

サブミクロン SIMS 法における shave-off 深さ方向分解能の向上[†]

富安文武乃進・逆瀬川聡・鳥羽貴光・尾張真則・二瓶好正

東京大学生産技術研究所 ☎ 106-8558 東京都港区六本木 7-22-1

(1999 年 3 月 6 日受付 ; 1999 年 5 月 27 日掲載決定)

Improvement on the Shave-off Depth Resolution in a Submicron SIMS Analysis

Bunbunoshin TOMIYASU, Soh SAKASEGAWA, Takamitsu TOBA, Masanori OWARI and Yoshimasa NIHEI

Institute of Industrial Science, University of Tokyo
7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106-8558

(Received March 6, 1999 ; Accepted May 27, 1999)

The shave-off depth profiling is one of the most powerful techniques to obtain accurate elemental depth distributions from small particles and samples with rough surfaces. In order to clarify the factors determining the depth resolution and to estimate the ultimate depth resolution by the shave-off depth profiling, simulations of shave-off process and experiments on a model multilayer sample were performed. The simulation revealed that the key factors to realize the best depth resolution were alignment of the primary beam and the sample, and the shave-off speed. The simulation showed the best depth resolution of 3 nm with precise alignment of the primary beam and the sample under the current experimental setup. From the measured depth profile of a TiN thin layer, the depth resolution of 21 nm was determined. When the state-of-the-art focused ion beam is used as the primary beam, the practical depth resolution of 1.4 nm is expected for the analysis of the sample with 1 μm^2 cross section.

1. 緒 言

二次イオン質量分析 (SIMS) 法は、固体表層における微量元素の深さ方向分析手法として大変ユニークで、かつ有効な手法である。本法を用いた深さ方向分析は、1970 年代以降、半導体中のドーパントの深さ方向濃度分布解析法として著しい発展を遂げてきた。この際の深さ方向分解能は、一次イオンビーム照射による試料表面からのエッチング深さ d_{Et} と、エッチング表面の粗さ Δd_{Et} との比 $\Delta d_{\text{Et}}/d_{\text{Et}}$ により主として支配される。したがって、従来の SIMS 法における深さ方向分析において、より高い深さ方向分解能を実現するためには、分析対象表面を常に平滑に保つことが要求される。同時に、深さ方向分解能劣化の重要な因子として、エッチングクレータの周辺から発生した二次イオンの影響も無視できな

い。

このような背景から、ゼラー回転法やエレクトロニック・アパーチャリング法あるいは制限視野法などが開発され、試料表面をより一様にエッチングするための工夫とクレータの周辺から発生した二次イオンを検出器に入れないための工夫がなされてきた。また最近では、イオン照射に伴う固体表面粗れをできるだけ少なくする目的から、斜入射一次イオンビームの採用や一次イオンビームの低エネルギー化などが行われている。この結果、試料表面から極めて浅い領域での深さ方向分析においては、数 nm 程度の極めて高い深さ方向分解能での高感度元素分布解析が実現されつつある¹⁾。

しかしながら、この従来の深さ方向分析法においては、最低でも数百 μm^2 程度の極めて広い分析領域が必要となるため、極微小領域での元素分布解析法としては十分とはいえない。また、深さ方向分解能が分析深さに依存して悪くなるという欠点も、依然原理的な問題点として残されている。さらに、あらかじめ凹凸のある試料表面

[†] 第 18 回表面科学講演大会 (1998 年 12 月 1 日~12 月 3 日) にて発表

E-mail: bunbu@cc.iis.u-tokyo.ac.jp

や微粒子表面などを分析対象とする際には、形状効果の影響により正確な深さ方向分析が困難となる。

一方、細束でかつ高電流密度を有するガリウム収束イオンビーム (Ga-FIB) は、工業材料の任意の位置での切断ならびにイオンビームアシストドデポジションによる配線など、サブミクロンオーダーでの微細加工用ツールとして、半導体産業を中心に広く利用されている。この Ga-FIB を SIMS 装置の一次イオンビームに採用し、マルチチャンネル並列検出システムを備えたサブミクロン SIMS 装置²⁾は、数十 nm 程度の高空間分解能元素分析機能と多元素同時検出による正確で迅速な SIMS 分析機能を有する³⁾。

著者らは、このような特徴を有する SIMS 装置を用いて、独自に開発した高精度 shave-off 走査⁴⁾による深さ方向分析を shave-off 深さ方向分析と定義し、微粒子表層での深さ方向分析に適用し、本法に関する検討を行ってきた⁵⁾。この結果、本 shave-off 深さ方向分析法によれば、数 μm^2 以下の微小領域を分析対象とすることが可能であり、かつ数 nm 以下の高い深さ方向分解能が実現できることがわかった⁵⁾。また、深さ方向分解能が分析深さに依存せず、さらに従来法では困難な凹凸のある試料表面や微粒子表面への適用が可能であると考えた。

本研究では、shave-off 深さ方向分析法の方法論的確立ならびに一般化のために、多層薄膜試料を用いて理論的・実験的考察を行った。すなわち、多層薄膜を試料とした際の shave-off 深さ方向分析の簡単なモデルを立て、得られる深さ方向プロファイルを予想するとともに、深さ方向分解能の低下の要因となる実験的条件を明らかにした。次いで、これら分解能低下の要因となる実験的条件を可能な限り最適化し、実試料を用いて shave-off 深

さ方向プロファイルを得、その際の深さ方向分解能を決定した。さらに、得られた結果に基づき、サブミクロン SIMS 法における shave-off 深さ方向分解能向上のための理論的考察を行った。

2. 多層薄膜試料に対する shave-off 深さ方向分析

2.1 shave-off 深さ方向分析の手順

Fig. 1 に多層薄膜試料に対する shave-off 深さ方向分析の手順を示す。Shave-off 深さ方向分析を多層薄膜試料に適用する際には、試料を Fig. 1 のように薄片化する必要がある。すなわち、始めに (a) 分析しようとする多層薄膜表面の周囲を Ga-FIB のラスタ走査により削り飛ばし、試料の粗加工を行う。この際、分析時間の短縮の必要から、通常のイオンビームより大きな電流のビームを用いるのが一般的である。しかしながら、大電流のイオンビームは収束特性があまり良くないため、加工断面周辺の試料表面にダメージを与え易く、注意が必要となる。実際の分析では、このダメージをできるだけ少なくするために、試料劈開の際にできた鋭角な試料端や機械的研磨により得られた試料端などを利用する場合もある。

試料粗加工後、(b) 得られた多層薄膜界面を含む薄片に対して、十分に収束させた Ga-FIB の shave-off 走査により、薄片断面の精密加工を行う。次いで、(c) 精密加工後の試料を 90°回転させ、高精度 shave-off 分析を行う。この際に放出される二次イオンを質量分析し、得られた二次イオン強度の変化をビーム位置の関数として表現すれば、深さ方向分解能が分析深さに依存しない、正確な深さ方向元素分布解析が可能となると予想される。

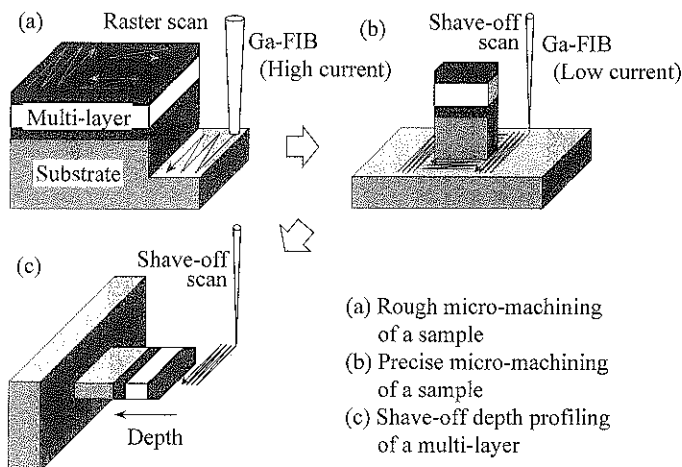


Fig. 1 Procedure of the shave-off depth profiling of a multi-layer sample.

2.2 シミュレーション

深さ方向分析における最も重要な因子の1つとして、深さ方向分解能があげられる。本研究ではshave-off深さ方向分解能の、一次イオンビームや試料に係る実験的条件に対する依存性を明らかにするための簡単なモデルを立て、実現可能な最適実験条件の探索を行った。

多層薄膜試料に対するshave-off深さ方向分析のシミュレーションモデルと用いたパラメータをFig. 2に示す。図はGa-FIBによる精密加工後の、被分析多層薄膜界面を含む薄片試料に対して、shave-off深さ方向分析を行った際の模式図である。一次イオンビームの実験条件に係るパラメータとしては、ビーム径 d (μm)、ビーム電流 I_p (pA)、深さ方向走査速度 v_z (nm/s)を用いた。また、ビームプロファイルはガウス分布で表現し、ビーム形状は真円とした。ここで、試料の界面と平行な X 方向のビーム走査速度は、深さ方向走査速度に比べて十分に大きい場合、shave-off断面形状は X 方向で相似と取り扱えると考え無視した。

試料に関する実験条件としては、試料密度 ρ_L (g/cm^3)、分子量 M 、分析断面の幅 L_x (μm)、分析断面の高さ L_y (μm)を用いた。また、この他にスパッタリング収率 y_s 、有効検出効率(スパッタされた原子総数に対する検出された二次イオン数の比) y_u 、一次イオンビーム走査の X 方向(X_p)と界面 X 方向(X_L)とのなす角 θ ($^\circ$)、一次イオンビーム入射方向(Y_p)と界面 Y 方向(Y_L)とのなす角 ϕ ($^\circ$)、二次イオン強度積算時間 t (s)を設定し

た。なお、一次イオンビームの焦点前後での広がり的大小は、用いた測定装置によっては条件が異なるが、本実験条件においてはサブナノメートルオーダーと見積もられるため考慮しなかった。また、shave-off深さ方向分析の際に、深さ方向分解能劣化の原因となる程の原子混合層は形成されないと考え⁶⁾、シミュレーションでは取り扱わないものとした。

以上のようなモデルとパラメータを用いて、shave-off深さ方向プロファイルを算出し、各分析条件における深さ方向分解能を推定した。

shave-off断面の拡大図と、シミュレーションより得られる多層薄膜試料に対するshave-off深さ方向プロファイルをFig. 3に示す。shave-off断面の形状は、断面での総スパッタ粒子数が入射した一次イオンの総数に比例し、かつビームプロファイルがガウス分布で近似されることより、ガウス分布の積分で表現される。したがって、分析断面の高さが十分に高ければ、shave-off断面はFig. 3(a)中の破線で示した曲線のようにになると考えられる。

図中の断面は、一次イオンビームの深さ方向走査位置が Z_0 (nm)の時、距離 ΔZ_0 (nm)離れた第1層と第2層の界面を完全に削り飛ばした様子を示している。したがって、ビーム位置が Z_0 より浅い位置では、第2層に均一に含まれる元素からの二次イオン強度はガウス分布の積分に比例した曲線で増大し、ビーム位置が Z_0 より深い位置では一定値 I_s となる。この時のビーム位置 Z_0 と距離 ΔZ_0 の値が、shave-off深さ方向分解能を決定する

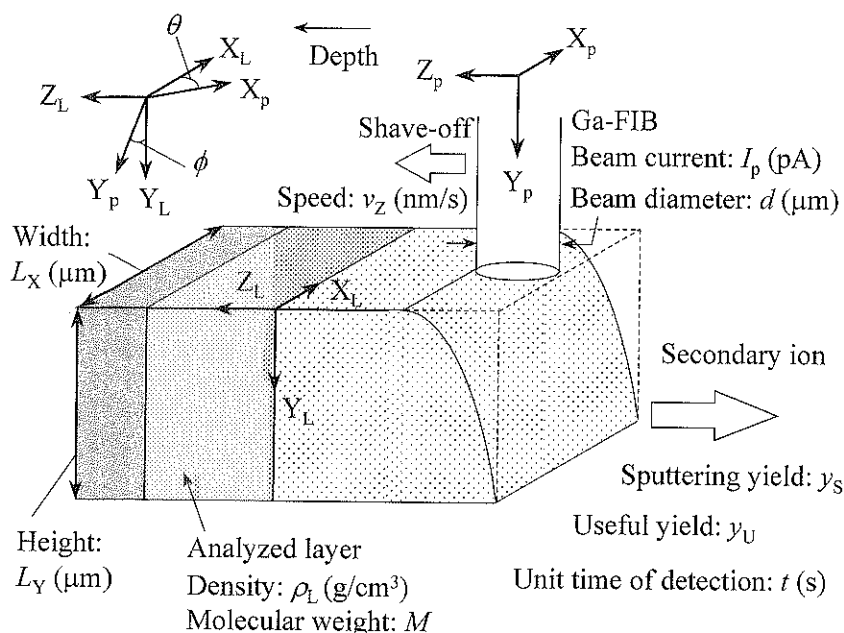


Fig. 2 Calculation model of the shave-off depth profiling of a multi-layer sample.

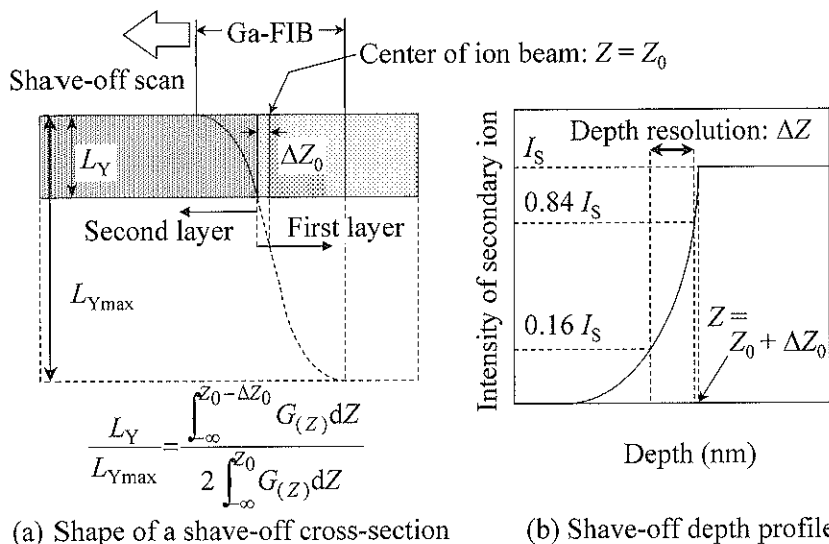


Fig. 3 Calculated shave-off depth profile of a multi-layer sample.

直接の因子となる。これらの値は、Fig. 3 (a) 中に示した数式より算出される。ここで、分析高さが十分に高い時の断面高さ L_{Ymax} (μm) は、一次イオンビーム中の総イオン数とスパッタリング効率との積がスパッタされた総原子数に等しいことより算出される。また、ビーム位置 Z_0 より深い位置での二次イオン強度 I_s は、単位積算時間にスパッタされた原子総量と有効検出効率との積より見積もられる。以上のようにして計算された、深さ方向プロファイル (Fig. 3 (b)) において、一定となるイオン強度 I_s の 16% と 84% の強度が予想されるビーム位置を算出し、それぞれのビーム位置の距離を shave-off 深さ方向分解能と定義した。

このようにして、算出された深さ方向分解能の各実験パラメータに対する依存性に関し検討を行った。計算に用いた多層薄膜試料の組成は、第1層と第2層ともに SiO_2 とし、計算は第1層と第2層との界面で行い、深さ方向分解能は第2層の膜から発生した $^{28}\text{Si}^+$ イオンの強度変化より算出した。

深さ方向分解能の分析断面の幅ならびに高さに対する依存性を Fig. 4 と Fig. 5 に示す。深さ方向分解能の分析断面の幅に対する依存性と、分析断面の高さに対する依存性は同様の傾向を示した。ここで、図中の矢印は分析断面面積が $10 \mu\text{m}^2$ となる点を示している。また、横線分はこれらの点を結んだ結果である。分析断面面積が $10 \mu\text{m}^2$ であれば、深さ方向分解能は分析断面の幅あるいは高さによらず 11.2 nm となることがわかる。この傾向は、他の分析断面面積においても同様であった。したがって、深さ方向分解能は分析断面面積が一定であれば、分析断面の

幅や高さにかかわらず一定となることが明らかとなった。一般に、shave-off 分析における二次イオン検出強度は分析断面積に依存し、二次イオン強度の統計誤差は強度の平方根に依存する。以上のような理由から、分析断面の幅と高さをそれぞれ独立に変化させることは現実的ではなく、Fig. 6 に示した深さ方向分解能の分析断面積に対する依存性を考慮する必要がある。深さ方向分解能は、分析断面積が小さいほど良くなることがわかる。ここで、本研究で用いたサブミクロン SIMS 装置の最小一次イオンビーム径が $0.1 \mu\text{m}$ 程度であることを考慮すれば、精密薄片化加工の際に加工断面積を $0.1 \mu\text{m}^2$ 以下にすることは現実的ではない。したがって、図中に示した断面積の範囲を現実的な shave-off 深さ方向分析の際の分析断面積であると考えた。

Fig. 7 に深さ方向分解能のビーム径に対する依存性を示す。一次イオンビームのビーム径と電流は、それぞれ密接な関係がある。ここでは、本サブミクロン SIMS 装置を用いた際の代表的な組み合わせを考慮した。また、最近のナノスケール収束イオンビームを用いた際の深さ方向分解能を破線で示した。一次イオンビーム径が小さくなるほど、shave-off 深さ方向分解能が良くなることがわかる。したがって本研究における実験条件としては、本サブミクロン SIMS 装置の最も収束させた条件、すなわちビーム径 $0.1 \mu\text{m}$ 、ビーム電流 120 pA が最適条件であると考えた。ここで、これまでに決定した最適実験条件での深さ方向分解能の一次イオンビーム深さ方向走査速度に対する依存性に関し検討した。結果を Fig. 8 に示す。走査速度が遅い程、分解能は良くなる傾向がみられ

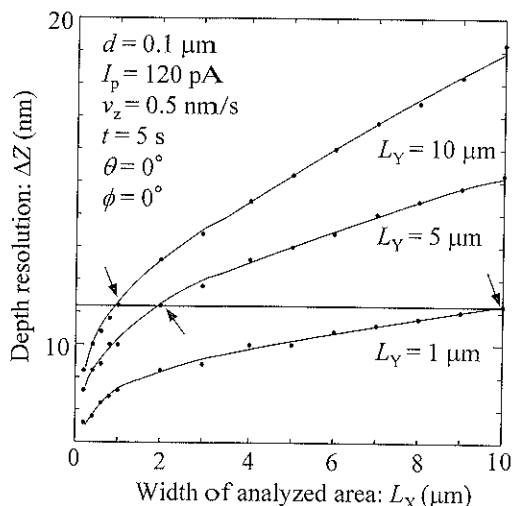


Fig. 4 Relationship between a depth resolution and a width of analyzed area.

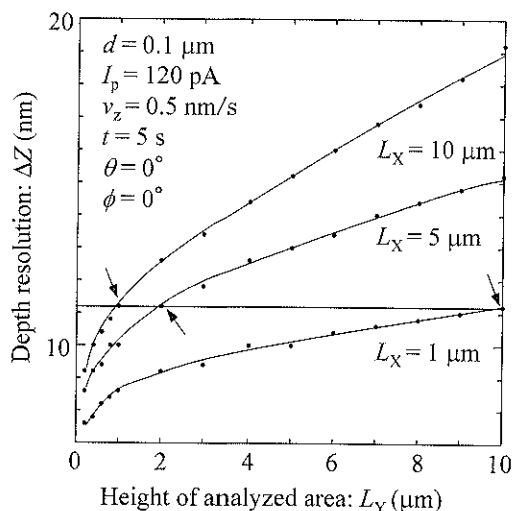


Fig. 5 Relationship between a depth resolution and a height of analyzed area.

た。ただし、深さ方向走査速度が小さくなれば、単位時間当りのスパッタ総量が少なくなり、その結果二次イオン強度が減少する。以上の条件を考慮しながら、イオンビームの低速深さ方向走査が可能なスキャンジェネレータ装置を試作した。試作した装置の実験的な最小走査速度は 0.39 nm/s である。

Fig. 9 に深さ方向分解能の一次イオンビーム走査の X 方向と界面 X 方向とのなす角 θ 、ならびに一次イオンビーム入射方向と界面 Y 方向とのなす角 ϕ に対する依存性を示す。一般に、shave-off 深さ方向分析においては、分析断面の幅より高さの方が小さく、ここでは分析断面の幅を 5 μm 、高さを 2 μm として計算した。

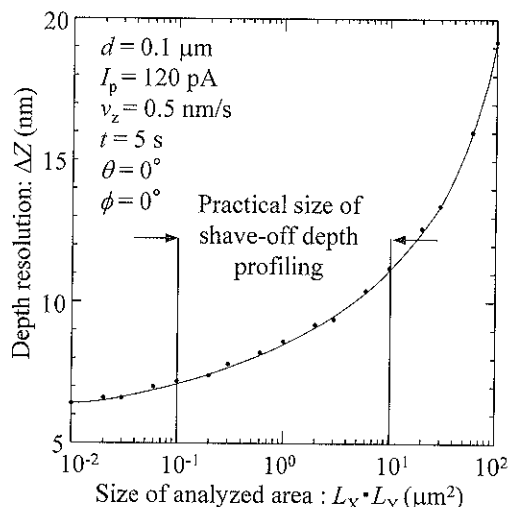


Fig. 6 Relationship between a depth resolution and a size of analyzed area.

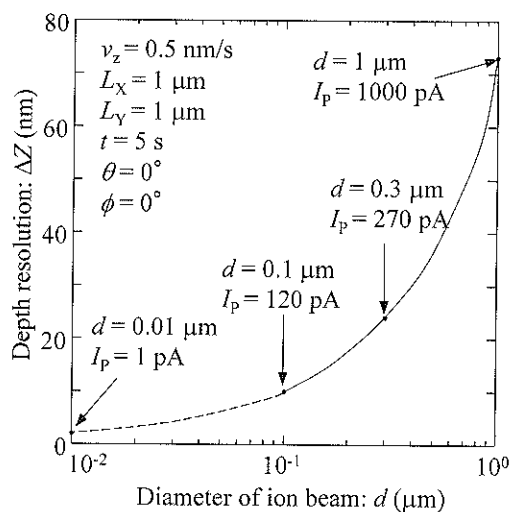


Fig. 7 Relationship between a depth resolution and a diameter of ion beam.

ビーム走査の X 方向と界面 X 方向とのなす角 θ に対する依存性は、角度が 0° のときに極小値 10.4 nm をとり、その前後で直線的に分解能が悪くなっている。一方、ビーム入射方向と界面 Y 方向とのなす角 ϕ に対する依存性は、角度が負のときに極小値を示した。この極小を与える角度と分解能は、実験条件により変化するが、本実験条件においては角度 -0.4° のときに極小となり、その値は 3 nm であった。これは、Fig. 3 (a) に示したように、shave-off 断面がビーム方向に対して実験条件に依存する傾きを有するため、ビーム入射方向と界面 Y 方向とのなす角が 0° では極小にならず、わずかに負の方向に傾けたときに極小になることを意味する。また、こ

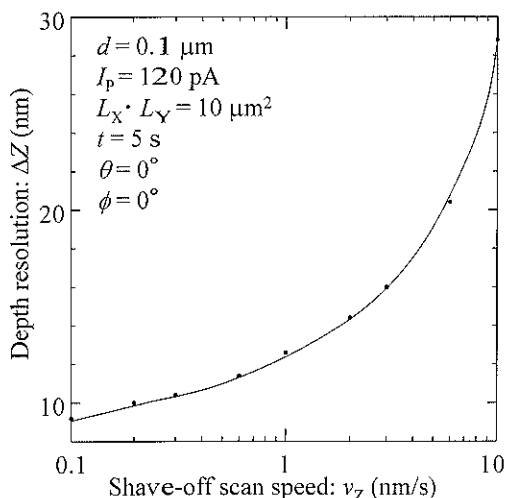


Fig. 8 Relationship between a depth resolution and a shave-off scan speed.

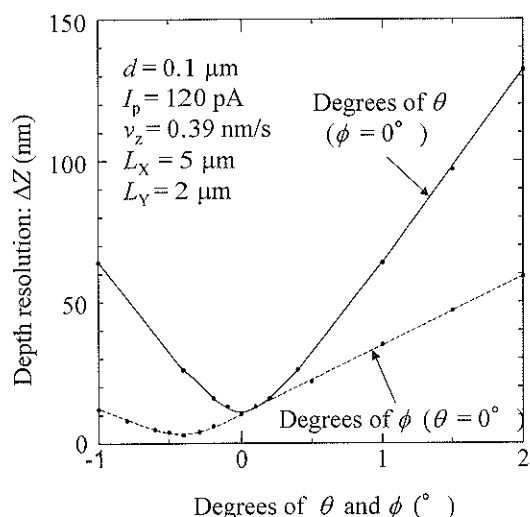


Fig. 9 Relationship between a depth resolution and degrees of θ and ϕ .

れまでに検討した各実験条件に比べて、これらの角度が分解能に与える寄与が桁違いに大きいことがわかる。一次イオンビーム走査の X 方向と界面 X 方向とのなす角に注目すれば、角度が 0° である場合と 2° である場合を比べると、分解能は12倍悪化している。そこで、shave-off断面の面内回転が可能なビーム回転装置を製作し、サブミクロンSIMS装置に組み込んだ。本装置の最小回転角度は 0.1° である。

これまでの考察から、試料断面の幅と高さをより小さくし、かつ収束特性のより高い一次イオンビームを採用し、一次イオンビーム XY 平面と試料界面 XY 平面との

機械的位置合わせを十分に調整した後に、超低速でイオンビームを深さ方向走査すれば、高い精度での深さ方向分析が実現できると結論した。しかしながら実際には、二次イオン強度や装置上の問題もある。そこで、最近のFIB技術を考慮した場合の実現可能な深さ方向分解能を計算した。計算に用いた各実験条件は、ビーム径10 nm、ビーム電流1 pA、深さ方向走査速度0.1 nm/s、試料断面の幅1 μm 、試料断面の高さ1 μm 、二次イオン積算単位時間1 sとした。この際の深さ方向分解能は、1.4 nmとなり、従来のSIMS法における深さ方向分解能に比べても極めて高い値であり、本法をより厳密に行えば、極めて高精度な深さ方向分析が実現できることがわかった。

2.3 実験

シミュレーションより得た、現状での最適実験条件に基づき、多層薄膜試料のshave-off深さ方向分析を行った。用いた多層薄膜試料は、表面から順に100 nmのTiN薄膜、500 nmのAl薄膜、100 nmのTiN薄膜、Si基板で構成される。中間層のAl薄膜中には、0.8%のSiと0.3%のCuが含まれている。また、走査電子顕微鏡を用いた形状観察より、TiN膜とSi基板の間には SiO_2 膜と考えられる層が観察された。観察された層の位置は、深さ700 nmから760 nmの間であった。

このような構成からなる試料に対して、Ga-FIBによる薄片化加工を行った後に、表面からより深い位置にあるTiN薄膜に注目しながらshave-off深さ方向分析を行った。実験条件は、一次イオンビーム径0.1 μm 、ビーム電流120 pA、一次イオンビームの深さ方向走査速度0.39 nm/s、薄片化後の分析断面の幅1.4 μm 、分析断面の高さ5 μm 、二次イオン検出の単位積算時間5 sである。検出した二次イオンの質量対電荷比の範囲は24以上48以下であり、この範囲の全ての二次イオンを同時に並列検出した。また各二次イオンの帰属は、同位体組成比に基づき行った。なお分析の際には、試作したビーム回転装置を用いて一次イオンビーム走査の X 方向を回転させ、試料界面 X 方向に修正した。

得られたTiN薄膜のshave-off深さ方向プロファイルを図10に示す。二次イオン強度は、最大で1013 cps程度であった。ここで、 $^{46}\text{Ti}^+$ 二次イオン強度変化は、575 nmより浅い深さで緩やかに増加し、575 nmより深い深さで急激に増加している。また、深さ600 nmから635 nmの間でほぼ一定の強度となり、その後急激に減少している。

本研究で定義した深さ方向分解能算出法に基づき、 $^{46}\text{Ti}^+$ 深さ方向プロファイルより、深さ方向分解能を算出した。実験的定義にしたがうと、深さ方向分解能は

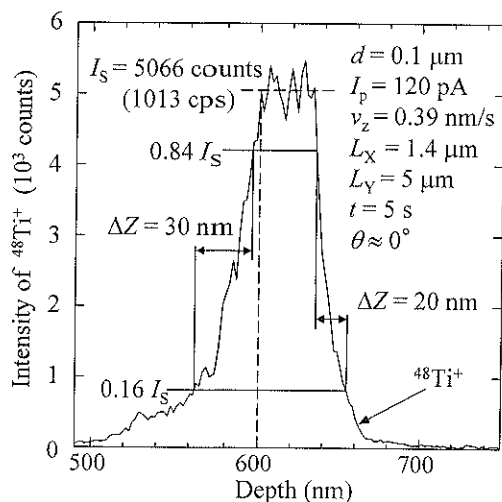


Fig. 10 Shave-off depth profile of a TiN thin layer.

ピークの立ち上がり部分で 30 nm、立ち下り部分で 20 nm であったが、立ち上がり部分において大きなその重なりが見られ、このような結果となったと考えられる。ここで急峻に変化している部分に注目し、実験で得られた深さ方向プロファイルに対して、ビーム入射方向と界面 Y 方向とのなす角を考慮したシミュレーション結果をフィッティングしたところ、立ち上がり部分と立ち下り部分とともに深さ方向分解能は 21 nm となった。したがって、実験データには十分に解釈できていない部分もあるが、シミュレーションによりほぼ再現できているものと考ええる。ここで、同一実験条件（ビーム入射と界面 Y 方向とのなす角が 0° としたとき）でのシミュレーションより得られる深さ方向分解能は、10.4 nm である。実験結果より得られた深さ方向分解能は、シミュレーションで推定される分解能より、2.0 倍大きいことがわかる。この原因としては、一次イオンビーム入射方向と試料界面 Y 方向との不一致が考えられる。実際の実験手順では、これらの軸のなす角を 0° とするために、二次電子像を観察しながら試料表面が垂直になるように手で調整している。一方、実験で得られた深さ方向分解能となる時の、一次イオンビーム入射方向と試料界面 Y 方向とのなす角をシミュレーションより推定すれば、 $+0.19^\circ$ となる。このことより、試料を傾斜する際には極めて高い精度が要求されることがわかる。したがって、本 shave-off 深さ方向分析をより高精度に行うためには、高精度試料傾斜機構の導入が必要であると考えられる。

3. 結 論

本研究では、多層薄膜試料に対するサブミクロン

SIMS 法による shave-off 深さ方向分析に関して、深さ方向分解能に注目しながらシミュレーションと実験を行い、その有効性について検討した。また、本 shave-off 深さ方向分析による高精度深さ方向元素分布解析の実現のために実験的最適条件を探索し、本法を用いた際の実現可能な深さ方向分解能に関する検討を行った。

シミュレーションより、試料断面積をより小さくし、かつ収束特性のより高い一次イオンビームを採用し、一次イオンビーム XY 平面と試料 XY 界面との機械的位置合わせを十分に調整した後に、超低速でイオンビームを深さ方向走査すれば、高い精度での深さ方向分析が実現できると結論した。そこで、最小回転角度 0.1° のビーム回転装置と、最小走査速度 0.39 nm/s の低速スキャンジェネレータ装置を試作した。

試作した装置を用いて、実際に多層薄膜試料を分析した結果、本 shave-off 深さ方向分析法によれば、従来の SIMS 法における深さ方向分析に比べて、数 μm^2 程度の極めて微小領域の表面を分析対象とできることが明らかとなった。実験より得られた深さ方向分解能は、高々 21 nm であったが、一次イオンビームと薄膜界面の機械的位置を十分に調整すれば、本実験条件でも 3 nm に近い深さ方向分解能元素分布解析が可能であると考えられた。さらに、最近のナノスケール FIB 技術を用いれば、深さ方向分解能 1.4 nm の極めて精度の高い深さ方向分析が実現できると予想された。

以上のことから、著者らが開発した shave-off 深さ方向分析法は、正確な局所深さ方向分析手法として大変ユニークであり、かつ有効な手法であると結論した。

文 献

- 1) "Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS XI: Ultra Shallow Depth Profiling", ed. by G. Gillen, R. Lareau, J. Bennett and F. Stevie (John Wiley & Sons, Chichester, 1998) p. 257.
- 2) Y. Nihei, H. Satoh, S. Tatsuzawa, M. Owari, R. Aihara, K. Azuma and Y. Kammei: J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 1254 (1987).
- 3) 二瓶好正, 富安文武乃進: 表面科学 **16**, 742 (1995).
- 4) H. Satoh, M. Owari and Y. Nihei: J. Vac. Sci. Technol. B **6**, 915 (1988).
- 5) B. Tomiyasu, I. Fukujū, H. Komatsubara, M. Owari and Y. Nihei: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **136-138**, 1028 (1998).
- 6) M. Owari, T. Sakamoto, M. Takahashi, Zh. H. Cheng, Y. Kuramoto and Y. Nihei: J. Surface Analysis, **5**, 356 (1998).