原 著 論 文 (7)

EBIC 現象を利用した絶縁物分析とその応用

池 辺 義 紀・岩 本 寛*・間 田 博*・田 村 一二三

日立計測エンジニアリング(株)テクノリサーチセンタ, * (株)日立製作所那珂工場

〒312 茨城県勝田市市毛 882

(1989年3月13日 受理)

SIMS Analysis of Insulating Materials Using EBIC

Yoshinori IKEBE, Hiroshi IWAMOTO, Hiroshi TOITA
and Hifumi TAMURA

Techno Research Lab., Hitachi Instrument Engineering Co., Ltd.

* Naka Works, Hitachi, Ltd.

882, Ichige, Katsuta-shi Ibaraki 312

(Received March 13, 1989)

Conventional methods for charge reduction by using an auxiliary electron beam or by placing metal diaphragms on the sample surface in the SIMS analysis of insulators, are either impractical for a wide variety of materials or not completely effective.

To solve these problems, the authors have developed a new insulator analysis method, combined with EBIC (Electron Bombardment Induced Conductivity) and formation of an electrically conductive path to reduce the sample surface charge. In this technique, a metal film about 40nm in thickness is deposited on the sample surface outside the analyzing area. Then electrons at an energy of about 3000 eV are bombarded both on the analyzing area and on the metal film. The EBIC layer is thus generated on the sample surface. The electron bombardment causes an electrically conductive path between the sample and the metal film, and therefore, charge accumulation on the sample surface is prevented.

It has been found that this technique can be used successfully for the surface analysis of a wide variety of insulating materials, including oxides, nitrides and organic thin films.

1. 緒 言

2次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) による絶縁物分析法においては, 1次イオン照射とそれにより生ずる2次イオンおよび2次電子などの放出により試料表面に電荷が蓄積し, 試料表面の電位が変化する。一方, 検出系の質量分析計における試料電位は, 検出すべき2次イオン光学系への入射エネルギーを規制し, そのエネルギーウィンドウを通過できるイオン量に大きな影響を与える。その結果, 帯電により試料電位が変化すると2次イオン強度が変動するとともに2次イオンの利用効率が低下し, 測定データの定量

性および検出感度の低下を招く。

このような理由により, 次のような種々の帯電防止法が開発され実用化されている。

- 1) 試料表面に導電性薄膜を形成させる技法^{1,2)}
- 2) エレクトロンスプレー法により2次電子を利用する技法³⁻⁵⁾
- 3) 負の1次イオン照射⁶⁾とその2次電子を利用する技法⁴⁾

これらの従来技法は, 例えば 1)では試料表面の分析領域を汚染させてしまうこと, 2)では2次電子収率の低い絶縁物試料の帯電防止が良好に行えないこと, および 3)では負の1次イオンが多くとれないため検出感度が低いことなどが問題とされている。このような理由によりい

第8回表面科学講演大会 (1988年12月2, 3日) にて発表

ずれの従来技法も完璧な絶縁物分析法とは言い難い。

本論文では、特に従来困難とされていた高絶縁性試料および半導体試料の帯電防止を指向して、エレクトロスプレー法による電子線照射誘起導電現象 (Electron Bombardment Induced Conductivity, EBIC 現象) と電荷流出路形成との組み合わせによる新しい絶縁物分析法を提案し、その原理および評価結果を報告する。

2. EBIC 現象を利用した絶縁物分析法の原理

本絶縁物分析法の基本原理は、電子線照射効果として生ずる EBIC 現象により生成される導電層とその電荷流出路を形成し、1次イオン照射によって生成される電荷をその電荷流出路を通して逃がしてやることで、電荷の蓄積を防ぐことにある。

電子線照射による EBIC 現象と電荷流出路形成との組み合わせによる本絶縁物分析法の基本原理を Fig. 1 に示す。Fig. 1 (a) に示すように、高エネルギーの電子線を絶縁物試料に照射すると、イオン化原子と遊離電子による導電層が生成されることが知られている。原理の詳細は省略するが、導電層における電荷密度 Δn は近似的に次式で与えられる⁷⁾。

$$\Delta n \doteq \frac{J_p \cdot E_p}{e \cdot R_p \cdot E_i} \quad (\text{cm}^{-3}) \quad (1)$$

ここに J_p : 照射電子線の電流密度 (A/cm^2)

e : 電荷 ($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$)

R_p : 電子の試料中への飛程 (cm)

E_i : 試料構成原子のイオン化エネルギー (eV)

E_p : 照射電子のエネルギー (eV)

例えば、 J_p , E_i および E_p をそれぞれ $10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$, 10 eV および 3000 eV とし、 R_p を $10 \sim 100 \text{ nm}$ (物質

依存) と仮定すると電荷密度は $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ となる。すなわち、比抵抗として $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下を示し、極めて高い導電層が形成される。このように、1次イオン照射部には EBIC 現象により導電層が形成されるが、帯電を避けるためには、試料表面の電荷を外部に逃がしてやる処置が必要である。しかし一方、絶縁物試料は金属製固定板で固定される。そのため試料と金属製固定板との接触部はミクロな空間をもち、良好な電気的接触が得られず高い容量成分を有する。この結果、良好な電荷流出路が生成されず試料表面の電荷は帯電し、試料電位は変化してしまう。

そこで本技法では、電荷流出路を形成させるために Fig. 1 (b) に示すような試料前処理法を採用した。試料表面の分析場所を除く周辺またはその一部に $20 \sim 30 \text{ nm}$ 程度の金属蒸着膜を生成させる。この場合、蒸着膜の厚さは電子線が十分に透過できる厚さにする必要がある。その値は入射電子線のエネルギーと蒸着膜の種類により決まる。例えば、 3000 eV の電子線による Al 中への透過能は 70 nm となる^{8,9)}。したがって、蒸着膜下部の試料表面に EBIC 現象を起こさせるためには、電子は蒸着膜透過後に一定強度のエネルギーを保有している必要があり、蒸着膜の厚さとしては少なくとも 70 nm 以下に押えなければならない。

具体的な電荷流出路としては Fig. 1 (c) に示すような方法を利用した。まず金属蒸着膜の一部を試料固定板で押え、その両者の電気的接触 (オーミックコンタクト) が充分とれるようにした。次にこの金属蒸着膜と分析領域を覆うように電子線を照射する。その結果として、分析領域には EBIC 現象による導電層が形成され、それと同時に金属蒸着膜部では照射された電子線が蒸着

Fig. 1 Method for charge deduction combined with EBIC phenomena and charge flowing path.

膜を通過し、高いエネルギーを保ったまま絶縁物試料表面に達し、蒸着膜下部の試料表面にも EBIC 現象による導電層が形成される。これにより試料表面に生成された導電層は金属蒸着膜を介して試料固定板との間に良好な電気的接触が得られる。すなわち、試料と金属蒸着膜そして試料固定板との間に完全な電荷流出路が形成される。この状態で、1次イオンを分析領域に照射すると、1次イオンで生成される電荷はこの電荷流出路を経由して流出し帯電現象を避けることができる。

なお、金属蒸着膜の役割は、試料表面に生成される導電層と試料固定板との間に良好な電気的接触を作ることにより、その材料および膜厚は電子線が高エネルギーを保ったまま透過できるよう選択する必要がある。

3. 装置の概要

本実験に用いた日立 IMA-3 形イオンマイクロアナライザーについて説明する。装置全体および試料近傍とエレクトロンスプレーの詳細を Fig. 2(a) と (b) に示す。装置は Fig. 2(a) に示すように、主に1次イオン照射系と試料室および2次イオン光学系から構成されているが、ここでは本研究に関連する構成部分についての

み説明する。イオン源として、 O_2^+ デイオプラズマトロン型イオン源と Cs^+ 表面電離型イオン源を用いた。また Fig. 2(b) に示すように、1次イオンは試料表面の法線に対し 45° 方向から照射され、2次イオンは法線方向に引き出される。一方、エレクトロンスプレー用電子銃からの電子線は試料表面の法線に対し 45° 方向より試料表面全体を照射できる構成になっている。ここでエレクトロンスプレーの特性を Table 1 に示す。

更に IMA-3 形の付属品の1つであり、後述の応用測定において使用する全イオンモニター法 (Total Ion Monitor, TIM 法) について簡単に説明する¹⁰⁾。TIM 法は Fig. 3 に示すように、2次イオン光学系のセクター電場とセクター磁場との間に Daly 型検出器が設けられており、この検出器は、イオン-電子コンバーターとシンチレーターそしてホトマルチプライヤーより構成されている。この技法の目的は、1次イオンを試料に照射して発生した2次イオンを分析に利用する特定2次イオンの検出方向と同一方向で検出し、同時にセクター磁場を通過した特定2次イオンとの間の強度比を求めることで、2次イオンの起源に由来する元素濃度以外の各種異常現象を補正することにある。

Fig. 2 Principle diagram of Hitachi model IMA-3.

- (a) Schematic diagram of Hitachi model IMA-3 ion microprobe analyzer ;
 (b) Electron spray method.

Table 1 Operational parameter of electron spray gun.

Parameters	Operational parameters
Electron bombardment energy	0~3000 eV
Electron current	0~1 mA
Electron beam spot size	>10 mm ϕ

Fig. 3 Principle of total ion monitoring method.

4. 実験および結果

はじめに本技法の基本性能を評価した結果を示す。LSI 製作においてシリコン酸化膜 (SiO_2) は素子間の絶縁膜や保護膜として重要な役割を演じている。一般に SIMS では、数 10 nm 以上の SiO_2 膜においては帯電現象を伴い、安定な測定が困難であることが知られている。ここでは試料として、Si 基板上に 500 nm 厚さの NSG (Non doped Silicate Glass) および PSG (Phosphorus Silicate Glass) の膜をつけた試料を用い、その成分元素の深さ方向濃度分布測定により 2 次イオン強度の安定性を評価した。

2 個の試料とも、分析部周辺に約 30 nm 厚さの Al

蒸着を施し、その一部を試料固定板で押えた。NSG/Si および PSG/Si の SIMS 測定条件を Table 2 に示す。

上記の測定条件で得られた深さ方向元素濃度分布のデータを Fig. 4(a) および (b) に示す。Fig. 4(a) は NSG の ^{30}Si , ^{16}O および ^{31}P のディープスプロファイルである。この図において、マトリックスの Si イオンは SiO_2 膜で極めて安定なイオン強度を示し、 SiO_2 膜と Si 基板との界面で異常に増加し、Si 基板で再び安定なイオン強度を示している。更に、絶縁物である SiO_2 膜における Si イオン強度の変化率は平均値に対し 5% 以下であった。以上より Si イオンは比抵抗差 8 桁近く異なる SiO_2 膜と Si 基板の両層において安定なイオン強度を示すことがわかった。なお、表面および界面における各元

Fig. 4 Concentration depth profiles of Si, P, O and C in SiO_2 -Si binary structures.

- (a) Concentration depth profiles of Si, O and P of NSG (non doped silicate glass).
- (b) Concentration depth profiles of Si, P and C of PSG (phosphorus doped silicate glass).

Table 2 SIMS operational parameters of NSG/Si and PSG/Si samples.

Parameters	Samples	
	NSG/Si	PSG/Si
Primary ion species	Cs ⁺	O ₂ ⁺
Primary ion energy (keV)	18	12
Primary ion current (nA)	1	50
Detected elements	¹⁶ O ⁻ , ³⁰ Si ⁻ , ³¹ P ⁻	¹² C ⁺ , ³⁰ Si ⁺ , ³¹ P ⁺

素の2次イオン強度の異常現象は、表面効果や界面効果によるもので帯電現象によるものではない。同様に Fig. 4 (b) に示す PSG の ³⁰Si, ³¹P そして ¹²C のディーププロファイルにおいても、マトリックスの Si イオンは SiO₂ 膜および Si 基板の両層で安定なイオン強度を示している。

さらに、測定値の再現性を評価する目的で蒸着膜端部からの距離の関数として、分析場所を変化させ繰返し測定したが、帯電現象はみられず、安定な測定が可能であることがわかった。また、蒸着膜の厚さが電子線の飛程より厚い場合（本実験の Al の場合は約 70 nm 以上）では、帯電現象は避けられず安定な測定ができないことも実験結果より明らかになった。

以上は、性質が比較的良くわかっている SiO₂-Si 系絶縁物試料を用いて基本評価を行った結果を示したが、本技法を利用することにより、ほぼ導体試料なみの安定な測定が可能であることが明らかになった。さらに本技法を窒化シリコンや有機薄膜の分析に適用し、いずれも再現性良くかつ安定な測定が可能であることを見いだした。次に、本技法を実試料分析に応用した結果を示す。

Fig. 5 SEM image of the rock collected from Beijing Zhoukoudian.

試料は北京周口店より採取した岩石で、この岩石は高絶縁性試料のため、従来の絶縁物分析法では良好な結果が得られなかった。この試料の分析部周辺に約 30 nm 厚さの Al 蒸着を施し、その一部を金属固定板で押えた。測定条件として、1次イオン種 O₂⁺、1次イオンエネルギー 17 keV、そして1次イオン電流 100 nA を用いた。岩石の表面を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した写真を **Fig. 5** に示す。この図に示されるように、岩石は硬い塊状の微小粒が砂の中に埋まっており、面の凹凸が著しく大きい。この試料を用いた質量スペクトルの繰返し測定結果の一例を **Fig. 6** に示す。この質量スペクトルより Al, Si, Ti, Fe およびそれらの酸化物が存在していることがわかる。なお、一連の繰返し測定から安定な

Fig. 6 Mass spectra of the rock collected from Beijing Zhoukoudian.

質量スペクトルが得られることを確かめている。

更に、この岩石を用いて帯電現象に一層敏感な2次イオン像の観察をTIM法を併用して行った。結果としての岩石の2次イオン像をFig. 7に示す。この図は、主に試料表面の形状コントラストを示す全2次イオン像

(TIM像)、表面のAl濃度分布を示すAl特定2次イオン像(Al像)およびAl特定2次イオン強度を全2次イオン強度で割算し、表面形状を補正した補正像(Al/TIM像)を示している。Al像は従来技法で観察したイオン像であるが、凹凸の激しい岩石表面突起部のコ

Fig. 7 Secondary ion images of the rock collected from Beijing Zhoukoudian.

ントラストが異常に強く現われており、正確な表面の Al 元素濃度分布を示していない。一方、Al/TIM 像は TIM 法により岩石表面形状が補正された像で、凹凸面の裾部も観察でき、真の Al 元素濃度分布に近いコントラストが得られていることがわかる。また、2 次イオン変動が著しく反映されると考えられる Al/TIM 像においても、安定な静止画像が得られることがわかった。以上の結果より、本技法は帯電現象に厳しいバルク状絶縁物試料の 2 次イオン像観察においても、信頼性の高い絶縁物分析法であることが明らかになった。

以下に、本技法で最も重要と考えられる蒸着膜の有効膜厚について考察する。Fig. 1(b) において、試料上の EBIC 現象による導電層と蒸着膜との間の電氣的接触（オーミックコンタクト）をとるための必要条件は、入射電子が蒸着膜を透過して、なお一定強度のエネルギーを有していることである。

一方、50 keV 以下のエネルギーを有する電子線の物質中への飛程 $R_e(\text{cm})$ は近似的に次式で与えられる⁸⁾。

$$R_e \approx 2.1 \times 10^{-12} V^2 / \rho \quad (2)$$

ここに、 V は入射電子ビームの加速電圧 (eV) であり、 ρ はターゲット試料の密度 (g/cm^3) である。本実験では、Al 蒸着膜を使用しており、その密度 ρ は $2.69 (\text{g}/\text{cm}^3)$ ⁹⁾ である。ここで加速電圧 V を 3000 eV とすると、Al 中への電子線の飛程 R_e は約 70 nm となる。したがって本実験で採用した厚さが 30 nm の Al 膜では、電子は Al 膜を透過でき、試料表面に EBIC 層が形成されるものと考えられる。

更に、他の導電路形成のメカニズムとして、次のような事が考えられる。30 nm 以下の Al 膜は一般に均一膜構造を持たず、島状構造を有しており、かつ、個々の島状粒子の周辺裾部は極めて薄い膜として試料表面に接していると考えられる。そのため、個々の島状蒸着粒子裾部の電子線透過部には EBIC 現象による導電層が形成され、その結果、各粒子間の導電路が形成されることで帯電を避けることができる。この帯電防止メカニズムは、電子顕微鏡、特に SEM の帯電防止用の金属薄膜付与（膜厚 2~3 nm）の場合と同じと考えられる。

本実験の場合、上述のいずれが起っているかは、蒸着膜の構造が粒状構造か一様構造かによって異なるであろうが、いずれの場合にしても、EBIC 現象が重要な役割を演じていると考えられる。また、Al 膜厚を 70 nm 以上増すと帯電現象を回避できないという実験事実は、上述の EBIC 現象による帯電防止メカニズムを支持して

いると言える。

5. 結 論

以上の実験より次のような結論を得た。

- 1) 高絶縁性試料および半導体試料の分析における帯電現象の回避を目的として、EBIC 現象と電荷流出路との組み合わせによる新しい帯電防止法を開発した。
- 2) この技法を $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 系試料に適用し、 SiO_2 と Si における約 8 桁の比抵抗差に対しても長時間にわたって安定な 2 次イオン強度が得られることを明らかにした。
- 3) 応用測定例としての岩石（北京周口店にて採取）の分析を試み、帯電現象を伴わない安定な質量スペクトル測定および安定な 2 次イオン像観察ができることを実証した。
- 4) 既開発の全イオンモニター法との併用により、形状効果の補正を行い、良好な補正像を得た。

尚、今後は本技法を利用した絶縁物材料の定量分析法の確立および本技法を用いたデータの蓄積を進めてゆく予定である。

謝 辞

本実験を進めるにあたり、貴重な試料の一部をご提供頂いたキャノン販売(株)光機営業本部 岡村 好真氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) H. W. Werner and A. E. Morgan: J. Appl. Phys. **47**, 1232 (1976).
- 2) G. Slodzian: Ann. Phys. (Paris) **9**, 591 (1964).
- 3) K. Nakamura, S. Aoki, Y. Nakajima, H. Doi and H. Tamura: Mass Spectrosc. **20**, 1 (1972).
- 4) 田村一二三: 真空 **26**, 176 (1983).
- 5) K. Wittmaack: J. Appl. Phys. **50**, 493 (1979).
- 6) C. A. Andersen, H. J. Roden and C. F. Rinson: J. Appl. Phys. **40**, 3419 (1969).
- 7) P. R. Thornton: Scanning Electron Microscopy 116 (Chapman and Hall, Ltd. 1968).
- 8) 菅田英治: “イオン電子ハンドブック”, 日本学術振興会第 132 委員会 (日刊工業新聞社, 1973) p. 314.
- 9) 東京天文台: “理科年表” (丸善, 物 18, 1977).
- 10) H. Tamura, T. Kondo, I. Kamumata, K. Nakamura and Y. Nakajima: Japan. J. Appl. Phys. Suppl. **2**, pt. 1, 379 (1974).