

高エネルギーイオンビームによる 電子デバイス評価 ——RBS, HFS, HR-RBS, PIXE 法——

（株）東レリサーチセンター 表面科学研究部
（財）若狭湾エネルギー研究センター 協力研究員

井上 憲介

Electronic materials analyzed by high energy ion beam methods ——RBS, HFS, HR-RBS, PIXE——

Kensuke Inoue

Toray Research Center, Inc Surface Science Laboratories
Wakasa wan Energy Research Center

1. 緒 言

近年の各産業における技術の発展はめざましいものがあり、半導体集積回路、太陽電池やPDP、液晶ディスプレイなどをはじめとしたあらゆる電子デバイスにおいてはサブ μm の薄膜が多用されており、薄膜技術の占める役割は極めて大きく、その重要性はますます増大している。また薄膜技術がなくては多くの産業が成り立たないと言っても過言ではない。さらには各種材料の高機能化・高性能化・微細化に伴い、あらゆるデバイスにおいて表面の重要性というものが増しつつある。ここでは薄膜の組成を次に挙げた高エネルギーイオンビームを用いた評価技術によって分析した例を示す。

ラザフォード後方散乱分析法（RBS）は1～数 MeV の高エネルギーイオンを用いる表面分

析手法の一つである。他の分析手法と比較して優れている点は、定量に際して標準試料を必要としないこと、非破壊で深さ方向の組成分布が得られること、そして精度の高い定量が可能なが挙げられる。用途としては主に薄膜の主成分定量分析である。ここではRBSとアプリケーションの一つであるHFS法やチャネリング法を用いた最近の分析例、さらに超高深さ分解能測定が可能になった高分解能RBS（HR-RBS）や微量元素分析が可能 PIXE法について紹介する。

2. RBS法によるガラス基板上 AlTiNd 膜の組成評価

RBS法とは高エネルギーイオンビームを入射させ、ターゲットの原子核との弾性衝突によって後方に散乱される入射イオンのエネルギーと収量から薄膜などの組成・深さ分布情報を得る手法である。

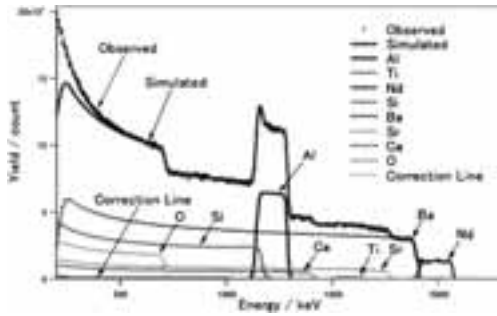


図1 AlTiNd膜のRBSスペクトル

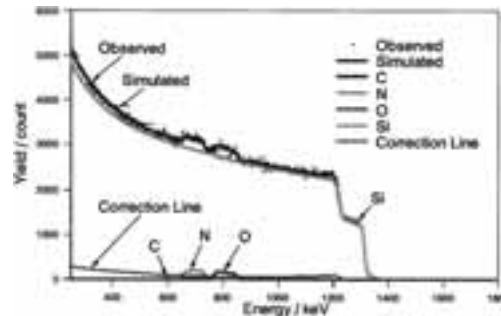


図3 基板温度 180°C 成膜のRBSスペクトル

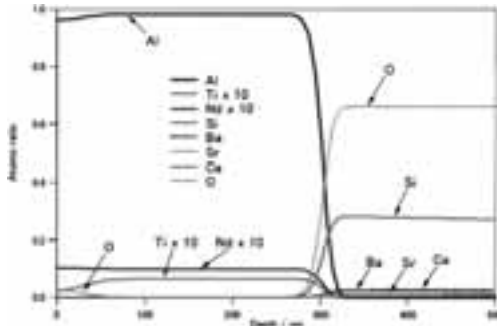


図2 AlTiNd膜の深さ方向分布

ここでは PDA やモバイル PC 向けトランジスタのゲート絶縁膜として使用される AlTiNd 膜の分析を行った例を示す。図 1 に RBS スペクトル、またこのスペクトルをもとにシミュレーション解析した深さ方向分布を図 2 に示す。Nd, Ti についてはスケールを 10 倍にして表示している。このように、RBS は He を入射イオンとする場合、弾性散乱によって重元素の感度が非常に高くなる。また定量精度も高く、基板の情報までも得られるために、ガラスなどの場合はその元素組成も同時に評価が可能という手法であることがわかる。ガラス基板上の薄膜については反射防止膜等、多層膜の分析にも多用されている。

3. RBS/HFS 法による SiNx 膜の水素を含めた組成評価

HFS (Hydrogen Forward Scattering Spectrometry) 法とは入射イオンにより前方に散乱される水素を直接検出し、そのエネルギーと収量から水素の組成・深さ分布を得る手法である。ここでは低温成膜可能な触媒 CVD 法により作成した SiNx 膜の水素を含めた評価例を示す。

SiNx 膜は半導体集積回路用絶縁保護膜、特に携帯機器向けの GaAs 集積回路の保護膜や強誘電体メモリ集積回路の保護膜としても重要な膜である。SiNx 膜の成膜プロセスには様々な方法があり、条件等によって組成・膜質は大きく異なる。また膜中の水素濃度も成膜条件によって大きく異なり、その特性に与える影響は非常に大きい。今回は基板温度を 180°C~400°C まで変えた場合における SiNx 膜の組成および密度について調査した。まず RBS/HFS 分析の結果として基板温度 180°C 成膜のものについて図 3 に RBS スペクトル、図 4 に HFS スペクトルを示す。またこれらのスペクトルをもとにシミュレーション解析した深さ方向分布を図 5 に示す。

このサンプルについては図 3 に示すように膜中への酸素の混入が確認された。他のサンプルにおいては酸素の混入は確認できず、これは成膜温度が低すぎたことによると考えられる。

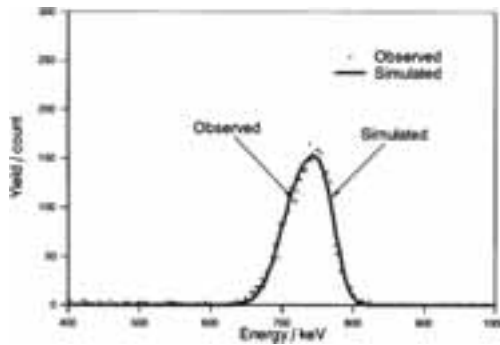


図4 基板温度 180°C 成膜の HFS スペクトル

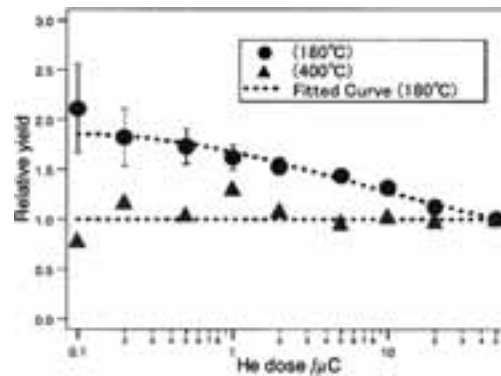


図7 水素量の He 照射量依存性

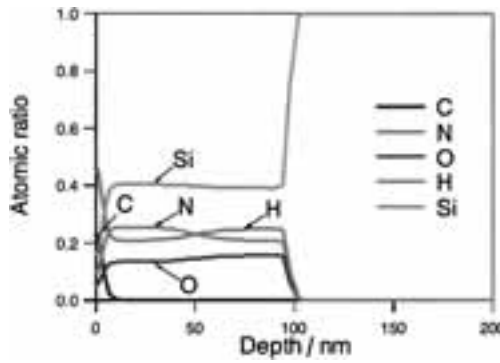


図5 基板温度 180°C 成膜の深さ方向分布

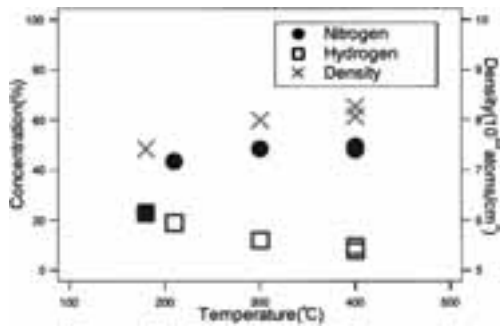


図6 SiNx 膜の組成、密度の基板温度依存性

ここで組成・密度の成膜基板温度依存性を図6に示す。これから、180°C成膜のものについては酸素の混入により、膜中のN量が急激に減少していることがわかる。さらに成膜時の基板

温度が高いほど、H量が減る傾向がみられる。

また、測定中に図7に示すような水素の離脱現象が確認された。ただし成膜基板温度200°C以上では確認されない。このような場合、50 μC照射後に取得したデータによって水素量の解析を行うと、本来の水素量よりも少なく評価してしまう危険があるが、水素量の経時変化から本来の水素量を推定することによって、離脱現象がある試料についても水素を正確に定量することが可能である。

このように RBS/HFS 分析によって水素を含めた組成・深さ分布・密度・膜厚といった情報を得ることができる。

4. RBS チャネリング法による SiGe 膜の組成・結晶性評価

RBS チャネリング法とは結晶性、欠陥分布、格子間原子の位置同定などを調査する手法である。結晶性サンプルの場合、結晶軸に平行にイオンを入射すると結晶原子の隙間を蛇行しながら通り抜けていくチャネリング現象が生じる。この時、後方に散乱されるイオンの数は著しく減少し、軸から外れた方向よりイオンを入射した場合のスペクトルよりも収量が低い。またイオン注入などによりある深さにおいて欠陥を作った場合は、ある深さにおいて格子から外

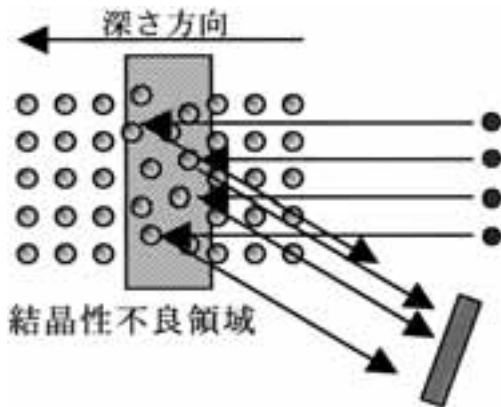


図8 結晶性評価概念図

れた原子が多く存在するため、その深さにおいて散乱されるイオンが増加する(図8)。この現象を利用して、今回は SiGe 膜の結晶性評価を行った。

SiGe 膜は高速で低消費電力の通信機器向け半導体に適用されており、その技術は今後の半導体性能をさらに高めるものとして注目される。また近年、仮想基板(緩和 SiGe 層)上に Si や Ge を歪んだ状態で成長させ、その歪みによって電子物性を制御する研究も盛んに行われている。この場合、緩和 SiGe 層に貫通転位等が発生し、結晶品質を低下させてしまう。そこで性能向上のために膜の結晶性を確認することは非常に重要である。ここで図9に SiGe/Ge/Si_{0.34}Ge_{0.66}/Si_{0.69}Ge_{0.31}/Si 基板:ヘテロ構造の RBS チャネリング測定結果を示す。

図中の Aligned と示したデータが [100] 軸方向入射により得られたスペクトルである。Random と示したデータは軸を外して入射させることによって得られたスペクトルである。前者のデータから結晶性に関する情報を得ることができ、後者のデータから図10に示すような深さ方向の組成分布が得られる。

この結果から SiGe/SiGe 界面において約 100 nm 厚のミスフィット転位(図中の点線で囲んだ箇所)が確認された。またこの SiGe 膜

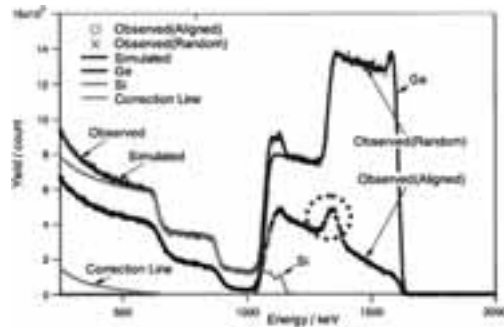


図9 SiGe ヘテロ構造 RBS スペクトル

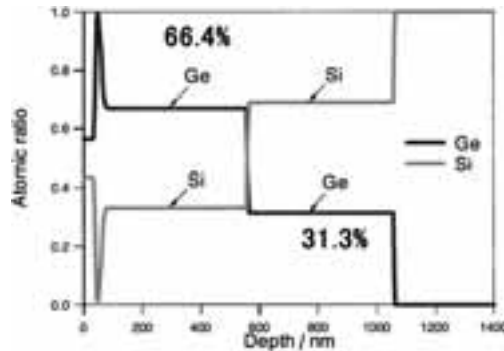


図10 SiGe ヘテロ構造 深さ方向分布

については固体ソースにより成膜したため、ガスソース成膜 SiGe と比較して膜の結晶性があまり良くない。これは貫通転位や点欠陥等が多く存在していることを示唆している。

このように RBS チャネリング法によって結晶性、欠陥の深さ方向における評価が可能であり、単結晶試料であればどのような膜、基板についても適用できる。また同時に組成・密度・深さ分布・膜厚といった情報も得ることができる。

5. ゲート絶縁膜分析への HR-RBS 法の適用

近年の急激な半導体デバイスの微細化・高速化の進展に伴い、厚さ数 nm の極薄膜を有する

MOS トランジスタが要求されている。しかしながら従来のシリコン酸化膜では微細化に限界があり、更なる微細化のために新しいゲート絶縁膜が模索されている。

シリコン酸化膜にかわる高誘電材料として High-k 膜は近年の実用化を睨んだ材料であるが、リーク電流の問題や長期信頼性など、解決すべき課題は山積みである。また SiON 膜についても実用化の有力な候補として挙げられるが、課題は少なくない。それには、例えば High-k 膜については表面・界面における組成の評価や、SiON 膜については窒素の深さ分布の精密測定などがデバイス開発上重要であるにも拘らず、厚さ数 nm の極薄膜の分析法が確立されていないことも起因している。

一方で RBS の高い定量精度を保ちつつ、分解能を従来の数十倍であるサブ nm（最高 0.2 nm）まで高めた HR-RBS により、他の表面分析手法では分析が難しいとされてきた極薄のゲート絶縁膜等の組成、深さ分布、密度といった情報を非破壊で得る事ができるようになって来た。以下に HR-RBS を極薄ゲート絶縁膜である High-k 膜、SiON 膜に適用した評価例を示す。

図 11 に High-k 膜の一種である HfO₂ 膜（厚さ約 4 nm）の HR-RBS 分析結果を示す。また、図 12 に酸素ピーク部分の拡大図を示す。この結果、界面の SiO₂ 層の増加が確認され、熱処理による変化が明確に確認された。図 12 に示した矢印の幅は～1 nm 程度である。また、HR-RBS スペクトルをもとにシミュレーション解析した、熱処理前後における深さ方向分布を図 13 に示す。このように nm 以下の領域の界面評価について、破壊分析では感度変化や選択スパッタ、ノックオン等による影響で極薄膜の正確な深さプロファイルを得ることは難しかったが、HR-RBS の非破壊かつ高深さ分解能分析によって今まで分析が困難、不可能であった評価も可能になる。

次に図 14 に界面に N を分布させた SiON 薄

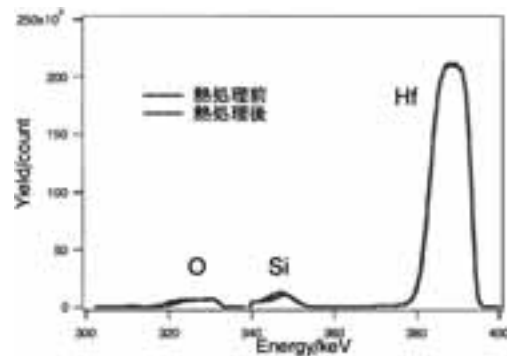


図 11 HfO₂ 膜の HR-RBS スペクトル

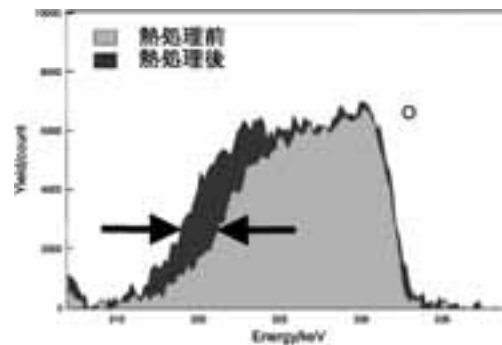


図 12 HfO₂ 膜の HR-RBS スペクトル

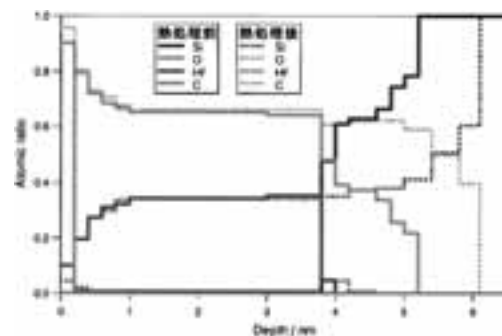


図 13 HfO₂ 膜の深さ方向分布

膜（厚さ約 5 nm）の HR-RBS 分析結果を示す。また、図 15 に HR-RBS スペクトルをもとにシミュレーション解析した深さ方向分布を示す。

このように極薄 SiON 膜の組成比ならびに界

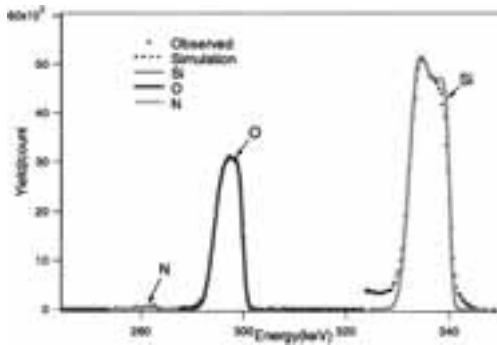


図 14 SiON 膜の HR-RBS スペクトル

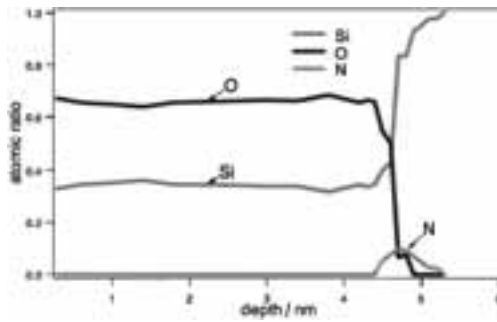


図 15 SiON 膜の深さ方向分布

面における N のプロファイル，組成分布が明らかになった。また HR-RBS 分析による界面の組成分布分析と SIMS 分析によるゲート電極からのボロン原子突き抜けなどの評価を組み合わせることによって，さらに深い考察が可能となる。

HR-RBS という手法は薄膜化の進む半導体産業において，問題解決のための表面分析手法として重要なアプリケーションの 1 つとなり，今後ますます活躍の場が多くなると思われる。特に本報で紹介したような厚さ数 nm の High-k 膜や SiON 膜，SiN_x 膜などの組成分布・定量分析に適用される。また膜厚が薄ければ薄いほどその威力を発揮し，膜厚 1 nm 以下程度の薄膜も分析可能である。

なお，ここにはデータとして掲載していないが，極浅接合形成のための数 keV 程度の低エ

ネルギーイオン注入の深さ方向分布や注入量の評価も可能である。また水素の分布についても HFS 同様の原理で nm 以下の深さ分解能で分析が可能であり，極薄 DLC 膜中の水素や極薄 SiN_x 膜中の水素の深さ方向分布・定量分析が可能である。さらには結晶性評価に関しても超高深さ分解能での分析が可能である。

6. PIXE 法による微量元素分析について

PIXE (Particle Induced X-ray Emission) 分析法は他の分析法に比べて，短時間かつ非常に高感度 (ppm オーダー) で物質に含まれているナトリウム～ウランまでの元素を多元素同時定量分析できるという類稀なる特徴を持っている (軽元素の場合は波長分散型検出器で測定が必要)。測定原理は従来からよく行われている EPMA と同じだが，プローブが高エネルギーイオンであり，このため制動 X 線が皆無に等しく，検出される信号の S/N 比が従来の方法に比べ数桁高くなるため，高感度の極微量分析ができる。したがって，PIXE 分析は大気中の浮遊粉塵，河川の汚染元素など環境汚染物質の同定や貴重な埋蔵文化財や美術品の元素分析に使われている。またマイクロビームを用いることで，細胞中の微量重金属元素の分布測定などにも使われるようになっている。しかし，非常に有用な手法であるにもかかわらず，エレクトロニクス分野においてはポピュラーな分析手法ではない。そこで，今回は半導体の微量元素分析への応用として Si 基板へ As をイオン注入したモデル試料の PIXE 分析結果を紹介する。

注入条件は As 入射エネルギー 50 keV，注入量は 1e15 atoms/cm² である。図 16 の結果から，As の k α 線，k β 線が観測され，微量 As が検出されていることがわかる。また簡易的に微量多元素同時測定が可能なことに加え，1 μ m ϕ 以下までビームを絞ることによって SIMS や ICP-MS では不可能な数 μ m \square 領域における不純物評価も可能になると思われる。

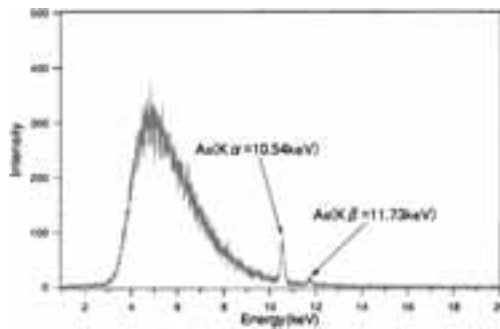


図 16 As イオン注入 Si の PIXE スペクトル

7. 結 言

本報では高エネルギーイオンビームを用いた最近の分析例を紹介した。これらの最大の特徴は非破壊で深さ方向の情報を知ることができる点にある。これにより選択スパッタやノックオン、さらにはスパッタによる凹凸発生による分解能の劣化等の問題が発生しない。特に HR-RBS においては高深さ分解能分析によって、他手法で極めて難しいとされていた極薄膜の最表面や界面の構造が原子層レベルの分解能で確認できるようになった。よってこれから新たな知見がこの手法によって多く出てくることを期

待する。そして HR-RBS が今後ますます微細化の進む半導体プロセスにおける種々の問題解決の一助になれるよう発展していくことを望む。またマイクロビームによる PIXE 分析についてはエレクトロニクス分野へ今後さらなる発展が望まれる手法である。この他 NRA (Nuclear Reaction Analysis : 核反応分析法) による軽元素の高感度分析や、AMS (Accelerator Mass Spectrometry : 加速器質量分析法) による放射性同位元素 (^{14}C など) の微量測定など、高エネルギーイオンビームを用いた分析技術の範囲は広く、今後の展開が楽しみな領域である。

謝 辞

本報をまとめるにあたり、試料を提供いただきました下記の研究機関の方々に感謝いたします。

- 北陸先端科学技術大学院大学
- 東京大学

また、PIXE 法ならびにマイクロ PIXE 法の実験・研究ならびに助言をいただきました下記の研究機関の方々に感謝いたします。

- 若狭湾エネルギー研究センター
研究部 粒子線理工学グループ