

二次イオン質量分析法による多層薄膜界面の評価における CsX⁺ 二次イオン検出の有効性

林 泰夫[®], 松本 潔*

(1990年10月24日受理)

多層薄膜の界面における元素の相互拡散を精密に評価する手法として、SIMSの適用を試みた。従来、SIMSによる界面分析では界面で二次イオンの生成効率が増加することに基づく特異な現象が認められるために、特殊な場合を除き精密に界面を評価することは困難であった。本稿では、Cs⁺ 一次イオンビームを用い、二次イオンとして Cs 化合物分子イオン (CsX⁺) を検出する手法を検討し、非酸化物/酸化物の界面においても微量元素の拡散を精密に評価できることを見いだした。これは、SIMSが微量元素を検出可能なことに加え、CsX⁺ 二次イオンをモニターすることによりマトリックス効果を抑制することができたためと考察した。そして、実際に Si/ZnO 及び TiN/ガラス界面の評価に適用し、この手法の有用性を確認すると共に、これら界面のキャラクタリゼーションに関し有用な知見を得た。

1 緒 言

近年、液晶表示素子、薄膜トランジスタ、太陽電池など多層薄膜によって構成された高性能エレクトロニクス素子の開発が盛んに行われている。これらエレクトロニクス素子では、多層薄膜の界面に起こる現象が特性に重大な影響を及ぼしている場合が多い。又、ガラスに光学的、電気的あるいは磁気的な特性を付与する目的で、薄膜のコーティングが頻繁に行われるが、この場合においても耐久性など表面処理ガラスの特性に与える界面の影響は大きい。このような界面での元素の相互拡散あるいは偏析を評価するには、イオンスパッタリングを併用したオージェ電子分光法 (AES) や X 線光電子分光法 (XPS)¹⁾ あるいは SIMS が一般的に用いられている。特に SIMS は深さ方向分析に優れ、ppm オーダーの微量元素の検出が可能なることから、界面の精密な分析に適した特徴を有している。しかしながら、SIMS では、二次イオン強度が母材の組成の影響を受けるいわゆるマトリックス効果²⁾があり、これが界面を分析する際に大きな障害となる。特に、非酸化物/酸化物の界面を分析する場合には、このマトリックス効果が顕著であり、これを除去しないかぎり定量的な評価は困難である。本報では、マトリックス効果を軽減するための SIMS 測定条件を検討し、この検討結果を基に a-Si/ZnO 及び TiN/

ガラス界面の元素の相互拡散に関する分析を実施した結果について述べる。

2 実 験

本実験には、2種類の高層薄膜試料を用いて検討を行った。両試料の膜構成は、Si/ZnO/ガラス及び TiN/ガラスである。前者の Si/ZnO/ガラスの試料は、ガラス基板上にスパッタリング法により 200 nm の膜厚の ZnO 及び 5 wt% の Al ドープ ZnO (ZnO:Al) を成膜した後、プラズマ CVD 法により 100 nm 厚の a-Si を積層したものをを用いた。後者の TiN 薄膜のコーティングは、RF スパッタリング法及び IVD (ion vapor deposition) 法により行い、膜厚は 200 nm に制御した。そして、SIMS 測定条件の検討には、Si/ZnO/ガラス試料を用いた。

SIMS 測定装置は、PHI-ATOMIKA 製 SIMS 6500³⁾ を用いた。一次イオンとしては、セシウム (Cs⁺) 及び酸素イオンビーム (O₂⁺) を用い、試料に対する入射角度は特に記述しないかぎり、ノックオン効果を軽減するために 60°で行った⁴⁾。そして、一次及び二次イオン種などをパラメーターとして測定条件を検討した。

3 結果及び考察

3・1 SIMS による多層薄膜の界面評価

Si/ZnO 多層薄膜の表面から深さ方向の SIMS 分析結果を Fig. 1 に示す。この測定は、一次イオンとして

* 旭硝子(株)中央研究所: 221 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150

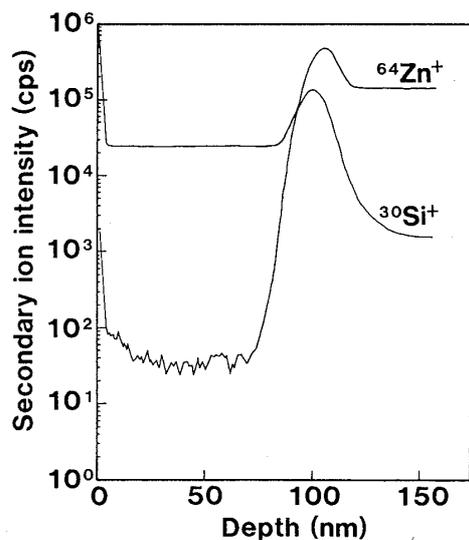


Fig. 1 SIMS depth profile of Si/ZnO using Cs^+ primary beam

Ghost peaks are observed at the interface.

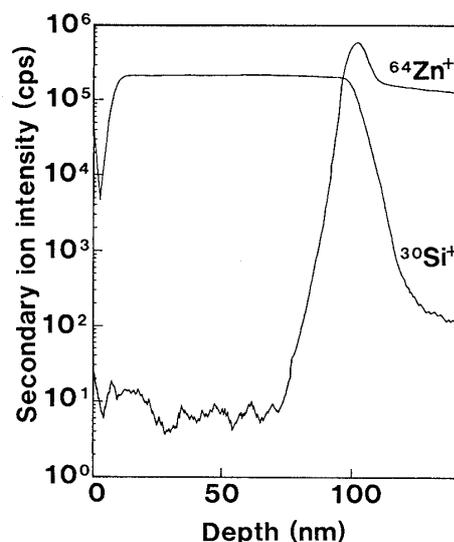


Fig. 3 SIMS depth profile of Si/ZnO using O_2^+ primary beam, the same sample as analyzed in Fig. 1

Ghost peak is observed for $^{64}\text{Zn}^+$ at the interface.

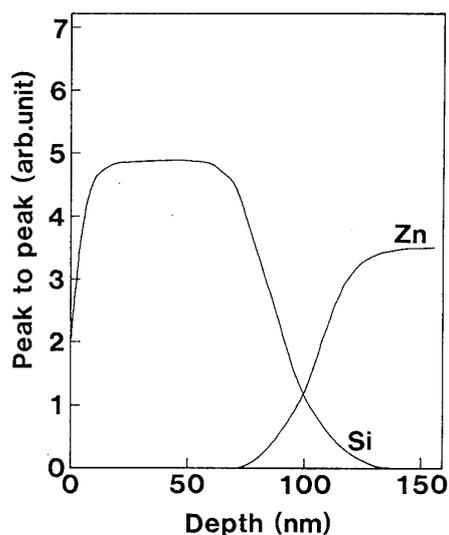


Fig. 2 AES depth profile of Si/ZnO, the same sample as analyzed Fig. 1

No ghost peaks are observed at the interface.

Cs^+ を用い、正の原子イオンを二次イオンとして検出したものである。Fig. 1 のプロフィールからは、一見 Si/ZnO 界面に Si 及び Zn が偏析しているかのように見受けられる。しかし、Fig. 2 に示す同試料の AES による分析結果からこのような界面への偏析は存在せず、これは SIMS 特有の現象であることが分かる。そして、SIMS におけるこのような界面での特異な現象（以下、界面効果と呼ぶ）は、多数報告されており⁵⁾、この界面効

果を抑制しないかぎり、界面の精密な評価は困難と考えられる。

そこで、この界面効果を軽減するため、まずは一次イオンとして酸素イオンビームを用い試料への入射角を 0° として測定を行った。その結果を Fig. 3 に示す。これは、界面効果が酸素の存在により誘起されると考えられるため、酸素イオンビームを一次イオンとして用いることにより分析表面を常に酸化物の状態とし、界面効果を抑制しようと試みたものである。そして、この方法により界面効果を軽減する試みは広く行われている手法である⁶⁾。しかし Fig. 3 より、酸素イオンビームを用いた方法では、Si の界面効果のある程度除去することができて Zn のそれは除去できず、界面を精密に評価する手法としては不十分であることが分かる。

次に、 Cs^+ イオンを一次イオンとし、二次イオンとして Cs 化合物分子イオン (CsSi^+ 、 CsZn^+) を検出する手法を試みた。その結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 より、この手法により界面効果のある程度除去できることが分かる。

ここで、Cs 化合物分子イオン（以下、 CsX^+ と略記）を二次イオンとして検出することにより、界面効果を抑制できた理由を考察すると、一次イオンと結合した形の CsX^+ 二次イオンは、その生成機構が原子状二次イオンと異なり、これによりマトリックス効果が軽減されたためと考えられる。このマトリックス効果の軽減に

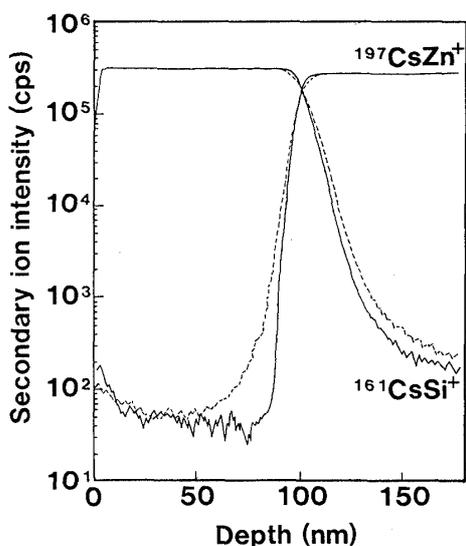


Fig. 4 SIMS depth profile of Si/ZnO:Al (solid lines) and Si/ZnO (dashed lines) using Cs⁺ primary beam and monitoring CsX⁺ cluster ions

No ghost peaks are observed at the interface.

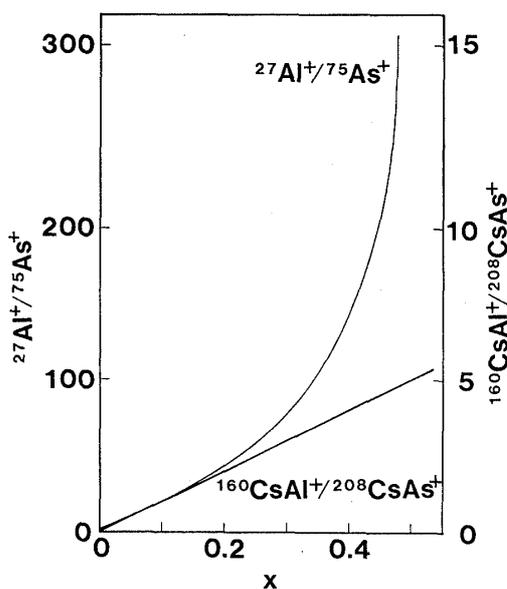


Fig. 5 Relative secondary ion intensities ($^{27}\text{Al}^+ / ^{75}\text{As}^+$, $^{160}\text{CsAl}^+ / ^{208}\text{CsAs}^+$) versus x in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Primary ion Cs⁺, with detection of CsX⁺ and X⁺ ions

ついて、エピタキシャル $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 結晶の組成定量分析にこの手法を適用した例を紹介する。Fig. 5に、原子イオン及びCs化合物分子イオンを検出した場合の二次イオン強度比とAl組成の関係を示す。これより、原子

イオンをモニターした場合にはマトリックス効果により両者の間には直線的な関係が得られないのに対し、CsX⁺ 二次イオンをモニターすると比例関係が得られることが分かる。このことは、CsX⁺ 二次イオンを検出することにより、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の場合マトリックス効果を除去できることを示唆する。又、 InGaAsP の場合にも同様の結果が得られることが確認されている⁷⁾。この様にマトリックス効果を除去できるのは、スパッタリングにより放出されたマトリックス効果が軽微と考えられる中性粒子と一次イオンとが結合した結果、CsX⁺ イオンが生成すると考えると理解しやすい。

3・2 Si/ZnO 多層薄膜の界面分析への応用

a-Si 太陽電池では、透明導電膜構成元素の *a*-Si 層への拡散が変換効率など太陽電池特性に重大な影響を及ぼす可能性が高い。そこで、透明導電膜として ZnO 及び ZnO:Al を用いた場合の Zn の *a*-Si 層への拡散の程度を前述の SIMS を用いて、CsX⁺ 二次イオンを検出する手法で比較した。その結果を Fig. 4 に併記した。これより、ZnO:Al 透明導電膜を用いた場合において、わずかに *a*-Si との界面が急しゅんであることが分かる。このことは、Al をドーブすることにより ZnO が安定化し、*a*-Si 積層時の Zn の *a*-Si 層への拡散が抑えられたためと推定される。そして、このような元素の微量な拡散の差あるいはわずかな界面急しゅん性の差は、AES など他の分析手法では検出できない可能性が高く、この手法の有効性が評価される結果と言える。

3・3 TiN/ガラス界面分析への応用

次に表面処理ガラスの代表である熱線反射ガラスの耐久性に関する解析に応用した結果を述べる。熱線反射コーティング膜としては、その光学的な特性から TiN が用いられる場合が多い。しかし、TiN 薄膜は内部応力が高く、ガラス基板との付着力の強化が耐久性改善の重要なポイントである。そこで、TiN のコーティング法として Ti のスパッタコーティングと N のイオン注入を同時に行う IVD 法が検討されており、これによりスパッタコーティング TiN の場合と比較して、付着力が著しく改善することが判明した⁸⁾。この付着力改善の機構を調べる目的で、TiN/ガラス界面の分析を実施した。

Fig. 6 に CsX⁺ 二次イオン検出法により界面の急しゅん性を評価した結果を示す。これより、IVD 法によりコーティングした TiN は、スパッタ TiN と比較してガラス基板との界面における急しゅん性が鈍いことが分

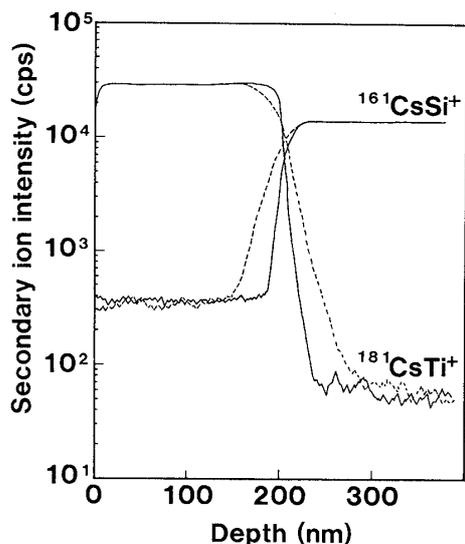


Fig. 6 SIMS depth profile of sputter-TiN/glass (solid lines) and IVD-TiN/glass (dashed lines) using Cs^+ primary beam and monitoring CsX^+ cluster ions

かる。これは、薄膜構成元素とガラス基板構成元素との相互拡散が生じているためと考えられる。そして、IVDコーティング TiN がガラス基板との高い付着力を示す機構は、この界面での元素の相互拡散による混合境界層の形成によるものと解釈することができる。この様に、SIMS を用いた CsX^+ 二次イオン検出法は、Si/ZnO 界

面以外にも TiN/ガラス界面にも適用でき、そのキャラクタリゼーションに関して有用な情報を提供できることが確認された。

以上、この SIMS を用いた界面の精密な評価法の確立により、エレクトロニクス素子などのより高度なキャラクタリゼーションが可能となるなど多くの分野での活用が期待される。

文 献

- 1) 大岩 烈, 田中彰博, 岩井秀夫: 表面科学, **11**, 418 (1990).
- 2) R. G. Wilson, F. A. Stevie, C. W. Magee: "Secondary Ion Mass Spectrometry", p. 2. 3-1 (1989), (John Wiley and Sons, New York).
- 3) 星 孝弘: ULVAC-PHI Technical Note, TN-1007.
- 4) K. Wittmaack: *J. Vac. Soc. Technol.*, **A3**, **1985**, 1350.
- 5) 経営開発センター出版部編: "固体表面微量分析法", p. 237 (1986).
- 6) C. M. Loxton, J. E. Baker, A. E. Morgan, T. Y. J. Chen: "Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS V", Edited by A. B. Ghoven *et al.*, p. 291 (1986), (Springer, Berlin).
- 7) H. N. Migeon, M. Schuhmacher: Proceeding of the first RIKEN Symposium on Postionization Techniques of Sputtered Neutrals, (1990), Wako.
- 8) M. Tada, Y. Hayashi, K. Suzuki: Proceeding of 16th International Conference on Metallurgical Coatings, (1988), Columbia.



Effectiveness of CsX^+ secondary ions in SIMS analysis of multilayer interface.

YASUO HAYASHI and Kiyoshi MATSUMOTO (Reserch Center, Asahi Glass Co., Ltd., 1150, Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221)

Analysis of oxide/metal interface using SIMS has been investigated. In general, SIMS enables us to detect trace amounts of elements, but the change of the secondary ion yield at the interfaces results in ghost peaks during the depth profile analysis. This phenomenon makes it difficult to get accurate information on interdiffusion at the multilayer interface. In this study, use of Cs^+ primary beam with detection of CsX^+ cluster ions has been found to successfully eliminate those ghost peaks, since CsX^+ cluster ions are free from matrix effects. The developed technique was used to analyze Si/ZnO and TiN/glass interfaces. Mechanisms with respect to bonding properties and stability of the coating films are discussed on the basis of this analysis.

(Received October 24, 1990)

Keyword phrases

SIMS depth profile analysis; oxide/metal interface; CsX^+ cluster ion; matrix effect.