

(技術資料)

## 高分解能RBSによる薄膜評価

Thin Film Analysis using a High Resolution RBS System



笹川 薫  
Kaoru Sasakawa

High resolution RBS systems have been applied for the analysis of ultra-thin films in various industrial fields. In this paper, recent ultra-thin film application examples are given. These include high permittivity films for next-generation gate dielectric films, distortion analysis or damage in crystal surfaces or interfaces, and hydrogen analysis.

まえばき = 半導体デバイス, ハードディスクの磁気ヘッド, 記録膜, レーザダイオードの活性層など, 最先端の薄膜製品の製造において, 1 原子層の厚さで膜の厚さや組成をコントロールする必要が生じている。

このような原子層レベルの組成分析は, オージェ電子分光法, X線光電子分光法や二次イオン質量分析法などの従来の表面分析法, あるいは透過型電子顕微鏡(TEM)を用いたエネルギー分散型特性X線分析ならびに電子エネルギー損失分析法などでは困難になってきている。

ここで紹介する高分解能RBS(Rutherford Backscattering Spectrometry)と高分解能ERDA(Elastic Recoil Detection Analysis)法は, 従来の高エネルギーRBS/ERDAで用いられている半導体検出器のかわりに磁場型エネルギー分析器を用いることにより, 原子層レベルの深さ分解能で組成を評価することができる装置となっており, 結晶表面や結晶性薄膜のダメージ・欠陥・ひずみなどの評価も可能である。

本報では, この高分解能RBS/ERDA法の応用例を中心に紹介する。

### 1. 分析ニーズ

原子層レベルで膜を評価することが求められている材料・製品の例を表1に示す。

評価項目としては, 主成分の深さ方向分布, 不純物や添加元素の深さ方向分布, 面密度, ダメージや欠陥, ひずみ, 水素の深さ方向分布, などがあげられる。

これらはいずれも, 着目している領域の厚さが数nm以下であり, 原子層レベルの深さ分解能で評価することが求められている。そのため, 従来の表面分析や断面TEMでは評価できないかあるいは評価が困難になっており, 本稿で紹介する高分解能RBS/ERDAを用いること

によってはじめて評価が可能になったものも多い。

### 2. 特徴

高分解能RBS/ERDAの特徴をまとめて以下に示す。

(1) 深さ分解能が高い。

Siウェーハ上の薄膜分析でよく用いられる条件(散乱角50度, 入射角45度((100)ウェーハに対して<101>入射))では, 2程度の深さ分解能が得られる。

(2) 定量精度が高い。

感度が化学状態やマトリックスの影響を受けないため, 相対誤差±3%以内で定量できる。

(3) 深さ方向濃度分布の精度が高い。

イオンエッチングが不要なため, イオン照射ダメージの影響が無い深さ方向濃度分布が得られる。

RBS分析が他の表面分析と大きく異なるところは, 結晶性の評価ができることにある。結晶性を評価する場合に用いるチャネリング分析について簡単に説明する。

試料が単結晶や単結晶上のエピタキシャル薄膜の場合, 入射イオンビームを結晶軸方向に平行に入射させると, 整列した結晶格子の最表面の原子が後ろの原子を隠すため, 散乱収率が数%にまで小さくなる。これがチャネリングである。格子位置からはずれた原子は, プロブイオンを散乱するので, イオン照射などの表面処理によって生じたダメージや欠陥が検出できる。

単結晶から得られるスペクトルの模式図を図1に示す。チャネリングスペクトルを実線で, 入射イオンビームが結晶軸方向からはずれた場合に得られるランダムスペクトルを破線で示した。チャネリング条件で測定することによって, ダメージや欠陥の量がかかるだけでなく, 基板からの信号強度を低減できるため, 酸素や窒素などの軽元素を精度良く定量することが可能となる。

\* 神戸コベルコ科研・エレクトロニクス事業部

表 1 高分解能 RBS による極薄膜の分析ニーズ

Table 1 Analytical needs of ultra thin films by high-resolution RBS

Product	Material	Notable layer, Thickness	Evaluation item	Related film character
Silicon device	High-k gate dielectric	Interface layer, 1-5 nm	Depth profile	Equivalent oxide thickness
	SiON gate dielectric	Nitride layer, 1-3 nm	Depth profile of nitrogen	Reliability
	SiO <sub>2</sub> gate dielectric	Within SiO <sub>2</sub> and interface	Interface strain, areal density	Reliability
	Si/SiGe	Epitaxial Si	Depth profile of strain, composition of SiGe	Mobility
	Shallow junction	Doped layer, 10-30 nm	Ion dose, damage, position of implanted atom	Resistance
	SiONO	Each interface, 20-30 nm	Depth profile, areal density of each layer	Capacitance
	Barrier TiN, TaN	Within film, 3-10 nm	Depth profile, areal density	Reliability
	Wafer	Near surface	Depth distribution of damage and defect	Reliability
Hard disk drive	Head (GMR,TMR)	Each layer, 1-3 nm	Depth profile and areal density	Magneto resistance
	Magnetic film	Each layer, 1-50 nm	Depth profile and areal density of each layer	Recording property
	Overcoat	Within film, 1-5 nm	Depth distribution of hydrogen, areal density	Tribology, wear resistance
	Lubricant	Within layer, 1-3 nm	Areal density, coverage	Tribology
Optical device	LED,LD	Active layer (MQW <sup>*1</sup> ), 1-3 nm	Composition and areal density	Emission property
	Optical crystal	Near surface	Depth distribution of damage and defect	Optical transmittance

\*1) Multi-Quantum-Well structure layer

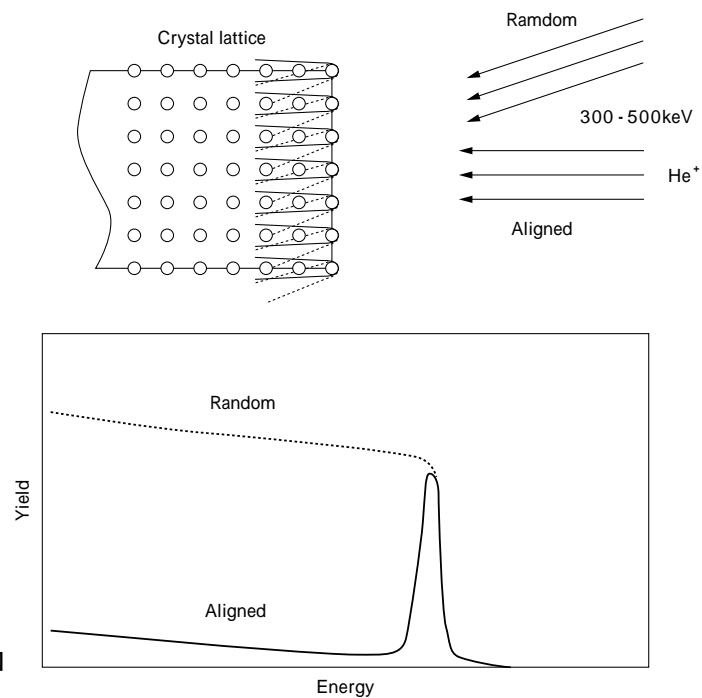


図 1 チャネリングと高分解能 RBS スペクトルの模式図  
Fig. 1 Schematic view of channeling and of RBS spectra

### 3. 応用例

高分解能 RBS/ERDA によって、(1)高誘電体膜 (high-k 膜)、(2) Si 表面の欠陥、(3) Si 基板表面のひずみ、(4) DLC (Diamond Like Carbon) 膜中の水素、を評価した例を紹介する。

#### 3.1 high-k 膜

MOS デバイスのゲート絶縁膜は、微細化の進展により 2005 年には、シリコン酸化膜相当で 1nm 以下の厚さの膜が必要とされている。これは 3 ~ 4 原子層の厚さに相当

する。このくらい薄くなると、トンネル電流の増大、ゲート電極にドーパした元素の拡散、信頼性の低下などにより、シリコン酸化膜は使えないため、誘電率が高い膜 (いわゆる high-k 膜) の開発が非常な勢いで進められている。

シリコン基板上に high-k 膜を形成した後、プロセスで想定される 1000 程度のアニールを施すと、high-k 膜とシリコン基板との界面に、シリコン酸化膜やシリケートが生じる。要求される膜厚がシリコン酸化膜に換算すると 3 ~ 4 原子層であるから、1 原子層のシリコン酸化膜

やシリケートが生じただけでも、電気特性、とくに換算膜厚に与える影響は大きい。

シリコン基板上に約 3nm の  $ZrO_2$  膜が形成された試料の高分解能 RBS スペクトルを図 2 に示す。このスペクトルをシミュレーションにより解析すれば、図 3 に示す各元素の深さプロファイルが得られる。ジルコニウム酸化膜としてはほぼ化学量論比になっていることがわかり、酸素はジルコニウム酸化膜と基板との界面にも存在していることがわかった。

シリコン酸化層やシリケート層などの生成を抑制するために、high-k 膜と基板との界面に原子層レベルの厚さの酸素拡散バリア層を挿入することが試みられている。その構成成分としてよく用いられる窒素は、高分解能 RBS のスペクトル上では、炭素と酸素のスペクトルの間にあらわれる。このような試料の場合には、元素間の重なりが生じないように、シミュレーションにより最適な測定条件を見出したのち、測定・解析を行っている。

### 3.2 シリコン表面の欠陥

シリコン単結晶にイオン注入した際に生じるダメージや欠陥の深さ方向分布、それをアニールした後に残留する欠陥の量、プラズマ処理により生じたダメージ層の深さ方向分布などを、チャネリング測定によって評価することができる。

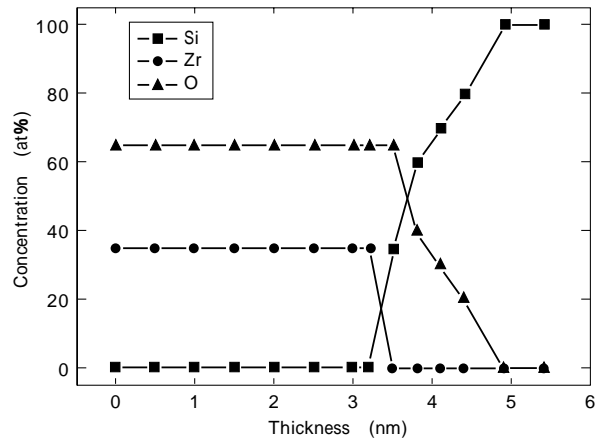


図3  $ZrO_2/Si$  基板の深さ方向濃度分布  
Fig. 3 Depth profile of  $ZrO_2/Si$  substrate

シリコン単結晶に 3keV のアルゴンイオンを表面がエッチングされるまで照射した場合に、表面に生じたダメージ層の厚さを調べた結果を図 4 に示す。315keV 以下の領域に生じているスペクトルはシリコン原子からの散乱によるもので、335keV 付近にピークをもつスペクトルは打込まれたアルゴン原子からの散乱によるものである。このスペクトルから、約 15nm のアモルファス層ができていていることがわかる。打込まれたアルゴンイオンのピーク濃度は、今回の条件では 8at% であることがわかった。

図2  $ZrO_2/Si$  基板の高分解能 RBS スペクトル  
Fig. 2 High resolution RBS spectrum of  $ZrO_2/Si$  substrate

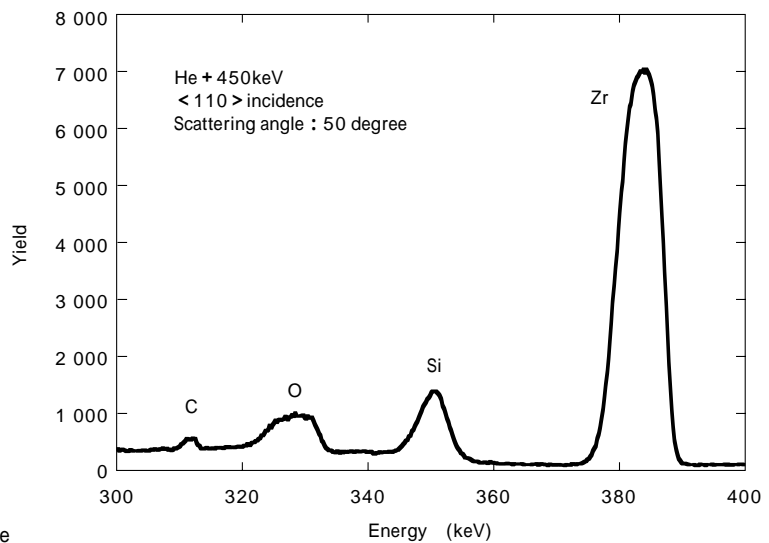
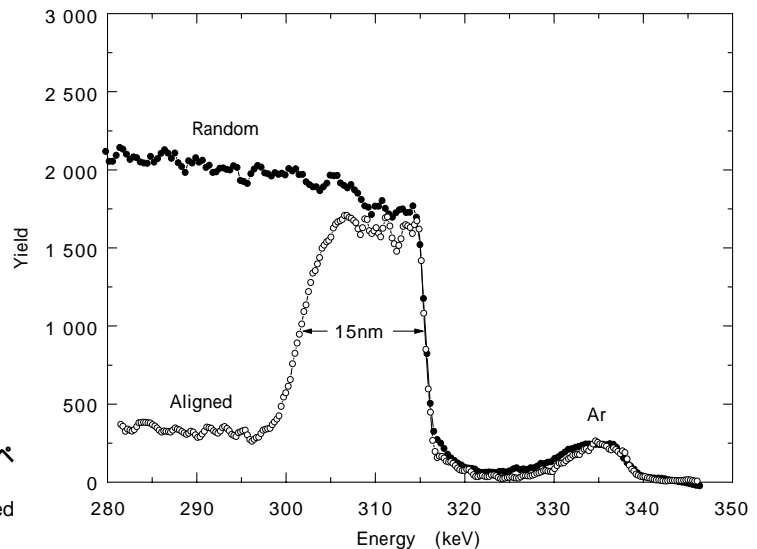


図4 Ar イオン照射した Si 基板表面の高分解能 RBS スペクトル  
Fig. 4 High energy resolution RBS spectra of Ar irradiated Si substrate



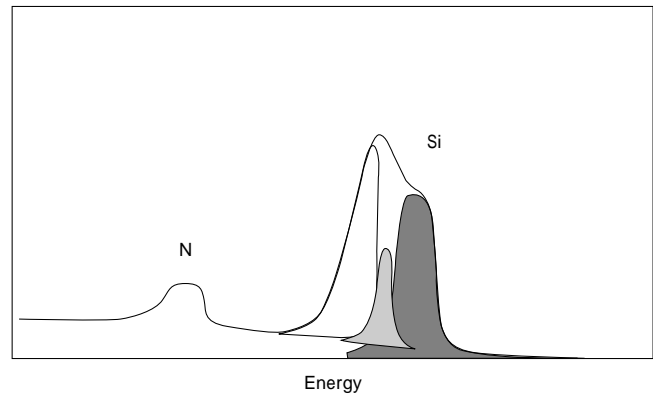
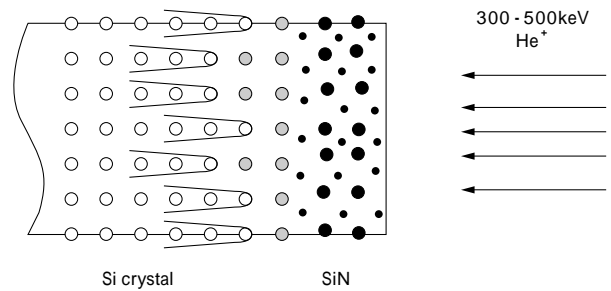


図5 SiN/Si 基板によるチャネリングと高分解能 RBS スペクトルの模式図

Fig. 5 Schematic view of channeling by SiN/Si substrate and of high resolution RBS spectrum

た。

### 3.3 基板表面のひずみ

前節のような結晶格子位置の大きな変化ではなく、原子間距離の数%程度の変位も測定することが可能である。例としては、格子定数の異なるエピ膜と基板の界面のひずみや、単結晶基板表面を酸化もしくは窒化した場合の基板表面の結晶格子の変位などがある。

シリコン基板の表面にシリコン窒化膜を形成させた試料について、チャネリング条件で測定した場合に得られるスペクトルを模式的に図5に示す。試料の模式図で、小さい黒丸は窒素原子を、大きい黒丸は窒化膜中のシリコン原子を、灰色の丸は変位した基板シリコン原子を示す。白丸は基板中の変位していないシリコン原子を示している。シリコンのスペクトルは3つの成分からなっており、高エネルギー側から、窒化膜中のシリコン原子、変位したシリコン原子、基板中の規則格子の最表面のシリコン原子、の順にスペクトル形成に寄与している。

窒化膜中のシリコン原子の寄与は窒素のスペクトル強度から化学量論的に算出され、規則格子の最表面のシリコン原子の数は結晶方位と入射方位から計算できるので、シリコンのピーク面積からこれらの寄与を差引けば、ひずんでいる原子の量を見積ることができる。

### 3.4 DLC 膜中の水素

DLC 膜の特性はそこに含まれる水素の量と大きな相関が認められている。水素を定量する方法としては、赤外分光法や二次イオン質量分析法などがあるが、定量値の信頼性は必ずしも高くはない。

DLC 膜の厚さが数十 nm 以上あれば、従来の高エネルギーの ERDA で十分であるが、数 nm 以下になると、表面吸着層中の水素が誤差要因となる。高分解能 ERDA では、表面吸着層と内部を識別できるため、数 nm の DLC 膜でも膜中の水素を定量することができる。

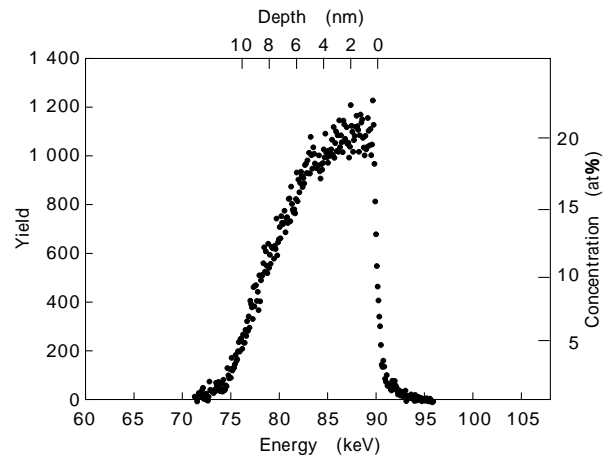


図6 DLC 膜の高分解能 ERDA スペクトル  
Fig. 6 High resolution ERDA spectrum of DLC film

約 7nm の厚さの DLC 膜中の水素を分析した例を図6に示す。この場合には表面汚染の影響は認められない。表面近傍は 1nm 以下の良い深さ分解能のスペクトルとなっていることがわかる。

むすび = 高分解能 RBS/ERDA は、表面や薄膜の分析において、原子層レベルの深さ分解能で、組成の深さ方向分布がわかるだけでなく、結晶表面や界面の欠陥やひずみの深さ方向分布もわかることを紹介した。

これらの特徴により、高分解能 RBS/ERDA が、半導体産業やナノマテリアルの分野において、とくに 10nm 以下の薄膜の評価において、今後ますます活用されることを期待している。