

# SIMS分析におけるマトリクス効果抑制とイオン生成過程

Suppression of Matrix Effect and Ion Formation Mechanism in SIMS Analysis

本郷 智恵  
HONGO Chie

富田 充裕  
TOMITA Mitsuhiro

鈴木 真理子  
SUZUKI Mariko

青色レーザ材料であるGaN,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 膜の二次イオン質量分析(SIMS)において、最適な検出イオン種の検討を行なった。その結果、 $\text{MCs}^+$ や $\text{MCs}_2^+$ (M:分析元素)などの分子イオンを検出することにより、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (x:0~0.2)膜におけるマトリクス効果を抑制でき、不純物の定量性が向上した。さらに、これらの分子イオンと単体イオンの二次イオン実効収量を比較することにより、 $\text{MCs}^+$ と $\text{MCs}_2^+$ イオンの生成メカニズムを考察した。その結果、これらのイオンは主にスパッタされた中性粒子と $\text{Cs}^+$ イオンによる再結合過程により生成されていることを見いだした。

Secondary ion mass spectrometry (SIMS) analysis of GaN and  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  films was performed in which suitable detected species were investigated under  $\text{Cs}^+$  bombardment. It was found that molecular ions such as  $\text{MCs}^+$  (M is the element to be analyzed) and  $\text{MCs}_2^+$  ions are useful to suppress the matrix effect occurring in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  films with x ranging from 0 to 0.2. We were able to obtain good quantification of dopant concentration. Further, by comparing the useful yield of these molecular ions with that of single (negative and/or positive) ions, the mechanism of formation of  $\text{MCs}^+$  and  $\text{MCs}_2^+$  ions was also able to be inferred. These molecular ions are mainly produced by recombination processes involving the combination of sputtered neutral element (M and/or MCs) and  $\text{Cs}^+$  ions.

## 1 まえがき

GaN系材料は、次世代高精細DVDに要求される高密度記録を実現する青色半導体レーザの材料として注目を浴びている。レーザ長寿命化のためのコンタクト抵抗、しきい値、動作電圧などの低減のために、ヘテロ構造各層におけるドーピング特性や不純物拡散挙動などを明らかにする必要がある。また、キャリアと光閉込めにはバンドギャップの広いAlGaN層の膜厚とAl組成が大きく関与するため、SIMS分析の際は任意組成のAlGaN材料間における定量性のよい測定技術が必要である。

AlGaN膜の定量はLD(Laser Diode)構造のAl組成に応じた標準試料を用いれば定量可能であるが、実際問題として任意組成の膜に応じた数の標準試料を準備することは困難である。

そこで、組成が異なる材料間でも定量性がよいと言われる $\text{MCs}^+$ ,  $\text{MCs}_2^+$ イオンを用いて<sup>(1)</sup>、多種のAl組成のAlGaN膜のSIMS分析に対応できる分析技術を開発した。GaN膜とAlGaN膜間でのイオン化率やスパッタリング収量の変化(マトリクス効果<sup>(往1)</sup>)の割合を調べ、分析条件の最適化を検討した。さらに、これらの結果からイオン生成過程について考察した。

(注1) 同一元素であってもそれが含まれる材料によりSIMS分析での二次イオン化率やスパッタ収量が大きく変化する現象。

## 2 GaNなどの化合物半導体におけるSIMS分析の課題

SIMSは、一次イオンを固体試料に照射し、スパッタの際に試料から放出される二次イオンを質量分離して、試料表面の不純物分布を深さ方向に分析する分析手法である。一般にスパッタ粒子の多くは中性粒子であるが、一部は正または負の電荷をもったイオンであり、SIMSではこれらのイオンを質量分析する。

しかし、元素間のイオン化率の差が数けたあり、また、同一元素であってもそれが含まれる材料によりイオン化率が大きく変化するため、不純物濃度既知の標準試料から求めた相対感度係数(RSF)<sup>(往2)</sup>を用いて試料中の不純物濃度を求める必要がある。特に、組成の異なる材料間ではSIMS分析のスパッタリング収量が変化するため、それに伴い一次イオン種である $\text{Cs}^+$ の試料表面濃度が変化、イオン化率も変化し、マトリクス効果が生ずると言われている。したがって、多種の材料組成の薄膜を組み合わせた半導体デバイス、特に化合物半導体デバイスではマトリクス効果が生じ、定量性が損なわれることがある。

GaN系半導体においても同様で、特にAl組成によりマトリクス効果を受けるため、組成一定であるはずのNのイオン強度がAlGaN膜では低く検出されるなどの現象が見られ

(注2) 濃度既知の試料から求める係数で、SIMS分析で得られる二次イオン収量を不純物濃度に変換するための係数。

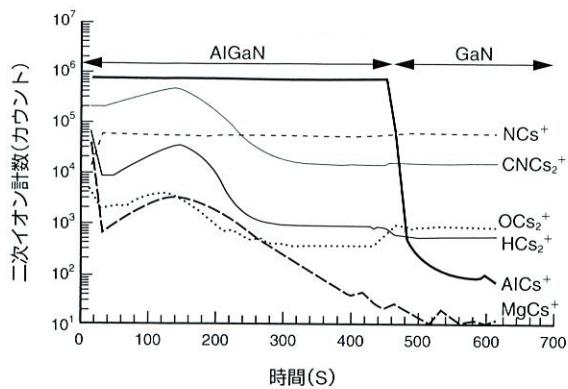


図1.  $\text{Al}_{0.17}\text{GaN}/\text{GaN}$ 膜のSIMSプロファイル  $\text{AlGaN}/\text{GaN}$ 膜界面で組成一定であるNの二次イオン強度が変化し、マトリクス効果の影響を受けているようすがわかる。

SIMS profile of  $\text{Al}_{0.17}\text{GaN}/\text{GaN}$  film

る(図1)。よって、Al組成に対する注目元素のマトリクス効果の影響を明らかにすることは定量性のよい不純物分析を行うために必須(す)である。

### 3 MCs<sup>+</sup>, MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン検出によるマトリクス効果抑制

今回、一般に定量性がよいと言われているMCs<sup>+</sup>, MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを用いてGaN系半導体のマトリクス効果の抑制を試みた。MCs<sup>+</sup>の生成過程は、SIMS分析のスパッタリングの際に放出される粒子のほとんどが中性元素のため、M+Cs<sup>+</sup>による再結合により生成したと一般に考えられている。また、MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>の生成過程としては以下の3過程が考えられる<sup>(2)</sup>。

- (1) M + Cs<sub>2</sub><sup>+</sup> → MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>
- (2) MCs + Cs<sup>+</sup> → MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>
- (3) M<sup>-</sup> + Cs<sup>+</sup> + Cs<sup>+</sup> → MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>

MCs<sup>+</sup>イオン生成の場合のように、MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>も中性元素MとCs<sub>2</sub><sup>+</sup>との再結合過程つまり過程(1)で生成されたとするとCs<sup>+</sup>に比べCs<sub>2</sub><sup>+</sup>の二次イオン強度は2けた以上低いため、MCs<sup>+</sup>に比べMCs<sub>2</sub><sup>+</sup>の実効二次イオン収量<sup>(注3)</sup>が大きくなることは考えにくい。よって、MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>の生成過程としては過程(2), または(3)が考えられる。

生成過程を決めるに当たって、どの過程においてもCs<sup>+</sup>イオンが関与していること、マトリクス効果抑制のためにイオン化率の変動がもっとも少ない条件が適正であることから、組成の変化に伴うCs<sup>+</sup>の計数率変化がもっとも少ない条件を求める必要がある。 $\text{AlGaN}/\text{GaN}$ 膜間のCs<sup>+</sup>の二次イオン計数率比を変化させるには、一次イオン入射角度

を変えることが有効であるため、実験は一次イオン入射角度を任意に設定できる四重極型SIMSで行なった。一次イオン入射角度とCs<sup>+</sup>二次イオンの計数率の関係を図2に示す(一次イオン入射角度は試料表面の垂直方向からの角度で定義されている)。図2から、 $\text{AlGaN}/\text{GaN}$ 膜間におけるCs<sup>+</sup>の計数率の比が一次イオン入射角度60deg.近傍でほぼ1になっているようすがわかる。

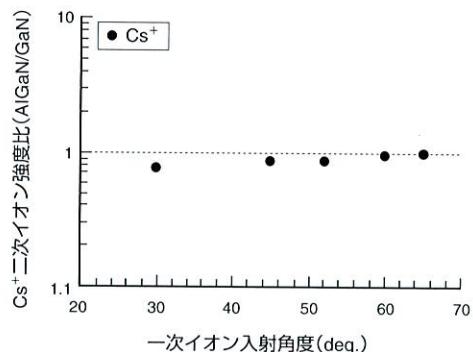


図2. GaN/AlGaN膜間のCs<sup>+</sup>二次イオン強度比の一次イオン入射角度依存性 一次イオン入射角度60deg.近傍で二次イオン強度比がほぼ1になる。(実験条件: 実効一次イオンエネルギー5.5keV, 電流量70nA)

Primary ion incident angle dependence of Cs<sup>+</sup> secondary ion intensity between GaN and AlGaN films

また、同様にAl組成に対するスパッタリング収量<sup>(注4)</sup>依存性を調べた。一次イオン入射角度42deg.と57deg.を比較すると、図3に示すように、 $\text{AlGaN}/\text{GaN}$ 膜間のCs<sup>+</sup>の二次イオン計数率変化が小さい60deg.近傍でスパッタリング収量がAl組成にかかわらずほぼ一定になっているようすがわ

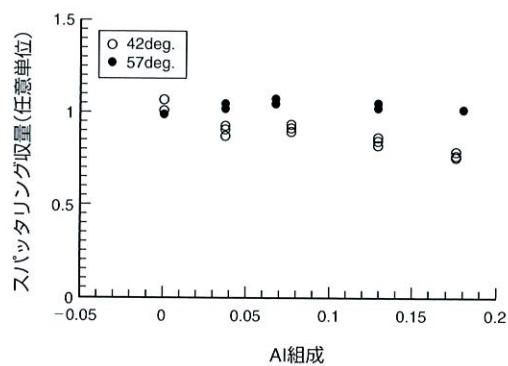


図3. Al組成に対するスパッタリング収量 スパッタリング収量変化は一次イオン入射角度57deg.のときに $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 組成比xの変化に対してほぼ一定になる。

Al content dependence of sputtering yield

(注3) スパッタされた原子数に対する検出器で検出されるイオン数で定義されており、イオン化率と装置閑数である二次イオン利用効率の積で表される。一次イオン入射角度を同じにすれば装置閑数に変化がないため、純粋にイオン化率の比較を行える。

(注4) 試料に照射された一次イオン一個当たりにスパッタされる原子の数。

かる。これらの結果はスパッタリング収量の変化により表面Cs濃度が変化し、イオン化率に影響を及ぼすというマトリクス効果をよく説明することができる。したがって、一次イオン入射角度60deg.近傍での測定がマトリクス効果抑制に適していると考えられる。

次に、マトリクス効果抑制に適している一次イオン入射角度(57deg.)で実際の実効二次イオン収量の変化を調べた。サファイア基板上にMOCVD(Metal Organic Chemical Vapour Deposition)成長したGaN, Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nに各種元素をイオン注入した試料を用いて、実効二次イオン収量のAl組成依存性を求めた。Al組成はx=0~0.2までの試料を5種類用意した。実験は四重極型SIMSに比べ二次イオン透過率の高いセクタ型SIMSを用いた。

図4にMCs<sup>+</sup>, MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンの実効二次イオン収量を示す。各元素ともAlの組成にかかわらず実効二次イオン収量にはほとんど変化がない。つまり、一次イオン入射角度60deg.近傍ではCs<sup>+</sup>のイオン化率やスパッタリング収量に変化がないため、MCs<sup>+</sup>およびMCs<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを検出すると、イオン収量の変化を抑制つまりマトリクス効果を抑制できることがわかった。

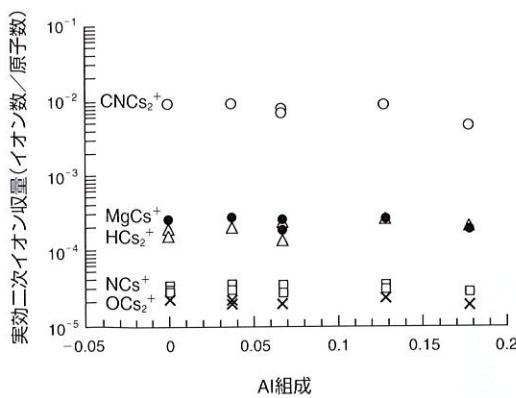


図4. AI組成に対する各測定元素の実効二次イオン収量 マトリクス効果抑制に適してある条件下での各測定元素の実効二次イオン収量(実験条件: 実効一次イオンエネルギー3keV, 電流量70nA, 一次イオン入射角度57deg.)  
AI content dependence of useful yield for each measurement element

#### 4 MCs<sup>+</sup>とMCs<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンのイオン生成過程

マトリクス効果を抑制できる測定条件を見いだしたので、次に二次イオン生成過程について述べる。

3章で示したMCs<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンの二次イオン生成過程は以下のように考えられる。過程(2)のように中性粒子(M, MCs)にCs<sup>+</sup>が結合してMCs<sup>+</sup>やMCs<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンが生成したとすると、Al組成に対するCs<sup>+</sup>の二次イオン強度が一定の測定条件下

では中性粒子もイオン化率の影響を受けないため、Al組成に対する二次イオン収量変化はなく、マトリクス効果は抑制されるはずである。また、過程(3)のようにMCs<sub>2</sub><sup>+</sup>がM<sup>-</sup>にCs<sup>+</sup>イオン2個が再結合して生成したとすると、Al組成に対する感度変化はM<sup>-</sup>イオン検出の際と同様の傾向を示すはずである。

したがって、Al組成の異なるAlGaN膜における各種元素のMCs<sup>+</sup>, MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>, M<sup>±</sup>イオンの実効二次イオン収量の変化を調べれば過程(2), (3)のどちらが支配的であるかを判断できる。

そこで、一次イオン入射角度を42deg.とし、Cs<sup>+</sup>イオンの変化は少ないがM<sup>±</sup>イオンの変化は期待される条件下で、MCs<sup>+</sup>, MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン, M<sup>±</sup>イオンの二次イオン収量変化の比較を行なった。図5にMCs<sup>+</sup>, MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンおよびM<sup>±</sup>イオンを検出したときの各元素の実効二次イオン収量のAl依存性を示す。

MCs<sup>+</sup>, MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン検出は一次イオン入射角度57deg.の場合とほぼ同様にマトリクス効果を抑制できているが、M<sup>±</sup>イオン検出ではAl組成に対して実効二次イオン収量が変化しているようすがわかる。MCs<sup>+</sup>, MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>などはイオン化率

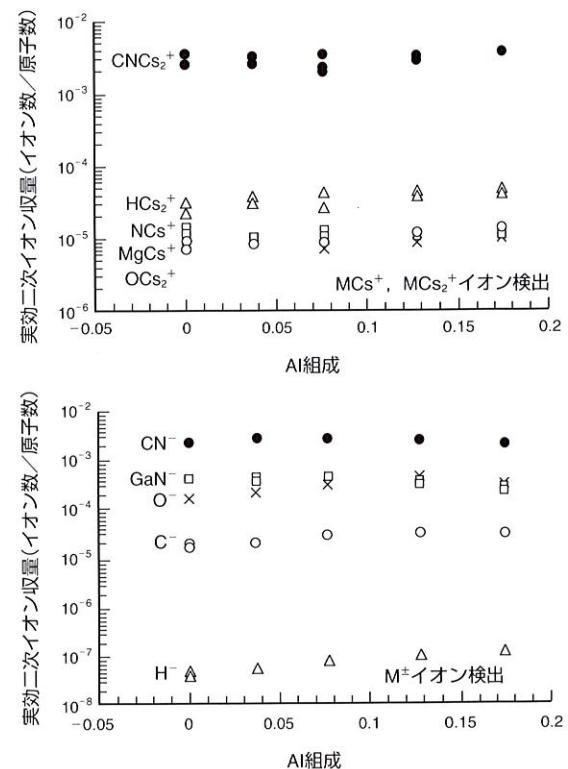


図5. MCs<sup>+</sup>, MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンとM<sup>±</sup>イオンの実効二次イオン収量  
MCs<sup>+</sup>, MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン検出に比べM<sup>±</sup>イオン検出の場合、Al組成に対する実効二次イオン収量の変化が大きくなる。(実験条件: 実効一次イオンエネルギー5.5keV, 電流量70nA, 一次イオン入射角度42deg.)  
Comparison of useful yields of MCs<sup>+</sup> and MCs<sub>2</sub><sup>+</sup> ions and that of M<sup>±</sup> ions at 42 deg. incidence

の影響を受けない中性元素や二次イオン強度変化があまり大きくないCs<sup>+</sup>イオンがイオン生成に関与しているのに対し、M<sup>±</sup>のイオン検出では測定元素のイオン化率の変動が直接実効二次イオン収量に反映しているためと考えられる。

例外としてCN<sup>-</sup>イオンがAl組成にかかわらず実効二次イオン収量が一定であるが、CN<sup>-</sup>は電子親和力が3.82eVと大きく<sup>[3]</sup><sup>[4]</sup>、負イオンになりやすい特性をもっている。このため、マトリクス効果の影響を受けにくかったものと推察される。

図5の結果を表にまとめたものを表1に示す。表1はGaN膜における実効二次イオン収量を1とした場合のAl<sub>0.17</sub>Ga<sub>0.83</sub>N膜の実効二次イオン収量を示している。一次イオン入射角度42degの場合でもM<sup>±</sup>イオン検出に比べMCs<sup>+</sup>、MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン検出はマトリクス効果を2倍以上抑制できている。

表1. MCs<sup>+</sup>、MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンとM<sup>±</sup>イオンの実効二次イオン収量の変化  
Differences between useful yields of MCs<sup>+</sup> and MCs<sub>2</sub><sup>+</sup> ions and that of M<sup>±</sup> ions

検出イオン	Mg	H	CN	C	O
MCs <sup>+</sup>	1.5	—	—	—	—
MCs <sub>2</sub> <sup>+</sup>	—	1.6	1.1	—	1.0
M <sup>±</sup> /M <sup>-</sup>	3.6	3.0	0.9	1.6	2.5

以上の結果から、MCs<sup>+</sup>、MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>の二次イオン生成過程について考察する。表1から、OCs<sub>2</sub><sup>+</sup>はAl組成にかかわらず、ほぼ一定の実効二次イオン収量が得られているため、二次イオン生成過程では中性粒子にCs<sup>+</sup>が再結合する過程が支配的であると推察される。よって、OCs<sub>2</sub><sup>+</sup>の生成過程としては過程(2)であると考えられる。CNCs<sub>2</sub><sup>+</sup>もAl組成にかかわらず一定の実効二次イオン収量が得られた。しかし、CNCs<sub>2</sub><sup>+</sup>の場合、過程(3)で生成されたとしても、CN<sup>-</sup>がもともとマトリクス効果を受けにくいイオンであるため、Al組成に対する実効二次イオン収量の変化は小さい。したがって、今回の結果からだけでは、イオン生成過程を判断することはできなかった。

一方、MgCs<sup>+</sup>、HCs<sub>2</sub><sup>+</sup>については、Al組成増加とともに実効二次イオン収量が増加しており、イオン生成過程にはMg<sup>+</sup>やH<sup>-</sup>が寄与していると見受けられる。しかし、M<sup>±</sup>イ

オン検出の場合よりも実効二次イオン収量変化は少ないとから、イオン生成過程はM<sup>±</sup>イオンに関与する過程(3)とマトリクス効果を抑制しやすい過程(2)の混合過程と考えられる。

## 5 あとがき

SIMS分析においてマトリクス効果を受けやすい化合物半導体である青色レーザ用のGaN系材料について、マトリクス効果抑制の検討を行なった。一次イオン入射角度60deg、近傍でスパッタ収量やMCs<sup>+</sup>、MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン検出の実効二次イオン収量が組成変化に対しほぼ一定になり、マトリクス効果の抑制に有効であることが明らかになった。さらに、MCs<sup>+</sup>、MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンの二次イオン生成過程についての知見が得られた。

しかし、MCs<sup>+</sup>、MCs<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを用いてもすべての元素でマトリクス効果が完全に抑制されているわけではない。今後、他の半導体材料、他の不純物元素のSIMS分析への展開を図る際に、あわせて留意していく必要がある。

## 文 献

- (1) Y. Gao, A new secondary ion mass spectrometry technique for III-V semiconductor compounds using the molecular ion CsM<sup>+</sup>. J. Appl. Phys. 64, 7, 1988, p.3760-3762.
- (2) Y. Gao, et al. SIMS IX. Chichester, JOHN WILE & SONS, 1994, 406p.
- (3) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69<sub>th</sub> EDITION F-174
- (4) 科学便覧 基礎編II 587p.



本郷 智恵 HONGO Chie

研究開発センター 環境技術・分析センター研究主務。  
半導体の二次イオン質量分析法の研究・開発に従事。応用物理学会、日本物理学会会員。  
Environmental Engineering & Analysis Center.



富田 充裕 TOMITA Mitsuhiro

研究開発センター 環境技術・分析センター研究主務。  
半導体の二次イオン質量分析法の研究・開発に従事。応用物理学会会員。  
Environmental Engineering & Analysis Center.



鈴木 真理子 SUZUKI Mariko

研究開発センター 個別半導体基盤技術ラボラトリー研究主務。赤色半導体LD、緑色LEDの研究・開発を経て、現在は青色半導体LDの研究・開発に従事。応用物理学会、結晶工学分科会会員。  
Advanced Discrete Semiconductor Technology Lab.