極浅領域の深さ方向分析用多層 BN デルタドーブ 標準物質とそれによるスパッタ速度変化の評価*

本間 芳和*¹・竹中 久貴*²

(受理2003年5月21日, 掲載決定2003年7月5日)

Multiple BN Delta-layers as the Reference Material for
Ultra-shallow Depth Profiling and Evaluation of the Sputtering Rate Variation

Yoshikazu HOMMA and Hisataka TAKENAKA

*¹NTT Basic Research Laboratories, Nippon Telegraph and
Telephone Corporation, Atsugi, Kanagawa 243-0198, Japan

*²NTT Advanced Technology Corporation, Tokai, Ibaraki, 319-1193, Japan

(Received May 21, 2003, Accepted July 5, 2003)

1. はじめに

非常に浅い領域(以下, 極浅)での接合形成は, 次世代の大規模集積回路開発におけるロードマップ¹⁾の主要項目の一つになっている。極浅接合形成技術の開発には浅い領域のドーパント分布の評価が不可欠であり, 本特集に見るように, 様々な深さ方向分析技術が検討されている。二次イオン質量分析法(SIMS)は, これまで半導体材料中のイオン注入元素の分布評価において中心的な役割を果たしてきた。低速イオン銃技術²⁾の進歩により500 eV以下のイオンビームも現在では容易に得られるようになり, 極浅領域のSIMS深さ方向分析に利用されている³⁾。しかし, 低速のイオンビームを用いても, スパッタ初期におけるスパッタ収率と二次イオン収率の過渡的变化は避けることができず, これがSIMS深さ方向プロファイルを歪ませる原因になっている。通常用いられる一定のスパッタ速度を仮定した深さ校正では, 極浅領域の深さ方向プロファイルが著しく表面側にシフトすることが報告されている⁴⁾。

スパッタ深さを正確に校正するためには, 極浅領域のスパッタ速度変化を補正する必要がある。これには深さ方向の物差しとなる標準物質があると便利である。これまでも, 非常に狭い不純物分布(デルタ層)の多層構造が極浅領域におけるSIMSの深さ分解能の評価や深さ校正に使用されている。これらは分子線エピタキシン法(MBE)で製作されたもので, デルタ層間隔は5~20 nmであった。しかし, 低速イオンの場合, スパッタ速度の変化はスパッタ初期の数nmの領域で生じるので, 深さ校正にはさらに短周期の物差しが必要である。ところが, MBEでは成長温度が高いためドーパントの拡散や表面偏析が起こり易く, 短周期のデルタ多層膜を得るのが困難である。また, 標準物質としては, 一度に多くの均質な試料を製作する必要があるが, MBEで大面積に渡って均一な膜厚を得るのは困難である。そこで我々は, X線用多層膜ミラーの製作に用いられているマグネトロンスパッタリング法をデルタ多層膜標準試料の作製に応用した。この方法は, 高いX線反射率から膜厚の制御性の高さが実証されている⁵⁾。本稿では, 極浅領域のSIMS深さ方向分析への適用を目的としたデルタ多層膜標準試料の開発と⁶⁾, これを用いたスパッタ速度変化の測定⁷⁾について述べる。なお, 本研究は日本規格協会の国際規格共同開発調査事業「半導体の深さ分析に関する国際規格共同開発調査」において平成12年度からの

* 平成15年2月10日 日本真空協会2003年2月研究例会で発表

*¹ 日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所 (〒243-0198 神奈川県厚木市森の里3-1)

*² NTT アドバンステクノロジー株式会社 (〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方白根162)

図1 BN デルタ多層膜の模式図

図2 スパッタ装置の模式図

3年間で実施したものである。

2. デルタ多層膜の作製

2.1 デルタ層のデザイン

図1に作製したデルタ多層膜の模式図を示す。窒化ホウ素 (BN) の非常に薄い層 (デルタ層) と Si 層を交互に積層した構造を持つ。ホウ素の代わりに BN を用いた理由は、焼結体であるホウ素のターゲットに比べて、BN ターゲットの方が不純物である酸素の含有量が少ないからである。用いたマグネトロンスパッタリング装置を図2に示す。2つのターゲットと基板の自転・公転が可能な基板テーブル、およびシャッターから構成される。基板には4インチの Si ウェハを用い、公転により交互にそれぞれのスパッタ源上のアルゴンプラズマに曝して、積層膜を堆積する。試料加熱は行っていないので、堆積膜はアモルファスである。膜厚の均一性を、リフトオフ工程により堆積膜に溝を掘り、その段差を表面粗さ計で測定して評価した結果、ウェハの中央部の半径30 mm の範囲における膜厚の変動は $\pm 1\%$ 以内であっ

た。

デルタ層の厚みは定義の上では単原子層である。しかし、デルタ層の物質の被覆率は製作パラメータの一つである。BN の被覆率は、いわゆるマトリックス効果により二次イオンのイオン化率の変動を引き起こさないように十分低くしなければならない。一方、BN デルタ層の間隔を実測するためには透過電子顕微鏡 (TEM) 像においてコントラストが得られる必要があり、この観点では被覆率が高いことが好ましい。そこで、BN の被覆率を最適化する必要が生じた。実際の製作では、被覆率は堆積時間によって制御するので、堆積時間を膜厚に換算して表現するのが便利である。本稿では、製作パラメータとして、“デルタ層の膜厚”という用語を使用する。

まず、Si 層の膜厚を20 nm とし、BN デルタ層の膜厚を0.1~0.002 nm の範囲で変化させた試料を製作した。これは BN 被覆率で0.7~0.015原子層に相当する。ここでの SIMS のマトリックス効果は、高濃度のホウ素に起因するもので⁸⁾、デルタ層厚0.02 nm 以下では無視できるレベルであるが、デルタ層厚0.1 nm の場合には、BN 層の位置で Si^+ イオン強度の増加がみられた (本来は Si^+ イオン強度は一定ないしは BN の分だけ減少すべきもの)。一方、デルタ層厚0.1 nm の試料では断面 TEM 像に BN デルタ層のコントラストが形成されたが、0.02 nm の試料では全くコントラストが得られなかった。そこで両者の中間のデルタ層厚で、TEM 像のコントラストが得られる限界の厚さ、0.05 nm を BN デルタ層厚として採用した。この場合、2 keV O_2^+ 45°入射での BN デルタ層での Si^+ イオン強度の増加は8%であった。垂直入射に近い場合には、 Si^+ イオン強度の増加は無視できた。

2.2 短周期多層デルタ多層膜

0.05 nm の BN デルタ層を用い、短周期の多層デルタ標準試料を作製した。SIMS による極浅領域の深さ方向分析におけるスパッタ速度変化や深さ分解能を評価するには、深さの物差しとして短周期の多層デルタ層が必要である。しかし、最適な周期は SIMS の一次イオンエネルギーに依存する。そこで、一次イオンのエネルギーに応じた使い分けができるように、スペーサ層としての Si 層の間隔が、それぞれ1, 2, 3, 5 nm である4種類の試料を製作した。製作パラメータを表1に示す。

図3は短周期 BN デルタ多層膜の断面 TEM 像である。これらの像は、横方向のスケールを縦方向の1/20に縮小して、アスペクト比を1:20にしてある。これにより、デルタ層のコントラストを強められ、かつ堆積層の膜厚揺らぎが強調される。全ての試料で周期構造が確認できた。しかし、2 nm から5 nm の試料では設計ど

おりの数のデルタ層が認められるが、1 nm 試料のデルタ層は9層しかない。最上層のデルタ層（10層目）は表

表 1 短周期 BN 多層膜の製作パラメータ

試 料 名	1 nm	2 nm	3 nm	5 nm
設計 Si 層厚 (nm)	1	2	3	5
実測 Si 層厚 (nm)	1.4	2.4	3.5	6.3
設計 BN 層厚 (nm)	0.05	0.05	0.05	0.05
BN 層数	10	10	10	5

図 3 短周期デルタ多層膜の断面 TEM 像

面の酸化膜中に取り込まれている。表面酸化膜の厚みは 1.7 nm 程度である。Si 層の厚さを、Si 基板の格子像を基準にして評価し、表 1 中に示した。膜厚は約 100 nm の Si 膜の堆積から求めた堆積速度を用いて制御したのであるが、プラズマ状態の変動のためか、実測値は設計値より 20~40% 大きくなっていった。一方、各 Si 層の膜厚の再現性は高い。これについては次の SIMS 深さ方向プロファイルでより明瞭に評価できる。

TEM 像でもう一つ特徴的なことは、堆積層の荒れである。ここで注意しなければならないのは、像の幅が 1/20 に縮小されていること、および各層の荒れが堆積膜全体を通して同じ位相になっていることである。この荒れは基板表面のうねりを反映したものである。堆積に伴うマイクロラフネスはうねりより小さい。各層がうねりながらも“平行”になっているので、後述するように、SIMS の深さ分解能には大きく影響しない。

これらの短周期デルタ多層膜について、高分解能 SIMS 深さ方向分析の結果を図 4 に示す。これらは ATOMIKA SIMS 4500 を用い、250 eV の O_2^+ イオンビームを垂直に入射させて測定した。1 nm の試料では、振幅は小さいが周期的な B^+ イオン強度の振動が測定された。表面と界面のピークの他には 8 個のピークがある。TEM では 9 個のデルタ層が確認できたので、SIMS プロファイルではデルタ層が 1 個失われたことになる。おそらく、酸化層の次のデルタ層までのスパッタ

図 4 短周期デルタ多層膜の高分解能 SIMS (250 eV O_2^+) プロファイル
デルタ層間隔：(a) 1 nm, (b) 2 nm, (c) 3 nm, (d) 5 nm.

速度が大きいと、SIMS プロファイルではこのデルタ層と酸化層が一体化して表面のピークとなっているものと思われる。他の3試料では B^+ イオン強度の振動は明瞭で、ピーク数も設計と一致した。ピークの高さと幅は一定である。また、デルタ層の間隔は、最初のピーク位置を除き、均一である。最初のピーク位置は、スパッタ初期におけるスパッタ速度変化を反映したもので、その評価については次節で述べる。

図4のSIMS プロファイルは、BN デルタ層の被覆率と間隔が高精度に制御されていることを示している。堆積膜全体を通じて B^+ イオン強度の振幅が一定であることから、TEM 像に見られた膜のうねりが深さ分解能を低下させてはいないと言えよう。250 eV の O_2^+ イオンビームの分解能は、1 nm 試料の周期を測定するのに十分ではなかったが、この試料の実際の間隔1.4 nm がSi中でSIMSが分解できる限界の距離と断言するには注意を要する。今回製作した試料の表面荒れやうねりの影響も皆無ではない。また、アモルファス物質を使う影響もさらに検討しなければならない。それでもなお、今回製作した短周期BN多層膜は、構造の均一性の高さから標準物質として極めて有用である。

3. 初期スパッタ速度変化の評価

2 nm および 3 nm の試料をスパッタ初期のスパッタ速度変化の評価に用いることができる。この際注意しなければならないことは、測定されたデルタ層のピーク位置はアトミックミキシングにより本来の位置よりも浅い側にシフトすることである⁴⁾。しかし、デルタ多層膜においては、深さ方向分解能が十分に高くない場合、ピーク同士の重なりによりピーク形状が対称的になる。この場合はデルタ層の測定ピーク位置は本来のピーク位置にほぼ一致する。図4の(b)および(c)がこれに相当する。

図5に、3 nm の試料について、250 eV の O_2^+ を用い垂直入射 (0°) で測定したプロファイルと、1000 eV で 9° の入射角で測定したものを比較して示した。これらのプロファイルの深さは最も深いピーク (10番目のデルタ層) の位置で規格化した。これら2つのプロファイルのデルタ層ピーク位置が、浅い領域で著しく異なっているのが明らかである。1000 eV の場合、一番目のピークは表面側にシフトし、イオン化率の過渡的変化の領域 ($^{16}O^+$ 分布参照) にかかっている。これは一番目のピークまでのスパッタ速度が非常に大きいことを明確に示している。2つの一次イオンエネルギーそれぞれの場合のピーク位置を図6に示す。一定のスパッタ速度を仮定した場合の単純な線形関係も同時に示した。1000 eV の場合、線形関係からのずれが大きい。一方、250 eV の場

図5 デルタ層間隔 3 nm 試料に対する250 eV (細線) と1000 eV (太線) でのSIMS プロファイルの比較

図6 デルタピーク位置の一次イオン照射条件依存性

合は線形関係に近くなっている。図6の差分から、各スペーサ層のスパッタ速度を求めることができる。図7は2 nm および 3 nm の試料に対して、各層のスパッタ速度を示したものである。最も深い層の値で規格化してある。250 eV の場合(a), どの条件でも第1層のスパッタ速度が大きく、2層目からは定常状態のスパッタ速度になっているとみなせる。また、垂直入射の方が 30° 入射よりも第1層のスパッタ速度が大きい。これは、両者の定常状態における酸素イオンビーム誘起酸化膜の組成の違いを反映したものと考えられる。垂直入射で形成される酸化物は 30° 入射の場合よりも酸素濃度が高く化学量論組成の SiO_2 に近い⁹⁾。興味深いことに、1000 eV の場合(b)には、第1層のスパッタ速度はさらに大きくなっ

図7 各 Si スペーサ層のスパッタ速度
一次イオンエネルギー: (a) 250 eV, (b) 1000 eV.

ており、定常状態の3.5倍にも達する。この値も、図5の第1デルタ層のピークがイオン化率の変化の影響を受けているため、実際にはさらに浅いと考えられるので、控え目な推定である。しかも、これは最初の約3 nmの平均値に過ぎない。第2層目からスパッタ速度が定常値になっていることから、スパッタ速度は第1層中において初期の大きな値から定常値まで急速に低下する。これは、 O^+ 強度が第1層中で大きく変化し、第1デルタ層のピーク付近で飽和していることと対応する。表面付近のスパッタ速度変化をさらに細かく測定することは、より小さい周期のデルタ層が分解できないため、困難であった。言い換えれば、スパッタ速度変化が起こる深さは深さ分解能と同程度であるといえる。

4. ま と め

SIMSによる極浅領域の深さ方向分析の標準試料として、マグネトロンスパッタリング法を用いて短周期BNデルタ多層膜を作製した。断面TEMで観察可能で、かつSIMSにおけるマトリックス効果を抑えるという観点

から、BNデルタ層としてスパッタ時間換算で0.05 nm厚を選択した。Si スペーサ層の間隔は1, 2, 3, 5 nmとし、20~40%の誤差範囲でこれらの層が形成されていることをTEMで確認した。また、250 eVの O_2^+ 一次イオンを用いた低速SIMSにより、これらのデルタ層が均一・等間隔で形成されていることを確認した。堆積膜にはSi基板表面の形状を反映したうねりがみられたが、SIMSの深さ分解能には影響していないと思われる。2 nmおよび3 nm間隔のデルタ多層膜を用い、スパッタリング初期のスパッタ速度変化を調べたところ、1000 eVの O_2^+ 一次イオンでは、表面から3 nmの浅い範囲で定常状態の4倍近いスパッタ速度が得られた。250 eVでのスパッタ速度変化は30°入射よりも垂直入射の方が大きかった。これらのスパッタ速度変化は表面付近の2ないし3 nmの範囲に限られていた。以上の結果は、短周期BNデルタ多層膜のSINS深さ方向分析における標準物質としての有用性を示すものである。

謝辞

本研究は日本規格協会の国際規格共同開発調査事業「半導体の深さ分析に関する国際規格共同開発調査」の一環として実施したもので、同プロジェクトの志水隆一委員長はじめメンバー各位には貴重なご議論を賜りました。また、本稿のSIMSデータを測定していただいた、東條二三代氏、高野明雄氏に感謝いたします。

〔文 献〕

- 1) <http://public.itrs.net>
- 2) M. G. Dowsett, N. S. Smith, R. Bridgeland, D. Richards, A. C. Lovejoy and P. Pedrick: *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS X*, (A. Benninghoven, B. Hagenhoff and H. W. Werner) (John Wiley, Chichester, 1997) 367.
- 3) M. G. Dowsett: *Appl. Surf. Sci.*, **203-204** (2003) 5.
- 4) K. Wittmaack: *Surf. Interface Anal.*, **24** (1996) 389.
- 5) H. Takenaka, T. Kawamura, Y. Ishii, T. Haga and H. Kinoshita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1995) 5027.
- 6) H. Takenaka, S. Ichimaru, A. Takano, S. Yoshikawa, F. Toujou, Y. Homma, S. Hayashi, K. Goto, M. Inoue and R. Shimizu: to be published.
- 7) Y. Homma, A. Takano, H. Takenaka, F. Toujou, S. Hayashi and R. Shimizu: *Surf. Interface Anal.*, **35** (2003) 544.
- 8) M. G. Dowsett, E. A. Clark, M. H. Lewis and D. J. Godfrey: *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS VI*, (A. Benninghoven, A. M. Huber and H. W. Werner) (John Wiley, Chichester, 1988) 725.
- 9) W. Reuter: *Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res.*, **B 15** (1986) 173.