

MOSトランジスタのソース・ドレイン近傍でのドーパント2次元拡がり測定の研究

(課題番号 11650326)

平成11年度～平成12年度科学研究費補助金
基盤研究(C)(2)研究成果報告書

平成14年3月

研究代表者 芝原 健太郎
(広島大学 ナノデバイス・システム研究センター 助教授)

研究組織

研究代表者 芝原 健太郎 (広島大学 ナノデバイス・システム研究センター 助教授)
研究分担者 横山 新 (広島大学 ナノデバイス・システム研究センター 教授)

研究経費

平成11年度	1,900 千円
平成12年度	1,500 千円
計	3,400 千円

研究発表

学会誌等

1. K. Shibahara, "Ultra-Shallow Junction Formation with Antimony Implantation", IEICE Transaction on Electronics, Vol. E85-C, No.5 in printing.

口頭発表

国際会議発表

1. K. Shibahara, "Doping Issues for sub-100 nm MOSFETs", Proc. of 2001 Korea-Japan Joint Workshop on Advanced Semiconductor Processes and Equipments (ASPE 2001), 2001, pp.160-164.

目次

第1章 序論	1
第2章 注入イオンの二次元分布の測定方法	
2.1 AFM(原子間力顕微鏡) を用いる方法	3
2.1.1 AFMの原理	3
2.1.2 SCM(scanning Capacitance Microscopy)	5
2.1.3 SSRM(Scanning Spreading Resistance Microscopy)	5
2.2 TEM(透過型電子顕微鏡) を用いる方法	7
2.2.1 TEMの原理	7
2.2.2 エッチング/TEM-EELS法	9
2.2.3 電界エッチング法	10
2.3 SEM(走査型電子顕微鏡) を用いる方法	11
2.3.1 SEMの原理	11
2.3.2 測定方法	13
第3章 高密度ゲート構造とSIMSを用いた2次元不純物濃度の評価	
3.1 原理	14
3.1.1 実験原理	14
3.1.2 2次イオン質量分析法	14
3.2 シミュレーション	21
3.2.1 プログラム作成	21
3.2.2 シミュレーション結果	21
3.3 実験方法	23
3.3.1 試作プロセス	23
3.3.2 レイアウト	24
3.4 実験方法・結果及び考察	26

謝辞

第1章 序論

超大規模集積回路(Ultra Large Scale Integrated Circuits, ULSI)は、素子の微細化により高性能化・高集積化が年々進んでおり、半導体メモリで4G DRAM(Dynamic Random Access Memory)の試作が行われるまでに至っている。これだけの性能を達成するためには、トランジスタなどの素子を極端に微細化して電子の走行時間や充放電容量を減少させて素子的高速動作化を計るとともに、同じく微細化によってLSIに搭載される素子数を大幅に増やす必要がある。現在、単体のMOSFETではゲート長 $0.1\mu\text{m}\sim 0.04\mu\text{m}$ のnMOSトランジスタが試作され、室温で動作することが確認されている[1~3]。

このように素子が微細化されてくると様々な問題が生じる。その一つに短チャネル効果がある。表面の空乏層がゲートの電界だけコントロールされているという仮定は、ソース・ドレインの近傍では成り立たない。なぜなら、ソース・ドレインのpn接合の空乏層がチャネル方向にも伸びているからである。

短チャネル効果の代表的なものにしきい値の低下が挙げられる。これはゲート下の空乏幅を反転の条件まで伸ばすのに、短チャネルトランジスタの場合ゲート電極に誘起しなければならない単位面積当たりの電荷量が少なくてすんでしまうために低いゲート電圧で反転することになりしきい値が低くなる。しきい値が小さくなることによって基板の深い部分で漏れ電流が直接ソース・ドレイン間を流れるので問題となる。そこでこの漏れ電流はソース・ドレインの浅い接合により抑制することが可能である。

ゲート長が短くなるとドレイン空乏層がソースに近づいてきて、ドレイン空乏層とソース空乏層がつながってしまう。この状態ではドレイン電界がソース側にまで影響して、ソース近傍の拡散電位を下げるため、チャネルが形成されていなくてもソース・ドレイン間に電流が流れるようになる。これはパンチスルーと呼ばれる現象である。しきい値の低下やパンチスルーに伴ってサブスレッショルド特性が劣化することも短チャネル化に伴う大きな問題である。このパンチスルーを抑制するためにはソースドレイン拡散層の横方向の拡がりを制御することが重要である。そこで二次元分布評価を行う必要性が生じる。

従来、拡散層の2次元評価には、容量測定を行うSCM(Scanning Capacitance Microscopy)拡がり測定を行うSSRM(Scanning Spreading Resistance Microscopy)や選択エッチングとTEM(Transmission Electron Microscopy)を組み合わせた方法、またSEM (Scanning Electron Microscope)を用いる方法、そのほかにはSIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)を用いる方法などが挙げられる。本研究では、測定感度の良さを考えSIMSを用いて不純物の2次元分布を測定する手法を試みる。

参考文献

- [1] G.A.Sai-Halasz, M.R.Wordeman, D.P.Kern, E.Ganin, S.Rishton, D.S.Zicherman, H.Schmid, M.R.Polcari, H.Y.Ng, P.J.Restle, T.H.P.Chang, and R.H.Dennard, IEEE Electron Device Lett., EDL-8, p.463, (1987).
- [2] T.Hashimoto, Y.Sudoh, H.Kurino, A.Narai, S.Yokoyama, Y.Horiike, and M.Koyanagi, Ext. Abs. of Int. Conf.on Solid State Devices and Materials, pp.490 (1992).
- [3] M.Ono, M.Saito, T.Yoshitomi, C.Fiegna, T.Ohguro, and H. Iwai, IEDM Tech. Dig., p119 (1993).

第2章 注入イオンの二次元分布の測定方法

2.1 AFMを用いる方法

2.1.1 原子間力顕微鏡(AFM)の原理[1]

原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope(AFM))は1986年にG.Binnig, C.F.QuateおよびCh.Gerberらによって命名、開発された顕微鏡であり、試料と探針との間に働く力を検知し、探針を表面に沿って操作することで、表面の像を構成する。Scanning Tunnel Microscopy(STM)と同じく、原子スケールの空間分解能を持ち、特殊な動作環境を必要としない。しかしながら、一般に近接する二つの物質間には、必ず互いに力が作用するため、AFMでは試料に対する制約が原理的には存在しない。すなわちSTMと異なり、電気的な絶縁性の試料に対しても観察が可能である。

AFMの特徴としては、

- (1) 高い三次元分解能
- (2) さまざまな環境化で使用可能
- (3) 絶縁体も測定可能
- (4) 様々な力が測定可能
- (5) 表面の硬さ分布なども測定可能

が挙げられる。

一般に無極性の中性原子間の相互作用は、Lennard-Jones型ポテンシャル

$$U(r)=4 \epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}$$

で近似されるように、遠距離で分散力による引力が、近距離では交換相互作用による斥力が働く。AFMにおいては、曲率半径の小さな探針を持つ板ばね状のカンチレバーの曲がり測定することによって、探針-試料間に働くこの局所的な力($\sim 10^{-10}$ N)を検出し、試料表面の力の二次元的情報から像を構成する。STMと同様にして、この力(または力の勾配)を一定にするように試料のZ方向の位置を制御しながら、試料を走査することで、表面の微細形状もまた知ることができる。走査範囲が小さく、表面が比較的平坦であることが分かっている場合は、Z方向の試料の位置を一定にしたまま走査し、力の変化を検出することも可能である。

原子間力顕微鏡(AFM)は、最初STMで絶縁体を測定する方法として考えられた。つまり、絶縁体の試料表面を図2.1のように、小さい「てこ」でなぞっていくと、段差のところてこに段差と同じだけのたわみが生じる。このてこの背面に貴金属(例えば金)などを蒸着しておけば、てこのたわみSTMで測定可能となる。つまり、背面が導電性をもつ小さな

変化=絶縁体表面の凹凸として観測が可能となる。しかし、この先端の突起と試料表面との間隔が10Å程度のトンネルギャップとなり、オングストロームの精度で垂直に2段階のあわせが必要となり、非常に困難である。そこで、光てこ方式のAFMが開発された。この方法は、このたわみによる首振り運動を、レーザー光の反射角の変化として検出する方法で、二つのフォトダイオードに入射するレーザー光の強度を比較測定して、このたわみ角度を求め、表面の凹凸を測定する。このとき、光てこ方式の感度は、この長さとしてこのから反射した光の光路長の比で決まり、この長さを短くする必要がある。

探針・カンチレバー

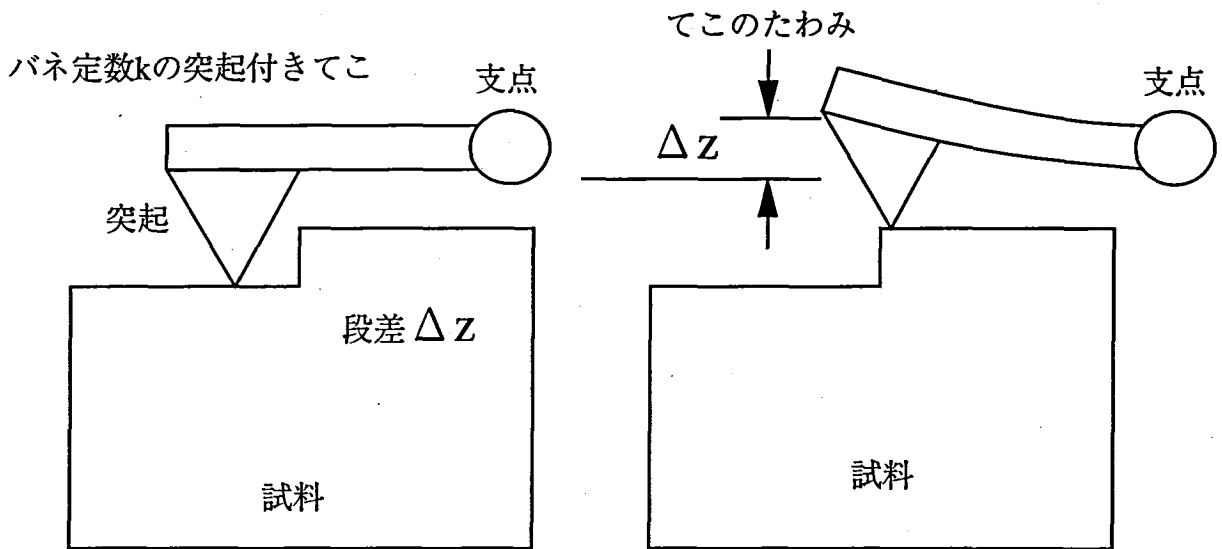


図2.1：このたわみによる表面凹凸測定モデル

カンチレバーはAFMの分解能および感度を直接決めるキーデバイスである。現在、微細加工技術によって作られたSiO₂、Si₃N₄、Siの薄膜カンチレバーが実用化されている[2,3]。長方形断面の薄膜状レバーの弾性定数は、レバーの各辺の幅、厚さ、長さをそれぞれa、b、lとし、ヤング率をEとすれば、

$$k = \frac{Eab^3}{4l^3}$$

で与えられる。一方、レバーのもう一つの重要なパラメータである、最低次の共振周波数 ω は、レバーの密度を ρ として

$$\omega = A \left(\frac{E}{\rho} \right)^{1/2} \cdot \frac{b}{l^2}$$

と表される。(ただしA=0.162)変位の検出感度を0.01nmとすると、AFMに必要な10⁻¹⁰Nの力の検出が可能のためには、弾性定数は10N/m以下の柔らかいばねでなければならない。しかし、走査系の掃引周波数と防振の点から、レバーの共振周波数を低くすることはできない。この一見相反する条件を満足させるためには、上式からわかるようにレバー自体の大きさを極力小さくする必要がある。実際には、実験の設定の都合から、実体顕微鏡で十分見える大きさとして100 μ m程度の大きさのレバーが使用されている。

2.1.2 SCM(Scanning Capacitance Microscopy)[2]

1) SCMの原理

図2.2に示したように接触型のAFMでは導電性がある探針が試料表面に接触している。試料が酸化シリコンを有する基板では、探針と試料は微少で局所的なMOS構造を形成する。基板がN型の場合、バイアス電圧Vを正方向に増加していくと探針直下の基板内に空乏層ができるためにMOSの静電容量が減少する。基板がP型では、逆になる。静電容量の変化は、酸化膜の厚さやドーパント濃度に依存する。

計測したい探針-試料間の静電容量は 10^{-17} F程度あるいはそれ以下であるが、計測に使用するケーブル等で発生する浮遊容量はこれに比べて2桁程度大きく、絶対値の計測は絶望的である。これを実現するため、試料と探針間に交流電圧を印加して静電容量をモジュレーションし、容量の変化をロックインアンプで検出する方法を用いている。従って、計測しているのは静電容量Cではなく、 dC/dV である。

このSCMでは、空間分解能は半導体に生成される空乏層の拡がりにより決定される。従って、空間分解能は探針先端の半径、絶縁膜の厚さ、半導体の不純物濃度、バイアス電圧に依存する。測定感度は $10^{16} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ である。



図2.2 SCMの測定原理

2) SCMの特徴

- 1, STM(Scanning Tunneling Microscopy)やSTS(Scanning Tunneling Spectroscopy)に比べSCMは大気中で計測できること
- 2, 試料作製が比較的容易である。
- 3, nano-SRP(nano-Spreading Resistance Profile)に比べ微少な力で探針を試料表面の接触させて計測するため、探針や試料のダメージがほとんどない

3) SCMの問題点

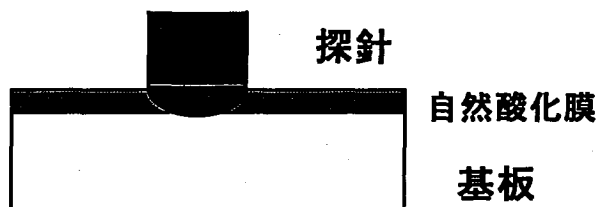
- 1, 断面の作成方法によってはSCMが像が獲られない場合もあるので、断面は十分に平坦で、かつ安定した絶縁膜で覆われなければならない。
- 2, 定量分析が難しい
- 3, 探針で計測すると基板表面の形状が変わるので、再現性が困難である。

2.1.3 SSRM(Scanning Spreading Resistance Microscopy)[3]

AFMの探針を試料に強く押しつけたときに生じる拡がり抵抗がキャリア濃度に依存するという関係を利用した手法である。本手法の課題は、測定前後でも先端径が10nm程度以下で不変な探針を得ることにある。拡がり抵抗が前抵抗の中で支配的になるためには、10GPaオーダーの針圧が必要である。現在市販されている導電性ダイヤモンドの探針やSi性の探針にダイヤモンドをコーティングしたものでは、上記条件を十分に満たしているとは言えない。このことが理由でSSRMの空間分解能はSCMと比べて劣っている。しかし、SSRMでは、SCMのように針の先鋭化とS/Nがトレードオフであるという短所がない。よって高空間分解能化のポテンシャルはあるといえる。またpn接合の測定でも、SCMでは自由キャリアが少ない分S/Nが下がるが、SSRMでは逆に有利である。

SSRMでは探針直下のキャリア濃度の他に、探針の形状、周囲の濃度分布という要素が抵抗測定値に影響を及ぼしてくる。定量化の試みとして、これらの実験条件をパラメータとした補正係数のデータベースが調べられている。抵抗値から補正係数を元にして抵抗率分布を求め、ポアソン方程式を解くことにより2次元プロファイルに変換することができる。抵抗値から濃度への変換はSCMの場合ほど手間はかからないが、測定精度が低いために信頼できるデータが得られていないのが現状である。SSRMの進歩は探針の質が十分でないことに妨げられている。高品質の探針が得られれば、高空間分解能と定量性を兼ね備えた測定器になる可能性を秘めている。測定感度は $10^{18} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ である。

SSRMの問題点としては、 10^{18}cm^{-3} の濃度域以下では定量化が困難であり、かつ高い針圧で測定するために最適な探針を作製する問題が生じる。



参考文献

- [1] G.Binnig, C.F.Quate and Ch.Gerber: Phys.Rev.Lett., 56(1986)930
- [2] 次世代ULSIプロセス技術 リアライズ社 p 596~601
- [3] 国宗 依信 シリコンテクノロジー No.19 p54~57

2.2 TEMを用いる方法

2.2.1 透過型電子顕微鏡 (TEM)の原理[1]

TEMは最も重要な顕微鏡の一つで、結晶構造、欠陥などに関する数多くの情報が得られる。TEMでは、薄片試料に均一な電流密度を有する電子ビームが照射される。入射電子の加速電圧は、普通、100,200,及び400kVであり、超高压TEMの場合で、1~3MVである。TEMはまず、2段の収束レンズにより、試料上に照射される電子ビームの収束角やビームサイズを変えることができる。試料の後方に出た電子ビームは、対物レンズ、中間レンズ、投影レンズなどのいくつかのレンズを経て、最終的に蛍光板上に映し出される。像の記録は、蛍光板の下部にセットされた電子顕微鏡専用フィルム上への直接露光により行われる。

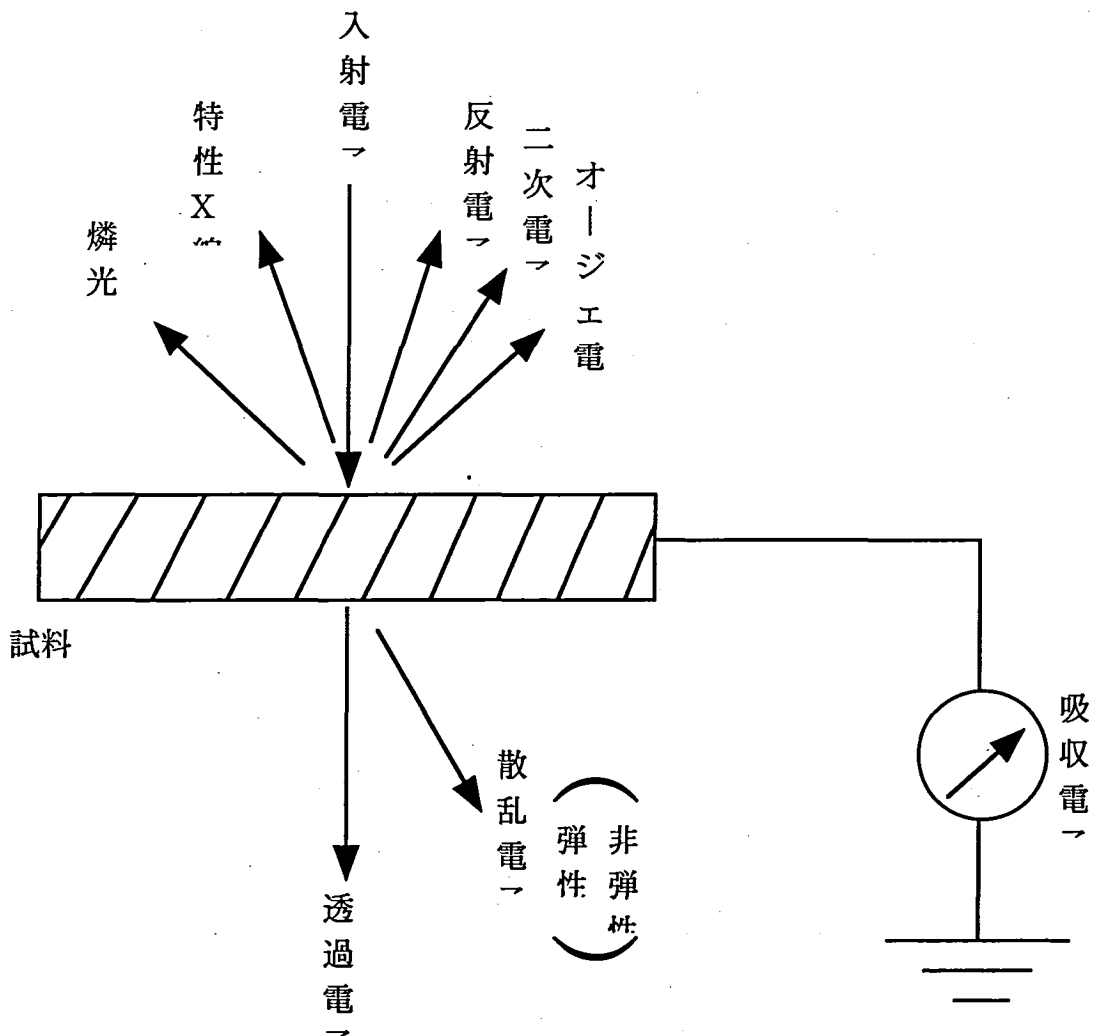


図2.4 入射電子と試料物体との相互作用

高速の電子が固体物質に衝突するとき、種々の相互作用が生じ、二次的な電子ならびに電磁波が発生する。(図2.4) 物体が非常に薄い場合には大部分の電子は何も起こさない

で通り抜ける（透過電子）が、一部の電子は散乱される（散乱電子）。散乱にはエネルギーを全く失わない場合（弾性散乱）と、エネルギーの一部を失う場合（非弾性散乱）とがある。TEMでは通常、透過電子、弾性散乱電子あるいはそれらの干渉波が拡大されて像が結ばれる。

さらに、物体の厚みにかかわらず、入射側に生じる相互作用の産物としては（図2.4参照）、入射電子の衝突により物体からはじき出される電子（二次電子）、後方に散乱される電子（反射電子）、特性X線、オージェ電子、燐光（カソードルミッセンス）などがあげられる。また、一部の電子はアースへ流れる（吸収電子）。このような電子あるいは電磁波の波長およびエネルギーは試料物体に特有なものであるから、これらを検出し分析するならば、電子が照射された領域内の原子配列、組成、電子状態などを知ることができる。

以下にTEMの欠造形の基本構成と述べる。

・像観察モード

図2.5 (a) はTEM像の結像に際しての電子波の経路を示す。試料を透過した電子及び試料で散乱された電子は最初是对物レンズで、次いで中間レンズおよび投影レンズで拡大され、最終的に蛍光板上に像として映し出される。各電子レンズの入射電子に対する屈折作用は、幾何学的には光学レンズの屈折作用とほぼ同じである。一つの電子レンズの倍率はたかだか100倍であるから、TEM像の高い倍率を得るためには、レンズを多段で使用する。図2.3 (a) において、中間レンズの物面是对物レンズの像面に、さらに、投影レンズの物面は中間レンズの像面に一致するようにフォーカスをあわせる。このようにして、最終の倍率は最高百万倍以上に達する。

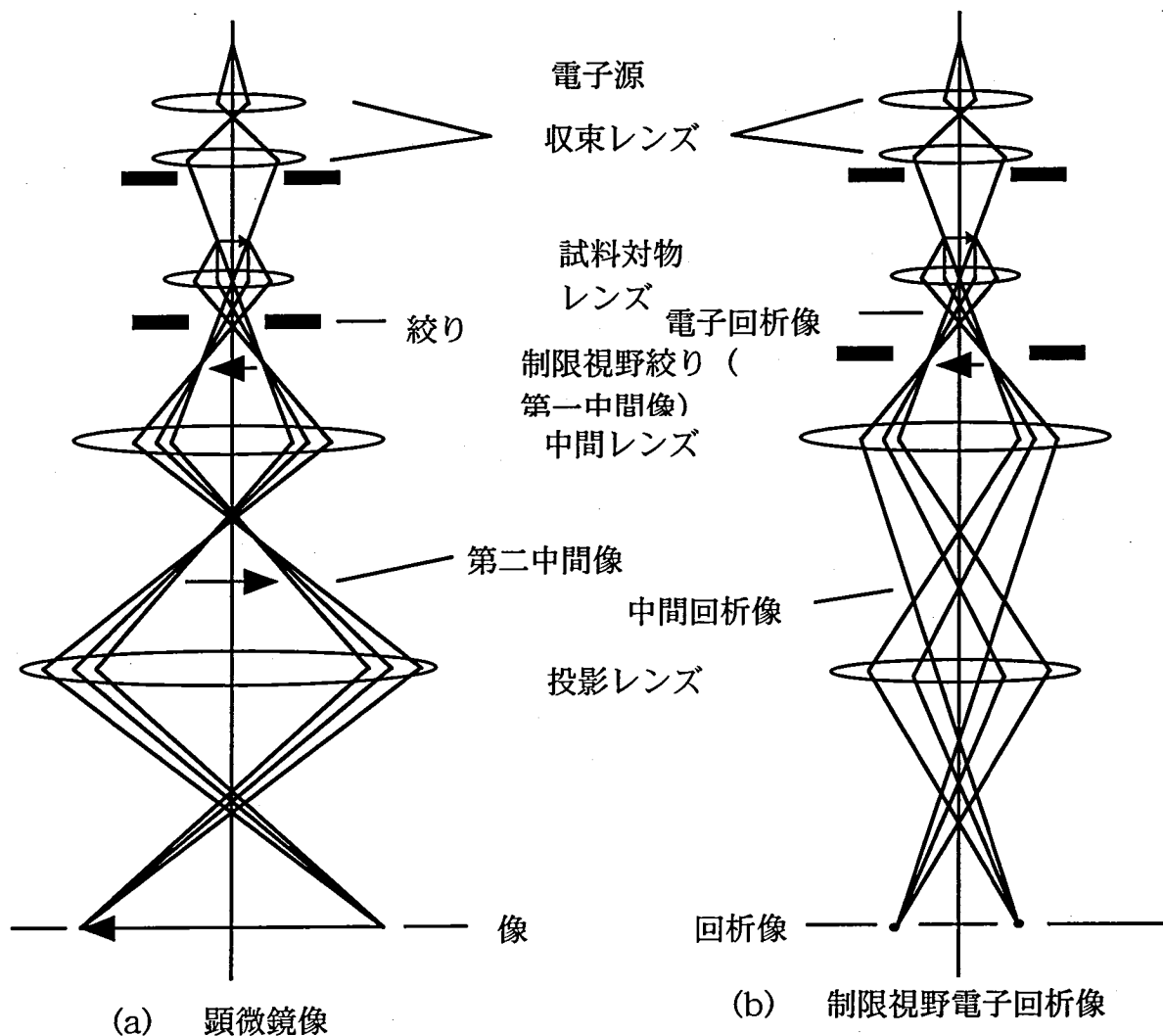


図2.5 結像光路

2.2.2 エッチング/TEM-EELS法[2]

pchの試料に対して、従来から用いられているHF:HNO₃:CH₃COOH=1:3:8のエッチング液を用いて選択エッチングを行う。次に、高速電子が薄膜試料を通過する際に、非弾性散乱されてエネルギーを失いつつ透過する電子のエネルギー分布を測定し、物質の結合状態や組織を分析する方法であるTEM-EELS(Electron Energy Loss Spectroscopy)を用いる。

この方法は、選択エッチングで定量を行うには困難があるものの、エッチレートは 10^{18} cm^3 を境に大きく異なることと、通常の拡散層では 10^{18} cm^3 濃度勾配が急激であることから 10^{18} cm^3 付近のエッチング形状は特徴的なものになることが期待できる。エッチング時間を最適化すると $5 \times 10^{18} \text{ cm}^3$ の濃度位置の判定に有用であると言える。

特定の濃度の位置抽出には適しているが広い濃度に渡った2次元プロファイルを得ることにはこの方法では困難である。

2.2.3 電界エッチング法[3]

従来の選択エッチングでは、試料が電氣的に浮いているためにエッチングが安定しない。この問題点を解消するために、ポテンシャルスタットによりエッチング時の試料表面の電位を制御した。電界エッチングでn型拡散層の場合は $1.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ を境にして、より高濃度の位置のみ溝ができ、それ以下の濃度ではほとんどエッチングされない。よって電界エッチングにより、高い制御性でn型拡散層の $1.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の等濃度線が得られる。

電界エッチングにより、nMOSの断面の $1.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の等濃度線を引いた例を図2.6に示す。

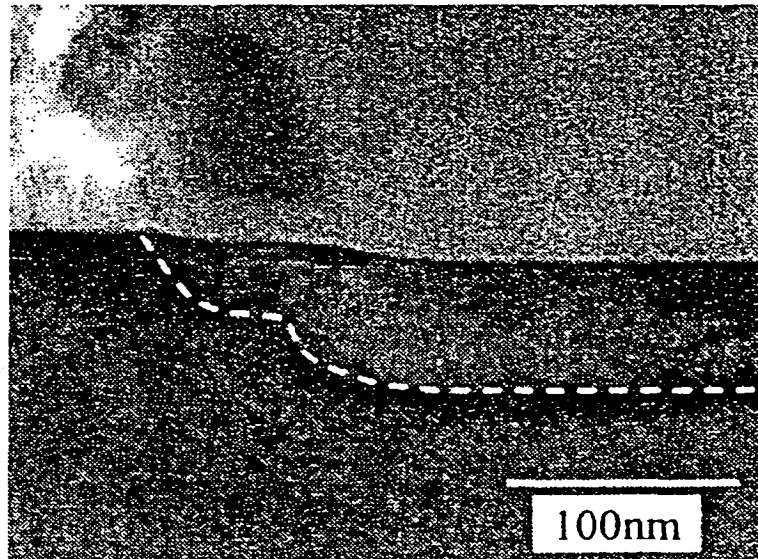


図2.6 電界エッチング後の断面TEM像

エッチングを用いた手法では、任意の濃度に対すると等濃度線を正確に得ることは不可能である。

参考文献

- [1]日本表面科学会 「透過型電子顕微鏡」 丸善 p2, p7
- [2]Y.Kunimune et al.:Ext.Abs. SSDM ,10 (1998)
- [3]Y.Kunimune et al.:Ext.Abs. SSDM ,510(1999)

2.3 SEMを用いる方法

2.3.1 走査型電子顕微鏡 (SEM)の原理[1]

走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope ; 以下SEM)の原理を次に示す。真空になった鏡体の一端にある電子銃で作られた細い電子ビームを、他端に置いた試料上にできるだけ小さいスポットを結ぶように集束する。ビームの経路には数個の電子レンズと偏向コイルがあって、電子ビームが通過する間に集束と走査を行う。電子はレンズの作用によって、極めて細いビーム (10 nm以下) となり、この集束ビームが試料表面を繰り返し走査し、テレビ受像機にみられるようなラスタ (走査画面) を形成する。

走査の間、電子ビームは試料表面から二次電子を叩き出す。二次電子はコレクタ (二次電子検出器) によって集められ、増幅器に送られる。増幅器の出力は、陰極線管 (CRT) の変調電極に加えられる電圧となる。電流は電氣的に電圧信号に変換される。鏡体内の走査コイルを駆動する走査電源は、同様にCRTの偏向電極 (あるいは偏向コイル) に加えられている。電圧信号 (映像信号) は、電子ビームの走査と同期して、CRTのスポットの明るさを変調する。要するに、CRTのスポットの明るさは、コレクタに到達する二次電子流によって制御されていることになる。

試料表面の各点から放出される二次電子は、対応する点における特徴を示す。つまり、どの点からの電流も、試料表面の組織、構造、凹凸などの特徴によって変化し、コレクタに到達して、時系列的にCRT画面のスポットの明るさを変調する。したがって、像は対応する試料位置から発生する信号をそのまま表示していることになり、試料表面の状態そのものを表すものである。SEM像は、透過電子顕微鏡の場合のように像全面が一度に写されるのではなく、1点1点 (画素) ごとに構成されていく、試料表面を走査するラスタ (走査画面) の大きさはCRT画面よりずっと小さいから、最終画像は試料表面の拡大画像となる。走査型電子顕微鏡の構成図を図2-6[2]に示す。

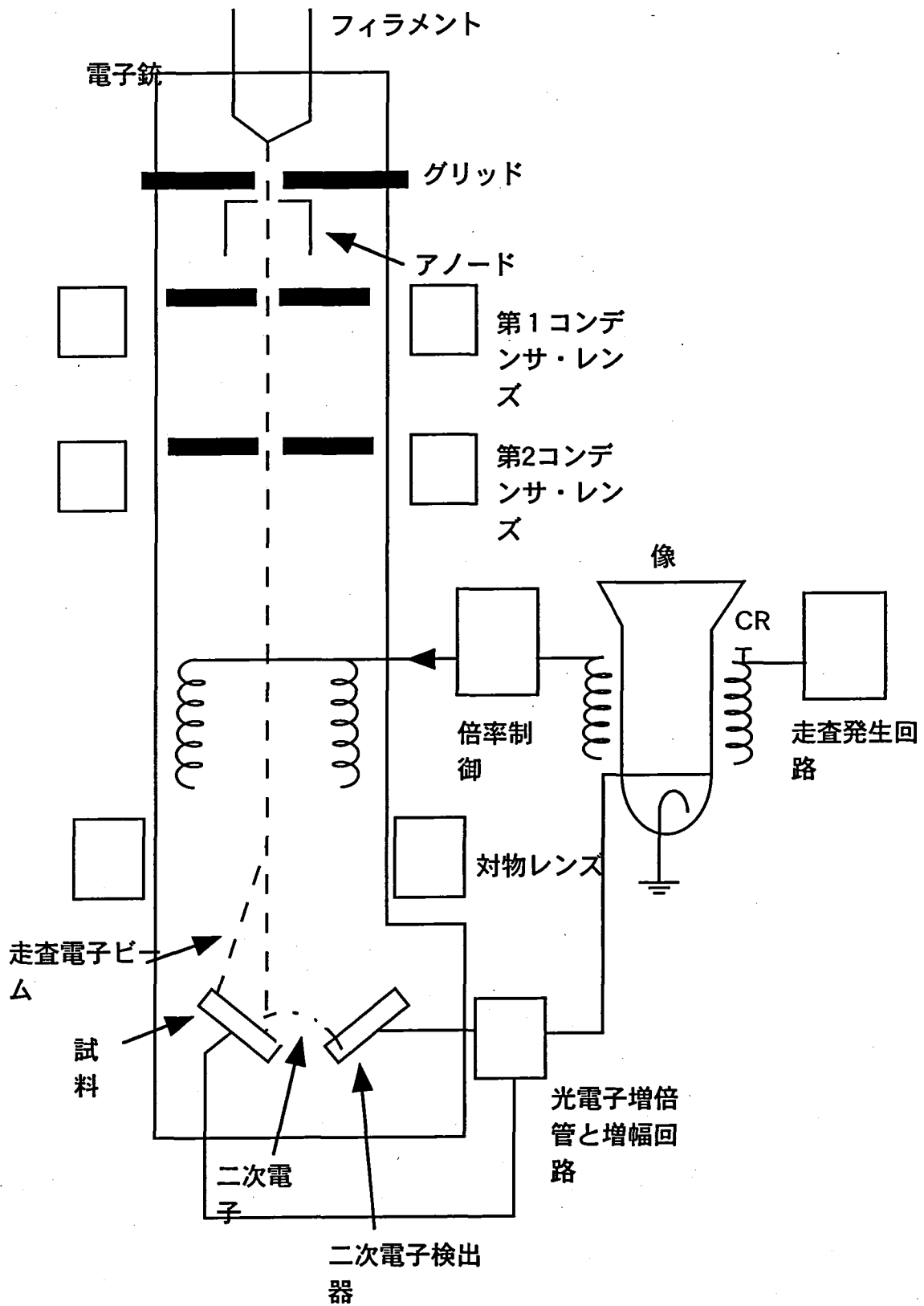


図2-6 SEM構造図

2.3.2 測定方法

イオン注入を行った試料を劈開し、その断面をSEMで加速電圧を1~2kVに落として観察すると不純物の濃度に応じて白黒の濃淡が見られる。[2]これは不純物濃度が大きいところは明るくなり、濃度が小さいところは暗い像として映る。これらの写真上の点の明るさを数値データに変換するソフトを用いることにより、不純物領域において深さ方向に点を取っていき、その結果とSIMSの深さ方向の不純物プロファイルと比較する。不純物の分布が均等な位置ではこれらの2つのプロファイルは一致すると思われる。従って、それぞれの点の明るさに応じた濃度を対応させることができ、その結果横方向を含めて2次元的に不純物の分布が求まる。

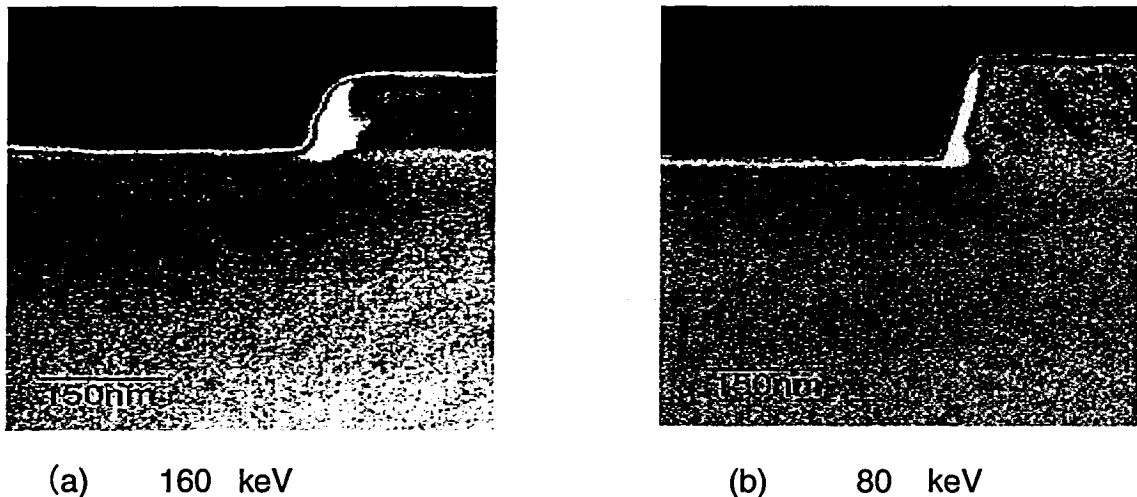


図2.7 断面SEM写真

80keVと160keVの注入エネルギーで作製した試料を劈開しHF処理を行い、SEMを用いて観察した結果を図2.7に示す。2つを比較すると色の濃い部分は、160keVの方がより試料内部に拡がっていることから、このコントラストは不純物の濃度差によるものであることが分かる。また表面の位置ではコントラストが極端に強くなっているが、これはSEMの2次電子が試料の側面から放出されるエッジ効果によるものと考えられる。

また、測定感度は $10^{18} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ であり必ずしも良くない。[3]

参考文献

- [1] 日本電子顕微鏡学会 「先端技術のための電子顕微鏡技法」 p52
- [2] 永谷 隆 「図説走査線電子顕微鏡」 p3 朝倉書店
- [3] 大沢 武弘、「MOSFETのソースドレイン2次元拡がりの測定」卒業論文

第3章 高密度ゲート構造とSIMSを用いた2次元不純物濃度の評価

2章で様々な2次元分布評価手法について述べたが、本研究では高密度ゲート構造を形成することによりSIMS（2次イオン質量分析法）を用いることにより評価する。

3.1 原理

3.1.1 実験原理

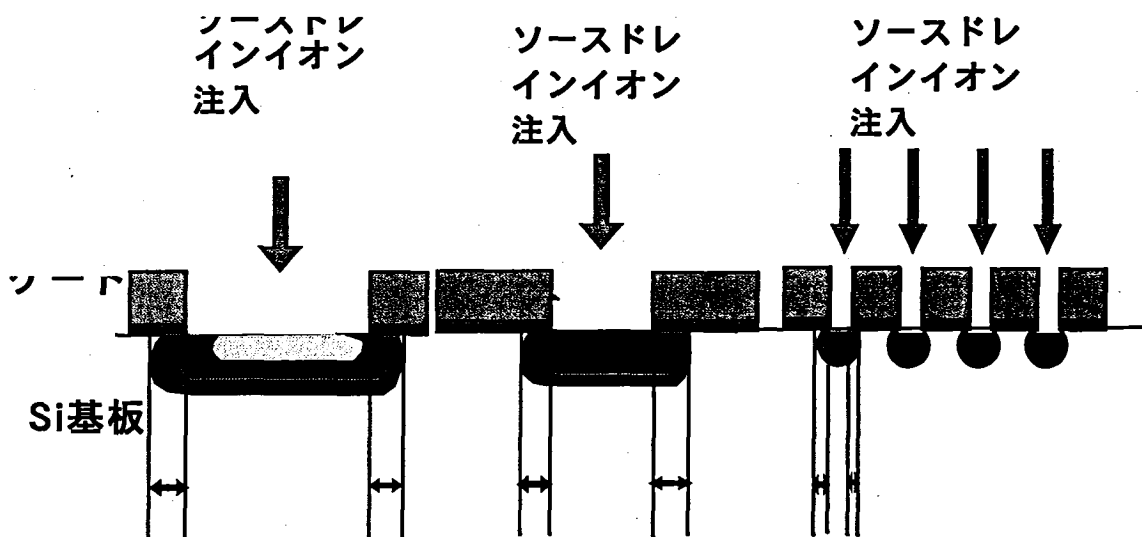


図3.1 イオン注入図

図3.1のように様々なゲート開口幅にイオン注入を行う。不純物濃度は開口幅中心から横方向、深さ方向に行くにつれ薄くなる。また、開口幅が横方向広がり距離と同程度のなるとイオンが散乱するために横方向拡がり小さくなり、不純物濃度も低くなる。この考えを基に実際に試料作製を行いSIMSで測定すると、開口幅の違いによって濃度分布にも差が出てくると思われる。

3.1.2 2次イオン質量分析法 (SIMS)

3.1.2.1 概要

二次イオン質量分析法(SIMS:Secondary Ion Mass Spectrometry)は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、不純物H、Heを含む全元素をppmからppbレベルの濃度で検出可能である点が大きな特徴である。SIMSの測定モードには、Dynamic-SIMS(D-SIMS)やStatic-SIMS(S-SIMS)などがあるが、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D-SIMSであり、イオン

注入試料や多層薄膜の深さ方向分析で、表面から深さ数 μm の範囲まで広いダイナミックレンジの分析ができ、微量元素の定性・定量分析法として高く評価されている。

3.1.2.2 二次イオン質量分析法の原理

SIMSは、一次イオンを固体試料に照射して、試料から放出される二次イオンを質量分離して試料表面の構成成分を元素分析するものである。数百eVから10keV程度のエネルギーをもったイオンビームを固体表面に照射すると、一部は表面原子によって反射するが、残りは固体内に侵入し、固体内原子と衝突を繰り返す、ある深さで停止する。これを衝突カスケードと呼ぶ。この衝突カスケードによって固体内の原子の一部が試料表面から放出される。これをスパッタリング現象と呼ぶ。一般に、スパッタリングされる粒子の多くは中性粒子であるが、一部は正または負の電荷をもったイオンであり、このイオンの質量分析し試料の構成成分の元素分析を行うのがSIMSである。

3.1.2.3 装置の構成

装置は大きくわけて一次イオン照射系と二次イオン質量分析系により構成されている。照射系ではイオン源からのイオン引きだし、静電レンズによるイオンビームの細束化および偏向器によるビームのX、Y走査などが行われる。分析系では二次イオンの質量分離器への取り込み、エネルギー分離、質量分離およびイオン検出などが行われる。また、試料室には試料観察用顕微鏡が備えられており、一次イオン照射位置の確認などができる。

a. 一次イオン照射系

D-SIMSの一次イオン源としてよく用いられるのは Cs^+ 、 O_2^+ であるが、その主な理由は両イオンが化学的に活性であり、高い二次イオン収率が得られるためである。一般に、 Cs^+ 照射の負イオン検出モードが用いられるのは、H,C,N,O,Si,P,As,Sbなどの電氣的に陰性な元素の場合であり、 O_2^+ 照射で正イオンを検出するのはLi,B,Mg,Taなどの電氣的に陽性な元素に対してである。 O_2^+ 照射で感度の低い元素は、逆に Cs^+ 照射を用いると高い感度が得られるので、両者を適切に使い分けることによって、周期律表のほとんどすべての元素を高感度に分析できる。装置は、走査型と投影型に分類される。我々の装置は走査型であり微細に絞った一次イオンビームを試料上に照射し、走査位置に対応する二次イオンを検出し記録する方式である。

b. 質量分析計

SIMSの質量分析計は、四重極型、磁場型がある。前者は高い質量分解能が得られるため、妨害イオンの除去が可能になるという点で優れている。一方、後者はコンパクトで装置を超高真空化するのに適しており、試料室の残留ガス成分に起因するバックグラウンドを低くできることが大きな特徴といえる。特に、深さ方向分解能を上げるための1keV程

後者のほうが容易であるため我々の装置では、四重極型の質量分析計を使用している。

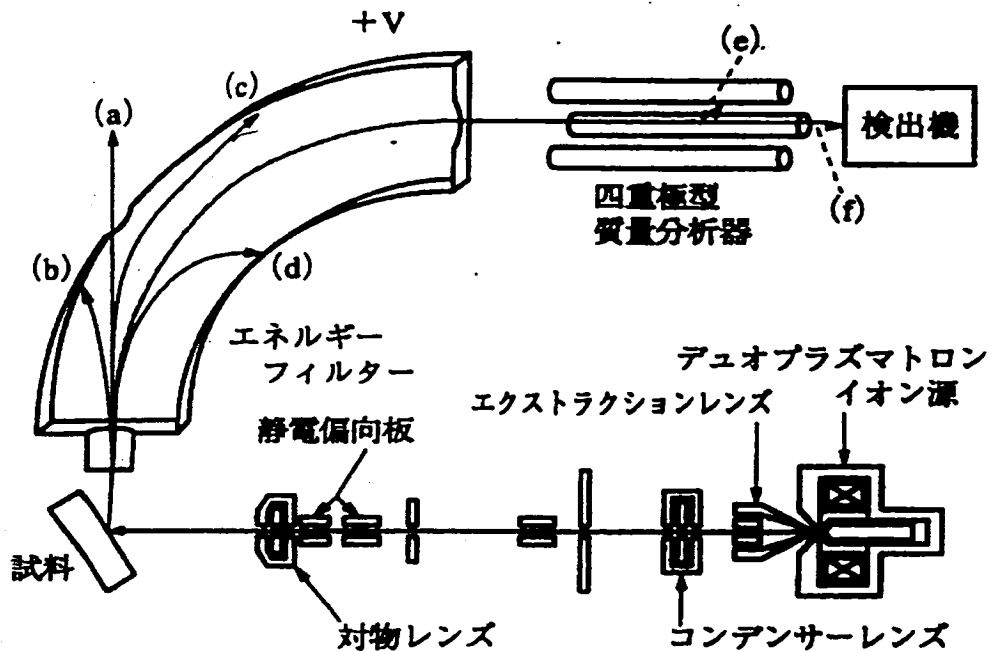


図3.2 装置構成図

3.1.2.4 SIMSの特徴と得られる情報

SIMSのもつ一般的な特徴を以下にまとめて示しておく。

長所

- 1.高感度である。
- 2.深さ方向分析ができる。
- 3.水素からウランまでの全元素の分析ができる。
- 4.二次元(三次元)元素分布が得られる。
- 5.同位体分析ができる。

短所

- 1.破壊分析である。
- 2.定量分析が複雑である。
- 3.電子をプローブとする分析法に比べ面分解能がおとる。

D-SIMSで得られる情報としては、1.マス(質量)スペクトル、2.デプスプロファイル、3.

二次イオン像である。

マススペクトルは、横軸にマスナンバー(質量数)をとり縦軸にはイオン強度を表示する。質量スペクトルの解析を行うことにより、原理的には試料の構成成分、不純物の定性・定量が可能である。しかし、一般的に質量スペクトルの情報は分子イオン、多価イオン、一次イオンとの反応で生成する化合物イオン、残留ガス成分との化合物イオンなど非常に複雑な組み合わせで生ずるイオン種が現れ複雑になり、慎重な解釈を必要とする場合が多い。

デプスプロファイルは、表面から内部に向かって注目する元素がどのように分布しているかを示すものであり、D-SIMSで最も頻繁に用いられる測定モードである。横軸はスパッタ時間または、測定深さを、また縦軸は二次イオン強度あるいは濃度を表示する。測定深さの校正には段差膜厚計や表面形状測定計などを用いて得られる実測データをもとに換算し、また濃度は適当な標準試料を用いた校正が行われる。また、広くダイナミックレンジのデプスプロファイルを得るために、一次イオンによるスパッタによって掘られるクレータの側壁の影響を取り除くことができるエレクトリックゲート(ゲーティング)などの特徴的な測定技術が用いられる。

二次イオン像は試料のある深さにおける注目元素の二次元的な分布を示すものであるが、分布状態を視覚的に把握することができるため、非常に有用である。また、特定の深さにおける各元素の二次イオン強度データをすべて蓄積し、適切なデータ処理により試料中の三次元的な組成分布を知ることが可能である。

3.1.2.5 SIMSにおける二次イオン強度とマトリックス効果

試料が電流 I_p の一次イオン照射を受けたとき、試料に含まれる元素 j からの二次イオン強度は次式で与えられる。

$$I_j = I_p S K_j N C_j$$

ここで、 S はスパッタリング率(4.2節参照)、 K_j は二次イオン化率、 N は二次イオン利用率(装置関数)、 C_j は試料中に含まれる元素 j の濃度である。この式で、 S 及び K_j は一次イオン種、一次イオンエネルギー、一次イオン照射角、試料の種類および検出元素などによって決定される定数である。また、 N は装置によって決まる定数である。

ここで二次イオン化率 K_j は、一次イオンの種類やエネルギーなどの測定条件のみでは決まらず"試料組成"そのものに大きく依存する。これは、"マトリックス効果"と呼ばれている。マトリックス効果の中でも「酸素効果(Oxygen enhancement)」と呼ばれるものは、試料が酸化物であったり、試料周囲の酸素分圧が高い場合に、二次イオン化率が増加することをいう。実際のSIMS分析でもよくこの効果に直面するが、材料表面に自然酸化膜が形

成されているときに表面の二次イオン化率がバルクに比較して異常に大きくなる、などがその代表的な例である。我々は、SIMS分析の直前に弗酸(HF)処理を行い自然酸化膜の影響によるマトリックス効果を最小限に抑えるなどの対策を行っている。

3.1.2.6 D-SIMSの高感度分析

a. D-SIMSの検出下限

ダイナミックレンジを大きくして検出下限を下げることは、SIMS法の高感度分析に必要であるが、そのためには、1.妨害イオンの除去、2.一次イオン種と測定する二次イオンの効率の良い組み合わせで観察する、3.クレーター効果の除去、4.メモリー効果の除去、5.中性粒子の影響の除去、6.真空からの汚染の除去、7.装置の高感度化、8.一次イオンの高輝度化、などの要因を考慮する必要がある。

これらの中で特に1、2が重要であるが、原理的に高質量分解能測定で解決するはずである。しかし、高分解能化に伴う感度の減少を考慮しなければならないために、通常は妨害イオンのない分子イオンを代用する方法や原子イオンと分子イオンの二次イオンエネルギー分布も差を利用したオフセット電位法を用い、それらが効果ないときに高質量分解能モードで行う。我々は、妨害イオンのない分子イオンを代用する方法を用いて測定をおこなっている。つまり、Cs一次イオン励起の際に母材(我々の場合は、Si)との分子イオンを組み合わせで観察するSiSb⁻、SiAs⁻、SiP⁻(シリコン中の不純物測定)、また実際には測定を行ってはいないが、Csとの分子イオンで観察するAsCs⁺(シリコン中のAsの測定)などがあげられる。このような、分子イオンを用いることにより単体イオンを検出するよりも2~3桁広いダイナミックレンジがとれる場合がある。

3に関しては、クレーターの側壁の影響を取り除くことができるエレクトリックゲート(ゲーティング)を使用しており、測定時のゲーティングの値は10%を使用している。

4から8は装置のハードウェアに関連した事項である。装置はメインチャンバー10⁻¹⁰Torrの超高真空装置であり、測定試料の種類により真空度を著しく低下させたり、汚染として残留しやすいものがあることや装置の経時変化など数多くの要因が考えられる。我々は、イオン注入後の試料などの分析のみ行っており、真空度を著しく低下させる試料の測定などは行っていない。

b. D-SIMSの深さ方向分解能

深さ方向分解能に影響を与える因子は、1.表面原子のノックオン(knock-on:表面に存在する原子が固体内部にたたき込まれること)と混合(atomic-mixing)効果、2.不均一スパッタリング(表面凹凸の成長)、3.イオン照射誘起拡散などがある。

1は、一次イオンが固体表面に侵入する深さに依存性があり、通常は一次イオンエネルギーを増加させる、あるいは軽い元素を照射するに従って原子混合やノックオンが大き

なる。深さ方向の高い分解能を得るには、原子量の大きいイオン種を用い、かつできるだけ一次イオンエネルギーを低くする方が望ましい。しかしながら通常のD-SIMS装置では、高感度測定を実現する目的で一次イオンの種類が測定対象によって決定されることや、低いエネルギーの一次イオンを高い電流で得ることは難しく、深さ方向分解能と検出感度のいずれかを犠牲にするか、あるいは両者の妥当なレベルでの測定を行うかを選択する必要がある。我々は、一次イオンに原子量の大きいCsをまたエネルギーは1kVという低加速を用い測定を行っている。

2による試料表面の凹凸の成長は、一次イオンを多方向から照射することで軽減でき、一次イオン照射と同時に試料を回転する機構がある。我々の装置にも試料を回転する機構が取り付けられているが、測定には使用してはいない。

3の要因は、一次イオン照射による多量の格子欠陥や原子混合が生じているために、ある種の原子が容易に拡散する。この影響について、詳しく調べたことはないが、恐らく影響は無いと考えている。

c. D-SIMSでの定量法と標準試料

D-SIMSによる定量計算は、1.二次イオン生成モデルに基づいて理論計算から行う方法、2.標準試料を用いて検量線を作成して行う方法がある。前者の代表的な方法としては局所熱平衡プラズマモデルがあげられる。しかしながら膨大な計算を必要とするわりには表面の酸素量により定量結果が大きく異なる点(マトリックス効果)などをうまく説明できないことや定量精度が劣るため、現在ではほとんど使用されていない。従って、後者の方法が一般的である。

現在では、イオン注入法による標準試料の作成が一般的になりつつある。我々は、Si基板に注入エネルギー30keV、ドーズ量 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ のイオン注入を行っている。相対感度係数(RSF)の算出は、測定の精度はいうまでもないが、イオン注入装置の精度(例えば、質量分解能、ドーズ量の計測)に依存し深さ方向分析の結果から次式のように決定される。

$$RSF=Q \times C \times I_m / [D \times \{ \sum (I_i) - I_b \times C \}]$$

ここで、各パラメータは、次のような量を表している。Q:イオン注入時のドーズ量(atoms cm^{-2})、C:積分サイクル数(cycles)、D:積分区間の深さ(cm)、 I_m :マトリックスイオン強度(cps)、 I_i :元素iのイオン強度(cps)、 I_b :元素iのバックグラウンドレベルのイオン強度(cps)である。

計算の中に積分区間深さDがあるが、この値は通常スパッタクレーターの表面からの深

1 μ m程度の深さで5%の誤差があり、測定深さが浅くなるに従ってその精度は低下する。

このようにして行われる定量分析の精度は、マトリックスの種類、対象とする不純物元素の種類によって多少ことなることが知られている。また、RSFの決定は、装置の特性が異なること、一次イオン照射条件により数値が異なることなどを考慮するとマトリックスごと、不純物ごと、装置ごとの測定が必要となり、さらに、日間誤差が大きいため測定ごとの校正が望ましい。

参考文献

[1]工藤正博, 星孝弘, "機器分析ガイドブック 日本分析化学会編 4.4 二次イオン質量分析法 (SIMS)", 丸善株式会社, pp.553-578.

3.2 シミュレーション

3.2.1 プログラム作成

単位面積当たりの注入ドーズ量が $N[\text{cm}^{-2}]$ 出、かつ通常考察する場合の多い $|x| > a$ の領域がマスクで覆われている場合の2次元密度分布 $n(x,z)[\text{cm}^{-3}]$ が次式で与えられる。

$$n = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{dRp} \exp\left[-\frac{(Z - Rp)^2}{2dRp}\right] \text{erfc}\left(\frac{X - a}{dX}\right) \quad (3.2.1)$$

ここで、

$$\text{erfc} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du \quad (3.2.2)$$

dRp は射影標準偏差値、 Rp は平均射影飛程、 dX は横方向標準偏差値である。 a はマスクの座標である。

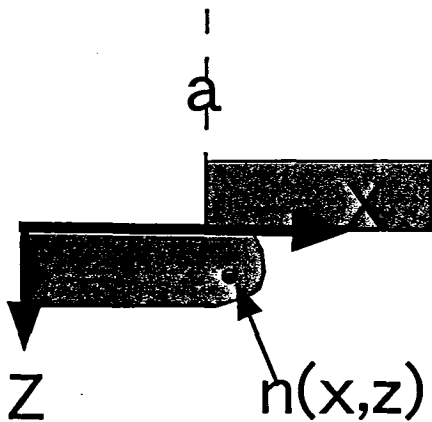
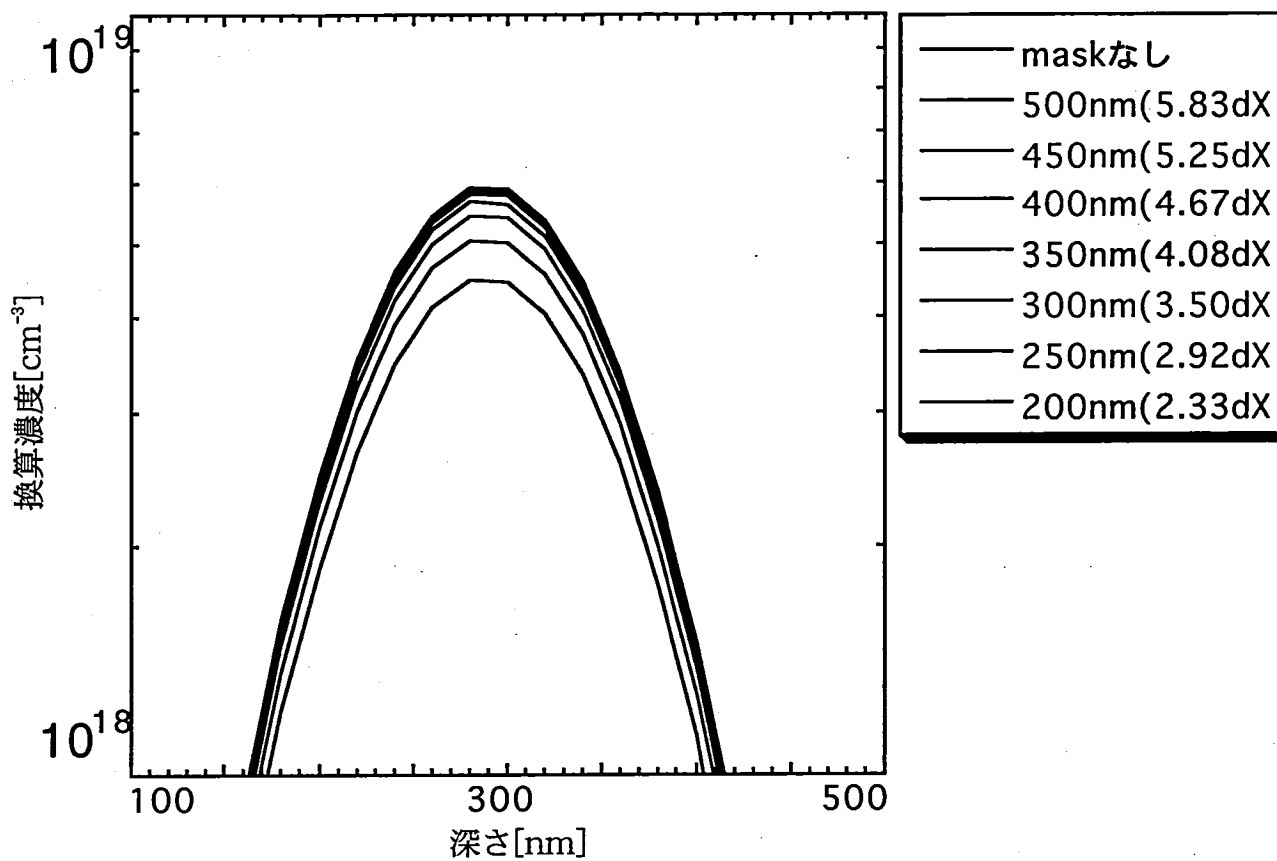


図3.3 密度分布図

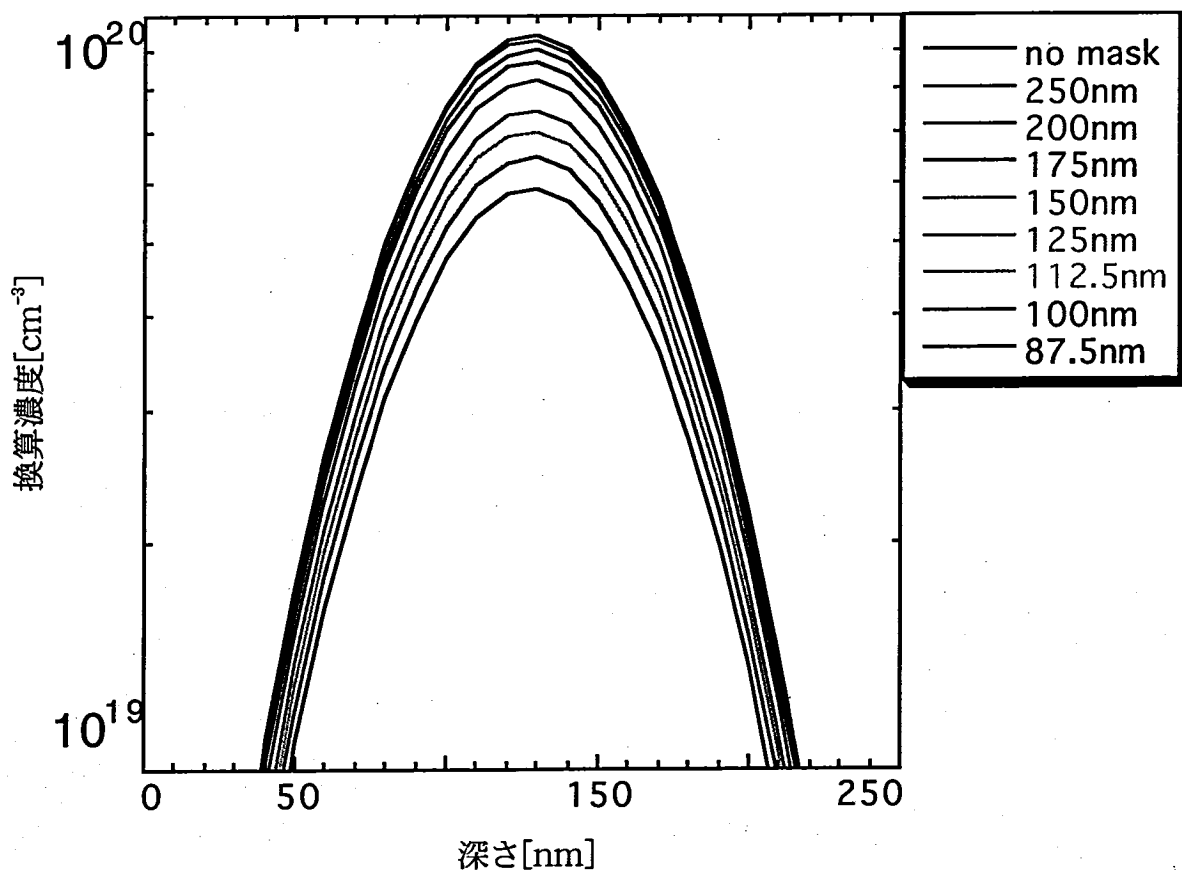
(3.2.1) 式は図3.3のような状況を示しており、ゲート開口部を設けるにはZ軸に対象な式を作りそれを重ね合わせると良い。それだけでは不十分なため深さ方向分布を示すexpの項と横方向分布を示すerfcの項と見地に一致する値を選び、「フィッティング」する事で初めてプログラムができる。

3.2.2 シミュレーション結果

エネルギー (keV)	20	40	60	80	100	120	140	160
B <Rp>	658	1277	1847	2380	2887	3362	3812	4242
<dRp>	270	423	526	605	669	721	764	801
<dX>	290	483	638	761	857	942	1018	1083



グラフ3.1 B100keVのシミュレーション



グラフ3.2 B40keVのシミュレーション

3.3 実験方法

3.3.1 試作プロセス

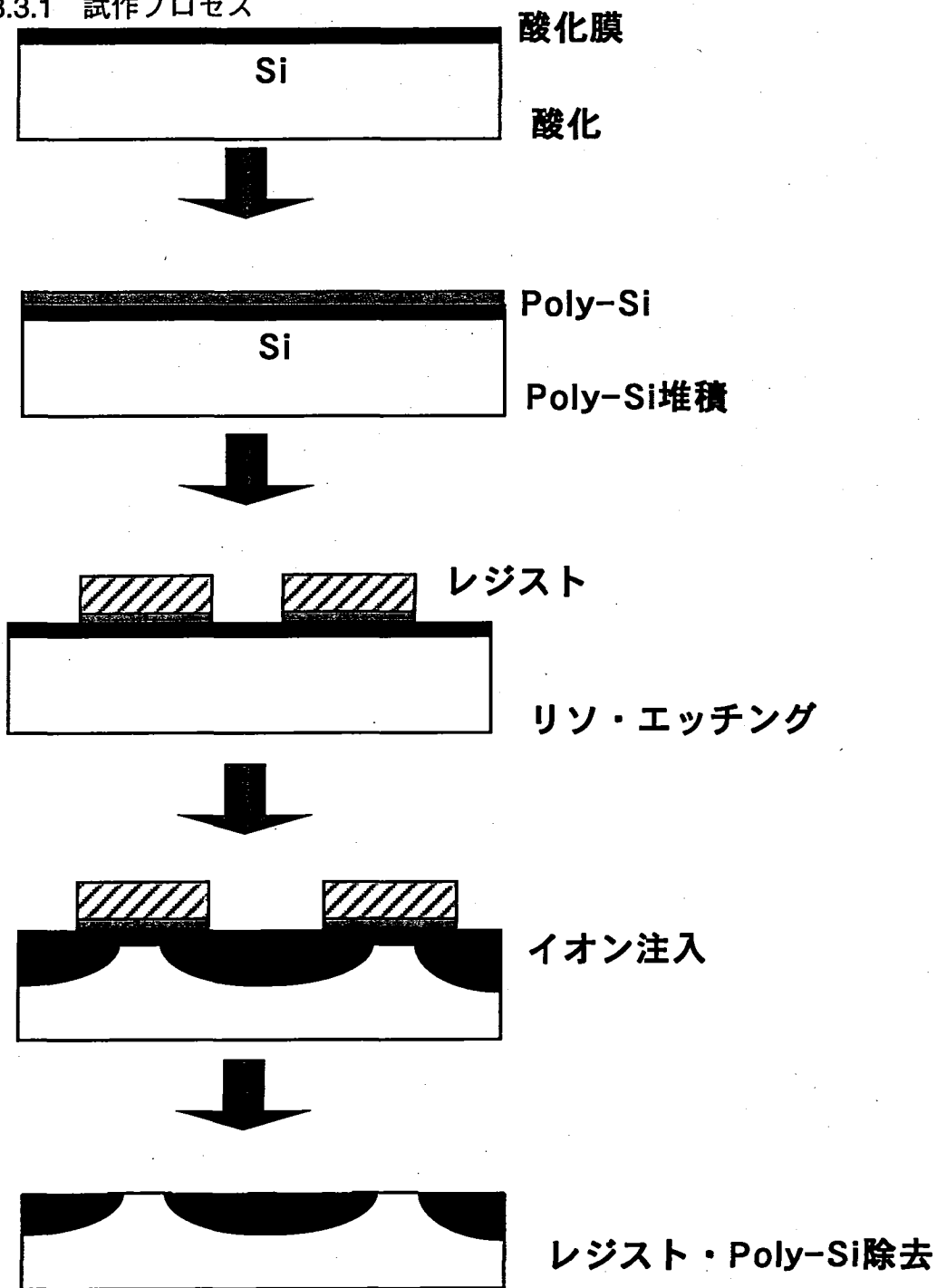


図3.3 試作プロセス その1 (1) 酸化膜を5nm堆積する。(2) Poly-Siを200nm堆積する。(3) EB露光を行い、ECRでエッチングする。(4) B^+ をドーズ $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 注入エネルギー100keV,60keVにて注入する。(5) 超音波を当てつつHF原液につけてレジスト・Poly-Siを除去する。

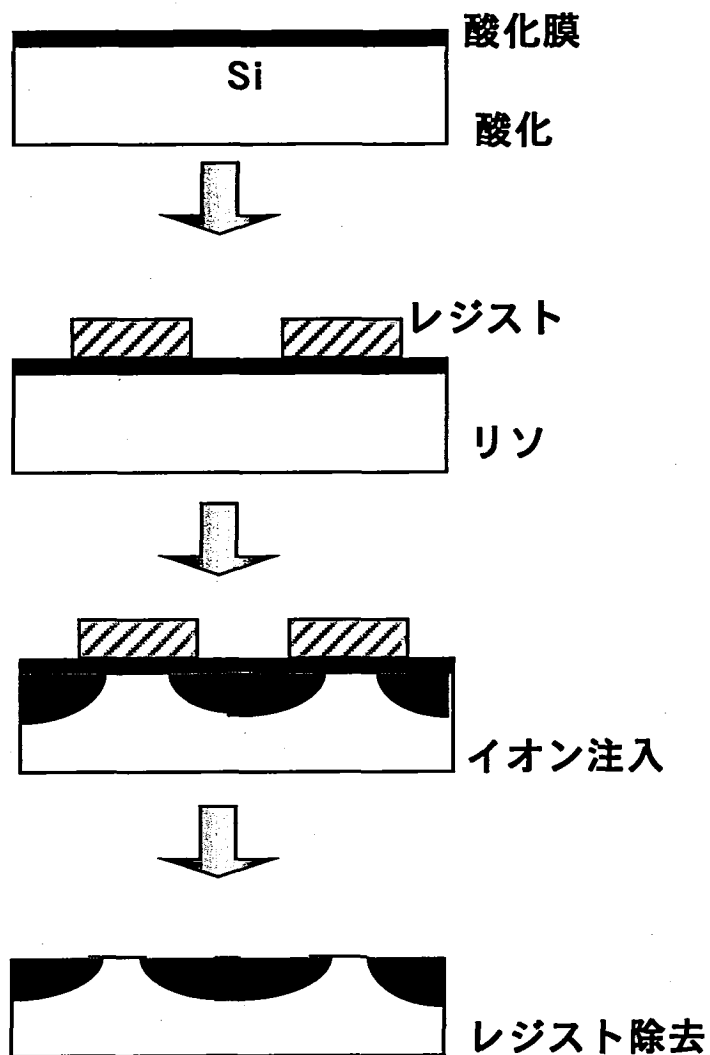


図3.4 試作プロセス その2 (1) 酸化膜を5nm堆積する。(2) レジストのパターニングを行う。(3) B^+ をドーズ量 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 注入エネルギー40keVで注入する (4) SHにてレジストを除去する

3.3.2 レイアウト

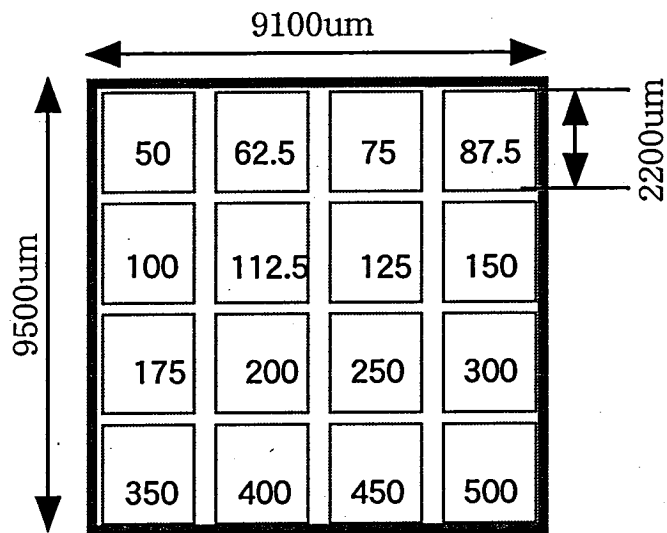


図3.5 レイアウト図

50nmから500nmまでのライン&スペースを描く。SIMSのビームが当たる測定領域が、縦1600um 横800umであることを考慮して各ゲート開口幅の枠の大きさを設定した。またゲート間幅が狭くなると横方向での不純物拡がり分布が重なることをさけるために、ラインとスペースの幅の比率を2対1にした。

3.4 実験結果 及び 考察

まず、Poly-Siを堆積した場合のSIMS測定グラフを以下に示す

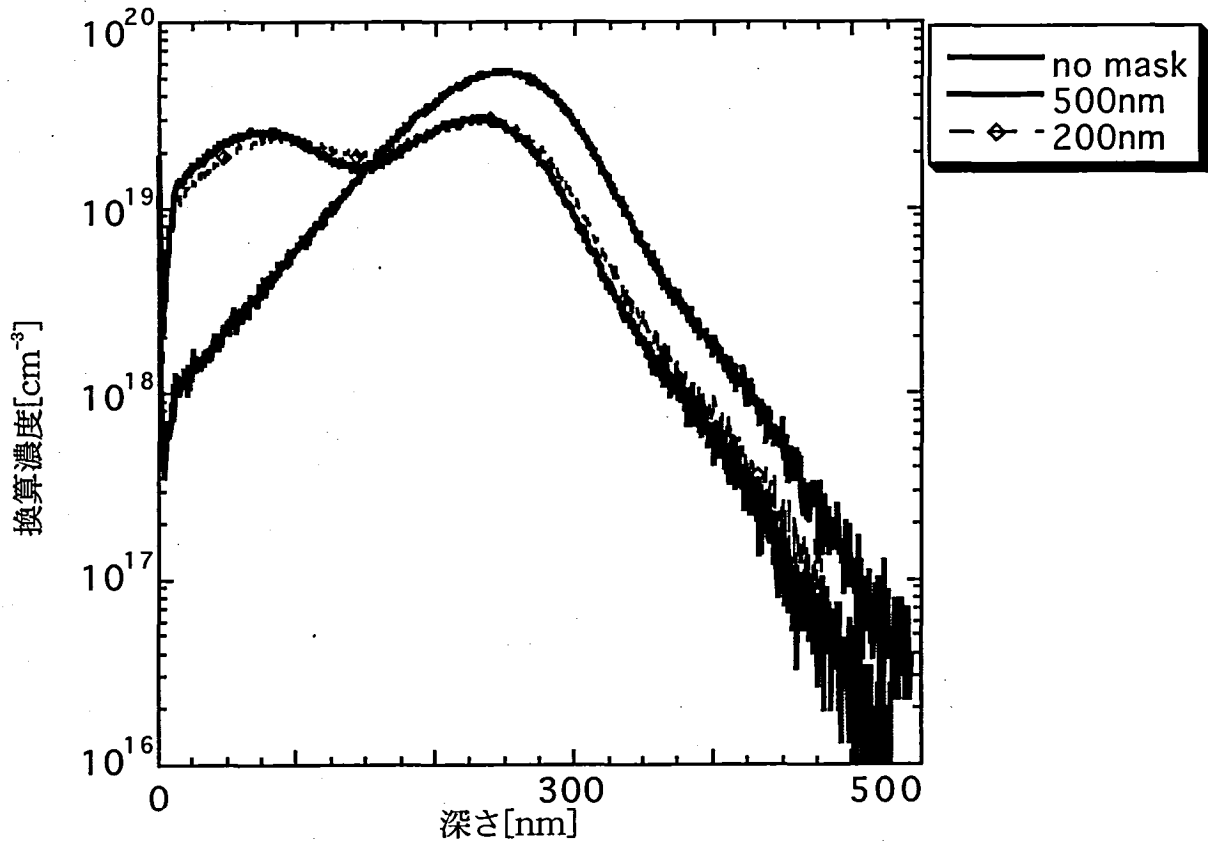


図3.6 B100keV Poly-Si堆積のSIMS測定グラフ

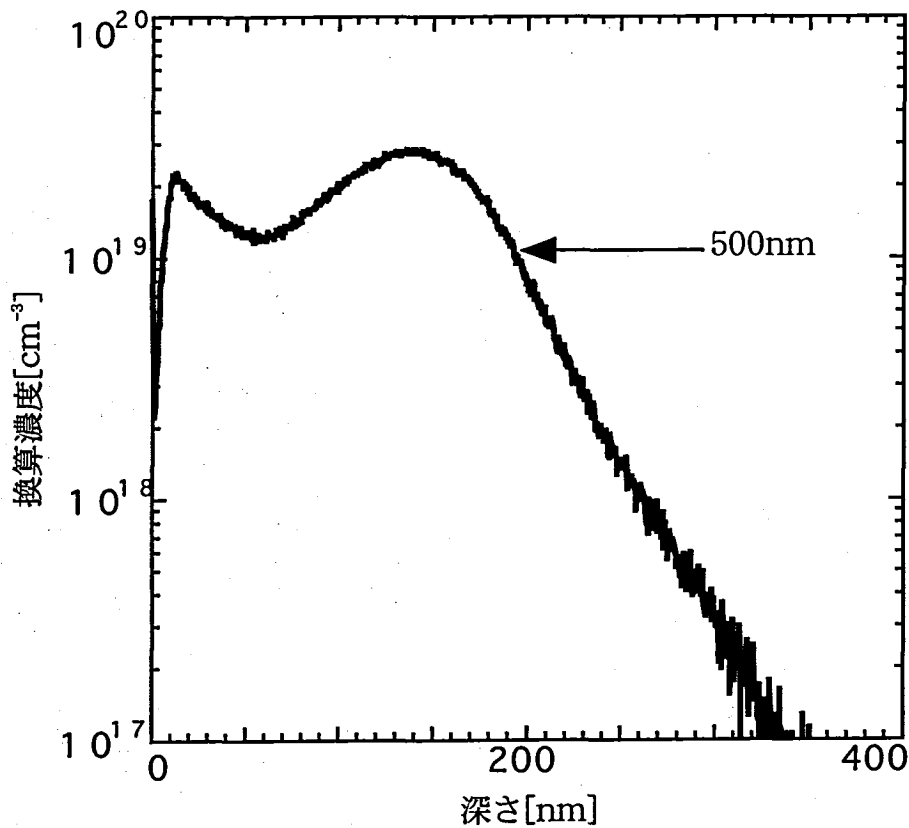


図3.7 B60keV Poly-Si堆積のSIMS測定グラフ

図3.6よりB100keV本来のピーク時の深さは、シミュレーションとほぼ一致しており、イオン注入が正しく行われたことが分かる。no maskと500nm,200nmとでのピーク時の濃度差はイオン注入領域の差であり面積比が1/2なので濃度も1/2になっている。しかし、500nmと200nmの2つにおいては、深さが80nm付近でピークが存在している。これは、Poly-Si膜内でも同様に不純物分布があり、Poly-Si膜厚200nmに対して注入エネルギー100keVが大きすぎたため、Poly-Si膜での分布が基板まで浸入し基板深さが80nm周辺でピークが現れたものと思われる。同様に、図3.7の60keVの場合も基板に浸入する量が減ったもののやはり完全とは言えない。

次に、レジスト塗布後にイオン注入を行ったものを図3.8に示す。

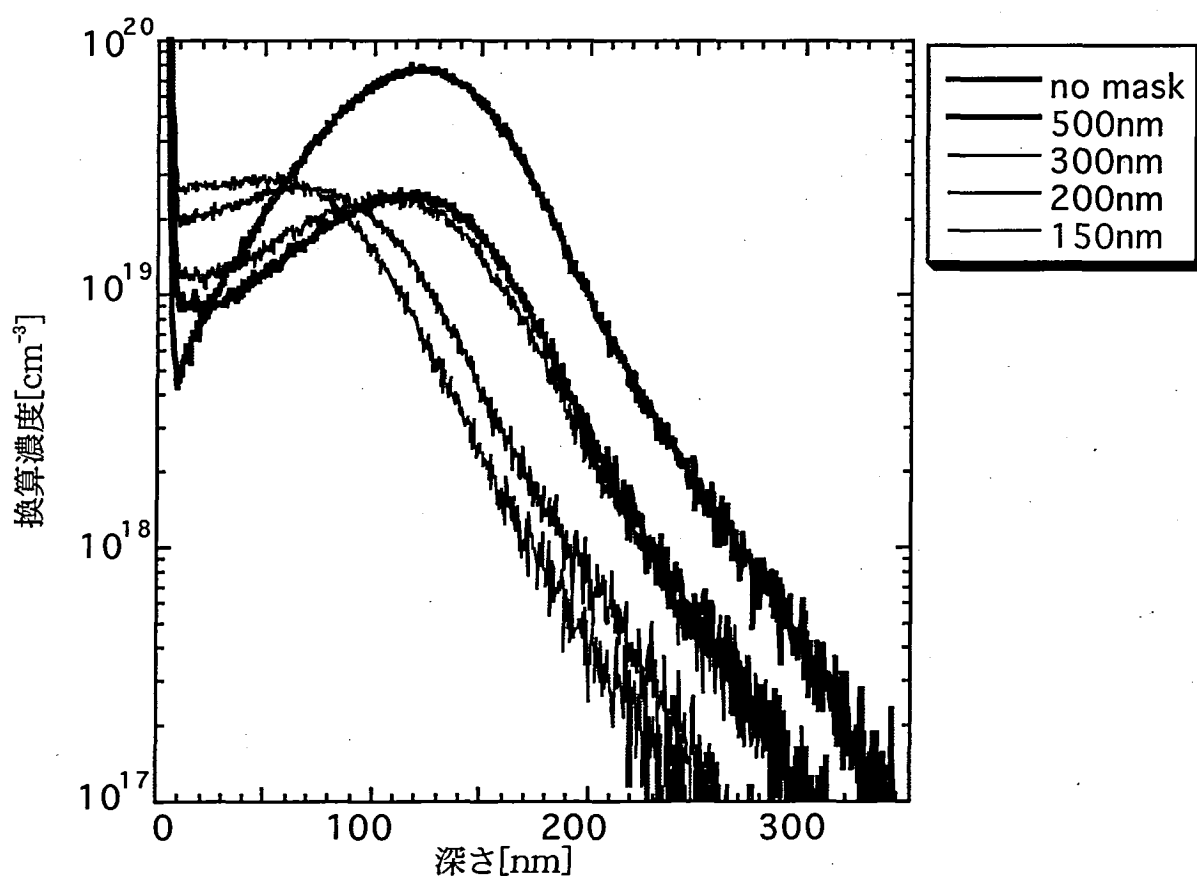


図3.8 B40keV SIMS測定グラフ

図3.8よりB40keVピーク時の深さは、シミュレーションとほぼ一致しておりイオン注入が正しく行われたことが分かる。no maskと500nm,300nmとでのピーク時の濃度差はイオン注入領域の差であり面積比が1/3なので濃度も1/3になっている。しかし、200nmと150nmの2つにおいては、ピークの位置が浅くなりピーク時の濃度が濃くなっている。これは図3.9のSEM断面写真からEB露光後にレジストが残っているのが分かる。そのためそのレジストの厚さ分だけピークが浅くなり、ピーク時の濃度も変わったと思われる。

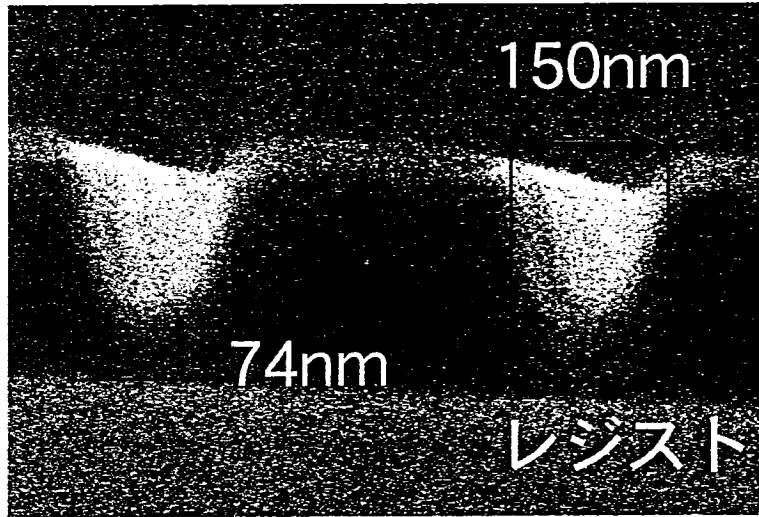


図3.9 150nmの断面写真

謝辞

本研究は、広島大学ナノデバイス・システム研究センターの鬼松大氏、石川宜識氏の学部卒業研究及び修士論文研究を通して行われたものである。また、ナノデバイス・システム研究センター及び先端物質研究科量子物質科学専攻量子物質機能電子工学講座のスタッフ、学生諸氏の多くの方々の協力を得て行われました。ここに深く感謝の意を表します。