

## 表面分析と選択スパッタリング効果

志 水 隆 一\*

合金表面をイオン衝撃したとき、その化学組成が変化することは、選択スパッタリング (Preferential sputtering) として知られている。これは試料を形成している構成元素のスパッター収率 (1 コの入射イオンが平均何個の試料原子を試料外へはじき飛ばすかという値) が異なることによるものとして定性的な説明がなされている。

表面分析においても試料表面を清浄にするためなどにイオン衝撃を行うことが多い。この選択スパッターの存在は、イオン衝撃によって得られた試料表面の化学組成と、本来の化学組成との間にどのようなつながりがあるのかを考える上で、本質的な問題として論議のまとなっている。

この選択スパッタリングを考える場合、対象となる試料の構成元素の質量が互いに大きく異なっている場合と、それが殆んど差のない場合とでは、その取り扱い (理論的観点からの) が違ってくると考えられる。前者の場合、例えば Si-Pt を考えてみれば、単純な二体衝突モデルより推察されるように、軽い質量の原子、つまりここでは Si、の方が、はねとばされ易いわけである。そのため結果として Si の方が余計にスパッターされることになるであろう。このことは解析的な理論計算からも、またより正確なモンテカルロ法にもとづくコンピューターシミュレーションからも予測されることである。

しかし、後者の場合、例えば Cu-Ni 合金のような場合は、このような単純な要素からでは説明がつかない。われわれは果して Cu-Ni ではこのようなスパッタリングが行われるのかというところから検討を進めて来た。以下簡単に

実験による検証について紹介したい。

Cu-Ni を Ar<sup>+</sup> イオンでスパッターしたとき表面組成が Ni-rich になるところを最初に見出したのは Wehner ミネソタ大教授である。彼は、スパッターされた Cu-Ni の表面組成をオージェ電子分光法 (AES と略称) によって調べ、スパッターと共に表面組成が、次第に Ni-rich になっていくことを確かめた。更に電総研の清水らのグループは簡単な平衡条件の式を用いて Cu-Ni 合金において Cu のスパッター収率が Ni のそれよりも約 1.8 倍大きいことを指摘した。

しかしこれらの実験結果は、すべて試料の濃度が表面より内部へ向って均一であるという仮定の下に得られたものであったため、選択スパッターを果して正確にとらえているものかどうか疑問視するむきも少なくなく論点となっていた。とくに金属においては表面近傍での濃度変化は、むしろ当然とさえ考えられているのであるから、何らかの方法で試料の濃度の均一性を同時に確認しつつ実験することが必要である。

われわれはこのような観点から次のような実験を計画し、Cu-Ni におけるスパッタリングの有無をより正確に検討することにした。

(1) スパッターされた試料表面の化学組成とスパッターされた厚子を基板の上に蒸着させた膜面 (スパッター蒸着膜) の化学組成の *in-situ* 測定

(2) 液体窒素温度に冷やした基板上に Cu と Ni を同時に 同じ割合で蒸着させて均一な濃度をもつ試料を超高真空中で作る。その試料をスパッターしながら、表面組成の変化を調べる。

結論からいえば、この 2 つの方法で得られた実験結果は見事に一致し、確かに Cu-Ni では選択スパッターが存在し、Ar イオンに対する Cu のスパッター収率は Ni のそれに比べて

\* 志水隆一 (Ryuichi SHIMIZU), 大阪大学工学部, 応用物理学科, 橋本研究室, 助教授, 工学博士, 応用物理学

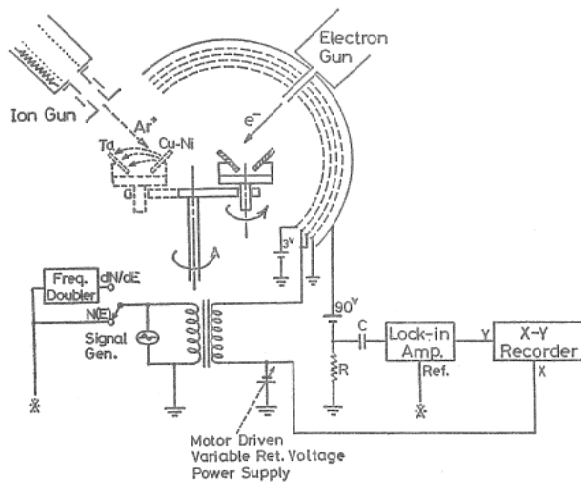
1.6~1.8倍大きいことが確かめられた。

ここでは、とくに(1)の方法について紹介することにする。

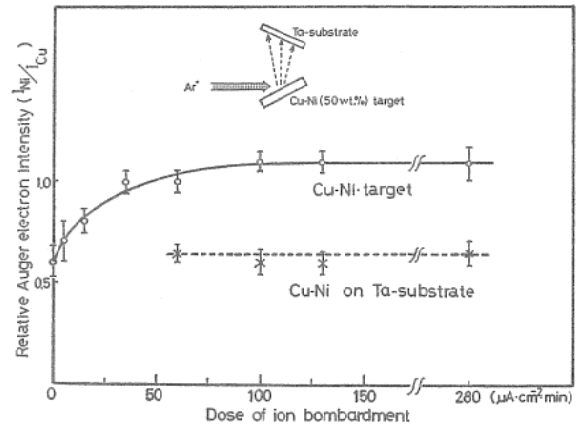
第1図に、イオンによる Cu-Ni 合金のスパッターリングと AES による表面組成の測定の原理を示している。まず試料を点線で示した位置にセットして、Cu-Ni 試料表面を  $Ar^+$  イオンでスパッターする。スパッターされて飛び出して来た Cu と Ni 原子の一部は Ta 基板に付着する。試料台を実線の位置にもって来ることにより、オージェ分析によって、Ta 基板の上のスパッター蒸着膜の Cu と Ni の組成比と試料の表面、組成を調べることが出来るわけである。

この飛び出して来る Cu と Ni 原子について考えてみよう。この Cu と Ni 原子はもともとは試料を構成していた原子である。したがってスパッターされた原子は、試料表面の組成とは関係なく、本来の試料の組成を反映しているわけである。このように考えれば、スパッター蒸着膜の組成は、スパッターされた組成をそのまま反映していると考えて良い。

このことはスパッター収率や表面組成などを組み込んだ平衡条件から厳密に導くことも出来る。このことは、分ってみればあたりまえのことであるが、スパッターリングを考える上では非



第1図. 選択スパッターリング測定の原理図点線的位置で、イオンビームで、Cu-Ni 面衝撃して、スパッターされた Cu と Ni 原子の一部を Ta 基板に蒸着させる。そのあと実線の位置にもって来て、夫々の表面組成をオージェ電子分光法で測定する。



第2図 スパッターにともなう Cu-Ni 合金の表面と Ta 基板にスパッター蒸着された膜面の表面組成。

常に有力な手がかりを考える。

第2図をみてみよう。これは第1図に示した実験において得られた結果の一例を示してある。

試料表面の組成は確かにスパッターと共に Ni-rich になっていくことが分かる。一方、スパッター蒸着膜の化学組成は、ほとんど一定であって、上に述べたことから、この試料は表面から内部に向って、少なくともスパッターされた深さにわたって、濃度は一定であることを示している。

このことから次のような結論が得られる。

(1) スパッターされた Cu-Ni 表面には本来の組成とは異った化学組成をもつ表面変質層が存在する。

(2) Cu-Ni については確かに選択スパッターリングが存在する。

一連の解析の結果、この表面変質層の厚さは、高々数10Å程度であること、および Cu のスパッター収率は Ni のそれに比べて約 1.6~1.8倍高いことがわかった。

現在、表面分析法として、もっとも広く用いられているのは、AES と二次イオン質量分析 (イオンマイクロアナライザー) であろう。AES では試料表面をスパッターすると、上のべたように表面組成が変化し、本来の組成と異ってくることになる。一方、二次イオン質量分析では、スパッターされて出てくる原子のうちで、イオンになっているものを検出するの

であるから、スパッター原子とイオンになっていものとの割合が一定になっていければ問題はないのであるが、この割合が元素や分析条件、試料によってまちまちであるため、試料の化合組成をみていることにはならないのが現状である。

ところが最近 Wehner 教授からの連絡によれば、われわれの方法を用いて検討を行った結果、イオンスパッターした試料表面に小さいひっかきキズをつけて、その部分を AES で分析したところ、スパッター蒸着膜と同じ組成を測定したとのことである。つまり、キズをつけることによって、表面変質層下にある本来の化学組成をもったところが露出されたことを示しているわけである。

選択スパッターの有無が論議されて10年以上経過した。やっとな存在することは確認出来たも

の、まだ、選択スパッターの機構についてはわかっていない。しかし、ここに紹介したように少しづつではあるが、その問題点が明きりとして来つつある。とくにこの選択スパッタリングは AES という表面分析手段によって見出され、そしてそれがまた AES にとって基本的な障害になることがわかったことも、皮肉ですらある。更に興味あるのは、その障害を除く方法の一つが、選択スパッターを見出した Wehner 教授によって提案されたことである。

スパッタリングが種々の分野で広く利用されていることは周知の通りである。その機構を解明するために、スパッターされて飛び出した原子をつかまえたり、あるいは、ひっかきキズをつけたり、まことに稚気愛すべき手法が考案され、そしてそれらが重要な手がかりを与えてくれたことはいささか微笑ましくも思われる。

