技術論文

二次イオン質量分析法によるシリコンウェハー中窒素の
深さ方向分析山崎 英之^{®*}

Depth profiling of nitrogen in silicon wafers by secondary ion mass spectrometry

Hideyuki YAMAZAKI^{*}

^{*}Environmental Engineering Laboratory Research & Development Center, Toshiba Corporation,
1, Komukai Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki, Kanagawa 210

(Received 11 January 1996, Accepted 8 March 1996)

Trace analysis of nitrogen in silicon wafers was performed using SIMS on ^{14}N implanted samples. The detection limits for nitrogen were defined as the constant level measured in the tail of $^{42}(\text{N}+\text{Si})^-$ depth profiles. The effects of primary ion current and raster scan size on the detection limits were studied. Next, considerable intensity was observed in the negative bias region of the $^{42}(\text{N}+\text{Si})^-$ energy spectra. These were thought to correspond to ions created by post-ionization of sputtered neutral atoms by primary ion impact, or by delayed-ionization near the sample surface. The potential of using the gas-phase ionization of sputtered neutral atoms to improve the detection limits was then evaluated. In addition, there are mass interference ions $^{42}(\text{C}+\text{Si})^-$ for $^{42}(\text{N}+\text{Si})^-$. It was found that $^{42}(\text{N}+\text{Si})^-$ has a lower energy distribution compared to $^{42}(\text{C}+\text{Si})^-$. Under optimal analytical conditions using gas-phase ions and avoiding interference from $^{42}(\text{C}+\text{Si})^-$ by the energy filtering technique, the detection limit of 4×10^{15} atoms/cm³ for nitrogen was achieved.

Keywords : SIMS; depth profile; energy filter; nitrogen; silicon.

1 緒 言

シリコンをはじめとする半導体材料では、素子の特性に影響を与える不純物元素、あるいはドーパント元素の深さ方向分布を高感度に分析することが必須である。二次イオン質量分析法 (SIMS) は、優れた深さ方向分解能で高感度な分析が可能のため、半導体材料の分析に現在広く利用されている。

SIMS においては、二次イオンイールドは元素によって変化する¹⁾ため、検出限界が異なる。全元素の高感度化のために、一次イオンには酸素とセシウムの2種の

イオンが主に利用されている。一般に、イオン化ポテンシャルが小さい (<9 eV) 元素には、酸素イオンを一次イオンとして用いると正の二次イオン化率が増大し、又電子親和力大きい (>0.3 eV) 元素には、セシウムイオンを一次イオンとして用いることにより負の二次イオン化率が極めて大きくなる²⁾。更に、検出限界を向上させるためにこれまで種々の検討がなされてきた。元素 X の電子親和力がマトリックス元素 M の電子親和力よりも小さいとき、負の二原子分子イオン XM^- を検出すると検出限界が向上する場合がある³⁾。又、セシウム一次イオンと元素 X との分子イオン CsX^+ や Cs_2X^+ を検出する方法も示されている¹⁾⁴⁾。二次イオンイールドが低い元素の高感度化には、前述の分子イオン XM^-

^{*} (株) 東芝研究開発センター環境技術研究所: 210 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1

や CsX^+ , Cs_2X^+ を検出する手法は有効である.

Bernheim ら⁵⁾は, 二次イオン引き出し電極と試料表面近傍の気相においてスパッタ中性粒子がイオン化する {気相イオン (gas-phase ions)} ことを報告している. この気相イオンも効率的に検出することにより二次イオン化率の低い元素のさらなる高感度化が達成できると考えられる.

本研究では, 二次イオン化率の低い元素の一つであるシリコン中窒素の高感度深さ方向分析法を検討した. 一次イオン電流量と一次イオン走査領域の検出限界への影響及び, 気相イオンを利用し, 更に妨害イオンの影響を防ぐ最適分析条件について考察したので報告する.

2 実 験

試料は水素雰囲気中で熱処理を施した CZ シリコンウェハ (Czochralski 法で育成したウェハ) に ^{14}N (加速エネルギー: 50 keV, 注入量: $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) をイオン注入した試料を用いた. ウェハを水素熱処理することで, 表面からの深さ $\sim 10 \mu\text{m}$ の領域は無欠陥層を形成している⁶⁾. $^{39}(\text{B}+\text{Si})^-$ と $^{42}(\text{C}+\text{Si})^-$ のエネルギー分布測定には水素熱処理 CZ シリコンウェハに ^{11}B (加速エネルギー: 65 keV, 注入量: $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) 及び, ^{12}C (加速エネルギー: 80 keV, 注入量: $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) をそれぞれイオン注入した試料を用いた.

SIMS 測定装置は, 二重収束タイプの Cameca ims-4f⁷⁾である. 一次イオンには $^{133}\text{Cs}^+$ を用いた. $^{133}\text{Cs}^+$ は一次イオンマスフィルターにより $^{133}\text{Cs}^+$ 以外の不純物イオンは除去されている. シリコン及び窒素の電子親和力は, それぞれ 1.39, 0 eV である⁸⁾から, 高感度化のため窒素は分子イオン $^{42}(\text{N}+\text{Si})^-$ として検出した. 負の二次イオン検出のため試料台には -4.5 kV の電圧を印加した. 試料は真空度 $2 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ の分析予備室から $1 \times 10^{-9} \text{ Torr}$ の分析室に挿入し, 一晚真空引きした後分析した. 液体窒素温度下のコールドトラップは用いなかった. クレータ端部や側壁などから発生する二次イオンの混入を防ぐため一次イオン走査領域の中心部 ($33 \mu\text{m}\phi$) から二次イオンを検出した. 本実験の SIMS 実験条件を Table 1 に示す. このような実験条件で, 窒素の検出感度を向上させるための一次イオン電流量, 走査領域の最適条件, 更に試料印加電圧に加えるオフセット電圧値やエネルギースリット位置について検討した. 二次イオン強度 (cps) から濃度 (atoms/cm^3) 及び, 測定時間 (s) から深さ (μm) への変換は, 窒素の注入条件と LSS 理論に基づくシミュレーション⁹⁾から

Table 1 SIMS analytical conditions

Primary ions	Cs^+
Primary accel. voltage	10 kV
Primary ion current	50~300 nA
Primary beam diameter	10~30 μm
Primary beam raster size	50~200 μm
Secondary ion accel. voltage	-4500 V
Sample voltage offset	-50~0 V
Energy slit translation	0~20 eV

求めるピークトップ濃度 (N_{max}) とピークトップ位置 (R_p) から行った.

3 結果及び考察

3・1 検出限界の一次イオン電流量及び走査領域依存性

SIMS で大気成分元素を分析する場合, 主に次のような原因により検出限界が制限される¹⁰⁾¹¹⁾. すなわち (1) 分析室内の残留ガス成分の試料表面への吸着や, (2) イメージングレンズ表面に吸着している残留ガス成分が試料表面へ再吸着 (メモリー効果) することにより試料中に存在する二次イオンと同時に検出されることによる. Meuris ら¹¹⁾は, AlGaAs 及び GaAs 中酸素の SIMS におけるバックグラウンド源の検討により, 残留ガス成分の試料表面への吸着による検出限界の低下を減少させるには一次イオン電流量を増大すること, メモリー効果による検出限界低下の抑制には一次イオン走査領域を減少させることが有効であることを示している. そこで, Meuris らの報告を参考に, シリコン中窒素の検出限界について一次イオン電流量及び, 走査領域との関係を調べた.

Fig. 1 は一次イオン走査領域がそれぞれ $50 \times 50 \sim 300 \times 300 \mu\text{m}^2$ における一次イオン電流量と窒素の検出限界との関係を示す図である. 一次イオンビーム径は $10 \sim 20 \mu\text{m}\phi$ であり, 二次イオン検出領域は $33 \mu\text{m}\phi$ とした. 走査領域が $300 \times 300 \sim 150 \times 150 \mu\text{m}^2$ の場合, 一次イオン電流量の増大とともに検出限界が向上している. 一方, 走査領域が 100×100 及び $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ の場合, 一次イオン電流量が 200 nA 以上で検出限界が悪化している. これは小さい走査領域で, 電流量を増大させたことによりクレータ形状効果が発生したためである. 又, 走査領域が大きい場合 (例えば, $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ 以上) どんなに一次イオン電流量を大きくしても, 窒素の検出限界は $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下にならないことが分かる. Fig. 1 の実験結果について, 検出限界に対する一次

Fig. 1 Nitrogen detection limit as a function of primary ion current for a fixed raster scan area

イオン電流量 (I_p) と走査領域 (S) の影響について考察する。検出限界に影響を与える因子として(1)残留ガス成分の試料表面吸着と(2)イマージョンレンズ表面に吸着している残留ガス成分が一次イオンの後方散乱や二次イオンによりスパッターされ、試料表面に再吸着するメモリー効果がある。(1)について、 I_p を増大させることで残留ガス成分の試料表面吸着量が制限される⁽¹⁾⁽¹²⁾。(2)における再吸着量は I_p に比例するが、 S の大小には依存せず一定であることが知られている⁽¹⁾。又、(1)と(2)の影響に対して I_p の増大や S を小さくすることより一次イオン電流密度 (I_p/S) を増大させると、試料中の原子の単位時間当たりの二次イオン量が増大し相対的に検出限界が向上する。

従って、検出限界は I_p の増大により向上するが、ある値以下にならないのはメモリー効果による影響が増大するためと考えられる。一方、 S の変化はメモリー効果に影響を与えないので S を狭くすることで検出限界が向上する。

Fig. 1 より窒素の検出限界を考えた最適分析条件は、一次イオンビーム径 (10 $\mu\text{m}\phi$ を考慮し、 S が 50×50～100×100 μm^2 で、 I_p は 100 nA であることが分かった。

Fig. 2 Schematics of the secondary ion extraction region

3・2 窒素二次イオンのエネルギー分布

Fig. 2 に二次イオン引き出し領域の概略を示す。試料とイマージョンレンズ間の 4.5 mm の気相で二次イオンが形成される場合がある⁽⁵⁾。例えば、イオン化ポテンシャルが高い希ガス元素や、Hg, Cd などのダイレクトなスパッタイオンイールドが低い元素で観測されている⁽⁵⁾⁽¹³⁾。これは、スパッタ中性粒子と一次イオンビームの衝突によるポストイオン化、あるいは励起状態にあるスパッタされたクラスター粒子の遅延イオン化によるとされている⁽⁵⁾。試料には -4.5 kV の電圧が印加され、イマージョンレンズは接地されているので試料とイマージョンレンズの間には電位こう配が存在する。このため、試料表面とイマージョンレンズ間の気相で形成されるイオンは、試料電圧 -4.5 kV で十分に加速されない。従って、二次イオンのエネルギー分布スペクトルを測定すると、負の試料ポテンシャルバイアスに“プレピーク”と呼ばれる試料表面とイマージョンレンズ間で形成される二次イオンに相当するピークが観測される⁽⁵⁾。そこで、エネルギー分布スペクトルを測定することにより、シリコン中窒素の二次イオン形成現象について検討した。100×100 μm^2 の領域を電流量 100 nA の Cs^+ 一次イオンビームにより走査し、 $^{42}(\text{N}+\text{Si})^-$ の二次イオンエネルギー分布スペクトルを測定した。比較のために、 $^{39}(\text{B}+\text{Si})^-$ 及び $^{42}(\text{N}+\text{Si})^-$ の妨害イオンである $^{42}(\text{C}+\text{Si})^-$ の二次イオンエネルギー分布スペクトルも同一条件で測定し、その結果を Fig. 3 に示した。 $^{42}(\text{N}+\text{Si})^-$ のエネルギー分布スペクトルを $^{39}(\text{B}+\text{Si})^-$ 及び $^{42}(\text{C}+\text{Si})^-$ と比較すると次のことが分かる。(1) エネルギー分布スペクトルのピーク位置が低エネルギー側にシフトしている。(2) 負の試料ポテンシャルバイアスにプレピークが多く観測される。これは、 $^{42}(\text{N}+\text{Si})^-$ が試

Fig. 3 Energy spectra of $^{42}(\text{N}+\text{Si})^-$, $^{39}(\text{B}+\text{Si})^-$ and $^{42}(\text{C}+\text{Si})^-$ sputtered from Si bombarded with Cs^+ primary ion beam

The primary ion impact energy was 14.5 keV, and the primary ion current was 100 nA. The raster scan size was $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

料とイメージンレンズ間の気相でイオンが形成されていることを意味している。

3.3 窒素検出限界のエネルギーフィルター効果

前節で、二次イオン $^{42}(\text{N}+\text{Si})^-$ は、(1) プレピークが現れる、(2) 妨害イオン $^{42}(\text{C}+\text{Si})^-$ よりも低エネルギー側にエネルギー分布を持つことが分かった。エネルギースペクトルの測定においては、二次イオンエネルギーバンドパスを $\sim 10 \text{ eV}$ としているためイオン強度が低い。しかし、エネルギーバンドパスを $\sim 80 \text{ eV}$ にし、又エネルギー窓の位置を低エネルギー側 (図中 B 方向) にシフトさせ、更に試料電圧をオフセットすることにより、妨害イオン $^{42}(\text{C}+\text{Si})^-$ の除去とプレピークイオンも効率的に検出することができ、窒素の検出感度が向上することが考えられる。そこで、Fig. 4 に示すようにエネルギー窓の位置やオフセット電圧を変化させたときの窒素検出限界について検討した。エネルギー窓の位置を機械的中心位置から低エネルギー側へ $\sim 20 \text{ eV}$ シフトさせた。又、それぞれのエネルギー窓位置で試料バイアスを $\sim 4500 \text{ V}$ から -4530 V まで変化させた。このとき、各条件での窒素検出限界を Fig. 5 に示す。3.1 節での結果を基に、 I_p : 100 nA, S : $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ の条件で測定した。試料に印加するオフセット電圧を -30 V 以上になると、二次イオン強度が著しく減少し測定できなかった。図から明らかに、試料電圧に印加するオフセット

Fig. 4 Schematics of the secondary ion optics

Fig. 5 Nitrogen detection limit as a function of energy slit position and offset potential

電圧が高く、エネルギー窓の位置を低エネルギー側へシフトさせるほど、検出限界が向上することが分かる。

I_p を 100 nA, 一次イオン S を $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ とし、エネルギーフィルターの有無により測定した窒素の深さ方向分析結果について、二次イオンカウント *vs.* 深さと濃度 *vs.* 深さの関係を図 6, a, b にそれぞれ示す。実線は、スリット幅 80 eV のエネルギー窓を機械的中心位置から低エネルギー側へ 20 eV シフトし、又試料印加電圧を -30 V オフセットさせ、二次イオンをエネル

Fig. 6 Comparison of depth profile of nitrogen in Si measured with and without energy filter
(a): raw data; (b): quantitative data

ギーフィルターして測定した結果であり、点線はエネルギーフィルターなしで測定した結果である。二次イオンをエネルギーフィルターさせて測定したときの検出限界は $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であり、70% ほど向上した。

文 献

- 1) H. A. Storms, K. F. Brown, J. D. Stein: *Anal. Chem.*, **49**, 2023 (1977).
- 2) R. G. Wilson, F. A. Stevie, C. W. Magee: "*Secondary Ion Mass Spectrometry*", (1989), (John Wiley & Sons, New York).
- 3) P. Williams, C. A. Evans, Jr.: *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 559 (1977).
- 4) Y. Gao, Y. Marie, F. Saldi, H. N. Migeon: "*Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS IX*", Edited by A. Benninghoven, et al., p. 406 (1993), (John Wiley & Sons, Chichester).
- 5) M. Bernheim, G. Blaise, G. Slodzian: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **10**, 293 (1972/73).
- 6) H. Yamazaki, Y. Homma, S. Nakamura, M. Tomita: "*Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS IX*", Edited by A. Benninghoven, et al., p. 662 (1993), (John Wiley & Sons, Chichester).
- 7) H. N. Migeon, C. Le Pipec, J. J. Le Goux: "*Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS V*", Edited by A. Benninghoven, et al., p. 155 (1986), (Springer, Berlin).
- 8) R. D. Mead, A. E. Stevens, W. C. Lineberger: "*Gas Phase Ion Chemistry*", Vol. 3, Edited by M. T. Bowers, p. 213 (1984), (Academic, Orland).
- 9) J. P. Biersack, L. G. Haggmark: *Nucl. Instr. Meth.*, **174**, 257 (1980).
- 10) J. Kobayashi, M. Nakajima, K. Ishida: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**, 86 (1988).
- 11) M. Meuris, W. Vandervorst, G. Borghs: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**, 1663 (1989).
- 12) K. Wittmaack: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **218**, 327 (1983).
- 13) R. Holland, G. W. Blackmore: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **46**, 527 (1983).

要 旨

二次イオン質量分析法によるシリコン中窒素の高感度深さ方向分析法について考察した。検出限界の評価には、シリコンウェハーに ^{14}N をイオン注入した試料を用いた。分析操作中に発生する分析チェンバー内の汚染を抑制するための分析条件を検討した。更に、 $^{42}(\text{Si}+\text{N})^-$ の二次イオンエネルギー分布スペクトルを測定することにより二次イオン生成現象を検討した結果、試料表面と二次イオン引き出し電極間の気相においても、二次イオン（気相イオン）が形成されることが認められた。又、 $^{42}(\text{Si}+\text{N})^-$ の二次イオンエネルギー分布は、妨害イオン $^{42}(\text{C}+\text{Si})^-$ と比較して低エネルギー側に分布していることが確認された。本法では、二次イオンをエネルギーフィルターすることにより妨害イオンを除去し、気相イオンも効率的に検出することで検出限界を向上させることができた。