

技術資料

イオンスパッタリング法による深さ方向分析の問題点

小泉光生

三菱マテリアル株式会社総合研究所 〒330 埼玉県大宮市北袋町 1-297

1. はじめに

耐食性、耐酸化性の評価、層構造物の評価など、材料の表面近傍部の組成分布を把握するため、深さ方向分析を行う例は多い。AES 分析では依頼測定の半分近くは深さ方向分析である。

深さ方向分析の一例を図1に示す。これは、表面が酸化されたコバルト合金の深さ方向分析である。横軸は時間、縦軸は微分ピークの大きさをプロファイルを表示するのが一般的である。場合によっては相対感度係数を用いて、縦軸を相対濃度表示する場合もある。深さ方向分析結果の利用法としては、処理条件の異なる試料を同一条件で測定したのち、プロファイルの違いを見比べることにより、層の厚みや拡散状態の違いを比較するというのが一般的であり、定量的に深さ方向分析を解析し、数値を用いて試料間の違いを評価するという例は多くないのが現状である。

深さ方向分析の標準化や定量化を追求しようとした場合、多くの問題点が存在するであろうが、ここでは、実試料を分析する上で筆者が気づいた問題点を挙げてみたい。なお、イオンスパッタリング法による深さ方向分析に話題を限定する。

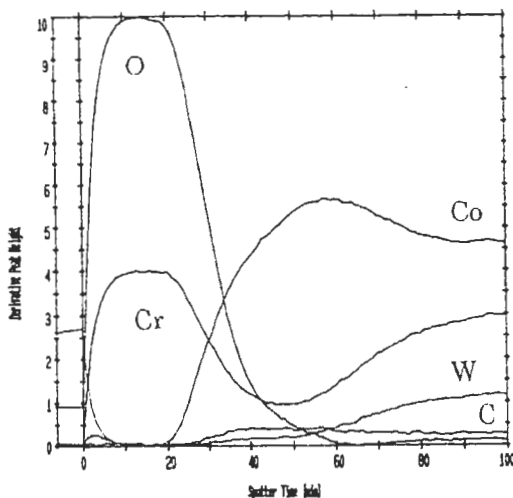


図1 酸化処理した Co 合金の AES 深さ方向分析

2. 横軸についての問題

2.1 時間より深さへの変換

スパッタリング速度を表現する一般的な方法としては、厚み既知のシリコン熱酸化膜をある条件でスパッタリングして決定する、SiO₂ 換算でのスパッタリング速度があげられる。シリコンの熱酸化膜は比較的容易に入手可能であり、膜厚はエリプソメータで簡単に測定可能なため、SiO₂ 換算によるスパッタリング速度の表示は、簡便な手法として広く用いられている。しかし、各機関で個々に入手している試料は、組成及び膜厚測定が正しいという保証はないように思われ、簡便法として精度が犠牲となっているように感じる。NIST ではエリプソメータ用に SiO₂ 標準試料を取り扱っているが、このような膜質及び膜厚の保証された標準試料を用いるの必要性を感じる。SiO₂ は電子線照射により還元されることが知られており[1]、また、同一試料を用いても測定条件によって深さ方向のプロファイルが異なるという報告もある[2]。スパッタリング速度を評価する場合は、電子線照射による影響が少ない標準的な測定条件の制定が不可欠となろう。

スパッタ速度は試料により変化する。最も正確なスパッタリング深さはスパッタリングにより形成されたクレータ深さを実測する事であるが、実試料の場合試料表面が荒いため、この手法は測定誤差が大きくなり適当ではない場合が多い。元素ごとのスパッタリング速度のデータを用いて試料のスパッタリング速度を補正するのが現実的である。この方法では、データの信頼性に問題があること、目的とする系のデータが揃っていない事が問題となる。色々な物質のスパッタリング速度のデータベース化及びその充実が望まれる。この場合、スパッタリング速度をどの様な試料を準備しどの様な測定するのか、また正確さはどの様に評価するのかといった問題点が生じる。

2.2 深さ方向分解能

深さ方向分析を行う目的は試料の濃度分布を知る事であるが、測定プロファイルは試料の真のプロファイルとは異なることが多い。図1のプロファイルにおいても試料界面がブロードであるとは限らない。試料表面の粗度の影響、スパッタリングによる凸凹の成長、選択スパッタリング、アトミックミクシング等イオンスパッタリングによる影響、試料表面荒さ等の試料起因による影響などが複雑に絡み合い、分解能悪化の要因となっている。

超格子材料に対して分解能関数を考慮する事で、深さ方向プロファイルから試料の真のプロファイルを議論出来るようになってきた[3,4]。適応範囲を広げながら正確さを向上させ、種々の系で試料の真のプロファイルを知る手法を確立する事を望む。

3. 縦軸についての問題

3.1 組成

縦軸は元素のピーク強度若しくはそれに相対感度係数を用いて換算した相対濃度表現が一般的である。濃度表現が好ましいに違いないが、その場合、どの程度の正確さが期待できるかが問題となる。イオンを用いた深さ方向分析の場合、イオンスパッタリングが最も濃度表現への正確さに影響を及ぼしているようである。イオンビームと試料との相互作用について深く理解する必要がある。

選択スパッタリングについて例を次に示す。

3.2 選択スパッタリング

深さ方向分析と試料表面の清浄かを目的としたイオンスパッタリングとは同一の手法であるため、両者とも同じ現象が生じるはずである。表

表1 異なる清浄化を行った場合の AES 定量値

	EPMA 定量値	AES 定量値 (イオンスパッタ)	AES 定量値 (引っかけ)
Ni	69.7	76.0	68.6
Cu	28.5	21.5	28.1
Fe	1.8	2.5	3.3

(a. c %)

1に、EPMAで定量したNi合金を、イオンスパッタリング法とひっかけ法との2種類の手法で清浄化した後、定量分析した結果を示す。加速電圧1kVのArを用いてスパッタリングを行った。定量値へは相対感度係数を用いてピーク強度から濃度を換算している。スパッタリング法と比較してひっかけ法がEPMAの定量値に近いことがわかる。イオンスパッタリングにより、Cuが選択的にスパッタリングされたためと考えられる。同様な現象はNi合金やCo合金においても生じており、選択スパッタリングは一般的であることが示唆される。

図2にGaAs基板上に蒸着したInN薄膜の深さ方向分析を示す。スパッタリング条件としてはイオン種はAr,加速電圧1kV,エミッション電流25mAである。プロファイルに現れているNはInからの信号であり、この測定条件ではNは検出下限以下であった。イオン照射の影響でN原子が選択的にスパッタリングされている事を表している。

XPS測定においてもイオンスパッタリングを行うかぎりAESと同様な問題が生じる。特に、XPSでは元素のピーク位置のシフト量から状態分析を行う場合が多いが、その際、イオン照射によりピーク形状が変わり、結合状態の解析が難しくなる場合が多い。

イオンと試料との相互作用については不明な点が多く、相互作用があるかないかは試料を実際に測定しないと不明な場合が多い。また、イオンスパッタリングによる組成変化や状態変化は頻

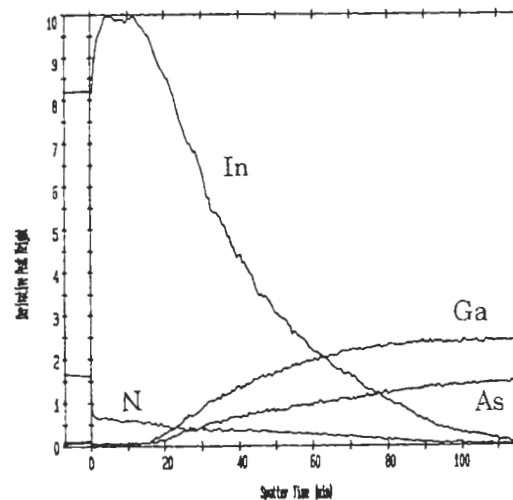


図2 AESによるInN/GaAsの深さ方向分析

繁に経験する。選択スパッタリングの把握と、これを考慮した定量化が必要と考える。

実用分析において、分析依頼者は試料の真の組成を知りたくて分析依頼するが多い。正しい測定と解析に終わるのではなく、最終的には材料の真の組成を知る手法まで解析法を模索すべきと思う。

4. おわりに

深さ方向分析は材料の表面近傍部の組成分析を行う上で重要な手法ではあるが、定性的な評価に終わっている。深さ方向分析の定量的取り扱いを目指し、種々の問題点の解決が望まれる。

参考文献

- [1]中村誠,鈴木峰晴,電子材料分科会,J. Surf. Anal.,2,398(1996)
- [2]荻原俊弥,田沼繁夫, J. Surf. Anal.,2,59(1996)
- [3]S.Hofmann,Surf.Inter. Anal.,21,637(1994)
- [4]T.Kitada,T.Harada,S.Tanuma,Applied Surf. Science,100/101,89(1996)