二次イオン質量分析法による 微量・微小部分分析

塚本和芳* 東條二三代**

吉岡芳明***

1. はじめに

近年の半導体デバイスの進歩はめざましく、nm レベル（あるいは原子レベル）での薄膜化、微細化、高密度化が研究開発対象になっている。これに伴い、分析・解析には局所分析（実試料の微小部分高感度分析）が求められることが多くなってきている。

近年発達した電子線や粒子線をプローブとするマイクロビーム解析技術は、これらの実試料の解析という困難な課題に一部ではあるが応えつつある。特に二次イオン質量分析法（SIMS）は高感度な局所元素分析法であり、半導体材料などの微量不純物分析に広く用いられ、最も有力な武器として知られている。

微小領域の分析という観点からは、特に絶対検出下限（原子が何個あれば検出可能か）という概念が重要であり、これが高くなければならない。図1に代表的な分析手法における絶対検出下限を示した。図に示すように、SIMSは群を抜いた高感度分析法であるため、装置開発や分析技術開発が近年著しく、従来技術に加えて最近では微小部分分析や主成分の組成分析あるいは極表面の分析などが可能になってきている。また更に、極表面の結合状態を解析できる Static-SIMS やマトリックス効果の低減や高感度化を目的とした中性粒子質量分析法（Sputtered Neutral Mass Spectrometry: SNMS）などの新しい分析法の開発も盛んに行われている。

* (株)松下テクノリサーチ主任技師(〒570 守口市八雲中町3-1-1)

** (株)松下テクノリサーチ技師

*** (株)松下テクノリサーチ主担当

Impurity and Micro Area Analysis in Secondary Ion Mass Spectrometry; Kazuyoshi Tsukamoto, Fumiyo Tohjou, Yoshiaki Yoshioka (Matsushita Technoresearch, Inc., Moriguchi)

Keywords: Secondary ion mass spectrometry (SIMS), impurity analysis, semiconductor characterization, micro area analysis, surface analysis, thin film analysis

1995年2月26日受理

SIMS : 二次イオン質量分析法 TXRF : 全反射蛍光 X 線分析法
AEM : 分析電子顕微鏡 FL-AAS : フレームレス原子吸光法
AES : オージェ電子分光法 ICP-MS : ICP 質量分析法
XPS : X 線光電子分光法 STS : 走査型トンネル分光法
SSMS : スパークソース質量分析法

図1 各種分析法の絶対検出下限。
()内数値は、平均的な相対検出下限。

2. SIMS の原理と特徴

固体試料表面に $10^{-16} \sim 10^{-14}$ J (数 100 eV ~ 数 10 keV) のエネルギーの O_2^+ , Cs^+ , Ga^+ などのイオンビーム（一次イオン）を照射するとスパッタリングにより試料表面から原子が真空中に放出される。SIMSはこのスパッタリング粒子の中からイオン化された粒子（二次イオン）を電磁場や高周波電場を用いて質量分析することにより、試料表面に存在する元素の種類や濃度を評価する方法である。

SIMS は下記に示すように、他の分析手法には見られない種々の特長を有する。

(1)高感度(ppm~ppb)である。(2)水素を含め全元素の分析ができる。(3)深さ方向分析ができる。(4)面分析や3次元分析ができる。(5)同位体の分析ができる。(6)標準試料があれば定量分析ができる。(7)表面の状態分析ができる。

しかし、注意を要する点として以下のことを考慮しなければならない。

(1)破壊分析である。(2)元素間の感度差が大きい。(3)母体（マトリックス）効果が存在する。

SIMS において検出される元素 A の二次イオン強度（電流量） I_A は一般的に次式で表すことができる。

$$I_A = \eta_A \cdot \gamma_A \cdot S \cdot C_A \cdot I_P \quad (1)$$

ここで、 η_A はイオン A の装置透過率、 γ_A は元素 A のイオン化率（スパッタされた粒子の内イオン化している率）、 S はスパッタリング収率（一次イオン 1 個あたりスパッタされた粒子数）、 C_A は元素 A の濃度（原子分率）、 I_P は一次イオン電流量である。

この式より、高感度分析を行うためには η_A , I_P を大きくする必要がありイオン透過率の高い装置や高輝度イオン源を有する装置が必要である。また、 γ_A は用いる一次イオン種や二次イオン種の極性によって大きく異なることが知られている。図2に単体や化合物を用いて求めた各元素の相対二次イオン強度を示す⁽¹⁾。この図より、一般的に I, II, III, IV

族の元素は一次イオンに O_2^+ を用い正イオンを、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ、Ⅶ族の元素は一次イオンに Cs^+ を用い負イオンを検出すると高感度化が図れることがわかる。

SIMS においては、元素イオンを検出するのが一般的であるが、分子イオンを用いた方が高感度化が達成できる場合がある。これには①マトリックス成分と目的元素の分子イオン、②一次イオンと目的元素の分子イオンがある。

①に関しては、Si 中の $N(SiN^-)$ 、 $As(SiAs^-)$ などがあり、②に関しては $GaAs$ 中の $Zn(CsZn^+)$ 、 $Cd(CsCd^+)$ あるいは $Ar(CsAr^+)$ などの希ガスの分析⁽²⁾にも用いられる。

検出下限を決定する要因として①二次イオン化率 γ_A 、②目的元素以外の妨害イオン(分子イオン、多電荷イオン)の存在、③目的元素と同じ元素の妨害(装置メモリーや構成材料、残留ガス成分)の存在が挙げられる。例えば、Si 中の ^{56}Fe や ^{75}As 分析の場合、それぞれ $^{56}(Si_2)$ 、 $^{75}(Si_2O)$ が妨害イオンとして存在するが、これは②の例であり、通常質量高分解能分析や二次イオンのエネルギー分布の違いを利用して検出下限の向上が図られる。③の残留ガス成分については、装置自身の超高真空化と一次イオンの高電流密度化および二次イオンのエネルギーの選択により妨害の低減が行われる。

表 1 に Si 結晶中の不純物の検出下限を示す。なお、これは深さ方向分析時に得られる典型的な値であり、分析条件を最適化すれば更に 1 桁程度の検出下限の向上が可能である。

3. 装置構成

SIMS は大別して一次イオン照射系、試料室、質量分析計、二次イオン検出系から構成されている。図 3 に代表的な装置図を示す⁽³⁾。

表 1 Si 結晶中の不純物の SIMS 検出限界(深さ方向分析モード)。

元素	一次イオン	検出イオン	検出限界 (m^{-3})	備 考
H	Cs^+	$^1H^-$	1×10^{24}	B.G.(H_2O)
B	O_2^+	$^{11}B^+$	1×10^{20}	
C	Cs^+	$^{12}C^-$	1×10^{23}	B.G.(ハイドロカーボン)
N	Cs^+	$^{42}(SiN)^-$	1×10^{22}	
O	Cs^+	$^{16}O^-$	5×10^{23}	B.G.(H_2O)
Na	O_2^+	$^{23}Na^+$	1×10^{20}	
P	Cs^+	$^{31}P^-$	5×10^{20} (H.R.)	B.G.(^{30}SiH)
Ga	O_2^+	$^{69}Ga^+$	1×10^{21}	
As	Cs^+	$^{75}As^-$	1×10^{21}	B.G.($^{29}Si^{30}Si^{16}O$)
In	O_2^+	$^{115}In^+$	1×10^{20}	B.G.(Si_4)
Sn	O_2^+	$^{120}Sn^+$	1×10^{21}	B.G.($^{30}Si_4$, Si_3O_2 , 等)
Sb	Cs^+	$^{121}Sb^-$	1×10^{20}	

H.R. ……質量高分解能測定

一次イオン照射系はイオン源、一次イオンの純化用の質量分離器、イオンビーム収束用のレンズ系と偏向部などから構成される。質量分析計は二重収束型や四重極型があり最近では飛行時間(TOF: Time of Flight)型質量分析計も用いられている。ここで、二重収束型は高質量分解能の特徴を持ち、四重極型はコンパクトに設計可能なため、超高真空が容易に得られる。また、TOF 型質量分析計は高い装置透過率を有するため、極表面の分析に多用されている。

二次イオン検出系はイオンの検出・結像方式で走査型と写像型の 2 方式に大別される。走査型は一次イオンの試料表面上の走査を二次イオン像観察用の CRT 走査信号と同期させて結像させる方式で、像分解能は一次イオンビーム径で決まる。また写像型は二次イオン光学系により直接スクリーン上に結像させる方式で、像分解能はこの光学系のレンズの収

図 2 各元素の相対二次イオン強度⁽¹⁾。

(a) 酸素イオン使用時の正の二次イオン。(b) セシウムイオン使用時の負の二次イオン。

図3 二次イオン質量分析装置の概略図⁽³⁾.

差のみによって決まる。

4. 定量分析

SIMS による定量分析には理論計算による方法と標準試料を用いる方法がある。しかし、SIMS における二次イオン放出メカニズムは完全に解明されていないため、理論計算による高精度定量は困難である。そのため、一般的には分析試料と同一のマトリックスからなる濃度既知の標準試料を用いたり、イオン注入法により一定量のドーピングを行い標準試料として使い、相対感度係数(RSF: Relative Sensitive Factor)を計算して定量を行う方法が多用されている。

最近では、各種元素の RSF を一部の研究者らが系統的に測定し、RSF とイオン化ポテンシャルおよび電子親和力との関係を明らかにした⁽⁴⁾。その結果の一部を図4に示す。この図より標準試料を用いない場合でもファクター3程度での精度で定量分析が可能である。最近、日本でも GaAs 結晶中の不純物に関してラウンドロビン分析が行われ、±30%程度の相対標準偏差で定量できることが明らかにされた⁽⁵⁾。なお、この調査では厳選された標準試料を用いれば±10%程度の精度で定量可能なことも示唆された。この結果より、Si 結晶中の不純物に関しても同程度の精度で定量できることが予想される。

一方、一般的にはマトリックス効果が顕著に現れる主成分の分析に関しては、SIMS による定量は困難とされてきた。ここでマトリックス効果とは、二次イオン強度と濃度との比例関係が失われることを意味し、式(1)が成り立たない。すなわち、式(1)において濃度 C_A が 10^{-2} 程度以上で発生すると考えられ、この領域では二次イオン化率 γ_A が濃度 C_A に依存する。しかし最近、一次イオンに Cs^+ を用い目的元素 X と結合した分子イオン CsX^+ を二次イオンとして検出することにより、主成分の定量分析が可能であることが報告された⁽⁶⁾。この分子イオン CsX^+ の発生メカニズムは、極表面でイオン化して真空中に再放出された一次イオンの Cs^+ が、スパッタされ中性状態で放出された X と極表面で結合し生成したイオンであると考えられている⁽⁷⁾。このた

図4 相対感度係数とイオン化ポテンシャルの関係⁽⁴⁾.

め、マトリックス効果を受けにくくまた元素間における感度差も小さいと考えられる。

しかし、TiSi など単純には比例関係が得られない系もあり⁽⁸⁾、今後の系統的研究が待たれる。

5. 微量分析

SIMS 分析はその特長から、微量分析が主な解析項目となる。その中でも分析モードから①バルク分析モードと②深さ方向分析モードに大別できる。前者は、イオンビームの試料照射領域全体からの二次イオンを検出する方法で、特にバルク結晶中の微量不純物の高感度分析に適用される。この手法を用いれば、Si 結晶中の C や O を 10^{21} 原子/ m^3 レベルの検出下限で測定可能である。

一方、後者の深さ方向分析モードは、イオンビームを走査し、照射部の中心部分から放出される二次イオンのみを検出することにより、クレータエッジ効果を抑えて深さ方向の分布を得る方法で、検出感度的にはバルク分析モードより1桁程度悪くなるが、深さに対応した元素分析が可能である。半導体や薄膜材料の評価はほとんどがこの深さ方向分析であり、イオン注入ドーパントの分布測定、熱処理における相互拡散、プロセス中に取り込まれる不純物の解析など解析例が非常に多い。

しかし、SIMS はスパッタリングを用いているため、①ノックオン(カスケードミキシング)効果、②原子レベルでの表面凹凸の成長、③選択スパッタリングなどの現象が必然的に起こり、データ解釈上注意を要する。特に、これらの物理現象がデータ上支配的な領域となるような浅い pn 接合の解析

図5 深さ方向分解能の一次イオンエネルギー依存性⁽⁹⁾.

や高精度の解析を必要とする場合は、これら深さ方向の分解能を低下させる要因についての正確な把握が必要となる。

①のノックオン効果は、一次イオンの持つ運動エネルギーが試料構成原子の変位を生じさせる現象で、一次イオンエネルギーを可能な限り低下させることにより、この効果を低減できる。InGaAsP/InP 化合物半導体超格子の界面の急峻性(深さ方向分解能)に関して、一次イオンエネルギー依存性を調べた結果を図5に示す⁽⁹⁾。図より明らかなように、低エネルギーほど界面の急峻性が向上することがわかる。しかし、一次イオンエネルギーの低下は同時にイオンビームの集束性や電流密度の低下をまねくため、実用的には解析内容により最適条件を見つけ出す必要がある。

②の原子レベルでの表面凹凸の成長はスパッタリングに伴い必然的に生じる現象であり、③の選択スパッタリングは、特に化合物半導体で顕著である。これら②、③の現象は一般に深さ依存性があり、スパッタリングの進行に伴い、増加する傾向にある。したがって、高い深さ方向分解能が必要とされる場合は、できるだけ薄膜の試料を用いる必要がある。Si 半導体デバイスの解析において、Si 単結晶の部分ではこれらの現象は深さ方向分布に大きな影響を及ぼすことは少ないが、配線材料である Al や高融点金属である Ti, W などは表面凹凸の成長が激しく、深さ方向分解能が劣化する。このような場合、試料を回転させながらイオン照射することにより、この表面凹凸の成長を抑制させることが可能である⁽¹⁰⁾。

6. 微小部分析

半導体や薄膜デバイスの進歩に伴い、微小部の微量成分の評価がより重要になってきている。SIMS では得られる二次イオン量は分析部の体積に比例する。このため、微小部分析においてはその限定された体積中に、ある一定数以上の目的元素が存在しなければ検出は不可能となる。

この数値の目安は式(1)により考えることができる。すなわち、二次イオン化率 γ_A と装置透過率 η_A により、試料

中にある濃度で存在する元素は検出器に到達するまでにこの積 $\gamma_A \cdot \eta_A \equiv \tau_A$ (ユースフルフィールド) で決定される値までイオン数が減少する。 γ_A は元素やその二次イオンの極性により、また η_A は質量分析計および光学系の設計により異なる。ここで、Si 中の B を二重収束型の質量分析計で測定した場合、代表的な値として、 $\gamma_A \sim 10^{-2}$, $\eta_A \sim 10^{-3}$ を与えると $\tau_A \sim 10^{-5}$ となる。すなわち、分析される体積中に 10^5 個の B が存在しなければ検出器に1個のイオンが到達できないことになる。例えば、 1×10^{23} 原子/ m^3 の濃度の場合には $1 \mu m^3$ の体積中に 10^5 個の原子しか存在しないため、実効的にはこの濃度が検出下限となる。

Si 中の B は比較的感度が良い元素であるためこの程度であるが、一般的には γ_A はより小さい値をとる場合も多く、装置透過率の高い TOF 型質量分析計の利用や、 γ_A を高くするためのポストイオン化技術の開発が待たれる。

一方、SIMS による微小部分析は、正確な位置合わせが不可能なためと破壊分析であるため、画像解析技術が不可欠となっている。前述したように、画像の面分解能は走査型 SIMS では一次イオンビーム径で、また写像型 SIMS では二次イオン光学系の収差により決まる。

ここで平面分解能の限界を考えてみる。1 個の Ga^+ が Al 試料表面上に垂直に入射した場合のモンテカルロシミュレーション (TRIM-C (Transport of Ions in Matter-Code)) を図6に示す⁽¹¹⁾。図の横軸は入射した Ga^+ からの半径、縦軸はその位置における 0.1 nm 幅分からスパッタされた粒子の個数を表している。6.4 fJ (40 keV) の Ga^+ ではカスケードの広がりには 11.2 nm となる。したがってこの条件では分解能として約 10 nm が限界であることが考えられる。

最近では、液体金属イオン (LMIG: Liquid Metal Ion Gun) を用いた集束されたイオンビームにより、 Ga^+ で 20 nm 程度のビームサイズを有する装置が開発されている。しかし、上述したように一次イオン加速エネルギーを高くして用いると、試料内でのカスケードミキシングにより面分解能の低下

図6 Ga^+ が Al 表面に入射した場合のモンテカルロシミュレーション⁽¹¹⁾。

を招くことが予想される。現段階ではサブミクロン領域の高感度な不純物分析は不可能に近く、%以上の主成分元素の像解析に限られていると言っても過言ではない。

しかし、 μm 程度の分解能でも画像解析は利用価値が高くデバイスプロセスでの問題点を明らかにすることができる。

図7にAlSiCu電極のドライエッチングによるCuの偏析のガス依存性を示す。Cuが残査として局所的に残っているのがわかる。同様な結果はSiに関してでも得られており、ドライエッチングで用いたガスでの各元素のエッチングの選択性を表している。

一方、微小部分分析とは限らないがデバイスの薄膜化の進歩に伴って、試料極表面の数10 nm オーダの正確な不純物プロファイルの評価が求められている。このときの問題点としては、①極表面の約20 nm程度は一次イオンの注入による非定常領域であり定量性が乏しいこと、②試料最表面の自然酸化膜による感度差が生じ定量性が悪いこと、③ノックオン効果により分布に広がりが生ずることがあげられる。

この内①、②の解決方法として種々の方法が考えられている。Si半導体の場合では、試料表面に高純度のSiを堆積して、表面を問題の少ない界面に置き換えて分析する方法(encapsulation法)もその一手法であるが、このための堆積装置が必要であり、界面には自然酸化膜が必ず存在し、感度差の要因になる。SIMS装置には負担がかかるが、最も簡単な方法は酸素ガス導入法である⁽¹²⁾。これは一次イオンに O_2^+ を用い、試料表面に酸素ガスを吹き付けながら分析する方法で、常に試料表面を酸化することで、自然酸化膜や一次イオンの注入による感度差を抑制することができる。この方法を用いれば、浅い接合プロファイルを定量精度20%で分析可能である。

また、③のノックオン効果を低減するためには、すでに述べた一次イオンの低エネルギー化と一次イオン入射角の高角度化(放線方向より)が効果がある。酸素ガス導入法とこの低

エネルギー化を併用することでSi中のBの浅い分布を評価したプロファイルを図8に示す⁽¹³⁾。しかし、この酸素ガス導入法は元素によっては酸化誘起拡散を引き起こし、真の分布が得られない場合もあり用いる場合は注意が必要である。

7. おわりに

微量・微小部分分析という観点からSIMS法をまとめたが、トップデータとしては、微量分析では 10^{18} 原子/ m^3 レベルまた、微小部分分析としては、20 nm程度の面分解能が得られている。しかし現実的なレベルは、それぞれ 10^{21} 原子/ m^3 , $1 \mu\text{m}$ 程度と考えるのが妥当であろう。

以上述べてきたように、現在ではSIMSは材料のキャラクタリゼーションに必要な不可欠な評価法になっているが、二次イオン放出メカニズムが未解明のままであり、今後とも基礎・応用に亘る幅広い研究開発が望まれる。

なお、紙面の都合で、最近最も注目されている最表面の状態分析が評価できるStatic-SIMSや、定量性と高感度化の二面から研究開発が盛んなSNMSに関する記述ができなかった。これらの研究はSIMS国際会議論文⁽¹⁴⁾などを参考にしたい。

文 献

- (1) H. A. Storms, K. F. Brown and J. D. Stein: Anal. Chem., **49**(13), (1977), 2023.
- (2) M. A. Ray, J. E. Baker, C. W. Loxton and J. E. Greene: J. Vac. Sci. Technol., **A6**(1) (1988), 44.
- (3) 田村一二三: “イオン励起のスペクトロスコピーとその応用”, 合志・前田・佐藤編, 学会出版センター, (1987), p. 93.
- (4) R. G. Willson, F. A. Stevie and C. W. Magee: *Secondary Ion Mass Spectrometry*, Wiley, New York, (1989).
- (5) H. Shichi, T. Ogawa, S. Kurosawa, Y. Homma, Y. Kubota, Y. Nakamura, K. Nomura, M. Shibata, J. Takahashi, Y. Yoshioka, T. Adachi, T. Akai, M. Hirano, A. Ihara, T. Kamejima, H. Koyama, T. Maruo, H. Matsunaga, T. Nakamura, T. Obata, K. Okuno, Y. Shimanuki, I. Tachikawa, H. Takase, T. Tanigaki and K. Tsukamoto: Surf. Interface Anal., **21**(1) (1994), 23.
- (6) Y. Gao: Surf. Interface Anal., **14**(9) (1989), 552.
- (7) Y. Yoshioka, D. Komyoji, F. Tohjou, T. Matsunaga and K. Tsukamoto: *Application of CsX Secondary Ions for Analysis of Electronic Materials*, “SIMS IX” Eds. by A. Benninghoven, et. al., Wiley, Chichester, (1994) p. 377.
- (8) D. Komyoji, T. Matsunaga, K. Tsukamoto and Y. Yoshioka: *SIMS Analysis Using CsX⁺ Molecular Ions for TiSi*, “SIMS IX” Eds. by A. Benninghoven, et. al., Wiley, Chichester, (1994) p. 422.
- (9) 吉岡芳明, 塚本和芳: 質量分析, **34**(2) (1986), 89.
- (10) F. A. Stevie and J. L. Moore: Surf. Interface Anal., **18**(2) (1992), 147.
- (11) J. M. Chabala, R. Levi-Setti, Y. L. Wang: Appl. Surf. Sci., **32** (1988), 10.
- (12) F. Konishi, Y. Yoshioka and K. Kusao: *The Use of SIMS Semiconductor Processing Technology—The Influence of Oxygen at Depth Profiling—*, “SIMS IV”, Eds. by A. Benninghoven, et. al., Springer-Verlag, New York, (1984), p. 256.
- (13) 東條二三代, 吉川住和, 森田弘洋, 松永利之, 吉岡芳明: 日本学術振興会第141委員会 資料 No. 791 (1991).
- (14) 例えば “SIMS IX”, Eds. by A. Benninghoven, et. al., Wiley, Chichester, (1994).

図7 AlSiCu電極のCuイオン像のガス依存性。

図8 Si中のBの浅い接合の解析例⁽¹³⁾。