

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4163938号
(P4163938)

(45) 発行日 平成20年10月8日 (2008. 10. 8)

(24) 登録日 平成20年8月1日 (2008. 8. 1)

(51) Int. Cl.

F I

GO 1 N 23/225 (2006. 01)

GO 1 N 23/225

GO 1 N 27/64 (2006. 01)

GO 1 N 27/64

B

請求項の数 10 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-355558 (P2002-355558)
 (22) 出願日 平成14年12月6日 (2002. 12. 6)
 (65) 公開番号 特開2003-194748 (P2003-194748A)
 (43) 公開日 平成15年7月9日 (2003. 7. 9)
 審査請求日 平成17年12月6日 (2005. 12. 6)
 (31) 優先権主張番号 01870272-0
 (32) 優先日 平成13年12月6日 (2001. 12. 6)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 591060898
 アンテルユニヴェルシテール・ミクローエ
 レクトロニカ・サントリュム・ヴェー・ゼ
 ッド・ドゥブルヴェ
 I N T E R U N I V E R S I T A I R M
 I C R O - E L E K T R O N I C A C E
 N T R U M V Z W
 ベルギー、ペー 3001ルーヴァン、カ
 ペルドリーフ75番
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稔
 (72) 発明者 ウィルフリート・ファンデルフォルスト
 ベルギー2800メヘレン、スタイフェン
 ベルフラーン106番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 サンプルの表面分析を行う方法及びこれを実施する装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面 (2) を有するサンプル (1) を、内部が低圧力となっている封止室 (3) 内に配置するステップと、

1つ又はこれより多い反応性ガスを含んでいるガス混合物を、上記表面 (2) に密接させるステップと、

上記表面 (2) 上のある部位に低力学エネルギー粒子ビーム (5) をあてるステップと、
 上記ガス混合物中に含まれているガスの解離を、上記低力学エネルギー粒子ビーム (5) を介して補助し、これにより解離されたガス化合物を生成するステップと、

上記部位に存在する原子を、上記低力学エネルギー粒子ビーム (5) を介して励起状態、すなわち上記原子の電子が上記表面 (2) から上記原子を除去することなく、より高いエネルギーレベルに移動させられた状態にするステップと、

上記の解離されたガス化合物と励起された表面原子との間の反応により上記部位にエッチングを施し、上記表面 (2) から解放されたエッチング生成物を生成するステップと、

少なくとも1つのレーザビーム (6) を用いることにより、上記表面 (2) 上の上記部位から生じるエッチング生成物 (7) をイオン化するステップと、

上記のイオン化するステップの結果として生じるイオン (9) を質量分析計 (8) に向かって加速させ、上記イオン (9) に質量分析を実施するステップとを含んでいる、サンプルの表面分析を行う方法。

【請求項 2】

10

20

上記低力学エネルギー粒子ビーム(5)が電子ビームである、請求項1に記載のサンプルの表面分析を行う方法。

【請求項3】

上記低力学エネルギー粒子ビーム(5)が光子ビームである、請求項1に記載のサンプルの表面分析を行う方法。

【請求項4】

上記ガス混合物が、上記反応性ガスとして CF_4 を含んでいる、請求項1～3のいずれか1つに記載のサンプルの表面分析を行う方法。

【請求項5】

上記ガス混合物が、上記反応性ガスとして XeF_2 を含んでいる、請求項1～3のいずれか1つに記載のサンプルの表面分析を行う方法。

10

【請求項6】

上記ガス混合物がさらに O_2 を含んでいる、請求項1～5のいずれか1つに記載のサンプルの表面分析を行う方法。

【請求項7】

上記低力学エネルギー粒子ビーム(5)及び上記レーザービーム(6)がパルス状モードで操作され、上記低力学エネルギー粒子ビーム(5)が上記表面(2)のある領域上のラスタパターンに追従し、上記の低力学エネルギー粒子ビーム(5)をあてるステップと、エッチング生成物をイオン化するステップと、イオンを加速させるステップとが、上記表面(2)の上記領域上の複数の部位について実施される、請求項1～6のいずれか1つに記載のサンプルの表面分析を行う方法。

20

【請求項8】

表面(2)を有するサンプル(1)を収容することができる封止室(3)と、
ガス混合物を上記封止室(3)内に導入する手段(10、11)、及び上記ガス混合物を上記表面(2)に密接して予め決められた状態に維持する手段(12)と、
低力学エネルギー粒子ビーム(5)を、上記サンプルの表面上の予め決められた部位に方向づける手段(13)と、

上記表面に基本的には平行な1つ又はこれより多いレーザービームを方向づける手段(14)と、

エッチング処理の結果生じる生成物のイオン化の後に形成されるイオンを抽出して加速させる手段と、

30

上記生成物に質量分析を実施する手段(8)とを備えている、請求項1～6のいずれか1つに記載の方法を実施する装置。

【請求項9】

上記ガス混合物が、さらに非反応性のバッファガスを含んでいる、請求項1に記載のサンプルの表面分析を行う方法。

【請求項10】

上記低力学エネルギー粒子ビーム(5)が電子ビームである、請求項8に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40

【発明の属する技術分野】

本発明は、基板、とくに集積回路装置の製造に用いられる基板の表面診断(surface diagnostics)を行うための方法及び道具(tool)に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

質量分析のための既知技術は、2次イオン質量分析(SIMS)法を含んでいる。この方法は、検査中のサンプルに方向づけられた(向けられた)、サンプルの表面からある量の中性の及びイオン化された物質(matter)をスパッタ(sputter)するイオンビームを用いる。形成されたイオンは、この後、質量分析装置に向かって加速させられる。

【0003】

50

多くの他の技術と同様に、SIMSは、サンプルの原子構造を崩壊させる(disrupt)方法である。これは、いわゆる「デプス・プロファイリング(深さ方向測定): depth-profiling」、すなわち深さの関数(function)としてのサンプルの成分の測定に用いることを不可能にする。正確なデプス・プロファイリングは、「一層ごとに(layer by layer)」実施され、各層の厚さは、可能な限り1つの原子の寸法(dimension)に近づけられる(ほぼ原子の精度:near atomic accuracy)。重要なことは、最上層の下に存在する原子を崩壊させることなく、該表面に最も近い層中の原子を解放する(free)ことができることである。現行の方法は、ほぼ原子レベルの精度でデプス・プロファイリングを実施することはできない。

【0004】

特許文献1には、イオンビーム、電子ビーム又はレーザービームなどのプローブビームが、高真空下でサンプルに方向づけられるようになっている方法及び装置が記載されている。プローブビームが衝突するところに近接した領域においては、スパッタされたサンプルが、サンプル中に存在する種(species)の非選択分析(non-selective analysis)を可能にする非共鳴光イオン化(non-resonant photoionization)によりイオン化される。この文献は、デプス・プロファイリングを実施するために、プローブビームの強度を調整することを開示している。非特許文献1に記載されたフローティング式低エネルギー・イオン・ガン技術(登録商標:F L I G)などには、別の方法が開示されている。この最後の方法は、デプス・プロファイリングを実施するために、プローブビームのエネルギーを200 eVまで低下させるといった目的を有している。しかし、低いエネルギーレベルであっても、イオンビーム技術を用いる場合は、原子構造の崩壊(disruption)が問題として残る。

【0005】

特許文献1に記載されているようなプローブビームとしてレーザを用いるものは、アブレーション効果(effect of ablation)、すなわち加熱によるサンプルの一部の摩滅(wearing away)及びこれに続くサンプルの蒸発(気化)又は昇華といった効果を生じさせる。この反応は決して制御することができず、このため最上層の原子に影響を与えるだけであろう。したがって、レーザは正確なデプス・プロファイリングには適していない。

【0006】

低エネルギーの電子ビームは、十分なエネルギーを生成してサンプルから原子を解放することはできない。それらのエネルギーの増加は、レーザービームによって惹起されるのと同様の熱効果を生じさせるであろう。

【0007】

正確なデプス・プロファイリングのほかに、サンプル表面上の分析される領域の寸法の観点から、さらに小さい領域のもの、とくに $1\text{ }\mu\text{m}^2$ より小さい領域に焦点が合うものが、目下、強く求められている。この問題を処理する現行の方法は、イオンビーム技術を用いてイオンビームの直径を低減することであるが、これは常にビームのエネルギーの増加を必要とする。これは、非特許文献2に記載された既知の収束イオンビーム(登録商標:F I B)技術で用いられているような高エネルギービームの開発につながる。この高められたビームエネルギーは、正確なデプス・プロファイリングに要求される原子構造の保存には不利であることは明らかである。

【0008】

【特許文献1】

米国特許第4,733,073号明細書

【非特許文献1】

M. G. ダウセッタら、「スパッタ・プロファイリングのための超低エネルギー・イオン・カラム」、2次イオン質量分析についての第10回国際会議会報(SIMS X)、ドイツ国ミュンスタ、1995年10月1~6日。

('An ultra-low energy ion column for sputter profiling', by M.G. Dowsett et al., proceedings of the Tenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS X), Munster, Germany, 1-6 October 1995)

10

20

30

40

50

【非特許文献 2】

T. ディングルら、「高性能 4 極 SIMS 装置の、FIB 装置に基づく Ga+ LIMS との一体化」、2 次イオン質量分析についての第 10 回国際会議会報 (SIMS X)、ドイツ国ミュンスタ、1995 年 10 月 1 ~ 6 日。

('The integration of a high performance quadrupole SIMS facility with a Ga+ LIMS based FIB Instrument', T. Dingle et al., proceedings of the Tenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS X), Munster, Germany, 1-6 October 1995)

【0009】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、ほぼ原子レベルでのデプス・プロファイリングを含むサンプルの組成の正確な分析を可能にする方法及び装置を提供することを目的とする。

さらに、本発明は、上記デプス・プロファイリングと組み合わせて、 $1\mu\text{m}^2$ より小さい領域の分析を可能にする方法及び装置を提供することも目的とする。

【0010】**【課題を解決するための手段】**

上記課題を解決するためになされた本発明にかかるサンプルの表面分析を行う方法は、次の各ステップを含んでいる。表面を有するサンプルを、内部が低圧力となっている封止室 (enclosure: エンクロージャ) 内に配置するステップ。1 つ又はこれより多い反応性ガスと好ましく非反応性のバッファガスとを含んでいるガス混合物を、上記表面に密接させるステップ。上記表面上のある部位 (location) にプローブビームをあて (apply)、これにより、プローブビームとガス混合物とサンプル表面との間の相互作用 (interaction) により、上記部位にエッチングを生じさせるステップ。少なくとも 1 つのレーザビームを用いることにより、上記表面上の上記部位から生じるエッチング生成物をイオン化するステップ。上記のイオン化するステップの結果として生じるイオンを質量分析計に向かって加速させ、そして上記イオンに質量分析を実施するステップ。

【0011】

本発明の好ましい実施態様によれば、プローブビームは電子ビームである。ガス混合物中の反応性ガスは、 CF_4 又は XeF_2 であってもよい。ガス混合物に O_2 が添加されてもよい。

【0012】

本発明は、ラスタ技術 (rastering technique) を用いることにより、好ましく実施される。ここにおいて、上記プローブビーム及び上記レーザビームは、パルス状モード (pulsed mode) で操作される。上記プローブビームは、上記表面のある領域上のラスタパターン (rastering pattern) に追従する (follow)。上記のプローブビームをあてるステップと、エッチング生成物をイオン化するステップと、イオンを加速させるステップとは、上記表面の上記領域上の複数の部位について実施される。

【0013】

本発明は、さらに、本発明にかかる上記方法を実施する装置に関する。この装置は、次の各構成要素を備えている。表面を有するサンプルを収容することができる封止室。ガス混合物を上記封止室内に導入する手段、及び上記ガス混合物を上記表面に密接して予め決められた状態に維持する手段。プローブビーム、好ましくは電子ビームを、上記サンプルの表面上の予め決められた部位に方向づける手段。上記表面に基本的には平行な 1 つ又はこれより多いレーザビームを方向づける手段。エッチング処理の結果生じる生成物のイオン化の後に形成されるイオンを抽出して加速させる手段。上記生成物に質量分析を実施する手段。

【0014】**【発明の実施の形態】**

図 1 は、本発明にかかる方法及び装置を模式的に示している。

【0015】

図 1 に示すように、本発明は、サンプルの表面分析を行う方法ないし装置に関する。この方法は、次の各ステップを含んでいる。表面 2 を有するサンプル 1 を、内部が低圧力となっている封止室 3 内に配置するステップ。1 つ又はこれより多い反応性ガスと好ましく非反応性のバッファガスとを含んでいるガス混合物を、上記表面に密接させるステップ。上記表面 2 上のある部位にプローブビーム 5 をあて、これにより、プローブビーム 5 とガス混合物とサンプル表面 2 との間の相互作用に起因して、上記部位にエッチングを生じさせるステップ。少なくとも 1 つのレーザビーム 6 を用いることにより、上記表面 2 上の上記部位から起こるエッチング生成物 7 をイオン化するステップ。上記のイオン化するステップの結果として生じるイオン 9 を質量分析計 8 に向かって加速させ、そして上記イオンに質量分析を実施するステップ。

10

【 0 0 1 6 】

本発明をより良く理解するためには、これまでの従来技術で用いられている粒子ビーム、主としてイオンビームの基本的な特性を考察することが役に立つ。プローブビームの粒子がテストサンプルの原子とエネルギーを交換することができる方法は、基本的には 2 つ存在する。「電子エネルギー交換 (electronic energy exchange)」においては、エネルギーはサンプルの原子の電子によって受け取られる。この効果は、これらの電子が高いエネルギーレベルには移動するが、原子自体は置換されないということである。他方のタイプのエネルギー交換は「核エネルギー交換 (nuclear energy exchange)」であり、この場合は、入ってくるイオンの力学的エネルギーが現実の衝突を通して基板の原子に伝達される。これらの衝突は、サンプルから多数の原子を開放することができるものの (すなわち、スパッタリング)、サンプル中の原子、とくに (notably) 表面層の下層内の原子が崩壊させられるといったカスケード現象 (cascade phenomenon) も引き起こすであろう。

20

【 0 0 1 7 】

全ての既知のイオンビーム技術においては、「核エネルギー交換」は、この後に続く分析のための原子を生成するために起こる。しかし、次の (ensuing) カスケードは、正確なデプス・プロファイリングには不利であることは明らかであるに違いない。イオンビームのエネルギーを低減することは、入ってくるイオンが貫通することができる深さをやや小さくするであろうが、これはカスケード現象を除去する (rule out) ものではないであろう。

【 0 0 1 8 】

低エネルギーの電子ビームは、一般に、電子の小さい質量に起因して、小さい力学的エネルギーを伴った粒子を生成する。これらのビームは、基板表面から原子を実際に開放するには不十分な「電子エネルギー交換」を引き起こすことができるだけである。

30

【 0 0 1 9 】

粒子ビームによって補助 (assist) されるエッチングの技術はよく知られている。これは、例えば米国特許第 4, 4 9 6, 4 4 9 号明細書中にエッチング技術として記載されている。電子ビーム (e ビーム) は、表面上に吸着されたガスの分子の解離 (dissociation) を誘発する (induce)。この後、解離された化合物 (compound) は、表面の分子と反応して、該表面から除去されることになる揮発性の生成物を形成する。このエッチング技術におけるエッチング速度は十分に高く、厚さが大きい場合でも、高い除去速度を保つことを可能にする。サンプルの近傍でのエッチング時に用いられる圧力は、典型的には 10^{-7} Pa より低い。

40

【 0 0 2 0 】

本発明によれば、反応性ガスと組み合わせた、プローブビーム、好ましくは低エネルギーの粒子ビームのエッチング効果は、サンプルの表面上のパターンをエッチングするのには用いられないが、サンプル上のテスト表面から化合物を解放するのには用いられ、これはイオン化及びこの後の質量分析のための準備となる。実在する分析技術と比べれば、これは多くの利点を持つ。まず第 1 に、低エネルギービーム、好ましくは電子ビームが用いられ、これは事実上、原子構造の崩壊を引き起こさない。

【 0 0 2 1 】

e ビームの効果は、表面に吸着されたガスの解離を助成することであり、結果として生じ

50

る生成物が表面の原子と反応することを可能にすることである。このeビームは、既に述べた「電子エネルギー交換」、すなわちサンプルの原子の電子がより高いエネルギーレベルに移動させられるといったエネルギー交換を引き起こす。これは、基板から原子を除去する(dislodge)ことはできないが、これらを他の原子との化合物を形成することがより容易な状態にする。これは反応性ガスが平衡状態となるところである。この場合、解離されたガスの化合物は「励起された(excited)」表面の原子と反応し、この後の分析のために基板から解放されることになる反応生成物を形成する。

【0022】

イオン化のための化合物を生成するこのメカニズムは、基本的には、サンプルに「重い(heavy)」イオンを衝突させる(bombard)ことにより化合物をスパッタするものとは異なっている。eビームによって補助されたエッチングは、表面について、そして深さについて局所的な反応を可能にする。この技術によるデプス・プロファイリングは、ほぼ原子レベルの精度である。なぜなら、eビームが低エネルギーであり、かつ反応性ガスと接触しているサンプルの原子だけがイオン化のための化合物を生成する反応に寄与することができるからである。したがって、下層の原子は、ビームによって影響されないままであり、このため1層ごとのデプス・プロファイリングを実施することができる。

【0023】

表面についての精度は、本発明にかかる技術でもって分析されることができる非常に小さい領域で表される。これは、eビームが低エネルギーでも非常に小さい直径で焦点を合わせることができるといった事実起因する。粒子(イオン又は電子)ビームのピンボケは、ビーム中の同一電荷の粒子の反発力に起因して生じる。ビームエネルギーの増加は、この効果に逆行する(counter)。イオンビームの場合、これは受け入れ可能なデプス・プロファイリングを妨げる過剰に高いビームエネルギーレベルをもたらす。eビームは非常に低いエネルギーレベルでのみピンボケ(defocus)する傾向があり、このため通常のエネルギーレベルではビームはなお十分に焦点を合わせることができる。好ましい実施の形態によれば、適切な解像度(resolution)でもって、200平方nmより小さいテスト領域を検査するのに十分な5nmのオーダの直径を有する1keVの電子ビームが用いられる。

【0024】

本発明の好ましい実施の形態によれば、ガス混合物中の反応性成分として、 CF_4 又は XeF_2 が用いられる。シリコン基板に CF_4 が用いられる場合、解離及び反応は、最終的には、サンプル表面を残す、ガス状の SiF_4 の分子の形成につながる。ガス混合物自体によるサンプルのエッチングを防止するために、すなわち低エネルギーのビームが照射されないように、ガス混合物に O_2 が添加されてもよい。いくつかのケースにおいては、 O_2 の添加の後のサンプル表面の酸化が、この自然に発生するエッチングを停止させるということが見出されている。そして、 O_2 はまた、上記反応の後に表面に残留するC-原子を除去するのに役立つであろう。このCの除去は、 CO_2 の形成とこれに続くその除去により生じる。

【0025】

分析されるべきサンプル表面の領域を定める(define)ために、低エネルギービームの「ラスタリング(rastering)」が実施される。本発明の好ましい実施の形態によれば、イオン化のためのレーザビームとともに低エネルギービームがパルス状のモードで作用する。したがって、両ビームの機能を同期させることが重要である。好ましく用いられるラスタリング方法は、その中央部が実際の分析領域となる「ラスタリング表面」を選択する。各レーザビームのパルスの直前に、低エネルギービームのパルスがこの中央部に方向づけられ、他方レーザビームパルスの間において該ビームが周囲の部分に方向づけられ、これにより中央部周りにクレータを生成する。中央部の周りの材料の除去は、クレータを深くする際に、この中央部の上に平坦な表面を維持するのに必要である。低エネルギービームのパルス状の特徴(character)は、中央部からくる化合物だけがレーザビームによってイオン化されるのを確実にする。

【0026】

この目的で用いられるレーザは、好ましくサンプル表面に平行な１つ又はこれより多いビームを方向づける。イオン化は、非共鳴プロセスのほかに共鳴プロセスを用いて実現されることができる。好ましい実施の形態によれば、非共鳴多光子イオン化プロセスが、高い強度 (10^{10} W/cm^2 のオーダー) を有する焦点が合ったレーザビームでもって誘発される。

【００２７】

低エネルギーの粒子ビーム自体は、好ましく電子ビーム又は光子ビームである。本発明にかかる方法で用いられる全ての低エネルギービームの共通の特徴は、それらがテストサンプルの原子でもって「核エネルギー交換」を基本的には引き起こさないが、「電子エネルギー交換」だけは引き起こすということである。これは、本発明で用いられるビームがスパッタ効果を引き起こさないことを意味する。

10

【００２８】

イオン化によって生成されるイオンの検出は、例えば電子増倍部 (electron multiplier) 及びファラデーカップ (Faraday cup) を用いる既知の技術によって実施されることができる。

【００２９】

本発明は、同じく、本発明にかかる上記方法を実施するための装置にも関する。かかる装置の構成要素は、図１中に示されている。本発明にかかる装置は、次の各構成要素を備えている。表面２を有するサンプル１を収容することができる封止室３。ガス混合物４を上記封止室３内に導入する手段１０、１１、及び上記ガス混合物４を上記サンプル１に密接して予め決められた状態に維持する手段１２。低エネルギーの粒子ビームを、上記サンプル１の表面上の予め決められた部位に方向づける手段１３。上記表面２に基本的には平行な１つ又はこれより多いレーザビームを方向づける手段１４。エッチング処理の結果生じる生成物のイオン化の後に形成されるイオンを抽出する手段。上記生成物に質量分析を実施する手段８。

20

【００３０】

ガス混合物を導入するための上記手段は、ガス容器１０と、上記容器１０からサンプル表面２に混合物を導入するための１つまたはこれより多いガス管１１とを含んでいてもよい。低エネルギーの粒子ビームを方向づける手段は、電子銃であってもよい。上記ガス混合物を予め定められた状態に維持する上記手段は、好ましく真空ポンプ及びバルブと、レギュレータ及びノズル又は上記囲み３内に低圧力を維持するその他の手段を含んでいる。

30

【００３１】

【発明の効果】

以上、本発明によれば、ほぼ原子レベルでのデプス・プロファイリングを含むサンプルの組成の正確な分析が可能となる。

【図面の簡単な説明】

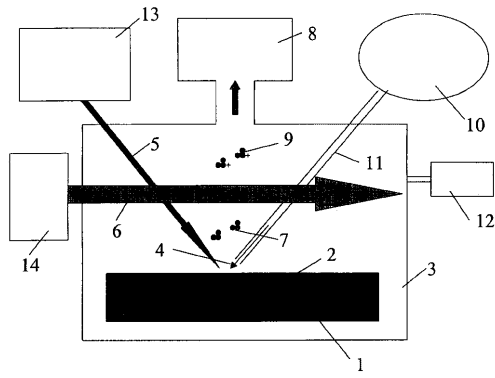
【図１】 本発明にかかる方法及び装置を模式的に示す図である。

【符号の説明】

１ サンプル、 ２ 表面、 ３ 封止室、 ４ ガス混合物、 ５ プローブビーム、 ６ レーザビーム、 ７ エッチング生成物、 ８ 質量分析計、 ９ イオン、 １０ ガス容器、 １１ ガス管、 １２ ガス混合物を予め定められた状態に維持する手段、 １３ プロブビームを方向づける手段、 １４ レーザビームを方向づける手段。

40

【図 1】



フロントページの続き

審査官 島田 英昭

- (56)参考文献 特表昭61-500866(JP,A)
米国特許第04496449(US,A)
特開2000-162164(JP,A)
特開平07-085832(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N27/62-27/70

G01N23/225