

SIMS による Ta 中 C の深さ方向分析[†]

中村 好伸・岡本 康成・赤木与志郎・木場 正義

シャープ(株) 〒632 天理市機本町 2613-1

(1992年7月27日受付, 1992年10月12日掲載決定)

Measuring the Depth Profile of C in Ta Thin Films by SIMS

Yoshinobu NAKAMURA, Yasunari OKAMOTO, Yoshiro AKAGI and Masayoshi KOBAYASHI

SHARP Corporation, Corporate Research and Development Group
2613-1 Ichinomoto, Tenri, Nara 632

(Received July 27, 1992: Accepted October 12, 1992)

Factors influencing the secondary ion yield and depth resolution in the SIMS depth profiling of carbon in the tantalum thin films have been investigated. The highest ion yield of C has been achieved with $^{193}\text{TaC}^-$ by using Cs^+ primary ion beam. However some changes in surface topography during Cs^+ ion sputtering were observed.

We found that the extent of the changes differed depending on implanted C^+ doses and that the depth resolution became lower as the quantity of dosed C increased.

These phenomena are supposed to be due to that Ta crystals became amorphous and carbonized.

1. 緒 言

2次イオン質量分析法(以下 SIMS)は,非常に検出感度が高く,他の分析法では分析が困難あるいは不可能な H から U までの全元素を検出でき,かつ深さ方向分析が可能であるという特徴から,バルク,薄膜を問わず種々の分析に用いられている。最近,1次イオン種として,高輝度微小点源の Ga-LMIS (Liquid Metal Ion Source) の研究がなされているが,検出感度などの問題から O_2^+ や Cs^+ が一般的に用いられている。これら1次イオン種の選択は,マトリックスによる検出感度の違いや,妨害元素によるダイナミックレンジの違いなどから,測定試料や検出元素によって,その都度検討する必要がある。特に軽元素を測定するときは,1次イオン種と検出2次イオン種の選択は重要となってくる。

さらに SIMS は,固体試料に高エネルギーの1次イオンを照射して起こるスパッタリングを利用する破壊分析であることから,1次イオンの種類や条件によっては試

料に大きなダメージを与え,試料表面の形状が変化することがある。一般に金属バルクに Ar^+ や N^+ を照射すると表面形状変化が起こることが報告されており¹⁻⁸⁾,このような表面形状の変化は,深さ方向分解能を低下させる原因になっている。この点からも1次イオン種の選択は,測定上の大きな検討課題となる。

そこで本研究では,スパッタ法で成膜したタンタル膜中の炭素の分布を SIMS で測定するときの1次イオンの種類と照射条件,検出2次イオン種,そしてスパッタ表面の形状変化についての検討を行った。

2. 実験方法

2.1 測定試料

シリコン (100) を基板として, Ar^+ ガスを用いてスパッタ法で (002) 配向の $\beta\text{-Ta}$ を 4000 Å 成膜し,その Ta 膜に炭素を 100 keV で 5×10^{15} , 1×10^{16} , 5×10^{16} (atoms/cm²) イオン注入したものを試料として用いた。試料名と作製条件を Table 1 に示す。

2.2 測定条件

Ta 膜の SIMS 分析には,日立製 IMA-3 型イオンマ

[†] 第 11 回表面科学講演大会 (1991 年 12 月 2~4 日) にて発表

Table 1 Sample preparation

Sample No.	Quantity of dosed C
1	0 (as deposited)
2	5 E 15 atoms/cm ²
3	1 E 16 atoms/cm ²
4	5 E 16 atoms/cm ²

Table 2 Analytical conditions

Primary Ion	O ₂ ⁺	Cs ⁺
V _{acc.}	12 keV	8, 13, 18 keV
Beam Diameter	100 μm	100~200 μm
Sample Current	0.4 μA	0.1 μA
Raster Area	500 μm ²	500~1000 μm ²
Incident Angle (θ)	45 deg.	20~45 deg.
Detected Ion	C ⁺ Si ⁺ Ta ⁺	Si ⁻ Ta ⁻ TaC ⁻

イクロアナライザーを用い、1次イオン種として、Table 2 に示した条件の O₂⁺ ビームおよび Cs⁺ ビームを用いた。ビーム入射角は、試料表面の法線とビームのなす角を表わしている。

また、O₂⁺ ビームを用いた場合は2次イオン種として、¹²C⁺ ³⁰Si⁺ および ¹⁸¹Ta⁺ を検出し、Cs⁺ ビームの場合は2次イオン種として、³⁰Si⁻ ¹⁸¹Ta⁻ および ¹⁸⁰TaC⁻ を検出した。なお、炭素の分析に、O₂⁺ ビームの場合は ¹²C⁺ を、Cs⁺ ビームの場合は ¹⁸⁰TaC⁻ を検出したのは、それぞれ他のクラスタイオンなどを検出した場合に比べ、検出感度が高いためである。

また、エッチングクレータ深さは Rank Taylor Hobson 社製 Talystep を用いて測定した。

3. 結果および考察

3.1 1次イオン種に対応した2次イオン検出条件の変化

3.1.1 SIMS 分析プロファイル

Sample No. 2 を試料として、1次イオン種に 12 keV, 45°, O₂⁺ ビームと 13 keV, 45°, Cs⁺ ビームをそれぞれ用いて分析したときの C, Si, Ta および TaC 2次イオンの深さ方向プロファイルを Fig. 1, 2 に示す。

これらの測定では、スパッタレートその他の検出条件が見掛け上はほぼ同じであることから、タンタル中の炭素を検出する場合、Cs⁺ ビームを用いて ¹⁸⁰TaC⁻ を検出したほうが、O₂⁺ ビームを用いて ¹²C⁺ を検出するよりも検出感度が数十倍高いことがわかる。しかし、Cs⁺ ビームの場合、O₂⁺ ビームに比べて、³⁰Si と ¹⁸¹Ta のプロファイルは界面で急峻性が悪くなっていることが認めら

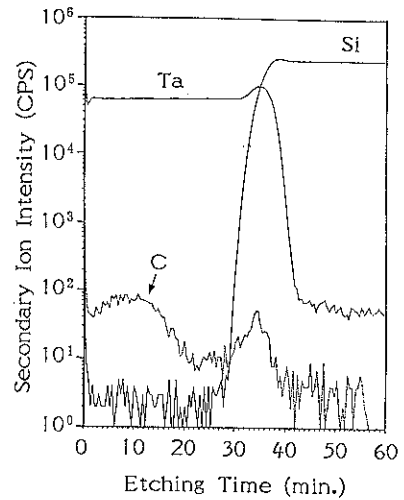


Fig. 1 Depth profiles of C, Si and Ta in sample No. 2 by using 12 keV 45° O₂⁺ beam.

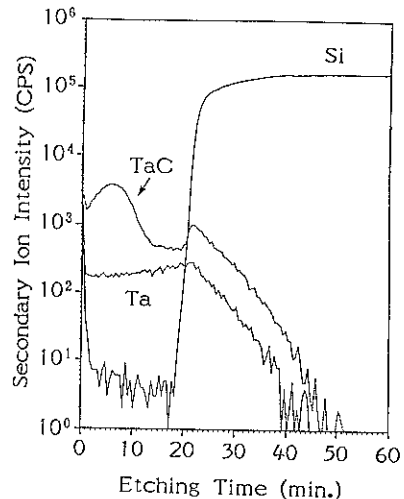


Fig. 2 Depth profiles of Si, Ta and TaC in sample No. 2 by using 13 keV 45° Cs⁺ beam.

れる。

Sample No. 4 を試料として Fig. 1, 2 に記載の条件と同様の1次イオン種 O₂⁺ および Cs⁺ ビームで測定したときの C, Si, Ta および TaC 2次イオンの深さ方向プロファイルを Fig. 3, 4 に示す。Fig. 1 と Fig. 3 を比較すると、³⁰Si⁺ と ¹⁸¹Ta⁺ のプロファイルに大きな違いは認められない。

一方、Fig. 2 と Fig. 4 を比較すると、Fig. 4 のほうが ³⁰Si⁻ と ¹⁸¹Ta⁻ のプロファイルの界面で急峻性がさらに悪くなっている。これらプロファイルの界面での急峻性は深さ方向分解能を表わしており、Cs⁺ ビームのほうが O₂⁺ ビームより深さ方向分解能が低く、さらに Cs⁺

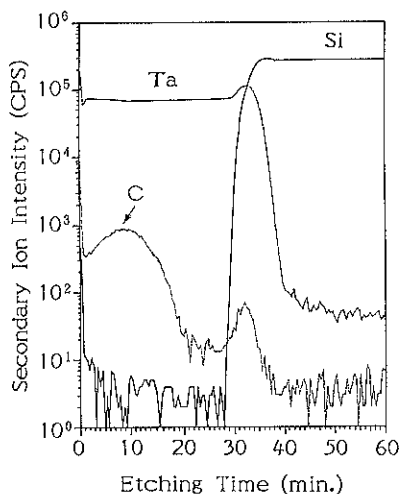


Fig. 3 Depth profiles of C, Si and Ta in sample No. 4 by using 12 keV 45° O₂⁺ beam.

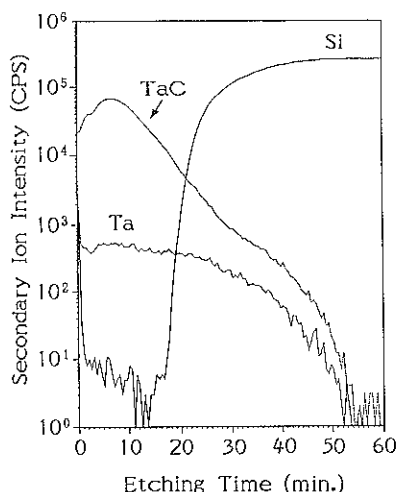


Fig. 4 Depth profiles of Si, Ta and TaC in sample No. 4 by using 13 keV 45° Cs⁺ beam.

ビームの場合、炭素イオン注入量が多いほど深さ方向分解能が低下することが考えられる。

また、Fig. 1 と Fig. 3 の ¹²C⁺ のプロファイルと比較すると、強度は1けたほど違うが分布形状はほぼ同じであるのに対し、Fig. 2 と Fig. 4 の ¹⁸³TaC⁻ のプロファイルは形状がまったく異なっていることがわかる。本来注入時の加速エネルギーが同じ場合、分布形状は同じであると考えられることから、このことから Cs⁺ ビームを用いた場合、炭素の注入量によって深さ方向分解能が異なることがうかがえる。

3.1.2 イオンビーム照射面の SEM 観察

深さ方向分解能の低下は、緒言で述べたようにスパッ

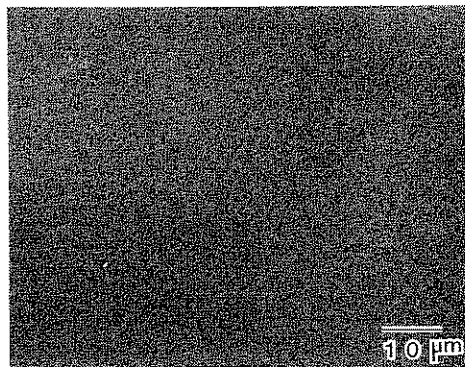


Fig. 5 SEM observation at the crater bottom of sample No. 2 bombarded with 12 keV 45° O₂⁺ beam.

タリングによる測定表面の形状変化による可能性が考えられることから、各測定条件において基板からの2次イオン ³⁰Si の強度が立ち上がり始める時点でスパッタリングを停止し、その試料表面について走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。

Fig. 5 に Sample No. 2 を1次イオン種として O₂⁺ ビームを用いてスパッタした表面の SEM 像を示す。スパッタ表面が非常に平坦である様子が観察され、かつこのエッチングクレータの深さが段差計の測定により約 3800 Å (±5%) であり、成膜時に設定した (断面 SEM 観察で測定) タンタル膜厚 (4000 Å) とほぼ一致することから、SIMS 分析領域が均一にスパッタリングされていると考えられる。これは、1次イオン種に O₂⁺ ビームを用いた場合、今回作製したすべての試料について同様であった。

Fig. 6, 7, 8, 9 に Sample No. 1, 2, 3, 4 をそれぞれ1次イオン種として 13 keV, 45°, Cs⁺ ビームを用いてスパッタした表面の SEM 像を示す。Fig. 6 にはざらざらに荒れた形状が観察できる。Fig. 7, 8 には非常に平坦な部分と直径 10 μm 程度の台地状突起物が観察され、炭素の注入量が多い Fig. 8 のほうが突起物が多いことがわかる。クレータの深さは突起物の頂上部分が約 2000 Å で、平坦な部分は約 3800 Å でほぼタンタル膜厚と一致する。炭素の注入量がさらに多い Sample No. 4 では、Fig. 9 に見られるようにやや荒れているがほぼ平坦な形状になる。しかし、クレータの深さが約 2000 Å と Fig. 7, 8 の突起物の頂上とほぼ同じことから、O₂⁺ ビーム (Fig. 5) のように均一にスパッタリングされたものではなく、突起物の密度がさらに高くなり、Fig. 7, 8 の基板までスパッタリングされた部分が SEM で観察できなくなったものと考えられ、これらスパッタ表面形状の違いが前項に述べたようなプロファイルや深さ方向分解

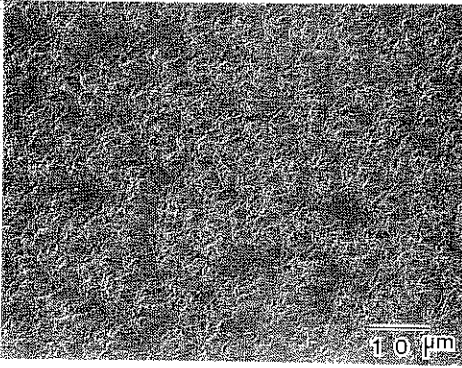


Fig. 6 SEM observation at the crater bottom of sample No. 1 bombarded with 13 keV 45° Cs⁺ beam.

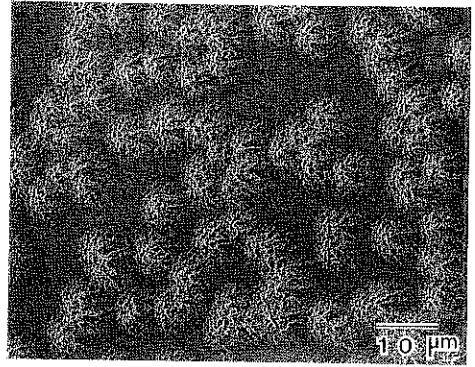


Fig. 8 SEM observation at the crater bottom of sample No. 3 bombarded with 13 keV 45° Cs⁺ beam.

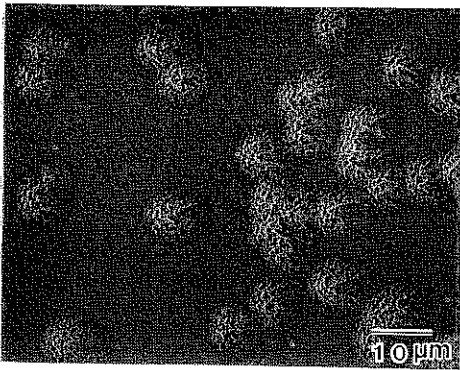


Fig. 7 SEM observation at the crater bottom of sample No. 2 bombarded with 13 keV 45° Cs⁺ beam.

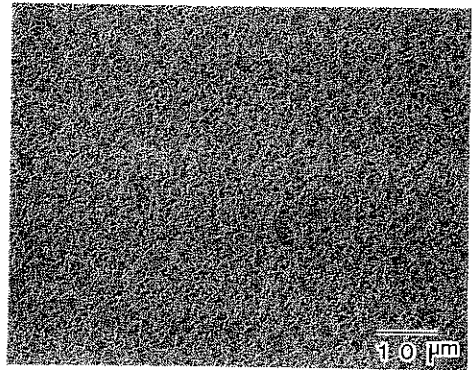


Fig. 9 SEM observation at the crater bottom of sample No. 4 bombarded with 13 keV 45° Cs⁺ beam.

能の違いに表われたものと考えられる。

3.2 Cs⁺ ビーム照射条件による違い

前節で Cs⁺ ビームは O₂⁺ ビームに比べ、深さ方向分解能が低いことを述べたが、この節では Cs⁺ ビームを用いて深さ方向分解能を向上する測定法の検討として、Cs⁺ ビームの加速電圧と入射角を変えて測定を行った。

ただし、本論文では深さ方向分解能を、¹⁸¹Ta 強度がタンタル膜中の 30 分の 1 強度に立ち下がるまでのエッチング時間 (T₁) と、³⁰Si 強度が基板中の 3000 分の 1 の強度に立ち上がるまでのエッチング時間 (T₂) の比 T₁/T₂ と定義する。この T₁/T₂ 値が 1 に近いほど深さ方向分解能が高いといえる。

3.2.1 Cs⁺ ビームの加速電圧変化に対応した深さ方向分解能の変化

各試料に対して Cs⁺ ビームの加速電圧を変えたときの T₁/T₂ 値を Fig. 10 に示す。どの試料についても加速電圧が小さいほど T₁/T₂ 値が 1 に近づき深さ方向分解能が高いことがわかる。また、Fig. 11 に Sample No.

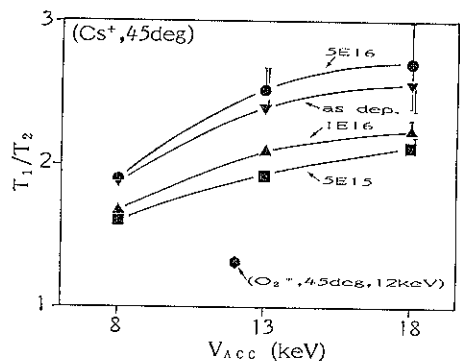


Fig. 10 Relationship between depth resolution (T₁/T₂) and accelerating voltage of primary beam.

2 を 8 keV, 45°, Cs⁺ ビームで測定したスパッタ表面の SEM 像を示すが、Fig. 7 と比べると突起物が小さくなり、より均一にスパッタされていることが観察される。このことから Cs⁺ ビームの加速電圧によってスパッタ表面の形状が異なり、深さ方向分解能 (T₁/T₂ 値) が

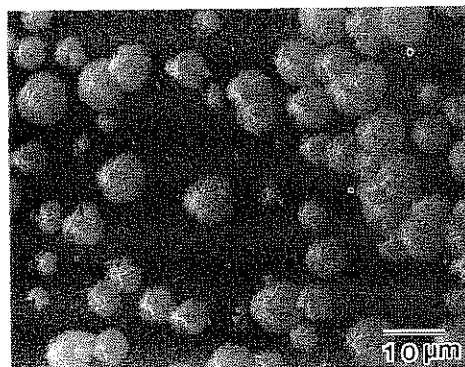


Fig. 11 SEM observation at the crater bottom of sample No. 2 bombarded with 8 keV 45° Cs⁺ beam.

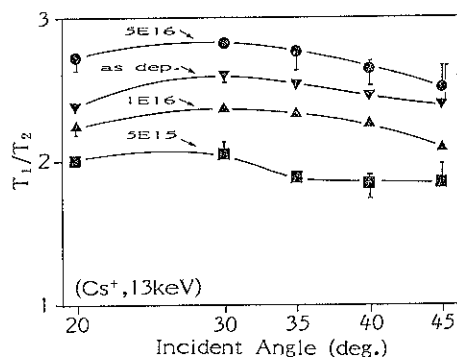


Fig. 12 Relationship between depth resolution (T_1/T_2) and incident angle of primary beam.

変化することがわかる。

3.2.2 Cs⁺ ビームの入射角度変化に対応した深さ方向分解能の変化

Fig. 12 に Cs⁺ ビームの入射角を変えたときの T_1/T_2 値を示す。どの試料についても、45° のときに T_1/T_2 値が最も 1 に近づき、30° のときに最も遠ざかることがわかる。しかし、加速エネルギーを変えた場合に比べその変化が小さい。

以上の結果から、Cs⁺ ビーム入射角を 45° にし、加速電圧を小さくすれば、表面形状の変化を小さくでき、深さ方向分解能が向上することがわかった。

3.3 考 察

この節では、Cs⁺ ビームを用いた場合にスパッタ表面形状が変化する原因に関しひとつの可能性についての考察を行う。また、照射条件によって深さ方向分解能が変化する理由についても少しふれる。

まず、Sample No. 1 については、結晶粒が測定面内でランダムな方位を向いているために、各結晶粒の結晶軸に対する Cs⁺ ビームの入射方位が異なり、結晶粒に

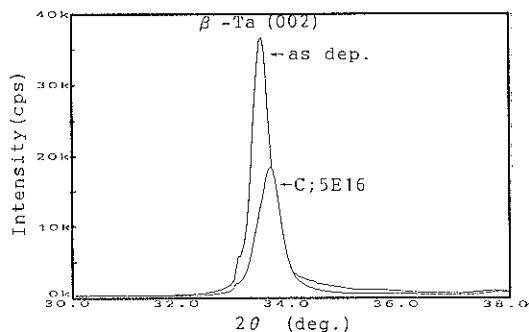


Fig. 13 X-ray diffraction (002) peaks of sample No. 1 and No. 4.

よって異なったスパッタレートをもち、その結果 Fig. 1 に示した表面形状になったものと考えられる。

Sample No. 2, 3, 4 については、スパッタ表面形状が Sample No. 1 と異なることから、炭素のイオン注入によって Ta 膜が何らかの影響を受けたことは明らかである。

Fig. 13 に Sample No. 1 と No. 4 の X 線回折における (002) 回折線を示す。イオン注入によってピーク強度が約半分になっており、結晶粒を構成する結晶がアモルファス化したことが考えられる。

さらに、Fig. 14 に Sample No. 4 の表面付近 (a) と、Si 基板との界面付近 (b) の断面透過電子線回折パターンを示す。イオン注入による影響がほとんどなく、炭素濃度も低い (6E19 atoms/cm³ 以下) と考えられる Si 基板界面付近では、β-Ta の回折パターンと Si 基板の回折パターン (図中スポットパターン) のみ観察される。一方、イオン注入による影響を受け、炭素濃度も高い (1E21 atoms/cm³ 以上) 表面付近では、β-Ta の回折パターンのほかに (002) と (410) の 2 倍の周期をもつ回折パターン (図中矢印) が認められる。これは、炭素のイオン注入の影響により (002) と (410) の 2 倍の周期をもつ長周期構造の炭化物が形成された可能性が考えられる。

以上のことから、Fig. 7, 8 に見られる平坦な部分は、イオン注入により結晶がアモルファス化した結果、各粒子間での Cs⁺ ビーム入射方位に違いがなくなり、Si 基板まで均一にスパッタされたものと考えられる。また、Fig. 7, 8, 9 の台地状突起物の部分は、炭素イオン注入時の熱的要因などによって (002) または (410) の 2 倍の周期をもつタンタルの炭化物が形成され、その炭化物のスパッタレートが遅く、その結果スパッタされずに残ったものと考えられる。さらに、加速電圧を下げ、入射角を 45° にすることにより、β-Ta 構造の部分、アモルファス化した部分、炭化物を形成した部分のスパッタレ

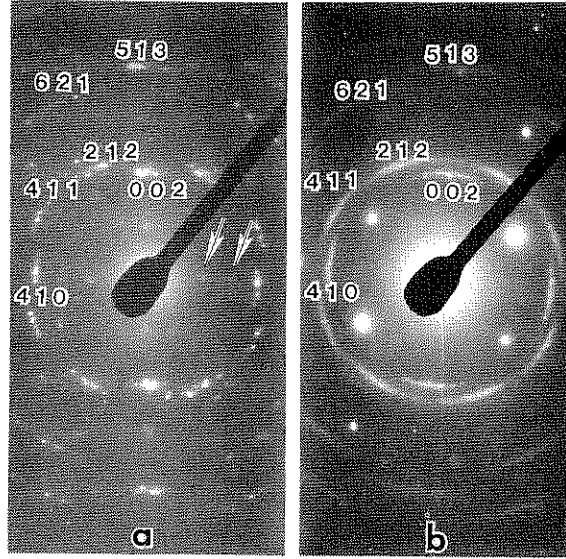


Fig. 14 Electron diffraction patterns of sample No. 4 (a) Surface, (b) Interface.

ートが近くなることによって、深さ方向分解能が向上するものと考えられる。

一方、 O_2^+ ビームを用いた場合、各種バルク金属について報告^{1-3,5)} されているように、 O_2^+ ビーム照射領域に酸素が多量に注入された層が形成され、試料表面が見掛け上均一なものとなり⁵⁾、ビーム入射方位や炭化物などの表面形状変化に対する影響が小さくなったものと考えられる。

4. ま と め

①タンタル中の炭素の分析を行う場合、同じ測定条件ならば、1次イオンとして Cs^+ を用い、 $^{183}TaC^-$ を検出すると最も検出感度が高い。

②スパッタ成膜 (002) 配向 $\beta-Ta$ に炭素をイオン注入した試料を、

- O_2^+ ビームでスパッタすると、スパッタ表面が平坦で、かつ均一になる。

- Cs^+ ビームでスパッタすると、炭素の注入量によってスパッタ表面形状が異なる。

(注入なし試料)

スパッタ表面が荒れた形状になる。

(炭素注入試料)

非常に平坦にスパッタされる部分と、スパッタされにくく突起物を形成する部分とに分かれる。

さらに、注入量が増えるにしたがって突起物の密

度が高くなる。

③SIMS 分析では、 Cs^+ ビームを用いることによる分析領域の表面形状変化が深さ方向分解能の低下に現れ、深さ方向分解能の低下を押えるには、 Cs^+ ビームの加速電圧を小さくし、入射角を 45° にする必要がある。

④炭素を注入した試料を Cs^+ ビームでスパッタしたときにできる表面の凹凸は、イオン注入によって結晶のアモルファス化した部分と、長周期構造をもつ炭化物になった部分のスパッタレートの違いによって形成される可能性が考えられる。

文 献

- 1) K. Tsunoyama, Y. Ohashi, T. Suzuki and K. Tsuruoka: Japan. J. Appl. Phys. **13**(10), 1683 (1974).
- 2) 角山浩三, 大橋善治, 鈴木敏子: 川崎製鉄技報 **7**(1), 1 (1975).
- 3) K. Tsunoyama, T. Suzuki and Y. Ohashi: Japan. J. Appl. Phys. **15**(2), 349 (1976).
- 4) K. Tsunoyama, T. Suzuki, Y. Ohashi and H. Kisidaka: Surface and Interface Analysis **2**(6), 212 (1980).
- 5) 角山浩三, 大橋善治: 日本金属学会会報 **21**(5), 316 (1982).
- 6) 福田安生: 表面科学 **4**(4), 22 (1983).
- 7) G. Carter, M.J. Nobes and J.L. Whitton: Appl. Phys. **A38**, 77 (1985).
- 8) 後藤敬典: 表面科学 **9**(2), 2 (1988).