The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	合金における選択スパッタリングについて
Author(s)	志水, 隆一
Citation	大阪大学低温センターだより. 1984, 48, p. 1-4
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/4842
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

研究ノート

合金における選択スパッタリングについて

工学部　志水隆一（吹田 4658）

合金表面をイオンビームで照射して表面層を削りとっていくという方法は、スパッターエッチングと呼ばれ広く利用されている。このとき、その表面の組成が本来のバルク組成と異ったものになっていることが多くの物質で認められている。これは試料の構成原子に対するそれぞれのスパッタ収量（入射イオン1ヶ当りのスパッタされる試料原子数）の違い、すなわち選択スパッタリング、によるものと理解されている。

この選択スパッタリングを示す代表的なものとしてCu-Ni合金が挙げられる。このCu-Ni合金をAr^+イオンでスパッタしたとき、その表面組成がNi-richになることを見出しオージェ分析によりその変化の様子を定量的に明らかにしたのはWehner[1]である。この実験によりAr^+イオンによるCu-原子のスパッタ収量（Y_{Cu}）はNi-原子のそれ（Y_{Ni}）よりも1.6倍以上も大きいことが明らかとなった。以後多くの研究者によって追試が行われて、同じ結論が得られ、Cu-Ni合金における選択スパッタリングの存在が認められるに至った。

ところがCu-Ni合金は、選択スパッタリングを示す他の多くの合金試料と異なり、構成原子であるCu-とNi原子の質量の差は極めて小さく、表面結合エネルギーの差を考慮に入れても、実験結果を説明することが出来ない。単体試料に対するスパッタリングの理論を完成させたSigmundの言葉を借りれば"Cu-Ni合金の選択スパッタリングはミステリーだ"ということになっていた。

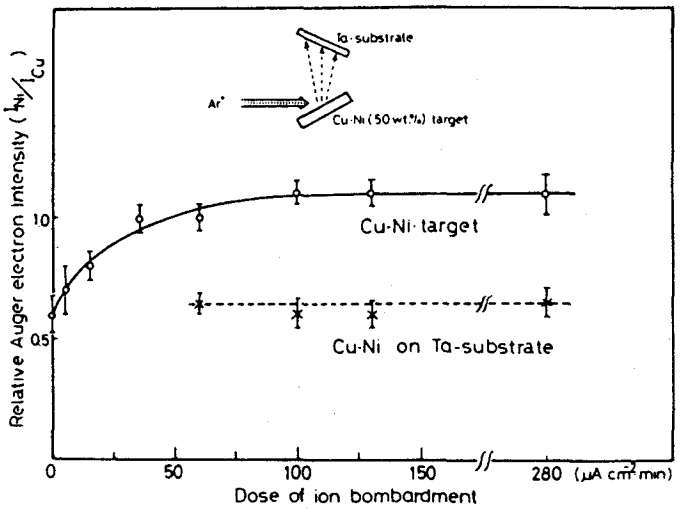
そこで我々は、今一度この問題を洗い直すことにし、次のような検討からはじめることにした。先ず、従来の実験結果は、試料の組成が表面より内部にわたって均一であるという仮定に基づいている。この仮定に立ってはじめて、スパッタが進むにつれて次第に表面組成がNi-richになっていく（第1図の実線参照）過程が選択スパッタリングによるものだと結論されるわけで、もし、この組成が元々、表面ではCu-richになっていて内部にいくに従ってNi-richになるような深さ分布をもっていたとすると、測定された深さ方向の濃度分布は、そのまま本来の分布を示していることにもなるわけで、選択スパッタリングの存在は極めてあやふやなものになる。

そこで我々は、スパッタされた表面の組成を調べると同時に、スパッタされてとび出して来た原子、スパッタ原子、の方の組成比も調べることを考えた。これはスパッタされてとび出してくる原子の組成比は、それが本来試料を構成していたときの組成比、つまりバルク組成比、と等しくなければいけないという基本原理、mass balance law、に基づいている。このようにすれば、スパッタ前の本来の組成（C_{Cu}, C_{Ni}）とスパッタされた後の表面の組成（C'_{Cu}, C'_{Ni}）がわかるわけで、試料の均一組成の検討が出来ると同時に、簡単な計算より構成原子のスパッタ収量比が

$$Y_{Cu} / Y_{Ni} = [C_{Cu} / C_{Ni}][C'_{Cu} / C'_{Ni}]^{-1} \quad \cdots\cdots (1)$$

より求まることになる。この方法は以後選択スパッタリングを調べる上でもっとも基本的な方式として用いられている。

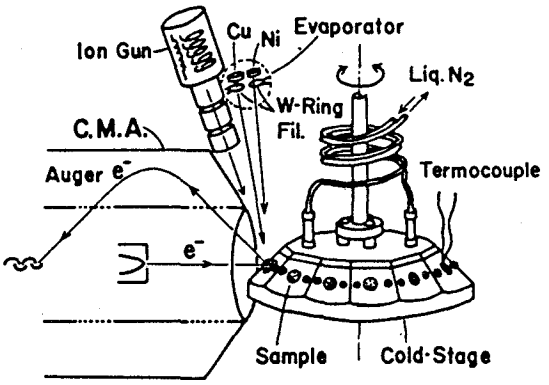
さて、得られた結果を第1図に示す。スパッタされた表面の組成比を実線で、スパッタ原子をTa-基板上に付着させたスパッタ蒸着膜の組成比を破線で示している。破線はバルク組成を示し、それが均一な分布をしていることを示している。又、定常状態における実線と破線との差は、(1)よりわかるように明白に選択スパッタリングの存在($Y_{Cu}/Y_{Ni} \simeq 1.8$)を裏付けている。



第1図　スパッタされたCu-Ni合金表面とスパッタ蒸着面のオージェ分析により得られた表面組成(2)

しかし、未だ不安が残る。スパッタされた試料は当然温度上昇もあるに違いない。Cu-Ni合金を加熱すれば、スパッタしなくてもCu-原子が表面に偏析することはよく知られている。そこで先ず均一な組成をもつ試料を蒸着によって作り、その試料を低温状態で保持したままでスパッタしてみることにした。

第2図にその原理図を示した。ここではCuとNiの円板状試料をリング状フイラメントからの電子衝撃によって加熱し、〜−150℃まで冷却したTa-基板上に一定の蒸着速度でCuとNiとを蒸着していく。蒸着膜の組成比はオージェ分析により連続観察を行い均一な組成で蒸着膜が生長していることを確認する。このようにして得られたCu-Ni蒸着膜を低温状態のままでAr^+イオンでスパッタしその表面組成の変化を見た。結果を第3図に示した。明らかにスパッタと共に表面組成はNi-richへと変化する様子がみとめられ第1図に示した実線と同じ結果を与えていることがわかる。更にまた試料を室温でスパッタしたときと比べると(b図)、低温でスパッタした方が選択スパッタリングはより明瞭である。このようにしてこの実験も又、従来の結論を裏付けるに止まってしまった。余談になるが、この実験で開発した蒸着法が、工業的に有用な方法として実用化されていることを記しておきたい。それは、この方法では、表面より蒸発す

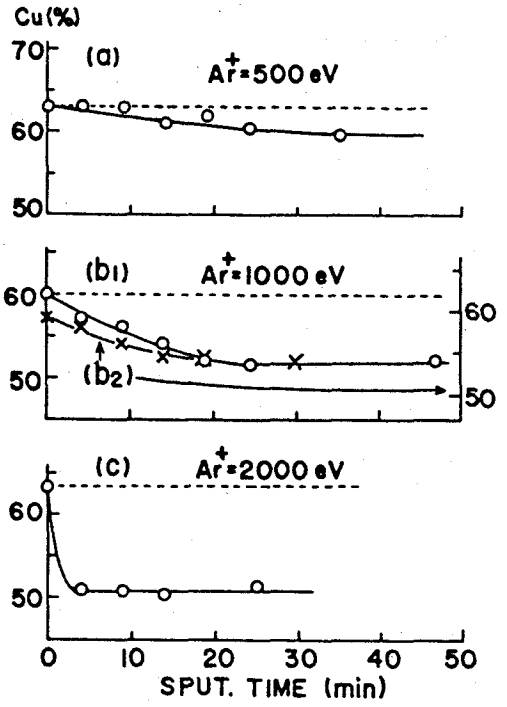


第2図　CuとNiの同時蒸着による低温での均一蒸着膜製作とスパッタによる表面組成変化のオージェ分析の実験概略図(3)

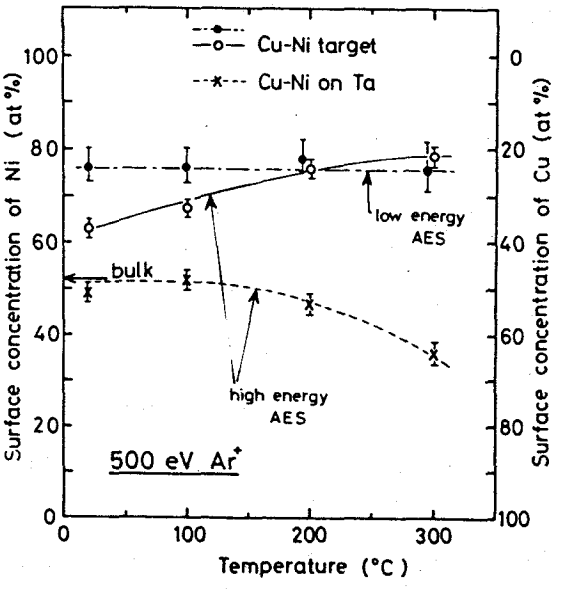
る原子が加熱のために表面を衝撃する電子の間を通り抜けて基板へ蒸着される。そのため一部の蒸発原子が電子と衝突してイオンとなって基板上に到達するため基板との密着度が著しく向上する。現在カメラ工場などでレンズ表面のコーティングに用いられている。

さて、以上の結果から選択スパッタリングに対する従来の見解は疑い得ないものに思われた。しかしどうしてもひっかかるものがある。そこで今度は試料を加熱した状態でスパッタしてその表面組成とスパッタ蒸着膜の組成を測定してみた。その結果を第4図に示す。試料温度が上るに従って、スパッタ蒸着膜の方は Cu-rich の傾向を示しておりスパッタされる試料表面の方も当然 Cu-rich になっていることが予想されるにも抱わらず、測定結果は実線で示されているように逆に、Ni-rich の傾向を示している。

スパッタされる原子の大部分は表面第1層からとび出すことは実験・理論の両面から予測されているので、少くともスパッタされた表面の第1層に関する限りは試料温度と共に Cu-rich になっていなければならない筈である。では実線が示すNi-rich の傾向はどのように理解したらよいのであろうか？　オージェ分析における分析深さはこの場合表面数原子層であるから、得られた結果は、表面から数原子層の平均組成を示す。したがって、たとえ表面第1層が Cu-rich であっても第2層以下がもし Ni-rich になっていれば平均組成としては Ni-rich の結果が出てもおかしくない。ということになれば表面第1層の組成を調べることである。それにはイオン散乱分光法（ISS）がある。研究室のSIMS-の装置を若干改造すれば同一条件でISSの実験が可能である。得られた結果は予想通り、表面第1層は Ni-rich ではなく、むしろ僅かながら Cu-rich の傾向を示していることが明らかとなった。

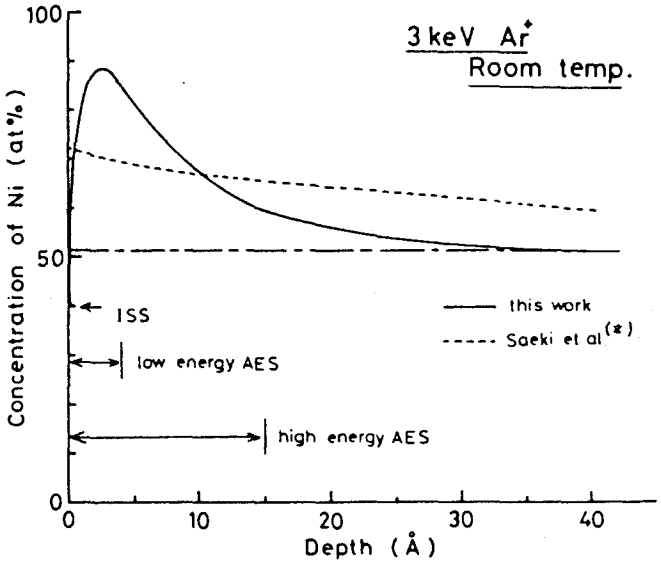


第3図　低温（－150℃）蒸着で製作された Cu-Ni 蒸着膜のスパッタによる表面組成変化 (3)



第4図　スパッタされた Cu-Ni 合金表面およびスパッタ蒸着膜の表面組成の試料温度依存性 (4)

以上の結果から最終的に求められた Ar^+イオン衝撃下の表面層　表面加工層）の組成の深さ分布を第5図に示す。破線は従来予測されていた濃度分布で表面から内部へ指数関数型の減少を示している。実線が我々が求めた分布である。この結果は次のように理解出来よう。イオン衝撃をうけた合金表面においては、イオン誘起表面析出によって結合エネルギーの小さい Cu- 原子が表面第1層により多く分布して表面の自由エネルギーを下げようとする。この Cu- 原子の表面析出によって第2層以下には Cu- 原子の欠乏層、つまり Ni-rich layers、が形成されることになるであろう。又、選択スパッタリングについても $S_{Cu}/S_{Ni} \simeq 1$ と考えても何の不自然もないことになる。



第5図　オージェ分析とイオン散乱分光法より得られた表面組成をもとに、求められた Ar^+イオン衝撃下の Cu-Ni 表面層における Ni の濃度分布[5]

このようにして選択スパッタリングを考える上で、表面組成の評価技術が重要な鍵をにぎっていることがわかった。又、ここで見出された、イオン衝撃下の試料表面におけるイオン誘起表面析出については、現在多くの精力的な研究が進められており新らたな展望が開けつつある。

参　考　文　献

(1) M.L. Tarng and G.K. Wehner: *J. Appl. Phys.*, 42 (1971) 2449

(2) R. Shimizu and N. Saeki: *Surface Sci.*, 62 (1977) 751

(3) K. Goto, T. Koshikawa, K. Ishikawa and R. Shimizu, *J. Vac. Sci. Technol*, 15 (1978) 1965

(4) M. Shikata and R. Shimizu: *Surface Sci.*, 97 (1980) L363

(5) T. Okutani, M. Shikata and R. Shimizu: *Surface Sci.*, 99 (1980) L410