

技術報告

SIMS による Depth Profiling

森田 弘洋、吉岡 芳明

(株) 松下テクノリサーチ 〒570 大阪府守口市八雲中町 3-1-1

SIMS による深さ方向分析に関して、深さ方向分解能の観点から、いくつかの問題点を示した。測定条件の調整、スパッタリングに伴う表面凹凸の発生や不純物の偏析の有無により、深さ方向分解能が左右されることを示した。また、実際の深さに換算する際の注意点を示した。

Depth profiling in SIMS

H. Morita, Y. Yoshioka

Matsushita Technoreserch Inc., 3-1-1, Yagumo-nakamachi, OSAKA 570, JAPAN

Some problems in SIMS depth profiling are discussed from the viewpoint of depth resolution. Depth resolution is influenced by the adjustment of measurement conditions, sputter-induced surface roughness, segregation of impurities during sputtering and accuracy of depth conversion. Some points which deserves our attention in conversion of sputtering time to depth measured by stylus surface profilometer are also shown.

1. はじめに

1960年代後半に、二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry 以降 SIMS と略す) の装置が市販されて以来、以下に示すユニークな特徴により、SIMS は様々な材料に適用されてきた。

- ①非常に高感度 (ppm~ppb) な分析法である
- ②H から U まですべての元素分析が可能
- ③深さ方向分析が可能
- ④線分析・面分析 (マッピング) が可能
- ⑤同位体の分析が可能
- ⑥標準試料があれば、定量分析が可能

特に、不純物の挙動がその特性を左右する半導体において、固体中の不純物の最も高感度な分析手法である SIMS は、欠くことのできない分析手法となっている。しかし、近年の産業界の進歩により、素子自体の微細化、高集積化が進み、これまでは、単にバルクとしての性質に制御されていた素子特性は、表面を含む非常に浅い領域での材料組成、不純物の挙動に左右されるようになってきた。それに伴い、分析手法にも、より微細な領域、最表面を含む極表面領域の正確な評価が求められている。その要望は、SIMS においても同様であり、定量性も含めた、最表面からの正確な (本当の) 深さ方向不純物分布の評価が求められている。

今回は、SIMS による深さ方向分析の観点から、著者らが日常の分析において対面するいくつかの問題点とアプローチ (対策) について紹介する。なお、現

在市販されている SIMS は質量分析計の違いにより、セクター (電場・磁場) 型、四重極型、TOF 型等いくつかの種類があるが、今回は、主に著者らが用いているセクター型を用いた検討を中心に紹介する。

2. SIMS の原理

まず、簡単に SIMS の原理を述べる。固体表面に数 100eV~数 10keV のエネルギーを持つ粒子を照射すると、固体表面から、その固体構成元素である原子やイオン、あるいは電子等が真空中に放出される (スパッタリング現象)。SIMS は、照射粒子として O_2^+ 、 Cs^+ 、 Ga^+ 、 Ar^+ 等を用い (一次イオン)、このスパッタリングにより放出されたイオン (二次イオン) を、質量分析計により質量/電荷比に分離し、検出することで、元素分析を行う方法である。

SIMS における元素 A の二次イオン強度 I_A^{\pm} は以下の式で表すことができる。

$$I_A^{\pm} = \eta_A^{\pm} \cdot \gamma_A^{\pm} \cdot S \cdot C_A \cdot I_p$$

それぞれ、 η_A^{\pm} はイオン A の装置透過率、 γ_A^{\pm} はイオン A のイオン化率、S は母体のスパッタリング収率、 C_A は元素 A の濃度、 I_p は一次イオン強度 (電流量) である。

η_A^{\pm} は、分析装置 (質量分析計) に依存するもので、より高感度な分析を行うためには透過率の高い質量分析計を選択する必要がある。特に、TOF (Time of Flight) 型の質量分析計は、原理的に、装置透過率が非常に高い。すなわち、 I_p を通常の Dynamic-SIMS に比べ 3~4 桁程度小さく (Static-

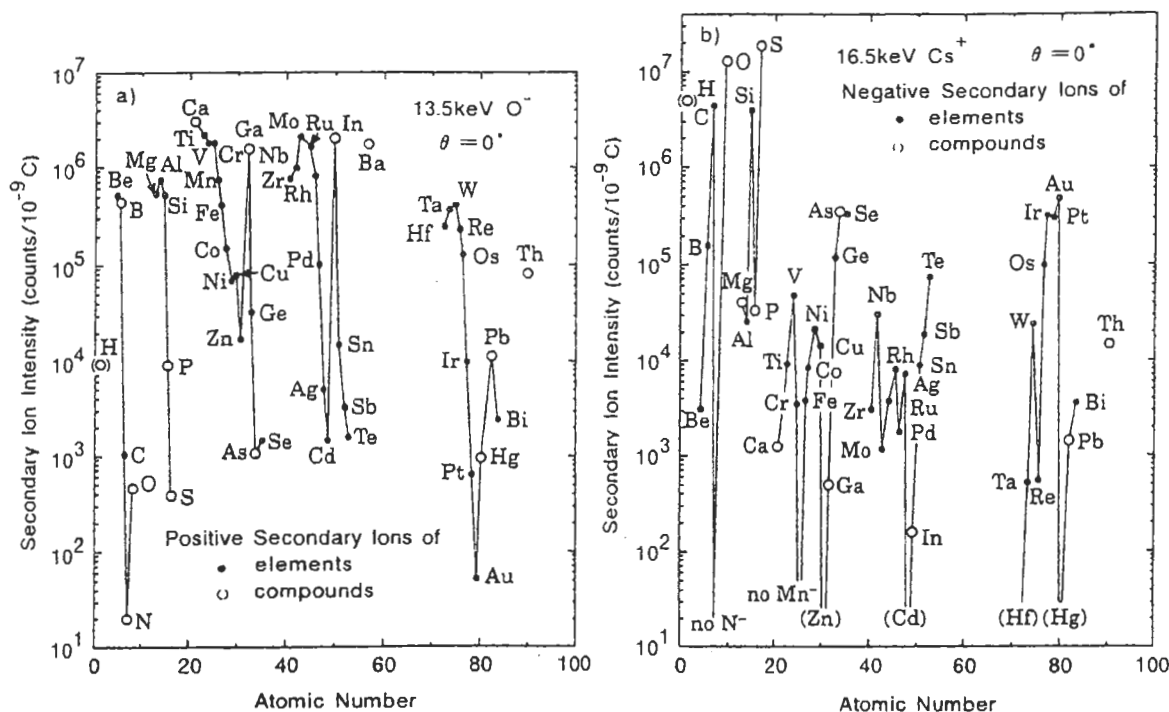


図1. 酸素、セシウムを一次イオンとして用いた場合の、各元素の二次イオン強度
 a) 一次イオン：酸素，二次イオン：Positive b) 一次イオン：セシウム，二次イオン：Negative

SIMS) しても十分な強度が得られるため、最表面の汚染有機物の評価といった状態分析に、TOF-SIMSを用いた検討が多くなされている。

γ_A^\pm は、一次イオン種/検出二次イオンの組み合わせと母体構成元素(マトリックス)に依存するものである。スパッタリングにより発生する二次イオンを検出するSIMSは、AESやXPSといった電子分光法に比べ格段にバックグラウンドが低い(高感度)。さらに、物理的スパッタリングに加え化学的反応の要素を持つ一次イオン種(O₂⁺、Cs⁺)を用いることにより、イオン化率 γ_A^\pm が飛躍的に向上する。実用上、SIMSでは、上述のO₂⁺、Cs⁺を一次イオンとして用いるのが一般的であり、特殊な検討以外にAr⁺等の不活性ガスイオンを用いることはない。一般的には、図1に示すように、I, II, III, IV族および鉄族は酸素イオンを用いて正イオン検出、また、IV, V, VI, VII族ではセシウムイオンと負イオン検出の組み合わせで高感度化が図れる [1]。

γ_A^\pm を左右するもう一つの要因がマトリックス効果である。すなわち、母体構成元素(マトリックス)が異なることにより元素のイオン化率が異なるため、異なるマトリックス中で同一不純物がたとえ同じ濃度存在していたとしても、その不純物元素の検出感度は異なってしまう。このマトリックス効果には、さらにSや上述の活性イオン種のマトリックス中での濃度の影響もふくまれる。すなわち、SIMSにおける二次イオン強度は、 γ_A^\pm 自身、 $\gamma_A^\pm (\cdot \eta_A$

η_A^\pm)とSの関係に加え、 η_A^\pm やC_Aの影響も加わるため、一義的ではない。

3. 深さ方向分析

SIMSにおいて、深さ方向分析を行う場合、1) 深さ方向分布の精度と2) 定量値の精度が問題となるが、実質上は、それぞれがお互いに関わり合ってくる。以下には、SIMSにおける深さ方向分布の精度に関して、深さ方向分解能に影響する因子および深さ換算の精度について記述する。

3-1. 深さ方向分解能に影響する因子

SIMSにおける深さ方向分解能は、スパッタリングに伴う以下の現象により左右される。

- ①スパッタクレータ側壁からの影響
- ②ノックオン効果およびcascade mixing
- ③スパッタリングに伴う表面凹凸の発生
- ④oxidation-induced diffusion (segregation)

まず、①のクレータ側壁からの影響は、一次イオンビームの収束性と面分解能に依存する。

走査型の二次イオン系の場合、ビームの収束性と面分解能は相関性があるため、ビーム径を十分に(強度とのかねあいで)収束する必要がある。一方、写像型の二次イオン光学系の場合、基本的に、面分解能はビーム径に依存しないが、ビームが十分に収束されていない場合は、クレータ(底部を含む)の形状を悪化させるだけでなく、スパッタ領域に占める

クレータ側壁の割合を増加させるため、実質的に深さ方向分解能が悪化する。いずれの場合も、十分に収束したビームでスパッタした領域に対して、電気的あるいは機械的なゲートをかけて、分析領域を充分小さくすることにより、クレータ側壁からの影響を抑制することができる。図2に、分析領域とスパッタ領域の違いによる、深さ方向分布の違いを示す。分析領域に対してスパッタ領域を大きくすることで、より実際の分布を反映したプロファイルが得られることがわかる [2]。しかし、スパッタ粒子の再付着や、残留ガス成分の吸着、その他妨害イオン種(多価イオン、分子イオン)の影響により、ダイナミックレンジは5~6桁程度が限界である。

②のノックオン効果および cascade mixing は、固体試料中にエネルギーを持ったイオンを照射することに伴い、構成元素および含有不純物元素が元の位

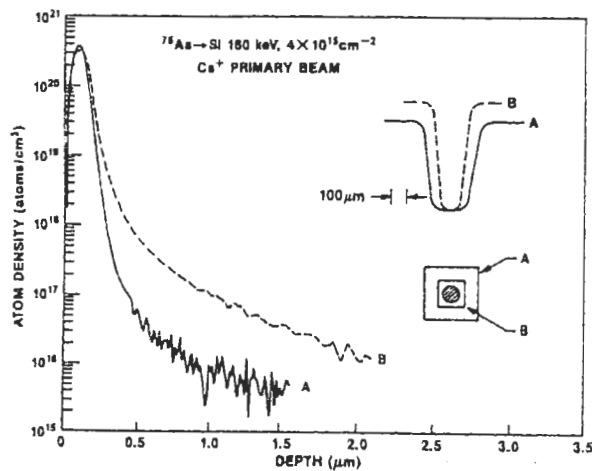


図2. 分析領域/スパッタリング領域の比を変えた場合の深さ方向プロファイル

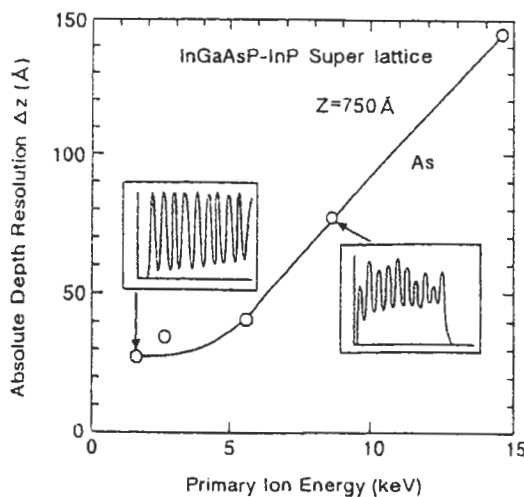


図3. InGaAsP/InP 超格子を用いた、As 深さ方向分解能の一次イオンエネルギー依存性

置からはじき出される現象である。この現象は、一次イオンエネルギーを小さくすることにより抑制される。図3にInGaAsP/InPの超格子を用いた、深さ方向分解能の一次イオンエネルギー依存性を示す [3]。一次イオンエネルギーの減少に伴い、深さ分解能 (Δz) は小さくなり、1.5keVでは、750 Åの深さにおいて、27 Åの分解能が得られている。また、図4には、シャロードーピングされたAsの深さ方向分布を示す。一次イオンエネルギーの減少と共に、より精度の高い不純物分布が得られている。用いる一次イオン種の質量数と母体構成元素の質量数にもよるが [4]、一次イオンエネルギーをより小さくすることで、さらに深さ方向分解能の向上が期待される。また、同様な効果は、一次イオンの入射角を大きくすることでも得られる [5]。なお、今回検討に用いたセクター型のSIMSでは、一次イオンエネルギーと一次イオン入射角は、原理上それぞれ独立ではない。図3および図4のように、一次イオンと二次イオンの極性が同じ場合は、一次イオンエネルギーの減少に伴い一次イオン入射角は大きくなり、双方の効果により分解能が向上する。

③の表面凹凸は、SIMSにおいては、構成元素の種類(昇華のしやすさの違い)や粒界の有無等 [6] に影響されるが、特に金属膜 (Al, W等) をスパッタリングしたときに頻繁に起こる。Ar等の不活性なイオンを用いる場合に比べ、O, Csといった化学的活性なイオンを用いることで、凹凸の発生は抑制されると考えられるが、上述の金属膜等では、通常、スパッタクレータ底部に凹凸が発生し、深さ方向の

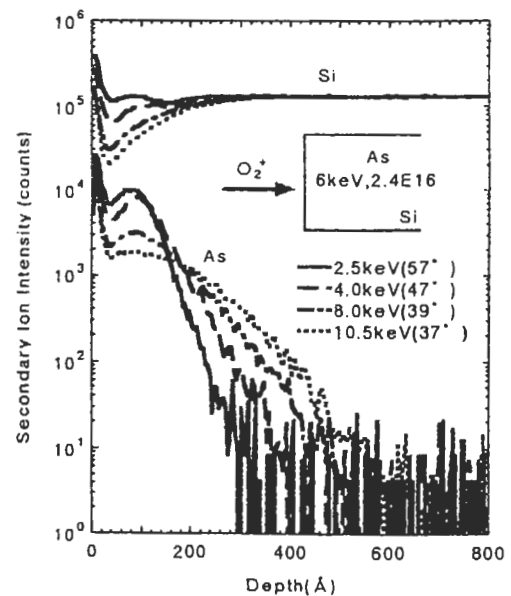


図4. 一次イオンエネルギーを変化させた場合の、Asの深さ方向プロファイルの変化

分解能は著しく悪化する。この問題を解決するために、AES同様、SIMSにおいても試料を回転することにより、表面凹凸の発生を防ぐ試みがなされている [7]。図5はSIMS (CAMECA用) の回転試料ホルダーを用いて、Al/Siの深さ方向分析を行った例である。試料を回転する事により、凹凸の発生が抑制され、飛躍的に分解能が向上することがわかる。ただし、SIMSの場合は、試料の回転と二次イオンの検出は同時に行われるため、二次イオン光学系の調整を十分に吟味しておこなわなければ、回転に伴い二次イオン強度が周期変動するといった問題が発生するため、注意する必要がある。

また、上述のような金属膜に限らず、単結晶のSiやGaAs等においても、ミクロな表面凹凸が発生することが知られている [8]。凹凸発生の有無あるいは発生した凹凸の形状は、材料や測定条件により異なるが [9]、一次イオン入射方向に対して垂直方向

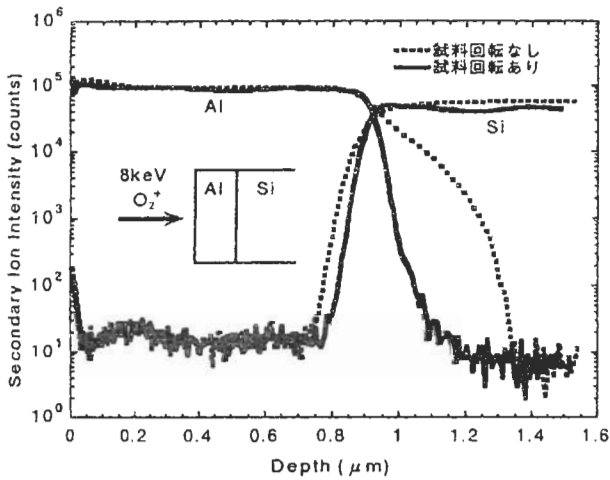


図5. 試料回転の有無それぞれの場合で得られる、Al/Siの深さ方向プロファイル

にリップルが発生し、二次イオン強度の変化あるいは深さ方向分解能の低下を引き起こす。この問題も、一方向からのイオンビーム照射による凹凸の発生が原因と考えると、上述のように試料を回転することで軽減される。

④は化学的に活性なイオンを照射することにより、不純物の拡散や偏析が引き起こされる現象である。図6にO₂⁺イオンを用い、Si中にイオン注入したCuの深さ方向分布の一次イオン入射角依存性を示す [10]。一般的に、入射角が小さいほど、すなわち、入射角が垂直に近いほど、スパッタリング収率は小さくなり [11]、試料中での活性一次イオン濃度は高くなる。これに伴い、試料表面付近にSiO₂膜が形成され、CuがSiO₂/Si界面に移動し偏析するため

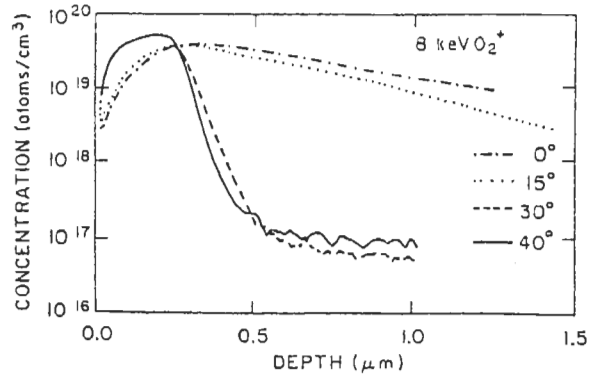


図6. Si中にイオン注入されたCu深さ方向プロファイルの一次イオン入射角依存性

に異常なプロファイルが得られる。

同様な現象は、酸素ガス導入法を用いた場合にも起こる。酸素ガス導入法は、SIMSにおいて、試料表面に酸素ガスを吹き付けながら深さ方向分析を行う方法である。これにより試料表面には常に酸化膜が形成され、a) 打ち込み領域 (最表面から数100 Å程度) における定量精度が向上し最表面から高精度な分析が可能、b) 酸化膜形成によるイオン化率の増加などの効果がある。しかし、酸素ガス導入法により、特定の不純物元素の深さ方向分析において、異常なプロファイルが得られることがわかった。図7には、様々な元素をSi中にイオン注入した試料を酸素ガス導入法により測定した場合の、プロファイルの広がり傾向を示した [12]。縦軸のDecay length ratioは、酸素ガス導入、未導入 (通常測定) それぞれで得られる不純物プロファイルの減衰深さ

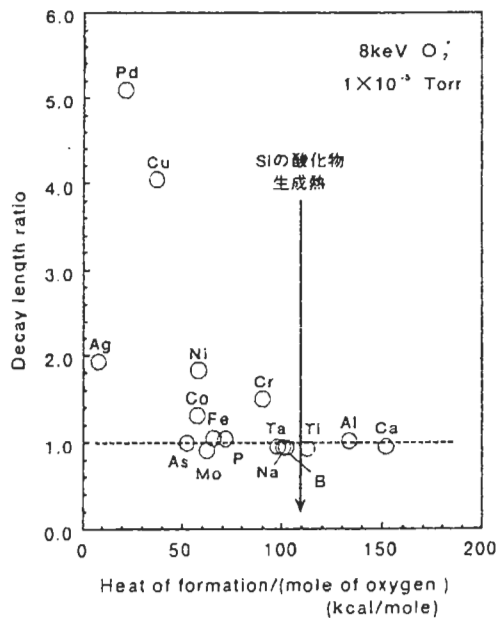


図7. 酸化物生成熱に対する、減衰深さ比 (ガス導入有り/ガス導入無し) の依存性

の比を示す。横軸の Heat of Formation of Oxide は、酸化物の生成熱である。これから、Ag, Pd, Cu, Cr, Ni等の、Siに比べ酸化物生成熱の小さい元素(酸化物を形成し難い元素)ほど、プロファイルの広がりが大きくなる。これは、酸化膜形成の過程で、これら不純物元素がSiO₂/Si界面へ偏析し、その偏析量が異なるためであると考えられる。この現象が、単に母体構成元素と不純物の、酸化物生成熱の違いにより左右されると考えると、Si以外の材料(例えばAl)についても同様な現象が予測される。しかし実際は、上述のような因子以外に、不純物元素の酸化物中での固溶度や酸化物形成に伴う帯電の影響なども考慮する必要がある。

3-2. 深さ換算の精度

3-2-1. 段差計の精度

SIMSのDepth profileデータ(測定データ)は、通常、スパッタリング時間(あるいはCycle数)に対する検出元素の二次イオン強度変化という形で得られる。これを定量データに変換するために、ほとんどの場合、測定終了後に、スパッタクレータの深さを段差計により実測し、得られた深さからスパッタ速度を求めることにより、スパッタリング時間を深さに換算する。実際に著者らも、都度、段差計(触針式)による実測を行っている。従って、段差計による実測の誤差が大きいと、上記の深さ方向分解能を十分に向上しても正確な深さ方向分布は得られない。段差計の誤差に関しては、明確な数値は明らかではないが、著者らが用いている段差計(DEKTAK II A)に付随している校正用試料を測定する限り、2~3%のばらつきであった。ただし、段差(すなわち深さ)が、小さくなるに従って、ばらつきは大きくなると考えられるので、より浅い深さの測定は、十分に注意しなければいけない。場合によっては、別の手法(例えばAFM等)との併用が必要である。

3-2-2. スパッタリング速度の変化

段差計により実測された深さは、通常、時間に対して均等に比例分配される。すなわち、単一組成の試料の場合は、測定条件が全く同じであれば、スパッタリング時間は実際の深さに相当する。しかし、組成が変化したり、多層膜試料の場合には、層によりスパッタリング速度が変化するために、測定データの横軸は実際の深さとは異なる。図8に、GaAs/AlGaAsの多層膜のSIMSによる深さ方向分布を示す。本来、設計値としては、各層同一膜厚であるが、層変化あるいは組成の変化により実際の膜厚

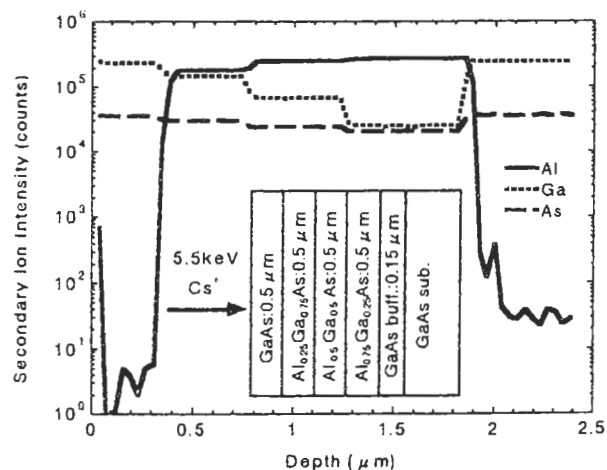


図8. SIMSによる、組成の異なる多層膜試料の深さ方向プロファイル

とは異なる分布が得られている。この結果の場合、組成の変化に対してスパッタリング速度を補正すると、実際の膜厚を反映した深さになる。また、本来、単一組成の試料であっても、不純物が非常に高濃度(%オーダー)導入された試料では、結果的に組成が変化していると考えられる。例えば、図4で用いた、試料においては、イオン注入量が非常に高い(ピーク換算でAs濃度は約10 atom%)ため、実際は、深さ方向にスパッタリング速度は変化していることが予想される。厳密な議論の際には問題になると考えられる。

4. まとめ

SIMSによる深さ方向分析における、問題点をいくつか述べた。SIMSでは、ここにあげた以外、定量性も含め多くの問題点が指摘され、これまでにあらゆる検討、研究がなされているが、多くの場合、明確な解答は得られていない。にもかかわらず、SIMSは固体中の最も高感度な不純物分析手法として広く活用されている。今後、さらに有効な不純物分析手法としてSIMSを活用していくために、一層精力的な研究が必要と考える。

5. 謝辞

回転試料ホルダーの検討を行うにあたり、セイコーエプソン株式会社の小池様より、モニターとしてホルダーを借用しました。その検討データの結果をお渡しする機会を逸しておりました。ここに、データの一部を示すと共に、感謝の意を表します。

6. 参考文献

- [1] H. A. Storms et al., Anal. Chem. 49, 2023 (1977)
- [2] R. G. Wilson, F. A. Stieve, C. W. Magee, Secondary

Ion Mass Spectrometry, A PRACTICAL HANDBOOK FOR DEPTH PROFILING AND BULK IMPURITY ANALYSIS, p.1.5-2 (1989), (J. Wiley & Sons)

- [3] 塚本和芳, 吉岡芳明, 質量分析, 34 (2), 89 (1986)
- [4] D. D. Johnston, N.S. McIntyre, W. J. Chauvin, W. M. Lau, N. Nietering, and D. Schuetzle, "SIMS V", A. Benninghoven et al., Eds., p. 384 (1986), (Springer, Berlin)
- [5] R. von Criegern and I. Weitzel, "SIMS V", A. Benninghoven et al., Eds., p. 319 (1986), (Springer, Berlin)
- [6] P. Laty, D. Seethanen and F. Degreve, Surf. Sci. 85, 353 (1979)
- [7] F. A. Stieve, P. M. Kahora, J. L. Moore and R. G. Wilson, "SIMS VIII", A. Benninghoven et al., Eds., p. 327 (1992), (J. Wiley & Sons)
- [8] A. Ishitani, A. Karen, Y. Nakagawa, M. Uchida, M. Hatada, K. Okuno and F. Soeda, "SIMS VIII", A. Benninghoven et al., Eds., p. 315 (1992), (J. Wiley & Sons)
- [9] I. Nomachi, K. Satori and S. Miwa, "SIMS IX", A. Benninghoven et al., Eds., p. 670 (1994), (J. Wiley & Sons)
- [10] V. R. Deline, W. Reuter and R. Kelly, "SIMS V", A. Benninghoven et al., Eds., p. 299 (1986), (Springer, Berlin)
- [11] K. Wittmaak, Nucl. Instrum. Methods, 218, 307 (1984)
- [12] H.Morita et al., "SIMS X" in press
- [13] K. Wittmaak, Nucl. Instrum. Methods, B2, 674 (1984)
- [14] R. G. Wilson, F. A. Stieve, C. W. Magee, Secondary Ion Mass Spectrometry, A PRACTICAL HANDBOOK FOR DEPTH PROFILING AND BULK IMPURITY ANALYSIS, p.1.3-4 (1989), (J. Wiley & Sons)
- [15] E. Lidzbarski and J. D. Brown, "SIMS V", A. Benninghoven et al., Eds., p. 306 (1986), (Springer, Berlin)

7. 補足

以下に、SIMS に関わるいくつかの事柄について簡単に解説する。

・ 走査型、写像型 SIMS

SIMS には、現在 2 種類の二次イオン系が存在す

る。一つは走査型と呼ばれるもので、SEM 同様、十分に収束した一次イオンビームを試料表面上で走査し、検出器の走査を同期させることで結像する方法である。この場合、像の分解能は一次イオンビームの絞りに左右される。もう一方の写像型では、カメラのように、レンズや絞りが用いられている。従って、像の分解能は基本的にビームの絞りによらず、二次イオン光学系の調整（絞り）に依存する。

・ 一次イオン入射角

SIMS において、一次イオン入射角は、試料法線方向と一次イオン入射方向とのなす角度で定義される。すなわち、一次イオン入射角が 0° の時、一次イオンは試料に垂直に入射する。

一般に、四重極型の質量分析計を持つ SIMS では、試料バイアスが小さく（約 100V）試料回りの構造に自由度が大きいいため、試料角度を任意に変えることができる。図 9, 10, 11 それぞれに一次イオン入射角に対する、Sputtering yield, Secondary ion yield, Decay length (Depth resolution に対応する) の変化を示す [5,11,13]。それぞれ、簡単には以下のように解釈される。入射角に対する Sputtering yield の増加は、一次イオンによる試料構成元素の cascade mixing の結果、試料表面に到達する変位原子が増加することによる。Secondary ion yield の減少は、Sputtering yield の増加に伴い、注入された活

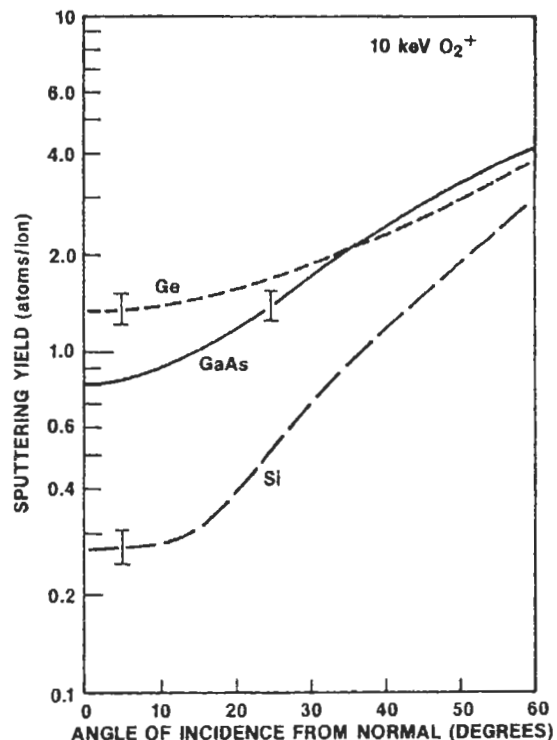


図 9. スパッタリング収率の一次イオン入射角依存性

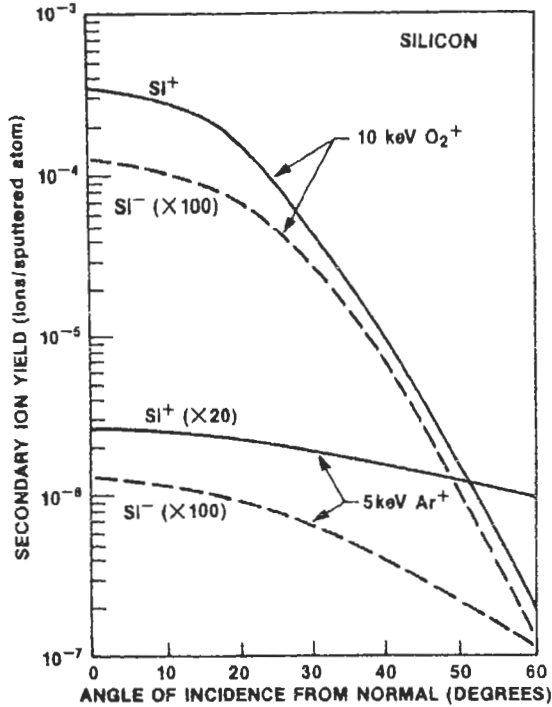


図10. 二次イオン収率の一次イオン入射角依存性

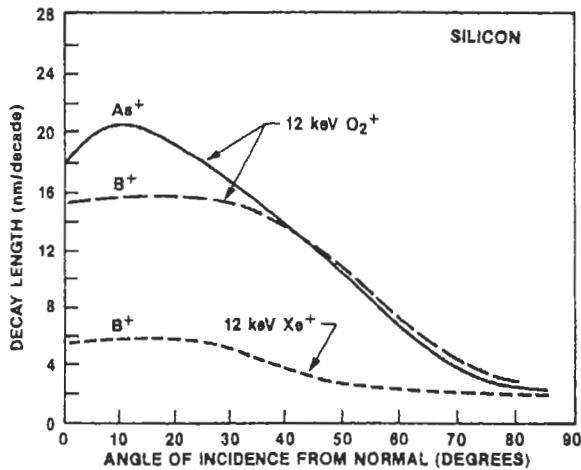


図11. 減衰深さの一次イオン入射角依存性

性一次イオン種自身の濃度減少に起因する。Decay lengthの減少は、一次イオンのノックオンにより変位した原子の垂直方向のエネルギー成分が減少するためである。

一方、セクター型のSIMSでは、数kVのバイアスが試料に印加される。試料の傾きによる試料周囲の電場の変化は、二次イオン強度に著しく影響を及ぼすため、入射角を任意に変えることは原則的に不可能(固定)である。しかし、一次イオン種の極性(＋イオン、－イオン)と検出二次イオンの極性(試料バイアス)により、一次イオンビームには、斥力(同じ極性)あるいは引力(逆の極性)が働き、結果と

して、入射角度は一定ではない。図12に概念図を示す[14]。また簡単には、以下のような式で入射角は求められる。

$$\sin \theta = \sin \theta' \cdot [1 - E_s/E_p]^{-1/2}$$

θ : 実際の入射角

θ' : 見かけ上の入射角 (30°)

E_s : 試料バイアス ($\pm 4.5\text{kV}$)

E_p : 一次イオン加速電圧

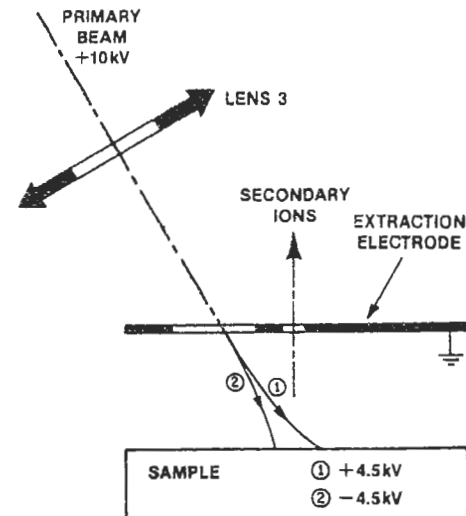


図12. 試料バイアスの違いによる入射角変化の概念図

・ 減衰深さ (Decay length)

図13に示すように、深さ方向分布において、二次イオン強度が単調(指数関数的)に減少している領域で、ある深さ x_1 における強度 I_{x_1} が、その $1/e$ (あるいは $1/10$) の強度 I_{x_2} (深さ x_2) になるまでの深さを減衰深さ (λ) という [15]。以下のような式で表される。

$$I_{x_2} = I_{x_1} e^{-(x_2 - x_1) / \lambda}$$

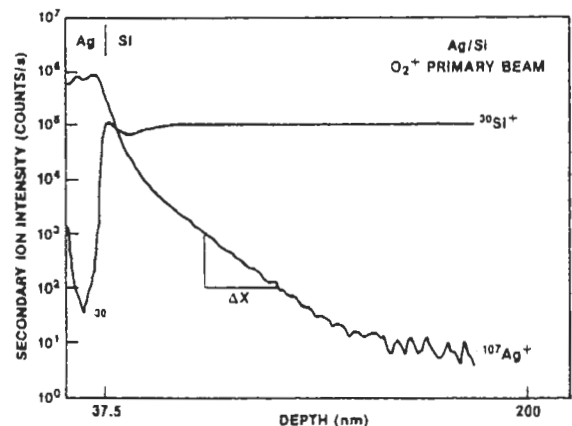


図13. 減衰深さの概念図

・打ち込み領域、酸素ガス導入法

通常、SIMSによる深さ方向分析で、表面から数100 Åの深さまでは、“打ち込み領域”と呼ばれ、この領域では、固体中の活性一次イオン濃度（二次イオン強度に影響する）が一定ではない（深さ方向に増加する）。従って、得られるデータは、実際の元素分布を反映しない。打ち込み領域の深さ、すなわち、活性一次イオン濃度が定常状態に達するまでの深さは、一次イオンエネルギーの減少と共に浅くなる。（図4参照）

一方、酸素ガス導入法は、酸素を一次イオンとして用いた場合に、試料表面に酸素ガスを吹き付けながら（試料表面を酸化しながら）深さ方向分析を行う方法である。これにより、活性イオン（酸素）の濃度は表面から一定になるため、表面酸化膜や打ち込み領域の影響が軽減され、最表面から精度の良い分析を行うことができる。低エネルギーの一次イオンと併用することで、分析精度（定量値、分布）はさらに向上する。

質疑応答：査読者 本間芳和（NTT）
笹川 薫（コベルコ科研）

1.（本間）：深さ方向分析に関して、SIMSにおける問題点がわかり易く整理されていると思います。論点をより明確にするために、若干のコメントをさせていただきます。

3-1に深さ方向分解能に影響する因子が4つ挙げられています。この中で、2番目のロックオン効果はイオンミキシング効果（あるいはcollisional mixing）とした方が正確ではないでしょうか。ロックオンはrecoil implantationを指す用語であり、確かに優勢ではありますがイオンミキシングの中の一現象です。

（著者）：ご指摘の通りだと思います。固体表面にエネルギーを持ったイオン照射を行った場合、表面付近の原子が、ロックオン効果により前方（すなわち、表面から奥の方）へ変位し（recoil implantation）、原子のcascade mixingが起こることで分布の広がりが生じます。一般的に元素分布の広がりは、前方への変化がドラスティックです。また、日常的に、高濃度から低濃度への変化に関して、不純物分布が前方へどれくらい広がっているか（例えば、半導体のpn接合深さやdoped/un-doped層界面の急峻性など）に

注目することが多いため、後方への変位はあまり考慮しないことがあります。私自身、用語の正確な使い分けをしていなかった面もあり、反省すべき点です。このまま活かすならば、“ロックオン効果およびcascade mixing”が適切かと思います。また、S. Hofmannの文献にも、Knock-on effect and cascade mixingとあります。本文中では修正しました。

2.（本間）：また、4番目のイオン照射増殖拡散として、主に化学的に活性なイオンを照射することにより不純物の拡散が引き起こされる現象とされていますが、radiation-enhanced diffusionは、一般的には、イオン照射によって生じた過剰な空孔により引き起こされる拡散を指し、希ガスイオン照射時にも起こる現象です。ここで述べられている化学的に活性なイオンによる化合物形成で引き起こされる現象は、SIMSに特徴的なもので、radiation-enhanced diffusionとは区別された方がよいのではないのでしょうか。

（著者）：この点に関しては、私自身も迷ったところです。前述のような用語解釈の曖昧さによるものだと思います。ご指摘の通り、今回記述した現象では酸化物の形成が特徴的です。酸化しやすい材料の場合、本文中でも記述した通り、酸素イオンの垂直入射あるいは酸素ガス導入法により酸化物は形成されます。酸素ガス導入法の特徴は、イオン種、入射角によらず（スパッタリング収率とのかねあいで）、イオン照射によりスパッタされた固体表面に酸化膜が形成されることです。その酸化物形成に伴う種々要因により不純物の拡散や偏析が引き起こされると考えています。イオン照射により生じる空孔がどの程度この拡散・偏析現象に関与しているかは、私自身認識していませんが、radiation-enhanced diffusionの中の一つとして今回のような現象も含まれるのではと解釈していました。より明確にするために、SIMSに特徴的な現象として、“oxidation-induced diffusion (segregation)”と変更したいと思います。

3.（本間）：酸化物形成に関連して、decay lengthを図7のように酸化物生成熟に対してプロットすることが多いですが、著者自身も指摘されているとおり、他の因子の影響にも無視できないものがあります。特に、PdとCuでdecay lengthが著しく大きいのは、酸化膜中での拡散のし易さに関連していると思われます。

(著者)：ご助言有り難うございます。確かに、decay length の違いに影響する因子として大小を問わず、a) 酸化物中での拡散係数、b) 酸化物中での固溶度、c) SiO_2/Si 界面での偏析係数、d) 酸化物形成に伴って生じる電界の影響 (charge-driven diffusion) などが挙げられます。例えば、d) の因子に関しては、用いる Si 基板の違い (p,n-type) や一次イオンの極性 (試料帯電に影響する) により、同じ元素でも decay length が異なることが指摘されています。また、このような現象の見られる元素は、今回検討を行った元素以外にも多く確認されています。しかし、メカニズムの検討を行う際に有効なデータ (物性値) として入手できるものが少なく (上述の拡散係数や固溶度など)、定量的な評価はなかなか困難なのが現状です。今回のようなご助言は非常に参考になります。

4. (本間)：図3の深さ方向分解能はどのように定義されたのでしょうか。

また、図3や図4は単純にイオンエネルギーの効果だけでなく入射角変化の効果も含んでいることを、本文中にも明記された方がよろしいでしょう。

(著者)：図3の深さ方向分解能は、プロファイルが誤差関数で分布していると仮定した場合の標準偏差 σ から $\Delta z = 2\sigma$ と定義する方法を用いました。具体的には、As プロファイルのテール部分に関して、As 最大強度が 0.84-0.16 倍となる幅 (広がり) を算出しました。

また、入射角変化については、本文中に明記し、図3には、補足で記述した式から算出した入射角を加えました。

5. (笹川)：質量分析計の種類を示した部分でメーカー名が示されていますが、本文とは関係ないと思われます。削除すべきではないでしょうか。

(著者)：わかりました。削除しました。

6. (笹川)：一次イオンと二次イオンの組み合わせで高感度化が図れる元素を族でくくって示されていますが、あてはまらない元素が幾つかあるようです。IV族とV族については省いたほうがよいと思われます。

(著者)：厳密には、例外元素もあります。本文では、例外も含んだ意味で記述したつもりでした。多少ご

まかしになるかもしれませんが、“一般的には”という言葉を加えました。

7. (笹川)：AESやXPSと比べて格段にBGが低いと記述されていますが、ここはBGよりもS/Nを比較したほうがわかりやすいと思われます。

(著者)：S/Nの定義について、明確に認識しているわけではありませんが、SIMSに限らず、mass spectrometry の場合、S/Nという観点よりは、BGという観点で記述されることが多いと考えます。それは、S/Nの場合のN(ノイズ)の要因となるもの、すなわちイオンのBGは基本的にはないからです。例えば、質量数3や5の二次イオンシグナルはSIMSにおいて検出されません。従って、S(シグナル)を高めれば(簡単には、ため込み時間を長くするなど)必然的にS/Nは向上するはずですが、実際には、BGは存在します。BGの要因としては、3-1.の“①スパッタクレータ側壁からの影響”のパラグラフの最後の方で記述したことが主なものです。ただしこのBGは、検出する質量数、マトリックスの種類、測定条件などにより異なるもので、単に“ノイズ”という言葉では、表現できないと考えます。

8. (笹川) ビームが十分収束されていない場合は・・・実質的に面分解能が悪化する。とありますが、文章の流れからすれば、面分解能ではなく深さ分解能とするか、結果として深さ分解能の低下を招くとしたほうがよいと思われます。

(著者)：こちらで修正した時に修正漏れがあったようです。本文では修正しました。

9. (笹川)：ゲートをかけ、かつ、スパッタ領域に対して分析領域を充分小さくすれば側壁からの影響を抑制できるとありますが、ビームサイズもスパッタ領域に対して充分小さい必要があるということも、自明ではありますが、付け加えてはいかがでしょうか。

(著者)：走査型と写像型の違いにより、深さ方向分解能のビームサイズ依存性は異なります。充分の程度にもよると思いますが、ビームサイズは小さい方がベターです。本文中に付け加えました。

10. (笹川)：加速エネルギーという用語に若干の違和感があります。ここでは、単にエネルギーとす

るか、入射エネルギーを使った方が良いと思われ
ます。

(著者)：エネルギーに統一しました。

1 1. (笹川)：図3の縦軸である深さ分解能の定義
を示してください。また、例えば図中右側のスペク
トルのようにピークが飽和しない、あるいは下がり
きらない場合に、深さ分解能の値はどのように見積
られているのでしょうか。

(著者)：定義は、本間氏の質問4. の回答に記述し
ました。また、ピークが飽和しない場合については、
最大強度を1として深さ分解能を見積もりました。
プロファイルが下がりきらない場合は、 $2 \times (0.84 \cdot 0.5)$ で得られる値を深さ分解能として見積も
りました。

1 2. (笹川)：シャロードープのAsの深さ分布が
一次イオンエネルギーの減少とともに最表面から精
度の高い不純物分布が得られている。とありますが、
表面から5nmくらいの深さまでは正確なプロ
ファイルは得られていないと思うのですが。

(著者)：このご指摘については、a) 打ち込み領域が
十分に解消されていない、b) 表面で見られるパイル
アップの2点が考えられます。a) について、ご指
摘の通り、2.5keVのエネルギーでは、打ち込み領域
の深さは~5nmと考えられますので、この領域での
プロファイルは正確ではありません。b) について、
このパイルアップは自然酸化膜の影響によるものと
考えられます。SiO₂中とSi中では、イオンの検出感
度が異なりますので、プロファイルは実際の分布を
反映していないと考えられます。本文中では修正し
ました。なお、酸素ガス導入法を用いるとどちらも
解消されます。

1 3. (笹川)：化学的活性なイオンを用いると凹凸
が抑制されると考えられる。とありますが、何か物
理的な説明ができるのでしょうか。例えば、多結晶
金属に酸素イオンを照射すれば、表面にアモルファ
スな酸化層ができるために、結晶方位の影響が無く
なるのか・・・。

(著者)：おっしゃられる通りです。また、酸素イ
オンを照射した場合でも凹凸は発生しますが、この
場合は酸化物の結合エネルギー（解離エネルギー）

にも左右されるようです。例えば、結合エネルギー
の大きいSi,Geの酸素によるスパッタ表面はスム
ースだが、Au,Agでは凹凸が大きくなることが指摘
されています。

1 4. (笹川)：二次イオン光学系の調整を十分に吟
味しておこなわなければ、回転に伴い二次イオン強
度が周期変動するとありますが、どのような点に注
意して調整すればよいのでしょうか。また、周期変
動の原因としてどのようなことが考えられるので
しょうか。

(著者)：本文中の図では分かりづらいかもしれま
せんが、試料回転のデータでは強度の周期的な揺ら
ぎがあります。これは、試料回転の周期に対応して
います。我々が検討を行ったときにはこの揺らぎを
抑えることはできませんでした。用いた試料ホルダ
ーに関して、東レの畑田氏がホルダー試作段階から
検討を行っています。その試料ホルダー添付資料に
よると、二次イオン光学系の絞りが影響するよう
です（小さい絞りの方がよい）。原因については、
現段階では認識していません。

1 5. (笹川)：Si中にイオン注入したCuの深さ方
向分布で、入射角がある値以下になるとSiO₂膜形
成のために異常なプロファイルが得られるというこ
とですが、異常なプロファイルが得られる活性一次
イオン濃度の臨界値はいくらですか。活性一次イ
オン濃度と入射角の具体的な値があれば理解しや
すくなると思われます。

(著者)：難しい質問です。入射角については、一
般的に、30°より小さくなると微視的な酸化物層
が形成され、異常なプロファイルが得られるとい
われていますが、そのときの、固体中での酸素の
濃度は具体的には把握していません。

1 6. (笹川)：段差計については、SIMS分析と並
行して記述されることが少ないので非常に参考に
なると思われます。せっかくの機会ですから、もう
少し詳しく記述していただければ読者としては非
常にありがたいのですが、いかがでしょうか。

(著者)：申し訳ありません。私自身、日々の測
定で必要な最低限のレベルで認識している程度
で、原理的なことなど詳しく知っているわけでは
ありません。また、時間の都合もありますので、
せっかくの

ご助言ですが、本文程度でとどめさせていただきたいと思います。

17. (笹川)：段差計の精度の記述ですが、バラグラフの前半は深さの正確さ、後半は深さ測定の繰り返し精度について主として記述されているようにみえるのですがそれでよいのでしょうか。

(著者)：それでよいと思います。

18. (笹川)：校正用試料を用いた場合の正確さの評価についても記述していただけないでしょうか。例えば、一点校正で深さを求めることが多いと思うのですが、多点校正によって直線性を調べた例などがあれば紹介していただけないでしょうか。

(著者)：多点校正による直線性を調べた例は所有していません。従って、本文中には記述できませんが、講演当日までに、弊社所有の校正試料(5水準)による検討を行う時間がとれたら、データを紹介したいと思います。

19. (笹川)：段差が小さくなるに従ってばらつきは大きくなると述べられていますが、その原因としてどのようなものが考えられるのでしょうか。

(著者)：振動等による段差計のノイズが原因だと考えられます。環境からの振動や触針による摩擦からの振動などが考えられますが、厳密に把握しているわけではありません。一般的ではないかもしれませんが、例えば、弊社所有の段差計により段差測定を行った場合、一見、平滑に測定されている段差プロフィールも、表示範囲を拡大すると数10 Å～数100 Åのがたつきが見られます。つまり、段差の大小は、ノイズの大小には影響しないと思いますが、段差が小さくなると段差プロフィールのノイズによるがたつきが大きくなると考えられます。