散係数の誤差も拡大されることが予測される。今日においても、膜厚、拡散時間あるいは分析深さについて何等、注意が払われていない報告が散見されるが、膜厚および拡散時間は不純物拡

拡散係数の精度に最も重要な影響を与える因子の一つであり、拡散前の試料の濃度分析を行って膜厚を正確に把握しておくことは当然のことながら、膜厚を厚くせざるを得ないときにも拡散係数の測定精度を上げしかも拡散時間をできる限り短縮して効率よく拡散係数を決定するためには、できる限り分析深さを深くし(低濃度まで分析して)、低濃度部の直線の勾配から不純物拡散係数を決定する必要がある。

IV. 結 言

膜厚が 0.01~0.1 μm の薄膜/半無限固体の拡散対を想定し、相互拡散係数の組成依存性を考慮して濃度-距離曲線を数値計算した。この濃度-距離曲線をもとに薄膜拡散源の解を用いて不純物拡散係数を決定し、不純物拡散係数が SIMS やイオンビームスパッタ法で決定されることを想定して、薄膜の厚さが不純物拡散係数の値に及ぼす影響を検討した。得られた結果は以下の通りである。

(1) $10^{-16}\sim 10^{-20}\text{ m}^2/\text{s}$ 程度の小さい拡散係数に対しても拡散時間を長くし、広い濃度範囲にわたって分析すれば、膜厚に関係なく不純物拡散係数を精度よく求めることができる。

(2) 不純物拡散係数が SIMS で決定されるときには、濃度分析が表面近傍に限られ、拡散時間が短縮されるため、誤差が導入される。誤差は拡散時間に依存し、膜厚が厚いほど、分析深さが浅いほど、また、相互拡散係数の組成依存性が大きいほ

ど大きくなる。

(3) 精度の高い不純物拡散係数を決定するためには、膜厚を薄くすることが最も重要であるが、0.01 μm 以下の薄膜が得られない場合には拡散時間を長く、分析深さを深くして低濃度領域まで精度よく分析する必要がある。

文 献

- (1) P. J. Alberry and W. S. Kyte: Met. Sci., **12**(1978), 515.
- (2) A. M. Huntz and M. Aucouturier: Met. Sci., **13**(1979), 504.
- (3) 例えば、藤川辰一郎：日本金属学会会報，**25**(1986)，608.
- (4) *Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS IV*, Ed. by A. Benninghoven, *et al.*, Springer-Verlag, Berlin, (1984).
- (5) 文献(3)の図から読み取った値.
- (6) R. Dohl, M. P. Macht and V. Naundorf: Phys. Status Solidi, (**a**)**86**(1984), 603.
- (7) G. Hood, T. Laursen, J. A. Jackman, R. Belec, R. J. Schultz and J. L. Whitton: Phil. Mag., **A63**(1991), 937.
- (8) M. Doi, Y. Itoh, Y. Chang and T. Imura: Phys. stat. sol., (**a**)**83**(1984), 529.
- (9) P. Dorner, W. Gust, B. Predel and U. Roll: Phil. Mag., **A49**(1984), 557.
- (10) M. Cohen, C. Wagner and J. E. Reynolds: Trans. AIME, **197**(1953), 1534.
- (11) 下崎敏唯, 若松良徳, 大西正己：日本金属学会誌，**52**(1988)，639.
- (12) 例えば、斎藤武雄：数値伝熱学，養賢堂，(1986)。