

薄膜の評価技術

— 結晶性の評価方法 —

前号では、1 μ m以下の薄膜の厚さや組成の評価を中心に、7つの分析手法を紹介した¹⁾。今報では薄膜の結晶性の評価手法を紹介する。薄膜の結晶構造や結晶粒の大きさなどの結晶性を評価する方法として、X線回折法と電子線回折法を簡単に紹介したあと、ラザフォード後方散乱分析におけるチャネリング現象を利用した結晶性の評価方法を紹介する。

結晶性の評価

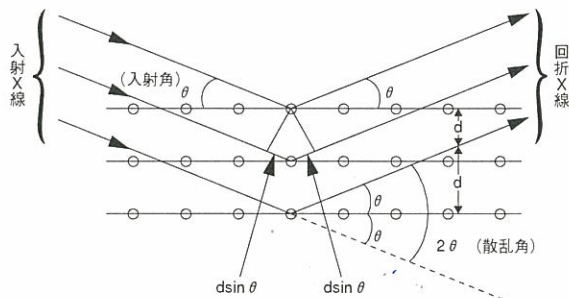
コンピューターのメモリーに使われるDRAM (Random Access Memory)などのシリコンデバイスの配線材料として、アルミニウムやポリシリコンなどが使われている。アルミニウムの配線では、大きな電流を流したときに電子の流れによって原子が移動する、いわゆるエレクトロマイグレーションという現象によって断線することがある。この断線は結晶粒界の三重点で起こりやすいことから、実際の配線では結晶粒を粗大化させてバンブー構造と呼ばれる構造にすることによって、エレクトロマイグレーションによる断線を起こりにくくしている。またポリシリコンの配線では、抵抗値と結晶粒の大きさに相関があり、通常結晶粒が小さいほど小さな抵抗値を示す。このように結晶性は材料の特性を決める重要な性質の一つである。

X線回折法

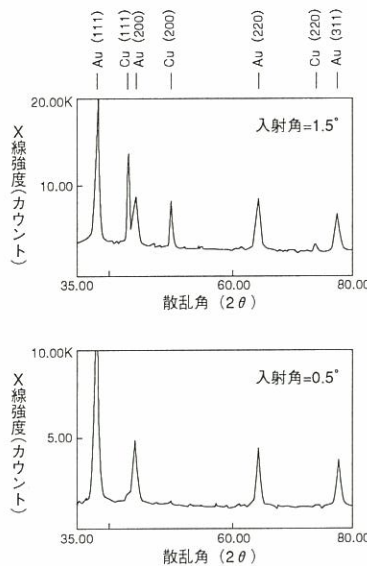
結晶質の材料では、X線回折スペクトルを標準スペクトル(JCPDカード)と照合することによって化合物や相の同定ができる。X線回折パターンをえるためには、第1図に示す配置で入射角(θ)と回折角が同じになるように試料と検出器を回転させながら測定するが、通常の測定では検出深さは数100nm~20 μ mであり、100nm以下の厚さでは回折X線の検出は困難となる。

厚さ20~100nm程度の薄膜の測定には、入射角を小さくすることによってX線の進入深さを浅くし、X線が試料中を通過する距離を長くして検出感度を向上させる方法や、広い角度範囲をカバーする位置検出器を用いる方法がとられる。

銅板上に金を約100nmの厚さに蒸着した試料について、低角入射/試料固定で測定した結果を第2図に示す。入射角1.5°で測定することによって良好なX線回折スペクトルがえられており、高次線も十分な強度で検出されている。入射角を0.5°までに小さくすると、基板の銅からシグナルはほとんど検出されなくなる。このように、100nm程度



第1図 X線回折の配置



第2図 銅板上に成膜した厚さ100nmのAu蒸着膜のX線回折スペクトル

の薄膜でも下地からの妨害なしに解析することができる。

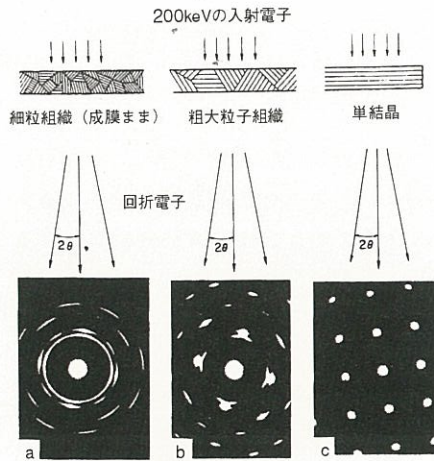
電子線回折法

LSIや液晶表示素子などに用いられる配線の抵抗を小さくしたり、エレクトロマイグレーション

C

C-1

1) 笹川 薫: こべるにくす、Vol.6(1997), Oct., p.9



第3図 薄膜からの電子線回折パターン
の結晶粒径による違い

を起きにくくするために、薄膜中の結晶粒は熱処理などによって粗大化させている。このような薄膜中の結晶粒の大きさを調べる方法の一つに電子線回折による方法がある。X線回折法は通常ミリメートルオーダーの領域の評価技術であるが、電子線回折法ではナノメートル領域の結晶構造の評価が可能である。ここでは、薄膜の結晶粒のおおまかな大きさを評価する方法について紹介する。第3図に示すように²⁾、結晶粒の大きさが電子線径より小さくなると照射領域内に複数の結晶粒が存在するようになり、回折斑点がリング状に並ぶ。そして照射領域内の粒子数が増えるほど、すなわち結晶粒のサイズが小さくなるほど、リングが連続的になる。この方法で薄膜の結晶粒の大きさを見積もることができる。

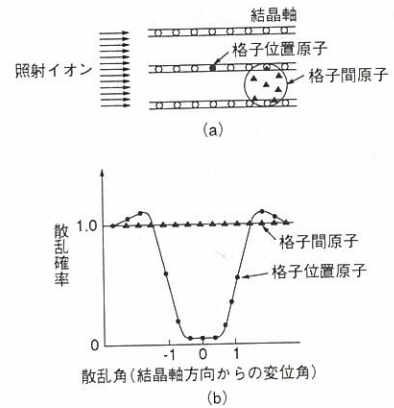
チャネリング法

ラザフォード後方散乱分析法(RBS)は前号¹⁾でも紹介したように、MeVオーダーのエネルギーをもつヘリウムイオンを固体に照射し、原子核間のクーロン反発力によって跳ね返されたヘリウムイオンの強度とエネルギーを測定することによって、薄膜の組成と単位面積あたりの原子数を知る方法である。

チャネリングとは、照射イオンの進行方向と試料の結晶軸方向が一致した場合に照射したイオンの侵入距離が長くなり、後方散乱される確率が低下する現象のことで、この現象を利用することによって、注入イオンの占有位置の測定や薄膜成長期における格子整合などを評価することができる。

①注入イオンの占有位置分析

シリコンデバイスの製造過程では、電気特性を付与するために、ほう素やひ素をイオン注入など



第4図 格子位置原子と格子間原子からの
チャネリングスペクトル

によってシリコン中に導入したあと、格子位置に入るように熱処理される。

導入原子が完全に格子位置に入ったかどうかを調べる方法の一つにチャネリング法がある。第4図にその様子を模式的に示す²⁾。同図(a)は、白抜き丸で示した原子が並んだ方向と平行にヘリウムイオンが照射されている様子を示しており、導入イオンのうち格子位置に入った原子を黒丸、格子間に残った原子を三角で示した。同図(b)は導入された原子によって散乱される確率のイオンビームを結晶軸方向からずらしたときの変化を示したものである。格子位置原子からの散乱確率(●で示す)は入射イオンが結晶軸方向からずれると大きくなるが、格子間原子からの散乱確率(▲で示す)は入射方向によらず一定であることを示している。同様に、導入された原子だけでなく、イオン注入によって格子点からたたき出された原子の数、すなわちイオン照射による損傷(ダメージ)を評価することができる。

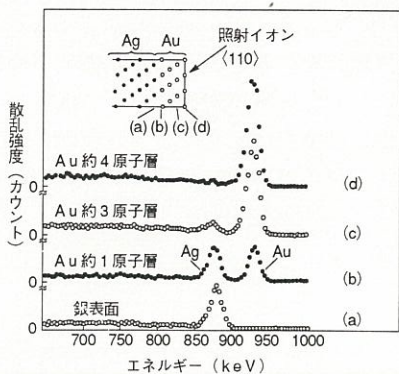
②エピタキシャル成長の評価

単結晶基板上に基板と同じ方位をもった結晶を成長させることをエピタキシャル成長と呼び、半導体デバイスの製造に不可欠のプロセスとなっている。シリコンデバイスでは、急峻な不純物元素の濃度勾配をもつ接合を形成するためにこのプロセスが用いられている。

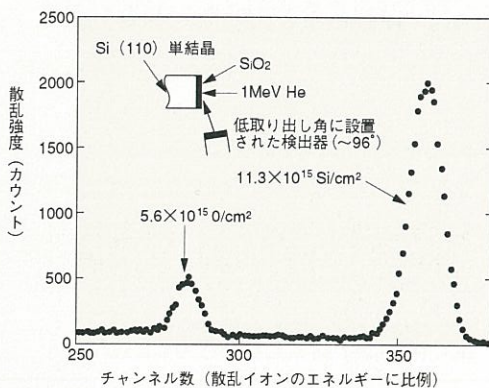
薄膜が結晶成長する場合、格子定数が近ければ完全に同じ配向(エピタキシャル成長)の膜ができるが、格子定数が異なる場合には、膜の成長条件で配向の程度が異なり、これが誘電体や超電導体などの特性に影響をおよぼす。

銀の表面に金の薄膜を成膜した場合の成膜の初期段階でエピタキシャル成長しているかどうかを調べた例を第5図に示す²⁾。ヘリウムイオンを銀の単結晶基板の<110>方向から照射してRBSスペ

2) L. C. Feldman, et al :
Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, North-Holland, (1986)



第5図 チャネリング条件におけるRBSスペクトル



第6図 厚さ1.3nmのSiO₂を形成させたSi単結晶のRBSチャネリングスペクトル

クトルを測定すれば、成膜前には主として最表面の銀原子により散乱されたイオンが検出されるが、4原子層の金を成膜した後では、基板の銀は検出されていない。このことから、銀上の金がエピタキシャル成長していることがわかる。エピタキシャル成長しなければ、基板から散乱されたシグナルがいつまでも検出されることになる。

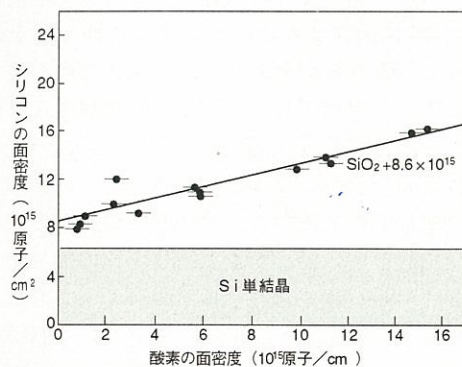
③シリコン酸化膜/基板界面の構造評価

シリコン酸化膜はシリコンデバイスの製造に欠かせない材料であり、とくにMOSトランジスタのゲート酸化膜に使われるものは、酸化膜と基板との界面の平坦性、界面近傍におけるシリコン基板の結晶構造の完全性が求められる。

シリコン単結晶表面に約1.3nmのシリコン酸化膜を形成させた試料のRBSスペクトルを第6図に示す³⁾。1 MeVのヘリウムイオンを<110>方向に平行に照射し、膜面から6°方向に散乱されたヘリウム原子を検出している。同図右側のピークは酸化膜中のシリコンと単結晶表面のシリコンの両方の信号が重なっている。ピーク面積から算出した酸素とシリコンの面密度の値が図中に示されている。

シリコン酸化膜の厚さを変えて同様の測定を行い、酸素の面密度に対してシリコンの面密度をプロットしたのが第7図である³⁾。直線の傾きは酸化膜がSiO₂の化学量論比に一致していることを示唆している。また、酸素のシグナル強度をゼロに外挿したところのシリコンのシグナル強度 8.6×10^{15} と、<110>方向の単結晶から予想されるシリコンの表面密度 6.4×10^{15} との差、 2.2×10^{15} から、酸化膜直下のシリコン単結晶の表面原子が格子位置からずれているか、もしくは界面近傍の酸化膜が化学量論比からずれていることが推察される。

以上のように、チャネリング測定によって、薄膜のいろいろな結晶性を評価することが可能である。



第7図 厚さ約4nmまでの範囲のSiO₂膜におけるOとSiの面密度 (影を付けた部分は基板Si(110)清浄表面から期待されるSiの面密度)

2回にわたって薄膜の評価技術を紹介した。今日の情報化社会を支えている情報・通信産業は、薄膜制御技術の進歩なくしてはありえなかったし、それを支える評価技術なくしてはありえなかったと思われる。半導体デバイスの開発競争はとどまるどころを知らず、それに対応して評価技術においてもより高度なものが求められている。時代とともに変化していくニーズに対応し、材料/プロセス開発のサポートや製造プロセスの評価、製品不良・故障の解析などに役立つ評価・解析技術を提供できるよう今後も分析解析技術の向上に努めたい。〔西神事業所 技術室 笹川 薫〕

3) L.C.Feldman, et al: Materials Analysis by Ion Channeling, Academic Press, (1982)