

## 論文の内容の要旨

論文題目 2次イオン質量分析法による半導体デバイス開発のための  
表面微量不純物分析法に関する研究

小林淳二

### 半導体デバイス不純物分析における SIMS の課題と本研究の目的

半導体デバイスの製造・研究にとって「不純物を科学的に解明する」ウルトラクリーンテクノロジーの重要性は今後益々増大すると予想される。基板結晶・エピ成長結晶中の不純物および最表面汚染としての有機不純物は意図しない電氣的準位を形成することにより、バルク結晶欠陥および界面欠陥として多様なデバイス特性を支配するため、分析評価技術開発によるこのような微量欠陥の発生原因究明や特性への影響解明の解析が不可欠となっている。

特に、2次イオン質量分析法 (SIMS) は高感度 (ppb-ppt)、高空間・深さ分解能 ( $0.1 \mu\text{m} \cdot 3\text{nm}$ ) の点で、バルクおよび最表面の不純物評価法として最も優れた評価法のひとつである。バルク不純物に対しては、dynamic-SIMS 手法が通常適用されるが、半導体中不純物として特に重要な炭素、酸素、窒素といった空気構成元素の評価におけるバックグラウンドの問題が本質的課題として存在していた。また、最表面汚染としては近年分子状有機物汚染が注目されているが、局所的な微量汚染の吸着特性評価手法の開発が不可欠となっていた。

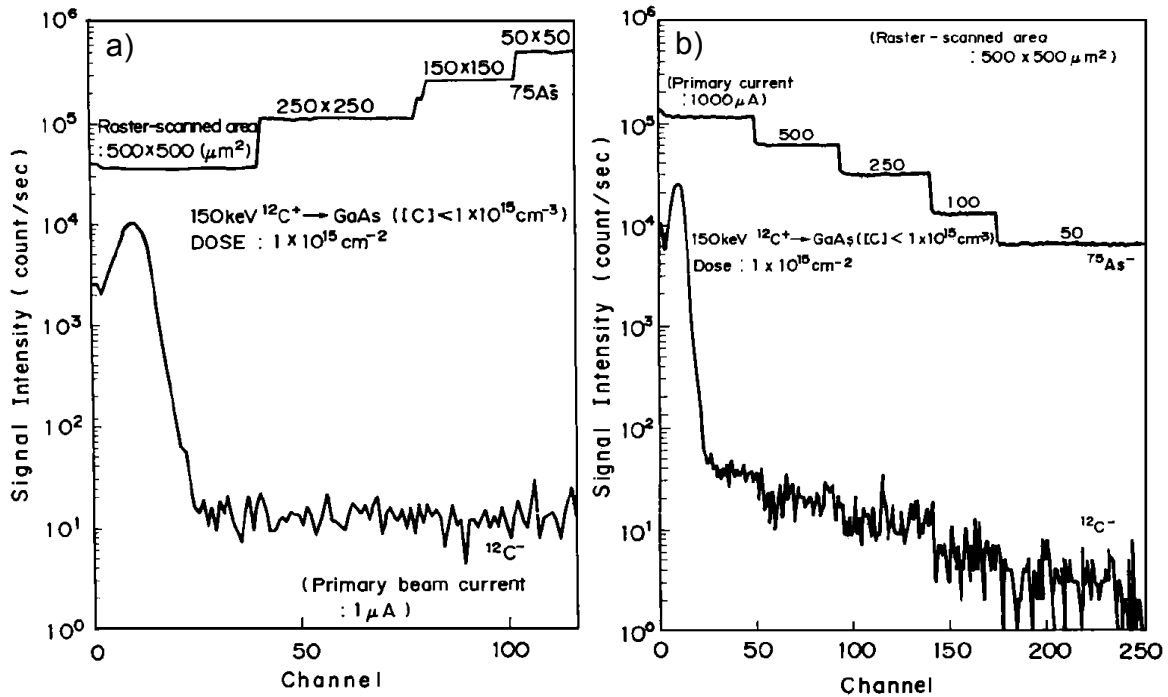
本研究は、ウルトラクリーンテクノロジーに基づくデバイス製造を目的とし、軽元素の dynamic-SIMS バックグラウンドの科学的影響解析に基づいた評価法の確立、static-SIMS 手法である ToF-SIMS (Time-of-Flight-SIMS) による超純水中有機物評価法の開発、および本手法によるアルキルアミン化合物の水素終端シリコンウエハへの影響に関する研究成果についてまとめたものである。

### 半導体デバイス材料不純物の超微量分析 -dynamic SIMS の軽元素評価手法開発-

SIMS では半導体結晶中に実際に存在する軽元素 (H,C,N,O) 濃度に加えて真空中の  $\text{CO}, \text{H}_2\text{O}$  等  $10^{10}\text{cm}^{-3}$  レベル分圧の残留ガスの存在により検出限界が制限を受けることが知られているが、その物理的なメカニズムの研究は進んでいない。炭素に対しては局所振動モード FTIR や放射化分析に比べて、SIMS は横・深さ方向の空間分解能で断然有利であるが、検出限界が炭化水素や炭素の酸化物等の試料表面への吸着で直接制限されるため、その検出限界は  $10^{16}\text{cm}^{-3}$  台にとどまっていた。本研究ではその検出限界を制限している因子として新たに残留ガス自体のイオン化、主に残留ガス吸着成分の引出し電極への再蒸着に起因するメモリ効果、および残留ガスの試料表面への吸着の3種類を考慮し、その1次イオンビーム照射条件に対する強度依存性を解析することにより、みかけの軽元素濃度を低減し、 $10^{15}\text{cm}^{-3}$  レベルの実結晶中濃度を高感度かつ正確に求める評価方法 (バックグラウンドソースアナリシス (BGA) 法) を開発した。本研究成果はすでに軽元素の超微量定量分析手法として古典的な位置を得つつあり、光・高周波デバイス材料の AlGaAs/GaAs 多層エピ層中の酸素やワイドギャップ半導体としての特性が着目されている SiC 中の窒素評価への展開が為されつつある。

Figure 1 は、BGA 法を開発した端緒となった結果である。炭素の検出限界が単に、表面の吸着炭素

分で決定されるのであれば、単に1次イオン電流密度の増加で検出限界は下がると考えられる。そこで、1次イオン電流密度の効果を調べると、1次イオン電流一定時には効果があるが、スキャン領域一定時には検出限界はほぼ一定であった。したがって、残留ガスの吸着成分以外のバックグラウンド (BG) 要因を考慮する必要があることを見出した。



**FIGURE1.** The depth profiles of  $^{75}\text{As}$  and  $^{12}\text{C}$  for GaAs crystal ion implanted at 150keV with a  $^{12}\text{C}$  dose of  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . a) The raster-scanned area was decreased at the fixed primary current ( $1 \mu\text{A}$ ), b) The primary current was decreased at the fixed raster-scanned area ( $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ )

さらに、試料室に残留ガスのモデル物質 ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  および  $\text{O}_2$ ) を意図的に導入し BG の変化を調べた結果、 $\text{CO}_2$  を  $2 \times 10^{-7} \text{ Torr}$  導入時に1次イオン電流量に比例して変化するBGが増加し、ガス相のイオン化成分の寄与が認められた。一方、 $\text{O}_2$  を  $5 \times 10^{-8} \text{ Torr}$  導入時は、1次イオン電流の変化に鈍感な成分の寄与が大きく、表面吸着がBGを支配していることがわかった。なお、このようなガス相のイオン化成分や吸着成分の導入ガス圧依存性を調べることで、導入ガス種の付着係数やイオン化の傾向を評価することが可能となる。

BGA法により3種類のBG源のどれが主要であるかを区別して決定できる。その結果、通常の装置真空度 ( $10^{-9} \text{ Torr}$ ) でのGaAs中の炭素不純物の検出限界の低下に対しては、メモリー効果が最も有害な障壁となっていることがわかった。

以上、dynamic-SIMSにおける本質的課題である超微量軽元素の定量分析手法を開発した意義は学術上および半導体デバイス開発上非常に重要なものであり、今後も本手法によるデバイス材料中超微量不純物定量評価およびそれに基づいた不純物のプロセス特性への影響評価に関する研究成果が産み出さ

れることが期待される。

### 半導体最表面有機不純物の吸着挙動評価 -static-SIMS による純水中アミンの影響解析-

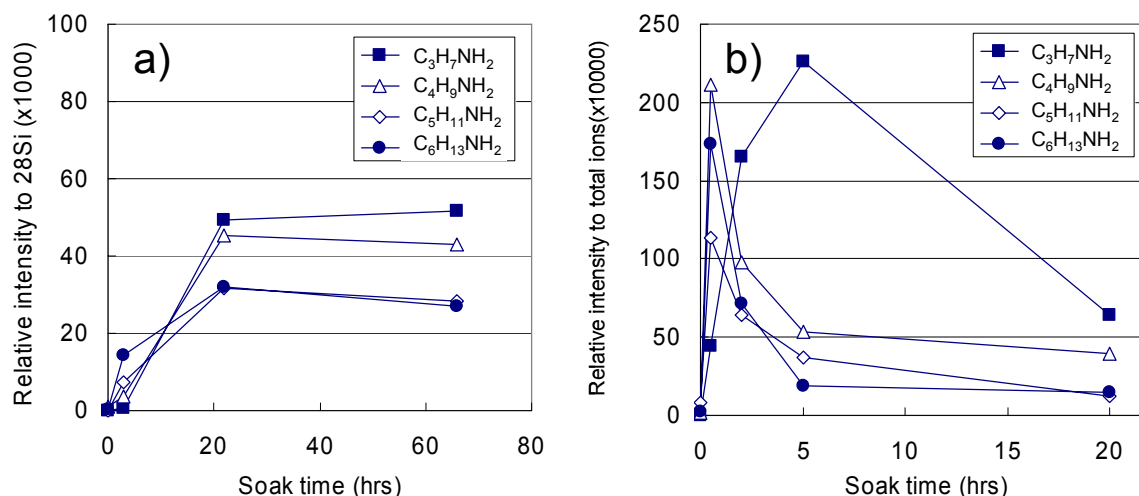
MOS デバイスのゲート絶縁膜の電氣的膜厚は 65nm 世代では、1nm にまで極薄化しており、シリコンウエハの最表面不純物を制御することが益々重要である。特に、近年有機汚染物質が還元性雰囲気での熱酸化プロセスで Si-C 欠陥を形成することが認識され、空気中の分子状有機汚染物質を ppb レベル以下に抑制することが求められつつある。

当然、シリコン表面のウェット洗浄プロセスにおける表面の清浄性の確保や化学酸化膜および水素終端表面の欠陥制御も半導体デバイス製造上非常に重要であるが、これまではウェット洗浄後のウエハ表面は空気中での汚染に対する出発表面として捉えられていたと同時に詳細な分析手法がなく、純水中に含まれる微量有機不純物の影響についてはほとんど研究されてきていない。

本研究では、最表面不純物の吸着挙動解析に static-SIMS としての ToF-SIMS 法を適用し、特にこれまで未知の分野である純水中微量有機不純物の定量評価、およびその表面物性への影響評価を行うことを研究テーマとして試行した。その結果、超純水中に高温加熱により清浄化した自然酸化膜ウエハを浸漬し、その最表面の微量吸着不純物を ToF-SIMS に基づく解析手法により評価する方法を開発した。

さらに、アミン化合物の吸着挙動が親水性酸化表面におけると疎水性水素終端面におけるとは異なることが予想できるため、このウエハ浸漬-ToF-SIMS による解析手法を水素終端表面へのアミン吸着評価に適用した。実際のアミン濃度に比較して高濃度なモデル物質を利用しているものの、アミン化合物が水素終端表面の増速酸化を引き起こすことが見出され、また純水中短時間で疎水性アミンが水素終端表面に高濃度に吸着する可能性が示唆された。前者は酸化膜厚の不均一性を生じることにより、後者は、Si-C 形成による欠陥発生を導くことによりともにデバイス特性を劣化させる要因として懸念されるものである。

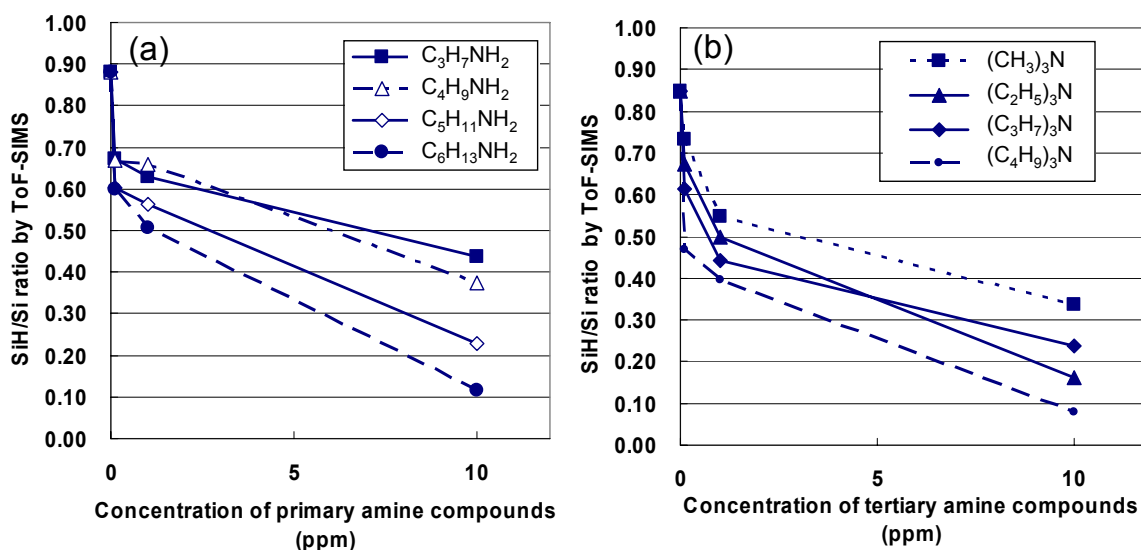
Figure 2 は、自然酸化膜ウエハ（親水性表面）と水素終端ウエハ（疎水性表面）の純水中 1 級アルキルアミン種の吸着挙動を ToF-SIMS により評価したものである。親水性表面ではほぼ Langmuir 吸着と



**FIGURE 2. The dependence of molecular peak intensity on (a) the native oxide (hydrophilic) and (b) HF etched (hydrophobic) surface on the time of wafer soaking in water solution of amine concentration of 1 ppm**

推定できる吸着特性を示しているが、疎水性表面ではプロピルアミンを除いて初期吸着後に脱離する傾向が認められている。水素終端膜が水中で表面酸化しウエハ表面が親水化したため、疎水性を示すアルキルアミンの吸着エネルギーが弱まり脱離したものと考えられる。

Figure 3は0.5時間浸漬におけるウエハ表面で求められたToF-SIMSによる $^{28}\text{SiH}/^{28}\text{Si}$ 強度比のアミン濃度に対する変化を示している。アミン添加しない場合はHF処理後からほとんど変化しないが、アミン添加量が増加するに従いSiH/Si強度比が低下している。



**FIGURE 3. The  $^{28}\text{SiH}/^{28}\text{Si}$  ratio detected by ToF-SIMS on hydrogen-terminated silicon surface after 0.5 hrs soaking in water solution of primary (a) and tertiary (b) amine as a function of amine concentration.**

SiH/Si 強度比の低下は表面酸化の進行を表すものと考えられ、XPS 測定から導出した表面  $\text{SiO}_2$  膜厚と良く対応していることを別途評価している。本図から、アミン添加により水素終端表面の酸化速度が増加しており、増速の程度はアルキルアミンのアルキル基の数が多く（3級 > 1級）、 $\text{CH}_2$  基の長さが長い疎水性アミンほど大きいことがわかる。本酸化反応の増速効果はアミンの求核性によって引き起こされていると考えられる。

このように static-SIMS の分野ではウエハ最表面有機不純物の吸着挙動を解析すると同時に、水素終端面の酸化挙動を評価する手法を開発し、先に述べた研究成果を得た。

以上、本研究では、主に半導体デバイス開発上のキーポイントとなる不純物評価手法に関する新規な開発とその適用において、半導体デバイス開発のみならず、分析化学分野はもとより半導体工学、表面科学分野上、重要な成果を上げることが出来た。

#### 【発表状況】

J.Kobayashi, M.Nakajima, and K.Ishida, J.Vac.Sci.Technol. A, **6**, 88 (1988)

J.Kobayashi, M.Nakajima, and K.Ishida, J.Vac.Sci.Technol. A, **7**, 2542 (1989)

J.Kobayashi, and M.Owari, Surf.Int.Anal. **38**, 305 (2006)

J.Kobayashi, and M.Owari, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology **4**, 644 (2006)