



HFウエットエッチングを併用したSiO₂薄膜中NaのSIMS分析†

渡辺玲子・工藤正博*

(株)東芝 生産技術研究所
 〒235 横浜市磯子区新磯子町 33
 *成蹊大学工学部計測数理工学科
 〒180 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1

(1995年2月28日受付, 1995年5月25日掲載決定)

SIMS Depth Profiling of Na in SiO₂ Films by Chemical Etching with HF Solution

Reiko WATANABE and Masahiro KUDO*

Manufacturing Engineering Research Center,
 TOSHIBA CORPORATION, Yokohama, Kanagawa 235
 *Department of Applied Physics, Faculty of Engineering,
 Seikei University Musashino, Tokyo 180

(Received February 28, 1995 : Accepted May 25, 1995)

A new procedure to obtain accurate SIMS depth profiles of Na in SiO₂ has been studied. SiO₂/Si samples implanted with Na were treated with HF solution to etch off a certain volume of the oxide. The surface was analysed with SIMS after being coated with Ag. The Na⁺ intensity at the Ag/SiO₂ interface was plotted against the etched off depth and thus the depth profile of Na was obtained. This procedure is useful and easy to perform. It needs no special devices nor systems and has a possibility of wide application to various SiO₂ samples.

1. 目 的

液晶ディスプレイは基板にガラスを用いているため、この中のNaなどの微量成分がゲート絶縁膜であるSiO₂中に拡散しやすい。絶縁膜中のNaはデバイス特性に悪影響を及ぼすことが知られているため、拡散を低減するプロセス開発が求められている。これには、膜中のNaの濃度、深さ方向分布の正確な評価が必要である。

一般にSIMSは薄膜中の微量不純物分析に有効である

† 第14回表面科学講演大会(1994年11月30日~12月2日)にて発表

が、SiO₂中のNaは、1次イオンや電子線の照射による試料表面の帯電の影響を受け、いわゆる『電界誘起拡散』を起こすため、通常のSIMS分析での正確な評価は困難といわれている。この現象についてはさまざまな解析が行われてきている^{1~3)}。また、問題を回避するための手法も検討されており、それぞれ効果が認められている。Magecら⁴⁾、およびMigeonら⁵⁾は、中和のための電子線の諸条件を適正化することで拡散を低減した。Nagayamaら⁶⁾は、垂直入射型電子銃による帯電の自己補正を用いてNa⁻イオンを検出する手法が有効であることを示し、林ら^{7,8)}は、液体窒素による試料の冷却が拡散を抑制することを示した。しかし、電子線の照射条件の適正化は実際には厳密な条件設定を必要とし、試行錯誤を伴うため、多くの労力が要求されることが多い。また、他の手法は、装置によっては適用ができなかったり、大掛かりな装置改造が必要であったりするため、汎用性に乏しい。そこで今回、SiO₂中のNaの深さ方向分布を簡易に評価する手法として、ウエットエッチングとAg蒸着をSIMS分析に併用し、その有効性を検討した。

2. 実 験

試料は、Si熱酸化膜(SiO₂)に²³Naをイオン注入したものをを用いた。試料の詳細をTable 1に示す。SIMS分析にはVG Scientific社製SIMSLAB3を用いた。1次イオンは、8kV、30nAのO₂⁺を用い、照射面積は200×400μmとした。中和に用いた電子銃は500eV(固定)、1μAで使用した。これらの試料について、①通常のSIMS分析、②表面にAgを50nm蒸着しての分析、③②にウエットエッチングを併用した分析、の3段階で分析を行った。

③の分析の手順を以下に示す。まず、多摩化学工業社製高純度フッ化水素酸(TAMAPURE AA-1000)を10%に希釈したものを用いて、SiO₂をエッチングしたのち純水で洗浄、乾燥した。つぎに、表面にAgを蒸着して試料全体がグランド電位となるようにした状態で、SIMS分析を行った。分析は、Ag層からSiO₂層中について行い、Ag/SiO₂界面でのNa強度を求めた。このような分析をエッチング深さを変えた試料について行い、Ag/SiO₂界面でのNa強度をエッチング深さに対してプロットした。

3. 結果および考察

通常のSIMS分析では、マトリックス元素であるSi、Oは安定して検出され、見かけ上帯電が補正されていても、Naのプロファイルはシミュレーションによるイオン注入プロファイルの理論値とは大きく異なり、膜全体

Table 1 Details of sample used for experiment

No.	SiO ₂ thickness(nm)	implant energy(kV)	dose(atoms/cm ⁻²)
1	550	30	5E13
2	1000	65	1E15

に拡散しているような分布を示した。これは、用いた電子照射条件による中和では、帯電補正が十分でなく、SIMS 測定中に Na の拡散が起きたためと考えられる。

つぎに、表面に Ag を蒸着して分析を行ったが、このときも Na は理論値とまったく異なる分布を示した。導電膜のみでは Na の電界誘起拡散の抑制には効果はなかった。このときの Ag/SiO₂ 界面近傍のプロファイルを **Fig. 1** に示す。Ag/SiO₂ 界面において Na 強度が高くなっており、このピークが、同一濃度、同一測定条件において再現性よく現れることがわかった。そこで、この強度がエッチング後の SiO₂ 表面上の Na 濃度を反映しているか否かの検討を行った。膜厚の異なる 2 種類の SiO₂ 膜について、このようにして得られた測定値を、エッチング深さに対してプロットしたものを、**Fig. 2** に示す。この場合、縦軸は、イオン注入試料のシミュレーションによる濃度分布のプロファイルをもとに、各エッチング深さに対応した濃度を決定し、得られた実験値との対応づけを行った。この図からわかるように、膜厚、注入条件の異なる試料からほぼ理論と対応したプロファイルが得られた。膜厚の影響を受けていないことから、この手法は帯電量などの影響を受けにくく、膜質などが異なる場合の評価にも適用できることが期待される。また、この手法は、試料調製時に電場の影響を受けないため、他の手法で検出され、注入時の拡散が分析時のものか解釈の難しい SiO₂/Si 界面で検出された Na の確認に用いることができると考えられる。その反面、エッチング用の水溶液中の不純物、Ag の純度、試料の取扱いに十分注意を払って 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、汚染の影響がない場合、 3×10^{16} atoms/cm³ 程度の検出下限が得られた。

4. ま と め

通常の SIMS 分析では困難な SiO₂ 中の Na を簡便に分析する手法として、ウェットエッチングと Ag の蒸着を併用して SIMS 分析を行うことが有効であることを検証した。膜厚、濃度の異なる SiO₂ 中の Na の評価も可能であることを示し、特殊な技術や、装置の特別な機構を必要とせずに多様な試料に应用できると考えられる。

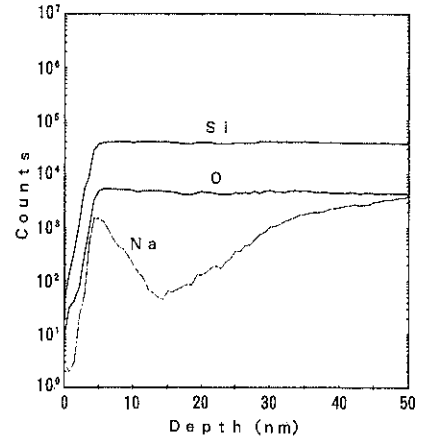


Fig. 1 SIMS depth profile of Na at the Ag/SiO₂ interface by coating Ag on the sample surface.

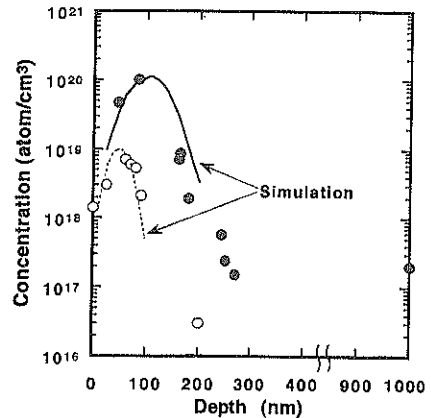


Fig. 2 Depth profiles of Na in SiO₂ film by chemical etching with HF solution and Ag coating (○: sample 1, ●: sample 2).

文 献

- 1) D. V. McCaughan, R. A. Kushner and V. T. Murphy : Phys. Rev. Lett. **30**, 614 (1973).
- 2) C. J. Vriezema, K. T. F. Janssen, G. M. Fontijn and P. C. Zalm : Proc. SIMS **VII**, 619 (1989).
- 3) S. Nagayama, S. Ichikawa, A. Takano, M. Tonokawa and M. Kudo : Proc. SIMS **VIII**, 463 (1991).
- 4) C. W. Magee and W. L. Harrington : Appl. Phys. Lett. **33** 193 (1978).
- 5) H. N. Migeon, M. Schuhmacher and G. Slodzian : Surf. Interface Anal. **16**, 9 (1990).
- 6) S. Nagayama, S. Makinouchi, A. Takano and M. Kudo : Proc. SIMS **VII**, 655 (1989).
- 7) 林泰夫, 松本潔 : 分析化学 **42**, 243 (1993).
- 8) Y. Hayashi and K. Matsumoto : Proc. SIMS **IX**, 864 (1994).