総説

SIMSによる深さ方向の濃度分布測定

In-depth Profiling by Means of Secondary Ion Mass Spectrometry

八重 檉 雄 喜*, 中 島 精 三*
Yuki Yaegashi, Seizo Nakajima

(1977年11月18日受理)

1. 緒 言

SIMS**はスパッタリングに基づく二次イオンを用いることから、必然的に深さ方向の分析をなし得る性質を持つ。SIMSの装置が開発され、市販されて以来、その分析の一つの重要なモードとして深さ方向の分析が、主として半導体中の不純物の濃度分布の測定および薄膜の解析に応用され、数々の有用な知見をもたらしてきた。

SIMSでは他の分析法に比し、一般に検出感度が極めて高く、これが分析法を特長づける最も重要なポイントの一つである。そして、この特長を有効に活用して多くの分析が行われてきた。しかし、分析の基本となっている二次イオンの放出過程は非常に複雑で、多くの要因によって敏感に、かつ微妙に影響され、現在のところ必ずしもその全ぼうが解明されているとはいえない状態である。このことが、深さ方向の分析を行う際にも直接的あるいは間接的に種々の影響を及ぼし、解決すべき多くの問題の根幹をなしているともいえよう。

上述の事情は、多くの総説・解説¹⁻¹⁴⁾に詳細に述べられている。なかでも岡野¹⁾、McHugh²⁾

の総説では、深さ方向の分析に関してかなりのスペースがさかれており、二次イオン放出機構に関する記述と共に、深さ分析の基本的問題を提示している。また、McHugh¹⁵⁾、Liebl¹⁶⁾は深さ方向の分析に限定した総説を行っている。

以上のごとく、SIMSによる深さ方向の分析に関する一般的事項は、すでに非常によく紹介されている。したがって、ここではできるだけその後の進展を取り入れて記述したつもりである。特に、深さ方向の分解能に関する定義、および多原子分子を利用した高感度分析法を含め、深さ方向濃度分布測定に関する基本的問題・方法について述べ、次いでいくつかの分析実施例をあげた。なお分析例に関しては、著者ら¹⁷⁾の解説をも参照していただきたい。

ここでは、極めて表面に近い部分の分析についてはほとんど触れなかった。最近、表面分析に関する解説・文献¹⁸⁻²⁴⁾が多数あるので補っていただきたい。

2. 深さ方向濃度分布測定法

2.1 クレータの形、深さ分解能、感度

SIMSによる深さ方向の濃度分布測定は、一次イオンの衝撃によって生ずるスパッタリン

*松下電子工業株式会社(高槻市幸町1-1)

Matsushita Electronics Corp. Res. Lab. (1-1, Saiwai-cho, Takatsuki, Osaka, Japan)

**SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry, 二次イオン質量分析法(狭義では表面分析のための二次イオン質量分析法を表わす語として用いられることもある)。

グの時間に対して、測定すべき元素からの二次イオンの強度変化をとることによって行われる。二次イオン強度およびスパッタリング時間は、それぞれ適当な方法で、濃度および深さに換算される。

通常、フォーカスされた一次イオンビームの強度分布は、ガウス分布に近い形をしている^{18,25)}が、このようなビームで試料を衝撃すると、その強度分布に比例した形のクレータが試料の表面に生ずる。このような形のクレータが生ずる際に放出される二次イオンを集めて深さ方向の分析を行うと、深さの異なる部分からの二次イオンを同時に測定することになり、よい

精度は得られない⁹⁾。深さ方向濃度分布測定においては、深さの分解能をあげるため、先ず底の平らなクレータが作られるような方法がとられる。さらに検出する二次イオンの中に、クレータの側壁からのイオンが混入しないよう、クレータの中心部からのもののみをとりだす工夫がなされる。

クレータの整形を行うには、種々の方法があるが、ここでは代表的なものについて述べる。クレータの整形方法を模式図で Fig. 1 に示した。(a) 一次イオンビームをデフォーカスにする、(b) 一次イオンビームを、X-Y方向に走査する^{20,27)}、(c) (a)または(b)のビームを用い、

Fig. 1 Various methods to obtain flat bottom craters.

- (a) Defocused primary beam.
- (b) X-Y scanned primary beam.
- (c) Collimated primary beam.
- (d) Mask-limited primary beam.

さらにスリットを設ける^{28,29}), (d) (a)または(b)のビームを用い, さらに試料面にマスクをおく³⁰).

二次イオンの収集を, クレータの中心部だけに限定する方法は, SIMSの装置¹⁰)によって異なる。主な方法は,

(1) 直接結像型SIMSの場合

イオン光学的に得られる二次イオン像の結像面にスリットを設ける。

(2) 走査型SIMSの場合

(a) electronic aperture 方式^{15,31,32}) : 一次イオンビームの X-Y 走査信号と二次イオン信号とを同期させ, 電気的操作によってラスタの中心部からの二次イオン信号だけを検出する。

(b) scan-stop 方式³³) : 試料表面のイオン像を観察し, 分析点を決定した後, 一次イオンビームの Y-X 走査を試料を掘るための走査と分析のための走査とに分け, 交互に行う。

(c) 任意領域分析法³⁴) : 試料面のイオン像をCRTの蛍光面上にだし, マスクによって測定すべき部分以外を覆う。光検出器で明るさを測定し, それをイオン強度に換算する。

また, 通常試料面に作られたクレータの深さは, 光学的干渉計や触針型表面荒さ計などによって測定される。そしてスパッタ速度が求められ, スパッタリング時間は深さに換算される。一定のスパッタ速度を得るためには, 一次イオンビームの強度は充分安定していることが必要である。

一次イオンの衝撃によるスパッタ面に, 種々の様相の荒れが生ずることが知られている^{16,35})。凹凸の発生は深さ分解能を低下させる。試料が高純度の一成分単結晶の場合には, スパッタリングによる面の荒れはほとんど起らない³⁶)。荒れの原因は, 試料の不純物, 結晶方位によるスパッタ率の差, 偏析, 結晶成長など多様である³⁶⁻³⁸)。一次イオン種に酸素イオンを用いると, Ar^+ の場合に比して面の荒れが小さい³⁶)。

次に, SIMSによる試料中の微量元素の検出限界は, Ruedenauer³⁹)の計算値や, Huber⁴⁰)

の実験値にみられるように非常に低い。しかし, 深さ方向濃度分布測定においては一般に, 試料条件, および深さ分解能を高めるための分析条件によって, 検出感度が犠牲にされる。薄膜の分析の場合について, 検出限界と試料消費量の関係などが, Morabito⁴¹), 岡野¹)によって計算された。

今, 検出に必要とする試料の最小体積を $\delta \text{ cm}^3$ とすると,

$$\delta = \frac{1}{CKT} \cdot \frac{M}{\rho N} \cdot \frac{10^4}{P^2} \cdot \frac{100}{a} \quad (1)$$

Fig. 2 Amount of sample consumption necessary to get 10^2 Al^+ secondary ions (precision 10%) at the detector as a function of aluminum concentration in the tantalum sample. The spot of the primary beam is assumed to be a circular shape with the diameter of $100 \mu\text{m}$ and the amount of the sample to be consumed is represented by the depth, d , in the ordinate of this figure. The parameter, T , is the transmission of the mass analyzer.

(岡野¹)による)

C: 検出元素の濃度, K: イオン化効率, T: 装置の透過率, $10^4/P^2$: $\pm P\%$ の精度における測定に必要なイオンの数, a: 同位体存在比(%), ρ : 密度, N: アボガドロ数, M: 原子量で表わされる⁴¹⁾。(1)式から, 例えば, 試料中に濃度 10ppm, 同位体存在比 100% で存在する元素を検出するためには, 一次イオンに A_r^+ を用いて, K および T を 10^{-3} , 精度 10% とすると, δ は約 $170\mu\text{m}^3$ となる。したがって, もし分析面積を $100\mu\text{m}\phi$ とすると, $220\text{\AA}$ の厚さが必要となる。

岡野¹⁾ はタンタル中に微量に存在するアルミニウムを検出する場合について, 分析面積を $100\mu\text{m}\phi$ とした場合の, アルミニウムの濃度と

検出に必要な深さ(d)の関係を, 透過係数を 0.1 から 0.001 の範囲において求めた。それを Fig. 2. に示した。同一分析条件では, アルミニウムの濃度が低くなると, その検出に必要な最小の厚さ d は大きくなる。深さ分解能は d が大きいほど悪くなる。

2.2 一次イオン種とその試料への作用

2.2.1 一次イオン種

一次イオンの衝撃による固体表面からの二次イオンの放出は, SIMS による分析の源をなすもので, その機構について理論的ならびに実験的解明が続けられているが, まだ不明な点も多い。岡野ら¹⁾ によって詳しく論じられている

Fig. 3 Comparison of secondary ion yields.
M- from 16.5 keV Cs bombardment.
M+ from 13.5 keV O- bombardment.

(after H. Storms⁴⁶⁾)

ので参照されたい。ここでは、一次イオンによってもたらされる分析上の現象をとりあげる。

一次イオン種として、通常、 Ar^+ 、 O_2^+ 、 O^+ 、 O^- 、 N_2^+ が、時には Cs^+ 、 Cl^+ などが用いられるが、特にこれだけに限定されるものではない。 Ar^+ を用いると、試料に化学的変化をほとんどもたらさない利点がある。酸素イオンを使用した場合は、 Ar^+ に比して、元素間で程度の差はあるが、いずれも二次イオン化効率の増大^(42,43)、スパッタ速度の減少を生ずる。また元素間の感度差の縮小、スパッタ面の荒れの軽減⁽³⁵⁾などもみられる。このような効果は、分析室の真空状態を、高真空から、 $10^{-5}\sim 10^{-4}$ Torrの酸素に変えた場合にも生ずるが^(44,45)、いずれも試料表面の酸化がその原因と考えられている。 Cs^+ を使用した場合は、負の二次イオン化効率が非常に高まる^(46,47)。Fig. 3に一次イオン種に Cs^+ を用いたときの各元素の負の二次イオン化効率を、 O^- を用いた場合と比較して示した。

2.2.2 一次イオンの注入効果

二次イオン化効率およびスパッタ率はまた、一次イオンのエネルギーによっても変化する。元素間による違いはあるが、これらは、エネルギーの増大と共に大きくなる傾向を示す⁽⁴⁸⁾。し

かし深さ方向濃度分布測定においては、以下に述べるように、一次イオンのエネルギーの増大は、測定が困難な表面層の厚さを増し、さらに原子攪拌による反跳効果を強め、深さ分解能の低下をもたらす。そのため、一次イオンのエネルギーはむしろ低くおさえられる。

試料は、一次イオンの突入によって表面がスパッタされると同時に、そのイオンが注入される。一次イオン種が酸素イオンのように化学的に活性なイオンの場合は、その注入によって前述の如く二次イオン化効率が增大する。しかし、二次イオン化効率は測定直後から増大するものではない。試料表面が、一次イオンの衝撃をうけ始めてから、スパッタによって、注入されたイオンの濃度が一定値に達するまでの間、二次イオン化効率は過渡的に変化する⁽⁴⁹⁾。二次イオン化効率が変動している間の濃度分布を求めるのはむずかしい。酸素ガスを導入した場合は、過渡的な変化の時間は短縮される。

2.2.3 一次イオンによる原子攪拌・反跳効果

試料内に突入した一次イオンによって生ずる衝突カスケードの結果、試料内の原子は攪拌され、一部はより深い方へ押しやられてしまう。McHugh⁽⁵⁰⁾はその発生状態を、Fig. 4に示すこ

Fig. 4 Phosphorus depth profiles of a Ta_2O_5 film containing a ^{31}P -rich subsurface layer. The profiles were obtained using normal incident ^{16}O sputtering beam of 1.75, 7.75 and 18.6 keV. These results illustrate the effect of incident ion energy on a measured profile. (after J. A. McHugh⁽⁵⁰⁾)

とく実験的に明示した。表面から $230\text{\AA}$ の所に $50\text{\AA}$ の厚さのりんを含む層がある。測定されたりんの濃度分布の幅は、一次イオンのエネルギーが高くなるほど原子攪拌・反跳効果が大きくなるため広がる。18.5keV の場合は、一次イオンの平均注入深さが、りん層の深さより大きいため、濃度分布は基板側に大きなすそを引くが、なお、本来の分布の一部が残ることが認められる。

2.2.4 電界拡散

試料が電氣的に絶縁体であるとき、一次イオンの衝撃により電子やイオンが放出されること、および一次イオンそのものの電荷によって試料表面に帯電が生ずる。帯電の程度が弱い場合には分析は可能であるが、そのときでも二次イオン化効率の変化や二次イオンスペクトルの

シフトなど、分析に対して何らかの影響が生ずることがある。電子スプレー法⁶¹⁾、試料表面に導電膜または導電網を蒸着する方法⁶²⁾、試料表面に金属板マスクをおく方法⁶³⁾、など種々の帯電防止法が考案されている。Hughes⁵⁴⁾ はシリコン基板上のシリコン酸化膜中にイオン注入したナトリウムの濃度分布測定において、得られる分布が一次イオンの極性によって著しく異なる場合のあることを報告している。その実験結果を、Fig. 5. に示した。一次イオンの正・負に応じて試料表面が正または負に帯電し、発生する電界によって Na^+ が、それぞれ基板の方向へまたは表面の方向へ移動するためと解釈されている。

2.3. 二次イオン——多原子イオン* の利用

SIMS による分析において、深さ分解能の本質的な限界は、二次イオンの試料表面からの脱出深さによってきまる。Ishitani⁵⁵⁾ は、シリコンターゲットに Ar^+ を衝突させたときの原子攪拌の状態を、コンピュータを使用しモンテカルロ法によって解析した。Fig. 6. に、スパッタ

Fig. 5. Sodium profiles of a sodium-implanted silicon dioxide film for $^{16}\text{O}^-$ primary beam and for $^{16}\text{O}^+$ primary beam.
(after H. L. Hughes⁵⁴⁾)

Fig. 6. Histogram of original depth of sputtered atoms for the bombardment of Ar ions with $E_0 = 5\text{ keV}$ on Si target at $\theta = 60^\circ$. (Rm: Mean depth)
(after T. Ishitani⁵⁵⁾)

*多原子イオン：ここでは分子イオン，クラスタイオンなど2ケ以上の原子からなるイオンをさす。

される原子の脱出深さに関する計算結果を示した。脱出深さの平均値は $<10\text{\AA}$ であるが、中には相当深い所から放出されるものもあることがわかる。二次イオンの脱出深さは、一次イオンのエネルギー・入射角度・質量のほか、試料側の原子の質量・結合エネルギーなど、多くの要因によって影響をうける。通常の深さ方向濃度分布測定において、深さ分解能を大きく低下させているのは、この二次イオンの脱出深さではなく、それ以外の装置および測定上の原因によるものである。

半導体中の不純物濃度分布測定のように、できるだけ低濃度までの測定が必要とされるときには、検出する二次イオン種には、測定元素の正の単原子イオンのみならず、負イオンおよびその元素を含む多原子イオンの中から、最も適当なものが選ばれる。二次イオン化効率は、元素間に数桁にわたる差があり、また、正および負イオンのイオン化効率を比べると、その大きさは概して逆の傾向にある。またSIMSの質量スペクトルの特徴として、その中に種々の多原子イオンが現われる。出現する多原子イオンの種類は、試料の組成のほか、一次イオン種および雰囲気ガス・残留ガスによってきまる。測定元素の単原子イオンよりも、その元素を含む多原子イオンの中に、強度の大きいものが存在する場合がある。そのような多原子イオンを検出することによって、より高感度の測定が可能になる。実際には、妨害イオンに基づくバックグラウンドのある場合が多いので、より高感度の測定ができるかどうかは、イオンの絶対強度ではなく、S/N比で比較されなければならない。次に測定に用いられた多原子イオンの例をあげる。

シリコン中の窒素の濃度分布は、 $^{28}\text{Si}^{++}$ と $^{14}\text{N}^{+}$ とが重複するため、単原子イオンによって測定することは困難であるが、 Si_2N^{+} ・ SiN_3^{+} や SiN^{-} などを用いると可能になる^{58,59)}。シリコン中のひ素は、使用する装置にもよるが、 As^{+} および As^{-} よりも、 AsO^{-} を用いた方がS/Nが高

く、より低濃度までの測定ができる⁵⁸⁾。また、一次イオンに Cs^{+} を用いた場合には、 AsSi^{-} を検出することによって AsO^{-} の場合よりも、2桁以上感度をあげることに成功したという報告⁵⁹⁾もある。微量元素の検出に多原子イオンを利用する方法は、種々の一次イオン種の使用によって、今後さらに多くの高感度分析法開発の可能性を期待させる。

多原子イオンの質量スペクトルは、Herzog⁶⁰⁾らによって調べられ、また多原子イオンの放出過程のシュミレーションなども試みられている⁶¹⁾。しかしこのような多原子イオンの積極的な利用法についてはあまりふれられていない。Werner⁶²⁾は、クロムの酸化膜の分析において、あらかじめクロムおよびその各酸化物の質量スペクトルから、それぞれのパターン係数を求めておくと、それをもとに未知のクロム酸化膜における各酸化物の混合比が決定できることを示している。多原子イオンの強度が、その構成元素の一つである微量元素の濃度に直線的に比例する場合だけでなく、その元素の化学的結合状態によっても変わる場合もある。このことは、多原子イオンを用いて微量元素の濃度分布を測定する場合、最も注意を要する点である。

2.4. 深さ分解能の定義、限界

深さ方向濃度分布測定における深さ分解能の定義づけが2・3行われている^{12,24)}。一般に試料中に層状をなしている物質の濃度分布を測定したときの、立上りまたは立下りのおくれから求める方法がとられる。

まず、Werner¹²⁾の方法を述べる。Wernerは、Fig. 7.のように、階段状の濃度分布を有する試料を測定したときの $\Delta z/z$ を分解能(相対的)と定義した。今一次イオンで試料を時間 t だけ衝撃したとき生じたクレータの深さを z とすると、

$$z \sim j \cdot S \cdot t \quad (2)$$

j : 一次イオン電流密度, S : スパッタ収率で

Quality of SIMS profile measurement

Step-function response: delay $\Delta z = f(\text{instrument})$

Depth resolution $R = \Delta z / z = \text{constant}$

Measured profiles $\Delta z = f(\text{given profile} + \text{instrument})$

Reported values for R : 10 - 20 %

Fig. 7. Definition of the depth resolution; profile to be measured $c(z)$; ion current actually measured $i_s(z)$ as a function of depth z (schematic). (after H. W. Werner¹²⁾)

ある。 Δz は

$$\Delta z = d(j \cdot S) t \quad (3)$$

(2)と(3)より、分解能 R は、

$$R = \frac{\Delta z}{z} = \frac{d(j \cdot S)}{j \cdot S} = \text{const.} \quad (4)$$

すなわち、 R は衝撃時間 t 、あるいは深さ z に

無関係な定数となる。ここで Δz は、クレータの底の中心部と周辺部との深さの違いによって生ずるものであり、分解能は装置によって定まることになる。Werner¹²⁾ は、報告例についてこの定義に基づいて分解能を求めた所、20%から5%の間にあった。その値が大きいことから、SIMSによる深さ分析に対して疑念を持った。しかしその後、分析技術や装置の性能向上に伴い、より高い分解能が得られている⁶³⁾。

Hofmann^{64,65)} は、スパッタ面について統計的な取扱いを試みた。彼は Benninghoven⁶⁶⁾ の monolayer sputtering model から導かれる分布関数によって濃度分布を求めると、 $\Delta z \propto \sqrt{z}$ の関係があることを見出した。分解能 R は、

$$R = \frac{\Delta z}{z} = 2 \sqrt{\frac{a}{z}} \quad (5)$$

a : 単原子層の厚さ ($\sim 3 \text{ \AA}$)

となり深さに対して一定とはならない。

Hofmann⁶⁵⁾ は、(5)式の関係が、SIMSのほか、AES*, GDMS**など、スパッタリングを利用して深さの分析がなされる場合に適合することを、他の文献における $\Delta z/z$ の実験値を照合して示している。それを Fig. 8. に示した。

Fig. 8. Comparison of experimental values of relative depth resolution with prediction according to $\Delta z/z = 2(a/z)^{1/2}$. (after S. Hofmann⁶⁵⁾)

*AES: Auger Electron Spectroscopy

**GDMS: Gas Discharge Mass Spectrometry

Fig. 9. (a) Time dependence of the secondary ion intensity of $(YO)_2^+$ emitted from a $5.6\mu\text{m}$ layer of lanthanum gallium substituted yttrium iron garnet grown on gadolinium gallium garnet. Primary ion data as in (b). Parameters are the reduced scan width ξ_0 and the reduced gate width δ . Calculated results are normalized to the intensity before break-through and to the break-through time.

(b) Sputtering crater in garnet material produced by raster scanning bombardment with 12 keV argon ions (beam current $1\mu\text{A}$, beam radius $60\mu\text{m}$). (after K. Wittmaack²⁵⁾)

Wittmaack²⁵⁾は、走査型 SIMS を用いて深さ方向濃度分布測定を行う場合、一次イオンのラスタ走査および electronic aperture の使用を、分解能および感度の点から最も適切に行うため、クレータの形状およびその側壁からの影響について解析を行った。そして、解析の結果を確かめるため、充分注意して作られたガーネット試料 $\{(Y_{2.85}La_{0.15}Fe_{3.65}Ga_{1.35}O_{12})\text{ garnet epi. } (5.6\mu\text{m}) \text{ on } (Gd_3Ga_5O_{12})\text{ garnet sub.}\}$ を用い、一次イオンの走査幅 (ξ_0)、および electronic aperture のゲート幅 (δ) を変えて、 $(YO)_2^+$ による分布を測定し、Fig. 9. (a) に示した結果を得た。 $\xi_0=4.2$, $\delta=1.3$ の場合、 $(YO)_2^+$ が 90% から 10% までさがりに要する時間は、表面からのスパッタリング時間に対し、1% ($dZ/Z = 1\%$) である。 ξ_0/δ が同じでも、 $\xi_0=2.6$ の場合は、 dZ/Z は大きくなる。勿論、 $\xi_0=\delta$ の場合は分解能は非常に悪い。 $\xi_0=4.2$ のときのクレータの触針型表面荒さ計で測定された形が Fig. 9. (b) であり、このモデルによる計算値と非常によく一致した。試料の条件がよい場合は、適切な分析条件で測定を行えば、 $5\mu\text{m}$ の所で 1% の相対分解能を得ることができる。この 1% は、深さ分解能の限界を示すものではない。SIMS によって得られる最高の深さ分解能は、前に述べたごとく二次イオンの脱出深さによって限定されるのである。したがってこの 1% という値は、なお、装置上および試料上の分解能低下の原因が残っていることを示している。

3. 応用分析例

3.1. 半導体中の不純物濃度分布測定

SIMS による半導体中の不純物濃度分布測定に関する報告は非常に多く、なかでも母体がシリコン基板の場合の測定例が多い。半導体基板は、一般に母体の組成が均一で、結晶構造などもよく知られている。そのため、表面に膜が形成されている場合を除き、測定中に二次イオン化効率やスパッタ率が変化することはほとんど

どない。また試料の表面が鏡面の場合、スパッタ面に荒れが生ずることもまれである。したがって、濃度分布測定における定量性、および深さ分解能を低下させる要因が少なく、良好な結果が得られることが多い。

3.1.1. シリコンおよび酸化シリコン膜中の不純物

ほう素：シリコンにイオン注入されたほう素の濃度分布に関しては、Hofker^{30,67-72)}の一連の報告があり、そのほか、Gittings⁷³⁾, Schultz⁷⁴⁾, Wittmaack⁷⁵⁾, その他^{76,77)}多数の報告がある。測定された濃度分布について、 R_P (projected range), ΔR_P (standard deviation) が LSS 理論を基に計算された値とよく比較されている。基板がシリコン単結晶の場合、ほう素の濃度分布に channeling や tailing⁶⁸⁾の現象がみられるため、理論との厳密な比較を行うには、多結晶または無定形化シリコン基板を用いるほうがよい。Hofker^{71,72)}は、多結晶シリコンにイオン注入されたほう素の濃度分布曲線に対して、理論計算による対応を行い、Fig. 10. に示したように、極めてよい一致を得た。また Table 1. に 3

Table 1. Mode depths of distributions of boron implanted at different energies in amorphous, polycrystalline and monocrystalline silicon.

energy (keV)	mode depths (Å)		
	amorphous Si	polycrystalline Si	crystalline Si
30	1170	1170	1120
50	1870	1900	1880
70	2610	2510	2440
100	3510	3390	3360
150	4870		
200	5830	5965	5720
300		7870	7680
400		9600	9700
600		12950	12300
800		15725	15030

種のシリコン基板にイオン注入されたほう素の mode range の測定値を示した⁷¹⁾。これらの値は、イオン注入電圧 0.2 %, クレータの深さ測定 2 % の精度の下で得られたものである。また Hofker⁷²⁾は、熱処理による濃度分布の変化を測定した。また電気的な方法で求められた carrier 分布と、SIMS による原子濃度分布との比較

Fig. 10. Experimental boron distributions (○) and matched Pearson distributions (—). (after W. K. Hofker⁷¹⁾)

が行われ、注入されたほう素の活性化の状態などが明らかにされた⁷⁰⁾。そのほか、注入イオンによるシリコンの格子の歪に起因するほう素の再分布など、SIMS以外の測定では得られないような、複雑に変化した濃度分布の測定も行われている^{69,76)}。分析技法では、Hofker^{30,67,68)}が、クレータの深さの測定精度を高めるため、試料表面に小穴をあけたタンタルはくをおく方法をとっていることが注目される。

熱拡散法によりシリコン基板に拡散されたほう素の濃度分布測定は、Blanchard^{78,79)}、Monnier⁸⁰⁾の報告の中にみられる。ほう素の絶対濃度と、SIMSで検出される B^+ の量との直線関係が確かめられ、濃度分布測定におけるSIMSと、核反応法との比較もなされた。

一方、シリコン基板の上に形成された酸化シリコン膜中のほう素の濃度分布の測定例も多い。Wittmaack⁸¹⁾、Combasson²⁸⁾らは、酸化シリコン膜中にイオン注入されたほう素の濃度分布の測定も行った。Wittmaack⁸¹⁾は、測定精度を高めるため、Fig. 11. に示したような形状の

Fig. 11. Specimen configuration before and after in-depth analysis.
(after K. Wittmaack⁸¹⁾)

試料を用い、さらに酸化シリコン膜表面の帯電を防ぐため、電子スプレーを行った。20~50 keVのエネルギーで注入された場合の濃度分布を測定し、LSS理論による計算値と比較し

た。 R_P は10%以内で一致したが、 $4R_P$ は実測値の方が20%大きいと報告されている。

SiO_2 -Si、 Si_3N_4 - SiO_2 -Siなどの膜と基板にわたるほう素の濃度分布については、Blanchard^{78,82,83)}によって測定が行われている。彼らの分析法上の特徴は、底の平らなクレータを得るため、一次イオンビームをスリットを通して整形し、また酸化シリコン膜の分析における二次イオン化効率の安定化のため、分析室に酸素の導入を行っていることである。酸素の導入によって、スパッタ速度が小さくなり、ほう素の検出量が低下するので、その補正が必要であることを指摘している。Blanchard^{28,83)}らによるイオン注入されたほう素の濃度分布曲線では、窒化シリコン膜と酸化シリコン膜、および酸化シリコン膜とシリコン基板の境界部に段差がみられる。これらは各層の注入イオンに対する阻止能の差によるものと思われる。

Monnier⁸⁰⁾は、ブレナ・トランジスタの製造の際、各拡散工程後のほう素の濃度分布を測定し、それらをほう素およびりん拡散状態のコンピュータ・シミュレーションのためのデータに用いた。ただし、りんの測定結果についてはいまだ報告されていない。

りん：シリコン中のりんの検出には、二次イオンとして通常、 PO^- または P^- が用いられる。これらによるりんの検出にはそれぞれ $^{30}SiOH^-$ および $^{30}SiH^-$ の妨害があり、低濃度までの測定は期待できない。りんの濃度分布測定における最低検出限界は、通常 $10^{18}cm^{-3}$ 程度である。Morabito⁸⁴⁾は、イオン注入されたりんの濃度分布を PO^- によって測定した。得られた濃度分布は、 $4R_P$ が理論値よりも大きく、またexponential tailがあった。AESによる濃度分布測定結果とも比較された。Hirao^{85,86)}は、りんをイオン注入したシリコン基板の熱処理による濃度分布の変化を、 PO^- および P^- を用いて測定した。exponential tailの変化から、700~800°Cにおいてりんの異常拡散が生ずることなどを認めた。また酸化シリコン膜および窒化シリ

コン膜を通してシリコンにイオン注入されたりんの濃度分布を測定し、理論値との比較を行った。

そのほか、津山⁸⁷⁾は二次イオンとして P^+ を用いた測定例を報告している。任意領域分析装置によってpoly Si-SiO₂-Si中に拡散されたりんの濃度分布を求めた。この測定においては、検出感度は PO^- および P^- と同程度であることが示されている。

ひ素：シリコン中の⁷⁵Asの検出に対しては、²⁸Si³⁰Si¹⁶O イオンによる妨害がある。装置によっては、二次イオン中の単原子イオンと多原子イオンのエネルギー分布の差を利用して、このような妨害による検出限界の上昇をおさえることができる。Tsai⁸⁸⁾、その他^{79,88,89)}は、ひ素の検出に AsO^- を用いた。濃度分布測定における最小検出限界は、約 $10^{18}cm^{-3}$ であった。

シリコン基板中に、ほう素とひ素が拡散され、p-n 接合が形成されている試料について、 AsO^- によるひ素の濃度分布測定を行うと、その分布の一部に異常な落ち込みが生ずることが報告されている^{88,89)}。この異常な落ち込みは、p-n 接合に付随して生じ、落ち込みの形状は装置の分析条件により変化する。p-n 接合が二次イオンの生成に影響を与えるためと推定されているが、現在のところ詳細な機構は明らかでない。ひ素の検出に As^+ を用いた測定例は、Doi³⁴⁾、津山⁸⁷⁾の報告の中にみられる。Williams⁹⁰⁾は、一次イオンに Cs^+ を使用し、二次イオンに $AsSi^-$ を選んでひ素の濃度分布を測定した。最低検出限界は $3 \times 10^{15}cm^{-3}$ であった。Fig. 12. にその測定例を示した。一次イオンに Cs^+ を用いることは装置によっては困難であるが、ひ素の測定法としては最も高感度である。

窒素：シリコン中の窒素の濃度分布が、八重樫^{90,91)}らによって測定された。多原子イオン Si_2N^+ ・ SiN_3^+ を用いると検出感度が最も高く、濃度分布測定における最低検出限界が、約 10^{18}

Fig. 12. Depth profiles of As implants in Si.

(1) $5 \times 10^{14} As \text{ cm}^{-2}$, 200 keV;

(2) $1 \times 10^{12} As \text{ cm}^{-2}$, 200 keV.

Primary species, Cs^+ . Analytical species, $AsSi^-$. No background subtraction.

(after P. Williams⁹²⁾)

cm^{-3} であった。窒化シリコン膜を通してシリコン基板にりんをイオン注入した場合、りんとの衝突によってシリコン基板に入り込む窒素原子の濃度分布の測定・解析が上述の方法を用いて行われた⁹¹⁾。測定結果をFig. 13. に示す。

そのほか、シリコン基板にイオン注入されたアルミニウムの熱処理による異常濃度分布の解析がDietrich⁹²⁾によって行われた。シリコンおよびその上に形成された酸化シリコン膜中にイオン注入されたセシウムの濃度分布がHurrell⁹³⁾によって測定された。またFuller⁹⁴⁾はSIMSとRBS*の二つの方法によって、シリコン基板中にイオン注入されたセシウムの濃度分布を

*RBS: Rutherford Backscattering Spectrometry

Fig. 13. The in-depth concentration profiles of nitrogen.

- (a) The knock-on nitrogen profile: 250 keV, $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ phosphorus implantation through a $850 \text{ \AA}$ Si_3N_4 layer. After implantation Si_3N_4 layer was removed.
- (b) The implanted nitrogen profile: 220 keV, $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ nitrogen implantation to bare silicon. For the calibration of the concentration for (a) profile. (after T. Hirao⁹¹⁾)

測定し、その形状を比較した。シリコン中の不純物として、ほう素やりんなどの通常のドーパント不純物のほかに、アルミニウムおよびセシウムなどの測定にもSIMSが用いられるようになり、応用範囲が拡大されつつある。

3.1.2. 界面

金属膜— SiO_2 (CVD) —GeのMIS構造を持つ試料について、熱処理後の主成分の濃度分布測定がWang⁹⁰⁾によって行われた。熱処理時の雰囲気、酸素、アルゴン、水素+窒素の

いずれの場合にも厚さは異なるが、 SiO_2 -Ge間に GeO_2 層の形成が認められた。またその境界に水素の集積が見出され、interface surface densityの増加に関係があるものと推定された。

分子イオンを利用した SiO_2 -Si界面の解析が、Nakamura⁹⁶⁾によって行われた。分子イオンが高感度で検出できるような装置上の分析条件が見出された。 SiO_2 による濃度分布測定において、 SiO_2 -Siの界面部分にピークが出現した。これは界面における結合エネルギーの不整合によるものであると解釈された。SIMSによる化学的状態分析の可能性を示すものである。

3.1.3. ガリウムヒ素

ガリウムヒ素の一次イオン衝撃によるスパッタ速度は、シリコンに比して数倍大きい。そのため、同一時間で数倍の深さまで分析ができるという利点があるが、反面装置内の汚染がそれだけ増加する。ガリウムヒ素の分析にSIMSを使用した例は、DiLorenzo⁹⁷⁾、Kim^{98,99)}の報告にみられる。彼らはガリウムヒ素の基板とエピタキシャル層の間に生ずる高抵抗層(i-layer)中の不純物を調べた。試料を約 $100 \text{ \AA/sec}$ の速度でスパッタし、表面から数 μm の深さに位置するi-layerの中から、シリコン、酸素などを検出した。それらの濃度分布は幅の狭い鋭いピークとして得られ、基板とエピタキシャル層の界面にこれらの不純物が集積していることがわかった。

また、Kim⁹⁹⁾は、ガリウムヒ素基板の上にアルミニウム、金、金・ニッケル、白金を蒸着し、ショットキバリアを形成させた試料を熱処理したときの、ガリウムヒ素と金属膜との合金化、および拡散の状態をそれぞれの元素の濃度分布から解析した。

ガリウムヒ素に $^{28}\text{Si}^+$ および $^{28}\text{Si}^{++}$ を50~500 keVでイオン注入した試料について、シリコンの濃度分布がLee¹⁰⁰⁾によって測定されている。

3.2. 薄膜の分析

薄膜の分析には、SIMSを含めて、AES、

ESCA*, RBS, EPMA** などがあり, それぞれの特徴については, Evans²²⁻²⁴⁾ の論文において詳細に述べられている。これらの中において, SIMS の特徴としてあげられることは, 極く微量の元素の検出ができること, およびまだ確立した方法とはいえないが, 酸化物層や合金層などの状態分析の可能性を秘めていることである。すでに述べた如く, SIMS の検出感度は元素間で大幅な差があり, また測定条件や試料条件によっても大きく異なる。しかし一般に, 適切な方法をとれば, 他の分析法に比し, より高感度の検出を行うことができる。反面, 薄膜試料の場合, 検出感度を変化させる要因が多く, SIMS では定量的な分析を行うことが困難な場合がある。

定量性を補うため, EPMA や AES による分析が平行して行われることも多い。また濃度分布測定におけるスパッタ時間の深さへの換算は, 試料の表面状態やスパッタ率の変動などのため, 直接クレータの深さ測定から行い得ない場合が少なくない。

3.2.1. タンタル膜および酸化タンタル膜

タンタル膜および酸化タンタル膜は, Evans¹⁰¹⁻¹⁰³⁾, Morabito^{41,104)}, その他^{105,106)} によって種々の面から詳しく調べられた。タンタル板の表面には, 陽極酸化によって任意の厚さの酸化タンタル膜を作ることができる。またりんやふっ素を含む電解液の使用によって, これらを含有了酸化膜も作り得る。Evans^{101-103,105)} らは, タンタル板の上に作られたこのような膜について, りんおよびふっ素の分布状態を調べた。これらは膜中に一様には分布せず, りんは膜の外側に, ふっ素は基板側に集まる傾向を示した。Fig. 14. に 0.5% のふっ化カリウム電解液で酸化された膜厚 2000 Å の酸化膜中のふっ素の分布を示す。ふっ素は, その負イオンによって極めて高感度で検出される。得られたふっ素のピーク

Fig. 14. Fluorine and oxygen concentration profiles in anodic film formed on tantalum in 0.09M (0.5%) KF.
○Fluorine profile, ●Oxygen profile
(after R. E. Pawel¹⁰²⁾)

幅は 100 Å であるが, 深さ分解能を考慮すると, 真のふっ素層の厚さは 50 Å よりも小さいと推定されている。

酸化膜の厚さ測定に RBS が試みられ, また薄膜の分析における SIMS と RBS の特徴が比較された。田村¹⁰⁶⁾ も同様の方法で作製した酸化膜の分析結果を, さらに電気的な特性に対比して調べた。

Morabito^{41,104)} は, ガラス基板上的酸化タンタル層の上にスパッタリングで作られたタンタル膜についても分析を行った。薄膜中の微量成分の検出感度と試料消費量の関係などを詳細に論じ, タンタル膜中の不純物の最小検出限界や測定精度などについて具体的な値を求めた。AES との比較も行った。

3.2.2. ガーネット・エピタキシャル層

電気的な絶縁体であるガーネットエピタキシャル層の主成分の濃度分布測定が, Morgan⁶³⁾, Wittmaack²⁵⁾ によって分解能の測定および絶縁体試料の分析テストを目的として行われた。

*ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

**EPMA: Electron Probe Micro Analysis

SIMSによる深さ方向の濃度分布測定

Morgan⁸³⁾は帯電防止のため、一次イオンに O^- を用いた。さらに試料表面に小穴のあるタンタルはくをおいて測定した。帯電による妨害は認められなかった。深さ分解能は成分によって異なり、深さ約 $5\mu m$ の所で、1.8, 3.8%であった。

3.2.3. 白金膜

Andrews^{107,108)}は、シリコン基板上にスパッタリングによって作られた白金膜の、アルミニウムおよびマグネシウムによる汚染状態を、SIMSとAESを併用して解析した。同一試料につき、一次イオンに Ar^+ および O_2^+ を用いて測定された濃度分布をFig. 15 (a)および(b)に示した。また同試料のAESによる測定結果

を(c)に示した。定量的な面ではAESによる濃度分布の方が解釈し易い。一方、SIMSによる分析では、多原子イオン $PtAl^+$ および $AlSi^+$ の濃度分布が得られ、それぞれ合金化が生じている可能性が示されている。AESでは、このような合金の濃度分布を得ることはできない。

4. 結 語

SIMSが市販されてから約10年を経過した。その間装置の大幅な性能向上、基礎的データの集積、あるいは利用者の分析技術の習熟などがはかられ、ハード面、ソフト面ともに著し

Fig. 15. In-depth profiles for platinum, aluminum and silicon in thin films deposited onto silicon.

- (a) SIMS depth profiles. Primary excitation was by a beam of Ar^+ ions.
 - (b) SIMS depth profiles. Primary excitation was by a beam of O_2^+ ions.
 - (c) Auger electron depth profiles.
- (after J. M. Morabito¹⁰⁸⁾)

い進歩をとげた。そしてこの方法に対する正しい評価がいまや定着しつつあるのではないかとされる。深さ方向の濃度分布測定に対するSIMSの応用に関しても、その特長が充分活用されてきた。種々の一次イオン種が試みられ、二次イオンに各種の多原子イオンを利用する方法が開発されてきた。また深さ方向の分解能についても、定量的な考え方が導入され、正しい取り扱いがなされようとしている。

元来、一つの装置、あるいは分析法によってすべての対象に対して完璧な分析結果を期待することには無理が併う。このことはSIMSに限らず、その他の装置についても同様であろう。半導体素子は通常単結晶を基板として用い、また一般に不純物の低濃度領域を問題とすることが多い。このような対象に対してはSIMSは特に有利である。しかし半導体においても、表面に多層膜を有する場合は、各層でのスパッタ率・二次イオン化効率の変化などのため、必ずしもSIMSが最適の方法とはいえない。したがって、対象により、また条件に応じ、AES、ESCAあるいはRBSなど、他の分析装置と併用し、あるいは相補うことによって、より一層結果の定量性、信頼性が向上するものと考えられる。今後これらの装置は互に長短相補い、この分野での今後の発展が期待される。

文 献

- 岡野 純, 質量分析, **23**, 237 (1975).
- 質量分析, **24**, 1 (1976).
- J. A. McHugh, "Methods of Surface Analysis", S. P. Wolsky and A. W. Czanderna eds. Elsevier, Amsterdam (1975).
- 大村一郎, 分光研究, **19**, 251 (1970).
- 田村一二三, 日本金属学会報, **11**, 813 (1972).
- 佐々木慎一, 分析化学, **22**, 1636 (1973).
- 佐藤史生, 谷田勝俊, 東北大学選鉱精錬研究所彙報, **29**, 112 (1973).
- 佐藤公隆, 田村一二三, 真空, **17**, 385 (1974).
- 石塚紀夫, ぶんせき, 544 (1975).
- A. J. Socha, *Surface Sci.*, **25**, 147 (1971).
- C. A. Evans, Jr., *Anal. Chem.*, **44**, 67A (1972).
- J. S. Colligon, *Vacuum*, **24**, 373 (1974).
- H. W. Werner, *Vacuum*, **24**, 493 (1974).
- H. Liebl, *Anal. Chem.*, **46**, 22A (1974).
- G. Slodzian, *Surface Sci.*, **48**, 161 (1975).
- J. A. McHugh, Proc. Workshop on SIMS and IMMA, NBS Special Publication, 427 (1975), p. 179.
- H. Liebl, *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 385 (1975).
- 中島精三, 八重樫雄喜, 応用物理, **44**, 1303 (1975).
- A. Benninghoven, *Surface Sci.*, **53**, 596 (1975).
- H. W. Werner, *Surface Sci.*, **47**, 301 (1975).
- G. Blaise, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **84**, 617 (1975).
- M. Gettings and J. P. Coad, *Surface Sci.*, **53**, 636 (1975).
- C. A. Evans, Jr., *Anal. Chem.*, **47**, 818A (1975).
- C. A. Evans, Jr., *Anal. Chem.*, **47**, 855A (1975).
- R. E. Honig, *Thin Solid Films*, **31**, 89 (1976).
- K. Wittmaack, *Appl. Phys.*, **12**, 149 (1977).
- 土井 紘, 鹿又一郎, 質量分析, **23**, 209 (1977).
- H. W. Werner and H. A. M. de Grefte, *Surface Sci.*, **35**, 458 (1973).
- J. L. Combasson, J. Bernard, G. Guernet, N. Hilleret and M. Bruel, "Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials", B. L. Crowder ed., Plenum Press (1973), p. 285.
- R. Schubert and J. C. Tracy, *Rev. Sci. Instr.*, **44**, 487 (1973).
- W. K. Hofker, H. W. Werner, D. P. Oosthoek and H. A. M. de Grefte, *Appl. Phys.*, **2**, 265 (1973).
- W. O. Hofer, H. Liebl, G. Roos and G. Staudenmaier, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **19**, 327 (1976).
- P. Williams, C. A. Evans, Jr., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **22**, 327 (1976).
- H. Tamura, T. Kondo, I. Kanomata, K. Nakamura and Y. Nakajima, Proc. 6th. Int. Vac. Congr., (1974), *Japan J. Appl. Phys. Suppl.*, **2**, Pt 1 (1974), p. 379.
- H. Doi, I. Kanomata and N. Sakudo, Proc. 7th Conf. Solid States Devices, Toko (1975), *Suppl. Japan J. Appl. Phys.*, **15**, 71 (1976).
- K. Tsunoyama, T. Suzuki and Y. Ohashi, *Japan J. Appl. Phys.*, **15**, 349 (1976).
- I. H. Wilson, *Rad. Effects*, **18**, 95 (1973).
- G. K. Wehener and D. J. Hajick, *J. Appl. Phys.*, **42**, 1145 (1971).
- R. S. Nelson and D. J. Mazey, *Rad. Effects*, **18**, 127 (1973).

- 39) F. G. Ruedenauer, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **6**, 309 (1971).
- 40) A. M. Huber and M. Moulin, *J. Radioanal. Chem.*, **12**, 75 (1972).
- 41) J. M. Morabito and R. K. Lewis, *Anal. Chem.*, **45**, 869 (1973).
- 42) C. A. Andersen, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **2**, 61 (1969).
- 43) C. A. Andersen, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **3**, 413 (1970).
- 44) M. Bernheim et G. Slodzian, *Surface Sci.*, **40**, 169 (1973).
- 45) 草尾健司, 中村信雄, 小西文弥, 質量分析, **21**, 53 (1973).
- 46) H. Storms, K. F. Brown and J. D. Stein, US-Japan Seminar, Oct. 12-17 (1975). Honolulu, Hawaii.
- 47) P. Williams, R. K. Lewis, C. A. Evans, Jr., and P. R. Hanley, *Anal. Chem.*, **49**, 1399 (1977).
- 48) K. Wittmaack, *Surface Sci.*, **53**, 626 (1975).
- 49) R. K. Lewis, J. M. Morabito and J. C. C. Tsai, *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 260 (1973).
- 50) J. A. McHugh, *Rad. Effects*, **21**, 209 (1974).
- 51) K. Nakamura, S. Aoki, Y. Nakajima, H. Doi and H. Tamura, *Mass Spectrosc.* **20**, 1(1972).
- 52) G. H. Morrison and G. Slodzian, *Anal. Chem.*, **47**, 932A (1975).
- 53) H. W. Werner and A. E. Morgan, *J. Appl. Phys.*, **47**, 1232 (1976).
- 54) H. L. Hughes, R. D. Baxter and B. Phillips, *IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-19*, 256 (1972).
- 55) T. Ishitani and R. Shimizu, *Appl. Phys.*, **6**, 241 (1975).
- 56) 八重樫雄喜, 稲熊邦夫, 第36回応用物理学会講演予稿集, 24p-T-5 (1975).
- 57) 八重樫雄喜, 平尾 孝, 吉田正勝, 第37回応用物理学会講演予稿集, Ip-K-9 (1976).
- 58) J. C. C. Tsai and R. K. Lewis, "Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials", B. L. Crowder ed., Plenum Press (1973), p. 87.
- 59) P. Williams and C. A. Evans, Jr., *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 559 (1977).
- 60) R. F. K. Herzog, W. P. Poschenrieder and F. G. Satkiewicz, *Rad. Effects*, **18**, 199 (1973).
- 61) D. E. Harrison, Jr., and C. B. Delaplain, *J. Appl. Phys.*, **47**, 2252 (1976).
- 62) H. W. Werner, H. A. M. de Grefte and J. van den Berg, "Advances in Mass Spectrometry", vol. 6, A. R. West ed., Elsevier (1974), p. 673.
- 63) A. E. Morgan, H. W. Werner and J. M. Gourgout, *Appl. Phys.*, **12**, 283 (1977).
- 64) S. Hofmann, *Appl. Phys.*, **9**, 59 (1976).
- 65) S. Hofmann, *Appl. Phys.*, **13**, 205 (1977).
- 66) A. Bennighoven, *Z. Physik*, **230**, 403 (1970).
- 67) W. K. Hofker, H. W. Werner, D. P. Oosthoek and H. A. M. de Grefte, *Rad. Effects*, **17**, 83 (1973).
- 68) W. K. Hofker, H. W. Werner, D. P. Oosthoek and H. A. M. de Grefte, "Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials" B. L. Crowder ed., Plenum Press (1973). p. 133.
- 69) W. K. Hofker, H. W. Werner, D. P. Oosthoek and N. J. Koeman, "Ion Implantation in Semiconductors", S. Namba ed., Plenum Press (1975), p. 201.
- 70) W. K. Hofker, H. W. Werner, D. P. Oosthoek and N. J. Koeman, *Appl. Phys.*, **4**, 125(1974).
- 71) W. K. Hofker, D. P. Oosthoek, N. J. Koeman and H. A. M. de Grefte, *Rad. Effects*, **24**, 223 (1975).
- 72) W. K. Hofker, *Rad. Effects*, **25**, 205 (1975).
- 73) R. P. Gittings, D. V. Morgan and G. Dearnaley, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **5**, 1654 (1972).
- 74) F. Schulz, K. Wittmaack and J. Maul, *Rad. Effects*, **18**, 211 (1973).
- 75) K. Wittmaack, J. Maul and F. Schulz, "Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials", B. L. Crowder ed., Plenum Press (1973), p. 119.
- 76) P. Baruch, J. Monnier, B. Blanchard and C. Castaing "Ion Implantation in Semiconductors", S. Namba, ed., Plenum Press(1975), p. 189.
- 77) 仁尾吉彦, 第24回応用物理学会関係連合講演会予稿集, 27A-E-10 (1977).
- 78) B. Blanchard, N. Hilleret and J. B. Quoirin, *J. Radioanal. Chem.*, **12**, 85 (1972).
- 79) B. Blanchard, N. Hilleret and J. B. Quoirin, Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Cleveland, Ohio, March 5-9 (1973).
- 80) J. Monnier, H. Hilleret, E. Ligeon and J. B. Quoirin, *J. Radioanal. Chem.*, **12**, 353(1972).
- 81) K. Wittmaack, F. Schulz and B. Hietel, "Ion Implantation in Semiconductors", S. Namba, ed., Plenum Press (1975). p. 193.
- 82) B. Blanchard, N. Hilleret and J. Monnier, *Mat. Res. Bull.*, **6**, 1283 (1971).
- 83) B. Blanchard, J-C Brun and N. Hilleret, *Analysis*, **3**, 312 (1975).
- 84) J. M. Morabito and J. C. Tsai, *Surface Sci.*, **33**, 422 (1972).
- 85) T. Hirao, K. Inoue, S. Takayanagi and Y. Yaegashi, to be published.
- 86) 平尾 孝, 井上薫, 高柳重敏, 八重樫雄喜, イ

- オン注入とサブミクロン加工第7回シンポジウム (1976), p. 21.
- 87) 津山 斉, 橋本哲一, マイクロビームアナリシス第141委員会, 第5回 Local Meeting 資料 (1977), p. 39.
 - 88) R. K. Lewis, J. M. Morabito and J. C. C. Tsai, *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 260 (1973).
 - 89) 稲熊邦夫, 八重樫雄喜, 第36回応用物理学会講演予稿集, 24p-T-4 (1975).
 - 90) 八重樫雄喜, 稲熊邦夫, *National Tech. Rep.*, **23**, 116 (1977).
 - 91) T. Hirao, K. Inoue, S. Takayanagi and Y. Yaegashi, *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 505 (1977).
 - 92) H. B. Dietrich, W. H. Weisenberger and J. Comas, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 182 (1976).
 - 93) A. Hurre and G. Sixt, *Appl. Phys.*, **8**, 293 (1975).
 - 94) D. Fuller, J. S. Colligon and J. S. Williams, *Surface Sci.*, **54**, 647 (1976).
 - 95) K. L. Wang and H. A. Storms, *J. Appl Phys.*, **47**, 2539 (1976).
 - 96) K. Nakamura, H. Hirose, A. Shibata and H. Tamura, *Japan J. Appl. Phys.*, **16**, 1307 (1977).
 - 97) J. V. DiLorenzo, R. B. Marcus and R. Lewis, *J. Appl Phys.*, **42**, 729 (1971).
 - 98) H. B. Kim, D. L. Barrett and G. G. Sweeney, "Gallium Arsenide and Related Compounds" (1972), p. 88.
 - 99) H. B. Kim, G. G. Sweeney and T. M. S. Heng, "Gallium Arsenide and Related Compounds" (1974), p. 307.
 - 100) D. H. Lee and R. M. Mulbon, *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 327 (1977).
 - 101) C. A. Evans, Jr., and J. P. Pemsler, *Anal. Chem.*, **42**, 1060 (1970).
 - 102) R. E. Pawel, J. P. Pemsler and C. A. Evans, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 24 (1972).
 - 103) W. K. Chu, M-A Nicolet, J. W. Mayer and C. A. Evans, Jr., *Anal. Chem.*, **46**, 2136 (1974).
 - 104) J.M. Morabito, *Anal. Chem.*, **46**, 189 (1974).
 - 105) R. J. Blattner, J. E. Baker and C. A. Evans, Jr., *Anal. Chem.*, **46**, 2171 (1974).
 - 106) 田村英雄, 岩倉千秋, 有福文博, マイクロビームアナリシス第141委員会, 第4回 研究会資料 (1975), p. 31.
 - 107) J. M. Andrews and J. M. Morabito, *Thin Solid Films*, **37**, 357 (1976).
 - 108) J.M. Morabito, Proc. Workshop on SIMS and IMMA", NBS Special Publication, **427**(1975), p. 191.