二次イオン質量分析計の試作および性能評価

AES-IMA 複合型固体表面分析装置の開発と応用研究 (第1報)

Development of Secondary Ion Mass Spectrometer

Development of the AES-IMA Device and its Application to Solid Surfaces (1)

土 井 紘
Hiroshi Doi

(52年11月22日受理)

A combination system of SEM, AES and IMA are developed in one apparatus as a AES-IMA development (AID). A secondary ion mass spectrometer (SIMS) in the AID is a new type analyzer which is composed of an ion extractor system, a new stigmatic-second order double focusing mass spectrometer and an electric spherical sector. Methods to increase the transmission of secondary ions, to reduce the background noise of the SIMS and to make the resolving power of the SIMS higher are investigated.

This apparatus is applied to silicon device analysis, i. e. silicon single crystal doped boron, arsenic or antimony, LSI and IC. Mass spectra of silicon device and Auger spectra of aluminum and silicon are obtained simultaneous using of 9 keV argon ion and 9 keV electron microprobes, the ion microprobe and the electron microprobe. A surface of LSI device is observed as scanning electron microscopic, scanning ion microscopic and specific ion images. A confirmation of area bombarded by ion and a selection of area to be analyzed are proceeded with SEM.

1. 緒 言

固体表面の研究は、低速電子回折法、オーグメント電子分析法、イオンマイクロアナリシス法を中心に精力的に展開されてきた。それに伴って厚さ10Å領域の元素分析および二次元的な元素分布、原子数比で 10^{-9} オーダーの極微量不

純物の検出、表面の結晶性の評価等が可能となり、数多くの表面特性が明らかとなってきた。

われわれ固体表面計測グループでは、半導体デバイスのプロセス解析、不良解析、金属材料、絶縁物材料、半導体材料、電子部品、電極部品等の特性評価を、固体表面計測装置の中で走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope,

SEMと略記)機能を持つオージェ電子分析 (Electron Microprobe Auger Electron Spectroscopy, μ -AES) 法^{1) 2)} およびイオンマイクロアナリシス (Ion Microprobe Mass Analysis, IMA) 法^{3) -11)} を使用して行なってきた。しかし、半導体デバイスおよび電極部品の開発指向は今後ますます微細化することが予想され、高集積化の道を進むことは明らかである。このような試料に対して、これまで用いていた IMA 法、 μ -AES 法を単独に半導体のプロセス解析、不良解析、各種材料特性評価法では、面積分解能 (特に IMA 法) および分析感度 (特に μ -AES 法) の面で必ずしも満足すべき特性を持つとはいえない。これらの問題に対処するために、 μ -AES 法と IMA 法とを一つの分析装置として結合して、IMA の高感度特性 (Si 単結晶中の B の検出; $\sim 10^{14}$ atoms/cm³, 原子数比で 2×10^{-9})^{3) 9)} と μ -AES 法の高面積分解能 ($0.7 \mu\text{m}\phi$), 二次元分析特性^{1) 2)} を相補的に活用できるようにした装置を試作した。

Figure 1 に従来の μ -AES 法と IMA 法とこれらを複合化した方法の概念を示す。ともに細く絞ったイオンビームと電子ビームとを同一分析個所に同時に照射し、同時に試料から放出した二次イオン、二次電子、オージェ電子を同時に検出できるようにする。複合化により期待できる新たに生ずる効果として次項が考えられる。

(1) SEM 法により 試料表面の形態観察を遂行しながら、IMA 微小部分析点の選択および確認が可能になる。

(2) 絶縁物等を含み複雑なパターンの存在する試料表面で、部分的なイオンエッチングにより、二次元、三次元分析が確実にできうる。

(3) 同一表面条件での多数情報を同時に取得することにより、データ信頼性の向上、表面分析の測定精度が向上する。

(4) イオン線および電子線同時照射により、二次イオン、二次電子、オージェ電子等の増加が期待できる。微小部についても極微量不純物の検出が可能になりうる。微細パターン半導体

Fig. 1. Characteristics of μ -AES, IMA and AES-IMA development.

デバイスの高感度分析の手掛りを得る。

(5) 表面および界面における二次イオン生成効率の変化, 多層膜におけるエッチング速度と膜厚の算定等を SEM, IMA, AES を相補的に利用することにより明白にする。

試作した AES-IMA 複合型固体表面分析装置 (AES-IMA Development, AID) の全般は別に報告するので, 本報告では構造概要説明と各部分の機能を簡単に述べ, とくに本装置の中で新しいイオン光学に基づく二次イオン質量分析計の詳細と実験結果を記述する。

2. AES-IMA 複合型固体表面分析装置(AID)の試作

2.1. 試作装置の概要

装置の設計は, (1) SEM による形態観察^{1) 2)}, (2) IMA の高感度性^{3) 9) 11)} および (3) μ -AES の高面積分解能^{1) 2)} が可能な特性を相補的に活用できる構造を念頭に置いて行なった。

試作装置の構造概念図を Fig. 2 に示す。一

次粒子照射モードとして, とともに細く絞った (1) 電子線照射系および (2) イオン線照射系である。二次粒子検出モードとして (1) 二次イオン質量分析計, (2) 電子エネルギー分析器 (オージェ電子分析器) および (3) 二次電子検出器が置かれている。一次粒子照射モードと二次粒子検出モードの組合せを Fig. 3 に示す。Fig. 3 (A) に一次粒子が電子ビームのみの場合の二次粒子検出モード, (B) に一次粒子がイオンビームのみの場合の検出モードを示す。(A), (B) で点線で囲んだ部分は, 複合化により新たに生じた検出機能を示す。(A) では, 電子衝撃により試料表面の吸着物が質量分析計で検出できることおよび試料表面近傍の残留ガスが判明する。(B) では, イオン衝撃により固体表面から放出された二次電子を円筒鏡面型エネルギー分析器 (CMA) で分析し, オージェ電子の検出が可能となる。Fig. 3 (C) にイオンビームと電子ビームとを同時照射した時の検出モードを示す。検出モードは (A) および (B) のモードと同じものが可能である。

試作した装置の本体部の外観写真を Fig. 4 に

Fig. 2. Experimental configuration of the AES-IMA development.

Fig. 3. Primary beam modes and signal detection modes in AES, IMA and the AES-IMA development.

示す。装置は (1) 電子線照射部, (2) イオン線照射部, (3) 試料室, (4) 元素分析部, (5) 真空排気系, (6) データ集積, データ処理および装置制御, および (7) 電子ビーム, イオンビーム同時照射調

整部で構成される。(1) ~ (5) の部分が Fig. 4 に示されている。(4) 元素分析部は (i) 二次電子検出部, (ii) 二次電子エネルギー分析器 (オージェ電子検出器) および (iii) 二次イオン質量分

Fig. 4. Outside layout of the AES-IMA development.

析部に細分化される。

以下に各部分の概要と二次イオン質量分析計の詳細を述べる。

2.2. プローブ部

2.2.1. 電子線照射部

電子線照射部は、オージェ電子マイクロアナライザ (μ -AES)¹⁾ の電子線照射部を基本的に踏襲したものである。オージェ電子分析器を使用して4分間以内にオージェ電子像を記録する場合、試料に到達する一次電子線電流値として $\sim 10^{-7}$ A 必要である。電磁型集束レンズ系およびタングステンヘアピン型熱陰極を使用し、電子源の輝度を 10^5 A/cm²・st, ビームの開き角を 2×10^{-2} rad と仮定した場合、一次電子エネルギー 9 keV 電流 1×10^{-7} A, スポット径 $1.5 \mu\text{m}\phi$ が得られると推定できる。

電子線照射部は上記タングステンヘアピン型熱陰極 (電子線源), 電磁型集束レンズ系二段 (コンデンサレンズ, 対物レンズ) とブランキングプレート, スチグメーター, 電磁偏向系, 差動排気筒および磁気シールドで構成される。試料室にガス導入した場合, 導入ガスが電子線源に混入するのを避けるために, 差動排気筒を設け, 電子線源部を独立にイオンポンプで排気できるようにしてある。磁気シールドは, 質量

分析計の漏洩磁場による影響を避けるために二重構造にしてある。

2.2.2. イオン線照射部

イオン線照射部は, イオン源, 静電型集束レンズ系二段 (コンデンサレンズ, 対物レンズ), ブランキングプレート, スチグメーター, 静電偏向系および差動排気筒から構成されたものを試作した。イオン源は Duoplasmatron 型 (ホローカソード型または酸化物陰極型) であり, IMA^{9) 10)} と同じものである。イオン源以外のイオン線照射部は複合化を考えて別途設計した。イオンビーム

の収束性を向上させるために, イオンのエネルギーが 20 keV まで高められるようレンズ系および偏向系を設計した。イオン種として放電気体を交換することにより H^+ , D^+ , O^+ , Ar^+ , He^+ , N^+ 等種々のものを選択することができる。このイオン源と二段の集束系を使用し, イオン源の輝度を 150 A/cm²・st,^{9) 12)} ビームの開き角を 2×10^{-2} rad とした場合, 一次イオンエネルギー 10 keV でスポット径 $2 \mu\text{m}\phi$ (電流値 2×10^{-10} A) が得られる。ビーム径 $2 \mu\text{m}\phi$ から $400 \mu\text{m}\phi$ までの範囲では, イオン電流はイオンビーム面積に逆比例するので, スポット径を $400 \mu\text{m}\phi$ とすると一次イオン電流 1×10^{-5} A が得られると推定できる。イオンビーム走査は静電偏向系により行なう。イオン源放電気体 (動作圧 0.1~100 Pa) が試料室 (10^{-7} Pa) に導入 (流入) するのを避けるために差動排気筒を設けてある。

2.3. 試料室

試作装置の試料室の内部写真を Fig. 5 に示す。Fig. 5 は電子エネルギー分析器 (オージェ電子分析器) 取り付けフランジから見た写真であり, イオン線照射部, 電子線照射部, 二次イオン取り出し部 (二次イオン質量分析系の一部), 試料, 試料微動台の関係が示されている。

Fig. 5. Internal layout of the specimen chamber for simultaneous use AES and IMA as being seen from the cylindrical Auger electron optics system.

試料室の各部の電極および配置は以下の考えに基づいて設計を行った。

分析機器を複合化したことにより、SEM 機能を持つ AESあるいは IMA 各単能機よりも性能が向上するかまたは少なくとも性能を維持させる必要がある。そこで細いビームを得るために、(1)イオン線照射部の対物レンズおよび電子線照射部の対物レンズとをできる限り試料に近づけること、かつ二次粒子利用のさい広い立体角を得るために、(2) 二次イオン引き出し系およびオージェ電子分析系を試料に近づけるようにしてある。そのために、単能機よりも各部電極等部品を小型化し、稠密化した。

さらに感度を向上させるために、イオン線の試料への照射方向を45度、二次イオン引き出し方向を試料に対して45度とした。電子線照射方向は縦横倍率が揃いつつ細く絞れるように、試料に垂直入射とした。オージェ電子分析器は試料の横方向に配置した。

試料として装着できる最大の大きさは3"φ ウェーハ（半導体プロセス、半導体デバイスで今後盛んに使用されると予想される寸法）で、厚さ10mmまでである。装着した試料は、試料移

動によってウェーハの全表面の分析が可能である。試料交換は大気中から予備排気室を介して行なう。交換から分析開始時までに要する時間は約20分である。

2.4. 検 出 部

二次粒子の中で、二次イオン、二次電子を検出することにより、SEM、AES、IMA が可能である。AES には円筒鏡面型 エネルギー分析器¹⁾ (Cylindrical Mirror Analyzer, CMA) を用いた。IMA には特製の立体二次二重収束型質量分析計 (Stigmatic-Second Order Double Focusing Mass Spectrometer) を設計したものを用いた。本報告で

は、この立体二次二重収束型質量分析計を中心に述べる。

2.4.1. 試作した二次イオン質量分析計の概要

イオン線を固体に照射したときに発生した二次イオンはエネルギー幅が広く (20~100 eV) かつ生成二次イオン量は極端に少ない。このため分析計を可能な限り明るくすることおよびイオン収束性を高くすることが必要である。この条件を満たす分析計の一つとしてこれまで二次イオン引き出し系と二重収束型質量分析計 (Double Focusing Mass Spectrometer) が用いられてきた^{3), 5) ~11)}。今回さらに検出感度の向上と質量分析計の分解能の向上を図るために、これまで得られた実験データに基づいて検討した結果、従来方式の装置で改善すべき点は (1) イオンビームに縦方向の収束性を持たせること、および (2) 散乱粒子、迷走粒子を除去することである。これらを考慮した質量分解能3000以上、散乱粒子の除去およびイオンビームの縦方向の収束性を加味した二次イオン質量分析計の試作を行った。試作した分析計は、(1) 二次イオン引き出し系 (2) 立体二次二重収束型質量

分析計および (3) 球面電場から構成される。(1) 二次イオン引き出し系はこれまでのものと同じ方式(試料と引き出し電極との間に電圧を印加して二次イオンを効率よく引き出し、分析計に導く方式)である。改良点は(2)質量分析計に立体二次二重収束型を取り入れかつ(3)球面電場をイオンコレクタスリットの前に設けたことである。

立体二次二重収束型質量分析計は、Taya らにより当初気体分析用の高分解能質量分析計と

して(到達分解能 87,000)開発されたものであり¹³⁾、最近二次イオン質量分析計(Secondary Ion Mass Spectrometer, SIMS)においても高分解能(到達分解能 11,000)を得ている¹⁴⁾。イオン光学的にはこの分析計は、端縁場を考慮したトロイダル電場と斜入出射磁場との組合せにより、イオンビームの横方向とエネルギーの各一次収束が成立する(単なる二重収束型)とともに、ビームの縦方向の方向収束が行われることと各種二次収差をできる限り小さくするよう

Fig. 6. Schematic diagram of secondary ion mass spectrometer, stigmatic-second order double focusing mass spectrometer, in the AES-IMA development.

1: specimen chamber, 2: specimen, 3: secondary ion extractor, 4: shield mesh, 5: einzel lens, 6: CMA (cylindrical mirror energy analyzer), 7: ion source slit, 8: secondary ion beam, 9: ion monitor, 10: electric toroidal field, 11: β -slit, 12: β -ion monitor, 13: magnetic field, 14: ion collector slit, 15: electric spherical field, 16: collector slit, 17: electron multiplier, 18: Daly type ion-electron converter, 19: photo guide, 20: insulator, 21: collector slit,
 $l_1=224\text{mm}$, $l_2=64.5\text{mm}$, $\varphi_e=90^\circ$, $r_e=216\text{mm}$, $l_3=184\text{mm}$, $l_4=252\text{mm}$, $\varphi_m=90^\circ$,
 $r_m=200\text{mm}$, $\varepsilon_1=32^\circ$, $\varepsilon_2=-12^\circ$, $\varphi'_e=90^\circ$, $r'_e=54\text{mm}$.

な考慮が払ってある。このためにイオンビームの透過率を単なる二重収束型よりも高くできる。これら立体二次二重収束型の利点を試作する AID の二次イオン質量分析計に生かすこととした。

試作した二次イオン質量分析計の断面構造(水平方向)を Fig. 6 に示す。二次イオン質量

Fig. 7. Axial and radial focusing property of present ion optical system.

(A-1): axial focusing property of stigmatic-second order double focusing mass spectrometer in the AES-IMA development (AID).

(A-2): radial focusing property in the AID.

(B-1): axial focusing property of first order double focusing mass spectrometer (DFMS).

(B-2): radial focusing property of the DFMS.

S_i : ion source slit, S_β : β -slit, S_e : ion collector slit, E.T.S.: electric toroidal sector, E.C.S.: electric cylindrical sector, M.S.: magnetic sector.

分析計は (1) 二次イオン引き出し系 (二次イオン引き出し電極, 単孔レンズ), (2) 立体二次二重収束型質量分析計 (イオン源スリット, トロイダル電場, β スリット, 斜入出磁場, イオンコレクタスリット), (3) 散乱粒子除去系 (球面電場, コレクタスリット) および (4) イオン検出器で構成される。(3)の球面電場はイオンビームの透過率を損なわずに散乱粒子および迷走粒子を除去するようにイオン検出器の前に新たに設けた。この構成で, イオンビームの横方向および縦方向の収束の様子を, 単なる二重収束型質量分析計のビーム収束性と比較して Fig. 7 に示す。試料に加速電圧を与えて生成二次イオンをビーム化する。これを引き出した後, 単孔レンズで縦横両方向に同じ比率で収束し, イオン源スリットの位置に結像させる。この像 (Fig. 7 で S_i の位置) をトロイダル電場 (同図 E.T.S.) と磁場 (同図 M.S.) で構成する立体二次二重収束型により縦方向 (同図 7 (A-1)) および横方向 (A-2) に収束させる。イオンビームの横方向収束点 (結像する位置) は β スリット (S_β) およびイオンコレクタスリット (S_e) の位置, 縦方向の収束点は磁場の出口の位置である。 S_e の位置に結像したイオンビームは球面電場によりエネルギー分散されるとともに方向収束を受けコレクタスリットを経た後検出される。イオン検出器は, 二次電子増倍管と増幅器により行った。

二次イオン質量分析計の性能は (i) 質量分解能 (*Resolving Power, R.P.*), (ii) イオンビームの透過率 (*Transmission, T*) および (iii) バックグラウンド雑音量 (*Noise, N*) で表わすことができる。

(i) 質量分解能

質量分析計の *R.P.* は 2 つの隣接したイオンビームをスリットにより区別する性能を示すものである。*R.P.* は質量分散 D をイオンビーム結像点 (イオンコレクタスリット S_e の位置) での像幅 XW_i , イオンコレクタスリット幅 W_e および各種収差の絶対値の和 $\sum |A_b|$ の三項の

和で除して式 (1) で示すことができる。

$$R.P. = \frac{M}{\Delta M} = \frac{D}{XW_i + W_e + \Sigma|A_b|} \cdot \frac{r_e(1+X_e)X_m}{k_e^2} = \frac{r_e(1+X_e)X_m}{XW_i + W_e + \Sigma|A_b|} \quad (1)$$

ただし

M : 検出する二次イオンの質量, ΔM : 検出すべきイオンと隣接するイオンとの質量差,
 D : 二重収束の条件を満足する時の質量分散, r_e : トロイダル電場の中心軌道半径,
 X_e : 電場による横方向の像倍率, X_m : 磁場による横方向の像倍率, $X = X_e \cdot X_m$, W_i : 物点の幅 (イオン源スリット幅), W_e : 像点の幅 (イオンコレクタスリット幅), $\Sigma|A_b|$: 各種収差の絶対値の和 (おもに二次収差),
 k_e^2 : トロイダル電場の常数を c として $k_e^2 = 1 + c$

式 (1) でスリット幅 W_i , W_e を狭くすることにより $\Sigma|A_b|$ も小さくなり, 他の部分 (イオンビーム径, レンズ電圧, 磁場強度等) を変更しなくても高分解能が期待できる。

(ii) 透過率

二次イオン質量分析計の透過率 T は物点におけるイオンビーム電流値 I_1 で, 像点での電流値 I_2 を除した値 $T = I_2/I_1$ で示される。 T の値は分析計の各スリット幅および二次イオン加速電圧およびイオンビーム広き角, エネルギー幅等により左右される。透過率を大きくするには, 出来る限り開き角を大きく, エネルギー幅を大きくかつ広い範囲からのイオンを取り込む必要がある。

(iii) バックグランド雑音

検出すべき極微量イオンの位置に各種バックグランド雑音が存在すれば, 分析計の特性としては好ましくない。従来装置では各種バックグランド雑音の原因としては (a) 強いイオンビー

ムに起因する散乱粒子, 迷走粒子, (b) 準安定イオン (寿命の短いもの), および (c) その他である。これらバックグランドを形成する粒子は本来検出すべきイオンよりもエネルギーが小さかったり, または電荷がないことが多い。これらの雑音を分析計の特性として検討するために, 雑音強度 N に対する二次イオン強度 S の比 S/N で各機種の比較を行う必要がある。

2.4.2. 立体二次二重収束型質量分析計のイオン光学

試作した AID の二次イオン質量分析計はイオン光学上次の点に考慮を払って設計してある。

(1) 電場および磁場の端縁場 (電場はシュバルツクリストフェルの変換法で得られた理論値, 磁場は同型の電磁石の端縁場の実測値) の影響を考慮し, 厳密に二重収束 (エネルギー収束と方向収束) が満足するように, 二次近似の計算プログラムを用いて, 軌道解析を行いトロイダル電場と磁場との組合せを採用した。 (二次二重収束)

(2) イオンビームの透過率を大きくする (縦方向 2.4 倍, 横方向 1.4 倍, 総合倍率 3.9 倍) ために, 横方向とともに縦方向に収束性を持つ (1) の組合せによる各パラメーターを選んだ。 (立体収束)

(3) 高分解能にする場合, 各スリット幅を絞ればイオンビームの広がり角が大きかつエネルギー幅が大きくても, 対応する二次収差をほぼ完全に除去できるように, イオン光学系の各パラメーターを選んだ。 (二次収束)

(4) 二次イオン加速電圧 3~6 kV (電圧が高い程, 分析計のビーム透過率は高くなる), 最高質量数 500 まで検出できるよう磁場, イオン引き出し系およびイオン光学系の立場から最適値を決めた。

(1)~(4) の観点で決めた二次イオン質量分析計の各部分の諸量は次式 (2) に示す通りである。

自由空間距離: $l_1=224\text{mm}$, $l_2=64.5\text{mm}$
 $l_3=184\text{mm}$, $l_4=252\text{mm}$
 トロイダル電場: 電場定数 $c=0.5$, 軌道半径 $r_e=216\text{mm}$, 偏向角 $\varphi_e=90$ 度, 入口および出口端面の凹面曲率半径 $\rho=108\text{mm}$, 像倍率 $X_e=0.66$, 電極間隔 $D_e=36\text{mm}$, 入口および出口のヘルツオフシールドの開口径: 横 13mm × 縦 22.4mm . (2)
 斜入出射磁場: 軌道半径 $r_m=200\text{mm}$, 偏向角 $\varphi_m=90$ 度, 入射角 $\varepsilon_1=32$ 度, 出射角 $\varepsilon_2=-12$ 度, 磁場間隔 $D_m=16\text{mm}$, 分析管内高さ $Y_m=9\text{mm}$, 像倍率 $X_m=0.8$

2.4.3. 球面電場のイオン光学

従来の二次イオン質量分析計にはバックグラウンド雑音が存在する。この雑音が存在すれば、イオンパルス計数、積分などにより極微量イオンの検出向上を図る場合に大きな障害となる。そこで、これら雑音を除去するために実際のイオン検出器の前に球面電場を設けた。電場により、(1)二次イオンビームと散乱粒子および迷走粒子とエネルギーが異なること、(2)両者の電荷量に差のあることを利用して、二次イオンビームとバックグラウンド雑音を形成する粒子の区別を行う。

球面電場のイオン軌道半径とその電場電極間隔は、トロイダル電場への印加電圧と球面電場の電圧が同一となるように選定した。球面電場のパラメーターは式(3)の通りである。

球面電場: 中心軌道半径 $r'_e=54\text{mm}$, 偏向角 $\varphi'_e=90$ 度, 入口および出口のシールドの開口径 横 6.5mm × 縦 11.2mm , 電極間隔 $D'_e=9\text{mm}$. (3)

2.4.4. 質量分解能

二次イオン質量分析計の質量分解能を式(1)から求める。そのため具体的なスリット幅を考えその時の各収差を計算で求める。最初は高感度分析を行う場合の例であり、出来る限りイオン

ビームの拡がりを大きくとり ($\delta=10^{-2}$, $\alpha_1=0.05\text{ rad}$, $\beta_1=0.02\text{ rad}$, δ_1 : ビームの縦方向の拡がり, α_1 : ビームの横方向の拡がり, β_1 : エネルギーの拡がり), イオンビームの透過率を高く保ったときの分解能を計算する。イオン源スリット幅 W_i およびイオンコレクタスリット幅 W_c をともに 0.05mm , 物点の高さを 1mm , 横幅を 0.05mm とした時, $\Sigma|A_b|$ の値は $106\mu\text{m}$ となる。従って, $W_i=W_c=0.05\text{mm}$, $r_e=216\text{mm}$, $X_e=0.66$, $X_m=0.8$, $k_e^2=1.5$, $X=X_m \cdot X_e=0.53$ および $\Sigma|A_b|=0.106\text{mm}$ を式(1)に代入すると $R.P.=1060$ となる。すなわちビームの拡がりを大きくとっても、分解能は高く保持できると予想される。

次に高分解能の時の例を示す。 $W_i=W_c=0.005\mu\text{m}$ の計算では, $\Sigma|A_b|=31\mu\text{m}$ となり, 式(1)にこれらの数値を代入すれば, $R.P.=5010$ が得られるものと推定できる。

2.4.5. 二次イオン質量分析計の構造

試作した AID の二次イオン質量分析計、試料室およびオージェ電子分析器の水平方向への断面構造を Fig. 6 に示す。分析計の構造の特徴は分析管が二重構造になっている点である。 $\mu\text{-AES}$ 法と IMA 法とを同時に使用するために、試料から放出した二次イオンおよびオージェ電子、二次電子を同時に検出する必要がある。単能機では、AES 法を実施するのに試料をほぼ 0V (接地電位) で使用し、IMA 法で二次イオンの検出の場合分析管を 0V , 試料に二次イオン加速電圧 (数 kV) を印加する。複合装置 (AID) の場合、AES 法との関係から試料を 0V で使用する必要がある。そこで分析管に二次イオン加速電圧を印加する必要がある。例えば正二次イオンを分析するとき、分析管に -5kV を印加し、負二次イオンのときは $+5\text{kV}$ を印加する。この時トロイダル電場、球面電場の中心電位は -5kV (正二次イオン) または $+5\text{kV}$ (負二次イオン), 各スリット部は -5kV あるいは $+5\text{kV}$ である。しかし分析管自体にこのような高電圧を印加することは危険であるので、分析

管を二重構造にし、内円筒に上記高電位を印加し、真空保持を兼ねる外円筒は電位（接地電位）となるようにした。トロイダル電場の構造を示す写真の一例を Fig. 8 に示す。

磁場部分分析管はそれ自体に高電圧を印加できるように、トロイダル電場部（外筒）および球面電場部（外筒）との間を絶縁碍子で絶縁してある。分析管と電磁石との間には絶縁物シートを介在させた。各スリットは将来の高質量分解能時代に対応すべく、精密可変スリットを改良して用いた。改良点はスリット部に+6 kV または-6 kV まで印加できるように力の伝達部に絶縁物を追加したことである。

2.5. 真空排気系

オージェ電子および二次イオンは表面の汚染や吸着物に敏感であり、固体表面計測を行うためには、試料表面をできる限り高真空かつ清浄真空中に保持することが望ましい。そのために排気系はイオンポンプ、ソーブションポンプを主体とした。試料室、二次イオン質量分析部、電子線照射部、オージェ電子エネルギー分析器はイオンポンプによる排気系とした。しかし、イオン線照射部だけは、イオン源の動作圧は0.1~100Pa（酸化物陰極のとき：0.1~10Pa，ホローカソード陰極のとき：1~100 Pa）であるので、イオン源と試料室との間を（1）排気速度が大きく、かつ（2）気体の種類によらず排気速度がそれほど大きく変らない油拡散ポンプによる差動排気系三段で行った。油回転ポンプ、油拡散ポンプからの本体内部への油の逆拡散を避ける目的で、要所に水冷バッフルおよび液体窒素トラップを設けた。動作状態での試料室の真空度は 10^{-7} Paである。

Fig. 8. Toroidal electrodes.

3. 実験結果および結果の検討

3.1. 二次イオン質量分析計の性能評価実験

3.1.1. 二次イオン引き出し系

イオン線照射により固体表面から放出した二次イオンを効率よく質量分析計に導くために、二次イオン引き出し電極を試料にできる限り近づけ（5~7 mm）、かつこの電極に試料に対して100~500Vの電位差を生じるように電圧を印加した。さらに引き出された二次イオンビームをイオン源スリットの位置に結像するように単孔レンズの印加電圧を調整した。二次イオン引き出し電極の印加電圧と単孔レンズの電圧を独立に変化させて、最後のイオンコレクタスリットでの二次イオン電流が最大となる条件を見出した。この条件で二次イオン引き出し電圧を500 V 印加した時の二次イオン電流は、引き出しを掛けない時の約240倍であった。この値はこれまでのIMA単能機で得られた二次イオン引き出し系の効果⁹⁾とほぼ同じであった。二次イオン電流は引き出し電極の印加電圧が高い程（実験では500Vまで行った）多くなった。単孔レンズの効果は、イオン源スリットに付着した0.5~1 mmφの僅かな汚れ付着物（二次イオンビームが付着あるいは関与したもの）の形状から判断して、収束作用が十分である。単孔

レンズの収束作用を弱くすると（印加電圧を下げて）、二次イオン電流の減少がみられた。

3.1.2. 質量分析計の透過率

質量分解能 500 を保持して（イオン源スリット幅、コレクタスリット幅各 0.5 mm）、二次イオン質量分析計の透過率を測定した。透過率はトロイダル電場、斜入出射磁場、球面電場について行った。二次イオン生成効率を相対値として、イオン源スリットの後での二次イオン電流 I_i を一次イオン照射電流 I_o で除した値を求めた。試料を Si 単結晶、一次イオンビーム (Ar⁺) 9 keV とした時、試作した AID と従来の IMA とについて二次イオン質量分析計の透過率を測定した一例を Table 1 に示す。両装置はほぼ同一条件で測定を行った。装置的に、AID と IMA とで異なるおもな点はトロイダル電場 ↔ 円筒

電場、斜入射磁場 ↔ 直角入出射磁場、球面電場 ↔ 円筒電場である。Table 1 から試作した AID の方がこれまでの IMA よりも磁場の後で約 1.1 倍、電場の後で約 1.3 倍大きいことがわかる。これはイオンビームの縦方向収束性の効果と考えられる。質量分解能 1000 以上での AID と IMA との直接の透過率の比較は、従来 IMA の分解能がせいぜい 800 であり、行なえなかった。また球面電場の透過率は 80～90% であった。この値は、平行平板型偏向電極および円筒電場よりも 20～30% 高い値であった。

3.1.3. 球面電場の効果

極微量不純物を高感度で検出するためには信号 S 対バックグラウンド雑音 N との比 S/N の改善が必要である。信号 S の増加のために二次イオン引き出し効率を高くすること、質量分析計

Table. 1. Experiment results of the transmission of secondary ion mass spectrometer.

transmission of secondary ion mass spectrometer in AES-IMA development (AID)	※1 $\frac{I_i}{I_p} = 2.7 \times 10^{-3}$	(electric toroidal field) $\frac{I_\beta}{I_i} = 0.11$	(sector type magnetic field) $\frac{I_{c1}(\text{Si}^+)}{I_\beta} = 0.62$	(electric spherical field) $\frac{I_{c2}(\text{Si}^+)}{I_{c1}(\text{Si}^+)} = 0.85$
transmission of secondary ion mass spectrometer in proto-type IMA	※1 $\frac{I_i}{I_p} = 2.7 \times 10^{-3}$	(electric cylindrical field) $\frac{I_\beta}{I_i} = 0.11$	(sector type magnetic field) $\frac{I_{c1}(\text{Si}^+)}{I_\beta} = 0.55$	(electric cylindrical field) $\frac{I_{c2}(\text{Si}^+)}{I_{c1}(\text{Si}^+)} = 0.72$

※1. relative secondary ion yield,

primary ion beam: O⁺, 10 keV, 1.1×10^{-6} A, specimen: silicon single crystal

S_i: ion source slit, S_β: β-slit, S_c: ion collector slit, S: collector slit, S_i, S_β, S: 1.4 mm × 1 mm.

Fig. 9. Mass spectra of silicon single crystal doped with boron with electric spherical sector (A) and without the sector (B) in high sensitivity.

の透過率を高くすることおよびイオン照射条件の最適値を選択した。一方バックグラウンド雑音の低減を球面電場の効果から、質量スペクトル強度、バックグラウンドの強度、強いピークの裾引き量に注目し、実験を行った。Si単結晶中の極微量不純物 B を分析した (B濃度 2×10^{15} atoms/cm³) 結果の一例を Fig. 9 に示す。Fig. 9 で質量スペクトルの裾引き量は球面電場、パッフルスリットを使用した時 (A) および球面電場を使用しない (パッフルスリットは使用) 時 (B) とで大きく異なる。(A), (B) は球面電場を使用したか否かの違いがあるだけで、他はほぼ同一条件で実験を行ない測定した。試料をステンレススチール SUS 304 とした時も Si 単結晶の分析と同様、球面電場による散乱粒子の減少および強いピークの裾引きの減少という効果を確認した。一連の実験から試作した散乱粒子除去用球面電場の性能は次の通りであった。

- (1) 強いイオン $^{28}\text{Si}^+$ (m/e 28, 29, 30) の裾引き量は、球面電場の設置により従来の IMA よりも $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{10}$ に減少した。 $^{28}\text{Si}^+$ イオン強度は IMA の値の 85% (球面電場によるイオンビームの透過率は 85%: Table 1 参照) である。このため $^{28}\text{Si}^+$ イオン近傍における S/N は $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{6}$ に改善された。
- (2) 散乱粒子は全質量数領域 (特に m/e 5~20) に亘り $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{50}$ に減少し、除去された。
- (3) 準安定粒子 (Fig. 9 (B) の Si 分析例では $\text{SiO}^+ \rightarrow \text{Si}^+ + \text{O}$ で生じる $m/e \div 17.8$ 付近に検出されるもの) がほぼ除去され、 m/e 14~21 のバックグラウンドが減少した。
- (4) 平行平板形偏向電極では取り切れなかったバックグラウンド雑音が、本球面電場によりほぼ除去されホワイト雑音程度となった。

以上の結果より、球面電場を用いたことにより各種バックグラウンド雑音が減少し、二次イオン質量分析計の S/N はこれまで IMA のよりも 3~100 (試料により、 m/e により異なる) 改善された。この条件でイオンパルス計数法が有効に利用できるようになる。

3.1.4 質量分解能

AID の二次イオン質量分析計の調整は、通常の IMA と同様二次イオン電流が最大となるよう、電磁石の位置、各電場電圧の調整、各種スリットの位置調整等を行う。各種調整を行い記録した質量スペクトルで分解能調整の一例を Fig. 10 に示す。試料はステンレススチール SUS 304 (Fe, Cr, Ni, Mg, Al 等含有) である。(A) はイオン源スリット幅 $W_i = 0.5\text{mm}$, イオンコレクタスリット幅 $W_c = 0.5\text{mm}$ の時、(B) は $W_i = W_c = 0.01\text{mm}$ の時の質量スペクトルである。得られた分解能は 5% 谷で、(A) 220, (B) 2600 であり、50% 谷で (B) 4600 である。実測値と理論分解能はほぼ一致していた。

Fig. 10. High resolution mass spectra of stainless steel.

3.1.5. 装置のバックグラウンドの確認

極微量イオンの検出を行うさいに、検出すべき質量数位置に従来の IMA では散乱粒子等に

起因するバックグラウンド雑音が存在することもあった。しかし本試作装置 AID でこれら雑音が減少した段階で本来の装置的なバックグラウンドが問題となった。特にイオン源の構成材料に

起因するもの、一次イオン線照射系の構成材料に起因するもの、試料室の残留ガス、試料予備排気室に起因するもの等により、試料に本来含まれていなかった元素が検出される場合広い意

Fig. 11. Mass spectra of silicon single crystal doped a little boron at mass range of 6~14.5 with ion probe (B) and without ion probe (A) in high sensitivity.

味で装置的バックグランド雑音と言える。そこでこれまで最も極微量まで検出できる実績を持つ Si 単結晶中の B に注目して実験を行った。球面電場を使用して、イオン線照射しない時 (A) と照射した時 (B) に検出した B 付近の m/e 8~14 の質量数範囲の質量スペクトルを Fig. 11 に示す。分析した試料は Si 単結晶中の B 濃度が 10^{13} atoms/cm³ 以下 (電気的比抵抗値 (キャリアー濃度から換算¹⁵⁾) を測定した) のものである。分析条件は二次イオン質量分析計で主成分に起因する $^{28}\text{Si}^+$ イオン強度が最大となる条件である。Fig. 11(A), (B) の比較および関連する実験データを検討した結果、次項の事実が得られた。

- (1) Fig. 11(A), (B) いずれの場合にも、 B^+ イオン (m/e 10, 11) は検出されていない。装置的な B のバックグランド (イオン照射による電極材料のスパッタリングに起因するもの) は 10^{13} atoms/cm³ 以下の濃度であり、極微量不純物の検出感度向上が期待できる。
- (2) 球面電場の付加により B^+ 付近の散乱粒子はほぼ完全に除去できた。これらの雑音量は直結型アナログ方式の検出限界 (ホワイト雑音) まで低下させることができた。
- (3) (1), (2) の実験事実より、今後極微量イオンのイオンパルス計数方式、積分方式等の使用が有効となる。

3.2. 半導体素子材料の分析

3.2.1. Si 単結晶中の B, P, As および Sb の最小検出濃度の測定

一次イオン線照射量を増加し (イオンビーム径 $400\mu\text{m}\phi$)、かつバックグランド雑音を低減した後、極微量不純物の最小検出濃度測定を試みた。試料は Si 単結晶中に B, As, P または Sb を単独に既知濃度含むものである。これらの濃度は比抵抗値 (キャリアー濃度¹⁵⁾) から換算した。最適の実験条件で得られた最小検出濃度は、B: 4×10^{13} atoms/cm³, P: 3×10^{16} atoms/cm³, As: 5×10^{16} atoms/cm³, Sb: 1×10^{15} atoms/cm³

であった。これらの値は日立中研試作 IMA で得られた最良値³⁾ (単能機として) にほぼ匹敵する。なお、最小検出濃度の算出は信号対雑音比 $S/N=1$ と仮定して行った。ここではイオン検出をアナログ方式で行なった場合の値である。イオンパルス計数方式を今後採用し、検出感度の向上を試みる。

分析領域と最小検出濃度の関係は上記同様既知濃度の試料を使ってイオンビーム径を $10\mu\text{m}\phi$, $50\mu\text{m}\phi$, $100\mu\text{m}\phi$, $400\mu\text{m}\phi$ と変化させて実験的に求めた。その結果、最小検出濃度は分析領域 (面積) にほぼ逆比例する関係であり、IMA 単能機とほぼ同じ性能³⁾ であった。ただし、一次イオン照射電流はイオンビーム面積にほぼ比例する関係であった。

Si 単結晶中の B, P, As および Sb についてイオンビームと電子ビームとを同時照射したとき最小検出濃度がイオンビーム単独の場合 (前記) と異なるか否かにつき実験を行った。 $10\mu\text{m}\phi \sim 400\mu\text{m}\phi$ のイオンビーム径においては両者で差異は認められなかった。この原因については、電子ビーム照射量、イオンビーム照射量、エネルギー等と二次イオン生成効率の関係をさらに詳細に検討し究明を行う予定である。

AID の二次イオン質量分析計が IMA 単能機とほぼ同じ感度であることを確認した後、実際の半導体集積回路素子用基板の不純物の検出と不純物濃度の定量化を検量線法により試みた。試料は Si 中にドーパントとして Sb を含むものである。Fig. 12 に試料表面の光学顕微鏡写真 (写真の白い部分 A はイオン照射した個所を示す) と部分 A における二次イオン質量スペクトルを示す。試料表面には複雑なパターンが数多く存在する。しかし写真に示された部分はいずれもほぼ同じ質量スペクトルを示した。Fig. 12 の Sb^+ イオン強度を検量線から求めると 9×10^{16} atoms/cm³ の濃度に対応する。また、信号対雑音比 $S/N=1$ とすれば 10^{15} atoms/cm³ まで Sb は検出できると推定できる。 Si^+ , Si^{2+} , Si^{3+} , Si_2^+ イオンはいずれも Si 基板に対応し、 SiO^+ は

Fig. 12. Mass spectra of silicon single crystal doped antimony in LSI.

SiO_2 に起因するイオンである。この試料については、 Sb^+ イオン以外の不純物イオンは特に検出されなかった。 $(\text{C}^+, \text{CH}^+, \text{OH}^+, \text{O}^+)$ イオンは若干検出された。）

3.2.2. 各種走査顕微鏡像の撮影および評価
AIDを用いて、試料表面の観察および表面元

素の濃度分布（二次元分布）測定を試みた。表面観察方法として、Fig. 3に示したように(1)電子線照射による(i)吸収電流像、(ii)二次電子像および(iii)オージェ電子像および(2)イオン線照射による(i)吸収電流像(ii)二次電子像、(iii)試料近傍での全イオン像、(iv)特

定イオン像および (iv) オージェ電子像の利用が考えられる。これらの像の中で表面元素の濃度分布を反映するものは (a) オージェ電子像および (b) 特定イオン像である。上記各種走査顕微鏡像の中でこれまでイオン線照射オージェ電子像以外のものについては実験的に観察した。

各種走査顕微鏡像を撮影した中の一例を Fig. 13 に示す。試料は高集積回路 (Large Scale Integrated Circuit, LSI) 素子のテストパターンである。Fig. (A) は電子線照射による二次電子像 (SEM 像), (B) は Ar^+ イオン線照射による二次電子像 (SIM 像) である。一方, (C), (D) はそれぞれ Ar^+ イオンを照射した時の Al^+ イオン像および Si^+ イオン像である。実験条件は, (A): 一次電子 9 keV, 1 フレーム 10 秒間,

(B)~(D): 一次イオン Ar^+ 10 keV, 1 フレーム 30 秒間, 二次イオン加速電圧 3 keV, アノードボタン $450\mu\text{m}$ である。Fig. 13 からイオンビームは約 $10\mu\text{m}\phi$ に絞れていることが明らかである。イオンビームをさらに小さくするには, アノードボタンを $200\mu\text{m}\phi$ 程度に小さくする必要がある。SEM 像は Fig. 13 および一連の実験から試料表面の形態観察に有力な手段となることが明らかとなった。すなわち, SEM 像によりイオン照射点 (IMA 分析点) の確認および選択が可能であると共に, IMA 測定中に常時試料表面の変化の様子を観察できる。その理由は SEM 像は, 表面の幾何学的構造および試料表面吸着物, 付着物の差異に起因する濃淡 (二次電子放出量の違いによる濃淡) によるものであ

Fig. 13. Images of LSI device.

- (A): scanning electron microscopic image (secondary electron current).
- (B): scanning ion microscopic image (secondary electron current).
- (C): Al^+ ion image (secondary ion current).
- (D): Si^+ ion image (secondary ion current).

り、イオン照射により試料表面がイオンエッチされ（凹になる）、表面吸着物、付着物（炭化水素化合物、酸化物、水酸化物等）が除去されて二次電子放出量が変化することによる。

AES-IMA 複合化により走査型顕微鏡像利用で新たに生じた特徴として、電子線励起 SEM 像によるイオン線照射点 (IMA 分析点) の確認が指摘できる。従来 IMA 単独の場合の分析個所の選定方法として (1) 全イオン像を利用する方法あるいは (2) 光学顕微鏡でイオン照射点を確認した後、分析を行う方法がとられていた。しかし (1) の方法では分析希望個所が $50 \sim 200 \text{ \AA}$ の表面層であれば全イオン像を観察した時点ですでに表面層がスパッタされてしまう。(2) の方法も試料の分析希望個所がずれてしまう問題点があった。これに対して、電子線による SEM 像では (1), (2) の問題点はほぼ解消する。すなわち電子線照射によって試料表面はスパッタされな

いことおよび IMA 照射点 (分析点) の確認が SEM 像の観察により可能となる特長 (Fig. 13 参照) を生じる。分析点の確認および選択により、分析の信頼性は従来法に比較して格段に向上できる。また一般に電子線の方がイオン線よりも細く絞ることができるので、電子線による SEM 像の分解能がイオン線励起 SEM 像よりも優る。このことは Fig. 13(A) と (B) の比較でも言える。試料表面の形態観察に電子線励起 SEM は有効である。

特定イオン像は、二次イオン質量分析計で元素分析した後の特定イオンの強度信号を陰極線管 (Cathode Ray Tube, CRT) の輝度変調信号として描画したものである。そのためにイオン源の濃淡は試料表面の元素の濃度分布にほぼ対応する。ただし、二次イオン生成効率が元素の違いにより著しく異なる ($1 \sim 10^{-6}$) ので、元素の違いによりイオン種が異なればイオン強

Fig. 14. Scanning electron image of MOS transistor and mass spectra of lead wire in the transistor with SEM-IMA simultaneous measurement.

度の単純な比較は濃度の比較とはならない。極微量イオンについても特定イオン像を得るには、検出できる二次イオンの絶対量を増加させる必要がある。本報告では二次イオン質量分析計の透過率向上および一次イオン照射量の増加（アノードボタン $450\mu\text{m}\phi$ ）に努めた結果 Fig. 13 (B)~(D) に示したように 1 フレーム 30 秒間で特定イオン像を撮影することができた。1 フレームの時間を従来の $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ に短縮することができた。

3.2.3. Au^+ イオンの検出

二次イオン生成効率が非常に低い Au^+ (Al^+ イオンに対して $\sim 10^{-6}$) イオンの検出を試みた。試料は MOS トランジスターのリード線の部分である。Fig. 14 に試料表面を吸収電流像

（一次電子照射による）で観察した写真および写真の中に点線で囲んだイオン照射による分析点 A、および点 A における二次イオン質量スペクトルを示す。Fig. 14 から Au^+ イオンが m/e 197 の位置に検出できたことがわかる。 Au^+ 以外に Ba^+ , Sr^+ , Zn^+ , Si^+ , Na^+ , Ti^+ , K^+ , Ca^+ , S^+ など数多くの極微量不純物イオンが検出された。これら不純物の濃度は 10ppma~数 10ppba に相当するものである。 Au のリード線は 99.999% のものである。

3.2.4. イオンビームと電子ビームの同時照射

イオンビームと電子ビームとを同一個所に照射する実験を試みた。イオン照射点を SEM により確認したのちに、最初イオンビームのみ照

Fig. 15. Mass spectra of MOS-IC by simultaneous use of ion and electron probes (B), and ion probe (A).

(A-1), (A-2), (A-3) : mass spectra obtained using 9 keV ion beam.

(B-1), (B-2) : mass spectra of same surface area as (A) obtained simultaneous using 9 keV argon ion beam and 9 keV electron beam.

Fig. 16. Mass spectra of silicon single crystal doped arsenic with 10 keV argon ion beam.

射して質量スペクトルを得た。次に電子ビームを静止した後に同時にイオンビームを照射し、質量スペクトルを記録した。

Fig. 15にイオンビームのみ照射した時(A-1, A-2, A-3) および イオンビームと電子ビームとを同時に照射した時(B-1, B-2)の質量スペクトルを示す。試料はMOS-IC素子である。試料表面には全面には金属、半導体および絶縁物の複雑なパターンが存在するものである。(A)の測定条件は Ar^+ イオンビームを照射した時二次イオン電流が最大となるトロイダル電場電圧である。(B)は(A)の Ar^+ イオンビーム(9 keV , $100\mu\text{m}\phi$, $2 \times 10^{-7}\text{A}$)と電子ビーム(9 keV , $100\mu\text{m}\phi$, $2 \times 10^{-7}\text{A}$)を同時に照射しトロイダル電場電圧は(A)と同一とした。Fig. 15(A)と(B)とで二次イオン強度を比較すると、イオンビームと電子ビームとを同時に照射した時の方(B)がイオンビーム単独照射のとき(A)より Si^+ , Al^+ , AlO^+ , SiO^+ イオン電流がいく

れも多かった。ただし増加する割合はイオン種により異っていた。また、ステンレス表面に蛍光体を塗布した試料(絶縁物)についても、イオンビーム単独とイオン、電子ビーム同時照射との差を二次イオン電流で比較すると、イオンビームと電子ビームとの同時照射の方が二次イオン電流は増加する実験結果を得た。しかし、Si単結晶中にB, As, PおよびSbを単独に含む試料については、同時照射による二次イオンの増加は確認できなかった。

同時照射により二次イオン生成効率が増加する要因(見掛け上も含めて)として、(1)絶縁物の帯電中和効果、(2)イオン化効率の向上、(3)(1)(2)以外の現象が生じることが考えられる。現時点で、実験条件とイオン化効率とを比較検討してみると、Fig. 15でイオンビーム、電子ビーム同時照射によりイオンビーム単独照射の場合の二次イオン強度が1.2~20倍増加する原因は(1)の効果が大部分であると言える。すなわ

Fig. 17. Auger electron energy spectra of silicon single crystal doped arsenic.
(A): spectrum obtained using 9 keV electron beam (electron-excited).
(B): spectrum obtained using 10 keV argon ion beam (ion-excited).

ち同時照射により帯電中和が十分行われたために二次イオンが見掛け上増加した。

AIDでは、細く絞ったイオンビームおよび電子ビームを同期して走査させることが可能である。そのため試料表面に絶縁物を含む複雑なパターンが存在していても各点で帯電中和させることができる。

3.2.5. オージェ電子エネルギースペクトル

二次イオンの引き出し効率を高めるために、二次イオン引き出し電圧を試料近傍に印加 (3.1.1. 参照) する。この状態でオージェ電子スペクトルが測定できることを確認する実験を行った。試料としては、半導体素子の分野で利用されていることおよび前記二次イオン引き出し電場により影響があるのであれば低エネルギー (100 eV 以下) 側で大きく影響を受けるはずであるので、Al (オージェ電子エネルギー 68 eV) および Si (92 eV) を選んだ。Al 試料は電極配線材と同じ蒸着膜 (膜厚 2000 Å) であり、Si 試料は As をドープした Si 単結晶 ウェーハであ

る。

まず二次イオン加速電圧 (3 kV) を印加しかつ二次イオン引き出し電圧を引き出し電極に印加 (電位差 500 V) して、二次イオン質量スペクトルを測定した。Si 単結晶からの二次イオン質量スペクトルの一例を Fig. 16 に示す。次に、二次イオン引き出し電圧は印加したままで試料電位をほぼ接地電位にしてイオン線励起オージェ電子の検出を試みた。Ar⁺ イオン励起オージェ電子エネルギースペクトルの例を Fig. 17 (B) に示す。(B) 測定後直ちにイオンビーム照射を中止し、電子線励起オージェ電子エネルギースペクトルを測定した。(Fig. 17 A) さらにイオンビームと電子ビームとを同時に照射した時のオージェ電子の検出も行った。試料を Al とした時に Si 同様イオン線励起オージェ電子および電子線励起オージェ電子を測定した。それらの一例を Fig. 18 (A) 電子線励起オージェ電子、(B) イオン線励起オージェ電子に示す。Fig. 17 (A), (B) および Fig. 18 (A), (B) か

Fig. 18. Auger electron energy spectra of aluminum film.
(A): spectrum obtained using 9 keV electron beam (electron-excited).
(B): spectrum obtained using 9 keV argon ion beam (ion-excited).

ら、イオン線励起オージェ電子（各図の(B)に相当する）は試料元素に対応した Al または Si のオージェピークが検出できることがわかる。一方、電子線励起オージェ電子（各図の(A)に相当する）では Al または Si のオージェピークのほかに O のオージェピークも検出された。この O はイオンエッチにより清浄化したことにより活性化した Si および Al 表面に、残留ガス中に極微量含まれる酸素または水が吸着したものに起因すると考えられた。（残留ガス分析の結果、水、酸素、窒素、一酸化炭素、炭化水素化合物が試料室の残留ガス成分であった。）また、イオンビームと電子ビームを同時照射した時のオージェ電子エネルギースペクトルは、イオンビーム励起オージェ電子スペクトル（Fig. 17(B), Fig. 18(B)）とほぼ同じであり、ただオージェ電子の強度はより 3～5 倍強く観測された。このとき O は検出されなかった。イオン線励起については、Fig. 17 および Fig. 18 のほかに一連の実験を行なった。これらの実験から次項に示すような点が現在明らかとなった。

(1) 一次粒子照射により放出されるオージェ電子は、9 keV のエネルギーで、 $1 \times 10^{-7} \text{ A/mm}^2$ の電流密度で測定したとき、電子線励起の方がイオン線励起よりもオージェ電子放出効率が高い。（Al で約 2 倍、Si で約 4 倍）

(2) $dN(E)/dE$ スペクトル ($N(E)$: 二次電子の信号強度、 E : 二次電子のエネルギー) はイオン線励起の方が電子線によるよりもバックグラウンド雑音が小さいとともに単純なピークであった。このために検出器の感度を高くした条件で測定できる。 S/N はイオン線の方が約 2.5 倍よい値を示した。 $N(E)$ の測定でも十分オージェピークが検出できる¹⁰⁾。

イオン線励起オージェ電子についての詳細な実験結果は後報する。

4. 結 語

SEM 機能を持つ AES と IMA とを複合化した固体表面分析装置 AID を開発した。AES、

IMA、SEM 機能の中で IMA 関係のチェックをおもに行った。特に二次イオン質量分析計の性能評価を理論的、実験的に検討した結果、次の結論を得た。

(1) 複合化によりイオン線照射部、二次イオン取り出し部、電子線照射部およびオージェ電子エネルギー分析器に構造的な制限があったが、二次イオンビームの透過率はこれまでの IMA により得られたデータよりも優れていた。立体二次二重収束型質量分析計を二次イオン質量分析部に採用したためである。

(2) バックグラウンド雑音はイオン検出器のホワイト雑音程度にまで低減できた。また強いピークの裾引き量をこれまでの $1/2 \sim 1/10$ に低減した。イオン検出器の前に球面電場を設け、散乱粒子、迷走粒子、準安定イオン等のバックグラウンド雑音を除去した効果による。

(3) 装置的なバックグラウンドが Si 単結晶中の B 濃度換算で $10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることを確認した。

(4) Si 単結晶中の不純物 B, As, P, Sb の最小検出濃度は B: $4 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$, P: $3 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$, As: $5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$, Sb: $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ であった。IMA 単機能で得られた感度とほぼ同じ値であった。

(5) 特定イオン像、イオン線励起二次電子像をこれまでの IMA の $1/2 \sim 1/3$ の時間で観察できることを確認した。また IMA 照射点（分析点）を電子線励起二次電子像（SEM 像）で確認した。これは従来の単機能装置では不可能であった。

(6) 質量分析計の質量分解能はイオン源スリット幅およびイオンコレクタスリット幅を各 0.01 mm としたとき 5% 谷で 2600, 50% 谷で 4600 を得た。各スリット幅をさらに狭くすれば感度は低下するが分解能は向上することが期待できる。

(7) 二次イオン引き出し電圧を印加しても Si および Al オージェスペクトルが十分観測された。またイオン線励起オージェ電子も Si, Al につ

いて容易に記録した。粒子当たり放出されるオージェ電子は、Si, Al いずれの場合も電子ビームの方がイオンビームより多かった。しかし、Si, Al 付近の S/N はイオン線励起オージェ電子の方が電子線よりも数倍よい傾向を示した。

(8) (1)~(7) および一連の実験より、AID の中で IMA 関係の性能はこれまでの単能機の性能を十分達成したことを確認した。

今回の実験でバックグラウンド雑音がほぼ除去できイオン検出器のホワイト雑音程度まで低減したので、今後 Daly 型検出器等により信号イオンのパルス計数法の実験を行い、検出感度の向上を図る。

AID 装置を用いた実験中に装置の設計、試作中に予期できなかったような興味あるソフト分野を数多く見出すことができた。本報告では、二次イオン質量分析計のハード面の性能チェック等に重点を置き記述した。新しいソフト分野、新しい現象の詳細については後報する。

文 献

- 1) K. Hayakawa, H. Okano, S. Kawase and S. Yamamoto, *J. Appl. Phys.*, **44**, 2575 (1975).
- 2) K. Hayakawa, H. Okano, S. Kawase and S. Yamamoto, *Advances in X-ray Analysis*, **17**, (Plenum Press 1974) p. 498.
- 3) H. Doi, I. Kanomata and N. Sakudo, *Proc. 7th Conf. Solid State Devices, Tokyo, 1975, Japan. J. Appl. Phys.*, **15**, (1976) Suppl. **15-1**, p. 71.
- 4) 土井, 鹿又, 質量分析, **23**, 209 (1975).
- 5) H. Tamura, T. Kondo, H. Doi, I. Omura and S. Taya, *Recent Developments in Mass Spectroscopy*, ed. K. Ogata and T. Hayakawa (University of Tokyo Press, 1970) p. 205.
- 6) I. Omura, H. Tamura, T. Kondo and H. Doi, *ibid*, p. 210.
- 7) H. Doi, H. Tamura, I. Omura, T. Kondo and S. Taya, *ibid*, p. 1089.
- 8) H. Tamura, T. Kondo and H. Doi, *Japan. J. Appl. Phys.*, **10**, 1482 (1971).
- 9) 田村, 近藤, 土井, 質量分析, **20**, 1 (1972).
- 10) 青木, 平野, 藤原, 中村, 中嶋, 土井, 近藤, 田村, *日立評論*, **53**, 1210 (1971).
- 11) 鹿又, 田村, 近藤, 土井, 中嶋, *日立評論*, **57**, 267 (1975).
- 12) H. Liebl, *J. Appl. Phys.*, **38**, 5277 (1967).
- 13) S. Taya, H. Tsuyama, I. Kanomata, T. Noda and H. Matsuda, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **26**, 77 (1978).
- 14) S. Taya, M. Suzuki, H. Tsuyama and I. Kanomata, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* に投稿中.
- 15) J. C. Irvin, *Bell Syst. Tech. J.*, **41**, 387 (1962).
- 16) L. Viel, C. Benazeth, B. Fagot, F. Louchet and N. Colombie, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **273**, 30 (1971).