

高分解能RBSにおける最新のスペクトル解析技術

高分解能RBSは、極薄膜や固体表面をナノレベルの深さ分解能で分析することが可能なイオン散乱分析法で、京都大学木村教授によって開発された。

試料によって散乱されたイオンのスペクトルをセクター磁場と位置検出器を用いて測定することにより、1原子層の深さ分解能が得られる。応用分野は幅広く、さまざまな種類の極薄膜の深さ方向組成分析や水素分析、単結晶の表面や薄膜との界面のひずみ測定などにおいて、定量精度や深さ分解能の高い分析結果を得ることが可能である。

装置の性能を最大限に引き出すためには解析の精度と再現性が高くなければならない。そこで今回は、再現性良く短時間に解析することを可能にした最新のスペクトル解析技術を紹介する。



写真1 高分解能RBS装置の外観

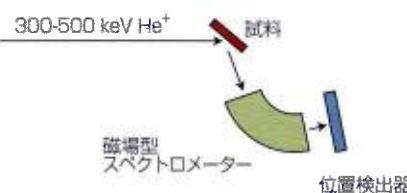
高分解能RBSの原理

C-1

300から500keVの運動エネルギーをもつヘリウムイオンを固体試料に照射し、跳ね返ってきたヘリウムイオンを、磁場型のスペクトロメータでエネルギー分析し、1次元検出器でエネルギー分布を測定する。

跳ね返ってきたヘリウムイオンのエネルギーは標的原子の質量と、標的原子の表面からの深さによって変化する。それゆえ、ヘリウムイオンのエネルギースペクトルから、試料中に存在する元素の種類と量だけでなく、深さ方向の分布もわかる。

従来のRBSとの最も大きな違いはエネルギー分解能である、従来のRBSはイオンのエネルギー分析と検出を同時にできる固体検出器が用いられて



第1図 HR-RBSの測定原理図

おり、そのエネルギー分解能は18keV程度である。高分解能RBSは磁場を用いてイオンのエネルギーを分析しているため、エネルギー分解能は従来型RBSより20倍以上高く、約0.8keVとなっている。これにより、1原子層の厚さ分解能で組成分析ができるようになった。

他の分析装置との比較と特徴

C-2

他の表面分析手法との簡単な比較を第1表に示す。HR-RBSの特徴をまとめると次のようになる。

- (1) 非破壊で深さ方向濃度分布が得られる。
- (2) 表面では1原子層の深さ分解能がある。
- (3) 標準試料無しで高い定量精度が得られる。
- (4) 水素の深さ方向定量分析ができる。
- (5) 結晶のダメージやひずみに関する情報が得られる。

第1表 代表的な表面分析手法の比較

	HR-RBS	RBS	FE-AES	μ -XPS	Q-SIMS
深さ分解能	0.2nm	5nm	1-3nm	0.5-3nm	0.5-1nm
空間分解能	1mm	1mm	10nm	10 μ m	1 μ m
組成分析精度	○	○	○	○	△
深さ分析法	非破壊	非破壊	イオンスパッタ	イオンスパッタ	イオンスパッタ

注) 深さ分解能や空間分解能は機種や定義の仕方によって変わるので、これらの数値はめやす程度に考えていただきたい。

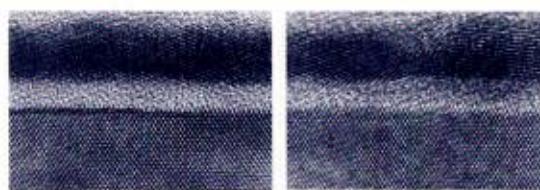
高分解能RBSの測定例

C-3

現在最も重要なアプリケーションとなっているHigh-kゲート絶縁膜の分析結果を簡単に紹介する。試料はシリコンウェハーにSiO₂とHfO₂を積層させたものである。

それらの断面TEM観察像を第2図に示す。これらの観察像の比較からは熱処理前後での試料の変化は明瞭にはわからない。

同じ試料のHR-RBSスペクトルを第3図に示す。360から380keV附近にあらわれている酸素のピークに注目すると、熱処理によって酸素のスペクトル



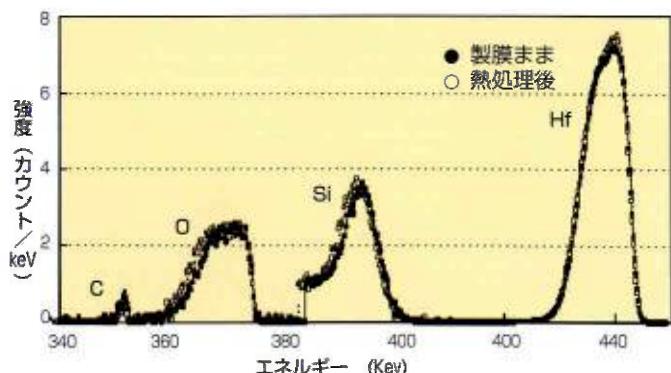
(a) 製膜まま

(b) 熱処理後

第2図 HfO₂/SiO₂/Siの高分解能断面TEM像

ル幅が拡がっているのがわかる。Hfのスペクトル幅は変わらず、Siのスペクトル幅が拡がっていることから、熱処理によって基板Siの酸化が進んだものと考えることができる。

High-k膜の他に、極薄SiON膜、SiGe、各種シリサイドやナイトライド、Low-k膜、Si基板のダメージやひずみ、各種薄膜中の水素の深さ方向濃度分析など、他の分析手法では評価が困難な材料および評価内容において高分解能RBSが活用されている。

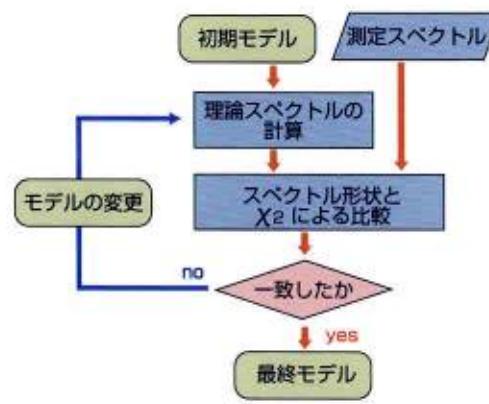


第3図 $\text{HO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ のHR-RBSスペクトル

C-4 スペクトル解析（深さ方向濃度分布）

RBSスペクトルから深さ方向濃度分布を得るために手順を第4図に示す。

最初に初期モデルから理論スペクトルを計算し、



第4図 スペクトル解析の手順

測定スペクトルと比較する。一致しなければ、初期モデルを変更して理論スペクトルを計算し、測定スペクトルと比較する。これを、理論スペクトルが測定スペクトルと一致するまで繰り返し、最終的に得られたモデルが、試料の深さ方向濃度分布である。

収束判定に使われる χ^2 は残差2乗和をスペクトル強度の2乗和で割ったもので、次式で表わされる。Dが測定スペクトル強度、Yが理論スペクトル強度、iがスペクトルのチャンネル番号（エネルギーに対応する）である。測定スペクトルのS/Nにもよるが、 χ^2 の値として 1×10^{-3} 程度を、スペクトル間の一致の判定基準としている。

$$\chi^2 = \frac{\sum (Y_i - D_i)^2}{\sum D_i^2}$$

C-5 従来のスペクトル解析と課題

HR-RBSの装置には、 χ^2 が小さくなる方向にモデルを変更する自動フィッティングソフトが標準で付属している。このソフトは、 SiO_2 や SiON 、 TiN などの比較的単純な試料の場合、適切に初期モデルが作成できていれば、かなり良好なフィッティングが可能である。

しかしながら、チャネリングスペクトルに対応していないため、基板との界面付近のスペクトルの自動フィッティングができないという問題がある。

そのため界面付近の解析は手作業で行っており、解析の再現性や信頼性に若干問題があった。また、最近のHigh-kゲート絶縁膜は積層構造で構成元素数も多くなってきているため、自動フィッティングのための適切な初期モデルを作成することが容易ではなくなってきている。

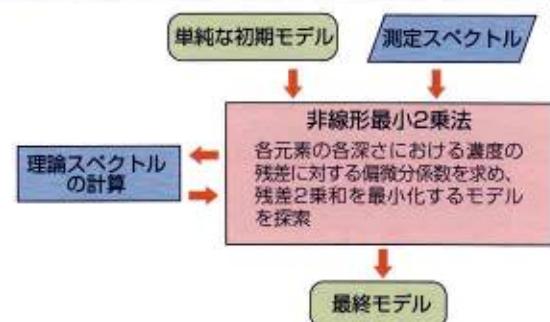
そこで、チャネリングスペクトルに対する自動フィッティングが可能で、初期モデルの作成が容易な解析ソフトを作成することにした。

C-6 自動フィッティングソフト

作成した自動フィッティングの模式図を図5に示す。

装置付属の自動フィッティングソフトからの改善点は、シリコン基板のチャネリングスペクトルを自動フィッティング可能にしたことと、単純な初期モデル（例えば膜中の全元素の濃度が同じ）からスタートしても問題なくフィッティングできるようにしたことである。

チャネリングスペクトルを自動解析できるようにしたことで、膜と基板の界面で基板側に生じて



第5図 非線形最小2乗法による自動フィッティングの模式図

いるひずみやダメージを定量的に評価することが可能になった。

単純なモデルからフィッティングをスタートで

きることから、全自动で解析できる可能性も出てきた。

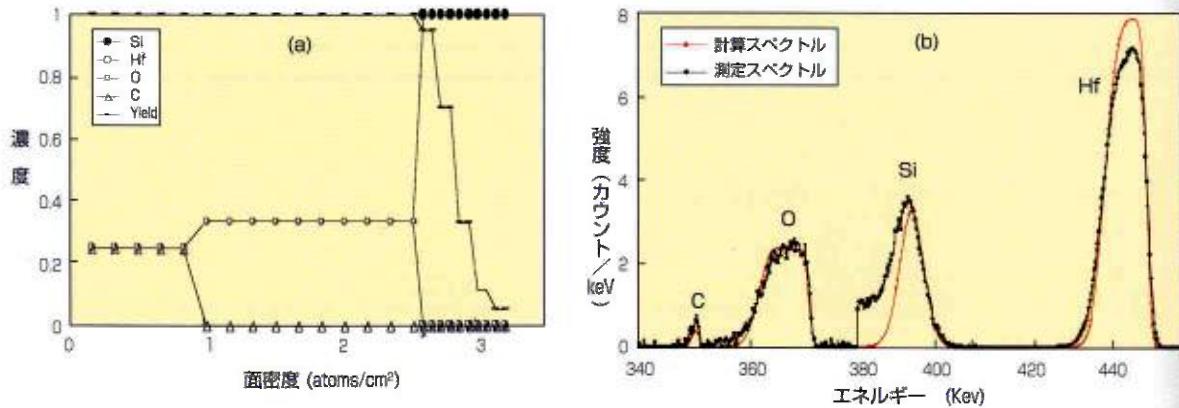
自動フィッティング解析例

C-7

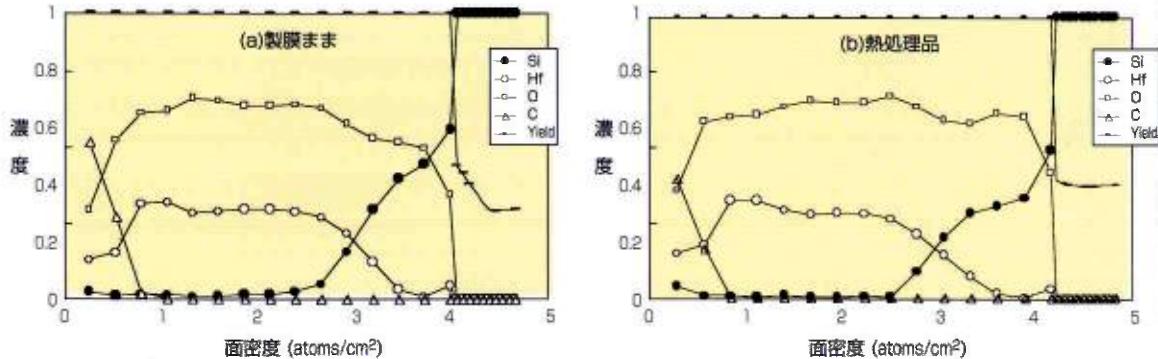
非線形最小2乗法を用いた自動フィッティングソフトにより、第3図に示したスペクトルを解析した結果を以下に紹介する。

第6図(a)は初期モデルでHf、SiおよびOは膜中に一様に存在するモデルとした。第6図(b)からわかるようにシミュレーションスペクトルと測定スペ

クトルとの違いは非常に大きい。この初期モデルからスタートして第3図のスペクトルを解析した結果を図7(a),(b)に示す。2種類のスペクトルを解析した結果、界面のシリコン酸化層領域に明瞭な違いが認められる。



第6図 (a)初期モデルと(b)そのシミュレーションスペクトルと測定スペクトル



第7図 フィッティングによるHfO₂/SiO₂/Siの深さ方向濃度分布

HR-RBSスペクトルの解析精度や再現性の向上を目的として作成した自動フィッティングソフトの概略を紹介した。

SiONやHigh-kなど何種類かの極薄ゲート絶縁膜の解析において、熟練した分析担当者と同等もしくはそれ以上の解析結果が得られることを確

認している。紙面の都合で割愛したが、同一試料について散乱角を変えた2つのスペクトルの同時解析も可能になっている。

今後さらに改良を重ね、解析の精度と再現性の向上に努める所存である。

[エレクトロニクス事業部 物理解析部 笹川 薫]