

同時角度分解法XPSによるデバイス表面の最新分析事例

筑波事業所 塩原 利典 / 飯田 裕幸

1 はじめに

近年、半導体デバイスの微細化が加速し、MOSトランジスタのゲート絶縁膜の等価酸化膜厚は1nmを切るようになっている。このような薄膜ゲート絶縁膜の電気的な特性制御のため、膜の組成と構造を正確に知ることが重要である。

本稿では、デバイス評価に用いられる表面分析装置全般の紹介と、最新機能を備えた同時角度分解型XPSをいち早く導入したので、その測定原理と測定事例について紹介する。

2 表面分析

2.1 表面分析について

表面分析とは一般に真空中で試料表面にプローブと呼ばれる電子・原子(イオン)・光(X線)などを照射し、表面から発生する信号を検出することにより試料表面の元素分析

や状態分析を行う手法である。

一次側で用いるプローブの種類により固体表面での相互作用は異なり、発生した信号を選択的に検出することでそれぞれ手法は分類される。(図1)

例えばプローブが電子でオージェ電子を検出する場合はオージェ電子分光法(AES)となり、微小異物や微小欠陥あるいは極表面の元素分析などに用いられるほか、イオン銃を併用することで元素の深さ方向分析にも用いられる。

またイオンを照射して発生した二次イオンを検出する場合は二次イオン質量分析法(SIMS)と呼ばれ、ドーパント元素の濃度や深さ方向分布、あるいは膜中の不純物元素の分析などに用いられる。この手法には質量分離を飛行時間で行うものもあり飛行時間型二次イオン質量分析法

(TOF-SIMS)と呼ばれ、試料最表面の微量な金属、イオン成分、有機成分の分析に適している。

2.2 XPS測定原理

X線光電子分光法(XPS)は、オージェ電子分光法(AES)や、二次イオン質量分析法(SIMS)などとともに、表面分析に分類される手法である。

XPSでは、まず超高真空中に試料を導入し、この試料表面にエネルギー幅の小さいX線(主にAlK線、MgK線)を照射し、光電効果により試料中の構成原子の主として内殻の電子軌道から真空中へと放出される光電子の数と運動エネルギーを検出する分光法である。模式図を図2に示す。

フェルミレベルを基準にした場合、 E_{kin} を発生した運動エネルギー、 h を入射したX線のエネルギーとすると、放出した電子の試料中における結合(束縛)エネルギー E_b は、下記に示す関係がある。

$$E_{kin} = h - E_b$$

ここで E_b は元素ごとに異なることから、 E_{kin} を測定することにより、容易に元素の同定が可能である。また、エネルギー分解能良く E_{kin} を測定することで、ケミカルシフトと呼ばれる

プローブが電子の場合	プローブがイオンの場合	プローブがX線の場合
検出信号: オージェ電子 オージェ電子分光法 AES (Auger Electron Spectroscopy)	検出信号: 二次イオン 二次イオン質量分析法 SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)	検出信号: 光電子 X線光電子分光法 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

図1 プローブと固体表面との相互作用

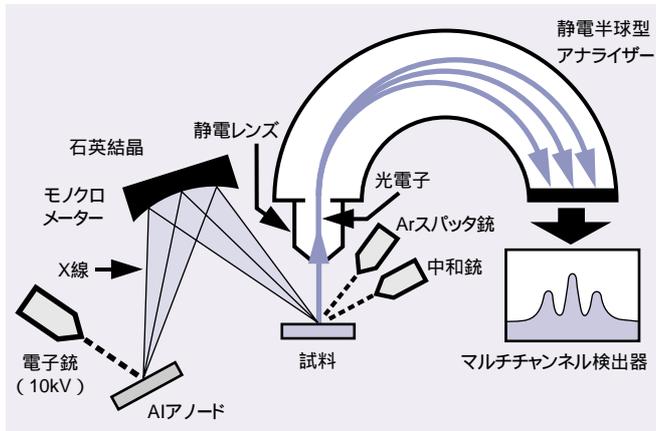


図2

更に微妙な変化が観測され、この変化量から結合状態に関する知見も得られる。また、発生した光電子が非弾性散乱や弾性散乱せずに真空中に脱出し、検出される電子は表面近傍の電子に偏っているため、XPSは試料最表面に限定した分析である。

このようにXPSは最表面から数nm迄の深さにおける化学結合状態や組成、膜厚、電子状態の知見が得られる手法である。

2.3 同時角度分解法について

近年のゲート絶縁膜の極薄膜化に代表されるように、半導体デバイス

はXPSの情報深さよりも浅い領域まで薄膜化が進み、かつ、絶縁膜を構成する元素の“膜中分布”が、デバイスの特性に影響する要因の一つもなっている。このことから、XPS

を利用して極薄膜の膜中分布を求めるのが困難となってきている。

このことに対応するため、最近では、角度分解法XPS (Angle Resolved : ARXPS) つまり光電子の脱出角を小さくし、薄い層の分析や非破壊での深さ方向分析を行うことがトレンドとなってきている。

しかし、測定試料を傾斜させ、光電子の検出角度を段階的に可変する測定のため、測定時間が長時間となること、試料に照射されるX線のビームサイズが角度ごとで異なってくるといったウィークポイントがあり、また、試料表面近傍での光電子の異常散乱が避けられ

ないことから、今まで非常に敷居の

高い分析手法であった。

このような従来の装置での角度分解測定を解消するため、光電子の運動エネルギーと光電子の脱出角を同時に検出できる二次元検出器を備えた同時角度分解型XPSを導入した。これにより、従来装置では不可能であった試料傾斜無しの角度分解測定を行うことができる。

例として薄膜SiO₂をARXPS測定したSi(2p)スペクトラを図3に示す。横軸が結合エネルギー値、縦軸がピーク強度である。但し、縦軸はそれぞれのスペクトルが重ならないように再配置させているため、任意強度となっている。

図から分かる通り、表面側のスペクトルではSiO₂由来のピークが支配的であるが、バルク側では基板Siのピーク強度が増大していることが分かる。

その後、各角度(試料法線に対する光電子の検出角)より得られたスペクトルを、それぞれ基板のSiとSiO₂とでピーク分離することで、横軸がAngle、縦軸が濃度などのAngleプロファイルが得られる。一例として、SiON膜のAngleプロファイルを図4

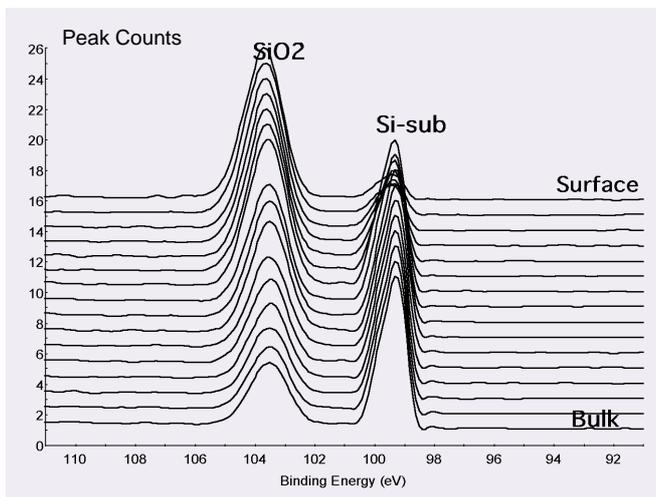


図3

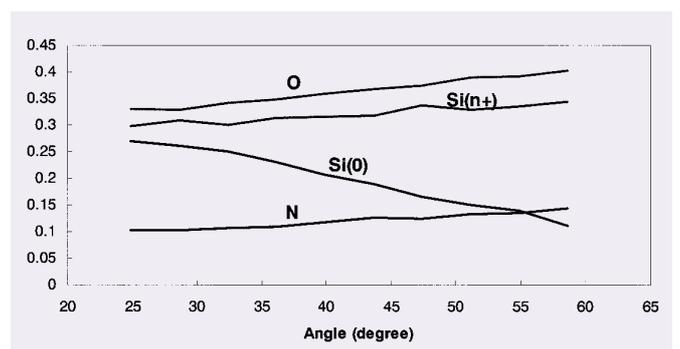


図4

に示す。

Angleプロファイルは定性的には
デプスプロファイルと言えなくもな

いが、内部側の濃度は表面側の濃度
も含んだ値であるため、これらをつ
離し、“定量的な”デプスプロファイ

ルを構築しなくては
いけない。この
ため、次のステッ
プとして最大エン
トロピーを用いた
アルゴリズムでシ
ミュレーション計

算を行い、最も確からしいプロファ
イルを抽出している¹⁾。

3 評価事例

3.1 ゲート絶縁膜評価事例

近年のMOSトランジスタのゲート
絶縁膜の等価酸化膜厚は1nmを切る
うとしている。その結果、ゲート電
極をドーピングしたボロンがゲート絶縁
膜を突き抜けてシリコン基板まで達

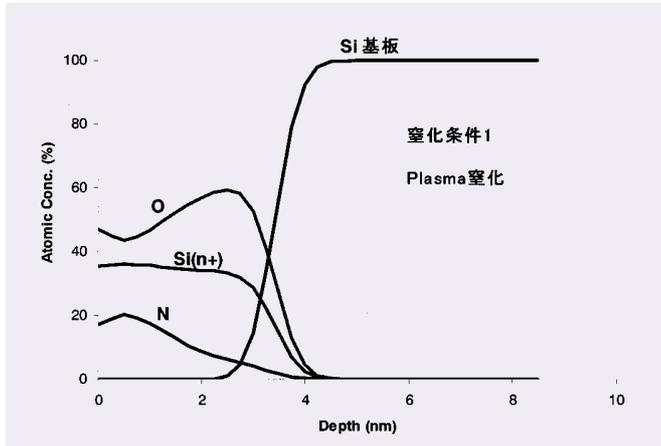


図5

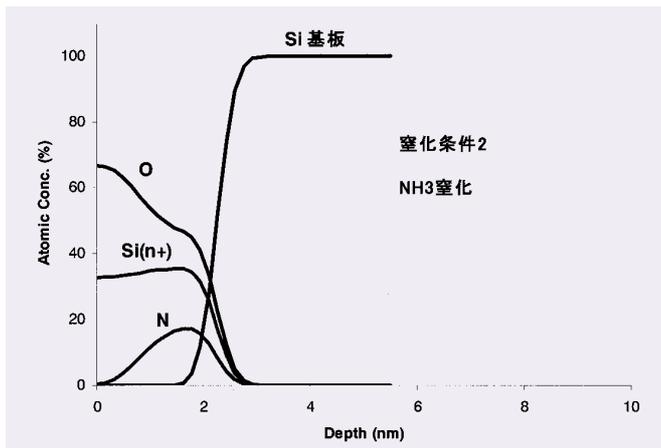


図6

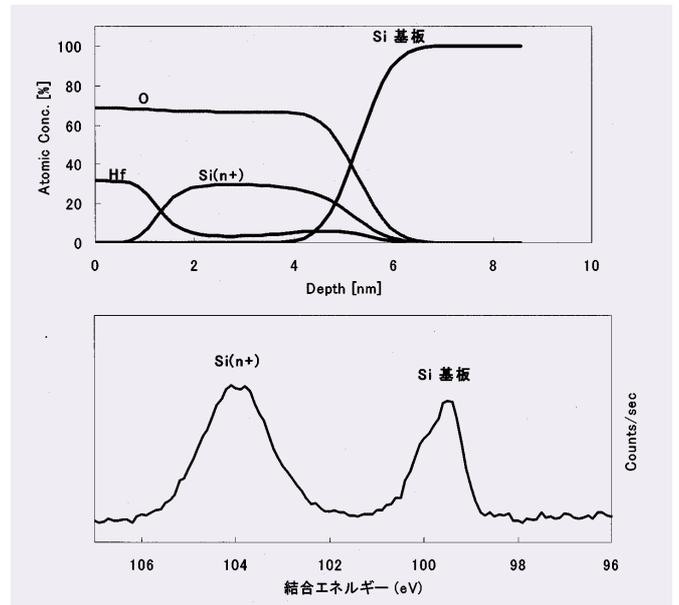


図8

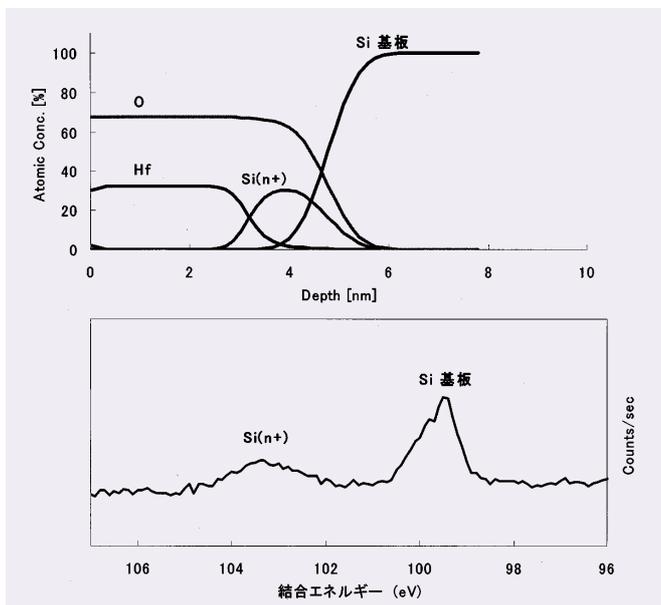


図7

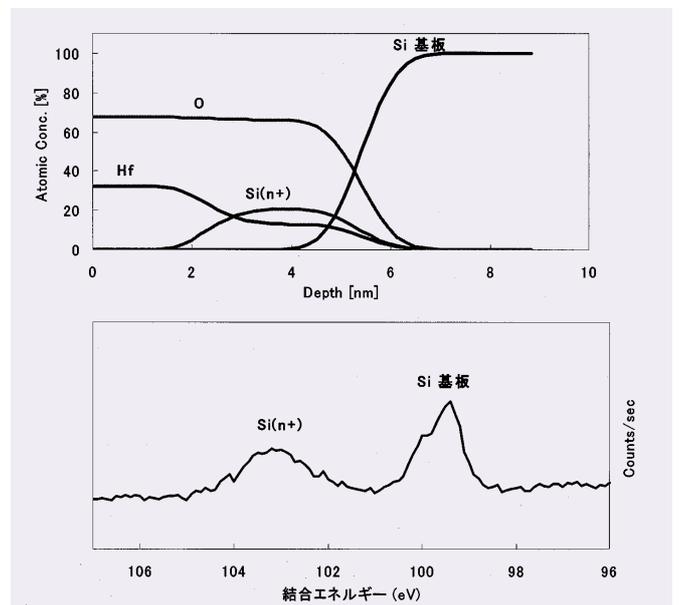


図9

すること²⁾や薄膜化に伴うトンネルリーク電流の増大が問題となってきた。このため、従来のゲート絶縁膜材料であったSiO₂に変わる材料として、ボロン突き抜け耐性に優れたSiONや、SiO₂よりも誘電率が高く、SiO₂よりも物理膜厚を稼ぐことができる、いわゆるhigh-k膜が開発されてきている。

図5及び図6に窒化条件のことなる2種類のSiONデプスプロファイルを示す。

窒化方法は種々あるが、Nが基板界面付近に分布を持つ場合、界面粗さの増大による移動度の低下が懸念されるため、界面側はSiO₂層が望ましいと言われている。

ARXPSの結果から、窒化条件1では、Nは表面近傍に存在しており、Si基板界面はほぼSiO₂の状態であるが、窒化条件2ではNは界面付近に存在しており、条件の違いによる差が認められている。

次にhigh-k膜の事例としてHfO₂膜のデプスプロファイル及びSi(2p)スペクトルを図7-9に示す。よく知られている通り、Si表面にHfO₂膜などを直接成膜した場合には、Siとの界面特性が良好ではないことから、Si上にSiO₂を下地膜として成長させた後にHfO₂膜を成膜することが行われている。

図の通り、各種成膜条件で、下地膜の膜厚が異なっていることが認められ、また、HfO₂膜とSiO₂膜との層分離が不明瞭となっており、下地膜

との相互拡散も示唆される。なお、発生メカニズムの詳細な把握については、結晶性評価なども別途実施する必要があると思われる。

3.2 Cu膜評価事例

配線形成行程において、従来のAlに代わり、より低抵抗を有するCuが次期配線材料として注目を浴びている。

ここでは、Cuの防錆剤としてよく知られているベンゾトリアゾール(BTA)をCu表面に付着させ、ARXPSを行った事例を紹介する。

BTAは古くからCuの防錆剤として知られているが、Cu表面への吸着形態はいくつか説があり、Cu表面には直接吸着せず、表面に薄いCuOx層を介して吸着すると言われている³⁾。

得られたデプスプロファイルから、CuOxに由来するOがBTA/Cu界面付近に分布していることが認められたことから、CuOx層を挟んで吸着していると思われる。(図10)

4 おわりに

薄膜の組成分布を得る手法として、従来からTEMやSIMS、最近では高分解能RBSがある。各手法毎にそれぞれ特色があるが、同時角度分解法XPSを用いる最大のメリットとして、結合状態についての知見と、結合状態別の深さ分布の両方を得られ

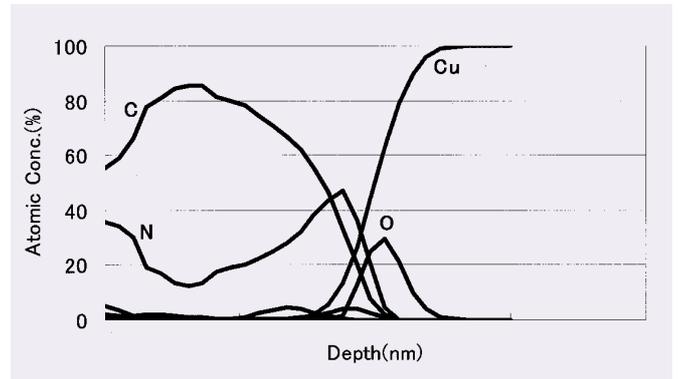


図10

ることと思われる。

今後もシミュレーションデプスプロファイルの“定量精度”の向上、より実デバイスに近い電極付ゲートスタック構造への適応など、あらゆる半導体デバイス評価にシームレスに適用できるものと考えられる。

なお、本文は一部「電子材料」2006年6月号に掲載したものを含んでいる。

文献

- 1) 坂本孝孝：第34回 薄膜・表面物理基礎講座テキスト，P.35～40（2005）
- 2) 品川盛治 他：第10回 ゲートスタック研究会 - 材料・プロセス・評価の物理- 予稿集，P.29
- 3) 青木秀充：Cu/Low-k洗浄技術，クリーンテクノロジー-2003年，12月号，P5（2003）



塩原 利典
(しおばら としのり)
筑波事業所



飯田 裕幸
(いいた ひろゆき)
筑波事業所