

イオン マイクロ アナライザとその応用

Ion Microprobe Analyzer and Its Application

イオン マイクロ アナライザに関する装置の概要、定量分析法、深さ方向の濃度分布の測定及び二次イオン像について検討した結果を記述した。定量分析では検量線法と質量スペクトルの熱力学的解析法を検討し、実用的な見地より両者とも良好な結果を得た。深さ方向の濃度分布の測定法については、目的に応じて種々の分析手法があるが、ここでは対物レンズの球面収差を利用した均一ビーム法について記した。この場合の深さ方向の分解能は 200 Å 以下である。二次イオン像に関しては微小部における分析個所の位置決め法、微小ビーム径に対する分析感度及び集積回路の観察例を記述した。

鹿 又 一 郎* *Ichirô Kanomata*

田村一二三** *Hifumi Tamura*

近 藤 敏 郎** *Toshio Kondô*

土 井 紘** *Hiroshi Doi*

中 嶋 康 雄*** *Yasuo Nakajima*

1 緒 言

固体試料の分析手法として、従来から X 線マイクロ アナライザ、放射化分析、原子吸光分析、スパーク形質量分析、オージェ電子分光法及びイオン バック スキャッタ法などが広く採用されており、それぞれの応用分野において重要な役割を演じている。しかし最近の材料分野の進歩に伴い、また新材料を利用した機能素子の発展により、分析に関してより高度の要求が出されるようになってきた。その一つは表面及びバルクの極微量分析であり、他は表面から深さ方向への三次元分析である。イオン マイクロ アナライザ(以下、IMA と略す)は、このような背景のもとに生まれたものであり、その進歩には著しいものがある。

IMA の原理は、よく絞られたイオン ビームを試料に照射し、その結果として試料から二次的に放出される試料原子及び分子から成る二次イオンを質量分析計に導き、質量・電荷比(M/e)に分けて検出し、試料の元素分析又は化合物分析を行なうことにある。この装置は、他の類似装置に比較して次のような特長を備えている。

- (1) 数ミクロン以下の微小部の微量分析ができる。
- (2) 深さ方向の濃度分布の測定(三次元分析)が可能である。
- (3) 表面薄層の微量分析ができる。
- (4) 微小部における同位体分析が可能である。
- (5) 分析に要する試料消費量が少ない。

IMA には、上記のようなユニークな特長があるので、半導体材料をはじめとする各種材料分野で広く利用され、その有用性が認められつつある。IMA の一般事項については既に本誌で報告⁽¹⁾しているのので、ここでは装置の新しい改良部の機能の詳細、定量分析手法、深さ方向分析法及び二次イオン像の観察結果について述べる。

2 装置の概要

IMA はイオン ビームを固体表面に照射し、試料から発生した二次イオンを従来の質量分析計により元素分析を行なう装置である。固体表面にイオン ビームを照射すると図 1 に示すように種々の荷電粒子(二次イオン、二次電子)や中性粒子(光、X 線、試料原子)が放出される。これらのうち IMA では二次イオン、二次電子放出及び試料原子のスパッタ現象を利用する。

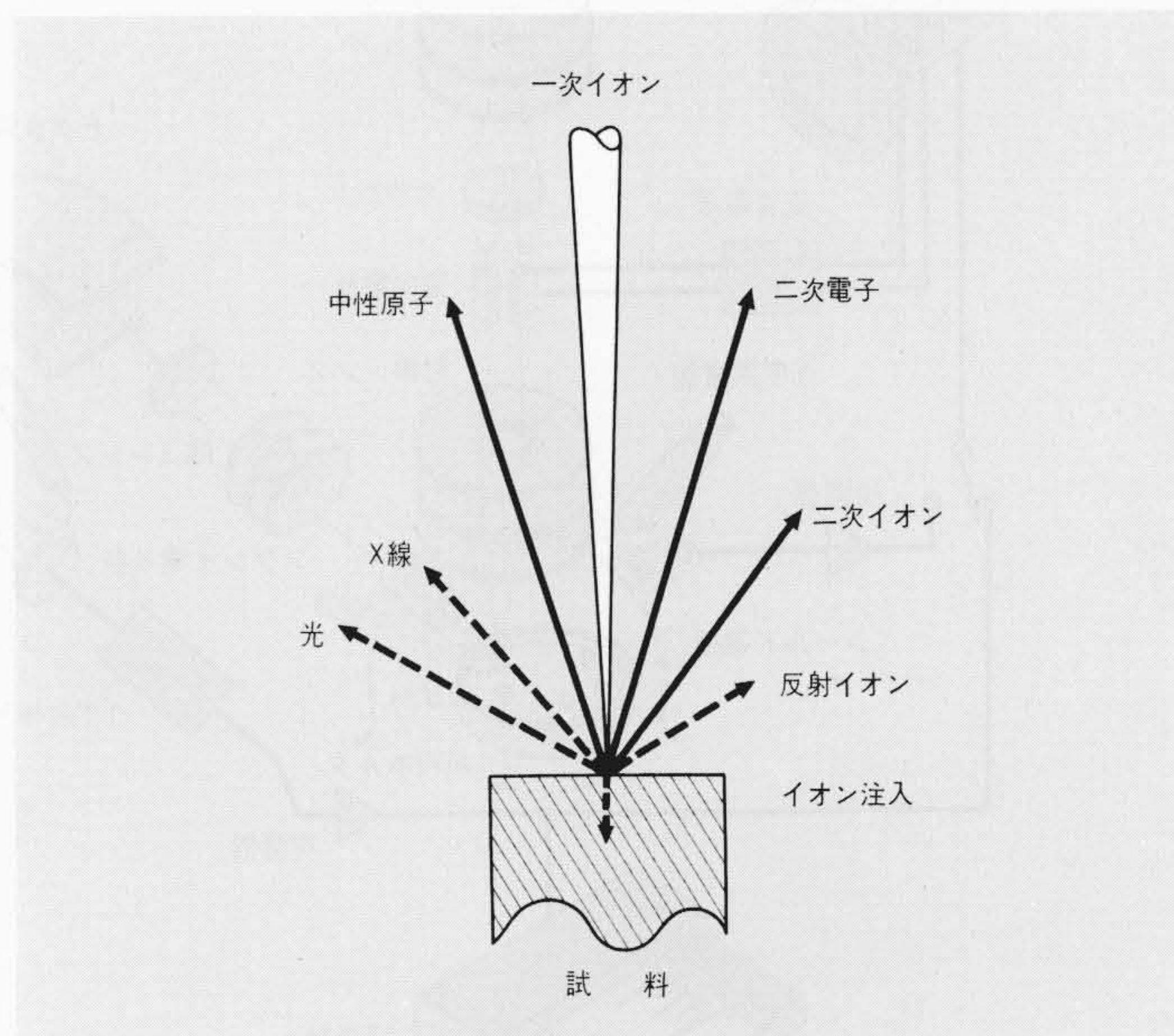


図 1 試料にイオンビームを照射した場合に起こる諸現象
実線は IMA で利用する情報を示す。

IMA は機能上から大別し、一次イオン照射系、二重収束形質量分析計及び走査形イオン顕微鏡より構成されている⁽²⁾。実験に利用した IMA の全体構成図は図 2 に、その外観は図 3 に示すとおりである。一次イオン照射系は、イオン ビームを発生させるためのイオン銃、一次イオン分離器としてのウイン フィルタ、目的に応じてビーム径を変えたり、ビームの強度を調整するための 2 段の静電レンズ系及びビームを試料上で走査させるための静電偏向電極より構成されている。イオン銃は、従来酸化物カソード、中間電極、アノード、制御電極及び引出し電極より構成されていたが、一次イオンとして活性ガス イオンも利用できるように、従来の酸化物カソードを、コールド カソードであるホロー カソードに変え改良を行なった。質量分析計は、二次イオン引出し電極、二次イ

* 日立製作所中央研究所 理学博士

** 日立製作所中央研究所

*** 日立製作所那珂工場

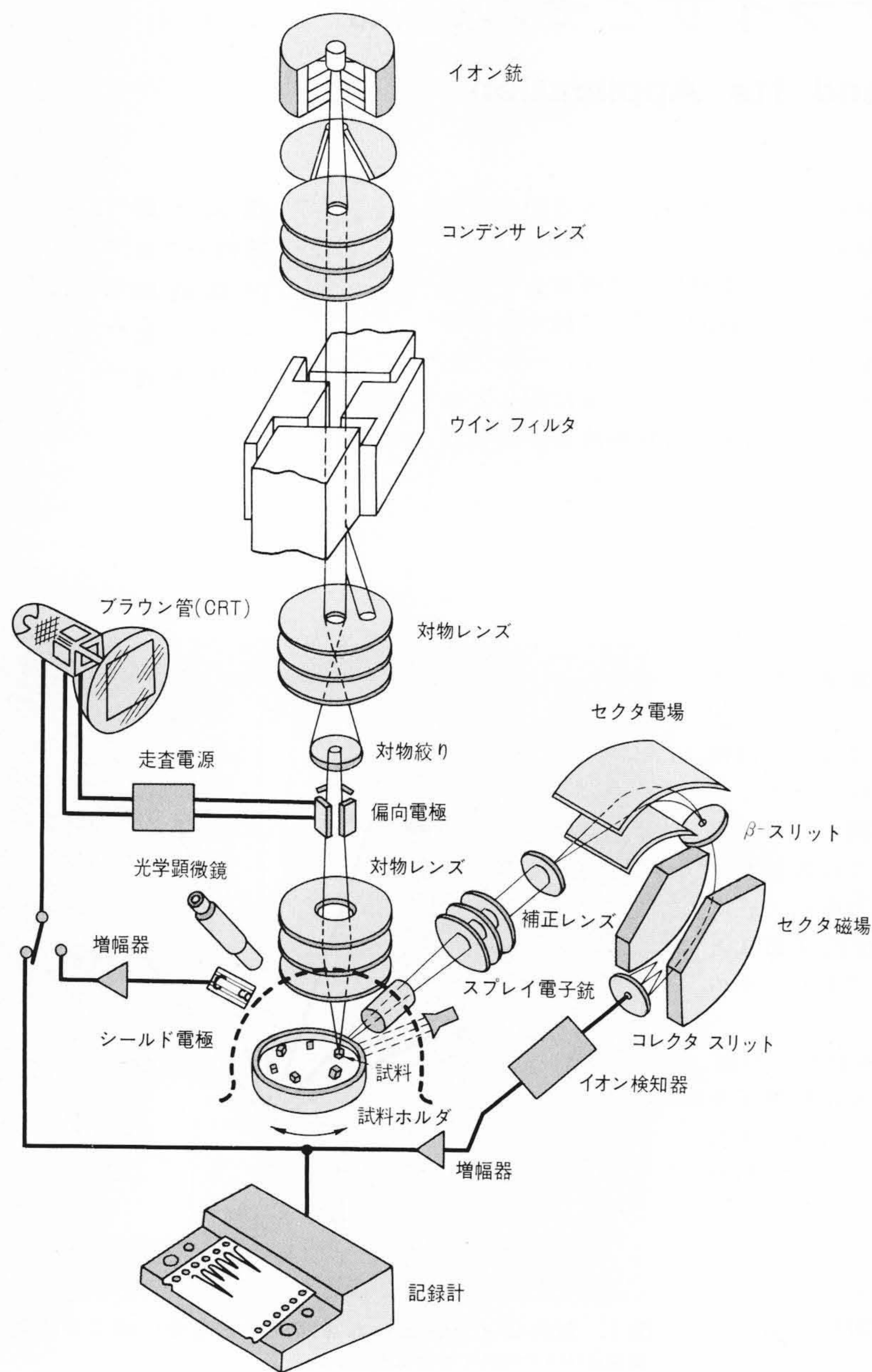


図2 IMAの全体構成図 一次イオンの質量分離機構を備えた一次イオン照射部、二重収束形質量分析計及び走査形イオン顕微鏡より構成されている。

オンの軌道を補正するための静電レンズ、二次イオンのエネルギー選択を行なうためのセクタ電場、 β -スリット、セクタ磁場、コレクタスリット、二次イオン検出用二次電子増倍管、増幅器及びイオン電流を読み出すための記録計より構成されている。 β -スリットは単に特定エネルギーイオンのみを通わせる役割をもつだけでなく、スリットの周辺に流入するイオン電流を測定することにより、一次イオンの変動や試料表面の物理的形狀変化による二次イオンの変動をモニタする役割をもつ。開発した全イオンモニタ法は、線分析や定量分析における精度の向上に重要な役割を果たしている⁽³⁾。

残留ガスが入射一次イオンの照射を受けて発生した気相イオンは、分析精度を低下させる。すなわち、試料に起源をもつイオンと気相に起源をもつイオンを同時に質量分析計に取り込むと、試料中に含まれる真の濃度測定が困難になる。従って気相中に含まれている元素(例えばH, N, Oなど)に対して真の濃度を測定するためには気相イオンを除去することが重要である。一方、我々は、二次イオンのエネルギーが気

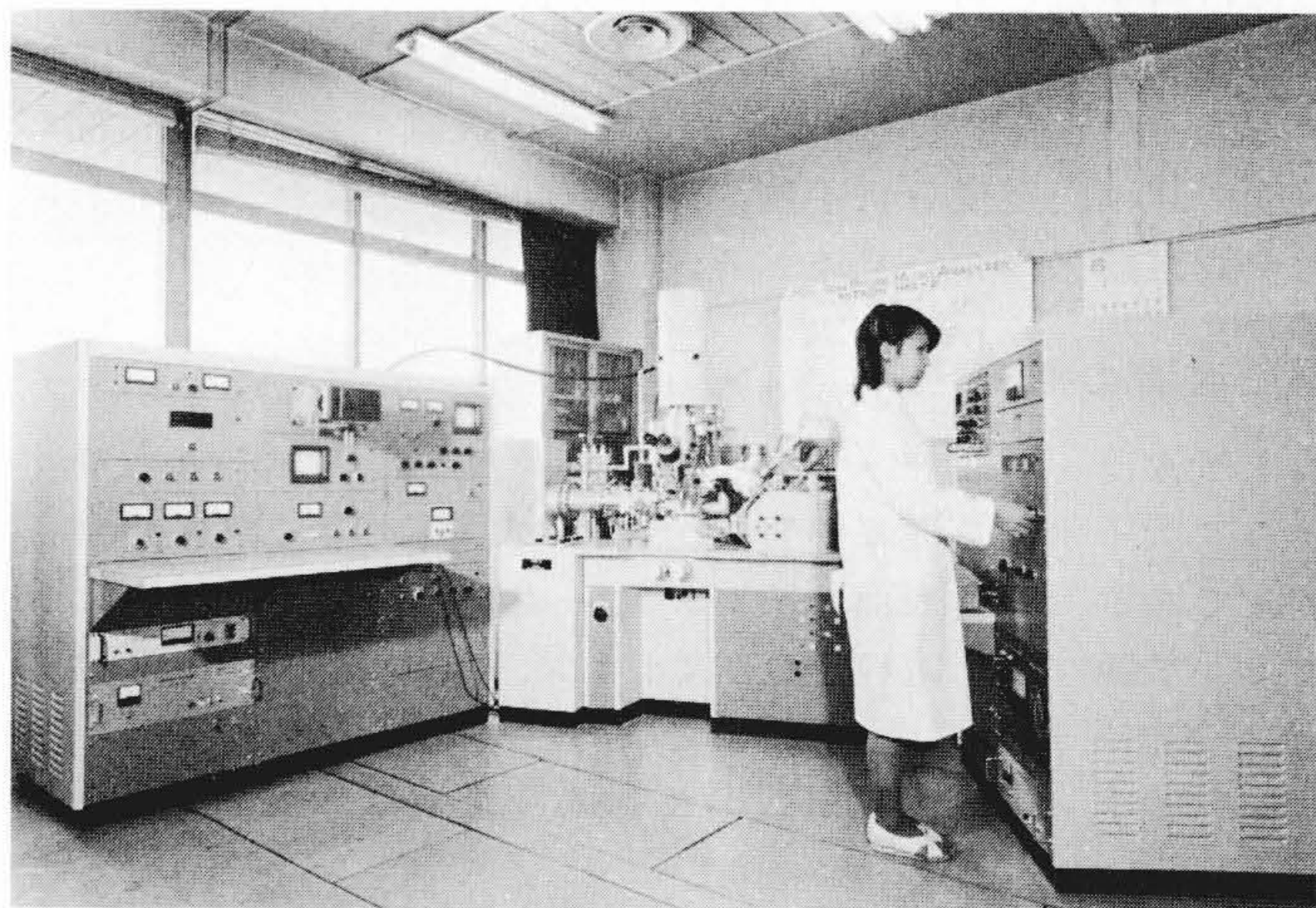


図3 イオン マイクロ アナライザ イオン マイクロ アナライザの全体構成を示すもので、向かって右側に排気系用電源、中央に本体、左側にディスプレイとその付属品を示す。

相に起源をもつものと試料に起源をもつものとで異なることを実験的に見いだした。この事実を利用して、新しい二次イオン選択法を開発した⁽⁴⁾。図4は二次イオン選択を行なうための原理図を示すものである。すなわち、二次イオンの加速電圧 V_0 を変化させ、 β -スリットを通過するイオンのエネルギーを任意に選び、特定のエネルギーをもつイオンのみを質量分析計に導き分析する方法である。図4(a)は二次イオン加速電圧が V_0 の場合であり、 E_0 の初期エネルギーをもつイオンのみが β -スリットを通過することを、また、同図(b)は、二次イオン加速電圧を ΔV_0 だけ上げた状態を示すものである。この場合には $(E_0 + \Delta V_0)$ eVのエネルギーをもつイオンのみが β -スリットを通過することになり、(a)の場合より ΔV_0 だけ低いエネルギーのイオンを質量分析計に導くことになる。このような原理に基づいて、二次イオンの加速電圧をわずかに変えることにより、二次イオンの初期エネルギーを任意に選択することができる。

試料の表面観察のための走査形イオン顕微鏡は、一次イオン照射系、二次イオン検出系、増幅器、走査電源及び観察用ブラウン管(CRT)から構成されている。原理は一次イオンビームとCRTの電子ビームを同期させて走査し、試料上のイオンビームの照射点とCRT上の電子ビームの照射点は常に対応するようになっている。一方、一次イオンの照射を受けて試料から発生した二次イオン、二次電子はCRTの輝度変調信号として利用される。このようにして、試料表面の走査像がCRT上に得られる。本装置の独自の特徴として、走査像に次の三つのモードがある。第一のモードは全イオン像であり、これは一次イオン照射により発生した二次イオンの一部をイオンの種類によって分離せず(質量分析計を通さず)に検出し、映像信号として利用するものである。第二は二次電子像であり、一次イオン照射により、発生した二次電子を利用するものである。二次電子像は二次イオンとして負イオンを分析に利用する場合の分析場所の位置決め利用される。第三は特定イオン像であり、これは質量分析計で質量分離した特定質量イオンをもつイオンを映像信号として利用するものである。従ってこの場合には、特定元素の二次元分布がCRT上で観察されることになる。

I MAを用いて微小部分分析を行なう場合の手順を記すと次

のとおりになる。まず一次イオン照射系を調整し、試料上のビーム径を目的とする大きさに絞り、次にCRTを動作させ試料表面の走査像をCRT上に描かせる。この試料表面像を観察することにより、分析個所を決定し、その位置に一次イオンビームをもっていく。最後に質量分析計を磁場掃引させ、所望のスペクトルを得る。もちろん磁場の掃引時間、掃引範囲は任意に変えられるように設計されており、目的に応じて選択できる。

深さ方向の分析は、磁場強度を測定しようとする特定質量イオンに合わせ、時間すなわち深さ方向の関数としてイオン電流を測定することにより行なわれる。

3 定量分析

I MAによる定量分析法には、検量線法と質量スペクトルの熱力学的解析手法の二つがある。初めに検量線法について述べる。

検量線法は、まず分析対象試料に近い組成をもつ濃度既知の標準試料を用いて、その既知濃度とI MAから得られたスペクトル強度を比較し、そのスペクトル強度との関係をあらかじめ検量線の形で求めておき、次に未知試料のスペクトル強度を実測し、そのスペクトル強度が上記検量線のどの点にくるかにより、定量値を求める方法である。図5は、低合金鋼及び軟鋼による構成元素の検量線を作った例を示すものである。横軸は構成元素の定量値を示し、縦軸は元素Mの質量数 i のイオン強度 M^+ と主成分元素 $^{56}\text{Fe}^+$ イオン強度との比 $M^+/^{56}\text{Fe}^+$ を示す。同図より、各元素とも原子濃度比で、 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ の広い範囲にわたって検量線が直線で表わされ、しかもその傾斜は45度になり、両者は比例関係にあることが明らかになった。このことは検量線法が定量分析法に有効であることを示すものである。

次に質量スペクトルの熱力学的解析手法の概略について述べる。C. A. Andersenらは、活性ガスイオン例えば一次イオンとして O_2^+ を利用する場合には、ビーム照射部に局所的熱平衡プラズマが生成されるとして新しい定量分析法を提案している⁽⁵⁾。ここでは彼らが提案した局所的熱平衡プラズマを仮定して、I MAにおける二次イオン強度の補正を行ない、定量分析を行なう方法の概略とその分析結果について記す。

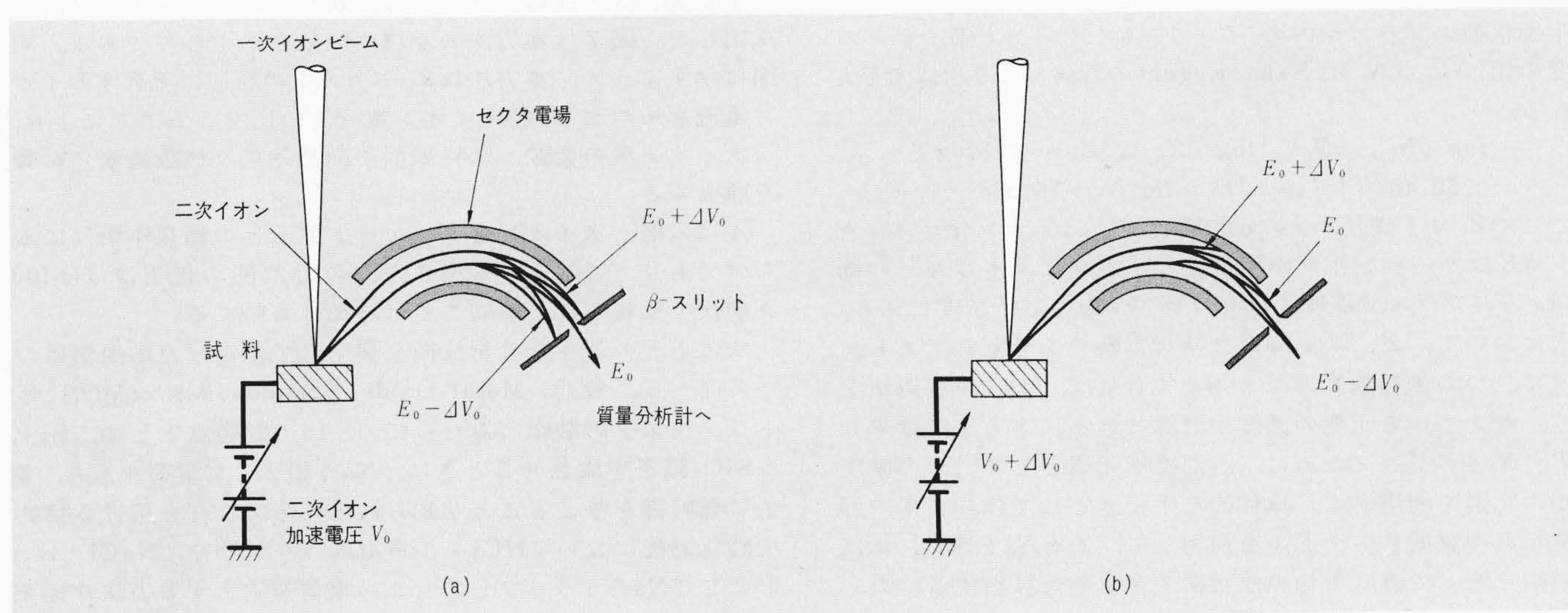


図4 二次イオンのエネルギー選択法 二次イオン加速電圧 V_0 を変化させて $V_0 + \Delta V_0$ した場合の二次イオン軌道を示す。

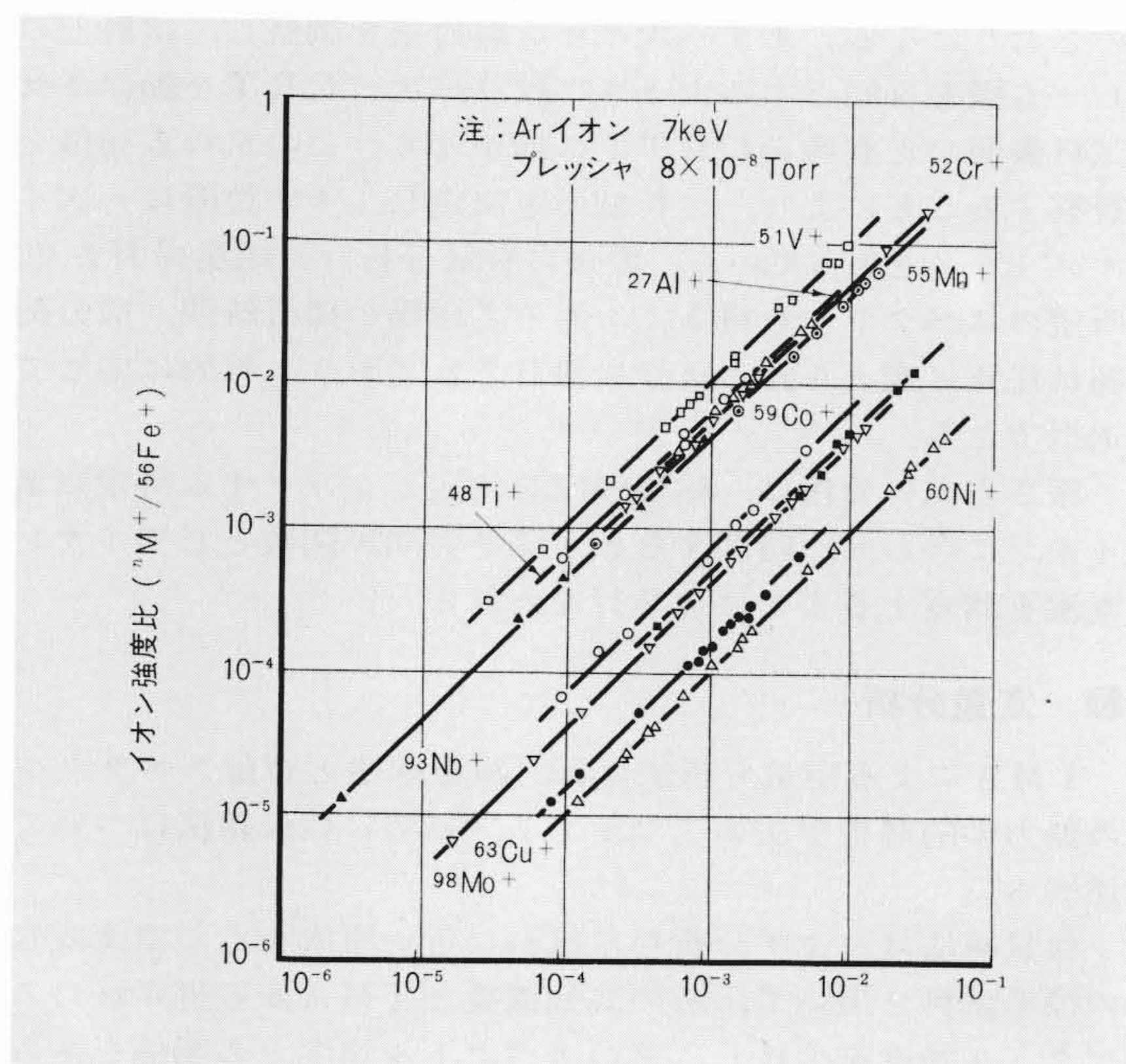


図5 鉄合金における検量線 一次イオン：7 keV, Ar⁺ ビーム径：1,000μm 原子濃度比で10⁻⁵~10⁻¹の広い範囲にわたり原子濃度比とイオン強度比とが比例している。

表1 熱力学的解析手法による低合金鋼の分析結果 内部標準元素としてFeとCuをとり、分析した値を示す。

元素名	IMAによる分析値(at%)	化学分析値(at%)
Fe	94.0	93.79
Cu	0.222	0.476
Si	0.625	0.837
Mn	2.41	1.569
Ni	0.731	1.173
Cr	0.600	0.560
Mo	0.689	0.881
V	0.756	0.714

注：試料 Bureau of Analyzed Samples Ltd. #SS1/1
一次イオン O₂⁺
エネルギー 7 keV
電子温度 T 6,550°K, 電子密度 N_e $6.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

熱平衡状態のプラズマ内の $(i+1)$ 価イオンと i 価イオンの密度の比 (N_{i+1}/N_i) はSaha-Eggertの理論により次式で与えられる。

$$\log(N_{i+1}/N_i) = \log(Z_{i+1}/Z_i) + 1.5 \log T - (50.40/T)(I_i - \Delta E_i) \log N_e + 15.684 \dots (1)$$

ここで Z_i は i 価イオンの分配関数、 I_i はイオン化エネルギー、 ΔE はクーロン相互作用によるイオン化エネルギーの補正項、 T はプラズマ温度、 N_e はプラズマ中の電子密度である。(1)式において、 Z 、 I 、 ΔE は物理常数であり既知である。従って二つの未知数 T と N_e が与えられれば、(1)式の左辺が求まり、考えている元素の濃度が計算できる。本方法では未知数 T 、 N_e を決定するために、内部標準元素として二つの濃度既知の元素を利用する。具体的な手続きとしては、まず内部標準元素の質量スペクトルを利用して、 T と N_e を求め、次にこの値を使って濃度未知の他元素の定量値を算出する。 T 、 N_e の計算及び未知元素の定量値を求める計算はすべて電子計算機により行なわれる。

次に上記した定量分析法の妥当性を検討する目的で、含有

元素の濃度が既知の標準試料を用いて低合金鋼の定量分析を試みた、表1は結果の一例について示すものである。同表には同時に定量値として標準試料に表示されていた化学分析値が示されている。また、両者はかなり近い値を示しており、ほぼ20%以内の誤差の範囲に入っていることが分かる。なおここで使用した試料は、Bureau of Analyzed Samples Ltd. 製#SS1/1である。

4 深さ方向の分析⁽³⁾

IMAにおける最も特徴ある分析手法の一つとして、試料の表面から深さ方向への特定元素、又は化合物の濃度分布の測定が挙げられる。この場合、主として次の四つの点を考慮する必要がある。

- (1) イオン照射による試料のエッチングが深さ方向に一樣に進行する。
- (2) 一次イオンビームの安定性
- (3) 試料表面の形状、又は吸着層の有無による二次イオン放出能の変化の補正
- (4) 入射一次イオン及びその影響による注入効果並びにターゲット原子の押込み効果

上記(1)は実効的に一樣密度をもつイオンビームを照射することにより改善できる。この一樣エッチングの問題は、その利用目的に応じて均一ビーム法、レンズ制御法、走査法及びスキャンストップ法の4方法を検討したが、ここでは均一ビーム法について述べる。均一ビーム法は、対物レンズの球面収差を利用して一樣密度分布ビームを作る方法である。図6は、その原理及び密度分布の測定結果の一例を示すものである。ビームの密度分布は写真乾板上にイオンビームを照射し、現像し、マイクロフォトメータで測定する。一般に集束点におけるビームの密度分布は、中央で高く周辺で低い、いわゆるガウス分布(a)に近い形をしている。本方法は同図に示すように集束点が試料の下方にくる(アンダフォーカス)ように対物レンズを調整し、ビーム密度の一樣化を図ることにある。すなわち、(b)に示すように、ビームの最小錯乱円近傍のビーム密度分布は、周辺を除いて一樣密度を有する。この方法による密度の一樣度は、調整を慎重に行なえばエッチング深さ10,000Åに対して200Å以下にできる。従ってエッチングの一樣度からの深さ方向の分解能は10,000Åに対して200Å以下と言える。

上記(2)、(3)の問題に対しては、新しい全イオンモニタ法を採用した。図7は本方法の原理の概略を示すものである。同図に示すように、本方法はβ-スリットの周辺に流入するイオン電流をモニタし、特定イオン電流との比をとることにより、一次イオン流の変動、試料表面の凹凸効果及び吸着層の影響を除去する。

(4)は入射一次イオンとターゲット原子との相互作用によるものであり、これによる深さ方向の分解能の低下はほぼ100Å前後と推定されるがここでは詳細は省略する。

次に上記のような分析技術を利用して測定した応用例について述べる。最近、Metal Oxide Semiconductor(MOS)形トランジスタの製作にあたっての一つの問題点として、Si上にSiO₂膜を生成させるときに、Naが混入して電荷をもち、素子に悪影響を与えることが知られている。これを避ける目的で酸化過程においてHClを少量混入させてやり、NaClという形にしてNaをトラップしてしまい電荷を除去する方法が提案されている。図8は上述したようにSi基板上にHClを微量混入させながらSiO₂膜を500Å生成させたものを用い、Si-SiO₂界面におけるClの深さ方向への濃度分布を示したものである。

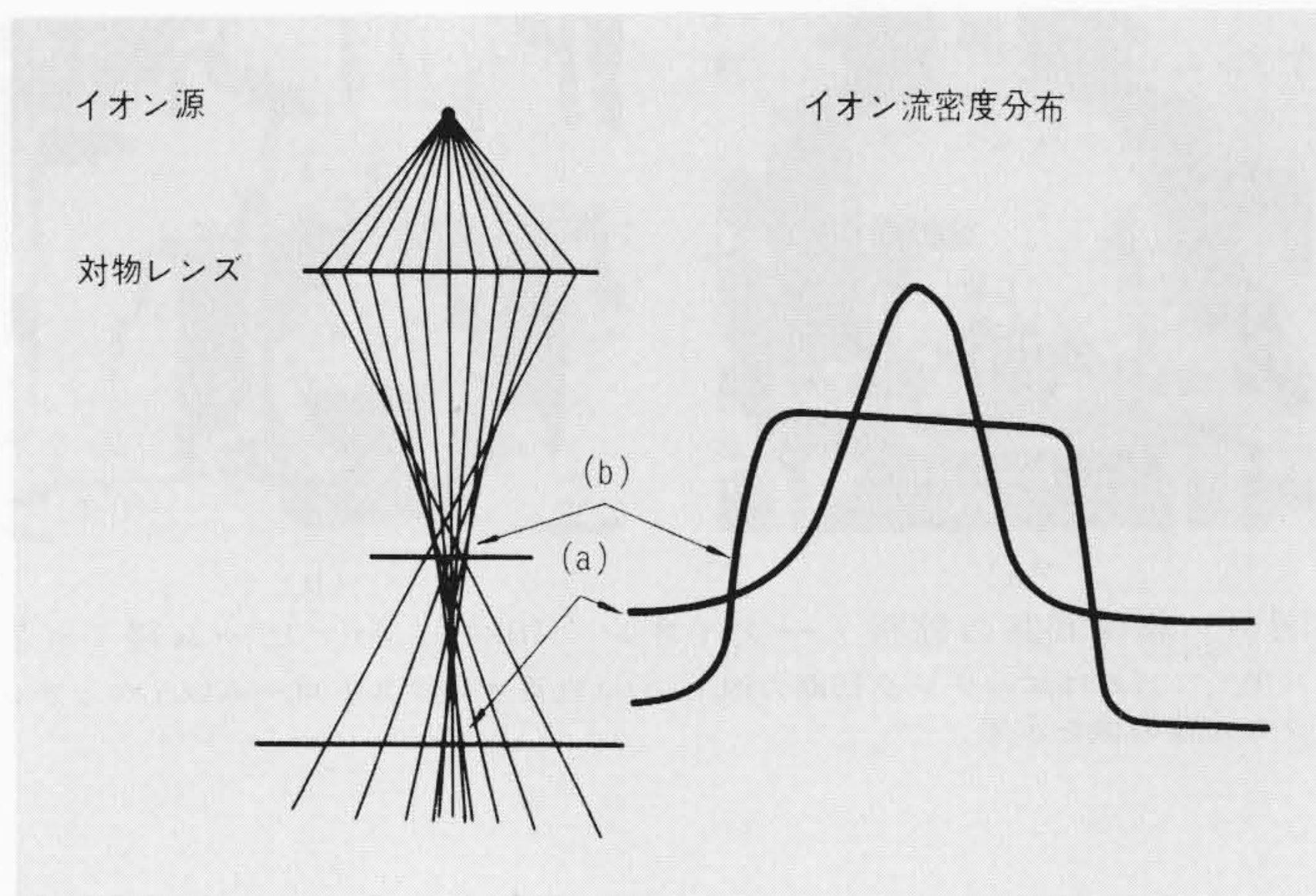


図6 対物レンズにより一様密度分布を得る方法 図中(a)はイオン流密度分布がガウス分布に近い集束点を示し、(b)はそれが一様密度となる点を示す。

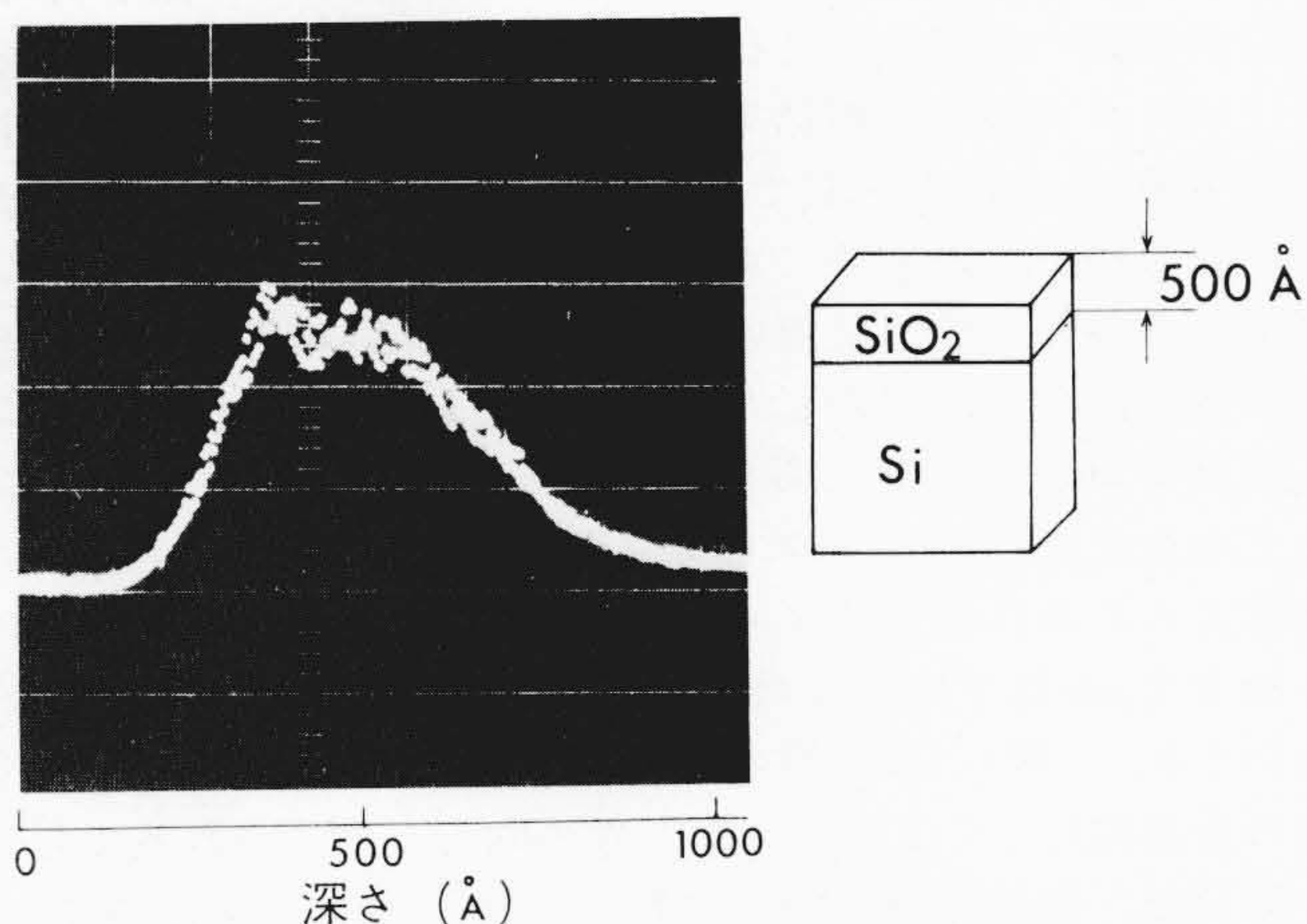


図8 Si-SiO₂ 界面におけるClの分布 一次イオン：10keV, Ar ビーム径：500 μ m
ClはSiとSiO₂の境界層に多く濃縮している。

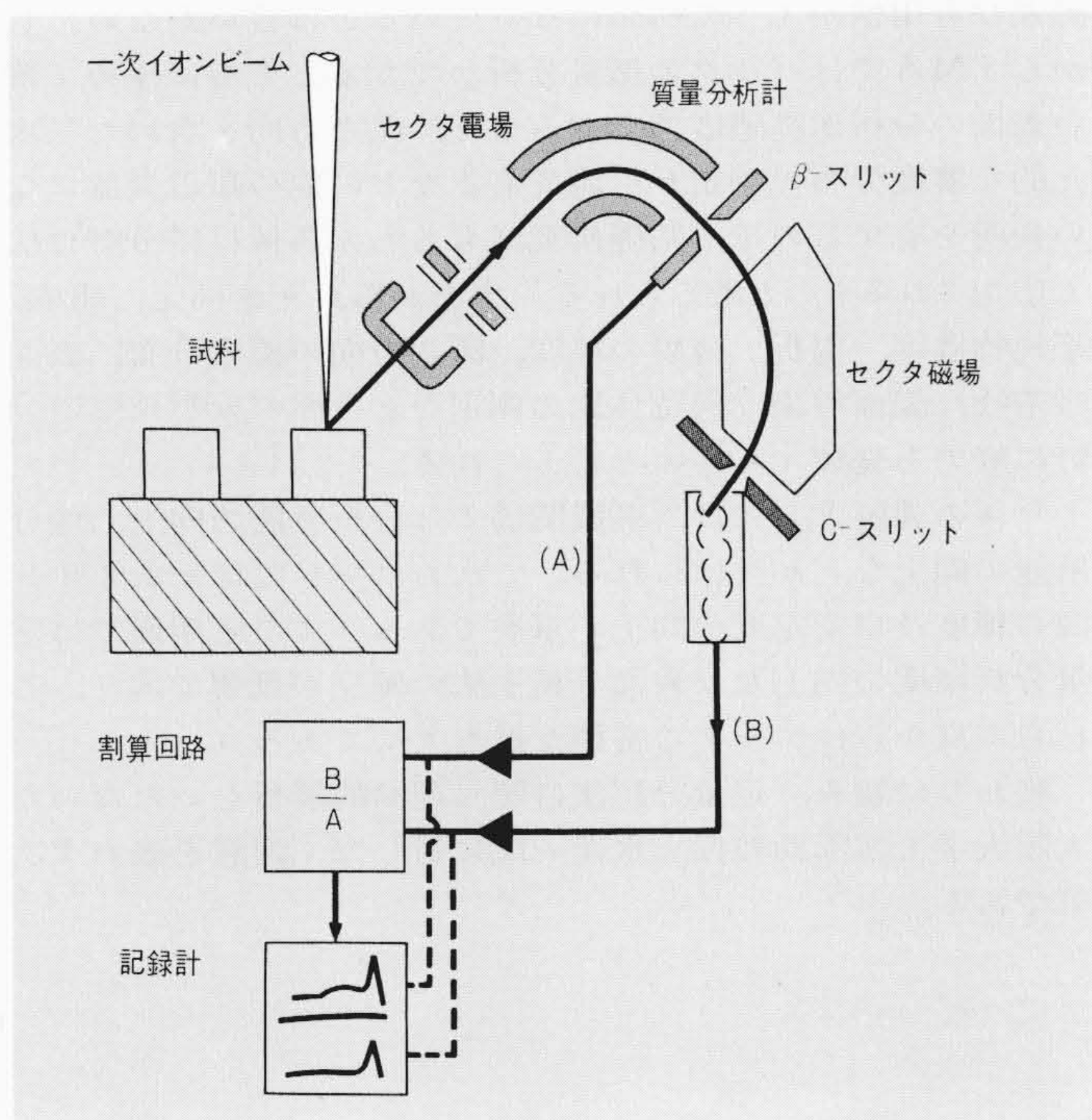


図7 全イオン モニタ法 β -スリットの周辺に流入するイオン電流(A)と特定イオン電流(B)との比B/Aをとる方法を示す。

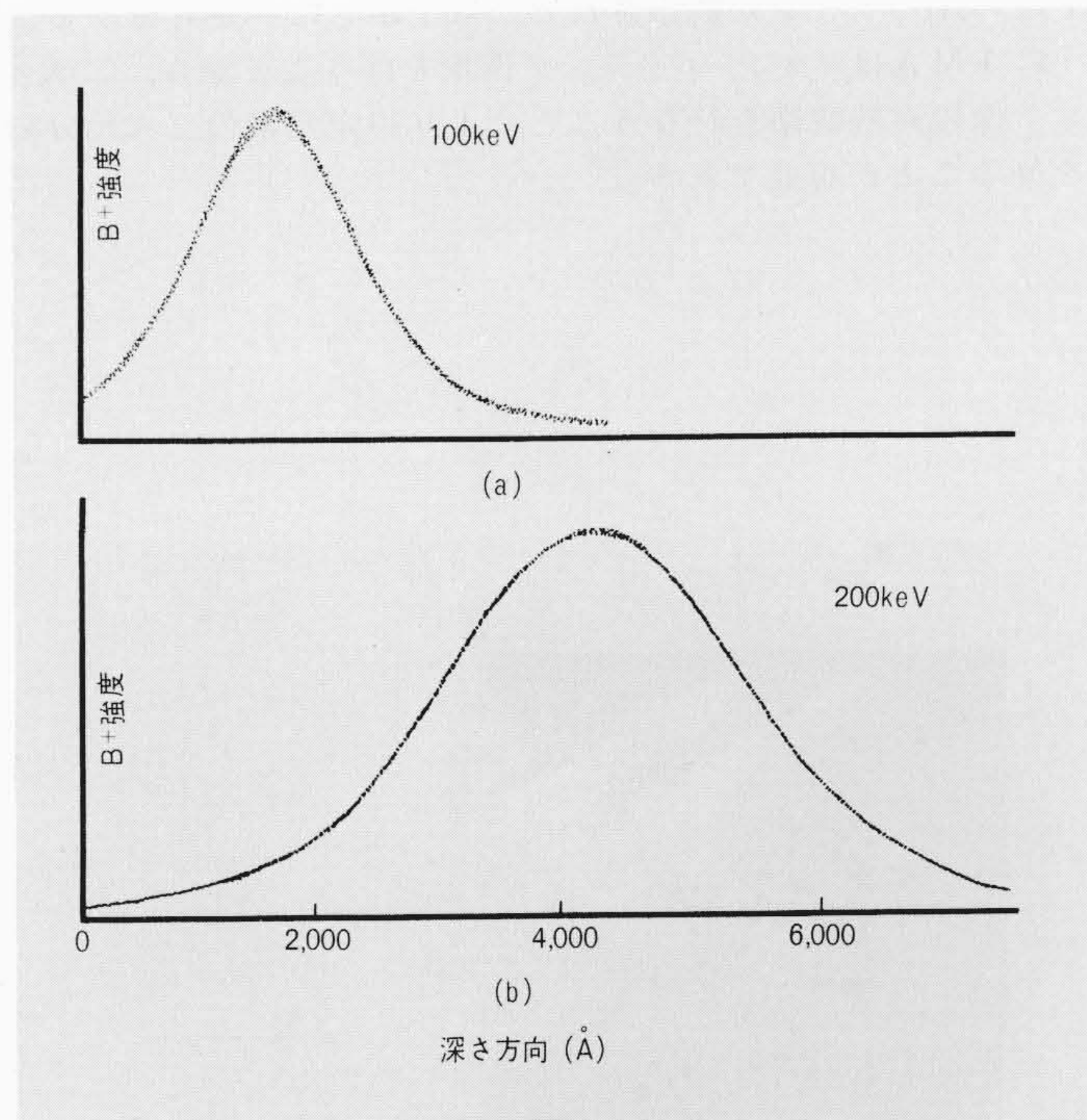


図9 イオン注入法により拡散させたSi中Bの深さ方向の分析 一次イオン：10keV, Ar ビーム径：500 μ m
(a)はイオン注入エネルギー100keV、(b)は200keVの試料の測定結果を示す。

実験条件は図中に示したとおりである。同図よりClはSiとSiO₂の境界層に多く濃縮していることが明らかになった。

図9はSi中Bの深さ方向の濃度分布を測定した結果を示すものである。試料はイオン注入法により、Si中にBを注入したものであり、注入エネルギーは、(a)及び(b)でそれぞれ100keV及び200keVである。またBの注入濃度は両者とも $\sim 10^{15}/\text{cm}^2$ である。同図よりBの分布は両者ともガウス分布を示し、且つ注入エネルギーに相当する深さのところに濃度の最大が存在し、定性的には理論的解析結果とよく一致している。

5 二次イオン像

IMAの重要な機能の一つとして走査形イオン顕微鏡（以

下、SIMと略す）がある。IMAにおけるSIMの役割は主として、(1)試料表面の観察及び(2)分析場所の位置決定にある。(1)に関しては、既に述べたように二次電子像、全二次イオン像及び特定質量イオン像の三つのモードがある。分析個所の位置決めは、負イオンの分析の場合には二次電子像により、また正イオンの分析を行なう場合には全イオン像により行なわれる。従って、分析場所の位置決め精度はSIM像の分解能により一義的に決められる。SIM像の分解能は、一次ビームとして電子ビームより輝度の劣るイオンビームを用いること、イオンのエネルギー幅が広いこと及び試料電位が ± 3 kV程度の高電位に保たれていることなどの理由により、従来のSEM像に比較して約二けた悪い。

次にSIMの応用例について述べる。全イオン像を利用して分析個所の位置決めを行なった例を示す。図10は、Al表面の二次イオン像と分析結果の一例を示すものである。試料はCuを0.03%含有するAlである。二次イオン像は点分析を行なったのち撮影したものであり、矢印は同図右部に示したスペクトルを得た点分析位置を示すものである。分析位置は全イオン像を観察して決定したものである。像の分解能からビーム径は $2\mu\text{m}$ 以下と考えられる。この分析個所以外の数点においても全く同様のスペクトルを得たのでCuの偏析はないものと考えられる。従ってノイズ量を考慮して、一次イオンビーム径を $2\mu\text{m}$ 以下に絞った場合のCuの分析限界は0.01%以下と言える。一般にCuは他の金属より二次イオン放出能が低く、他の金属に対しては更に検出限界の向上が期待されるであろう。

図11は、集積回路(IC)の特定イオン像を示すものである。同図(a)はエッチング初期に観察された Al^+ イオン像であり、回路配線のためのAlの蒸着パターンが明確に観察される。(b)は試料表面に強いビームを照射し、数百オングストローム以上エッチングを行ない、再度 Al^+ イオン像を撮影したものである。コントラストはほぼ逆転し、Alの配線パターンが除去され、下地のAlパターンが観察される。以上示した例から分かるようにIMAはイオンエッチング作用を伴うことから、二次イオン像の連続観察を行なうことにより特定元素の三次元分布を知ることが可能である。

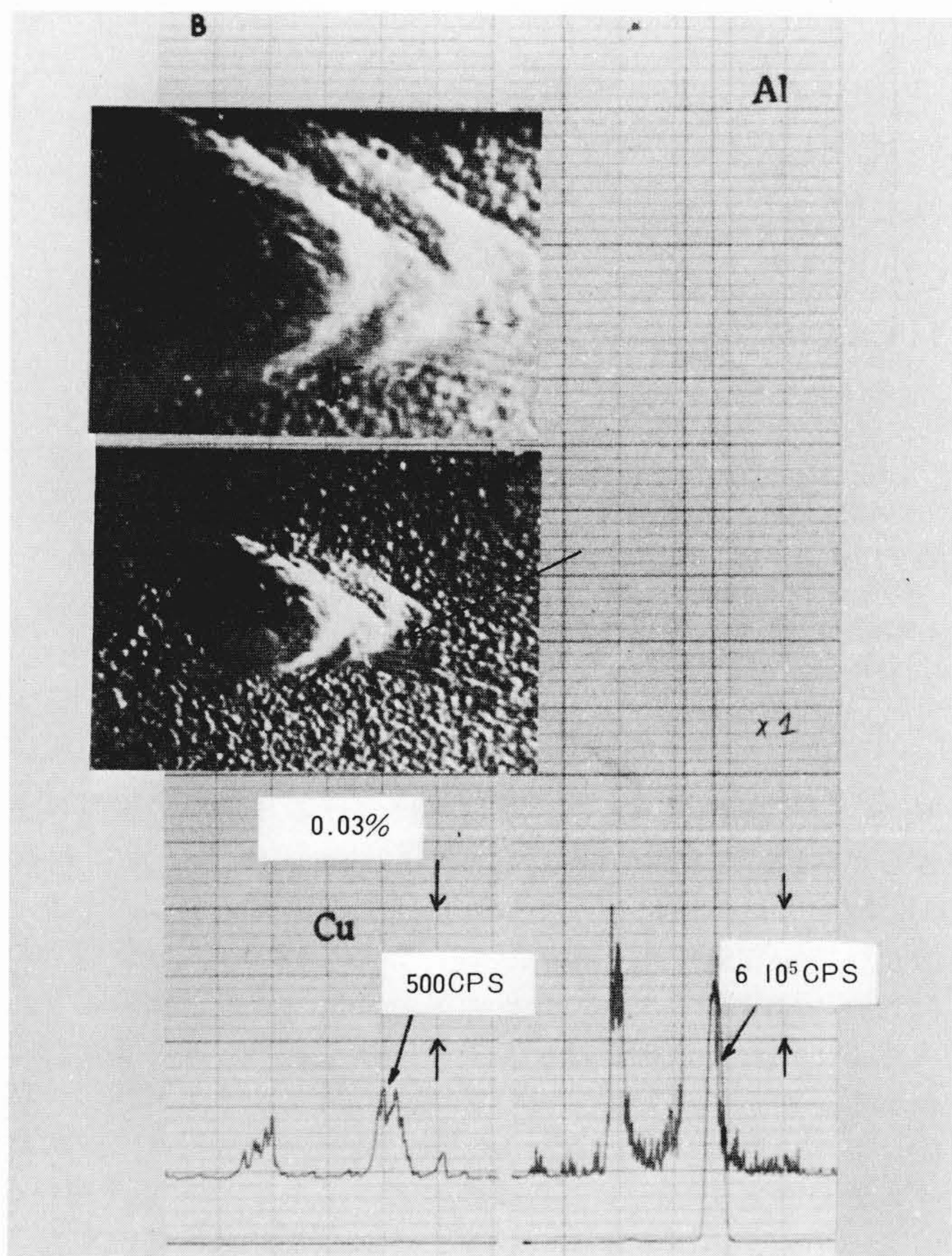


図10 Al-Cu合金の微小部分分析 一次イオン：10keV, O_2 ビーム径： $< 2\mu\text{m}$ Al表面の二次イオン像と質量スペクトル(AlとCu)を示す。

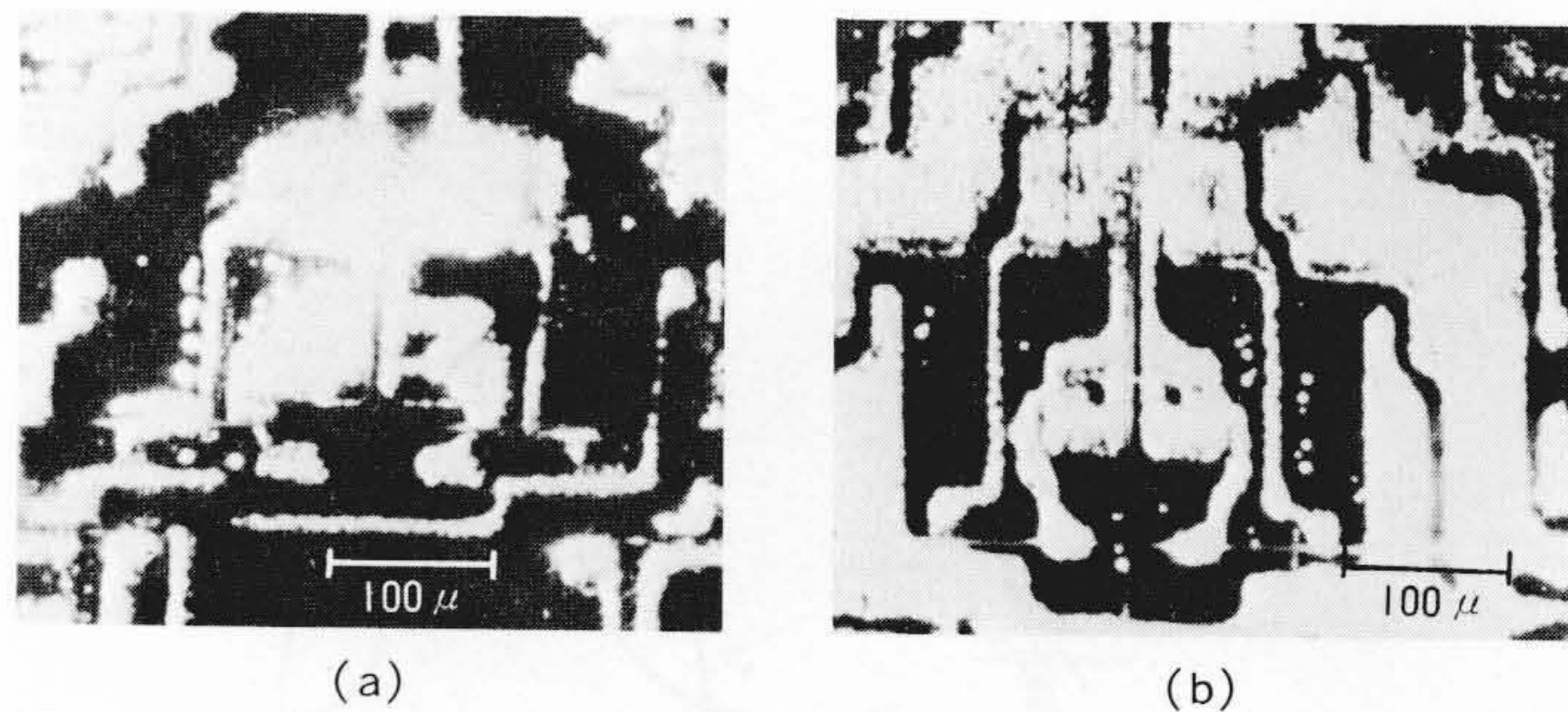


図11 集積回路の観察 一次イオン：10keV, Ar^+ ビーム径： $< 2\mu\text{m}$ (a)はエッチング初期の像、(b)は数百オングストローム以上エッチングした後の像を示す。

6 結 言

IMAの各部の機能、定量分析法、深さ方向の分析手法、二次イオン像の観察法及びそれぞれの応用例について述べた。

IMAは誕生して間もない装置であり、必ずしもその応用分野及び有用性がすべて明確になっているとはいえない。しかしIMAではバルクの微量分析ができるとともに極めて薄い表面の分析が高感度でできること、深さ方向を含めた三次元的な濃度分布の測定が可能であるなどの他の類似装置にない長所を有するので、基礎研究はもちろん各種材料分野に広く応用されるものと考えられる。すなわち、元素同定、組成、不純物濃度、偏析、薄膜の純度、深さ方向の濃度分布、表面吸着物、表面汚染、同位体比の測定など各種の分析技術の分野に威力を発揮するものと考えられる。

今後の課題としては、装置関係では分析感度の向上、像分解能の向上などが挙げられる。これらに関しては一次イオン源の輝度及び安定度の向上が重要である。また応用面では定量分析精度の向上及び表面分析手法の確立が重要であり、これらの点からはデータの蓄積が最も大切であろう。

終わりに臨み、定量分析法に関し理論的解析をいただいた大阪大学工学部助教授志水隆一氏に対し厚く謝意を表わす次第である。

参考文献

- (1) 青木, 平野ほか, 「イオンマイクロアナライザと固体分析への応用」, 日立評論53, 76(昭46-12)
- (2) 田村, 「イオンマイクロアナライザ」, 日本金属学会会報11, 813(昭47)
装置から応用までを解析的に記述しており, 専門外の読者にも全体を理解することができる。
- (3) H. Tamura, T. Kondo et al, "In-Depth Analysis by Ion Microanalyzer", American Society of Mass Spectrometry 21st Annual Conf on Mass Spectrometry and Allied Topics, (昭48-4)
- (4) K. Nakamura H. Tamura and T. Kondo, "Removal of Gas Phase Ions by Energy Selection of Secondary Ions" Japan J. Appl. Phys. 13, 917, (昭49-5)
- (5) C. A. Andersen et al, "Thermodynamic Approach to the Quantitative Interpretation of Sputtered Ion Mass Spectra" Analytical Chemistry 45, 1421(1973)