次世代デバイス開発に不可欠なナノ分析・評価技術

上 田 修

(受理2002年7月26日, 掲載決定2002年10月11日)

Nano-scale Analytical and Evaluation Techniques Essential to the Development of Next Generation Devices

Osamu UEDA^{*1}

^{*1}Fujitsu Laboratories Ltd. 10-1 Morinosato-Wakamiya, Atsugi, 243-0197 Kanagawa

(Received July 26, 2002, Accepted October 11, 2002)

1. はじめに

近年, LSIやGMRヘッドなどのデバイスにおいては, 素子の微細化に伴い, 構成する材料の超薄膜化・多様化が進んでいる. その一例として, CMOSのトランジスタの主要部であるゲート絶縁膜の膜厚およびHDD用GMRヘッドを構成しているスピナル積層膜のうち最も薄い膜の膜厚の推移を図1に示す. 前者の場合には, 1 nmに到達しつつあり, 後者にいたっては, すでに1 nmを切っている. このような状況下において, デバイスの高性能化・高信頼化を図るためには, 薄膜の膜厚, 組成, 界面構造のナノメートルレベル (以下, ナノレベル) での制御が不可欠となってきている. したがって, 今後のデバイス開発に向けて, ナノレベルでの分析・評価技術の開発が急務となっている.

そこで, 本論文では, まず, 次世代デバイス開発において, 不可欠となるナノレベルでの分析・評価技術について概説する. ついで, これらの分析・評価技術のうち, 我々が, 現在取り組んでいるいくつかの技術を取り上げ, その現状と今後の展開について述べる.

2. 次世代デバイス開発に不可欠なナノレベル分析・評価技術 (5項目)

ここでは, 次世代デバイスの開発のために不可欠とな

図1 デバイスの主要部の膜厚の推移

る分析・評価の主要なニーズを5項目挙げ, それらに対応可能なナノレベル分析・評価技術について述べる.

2.1 構造解析・組成分析

デバイスを構成する薄膜のナノレベル以下の空間分解能での構造解析・組成分析は, 現在, 最も重要なニーズの一つである. これに関しては, すでに, 電界放射型透過電子顕微鏡 (Field Emission Type Transmission Electron Microscope: FE-TEM) を用いた分析技術が用いられている. その主な手法としては, 膜構造・界面や結晶欠陥の構造評価法として高分解能 TEM 法 (HR-TEM), ナノ領域の組成分析法として走査型 TEM

^{*1} 富士通研究所, 材料・環境技術研究所 (〒243-0197 神奈川県厚木市森の里若宮10-1)

(STEM)/エネルギー分散型X線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDX) などがある。また、原子レベルの構造解析・組成分析を同時評価できる高角度暗視野走査型透過電子顕微鏡法 (High Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy: HAADF-STEM) が最近注目されている¹⁾。

2.2 状態 (結合, 化学状態) 評価

CMOS の高信頼化には、高品質なゲート酸化膜が必要とされる。この膜質は、膜中の微視的結合状態と密接に結びついている。その評価には、エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS)²⁾ がもっぱら用いられる。装置としては、2.1節の場合と同様にナノオーダーの電子ビームが得られるFE-TEMを用いる。試料中を透過する電子は種々の非弾性散乱過程によりそのエネルギーを失う。本方法では、この失われた透過電子強度の損失エネルギー依存性を測定することにより、物質の電子構造や結合状態を分析する。

2.3 微量 (ppb レベル) 不純物分析

Si-LSI では、極薄ゲート絶縁膜や極浅チャネル中の不純物分布の深さ方向に高い精度で分析を行うニーズが高い。これに対しては、深さ精度向上のため表面荒れの少ない低加速電圧のSIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) が用いられる。一方、p, n チャネル領域が数十nm となっており、そのような微小領域の高精度の注入不純物 (B, As, P など) の2次元分布の評価が求められている。そのためは、従来の2次イオン質量分析 (SIMS) における面分解能の向上が不可欠で、収束イオンビームを用いる方法 (微小領域SIMS) が開発されつつある³⁾。別の方法として、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) をベースにした走査容量顕微鏡法 (Scanning Capacitance Microscopy: SCM) が開発されている⁴⁾。この方法では、探針電極を半導体 (Si など) 試料上で走査させ、探針-試料間の容量をモニタすることにより、試料中の2次元不純物分布を12~20 nmの空間分解能でマッピングできる。

2.4 電氣的現象の可視化

微細化に伴い、デバイスの微小領域の電氣的特性の評価が必須となってきている。そのための有力な方法として、走査プローブ顕微鏡法 (Scanning Probe Microscopy: SPM)⁵⁾ が挙げられる。走査型マクスウェル応力顕微鏡法 (Scanning Maxwell Stress Microscopy: SMM) はその一つである。

この方法は、非接触モード電氣力顕微鏡の一種で、探針を非共振状態で振動させ、特定の周波数成分を抽出することにより、所望の領域の表面電位 (仕事関数)、電荷分布、誘電率などの2次元可視化が可能である。別の

図2 次世代デバイス開発に不可欠なナノレベル分析・評価技術

有力な方法として、FE-TEMを用いて、試料の内部電位の変化による位相差を検出することにより、試料内の電位分布を観察・評価する方法である電子線ホログラフィがある。これについては、後述する。

2.5 磁氣的現象の可視化

NiFe, Coなどの磁気ヘッド用磁性薄膜中の磁化分布も電子線ホログラフィにより評価ができる。

また、それ以外の方法としては、スピン (偏極) STM法 (Scanning Tunneling Microscopy) がある。これは、電子のスビンの向きに応じて探針-試料間の電流が変化することを利用して、物質中のスビンの分布を可視化する方法である。

これらの分析ニーズと対応する主な分析・評価技術をまとめて図2に示す。

3. 主要な分析技術

3.1 HR-TEM法とHAADF-STEM法

結晶の微細構造を原子レベルの分解能で観察できる方法としてHR-TEM法および最近注目されているHAADF-STEM法¹⁾について述べる。

3.1.1 HR-TEM法

HR-TEM法では、多波格子像法という技法を用いる。これは、電子線を試料に垂直に入射させ (これを軸上照射条件という)、その結果得られる多くの電子波 (多重散乱を起こした電子波と透過した電子波) を用いて結像させる方法である。ここで得られる像は、各基本波 (シリコン結晶では、220, 111, 400などの低指数の回折波) に対応する周期コントラストの重ね合わせとなり、対象となる結晶の構造を反映したものとなる。この方法により得られる情報としては、多層薄膜界面の原子レベルでの構造、例えば格子整合状態や原子層ステップ、凹凸など、さらに界面やバルク結晶中の欠陥、例えば転

図3 Si結晶の(110)断面の高分解能観察
(a) Si結晶の(110)断面の原子配列；(b) (a)に対する HRTEM 像；(c) (a)に対する HAADF-STEM 像

位、双晶、積層欠陥、析出物などの微細構造などである。

図3(a)にシリコン結晶の(110)断面の原子配列の模式図を、それに対応する HR-TEM 像を図3(b)にそれぞれ示す。この像では、001, 110, 111の三つの方向に沿って周期的なコントラストが現れている。この場合には、シリコン原子の位置は暗いコントラスト、空洞の部分が見えるコントラストとして現れている(図の右上部分に、Si原子の位置を二つの小さな明るい点で示す)。このコントラストは、入射電子の加速電圧、ビームの開き角、電子光学系の種々のパラメータ、対物レンズの焦点ずれ量により大きく変化する。したがって、個々の観察条件での像の解釈には、上述の各パラメータの変化量に応じた像のコンピュータシミュレーションを行い、観察像とシミュレーション像との比較検討が不可欠となる。

3.1.2 HAADF-STEM 法

これに対して、HAADF-STEM 法では、原子レベルの分解能での構造と化学組成の両方が同時に評価できる。この方法では、図4に示すように、試料表面に極めて細い電子ビームを走査しつつ入射させ、試料中で高角度に散乱した電子を環状検出器(annular detector)により検出して結像する。この高角度散乱電子の強度は、原子番号 Z の二乗に比例するため、得られる像コントラストから、異なる原子同士を互いに識別することができる。このことから、この方法を Z コントラスト法とも言う。この方法では、高輝度で極めて収束性の高い電子ビーム源(0.2 nm 径)を備えた FE-TEM を用いているので、原子レベルの分解能で観察することができる。図3(c)は、図3(a)に対応する HAADF-STEM 像である。この場合には、シリコン原子の位置が明るい点状コントラストとして現れ、かつ「ダンベル構造」と呼ばれている2個の原子が明瞭に識別できている(図の右上部に Si 原子位置を示す)。一方、図5(a)は、GaAs (110)断面の原子構造の模式図で、これに対応する HAADF-

図4 HAADF-STEM 法の原理図

STEM 像が図5(b)である。この場合、原子番号33の As と31の Ga が明瞭に識別できている。すなわち、As の方がやや大きな輝点として現れている。したがって、この方法によれば、AlAs/GaAs などの半導体ヘテロ接合界面の原子構造、欠陥での原子配列、結晶中の不純物の原子レベルでの偏析の評価が可能となる。さらに、結晶構造が同じで、格子定数および原子散乱因子も互いに近い材料、例えば、GMR ヘッド用 NiFe/Co/Cu/Co 積層構造(HR-TEM では識別が困難)中の各層の識別も可能となるなど、本方法による材料の原子レベルでの構造・組成評価が今後ますます進むものと思われる。

3.2 低加速 SIMS 分析技術

SIMS は、半導体デバイス開発に不可欠な、微量不純物の深さ方向分布についての情報を提供する分析法である。近年、デバイスの微細化に伴い、例えば、CMOS

(a) GaAs結晶の(110)断面の原子配列

(b) (a)に対応するHAADF-STEM像

図5 GaAs結晶の(110)断面のHAADF-STEM観察

(a) GaAs結晶の(110)断面の原子配列；(b) (a)に対するHAADF-STEM像

図6 SIMSの原理図

図7 酸化膜中の窒素の深さ方向分布

プロセス開発においては、2.5 nm以下のゲート絶縁膜中の微量不純物分布や40 nm以下の接合形成を目的としてイオン注入されたBやAsなどの不純物の深さ方向分布を1 nm以下の深さ分解能で分析することが不可欠となってきた。

SIMS分析では、試料表面にイオン（1次イオン）を照射し、スパッタリング現象によって試料表面から放出される粒子のうち、イオン化したもの（2次イオン）を検出する（図6）。しかし、照射するイオンビームによって試料表面の原子は攪乱されるとともに凹凸（表面荒れ）を生じ、これらが深さ方向の分解能を低下させる主因子となる⁶⁾。この原子攪乱と表面荒れを低減するためには、1次イオンの加速エネルギーをできるだけ小さくする（1 keV以下）とともに、試料の材質や結晶状態に合わせて入射角度を最適化する必要がある⁷⁾。

以下、ゲート絶縁膜の深さ方向分析について1次イオンの照射条件を最適化した例を示す⁸⁾。試料には、厚さ約5.0 nmの酸化膜を用い、膜中に存在する窒素の深さ方向分析の高精度化を目的とした。測定に際しては、

1次イオンにCs⁺を0.5 keVの低加速エネルギーで用い、2次イオンとしてNC_s⁺（窒素とCs⁺1次イオンからなる分子イオン）を検出した。

NC_s⁺強度の1次イオン入射角度依存性を図7に示す（試料法線方向を0度、垂直入射：0度）。NC_s⁺強度は入射角度とともに増加するが、いずれの入射角度においても、わずか2～3 nmの間に局在する窒素の分布を的確に捉えている。1 keVを超える1次イオンエネルギーではこうしたナノレベルの深さ方向分析は不可能である。つぎに、Cs⁺1次イオン照射に伴う、表面荒れの様子を示す。図8(a)、(b)は、それぞれ、入射角度を75度、55度として分析を行った後の試料表面のSEM像である。55度の入射に比べ、75度の入射では、より明確に風紋状の表面荒れが確認でき、表面荒れがより激しく起こっていることが分かる。したがって、入射角度を増加させると検出感度が増加する反面、表面荒れが激しくなり、深さ方向の分解能が低下する。図7において75度、80度入射で窒素濃度のピーク位置が表面方向にシフトしている

図8 Cs⁺1 次イオン照射後の試料表面の SEM 像
(a) 1 次イオン入射角度75度；(b) 1 次イオン入射角度55度

のは深さ方向の分解能の低下に起因している。これらの結果から、精緻な深さ方向分布を得るためには、検出感度は多少低いものの、表面荒れの小さい55度付近の入射角度を用いる必要がある。Cs⁺イオンを用いた上述の分析手法は、深さ方向の精度を特に重視したもので、その適用には、10～20 μm の分析領域が必要である。より微小な領域を分析するためには、収束性の高いGa 収束イオンビームを用いた SIMS 技術の開発が急務と考えられる。

3.3 電子線ホログラフィ

Pb (Ti, Zr) O₃ (PZT) をはじめとする強誘電体は新しいデバイス材料として脚光を浴びており、それをキャパシタとして搭載したメモリデバイスは既に FRAM として発表されている⁹⁾。強誘電体は分極方向が揃った強誘電体分域構造を持つことが知られているが、この分域構造は、通常の TEM による結晶構造の解析では双晶として認識されるだけである。したがって、デバイスのキャパシタのようなミクロな領域での強誘電性評価では、何らかの手段で電場を検知する必要がある。ここでは、その有力な評価方法である電子線ホログラフィを紹介する。

3.3.1 電子線ホログラフィの原理

電子線は、真空中から薄膜中や電場・磁場中を通過すると、波長が変化する。電子線を二分割して、一方を媒質（電磁場）中を通過させると、真空中を通過した電子線との間に位相のずれを生じる。この位相のずれの大きさは電子が通過した電磁場の強さに比例する。したがって、位相の変化の空間的な分布は電子の位相に変化を与える場の空間的な強度分布を表す（例えば電場の場合、電子線の位相の変化が等しい領域は等電位面を表すことになる）。本方法では、媒質中を通過した電子線の位相のずれを、真空中を通過した電子線と干渉させて作られ

るパターンによって表示し（ホログラムと呼ぶ）、このホログラムから位相を変化させる電磁場の強度分布を表す像を得ることができる。強誘電体は自発分極を持つため、試料内部では誘電体の分極方向の相違による分域構造が、また試料の外部では双極子によるクーロン場が形成されている。電子に対する作用は磁場のようなベクトルポテンシャルほどには強くないが、いずれも透過する電子線に位相のシフトが生じるはずである¹⁰⁾。したがって、強誘電体材料の評価方法として、電子線ホログラフィが期待される。

3.3.2 装置の構成

ホログラフィを実行する本質的に同等な方法は20種類あると言われているが¹¹⁾、ここでは最も一般的な off-axis 法を用いた。図9はその構成模式図である¹²⁾。ホログラフィにより電子線の位相像を得る手順の概略を以下に述べる。

まず、本方法では、干渉性の良い電子線を得るために、電界放射型電子銃（Field Emission Gun: FEG）が不可欠である。

(a) FEG より放出された干渉性の良い電子線の一部分は、試料内部もしくは試料近辺の電場を通過する。ほかの部分は、試料から離れた空間（参照空間）を通過する。

(b) これらの電子線は、bi-prism によって参照波と透過波に分割されたのち、bi-prism に印加された電界によって進行方向を偏向させられる。さらに互いに干渉し合い、干渉波パターン（ホログラム）を形成する。この干渉パターンを通常の TEM の場合と同様にネガに焼き付ける。

(c) ホログラムを画像として読み込み、フーリエ変換する。TEM の回折パターンに相当する変換像が得られる。

図9 電子線ホログラフィの原理図

(a) PZT膜および下部電極の断面TEM像

(b) (a)に対応する電子線ホログラム

(c) (b)に対応する位相像

図10 強誘電体薄膜の電子線ホログラフィによる評価

(a) PZT 膜および下部電極の断面 TEM 像；(b) (a)に対応する電子線ホログラム；(c) (b)に対応する位相像

(d) アパーチャ（絞り）を用いて、フーリエ変換像の位相部分を選択する。TEM において暗視野像を得る場合の、回折スポットを選択することに相当する。

(e) 選択した位相スポットを回折パターンの中心に移動させ、その位相スポットのみを用いて逆フーリエ変換する。これで電子線の位相の空間分布像が再生できる。

3.3.3 強誘電体材料の評価例

FRAM キャパシタ用の PZT 膜/下部電極試料の断面 TEM 像とホログラム像を図10(a), (b), (c)に示す。図

10(a)は TEM 像、図10(b)は図10(a)の電子線ホログラム、図10(c)は、図10(b)より再生された位相像を表している。この試料では、図10(a)に示すように裏面に下部電極が残存している。図10(c)の再生位相像で強誘電体に接した空間部分には、白黒のコントラストが等高線状に観察される。これは、強誘電体の自発分極によって空間に作りだされた電界により、その場を通過する電子が受けた位相の変化を表している。等高線は等電位面を示しており、空間での電位分布が視覚化されたことにな

る。等電位面は強誘電体に平行な領域では平行で、ここでは電界が比較的なだらかに変化している。また、強誘電体端では急激に変化し、ここが双極子の一端であることを示している。以上の結果から、この PZT キャパシタ膜には自発分極があり、強誘電性を有することが分かる。一方、電極部分に接した空間では、位相変化は見られない。これは、強誘電体に接した電極の電荷は表面のみに分布して内部には存在せず、この表面に誘起された電荷と電子線照射による電荷は、電極部がホルダと接続されているため、電極部分に蓄積しないため、電界が形成されないことによる。すなわち、残存した電極が強誘電体による電界を遮蔽していることが明らかになった。

以上述べたように、電子線ホログラフィでは、強誘電体の外部で作りの出された電場を視覚化することができる。本方法では、装置上の制約や、試料作製が困難な点もあるが、強誘電体薄膜の外部へ形成される電界そのものや薄膜内部の誘電分域の視覚化により、実デバイスにおいても強誘電性の有無のナノ領域での視覚化が可能であり、強誘電体デバイス開発に強力なツールになると考えられる。

4. ま と め

ますます微細化が進むデバイス開発において、ナノレベルの分析・評価技術は、キーとなる技術の一つである。本講演では、今後の分析ニーズを踏まえて、必要不可欠な分析・評価技術を展望し、そのいくつかの技術に関する著者らの取組みについて紹介した。今後、これら

の要素技術に加え、複合評価やその場評価、さらにはデバイス動作時の評価など多様なニーズに応じていく必要がある。

謝辞

本論文を纏めるに当たり、各分析技術のデータを提供し、議論していただいた、株式会社通研究所本田耕一郎、片岡祐治、小高康稔の各氏に感謝する。

〔文 献〕

- 1) P. D. Nellist et al.: Phys. Rev. Lett., 81 (1998) 4156.
- 2) R. F. Egerton: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* (Plenum Press, New York, 1996) 2nd ed.
- 3) 野島雅他: 表面科学, 21 (2000) 511.
- 4) C. C. Williams et al.: Appl. Phys. Lett., 55 (1989) 1662.
- 5) W. Shen et al.: Phys. Rev. Lett., 84, 3634 (2000).
- 6) K. Wittmaack et al.: J. Vac. Sci. Technol., B16 (1998) 272.
- 7) Z. X. Jiang et al.: J. Vac. Sci. Technol., B16 (1998) 1971.
- 8) Y. Kataoka et al.: Proc. Int. Workshop on Fabrication, Characterization, and Modeling of Ultra-Shallow Doping Profiles in Semiconductors, 128 (2001).
- 9) T. D. Hadnagy: Proc. 9th Int. Symp. Integrated Ferroelectrics, 501 (1997).
- 10) G. Matteucci: J. Appl. Phys., 69 (1991) 1835.
- 11) J. M. Cowley: Ultramicroscopy, 41 (1992) 335.
- 12) D. C. Joy: Ultramicroscopy, 51 (1993) 1.