

# CONTENTS

## SIMS用語解説集

	一次イオンビーム( $O_2^+$ , $Cs^+$ )	p.2
	濃度変換	p.3
	マトリックス効果	p.6
	バックグラウンドレベル	p.7
	妨害イオン	p.8
	深さ変換	p.11
	深さ方向分解能	p.13
	最表面の分析	p.15
	SSDP-SIMS	p.17

# 一次イオンビーム(O<sub>2</sub><sup>+</sup>,Cs<sup>+</sup>)の使い分け

## SIMS: 二次イオン質量分析法

SIMSの一次イオンビームには、化学的に活性で二次イオン生成効率の高いO<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>を用いることが一般的です。さらに、検出する二次イオンの極性を考慮し、分析対象の不純物元素に応じて、O<sub>2</sub><sup>+</sup>ビームを用いて+イオンを検出、Cs<sup>+</sup>ビームを用いて+または-イオンを検出するという組み合わせの中から感度、他元素との兼ね合い等を勘案し、最も適切なものを選択します。

図1: SIMS分析における元素別検出条件表

1																	18									
H 13.6 0.8																	He 24.6 ε									
Li 5.4 0.6	2															B 8.3 0.3	13	C 11.3 1.3	14	N 14.5 ε	15	O 13.6 1.5	16	F 17.4 3.4	17	Ne 21.6 ε
Na 5.1 0.5	Mg 7.6 ε															Al 6.0 0.4	Si 8.2 1.4	P 10.5 0.7	S 10.4 2.1	Cl 13.0 3.6	Ar 15.8 ε					
K 4.6 0.5	Ca 6.1 <0.1	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ga 6.0 0.4	Ge 7.9 1.2	As 9.8 0.8	Se 9.8 2.0	Br 11.8 3.4	Kr 14.0 ε									
Rb 4.2 0.5	Sr 5.7 <0.1	Y 6.2 0.3	Zr 6.6 0.4	Nb 6.8 0.9	Mo 7.1 0.7	Tc 7.3 0.6	Ru 7.4 1.1	Rh 7.5 1.1	Pd 8.3 0.6	Ag 7.6 1.3	Cd 9.0 ε	In 5.8 0.3	Sn 7.3 1.1	Sb 8.6 1.0	Te 9.0 2.0	I 10.5 3.1	Xe 12.1 ε									
Cs 3.9 0.5	Ba 5.2 0.1	*	Hf 6.8 ≈0	Ta 7.5 0.3	W 7.9 0.8	Re 7.8 0.2	Os 8.4 1.1	Ir 9.0 1.6	Pt 9.0 2.1	Au 9.2 2.3	Hg 10.4 ε	Tl 6.1 0.2	Pb 7.4 0.4	Bi 7.3 0.9	Po 8.4 1.9	At - 2.8	Rn 10.7 ε									
Fr 4.1 0.5	Ra 5.3 -	**	Rf -	Db -	Sg -	Bh -	Hs -	Mt -	Ds -	Rg -	Cn -	Uut -	Uuq -	Uup -	Uuh -		Uuo -									

H  
13.6  
0.8

←イオン化ポテンシャル(eV)  
←電子親和力(eV)

*ランタノイド	La 5.6 0.5	Ce 5.5 -	Pr 5.5 -	Nd 5.5 -	Pm 5.6 -	Sm 5.6 -	Eu 5.7 -	Gd 6.2 -	Tb 5.9 -	Dy 5.9 -	Ho 6.0 -	Er 6.1 -	Tm 6.2 -	Yb 6.3 -	Lu 5.4 -
**アクチノイド	Ac 5.2 0.4	Th 6.3 -	Pa 5.9 -	U 6.2 -	Np 6.3 -	Pu 6.0 -	Am 6.0 -	Cm 6.0 -	Bk 6.2 -	Cf 6.3 -	Es 6.4 -	Fm 6.5 -	Md 6.6 -	No 6.7 -	Lr - -

CRC Handbook of Chemistry and Physics 2003

	一次イオン	二次イオン極性
	Cs <sup>+</sup>	-
	Cs <sup>+</sup>	+
	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	+
	Cs <sup>+</sup> or O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	

注1) 上表はSiを測定する際の目安であり、材料によっては異なる場合があります。

注2) N は分子イオンで検出する機会が多い元素です。

検出する二次イオンの極性は、測定元素のイオン化ポテンシャルが小さい程+イオンを、電子親和力が大きい程-イオンを選択しますが、+-両方の極性とも高感度な元素、原子イオンより分子イオンの方が高感度な元素もあります。従って、一次イオン、二次イオンの最適な組み合わせを選択することは、SIMS分析にとって非常に重要なこととなります。

分析サービスで、あなたの研究開発を強力サポート!

# 濃度変換について

## SIMS: 二次イオン質量分析法

### 1. 定量方法

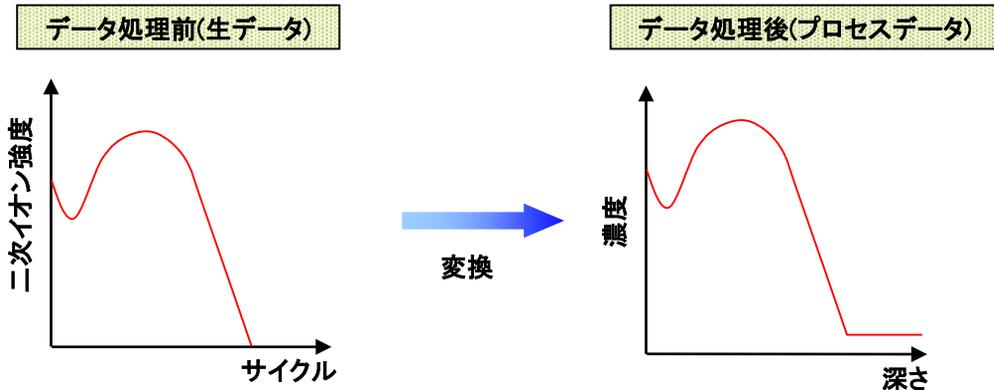


図1 データ処理前とデータ処理後

SIMS分析で得られる生データの縦軸は、二次イオン強度で表されます。この二次イオン強度を濃度に変換するには、相対感度係数 (RSF: Relative Sensitivity Factor)を用い、次式(1)により行います。

$$P^A = \frac{I^A}{I^M} RSF^{AM} \quad \dots\dots(1)$$

$P^A$  : 分析試料中の対象元素(A)の濃度[atoms/cm<sup>3</sup>]

$I^A$  : 分析試料中の対象元素の二次イオン強度[counts/sec]

$I^M$  : 分析試料中の主成分元素(M)の二次イオン強度[counts/sec]

### 2. 相対感度係数 (RSF)

#### 1. 標準試料の必要性

イオン化率は、元素ごとに異なりますが、それ以外にも種々の影響を受けて大きく変化します。下記にSIMS分析におけるイオン化率に影響を与える主な要因を示します。

- ① 着目の元素が存在する膜やバルクの種類、あるいは組成(マトリックス効果: B0009参照)  
例: SiO<sub>2</sub> 中でのBのイオン化率とSi中でのBのイオン化率は異なります。
- ② 装置状態や分析条件  
例: 一次イオン種や検出イオン種によりイオン化率は異なります。  
(一次イオン種の選択: B0005参照)

従って、①に関しては分析試料と同一組成の標準試料を準備しRSFを求めることで、定量を行います。②に関しては、分析試料と同一環境及び分析条件下で標準試料の測定を行うことで校正します。標準試料として、対象元素をイオン注入した試料が広く用いられています。

分析サービスで、あなたの研究開発を強力サポート!

一般財団法人  
**MST** 材料科学技術振興財団

TEL : 03-3749-2525 E-mail : info@mst.or.jp  
URL : <https://www.mst.or.jp/>



# 濃度変換について

## SIMS: 二次イオン質量分析法

### 4.原子濃度(atomic %)への変換について

試料の母材物質の密度を用いることで、濃度の単位をatoms/cm<sup>3</sup>からatomic%に変換することができます。atomic%変換の具体例を図3, 4に示します。

図3では、単結晶Siの密度:5.02 × 10<sup>22</sup>(atoms/cm<sup>3</sup>)を用いて、Bの濃度をSiの濃度(密度)で割ることで原子濃度(atomic%)に換算しています。図4は、%オーダーのNが含まれた例です。密度はSiO<sub>2</sub>: 6.62 × 10<sup>22</sup>(atoms/cm<sup>3</sup>)と仮定して算出しています。

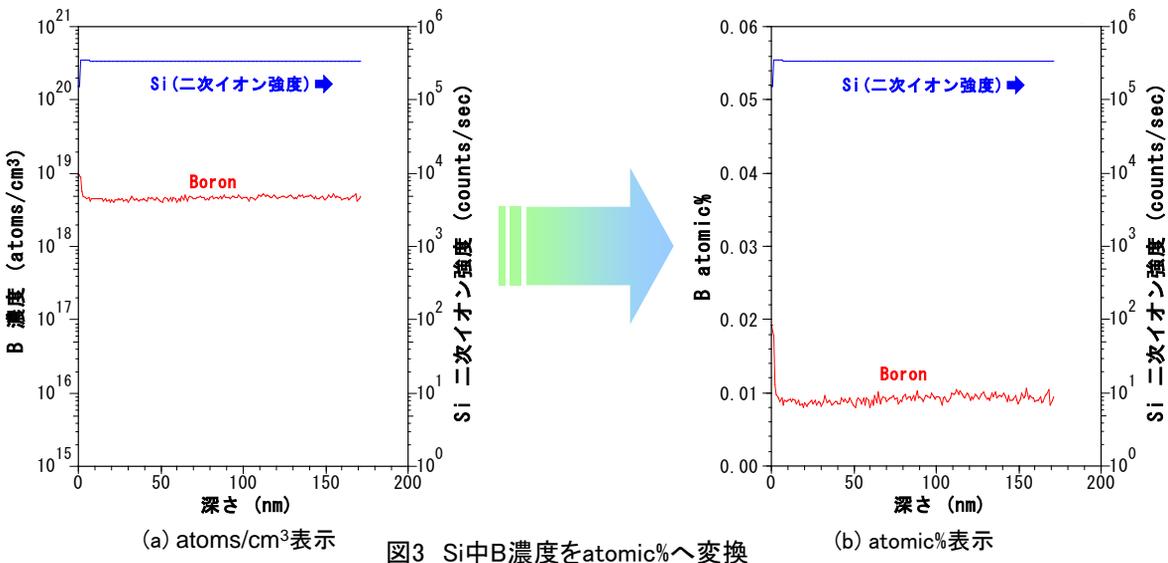


図3 Si中B濃度をatomic%へ変換

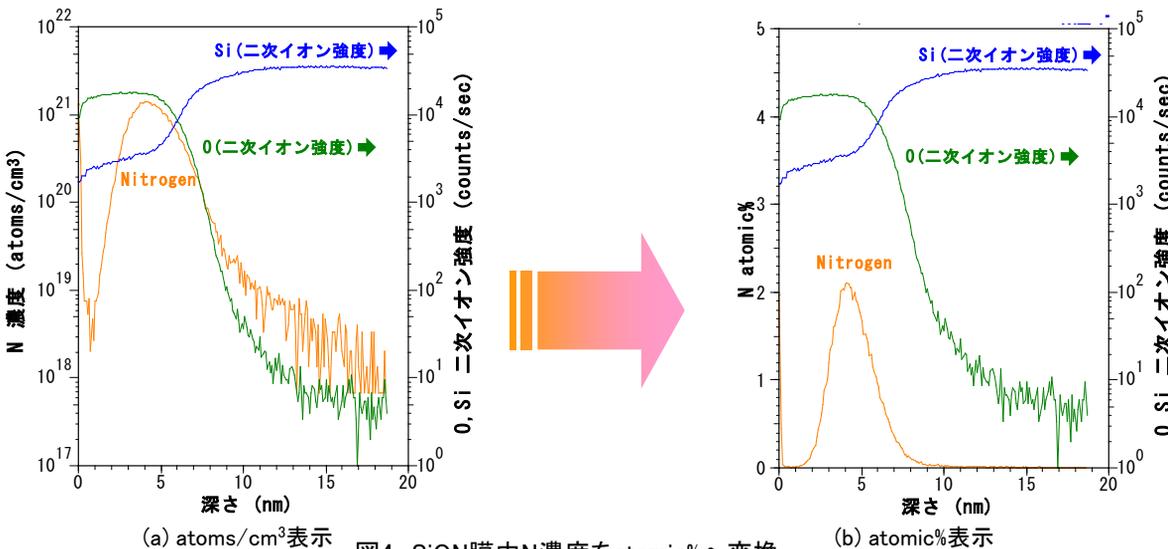


図4 SiON膜中N濃度をatomic%へ変換

注) 不純物濃度が高い場合(数%以上)や、密度が正確に分からない場合は、変換の誤差が大きくなります。

- 【参考文献】
- 1) R.G.Wilson, F.A.Stevie, C.W.Magee, Secondary Ion Mass Spectroscopy (1989)
  - 2) 本間芳和, 二次イオン質量分析法による定量分析と標準化, 表面科学 Vol24, No.4, 239-244 (2003)
  - 3) International Standard ISO 18114 "Surface chemical analysis—Secondary-ion mass spectrometry—Determination of relative sensitivity factors from ion-implanted reference materials" (2003)

分析サービスで、あなたの研究開発を強力サポート!

一般財団法人  
**MST** 材料科学技術振興財団

TEL : 03-3749-2525 E-mail : info@mst.or.jp  
URL : https://www.mst.or.jp/

# マトリックス効果

## SIMS: 二次イオン質量分析法

### 1.マトリックス効果とは

マトリックス効果とは、同一不純物元素でも材料(マトリックス)の違いにより検出感度が異なる現象のことをいいます。

SIMSで測定される元素Aからの二次イオン強度  $I_A$  (counts/sec) は次式(1)で表されます。

$$I_A = I_p \cdot Y \cdot C \cdot \beta \cdot \eta \quad \dots\dots (1)$$

$I_p$	一次イオン強度	$\beta$	: 二次イオン化率
$Y$	: スパッタリング収率	$\eta$	: 二次イオンの装置透過率
$C$	: 元素Aの濃度		

マトリックス効果は、二次イオン化率( $\beta$ )の変化として表れます。二次イオン化率( $\beta$ )は、イオン化ポテンシャルや電子親和力のような原子固有の性質だけでなく、材料(マトリックス)や測定条件にも大きく依存します。

### 2.マトリックス効果の影響と補正

Si基板上に約100nmのSiO<sub>2</sub>を成膜した試料にBをイオン注入したときのデプスプロファイルを図1に示します。

Bのプロファイルが、SiO<sub>2</sub>/Si界面を境にして急激に変化していることがわかります。また、SiについてもSiO<sub>2</sub>中に比べSi中では原子数が3倍となるにも関わらず、二次イオン強度は約1/10となっております。このようにSIMS分析においては、同一元素でも材料の違いにより大きく検出感度が異なってきます。

異なる材料からなる多層膜構造では、マトリックス効果を補正するために各層毎に標準試料を用意し、それから求められる相対感度係数(RSF: Relative Sensitivity Factor)を用いることによりマトリックス効果を補正したデータを得ることができます。

マトリックス効果の影響を受けていたBのプロファイルをデータ処理により近似的に補正したものを図2に示します。補正により、界面近傍で連続的な分布となり、本来のイオン注入プロファイルの形状に近い分布を得ることができます。このようにデータ処理によって補正できる場合がありますが、その他材料の多層膜構造における界面のプロファイルについては解釈が難しいケースが多くあります。

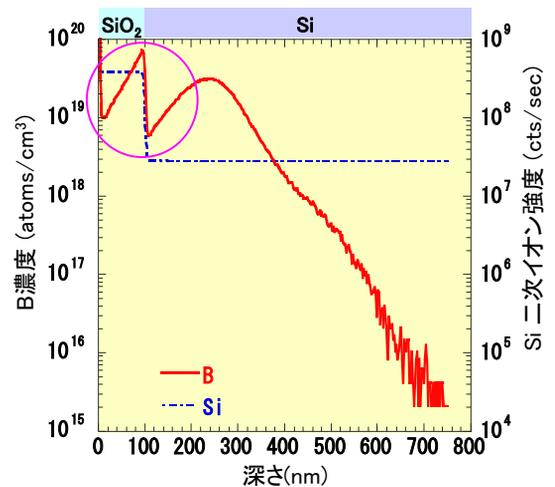


図1 SiO<sub>2</sub>/Si中Bのデプスプロファイル(補正前)

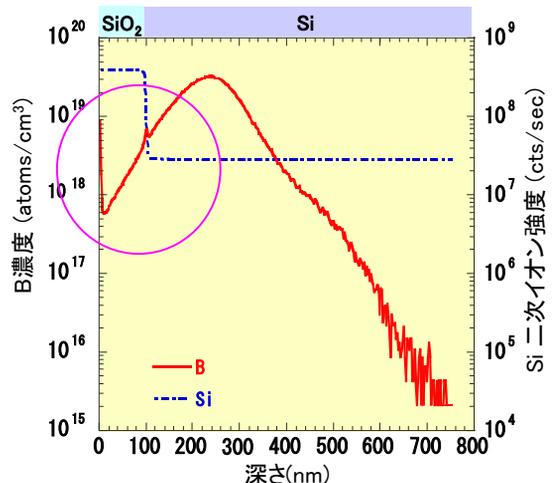


図2 SiO<sub>2</sub>/Si中Bのデプスプロファイル(補正後)

分析サービスで、あなたの研究開発を強力サポート!

一般財団法人  
**MST** 材料科学技術振興財団

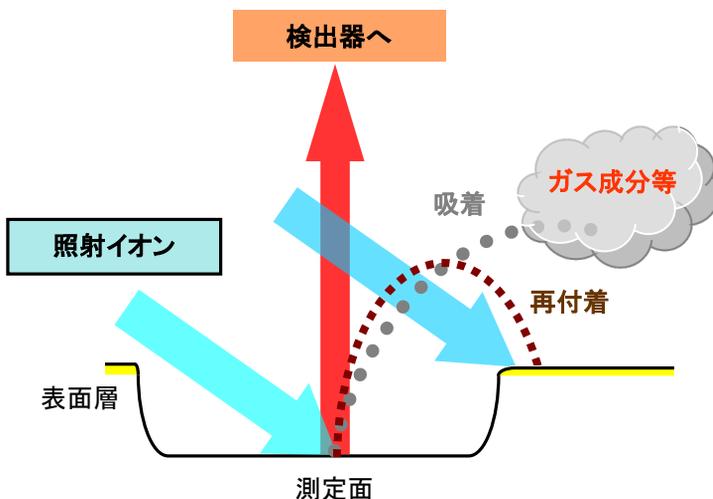
TEL : 03-3749-2525 E-mail : info@mst.or.jp  
URL : <https://www.mst.or.jp/>

# バックグラウンドレベル

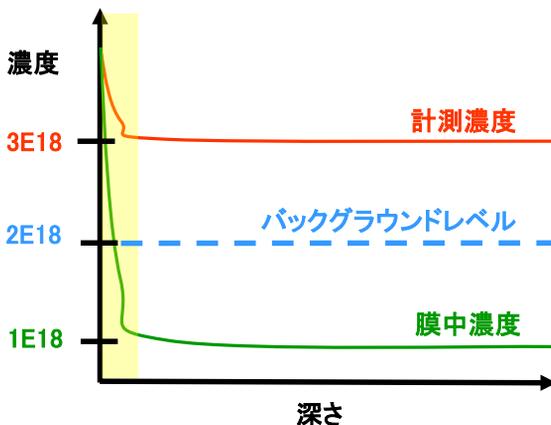
## SIMS: 二次イオン質量分析法

### 概要

バックグラウンドレベルとは、測定装置内の残留ガス(H,C,N,O・・・他)の吸着や、周囲からスパッタリングされた元素が測定面に再付着を起こすことにより、ゼロカウント(検出下限以下)まで下がらず、あたかもある濃度、膜中に存在するかのように見えてしまう、その濃度値のことを言います。定量値をより正しく理解するためにはバックグラウンドレベルに注意が必要です。



測定装置内は超高真空とはいえ、イオン照射によりスパッタリングされている測定面は非常に活性であるため、存在する残留ガス成分等が吸着しやすい環境にあります。



もし計測濃度が $3E18/cm^3$ 、バックグラウンドレベルが $2E18/cm^3$ だったとすると差し引いた $1E18/cm^3$ が、より正しい膜中濃度値となります。特にバックグラウンドレベルと計測濃度が近い場合、膜中濃度は差し引き前後で大きく異なりますので注意が必要です。

バックグラウンドレベルは、試料の表面状態や積層構造、スパッタリング領域、検出領域の広さ等(周囲の影響の受け易さ)により若干なりとも試料間で変動しますが、一般には変動幅は小さいため差し引いた方がより正しい濃度を示していると言えます。

分析サービスで、あなたの研究開発を強力サポート!

一般財団法人  
**MST** 材料科学技術振興財団

TEL : 03-3749-2525 E-mail : info@mst.or.jp  
URL : <https://www.mst.or.jp/>

# 妨害イオン除去方法の概要

## SIMS: 二次イオン質量分析法

### 概要

目的とするイオン種に対して、近接の質量を有するイオンは質量干渉を引き起こすため妨害イオン<sup>1)</sup>と呼ばれ、SIMS分析では妨害イオンによるデプスプロファイルへの影響に注意する必要があります。妨害イオンを除去する方法として、近接する質量を分離する方法(高質量分解能法)と、イオンのエネルギー分布の違いを利用する方法(エネルギーオフセット法)があります。代表的なこれら二つの方法について、以下に解説します。

1) 目的とするイオン種を<sup>31</sup>Pとすると、例えば、<sup>1</sup>H+<sup>30</sup>Siが妨害イオンとなります。

### 1.高質量分解能(HMR:High Mass Resolution)法

質量分解能を高めることで妨害イオンによる質量干渉を除去する方法です。

Siに<sup>1</sup>Hと<sup>31</sup>Pを注入した試料について解説します。

図1は<sup>31</sup>Pと<sup>1</sup>H+<sup>30</sup>Siの質量差について示したマスペクトルの模式図です。通常分析(LMR:Low Mass Resolution)では足し合わされたもの(青のピーク)が検出されますが、測定条件を変えて高質量分解能モード(HMR:High Mass Resolution)にすると、<sup>31</sup>P(赤)と<sup>1</sup>H+<sup>30</sup>Si(緑)を各々のイオン強度として読み取ることが可能です。

図2は<sup>1</sup>Hと<sup>31</sup>Pの最大濃度に達する深さが異なる試料のデプスプロファイルです。<sup>31</sup>Pを高質量分解能(HMR)と通常分析(LMR)にて測定を行ったプロファイル、および<sup>1</sup>Hの注入プロファイルがそれぞれ示してあります。LMR測定で測定したPのプロファイル(青)には<sup>1</sup>H+<sup>30</sup>Siの分布が足し合わされて検出されていますが、HMR測定ではこの影響を受けないプロファイル(赤)が得られています。すなわち、<sup>1</sup>Hが多量に含まれるSiについて、<sup>31</sup>Pの正確な分布を取得するにはHMR測定が必要となります。

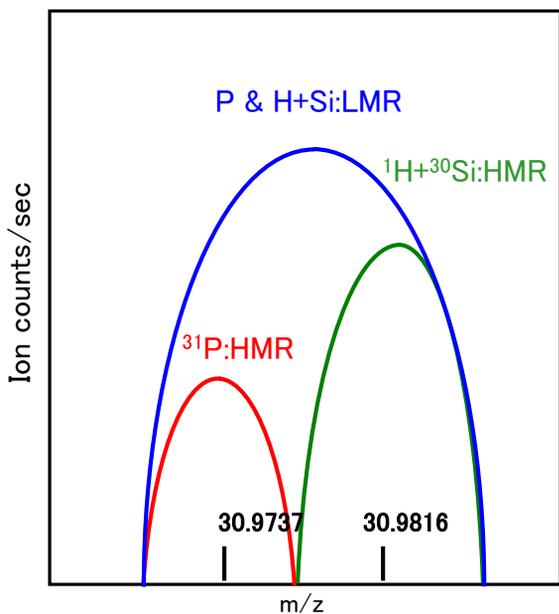


図1 31付近のマスペクトル模式図

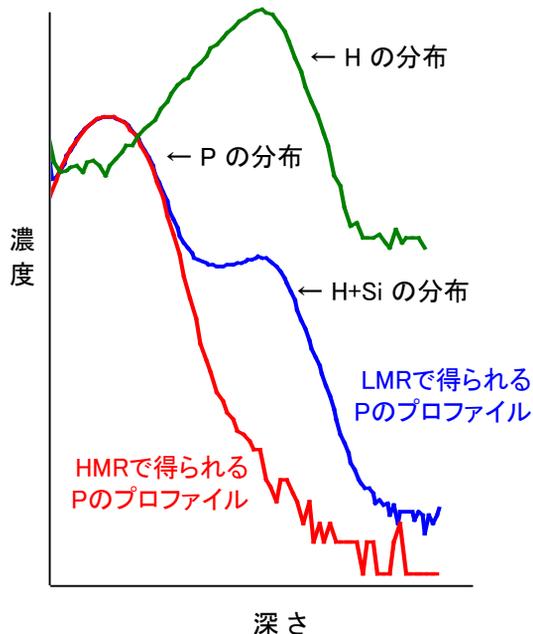


図2 Si中Pのプロファイル(LMR,HMR)

分析サービスで、あなたの研究開発を強力サポート！

一般財団法人  
**MST** 材料科学技術振興財団

TEL : 03-3749-2525 E-mail : info@mst.or.jp  
URL : <https://www.mst.or.jp/>

# 妨害イオン除去方法の概要

## SIMS: 二次イオン質量分析法

### 2. エネルギーオフセット (Energy Offset) 法

サンプル表面から出てくる二次イオンは、試料表面からイオンを叩き出す電位 (バイアス電圧) に対するエネルギー分布を持っています。一般にイオンを構成する原子の数が多くなるほど、その分布は強度が低く、幅の狭い分布になります (図3)。

また、通常の測定では分布の最大強度を示す位置に検出器を固定して行いますが、この検出器の位置では、目的とするイオンだけでなく、評価値に影響を及ぼす妨害イオンも検出してしまいます。そこで、目的のイオン (M) のみを検出するために、試料にバイアス電圧 (オフセットエネルギー)  $V1$  を印加し、検出されるイオンエネルギーの範囲を調整することで、多くの原子から構成される分布の狭い妨害イオン (A+B) のシグナルを避けて測定することができます (図4)。これがエネルギーオフセット法と呼ばれる方法です。

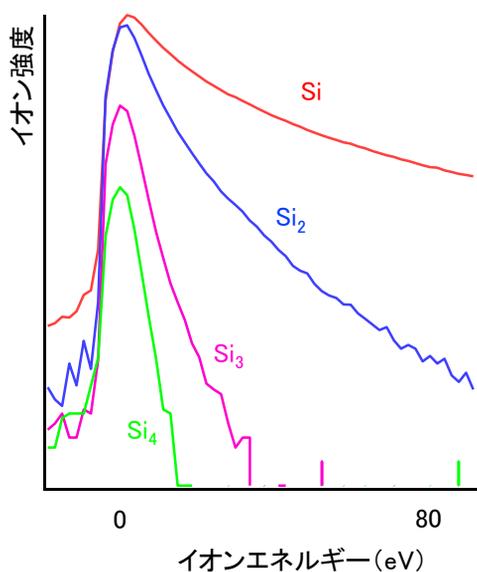


図3 Siイオンのエネルギー分布

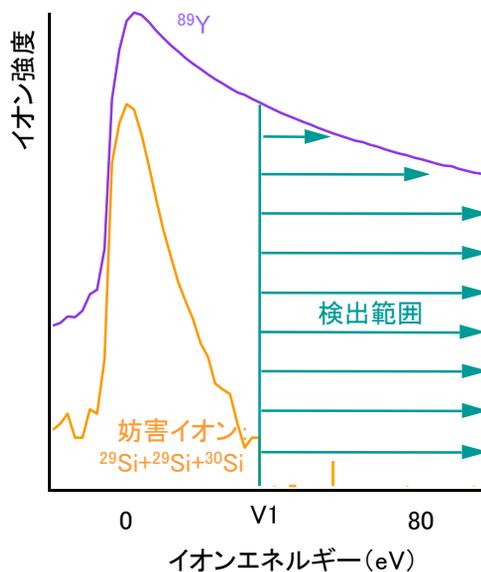


図4 検出領域の調整 (オフセットエネルギー =  $V1$ )

注) 代表的な妨害イオン除去方法について解説しましたが、妨害イオンの影響を軽減する方法は他にもあります。また、高質量分解能法、エネルギーオフセット法には、同時測定可能な元素に限られるなどのデメリットもありますので、目的に合った測定条件を選ぶことが重要です。ご不明な点につきましてはお気軽にお問合せください。

分析サービスで、あなたの研究開発を強力サポート!

一般財団法人  
**MST** 材料科学技術振興財団

TEL : 03-3749-2525 E-mail : info@mst.or.jp  
URL : <https://www.mst.or.jp/>

# 妨害イオン除去方法の概要

## SIMS: 二次イオン質量分析法

### 3. 妨害イオン一覧表

【表1】Si, SiO<sub>2</sub>中において高質量分解能測定が有効な例

マトリックス	着目元素	m/z	妨害イオン	m/z
Si	<sup>31</sup> P	30.9737	<sup>1</sup> H+ <sup>30</sup> Si	30.9816
	<sup>56</sup> Fe	55.9349	<sup>28</sup> Si <sub>2</sub>	55.9538
	<sup>58</sup> Ni, <sup>60</sup> Ni	57.9353	<sup>28</sup> Si+ <sup>30</sup> Si	57.9507
		59.9308	<sup>30</sup> Si <sub>2</sub> , <sup>28</sup> Si+ <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	59.9475, 59.9668
	<sup>59</sup> Co	58.9332	<sup>29</sup> Si+ <sup>30</sup> Si	58.9503
SiO <sub>2</sub>	<sup>63</sup> Cu	62.9296	<sup>28</sup> Si+ <sup>16</sup> O+ <sup>19</sup> F, <sup>29</sup> Si+ <sup>16</sup> O+ <sup>18</sup> O	62.9702, 62.9706
	<sup>72</sup> Ge, <sup>74</sup> Ge	71.9221	<sup>16</sup> O+ <sup>28</sup> Si <sub>2</sub>	71.9488
		73.9212	<sup>16</sup> O+ <sup>28</sup> Si+ <sup>30</sup> Si等	73.9456
	<sup>75</sup> As	74.9256	<sup>16</sup> O+ <sup>29</sup> Si+ <sup>30</sup> Si等	74.9452

【表2】Si中においてエネルギーオフセット法が有効な例

マトリックス	着目元素	m/z	妨害イオン	m/z
Si	<sup>40</sup> Ca	39.9625	<sup>12</sup> C+ <sup>28</sup> Si等	39.9769
	<sup>52</sup> Cr	51.9405	<sup>12</sup> C <sub>2</sub> + <sup>28</sup> Si等	51.9769
	<sup>89</sup> Y	88.9058	<sup>29</sup> Si+ <sup>30</sup> Si <sub>2</sub>	88.9240
	<sup>115</sup> In	114.9039	<sup>28</sup> Si <sub>2</sub> + <sup>29</sup> Si+ <sup>30</sup> Si	114.9041

【表3】その他、よく見られる妨害イオンの例

着目元素	m/z	妨害イオン
<sup>14</sup> N+ <sup>13</sup> C	27.0064	<sup>15</sup> N+ <sup>12</sup> C, <sup>1</sup> H+ <sup>13</sup> C+ <sup>13</sup> C
<sup>19</sup> F	18.9884	<sup>1</sup> H+ <sup>18</sup> O
<sup>27</sup> Al	26.9815	<sup>11</sup> B+ <sup>16</sup> O, <sup>12</sup> C <sub>2</sub> + <sup>1</sup> H <sub>3</sub>
<sup>32</sup> S	31.9721	<sup>16</sup> O <sub>2</sub>
<sup>40</sup> Ar	39.9624	<sup>40</sup> Ca, <sup>12</sup> C+ <sup>28</sup> Si, <sup>27</sup> Al+ <sup>146</sup> Nd( <sup>40</sup> Ar+ <sup>133</sup> Cs)
<sup>48</sup> Ti, <sup>50</sup> Ti	47.9479	<sup>16</sup> O <sub>3</sub>
	49.9448	<sup>16</sup> O <sub>2</sub> + <sup>18</sup> O, <sup>1</sup> H <sub>2</sub> + <sup>16</sup> O <sub>3</sub>
<sup>64</sup> Zn, <sup>66</sup> Zn	63.9291	<sup>16</sup> O+ <sup>18</sup> O+ <sup>30</sup> Si, <sup>18</sup> O <sub>2</sub> + <sup>28</sup> Si, <sup>197</sup> Au( <sup>64</sup> Zn+ <sup>133</sup> Cs)
	65.9260	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> + <sup>30</sup> Si
<sup>121</sup> Sb+ <sup>28</sup> Si	148.8807	<sup>73</sup> Ge+ <sup>76</sup> Ge

分析サービスで、あなたの研究開発を強力サポート！

一般財団法人  
**MST** 材料科学技術振興財団

TEL : 03-3749-2525 E-mail : info@mst.or.jp  
 URL : <https://www.mst.or.jp/>

# 深さ変換について

## SIMS: 二次イオン質量分析法

### 1.測定サイクルから深さへの横軸変換

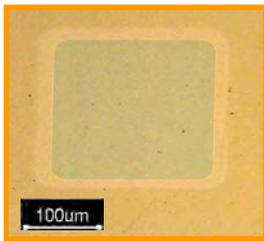
測定サイクルから深さへの変換には種々の方法があります。以下よく使われる方法について説明します。

#### ■クレーターの深さをを用いて変換する場合

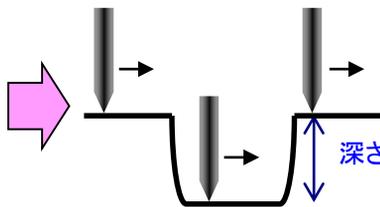
測定により試料表面にはクレーターが生じます。このクレータの深さを表面段差計などで測定し、次式より得られるスパッタレートをを使って横軸を深さへと変換します。

$$\text{スパッタレート}(\text{nm}/\text{sec}) = \frac{\text{クレーター深さ}(\text{nm})}{\text{スパッタ時間}(\text{sec})}$$

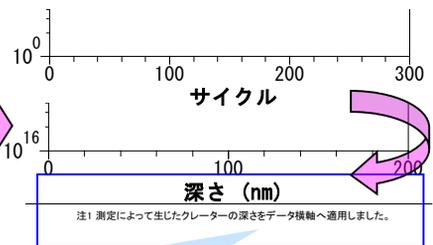
①測定後のクレーター  
(光学顕微鏡写真)



②クレーターの深さ測定  
(表面段差計イメージ図)



③横軸を深さへ変換



<脚注例>

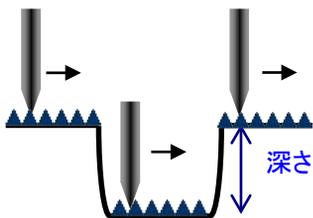
深さ (nm)  
注1 測定によって生じたクレーターの深さをデータ横軸へ適用しました。

#### ■スパッタレートを代用する場合

同一条件で測定を行った標準試料やその他の試料のスパッタレートを代用して、試料の深さを計算します。

例) クレーターの深さを正確に測定することが困難な試料(表面の凹凸が大きい試料など) パターニングされた試料、積層膜試料、SSDP試料

例) 表面の凹凸が大きい場合

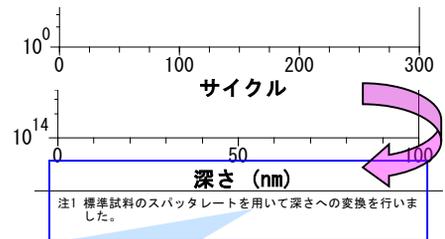


深さ測定の精度が悪い…  
深さが直接求められない…

<脚注例>

深さ (nm)  
注1 標準試料のスパッタレートをを用いて深さへの変換を行いました。

標準試料などの  
スパッタレートを代用



分析サービスで、あなたの研究開発を強力サポート!

# 深さ変換について

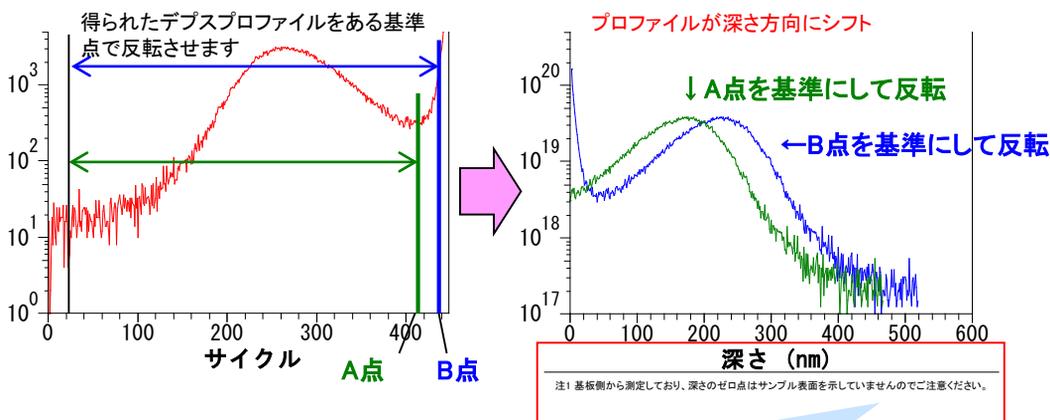
## SIMS: 二次イオン質量分析法

### 2.注意を必要とする場合

深さスケールの取り扱いには注意が必要な場合があります。特に注意を要する2例を以下に紹介します。

#### ■SSDP(Substrate Side Depth Profile)法による分析の場合

SSDPでは得られたデプスプロファイルで基準点を決め(左図)→そこを基にプロファイルを反転(右図)しています。従いまして基準点(図の場合AとB)によって深さがシフトします。以上のように、SSDPにおける横軸は試料表面からの絶対的な深さではありません。



<脚注例>

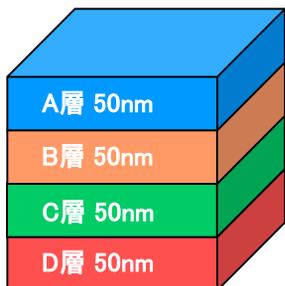
深さ (nm)

注1 基板側から測定しており、深さのゼロ点はサンプル表面を示していませんのでご注意ください。

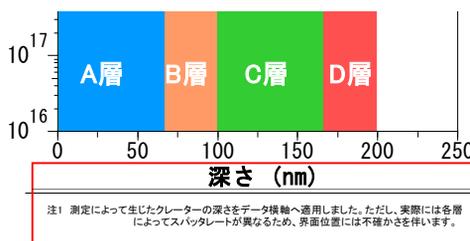
#### ■多層膜の場合

多層膜の場合、各層によってスパッタレートが異なるため、変換されたプロファイルの膜厚は実際とは異なります。理論的には各層のスパッタレートを段階的に求めることにより複雑な多層膜でも補正は可能ですが、実際には不確かさが大きくなるため通常は行われていません。

実際の層構造



各層のスパッタレートを一定としてデプスプロファイルにした場合



スパッタが速い層  
⇒薄く見える(例B層)

スパッタが遅い層  
⇒厚く見える(例C層)

<脚注例>

深さ (nm)

注1 測定によって生じたクレーターの深さをデータ横軸へ適用しました。ただし、実際には各層によってスパッタレートが異なるため、界面位置には不確かさを伴います。

分析サービスで、あなたの研究開発を強力サポート！

# 深さ方向分解能

## SIMS: 二次イオン質量分析法

SIMS分析では試料表面にイオン(一次イオン)を衝突させスパッタリングによって放出されるイオン(二次イオン)を検出することで深さ方向の濃度分布を得られます。深さ方向分解能は主に一次イオンと試料の混合(イオンビームミキシング)と試料のスパッタ表面の凹凸(ラフネス)によって決まります。

イオンビームミキシングは、試料表面に照射された一次イオンが試料を構成する原子を混合することで本来の分布を乱していく過程です。検出している不純物は、混ぜ合わされた深さまでの平均化した情報となります。ラフネスは、試料表面や界面などの初期状態の凹凸とスパッタリングによって測定しているクレータ底面に発生する凹凸で、試料の深さ方向の濃度分布のゆらぎ(ぼけ)を決めます。

イオンビームミキシングとラフネスは、一次イオンの種類、入射エネルギー、入射角度、試料組成などに依存します。図1に例としてBを $\delta$ ドーピングした急峻な濃度分布を持つ試料を様々な入射エネルギー条件で測定した実測デプスプロファイルを示します。一次イオンの入射エネルギーを小さくすることでイオンビームミキシングの影響を軽減することができるため、実測のデプスプロファイルは本来の濃度分布に近づくことがわかります。しかし、低加速分析でも、金属やシリサイド膜などを含む材料では、試料形状の凹凸やスパッタ中に増大する測定面の凹凸のため、深さ方向分解能が極端に悪くなる場合があります。ラフネスの影響を低減させる方法としてSSDP法(基板側からの深さ方向分析: B0013参照)による測定が有効です。

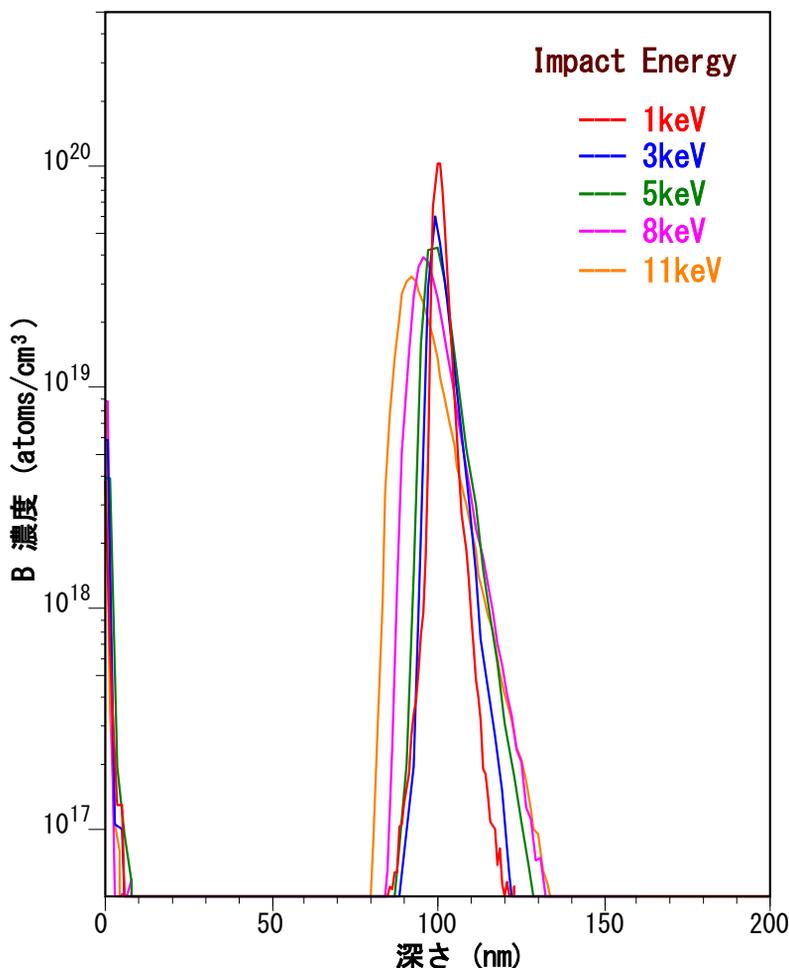


図1 デプスプロファイルの入射エネルギー依存性

分析サービスで、あなたの研究開発を強力サポート！

一般財団法人  
**MIST** 材料科学技術振興財団

TEL : 03-3749-2525 E-mail : info@mst.or.jp  
 URL : <https://www.mst.or.jp/>

# 深さ方向分解能

## SIMS: 二次イオン質量分析法

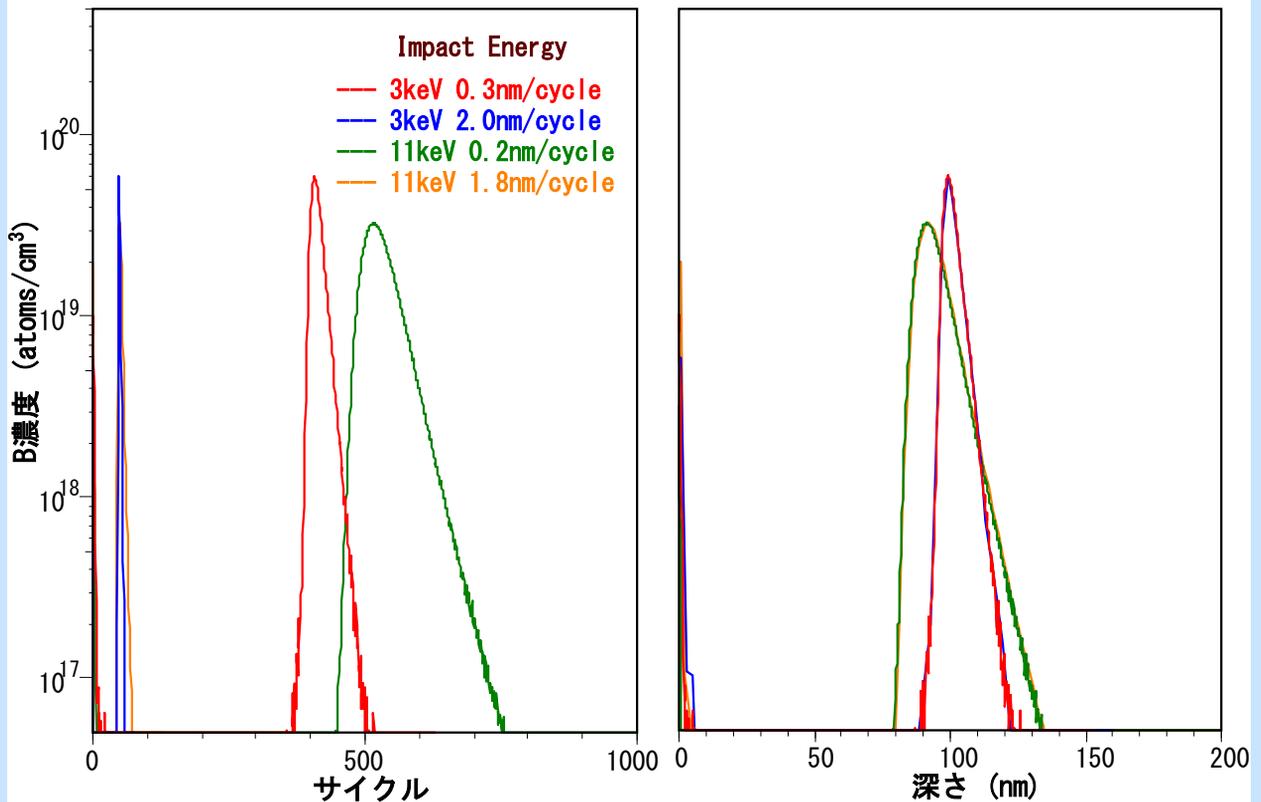


図2 デプスプロファイルの元素取得ピッチ依存の検討

また、元素の取得ピッチを変化させて深さ方向分解能との関係性を調べた結果、一次イオンの入射エネルギーが同じであれば、取得ピッチを変えても深さ方向分解能は変わらず、改善はほとんど期待できないことがわかります。(図2)

以上のことから、よい深さ方向分解能を得るためには元素の取得ピッチではなく一次イオンの入射エネルギーを抑えることが重要であることがわかりましたが、入射エネルギーが小さい場合には十分な電流密度を得られず、深い分析や高感度分析を行うことが困難となります。

よって、実際には測定する深さと着目する層の厚みを照らし合わせながら、適切な条件を選択していきます。

分析サービスで、あなたの研究開発を強力サポート！

一般財団法人  
**MST** 材料科学技術振興財団

TEL : 03-3749-2525 E-mail : info@mst.or.jp  
URL : <https://www.mst.or.jp/>

# 最表面の分析

## SIMS: 二次イオン質量分析法

### 概要

SIMS分析では、測定初期のプロファイルの信頼性に乏しいとされており、その要因としては試料表面の吸着物、トランジェント領域の存在が挙げられます。しかしながら近年では、一次イオンの加速電圧を下げる、あるいは一次イオンの入射角度を変える、などの測定により極薄膜の分析、浅い注入試料の分析も可能となってきています。

### 1. 測定初期のプロファイルが不確かな要因

#### ■ 試料表面の汚染

図1にFZ-Siのデプスプロファイルを示します。FZ-Siバルクにおいて、B、C、N、O、P、Asの各元素のプロファイルはバックグラウンドまたは検出下限を示しています。しかしながら試料表面から深さ約50nmの領域においては、各元素共に高い濃度値を示しています。これは試料表面の吸着物によるものであり、膜中の実際の分布を反映したものではありません。この表面吸着物がプロファイルに与える影響は、各試料および元素ごと異なり、表面吸着物の程度と実際に膜中に含まれる濃度とにより決まります(試料に各不純物が高濃度含まれる程、表面吸着物の影響は小さくなります)。表面吸着物の影響を抑える方法としては、試料表面をプレスパッタする方法などがあります。

#### ■ トランジェント領域

図2にSiの試料表面近傍のデプスプロファイルを示します。図2のA部は自然酸化膜あるいは表面汚染の影響を受けている領域、B部は一次イオンビームの注入量とスパッタ量が動的平衡状態に達していない領域です。この領域はトランジェント領域と呼ばれ、マトリックスであるSiおよび不純物のプロファイルは実際の膜中における分布とは異なる分布を示します。このトランジェント領域におけるプロファイルの挙動は試料表面の化学状態・一次イオン種・一次加速電圧に大きく依存します。この領域において、より正確なプロファイルを得る手段としては次に示すような方法があります。

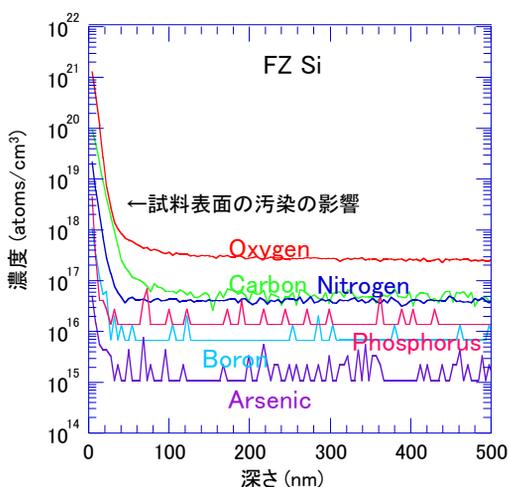


図1 Si中不純物のデプスプロファイル

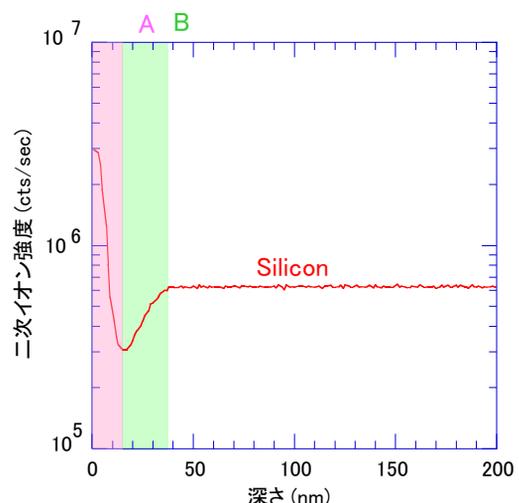


図2 Siウエハー表面近傍におけるSiのデプスプロファイル

分析サービスで、あなたの研究開発を強力サポート!

一般財団法人  
**MST** 材料科学技術振興財団

TEL : 03-3749-2525 E-mail : info@mst.or.jp  
URL : <https://www.mst.or.jp/>

# 最表面の分析

## SIMS: 二次イオン質量分析法

### 2. 正確なプロファイルを得るには

#### ■ 一次イオン加速電圧を下げる

一次イオンの加速電圧を下げることにより、一次イオン注入深さが浅くなるため、動的平衡状態に達するまでの深さが浅くなります(図3参照)。この低加速分析は深さ方向分解能が向上するため、薄膜(SiON膜等)および浅い注入試料の評価に有効です。

#### ■ 酸素ガスリーク法<sup>1)</sup>

一次イオン種として $O_2^+$ を用いた正イオンの分析では、二次イオン強度は表面の酸素濃度によって決まります。酸素ガスを試料表面に導入した場合、表面酸素濃度は吸着とスパッタの動的平衡状態によって決まります。この方法では最表面から安定したプロファイルが得られます。しかし、導入した酸素ガスによるバックグラウンドの上昇、クライオポンプへの負担、酸化誘起偏析等の問題も生じてきますので注意が必要です。

#### ■ 試料表面に均一なキャップ層をつける(Polyencapsulation法)<sup>2)</sup>

被測定試料と同一の材料を2層堆積し、不純物の濃度プロファイルを得た後、その単位面積当たりの投影原子数を計算します。まずは1層目として試料表面に均一なキャップ層をつけることにより、トランジェント領域の影響を避けることができます。さらにもう1層堆積させることにより、堆積の際に付着する不純物量を見積もることができます。この方法はSi表面のクリーニングプロセスの評価などに用いられます。

最表面における不純物の評価には、全反射蛍光X線(TXRF)またはTOF-SIMSによる分析が有効で、TXRFは試料表面の金属汚染の評価に、TOF-SIMSは試料表面の定性評価に優れています。

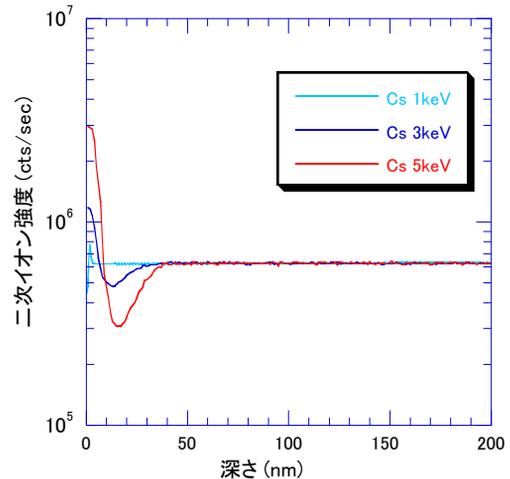


図3 表面近傍におけるSiのデプスプロファイルの一次加速電圧依存性

#### [参考文献]

1)草尾建司 他 質量分析,28 21,1980

2)P.Williams et al. *Appl.Phys.Lett.*,36842, 1980

分析サービスで、あなたの研究開発を強力サポート！

**MST** 一般財団法人 材料科学技術振興財団

TEL : 03-3749-2525 E-mail : info@mst.or.jp  
URL : <https://www.mst.or.jp/>

# SSDP-SIMSとは

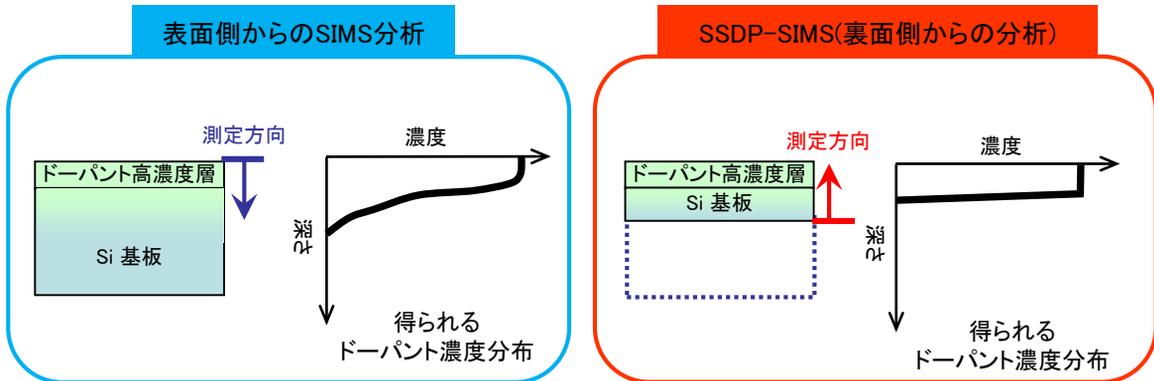
## SSDP: Substrate Side Depth Profile

### 概要

二次イオン質量分析法(SIMS)では、試料表面の凹凸、イオン照射により表面側に存在する原子が奥側に押し込まれるノックオン効果やクレーター底面粗れ等の現象により、急峻な元素分布を得られない場合があります。この問題を解決するために、薄片化加工を行った基板側(裏面側)からSIMS分析を行うのがSSDP法(Back-Side SIMS法)です。この手法により、試料形状や測定条件に起因する影響を受けことなく、より正確な元素分布評価が可能になります。

### SSDP-SIMS・・・(裏面側からのSIMS分析、Back-Side SIMS分析)

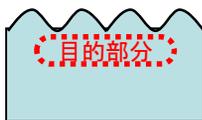
■ 試料表面側にドーパントが高濃度に存在している試料について、試料の表面からと裏面から評価した場合を比較すると、表面からの分析では、高濃度層の影響を受け、深い方向へ広がった分布が得られます。このような場合、基板側から分析することで、より実際の分布に近いデータを得ることができます。



### 適応例

■ SSDP法はこんなときにお勧めです。  
バリア金属のバリア性、Low-k膜中への金属の入り込み、凹凸のあるシリサイド直下の評価等、高精度に評価する場面で活躍しています。

試料表面凹凸が大きい試料



試料表面から目的部分までが深い場合



表面側に金属膜やシリサイド膜がある試料



ドーパントの基板への拡散評価



分析サービスで、あなたの研究開発を強力サポート！

一般財団法人  
**MST** 材料科学技術振興財団

TEL : 03-3749-2525 E-mail : info@mst.or.jp  
URL : <https://www.mst.or.jp/>

# SSDP-SIMSとは

## SSDP: Substrate Side Depth Profile

### 加工面評価

■ベタ膜・パターン試料・チップ等の基板及び積層膜を分析深さに適した厚さに薄片化します。

薄片化試料について、SEM、AFM及びTEMを用いて評価しました。

写真 1: 断面SEM ... Siチップが $1\mu\text{m}$ 以下に薄片化され、視野内において残りSi膜厚が均一であることがわかります。

写真 2: 加工面AFM ... 平坦な測定面が得られていることが確認できます。

写真 3: 断面TEM ... 表面近傍では結晶欠陥など見られず、加工ダメージがないことがわかります。

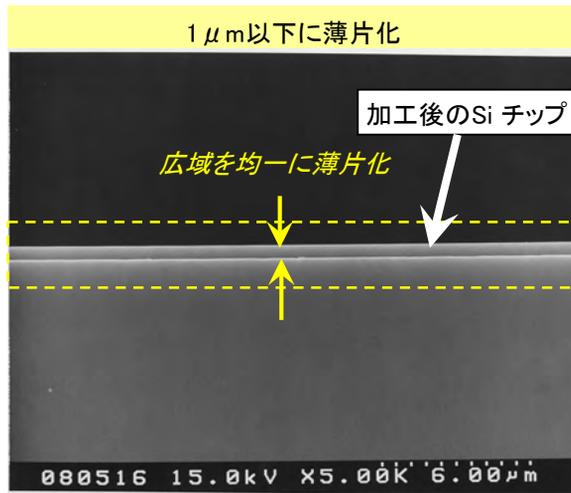


写真 1 加工試料断面のSEM像

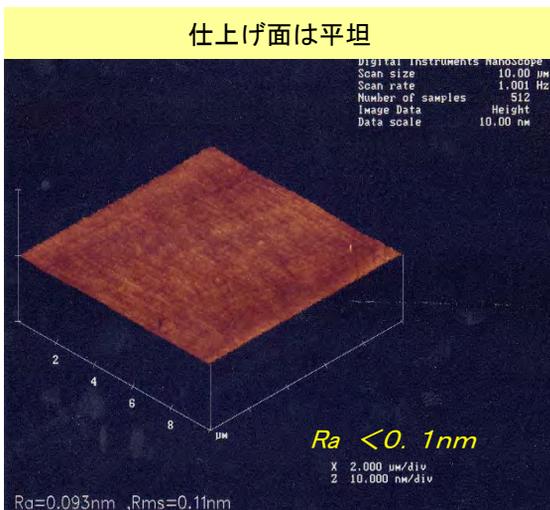


写真 2 試料加工面のAFM像

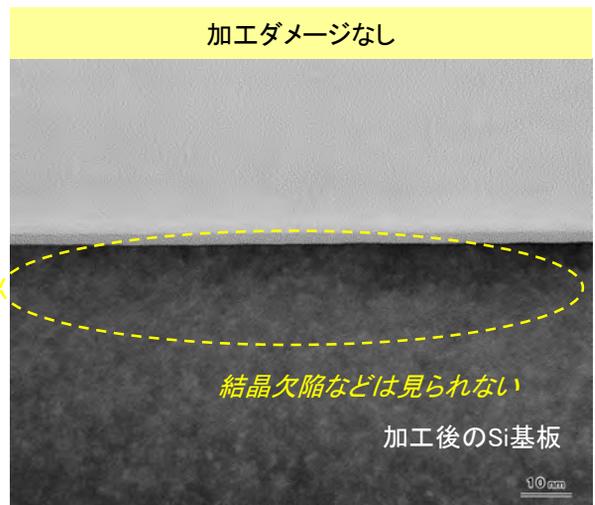


写真 3 試料加工面近傍の断面TEM像

分析サービスで、あなたの研究開発を強力サポート！

一般財団法人  
**MST** 材料科学技術振興財団

TEL : 03-3749-2525 E-mail : info@mst.or.jp  
URL : <https://www.mst.or.jp/>

# SSDP-SIMSとは

## SSDP: Substrate Side Depth Profile

### データ例

■【例1】メタル層/Si基板試料におけるメタル成分及びSi基板中Boronの分布評価

SSDP法により基板側から測定することで、Si基板中へのメタルBの拡散量をより厳密に評価することができます(図1、図2)。また、Si基板中のBoronの濃度分布も、より正確に得ることができます(図3)。

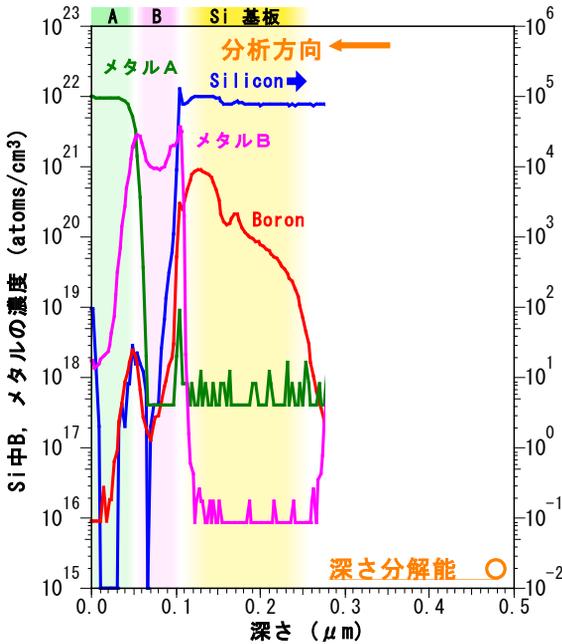


図1 SSDP-SIMS

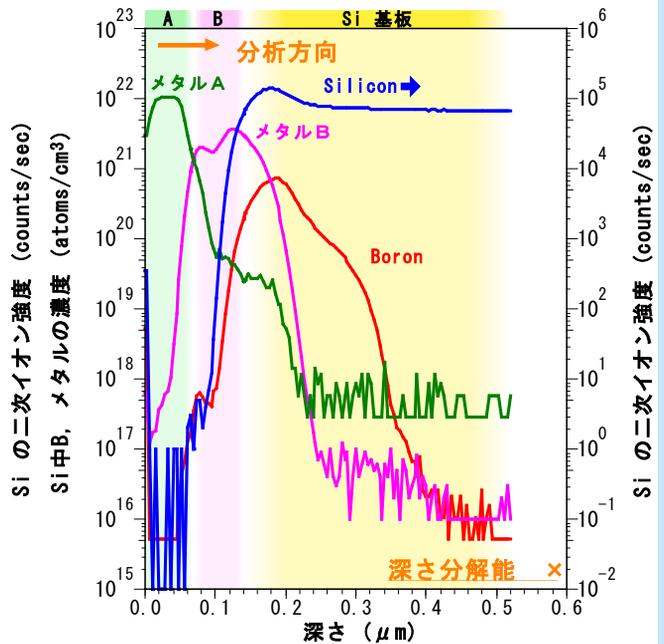


図2 従来のSIMS

■【例2】Poly-Si中Boronのゲート絶縁膜突き抜け評価

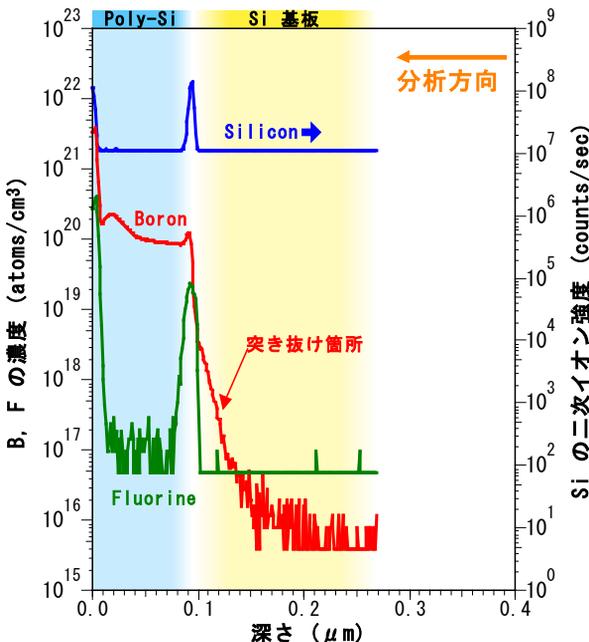


図3 SSDP-SIMS

ゲート電極のPoly-Si膜中にはBoronが高濃度で存在するため、表面側からの評価では基板との界面近傍の正確なBoronの分布を得ることができません。この問題を回避するために、SSDP法にてSi基板側からの分析を行いました。Poly-SiからSi基板への微量なBoronの漏れをとらえることができます。

注) SSDP法のプロファイルはデータ処理により、膜中任意の位置を深さゼロ点とし反転しています。

分析サービスで、あなたの研究開発を強力サポート!