

解 説 (1)

イオンスパッタ中における金属表面の連続 SEM 観察

後 藤 敬 典

名古屋工業大学 生産システム工学科 〒466 名古屋市昭和区御器所町

(1987年10月6日 受理)

Continuous Observation of the Ion Sputtering of Metal Surfaces in SEM

Keisuke GOTO

Nagoya Institute of Technology, Systems Engineering Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466

(Received October 6, 1987)

A continuous observation of the metal surfaces has been performed by using a SAM (scanning Auger electron microscope, an Auger version of SEM) to study the ion sputtering phenomena, such as preferential sputtering, a cone formation, and other morphological changes. A 16-mm movie technique and a particular time sequence method for the ion sputtering were introduced to the SAM system. Some applications of the technique to the pure metals (Cu) and alloys (Cu-Sn and Pb-Sn) are demonstrated. It was found that some phenomena characteristic to the ion sputtering can be revealed only with this technique.

1. はじめに

物質表面の研究は、誕生間もない STM (走査型トンネル顕微鏡) も導入されて考えられる総ての手段を投入して研究が続けられている。しかしながら研究室ごとに新しい成果が出ると言われる程にむずかしい分野である。例えば Si (111) の表面構造一つをとってみても、60年代の始めに Lander がこの清浄表面は (7×7) 構造をしていることを美事な LEED (低速電子線回折) で発表して以来、数々の表面構造のモデルが提案されたが、Binnig らの STM によりどうにか確定した感がある¹⁾。イオンスパッタリングを金属表面に限ってみてもその例外ではなくその真の姿は依然としてはっきりしない。一方、現象は解明されなくとも応用面は実験事実をもとに目ざましい速さで進んでおり超微細・精密加工の分野にまで広がっており、産業界では必須の技術となって既に久しい。

ここで述べる我々の開発した走査型オージェ電顕 (SEM) による表面の動 (連続) 的観察は、従来より行なわれていた静的な“その場 (*in situ*)” 観察を更に発展させたものである。従ってこの動的観察により現象を連続的に捕えれば、あるいは従来見落していたような、重大

な現象も漏らすことなく捕えることができるという期待がある。この研究では記録媒体として古典的な 16 mm フィルムを用いており、後で映画として観察できるので、何枚かのスチル写真 (時に無味乾燥な) をながめているよりは動きがあるだけ面白く、これをもとに様々な可能性を考える発想の助けとなり得る期待もある。

ここでは我々が限られた条件で行った実験結果を中心に述べる²⁻⁵⁾。ただこの研究法は、このような紙面においては、動画を静止画としてしか記述できないものどかしさが常に伴い、実際に動画として見てくれた研究者以外の理解を得ることは大変むずかしく、これがこの手法の最大の難点である。

2. 実 験

2.1 原 理

実験の詳細については他で述べている²⁾ のでここでは原理的なことにつき述べる。この手法の目的は2つあり、その1つは文字通りその場観察を連続的に行うことで最も重要な目的である。他の1つは、画像処理効果でありこれを模式的に Fig. 1 に示す。これは雑音の多い信号“**A**”を重ねて見たものだが、このように重ねると信号の積分効果により信号対雑音の比が改善される。動

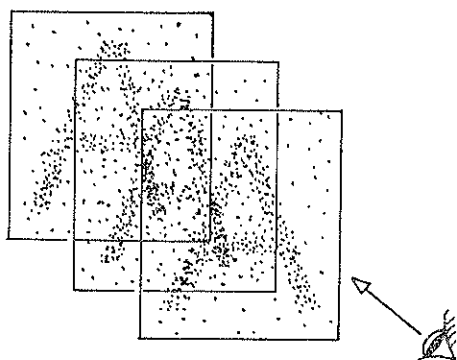


Fig. 1 Schematic illustration to improve the signal to noise ratio.

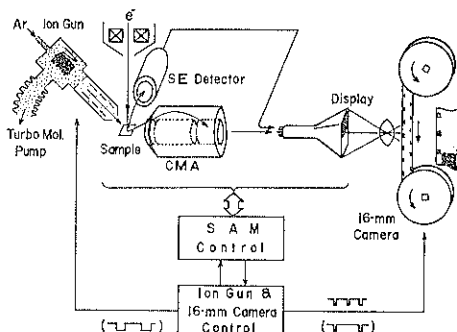


Fig. 2 SAM and 16 mm movie system.

画においては連続して写し出される画像を“目”の積分効果（～1秒）により画質を向上させて観察できることが期待できる。この効果はSAMのオーギュエ像のように信号が弱い上にバックグラウンドが大きく本質的に雑音の多いものについては特に有効である。

使用したSAM (JAMP-10s) のシステムをFig. 2に示す。これはオーギュエ電子も観察できるようにエネルギー分析器 (CMA) とイオンガンを超高真空系に納めてある以外は機能的にSEMである。今回の研究ではこのイオンガンによるイオンの画質に及ぼす効果の対策とSAMのディスプレイと16mmカメラとの同期が最も重要である。金属表面をイオンで照射するとその表面からは必ずイオンにより励起された2次電子が放出される。従ってこの2次電子の量が像を観察するための1次電子によるそれと同じ程度になると、イオンによる2次電子が画像のバックグラウンドとなってしまう画質が劣化する。通常の実験条件ではこのバックグラウンドの方が画像信号よりはるかに大きくなり、画像はほとんど“真白”になってしまう。バックグラウンドを形成するもう1つの要素にイオンガンの熱フィラメントの光がある。この光がSEMの2次電子検出器に入射することにより

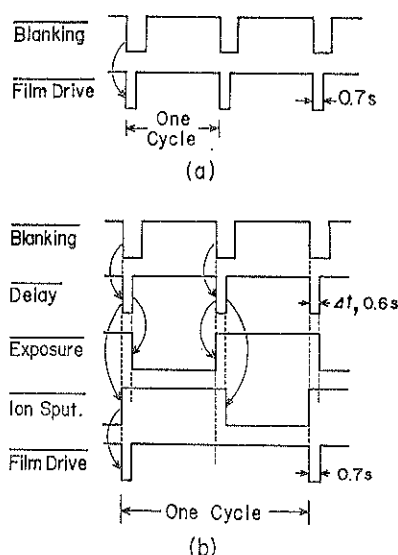


Fig. 3 Sequence for the continuous observation.
(a) conventional mode, (b) ion sputtering mode.

光電子増倍管がこの光を増幅してしまいバックグラウンドとなる。この2つの効果を減らすには、イオンの絶対量を少く（絞って最小限の範囲を照射）し、また構造的に光の透過率の小さいものにするのがよく、この為には差動排気型のイオンガンが適している。しかしこれだけではまだ十分ではなく、時間的なシーケンスの制御も必要である。このシーケンスを負論理でFig. 3(b)に示す。なお図中の矢印はロジック設計上の信号の流れを示している。なおFig. 3(a)は通常の観察用のものであり単にディスプレイ用のブラウン管の輝点が走査を終えて元に戻るときに生ずる“ブランキング”パルスに同期をとっているだけである。シーケンスは表面観察用の“露出（フィルム）”の終了後0.6秒して“イオンスパッタ”のモードとなり、このモードの終了後、フィルムを送り、この0.6秒経過後に次のシーケンスの“露出”に入る。このように各モード間に約0.5～0.7秒の中間領域を挟むことがこの技術で最も重要なことである。即ち、イオンガン、光電子増倍管、及びシンチレータ用の高電圧と熱フィラメントはそれぞれ立上り立下り特性を有しており瞬時に切替ができないために中間領域の時間を設けないと実際のシーケンスが重なってしまうからである。シンチレータの残光も考慮されている。

バックグラウンドの効果を避ける他の方法として、イオンの2次電子については1次ビームに変調をかけて、2次電子（像の信号）をロックインアンプで検出し、光については通常のEverhart型の2次電子検出系から原点に戻って2次電子増倍管あるいはチャンネルプレート

(チャンネルトロン)^{*1}などを用いて像の信号を直接増幅するなどの手段もある⁶⁾。また継断の困難な放電型のデュオプラズマトロンなどに対しては機械的なシャッタ機構が有効と思われる。

2.2 撮 影

SAM 像の撮影には Fig. 2 に示したように 16 mm カメラ (Bolex HR-16)^{*2} に駆動回路と制御回路を自作して用いた。その他 8 mm や 35 mm の装置も考えられるがそれぞれ画面の大きさと費用の点で実際的ではない。また最近性能も格段に向上し最も経済的となったビデオ装置ももちろん考えたが、これは TV 走査で使用する限りは威力を発揮するが、画素数と速さをある程度自由に制御したいという目的に対しては実際上改造は不可能であった。しかし磁気的な記録は魅力的であるし今後はこの便利さと性能を実用化すべきである。

撮影用フィルムにはコダックの 7224 (ASA 500) を、またレンズにはシネニッコール 25 mm, $F=1.4$ を 5.6 に絞り、約 1.3 mm 厚の接写用リングを自作して用いた。このようにして撮影してみると、512×512 本の走査線は十分に分解できており、これから引伸した印画も十分に使用に耐えることがわかった⁵⁾。感度は低くなるが更に微粒子のフィルムを使えば分解能も 1024×1024 が得られよう。以下に示す写真は Fig. 4 のポラロイド写真を除いてすべて 16 mm から、一部はカラーポジから 35 mm のネガを起し、あるいは Fig. 9 のように更に部分引伸をしたものもあり、その実用性がわかる。このように質の高いハードコピーが容易に得られるということは研究上大切である。動的観察が動画をながめるだけの目的に使われたのでは研究手段としては本来のどれ程の役目も果さず、単に“面白かった”と半分は遊びになってしまう可能性が大である。事実著者も何箇所かで次章で述べるようなものを上映してきたが、通り一べんに見た人にとっては“印象”しか残らなかったようである。これは我々製作した者にとっても例外ではなく、ある特定の変化を追うには画面のある場所に注目して、単なる定速の上映ばかりでなく、部分的な正・逆転、スローモーション、あるいはストップモーションでの上映を最低 10 回は繰返す必要があった。従って研究に耐えるだけのハードコピーが、要所要所の連続組写真として、とれることが必要不可欠である。通常の 16 mm カメラに使う 1 巻 100 フィートのフィルムには約 4000 こまが記録

できるのでこの情報量も魅力的である。なお 16 mm フィルムの引伸しには専用の引伸器も以前は見られたが、現在でも普通のものに 16 mm 用のネガキャリアを使って十分引伸せる。手札版以上に引伸すときは 15-25 mm の焦点距離の専用のレンズがあると都合だが市販品には見当たらないので、著者はペンタックスオート 110 用の 24 mm, $F=2.8$ のレンズ⁷⁾ にアダプタを自作して使っている^{*3}。

2.3 時間分解能

現在行っているイオンスパッタリングの実験では 1 こま撮影するのに 6 秒から 12 秒を要しており、従って一通りの実験を終了するのに数時間から 30 時間を使っている。これは SAM の典型的な条件でやっているのも実験としては比較的ゆっくりしたものである。

動的観察の時間分解能は遅い方は、撮影装置の光漏れとブラウン管の迷光に対して配慮する以外は特に制限はない。速い方の観察は装置の関係で 1 シーケンス当り 6 秒に抑えられているが、これは原理的な限界ではない。イオンスパッタリングを行わずに 2 次電子像だけなら“TV スキャン”の速さで像が得られていることを考えると、1 秒当り 30 こま位までは可能はずである。一方イオンスパッタリングを行いながらの観察となると、2.1 節で述べたようにイオン衝撃による 2 次電子と熱フィラメントを使っている場合はその光の効果を考えなければならぬので技術的には少々むずかしくなる。即ち高電圧源 (イオン加速, フォトマル, シンチレータ) の時定数と熱フィラメントの光学的時定数であり、いずれも 0.1 秒から 1 秒位である。前者については回路方式により 2 桁は改善できる。またゲート付の 2 次電子増倍管で 2 次電子を直接検出すれば、高電圧源はそのまま、ナノ秒での切替も可能であるし光の問題も解決しうである。イオンビームの切替には偏光板を使えばマイクロ秒以下も可能であるし、機械的なシャッタを用いても 1/100 秒位は可能であろう。以上を総合すると、TV スキャンかこれに近い速度までは高速化が可能と推測される。

3. 応 用 例

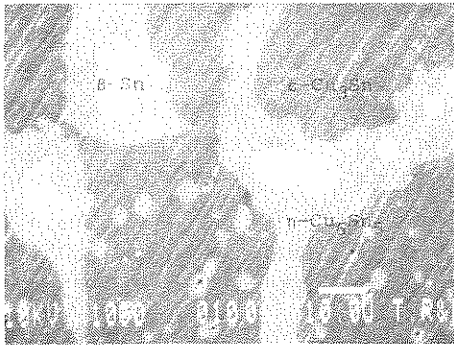
3.1 Cu-Sn 合金の選択スパッタリング

軸受合金として使われる Cu-Sn 合金を 3.5 keV のアルゴンイオンでスパッタしたときの様子を Fig. 4 と Fig. 5 に示す。この合金は 3 相 (ϵ -Cu₃Sn, η -Cu₅Sn₆, β -Sn) から成っている。この中で ϵ -相は機械的に最も

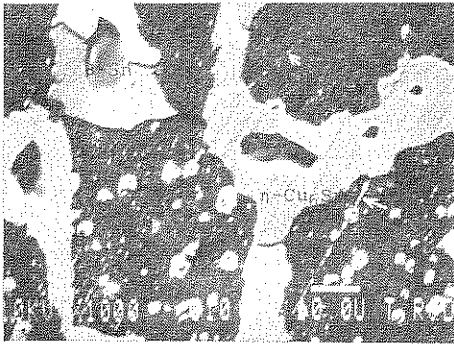
^{*1} これらのダイノード面の仕事関数は十分高く、可視から 200 nm までの近紫外光には感度がない (浜松ホトニクスカタログおよび経験により)。

^{*2} 現在でも業務用にいくつかの機種があるが、報道用のものにはシャッタのコントロールが自由にできないがあるので購入に当たって注意せねばならない。

^{*3} このレンズには絞がないのでレンズの後方(フィルム側)にレンズ径の約 1/2 の開口絞をはりつけ、フィルムの粒子が分解できるようにした。



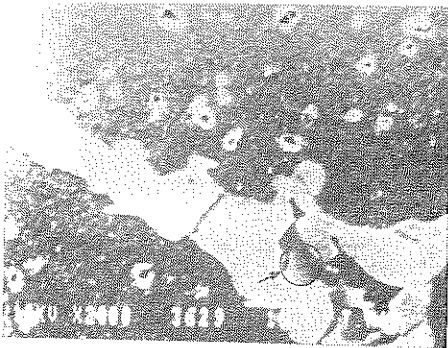
(a)



10μm

(b)

Fig. 4 SEM images of a Cu-Sn alloy surface sputtered by Ar ions. (a) just after the start of sputtering (b) 10h after the start of sputtering (stationary state).



10μm

Fig. 5 The ripple like change in the β (pure Sn)-phase (in the circle).

硬く、鉋金とか昔の鏡として使われている相である。機械研磨した面をスパッタしていくと、スパッタ前は汚れによりコントラストも低い像であるが、先ずクリーニングが行なわれ画面は急に明るくしかもコントラストの明解な像になる (Fig. 4(a))。スパッタを続けていくと選

択スパッタリングにより各相の間に段差が生じ、更に同じ相内でも (多分) 結晶方位の違いにより段差が生ずる (Fig. 4(b))。約 10 時間スパッタして定常的になった表面の Fig. 4(b) をみると ε-相の中に最初の強い引掻傷がきっかけと思われる痕跡が残っており、これは研磨時の機械加工により ε-相が η-相に変化したものと思われる。β-相 (純 Sn) は一番急速にスパッタされるが、この面は最初一旦非常に凹凸の激しい面となり、次第に滑らかになり、最終的には図のように非常に滑らかな面となる。β-相については、別のサンプルだが、Fig. 5 に示すような特異なまで “さざ波” が下から上へ打寄せるような変化が観察された (静止写真では判然としないが)。この特異な現象はこのときだけ見られるが、これは走査線とのモアレではないことははっきりしている。この現象については何人もの人に見てもらったが未だに不明である。

3.2 シリコンウェーハ上にスパッタ蒸着したハンダ

シリコンウェーハ上に約 5000Å スパッタ蒸着したハンダ (Pb-52 wt%Sn) を室温から 210°C まで升温したときの形態変化の一部を実際の連続フィルムで Fig. 6 に示す。温度は上から下へとわずかに升温 (<2°C) されており、途中で融点 (~180°C) を通過している。90°C あたりから徐々に成長してくる Sn の析出 (図の白い斑

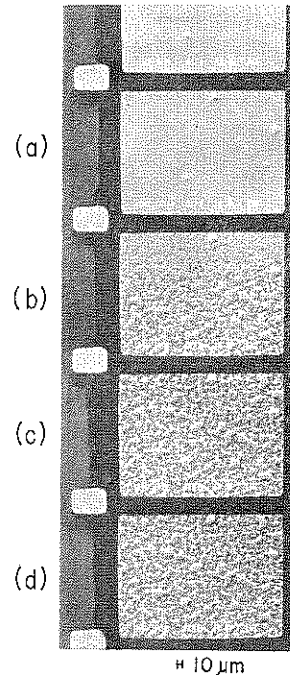
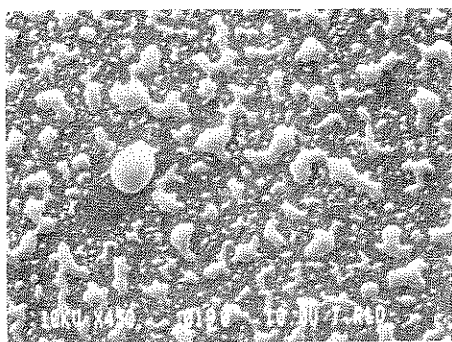


Fig. 6 Morphological change of a soldering alloy layer (~5000 Å), deposited onto Si-wafer by sputtering and heated beyond the melting point of the alloy.

点)は融点の直前で急速に発達し、瞬間(1こま以内)にアメーバ状に凝集してしまう(Fig. 6(b))。しかも1こまの中でも、画面の上部と上部で凝集の程度が異なり(b), 凝集が進行中であることがわかる。更に温度を上げていくと凝集も温度と共に進み、190°CあたりではFig. 7 のようになる。静止画ではわからないが、凝集は窓ガラスの水滴のように大きいのが小さいのを飲み込むように進み、ときには表面を這いずり回りその動いた跡には純な下地(多分 SiO_2)が露出している(図の左中央)。これはシリコン上の金の動き⁸⁾に似ている。更に温

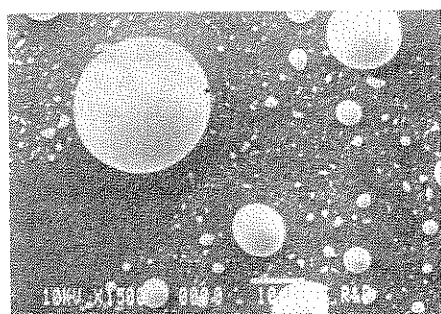


10 μm

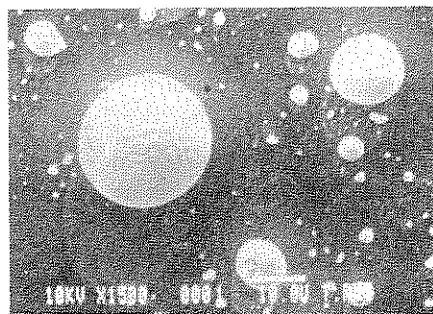
Fig. 7 Growing agglomerations following Fig. 6 at 190°C.

度を 210°C まで上げて増率を 450 倍から 1500 倍にして観察したのが Fig. 8(1)である。凝集はほぼ真円の球になっている。これを室温まで冷すと体積が縮み Fig. 8(2)のようにメロン状のしわが表面による。この状態からアルゴンイオンでスパッタを開始すると、スパッタは一様には進まずイオンの入射方向から 45° 位傾いた側面から掘れていく(Fig. 8(3))。イオンは斜右上より表面から約 35° の角度で入射している。約6時間スパッタしたときの表面を図の(4)に示すが、実に不均一にスパッタされているのがわかる。これを映画でみると、表面の凹凸は徐々に発生するのではなく、まるで溶けつつある“ソフトクリーム”のように“液体状”に変化する。小さい泡かあるいは気孔のように見える構造の生成と消滅を連続写真で示したのが Fig. 9 である。顕著なものを矢印で示してあるのでその生成と消滅の様子が静止写真でも認められると思う。この小さな穴が打ち込まれたアルゴンによって生ずるのかどうかは確かめるまでに至っていないが興味ある事実である。

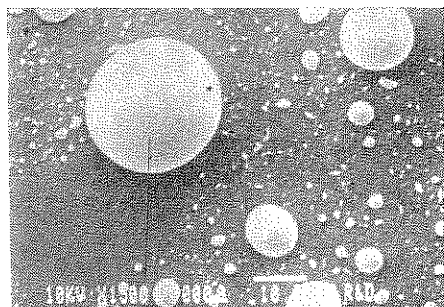
Fig. 6 で示したのと同様の実験をオージェ像で観察するために1次電子流を前回の約 1000 倍にして実験したのが Fig. 10 の中央部である。この場合電子照射量の多かった中央部は凝集が進まずアメーバ状で止まっているが、他の領域は前回と同様凝集が起っている。



1



3



2



4

10 μm

Fig. 8 Changes of the agglomerations; 1) at 210°C, 2) at room temperature, 3) ion sputtering of 1h, and 4) ion sputtering of 6h.

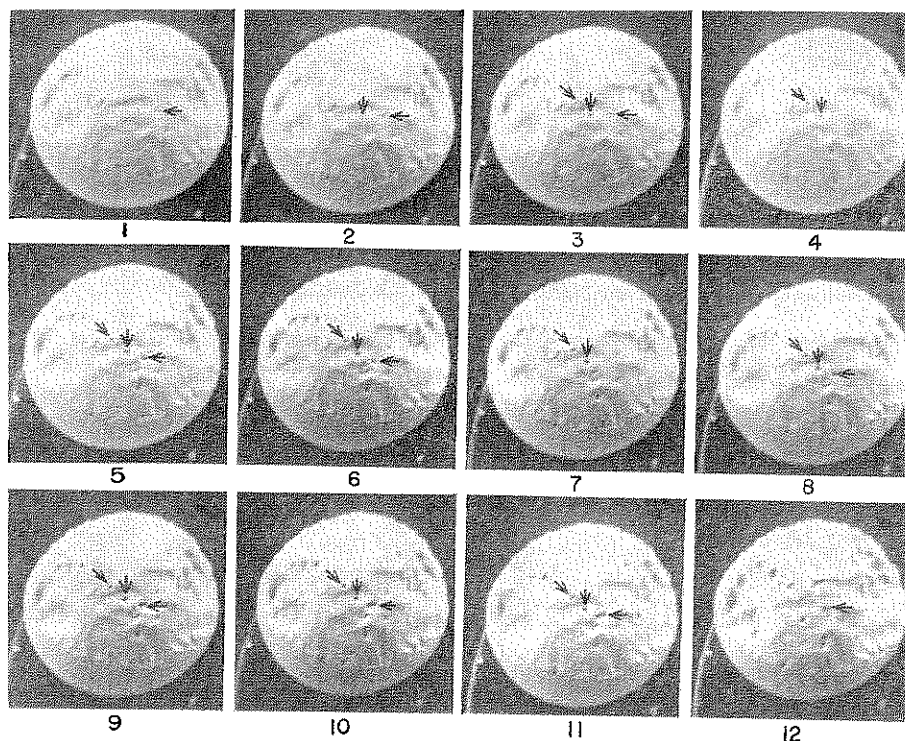


Fig. 9 Bubble like small holes (arrows) in the solder agglomeration due to the ion sputtering.

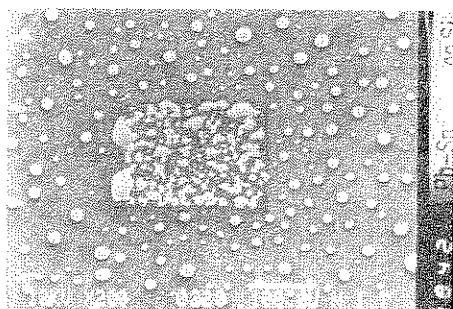


Fig. 10 Agglomerations of solder on Si-wafer at 220°C. The center was heavily irradiated by electron beam for Auger measurements.

これは強い電子線により酸化皮膜が還元されハンダとシリコンとの強い結合が生じた為と思われる。Fig. 10 の2つの異った凝集の領域を同時にアルゴンイオンでスパッタしたのが Fig. 11 である。高温状態 (220°C) でスパッタを行ってもその変化は極くわずかでアミューバ状のままであるが、図の (2) と (3)、これを温度を下げながら (165-52°C) スパッタを行うと、あるところでたちどころに凝集が進み境界の見分けがつかなくなる。

3.3 銅のコーン形成

金属をイオンでスパッタすると種々様々のコーンが発生することが知られているが、そのモデルについては、成長説と取残し (Left Standing) 説などがあるがまだ定説とはなっていないようである。ここでは Wehner⁹⁾ の“種”モデル* に従って銅 (多結晶と単結晶) の下地上にモリブデンの“種”を置いてコーンが形成されていく様子を観察した¹⁰⁾。高純度 (99.998%) の多結晶を用いたときの变化を Fig. 12 に示す。画面中央部の物体が“種”のモリブデンの針である。目印の為にイオンの陰にある小さなくぼみに印をつけてある。スパッタを開始すると予想通りコーンの生成がみられ、時間と共にある大きさまで発達し、それ以上は生成と消滅を繰り返しながら全体がスパッタされるようである。初期の段階で“種”のモリブデンの表面からうろこがとれるように小片がはがれるのも認められた。コーンはある時間一定の高さと大きさを保っていたと思うと急にスパッタされて消滅したり、そばの大きいものに吸収されてしまったりするように見えるものもありその変化は一概に語れない。モリブデンの“種”の先端の変化も興味もたれる

* コーンを生やそうとする下地金属より融点の高い物質を表面に蒔いておくとそれが核となりコーンが生成するという。Fig. 12 のように配置して同時スパッタを行うと種蒔と下地スパッタリングが同時に進む。

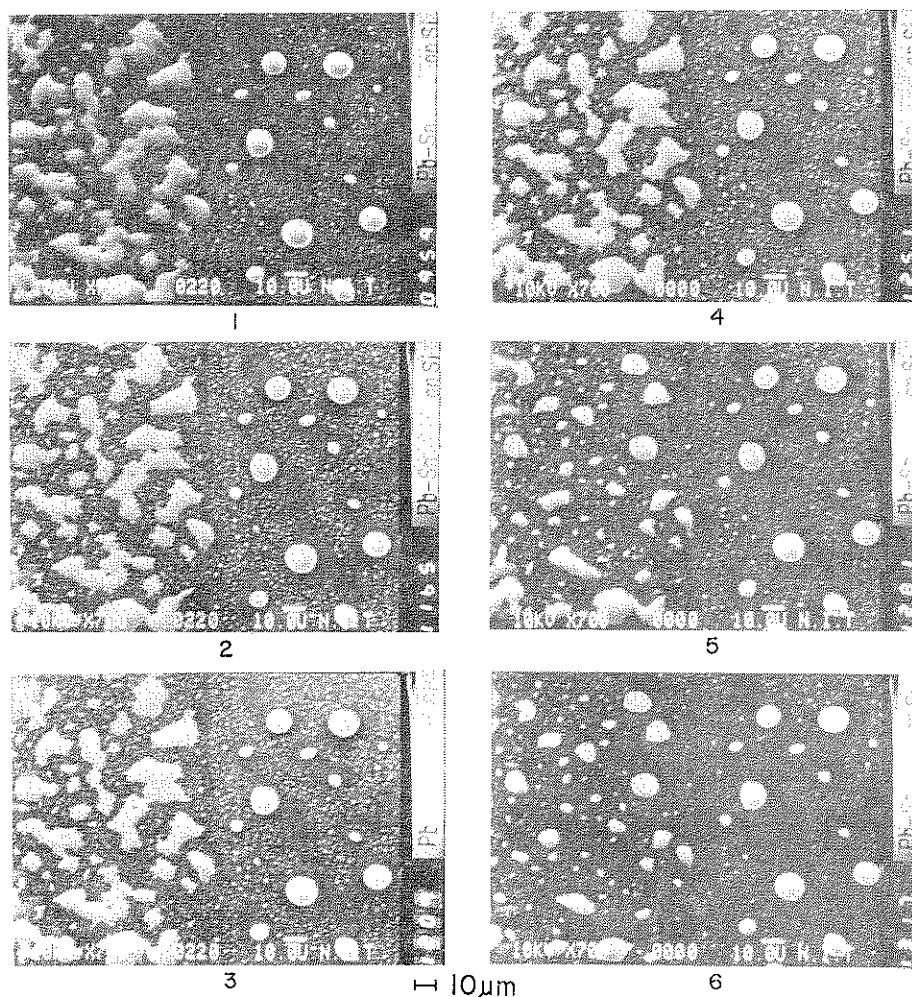


Fig. 11 Ion sputtering of the boundary of the heavily electron irradiated part (left half) and non-irradiated (right half); without ion sputtering at 220°C (1), ion sputtering at 220°C (2, 3) and at the lower temperatures (4, 5, 6).

(Fig. 12 (4)). イオンスパッタリングと共に不均一に変形し先端は“ずれ”ながら変形している。これは不注意で何かにつけて強く変形した先端がイオン照射によりその応力が開放されることによるのであろうか。

次に“種”を取除いて実験を続けると、図の平坦な峰のような部分もスパッタされ全体にコーンが生成する。このとき注目されるのは、峰の左側にあるコーンは他の場所にあるものに比べて急速に退行していくことである。これは恐らく峰の崖っぶちからスパッタされたCuの原子がコーンを衝撃するためにCu-CuのスパッタがArイオンと相乗的に働く為と思われる。

単結晶のCu (111) についても同様の実験を行ったが、“種”を使ったにもかかわらずコーンの生成はどこにも見られず“種”の陰が残っただけであった。なお多

結晶の場合は“種”を使わなくてもコーンの生成が見られた。これまでの結果からは“種”の効果はさだかではないが、この実験は未だ緒についたところであり実験を重ねる必要がある。

4. おわりに

イオンスパッタ中における表面の連続SEM観察法の具体的な方法と可能性について例も示して説明した。手法としては従来の装置を比較的簡単に改造して応用できるし、得られる情報が単に“動く”ということだけに止まらずに従来得られなかったものを提供してくれることがわかった。ここでは述べなかったが、オージェ像についても全く同様のことが可能であり既に実行している^{2-6,11)}。

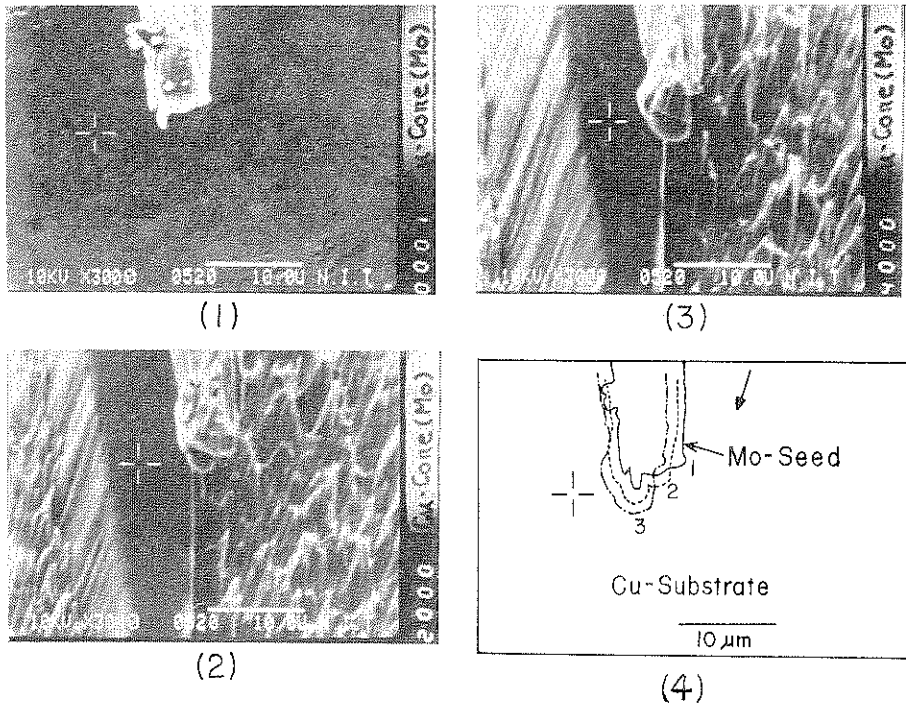


Fig. 12 Ar ion sputtering of polycrystalline Cu with Mo "seed".

あとで知ったことだが, 1962 年に A. D. G. Stewart も SEM を使ってイオンスパッタ現象を動的に捕えようとしたらしいがあまりうまくいかなかったらしい¹²⁾。

謝 辞

この研究は豊田中央研究所の多賀康訓, 大脇健史両氏らとの共同研究として開発したものでありここに示したデータの多くはその所産である。ハードウェアの開発につき協力をいただいた日本電子(株)の最上明矩氏, いくつかの有益な助言をいただいた大阪大学工学部の志水隆一教授, 大阪電通大の越川孝範教授, また本学での実験は鈴木浩司(現在三洋電機), 小田拓嗣, 常川和孝両君らの努力に負うものであることをつけ加えて, 謝意を表したい。

文 献

- 1) C. F. Quate: Phys. Today. Aug., 26 (1986).
- 2) K. Goto, T. Ohwaki and Y. Taga: Rev. Sci. Instrum. 55, 1785 (1984).
- 3) 多賀康訓, 大脇健史, 後藤敬典: 学振第 141 委員会, 資料 No. 412 (1983).
- 4) 後藤敬典, 鈴木浩司, 大脇健史, 多賀康訓: 学振第 141 委員会, 資料 No. 548 (1986).
- 5) 後藤敬典, 多賀康訓, 大脇健史: 豊田研究所報告第 40 報告, 29 (1987).
- 6) 最上明矩: 私信.
- 7) 秋谷 方: カメラレビュー別冊, クラシックカメラ専科(朝日ソノラマ) No. 6, 82 (1987).
- 8) T. Ichinokawa, Y. Ishikawa, M. Kenmochi, N. Ikeda and Y. Hosokawa: Surface Sci. 176, 397 (1986).
- 9) G. K. Wehner: J. Vac. Sci. Technol. A3, 1821 (1985).
- 10) K. Goto and K. Suzuki: Proc. 12th ICACS, Oct. 12-16 (Okayama, 1987) PD-29 (to be published in Nuc. Instrum. Methods Phys. Res.).
- 11) 二階堂勝, 大内義昭, 後藤敬典, 鈴木浩司: 第 99 回金属学会 S1 11 (1986).
- 12) Appeared in "Ion Bombardment Modification of Surfaces" ed. by O. Auciello and R. Kelly (Elsevier 1984) p. 3.