

飛行時間型質量分析法による表面微量分析技術の開発

吉岡 章夫¹⁾・上村 一秀²⁾・柳田 英明¹⁾・黒澤 宏³⁾・横谷 篤至⁴⁾Development of Surface Microanalysis Technology by
Time of Flight Mass SpectrometryAkio YOSHIOKA, Kazuhide UEMURA, Hideaki YANAGITA,
Kou KUROSAWA and Atsushi YOKOTANI

Abstract

According as element densities in electronic circuit have become extremely high in recent years, it is important to understand the information about surfaces and interfaces of materials. Then, systems having topography and composition analyses are required. In this research, we tried to build a compact and low price surface microanalysis system using laser ablation ionization and time of flight mass spectrometer (TOF-MS). The mass resolution of the produced equipment was two or less in mass-to-charge ratio. The minimum volume of mass for detection was 3.3pg. We measured species and ablation threshold from natural silicon wafer and silica glass. Based on the results, we explained the thermal dissociation mechanisms of silicon wafer with the oxide film. We performed quantitative analysis for 4% BF_2^+ doped silicon wafer and could determine the B^+ composition.

Key Words:

Time of flight mass spectrometer, Laser ablation ionization, Composition analysis,
Microanalysis system

1. はじめに

近年、半導体分野は、高集積化、高速度化、低電力消費ならびに高効率への要請に応えるべく、回路をより高密度にする方向に急速に発展してきている。この回路の高密度化に伴い、その技術はあらゆる分野で物理的限界ぎりぎりを目指すことになる。表面の科学はその最も重要な分野のひとつであり、今日の科学技術の目覚ましい発展を支えているさまざまな研究開発において、材料表面の性質を正しく把握することは本質

的に重要である。よって表面を分析する分析装置の役割も大きくなり、その発展に大きな期待が寄せられている。

我々が表面を分析するとき最初に知りたい情報は、形状に関することである。このために、光学顕微鏡や走査電子顕微鏡(SEM)、また近年のナノテクノロジーの進化とともに大きな進歩を見せている、走査型トンネル顕微鏡(STM)、原子間力顕微鏡(AFM)が用いられている。しかし形状だけでは表面の性質を正しく把握することはできず、そのために組成分析と合わせた分析システムが必要となってくる。¹⁻²⁾

組成分析の元素同定には i) 内殻電子エネルギー準位, ii) 原子核エネルギー準位, iii) 質量, の三つの要

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科学部生

3) 電気電子工学科教授

4) 電気電子工学科助教授

素より行うことができる。そのなかでiii) 質量を用いた組成分析をマスペクトロメトリー (mass spectrometry : MS : 質量分析) と呼び、主に試料をイオン化し、そのイオンを測定することで質量を知り、元素を特定する手法である。ほんのわずかな量から、元素特定、分子構造などの情報が得られる。この手法は試料消費型の分析法であり、それゆえ表面状態に敏感で、他の分析法に比べ検出感度が高く、元素識別能が高いという特徴を持っている³⁻⁶⁾。

現在、質量分析計としては、磁場型と四重極型が普及している。磁場型は分解能が非常に高く、検出できる質量範囲も広いが、操作が難しく、装置も大型で高価である。四重極型は操作が簡単で、装置も小型で安価であるが、分解能が低く、検出できる質量範囲も狭いという問題がある。ここで注目されるのが、どちらの長所も併せ持つ、飛行時間型質量分析法 (Time of Flight-Mass Spectrometry : TOF-MS) である。飛行時間型は、電場をかけて加速させたイオンを慣性の法則に従って等速飛行させることにより質量電荷数比ごとに分離し、検出する方法で、分解能が高く、検出できる質量範囲は極めて広く、操作は簡単で、装置も小型で安価である⁹⁾。

本研究では、表面微量分析システムに TOF-MS を用いた。TOF-MS はイオン化法が必要で、我々はレーザーアブレーションイオン化法を用いた。TOF-MS とレーザーアブレーションイオン化法を組み合わせる利点として、

- (1) レーザーを用いることにより、SPM のプローブの先端など、測定したい場所を局所的にアブレーションできる。
 - (2) レーザーのパルス的なイオン化やレーザーフルエンス抑えることにより、わずかな試料でその最表面だけを測定できる。
 - (3) レーザー光を TOF-MS のトリガーとすることで、一瞬かつ広範囲の質量分析を行うことができる。
- 等がある。

TOF-MS は他の質量分析計と異なり、全てのイオンを捨てることなく検出することができ、その感度の良さは他に並ぶものがない。これは高感度を必要とする表面微量分析に最適である。また TOF-MS の小型で安価という利点はシステムの一部として用いる上で大きな利点となる。

2. 実験装置作製

実験はステンレス製超高真空チャンバーを用い、TOF-MS を取り付けた。チャンバーの真空度は最高で 1.3×10^{-10} Torr であった。図 1 に実験装置図を示す。

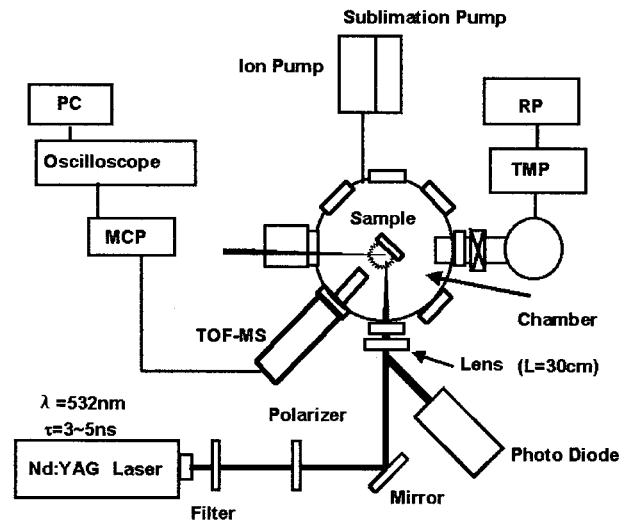


図 1 実験装置図。

イオン化レーザーには Nd-YAG レーザーの 2ω 光 (波長 532nm) を用いた。最大出力は 10mJ, パルス幅 3~5 ns, ビーム径 2 mm, 繰り返し率は 1 Hz と 10 Hz に可変であった。 2ω 光に含まれる ω 光を除去する為、3 枚の 2ω 光用ミラー、及び ω 光を 2.9×10^{-6} にカットするフィルターを用いた。またこのフィルターは 2ω 光を 16% カットするため、 2ω 光のフルエンス調整にも用いた。最終的なフルエンス調整には偏光板を用いて行い、その結果レーザーフルエンス 0.02mJ~10mJ 可変となった。レーザー光を試料に集光させるために焦点距離 30cm のレンズを用いた。ここで照射したレーザー光がチャンバー内で乱反射することによるノイズを防ぐ為、レーザー光はビューポートよりチャンバー外に出した。照射後、試料表面上でアブレーションを起こし、試料をイオン化させ、それを TOF-MS によって測定した。測定を行うにあたって、レーザー光をフォトダイオードで取り込み、トリガーとした。

TOF-MS については、ドリフトチューブは直径 30mm, 長さ 300mm のステンレス製であり、サンプルと TOF-MS の加速電極間の距離は 5cm とした。加速

電極は二段階になっており、まず一番目の電極によってアースされているサンプルホルダーから加速電極へとイオンを導く。次に一番目と二番目の電極間で電位差を作り、加速させた。加える電圧を V_1, V_2 とすると、 V_1 は $-50\text{KV} \sim -200\text{KV}$ 、 V_2 は $-50\text{KV} \sim -500\text{KV}$ と可変である。マイナスの加速電圧を加える為、本実験で検出されるイオンは正のイオンとなる。加速電極間で加速させたイオンをドリフトチューブ間で等速飛行させることにより質量電荷数ごとに分離し、最後にマルチチャンネルプレート (MCP) で検出した。MCP は検出感度を変える為、最大 -4KV まで印加可能である。検出した信号は、TOF-MS に取り付けられたアンプによって増幅し、オシロスコープに取り込み、パソコン上でマススペクトルとして表した。

3. 装置性能

3.1 バックグラウンドノイズ

作製した装置で測定を行ったところ、バックグラウンドノイズが見られた。

図2にフルエンス $0.6\text{J}/\text{cm}^2$ における Si ウェハのマススペクトルを示す。

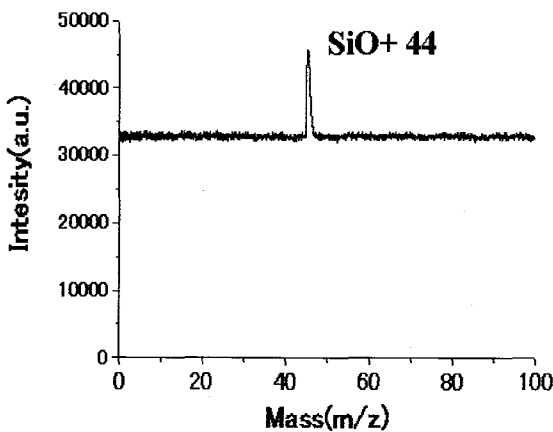


図2 バックグラウンドノイズ。
(試料: Si ウェハ, フルエンス: $0.6\text{J}/\text{cm}^2$)

図2のマススペクトルより、バックグラウンドの強度が 33000 もあることが分かる。バックグラウンドノイズは感度や定量性に大きな影響を及ぼす為、除去

を試みたところ、真空度、MCP 電源、電源以外の電気系統からのノイズではないことがわかった。

現在、まだ、バックグラウンドノイズを除去できていないので、これ以降に示すマススペクトルの強度はバックグラウンドを 0 として表した。

3.2 質量分解能

次に作製した装置の性能について調べた。まず、質量分解能であるが、ここで述べる分解能とは、どれだけ近接したピークを分離できるかの性能を示したものである。一般にピークの分解能を左右するのはピーク幅で、ピーク幅が狭ければ狭いほど、複数のピークを見分けることができる。逆に広ければピークが重なり、重なるにつれ区別が困難となる。よってもっとも鋭いピークがそのまま分解能に繋がる。これまでの測定からフルエンスが高ければブロードなピークになり、低ければシャープなピークになることが分かっている。これはフルエンスが高いとアブレーションが強く起こり、イオンの初期運動エネルギーに大きな差が現れ、それに伴い同じイオンでも飛行時間に差が出る、又は熱がすぐには失われず、遅れてイオンが飛び出してくるといったことが考えられる。

このことを念頭におき、分解能を調べる為、まず最も鋭いピークについて試料にシリコンを用い検討を行った。

図3にフルエンス $0.6\text{J}/\text{cm}^2$ における Si ウェハマススペクトルを示す。

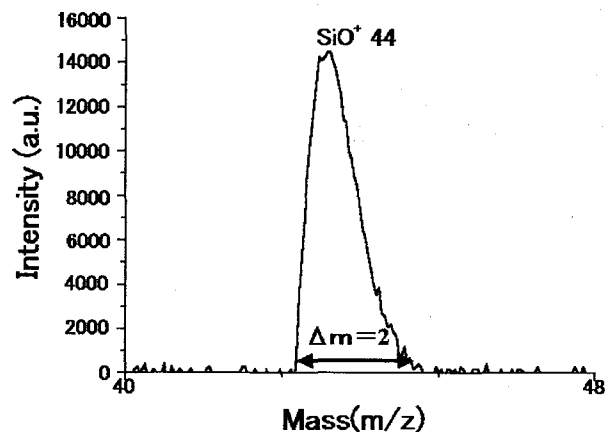


図3 Si ウェハのマススペクトル。
(フルエンス: $0.6\text{J}/\text{cm}^2$)

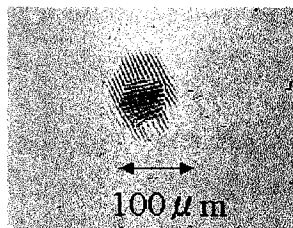
図3に見られるピークは本実験で得られた最も鋭い

ピークであったことから、質量電荷数比が2以上離れていれば完全にピークを分離することができ、多少の重なりを考えると質量分解能は2以下であると言える。

3.3 質量閾値

次に質量閾値を調べた。ここで述べる質量閾値とは試料がどの程度の量があれば測定を行えるかといったものである。これは実際のアブレーションによる試料消費量を測定することで導き出すことができる。これを調べる為、試料にシリコンを用い測定を行った。

図4にフルエンス $3.7\text{J}/\text{cm}^2$ 、600ショットにおけるアブレーション痕の超深度顕微鏡像を示した。



試料: Siウェハー
レーザーフルエンス: $3.7\text{J}/\text{cm}^2$
ショット数: 600ショット
最大深さ: $2.5\mu\text{m}$
試料消費量: 0.85ncc

図4 アブレーション痕の超深度顕微鏡像。

この像は観察できたアブレーション痕の中で、もっとも試料の消費量が少なかったものである。測定は1ショットで行えるので、容積で 1.4pcc 、質量に直すと 3.3pg あれば測定が行えることが分かった。実際の測定では今回の $3.7\text{J}/\text{cm}^2$ より低いフルエンスで測定が行えていることから質量閾値は 3.3pg 以下であると言える。

4. 測定結果及び考察

次に作製した装置を用い、Siウェハー、石英ガラス、 BF_2^+ イオンを4%ドープしたSiウェハーの組成分析を行った。

4.1 Siウェハー

試料としてSiウェハーを用いた。用いたSiウェハーは大気中で保管していたもので、化学的処理はしておらず、チャンバー導入前にアセトンで超音波洗浄を行った。

図5-A、図5-Bにそれぞれレーザーフルエンス $1.2\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $0.6\text{J}/\text{cm}^2$ におけるSiウェハーのマススペクトルを示す。図5-CはSiウェハー表面に高フルエンスのレーザー光 ($9.8\text{J}/\text{cm}^2$, 600shot) を照射した後のフルエンス $1.2\text{J}/\text{cm}^2$ におけるマススペクトルである。

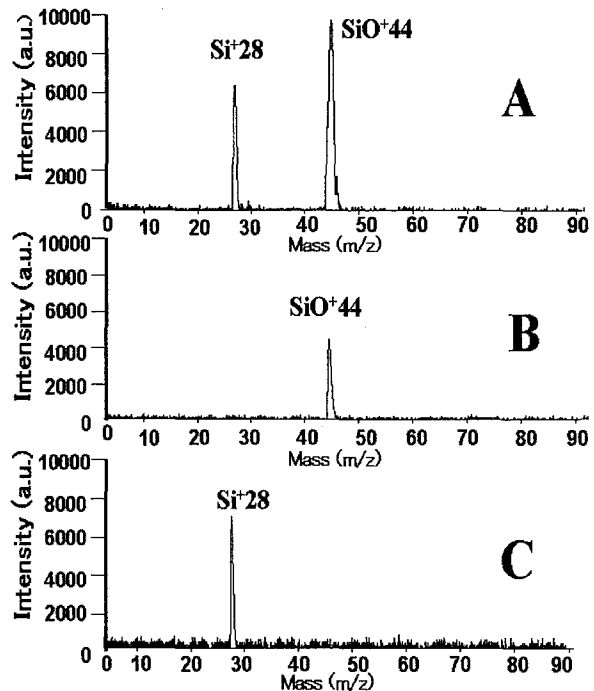


図5 Siウェハーのマススペクトル。

図5-Aに見られる質量電荷数比28のピークはSi基板のピーク Si^+ で、質量電荷数比44のピークは酸化膜のピーク SiO^+ と思われる。フルエンスを下げた図5-Bでは Si^+ のピークが検出されなくなり、 SiO^+ のみとなった。この時のフルエンスは酸化膜のピークを検出できた最低フルエンスであった。高フルエンスのレーザー光照射後の図5-Cでは、酸化膜が除去され、Si基板のピーク Si^+ のみ検出された。またこのときのフルエンスはSi基板のピークを検出できた最低フルエンスであった。

この結果、Siウェハーには表面酸化膜が出来ており、レーザー照射によって、まず表面酸化膜が SiO^+ として離脱し、酸化膜がなくなった時点で、 Si^+ が離脱することが明らかとなった。

4.2 石英ガラス

次に石英ガラスの組成分析を行った。試料の石英ガ

ラスはシリコン酸化膜と同じく二酸化ケイ素によって構成されている。石英ガラスは測定前にアセトンで超音波洗浄を行った。

図6にレーザーフルエンス $4.9\text{J}/\text{cm}^2$ における石英ガラスのマススペクトルを示す。

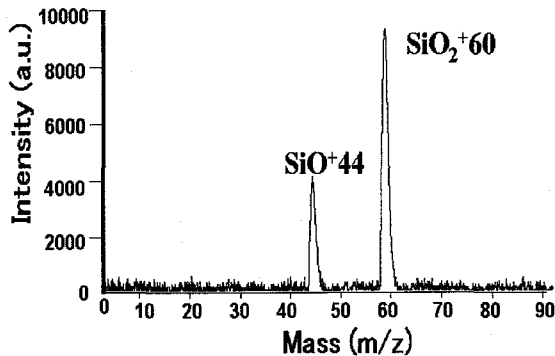


図6 石英ガラスのマススペクトル。

この時のフルエンスは石英ガラスのピークを検出できた最低フルエンスであった。44, 60のピークはそれぞれ SiO^+ , SiO_2^+ と思われる。石英ガラスと酸化膜は同じ二酸化ケイ素から構成されているが、バルクである石英ガラスの方が酸化膜よりアブレーション閾値が高いことが分かった。また、酸化膜のアブレーション閾値において検出されなかった SiO_2^+ のピークが石英ガラスにおいては検出された。

4.3 Si ウェハ、石英ガラスに対する考察

Si ウェハ及び石英ガラスの測定結果を図7にまとめた。

| 試料 | フルエンス | 検出ピーク |
|---|---------------------------|---------------------------------|
| Si ウェハ | $0.6\text{J}/\text{cm}^2$ | SiO^+ |
| | $1.2\text{J}/\text{cm}^2$ | Si^+ SiO^+ |
| Si ウェハ 9.8J/cm ² , 600shot 照射後 | $1.2\text{J}/\text{cm}^2$ | Si^+ |
| 石英ガラス | $4.9\text{J}/\text{cm}^2$ | SiO^+ SiO_2^+ |

図7 Si ウェハ及び石英ガラス測定結果。

この結果をみると同じ二酸化ケイ素から構成されている酸化膜と石英ガラスのアブレーション閾値に

おいて、石英ガラスの方が8倍も高いことがわかる。アブレーションイオン化法はレーザー光の熱によって試料を蒸発させイオン化するものであるが、二酸化ケイ素は用いたレーザーの波長 532nm に対して88%の透過率を持っている為、レーザー光が透過してしまう。しかし酸化膜は極最表面だけに存在し、そのすぐ後ろにはシリコン基板がある為、シリコン基板で吸収された熱が表面まで及び、低いレーザーフルエンスでもアブレーションが起きたと考えられる。逆にバルクである石英ガラスではどんなに薄くしても酸化膜より厚くなってしまふ為、透過したレーザー光がサンプルホルダーにあたり、熱をもったとしても、表面まで伝わらず、高フルエンスでないとアブレーションが起きなかったと考えられる。この結果、バルクと薄膜の違いを見ることができた、つまり最表面の状態の違いを観察できたと言える。しかし、ここで疑問となってくるのは酸化膜とシリコンのアブレーション閾値の違いである。熱による蒸発で起こるイオン化ならば沸点の低い材料の方が多くアブレーションが起こるはずである。今回の試料の場合、シリコンの沸点は 2350°C 、酸化膜(二酸化ケイ素)の沸点は 2950°C であった。つまり沸点が高い酸化膜の方がよりアブレーションを起こしているという結果となった。これは Si ウェハ表面で起こる界面効果によるものだと思われる⁷⁾。そのモデルを図8に示した。

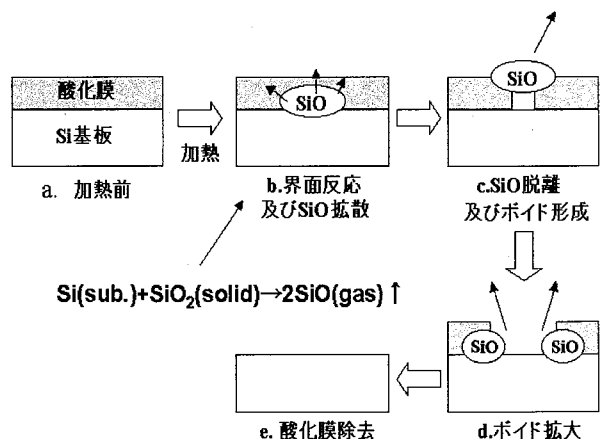


図8 界面効果モデル。

この界面効果というのは、まずレーザーにより Si 基板が加熱され、そこで界面反応が起こり、SiO が発生する。その SiO が表面酸化膜中を拡散し、脱離する際に表面酸化膜にポイドを形成していき、酸化膜が除去されるといったものである。これは二酸化ケイ素の

沸点よりはるかに低い 1100°C~1250°Cで起こる現象である。

ここで実際に酸化膜除去過程を観察した。図9にフルエンス 0.9J/cm²における酸化膜 SiO⁺強度のショット数依存性のグラフを示す。

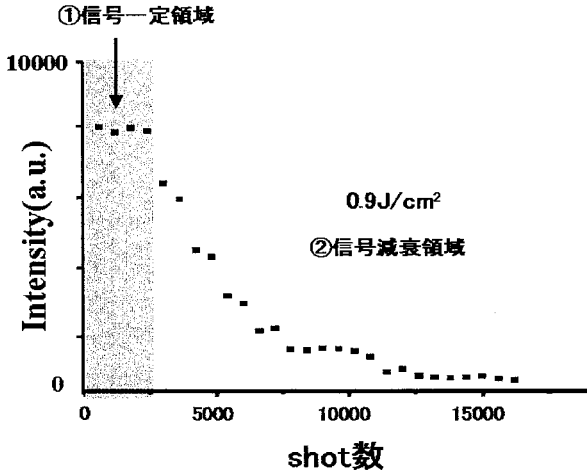


図9 SiO⁺強度のショット数依存性.

この結果よりショット数 2500 までの信号一定領域では図 10-A に示すように表面アブレーションが起こっていると考えられる。2500 ショット以降の信号減衰領域では、図 10-B に示すように表面アブレーションと界面反応が合わさり酸化膜が除去されていると考えられる。

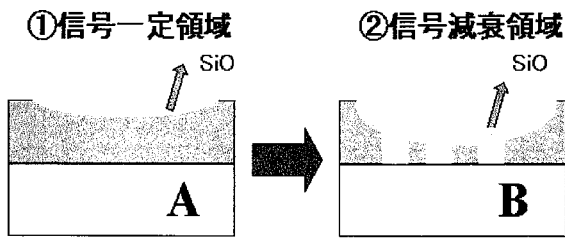


図 10 酸化膜除去モデル.

これらの結果から、本実験で、Si 基板より酸化膜の方が低いアブレーション閾値になったのはこのようなアブレーションと界面効果という Si ウェハー表面特有の現象によるものと思われる。また酸化膜において SiO⁺のみ検出されたのも界面効果によって酸化膜が SiO として分解した為と考えられる。

4.4 BF₂⁺ドーブ Si ウェハー

次に BF₂⁺イオンを 4%ドーブした Si ウェハーの測定を行った。

レーザーフルエンス 3.7J/cm², 8.6J/cm²におけるマススペクトルをそれぞれ図 11-A, 図 11-B に示す。

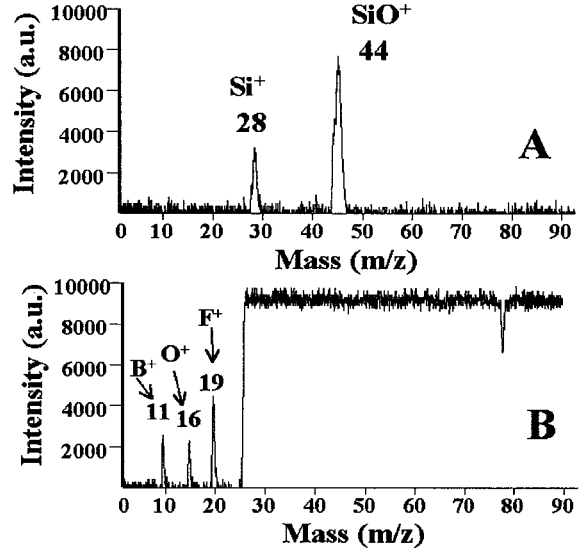


図 11 BF₂⁺ドーブ Si ウェハーのマススペクトル.

低フルエンス 3.7J/cm²では Si ウェハー1.2J/cm²の時と同様、シリコンのピーク Si⁺ 28, SiO⁺ 44のみが検出され、4%含まれる BF₂⁺イオンに関するピークは検出できなかった。これはレーザーフルエンスが低いため、微量に含まれるフッ素やホウ素といった元素のピークを検出することできなかったものと考えられる。高フルエンス 8.6J/cm²では、微量に含まれるホウ素 B⁺, フッ素 F⁺を検出できたが、質量電荷数比 25 より高い連続スペクトルではアブレーションが強く起こり、信号が飽和して Si ウェハーのピークである Si⁺, SiO⁺を確認できなかった。

4.5 定量評価

次に BF₂⁺ドーブ Si ウェハーにおいて検出されたホウ素の定量性を調べた。一般にマススペクトルにおいては、ピークの強度比によって定量評価を行う。今回はシリコンとホウ素の強度を比較して評価を行った。図 12 に MCP 印加電圧に対するシリコン及びホウ素の強度特性グラフを示した。

MCP-3.2KV 程度からシリコンのピークが現れ始

め、MCP-3.5KV 程度から信号が飽和した。そこで MCP-3.5KV 以降のシリコン強度においては MCP の印加電圧に対する強度の増幅率が分かっていたので、増幅率を基にした計算値で示した。さらに MCP 電圧を上げていくと、MCP-3.85KV 程度からホウ素のピークが現れ始め、ノイズの影響を受けず、正確に測定できるあたりからでは、およそ 4% とホウ素の組成に一致する値を得ることができた。

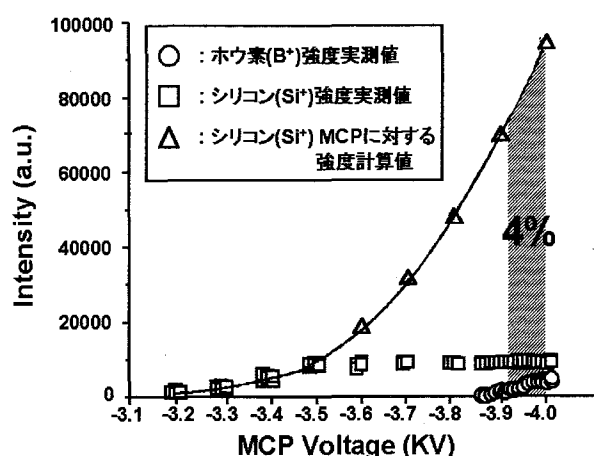


図 12 MCP に対するシリコン及びホウ素の強度特性グラフ。

5. まとめ

本研究で我々は飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) を用いた表面微量分析システムの開発を目的として研究を進めてきた。

作製した装置の性能について検証したところ、質量分解能については質量電荷数比になおして 2 以下であることがわかった。質量閾値については 3.3pg 以下であることが分かった。

次に作製した装置を用いて Si ウェハ、石英ガラス、 BF_2^+ を 4% ドープした Si ウェハの組成分析を行った。Si ウェハを測定し、シリコンと表面酸化膜を区別して検出した。またシリコン基板のアブレーション閾値は酸化膜の閾値より高く、これは Si ウェハ特有

の界面効果によるものと考えられる。石英ガラスを測定し、組成が共に二酸化ケイ素である石英ガラスと酸化膜において、石英ガラスの方がアブレーション閾値が 8 倍高いことを明らかにした。 BF_2^+ ドープ Si ウェハにおいては、微量に含まれるホウ素を検出した。またその定量性についても、ほぼ組成 4% に一致した結果を得た。

また、今後本研究を進めていく上で解決しなければならない問題がある。それは 3.1 で示したバックグラウンドノイズである。このノイズにより、マススペクトルの全体的な強度が上がり、ピークが現れ始めてから飽和するまでの強度範囲が狭くなっている。4.5 で示したホウ素の定量評価も実際の Si 強度と比較したのではなく計算値であった。このバックグラウンドノイズを除去し、理想的に 0 から測定できるようになれば、感度や定量性において大きく向上するものと思われる。

6. 参考文献

- 1) 青野正和 編：表面の組成分析：丸善株式会社 (1999)
- 2) 吉原一紘, 吉武道子 共著：表面分析入門：裳華房 (1997)
- 3) 土屋正彦, 大橋守, 上野民夫 編：質量分析法の新展開：東京化学同人：(1988)
- 4) 丹羽利充：最新のマススペクトロメトリー：化学同人 (1997)
- 5) J.R.CHAPMAN 著, 土屋正彦, 田島進, 平岡賢三, 小林 憲正 共訳：有機質量分析法：丸善株式会社：(1995)
- 6) 志田保夫 笠間健嗣 黒野定 高山光男 高橋利枝 著：これならわかるマススペクトロメトリー：化学同人 (2001)
- 7) 小林慶介 著：Si 表面上極薄酸化膜の形成・熱分解に関する研究：1994