報 文

REGULAR PAPERS

SIMS 用新型 Cs 表面電離形イオン源の開発と応用

Development and Application of a New Type
Cesium Surface Ionization Ion Source for SIMS志 知 広 康^{*}・泉 栄 一^{**}・三 谷 栄 介^{*}・田 村 一 二 三^{*}

Hiroyasu Shichi, Eiichi Izumi, Eisuke Mitani, and Hifumi Tamura

(昭和60年10月25日受理)

The fundamental characteristics of a newly developed Cs surface ionization ion source are described. This Cs ion source has two main features. One of the features is the use of the chemically stable compound CsCl as the ion source material, which can be handled safely. Another feature is the utilization of electron bombardment to heat the prous tungsten ion emitter, which results in high ion current density.

The angular ion intensity amounts to $10^4 \mu\text{A}/\text{sr}$ at the ion emitter temperature of 1500°C . This value leads to the maximum sample ion current of $10 \mu\text{A}$, when it is used as a primary gun of SIMS. The Cs ion current intensity is stabilized within $\pm 0.6 \%$ for 30min., by means of controlling heating power of the ion emitter.

With this ion gun the SIMS depth profile of As is carried out with detection limit of $\sim 10^{13}$ atoms/cm². From the spatial resolution of secondary electron image, the minimum beam diameter is estimated to be about 2 to 3 μm .

1. 緒 言

二次イオン質量分析法 (SIMS) は表面の極微量分析, 深さ方向の濃度分布測定など他の類似の表面分析法にないユニークな特徴があるので, 半導体材料をはじめとする各種固体材料の研究において, 広く用いられている。

SIMS の高感度化の本質的な問題として, イオン化率が試料表面の電子構造により, 大巾に変化することが知られており, その性質を利用した高感度技法が検討されている。その一つとして, 一次イオン種と, それにともなう二次イオンの極性の選択があげられる。具体的には, 電気陽性元素の高感度化には O_2^+ イオンを照射し, 正の二次イオンを検出する技法が, 電気陰

^{*} 日立製作所 中央研究所 (東京都国分寺市東恋ヶ窪1-280)

Central Research Laboratory, Hitachi Ltd. (1-280 Higashikoigakubo, Kokubunji Tokyo 185, Japan)

^{**} 日立製作所 那珂工場 (茨城県勝田市市毛882)

Naka Works, Hitachi Ltd. (882 Ichige, Katsuta, Ibaraki 312, Japan)

性元素の高感度化には Cs^+ イオンを照射し、負の二次イオンを検出する技法¹⁾が採用されている。最近では、半導体材料等に含まれる低濃度の軽元素分析²⁾が必要になり、従来の $\text{O}_2^+(\text{Ar}^+)$ イオン照射法に加え、 Cs^+ イオンの利用は必要不可欠と言える。

現在、SIMS 用の Cs イオン源は金属 Cs をイオン源原料とするものが広く用いられている。しかし金属 Cs はアルカリ金属の中でも最も反応性が高く、特に水、酸素と高温酸化反応を起こし、人体への危険性および火災などの危険性を伴う、このような理由からイオン源への Cs の充填、イオン源の異常リークまたはクリーニング等の空気露出時における安全処置が極めて困難で且つ煩雑であった。さらに、試料上における高電流密度化および大電流化を達成するためには、イオン源の高輝度化が必須の要件となる。そこで我々は、これらの点を考慮して、イオン源原料として化学的に安定で取り扱いの容易な CsCl を用い、さらに電流密度の向上の手段として、高温加熱に有効な電子線加熱法を採用した新しい Cs 表面電離形イオン源を開発し、その評価を行った。

本論文では、開発したイオン源の原理および構造、イオン源としての基礎特性、および SIMS 装置に装着し実験した幾つかの応用例について述べる。

2. 表面電離イオン化法の原理と技術課題

イオン化ポテンシャルの低い原子が高温でかつ仕事関数の高い金属表面に吸着すると、再蒸発する際にその一部がイオン化される。同時に中性原子も放出されるが、中性原子の個数 N_0 とイオンの個数 N_i の比 α は Saha-Langmuir³⁾ によって次式のように与えられる。

$$\alpha = \frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} \exp\left(\frac{e(\phi - I)}{kT}\right) \quad (1)$$

ここに g_i/g_0 は原子・イオンの統計学的重率比でアルカリ金属においては $g_i/g_0 = 1/2^{3/2}$ となる。また I は吸着原子のイオン化ポテンシャル、 ϕ は金属表面の仕事関数、 T は絶対温度、 k はボルツマン定数、 e は電荷である。

電離効率 β は金属表面に吸着する原子の数を $N(N_0 + N_i)$ とすると次式で与えられる。

$$\beta = \frac{N_i}{N} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad (2)$$

Cs のイオン化ポテンシャル 3.89 eV、 W の仕事関数 4.5 eV、温度 1200°K とすると、(1)、(2) 式により β はほぼ 1 となる。

しかしここで注意しなければならない点は、(1) 式はあるしきい温度 T_c 以上で成立することである。Cs についてみると、 T_c 以下では金属表面に Cs が幾層にも吸着し、そのために仕事関数が下がり、 α が小さくなり、電離効率 β が著しく下がる。 T_c 以上では電離効率はほぼ 1 に近くなるが、さらに温度を上昇させると、(1) 式の α が小さくなるためやや減少する。 W 上の Cs の電離効率については Datz らの実験⁴⁾がある。このように電離効率という点からみると T_c よりやや高い温度が有利である。しかしここで報告するような型のイオン源では温度が上昇すると W 上の Cs 原子の吸脱着の頻度が増加する効果が、 β が低下する効果よりはるかに大きい。このためイオン電流は温度の上昇と共に増大する。⁵⁾したがって高電流が得られるイオン源としては、Cs の蒸発量を多くするためエミッタ温度を高くすることができ、かつそれに見合う Cs 原子を W 表面に供給できることが望ましい。

一方、SIMS 用イオン源を想定すると、実用上の観点から必要なイオン電流を取り出すための有効エミッタ面積の確保とそれに伴う温度の均一性および高温加熱方式が重要な課題といえる。さらに Cs 金属は、極めて危険な物質であり、エミッタチップ表面への供給方法および蒸着による周辺汚染の軽減化などに工夫を凝らす必要がある。

3. イオン源の構成とイオン放出機構

上述の技術課題を考慮して、密閉ルツボを備えた電子線加熱方式表面電離形 Cs イオン源を開発した。以下、イオン源の構成および動作原理について述べる。

Fig. 1 にイオン源の構成を示す。イオン源は、イオン発生源として働き多孔質タングステンベレットから成るイオンエミッタ、イオン源原料である CsCl を充填するタンタルスリーブ、イオンエミッタに供給する CsCl の量を制御するタンタル製オリフィス、電子衝撃用フィラメント、制御電極、引き出し電極などより構成されている。

イオンエミッタとしての多孔質タングステンベレットは粒径約 $5 \mu\text{m}$ のタングステン微粒子を、直径 1.5 mm、厚さ 0.5 mm に加圧成形して、さらに空孔率が 20~25% になるように調節して焼結して作製したもの

である。タンタルスリーブおよびタンタル製オリフィスは、熱容量を抑え加熱効率を上げる目的で肉厚 50 μ m の薄板を使用した。電子衝撃用のタングステンフィラメントは直径 0.12 mm ϕ のタングステン線を用いた。このタングステン線を直径 4 mm ϕ の大きさのリングに成形してイオンエミッタを無接触で囲むようにとりつけた。イオン源原料としての CsCl は、本来は粉末状で存在するが、タンタルスリーブ内における充填率を上げる目的でペレット状に加圧成形して用いた。

本イオン源の動作原理は次の通りである。まずタンタルスリーブ内にペレット

状の原料を充填し、十分に真空排気を行う。次に電子衝撃によって、最も高温を必要とするエミッタチップ部（タングステンペレット）を加熱する（ $\geq 1000^{\circ}\text{C}$ ）。これによってタンタルスリーブ および CsCl ペレットも同時に熱伝導により高温に熱せられる。CsCl の蒸気圧は 646 $^{\circ}\text{C}$ （融点）で数 100 Pa $^{\circ}$ と高く、真空中では、熱伝導による加熱によってほとんどが気化する。気化した CsCl はタンタル製オリフィスで流量が制限され高温に加熱されたイオンエミッタに供給される。そこでタングステン表面上で CsCl が解離し原子状 Cs が生成する。この Cs がタングステンから再蒸発する際、表面電離機構によりイオン化され、イオンビームが形成される。

このイオン源の特徴として次の点があげられる。

- 1) 原料に化学的に安定な化合物 CsCl を使っているため、取り扱い上安全で且つ操作が簡単である。
- 2) 電子衝撃加熱を用いることによって、エミッタ部の局所的な高温加熱が可能となり、放出されるイオン電流密度を上げることができる。
- 3) イオン源原料のリザーバとして、密閉方式を採用しており、周囲への汚染の軽減、長寿命化が達成できる。
- 4) 熱拡散などによる、加熱用ヒータからの汚染が軽減できる。
- 5) 加熱用ヒータが、イオンエミッタに接触していないので、ヒータの熱膨張または収縮による破損や位置移動が小さく押えられる。

Fig. 1. Schematic diagram of Cs surface ionization ion source.

4. 実験結果と検討

ここでは開発したイオン源の特性評価を行った結果および SIMS 装置に装着して実用的な観点から、イオン源の総合評価を試みた結果を述べる。以後の実験は、すべて Fig. 1 に示した構成により行った。

4.1. 本イオン源の特性

はじめにイオンエミッタの加熱特性を示す。表面電

Fig. 2. Emission current property for heating.

離形イオン源においてイオンエミッタ温度は、放出イオン電流強度を決定する重要な因子である。本イオン源ではエミッタ部を電子衝撃によって局所的に加熱する新方式を採用しているの、最初にまず加熱特性について述べる。

電子衝撃加熱用フィラメントに流れる電流を一定に保ち、電子加速電圧 V_a を変化したときのイオンエミッタ衝撃電子電流 I_e を測定した結果を Fig. 2 に示す。この電流・電圧の積（入力）とエミッタ温度の関係を Fig. 3 に示す。温度測定は光高温計によって行った。実験結果より入力の増加とともに急激に温度が上昇し、約 7.5 W の小入力に対し 1600°C の高温が得られることが明らかになった。

Fig. 3. Relation between temperature of tungsten surface and input power.

次にイオン電流引き出し電圧特性を測定した結果を述べる。実験は引き出し電極を接地電位とし、イオンエミッタに正電位を与え、立体角 6×10^{-6} sr の中に流入するイオン電流を測定して放射角電流密度を算出した。イオンエミッタ温度は約 1200°C である。結果を Fig. 4 に示す。引き出し電圧のほぼ 2/3 に比例してイオン電流が増加している。

次にイオンエミッタ温度とイオン電流との関係を Fig. 5 に示す。イオンの引き出し電圧は 10 kV である。放射角電流密度は引き出し電圧特性実験と同じ方法で算出した。この結果により、イオンエミッタ温度が上がるにつれて放射角電流密度が急激に上昇していることがわかる。実効イオンエミッタ面積を 1.4 mm²

Fig. 4. Characteristics of angular-ion-intensity by extracting voltage.

Fig. 5. Temperature dependence of angular-ion-intensity.

(イオン放出孔をこの面積に制限)に固定し、イオンエミッタ温度 1500°C において放射角電流密度は $10^4 \mu\text{A}/\text{sr}$ に達しており、試料照射電流として約 $10 \mu\text{A}$ を得た。この値は SIMS のバルクの高感度分析に対して実

Fig. 6. Characteristics of angular-ion-intensity by control voltage.

用上十分なイオン量である。なお上記放射角電流密度の値をイオンエミッタの面積で割った輝度は約 $1 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{sr}$ となりデュオプラズマトロンと同程度である。

次にイオンエミッタと引き出し電極の間に制御電極を設けイオン放出特性を測定した結果について述べる。イオンエミッタに対して制御電極に正電圧（負バイアス）および負電圧（正バイアス）を印加した場合の放射角電流密度（立体角 $6 \times 10^{-6} \text{ sr}$ 中に放出されたイオン電流を平均した値）の特性を Fig. 6 に示す。負電圧を約 90 V 印加した時、放射角電流密度は制御電極のないときの約 3 倍に増加している。正電圧を印加した場合には放射角電流密度は単調に減少していく。すなわちこの動作条件（負バイアス）のもとではイオンビームのクロスオーバーが形成され、クロスオーバー点からの発散角が大きくなり、一部が固定絞りにより制限され、その結果イオン電流が減少するものと考えられる。この結果にみられるように適切な負バイアスを印加することにより、縮小率の改善ができ、ビームの細束化が期待できる。

ところで SIMS では、測定濃度範囲が数桁に及び、測定精度の高度化には、一次イオン電流の安定性が極めて重要な因子となる。Fig. 7 は試料電流の時間安定性について測定した一例を示す。一次イオンビームは、加速電圧 10 kV、一次イオンビーム径 $150 \mu\text{m}\phi$ に調整し、イオン電流は試料ホルダに設けたフェラデーカップを用いて測定した。この例は、試料電流を $1 \mu\text{A}$ 固定したときの測定結果であり、 $\pm 0.6\%/30 \text{ min}$ の高い安定度が得られている。本イオン源では電子衝撃用フィラメントに Cs が付着すると、その仕事関数が低下し、電子電流が増加し、イオンエミッタ温度が変化し、イオン電流を不安定にすることが考えられるため、電子電流制御によりこのような高安定度化を達成することができた。

最後に本イオン源から放出されるイオンをウィンフィルタ ($E \times X$ マスフィルタ) によって質量の分離をしてマススペクトルの測定をした結果について述べる。Fig. 8 により $M/z=133$ に大きなピークがあることがわかる。このことより本イオン源から放出される

イオンの99.9%がCs⁺イオンと結論できる。なお低質量側にCs⁺イオンに対し数10 ppm程度の強度で検

出されているスペクトルについてはその質量数が不明確で今回の実験では同定できなかった。

Fig. 7. Sample current stability.

Fig. 8. Primary ion mass spectra.

4.2. 本イオン源のSIMSへの応用例

前節で述べたように、本イオン源がSIMSのイオン源として、十分実用に耐えうることが明らかになったので、実用的な見地より、SIMS装置に装着して、イオン源の総合評価を行った。以下その結果について述べる。

本節では本イオン源を用いて行った、Si中のAsの深さ方向分析の結果、および二次電子像の観察結果について述べる。既に述べたようにAsは陰性元素であり、酸素イオン照射では検出感度の低い元素である。また二次電子像はイオンビームの細束性を評価するのに好適であるが、SIMSでは試料表面の形状観察および分析場所の位置決定に利用できる。

4.2.1. 深さ方向分析

深さ方向の濃度分布測定はSIMSの最も重要な測定モードの一つである。走査形SIMSにおける、このモードの分析では、イオンビームを通常、数10 μmφ～100 μmφに絞り、試料電流を数100 nA～数 μAに設定し、数100 μm四方を走査させ、一様エッチングを進めることにより行う。この際もちろんエレクトロニックアパーチャリング法を併用する。実験に用いた試料はSiウェハ中にAsを 1×10^{14} atoms/cm²のドーズ量でイオン打ち込みしたものである。装置は日立IMA-3形を用いた。測定結果をFig. 9に示す。このときのビーム径は約100 μmφ、試料電流は0.7 μAである。Si-As系ではSiAs⁻の化合物イオンの負のイオン化率がAsの負イオンのイオン化率よりも高いことが知られている。今回もSiAs⁻によって深さプロファイルを得た。Asの高濃度領域(>10²⁰ atoms/cm³)ではSiAs⁻のイオン強度と濃度との比例性が失われることがIchikawa²⁾らによって報告されているが、今回の測定濃

Fig. 9. Depth profile of As implanted in Si.

度範囲は比例性が保たれている範囲である。この時の As の検出限界は 10^{13} atoms/cm³ のオーダーであり、酸素イオン照射に比べ、2 桁程度、検出限界が向上している。

4.2.2. 二次電子像

一次イオンビームを試料上で走査して得られる二次電子像（負の二次イオンも含む）を用いて、一次イオンビームの細束化について検討を行った。装置は日立 IMA-2 形を使い、二次電子の検出には全イオンモニタ法を用いた。全イオンモニタ⁸⁾の概略構成を Fig. 10 に示す。この全イオンモニタはセクタ電場とセクタ磁場の中間に設けられており、二次イオンを電子に変換

Fig. 10. Schematic diagram of total ion monitor.

するイオン-電子変換板、変換板で発生した電子をさらに後段加速して、光出力に変換するためのシンチレータおよび光出力を検出し増倍するための光電子増倍管より構成されている。また本実験ではイオン放出孔を直径 0.3 mmφ に制限した。

Fig. 11 に本イオン源を用いて得られた二次電子像を示す。試料は Ni 250 メッシュ（メッシュ線幅は 35 μm）である。この結果から解像度は 2~3 μm 程度と考えられる。この時の測定条件を Table I に示す。試料電位は -3 kV で、イオン-電子変換板は接地電位である。したがって試料から放出された二次電子および負の二次イオンが検出されている。

上述の解像度について考察する、最小ビーム径は次の式で表わされる。

$$d_{min}^2 = (M \cdot \rho)^2 + d_e^2 + d_s^2 + d_a^2 \quad (10)$$

ここに M : レンズ倍率

ρ : エミッタ径

d_e : 色収差によるビームの拡がり

d_s : 球面収差によるビームの拡がり

d_a : 非点収差によるビームの拡がり

Fig. 11. Secondary electron image of nickel 250 meshes.

本装置ではイオンビームの収束系に 2 段のアイントゥエルレンズを使用しており、 M は総合最大縮小率として約 1/100 である。また第 2 項以下の収差による拡がり ρ を 0.3 mmφ としたときの初項に比べ 1 桁以上小さくなり無視できるから、結局 $d_{min} \approx 3 \mu\text{m}$ と

Table I. Experimental Condition for Secondary Electron Image

Primary ion accelerating voltage	15 kV
Scintillator voltage	5 kV
Multiplier voltage	0.4 kV
Secondary ion accelerating voltage	-3 kV
Sample current	0.2 nA

なり、測定結果とほぼ一致する。したがってさらに小さなビーム径を得るための条件として、下記の3項があげられる。

- 1) レンズ系における縮小率の増加
- 2) エミッタ面積の微小化
- 3) 制御電極の負バイアス動作によるクロスオーバーの形成（見掛け上の実効的な ρ の縮小）

表面電離形イオン源では原理的に、イオンのエネルギー幅が1 eV以下と小さくなるため、色収差によるビームの拡がり小さくなり、デュオプラズマトロンからのイオンのような大きなエネルギー幅をもつものより、さらに小さなビーム径が得られる可能性は十分にある。

5. 結 言

SIMS用の新型Cs表面電離形イオン源を開発した。このイオン源はイオンエミッタの加熱手段として電子衝撃法を採用、また原料に取り扱いの容易なCsClを採用するなど新しい要素を含んでいる。そして特性評価をした結果、SIMSの一次イオン源として必要な条件を満足することが明らかになった。主な結果を以下に要約する。

- 1) 本イオン源から放出されるイオンの放射角電流密度はイオンエミッタ部温度1500°Cで約10⁴ μ A/srが得られる。
- 2) IMA装置に装着した場合、最大試料電流として約10 μ Aが得られる。
- 3) イオン電流の安定度としては $\pm 0.6\%/30$ minが得られる。
- 4) IMA装置に装着し、Siウェハ中にイオン打ち込みされたAsの濃度分布を分析した。Asの検出限界

は、 $\sim 10^{13}$ atoms/cm³である。

5) IMA装置の全イオンモニタによって二次電子像を得た。現在ビームの細束化については2 $\sim$ 3 μ m程度である。ただしこの値は縮小率による制限を受けている。表面電離形イオン源ではイオンこのエネルギー幅が1 eV以下と小さいため、よりビームの細束化について十分な可能性がある。

6. 謝 辞

イオン源の構造について議論していただいた、豊橋技術科学大学、野田 保教授、奥谷 剛助手、ならびに当研究所、山本恵彦氏、田口貞憲氏、永田文男氏、原田征喜氏に感謝します。

7. 参考文献

- 1) H. A. Storms, K. F. Brown, and J. D. Stein, *Anal. Chem.*, **49**, 2023 (1977).
- 2) Y. Homma and Y. Ishii, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**, 356 (1985).
- 3) I. Langmuir and K. H. Kingdon, *Proc. Roy. Soc.*, **A107**, 61 (1925).
- 4) M. J. Copley and T. E. Phipps, *Phys. Rev.*, **48**, 960 (1935).
- 5) Sheldon Datz and Ellison H. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **25**, 389 (1956).
- 6) Robert G. Wilson and George R. Brewer, "Ion Beams" (John Wiley & Sons, 1973) p. 31.
- 7) "International Critical Tables," Vapor Pressures p. 214.
- 8) F. Ichikawa and Kosuke Uchino, *Proc. 1st Symp. Ion Beam Technology*, Hosei University, 105 (1982).
- 9) H. Tamura, T. Kondo, I. Kanomata, K. Nakamura, and Y. Nakajima, *Japan J. Appl. Phys. Suppl. 2, part 1*, 379 (1974).
- 10) R. F. W. Pease, *J. Sci. Instrum.*, **42**, 81 (1956).

Keywords

SIMS
Cesium surface ionization ion source
Electron bombardment
CsCl
Angular ion intensity
Secondary electron image