

解説

ISO TC201 表面化学分析の現状と動向

— 深さ方向分析 —

梶原和夫

ソニー(株) 厚木第2Tec,

〒243-0021 神奈川県厚木市岡田 4-16-1

(e-mail : Kazuo.Kajiwara@jp.sony.com)

(2002年2月17日 受理)

ISO/TC 201/SC 4は、TC 201(表面化学分析)のSC5(AES), SC6(SIMS), SC7(XPS)の深さ方向分析に関するISO規格を作成するために、第1回SC4会議で、WG1(Definitions and Procedures), WG2(Reference Materials)を設立し、国際標準化活動を行っている。2002年2月現在、ISO 14606(表面化学分析—スパッター深さ方向分析—層構造系標準物質を用いた最適化法)、ISO/TR 15969(表面化学分析—深さ方向分析—スパッター深さの測定)が、国際規格として成立している。また、WD 22335(表面化学分析—深さ方向分析—スパッター速度の測定: 触針式粗度計を用いたメッシュレプリカ法)が現在審議中である。

The Present Status and the Trend of ISO TC201 on Surface Chemical Analysis

—Depth Profiling—

Kazuo Kajiwara

Sony Corp. Atsugi Tec. No.2,

4-16-1 Okata, Atsugi-shi, Kanagawa, 243-0021, Japan

(e-mail : Kazuo.Kajiwara@jp.sony.com)

(Received: Feb 17, 2002)

In order to prepare International Standards on depth profiling in SC 5 (Auger electron spectroscopy), SC 6 (secondary ion mass spectrometry) and SC 7 (X-ray photoelectron spectroscopy), activities have been done for international standardization by ISO/TC 201(Surface chemical analysis)/SC 4(Depth profiling). Two working groups have been established in SC 4 at the first meeting as follows: WG 1 on definitions and procedures, and WG 2 on reference materials. As of February 2002, two ISO documents were prepared as follows: ISO 14606, Surface chemical analysis—Sputter depth profiling—Optimization using layered systems as reference materials, ISO/TR 15969, Surface chemical analysis—Depth profiling—Measurement of sputtered depth. In addition, WD 22335, Surface chemical analysis—Depth profiling—Measurement of sputtering rate: mesh-replica method with the use of mechanical stylus profiler, is being developed at present.

1 ISO 14606 について

1.1 制定の趣旨および成立の経緯

1970年代から、III-V族ダブルヘテロ接合半導体レーザーの研究及び江崎らによるGaAs/AlGaAs半導体超格子の研究が盛んになった。その界面の組成急峻性の評価に、イオンスパッタリングを併用したオージェ電子分光法が使用されるようになってきた。1980年代に入ると、1原子層オーダーの組成制御の結晶成長技術として分子線エピタキシー法(MBE)とか有機金属化学気相成長法(MOCVD)が盛んに研究されるようになり、当然のことながら、その評価に用いる測定法の深さ分解能も1原子層オーダーが要求されるようになった。スパッター深さ方向分析法だけでなく、断面透過電子顕微鏡法等を用いて、GaAs/AlGaAs半導体超格子の評価方法もほぼ確立されるようになった。1990年代に入ると、表面化学分析法に関する国際標準化の機運が盛り上がり、ISO/TC 201が設立され、その分科委員会の一つに、深さ方向分析に関してSC 4が1992年に設立され、国際規格原案の提案・作成・審議が行われて現在に至っている。

国際規格 ISO 14606:2000, *Surface chemical analysis - Sputter depth profiling - Optimization using layered systems as reference materials* は、日本から提案し、ISO/TC 201(Surface chemical analysis: 表面化学分析)/SC 4(Depth profiling: 深さ方向分析)/WG 2(Reference materials: 標準物質)で作成したものであり、この原案作成の経緯は、次のとおりである。

1.2 ISO/TC 201/SC 4 の設立

1992年1月、日本の提案によりISO/TC 201が設立され、日本がこのTCの幹事国を引き受けた。さらに、SC 4の議長にS. Hofmann, Max Planck Institute(Germany)を指名し、幹事(枝村孝夫、(財)日本規格協会)を引き受けた。これに伴い、(財)日本規格協会に表面化学分析技術国際標準化委員会が設立され、国際標準化に係わる業務を国内業

務委員会(主査 志水隆一、大阪大学)が担当することになった。

一方、国際規格原案の作成および技術的審議を行うために、通商産業省工業技術院の委託により、(財)大阪科学技術センター附属ニューマテリアルセンターに表面化学分析分科会(委員長 志水隆一、大阪大学)を設立し、その下にTC 201傘下の各SC及びWGに対応する国内WGを設け、活動を行った。

1.3 調査研究および原案作成作業

TC 201/SC 4に対応するDepth Profiling WG(主査 志水隆一)が1993年10月、イタリア・カターニア市で開催された第1回SC 4会議に該新規業務項目の提案を行い、これが了承されて、SC 4/WG 2が成立し、Convenorに提案者である梶原和夫、ソニー(株)が就任した。国際規格としての成立を計るため、Depth Profiling WGがAlAs/GaAs超格子試料を用いた国内ラウンドロビン試験を実施した[1]。さらに、SC 4メンバー国からのコメントを検討した。これらの検討結果及び修正案は国内業務委員会を通して、ISOの所定の手続きに従ってTC 201/SC 4のメンバー国に回付され、又毎年開催されるSC 4国際会議に提出され、議論を行ってきた。国際会議への代表は、該WG幹事梶原和夫及び委員 鈴木峰晴、NTTアドバンステクノロジー(株)である。このような経緯を経て作成された国際規格原案(DIS)は、国際投票にかけられ、満場一致でISO規格として発行されることとなった[2,3]。

1.4 ISO 14606 の内容

1.4.1 この規格の適用範囲 この規格は、オージェ電子分光法(AES)、X線光電子分光法(XPS)及び二次イオン質量分析法(SIMS)における測定条件の関数として最適な深さ分解能を得るために、適切な単層及び多層構造系標準物質を用いるスパッター深さ方向分析パラメータの最適化手順に

ついでに指針を述べる。この規格は、特殊な多層構造系、例えばデルタドープ層の使用を取り上げない。

1.4.2 用語の定義 この規格における深さ方向分析法関連用語は、ISO/TC 201/SC 1 の ISO 18115:2001, *Surface chemical analysis- Vocabulary* による。

1.4.3 深さ分解能の定義 スパッター法を用いる深さ方向分析において、深さ分解能 Δz を最適化することが最も要求される。深さ分解能 Δz は、一般に2つの媒体の理想的に急峻な界面を深さ方向分析する際に、所定の値だけ信号が増加するか又は減少する深さの幅で定義されている。この規格で用いられる深さ分解能 Δz は、式(1)で定義され、便宜上信号強度が16%から84%(又は84%から16%)へ変化する深さの幅を採用した。

$$\Delta z = (z_{tot} / t_{tot}) \times \Delta t \quad (1)$$

ここで z_{tot} は、基板上の単層又は多層構造系の全膜厚である。 t_{tot} は、最表面から膜/基板界面までスパッターするに要する全スパッター時間であり、界面は、所定の元素の信号強度が基板上の隣接する膜中の値の50%に達する位置である。又、 Δt は、信号強度が単層構造系では膜及び基板の、又は多層構造系では隣接する各層の、各100%に相当する強度の16%から84%(又は84%から16%)へ変化する、スパッター時間間隔である。

1.4.4 設定すべきパラメータ AES, XPS, SIMS におけるスパッター深さ方向分析時に、それぞれ設定すべき励起線源パラメータについて Table 1 に、またスパッターパラメータについて Table 2 に示す。

Table 1 - 深さ方向分析時の代表的な励起線源パラメータ

パラメータ	AES	XPS	SIMS
励起種	電子	光子: Mg K α , Al K α	一次イオン: Cs ⁺ , O ⁻ , O ₂ ⁺ , Ga ⁺
エネルギー	1 keV~25 keV	1.253 keV, 1.486 keV	0.1 keV~25 keV
電流	1 nA~10 ³ nA (ファラデーカップ)	1 W~10 ⁴ W (励起源電力)	1 nA~10 ⁴ nA (ファラデーカップ)
入射角	0° ≤ θ < 90°	0° ≤ θ < 90°	0° ≤ θ < 90°
分析種	オージェ電子, 単位 eV (運動エネルギー)	光電子, 単位 eV (運動又は束縛エネルギー)	二次イオン, 単位 AMU (質量又は質量/電荷)
エネルギー範囲	0 keV~3 keV	0 keV~1.5 keV	0 keV~0.125 keV
取出し角	0° ≤ θ ≤ 90°	0° ≤ θ ≤ 90°	0° ≤ θ ≤ 90°
分析領域	10 ⁻⁸ mm ² ~10 ⁻² mm ²	10 ⁻⁴ mm ² ~10 mm ²	10 ⁻⁶ mm ² ~10 ⁻² mm ²

Table 2 - 深さ方向分析時の代表的なスパッターパラメータ

パラメータ	代表的な操作パラメータ	備考
イオン種	Ar ⁺ , Kr ⁺ , Xe ⁺ , O ⁻ , O ₂ ⁺ , Ga ⁺ , Cs ⁺	不活性又は反応性又は金属イオン
イオンエネルギー	0.1 keV~25 keV	
イオンビーム電流	1 nA~10 ⁴ nA	ファラデーカップ
入射角	0° ≤ θ < 90°	
スパッター領域	10 ⁻² mm ² ~10 ² mm ²	収束されたイオンビームのラスター走査

1.4.5 パラメータ設定の最適化

一般的にスパッター領域を、より小さい分析領域と軸合せする方法は、各種装置で様々な方法が用いられる。その後、深さ分解能 Δz に重要なパラメータ設定を適切に行い、式(1)において最小の深さ分解能 Δz_{min} が得られるようにパラメータを選択する。この場合、被検試料に似た構造・結晶性を持つ標準物質を用いて最適化を行うことが望ましい。さらに、今までに知られている深さ分解能に影響を及ぼす様々な要因を、付属書 A に挙げた。例えば、イオン種、イオンエネルギー、入射角、試料台回転の有無、測定信号の運動エネルギー、取出し角、等々である。

1.4.6 標準物質 この規格に述べられている代表的な単層構造系標準物質を Table B-1 に、多層構造系標準物質を Table C-1 に示す。化合物半導体エピタキシー成長技術の発展に伴って現在作製可能となった、1 原子層の界面急峻性を持つほぼ理想的な多層構造系標準物質として、AlAs/GaAs 超格子標準物質を日本から提案した。現在、AlAs/GaAs 超格子は、認証標準物質 NIMC CRM5201-a として、工業技術院 物質工学工業技術研究所(現 産業技術総合研究所 計量標準総合センター)から入手できる。

Table B.1 - 代表的な単層構造系標準物質

標準物質	膜厚 nm	製法	結晶性	参照番号
Ta ₂ O ₅ /Ta	30, 100	陽極酸化	非晶質	BCR No.261
SiO ₂ /Si	10~200	熱酸化	非晶質	NIST SRM 2531~2536

Table C.1 - 代表的な多層構造系標準物質

標準物質	膜厚 nm	全層数	製法	結晶性	参照番号
Ni/Cr 多層構造	63/53	9	スパッター法	多結晶	NIST SRM 2135c, d, e
Ta ₂ O ₅ /Ta 多層構造	30/30	6	スパッター法	非晶質 Ta ₂ O ₅ /多結晶 Ta	KRISS 03-04-101
AlAs/GaAs 超格子	10/10	10	MOCVD 法 又は MBE 法	単結晶	NIMC CRM5201-a

一方、多層構造系標準物質の使用法を、付属書 D に示す。(i) 相対スパッター速度、(ii) 深さ分解能のスパッター深さ依存性、(iii) イオンビーム電流のドリフトを正確に評価できる。また、参考文献として1970年代から過去30年間にわたる深さ方向分析に関する文献リストをユーザー各位の参考に供した。この国際規格がイオンスパッタリング現象の理解と [4]、1原子オーダーの深さ方向分析法の発展に少しでも貢献できれば幸いである [5]。

2 ISO/TR 15969 について

技術報告書 ISO/TR 15969:2001, *Surface chemical analysis – Depth profiling – Measurement of sputtered depth* は、1993年10月から ISO 14606 と平行して WG 1 で審議が始まった。S. Hofmann が SC 4 議長であり、WG 1 の Convenor に任命され、規格の必要な業務項目に関して優先順位付けが議論され、“スパッター深さの測定法”に関する規格が最優先であることでコンセンサスが得られた。しかしながら、ドイツはP-メンバーを降りたので已む無く日本(JISC)から提案することとなり、規格原案は主に Hofmann も参加して日本の Depth Profiling WG で審議され、毎年開催される SC 4 国際会議に提出され、議論を行ってきた。

スパッター深さ(又はクレーター深さ)の様々な測定法について、(i) 触針式粗度計法、光学干渉顕微鏡法、(ii) 深さマーカーとしての界面を持つ標準物質とのスパッター速度比較法、(iii) 角度研磨法、ボールクレーター法、(iv) 断面 TEM 法、断面 SEM 法、(v) ラザフォード散乱分光法、(vi) EPMA-EDS 法、(vii) 蛍光 X 線分析法、(viii) 斜入射 X 線反射法、(ix) 偏光解析法、(x) 化学分析法と、現在考えられるあらゆる方法を網羅して議論を重ねてきたが、結局国際規格としてコンセンサスを得るには広範囲すぎて、ISO の技術報告書として出版されることとなった [6,7]。スパッター深さを測定する場合にどのような測定法を選択

するかは、ユーザーに任されている。付属書 A に各種測定法の適用範囲と誤差に関する一覧表が挙げられているので、現実のそれぞれの場面で参考になれば幸いである。

また、その内、(i) 触針式粗度計法、(ii) 標準物質とのスパッター速度比較法に関しては、それぞれ国際規格を制定する必要があるということで、コンセンサスが得られた。そこで (i) に関して、現 WG 主査 鈴木峰晴が Convenor となって JISC から新規業務項目を提案し、現在規格原案の審議が進行中である。

3 翻訳 JIS 原案の作成

表面化学分析に係わる JIS は ISO との整合性を計るため、工業技術院の指導によって、原案を ISO に提案し、成立した ISO を翻訳することになっている。平成 12 年度に(財)日本規格協会を通して、工業技術院の委託によって、(財)大阪科学技術センター付属ニューマテリアルセンターで ISO 14606 の翻訳 JIS 原案の作成を行った。翻訳作業は Depth Profiling WG が翻訳作成小委員会となり、表面化学分析 JIS 原案作成委員会で審議の結果、JIS 制定原案を平成 13 年 3 月工業技術院に提出した。その後平成 13 年 11 月 12 日に開催された日本工業標準調査会基本部会において審議・決議され、平成 14 年 3 月 20 日に JIS として制定されるものである [8]。但し、用語に関して、現在 ISO 18115:2001 の翻訳 JIS 化の作業が進行中である。

4 まとめ

2002年2月現在、ISO 14606 (表面化学分析ースパッター深さ方向分析ー層構造系標準物質を用いた最適化法)、ISO/TR 15969 (表面化学分析ー深さ方向分析ースパッター深さの測定)が、国際規格として成立した。また、WD 22335 (表面化学分析ー深さ方向分析ースパッター速度の測定: 触針式粗度計を用いたメッシュレプリカ法) が現在審議中である。いずれの規格も日本

の提案に基づくものである。Table 3 に、現在 ISO 規格になっているもの及び審議中の規格案件のまとめを示す。

Table 3 ー ISO Documents in ISO/TC 201/SC 4: Depth Profiling

- (1) **ISO 14606:2000** (2000-10-01), *Surface chemical analysis ー Sputter depth profiling ー Optimization using layered systems as reference materials*, (Convenor: K. Kajiwara), **JIS K **** :2002**, 表面化学分析ースパッター深さ方向分析ー層構造系標準物質を用いた最適化法, (2002-03-20 告示予定).
- (2) **ISO/TR 15969:2001** (2001-06-01), *Surface chemical analysis ー Depth profiling ー Measurement of sputtered depth*, (Convenor: S. Hofmann)
- (3) **ISO/WD 22335** (NP registration, 2001-12-06), *Surface chemical analysis ー Depth profiling ー Measurement of sputtering rate: mesh-replica method with the use of mechanical stylus profiler*, (Convenor: M. Suzuki)
- (4) **ISO/NWI prospect**, *Surface chemical analysis ー Depth profiling ー Measurement of sputtered depth using reference materials*, (Convenor: D-W. Moon)

5 参考文献

- [1] K. Kajiwara and R. Shimizu, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A13(3)**, 1316 (1995).
- [2] ISO 14606:2000, *Surface chemical analysis ー Sputter depth profiling ー Optimization using layered systems as reference materials*, 2000-10-01.
- [3] K. Kajiwara, to be published in *Surf. Interface Anal.*, **33**, (2002).
- [4] H-I. Lee, *Dr. thesis, Study on Ion Beam Induced Effects in Sputter Depth Profiling*, Osaka University (1997).
- [5] A.Rar, S. Hofmann, K. Yoshihara, and K. Kajiwara, *J. Surface Analysis*, **5**, 44 (1999).
- [6] ISO/TR 15969, *Surface chemical analysis ー Depth profiling ー Measurement of sputtered depth*, 2001-06-01.
- [7] S. Hofmann, to be published in *Surf. Interface Anal.*, **33**, (2002).
- [8] **JIS K **** :2002(ISO 14606:2000)**, 表面化学分析ースパッター深さ方向分析ー層構造系標準物質を用いた最適化法, 2002-03-20 告示予定.