薄膜における拡散

中 嶋 英 雄*

1. はじめに

薄膜の合成過程における組織の形成，変化は構成原子の拡散により律速されている．従って，薄膜における拡散の原子的機構を明らかにし，種々の条件下における拡散係数の正確な値を知ることは薄膜の性質を理解するために不可欠である．また，拡散の知識は種々の機能性薄膜を合成する上でも重要であるばかりでなく，高集積回路(VLSI)における多層電極，配線技術上の問題とも密接に関係している．

ところで，薄膜にはバルク材に比べて高密度の結晶粒界，転位，空孔等の格子欠陥が存在するために，同じ材料でも薄膜とバルク材とはその性質が全く異なる場合が多い．従って，薄膜の拡散機構も多種にわたり非常に複雑である．本稿では，注目する拡散距離のスケールで分類して，はじめに1~10 nm スケールの多層膜における拡散について説明し，次いで10~100 nm スケールの二層膜，単層膜における拡散について述べる．まず，次節では，筆者らの非晶質多層膜の実験結果を述べ，さらに多層膜の相互拡散による構造変化に関するトピックスを紹介する．第3節では二層膜の拡散および単層膜の自己拡散の研究の代表的な数例を述べると共に薄膜拡散における粒界や転位の役割を解説する．

2. 多層膜における拡散

(1) 測定法

多層膜の相互拡散係数 D の測定には X 線回折法が用いられ $10^{-27} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 程度の小さな D まで測定できる⁽¹⁾．試料表面に垂直な方向に周期的に組成が変調する多層膜からの回折 X 線強度には，ブラッグピークの近辺，あるいは，(000)全反射の近傍にサテライトピークが観測される．このサテライトピーク強度は組成変調濃度分布

のフーリエ変換の振幅の2乗に比例することから次式の関係が得られる．

$$d\{\ln[I(t)/I(0)]\}/dt = -8\pi^2 \bar{D}_\lambda / \lambda^2. \quad (1)$$

ここで， $\bar{D}_\lambda$ は有効相互拡散係数， $I(t)$ は時間 t におけるサテライトピーク強度， λ は積層周期である．従って，サテライトピーク強度をアニール時間の関数として測定すれば $\bar{D}_\lambda$ を決定することができる．

(2) 従来の拡散測定の手続き

金属多層膜における拡散の研究の歴史は古く，今から50年も前に DuMond と Youtz⁽²⁾ によって Au/Cu 蒸着多層膜の相互拡散の測定が行なわれた．その後，表1に示すように20種ほどの系について測定されている．Tsakalakos らは，スピノーダル分解を起こす系である Cu/NiFe 多層膜⁽³⁾ について上に述べた X 線回折法により up-hill 拡散を見だし多層膜においてスピノーダル分解の起こることを確認した．筆者ら⁽⁴⁾⁽⁵⁾ は Mo 基非晶質多層膜の相互拡散と構造緩和を調べた．図1には，Mo/Ge 多層膜からの $I(t)$ を t の関数として測定した結果を示した⁽⁵⁾． $\ln[I(t)/I(0)]$ はアニール初期に構造緩和により著しく減少した後，ほぼ線形的に変化する．Mo/Ge ($\lambda=3.4\sim4.2 \text{ nm}$) および Mo/Si ($\lambda=3.8\sim7.6 \text{ nm}$)⁽⁴⁾ 多層膜について直線部分から評価した $\bar{D}_\lambda$ の温度依存性は，それぞれ

$$\begin{aligned} \bar{D}_\lambda(\text{Mo/Ge}) &= 1.3 \times 10^{-16} \\ &\times \exp[-(115 \pm 7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT] (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \\ \bar{D}_\lambda(\text{Mo/Si}) &= 2.0 \times 10^{-16} \\ &\times \exp[-(105 \pm 5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT] (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \end{aligned}$$

と表わされる．図2には $\bar{D}_\lambda$ の温度依存性をバルク Mo, Ge および Si 結晶中の自己拡散のデータと共に示した． $\bar{D}_\lambda$ の値は結晶の自己拡散係数の高温側からの外挿値よ

表1 拡散係数が測定されている多層膜．

多層膜の構造	$\bar{D}_\lambda$ が測定されている多層膜*
結晶/結晶	Au/Cu, Pb/Mg, Au/Mg, Au/Ag, Au/(Ag-Pd), Cu/Pd, Nb/Ta, Cu/Ni, Ag/Pd, Nb/Zr, Cu/NiFe, Mo ₂ N/Si ₃ N ₄
非晶質/非晶質	PdSi/FeB, PdAuSi/Fe, FeC/Si, Fe ₆₀ B ₄₀ /Fe ₈₀ B ₂₀ , Si/Ge, Mo/Si, Mo/Ge
結晶/非晶質	Mo/Si

* : 引用文献は文献(4), (5)に示されている．

* 東北大学助教授；金属材料研究所
Diffusion in Thin Films; Hideo Nakajima (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)
Keywords: thin films, diffusion, interdiffusion, short-circuit diffusion, grain boundary, dislocation, multilayer thin films, silicidation
1990年1月8日受理

図1 Mo/Ge 多層膜の1次サテライトピーク強度のアニール時間変化⁽⁵⁾。

図2 Mo/Ge, Mo/Si 多層膜の相互拡散および Mo, Ge, Si 結晶中の自己拡散の温度依存性⁽⁵⁾。

りもかなり大きい。一般に、非晶質中の拡散の振動数項 D_0 は結晶のそれ ($10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ オーダー) よりはるかに小さいことが知られているが、本データもその傾向に合致している。

ところで、アニール初期にサテライトピーク位置がシフトすることが見いだされた。このシフトから見積られた体積減少は Mo/Ge では 1~2%, Mo-Si では 8~12% にも達する。これはアニールによる非晶質層の構造緩和あるいは層界面付近に化合物層が形成されるためであると推定される。特に、Mo/Si 多層膜でアニールによる体積変化が顕著であるのは、後述する Explosive Silicidation とも関係して興味深い。

(3) 多層膜の相互拡散による構造変化

多層膜の相互拡散による著しい構造変化を調べた最近の3つの研究—(i) Explosive Silicidation, (ii) 固相反応による非晶質化, (iii) 準結晶化——について紹介する。

Clevenger ら⁽⁶⁾ は Ni/非晶質 Si および V/非晶質 Si の多層膜をパルスレーザー照射、アーク照射あるいは機械的な衝撃を与えつつ高速カメラでシリサイドの形成過程を *in-situ* で観察した。反応拡散により $22 \sim 27 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ という爆発的ともいえる速さでシリサイドの形成が進行し、25%も体積収縮することを見いだした。このような超急速シリサイド化は反応界面での熱発生速度が熱の消散速度を上回るために起こると考えられている。

相互拡散による合金非晶質化は結晶 Au/結晶 La 多層膜⁽⁷⁾ において発見されて以来、Ni/Zr, Ni/Ti 多層膜⁽⁸⁾ でも確認された。これらは一方の元素が他方の元素の溶媒金属中で高速拡散し、しかも液体状態ではその混合エンタルピーが負の大きな値である系に限られていた。しかし、ごく最近この条件に合致しない Al/Pt 多層膜⁽¹¹⁾ でも非晶質化が起こるとの報告もある。

相互拡散による合金準結晶化は Al/Mn, Al/Mn/Si, Al/Ru などの多層膜で見いだされている⁽¹²⁾。これらの系では溶融紡糸急冷法やイオンビームミクシング法によっても準結晶の生成が認められている。この準結晶化はやはり混合エンタルピーの負の比較的大きな値を示す系で起こりやすい。

3. 二層膜の拡散, 単層膜の自己拡散

(1) 測定法

(i) ラザフォードイオン後方散乱法(RBS)

RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) は He^+ などの(荷電粒子)イオンを試料にあて弾性後方散乱されたイオンのエネルギー分析を行なう方法で、深さ数 μm までの濃度分布を非破壊的に測定でき、半導体へのイオン注入後の濃度分布や薄膜の組成分布の決定に広く利用されている。ただ RBS の分解能は 10 nm オーダーで、より微細な分析には以下の方法が有用である。

(ii) スパッタマイクロセクション法

薄膜における自己拡散あるいは不純物拡散の測定には、放射性同位元素を用いたトレーサー法が適している。イオンビームや rf スパッタリングを利用して拡散試料からのスパッタ堆積膜の放射線強度を検出すること

† 金属および半導体中の自己拡散や大部分の金属元素不純物拡散は空孔機構によることが知られている。この場合、不純物拡散係数の大きさは溶媒自己拡散係数とはほぼ同程度である。ところが、一部の金属元素には溶媒原子よりも $10^3 \sim 10^6$ 倍も速く拡散するものがあり、これは高速拡散と呼ばれ格子間型拡散機構によると考えられている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

により微小深さの濃度分布を測定することができる。この方法により $10^{-20} \sim 10^{-26} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 程度の小さな拡散係数を決定できる。

(iii) 2 次イオン質量分析法 (SIMS), その他

SIMS も拡散測定に使われるが, スパッタさせた原子中にはごく一部の 2 次イオンしか生成されないため定量分析に難点があった。しかし, 最近ではレーザー, プラズマあるいは熱電子衝撃法を用いて効率よく 2 次イ

オン化して定量分析する方法が開発された。図 3 には熱電子衝撃型 SIMS を用いて Al 薄膜と Ni 単結晶基板との相互拡散の初期過程を調べた例⁽¹³⁾を示す。初期過程(図 3(b))では従来存在が報告されていないいくつかの化合物相が認められた。

その他, 種々の表面分析機器や X 線回折法を用いた拡散の測定なども行なわれているが, これらについては文献を参照されたい⁽²⁰⁾⁻⁽²⁸⁾。

図 3 493 K での Al 薄膜(厚さ 200 nm)と Ni 単結晶基板との相互拡散の時間変化⁽¹³⁾。

図 4 Al/Ti 二層膜の相互拡散の進行による RBS スペクトルの変化⁽¹⁴⁾。

(2) 実験データ

(i) 相互拡散

Tu ら⁽¹⁴⁾は VLSI で問題になっている Al(Cu)/Ti 二層膜の相互拡散の研究を行なった. Cu は Al 配線材料の長寿命化に有効な合金元素であり, Ti は VLSI 多層構造の膜同士の相互拡散を妨げるための拡散バリアーとして有用であることが知られている. 図 4 は相互拡散により生成された Al_3Ti の相成長の様子を RBS で調べたものである. 相互拡散によりピークの片側が崩れ反応終了時には Al_3Ti 層が界面に形成された. Al と Ti 層の間に 1 nm 程度のマーカー W 層を挿入した場合, Al_3Ti の相成長は抑制され, W は Al 側に移動した. Al_3Ti 層幅 x は $\sqrt{t}$ に比例し,

$$x^2 = 4D_a t \quad (2)$$

と表わされる. ここで, D_a は Al_3Ti 中での有効相互拡散係数である. D_a の温度依存性を図 5 に示した. W マーカー層の存在により相成長のための活性化エネルギー Q_a は変化せず, D_{a0} が 50% も減少した. また, Al に 0.25 原子% Cu を添加すると Q_a は $32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, D_{a0} は 2 桁も増加した. Al_3Ti 相の形成に伴う W マーカー移動, 相成長速度, W マーカーを横切る原子流束などのデータを基にして解析を行ない図 6 に示すような Al_3Ti 中の Al および Ti の固有拡散係数 $D_{\text{Al(Ti)}}$ を決定した. Cu の添加によって Ti の拡散の Q が 162 から $209 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ にも増大することを見だし, Cu 原子は Al 副格子点を占有し最隣接格子位置の Ti 原子と強い結合を保ちつつ, 空孔機構によって拡散することを示唆した.

ところで, Au は電気伝導度が良く耐酸化性に優れ, またエレクトロマイグレーションによる劣化が少ないことから LSI 配線材料として使われているが, Si 酸化膜

図 5 有効相互拡散係数の温度依存性⁽¹⁴⁾.
 $Q_a^{\bullet \times} = 166 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $D_{a0}^{\bullet \times} = 6 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,
 $D_{a0}^{\times} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,
 $Q_a^{\blacksquare \blacktriangle} = 198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $D_{a0}^{\blacksquare \blacktriangle} = 8 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,
 $D_{a0}^{\blacktriangle} = 4 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

図 6 Al_3Ti 中の Al と Ti の固有拡散係数の温度依存性⁽¹⁴⁾. (a) Cu を添加しない場合, (b) 0.25 原子% Cu を添加した場合.

となじみ難く付着性が悪い. Ti 層を挿入すると付着性が改善されるが, 耐食性が悪くなる. このために, 耐食性金属 Pd などを用いる. 図 7 は Pd/Au 二層膜の相互拡散を RBS で調べた結果である⁽¹⁵⁾. アニールによる濃度分布の急激な変化は体拡散(体拡散係数を D_L とする)では説明できず, 粒界拡散によると考えられる. 薄膜中に粒界(B)や転位(D)などの短回路拡散路が存在する場合(その原子比率を f とする)の見掛けの拡散係数 D_{app} は,

$$D_{\text{app}} = (1-f)D_L + fD_{\text{B(D)}} \quad (3)$$

で示される. この場合, $D_L \ll D_B$ であるから $D_{\text{app}} \sim fD_B$ となる. 粒界を表面に垂直に孤立した板状薄層とみなし自由表面に塗布したトレーサー原子が内部にどのように拡散するかを拡散方程式を解いて調べた結果は,

$$\delta D_B = \left(\frac{\partial \ln C}{\partial x} \right)^{-5/3} \left(\frac{4D_L}{t} \right)^{1/2} (0.78)^{5/3} \quad (4)$$

で与えられる(δ は粒界幅)⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾. $\ln C$ 対 $x^{6/5}$ プロットして得られた D_B を D_L と比較したものを図 8 に示した. 活性化エネルギー Q_B は Q_L に比べて $1/2 \sim 1/3$ も小さい.

図 7 Pd/Au 二層膜の相互拡散濃度分布⁽¹⁵⁾.
(各温度でのアニール時間 2.4 ks)

図 8 拡散係数の温度依存性⁽¹⁵⁾.

(ii) 自己拡散

薄膜中の自己拡散を測定するには放射性同位元素を用いたトレーサー法とスパッタマイクロセクション法が併用される。図 9 は Au 単結晶薄膜上に 1 原子程度の厚さの ^{195}Au をメッキし拡散アニールして測定した濃度

図 9 (001)Au 単結晶薄膜中の ^{195}Au の濃度分布⁽¹⁸⁾.

分布である⁽¹⁸⁾。0.5 T_m (T_m : 融点) 以下の低温では D_L の他に転位拡散 D_D の寄与が無視できなくなる。 $x < 0.1 \mu\text{m}$ での濃度曲線は Gaussian 分布に従うことから体拡散が起こっていると考えられ、その温度依存性は、

$D_{app} = 7 \times 10^{-6} \exp(-167 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ で表わされる。一方、 $x > 0.1 \mu\text{m}$ の領域では転位での短回路拡散によると考え、Whipple モデル⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾を転位に拡張して解析した結果(δ : 転位幅)、その温度依存性は、

$\delta D_D = 1.9 \times 10^{-14} \exp(-112 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ で示される。これらの活性化エネルギー比 $Q_D/Q_L = 0.63$ は他の fcc 金属の Q_D/Q_L の測定値⁽¹⁹⁾とよく一致している。

4. おわりに

新素材、新機能材料としての薄膜の有効性がクローズアップされる昨今、拡散現象への理解と機構の解明は益々重要になり、今後、この分野の研究が我が国でも盛んに行なわれることが期待される。その意味で本稿がこの分野に興味をもつ方々に少しでもお役に立てば幸いである。なお、筆者の知る限りでは本稿のような多層膜から単層膜の自己拡散までの広範な解説は他に見あたらないが、本稿の各節単位のスケールでまとめた解説や最近の薄膜の拡散データが多く掲載されている Proceedings を文献欄末尾に示したので参考にさせていただきたい^{(20)–(28)}。

本稿について貴重なコメントを頂いた京都大学 小岩昌宏教授に厚く謝意を表する。

文 献

- (1) H. E. Cook and J. E. Hilliard: J. Appl. Phys., **40**(1969), 2191.
- (2) J. DuMond and J. P. Youtz: J. Appl. Phys., **11**(1940), 357.
- (3) J. Chaudhuri and T. Tsakalakos: Acta Met., **33**(1985), 1939.
- (4) H. Nakajima, H. Fujimori and M. Koiwa: J. Appl. Phys., **63**(1988), 1046.
- (5) H. Nakajima: Mater. Trans., JIM, **30**(1989), 242.
- (6) L. A. Clevenger, C. V. Thompson and A. J. Judas: *MRS International Meeting on Advanced Materials*, Vol. 10, Ed. by M. Doyama, S. Somiya and R. P. H. Chang, Mater. Res. Soc., Pittsburgh, (1989), 431.
- (7) R. B. Schwarz and W. L. Johnson: Phys. Rev. Lett., **51**(1983), 415.
- (8) W. J. Meng, B. Fultz, E. Ma and W. L. Johnson: Appl. Phys. Lett., **51**(1987), 661.
- (9) 中嶋英雄: 日本金属学会会報, **22**(1983), 480.
- (10) Y. Nakamura, H. Nakajima, S. Ishioka and M. Koiwa: Acta Met., **36**(1988), 2787.
- (11) B. Blanpain, L. H. Allen, J.-M. Legresy and J. W. Mayer: Phys. Rev., **B39**(1989), 13067.
- (12) D. M. Follstaedt and J. A. Knapp: Phys. Rev. Lett., **56**(1986), 1827; Mater. Sci. Eng., **90**(1987), 1.
- (13) R. J. Tarento and G. Blaise: Acta Met., **37**(1989), 2305.
- (14) J. Tardy and K. N. Tu: Phys. Rev., **B32**(1985), 2070.
- (15) J. M. Poate, P. A. Turner, W. J. DeBonte and J. Yahalom: J. Appl. Phys., **46**(1975), 4275.
- (16) R. T. P. Whipple: Phil. Mag., **45**(1954), 1225.
- (17) H. S. Levine and C. J. MacCallum: J. Appl. Phys., **31**(1960), 595.
- (18) D. Gupta: Phys. Rev., **B7**(1973), 586.
- (19) R. W. Balluffi: Phys. Stat. Sol., **42**(1970), 11.
- (20) *Thin Films and Interfaces*, Ed. by P. S. Ho and K. N. Tu, North-Holland, New York, (1982).
- (21) *Thin Films and Interfaces II*, Ed. by J. E. E. Baglin, D. R. Campbell and W. K. Chu, North-Holland, New York, (1984).
- (22) *Preparation and Properties of Thin Films*, Ed. by K. N. Tu and R. Rosenberg, Academic Press, New York, (1982).
- (23) *Thin Film and Depth Profile Analysis*, Ed. by H. Oechsner, Springer-Verlag, Berlin, (1984).
- (24) *Analytical Techniques for Thin Films*, Ed. by T. N. Tu and R. Rosenberg, Academic Press, Boston, (1988).
- (25) *Synthetic Modulated Structures*, Ed. by L. L. Chang and B. C. Giessen, Academic Press, New York, (1985).
- (26) *Interfaces, Superlattices and Thin Films*, Ed. by J. D. Dow and I. K. Schuller, Mater. Res. Soc., Pittsburgh, (1987).
- (27) *Diffusion Phenomena in Thin Films and Microelectronic Materials*, Ed. by D. Gupta and P. S. Ho, Noyes Publications, New Jersey, (1989).
- (28) 文献(6)の Proceedings.

<新 刊 案 内>

科学英語を磨く——英語で論文を発表する方へのアドバイス

応用物理学会編 兵藤申一 監修

本書は応用物理学会の会誌である「応用物理」に設けられた“ブラッシュアップ”というコラムに、1985年から1986年にかけて掲載された短文を集めたものである。執筆者は近角聰信 東京大学名誉教授、渡辺 剛 東北大工学部教授、村上正紀 IBM ワトソン中央研究所研究員ら合計24名である。

このコラムの企画の意図は、学会会員からJJAP(Japanese Journal of Applied Physics)—日本物理学会と協同して刊行している欧文雑誌—to投稿される英文の質の向上を計りたいということであった。従って本書の内容は日本金属学会会員にとっても極めて有益なものである。

本書の構成は次のようになっている。

- I 一般的アドバイス
- II Native Speaker からのアドバイス
- III 誤りやすいポイントの指摘
- IV 体験的上達法
- V 翻訳作業の一般論

本書の特徴の1つは、JJAP 英文添削者などの

native speaker からのアドバイスとして、日本語の環境で育った日本人研究者が共通に陥り易い英文の誤りを指摘する一方、所詮日本人は native speaker のような完全な英語を駆使して論文を書くことは不可能であり、その不満は一応棚上げし、美文を求めず、単純明瞭な英文を書きなさい、というようなことを論じてくれた、日本人科学者にとって大いに意を強くさせてくれる点である。

第2の特徴は、本コラムを発足させた時の「応用物理」の編集委員長が、各著者にノウハウや経験談以外にこぼれ話や失敗談といった、肩のこらない記事を書いてくれるように依頼しているので、読者は気の向くまま、適当に拾い読みをしても十分効用があるということである。

以上のように、本書は日頃達意の英文が書けないことにイライラしている、日本人大学院生は勿論のこと、若手から年輩の研究者全員にお奨めできるものである。(M. H.)

[A5判 127頁 1989年 1,339円 裳華房]