

ネットワーク討論

編集部では表面分析研究会のメールグループ (sasj@nirim.go.jp) で日ごろから行われている質疑応答に注目しており、興味深いものについて随時内容のまとめを質問者をお願いしている。今回は三洋電機野々上氏、宇都宮大学鈴木氏の問題提起による討論を掲載する。例によって、レイアウトなどの体裁は編集部の責任である。

「Cu-Ni合金の、Arエッチングによる選択スパッタリングについて」

三洋電機 (株)

ニューマテリアル研究所

野々上 寛

2年ほど前、Cu-30%Niの試料をXPSで測定した際、Cu2p、Ni2pでRSFを用いて定量した最表面は約70:30なのだが、ちょっとスパッタすると約50:50になってしまい、不思議に思っていた。

今回、その測定結果について依頼者から問い合わせがあったので、SASJ-MLで、原因を確かめようと考え、質問した。

[質問]

Cu-Ni合金の、Arエッチングによる選択スパッタリングの有無、あるいは情報等、ご存知でしたらご教示ください。

[回答1] 田中さん (アルバック・ファイ)

なんとも懐かしい合金材料が顔を現しました。ちょっとだけ、雑談を入れさせて下さい。この材料は、オージェ電子分光法を使った表面解析が一般化する初期、1970年代に、一村会長のボスだった清水肇さんが中心になって盛んに研究した材料です。Surface Scienceを中心に投稿していたはずと記憶しています。表面にaltered layerができることを見つけて報告したのもこの合金系でした。どっちがどっちだったか小生は覚えており

ませんが、preferential sputteringを起こす材料でその内容が詳しく調べられていたはずと曖昧記憶があります。J.Electron Spectroscopy and Related Phenomenaにも投稿していたかもしれません。ちなみに、Co-Ni合金になると室温ではほとんどpreferential sputteringはないのですが、こちらは一村会長や小生の研究材料になりました。1983年頃のことでした。

[回答2] 薄木さん (住金テクノ)

古い文献ですが、Sputtering by particle Bombardment 「(Springer-Verlag, Edited by R. Behrisch, 1983)のp70にのっています。だいたいNiが富化した表面のようです。

[回答3] 名越さん (NKK)

JSA.2.Special Issue August 1996のS208ページの表 (本間さんのご執筆) にいくつかの文献が載っていました。そのうちの一つに、オージェでみるとNi濃化でISSでみるとCu濃化というCuNi52at.%合金の結果があり面白そうです。表面付近はNi濃化で最表面はCu濃化ということでしょうか。

[まとめ]

私の測定結果は、やはり「選択スパッタによるNi濃化」と考えるのが妥当のようである。

SASJ-ML以外の方からも“ユーザーのための実用オージェ電子分光法” (志

水・吉原編、共立出版)の中にもデータが有る、と教えていただいた。(p.236 表11 “合金の選択スパッタリング”)

Cu-Niの場合表面濃化元素: Ni

純元素のスパッタリング速度の比
S(Cu)/S(Ni): 1.7

合金でのスパッタリング速度の比(実測値)
S(Cu)/S(Ni): 1.6 (1keV), 1.7 (1keV),
1.8 (600eV), (リファレンス; G. Betz: Surf.
Sci., 92, 283 (1980)より)

名越さんの回答にある「表面付近はNi濃化で最表面はCu濃化」については、大変面白い結果であり、角度分解測定すれば何か分かるかもしれないと興味が沸いた。しかし、私の仕事が変わり、過去の依頼で試料も無い今となっては確かめる術もない。

「表面解析が一般化する初期の材料」ということなので、時間をかけて文献検索すれば多くの情報が得られたかもしれない。しかし、SASJ-MLに投稿することで有用な情報が瞬時に得られ、かつ表面分析技術者間で情報が共有できたという点は大変有効だったのではないだろうか。

お忙しい中、迅速にご回答下さった田中さん、薄木さん、名越さんにこの場を借りて深く感謝申し上げる次第である。

シリコンウェハー上のニッケルの挙動について

宇都宮大学 鈴木 昇

質問の背景

我々は現在、炭素前駆体物質(ポリアミック酸)を両親媒性物質として水面上に単分子膜を形成し、シリコン基板上に多層累積してLB膜とし、それを加熱(1000℃)することでnmオーダーの炭素超薄膜を作製する研究を行っています。その中で、ポリア

ミック酸とステアリン酸ニッケルを複合化させたLB膜の加熱後の構造について、XPSの深さ方向分析を行ったところ、炭素膜中あるいは炭素膜の上下に存在するであろうニッケルが極端に減少し、逆に十分エッチングしたにも拘らず、バルクシリコン中にかなりの量のニッケルが存在しました。そこで以下の質問を提示しました。

質問

現在、シリコンウェハー(自然酸化膜を有する)上に、数nmの厚さのNi層と、さらにその上に炭素薄膜(10nm程度と推定)を作成し、その状態・構造をXPSの深さ分析(3kVのArイオンエッチング)によって解析していますが、元素状シリコン層までエッチングしたつもりですが、金属状Niが数%存在しています。かなりエッチングにより掘っている(シリカ換算で30nm程度)のですが、Niが減少する様子はありません。なお、この試料を作成するため、アルゴン中1000℃で加熱しております。

この現象については、以下のように推論できます。

- 1) 1000℃の加熱によりNiがSi中に拡散した。
- 2) アルゴンイオンエッチングの際に、NiがSi中に叩き込まれる。
- 3) 界面がフラットでないため、あるいはNiが塊状に存在するためエッチングしても、Niが部分的に残っている。(但し、NiはSiよりエッチング速度が大きい)

上記推論1)~3)の何れが妥当か、現在は不明です。何かご存知のことがありましたら、またこれに関する情報(文献等)をお知りでしたら、お教え下さるよう御願います。

回答1) 富士通 中村さん

参考になるかどうかわかりませんが、以前薬液中の金属汚染が、ウエハ汚染に及ぼ

す効果を評価する実験をXPSでやったことがあります*)。

具体的には、アンモニアと過酸化水素の混合液(半導体の世界では、APMとかRCA-SC1と呼ばれている液です。)中にNiを溶かし込み、強制汚染をさせたウエハを分析するのです。一応化学分析で自然酸化膜中かシリコン中かを判断しました。そしてそれぞれのなかで、Niがどのような状態で存在しているのかをXPSで評価しました。(一緒にAlを混ぜる場合と混ぜない場合で結果が異なるという事も分かったのですが。また角度分解測定とモデル計算を併用して深さ方向分布も評価しています。)

これらの経験を踏まえてモデルを考えるなら、1)の検証は、HFで酸化膜のみを除去してSiを分析すればいい。ただしHFは、Siを全く削らないわけではないので、注意が必要です。少なくとも化学分析で汚染を評価した人はそのようにしています。3)の后者は、NiがSiO₂表面に塊状にいるのならHF系やアルカリ以外のもの(たぶん酸)でNiまたはNiO_xを除去して測定したらどうでしょう。

とりあえず、こうしたら少し解決するのではないかという意見を述べさせていただきました。

*) 西川清子, 中村誠, 阿部直道, 第45回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 28pPB「,781(1998).

回答2) NKK基盤技術研 名越さん

たまたま手元にあった「表面・界面の分析と評価」、応用物理学シリーズ、応用物理学会編、(オーム社, 1994)という本の10ページに、ニッケルシリサイドの形成温度が、200度~750度とありますので、1)の可能性は充分あるように思います。この本には金属シリサイドのことが多く載っているようです。

回答3) アルバック・ファイ 田中さん

一つ、追加をさせていただくと、塊になっているか否かは角度依存性の測定をやってみると分かる可能性が高いと思います。低角度(grazing emission angle)で下地からのシリコンの信号がかなり残っているようであれば、島状にニッケルがあることを疑うべきでしょう。逆に、薄膜の角度依存式に乗る形で変化するならば、均一薄膜を考えるべきだと思います。後者であれば、ニッケルが残る原因としてスパッタリングに起因するイオン打ち込みを考えます。けれども、最悪のケースとしては、イオン銃と測定試料位置に関するアライメントが悪いためにエッチングされている場所とそうではない場所があることも疑いの範囲に入れることになると思います。最悪のケースであるのか否かは、他の均一薄膜(たとえばSiO₂/Si試料)をエッチングしたときの深さ方向分解能でそれであるか否かを判断することができると思います。

ちょっと忘れやすいチェック項目かと思えますので念のため。

まとめ

中村さんからは、御経験を基に、実験手法等を提示頂きました。一度時間を作って試験してみたいと考えています

名越さんの御助言により、その本を手に入れて読みましたが、ニッケルシリサイドが容易に形成されることは、シリコン関連の分野では常識のこととして知られているようです。多くの金属とシリサイドを形成することが記載されていました。但し、メカニズムについては明確な結論がまだ得られていない状況のようです。

田中さんからは、島状ニッケルの確認方法、そして種々の注意事項を挙げて頂きました。念のため原子間力顕微鏡で観察しましたところ、かなり大きな(数十nm)粒子

として存在していることも分かりました。従って、かなりエッチングしてもNiが残っていることに対して、島状であることとNiの拡散の両者が重畳していると考えています（ここまでは当初の返事（考え）です）。しかし、その後種々検討した結果、その島状物質はNiではなさそうです。もしNiであれば、原子間力顕微鏡イメージでその島状物質が占める面積を考えると、Ni組成が極

めて高くなるはずですが、実験結果はNiの組成が極めて低くなっているからです。これについても今後時間があれば検討していく予定です。

最後に、個人的に御意見を頂いた方を含めまして、改めて紙上にて御礼申し上げます。