

極表面層におけるホウ素の SIMS 定量分析

星 孝弘・大岩 烈・工藤正博*

アルバック・ファイ(株) ☎ 253-0084 神奈川県茅ヶ崎市円蔵 370

*成蹊大学工学部 ☎ 180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1

(1998 年 2 月 24 日受付; 1998 年 3 月 16 日掲載決定)

Quantitative Shallow Boron Analysis by SIMS under Several Bombardment Conditions of Oxygen Beam

Takahiro HOSHI, Retsu ORWA and Masahiro KUDO*

ULVAC-PHI Incorporated, 370 Enzo, Chigasaki, Kanagawa 253-0084

*Department of Applied Physics, Seikei University, 3-3-1 Kitamachi, Kichijyoji, Musashino, Tokyo 180-8633

(Received February 24, 1998; Accepted March 16, 1998)

Quantitative analysis of shallow plasma doped boron was carried out by Quad SIMS under several bombardment conditions of primary oxygen beam. Energy of oxygen primary beam was in a range of sub keV and the incident angle was evaluated at glancing angle under the condition of oxygen leak and also at near normal angle on the sample surfaces. By using shallow implanted standard, average sputtering rate and RSF were obtained. The results of quantitative analysis at the depth deeper than 2-4 nm were similar under all measuring conditions. Also it was found that angle dependence on sputtering yield of oxygen beam at 250 eV was smaller than that at 10 keV energy.

1. はじめに

二次イオン質量分析法 (SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry) は、1970 年代から材料の固体表面分析法として広く用いられており、他の表面分析法であるオージェ電子分光法 (AES: Auger Electron Spectroscopy)、X 線光電子分光法 (XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy) と比較すると、高感度分析 (ppm から ppb レベルの濃度の不純物を検出することができる) が可能な点が大きな特長がある。このような高感度の微量不純物分析が可能な測定モードは Dynamic-SIMS (D-SIMS) と呼ばれ、現在、主として半導体工業の分野で用いられており、表面から深さ数 μm の範囲までの微量元素の定性・定量分析法として高く評価されている。しかしながら、21 世紀へ向けたシリコン半導体からの分析要求は、(1) 浅いドーパントの評価、(2) 10 nm 厚さ以下のゲート誘電体膜の評価、(4) 表面の金属汚染、(4) 表面の有機汚染分析など極表面領域での正確さが求められている。一方、従

来 SIMS の一次イオン分析条件 (例えば、10 keV から 15 keV 一次イオンビームエネルギー) では、一次イオンによりスパッタリングあるいはイオン注入を受ける表面領域 (10 nm 程度の深さ) においては一次イオンの注入により引き起こされる感度増加効果のために安定な二次イオン信号を得ることが困難である。試料表面から 10 nm の深さにおいて正確な深さ方向分布を得るには、前述の表面不安定領域を最小にする目的で、一次イオンの加速電圧 (注入深さ) を限りなく小さくする必要がある。このような分野における一次イオンの照射と二次イオンの生成を取り扱った研究は、浅い 100 eV 程度のイオン条件でシリコン基板にイオン注入されたホウ素の測定や 10 nm 以下のゲート酸化膜の窒化処理の窒素の定量に関連して M.G. Dowsett¹⁾, A. Benninghoven²⁾, C.W. Magee³⁾ のグループが行っているが、世界的に見てもその数は少ない。

浅くイオン注入されたホウ素の例では、一次イオンの照射エネルギー・イオン種・入射角度の検討や二次イオン化率を一次イオン照射直後から安定させる目的で酸素ガス導入の有無などに関して研究されているが、これら

を系統立て、つまり、同一の試料で、かつ、同じ機関が一連の実験を行っている例はない。本研究は、シリコン基板の極表面層に導入されたホウ素の定量の精度向上を目的として、(1)一次イオン照射エネルギーと入射角度、(2)酸素ガス導入によるホウ素の検出効率の変化を評価したものである。また、相対感度係数の算出・スパッタクレータの深さ換算法に関しても新たな試みを行い良好な結果が得られたので報告する。

2. 実 験

評価に用いた試料は、シリコン基板にホウ素をプラズマ法で導入したもので、試料の加熱処理やシリコン基板表面の自然酸化膜除去のためのフッ酸処理は行われていない。ホウ素は、シリコン基板に導入されたままの状態、表面から約10 nmの深さに 10^{22} atoms/cm³から 10^{17} atoms/cm³の濃度勾配を有している。

測定に用いたSIMS装置は、Physical Electronics社製のSIMS Model 6650で、200 eV以下のエネルギーで一次イオンが照射可能な酸素イオン源と試料近傍に効率よく酸素ガスを吹き付ける機能が装備されており、極表面からの深さ方向の組成観察が可能である。実験に用いた一次イオン照射条件は、酸素イオン種を使用し、照射エネルギーは500 eVと250 eVを比較し、入射角度は試料法線方向から15度と60度である。一次イオンの入射角度は、本間やWittmaackのグループによる数多くの報告⁴⁾からもわかるように二次イオンの放出に大きく影響するため重要なパラメータの一つである。入射角15度は、Dowsettのグループがシリコン極表面の研究に用いている入射角0度と非常に近い二次イオン化率ならびにスパッタ収率を示す入射角度で、入射角60度は、Mageeのグループが用いている入射角度である。一次イオンの照射エネルギーは、Dowsettのグループが200 eVと450 eVでホウ素の定量結果¹⁾に大きな違いが見られたと指摘したエネルギーであることから250 eVと500 eVの比較を行った。酸素ガスは、その導入量により二次イオン化率や二次イオン信号強度がシリコン表面から平衡状態に至るまでの深さが異なることが知られており、また、酸素ガス導入量の効果は使用する装置間で効率が異なるため、今回使用した酸素ガス導入機構を用いて2 keVの照射エネルギーで³⁰Si⁺の二次イオン強度変化を評価した際³⁾に極表面から安定した信号が得られた 5.0×10^{-5} Paの条件を今回の実験では酸素ガス導入量とした。

ホウ素の相対感度係数は、基板表面をアモルファス化する目的でアルゴンを15 keV、 1×10^{15} atoms/cm²の条件でイオン注入したシリコン基板にBF₃を5 keV、 2.5×10^{14} atoms/cm²の条件でイオン注入し、その試料を一次イオ

Table 1 Experimental conditions.

Primary Ion Species	Oxygen	
Primary Ion Energy	250 eV	500 eV
Primary Ion Current	50 nA	160 nA
Incident Angle	15 and 60 deg from normal	
Scan Width	500 μ m $\times$ 500 μ m	400 μ m $\times$ 400 μ m
Gate Area	9 %	9 %
Oxygen Leak	5×10^{-5} Pa	
Secondary Ion	¹¹ B ⁺ and ³⁰ Si ⁺	

ンの照射ならびに二次イオン検出を同一条件下で測定し、その結果から算出した。測定深さは、20 nm程度で表面形状測定装置(例えばSloan社のDEKTAK)を用いた評価が困難であったため、5 keV、BF₃の注入飛程をシミュレーションから求めた値22.4 nmと仮定し平均のスパッタ速度を求め、その平均スパッタ速度を表層から同一に適用できると仮定して換算した。また、ホウ素深さプロファイル変化の観察を目的としたため、Si⁺によるB⁺信号の規格化は行わなかった。その他の一次イオンの走査範囲やゲート率などの詳細な条件は、Table 1にまとめてある。

3. 結果と考察

3.1 ホウ素深さ分布のエネルギー依存性ならびに検出下限

Fig. 1 (a)は、酸素一次イオン250 eVならびに500 eVの照射エネルギー、15度の入射角の条件で、今回の実験により得られたホウ素の定量結果を示している。Fig. 1 (b)は比較のためDowsettらの実験結果¹⁾を示してあるが、酸素一次イオンは、200 eVならびに450 eVの照射エネルギー、0度の入射角の条件で、試料はシリコン基板に200 eVの条件でイオン注入されたホウ素を観察している。Fig. 1 (a)の実験結果では、表層から2から4 nm程度の深さまでは照射エネルギーの大きさや酸素ガス導入の有無により観察されたホウ素の深さ分布が異なっている。また、詳細なホウ素の深さ分布に関しては3.2の項で議論するが、2から4 nm以上の表面からの深さでは、酸素一次イオンの照射エネルギーや酸素ガス導入の有無などの諸条件の影響は少なく 10^{17} atoms/cm³から 10^{16} atoms/cm³の検出下限が得られた。一方、Fig. 1 (b)のエネルギー依存性を示したDowsettらの結果では、酸素一次イオンの照射エネルギーが200 eVから450 eVに変化したときホウ素濃度 10^{20} atoms/cm³の表面からの深さは、4.7 nmから5.7 nmと1 nm変化し、一次イオンの照射エネルギーの効果が少ないと考えられる5 nmより深い領域においてもホウ素の定量結果が一致していない。例えば、Fig. 1 (a)の測定結果では、酸素一次イオ

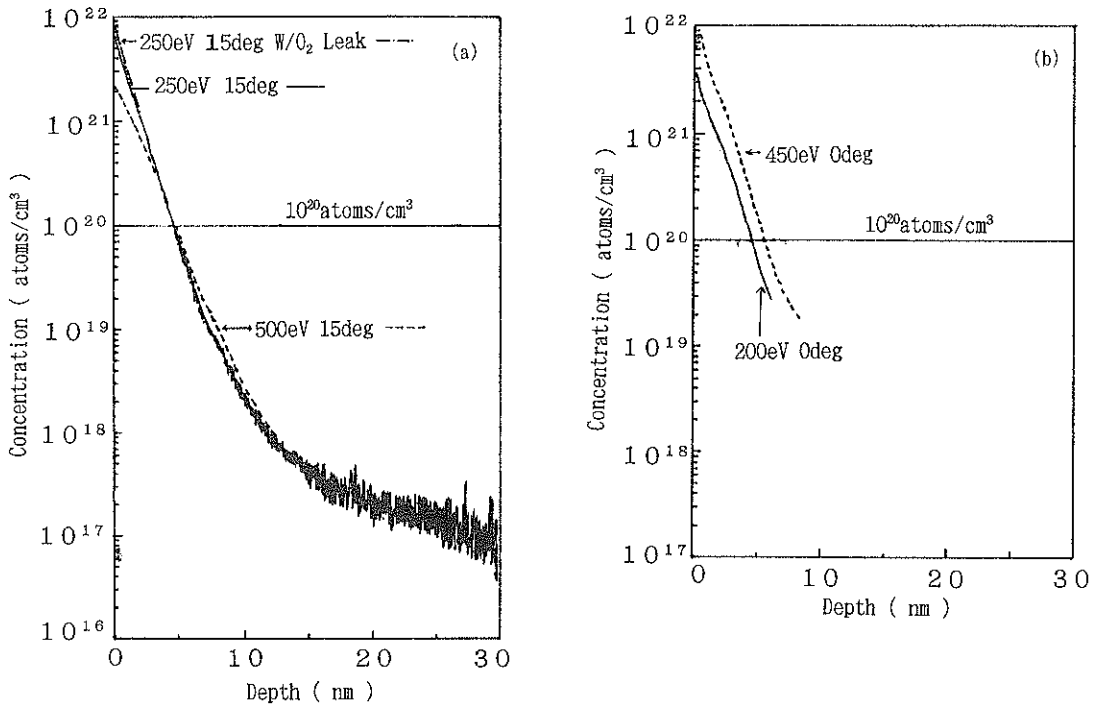


Fig. 1 Boron profiles obtained under several conditions of oxygen bombardments. (a) This work: 250 eV and 500 eV. (b) Results from M.G. Dowsett (Reference 1).

ン15度入射で250 eVと500 eV照射では、ホウ素濃度 10^{20} atoms/cm³ の表面からの深さが4.6 nmから4.7 nmと0.1 nm変化に留まっている。Fig. 1 (a) (b)で観察されているホウ素定量結果の差異は、測定開始からのスパッタ率、表面あれの変化、測定元素の化学状態依存性などの物理的要因が予想されるため、一般には、極表面領域での定量的解釈が困難であることを示すものと考えられる。しかしながら、今回、我々が用いた定量法は20 nm程度にイオン注入された試料から平均のスパッタ率と相対感度係数を求めたことからスパッタ率や表面あれなどの誤差要因を回避でき、2から4 nmより深い領域で一次イオンの照射エネルギー依存性の少ない定量結果をもたらしたと言える。言い換えれば、我々が用いた浅くイオン注入された試料からスパッタ率と相対感度係数を求める方法は、装置の安定性に対する問題は残るが、実用の面でシリコン表面に浅く導入されたホウ素の定量に関しては有効な方法であると考えられる。

3.2 極表面のホウ素ならびにシリコンのプロファイル形状

Fig. 2 (a) は表面から10 nmまでのホウ素定量結果を示し、Fig. 2 (b) は10 nmの深さで規格化したシリコンの深さプロファイルを示したものである。Fig. 2 (a) のホウ素深さプロファイルの傾向は、表面から2から4 nm

の深さでは酸素一次イオンの照射エネルギーが小さくなるほど表層のホウ素濃度は高く検出された。一次イオンの入射角が15度と60度で酸素ガスを導入した場合を比較すると、前者は表面のホウ素濃度が最大値を示し、60度入射で酸素ガスを導入した測定では、ホウ素濃度に表面から0.3 nmから0.4 nm付近にピークが現れた。このホウ素のプロファイル形状の差異は、照射エネルギー250 eVと500 eVの両条件で観察されており、また、Fig. 1 (a) に示した15度の入射角で酸素ガス導入を行った結果も表面のホウ素濃度が最大値を示す傾向が観察されていることから、一次イオン入射角度に起因した差異が原因と考えられる。一方、Fig. 2 (b) のシリコン深さプロファイルからは、250 eVと500 eVの照射エネルギーを比較すると、10 nmの深さと同レベルのシリコン信号強度が得られる表面からの深さは一次イオンの入射角依存性が少なく、それぞれの照射エネルギーで2.5 nmならびに4.0 nm程度の深さで検出される。また、入射角度の差異は、前述のホウ素深さプロファイルと同様に60度入射で酸素ガス導入を行った場合がシリコンの信号強度が表面近傍で高く検出されている。しかしながら、ホウ素深さプロファイルで観察されている0.3から0.4 nm付近のピークは検出されていない。この結果は、ホウ素の信号強度をシリコン強度により規格化することで照

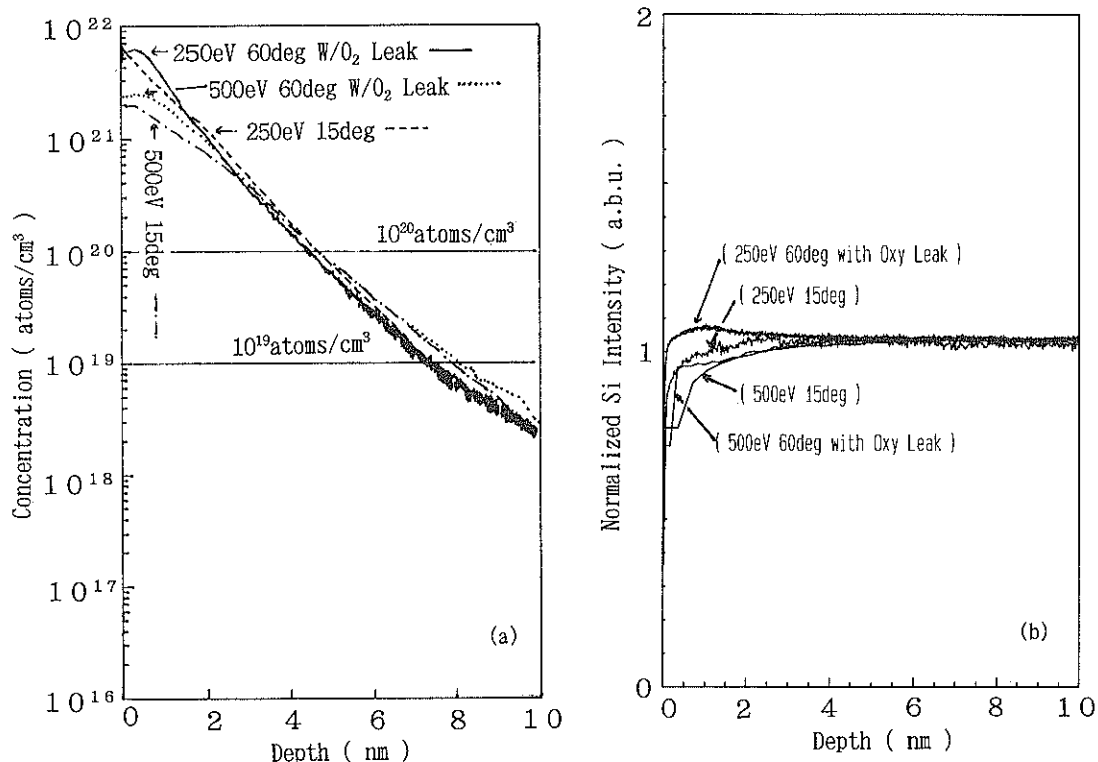


Fig. 2 Boron and silicon profiles obtained under several conditions of oxygen bombardments at near surface region. (a) Boron profiles. (b) Silicon profiles.

射エネルギーに起因する差異は縮小するが、入射角度に起因する差異は規格化により補正困難であることを意味していると考えている。一次イオン入射角に起因する項としては、1) 表面から定常状態に達するまでのスパッタ率の差異のために検出深さが異なっている、2) 表面領域に存在するホウ素の化学状態に起因する二次イオン化率の差異によりホウ素の検出量が異なるなどの点が考えられるが、明確な理由はわからない。現在、検出効率がSIMSほど変化しないオージェ電子分光法など他の表面分析法を用いてホウ素の表層における状態観察などの実験を進めているが、ホウ素深さプロファイルならびに一次イオン照射初期過程の入射角度依存性などの解明に役立つものと考えている。

3.3 250 eV ならびに 500 eV の酸素一次イオン特性

Table 2 は、減衰深さ、 10^{20} atoms/cm³ の深さ、スパッタ速度などの実験結果をまとめたものである。減衰深さは 10^{20} atoms/cm³ のホウ素濃度から $1/e$ の濃度になるまでの深さで定義した。得られた値は、250 eV 酸素一次イオン 15 度と 60 度（酸素ガス導入）の条件で同じ値 1.2 nm を示し、照射エネルギー 500 eV の場合も 15 度と 60 度（酸素ガス導入）が 1.3 nm と同じ値だった。Dowsett

Table 2 Summary of sputtering rate, RSF, decay length and boron depth for each conditions of oxygen bombardments.

	Sputter Rate nm/min	RSF ³⁰ Si ⁺	Decay** 1/e nm	B Depth 1×10^{20} atoms/cm ³ nm	B Depth 1×10^{19} atoms/cm ³ nm
250 eV 15 deg No Leak	0.11	3.0×10^{21}	1.2	4.6	7.4
250 eV 60 deg With Leak (0.44)*	0.22	2.0×10^{21}	1.2	4.5	7.4
500 eV 15 deg No Leak	1.63	4.2×10^{21}	1.3	4.7	7.7
500 eV 60 deg With Leak (9.75)*	4.88	1.5×10^{21}	1.3	4.7	7.9

*() results were without oxygen leak. **Decay length was measured at 1×10^{20} atoms/cm³ boron concentration.

らの実験結果でも、同じ定義で減衰深さを評価すると 200 eV 照射エネルギーで入射 0 度の時 1.2 nm, 450 eV, 0 度で 1.3 nm の値が得られており、我々の結果と良い一致を示した。減衰深さは、ホウ素の真の深さプロファイルにも影響されるためデルタドープのような試料での

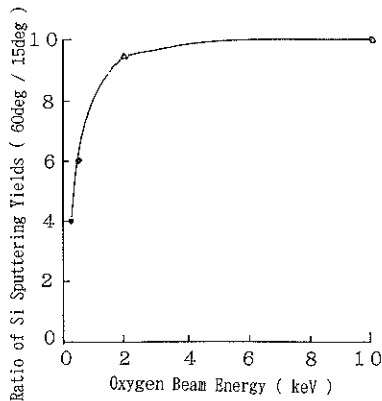


Fig. 3 Comparison of sputtering yields between 15 and 60 deg incident angle versus the energies of primary oxygen beam. ○ (0.25 and 0.50 keV)···This work. △ (2 keV)···Reference 5. ○ (10 keV)···Reference 7.

評価が最適であると考え、イオン注入やプラズマドーピングされたホウ素に限れば、200 eV から 450 eV の照射エネルギー、入射角、酸素ガス導入などの諸条件による差異は、0.1 nm 程度であることが判明した。言い換えれば、イオン注入やプラズマドーピングされたホウ素の測定の定常状態に達した後の減衰深さは、真のホウ素の深さプロファイルに起因する項が大部分を占めていると考えられる。

10^{20} atoms/cm³ のホウ素濃度に到達する深さは、250 eV 酸素一次イオン 15 度入射の場合が 4.6 nm で、60 度（酸素ガス導入）が 4.5 nm であった。照射エネルギー 500 eV、15 度入射では、4.7 nm で、60 度（酸素ガス導入）が 4.7 nm と同じ値だった。この傾向は、 10^{19} atoms/cm³ のホウ素濃度に到達する深さでも同様な傾向が見られ、それぞれ、7.4 nm, 7.4 nm, 7.7 nm, 7.9 nm の深さが観察された。 10^{19} atoms/cm³ のホウ素濃度に到達する深さが最も深く観察された 250 eV 酸素一次イオン 60 度入射（酸素ガス導入）の場合でも、0.5 nm の差異で、約 2 原子層の誤差であった。3.1 の項で述べたように、浅くイオン注入された試料からスパッタ率と相対感度係数を求める方法により、酸素一次イオンの照射条件依存性の少ないホウ素の深さプロファイルが定量的に得られ、P-N 接合深さの評価には十分な精度が得られていると考えている。

一次イオンのスパッタ収率は、酸素照射時にシリコン表面の酸化膜形成に影響を与え、一般に、垂直入射では収率が低くシリコン表面が酸化され、斜め入射（例えば 60 度入射）では収率が高くシリコン表面に酸化膜は形成されにくいことが知られている⁶⁾。Fig. 3 は、酸素一次

イオンの入射角度 60 度と 15 度のスパッタ収率比を照射エネルギーを横軸として示したものである。2 keV⁵⁾と 10 keV⁷⁾の結果は、それぞれ、文献 1) ならびに 7) を参考にしてプロットした。2 keV から 10 keV におけるスパッタ収率の比は、9.4 から 10.0 と入射角度依存性が認められているのに対して、500 eV と 250 eV では、それぞれ、6.0 と 4.0 の比が観察され、入射角度の依存性は減少していることが判明した。低エネルギーのイオン照射では、一次イオンがシリコン表面近傍の固体内で散乱され入射角度依存性が低下すると定性的には推定でき、酸素一次イオンの照射条件依存性の少ないホウ素の深さプロファイルが定量的に得られた結果と関連するものと考えている。

4. ま と め

いくつかの酸素一次イオン照射条件により表面付近に浅くプラズマドーピングされたホウ素の定量分析を試みた。その結果、浅くイオン注入された試料からスパッタ率と相対感度係数を求める方法により、表面から 2 から 4 nm までの深さではホウ素ならびにシリコン深さプロファイルに差異が認められたが、それ以上の深さでは、酸素一次イオンの照射条件依存性の少ないホウ素の深さプロファイルが定量的に得られることが判明した。また、250 eV の低エネルギーイオン照射は、2 keV と比較するとスパッタ収率の一次イオン入射角度依存性が減少しており、この事実も、酸素一次イオンの照射条件依存性の少ないホウ素の深さプロファイルが定量的に得られることの要因と考えられる。

文 献

- 1) M.G. Dowsett: Atomic Layer Characterization ALC '97, Hawaii, November (1997).
- 2) K. Iltegen, C. Bendel, E. Niehuis and A. Benninghoven: "Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS X", ed. by A. Benninghoven, et al. (John Wiley & Sons, Chichester, 1995) p. 375.
- 3) C.W. Magee and M.R. Forst: Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **143**, 29 (1995).
- 4) 例 えば Y. Homma and K. Wittmaack: J. Appl. Phys. **65**, 5061 (1989).
- 5) T. Hoshi, K. Miyoshi and M. Tomita: "Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IX", ed. by A. Benninghoven, et al. (John Wiley & Sons, Chichester, 1993) p. 710.
- 6) 例 えば W. Reuter: Nucl. Instrum. Methods B **15**, 173 (1986).
- 7) K. Wittmaack: "Ion and Neutral Spectroscopy, Practical Surface Analysis" 2nd ed., Vol. 2 (John Wiley & Sons, Chichester, 1992) p. 122.