ガラス薄膜の深さ方向分析*

三溝 淳子**・古川 裕高**・長沢 勇二***・香月 俊幸****

(受付1993年1月20日, 掲載決定1993年3月6日)

Depth Profiles of a Glass Thin Film

Atsuko SAMIZO**, Hirotaka FURUKAWA**

Yuji NAGASAWA*** and Toshiyuki KATSUKI****

**(Matsushita Technoresearch Inc. 3-1-1 Yagumo-nakamachi, Moriguchi, Osaka)

*** (JEOL Ltd. 3-1-2 Musashino Akishima, Tokyo)

**** (Kyushu Matsushita Electric Co. Ltd. Kikusui-machi, Tamana-gun, Kumamoto)

(Received January 20, 1993, Accepted March 6, 1993)

1. はじめに

ガラスは、透明な基板材料として液晶ディスプレイ、太陽電池、読み取りセンサー、光ディスクなど広い範囲の電子デバイスに使用されている。また、基板としてだけでなく、高絶縁膜として多層薄膜デバイスに組み込まれて利用されるケースも増加している。

一方、イオンビームを併用したオージェ電子分光法(AES)は深さ方向分析法として広く薄膜材料の研究に利用されている。しかし、イオンビームを用いたAES深さ方向分析では、①背面電子散乱、②密度変化、③脱出深さなどのマトリックス効果に加えて、④選択スパッタ、⑤電子ビームダメージなどの現象が起こり、深さ方向の組成を正しく評価できない場合がある¹⁾。

Ohuchi ら²⁾はステンレス上に堆積したソーダガラス中のNaの電子照射による試料内部への移動をキャパシタ型のモデルを用いて定量化しており、さらに、電子だけでなくAr⁺イオンビームの影響も考慮する必要があると提案している。

今回、Na, Kなどを含むガラスとSiO₂との2層構造になったガラス薄膜をフェライト上に形成した試料の深

さ方向分析をAES及びX線光電子分光法(XPS)を用いて行い、ビームダメージの影響について考察した。

2. 実 験

Mn-Zn フェライト上にSiO₂を500Å、さらにガラスを500Åスパッタ蒸着して試料とした。

深さ方向分析は4つの方法で行った。

- i) 通常のAESスパッタプロファイル測定
 - ii) スパッタクレーターのAES面分析
 - iii) XPSによるデプスプロファイル測定
 - iv) 機械研磨によるクレーターのAES線分析
- 測定に使用した装置及び測定条件をTable 1に示す。

3. 結果と考察

イオンスパッタエッチングと測定を交互に繰り返す方法によって深さ方向分析した結果をFig. 1に示す。上層のガラス薄膜中に均一に存在しているはずのNa, KはSiO₂/フェライト界面にパイルアップしている。また、ガラス層でNaはほとんど検出されず、またKはガラス/SiO₂界面にパイルアップしている。

このような現象は、Pantano ら³⁾が指摘しているようにイオンあるいは電子ビーム照射によって作られた電場でプラスの電荷を持つアルカリ金属イオンがガラス中に基板側に移動していくために起こると考えられる(Fig. 2)。この原因として以下の3つの場合が考えられ

* 平成4年10月28日 第33回真空に関する連合講演会で講演(28Bp-1)

** ㈱松下テクノリサーチ (〒570 大阪府守口市八雲中町3-1-1)

*** 日本電子㈱ (〒196 東京都昭島市武蔵野3-1-2)

**** 九州松下電器㈱ (〒865-01 熊本県玉名郡菊水町)

Table 1 Experimental conditions.

Method	Instrument	Etching condition	Primary beam condition
i	JEOL JAMP-10s	Ar ⁺ ion : 3 kV	Electron : 3 kV, 4×10^{-7} A
ii	JEOL JAMP-7100E	crater by Ar ⁺ ion : 3 kV	Electron : 5 kV, 1×10^{-7} A
iii	Shimadzu ESCA850	Ar ⁺ ion : 1 kV	X-ray : Mg, K α
iv	JEOL JAMP-10s	crater by mechanical milling	Electron : 3 kV, 4×10^{-7} A

Fig. 1 AES sputter depth profile of glass/SiO₂/fer-rite.

Fig. 2 Schematic diagram of the migration of alkali-metal ions present in thin glass layer on conductive substrate.

る。

①電子ビームの作用域がオージェ電子の脱出深さよりも深いため深部にマイナスの電荷が溜ることにより電場が形成される。

②電子ビーム照射による表面の二次電子放出率が1より大きい場合、極表面はプラスに帯電するため電場が形成される。

③イオン照射によって二次電子放出が起こり、極表面がプラスに帯電して電場が形成される。

AES測定法によるデプスプロファイルでは電子ビームとイオンビームの両方が関与している。それぞれがプロファイルにどの様に影響を及ぼしているかを確認するために電子ビームの影響を少なくすること及びイオンビームを用いずに深さ方向分析を行うことを試みた。

3.1 イオンスパッタクレーターの線分析プロファイル

クレーターを予めイオンスパッタですり鉢状に形成し、そのスパッタクレーターの内部を面分析する方法で深さ方向プロファイルを求めた。筆者らはこれまでもこの方法を検討しているが⁴⁾、通常のスパッタプロファイルにくらべて電子ビームの照射量が低減される。

この面分析結果から判断されるプロファイルの模式図をFig 3に示す。この結果を先の通常のプロファイルと比較すると、KのSiO₂/フェライト界面へのパイルアップは軽減されているが、Naのパイルアップ、Kのガラ

Fig. 3 Schematic diagram of AES line profile of sputtered crater.

ス/SiO₂界面へのパイルアップに対しては変化なく、この2点においては電子ビーム照射時間の減少による効果はあまりない、すなわち、イオンビームの効果が大きいと考えられる。

3.2 XPSによるスパッタプロファイル

深さ方向分析に及ぼすイオンスパッタの影響だけを調べるために、XPS法によるスパッタプロファイル測定を行った結果をFig. 4に示す。このプロファイルはNa, Kが、SiO₂/フェライト界面へパイルアップすることを示しており、Na, Kがフェライト界面に集まるのはイオンビーム照射で起こるものであることが確認された。しかし、Kのガラス/SiO₂界面へのパイルアップは観察されず、フェライト界面へのパイルアップとは異なる

Fig. 4 XPS sputter depth profile.

Fig. 5 AES line profile of mechanically milled crater.

る原因であることが考えられる。

3.3 機械研磨によるクレーターの線分析プロフィール

イオンビームの影響をなくした場合を調べるために、機械的に半球状のクレータを作成し、その内部を線分析した結果を Fig. 5 に示す。この場合、 SiO_2 /フェライト界面での Na, K のパイルアップは全く見られない。一方 XPS 法では見られていなかったガラス/ SiO_2 界面への K のパイルアップが観察されている。したがって、この K については電子ビームの影響であると考えられる。しかし、Fig. 2 で説明したような移動のメカニズムではこのパイルアップは説明できない。すなわち基板側への移動が起こっても本法では K の検出量が減るだけで、界面へのパイルアップという形にはならないはずである。従ってむしろ平面方向で K の移動が起こっているのではないかと考えられる。

そこで、このクレーター内の同一線上において、K のプロファイルの繰り返し分析を行った結果を Fig. 6 に示す。これによると、1 回目より 2 回目は大きく K の強度が増加し、3 回目にも僅かに増加していることが

Fig. 6 K line profile swept on the same line repeatedly.

ら、電子ビームが照射された線上に K が集まっているのであると推測される。しかし、なぜ界面にのみパイルアップするのかという点については説明がつかず、この点については今後の課題である。

4. ま と め

ガラス (Na, K, Pb, B, Al)/ SiO_2 /Mn-Zn フェライト試料について、AES スパッタプロファイル分析、イオンスパッタクレーターの AES 線分析、XPS スパッタプロファイル分析、機械研磨によるクレーターの AES 線分析の 4 つの方法で深さ方向のプロファイルを求め、電子ビーム、イオンビームが試料に及ぼす損傷の影響を調べた。

その結果、

- 1) Na, K は電子ビームよりイオンビームによって容易にガラス中を拡散すること
- 2) K は電子ビームによる平面方向への移動が顕著であることがわかった。

AES スパッタプロファイルの場合は 1) 2) の両方が現れるのでアルカリ金属は異常な挙動をする。Na と K との挙動の違い、ガラス/ SiO_2 の界面でのパイルアップなどの解明は今後の課題である。

〔文 献〕

- 1) C. G. Pantano, Jr., D. B. Dove, and G. Y. Onoda, Jr. J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976) 414.
- 2) F. Ohuch, M. Ogino, P. H. Holloway and C. G. Pantano, Jr. Surf. Interface Anal. 2 (1980) 85.
- 3) C. G. Pantano and T. E. Maday, Appl. Surf. Sci. 7 (1981) 115.
- 4) 出口, 三溝, 大村 第32回真空に関する連合講演会