

研究論文

光イオン化 SNMS による表面・界面における微量元素の定量

東 康弘, 丸尾 哲也

N T T 境界領域研究所 〒180 武蔵野市緑町 3-9-11

光イオン化 SNMS による深さ方向分析において、表面・界面近傍における微量ドーパント元素の定量について言及した。光イオン化 SNMS では、マトリクス効果・表面効果・界面効果による中性粒子収率の変化をほぼ無視できるため、ドーズ量が既知の試料では、スパッタレートの変化のみ補正すれば、深さ方向プロファイル全体にわたって濃度の定量値が得られる。

1. 緒言

LSIの高速化につれて、接合深さは100 nm以下と極めて浅くなってきており、プロセスも複雑化してきている。これに伴い、Si表面近傍や、キャップ層とSi層の界面近傍におけるドーパント等の微量元素の濃度分布を正確に評価する必要性が高まってきている。しかしながら、一般的なSIMSによる分析では、表面・界面近傍での二次イオン収率の急激な変化のため、測定された分布が実際の分布と乖離していることが多く、その補正も困難である。中性粒子質量分析法(Sputtered Neutral Mass Spectrometry: SNMS)は、二次イオンに比べて収率変化の小さい中性粒子を検出するため、上記の様な問題をかなりの部分で解消する分析法である¹⁾。中性粒子を検出するには、イオン化(ポストイオン化)が必要であり、イオン化率が高い²⁾等の理由から、レーザーを用いた光イオン化が現在では主流となっている。ここでは、光イオン化SNMSによる深さ方向分析において、特に表面・界面近傍に注目して、微量元素の定量を行った結果について報告する。

2. 実験

2.1 試料

今回は、特にLSIの分野でドーパントとして重要なヒ素とホウ素について検討を行った。

[試料1]は、Si(111)結晶上に、CVDによりポリシリコン膜を300 nm堆積させ、As⁺を注入(エネルギー100 keV, ドーズ量 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$)し、次いで電気炉でアニール(850°C, 30分)した試料であり、パイボラの極浅エミッタ検討用に作製されたものである³⁾。ポリSi層はAsの拡散

ソースであると同時に電極としても用いられる。

[試料2]は表面近傍をSiイオン注入(20 keV, $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)によってアモルファス化したSi(100)結晶にBF₂⁺を注入(15 keV, $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)し、次いで窒素ガス雰囲気下でランプアニール(950°C, 15秒)した試料であり、pMOSの極浅ソースドレイン検討用に作製された試料である。

2.2 測定

主な測定には、我々が独自に開発した四重極型質量分析器(QMS)タイプの光イオン化SNMS装置⁴⁾を用いた。この装置は、主としてダイナミックSIMS装置(ATOMIKA A-DIDA 3000)にエキシマレーザー(Lambda Physik EMG 104MSC)から構成されており、SIMS/SNMS両モードでの深さ方向分析が可能である⁵⁾。SNMS測定時における二次イオンの発生を抑えるため、Ar⁺を一次イオンに用いた。イオンビームのエネルギーは6-10 keV, 入射角度は45°とした。SIMSモードにおける測定条件も同一である。また、今回用いたエキシマレーザーはKrF(波長248 nm)であり、高繰り返し時(300-500 Hz)におけるパルスエネルギーは約50 mJ, パルス時間幅は約10 nsであることから、ピーク出力は約 $5 \times 10^6 \text{ W}$ である。実験ではさらに、分析領域であるスパッタ位置直上の空間に、レーザー光をレンズで集光して中性粒子のイオン化を行っている。焦点距離30 cmのレンズを用いた場合、焦点付近におけるパワー密度は $10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 程度($10^{28} \text{ photon cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 程度)であり、Asのイオン化率100%を達成している⁶⁾。また比較のため、他のSIMS装置(CAMECA ims 3f)やAES装置(PHISAM660)による深さ方向分布測定を必要に応じて行った。

3. 結果および考察

3.1 As⁺注入試料

試料1について、アズインプラにおけるAsの深さ方向分布をSIMS/SNMS両モードにおいて同一条件（一次イオン：Ar⁺, 10 keV）で測定し、濃度 vs. 深さプロットに換算した（Fig. 1）。深さ（横軸）については、測定後のクレータ深さを測定し、スパッタレート一定として計算した。周知のことながら、一次イオンにAr⁺を用いた場合、表面近傍において、一次イオンの注入効果による二次イオン強度の変化はほとんどないものの、表面酸化膜が存在するために酸素による二次イオン収率の増大（酸素効果）が著しい。このため、信号強度を濃度（縦軸）に換算する際、SIMSプロファイルでは深さ15 nm以下を除いた測定点の信号強度の和、SNMSプロファイルでは全測定点の信号強度の和がそれぞれ総ドーズ量に等しくなるようにした。それでもなおSIMSの結果は理論曲線（LSS）⁷⁾ からかなり外れており、この理由としては、Asの注入量が多く、平均射影飛程（ R_p ）近辺でAs濃度がマトリクス組成と同等程度にまでなっており、マトリクス効果が生じているためであると考えられる。一方、SIMS（ $R_p = 65$ nm, $\Delta R_p = 52$ nm）に比べ、SNMSの結果（ $R_p = 64$ nm, $\Delta R_p = 33$ nm）はLSS（ $R_p = 60.6$ nm, $\Delta R_p = 21.7$ nm）によく対応していることがわかる。なお、測定された R_p がLSSに比べて大きいことや、SNMSプロファ

イルがテーリングしている理由のひとつとして、ポリSi中でのAs⁺のチャネリングが挙げられる⁸⁾。

次いで、アニール後の試料について測定した結果をFig. 2に示す。ここでのSIMSプロファイルはCAMECA ims 3fを用い、通常のAsのSIMS測定と同様、Cs⁺（14.5 keV）を一次イオンとして負イオン（As⁻）測定を行ったものである。この図を見てわかるように、SIMS、SNMSともにAsの拡散ソースであるポリSi層とエミッタを形成する単結晶Si層の界面（深さ300 nm）にピークが観測され、Asが偏析していることがわかる。ただし、観測された偏析量は、SNMSに比べてSIMSの方が大きい。この傾向は、検出する二次イオンのエネルギーを変えたオフセット測定や、Ar⁺, O₂⁺を一次イオンとした測定でも同様であった。更に、断面TEM観察から、この界面には10 nm以下の薄い層が存在し、AESによる深さ方向分析ではこの層に数%程度の酸素が存在することが確認された。Hoytらは同様の系でSIMSとRBSによる深さ方向分析を行い、SIMSでは界面の酸素の効果によりAsの偏析量がoverestimateされていると述べると同時に、RBSによる深さ方向分析では深さ分解能が十分でなく正確なAsの偏析量は得られていないと述べている⁹⁾。この点、SNMSではSIMSなみの深さ分解能で、かつ、酸素の影響を受けずに測定が可能である¹⁰⁾。SNMSプロファイルから、この層におけるAsの偏析量は 2×10^{15} cm⁻²と計算された。

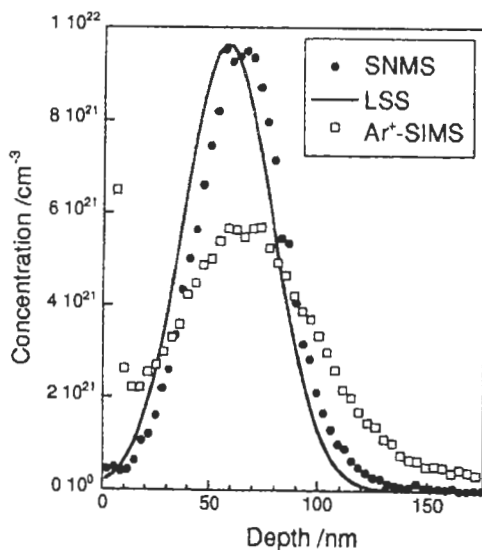


Fig.1 SIMS and SNMS depth profiles of arsenic implanted in polycrystalline silicon. Depth profile of arsenic in amorphous silicon calculated from LSS theory was also shown.

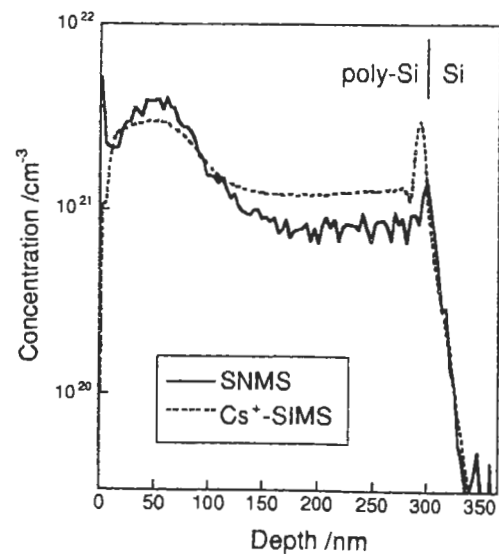


Fig.2 SIMS and SNMS depth profiles of arsenic in the annealed polycrystalline silicon / single-crystal silicon sample. The interface is located at the depth of 300 nm.

3.2 BF₂⁺注入試料

試料2について、アズインプラにおけるBの深さ方向分布をSNMS（一次イオン:Ar⁺, 6 keV）とSIMS（O₂⁺, 5.5 keV）で測定した。表面近傍のプロファイルをFig. 3に示す。深さについては、まずはスパッタレート一定として計算した。SIMS プロファイルの濃度については、別途求めた感度係数を用いて校正した。一次イオンにO₂⁺を用いた場合、表面の酸素濃度が一定に達するまで二次イオン強度は変化し、この図に見るように、SIMS プロファイルは表面近傍で歪むことはよく知られている。この歪みは、酸素導入法¹¹⁾によって軽減可能であるが、我々の実験では、酸素最大導入時（3×10⁻⁷ Torr）においても歪みは完全にはなくならず、代わりに、プロファイリングの著しいテーリングや検出下限の悪化が見られた。一方、SNMS では中性粒子の収率変化は小さく、SIMS のような大きな表面効果は見られない。ただし、図中約5 nm以下の領域においてGaussian から外れていることから、スパッタレートの変化を考慮してSNMS プロファイルを補正することにした。

スパッタレートは、マトリクスであるSiの中性粒子強度にほぼ比例するはずである。そこで、スパッタ初期におけるSi中性粒子強度の時間変化を測定した（Fig. 4）。Fig. 4から、ごく初期においてSi強度は大きく、スパッタレートが大

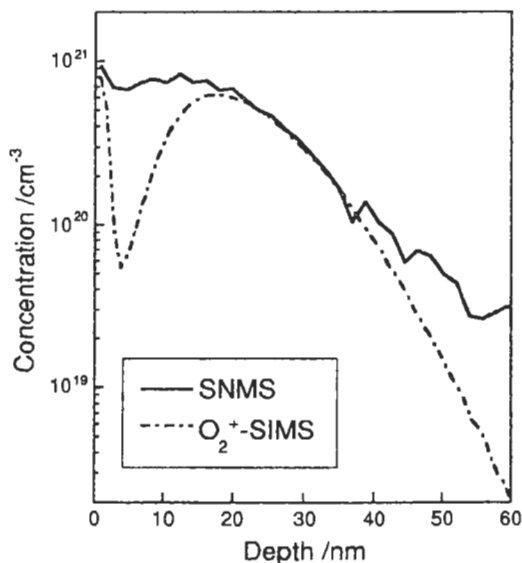


Fig.3 SIMS and SNMS depth profiles of boron in BF₂⁺-implanted silicon. The detection limit of boron in this SNMS measurement was about 5×10¹⁹ cm⁻².

きいことが窺える。初期のスパッタレート変化についての指摘は古くからあり¹²⁾、今回の原因としては、注入ダメージ、Ar⁺一次イオンの注入効果、BF₂⁺由来の残存Fの影響などが考えられるが、実際のところは明らかでなく、今後の検討課題である。さて、スパッタレートの変化は、SNMS プロファイルの深さ（横軸）、濃度（縦軸）の両方に影響を及ぼす。以降では、深さ方向分解能の影響を考えないで議論を進めることにする。注入ドーズ量をΦ、時刻t（測定サイクルk番目）における深さをz、実際の濃度をC、スパッタレートをr、Si中性粒子強度をI_{Si}、B中性粒子強度をI_Bとすれば、Fig. 3における見かけのB濃度は、Cとrの積

$$C \cdot r = \Phi \cdot \frac{I_B}{\int_{t=0}^{t_{\text{suf}}} I_B dt} \approx \Phi \cdot \frac{I_B}{\sum_{k=1}^{k_{\text{suf}}} I_B \Delta t} \quad (1)$$

に比例する。ここで、t_{suf} (k_{suf}) は注入されたBが検出されなくなる十分な時間（測定サイクル）、Δtは測定時間の間隔である。スパッタレートrは、I_Bに比例するとすれば、

$$r = z_{\text{suf}} \cdot \frac{I_{\text{Si}}}{\int_{t=0}^{t_{\text{suf}}} I_{\text{Si}} dt} \approx z_{\text{suf}} \cdot \frac{I_{\text{Si}}}{\sum_{k=1}^k I_{\text{Si}} \Delta t} \quad (2)$$

となる。ここで、z_{suf}はt_{suf}における深さである。したがって、深さzは、

$$z = \int_{t=0}^t r dt \approx \sum_{k=1}^k r \Delta t \quad (3)$$

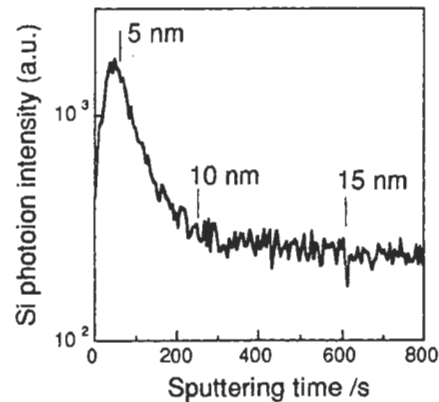


Fig.4 Change in photoionized Si neutral (Si photoion) intensities at the initial sputtering process.

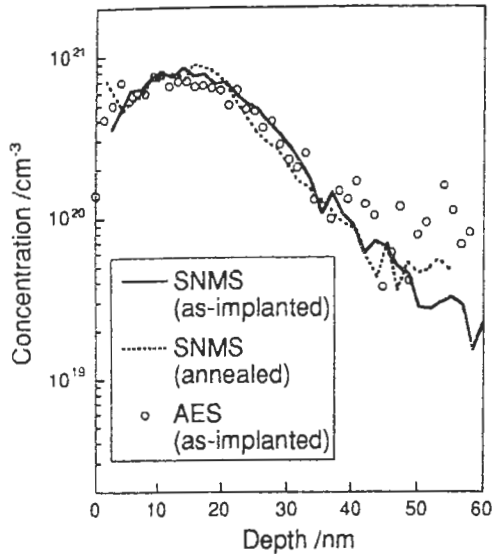


Fig.5 Corrected SNMS depth profiles of boron in as-implanted and annealed BF_2^+ -implanted Si samples. AES depth profile of boron in the as-implanted sample is also shown.

となり、実際の濃度 C は(1)と(3)より、

$$C = \frac{\Phi \cdot I_B}{z_{\text{suf}} I_{\text{Si}}} \cdot \frac{\int_{t=0}^{t_{\text{suf}}} I_{\text{Si}} dt}{\int_{t=0}^{t_{\text{suf}}} I_B dt} = \frac{\Phi \cdot I_B}{z_{\text{suf}} I_{\text{Si}}} \cdot \frac{\sum_{k=1}^{k_{\text{suf}}} I_{\text{Si}} \Delta t}{\sum_{k=1}^{k_{\text{suf}}} I_B \Delta t} \quad (4)$$

と表すことができる。Fig. 4の結果をもとに、式(3)、(4)を用いて補正したSNMSのプロファイルを図5に示す。アズインプラにおけるBのプロファイルについては、別途AESで測定した結果を併せて示した(スパッタイオンビーム: Ar^+ , 2 keV)。この図を見てわかるように、補正されたSNMSのプロファイルは、アズインプラ試料ではほぼGaussianとなっており、AES測定の検出限界 ($2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 以上の濃度領域でAESのプロファイルともよく対応している。また、アニールの前後で、最も表面に近い領域におけるB濃度は約 $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ から約 $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ に増加していることがわかる。今後、様々な水準でアニールした試料についてSNMS測定を行うことにより、窒素雰囲気下における外向拡散等についての議論も可能になると考える。

4. 結論

SNMSを用いて、SIMSでは極めて困難な、表面・界面における微量元素濃度の定量について

検討した。その結果、SNMSでは、表面効果や界面の酸素の影響を受けずに定量が可能であることを示した。また、スパッタレートの補正法についても詳しく示した。今後、更なる検出下限の改善、標準試料を用いた定量精度の向上、レーザショットの安定化など、装置・データの信頼性の向上が進めば、更に光イオン化SNMSが適用され、汎用化していくことが期待される。

参考文献

- 1) 例えば, C. H. Becker and K. T. Gillen, *Anal. Chem.* **56**, 1671 (1984).
- 2) W. Reuter, *Secondary Ion Mass Spectrometry - SIMS V*, edited by A. Benninghoven, R. J. Colton, D. S. Simons, and H. W. Werner, Springer Series in Chemical Physics **44** (Wiley, New York, 1986), p. 94.
- 3) 小館淳一, 三宅雅保, 小中伸典, 第53回応用物理学会学術講演会講演予稿集II(1989)p.719.
- 4) T. Maruo, Y. Higashi, T. Tanaka, and Y. Homma, *Secondary Ion Mass Spectrometry - SIMS VIII*, edited by A. Benninghoven, K. T. F. Janssen, J. Tümpner, and H. W. Werner, (Wiley, New York, 1992), p. 579.
- 5) T. Maruo, Y. Higashi, T. Tanaka, and Y. Homma, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11** (1993) 2614.
- 6) Y. Higashi, T. Maruo, T. Tanaka, and Y. Homma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 982.
- 7) *Projected Range Statistics in Semiconductors and Related Materials*, edited by J. F. Gibbons, W. S. Johnson, and S. W. Mylroie, (Halted Press, a division of John Wiley & Sons, New York, 1975).
- 8) Y. Wada, S. Nishimatsu, and N. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 207 (1980).
- 9) J. L. Hoyt, E. F. Crabbé, R. F. W. Pease, J. F. Gibbons, and A. F. Marshall, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 1773 (1988).
- 10) C. H. Becker, S. G. MacKay, and D. G. Welkie, *J. Vac. Sci. Technol.* **B10**, 380 (1992).
- 11) 例えば, G. Stingeder, M. Grasserbauer, E. Guerrero, H. Pötzl, and R. Tielert, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **314**, 304 (1983).
- 12) F. Schulz, K. Wittmaack, and J. Maul, *Rad. Effects* **18**, 211 (1973).

Quantification of Trace Elements at Surface and Interface by Laser-Ionization Sputtered Neutral Mass Spectrometry

Yasuhiro Higashi and Tetsuya Maruo

NTT Interdisciplinary Research Laboratories,
3-9-11, Midori-cho, Musashino, Tokyo 180

Quantification of dopant elements by laser-ionization sputtered neutral mass spectrometry (SNMS) was discussed with special attention to near-surface and near-interface regions where SIMS cannot give accurate in-depth concentration profiles because of the variation in secondary ion yield. Laser-ionization SNMS can give rather accurate profiles because the sputtered neutral yield is almost uniform. When the total dose is known or one standard sample is prepared, quantitative depth profiles can be obtained by correcting the change in sputtering rate, which can be monitored by measuring the matrix element intensities in SNMS. We also mentioned the correction method of the change in sputtering rate.