

技術報告

## SERD プロジェクト報告 (2005)

新谷 龍二<sup>a,\*</sup>, 井上 雅彦<sup>b</sup>, SERD プロジェクトグループ  
<sup>a</sup> 住友金属テクノロジー(株)解析技術部 〒660-0891 兵庫県尼崎市扶桑町1-8  
<sup>b</sup> 摂南大学 工学部 〒572-8508 大阪府寝屋川市池田中町17-8  
\*shinya-ryu@smt-co.com, serd@sasj.jp

(2005年9月9日受理 ; 2005年11月24日掲載決定)

AESやXPS, SIMSの深さ方向分析では, スパッタ時間からスパッタ深さを求めるためにはスパッタリング率のデータが必要である. 表面分析研究会ではSERDプロジェクトにおいて実用材料のSiO<sub>2</sub>に対するスパッタリング率比をデータベース化するための活動を続けている. ここでは一般に用いられているスパッタリング率の求め方に対してスパッタリング率比を用いることの優位性と, それを用いたSERDプロジェクトの活動内容と現状について報告する.

## Report from SERD Project of SASJ (2005)

R. Shin-ya<sup>a,\*</sup>, M. Inoue<sup>b</sup> and SERD project of SASJ

<sup>a</sup>Sumitomo Metal Technology INC., 1-8, Fuso-cho, Amagasaki, Hyogo. 660-0891 Japan

<sup>b</sup>Setsunan University, 17-8, Ikeda-nakamachi, Neyagawa, Osaka. 572-8508 Japan

\*shinya-ryu@smt-co.com, serd@sasj.jp

(Received: September 9, 2005 ; Accepted: November 24, 2005)

The Sputter Etching Rate Database (SERD) project in the Surface Analysis Society of Japan (SASJ) has been established in order to accumulate the ion sputter-etching rates of compounds, alloys and other practical materials including insulators as ratios to that of SiO<sub>2</sub> thermally oxidized film for the practical depth profiling. In this report, effectiveness of using the etching rate ratio and activity of a SERD are introduced.

### 1. はじめに

AESやXPS, SIMS等でのイオンスパッタを用いた深さ方向分析では, スパッタ時間から絶対深さ(厚さ)を求めるためにスパッタリング率のデータが必要である. 表面分析研究会ではSERD (Sputter Etching Rate Database) プロジェクトにおいて実用材料のSiO<sub>2</sub>に対するスパッタリング率比をデータベース化するための活動を続けている[1~17]. ここでは今までの活動を振り返って, まず一般に用い

られているスパッタリング率の求め方に対してスパッタリング率比を用いることの優位性について述べ, さらにそれを用いたSERDプロジェクトの活動と標準化との関係および今後の課題について報告する.

### 2. スパッタリング率の求め方とスパッタリング率比の必要性

一般に深さ方向分析時の深さはスパッタ時間の

関数として表され、以下の式で求められる。

$$d_x = R_x \times t \quad (1)$$

ここで  $d_x$  は対象試料のスputタ深さ、 $R_x$  は対象試料物質のスputタリング率、 $t$  はスputタ時間を意味する。

スputタリング率の求め方としては、大きく分けて実測法、計算法、換算法がある。その概略を以下に述べるが、個々の手法については文献[18,19]を参考にされたい。

## 2.1 実測法

スputタ深さの範囲内で3次元的に均質な試料を一定のスputタ条件で任意の時間スputタして、得られたスputタ痕の深さを何らかの手法で求め、その深さをスputタ時間で割ることで単位時間当たりのスputタリング率を求める手法である。スputタリング率  $R_x$  は次のように(1)式の逆算で求められる。

$$R_x = \frac{d_x}{t} \quad (2)$$

なお、基板上に作製された厚さが既知の薄膜についてその下の基材までディプスプロファイル測定を行った結果からスputタリング率を求める方法もこの手法の範疇に含まれる。スputタ痕の測定方法として、主に触針計と光干渉計が用いられ、薄膜の厚さを測定する方法も様々開発されている。詳細については[18]を参照されたい。これらの方法はダイレクトな測定方法であり、スputタ条件(スputタ時間以外の全ての条件。装置間の個体差も含む。)が同じで試料が同じ物質であるならば最も良い再現性が期待できる。反面、スputタの条件や対象試料が代わる度に測定が必要なこと、スputタ痕や膜厚を測定することが困難な試料(粉末等)では用いることが難しいという欠点がある。触針計で測定する場合の問題点としては、大部分のスputタイオン銃ではスputタ痕の幅が1 mm ~ 3 mm 程度の大きさを持つため試料にはそれを越える幅の平坦面が必要なこと、またスputタ痕を明瞭にするためにスputタ深さを深くするとすり鉢状の形状になりやすいことが知られている。触針計を用いる場合のこれらの問題点を解消するための手法として、試料上にメッシュを被せてスputタを行うことでスputタ痕を明瞭にする Mesh-Replica 法[1,3,12]が提案されている。

## 2.2 計算法

スputタリング率  $Y(E)$  とイオンビーム電流密度  $j_p$  からスputタリング率  $R(E)$  を計算で求める手法である。 $R(E)$  と  $Y(E)$  との間には次式の関係がある。

$$R(E, \theta, j_p) = \frac{Y(E, \theta)}{N} \cdot \frac{j_p}{e} \quad (3)$$

ここで  $E$  はイオンビームエネルギー、 $\theta$  はイオンビーム入射角、 $N$  は原子密度、 $e$  はイオン電荷である。単元素固体のスputタリング率はデータベースとして公開されており、これを基にして導かれた実験式もあわせて公開されている[19]。また、[19]の実験式に基づいて作製された Web ブラウザ上で動作する Java アプレットが次の URL で公開されている[7]。

<http://www.ss.teen.setsunan.ac.jp/e-sy.html>

また最近、Seah 等によりアルゴンイオンによる半経験的なスputタリング率に関する一般式が提案されている。[20]

なお、これらで示されたスputタリング率はイオンビーム垂直入射の場合の値  $Y(E, 0)$  であるため、試料法線方向から測ったイオン入射角が  $\theta$  の場合は次式で換算する必要がある。

$$\frac{Y(E, \theta)}{Y(E, 0)} = \cos^{-f} \theta \quad (4)$$

ここで  $f$  は 1 ~ 2 の値をとるが、その計算方法については[21]に詳しく解説されているので参考にされたい。計算法でスputタリング率を求める手法の問題点は多元素試料についてのデータが不足していることと、イオンビーム電流密度を正確に測定することが難しいことである[6]。

## 2.3 換算法

対象試料と同じ条件で厚さが既知の標準試料の深さ方向分析を行い、得られたディプスプロファイルから求めたスputタリング率の値を用いる方法である。

標準試料は  $\text{SiO}_2 / \text{Si}$  や  $\text{Ta}_2\text{O}_5 / \text{Ta}$  が市販されており、日本国内では主に  $\text{SiO}_2$  が、欧州では  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  が用いられている。換算法では酸化物とバルクの界面に達したスputタ時間を規定するのに酸素強度の変化を用いており、界面の位置を単純に酸素強度が最大値の 1/2 になった時点とする方法、分解能関数を考慮して 84% と 16% になった時点の中点と

する方法[22],  $1/e$  になった時点とする方法[23]等がある. 前者は特に AES/XPS で, 後者は SIMS で用いられる. これらの中で比較的多く用いられているのは酸素強度が最大値の  $1/2$  に達した時点を目印とする方法である. なお, 実試料における酸化膜以外の層においても同様の方法で界面の規定が行われている.

換算法は他の装置による測定が不要な簡単な方法であるが, 物質毎のスputタリング収率の違いを無視している. そのため, 換算法で求めたスputタ深さが実際のスputタ深さの数分の  $1 \sim$  数倍になっている場合も多い.

## 2.4 スputタリング率比を用いた補正

前節の換算法は誤差が大きい方法ではあるが, スputタリング率の測定を行いやすい利点を持つ. この場合に標準試料で得られたスputタリング率を別の手法で測定された標準試料と対象物質のスputタリング率比で補正することでより真値に近いスputタリング率を求めることができる. 同じスputタ条件で対象物質のスputタリング率:  $R_x$  と標準試料のスputタリング率:  $R_s$  を求めると, そのスputタリング率比:  $RR_{xs}$  はイオン電流密度:  $j_p$  が同一であるため(5)式のようにイオン電流密度に依存しない値となる.

$$RR_{xs}(E, \theta) = \frac{R_x(E, \theta, j_p)}{R_s(E, \theta, j_p)} = \frac{Y_x(E, \theta) / N_x \cdot j_p / e}{Y_s(E, \theta) / N_s \cdot j_p / e} = \frac{Y_x(E, \theta) / N_x}{Y_s(E, \theta) / N_s} \quad (5)$$

このスputタリング率比が分かれば他の手法でのスputタ深さ測定が困難な形状の試料においてもスputタ深さをより正確に求めることができると考えられた.

## 3. プロジェクト活動

スputタ痕の深さを従来よりも正確に求めることができる Mesh-Replica 法が提案されたことを受けて, 標準試料として入手しやすい  $\text{SiO}_2$  に対する様々な物質のスputタリング率比をデータベース化することを目的とした SERD プロジェクトが開始された.

1999 年に行われた予備実験を経た後, 第一次ラウンドロビン実験(RRT)として  $\text{GaAs}$  と  $\text{SiO}_2$  のスputタリング率比が調査された. 引き続き, 第二次 RRT として  $\text{GaAs}$ , サファイヤ, シリサイド, In 系半導体の測定が行われ,  $\text{SiO}_2$  に対するスputタリング率比とイオンエネルギー依存性およびイオン入射角依存性について検討された[7,13].

それらの結果を受けた 2001 年 6 月の研究会にて, Mesh-Replica 法を用いる場合は標準試料が層構造を有している必要は無く,  $\text{SiO}_2$  と Si のスputタリング率が等しければ安価な Si ウエハを標準試料とすることが可能であろうとの提案がなされ, Si と  $\text{SiO}_2$  のスputタリング率比の測定が第三次 RRT として行われた. その結果は文献[9,14]で報告され,  $1 \sim 3 \text{ keV}$  の  $\text{Ar}^+$  に対する Si と  $\text{SiO}_2$  のスputタリング率はイオン加速電圧  $1 \text{ kV}$ ,  $3 \text{ kV}$  で各々  $1.04 \pm 0.10$ ,  $1.02 \pm 0.07$  という結果が得られた. また, この RRT では Si に対するイオン入射方向を規定しなかったが, 結晶方位依存性を示唆するようなエッチング率比の大きなばらつきは認められなかった.

その後の活動として, Araki 等により第二次 RRT にて値のばらつきが大きかった  $\text{Al}_2\text{O}_3$  について帯電中和を施すことによりばらつきが抑えられた結果が報告され[8,15], Shinya 等により Au についての結果が報告された[10]. また, 吉武等により Mesh-Replica 法を用いたシリサイドとその金属についての研究が報告された[11]. さらに, マスクに用いるメッシュのピッチによる影響についての検討結果が報告された[16].

## 4. SERD プロジェクトと標準化

SERD プロジェクトを推進するためには, 測定手法とデータの標準化が必要である. スputタ深さの計測方法の標準化としては Mesh-Replica 法の ISO 化に向けて ISO/CD22335 で審議中である. また, 使用するメッシュのピッチを細かくするとスputタリング率が低下する傾向が認められるため, メッシュ間隔は  $100 \mu\text{m}$  以上(100mesh に相当)を用いるとする等の指標も必要である. なお, 鈴木により Mesh-Replica 法用にデザインされた新マスクの提案がなされている[24].

RRT 等で得られたスputタリング率比の結果はデータベースとして以下の URL で公開されている.

<http://serd.sasj.jp/>

今後の標準化に対する SERD プロジェクトの役割は, 測定条件の明確化とデータに付随する情報の

項目を決定することであろう。

## 5. 今後の課題

SERD のデータベースには現時点では RRT で得られた結果が登録されているが、まだまだ不足している。目下の最大の課題はデータ数を増やすことであり、データの精度を高めるのはその次の課題と考えられる。また、スパッタ痕を測定するために推奨されている触針式の段差計(スタイラス)があまり普及しておらず、かつ保有している機関においても老朽化している問題がある。そのためデータベースを充実させるためには他の測定方法を用いた結果についても広く募集する必要がある。また、SERD で得られた結果を適用するためには、イオンスパッタを用いた深さ方向分析の結果についてスパッタリング率とそれを算出した方法の情報が必要となる。その記述方法を標準化させることも SERD プロジェクトの課題と考えられる。

## 参考文献

- [1] M. Suzuki, K. Mogi, H. Ando, J. Surf. Anal. **5**, 188 (1999). 【Mesh-Replica 法】
- [2] 井上雅彦, J. Surf. Anal. **6**, 228 (1999). 【SERD構築計画】
- [3] 茂木カデナ, 鈴木峰晴, J. Surf. Anal. **6**, 230 (1999). 【Mesh-Replica 法】
- [4] 鈴木峰晴, J. Surf. Anal. **6**, A47 (1999). 【標準化】
- [5] SERD-p, J. Surf. Anal. **7**, A62 (2000). 【SERDプロジェクトの紹介】
- [6] SERD-p, J. Surf. Anal. **8**, 76 (2001). 【SERDプロジェクトと第1回・第2回 RRT 結果】 , 【Errata; J. Surf. Anal. **9**, 124 (2002)】
- [7] SERD-p, J. Surf. Anal. **8**, 164 (2001). 【SiO<sub>2</sub>に対する核的阻止能断面積計算結果】
- [8] S. Araki, H. Thoma and SERD-p, J. Surf. Anal. **9**, 451 (2002). 【Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>】
- [9] K. Mogi, T. Ogiwara, M. Suzuki, SERD-p, J. Surf. Anal. **9**, 514 (2002). 【第3回 RRT 結果】
- [10] 新谷龍二, 荒木祥和, SERD-p, J. Surf. Anal. **9**, A57 (2002). 【Au】
- [11] 吉武道子, 山内康弘, J. Surf. Anal. **10**, 66 (2003). 【シリサイドとその単体元素】
- [12] K. Mogi and M. Suzuki, J. Korean Vacuum Society, **9**, 43 (2000). 【Mesh-Replica 法】
- [13] M. Inoue and SERD-p, J. Korean Vacuum Society, **9**, 103 (2000). 【SERDプロジェクトと第1回・第2回 RRT

結果】

- [14] K. Mogi, T. Ogiwara, M. Suzuki and SERD-p, PSA-01 Abstract, 68 (2001). 【Si と SiO<sub>2</sub>】
- [15] S. Araki, H. Thoma and SERD-p, PSA-01 Abstract, 69 (2001). 【Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>】
- [16] R. Shinya, M. Inoue and SERD-p, PSA-04 Abstract, 78 (2004). 【メッシュピッチとスパッタ条件の影響】
- [17] 平尾彰浩, 井上雅彦, SERD-p, PSA-03 講演資料, 1 (2003). 【SERD データベース】
- [18] ISO/TR 15969: Surface chemical analysis · Depth profiling · Measurement of sputtered depth. (2001)
- [19] e.g. N. Matsunami et al., Atomic Data and Nuclear Data Tables, **31**, 1 (1984).
- [20] M. P. Seah, C. A. Clifford, F. M. Green and I. S. Glimore, Surf. Interface Anal. **37**, 444.
- [21] 藤本文範, 小牧研一郎, イオンビーム工学 イオン・固体相互作用編, 内田老鶴圃 (1995).
- [22] S. Hofmann, in Practical Surface Analysis, 2nd Edn., Vol. 1, ed. By D. Briggs and M. P. Seah, Chapt. 4, pp. 156-158, Jon Wiley, Chichester (1990).
- [23] 本間芳和, 二次イオン質量分析法, 日本表面科学会編, 第6章, pp.92-94. 丸善株式会社 (1999).
- [24] M. Suzuki, J. Surf. Anal. **12**, 178 (2005). (著者名のSERD-pはSERD project of SASJの略号. 【】は著者が付した.)