The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	超高真空浮遊型低速イオン銃の開発及び高分解能スパッタ深さ分析への応用
Author(s)	水原, 譲
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/44875
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

序論

深さ分析は、試料やデバイスの深さ方向の情報を得る手法として、電子･磁性･金属材料などの分析評価に日常的に用いられている。深さ分析法には様々な種類があるが、組成の深さ情報を得る場合、イオン照射によるスパッタエッチングと表面分析法を組み合わせたスパッタ深さ分析が最も広く用いられている。代表的なスパッタ分析法として、オージェ電子分光法(Auger electron spectroscopy, AES)を用いた AES スパッタ深さ分析、二次イオン質量分析法(secondary ion mass spectrometry, SIMS)によるダイナミック SIMS などがあり、産業の発展に大きな役割を担ってきた[1]。

深さ分析に対する産業界からの緊急の要請の 1 つに、半導体デバイスの高分解能深さ分析技術の確立が挙げられる[2]。微細化の流れは現在でも留まるところを知らず、ロードマップ[3]の要求に応えるべく、精力的な研究開発が行われている。金属酸化膜-半導体電界効果トランジスタにおける薄膜の膜厚･組成･界面構造などのナノレベルでの制御が不可欠になっており、それに応じて深さ分析にもサブナノレベルの深さ分解能が要求されている。

残念ながら、従来のスパッタ深さ分析技術では、サブナノレベルの深さ分解能を得ることは不可能である。スパッタエッチングに用いられる数 keV 以上のエネルギーを持つイオン照射により表面近傍にミキシング層や表面荒れが形成され、著しい深さ分解能の劣化を招く為である。高深さ分解能を達成するには、ミキシング層や表面荒れの影響を極限にまで抑えることが不可欠で、その 1 つの候補が低速イオンの応用である。深さ分解能を決定するこれらパラメータは、atomic mixing, surface roughness and information depth (MRI)モデル[4,5]を用いた、深さ分析結果の解析により定量的に評価できる。既に低速イオンの高分解能スパッタ深さ分析への応用は試みられてはいるものの、更なる高深さ分解能を達成する為には、これらのパラメータから、低速イオンによるスパッタリング現象を理解することが不可欠である。

以上のような背景から、スパッタ深さ分析への低速イオンの利用が注目されるようになってきた。しかし、一般に用いられているスパッタエッチング用のイオン銃は keV のエネルギーのイオンビームを得ることを想定して設計されており、サブナノレベルの深さ分解能を得るのに必要とされる~100 eV の領域での実用レベルのエッチングレートが得られない。数例の低速イオン銃が報告されているものの[6,7]、電流密度の不足や、非常に長いビームラインが必要で汎用性に欠けるといった問題は未だ解決していない。デバイス開発には迅速性が要求され、ルーチンワーク化への対応などを考慮した場合、低速イオン銃の特性として現在最も必要とされるのは、高い電流密度はもちろんのこと、高い汎用性である。そこで本研究では、これらの要求に十分応える性能を有する低速イオン銃の開発を試みた。更に、開発した低速イオン銃を用いた高分解能スパッタ深さ分析により、低速イオンの高深さ分解能への有効性を示すだけでなく、これまでに報告されている最も高い深さ分解能を上回ることを目指した。

半導体デバイスの評価において特に重要となるのは、上述したサブナノレベル深さ分解能での

ドーパント深さ分布測定に加え、ナノレベル面内分解能でのドーパント二次元分布測定である。検出感度が高いことから、ドーパント分析には通常 SIMS が用いられるが、近年の高分解能 SIMS 深さ分析では、低速イオンが用いられる為に面内分解能が原理的に低くなる。一方、微小領域 SIMS の開発も行われているものの[8,9]、あくまで高面内分解能を目指した研究であり、一次ビームを収束させる為に高エネルギーのイオンビームが用いられる為、深さ分解能の向上という点では相反するものである。その点、AES はプローブに電子線を用いており、nm オーダーに収束することができる為面内分解能が高く、スパッタエッチングに低速イオンを用いることで、高面内分解能に加え高深さ分解能も達成できる。またデバイス界面での定量組成分析に対しても、AES はマトリックス効果が殆ど無く定量性が SIMS に比べて優れていることから、非常に有効な手法である[5,10]。残念ながら、ドーパント分析に関しては、ドーパント濃度が AES の検出限界以下である為に SIMS の独壇場となっており、AES の名を見ることは殆ど無いに等しい。

通常の AES 測定ではドーパント分析は不可能である。しかしながら、ドーパント濃度が半導体のフェルミ準位、即ち仕事関数に影響を与えることを利用して、電子線をプローブとして用いてドーパント濃度を分析できる可能性がある。そこで本研究では、AES の低検出感度を克服する為に、仕事関数測定を用いた新しい分析手法の提案と確立を目指した。SIMS に比べて遥かに高い面内分解能を持つ AES 測定システムを用いたドーパント分析が可能になれば、AES の将来の更なる展開が期待できる。また、デバイス分析には絶縁物分析も必須であることから、本研究では AES 測定システムを用いた新しい絶縁物評価法の提案も行っている。

本論文は全 7 章より構成される。以下、各章の要旨を述べる。

第 1 章　AES を用いたスパッタ深さ分析法及び二次電子法

本章では、本研究の背景について述べている。先ず、AES スパッタ深さ分析についての概要を説明する。次に、電子線照射により誘起される二次電子放出について述べ、二次電子法による仕事関数測定について述べる。最後に、これらの分析手法の本研究での位置付けを明らかにし、本研究の目的を述べている。

第 2 章　測定原理及び実験装置

本研究で用いた表面分析手法である AES 及び二次電子法について、その原理を述べる。また、本研究で用いた実験装置の走査オージェ顕微鏡についても説明する。

第 3 章　高分解能スパッタ深さ分析の為の超高真空浮遊型低速イオン銃の開発

本章では、高分解能スパッタ深さ分析に必要となる低速イオン銃の開発について述べている。先ず、超高真空浮遊型低速イオン銃(ultrahigh vacuum floating-type low-energy ion gun, UHV-FLIG)について、その基本構成及び特性評価の結果について述べる。更に、その結果をもとに設計･開発した差動排気系を有する UHV-FLIG の構成及び特性について述べ、本研究で開発した低速イオン銃

の有用性を示す。

第 4 章　拡張 MRI モデル

深さプロファイルの定量解析に広く用いられている従来の MRI モデルを、傾斜型の円筒鏡型分析器(cylindrical mirror analyzer, CMA)を用いた AES スパッタ深さ分析に対応させる為に行った、MRI モデルの拡張について述べる。また、GaAs/AlAs 超格子試料の AES スパッタ深さ分析を行い、得られた AES 深さプロファイルを拡張 MRI モデルにより解析した結果から、傾斜型 CMA を用いた高分解能スパッタ深さ分析における拡張 MRI モデルの必要性を述べる。

第 5 章　低速イオンを用いた GaAs/AlAs 超格子試料の高分解能 AES スパッタ深さ分析

開発した差動排気型 UHV-FLIG を用い、GaAs/AlAs 超格子試料に対して行った高分解能 AES スパッタ深さ分析の結果について述べる。また、得られた深さプロファイルの拡張 MRI モデルによる解析結果をもとに、低速イオンの有用性及び低速イオンによるスパッタリング現象に関して得られた知見について述べる。

第 6 章　電子線照射下の絶縁物表面の表面電位及び帯電量の定量測定

電子線照射下の絶縁物表面の帯電現象に関する知見を得る為の、絶縁物表面の表面電位及び帯電量の定量測定法を提案する。表面電位及び帯電量はそれぞれ、二次電子法及び二次電子電流測定により定量測定が可能であることを述べる。

第 7 章　仕事関数測定を用いたスパッタ深さ分析

半導体中のドーパント濃度を二次電子法により分析する方法を提案し、本手法をドーパント濃度が異なる p 型 Si に適応した結果について述べる。更に GaAs/AlAs 超格子試料及び BN デルタドープ Si 試料のスパッタ深さ分析に二次電子法を応用した結果を示し、仕事関数測定によって AES 測定システムを用いたドーパント分析が可能であることを示す。

最後に本研究を総括し、今後の展望について述べる。

参考文献

[1] D. Briggs and M. P. Seah: *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (John Wiley & Sons, 1983).

[2] Papers from *the Fourth International Workshop on the Measurement and Characterization of Ultra-Shallow Doping Profiles in Semiconductors*: J. Vac. Sci. Technol. B **16** (1998) 257.

[3] International Technology Roadmap for Semiconductors 2002 Update.

[4] S. Hofmann: Surf. Interface Anal. **21** (1994) 673.

[5] S. Hofmann: Rep. Prog. Phys. **61** (1998) 827.

[6] M. G. Dowsett, N. S. Smith, R. Bridgeland, D. Richards, A. C. Lovejoy and P. Pedrick: *Proc. 10th Int. Conf. Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS-X), 1995* (John Wiley & Sons, Chichester, 1997) p. 367.

[7] T. Matsutani, K. Iwamoto, T. Nagatomi, Y. Kimura, Y. Takai, R. Shimizu, R. Aihara and Y. Sakuma: J. Vac. Soc. Jpn. **43** (2000) 1126.

[8] F. A. Stevie, S. W. Downey, S. R. Brown, T. L. Shofner, M. A. Decker, T. Dingle and L. Christman: J. Vac. Sci. & Technol. B **17** (1999) 2476.

[9] F. Hillion, F. Horreard and F. J. Stadermann: *Proc. 12th Int. Conf. Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS-XII), 1999* (John Wiley & Sons, Chichester, 2000) p. 205.

[10] S. Hofmann: Surf. Interface Anal. **35** (2003) 556.

第 1 章　オージェ電子分光法(AES)を用いたスパッタ深さ分析法及び二次電子法

1-1. 緒言

本章では先ず、AES を用いたスパッタ深さ分析についての概要を述べる。また、本研究では二次電子スペクトルが重要な役割を果たすことから、二次電子の生成過程及びエネルギースペクトルについて説明する。更に、二次電子法を用いた仕事関数測定について触れる。最後に、これらの分析手法の本研究での位置付けを明らかにし、本研究の目的を述べる。

1-2. AES スパッタ深さ分析

1-2-1. 固体表面のスパッタリング[1-5]

スパッタ深さ分析は、その名の示す通り、イオン照射による固体表面のスパッタリングを用いて試料表面のエッチングを行いながら深さ分析を行う手法である。そこで先ず、固体表面のスパッタリング現象についての概要を述べておく。

スパッタリングに関する研究の歴史は古く、1853 年に放電管の壁への金属の付着が見出されたのを端緒とする[6]。スパッタ蒸着の発見である。その後、単原子試料におけるスパッタリング現象が理論的にも把握されるようになったのは、1969 年に発表された Sigmund の理論の功績による[7]。

ここで、単原子固体に対する Sigmund の理論について説明する。固体表面をイオン衝撃すると、格子点より弾き出された試料原子の衝突カスケードが生じる。Sigmund は、衝突カスケードを形成している試料原子のうち、表面結合エネルギーより大きい運動エネルギーを持って試料表面に到達した原子がスパッタ原子として試料外に放出されると考え、スパッタリング収率の入射エネルギー依存性を理論的に説明している。イオン衝撃によって形成される衝突カスケードが線形であると仮定すると、線形ボルツマン方程式を解くことにより、垂直入射の場合のスパッタリング収率は次式で与えられる。

$$Y = 0.042\frac{\alpha\left(M_2/M_1\right)S_{\mathrm{n}}\left(E\right)}{U_{\mathrm{s}}} \tag{1-1}$$

ここで、$\alpha(M_2/M_1)$は試料原子と入射イオンの質量比のみで決まる定数である。U_{s} は表面結合エネルギー、$S_{\mathrm{n}}(E)$は入射イオンに対する表面近傍での核阻止能である。一般に、(1-1)式に含まれる表面結合エネルギーは昇華エネルギーで置き換えられ、単元素固体の場合には比較的良く記述できることが知られている。

Sigmund の理論により、様々なイオン-試料原子の組み合わせに対して、スパッタリング収率の入射エネルギー依存性を統一的に説明できるようになった。しかしながら、理論式の導出にあたって用いられた仮定から著しくずれる場合、例えば重い入射イオン-重い試料原子同士、軽いイオン、低エネルギーイオン照射、結晶性効果などが存在する場合には、(1-1)式に補正を加える必要があ

る。松波等は、約 190 種類のイオン-試料原子の組み合わせについての実験結果をもとに、より一般的な式として

$$Y(E,\theta)=0.042\frac{\alpha(M_2/M_1,\theta)}{U_s}S_n(E)\left[1-\left(\frac{E_{th}}{E}\right)^{\frac{1}{2}}\cos\theta\right] \tag{1-2}$$

を導いた[8]。ここで、θは試料表面垂直方向から測ったイオンの入射角、E_{th} はスパッタリングに対する入射イオンの閾値エネルギーである。このように、単元素試料のスパッタリング収率については実験的にも理論的にもかなり詳しく調べられている。ここで、(1-1)及び(1-2)式の計算結果は共に、低エネルギー領域においてスパッタリング収率が急激に低下することを示唆している。特に、高分解能スパッタ深さ分析に必要な数百 eV のエネルギー領域でのスパッタリング収率は非常に低く、これが低速イオンを用いたスパッタ深さ分析を困難にしている要因となっている。しかし、そのような低エネルギー領域における実験結果は非常に少なく、(1-1)あるいは(1-2)式から得られるスパッタリング収率の信頼性には大いに疑問の余地がある。

合金や化合物の場合には、表面結合エネルギーの取り扱いの問題や選択スパッタリング[9]、表面偏析やイオン誘起拡散などの単元素固体では見られない効果が生じる為[10]、現象がより複雑になる。これらを考慮した一般的な理論的取り扱いは、未だ確立されていない。特に、試料構成元素のスパッタリング収率に依存して表面の組成が変化する選択スパッタリングは、深さ分析において定量性を損なうだけでなく、化合物の分解、特に酸化物系では試料が還元されることが多く[11]、分析には細心の注意が必要となる。

ここで、選択スパッタリングについて述べる。簡単の為に 2 成分系試料 A-B を考える。構成元素 A、B のバルク組成をそれぞれ C_A、C_B とする。イオン照射前は、表面からバルクまで同じ組成とする。スパッタリング後の表面組成は、スパッタリング収率の違いにより元の組成から変化し、それぞれ C_A'、C_B'になる。ここで、元素 A、B のスパッタリング収率を Y_A、Y_B とすると、質量平衡則から、Y_A、Y_B の比は次式で与えられることになる[12]。

$$\frac{Y_A}{Y_B}=\frac{C_A}{C_B}\frac{C_B'}{C_A'} \tag{1-3}$$

従って、Y_A、Y_B が等しければ表面組成はバルク組成と等しくなる。また、$Y_A > Y_B$ では表面で B が富化、$Y_A < Y_B$ では A が富化になる。このように、選択スパッタリングによりバルクとは組成が異なる表面層、即ち表面変質層が形成される。(1-3)式では、表面変質層内の組成は C_A'と C_B'で一定と仮定されているが、現実の系では、選択スパッタリングに加え偏析や拡散も起こる為、C_A'、C_B'は表面から内部へ向かって変化することになる。

表面変質層を形成する代表的な系として Cu-Ni 合金がある。この合金系は固溶体であり、構成元素の質量差が小さく、AES の組成分析では後方散乱電子などの効果が小さく定量精度が高い[3]。Cu-Ni 合金に対して室温で Ar^+イオン照射を行うと、AES では Ni が表面富化しているように観察される。ところがイオン散乱分光法(ion scattering spectroscopy, ISS)を用いて表面第 1 層のみの分析

を行うと、最表面の組成が殆どバルクと同じか、あるいは僅かに Cu が富化しているという結果が得られている[13]。このような分析結果は、図 1-1 に実線で示すような、最表面では Cu が多く、その直下では Ni が多い表面変質層が形成されるとして理解される。なお、破線は AES のみを用いて推定した深さプロファイルである。また、Cu-Ni 系は、最表面では昇華エネルギーの小さい Cu の組成が高くなり安定構造をとるという、熱力学的な要請を満たしている系である。

このように、合金や化合物におけるスパッタリング現象は、スパッタリング収率だけでは理解できない複雑な現象であり、更に、合金、化合物系における各元素のスパッタリング収率は一般的に、単体での値とは異なる為、現象は更に複雑となる。

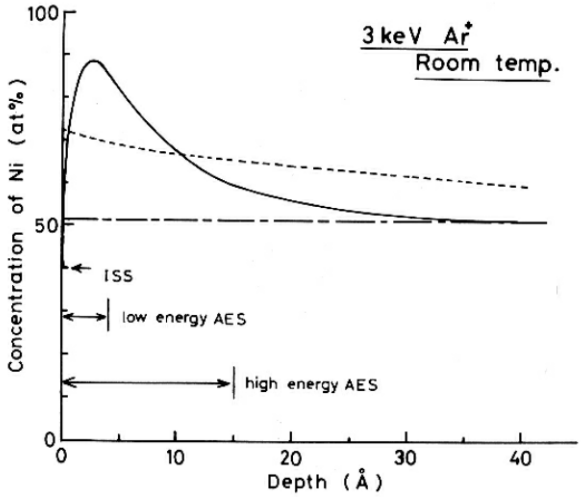


図 1-1. 3 keV Ar^+イオン照射により Cu-Ni (Ni 52 at%)合金試料表面に形成された表面変質層における Ni の深さ分布[13]。

1-2-2. スパッタ深さ分析と深さ分解能

スパッタ深さ分析に最も利用されている表面分析法は AES 及び SIMS であろう。両者は、互いに相補的な役割を担っている。AES は面内分解能が高く定量性に優れている反面、検出感度が低い[14]。この特徴から、AES スパッタ深さ分析は層状試料の界面分析に広く用いられている[15,16]。一方、SIMS は非常に高い検出感度と広いダイナミックレンジを持つことから、半導体のドーパント分析などに広く用いられているものの、面内分解能が低い、マトリックス効果が大きく定量性に欠ける等の欠点を持つ[14]。なお、以下のスパッタ深さ分析の説明では、特に断らない限り本研究で採用した AES スパッタ深さ分析について述べる。

AES スパッタ深さ分析では、スパッタ時間の関数として測定対象である元素のオージェ信号強度が得られる。深さ分析の目的は、深さプロファイルの横軸を時間から深さへ、縦軸を信号強度から組成へ正確に変換し、深さに対する本来の組成分布を得ることである。深さ分解能は、測定で得られた深さプロファイルが試料本来の深さ分布をどの程度正確に再現できているかを表す、深さ分析において最も重要な指標である。深さ分解能についてはいくつかの定義があるが、ここ

では最も一般的な定義を図 1-2 に示す。点線のような原子レベルで急峻な界面を持った材料 A/B を考える。このような材料の B 元素のオージェ深さ分析を行うと、アトミックミキシング層や表面荒れの形成、オージェ電子の脱出深さが有限であることなどから、図中の実線のように界面が鈍った深さプロファイルが得られる。ここで、深さ分解能は元素 B のオージェピークが 0%から 100%に変わる時の 16%から 84%の界面幅で定義される[17]。この 16-84%による深さ分解能の定義は、界面での深さ分解能関数(depth resolution function, DRF)を考えると理解しやすい。ここで、深さを z、元素 B の真の深さ分布を $C(z)$、DRF を $g(z)$とすると、観測されるオージェピーク強度 $I(z)$は次式で与えられる。

$$I(z)=\int_{-\infty}^{+\infty}C(z')g(z-z')dz' \qquad \because \int_{-\infty}^{+\infty}g(z)dz=1 \tag{1-4}$$

DRF が標準偏差σのガウス分布、

$$g(z)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma^2}\right) \tag{1-5}$$

で表されるとすると、図 1-2 のオージェ深さプロファイル $I(z)$の 16-84%の距離は、(1-5)式の 2σに相当する。

上述した 16-84%の深さ分解能の定義は、AES では多用されるが、SIMS では DRF の左右対称性が崩れ、ガウス関数からずれる為、殆ど用いられていない[18]。また、高分解能 AES スパッタ深さ分析で得られる深さプロファイルにおいても、DRF の非対称性が強くなり、16-84%で深さ分解能を定義することは厳密には正確ではない。しかしながら、他の測定結果との比較の為、本研究では深さ分解能に 16-84%を採用している。

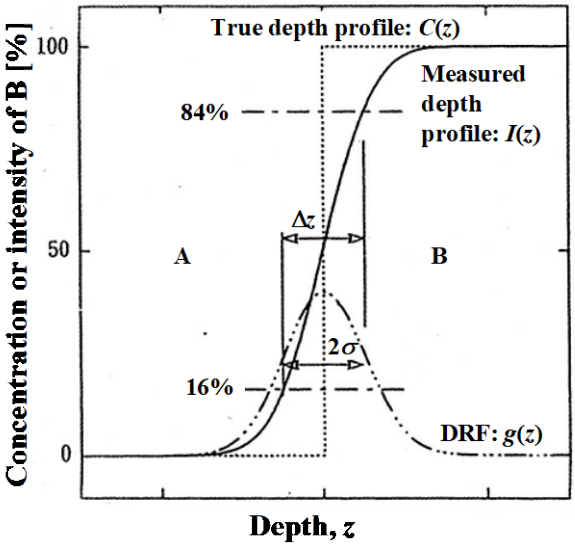


図 1-2. 深さ分解能の定義。

1-2-3. 深さ分解能の向上

AES 深さプロファイルの深さ分解能を支配する要因には様々なものがあるが、代表的なものを挙げれば、イオン照射により誘起されるアトミックミキシング、表面荒れ及びオージェ電子の情報深さである。図 1-3 に、スパッタ深さの増加に伴う、Ni/Cr 多層膜試料における Cr-*LMM* オージェ深さプロファイルの深さ分解能の変化を示す[19]。スパッタリングに用いたイオンは Ar^+、入射エネルギーは 0.5、1、2、3 keV である。イオンエネルギー1 keV 以上では、スパッタ深さ 300 nm までは深さ分解能がスパッタ深さに対してほぼ一次関数的に劣化していることが分かる。また、その傾きは入射エネルギーが高いほど大きい。一方、0.5 keV の場合は、スパッタ深さ 250 nm 位まで僅かに深さ分解能が劣化しているものの、傾きは小さく、全範囲においてほぼ一定である。試料の深さ分析後、試料表面を走査電子顕微鏡(scanning electron microscope, SEM)観察すると、イオン照射により形成された表面荒れが見られ、この表面荒れは、イオンのエネルギーが高いほど、またスパッタ深さが深いほど顕著になる[19]。図 1-3 の結果は、表面荒れを抑制し、深さ分解能を向上する為には、低エネルギーのイオンを用いれば良いことを示している。なお、ここで示したイオンの低エネルギー化による深さ分解能の向上は、表面荒れだけでなく、アトミックミキシングの減少の効果も大きいと考えられる。ただし、ミキシング層の減少は SEM 観察では確認できず、後に述べる MRI モデルによる解析が必要である。

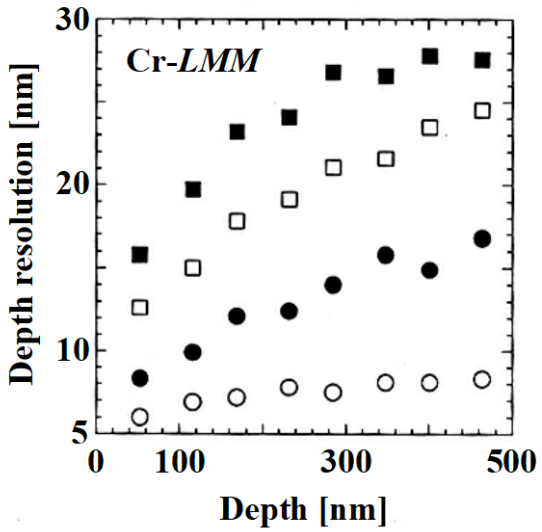


図 1-3. Ni/Cr 多層膜における Cr-*LMM* プロファイルの深さ分解能の変化。スパッタリングに用いたイオンは Ar^+、入射エネルギーは■: 3 keV、□: 2 keV、●: 1 keV、○: 0.5 keV である[19]。

図 1-4 は、代表的な化合物半導体である GaAs/AlAs 多層膜試料におけるオージェ深さプロファイルから得られる深さ分解能のイオンエネルギー依存性を示している[20]。スパッタリングに用いたイオンは Ar^+である。深さ分解能を向上させる為には、できるだけ情報深さの小さい、即ちエネ

ルギーの低いオージェ電子を検出することが必要であり、図 1-4 では 100 eV 以下の低エネルギーオージェピークを用いている。図中の●、○はそれぞれ、GaAs/AlAs 及び AlAs/GaAs 界面で得られた深さ分解能である。イオン照射によって形成される GaAs/AlAs 試料の表面荒れは、図 1-3 に示した Ni/Cr 多層膜より小さい為、図 1-3 に比べ Ga-*MVV*、Al-*LVV* 共に、高い深さ分解能を示している。また、深さ分解能Δz がほぼ入射イオンのエネルギー*E* の 1/2 乗に比例していることが分かる。

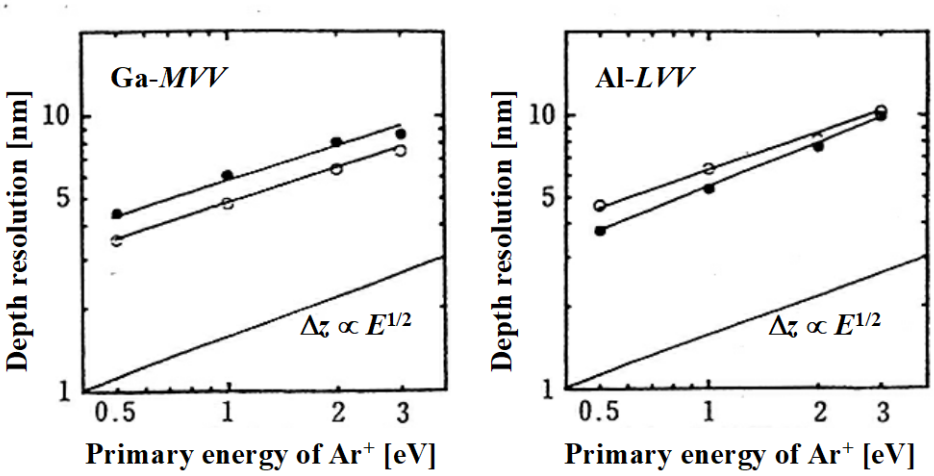


図 1-4. GaAs/AlAs 多層膜試料における入射イオンのエネルギーと深さ分解能の関係[20]。

このように、入射イオンのエネルギーは深さ分解能に大きな影響を与え、一般にエネルギーが低いほど深さ分解能は向上する。一般の高分解能深さ分析では、イオン銃の性能やエッチング速度などを考えて、1 keV 程度のイオンが選ばれることが多い。しかしながら、図 1-4 からも分かる通り、1 keV 程度の高エネルギーイオンを用いると、半導体デバイス分析に要求されているサブナノオーダーの深さ分解能を達成することは不可能であり、更なる低エネルギー化が必要であることが分かる。吉原等は、500-3000 eV のエネルギー領域の Ar^+イオンビームを用いて深さ分解能Δz の入射イオンエネルギー依存性を測定し、深さ分解能が

$$\Delta z = \Delta z_0 + k \cdot E \tag{1-6}$$

の形で表せることを示した[21]。ここで *E* は入射イオンのエネルギーで、Δz_0 = 1.6 nm、$k = 1.6\times10^{-3}$ nm/eV である。(1-6)式は、500 eV 以下のイオンには適用できないものの、*E* = 500 eV での深さ分解能は 2.4 nm であり、サブナノメートルの深さ分解能を達成する為には、少なくとも入射イオンのエネルギーを数百 eV 以下に下げる必要があることを示している。

1-2-4. MRI モデルによる深さプロファイルの解析

上述したように、深さ分解能はアトミックミキシング、表面荒れ及びオージェ電子の情報深さに大きな影響を受ける。Hofmann は、これら 3 つのパラメータをフィッティングパラメータとし

て深さプロファイルを再現できる MRI モデルを提案した[22]。本モデルは、深さプロファイルを定量的に解析できる手法として、現在広く用いられている[23-26]。以下、モデルの概要を説明する。

マトリックス B 中に A が存在する合金、化合物などの試料を深さ z までスパッタした時に、表面に組成が一定で厚さ w のミキシング層が形成されていると考える。ここで、ミキシングの影響が及んでいない深さ $z+w$ にあるオリジナルの A の組成を $X_A^0(z+w)$とし、深さ z での A の組成を $X_A(z)$すると、スパッタエッチングが dz 進行した時の $X_A(z)$の変化は、

$$\frac{dX_A(z)}{dz} = \frac{1}{w}\cdot\left[X_A^0(z+w) - X_A(z)\right] \tag{1-7}$$

で表される。ここで、スパッタリング収率は一定と考えている。いま、試料 A、B から構成される急峻な界面をもつサンドイッチ構造(B/A/B)の試料を考え、B/A 界面の深さを z_1、A/B 界面の深さを z_2 とする。(1-7)式から、$z_1-w \le z \le z_2-w$ の領域、即ちリーディングエッジにおける $X_A(z)$の値 $X_A^l(z)$は、

$$X_A^l(z) = X_A^0\cdot\left\{1-\exp\left[-\frac{z-(z_1-w)}{w}\right]\right\} \tag{1-8}$$

となる。今考えている B/A/B 試料では $X_A^0 = 1$ である。また、トレーリングエッジ、$z \ge z_2-w$ における $X_A(z)$の値 $X_A^t(z)$は、

$$X_A^t(z) = X_A^l(z_2-w)\cdot\exp\left[-\frac{z-(z_2-w)}{w}\right] \tag{1-9}$$

となる。ここで、$X_A^l(z_2-w)$は深さ z_2-w における $X_A^l(z)$の値である。(1-8)及び(1-9)式から、もともと急峻であった界面がミキシングの影響により指数関数の形に鈍ってしまうことが分かる。

AES スパッタ深さ分析では、検出するオージェ電子の情報深さの影響も考慮する必要がある。いま、検出される電子の平均の情報深さをλ_{ID}とすると、トレーリングエッジ($z \ge z_2-w$)における規格化された信号強度は、

$$\left[\frac{I_A(z)}{I_A^0}\right]_t = \frac{X_A^t(z)}{X_A^0}\cdot\left[1-\exp\left(-\frac{w}{\lambda_{ID}}\right)\right] \tag{1-10}$$

となる。ただし、$I_A(z)$は z における試料 A からの信号強度で、I_A^0 は元素 A の単体試料からの信号強度である。また、リーディングエッジ($z_1-w \le z \le z_2-w$)における規格化された信号強度は、ミキシング層からの信号強度と $z+w$ より深い位置からの信号強度の足し合わせで求まり、

$$\left[\frac{I_A(z)}{I_A^0}\right]_l = \frac{X_A^l(z)}{X_A^0}\cdot\left[1-\exp\left(-\frac{w}{\lambda_{ID}}\right)\right] + \exp\left(-\frac{w}{\lambda_{ID}}\right)\cdot\left[1-\exp\left(-\frac{z_2-z-w}{\lambda_{ID}}\right)\right] \tag{1-11}$$

となる。

更に、イオン照射による表面荒れが存在する場合には、ある深さまでスパッタした時の表面位置は広がりをもつことになる。この表面位置の広がりは、表面位置の平均値 z、標準偏差σをもつガウシアンで記述することができる[27]。従って、表面荒れの効果を考慮した B/A 及び A/B 界面

の組成 $F_A^{l,t}(z)$は、

$$F_A^{l,t}(z)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\int_{z-3\sigma}^{z+3\sigma}\left[\frac{I_A(z')}{I_A^0}\right]_{l,t}\exp\left[-\frac{(z-z')^2}{2\sigma^2}\right]dz' \tag{1-12}$$

と表すことができる。なお、数値計算を行う為に、積分範囲$-\infty \sim +\infty$は、$z-3\sigma \sim z+3\sigma$としている。積分範囲の変更による誤差は 0.3%である。

以上に示した(1-7)から(1-12)式が MRI モデルにおける深さプロファイルを表す式である。MRI モデルを用いた深さプロファイルの解析では、w、σ、λ_{ID} をパラメータとして実験結果とフィッティングを行うことで深さプロファイルを再現し、w、σ、λ_{ID} を決定する。

図 1-5、1-6 は、実験によって得られた GaAs/AlAs 超格子の深さプロファイルとのフィッティングを行った結果を示している[22]。試料は計 10 層の GaAs/AlAs 超格子で、最上層の GaAs の厚さは 7.6 nm、その下の AlAs 及び GaAs の厚さは、それぞれ 9.9 nm、8.8 nm である。入射イオンは Ar^+イオン、入射角は試料表面垂直方向から 80°である。(a)は Al-*KLL* のピーク(Al 2, 1396 eV)、(b)は Al-*LVV* のピーク(Al 1, 68 eV)を用いて得られたプロファイル、図 1-5 は 1 keV、図 1-6 は 0.6 keV のイオンを用いて得られた結果を示している。

図 1-5、1-6 から、実験結果と MRI モデルを用いた計算結果が非常に良い一致を示していることが分かる。また図中の縦線は GaAs/AlAs と AlAs/GaAs 界面の位置を示しており、λ_{ID} の値が小さい Al 1 を用いたプロファイルのほうが、より忠実に本来の試料構造を再現していることが分かる。更に、図 1-5、1-6 の比較から、入射イオンのエネルギーの低下によって w も減少し、深さプロファイルがより真の状態に近付くことが分かる。このように、MRI モデルでは、ミキシング層、表面荒れ、情報深さが深さプロファイルに与える影響を定量的に理解することが可能である。

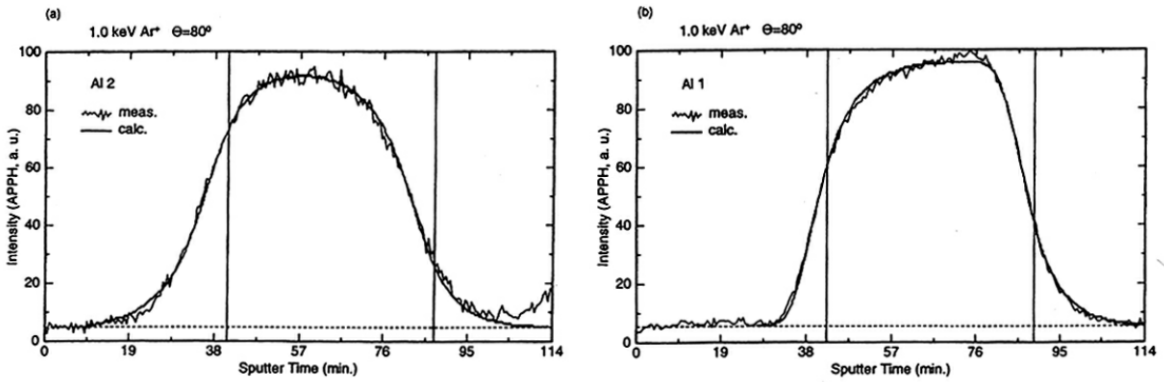


図 1-5. MRI 計算によるフィッティング。1.0 keV Ar^+イオン照射により得られた(a) Al-*KLL* (1396 eV)及び(b) Al-*LVV* (68 eV)深さプロファイル。フィッティングパラメータは w = 1.5 nm、σ = 0.6 nm、λ_{ID}(Al 2) = 1.7 nm、λ_{ID}(Al 1) = 0.4 nm である[22]。

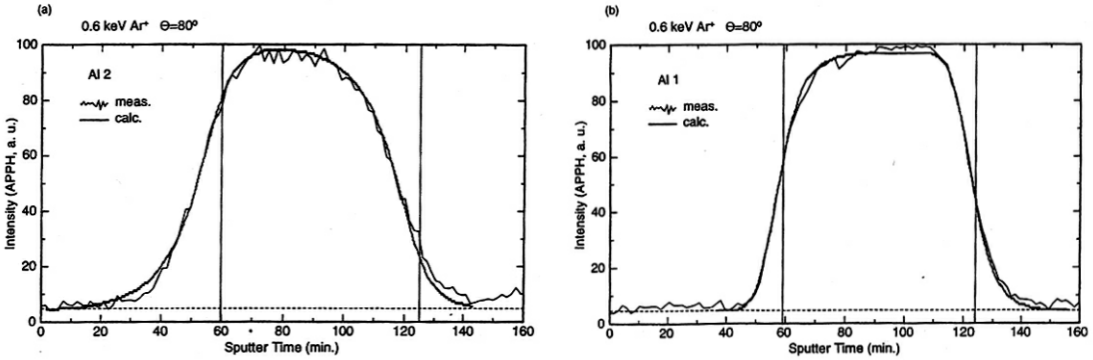


図 1-6. MRI 計算によるフィッティング。0.6 keV Ar^+イオン照射により得られた(a) Al-*KLL* (1396 eV)及び(b) Al-*LVV* (68 eV)深さプロファイル。フィッティングパラメータは w = 1.0 nm、σ = 0.6 nm、λ_{ID}(Al 2) = 1.7 nm、λ_{ID}(Al 1) = 0.4 nm である[22]。

MRI モデルを用いた AES スパッタ深さプロファイルの解析においては、CMA の軸と試料表面垂直方向が一致している測定系を想定している。その為、CMA が試料表面垂直方向から傾いている、いわゆる傾斜型 CMA には対応しておらず、傾斜型 CMA を用いて得られた深さプロファイルは、従来の MRI モデルでは正確に再現できない。第 4 章で詳しく述べる通り、特に低速イオンを用いた高分解能スパッタ深さ分析ではその効果が顕著になってくることから、傾斜型 CMA を用いた測定系に対応する為には MRI モデルを拡張する必要がある。

1-3. 二次電子法

1-3-1. 二次電子の生成過程[28,29]

十分な運動エネルギーを持つ電子を固体表面へ照射すると、固体からの電子放出が見られる。この現象は、1902 年、Austin と Starke が金属による電子の反射を研究している時に発見した[30]。彼らは、入射電子数よりも多い電子が試料から放出される場合があることを見出したが、これは照射した一次電子が固体内の電子を放出させることを示している。

図 1-7 は、固体から放出された電子のエネルギースペクトルの模式図である[29]。固体表面に照射されたエネルギーE_Pの一次電子の一部は、エネルギーを失うことなくそのまま弾性的に反射される。このような電子を弾性散乱電子と呼び、エネルギーE_Pの弾性散乱ピークを形成する。また、一次電子のうち、試料内でプラズモンを励起してエネルギーを失った後、試料表面から放出された電子により形成されるピークがプラズモン損失ピークで、弾性散乱ピークの少し低エネルギー側に表れる。また、内殻励起を起した電子によるピークも見られる。このようにエネルギーを失った後、表面から放出された一次電子と弾性的に反射された一次電子を合わせて背面散乱電子と総称する。背面散乱電子以外の一次電子は、エネルギーを失って固体に吸収されることになる。

また、一次電子の非弾性散乱により固体内電子が励起され、新たな電子が生成される。この一次電子によって生成される電子を二次電子と呼ぶ。二次電子生成過程を詳しく見てみると以下の

ようになる。一次電子は固体内で内･外殻電子を次々と励起し、二次電子を生成する。一次電子が固体内原子の内殻準位をイオン化した場合、内殻電子が二次電子として放出されるが、イオン化された準位に上の準位から電子が遷移し、遷移の余剰エネルギーを受け取った電子が放出される場合がある。この電子も二次電子の一種であるが、特にオージェ電子と呼ぶ。オージェ電子のうち、固体内でエネルギーを失わずに放出されたものがオージェ電子として検出される。生成した二次電子も一次電子同様、弾性散乱、非弾性散乱を繰り返し、エネルギーが高い二次電子は、新たに二次電子を生成することができる。これら二次電子のうち、表面に到達したものが放出される為、エネルギースペクトルは連続的となる。一次電子のエネルギーが次々と二次電子に分配される為、図 1-7 のスペクトルのように、低エネルギー側の二次電子数が多くなる。これら一次電子によって生成された二次電子と、二次電子によって生成される二次電子を合わせて真の二次電子と呼ぶ。これらのことから、放出された電子は次の 3 種類に区別することができる。

(1) 弾性的に反射された一次電子

(2) 非弾性的に反射された一次電子

(3) 真の二次電子

図 1-7 からも分かる通り、現実には、真の二次電子、非弾性的に反射された一次電子によって形成されるスペクトルの間に明確な線を引くことが不可能である為､50 eV 以下のエネルギーを持つ電子を便宜上二次電子と呼ぶ。また、二次電子スペクトルの極大は、多くの固体において数 eV の近辺に存在し、二次電子スペクトルのエネルギー分布は殆ど一次電子のエネルギーに依らない[28]。次に述べる二次電子法による仕事関数測定は、この二次電子スペクトルを用いて行われる。

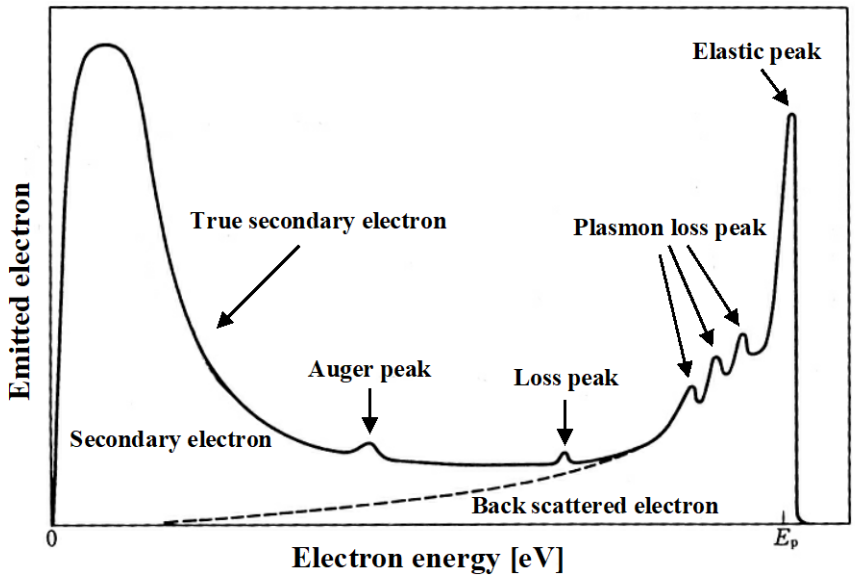


図 1-7. 固体から放出された電子のエネルギー分布[29]。

1-3-2. 二次電子法による仕事関数測定

二次電子法は、放出された二次電子の最低エネルギー、即ち二次電子スペクトルの立ち上がり位置を測定することで仕事関数測定を行う方法で、金属の仕事関数測定などに広く用いられている[31-34]。本研究では、仕事関数が表面に非常に敏感であることを利用し、AES では検出不可能な半導体のドーパントを二次電子法により検出する新しいスパッタ深さ分析技術の確立を試みている。

デバイス評価においてドーパント分析は必須であるが、現在、ドーパント分析は SIMS の独壇場である。これは、SIMS の検出感度が parts per million (ppm)や parts per billion (ppb)のオーダーであるのに対し、AES の検出感度は 0.3%程度でドーパントを検出できない為である[16]。しかし、SIMS は面内分解能が悪く、マトリックス効果の為定量評価が困難であるという問題がある。収束イオンビームを用いた微小領域 SIMS の開発も行われているものの[35,36]、高面内分解能を目指している為、高エネルギーのイオンビームが必要であり、高深さ分解能化とは相反する。これに対して、AES では電子線をプローブとして用いる為、面内分解能が高く、またマトリックス効果も殆どなく定量性に非常に優れた分析法で、層状構造の試料の界面評価などに広く用いられてきた手法である[14]。残念ながら検出感度が低い為、ドーパント分析への応用は非常に限られているのが現状である。

これまで、AES 測定システムを用いた半導体のドーパント分析は、いくつか報告が成されているが[37-42]、いずれも n 型と p 型の型判定などに対して用いられているのみで、同じ型に対するドーパント濃度分析は未だ報告がない。これは、ドーパント濃度の変化に対応する非常に小さい仕事関数変化を検出する必要があるからである。これまでの報告の多くは、仕事関数変化に伴うオージェピークのシフトから仕事関数の変化を測定している。オージェ電子は通常 100 eV 以上のエネルギーを持つ為、オージェピークのシフト量測定において分析器のエネルギー分解能が律則となる。更に、表面準位やイオン照射による表面のアモルファス化によりオージェピークシフトがドーパント濃度から予想されるよりも小さな値となる[39]。これに対し、本研究では二次電子法を用いて仕事関数を測定する。二次電子法では低エネルギーの二次電子を測定する為、分析器のエネルギー分解能がオージェピークを用いる場合に比べ 1 桁高く、オージェピークに比べ、より高感度で検出できると期待できる。ただし、二次電子法を応用する上で、最も注意すべきことがある。二次電子法では試料にバイアス電圧を印加して測定を行う為、印加バイアスによる電界歪みが存在し、通常は正確な測定、場合によっては再現性のある結果さえ得られなくなる。電界の歪みを抑えた正確な測定を行った報告は非常に限られているのが現状で、本研究では、この問題点を改善し、二次電子法を用いたドーパント分析を試みている。

また本研究では、二次電子法による絶縁物分析も視野に入れている。半導体デバイス評価においては、絶縁物分析も重要な位置を占める。通常は帯電を抑えた測定が行われるものの[15,29]、完全に帯電を抑えた測定は不可能である。電子線リソグラフィーの分野においても、電子線照射によって絶縁物に誘起される帯電によって引き起こされる、電子線偏向によるパターンエラーが

問題となっている。絶縁物の正確な分析、リソグラフィーにおいては電子線の偏向量の見積りなどを行うには、帯電現象の理解が不可欠であり、電子線照射下の絶縁物表面の表面電位や帯電量を定量的に測定することが必要となる。絶縁物表面に誘起される表面電位については既に、半導体集積回路の SEM によるテスト技術の容量結合電位コントラスト法(capacitive coupled voltage contrast, CCVC)として広く利用されている[43]。裏等は、絶縁物の SEM 観察時に見られる異常コントラストについて、モデルの提案を行いその説明に成功しているが、表面電位は SEM 像のコントラストから定性的に見積られているのみである[44-47]。このように、帯電現象の理解には表面電位や帯電量の測定が不可欠ではあるが、帯電現象に関する研究の殆どが、定性的なものに留まっている。そこで本研究では、電子線照射下の表面電位、帯電量の定量測定法の提案も行っている。

1-4. 本研究の目的

以上、AES スパッタ深さ分析の特徴を述べ、高深さ分解能化に関する課題を明らかにし、AES 測定システムを用いた微細半導体デバイスの評価法の確立に関する問題点を述べた。このような背景のもと、本研究では、微細半導体デバイスのサブナノレベルの高分解能スパッタ深さ分析を可能とする低速イオン銃の開発を行う。デバイス開発には迅速性やルーチンワーク化を考慮する必要があることから、高いイオン電流密度が得られ、更に汎用性も高い低速イオン銃の開発を目指す。更に、開発した低速イオン銃を高分解能スパッタ深さ分析へ応用し、低速イオンの高深さ分解能化への有効性を示すだけでなく、これまでに報告されている最も高い深さ分解能を上回ることを試みる。

また、半導体デバイス分析にはゲート絶縁膜などの絶縁物材料の評価も重要であることから、電子線照射下の絶縁物表面の表面電位及び帯電量の定量測定法の確立を行い、帯電現象に関する知見を得ることを目指す。更に高深さ分解能に加え、高面内分解能での分析が可能である AES 測定システムを用いた仕事関数測定によるドーパント分析技術の確立も視野に入れることで、AES 測定システムによる包括的な半導体デバイス評価法の確立を目指すものである。

参考文献

[1] R. Behrisch (ed.): *Sputtering by Particle Bombardment I* (Springer-Verlag, 1981).

[2] R. Behrisch (ed.): *Sputtering by Particle Bombardment II* (Springer-Verlag, 1983).

[3] 合志陽一, 前田浩五郎, 佐藤公隆 編: *イオン励起のスペクトロスコピーとその応用* (学会出版センター, 1987).

[4] R. Behrisch and K. Wittmaack (eds.): *Sputtering by Particle Bombardment III* (Springer-Verlag, 1991).

[5] 藤本文範, 小牧研一郎 編: *イオンビーム工学 イオン･固体相互作用編* (内田老鶴圃, 1995).

[6] W. R. Grove: Philos. Mag. **5** (1853) 203.

[7] P. Sigmund: Phys. Rev. **184** (1969) 383.

[8] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu: Report IPPJ-AM-14 (Institute of Plasma Physics, Nagoya University, 1983).

[9] R. Shimizu: Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **18** (1987) 486.

[10] R. Shimizu: OYOBUTURI **54** (1985) 876 [in Japanese].

[11] R. Shimizu, Y. Yamamura, N. Matsunami, K. Morita, M. Saidoh, and N. Itoh: OYOBUTURI **50** (1981) 470 [in Japanese].

[12] H. Shimizu, M. Ono and K. Nakayama: Surf. Sci. **36** (1973) 817.

[13] T. Okutani, M. Shikata and R. Shimizu: Surf. Sci. **99** (1980) L410.

[14] S. Hofmann: Rep. Prog. Phys. **61** (1998) 827.

[15] 日本表面科学会 編: *オージェ電子分光法* (丸善, 2001).

[16] S. Hofmann: Surf. Interface Anal. **35** (2003) 556.

[17] S. Hofmann: Appl. Surf. Sci. **70/71** (1993) 9.

[18] 日本表面科学会 編: *二次イオン質量分析法* (丸善, 1999).

[19] T. Ogiwara and S. Tanuma: Bunseki Kagaku **41** (1992) T157 [in Japanese].

[20] T. Ogiwara, S. Tanuma and M. Takakusagi: Bunseki Kagaku **39** (1990) 277 [in Japanese].

[21] K. Yoshihara, D. W. Moon, D. Fujita, K. J. Kim and K. Kajiwara: Surf. Interface Anal. **20** (1993) 1061.

[22] S. Hofmann: Surf. Interface Anal. **21** (1994) 673.

[23] S. Hofmann and A. Rar: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1999) L758.

[24] A. Rar, S. Hofmann, K. Yoshihara and K. Kajiwara: Appl. Surf. Sci. **144-145** (1999) 310.

[25] S. Hofmann: Surf. Interface Anal. **30** (2000) 228.

[26] S. Hofmann and V. Kesler: Surf. Interface Anal. **33** (2002) 461.

[27] S. Hofmann: J. Vac. Sci. Technol. B **10** (1992) 316.

[28] A. J. Dekker: *Solid State Physics* (Prentice Hall, 1957).

[29] 志水隆一, 吉原一紘 編: *ユーザーの為の実用オージェ電子分光法* (共立出版, 1989).

[30] L. Austin and H. Starke: Ann. Physik **9** (1902) 271 [in German].

[31] B. L. Henke, J. A. Smith and D. T. Attwood: J. Appl. Phys. **48** (1977) 1852.

[32] K. G. Eyink, B. C. Lamartine and T. W. Haas: Appl. Surf. Sci. **21** (1985) 29.

[33] I. Ogoh, R. Shimizu and H. Hashimoto: Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **24** (1985) 1145.

[34] I. Ogoh, R. Shimizu, H. Hashimoto, M. Gautier, J. P. Duraud and C. Le Gressus: Scan. Electron Microsc. **IV** (1985) 1441.

[35] F. A. Stevie, S. W. Downey, S. R. Brown, T. L. Shofner, M. A. Decker, T. Dingle and L. Christman: J. Vac. Sci. & Technol. B **17** (1999) 2476.

[36] F. Hillion, F. Horreard and F. J. Stadermann: *Proc. 12th Int. Conf. Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS-XII), 1999* (John Wiley & Sons, Chichester, 2000) p. 205.

[37] D. D. Perovic, M. R. Castell, A. Howie, C. Lavoie, T. Tiedje and J. S. W. Cole: Ultramicroscopy **58** (1995) 104.

[38] R. Pantel: Appl. Phys. Lett. **43** (1983) 650.

[39] D. V. Klyachko and V. G. Kriegel: J. Vac. Sci. & Technol. A **8** (1990) 2637.

[40] D. V. Klyachko, S. A. Kozikov and V. G. Kriegel: Surf. Interface Anal. **18** (1992) 181.

[41] W. S. M. Werner, H. Lakatha, H. E. Smith, L. LeTarte, V. Ambrose and J. Baker: J. Vac. Sci. & Technol. B **16** (1998) 420.

[42] M. Kudo, Y. Sakai and T. Ichinokawa: J. Surf. Anal. **7** (2000) 188 [in Japanese].

[43] D. L. Crosthwait and F. W. Ivy: Scan. Electron Microsc. **IV** (1974) 935.

[44] K. Ura and H. Fujioka: Adv. Electron. Electron Phys. **73** (1989) 233.

[45] K. Ura: J. Electron Microsc. **47** (1998) 143.

[46] S. Aoyagi and K. Ura: J. Electron Microsc. **48** (1999) 555.

[47] K. Ura and S. Aoyagi: J. Electron Microsc. **49** (2000) 157.

第 2 章　測定原理及び実験装置

2-1. 緒言

本章では、本研究で用いた表面分析手法である AES 及び二次電子法の原理について述べる。また、本研究で主に用いた測定装置、オージェ走査顕微鏡(JEOL JAMP-3)についても説明する。

2-2. AES と二次電子法

2-2-1. AES[1-4]

固体に数 keV の電子を入射すると、入射電子は固体内の原子や電子と相互作用し、その結果、様々なエネルギーを持つ電子が固体表面から放出される。AES は、放出される電子の中で特にオージェ電子に注目することで表面組成分析を行う手法である。AES は表面に非常に敏感な測定法であり、~2 keV までの電子のエネルギースペクトルを測定すれば、H と He を除く全ての元素を同定することができる。

図 2-1 に示すように、電子、光、イオンなどが試料に照射されると、内殻準位がイオン化される。ここでは K 殻を例に取って述べる。次に、イオン化された準位へ L_1 殻の電子が遷移する。この準位間の余剰エネルギーは、特性 X 線として放出されるか、あるいは $L_{2,3}$ 殻電子に与えられ $L_{2,3}$ 殻電子が放出される。特性 X 線の発生確率即ち蛍光収率を ω_X、オージェ電子の発生確率を ω_A とすると、

$$\omega_X + \omega_A = 1 \tag{2-1}$$

となる。後者の過程を一般にオージェ過程、この時発生する電子をオージェ電子と呼ぶ。この場合の遷移を特に *KLL* オージェ遷移、発生した電子を *KLL* オージェ電子と言う。このほかに *LMM* 遷移、*MNN* 遷移などがある。

試料内で生成された後、エネルギーを失わずに試料表面から放出された *KLL* オージェ電子のエネルギー E_A は、ほぼ次式のように書くことができる。

$$E_A = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} - \Phi_{Sam} \tag{2-2}$$

ここで E_K、E_{L_1}、$E_{L_{2,3}}$ は、K、L_1、$L_{2,3}$ 殻の結合エネルギー、Φ_{Sam} は試料の仕事関数である。(2-2)式に含まれる結合エネルギーの値は元素によって固有の値である為、オージェ電子のエネルギーも元素固有の値となる。従って、試料から放出されるオージェ電子のエネルギーを測定することで、試料の構成元素を同定することができる。但し、オージェ電子の発生には内殻準位間の遷移が必要な為、H と He からはオージェ電子が発生せず、分析することができない。

(2-2)式の解釈については少し注意を要する。この式では右辺の最後で Φ_{Sam} が減算されており、オージェ電子のエネルギーは試料表面の真空準位から測った値である。これに対し、実際の測定で得られるオージェ電子のエネルギーは、エネルギー分析器側の真空準位によって決まる。試料とエネルギー分析器のフェルミ準位が一致することから、試料とエネルギー分析器のエネルギーダイアグラムは図 2-1 のようになる。試料から放出されエネルギー分析器に入ったオージェ電子

のエネルギーの基準はエネルギー分析器の真空準位であるから、測定して得られるオージェ電子のエネルギーE_A'は、(2-2)式ではなく次式により与えられる。

$$E_A' = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} - \Phi_{Spec} \tag{2-3}$$

ここでΦ_{Spec}はエネルギー分析器の仕事関数である。(2-3)式には試料の仕事関数Φ_{Sam}が含まれていないことが分かる。ただし、エネルギー分析器あるいは試料に電圧が印加されている場合は、2-2-2の二次電子法のところで述べるように、オージェ電子のエネルギーには、印加電圧分のエネルギーのずれが生じることになる。

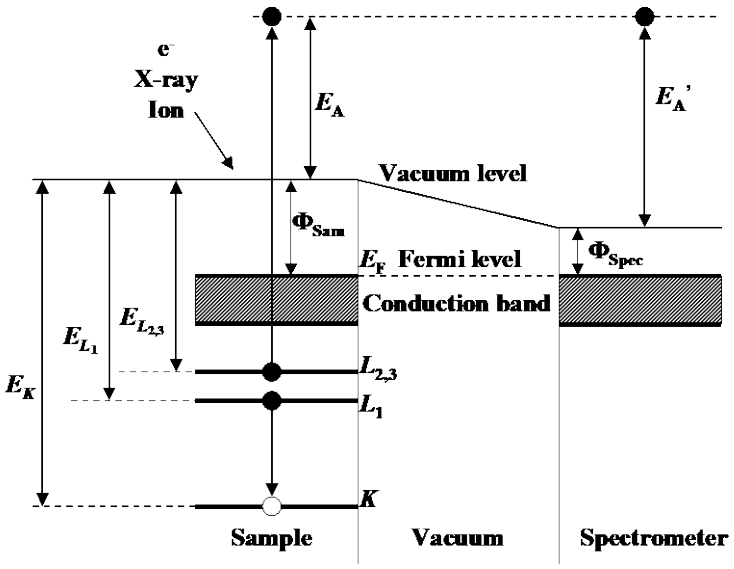


図 2-1. オージェ電子の発生過程とエネルギーダイアグラム。

固体内部で発生したオージェ電子のうち、固体内で非弾性散乱によるエネルギー損失を受けずに試料表面から放出されたオージェ電子のみがオージェピークとして観測される。これに対して、非弾性散乱によりエネルギーを失った電子は固体内で吸収されるか、あるいは表面から放出されてスペクトルのバックグラウンドとなり、オージェピークとして観測されないことになる。その為、オージェ電子の脱出深さはエネルギー損失過程に依存する。電子のエネルギー損失過程には、フォノン励起、プラズモン励起、外殻･内殻電子励起、イオン化などがある。10 eV 程度以下の非常に低いエネルギーを持つ電子はこれらを励起できない為、脱出深さが大きくなる。数 keV 以上の高エネルギー電子も励起の断面積が小さく脱出深さが大きい。オージェ電子のエネルギーはこの間にあり、脱出深さが非常に小さく、オージェ電子の検出深さはおよそ 0.3 ~ 5 nm 程度で、非常に表面に敏感である。また、(2-2)、(2-3)式から分かるように、オージェ電子のエネルギーはオージェ電子の励起源のエネルギーに依存しない為、オージェ電子のエネルギーは元素固有であり、脱出深さはオージェ電子のエネルギーで決まる。その為、同一元素から、*KLL*、*LMM* など二種類以上のオージェ電子が発生する場合、同一元素について異なる深さ情報が得られるのも特徴であ

る。これらが、AES が表面分析に広く用いられている理由である。

2-2-2. 二次電子法[5-8]

仕事関数の測定方法は大きく分けると、電子放出を利用する方法と接触電位差を利用する方法がある。電子放出を利用する主な方法として、陰極の放出電子電流を測定し、Richardson プロット(熱電子放出)や Fowler-Nordheim プロット(電界電子放出)を用いて仕事関数を求める方法がある。これらの手法では陰極からの電子放出を用いて測定する為、表面研究において用いる平板型の試料で行うのは困難である。従って表面研究では、接触電位差を利用した Kelvin 法、阻止電位法、二次電子法などが一般に用いられている。本研究では、AES 測定装置をそのまま用いることができることから、二次電子法を採用している。

試料に電子線を照射すると、オージェ電子の他に背面散乱電子や二次電子が試料表面から放出される。放出された二次電子の持つ最低のエネルギーが、試料の仕事関数に依存することを利用して仕事関数を測定する方法が、二次電子法である。図 2-2 に二次電子法の原理を示す。

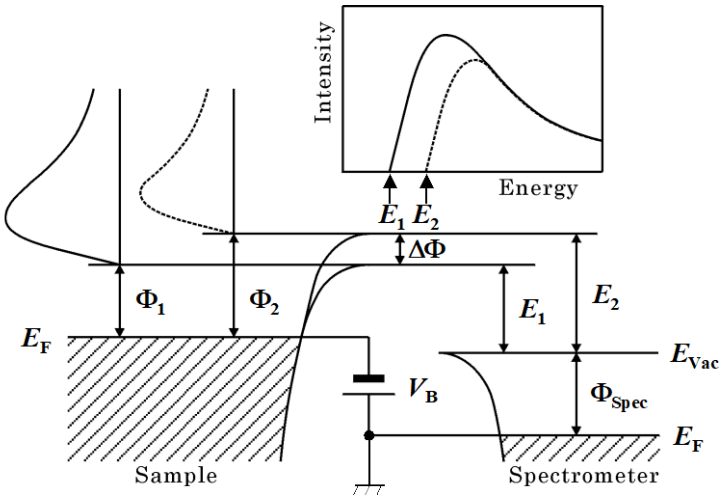


図 2-2. 二次電子法の原理。

二次電子法では、試料にバイアス電圧 V_B を印加して二次電子のエネルギー分布を測定する。仕事関数がΦ_1 の試料からの二次電子スペクトルの立ち上がり位置を E_1、仕事関数がΦ_2 の試料における二次電子スペクトルの立ち上がり位置を E_2 とすると、両者の仕事関数の差$\Delta\Phi$は、

$$\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1 = E_2 - E_1 \tag{2-4}$$

となる。従って、仕事関数Φ_1 が既知の試料 1 の二次電子スペクトルの立ち上がり位置 E_1 をリファレンスとして、試料 2 の二次電子スペクトルの立ち上がり位置 E_2 から仕事関数Φ_2 を測定することができる。二次電子スペクトルそのものを正確に測定することは非常に難しく、特に、二次電子法において試料へ印加されるバイアス電圧によって生じる電界は、二次電子スペクトルを大きく歪ませる。しかしながら、バイアス電圧による電界の効果を抑えることにより、二次電子スペク

トルの立ち上がり位置の変化は正確に測定できる[7,8]。

次に、より厳密に仕事関数を測定する為に必要な仕事関数の較正方法について述べる。上述した通り、二次電子法では試料にバイアス電圧を印加して二次電子スペクトルを測定する。図 2-2 から、バイアス電圧をΔV_B 変化させると、試料 1 の二次電子スペクトルの立ち上がり位置 E_1 が $E_1+\Delta E$ へシフトし、シフト量ΔE と $e\cdot\Delta V_B$ が一致すると考えられる。e は素電荷である。しかしながら実際には、バイアス電圧の印加による電界歪みの効果などから、ΔE と $e\cdot\Delta V_B$ は一致しない。その為、正確な仕事関数を得る為には、

$$\begin{aligned}\Delta E &= \alpha\Delta\Phi \\ E_2 - E_1 &= \alpha\left(\Phi_2 - \Phi_1\right)\end{aligned} \tag{2-5}$$

となるような較正係数αを求める必要がある。

図 2-3 は、試料へ印加するバイアス電圧と、その時の二次電子スペクトルの立ち上がり位置の関係を模式的に示したものである。図中の点線は、バイアス電圧の変化量ΔV_B とした時の $e\cdot\Delta V_B$ と立ち上がり位置の変化量ΔE が等しい、即ち$\alpha = 1$ の場合に得られる直線である。今、ΔV_B とΔE が比例している領域に着目し、この領域を通過する直線の傾きを求める。この傾きの大きさが(2-5)式における較正係数αとなる。通常、αの値は理想値 1 から 10%程度ずれる為、(2-5)式の補正を行わずに仕事関数を測定すると、10%程度の誤差が入ることになる。ただし、較正係数αを用いて補正を行う場合も、バイアス電圧と立ち上がり位置の関係が線形関係にある領域内でバイアス電圧を選択し、且つ、得られる二次電子スペクトルの立ち上がり位置のシフトが、線形関係が成立する領域内になければならないことに注意する必要がある。残念ながら、二次電子法は仕事関数測定法として広く用いられているものの、電界歪みの効果を抑えた正確な測定は非常に限られているのが現状である。

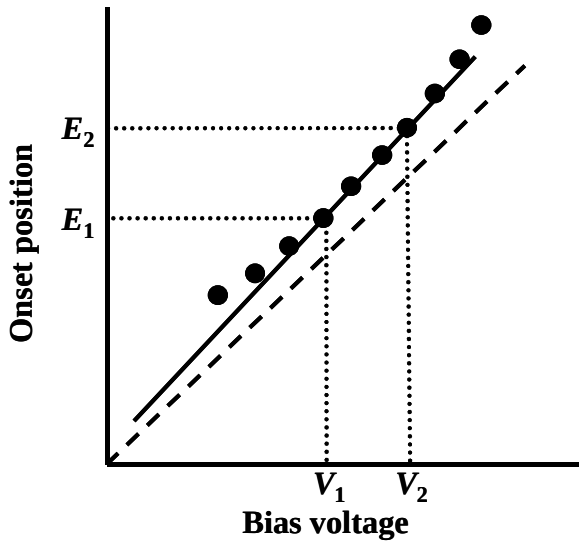


図 2-3. バイアス電圧と二次電子スペクトルの立ち上がり位置の関係。

2-3. 実験装置[9,10]

本研究の実験は JEOL 製オージェ走査顕微鏡 JAMP-3 を用いて行った。図 2-4(a)は装置の外観写真、(b)は概略図である。電子銃、イオン銃、エネルギー分析用の CMA、二次電子検出器などを装備しており、AES による表面組成分析、二次電子法による仕事関数測定、イオンビームによるスパッタクリーニング、ISS、SEM 観察などが可能である。

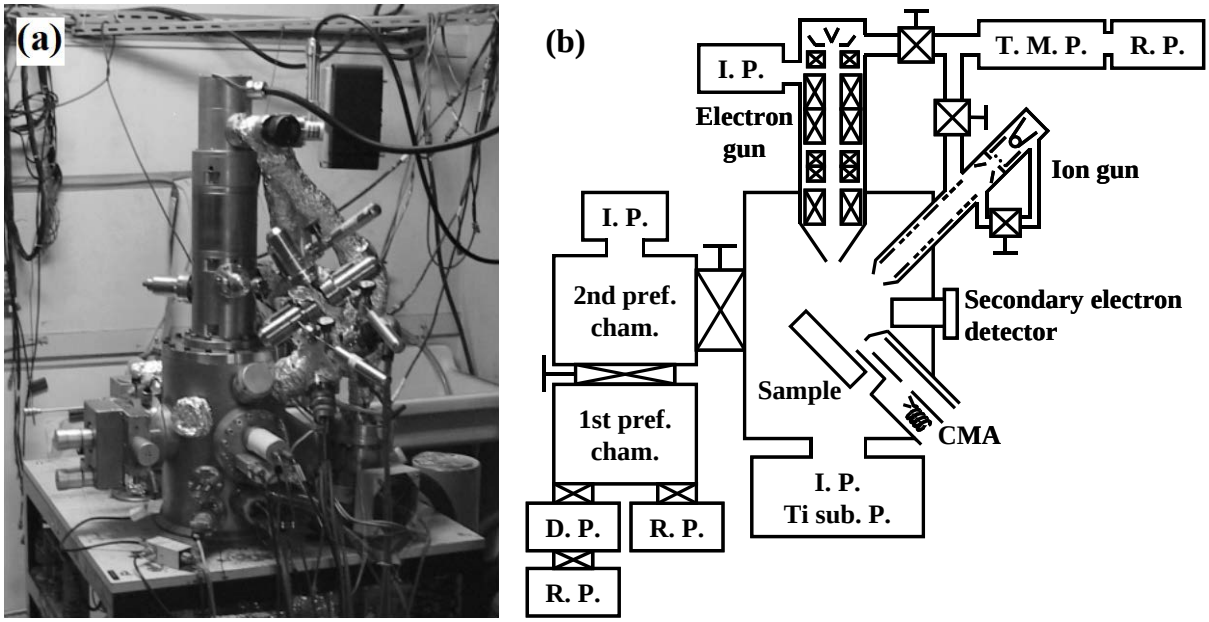


図 2-4. オージェ走査顕微鏡 JAMP-3 の(a)外観写真及び(b)概略図。

本装置には第 1、第 2 予備排気室が備え付けられており、分析室の真空度を著しく低下させることなく試料交換を行うことができる。また、分析室の真空度を向上させる為に、電子銃には JAMP-30 の電子銃を装備しており、到達真空度は~2×10^{-7} Pa である。分析室は 200 l/s のイオンポンプと 1600 l/s のチタンサブリメーションポンプを併用して排気されており、第 1 予備排気室は油拡散ポンプ、第 2 予備排気室は 20 l/s のイオンポンプ、電子銃は 20 l/s のイオンポンプで排気されている。更に、イオン銃の差動排気、電子銃の予備排気用としてターボ分子ポンプを装備している。差動排気により、イオンビーム照射時においても分析室の真空度は 10^{-6} Pa 程度までしか劣化しない。

電子銃は電磁収束型電子銃を使用しており、フィラメントには W ヘアピンを用いている。イオン銃には電子衝撃型イオン源を有する差動排気型イオン銃を採用している。イオン化室の電子衝撃用のフィラメントには Re 線を用いており、スパッタクリーニング用の Ar^+イオン以外にも O_2^+ などの反応性イオンの照射が可能である。

電子線、イオンビームの入射角は、それぞれ図 2-5 に示すように、試料表面垂直方向から 45°、49°である。AES 測定及び二次電子スペクトル測定に用いた電子線のエネルギーは 10 keV、スパッタクリーニングに用いた Ar^+イオンのエネルギー及び電流は 1 keV、~100 nA である。

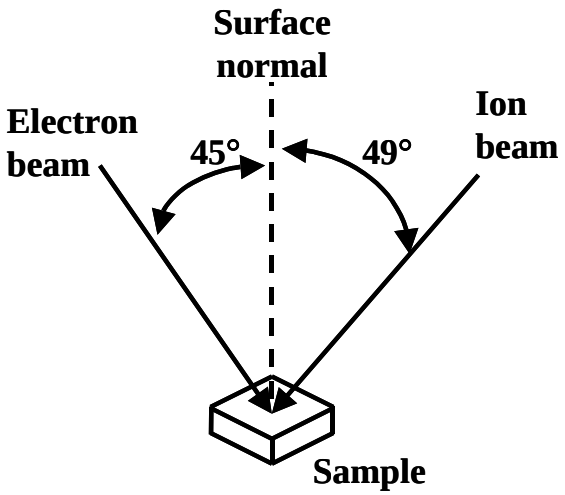


図 2-5. 電子線及びイオンビーム入射方向。

最後に本研究で用いたエネルギー分析器 CMA 及び検出系について述べる。図 2-6 は検出系の模式図である。エネルギースリットと共に内円筒が接地してあり、外円筒への印加電圧を掃引することでエネルギー分光を行う。電界の歪みを防ぐ為の補正電極が取り付けられている。電子の取り込み角は 42.3°、開き角は±6°である。また、電子増倍管であるチャンネルトロンの前段に高い二次電子収率を有する酸化表面処理した Cu-Be を設置することにより、電子増倍管へ入射する二次電子数を増大させ、検出感度を向上させている[9]。

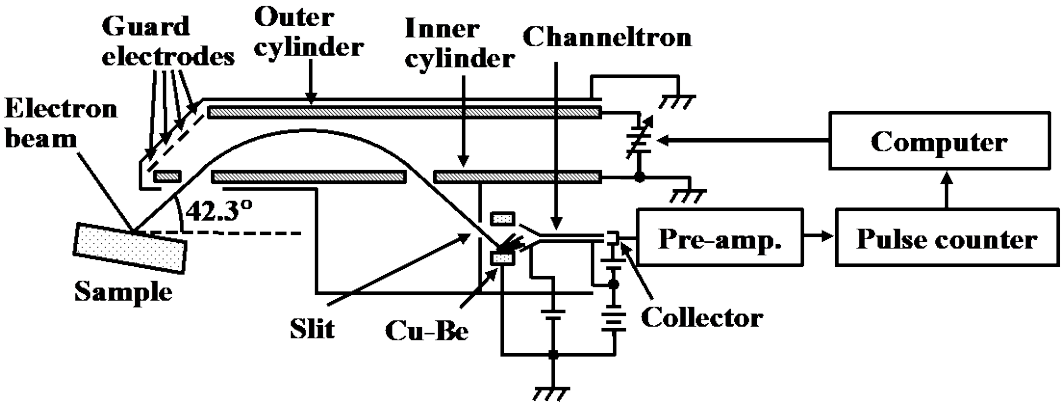


図 2-6. 検出系の模式図。

本装置では電子照射系と CMA が分離された非同軸型 CMA を採用しており、且つ CMA の軸が試料表面垂直方向から傾いた傾斜型 CMA である為、電子光学系の軸合わせには細心の注意を払う必要がある。軸合わせの方法として、Ag のオージェスペクトル測定を行い、Ag-*MNN* 遷移のダブルピークが完全に分離されるように調整する。

CMA 内を通り抜けた電子はチャンネルトロンにより 10^7 程度に増幅され、出力された信号はプ

リアンプで増幅され、パルスカウンタにより計数されコンピュータ(NEC PC-9801 BA3)に記録される。パルス計測では、パルス数がある値より多くなると飽和してしまい、それ以上計数できなくなる為、その場合はプローブ電流を調整するなどの作業が必要である。本装置では、スペクトルは積分形 $EN(E)$で得られる。微分 AES スペクトル $dN(E)/dE$ は、Savitzky-Golay の平滑化微分[11,12]により得る。

2-4. 結言

本章では、AES 及び二次電子法の原理について述べた。また、本研究で用いた実験装置についても説明した。

参考文献

[1] D. Briggs and M. P. Seah: *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (John Wiley & Sons, 1983).

[2] 志水隆一, 吉原一紘 編: *ユーザーの為の実用オージェ電子分光法* (共立出版, 1989).

[3] I. F. Ferguson: *Auger Microprobe Analysis* (Adam Hilger, 1989).

[4] 日本表面科学会 編: *オージェ電子分光法* (丸善, 2001).

[5] B. L. Henke, J. A. Smith and D. T. Attwood: J. Appl. Phys. **48** (1977) 1852.

[6] K. G. Eyink, B. C. Lamartine and T. W. Haas: Appl. Surf. Sci. **21** (1985) 29.

[7] I. Ogoh, R. Shimizu and H. Hashimoto: Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **24** (1985) 1145.

[8] I. Ogoh, R. Shimizu, H. Hashimoto, M. Gautier, J. P. Duraud and C. Le Gressus: Scan. Electron Microsc. **IV** (1985) 1441.

[9] 黒川明: *イオン照射誘起表面偏析に関する研究*, 大阪大学博士論文 (1990).

[10] H. I. Lee: *Study on Ion Beam Induced Effects in Sputter Depth Profiling*, Ph. D. Thesis, Osaka Univ. (1997).

[11] A. Savitzky and M. J. E. Golay: Anal. Chem. **36** (1964) 1627.

[12] 南茂夫 編著: *科学計測の為の波形データ処理 計測システムにおけるマイコン/パソコン活用技術* (CQ 出版, 1986).

第 3 章　高分解能スパッタ深さ分析の為の超高真空浮遊型低速イオン銃 (UHV-FLIG)の開発

3-1. 緒言

低速イオンの高分解能スパッタ深さ分析への応用においては、低速イオンではスパッタリング収率が低いことに加え、汎用のイオン銃では得られるイオン電流密度が低く、実用的なエッチングレートが得られないことが問題となる。

高分解能スパッタ深さ分析の為の低速イオン銃の開発に関しては、既にいくつかの報告が成されている。Dowsett 等は、0.2 ~ 1 keV のイオンビームが高電流密度で照射できる浮遊型低速イオン銃(floating-type low-energy ion gun, FLIG)を開発し[1]、Si/Ge 超格子試料に対して 300 eV O_2^+イオン照射を用い、~1 nm の Si 及び Ge 層を分離して分析できることを報告している[2]。しかしながら、これらの研究で用いられた低速イオン銃はビームラインが長くシステムが巨大で、市販の装置に取り付けるのは困難である。これらの背景から、松谷等は汎用性の高いコンパクトな FLIG の開発を行い、高電流密度を得ることに成功している[3]。この FLIG は全長約 30 cm で、市販の表面分析装置に ICF 70 ポートによって容易に取り付けられ、200 eV の低速イオン照射において~20 μA/cm^2 の高電流密度が得られることが報告されている。しかしながら、200 eV 以下では電流密度が急激に低下し、100 eV では~6 μA/cm^2 しか得られていない。原因は、イオン化室からのイオンの引き出し効率及び試料へのイオンの透過率の低速領域での低下であり、低速イオン照射時にイオン電流密度を得ようとすると、イオン化室、更には分析室の真空度が劣化し、超高真空下での表面分析への応用が不可能であった。

そこで本章では、松谷等が開発した FLIG のレンズ系を再設計し、超高真空下での高分解能スパッタ深さ分析に対応可能な超高真空浮遊型低速イオン銃(ultrahigh vacuum FLIG, UHV-FLIG)の開発を行った結果について述べる。先ず、レンズ系を再設計して新たに開発した UHV-FLIG について、基本構成及び特性評価の結果について述べる。更に、得られた結果をもとに、JAMP-3 への搭載を目的として開発した差動排気系を有する差動排気型 UHV-FLIG の構成及び特性についても述べ、本研究で開発した UHV-FLIG の有用性を示す。

3-2. UHV-FLIG の開発

3-2-1. UHV-FLIG の構成

図 3-1 は、本研究で開発した UHV-FLIG の(a)外観写真及び(b)模式図である。イオン銃の全長は ~30 cm であり、以前開発された FLIG[3]と同じく非常にコンパクトな設計となっている。基本的な構成はレンズギャップ及びレンズ径を除いて以前の FLIG と同じであり、イオン化室、引き出し電極及び多段減速レンズ部より構成される。ガスのイオン化は電子衝撃[4]により行い、電子衝撃用のフィラメントにはϕ0.125 mm の W ワイヤを使用している。O_2^+イオンのような反応性イオンは W フィラメントを Re フィラメントに交換することで生成可能である[5]。また、イオン化効

率を向上させる為に円筒状の永久磁石(Alnico-8)がイオン化室に取り付けられている[6-8]。イオン化室のアパーチャサイズはϕ1 mm である。イオン化室内で生成されたイオンは、高電圧 V_{Ext} が印加された引き出し電極により、イオン化室出口のアパーチャから引き出される。その後、多段減速レンズにより減速･収束され、試料上に照射される。図 3-1(b)から分かる通り、イオン銃全体が接地電位から加速電圧 V_A で電気的に浮遊していることから浮遊型イオン銃と呼ばれ、生成したイオンを高速のまま試料付近まで運べる為、低速イオンの透過率が高いという特徴をもつ[9]。以前の FLIG では低速イオン照射時にレンズ効果が強く、イオンの引き出し効率及び透過率が低かった[3]。今回開発した UHV-FLIG では、レンズ系の再設計を行い、レンズギャップ及びレンズ径を以前の 1、12 mm からそれぞれ、2、18 mm へ変更した。その為、取り付けポートには ICF 114 を採用している。

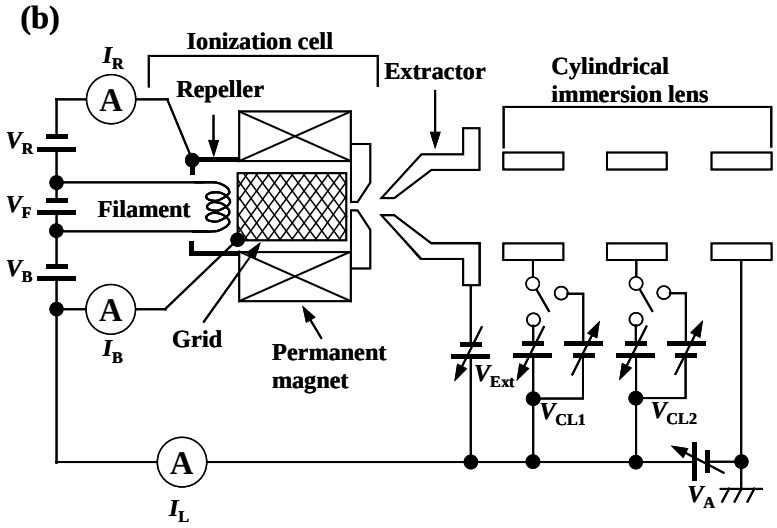


図3-1. UHV-FLIGの(a)外観写真及び(b)模式図。

3-2-2. 実験装置

開発したUHV-FLIGの特性試験は、オージェ走査顕微鏡(JEOL JAMP-10)に取り付けて行った。図3-2はJAMP-10の外観写真である。分析室の到達真空度は~1×10^{-7} Pa、イオン入射角は試料表面垂直方向から60°である。ガス種はAr(4N)で、Arガスはバリアブルリークバルブを通してイオン化室へ導入される。イオン化の為の衝撃電圧V_B及び衝撃電流I_Bは、それぞれ200 V及び10 mA、リペラ電圧V_Rは–15 Vとした。また、ワーキングディスタンスは50 mmである。

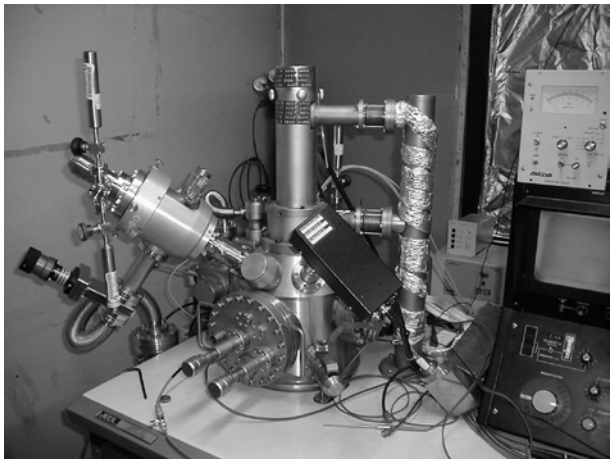


図3-2. オージェ走査顕微鏡JAMP-10の外観写真。

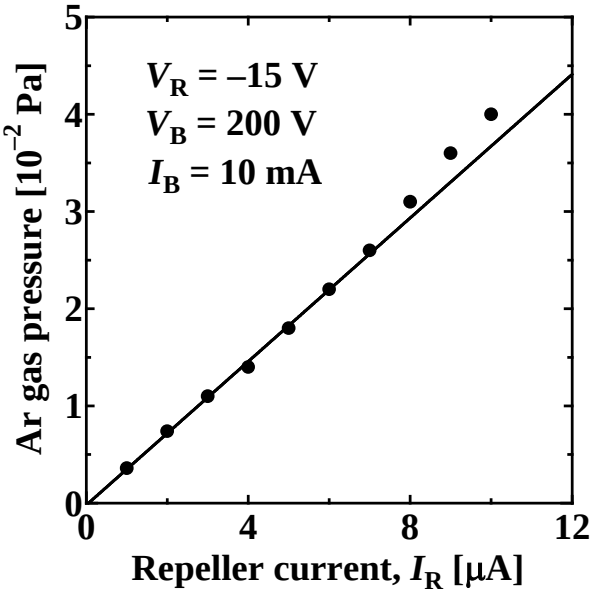


図 3-3. リペラ電流とイオン化室内の Ar ガス圧との関係。

図 3-3 は、リペラ電流 I_R とイオン化室内の Ar ガス圧の関係を示したものである。I_R はイオン化室から引き出されずにリペラ電極に流入するイオン電流に相当し、I_R を測定することでイオン化室内のガス圧をモニタできる。Ar ガス圧が~3×10^{-2} Pa(I_R = ~8 μA)以下では両者が比例関係にあり、

比例係数は 3.7×10^{-3} Pa/μA と見積られた。以下に述べる実験はすべて、リペラ電流を 4 μA 以下に設定して行っており、イオン化室内の Ar ガス圧が~1×10^{-2} Pa 以下であることが分かる。3-2-4 で述べるように、今回開発した UHV-FLIG では、以前の FLIG と同程度のイオン電流を得る為に必要なイオン化室内の Ar ガス圧力を、以前の~1/5 に低下させることに成功している。その為、差動排気を行っていないにも関わらず、イオン銃動作時の分析室内の圧力を~4×10^{-6} Pa の超高真空に保つことが可能となった。この結果は、開発した UHV-FLIG が超高真空下で行われる表面分析に応用可能であることを示している。

3-2-3. イオン電流測定用同軸試料台

低速イオンビームでは、イオンのエネルギーが低く試料上の蛍光体が発光しない為、蛍光体の発光によるビームスポットの観測が不可能であり、最適レンズ条件の決定が非常に困難である。そこで今回、最適レンズ条件が容易に得られるイオン電流測定用同軸試料台を作製した。図 3-4(a)(b)に外観写真及び模式図を示す。中央のϕ10 mm の Cu ロッド電極はテフロンリングによって周辺の Cu 円筒電極と絶縁されている。Cu ロッド及び Cu 円筒電極で測定される電流を I_{inner}、I_{outer} とし、beam broadening parameter (BBP)を

$$\mathrm{BBP} = \frac{I_{\mathrm{outer}}}{I_{\mathrm{inner}}} \tag{3-1}$$

と定義した。ビームが最も収束している最適レンズ条件下では、BBP は最小となる。従って、BBP が最小となるようにレンズ電圧を調整することで、最適レンズ条件を容易に得ることが可能となった。また、放出される二次電子を引き戻してイオン電流の正確な測定を行う為に、+18 V のバイアス電圧を Cu ロッド電極に印加した。ただし、100 及び 50 eV のイオンに対しては電界歪みによるビームの発散が起こる為、バイアス電圧はそれぞれ+9 V、0 V とした。

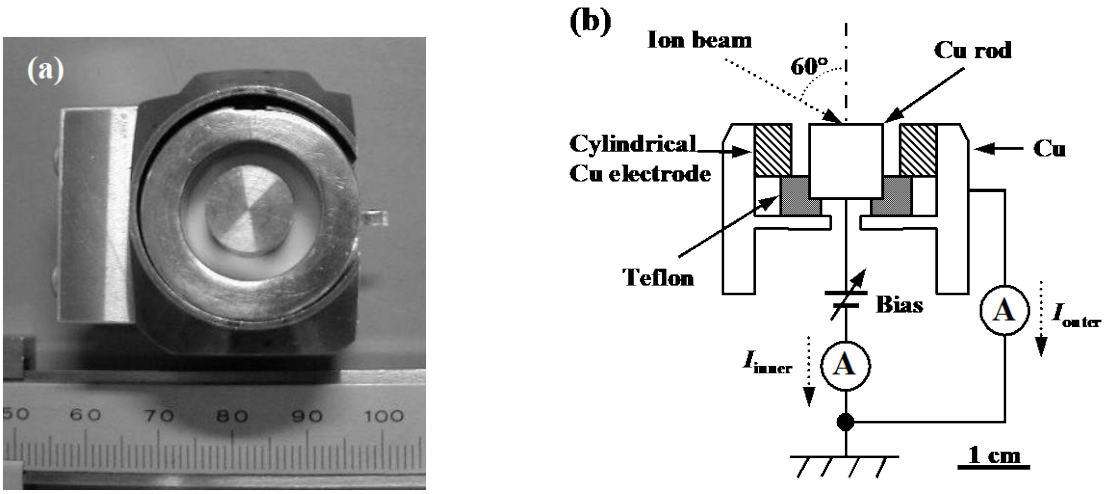


図 3-4. イオン電流測定用同軸試料台の(a)外観写真及び(b)模式図。

3-2-4. UHV-FLIG の特性評価

図 3-5(a)に、イオンのエネルギーE_P = 50 ~ 500 eV における、イオンビーム電流の引き出し電圧V_{Ext}依存性を示す。図 3-5(a)から、広いエネルギー範囲にわたって~1 μA のイオン電流が得られていることが分かる。低エネルギーイオンでは、高い引き出し電圧においてはイオン電流が減少する傾向が見られる。これは、高い引き出し電圧では、イオンが引き出し電極に吸収されている為である。図 3-5(b)に、各入射エネルギーにおける BBP の引き出し電圧依存性を示す。イオンのエネルギーが低いほど BBP が増加しており、ビームが広がっていることを示している。最適引き出し電圧は、50 eV では約–2 kV で、入射エネルギーの増加に伴い高電圧側にシフトし、100 ~ 500 eV では–2.5 ~ –3 kV であることが分かる。

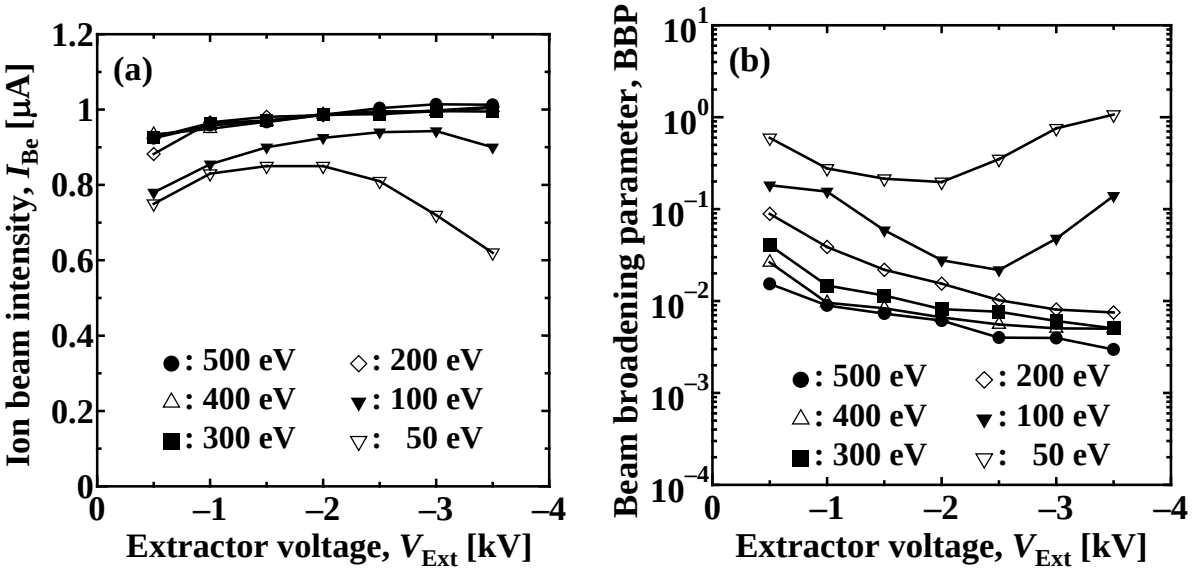


図 3-5. 各入射エネルギーでの(a)イオン電流及び(b)BBP の引き出し電圧依存性。

図 3-6(a)はイオンの入射エネルギーE_P = 100 ~ 500 eV におけるビーム径及びイオン電流密度の測定結果である。引き出し電圧 V_{Ext}は–3.0 及び–3.5 kV とした。ビーム径は、ナイフエッジ法を用いて測定したイオンビーム強度分布の半値全幅(full width at half-maximum, FWHM)として定義した。イオン電流密度はビーム径と図 3-5(a)に示したイオン電流から求めた。E_P = 500 eV において 138 μA/cm^2 の電流密度が得られていることが分かる。また、比較の為に以前の FLIG で得られた電流密度を図 3-6(b)に示す(V_{Ext} = –3.5 kV)[3]。図 3-6(a)(b)の比較から、以前の FLIG よりもイオン化室の圧力が低いにもかかわらず、2 倍以上の電流密度が得られていることが分かる。特に 100 eV では 41 μA/cm^2 と、以前の FLIG と比べ 6 倍以上の電流密度が得られており、低速領域において特に性能の改善が見られていることが分かる。

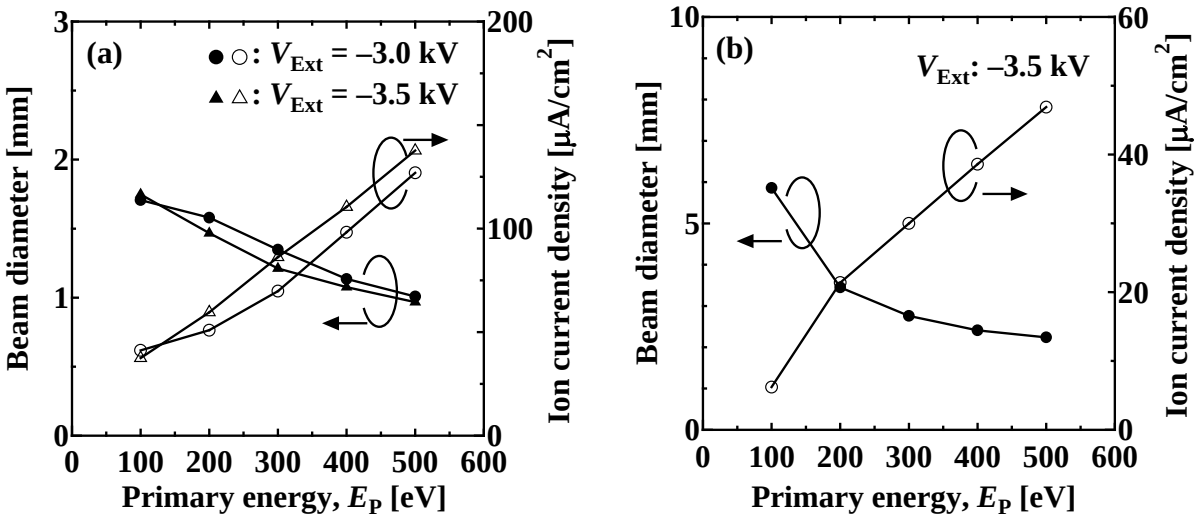


図 3-6. (a)ビーム径及びイオン電流密度の入射エネルギー依存性。(b)以前の FLIG でのビーム径及びイオン電流密度の入射エネルギー依存性。

表 3-1. 開発した UHV-FLIG と以前の FLIG[3]の性能比較。

	Pressure in ionization cell [Pa]	Pressure in analysis chamber [Pa]	Beam diameter [mm]	Ion current density [μA/cm^2]	η_{Ext}	η_{Trans}
Present FLIG	~1×10^{-2}	~5×10^{-6}	1.7 (@100 eV) 1.5 (@200 eV) 1.2 (@300 eV)	41 (@100 eV) 60 (@200 eV) 86 (@300 eV)	~0.25	~0.93
Previous FLIG	~5×10^{-2}	~1×10^{-4}	5.9 (@100 eV) 3.5 (@200 eV) 2.8 (@300 eV)	6.2 (@100 eV) 21 (@200 eV) 30 (@300 eV)	~0.099	~0.87

表 3-1 に、開発した UHV-FLIG と以前の FLIG の性能を比較した結果を示す。表 3-1 中のη_{Ext}及びη_{Trans}はそれぞれイオンの引き出し効率及び透過率であり、

$$\eta_{Ext} = \frac{I_L}{I_R + I_L}$$

$$\eta_{Trans} = \frac{I_{Be}}{I_L} \tag{3-2}$$

で与えられる。I_Lはイオン化室から引き出されたイオン電流に相当するロード電流、I_{Be}はビーム電流である[図 3-1(b)参照]。UHV-FLIG のビーム径は以前の FLIG と比較して 1/2 ~ 1/3 倍、電流密

度は2～6倍、引き出し効率も3倍近く向上していることが分かる。これらの特性の向上によって、開発した UHV-FLIG の超高真空下での表面分析への応用が可能となった。

次に、UHV-FLIG の高分解能スパッタ深さ分析への実用性を確認する為に、エッチングレートの見積りを行った。見積りには次式を用いた。

$$\text{etching rate} = \frac{M \cdot Y \cdot j_{\mathrm{p}}}{\rho \cdot N_{\mathrm{A}} \cdot e} \tag{3-3}$$

ここで M は試料構成原子の質量、Y スパッタリング収率、j_{p} イオン電流密度、ρ原子密度、N_{A} アボガドロ数、e 素電荷である。試料は Si、入射イオンは Ar^{+}イオン(垂直入射)とした。スパッタリング収率は文献値[10]、電流密度は図 3-6(a)に示した V_{Ext} = –3.5 kV での値を用いた。計算結果を図 3-7 に示す。スパッタリング収率の文献値も併せて示してある。100 eV の低速イオン照射でも、~10 nm/hour の実用的なエッチングレートが得られていることが分かる。

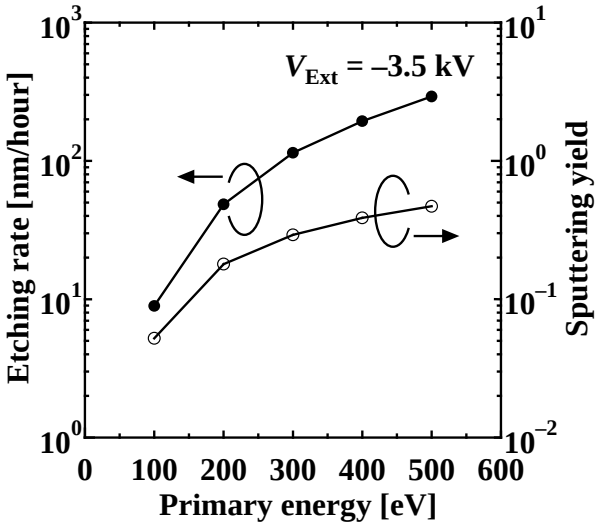


図 3-7. エッチングレートの見積りとスパッタリング収率。

次にイオン銃からの電子放出について述べる。AES を用いたスパッタ深さ分析においては、AES 測定中にイオンビーム照射を止めた方が望ましく、通常はイオン銃の加速電圧をオフすることで照射を止める。図 3-8 は、イオンビーム照射の AES 測定への影響を調べる為に測定した、試料台の Cu ロッド電極表面の AES スペクトルである。照射イオンは 300 eV Ar^{+}、電子線のエネルギー及びビーム電流はそれぞれ 5 keV 及び–20 nA、入射角は試料表面垂直である。図 3-8 のスペクトルは上から、(a)電子線のみ、(b)電子線とイオンビームを同時に照射、(c)イオン銃の加速電圧のみオフにした状態で得られたスペクトルである。(c)ではイオンビーム照射を止めている為、(a)と(c)は一致するはずであるが一致せず、(c)は多くのノイズを含んでいることが分かる。これは、イオン銃が AES スペクトルに何らかの影響を与えていることを示している。

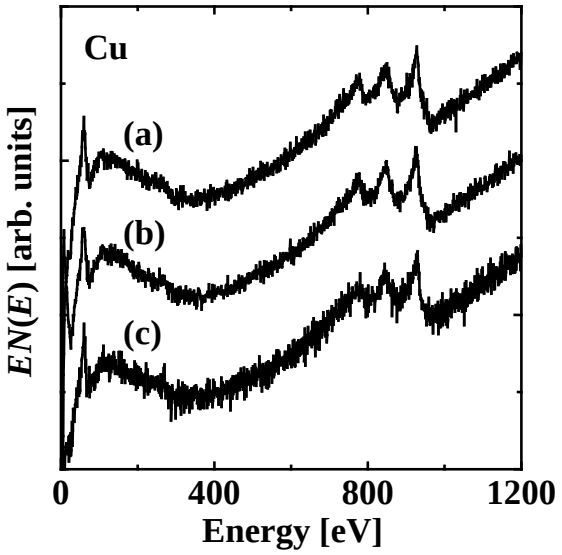


図 3-8. イオン銃の状態による AES スペクトルの変化。(a)電子線のみ、(b)電子線とイオンビームを同時に照射、(c)イオン銃の加速電圧のみオフにした状態で得られたスペクトル。

そこで、イオン銃のみを動作させて AES 測定を行った。図 3-9 に結果を示す。イオンビーム照射中に得られた(a)に比べ、加速電圧のみをオフして得られた(b)では多くの信号が検出されており、更に Ar ガスの導入を止めた(c)では信号が大幅に減少していることが分かる。これらの結果から、加速電圧のみをオフすると、高い引き出し電圧により引き出されたイオンがイオン銃内壁に衝突して二次電子を発生させていることが原因であると考えられる。イオン銃内壁で発生した二次電子は引き出し電圧で加速されて試料に入射し、検出されることになる。

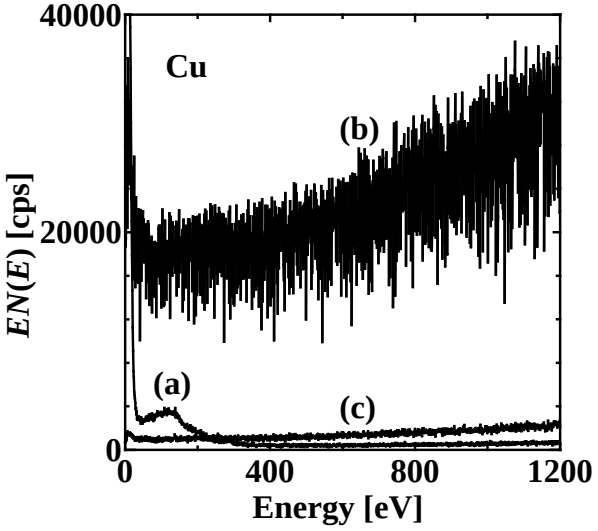


図 3-9. イオン銃からの電子放出による AES スペクトルの変化。(a)イオンビーム照射中、(b)加速電圧のみをオフ、(c)Ar ガスの導入を止めた状態で得られたスペクトル。

図 3-10 は、引き出し電圧を–1000 V とし、加速電圧をオフした時のスペクトルである。検出された電子のエネルギーの最大値が約 1000 eV で、強度も低エネルギー側で減少することから、加速電圧のみオフした時にイオン銃から照射されている電子は、主に引き出し電極から発生した二次電子であると考えられる。また、図 3-9 に示したイオンビーム照射のみによるスペクトル(a)では、加速電圧のみオフした時のような信号が得られない。これは、加速電圧のオフによりイオンビームの収束条件がずれ、イオンビームが銃内部で発散している為と考えられる。これらの信号は加速電圧と引き出し電圧を同時にオフにすることにより観測されなくなることから、開発した UHV-FLIG を用いた AES 深さ分析においては、AES 測定時には UHV-FLIG の加速及び引き出し電圧をオフにする必要がある。

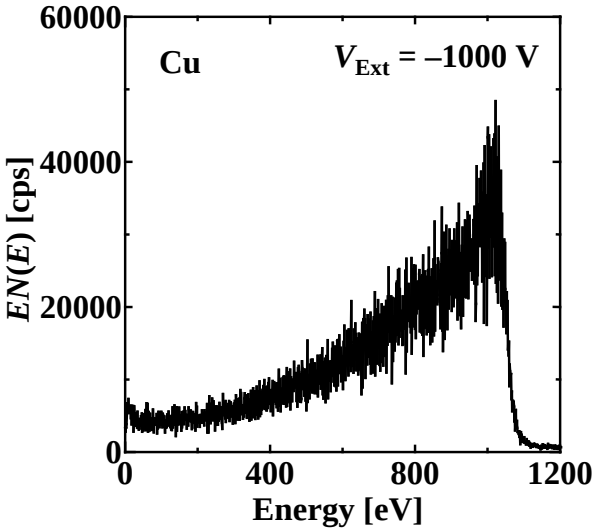


図 3-10. UHV-FLIG の引き出し電極から発生した二次電子。

最後に、開発した UHV-FLIG のエッチングレートを測定した結果について述べる。エッチングレートは、Si(100)基板上 100 nm の SiO_2 熱酸化膜の AES 深さ分析により測定した。スパッタエッチングには 300 eV、0.85 μA の Ar^+イオンを用いた。また、上述した理由から、AES 測定時には加速電圧及び引き出し電圧をオフにした。図 3-11 に、SiO_2/Si 界面付近での Si-*LVV*、O-*KLL* 微分オージェピークの peak-to-peak(p-p)強度を示す。p-p 強度はそれぞれの最大値を 1 として規格化してある。~68 分のイオン照射で 100 nm の SiO_2 のエッチングが行えていることが分かる。これは~90 nm/hour のエッチングレートに相当し、300 eV の低速イオン照射でも十分実用的なエッチングレートが得られることを確認した。

以上の結果から、今回開発した UHV-FLIG は高分解能スパッタ深さ分析に応用可能な十分な性能を有していることを確認した。

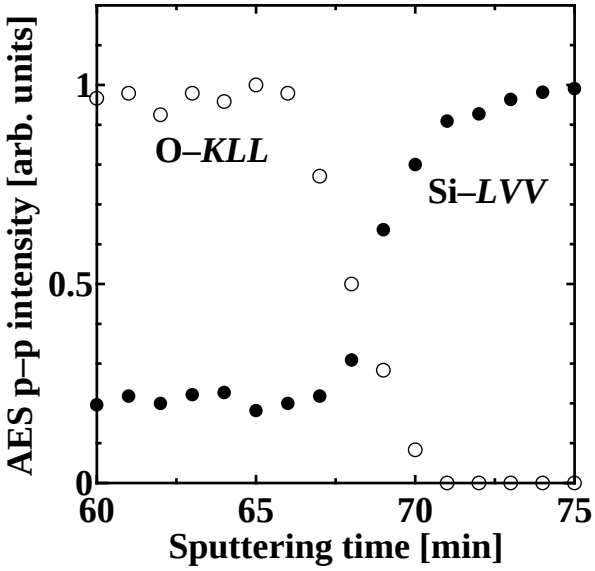


図 3-11. Si(100)基板上の 100 nm の SiO_2 熱酸化膜の AES スパッタ深さ分析。

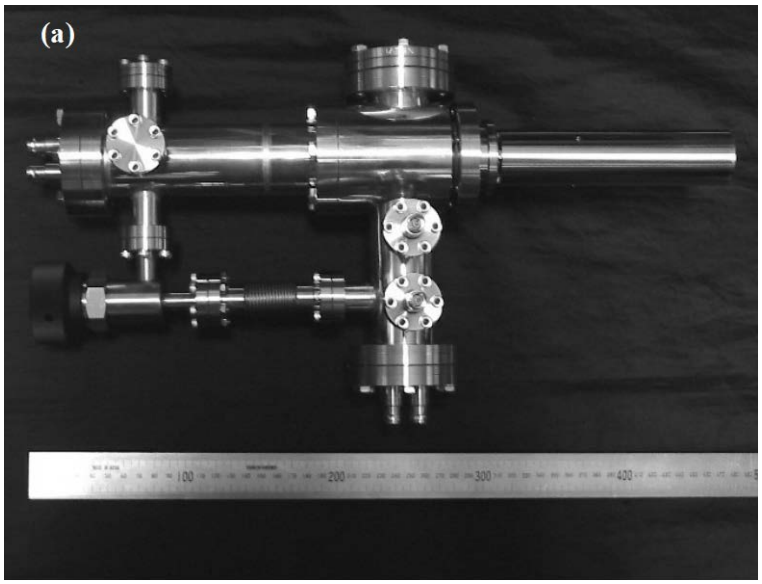
3-3. 差動排気系を備えたUHV-FLIGの開発

3-3-1. 差動排気型UHV-FLIGの構成

前節で述べた UHV-FLIG は、低速イオン照射において高電流密度が得られるものの、差動排気系が無く真空排気系への負担が大きい、装置への取り付けに ICF 114 ポートが必要で汎用性が低い、という問題がある。そこで、前節の UHV-FLIG の基本性能を生かしたまま差動排気系を組み込んだ差動排気型 UHV-FLIG の開発を行った。なお、ここで述べる差動排気型 UHV-FLIG は、第 2 章で述べたオージェ走査顕微鏡 JAMP-3 を用いた高分解能スパッタ深さ分析を行うことを目的として開発した。

図 3-12(a)及び(b)に、開発した差動排気型 UHV-FLIG の外観写真及び模式図を示す。全長は~45 cm とコンパクトで、取り付けポートは ICF 70 である。イオン化室からアライメント電極までは、前節で述べた UHV-FLIG の構造とほぼ同じである。前節で述べた UHV-FLIG では、イオン化室から効率良くイオンを引き出し、減速･収束させる為に、引き出し電極とレンズ系が太く、分析装置への取り付けに ICF 114 ポートが必要であった。新しく開発した UHV-FLIG では以前の UHV-FLIG の試料位置にϕ2 mm の差動排気用アパーチャを設置し、その先に径の細いレンズ系を追加することで汎用性の高い ICF 70 への取り付けが可能となっている。差動排気用のアパーチャは V_{Ap} で電気的に浮遊しており、アパーチャへの電圧印加により試料へのイオンの透過率を向上させている。また、アパーチャへ吸収されるイオン電流 I_{Ap} も測定でき、減速レンズ系とアライメントの調整が容易に行える。アパーチャの先のレンズ系は V_{CL3} が印加された電極と接地電極(電圧印加も可能)が交互に配置された多段構造を持ち、アパーチャを通り抜けたイオンは収束及び発散を繰り返しながら、高効率で対物レンズまで輸送される。その後、対物レンズで収束され、試料表面へ照射される。ワーキングディスタンスは 50 mm である。なお、アパーチャの先のレンズ系の段数を変

えることで、取り付けポートから試料までの距離が異なる装置への取り付けも、大きな設計の変更を行うことなく容易に行える。



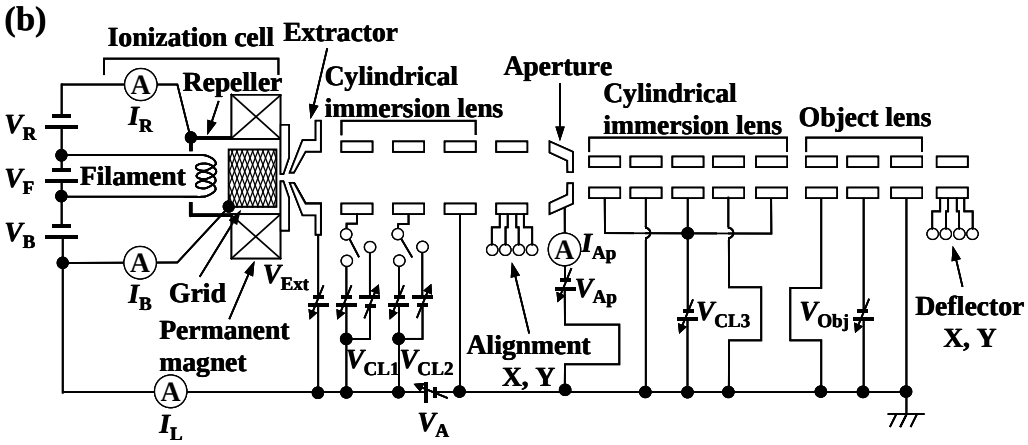


図3-12. 差動排気型UHV-FLIGの(a)外観写真及び(b)模式図。

3-3-2. イオン電流測定用同軸試料台の改良

3-2-3で述べた同軸試料台は最適レンズ条件を決定する上で有効であった。しかしながら、イオンビーム径1 ~ 2 mmに対してCuロッド電極の直径が10 mmと大きいこと、また、Cuロッド電極と周囲のCu円筒電極との間隔が5 mmと広いことが、最適レンズ条件の決定において支障となっていた。そこで、試料台の改良を行った。図3-13(a)及び(b)に、改良した同軸試料台の外観写真及び模式図を示す。中央のロッド電極の上面の直径はイオンビーム径と同程度の1.5 mmとし、強度を持たせる為にステンレス製とした。以前の試料台同様、ステンレスロッド電極はテフロンリングに

よって周囲のCu電極から絶縁されている。また、ビーム電流測定時のステンレスロッドへの印加バイアスは通常+18 V、イオンのエネルギー100 eVにおいては0 Vとした。

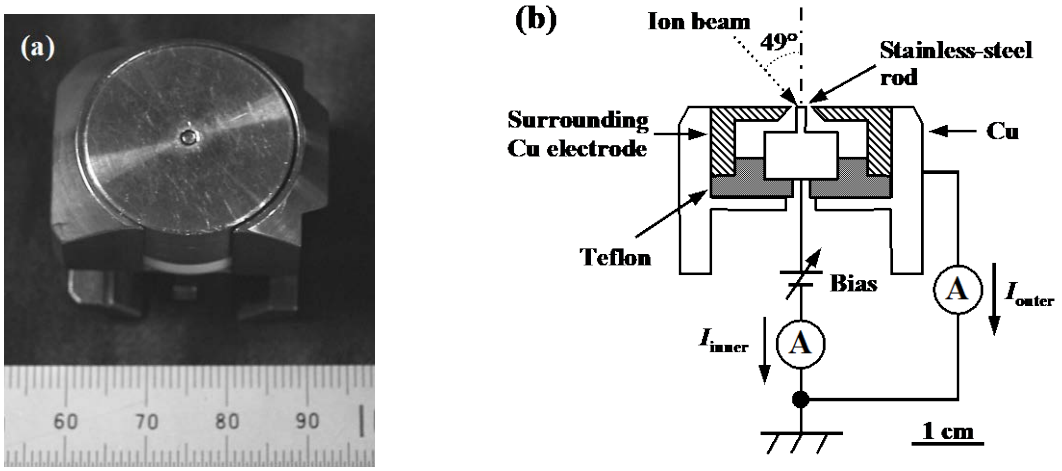


図3-13. 改良したイオン電流測定用同軸試料台の(a)外観写真及び(b)模式図。

以前のUHV-FLIGの特性評価では、ビーム径をナイフエッジ法により測定した。しかしながら、同軸試料台ではナイフエッジ法が行えない為、同軸試料台を用いて最適条件を決定した後、ビーム径を測定する為にナイフエッジ法を行う為の試料台に交換する必要があった。そこで、今回改良した試料台を用いて、(3-1)式のBBPの値からビーム径を決定することにした。ステンレスロッド電極及び周囲のCu電極からのイオンビーム電流をそれぞれI_{inner}及びI_{outer}とする。イオンビームの強度分布が正規分布であると仮定すると、試料上でのイオンビームの強度分布は次式で与えられる。

$$f(x,y) = I_{Be}\frac{4\ln 2}{\pi}\frac{\cos\theta}{W^2}\exp\left[-4\ln 2\left(\frac{x}{W}\right)^2\right]\exp\left[-4\ln 2\left(\frac{y\cos\theta}{W}\right)^2\right] \tag{3-4}$$

ここで、I_{Be}は全イオン電流、x-y平面は試料台表面とし、θは試料表面垂直方向から計ったイオンの入射角、Wは垂直入射時のイオンビーム強度分布のFWHMである。イオンビームの軸はy軸方向にθ傾いており、ステンレスロッド表面の中心を$(x, y) = (0, 0)$とする。I_{inner}及びI_{outer}は、(3-4)式をステンレスロッド及び周囲のCu電極の領域にわたって積分することで得られることから、(3-1)式のBBPは以下のように書ける。

$$\mathrm{BBP} = \frac{\int_{\substack{\text{surrounding}\\ \text{electrode}}} f(x,y)\,dxdy}{\int_{\substack{\text{central}\\ \text{rod}}} f(x,y)\,dxdy} \tag{3-5}$$

図3-14は、(3-4)及び(3-5)式から得られたビーム径及びBBPの関係を示している。ここでθは、以

下の特性試験で用いた装置JAMP-3でのイオンの入射角で、49°である。特性試験においては実験で得られたI_{inner}及びI_{outer}から、(3-1)式を用いてBBPを求め、BBPと図3-14からビーム径(FWHM)を求める。本方法で得られるビーム径の精度は、ナイフエッジ法によって得られるビーム径と誤差~5%で一致することが報告されている[11]。

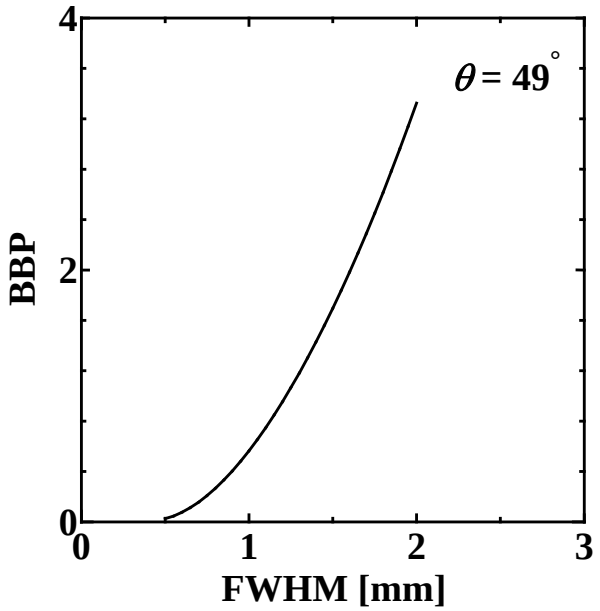


図 3-14. イオンの入射角 49°の時の FWHM 及び BBP の関係。

3-3-3. 差動排気型 UHV-FLIG の特性評価

以下の特性評価は全て、衝撃電圧V_B = 250 V、衝撃電流I_B = 10 mA、リペラ電圧V_R = –12 Vの条件で行った。用いたイオンのガス種はAr(4N)である。

図3-15に、リペラ電流I_Rとイオン化室のArガス圧の関係を示す。ガス圧の測定はイオン化室にBayard-Alpertゲージを取り付けて行った。リペラ電流とガス圧の関係が低圧及び高圧側でそれぞれ直線近似できることが分かり、係数はそれぞれ0.41×10^{-2}及び0.55×10^{-2} Pa/μAである。なお、以下に述べる特性評価ではリペラ電流は8 μA以下であり、イオン化室のガス圧が4×10^{-2} Pa以下であることが分かる。この時の分析室の圧力は4×10^{-6} Pa以下で、イオン化室と分析室の圧力比は~10^4であった。この値は、前節で述べたUHV-FLIGでの~2×10^3と比べ5倍以上改善されている。このことから、差動排気系を組み込んだことにより分析室の真空排気系への負担が改善されていることを確認した。

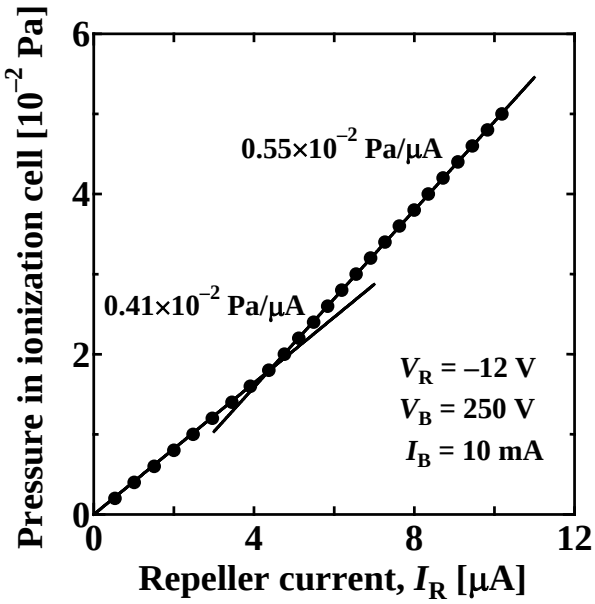


図 3-15. 差動排気型 UHV-FLIG のリペラ電流とイオン化室内の Ar ガス圧との関係。

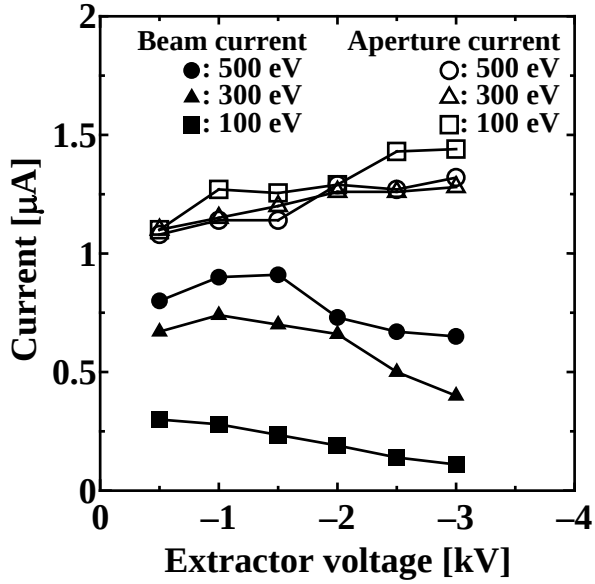


図3-16.　各入射エネルギーでのビーム電流及びアパーチャ電流の引き出し電圧依存性。

図3-16に、イオン電流I_{Be}及びアパーチャ電流I_{Ap}の引き出し電圧V_{Ext}依存性を示す。●、▲及び■は、それぞれ入射エネルギー500、300、100 eVでのイオンビーム電流、○、△及び□は、アパーチャ電流を示している。入射エネルギー500 eVで、~1μAのビーム電流が得られていることが分かる。低速イオンほどビーム電流が減少し、アパーチャ電流が若干増加していることが分かる。なお、図3-16に示した結果は、ビーム電流最大ではなくイオン電流密度が最大となるレンズ条件での値を示している。本イオン銃では、アパーチャ電流が少なくビーム電流が多いレンズ条件では、試料上でのビーム径が大きく、電流密度が低くなる傾向が見られた為、スパッタ深さ分析におい

て重要な電流密度が最大となるレンズ条件を最適とした為である。イオン電流が最大となるレンズ条件では、100 eVにおいて~0.6 μAの電流が得られたこと、試料台をイオン銃の方向へ近付けると電流密度の増加が見られたことから、低速イオンに対してはオーバーフォーカスしていると考えられる。従って、ワーキングディスタンスを調整する為のイオン銃筐筒の移動機構を導入することにより、特に低速領域において更なる電流密度の向上が期待できる。

イオンの引き出し効率η_{Ext}及び透過率η_{Trans}の引き出し電圧依存性を図3-17に示す。●、▲及び■は、それぞれ500、300及び100 eVの時に得られた引き出し効率η_{Ext}であり、○、△及び□は透過率η_{Trans}である。表3-1との比較から、η_{Ext}は前節のUHV-FLIGと殆ど同じであることが分かる。これに対し、上述したように今回は電流密度を優先させた為、η_{Trans}は以前に比べて低くなっていることが分かる。

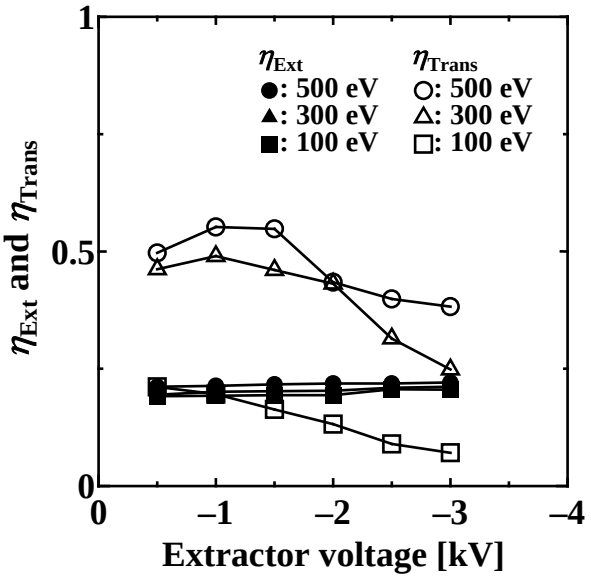


図 3-17. 各入射エネルギーでのイオンの引き出し効率及び透過率の引き出し電圧依存性。

図 3-18 にイオン電流密度及びビーム径の引き出し電圧依存性を示す。●、▲及び■はそれぞれ 500、300 及び 100 eV の時に得られたイオン電流密度、○、△及び□はビーム径である。電流密度は、ビーム径と図 3-16 に示したビーム電流から求めた。500、300 及び 100 eV において~70、~45 及び~20 μA/cm^2 の電流密度が得られていること、最適な引き出し電圧の条件では、ビーム径が 1 ~ 1.5 mm に収束できていることが分かる。3-2-4 で述べた通り、以前の UHV-FLIG では、300 及び 100 eV において得られた電流密度は~86 及び~41 μA/cm^2、ビーム径は~1.5 mm であった。今回開発した差動排気型 UHV-FLIG の差動排気用アパーチャの位置は、以前の UHV-FLIG の試料位置に相当し、アパーチャサイズがϕ2 mm であることを考えると、今回得られた電流密度は妥当な値であると言える。また、アパーチャへの電圧印加なしでは、ビーム電流が殆ど得られなかったことから、今回の UHV-FLIG の設計でアパーチャを電気的に浮遊させたことが高電流密度の低速イオ

ンを得る上で非常に有効であることを確認した。

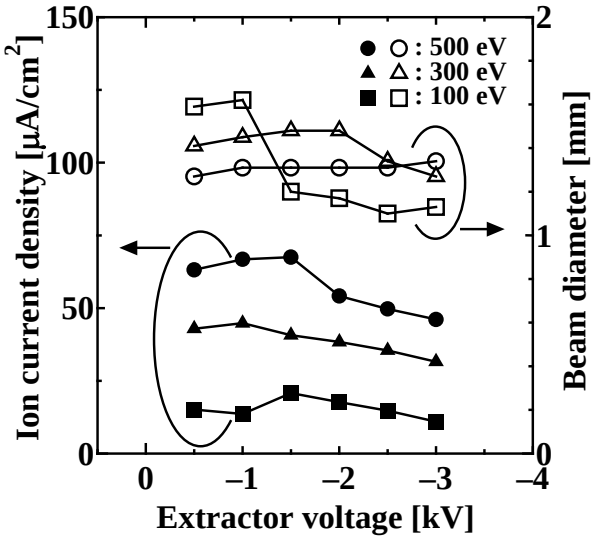


図 3-18. 各入射エネルギーでのイオン電流密度及びビーム径の引き出し電圧依存性。

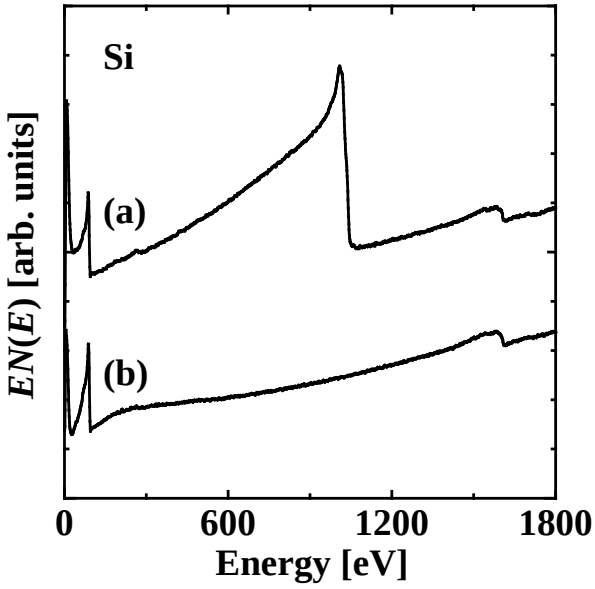


図 3-19. イオンビーム照射による AES スペクトルの変化。(a)イオンビーム照射中、(b)イオン銃加速電圧のみオフ。

今回の差動排気型 UHV-FLIG においても前節の UHV-FLIG と同様、イオン銃からの電子放出が見られた。図 3-19(a)、(b)はそれぞれ、イオンビーム照射中の AES スペクトル、イオン銃の加速電圧のみをオフして得られた AES スペクトルである。試料は Si、照射イオンは 300 eV Ar^+、AES 測定に用いた電子のビーム電流は–12 nA である。(a)では 1000 eV 付近に、大きなピークが見られることが分かる。しかし、(b)のスペクトルから分かるように、前節で述べた UHV-FLIG のような

加速電圧のみオフした時の電子放出は見られない。また、今回の UHV-FLIG では差動排気用アパーチャが存在する為、引き出し電極からの電子放出とは考えにくく、図 3-12(b)よりアパーチャからの電子放出が疑われる。

図 3-20 は、差動排気用のアパーチャへの印加電圧 V_{Ap} を–900、–1000 及び–1100 V と変化させ、イオンビームのみを照射して得られた Si からの電子スペクトルである。なお、V_{Ap} = –900 V のスペクトルについては強度を 3 倍にしてある。スペクトルのエネルギーの最大値がアパーチャ電圧 V_{Ap} とほぼ等しいことが分かる。また、これらのスペクトルは加速電圧をオフしてイオンビーム照射を止めると、全く観測されなかった。以上の結果から、今回開発した UHV-FLIG では、イオンビーム照射中にイオンが差動排気用アパーチャに衝突して二次電子が放出され、放出された二次電子が負のアパーチャ電圧によって加速されて試料に照射されることを確認した。なお、AES スパッタ深さ分析においては、AES 測定中はイオン照射を止める為にイオン銃の加速電圧をオフしており、ここで述べた電子放出の AES 測定への影響はない。

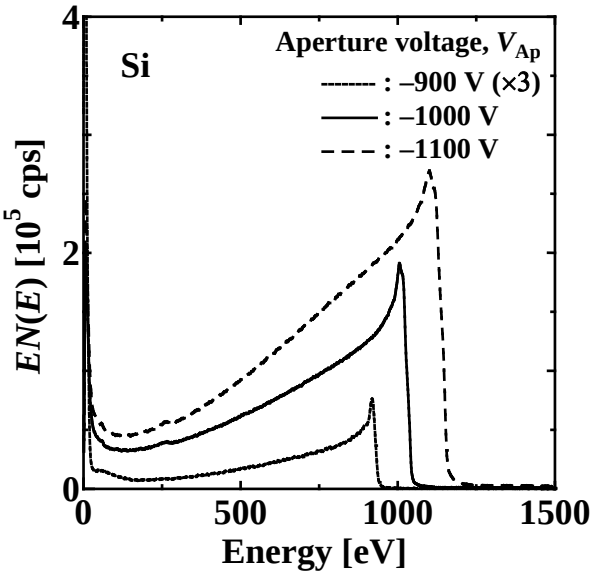


図 3-20. アパーチャ電極から発生した二次電子によるスペクトル。

最後に、AES スパッタ深さ分析によりエッチングレートの測定を行った結果について示す。用いた試料は Si(100)基板上の Si/SiO_2 膜であり、Si 膜の厚さは 63 nm である。図 3-21(a)、(b)及び(c)はそれぞれ、300、200、100 eV Ar^+イオン照射により得られた結果で、イオン電流密度は、それぞれ 29.3 μA/cm^2、29.1 μA/cm^2、20.1 μA/cm^2 である。深さプロファイルは、積分 O-*KLL* オージェスペクトルの peak-to-background 比を用いて求めた。強度は SiO_2 層からの O-*KLL* 強度の平均値を 1 として規格化してあり、O-*KLL* 強度が 0.5 になったところを Si/SiO_2 界面とした。図 3-21 の結果から、300、200 及び 100 eV Ar^+イオン照射でのエッチングレートは、それぞれ 0.65、0.42 及び 0.11 nm/min と得られ、十分なエッチングレートが得られることを確認し、今回開発した差動排気型

UHV-FLIG が高分解能スパッタ深さ分析へ十分応用可能であることを確認した。

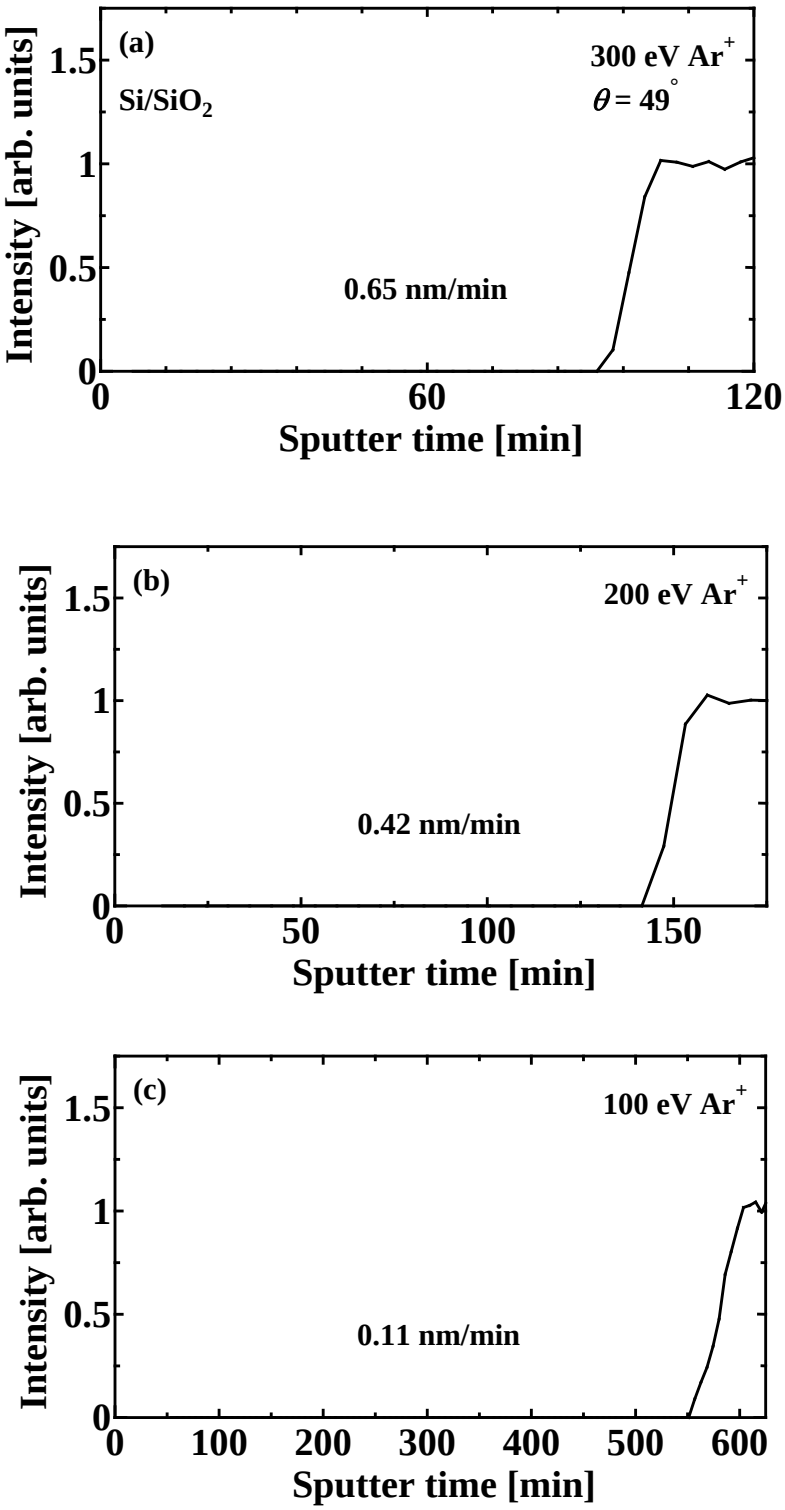


図 3-21. Si(63 nm)/SiO_2 試料の AES スパッタ深さ分析によるエッチングレート測定。Ar^+イオンの入射エネルギーは(a) 300、(b) 200、(c) 100 eV。

3-4. 結言

低速イオンを用いた高分解能スパッタ深さ分析を行う為に、UHV-FLIG及び差動排気型UHV-FLIGを開発し、その特性評価を行った。それぞれのUHV-FLIGについて得られた結果を以下に要約する。

UHV-FLIG

(1) 引き出し効率及び透過率の改善によって、差動排気系を装備していないにも関わらず、分析室の真空度を~5×10^{-6} Paに保った状態で、高電流密度の低速イオン照射を行うことに成功した。

(2) 500、300、100 eVのAr^+イオン照射で、それぞれ86、60、41 μA/cm^2の高イオン電流密度が得られた。

(3) 300 eV Ar^+イオンを用いたSiO_2(100 nm)/Siの深さ分析を行い、~90 nm/hのエッチングレートが得られ、高分解能スパッタ深さ分析に応用可能であることを確認した。

差動排気型 UHV-FLIG

(1) 500、300及び100 eV Ar^+イオン照射において、~70、~45及び~20 μA/cm^2の高電流密度が得られた。また、イオン銃動作時の分析室真空度を~4×10^{-6} Pa以下の超高真空に保つことに成功した。

(2) Si(63 nm)/SiO_2試料のAES深さ分析により、300、200及び100 eV Ar^+イオン照射において得られたエッチングレートは、それぞれ0.65、0.42及び0.11 nm/minであった。本結果から、差動排気系を備えているにも関わらず実用に十分なエッチングレートが得られることを確認した。

以上の結果から、本研究で開発した UHV-FLIG が高分解能スパッタ深さ分析に応用可能であることを確認した。なお、次章以降で述べる 300 eV 以下の低速イオンを用いた実験では、本章で述べた差動排気型 UHV-FLIG を用いている。

参考文献

[1] M. G. Dowsett, N. S. Smith, R. Bridgeland, D. Richards, A. C. Lovejoy and P. Pedrick: *Proc. 10th Int. Conf. Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS-X), 1995* (John Wiley & Sons, Chichester, 1997) p. 367.

[2] N. S. Smith, M. G. Dowsett, B. McGregor and P. Phillips: *Proc. 10th Int. Conf. Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS-X), 1995* (John Wiley & Sons, Chichester, 1997) p. 363.

[3] T. Matsutani, K. Iwamoto, T. Nagatomi, Y. Kimura, Y. Takai, R. Shimizu, R. Aihara and Y. Sakuma: J. Vac. Soc. Jpn. **43** (2000) 1126.

[4] J. M. Lafferty: J. Appl. Phys. **32** (1961) 424.

[5] H. I. Lee, R. Mitsuhashi, M. Inoue, R. Shimizu and S. Hofmann: Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) L1010.

[6] R. Shimizu, Y. Yamauchi, S. Nishihara and H. Hashimoto: Technol. Rep. Osaka Univ. **34** (1984) 175.

[7] S. Nishihara, R. Shimizu and Y. Yamauchi: *Proc. 9th Symposium on Ion Sources and Ion-Assisted Technology (ISIAT '85), 1985* (Tokyo, 1985) p. 543.

[8] R. Shimizu: Surf. Interface Anal. **11** (1988) 510.

[9] 山内泰: *イオン誘起二次電子放出に関する研究*, 大阪大学博士論文 (1984).

[10] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu and H. Tawara: At. Data Nucl. Data Tables **31** (1984) 1.

[11] M. Inoue, K. Kurahashi and K. Kodama: J. Surf. Anal. **10** (2003) 197 [in Japanese].

第 4 章　拡張 MRI モデル

4-1. 緒言

前章では、低速イオンを用いた高分解能スパッタ深さ分析を行う為に開発した低速イオン銃について述べた。スパッタ深さ分析で得られる深さプロファイルは、アトミックミキシングや表面荒れ、情報深さなどの影響により真の深さプロファイルとは異なったものとなる[1-5]。高深さ分解能を達成する為には、これらの影響を定量的に理解することが不可欠である。MRI モデルは、ミキシング層の厚さ、表面荒れ、情報深さをフィッティングパラメータとして深さプロファイルを再現するモデルであり、深さプロファイルの定量解析に広く用いられている。

従来の MRI モデル[4-6]を用いた AES 深さプロファイルの解析では、CMA の軸が試料表面垂直方向である測定系を想定している。これに対して、本研究で用いた JAMP-3 のように CMA が試料表面垂直方向から傾斜した、いわゆる傾斜型 CMA を用いた測定系も、AES スパッタ深さ分析に広く用いられている。傾斜型 CMA を用いた測定系では、情報深さが CMA の取り込み方位角によって異なる為、従来の MRI モデルでは得られたプロファイルを正確に再現できない。特に、低速イオンを用いた深さ分析ではミキシング層の厚さが薄くなる為[7-9]、情報深さの効果がより顕著になると考えられる。そこで本章では、従来の MRI モデルを傾斜型 CMA を用いた測定系へ対応させる為に行った、MRI モデルの拡張について述べる。

先ず、MRI モデルの拡張と、拡張 MRI モデルのシミュレータの開発について述べる。次に、GaAs/AlAs 超格子試料の AES スパッタ深さ分析を行い、得られた深さプロファイルを拡張 MRI モデルにより解析し、開発した拡張 MRI モデルの評価を行った結果について述べる。

4-2. MRI モデルの拡張

試料表面垂直方向に対して CMA の軸が傾斜している傾斜型 CMA の模式図を図 4-1 に示す。CMA の軸は試料表面垂直方向からθ傾いている。φは試料表面に対して平行な面から計った CMA の取り込みの方位角である。オージェ電子の検出角Θは θ 及び φ に依存し、次式で与えられる。

$$\Theta(\theta,\varphi) = \mathrm{Cos}^{-1}\left(\sin 42.3^\circ \sin\theta \sin\varphi + \cos 42.3^\circ \cos\theta\right) \tag{4-1}$$

傾斜型 CMA を用いた AES 測定ではオージェ電子の検出角が θ、φ に依存する為、情報深さλ_{ID}もまた θ 及び φ に依存し、

$$\lambda_{\mathrm{ID}}(\theta,\varphi) = \lambda \cos\Theta(\theta,\varphi) \tag{4-2}$$

と与えられることになる。ここで、λは電子の非弾性散乱平均自由行程(inelastic mean free path, IMFP)である。

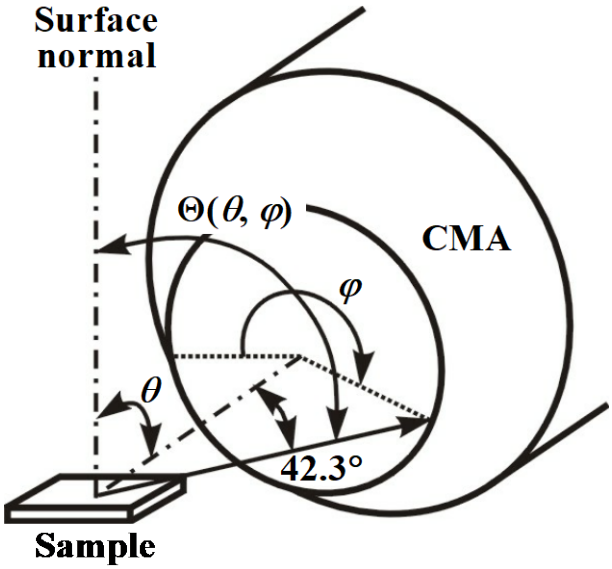


図 4-1. 傾斜型 CMA の模式図。

今、B/A/B サンドイッチ構造をもつ試料の深さ分析を考える。CMA の軸が試料表面垂直方向として取り扱う従来の MRI モデルでの、リーディングエッジ(B/A 界面)及びトレーリングエッジ(A/B 界面)での規格化されたオージェ電子の信号強度は、それぞれ

$$\left[\frac{I_A(z)}{I_A^0}\right]_l = \frac{X_A^l(z)}{X_A^0}\left[1-\exp\left(-\frac{w}{\lambda_{ID}}\right)\right] + \exp\left(-\frac{w}{\lambda_{ID}}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{z_2-z-w}{\lambda_{ID}}\right)\right] \quad (\text{for } z_1 - w \le z_2 - w) \tag{4-3}$$

及び

$$\left[\frac{I_A(z)}{I_A^0}\right]_t = \frac{X_A^t(z)}{X_A^0}\left[1-\exp\left(-\frac{w}{\lambda_{ID}}\right)\right] \quad (\text{for } z \ge z_2 - w) \tag{4-4}$$

で与えられる[6]。ここで、z はスパッタ深さ、z_1 及び z_2 は B/A 界面及び A/B 界面の深さ、w はミキシング層の厚さである。$I_A(z)$はスパッタ深さ z で得られる試料 A のオージェ電子信号強度、I_A^0 は単体試料 A からのオージェ電子信号強度である。X_A^0 は単体試料 A の組成で、ここでは 1 として取り扱う。$X_A^l(z)$及び $X_A^t(z)$はリーディング及びトレーリングエッジにおけるスパッタ深さ z での試料 A の組成であり、

$$X_A^l(z) = X_A^0\left[1-\exp\left(-\frac{z-z_1+w}{w}\right)\right] \tag{4-5}$$

$$X_A^t(z) = X_A^l(z_2-w)\exp\left(-\frac{z-z_2+w}{w}\right) \tag{4-6}$$

で与えられる。

従来の MRI モデルでは、(4-3)、(4-4)式に含まれる情報深さ λ_{ID} を一定として取り扱っているが、

傾斜型 CMA では、λ_{ID} が θ、φ に依存する為、(4-3)及び(4-4)式における λ_{ID} を $\lambda_{ID}(\theta, \varphi)$で置き換えたものが、方位角$\varphi$で検出されるオージェ電子強度に相当する。傾斜型 CMA の場合のリーディング及びトレーリングエッジでのオージェ電子強度$[I_A(z)/I_A^0]_l'$及び$[I_A(z)/I_A^0]_t'$は、各方位角でのオージェ電子強度を全方位角にわたって積分することで得られる。

$$\left[\frac{I_A^l(z)}{I_A^0}\right]_l' = \frac{\int_{\varphi_{min}}^{\varphi_{max}} \left\{ X_A^l(z)\left[1-\exp\left(-\frac{w}{\lambda_{ID}(\theta,\varphi)}\right)\right] + X_A^0 \exp\left(-\frac{w}{\lambda_{ID}(\theta,\varphi)}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{z_2-z-w}{\lambda_{ID}(\theta,\varphi)}\right)\right]\right\} d\varphi}{\int_{\varphi_{min}}^{\varphi_{max}} X_A^0 d\varphi} \tag{4-7}$$

$$\left[\frac{I_A^t(z)}{I_A^0}\right]_t' = \frac{\int_{\varphi_{min}}^{\varphi_{max}} X_A^t(z)\left[1-\exp\left(-\frac{w}{\lambda_{ID}(\theta,\varphi)}\right)\right] d\varphi}{\int_{\varphi_{min}}^{\varphi_{max}} X_A^0 d\varphi} \tag{4-8}$$

ここでφ_{min}及びφ_{max}は$\Theta(\theta, \varphi) \leq 90°$を満たす方位角$\varphi$の最小値及び最大値である。

MRI モデルでは、(4-7)及び(4-8)式で与えられた規格化されたオージェ電子強度に対して、表面荒れの効果も考慮する。表面荒れは、正規分布を用いて表すことができ[6,10]、最終的に得られるリーディング及びトレーリングエッジでのオージェ電子強度 $F_A^l(z)$及び $F_A^t(z)$は、次式で与えられる。

$$F_A^{l,t}(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\int_{z-3\sigma}^{z+3\sigma}\left[\frac{I_A(z')}{I_A^0}\right]_{l,t}' \exp\left[-\frac{(z-z')^2}{2\sigma^2}\right] dz' \tag{4-9}$$

ここでσは正規分布の標準偏差で、表面荒れの程度を表す。(4-9)式によって得られる深さプロファイルと実験結果とのフィッティングは、λ に文献値を用い、実験結果と計算結果の二乗誤差が最小となるまで w とσを変化させる繰返し法によって行う。

拡張 MRI モデルでは、λ_{ID} が θ と φ に依存する為、λ をフィッティングパラメータに用いるが、深さプロファイルの解析においては IMFP よりも情報深さの方が理解しやすい。傾斜型 CMA においては、情報深さλ_{ID} は CMA の取り込み方位角φに依存するが、各深さで発生するオージェ電子強度を考慮することで、傾斜型 CMA における実効的な情報深さλ_{ID}^{eff} を計算することができる。

傾斜型 CMA において、深さ z で生成された強度 I_0 のオージェ電子が方位角φで検出された時の強度は

$$\begin{aligned} I(z,\theta,\varphi) &= I_0 \exp\left[-z/\lambda_{ID}(\theta,\varphi)\right] \\ &= I_0 \exp\left[-z/\lambda\cos\Theta(\theta,\varphi)\right] \end{aligned} \tag{4-10}$$

で与えられる。ここで、I_0 は z には依存しない。(4-10)式をφ_{min}からφ_{max}まで積分することで、深さ z で生成されたオージェ電子による全検出強度、

$$I\left(z,\theta\right)=\int_{\varphi_{\min}}^{\varphi_{\max}} I\left(z,\theta,\varphi\right)d\varphi \tag{4-11}$$

が得られる。実効的な情報深さ$\lambda_{\mathrm{ID}}^{\mathrm{eff}}$は、

$$I\left(z=\lambda_{\mathrm{ID}}^{\mathrm{eff}},\theta\right)=I\left(z=0,\theta\right)\exp\left(-1\right) \tag{4-12}$$

の関係から求めることができる。

図 4-2 に、68 eV の Al-*LVV* 及び 1396 eV の Al-*KLL* オージェ電子に対する $I(z, \theta)$を示す。Al-*LVV* 及び Al-*KLL* オージェ電子に対する λ はそれぞれ文献値 0.5、2.9 nm を用いた[11]。また、(4-11)式の θ、$\varphi_{\min}$、$\varphi_{\max}$ は、本研究で用いた装置 JAMP-3 での値 θ = 81°、$\varphi_{\min}$ = 30°、$\varphi_{\max}$ = 150°とした。図 4-2 から、Al-*LVV* 及び Al-*KLL* オージェ電子に対する$\lambda_{\mathrm{ID}}^{\mathrm{eff}}$は、それぞれ 0.38、2.26 nm と得られる。これらは CMA の軸が試料表面垂直方向の場合にλ_{ID} = cos42.3°から得られる値、0.37、2.14 nm より若干大きい値である。

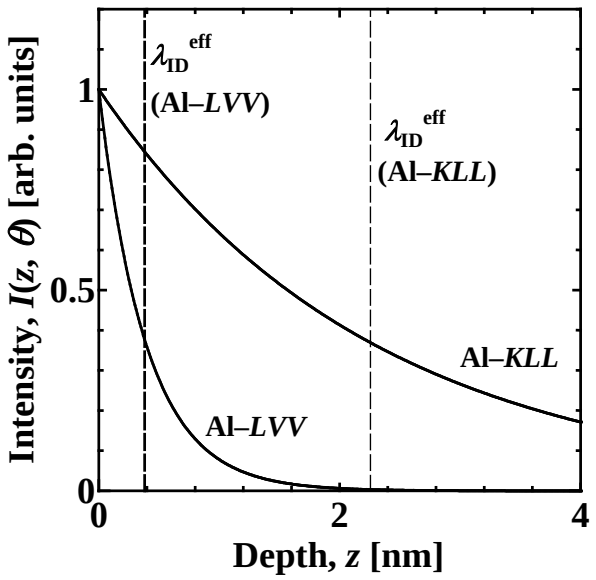


図 4-2. 68 eV の Al-*LVV* 及び 1396 eV の Al-*KLL* オージェ電子に対する $I(z, \theta)$。

4-3. MRI シミュレータの開発

拡張 MRI モデルを用いた深さプロファイルの解析を行う為に MRI シミュレータを開発した。MRI 計算によるフィッティングは繰返し法によって行う為、フィッティングパラメータの再入力が容易な graphic user interface (GUI)環境を持つ Visual Basic を開発に用いた。図 4-3 に開発した MRI シミュレータのスクリーンショットを示す。

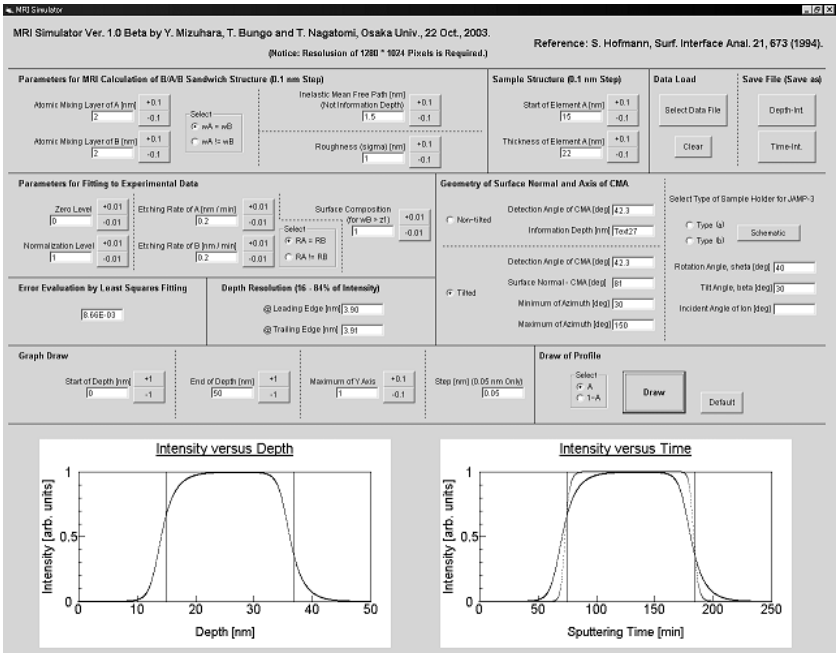


図 4-3. 開発した MRI シミュレータのスクリーンショット。

スパッタ深さ分析では、スパッタ時間の関数として組成が得られるのに対して、MRI 計算ではスパッタ深さと組成の関係が得られる為、実験結果とのフィッティングにおいてはスパッタ深さをスパッタ時間に変換する必要がある。一般に、エッチングレートはスパッタ深さ z に依存しており、深さ z_1 までスパッタするのに必要な時間 t_1 は、

$$t_1(z_1) = \int_0^{z_1} \frac{1}{S(z)} dz \tag{4-13}$$

で与えられる。ここで $S(z)$はエッチングレートである。ここで 4-2 節同様、B/A/B 構造を持つ試料を考える。界面近傍では A、B 元素の混合が起こる為、界面でのエッチングレートは、A 及び B のみから成る試料のエッチングレート S_A、S_B 及びスパッタ深さ z での A、B の組成 $X_A(z)$、$1 - X_A(z)$ を用いて、組成の重み付けとして次式のように近似できる。

$$S(z) = X_A(z) \cdot S_A + \left[1 - X_A(z)\right] \cdot S_B \tag{4-14}$$

また、A 層と B 層でミキシング層の厚さ w が異なる場合についても、エッチングレートの取り扱い同様にミキシング層の厚さ $w(z)$を、

$$w(z) = X_A(z) \cdot w_A + \left[1 - X_A(z)\right] \cdot w_B \tag{4-15}$$

と仮定した。ここで w_A、w_B はそれぞれ試料 A 及び B のミキシング層の厚さである。

(4-5)及び(4-6)式で示した、リーディング及びトレーリングエッジでの A の組成 $X_A^{l,t}(z)$は、B/A/B 構造の試料の深さ分析において、エッチングレート及びミキシング層の厚さがスパッタ深さ z に依存せず一定であるとして得られる解析式である。しかしながら、実際の測定では上述したよう

なエッチングレートやミキシング層の厚さの z 依存性が多く見られる。従って MRI 計算では、試料 A、B でエッチングレートが異なる場合の関係式[4,12]、

$$\frac{dX_{\mathrm{A}}(z)}{dz}=\frac{1}{w(z)}\left[X_{\mathrm{A}}^{0}-X_{\mathrm{A}}(z)\frac{r}{(r-1)X_{\mathrm{A}}(z)+1}\right] \tag{4-16}$$

を数値積分することで $X_{\mathrm{A}}(z)$を計算した。ここで、$r = S_{\mathrm{A}}/S_{\mathrm{B}}$ である。なお、(4-16)式で $r = 1$ とした微分方程式の解が(4-5)、(4-6)式である。

4-4. 拡張 MRI モデルによる GaAs/AlAs 深さプロファイルの解析

4-4-1. 実験

傾斜型 CMA を用いた AES スパッタ深さ分析で得られる深さプロファイルの解析において、拡張 MRI モデルが有効であるかどうかを確認する為に、GaAs/AlAs 超格子試料の AES スパッタ深さ分析を行った。測定に用いた装置は第 2 章で述べた JAMP-3 である。実験条件の模式図を図 4-4 に示す。イオン及び電子の入射角は 69°、45°である。CMA の軸は試料表面垂直方向に対して $\theta = 81°$ 傾いており、CMA の取り込みの方位角は $\varphi_{\mathrm{min}} = 30°$ から $\varphi_{\mathrm{max}} = 150°$ である。電子線、CMA の軸及び試料表面垂直方向は同一平面内にある。AES 測定に用いた電子は 10 keV、~–600 nA である。スパッタエッチングには 1 及び 0.5 keV、~100 nA の Ar^{+}イオンを用いた。電子及びイオンのビーム径は、それぞれ~50 μm、~2 mm である。

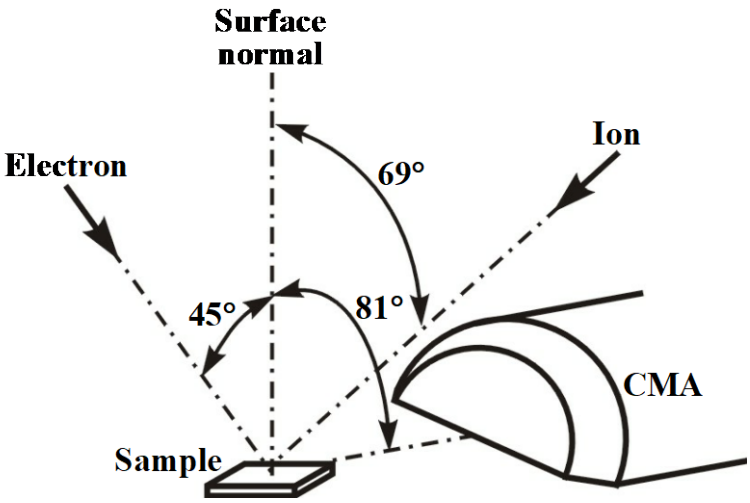


図 4-4. 実験条件の模式図。電子の入射方向、CMA の軸及び試料表面垂直方向は同一平面内にある。

実験に用いた GaAs/AlAs 超格子試料は、スパッタ深さ分析用の International Organization for Standardization (ISO)標準試料である[13]。GaAs 基板上に 200 nm の GaAs バッファ層、その上に 4 層の厚さ~22 nm の GaAs 及び AlAs 層が堆積されている。それぞれの層の厚さを表 4-1 に示す。界面の急峻性は 0.33±0.09 nm(参考値)である。GaAs/AlAs 試料は、~10×10×0.5 mm^3 のウェハから、

~1×1×0.5 mm^3 の大きさに切り出して用いた。

表 4-1. GaAs/AlAs 超格子標準試料の各層の厚さ。

Layer no.: Material	Thickness [nm]
1: GaAs	24.11±0.40 (Reference)
2: AlAs	22.23±0.20 (Certified)
3: GaAs	22.88±0.33 (Certified)
4: AlAs	22.29±0.29 (Certified)

AES スパッタ深さ分析においては、情報深さが深さプロファイルに与える影響を調べる為に、情報深さが大きく異なる Al-*LVV*(68 eV)及び Al-*KLL*(1396 eV)オージェピークを用いて深さプロファイルを測定した。深さ分析は 3 層目の GaAs 層まで行い、2 層目の AlAs 層の Al-*LVV* 及び Al-*KLL* オージェピークにより深さプロファイルを得た。Al-*LVV* 深さプロファイルには微分スペクトルの peak-to-peak 強度を用いた。Al-*KLL* ピークは形状がブロードで S/N が小さい為、Al-*KLL* 深さプロファイルには積分スペクトルの peak-to-background 比を用いた。また、AES 測定はイオン照射を止めて行った。

4-4-2. 深さプロファイル解析

1 keV Ar^+イオンを用いて得られた GaAs/AlAs 超格子試料の Al-*LVV* 及び Al-*KLL* 深さプロファイルを図 4-5(a)及び(b)に示す。細い実線及び太い実線は、それぞれ実験及び拡張 MRI モデルにより得られた深さプロファイルである。Al-*LVV* 及び Al-*KLL* オージェ電子の非弾性散乱平均自由行程λはそれぞれ 0.5 及び 2.9 nm である[11]。Al-*LVV* 及び Al-*KLL* 深さプロファイルは共に、w = 2.0 nm 及びσ = 1.0 nm の時に最適フィッティングが得られた。Al-*LVV*、Al-*KLL* プロファイル共に拡張 MRI モデルにより、良く再現できていることが分かり、拡張 MRI モデルを用いて実験で得られた深さプロファイルを再現できることを確認した。

次に、従来の MRI モデルと拡張 MRI モデルを比較する為に、従来の MRI モデルを用いて深さプロファイルを計算した。結果を図 4-5(a)及び(b)に破線で示す。用いたフィッティングパラメータは拡張 MRI モデルで得られた値と同じである。ただし、CMA の軸が試料表面垂直方向の為、情報深さは CMA の取り込みの方位角に依らずλcos42.3°で一定である。(a)の Al-*LVV* 深さプロファイルでは、実験結果と従来の MRI モデルで得られた結果が良い一致を示していることが分かる。これに対して、Al-*KLL* 深さプロファイルでは、実験結果と従来の MRI モデルによる計算結果との間に大きな差が見られることが分かる。従来の MRI モデルでは、λ = 2.9 nm の文献値を用いて w 及びσを変化させても、Al-*KLL* 深さプロファイルを正確に再現することはできなかった。更に、w 及びσに拡張 MRI モデルで得られた値を用い、λ のみを変化させてフィッティングを行った結

果、λ = 1.5 nm で実験結果と従来の MRI モデルの計算結果が良く一致することを確認した。しかしながら、この λ の値は文献値 2.9 nm の約半分であり物理的に適していない。これらの結果から、傾斜型 CMA で得られる Al-*KLL* 深さプロファイルに対して妥当なフィッティングパラメータを用いてフィッティングを行う為には、拡張 MRI モデルが必要であることが分かる。

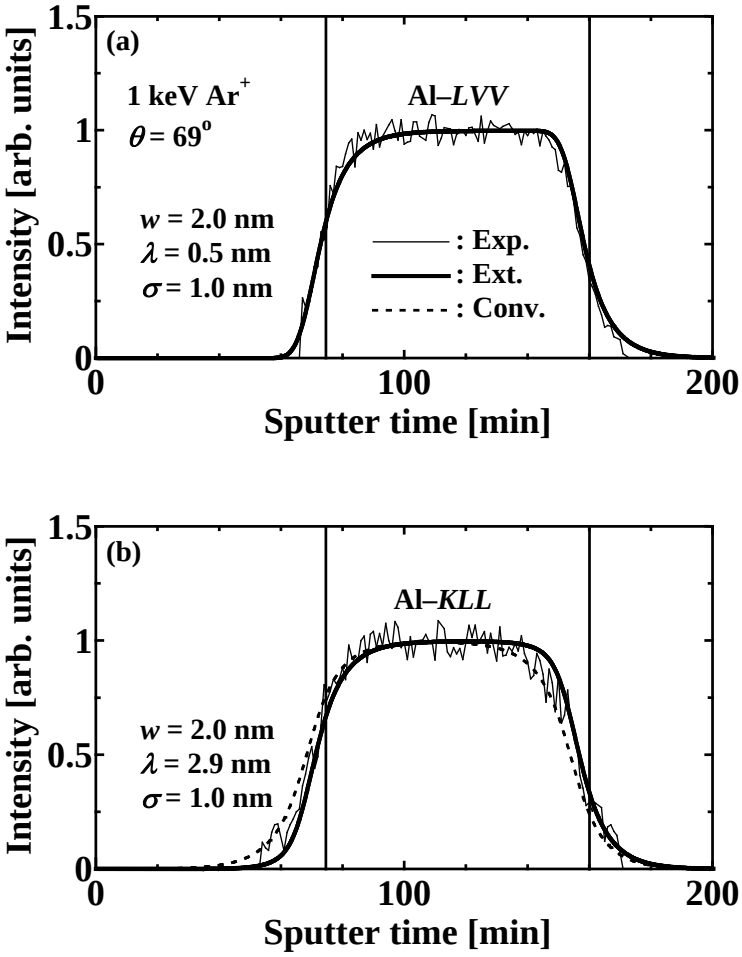


図 4-5. 1 keV Ar^+イオンを用いた AES スパッタ深さ分析で得られた GaAs/AlAs 超格子試料の(a) Al-*LVV* 及び(b) Al-*KLL* 深さプロファイル。

図 4-5(a)から分かるように、限られた条件であれば従来の MRI モデルを用いても妥当なフィッティングパラメータで実験により得られた深さプロファイルを再現することが可能で、その条件とは、図 4-5(a)のような λ (= 0.5 nm)が w (= 2.0 nm)よりも小さい場合である。このような条件では、検出されるオージェ電子の大部分がミキシング層内で生成される。MRI モデルではミキシング層内の組成は一様であると仮定しており、λ が w よりも小さい条件では情報深さのオージェ電子検出角依存性が殆ど無視できる。その為、従来の MRI モデルでも傾斜型 CMA で得られた深さプロファイルを拡張 MRI モデル同様に再現できることになる。一方、図 4-5(b)に示すような、λ が w と同等若しくは w より大きい場合(λ = 2.9 nm 及び w = 2.0 nm)には、ミキシング層よりも深い領域

で生成されたオージェ電子の寄与が大きくなる。傾斜型 CMA では情報深さが CMA の取り込み方位角に依存して変化するのに対し、従来の MRI モデルでは情報深さがλcos42.3°と一定である為正確な λ を用いてプロファイルを再現できなくなる。拡張 MRI モデルでは λ が w よりも大きい場合でも正確なプロファイルの再現が可能であり、この条件はミキシング層の厚さ w の低減が予想される数百 eV の低速イオンを用いた高分解能スパッタ深さ分析において非常に重要となる。

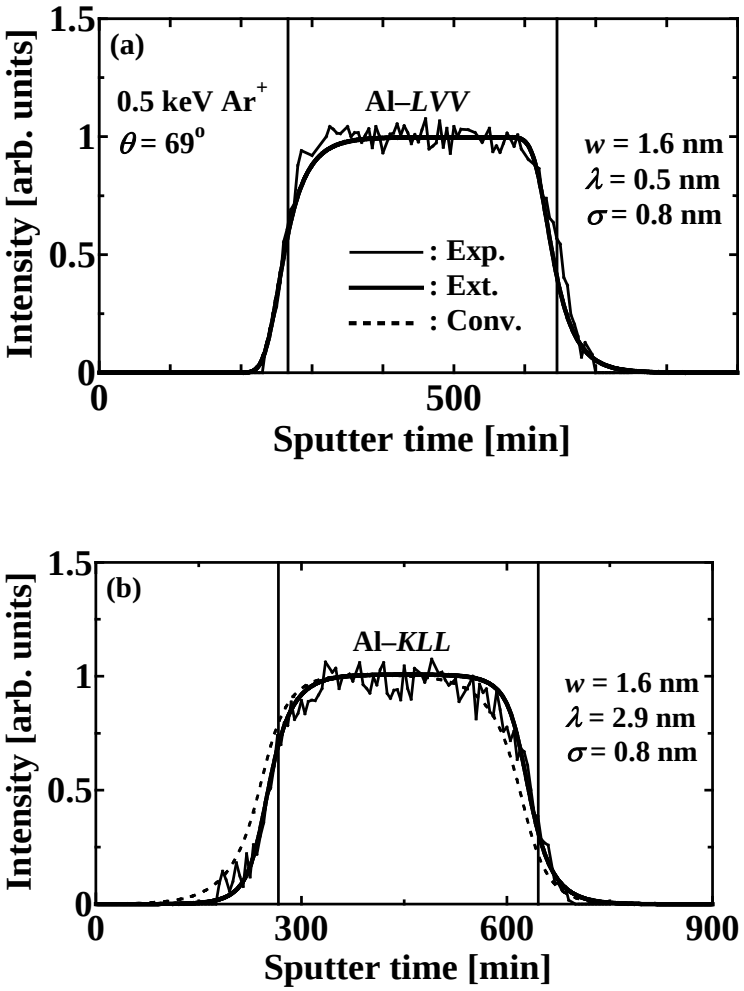


図 4-6. 0.5 keV Ar^+イオンを用いた AES スパッタ深さ分析で得られた GaAs/AlAs 超格子試料の(a) Al-*LVV* 及び(b) Al-*KLL* 深さプロファイル。

入射イオンのエネルギーの低下による w の減少が深さプロファイルへ与える影響を調べる為に、0.5 keV Ar^+イオンを用いた AES スパッタ深さ分析を行った。図 4-6(a)及び(b)に、Al-*LVV* 及び Al-*KLL* の深さプロファイルを示す。実験、拡張及び従来の MRI モデルにより得られた深さプロファイルを、それぞれ細い実線、太い実線及び破線で示す。Al-*LVV* 及び Al-*KLL* オージェ電子の λ は図 4-5 の値と同じである。拡張 MRI モデルと実験結果のフィッティングにより求めた w 及び σ は、それぞれ 1.6、0.8 nm である。また、従来の MRI モデルによる深さプロファイルの計算は図 4-5 と

同様、拡張 MRI モデルにより得られたフィッティングパラメータを用いて行った。1 keV Ar^+を用いた深さプロファイル同様、(a)の Al-*LVV* 深さプロファイルは拡張、従来の MRI モデル共に実験結果を良く再現しているのに対し、(b)の Al-*KLL* 深さプロファイルは従来の MRI モデルでは再現できていないことが分かる。従来の MRI モデルを用いた場合、1 keV Ar^+イオン照射時と同様 λ = 1.5 nm とすることで、実験で得られた Al-*KLL* プロファイルを再現できることを確認した。これらの傾向は 1 keV Ar^+イオン照射の場合と全く同じである。

ここで、拡張及び従来の MRI モデルで得られた Al-*KLL* 深さプロファイルの差を見ると、図 4-6(b)に示した 0.5 keV Ar^+イオンを用いた深さ分析で得られた Al-*KLL* 深さプロファイルの方が、図 4-5(b)の 1 keV の時に比べて若干大きいことが分かる。これは、Al-*KLL* オージェ電子の λ が 2.9 nm であるのに対して、図 4-6(b)に示した 0.5 keV Ar^+イオン照射時の w = 1.6 nm が、図 4-5(b)の 1 keV Ar^+イオン照射時の w = 2.0 nm よりも小さいことに起因する。数百 eV の低速イオンを用いたスパッタエッチングにおいては、w は 1 nm 以下になることが予想され[14,15]、この値は殆どのオージェ電子の λ と比べて同等かそれ以下である[11]。以上の結果から、傾斜型 CMA を用いた測定系で低速イオン照射による高分解能スパッタ深さ分析を行う場合には、拡張 MRI モデルが非常に有効であることを確認した。

4-5. 結言

本章では、深さプロファイルの定量解析に広く用いられている MRI モデルを、傾斜型 CMA を用いた測定系で得られる AES 深さプロファイルの解析に対応させた、拡張 MRI モデルについて述べた。拡張 MRI モデルを用いた GaAs/AlAs 超格子試料の AES 深さプロファイルの解析についても述べた。本章で得られた結果を要約すると、以下の通りである。

(1) 傾斜型 CMA を用いて得られた AES 深さプロファイルを妥当なフィッティングパラメータを用いて再現する為には、拡張 MRI モデルが必要である。
(2) ミキシング層の厚さに比べて情報深さが小さく、情報深さの CMA 取り込み方位角依存性が無視できるような条件であれば、従来の MRI モデルを用いて AES 深さプロファイルを再現することが可能である。
(3) 傾斜型 CMA を用いた測定において、ミキシング層の厚さよりも IMFP が大きくなるような状況、即ち本研究で対象とする低速イオンを用いた高分解能スパッタ深さ分析においては、正確な深さプロファイル解析を行う為に拡張 MRI モデルが必要となる。

以上の結果は、低速イオンを用いた高分解能スパッタ深さ分析で得られる深さプロファイルの正確な解析には、拡張 MRI モデルが不可欠であることを示している。本章で提案した拡張 MRI モデルは同軸型 CMA を傾斜して用いる場合にも適用できる。傾斜型 CMA も AES スパッタ深さ分析に広く用いられていることから、拡張 MRI モデルの今後の広い応用が期待される。

参考文献

[1] D. Briggs and M. P. Seah: *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (John Wiley & Sons, 1983).

[2] K. Wittmaack: Vacuum **34**, 119 (1984).

[3] 志水隆一, 吉原一紘 編: *ユーザーの為の実用オージェ電子分光法* (共立出版, 1989).

[4] S. Hofmann: Rep. Prog. Phys. **61** (1998) 827.

[5] 日本表面科学会 編: *オージェ電子分光法* (丸善, 2001).

[6] S. Hofmann: Surf. Interface Anal. **21** (1994) 673.

[7] J. C. Lee, C. S. Jeong, H. J. Kang, H. K. Kim and D. W. Moon: Appl. Surf. Sci. **100/101** (1996) 97.

[8] D. W. Oh, S. K. Oh, H. J. Kang, H. I. Lee and D. W. Moon: Nucl. Instrum Methods Phys. Res. B **190** (2002) 598.

[9] J. Kato, T. Nagatomi and Y. Takai: J. Appl. Phys. **94** (2003) 6372.

[10] S. Hofmann: J. Vac. Sci. Technol. B **10** (1992) 316.

[11] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: Surf. Interface Anal. **17** (1991) 927.

[12] Z. L. Liau, B. Y. Tsaur and J. W. Mayer: J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) 121.

[13] ISO 14606:2000 "Surface chemical analysis -- Sputter depth profiling -- Optimization using layered systems as reference materials" (ISO copyright office case postage 56 CH-1221, Geneva).

[14] S. Hofmann and A. Rar: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1999) L758.

[15] A. Rar, S. Hofmann, K. Yoshihara and K. Kajiwara: Appl. Surf. Sci. **144-145** (1999) 310.

第 5 章　低速イオンを用いた GaAs/AlAs 超格子試料の高分解能 AES スパッタ深さ分析

5-1. 緒言

低速イオン照射によるスパッタ深さ分析に関する報告、特にイオンの低エネルギー化により深さ分解能を向上できることが既に報告されており[1-6]、これらの報告の殆どが深さ分解能に関する議論に焦点を絞っている。しかしながら、深さ分解能を更に向上させる為には、ミキシング層や表面荒れが深さ分解能に及ぼす影響を理解することが重要になる。

ミキシング層に関して言えば、中エネルギーイオン散乱(medium energy ion scattering, MEIS) 法[7,8]や透過型電子顕微鏡法(transmission electron microscopy, TEM)[9-11]による研究が行われており、ミキシング層低減の為には試料表面から 20°程度の高入射角での低速イオン照射が有効であることが報告されている[7,8]。残念ながら、MEIS や TEM を用いた研究では、ミキシング層の評価のみで、深さ分析における深さ分解能とミキシング層との関係については知見が得られない。その為、ミキシング層や表面荒れが深さ分解能へ与える影響を理解する為には、MRI モデルによる深さプロファイルの定量解析が最も有効な手段の 1 つであると言える。特に、低速イオン照射におけるスパッタリング現象に関する知見は未だ殆ど得られていないのが現状であり、深さ分析によってスパッタリング現象を調べることは、実用面だけでなく学術的にも非常に意義のあることである。そこで本章では、低速イオンを用いた AES スパッタ深さ分析と、得られた深さプロファイルの MRI モデルによる解析を行った。先ず第 3 章で述べた差動排気型 UHV-FLIG を用いて行った GaAs/AlAs 超格子の深さ分析について述べる。次に第 4 章で述べた拡張 MRI モデルによる深さプロファイル解析を行った結果から、深さ分解能、表面荒れ、エッチングレートについて議論する。

5-2. 深さプロファイル

深さ分析は第 3 章で述べた差動排気型 UHV-FLIG を JAMP-3 に取り付けて行った。用いた試料は表 4-1 に示した GaAs/AlAs 超格子で、2 層目の AlAs 及び 3 層目の GaAs に対して深さ分析を行った。イオン電流密度は、300 及び 100 eV においてそれぞれ 31 及び 15 μA/cm^2 とした。AES 測定には 10 keV、~–300 nA の電子線を用い、AES 測定中はイオン照射を止めた。

図 5-1(a)及び(b)に、300 及び 100 eV Ar^+イオンによるスパッタエッチングを用いた、GaAs/AlAs 超格子試料の AES スパッタ深さ分析の結果を示す。太い実線、細い実線及び破線は、それぞれ Al-*LVV* (68 eV)、Al-*KLL* (1396 eV)及び Ga-*LMM* (1070 eV) の深さプロファイルである。実用的なスパッタ時間で 300 及び 100 eV の低速イオンを用いた深さプロファイルが得られていることが分かる。図 5-1 に示した結果において注目すべきは、図 5-1(b)に示した 100 eV Ar^+イオン照射での GaAs 及び AlAs 層のエッチングレートが大きく異なる点で、AlAs 層のエッチングレートが GaAs 層の~2/3 であることが分かる。これに対して、図 5-1(a)の 300 eV Ar^+イオン照射では GaAs 及び AlAs 層の

エッチングレートにそれほどの差が見られない。一般的に、500 eV 以上の Ar^+イオン照射下では、GaAs と AlAs のエッチングレートは殆ど等しいと考えられているのに対し[12]、本結果は、100 eV では GaAs、AlAs のエッチングレートが大きく異なることを示している。エッチングレートを含めた MRI モデルによる深さプロファイルの定量解析の結果は 5-3 節で述べる。

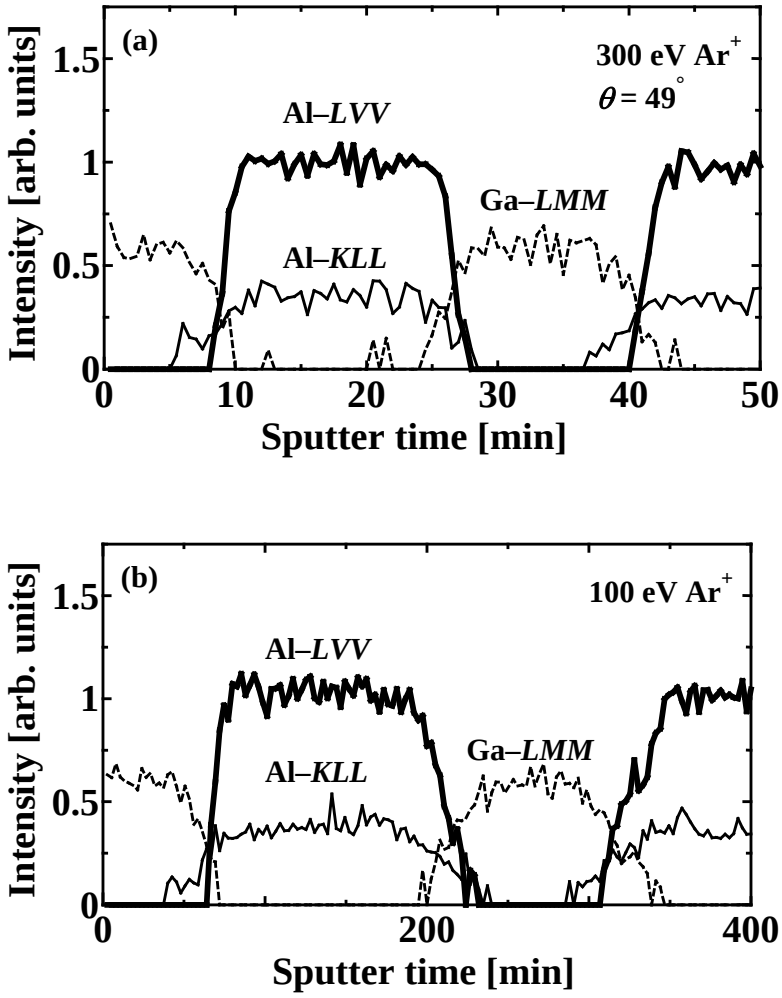


図 5-1. (a) 300 及び(b) 100 eV Ar^+イオン照射で得られた GaAs/AlAs 超格子試料の AES スパッタ深さプロファイル。太い実線、細い実線及び破線はそれぞれ Al-*LVV*、Al-*KLL* 及び Ga-*LMM* 深さプロファイルを示す。

次に、図 5-1 の Al-*LVV*、Al-*KLL* 及び Ga-*LMM* 深さプロファイルから深さ分解能を求めた。深さ分解能は、界面において深さプロファイルの強度が 16%から 84%まで変化する深さで定義した[13]。得られた深さ分解能を表 5-1 に示す。ここで、R_l 及び R_t はそれぞれリーディングエッジ及びトレーリングエッジで得られた深さ分解能である。深さ分解能は、図 5-1 から得られる GaAs 及び AlAs 層のエッチングレートの平均値を用いて、スパッタ時間を深さに換算して求めた。

表 5-1. Al-*LVV*、Al-*KLL* 及び Ga-*LMM* 深さプロファイルから得られた深さ分解能。

Energy [eV]	Depth resolution [nm]					
	Al-*LVV*		Al-*KLL*		Ga-*LMM*	
	R_l	R_t	R_l	R_t	R_l	R_t
300	2.0	2.1	3.5	3.8	3.2	2.9
100	1.0	3.2	3.2	4.6	4.0	3.7

ここで、情報深さが最も小さく、最も高い深さ分解能が得られる Al-*LVV* に着目すると、300 eV Ar^+イオン照射ではリーディング及びトレーリングエッジでそれぞれ 2.0、2.1 nm の深さ分解能が得られていることが分かる。これらの値は、これまでに報告されている 300 eV Ar^+イオン照射での R_l = 2.2 及び R_t = 2.5 nm[5,6]より僅かに高い値である。100 eV Ar^+イオン照射では R_l = 1.0 nm と、リーディングエッジで非常に高い深さ分解能が得られていることが分かる。この値は井上、志水等によって報告された 150 eV Ar^+イオンエッチングでの値 R_l = 1.8 nm[5,6]の約半分であり、入射イオンを 150 から 100 eV へ低エネルギー化することが、高深さ分解能を得る為に非常に有効であることを示している。ここで、100 eV Ar^+照射で、リーディングエッジで高深さ分解能が得られているのに対して、トレーリングエッジの深さ分解能が R_t = 3.2 nm と低いことが分かる。これについては 5-3 節で詳しく述べるように、表面荒れが関与している。

5-3. 拡張 MRI モデルを用いた深さプロファイルの解析

図 5-2 及び 5-3 に、300 及び 100 eV Ar^+を用いて得られた GaAs/AlAs 超格子の深さプロファイルの拡張 MRI モデルによる解析結果を示す。(a)、(b)、(c)はそれぞれ、Al-*LVV*、Al-*KLL* 及び Ga-*LMM* 深さプロファイルを示している。細線、太線は、それぞれ実験で得られた深さプロファイル及び MRI 計算の結果を示している。図中の縦線は、GaAs/AlAs 及び AlAs/GaAs 界面を表している。得られたフィッティングパラメータ(非弾性散乱平均自由行程λ、ミキシング層の厚さ w 及び表面荒れσ)を表 5-2 に示す。λには文献値[14]を用い、拡張 MRI モデルによって求めた深さ分解能 R、スパッタリングレート S 及びスパッタリング収率 Y もあわせて示してある。スパッタリング収率 Y はエッチングレート S 及びイオン電流密度から、(3-3)式を用いて求めた値である。なお、それぞれのパラメータの添字 l 及び t はリーディング及びトレーリングエッジを表している。

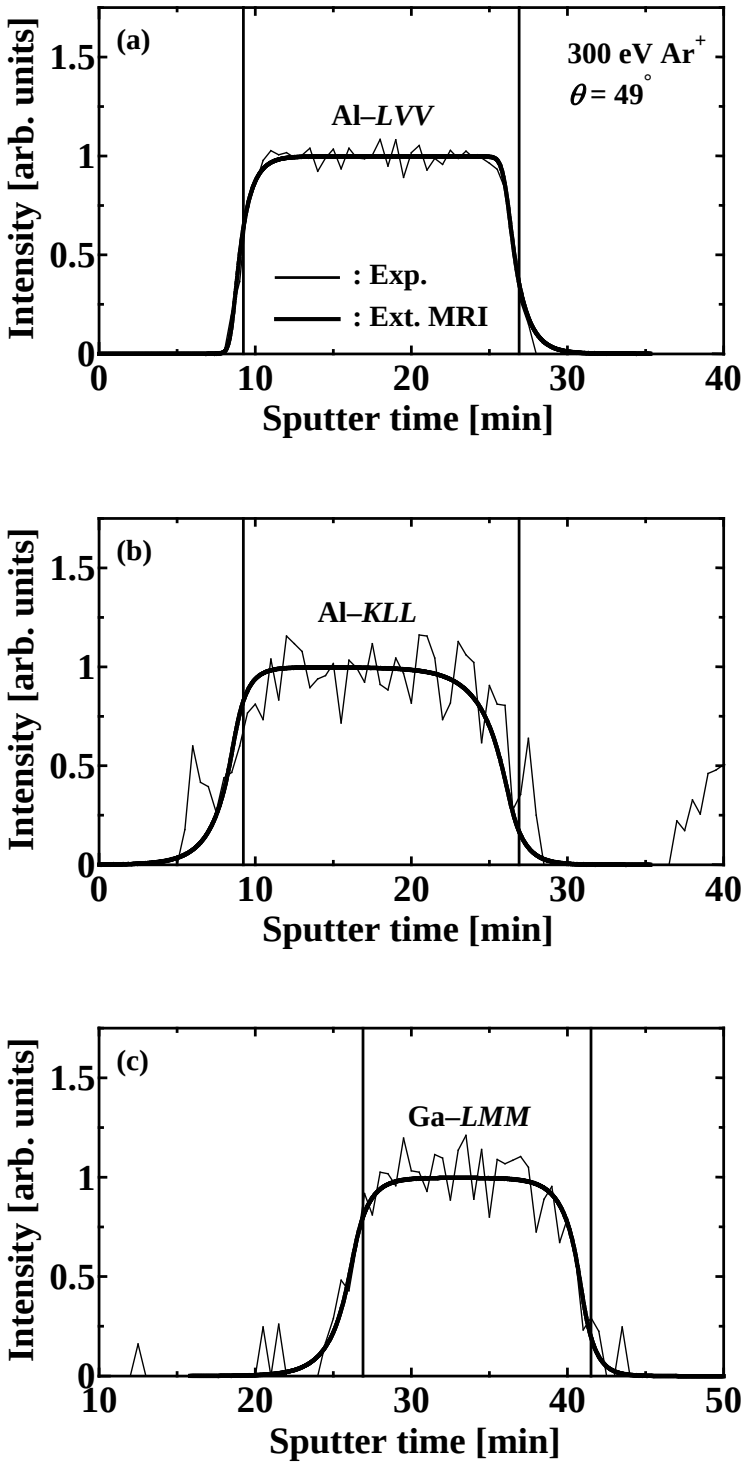


図 5-2. 300 eV Ar^+イオン照射によって得られた GaAs/AlAs 超格子試料における深さプロファイルの拡張 MRI モデルによる解析結果。(a) Al-*LVV*、(b) Al-*KLL* 及び(c) Ga-*LMM* 深さプロファイル。

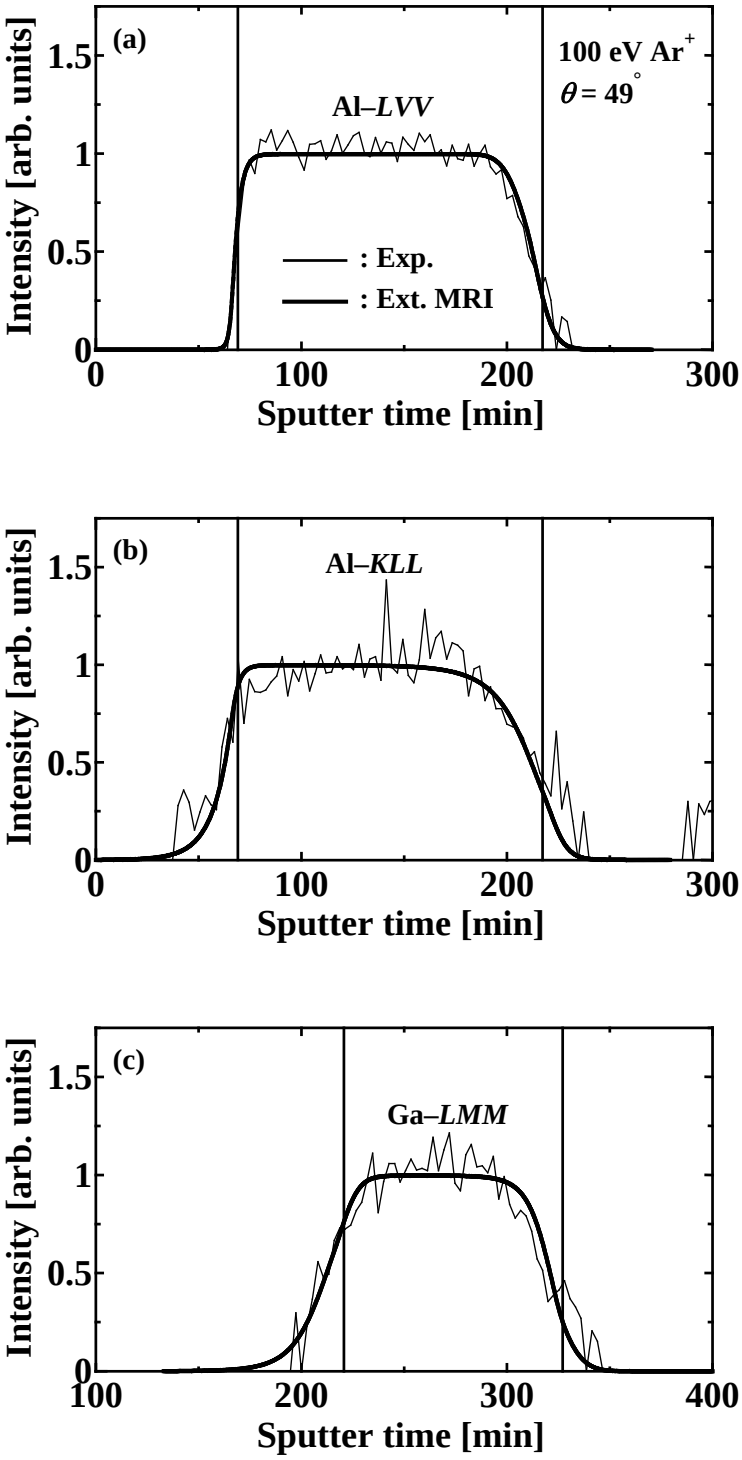


図 5-3. 100 eV Ar^+イオン照射によって得られた GaAs/AlAs 超格子試料における深さプロファイルの拡張 MRI モデルによる解析結果。(a) Al-*LVV*、(b) Al-*KLL* 及び(c) Ga-*LMM* 深さプロファイル。

表 5-2. 拡張 MRI モデル解析により求めた各パラメータ。深さ分解能 *R*、エッチングレート *S* 及びスパッタリング収率 *Y* も併せて示してある。添字 l 及び t はリーディング及びトレーリングエッジを表す。

Auger peak (energy)	Energy [eV]	λ [nm]	w [nm]	σ_l [nm]	σ_t [nm]	R_l [nm]	R_t [nm]	S [nm/min] GaAs	S [nm/min] AlAs	Y GaAs	Y AlAs
Al-*LVV*	300	0.5	1.2	0.4		1.9	2.3	–	1.3	–	0.49
(68 eV)	100	0.5	0.7	0.3	1.5	1.1	3.2	–	0.15	–	0.12
Al-*KLL*	300	2.9	1.2	0.4		3.6	3.8	–	1.3	–	0.49
(1396 eV)	100	2.9	0.7	0.3	1.5	3.3	4.5	–	0.15	–	0.12
Ga-*LMM*	300	2.3	1.2	0.4		3.3	3.0	1.6	–	0.60	–
(1070 eV)	100	2.3	0.7	1.5		3.9	3.8	0.22	–	0.17	–

5-3-1. 深さ分解能

表 5-2 から、λが小さい Al-*LVV* 深さプロファイルで高深さ分解能が得られており、特に 100 eV Ar^+ イオン照射の Al-*LVV* 深さプロファイルでは、リーディングエッジで 1.1 nm の高深さ分解能が達成されていることが分かる。この結果は、300 から 100 eV への入射イオンの低エネルギー化が深さ分解能の向上に非常に有効であることを示している。また、イオンの低エネルギー化によってミキシング層の厚さ *w* が大幅に低減され、100 eV でのミキシング層の厚さが 300 eV に比べて 2/3 程度に抑えられていることが分かる。なお、これまでに報告されている AES スパッタ深さ分析における最高の深さ分解能は 1.4 nm であるが[15-17]、本研究で得られた結果はそれを上回る値である。深さ分解能の理想値は、理想的に試料を一層ずつエッチングできると仮定し、ミキシング層 *w*、表面荒れσ及び情報深さλ_{ID}を原子層一層程度の 0.3 nm とすることにより、0.7 ~ 1.1 nm と得られる[17]。図 4-2 で述べた通り、本実験条件では Al-*LVV* オージェ電子の実効的な情報深さλ_{ID}^{eff}は 0.4 nm である。*w* 及びσ_lが 0.7 及び 0.3 nm と得られたことから、本研究で得られた *w* 及びσの値は理想値にかなり近く、その結果、R_l = 1.1 nm の超高深さ分解能の達成に成功したと考えられる。実際に、*w* とσを理想値 0.3 nm とし、λ_{ID}^{eff} = 0.4 nm に相当するλ = 0.5 nm を用いても、得られる深さ分解能は~0.7 nm にまでしか向上しないことを確認した。

100 eV Ar^+イオン照射で得られた Al-*LVV* 深さプロファイルのリーディングエッジにおける 1.1 nm の高深さ分解能に対して、トレーリングエッジでは 3.2 nm と 300 eV での 2.3 nm よりも低い分解能が得られた。表 5-2 から、ミキシング層の厚さ *w* がリーディングエッジとトレーリングエッジで同じであるのに対し、表面荒れσがトレーリングエッジで非常に大きくなっていることが分かる。トレーリングエッジでの深さ分解能 3.2 nm はσ_t = 1.5 nm の約 2 倍であり、σの効果のみを考慮した時の深さ分解能が 2σで与えられることを考えると[18]、トレーリングエッジでの深さ分解能の低下は表面荒れの増加が原因であると考えられる。図 5-1(b)に太い実線で示した 100 eV の

Al-*LVV* 深さプロファイルを見てみると、4 層目の AlAs 層の GaAs/AlAs 界面でのプロファイル変化は 2 層目の AlAs 層の GaAs/AlAs 界面での変化に比べて急峻でないことが分かる。ここで、4 層目の AlAs 層の GaAs/AlAs 界面での深さプロファイルは表 5-2 で示した Al-*LVV* トレーリングエッジ(AlAs/GaAs 界面)でのパラメータを用いて再現できることから、GaAs 層では表面荒れは増加していないことが分かる。更に、2 層目の AlAs 層の GaAs/AlAs 界面で超高分解能が得られていることを考慮すると、表面荒れの増加は主に AlAs 層のトレーリングエッジ(AlAs/GaAs 界面)で生じていると考えられる。

5-3-2. エッチングレート

表 5-2 から、300 eV の時は AlAs 層のエッチングレートが GaAs 層のそれよりも 15%程度小さいことが分かる。更に 100 eV Ar^+イオンでは、AlAs 層のエッチングレートが GaAs 層に比べて 2/3 程度にまで減少している。一方、500 eV 以上の Ar^+イオンを用いた GaAs/AlAs 超格子のスパッタ深さ分析では一般に、GaAs 及び AlAs 層のエッチングレートは同じとして取り扱われている[12]。Lee 等は、実験で得られた GaAs/AlAs 超格子の深さプロファイルに対してモンテカルロ計算による解析を行い、実験的に直接観測することが困難ではあるものの、500 eV Ar^+イオン照射において GaAs 層のエッチングレートが AlAs 層と比べて、数%大きいことを見出している[19]。これらの結果は、GaAs 及び AlAs 層のスパッタリング収率の差が、500 eV 以下の低エネルギーAr^+イオンに対して次第に増加することを示している。この原因として、低速イオンと固体表面の相互作用によるスパッタリング収率の変化が考えられる。更に、用いた装置の到達真空度が~2×10^{-7} Pa であり、低速イオンではエッチングレートが低いこと、Al と酸素が結合しやすいことから、真空中に存在する水分子の影響が考えられる。AES 測定では酸素が検出されなかったものの、表面に AES の検出限界以下の酸素により Al 酸化物が形成され、エッチングレートが低くなっている可能性がある。

上述したように、100 eV Ar^+イオン照射では、AlAs 層のトレーリングエッジで表面荒れの増加及び深さ分解能の劣化が見られた。AlAs 層のエッチングレートが GaAs 層のそれと比較して約 2/3 であることを考えると、深さ分解能の劣化は、AlAs/GaAs 界面のエッチング中にミキシング層内にエッチングされにくい AlAs が残留し、表面荒れが増加してしまうことが原因であると考えられる。ここで、表面荒れはスパッタ深さ分析中に試料を回転させることで著しく低減できることが知られており[20]、試料回転を組み合わせることで深さ分解能の劣化がない深さプロファイルが得られると考えられる。

5-4. 結言

本章では、イオンの低エネルギー化が深さ分解能向上に有効であることを確認する為に、GaAs/AlAs 超格子の AES スパッタ分析を行った。また、拡張 MRI モデルによる AES スパッタ深さプロファイルの解析を行い、以下の結論を得た。

(1) 本研究で開発した差動排気型 UHV-FLIG を用いて、300 及び 100 eV の低速イオン照射においても、実用的なスパッタ時間で AES 深さプロファイルを測定することができた。
(2) 100 eV Ar^+イオンを用いて得られた深さプロファイルから、これまで報告されている値を大幅に上回る~1.0 nm の超高深さ分解能が得られた。
(3) 100 eV Ar^+イオン照射下では、GaAs 及び AlAs 層のエッチングレートに大きな差が見られた。これは、500 eV 以上の Ar^+イオン照射下では見られない現象であることから、GaAs 層及び AlAs 層のスパッタリング収率の差は、500 eV 以下で、低エネルギーになるに従って増加していく傾向があることが分かった。

本章で得られた結果は、スパッタ深さ分析においてイオンの低エネルギー化が深さ分解能向上に有効であることを証明するものである。また、高速イオンでは見られない GaAs と AlAs の間のエッチングレートの差が確認された。本研究の結果は、実用面だけでなく今後、低速イオンのスパッタリング現象に関する知見を得る上での、重要な役割を果たすと考えられる。

参考文献

[1] J. B. Clegg: J. Vac. Sci. Technol. A **13** (1995) 143.

[2] M. G. Dowsett, N. S. Smith, R. Bridgeland, D. Richards, A. C. Lovejoy and P. Pedrick: *Proc. 10th Int. Conf. Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS-X), 1995* (John Wiley & Sons, Chichester, 1997) p. 367.

[3] N. S. Smith, M. G. Dowsett, B. McGregor and P. Phillips: *Proc. 10th Int. Conf. Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS-X), 1995* (John Wiley & Sons, Chichester, 1997) p. 363.

[4] S. Hofmann: Rep. Prog. Phys. **61** (1998) 827.

[5] M. Inoue, R. Shimizu, K. Uta and T. Sato: J. Surf. Anal. **10** (2003) 31 [in Japanese].

[6] R. Shimizu and M. Inoue: J. Surf. Anal. **10** (2003) 154.

[7] J. C. Lee, C. S. Jeong, H. J. Kang, H. K. Kim and D. W. Moon: Appl. Surf. Sci. **100/101** (1996) 97.

[8] D. W. Oh, S. K. Oh, H. J. Kang, H. I. Lee and D. W. Moon: Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **190** (2002) 598.

[9] T. Matsutani, K. Iwamoto, T. Nagatomi, Y. Kimura, Y. Takai, R. Shimizu, R. Aihara and Y. Sakuma: J. Surf. Anal. **7** (2000) 314.

[10] T. Matsutani, K. Iwamoto, T. Nagatomi, Y. Kimura and Y. Takai: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) L481.

[11] J. Kato, T. Nagatomi and Y. Takai: J. Appl. Phys. **94** (2003) 6372.

[12] S. Hofmann: Surf. Interface Anal. **21** (1994) 673.

[13] S. Hofmann: Appl. Surf. Sci. **70/71** (1993) 9.

[14] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: Surf. Interface Anal. **17** (1991) 927.

[15] K. Kajiwara and K. Kawai: Surf. Interface Anal. **15** (1990) 433.

[16] M. G. Dowsett and R. Collins: Philos. Trans. Roy. Soc. London A **354** (1996) 2713.

[17] S. Hofmann: Surf. Interface Anal. **35** (2003) 556.

[18] A. Rar, S. Hofmann, K. Yoshihara and K. Kajiwara: Appl. Surf. Sci. **144-145** (1999) 310.

[19] H. I. Lee and R. Shimizu: J. Vac. Sci. Technol. B **16** (1998) 2528.

[20] A. Zalar: Thin Solid Films **124** (1985) 223.

第 6 章　電子線照射下の絶縁物表面の表面電位及び帯電量の定量測定

6-1. 緒言

半導体デバイス評価において、ゲート絶縁膜などの絶縁物分析は層構造やドーパントの深さ分析と共に重要な位置を占める[1]。また、電子線リソグラフィーにおいても、電子線照射により絶縁物に誘起される帯電によって引き起こされる、電子線偏向によるパターンエラーが問題となっている。絶縁物の分析においては帯電を抑えた測定が行われているものの、完全に帯電を抑えた測定は困難である。帯電を完全に抑えた分析や、リソグラフィーにおける電子線偏向量の見積りなどを行う為には、帯電現象の理解が不可欠であり、電子線照射下の絶縁物表面の表面電位や帯電量を定量的に測定することが必要となる。絶縁物表面に誘起される表面電位については既に、半導体集積回路の SEM によるテスト技術である CCVC として広く利用されている[2]。また裏等は、絶縁物の SEM 観察時に見られる異常コントラストについて、モデルの提案を行いその説明に成功しているが、表面電位の見積りは定性的なものに留まっている[3-6]。そこで本章では、絶縁物の帯電現象に関する知見を得る為、これまで定性的にしか扱われていなかった電子線照射下の絶縁物表面の表面電位及び帯電量の新しい定量測定法の提案を行った。先ず、本測定を行う為に試作した試料台について述べる。次に表面電位及び帯電量の測定結果と、得られた結果から明らかとなった帯電に関する知見について述べる。

6-2. 実験

6-2-1. 試料

本研究に用いた絶縁物試料は、~50×2×0.056 mm^3 の焼結した Al_2O_3 シートから切り出した、大きさが~8.5×2×0.056 mm^3 の Al_2O_3 焼結体である。本実験では、帯電が定常状態に至るまでの試料電流や表面電位などの測定を行う為、用いた電子のビーム電流は通常の AES 測定の数十%以下とした。AES により確認された試料の構成元素は Al と O だけであった。絶縁物試料の表面形状を確認する為に SEM 観察を行った。使用した装置は電界放出型 SEM (Hitachi S-700)である。本装置は電子銃に電界放出型電子源を搭載しており、nA 以下の低ビーム電流で観察が行える為、観察中の帯電を極力抑えることが可能である。観察は加速電圧 25 kV、ビーム電流–0.1 nA、倍率 3000 倍で行った。図 6-1 に得られた SEM 像を示す。数μm サイズの Al_2O_3 粒が存在していることを確認した。

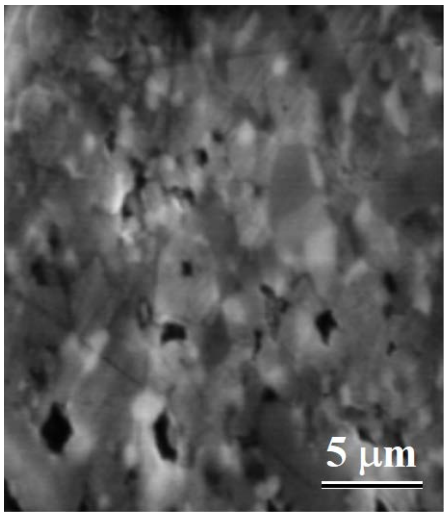


図6-1. Al_2O_3試料のSEM像。

6-2-2. 表面電位測定用試料台

絶縁物表面の表面電位は、金属の仕事関数測定に広く用いられている二次電子法により測定した[7-10]。表面電位は二次電子スペクトルの立ち上がり位置から求めることができる。二次電子法を用いて絶縁物の二次電子スペクトルを測定する場合、汎用の試料台では電子線照射により誘起される表面電位によって試料周囲の電界に歪みが生じる。この電界歪みにより、二次電子スペクトルも歪み、二次電子スペクトルの立ち上がり位置の正確な測定が行えなくなる[9,10]。そこで、電界の歪みを低減し、二次電子スペクトルの立ち上がり位置を正確に測定する為の試料台を作製した。

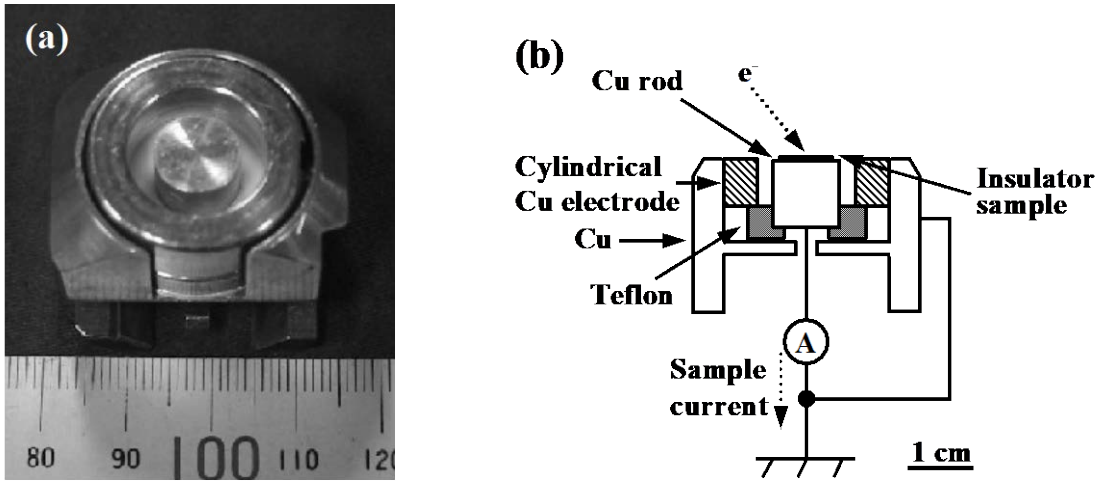


図 6-2. 試作した表面電位測定用試料台の(a)外観写真及び(b)模式図。

図 6-2(a)は試作した試料台の外観写真、(b)は模式図である。試作した試料台では試料を載せる

中央の Cu ロッド電極部分が周囲の Cu 円筒電極からテフロンリングにより絶縁されている。この様に、試料周辺が接地電位となる形状を採用することで電界歪みが低減され、二次電子スペクトルの正確な測定を行うことができる。これに対して汎用の試料台では、Cu ロッド電極と Cu 円筒電極が一体であり、試料台全体にバイアスが印加されることになり、二次電子スペクトルが大きく歪むことになる。

図 6-3 は、試料台の Cu ロッド電極への印加バイアスを変化させた時の二次電子スペクトルの変化を示したもので、(a)は汎用の試料台、(b)は改良した試料台に対する結果である。試料には Cu ロッド上に蒸着した厚さ~300 nm の Au 薄膜を用い、バイアス電圧を 0、–10、–20 及び–30 V と変化させて測定した。試作した試料台を用いた場合、汎用の試料台で得られたスペクトルに比べて二次電子スペクトルの立ち上がりが鋭く、またバイアス電圧が–10 V 以上では立ち上がり位置のシフト量がバイアス電圧とほぼ線形関係にあることが分かる。以上により、試作した試料台により試料周辺の電界の歪みが大幅に低減できていることを確認した。

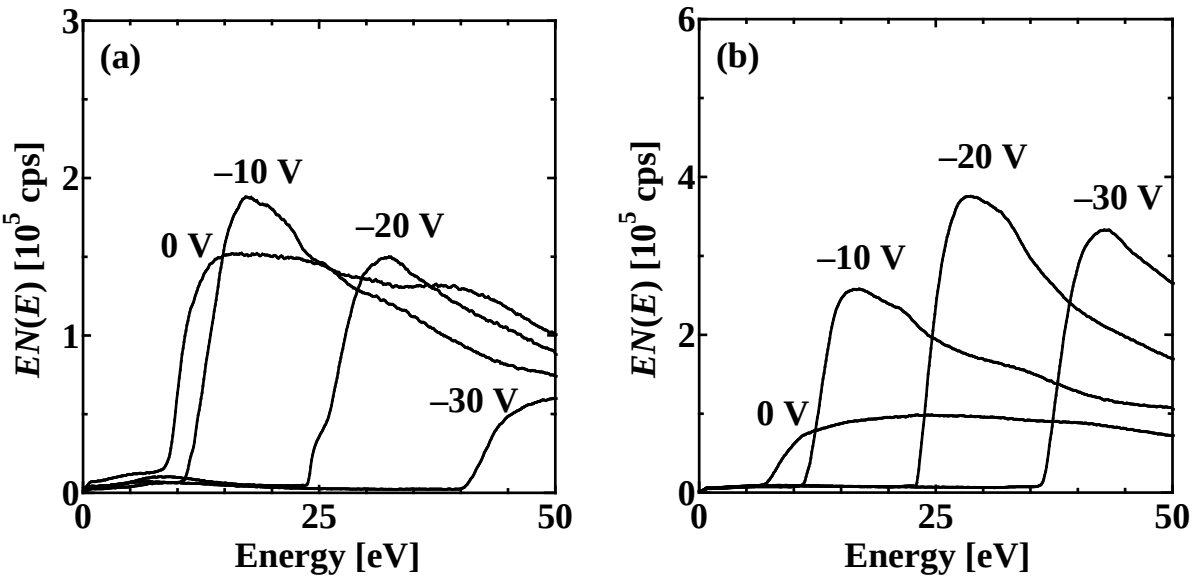


図 6-3. 試料への印加バイアスの変化による二次電子スペクトルの変化。(a)汎用の試料台及び(b)試作した試料台。

試作した試料台の有効性を更に確認する為に、バイアス電圧の変化量と二次電子スペクトルの立ち上がり位置のシフト量との関係を測定した。試料は図6-2に示したCuロッド上に蒸着した厚さ~300 nmのAu薄膜である。試料への印加バイアスは0から–200 Vである。測定結果を図6-4に示す。比較の為、バイアス電圧と二次電子スペクトルの立ち上がり位置が一致する時の関係を破線で示してある。バイアス電圧の変化量と二次電子スペクトルの立ち上がり位置のシフト量との間に非常に良い比例関係が見られることが分かる。図6-4から、試作した試料台が絶縁物試料の表面電位測定に対して非常に有効であることを確認した。測定結果と破線とのずれは、電界歪みの残留に

よるものと考えられる[9,10]。このずれの為、2-2-2で述べた仕事関数測定を行う時と同様、表面電位V_Sは二次電子スペクトルの立ち上がり位置E_{2nd}から、次式によって決定しなければならない。

$$V_S = \frac{E_{2nd}}{\alpha} \tag{6-1}$$

ここで、αは較正係数で、図6-4に示した測定結果の傾きに相当する。本実験では–1.27 eV/Vと得られた。

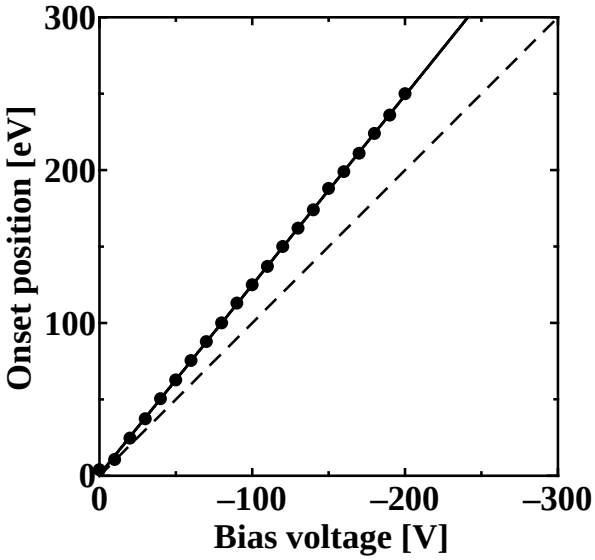


図6-4. バイアス電圧の変化量と二次電子スペクトルの立ち上がり位置のシフト量との関係。黒丸は測定結果、破線はバイアス電圧と二次電子スペクトルの立ち上がり位置が等しい時の関係を示す。

6-2-3. 帯電量測定用試料台

帯電量は、ビーム電流I_{be}、試料電流I_{sam}及び二次電子電流I_{2nd}を測定することで求めることができる。帯電に寄与する電流I_{cha}は、次式で与えられる。

$$I_{cha} = I_{be} - \left(I_{sam} + I_{2nd}\right) = I_{be} - I_{tot} \tag{6-2}$$

ここでI_{tot}はI_{sam}とI_{2nd}の和である。帯電量QはI_{cha}の時間積分によって得られることから、

$$Q = \int_0^{t_0} I_{cha}\,dt = \int_0^{t_0} (I_{be} - I_{tot})\,dt \tag{6-3}$$

ここでt_0は、帯電が定常状態に至った時の時間である。

(6-3)式から分かるように、帯電量を測定する為には正確なビーム電流の測定と、電子線照射直後からの試料電流と二次電子電流の時間変化の測定が必要となる。そこで、二次電子電流を測定する為の検出立体角2πの二次電子検出器と、ビーム電流測定の為のファラデーカップを試作した。

図 6-5 は二次電子検出器の(a)外観写真と(b)模式図である。二次電子検出器はセルロイド製で、

表裏両面に~300 nm の Au を蒸着して導電性を持たせてある。また、二次電子検出器には電子線を通す為のϕ1 mm の穴があり、二次電子検出器の上にはファラデーカップが取り付けられている。なお、図 6-5(a)はファラデーカップを外した状態である。ファラデーカップはステンレス製で、電子線を通す為のϕ1 mm の穴がある。なお、試料台部分には、図 6-2 に示した試料台を用いた。

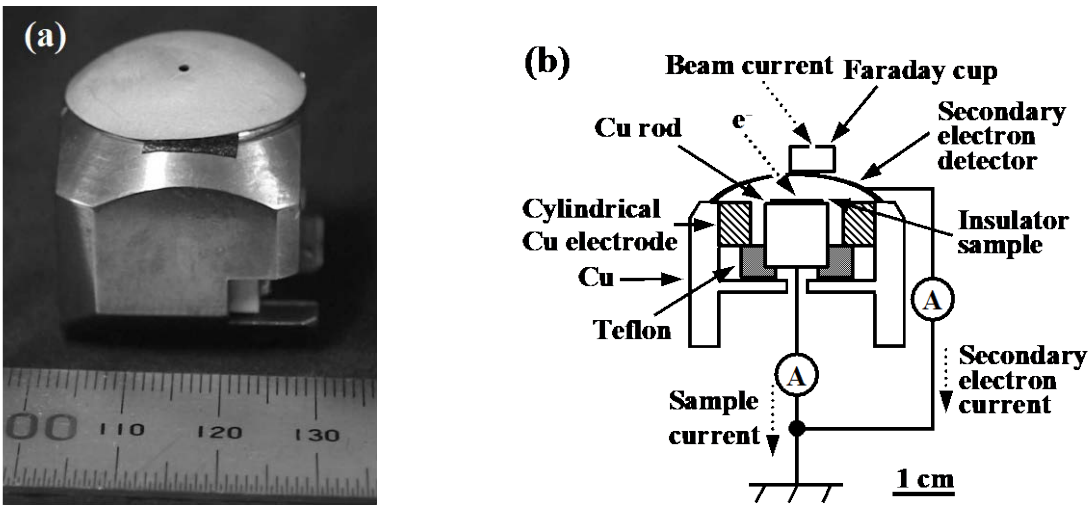


図 6-5. 試作した二次電子検出器を取り付けた試料台の(a)外観写真と(b)模式図。

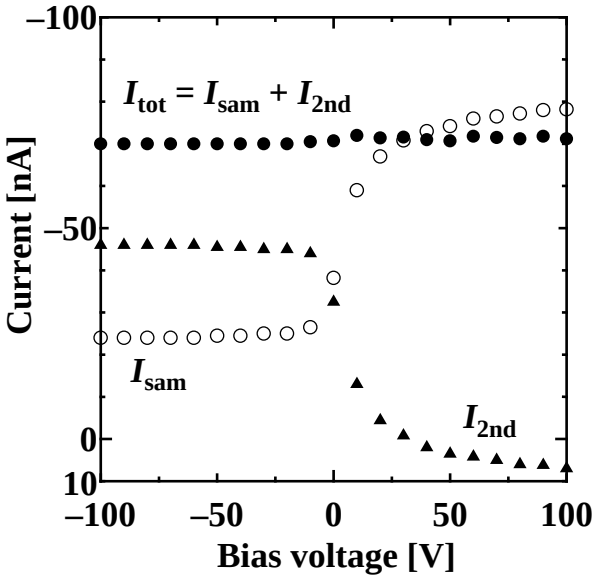


図 6-6. 二次電子検出器による二次電子収集。

試作した二次電子検出器を用いて正確に二次電子電流が測定できるかを確認する為に、金属試料に対して試料への印加バイアスを変化させて試料電流 I_{sam} 及び二次電子電流 I_{2nd} を測定した。試料台の Cu ロッド電極に電子線を照射した時の、試料電流 I_{sam}、二次電子電流 I_{2nd} の測定結果を図 6-6 に示す。$I_{tot} = I_{sam} + I_{2nd}$ である。–100 から 100 V のバイアス電圧の変化に対して I_{tot} は~3%の誤

差内でほぼ一定であることから、二次電子を全て収集できていることを確認した。

表 6-1 はファラデーカップの動作確認を行った結果である。Au は二次電子検出器表面の金薄膜である。二次電子検出器に+100 V を印加し、二次電子検出器表面の金へ電子を照射して測定した電流よりも、ファラデーカップで測定した電流のほうが大きくなっていることから、ファラデーカップにより高エネルギーの反射電子も収集できていることが分かる。ファラデーカップに+100 V 印加した時に電流値が若干増加しているのは、電子線を通す為に開けた穴から僅かに出て行く低速電子を引き込んだ為である。従って正確なビーム電流を測定する為に、ビーム電流測定はファラデーカップに+100 V を印加して行うことにした。なお、ファラデーカップに+100 V を印加して得られる I_{be} と、金属試料における $I_{tot} = I_{sam} + I_{2nd}$ が一致することも確認した。

表 6-1. ファラデーカップによるビーム電流測定。

	Measured current [nA]
Applied to Au (+100 V)	–16.4
Faraday cup (0 V)	–19.8
Faraday cup (+100 V)	–20.5

6-3. 試料電流

図 6-7(a)は Al_2O_3 試料に電子線を照射した時の、試料電流の時間変化の測定結果である。電子線照射開始直後の試料電流~–2 nA は、徐々に~–11 nA まで増加し、その後一定であることが分かる。この試料電流の変化が止まった状態が、帯電の定常状態と考えられる。このように、絶縁物試料では時間経過に伴って帯電が進行し、試料電流が変化していくことが分かる。

図 6-7(b)及び(c)も(a)同様、電子線を絶縁物に照射した時の試料電流の変化を示したものであるが、(a)の測定とは試料上の測定箇所が異なる。(b)と(c)の測定箇所は同じで、(b)、(c)はそれぞれビーム電流–8、–1 nA の時の結果である。時間経過による試料電流の変化の傾向は(b)、(c)で同じであり、ビーム電流が大きい(b)の方が速く帯電の定常状態に至っていることが分かる。また、(b)、(c)を(a)と比較すると、試料電流の時間変化の傾向が大きく異なっていることが分かる。これは、図 6-1 の SEM 像で見られた数μm の Al_2O_3 粒の存在による場所依存性を反映していると考えられる。また、AES の検出感度~0.3%以下の組成で、主に粒界に存在していると考えられる不純物の組成の揺らぎも、場所依存性に寄与している可能性がある。なお、図 6-7 において、急激な試料電流の変化が見られないことから、本実験条件では電子線が帯電によって弾かれるといった現象が発生していないことを確認した。

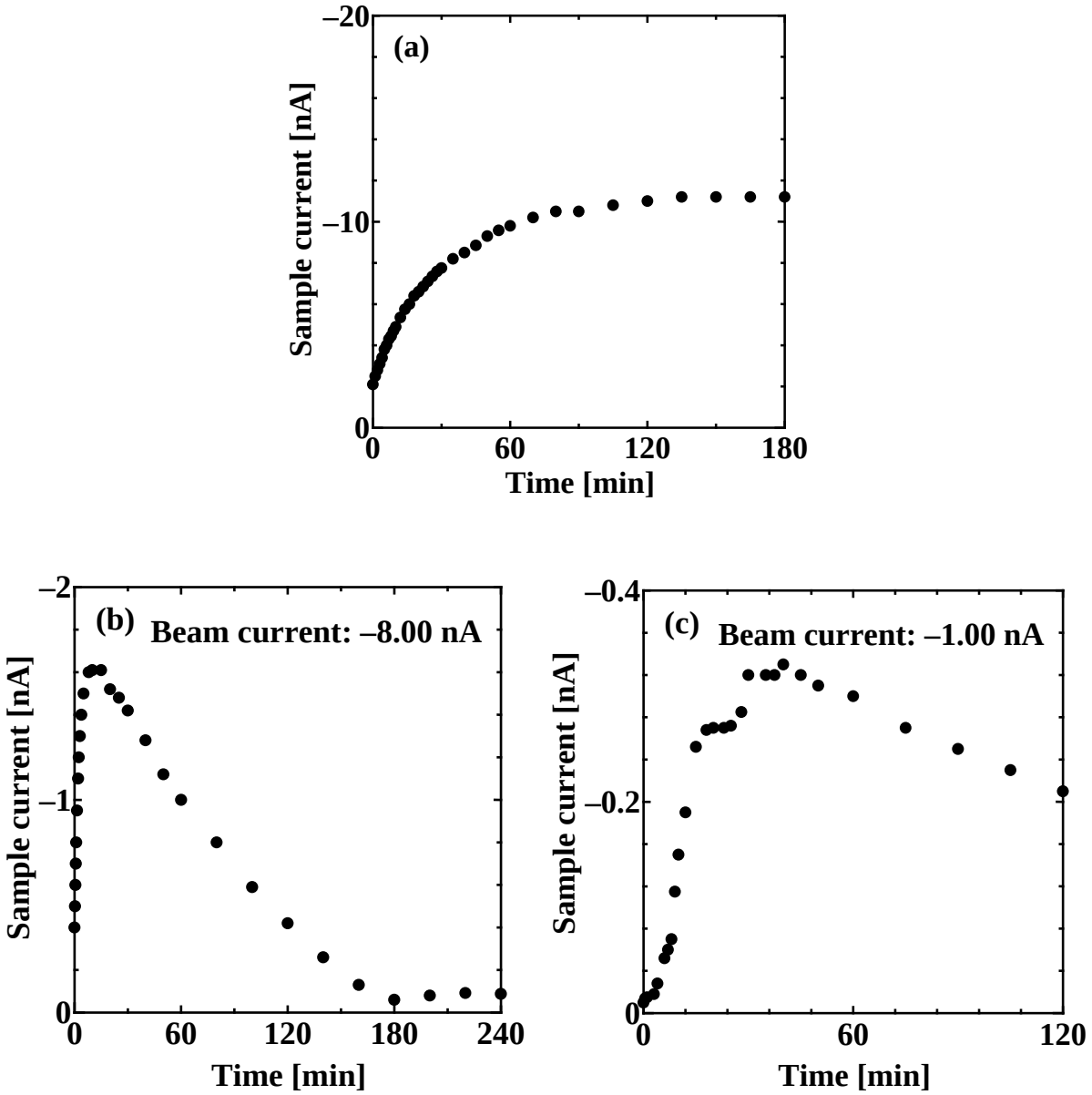


図6-7. 電子線照射中の試料電流の時間変化。(a) と(b)(c)は試料上の異なる箇所で測定した試料電流の変化。(b)と(c)の測定箇所は同じ。(b)ビーム電流–8.00及び(c) –1.00 nA。

6-4. 表面電位

図 6-8(a)は、試料電流を変化させた時の二次電子スペクトルの変化を示している。スペクトル測定は試料電流が安定し、帯電が定常状態に至った後に行い、全てのスペクトルは同一箇所で測定した。図中、破線で示した–0.980 nA の時のスペクトルは強度を 1/10 倍してある。図 6-8(a)から、試料電流が増加するに従って二次電子スペクトルの立ち上がり位置が高エネルギー側へシフトしていることが分かる。このシフトは、放出された二次電子が分析器に向かって加速されていることを意味しており、試料電流が大きいほど負の高い表面電位が誘起されていることを示している。

図 6-8(b)に、図 6-8(a)の二次電子スペクトルの立ち上がり位置から(6-1)式を用いて計算した、表

面電位の試料電流依存性を示す。試料電流と表面電位の間に、明らかな比例関係があることが分かる。これは、図 6-9 に示すように、高抵抗ではあるが有限の抵抗値を持つ絶縁物試料(~10^7 Ω·cm)が抵抗として働き、試料を通って接地電位へ流れ込む電子による試料電流の為に、試料表面に負のバイアス電圧が誘起されていると考えられる。図 6-8(b)の傾きから、抵抗値 R を 76.7 GΩと求めることができる。

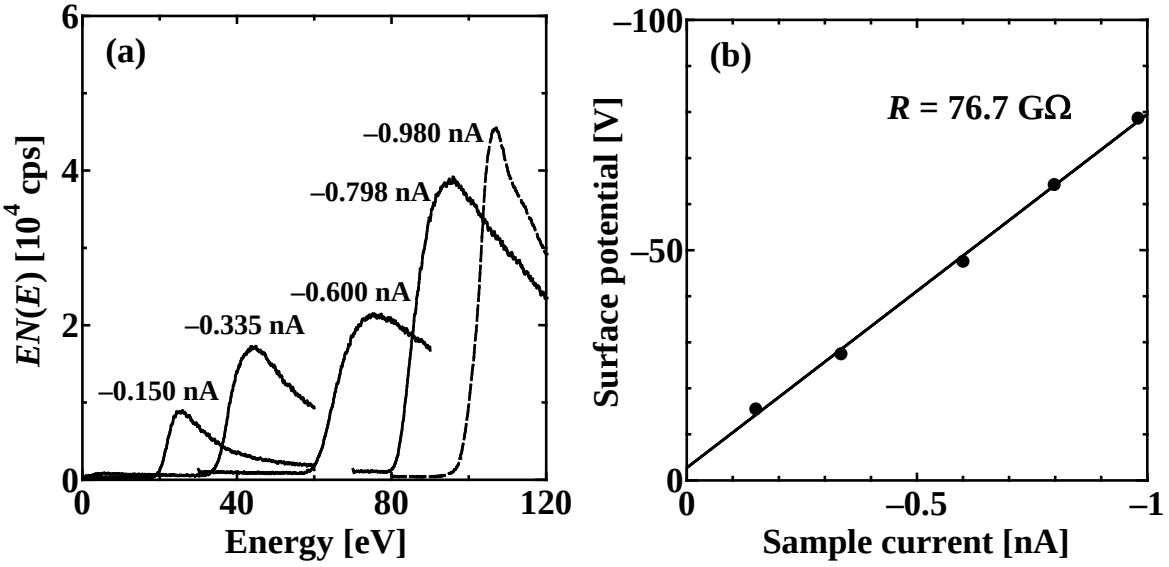


図6-8. (a)試料電流を変化させた時の二次電子スペクトルの変化。(b)表面電位の試料電流依存性。

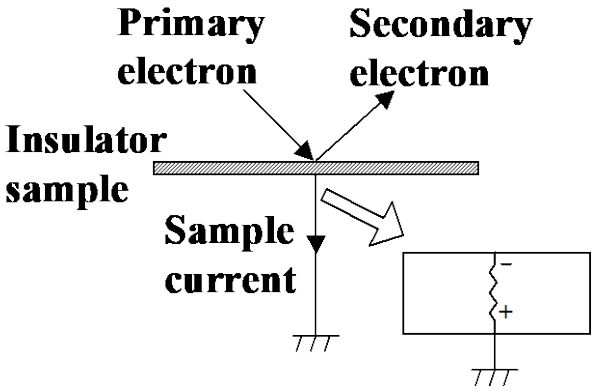


図6-9. 試料電流により試料表面に誘起されるバイアス電圧の模式図。

図 6-10 は、試料を 0.01 mm ずつ移動させて測定した帯電が定常状態に至った後の二次電子スペクトルである。図 6-7 の試料電流の場所依存性から予想される通り、二次電子スペクトルも測定箇所によって大きく変化していることが分かる。図中、一番下のスペクトルの測定位置では、帯電が見られなかった。これは添加物が多く存在すると考えられる Al_2O_3 の粒界に電子線が照射されていると考えられる。また、一番上のスペクトルは、二つのスペクトルが重なったような分布をしており、2 つ以上の Al_2O_3 粒にまたがって電子線が照射され、それぞれの Al_2O_3 粒からのスペ

クトルが重なっていると考えられる。

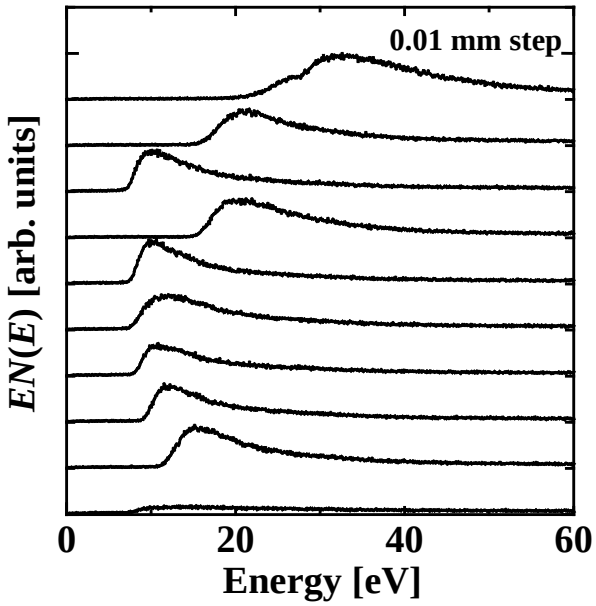


図 6-10. 測定箇所による二次電子スペクトルの変化。場所の間隔は 0.01 mm。一番下は帯電が見られなかった場所、一番上では 2 つの Al_2O_3 粒からのスペクトルが重なっている。

次に、帯電が二次電子放出に与える影響を調べる為に二次電子スペクトルの時間変化を測定した。図6-11(a)は、図6-7(b)に示したビーム電流–8 nAの時の二次電子スペクトルを示したもので、実線及び破線は、それぞれ試料電流の増加時及び減少時のスペクトルである。また、太い実線及び太い破線は、それぞれ試料電流増加時及び減少時に~–0.8 nAの同一の試料電流を示した時のスペクトルである。図6-11(b)に、図6-11(a)より得られた各試料電流での二次電子スペクトルの立ち上がり位置を示す。●は試料電流増加時、×は減少時の立ち上がり位置である。試料電流が~–0.8 nAの時の二次電子スペクトルの比較から、試料電流が同じであれば二次電子スペクトルの立ち上がり位置も同じであるのに対し、二次電子スペクトルの形状や強度が大きく異なっていることが分かる。これは、帯電により表面近傍に蓄積された電荷の分布が2つの状態で異なっていることを示唆している。また、図6-11(b)に見られる比例関係は、電荷が蓄積している間も試料が抵抗として機能していることを意味している。図6-11(b)において比例関係が維持されていることから、本実験条件では入射電子が表面電荷及び表面電位によって殆ど影響を受けていないと考えられる。

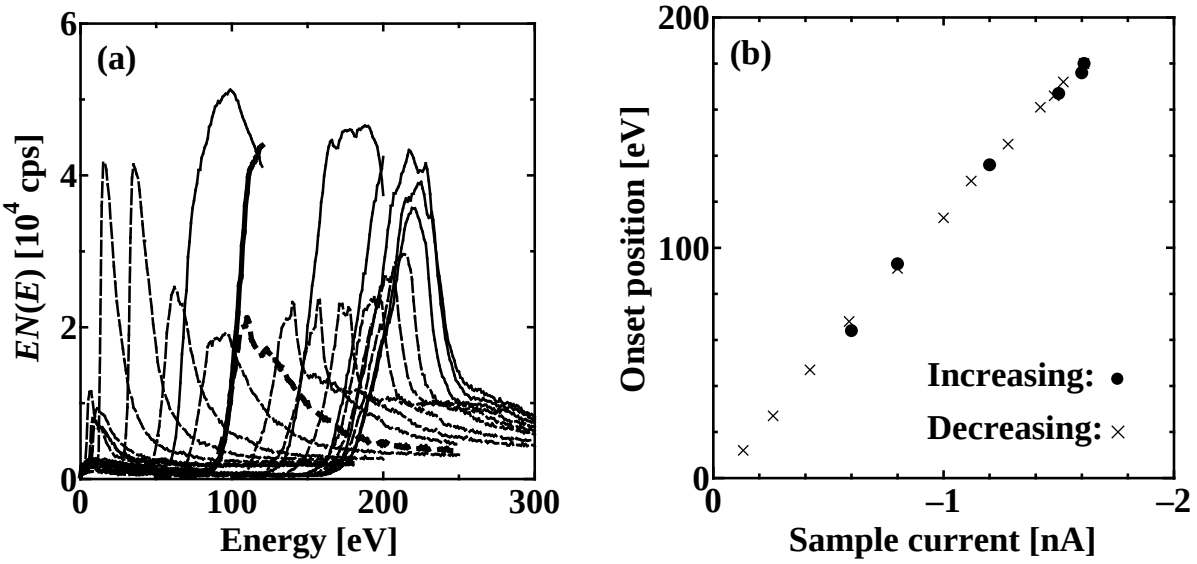


図 6-11. 電子線照射の時間経過による試料電流変化に伴う二次電子スペクトルの変化。(a)二次電子スペクトル、(b)二次電子スペクトルの立ち上がり位置の試料電流依存性。

以上の結果から、表面電位が微小領域の抵抗及び試料電流によって決まっていることを明らかにした。一方、二次電子の放出量は、表面電位が同じ時でさえ、試料中の電荷分布に大きく影響を受けている。また、今回提案した手法は、表面電位の測定だけでなく微小領域の抵抗のマッピングにも応用が可能である。

6-5. 帯電量

図 6-5 に示した帯電量測定用試料台を用いて測定した、電子線照射時間の経過に伴う試料電流 I_{sam}、二次電子電流 I_{2nd} 及び全電流 $I_{tot} = I_{sam} + I_{2nd}$ の変化を図 6-12(a)に示す。ファラデーカップで測定したビーム電流 I_{be} は、–2.1 nA であった。帯電の定常状態における全電流 I_{tot} がビーム電流–2.1 nA と一致していることから、定常状態では帯電に寄与する電流がゼロであることを確認した。図 6-12(b)は電子線照射初期段階の全電流を拡大して示したもので、電子線照射開始直後は全電流がビーム電流より若干少なく、徐々に定常値に近づいていることが分かる。このビーム電流と全電流の差を(6-3)式に従って時間積分することにより、帯電量は–150 nC と得られた。

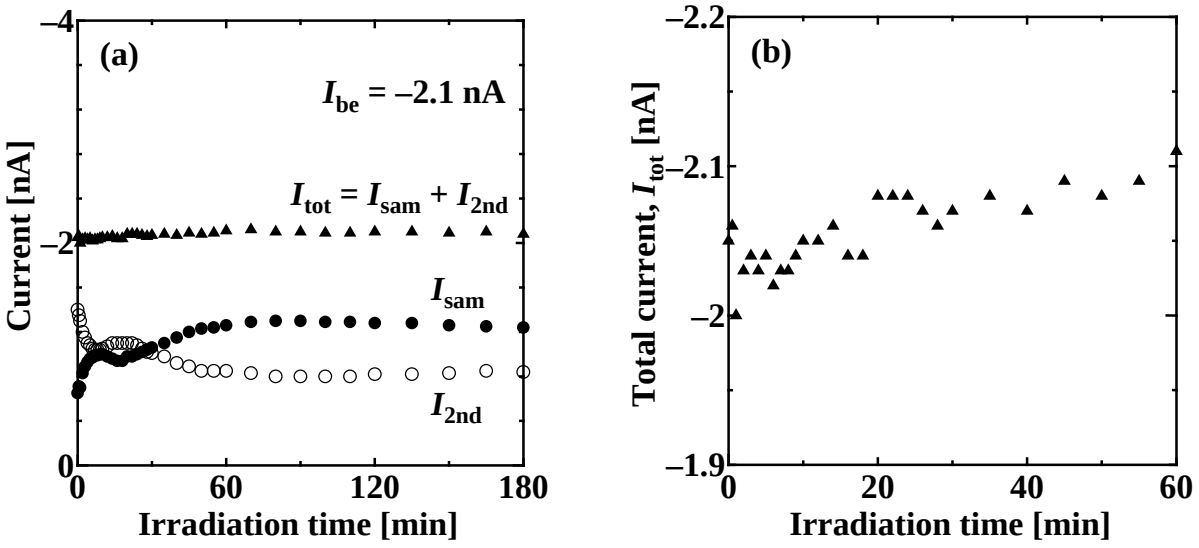


図 6-12. (a)帯電が定常状態に至るまでの電子線照射中の試料電流 I_{sam}、二次電子電流 I_{2nd} 及び全電流 I_{tot} の変化。(b)電子線照射初期段階の全電流 I_{tot} の変化。ビーム電流 I_{be} は–2.1 nA。

図6-13は、ビーム電流を図6-12の測定時の10倍の、I_{be} = –21 nAで帯電量を測定した結果である。試料の位置依存性が結果へ影響を与えるのを避ける為、電子線はI_{be} = –2.1 nAの時と同じ箇所に照射した。式(6-3)より帯電量はI_{be} = –2.1 nAの場合と同じ–150 nCと得られ、今回の実験条件では、I_{be}が異なっても帯電量が同じであることが分かった。電子の飛程は入射エネルギーに依存する為、I_{be} = –2.1及び–21 nAの時の飛程は同じであり、入射電子の飛程領域内及び電子が接地電位へ流れる際に通過する領域内に存在するトラッピングサイトに電子が蓄積されると考えられることから、帯電量はトラッピングサイトの分布に強く依存していることが示唆される。ただし、帯電の定常状態では電荷の蓄積が見られないことから、定常状態ではトラッピングサイトが定常的に占有されていると考えられる。

ここで、図6-12(a)及び図6-13(a)に示した二次電子電流I_{2nd}は、双方ともに電子線照射開始直後から減少し始めている。図6-12(a)及び図6-13(a)から見積られる電子線照射初期段階の二次電子収率は、入射エネルギーが10 keVと高いにも関わらず~0.8と比較的大きく、その結果、表面近傍で電子が欠乏し、初期の二次電子電流の減少が見られていると考えられる。測定により得られた帯電量が–150 nCであったことを考えると、試料中へ蓄積された電子は表面近傍の電子の欠乏によって誘起される正電荷を打ち消すと考えられる。これは、トラッピングサイトの帯電現象への寄与が、–150 nCの帯電量から単純に予想されるよりも大きいことを意味している。

帯電の定常状態での二次電子収率δは、ビーム電流I_{be} = –2.1及び–21 nAの時、それぞれδ = 0.40及び0.43であった。本実験条件ではI_{be} = –2.1及び–21 nAとでは定常状態での表面電位が10倍異なることが予想されることから、定常状態での表面電位は二次電子収率に殆ど影響を与えていないと考えられる。伝導帯の底より高いエネルギーを持つ入射及び二次電子は、金属中の電子と同じよ

うに絶縁物中を移動していることを考慮すると、これら自由に動いている電子が定常状態における二次電子放出を支配していると考えられる。

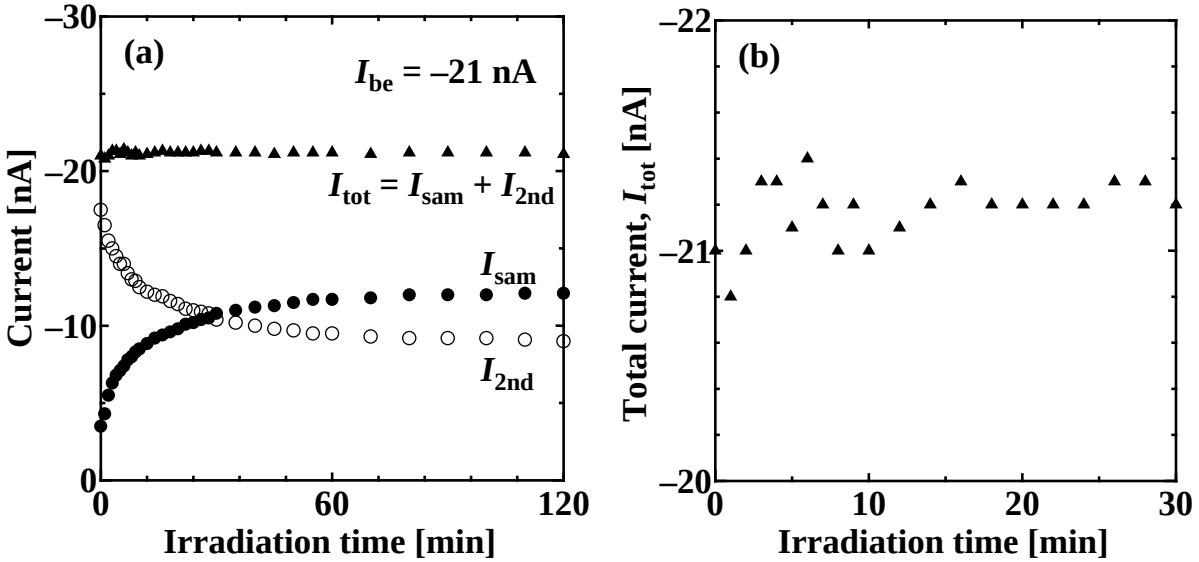


図 6-13. (a)帯電が定常状態に至るまでの電子線照射中の試料電流 I_{sam}、二次電子電流 I_{2nd} 及び全電流 I_{tot} の変化。 (b)電子線照射初期段階の全電流 I_{tot} の変化。ビーム電流 I_{be} は図 6-12 の測定時の 10 倍の–21 nA。

6-6. 結言

本章で得られた結果を以下にまとめる。

(1) 表面電位及び帯電量の定量測定の為の特別な試料台を試作した。
(2) 絶縁物表面に誘起される表面電位の測定から、本研究で用いた試料は抵抗として機能しており、表面電位が試料電流により誘起されていることを明らかにした。
(3) 電子線照射に伴う表面電位の変化を測定し、表面に蓄積された電荷の分布が二次電子放出に大きく影響を与えることを明らかにした。
(4) 帯電量の定量測定を行い、帯電量はビーム電流に依存せず、帯電現象が電荷のトラッピングサイトの分布に強く影響を受けていることが明らかとなった。

本手法は、未だ殆ど行われていない電子線照射下の絶縁物表面分析における表面電位及び帯電量の定量測定を可能にしたものであり、デバイス分析や電子線リソグラフィーにおけるパターンエラーの解析など、その応用範囲は広いと考えられる。

参考文献

[1] O. Ueda: OYOBUTURI **72** (2003) 539 [in Japanese].

[2] D. L. Crosthwait and F. W. Ivy: Scan. Electron Microsc. **IV** (1974) 935.

[3] K. Ura and H. Fujioka: Adv. Electron. Electron Phys. **73** (1989) 233.

[4] K. Ura: J. Electron Microsc. **47** (1998) 143.

[5] S. Aoyagi and K. Ura: J. Electron Microsc. **48** (1999) 555.

[6] K. Ura and S. Aoyagi: J. Electron Microsc. **49** (2000) 157.

[7] B. L. Henke, J. A. Smith and D. T. Attwood: J. Appl. Phys. **48** (1977) 1852.

[8] K. G. Eyink, B. C. Lamartine and T. W. Haas: Appl. Surf. Sci. **21** (1985) 29.

[9] I. Ogoh, R. Shimizu and H. Hashimoto: Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **24** (1985) 1145.

[10] I. Ogoh, R. Shimizu, H. Hashimoto, M. Gautier, J. P. Duraud and C. Le Gressus: Scan. Electron Microsc. **IV** (1985) 1441.

第 7 章　仕事関数測定を用いたスパッタ深さ分析

7-1. 緒言

半導体デバイスの微細化においては、高深さ分解能だけでなく高面内分解能でのドーパント濃度分布の分析が必須となる[1]。ドーパント分析には、その高い検出感度と広いダイナミックレンジから、主に SIMS が用いられる[2]。収束イオンビームを用いた SIMS に代表されるように、高エネルギーイオン照射ではイオンビーム径を 10 nm 程度に絞ることが可能であるものの[3,4]、近年の高分解能 SIMS 深さ分析においては、低速イオンが用いられる為面内分解能が犠牲となってしまう。また、マトリックス効果が大きく定量性に欠けるといった問題もある[5]。

SIMS に対し、電子線をプローブとする AES は、電界放出型電子源を用いると電子線を nm オーダーで絞ることができる為、面内分解能が高く、更にマトリックス効果が小さいことから定量性も良いという特徴を持つ[6]。また、スパッタエッチングに低速イオンを用いれば、高面内分解能に加え、高深さ分解能も達成できる。しかしながら、AES は検出感度が~0.3%と低い為、ドーパント分析には殆ど用いられず、層状試料の界面分析に広く用いられてきた[7]。

高い面内分解能が期待できる電子線を用いてドーパント濃度を分析する技術として、ドーパント濃度が半導体のフェルミ準位、即ち仕事関数に影響を与えることを利用した、SEM による電位コントラスト観察や[8]オージェ電位コントラスト(Auger voltage contrast, AVC)法などが報告されている[9-12]。これらの手法は原理的にはドーパント濃度の変化を識別できるだけの能力を持っているものの、表面準位が AVC へ与える影響等の為にドーパント濃度の変化に対する仕事関数の変化が小さくなり、これまでの報告では n 型、p 型の判別に利用されるに留まっている。しかしながら、表面準位の影響は、高エネルギー、高電流の電子線を用いることにより殆ど無視できることが報告されている[10,12]。これは、電界放出型電子源を搭載した AES 装置に適した条件であると言える。

そこで本章では、AES 測定システムを用いた高面内分解能のドーパント分析を目指して、ドーパント濃度に依存した仕事関数の変化を二次電子法により測定することを提案した。仕事関数測定において、これまで AVC として報告されているオージェピークのシフトではなく、二次電子スペクトルの立ち上がり位置のシフトを用いる二次電子法を採用した理由は、以下の通りである。

(1) 二次電子のエネルギーは数十 eV 以下であり、AVC で用いられる~100 eV 以上のオージェ電子のエネルギーと比べて低い為、高いエネルギー分解能で測定でき、僅かな仕事関数の変化を測定できる。

(2) AES ピークを用いた測定に比べ、S/N が格段に高い[13]。

第 2 章及び第 6 章で述べた通り、試料へバイアスを印加して測定を行う場合、正確な二次電子スペクトルの立ち上がり位置のシフト量を得る為には電界歪みを抑えた測定系が必要となるものの、これまでの報告では殆ど考慮されていない。そこで本章の実験では、第 6 章で述べた二次電子スペクトルの立ち上がり位置を正確に測定できる試料台を用いた。先ず、ドーパント濃度が異

なる p 型 Si に対して二次電子法を適用し、仕事関数測定によりドーパント濃度分析を行った結果について述べる。更に GaAs/AlAs 超格子試料及び BN デルタドープ Si 試料のスパッタ深さ分析に二次電子法を応用した結果を示し、二次電子法を用いたスパッタ深さ分析が AES 測定システムを用いたドーパント分析に非常に有効であることを示す。

7-2. p 型 Si のドーパント濃度分析

7-2-1. 実験

測定に用いた装置は、第 2 章で述べたオージェ走査顕微鏡 JAMP-3 である。AES 測定及び仕事関数測定の為の入射電子のエネルギー及び電流はそれぞれ 10 keV 及び~-30 nA とした。スパッタクリーニングには 1 keV Ar^+イオンを用いた。電子線及びイオンビームの直径は~10 μm 及び~2 mm であった。

用いた試料は、ドーパント濃度が異なる 3 種類の B ドープ p 型 Si である。各試料のドーパント濃度を表 7-1 に示す。以下では、ドーパント濃度が 8.80×10^{15}、2.00×10^{17} 及び 5.60×10^{19} atoms/cm^3 の試料を、それぞれ p-Si (L)、p-Si (M)及び p-Si (H)とする。全ての p 型 Si は、ウェハから~10×10×1 mm^3 のサイズに切り出して試料台にセットした。用いた試料台は、二次電子法において印加するバイアスによる電界歪みを低減できる、図 6-2 に示した表面電位測定用試料台である。

また、試料を装置へ搬入する前に、仕事関数測定のリファレンス試料として用いる厚さ~300 nm の Au 膜を、全ての試料に対して表面の約半分の領域に蒸着した。仕事関数測定の前に、C や O などの表面汚染によるピークが AES スペクトルに見られなくなるまでスパッタクリーニングを行った。表面清浄化にスパッタクリーニングを用いることにより、同じ状態の表面が容易に再現できる。ここで、スパッタクリーニングはスパッタ深さ分析におけるスパッタエッチングと同じ状況である。

二次電子法では、未知試料の仕事関数をリファレンス試料の仕事関数との相対値として計測する。半導体の仕事関数Φ_sとリファレンス試料の仕事関数Φ_{ref}の差$\Delta\Phi$は、

$$\Delta\Phi = \Phi_s - \Phi_{ref} = \frac{E_s^{2nd} - E_{ref}^{2nd}}{\alpha} \tag{7-1}$$

で表される。ここで、E_s^{2nd} 及び E_{ref}^{2nd} は半導体及びリファレンス試料の二次電子スペクトルの立ち上がり位置に相当する。αは較正係数である。αは、図 6-4 に示した二次電子スペクトルの立ち上がり位置の変化量ΔE^{2nd}と試料へ印加するバイアス電圧の変化量ΔV_bとの関係から求めることができる。

$$\Delta E^{2nd} = -\alpha \cdot e\Delta V_b \tag{7-2}$$

e は素電荷である。バイアス電圧 V_b は、式(7-2)の比例関係が成り立つ範囲の値に設定した。また、ドーパント濃度の変化に対応する仕事関数の変化が僅かであり、より高精度な二次電子スペクトルの立ち上がり位置の測定を行う必要がある為、試料形状に僅かながら影響を受ける較正係数αを、p 型 Si 上に蒸着した Au 膜を用いて、それぞれの試料毎に測定した。得られた較正係数の値

も表 7-1 に示す。

表 7-1. 各 p 型 Si 試料のドーパント濃度、較正係数、リファレンス Au との二次電子スペクトルの立ち上がり位置の差及び実験と計算で得られた仕事関数差。$E_F - E_V$ の計算値も示してある。仕事関数は p-Si (L)の仕事関数に対する相対値として示す。

Sample	Dopant concentration [atoms/cm^3]	Correction factor α	Difference in onset of SE spectra [eV]	Experiment	Calculation	
				Difference in work function [eV]	$E_F - E_V$ [eV]	Difference in work function [eV]
p-Si (L)	8.80×10^{15}	1.17	0.17	0.00	0.183	0.000
p-Si (M)	2.00×10^{17}	1.47	0.35	0.09	0.102	0.081
p-Si (H)	5.60×10^{19}	1.35	0.36	0.12	−0.044	0.227

7-2-2. 表面汚染による仕事関数の変化

本実験では、仕事関数測定において清浄表面が必要である。二次電子法では電子線を試料に照射して放出される二次電子スペクトルの立ち上がり位置から仕事関数を測定するが、一般に電子線照射により表面汚染が誘起されることが知られている。二次電子スペクトル測定中の試料表面の汚染により仕事関数が変化する可能性がある為、先ず電子線照射時間の経過に伴う仕事関数の変化を測定した。

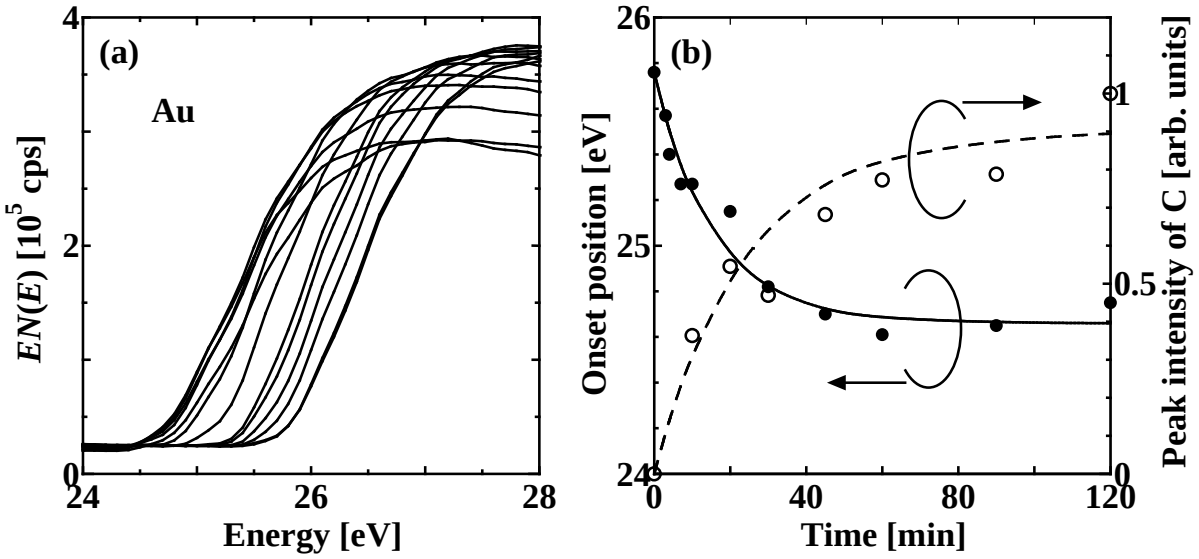


図 7-1. (a)電子線照射時間の経過に伴う二次電子スペクトルの変化。(b)時間経過に伴う二次電子スペクトルの立ち上がり位置と C-*KLL* オージェピーク強度の変化。

図 7-1(a)は、電子線照射時間の経過に伴う、リファレンス試料である Au の二次電子スペクトルの変化の測定結果である。この時の電子のビーム電流は~–30 nA である。仕事関数は表面状態に非常に敏感な為、電子線誘起表面汚染によってスペクトルが著しく変化している。図 7-1(b)に、Au の二次電子スペクトルの立ち上がり位置及び不純物である C-*KLL* オージェピーク強度の変化を電子線照射時間の関数として示す。電子線照射時間の経過に伴い C-*KLL* ピーク強度が増加し、Au の二次電子スペクトルの立ち上がり位置が低エネルギー側へシフトしていることが分かる。また、スパッタクリーニング直後の方が、仕事関数が大幅に変化していることも判明した。ここで電子線照射直後の電子線照射時間と仕事関数の変化量を見積ると、~1.0×10^{-3} eV/sec と得られた。二次電子スペクトルの立ち上がり位置測定に必要な時間が 5 秒程度であることから、スペクトル測定中の変化量は最大でも 5×10^{-3} eV 程度と見積られ、電子線誘起表面汚染による仕事関数のシフトが、ドーパント濃度が異なる p 型 Si の間の仕事関数の差に比べて十分小さいことを確認した。

7-2-3. p 型 Si の仕事関数測定

6-4 節で述べた通り、試料の抵抗値により表面電位が発生し、二次電子スペクトルがシフトする可能性がある。そこで、ビーム電流を変化させて二次電子スペクトルの測定を行った。得られた結果を図 7-2 に示す。バイアス電圧は–22 V とした。スペクトル強度をビーム電流で規格化すると全スペクトルが重なることから、立ち上がり位置がビーム電流に依存せず、Si 試料が十分な導電性を有していることを確認した。

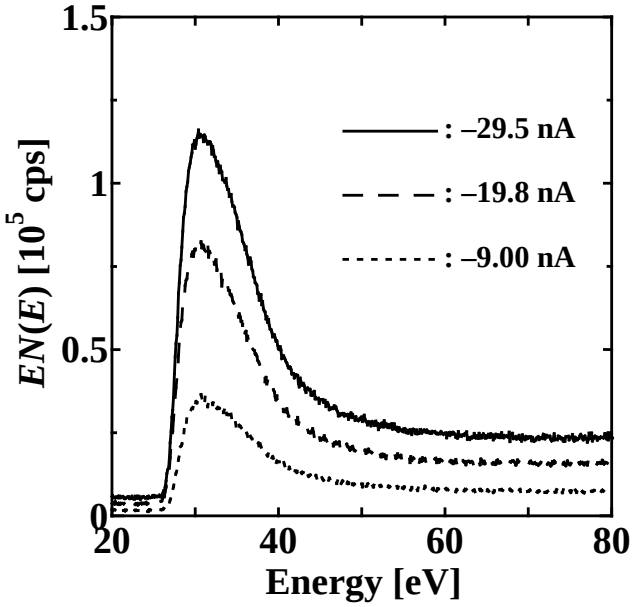


図 7-2. p 型 Si におけるビーム電流を変化させた時の二次電子スペクトルの変化。

図 7-3(a)から(c)の実線は、p-Si (L)、p-Si (M)及び p-Si (H)の二次電子スペクトルを示している。リファレンスの Au からの二次電子スペクトルは図中に破線で示してある。二次電子スペクトル測定時に p-Si (L)及び p-Si (H)へ印加したバイアス電圧は–20.0 V、p-Si (M)では–22.0 V である。

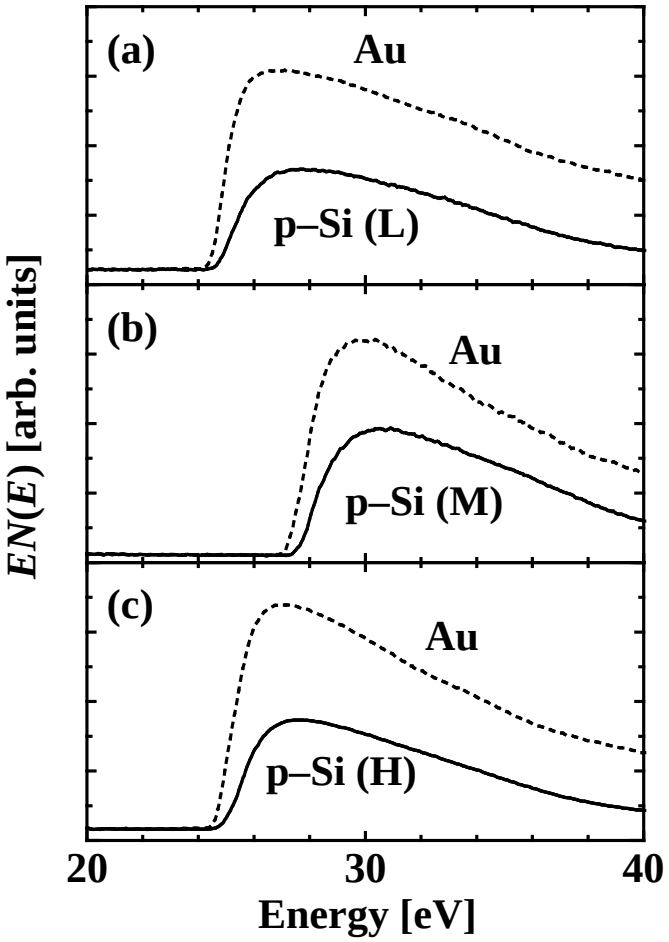


図 7-3. (a) p-Si (L)、(b) p-Si (M)及び(c) p-Si (H)からの二次電子スペクトル。リファレンス Au からの二次電子スペクトルも併せて示してある。

表 7-1 の 4 列目に、図 7-3 から得られた p 型 Si とリファレンス Au との二次電子スペクトルの立ち上がり位置の差を示す。立ち上がり位置が p-Si (L)から p-Si (H)へ、即ちドーパント濃度が高くなるにつれて高エネルギー側へ変化していることが分かる。これは、p 型 Si 中のドーパント濃度が高いほどフェルミ準位が価電子帯に近い為に仕事関数大きいことに一致し、結果として二次電子スペクトルの立ち上がり位置が高エネルギー側へシフトする。(7-1)式及び較正係数αを用いて、それぞれの p 型 Si とリファレンス Au の二次電子スペクトルの立ち上がり位置の差から求めた仕事関数の差を、表 7-1 の 5 列目に示す。仕事関数の差は p-Si (L)の仕事関数に対する相対値で示してある。二次電子法により、ドーパント濃度に依存した仕事関数の僅かな差が測定できていることが分かる。

ここで比較の為、バルクの仕事関数の差を計算により簡単に見積った。フェルミ準位 E_F 及び価電子帯頂上 E_V のエネルギー差は、

$$E_F - E_V = kT \ln\left(\frac{N_V}{N_A}\right) \tag{7-3}$$

で与えられる。k はボルツマン定数、T は絶対温度(T = 300 K)、N_V (= 1.04×10^{19} cm^{-3})は価電子帯の実効状態密度、N_A はアクセプタ濃度である。試料間の $E_F - E_V$ の差が、仕事関数の差に相当する。表 7-1 の 6 及び 7 列目に、(7-3)式から得られた $E_F - E_V$ 及び仕事関数の差の計算結果を示す。計算で得られた p-Si (L)と p-Si (M)の仕事関数の差が実験結果と良く一致していることが分かる。一方、p-Si (L)と p-Si (H)の仕事関数差は、実験値と計算値とで差が見られた。これは、$E_F - E_V$ の計算結果が負であることから、(7-3)式が 5.60×10^{19} atoms/cm^3 のような高いドーパント濃度に対する計算に対応していない為であると考えられる。p-Si (M)の $E_F - E_V$ が 0.102 eV であることを考えれば、実験から得られた p-Si (M)及び p-Si (H)間の 0.03 eV の仕事関数差は妥当な値であると言える。

二次電子法を用いた半導体の仕事関数測定においては、電子線照射によって生成されるキャリアによる表面電位の変化を考慮する必要がある。キャリア生成による表面電位の変化は電子線の入射エネルギー及びビーム電流を高くすることで、殆ど無視できることが報告されている[10,12]。本実験条件ではビーム電流を変化させても立ち上がり位置の変化が見られなかったことから、キャリア生成の効果が抑えられていることを確認した。

また、イオン照射による表面の清浄化は、再現性良く同じ表面を得ることができる反面、表面のアモルファス化により二次電子スペクトルの立ち上がり位置の変化が、ドーパント濃度に依存したフェルミ準位の差から予想されるよりも小さくなることが報告されている[10]。このアモルファス化の効果は、入射電子のエネルギーを上げるか、アモルファス層の厚みを減少させることによって低減することができる[10]。本実験では仕事関数の僅かな差が測定できていることを考慮すると、イオン照射によるアモルファス化の影響を、ドーパント濃度のスパッタ深さ分析へ本手法を応用できる程度にまで低減できていると考えられる。

以上の結果は、二次電子法を用いた仕事関数測定が、半導体デバイスのドーパント濃度のスパッタ深さ分析に対して非常に有効であることを示している。そこで以下、7-3、7-4 節では、本手法のスパッタ深さ分析への応用を試みた結果について述べる。

7-3. GaAs/AlAs 超格子試料のスパッタ深さ分析

用いた試料は表 4-1 で示した GaAs/AlAs 超格子試料で、GaAs/AlAs 試料は~10×10×0.5 mm^3 のウェハから~1×1×0.5 mm^3 の大きさに切り出して用いた。試料台には図 3-13 に示したイオンビーム軸調整用試料台を用いた。二次電子法における較正係数は試料台の形状に依存する為、この試料台に対する較正係数を測定した。図 7-4 に較正係数の測定結果を示す。測定に用いた試料は GaAs である。黒丸は測定結果、破線はバイアス電圧と立ち上がり位置が一致する時の関係を示している。図 7-4 及び(7-2)式から得られた較正係数は 1.15 である。本章のこれ以降の実験には同じ試料台を

用いている為、実験結果の解析には全てこの較正係数の値を用いた。図 7-4 の線形性から、測定に用いるバイアス電圧は–19 V とした。また、用いたイオン銃は 3-3 節で述べた差動排気型 UHV-FLIG である。入射イオンには 300 及び 100 eV の低速 Ar^+イオンを用い、イオン電流密度はそれぞれ 31、17 μA/cm^2 である。

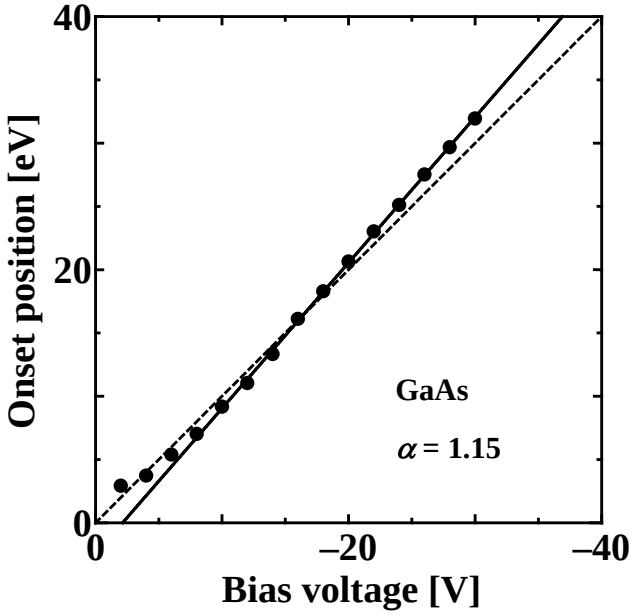


図7-4. バイアス電圧の変化量と二次電子スペクトルの立ち上がり位置のシフト量との関係。黒丸は測定結果、破線はバイアス電圧と二次電子スペクトルの立ち上がり位置が等しい時の関係を示している。

図 7-5(a)及び図 7-6(a)は、それぞれ 300 及び 100 eV Ar^+イオンを用いたスパッタエッチングにより得られた、GaAs/AlAs 超格子試料の仕事関数の深さプロファイルである。比較の為に、Al-*LVV* 深さプロファイルも図 7-5(b)及び図 7-6(b)に示す。図 7-5(a)及び図 7-6(a)の深さプロファイルは、仕事関数変化を二次電子スペクトルの立ち上がり位置の変化から較正係数及び(2-5)式を用いて求めたもので、縦軸は各深さプロファイルでの仕事関数の最小値をゼロとした相対値で示してある。図 7-5(a)及び図 7-6(a)の結果から、GaAs 層及び AlAs 層との間で 0.5 eV 程度の仕事関数の変化が見られることが分かる。

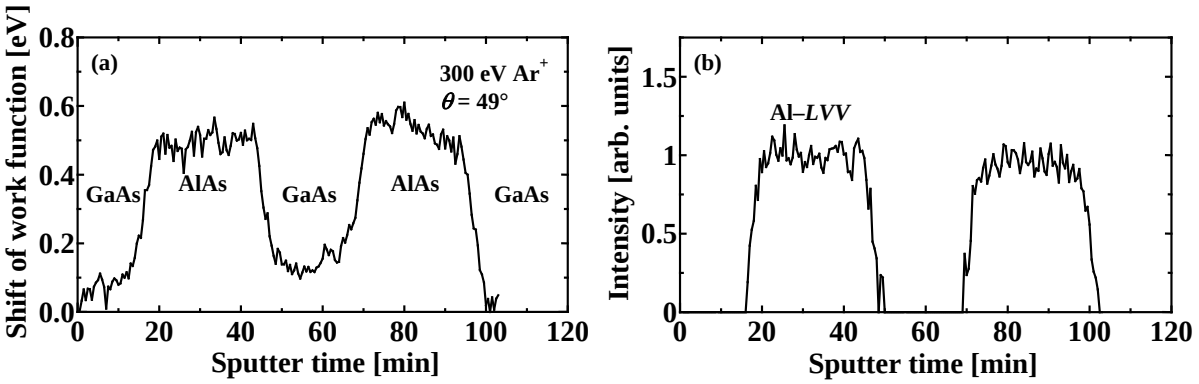


図 7-5. 300 eV Ar^+イオンを用いたスパッタ深さ分析で得られた GaAs/AlAs 超格子の(a)仕事関数及び(b) Al-*LVV* の深さプロファイル。

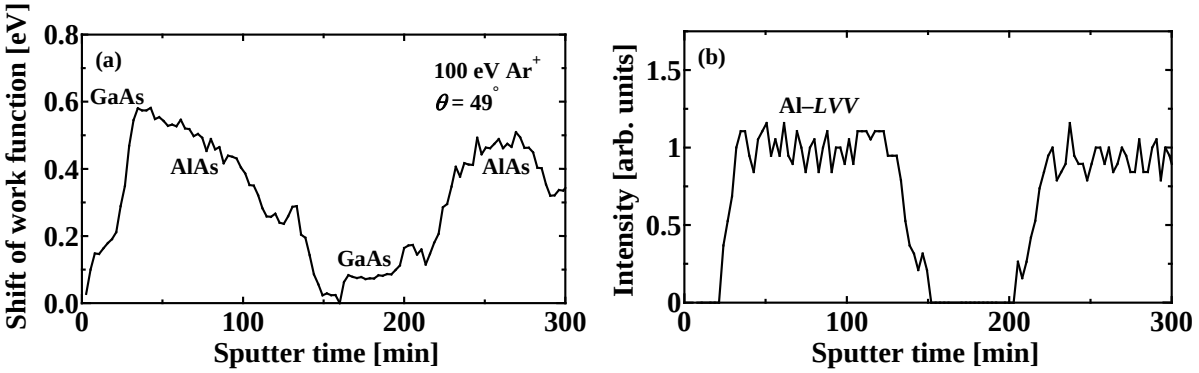


図 7-6. 100 eV Ar^+イオンを用いたスパッタ深さ分析で得られた GaAs/AlAs 超格子の(a)仕事関数及び(b) Al-*LVV* の深さプロファイル。

300 及び 100 eV イオン照射で得られた仕事関数の深さプロファイルは、共に Al-*LVV* の深さプロファイルより鈍っており、特に 100 eV における仕事関数の深さプロファイルの形状は、AlAs 中で層の厚さ~22 nm にわたって大きく変化していることが分かる。これに対して Al-*LVV* 深さプロファイルにはこのような変化は見られない。ここで GaAs 及び AlAs の仕事関数の大小関係に注目すると、AlAs の仕事関数の方が 0.5 eV 程度高い。半導体試料では、二次電子法によりフェルミ準位と真空準位の間のエネルギーが測定できる。フェルミ準位がバンドギャップの中央に位置すると仮定し､バンドギャップと電子親和力の文献値[14]からフェルミ準位及び真空準位の差を求めると、GaAs が~4.8 eV、AlAs が~4.6 eV と、実験結果とは逆に AlAs の方が低い値が得られる。仕事関数は組成だけでなく、表面準位やバンドベンディング、試料表面の形状などの多くの影響を受ける。イオン照射を行うと、アトミックミキシングや選択スパッタリングによる組成変化、入射イオンの蓄積、表面荒れなどが誘起される。更に 5-3-2 で述べた通り、AlAs 層では表面の僅かな酸化も考えられる。これら多くの要因により、プロファイルの鈍りなどが引き起こされていると考えられ、現時点では主な原因は不明である。

7-4. BN デルタドープ Si 試料のスパッタ深さ分析

用いた試料は BN デルタドープ Si 試料である。厚さ 2 nm のアモルファス Si をスペーサとして厚さ 0.05 nm の BN が計 10 層、Si(100)基板上に積層されている[15,16]。

先ず、これまでの実験同様 100 eV Ar^+イオンを用いて、仕事関数測定による BN デルタドープ Si 試料の深さ分析を試みた。しかしながら、全く再現性のある結果が得られなかった。そこで 100 eV Ar^+イオンを試料へ~60 分照射し、表面を清浄化した後に AES スペクトルを測定した。図 7-7(a)に結果を示す。スペクトル中に炭素ピークが見られる。より詳細に調べた結果、試料搬入直後に表面に存在する炭素は、100 eV Ar^+イオン照射により減少するものの、図 7-7(a)に示す程度で減少は飽和し、完全に除去できないことが分かった。これはイオンのエネルギーが低くスパッタリング収率が低い為、Si 表面へ吸着する炭素を完全に除去できない為であると考えられる。その結果、吸着炭素あるいは Si の炭化による仕事関数の変化、スパッタされにくい炭素の存在による表面荒れの増加等が起こり、再現性のある深さプロファイルが得られなかったと考えられる。

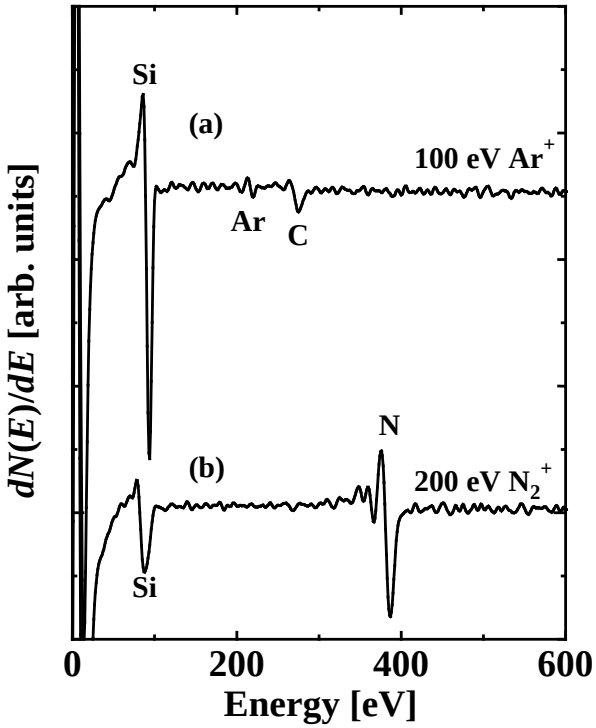


図 7-7. (a) 100 eV Ar^+及び(b) 200 eV N_2^+イオンによるスパッタクリーニング後の Si の AES スペクトル。

そこで、N_2^+イオンによる炭素汚染の除去を試みた。200 eV N_2^+イオン照射後の AES スペクトルを図 7-7(b)に示す。N_2^+イオン照射では炭素が除去できていることが分かる。これは、反応性 N_2^+イオン照射によって Si 表面が窒化したことで、炭素が吸着しにくい、あるいはスパッタされやす

くなったと考えられる。N_2^+イオンを用いる利点として炭素汚染が抑えられる他に、分子イオンである為実効的な入射エネルギーが半分になり、ミキシング層の厚さを低減できることも挙げられる。

図 7-8 は、BN デルタドープ Si 試料の AES スパッタ深さ分析の結果で、Si-*LVV*、B-*KLL*、N-*KLL* 及び O-*KLL* 深さプロファイルを示す。N-*KLL* 及び O-*KLL* 深さプロファイルから、N_2^+イオン照射の初期段階で表面の自然酸化膜がスパッタされ、窒素が蓄積されていることがわかる。N-*KLL* オージェピーク強度の増加が飽和した時の Si-*LVV* ピークのプロファイルから、Si が窒化していることを確認した。また、B のオージェピークが測定を通して全く観察されなかったことから、本試料のデルタドープ BN 層の濃度が、AES の検出感度以下であることを確認した。深さ 23 nm 付近に見られる O-*KLL* 強度の増加と、Si-*LVV*、N-*KLL* ピーク強度の減少は、Si(100)基板界面に存在する自然酸化膜の為である。なお、スパッタ時間から深さへの換算は、B が全く検出できなかった為、界面に存在する自然酸化膜の最表面側が 22.5 nm にあるものとして行った。

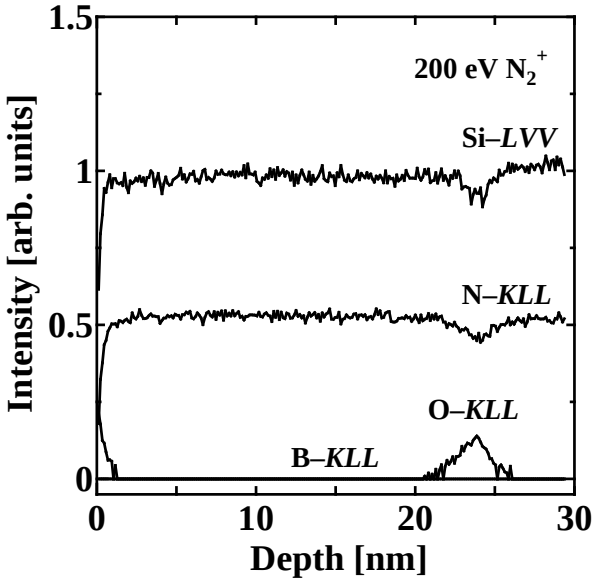


図 7-8. 200 eV N_2^+イオンを用いた BN デルタドープ Si 試料の AES スパッタ深さ分析の結果。

最後に、仕事関数測定を用いたスパッタ深さ分析の結果を図 7-9 に示す。破線は、デルタドープ BN 層が存在する深さを示している。AES では検出できなかったデルタドープ BN 層が、仕事関数測定により周期的な 0.01 eV 程度のピークとして検出できていることが分かる。このような低濃度デルタドープ試料を仕事関数測定により検出することに成功したのは本研究が初めてである。BN 層によるピークに加え、プロファイル全体に仕事関数の変化が見られる。測定開始直後の仕事関数の増加は、表面の自然酸化膜の除去と窒化 Si の形成に伴うものと考えられ、単体 Si 表面への 200 eV N_2^+イオン照射においても同じ傾向が見られることを確認した。深さ 20 ~ 25 nm に存在するディップは、Si 基板界面に存在する自然酸化膜に依るものである。深さ 2 ~ 20 nm では仕事関数が

大きく減少しており、この減少は基板 Si 及び単体 Si 試料では確認されなかったことから、基板界面に存在する自然酸化膜の影響やイオン照射による BN、特に B の Si 中への拡散などが原因として考えられる。ここで Ar^+イオン照射では再現性良く検出できなかった BN 層を N_2^+イオン照射で検出できた理由として、炭素による汚染の除去以外に、窒化によるバンドの変化や、Ar^+イオン照射では BN の結合が切れ、発生しやすいと予想される Si 内部への B の拡散が、N_2^+照射により抑えられたことなどが理由として考えられる。

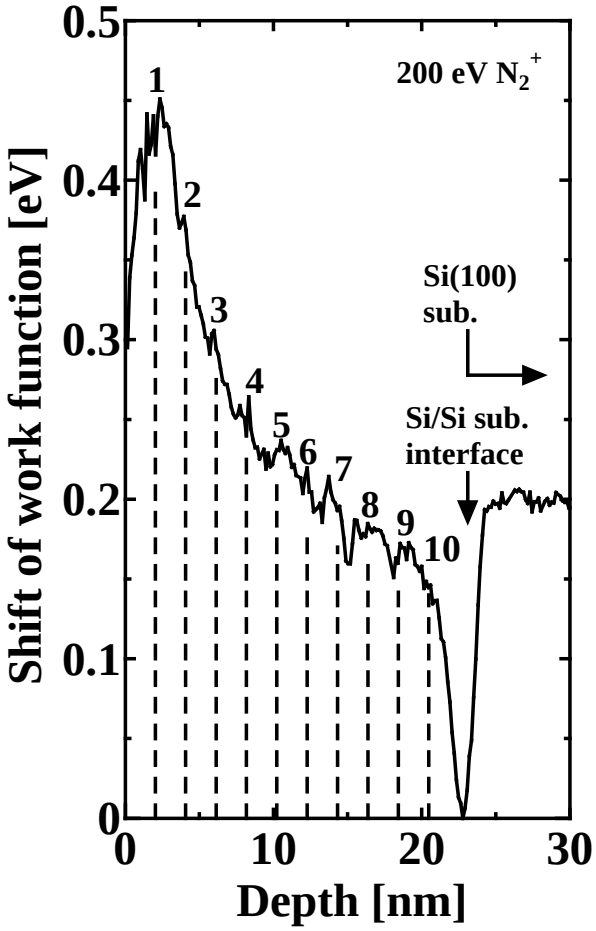


図 7-9. 仕事関数測定を用いた BN デルタドープ Si 試料のスパッタ深さ分析。

7-5. 結言

本章の結果を要約する。

(1) 二次電子法を用いた仕事関数測定によって、AES 測定システムを用いたドーパント分析が可能になった。

(2) 二次電子法を用いた仕事関数測定においては、電界歪みを低減する為の試料台が必須であり、汎用の試料台では二次電子スペクトルの立ち上がり位置の正確な測定は不可能で

ある。

(3) GaAs/AlAs 超格子試料及び BN デルタドープ Si 試料のスパッタ深さ分析に二次電子法を応用し、AES 測定システムを用いたドーパント分析が可能であることを示した。

以上の結果は、二次電子法を用いた仕事関数測定によって、SIMS に比べて遥かに高い面内分解能を持つ AES 測定系を用いたドーパント分析が可能であることを示唆している。今後の系統的な研究により、AES 測定システムの適用範囲が大きく広がることが期待される。

参考文献

[1] O. Ueda: OYOBUTURI **72** (2003) 539 [in Japanese].

[2] 日本表面科学会 編: *二次イオン質量分析法* (丸善, 1999).

[3] F. A. Stevie, S. W. Downey, S. R. Brown, T. L. Shofner, M. A. Decker, T. Dingle and L. Christman: J. Vac. Sci. & Technol. B **17** (1999) 2476.

[4] F. Hillion, F. Horreard and F. J. Stadermann: *Proc. 12th Int. Conf. Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS-XII), 1999* (John Wiley & Sons, Chichester, 2000) p. 205.

[5] S. Hofmann: Rep. Prog. Phys. **61** (1998) 827.

[6] S. Hofmann: Surf. Interface Anal. **35** (2003) 556.

[7] 日本表面科学会 編: *オージェ電子分光法* (丸善, 2001).

[8] D. D. Perovic, M. R. Castell, A. Howie, C. Lavoie, T. Tiedje and J. S. W. Cole: Ultramicroscopy **58** (1995) 104.

[9] R. Pantel: Appl. Phys. Lett. **43** (1983) 650.

[10] D. V. Klyachko and V. G. Kriegel: J. Vac. Sci. & Technol. A **8** (1990) 2637.

[11] D. V. Klyachko, S. A. Kozikov and V. G. Kriegel: Surf. Interface Anal. **18** (1992) 181.

[12] W. S. M. Werner, H. Lakatha, H. E. Smith, L. LeTarte, V. Ambrose and J. Baker: J. Vac. Sci. & Technol. B **16** (1998) 420.

[13] M. Kudo, Y. Sakai and T. Ichinokawa: J. Surf. Anal. **7** (2000) 188 [in Japanese].

[14] 永井治男, 安達定雄, 福井孝志 共著: *III-V 族半導体混晶* (コロナ社, 1988).

[15] Y. Homma, H. Takenaka, F. Toujou, A. Takano, S. Hayashi and R. Shimizu: Surf. Interface Anal. **35** (2003) 544.

[16] Y. Homma and H. Takenaka: J. Vac. Soc. Jpn. **46** (2003) 772 [in Japanese].

総括

本研究は、高性能で且つ汎用性も高い低速イオン銃の開発及び高分解能スパッタ深さ分析への応用を目的とし、更に電子線照射下の絶縁物表面の表面電位及び帯電量の定量測定法の確立、AES 測定システムによるドーパント分析技術の確立も視野に入れることで、AES 測定システムによる包括的なデバイス評価法の確立を目指したものである。以下に各章毎の要旨を述べる。

第 1 章では、本研究の背景について述べた。AES スパッタ深さ分析についての概要を説明し、高深さ分解能のスパッタ深さ分析を行うには低速イオンが必須であることを述べた。次に、電子線照射により誘起される二次電子放出について説明し、帯電現象の知見の必要性及び二次電子法による仕事関数測定によって AES 測定システムによるドーパント分析が行える可能性を述べた。最後に本研究の目的を述べた。

第 2 章では本研究で用いた表面分析手法である AES 及び二次電子法の原理を述べ、本研究で用いた実験装置の走査オージェ顕微鏡について説明した。

第 3 章では、高分解能スパッタ深さ分析に必要となる、超高真空浮遊型低速イオン銃(UHV-FLIG)の開発について述べた。先ず UHV-FLIG の基本構成及び特性評価の結果について、次にその結果をもとに設計・開発した差動排気系を有する UHV-FLIG の構成及び特性について説明した。得られた結果から、今回開発した低速イオン銃が、高分解能スパッタ深さ分析に十分対応が可能であることを確認した。

第 4 章では、深さプロファイルの定量解析に広く用いられている MRI モデルを、傾斜型 CMA を用いた深さ分析に対応させる為に行った、MRI モデルの拡張について述べた。また、拡張 MRI モデルの有効性を確認する為に、GaAs/AlAs 超格子試料の AES スパッタ深さ分析で得られた深さプロファイルを、拡張 MRI モデルを用いて解析した。解析の結果から、傾斜型 CMA を用いた高分解能スパッタ深さ分析で得られる深さプロファイルを正確に解析する為には、拡張 MRI モデルが必要であることを確認した。

第 5 章では、開発した差動排気型 UHV-FLIG を用い、GaAs/AlAs 超格子試料に対して行った高分解能 AES スパッタ深さ分析の結果について述べた。得られた深さプロファイルから、100 eV Ar^+ イオン照射によって 1.0 nm の超高深さ分解能が得られた。また、低速イオン照射では高速イオン照射時には見られない現象が起こることが明らかになった。更に、拡張 MRI モデルによる深さプロファイルの解析から得られた、低速イオンによるスパッタリング現象に関する知見を述べた。

総括

第 6 章では、電子線照射下の絶縁物表面の帯電現象に関する知見を得る為に、絶縁物表面の表面電位及び帯電量の定量測定法を提案した。表面電位及び帯電量を、それぞれ二次電子法及び二次電子電流測定によって定量的に測定することに成功した。また、帯電現象が電荷のトラッピングサイトの分布に強く影響を受けていることを明らかにし、帯電現象に関する新しい知見を得ることに成功した。

第 7 章では、半導体のドーパント濃度を二次電子法により分析する方法を提案し、本手法をドーパント濃度が異なる p 型 Si に適応することで、AES 測定システムを用いたドーパント濃度分析に成功した。更に GaAs/AlAs 超格子試料及び BN デルタドープ Si 試料のスパッタ深さ分析に二次電子法を応用し、仕事関数測定によって SIMS に比べて遥かに高い面内分解能を持つ AES 測定システムを用いたドーパント分析が可能であることを明らかにした。

以上、高イオン電流密度が得られ、汎用性が高い低速イオン銃を開発し、低速イオンを用いた高分解能 AES スパッタ深さ分析への応用を行った。GaAs/AlAs 超格子の AES スパッタ深さ分析において、100 eV Ar^+イオン照射で 1.0 nm の超高深さ分解能が得られた。これは現在最も高い深さ分解能である。

また、電子線照射下の絶縁物表面における表面電位及び帯電量の定量測定法を提案し、帯電現象に関する知見を得ることに成功した。

二次電子法を用いた仕事関数測定により、AES 測定システムを用いたドーパント分析が可能になった。このような測定に成功したのは本研究が初めてである。

本研究におけるこれらの研究成果は、AES 測定システムの適用範囲を大きく広げ、AES 測定システムによる半導体デバイスの包括的な評価法の確立への大きな一歩になるものであると考えている。

最後に今後の展望について述べる。

スパッタ深さ分析における深さ分解能の改善には、入射イオンの低エネルギー化が有効であることは本論文で述べた通りである。しかし、低速イオンを用いたスパッタ深さ分析を実際のデバイス分析の現場においてルーチンワーク化する為には、更なるスパッタ時間の短縮、即ちエッチングレートの向上が必要となる。今回開発したイオン銃に関して言えば、低速イオン照射時にオーバーフォーカスの傾向が見られた為、ワーキングディスタンスを短くして低速領域における電流密度を向上させることが有効である。また、本研究では入射イオンとして主に Ar^+を用いたが、Xe^+などの重希ガスイオンや反応性イオンなど、様々な入射イオンによるエッチングレート測定を行い、スパッタリング収率が高く、且つ表面荒れが生じにくい試料-入射イオン種の組み合わせを見出すことも重要である。

深さ分解能に関しては、高入射角でのイオン照射や、SF_6 などの多原子で構成されるガス種の利

用によってミキシング層を減少させることにより、更なる改善が期待される。最終的に目指すところは layer-by-layer でのスパッタエッチングであり、その様な状況に近付くに従い、分析室の残留ガスの試料表面への吸着が、深さ分解能の劣化へ及ぼす影響が大きくなるであろうと予想される。従って、分析装置に要求される到達真空度は更に高いものとなるが、本研究で開発した差動排気型 UHV-FLIG は分析室真空度を向上させる上で非常に有効である。他にも、第 7 章で述べたように、反応性イオン照射により、不純物が吸着しにくい表面に改質する方法も有効であると考えられる。また第 5 章で述べた通り、GaAs/AlAs 超格子試料への低速 Ar^+イオン照射において、高エネルギーイオン照射時には殆ど見られなかった、GaAs と AlAs の間でのエッチングレートの差が認められた。これは表面荒れを増加し深さ分解能を大きく制限するが、反応性イオン照射、試料回転法、InP 系試料などに有効とされている試料冷却などの方法を用いることで、改善が十分に期待される。

謝辞

本研究は、高井義造教授の御指導のもとに大阪大学大学院工学研究科物質･生命工学専攻において行われたものであります。研究の遂行にあたり、終始懇切な御指導、御援助を賜りました高井義造先生に心より厚く御礼申し上げます。

大阪大学大学院工学研究科物質･生命工学専攻教授 青野正和先生並びに大阪大学超伝導フォトニクス研究センター教授 萩行正憲先生には、本論文作成にあたり詳しく御検討頂き、有益な御教示を賜りました。ここに深く御礼申し上げます。

大阪大学大学院工学研究科物質･生命工学専攻助教授 木村吉秀先生には終始有益な御助言、御指導を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。同助手 永富隆清先生には、実験･理論両面から細部に亘り懇切丁寧な御指導を賜り、また暖かい御言葉を頂きました。心より深く御礼申し上げます。

終始有益な御助言、御指導を賜りました大阪工業大学情報科学部教授 志水隆一先生並びに摂南大学工学部電気電子工学科助教授 井上雅彦先生に深く御礼申し上げます。

UNSYS 宇多勝明氏並びにビームトロン 佐藤達志氏、菊地和彦氏、鈴木聡氏には、低速イオン銃の設計･開発におきまして多大な御協力を賜りました。ここに深く御礼申し上げます。

ソニー 斎藤一郎氏、室山雅和氏には、第 7 章で述べた p 型 Si 試料を御提供頂き、またこれらの試料について御教授、御議論頂きました。深く感謝し、厚く御礼申し上げます。

ソニー 斎藤恒成博士、加藤泰信氏、小川正道氏には、第 6 章で述べた Al_2O_3 試料を御提供頂き、またこれらの試料について詳しく御議論頂きました。厚く感謝致します。

NTT 基礎研究所 本間芳和博士には、第 7 章で述べた p 型 Si 試料を御提供頂き、これらの試料について御議論、御教授を賜りました。深く感謝致します。

NTT アドバンステクノロジ 竹中久貴博士には、第 7 章で述べた BN デルタドープ Si 試料を御提供頂き、試料について詳しく御教授、御議論頂きました。厚く御礼申し上げます。

低速イオン銃の実験を共に行って頂いた摂南大学井上研究室 青山亨氏、吉本篤史氏に深く感謝致します。

拡張MRIモデルの開発及び低速イオン銃の実験を共に行って頂いた文後卓也氏に厚く感謝致します。

本研究を始めるにあたり、懇切丁寧な御指導を頂きました白永煥先生、三橋理一郎博士、久世真史氏に心より感謝し、厚く御礼申し上げます。

麻畑達也博士、周国富博士、松谷貴臣博士、松尾浩博士、粟田正吾博士、宇津呂英俊博士、河野崇史博士、川﨑忠寛博士、近藤明生氏、高真祐氏、飯田真一博士、上田友彦氏、西方健太郎博士、藤井賢太郎氏の諸先輩方には、一方ならず御支援頂きました。心より御礼申し上げます。

堀晋平氏、吉田岳司氏、岩本圭吾氏、大伴卓己氏、嶋田智和氏、辻田卓司氏、東由果子氏、矢村功氏、下藤潤平氏、九坪博之氏、小嶋達也氏、嶋﨑裕介氏、竹ノ内厚治氏、豊永亮氏、西中健

一氏、田屋昌樹氏、時田直人氏、林田美咲氏、日比孝明氏、松下修平氏、近田秀和氏、野間口恒典氏、木田年紀氏、中西洋介氏、中山勝博氏、深堀奏子氏の諸兄姉には暖かい御言葉、御支援を頂きました。心より感謝致します。

松下良子様、篭原香様には、事務的な面で御協力を頂きました。心から御礼申し上げます。

最後に、本研究を進めるにあたり、日本育英会より御支援並びに日本学術振興会より特別研究員として御支援を賜りました。ここに記して謝意を表します。

発表論文リスト

発表原著論文

[1] "Quantitative Measurement of Surface Potential and Amount of Charging on Insulator Surface under Electron Beam Irradiation"
Y. Mizuhara, J. Kato, T. Nagatomi, Y. Takai and M. Inoue
J. Appl. Phys. **92** (2002) 6128-6133.

[2] "Novel Floating-type Low-energy Ion Gun for High-resolution Depth Profiling in Ultrahigh Vacuum"
Y. Mizuhara, J. Kato, T. Nagatomi, Y. Takai, T. Aoyama, A. Yoshimoto, M. Inoue and R. Shimizu
Surf. Interface Anal. **35** (2003) 382-386.

[3] "Analysis of Dopant Concentration in Semiconductor Using Secondary Electron Method"
Y. Mizuhara, J. Kato, T. Nagatomi, Y. Takai and M. Inoue
Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L709-L711.

[4] "Extension of Atomic Mixing, Surface Roughness and Information Depth Model for Auger Electron Spectroscopy Sputter-Depth Profile Using Tilted Cylindrical Mirror Analyzer"
T. Bungo, Y. Mizuhara, T. Nagatomi and Y. Takai
Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 7580-7584.

[5] "Development of Ultrahigh Vacuum Floating-type Low-energy Ion Gun with Differential Pumping Facilities for High-resolution Depth Profiling"
Y. Mizuhara, T. Bungo, T. Nagatomi, Y. Takai, S. Suzuki, K. Kikuchi, T. Sato and K. Uta
Surf. Interface Anal. [received].

[6] "High-depth-resolution Auger Electron Spectroscopy Sputter-depth Profiling of AlAs/GaAs Superlattice Using Low-energy Ions"
Y. Mizuhara, T. Bungo, T. Nagatomi and Y. Takai
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B [received].

国際会議報告

[1] "Quantitative Measurement of Amount of Charging in Insulator Sample under Electron Beam Irradiation"
Y. Mizuhara, T. Nagatomi, Y. Kimura, Y. Takai and M. Inoue
Abstracts of the 9th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (Avignon, France, 30 September - 5 October, 2001) p. 198.

[2] "Quantitative Measurements of Surface Potential and Amount of Charging in Insulator Sample under Electron Beam Irradiation"
Y. Mizuhara, T. Nagatomi, Y. Kimura, Y. Takai and M. Inoue
Proceedings of the 3rd International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices ′01 (Nara, Japan, 11 - 14 November, 2001) pp. 73-76.

[3] "Development of Ultrahigh Vacuum Floating-type Low Energy Ion Gun for High Resolution Depth Profiling of Shallow Doped Layer"
Y. Mizuhara, J. Kato, T. Nagatomi, Y. Takai, T. Aoyama, A. Yoshimoto, M. Inoue and R. Shimizu
Abstracts of the 12th International Conference on Quantitative Surface & Nanoanalysis (Surrey, UK, 8 - 11 July, 2002) p. 11.

[4] "Application of a Low Energy Ion Gun for High Resolutions Depth Profiling"
R. Shimizu, M. Inoue, Y. Mizuhara, T. Nagatomi and Y. Takai
Proceedings of the China - Japan Joint Seminar on Atomic Level Characterization - 2002 (Guilin, China, 4 - 8 November, 2002) pp. 93-97.

[5] "A Novel Low Energy Ion Gun for Ultra-shallow Dopant Depth Profiling"
M. Inoue, R. Shimizu, Y. Mizuhara, Y. Takai, T. Sato, K. Uta
Abstracts of the 2002 International Microprocesses and Nanotechnology Conference (Tokyo, Japan, 6 - 8 November, 2002) pp. 262-263.

[6] "Development of Ultrahigh Vacuum Floating-type Low-energy Ion Gun with Deferential Pumping Facilities for High Resolution Depth Profiling"
Y. Mizuhara, T. Bungo, T. Nagatomi, Y. Takai, S. Suzuki, K. Kikuchi, T. Sato and K. Uta
Abstracts of the 4th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices ′03 (Kauai, Hawaii, USA, 5 - 10 October, 2003) p. 56.

発表論文リスト

関連論文

[1] "Study of Accumulation Effect of Bombarding N_2^+ Ions on Al Surface by Auger Electron Spectroscopy"
R. Mitsuhashi, Y. Mizuhara, Y. W. Beag and R. Shimizu
Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 1329-1330.

[2] "Enrichment of Al in the Topmost Surface of AlN Crystalline Film Prepared by Post-irradiation"
Y. Mizuhara, R. Mitsuhashi, T. Nagatomi, Y. Takai, M. Inoue and R. Shimizu
Surf. Interface Anal. **31** (2001) 99-101.

[3] "Auger Electron Spectroscopy and Ion Scattering Spectroscopy Studies of Altered Layer Formation in AlN Thin Film Prepared by Post-irradiation with N_2^+ Ions"
Y. Mizuhara, R. Mitsuhashi, T. Nagatomi, Y. Takai and M. Inoue
Surf. Interface Anal. **33** (2002) 437-440.

[4] "プラズマディスプレイパネル用 MgO 薄膜における新しい二次電子放出量の評価方法"
永富隆清, 水原譲, 辻田卓司, 高井義造
真空 **46** (2003) 352-355.