

討31 金属のスputteringイールド

(鉄鋼共同研究会分析部会表面分析小委員会報告)

イオンスputteringWGリーダー 大橋善治(川崎製鉄技研)

1. 緒言

鉄鋼各社で広く利用されている表面分析装置であるオーグジュ電子分光法(AES)や光電子分光法(XPS又はESCA)では、深さ方向の分析を行うためにはArイオンスputteringが用いられる。しかし、一般にArイオンスputteringには、

- (1) ディファレンシャルスputteringが生ずる
- (2) Sputtering面の凹凸が極めて大きい

という未だに解決されていない重要な研究課題が残されている。そのために、得られたデータが真の値である保証が無いとか、深さ方向の分解能が悪い等の問題が生ずるが、他に方法が無い為に、AESやXPSでは深さ方向の分析にはArイオンスputteringを利用せざるを得ない。

ところで、実際の試料をsputteringで深さ方向に分析した場合、実用的な見地からsputtering時間をsputtering量あるいは深さで表示することを求められることが多い。しかし、従来からArイオンによるsputteringイールドは各分析所で独自に検討されてきたため、sputtering量の絶対値の正確さばかりでなく、同じ様な試料を異なる分析所で測定した場合、sputtering量を相対的に比較することすら不可能であった。そこで本WGではこの問題をまず第一に採り上げることとした。

この問題を解決するためには、まず最初に各分析所間の測定手法の基本的な擦り合わせが必要と考えた。そこで、同一試料の測定結果を持ち寄ることで各分析所の測定手法の特徴を確認し、あわせて測定法の擦り合わせを行うこととした。

2. 分析試料

2.1. めっき材 原板として錫めっき工程材を利用し、100x310mmに切出しNi, Zn, Snの各めっきに供した。表面は#1200のエメリー紙で一方向研磨した。鉄めっきには銅板を使用した。めっき後Fig.1の通り試料を採取した。めっき付着量は図のA, B, Cを溶解し原子吸光分析で求めた。さらに、めっきの均一性を見るためにSIMSで図の1, 2, 5, 6, 7のめっき厚みを測定した。その結果配布試料間の付着量の均一性は保証されていると推定した。

2.2. 蒸着材 Taの上にFe, Ni, Sn, Znを真空蒸着した。FeとNiは100nm膜厚予定で、ZnとSnはおよそ200nm膜厚予定で試料を作製した。付着量は原子吸光とICPで、また膜厚の均一性はSIMSでそれぞれ分析した。めっき材と蒸着材の付着量をTable 1に示した。

3. 測定

3.1. Sputtering 用いるイオン種はAr⁺に統一した。イオン電流密度の求め方、測定領域でのイオン電流密度の均一性の保証、加速電圧や入射角については各分析所が独自に設定した。その結果、イオン電流密度は $2 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ A/cm²の範囲、加速電圧は3, 4, 5keVのいずれか、また入射角は試料の垂直線から33~73.2度の間であった。

3.2. Sputtering時間 デブスプロファイルからsputteringに要した時間を算出する方式としては、目的元素の強度が半分になる時間と下地元素の強度が半分になる時間を求めその平均値をsputtering時間とした。

4. 実験結果と考察

4.1. Sputteringイールド 各分析所で得られたsputteringイールドをTable 2に示した。各所で2~3点測定した結果のばらつきは比較的小さく再現性が良い。所間のばらつきは

大きい。これはArイオンの入射角度と加速電圧の影響を補正していないことも原因の一つと推定されたので、その補正を行った。その結果加速電圧依存性はほとんど認められなかったが、入射角に関してはその一部をFig.2に示したように $(\cos \theta)^{-2}$ に比例している。これはSigmund¹⁾の報告と一致する。この結果を用いて各分析所のNiのスputteringイールドを補正した結果がFig.3である。入射角補正後のデータでも、各分析所で約4倍の違いがある。このバラツキは主としてイオン入射量と照射面積の求め方に起因するものと思われる。

4.2. 蒸着膜試料による再現性の検討 各分析所のスputteringイールドは大きく異なっているが、標準試料と未知試料でスputtering条件を揃えるか、またはスputtering条件が異なる場合でも各測定間で一次イオン電流密度の比較が正確であれば、同じ未知試料を分析した場合得られる膜厚は分析所間ではほぼ同一の値を示す筈である。そこで、各分析所のスputtering条件の再現性を検討する目的でめっき材で求めたスputteringイールドを用いて蒸着膜の膜厚を求めた。測定結果と化学分析値との比をNiについてFig.4に示す。蒸着膜とめっき層は膜厚を付着量で表せばスputteringイールドはほぼ同じである²⁾。従って図の結果はすべてほぼ1となるはずである。実際の結果が1から程遠いのは、めっき材測定時と蒸着材測定時で一次イオン電流密度の計算誤差が両者で大きく異なっているのが原因であろう。また、分析所間で結果が異なるのは、誤差の生じ方が分析所間でまちまちであることを示している。

すべての蒸着試料について分析所毎にまとめた結果をFig.5に示した。程度の差はあるが、各分析所とも一次イオン電流密度の求め方に大きな誤差要因を抱えていることを示している。

4.3. 再現性の再検討 上記実験はイオン電流密度の測定法については各分析所の自由とした。一般に、AESやXPS測定においては深さ方向のプロファイルが求められればよく、スputtering深さについてはオーダーがわかる程度で、厳密な値は要求されなかったのではないかと推定される。これが上記実験の誤差要因の一つではないかと考えられたので、再度共通試料で実験した。今回もイオン電流密度の測定法は各所の自由としたが、細心の注意を払ってイオン電流密度を測定することを条件にした。試料は目付量既知のNiめっき材を用い、イオン電流密度を3段階変化させてスputteringイールドを求めた。その後、日を変えてNi目付量が未知のめっき材及び蒸着材を測定し、前に求めたスputteringイールドを用いて目付量を算出した。既知試料で電流密度を変えて得られたスputtering時間とイオン電流密度との関係をFig.6に示す。また未知試料の測定結果はTable 3に示した。図から、各分析所ともイオン電流密度を変化させても原点を通る直線に良く乗っており、イオン電流密度の測定誤差が非常に小さくなったことを示している。また表から未知試料の測定結果が化学分析値と良く一致していることがわかるが、これは測定日を変えた場合もイオン電流密度の測定誤差が実用上問題ない程度に小さいことを示している。

5. 結論

今回の一連の共同実験から、各分析所とも、細心の注意を払って測定すれば実用上問題ない程度の精度(±30%)で所間相互にデータを比較することが可能になった。

ただ、今回の共同実験の目的が単にデータの比較の可能性を調査するだけではなく、Arスputteringに関して標準化を計ることも含まれることを考えれば、今回の結果は必ずしも充分ではない。スputteringに関して標準化を計るとすれば、イオン電流密度の測定精度を保証する手段が必要となる。そのためにはスputteringイールドを共同実験で正確に求め、その値を基準として各分析所が常に自分のスputtering条件を検定できるということが基本的に重要である。今回は再検討の実験でもスputteringイールドは正確には求められなかった。今後、イオン電流密度の測定法の標準化からはじめて、スputteringの標準化を進めて行くことが必要と思われる。

参考文献：

- 1) P.Sigmund : Phys.Rev., 184 (1969) 333
- 2) 馬場葉子, 角山浩三 : 鉄と鋼 S1047 (1984)

Table 1 Coated weight of plated layers by chemical analysis (g/m²)

	electro deposit	evaporation	
		R.T.	T
Fe	1.28	0.271	0.269
Ni	1.66	0.191	0.21
Sn	7.09	1.75	-
Zn	6.47	1.69	1.80

T=350°C(Fe,Ni), T=60°C(Sn), T=30°C(Zn)

Table 2 Sputtering yields of electro-deposit (atoms/ion)

	Fe	Ni	Sn	Zn
B	3.10	3.08	1.7	3.26
C	5.1	3.2	3.3	7.6
D	3.3	5.3	4.9	13.3
F	1.59	2.15	2.28	11.3
G	1.35	1.75	2.05	4.9
H	9.3	10.3	9.02	43.0
I	7.4	5.6	4.0	30.0

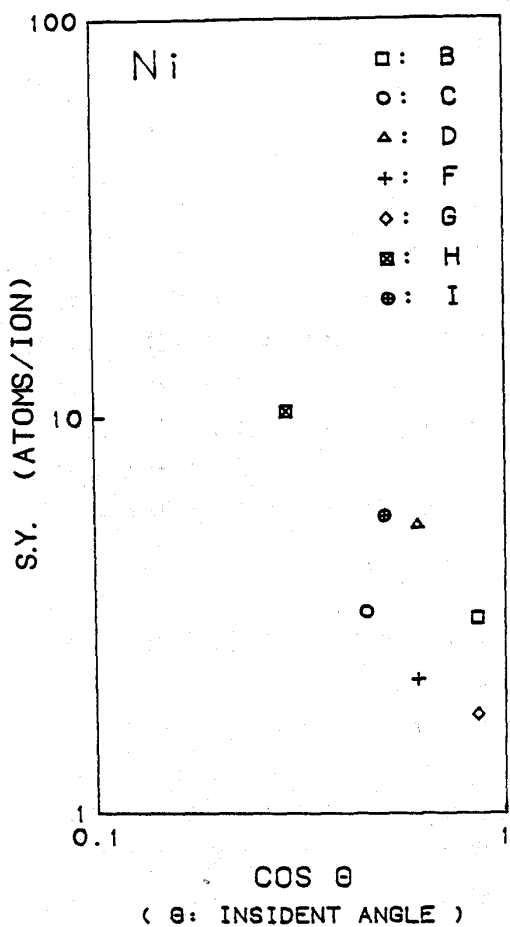


Fig.2 Relation between sputtering yields and incident angle θ

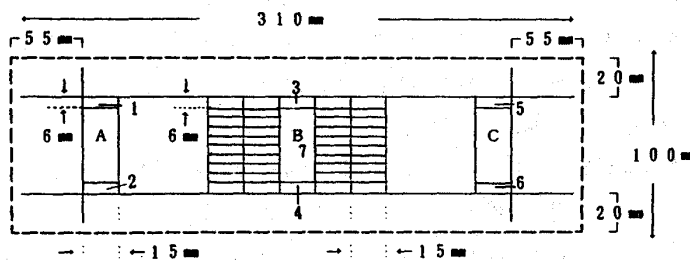


Fig.1 Sampling method of coated sheet

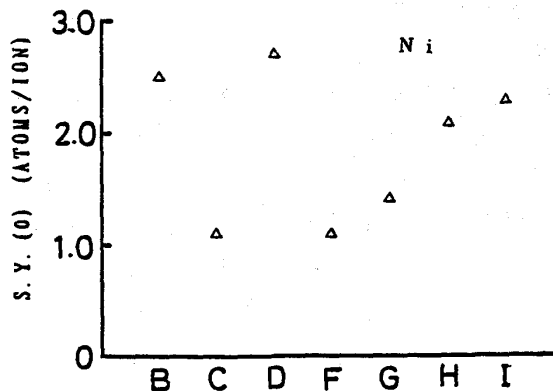


Fig.3 Sputtering yields corrected to normal incident for coated Ni

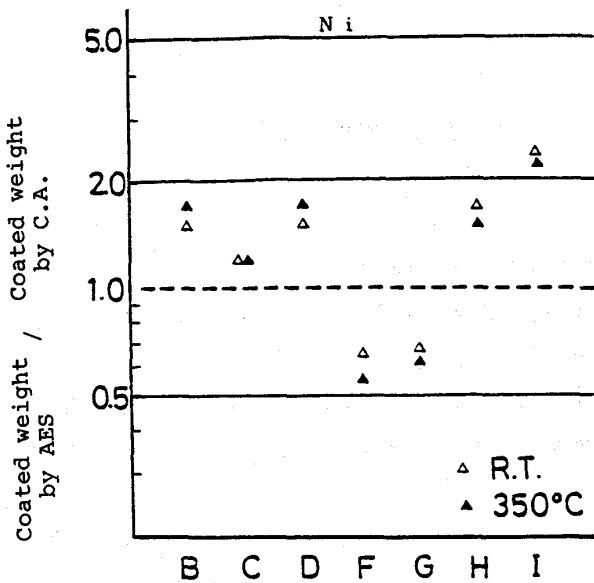


Fig. 4 Ratio of coated weight by AES to that by chemical analysis for evaporated Ni on Ta

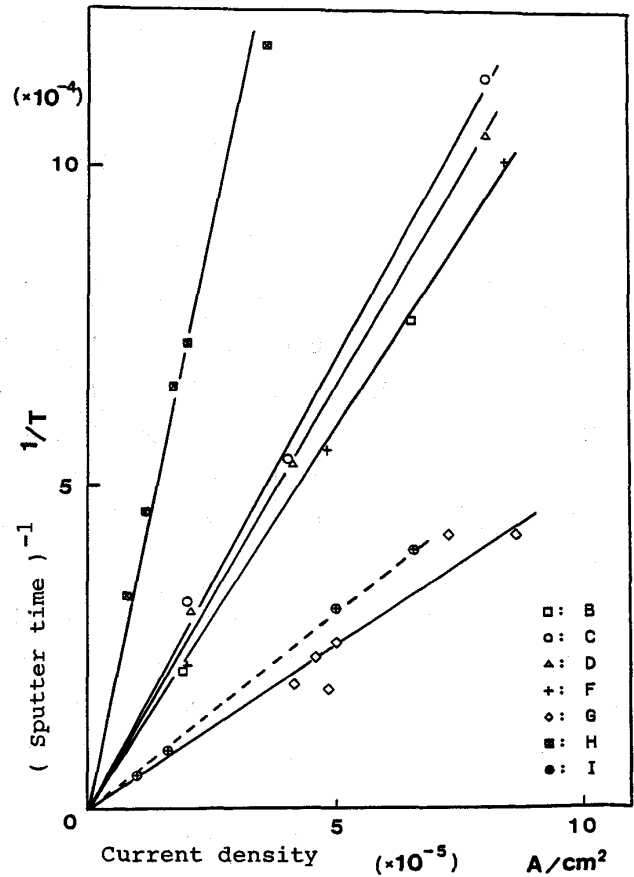


Fig. 6 Relation between current density of Ar⁺ and sputter time T

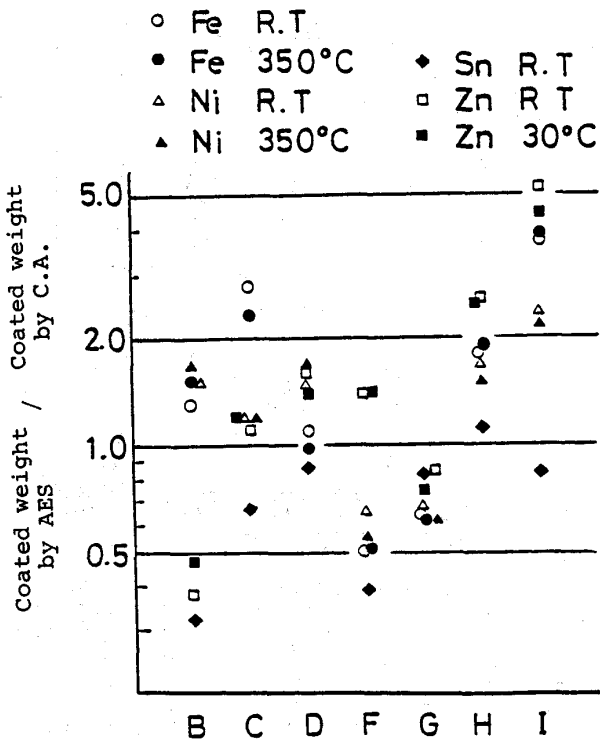


Fig. 5 Ratio of coated weight by AES to that by chemical analysis for evaporated Fe, Ni, Sn and Ni on Ta

Table 3 Analytical value of unknown samples (g/m²)

Sample number (Coated weight)	C	D	F	I
1 (0.92)	0.78	0.97	0.92	0.88
2 (3.05)	3.3	2.3	-	2.7
3 (0.19)	0.27	0.14	0.28	0.23

Sample no.1 & 2 : Electro-deposit
Sample no.3 : Evaporation