

# D

## 低加速四重極型二次イオン質量分析装置(Q-SIMS)による表面分析

半導体デバイスの高性能化・高信頼化を図るためには、薄膜の膜厚・組成・界面構造のナノメートルレベルでの制御が必要となっており、この次世代デバイスの開発において、ナノメートルレベルでの評価・分析技術の開発が必要不可欠となってきた。

二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry、以下SIMS)は、他の表面分析法(オージェ電子分光法(AES)、X線光電子分光法(XPS)、ラザフォード後方散乱法(RBS))と比較し、分析感度が高い(ppm~ppb)ことが優れた特徴である。この特徴により、半導体材料を中心とした各種材料に用いられている。

今回紹介する四重極型二次イオン質量分析装置(Q-SIMS、写真1)は、イオンビームの加速電圧を低くすることにより、従来困難であった極表面(表面から約1nm以降)や高い深さ方向分解能(最高約1nm)での深さ方向分析が可能となり、主として半導体の浅い接合(Ultra-shallow junction)における不純物注入プロファイルの評価などに用いられている。

本稿では、極表面および薄膜の分析事例を紹介する。

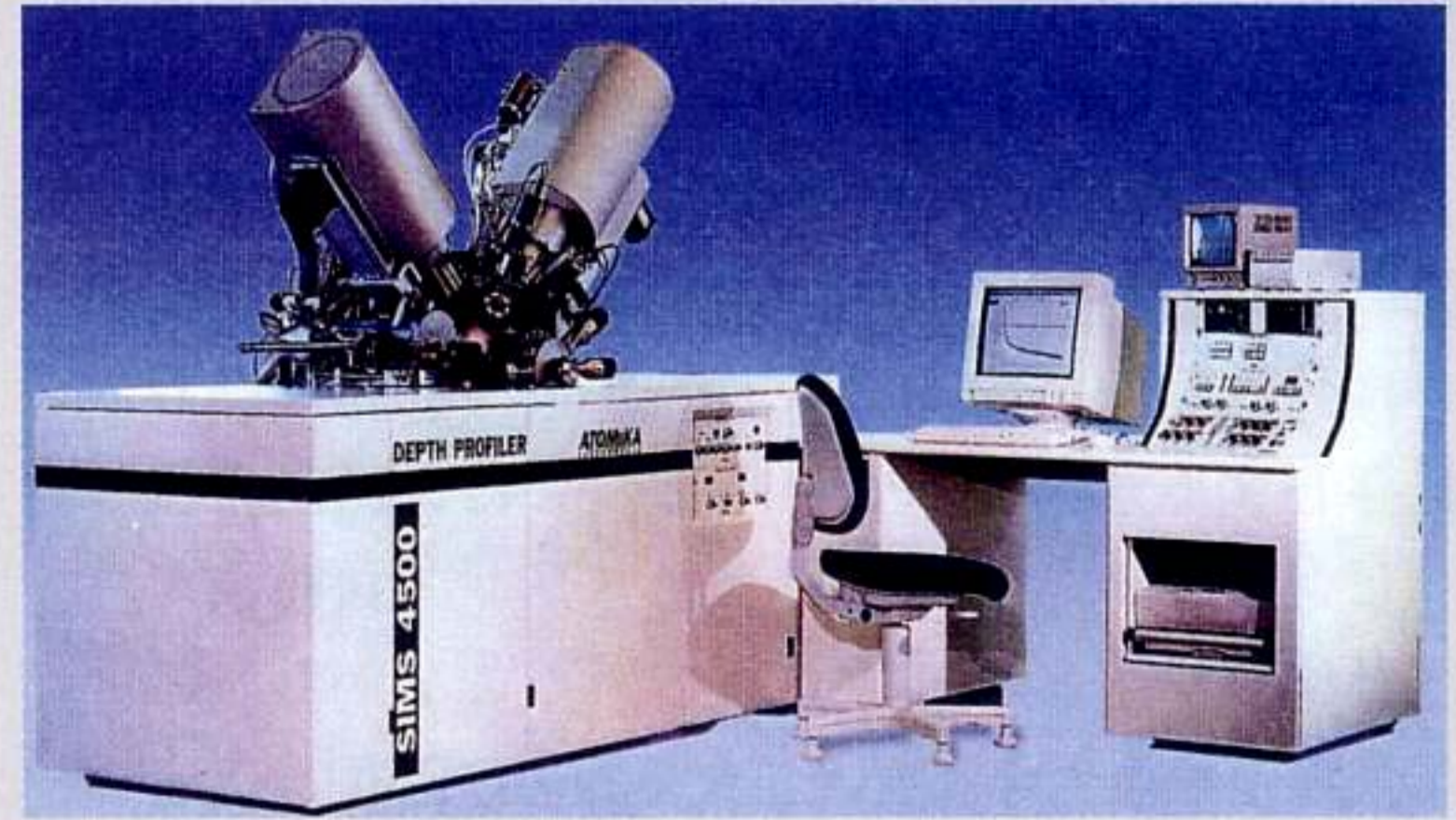
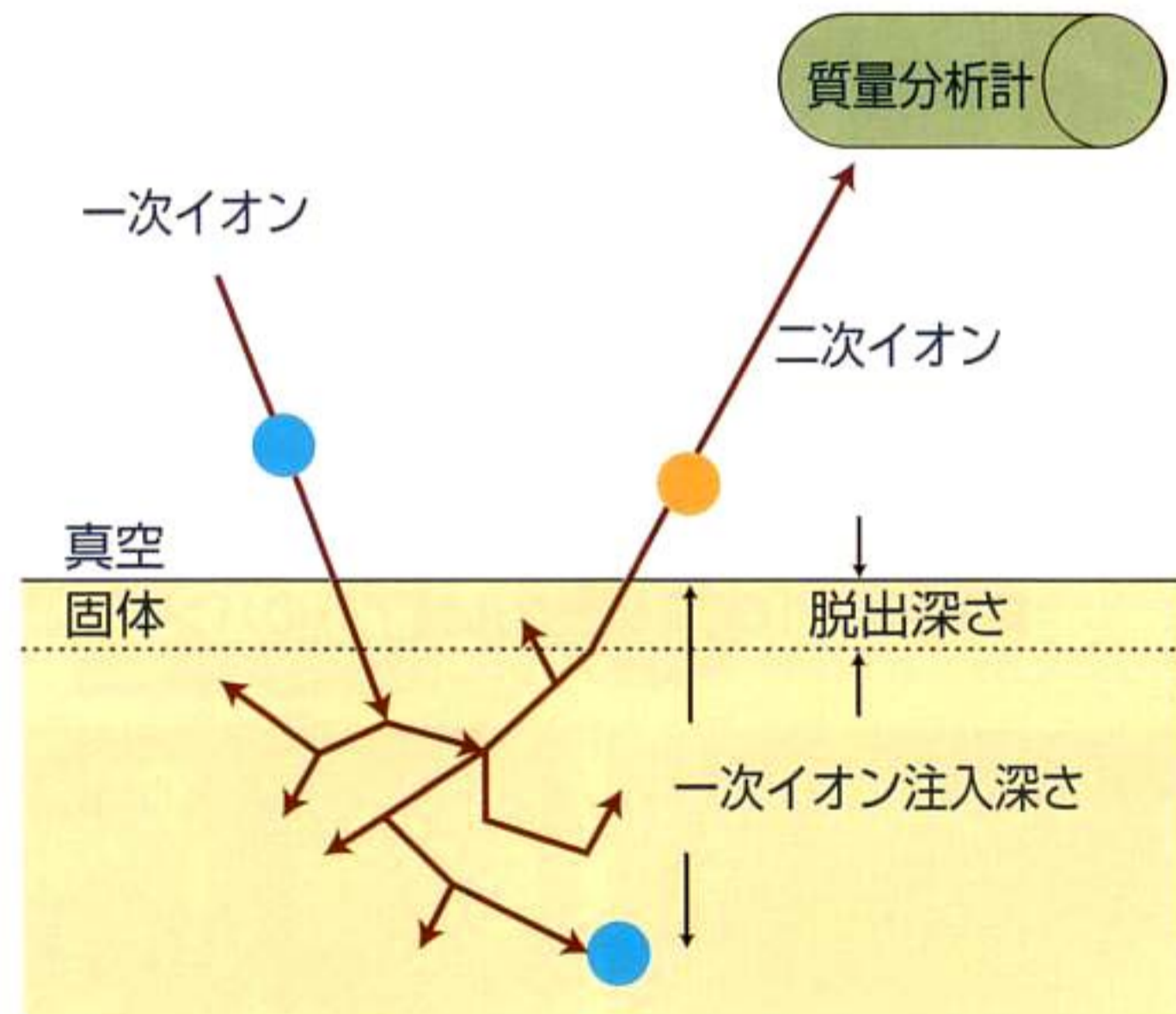


写真1 ATOMIKA社製SIMS4500の外観

### D-1 原理

数100V~数10kVで加速したイオンビーム(一次イオン:  $O_2^+$ 、 $Cs^+$ など)を試料表面に照射すると第1図に示すように、スパッタリングと呼ばれる現象が起こり、固体表面から試料原子に基づく中性粒子・電子・荷電粒子・光(X線)などが放出される。このうち一部イオン化した粒子(二次



第1図 スパッタリングと二次イオン発生の様式図

イオン)は引出電極によって質量分析計に誘導される。質量分析計で質量分離されたイオンを検出することにより、試料を構成している元素の分析をおこなう。

SIMSの測定モードは一次イオン電流密度により分類され、ダイナミックSIMSは一次イオン電流密度が高く( $10^{-6}A/cm^2$ 以上)、高感度な測定モードである。スタティックSIMSは一次イオン電流密度が低く( $10^{-9}A/cm^2$ 以下、 $1 \times 10^{13} ions/cm^2$ 程度)、表面に敏感な測定モードである。SIMS装置は質量分析計の種類によって一般的に、二重収束型(DF-SIMS)、四重極型(Q-SIMS)、飛行時間型(TOF-SIMS)の3つに大別され、分析目的により使い分けられる。

DF-SIMSは高感度を必要とする微量不純物の分析、Q-SIMSは高い深さ方向分解能を必要とする極薄領域の分析、TOF-SIMSは最表面に吸着している有機分子の分析などに適している。DF-SIMS、Q-SIMS装置のほとんどはダイナミックSIMS、TOF-SIMS装置のほとんどはスタティックSIMSとして用いられている。

### D-2 特徴

- 一般的に、ダイナミックSIMSは下記の特徴がある。
- (1)すべての元素を検出することが可能である。
  - (2)ppm~ppbオーダーでの微量分析が可能である。
  - (3)数~数10nmの深さ方向分解能での深さ方向分析が可能である。
  - (4)広いダイナミックレンジでの分析が可能である。
  - (5)二次イオン収率は元素間で3~4桁の差があるため、広いダイナミックレンジで同時測定できる元素が限られる。

- (6)二次イオン収率は母材によっても変化するので、定量分析は母材ごとに標準試料を準備する必要がある。
- (7)破壊分析であるため、指定箇所の繰り返し測定ができない。
- (8)表面数~数10nm以内での二次イオン強度は、試料表面状態に強く依存する。

これらの特徴について、(5)は高い二次イオン収率が得られる一次ビームのイオン種( $O_2^+$ 、 $Cs^+$ など)

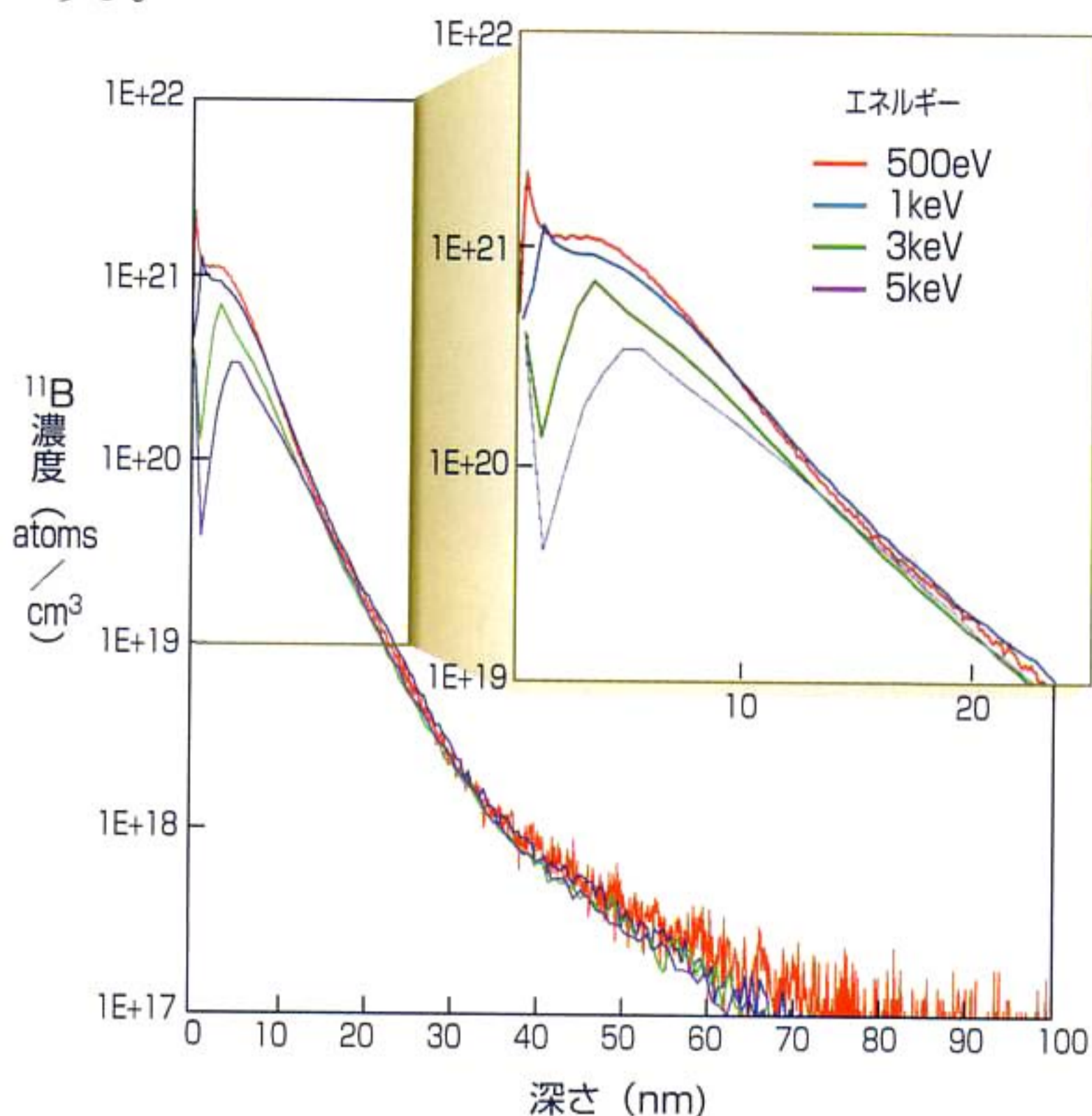
を用い、検出する元素の極性を分けて測定することですべての元素を感度良く測定できる。(6)は試料ごとにイオン注入試料を準備することによって精度良く定量できる。

低加速Q-SIMSの最大の特徴は、低エネルギーのイオンビームを用いることによって表面に存在する(二次イオン強度が安定しない)過渡領域を小さくすることができる。その例として、B(ホウ素)を1keVで注入したシリコン試料を500eV、1keV、3keV、5keVの酸素イオンビームで測定したデプスプロファイルを第2図に示す。

スパッタリング初期の最表面では、Bが安定して検出されるまでの過渡領域が存在し、その領域はビームエネルギーが低いほど小さくなっていることがわかる。このように従来、高いエネルギーでは評価困難であった極表面領域を低加速Q-SIMSでは評価することができる。

また、エネルギーを小さくすることによって、イオンビームによる試料原子のミキシング効果を

低減するため、深さ方向分解能が向上する利点がある。



第2図 エネルギー500eV,1keV,3keV,5keVで測定した<sup>11</sup>Bのデプスプロファイル

## 測定事例1 (拡散深さの評価)

シリコンLSIの集積度は微細化が進み、第1表に示すITRS2001(International Technology Roadmap for Semiconductors)の極浅接合に関するロードマップでは、MOSFET(Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)のソース・ドレイン・エクステンションにおける接合深さはますます浅くなり、それに伴ってイオン注入後の活性化アニール時に注入元素の拡散を制御する技術が非常に重要になっている。

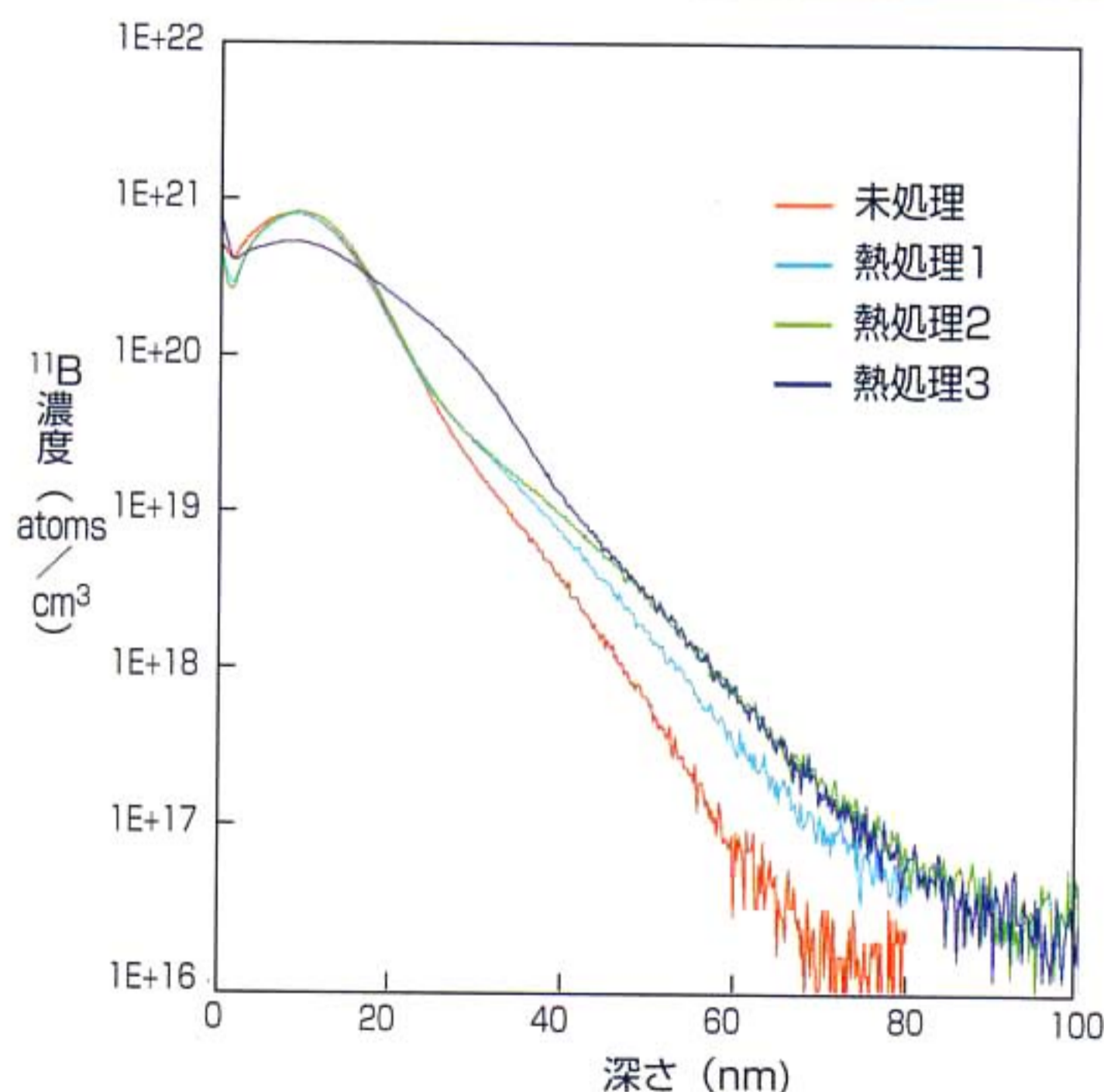
この接合を低加速Q-SIMSで分析した事例を第3図に示す。

B(ホウ素)を注入したシリコン基板に3種類の条件で熱処理した試料を測定した。

<sup>11</sup>B濃度が5E+18(atoms/cm<sup>3</sup>)になる深さを比較すると、未処理は約38nmであるが、熱処理1で約44nm、熱処理2、3では約47nmとなり、処理条件による拡散深さの違いを評価することができる。

第1表 ITRS2001の極浅接合に関するロードマップ

製造年度	2004	2007	2010
テクノロジーノード	90	65	45
ゲート長(nm)	37	25	18
ゲート絶縁膜(nm)	0.9-1.4	0.6-1.3	0.5-0.8
不純物濃度(atoms/cm <sup>3</sup> )	5E+18	8E+18	1.4E+19
接合深さ(nm)	27-45	18-37	13-26
エクステンション接合深さ(nm)	15-25	10-17	7-12



第3図 エネルギー1keVで測定した<sup>11</sup>Bのデプスプロファイル

## 測定事例2(シリコン酸化膜の評価)

ゲート酸化膜(第4図<sup>1)</sup>に示すMOSトランジスタでゲート電極をシリコン基板から絶縁している膜)として用いられているシリコン酸化膜を低加速Q-SIMSで分析した事例を第5図に示す。

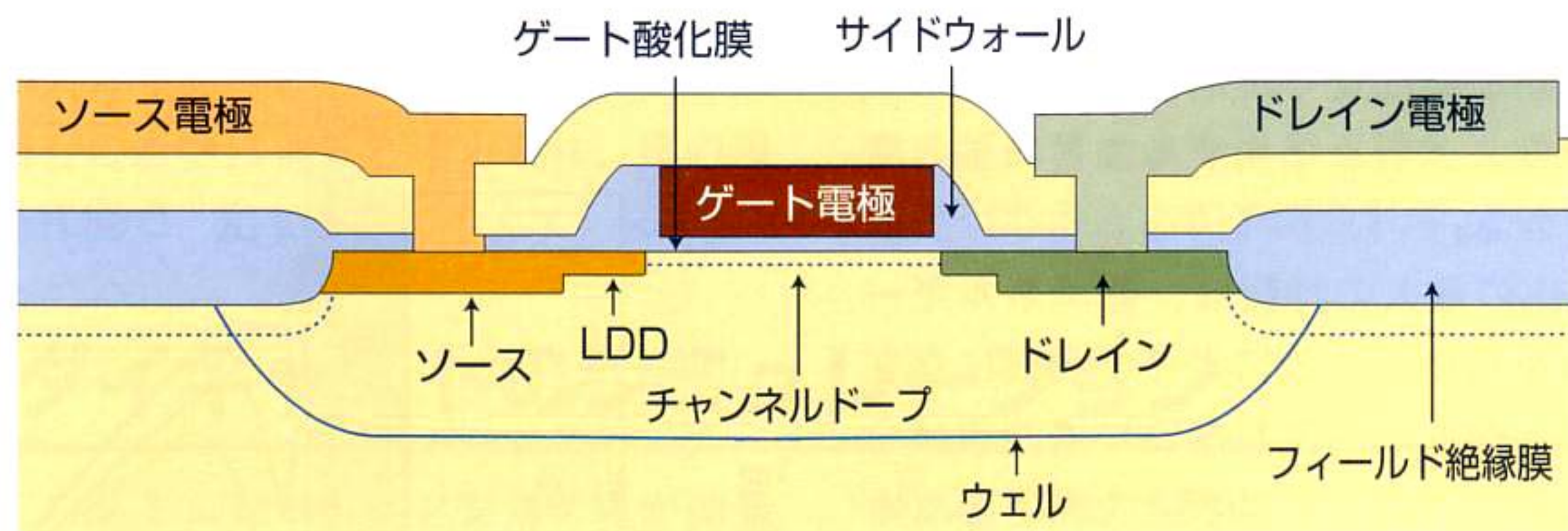
処理条件の異なる酸化膜(膜厚約5nm) / シリコン基板を測定した。酸化膜中C(炭素)、N(窒素)について試料間で比較するとCは、ほとんど差が認められなかった。Nは差が認められ、処理

条件とN濃度の関係を明らかにすることができた。

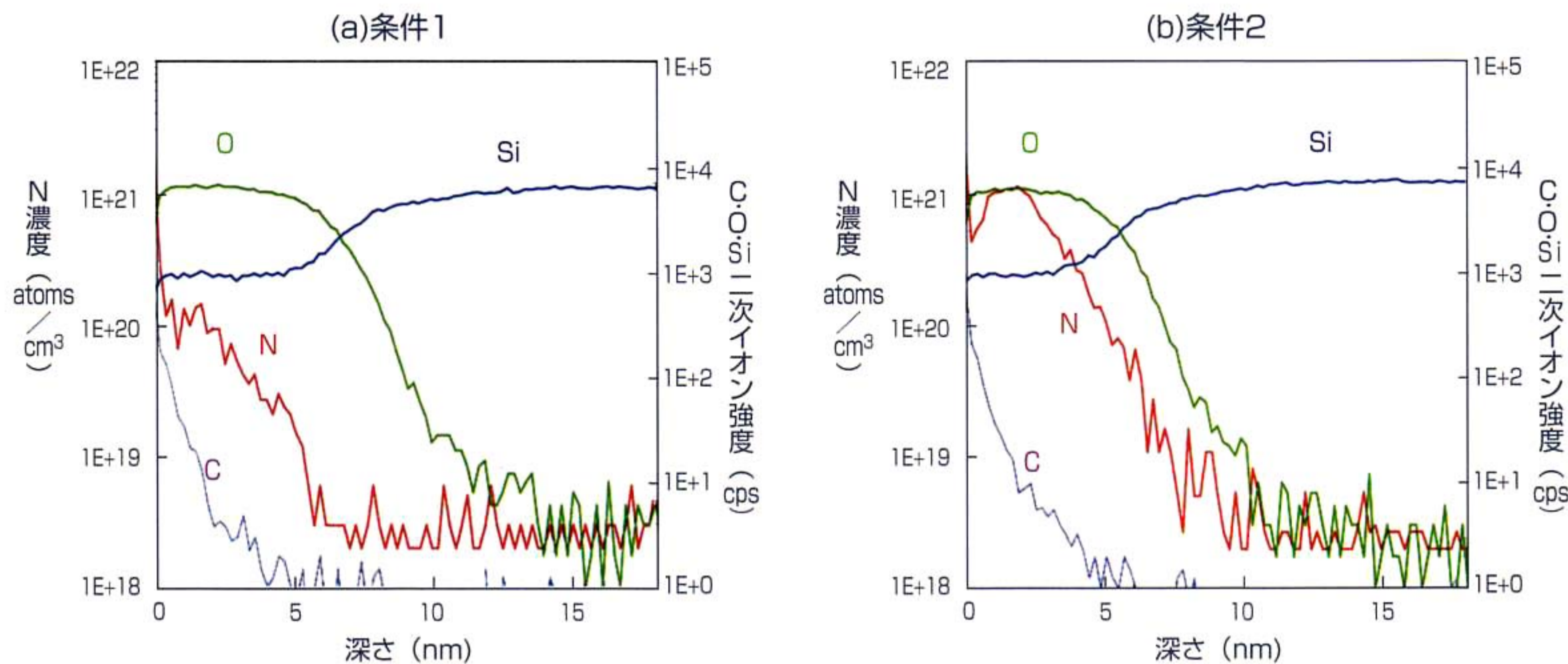
このように、薄膜中の微量元素の分布の違いを評価することができる。

なお、膜厚が1nm以下では低加速Q-SIMSでも成分の深さ分布はわかりにくくなる。このような場合に対して、当社では高分解能RBS(高い深さ方向分解能で測定するラザフォード後方散乱法)で評価することができる。

1) 菊地正典: 半導体のすべて、(2000)、p.121、日本実業出版社



第4図 ゲート酸化膜の模式図



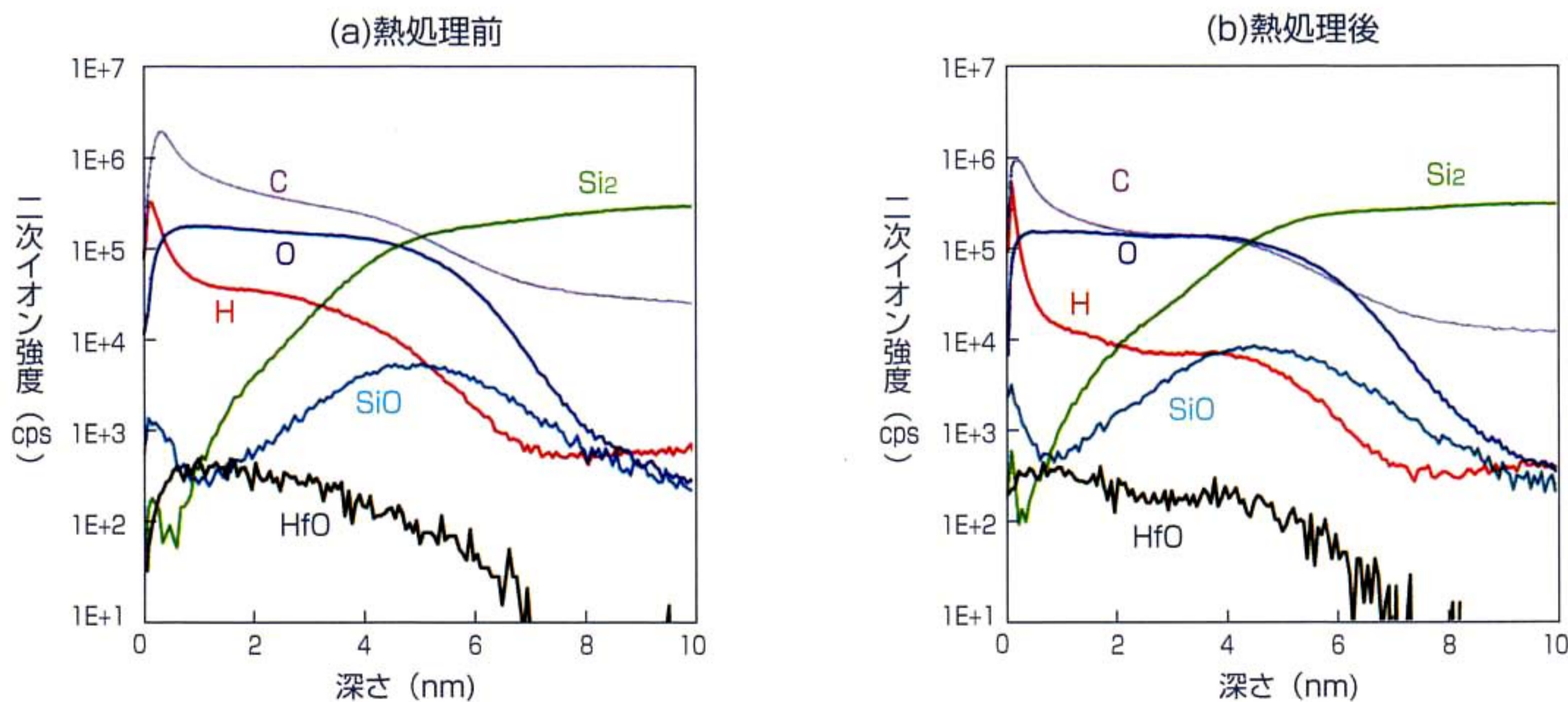
第5図 SiO<sub>2</sub>膜/Si基板におけるNのデプスプロファイル

## D-5

### 測定事例3 (高誘電率材料の評価)

ゲート絶縁膜には極薄化されたシリコン酸化膜が使用されている。極薄化が進み、リーク電流の増大や信頼性等の問題から、シリコン酸化膜にかわる材料として、電気特性を低下させずにゲート絶縁膜としての実効的な厚さを薄くすることができる高誘電率材料(High-K材)のゲート絶縁膜の開発が盛んにおこなわれている。その評価技術の一例として、ハフニウム酸化膜中の軽元素を低加速Q-SIMSで分析した事例を第6図に示す。

HfO<sub>2</sub>(膜厚約4nm)/SiO<sub>2</sub>(膜厚約3nm)/シリコン基板を熱処理した試料を測定した。HfO<sub>2</sub>膜中H(水素)、C(炭素)について熱処理前後で比較すると、共に差が認められた。HfO<sub>2</sub>膜中H,Cは熱処理後の方が熱処理前より低くなっていることがわかる。なお、分析したサンプルにHやCをイオン注入してリファレンスとすることで、微量元素の定量的な解釈が可能である。主成分の組成については、高分解能RBSで決定することができる。



第6図 熱処理前後のHfO<sub>2</sub>/SiO<sub>x</sub>/Si基板におけるH,C,Oのデプスプロファイル

低加速四重極型二次イオン質量分析装置を用いた極表面領域における評価技術の一端を紹介した。当社では高分解能RBSとの組み合わせにより、極表面領域における広い濃度範囲(微量から主成分

レベル)の深さ方向分布測定が可能である。今後、極薄化する材料の評価に対応していきたい。

[エレクトロニクス事業部 物理解析部 豊田 忠]