

## 種々の表界面層を用いた Ag 薄膜の熱的安定性

## Thermal Stability of Ag Thin Films with Various Surface and Interface Layers

北見工大, °張子洋, 川村みどり, 阿部良夫, 金敬鎬

Kitami Institute of Technology, °Ziyang Zhang, Midori Kawamura, Yoshio Abe, Kyung Ho Kim

E-mail: zhang-zy@mail.kitami-it.ac.jp

【はじめに】Ag は全金属中で最も低い抵抗率を有するが、Ag 薄膜の表面拡散や SiO<sub>2</sub> 基板との弱い密着性により、加熱時に容易に凝集する。Ag 薄膜の熱的安定性を向上させるために、Ag 薄膜の表面拡散を抑え、SiO<sub>2</sub> 基板との密着性を改善する必要がある。その一方策として、Ag 薄膜の表・界面に金属層を導入する方法がある。<sup>1)</sup> 本研究では、種々の表界面層を用いた Ag 薄膜の熱的安定性を比較し、Ag の表界面層材料に必要な特性を明らかにする。

【実験方法】RF マグネトロンスパッタ装置を用い、Ti、Nb、Pd、Ni を表・界面層とした積層構造を熱酸化膜付き Si 基板上に堆積した。ここで Ag 膜厚は 100 nm、表・界面層の膜厚は 5 nm である。堆積した試料をスパッタチャンバーから取り出し、真空赤外線炉で 500 °C、600 °C で 1 時間の熱処理を施した。また、Nb/Ag 膜を成膜チャンバー中で熱処理する実験も行った。熱処理前後の薄膜の表面形態は SEM で観察した。また、XPS、XRD および、スクラッチ試験により、膜表面の化学結合状態、結晶構造及び、膜と基板との密着性を調べた。

【結果と考察】まず、表面層としての効果を比較した。SEM 観察の結果、Ti/Ag、Nb/Ag 膜は優れた凝集抑制効果を示していた。ポイドのサイズにより、Nb/Ag 膜が Ti/Ag 膜よりやや良好な結果であると判断した。また、空気にさらさずに熱処理した Nb/Ag 膜も優れた凝集抑制効果を示していた。しかし、Ni/Ag、Pd/Ag 膜の凝集抑制効果は十分ではなかったことが判明した。これらの理由を考察した。表 1 に示すように、Ti、Nb が酸化しやすく、Ag と固溶しにくい、また、Nb の凝集エネルギーが高いという特性を有するのに対し、Ni、Pd は酸化しにくく、凝集エネルギーが低い、また、Pd は Ag と固溶しやすいという特性を有する。従って、酸化しやすい、あるいは凝集エネルギーが高い、また Ag と固溶し難い金属は表面層に適していると思われる。次に、界面層としての効果を比較した。Nb、Ti が優れた凝集抑制効果を示し、特に Ti を用いた場合に高い形態安定性が見られた。Ni による効果は Pd より良好だが、どちらも充分ではなかった。表 1 に示すように、スクラッチ試験の結果からは、Pd 以外の界面層の存在により、膜の密着性は 4 倍程度向上することが判った。さらに、XRD ロッキングカーブ測定の結果からは、Ag/Nb、特に Ag/Ti 膜において、最密面である Ag(111)面の配向性が非常に向上するという知見が得られた。それによって、同膜は表・界面エネルギーが低く、膜がより安定になると思われる。以上の結果から、Ag(111)面の配向性を向上でき、且つ SiO<sub>2</sub> 基板との密着性が高い金属は表面層に適していることが判明した。最後に、最適な表・界面層を組み合わせ、Nb/Ag/Ti 膜を作製した結果、最も優れた熱的安定性を有することが確認できた。

Table 1 Properties of various metals and their effects as surface and interface layers on suppression of agglomeration in Ag films

	Ag	Pd	Ni	Ti	Nb
Free energy of oxide formation (kJ/mol)	-5.6 (Ag <sub>2</sub> O)	-85.4 (PdO)	-105.9 (NiO <sub>1.5</sub> )	-939.7 (TiO <sub>2</sub> )	-883 (NbO <sub>2.5</sub> )
Cohesive energy (kJ/mol)	248	376	428	468	730
Atom diameter (nm)	0.289	0.275	0.249	0.286	0.289
Crystal structure	fcc	fcc	fcc	hcp	bcc
Maximum solid solubility in Ag (at.%)		100	0.3	4.7	0
Effect of the surface layer		Poor	Poor	Good	Excellent
Formation of passivation layer at surface		No	No	Yes	Yes
Effect of the interface layer		Poor	Poor	Excellent	Good
Adhesion of Ag/metal film to SiO <sub>2</sub> substrate		No change	Improved	Improved	Improved
Orientation of Ag(111) in Ag/metal film		No change	No change	Highly improved	Improved

【文献】1) M. Kawamura, Y. Inami, Y. Abe, and K. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) 8917.