

最新の表面分析技術

アルバック・ファイ(株) 星 孝弘

はじめに

表面分析法は、1970年代から材料固体表面の定性・定量分析法として高く評価されており、他の分析法と比較すると表面一原子層から5 nm程度の組成分析が行えることに特徴がある。その代表的なものとして、オージェ電子分光法(AES: Auger Electron Spectroscopy), X線光電子分光法(XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy), 2次イオン質量分析法(SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry)が一般に知られているが、これらは、技術革新のサイクルが短い材料開発・プロセス開発において必要不可欠なものとなりつつある。その一例には、21世紀へ向けたシリコン半導体からの分析要求が、(1)表面から10 nm以下の深さに分布をもつ浅いドーパント評価、(2)3 nmから10 nmの厚みをもつゲイト誘電体膜の評価、(4)表面一原子層の金属汚染、(5)表面の有機汚染分析など極表面領域での正確さが求められている。これらの分析要求の中には、従来の測定技術ではサンプリング深さ、検出感度、空間分解能の点から対応が困難なものがあり、表面分析装置の果たす役割は重要である。また、半導体以外の分野においても急激な技術革新が見られているが、図1は、最近研究開発が盛んなメディア関連の製品で、表面分析法が故障解析や工程管理に使用されている状況を示したものである。図1のように表面分析が評価や問題解決に多く用いられている理由は、0.2ミクロン以下の配線技術が話題となっている半導体以外の分野においても、問題となる異物・析出物のサイズがサブミクロンの大きさとなり、従来のX線を検出していたSEM/EDXでは異物の同定が困難となっている点、潤滑膜・保護膜の厚みが磁束密度を改善する目的で、それぞれ、1 nm前後、数 nm前後と極薄膜化されている点などが上げられる。

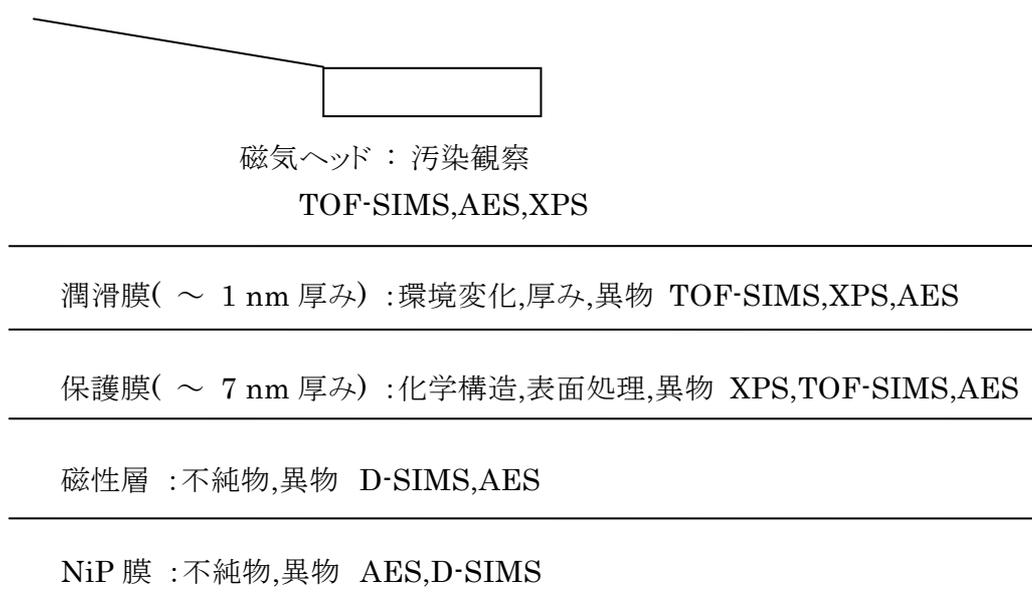


図1 メディア評価と表面分析

表 1 表面分析法

	励起源	検出信号	長所	短所
AES	電子線	オージェ電子	8 nm 空間分解能	帯電
XPS	X 線	光電子	結合状態が 観察可能	8 nm 空間分解能
D-SIMS	イオン	二次イオン	ppb レベルの微 量検出	破壊分析
TOF-SIMS	イオン	二次イオン	化学構造状態 が観察可能	定量法

表面分析法は、実用化されてから 20 年程度に過ぎない事もあり測定や解析・評価に際しては多くの経験的知識が必要とされるが、最近の超高真空技術やコンピュータ技術に代表される電子技術の進歩に伴い、精度よく再現性のある測定を行えるようになった。本稿では、近年、目ざましい進歩が見られた低エネルギーのスパッタ銃を用いた薄膜計測技術やサブミクロンの異物・析出物の解析例を中心に最新の表面分析技術を紹介する。

1. 表面分析法の原理と進歩

表面分析法の原理・ハードウェアは、既に、多くの解説書があるのでそちらを参照されたい。本稿では、表 1 に励起源・検出する信号・長所・短所(検出感度・測定面積・化学情報量・定量性)を簡単にまとめている。また、表 2 には、最近進歩が著しい飛行時間型 SIMS(Time of Flight SIMS:TOF-SIMS)の特徴をまとめている。以下に、代表的な表面分析法(AES/XPS/SIMS)の特徴や最近の解析技術の進歩を記述する。

AES 法は、電子線を励起源に使用していることから SEM/EDX や EPMA のように照射領域を極めて小さくして、局所領域で高感度分析が可能となる点に特徴がある。特に、励起源となる電子線は、1990 年代初の電界放射型線源の実用化(FE-AES:Field Emission AES)に伴い、8 nm 以下の空間分解能が実現されている。AES の場合は、特性 X 線を検出する SEM/EDX と異なり、信号の検出する領域が極表面に限定され、その理由で電子線照射領域が測定領域にほぼ等しくなり、サブミクロン以下の異物測定法としての期待が高まっている。また、1990 年代後半には 100 eV と低エネルギーのスパッタ銃が開発され、1 nm 前後の深さ精度で薄膜の AES 深さ組成観察が可能となっている。低エネルギー・スパッタ銃との組み合わせは、前述の 3 nm から 10 nm の厚みをもつゲイト誘電体膜の評価が可能となった。また、リングによる表面荒れや測定時間の点を考慮すると、1990 年代に実用化されたイオンビームによる微細加工装置(FIB)との組み合わせによる断面方向からの薄膜中の異物測定は、表面からのスパッタリング法を用いた深さ方向分析と比較すると、表面形状変化が殆ど発生せず、直接的に異物組成観察が可能となり有効な試料前調整法として知られている。

XPS 法は、X 線を励起源に用いていることから、(1)測定による試料損傷が少ない、(2)絶縁性の試料の測定が容易に行えるなどの特徴を有し、有機材料を中心に半導体や金属・セラミックスなど広い分野で利用されてきた。光電子のエネルギーを詳細に測定することにより結合情報が得られる点が他の表面分析法と比較した特長である。近年の XPS 装置は、光電子自身の自然エネルギー幅・エネルギーシフトの大小という原理的な困難さが残るが、X 線の単色化が幅広く利用され結合エネルギー観察の高精度化を実現している。また、光電子の入射レンズの制限視野や投影法あるいは X 線の集光などの技術開発により 8 nm 以下の空間分解能で局所情報の収集が可能になった。

SIMS 法は、固体表面にイオンを照射し、放出される二次イオンを質量分析する手法であるが、AES、XPS 法と比較すると、高感度分析(ppm から ppb レベルの濃度の不純物を検出することができる)が可能な点に大きな特長がある。このような高感度の微量不純物分析が可能な測定モードは Dynamic-SIMS (D-SIMS)と呼ばれ、現在、主として半導体工業の分野で用いられており、表面から深さ数 μm の範囲までの微量元素の定性・定量分析法として高く評価されている。それに対して、1 次イオンビームの照射条件を穏やかにし、特に、照射量を 1×10^{13} ions/cm² 以下にして表面敏感性を高め表面の化学構造情報の取得が可能な測定モードは Static-SIMS (S-SIMS)と呼ばれ、有機材料表面の結合状態評価等に広く用いられ、多くの有用な結果が報告されている。また、最近開発された TOF-SIMS は、質量分析器の透過率を従来の S-SIMS の物と比較して 100 倍以上向上させ、局所の微量金属、結合状態、化学構造観察を可能にしている。

AES/XPS/SIMS に共通して開発が進んでいるものは、前述のように、nm オーダーの高精度深さ方向分析を実現する目的で、sub-keV でのスパッタイオン照射が可能なイオン銃が第一にあげられる。従来のイオン銃と比較すると、スパッタイオンを試料に照射する直前まで keV オーダーのエネルギーで搬送し、その後、減速することにより、100 ~ 200 eV の照射エネルギーにおいても実効的なスパッタ速度を維持している。これら低速イオンは、XPS や AES 法においては深さ方向分析のためのエッチング銃としての用途以外に、絶縁物計測時の耐電補正にも用いられている。更に、半導体プロセス評価向けには、AES/XPS/SIMS 装置が大口径のウェハ試料の導入が可能となり In-Line で用いられている光学的な異物検査装置との位置情報の共有化が行われ、表面分析装置を用いた異物組成の観察が可能となっている。

2. 最新の表面分析装置による解析事例

2-1. 極薄膜評価

薄膜評価の最先端では、半導体製造プロセスのゲートやキャパシター絶縁膜の例に見られるように、高集積度化にともない 10 nm 以下の極薄膜を取り扱うケースが多くなっている。極表面の組成・状態・不純物観察が可能な表面分析法は、TEM や電気特性の評価と共に重要な解析手段と考えられる。特に、スパッタイオン銃との組み合わせによる深さ方向の解析は、表面からの変化を観察できることから頻繁に用いられている。しかしながら、はじめにの項で述べたように、薄膜の厚みが 10 nm, 5 nm, 2 nm と薄くなるに従って表面分析といえども 1)信号の脱出深さ、2)スパッタリングによるミキシングなどさまざまな評価上の問題点が発生する。図 2 に示す酸化窒化膜(SiONO 膜)の評価例では、これら測定上の諸問題を最小限に抑え測定した結果が示されている。図 2(a)は、500 eV の Ar スパッタイオンにより XPS 法を組み合わせた深さ方向測定結果で、ここでは解析過程の説明は省略するが、光電子ピークの結合エネルギーを詳細に検討することにより表面の酸化膜と窒化膜ならびに基板 Si と酸化膜の間に SiO_xN_y の結合層が存在することを証明した。成膜の初期過程などの各元素の挙動を理解する上で結合情報の精密な測定は必要不可欠なものとする。また、XPS 法は、光電子信号が脱出深さを有することを利用して Si 上に 10 nm 以下の厚みで成膜された酸化膜厚測定法の一つとしても利用されているが、図 2(a)の例は、この脱出深さの影響を最小限に押さえる目的で光電子の取り込み角度を 20 度と低角にしている。更に、計測する面積は、取り込み角度に大きく影響されるが、取り込み面積と無関係に光電子の生成領域が規定できるプローブ型の X 線を利用している点などが計測上の留意点となっている。一方、図 2(b)は、TOF-SIMS 装置による深さ方向計測結果を示している。TOF-SIMS の深さ分析は、キロ周波数レベルで、かつ、幅ナノ(10⁻⁹)秒オーダーのパルスされた一次イオンビームにより生成された二次イオンを TOF 型質量分析計により計測しているため、そのスパッタ速度は D-SIMS と比較すると 1/10⁴から 1/10⁵程度と小さく、原理的に深さ方向の組成観察が困難であった。しかしながら、最近、TOF-SIMS は、測定用の

一次イオンビームに加えて、スパッタ用のイオン銃を動作させることにより適切なスパッタ速度が得られるようになった。スパッタ用のイオン銃は、AES, XPS の深さ方向分析と同様にスパッタ時間を指定して、測定・スパッタを交互に繰り返す方法とインターリーブドスパッタ深さ方向分析手法(Interleaved Sputter Depth Profile)の二通りの選択が可能である。この様に、スパッタ銃を併用した TOF-SIMS は、デュアルビーム法と呼ばれている。図 2(b)は、スパッタ用に 500 eV の Cs イオンを照射し、TOF 測定には、18 keV の Ga 一次イオンを使用している。その結果、デュアルビーム法による TOF-SIMS は、四重極型 SIMS と同等の深さ分解能・表面安定深さが得られている。

これらの例からも分かるように、最新の表面分析技術を駆使することにより、10 nm 以下の極薄膜の組成・不純物・結合状態が可能となる。

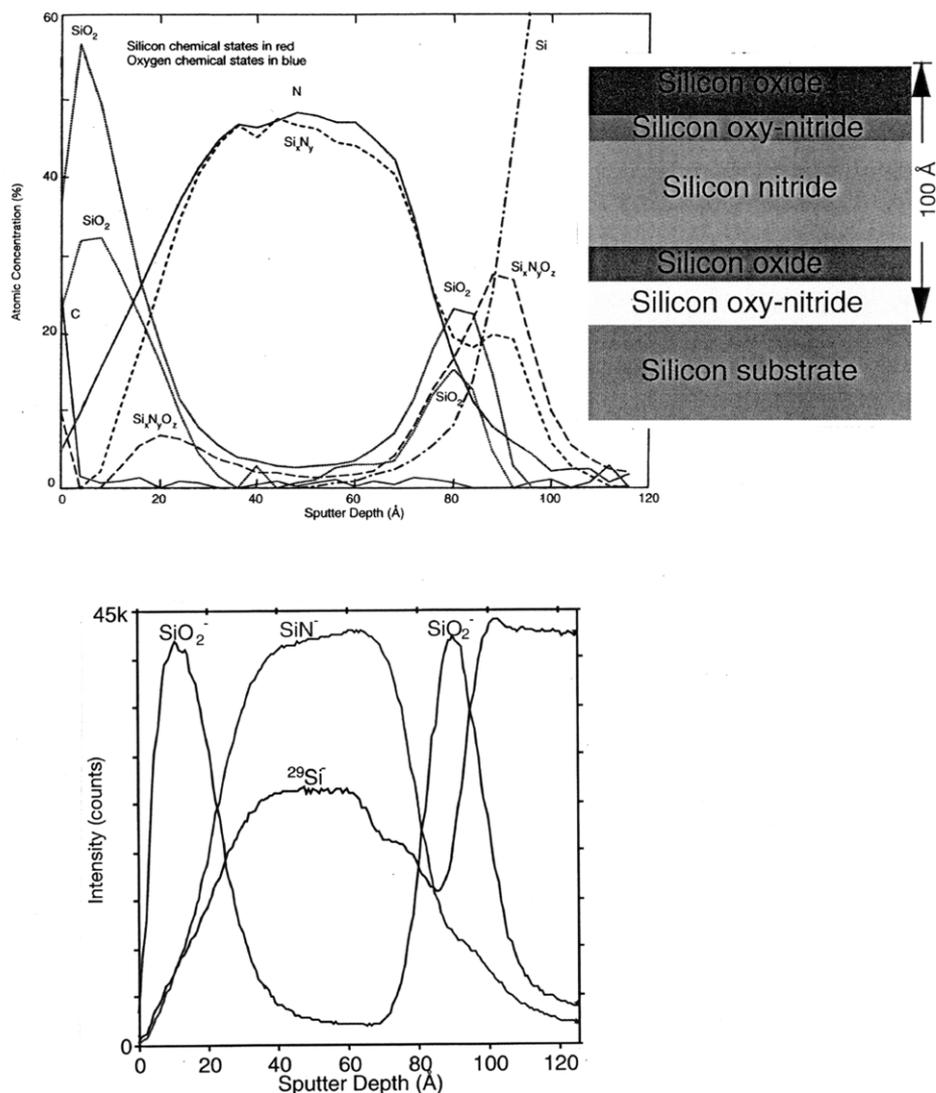


図 2 10 nm の厚みに酸化膜/窒化膜/酸化膜(SiONO 膜)を評価した例

(a) XPS 測定結果

(b) デュアルビーム法を用いた TOF-SIMS 測定結果

2-2. 異物・膜成長評価

薄膜の不良解析は、大別すると1)成膜前の表面汚染による電気特性不良, 2)外部からの異物の混入, 3)エッチング不良による残さに起因するものなどに行けることができる。前者は、抵抗値などの電気特性に不良をきたしたり、膜の剥離、ハジキなどの問題に発展し、後者は、異物あるいは残さが核となり膜の異常成長を引き起こす。これらの対策には、プロセスのクリーン化はもとより、その原因究明の面からも組成・結合状態・構造情報などの収集が重要なポイントとなる。

その典型的な例は、膜の異常成長をFE-AESにより観察したものが挙げられる。図3は、Poly-Si成膜前にSiO₂のパーティクルが混入し異常成長してしまった例で、観察はFIB装置による加工により異常成長部の断面を作成し、FE-AES装置により組成ならびに元素像の観察を行っている。FE-AESは、はじめにの項で述べたように、従来のSEM/EDXでは同定が困難となるサブミクロンサイズの異物・析出物を明瞭に検出することが可能である。既に述べたように、従来のスパッタイオン銃を用いた表面からの深さ方向計測では、金属・酸化膜が多数混在する半導体試料ではスパッタリングに起因する表面凹凸が発生し解析が困難となる。しかし、図3は、FIBの断面加工によりこの問題を回避している。現在は、FE-AESの空間分解能が8 nm以下の測定が可能となり、原子レベルの観察を行うTEMと比較すると空間分解能は劣るが、試料を薄膜状に調整する必要がなく異物表面の組成が観察できることからFE-AESによる断面観察が頻繁に行われている。

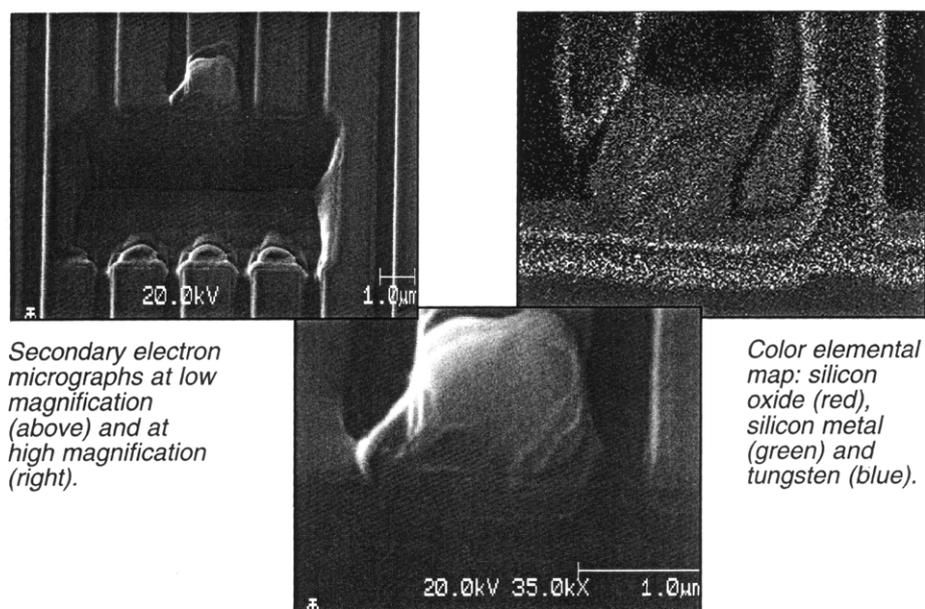


図3 Poly-Si成膜不良をFE-AES組成観察した例

更に、近年市販された大口径試料の測定が可能なFE-AES装置は、洗浄前後あるいは成膜前後のSiウェハース上の異物観察が可能になり成膜前後の迅速な評価が可能となっている。図4は、大口径試料の典型的な解析例で、光学異物検査装置のウェハース上の異物マップ情報から観察位置を決定し、SEM観察、異物上の組成観察ならびに面分布観察を行っている。これらの解析結果にみられる様に、特定の混入異物の組成を判定し、混入原因を推定することは、近年、半導体プロセスの歩留まり改善において、必要不可欠とされている。

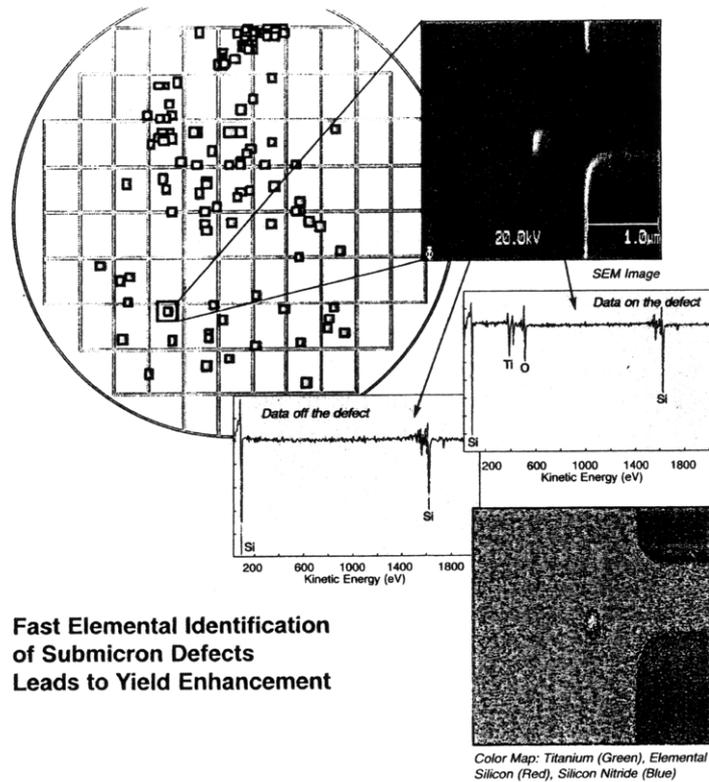


図4 大口径試料の典型的な解析例(FE-AES)

2-3. ウェハー清浄度評価

汚染・欠陥原因物質は Si ウェハー表面の研磨・洗浄工程や、成膜・パターニング・エッチング・平坦化工程等を行うプロセス装置内での混入が多く見られる一方で、有機汚染物質に関してはこれらの工程に加えて、レジスト材料や、クリーンルーム環境・搬送系等、半導体製造環境全般に広く関与し、有機汚染物質の評価方法としては従来 GCMS, TDS, IR 等の手法が用いられてきた。表面分析法の中では、スタティックなイオン化を行うため有機構造を保持したフラグメントピークと有機分子構造に特有なフラグメントパターンが得られるため、シロキサン・NH₃ 等の低分子化合物から、レジスト材料等の高分子材料に至るまで幅広い材料評価に適し、微量金属の検出が可能な TOF-SIMS がこれら行程の評価には最適と考えられる。

図5には Si wafer 表面に Fe を強制汚染させ TOF-SIMS を用いて高感度・高質量分解能な測定を行った例を示す。Fe 汚染の濃度は 1×10^{11} atoms/cm² であり、⁵⁶Fe ピーク強度から $\sim 10^8$ atoms/cm² 程度の濃度まで評価可能である。また、図中に示したように 56 amu には Si とそれに関連する多くのフラグメントピークが見られ、高質量分解能測定が必須である。

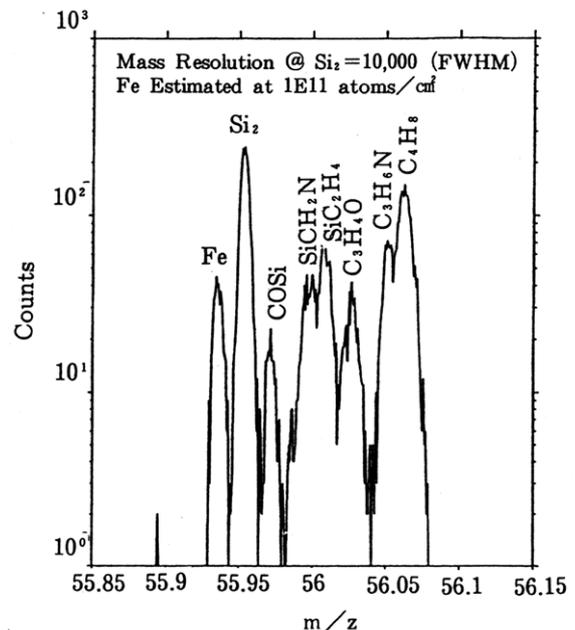


図5 Si ウェハー上の微量汚染 Fe を TOF-SIMS 観察した例

また、次に示す例は、クリーンルーム内の建材やウェハーケースから発生する高分子材料の添加剤や人体に起因する Si ウェハー上の汚染を評価している例である。図 6 は、HF で疎水処理を行った Si ウェハーをクリーンルーム内に放置し、ウェハーの表面の有機・無機汚染に関する時間変化を観察したものである。放置時間の経過と共に、1)ウェハー表面を修飾していた H, F が減少し、空気中に拡散している $C_xH_y^+$ や建材から発生したと考えられるシロキサン成分である $C_xH_ySi^+$, $C_xH_ySiO^+$, CH_3O^+ 増加する傾向、2)空気中の水分が表面で置換して水和基を形成したと考えられる SiO^+ , $SiOH^+$ が増加し、疎水性処理を行った Si ウェハー表面がクリーンルーム内汚染によって親水性に変化していること、3)人体や溶剤から生じた汚染が拡散して付着したと考えられる S^- , Cl^- , Na^+ , Ca^+ , NH_4^+ の増加が観察された点などを推測できる。

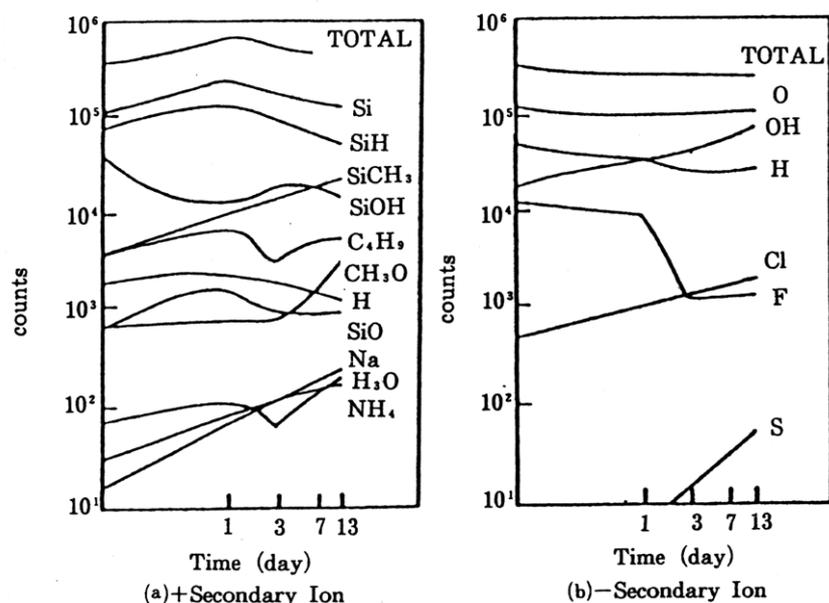


図 6 HF で疎水処理を行った Si ウェハーをクリーンルーム内に放置し、ウェハーの表面の有機・無機汚染に関する時間変化を TOF-SIMS 観察した例

また、図 7 は、プラスチックの可塑剤として使用されている DOP(Di-isooctyl phthalate)と、これに構造のよく似た DNP(Di-isononyl phthalate)の識別を TOF-SIMS により行った例である。これらの添加剤は、クリーンルームやウェハーケースから昇華し Si ウェハー表面の有機汚染源となることが知られ始めているので、近年、盛んに評価されている。図中にはフラグメントピークに対応する化合物の構造式も示すが、両者の化学構造の違いは、フタル酸に結合したアルカン基の炭素原子数に差があるのみである。DOP から得たスペクトルでは、分子量に相当する 391 amu に高感度なピークがあり、261 amu, 279 amu に DOP 分子の二次イオン化に伴って変形したと考えられるフラグメントピークが観察された。一方 DNP に関しては、分子量に相当する 419 amu にピークが見られたほか、DNP の化学構造を反映しつつも DOP と同様のイオン化によって発生したと考えられる 275 amu, 293 amu にフラグメントピークが見られた。両者のスペクトルを比較すると、化学構造が類似しているためスペクトルパターンは似通っているものの、分子量の違い、すなわち化学構造を明確に識別することが可能なスペクトルである。同様なクリーンルーム内の有機汚染観察は、DOC 検出量を TOF-SIMS と GC-MS とを比較した例やアミン系の汚染が光触媒と UV 光により除去される様子を観察したものがある。

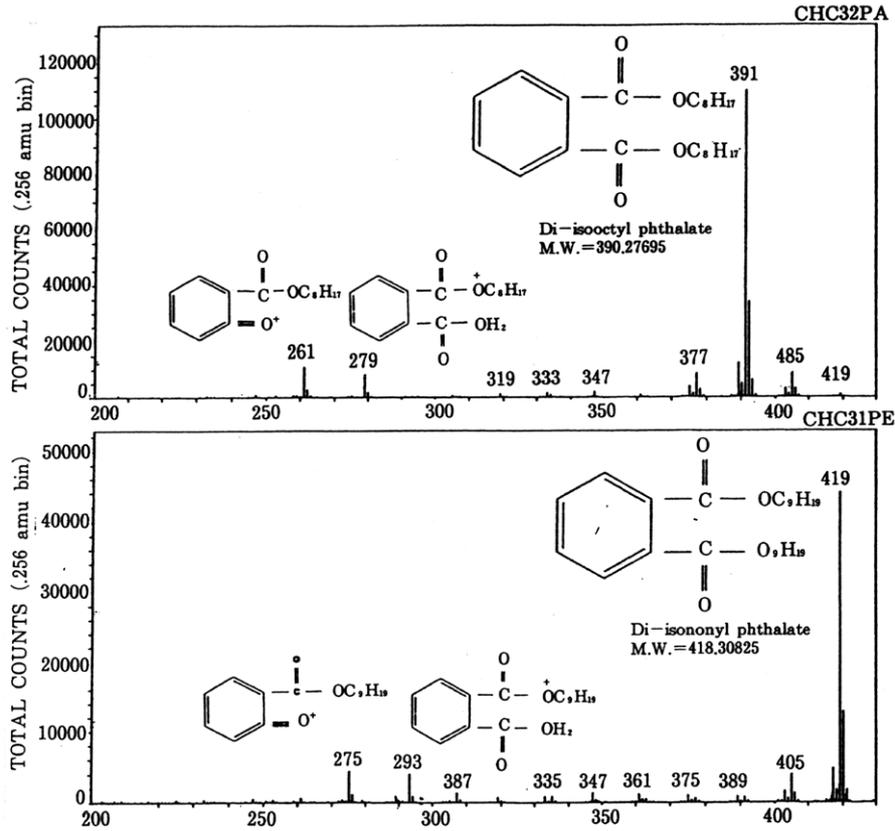


図 7 プラスチックの可塑剤として使用されている DOP(Di-isooctyl phthalate)と、これに構造のよく似た DNP(Di-isononyl phthalate)の識別を TOF-SIMS により行った例

2-4. 極浅領域のドーパント評価

既に述べたように、SIMS 法は ppm から ppb 濃度レベルでドーパントを高感度検出することが可能であり、表面から深さ数 μm の範囲までの微量元素の定性・定量分析法として高く評価されてきた。しかしながら、21 世紀へ向けたシリコン半導体においては、表面から 10 nm 以下の深さに分布をもつ浅いドーパント評価が必須である。従来のスパッタリング条件(3 keV から 15 keV の照射エネルギー)では、ミキシングあるいはノックオンを受ける表面領域(数 nm から 10 nm 程度の深さ)が発生し正確な深さ分布の測定が困難であるため、照射イオンのエネルギー(注入深さ)を限りなく小さく出来る一次イオン照射系が必要となる。図 8 は、表面からの遷移領域と一次イオンエネルギーの依存性を示したものである。測定試料は 3 nm 厚さの SiO_2 膜に窒化処理(2 ac%程度の窒素量)を行ったものを用い、Si, O, N を D-SIMS 観察する際の一次イオンエネルギーを従来の 2 keV で行った結果と 500 eV まで小さくしたものを比較している。2 keV の測定結果では、本来、表面から一定に検出されるべき酸素や Si が 3 から 4 nm 深さまで変化しており、微量の窒素プロファイルが正確に計測されていない可能性が高い。一方、500 eV の照射条件では表面 0.5 nm 付近から酸素と Si が安定しており、被測定試料の本来の深さ組成分布を正確に計測できていると考えられる。図 9 は、P 型のドーパントであるホウ素を観察した例である。ホウ素は 500 eV のエネルギーで極表層にイオン注入され、1050 $^{\circ}\text{C}$ の短時間アニールが行われている。実験には単結晶 Si ウェハとアモルファス化された Si ウェハの基板比較が行われ、1)アニール前は単結晶基板においてチャンネルングによるホウ素の内部打ち込みが観察され、2)アニール後は両基板において 50 nm 以下の P-N 接合深さが形成可能であることが確認されている。D-SIMS 測定条件は、従来と比較し極低エネルギーの 500 eV 酸素一次イオンを用い、深さ分解精度を nm レベルまで向上させている。

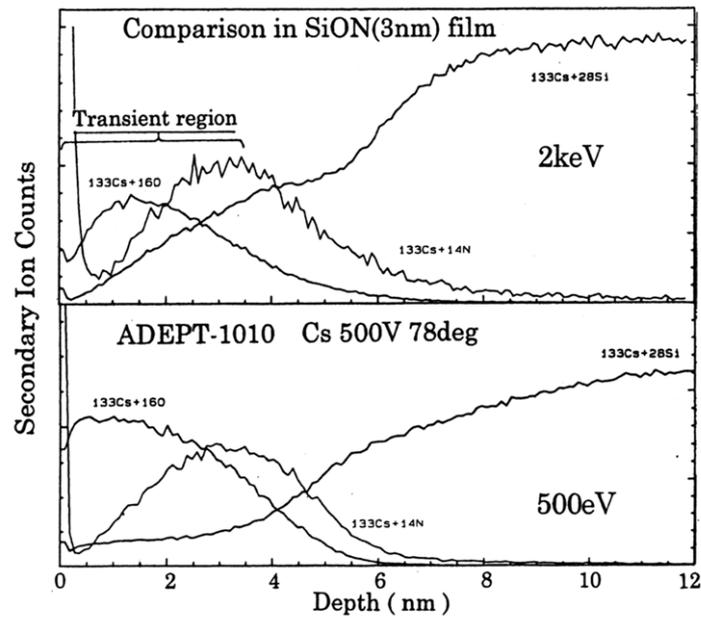


図 8 SiON 膜評価における一次イオンエネルギー依存性を D-SIMS 観察した例

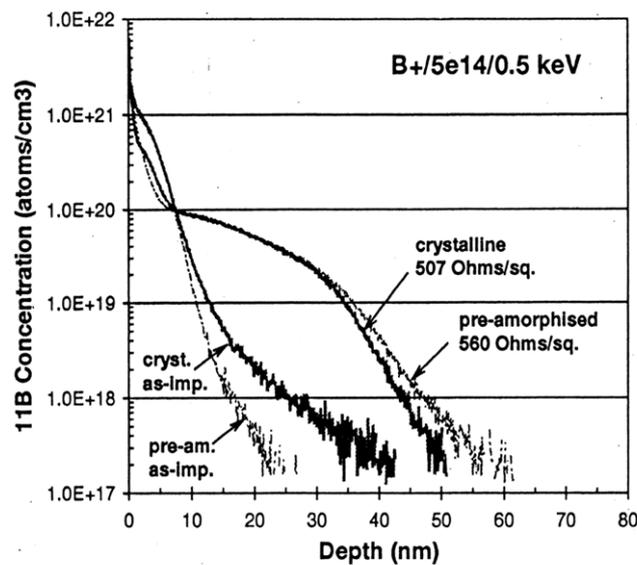


図 9 極浅領域にイオン注入されたホウ素の熱拡散挙動と基板依存性を D-SIMS 観察した例

3. まとめ

以上述べてきたように、表面分析法は大きな発展をとげており最先端の薄膜プロセスにおいては必要不可欠な評価手段と成りつつある。今回紹介した内容では不十分な点もあるが、想像力を膨らませ表面分析法の応用を考えていただくと幸いである。