

ラマン分光から見える世界 —半導体分野への応用と技術動向—



Tetsuya Tada

多田 哲也

(独)産業技術総合研究所
ナノ電子デバイス研究センター
原子スケール計測・制御技術研究チーム
研究チーム長
理学博士

近年、MOSトランジスタの性能向上を図るため、チャンネルに応力を印加した“歪みトランジスタ”が先端LSIデバイスに搭載され始め、その応力計測手法として、ラマン分光分析法が注目を集めている。第一回は、産総研／多田 哲也氏に、同手法の半導体分野への応用とその技術動向について伺った。

=====

最初に、半導体分野におけるラマン分光分析の活用事例についてご紹介ください。

多田

今回は、お招きいただきありがとうございます。このようなテーマでお話することは、とても恐縮なのですが、できる範囲でお話しできればと思っています。

さて、半導体分野におけるラマン散乱分光分析の活用例ですが、まず、思いつくのは、我々のグループが行っている半導体の応力・歪み計測です。他の応用例としては、私はラマン計測法そのものの専門家というわけではないのでラマン計測法の応用分野全てについて熟知しているわけではないのですが、物質の同定、結晶方位・軸の決定、結晶性、結晶組成等が挙げられるでしょう。

ラマン散乱は、光がフォノンと相互作用し、フォノンのエネルギー分だけ異なったエネルギーの光に散乱される現象です。この光とフォノンの相互作用は、物質のミクロな性質に強く依存しており、物質の種類、さらには同じ物質でも結晶構造が異なればラマン散乱スペクトルが異なり、これによって、結晶組成や結晶性に関する情報が得られます。また、ラマン散乱の選択則は、光の偏光方向及び結晶軸の方向と結びついています。ですから、偏光方向に対する依存性から結晶方位の情報を取り出すことができるわけです。ただ、ラマン散乱法はフォノンという間接的なものからの情報なので、組成や結晶性等については、対象物に関するある程度の情報が分かっているときに補強材料を与えるという感じかなと思っています。ところで、これは余談ですが、私は、学生時代にもラマン散乱光の測定を行ったことがあります。当時のラマン測定はダブルとかトリプルの暗い分光器とフォトマルを用いた光子カウンティング法で測定を行っていました。今のようにCCD検出器、短い焦点距離の明るい分光

器、そしてフィルターを用いたマルチチャンネル測光というものはなくて、一点一点信号を積算してスキャンしていったため、やたら時間がかかってしまい、一晩中かかってやっと一つのスペクトルを得たなんて言うこともざらでした。さらに、アライメントを調整する時も、レイリー光がダイレクトにフォトマルに入らないようになんかなり神経を使ったものです。でも、今では、ごく一般的にCCDが使われているので、ダイレクトに励起光が入ったとしても、ほとんど問題がなく、本当に気楽にアライメントもできるし、測定時間も短いし、隔世の感があります。実際、隔世なのですが(笑)。

応力・歪み計測へのアプローチ

=====

ラマン分光分析法による応力・結晶歪み計測に関する技術課題として、印加されている応力を(直交座標系)各方向成分へいかに分解するかということが挙げられます。今、どのようなアプローチが行われているのでしょうか。

多田

ご存じのように、応力(あるいは歪み)は、6つの独立な成分をもつテンソル量です。したがって、ラマン散乱によるラマンスペクトルのピーク位置のシフト量のみからこれらの成分をすべて求めることは、原理的に不可能です。ただし、限定的な状況の下でなら応力方向に関する情報を求めることができる場合があります。

Siの 520cm^{-1} のラマンモードは3重に縮退しているのですが、非等方的な応力が印加されると縮退が解けます。例えば、図1に示すように、[001]方向に1軸応力を印加すると、1重項と2重項に分裂します。この時応力によるラマンピーク位置の変化量は1重項と2重項で異なり、その比は大体2.0になります。また、(001)面で等方的な2軸応力が印

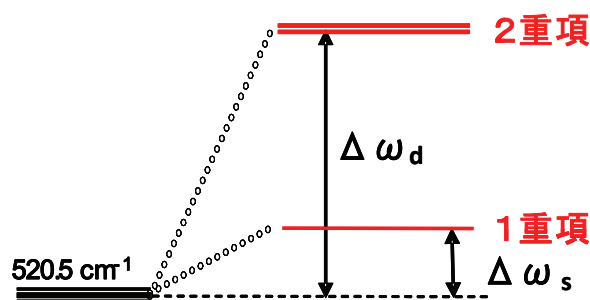


図1 [001]方向に応力を加えた時のフォノンレベルの分裂。
この場合、1重項と2重項に分裂する。

加されている場合も1重項と2重項に分裂するのですが、この時はラマンピーク位置の変化量の比は1.3程度になります。従って、1重項と2重項に対するラマンピーク位置の変化量を観測できれば、そこから、どのような応力が印加されているか推測できます。通常(001)面における後方散乱配置ではラマン散乱の偏光方向に関する選択則から、そのうち、1重項成分しか観測することができません。つまり、(001)面では、上記のようにラマンピークの縮退が解けることを利用した応力解析はできないのです。

他の面方位なら可能なのでしょうか。

多田

実は(110)面では事情が異なり、励起光と検出光の偏光方向を変えることにより、ラマンモードのうち2つの成分を検出することが可能です。例えば、図2に示す、STI(Shallow Trench Isolation)構造の(110)断面における後方散乱測定で、[110]方向の偏光を持つラマン信号成分を検出した場合(aa偏光配置と呼びます)と、[001]方向の偏光を持つ

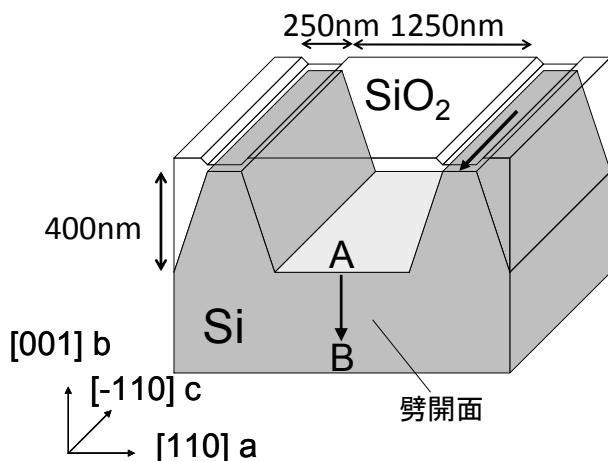


図2 断面測定に使用したSTI構造の模式図

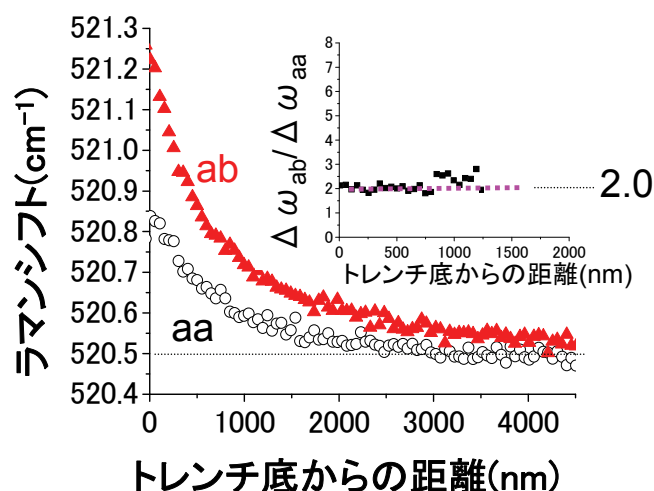


図3 励起光スポットをA→Bと移動(図2参照)した時のaa偏光配置と ab偏光配置で測定したラマンシフトの励起光スポット位置 依存性。
挿入図は、aa偏光配置とab偏光配置で測定したラマンシフトの、無応力時(520.5 cm⁻¹)からの変化量の比をプロットしたもの。

信号を検出した場合(ab偏光配置)のピーク波数を、トレンチの底から下方へ励起光のスポットを直線ABに沿って走査したグラフを図3に示します。

図からわかるように、双方の偏光配置で測定に対しても、ラマンピーク位置は高波数側にシフトしていて、トレンチの底で、一番シフト量が大きく、下に行くほど小さくなっています。つまり、トレンチ直下の圧縮応力が一番大きいということですね。応力の源は、STIのSiO₂でしょうから、これは直感的に理解できます。では、この応力はどの方向なのでしょうか。

図3のグラフの挿入図のように、aa 偏光配置とab 偏光配置の1重項と2重項のラマンシフトの比は約2です。このことは、先ほど述べたように、[001]方向に圧縮応力が印加されていることを示します。しかし、トレンチ部分のSiO₂がトレンチの底に向かって圧縮応力を印加するというのは何か変な気がする方もいらっしゃるでしょう。そこで、有限要素法(FEM)による、応力シミュレーションをやってみたところ、断面では応力緩和が起こっており、トレンチのSiO₂にSiが前方にも押されて、断面上部が前方に屈曲していることが分かりました。この曲りのため、[001]方向の圧縮応力が生じたわけです。

今回の測定は、波長364nm励起の顕微ラマン分光システムを用いて行いました。この光のSiに対する吸収係数は非常に大きく、侵入長は5nm程度しかありません。したがって、Si断面のごく表面の情報を得ることができ、断面における応力緩和等の検出に力を発揮します。さらに、我々は、STI断面の応力変化は、表面から数百nmの深さの領域で極めて

激しいことを観測していますので、応力測定の結果からシミュレーションの較正等を行う際にもどの深さの情報を見ているのか、ということがはっきりしていないと正確な較正ができません。これは、数百nmにスライスした試料を厚さ方向全体にわたって測定してしまう透過型電子顕微鏡(TEM)ベースの歪み測定に対する、UVラマン分光法による歪み測定の1つのアドバンテージだと思っています。

補足ですが、ここでは、1軸性の応力や等方的な2軸応力についてのみお話ししましたが、一般的な2軸応力の時でも、剪断応力が無視できれば、2つのモードのラマンシフトの変化量から2元連立方程式を立て成分分解を行うことが可能です。さらに一般的な場合となると、シミュレーションの援用が必須となります。

=====

UV励起光の侵入長が5nm程度ですと、試料作成時の表面研磨による歪み導入など、ラマン分析への影響が無視できないのでは。

多田

断面測定用の試料は、劈開で作製しています。おっしゃるように、研磨による歪み導入の心配があるからです。また、私達のところでは研磨を用いて、STMによるSiデバイス構造のポテンシャル分布(ドーパントプロファイル)測定のための断面試料作製も行っていますが、研磨によってエッジ部分が欠けないように非晶質Si等の保護膜を予め堆積しておく必要があります。この保護膜をそのままにしておくことと歪みの原因になってしまいますし、薬液で保護膜を取ろうとすると、デバイス構造をいためてしまうおそれがあります。原子レベルの平坦性が要求されていない応力測定では、研磨はあえて必要ないと思います。

=====

ところで、Si(001)面に対して、2軸応力成分を知る方法は全く無いのでしょうか。

多田

全く不可能というわけではありません。デバイスは(001)面上に作製されているので、(001)面での後方散乱配置で応力方向の解析ができるということは、かなり魅力的な話です。先程、(001)面の後方散乱配置では、3重縮退したSiのラマンモードのうちの一つしか測定できないと申しました。これは、(001)面に平行な偏光で励起して観測できるSiのラマンモードが一つしかないことに起因しています。そこで、

(001)面に平行ではない光で励起すれば、ラマンの選択則から別のモードが観測でき、先に述べたような手法を使って応力の方向の解析を行うことができます。ですから励起光を垂直入射するのではなく、角度をもって入射すれば(001)面に平行ではない偏光成分、[001]に平行な偏光成分で励起することができます。顕微ラマン分光でこれを実現するためには、高いNAを持つ対物レンズを用いれば、対物レンズの周辺部分からの光はかなりの角度を持って入射しますから、[001]に平行な偏光成分で励起することができそうです。ただ、ここで問題なのは、Siの屈折率は極めて大きいため、大きな角度を持ってSiに入射してもほとんど表面に垂直な方向に屈折されてしまうことです。ですから、[001]に平行な偏光成分は極めて小さくなってしまいますので、[001]方向の偏光で励起されたラマン信号を検出するのは、結構大変で、色々と工夫が必要となります。

=====

応力計測におけるもう一つの課題、空間分解能の向上についてもお伺いできますか。

多田

例えば、共焦点の顕微ラマン分光法において、短い波長の励起光と高NAの対物レンズを用いることにより、高い空間分解能を得ることが可能です。我々は364nmの励起光と液浸(NA:1.4)の対物レンズを用いることにより、理論的な光の回折限界とほぼ同じ150nmという空間分解能を得ています。さらに、デコンボリューションの方法を用いることにより、80nmという空間分解能も達成しています。

=====

最近、近接場光が分子レベルのラマン分光分析に多用されています。Si結晶の応力計測についても、空間分解能の大幅な向上が期待できそうですが。

多田

近接場分光の方法としては、大きく分けて、光ファイバーを用いてレーザー光を試料に照射し、近接場のラマン信号をファイバー先端から集光するという方法とプローブ先端に銀などの金属を蒸着したプローブを用いるという方法の2つがあります。前者は、光ファイバープローブの光の透過率が極めて低く、ファイバー自身のルミネッセンスや、ラマン散乱光がそもそも微弱なラマン信号の検出の妨害となるため、あまり行われていないと思います。この欠点を克服するという観点から光ファイバーではなく、図4(a)に示すようにAFMチップ先端に微細な開口部を設けその開口部からしみ出る近接場

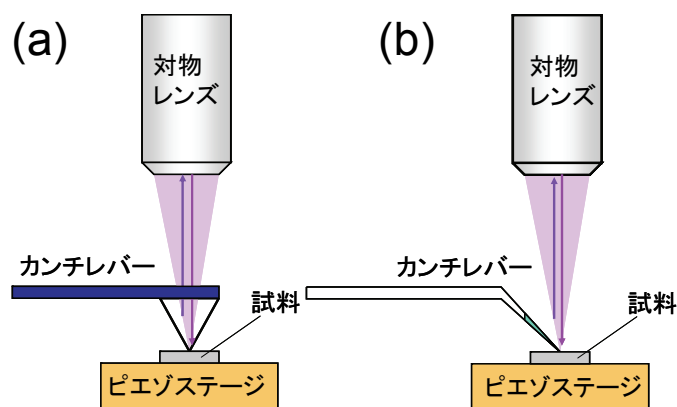


図4 近接場ラマン散乱測定用カンチレバー模式図

- (a) チップ先端に微小な開口部が設けてあり、この微小開口部からしみ出す近接場光を用いる。
 (b) 金属プローブのカンチレバー。
 金属チップ先端におけるラマンの増強効果を用いる。

で励起されるラマン散乱光を、開口部を通して集光・検出するという方法があります。こちらは、光ファイバーを用いる方法よりも検出感度が高く、Siの応力計測にも適用されており、100nm程度の空間分解能を実現しています。また、金属プローブを用いる方法は、金属先端に局在したプラズモンが立ち、ラマン信号が、プローブ先端近傍で増強される現象を用いています。つまり、図4(b)に示すようにプローブ先端に励起光を照射し、先端で増強された近接場ラマン信号を検出するわけで、TERS(Tip Enhanced Raman Spectroscopy)とよばれています。こちらについては、近接場ではなく通常のラマン信号成分 (far fieldの信号)が非常に大きくて近接場の信号を覆い隠してしまい、なかなか空間分解能が上がリません。我々は、far fieldのラマン信号を抑えるような光学配置とプローブ先端全体に金属を蒸着するのではなく、プローブ先端に金属ナノ粒子を取り付けることにより空間分解能を向上する試みを行い、分解能100nmを達成しました。今後、さらなる改良が必要と考えています。

拡がるラマン分光分析の応用分野

ところで、応力や結晶性以外にはどのような評価が可能ですか。

多田

キャリア密度については、いわゆるFano効果により、ある程度評価することが可能です。Fano効果とは、エネルギー的に離散的な準位と連続的な準位の間起きる量子的な干渉

のことで、ラマン散乱に関して言えば、要するに、ラマンスペクトルのピーク位置、幅、形状が自由キャリアの濃度に依存して変化するという現象のことです。SiやGe等の半導体においても、キャリア濃度とピーク位置の関係が調べられています。

また、ストークス線とアンチストークス線の強度比から試料の温度を求めることができます。

さらに、振動モードは、結合状態や電子状態とも密接に結びついているので、電子状態に関する情報も得られることとなります。

以上、Si半導体(結晶)分野でのラマン分光分析の応用事例と技術動向についてご紹介頂きました。

結晶性や応力・歪みからキャリア密度に至る広範な物性を、非破壊かつ高スループットに分析できるラマン分光法は、研究・開発からデバイス製造結晶性や応力・歪みからキャリア密度に至る、広範な物性を、非破壊かつ高スループットに分析でき現場の品質管理に至るまで、今後、益々利用範囲が広がっていくものと大いに期待されます。

本日はありがとうございました。

(2010.1.10)

■参考文献

- [1] Edge-enhanced Raman scattering in Si nanostripes
Vladimir Poborchii, Tetsuya Tada, and Toshihiko Kanayama, APL_94_131907 (2009)
- [2] Polarized Raman study of mechanical stress distribution in W/ TiN metal gate MOSFETs
Tetsuya Tada, Vladimir Poborchii, Takeo Matsuki, Jiro Yugami, and Toshihiko Kanayama, SSDM2009_B-2-5L
- [3] Mechanical stress evaluation of Si MOSFET structure using UV Raman spectroscopy measurements and calibrated TCAD simulation
Akira Satoh, Tetsuya Tada, Vladimir Poborchii, Toshihiko Kanayama, and Hiroshi Arimoto, SSDM2009_P-3-5
- [4] UV Raman study of cleavage effects on stress distribution in Si STI structure
Tetsuya Tada, Vladimir Poborchii, Toshihiko Kanayama, SSDM2008_P-1-20L
- [5] Study of stress in a shallow-trench-isolated Si structure using polarized confocal near-UV Raman microscopy of its cross section
Vladimir Poborchii, Tetsuya Tada, and Toshihiko Kanayama, APL_91_241902 (2007)
- [6] High-spatial-resolution Raman microscopy of stress in shallow-trench-isolated Si structures
Vladimir Poborchii, Tetsuya Tada, and Toshihiko Kanayama, APL_89_233505 (2006)

■用語解説

共焦点光学系 (Confocal optics)

試料面の焦点が結像面でも焦点となる光学系。

ストークス線／アンチストークス線

(Stokes line／anti-Stokes line)

ラマン散乱において、入射光の振動数を ν_0 、格子振動数を ν_R とすると、振動数 $\nu_0 - \nu_R$ の散乱光をストークス線、振動数 $\nu_0 + \nu_R$ の散乱光をアンチストークス線という。

光と格子振動が相互作用する時、光が格子振動にエネルギーを与えるのがストークス線、格子振動のエネルギーをもらうのがアンチストークス線である。

テンソル (Tensor)

座標が $x'_i = \sum_{j=1}^d a_{ij} x_j$ と変換される時、

$t'_{pq} = \sum_{k,l=1}^d a_{pk} a_{ql} t_{kl}$ のように変換される物理量のこと。

応力や歪みのような2階テンソル(添字が2つあるテンソル)は、 3×3 の行列で表現することができる。

デコンボリューション (Deconvolution)

逆畳み込みのこと。装置が有限の空間分解能を持つために生じる像のぼけを取り除く数学的な操作。

フォノン (Phonon)

(量子化された)格子振動のこと。

フォトマル (Photomultiplier)

光電子増倍管、真空管式の光検出器。

ラマン選択則 (Raman selection rule)

励起光とラマン散乱光の偏光方向には、結晶方位によりラマン散乱が禁止される方向と許容される方向があり、偏光の選択則と称される。

ルミネッセンス (Luminescence)

物質が、電磁場等からエネルギーを得て発光する現象。光励起によるフォトルミネッセンス、電場を印加した時に発するエレクトロルミネッセンス等がある。

レイリー光 (Rayleigh scattering)

入射光と同じ波長で散乱される光(弾性散乱)。

NA (Numerical aperture)

レンズの開口数のこと。入射する光線の光軸に対する最大角度を θ 、物体と対物レンズの間の媒質の屈折率を n とすると、以下ようになる。

$$NA = n \sin \theta$$

NAが大きいと、レンズの外周部に入射した光は大きな角度で屈折する。