

原著論文 (2)

金属蒸着膜を形成した試料表面への電子線照射による SIMS の絶縁物測定

中 田 嘉 信

三菱マテリアル(株)中央研究所 〒330 埼玉県大宮市北袋町 1-297

(1990年12月19日受理)

Measurements of Insulating Materials by SIMS Combined with Electron Irradiation and Metal Deposition

Yoshinobu NAKADA

Central Research Institute, Mitubishi Materials Corp.
1-297, Kitabukuro-cho, Oomiya-shi, Saitama 330

(Received December 19, 1990)

In SIMS analysis of insulator surface, charge up on sample is one of the most serious problems. Recently, to solve the problem, a new method, combined with electron bombardment induced conductivity and the formation of an electrical conductive path, has been developed. This method has, however, some unknown factors, e.g. charge reduction mechanism. The purpose of this study is to make clear the charge reduction mechanism by comparing the new technique with the conventional electron-beam flooding method by using a quartz specimen.

Basically, the charge reduction mechanism of the new technique is almost the same as that of the electron-beam flooding method which uses secondary electrons produced by electron-beam flooding. Formation of an electrical conductive path contributes to the adjustment of the excess or deficient surface electrons. By using the new method, it is possible to analyze insulators with a smaller probe size when compared with the analysis by the conventional electron-beam flooding method.

1. 緒 言

絶縁物の二次イオン質量分析法 (SIMS) では、一次イオンの照射によって生じる二次イオンと電子の放出に伴い、試料表面に帯電が生じ、一般的に、試料表面は正に帯電する。このため、試料表面と二次イオン引出電極間の電位差が変化し、二次イオンの運動エネルギーが変化するため、二次イオンはそれぞれの質量に対して既定された電場と磁場を通過することができなくなる。その結果、計測される二次イオン強度が低下したり、あるいは、二次イオンが全く検出されなくなる。そこで、従来より種々の帯電防止法が開発され、実用化されてきている。例えば、

- ① 電子線照射により生じる二次電子を利用する方法 (電子線重畳法)¹⁻³⁾

- ② 負の一次イオンを照射する方法⁴⁾
- ③ 試料表面全面に導電性薄膜を形成する方法^{5,6)}
- ④ 電子線照射誘起導電現象を用いる方法⁷⁾

などがある。これらの手法の中で①は二次電子発生率の低い絶縁物に対する帯電防止の不良、②は検出感度が低い、③は試料表面の分析領域が汚染されてしまう、さらに、①、②、③は比抵抗の高い試料では安定した測定ができないなどの問題を抱えている。④は最近提案された方法で、低加速の電子線照射によって試料表面に形成される電子線照射誘起導電層と試料表面まで電子が十分に到達できるような薄膜の電荷流出路を試料表面に形成することにより表面の電荷を逃し、帯電が中和されると考えられている。この方法は、従来法に比べ有用性が指摘されているが、機構や従来法との違いは明確でない。一方、従来法の中で最も一般的な電子線重畳法は、試料に

Table 1 Sample preparation condition.

Sample	Condition
(a)	Mica is interposed between specimen holder and specimen
(b)	No film is evaporated onto the sample surface
(c)	Gold film approximately 10 nm thick is evaporated onto the sample surface
(d)	Aluminum film approximately 20 nm thick is evaporated onto the sample surface
(e)	Aluminum film approximately 50 nm thick is evaporated onto the sample surface
(f)	Aluminum film approximately 80 nm thick is evaporated onto the sample surface

照射された電子により発生した二次電子を試料表面へ戻すことにより、帯電を中和する方法である。そこで本研究では、電子線重畳法と電子線照射誘起導電現象を用いた絶縁物分析法を用いて、分析時の安定度の差を明らかにし、併せて、後者の機構を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

本実験には、二次電子発生率が低く、高い比抵抗 ($10^9 \Omega \text{m}$) を持ち、従来法では安定した測定のための難しい石英を用いた。この試料の測定面上の非測定部に、Table 1 に示すような処理を行ない、Fig. 1 に示すように試料を試料ホルダーにセットした。蒸着膜には Al と Au を用いた。Al は電気伝導度が Au より若干劣るが、電子線の透過能が高く、一方、Au は電子線の透過能が Al より劣るものの電気伝導度が高く、また遅延性が金属中で最も高いのでホルダーとの密着性が良いと考えられるためである。

このような試料を用いて、①試料に照射する電子の加速電圧を変化させたときの、二次イオンの運動エネルギー及び $^{30}\text{Si}^+$ 強度との関係についての実験を行なった。また、Table 1 の中の (b), (c), (d) の試料については、②電子線照射量を変化させたときの $^{30}\text{Si}^+$ 強度との関係、③一次イオン電流密度を変化させたときの $^{30}\text{Si}^+$ 強度との関係について実験を行なった。

本実験に用いた二次イオン質量分離装置は、IMA-3 型イオンマイクロアナライザー (日立製) である。一次イオンは、 O_2^+ 、一次イオンエネルギーは 7 keV で測定を行なった。一次イオンの入射角は Fig. 2 に示すよう

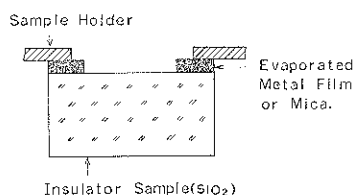


Fig. 1 Method for sample preparation.

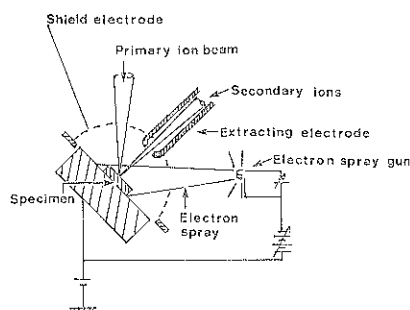


Fig. 2 Arrangement among primary ion beam, electron spray and secondary ion.

に、試料表面の法線に対して 45° である。一次イオン電流は、実験①については 30 nA、②については 240 nA、③については 18 nA $\sim$ 1.07 μA で測定した。また、一次イオンビーム径は、①については約 260 μm 、②については約 700 μm 、③については 100 μm $\sim$ 1.2 mm で、それぞれ測定した。また、電子線照射において、電子の加速電圧は 0 $\sim$ 1.6 keV、照射電子線量は 0 $\sim$ 1 mA で行なった。電子の照射角は試料表面の法線に対して 45° である (Fig. 2 参照)。

3. 実験結果

3.1 試料に照射する電子の加速電圧と二次イオンエネルギー及び $^{30}\text{Si}^+$ 強度の関係

本実験に用いた SIMS は、試料ホルダーと二次イオン引出電極の間に 3 keV の電位差があり、試料面上で帯電が生じなければ、3 keV のエネルギーを持った二次イオンが主となる。二次イオンエネルギーの分布は、試料ホルダーと二次イオン引出電極間の電位差を変化させることにより測定する。

Fig. 3 は、試料に照射する電子の加速電圧の変化に伴う二次イオンエネルギーの分布の変化を示す。図中の①、②、③は試料に照射する電子の加速電圧を高めていったときの測定結果である。なお、これは試料ホルダーと試料の間に雲母を挟んで測定した場合の例である。照射する電子の加速電圧が低い場合には、帯電により試

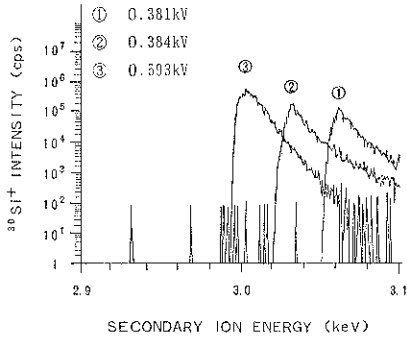


Fig. 3 A typical change of the $^{30}\text{Si}^+$ secondary ion energy distribution.

料と二次イオン引出電極間の電位差が 3 kV より高くなっており、照射電子の加速電圧を上げるに従い帯電が緩和され、電位差が 3 kV に近づくことがわかる。

このような二次イオンエネルギーの分布のピークの二次イオンエネルギーの値と $^{30}\text{Si}^+$ 強度から、試料に照射する電子の加速電圧と二次イオンエネルギー及び $^{30}\text{Si}^+$ 強度の関係を調べた。Fig. 4(a), (b), (c), (d), (e), (f) は、Table 1 で示した (a), (b), (c), (d), (e), (f) の試料で測定した結果である。試料に対する処理の有無に関係なく、加速電圧のわずかな差で帯電の中和量は大きく変化する、帯電の中和は、電子の加速電圧が約 0.5 kV 前後で急速に始まっていることが分かる。帯電の中和が始まる電子の加速電圧、約 0.5 kV を越えると、二次イオンエネルギー、 $^{30}\text{Si}^+$ 強度も比較的安定に推移する。しかし、電子の加速電圧がある値以上になると、再び帯電が生じ始める。しかし、その値は、試料の処理方法に大きく依存している。電子の加速電圧が高くなり再び帯電が生じて来ると、Fig. 5 に示すように、明瞭なピークがなくなる。そこで、帯電補正

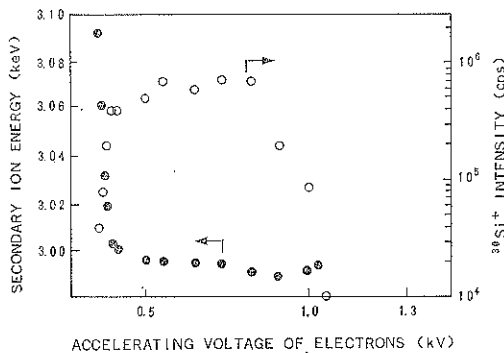


Fig. 4(a) Relationship among accelerating voltage of electrons, secondary ion energy and $^{30}\text{Si}^+$ intensity. Mica was interposed between specimen holder and specimen.

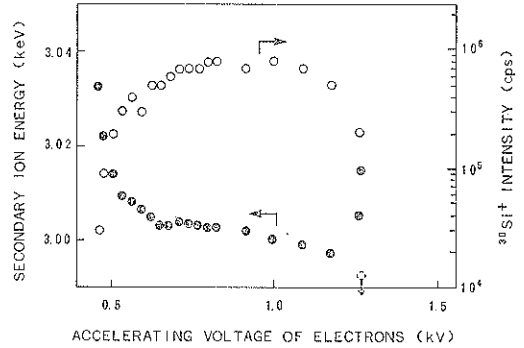


Fig. 4(b) Relationship among accelerating voltage of electrons, secondary ion energy and $^{30}\text{Si}^+$ intensity. No film was evaporated onto the sample surface.

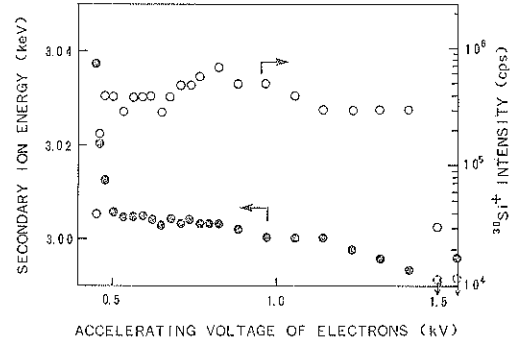


Fig. 4(c) Relationship among accelerating voltage of electrons, secondary ion energy and $^{30}\text{Si}^+$ intensity. Gold film approximately 10 nm thick was evaporated onto the sample surface.

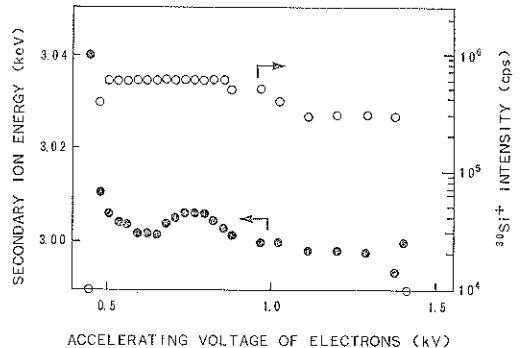


Fig. 4(d) Relationship among accelerating voltage of electrons, secondary ion energy and $^{30}\text{Si}^+$ intensity. Aluminum film approximately 20 nm thick was evaporated onto the sample surface.

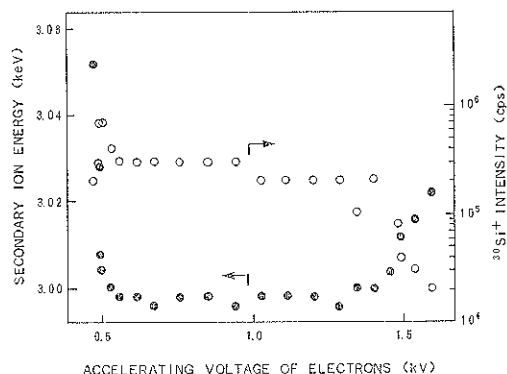


Fig. 4(e) Relationship among accelerating voltage of electrons, secondary ion energy and $^{30}\text{Si}^+$ intensity. Aluminum film approximately 50 nm thick was evaporated onto the sample surface.

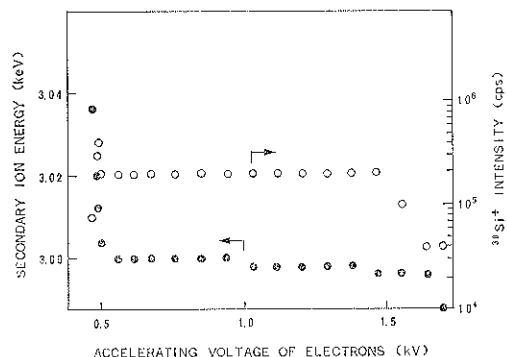


Fig. 4(f) Relationship among accelerating voltage of electrons, secondary ion energy and $^{30}\text{Si}^+$ intensity. Aluminum film approximately 80 nm thick was evaporated onto the sample surface.

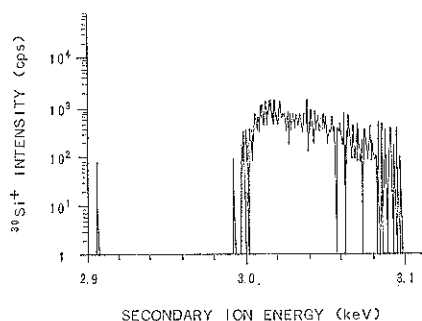


Fig. 5 A typical $^{30}\text{Si}^+$ secondary ion energy distribution at high electron accelerating voltage.

Table 2 Charge reduction range with each sample condition.

Sample	Charge reduction range (kV)
(a)	0.44
(b)	0.65
(c)	0.94
(d)	0.91
(e)	0.92
(f)	0.97

料の間に雲母を挟んだ場合は安定領域が最も狭く、蒸着を施した場合には蒸着種、蒸着膜の厚さにはほとんど依存せず、安定領域は広く、ほぼ同じであることが分かる。

3.2 電子線照射量と $^{30}\text{Si}^+$ 強度の関係

Table 1 の (b), (c), (d) の試料において、電子の加速電圧を 1 kV と一定にして、電子線の照射量を連続的に変化させたときの $^{30}\text{Si}^+$ 強度を測定し、帯電の中和を評価した。測定結果を Fig. 6 に示す。ある一定以上の電子線照射量から急激に帯電が中和され始める。このときの電子線照射量は、蒸着の有無にはほとんど関係していない。Au, Al を蒸着した場合は、帯電が中和され始めた直後に $^{30}\text{Si}^+$ 強度が最大となり、電子線照射量の増加とともに緩やかに減少している。これに対して、蒸着を施していない試料では、蒸着を施した場合と同じように、帯電が中和され始めた直後に $^{30}\text{Si}^+$ 強度が最大となるが、電子線照射量を増やしていくと、途中で $^{30}\text{Si}^+$ 強度が大きく減少する。その後は、緩やかに減少を続け、最大の電子線照射量では、蒸着した場合に比べ

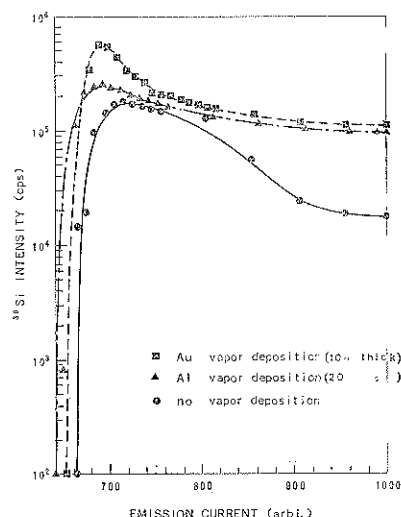


Fig. 6 Relationship between emission current and $^{30}\text{Si}^+$ intensity.

が十分な安定領域を、 $^{30}\text{Si}^+$ 強度が安定している範囲として、その範囲を Table 2 にまとめた。ホルダーと試

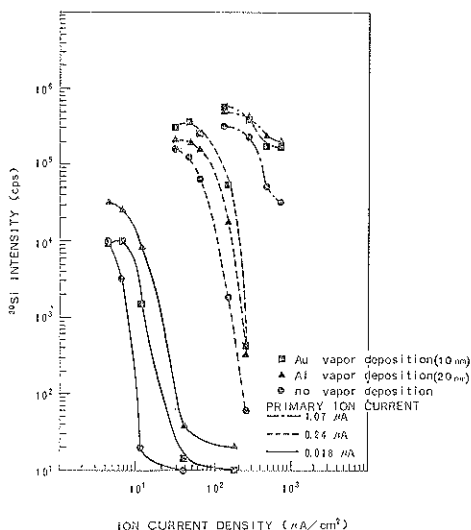


Fig. 7 Relationship between primary ion current density and $^{30}\text{Si}^+$ intensity.

て、 $^{30}\text{Si}^+$ 強度が約 1 桁低いことが分かる。

3.3 一次イオン電流密度と $^{30}\text{Si}^+$ 強度の関係

Fig. 7 は、一次イオン電流密度と $^{30}\text{Si}^+$ 強度の関係を示す。各一次イオン電流において、同じ電流密度では、Au, Al を蒸着した方が $^{30}\text{Si}^+$ 強度が高いことが分かる。つまり、蒸着を施した場合の方が帯電の中和がより有効に行なわれている。同一の一次イオン電流において、電流密度が高くなると、蒸着の有無に関係なく急速に $^{30}\text{Si}^+$ 強度が低下し、試料表面の帯電が大きくなる。しかし、蒸着を施した場合には、より高い電流密度でも帯電の中和が行なわれている。このように、非測定部の一部に蒸着を施した場合には、一次イオン電流量を一定としたとき、より細いビーム径で絶縁物を測定できることが分かる。

4. 考 察

本実験において比較した 3 項目すべてにおいて、電子線照射と試料表面上への電荷の流出路である金属蒸着膜形成の組み合わせによる絶縁物分析方法は、従来の電子線重畳法に比べ帯電の中和がより効果的に行なわれていることが分かる。たとえば、電子を試料へ照射するときの加速電圧と二次イオンエネルギー、及び $^{30}\text{Si}^+$ 強度の関係からは、従来法より安定した測定可能な電子の加速電圧の範囲が 1.5~2.0 倍まで広がっている。一般に絶縁物においては、電子線照射による二次電子の発生率は、加速電圧に依存することがわかっている。100~200 V の低加速電圧の領域と数 kV 以上の高い加速電圧の領域では二次電子の発生率は 1 より小さく、300~2000

V の間では 1.5~20 程度の値である^{8,9)}。SiO₂ の二次電子の発生率は、垂直入射の場合、最大で 2.4(400 V)¹⁰⁾ であり、絶縁物の中では低い。また、イオンによる二次電子発生率は加速電圧の増加とともに増大するが、ほぼ 1.0 である^{11,12)}。以上のことを考えると、本測定では同じロットの石英を用い同様の測定を行なっているので、電子線の照射により発生した二次電子による帯電の緩和であれば、蒸着の有無に関係なく、帯電補正が可能な加速電圧の範囲は同じであるか、蒸着を施した試料の方が帯電補正が可能な電子の加速電圧の範囲は若干狭くなると考えられる。この理由は、電子線が照射される領域に Al や Au が蒸着されており、それらの二次電子発生率は、それぞれ、最大で 0.95 (300 V), 1.45 (800 V)¹⁰⁾ で石英よりその値が小さいからである。しかし、実際には、蒸着を施した試料の方が帯電補正の可能な電子の加速電圧の範囲は広いので、電子線照射により発生した二次電子による帯電の緩和だけでは説明できない。

また、電子線照射量と $^{30}\text{Si}^+$ 強度の関係から、蒸着を施してない試料では、Au や Al を蒸着した試料と比べて、最大の電子線照射量 (1 mA) では $^{30}\text{Si}^+$ 強度に 1 桁近い強度差が生じた。電子の加速電圧を一定にしているので、二次電子の発生率には大差ないと考えられる。今回の測定範囲内では、電子線の照射量が増えれば二次電子量も増加すると考えられる。そこで、電子線照射量を増していったとき、蒸着を施してない試料の $^{30}\text{Si}^+$ 強度が蒸着を施した試料と比べて約 1 桁も低下した原因は、帯電を中和させるのに過剰な二次電子が発生し、その電子の逃げ場がなくなり、帯電の中和が不十分になったためと考えられる。つまり、金属蒸着膜の部分は、試料ホルダーと試料の間の電荷の通路となり、過剰な電子を逃がし、表面の帯電を抑制していると考えられる。

以上のことから、電子線照射と非測定領域への金属蒸着膜の形成の組み合わせによる帯電の中和は、電子線照射により発生した二次電子による帯電中和機構だけでは説明できないことが分かる。池辺らは⁷⁾、この機構として以下のような説明をしている。低加速の電子線が透過可能な膜厚の蒸着層を試料の非測定部に形成し、蒸着層を含めた試料全面に低加速の電子を照射する。すると、試料表面及び蒸着層の下に電子線照射誘起導電層が形成され、この導電層は蒸着層を通して試料ホルダーとオーミックコンタクトが形成されることになり、試料表面の電荷を逃し、帯電を中和する。しかし、今回の実験から、蒸着層の下を試料表面上に電子線照射誘起導電層が形成されているかいないかは、以下の理由から、少なくとも帯電の中和には関係ないことがわかった。電子線の透過能は¹³⁾、近似的に、

$$R_p = 2.1 \times 10^{-12} V^2 / \rho \quad (1)$$

で与えられる。ここで、

R_p : 照射電子の試料中への透過能 (cm)

V : 電子の加速電圧 (V)

ρ : 物質の密度 (g/cm^3)

である。この式より算出した電子の透過能、蒸着膜の厚さ、試料に照射する電子の加速電圧及び $^{30}\text{Si}^+$ 強度から次のようなことが考えられる。20 nm の Al 膜を透過できる電子の加速電圧は、約 1.6 kV である。今回の Al 蒸着膜のもっとも薄い場合は、20 nm であるので、1.6 kV 以下の加速電圧では、Al 蒸着膜の下に絶縁層には電子は到達しない。さらに、Al 蒸着層の下に導電層を形成するためには、これより高い加速電圧を必要とする。ところが、実際には約 0.5 kV から 1.5 kV の範囲で帯電が抑えられ、それ以外の加速電圧では帯電を中和できない。一般的に、20 nm 程度の Al 蒸着膜は均一膜構造を持たず島状構造を有しており、かつ個々の島状粒子の周辺裾部は極めて薄い膜として試料表面に接していると考えれば、電子の加速電圧が 1.6 kV 以下の帯電抑制は説明できる。しかし、1.5 kV 以上で帯電を抑制できない理由は説明できない。さらに、膜厚の厚い 50 nm、80 nm の Al 膜では、電子がこれらの膜を透過するのに必要な加速電圧はおおよそ 2.5 kV、3.2 kV であるが、これらの膜厚の場合も、1.5 kV 程度までの加速電圧までしか帯電の中和ができない。つまり、金属蒸着膜の試料面上には電子線照射誘起導電層は形成されていない。よって、分析領域と蒸着層の下層に形成される電子線照射誘起導電層を通り、蒸着層から試料ホルダーという電荷流出路が形成され、帯電の中和が行なわれるとは考えにくい。Au 蒸着の場合も、膜厚と電子の加速電圧の変化に伴う $^{30}\text{Si}^+$ 強度の関係から同様なことがいえる。

ところで、照射電子の加速電圧による二次電子の発生は、一般に Fig. 8 に示すように変化し、数百 V から 1 kV で最大値をとる。電子線重畳法は、低速電子の照射によって発生した二次電子を、試料表面の帯電部へ戻すことにより帯電を中和する。このとき、Fig. 8 の破線で示したような、ある一定以上の二次電子が必要であると考えられる。つまり、ある照射電子の加速電圧の範囲でのみ、帯電の中和が行なわれる。Table 2 及び Fig. 4(a)～(f) の結果から分かるように、帯電の中和が始まる加速電圧はほぼ一定で、帯電の中和範囲は違うがある範囲で帯電が中和されていることから、蒸着の有無に関係なく、帯電の中和は基本的に二次電子によると考えられる。一方、必ずしも蒸着膜の下層に電子線照射誘起導電層が形成されなくとも、電子線が分析部と蒸着層に

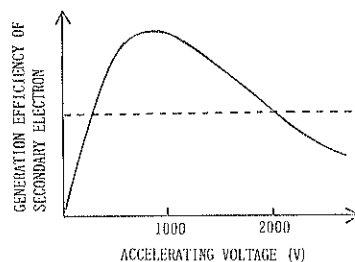


Fig. 8 A general relationship between generation efficiency of secondary electron and incident electron accelerating voltage.

連続的にある範囲内で均一に照射されているとすれば、蒸着膜は電荷の通路としての役割をはたすと考えられる。つまり、蒸着層は帯電の中和の微妙な調整の役割をしていると考えるのが適当である。このことは、二次イオンエネルギーと $^{30}\text{Si}^+$ 強度の安定性が蒸着膜の膜厚の増加とともに増すことから理解できる。また、Fig. 8 からわかるように、照射電子の加速電圧の低い側では、二次電子の発生率がわずかな加速電圧の変化で大きく変わるが、加速電圧の高い側では、加速電圧の変化に対して、二次電子の発生率の変化はそれほど大きくない。そこで、蒸着膜を形成することによって試料表面と試料ホルダーの間の電荷の移動がスムーズになると考えれば、見かけ上、Fig. 8 の破線が低くなったことに相当し、電子の加速電圧の高い側で帯電の中和領域が大きく変化すると考えられる。この点に関しては今後も研究が必要であると考えられる。

5. 結 論

① 電子線照射と試料表面の非測定領域への蒸着膜の形成との組み合わせによる帯電の中和の基本的メカニズムは、低加速の電子線照射により発生する二次電子による。蒸着層は、電荷の通路として帯電の緩和を調整する補助的役割をしている。

② 本法を用いることにより、同一の一次イオン電流で、従来より細いビーム径で絶縁物を分析できる。

謝 辞

本実験を進めるにあたり有益な助言を頂いた三菱マテリアル(株)中央研究所 須賀久明博士、ならびに有益な議論をさせていただいた日立計測エンジニアリング(株) 田村一二三博士に感謝いたします。

文 献

- 1) K. Nakamura, S. Aoki, Y. Nakajima, H. Doi and H. Tamura: *Mass Spectrosc.* **20**, 1(1972).

- 2) 田村一二三: 真空 **26**, 176 (1983).
- 3) K. Wittmaack: J. Appl. Phys. **50**, 493 (1979).
- 4) C. A. Andersen, H. J. Roden and C. F. Ron'nson: J. Appl. Phys. **47**, 1232 (1976).
- 5) H. W. Werner and A. E. Morgan: J. Appl. Phys. **47**, 1232 (1976).
- 6) G. Slodzian: Ann. Phys. (Paris) **9**, 591 (1964).
- 7) 池辺義紀, 岩本 寛, 間田 博, 田村一二三: 表面科学 **10**, 345 (1989).
- 8) R. Kollath: Handb. Phys. **21**, 232 (1956).
- 9) O. Hachenburg and W. Brauer: Adv. Electron. Electron Phys. **11**, 413 (1959).
- 10) D. E. Gray: Am. Inst. of Phys. Handb. 9-160 (1957).
- 11) M. Kaminsky: "Atomic and Ionic Impact Phenomenon on Metal Surface" (Springer-Verlag, Berlin, 1965).
- 12) G. Carter and J. S. Colligon: "Ion Bombardment of Solids" (Heineman Ltd., London, 1968).
- 13) 菅田英治: "イオン電子ハンドブック", 日本学術振興会第132委員会, 314 (日刊工業新聞社, 1973).
- 14) 丸勢 進: "マイクロビームアナリシス", 日本学術振興会第141委員会, 24 (朝倉書店, 1985).