

二次イオン質量分析法 (SIMS) によるNi/Cr多層膜の深さ方向分析

麻生昭弘・田沼繁夫

株式会社ジャパンエナジー分析センター 〒335 埼玉県戸田市新曾南3-17-35
(1995年1月25日受理)

二次イオン質量分析法により深さ方向分析を行う場合、深さ分解能に大きな影響を与える一次イオンの加速電圧と深さ分解能の関係について検討した。用いた試料はNi/Cr多層膜である。加速電圧はO₂⁺源では3, 6, 12 kV, Cs⁺源では2, 4, 8 kVに変えて検討した。その結果、Cr⁺についての深さ分解能ΔZはO₂⁺源の加速電圧を3kVにした場合、深さ400nmまでほぼ一定の約5nmが得られた。また、一次イオンの加速電圧の影響についてはO₂⁺, Cs⁺源とも加速電圧を低くすると深さ分解能が向上した。NiにおいてはCr層との界面近傍の強度が著しく増大するため深さ分解能を正確に求めることは困難であった。この原因はNi-Cr合金層形成による合金組成比の変化がイオン生成確率を変化させたことによると考える。O₂⁺の入射角度を試料面に対して43°, 58° および88° に変えた場合の表面あれは88° に比べ43° および58° は著しく大きくなることが明らかになった。

1. はじめに

近年、半導体を始めとする種々の分野において新しい機能を持った多層薄膜デバイスの開発が盛んに行われている。超格子に代表されるこれらの電子デバイスにおいては、異種材料接合部（ヘテロ界面）の元素組成の界面の急峻性が特性に大きな影響を与えることが知られている。

二次イオン質量分析法 (SIMS) やエッチング機能を備えたオージェ電子分光法 (AES) に代表される固体表面分析法は元素の深さ方向の分析が可能であり、化合物半導体におけるヘテロ界面の組成変化の解析に広く適用されている。しかし、深さ方向分析の深さ分解能に影響を与える要因についてはいまだ研究が不十分であり、対象となる材料ごとに検討が進められているのが現状である。

SIMSによる深さ方向分析の深さ分解能ΔZ_mに影響を与える要因は次式で与えられる。¹⁾

$$\Delta Z_m^2 = \Delta Z_0^2 + \Delta Z_I^2 + \Delta Z_r^2 + \Delta Z_s^2 + \Delta Z_c^2 + \Delta Z_\lambda^2 + \Delta Z_p^2 + \Delta Z_k^2 + \Delta Z_T^2 \quad \text{---1)}$$

ここでΔZ₀は真の界面幅、ΔZ_Iは装置条件、ΔZ_rは表面のあれ、ΔZ_sはスパッタリングによる表面のあれ、ΔZ_cは結晶性、ΔZ_λは二次イオンの脱出深さ、ΔZ_pは選択スパッタリング、ΔZ_kはノックオンやカスケードミキシング、ΔZ_Tは測定中に起こる拡散や偏析による項である。

理想的な試料を仮定した場合、深さ分解能は

$$\Delta Z_m^2 = \Delta Z_s^2 + \Delta Z_k^2 + \Delta Z_\lambda^2 \quad \text{---2)}$$

となる。

一般には、良い深さ分解能を得るためには原子番号の大きな一次イオン種を低加速電圧で使用してスパッタリングによる表面のあれを抑え、かつ、一次イオンの入射角度を試料面に対して小さく取り、カスケードミキシング深さを浅くすることが重要であると言われている。²⁾

そこで、今回はNIST製のNi/Cr多層膜試料により、一次イオン種にO₂⁺およびCs⁺を使用した場合のイオン加速電圧と深さ方向分析の深さ分解能との関係について検討した。

2. 実験

2.1 測定条件

実験に用いた装置は旧西ドイツのATOMIKA社製、A-DIDA 3000である。一次イオン種にはO₂⁺とCs⁺を用いた。実用範囲を考慮し、O₂⁺の加速電圧は3,6および12kVとし、その入射角度は試料面に対して43°, 58° および88° とした。測定した二次イオンは⁵⁰Cr⁺, ⁶⁶CrO⁺, ⁵⁸Ni⁺, ⁷⁴NiO⁺ および¹¹⁰CrNi⁺ である。同様にCs⁺の加速電圧は2,4および8kVであり、入射角度は試料面に対して45° とした。

測定した二次イオンは⁵²Cr⁺, ⁶⁶CrO⁺, ⁸⁴CrO₂⁺, ¹⁰⁴Cr₂⁺, ⁵⁸Ni⁺, ⁷⁴NiO⁺, ⁹⁰NiO₂⁺, ¹¹⁶Ni₂⁺, ¹¹⁰CrNi⁺ および¹⁶O⁺ である。

深さ分解能の定義はASTM法に従った。すなわち、深さ分解能は界面において二次イオン強度が100%から0%（または、0%から100%）に変化した時の90%強度位置から10%強度位置までの幅である。

2. 2 試料

測定試料はNIST製のNi/Cr Thin Film Depth Profile Standard(Standard Reference Material 2135b)を用いた。Cr/Ni/Cr/Ni/Cr/Ni/Cr/Ni/Cr/Amorphous Silicon/Silicon構造であり、NiとCrのそれぞれの一層の厚さはNiは63nm、Crは53nmである。

3. 結果および考察

3. 1 一次イオンの加速電圧による影響

1) Crのデプスプロファイル

O₂⁺源の加速電圧を3,6および12kVに、Cs⁺源の加速電圧を2,4および8kVに変えて測定したCr⁺の結果をFig.1に示す。この図からイオン入射角度がO₂⁺源では試料面に対して88°, Cs⁺源は45°であることを考慮する必要があるので、厳密な比較はできないが、O₂⁺源を

用いた方がCs⁺源の場合よりもよいΔZ値を与える傾向が認められた。また、両イオン種において一次イオンの加速電圧が低いほど深さ分解能が向上していることがわかった。O₂⁺源(3kV), ⁵⁰Cr⁺のΔZは第1層目から4.4nm, 4.1nm, 4.1nm, 4.8nm, 5.0nm, 6.2nm, 5.5nmであった。なお、Cs⁺源の4kVおよび8kVの第5層目の強度が強くなっているのは基板のAmorphous Siliconの影響を受けて強度が強検出されたと思われる。

2) Niのデプスプロファイル

Crの測定と同様の条件でO₂⁺源とCs⁺源を用いて測定したNiの結果をFig.2に示す。図から明らかなようにNiの場合はCr層との界面近傍の強度が著しく増大していた。またO₂⁺源はNi層からCr層の界面近傍の強度がCr層からNi層の界面近傍の強度より強く検出されている。Cs⁺源の加速電圧4kVおよび2kVはO₂⁺源と逆な界面近傍が強く検出されていた。なお、8kVは深さ分解能が悪すぎるために界面近傍の強度が増大できなかったと思われる。

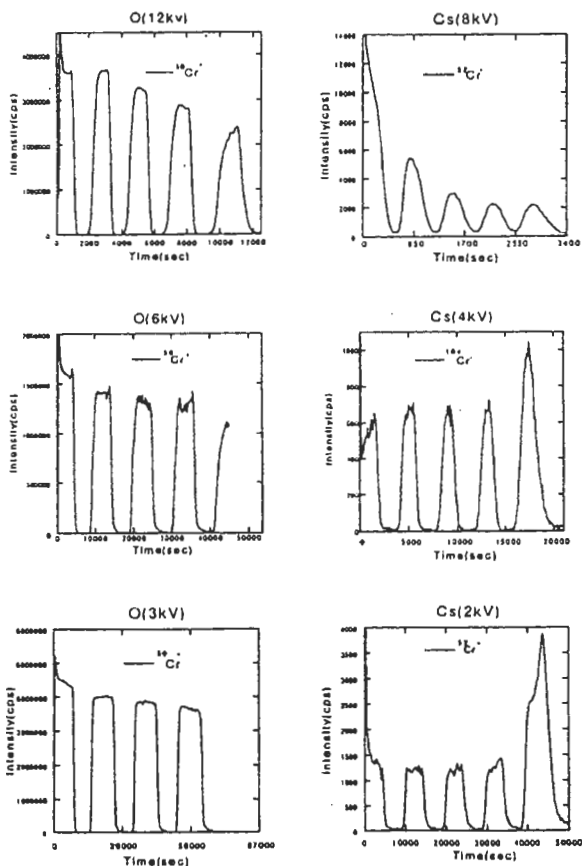


Fig. 1 O₂⁺およびCs⁺源を用いて、加速電圧を変えて測定したCrのデプスプロファイル

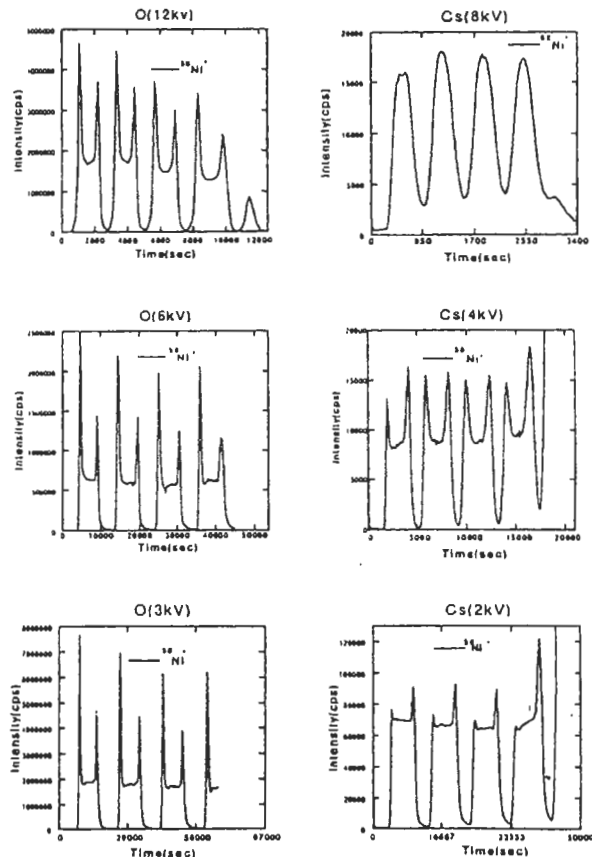


Fig. 2 O₂⁺およびCs⁺源を用いて、加速電圧を変えて測定したNiのデプスプロファイル

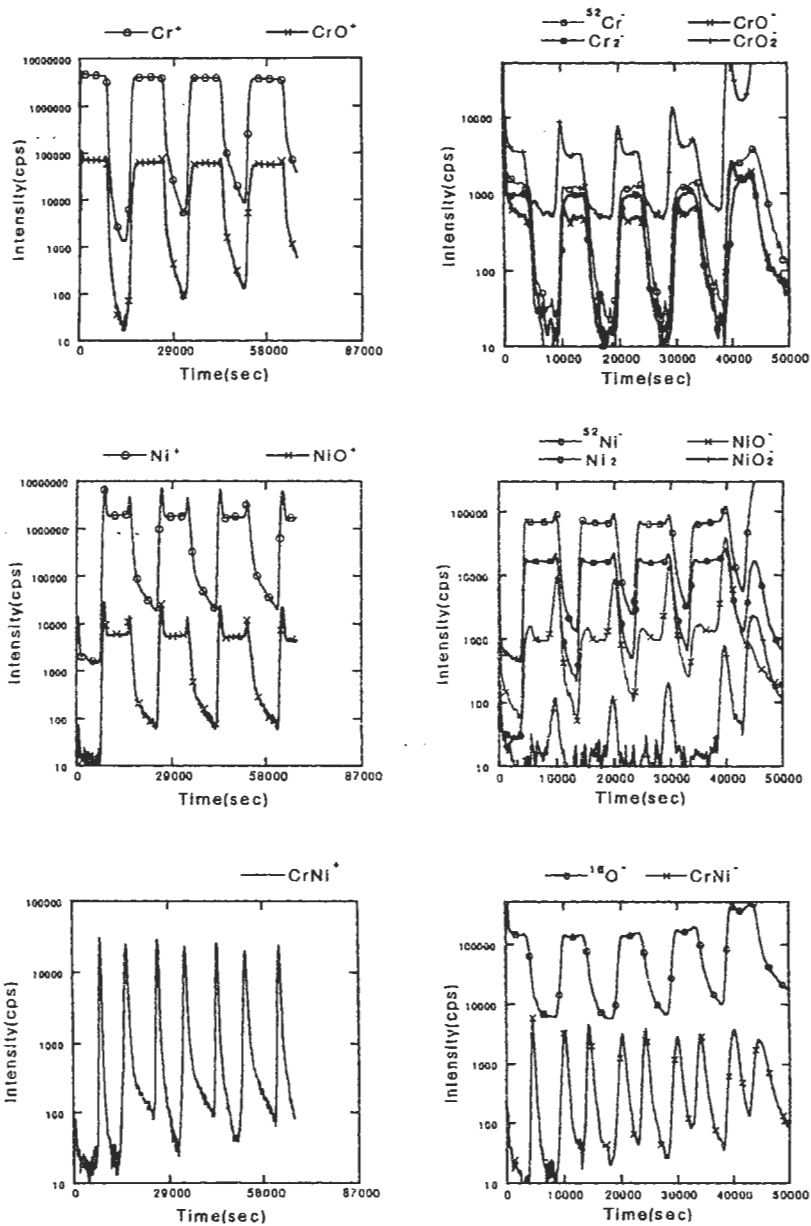


Fig.3 O_2^+ 源(3kV),Cs $^+$ 源(2kV)による金属,酸化物,合金イオンのディーププロファイル

3) 界面近傍の強度増大について

酸素イオン,酸化物イオン,合金イオンを両イオン種を用いて測定した.加速電圧は O_2^+ 源が3kV,Cs $^+$ 源は2kVである.その結果をFig.3に示す.両イオン種とも金属Crイオンは界面近傍の強度の増大は認められないが酸化Crイオンは認められた.ただし, O_2^+ 源による正の酸化CrイオンはCr層からNi層の界面近傍のみであり,Cs $^+$ 源による負の酸化Crイオンは O_2^+ 源と逆な界面のみであった.

Niは両イオン種の金属,酸化物イオンともに界面近傍の両端に強度の増大が認められた.両端の強度の強さはイオン種により異なり, O_2^+ 源による正の酸化Ni

イオンはCr層からNi層の界面近傍のほうがNi層からCr層の界面近傍の強度より強くなっていった.Cs $^+$ 源による負の酸化Niイオンは O_2^+ 源と逆な界面のほうが強く検出されていた.さらに酸化の進行した NiO_2^+ はNi層からCr層の界面近傍のみに検出された.

Oは界面近傍に偏析しておらず,金属Crのプロファイルと同じ挙動を示した.

Cr-Niの合金イオンは両イオン種ともに界面近傍に強い強度を示した.

以上のことから O_2^+ 源のNiが界面近傍で強く検出される主要原因を考察する.Yu 9 らは O_2^+ 照射の場合、Ni-Cr合金でNi $^+$ とCr $^+$ の生成確率と合金組成比と

の関係調べ、Ni⁺はCrの合金組成比が高くなることにより、イオンの生成確率が急激に変化するのに対して、Cr⁺はNiの合金組成比に関係なくほぼ一定であると報告している。さらにXPSにより、Crの合金組成比が高くなるにつれ正の電荷がNi原子上に多く存在すると指摘している。これはCr層からNi層の界面近傍のほうがNi層からCr層の界面近傍の強度が強くなっていることと一致する。

よって、界面近傍に酸素が存在することにより起こる二次イオンの生成確率の変化⁴⁾より、アミックスingにより生じたNi-Cr合金層の影響のほうが大きいと考えられる。

Cs⁺源のNiおよび酸化Crが界面近傍で強く検出されることを考察する。Ni層からCr層の界面近傍にNiO₂の存在することとCr-Ni合金層の形成が負イオンの生成確率を変化させていると思われるが詳細は不明である。今後、XPSを用いて、界面の形態を調べるなど他の手法も用いて検討する必要がある。

3. 2 イオン入射角度が深さ分解能に及ぼす影響
O₂⁺源(12kV)の入射角度を試料面に対して、58° および43° に変えて⁵⁰Cr⁺および⁴⁸Ni⁺を測定した。その結果をFig.4に示す。どちらも入射角度88° に比べて著しく深さ分解能が低下しており、界面近傍の強度の増大も認められない。

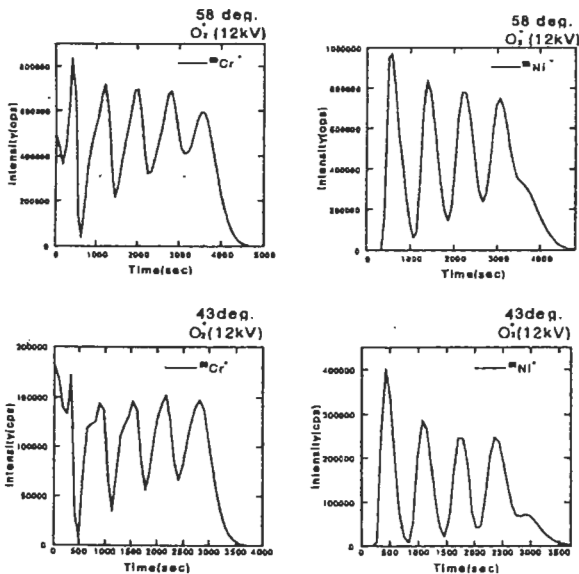


Fig.4 O₂⁺源(12kV)の入射角度を58° および43° にした⁵⁰Cr⁺および⁴⁸Ni⁺のディーププロファイル

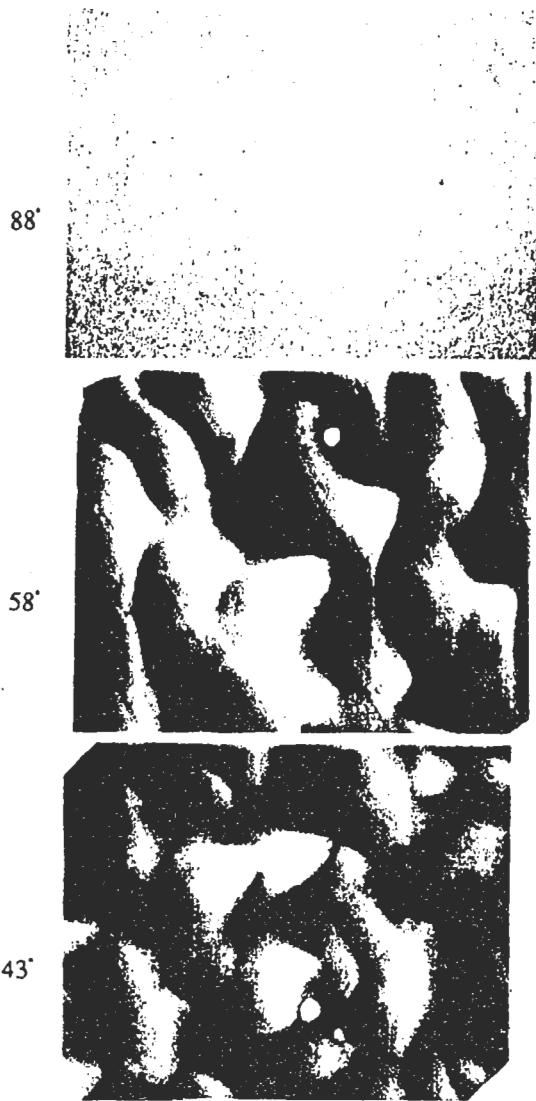


Fig.5 O₂⁺源(12kV),入射角度88° ,58° および43° のスパッタ後のSi基板のSEM像

そこでスパッタ後のSi基板を走査形電子顕微鏡(SEM)で観察した。その結果をFig.5に示す。この写真から入射角度の違いによる表面あれは入射角度88° では平滑であるが、43° および58° にすると著しく表面あれが発生することがわかった。このことが深さ分解能が低下したと考える。

4. まとめ

測定試料としてNIST製のNi/Cr多層膜を用いて、SIMSによる深さ方向分析の深さ分解能に大きな影響を与える一次イオンの加速電圧、入射角度および入射イオン源の種類と深さ分解能との関係を検討した。その

結果, Cr^{*}についての深さ分解能 ΔZ はO₂^{*}源の加速電圧を3kVにした場合、深さ400nmまでほぼ一定の約5nmが得られた。また、一次イオンの加速電圧の影響についてはO₂^{*}, Cs^{*}源とも加速電圧を低くすると深さ分解能が向上した。NiにおいてはCr層との界面近傍の強度が著しく増大するため深さ分解能を正確に求めることは困難であった。この原因はNi-Cr合金層形成による合金組成比の変化がイオン生成確率を変化させたことによると考える。3) O₂^{*}の入射角度を試料面に対して43°, 58° および88° に変えた場合の表面あはれは88° に比べ43° および58° は著しく大きくなることが明らかになった。

6. 参考文献

- 1) S. Hofmann, Surf. Interface Anal., 2, 148 (1980).
- 2) 吉岡 芳明, 塚本 和芳, 質量分析, 34, No2 (1986)
- 3) C.W. Magee and R.E. Honig, Surf. Interface Anal., 4, 35 (1982)
- 4) 志水 隆一, 載, "イオン励起のスペクトロスコピーとその応用", 学会出版センター, 1, P1 (1987)
- 5) M.L. Yu and W. Reuter, J. Appl. Phys., 52, 1478 (1981)

査読者との質疑応答

本問: Cr \rightarrow NiとNi \rightarrow Cr間の分解能の違いについて

1) Fig.1の酸素イオンの場合と同様な傾向は、ArイオンやXeイオンを用いたAES深さ方向の場合にも見られる。

(D.F. Mitchell et al., Surf. Sci. 177 (1986) 238;

A. Zalar et al., Nucl. Instrum. Methods B18 (1987) 655)

MitchellらはCr層中で $\sim 30\%$ の炭素が検出されていることから、Cr層でのamorphous carbide形成(炭素のoriginは不明とのこと)が原因と考察しているが、真偽のほどは不明。Csビームの場合にはその傾向が逆と記載されているが、4keVでは酸素と同じ傾向を示している。酸素の場合にArやXeイオンと同じ傾向に従っているのは両層の結晶形態の違いなど、試料の性質を反映したかもしれない。むしろ、Csイオンの場合、エネルギーによって傾向が変化するところに、現象を理解する鍵がありそうに見える。

1) エネルギーにより傾向の逆転が生じた理由の考察が可能であれば、触れてほしい。紙面が許すならば、Crプロファイルの比較図がほしいところである。

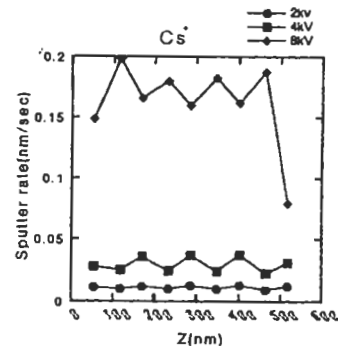
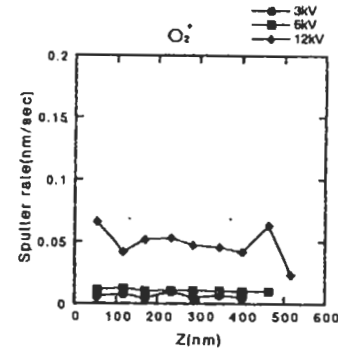
また、2) 酸素イオン源とCsイオン源を比較するとCr層とNi層のスputタ速度比が両イオン種で異なっ

ている。 ΔZ を算出したとき、スputタ速度差を考慮したかどうかの記述が欲しい。

考慮していない場合、その影響はどのていどか。

著者: 1) 深さ分解能を求めた図からは逆転の傾向がみられたがFig.1でわかるようにCs源の8kVおよび4kVのプロファイルは100%の強度が得られておらず、読み取り誤差に起因すると考えました。よって、その図は削除しました。

2) スputタ速度差を求めました。求め方は各界面の中点をもとめ、膜厚が正確として各膜の測定時間で除した。その結果を下図に示します。両イオン種のCr層とNi層のスputタ速度比に顕著な相違は得られませんでした。



本問: Niプロファイルの界面異常について
.Yuのモデル

(M.L. Yu and W. Reuter, J. Appl. Phys. 52 (1981) 1478) は酸素照射下における正イオンの生成に関するもので、Crの方が酸素との結合を作りやすいため酸素効果が顕著になり、Niのイールドが増大するというものである。従って、Fig.3の解釈にこれを用いても矛盾はない。しかし、このモデルをCs照射下の負イオン生成に単純に当てはめることはできない。

界面でイオン強度が増大する界面効果の原因については、記載されている事以外に、両層のスputタ収

率や阻止能の違いにより界面の一次イオン種 (Csや酸素) 濃度が定常値と異なるため生じるというモデルが知られている。

(例えば、P.Williams et al., Nucl. Instrum. Methods 182/183(1981)15).

残念ながら、このモデルではCs源のプロファイルの形状を説明できない。現在のところ、界面効果の原因は完全には理解されていないので、Ni負イオンプロファイルの界面効果については原因不明とするしかないと思われる。

著者:ご指摘のとおりと考えます。YuらによるとNi中がCr混入するとNiはNi²⁺になると指摘している。このことは逆に電子を放出したことになる。Ni中にCrが混入した場合に電荷移動があるか否かを調べれば、原因究明の一助となるかもしれないと思っています。

本問:一次イオン入射角と分解能の関係について、深さ方向分解能を向上させるため、一般的に一次イオンの入射角を試料表面に対して小さくすると書いているが、これはビーム照射による表面荒れが小さい半導体結晶などの場合だけのことで、多結晶材料や配向性膜では結晶方位との関係で深さ方向分解能が変化することがよく知られている。半導体材料ではイオン照射面がアモルファス化されるため、金属材料では結晶性が保たれるためと考えられます。

(例えば、W.Pamler et al., Surf. Int. Anal. 15(1990)621).

Ni/Cr多層膜については上記Zalarらの論文にArイオンの場合の入射角依存性が示されており、30-40° (試料法線に対して) で著しく分解能が低下している。この結果は本論文の酸素ビームの場合と一致する。したがって、酸素イオンでの入射角依存性は試料の結晶方位を反映した表面荒れに起因するものと解釈される。

1) スパッタ面の表面あれを示すSEM像は、どのような深さの面で測定したのか記述してほしい。酸素ビームの場合の表面あれのエネルギー依存性が深さ分解能とSEM像による表面あれとで逆な傾向になっている理由は?

著者:SEM像の深さは表面あらさ計で求めた。その結果、酸素イオン源の加速電圧12kVが890nm, 6kVが501nm, 3kVが575nmであり、Csイオン源の加速電圧が8kVは757nm, 4kVが575nm, 2kVが633nmでし。加速電圧とスパッタ面の表面あれについて検討していましたが深さがまちまちである (O₂⁺源 (3kV) はSi基板に

達していない) ため今回は削除することにしました。また、酸素イオン源 (12kV) の入射角度が58° は757nm, 43° は715nmでした。

工藤:Niプロファイルの界面異常について

1) Yuらの文献はO₂⁺一次イオンを用いた場合であり、かつXPSで酸化状態を議論しているように、合金組成と酸素との関わりを考える必要があります。Cs⁺励起の場合には微量の不純物酸素をも考慮する等、多少話が込み入りそうです。従って、少なくともO₂⁺源の場合とCs⁺源の場合は同列に議論できない可能性があります。限定的な表現にしたほうが無難かもしれません。

著者:合金組成と酸素との関わりを考える必要性についてはご指摘のとおりと考えます。また、O₂⁺源の場合とCs⁺源の場合は同列に議論できないことについてもご指摘のとおりと考え、本文でわけて考察してみました。(P3の下から3行目右)

工藤:Niのプロファイル形状はO₂⁺源とCs⁺源励起に差が認められます。この点も言及したほうがいいと思います。

著者:ご指摘のとおりと考え、本文で考察してみました。(P3の下から12行目左)