共鳴多光子イオン化スパッタ中性粒子質量分析法による Si/Ti 多層膜の深さ方向分析[†]

—SIMS/SNMS によるマトリックス効果の検証—

西野宮卓¹・久保田直義¹・林 俊一¹・竹中久貴²

¹新日本製鐵(株)先端技術研究所 ☎ 293-8511 千葉県富津市新富 20-1

²NTT-AT ナノファブ리케이션(株) ☎ 243-0124 神奈川県厚木市森の里若宮 3-1

(2010 年 3 月 1 日受付 ; 2010 年 6 月 12 日掲載決定)

Depth Profiling of Multilayered Si/Ti by Resonance-enhanced Multiphoton Ionization SNMS

Suguru NISHINOMIYA¹, Naoyoshi KUBOTA¹, Shun-ichi HAYASHI¹
and Hisataka TAKENAKA²

¹Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, 20-1 Shintomi, Futtsu, Chiba 293-8511

²NTT-AT Nanofabrication Corporation, 3-1 Wakamiya, Morinosato, Atsugi, Kanagawa 243-0124

(Received March 1, 2010 ; Accepted June 12, 2010)

Depth profiling of multilayered Si/Ti samples using resonance-enhanced multiphoton ionization-sputtered neutral mass spectrometry (REMPI-SNMS) has been compared with that using SIMS to study matrix effects of REMPI-SNMS. We have discussed matrix effects at interface and in the Ti bulk containing oxygen by using Ar⁺ and O₂⁺ beam as primary ion beam. It is found that the matrix effect at the interface for REMPI-SNMS has been negligible small. On the other hand, the result of REMPI-SNMS measurement has been affected by oxygen in the bulk due to the drastically change of secondary ion yield. We suggest that SIMS/SNMS depth profiles with different primary ions are useful to understand matrix effects.

KEYWORDS : SIMS, post-ionization, laser ionization, sputtered neutral, resonance-enhanced multiphoton ionization

1. は じ め に

現在の電子デバイス技術において、制御されたナノオーダーの半導体構造作製技術が必須となっている。その評価には、高感度で定量性があり、ナノオーダーの高い面/深さ方向の分解能を持つ分析法が必要になる¹⁾。中でも二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) は感度の点で他の追従を許さない手法の一つである。

SIMS の検出イオン強度 I_s^{SIMS} は次式で表わされる。

$$I_s^{\text{SIMS}} = I_p \cdot C_i \cdot Y_s \cdot f_i \cdot \beta_i^{\text{SIMS}} \cdot \eta \quad (1)$$

ここで、 I_p は一次イオン強度、 C_i は標的原子密度、 Y_s はスパッタリング収率、 f_i は検出粒子放出確率、 β_i^{SIMS} は二次イオン化確率、 η は装置透過率である²⁾。

Y_s , f_i , β_i^{SIMS} はマトリックス i に依存し、特に SIMS では β_i^{SIMS} が分析面の化学状態 (ダングリングボンドや酸素、窒素やアルカリ金属等の化学的活性元素の存在等) の違いによって二〜三桁変化する²⁾。これはマトリックス効果といわれており、SIMS による定量評価が難しいといわれる所以である。ここでマトリックス効果について詳細にみるために、Fig. 1 に示すように元素 C がある分布を持って存在するような、二つのマトリックスからなる試料を考える。このとき SIMS によって実線の

[†] 第 29 回表面科学学会講演会 (2009 年 10 月 27 日 ~ 10 月 29 日) にて発表

E-mail : nishinomiya.suguru@nsc.co.jp

Fig. 1. (color online). Schematic diagram of matrix effects for SIMS.

ようなCのプロファイルが検出されるとする。二つのマトリックスの界面においては、ダングリングボンドや酸素以外の意図的でない不純物の影響、あるいはスパッタリングに伴う照射誘起拡散により、二次イオン強度が増加する。一方、マトリックス中に化学的に活性な元素（たとえば酸素）が存在しても、 β_i^{SIMS} は高くなり、二次イオン信号量が増加する。本論文では前者を界面効果、後者を増感効果（正イオンの場合は酸素増感効果、負イオンの場合はセシウムによる増感効果³⁾）と定義する。なお、増感効果には元々含まれる酸素による増感効果と、 O_2^+ や Cs^+ を意図的に照射した際の増感効果が含まれる。よって界面効果による二次イオン化確率を $\beta_{\text{界面}}$ 、増感効果による二次イオン化確率を $\beta_{\text{増感}}$ としたとき、

$$\beta_i^{\text{SIMS}} = \beta_{\text{界面}} + \beta_{\text{増感}} + \beta_0 \leq 1 \quad (2)$$

で表すことができる。ここで、 β_0 はこの二つの要因以外の要因による二次イオン化確率であり、 $\beta_0 \ll \beta_{\text{界面}}$ 、 $\beta_{\text{増感}}$ である。一般的なSIMSでは、低エネルギーの O_2^+ や Cs^+ を照射して $\beta_{\text{界面}} \ll \beta_{\text{増感}}$ とすることにより、界面効果の影響を小さくする。しかし、これらの方法は一次イオン濃度を試料表面で飽和させる必要があるために、測定時間が長くなる。また、系により条件が異なり定量性に難がある⁴⁾。

SIMSに対して、スパッタ中性粒子質量分析法（Sputter neutral mass spectrometry, SNMS）はマトリックス効果の影響を受けずに測定できる手法の一つと言われている^{2,3,5)}。SNMSでは、スパッタリングによって放出される全粒子のうち99%以上を占めるといわれている中性粒子をレーザーやプラズマ等、別の手段を用いてポストイオン化し、検出する。SNMSにおける検出イオン強度 I_s^{SNMS} は、(1)式と同様に、次式で表わされる。

$$I_s^{\text{SNMS}} = I_p \cdot C_i \cdot Y_s \cdot f_i^N \cdot \beta_i^{\text{SNMS}} \cdot \eta \quad (3)$$

ここで、 f_i^N は、中性粒子の検出粒子放出確率、 β_i^{SNMS} は

ポストイオン化確率である。SNMSでは、イオン化を独立して行う（ポストイオン化）ため、 β_i^{SNMS} はマトリックスに依存しないが、 Y_s や f_i^N はマトリックス効果によって変化する可能性がある。

我々は数あるポストイオン化法のうちレーザーイオン化法を採用した。これは、電子ビームを使用したときよりも高感度化が見込め、またプラズマを使用した時に比べバックグラウンド信号が低いためである⁶⁾。レーザーイオン化法は、原子の共鳴単位を利用する共鳴多光子イオン化（Resonance-enhanced multiphoton ionization, REMPI）法と非共鳴多光子イオン化法の、大きく二つに分けられる。光子のエネルギーが原子の励起単位に一致すると、共鳴的に光を吸収し、電子は励起される。励起単位へ遷移された電子はさらにもう一つの光子を吸収し最終的に原子の外へ放出される。このように共鳴波長の光を利用してイオン化する方法が共鳴多光子イオン化である^{2,3,5,6)}。一方、非共鳴多光子イオン化は、共鳴波長の光を用いず、高い光子密度の光を用いて寿命の短い仮想単位を経由させてイオン化する方法である。REMPIは元素固有の共鳴単位を利用しているため、 ^{56}Fe と $^{28}\text{Si}_2$ のように質量差が小さい場合にも単一の元素を選択的に測定でき、質量スペクトルの重なりを低減できる、つまり質量干渉の影響を受けないという利点がある。また、非共鳴多光子イオン化に比べ実際の励起単位を経由している分、イオン化断面積が高いという利点もある。

これまで我々のグループは多光子イオン化スパッタ中性粒子質量分析法がマトリックス効果の影響を受けずに深さ方向分析が可能であることを示してきた^{7,8)}。本論文では共鳴多光子イオン化スパッタ中性粒子質量分析法（REMPI-SNMS）を用いて、SIMSではマトリックス効果の顕在化しやすい多層薄膜試料の深さ方向分析を行い、REMPI-SNMSに対するマトリックス効果の影響を調べ、SIMSとの違いについて考察を行った。

2. 実験方法

装置本体は四重極型のSIMS装置（一部改造を施したULVAC-PHI社製SIMS6650）であり、一次イオンビームには Ar^+ および O_2^+ ビームを使用した⁸⁾。ラスタ領域は $300 \times 600 \mu\text{m}$ 、クレターエッジ効果を除去するためにSIMS測定時には4%、REMPI-SNMS測定時には16%の電気ゲートを使用した。SIMS測定には連続イオンビーム、SNMS測定にはレーザー発振と同期させたパルスイオンビームを用いた。

正の二次イオンおよび正イオンにポストイオン化された中性粒子は、 -200 V で引き込まれ、エネルギーアナライザー、四重極型質量分析器を通して電子増倍管で検

出される。検出された信号は、高速前置増幅器で増幅され、コンスタントフラクションディスクリミネータ (Constant Fraction Discriminator, CFD) で波形処理された後、マルチチャンネルスケーラー (Multichannel Scaler, MCS) で計測される。また、パルスビームを使用する際には、MCS にもパルスイオンビームとレーザー発振に同期したゲートを設け、S/N 比の改善を行った⁸⁾。二次イオンとポストイオン化された中性粒子を区別するため、レーザー光は試料の直上 1 mm を通過するように調整し、試料には +27 V の電圧を印加した⁸⁾。これにより、二次イオンと同じ引き込み電場内の異なる位置でポストイオン化される中性粒子は、引き込み時の加速エネルギーの違いにより、エネルギーアナライザーで分離される。

ポストイオン化用のレーザーには、三倍波 Nd:YAG レーザー励起の波長可変色素レーザーを使用した。色素レーザーで発振させた波長 639.98 nm の基本波を非線形光学結晶で二倍波に変換し、Ti の共鳴波長である 319.99 nm のレーザー光を生成し、Ti の (1+1) 共鳴イオン化を行った。パルス幅は 8 ns、繰り返し周波数は 20 Hz、色素には DCM を使用し、639.98 nm のレーザー光の出力は 5 mJ/pulse だった。

試料に用いた Si/Ti 多層膜は Si(001) を基板としてマグネトロンスパッタ法によって膜厚 10 nm に調整され、各五層ずつ交互に堆積している。Si, Ti ともにマトリックス効果が顕在化しやすいため、今回はこの試料を使用した。

3. 結果と考察

3.1 Ar⁺ ビームを用いた分析

Fig. 2 は 1.0 keV-Ar⁺ ビームを使用したときの SIMS 測定の結果である。第一 Si 層以降の ⁵⁰Ti⁺ のプロファイルは実際の Ti の存在分布を再現しておらず、Si/Ti の界面で信号強度が増加している。このとき、酸素は界面ではなく、Ti 層内部に存在しており、Ti⁺ プロファイルが実際の存在分布と違うのは、界面効果によるものと思われる。

このように SIMS では界面効果を示す試料を REMPI-SNMS で測定した。Fig. 3 に 1.0 keV-Ar⁺ ビームにおける ⁴⁸Ti⁺ の REMPI-SNMS 測定の結果を示す。比較のために ⁵⁰Ti⁺ の SIMS 測定の結果も示した。REMPI-SNMS 測定の結果は、第一層目から第四層目までは実際の Ti 分布を再現しており、界面効果の影響を受けていないことがわかる。ところが、第五層目のみ REMPI-SNMS の信号強度が他の層よりも減少していた。Fig. 2 の SIMS の結果より、Si 基板から Ti 層中心部に向かって酸素濃

Fig. 2. (color online). 1.0-keV-Ar⁺ (180 nA) SIMS depth profiles of the multilayered Si/Ti sample.

Fig. 3. (color online). 1.0-keV Ar⁺ (180 nA) SIMS/REMPI-SNMS depth profiles of Ti.

度が一桁高く、実際に Ti⁺ も増加していることがわかる。したがって、後述するような酸素増感効果によって、Ti の正の二次イオンが極端に増加したためにスパッタ中性粒子が減少したと考えられる。第五層目では不純物酸素の影響を若干受けていたものの、Ar⁺ ビームを使用した REMPI-SNMS 測定では、界面効果の影響は一切受けていないことがわかった。

Si/Ti 多層膜の SIMS における界面効果に関しては、他の文献⁹⁻¹¹⁾でも示されているが、測定結果のみであり、明確な説明が与えられていない。我々は REMPI-SNMS による深さ方向分布が界面効果の影響を受けないことから、Fig. 4 のような二つのメカニズムを考えている。一つは Si/Ti 界面から生成される TiSi⁺ が分解し、Ti⁺ が生成されるメカニズムである。これは Fig. 2 で

Fig. 4. (color online). Schematic diagram of sputtering process at Si/Ti interface with Ar ion beam.

TiSi⁺ が Ti⁺ と同様の挙動を示すことから推定できる。電子トネリングモデルによれば、表面からスパッタされた正の二次イオンは仕事関数の違いにより、電子と結合し中性化するか、電子と結合せずに正イオンのまま放出されるかが決まる¹²⁾。したがって、Ti 層に比べ、Si/Ti 界面（界面では TiSi₂ になっていると推定される）からスパッタされる Ti⁺ の多くが中性化せずに生き残っているというもう一つのメカニズムが考えられる。Ti 層と Si/Ti 界面とでは、電子構造が異なるために二次イオン化確率が変わり、Si/Ti 界面では Ti⁺ の生成が増大する可能性がある。実験的にこのメカニズムを確かめるには、SIMS と SNMS で、別途 Si 試料、Ti 試料、およびシリサイド (TiSi₂) 試料を分析し、それぞれ検出粒子の収量および質量分布の相対比較を行う必要がある。我々は、TiSi₂ 試料における Ti⁺ の生成量が Ti 試料に比べ約 4 倍大きくなる結果を得ている。このことから、Fig. 4 に示すように Si-Ti の結合が Ti⁺ の生成に関与している可能性が高いと考えている。

3.2 O₂⁺ ビームを用いた分析

Fig. 5 に 1.0 keV-O₂⁺ ビームを使用したときの ³⁰Si⁺、⁵⁰Ti⁺ の SIMS 測定の結果を示す。Ti の第一、二層目に対して、⁵⁰Ti⁺ のプロファイルは、Ar⁺ ビームの結果と同様に実際の Ti の存在分布を再現せず、界面効果による信号強度の増加が確認された。しかし、第三層目で Ti 層中心部において信号強度が増加しはじめ、第四、五層目では界面効果による信号強度の増加が確認されなくなった。これは、O₂⁺ ビームの照射により分析面の酸素濃度が増加し、局所的な元素組成が変化するとともに、酸素増感効果による二次イオン生成が支配的になったことを示している。また、第一層から ⁵⁰Ti⁺ の酸素増感効果が得られなかったのは、酸素が注入試料表面に注入される現象とスパッタリングされる現象が平衡に達していないためであり、この分析条件では第四層で両者が平衡状態に達したと考えられる。

このことを確認するために O₂⁺ ビームの入射エネ

Fig. 5. (color online). 1.0-keV-O₂⁺ (60 nA) SIMS depth profiles of the multilayered Si/Ti sample.

ギーが 1.0 keV よりも低い場合 (0.5 keV) と高い場合 (2.0 keV) とで SIMS 測定を行った。結果を Fig. 6 (a), (b) にそれぞれ示す。

0.5 keV の場合、第一層の表面側を除いて酸素増感効果が得られている。一方、2.0 keV では全ての層で界面効果が支配的であった。これらの結果より、スパッタリングされる速度と酸素が蓄積される速度の関係が界面効果と酸素増感効果の影響を決める要因になっていると考えられる。

このように SIMS では界面効果と酸素増感効果の寄与が各層で異なる入射エネルギー 1.0 keV の条件で REMPI-SNMS を行った。Fig. 7 に ⁴⁸Ti⁺ の REMPI-SNMS の結果を示す。比較のために ⁵⁰Ti⁺ の SIMS 測定の結果も示した。REMPI-SNMS の結果は Ti の第三層目まで界面効果の影響を受けずに Ti 分布を再現している。一方、Ti の第四、五層目では信号強度が減少し、また界面での信号強度の方が Ti 層内部よりも高かった。

入射エネルギーが 1.0 keV の場合、Fig. 5, 6 に示した SIMS 測定結果より予測される酸素の蓄積は Fig. 8 のようになると考えられる。すなわち、Ti 層には O₂⁺ ビーム照射前から蓄積されている酸素に加え、O₂⁺ ビームの照射により深い層ほど酸素が蓄積されると考えられる。

Fig. 8 に示した酸素濃度分布の予測をもとに Fig. 7 の結果を評価すると、Ti の第三層目までは酸素濃度が比較的少なく、二次イオンの酸素増感効果が小さいといえる。つまり、全スパッタ粒子のうち、中性粒子数の変化の割合としては少ないため、酸素増感効果の影響は小さい。しかし深い層ほど酸素濃度が増加するため、酸素増

Fig. 6. (color online). O_2^+ SIMS depth profiles of the multilayered Si/Ti sample: (a) 0.5-keV, (b) 2.0-keV.

Fig. 7. (color online). 1.0-keV- O_2^+ (270 nA) SIMS/REMPI-SNMS depth profiles of Ti.

Fig. 8. Predicted oxygen distribution in Si/Ti multilayer resulting from 1.0-keV- O_2^+ irradiation.

感効果による二次イオン量の増加が無視できないほど大きくなり、中性粒子数に変化を与える。特に、第四、五層目においてはTi層内部の酸素濃度の増加により、 Ti^+ の二次イオン化率が飽和した結果、SNMS信号が極端に減少している。一方、Si/Ti界面では、 O_2^+ ビームの照射前からの蓄積されている酸素濃度が少ない分、 Ti^+ の二次イオン化率は飽和するほどは大きくない。そのため、SNMS信号がTi相内部に比べ相対的に高く観測されている。以上のことより、REMPI-SNMSはSIMSの酸素増感効果の影響を受けるといえる。

つまり、Si/Ti多層膜の場合、スパッタされる全粒子数 N は以下の式で表わすことができる。

$$\begin{aligned}
 N &= \sum_{l,m,n=0}^{\infty} Ti_l Si_m^{n\pm} \\
 &= \sum_{l,m=0}^{\infty} Ti_l Si_m^0 + \sum_{l,m=0}^{\infty} Ti_l Si_m^{\pm} + \sum_{l,m=0}^{\infty} Ti_l Si_m^{2\pm} + \dots
 \end{aligned}
 \quad (4)$$

ここで、全粒子数 N は各項の増減とは関係なく一定である。このとき、第一項がSNMS、第二項以降がSIMSで検出される粒子に相当する。ただし、第三項以降は検出される粒子数が少なく、ほとんど無視できる。マトリックス効果の影響がない場合、スパッタ中性粒子数が圧倒的に多い。一方、酸素が存在する場合、酸素増感効果によって酸素濃度の増加とともに二次イオンの生成割合が増加する。Benninghovenによると、酸化していないSiおよびTi表面の二次イオン化率はそれぞれ0.0084、0.0013なのに対し、酸化したSiおよびTi表面の二次イオン化率はそれぞれ0.58、0.4である¹³⁾。酸素増感効果による二次イオン化率の増加はこのように大きく、中性粒子数に対する二次イオン数も無視できなくなる。これは、酸素濃度の増加により、REMPI-SNMSの信号強度

が減少したと定性的に一致する。一方, REMPI-SNMS が界面効果の影響を受けないことから, 界面効果による二次イオンの増加に伴う中性粒子数の減少は, 中性粒子数の変化の割合としては無視できるほど小さいといえる。

4. ま と め

SIMS ではマトリックス効果の顕在化しやすい多層膜試料に対して REMPI-SNMS による深さ方向分析を行った。Ar⁺ ビームを使用した REMPI-SNMS 測定により, マトリックス効果の影響の小さい深さ方向分析が可能であることを示した。1 keV の Ar⁺ ビームの測定で極薄多層膜の測定が可能という知見は, これらの試料を極低速 O₂⁺ ビームで長時間の測定を余儀なくされていた SIMS 研究者に対して, 有意義な情報を与えるものと考ええる。

Ar⁺ ビームを使用した SIMS 測定により, 界面においては Si-Ti 結合が Ti の二次イオンの信号増加に関係していること, O₂⁺ ビームを使用した SIMS 測定により, 試料内の酸素含有濃度により界面効果の影響が変わることがわかった。また Ar⁺/O₂⁺ ビームを使用した REMPI-SNMS 測定において, 中性粒子放出割合がマトリックス中の酸素の影響を強く受けていることがわかった。さらにその酸素増感効果による影響が界面効果による二次イオンの増加よりも影響が強いことがわかった。このように, 一次イオン種を変えた SIMS/SNMS 測定を行うことにより, マトリックス効果に関する知見が得られ, マトリックス効果の解明に近づく可能性があることがわかった。

謝 辞

研究費の一部は JST 先端計測分析技術・機器開発事業により交付された。ここに謝意を示す。

文 献

- 1) 片岡祐治: 表面科学 **28**, 72 (2007).
- 2) 林 俊一: ぶんせき **1996** (8), 603 (1996).
- 3) 丸尾哲也, 東 康弘: 分析化学 **45**, 31 (1996).
- 4) 川島義也, 小山 晋, 安藤公一, 井手 隆, 青柳里果, 工藤正博: 表面科学 **24**, 406 (2003).
- 5) 加藤茂樹: 表面科学 **17**, 214 (1996).
- 6) 林 俊一, 橋口栄弘, B.J. McIntosh, 大坪孝至: 鉄と鋼 **77**, 1980 (1991).
- 7) S. Hayashi and Y. Hashiguchi: Microbeam Anal. **2**, 151 (1993).
- 8) N. Kubota and S. Hayashi: e-J. Surf. Sci. Nanotech. **7**, 191 (2009).
- 9) C. Sella, M. Mâaza, M. Kaabouchi, S. El Monkade, M. Miloche and H. Lassri: J. Magn. Magn. Mater. **121**, 201 (1993).
- 10) C. Sella, O. Nemraoui, M. Mâaza, M. Miloche and M. Kaabouchi: SIMS IX, 887 (1994).
- 11) M. Cwil, P. Konarski and J. Ciosek: Int. J. Mass Spectrom. **263**, 54 (2007).
- 12) 越川孝範, 安江常夫, 菅 武: J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn. **49**, 10 (2001).
- 13) A. Benninghoven: Surf. Sci. **53**, 596 (1975).