

半導体デバイスにおける不純物拡散層の高精度評価技術

Estimation of Ultra-Shallow Implants for Semiconductor Devices

富田 充裕

TOMITA Mitsuhiro

鈴木 正道

SUZUKI Masamichi

立部 哲也

TACHIBE Tetsuya

半導体デバイスの製造プロセス開発には、そのプロセスの評価技術が必要不可欠である。今回、次世代シリコン半導体デバイス開発で用いられる接合深さ数十 nm の浅い不純物拡散層の高精度評価技術を開発した。この評価方法では、二次イオン質量分析法、核反応法及び化学分析法の3者を組み合わせることで、半導体の不純物拡散層でのイオン注入不純物(ホウ素及びヒ素)の接合深さとイオン注入不純物量を総合的に評価する。この評価技術の適用によって、より高密度化が要求される次世代半導体デバイスの開発を大幅に促進できる。

New developments in semiconductor device processes require new estimation methods for semiconductor devices. Toshiba has developed estimation methods for ultra-shallow junction implants in next-generation devices. These methods consist of secondary ion mass spectrometry that enables accurate junction depth estimation for ultra-shallow junctions, and nuclear reaction analysis and chemical analysis that enable accurate measurement of implant doses (boron and arsenic doses). Using these three analytical methods, we are promoting the development of next-generation semiconductor devices.

1 まえがき

半導体デバイス開発の分野では、デバイスが高密度化するにつれて縦方向及び横方向のサイズが微小化するため、それに対応したデバイス製造プロセスの開発が不可欠である。

次世代シリコン半導体デバイスの開発には、接合深さ数十 nm という浅い不純物拡散層の形成が必要であり、このプロセス開発を支援するため不純物拡散層の次の評価技術が重要になっている(図1)。

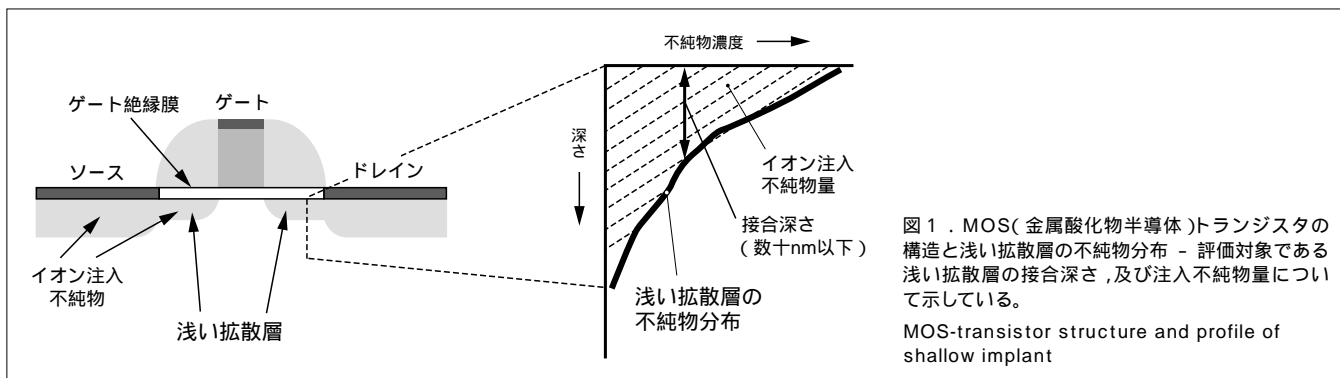
- (1) 高精度接合深さ評価技術
- (2) 高精度イオン注入不純物量評価技術

しかし、従来の評価技術の延長では浅い拡散層の接合深さとイオン注入不純物量を高精度に評価することは困難であ

り⁽¹⁾⁽²⁾、新しい評価技術の開発が要求されていた。

これまで、半導体の不純物拡散層でのイオン注入不純物(p型不純物としてホウ素、n型不純物としてヒ素)の深さ方向濃度分布評価には、表面分析手法である二次イオン質量分析法が用いられてきた。二次イオン質量分析法は、一次イオンビームを試料表面に照射し、スパッタリング現象で放出される二次イオンを質量分離し更に検出して、試料表面近傍の不純物を深さ方向に評価する手法である。

しかし、数十 nm 以下という浅い拡散層を評価する際には、従来の二次イオン質量分析法では深さ方向分解能、深さ校正の精度の面で問題があり、正確な深さ方向濃度分布(すなわち接合深さ)が得られないことがわかってきた。また、試料最表面で正確な濃度が得られない二次イオン質量分析法



では、試料最表面に高濃度注入された浅い不純物拡散層のイオン注入不純物量も正確に評価することができない。

そこで今回、二次イオン質量分析法による正確な不純物の深さ方向濃度分布(接合深さ)評価法を開発した。また、この分析法でも困難なイオン注入不純物量評価を実現するため、ホウ素注入量評価に核反応分析法を、ヒ素注入量評価に化学分析法を適用した。

2 二次イオン質量分析法によるイオン注入不純物の深さ方向濃度分布

2.1 二次イオン質量分析による深さ方向分布の濃度校正

従来の二次イオン質量分析法では、注入量既知のイオン注入試料を濃度校正用標準試料として用いることが多い。しかし、試料表面近傍では自然酸化膜や遷移領域の影響によって二次イオンのイオン化効率が変化するため、浅く注入したイオン注入標準試料から計算される感度係数^(注1)は正確ではない。一方、深く注入したイオン注入標準試料を用いると、得られる感度係数は正確になるものの分析時間が極端に長くなり現実的ではない。

このような理由から、浅い拡散層のホウ素濃度校正にはシリコン中にホウ素を均一に添加した試料を濃度校正用標準試料として用いることにした。このホウ素添加試料を分析するとホウ素イオン収量は表面近傍で変化するため⁽³⁾、感度係数は15 nm以上深い領域から計算する。

ヒ素均一添加試料を入手できないため、ヒ素濃度校正には注入エネルギー10 keVのイオン注入標準試料を用いることにした。この試料を用いると表面酸化膜が感度係数に与える影響は1%以下であることを確認している。

このようにして得られた感度係数を用いることで正確な不純物濃度を求めることができる。

2.2 二次イオン質量分析による深さ方向分布の深さ校正

表面近傍(5 nmよりも浅い領域)では試料内部よりもスパッタ率が增加することが知られている⁽⁴⁾。また、スパッタ条件(照射する一次イオンエネルギー、その入射角、酸素吹き付けの有無など)に依存して表面近傍でのスパッタ率増加割合が変化したり、スパッタによる表面荒れなどが生じたりすることがある。

従来の二次イオン質量分析では、スパッタクレータの深さとスパッタ時間を用いて深さを校正していたため、表面近傍でのスパッタ率変化により深さ軸はゆがめられる。また、触針式深さ計によって測定される浅いクレータ深さ(50 nm以下)の精度は十分でない。このような理由から、浅い拡散層の深さ方向分布の深さ軸を校正するために、デルタ層を2層以上持つ深さ校正用標準試料を用いることにした。

(注1) 不純物濃度校正に用いられる係数。

二次イオン質量分析法によるホウ素の多層デルタ試料の測定結果を図2に示す。この試料では5 nmの等間隔でホウ素デルタ層が構成されているが、この測定結果を見ると表面から最初の1層までのスパッタ時間が有意に短いことがわかる。これは表面近傍でのスパッタ率が大きいためであり、この効果により得られた深さ方向分布は見かけ上表面側へシフトする。正確な分析深さを求めるには、このシフトを考慮して式(1)に示す補正計算を行う必要がある。この式を用いると、5 nm以上深い領域で分析深さは正しい値を示す(図2上部の深さ軸参照)。

$$\text{分析深さ} = \text{スパッタ率} \times \text{分析時間} + \text{シフト距離} \quad (1)$$

ただし、

$$\text{スパッタ率} = \frac{\text{第1} \sim \text{第4ピーク間の距離}}{\text{スパッタ時間}}$$

$$\text{シフト距離} = \text{表面から第1ピーク間の距離} -$$

$$\text{スパッタ率} \times \text{表面から第1ピーク間のスパッタ時間}$$

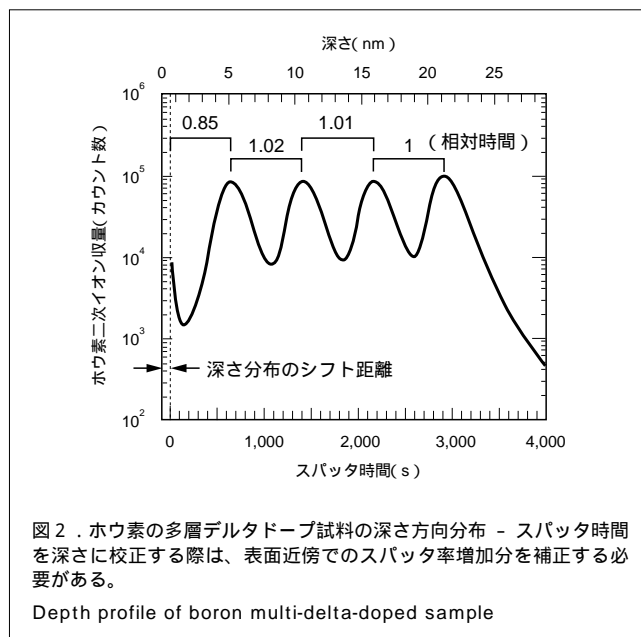


図2. ホウ素の多層デルタドーピング試料の深さ方向分布 - スパッタ時間を深さに校正する際は、表面近傍でのスパッタ率増加分を補正する必要がある。

Depth profile of boron multi-delta-doped sample

2.3 二次イオン質量分析法による接合深さ評価

浅い拡散層の不純物濃度分布評価では、2.1節、2.2節で述べた精度と正確さの高い濃度及び分析深さの校正に加え、高い深さ方向分解能での測定も必要である。深さ方向分解能を向上させるには、低エネルギーの一次イオンを用いるとよい。この三つの項目に注意することで、精度と正確さの高い接合深さの評価ができる。一次イオンエネルギーを変化させて測定した500 eVホウ素イオン注入試料の二次イオン質量分析の結果を図3に示す。500 eV以下の一次イオンを用いることで正確な接合深さ評価^(注2)ができることがわかる。

(注2) 図3では接合濃度が 1×10^{18} atoms/cm³として表示している。

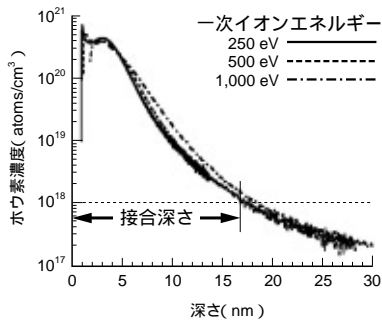


図3 . 500 eV ホウ素注入試料の深さ方向分布 - 250 eV 及び 500 eV の一次イオンで測定したホウ素分布はほぼ一致した。
Depth profile of 500 eV boron-implanted sample

3 二次イオン質量分析法により評価されたイオン注入不純物量の誤差

今回開発した二次イオン質量分析法による、深さ方向濃度分布から計算されるイオン注入不純物量の誤差について検討した。イオン注入されたホウ素量は、4.1節に後述する核反応法を用いることによりその深さ方向分布によらず正確に定量できる⁽⁵⁾。

ホウ素の注入エネルギーに対する測定されたホウ素注入量比(二次イオン質量分析値/核反応分析値)を図4に示す。ホウ素の注入エネルギーが高い場合、すなわち深い領域にホウ素が注入されている場合、この比はほぼ1で二次イオン質量分析法でも正確なホウ素注入量を評価できることがわかる。一方、注入エネルギー1 keV未達の極めて浅い領域にホウ素を注入した場合には、二次イオン質量分析結果は5から20%も少なく評価されることがわかった。この現象は、試料表面の遷移領域による二次イオン化効率の変化によるものだと考えられる。

同様に低エネルギー(数keV以下)で注入された浅い拡散

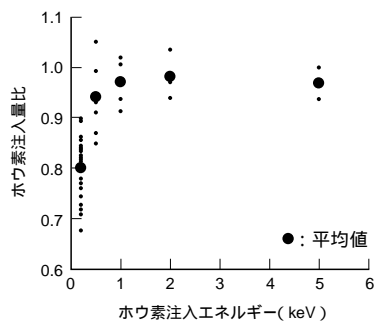


図4 . ホウ素注入エネルギーに対するホウ素注入量比の変化 - 測定された注入量比(二次イオン質量分析値/核反応値)は、注入エネルギー1 keV未達で1より有意に小さい。
Boron dose ratio vs. boron implantation energy

層でのホウ素注入量を、二次イオン質量分析法及びホウ素の深さ方向分布によらず正確に定量できる化学分析法(4.2節に後述)を用いて評価した。その結果、二次イオン質量分析法の分析値は自然酸化膜による二次イオン化効率変化の影響で大きな誤差を伴うことがわかった。

4 核反応法及び化学分析法によるホウ素とヒ素注入量の評価

二次イオン質量分析法を用いると、浅い拡散層のホウ素とヒ素注入量の測定結果は大きな誤差を伴うことがわかった。このため、このような注入不純物量評価では核反応法及び化学分析法を用いることにした。これらの方法を採用したのは、ほかの分析手法に比べて以下に示すように精度と正確性に優れているからである。

4.1 核反応法によるホウ素注入量評価

核反応法とは、高エネルギーイオンを試料に照射した際に誘起される核反応現象を利用した分析方法である。ここでは、ホウ素がイオン注入されたシリコン基板試料に0.65 MeVのプロトンビームを照射することで共鳴核反応を誘起させ、その際発生する3.70 MeVの粒子を検出した。この共鳴核反応は、シリコンの深さに換算すると約700 nmという極めて広い共鳴幅を持っているため、浅い拡散層中のホウ素注入量をその深さ方向分布によらず正確に定量することができる。ホウ素注入量は、注入量既知試料の測定結果と比較することで定量した。

異なる量のホウ素を注入した試料を核反応法で測定した結果を図5に示す。注入エネルギーは5 keVで、この場合ホウ素は正確な量で注入される。相関係数(R)はほぼ1であることから、核反応法では少ない注入量の領域までホウ素注入量を非常に正確に評価できることがわかる。繰り返し測定での相対標準偏差は2%以下であり繰り返し精度も高

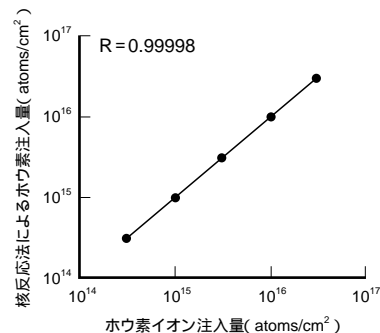


図5 . ホウ素イオン注入量に対する核反応法により測定されたホウ素注入量 - 広いホウ素注入量の範囲にわたって高い相関が認められる。
Boron dose by nuclear reaction analysis vs. boron implantation dose

い。このような結果から、イオン注入量制御が困難な極低エネルギーで注入された浅い拡散層のホウ素であっても、核反応法を用いると高い精度と正確さでその注入量を評価できることがわかった。

4.2 化学分析法によるヒ素注入量評価

化学分析法とは、試料の溶解、濃縮などの前処理を経た溶液を原子吸光法やプラズマ質量分析法で測定することにより、試料の組成、若しくは不純物量を評価する方法である。ここでは、以下に示す方法で化学分析の前処理及び測定を行った。

まず、ダイシングソーを用いて10 mm角に切断したヒ素注入シリコン試料をフッ硝酸溶液(酸化剤として過マンガン酸カリウムを添加)で溶解した。次に溶液中のカリウムとマンガンを陽イオン交換樹脂で除去後、溶液中のヒ素量を誘導結合プラズマ質量分析装置で測定した。この装置では溶液に含まれる元素をプラズマ炎でイオン化、質量分析器で質量分離、検出する。検出されたヒ素量と溶解した試料の面積からヒ素注入量が計算される。

この前処理法のポイントは、溶解時にフッ化物ガスの形態でヒ素が揮発しないようフッ硝酸溶液に酸化剤を加えるところで、この効果によりヒ素の回収率99%以上を実現している。化学分析法では溶解された試料に含まれるヒ素量を評価するため、浅い拡散層中のヒ素注入量をその深さ方向分布によらず正確に定量することができる。

異なる量のヒ素を注入した試料を化学分析法で測定した結果を図6に示す。注入エネルギーは5 keVで、この場合ヒ素は正確な量で注入される。相関係数(R)はほぼ1であることから、化学分析法では少ない注入量の領域までヒ素注入量を正確に評価できることがわかる。繰返し測定での相対標準偏差は3%以下であり、繰返し精度も高い。このような結果から、イオン注入量制御が困難な極低エネルギーで注入された浅い拡散層のヒ素であっても、化学分析法を用

いると高い精度と正確さで、その注入量を評価できることがわかった。

5 新しい不純物拡散層の評価技術

これまで述べたように、不純物拡散層の接合深さは改良した二次イオン質量分析法で評価し、また拡散層のホウ素とヒ素注入量はそれぞれ核反応法と化学分析法で評価することにした。この三つの評価方法を組み合わせることにより、個々の評価方法の利点を生かした精度と正確さの高い浅い不純物拡散層の評価ができる。

6 あとがき

次世代シリコン半導体デバイスの開発に必要な浅い不純物拡散層の評価技術について述べた。従来から用いられてきた二次イオン質量分析法の改良に加え、核反応法と化学分析法の開発改良により、浅い拡散層(ホウ素とヒ素)の接合深さ及びイオン注入不純物量を高精度に評価できるようになった。この評価技術を次世代半導体デバイスの製造プロセス評価に適用し、プロセス開発の促進に役立てていく。

文献

- (1) Dowsett, M.G., et al. Proceedings of the second international symposium on SIMS and related techniques. Seikei University, 2000.
- (2) Tomita, M., et al. Proceedings of Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS XII. Elsevier, 2000, p.489 - 492.
- (3) Bennett, J.; Diebold, A. Proceedings of Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS XII. Elsevier, 2000, p.541 - 544.
- (4) Magee, C.W., et al. J. Vac. Sci. & Tech. B16, 1998, p.3099 - 3104.
- (5) Suzuki, M., et al. Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. B190, 2002, p.552 - 555.

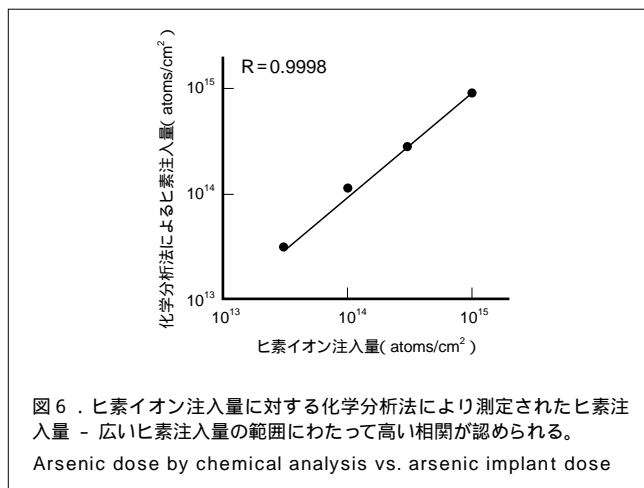


図6. ヒ素イオン注入量に対する化学分析法により測定されたヒ素注入量 - 広いヒ素注入量の範囲にわたって高い相関が認められる。
Arsenic dose by chemical analysis vs. arsenic implant dose



富田 充裕 TOMITA Mitsuhiro

研究開発センター 環境技術・分析センター研究主務。
半導体の二次イオン質量分析法の研究・開発に従事。応用物理学会会員。

Environmental Engineering & Analysis Center



鈴木 正道 SUZUKI Masamichi

研究開発センター 環境技術・分析センター。
半導体のイオンビーム分析法の研究・開発に従事。応用物理学会会員。

Environmental Engineering & Analysis Center



立部 哲也 TACHIBE Tetsuya

研究開発センター 環境技術・分析センター。
半導体の微量成分分析法の研究・開発に従事。日本分析化学学会会員。

Environmental Engineering & Analysis Center