

講義

# 単体元素と遷移金属シリサイドのスパッタ速度

吉武道子、山内康弘

物質・材料研究機構 ナノマテリアル研究所 〒305-0003 つくば市桜 3-13

(2003年1月9日 受理)

表面分析研究会の SERD プロジェクトで試料として配布されたいくつかの遷移金属シリサイドのスパッタ速度を、0.5-4keV のアルゴンイオンを用いて測定し、同じ条件でスパッタした単体のスパッタ速度と比較した。

## Sputtering rate of some transition metal silicides; comparison with that of elements

Michiko YOSHITAKE and Yasuhiro YAMAUCHI

National Institute for Materials Science, 3-13, Sakura, Tsukuba, 305-0003

(Received: Jan. 9, 2003)

The sputtering rate of some transition metal silicides, which were distributed as reference samples for SERD project in SASJ, was measured. The sputtering rate of elements was also measured under the same condition and the results were compared with those of silicides.

### 1.はじめに

SERD プロジェクトでは、種々の多元素系物質のスパッタ速度を、基準となる物質に対するスパッタ速度の比としてデータベース化する計画があり、いくつかの実験結果が報告されている[1]。一方、単体元素については、スパッタリング過程に関する考察と多くの実験データに基づき、スパッタ収率を表す一般式が提案されている[2]。データベース用にデータを取得する装置・条件で実際に単体元素のスパッタ速度を測定し、一般式と比較するとともに、遷移金属シリサイドのスパッタ速度を測定し、構成元素のスパッタ収率と相関があるかどうか、データベース用データを取得する際に注意すべき点などを検討したので報告する。

### 2.単体元素のスパッタ速度

単体元素のスパッタ収率  $Y(E)$  の一般式は、次式で表される[2]。

$$Y(E) = 0.042 \frac{Q \times \alpha^* Sn(E)}{U} \frac{1}{1 + \Gamma k_e \varepsilon^{0.3}} \left[ 1 - \sqrt{Eth/E} \right]^5$$

$$\Gamma = \frac{W}{1 + (M_1/7)^3}$$

ここで、 $\alpha^*$  は入射イオンからスパッタされる材料へのエネルギー変換効率、 $Sn(E)$  は核阻止断面積、

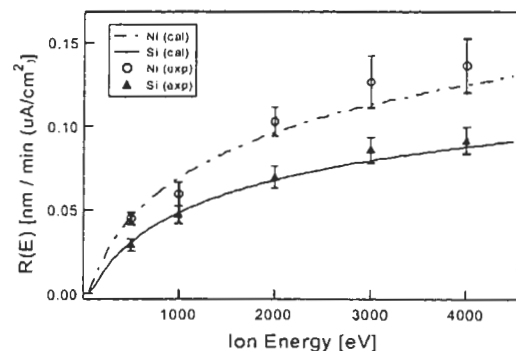
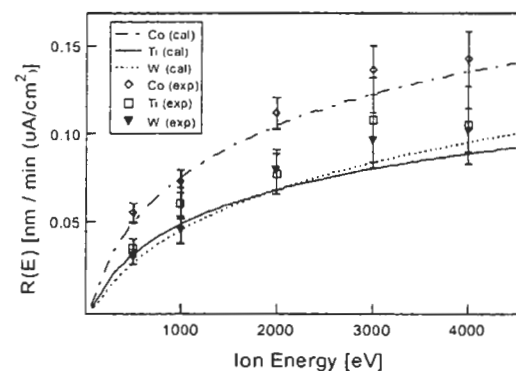


Fig.1 Sputtering rate of Co, Ti, W, Ni and Si under various Ar ion energies (normalized by ion current density).

$U$  はスパッタされる元素の表面結合エネルギーである。 $k_a$  はスパッタイオンとスパッタされる材料の原子番号と質量とからなる式で表され、 $M_1$  はスパッタイオンの質量である。 $Q$ 、 $W$ 、 $E_{th}$ 、 $s$  はフィッ

$$Y(E) = R(E) \times N \times \frac{e}{j}$$

ティングパラメータであり、 $Q$  と  $W$  はスパッタされる元素の原子番号のみに依存し、 $E_{th}$  はスパッタリングしきい値エネルギー、 $s$  はほぼ 2.8 (ラザフォードスキヤタリング近似) である。また、スパッタ速度  $R(E)$  [nm/min] はスパッタ収率と以下の関係にある。

ここで、 $N$  は原子密度、 $j$  はイオン電流密度である。以下では、 $R(E)/j$  を、電流密度で規格化したスパッタ速度として用いる。

Fig.1 に、イオンを直入射して測定した単体の規格化スパッタ速度をシンボルで、一般式から計算した値を曲線で示した。本実験での実験値は計算値とかなりよく一致している事がわかる。

### 3. 遷移金属シリサイドのスパッタ速度

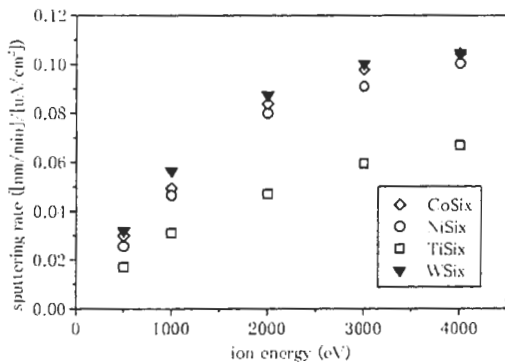


Fig.2 Sputtering rate of silicides normalized with ion current density.

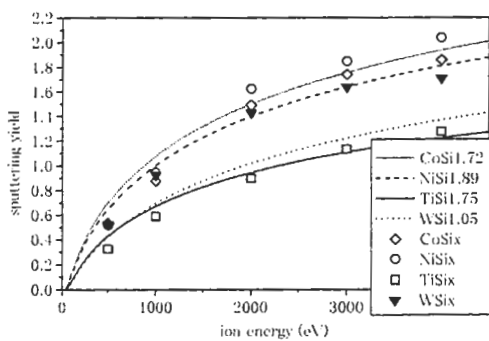


Fig.3 Sputtering yield of silicides compared with linear combination of that of elements.

実験に用いた遷移金属シリサイドは、データベー

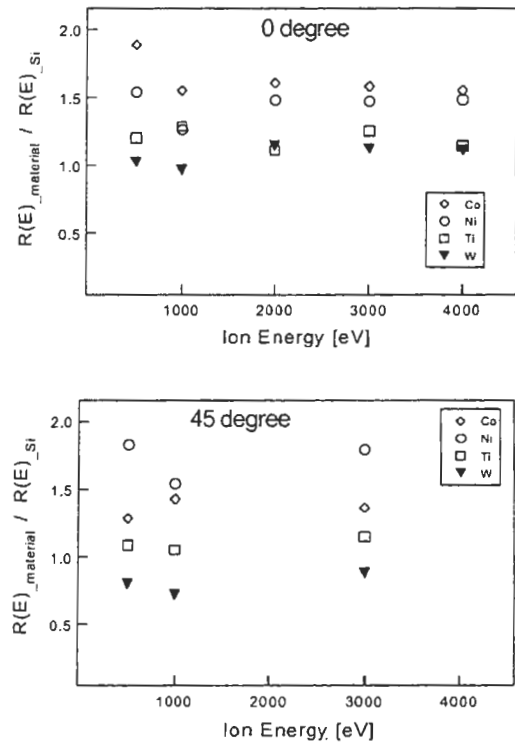


Fig.4 Ratios of sputtering ratio of elements to Si and that of silicides to Si or SiO<sub>2</sub> at 0 and 45 incident angles.

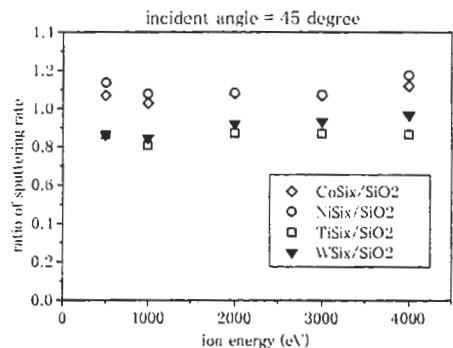
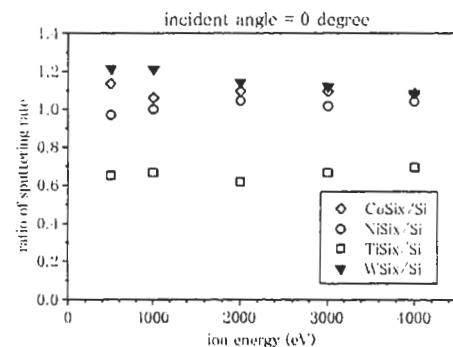


Fig.5 Ratios of sputtering ratio of elements to Si and that of silicides to Si or SiO<sub>2</sub> at 0 and 45 incident angles.

ス用遷移金属シリサイドで、MSix と表記した場合、Co では  $x=1.72$ 、Ni では  $x=1.89$ 、Ti では  $x=1.75$ 、W では  $x=1.05$  の組成のスパッタ膜である[3]。これらの遷移金属シリサイドの規格化スパッタ速度をイオン入射角0度で測定した結果を Fig.2 に示した。単体のスパッタ速度とシリサイドのそれとを比べると、シリサイドのほうが全体的に少し小さめである。単体のスパッタ速度が小さい Si と Ti からなるシリサイドのスパッタ速度がほかに比べ目立って小さいのは興味深い。また、W の単体のスパッタ速度は小さいのに、シリサイドのスパッタ速度は Ni や Co シリサイドと同程度であるのは意外である。また、シリサイドの結晶構造から求めた原子密度の値を用いて Fig.2 の結果をスパッタ収率に変換したものを Fig.3 にシンボルで、シリサイドを構成する金属元素と Si 単体のスパッタ収率をその組成に応じて線形結合したものを Fig.3 に曲線で示した。なおここで、原子密度の値は、Co、Ni、Ti のシリサイドについては膜組成に最も近いバルク相である  $\text{CoSi}_2$ 、 $\text{NiSi}_2$ 、 $\text{TiSi}_2$  の値、 $(32 \times 3)$ 個/ $1.443 \text{nm}^3$ 、 $(4 \times 3)$ 個/ $0.158 \text{nm}^3$ 、 $(8 \times 3)$ 個/ $0.337 \text{nm}^3$  を用いた。W シリサイドについては、膜組成に近いバルク相は存在せず、 $\text{WSi}_2$  [ $(2 \times 3)$ 個/ $0.0808 \text{nm}^3$ ] と  $\text{W}_3\text{Si}_5$  [ $(2 \times 8)$ 個/ $0.4582 \text{nm}^3$ ] が 2:1 で混合しているとして計算した。Fig.3 のスパッタ収率の比較において、W シリサイド以外は単体のスパッタ収率の線形結合でシリサイドのスパッタ収率をかなりよく表せるが、W シリサイドはまったく合っていない。W シリサイドのスパッタ収率だけが単体のスパッタ収率の線形結合で表せない原因として、スパッタ速度からスパッタ収率へ変換するときに必要な密度の値に問題があることが考えられる。

#### 4. スパッタ速度比とイオンエネルギー・入射角

Fig.4 はイオン入射角0度と45度における単体のスパッタ速度のイオンエネルギー依存性をシリコンとの比で表したものの、Fig.5 はシリサイドにおける同様な実験結果である(Si と  $\text{SiO}_2$  のスパッタ速度、及びその0~45度までの角度依存性はほとんど同じ)。単体、シリサイドいずれにおいても、Si や  $\text{SiO}_2$  との比をとるとスパッタ速度はイオンエネルギーにほとんど依存しないことがわかる。一方、そのスパッタ速度比の値そのものは、入射角0度と45度では異なっている。単体においては、0度と45度におけるスパッタ速度比は、Ni:  $45^\circ > 0^\circ$ 、Co:  $45^\circ < 0^\circ$ 、Ti:  $45^\circ \approx 0^\circ$ 、W:  $45^\circ \ll 0^\circ$  となっている。一方、シリサイドにおいては、Ni:  $45^\circ > 0^\circ$ 、Co:  $45^\circ \leq 0^\circ$ 、Ti:  $45^\circ > 0^\circ$ 、W:

$45^\circ \ll 0^\circ$  となっており、シリサイドにおける入射角依存性は、かなり単体における入射角依存性を反映していることがわかる。また、イオン入射角によってスパッタ速度比は30~40%異なる場合があることがわかる。同じイオン種によるスパッタ速度(収率も)比の角度依存性を材料間で比較する場合、基準としている Si から原子番号が遠く離れている材料ほど角度依存性が Si とは異なっていて、スパッタ速度比が角度に依存することは、入射角依存性の半実験式[4]から定性的に理解することができる。

#### 5. まとめ

表面分析研究会の SERD プロジェクトで試料として配布されたいくつかの遷移金属シリサイドのスパッタ速度を、0.5-4keV のアルゴンイオンを用いて測定し、同じ条件でスパッタした単体のスパッタ速度と比較した。

その結果、Wシリサイド以外については、シリサイドのスパッタ収率は、構成元素単体のスパッタ収率の線形結合によりかなりよく表せることがわかった。また、イオン入射角0度と45度における単体及びシリサイドのスパッタ速度を比較したところ、Si や  $\text{SiO}_2$  を基準としたスパッタ速度比を用いると入射角依存性は緩和されるものの、30~40%程度の依存性が観測される場合があること、入射角依存性はシリサイド構成元素の単体におけるスパッタ速度の入射角依存性をかなり反映していることがわかった。

以上のことより、単体のスパッタ収率を表す一般式(どの元素でも計算により求めることが可能)から、金属シリサイドのスパッタ速度をある程度予測することが出来るかもしれないと期待され、今後データベース用にスパッタ速度のデータ収集を行う際の検討事項として提案したい。また、比較的物質によるスパッタ速度の入射角依存性がないとされる0~45度までの入射角においても、スパッタ速度比に30~40%程度の依存性が観測される場合があることから、データベース用にデータ収集する場合には、イオン入射角も実験条件として考慮した方が良いと思われる。

謝辞: 本研究の一部は、原子力委員会の評価に基づき、文部科学省原子力試験研究費により実施されたものである。

#### 参考文献:

- [1] 表面分析研究会 SERD グループ, J. Surf. Anal., 8, 76(2001).

- [2] Y. YAMAMURA and H. TAWARA, Atomic Data and Nuclear Data Tables, 62, 149(1996).
- [3] M. Nakamura, SASJ-Electronic Materials Group, J. Surf. Anal., 5, 352(1999).
- [4] 藤本文範、小牧研一郎共編、「イオンビーム工学」イオン・固体相互作用編、p.271.