

論文の内容の要旨

論文題目 微小材料解析のための
shave-off 深さ方向分析法の高精度化に関する研究

氏 名 藤 井 麻 樹 子

【緒言】

近年、電子機器の小型化・高性能化に伴い、使用部品の微小化・高密度実装化が急速に進められている。また、現在推進されている省エネ・低排出機器の開発現場では、これまでに実績のない材料の組み合わせで新しい製品が生み出されている。更に、欧州のRoHS指令等により、環境に配慮した材料・製法の変更等が行われている。これらに共通する問題は、これまで予期しえなかった新たな劣化・故障の可能性である。この流れに伴い、検出感度が高く、異種界面における定量分析が可能で、かつ、高い空間分解能を有する分析手法が、製品開発および故障解析の現場で強く求められている。

ナノビーム SIMS 装置による shave-off 深さ方向分析法は、試料表面形状の影響を受け難い・絶対スケールでの深さ情報が取得可能・分析精度が分析深さに依存しない、等の多くの利点を有しており、これまで最先端の薄膜やデバイスの分析に対して様々な成果を挙げてきた。この shave-off 走査モードは、一次イオンビームと試料とが非常に特徴的な位置関係にあり、一次イオンビームの指向性に起因する低ダメージや試料形状に依存しない正確な深さ情報の取得等が期待されるが、その反面で、実用化・汎用化に際しては、一次イオンビームの裾部でのスパッタリングによる深さ方向分解能の悪化をはじめとするいくつかの懸念材料に対する検討が不十分であった。

本研究においては、shave-off 条件下でのスパッタリング機構に関する検討、サンプリング・測定・データ解析に係る各条件の最適化、新しい制御システムの導入による高機能化、デコンボリューションを用いた深さ方向分解能の飛躍的な向上等を通して、shave-off 深さ方向分析法の更なる高精度化を達成することを目的とした。

【Shave-off 深さ方向分析法】

申請者らの研究グループで独自に開発したナノビーム SIMS 装置による shave-off 深さ方向分析法は、一次イオンビームに収束イオンビーム (Focused Ion Beam : FIB) を使い、試料の深さ方向に対する走査を水平方向に対する走査の約 10000 分の 1 程度の非常に遅い速度で行い、試料の一端から他端までをビームの一端で完全にスパッタリングしながら深さ方向

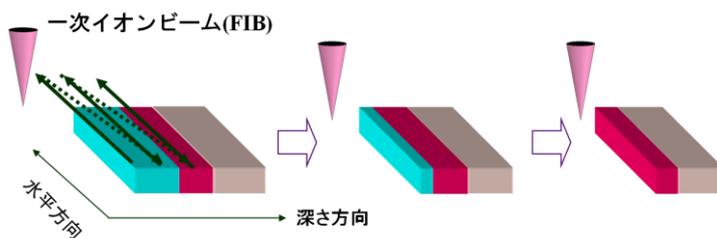


図1. Shave-off 深さ方向分析法の概念図

へと進んでいく、shave-off 走査を利用した非常にユニークな深さ方向分析法である。図1に shave-off 深さ方向分析法の概念図を示す。

【Shave-off 条件下でのスパッタリング機構の評価】

Shave-off 深さ方向分析法においては、一次イオンビームと試料とが非常に特徴的な位置関係にあるために、従来の SIMS 法で広く用いられるラスタ走査とは異なるスパッタリング機構が存在することがこれまでの研究において示唆されている。申請者は、分子動力学シミュレーション及び実験的手法を用いて、shave-off 走査におけるスパッタリング機構に関する検討を行った。

分子動力学シミュレーションは、原子の運動方程式を数値的に解くことにより個々の原子の運動を追跡する分子シミュレーションの一種であり、一次イオンと固体試料との相互作用を解明する目的で SIMS の研究においても広く用いられている。この分子動力学シミュレーションを shave-off 法に適用するにあたっては、shave-off 走査における一次イオンビームと試料表面との特徴的な位置関係を再現するために、表面を2方向に設定する必要がある。それに伴い、系がより不安定になることが予測されるため、十分な初期構造緩和計算が必要となる。

図2に、分子動力学シミュレーション及び実験的手法によって求めた、shave-off 走査およびラスタ走査下におけるスパッタ率を示す。各走査におけるスパッタ率の計算値は、実験値と精度良く一致した。Shave-off 走査におけるスパッタ率は、ラスタ走査でのスパッタ率に比して高い値が得られた。これは、一次イオンによってスパッタされた粒子の脱出面が2方向に存在することに起因すると考えられる。加えて、一次イオン照射量の増加に伴う、試料構成原子の変位量を算出した。その結果、FIBの高い指向性を反映して、shave-off 条件下での試料構成原子の変位量がラスタ条件と比して小さいことが示された。

以上の結果から、shave-off 走査法は、従来広く用いられるラスタ走査に比して、高スパッタ率及び低ダメージという特長を併せ持った手法であることが示された。

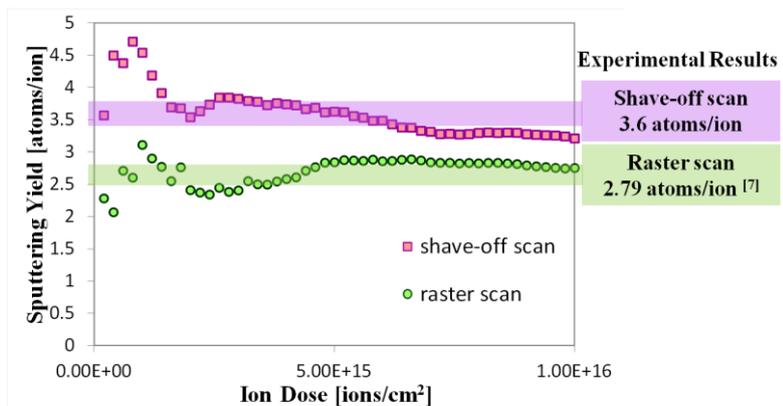


図2. 各走査条件下におけるスパッタ率の計算値および実験値

【ナノビーム SIMS 装置の高機能化】

従来のナノビーム SIMS 装置の制御システムにおいては、一次イオンビーム走査系と二次イオン取得系が独立に動作していたため、二次イオン信号を時間の関数として取得し、得られるデプスプロファイルは一次元の深さ情報のみを反映したものであった。そこで申請者らは、一次イオンビーム走査系と二次イオン取得系を同期させた新しい制御システムを開発した。その結果、得られた shave-off デプスプロファイルを水平方向に分割することにより、二次元の元素分布情報を取得する Multilane shave-off 法が実現された。

以下に、Multilane shave-off 法の適用例を示す。試料は深さ方向に対して垂直から約 10 度、意図的に傾けたアルミニウム板である (図 3)。水平方向の情報を全て積算した従来の shave-off プロファイルを図 4 (A) に示す。また、これを水平方向に 4 分割した Multilane shave-off プロファイルを図 4 (B) に示す。傾けたアルミニウムの濃度勾配を反映したなだらかな立ち上がり形状が見て取れる。更に、図 3 中の水平方向に分割した各 lane の元素分布情報を反映して、それぞれの lane の二次イオン信号が順番に立ち上がっている。また、それぞれの立ち上がりの間隔が均等であり、最大二次イオン強度がほぼ等しいことから、極めて高精度に水平方向分割が実現されていることが示された。

以上から、本項においてはナノビーム SIMS 装置の高機能化を達成し、取得した深さ方向プロファイルを水平方向に分割することが可能となった。取得可能な情報の次元が一つ増えることによって、分析法としての応用範囲が飛躍的に広がったといえる。

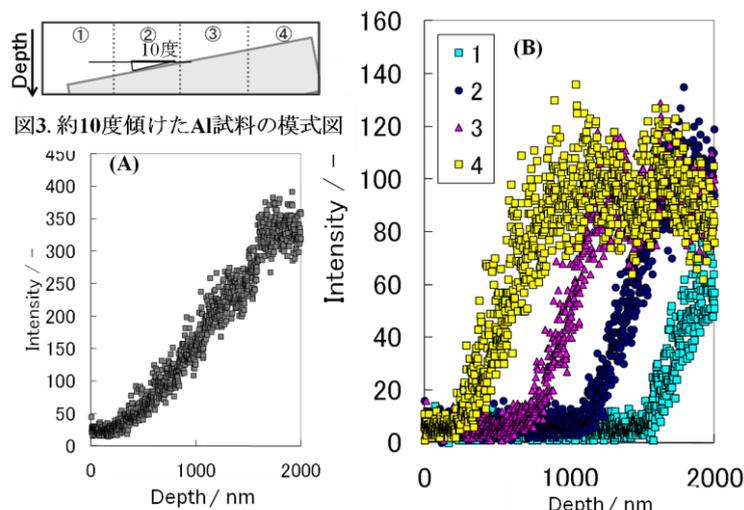


図3. 約10度傾けたAl試料の様式図

図4. 得られたAl⁺のshave-offデプスプロファイル
(A) 従来のプロファイル (B) Multilane shave-off プロファイル

【深さ方向分解能の向上】

Shave-off 深さ方向分析によって得られるデプスプロファイルの深さ方向分解能を悪化させる最大の要因は、一次イオンビームの裾部によって試料上端が徐々にスパッタリングされる点である。申請者らの研究グループでは過去に、この影響を軽減する目的で、実験条件の最適化および試料上端への保護膜の付与等を検討してきたところであるが、これらの手法によって一次イオンビームの裾部の影響を完全に排除するには至っていない。一方、Shave-off 深さ方向分析法によって得られるデプスプロファイルは、本質的には、試料に照射される一次イオンビームの強度プロファイルと試料中の目的元素濃度分布のコンボリューションであると考えることが出来る。そこで本研究においては、得られた shave-off デプスプロファイルから一次イオンビームの裾部の影響を計算的に取り除く、デコンボリューションの手法を確立した。

以下に、デコンボリューションの適用例を示す。試料は Al (1 μ m) / SiO₂ (0.8 μ m) / Si (Substrate) の多層膜である。走査速度を変化させて取得した Si⁺ の shave-off デプスプロファイルを図 5 (A) に示す。同体積の試料を shave-off するために必要な一次イオンの総

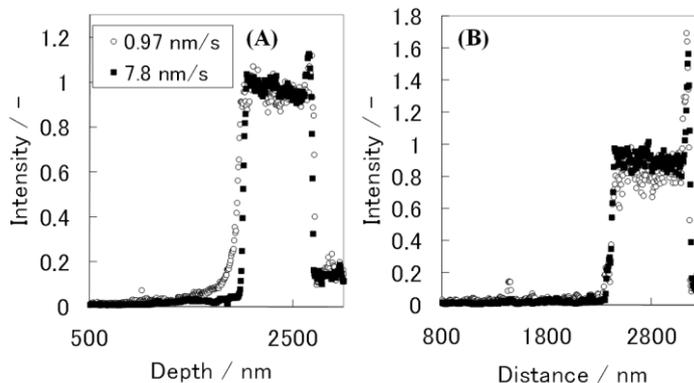


図5. 得られたshave-offデプスプロファイルの比較
(A) デコンボリューション前 (B) デコンボリューション後

ドーズ量は一定であるため、走査速度が速いほど一次ビームの中心部に近い部位までを使用して **shave-off** を行うこととなる。したがって相対的にビームの裾部の影響が軽減され、深さ方向分解能が向上するため、試料の元素濃度分布を反映したシャープな立ち上がり形状のデプスプロファイルが得られる。図 5 (B) にデコンボリューションを施したデプスプロファイルを示す。一次イオンビームの裾部の影響が除去され、どちらの走査速度で取得したプロファイルも同様の立ち上がり形状を示している。実験値の深さ方向分解能は、146 nm（走査速度 0.97 nm/s）および 53 nm（走査速度 7.8 nm/s）であったが、デコンボリューション後のプロファイルについてはいずれも 18 nm であった。

以上から、デコンボリューションによって一次イオンビーム裾部の影響を取り除くことに成功し、**shave-off** 深さ方向分析法の深さ方向分解能が飛躍的に向上した。

【微小材料解析への応用】

本研究全体のまとめとして、**shave-off** 深さ方向分析法の実デバイスへの応用例を示し、併せてこれまで行った高精度化による成果を評価した。

①鉛フリー半田バンプ中スズの挙動解析

Shave-off 深さ方向分析法を用い半田バンプ中のスズ原子の挙動を解析することにより、無鉛半田の耐環境性に関するデータ取得を行った。併せて、微量金属の非金属中への拡散という、従来の **SIMS** 法では測定が困難な系に対して **shave-off** 法を適用することで、**shave-off** 深さ方向分析法の利点及びその有用性が明示された。

②Multilane shave-off 法を用いたビルドアップ回路の故障解析

ビルドアップ回路中の電極構成金属元素の樹脂中への拡散を、**Multilane shave-off** 法を用いて追跡した。得られた **shave-off** デプスプロファイルを水平方向に分割することにより、従来の **shave-off** 法では解明できなかった拡散経路に関する新たな知見が得られた。

③デコンボリューションを用いた CMP 残渣の分析

高集積デバイス作製工程の一つである化学機械研磨（**CMP**）工程での残渣が絶縁不良を引き起こした可能性のある試料に対して **shave-off** デプスプロファイルを取得した。電極間距離に対する **shave-off** 法の深さ方向分解能が充分ではないため有意なデータとならなかった測定結果に対し、デコンボリューションを適用することで残渣の洗浄度合の差異を反映したデプスプロファイルが得られた。

【結言】

本研究においては、**shave-off** 条件下でのスパッタリング機構に関する検討、サンプリング・測定・データ解析に係る各条件の最適化、新しい制御システムの導入による高機能化、デコンボリューションを用いた深さ方向分解能の向上等を通して、**shave-off** 深さ方向分析法の高精度化を達成した。その結果、本手法は、今後更なる微小化・高集積化が進展すると見込まれる先端材料の故障解析等に対して大きく貢献し得る分析手法に発展した、と結論付ける。