

イオンスパッタリングと表面組成変化

黒河 明

電子技術総合研究所 〒305 茨城県つくば市梅園 1-1-4

スパッタリングのためのイオン照射は表面組成の変化を引き起こす。イオン照射によって形成される変質層は動的であってイオンエネルギーや温度や電流密度等がこの形状を決める要因であり、また表面変質層の形状は物質毎に異なる。

(1997年8月19日受付;1997年9月1日掲載決定)

Modification of Surface Composition during Ion-Sputtering

Akira Kurokawa

Electrotechnical Laboratory

1-1-4 Umezono, Tsukuba 305, Japan

(Received August 19, 1997; accepted September 1, 1997)

Ion irradiation causes the modification of depth profile with the ion-irradiation effects such as sputtering, mixing, radiation-enhanced diffusion, radiation induced segregation. The altered layer induced by ion irradiation is dominated by ion-energy, temperature and ion current density. The shape of altered layer depends on material.

1. はじめに

各種表面分析手法はその組成分析にあたって、イオン照射による対象試料のスパッタリングを伴うことが多い。このスパッタリングによって表面からのエッチングにより深さ方向も加えた三次元組成分析が行われている。ところがこのスパッタリングはイオン照射が引き起こす一つの効果であり、その他選択スパッタリング・イオン照射誘起表面編析・イオン照射増強拡散といった効果も伴う。その結果、ミクロスケールでは組成分布の変化がおこり、またマクロスケールではピット形成やコーン状突起物形成や表面の波打ち等の変化が起こるため、イオン照射によるスパッタ以外の効果も無視することができない。そこで表面分析にあたっては、イオン照射が引き起こす各種現象をとらえておくこと、また通常表面分析ではイオン照射による改質後の表面を観察していることの認識が重要である。ここではスパッタリングとその組成変化について知られている事象を紹介する。

2. イオン照射が引き起こす表面近傍での現象

2.1. 衝突カスケード、ミキシング

固体表面にイオンが入射したとき、イオンは固体の原子と衝突散乱を繰り返しながらそのエネルギーに応じた深さ(イオン飛程)まで進入する。衝突の際にエネルギーを受け取った固体中の原子は位置を変え、エネルギーが十分大きい場合はさらに近隣の原子との衝突を繰り返し衝突の連鎖現象(衝突カスケード)が起こる。この衝突カスケードが表面にまで達したとき表面の結合エネルギーよりも大きなエネ

ギーを持つ粒子は表面から飛び出す(スパッタリング現象)。イオン飛程は表面分析による分析深さと同程度かそれより深く(GaAs 中での Ar 飛程:200eV で 1nm, 3keV で 4nm)¹、この範囲内でミキシングが発生する。

2.2. 原子位置の時間変化

イオン入射によってもとの格子位置から変位した原子の個数の時間変化をシミュレートする(図1)といくつかの領域に分けられる²。①入射イオンが止まるまでの間変位原子の数は増大する。これは衝突カスケードの広がりによる。②衝突カスケードによって'加熱'された大部分の原子の変位量はわずかであるため'冷却'も直ちに起こってもとの位置に戻る。しかし

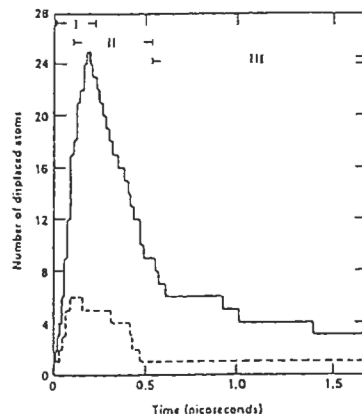


Fig.1. Number of displaced W atoms when W 600eV atom impacts W target. Solid:2.5keV, dotted:0.6keV.²

少数の原子はその場所を大きく変えいわゆるミキシングが発生する。スパッタプロセスはこの 0.5ps で終了する。③ミキシング終了後も少数の原子はその位置を変え続ける。これはミキシング終了時点で残った欠陥が原子の移動によって緩和されるためである。この欠陥の緩和過程はイオン入射点付近の自由エネルギーを最小にする方向で起こり、変質層内で主として起こる³。これらの拡散は入射中心から半径数nm内で発生する。

2.3. スパッタリング

スパッタリングされて飛び出す粒子は表面第一層からだけではない。図2は Cu-Ni 合金からのスパッタ粒子の起源層についての計算結果である。もっとも数多くスパッタ粒子が出てくる層は表面第1層であるが表面下数層からもスパッタ粒子が飛び出ることが示されている。このことと、もともとの組成分布がミキシングによって表面数層内で変調されることにより、スパッタリングに「表面から一層毎のエッチング」を期待することを困難にしている。

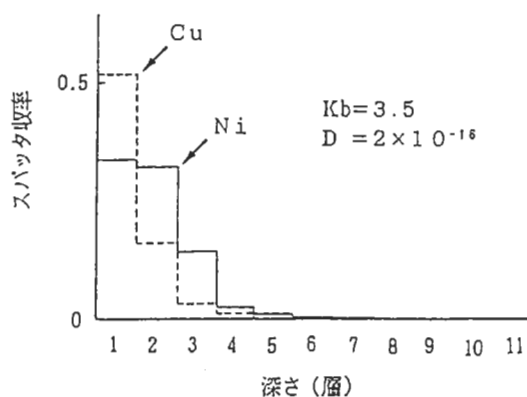


Fig.2. Origin of sputtered particles of Cu and Ni from Cu-Ni alloy under Ne⁺ 2keV.

2.4. 選択スパッタリング

スパッタ収率は標的要素やイオンのエネルギーやイオン種、入射角、結晶性などの各種条件で異なる。そのためスパッタ収率の異なる複数の元素からなる物質をスパッタした場合、収率の大きい物質からスパッタされて表面組成が元来の組成比から変わることが予期される。また実際に表面分析においてスパッタ収率の低い物質の表面濃度が増大することがよく観測される。この表面組成の変化をみて選択スパッタリングがあるとされる例が多い。

ただ収率が同じような元素からなる物質でもスパッタすると表面組成が大きく変わるように見える物質もあれば、大きく収率が異なる元素からなる物質でも組成が変化しないように見える物質もあり、単体に対する収率の比のみからスパッタされている表面の組成を定量的に推定するのは困難である。困難にしてい

る理由はスパッタに伴う組成の深さ分布の変化である。

2.5. 表面偏析とイオン照射増強拡散

イオン照射によってイオン飛程内では、その温度における熱力学的な欠陥の量よりもはるかに多くの欠陥が生成されている。この欠陥がイオン飛程の外に流れるとイオン飛程よりも深い領域まで組成分布の変化を引き起こす。この過剰欠陥生成による拡散係数の増大を指してイオン照射増強拡散とよぶ。これは欠陥の拡散であるので温度にも依存する。

イオン飛程内では自由エンタルピーを最小にする方向で原子の再配置が起こりやすく、とくに表面近傍層では大きな組成変化が起こりやすい。これはイオン照射誘起表面偏析と呼ばれている。

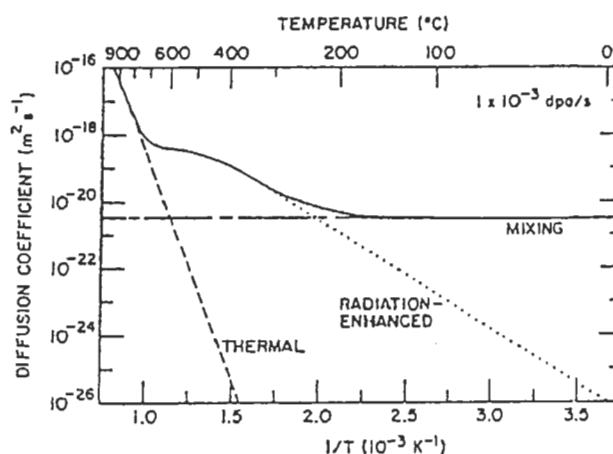


Fig.3. Diffusion coefficient of Ni atom in Cu-Ni alloy.⁴

3. 表面組成変化の観測例

3.1. 変質層と Cu-Ni 合金

イオン照射によって引き起こされる表面近傍での組成分布の変質領域(変質層)について述べる。Cu-Ni 合金は金属学の相図の上で幅広い組成比に対して単一相となり理想的な全率固溶体に近いことで知られる。そしてまた同時にイオン照射による表面組成変化が大きいことでも知られる。ちなみに単体での Cu と Ni の計算上のスパッタ収率比は 1.1:1 でそれほど大きな差はない¹⁹。図4は Ar でスパッタしたときの AES 観測結果で表面が Ni の多い表面組成へと変化することを示しており、選択スパッタリングがあるように観測される⁵。

このときのスパッタ粒子の Cu/Ni 比を蒸着基板面で観測すると、合金組成と等しくなっている。これはスパッタによって合金を表面から順次削り取っているのであるから当然の結果である。つまりスパッタ粒子比に着目すると選択スパッタリングが起こっているようには見えない。

さらに表面をイオン散乱分光法 (ISS) でみたところ、表面組成はイオン照射しても大きく変化はなくむしろ

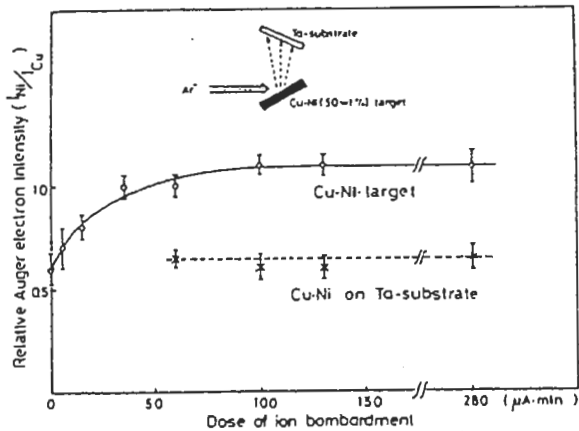


Fig. 4. Surface concentration of Cu-Ni alloy and sputter-deposited surface under Ar ion bombardment.

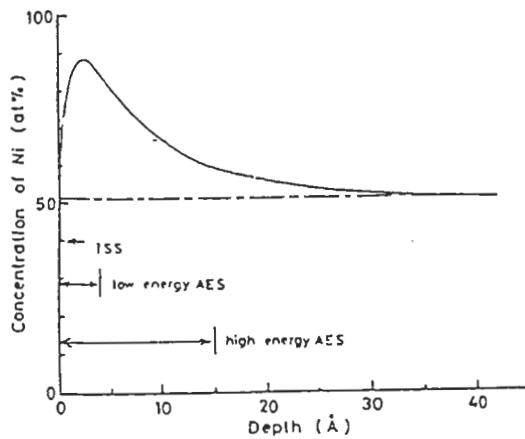


Fig. 5. Depth profile of Cu-Ni alloy under Ar 3keV bombardment.

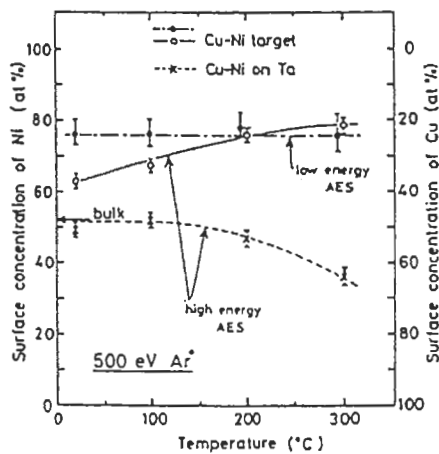


Fig. 6. Temperature dependence of surface concentration of Cu-Ni alloy and sputter-deposited surface under Ar ion bombardment.

バルク組成に近い組成となっている⁶。この ISS と AES の矛盾はそれぞれの情報深さに起因し、ISS は表面第一層を AES は数層にわたる組成の平均を与えることによる。これらの結果から合金のイオン照射後の表面組成は図 5 のように表面層下に Cu の欠乏層が広がっており、表面付近で大きく組成が変化するものと考えられている⁷。

このような変質層の形成は、表面を見る AES, XPS, ISS 等で得た表面濃度と、スパッタ粒子比を見る SIMS, SNMS 等による表面濃度の間に異なる値を与える場合がある。

変質層の形状は、スパッタによる表面からの原子の消滅と、拡散による深層部から表面への原子供給のバランスで決まる。それぞれの要因として、①エッチング速度を決める要因 (イオンエネルギー、イオン種、電流密度) ②拡散を決める要因 (試料温度、イオンエネルギー、電流密度) があげられる。これらにより変質層分布が構成され、その結果 '見かけの' 表面組成が変化する。またスパッタ粒子比も表面数層の変質層分布が変化すれば変化する。

変質層の形状は各種要因間のバランスで決定されるため、動的である。その例を示す。スパッタを十分

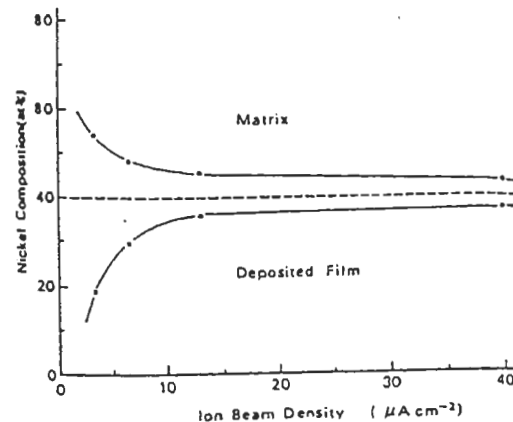


Fig. 7. Beam-density dependence of surface concentration of Cu-Ni alloy and sputter-deposited surface under Ar ion bombardment

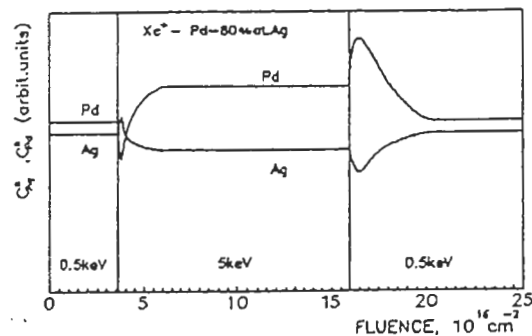


Fig. 8 Change of Pd-Ag alloy surface concentration as a function of Xe bombarding energy.

にして定常状態になるとスパッタ粒子比はバルクと同じになる(質量平衡則)。しかし高温ではこの平衡則が破れて、バルク組成からはずれる(図6)。これは要因②の温度によってイオン照射増強拡散が大きくなり変質層が深部まで伸び続けて平衡になかなか達しないためである。高温でも平衡則に近づけるには要因①中の照射電流密度を大きくすることである(図7)。

スパッター中に要因①のイオンエネルギーを変えた場合、変質層の形状の再構成がおこる(図8)。その変質層形状が安定になるまで表面組成は変化する。

3.2. Au-Cu合金

この合金は構成元素の質量が大きく異なるにもかかわらずスパッタしてもその表面組成がほとんど変わらないとされている。イオン照射した表面と、試料へき解法やひっかけ法による表面、あるいは蒸着合金薄膜などと比較しても AES では差が見られない。また電流密度、イオンエネルギーを変えても表面組成が変化しない。そこで AES での標準試料としてラウンドロビンテストも行われた。(注:イオン照射によって組成が変化したとの報告例⁹もある。)ただ ISS で見ると表面は Au リッチであることもわかっており、この系での変質層の深さはきわめて浅いと推定されている。

3.3. 化合物系

化合物系でもイオン照射による組成変化は確認されている。図9は、縦軸に表面組成が Arイオン照射によってどれだけ変化したかを示している⁹。この値は、真空中で破断法によって参照表面を作成し組成を求め、次にその表面をイオン照射して再び組成を求めて両者の比をとったものである。この値が1よりずれていれば表面組成が変化したと見なせる。1を

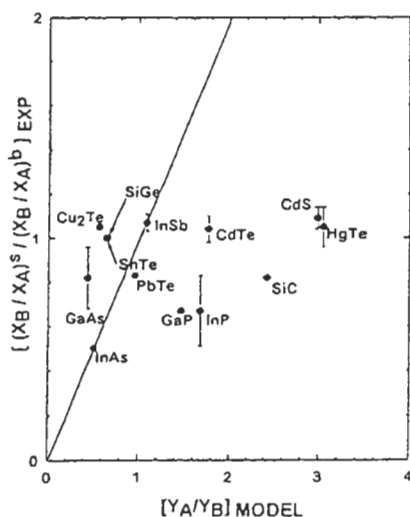


Fig.9 The measured surface composition ratios of several compound compared to the elemental sputter yield ratios.

中心にかなりのばらつきがあることがわかる。

図において横軸は化合物を構成する元素単体の計算で求めたスパッタ収率の比を示してある。縦軸はまた化合物表面組成から得た見かけのスパッタ収率比を示す。直線は単体のスパッタ収率比とこの見かけの収率比が一致することを示すものである。ほとんどの場合はこの線上に乗ることはなく、単体の収率比を用いて複数元素で構成される物質表面の組成は推定できないことを意味している。化合物系は照射に伴う表面あれなどもあって個々の場合によって事象が異なることも説明を困難にしている。

GaAs の場合、表面濃度は Ar イオンのエネルギー(0.65-3keV)に依存して変化する、入射角には依存せず、いずれも As 濃度が減少する方向に変化する¹⁰。また温度依存性があるが高温では変化がわずかであるが、先に示した Cu-Ni 合金の場合と異なって電流密度依存性が室温でも認められる¹¹。これは先に述べたスパッタリングによるエッチング速度が欠陥の拡散による濃度分布の変化速度よりも小さいかもしくは近い状態にあるためと思われる。

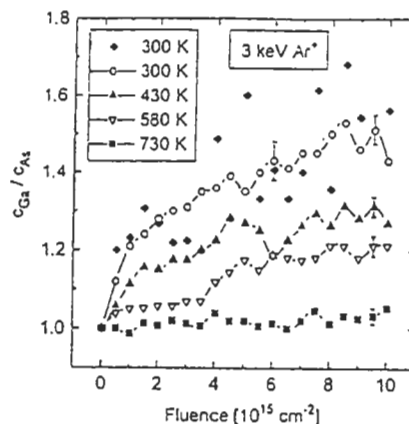


Fig.10 Ga/As concentration vs. fluence for Ar bombardment. Ion density was $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ in all cases with the exception of 300-K (open circles) taken at $16 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

4. 表面あれと表面組成

今まで述べた変質層形成モデルは、表面が平らであること、またどの場所でも同様の組成分布であることを想定した上でのミクروسケールでの解釈である。実用材料の中には平坦であった表面がスパッタリングの進行に伴って表面あれやリップルの形成といったマクロな事象を伴うことも観測される。

例えば InP はイオン照射のきわめて初期にはPの選択スパッタリングが観測され¹²、さらに照射するとInを核としたコーン状突起物が形成される。コーンの形成は試料温度が低温の-150℃では抑えられ¹³、また電流密度を増加させても抑えられる¹⁴。GaAsの場合Csスパッタした場合に表面に波状のリップルが形成さ

れ、リップルの間隔が温度を上げると広がり、電流密度を下げて広がることから、表面拡散がリップルの形成に寄与している¹⁵。

上記例ではスパッタリングによる質量移送に加えて表面拡散現象という副次的な効果が重なっており、表面は場所によって構造や組成が異なっているもはや一様な物質とは言い難く、ミクロスケールな変質層モデルだけで説明することには無理があるように思われる。にもかかわらずInPに関してはXPSの角度分解測定から変質層が7nmあったとされる例¹⁶もあり、表面のあれと表面組成の因果関係についてさらに系統的に調べる必要がある。近年では、InPについてArイオン電流密度をかえて表面あれ状態が変化しても表面組成が変わらないとする報告例¹⁷があるが、その他の系についても研究の進展が望まれる。

Appendix

一 選択スパッタリングの別の定義一

選択スパッタリングの定義を、単体でのスパッタ収率が合金または化合物にした場合のスパッタ収率と異なる時選択スパッタリングが存在するものとするれば、選択スパッタリングの有無を確認できるのは限られた場合となる。

計算上では元素単体物質のスパッタ収率はSigmundのカスケード理論¹⁸をもとに数々の試みがなされて定式化され¹⁹、質量 m と表面結合エネルギー U の関数であらわすことである程度の成功を収めている。この式を用いて二元物質(質量 M_1, M_2 ; 結合エネルギー U_1, U_2 ; 密度 N_1, N_2)にした場合収率比 Y_1/Y_2 は次式で与えられる²⁰。

$$\frac{Y_1}{Y_2} = \frac{N_1}{N_2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{2m} \left(\frac{U_2}{U_1} \right)^{1-2m} \dots (1)$$

収率計算では多元物質における表面結合エネルギーが必要であるが正確に求めることは困難である。シミュレーションにおいてはこの問題を回避するため、代替として各元素の表面エネルギーを表面濃度で加重平均することがあるが、合金の場合のように妥当性が検討された系²¹以外の物質において当てはめることは難しい。よって表面結合エネルギーが不明であることにより、本当に選択スパッタリングが起きるかどうかはなかなか証明されない。

実験的に観測するには、変質層ができる前のスパッタリングの初期過程においてである。この例として同元素の二つの同位体に着目してスパッタ初期のスパッタ粒子比を観測した結果がある²²。この場合表面結合エネルギーは等価と見なせ、⁶Li/⁷Li、⁴⁶Ti/⁵⁰Ti、⁶⁹Ga/⁷¹Ga、⁹²Mo/¹⁰⁰Moに対して同位体の選択スパッタリングが観測されている。

参考文献

- 1 J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, The stopping and range of ions in matter., vol. 1. (Pergamon, New York, 1985).
- 2 M. Guinan, J.H. Kinney, J. Nucl. Mat. **103/104**(1981)1319.
- 3 J.Makinen, A.Vehanen, P.Hautojarvi, H.Huomo, Surf. Sci. **175**(1986)385.
- 4 H.Wiedersich, Nucl.Instrum.Method Phys.Res. **B7/8**(1985)1.
- 5 N.Saeki, R.Shimizu, Surf. Sci., **71**(1978)479.
- 6 D.G.Schwartzfager, S.B.Ziemecki, J.J.Kelly, J.Vac. Sci. Technol., **19**(1981)185.
- 7 T.Okutani, M.Shikata, R.Shimizu, Surf. Sci. **99**(1980)L410.
- 8 R.-S.Li, Surf. Sci., **193**(1988)373.
- 9 J.B. Malherbe and R.Quintin Odendaal, Surf. Interface Anal., **25** (1997) 330.
- 10 J.B. Malherbe, W.O.Barnard, I.Le R.Strydom, C.W.Louw, Surf. Interf. Analy., **18**(1992)491.
- 11 I.L.Singer, J.S.Murday, L.R.Cooper, Surf. Sci., **108**(1981)7.
- 12 Nishihara, T.Shinohara, M.Ishiyama, O.Ohtani, F.Yoshimoto, M.Maeda, T.Koinuma, J.Electron.Mater., **25**(1996)667.
- 13 荻原俊弥、田沼繁夫: J. Surf. Analy., **1**(1995)36.
- 14 荻原俊弥、原田朋子、原田繁夫、表面科学、**13**(1992)595.
- 15 J.B. MacLaren, S.W. Baker, J.E. Finnegan, N.L. Loxton, J. Vac. Sci. Technol. **A10**(1992)468.
- 16 J. Zemek, O.A. Baschenko, M.A. Tyzykhov, P. Jiricek, Surf. Sci., **318**(1994)421.
- 17 茂木カデナ、増田みゆき、鈴木峰, J. Surf. Analy., **3**(1997)33.
- 18 P.Sigmund, Phys. Rev. **184**(1969)383.
- 19 N.Matsunami, Y.Yamamura, Y.Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, Radiat. Eff. Lett. **50**(1980)39.
- 20 P.Sigmund, in :Sputtering by Particle Bombardment I, Ed. R.Behrisch(Springer, Berlin, 1981) p.9.
- 21 H.Gades, H. Urbassek, H.M., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **B88**(1994)218.
- 22 H. Gnaser, I.D. Hutcheon, Surf. Sci. **195**(1988)499.

質疑応答

査読者: 井上雅彦

Q. Radiation Enhanced Diffusion の訳としては照射誘起拡散よりも照射増強拡散の方が良いのではないのでしょうか?

A. どちらの表現もあるようですが、指摘のように表現を改めます。その他文中では用語の訳として、Radiation Induced Segregation を照射誘起表面偏析、Preferential Sputtering を選択スパッタリング、Altered Layer を変質層と表記しています。

Q. 照射増強拡散の要因パラメータとして(試料温度、イオンエネルギー)とされていますが、電流密度も欠陥生成速度に関係しますから、要因となるように思いますが、どうでしょうか?

A. ご指摘のとおりで文を改めました。イオン照射の電流密度は照射増強拡散の要因パラメータであると同時にエッチング速度の要因パラメータでもあります。問題は電流密度がどちらにより効果的に働くかですが、欠陥の流れの少ない低温では主としてエッチング速度に効いていますが、高温では両者が拮抗する状態となり電流密度効果が観測されます。

C. その他、些細なことですが、以下のようにした方が良いと思います。ご検討下さい。

A. ご指摘の箇所については改めました。
