

ギガビット DRAM に代表される ULSI デバイスでは、急激な微細化が進行しナノスケール領域に達しつつある。このような超微細デバイスの分析では、ナノメートルの空間分解能をもつ分析技術が必須(す)のものとなり、さらにデバイス中やプロセス中の不純物についても、ppt (1 兆分の 1) レベルの超微量分析技術が要求されている。

ここでは、このようなナノ領域の超高感度分析技術に関し、面分解能、深さ分解能、検出感度、エネルギー分解能、時間分解能の 5 性能別に分析技術の現状と動向について述べる。

In recent ULSI devices, represented by gigabit DRAMs, rapid miniaturization is in progress approaching the nanometer feature size. There is consequently an urgent need for analysis techniques with nanometer-scale spatial resolution. In addition, extreme trace analysis techniques at the parts-per-trillion (ppt) level are required for evaluating contamination in microelectronics materials and during the fabrication process of such devices.

This paper reviews extreme trace analysis in the nanometer region and outlines its future trends.

1 まえがき

ギガビットの時代に入る ULSI 技術では、その微細化・高集積化を支える主要な基盤技術の一つとして、デバイスの開発・プロセス制御の指針を得るためナノ領域の超高感度分析技術が要求されている。

具体的には、デバイスの形態を確認するためにナノの空間分解能をもつ観察技術が必要である。また、組成・不純物の分析ではデバイスの体積がスケールの 3 乗に比例し減少するため、ppt レベルに及ぶ大幅な高感度化が要求される。さらにデバイスの微細化は表面・界面の占有率の増加をもたらすことから、表面・界面の精密な結合状態(電子状態)の解析とともに表面汚染の高感度分析やその汚染源となる環境分析も重要となっている。

また微細化・複合化した先端デバイスの解析は、単一の分析法では不可能になり複数の分析手法とともに他の特性評価手法を組み合わせた総合解析が必要であり、さらに成膜・エッチングのプロセスなどではナノオーダを高精度に制御するために動的過程の“その場”測定が要求が高まっている。

以上のような先端デバイスの開発・製造プロセスからの広範で極限的な要求にこたえるべく、先端的な新分析技術の開発が進められているが、この特集では、当社における ULSI を中心とした超微細デバイスの分析技術の現状と動向を概説する。

まずこの論文で分析技術全体について概観し、さらに続

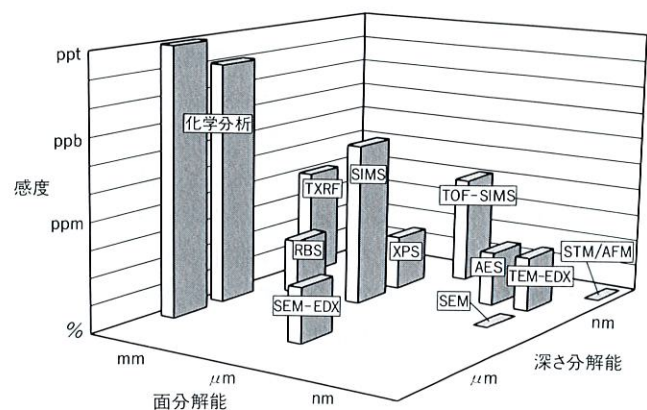


図1. ナノ領域の分析技術 ナノ領域の分析に必須の3性能(面分解能、深さ分解能と感度)で各種分析法を比較している。

Analysis techniques in nanometer region

く論文で特筆すべき分析技術を具体的な例を中心に詳細に述べる。

2 ナノ領域で要求される分析技術

一般の分析技術の性能は感度と分解能で比較されるが、後者の分解能は、空間、エネルギー(スペクトル)と時間の三つの分解能に分類される。さらに ULSI を中心とした微細デバイスの分析ではナノオーダの多層構造を解析するため、空間分解能は面分解能と深さ分解能に分割され比較される。また、エネルギー分解能は分析元素の結合状態を識別でき

る能力であり、時間分解能は過渡現象を“その場”(In-situ)測定できる能力と言える。

以上の性能の中でナノ領域で必須とされる感度、面分解能と深さ分解能の3性能を基準として、各種分析法を現状レベルで分類したものが図1である。この図中に示した分析手法を中心にして、先の5性能(面分解能、深さ分解能、感度、エネルギー分解能、時間分解能)に関しナノ領域の分析技術の現状と動向について述べる。

2.1 面分解能

図1からわかるように面分解能の点で1~10 nmの高分解能をもっている手法は、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、オージェ電子分光法(AES)と走査型顕微鏡(STM/AFM:走査型トンネル顕微鏡/原子間力顕微鏡)の4手法である。ナノオーダーに収束した電子ビームを用いるSEMとAESと、微小な探針で表面を探るSTM/AFMは、1~10 nm程度の分解能で表面の形態または組成を測定できるが表面に限定され、三次元的に集積されたデバイスの解析に対しては限界がある。

これに対してTEMは、試料を10~100 nmの切片に切り出すことで基本的には任意の場所を0.1 nmの分解能で観測可能である。特に最近開発された収束イオンビーム(FIB)で試料作製すれば、ナノオーダーで形成されたデバイスについてさえも容易に所望の場所を選択して試料作製をすることができる。さらにTEMにエネルギー分散型X線(EDX)分析法や電子エネルギー損失分光(EELS)分析法を組み合わせることで、1 nm以下の微小部の組成や結合状態さえも分析が可能になってきている(この特集の別稿「透過型電子顕微鏡による半導体デバイス構造観察技術」参照)。

このようにTEM技術は試料作製が必要で熟練を要するものの先端デバイスの解析には必要不可欠な評価手段となっており、今後ナノ領域の形態・構造解析の特長を生かしつつ分光分析技術を取り入れ、高精度な状態分析の分野へも技術展開していくことが期待される。

2.2 深さ分解能

イオンスパッタリングを利用し分析するAESや二次イオン質量分析法(SIMS)が、深さ分解能の優れた分析法であることが図1からわかる。

AESは、イオンビームスパッタリングと表面分析を交互に行うことで4 nm深さ方向の組成分析が可能であり、界面の急峻(しゅん)性や相互拡散の評価とともに面分解能の高さも生かし、デバイス上の数10 nm程度の異物分析などに多用されている。

それに対してSIMSは、スパッタされた二次イオンを検出するためAESに比べけた違いの検出感度を持ち、半導体中の不純物や添加物の分布測定に使用されている。SIMSの深さ分解能はスパッタイオンの速度や入射角に大きく依存するため、当社では材料ごとにスパッタ条件を最適化する

ことにより数nmオーダーの高い深さ分解能を達成している(別稿「半導体の二次イオン質量分析技術」参照)。

また、上述の2手法と違い非破壊分析であるラザフォード後方散乱(RBS)は、10 nm程度の深さ分解能ではあるが、数100 nmの深さ領域の絶対組成分析ができるため成膜プロセス管理や拡散現象の解析には有力な手法となっており⁽¹⁾、共鳴核反応などを利用することで感度と深さ分解能をさらに向上できる。

今後、予想されるデバイスの超薄膜化(≦10 nm)に対応していくためにはさらなる深さ分解能の向上が必要であり、SIMSの一次イオンの低エネルギー化や分子イオン検出による高感度化などにより、深さ方向分解能を重視した超薄膜専用の装置が開発されるものと予想される。

2.3 検出感度

検出感度は、対象元素(重元素、軽元素)や分析箇所(バルク、表面、環境雰囲気)などによって評価の尺度がそれぞれ異なるため、場合に分けて述べる。

まず、金属元素の検出感度は、図1に示したように化学分析法が多量の試料量を必要とするものの、各種前処理による分離・濃縮技術を駆使することによりpptレベルの超高感度領域に達している。このような感度向上のためには、気相分析法などの低汚染な前処理技術の開発や誘導結合型プラズマ質量分析(ICP-MS)などの検出装置の高感度化とともに、前処理に用いる試薬や容器の高純度化と前処理環境の超クリーン化が必須のものとなってきている(別稿「半導体材料中の超微量金属不純物分析技術」参照)。

次に、バルク中の軽元素(C, O, N, H)については、SIMS以外に高感度な手法がなく、しかもSIMSでも軽元素は大気成分として測定系に残留するため検出下限が悪い。当社では検出下限の改善のために超々高真空とともに残留成分の影響を除去できる検出系と測定条件を選択することで、シリコン中の酸素について $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ の検出限界値を実現している(別稿「半導体の二次イオン質量分析技術」参照)。

クリーンルーム内でのガス状不純物については、デバイスやプロセスへ与える影響が問題となっており大気中の有機分子の高感度分析が切望されてきた。これまでガスクロマトグラフ質量分析法(GCMS)、大気圧イオン化質量分析法(APIMS)やイオンクロマトグラフィー(IC)などの高感度ガス分析法が用いられているが、大気中の多種多様な全化学種を同時検出するため感度に限界があった。当社では、選択トラップと蛍光ラベル化により大気中濃度でppbレベルの高感度分析を実現させクリーンルームの環境管理に応用している(別稿「クリーンルーム大気中のガス状不純物分析技術」参照)。

最後に、デバイス特性に直接影響するウェーハ表面の不純物については、全反射蛍光X線分析(TXRF)や飛行時間

型 SIMS (TOF-SIMS) により $1 \times 10^9 \sim 10^{10} \text{cm}^{-2}$ のオーダの検出感度が実現されている。特に重元素で高感度な TXRF はウェーハ汚染のプロセスモニタとして広範に応用されている。それに対して有機物などの軽元素の表面汚染では、TOF-SIMS がもっとも高感度であり、吸着種の同定も可能である⁽²⁾。TOF-SIMS は TXRF と違い現段階では高額な装置であるが、今後機能を簡易化できればクリーンルーム汚染モニタとして汎(はん)用されるものと予測する。

以上に述べたいずれの超高感度分析も、プロセス以上に超クリーンな分析環境を要求し、今後、より高感度な分析を実現するには、クリーンルーム内(つまりプロセス中)での分析が必要となる。さらに完全に環境汚染を除去するために無人の不純物インラインモニタ化が進むことも予想される。

2.4 エネルギー分解能(結合状態分析)

デバイスの機能が集中する界面・表面では各元素の化合・結合状態を判別する必要があり、表面分析には結合(電子)状態を分別できるエネルギー分解能が要求されている。ナノオーダの界面・表面を分析できる各種分光分析法の中では X 線光電子分光(XPS)分析がもっともエネルギー分解能の点で優れており、また軟 X 線をプローブとしているため電子線を用いる他手法に比べ試料ダメージが小さく特に有機薄膜の結合状態測定に適している(別稿「XPS による界面および極表面領域の状態分析技術」参照)。

この XPS による状態分析の最大の問題は、X 線が 1 ミクロン程度にしか集光できず面分解能が低い点にあり、現在、面分解能が高い AES のエネルギー分解能を改善することで状態分析の試みがなされている。今後、複雑なオーグեսペクトルから結合状態を分離・解析できるデータ処理ソフトウェアの開発により、10 nm オーダでの状態分析が可能になるものと期待される。

2.5 時間分解能(“その場”測定)

ナノオーダの微細構造を形成するプロセスの制御では、プロセス中での動的過程までも把握する必要があり、時間分解(その場)測定による解析が進められている。具体的には、成膜プロセス中の膜成長の過程やサブミクロンの微細配線におけるエレクトロマイグレーション(EM)過程が、高速電子線回折測定(RHEED)や高圧 TEM で“その場”

観測されている⁽³⁾。さらにプラズマ過程など高速反応過程についても、高速分光測定や質量分析による観測が試みられ多くの有用な知見が得られ始めている。

このような時間分解能は、他の分析性能に比べまだ発展途上ではあるが、今後さらに精密な制御を要求される ULSI プロセスにおける過渡過程を、“その場”観測できる時間分解測定法が開発・応用されていくものと期待される。

3 あとがき

ギガビット ULSI 技術を支えるナノ領域の超高感度分析技術について、現状と今後の動向について概説した。

ナノ領域の超高感度分析技術は、デバイス開発・製造に対して大きな指針を与える重要な基盤技術であるとともに、デバイスに関する知的財産権の取得でも、今後ますます重要な役割を担っていくものと考えられる。

なお、今回述べた分析技術そのもの向上だけではなく、高次化・複雑化する分析結果に対応したシミュレーションなどのデータ処理技術の開発も、近年の急激な計算機の発展とあいまって進展が期待される分野である。

今後も、先端デバイスとプロセスの動向をにらみつつ必要とされる先端分析技術の動向を先取りした開発を進めることにより、デバイス研究・開発に貢献していきたい。

文 献

- (1) Elstner, B., et al: RBS analysis of thin MoSi films, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, Beam Interact. Mater. At., B85, 1-4, pp.297-300 (1994)
- (2) Chu, P.K.: Application of TOF-SIMS to microelectronics, 1995 4th International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology. Proceedings 798 pp.742-4 (1995)
- (3) H. Okabayashi et al: Depth-Resolved In-Situ TEM-Observation of Electromigration in a Submicron-Wide Layered Al-0.5 % Cu Line, Jpn. J. Appl. Phys., 35, pp.1102-1106 (1996)



佐々木 秀幸 Hideyuki Sasaki

研究開発センター 環境技術研究所研究主務。各種分光分析、表面分析に従事。高分子学会、日本赤外線学会、応用物理学会会員。
Environmental Engineering Lab.