

ヘリウムイオン顕微鏡を用いたナノデバイス材料の評価と加工

Helium Ion Microscopy Technology for Characterization
and Fabrication of Nano-Device Materials

小 川 真 一

Shinichi Ogawa

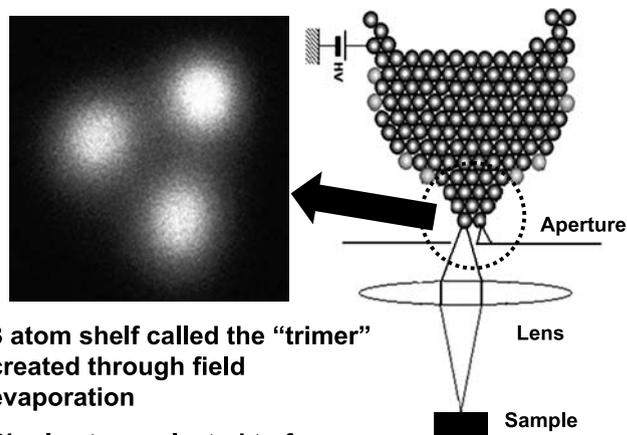
(独)産業技術総合研究所 ナノエレクトロニクス研究部門

要 旨 ヘリウムイオン顕微鏡 (HIM) を用いた観察, 加工技術の研究開発が世界 20 数ヶ所で行われている. タングステンチップ尖端に低温環境 (73K) で吸着させたヘリウム (He) 原子を電界蒸発させ, 尖端三原子 (トライマー) の一つから放射されるビームをプロービングビームとして試料に照射し, 発生する二次電子を用いて観察などを行う. 本報告では, 低ダメージな利点を活かした LSI 製造工程での銅 (Cu) / 低誘電率材料 (low-k) 配線プロセスにおける low-k 膜, レジストパターンの変形を生じない観察, エネルギーの低い (約 1 eV) 二次電子を利用した絶縁膜中の Cu 配線観察, 微細加工性を活かした $W(CO)_6$ ガス雰囲気でのタングステン粒成長技術, およびそれをマーカーとして用いた nm オーダーの観察が可能な TEM 三次元観察技術, He イオンビーム照射によるグラフェン膜への格子欠陥導入による伝導特性制御, ルミネッセンス発光に関して述べる.

キーワード: ヘリウムイオン顕微鏡, 二次電子, 配線, 堆積, グラフェン

1. まえがき

ヘリウムイオン顕微鏡 (HIM) が 2006 年頃に実用化され, 現在は HIM を用いた観察, 評価および加工技術など HIM の応用の研究開発が各所で行われている. 金属チップ尖端に低温環境で吸着させたヘリウム原子を電界イオン化し, 尖端三原子 (トライマー) の一つから放射されるビームをプロービングビームとして使用し¹⁾ 試料に照射して発生する二次電子を用いてイメージングなどを行う²⁾ (図 1). 筆者らは 2010 年 1 月に HIM を国内で初めて導入し, HIM を用いた観察, 評価, 加工手法の研究開発を行っている. 得られるビームは点光源に近く, エッジコントラスト法による分解能は現状, 0.21 nm が得られている. 当初は ULSI デバイス構造・材料の観察に注力し, 特に近年の ULSI の配線技術に用いられている Cu/low-k 配線プロセスでの, ① low-k 膜パターンの変形の少ない観察, ② 絶縁膜中に埋め込まれた Cu 配線の観察, が可能であることを初めて明らかにし, HIM の従来の走査二次電子顕微鏡 (SEM) に対する優位性を示した³⁾. 本報告では, HIM の概略, 上記①, ②の観察例を述べ, 何故そのような観察が HIM で可能なのかを議論する. また HIM 技術は産まれて数年の技術であり, HIM で何ができるか, SEM や透過電子顕微鏡で (TEM) はできない新たな応用を探索することが今, 最も重要である. 本報告ではその他の応用例として



3 atom shelf called the "trimer" created through field evaporation

Single atom selected to form the final probe

図 1 ヘリウムイオン顕微鏡 (HIM) 概略図およびトライマー (右図は Carl Zeiss 社 HP より抜粋)

$W(CO)_6$ ガス雰囲気での He イオンビームを照射して形成したタングステン (W) 構造堆積⁴⁾, およびそれらをマーカーとして用いた nm オーダーの観察が可能な TEM 三次元観察技術^{5,6)}, グラフェン膜のイオン照射による伝導特性制御^{7~10)}, He イオンビーム照射によるルミネッセンス発光の可能性, などに関して幅広く説明する.

2. 実験評価内容と考察

2.1 Low-k 膜パターン試料の観察³⁾

Cu/low-k 多層配線技術では特に研究開発段階でドライエッ

〒 305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1

E-mail: ogawa.shinichi@aist.go.jp

2013 年 11 月 20 日受付

チ加工後の low-k 膜パターンの形状観察が必要であるが、low-k 膜パターンの SEM 観察を行う場合、電子線照射時に大きな変形が起り、正確な形状を判断するのは困難である。

HIM で観察した low-k 膜パターン概略を図 2 に示す。配線ピッチは 140 nm (70 nm/70 nm ライン&スペース)、用いた low-k 膜は比誘電率が 3.1, 2.4 の材料の積層構造である。図 3 に 0.1 pA, 32 keV で HIM 観察写真を示す。観察中の帯電防止のための金属コーティングは行っていない。パターン側壁、底部、表面部の細かな (10 nm 以下) うねり、凹凸が明瞭に観察されている。変形はほとんどないように見え、焦点深度も深い。図 4 に示すように HIM 観察条件(例:0.1 pA, 40 keV) では従来の SEM 観察条件(例: 10 pA, 1 keV) に比較し low-k 膜内部への単位体積当たりの注入パワーが約 3 桁~4 桁小さいため、加熱の影響がなく変形が少ないものと考えられる。したがって、HIM 観察は上記材料の他、LSI 工程でのレジスト、バイオ系材料など熱的な負荷に弱い材料の観察には従来の SEM よりも熱変形が少ないという点で極めて大きな利点がある。

2.2 絶縁膜中に埋め込まれた Cu 配線の観察³⁾

観察した試料の構造断面を図 5 に示す。Via (多層配線結線孔部) の直径は約 0.1 μm である。図 6 に HIM 観察写真を示す。

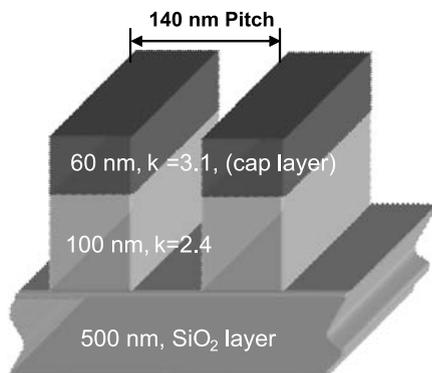


図 2 Low-k 膜パターン概略図

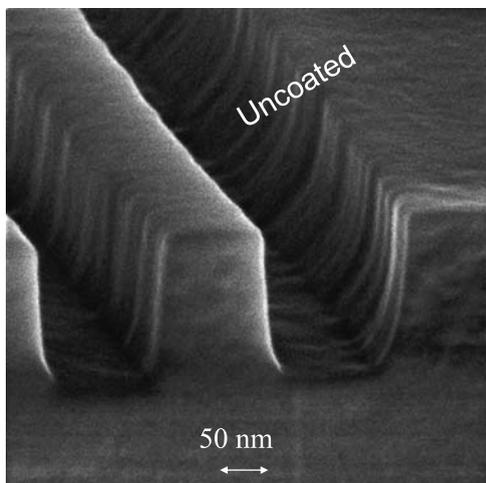


図 3 Low-k 膜パターン HIM 観察像

示す。Via 部の Cu 表面と同時に 130 nm 厚の絶縁膜の下部に埋め込まれている下層 M1 (Cu) 配線が観察されている。Cu 配線像では結晶粒に起因する結晶コントラスト像が明確に観察されている。従来、SEM 観察で報告されている絶縁膜容量によるコントラスト像であれば配線の結晶コントラスト像は観察されないため、この結像のメカニズムは他の物理現象によるものと考えられる。詳細は不明であるが、32 keV の He イオンが絶縁膜を通過して Cu 配線表面に衝突し、①発

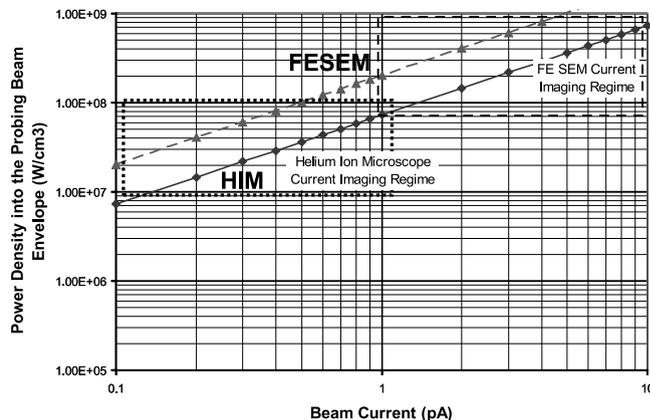


図 4 HIM と SEM の単位体積当たりへの注入パワー密度の照射ビーム電流依存性 (文献 3) より引用

HIM Observation

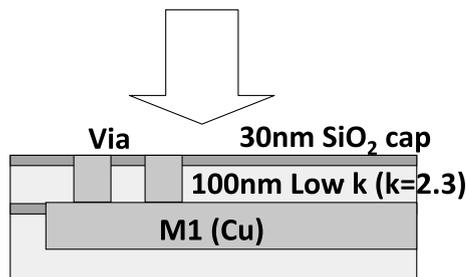


図 5 絶縁膜中に埋め込まれた配線構造断面概略図 (文献 3) より引用

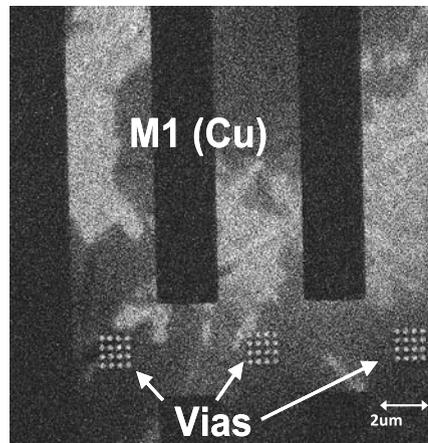


図 6 絶縁膜中の Cu 配線 HIM 観察像 (文献 3) より引用

生した最大分布エネルギー 1 eV 程度にピークを持つ大量の二次電子^{11,12)}が、バンドギャップ 5 ~ 9 eV の絶縁膜内を拡散して表面から飛び出す、② Cu 表面で反射した He イオンが絶縁膜表面近傍で二次電子を発生させる、などの可能性が考えられ、理論も含め今後の検証が必要である。

2.3 W(CO)₆ ガスを用いたタングステン堆積⁴⁾

W(CO)₆ ガスを試料室に導入した雰囲気中で He イオンビームを照射することによりタングステン構造を堆積する。図 7 は、非晶質カーボン基板上に作製したタングステン構造の高角度散乱暗視野 (HAADF) STEM 像である。照射基板上へのガス供給量が比較的多い条件 (図 7 (a)) では、照射時間 1 分と 3 分のいずれの条件でも、基板の表面 (ビームが飛来してくる方の面) に太さ 50 nm 程度のタングステンピラーが形成された。また、表面から 150 nm-250 nm 程度の深さの基板中に球状の低密度領域が観察された。基板に入射した He イオンの大部分がこの深さ近傍で基板にダメージを与えたと考えられる。照射時間の増大とともにピラーは成長したが、基板中の低密度領域の深さや大きさは増大しなかった。これは、ピラーの長さがある程度長くなると、ピラーによってビームが遮蔽され、基板に到達するビーム量があまり増大しなくなるためと考えられる。一方、ガス供給量を減少させた条件 (図 7 (b)) では、基板表面だけでなく、基板の裏面にもタングステンピラーが形成された。これはビームが裏面まで貫通したことを示している。表面と裏面のピラーの中心部にはともに幅 15 nm 程の柱状ポイドが形成されていた。柱状ポイドの形成は、ガス供給量の減少によってビームによるエッチングが促進されたためと考えている。また基板中には、表面から裏面にわたる細長い形状の低密度領域が観察された。これらの結果から、ビームはピラー中心部の柱状ポイドおよび基板中の低密度領域をほとんど散乱されずに直進したと考えられる。

He イオンは Ga イオンに比べ原子半径が小さいため、堆

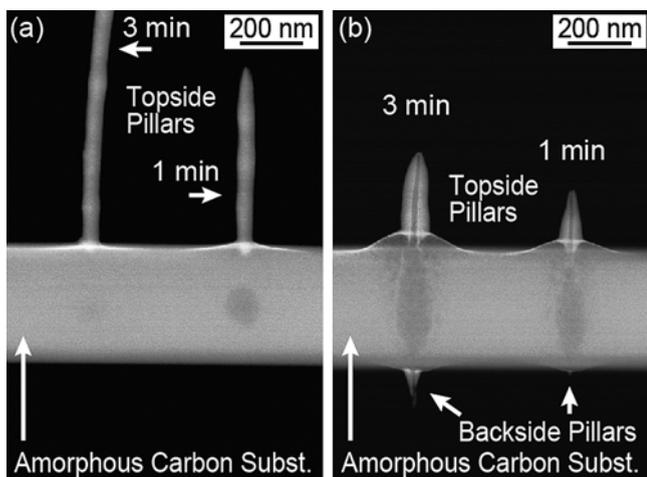


図 7 非晶質カーボン基板上に、基板上へのガス供給量が比較的多い (a) 条件、(b) 少ない条件で形成したタングステン構造の高角度散乱暗視野 (HAADF) STEM 像

積条件により照射される材料の表面から材料中へより深く侵入する可能性があるため、材料へのダメージなど注意を払って堆積条件を決定する必要がある。

2.4 堆積タングステンの電子線トモグラフィーマーカーへの応用^{5,6)}

電子線トモグラフィーとは、試料を回転させて様々な方向から電子線を入射させた複数枚の像を撮影し、それらの位置合わせを行った後、三次元再構成処理を行い三次元像を得る手法である。正確な三次元像を得るためには位置合わせを高精度で行う必要がある。

位置合わせは、試料上に存在する複数のマーカーの位置関係から画像の平行移動や回転量を計算する。一般的にマーカーには金ナノ粒子が用いられており、金ナノ粒子を含んだ溶液を試料上に滴下して乾燥させることにより観察試料上に形成する。金ナノ粒子は凝集しやすい性質を持っているため、複数個のマーカーを理想的に観察視野に存在させることは極めて困難である。

我々は HIM に W(CO)₆ ガスを導入し、ガス雰囲気中で He イオンビームを照射することで直径数 nm のタングステンマーカーを TEM 薄片試料上に位置制御して作製した。また、位置合わせの時間短縮のために、マーカー位置の検出を自動で行う手法を開発し、より高精度な位置合わせを目指しマーカーを作製する位置の最適化をシミュレーションを行い、それらを用いて Cu/low-k 多層配線構造における最小直径 30 nm 程度のビア構造の三次元観察を行った。位置合わせの精度を上げるために、各試料回転角度において、マーカーのみの領域とビアが含まれる領域の 2 枚の像を撮影した (図 8 (a)-(c))。その結果、Cu 領域の周囲のバリアメタル層である薄膜 (厚さ数 nm) Ta/TaN 領域の部分の三次元構造を明確に構成することができた (図 8 (d), (e))。

本手法では、狙った領域に位置にマーカーを作製できるため、ナノデバイスの評価で要求される観察対象構造が 100 nm³ 以下の局所領域に存在する場合でも、正確な三次元再構成像を得ることができる。

2.5 グラフェン膜の電子特性制御⁷⁻¹⁰⁾

ヘリウムイオンビームによりグラフェン膜を数 nm 幅にエッチング加工したナノリボン化^{7,13)}、ヘリウムイオンビーム照射によるグラフェン膜の欠陥制御によりトランジスタ形成可能を可能とした⁸⁻¹⁰⁾。ここではグラフェンにおける電気伝導制御の新しい方法として、グラフェンに図 9 のような原子サイズの結晶欠陥を適度な密度でランダムに導入する手法¹⁴⁾を HIM を用いて検討した結果を述べる。これは、導入された結晶欠陥によってグラフェンの電子系に対してランダムなポテンシャル擾乱を与えることで電子状態を変化させて、外部電場の印加によって電気伝導を制御可能にしようとするものである。注入されたイオンのドーズ量は 10¹⁵ から 10¹⁶ ions/cm² 程度であり、これにより生成された結晶欠陥の密度は、総炭素原子数に対して概ね 0.1% から 1% 程度と推定される¹⁰⁾。結晶欠陥の生成に関しラマン散乱分光法で検討した

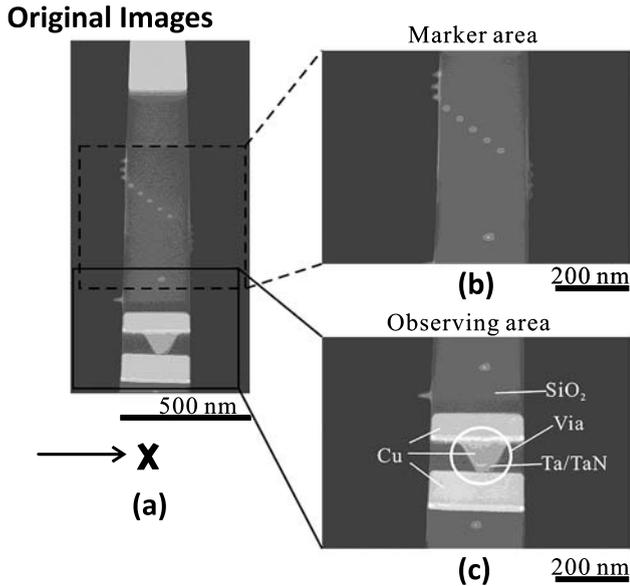


図8 ビア部の電子線トモグラフィー説明図
(a) 電子線トモグラフィー観察用試料全体像, (b) マーカー領域, (c) 観察領域 (ビア) のSTEM像, (d), (e) 再構成したビア部断面の断面像, および輪切り像 (文献6) より引用

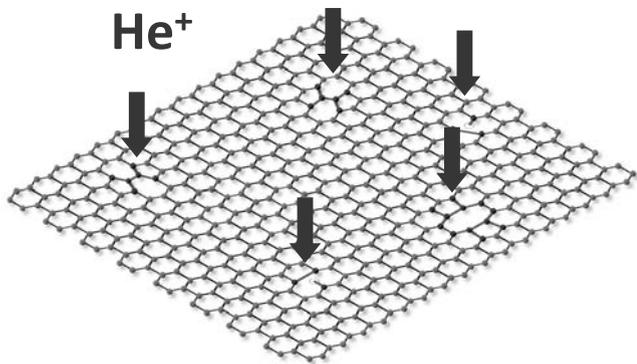


図9 ヘリウムイオン照射で欠陥が生成されたグラフェン
図は欠陥密度1%に相当する (文献8) より引用

結果, 適度な密度で欠陥が導入された場合でもグラフェンの蜂の巣状の結晶構造が十分に保持されることが確認された. この結晶欠陥によって, グラフェンの電気伝導度は減少する. 図10 (a) は, 絶縁膜表面に貼り付けた単層のグラフェンに He イオン照射により作製したデバイスの概念図, 図10 (b) は He イオン照射領域の HIM 像であり, グラフェン膜が絶縁体化, チャネル化された領域のコントラストが明瞭に識別

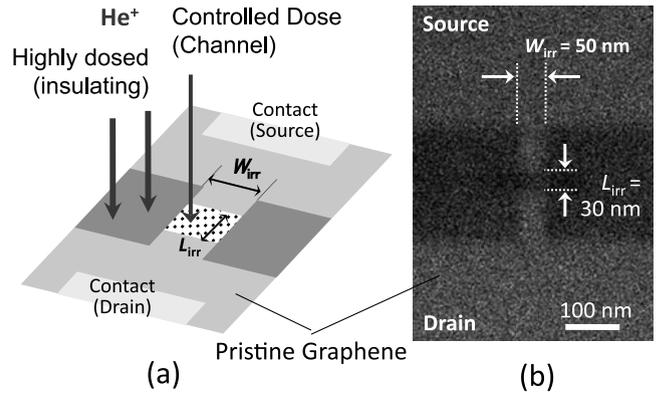
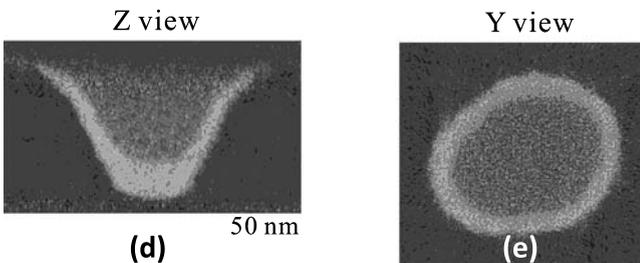


図10 (a) 絶縁膜表面に貼り付けられた単層のグラフェンに He イオン照射により作製したデバイスの概念図, (b) He イオン照射領域の HIM 像 (文献8) より引用

Cross-section Images of a 3D image



I_D - V_D characteristics

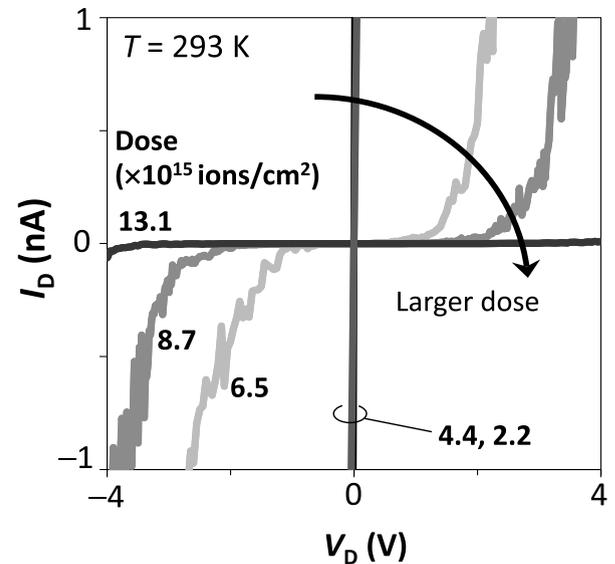


図11 デバイスの電圧-電流特性の照射 He イオンドーズ量依存性 (文献8) より引用

できる. 図11は照射された He イオンのドーズ量に対してデバイスの電圧-電流特性が変化する様子を示す. 幅 50 nm, 長さ 30 nm の領域にヘリウムイオンを照射したグラフェン試料の両端に形成した電極間に電圧 (ドレイン電圧) をかけて生じる電流を室温で測定した. このデータが示すように, ドーズ量の増大に従って電流値が急激に減少し, 1.31×10^{16} ions/cm² になるとグラフェンはほぼ絶縁体となる. なお, 図9に描かれたグラフェンの欠陥密度は約1%であるが, このグラフェンの数 10 nm サイズのシートは室温でも絶縁体である.

2.6 He イオンビーム照射によるルミネッセンス発光の可能性検討

Si 基板上に熱酸化膜を 400 nm 形成し, 標準的な二次電子像観察条件 (加速エネルギー 30 kV, イオンドーズ量 $1E13 \sim 5E14/cm^2$) で He イオンビームを照射し, SiO₂ 膜からの

ルミネッセンス, 照射後の SiO₂ 試料の TEM EELS 評価¹⁵⁾を行った。

ルミネッセンスは SEM CL で観察される波長 672 nm (1.85 eV) 以外に 281 nm (4.41 eV), 447 nm (2.77 eV) の発光が観察された。447 nm は He 原子スペクトルに一致するが, 発光ピークはブロードであるため SiO₂ 材料に起因するルミネッセンスと考えている。発光強度はドーズ量と共に増大するが波長に変化は見られないため, この照射条件の範囲ではダメージはないものと考えられる。TEM 観察ではプリスタリングに起因するポイドは一切観察されず, Valence(V)-EELS, ELNES による評価の結果, ダメージが存在すれば変化する 4 ~ 10 eV, 100 ~ 120 eV 領域のスペクトル形状に変化は見られなかった。したがって標準的な観察条件では EELS で検知できるレベルのダメージは生じていないと考えられる。

3. まとめ

HIM 技術の LSI 配線系材料プロセスへの応用観察例, 微細金属 (タングステン) 堆積, グラフェン膜加工・特性制御, ルミネッセンス発光の可能性に関して報告した。しかしながらこれらの観察, 堆積, 加工に関わる He イオンと被照射試料との相互作用, 反応に関しては物理化学的理解がまだまだ進んでいない点が多く, 何がどう見えるか, 何ができるか, HIM 技術の今後の可能性を学術的および技術的な広い観点から早急に検討していく必要がある。

謝 辞

本報告の一部は筆者が (株) 半導体先端テクノロジーズ在籍時の公表成果を引用でまとめたものであり, 当時の共同実験者の Lewis Stern 氏, Bill Thompson 氏ら (Carl Zeiss 社 Microscopy, Peabody (米国)) に感謝致します。また HIM を用いた実験実施に関し, テクニカルスタッフである飯島智彦氏 (産総研 つくばイノベーション推進本部) に感謝致します。W(CO)₆ ガスを用いたタングステンピラー堆積は小濱和之氏 (産総研, 日本学術振興会特別研究員, 現大阪大学接合科学研究所), 電子線トモグラフィーマーカーへの応用は林田美咲氏 (産総研, 計測標準研究部門), イオンビームルミネッセンスは大塚裕二氏ら ((株) 東レリサーチセンター), 栗田正吾氏ら (堀場製作所 (株)), グラフェン材料への応用は中弘周氏 (産総研グリーン・ナノエレクトロニクスセンター, 現物質・材料研究機構), 塚越一仁氏 (物質・材料研究機構)

ら (総合科学技術会議により制度設計された最先端研究開発支援プログラム (中心研究者 横山直樹) により, 日本学術振興会を通して助成された) との共同研究の成果であり, ここに感謝致します。また産総研への HIM 導入にあたり有益な議論をさせて頂き大変お世話になりました金山敏彦氏 (産総研), 渡辺久恒氏 (Selete (現 EIDEC)), HIM の運用にあたり井上靖朗氏 (産総研つくばイノベーション推進本部), 秋永広幸氏, 金丸正剛氏 (産総研ナノエレクトロニクス研究部門) に感謝致します。

文 献

- 1) Morgan, J., Notte, J., Hill, R. and Ward, B.: *Microsc. Today*, **14**, 24–31 (2006)
- 2) Ramachandra, R., Griffin, B. and Joy, D.: *Ultra Microscopy*, **109**, 748–757 (2009)
- 3) Ogawa, S., Thompson, W., Stern, L., Scipioni, L., Notte, J., Farkas, L. and Barriss, L.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 04DB12 1–4 (2010)
- 4) Kohama, K., Iijima, T., Hayashida, M. and Ogawa, S.: *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 31, no. 3, 031802 1–8 (2013)
- 5) Hayashida, M., Iijima, T., Fujimoto, T. and Ogawa, S.: *Micron*, **43**, 992–995 (2012)
- 6) Hayashida, M., Iijima, T., Tsukahara, M. and Ogawa, S.: *Micron*, **50**, 29–34 (2013)
- 7) Nakaharai, S., Iijima, T., Ogawa, S., Miyazaki, H., Li, S., Tsukagoshi, K., Sato, S. and Yokoyama, N.: *Appl. Phys. Express*, **5**, 015101 1–4 (2012)
- 8) Nakaharai, S., Iijima, T., Ogawa, S., Suzuki, S., Li, S., Tsukagoshi, K., Sato, S. and Yokoyama, N.: *ACS Nano*, **7**, 5694–5700 (2013)
- 9) Nakaharai, S. and Tsukagoshi, K.: *パリティ*, Vol. 28 No.5, 32–34 (2013)
- 10) Nakaharai, S., Iijima, T., Ogawa, S., Suzuki, S., Miyazaki, H., Li, S., Tsukagoshi, K., Sato, S. and Yokoyama, N.: *Extended Abstracts of 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials*, 676–677 (2012)
- 11) Dubus, A., Devooght, J. and Dehaes, J.C.: *Nucl. Instr. and Meth.*, **B13**, 623–626 (1986)
- 12) Ohya, K., Yamanaka, T., Inai, K. and Ishibashi, T.: *Nucl. Instr. and Meth.*, **B267**, 584–589 (2009)
- 13) Lemme, M., Bell, D., Williams, J., Stern, L., Baugher, B., Jariillo-Herrero, P. and Marcus, C.: *ACS Nano*, **3**, 2674–2626 (2009)
- 14) Banhart, F., Kotakoshi, J. and Krashennnikov, A.V.: *ACS Nano*, **5**, 26–41 (2011)
- 15) Otsuka, Y., Shimizu, Y., Kawasaki, N., Ogawa, S. and Tanaka, I.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 111501 1–4 (2011)