

SIMOXウェーハの金属不純物のゲッターリング特性

Gettering of Metallic Impurities in SIMOX Wafers

林 俊 一^{*(1)} 水 谷 敏 行^{*(2)} 水 尾 有 里^{*(3)} 田 中 幸 基^{*(1)}
 Shunichi HAYASHI Toshiyuki MIZUTANI Yuri MIZUO Koki TANAKA

抄 録

SIMOXウェーハ中の汚染金属元素の一例としてCuを取り上げ、そのゲッターリングメカニズムを検討した。SIMOXウェーハ中の酸化膜/シリコン界面の深さ方向分布の定量化のためにデュアルイオンビームSIMS法を開発し、ゲッターリングサイトの特定を行った。熱処理時間の経時変化からゲッターリングの優先サイトは積層欠陥四面体(SFT)であり、更に過剰なCuは埋め込み酸化膜/シリコン基板界面あるいはSFT周辺に偏析していくと推定される。

Abstract

The gettering mechanism of copper was studied as an example of metallic impurities of SIMOX wafers. The authors developed a dual ion beam SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) for quantifying distribution of the buried oxide/silicon boundaries along the depth of SIMOX wafers and the developed method successfully identified gettering sites. Changes during the heat treatment process suggest that priority sites of gettering are stacking fault tetrahedra (SFT) and that excessive copper segregates at the buried oxide/silicon substrate boundaries or around the SFTs.

1. 緒 言

素子特性に悪影響を与えるFe, Cuなどの重金属元素を素子形成領域外に封じ込めることをゲッターリングという。ゲッターリングはウェーハの特定部位にゲッターリングサイトを作り、プロセス中の熱処理により不純物をこのサイトに吸収させることを狙いとしている。SIMOXウェーハはSOI(Silicon on insulator)構造を持ち、通常ウェーハとは異なるゲッターリング挙動を示すと考えられている。しかし、ZhangらがCuはBOX/基板界面にゲッターリングされると報告している¹⁾のに対し、Jablonskiらは、CuのゲッターリングサイトはSFT(積層欠陥四面体: Stacking fault tetrahedra)であるとしている²⁾。

本研究では、汚染元素の一例としてCuに注目し、SIMOXウェーハのゲッターリング特性を明らかにすることを目的とした。また、従来の論文でコンセンサスが得られていないゲッターリングサイトを推定することにある。また、シリコン/酸化膜界面はSIMSにおける感度変化が激しく起こる系であり、定量性を確保することが困難とされている。我々は定量性を確保することを目的に、新たにデュアルイオンビーム法を開発し、その有効性を実試料を用いて検証した。

2. 実験

2.1 試料作製

試料は、SIMOXウェーハの表面酸化層をエッチングし、SOI表

面あるいは裏面にCuを含む水溶液を塗布し、スピンコート法を用いてCuの表面濃度が 1×10^{13} atoms/cm²になるように定量的に汚染した。赤外線イメージ炉を用いて、その試料を100%窒素1気圧の雰囲気中で900℃で熱処理した。BOX中の拡散係数を見積もるために、熱処理時間を1, 2, 4, 8時間と変化させた試料を作製し、SIMSで深さ方向分布を評価した。

更に、BOX/基板界面での定量精度を上げるために、5%HF水溶液と40%KOH水溶液を用いて、SOIとBOXを順次除去した。

デュアルイオンビーム法の評価は、SIMOXウェーハに⁵⁴Fe⁺を室温にて300keV, 1×10^{15} ions/cm²注入した試料を作製して行った。

2.2 デュアルイオンビームの開発

デュアルイオンビーム法は、低エネルギーの活性イオンビームにより表面の二次イオン化率を向上させ、他方のイオンビームにより効率よくスパッタリングを行う方法である(図1参照)。イオンビームの低エネルギー化により、表面の酸素の被覆率が増大し、それに伴い二次イオン化率は大きく向上する。しかし、一方でスパッタリング収率は格段に低下し、感度が低下するという問題がある。例えば、一次イオンとしてO₂⁺を用いた場合、ビームエネルギー250eVではスパッタリング収率は2keVの1/50~1/60まで低下する(図2参照)³⁾。これを補うために、2つめのCs⁺ビームが試料表面を効率的にスパッタリングする。本研究では、低エネルギー酸素イオンビームを用いて、表層に酸素を十分に供給することでマトリックス効果を完全に抑制することを試みた。

^{*(1)} 技術開発本部 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員 博士
 千葉県富津市新富20-1 ☎293-8511 ☎0439(80)2248

^{*(2)} 技術開発本部 先端技術研究所 半導体材料研究部 主任研究員

^{*(3)} ㈱日鐵テクノリサーチ 技術部 副主管

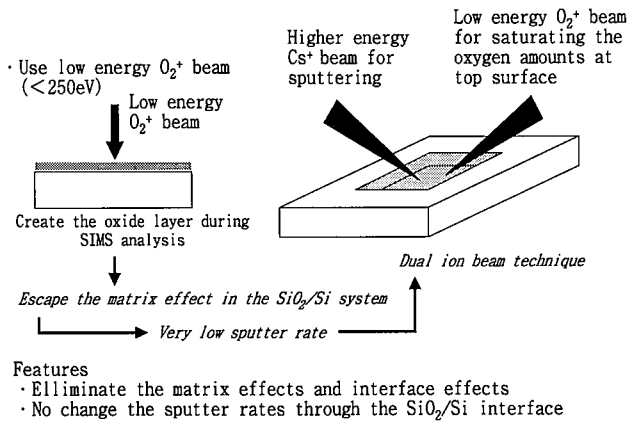
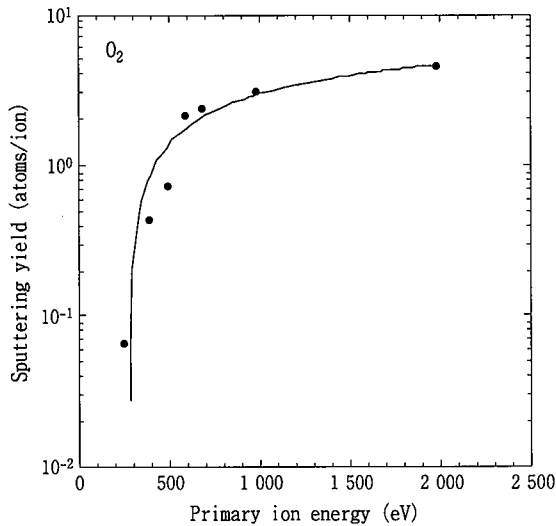
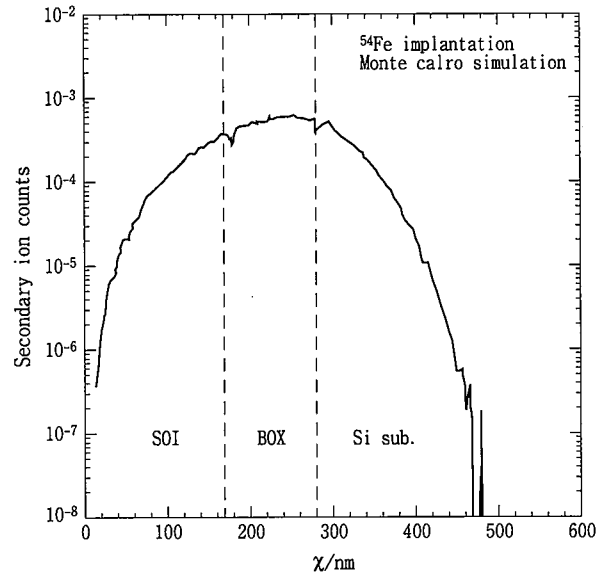


図1 デュアルイオンビーム法の原理

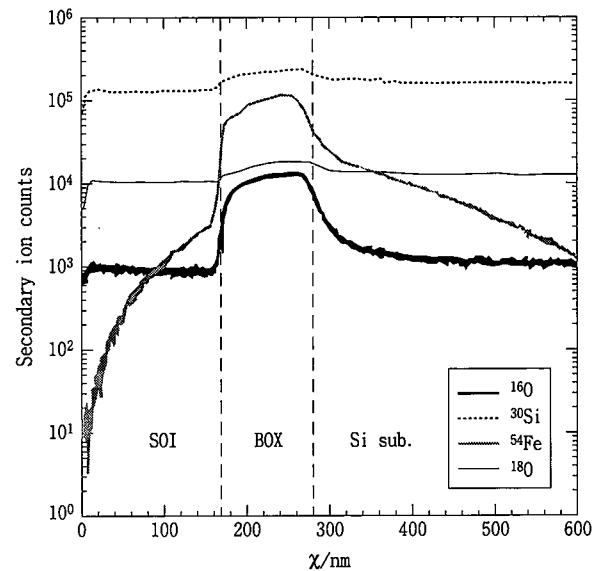
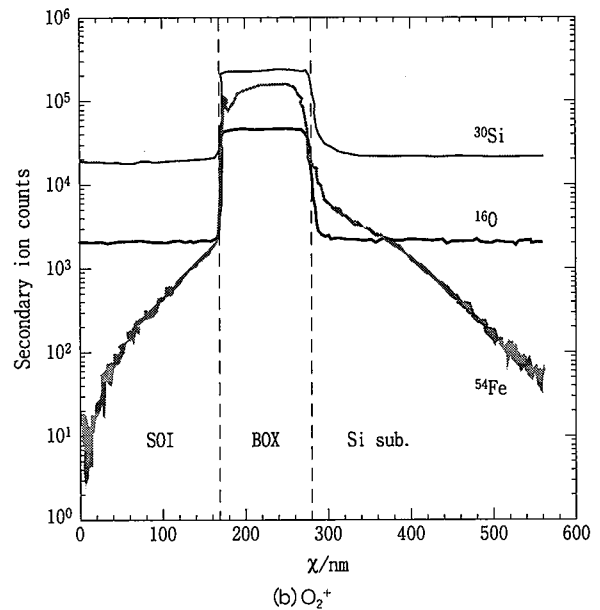
図2 スパッタリング収率の一次イオン(O_2^+)エネルギー依存性

SIMOXウェーハに $^{54}Fe^+$ をイオン注入した試料を用いて、SIMOXウェーハ中のゲッタリングの定量化法としてデュアルイオンビームの最適化条件を検討した。デュアルイオンビームにおける酸素富化効果を明確にするために、 $^{18}O_2$ ガスを用いた $^{18}O_2^+$ ビームによる評価を行った。作製した試料の注入分布のモンテカルロシミュレーション結果を図3(a)に示す。SIMOXウェーハのSOI/BOX/基板界面にわたって ^{54}Fe が分布していることがわかる。従来法である O_2^+ ビームを用いて得られた深さ方向分布を図3(b)に示す。 O_2^+ ビーム(加速電圧1keV, 30nA, ラスタースキャン面積 $300\mu m$)のみを用いると、BOX内での $^{16}O^+$ 二次イオン強度は一桁以上大きな値を示しており、 ^{54}Fe もモンテカルロシミュレーションの結果(図3(a))と比較して一桁以上増感されていることがわかる。

これをデュアルイオンビーム(O_2^+ ビーム: 300eV, 100nA, ラスタースキャン面積 $200\mu m$, Cs^+ ビーム: 10keV, 1nA, ラスタースキャン面積 $300\mu m$)により評価した結果を図3(c)に示す。 $^{18}O^+$ の二次イオン強度はSOI/BOX/基板界面にわたってほぼ一様であり、深さ方向に酸素が一様に存在しマトリックス効果が解消される測定条件が確立できた。同時に、 $^{16}O^+$ の二次イオン強度を観察することで、SOI/BOXおよびBOX/基板界面の位置は明瞭に区別できた。 ^{54}Fe の二次イオン強度についても、BOX層における二次イオン強度の増感を完全に抑制しきれていないが、従来法と比較して異相界面の分布をより定量的に評価できるようになった。



(a) モンテカルロシミュレーション

図3 SIMOXウェーハに注入した ^{54}Fe のSIMS深さ方向分析結果

3. 結果および考察

SOI/BOX/基板にわたって存在するCuの深さ方向分布を上記デュアルイオンビームSIMS法により分析した結果を図4に示す。Cuは4時間の熱処理でSOI、BOXを通過し、BOX/基板界面付近に濃化していることがわかる。表面からCuを汚染した試料の方が、裏面からCuを汚染した試料と比較してBOX/基板近傍にCuが多く検出されている。裏面から汚染したCuはBOX/基板界面にピークを持っており、基板中のCuが降温時にBOX/基板界面に偏析した可能性が高い。

Jablonskiらによれば、BOX/基板界面から基板深くまで高濃度のCuが存在する分布が得られており、BOX/基板に非常に大きな歪みが存在するか、あるいは界面から基板にかけて高密度なゲッタリングサイトが分布していると報告されている。しかし一方で、SIMS分析上の問題が考えられる。即ち、電子線照射による表面電荷補償を行う測定では、深さ方向分布を歪ませる可能性がある。そこで、本研究では、このチャージアップの影響を避けるために、SOI、BOXを化学エッチングで除去し、BOX直下の基板におけるCuの深さ方向分析を行った。

SOI、BOX層を除去した後にSIMS測定を行うことにより得られたBOX直下からのCuのSIMSによる深さ方向分析結果を図5に示す。Cuは900℃、1時間の熱処理により、BOX直下100nm程度の深さにピークを持つ分布を示し、BOX/基板界面のCu量は極めて低い。Cuがこのような分布を示す原因について考察するために、断面を透過電子顕微鏡(TEM)により観察した。

図6にBOXから基板にかけての断面TEM観察結果($\times 100\,000$ 倍)を示す。BOX直下に積層欠陥四面体(SFT)と推定されるコントラストが検出された。この深さは約100nmで、拡散時間1時間の場合のSIMS深さ方向分布で見られたCuのピーク位置にほぼ一致する。

また、図7にSIMSによるBOX直下から基板にかけての酸素の深さ方向分布を示す。BOX下5~10 μm にわたって酸素欠乏層が形成されていることがわかる。BOX/基板界面から10 μm までの測定

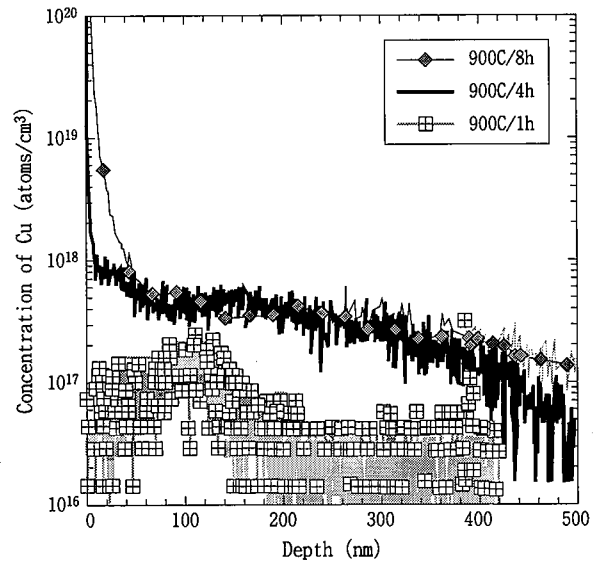


図5 BOX下にゲッタリングされたCuの深さ方向分布(熱処理時間: 1, 4, 8時間)

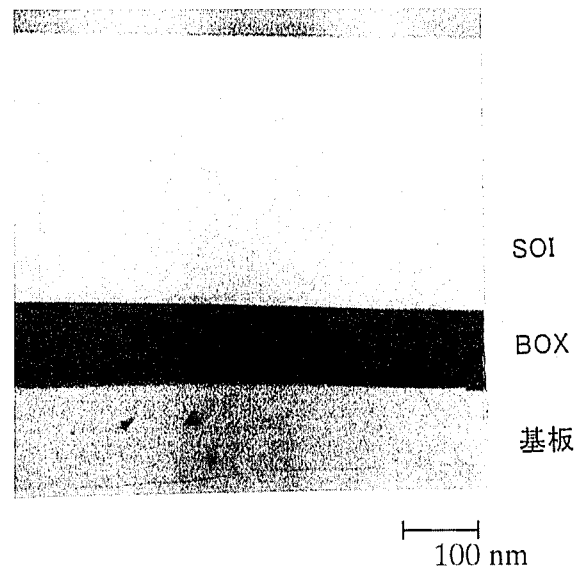


図6 BOX/基板界面の断面TEM観察結果

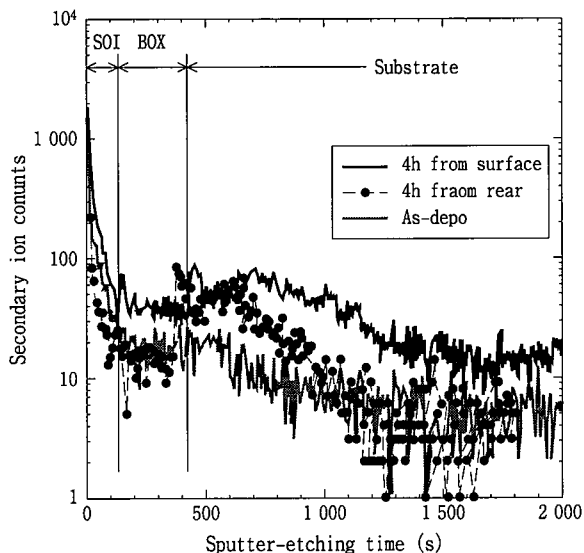


図4 SIMSにより得られた表面に塗布したCuの熱処理後の拡散分布試料: 表面および裏面にCuを $1\text{E}13\text{atoms}/\text{cm}^2$ 汚染したSIMOX試料を900℃/4時間熱処理したものと表面塗布したままのもの

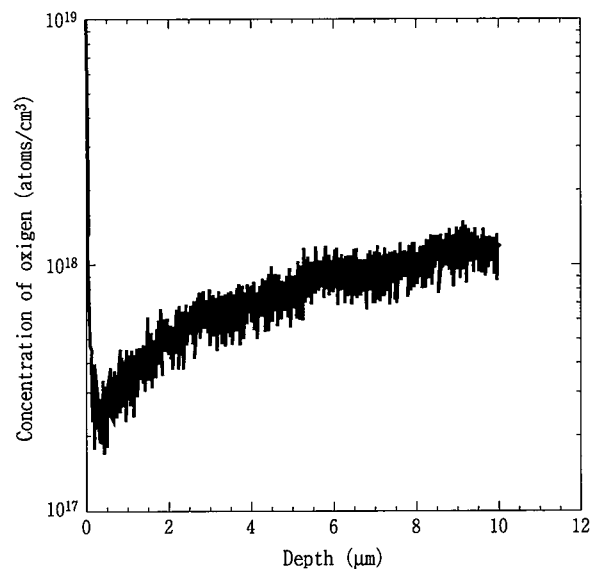


図7 BOX下の酸素のSIMS深さ方向分析結果

では、際だった酸素析出は観察されず、イントリンシックゲッタリングの主役である酸素析出物によるゲッタリングの可能性は低いと考えられる。したがって、CuはSFTによってゲッタリングされていると推定され、Jablonskiらの報告と一致する²⁾。

次に、熱処理時間が4、8時間となると、Cuの分布はBOX下500nm以上まで広がっている。また、BOX/基板界面に非常に高濃度に偏析している。これは、BOXを通過したCu量が多くなることで、優先ゲッタリングサイトであるSFTのサイトが不足し、SFT周辺の歪みを含む領域やBOX/基板界面への偏析が起こったためと考えられる。

また、図8はSOI表面から汚染したCuが基板に到達した総量の拡散時間依存性を示した結果である。表面からSOI、BOXを経由して基板直下に導入されるCuの総量は、拡散時間が1～4時間では拡散時間に対して指数関数的に増加し、4～8時間では直線的となる。ここで、平板の透過の概念を導入すれば、指数関数的な関係から直線関係に変化する境界条件を利用して、SOI表面に存在したCuがSOI/BOXを拡散し、基板に到達する場合のみかけの(SOIとBOXを含めた)拡散係数として $5 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ が得られる。ま

た、Si中のCuの拡散係数は非常に大きいため、この値はほぼBOXにおけるCuの拡散係数に相当すると考えられる。

この値は、Kononchukらが求めたBOX中のFeの拡散係数 $3 \times 10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$ よりも三桁程度大きい⁴⁾。この原因として、BOX中のCuの拡散係数は、Feのそれよりも十分大きいと予想されることやBOX中に高密度に存在する酸素欠乏型欠陥の影響で大きな値を示していると考えられる⁵⁾。

4. 結 言

デュアルイオンビーム法の開発により、従来困難であったSOI/BOX/基板界面のSIMSによる定量化を可能にすることができた。また、BOX直下のSIMSおよびTEM観察結果から、Cuの優先的なゲッタリングサイトはSFTであること、その場合のSFTのCuに対するゲッタリング許容量は $1 \text{E}12 \text{atoms}/\text{cm}^2$ レベルであることを推定した。ゲッタリングすべきCu量がこれ以上になると、BOX/基板界面への偏析やSFT周辺の歪み場へのゲッタリングが見られるようになる。また、シリコン基板内で検出されるCu量の拡散時間依存性から、表面のCuがSOI/BOXを経由して基板に到達する際のみかけの(SOIとBOXを含めた)拡散係数として $5 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ を得た。

本研究で、SIMOXウェーハがBOX直下にゲッタリングサイトがあることを明らかにできた。 $1 \text{E}12 \sim 13 \text{atoms}/\text{cm}^2$ の表面金属はゲート酸化膜耐圧を劣化させるのに十分な汚染量である。この表面汚染を効率よくゲッタリングできれば、競合する貼り合わせSOIに対する大きな差別化が可能となる。

参考文献

- 1) Zhang, M., Lin, C., Hemment, P. L. F., Gutjahr, K., Gosele, U.: Appl. Phys. Lett. 72, 830(1998)
- 2) Jablonski, J., Miyamura, Y., Imai, M., Tsuya, H.: J. Electrochem. Soc. 142, 2059(1995)
- 3) Hayashi, S., Yanagihara, K.: Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS XII, to be published
- 4) Kononchuk, O., Korablev, K. G., Yarykin, N., Rozgonyi, G. A.: Appl. Phys. Lett. 73, 1206(1998)
- 5) Seol, K. S., Futami, T., Ohki, Y.: J. Appl. Phys. 83, 2357(1998)

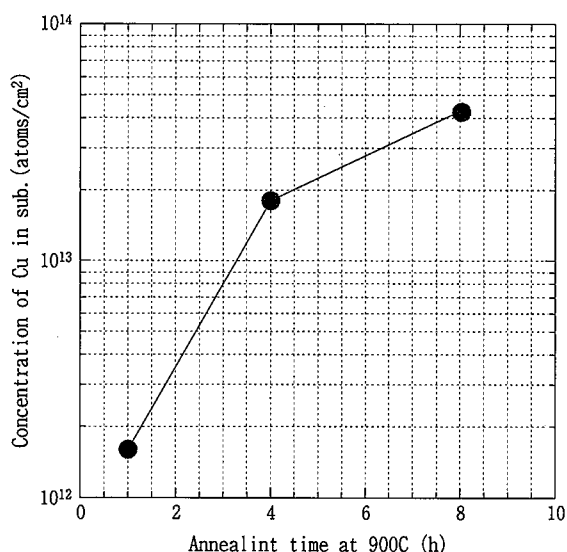


図8 熱処理後にBOX下の基板に到達したCu総量の熱処理時間依存性(熱処理時間: 1, 4, 8時間, 900°C)