

# ウエットエッチングを併用した SIMS による酸化膜中の Na 分析

Na Depth Profiling Technique in SiO<sub>2</sub> Films Using SIMS Analysis Combined with Stepwise Etching

齋藤 玲子  
R.Saito

Si 酸化膜中の Na は、半導体や液晶デバイスの特性不良を引き起こすため、その正確な評価が求められている。しかし、通常の SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) 分析では、電界誘起拡散のためにこの評価は困難である。そこで、希フッ酸によるウエットエッチングと SIMS を併用した手法を検討した。この方法では、ウエットエッチング後の酸化膜表面に Ag 膜を蒸着後、SIMS 分析する。得られた Ag/Si 酸化膜界面の Na 強度をエッチング深さに対してプロットする。これを、酸化膜の深さ方向に段階的に繰り返すことにより、Na の深さ方向分布を得る。

この手法の開発により、特殊な分析上の技術や、装置の大幅な改良を必要とせず、Si 酸化膜中の Na の正確な評価が可能となった。

This paper describes a study on a new procedure to obtain accurate secondary ion mass spectrometry (SIMS) depth profiles of Na in SiO<sub>2</sub>. SiO<sub>2</sub> on Si samples implanted with Na were treated with HF solution to etch off a certain volume of the oxide, and the surface was analyzed with SIMS after being coated with Ag. The Na intensity at the Ag/SiO<sub>2</sub> interface was plotted against the etched-off depth, and thus the depth profile of Na was obtained.

The new procedure is both effective and easy to perform. It requires no special devices or systems, and has the possibility of wide application to various SiO<sub>2</sub> samples.

## 1 まえがき

近年、半導体や液晶デバイスの高性能化に伴い、プロセス開発の効率化や製造歩留りの向上がますます重要となってきた。このためには、使用される薄膜の膜質や膜中不純物を高感度、高精度に評価し、その結果をプロセス開発や工程改善に寄与させることが不可欠である。しかし、これらの評価技術については、既存の装置を用いて分析条件を適正化するだけでは評価が困難な場合が多く、さらに高度化が求められている。そこで、われわれは種々の機器分析装置について高感度、高精度な分析手法の開発を進めている。

膜中微量不純物の高感度分析としては、一般に SIMS が用いられているが、われわれは次のような方法による分析感度向上を検討してきた。

- (1) 膜中不純物分析高感度化のためのマイクロボリューム SIMS<sup>1)</sup>
- (2) 表面高精度分析のための Si キャップ法<sup>2)</sup>
- (3) Si 酸化膜中の可動イオン (Na) 分析法<sup>3)</sup>

今回、これらの中から、(3)の Si 酸化膜中の Na 分析法として、ウエットエッチングと SIMS を併用する手法を開発したので、以下に紹介する。

## 2 Si 酸化膜中 Na 分析の問題点

液晶ディスプレイは、図 1 に示すようにガラス基板上に薄膜トランジスタ (TFT) を形成する。このため、ガラス中の Na などの微量成分が、ゲート絶縁膜の Si 酸化膜中に拡散しやすいと考えられている。絶縁膜中の Na は、絶縁耐圧、しきい値電圧の変動など、デバイス特性に悪影響を及ぼすことが知られており、拡散を低減するプロセス開発が求められている。このためには、膜中 Na の濃度、深さ方向分布などの正確な評価を行い、プロセス条件との対

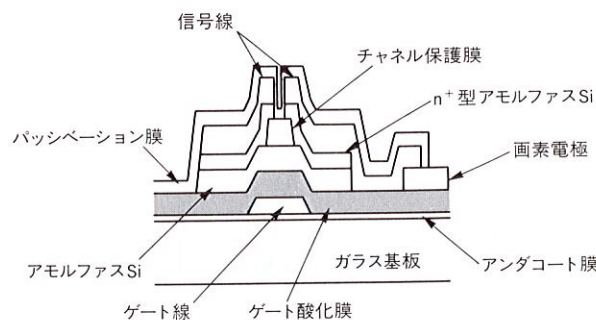


図 1. 液晶ディスプレイ薄膜トランジスタの断面  
液晶ディスプレイのトランジスタはガラス基板の上に形成されている。

Cross-sectional outline of thin-film transistor

応づけを行うことが効果的である。

SIMS は、試料表面に一次イオンを照射して、スパッタリングにより発生した二次イオンを質量分離して検出する手法で、薄膜中微量不純物の高感度分析に有効である。しかし、Si 酸化膜中の Na は図 2 のモデルに示すように、一次イオンの照射や二次電子の放出による試料表面の帯電の影響を受けて膜中を移動する、いわゆる“電界誘起拡散”を起こしやすい。このため、通常の SIMS 分析での正確な深さ方向分布の評価は困難といわれている。

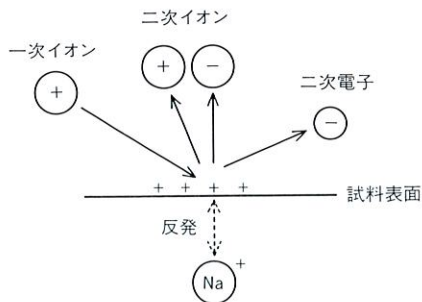


図 2. 電界誘起拡散発生モデル イオン照射や、二次電子の放出により試料表面が帯電し、可動イオンは膜中を移動する。

Model of Na migration during SIMS analysis

例として、Na をイオン注入した Si 熱酸化膜試料を、通常の SIMS 分析法で分析した結果を図 3 に示す。マトリックス元素の Si、O が安定して検出されており、帯電

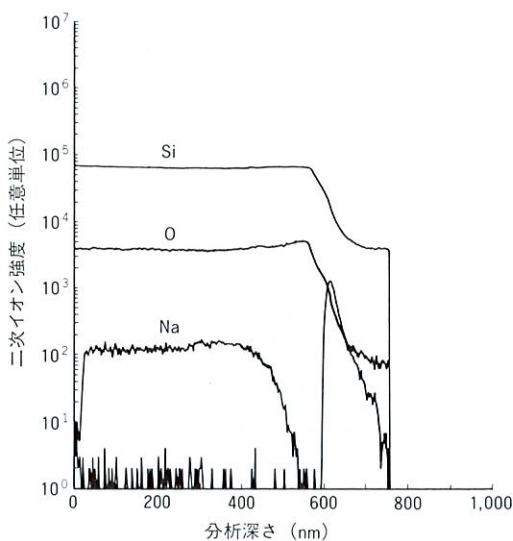


図 3. 通常の SIMS 分析法による Na イオン注入 Si 酸化膜分析結果 Na は電界誘起拡散を起こし、膜全体に拡散して見える。

Depth profile of Na in SiO<sub>2</sub> film by conventional SIMS analysis

の補正が適切に行われていると判断できる。しかし、この分析条件でも Na は、イオン注入のシミュレーションで予想される分布(深さ 50nm 付近にピークをもつガウス分布)と大きく異なっており、見かけ上酸化膜全体に拡散した分布を示している。これは、測定時のわずかな試料表面の帯電によって電界誘起拡散が起きたためと考えられる。

このように、Na はわずかな帯電によっても膜中を移動していくため、通常の SIMS 分析法で Si 酸化膜中 Na の深さ方向分布を評価することは困難である。

この現象については、多くの解析が行われている<sup>(4),(5),(6)</sup>。また、Si 酸化膜中の Na を正確に評価する手法も、これまでにさまざまな研究がなされている(表 1)。これらの手法は、それぞれ、その有効性が確認されているものである。しかし、Magee ら(a)、および Migeon ら(b)の検討した帯電補正に用いる電子線照射条件の適正化<sup>(7),(8)</sup>は、厳密な条件設定が必要であり、かつデータ再現性が乏しく、あまり実用的ではない。また、Nagayama ら(c)による帯電自己補正法<sup>(9)</sup>は、Na イオンの検出を行うという分析法で、有効な手法ではあるが、特定の装置でだけ適用可能な手法でしかなく、検出感度の点でも問題がある。一方、林ら(d)による液体窒素試料冷却法<sup>(10),(11)</sup>は、装置の大きかりな改造が必要となる。

以上のように、いずれの手法も汎(はん)用性に乏しく、また、これらの方法を用いても低密度で Na が移動しやすい膜では深さ方向分布の評価に問題がある。

表 1. これまでに検討された Si 酸化膜中の Na の評価法  
Previous studies of Na analysis in SiO<sub>2</sub> films

研究者	使用装置	内 容
(a) Magee, ほか	Q-pole 型	電子照射エネルギー条件の検討 (数 keV の電子線使用で効果あり)
(b) Migeon, ほか	セクタ型	分析時の電荷の出入りの総数が等しくなるよう照射電子の量を調節
(c) Nagayama, ほか	セクタ型	垂直入射型電子中和銃による帯電の自己補正 (-イオンを検出)
(d) 林, ほか	Q-pole 型	液体窒素による試料冷却

### 3 ウェットエッチングと SIMS の併用

われわれは、上述問題を回避し、Si 酸化膜中の Na の深さ方向分布を容易に、かつ正確に評価する手法の開発を進めてきた。まず、一次イオンや電子中和銃の照射条件適正化などを検討したが、先に述べたように、Na の電界誘起拡散を防ぐことはできなかった。

続いて、絶縁物の SIMS 分析で一般的に行われるように、表面に Ag を蒸着した SIMS 分析を行った。

この方法により、Naの二次イオン強度がAg/Si酸化膜界面で極大値をもつという結果が得られた。また、同一濃度の試料、および同一条件の測定で再現性のよい値となることもわかった。これは、表面にAgが存在している間は試料表面の帯電によるNaの移動は起こらず、Ag/Si酸化膜界面のNaのピークは、Si酸化膜の最表面のNa濃度を反映していると考えられる。そこで、深さ方向の情報を得るために薬液によりSi酸化膜をエッチングし、これと、膜表面にAgを蒸着したSIMS分析を併用することを試みた。

### 3.1 実験方法

この手法では、スパッタリングの代わりに薬液を用いて膜をエッチングする。このとき、エッチング量を変えることにより、酸化膜の任意の深さにおけるNaを検出することができる。図4に分析の手順を示す。まず、酸化膜を10%希HF水溶液によりエッチングしたのち純水で洗浄、乾燥する。この表面に、試料の帯電を防ぐためにAgを50nm程度蒸着して、SIMS分析を行う。この分析結果からAg/Si酸化膜界面でのNa強度の極大値を求め、エッチング深さに対してプロットし、Naの深さ方向分布を得る。

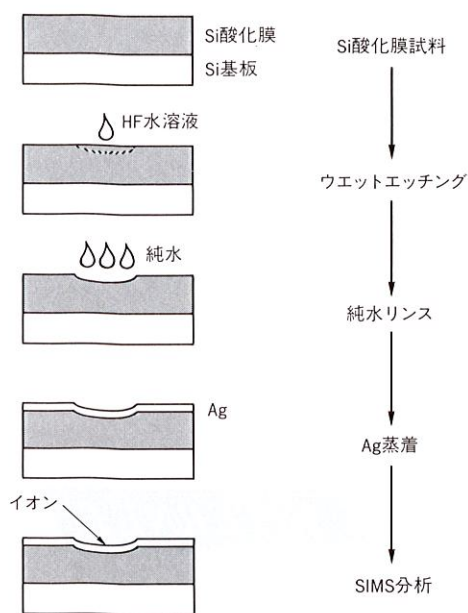


図4. Si酸化膜中のNa分析の実験手順 スパッタリングの代わりにウェットエッチングを用いて、Naの移動を防ぐ。

Flowchart of experimental procedure

試料は、2種類のSi熱酸化膜に<sup>23</sup>Naをイオン注入したものを用いた。詳細を表2に示す。SIMS分析には、Q-pole型のVG Scientific社製SIMSLAB3を用いた。一次イ

表2. 分析に使用したSi酸化膜試料  
Details of samples used

試料 No.	Si酸化膜厚さ (nm)	注入エネルギー (keV)	ドーズ量 (atoms/cm <sup>2</sup> )
1	550	30	5 × 10 <sup>13</sup>
2	1,000	65	1 × 10 <sup>15</sup>

オンには、8kV、30nAのO<sub>2</sub><sup>+</sup>を用い、照射面積は200 × 400 μmとした。表面電荷の中和のための電子銃は、500 eV、1 μAで使用した。

### 3.2 分析例：熱酸化膜中Naの分析結果

図5に分析結果を示す。実験値には定数を乗じ、縦軸を濃度に換算した。実線、点線は、それぞれの試料におけるイオン注入のシミュレーション結果である。なお、通常はAg/Si酸化膜界面では導電性が大きく変化し、試料表面電位が大きく変動する。このため、二次イオン強度が不安定になり、再現性に問題の生ずることが懸念されたが、実際には問題はなかった。

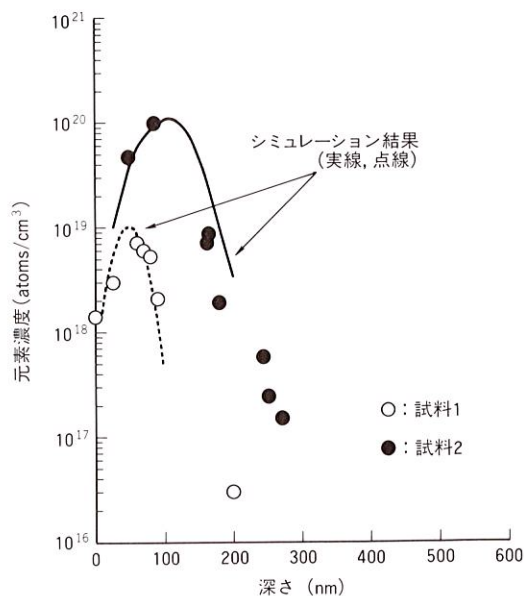


図5. ウェットエッチングとSIMSの併用によるSi酸化膜中のNa分析結果 どの試料も、ほぼシミュレーションと一致した結果が得られている。

Depth profiles of Na in SiO<sub>2</sub> films obtained by wet etching and SIMS

図から明らかなように、膜厚、注入条件の異なる試料のいずれもほぼ理論と対応したプロファイルが得られている。一般的には、膜厚が異なる場合に試料の帯電量が異なり、深さ方向プロファイルに影響を及ぼすと考えられるが、この手法では帯電量などの影響を受けにくかったためと考えられる。これは、CVD (Chemical Vapor Deposition)

膜など、異なる膜質の評価にも適用が可能であることを示唆している。

また、この手法はマイルドな薬液によるエッチングで、上の層を取り除いてから目的とする深さの部分だけを分析する。したがって、先に表1で示した種々の方法で問題となる表面から膜/下地界面へのNaの移動による、深さ方向濃度分布のひずみは生じないと考えられる。しかし、反面、エッチングに用いる水溶液中の不純物、蒸着用Agの純度、試料の取扱いには十分注意を払ってNaのバックグラウンドを低下させ、検出下限を下げる必要がある。今回の測定条件では、 $3 \times 10^{16}$ atoms/cm<sup>2</sup>程度の検出下限が得られた。

#### 4 あとがき

通常のSIMS分析では困難とされる、Si酸化膜中のNaの深さ方向分布を正確、簡便に分析する手法を開発した。膜表面をウェットエッチングした後、酸化膜表面にAgを蒸着してSIMS分析を行い、これを繰り返して深さ方向分布を求める。また、この方法は、特殊な分析上の技術や大幅な装置の改良を必要としない。さらに、膜厚の異なる

Si酸化膜中Naの評価が可能であることから、帯電の影響を受けにくいと考えられる。この結果は、この手法が膜質の異なる多様な試料に応用できる可能性を示している。

#### 文 献

- (1) 牧野伸顕, 他: 第42回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 703 (1995)
- (2) P. Williams, et al: Appl.Phys.Lett., 36p., 842(1980)
- (3) 渡辺玲子, 他: 表面科学, 16, p.58(1995)
- (4) D.V.McCaughan, et al: Phys.Rev.Lett., 30, p.614(1973)
- (5) C.J.Vriezema, et al: Proc.SIMS VII, p.619(1989)
- (6) S.Nagayama, et al: Proc.SIMS VIII, p.463(1991)
- (7) C.W.Magee, et al: Appl.Phys.Lett., 33, 2, p.193(1978)
- (8) H.N.Migeon, et al: Surface and interface analysis, 16, p.9(1990)
- (9) S.Nagayama, et al: Proc.SIMS VII, p.655(1989)
- (10) 林 泰夫, 他: 分析化学, 42, p.243(1993)
- (11) Y.Hayashi, et al: Proc.SIMS IX, p.864(1994)



齋藤 玲子 Reiko Saito

生産技術研究所プロセス技術研究部。  
表面分析技術の開発に従事。日本表面科学会、応用物理学会、日本分析化学会会員。  
Manufacturing Engineering Research Center

## INTERNET



インターネットでも東芝レビューを紹介しています。

毎月、本誌論文の中から10件程度を選び、要旨と図・表の一部を紹介しています。

東芝のホームページの技術から入ることができます。

URL : <http://www.toshiba.co.jp>