

半導体デバイス技術の発展に伴い、深さ方向分解能、定量精度、軽元素の検出限界に優れた二次イオン質量分析法 (SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry) が求められている。深さ方向分解能の向上には一次イオンの入射角、エネルギー、さらには試料温度の最適化を図る必要がある。定量精度の向上には、 $MCs^+$  イオンの利用が検討されており、組成の異なる化合物半導体中の組成、不純物分析でその定量精度向上が認められている。軽元素分析の際には、スパッタ速度を上げて、真空チャンバ内の残留ガスの影響をできるだけ排除しなければならない。最適条件下では、Si 中酸素の深さ方向分布を  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下の低濃度まで測定することができる。このように、半導体デバイスの二次イオン質量分析では各試料の分析目的、形態に応じた分析条件の最適化が重要となる。

With the progress of semiconductor devices, advanced secondary ion mass spectrometry (SIMS) techniques having better depth resolution, quantitative analysis accuracy, and detection limit of residual gas elements are required. Depth resolution can be improved by optimization of the primary ion incidence angles, energy, and sample temperature in some cases.

We investigated the  $MCs^+$  ion as a means to improve the accuracy of quantitative analysis, and found that it yields higher accuracy in the composition and impurity determination of GaAlAs samples with different compositions. The analysis of residual gas elements requires a high sputtering rate in order to exclude the influence of residual gases in the vacuum chamber. Oxygen profiles in silicon can be measured down to  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  under optimized conditions.

These results show that the optimal conditions for SIMS analysis should be sought according to the purpose of each analysis and each sample structure.

### 1 まえがき

半導体デバイスは高性能、高集積化のために日進月歩で進化している。新しく研究・開発された半導体デバイスの評価には、それに伴う新しい分析技術が必要とされる。各種の分析技術のなかで、SIMS は試料中の特定領域の不純物濃度を測定できる唯一の方法である。このため、Si 半導体デバイス、GaAs などの化合物半導体デバイスの研究・開発には不可欠の分析手法となっている。

最近の SIMS 分析に要求される項目は、①深さ方向分解能、②定量精度、③軽元素の検出限界、④微小領域分析である。特に、半導体デバイスの高密度化に伴い、構造が薄膜化 (100 nm 以下、ときには 10 nm 以下) する傾向にあるため、きわめて高い深さ方向分解能が要求されている。

ここでは、上記①、②、③の分析事例について紹介する。

### 2 深さ方向分解能

SIMS の深さ方向分解能は、クレータ形状の影響がない理想的な状態を考えると、主に真の界面幅、ミキシング効果 (一次イオン照射による試料表面原子層のかき乱し効果) とスパッタによるミクロな表面荒れで決定される<sup>(1)</sup>。

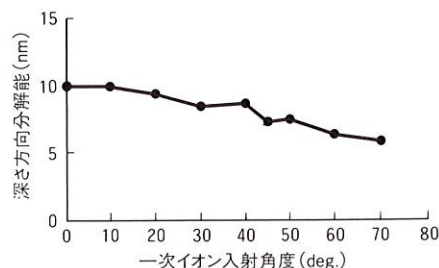


図1. 深さ方向分解能の一次イオン入射角度依存 一次イオン入射角度に対する InGaAsP/InP 多層膜試料の深さ 300 nm における深さ方向分解能で、入射角度を大きくすると、深さ方向分解能が向上する。

Dependence of depth resolution on primary ion incidence angle

一般に、一次イオンを低エネルギー、斜入射で試料に入射させるとミキシング効果を抑制できると言われている。しかし、Si 基板の SIMS 分析においては、斜入射の場合に表面荒れが生じやすく<sup>(2)</sup>、深さ方向分解能の劣化要因となる場合もある。そこで、この深さ方向分解能の一次イオン入射角度依存性を化合物半導体多層膜 (InGaAsP/InP) について調べた。一次イオン種は  $Cs^+$ 、加速エネルギーは 3 keV、電流量は 20 nA、ラスタサイズは 250  $\mu\text{m}$  とした。図1の実験結果から、一次イオン入射角度 60~70 deg. 近傍 (試料表面垂直方向を 0 deg. と定義) が深さ方向分解能に優れて

いることがわかる。

また、MacLaren らは GaAs 試料において試料温度が高いほどスパッタにより表面は荒れやすいことを報告している<sup>(3)</sup>。そこで、SIMS の試料冷却システムを用いて ZnSe 試料を 140 K に冷却し、深さ方向分解能の比較を行った。図 2 (a) に室温、(b) に試料冷却条件下で測定した ZnSe/CdZnSe 多層膜試料の深さ方向分布を示す<sup>(4)</sup>。室温条件下では深さ方向に界面急峻(しゅん)性が劣化し、CdZnSe 層での二次イオン強度も減少しているが、試料冷却条件下では界面の急峻性が向上し、二次イオン強度も各層で一定であるのがわかる。

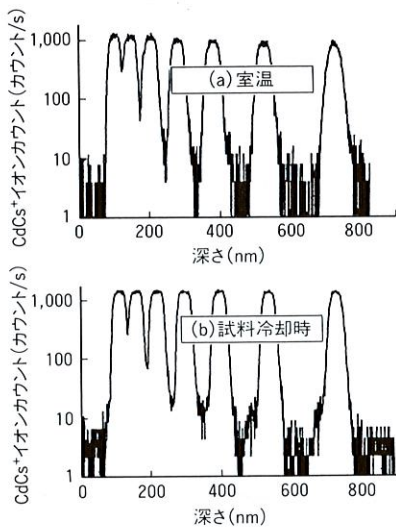


図 2. 室温と試料冷却時の多層膜試料の深さ方向分布 ZnSe/CdZnSe 多層膜試料の深さ方向分布 (CdCs<sup>+</sup>イオン測定) で、冷却時のほうが界面の急峻性がよい。

Depth profiles of multilayer samples measured at room and low temperatures

試料温度、一次イオン入射角度による深さ方向分解能の変化を図 3 に示す<sup>(4)</sup>。図 3 から特に一次イオン入射角度 30 deg. の条件下で試料冷却の効果は著しいことがわかる。これらの原因を確認するため、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いてスパッタ面を観察した。図 4 に入射角度 30 deg., 室温下でスパッタした試料表面の AFM 像を示す<sup>(4)</sup>。この図からスパッタ面に析出物および波状の荒れが観察される。この析出物は、斜入射になるにつれて数、大きさともに減少し、60 deg. では表面自体も荒れにくくなっていた。試料冷却によっても、これら表面荒れは抑制できる。したがって、60 deg. に比べ表面の荒れている 30 deg. の条件のほうが、試料冷却の効果は顕著に表れたものと推察できる。

以上から、化合物半導体試料において、一次イオン入射角を斜入射にすることにより SIMS の深さ方向分解能は向上し、さらに ZnSe 試料では試料冷却により深さ方向分解能がさらに向上することが確認できた。

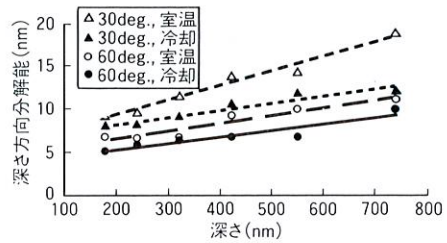


図 3. 深さ方向分解能の試料温度および一次イオン入射角度依存性 試料温度、一次イオン入射角度を変化させた場合の深さ方向分解能で、入射角度 30 deg. の条件下で試料冷却の効果は著しい。

Dependence of depth resolution on sample temperature and primary ion incidence angle

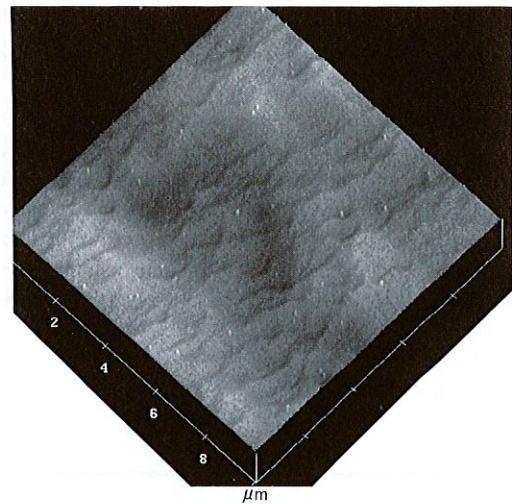


図 4. スパッタ後の試料表面の AFM 像 入射角度 30 deg., 室温条件下で深さ 0.8 μm までスパッタした ZnSe/CdZnSe 試料多層膜試料表面の AFM 像。析出物および波状の荒れが認められる。

AFM image of ZnSe/CdZnSe multilayer sample surface after ion sputtering

### 3 定量精度

SIMS の最大の問題点は、元素間のイオン化効率の差が数けたもあること、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効率が大きく変化すること (マトリックス効果) である。ほとんどの材料間においてこのマトリックス効果が認められるため、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 (例えば GaAlAs 系) 分析では、組成ごとに濃度校正用の標準試料が必要となる。

このような課題に対して、Y.Gao は一次イオンに Cs<sup>+</sup> を用い、測定対象元素 M と Cs<sup>+</sup> が結合した MCs<sup>+</sup> イオンを測定することによりマトリックス効果を抑制できることを報告した<sup>(5)</sup>。これは、Cs<sup>+</sup> イオンと、マトリックスにより変化するイオン化機構によらない中性粒子 M<sup>0</sup> とが結合するためであると言われている。

図 5 に Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 化合物の組成比 x を変化した場合の

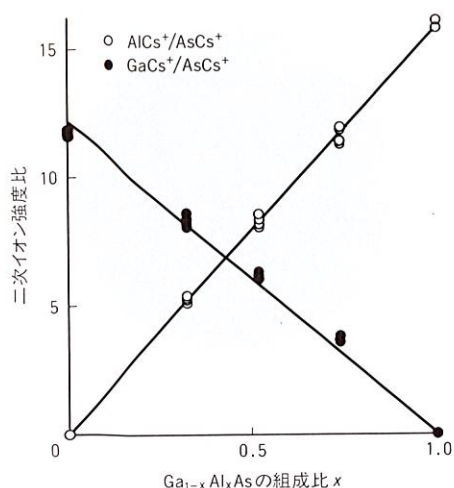


図5. GaAlAs 組成に対する二次イオン強度変化 Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 組成比  $x$  に対して AICs<sup>+</sup>, GaCs<sup>+</sup>イオン強度 (AsCs<sup>+</sup>イオンとの比) が直線的に変化している。

Variation of secondary ion intensity with GaAlAs composition  $x$

AICs<sup>+</sup>と GaCs<sup>+</sup>イオン(AsCs<sup>+</sup>イオンとの比)の挙動を示す<sup>(6)</sup>。一次イオン種は Cs<sup>+</sup>, エネルギー 5.5 keV, 電流量 10 nA とした。通常の正イオン (Al<sup>+</sup>, Ga<sup>+</sup>, As<sup>+</sup>) を測定した場合は, そのイオン強度変化が組成比に対して直線性をもたないと言われているが, この CsM<sup>+</sup>イオンの場合には直線性をもつことがよくわかる。このイオンを測定すれば, 従来の SIMS 法では不可能と言われた組成定量が可能になる。

また, この GaAlAs 化合物の p 型ドーパントとして用いられる Mg の相対感度係数<sup>(7)</sup> (イオン強度を濃度に変換するための係数でイオン化効率の変化を示す) は, MgCs<sup>+</sup>イオンの測定により, 組成比  $x$  によらず一定である (図 6)<sup>(6)</sup>。すなわち, MgCs<sup>+</sup>も組成変化の影響を受けないということになる。このため, 組成ごとの標準試料を用いなくても, 一標準試料だけで高精度な濃度定量が可能となる。

このように, MCs<sup>+</sup>イオンは従来の SIMS 分析になかった優れた定量性をもつことがわかる。今後, 各種半導体材料への応用が期待される。

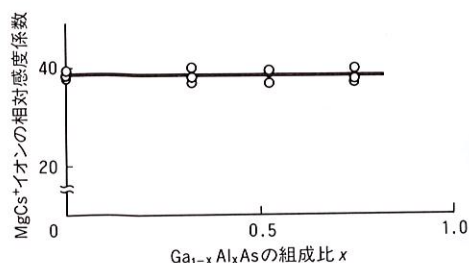


図6. GaAlAs 組成比に対する MgCs<sup>+</sup>イオンの相対感度係数

Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As 組成比  $x$  の変化に対して AsCs<sup>+</sup>イオンに対する MgCs<sup>+</sup>イオンの相対感度係数は一定である。

Variation of relative sensitivity factor of MgCs<sup>+</sup> ion with GaAlAs composition

#### 4 軽元素の検出限界

半導体中の軽元素 (H, C, O など) は膜の抵抗値の増大や深い準位の形成など, デバイス特性に悪影響を与えられている。このため, 軽元素分析は SIMS 分析のなかで重要な分析項目の一つとなっている。

SIMS 分析は通常 10<sup>-7</sup>Pa 以下の高真空チャンバ内で行うが, このような条件下でもチャンバ内の残留ガス (主成分は H, C, O などからなる分子) は軽元素の検出限界に影響する。これは, 残留ガスがスパッタ面に付着し, 試料中の軽元素とともにイオン化して検出されるためである。

この解決策として真空度の向上が考えられるが, 装置の改造を伴うため一般に困難である。一方, 一次イオン電流密度を増加させることにより, スパッタ速度を上げて残留ガスの影響を受けにくくすることができる。

検出限界に対する残留ガス吸着の影響を評価するため, 酸素を含まない FZ-Si 試料 (フローティングゾーン法により作成した試料で酸素濃度が 10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup>以下) を測定した。図 7 は, 一次イオン電流密度を変化させた場合の FZ-Si 試料における酸素の検出限界濃度 (任意単位) を示す。このとき, 一次イオン種は Cs<sup>+</sup>, 加速エネルギー 14.5 keV, 電流量は 170 nA で, ラスタサイズを変化させることにより電流密度を制御した。この図から, 一次イオン電流密度の増加に反比例して, 酸素の検出限界は減少することがわかる。

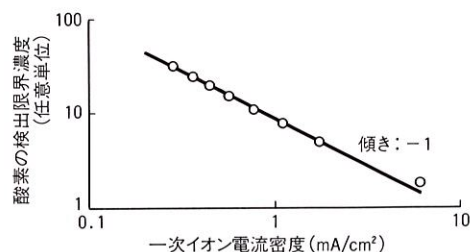


図7. 一次イオン電流密度に対する酸素の検出限界濃度 電流密度の増加に反比例して酸素の検出限界が向上している。

Dependence of detection limit of oxygen on primary ion density

このように, 一次イオン電流密度の高密度化により, 検出限界の低い測定条件を得ることができる。ただし, ラスタサイズの縮小により極度に電流密度を増加させると, ラスタ領域周囲に残る自然酸化膜の影響を受けるため, 一次イオン電流密度に対して検出限界濃度は一様に下がらない。

酸素を含んだ CZ-Si ウェーハ (チョクラルスキー法により成長させた Si ウェーハ) を, 1,000°C 以上の高温で熱処理すると, Si ウェーハ表面近傍では酸素の外方拡散による無欠陥層, 試料内部では酸素の析出 (SiO<sub>2</sub>) による欠陥発生領域が生ずる。この現象は, デバイスを作成する表面での欠

陥低減およびバルク中での不純物ゲッタリングという二つの効果をもたらすため、有効な Si ウェーハ前処理方法となっている。このような効果は熱処理前の酸素濃度および熱処理後の酸素、析出物の分布に大きく影響されるため、試料中の酸素濃度評価が非常に重要となる。

図 8 に熱処理前後の Si ウェーハ中の酸素濃度分布を示す<sup>(8)</sup>。このとき、一次イオン種は Cs<sup>+</sup>、エネルギー 14.5 keV、電流密度は約 6 mA/cm<sup>2</sup>、真空度 1.3×10<sup>-7</sup>Pa で、酸素の検出限界を向上させるためスパッタ速度を約 25 nm/s まで高めた。熱処理前の試料では酸素濃度は深さ方向に一定であるが、熱処理後は表面近傍 10 数 μm の領域で酸素濃度が外方拡散によって減少している。試料表面での酸素濃度は約 5×10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup>であり、このような低濃度の酸素深さ方向分布は高スパッタ速度条件下でだけ測定可能となる。15 μm より深い領域では酸素濃度が徐々に上昇し、スパイク状の酸素分布が認められる。

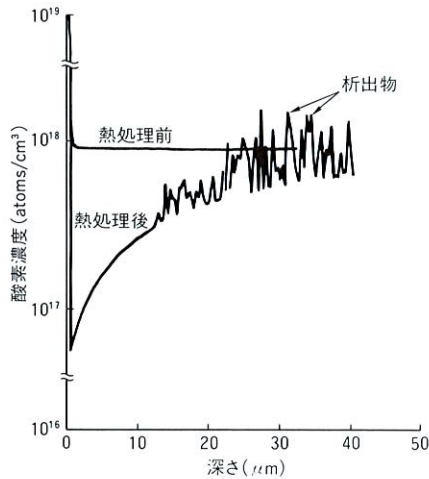


図 8. 熱処理前後の Si ウェーハ中の酸素深さ方向濃度分布 熱処理後、表面近傍では酸素濃度が減少、試料内部では SiO<sub>2</sub>析出物のためスパイク状の分布が認められる。

Depth profiles of oxygen in silicon wafer before and after heat treatment

深さ約 30 μm で、酸素の二次イオン像を測定したところ、図 9 に示すように酸素分布のスパイクに相当する高濃度酸素領域が点在した<sup>(8)</sup>。これは熱処理による SiO<sub>2</sub>析出物に対応するものと思われる。このような二次イオン像を深さ方向に蓄積することにより、三次元的な析出物分布も得ることができる。

このように、一次イオン電流密度の最適化や二次イオン像観察などにより、試料内の微量酸素濃度分布や酸素析出物の空間分布を得ることができる。このような分析技術は Si ウェーハなどの高信頼性化につながるものと思われる。



図 9. 熱処理 Si ウェーハ内部の酸素二次イオン像 直径 150 μm の酸素二次イオン像で、SiO<sub>2</sub>析出物に相当する高濃度酸素領域が点在している。

Oxygen ion image of heat-treated Si wafer

## 5 あとがき

以上、半導体デバイスの深さ方向分解能、定量精度、軽元素の検出限界に留意した SIMS 分析例について紹介した。このように SIMS 分析では、試料の膜厚、要求される定量精度、分析対象元素種などに応じて、一次イオンエネルギー、電流量、入射角度、二次イオン種などの最適な分析条件を選択しなければならない。

今後、二次イオン質量分析法は一次イオン銃の低エネルギー化 (1 keV 以下) による極薄膜分析を中心に進んでいくものと思われる。MCs<sup>+</sup>イオンのようにこれまで測定されていなかった二次イオン種の発見による、定量性や感度に優れた分析も行われるであろう。

## 文 献

- (1) S. Hofmann: Surf. Interface Anal., 2, pp.148-160 (1980)
- (2) G. Carter, et al: Vacuum, 34, 3-4, pp.345-450 (1984)
- (3) S.W. MacLaren, et al: J. Vac. Sci. Technol. A, 10, 3, pp.468-475 (1992)
- (4) C. Takakuwa, et al: Appl. Surf. Sci., 103, pp.256-259 (1996)
- (5) Y. Gao: J. Appl. Phys., 64, pp.3760-3762 (1988)
- (6) M. Tomita, et al: Anal. Sci., 7, p.448 (1991)
- (7) A. Benninghoven, et al: Secondary Ion Mass Spectrometry, p.290, John Wiley (1987)
- (8) Y. Yamazaki, et al: Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IX, p.664, John Wiley (1994)



富田 充裕 Mitsuhiko Tomita

研究開発センター 環境技術研究所研究主務。  
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、分析化学会会員。  
Environmental Engineering Lab.



本郷 智恵 Chie Hongo

研究開発センター 環境技術研究所。  
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、物理学会会員。  
Environmental Engineering Lab.