マイクロプローブによる表面分析例 —オージェ分析を中心として—

小林 郁朗*

Example of Surface Analysis by Microprobe —Auger Analysis as a Main Theme—

Ikuro KOBAYASHI*

1. はじめに

固体表面の分析の中でも、マイクロビームアナリシスが一つの分野として隆盛になりつつある。これは物質の原子構造を観測するような本質的な問題を追求することのほかに、より現実的な問題として、素子などを製作するうえで問題になる事柄を解決する手段として使われるようになってきたことに起因しているものと思われる。特に、製作した物の組成を調べることに、出来る過程で評価すること、あるいは不良原因を解析すること等が目的になる場合が多くなってきた。もちろん分析の基礎的問題を検討することも進められているが、マイクロビームアナリシスの場合は、それとは別に空間分解能、深さ方向分解能が重要な要素となる。すなわち、微小領域の元素、結晶構造や化学結合状態を分析し、その特性を解析することに活用される。

ここでは主に、電子やイオンのマイクロビーム、いわゆるマイクロプローブを用いて分析した実例を、半導体およびICの製作プロセス中の問題を解析し、分析の原理や使用限界、分析にあたっての注意事項を考慮しながら、特にオージェ分析を中心に述べる。

2. オージェ電子マイクロプローブ分析

2-1 分析法概要

マイクロプローブ分析については入射粒子が細く絞れる電子、イオンが有利であり、通常用いられる。これには電子顕微鏡などの観察法を除けば、走査型オージェ電子分光分析(SAM)、X線マイクロ分析(XMA)、およびイオンマイクロプローブ分析(IMA)等が主なものである。このほか電子エネルギー損失分光法(EELS)があるが、この中でも、空間分解能や軽元素に対する感度共に優れているのはオージェ分析である。しかし、後に述

べるIMAでは500 Åの面分解能で測定され、またX線でも微小焦点化によって微小結晶の方位を測定されるようになったことで、これまで解析できなかったものにも適用可能になった例もある。また、最近では大気中でも測定可能なレーザーマイクロプローブ質量分析(LAMMA)がかなり微小部分(〜1 μm^φ)を見ることができるようになった。

走査型オージェ電子分光の場合、面分解能は背面散乱電子の影響もあるものの、実用的にはほとんど入射電子ビーム径によって決まり、深さ方向分解能も数10 Åである。その原理については本誌の他の解説のほかに、多くの詳しい文献もあるので^{1)~6)}、ここでは省略し、主にマイクロプローブに重点をおいて述べる。

測定装置は超高真空排気系、電子銃および走査型電子顕微鏡機構、電子分光器、イオン銃で構成されている。真空排気は通常イオンポンプが用いられ、ソーブションポンプあるいはターボ分子ポンプであらびきされる。真空度は10⁻⁹~10⁻¹⁰Torrが要求されるため、試料やフィラメント交換の際に、大気にならないように、それぞれの機構部分を独立したイオンポンプで排気するようにされる。このためイオンポンプがチャンパー、電子銃、鏡筒に継がれ、試料交換にはあらびき排気系のバルブ操作で高真空系と分離されている。電子分光にはCMA(Cylindrical Mirror Analyzer)が使われ、チャンネルトロンによって光電子を増幅させる。イオン銃は深さ方向分析において、Ar⁺イオンなどでスパッタエッチングするために用いられる。構成図は図1に示す。

電子ビームはSEM像の倍率によって径が決まり、500 Å〜1 μm^φまで絞られ、試料電流1~5×10⁻⁸Aで使われる。深さ方向分析および清浄表面を得るのに、0.5~5 keVの加速電圧でイオンスパッタされる。測定には点分析、線分析、面分析があるが、すべてSEM像を映し出したうえで分析箇所が決められる。線分析は試料表面の顕微鏡視野内の線上にある元素の検出信号で走査し、面分析は、顕微鏡像に重畳して、その元素の存否・濃淡を知ることができる。一方、分析にあたって注意すべき

* 富士通半導体事業本部 (〒211 神奈川県川崎市中原区上小田中1015)

Semiconductors Group, Fujitsu Ltd., (1015 Kamikodanaka, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 211)

問題点が大きく分けて3つある。すなわち、

- 1) 電子線損傷
- 2) 化学効果
- 3) チャージアップ

である。電子損傷は電子ビーム照射により、原子・分子の解離や脱離、吸着をおこし、結晶の欠陥生成や結合、結合手切断を生じることである。化学効果は価電子帯の状態変化に起因してオージェ電子エネルギーがシフトする。また、電子の分布の変化によるオージェ信号のピーク形状の変化を、あるいは原子のエネルギーの損失の機構の変化で、低エネルギー側のピーク形状に変化をきたす。チャージアップはSEM像を得る時と同様、絶縁物に帯電し、特に低エネルギーで雑音を増大させ、エネルギーシフトも起こす。また、目的の個所の周辺がチャージアップしても、電子ビームがゆがめられ、エネルギーシフトを起こす。これには、絶縁物があまり厚くない($< \sim 1 \mu\text{m}$) 場合、入射電子ビームのエネルギーや電流値を変えたり、入射角を変えて表面電位を正にすることにより防ぐことができる場合がある。

半導体デバイスあるいはIC等におけるマイクロプローブ分析は主に工程の管理・解析、不良解析に使われることが多い。したがって、分析事例は企業機密が多く、表面に出ることは少ない。しかしこの中でも、一般によく現われる公表されたことについて、次に、順次工程に従って代表的例について述べる。

2-2 工程中の分析例

2-2-1 Si 窒化膜上の汚染物質分析

写真1はICプロセス中のSEM写真である。表面はプラズマで作られたシリコン窒化膜(Si_3N_4)で覆われ、

オージェ分析により検討もされている⁷⁾。パターンは化学エッチで掘られている。ここでは、パターンの角に薬品の残渣と思われる斑紋が残っており、これが何であるかを解析する。IC工程中にはこのようなトラブルは意外に多く、微小異物の分析は困難であり、しかも微小部分の分析法は数少ない。それにもましてICパターン上の分析は、チャージアップとの戦いである。これを防ぐため、前述したように、電子の斜め入射で二次電子の発生効率を1以上にして表面電位を正にすることにより、表面を平衡状態にする。この写真を見てわかるように、目的の汚点はチャージアップしていないが、パターンのふちの角は明るくなってチャージアップしていることがわかる。図2(A)は汚染の部分のオージェスペクトルであるが、周囲のチャージアップの影響で雑音が多く、測定しにくい。そばの正常表面スペクトル図2(B)に比べ、Cが大きくClもあるので、HClかKOHとレジスト等の有機薬品の残渣との反応で、下地にある窒化膜中の

写真1 Si 窒化膜上の汚染

図1 マイクロプローブ電子分光装置

図2 Si窒化膜上のオージェスペクトル
(A) 汚染表面 (B) 正常表面

Si と O を結合したもののと思われる。K については C (272 eV) に近い 250 eV にあり判別はむずかしい。Cl は何回もの測定で痕跡程度であることも確認しているもののほとんどはガス状になったり洗浄で流れてしまっているらしい。このような表面分析では、測定までの試料保存状態により、表面に大気中の O や CO_2 が吸着し、またホコリなどで汚染されるので、それとの区別を判断するのは非常に困難となる。

2-2-2 薄膜変質層の分析

IC パターン中の MOS 素子に、図 3 (A) のような構造が作られる。Si 表面上に酸化膜と窒化膜を重ねた時、写真 2 のように上から見ると、窒化膜と下地との境界付近酸化膜側に白いストライプが出来ており、これが電気的特性に劣化をもたらす。この白いストライプは、通常ホワイトリボンと呼ばれている。これまでも、このホワイトリボンの生成原因は検討されてきたが、下地 Si と酸化膜との界面が窒化していることはほぼ解っていた。しかし、直接観測する手段がなく、確認することができなかった。これを、マイクロプローブオージェ分析によって始めて確認した例がある⁸⁾。図 3 (A) のように、2 つの窒化膜に挟まれた酸化膜中に、外部からの水分の侵入によって、窒化膜からの N とによって NH_3 を作り、これが境界に近い部分に定着し、窒化膜に近い膜を作るという仮説をたてた。この現象を確かめるため、注意深く Ar^+ スパッタでエッチングしながら、酸化膜中の各

写真2 ホワイトリボンの顕微鏡写真

窒化層形成モデル

図3 ホワイトリボンの発生
(A) 発生過程 (B) 定着

部分の Si, N, O のスペクトルをとったものが図 4 である。このホワイトリボンの幅がせいぜい $1 \sim 2 \mu\text{m}$ しかなく、かつ深いところにあるため困難を極めたが、まず酸化膜上の窒化膜を化学エッチングで取り除き図 3 (B), あとを Ar^+ ビームでラスタースキャンしながら均一にエッチングし、測定した。結果として、図 4 に示したように仮説通り N の存在が確認された。ここで注意すべきことは、均一にエッチングすることである。SAM 型オージェ分析装置の場合、エッチングするためのイオン銃が試料表面に対して斜め入射の形になっているため、IC のような表面に凹凸の多いものはそのままの形でエッチン

図4 ホワイトリボンのNオーグエスペクトル

写真3 ボンディングパッドSEM写真

グされないで、どうしても変形してしまう。従って、目的の個所がイオンビームの影にならないようにする必要がある。

2-2-3 ボンディングパッド不良分析

ICのチップの外部への取り出し電極としてのボンディングパッドにおいて、しばしばボンディング不良を起こす時がある^{9),10)}。不良品については、写真3のパッド部分のAl表面にFおよびClが存在し、Oも大きく検出されていることが図5(A)のスペクトルから見られた。このFやClは、エッチングのための薬品やスパッタエ

図5 ボンディングパッド不良のオーグエスペクトル
(A) チャージアップ効果
(B) イオンシャワー併用による分析

ッチングのガスが表面で化合して残存し、不活性化した薄膜を作っているものと思われる。この時ボンディングパッドの周辺は SiO_2 膜で覆われており、その部分だけチャージアップして光っているのがわかる。このようにAl部分がチャージアップしていなくても、周辺の影響を受けてスペクトルにシフトが起こり、特に低エネルギーで測定不能に陥る。しかし、Alの低エネルギー側のピーク、68 eVあるいは51 eVは見ることができないが、高エネルギー側のピークで判断できる。すなわち、Al表面はOによって酸化しており、1396 eVから1378 eVにシフトしたピークを示しているのがわかる。このようなチャージアップを防ぐため、 Al^+ イオンで弱くスパッタしながら、いわゆる中和しながら測定することがあり、図5(B)が測定された例である。しかし、この方法ですべてうまくいくとは限らない。

2-2-4 Al配線の分析

ICパターン上のAl配線のトラブルは多い。AlはIC製作において、現在でも扱いやすい金属であるけれども、いろいろと生じる異常現象のメカニズムは解明されていない。その一つとしてエレクトロマイグレーション現象がある。この現象は、通電中に電気化学的作用によってAl粒子が移動し、ヒルロック（突起）やボイド（陥没）を作り切断に至るものである。この解決法としては、

写真4 Al配線 (0.13 μm 厚)
の加速試験後の劣化

図6 Al配線のオージェスペクトルの熱処理による変化

粒子を荒くして粒界面を少なくし、AlにSiを数%混入する方法がとられている。

このAl配線もICの高集積化に伴ない微細化するため、Alの配線幅の縮小や薄膜化による断面積の減少が故障問題を深刻にする。現状では1 μm 厚前後で使用されているが、0.1~0.5 μm 厚になると様子が違ってくる¹¹⁾。まず、比較的低い温度による熱処理によってSiO₂上に作成した純Al配線では、SiO₂中からOおよびSiが侵入しAlの中で急速に拡散することが解った。この現象は配線抵抗を増加させ、厚さが厚いうちは問題にならなかったものが、薄くなると故障モードの変化に大きく影響する。図6は、熱処理温度が増加するにつれてオージェスペクトルのSi, Oが増加してくることを示し

図7 Al配線中の加速試験前後のオージェ信号プロファイル
(a) 加速試験前 (b) 加速試験後

ている。この試料を加熱通電する、いわゆる加速試験(ストレス)によって故障を起こさせた時のAl中の様子を調べた。2×10⁶A/cm²の電流密度で200℃の加熱条件で故障に至った薄いAlストライプは、写真4のようなヒルロックが連なった独特の様相を呈している。この時Al中に何が生じたかを図7に示している。このような場合のオージェ分析は、マイクロプローブの最も威力を発揮するところで、この方法以外では難かしい。図7はストレス前後の深さ方向プロファイルを示しており、

図8 Si-SiO₂-ポリ Si 系のオージェ信号プロファイル
(耐圧 24 V の試料, イオンエッチング併用)

ストレス前では最初の熱処理で導入された Si, O が膜全体に様に入っているのがわかる。ストレス後では、膜の中央部で Si が欠落し、O の分布共々表面と Si 側に分離しており、加速試験中の低い温度によっても再分布したことを示している。また、ヒルロックの連なりは電子流に沿ってできるが、これがヒルロック部分の電流密度の急激な変動のためと考えられるとしても、Al 中の不純物との関係は今のところ解明されていない。

2-2-5 SiO₂ 薄膜層の分析

Al や Si は、IC の製作には安定した材料として扱いやすいので使われるものであるが、一方では、オージェ分析から見れば最も不安定な材料と言える。Si 原子に O 原子が近づき結合すると、外殻電子の電荷密度分布が変わるにつれ、内殻電子中の価電子の結合エネルギーが変化する。このため、測定されるオージェスペクトル内の Si のピークは低エネルギー側にシフト (Si の化学シフト) すると同時に、O も高エネルギー側に多少シフトする。このように、SiO₂ や Al₂O₃ 等の酸化物のおおむね価電子数が大きいものはシフトしやすいと言える。次に、その特徴的な事例を示す。

IC 内の各素子の微細化において、MOS 素子のゲート酸化膜の薄膜化が余儀なくされ、大きな問題になっている。これには SiO₂ と Si との界面に、SiO_x と称される数 Å から数 10 Å の厚さをもった遷移領域が存在し^{(12)~(14)} (ないと言う議論もある)、SiO₂ が薄くなるにつれ (<100 Å) この領域の割合が増加し、SiO_x としての特性が大きく影響してくるからである。この遷移領域の議論は未解決であるため、ここでは行わない。SiO₂ が薄膜化すると電気的な耐圧が問題になる⁽¹⁵⁾。SiO₂ 上に CVD 法によって Si を堆積し、Si-SiO₂-ポリ Si 系をつくり、耐圧と Si のオージェ信号との対応を調べた。ポリ Si の

図9 クレータエッチ分析法

写真5 イオンビームエッチングによるクレータ

プロセス条件のばらつきによって下地の SiO₂ 耐圧が変わり、3種類のそれぞれ 18 V, 20 V, 24 V の耐圧のものについて、Si オージェピークとの関係を見た。SiO₂ の膜厚は 350 Å である。図8は耐圧が 24 V の試料について、各元素の深さ方向のプロファイルを、Ar⁺ イオンスパックしながらとったものである。Si 単体では 92 eV にピークを示し、SiO₂ 中では 76 eV にシフトするが、ここでは SiO₂ 中にも Si 単体を示す 92 eV の信号が出た。つまり、この SiO₂ は Si リッチになっていることを示している。イオンスパック併用によるスペクトル測定よりプロファイルをとる時の問題として、イオンあるいは電子ビームによる損傷、ノックオン現象、そしてイオンによるオージェ電子励起がある。従って解析の際には、このことも充分考慮しておく必要がある。一方、これを避けるための方法もある。それは、試料表面を斜め研磨して電子ビームをプロービングしてトラバースさせ、プロファイルをとる方法である⁽¹⁶⁾。しかし、研磨剤で研磨した場合固さの違う場所に段差がつき、ここに研磨剤がつまり、

チャージアップの原因になることが多い。そこで、これに変わる方法としてクレータエッチ分析法がある^{17),18)}。これは図9のようにイオンスパッタを斜め入射してクレータを掘り、その表面を電子ビームで掃引して、元素のオージェピークのプロファイルを求めるものである。写真5は上記試料をクレータエッチングしたSEM写真である。この方法で3種の試料を測定したのが図10である。この時の3つの試料のピーク値を直接比較できないので、同時に測定される92 eVと76 eVのピーク値を片方で正規化して比較した¹⁹⁾。図10から耐圧の低いほどSiO₂中の信号が小さくなっている。これは、Siリッチなものほど耐圧が低いことを表わしており¹⁵⁾、またOについてもSiO₂中ではオージェ電子エネルギーはシフトするが、耐圧の低いものほどシフトは少ない。これは、OがSiと結合するとエネルギーシフトすること起因しているが、その結合が多少少ないことを示唆している。

2-3 ヘテロ接合急峻性測定

もう一つ角度研磨による線分析で大きな成果を挙げた例を示そう。オージェ分析(AES)はもともと元素を検出する目的で発達したものであるが、マイクロプローブの特徴を生かした方法の一つとして、特定の元素の信号で掃引することによって、複合組成をもった多層膜の界面をきわだたせる測定ができる。

化合物半導体のヘテロ接合は発光素子に利用されるが、超微細構造を形成する場合の各々の界面ができるだけ急峻に変化させることが重要で、ヘテロ接合としての発光効率が決まる。本例では、気相成長エピタキシャル法によって得た多層のInP-InGaAs-InP接合面のコントラストを見るために、マイクロプローブで測定した²⁰⁾。通常、このような超微細構造の多層薄膜は分子線エピタキシャル法で作られるが、気相成長によっても可能なこと

図10 Si-SiO₂-PolySi系の耐圧と単体Siの含有度との関係

を示した特異な例である。問題は、構造の乱れによるEmission特性の低下であり、従って、界面がいかに急峻に変化しているかが重要な要素で、これを何らかの方法で測定して評価しなくてはならない。写真6のようにヘテロ接合は各層が50~400 Åの厚さであり、全体でも数千Åの厚さのため、そのままでは測定しにくい。そこで角度研磨を行い、なおかつ研磨による界面のだれをとるため軽くイオンスパッタし、清浄な界面を出す。この面をPのオージェ信号を使って各層の界面に垂直に掃引する。写真7に結果を示す。この時、掃引速度とビーム径が問題になる。ビーム径に関してはPのような感

写真6 InP-InGaAs系超微細構造写真

写真7 Pのオージェ信号による界面急峻度測定

写真8(A) SOI上の微細単結晶

写真8(B) 微細単結晶のラウエパターン

度のよいものではSEM像の倍率、すなわち一次電子ビーム径ではほとんど決まるため、できるだけ倍率を上げることである。掃引速度は速度を変化させ、その急峻度が飽和するまでの速度にすることによって、充分界面測定が可能になる¹⁷⁾。写真7は時定数が0.03 sec, 倍率3000倍で測定し層の厚さに対して、50 Å以下の分解能でその急峻さを測定した例である。

3. 新マイクロプローブ技術

マイクロプローブの他の分析技術で、最近目ざましく進展した例を示す。まず、半導体デバイスの最先端技術としてICの三次元化があり、その中で絶縁膜上へのSiの単結晶化が進められている。これはSiO₂上へCVD法などでポリSiを堆積させ、レーザービーム等で溶融

図11 ラウエパターンによる方位測定図

し単結晶を作る技術で、更に単結晶化したSi上にICを作っていくものである。この結晶化技術はSOI (Silicon On Insulator) と呼ばれ、IC製作に必要な単結晶面を作るものであるが、Siの結晶方位のコントロールが重要な技術となる。現在最も進んだレーザー溶融技術による結晶面積は、幅が約50 μmである。従って、このような微小結晶面の方位を測定するのが非常に困難となる。しかし、最近X線回折技術が向上し、このような微小面でも測定可能になった。写真8はSiO₂上のポリSiをレーザーのダブルビーム法で50 μm幅を単結晶化した時のX線微小焦点回折法によるラウエパターンである。写真8ではパターンは見にくいので、図面化したもので示す(図11)。はっきりと(100)の方位を示すパターンが出ており、50×100 μm²の単結晶およびその方位を確認することができた²¹⁾。

もう一つの話題としてイオンマイクロプローブ質量分析法(IMA)は、これまでイオンビーム径が実用的にはせいぜい数μm^φであったが、最近では500 Åにまで絞り、ICのような微小パターンをもったものにも大幅に応用できるようになった。写真9はICの電極付近のNaの汚染を、イオンビーム径に相当する微小点によって示されたもので、これによって最も感度よく全元素を分析できる方法であるIMAの応用範囲が広がったといえる。これまでも、半導体あるいはICに対してIMAが使われることが多くなってきており、これが分析の微小化によって飛躍的に使われることが予想され、分析技術も向上するものと思われる。

4. おわりに

半導体デバイス、特にICのプロセス中の多くの分析例のうち、ほんの一部のマイクロプローブ分析例を示し

写真9 IMA (500 Å プローブ) によるIC上のNa汚染分布測定〔丸文社提供〕

だが、これだけを見てもいかに変化に富んだ分析対象あるいは分析技術があるかが解る。更に分析法、技術のみならず半導体およびそのデバイスプロセスをも熟知していないと適確な分析ができなくなってきた。これからもより一層この傾向は強まるものと思われる。それとともに、ICに代表されるように半導体素子が微細化の傾向を強めれば強めるほど、マイクロビームアナリシスによる直接観測が必要になってくる。この機を踏まえて、切

磋琢磨し新しい分析法の発見と、より一層の分析技術の向上を期待したい。

本論文中の非SI単位のSI単位に対する換算表

単位記号	SI単位による値
Torr	1 Torr = 1.33×10^2 Pa

文 献

- 1) 染野 植, 安盛岩雄; 表面分析 (1976, 講談社)
- 2) A.W. Czanderna ; *Method of Surface Analysis*, p.159 (1975)
- 3) 日本学術振興会編; マイクロビームアナリシス (1985, 朝倉書店)
- 4) 小田哲治; 静電気学会誌, **2**, [4], 248 (1978)
- 5) 片山良夫, 白木 寛; 日本物理学会誌, **34**, [7], 599 (1979)
- 6) 井口裕夫; 表面科学, **3**, [4], 27 (1982)
- 7) P.H. Holloway and H.J. Stein ; *Electrochem. Soc. Extend. Abstr.*, No.75-2, 218 (1975)
- 8) T. Ogawa and M. Nakano ; *Electrochem. Soc. Extend. Abstr.*, No.199 (1982)
- 9) 鹿又一郎, 早川和延; 応用物理, **47**, [4], 348 (1978)
- 10) R.K. Lowry *et al* ; *Sol. St. Technol. (JAPAN)*, **3**, [2], 30 (1980)
- 11) 誉田忠義, 小林郁朗; 真空, **23**, [7], 346 (1980)
- 12) J.S. Johannessen and W.E. Spicer ; *Appl. Phys. Lett.*, **27**, [8], 452 (1975)
- 13) C.R. Helms ; *ibid.*, **33**, [8], 767 (1978)
- 14) J.S. Johannessen and W.E. Spicer ; *J. Appl. Phys.*, **47**, [7], 3028 (1976)
- 15) D.J. Di Maria, R. Ghez and D.W. Dong ; *J. ibid.*, **51**, [9], 4830 (1980)
- 16) 鳥飼俊敬, 小川正毅; 真空, **22**, [12], 557 (1980)
- 17) 玉木幸裕, 松本 潔, 能代 誠; 表面科学, **4**, [2], 21 (1983)
- 18) A. Van Oostrom ; *Surface Sci.*, **89**, 615 (1979)
- 19) J.S. Johannessen, W.E. Spicer and Y.E. Strausser ; *J. Appl. Phys.*, **47**, [7], 3028 (1976)
- 20) K. Kodama, M. Ozeki and J. Komeno ; *J. Vac. Sci. Technol.*, B1, [3], 696 (1983)
- 21) 河村誠一郎, 佐々木信夫, 岩井 崇, 中野元雄; 電子通信学会電子材料・部品研究会 CPM 83-13, 15 (1983)