ミニ突起法によるSIMSの深さ方向濃度分布 測定精度の向上

住谷弘幸・武藤勝美・田村一二三・関 節子*

日立計測エンジニアリング(株) ☎312 茨城県ひたちなか市市毛 882

*拓殖大学 工学部 ☎193 東京都八王子市市館町 815-1

(1995年9月14日受付: 1995年12月27日掲載決定)

Improvements of the Accuracy of Depth Profiling in Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) by using a Mini-Projection Technique

Hiroyuki SUMIYA, Katsumi MUTO, Hifumi TAMURA and Setsuko SEKI*

Hitachi Instruments Engineering Co. Ltd., Hitachinakashi, Ibaraki 312

*Faculty of Engineering, Takushoku University, 815-1 Tatemachi, Hachioji, Tokyo 193

(Received September 14, 1995 : Accepted December 27, 1995)

A mini-projection technique to be applied to the practical depth profiling in secondary ion mass spectrometry (SIMS) has been developed. This new method is combination of a sample pre-treatment and a high acceptance (sensitive) technique for secondary ion optics. The sample pre-treatment makes it possible to remove the interfering secondary ions that originate at the periphery of the ion beam etched crater so that high depth resolution can be attained. In this high acceptance technique the least confusion circle (crossover point) of the secondary ion beam is placed at the entrance slit of a double-focussing mass spectrometer so as to obtain high sensitivity in depth profile measurements. To evaluate the detection limit and depth resolution of the mini-projection method, α Si : H thin films deposited on Si wafer and on B-implanted Si wafer were measured in the depth analysis mode. As result, the depth resolution of the O and C atoms included in the α Si thin films increased as indicated by the steepness of the concentration gradient (ΔY was reduced by one-thirds compared to the value obtained by the conventional method). The detection limit for B in this proposed method is also reduced to about 40% of that in the conventional method.

1. はじめに

2次イオン質量分析法(SIMS)は多くの問題点を包含しているにもかかわらず、微量元素の深さ方向濃度分布の測定においてユニークな特徴があり、分析法としての位置を確立しつつあるといえる。特に半導体材料における微量不純物分布の測定分野においては、他の類似分析法の追従を許さないSIMSの独壇場といっても過言ではない。

一方、深さ方向濃度分布の深さ分解能については多くの装置的改良がなされてきたが、まだ十分に満足できる状況になく、さらに定量精度およびデータ解析法などの分析ソフトを含めた総合的な観点からの改善が望まれ

る。深さ方向分布測定における深さ方向分解能劣化の要因としてよく知られているように、主につぎの点が指摘できる。

- 1) ノックオン効果
- 2) エッチングクレータ周辺部からの妨害イオン*の混入
- 3) 試料周辺部汚染によるメモリー効果
- 4) 質量スペクトル干渉

これらのうち、1)はSIMSの本質的な問題点であり回避は困難であるが、1次イオンのエネルギーを最適化することで軽減できる¹⁾。3)は周辺汚染部を分析対象元素そ

* 深さの異なったエッチングクレータ周辺部に起源をもち深さ方向分解能に悪影響を与えるイオン。

の他質量干渉のない無害の物質で試料周辺部を被覆することにより回避できる²⁾。4)は高質量分解能化および干渉のない同位体を選択することにより回避が可能である。2)は上述の1), 3), および4)に比較して最も大きな妨害因子であり、従来SIMSの深さ方向分析精度の向上は主にハードの観点より2)との戦いであったといえる。2)の回避法として主としてエレクトロニックアパチャーリング法や制限視野法が開発され、飛躍的に深さ分解能が向上し、実用されているが、高精度を要求される深さ方向濃度分布の測定には必ずしも十分とはいえない。これらの二つの技法はいずれも分析領域周辺部からの妨害イオンを信号と一緒にいったん2次イオン光学系に導入し、その後、電氣的³⁾またはイオン光学的技法⁴⁾により、妨害イオンを除去する方法を採用している。そのため1次イオンビーム分布における裾部の広がりおよび2次イオン光学系の収差により混入する妨害イオンが十分に除去できず、信号中に混入し、高精度分析には問題を残しているといえる。

このような観点から、本研究では、妨害イオンをその発生源で除去し、真の信号のみを2次イオン光学系に導きかつ効率よく2次イオンを検出する新しい試料前処理

法および高効率2次イオン光学系の利用法を併用したミニ突起法について評価したので、実験結果を報告する。

2. 試料前処理法

はじめに試料前処理法を利用してエッチングクレータ周辺部からの妨害イオンをその源で除去する新しいミニ突起作製法の詳細について述べる。本技法の基本的な考え方は深さ方向濃度分布測定において分析対象領域のみを残して周辺部を測定対象深さ以上の深さまで除去したミニ突起を作製し、測定は突起表面から深さ方向に行うことにある。本技法の狙いは、上述のように妨害イオンをその源で除去し、深さ方向濃度分布の高精度測定を行うことにある。

ミニ突起作製工程のフローチャートおよび各加工工程に対応した試料の加工形状を **Fig. 1** に示す。図に示したように、まず試料の所望の場所に、所望の寸法のマスクを取り付ける。具体的にはあらかじめ種々の形状のマスクを作製しておき、分析目的に合ったマスクを選択して利用する。膜生成時におけるマスクのヘリ(穴端部)の影響を考慮してマスクは、厚さ 300 μm 以下の薄板で作製した。また材質としては質量干渉が比較的少ないと

Fig. 1 Fabrication process for mini-projection sample and sample shape in each process step.

Fig. 2 Plane photograph of mini-projection (a) and the projection profile (b) measured along the arrow in (a).

考えられる高質量数をもつMoを採用したが、一般には試料汚染も考慮に入れてマスク材料を選択する必要がある。マスク装着後、測定面保護を目的に膜生成を行うが、この場合、膜材質の選択には、測定元素の質量干渉を十分に考慮して決める必要がある。膜厚は測定対象の深さとスパッタレイトを考慮して決定する。つぎにイオンミーリング法により加工を施し、わずかに金属膜を残した状態でミニ突起を形成する。最後に、化学エッチング法により、付着膜のみを選択的に除去し、さらに水洗により表面付着物を除去する。以上の工程により、ミニ突起作製は完了するが、終りの二つの工程すなわちイオンミーリング後に残る金属膜の除去および水洗は省略し、目的によっては、金属膜を一部残し、キャッピング法**として1次イオン注入深さ近傍の薄い表面層の高精度分析に利用することもできる。

つぎにミニ突起作製例を示す。種々の材料についてミニ突起を作製したが、ここではSiウェハにミニ突起を形成させた例を示す。穴加工は数百 μm 径以上の大きいものに対しては超音波加工を、またこれ以下の穴に対してはFIB (Focused Ion Beam) 加工法を採用した。金属膜は材質として高純度Alを採用し、膜厚として $1.5\mu\text{m}$ におさえた。イオンミーリングは日立E-3200形フラットミーリング装置を利用して行った。Al膜はNaOH溶液による化学エッチング法により、除去し、さらに蒸留水洗浄を施した。Fig. 2 (a) および (b) はそれぞれ上述の条件で作製したミニ突起を上部から見た写真(a)とミニ突起の断面形状を表面形状測定器(Dektak 3030)で測定した結果(b)を示す。(b)の突起形状は(a)に示した矢印方向に沿って測定した。(b)より、突起はマスクサイズによく合った $300\mu\text{m}$ の直径をもち、周辺部に約 $6\mu\text{m}$ 程度の裾広がりが見られる。この裾広がり突起径の $300\mu\text{m}$ に対して2%程度であり、深さ方向濃度分布の測

定精度においては無視できると考えられる。

以上は、マスクサイズとして比較的大きい $300\mu\text{m}$ 径の例を示したが、FIB技術などの利用により、数 μm 径程度のマスク作製も可能である。また必要に応じて、さまざまな形状のマスクを作製し、各種分析ニーズに応えることも可能である。

3. 2次イオン光学系におけるアクセプタンスの改善

前章で述べたミニ突起の採用により、周辺部からの妨害2次イオンがその源でほぼ完全除去でき、2次イオン光学系に導入されるイオンはほとんどすべて真の情報をもっているといえる。そのため、2次イオン光学系における2次イオンの高効率検出が高感度化の重要課題となる。

このような観点より、2次イオンの質量分析計への導入効率向上のための新しい2次イオン引出レンズの利用法について実験した。Fig. 3 (a), (b) および (c) はそれぞれ実験に利用した日立IMA3000形イオンマイクロアナライザの2次イオン光学系の構成、従来の引出レンズ利用法および今回採用した新しいレンズ利用法を示す。質量分析計としてはエネルギーおよび方向収束を可能にする二重収束形質量分析計を採用した。

従来法では、常にエッチングクレータ周辺部からの妨害イオンが2次イオン引出レンズ系に混入しており、質量分析計に入る前に妨害イオンを除去する必要がある。(b)は、従来法の説明図であり、周辺部から混入する妨害イオンの除去を目的とした引出レンズの利用法(制限視野法)を示す。この方法では、試料上における2次イオンのエミッションパターンを2次イオン引出レンズにより、質量分析計の入射スリットのところに拡大、結像させ、入射スリットにより、周辺部からの妨害イオンを除去し信号のみを質量分析計に導入するようにしている。この場合、像質は主に引出レンズの球面収差と色収差により左右され、妨害イオンの混入は避けられず、その量をでき

**あらかじめ試料と同種の膜を注入飛程の2倍以上の厚さに付着させ、1次イオン種注入効果を回避する技法。

Fig. 3 Secondary ion extraction systems in conventional and proposed technique.

るだけ減少させる目的で入射スリットを細く絞って対処している。その結果として信号分も含めてかなりのイオン量がカットされ、感度低下を招いていた。さらに上述の収差により、入射スリット中を妨害イオンが通過し、深さ方向濃度分布における深さ分解能が低下する。

ここに提案するミニ突起法は、従来法との本質的な差として、妨害イオンをその発生源で除去してしまうことに特徴がある。この特徴を生かすために、引出レンズは Fig. 3 (c) に示したように、質量分析計の入射スリットの位置に2次イオンビームのクロスオーバー点(最小錯乱円)がくるように調整する。これにより2次イオンのエネルギー差および方向の異なったイオンも効率よく入射スリットに導入される。一方、二重収束形質量分析計は、本来エネルギー収束(エネルギーが多少異なっても一点に収束する)と方向収束(入射方向が多少異なっても一点に収束する)特性をもっており、その結果、入射スリットに導入される2次イオンはほとんどすべて有効に利用され、感度向上が達成される。クロスオーバー点を入射スリット位置に合わせる調整は先に開発した全イオンモニター法⁵⁾を利用して行い、モニター電流が最大値をもつように設定する。クロスオーバーの寸法は試料上の走査領域の広さに応じて増加する。一方、利用した日立 IMA-3000 形イオンマイクロアナライザの入射スリット開放時の実効的なアクセプタンスすなわち2次イオン光学系で検出する試料上の2次イオンのエミッション領域は、ほぼ $400\mu\text{m} \times 400\mu\text{m}$ である。現在、深さ方向分析における測定領域は大部分が数十 μm から数百 μm で

あり、上述のアクセプタンス以下であり、ほぼ2次イオン引出し領域の 100% 近くが有効に利用できるといえる。ただし、特に高分解能が要求される場合、入射スリット位置における2次イオンビーム径は質量分解能と反比例関係⁶⁾にあり、要求される質量分解能に応じて入射スリットの寸法を調整する必要がある。

4. 結果と考察

ここでは、前章で述べたミニ突起と2次イオン引出レンズを高アクセプタンス条件で利用する二つの技法を組合せたミニ突起法を適用して、実用的な観点より深さ方向濃度分布測定モードにおける深さ方向分解能および高感度化の評価を試みたので、その結果を述べる。

4.1 Si 単結晶上アモルファス、 $\alpha\text{Si}:\text{H}$ 膜における深さ方向分解能評価

実験に使用した試料は Si 単結晶ウェハ上に、Si クラスタを用いて 10^{-2}Pa の水素ガス中で作製した。 $\alpha\text{Si}:\text{H}$ 膜の厚さは 100nm である。測定に際しての試料前処理は、まず厚さ $300\mu\text{m}$ の Mo 板に $300\mu\text{m}$ 径の 6 個の穴をあけたマスクを利用し、金属膜として Al 膜を約 $1\mu\text{m}$ 蒸着した。つぎにマスクを外しアルゴンイオンビームエッチングを施し、最後に Al 膜残滓を NaOH 溶液で溶解除去し、蒸留水洗浄を施しミニ突起試料とした。

測定は、まずミニ突起のみの効果を評価することを目的として、ミニ突起試料と未処理試料に対して同一測定条件で測定した。この実験では、ミニ突起のみの効果を評価する目的で、2次イオン光学系の高アクセプタンス

化は行わなかった。測定条件の詳細を **Table 1** に示す。**Fig. 4** は両試料に対してマトリックスの Si, 不純物の O および C の深さ方向濃度分布の測定結果を示す。図中 (a) および (b) はそれぞれ未処理試料, ミニ突起試料における生データを示した。(c) は比較のため (a) および (b) の結果を同一グラフ上に表わしたものである。検出元素の C および O は α Si : H の成膜中に混入した元素である。つぎにこれらの実験データをもとに従来法とミニ突起法における深さ分解能 (濃度の急峻性) の定量評価を試みた。**Fig. 5** に深さ方向分解能の評価法を示す。図において, 深さ分解能は物質 A および物質 B が層構造を有している系を想定し, まず両者の境界層における A または B の濃度勾配を実測する。つぎに A または B 関連イオン強度がそれらの飽和値の 16% から 84% の間に挟まれる厚さ (または深さ) を深さ方向分解能,

Table 1 Analytical conditions in depth profile measurement of α Si : H thin film deposited on Si wafer and B implanted Si wafer.

Item	Analytical conditions
Primary ion species	Cs ⁺
Primary ion beam energy (keV)	10
Primary ion beam current (nA)	100
Primary ion beam diameter (μ m)	60
Scanning area (μ m ²)	500
Signal pick-up area	90
Entrance slit size (μ m ²)	50
Ultimate pressure (Pa)	5×10^{-8}
Secondary ion species	²⁸ Si ⁻ , ¹⁶ O ⁻ , ¹² C ⁻
Height of mini-projection (nm)	500~1500

ΔY と定義して定量評価を行った。**Table 2** は α Si : H 膜中に含有する C および O に対して ΔY を求めた結果を示す。表より, ミニ突起を採用した場合の C および O の ΔY 値は従来法に比較して約 1/3 に減少しており, 顕著な改善が認められる。感度に関しては向上が認められないが, これは前記したように, 本実験ではミニ突起のみの効果を区別して評価することを目的とし 2 次イオン引出レンズ条件を従来法に合わせて測定したことによるといえる。

Fig. 5 Definition of depth resolution (ΔY) in depth profile measurements.

Fig. 4 Depth profiles measured by conventional technique and new mini-projection technique. (a) Conventional, (b) proposed, (c) comparison of (a) and (b).

Table 2 Evaluation of depth resolution, ΔY in depth analysis for Si- α Si : H samples with and without treatment.

Element	Depth resolution in untreated sample, ΔY (nm)	Depth resolution in mini-projection sample, ΔY (nm)
C	3.7	1.1
O	3.4	1.0

4.2 B 注入 Si 単結晶ウェハ試料における B の深さ方向濃度分布の測定

ここではミニ突起と2次イオン光学系の高アクセプタンス化技法との相乗効果を評価した結果を述べる。

試料として、エネルギーおよび濃度をそれぞれ30keVおよび 10^{14} atoms/cm²の条件でイオン注入したSiウェハを用いた。測定は、高アクセプタンス化を指向して2次イオン引出レンズは入射スリット位置に2次イオンビームのクロスオーバー点をもってくるように調整した (Fig. 3 (c) 参照)。

Fig. 6 (a), (b) および (c) はそれぞれ従来法の測定結果の典型例高アクセプタンス技法を併用したミニ突起法による測定結果の典型例および両者の比較結果を示

す。Fig. 6 より、ミニ突起法と高アクセプタンス法を組合せた技法では、深さ方向分解能および感度とも著しく向上していることがわかる。計測した数値リスト (省略) より、B イオン強度の深さ分解能、 ΔY および従来法とのイオン強度比 (新技法による B イオン強度 / 従来法による B イオン強度) を定量的に評価した結果を **Table 3** に示す。従来法による測定データから求めた標準偏差 (standard deviation, ΔR_p) は43.5nm であり、理論値⁷⁾と比較して16%程度大きい値をもつが、本技法の結果では、38.2nm が得られており理論値に対して2%以下の精度で良く合っていることがわかる。この結果は、エレクトロニックアパーチャリング法と制限視野法を併用する従来法では、妨害イオンが十分に除去されていないことを示している。妨害イオンの起源としては、エッチングクレータ周辺部で発生し、2次イオン光学系に直接混入するイオンとエッチングにより生成されるクレータ周辺部からスパッタされる粒子が中央部の信号検出領域に付着し、再度イオンとして放出し、2次イオン光学系に混入するイオンの2種類が考えられる。前者に対してはハード的に除去対策が打たれているが後者に関しては何ら対策がなされておらず、かつ付着量も多いと

Fig. 6 Depth profiles measured by conventional technique and new mini-projection technique. (a) Conventional, (b) proposed, (c) comparison of (a) and (b).**Table 3** Comparison of standard deviation, ΔR_p and relative sensitivity for B implanted in Si sample by proposed and conventional techniques.

	Conventional technique	Proposed technique
Standard deviation ΔR_p (nm)	43.5	38.2
Ion intensity ratio for proposed and conventional technique	1.0	2.4

Calculated standard deviation (nm) : 37.5

考えられるので、前者に比較してより大きな影響因子と考えられる。Bの検出感度は従来技術による測定値を基準にして示したが、本技法による感度向上は、従来技法に対して約2.4倍向上していることがわかった。一方、バックグラウンドについても両者で差は少なく、B濃度分布のダイナミックレンジに関しても2.4倍の向上があったといえる。この結果は、開発したミニ突起法では、2次イオン光学系に導入されるイオンはすべて真の信号を有しており、妨害イオンはほぼ完璧に回避されているものと考えられる。

以上の実験結果より、ミニ突起を作製する試料前処理と2次イオン検出の高アクセプタンス化を図る二つの新技法を組合せることにより、高感度化と深さ方向濃度分布測定の高分解能化が同時に達成できることが明らかになった。

5. お わ り に

SIMSの深さ方向濃度分布の高精度測定を指向して、分析領域を残して周辺をイオンエッチングにより除去し、ミニ突起を作製する試料前処理法と2次イオンの有効利用を目的とした2次イオン引出レンズ系の高アクセプタンス化を組合せた新しいミニ突起法を開発した。

本技法の二つの基本技術の有効性を個々に評価することを目的として、まず、試料としてCおよびOを含む $\alpha\text{Si}:\text{H}-\text{Si}$ の二層系を用い、 $\alpha\text{Si}:\text{H}$ とSi基板との間のCおよびO濃度分布の急峻性すなわち深さ方向分解能を評価した。その結果、感度低下を伴わずに深

さ方向分解能が約1/3に改善された。つぎにB注入Si試料の深さ方向濃度分布測定に上述の二つの基本技術を併用したミニ突起法を適用し、標準偏差値、 ΔR_p の理論値からの偏差として、従来法の16%に対して2%を得た。さらに感度に関しては、引出レンズの高アクセプタンス化により、2.4倍の高感度化が達成された。

今後の課題として、ミニ突起法の微小領域分析への適用があげられるが、微小領域分析では、1次イオンビーム分布の裾部に源をもつイオンの影響領域すなわち周辺エッチング領域を十分に把握することが必要であろう。

文 献

- 1) T. Ishitani, R. Shimizu and H. Tamura : Appl. Phys. **6**, 277 (1975).
- 2) 住谷 弘幸, 池辺 義紀, 田村一二三, 関 節子 : 表面科学 **14**, 500 (1993).
- 3) 近藤 敏郎, 田村一二三 : 特許第925, 396号.
- 4) H. Tamura : "Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS IX", ed. by. A. Benninghoven, T. Nihei, R. Shimizu and H. W. Werner (John Wiley & Sons, 1993) P. 248.
- 5) H. Tamura, T. Kondo, I. Kamnomata, K. Nakamura and Y. Nakamura : Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. **2**, Pt. 1, 379 (1974).
- 6) 日本化学会 : "実験科学講座 続14 質量スペクトル" (丸善, 1961) p. 100.
- 7) J. F. Gibbons, W. S. Johnson and S. W. Mylroie : Projected Range Statistics, Semiconductors and Related Materials 2nd editor, Dowden, Hutchinson and Ross, Inc. (1975).