Ga⁺一次イオンTOF-SIMSによる Si 酸化膜厚評価の可能性

李 展平・広川吉之助

アルバック・ファイ株式会社
 ☎ 253-0084 神奈川県茅ヶ崎市円蔵 370

(2003 年 8 月 4 日受付；2004 年 1 月 29 日掲載決定)

Possibility of the Thickness Estimation of Si Surface Oxides Using Ga⁺ Primary Ion TOF-SIMS

Zhanping LI and Kichinosuke HIROKAWA

ULVAC-PHI, Inc.
 370 Enzo, Chigasaki, Kanagawa 253-0084

(Received August 4, 2003 ; Accepted January 29, 2004)

In Ga⁺ primary ion TOF-SIMS, the fragment patterns from thin oxidized metal surfaces appear obeying the already proposed rule. The fragment ions M_xO_y (M: metal) appear in $qx \geq 2y + 1$ for positive ions and $qx \leq 2y + 1$ for negative ions (q: valence of M). This paper shows the possibility of the thickness estimation of thin oxide films (SiO₂) on Si, from the relative intensity of typical fragment ions from thin oxides or the substrate as identified by the proposed rule in Ga⁺ primary ion TOF-SIMS spectrum.

1. は じ め に

次世代半導体 Device の Gate 誘電膜 (SiO₂, SiON_x など) (<3 nm) の厚さおよびその状態制御は半導体 Device の性能に大きな影響を与える¹⁻³⁾。SiO₂, SiON_x など膜厚数 nm 以下の正確な測定が厳しく要求され, XPS, D-SIMS, AES, STM, SE-EMA, MEIS および RBS などの手法が SiO₂, SiON_x 薄膜の分析, 特に膜厚を求めることに応用されてきた²⁻⁹⁾。TOF-SIMS は有機, 無機固体材料表面の分析ならびに Si-Wafers 表面上の Fe など有害微量金属の分析に応用されている¹⁰⁻¹⁶⁾。また Newman らは Hard Disk 上のテフロン系潤滑剤の有機物膜に

ついて Static SIMS により得たフラグメントイオン (C₂F₃, C₄H₄O) 強度と膜厚の依存関係を調べているが¹⁷⁾, SiO₂, SiON_x ような薄い無機膜の厚さの測定に関する報告はほとんど認められない。本研究では Static SIMS (TOF-SIMS) の適用範囲を広げることを意図しており, Ga⁺一次イオン TOF-SIMS スペクトルの代表的なフラグメントイオンの相対強度より, 薄い Si 酸化膜厚さの評価の可能性を検討した。

2. 実 験

測定装置は Tri-Focus 型の TRIFT-II (Physical Electronics) Ga⁺一次イオン TOF-SIMS 質量分析装置である。イオン照射並びに測定条件は Table 1 に示す。

測定試料は 0.0 nm (清浄化した Si 表面), 0.77 nm, 1.48 nm, 3.62 nm, 7.13 nm (脱出電子の平均自由行程を用いて ESCA 測定の結果で算出^{18, 19)}) および 100.0 nm (Ellipsometry 法測定) 厚さの酸化皮膜がある Si ウエハーから, 約 10 mm × 10 mm の面積で切り出した。

3. 結果ならびに考察

Ga⁺一次イオン TOF-SIMS により得られた表面清浄化 Si の正イオンマススペクトルを Fig. 1 に, 酸化皮膜 (~100 nm) を有する Si のそれを Fig. 2 に示す。Si 清浄表面からの正イオンマススペクトルの主なフラグメント群は Si_n⁺で, 酸化皮膜のそれはすでに報告した酸化物からのフラグメント出現規則にしたがうフラグメント群 Si_xO_y⁺ (4x ≥ 2y + 1) である¹⁶⁾。膜厚をより正確に推定するためには, 表面汚れからのフラグメントイオンを排除し, 酸化皮膜および下地由来のフラグメントイオンを正しく選ばなければならない。酸化皮膜と下地に由来するフラグメントイオンの強度比を利用して Ga⁺一次イオン TOF-SIMS により酸化膜厚さの評価ができるかを検討した。

Si 清浄表面からの正フラグメントイオン Si_n⁺ (n=1, 2, 3...) のうち強度が一番高い Si₂⁺, 酸化物 SiO₂ からの正フラグメントイオン Si_xO_y⁺ (4x ≥ 2y + 1) のそれ Si₂O⁺, Si₂O₂⁺を採用して酸化皮膜厚さの異なる試料から得られた正フラグメントのスペクトルを Fig. 3 に示す。それらフラグメントイオンの強度から, (SiO₂) 酸化皮膜の厚さを評価するために, Fig. 4 に示すようにフラグメントイオン強度 (積分) 比 (Si₂O₂⁺/Si₂⁺) の酸化皮膜厚さに対する依存性を求めた。

Fig. 4 に示すように TOF-SIMS によるフラグメントの相対強度は酸化皮膜の厚さと相関しているため, フラグ

E-mail: zli@phi.com

Table 1. Experiment parameter of TOF-SIMS.

Primary Ion	
Ion Species:	Ga ⁺
Energy:	15 keV
Incident Angle (from Normal of Sample):	34 deg
Current (DC):	600 pA
Pulse Length (before Bunched):	~13 ns
Pulse Length (after Bunched):	~0.6 ns
Frequence of Pulse:	1.1×10^4 Hz
Raster (for Sputter):	180 $\mu\text{m} \times 180 \mu\text{m}$
Raster (for Acquiring):	80 $\mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$
Secondary Ion	
Accelerate (Extraction) Voltage:	~3 keV
Acquiring Time:	3 min

Fig. 1. TOF-SIMS spectrum of positive ions from clean Si surface. **Fig. 2.** TOF-SIMS spectrum of positive ions from SiO₂ (100 nm)/Si.

Fig. 3. Positive fragment ions Si_2^+ , Si_2O^+ , Si_2O_2^+ from SiO_2/Si samples with different thicknesses of SiO_2 : (a) 0.0 nm, (b) 0.77 nm, (c) 3.62 nm.

メントの相対強度より膜厚の評価は可能であると認められる。但し、膜厚 5 nm すなわち十数原子層以上の場合には強度比が飽和に達し膜厚の推定は困難であるが、TOF-SIMS は試料表面へ損傷（本研究の場合一次 Ga^+ イオンのドーズ $< 2 \times 10^{12}$ ions/cm²）がほとんど認められないので、厚さ 5 nm 以下の極薄酸化皮膜厚さを評価方法としては準非破壊的であるといえる。すなわち、出現した代表的フラグメントイオン Si_2O^+ 、 Si_2O_2^+ の Si_2^+ に対する相対強度は非破壊（厳密に言うと、準非破壊）でそれら酸化皮膜の厚さの評価に使える可能性があることがわかった。ただし、膜厚 5 nm すなわち十数原子層以上の場合には膜厚の評価は困難である。また、 Si_2O^+ より Si_2O_2^+ の方が膜厚との相関が高いことがわかった。

文 献

- 1) 鈴木 茂：金属系素材の表面・界面現象の XPS 解析，アルバック・ファイ (株) ESCA ユーザーズミーティング。
- 2) S.W. Novak, E.J. Bekos and J.W. Marino: Appl. Surf. Sci. **175/176**, 678 (2001).
- 3) C.A. Bradbury and C. Blackmer: J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 1056 (2000).
- 4) P.J. Cumpson and P.C. Zalm: Surf. Interface Anal. **29**, 403 (2000).
- 5) S. Tougaard: Surf. Interface Anal. **26**, 249 (1998).
- 6) H.G. Tompkins, R.B. Gregory, P.W. Deal and S.M. Smoth: J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 391 (1999).

(a)

(b)

Fig. 4. Ratio ($\text{Si}_2\text{O}_2^+/\text{Si}_2$) of positive fragment ions vs. the thickness of SiO_2 . The range of horizontal axis: (a) 0–120 nm, (b) (0–10 nm).

- 7) Q. Cai, Y.F. Hu, S.T. Hu and X. Wang: *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 2384 (2000).
- 8) D. Landheer and P. Ma: *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 2503 (2000).
- 9) D.A. Cole, J.R. Shallenberger, S.W. Novak, R.L. Moore, M.J. Edgell, S.P. Smith, C.J. Hitzman, J.F. Kirchhoff, E. Principe, W. Nieveen, F.K. Huang, S. Biswas, R.J. Bleiler and K. Jones: *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 440 (2000).
- 10) B.A. Keller and P. Hug: "Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS XII", ed. by A. Benninghoven, P. Bertrand, H.-N. Migeon and H.W. Werner (Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2000) p. 885.
- 11) C. Poleunis, P. Bertrand, N. Baute and R. Jerome: "Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS XII", ed. by A. Benninghoven, P. Bertrand, H.-N. Migeon and H.W. Werner (Elsevier Science B. V., Amsterdam, 2000) p. 793.
- 12) P. Lazzeri, G. Franco, M. Garozzo, C. Gerardi, E. Iacobo, A. LoFaro, A. Privitera, L. Vanzetti and M. Bersani: *Appl. Surf. Sci.* **203/204**, 445 (2003).
- 13) A. Benninghoven: *Surf. Sci.* **35**, 427 (1973).
- 14) K. Hirokawa, Z. Li and A. Tanaka: *Fresenius J. Anal. Chem.* **370**, 348 (2001).
- 15) Z. Li, T. Hoshi and M. Tozu: "Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS XI", ed. by G. Gillen, R. Kareau, J. Bennett and F. Stevie (John Wiley and Sons, Chichester, 1998) p. 1051.
- 16) 李 展平, 星 孝弘, 広川吉之助: *表面科学* **21**, 651 (2000).
- 17) J.G. Newman and K.V. Viswanathan: *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 2388 (1990).
- 18) J.M. Hill, D.G. Royce, C.S. Fadley, L.F. Wagner and F.J. Grunthaner: *Chem. Phys. Lett.* **44**, 225 (1976).
- 19) S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn: *Surf. Interface Anal.* **17**, 927 (1991).