

薄膜の評価技術

—膜厚と組成の評価方法を中心として—

情報の時代といわれて久しいが、その情報を担う役割を果たしているのがマイクロエレクトロニクス技術であろう。文字だけでなく画像も含む多量の情報を処理するために、演算素子、記憶素子、ディスプレイなどの開発競争が繰り返されている。

これらの素子にはアルミニウムやポリシリコンなどの配線材料、コバルト合金などの磁性材料、シリコンの酸化膜や窒化膜などの絶縁材料、有機系の潤滑材料などが使われているが、これらはいずれも薄膜状態である。これらの薄膜に要求される特性はバルク(塊)と同様に、組成、不純物、欠陥などによって変化するが、さらに膜の厚さによっても大きく変化する、その厚さの範囲は潤滑膜のサブナノメートル($<1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$)から液晶ディスプレイの配線のサブミクロン($<1\mu\text{m}=10^{-6}\text{m}$)におよぶ。また、薄膜を構成する材料も広範囲である。したがって、バルク材料の分析手法がそのままでは薄膜の分析に使えない場合も多く、いろいろの評価手段を使い分けることが必要となる。ここでは、薄膜の厚さを中心に評価技術を紹介する。

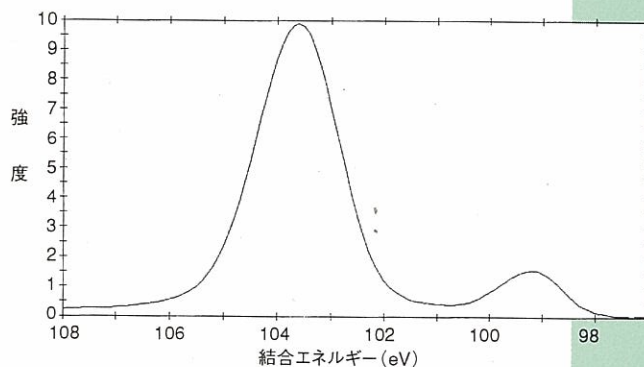
X線光電子分光法

最初に、シリコン基板上の酸化膜をさまざまな角度から評価した例を紹介する。用いた試料を模式的に第1図に示す。

X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy、以下XPSと略す)は表面分析法の1つで、固体表面近傍2~3nmのごく薄い領域の組成や元素の化学状態を調べる手法である。イオンスパッターと測定を交互に行うことにより、深さ方向の元素の濃度分布や、元素の化学状態の変化などを調べることができ、表面改質、表面偏析、腐食などによって形成された皮膜、薄膜などの評価を行うことができる。

シリコン基板上に約5nmの厚さのシリコン酸化膜がついたものをXPSで測定すると、第2図に示すようなスペクトルがえられる。

この図の縦軸は光電子の強度で、横軸は光電子のエネルギーを示している。99eV付近に見られるピークは基板のシリコンによるもので、104eV



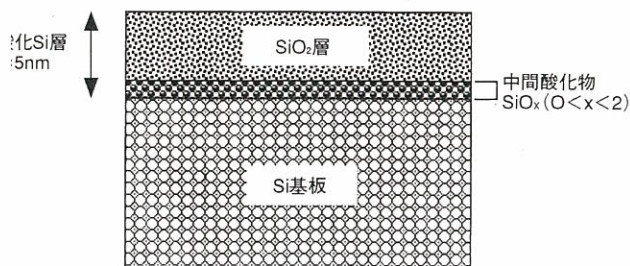
第2図 Si基板上のSiO₂膜(約5nm)のX線光電子スペクトル

付近のピークはシリコン酸化膜のシリコン原子によるものである。基板からのシグナルは膜厚が厚くなれば減少し、酸化膜からのシグナルは膜厚が厚くなれば増大する。膜厚とシグナル強度との間には次の関係が成立し、これを使って膜厚を求めることができる。

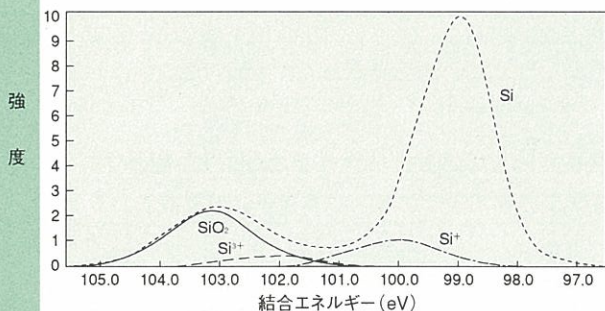
$$d_{\text{ox}} = \lambda_{\text{ox}} \cos \theta \ln \{ (n_{\text{si}} \lambda_{\text{si}} N_{\text{ox}} / n_{\text{ox}} \lambda_{\text{ox}} N_{\text{si}}) + 1 \}$$

ここで d_{ox} は酸化膜の膜厚、 λ_{si} はSi基板中の電子の脱出深さ、 λ_{ox} は酸化膜中の電子の脱出深さ、 θ は分光器の光軸と試料表面の法線とのなす角 n_{si} は基板中のSi原子の濃度、 n_{ox} は酸化膜中のSi原子の濃度、 N_{ox} は酸化膜内のSi原子から放出される光電子強度、 N_{si} は基板内のSi原子から放出される光電子強度である。

同じ酸化膜を希ふつ酸を用いたケミカルエッチ



第1図 Si基板上のSiO₂膜の模式図



第3図 Si基板上的SiO₂膜(約1nm)のX線光電子スペクトル
(ピーク分離により中間酸化物ピークも示した)

ングによって1 nmまで薄くし、同一条件で測定したスペクトルを第3図に示す。第2図に示した5 nmの酸化膜試料と比べると、ピークの強度が酸化物と金属とでほぼ逆になっている。これらのスペクトルを比較すると次のことがわかる。

(1)酸化物に相当するシリコンの結合エネルギーが、5 nmのときの膜では103.7 eVであるが、1 nmの膜では103.0 eVである。この違いは酸化膜の化学状態の違いによるものではなく、X線照射によるチャージアップ(帯電)の違いであると考えられる。

(2)酸化物と金属のピークの中間のエネルギー領域のシグナル強度は、1 nmの試料のほうが大きい。これは完全には酸化されていないシリコン原子、いわゆるサブオキサイドが存在していることを示唆している。

このように、XPSを用いれば、膜厚だけでなく、酸化膜と基板の界面における元素の化学状態に関する知見もえられる。さらにイオンスパッターを併用した深さ方向分析によって、薄膜組成の厚さ方向の変化もわかる。

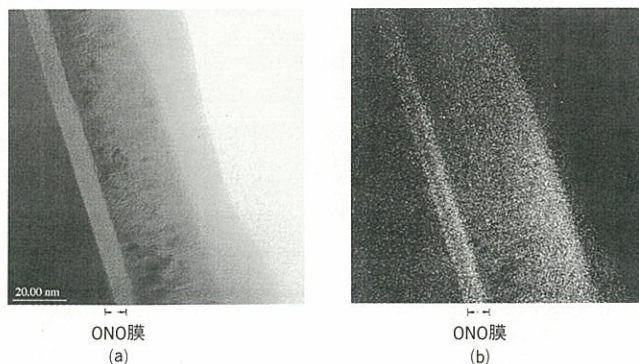
C - 2

透過電子顕微鏡法

膜厚を測定する最も正確な方法として格子定数を使う方法がある。透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy, 以下TEMと略す)を使って、結晶格子が見えるくらい倍率を上げれば、正確な膜厚を知ることができる。ここでは、さきほどのシリコン上の酸化膜ではなく、酸化窒化膜の膜厚を測定した例を紹介する。

まず、イオンミリングなどの方法で薄膜の断面方向から見た厚さ数100 nmほどの厚さの試料を作製する。これをTEMで観察すると、基板部分

では、原子が規則正しく並んだ結晶格子に相当する像がえられる。それを第4図(a)に示す。格子間距離は正確にわかっているの、その値からアモルファス層である酸化窒化膜の厚さを求めることができる。第4図(b)は同じ場所でエネルギー損失スペクトルからえられる酸素原子のマッピング像である。このマッピング像から、酸化窒化膜の両側で酸素濃度が高くなっていることがわかり、設計通りの膜が形成されているかどうかを確認できる。



第4図 (a)SiONO膜の透過電子顕微鏡像 (b)SiONO膜のEELS
(電子エネルギー損失分光法)による酸素マッピング像

C - 3

ラザフォード後方散乱分析法

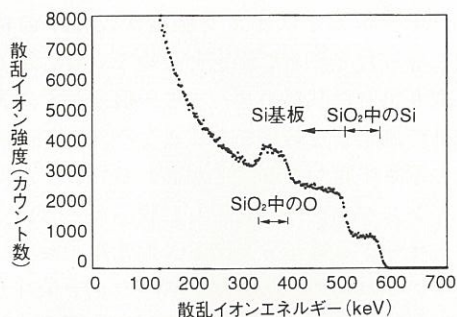
薄膜中をイオンが透過する際に失うエネルギーの大きさから膜厚を求めることができる。

ここで用いるラザフォード後方散乱分析法(Rutherford Backscattering Spectroscopy, 以下RBSと略す)とは、1~2 MeVのエネルギーをもつヘリウムイオンを固体に照射し、原子核とほぼ

正面衝突して後方に跳ね返されたヘリウム原子のエネルギーとその個数を測定して、組成とその深さ方向分布を調べる分析手法である。

シリコン基板上的のシリコン酸化膜のRBSスペクトルを第5図に示す。

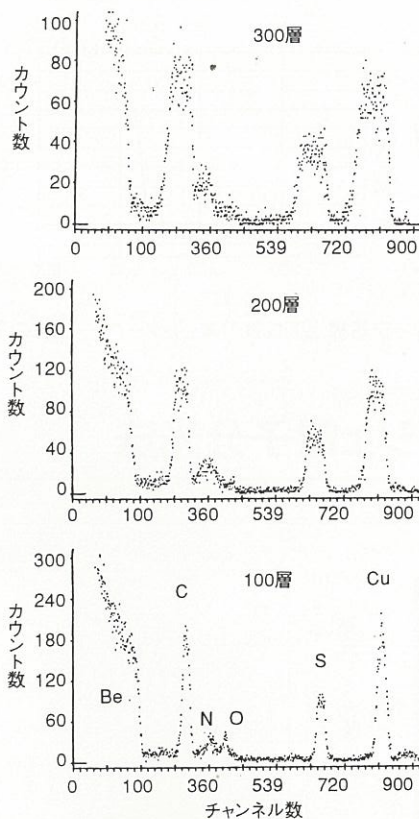
それぞれの元素に相当するシグナルの高エネルギー



第5図 Si基板上のSiO₂膜(約100nm)のRBSスペクトル

ギー端の強度から組成がわかり、酸素ピークの幅から膜厚に相当するものを求めることができる。

つぎに、RBSで有機薄膜を分析した例を紹介する。ベリリウム基板にジチオオキサミド銅錯体からなるLB(Langmuir-Blodgett)膜を100、200、300層形成させた試料のRBSスペクトルを第6図に示す。層数が増えるにしたがって錯体構成元素のスペクトルの幅が増していることがわかる。それぞれの元素の面積強度から組成を求めることができる。有機物の場合、試料によってはイオン照射によるダメージのために正確な組成を知ることは困難であるが、組成と膜厚の概略はわかる。



第6図 ベリリウム基板上のジチオオキサミド銅錯体累積膜のRBSスペクトル

触針式表面粗さ計法

膜の厚さを知る簡単な方法として、触針式表面粗さ計がある。膜厚に相当する段差をつくり、その部分で針を走らせることによって、厚さを知ることができる。この段差は、成膜時にカバーする

などしてつくるが、実際に膜厚を知りたい試料では段差を後からつくらねばならない場合が多い。

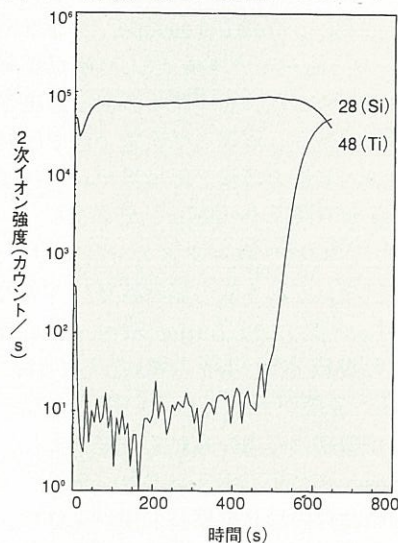
後から段差をつくる方法として、2次イオン質量分析装置を使う方法がある。

2次イオン質量分析法

2次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry, 以下SIMSと略す)は半導体デバイス中にドーパされた微量元素の深さ方向分布を調べるためには不可欠な方法である。ここでは、このSIMSを膜厚測定の道具として使う方法を紹介する。スパッターにはセシウムイオンや酸素イオンを用いる。ビームはできるだけ細く絞る。そうすることによりスパッター痕の端がより明りように現われ、段差が測りやすくなる。このビームを四角形の形に走査しながら深さ方向分析を行う。基板からのシグナルがある強度になったところ、もしくは皮膜構成成分のシグナルがある値以下になったところでスパッターをやめて試料を取り出す。スパッター痕の深さを触針式表面粗さ計で測定することによって膜厚がわかる。

シリコン基板上に成膜した窒化チタン膜の膜厚を調べた結果を第7、8図に示す。第7図はSIMS

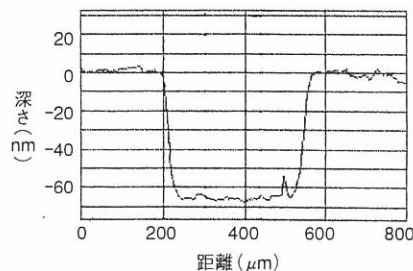
によって深さ方向分析した結果で、横軸はスパッター(イオン照射)時間、縦軸は2次イオン強度で



第7図 Si基板上TiN膜の2次イオン強度の深さ分布

C-4

C-5



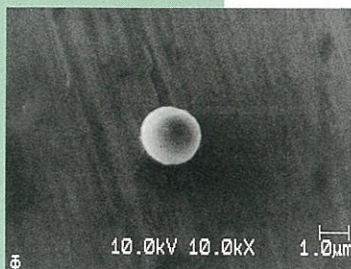
第8図 Si基板上TiN膜のスパッタークレーターの形状

ある。チタンの2次イオン強度が皮膜中のほぼ1/2になったところで測定を止めている。第8図は、取り出した試料のスパッター痕を触針式表面粗さ計で測定した結果である。この図から、65nm程度の厚さの膜があることがわかる。

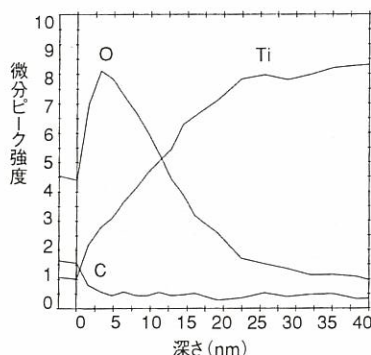
イオンスパッターを利用した膜厚測定方法としては、オージェ電子分光法とX線光電子分光法とがある。これらの手法では、スパッター条件とスパッター時間から膜厚を推定することが多い。

C-6

オージェ電子分光法



第9図 チタン粒子の2次電子像



第10図 直径約2μmのチタン粒子表面の酸素、チタンの深さ分布

数μmあるいはそれ以下の粒径をもつ微粒子の表面の皮膜の厚さを知りたい場合がある。断面試料をつくってTEMで観察する方法も考えられるが、試料作製に手間がかかる。このような試料では、

オージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy, 以下AESと略す)を使うことができる。AESは、電子線を固体に照射したとき表面近傍から放出されるオージェ電子を検出する分析法で、表面の組成分析、イオンスパッターを併用した深さ方向分析、とくに微小部における深さ方向分析に威力を発揮する。スパッタリングに用いたイオンの照射量とスパッターによって削られる膜厚との関係がわかれば、深さ方向分析を行って、組成が変化するまでに要したイオン照射量から膜厚を求めることができる。

直径約2μmのチタン粒子の表面酸化皮膜の厚さを調べた例を紹介する。この粒子の2次電子像を第9図に示す。この粒子の像の中央部分で深さ方向分析した結果を第10図に示す。横軸はシリコン酸化膜相当の膜厚、縦軸はシグナル強度である。シリコン酸化膜相当で20nm程度の厚さの膜が形成されていることがわかる。このように、AESを使えば微小領域の膜厚を測定できる。

C-7

走査電子顕微鏡法

最後に、最もよく用いられる走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, 以下SEMと略す)による方法を紹介する。SEM観察で薄膜の厚さを知るためには、まず膜の断面を露出させることが必要である。つぎに2次電子像や反射電子像を観察し、基板と薄膜との境界がわかれば、校正した倍率から膜厚を知ることができる。

マイクロエレクトロニクスの分野では、SEM観察は膜厚だけでなく膜の形状観察に不可欠の手段となっている。LSI(Large Scale Integration Circuit, 大規模集積回路の略)などでは、断面SEM写真が各層が設計どおりの構造になっているかどうかの確認に用いられている。また、エッチングと組み合わせてポリシリコンやアルミニウム配線の結晶粒の形状観察にも用いられている。

断面観察用の試料作製には、機械研磨、イオン

ミリング、マイクロームなどがよく用いられるが、最近ではサブミクロンに絞ったガリウムイオンを用いてエッチングするFIB(Focused Ion Beam, 収束イオンビームの略)加工方法が注目されている。この方法はサブミクロンの分解能で試料のSEM像を見ながら加工するため、LSIの特定不良部分の観察や薄膜の形状異常部分の観察のための試料作製に不可欠の方法である。

薄膜の評価技術として、主に表面分析装置を用いて膜厚や組成を調べる方法を紹介した。薄膜中の不純物の評価や表面汚染、界面の拡散評価、薄膜の結晶性の評価などにはふれなかったが、ここで紹介した装置で対応可能である。

[西神事業所 技術室 笹川 薫]