

SIMS における $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 試料の スパッタリング収率の測定

池辺義紀・石川勝彦*・住谷弘幸・田村一二三

日立計測エンジニアリング(株)テクノリサーチセンタ ☎312 茨城県勝田市市毛 882

* (株)日立製作所デバイス開発センタ ☎198 東京都青梅市今井 2326

(1991 年 7 月 4 日受付, 1991 年 12 月 25 日掲載決定)

Measurement of Sputtering Yields of $\text{SiO}_2\text{-Si}$ Samples Sputtered by O_2^+ and Cs^+ Bombardment in SIMS Analysis

Yoshinori IKEBE, Katsuhiko ISHIKAWA*,

Hiroyuki SUMIYA and Hifumi TAMURA

Techno Research Lab., Hitachi Instrument Engineering Co., Ltd.

882 Ichige, Katsuta-shi, Ibaraki 312

* Device Development Center, Hitachi, Ltd. 2326 Imai, Ome-shi, Tokyo 198

(Received July 4, 1991: Accepted December 25, 1991)

Much data on sputtering yields under the bombardment of non-reactive ions such as Ar^+ , Ne^+ and other ions is available, at present, but not for the sputtering of the samples in secondary ion mass spectrometry (SIMS) analysis. In the analysis, chemically active primary ion species such as O_2^+ , Cs^+ and O^- ions have been used widely, and thus the primary ion species are implanted into the sample surface layers. As a result, the mixing layers (compounds), composed of primary ion species and sample elements are formed during the subsequent sputtering processes. Therefore, from a practical perspective, it is necessary to measure the sputtering yields of the target having a different constitution from the original under chemically active ion sputtering.

This paper presents the sputtering yields of Si (Y_s) in an oxidized SiO_2 layer, and the Si substrate, sputtered by cesium (Cs) and oxygen (O_2) ion beams. The quantitative sputtering yields were measured from sputtered crater volume after sputtering, and from sputtering rate under ion bombardment.

The values of Y_s for SiO_2 layer during Cs^+ and O_2^+ bombardment at 15 keV measured by sputtering rate method were respectively 1.3 and 2.4 atoms/ion. For Si substrate, the values were 2.7 and 5.4 atoms/ion respectively.

1. 緒 言

2 次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) における深さ方向元素分析においては、スパッタリング収率を正確に求めておくことが必要不可欠である。従来より、注入効果の少ない (吸着エネルギーが低い) 不活性な Ar^+ や Ne^+ によるスパッタリング収率は、注入 1 次イオン種との反応およびミキシング層の形成が無視できることで、スパッタリング収率に関し比較的精度の高い実験式が提案され¹⁾, かつ実験値も数多く報告されている。しかし SIMS においては

エネルギー領域が 5~20 keV の活性な O_2^+ および Cs^+ を利用しており、定常状態におけるスパッタ表面の酸素およびセシウム濃度は著しい高い値を示すことが知られている²⁾。その結果、ターゲットとしての組成が変化し、従来の実験式の適応は困難と考えられる。

このような観点から、活性イオン種によるスパッタリング収率は実験的な手法に頼らざるをえない。ゆえに SIMS のエネルギー領域で O_2^+ および Cs^+ 照射を行った場合のスパッタリング収率の測定値は少ない。

一方、 $\text{SiO}_2\text{-Si}$ 試料は Si を基板とした IC 製作の基本構成のひとつであり、この試料を SIMS で分析評価す

る場合には、 SiO_2 膜および Si 基板の両層における Si のスパッタリング収率を正確に測定しておくことが必要である。そこで SiO_2 -Si 試料において、 O_2^+ および Cs^+ の1次イオン照射による SiO_2 膜および Si 基板の Si のスパッタリング収率を、エッチングクレータ体積を利用するクレータ体積法およびスパッタレートを利用するスパッタレート法の2方法で測定した。以下、これらの測定法およびその評価結果を報告する。

2. 試料

試料は Si(100) 単結晶基板上に種々の膜厚の熱酸化 SiO_2 膜を生成させた構成になっており、 SiO_2 膜の厚さ d は Table 1 に示すように 40, 350, 700 および 1,000 nm の4種類である。なおこれら膜厚は $\pm 4\%$ 以内の精度である。

3. スパッタリング収率の測定法

スパッタリング収率の測定法として種々の方法が用いられているが、ここでは、つぎの2方法を用いて測定した。SIMS における1次イオン種として、一般によく利用されている O_2^+ および Cs^+ などの活性イオンが用いられる場合、1次イオンの注入効果により試料表面には本来の組成と異なる注入層が形成され、その状態におけるスパッタリング収率の定義は明確にされていない。しかし、ここでは実用的な観点より、逐次形成される1次

イオン注入層は無視し、Si 原子のスパッタリング収率について議論を進める。

3.1 クレータ体積法

この方法は、 O_2^+ および Cs^+ の1次イオンビーム照射でエッチングされた SiO_2 -Si 試料のクレータ形状を、触針型表面形状測定器で測定してクレータ体積を求め、それと1次イオン照射量との関連より、Si のスパッタリング収率を算出する方法である。クレータプロファイルの測定結果の一例を Fig. 1 に示す。これより、対称性の良いクレータ形状が得られていることがわかる。 SiO_2 -Si 試料のクレータ体積は、縦および横方向の非対称性を考慮して、縦および横方向のクレータプロファイルを表面形状測定器で測定して算出する。ここで、 SiO_2 膜および Si 基板におけるそれぞれのクレータ体積を正確に求めるには、クレータ側面の傾きを考慮する必要がある。この場合は、Fig. 1 に示すごとく SiO_2 膜および Si 基板における a 部分と b 部分の面積が等しくなる位置の幅を実効幅として求め、この実効幅より SiO_2 膜および Si 基板の実質的なクレータ体積を算出する。スパッタリング収率 S (atoms/ion) は次式より求めた。

$$S = \frac{N \cdot V}{t \cdot (I_p/q)} \quad (1)$$

ここに、 N ; 単位体積あたりの Si 原子数 (Si ; 5×10^{22}

atoms/cm³, SiO_2 ; 2.3×10^{22} atoms/cm³)

V ; エッチングクレータ体積 (cm³)

t ; スパッタ時間 (s)

I_p ; 1次イオン電流 (A)

q ; 電荷 (1.6×10^{-19} C)

以後、この方法をクレータ体積法と呼ぶ。

3.2 スパッタレート法

この方法は、初めに O_2^+ および Cs^+ ビームでエッチングされた SiO_2 -Si 試料のクレータ形状を表面形状測定器で測定し、スパッタ時間 t に対するクレータ深さ D の比 (スパッタレート, $V_s = D/t$) を求める。つぎにク

Sample No.	Thickness of the SiO_2 layer d (nm)*
1	40
2	350
3	700
4	1,000

* Standard deviation $\pm 4\%$

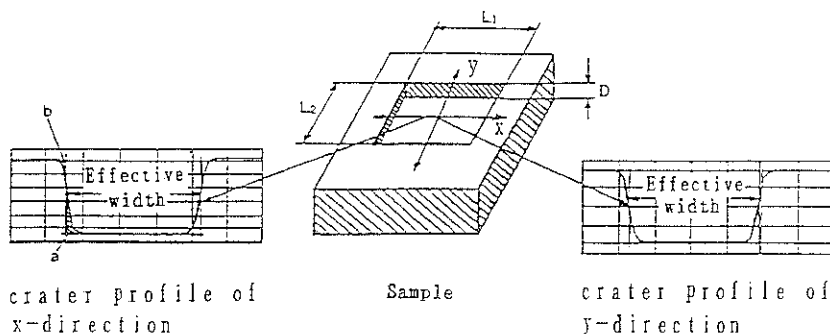


Fig. 1 An example of crater shape to obtain sputtering yield utilizing the etching crater volume.

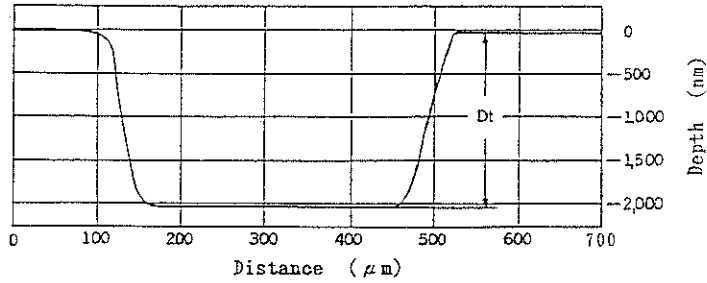


Fig. 2 Crater shape in the bottom to obtain sputtering yield.

レータ底面のフラット領域における単位時間あたりの1次イオン照射密度 (J_p/p) を求め、次式によりスパッタリング収率 S (atoms/ion) を算出する。

$$S = \frac{D_t \cdot Nm}{dm \cdot J_p / q \cdot t} = \frac{V_s \cdot Nm}{dm \cdot J_p / q} \quad (2)$$

ここに, Nm ; 単原子層における原子密度 (atoms/cm²)

ただし, Si 原子にのみ着目

dm ; 単原子層の平均厚さ (nm)

J_p ; イオン電流密度 (A/cm²)

q ; 電荷 ($1.6 \times 10^{-19}C$)

V_s ; スパッタレート (nm/s)

以後, この方法をスパッタレート法と呼ぶ (Fig. 2)。

4. 実験および考察

本実験は IMA-3 形日立イオンマイクロアナライザを用いて行った。その測定条件を Table 2 に示す。O₂⁺ および Cs⁺ の1次イオンビームを入射角 45° で照射し、エネルギーを 12 keV から 18 keV まで変えて測定した。したがって得られる Si のスパッタリング収率は 45° 入射での値となる。SiO₂-Si 試料は表面の SiO₂ 膜が絶縁物であるため、帯電現象を回避し、より精度の高い測定を行う目的で試料前処理として、分析部周辺に膜厚が約 40 nm の Al 蒸着膜を施した。さらに分析時の試料表面の帯電を避けるため、電子線照射誘起導電現象 (Electron Bombardment Induced Conductivity, EBIC

現象) と電荷流出路との組合せによる帯電防止法³⁾ を採用した。測定に当たっては、全イオンモニタ法 (Total Ion Monitoring, TIM)⁴⁾ による TIM 信号とマトリックスイオンとしての ³⁰Si 信号を同時に検出し、その安定度より帯電現象の回避を確認した。

得られた SiO₂-Si 試料のディーププロファイルの一例を Fig. 3 に示す。Fig. 3 において、³⁰Si 信号は絶縁層の SiO₂ 膜および導電層の Si 基板の両層にわたって安定なプロファイルを示しており、帯電はほぼ完全に押えられていることがわかる。さらに、³⁰Si および TIM プロファイルの SiO₂/Si 界面における急峻な変化から、SiO₂ 膜と Si 基板の境界が精度よく求められる。このプロファイルより、SiO₂/Si 界面までのスパッタ時間を求めた。一方、スパッタした試料の全クレータ深さはスローン社の Dektak 3030 型表面形状測定器で測定した。全クレータ深さに対する SiO₂/Si 界面までの深さは、各試料における SiO₂ 膜の膜厚 d (膜厚精度 $< \pm 4\%$) とプロファイルが急峻に変化するまでに要した時間 t との関係より判定できる。これより SiO₂ 膜および Si 基板における個々のクレータ体積およびスパッタレートが求められる。なお SiO₂ 膜厚精度を含めた全測定系の相乗相対誤差は $\pm 5\%$ 以下である。

以上の方法で求めた、SiO₂-Si 試料の SiO₂ 膜および Si 基板における、スパッタ時間とクレータ深さの関係の一例を Fig. 4 および Fig. 5 に示す。測定条件は、

Table 2 Operational conditions for depth profile measurement

Primary ion	Ion species	O ₂ ⁺			Cs ⁺		
	Ion energy (keV)	12	15	17	12	15	18
	Ion current (nA)	200			130		
	Beam diameter (μm)	60			120		
	Incident angle (°)	45					
Secondary ion		20Si ⁺ , TIM*			30Si ⁻ , TIM*		

* Total Ion Monitoring out put

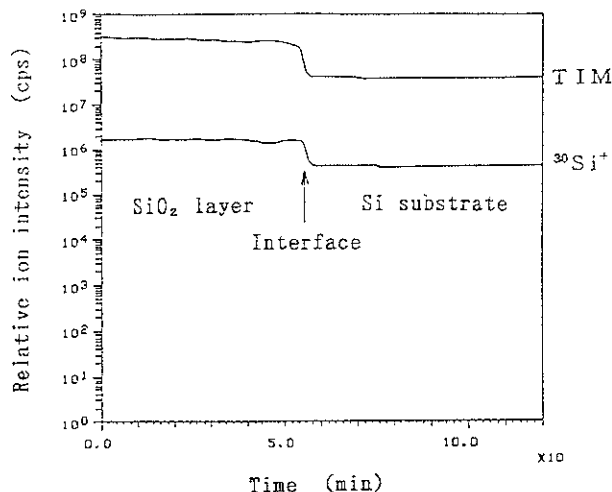


Fig. 3 Evaluation of charge-avoiding effects obtained by $^{30}\text{Si}^+$ and TIM signals for SiO_2 -Si sample.

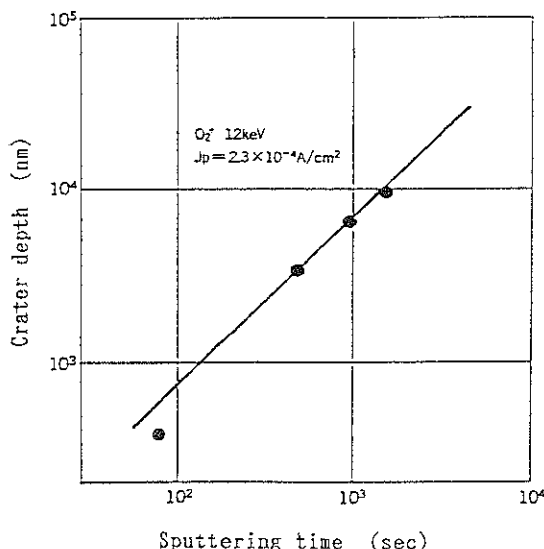


Fig. 4 Sputtering crater depth vs. sputtering time in the SiO_2 layer for SiO_2 -Si sample.

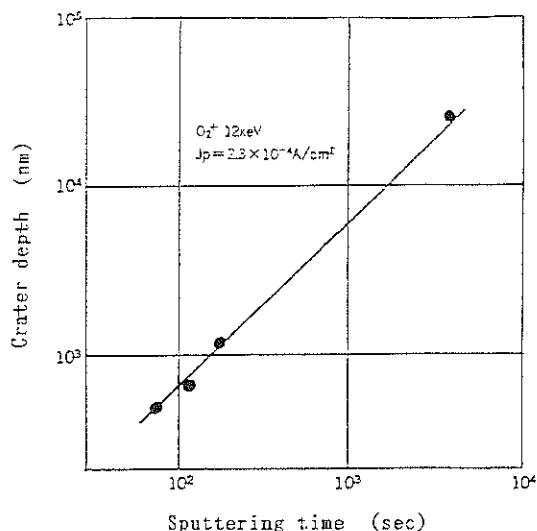


Fig. 5 Etching crater depth vs. sputtering time in the Si substrate for SiO_2 -Si sample.

1 次イオン種 O_2^+ 、エネルギー 12 keV、電流密度 $2.3 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ である。これらの測定結果より、つぎのことがいえる。

- (1) Fig. 4 の SiO_2 膜において、スパッタ時間とクレータ深さの関係は概して良い比例関係にあるが、40 nm の薄い SiO_2 膜の試料ではスパッタレートがわずかに低い値を示す。このスパッタレートの違いについては、膜厚が薄いことが原因で、膜厚の測定精度、欠陥および不純物による表面変質層の影響および 1 次イオン注入効果などが強調された結果と考

えられる。

- (2) SiO_2 膜および Si 基板における、同一時間でのクレータ深さを比較すると、 SiO_2 膜では Si 基板に対して約 10% 大きな値を示す。

つぎに、1 次イオン種 O_2^+ をエネルギー 12 keV から 17 keV まで、同じく 1 次イオン種 Cs^+ をエネルギー 12 keV から 18 keV まで変えたときの、 SiO_2 膜および Si 基板の Si のスパッタレートを求めた。得られた結果を Table 3 に示す。Table 3 より、つぎのことが明らかになった。

Table 3 Results of the measurement of sputtering rate under various experimental conditions

Primary ion		Sputtering rate V_s (10^{-1} nm/s)	
Ion species	Ion energy (keV)	SiO ₂ layer	Si substrate
O ₂ ⁺	12	3.1	2.7
	15	3.4	2.9
	17	3.1	2.7
Cs ⁺	12	5.6	5.2
	15	6.1	5.9
	18	6.3	6.4

Ion current density: 9×10^{-5} A/cm²

- (a) O₂⁺ ビーム照射において、Si のスパッタレートは1次イオンエネルギーに依存せず、ほぼ一定の値を示す。なお SiO₂ 膜と Si 基板における Si のスパッタレートは 10% の僅差である。
- (b) Cs⁺ ビーム照射において、Si のスパッタレートは、1次イオンエネルギーの増加とともにわずかに増えている。しかし、SiO₂ 膜と Si 基板の間でははっきりした差は認められない。

さらに、1次イオン照射による SiO₂-Si 試料のエッチング面を評価するため、SiO₂ 膜厚 1000 nm の SiO₂-Si 試料のクレータ底面および側面の形状を S-800 形日立 FE-SEM で観察した。O₂⁺ および Cs⁺ ビーム照射によ

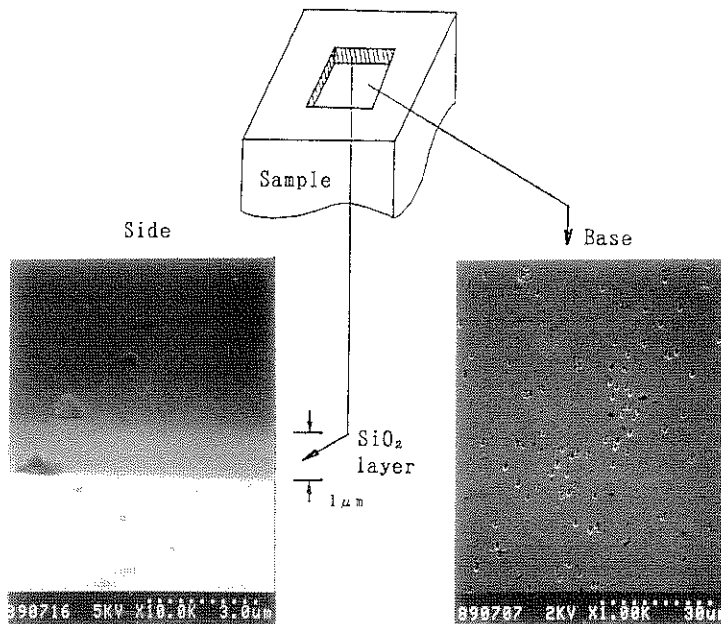
Table 4 Sputtering yields measured from both etching crater volume and sputtering rate under various experimental conditions

Primary ion		Sputtering yields of Si (atoms/ion)			
Ion species	Ion energy (keV)	values obtained by crater volume		values obtained by sputtering rate	
		SiO ₂ layer	Si substrate	SiO ₂ layer	Si substrate
O ₂ ⁺	12	1.6	2.1	1.2	2.5
	15	1.7	2.0	1.3	2.7
	17	1.6	1.9	1.2	2.5
Cs ⁺	12	3.2	4.0	2.2	4.9
	15	2.9	4.0	2.4	5.4
	18	3.2	4.2	2.5	5.9

るクレータ底面と側面の SEM 像を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。Fig. 6 において、底面の Si 基板上にエッチピットと考えられる斑点が観測されるが、クレータ底面および側面の平滑度は概してよく、クレータ測定 of the 精度には影響がないと考えられる。

最後に、SiO₂-Si 試料より得られたクレータ体積およびスパッタレートを用いて、SiO₂ 膜と Si 基板における Si のスパッタリング収率を(1)式および(2)式より算出した。その結果を Table 4 に示す。Table 4 を要約すると、つぎのとおりである。

- (イ) 1次イオン種 O₂⁺、エネルギー範囲 12~17 keV

**Fig. 6** Scanning electron microscope (SEM) images of the bottom and the side of SiO₂-Si sample crater after O₂⁺ bombardment.

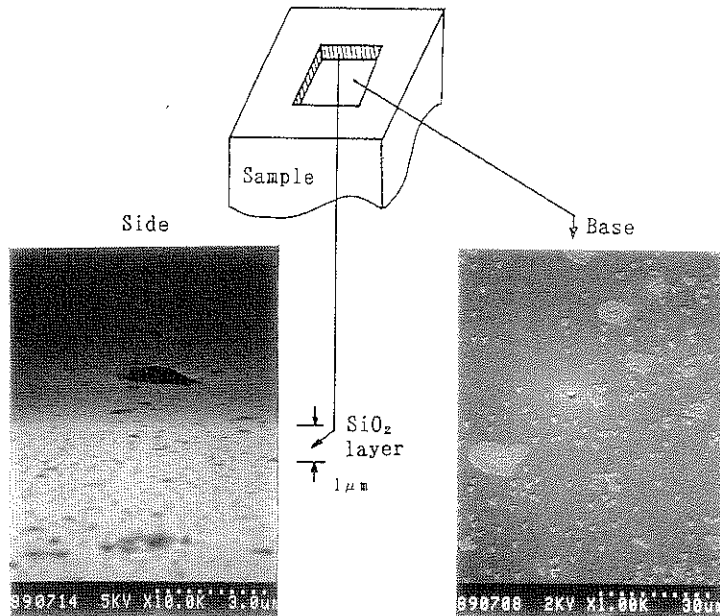


Fig. 7 Scanning electron microscope (SEM) images of the bottom and the side of SiO₂-Si sample crater after Cs⁺ bombardment.

における, SiO₂ 膜および Si 基板の Si のスパッタリング収率はエネルギー依存性が少ない。なお, クレータ体積法での Si のスパッタリング収率は, SiO₂ 膜で 1.6~1.7, Si 基板で 1.9~2.1 が得られ, スパッタレート法では, SiO₂ 膜で 1.2~1.3, Si 基板で 2.5~2.7 が得られた。

- (ロ) (イ)項において, スパッタレート法は, クレータ体積法に比較して, Si のスパッタリング収率が, SiO₂ 膜で約 25% 低く, Si 基板では約 35% 高い値をもつ。
- (ハ) 1次イオン種 Cs⁺, エネルギー範囲 12~18 keV における SiO₂ 膜および Si 基板の Si のスパッタリング収率は, スパッタレート法においてエネルギー依存性が認められる。なお, クレータ体積法での Si のスパッタリング収率は, SiO₂ 膜で 2.9~3.2, Si 基板で 4.0~4.2 が得られ, スパッタレート法では SiO₂ 膜で 2.2~2.5, Si 基板で 4.9~5.9 が得られた。
- (ニ) (ハ)項において, スパッタレート法は, クレータ体積法に比較して, Si のスパッタリング収率が, SiO₂ 膜で約 20% 低く, Si 基板では約 24% 高い値をもつ。この傾向は O₂⁺ 照射の場合とほぼ同じである。
- (ホ) Cs⁺ 照射による SiO₂ 膜および Si 基板の Si のスパッタリング収率は, O₂⁺ 照射に比較して約 2 倍

高い。

以上の結果について, 2, 3 の考察を行う。まず(ロ)および(ニ)に示したスパッタレート法による SiO₂ 膜の Si のスパッタリング収率がクレータ体積法による値より低く出るのは, 1次イオン電流密度分布に原因があると考えられる。1次イオン走査によるエッチングクレータの断面および1次イオン電流密度分布の模式図を Fig. 8 に示す。一般に, 1次イオン電流密度分布は点線のようなガウス分布をもつと考えられているが, 詳細な測定結果によれば, ピークトップの2~3桁下のビームプロファイルはガウス分布から大きく外れ, 大きな広がりをもつことが知られている⁹⁾。そのため, クレータエッジ部はスパッタ過程において1次イオンビーム裾部でスパッタされ, 特に表面に近いクレータエッジ部ほど, この影響は大きい。このような理由により, スパッタレート法による上層の SiO₂ 膜のスパッタリング収率は, 1次イオンビーム裾部によるクレータエッジ部のスパッタ量が無視できないクレータ体積法から求める値より, 低く出ると考えられる。

一方, スパッタレート法による Si 基板のスパッタリング収率が, クレータ体積法による値より高く出るのは, SiO₂ 膜における値と一見矛盾する結果になっている。これについては, つぎのように考える。Si 基板におけるスパッタは SiO₂ 膜より深い場所で起こっており, スパッタ粒子の一部はクレータの外へ放出されず,

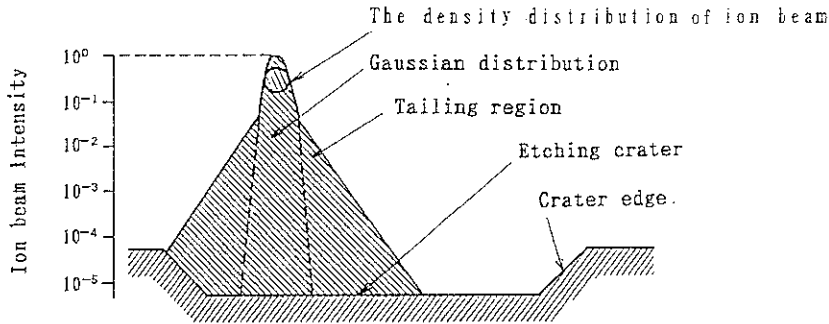


Fig. 8 Decrease in depth profiling resolution caused by tailing of primary ion beam.

逐次形成されるクレータエッジ部に付着し、実効的なクレータ体積を減少させる。その結果、クレータ体積法による Si のスパッタリング収率が低下する。しかし、スパッタレート法から求める場合は、1 次イオンビームの全分布が走査している中央の平均電流密度分布の領域（クレータ底面中央のフラット部）のスパッタレートで評価しており、上記の問題は起こりえない。さらに (ホ) の結果は、 SiO_2 膜と Si 基板における Si のスパッタ面の原子密度の差と考えられる。すなわち、 SiO_2 膜中の Si の濃度は Si 基板の約 1/2 であり、(ホ) の結果は妥当であるといえる。

以上の結果より、Si のスパッタリング収率が SiO_2 膜と Si 基板で異なることが明らかになった。このことは、 SiO_2 -Si 試料の深さ方向元素分析において、きわめて重要な結果といえる。すなわち、このことは、SIMS における深さ方向元素分析において、スパッタリング収率を考慮して深さ（横軸）を補正することで、プロファイルが正確に求められることを意味する。なお、クレータ体積法では、測定精度が 1 次イオンビーム密度分布の裾部およびスパッタ粒子のクレータエッジ部への付着量の影響を受ける。一方、スパッタレート法はそのような問題点がすべて回避でき、高精度の測定ができる。

O_2^+ および Cs^+ 照射による SiO_2 膜と Si 基板の Si のスパッタリング収率に関しては、文献値⁶⁾ も少なく、かつ同一条件で測定されたデータも少ないので、直接比較できるデータはない。

5. 結 言

4 種類の膜厚の異なる熱酸化 SiO_2 膜を有する SiO_2 -Si 試料を用い、1 次イオン種 O_2^+ および Cs^+ 、エネルギー 12~18 keV、入射角 45° の条件で、Si のスパッタリング収率を、クレータ体積法およびスパッタレート法より求め、つぎの結果を得た。

- (1) Si のスパッタリング収率の測定値は、クレータ体積法とスパッタレート法でいくぶん異なった値を示す。前者の場合、1 次イオンビーム密度分布の裾部およびスパッタ粒子のクレータエッジ部への付着の影響により測定精度が左右されるが、後者の場合は、そのような問題点が回避でき、測定精度が高い。
- (2) スパッタレート法で求めた Si のスパッタリング収率は、 O_2^+ 照射においては、熱酸化 SiO_2 膜で 1.2~1.3、Si 基板で 2.5~2.7、さらに Cs^+ 照射においては、熱酸化 SiO_2 膜で 2.2~2.5、Si 基板で 4.9~5.9 である。熱酸化 SiO_2 膜と Si 基板のスパッタリング収率比は約 2 であり、ほぼ試料表面の原子密度比になっている。
- (3) Cs^+ 照射における熱酸化 SiO_2 膜および Si 基板の Si のスパッタリング収率は、 O_2^+ 照射での値に比較して約 2 倍である。

これらの結果は、SIMS での分析、特に、 SiO_2 -Si 試料の深さ方向元素分析におけるデータ解析に有効に利用できる。

文 献

- 1) N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Ichikawa, N. Itoh, K. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita and R. Shimizu: Energy Dependence of Sputtering Yields of Monoatomic Solids, IPPJ-AM-14 (1980), Institute of Plasma Physics, Nagoya University.
- 2) 田村一二三, 石谷亨, 泉栄一: 質量分析 29, 221 (1981).
- 3) 池辺義紀, 岩本寛, 間田博, 田村一二三: 表面科学 10 (5), 345 (1989).
- 4) H. Tamura, T. Kondo, I. Kanomata, K. Nakamura and Y. Nakajima: Japan J. Appl. Phys. Suppl. 2, pt. 1, 379 (1974).
- 5) K. D. Cummings, L. R. Harriott, G. C. Chi and F. W. Ostermayer Jr.: SPIE 632, 93 (1986).
- 6) R. G. Wilson, S. W. Novak, S. P. Smith, S. D. Wilson and J. C. Norberg: Sixth International Conference on SIMS, 133 (1987).