

微小・微細・微視のための分析評価技術

筑波事業所 中津 和弘
橋本 善明
佐渡 学



中津 和弘
1988年 同志社大学工学部化学工学科卒業
同年 (株)住化分析センター入社
SIMSを担当、現在に至る



橋本 善明
1989年 東邦大学理学部化学科卒業
同年 (株)住化分析センター入社
顕微鏡全般を担当、現在に至る



佐渡 学
1994年 筑波大学第一学群自然科学類卒業
同年 (株)住化分析センター入社
TOF-SIMSを担当、現在に至る

1 はじめに

優れた機能を持つ先端材料は、例えば微小粒子の物性、化学組成、結晶構造、微細形状などの特徴を利用している。特に、薄膜化、多層膜化、微細化が進む半導体デバイスをはじめとする電子材料では、その研究開発やプロセスモニタリングの場において、材料の表面や微小領域に関する分析評価技術がこれまで大きな役割を果たしてきた。本稿では私たちが行ってきた微小領域を対象とした分析評価技術の一部について概要およびその応用例について紹介する。

2 分析手法の概要

一般に表面や微小領域と呼んでも、その表面深さや微小域の大きさは対象となる材料分野でかなり異なっている。また、個々の分析手法にはそれぞれ長所や欠点を持っている。したがって、評価を行う個々の分析手法について感度、空間分解能、分析領域、分析深さ、化学情報能などの正しい理解が必要とされ、求める情報に応じてそれ

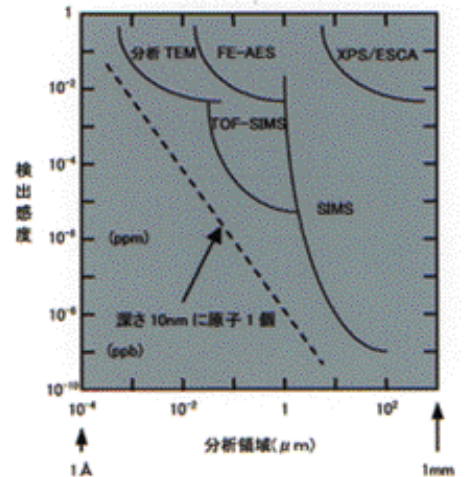


図1 分析領域と検出感度との関係

ぞれの分析手法を選択することが重要である。表1に代表的な分析手法について得られる情報を示す。

これら各種分析手法から得られる情報は、主として材料(固体)と照射するプローブ(電子、光、イオン)との相互作用に起因している。特に微小領域を分析評価の対象とする場合、プローブ径が重要なポイントとなる。ビーム径は電子(特に電界放射型銃による)が最も微細に絞ることができるので微小領域に対する適応能力が最も高く、次いでイオン(特に液体金属イオン

表1 各種分析手法から得られる情報

分析手法	プローブ	信号	得られる情報
分析TEM (X線分光法/可視光線電子顕微鏡)	電子	X線・電子(透過・回折)	元素分析・微小領域の構造
FE-AES (電界放射型オージェ電子分光法)	電子	オージェ電子	元素分析・イオン深さの 析用で深さ方向分析
XPS/ESCA (X線光電子分光法)	X線	光電子	元素分析と化学状態・イオン深さ との析用で深さ方向分析
SIMS (二次イオン質量分析法)	イオン(ビーム)	二次イオン	元素分析と深さ方向分析
TOF-SIMS (飛行時間型二次イオン質量分析法)	イオン(パルス)	二次イオン	異位種の元素分析と化学情報

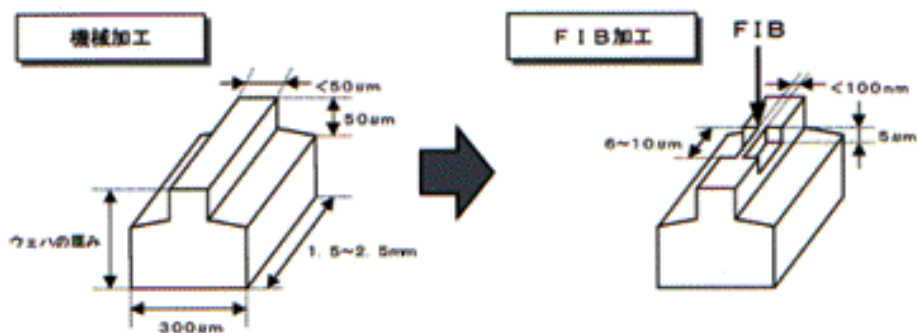


図2 TEM観察用試料作製の概略

源), 光 (X線など) の順になっている。図1に各種分析手法について分析領域と検出感度との関係を示す。分析TEMが微小領域に対する適応能力が最も高く、次いでFE - AESやTOF - SIMSと言えるが、通常は分析領域が小さくなるほど検出感度が低下するので注意しなければならない。

次に、微小領域における分析評価技術の応用例として「特定微小領域が観察および分析可能なFIB加工によるSEM / TEM観察」および「微小領域において高感度分析可能なTOF - SIMS」を紹介する。

3 応用例

3.1 FIB - SEM / TEM観察

(1) FIB加工の必要性¹⁾²⁾

近年の半導体デバイスプロセスでは、高集積化に伴って構造の微細化が進み、メモリー容量が256M~1Gにおける素子の最小寸法は0.2~0.15 μm と非常に微細になっている。このような状況から、デバイスの不良解析においてSEM(走査型電子顕微鏡)による観察および分析では限界にきており、SEMに変わってTEMによる観察および分析が多く用いられるようになってきている。

しかしながら、TEMによる観察を行う際には試料を薄片化しなければならず、特に不良解析といった特定微小領域を対象とする場合、これらの部位を選択的に薄片化することは困難もし

くは不可能であった。最近、FIB(集束イオンビーム)を用いたSEM / TEM観察用試料作製法が急速に発達し、デバイスの不良解析においてFIB - SEM / TEM法の必要性が高まってきた。

(2) FIB加工の特徴³⁾⁴⁾

特長その1:

特定微小領域の選択的SEM / TEM観察用試料の作製ができる

FIBにはSIM(走査型イオン顕微鏡)の機能を有しており、その像分解能は10nm以下である。したがって、SIM像を観察しながら加工が可能のため、サブ μm レベルの特定微小領域でも容易に加工できる。図2にTEM観察用試料作製の概略図を示す。

特長その2:

試料作製における時間の大幅な短縮ができる

試料の薄片化において、従来法(切断 研磨 イオンミリング)では最短期間でも3~4日程度は要したが、FIB加工による試料作製では約1日あれば観察が可能となる。

特長その3:

試料作製における選択性が少ない

FIB加工では、試料表面に対して垂直方向からGaイオンビームを照射させるため、試料構成元素の違いによるエッチングレートの差が生じにくく、試料内容をあまり選ばない。特に多層

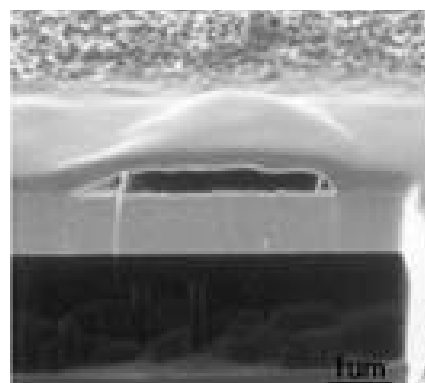


図3 表面凸状異常部の断面SEM

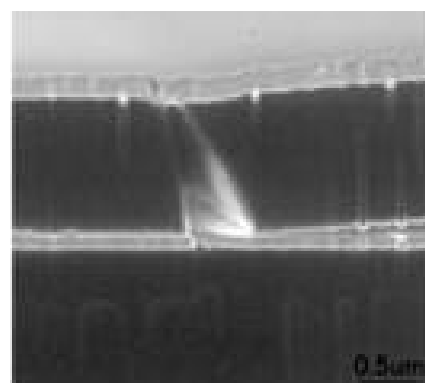


図4 電気特性異常部の断面SEM

膜からなる半導体デバイス等には有効である。

(3) FIB - SEM / TEM観察の応用例

応用例その1:

多層膜構造の断面SEM観察

図3は表面凸状異常部を断面SEM観察した例である。凸状異常部の内部は表面より1層目 / 2層目の界面にて空孔が発生しており、これによって表面に凸状異常が発生したものと推測される。

図4は電気特性異常部を断面SEM観察した例である。膜構造内部には表面より3層目にマイクロクラックが発生している状況が観察されている。したがって、電気特性の劣化はこのマイクロクラックに起因していると推測される。

応用例その2:

配線コンタクト部の断面TEM観察

図5はコンタクトホールチェーン群である。配線幅は約1.5 μm で、この

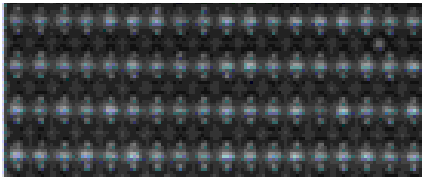


図5 コンタクトホールチェーン群
(光学顕微鏡写真)

中より1個のホールを選んでFIB加工を行った後、断面TEM観察した結果を図6に示す。メタル1 / メタル2の界面にてコンタクト状態およびバリアメタルの形成状態が鮮明に観察されている。

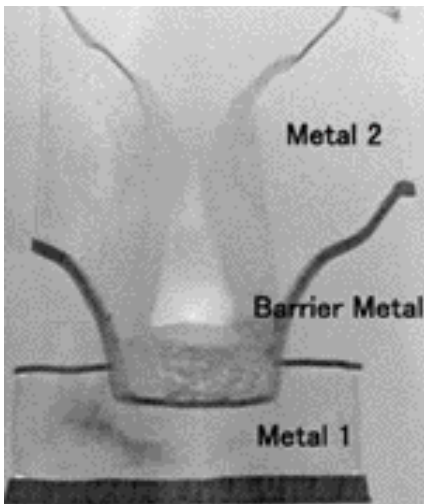


図6 配線コンタクト部の断面

3.2 TOF - SIMS

(1) TOF - SIMSの原理⁵⁾

TOF - SIMSは、その名が示すとおり、SIMSの一種であり、試料表面にイオンを照射した際に発生する2次イオンのマススペクトルを測定し、試料表面に存在する物質の情報を得る表面分析法である。図7に模式図を示す。Ga⁺やCs⁺等の1次イオンを低電流かつパルス化して試料表面に照射し2次イオンを発生させる。発生した2次イオンは一定の電場で各々の質量に応じた速度に加速される。したがって質量に応じて検出器に到達するまでの飛行時間が異なることになり、2次イオンの飛行時間を測定することにより質量分析ができる。

(2) TOF - SIMSの特徴

TOF - SIMSがダイナミックSIMS(一般にSIMSと呼ばれる)と大きく異なるのは、元素の定性だけでなく、検出される分子イオンやフラグメントイオンなどから、試料表面の化学構造に関する情報も得ることができるという点である。化学構造情報を取得可能な表面分析法にはほかにFT - IR(フーリエ変換赤外分光法)や、XPS / ESCAが挙げられる。これらも非常に有益な情報を与えてくれる分析手法であるが、TOF - SIMSはこれらと比較して高感度である(検出下限: ppmレベル 微量成分の分析が可能)、空間分解能が高い(最小ビーム径: 直径0.2 μm 微小領域の分析が可能)という点で優れている。

(3) TOF - SIMSの応用例

応用例その1:

フィッシュアイの分析

フィッシュアイとは透明な高分子フィルム中に透明または半透明の魚の目のような粒子が残ることをいう。原因として、

- 1) 局部的に重合度が高くなっている、
- 2) 混練時にゲル化が遅れたレジジン、
- 3) 分散不良、
- 4) 異物の混入など

と考えられているが、製造条件等によ

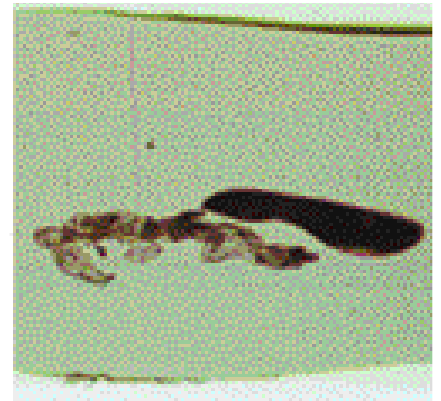


図8 フィッシュアイ断面の光学顕微鏡写真

り原因は様々であると思われる⁶⁾。

分析に使用した試料はポリ塩化ビニル(PVC)の透明フィルム中に生じた直径200 μm程度のフィッシュアイであり、マイクロームで断面を出したものを測定した。その結果、フィッシュアイ断面の光学顕微鏡像で見られた異質物(図8)と、カルシウム、フォスフェート、ステアレート等に由来するイオンの分布(図9)が一致することがわかった。これらはいずれもPVCに添加剤として用いられる物質であり、このフィッシュアイは添加剤が十分に分散しなかったために生じたものであると考えられる。

応用例その2:

ウェーハ表面微小異物の分析

図10はウェーハ表面に付着した微小異物の定性を行った例である。異物

サイズは直径数μmである。異物のみのスペクトルと正常部のスペクトルを比較すると、正常部ではSi酸化膜に由来するイオンのみが検出されているのに対し、異物からは硫酸塩由来のイオンが検出されていることがわかる。

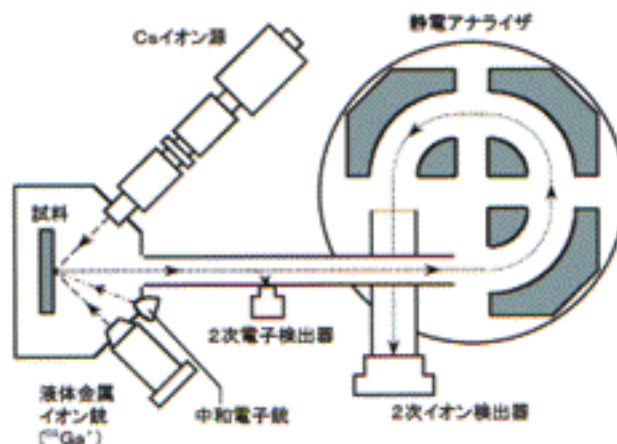


図7 TOF-SIMSの模式図

2次イオンイメージ

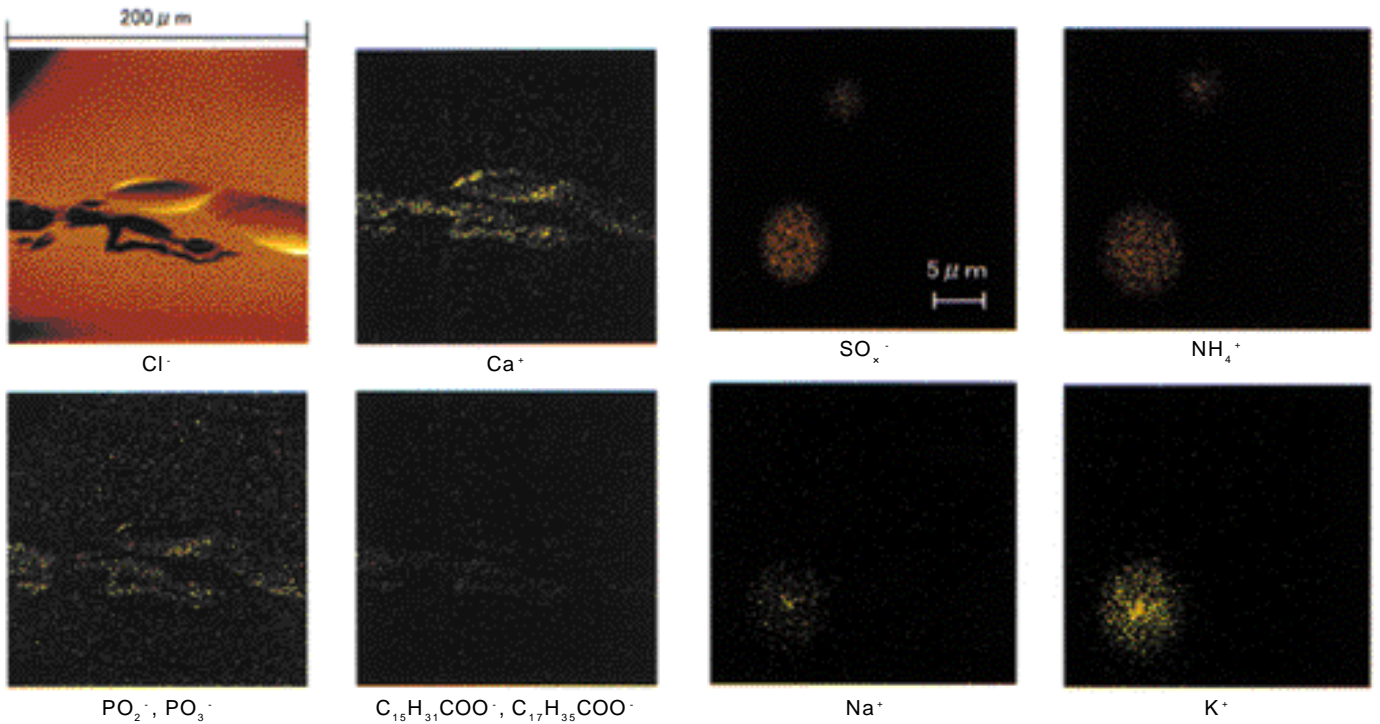


図9 フィッシュアイの2次イオンイメージ

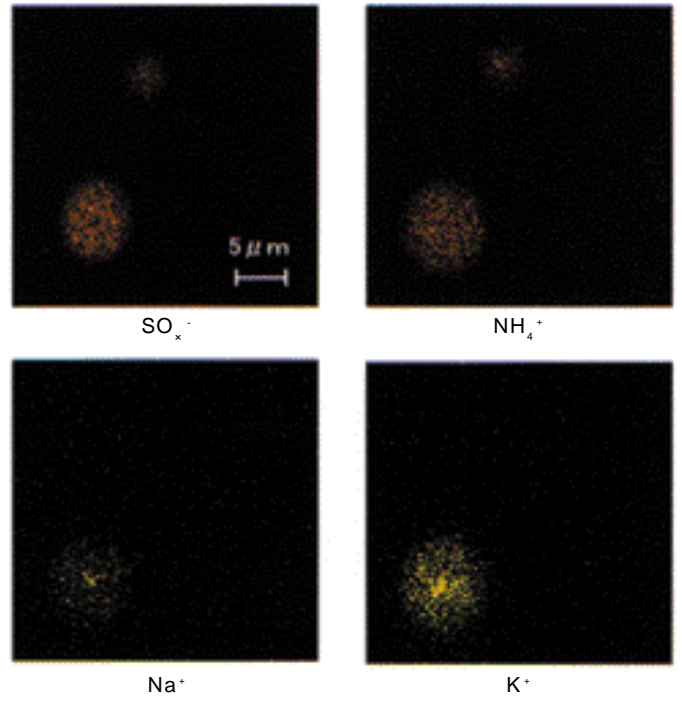


図11 異物発生ウェーハの2次イオンイメージ

測定（図11）を行ったところ、硫酸イオンとNH₄⁺、Na⁺、K⁺等の分布が一致し、異物は硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等の硫酸塩であることが判明した。

4 おわりに

高機能性材料の研究開発やプロセスモニタリングにおいて、表面や微小領

域に対する分析評価ニーズは確実に高まっている。特に近年の半導体デバイスプロセスでは、すでに結晶構造、欠陥は原子レベル、環境汚染はpptレベル、膜厚はnm、パーティクルは0.01 μm以下、膜質は単原子層での結合状態などの分析評価が可能な技術が要求されている。これらの要求に対して分析評価技術がどこまで対応できるのか

が材料開発等に大きな影響を与えることは間違いない。

当社では従来技術の改良を行うとともに、まったく新しい原理に基づく手法の開発検討や導入を積極的に進めている。より多くの皆様に「微小・微細・微視の世界」をご提供できれば幸いである。

文献

- 1) 足立達哉 電子顕微鏡 Vol.30 No.3 p.237 - 244 (1996)
- 2) 足立達哉 杉山安彦 岩崎浩二 マイクロビームアナリシス第141委員会 装置化検討ワーキンググループ研究会資料 p.1 - 6
- 3) 石谷 亨 電子顕微鏡 Vol.32 No.1 p.28 - 32 (1997)
- 4) T.Ishitani H.Tsuboi T.Yaguchi H.Koike J.Electron Microscopy Vol.43 No.5 p.322 - 326 (1994)
- 5) SCAS NEWS Vol.3
- 6) 「プラスチック材料講座14塩化ビニル樹脂」日刊工業新聞社 (1963)

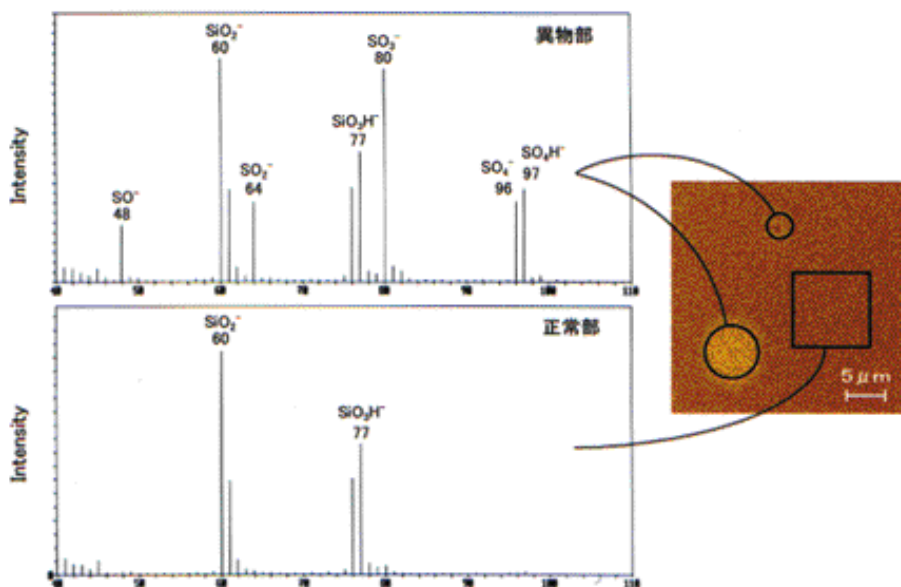


図10 異物発生ウェーハの2次イオンマススペクトル