

走査型キャパシタンス顕微鏡による微小領域の 半導体不純物分布測定

峯尾江利子・久保真紀・中沢正敏・杉本有俊

(株)日立製作所デバイス開発センタ ☎ 198-8512 東京都青梅市新町 6-16-3

(1998年5月29日受付; 1998年6月24日掲載決定)

Two-dimensional Dopant Profile Measurements by Scanning Capacitance Microscopy

Eriko MINEO, Maki KUBO, Masatoshi NAKAZAWA and Aritoshi SUGIMOTO

Device Development Center, Hitachi Ltd.
6-16-3 Shin-machi, Ome, Tokyo 198-8512

(Received May 29, 1998; Accepted June 24, 1998)

Two-dimensional dopant profiles of LSI device cross-sections are extracted below 100 nm scale from SCM (Scanning Capacitance Microscopy) technique. Sample cross-sections are prepared with a glass polishing technique, followed by a final polishing step with a colloidal silica. Samples are also fabricated with FIB (Focused Ion Beam) to acquire SCM images on specific cross-sections of devices, which become effective for failure analysis. The phosphorus profiles of P-doped Si substrate and DRAM device are imaged within the range of $1 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{19}$ atoms/cm³ with the lateral resolution of 50-60 nm. The chemical bonding states of glass-polished and ion-milled Si-surfaces are also examined by XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). The influence of the surface bonding-states on SCM images is discussed.

1. 緒 言

Si半導体素子の高集積化とともに素子の微細化が急速に進み、微細加工・薄膜形成プロセスにおける不良解析にはnmオーダーの空間分解能での形態観察・構造解析、元素分析が要求される。また、微細化に伴いイオン注入や熱拡散による不純物分布を一層精密に制御する必要があり、不純物の空間分布に関する物理的計測の重要性がましてきている。

不純物濃度は 10^{20} 原子/cm³以下のオーダーであるため、濃度分布の物理的測定にはSIMS(二次イオン質量分析法)が一般的に利用されている。しかし、SIMSは $10^{15} \sim 10^{20}$ 原子/cm³の高感度な深さ方向の分析を可能とするが、一次イオンビーム径で決まる空間分解能は現状1μm以上である^{1, 2)}。最近、適当なエッチング溶液を用いて表面からの選択エッチング深さと不純物濃度との対応を取り、AFM(原子間力顕微鏡)あるいはTEM(透

過型電子顕微鏡)、SEM(走査型電子顕微鏡)で観測したエッチング深さを不純物濃度に換算する手法が報告されている³⁾。この手法を用いると $10^{18} \sim 10^{20}$ 原子/cm³の不純物濃度範囲の評価が可能であるが、エッチングの制御性の難しさ、得られる結果の定量精度が劣る等といった課題がある。

また、不純物濃度によるバンド構造の曲がりをSTM(走査型トンネル顕微鏡)モードで計測して、不純物の二次元分布を評価する手法⁴⁾、電気的な測定手段としてSRP(拡がり抵抗測定法)⁵⁾等も試みられているが、空間分解能が100nm以上であるのが現状である。

報告者等はSCM(走査型キャパシタンス顕微鏡)^{6~7)}に注目し、高い空間分解能での不純物分布評価の可能性を検討した。本手法は、いわゆるMOS(Metal Oxide Semiconductor)構造のC-V特性測定の実理に基づいている。AFMに用いる金属探針(曲率半径: 数~10nm)直下の局所領域における容量変化(dC/dV)を検出する。この容量変化は不純物濃度と1対1に対応付けられ、探針の走査により不純物濃度分布像が得られる。これまでに

E-mail: e-mineo@ddc.hitachi.co.jp

イオン注入領域断面の不純物分布の観察例^{5, 6)}が報告されているが、高集積化されたデバイス断面の観察例は見当たらない。

本報告では、SCMを用いて、SiウェハにドーブしたPの濃度分布、およびDRAM (Dynamic Random Access Memory) デバイスの拡散層におけるP濃度の二次元分布の測定を行った。また、不良解析等ではデバイス断面の特定領域の評価が必要となる。特定領域におけるP濃度分布測定の試みとして、FIB (集束イオンビーム) 加工法により作製した断面試料のSCM観察を行った結果についても報告する。さらに作製した断面試料の表面状態を調べる目的で、XPS (光電子分光法) により、表面状態および酸化膜厚がSCM像の観察に及ぼす影響について検討した。

2. 実験

2.1 測定原理および試料

Fig. 1はSCM測定の概要を示す。SCMは、金属探針、この金属探針と半導体試料間への交流電界の印加、交流電界による容量変動を測定するための検出系等から構成される。金属探針と数nm程度の薄い酸化膜が形成されたSi半導体基板に1~2Vの交流電界(数kHz)を印加すると、探針直下の半導体中キャリアは探針に引き寄せられたり、遠ざけられたりする。即ち、キャリアの蓄積と空乏が交互に繰り返される。この時形成される空乏層の厚さは不純物濃度に依存する。この結果、不純物濃度に依存して、探針直下における容量変動が発生する。この容量変動は不純物濃度と1対1に対応付けられるので、容量変動(dC/dV)を測定することによって局所領域の不純物濃度を評価することができる。金属探針の二次元走査により、不純物濃度の二次元分布を計測する。

SCMの測定には、DI (デジタル・インストルメント) 社製D 3000装置を用いた。CoCr/Siの探針により、バ

イアス電圧は0V、試料・探針間への印加交流電圧は1Vの条件で行った。また、同一視野でのAFM像の観察も行った。SCM測定に用いた試料は、Pドーブ熱処理試料、およびDRAMデバイスである。前者は、p型Si基板に 4×10^{20} 原子/cm³のPドーブpoly-Siを500nm積層した後、850°Cで約130分熱処理をしたものである。加工研磨により作製した、Pドーブ熱処理試料の断面およびDRAMについては n^+ 拡散層近傍の断面のP濃度分布測定を行った。また、Pドーブ熱処理試料については、表面から深さ方向にP濃度分布をSIMS (2次イオン質量分析法) により測定し、SCMの結果と比較を行った。

2.2 断面試料の作製法

断面試料の作製は、以下で述べるガラス研磨法およびFIB加工法により行った。

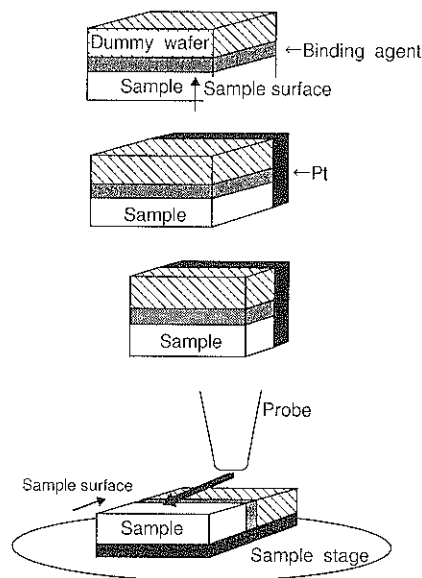


Fig. 2 Flow of the sample preparation by glass-polishing.

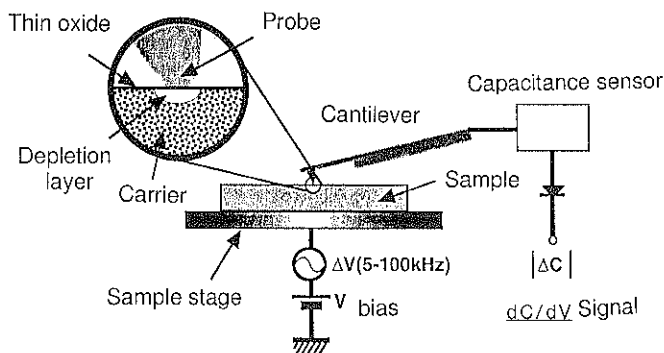


Fig. 1 Schematic diagram of the scanning capacitance microscope.

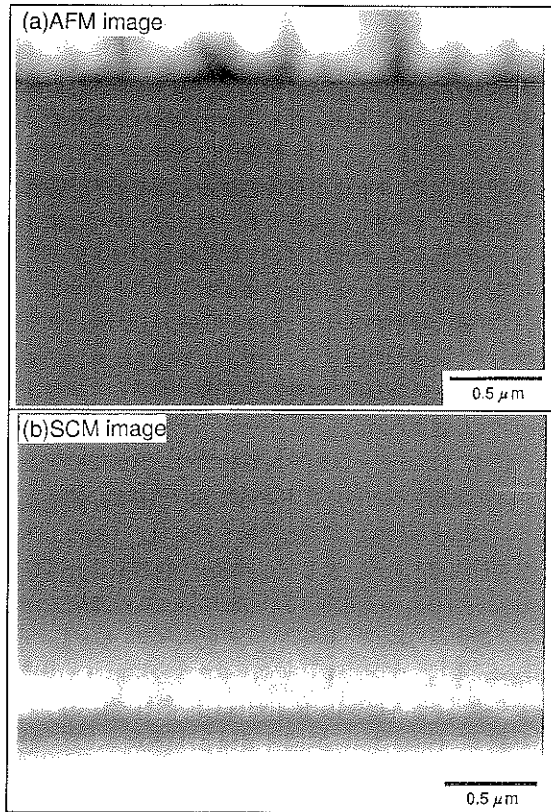


Fig. 3 Cross-sectional (a) AFM and (b) SCM images of phosphorus-doped *p*-type Si substrate. The mark of + indicates the location of Si substrate-surface. The *p-n* junction is observed in the SCM image. The depletion-layer width is about 0.2 μm .

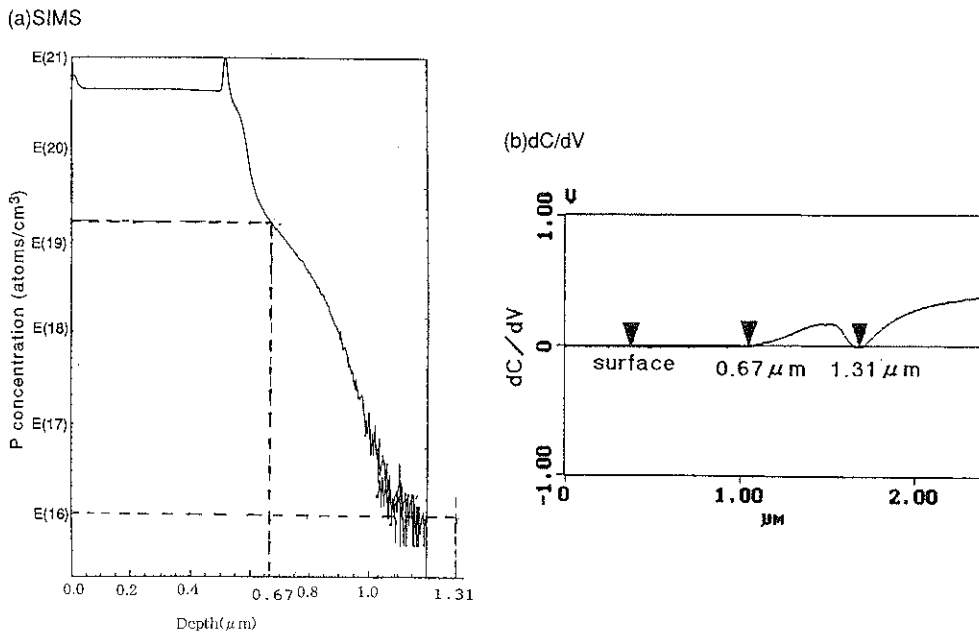


Fig. 4 Depth profiles for phosphorus-doped Si substrate by (a) SIMS, and (b) SCM (dC/dV).

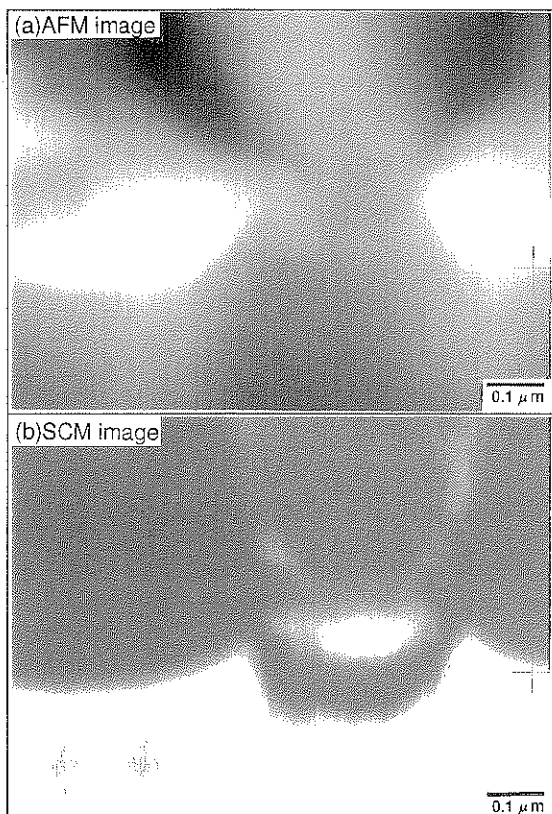


Fig. 5 Cross-sectional (a) AFM and (b) SCM images of DRAM device. The n^+ diffusion profile in DRAM-device cross-section is delineated with a resolution of 50–60 nm in the SCM image.

最初にガラス研磨法について述べる。試料作製に際しては、表面の凹凸が SCM 像に影響を与えないように、研磨表面を平坦化することが必要である。また、容量変動を測定する上で試料表面に数 nm の酸化膜が必要である。この酸化膜としては、研磨後に形成される自然酸化膜を利用した。Fig. 2 に試料作製の手順を示す。接着剤で試料とダミーウエハを貼り合わせ、ダイサーにより厚さ 3–5 mm に切り出す。SCM 測定時に試料ステージとの導通をとるため、研磨面の裏面に白金を蒸着する。続いて、耐水研磨紙により 10 分程度研磨した後、ガラス研磨で 2 時間程研磨する。その後、0.06 μm コロイダルシリカにより 30 秒手研磨し、流水で洗浄し、ドライ・エアで乾燥する。

次に、LSI デバイスの不良解析では、電気的特性との対応を把握するために特定領域における評価が重要となる。特定箇所の断面試料を作製するには、上記ガラス研磨では困難である。そこで、断面 TEM 観察用の試料作製で利用される FIB 加工法を検討し、この方法で作製した断面試料について SCM 測定を試みた。しかし、FIB 加工では数十 keV に加速した Ga イオンビームを用いるため、加工後の試料断面には 10–20 nm のダメージ層が形成される。そこで、このダメージ層を除去する目的で、Ar イオンミリング（イオンビーム：4 keV–0.5 mA/cm²，入射角度：15°，処理時間：3 分）による処理を試みた。また、このダメージ層の評価を目的として、XPS を用いて、ガラス研磨面、イオンミリング処理後の各表面について化合状態の相違を調べた。

Sample preparation	SCM Image
(a) Glass polishing	
(b) Ion-milled after glass-polishing	

Fig. 6 Cross-sectional SCM images of DRAM device. The samples for cross-section SCM-observation were (a) glass-polished, and (b) ion-milled after glass-polishing. The p - n junction is delineated for the glass-polished cross-section. However, SCM image was not obtained for the ion-milled cross-section.

3. 実験結果と議論

3.1 研磨断面のSCM像観察

Fig. 3 にガラス研磨により作製したP ドープ熱処理試料断面に関するSCM像の観察結果を示す。Fig. 3 (a) はAFM像, (b) は dC/dV 像 (以下SCM像と略す) である。図で+のカーソルで印した点がAFM像とSCM像での同一点に対応しており, Si基板表面を表わす。AFM像からわかるように, 研磨法により作製した断面試料の表面は平坦であり, 凹凸は1 nm以下である。

SCM像では, 不純物濃度が低い程 dC/dV 値が大きくなるので, 像は明るくなる。しかし, 不純物キャリアが存在しない場合 dC/dV 値はゼロになるので, 像は暗くなる。Fig. 3で, pn 接合による空乏層 (約0.2 μm 幅) にはキャリアが存在していないため, 空乏層の帯が暗く見えている。

次に, SCMの検出感度の上限および下限を定量的に評価した。Fig. 4 (a) は, SIMSにより表面から深さ方向にP濃度分布を測定した結果である。Fig. 4 (b) は, この深さ方向に対応した dC/dV 値のプロファイルである。SIMSの結果と dC/dV 値との対応から, SCMにより, $1 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{19}$ 原子/ cm^3 の濃度範囲で不純物分布像の観察が可能であることがわかる。この濃度範囲はデバイスの電気的特性を要因付ける範囲であり, 濃度分布像とデバイス特性との関連を明らかにする上でSCMが今後有効な手段になるものと期待される。

次に, Fig. 5 はDRAMの n^+ 拡散層近傍のSCM像を示す。ガラス研磨により作製したデバイス断面の観察結果であり, pn 接合の輪郭を知ることができる。このデバイスの観察結果から, SCM像の空間分解能は50-60 nmであると推定される。この空間分解能は主として金属探針の径 (用いた探針の曲率半径: 約20 nm) で制限される。曲率半径のより小さい探針を用いれば空間分解能の向上が図れるが, 測定領域の減少に伴って, 不純物濃度測定に対する検出感度は当然ながら低下する。空間分解能の向上を図るには, 画像処理技術^{8~10)}の利用も合わせて検討していくことが必要である。

3.2 FIB加工断面のSCM像観察の試み

Arイオンミリング処理およびFIB加工後の各断面のSCM像の観察を行い, ガラス研磨面の観察結果と比較した。断面試料としてはDRAMデバイスを用いた。その観察結果をFig. 6に示す。各々, 3.1で述べたガラス研磨面, およびガラス研磨後イオンミリング処理を行った断面の観察結果である。FIB加工後のイオンミリング処理面とガラス研磨後のイオンミリング処理面では, SCM像に違いは見られなかった。図には, ガラス研磨

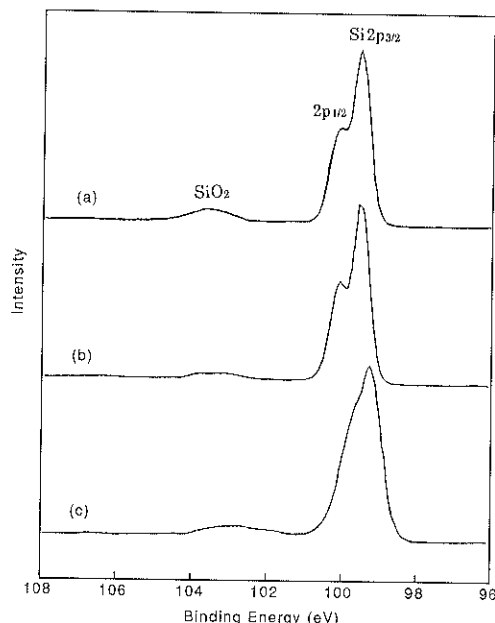


Fig. 7 Si 2p XPS spectra of (a) Si surface covered with natural oxide, (b) glass-polished surface, and (c) ion-milled surface (after glass-polishing).

後イオンミリング処理を行った断面に関する結果のみ示してある。図からわかるように, イオンミリング処理後の断面観察では像は全体的に暗くなり, ガラス研磨面の結果に対応した濃度分布像は得られていない。この原因として, 表面のダメージ層即ち非晶質層の形成, 表面酸化膜の膜厚の違いが考えられる。酸化膜厚が極端に厚くなっても, また逆に薄くなっても, 容量変動 dC/dV の検出は難しくなる。なお, AFM像からイオンミリング処理後の表面は平坦であり, 表面の凹凸がSCM像に及ぼす効果は特に見られなかった。

次に, 上記各断面の化合状態の違いを調べる目的で, 加工後のSi表面についてXPSにより測定を行った。その結果をFig. 7に示す。Fig. 7は, 各々, (a) p型Si基板上の自然酸化膜, (b) Si基板をガラス研磨した表面, (c) ガラス研磨後にさらにArイオンミリング処理した表面のSi 2p光電子スペクトルである。XPSの測定は, ガラス研磨, あるいはイオンミリングの研磨処理の後約24時間大気中に放置した後に行った。24時間放置すると, Si表面に形成される酸化膜の膜厚はほぼ飽和していると考えられる。

Fig. 7で, Si基板からのSi 2p光電子ピーク (結合エネルギー: 約99.5 eV) およびSiO₂に相当するSi 2p光電子ピーク (結合エネルギー: 約103~104 eV) が検出されている。基板からのSi 2pピークをみると, (a) 基

板上自然酸化膜および (b) ガラス研磨後の試料では、 $\text{Si } 2p$ のスピン軌道相互作用に基づく $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ の分裂ピークが見出されている。これは基板が結晶状態であることを表わしている。しかし、イオンミリング処理後の試料では基板からの $\text{Si } 2p$ ピークはブロードな形状を示している。この結果から、イオンミリング処理によって基板は非晶質化していることがわかる。 $\text{Si } 2p$ 光電子の脱出深さ (約 5 nm)¹¹⁾ を考慮すると、この非晶質層の厚さは 5 nm 以上あるものと推定される。

次に、 SiO_2 に相当する $\text{Si } 2p$ ピークに注目すると、いずれの試料もピーク強度は同程度である。すなわち、表面に形成された酸化膜厚が試料間で大差ないことを示している。基板からの $\text{Si } 2p$ ピーク強度と SiO_2 からの $\text{Si } 2p$ ピーク強度の比を用いると酸化膜厚を評価できるが、この結果から酸化膜厚は 2-3 nm であることがわかった。

上記 XPS の測定結果から、イオンミリング処理後の表面には少なくとも 5 nm 以上の非晶質層が形成されているため、SCM 像の観察が困難であったと考えられる。特定領域の SCM 像観察を可能とするには、FIB 加工後に、化学エッチングにより非晶質層のみを選択的に除去する手法を検討していくことが必要と考えられる。

4. 結 言

SCM により、P ドープ熱処理試料およびデバイス断面の微小領域における微量不純物濃度分布の観察を行った。断面試料の作製にはガラス研磨法、および FIB による特定箇所断面加工法 (FIB 加工後イオンミリングによる後処理を追加) の両者を検討した。SIMS による P 濃度分布結果との対比から、 $1 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{19}$ 原子/cm³ の濃度範囲で SCM 像の観察が可能であることがわかった。この濃度範囲はデバイスの電気的特性を要因付ける範囲であり、濃度分布像とデバイス特性との関連を明らかにする上で SCM が今後有効な手段になるものと期待される。また、デバイスの n^+ 拡散層近傍の断面観察から、SCM 観察における空間分解能は 50-60 nm であった。

次に、作製した断面試料の表面状態が SCM 像の観察

に及ぼす影響について検討した。表面状態を XPS により調べ、ガラス研磨面と比較して FIB 加工後およびイオンミリング後の断面には非晶質のダメージ層 (厚さにして 5 nm 以上) が形成されており、このダメージ層が SCM 像観察を困難としていることを明らかにした。特定領域の SCM 像を観察するには、ダメージ層を選択的に除去できる化学的エッチング法を検討していくことが必要である。

謝 辞

SCM 測定に関する実験および結果の解析を進める上で、ご協力頂いた (株) 東陽テクニカの日向野三千氏に謝意を表します。また、XPS 測定にご協力頂いた (株) 日立製作所デバイス開発センタの神保智子氏に謝意を表します。

文 献

- 1) R. Subrahmanyam: J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 358 (1992).
- 2) A.C. Diebold: J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 2768 (1994).
- 3) V. Raineri, V. Privitera, W. Vandervorst, L. Hellemans and J. Snauwaert: Appl. Phys. Lett. **64**, 354 (1994); J.A. Bardwell, E.M. Allegretto, B. Mason, L.E. Erickson and H.G. Champion: Appl. Phys. Lett. **68**, 2840 (1996).
- 4) S. Hosaka, S. Hosoki, K. Takata, H. Horiuchi and N. Natsuaki: Appl. Phys. Lett. **53**, 487 (1988).
- 5) G. Neubauer, A. Erickson, C.C. Williams, J.J. Kopanski, M. Rodgers and D. Adderton: J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 426 (1996).
- 6) A. Erickson, L. Sadwick, G. Neubauer, J. Kopanski, D. Adderton and M. Rogers: J. Electronic Materials **25**, 301 (1996).
- 7) 中桐伸行: 応用物理 **11**, 1238 (1998).
- 8) J.J. Kopanski, J.F. Marchiando and J.R. Lowney: J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 242 (1996).
- 9) S. Lanyi, J. Torok and P. Rehurek: J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 892 (1996).
- 10) J.S. McMurray, J. Kim and C.C. Williams: J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 1011 (1997).
- 11) 井口洋夫編: “電子の分光” (共立出版, 1980) p. 65.