

TR-0-0022

98

SIMSによる化合物半導体中の不純物分析

辻 誠 滋

1990. 2. 28

ATR光電波通信研究所

目次

概要 P1
第1章 GaAs中Si不純物濃度測定 定量測定法、GaAs:SiのSi検出下限 P3
第2章 AlGaAs/GaAs MQW中Si不純物分布測定 深さ方向の空間分解能値とSi分布 P10
第3章 GaAs薄膜/SiO ₂ の組成分布測定 絶縁物測定法 P13
第4章 PALTH. BASとMASS(1). BASソフトについて P15
あとがき (今後の課題) P18
参考文献 P33

概要

A T R 光電波通信研究所通信デバイス研究室への S I M S (SECONDARY ION MASS SPECTROSCOPY: 2次イオン質量分析装置) の導入は、GaAsエピタキシャル層中に故意にドーピングされたSi原子の濃度測定の必要性から生じた。高濃度にSiドーピングされたGaAsの物性研究は、高速応答性のある並列処理可能な光デバイス実用化への道を切り開くと考えられている。GaAs中にドーピングされたSiは、活性化してキャリアを発生させるが、Si濃度が高くなるにつれてある濃度値で不活性化が生じてドーピングされたSiがすべてキャリアを発生するとは限らなくなる。そこで不純物 (eg. Si) 高濃度ドーピングを実現する目的で、Si濃度とキャリア濃度の両濃度値を定量測定して、不純物不活性化機構を研究する必要がでてくる。それゆえ、S I M S はGaAs中に故意にドーピングされた不純物Siの濃度の定量測定用として本研究室に導入された。

S I M S の特徴および原理はWerner(1977, 1978)の論文で詳細に論じられているが、要約すると以下の通りである。

S I M S はその特徴として 10^{22}cm^{-3} 台から 10^{13}cm^{-3} 台までの広い範囲にわたった元素の(ダイナミックレンジが高い)濃度測定ができる。更に1次イオンでスパッタリングによってターゲットを掘っていくので特定の元素の表面から内部への空間分布を測定することができる。ターゲット中に含まれる元素は質量数が1から280までの単原子または分子の形で検出する能力を持っているのもS I M S の特徴の1つである。

S I M S の原理というのは一言で言えば以下のようなものである。あるエネルギーを持った1次イオン (eg. O_2^+ , Ar^+ , または Cs^+) が固体表面に入射すると1次イオンは固体結晶を構成している原子と二体衝突を起こしその二体衝突が周囲の原子に波及して次々と衝突が生じる。この二体衝突の連鎖反応をバイナリコリジョンカスケード現象と呼んでいる。このカスケード現象の中で入射1次イオンエネルギーはカスケード現象を起こしている原子に吸収され1次イオンはエネルギーを失っていく。このカスケード中に固体表面結合エネルギーを越えたエネルギーを持った原子の中で固体表面から真空中に飛び出てくる原子がある。これをスパッタリング現象と呼ぶ。スパッタされた原子の中には正または負にイオン化されている原子がある。これらイオンが2次イオンと呼ばれている。2次イオンを収束して質量分析にかけて固体表面に存在する元素の検出・定量化を行うのがS I M S である。

S I M S に採用されている質量分析方法には3つのタイプが現在ある。1つは二重収束質量分析法と呼ばれ2次イオン光学系を使用して静電レンズと磁界により2次イオンを2点で収束して歪を除去する結果高い質量分解を得る方法と、四重極質量分析法とそしてTime-of-Flight(ToF)法(Eccles, AJ and Vickerna, JC 1989)である。当研究室に導入されたS I M S はカメラカims-4fである。この機種は二重収束型質量分析法を採用していてイオン光学系で結像されたターゲット表面上の2次イオン分布像を $0.1\mu\text{m}$ オーダの分解能で観察することができる一方、必要であれば10,000の質量分解能を実現で

きる。1次イオン源はマスフィルターを介してデュオプラズマトロンガンとセシウムマイクロイオンソースの2つがある。デュオプラズマトロンガンからは O_2^+ , O^- , そして Ar^+ (場合によっては他の希ガスイオン) の3種類の1次イオンを発生させることができる。セシウムマイクロイオンソースからは Cs^+ の1次イオンを発生できる。また絶縁物をターゲットとする場合に1次イオンによるターゲットの帯電を防止する目的で垂直入射電子線を照射できる機能を備えている。

SIMS分析で最近の動向を化合物半導体に限定して追ってみると、サンプル中に存在する炭素と酸素の定量測定 (Acht nich, T. Burri, G. Py, MA. 1989, Homma, Y. and Ishii, Y. 1985, Kobayashi, J. Nakajima, M. and Ishitani, K. 1988) と検出下限値を下げる試みが行われている。また二元以上の化合物をスパッタリングする場合選択スパッタリングによるスパッタリング率またはスパッタリング収率 Y (p. 8の定義を参照) の変動が研究されている (Homma, Y. and Ishii, Y. 1985, Wittmaack, K. 1985)。これらの動向を念頭に置きつつ、本研究では以下に述べる報告に記述された分析がなされた。

本テクニカルレポートは、4章から成っている。第1章ではGaAs中のSi不純物濃度の定量測定の方法、とりわけRSF値の求め方を記述してから実際にGaAs中のSi不純物の定量測定例を示す。現在までにGaAs中のSi濃度検出下限が $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ まで得られている。またこの系での2次イオン種の組合せで得られたSiのRSF値の変動とGaAsとSiのスパッタリング収率 Y 値を掲載している。第2章では、MQW (Multi Quantum Well) を分析して、深さ方向の空間分解能が現在までに約50nmまで得られていることと、このMQWに選択的にドーピングされたSiの分布測定の分析例を記述している。第3章では、絶縁物の分析例を示す。ターゲットサンプルへの垂直入射電子線照射の効果について述べている。第4章ではSIMS分析上有用な3つのコンピュータソフトを紹介している。1つはPALTH.BASと呼ばれて、1次イオンのターゲットサンプルへの侵入距離を見積る計算プログラムで、本SIMS装置の能力範囲で適用可能なものである。残りの2つは2次イオンスペクトルの同定用に開発したプログラムである。特定の質量数を持ったスペクトルを任意に選んだ元素の組合せから同定しようと試みたものである。以上3つのプログラムについてそれぞれ計算例を示している。最後の「あとがき」には現在残されているSIMS分析での課題に触れている。GaAs中のSi濃度の検出下限値を更にもう1桁下げられる可能性があること、深さ方向の空間分解能をさらに上げる必要があること、そしてUNINTENTIONALLYにサンプルに混入している炭素と酸素の定量測定と検出下限を求める必要性に触れている。最後に成果にはならなかった研究二点の概要とATR在籍中に発表した文献の表題と出典を記載している。

第1章：GaAs中Si不純物濃度定量測定

MBEエピタキシャル成長されたGaAs層中のSi濃度の定量測定は、RSF値（RELATIVE SENSITIVITY FACTOR: 相対感度因子）を濃度が既知の標準サンプルから得て目的とする測定用サンプル中のSi濃度の2次イオン強度と合わせて計算する方法によって行われる。

不純物Si濃度がGaAs中で1%以下であるとき、Si 2次イオン強度とGaまたはAsの2次イオン強度との比はSi濃度に比例することが知られている。そこでSi濃度に対するSi 2次イオン強度の比 $S_p(Si)$ とGaまたはAs濃度に対するGaまたはAs 2次イオン強度の比 $S_p(M)$ との比をRSFと定義する。

すなわち、

$$\frac{I(Si)}{C(Si)} = S_p(Si)$$

$$\frac{I(M)}{C(M)} = S_p(M) \quad M: Ga \text{ または } As$$

$$RSF = \frac{S_p(Si)}{S_p(M)}$$

ここで $S_p(Si)$ と $S_p(M)$ がそれぞれの元素濃度に依存しないとするならば（言い換えるとGaAs中のSi濃度が1%以下のとき、 $\leq 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ）

$$RSF = \text{const.}$$

となる。そうすると、Si濃度が既知なサンプルを標準サンプルとしてこのRSF値を求めておいて、Si濃度が未知な測定用サンプルのSi 2次イオン強度とGaまたはAsの2次イオン強度を測定するとRSF値を使ってSi濃度を定量測定できることになる。

すなわち、

$$\frac{I_m(Si) / C_m(Si)}{I_m(X) / C_m(X)} = RSF \text{ (濃度に依存しない)}$$

から

$$C_m(Si) = \frac{C_m(X)}{RSF} \times \frac{I_m(Si)}{I_m(X)}$$

ここでmは測定用サンプルを表す。

GaまたはAs濃度は、標準サンプルと測定用サンプル両方で同一値なのでGaまたはAs濃度値とRSF値の比もまたSi元素濃度に依存しない値になる。カメカims-4f装置ではこのGaまたはAs濃度値とRSF値の比を改めてRSF値とみなして、Si濃度の定量測定を行っている。すなわち、

$$\frac{I(Si)}{I(X)} \times \frac{1}{C(Si)} = \frac{1}{RSF} : \text{標準サンプル (式1)}$$

$$C_m(Si) = RSF \times \frac{I_m(Si)}{I_m(X)} : \text{測定用サンプル (式2)}$$

測定例：Figs 1~4に上述したRSF値を求める方法で得られたGaAs中のSi濃度測定例を示す。Figs 1と2で示されたSiプロファイルは標準サンプルから得られた。この標準サンプルはGaAs(111)B面上にMBE成長されたGaAsエピタキシャル薄膜である。このエピタキシャル薄膜中には $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の濃度のSiがドーピングされている。更にこのエピタキシャル薄膜の厚みは $1.43 \mu\text{m}$ であることが知られている。Figs 3と4で示されたSiプロファイルは濃度が未知である測定用サンプルから得られた。このサンプルはGaAs(100)面上にMBE成長されたGaAsエピタキシャル薄膜である。成長開始時から30分間Siセル温度 1340°C でSiドーピングが行われ続く1時間はSiセルは閉じられてノンドーピングが行われた。その後30分間Siセル温度 1190°C でSiドーピングをして成長最後の30分間は 1250°C でSiドーピングが行われた。これらSiプロファイル(Figs 1と3)が得られたときのSIMS分析条件は以下の通りである。使用した1次イオン種はCs⁺、加速電圧は2次イオンにマイナスイオンを検出する結果 14.5 kV が得られた。Cs⁺電流値は $0.16 \mu\text{A}$ である。検出2次イオン種は $^{27.977}\text{Si}^-$ である。1次イオンビームはターゲット上 $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ の範囲でラスタを掛けられている。2次イオンの質量分析部での透過率を上げるためにコントラストアパーチャは $400 \mu\text{m}$ φのものが使用されている。以上のSIMS分析条件は、制御できる範囲で一定に保たれて標準サンプルと測定サンプルの分析を行っている。これらの測定からRSF値を実際計算して測定サンプル中のSi濃度を得る過程をFigs 1~4を使って記述する。Fig. 1が標準サンプルをCs⁺でスパッタして得られたSi⁻イオンプロファイルである。横軸にはCs⁺で標準サンプルをスパッタリングしている経過時間を秒単位で取っている。たて軸はスパッタリング中に1秒間毎に得られた $^{27.977}\text{Si}^-$ 2次イオンのイオン強度値を対数表示で取っている。2次イオン強度はエレクトロンマルチプライヤ(EM)に入射し

てくる2次イオンのカウント数である。横軸で原点が標準サンプルの表面を表し時間が経過するにしたがってターゲット内部に進む。Fig. 1の2次イオン強度プロファイルを見て気づくことはターゲット最表面上で非常に強度の高い2次イオンが検出されている(約 1×10^7)ことと、内部で2次イオン強度はほぼ一定値(約 5.0×10^3 カウント/秒)を示した後、630秒あたりで小さなピークを示した後急激に減少して 1×10^2 カウント/秒で一定になっていることである。SIMS分析の場合 $^{27,97}Si^-$ を検出しようとするとき質量数28がEMに検出されるように磁場を設定するが、この場合2次イオン光学系の質量分解能はおおむね300に合わされているので、EMには Si^- 以外にも質量数28前後のほかの2次イオンも入射して来て検出されてしまう。この場合 $^{27,99}AlH^-$ または $^{27,99}CO^-$ が Si^- と同様に検出されてしまっている。ターゲット最表面の高い強度の原因はこの CO^- が関与していると考えてよい。横軸640秒あたりで2次イオン強度が減少するのは、1次イオンがMBE成長されたGaAsエピタキシャル薄膜をほぼ完全にスパッタリングにより剝離してしまった段階を示す。これより時間が経過すると2次イオンはGaAs基板から発生しているものが検出されている。いわゆるGaAsエピタキシャル層/基板界面の Si^- 分布を測定していることになる。この界面上にみられる2次イオン強度の小さなピークは、ターゲット最表面で得られた高い強度の原因となっている CO^- によって生じていると考えてよい。MBE成長開始前のGaAs基板表面処理が不完全なために CO^- 系が基板表面に残ったままであるのか、熱処理が不完全な結果完全に酸化膜が除去しきれないで CO^- 系が基板表面に残ったままエピタキシャル成長が開始されたかのどちらかであろう。

Fig. 1で得られたプロファイルからこの測定時でのGaAs中SiのRSF値を得るにはGaAsエピタキシャル薄膜中をスパッタリング中に得られた2次イオン強度の一定値を(式1)の $I(Si)$ として使用する。 $I(X)$ は Ga^- のイオン強度値を使うこととする。

$C(Si)$ は既知である。すなわち、

$$I(Si) = 5.129 \times 10^3 \text{ カウント/秒}$$

$$I(Ga) = 1.961 \times 10^4 \text{ カウント/秒}$$

$$C(Si) = 2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}.$$

そうすると、(式1)より

$$\begin{aligned} RSF &= \frac{I(Ga)}{I(Si)} \times C(Si) \\ &= 7.64 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \end{aligned}$$

を得る。このRSF値を使用して標準サンプル中のSi濃度プロファイルを得ることもできる。それを示しているのがFig. 2である。Fig. 2では横軸に表面を原点として表面から内部の深さをミクロン単位で示している。たて軸はSiの濃度 (cm^{-3})を対数表示している。これで表面からエピタキシャル膜と基板界面までのエピタキシャル層内部のSi分布が示されていることになる。ただし最表面の高い濃度と界面でのピークは CO^- に起因するアーティファクトである。横軸に深さを表示する方法は、Fig. 1でこの測定時でのSIMSのスputtering率を算出(つまり、時間スケールから深さスケールに変換)することで得られる。それには次の仮定を行っている。エピタキシャル層中での Si^- 2次イオン強度値(この場合 5.0×10^3 カウント/秒)の $1/10$ の強度が得られている界面付近のスputtering時間がエピタキシャル層の一端であると仮定する。Fig. 1で得られたプロファイルのターゲットである標準サンプルのエピタキシャル層の厚みは $1.43 \mu\text{m}$ と既知であることから、この場合のスputtering率は $21.8 \text{ \AA} / \text{秒}$ と計算できる。

Fig. 3はSi濃度が未知の測定サンプルに対して得られた Si^- 2次イオン強度プロファイルである。Fig. 3のプロファイルに特徴的なことは、Fig. 1で見られるようなエピタキシャル層と基板の界面で CO^- に起因すると考えられる強度ピークがみられることと、 Si^- ノドープエピタキシャル層でのイオン強度が平均して 15 カウント/秒 だけ得られていることである。後者の場合、これがバックグラウンド強度となり、SIMS分析でSi濃度の検出下限を決定することになる。バックグラウンド強度が何に起因するかは、それぞれのSIMS測定条件の設定とかSIMS分析の履歴とかに依存する。この測定の場合考えられる、バックグラウンド強度を起因しているイオン種として分析チャンバーの真空中に残留していると考えられるCと O_2 がスputteringされているターゲット表面に飛来、付着し、1次イオンによって再度真空中にたたき出されて CO^- イオンとして検出されることが考えられる外に、通常SIMSの1次、2次イオン光学系の軸調整を行う際にターゲットとしてCuメッシュ付のアルミニウム板が使用されている。このアルミニウム板からスputteringされたAl原子が2次イオン取り出し口のイマージョンレンズカバーに付着している事が考えられる。このイマージョンレンズカバーに付着したAlがSIMS分析中にターゲットからスputteringされた原子によって再度カバーからたたき出されて、2次イオンとして検出される可能性がある。この場合Alは $^{27,99}\text{AlH}^-$ としてEMに入射してバックグラウンド強度となり得る。これらバックグラウンド強度を除去できるのであれば、GaAs中Siの検出下限を今の測定例で示すものより1桁下げることが出来るであろう。

(式2)を使用して、Fig. 3からこのSi濃度が未知なサンプルのGaAsエピタキシャル層中のSi濃度分布が得られる。既に標準サンプルの分析結果として $\text{RSF} = 7.64 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、スputtering率 $= 21.8 \text{ \AA} / \text{秒}$ が得られているので(式2)より

$$C_m(Si) = 7.64 \times 10^{18} \times \frac{I_m(Si)}{I_m(Ga)}$$

が得られる。ただし

$$I_m(Ga) = 5.025 \times 10^4$$

である。

この $C_m(Si)$ プロファイルが Fig. 4 に示されている。横軸は Fig. 2 同様に測定サンプルの表面からの深さを表わしている。この測定結果より MBE 成長時の Si セルの温度とその時に GaAs エピタキシャル層にドーピングされた Si 濃度との関係は以下のようなになる。

シリコンセル温度 [T _{Si} (°C)]	シリコン濃度 [Si (cm ⁻³)]
1190	2.04 × 10 ¹⁶
1250	7.49 × 10 ¹⁶
1340	6.06 × 10 ¹⁷

一方、Fig. 4 のノンドープ領域の濃度値から得られるように、この測定が示す Si の検出下限は 2.27 × 10¹⁵ [cm⁻³] である。しかしトップデータは Ambridge, T. (1983) が述べているように 5 × 10¹³ cm⁻³ あたりであるようだ。SIMS 装置のアライメントにもうひとつ工夫が必要であろう。もしバックグラウンドとしての CO⁻ と AlH⁻ イオンを除去出来るのであればおそらく検出下限を約 2 × 10¹⁴ cm⁻³ まで下げることが出来ると思われる。

以上 GaAs 中 Si の濃度測定例の記述によって、実際の分析からサンプル中の特定元素の濃度分布を導き出す方法を示した。RSF 値が SIMS 定量分析において重要な位置を占めることが理解できる。しかしながらこの RSF 値は測定毎に変化する。どれほど変化するかを下の表に示す。

GaAs 中 Si の定量測定時の RSF 値の変動

1 次イオン種	8 keV	O ²⁺
検出 2 次イオン種	Si ⁺ : ⁶⁹ Ga ⁺	Si ⁺ :As ⁺
平均 RSF 値	5.92 ± 2.35E24	6.71 ± 5.07E20

1次イオン種	14.5 keV Cs ⁺		
検出2次イオン種	Si ⁻ :As ⁻	Si ⁻ : ⁶⁹ Ga ⁻	AsSi ⁻ :As ⁻
平均RSF値	1.42±1.93E22	7.38±2.61E18	5.05±6.85E20

以上は本研究室のカメカims-4fによって現在までに得られた結果をまとめて示した。この数値から判断できることは1次イオン種と2次イオン種の組合せで得られるRSF値は各特定の検出2次イオン種でオーダ的には一致するもののそのばらつき具合は測定間で2倍前後変動するものと考えなければならない。つまり不純物の濃度測定を行う場合は、各測定毎にRSF値を標準サンプルの実測から求めることが望ましい。上記の表は、GaAs中Siの場合、各測定毎に求めたRSF値が妥当なものであるかどうかの目安を与えるであろう。

更に14.5 keV Cs⁺を1次イオンとしてGaAsをターゲットとした時のスパッタリング収率(Sputtering Yield:Y)をいくつかの測定から得ている。同様にSiについてのYも得ている。Yは定義から、ターゲットに入射してくる1個のイオンによってスパッタリングされるターゲット原子の数である。言い換えると、

$$Y = \frac{\text{スパッタリングされたターゲットの全原子数}}{\text{ターゲットに打ち込まれた全1次イオン数}}$$

スパッタリングされたターゲットの全原子数は、1次イオンによってスパッタリングされた結果ターゲット表面に形成されたクレータの体積を表面粗さ計(SLOAN DEKTAK 3030)により見積り、密度とGaとAsの原子質量から換算することによって計算から出す。ターゲットに打ち込まれた全1次イオン数は1次イオン電流値とスパッタリング時間から換算する。この方法で得られたY値は下表の通りである。

14.5 keV Cs⁺でGaAsをスパッタリングする場合

Y	1次イオン電流値	スパッタリング時間
2.2±0.17	1.7~2.0E-9 A	2000~3000 sec
5.0±1.03	1.0~3.0E-8 A	1000~3600 sec

14. 5 keV Cs⁺でSiをスパッタリングする場合

Y	1次イオン電流値	スパッタリング時間
2.1±0.25	1.7~2.1E-9 A	2500~3500 sec

上記の表でGaAsについてのY値はGaAs分子を1個と数えている。ゆえに、1次イオン電流がナノアンペアオーダーでスパッタリング時間が3000秒あたりでGaAsとSiのY値を比較すると、GaAsの方がSiよりほぼ2倍の数のターゲット原子がスパッタリングされている事になる。

GaAsに対してY値2.2と5.0の2通りが得られた原因は不明のままである。1次イオンであるCs⁺のドーズ量によってGaAsのY値が変化するか、それともスパッタされたクレータの堆積測定時に生じた誤差の結果なのか判断できない。

Homma Y. and Ishii Y. (1985)はCs 1次イオンでGaAsをスパッタリングする時にGaAs最表面から内部0.1μmまでをスパッタリングする時にY値が減少することを報告している。その原因として選択スパッタリングの効果を挙げている。一方Wittmaack K. (1985)はCs 1次イオンを使用してターゲットとしてSiとGaAsをスパッタリングする時、Y値がCs 1次イオンのターゲット表面入射角θに対して1/cos²θに比例することを報告している。Wittmaackはその原因としてCsのターゲット表面上での被覆率の角度依存性を挙げている。

第2章: AlGaAs/GaAs MQW中Si不純物分布測定

通信デバイス研究室光デバイス研究グループにおいてMQW (Multi Quantum Well:多重量子井戸) 構造を持った超高速光素子の試作が行われている。MQW構造にSiを選択ドーピングすることで、不純物ドーピングに伴って発生する深い準位の発生の原因を究明する研究が行われてきた。深い準位の発生原因の1つに、ドーピングしたSiがエピタキシャル成長中に拡散することが考えられていたので、SIMSによってMQW中のSiの分布測定を行い、Siが実際拡散しているかどうか確認する必要がある。

MQW構造に選択的にドーピングされたSiの分布をSIMSによって測定する場合、測定結果が問題の解析に使用されるだけの質の高いものであるためにはクリアしなければならない課題がある。それは深さ方向の空間分解能をあげながら同時に微量濃度Si不純物分布を得るだけの十分高い2次イオン強度を得なければならない。

一般的に言えば、SIMSにおいてターゲットサンプル中の深さ方向の空間分解能を上げるためには、1次イオンがターゲットに侵入する距離を低くすることにより1次イオンによってターゲットサンプルを構成する元素が広い距離にわたって混合されることを抑制する必要がある。リコイルミキシングによる深さ方向の空間分解能が低下する問題を扱った研究論文には、Ishitani, T. and Shimizu, R. (1975), Oechsner, H. (1984), Schultz, F., Wittmaack, K. and Maul, J. (1973), Tsong, I. S. T., Monokowski, J. R. and Hoffman, D. W. (1987), Wach, W. and Wittmaack, K. (1982), そしてWittmaack, K. (1985)などがある。

元素が広い距離にわたって混合されることを抑制するには、1次イオンの入射エネルギーを落とすこと、またはターゲットサンプルへの入射角を大きく取ることがもっとも目的にかなっている。1次イオンの入射エネルギーを落とすと1次イオン源から1次イオン光学系に引き出される電流値が下がってしまう。単位時間内にターゲットに入射する1次イオン数が減少すると1次イオン数に比例関係にある2次イオン数も減少する。その結果微量にドーピングされた不純物の分析を得ることが難しくなる。一方入射角を大きく取るとは、カメライメージングSIMSにおいては1次と2次のイオン種の極性を同一にして測定することを意味する。2次イオン種の極性が制約されることは、高感度に検出できる2次イオン種を分析に利用できない場合が生じる。例えば、1次イオンにセシウムを使用する時に、電気陰性度が高い元素は負の極性をもって高い感度で検出されるのであるが、仮にこのような組合せでMQW構造に選択ドーピングされたSiの分布をSIMS分析する場合深さ方向の空間分解能を最大に上げることができなくなる。

上記の深さ方向の空間分解能と不純物元素の検出感度とのトレードオフの関係をどこに取るかは分析するサンプルの構造とドーパントの濃度に依存する。

分析用サンプルのMQWの構造は以下の通りである。

サンプル 1: GaAs基板に0.1 μ mのGaAsバッファ層、0.1 μ mの

Al_{0.4}Ga_{0.6}As バッファ層を成長させてから100ナノメートルのGaAsと100ナノメートルのAl_{0.4}Ga_{0.6}AsのMQW層60層が成長され最上層にはGaAs 200ナノメートルのキャップ層が成長されている。エピタキシャル成長はMBEによって行われた。

サンプル 11: GaAs 基板上に0.47 μmのGaAs バッファ層続いて0.1 μmのAl_{0.2}Ga_{0.8}As バッファ層を成長させてから100ナノメートルのGaAsと500ナノメートルのAl_{0.22}Ga_{0.78}AsのMQW層10層が成長され最上層には200ナノメートルのGaAs キャップ層が成長されている。MQW構造の井戸層のGaAs層には $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ オーダのSiがAl_{0.22}Ga_{0.78}As 障壁層との界面から20ナノメートルのGaAs層に入った領域に選択ドーピングされている。

測定例1: サンプル1の場合

Fig. 5にサンプル1のMQW構造を分析した実例を示す。SIMS分析条件は以下の通りである。1次イオン種はCs⁺、1次イオンエネルギーと電流値は3 keVと1.5 nAである。1次イオンビームはターゲット上で250×250 μmのラスタがかけられている。2次イオンはその中心60 μm φ内から検出されている。2次イオン極性は正である。Fig. 5にはAl₂⁺ 2次イオン強度がモニタされている。この強度変動がMQWの構造を反映している。横軸には最表面からの深さが取られている(単位ミクロン)。たて軸にはリニアスケールで1秒間に検出されたイオンカウント数が取られている。最大値が 1.3×10^3 カウント/秒である。横軸のスケールである深さは、MQW成長が設計通りの厚みで製作されたと仮定して、Al₂⁺強度のピーク間の時間とその厚みから深さの距離換算を行っている。Fig. 5に示す分析では、サンプル1の表面から第14層までのMQW構造を分析している。このプロファイルで特徴的なことはAl₂⁺のピーク強度が第1から第3層へ移るにしたがって指数関数的に減少している。これはAl濃度が表面近傍の障壁層でより奥の障壁層の濃度よりも高い為にAl₂⁺強度が上がっている結果ではなく1次イオン種であるセシウムとターゲットであるサンプルとのある相互作用の結果見かけ上Al₂⁺のイオン収率が上がりその結果生じている現象である。考えられる相互作用の1つとして、サンプル最表面に存在している酸素の効果が考えられる。酸素はSIMSにおいてAl等の比較的低いイオン化ポテンシャル値を持った元素の正の2次イオンの発生を増加させる効果がある。スパッタリングが進行するにつれて表面に吸着していた酸素がサンプル表面から取り除かれると酸素による正の2次イオン発生効果は減少する。一方、GaAs井戸層の領域でのAl₂⁺イオン強度がわずかながらであるが、表面からの内部の層に移るにつれて増加しているのがみられる。この増加は、1次イオンのターゲット侵入距離のオーダ(この分析の場合CsのGaAsへの侵入距離は約30ナノメートル)で入射1次イオンによってターゲットサンプルを構成する元素がミキシングされた結果起こっている。もう1つ考慮しなければならない増加の原因に1次イオンビームのスパッタリングによるターゲットサンプル表面荒れの発生がある。この荒れは光学顕微鏡観察より500ナノメートル

オーダの縞模様となっていることが判っている。この縞模様が1次イオンビームがターゲット表面を走査する方向に並ぶのか垂直方向に並ぶのか又は走査する方向には無関係にターゲットサンプルの結晶の方位によるものか又は他の原因によって発生しているかは究明していない。

Bradley RM, and Harper JME(1988)はアモルファス状のターゲットサンプルを仮定して理論的にスパッタターゲット表面の縞の生成発展を研究している。彼らによれば1次イオンの入射角によって縞模様の方向性に变化が生じることが報告されている。またKatardjiev IV. (1988)はホイヘンスの波動伝搬を基礎にしてターゲット表面モロロジーの成長の理論的考察を行なっている。実験的にはHomma Y, Okamoto H, and Ishii Y. (1985)がGaAs, InP化合物半導体が選択スパッタリングが原因でセシウム含有物がターゲット表面上に生成されそれが酸化して表面トポグラフィを成長させることを報告している。

Fig. 5の $A1_2^+$ イオン強度と深さの位置関係からこの分析例におけるSIMSの深さ方向の空間分解能値を見積ることが出来る。SIMS分析における深さ方向の空間分解能は一般的に界面近傍でのピーク強度値の84%と16%に落ちる深さの間隔値で定義されている。この定義によって算出された空間分解能値はFig. 5では約50 μm ストロームである。この値はベストデータの20 μm ストロームからさほど大きく外れた値でもない。

測定例2：サンプルIIの場合

測定例1では、MQWサンプルの周期構造を調べた。測定例1では選択ドーピングされたSiの濃度分布の測定は取られていない。測定例2ではSiの濃度分布の測定を試みている。SIMS分析条件は次の通りである。1次イオン種は Cs^+ 、1次イオンエネルギーと電流値は12keVと5.0nAである。1次イオンビームはターゲット上で $250 \times 250 \mu\text{m}$ のラスタがかけられている。2次イオンはその中心 $60 \mu\text{m}$ φ内から検出されている。2次イオン極性は負である。2次イオンの質量分解能は入口スリットと出口スリットを適当に絞ることにより1900を実現している。 $^{28}Si^-$ イオン近傍に存在する AlH^- または CO^- のイオンを排除する事を目的に質量分解能を上げている。測定結果をFig. 6に示す。Fig. 6においてたて軸に2次イオンの毎秒あたりのカウント数を対数表示している。横軸は表面を原点とした深さをミクロン単位で表示している。MQWの周期構造は $A1_2As^-$ 2次イオンによりモニタしている。図から判断できる事は、MBE成長で期待通りドーパントSiはGaAs井戸層に選択的にドーピングされている。 Si^- 2次イオンがGaAs井戸層でピークを示しているからである。しかしながら深さ方向にSiがどのように分布しているか、MBE成長時の設計通りにSiが分布しているのかどうかを検証するには Si^- 2次イオン強度が低く十分議論できない。SIMS分析条件をもっと最適化する必要があるだろう。

第3章：スパッタ蒸着 GaAs 薄膜 / SiO₂ の SIMS 測定；絶縁物測定例

絶縁物を含むサンプルを SIMS 分析する場合、1 次イオンの電荷によりサンプル表面が帯電する。その結果サンプルとアース間で放電が生じ、2 次イオンによる分析が出来ない。サンプル表面での帯電防止に本装置には垂直入射電子銃が備わっている。1 次イオンには Cs⁺ を使用する。サンプルホルダーには -4500V の電圧を印加する。電子銃から 4500V の加速により飛びでた電子はサンプル表面に達するにしたがって減速を受ける。結果的に電子はサンプル表面に滞在し等電位面を形作る。入射してくる Cs⁺ の正電荷とこれらサンプル表面に滞在する電子の負電荷とが電気的中和を起し絶縁体上での帯電を防止する。

測定例：SiO₂ 基板（絶縁体）上にスパッタリングにより蒸着された GaAs 薄膜の組成分析

分析測定用サンプルは、SIMS 分析の前に、前処理として約 1 μm 厚の金薄膜が蒸着される。この前処理はサンプル表面上に等電位面を容易に形成する働きがある。サンプルは石英基板上にスパッタ蒸着法により堆積した 0.23 μm 厚の GaAs 薄膜である。Fig. 7 にそのサンプルの組成分布を表す Depth Profile を示す。この時の SIMS 分析条件は以下の通りである。1 次イオン種 Cs⁺、1 次イオン加速電圧 14.5kV、1 次イオン電流値 3.2nA、2 次イオン極性は負で 2 次イオン加速電圧は -4500V、1 次イオンビームは 250 × 250 μm のラスタがかけられている。2 次イオン検出領域は 1 次イオンビームラスタの中心 8 μm φ 内である。検出された 2 次イオン種は O⁻、Si⁻、Ga⁻、As⁻、そして GaAs の 5 種類である。Fig. 7 で横軸にはスパッタリング時間、たて軸に各 2 次イオンの 1 秒間あたりのカウント数を対数表示している。スパッタリング開始から 194 秒までの間は Au 蒸着層を分析している。194 秒から 2011 秒の間は GaAs 薄膜層の組成分布を分析している。2011 秒以降は SiO₂ 基板を分析している。Fig. 7 から判ることは GaAs 薄膜中に非常に高い濃度で酸素が混入していることである。スパッタリング時間 2010 秒で O⁻ と Si⁻ 2 次イオン強度でくぼみが生じている。この領域はちょうど GaAs 薄膜と石英基板の界面にあたる。スパッタリングクレータ表面に基板である石英が現れている。1 次イオンビームラスタを 250 × 250 μm と大きく取ってしまったために一次的にサンプル表面上の電荷が不均一になって 1 次イオンビームの電流密度が低下した結果 O⁻ と Si⁻ 2 次イオン強度が下がった可能性がある。その後は等電位面が再形成され石英基板に構成する O と Si による O⁻ と Si⁻ の 2 次イオンの強度が上がり平衡に達している。この石英基板と GaAs 薄膜界面の前後で GaAs 薄膜を構成する Ga と As から生じている GaAs⁻ と As⁻ 2 次イオンのプロファイルに顕著な差がでている。GaAs⁻ 2 次イオンは石英基板内ではほとんど検出されていないのに反して As⁻ 2 次イオンは石英基板内にテールを引いている。次に示す分析結果 (Fig. 8) から判断できるように石英基板内からは As⁻ 2 次イオンはほとんど検出されていないことからこの As⁻ 2 次イオンテールは 1 次イオンにより GaAs 層から打ち込まれた As 原子に由来するイオンであること

が判る。GaAs⁻分子2次イオンが石英基板内から検出されていないことから、GaAsは1次イオンビームによって石英基板内へ打ち込まれる場合GaまたはAs単原子の形で混入して来ると考えられる。言い換えると、GaAs薄膜と石英基板の界面はGaAs⁻2次イオンのプロファイルから決定できる。Fig. 8は、Fig. 7で分析したサンプルから切り出して、GaAs薄膜層を硝酸で除去した後金蒸着されているサンプルの組成分析結果である。横軸とたて軸はFig. 7と同じである。Fig. 8の組成分布ではGaAs薄膜の残留元素が石英基板上から約180Å(180Å)中までわずかながら残っていてそれらの2次イオンが検出されている。しかしながらFig. 7でみられたAs⁻2次イオンが石英基板内部まで検出されているようなことはない。

以上石英基板上にスパッタリング蒸着されたGaAs薄膜層の組成分布を例としてSIMSにおける絶縁物の測定例を示した。1次イオンビームのラスタ幅を150μmあたりに狭めて分析すれば、絶縁体表面での2次イオン強度の一次的な低下は起こらなかったと考えられる。SIMSにおいてE-gun調整の適正化が必要であろう。

第4章: PALTH. BASとMASS (1). BAS ソフトについて
 ベーシック言語を使用してSIMS分析に役立つ簡単なソフトを3つ紹介する。1つは1次イオンがターゲットに侵入する表面からの深さを求めるものでPALTH. BASと呼んでいる。残りの2つは2次イオン質量スペクトルのあるスペクトル線のイオン種を類推するためのプログラムである。それぞれMASS. BASとMASS1. BASと呼んでいる。

PALTHL. BAS (P. 26 付録1) : このプログラムで採用している数式(717270)はA. Benninghoven, F. G. Rudenauer, そして H. W. Werner共著の「Sec-ondary Ion Mass Spectrometry (John Wiley & Sons, 1987)」のp. 43の(2. 47)式を使用している。SIMS分析においては、普通 Nuclear Stop-ping の効果を考慮すればよく同著p. 21の(2. 26)式で問題とする系の換算エネルギー ϵ が $0. 002 \leq \epsilon \leq 0. 1$ の条件を満たしているかどうかチェックしている(717430)。

プログラムはベーシック言語で書かれていて、VAX上でもIBM PC上でも動作する。ライン140から160で1次イオン種の元素記号、質量数、そして原子番号を入力する。ライン180から210ではターゲットサンプルの元素記号、質量数、原子番号そして密度を入力する。ターゲットサンプル表面から1次イオンが侵入する距離はライン280でRとして求められる。単位はμmである。ライン290から300で入力データと合わせて計算結果をCRT上に出力する。ライン430で問題の系の換算エネルギー ϵ を計算してR値の有効性を検証している。

このプログラムを使った計算例を示す。第2章の測定例1の系を使用する。ここでは1次イオン種はCs⁺で1次イオンエネルギーは3keVであった。ターゲットはAl_{0.4}Ga_{0.6}As/GaAsMQWであったがここでは簡単にGaAsとする。そうすると

一次イオン種の記号	: Cs
一次イオンの質量数	: 132. 9
一次イオンの原子番号	: 55
ターゲットの記号	: GaAs
ターゲットの質量数	: $((0. 6 \times 68. 93 + 0. 4 \times 70. 92) + 74. 92) / 2$ = 72. 32
ターゲットの原子番号	: $(31 + 33) / 2 = 32$
ターゲットの密度[g/cm ³]	: 5. 32
一次イオンのエネルギー[keV]	: 3

である。

これよりR=27. 5μm、 $\epsilon=0. 39 \times 10^{-2}$ が計算されてCRT表示される。

MASS. BAS (p. 27 付録2およびMASS1. BAS p30 付録3)
 : MASSともMASS1ともほぼ同一プログラムであるが、入力方法がMASSの場合プログラム実行時に逐一キーボードより入力するのに比べ、MASS1の場合プログラムの中に元素名と質量数をデータとして組み込んで

いる。MASS. BASは単発的にスペクトルの同定を行う場合使用されるのが有利である。一方MASS1. BASは多数のスペクトル同定時とか、スペクトルを構成する元素が限定されているときとかに使用されるのが有利である。MASS. BAS（以下MASS1. BASをも含めて）の特長は、考えられる元素を任意の種類選べ出してスペクトルの元素同定を行おうとするものである。言い換えると1次イオン種、ターゲット母体元素、ターゲット中に故意にドーピングされた元素そして水素とか炭素とか酸素のようなUNINTENTIONALLYにドーピングされている元素を入力する事によって、それら元素の全ての組合せを考える。各組合せにより得られた質量数が入力時に制限する質量分解能の範囲に納まる程度で問題にしているスペクトルの質量数に近い組合せを真のイオン種の候補としてCRT表示すると同時にMASS. DATファイルに書き込んでいく。

実例を示す。第1章ではGaAs中のSi濃度の定量測定を記述した。GaAs中Siを定量測定する場合、その濃度が 10^{16}cm^{-3} 以下でない限り2次イオン質量分解能は300あたりの低い値が使用される。そのような場合、質量数27.977のSiイオン強度を検出する場合にどのような他イオン種が同時に検出され得るかをみってみる。MASS. BASを実行する場合にあらかじめ入力しなければならない物理量を設定しておかなければならない。それはまず考えられる元素と仮に元素が結びついて分子イオンを形成する場合の1元素原子の最大数である。今考えている問題では、SIMSのイオン光学系調整時にAlが使用されているのでAlが干渉イオン源の1つとなり得る。他にH、C、そしてOは当然考えておくべきである。質量数が28と比較的小さいから1元素が分子イオンを構成する場合の最大数は3と見積る。また通常のSIMS分析では2価以上の高次にイオン化された2次イオン種は検出されない事から1価のイオンのみに注目しておく。以上の設定から、MASS. BASを実行させて、

元素の数は、5。

各元素の質量数と元素記号を順次入力する。

続いて求める2次イオンスペクトルの質量数を入力する：27.977

2次イオンの極性を入力する：マイナス（-）

2次イオンの最大イオン価数を入力する：1

2次イオンの質量分解能を入力する：300

最後に1元素の最大原子数を入力する：3。

MASS. BASの実行結果はCRT上に表示されると同時にMASS. DATというファイルに書き込まれる。P. 29に示す表がその結果でこの場合、 Si^- 以外に CO^- と AlH^- が検出されている可能性を示す。仮にこれら2つの分子イオン種が実際検出されているとして、これらを検出から除くに必要な2次イオン質量分解能値は Si^- から AlH^- を分離するだけの質量分解能を得ることであるから、

$$\frac{m}{\Delta m} \geq \frac{27.977}{27.989 - 27.977} = 2256$$

である。

MASS1. BASのプログラムとその実行結果のファイルMASS1. DATはそれぞれP. 30とP. 32に示す。計算例をMASS. BASのものに合わせてあるが、異なる点はH, C, Oの同位体元素をも考慮している点である。MASS1. BASを実行する場合、ライン140のn値が元素数を決定しているので、ライン965と966の数値の数とライン990の元素記号の数がこのn値と合っていなければエラーとなる。

あとがき（今後の課題）

以上に現在までに行ったSIMS分析の中でGaAs中のSi濃度分布の測定方法とMQW構造をSIMS Depth Profileによって周期構造の検査と選択的にドーピングされたSiの分布測定そして絶縁物を含むサンプルの測定結果を記述してきた。以下に今後の課題として現在残されている問題点をいくつか列挙しよう。

1. 不純物定量測定と検出下限を向上させること

化合物半導体とりわけGaAs中に混入している不純物の中でSiについては検出下限を $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ まで下げることが出来たのだが、この下限値をSIMS調整次第ではもう1.5桁下げることが可能である。そのためには1次イオン電流値を高くして、ビーム径をできる限り絞ってビーム断面間の電流密度を上げかつ均一にする必要がある。こうすることによって2次イオン系で質量分解能を1000台に上げて検出イオン強度は十分分析評価に耐えられるデータを得ることができるだろう (Ambridge, T. 1983)。

2. 深さ方向の空間分解能を向上させること

短周期の多重量子井戸構造 (MQW) などの Depth Profile を得る場合、それらの周期はしばしば100Å前後のものがある。その様な場合SIMS分析で深さ方向の空間分解能は20Å以下 (吉岡芳明・塚本和芳 1986, Boudewijn, P.R. Ley, M.R. and Roozeboom, F. 1986) の高い分解能を必要とされる。現在までに本装置を使って得られた深さ方向の空間分解能の中でベストデータは約50Åである。短周期構造を持ってしかも不純物が選択的にドーピングされているようなサンプルをSIMSで分析する場合1次イオンの加速電圧を抑えると同時に1次イオン電流をできる限り高い値に保っておく必要がある。

3. C, Oの定量化と検出下限値の低減

エピタキシャル成長層に混入して来る炭素または酸素はエピタキシャル層の電気特性や光学特性に悪影響を及ぼすことがある。MQW構造等の短周期ヘテロ構造では各ヘテロ界面の急峻性を調べることが必要であるとともに、界面に不純物としての炭素または酸素が蓄積しているのかどうかを確認する必要がある。

しかしながら、一般に炭素または酸素のバックグラウンド強度は高く、そのバックグラウンドとサンプル表面から生じたイオンとを識別するのが困難な場合が多い (各研究者によって様々な工夫が試みられている。概要の項に掲げた参考文献参照)。バックグラウンドの起源として考えられるものに2つある。1つめはサンプルチェンバー内空間に残留している CH_x 、 CO_x 、そして H_2O 等のガスがターゲットサンプル表面に吸着後入射1次イオンにスパッタリングされ2次イオン化してCまたはOイオンとして検出される場合である。このようなバックグラウンドを抑えるには、サンプルチェンバー内の真空度を上げることとか、液体窒素シュラウドを活用するとか工夫が必要である。2つめはイマージョンレンズカバーなどに、それまでのSIMS分析によって炭素と酸素またはそれらの元素を含む化合物が付着していることが考

えられる。これらの元素は分析中に散乱された1次イオンやターゲットサンプルから飛び出てきた2次イオンによって再度スパッタリングされ、イオン化して2次イオン検出系に混入してくる（メモリ効果）。メモリ効果を減少させるには、頻繁にイメージウレンズカバーの洗浄クリーニングを行ったり、分析サンプルの種類によってイメージウレンズカバーの位置を変えることが必要である。

成果にはならなかったが試みられた研究として特記しておくべきことが二点ある。一点目は、MQW構造の組成分析時に深さ方向の空間分解能を上げるためにサンプルを非常に浅い角度で斜め研磨して内部構造を表面に現しその表面を一次イオンでラインスキャンして組成分析を行ったが、ダイヤモンドペースト0.5ミクロンを使用して機械的に研磨したが、思うような浅い角度の研磨ができなかった。MQW構造自体が非常に薄いために簡単に研磨が内部までに及んでしまった。二点目はセシウム一次イオンでGaAs基板をスパッタリングを行うときに場合によってAs⁻二次イオンよりGaAs⁻, As₂⁻, Ga₂As⁻, GaAs₂⁻,そしてAs₃⁻のようなダイマとかトリマの強度が非常に強いことを見いだした。GaAs⁻二次イオンはAs⁻二次イオン強度より高いのである。そのメカニズムを解明しようとして、微結晶（一次イオンによるターゲット表面を初期にスパッタリングするときにターゲット表面がアモルファス化する過程に生じると考えられる単結晶の微粒子）分解効果、ヒ素選択スパッタリング効果（ヒ素が選択的に一次イオンによってスパッタリングされる結果ターゲットであるGaAs基板中に格子欠陥が発生してその欠陥を境界として微粒子が形成されると考える。その微粒子が一次イオンにスパッタリングされるとき破片としてダイマまたはノかつトリマ二次イオンが生成される）、そしてセシウム原子化学反応効果（GaAsターゲット上に滞在する一次イオンのセシウム原子が隣接するGaAsマトリックス元素と結合を起こし、後から入射してくるセシウム一次イオンによってその化合物が分解するときGaを含む二次の分子イオンが生成されると考える効果）を提案して論文としてJJAPに投稿したが実証性に欠けるとして掲載却下された。ここで問題とする事は一次イオンに対するこれら二次イオンの収率を定量的に得られていないことである。場合によってはAs⁻二次イオンの方がGaAs⁻二次イオンより強度的に高いことも生じるので問題を複雑にしている。

最後にATR在籍中に発表した。文献を下記に記す。

表題：SIMS:GaAs二次イオンによるスパッタGaAs/SiO₂界面の決定

出典：第49回応用物理学会学術講演会予稿集、P. 574 (S63-10)

表題：Cs⁺とAr⁺照射下のGaAs基板からのダイマー、トリマー二次イオン生成について

出典：第50回応用物理学会学術講演会予稿集、P. 502 (H1-9)

RAW DATA

1 Sep 89 Cs

ATR

FILE: 890901-4

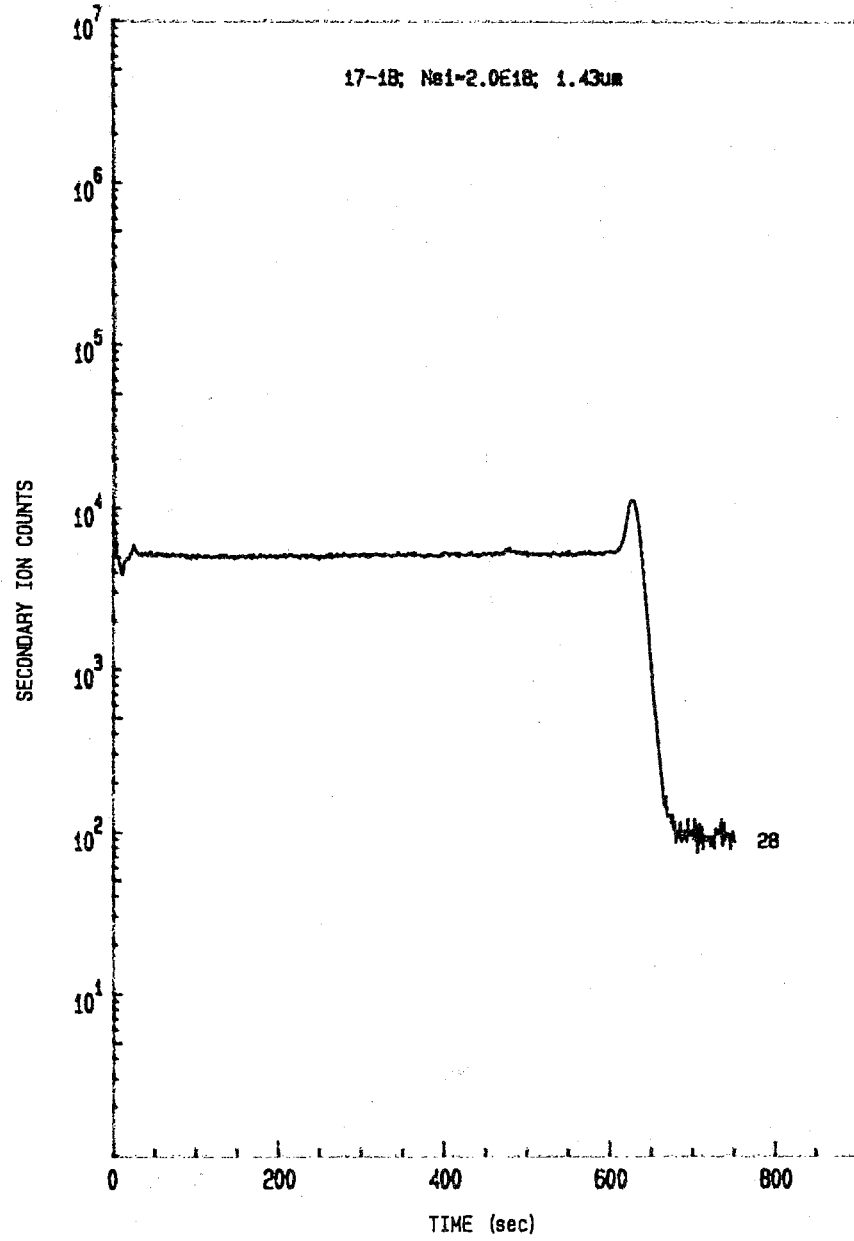


Fig.1 シリコン DEPTH PROFILE 生データ

PROCESSED DATA

1 Sep 89 Cs

ATR

FILE: 890901-4

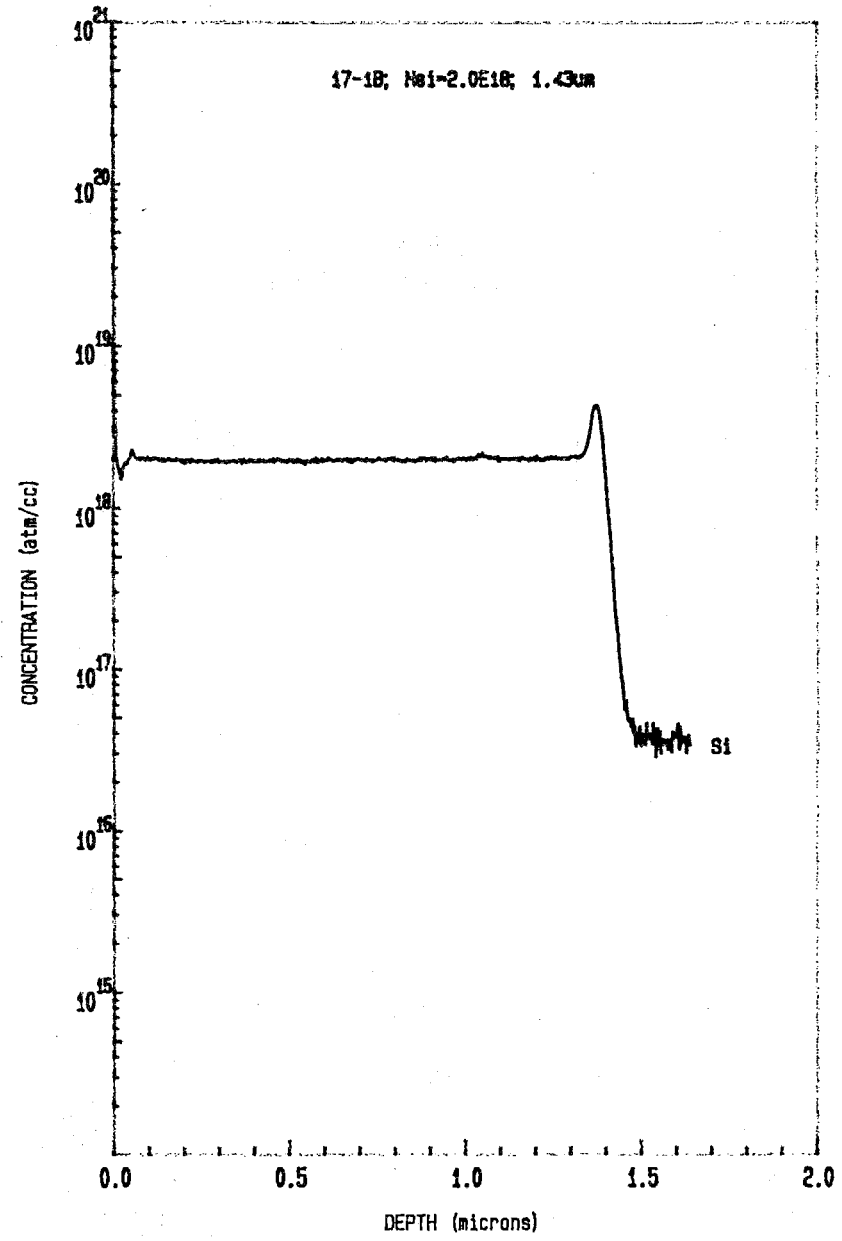


Fig.2 シリコン濃度 PROFILE

RAM DATA

1 Sep 89 Cs

ATR

FILE: 890901-3

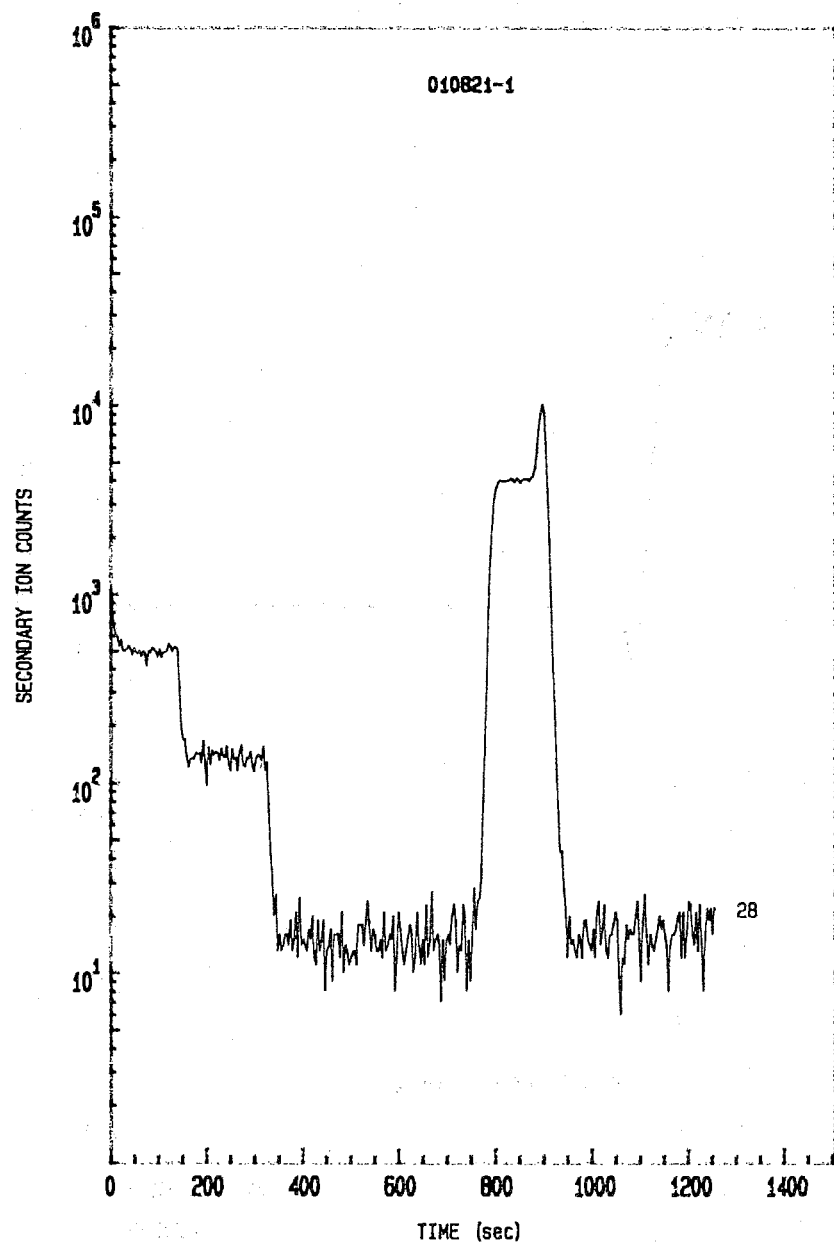


Fig.3 測定用シリコンDEPTH PROFILE 生データ

PROCESSED DATA

1 Sep 89 Cs

ATR

FILE: 890901-3

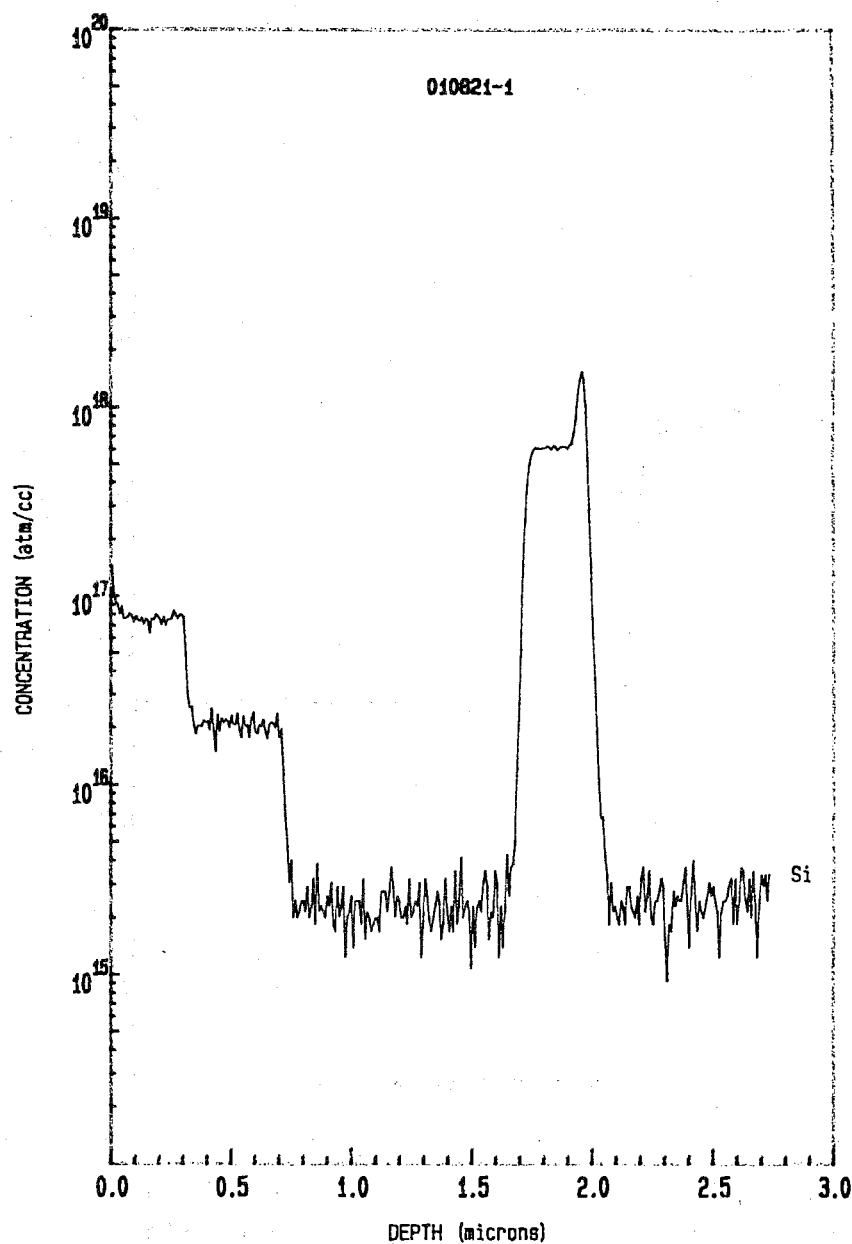


Fig.4 測定用シリコン濃度PROFILE

PROCESSED DATA
14 Dec 88 Cs

ATR
FILE: 631214-3

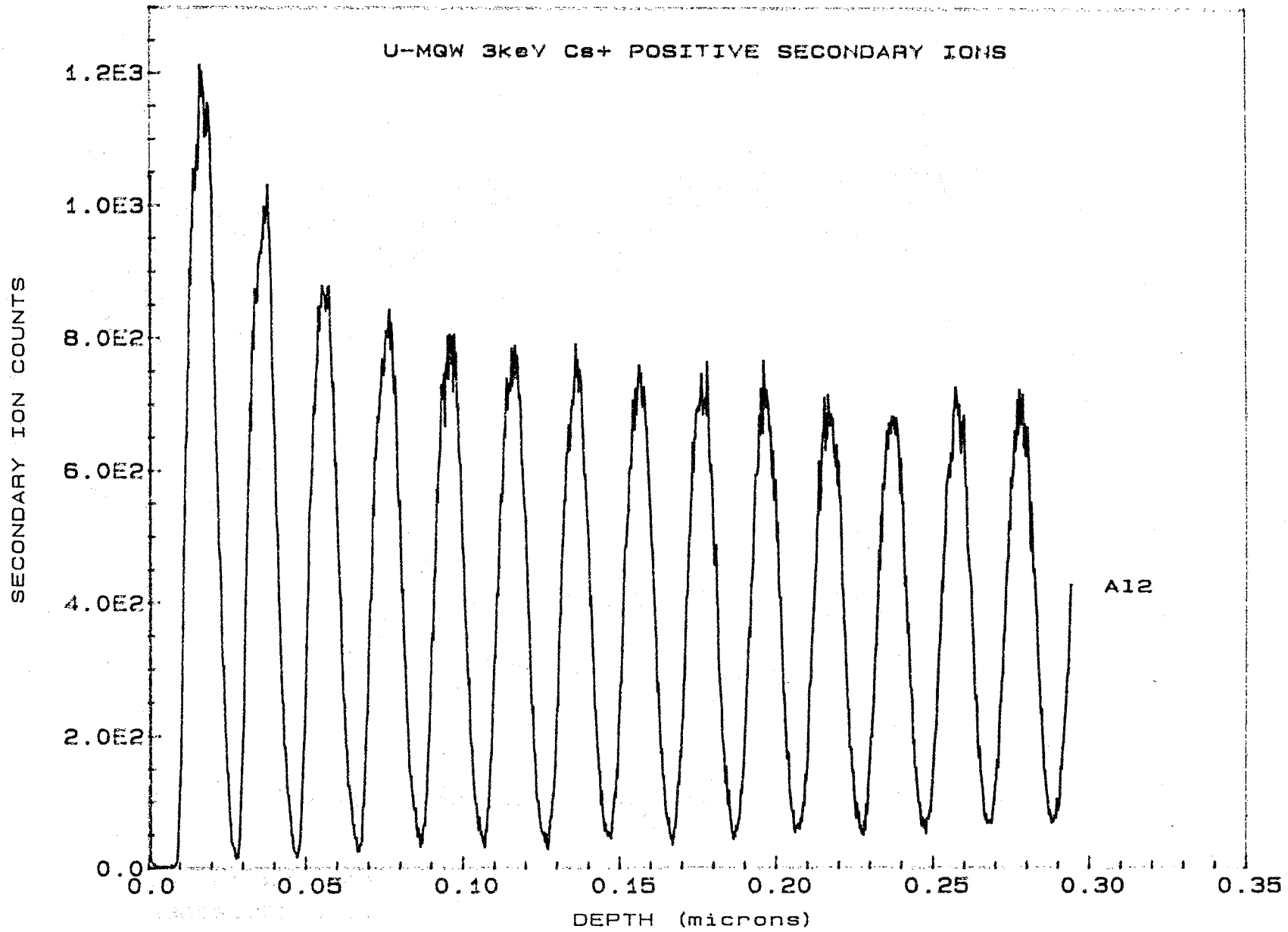


Fig.5 MQW測定例

PROCESSED DATA
15 Dec 88 Cs

ATR
FILE: 631215-4

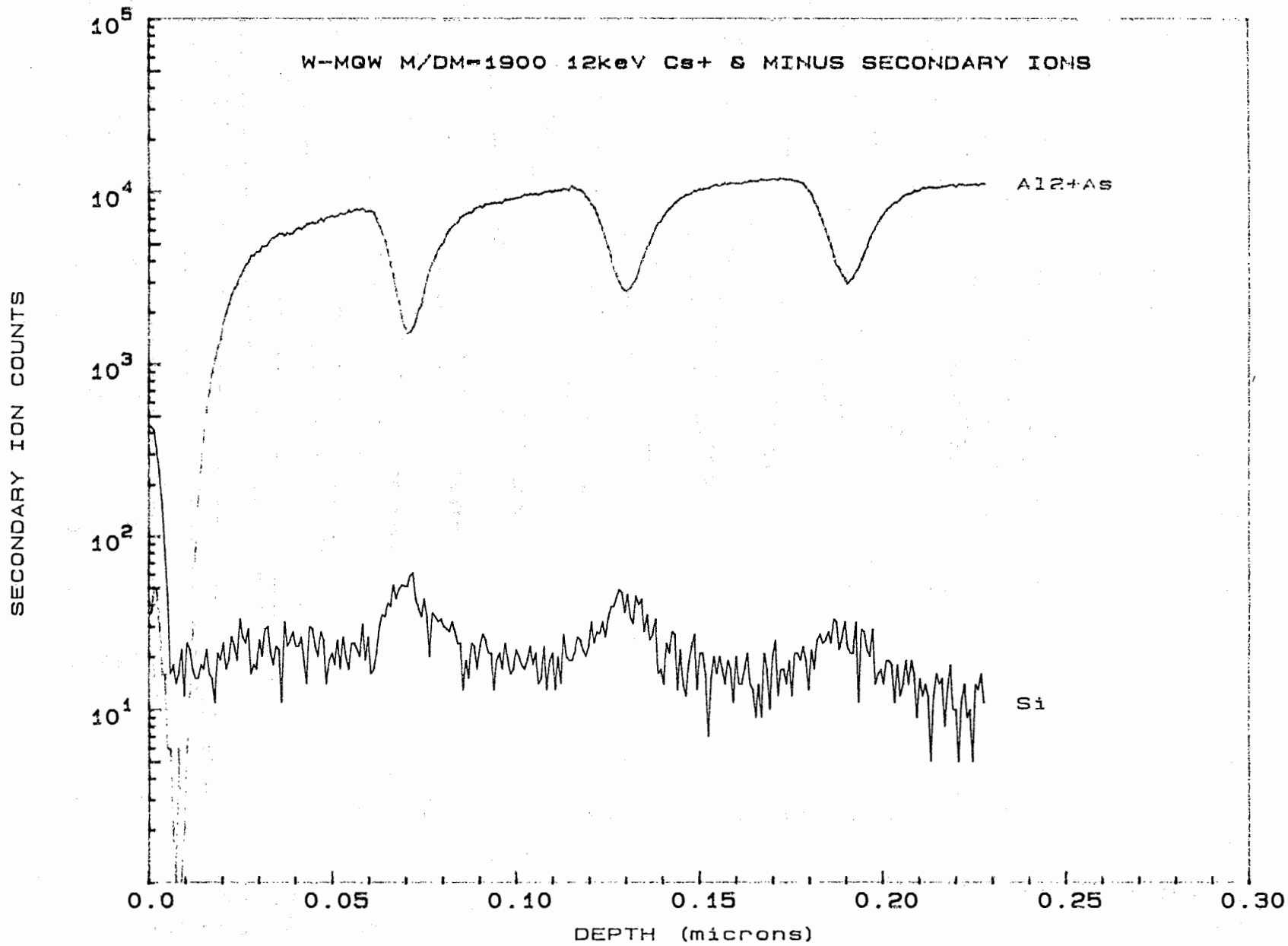


Fig.6 MQWシリコン分布測定例

PROCESSED DATA
20 Jul 88 Cs

ATR
FILE: 630720-C

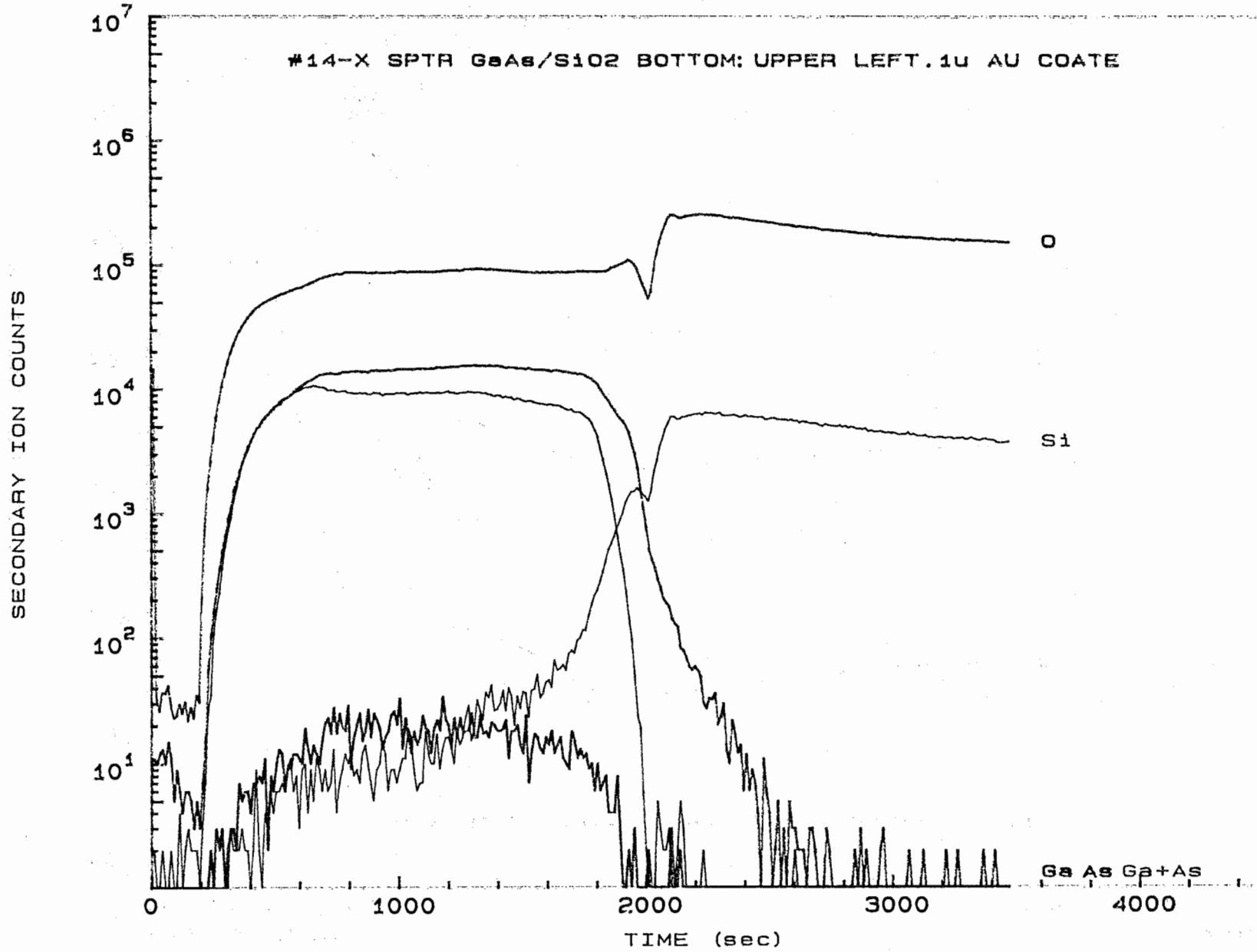


Fig.7 スパッタ GaAs/SiO₂組成分布測定例

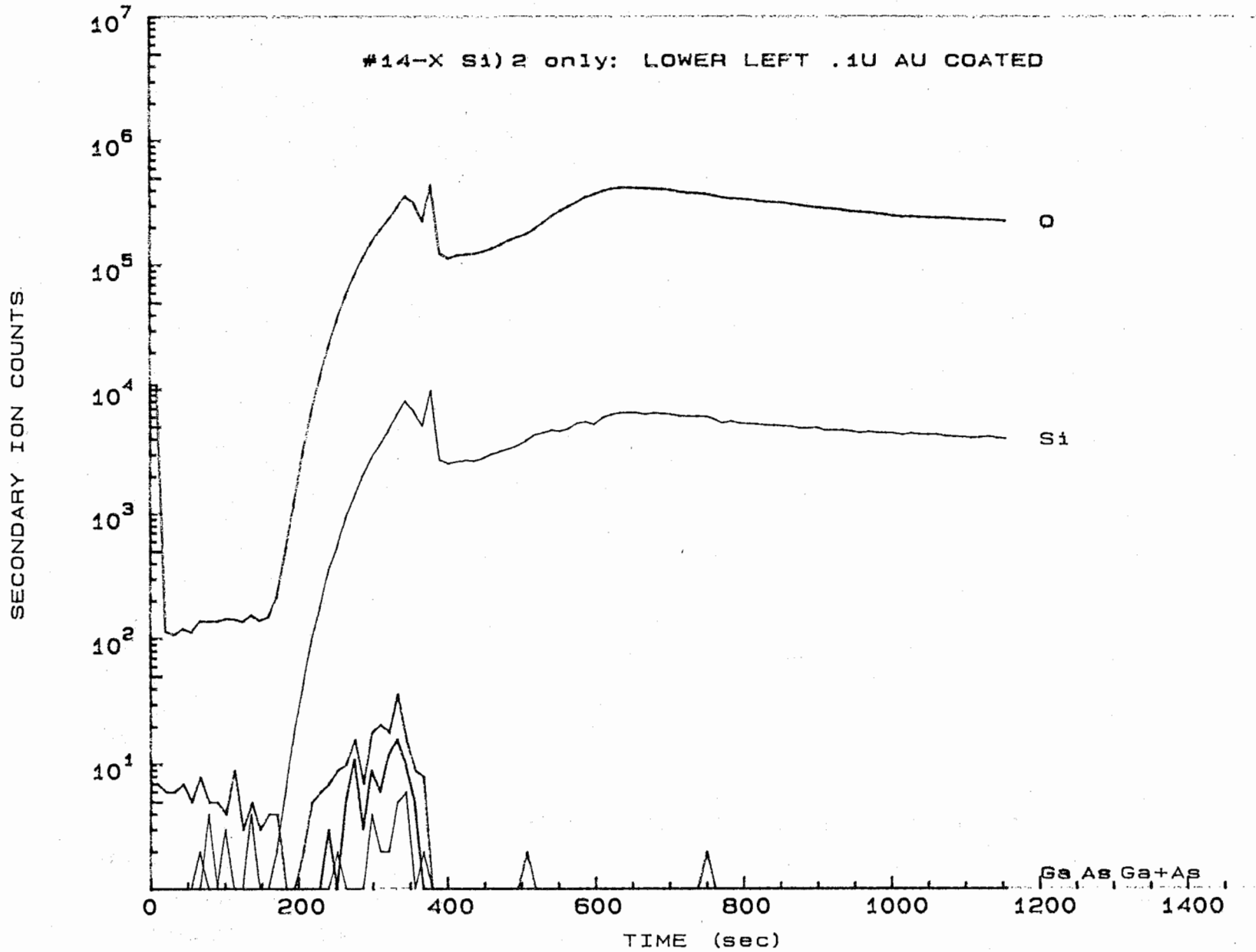


Fig.8 Fig.7でスパッタGaAs薄膜除去後の測定例

```
100 PRINT
110 PRINT "このプログラムの名前は PALTH.BAS で一次イオンがターゲット"
120 PRINT "にもぐりこむ深さを求める。"
130 PRINT
140 INPUT " 一次 イオン種の記号 ";M1$
150 INPUT " 一次 イオンの質量数 ";M1
160 INPUT " 一次 イオンの原子番号";Z1
170 PRINT
180 INPUT " ターゲットの記号 ";M2$
190 INPUT " ターゲットの質量数 ";M2
200 INPUT " ターゲットの原子番号 ";Z2
210 INPUT " ターゲットの密度,[g/cm3]で";PM
220 PRINT
230 MU=M2/M1
240 CL=0.092*MU^(-1/3)*(1+0.9*MU)
250 INPUT " 一次イオンのエネルギー,[keV]で";E
260 PRINT
270 PRO=CL*M2*((Z1^(2/3)+Z2^(2/3))/Z1/Z2*E)^(2/3)
280 R=PRO*100/PM
290 PRINT " 一次イオン "; M1$; " が "; M2$; " に "; E; "[keV]で入射する時"
300 PRINT " 表面から"; R; "オングストロームまで入り込む。"
400 PRINT
410 PRINT " 一応 REDUCED ENERGY[換算エネルギー]を求めておく。この値が0.002から"
420 PRINT "0.1 の間にあれば上で求めた値は有効である。"
430 EP=32.5*M2*E/(M1+M2)/Z1/Z2/(Z1^(2/3)+Z2^(2/3))^(1/2)
440 PRINT
450 PRINT " REDUCED ENERGY=";EP
460 PRINT
900 END
```

```

100 print
110 open "mass.dat" for output as file l%, &
        recordsize 80%,      &
        allow read
112 print "*****PROGRAM FOR DETERMINATION *****"
120 print "  OF A MASS SPECTRUM WITH N-KINDS OF ATOMS"
130 print
140 input "INPUT THE NUMBER OF ATOM SPECIES [n]=";n
145 print
150 dim a(n),p%(n),a$(n),b%(n),c%(n),d%(n)
160 for i=1 to n
170 print "a(";i;")",
175 input "WHAT ATOMIC NUMBER IS THIS ";a(i)
180 input " THEN INPUT THIS ATOMIC SYMBOL ";a$(i)
185 print
190 next i
200 print
210 input "OK! THEN INPUT ATOMIC # OF SPECTRUM [mx]"; mx
215 input "WHICH ION ? PLUS (+) OR MINUS (-) "; k$
217 input "AND THE MUXIMUM # OF IONIZATION 1, 2, OR 3 ";mi
220 input "ALL RIGHT! NEXT, INPUT RESOLUTION OF SPECTRUM [r]";r
230 input "FINAL INPUT HERE, # OF A SPECIFIC ATOM [m]";m
231 print
232 for i=1 to n
233 p%(i)=a(i)
234 next i
240 dm=mx/r
250 mxm=mx-dm
260 mxp=mx+dm
262 d$=""
263 for i=1 to mi
264 d$=k$+d$
265 next i
270 print #1,
272 if d$=k$ goto 300 else 273
273 print #1, "MASS NUMBER of looking at= ";mx;" (";k$;) to (";d$;) IONS"
276 goto 310
300 print #1, "MASS NUMBER of looking at= ";mx;" (";k$;) ION"
310 print #1, "MASS RESOLUTION = ";r
320 print #1, "MASS ALLOWANCE between ";mxm;" and ";mxp
330 print #1,
332 print #1, "NUMBER OF SPECIES=";n
334 print #1, "MAXIMUM NUMBER OF ONE SPECIFIC ATOM=";m
336 print #1,
340 print #1, "MASSNUMBER",
350 for i=1 to n
360 print #1, "[";a$(i);"]";p%(i);
370 next i
380 print #1,
390 print
395 print "SELECTED SPECIMEN "
400 for i=1 to n
410 print "[";a$(i);"]";a(i)
420 next i
440 print

```

```

450 print "ATOMIC NUMBER";TAB(30);"POSSIBLE SPECY"
500 for j=1 to n
510 d%(j)=0
520 next j
530 k=(m+1)^n
540 for i=1 to k
545 b$=""
550 b%(1)=i/(m+1)
560 c%(1)=i-d%(1)*(m+1)-1
570 for j=2 to n
580 b%(j)=i/(m+1)^j
590 c%(j)=d%(j-1)-d%(j)*(m+1)
600 next j
610 sum=0
620 for j=1 to n
630 sum=c%(j)*a(j)+sum
640 next j
700 for j=1 to mi
710 if sum/j>mxm goto 720 else 890
720 if sum/j<mxp goto 730 else 890
730 for jj=1 to j
740 b$=k$+b$
750 next jj
760 print sum/j;
765 print #1, sum/j,
770 for jj=1 to n
780 if c%(jj)=0 goto 850 else 790
790 if c%(jj)=1 goto 800 else 820
800 print TAB(30);a$(jj);
810 print #1, a$(jj);
815 goto 850
820 print TAB(30);a$(jj);"(";c%(jj);)";
830 print #1, a$(jj);"(";c%(jj);)";
850 next jj
860 print TAB(30);b$
870 print #1, b$
890 next j
900 for j=1 to n
910 d%(j)=b%(j)
920 next j
930 next i
950 close #1
999 end

```

MASS NUMBER of looking at= 27.977 (-) ION
MASS RESOLUTION = 300
MASS ALLOWANCE between 27.8837 and 28.0703

NUMBER OF SPECIES= 5
MAXIMUM NUMBER OF ONE SPECIFIC ATOM= 3

MASSNUMBER	[Si] 27 [Al] 26 [C] 12 [O] 15 [H] 1
27.977	Si-
27.995	CO-
27.99	AlH-

```
100 print
110 open "mass1.dat" for output as file 1%, &
        recordsize 80%, &
        allow read
112 print "*****PROGRAM FOR DETERMINATION *****"
120 print "  OF A MASS SPECTRUM WITH N-KINDS OF ATOMS"
130 print
140 n=9
150 dim a(n),p%(n),a$(n),b%(n),c%(n),d%(n)
160 for i=1 to n
170 read a(i)
190 next i
191 for i=1 to n
192 read a$(i)
193 next i
196 print "THE NUMBER OF ATOMS SELECTED ",n
197 print "THE SELECTED ATOM NAMES AND THEIR ATOMIC NUMBER SHOWN BELOW"
200 for i=1 to n
202 print a$(i),a(i)
204 next i
210 input "INPUT ATOMIC # OF SPECTRUM [mx]"; mx
213 input "WHICH ION ? PLUS (+) OR MINUS (-)";k$
215 input "AND THE MAXIMUM # OF IONIZATION 1, 2, OR 3 ";mi
220 input "ALL RIGHT! NEXT, INPUT RESOLUTION OF SPECTRUM [r]";r
230 input "FINAL INPUT HERE, # OF A SPECIFIC ATOM [m]";m
231 print
232 for i=1 to n
233 p%(i)=a(i)
234 next i
240 dm=mx/r
250 mxm=mx-dm
260 mxp=mx+dm
262 d$=""
263 for i=1 to mi
264 d$=k$+d$
265 next i
270 print #1,
272 if d$=k$ goto 300 else 273
273 print #1, "MASS NUMBER looking at= ";mx;" (";k$;) to (";d$;) IONS"
274 goto 310
300 print #1, "MASS NUMBER looking at= ";mx;" (";k$;) ION"
310 print #1, "MASS RESOLUTION = ";r
320 print #1, "MASS ALLOWANCE between ";mxm;" and ";mxp
330 print #1,
332 print #1, "NUMBER OF SPECIES=";n
334 print #1, "MAXIMUM NUMBER OF ONE SPECIFIC ATOM=";m
336 print #1,
340 print #1, "MASS NUMBER",
350 for i=1 to n
360 print #1, "[";a$(i);"]";p%(i);
370 next i
380 print #1,
390 print "MASS NUMBER",
400 for i=1 to n
```



```
410 print "[";a$(i);"]";p$(i);
420 next i
440 print
500 for j=1 to n
510 d$(j)=0
520 next j
530 k=(m+1)^n
540 for i=1 to k
545 b$=""
550 b%(1)=i/(m+1)
560 c%(1)=i-d%(1)*(m+1)-1
570 for j=2 to n
580 b%(j)=i/(m+1)^j
590 c%(j)=d%(j-1)-d%(j)*(m+1)
600 next j
610 sum=0
620 for j=1 to n
630 sum=c%(j)*a(j)+sum
640 next j
700 for j=1 to mi
710 if sum/j>mxm goto 720 else 890
720 if sum/j<mxp goto 730 else 890
730 for jj=1 to j
740 b$=k$+b$
750 next jj
760 print sum/j,
765 print #1, sum/j,
770 for jj=1 to n
780 if c%(jj)=0 goto 850 else 790
790 if c%(jj)=1 goto 800 else 820
800 print a$(jj);
810 print #1, a$(jj);
815 goto 850
820 print a$(jj);"(";c%(jj);)";
830 print #1, a$(jj);"(";c%(jj);)";
850 next jj
860 print b$
870 print #1, b$
890 next j
900 for j=1 to n
910 d$(j)=b%(j)
920 next j
930 next i
950 close #1
965 data 27.976027,26.98154,17.99916,16.999131,15.994915
966 data 13.003355,12,2.01410,1.007825
990 data Si,Al,O**,O*,O,C*,C,H*,H
1000 END
```

MASS NUMBER looking at= 27.9769 (-) ION
 MASS RESOLUTION = 300
 MASS ALLOWANCE between 27.8837 and 28.0702

NUMBER OF SPECIES= 9
 MAXIMUM NUMBER OF ONE SPECIFIC ATOM= 3

MASS NUMBER	[Si]	27	[Al]	26	[O**]	17	[O*]	16	[O]	15	[C*]	13	[C]	12	[H*]	2	[H]
1																	
27.976																	Si-
27.9949																	OC-
28.0208																	C*(2)H*-
28.0282																	C(2)H*(2)-
27.9894																	AlH-
28.0253																	C*CH*H-
28.0224																	C*(2)H(2)-
28.0298																	C(2)H*H(2)-
28.0268																	C*CH(3)-

参考文献

- Achtnich, T., Burri, G., Py, M. A., and Ilegems, M.
Appl. Phys. Lett., vol. 50, pp1730-1732, 1987
- Achtnich, T., Burri, G., and Ilegems, M.
J. Vac. Sci. Technol., vol. A7, pp2523-2536, 1989
- Achtnich, T., Burri, G., and Ilegems, M.
J. Vac. Sci. Technol., vol. A7, pp2537-2541, 1989
- Ambridge, T.
Scanning Electron Microscopy, vol. 53, pp31-43, 1983
- Anderson, G.S.
Journal of Applied Physics, vol. 39, pp2284-2888, 1969
- Ashida, K., Kanamori K., and Watanabe K.
J. Vac. Sci. Technol., vol. A6, pp2232-2237, 1988
- Baede, APM, Jungman, WF
Physica, vol. 54, pp459-467, 1971
- Barcz, A., Bugajski, M., Croset, M., and Mercandalli, L. M.
Nuclear Instruments and Methods, vol. 209/210, pp621-627, 1983
- Benninghoven, A. and Muller, A.
Thin Solid Film, vol. 12, pp439-442, 1972
- Benninghoven, A.
Surface Science, vol. 35, pp427-457, 1973
- Benninghoven, A.
Surface Science, vol. 53, pp596-625, 1975
- Betz, G., Arias, M., and Braun, P.
Nuclear Instruments and Method, vol. 170, pp347-350, 1980
- Betz, G.
Surface Science, vol. 92, pp283-309, 1980
- Betz, G., Marton, J., and Braun, P.
Nuclear Instruments and Methods, vol. 168, pp541-545, 1980
- Blumenthal, R., Donner, SK., Herman, JL., Trehan, R., Caffey, KP., Furman, E., Winograd, N., and Weaver, BD.
J. Vac. Sci. Technol., vol. B6, pp1444-1450, 1988
- Boudewijn, PR., Leys, M. R., and Roozeboom, F.
Surface and Interface Analysis, vol. 9, pp303-308, 1986
- Bradley, RM. and Harper, JME
J. Vac. Sci. Technol., vol. A6, pp2390-2395, 1988
- Bryan, S. R., Linton R. W., and Griffis, D. P.
J. Vac. Sci. Technol., vol. A5, pp9-14, 1987
- Chang C-C. and Winograd N.
Phys. Rev. B, vol. 39, pp3467-3474, 1989

Chelgren, JE., Katz, Deline, VR., Evans Jr., CA., Blattner, RJ., and Williams, P.
 J. Vac. Sci. Technol., vol.16, pp324-327, 1979

Chen, C.L., Hollis, M.A., Mahoney, L.J., Goodhue, W.D., Manfra, M.J. and Murphy, R.A.
 J. Vac. Sci. Technol., vol.B5, pp902-907, 1987

Colligon, JS., Hicks, CM., and Neolkeus AP.
 Radiation Effects, vol.18, pp119-126, 1973

Comas, J. and Cooper, C.B.
 Journal of Applied Physics, vol. 38, pp2956-2960, 1967

Eccles, AJ. and Vickerman JC.
 J. Vac. Sci. Technol., vol.A7, pp234-244, 1989

Falcon G.
 PHYSICS LETTERS A, vol.129, pp188-190, 1988

Frentrup, W., Griepentrog, M., and Muller-Jahreis, U.
 phys. stat. sol., vol.(a)79, pp K193-K196, 1983

Fujinaga, K. and Kawashima, I.
 J. Vac. Sci. Technol., vol.A6, pp213-216, 1988

Galuska, A.A. and Morrison, G.H.
 International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, vol.61, pp59-70, 1984

Galuska, A.A. and Morrison, G.H.
 Pure & Appl. Chem., vol.59, pp229-244, 1987

Galuska, A.A. and Morrison, G.H.
 Analy. Chem., vol.56, pp74-77, 1984

Galuska, A.A. and Morrison, G.H.
 Analy. Chem., vol.55, pp2051-2055, 1983

Gao, Y. and Harmand JC.
 J. Vac. Sci. Technol., vol.A6, pp2243-2247, 1988

Gauneau, M., Chaplain, R., and Rupert, A.
 Journal De Physique, vol.45, ppC2-119 to C2-123, 1984

Gauneau, M., Chaplain, R., Salvi, M., and Duhamel, N.
 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, vol.B15 pp180-182, 1986

Han C-J and Helms R
 J. Electrochem. Soci., vol.135, pp1824-1832, 1988

Harrison Jr., DE and Delaplain CB
 Journal of Applied Physics, vol.47, pp2252-2259, 1976

Herzog RFK, Poschenrieder WP, and Satiwicz, FG
 Radiation Effects, vol.18, pp199-205, 1973

Holtkamp, D., Kempken, M., Klusener, P., and Benninghoven, A.

- J. Vac. Sci. Technol., vol.A5, pp2912-2916, 1987
- Homma, Y. and Tanaka, T.
Anal. Chem., vol.58, pp1108-1112, 1986
- Homma, Y. and Ishii, Y.
J. Vac. Sci. Technol., vol.A3, pp351-355, 1985
- Homma, Y. and Ishii, Y.
J. Vac. Sci. Technol., vol.A3, pp356-360, 1985
- Homma, Y.
J. Vac. Sci. Technol., vol.A5, pp321-326, 1987
- Homma, Y., Okamoto, H., and Ishii, Y.
JJAP, vol.24, pp934-939, 1985
- Ishitani, T. and Shimizu, R.
Apply. Phys., vol.6, pp241-248, 1975
- Katardjiev, IV
J. Vac. Sci. Technol., vol.A6, pp2434-2442, 1988
- Kobayashi, J., Nakajima, M., and Ishida, K.
J. Vac. Sci. Technol., vol.A6, pp86-92, 1988
- Kobayashi, J., Nakajima, M., Bamba, Y., Fukunaga, T., Matsui, K., Ishida, K., Nakashima, H., and Ishida, K.
Japanese Journal of Applied Physics, vol.25, ppL385-L3897, 1986
- Kobayashi, J., Nakajima, M. and Ishida, K.
J. Vac. Sci. Technol., vol.A7, pp2542-2548, 1989
- Konnen GP, Grosser J, Haring A, De Vries AE, and Kistemaker J.
Radiation Effects, vol.21, pp171-179, 1974
- Konnen GP, Tip A, and De Vries AE
Radiation Effects, vol.26, pp23-29, 1975
- Lau, W.M. and Vandrvorst, W.
Canadian Journal of Physics, vol.63, pp842-845, 1985
- Magee, C.W.
J. Electrochem. Soc., vol.126, pp660-663, 1979
- Magee, C.W. and Harrington, W.L.
Appl. Phys. Lett., vol.32, pp193-196, 1987
- Menzel N., and Wittmaack, K.
Nuclear Instruments and Methods, vol.191, pp235-240, 1981
- Moens, M., Nullens, H., and Adamas F.
Analytica Chimica Acta, vol.195, pp193-200, 1987
- Nelson, G.C.
J. Vac. Sci. Technol., vol.13, pp974-975, 1976
- Oechsner, H.
Advances in Solid State Physics, vol.24, pp269-289, 1984
- Oechsner, H., Schoof, H., and Stumpe, E.

Surface Science, vol.76, pp343-354, 1978
Radhakrishnan, G., McCullough, O., Cser, J., and Katz, J.
Appl. Phys. Lett., vol.52, pp731-732, 1988
Ramaseyer, G.O., and Colton, R.J.
J. Vac. Sci. Technol., vol.A3, pp1356-1358, 1985
Ray, M.A., Baker, J.E., Loxton C.M., and Greene J.E.
J. Vac. Sci. Technol., vol.A6, pp44-50, 1988
Riedel, M., Tenadovic, T., and Perovic, B.
Acta chimica Academiae Scientiam Hungarica, vol.97, pp177-185,
1978
Rodriguez Murcia H. and Beske, HE.
Adv. Mass. Spectrom., vol.7A, pp593-596, 1978
Satoh, H., Owari, M., and Nihei, Y.
J. Vac. Sci. Technol., vol.B6, pp915-918, 1988
Schultz, F., Wittmaack, K., and Maul, J.
Radiation Effects, vol.18, pp211-215, 1973
Schwartz, S.A.
J. Vac. Sci. Technol. A, vol.5, pp308-312, 1987
Schwartz, S.A.
J. Vac. Sci. Technol., vol.A6, pp2069-2072, 1988
Scilla, G.J., Kuech, T.F., and Cardone, F.
Appl. Phys. Lett., vol.52, pp1704-1706, 1988
Smith, T.L., Cheng, H., Mohapatra, S.K., and Potts, J.E.
J. Vac. Sci. Technol., vol.B5, pp1326-1331, 1987
Solomon, J.S.
J. Vac. Sci. Technol., vol.A6, pp81-87, 1988
Spiller, GDT and Andrews, DA
Vacuum, vol.36, pp991-995, 1986
Staudenmaier, G.
Radiation Effects, vol.13, pp87-91, 1972
Stevie, F.A. and Kahona, P.M.
J. Vac. Sci. Technol., vol.A6, pp76-80, 1988
Stevie, F.A., Rana, VVS, Harrus, AS, Briggs, TH, and Skeath, P.
J. Vac. Sci. Technol., vol.A6, pp2082-2084, 1988
Storms, H.A., Brown, K.F., and Stein, J.D.
Analytical Chemistry, vol.49, pp2023-2030, 1977
Tanaka, T., Homma, Y., and Okamoto, H.
J. Vac. Sci. Technol., vol.A6, pp204-209, 1988
Traxlmayr, U., Stingeder, G., Fallmann, W., and Grasserbauer, M.
Fresenius Z Anal. Chem., vol.319, pp855-860, 1984
Tsong, I.S.T., Monokowski, J.R., and Hoffman, D.W.

- Nuclear Instruments and Methods, vol.182/183, pp237-240, 1981
Vandervost, W., and Shepherd, F.R.
J. Vac. Sci. Technol. A., vol. 5, pp313-320, 1987
Wach, W. and Wittmaack, K.
Surface and Interface Analysis, vol. 4, pp230-233, 1982
Werner, HW and Morgan, AE
Ned. Tijdscher, Natuurkd, A, vol. A44, pp122-125, 1978
Werner, HW
Surface and Interface Analysis, vol. 2, pp56-74, 1980
Werner, HW
Mikrochimica Acta, vol. 7, pp63-83, 1977
Wilson RG
J. Appl. Phys., vol. 63, pp5121-5125, 1988
Wittmaack, K.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, vol. B7/8,
pp750-754, 1985
Wittmaack, K.
J. Vac. Sci. Technol., vol. A3, pp1350-1354, 1985
Wittmaack, K.
Surface Science, vol. 126, pp573-580, 1983
吉岡 芳明・塚本 和芳
質量分析、vol. 34, pp89-97, 1986