

二次イオン質量分析法によるガラス中のナトリウム及び水素の 深さ方向分析における試料冷却効果

林 泰夫[®], 松本 潔^{*}

(1992 年 9 月 22 日受理)

ガラスの表面から深さ方向のナトリウム及び水素の濃度分布を精密に評価するため、SIMS の適用を試みた。従来、SIMS でガラスなど絶縁物を分析する際には、帯電現象やその補正のための電子線照射に基づく元素の電場誘起拡散や熱拡散が生じ、特に表面層のナトリウムや水素の正確な評価は困難であった。本稿では、試料冷却による元素の易動度の低減を利用した拡散抑制法を SIMS に応用することを考え、 SiO_2 マトリックスに ^{23}Na 及び ^1H をイオン注入した試料を用い SIMS 測定条件の検討を行った。その結果、測定の際の試料冷却はナトリウム及び水素ともにその濃度分布の測定精度向上に有効であり、更に水素の検出限界をも改善させることを見いだした。この試料冷却を伴い一次イオン及び電子ビーム条件を最適化した SIMS 測定技術の確立により、ガラスの精度の高い深さ方向元素濃度分布の解析が可能となった。

1 緒 言

古代フェニキア人の時代から、装飾品、容器、窓ガラスなど身近な材料として用いられてきたガラスは、近年、アモルファス特有の性質からニーズが高度化・多様化しハイテク産業を中心に新用途が増加してきた。これらニューガラスの分野では、ガラスの表面が関与する問題が多く、ガラスの表面を精密に評価する重要性が高まっている。ガラスの表面から深さ方向の元素濃度分布を詳細に調べることも、ガラスの化学耐久性や電気的・光学的性質を考察するうえで必要不可欠であり¹⁾、これには、X 線マイクロアナライザー (EPMA)、ラザフォード後方散乱 (RBS)、SIMS などが一般に用いられている²⁾³⁾。特に SIMS は、深さ方向、面方向の位置分解能に優れ、水素及び ppm オーダーの微量元素の検出が可能なることから、ガラスの分析に適した特徴を有している。しかし、ガラスなどの絶縁物を SIMS で分析する際には、電子線照射による帯電補正の必要があり、それに誘起される現象によって正確なプロファイルの測定が困難な場合がある。例えばナトリウムやリチウムなどのアルカリ金属では電場誘起拡散が生じ⁴⁾⁵⁾、又水素などでは電子線照射に伴う熱拡散が無視できない可能性もある。前者の電場誘起拡散は、適切な帯電防止策を施すこ

とにより軽減されると言われているが⁶⁾、実際には必ずしも十分とは言いがたい。これらの拡散の抑制には、元素の拡散速度を減少させるための試料冷却が有効と期待でき、実際にオージェ電子分光 (AES) 分析において、同様の現象に関しこの有用性が確認されている⁷⁾。一方、SIMS における冷却測定はこれまで一般的でなく、その効果は報告されていない。そこで著者らは、シリカにナトリウム及び水素をイオン注入した試料を用い、より精度の高い深さ方向濃度分布評価のための試料冷却を含む SIMS 測定条件を検討した。本稿では、SIMS の測定データに与える測定の際の試料冷却の効果を中心に述べる。

2 実 験

本実験では、 SiO_2 マトリックスにナトリウム ($^{23}\text{Na}^+$) 及び水素 ($^1\text{H}^+$) をイオン注入した試料を用い試料冷却の効果を調べた。 $^{23}\text{Na}^+$ イオンの注入は、これまでに SIMS に関する報告例の多い 500 nm の膜厚の熱酸化膜を有するシリコンウェハー基板とよりガラスに物理的性質が類似した石英ガラスを基板に用い、東レリサーチセンターに依頼して行った。

一方、水素の分析には石英ガラス及び比較としてのシリコンウェハー基板に $^1\text{H}^+$ をイオン注入した試料を用いた。各試料の注入条件と LSS 理論⁸⁾に基づくシミュレーションから求めたピークトップ濃度 (N_{max}) 及び

* 旭硝子(株)中央研究所: 221 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150

Table 1 Ion implant conditions

Substrate	Implant ion	Energy/ keV	Dose/ cm^{-2}	$N_{\text{max}}/\text{cm}^{-3}$	R_p/nm
SiO ₂ /Si	$^{23}\text{Na}^+$	84	8.1×10^{14}	5.0×10^{19}	200
Quartz glass	$^{23}\text{Na}^+$	30	3.3×10^{14}	6.6×10^{20}	50
Quartz glass	$^1\text{H}^+$	40	3.3×10^{14}	6.6×10^{20}	500
Si wafer	$^1\text{H}^+$	25	1.1×10^{14}	5.3×10^{18}	300

ピークトップ位置 (R_p) を Table 1 にまとめた。

SIMS 測定装置は、PHI-ATOMIKA 製 SIMS 6500 を用いた。一次イオンとしては、セシウム (Cs^+) 及び酸素イオンビーム (O_2^+) を用い、正及び負の原子イオンを二次イオンとして検出した。そして、一次イオンの加速エネルギー、入射角度、帯電補正に用いた電子ビームの加速エネルギーなどをパラメーターとして測定条件を検討した。測定時の試料冷却は、液体窒素を用い試料ホルダーの支持台に直結した配管内を循環させることにより行った。この方法で冷却すると試料表面の温度は液体窒素の供給開始後約 150 分で -150°C の平衡温度に達する。従って、冷却測定は -150°C の温度条件で実施した。

3. 結果及び考察

3・1 Na 分析における SIMS 測定パラメーターの検討

シリコンウェハの熱酸化膜に $^{23}\text{Na}^+$ をイオン注入した試料について、シリコンなど半導体材料の深さ方向分析を高感度に行う際の標準的な条件で測定した表面から深さ方向の SIMS 分析結果を Fig. 1 に示す。この測定には 15 keV の O_2^+ を一次イオンとして用い、その入射角は試料面の法線に対し 20° 、帯電補正のための電子ビームの加速エネルギーは 3 keV の条件で測定を行った。Fig. 1 において、Na の二次イオン強度はバックグラウンドレベルであり、イオン注入条件から期待される二次イオン強度及び濃度分布における 200 nm にピークを有するガウス分布は認められない。従ってこの測定条件では、Na の正確な濃度及び分布を評価できないことが分かる。ここで、Si は安定した二次イオン強度が得られていることから、負電荷不足による不十分な帯電補正が Na の測定を困難にしている主な原因ではないものと考えられる。従って Fig. 1 に示すような低い Na の二次イオン強度は、拡散により測定領域における Na 濃度が極度に低下したためと推定される。この拡散が生ずる原因として以下の考察を行った。まず、この測定条

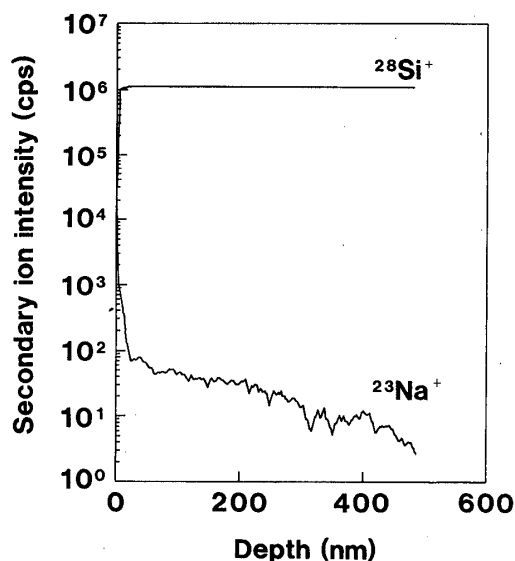


Fig. 1 SIMS depth profile of ^{23}Na implanted (84 keV, $8.31 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) into 500 nm SiO₂ film on Si. Primary beam O_2^+ 15 keV 20 degrees, with 3 keV neutralizing electron beam

件では二次イオンの脱出深さ、一次イオンの注入深さ及び帯電補正のための電子の注入深さが異なり、各々 2, 20 及び 100 nm と見積もることができる。そして、注入された一次イオンや電子は深さ方向に濃度分布を有することから帯電が補正されているのは二次イオンの脱出深さに相当する深さまでであり、それより深い領域では帯電補正のバランスが崩れ電場が形成されているものと推察される。この深さ方向の電場の形成により、Na の深部への移動が生じたと考えた。そこで、一次イオン及び電子両者の注入深さを二次イオンの脱出深さに近づけるためできるだけ浅くする条件に変更することとした。それには、一次イオンとして質量数の大きな Cs^+ を用い、入射角 60° 、加速エネルギーは 4 keV に低下させ、更に電子ビームの加速エネルギーを 1 keV に下げて同試料の再測定を行った。Fig. 2 の実線で示すその結果より、Na の分布に一部不連続性が認められ、ピークトップ位置もわずかに深い比較的ガウス分布に近い濃度分布が得られることが分かる。そこで、以下の Na の分析はこの測定条件で行うこととした。

石英ガラスに $^{23}\text{Na}^+$ をイオン注入した試料について同条件で測定した結果を Fig. 3 の実線に示す。これより、マトリックスが石英ガラスでは Na の濃度分布に複数のピークが認められ、シリコンの熱酸化膜の場合のようなガウス分布に近いプロファイルが得られていないこと

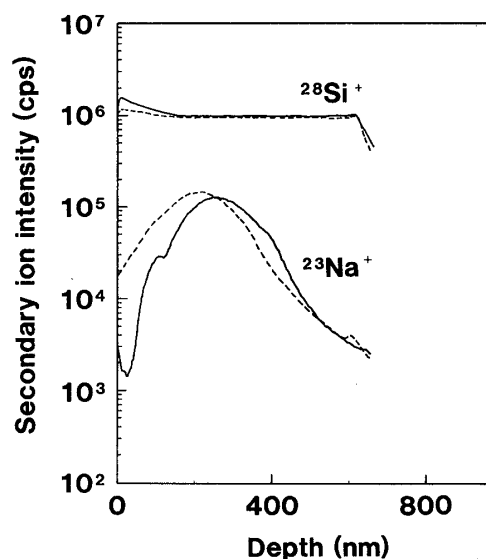


Fig. 2 SIMS depth profile of ^{23}Na implanted (84 keV, $8.31 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) into 500 nm SiO_2 film on Si with (dashed lines) and without sample cooling condition (solid lines)

Primary beam Cs^+ 4 keV 60 degrees, with 1 keV neutralizing electron beam

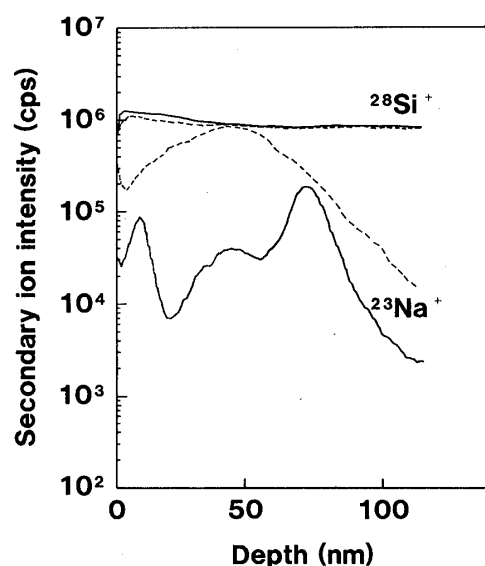


Fig. 3 SIMS depth profile of ^{23}Na implanted (30 keV, $3.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) into quartz glass with (dashed lines) and without sample cooling condition (solid lines)

Primary beam Cs^+ 4 keV 60 degrees, with 1 keV neutralizing electron beam

が分かる。この理由は不明であるが、石英ガラスはバルク全体が絶縁体であること、あるいはシリコンの熱酸化

膜に比べてこの試料では R_p が浅く、表面近傍のプロファイルを測定していることなどが関与している可能性がある。いずれにせよこの測定では、正確な Na のプロファイルは得られず、なんらかの新たな手段を講じないかぎり、多成分系ガラスの Na の深さ方向濃度分布の測定に SIMS を応用することは困難と考えられる。

3・2 Na 分析における試料冷却効果

前節において、 SiO_2 マトリックス中の Na を SIMS で評価するには Na の拡散が生じ、特に Na イオン注入石英ガラスは、一次イオンや電子ビーム条件の最適化のみでは正確な Na の濃度分布測定が困難であることを述べた。そこで、Na の拡散を抑制するための手段として、試料冷却を試みた。この試料冷却による易動度の低減を利用した Na の拡散抑制法は、AES においてその有用性が確認されている⁷⁾ものの、SIMS への応用例は報告されていない。Fig. 3 の点線で示した Na イオン注入石英ガラスの試料冷却を伴う SIMS プロファイルより、試料を -150°C に冷却しながら測定することによって、室温測定の場合複数のピークが認められた Na の濃度分布が、イオン注入条件から期待されるとおりの 50 nm に単一ピークを有するガウス分布に近い濃度分布に変化していることが分かる。又、シリコンの熱酸化膜に Na をイオン注入した試料においても、Fig. 2 の点線に示すように試料冷却によって Na の濃度分布の不連続性が解消されている様子が観測される。更に、300 nm より浅い表面領域において Na の二次イオン強度が増大し、これに伴ってピークトップ位置もシフトし、期待どおりの 200 nm に認められることが分かる。このように、測定の際に試料を冷却することによって、より精度の高い Na の深さ方向濃度分布を SIMS で評価できることが明らかとなった。

3・3 H 分析における試料冷却効果

ガラスの種々の性質を考察する際、これまで述べてきた Na と同様に注目すべき重要な元素として H が挙げられる。そこで、H の濃度分布測定精度の向上を目的に、試料冷却の有効性を調査した。H イオン注入石英ガラスについて、試料冷却有無での測定結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 の実線で示した室温測定結果において、H の分布は Fig. 5 に示した H イオン注入シリコンウェハー試料と比較して、ピークの形状に差異が認められ、ピークトップの深部サイドの急しゅん性が劣ることが分かる。この現象は、電子ビームの照射密度を増大させることによって顕著になる傾向が認められることから、電

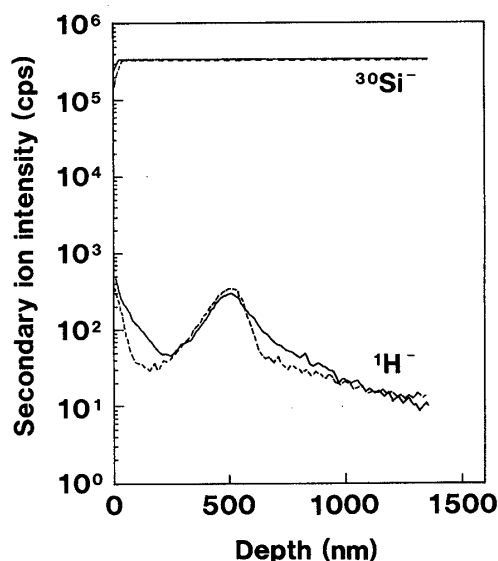


Fig. 4 SIMS depth profile of ^1H implanted (30 keV, $3.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) into quartz glass with (dashed lines) and without sample cooling condition (solid lines)

Primary beam Cs^+ 8 keV 20 degrees, with 1 keV neutralizing electron beam

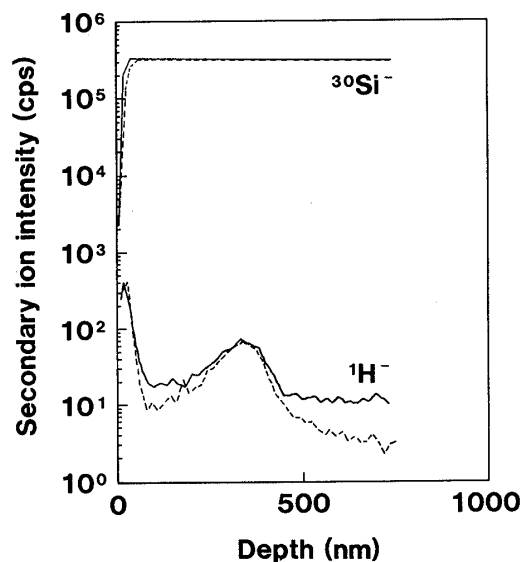


Fig. 5 SIMS depth profile of ^1H implanted (25 keV, $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) into Si with (dashed lines) and without sample cooling condition (solid lines)

Primary beam Cs^+ 15 keV 20 degrees, without neutralizing electron beam

子線照射に伴う熱拡散の可能性が考えられる。このような拡散は、Na の場合ほど顕著ではないものの、正確な

H の深さ方向濃度分布測定の障害となる。この現象が試料冷却によって抑制できるかについて調査した。Fig. 4 の点線で示す試料冷却を伴って測定した結果では、この急しゅん性が向上し、Fig. 5 のイオン注入シリコンウェハー試料と類似したプロファイルが得られることが分かる。従って、H の SIMS においても深さ方向濃度分布評価の精度向上に試料冷却が有効であることが判明した。

これまでの実験により、SIMS 測定の際の試料冷却は、 SiO_2 マトリックス中の Na 及び H の深さ方向濃度分布評価の精度向上に有効であることを示した。試料冷却によって期待できるもう一つの副次的な効果として、真空度向上に伴うガス成分元素の検出限界の向上が挙げられる。本実験では、室温測定の場合、測定時の真空度は 1×10^{-10} Torr であり、試料冷却測定の場合には 5×10^{-11} Torr まで低下する。Fig. 4 の H イオン注入石英ガラス試料では、石英ガラス中に $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度の H が存在しているためバックグラウンドの低下は認められないが、Fig. 5 の H イオン注入シリコンウェハー試料においては、H の検出限界は冷却に伴う真空度低下により、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と 1/2 オーダー向上していることが確認される。つまり、試料冷却は深さ方向濃度分布評価の精度向上に加えて、検出限界の向上にも有効であることが明らかとなった。

以上、本稿ではガラスの表面から深さ方向の元素濃度分布を SIMS で評価する際、Na 及び H の深さ方向濃度分布評価の精度向上に試料冷却が有効であることを述べた。これは、絶縁物を SIMS で分析する際に生ずる元素の拡散を冷却によって抑制できたためと考察される。この冷却による元素の易動度の低減を利用した拡散抑制法は、AES 分析でその有用性が確認されているが、本実験はそれを SIMS に応用したものである。この試料冷却を伴う SIMS 法の確立により、ガラスの Na 及び H に関する精度の高い深さ方向濃度分布の測定が可能となり、多くのキャラクタリゼーションへの応用が期待される。

文 献

- 1) 土橋正二: “ガラス表面の物理化学”, (1986), (講談社).
- 2) 経営開発センター出版部編: “固体表面微量分析法”, p. 377 (1986), (経営開発センター).
- 3) H. J. Frank, G. H. Frishat, H. Knödler: *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 561 (1980).
- 4) R. G. Wilson, F. A. Stevie, C. W. Magee:

- "Secondary Ion Mass Spectrometry", (1989), (John Wiley & Sons, Chichester).
- 5) J. L. Lineweaver: *J. Appl. Phys.*, **34**, 1786 (1963).
- 6) C. W. Magee, W. L. Harrington: *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 193 (1978).
- 7) C. G. Pantano, D. B. Dove, G. Y. Onoda: *J. Non-Cryst. Solids*, **19**, 41 (1975).
- 8) J. Lindehardt, M. Scharff, H. E. Schiott: *Mat-Fys. Med. Dan. Vid. Selsk.*, **33**, 1 (1963).



Sample cooling effect in SIMS depth profile analysis of sodium and hydrogen in glasses. Yasuo HAYASHI and Kiyoshi MATSUMOTO (Research Center, Asahi Glass Co., Ltd., 1150, Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221)

Analysis of Na and H depth profile in SiO₂ matrix using secondary ion mass spectrometry (SIMS) has been investigated. In general, migration of an analyte species, such as alkali elements in insulators, can occur during SIMS analysis because of the formation of an electric field and/or the thermal heating. This phenomenon distorts the depth profile, so that it is difficult to evaluate an accurate concentration distribution of elements, especially Na and H. In this study, use of the sample cooling during analysis has been found to eliminate successfully these migrations, since the mobility of elements decreases by the cooling. Furthermore, it was recognized that the detection limit of H was improved by the cooling because of an improvement of the vacuum in the analysis chamber. The developed technique can be applied to sodium silicate glasses to give more accurate depth profile.

(Received September 22, 1992)

Keyword phrases

SIMS depth profile analysis; sample cooling effect; ion implanted Na and H in SiO₂ matrix; element migration.
