高速イオンビーム走査法 による固体表面の深さ方向分析方法

In-depth Analysis of Solid Surface by High Speed Ion Beam Scanning Method

土 井 紘*・鹿 又 一 郎*

HIROSHI DOI AND ICHIRO KANOMATA

(1975年8月12日受理)

A new method for accurate in-depth analysis is developed. Since the ion beam is rapidly scanned with triangle waves, a sample surface is evenly etched in a very short time. In this case, the frequency of the triangle wave which is fed to the x-deflector is slightly different from that to the y-deflector and the ratio of these frequencies is held constant. The mass spectrometer can be scanned during ion beam scanning because one-frame scanning time of the ion beam is much shorter than one-peak scanning time of the mass spectrometer. Consequently, concentration profiles of several elements are obtained in one measurement without spoiling the accuracy of in-depth analysis.

The accuracy of in-depth analysis by this method is 100 Å against 5000 Å depth. This value is 8 times smaller than that obtained by conventional ion-beam stopping method. Although ion-etched surface are observed with a scanning electron microscope, a roughness gauge and an optical microscope, unevenness is not identified.

This method is applied to practical analyses, i. e. in-depth analyses of aluminum oxide deposited on silicon wafer, copper-diffused gallium arsenide and Se-Te-As compound. The result shows superiority of this method to a conventional one.

1. 緒 言

イオンマイクロプローブマスアナリシス法 (IMA 法) の大きな特長の一つは、固体表面から深さ方向に元素の分布を測定できることである。イオンを試料表面に照射することにより、表面がスパッタされると同時に表面から二次イオンが放出する。二次イオン強度の時間的な変化が深さ方向の濃度分布に対応する。

深さ分析を行なうための一次イオン照射方法として、イオンビーム走査法と静止イオンビーム法がある。前者はイオンビームをTV走査の如く二つの鋸歯状波により、X方向およびY方向に走査し、時間平均としてイオン電流密度の均一化を計る。後者はイオン照射のためのレンズ系の集束条件を調整することにより静止したイオンビームで均一なイオン電流密度分布を得る。

従来のイオンビーム走査法は、一周を走査するのに時間がかり一箇所について、一元素しか深さ分析ができなかった。そして複数個の元素に対しては、複数箇所の分析を必要とした。しかしこの走査法は、調整が容易なことで均一度が高いために数多く用いられ興味ある深さ分析結果が報告されている。^{1)~3)} これに対して、静止イオンビーム法は、ビームを静止した状態で利用するために、均一度を得るのに高度の調整技術と照射条件の長時間安定性を必要とした。しかし、ビームが静止の状態であるために二次イオン質量分析計の磁場掃引が可能となり、一回の測定で (一箇所の分析で)、複数元素の深さ分析ができることおよびスパッタリング速度が速いために、厚い試料の分析を行なうことができる特長がある。静止イオンビーム法でも数多くの分析結果がすでに報告されている。^{4)~9)}

*日立製作所中央研究所 (東京都国分寺市)

Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Kokubunji, Tokyo

近年、分析領域の小形化、深さ分析精度の高度化、極表面の分析、表面および界面付近の微量不純物の検出、深さ方向の組成変化の測定などの要求が多く、従来の方法で十分であるとは言えない。これらの要求が満足できる新しい分析法について検討を重ねた結果、高速イオンビーム走査法を開発した。この方法は、イオンビームを周波数の高い二つの三角波によりリサージュ形走査を行ない、極短時間でイオン電流密度の均一化を行なう。そのために、従来法と較べて深さ方向の分析精度が格段によりくなり、かつ長時間安定に動作し、また一箇所の測定で複数元素の濃度分布が容易にできるなどの優れた面を持つことが予想できる。そこで、これら三角波発生回路の設計と試作を行ない、その回路を当中央研究所で試作した従来のイオンマイクロアナライザ¹⁰⁾に装着し、高速イオンビーム走査法の優位性の確認を試みた。また、この方法を利用して、重要な分析でかつ高い分析精度が必要である応用分析を試み、それらの実験結果から今回開発した方法の実用性を確認した。応用分析の例として(1)Al₂O₃とSiとの界面における構成元素の濃度分布、(2)GaAs中のCuの拡散状態の測定および(3)光半導体素子中のSe、TeおよびAsの熱拡散現象の測定結果について述べる。

2. 深さ分析における高速イオンビーム走査法の必要性

2.1 深さ方向の分析精度の向上

深さ方向の分析精度を向上させるためには、試料面上でのイオン電流密度を従来よりも一様にする必要がある。すなわち、一様でない場合には、イオンエッチング量が試料面の位置の違いで差を生じるために、異なった深さからの二次イオンを同時に検出することとなり、分析精度は低い。均一なイオンビームを得る方法として第一章に述べた通り、従来二通りがあった。これらの方法の中で、微小部についての深さ分析、高い分析精度、調整の容易さ、分析の再現性といった要求に対してイオンビーム走査法が原理的に優位であると考えられる。すなわちどんな形のイオンビームでも、いかなる密度分布を持つビームでもX方向およびY方向に走査することにより、中心部では時間平均としてイオン電流密度の均一化が達成できる。もちろんこの走査法においても、走査領域の端面(周辺部)では静止状態でのイオンビームの密度分布、形などを反映した強度分布となる。しかし二次イオン質量分析計での二次イオン取り出し範囲(利用できる範

囲)が通常では狭いために、これら不均一な周辺部からの二次イオンは利用されず、均一な中心部からの二次イオンのみ分析に利用するようにする。すなわち、二次イオン質量分析計の利用範囲よりも広い領域に均一な部分ができるように、イオンビームの走査幅を選択する。走査幅は一次イオン照射系の偏向板に印加する電圧を変えてやればよい。

また、試料の超小形化に伴ない、深さ分析で一箇所の分析あるいは一回の測定により複数元素について深さ方向の濃度分布が決定できることが是非必要である。この要求に対しては、(1)一周の走査時間を短縮して、磁場掃引を可能とすることおよび(2)磁場掃引の高速化を計ることがあげられる。現段階では(1)の課題が大部分である。従来のイオンビーム走査法では著者の装置および大部分のメーカーの製品で一周の走査時間が数秒間以上かかるために早い磁場掃引ができず、同一質量のイオンに検出器を固定するかあるいは非常に遅い磁場掃引を行っていた。そこで、一回の測定では、一元素しか測定が精度よく行なえなかったりまたは深さ方向の測定点が少なかった。これに対処する方法は、イオンビームを極短時間に一周させ、さらに磁場掃引を迅速に行なうことである。そこで、高速イオンビーム法が必要となる。高速イオンビームを得る方法として、従来から通常用いられている鋸歯状波の周波数を高くすることと今迄用いられていなかった二つの周波数の高い三角波を用いることが考えられる。その方法の良否については次節で検討を行なう。

深さ方向の分析精度を向上させる要因としては、上述の項目のほかに、一次イオン照射に伴なって生じる試料表面原子や一次イオンが表面より下方に侵入したり、下方の原子が上方にはじき出されてくるいわゆる“knock-on”効果¹¹⁾をできるだけ小さくすることおよび組成変化がある場合のイオンエッチング速度の決定を行なうことが考えられる。それらについては、応用分析例で若干触れる。

2.2 高速イオンビーム走査方式の検討

2.2.1 鋸歯状波によるイオンビーム走査方式

Fig. 1(B) はイオンマイクロアナライザにおける鋸歯状波によるイオンビーム走査方式の概念図を示す。イオンビームは二組の偏向板に印加した鋸歯状波電圧によりTV様に走査する。ビームは試料面上で一端に角のある鋸歯状のラスタースキャンを描く。鋸歯状波電圧は通常のイオンマイクロアナライザのディスプレイ回路をそのまま用いるかあるいは若干変更を加えて使用

することが考えられるが、次の如き問題点が存在する。

Fig. 1. Schematic diagram of high speed ion beam scanning method.
(A); ion beam scanning method, (B); rastered figure with two sawtooth waves, (C); Lissajous' figure with two triangle waves.

(1)鋸歯状波に急峻な帰線波形が存在するため、繰返し周波数より十分広いバンド幅の増幅器を必要とする。また走査密度の均一性を保持するため、図形の安定性を考えると、帰線波形を問題としない一般のラスタースキャンに比べ、更に広いバンド幅が要求される。

(2)もし、縦横の周波数をほぼ等しく選び、上記の欠点を逃れようとしても、周波数差が小さいので高度の安定性が要求され、通常のアナログ方式では実現できない。

(3)さらに前項が解決されたとしても、通常の回路では同期のための鋸歯状波の開始時に待ち時間および帰線時間が存在するので、走査の均一性が得られない。

以上の理由から、通常の鋸歯状波によるディスプレイ回路をそのまま、高速イオンビーム走査法のような高精度の深さ分析に利用することは得策でない。

2.2.2 三角波によるイオンビーム走査方式

Fig. 1 (C) は、二つの三角波によるイオンビーム走査方式の概念図である。二組の偏向板に周波数の若干異なる三角波電圧を印加することにより、ビームは試料面上をほぼ45度と135度の傾斜を持ちリサージュ図形を描く。三角波の周波数は鋸歯状波よりも比較的簡単に高めることができ、トレースの一周期の時間を0.1 sec 以下に抑えることも容易である。そのために試料表面をビームが一周する時間が0.1sec 以下となり、質量分析計の磁場掃引が可能となり、多種類の元素か

らの二次イオンを短時間に測定することができ、深さ方向への測定点が増加する。従って、深さ方向への各元素の精密な濃度分布測定が可能となる。

Fig. 2 は三角波発生器の一例を示すブロック図である。関数発生器からの矩形波はフリップ・フロップ形カウンタで信号の周波数を数百分の1に下げたのち、この信号を積分器に入れると三角波が得られる。この三角波の出力が数Vと小さいので、電圧増幅器で電圧を数100Vの三角波に高める。一方、他方向（たとえばY方向）に走査するための三角波も前記と同様に前記矩形波を同時に別のフリップ・フロップ形カウンタで信号を数百分の1に周波数を下げたのち積分し三角波を得る。この方式によれば、二種類のフリップ・フロップ形カウンタで予じめ比率を設定するので、矩形波の周波数が温度変化などで変動しても出力の二種類の三角波の比は保存できる特長がある。Fig. 3 にフリップ・フロップ形カウンタの回路図を発振器および積分器との関係で示す。Fig. 3 で上部は1/127、下部は1/128に周波数が下がる接続を示す。セット信号を加えるフリップ・フロップの接続を変えることにより1/128~1/1まですなわち1/(128-N)の形で任意の整数分の1に周波数を下げることが可能である。

Fig. 4 は二つの三角波の比が127/128で、それらの周波数が約2.3kHzである偏向電圧を用いてCRTでリサージュ図形を観測した一例を示す。(A)~(D)はそれ

Fig.2 Block diagram of triangle wave generator.

INV. : HD 2522 (HEX. INVERTER) X1
 A_n, A'_n : HD2515 X7
 OSC: OSCILLATOR X1
 SWEEP AMP.: SWEEP AMPLIFIER X2

Fig.3 Block diagram of triangle wave generator by Dual J-K Masta/Stave Edged-triggered Flip Flops.

Fig.4 Variations of Lissajous' figures at different measurement times.

ぞれ観測時間が1/60 sec, 1/30 sec, 1/15 secおよび
 1 sec に対応する。これらの図からわかるように、

1/60 sec (A) から 1/30 sec (B) ではまだ図形は一周し
 ていないが、1/15 sec (C) ではすでに一周を完了し、

次の周期に入っている。また走査の方向はほぼ45度または135度、走査線の本数は256本、一周に要する時間は $\frac{1}{60}$ secであり、当初の設計値とよく一致し、回路が正常に動作していることを示す。ここで一周に要する時間 $\frac{1}{60}$ secは、高速イオンビーム走査法で試料表面を均一にスパッタする時間に対応する。

function generator (Fig. 2)の周波数は変えないで、二つの三角波の比のみを変化させ、その比と観測時間を変化させたときのリサージュ図形の変化の様子をFig. 5およびFig. 6に示す。Fig. 5から周波数の比を1からずらせた方が一周に要する時間は短縮化するが

Fig. 5 Variations of Lissajous' figures with different frequency ratios n_1/n_2 .

Fig. 6 Variations of Lissajous' figures with different frequency ratios n_2/n_1 .

逆に走査の幅は粗くなることがわかる。Fig. 6 から二つの三角波の比が1に近づくに従って走査の幅は密になることがわかる。周波数の比、周波数および観測時間の最適条件の決定は、イオンビームの径およびビームの走査幅を合わせて考慮した結果により行なうのが適当である。

3. 実験および考察

2.2節に記した通り試作した回路で発生した二つの三角波によるリサージュ形走査を行なえば、イオン電流密度分布が約 $\frac{1}{60}$ sec以下で均一になると推定できる。しかし、実際のIMAでは、偏向板の動作、試料周囲の引き出し系の電位の模様および二次イオン発生部位の移動に伴って生じるノイズと感度変化などの要因が含まれてくる。そのために、高速イオンビーム走査法が実際の分析にすぐ利用できることを確認すること、つまり深さ分析に関する性能チェックおよび質量スペクトルでの記録につき、つぎの項目の実験を行なった。

- (1) 高速イオンビーム走査法による二次イオン強度の時間的变化
- (2) イオンエッチングした試料表面の表面荒さ計による形状測定。
- (3) イオンエッチングした試料表面のSEM (Scanning electron microscope) による形状の観測。
- (4) イオンエッチングした試料表面の光学顕微鏡による形状の観測。

3.1 高速イオンビーム走査法による二次イオン強度の時間的变化

Fig. 7(A) は二組の偏向板に一周期(1 flame)が1 secの鋸歯状波を印加し、試料面上で $1.5 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ ((A)-1) および $1.0 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$ ((A)-2) イオンビームを走査したときのSiウエハーからの Si^+ イオン電流の時間的变化を示す。一次イオン (primaries) は O_2^+ イオンである。また、ビーム径は $0.2 \text{ mm} \phi$ 、イオン電流は $1 \times 10^{-6} \text{ A}$ である。試料室の真空度は $8 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ である。Fig. 7(B) は $\frac{1}{60}$ sec周期の三角波(Fig. 6(B))に対応する三角波を用い、試料表面上で $1.5 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ ((B)-1) および $1.0 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$ ((B)-2) イオンビームを走査したときの Si^+ イオン電流の時間的な変化の様子を示す。(A)および(B)で Si^+ イオン電流の全般的な変化の様子はほぼ同じ傾向である。イオン照射直後のイオン電流が急激に変化する現象は、試料表面

Fig.7 Initial variations of Si^+ ion current by ion beam scanning method.

に残留気体(H_2O , CmHn , CO_2 など)が吸着した(表面にいわゆる変質層が存在する)ことにより, 試料表面に吸着層が存在しない状態よりも表面の仕事関数が上がりイオン化効率が増加したためと考えられる。

鋸歯状波による Si^+ イオン電流の短時間ノイズは(A)-1で約14%, (A)-2で8%であり, イオンビームを静止した場合のノイズ4%よりも大きかった。しかし, 三角波による Si^+ イオン電流のノイズは(B)-1で5%, (B)-2で4%であり, イオンビーム静止のときとほぼ同じ値をしめた。このことから, 三角波を使った高速イオンビーム走査方式が鋸歯状波を使った方式よりも小さいノイズを示し, かつイオンビーム静止の場合と比較しても僅かにノイズが増加する程度であり, 三角波による高速イオンビーム走査方式がIMAの分析に有効に利用可能であることが明らかである。ノイズの原因としては, イオンビーム静止のノイズに加わって, ビーム走査による残留気体の吸着および脱着からの Si^+ イオン電流の急激に変化する現象が繰り返えられるためである。

また, Si^+ イオン電流は(B)-1の場合に静止ビーム(ビーム径 $300\mu\text{m}\phi$)の約75%であった。これは, ビ

ーム走査によりビーム照射面積が $1.5\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ に拡大し, 相対的にイオン電流密度が低下したためである。イオン強度の約25%の減少は通常の深さ分析を行なう上で支障とならない。

3.2 イオンエッチングした試料表面の形状測定法

IMAによる深さ分析の測定精度を検討するために, イオンエッチング形状を測定し, エッチングされた部分の均一性を調べておくことが必要である。すなわちエッチングが均一に行なわれていれば, 質量分析計で観測される二次イオンは深さの均一な層から放出したと考えることができる。結晶および表面物性の面から問題となる厚みは大部分 $10\mu\text{m}$ 以下である。そのために, イオンエッチング形状としては数 μm 以下の厚みの違い, 特に数 $100\text{\AA}$ 前後の厚みの違いを計測しておく必要がある。計測の方法として(1)光学顕微鏡の焦点深度が浅いのを利用する方法, (2)SEMで観測する方法, (3)表面荒さ計で横断面の形状を記録する方法および(4)光の干渉縞を利用する方法などがある。これらの中で(1), (2)および(3)の方法により, 実際にイオンエッチングした試料につき形状を測定し, 検討を行なった。

3.2.1 光学顕微鏡によるイオンエッチング形状の観測

Fig. 8(A) はイオンビームを静止したままでSiウエハーの表面がイオンエッチングされた様子を示す光学顕微鏡写真である。この静止イオンビームの条件は、試料の位置に蛍光体をおき、イオンビームの照射した

位置がほぼ均一な明るさとなるようにレンズ系を調整したのち、蛍光体を試料と交換した。Fig. 8(A)で濃淡模様はイオンエッチングが一様に行なわれなかったことを示している。

Fig. 8(B) はイオンビーム径 $50\mu\text{m}\phi$ のビームを三角波によりリサージュ形走査を60分間行なったときのイオンエッチングされた部分の(A)と同じSiウエハーの光学顕微鏡写真である。エッチングされた部分の深さは $1000\text{\AA}$ であり、光学顕微鏡では不均一性は認められなかった。一連の実験から、光学顕微鏡では数 $1000\text{\AA}$ 以上の凹凸がある場合には深さの違いが区別できるが、それ以下では区別することが困難であることが明らかとなった。

3.2.2 SEMによるイオンエッチング形状の観測

SEMは固体表面の形状などを観測する有力な手段であるので、SEMを用いて試料表面のイオンエッチング形状の測定を行なった。試料はFig. 7およびFig. 8に示したと同一の試料を用いた。

Fig. 9はFig. 8のSEM像を示す。Fig. 9でSEは二

Fig. 8. Optical microscopic images of ion-etched silicon wafers. (A); ion beam stopping method, ion beam diameter; 0.26 mm , (B); high speed ion beam scanning method, ion beam scanning region; $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$.

Fig. 9. Scanning electron images of ion-etched silicon surface. Photographs (A), (B), (C) and (D) are secondary electron images. (E) and (F) are reflected electron images. (C) is the same area as (E), and (D) is as (F). (C), (D), (E) and (F) are ion-etched by the stopping beam method, and (A) and (B) are by the high speed ion beam scanning.

次電子像, REは反射電子像を示す。(A)および(B)はFig. 8の(B)に対応し, (C)~(F)はFig. 8の(A)に対応する。(A)で白い塊はエッチングしたのち付着した汚れであり, これを利用してSEMの焦点調整を行なった。(A)および(B)ともに試料表面およびエッチングされた表面に濃淡模様は認められず, SEMでの試料表面の凹凸は光学顕微鏡のときと同様識別されなかった。しかし, Fig. 9(C)~(F)においては明らかにエッチングした表面に凹凸が存在することがわかる。SE像 ((C)および(D))とRE像 ((E)および(F))とでは著しい差は認められない。

一連の実験結果から, (1)SEMでは尖端を持つ試料は濃淡が付きやすくまた1000Åの厚みの違いで緩やか

な端面を持つ試料をようやく濃淡像として区別できることおよび(2)試料表面が緩やかに変化している試料はコントラストが付きにくいことがわかった。

以上のことから, SEMによってはイオンエッチング形状を精度よく観測するのは困難であることがわかる。

3.2.3 表面荒さ計によるイオンエッチング形状の測定

表面の滑らかなSiウエハーをイオンエッチングし, その形状を接触針式の表面荒さ計で測定し, イオンビームによる深さ方向のエッチングの均一性を検討した。

Fig. 10(A), (B)はイオンビームを静止したままの状態で90分間保持したときにイオンエッチングされたSi

Fig. 10. Cross-sectional profiles of ion-etched silicon surface by roughness gauge.

ウエハーの表面を, 半径5μmの半球状の針で測定したエッチング形状を示す。(A), (B)は試料の位置に蛍光体を置きほぼ均一なイオン強度が得られると思われる位置にレンズ系を調整したのち直ちに試料をイオンビームの下に移動させてSiウエハのエッチングを行なった。しかし, これらのビーム形状が均一なエッチングが行なわれなかったことを示している。この原因は, レンズ系の汚れ, イオン源の放電状態の変化および蛍光体での明暗識別不足などのためにガウス様分布および軸対称のイオン強度を示さなかったと思われる。すなわち, 蛍光体でイオン電流密度分布を調べてほぼ一

様だと思われても, 長時間使用する場合には汚れなど種々の集束性を悪くするような要因が生じるために, 時間の経過とともに不均一になってくる場合のあることがわかる。そのために, イオンビーム静止で深さ分析を行なう場合は, 装置を長時間一定のイオン強度分布を持つような安定な条件を作り出すことが必要である。しかし, 現実的な問題としてはイオン源の放電材料の消耗, アノードボタンの汚れなどのためにこのような安定な条件を長時間保持することは, かなりの実験的な調整および高度の技術を必要とする。特に, X方向は非常に均一な密度分布であっても, Y方向は不

均一な分布を示す場合が多い。

次に、高速イオンビーム走査法によりエッチングした形状について、同じく表面荒さ計によって測定を行ない均一度の検討を行なった例について述べる。

Fig. 10(C) はビーム径約 0.2mm のイオンビームを二つの三角波電圧（それらの周波数は約 2.3kHz, 両者の周波数の比 127/128）により 2.2mm×2.2mm 走査させたときのイオンエッチング形状を示す。ビームは静止状態でほぼガウス状の密度分布を持つが、イオンビーム走査により、2.1mm×2.1mm の範囲に亘りほぼ 1600A エッチングされ、またそのエッチングの断面から一様性も非常に優れていることがあきらかである（非一様性は 1600A に対して約 50A 以下と思われる）。ただし、周辺部では緩やかな傾斜を示す形状であるが、この周辺部からの二次イオンは質量分析計には入射することができないので、深さ方向の分析精度に対しては問題ないと考えられる。

また二つの三角波の比は一定のままで、それらの周波数を約 2.3kHz (1 flame 1/8 sec) と 25Hz (1 flame 5 sec) のときのイオンエッチングの一様性の比較を行なった。その結果、両者でイオンエッチングの一様性に差は認められなかった。

鋸歯状波による Laster 走査でイオンエッチした表面形状を表面荒さ計で測定した結果繰り返しのスタート時にイオンエッチングが他より進んでいる不均一な部分が認められた。この原因は立ち上がりに待ち時間つまりイオンビーム静止時間があり、他の部分よりも多くイオンエッチされるためである。ただし、二次イオン分析の点では、二次イオン引き出し電場を強く印加しない場合は、この不均一なエッチング部分および周辺の緩やかな傾斜を示す部分からの信号が二次イオン質量分析計に入射することができないので、三角波で記述したと同様、単一のイオン（磁場掃引をしない場合）についての深さ方向の分析精度に対しては問題ないと考えられる。

4. 深さ分析への応用

4.1 Siウエハー上の Al_2O_3 の深さ方向の Al と Si の濃度分布測定

Fig. 11 は Si ウエハーの上に CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により 0.5 μm の厚さ Al_2O_3 （アルミナガラス）を生成した試料からの二次イオン Al^+ および Si^+ イオン電流の時間変化の様子を示す。試料は絶縁物であるので、測定は帯電防止用電子シャワーを試

料表面に照射しながら行なった。Fig. 11(A) はイオンビーム静止方式つまり試料の位置においた蛍光体でイオンビームの輝度および形状を観測したり、またはイオンエッチング形状を表面荒さ計で測定してイオンビームの強度がほぼ均一になったと思われる状態に一次イオン照射系を調整したときの実験結果である。表面荒さ計で測定したエッチング形状を ion beam profile として右上に示す。一方(B) は今回開発した方式つまり二つの三角波による高速イオンビーム走査法で測定した Al^+ および Si^+ イオン電流の時間変化を示す。Fig. 11 で横軸はイオンビームの照射時間から換算した試料表面からの深さを示す。この深さはイオンスパッタリングした後の形状を測定し、スパッタリング速度が時間的に一定であると仮定して算出した。

Fig. 11. In-depth profiles of silicon and aluminum in aluminum oxide deposited on silicon wafer with chemical vapor deposition.

Fig. 11 から Al^+ イオン電流は表面から 0.4 μm 前後から減少し、0.6 μm 前後で零となり、一方 Si^+ イオン電流は逆に 0.4 μm 前後から検出され、次第に増加し、0.6 μm 前後でそれ以後一定値を示すことがわかる。ここで、 Al^+ イオン電流の一定な領域は Al_2O_3 の部分のエッチングに対応し、 Si^+ イオン電流が一定な範囲は、Si ウエハーの部分である。 Al_2O_3 と Si ウエハーとの界面 (0.5 μm の深さ) においては、 Al^+ および Si^+ イオン電流はイ

オンビーム静止方式(A)で徐々に変化し、イオンビーム走査方式(B)で急激に変化することがわかる。この原因は、(1)Siウエハーと Al_2O_3 との界面で組成が徐々に変化する、(2)イオンビームが不均一なために、イオン強度が見掛け上変化する、(3)knock-on効果がある¹¹⁾および(4)Siウエハーの表面または Al_2O_3 の表面に物理的な凹凸が存在することが考えられる。これらの項目について、表面荒さ計によるエッチング形状の測定、二次イオン像による二次イオン取り出し領域の決定および蒸着膜を用いた深さ分析の追試などを行なった結果、上記(4)項目の中で、(B)で Al^+ と Si^+ が $0.5\mu\text{m}$ 付近で急激に変化するのは(1)、(3)および(4)がおもな原因であり、(A)については(1)に(2)が加わった結果であることが明らかとなった。

上記した通り、方式の違いにより測定結果に差が見られた。この差の出た原因は、イオンビーム静止方式(A)では調整した当初イオン電流密度はほぼ均一であるが、使用してゆく段階でレンズ系が汚れたり、イオン源の放電の僅かな時間的変動によりイオン電流密度が不均一になり、深さ方向の分析精度が低下したためである。しかし、高速イオンビーム走査方式(B)では、イオン源がたとえ僅かに変化したり、レンズ系の収束条件が少々変わっても、イオンビームを短時間(約0.05 sec)に試料表面の分析部を一周を完了させるために、イオン電流密度が短時間でも一様となる。そのために、深さ方向の分析精度も非常によい(半値幅で約 $100\text{\AA}$)と考えられ、時間的にも非常に定安な優れた方法である。本実験結果の $5000\text{\AA}$ の深さに対して $100\text{\AA}$ の不均一性の幅は、knock-on 効果およびイオンエッチング形状の荒さから妥当な値である。

4.2 Cuを拡散したGaAs単結晶中のCuの深さ方向の濃度分布

Ⅲ-V族化合物半導体GaAsに混入した銅は、深いアクセプタ準位を作ることが知られている。銅は自然界に広く分布している元素であり、その蒸気圧は低いが、半導体中の拡散速度は他の不純物に較べて極めて大きい。n型半導体に混入した銅がキャリアトラップとして働き、電気的特性にしばしば悪い影響を与える。そのために、半導体中のCuの挙動を測定しておく必要がある。深さ分析の一環として、GaAsにCuを蒸着したのち、約 1000°C で加熱処理したときのCuの濃度分布を測定した。

Fig. 12. は今回開発した高速イオンビーム走査法で測定した Cu^+ Ga^+ および As^+ イオン電流の時間変化を

示す。横軸は照射時間を示すと同時に表面からの深さである。エッチング速度は $1370\text{\AA}/\text{min}$ である。Fig. 12から Ga^+ と As^+ イオン強度は表面から深さ方向に一定

Fig. 12. In-depth profiles of copper, gallium and arsenic in copper diffused gallium arsenide single crystal taken by high speed ion beam scanning method.

である。つまりGaとAsの濃度は深さによらずほぼ均一である。しかし、 Cu^+ イオンは試料の同一平面内および深さ方向に、周囲よりも極立って多い箇所が検出されていることがFig. 12から明らかである。Fig. 12のエッチング形状を表面荒さ計で測定した結果、その不均一度が1%以下であった。そのために、分析結果を総合して検討してみると、IMAの観察結果が、銅濃度が極立って高い箇所においては、銅の固溶限($3 \sim 4 \times 10^{18}$ atoms/cm³)を越えて析出していることを示している。この現象は、結晶性の悪い領域で生ずるものである。

Fig. 13はFig. 12に示したイオン照射後11分から16分までの $M/e62$ から77までの範囲の質量スペクトルの一例を示す。 $\text{Ga}^+(M/e69, 71)$ および $\text{As}^+(M/e75)$ は時間的にその強度は一定である。しかし $\text{Cu}^+(M/e63, 65)$ イオンの強度は急激に減少している。Fig. 13に見られるように、高速イオンビーム走査法を使用すれば、複数元素を一回の測定で記録することつまり深さ分析のさいに一箇所の分析で、複数元素についての濃度分布が測定できる。また、種々の感度で二次イオンの記録を行なった結果、 $10^{15} \sim 10^{18}$ atoms/cm³程度含まれるNa, Al, SiがCuとは別の挙動であることも明らかとなった。この原因は、不純物の拡散速度の違いおよび固溶限濃度の差に因るものである。

4.3 Se, As, Te化合物膜の深さ方向の濃度分布

Se, AsおよびTeの三元化合物は感光性が高いために、光半導体素子として用いられる。この光半導体素子は

Fig. 13. Variations of Ga^+ , As^+ and Cu^+ ion intensities from copper diffused gallium arsenide single crystal.

熱的な影響によりその特性が著しく変化する。すなわち 100°C 以下においても熱拡散しやすく、その構成元素の濃度分布が熱的な要因により当初の分布から変化する予想される。しかし、実際に用いられる半導体素子の膜厚が $500\sim 2000\text{\AA}$ の薄層であるために、従来の固体分析法では薄膜の平均組成が求まるだけであり、薄膜内の構成元素の濃度分布を測定することが困難であった。本報告に記述した高速イオンビーム走査法が、

Fig. 14. In-depth profiles of selenium, tellurium and arsenic in Se-As-Te compound.

優れた均一度を持つことおよび一箇所での一回の測定で複数元素の濃度分布が決定できる特長を持つことをすでに記した。そこで、この方法で Se, As, Te 化合物膜の深さ分析を試みた。

Fig. 14 は、Se, As, Te 化合物膜の作製したままの試料 (Sample I) とその試料を加熱処理した試料 (Sample I as heated) について、 Se^+ , As^+ , Te^+ イオンの深さ方向の強度変化を示す。加熱処理する前の試料 (Sample I) は表面から $2500\text{\AA}$ までの範囲で Se と As のみ存在するが、加熱処理により下部より Te が熱拡散により表面にまで移動することが Fig. 14 から明らかである。Te は、加熱処理前ほぼ $2500\text{\AA}$ から $5000\text{\AA}$ の範囲で台形の濃度分布を持っていた (点線) が、加熱処理によりその分布が緩やかな三角形 (実線の分布) に変化する。

全般的な実験結果より、加熱処理を施したことにより Se, As および Te の分布がゆるやかに変化するつまり熱処理によりそれらの分布が広がることが明らかとなった。半導体素子の特性が熱的に劣化するのは、本実験で示した通り加熱処理により構成元素の当初の濃度分布が大きく変化するためであることが明らかとなった。

結 言

IMA法において固体表面から深さ方向の分析を精度よく測定することは重要であるが、従来非常に困難とされていた。今回、イオン電流密度が試料面上で極短時間に均一となる二つの三角波を用いる高速イオンビーム走査法を考案し、その回路設計および試作を行ない、実際に深さ方向の分析特性を測定した。さらに二・三の応用分析を試みた。その結果次項の点が明らかとなった。

(1) 高速イオンビーム走査法での深さ方向の測定精度は5000Åに対して100Åであり、イオンビーム静止の粗い調整の場合より約8倍よい測定が可能となった。

(2) GaAs単結晶中のCuの拡散の様子が精度よく測定できた。

(3) 光半導体素子(Se, As, Teの化合物)の熱処理前後のSe, As, Teの濃度分布の変化の様子を、500Å～2500Åの薄層について測定した。

(4) 高速イオンビーム走査法でイオンエッチングした表面では、SEM, 表面荒さ計, 光学顕微鏡のいずれの手段によっても不均一性は認められなかった。

本報告の実験結果から、精度のよい深さ方向の分析が可能となるとともに使用者の使い易さおよび動作の安定性からも従来よりも格段に改善されたことがあきらかとなり、IMAによる深さ方向の定量分析法の基礎技術の一つが大きく向上し、IMAの適用領域が大きく拡大したものとする。特に最近拡散を利用した新材料の開発、接合による半導体素子の研究、表面の研究および薄膜物性の研究などで、固体表面の深さ方向の元素濃度分布や各層間の不純物の分析などを精度よく測定することが重要になってきた。これらの分野に、今回開発した方法が有効に利用できると考える。

今後の課題として、測定時間の短縮の面で輝度の高いイオン源の開発が望まれる。

本研究は日立製作所中央研究所渡辺所長、土井副所長、三和部長の御指導、御激励の下に行なわれた。中央研究所戸村主管研究員には回路の面で御指示を頂いた。以上の方々にここに心から感謝の意を表する次第である。

文 献

- 1) C. A. Evans, Jr. and J. P. Pemsler, *Anal. Chem.*, **42**, 1060(1970).
- 2) T. A. Whatley, C. B. Slack and E. Davidson, *Pro. of Sixth Intern. Conf. on X-ray Optics and Microanalysis*, 417, G. Shinoda, K. Kohra and T. Ichinokawa Ed., University of Tokyo press (1972).
- 3) J. W. Morabito and J. C. C. Tsai, *Surf. Sci.*, **33**, 422(1972).
- 4) J. M. Rouberol, J. Guerne, P. Deschanps *et al*, *Pro. of 16th Annual ASTM Conf. Mass Spec.*, Pittsburgh, Pa.(1968).
- 5) A. Benninghoven, *Z. Phys.*, **230**, 430(1970).
- 6) A. J. Socha, *Surf. Sci.*, **25**, 158(1971).
- 7) A. Benninghoven and E. Loebach, *Rev. Sci. Instr.*, **42**, 49(1971).
- 8) H. Tamura, T. Kondo and H. Doi, "Advances in Mass Spectrometry" V, 441, A. Quayle Ed., Institute of Petroleum, London, England(1971).
- 9) H. Tamura, T. Kondo *et al*, 21st Annual Conf. on Mass Spectrom. and Allied Topics, San Francisco, Calif., page 522 (1973).
- 10) 田村, 近藤, 土井, 質量分析, **19**, 88(1971).
- 11) M. Kaminsky, "Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces" Springer-Verlag(1965).