

技術報告

低速イオン銃を用いた高分解能深さ方向分析

井上雅彦<sup>1</sup>, 志水隆一<sup>2</sup>, 宇多勝明<sup>3</sup>, 佐藤達志<sup>4</sup>

<sup>1</sup>摂南大学工学部電気電子工学科 〒572-8508 大阪府寝屋川市池田中町 17-8

<sup>2</sup>大阪工業大学情報科学部情報処理工学学科 〒573-0196 大阪府枚方市北山 1-79-1

<sup>3</sup>UNSYS 設計事務所 〒311-4161 茨城県水戸市全隈 28-2

<sup>4</sup>(株) ビームトロン 〒311-4305 茨城県東茨城郡常北町上青山 298-1

(2002年12月26日受理, 2003年1月31日掲載決定)

深さ方向分析の高分解能化を目的として, 100-500 eV のエネルギー領域で高い電流密度を確保できる低速イオン銃を開発した。GaAs/AlAs 超格子標準物質を用いてエッチングレートを測定したところ, Ar<sup>+</sup>, 300eV, 60deg の条件では 2.7nm/min, また Ar<sup>+</sup>, 150eV, 60deg では 1.3nm/min という値が得られた。このことからこの低速イオン銃を用いて実用的な速度で高分解能深さ方向分析が可能であることが確認された。

**High Resolution Sputter Depth Profiling using Low Energy Ion Gun**

Masahiko Inoue<sup>1</sup>, Ryuichi Shimizu<sup>2</sup>, Katsuaki Uta<sup>3</sup> and Tatsushi Sato<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Setsunan University, Ikedanakamachi 17-8, Neyagawa, Osaka 572-8508, Japan*

<sup>2</sup>*Osaka Institute of Technology, Kitayama 1-79-1, Hirakata, Osaka 573-0196, Japan*

<sup>3</sup>*UNSYS design office, Mataguma 28-2, Mito, Ibaraki 311-4161, Japan*

<sup>4</sup>*Biemtron Co. Ltd., Kamiaoyama 298-1, Higashi-Ibaraki-gun, Ibaraki 311-4305, Japan*

*inoue@ele.setsunan.ac.jp*

(Received: December 26, 2002; Accepted: January 31, 2003)

For high resolution sputter depth profiling, we have newly developed the low energy ion gun which provides primary ions of 100 to 500eV with high current intensity of 10<sup>3</sup> nA. AES depth profiling of GaAs/AlAs superlattice reference material showed that the sputter etching rates were 2.7nm/min for 300eV Ar<sup>+</sup> and 1.3nm/min for 150eV Ar<sup>+</sup>, respectively.

## 1. はじめに

スパッタ深さ方向分析における深さ分解能は、主にアトミックミキシング、表面荒さ、情報深さによって定まり[1]、これら3つのパラメータをそれぞれできるだけ小さくすることが深さ方向分析の高分解能化につながる。これらのうち衝突カスケードによるアトミックミキシング即ちカスケードミキシングに関しては、試料元素と入射イオン種の組み合わせ、及び入射イオンエネルギーから理論的にある程度予測可能である。一般にイオンエネルギーを小さくするとミキシング効果は小さくなることが知られているが、スパッタ収率とのかね合いで最適値が存在する。しかしながら数百 eV の領域は実験例が少なく、最適値の具体的な値については今後理論あるいは計算機シミュレーションと実験との比較検討により調べてゆく必要がある。

低速にすれば深さ分解能が向上することがわかっているにもかかわらず、数百 eV の領域での分析例が少ないのは、この領域でスパッタ収率が小さくなること、また一般に低エネルギー領域でイオンビーム電流が小さくなってしまふことのために実用的なエッチングレートが得られないという理由による。従って、低エネルギースパッタリング機構解明のためのみならず、比較的短時間に高分解能深さ方向分析を行うという実用面からも高電流密度の低速イオン銃を開発することは重要である。

本論文では、まずミキシング効果のエネルギー依存性について H.H. Andersen [2] と K.Wittmaack [3] の理論および Clegg によるその改良案を概説し、これらの理論に基づいた、ミキシング効果を最小とするスパッタエネルギーの導出について述べる。そしてそのスパッタリング条件実現のために開発された低速イオン銃の性能について報告する。なお、Andersen らの理論は厳密にはスパッタリング現象を統計的に取り扱うことのできる数 keV 以上のエ

ネルギー領域で成立する理論であることにご留意願いたい。

## 2. カスケードミキシング (Andersen の理論)

衝突カスケードによるアトミックミキシング(カスケードミキシング)について考える。照射損傷に関する Kinchin-Pease の理論[4]によると、エネルギー  $E$  のイオンが固体に照射された際に生成される衝突カスケードにおけるはじき出し原子の個数は、平均として次式で表せられる。

$$n(E) = 0.42E/E_d \quad (1)$$

ここで  $E_d$  ははじき出しエネルギーである。これは、一個のイオンが照射されたときに移動する試料原子の数に相当している。また、入射イオンの試料中でのエネルギー損失の分布関数、すなわち損傷分布関数を  $f_D(z)$  とすると、

$$E = \int_0^{\infty} f_D(z) dz \quad (2)$$

ただし、 $z$  は表面からの距離である。ここでもし、 $f_D$  の広がりよりも深いところにあった非常に薄い層が完全にスパッタされてしまったとすると、このマーカー層内の原子がスパッタされるまでに移動する回数(入射するイオン数)は平均として

$$N = n(E)/Y(E) \quad (3)$$

となる。 $Y(E)$  はスパッタ収率である。衝突カスケード中のはじき出し原子の平均的な移動距離(低速はじき出し原子の平均飛程)を  $R$  とする。等方的なカスケードミキシングによって、マーカー層は拡散し、ガウス分布となるとするとこのときのガウス分布の標準偏差は、拡散定数を  $D$  として  $\sigma_A = \sqrt{2Dt}$  で与えられる。拡散定数はアインシュタインの関係式より  $D = \Gamma R^2/6$  となる。ここで  $\Gamma$  はジャンプ頻度で、 $\Gamma t = N$  であるから、

$$\begin{aligned} \sigma_A &= R(N/3)^{1/2} \\ &= 0.37R\sqrt{E/(E_d Y)} \quad (4) \end{aligned}$$

Andersen はスパッタ収率に対して Sigmund の結果

を適用した。Singumd の線形カスケード理論[5]では、入射イオンの核的阻止能断面積を  $s_n(E)$ 、表面結合エネルギー  $U_s$ 、イオンと試料原子の質量比で定まる係数を  $\alpha$  とするとスパッタ収率は、

$$Y(E) = \frac{0.042 s_n(E) \alpha}{U_s} \quad (5)$$

と表現できる。これを(4)式に代入すると、

$$\sigma_A = 1.8 R \left[ \frac{U_s E}{\alpha E_d s_n} \right]^{1/2} \quad (6)$$

となる。Sigmund の理論では、1keV 以下の低エネルギー領域でスパッタ収率はエネルギーに比例し、

$$Y(E) = \frac{0.304 \alpha}{U_s} \cdot \frac{M_1 M_2 E}{(M_1 + M_2)^2} \quad (7)$$

となるので(4)式はエネルギーに依存せず一定となり、これが最小の拡がりを与えることになる。

$$\sigma_A = 0.67 R \sqrt{\frac{U_s (M_1 + M_2)^2}{E_d \alpha M_1 M_2}} \quad (8)$$

ここで  $M_1$  と  $M_2$  はそれぞれ入射イオンと試料原子の質量である。

なお、マーカー層が  $f_D$  の広がりよりも浅いところ、 $z_i$  にあった場合は、(1)式の  $n(E)$  は

$$n(E, z_i) = 0.42 / E_d \int_0^{z_i} f_D(z) dz \quad (8)$$

となり、結果としてマーカー層内の原子がスパッタされるまでに移動する回数は減少する。Wittmaack は、損傷分布関数を平均値  $z_D$ 、標準偏差  $\sigma_D$  のガウス分布で近似した場合、マーカー層の広がりには次式で与えられることを示している。

$$\frac{\sigma(z_i)}{\sigma_A} = \sqrt{\frac{n(E, z_i)}{n(E)}} = \sqrt{\beta},$$

$$\beta = 1 - \frac{1 - \operatorname{erf}\left\{ (z_i - z_D) / \sigma_D \sqrt{2} \right\}}{1 + \operatorname{erf}\left( z_D / \sigma_D \sqrt{2} \right)} \quad (9)$$

ここで  $\sigma_A$  はマーカー層が  $f_D$  よりも十分深いところにある場合の値である。また  $\beta < 1$  である。従って  $\sigma_A$

が決まれば係数  $\sqrt{\beta}$  を評価することにより、浅いマーカー層についても大まかな予想は可能である。

### 3. スパッタリングしきいエネルギーの効果

Andersen の理論は 1keV 以上の領域においては実験結果を良く説明している。ところが Clegg によって指摘されたように 0.5-1keV あたりの実験結果には、Andersen の理論から予測されるような分解能の飽和は見られない。その理由の一つとして Andersen が採用した Sigmund のスパッタ収率の理論式が低エネルギー領域で不相当である可能性が考えられる。さらに Sigmund の理論では、低エネルギー領域でスパッタ収率は(7)式で示されるように入射イオンエネルギーに比例するとされている。しかしながら実際には、あるエネルギー以下ではスパッタリングが生じないという、スパッタリングしきいエネルギーが存在する。スパッタ収率が 0 に近づくとはじき出し原子がスパッタされるまでに多くのイオンが入射することになるので、原子の移動回数  $N$  が増加し、カスケードミキシングによる拡散の度合いは大きくなる。従って、一般には入射エネルギーが小さくなるとミキシング効果は小さくなるのだが、スパッタリングしきいエネルギーに近いところでは逆にミキシング効果が急激に大きくなることが予想される。

Andersen の理論からミキシング拡がりの絶対値を見積もるには  $R, U_s, E_d$  などのパラメータの具体的な数値が必要であるが、これらはこのモデルにおいては入射イオンエネルギーに依存しないとしている。従って(4)式中のエネルギーに依存する部分  $(E/\gamma)^{0.5}$  を最小にするエネルギーを見つければそれがミキシング効果を最小にするエネルギーとなる。ただし、ミキシング拡がりの絶対値は不明である。またいうまでもなく表面荒れのエネルギー依存性や、化合物試料の場合の選択スパッタリングの影響な

どは考慮されていないので、ここで求めたエネルギーが実際の深さ方向分析のための最適スパッタエネルギーであるとは限らないが、少なくとも大まかな目安を与えてくれるはずである。以下ではその目安となるエネルギーのことを最適スパッタエネルギーと呼ぶことにする。

Clegg は  $O_2^+$  イオンによる Si のスパッタ収率を実際実験で求め、 $(E/Y)^{0.5}$  を計算し、それを最小とする最適スパッタエネルギーを 370eV ( $O^+$  イオンの 185eV に相当) と見積もった[6]。

単元素固体に限れば、スパッタ収率の多くのデータに基づいて作られた半経験式が Matsunami らの名古屋大学プラズマ研究所の作業グループにより報告されている[7,10]。この半経験式の中では、スパッタリングしきいエネルギー  $E_{th}$  は、

$$\frac{E_{th}}{U_s} = 1.9 + 3.8(M_2/M_1)^{-1} + 0.134(M_2/M_1)^{1.24} \quad (11)$$

の形で与えられている。本研究ではこの半経験式を用いて  $(E/Y)^{0.5}$  を計算し、グラフに表示する Java Applet を作成し、インターネット上に公開した[8]。WEB ブラウザさえあればパソコンの OS に関係なく利用することができる。現在のところ、垂直入射の場合だけに限定しているが、Yamamura らによって提案されている入射角依存性に関する半経験式[9,10]を使えば一般の入射角の場合にも拡張可能である。なお、イオンビーム入射角  $\theta$  が大きくなるとしきいエネルギーは  $\cos^2 \theta$  に比例して減少する。また、この半経験式の低エネルギー領域は 1keV 以上の高エネルギー領域のデータを低エネルギー側へ外挿して求めたものなのでしきいエネルギー付近での妥当性は実験により確認する必要がある。

この Java Applet を  $O_2^+$  イオンによる Si のスパッタ収率に対して適用してみたところ、最適スパッタエネルギーは 360eV ( $O^+$  イオンの 180eV に相当) となり、先に述べた Clegg の結果とほぼ一致した。こ

の Java Applet を用いていくつかのイオン種に対する Si 試料の最適スパッタエネルギーを計算してみた。結果を Table 1 に示す。また IV 属の試料に対する  $Ar^+$  イオンによる最適スパッタエネルギーを Table 2 に示す。いずれも垂直入射条件での値である。なお、最初に述べたようにスパッタリングしきいエネルギー付近の低エネルギー領域では Andersen の描像の妥当性は不明であり、これらはあくまで参考値として見て頂きたい。

Table 1. Calculated optimum sputtering energies for Si.

| Ion specie                 | Ne <sup>-</sup> | N <sub>2</sub> <sup>-</sup> | O <sub>2</sub> <sup>-</sup> | Ar <sup>-</sup> | Kr <sup>-</sup> | Xe <sup>-</sup> |
|----------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Optimum energy [eV]        | 205             | 330                         | 360                         | 335             | 640             | 990             |
| Y [atoms/ion]              | 0.20            | 0.28                        | 0.33                        | 0.33            | 0.49            | 0.57            |
| $(E/Y)^{0.5}$ [arb. units] | 31.9            | 34.0                        | 33.0                        | 32.0            | 36.3            | 41.5            |

Table 2. Calculated optimum sputtering energies by Ar<sup>+</sup>

| Target material            | C    | Si   | Ge   | Sn   | Pb   |
|----------------------------|------|------|------|------|------|
| Optimum energy [eV]        | 885  | 335  | 180  | 135  | 90   |
| Y [atoms/ion]              | 0.54 | 0.33 | 0.48 | 0.33 | 0.92 |
| $(E/Y)^{0.5}$ [arb. units] | 40.5 | 32.0 | 19.3 | 20.3 | 9.89 |

これらの結果から、おおまかな傾向として、入射イオンの質量が大きくなれば最適エネルギーは大きくなり、試料元素の質量が大きくなれば最適エネルギーは小さくなるのがわかる。いずれにしても最適スパッタエネルギーは数百 eV の領域にある。ただし、このエネルギー領域でのスパッタ収率は極めて小さくなるので、実用的な深さ方向分析を行うためには低エネルギー領域でも十分な電流密度を確保できるイオン銃が必要となる。

#### 4. 深さ方向分析用小型低速イオン銃の開発

先に述べたように、高分解能深さ方向分析のため

には必然的に数百 eV の低速イオン銃が必要となる。例えば Dowsett らは 0.2-20keV のエネルギー範囲をカバーするフローティングタイプ低速イオン銃を開発し[11], 1nm の分解能を得ている[12]。しかしながら現状では装置が大がかりなため市販の表面分析装置への装着は容易ではない。

Shimizu らのグループはこれまでに電子顕微鏡試料の FIB 微細加工時に生じるダメージ層除去のために低速イオン銃を設計・試作して実用化してきた[13-15]。この低速イオン銃を高分解能深さ方向分析に適すべく、以下のような指針に基づき低速イオン銃の開発が行われた[16-18]。

- 1) イオンビームエネルギーが 100 から 500eV で動作可能。
- 2) 市販の表面分析装置に取り付けられるようなコンパクトサイズでかつ長焦点レンズシステム。
- 3) 実用的な時間内で測定を行えるよう高強度で高密度なイオンビームが安定に得られる。
- 4) 酸素などエッチングを促進する反応性の高いイオン種を得ることができる。

試作されたイオン銃では、イオン化室に円筒形の永久磁石 Alnico8 を配置することでイオン化効率を向上させており、イオン化室内のガス圧を低く抑えることが可能となっている。このため、このイオン銃には差動排気のためのポンプ系が使われていないにもかかわらず、試料室内の真空度を  $10^{-8}$  Torr に保つことができる。またイオン化室内のリペラー電極に流れ込むイオン電流を測定することにより真空計を用いることなくガス圧を正確にモニターすることができる。これらの特徴により、システムは全体的にコンパクトかつ安価に仕上がっている。また電子源フィラメントとしてレニウムワイヤを用いることにより反応性ガスの使用にも耐えられる仕様となっている。

このイオン銃を走査型オージェ電子顕微鏡 JAMP-10 (JEOL)に取り付け、特性評価を行った。基本性能は、ワーキングディスタンス 50mm でイオン加速電圧 100-500eV, 引き出し電圧 3500eV 動作真空度  $5 \times 10^{-8}$  Torr の条件下にて、イオンビーム電流約  $10^3$  nA, ビーム径 (半値幅) 1.0-1.8mm  $\phi$ , ビーム電流密度 48-175  $\mu$  A/cm<sup>2</sup> となった。低速イオン銃の外観写真を Fig.1 に示す。

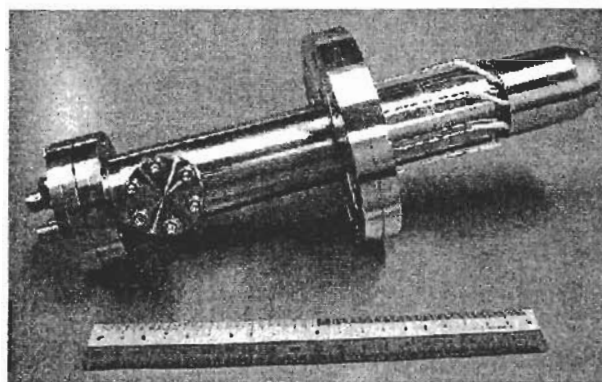


Fig.1 Outer view of developed Floating-type Low-energy Ion Gun (FLIG).

## 5. エッチングレートの測定

実際に数百 eV の低速イオンビームで実用的なエッチングレートが得られるかどうか確認するため、GaAs/AlAs 超格子標準物質 (物質工学工業技術研究所) を用いてオージェ深さ方向分析を行い、エッチングレートの測定を行ってみた。この標準物質は 4 層の層状構造を有し、各層の厚みは Table 3 のとおりである。

Table 3. GaAs/AlAs superlattice reference material.

|                              |              |                |
|------------------------------|--------------|----------------|
| 1 <sup>st</sup> Layer (GaAs) | 24.29 ± 0.40 | * (nm)         |
| 2 <sup>nd</sup> Layer (AlAs) | 22.35 ± 0.20 | Certified (nm) |
| 3 <sup>rd</sup> Layer (GaAs) | 23.07 ± 0.33 | Certified (nm) |
| 4 <sup>th</sup> Layer (AlAs) | 22.50 ± 0.29 | Certified (nm) |

\* for reference

イオン種は Ar<sup>+</sup>, 加速エネルギーは 300eV および 150eV で、入射角は 60deg, ビーム電流は約

800nA(300eV)および 700nA(150eV), 試料室内真空度は $6 \times 10^{-8}$ Torrであった。イオンビームのラスタースキャンは行っていない。イオンビームのフォーカス調整および電子ビームとの位置合わせについては直径 2mm の内円筒電極とそれを取り囲む外円環電極からなる同軸試料台を用いて迅速に行うことができた。詳細は別の機会に報告する。

得られたデータのデプスプロファイルへの変換にあたっては、AlAs 層中央付近での Al-LVV ピーク周辺のスペクトルと、GaAs 層中央付近で得られた同じエネルギー領域のスペクトルを用いて最小自乗フィッティングによるピーク合成解析を行った。また 4 層の厚みをそのスパッタリング時間で割って平均のエッチングレートを見積もった。結果を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。縦軸は Al-LVV 信号強度に相当している。最表面で Al 信号強度が大きくなっているように見えるが、これは表面酸化層でスペクトルの形状が純粋な GaAs のスペクトルと異なっているためであると思われる。

これらの図から、300eV という低速イオンを用いているにもかかわらず約 2.7nm/min, また 150eV においても約 1.3nm/min という高いエッチングレートが得られていることがはっきりと確認された。いずれも十分実用的な速度である。

深さ分解能についてはイオンビームの条件のみならずオージェ電子分光の測定条件も関係してくるのでここで得られたデータだけから最適スパッタエネルギーを判断するのは難しいが、参考までに今回得られたデータから深さ分解能（信号強度 84%-16%の界面幅）を見積もると、スパッタエネルギー300eV の場合、トレーリングエッジで約 2.2nm, リーディングエッジで約 2.5nm であった。またスパッタエネルギー150eV では、信号強度のゼロレベルがはっきりしないが、第 3 層の GaAs 層の前後の界面を用いて見積もると、Al-LVV リーデ

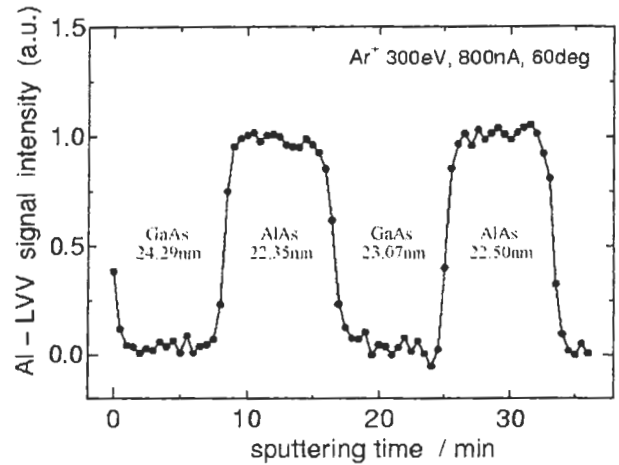


Fig.2 AES depth profile of GaAs/AlAs superlattice reference material.  $Ar^+$  300eV, 60 deg, 800nA,  $6 \times 10^{-8}$  Torr.  $dz/dt=2.7$ nm/min,  $z_1=2.2$ nm,  $z_2=2.5$ nm.

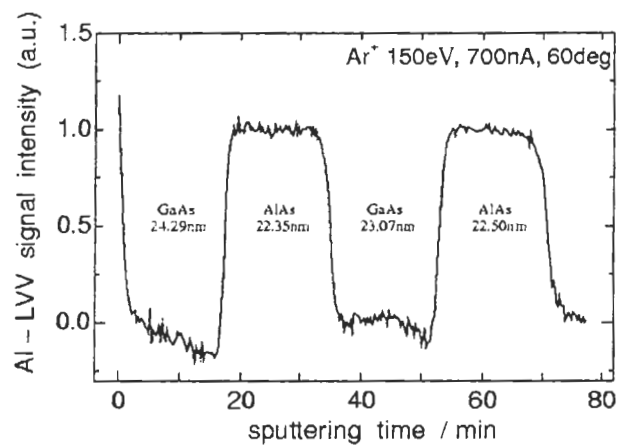


Fig.3 AES depth profile of GaAs/AlAs superlattice reference material.  $Ar^+$  150eV, 60 deg, 700nA,  $6 \times 10^{-8}$  Torr.  $dz/dt=1.3$ nm/min,  $z_1=1.8$ nm,  $z_2=2.2$ nm.

ィングエッジで約 1.8nm, トレーリングエッジで約 2.2nm の分解能となった。

今回の結果を従来の GaAs/AlAs 超格子試料を用いた分解能の測定例と比較してみる。Kajiwara らは 200eV の  $Ar^+$ イオンビームを用いて Al-LVV のリーディングエッジで 1.6nm という分解能を得ている [20]。おそらくこれがこの系でのチャンピオンデータと思われる。このときのエッチングレートは約 0.12nm/min である。また、Hofmann は 600eV の  $Ar^+$

イオンビームを用いて Al-LVV のリーディングエッジで 2.2nm, トレーリングエッジで 2.0nm という値を得ている[1]。このときのエッチングレートは約 0.15nm/min である。また, Yoshihara らは 500-3000eV のエネルギー領域の Ar<sup>+</sup>イオンビームを用いて分解能  $\Delta z$  のエネルギー依存性を測定し,

$$\Delta z = \Delta z_0 + k E_i \quad (12)$$

の形で表現できることを示した[21]。ここで  $E_i$  は入射イオンエネルギーで,  $\Delta z_0 \cong 1.6\text{nm}$ ,  $k \cong 1.6 \times 10^{-3} \text{nm/eV}$  である。なお, 750eV でのエッチングレートは約 0.38nm/min, また 500eV でのエッチングレートは 0.056nm/min であった。この式を用いて今回のスパッタエネルギーでの分解能を見積もると 300eV では 2.1nm, 150eV では 1.8nm となり, 今回の実験データとほぼ一致した。つまり本研究で開発した低速イオン銃を用いることにより, 従来の 10 分の 1 程度のスパッタリング時間でこれらとほぼ同レベルの高分解能測定ができることが確認された。

今回作成した Java Applet では直接 GaAs 試料について扱えないので, 質量の近い Ge 試料について計算を行ってみた。先に述べたように垂直入射条件での計算となるが, この実験の入射角ではスパッタリングしきいエネルギーは垂直入射の場合の 1/4 程度になると予想されるので, 実際の最適スパッタエネルギーもそれに対応して小さくなると思われる。あくまで参考値である。最適スパッタエネルギーは Table 2 に示すように 140eV となった。従って今回の実験で 300eV よりも 150eV の方が分解能が良くなっていることは定性的には説明ができる。しかしながら, これらのエネルギーに対して計算されたミキシング幅を比較してみたところ, その違いはわずか 2% 程度であった。これは, Andersen のモデルの妥当性もさることながら, 表面荒れや選択スパッタリングなど, ミキシング効果以外の効果のエネルギ

ー依存性が関係しているものと思われる。実際, Matsutani らは FIB 表面加工層除去に 200eV の Ar<sup>+</sup>イオンを用いた場合, 顕著な表面平滑化効果が生じることを示している[19]。高分解能深さ方向分析を行うに際し, 今回の Java Applet で計算した最適スパッタエネルギーがどの程度の目安となるかについては, さらに多くの実験結果との比較検討が必要であろう。

## 6. まとめ

本研究の結果をまとめると,

(1) Andersen の理論に基づき, 名大プラズマ研のスパッタ収率の半経験式を用いてカスケードミキシングを最小とする最適スパッタエネルギーを求める Java Applet を作成した。大まかな傾向として, 最適スパッタエネルギーは, イオンの質量の増加とともに増加し, また試料元素の質量の増加とともに減少することがわかった。また, 最適スパッタエネルギーは数 100eV の領域にあり, この領域で, 十分な電流密度のとれる低速イオン銃が必要であることが再確認された。

(2) 上記のエネルギー領域での使用を目的としたコンパクトな低速イオン銃を開発した。Ar<sup>+</sup>イオンを用いて GaAs/AlAs 超格子標準物質のオージェ深さ方向分析を行ったところ, 300eV, 60deg, 800nA の条件では, エッチングレート 2.7nm/min, Al-LVV オージェ信号による深さ方向分解能 (信号強度 16-84% の界面幅) 2.1nm (リーディングエッジ) および 2.5nm (トレーリングエッジ) が得られた。また, 150eV, 60deg, 700nA の条件では, エッチングレート 1.3nm/min, Al-LVV オージェ信号による深さ方向分解能 1.8nm (リーディングエッジ) および 2.2nm (トレーリングエッジ) が得られた。以上より, 開発された低速イオン銃は (1) の最適スパッタリン

グを実用的な速度で行うための十分な性能を有していることが確認された。

### 謝辞

本研究は大阪科学技術センター附属ニューマテリアルセンターによる半導体の深さ方向分析法検討調査委員会より援助を受けて行われたものである。また、同委員会メンバーの方々には有益な御討論、御助言をいただきました。深く感謝致します。

### 参考文献

- [1] S.Hofmann, *Surf. Interface Anal.* **21**(1994)673.
- [2] H.H. Andersen, *Appl. Phys.* **18**(1979)131.
- [3] K. Wittmaack, *Vacuum* **34**(1984)119.
- [4] G.H. Kinchin and R.S Pease, *Rep. Progr. Phys.* **18**(1955)1.
- [5] P.Sigmund, *Phys. Rev.* **184**(1969)383.
- [6] J.B.Clegg, *J. Vac. Sci. Technol.* **A13**(1995)143.
- [7] N.Matsunami, Y.Yamamura, Y.Itikawa, N. Itoh, Y.Kazumata, S.Miyagawa, K.Morita, R.Shimizu and H.Tawara, *Atomic Data and Nuclear Data* **31**(1984)1.
- [8] <http://www.ss.teen.setsunan.ac.jp/e-syb.html>
- [9] Y.Yamamura, Y.Itikawa and N.Itoh, IPPJ-AM-26 (Inst. Plasma Physics, Nagoya University, 1983).
- [10] 藤本文範, 小牧研一郎 共編 「イオンビーム工学 イオン・固体相互作用編」 内田老鶴圃 (1995).
- [11] M.G.Dowsett, N.S.Smith, R.Bridgeland, A.C. Lovejoy and P.Perdric, “*Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS-X*”, ed. Benninghoven, Jon Willy & Sons (1996)367.
- [12] N.S.Smith, M.G.Dowsett, B.McGregor and P.Philips, “*Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS-X*”, ed. Benninghoven, Jon Willy & Sons (1996)363.
- [13] T.Matsutani, K.Iwamoto, T.Nagatomi, Y.Kimura, Y.Takai R.Shimizu, R.Aihara and Y.Sakuma, *J. Surf. Anal.* **7**(2000)314.
- [14] T.Matsutani, K.Iwamoto, T.Nagatomi, Y.Kimura, Y.Takai, R.Shimizu, R.Aihara and Y.Sakuma, *J. Vac. Soc. Jpn.* **43**(2000)1126.
- [15] Y.W.Beag, Y.Kimura, R.Shimizu, R.Aihara and H.Takahashi, *Technol. Rept. Osaka Univ.*, **48**(1998)7.
- [16] Y.Mizuhara, M.Inoue, T.Nagatomi, Y.Takai and R.Shimizu, *Surf. Interf. Anal.* ( in print)
- [17] 井上雅彦, 志水隆一, 宇多勝明, 佐藤達志 マイクロビームアナリシス第 141 委員会 第 109 回研究会資料 p.39 (2002).
- [18] M.Inoue, R.Shimizu, Y.Mizuhara, Y.Takai, T.Sato and K.Uta, Abstract of International Microprocesses and Nanotechnology Conference p.262 (2002, Tokyo).
- [19] T.Matsutani, K.Iwamoto, T.Nagatomi, Y.Kimura and Y.Takai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**(2001)481.
- [20] K.Kajiwarra, H.Kawai, *Surf. Interf. Anal.* **15**(1990)433.
- [21] K.Yoshihara, D.W.Moon, D.fujita, K.J.Kim and K.Kajiwarra, *Surf. Interf. Anal.*, **20**(1993)1061.

### 査読者からのコメント・質疑応答

査読者 ソニー (株) 梶原和夫氏

[査読者]

大変興味深い考察がなされています。気が付いた点を述べます。

1) 1. 節では, “アトミックミキシング”という用語が用いられ, 2. 節で, “カスケードミキシング”



が用いられています。用語を統一するか、使い分けるのであれば、その説明が必要です。

[著者]

Andersenの原著を読み直してみましたところ、イオン照射により試料内に生じるアトミックミキシングのうち、一次イオンの直接衝突によるもの以外の、衝突カスケードによるものをカスケードミキシングと呼んで区別しているようです。その旨、本文中に追加いたしました。逆に言えば、Andersenのモデルでは一次イオン直接衝突によるミキシング効果は考慮されていないこととなります。これは割合としては小さいとして無視されています。

[査読者]

2) 式(6)から(7)の導出で、 $E/S_n$  が  $(M_1+M_2)^2/M_1M_2$  を用いた式に変換されていますが、根拠を示してください。

[著者]

省略していた式を追加し、新しく(7)式といたしました。

[査読者]

3) 3. 節で  $(E/Y)^{0.5}$  の計算から、どうやって最適スパッタエネルギーを見積もるか、過程を説明してください。スパッタ収率が急激に下がる直前の最小イオンエネルギーを示唆しているのでしょうか? また、スパッタリングしきいエネルギーは何eVなのかも、読者は知りたい筈ですが、Table に示すことは可能ですか?

[著者]

式(4)のミキシング幅で、エネルギーに依存する部分である  $(E/Y)^{0.5}$  を最小とするエネルギーを最適スパッタエネルギーとしています。これはJava Applet のグラフより読みとることができます。本文中に説明を補足いたしました。しきいエネルギー

はイオンと試料元素の組み合わせで変化しますので、式(11)で示しました。ここで表面結合エネルギー  $U_s$  は1eVから10eVくらいで、 $E_{i0}$  は数十eVから数百eVくらい(1keV以下)になるようです。また入射角  $\theta$  に依存し、入射角を大きくすると  $\cos^2\theta$  に比例して減少します。このあたりは文献[10]が参考になります。また今回のJava Appletではスパッタ収率のグラフも同時に表示しておりますのでしきいエネルギーとの対応関係がある程度わかると思います。

[査読者]

4) 5. 節で、Table 3, Fig. 2, Fig. 3 中、"standard material" という用語が用いられていますが、ISOでは"reference material" という用語を用いています。日本語訳(翻訳JIS)では、"標準物質"なのですが、ちなみに、standard はdocument に使われますが、material には使わないと、以前 Martin Seah に指摘されたことがあります。

[著者]

reference material に修正いたしました。

[査読者]

5) 5. 節の最後のパラグラフで、Java Applet を用いるとGeに対する最適エネルギーは140 eV と求められ、GaAs/AlAs 超格子試料でもそのことが実証されたと思ったのですが、同じJava Applet を用いてミキシング幅を計算すると、わずか2%しか改善効果がないと書かれているので、読者は大いに困惑してしまいます。この計算では、GaAs, AlAs のIII-V 化合物で選択スパッタリングの効果は考慮されているのでしょうか? 私の経験でも、AlAs とGaAs とではAsの選択スパッタリングに差が起きて、表面平滑化が起こります。したがって、単元素固体と化合物では、取り扱いが異なるのは、一般的ではないでしょうか?

[著者]

まさにご意見のとおりですね。このJava Appletで得られた最適スパッタエネルギーは、基となっているAndersenのモデルの妥当性ははっきり実験的に示されているわけでは無いですし、深さ分解能には、ミキシング効果以外の色々な効果が寄与します。従って一つの目安を与えているには違いないと思いますが、どの程度の目安になるかは今後実験との比較検討が必要ですね。その線にそって5節後半を書き直しました。

[査読者]

6) 6.節で、深さ分解能 2.2 nm, etc. が得られたとありますが、Al LVV信号であることを明記する必要があります。

[著者] 追記いたしました。

[査読者]

7) 参考文献[17] に年号表示を追加してください。

[著者]

追加いたしました。

お忙しい中、丁寧にご査読いただき、ありがとうございました。

査読者 NTT基礎研究所 本間芳和氏

[査読者]

本報告は、前半が最適スパッタエネルギーの導出、後半が低速イオン銃の開発と分析例の記述になっており、両者がすっきりつながっていない印象を受けました。今後、低速イオン銃を用いたデータが蓄積されると、最適スパッタエネルギーの検証（あるいは否定）につながる大変面白い研究に発展すると思います。現段階では、最適スパッタエネルギー、

低速イオン銃の開発、いずれの観点からまとめるにせよ、もう少し突っ込んだ記述が望まれるところです。この段階で掲載する必要があるなら、技術報告とされたらいかがでしょうか。

[著者]

前半部の結論の妥当性が現段階では明らかでない事が報告の構成上の難点となっております。ただ、定性的には、数百 eV のエネルギー領域で使用できるイオン銃の必要性を示す役割は果たしているように思います。そのあたりの表現を修正・追加いたしました。また、ご意見に従い、本報告は技術報告として投稿いたします。

[査読者]

しきいエネルギー付近でミキシング効果が急激に大きくなる理由として、原子の移動回数の増加に伴いカスケードミキシングによる拡散の度合いが大きくなると説明されています。これは(4)式で  $N$  が増加することに等しいと考えてよいのでしょうか。物理的な意味としては、カスケードミキシングが確率的事象であるため、低ダメージの部分（ガウス分布の裾）は入射頻度が少ない場合は狭いが、入射頻度が増加すると低ダメージ部分が嵩上げにより外側に広がっていく、という理解でよろしいでしょうか。

[著者]

そのイメージで正しいと思います。同じ内容について別の表現をしますと、入射イオン一個が試料に与えるダメージは入射イオンのエネルギーに比例し、エネルギーは低ければ低いほどダメージは小さいこととなりますが、実際にはイオンは次から次へと入射してきますので、試料中のダメージはこれらの積算されたものとなります。スパッタ収率が極端に大きければ一つのイオンが入射した後、表面は大きく後退し、次のイオンによるダメージ分布関数はかなりずれて足しあわされることとなります。ところ

が逆にスパッタ収率が極端に小さくほとんど0であるならば、イオンの入射によって表面はほとんど後退せず、何個ものイオンが同一表面に入射することになり、同一地点で多くのダメージ分布関数が足しあわされるため、一個あたりのダメージが小さくても積算されたダメージ(入射イオンによって試料に付与された単位体積あたりのエネルギー)が大きくなってしまふということだと思います。

[査読者]

Table 1 及び Table 2 の結果は、スパッタ収率とミキシング層の厚みの両方の兼ね合いですので、直感的には理解しにくいのですが、各場合に対して最適エネルギーにおけるミキシング幅とスパッタ収率を一緒に示していただけると、理解の助けになるのではないかと思います。

[著者]

Table 1 と 2 にスパッタ収率と  $(E/Y)^{0.5}$  を同時に示すように修正いたしました。なお、 $(E/Y)^{0.5}$  は式(4)で示されるミキシング層の厚みのエネルギーに依存する部分を取り出したものですので、実際にミキシング層の厚みを計算するには式(4)にある R と  $E_d$  の値が必要ですがこれらについては不明です。

[査読者]

また、後で 300 eV と 150 eV でミキシング幅が 2% しか変わらないという記述がでてきますが、そうすると最適エネルギーを 3 桁の有効数字として記述する意味がありません。最適エネルギーとはどれだけクリティカルな値なのでしょう。例えば、最小ミキシング幅に対する  $\pm 5\%$  値を与えるエネルギー幅のような形で表現できるのでしょうか。

[著者]

これについては Java Applet のグラフを見る限りあまりクリティカルなものではないようで、 $\pm 5\%$  を

与えるエネルギー幅は多くの場合、数百 eV あるようです。従ってご意見のように、有効数字一桁くらいしか意味が無いようです。ただ、この表では理論的予測値の試料元素依存性やイオン種依存性の傾向を見るのが主目的ですので、有効数字 3 桁のままにしておきます。

[査読者]

GaAs/AlAs 超格子標準物質の AES デプスプロファイルを用いた深さ方向分解能の評価に関しては、これまでに Kajiwara や Hofmann の報告がありますので、これらの報告と分解能を比較すると、低速イオンビームの効果が明瞭になり興味深いと思います。

[著者]

Kajiwara, Hofmann, Yoshihara らの報告をそれぞれ引用し比較いたしました。

お忙しい中、丁寧にご査読いただき、ありがとうございました。