

報 文

同位体希釈二次イオン質量分析法による半導体
材料中のホウ素, ニッケル及びモリブデンの定量川島 泉[Ⓞ], 藤永 清久*, 本間中八郎**

(1986年10月7日受理)

SIMS を用いた同位体希釈法による微量元素の分析方法を検討した。試料溶液にスパイクを添加した後、妨害成分を分離、除去する。この溶液を 5 μ l まで濃縮して SIMS 試料台へ滴下、乾燥させる。乾燥残留物試料を SIMS で分析し、測定した同位体比から目的元素を定量する方法である。 10^{-9} ~ 10^{-6} g オーダーの天然の B, Ni 及び Mo の標準溶液を本法で分析したところ、3 元素とも、相対誤差 5% 以内で定量できた。本法の応用として大規模集積回路 (LSI) プロセスにおけるホウケイ酸ガラス膜中の B, ドライエッチングした後のシリコン基板中の Ni, 及び金属酸化物半導体 LSI のモリブデン電極形成の際に、ゲート酸化膜中へ侵入した Mo を定量した。求めた不純物の絶対量で、SIMS で個体試料を直接測定して得た不純物の深さ方向の二次イオン強度分布を校正し、各不純物の深さ方向の濃度分布をそれぞれ明らかにすることができた。

1 緒 言

近年の超大規模集積回路 (超 LSI) を代表とする半導体デバイスの進歩に伴い、その製造工程における微量分析には、ますます高感度化、高精度化、迅速化が要求されている。SIMS はこの要求に沿うものであるが、定量分析についてはいまだ問題があり、種々の検討がなされている。現在のところ、定量精度が良いと考えられ、多用されているのは、検量線法である。しかし、この方法でも標準試料の選択、適用の範囲、作製方法などに多くの問題が存在する。これらの標準試料の問題を解決する一つの方法として、分析対象試料自身を化学分析して目的元素の絶対量を求め、目的元素の二次イオン強度の深さ方向分布を校正する方法が考えられる。ところが、従来の化学分析法では、元素によっては感度が不足するなどの欠点があった。そこで、著者らは、高感度ではあるが、精度に問題があった SIMS 液滴乾燥分析法¹⁾の改良を意図し、これに同位体希釈法を組み合わせた同位体希

釈二次イオン質量分析法 (ID-SIMS) を検討した。B, Ni, Mo の 3 元素を取りあげて定量性を検討した結果、本法が十分な精度を持つことを確認できたので、これを LSI プロセスにおける実試料の分析へ応用した。

2 実 験

2.1 試 薬

(1) スパイク溶液: B, Ni, Mo 分析用スパイク溶液は、Oak Ridge National Laboratory 製の安定同位体試薬から調製した。ホウ酸の形の ^{10}B 試薬 (同位体存在比 92.41%) は水に溶解して 1 mg/ml の原液とした。金属の形の ^{66}Ni 試薬 (99.08%) は混酸 (塩酸 3 容 + 硝酸 2 容) に溶解し、水で希釈して 100 μ g/ml の原液とした。金属の形の ^{100}Mo 試薬 (97.42%) は混酸 (塩酸 1 容 + 硝酸 2 容) で溶解し、水で希釈して 40 μ g/ml の原液とした。

(2) 天然元素標準溶液: 市販特級のホウ酸を ^{10}B スパイク溶液と同様に調製した。高純度 Ni (99.99%) を ^{66}Ni スパイク溶液と同様に溶解し、168.8 μ g/ml の原液とした。高純度 Mo (99.99%) を ^{100}Mo スパイク溶液と同様に溶解し、203.8 μ g/ml の原液を調製した。

(3) その他の試薬類: 市販特級又は EL 級のものをを用いた。

* 日本電信電話(株)電気通信研究所: 243-01 神奈川県厚木市森の里若宮 3-1

** 日本電信電話(株)電気通信研究所: 180 東京都武蔵野市緑町 3-9-11

Table 1 Relative isotopic abundance of spikes and natural elements (atomic %)

		Boron		Nickel		Molybdenum	
		¹⁰ B	¹¹ B	⁵⁸ Ni	⁶⁰ Ni	⁹⁸ Mo	¹⁰⁰ Mo
Spike	This method	92.4	7.58	0.78	99.2	1.27	95.8
	Certified value†	92.41±0.05	7.59±0.05	0.81±0.02	99.08±0.02	0.96±0.05	97.42±0.05
Natural	This method	20.2	79.7	69.8	25.9	23.3	9.50
	Literature value ²⁾	19.61	80.39	67.9	26.2	23.78	9.63

† Oak Ridge National Laboratory's data sheet

2.2 SIMS

(1) ID-SIMS: 装置は日立 IMA-2 型を使用し, 一次イオンビームは Ar⁺, 加速電圧 10 kV, 静止ビーム, ビーム径 1 mmφ, 電流 0.7 μA であり, 二次イオン加速電圧は 3 kV である. 又絶縁物分析のためエレクトロンスプレーガンを使用した. 試料室真空度は 6.6 × 10⁻⁵ Pa である.

(2) 固体試料の深さ方向分析: 装置は Cameca ims-3f を使用し, 一次イオンビームは O₂⁺, 加速電圧 15 kV, ビーム径 50 μmφ, 電流 1.0 μA, ラスタ面積 250 × 250 μm² であり, 二次イオン加速電圧は 4.5 kV である. 絶縁物分析時にはエレクトロンガンを使用した. 又試料室へ酸素を導入 (ガス圧 1.3 × 10⁻³ Pa) して測定した.

2.3 分析操作

試料を分解した溶液にスパイク溶液と固定剤溶液とを各一定量加える. 固定剤は目的元素の固定並びにこれを液滴乾燥残留物試料の主成分とするために加えるもので, 本実験の場合は, 水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムの 100 μg を用いた. 次に, 例えばフッ化水素酸による Si の揮散や溶媒抽出などの濃縮分離操作によって目的元素以外の主成分, 妨害成分を除去する. この溶液をテフロンビーカーに入れ, ホットプレート上で緩やかに蒸発乾固する. 乾固物に水 20 μl を加え, ミクロピペットのチップの先でかき混ぜて溶解しながら, その 5 μl を分取する. これを SIMS 試料台の高純度アルミニウム蒸着膜表面上へ滴下し, 赤外線ランプで完全に乾燥させ, 固着させる. この液滴乾燥残留物試料において, 目的元素とスパイクが同位体平衡に達していれば, 次の式(1)の関係から, 目的元素を定量できる.

$$\{\alpha - \beta(\alpha_m/\beta_m)\} X/M + \{\alpha_{sp} - \beta_{sp}(\alpha_m/\beta_m)\} Y/M_{sp} = 0 \quad \dots\dots (1)$$

ここで, α, β は分析目的元素の二つの同位体 *i_a*, *i_β* それぞれの天然同位体比である. α_{sp}, β_{sp} は, スパイクの *i_a*, *i_β* それぞれの同位体比である. 又, α_m, β_m は, 目的元素 (天然) とスパイクの混合物の *i_a*, *i_β* それぞれの同位体比である. X, Y は目的元素, スパイクそれ

ぞれの重量であり, M, M_{sp} は, それぞれの原子量である. 液滴乾燥残留物試料を SIMS 測定し, *i_a*, *i_β* の二次イオン強度比から α_m/β_m 比を決定すると式(1)から目的元素の重量 X が求まる.

本実験では, *i_a*/*i_β* として, ¹⁰B/¹¹B, ⁵⁸Ni/⁶⁰Ni 及び ⁹⁸Mo/¹⁰⁰Mo を測定に用いた. 又, スパイクの重量の値 (Y) は, 天然元素の標準溶液を基準とした逆希釈分析で補正した. 本法で実測した 3 元素のスパイク及び天然元素の同位体存在比の一部を Table 1 に示す. 定量には, これらの実測値を使用した.

3 結果及び考察

3.1 定量精度

本法の定量性を調べる実験として, それぞれの天然元素標準溶液から採取した B, Ni, Mo を本法で定量した. その結果を Table 2~4 に示す. 採取量に対する定

Table 2 Analytical results of natural boron extracted from standard solutions

No.	Natural B extracted/μg	¹⁰ B/ ¹¹ B+ (α _m /β _m)	Natural B found/μg	Error, (%)
1	2.0	4.35	2.06	+3.0
2	4.0	2.73	4.11	+2.8
3	6.0	2.04	6.12	+2.0
4	8.0	1.68	7.94	-0.8
5	10.0	1.41	10.0	0
6	20.0	0.893	19.0	-5.0
7	30.0	0.680	29.1	-3.0

Spike ¹⁰B added was 10.56 μg to each sample.

Table 3 Analytical results of natural nickel extracted from standard solutions

No.	Natural Ni extracted/μg	⁵⁸ Ni/ ⁶⁰ Ni+ (α _m /β _m)	Natural Ni found/μg	Error, %
1	1.35	0.198	1.31	-3.0
2	2.02	0.296	2.06	+2.0
3	2.70	0.378	2.74	+1.5
4	3.37	0.449	3.37	0

Spike ⁶⁰Ni added was 4.58 μg to each sample.

Table 4 Analytical results of natural molybdenum extracted from standard solutions

No.	Natural Mo extracted/ ng	$^{98}\text{Mo}^+ / ^{100}\text{Mo}^+$ (α_m / β_m)	Natural Mo found/ ng	Error, %
1	50.9	0.20	51.7	+1.6
2	102	0.37	107	+4.9
3	153	0.48	148	-3.3
4	204	0.60	198	-2.9
5	255	0.71	250	-2.0
6	306	0.83	314	+2.6

Spike ^{100}Mo added was 64.45 ng to each sample.

量値の関係は、こう配1の直線関係となった。相対誤差は $\pm 5\%$ 以内である。

又、SIMS 測定における α_m / β_m 比は、分析時間に対して一定であった。Bの場合、60分間で38回測定したときの相対標準偏差は1.5%であった。以上の結果から、本法での試料調製及びSIMS測定においては、大きな同位体分別効果はなかったものと予想され、ID-SIMSは満足できる定量精度を持つことが分かった。

3.2 LSI プロセスにおける実試料の分析

3.2.1 ホウケイ酸ガラス (BSG) 膜の B の分析

金属酸化物半導体 (MOS) LSI プロセスにおいて、BSG膜は層間絶縁膜、不純物拡散源などとして使用されるため、膜形成時からのBの濃度の正確な管理及び評価が重要となっている。そこで、本法により、膜中のBの絶対量を明らかにし、更に深さ方向の濃度分布を求めた。分析用のBSG膜は、 SiH_4 ガスを用いた化学気相成長方法により、3インチ径のシリコン基板上に265nmの厚さに形成し、これから、膜面積 9 cm^2 を切り出して試料とした。この基板上的BSG膜を白金皿内で10%のフッ化水素酸1mlで溶解し、基板は除去した。溶解液に ^{10}B スパイク10 μg と固定剤の水酸化カリウムを100 μg 加え、ホットプレート上で蒸発乾固してSi分を除去した。乾固物は少量の水で溶解し、テフロンビーカーへ移し入れ、2.3に従ってBを定量した。3回の分析で分析値、2.4, 2.4, 2.6 wt%を得た。一方、BSG膜形成後の基板試料を直接、SIMSで分析し、 $^{11}\text{B}^+ / ^{30}\text{Si}^+$ 強度比の深さ方向分布を求めた。このときの二次イオン強度比の分布の積分値は、上記の分析値と比例関係にある。すなわち、

$$Q = k \sum_{j=1}^n I_{j+} \Delta_x \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$C_1 = k I_{j+} \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 Q は先の定量分析値であり、単位面積当たりの

不純物原子数で表される。本結果では、B原子数 8.02×10^{16} 個/ cm^2 に相当する。 k は感度係数(個/ cm^3)、 I_{j+} は基板試料のある深さ位置における不純物の二次イオン強度比(本測定では $^{11}\text{B}^+ / ^{30}\text{Si}^+$)、 Δ_x は任意の微小単位深さ(cm)、 C_1 はある深さ位置における不純物濃度(個/ cm^3)である。式(2)から k が求まり、式(3)から任意の深さ位置での濃度を知ることができる。このようにして求めたBの深さ方向濃度分布をFig.1に示す。Fig.1からB濃度は膜中ではほぼ一定となっていることが明らかになった。

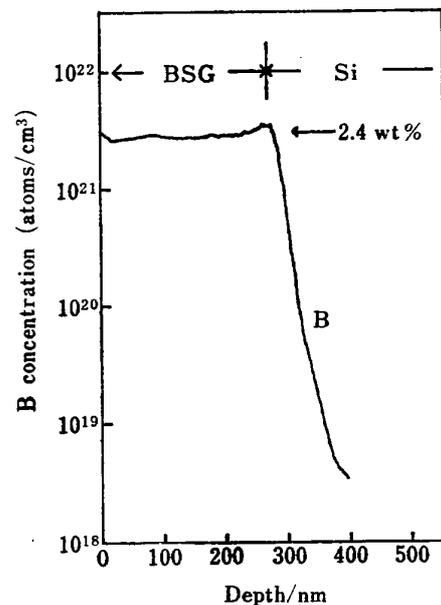


Fig. 1 In-depth concentration profile of boron in borosilicate glass (BSG) film on a silicon substrate

2.8×10^{21} boron atoms/ cm^3 corresponds to 2.4 wt% of BSG.

3.2.2 シリコン基板に汚染した Ni の分析

LSI プロセスのドライエッチング工程では、ライフタイムの減少などの原因となる重金属汚染が問題となっている。そこで、汚染防止と洗浄効果を調べる必要がある³⁾、シリコン基板中の汚染 Ni の濃度分布を本法によって求めた。分析用試料は、ドライエッチング装置のターゲットであるシリコン基板の周辺に純 Ni 板を配置して、 CF_4 系のガスで5分間のドライエッチングを行い、故意に、表面に Ni の汚染を生じさせたシリコン基板 {3インチ, P形, 3~5 $\Omega\text{ cm}$ (100) 面} である。この基板から、SIMSで直接分析するための部分を除いた残りの汚染面積 10.2 cm^2 の基板を ID-SIMS 用試料とした。この基板試料をエッチング液 (硝酸+フッ化水素酸+酢

酸) 100 ml 中に浸し, 300 nm の深さまでシリコン層をエッチングした. 基板を引き上げた後の試料溶液に ^{60}Ni スパイク 1.8 μg 及び水酸化ナトリウム 100 μg を水溶液として加え, ホットプレート上で蒸発乾固して Si 分を揮散除去した. 次に, エッチング液中には, 硝酸からの Fe が含まれており, その同位体 ^{58}Fe が ^{58}Ni の質量測定を妨害するため, この Fe 分をイソプロピルエーテル抽出法で分離除去した⁴⁾. この操作で, $^{58}\text{Ni}^+$ 強度に占める $^{58}\text{Fe}^+$ 強度の割合は, 0.4% と無視できるまで減少した. Ni を含む水相を蒸発乾固し, 2.3 に従って Ni を定量した. 試料液当たりの Ni の定量値は 11.2 μg , から試験値は 0.01 μg であった. この結果から, 基板の Ni 汚染量は, 1.1×10^{16} 個/ cm^2 と求められた. この値と式 (2), (3) の関係を用いて, ドライエッチング直後の基板試料を SIMS で直接分析して得た $^{62}\text{Ni}^+ / ^{30}\text{Si}^+$ 強度比の深さ方向分布を校正し, Fig. 2 に示す汚染 Ni の濃度分布を得た. Ni の濃度分布は, 表面で 1×10^{22} 個/ cm^3 と最高であるが, 表面から深くなるに従って急減し, 70 nm の深さでは 1×10^{18} 個/ cm^3 にまで減少する特徴を示している. この結果から, シリコン基板表面には高い濃度の Ni 汚染が生じたことを確認でき, ドライエッチング装置構成材料の改善の指針とすることができた.

3.2.3 ゲート酸化膜中の Mo の分析 シリコン基板表面の酸化膜上に基板加熱 200 °C 以上で Mo を電子ビーム蒸着すると, Mo が酸化膜中に侵入するという

現象が知られている⁵⁾. この侵入 Mo の濃度分布を明らかにするため, 本法による分析を行った. 試料作製は, まず 3 インチ径のシリコン基板上に 75 nm の厚さに SiO_2 膜を形成し, この上に, 基板加熱 400 °C で Mo を 300 nm の厚さに電子ビーム蒸着した. その後, 硫酸 + 過酸化水素水により Mo をエッチング除去した. 分析試料は, Mo 除去後のシリコン基板上の酸化膜試料である. この試料をテフロン製皿に入れ, 酸化膜を 10% のフッ化水素酸水溶液 5 ml で溶解し, 基板を取り除いた. この溶液に混酸 (硝酸 2 容 + 塩酸 1 容) 3 ml と ^{100}Mo スパイク 63.8 ng を加え, 加温, かき混ぜた. 溶液をテフロンビーカーに移し入れ, ホットプレート上で蒸発濃縮後, 乾固して Si 分を除去した. 乾固物をフッ化水素酸 5 μl 及び 1 M 塩酸 0.5 ml で溶解後, 水酸化ナトリウム 100 μg を加え, 蒸発乾固した. 2.3 に従い Mo を定量し, 分析値として 172 ng を得た. これと試料の面積 45 cm^2 から, 侵入 Mo 数は 2.4×10^{13} 個/ cm^2 と求められた. この値及び酸化膜試料を SIMS で直接分析して得た $^{98}\text{Mo}^+ / ^{30}\text{Si}^+$ の深さ方向分布から Mo の濃度分布を定量化した. その結果を Fig. 3 に示す. 酸化膜中へ侵入した Mo は, 酸化膜表面 (蒸着 Mo 膜との界面) で 2.4×10^{19} 個/ cm^3 と最高であるが, 深くなるに従って減少し, 基板との界面では約 2×10^{16} 個/ cm^3 となる濃度分布を持つことが分かった.

本研究を行うに当たり, ご援助をいただいた NTT 電

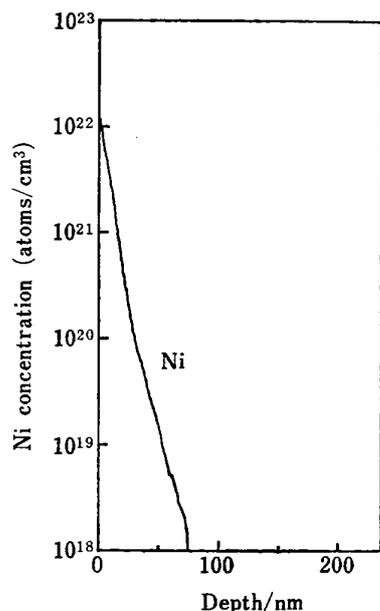


Fig. 2 In-depth concentration profile of nickel contaminated intentionally in a silicon substrate through the dry etching process

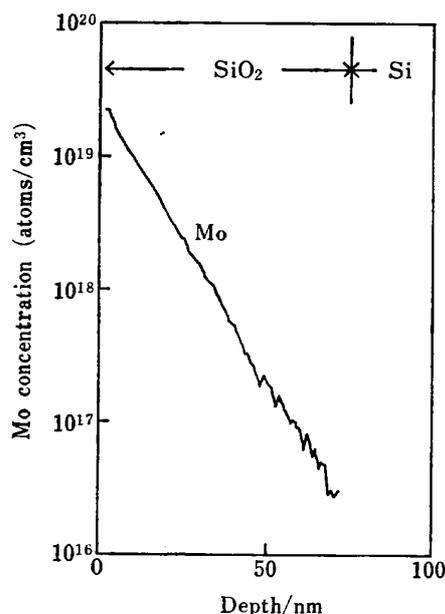


Fig. 3 In-depth concentration profile of molybdenum penetrated into silicon dioxide on a silicon substrate during the molybdenum film deposition

気通信研究所の木内一秀, 天沢敬生, 細矢徹夫, 中山諭の各氏に感謝します。

(1982年8月, 日本分析化学会)
第31年会において一部発表)

文 献

- 1) 川島 泉, 本間中八郎, 田中尚武: 日本分析化学会第28年会講演要旨集, p. 579 (1979).
- 2) 日本化学会編: “実験化学講座(統)14, 質量スペクトル”, p. 569 (1972), (丸善).
- 3) T. Hosoya, Y. Ozaki, K. Hirata: *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2436 (1985).
- 4) P. J. Paulsen, R. Alvarez, C. W. Mueller: *Anal. Chem.*, **42**, 673 (1970).
- 5) T. Amazawa, H. Oikawa: Abstracts of 15th Conference on Solid State Devices and Materials, p. 229 (1983), Tokyo.

☆

Determination of B, Ni and Mo in semiconductor materials by isotope dilution SIMS. Izumi KAWASHIMA, Kiyohisa FUJINAGA* and Nakahachiro HONMA** (NTT Electrical Communication Laboratories, *3-1, Morinosato, Wakamiya, Atsugi-shi, Kanagawa 243-01; **3-9-11, Midori-cho, Musashino-shi, Tokyo 180)

Isotope dilution SIMS (ID-SIMS) which is a combined technique of a liquid drop evaporation and ID-MS has been studied. A sample solution was diluted with a known amount of the enriched isotope solution and concentrated to about 20 μl , of which 5 μl was dropped on a plate of the SIMS's sample holder and evaporated to dryness. The isotopic abundances of the residue were measured by SIMS and the elements B, Ni and Mo at the level of 10^{-9} ~ 10^{-6} g were determined. The accuracy of this method was within 5% for these elements. The method for the determination of trace elements has been applied to materials used in LSI fabrication processes; B in borosilicate glass formed by chemical vapor deposition, Ni contaminated in a silicon substrate through the dry etching process, and Mo penetrated into silicon dioxide during the Mo film deposition. Using the amount of the elements found here, the secondary ion's intensity profiles were converted into elemental concentration profiles.

(Received October 7, 1986)

Keyword phrases

B; Ni; Mo; semiconductor materials; isotope dilution-SIMS.