

低エネルギーイオン注入されたドーパント分布計測に関する 現状と課題

高塚登志子*
(平成20年1月24日受理)

Current status and perspective of measurement techniques for ion-implanted dopant distributions

Toshiko TAKATSUKA

1. はじめに

パソコンや携帯電話をはじめとして様々な製品に用いられている代表的な半導体デバイスの一つであるシリコンMOS型電界効果トランジスタ構造の断面模式図を図1に示す。図中央のゲートとその左右斜め下にあるソースおよびドレイン（灰色）に電圧を印加してゲート直下のチャンネルに流れる電流を制御する。これらの半導体デバイスは微細化されることにより、動作速度の向上、消費電力の減少、高集積化などの性能向上が実現されてきている。今後の開発動向を示す国際半導体技術ロードマップを表1に示す¹⁾。最先端シリコンデバイスのサイズ（電極の配線間距離の1/2で表現される）は、2007年において65 nmであり2010年には45 nm、2012年には36 nmとますます縮小していくと予測されている。デバイスの微細化に伴い、半導体の電気伝導性を担っているドーパント濃度分布はソース/ドレインにおいて、表面から深さ10 nm以下の限られた領域に4%～2%の高精度で制御する必要が生じてきている。半導体中ではドーパントにより供給される電子もしくは正孔が電荷のキャリアとして動くことで電流が生じる。デバイスはキャリアの量や分布を制御することで動作するため、ドーパント分布がデバイス特性に大きく寄与することになる。

半導体中の目的の領域にドーパントを導入する方法としてイオン注入法がある(2節参照)。イオン注入法とは、導入したい目的の原子（または分子）をイオン化し電界で加速することによりエネルギーを与え、半導体などの物質中へ打ち込む＝注入する方法である。加速電圧を変えることで注入深さを変化させることができ、打ち込ま

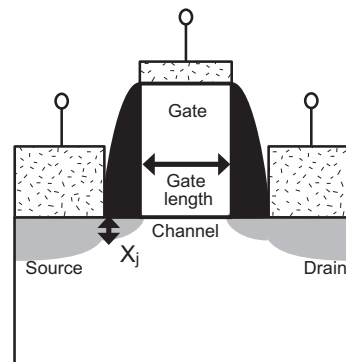


図1 トランジスタ構造断面図

表1 国際半導体技術ロードマップ

Year of production	2007	2008	2009	2010	2011	2012
DRAM 1/2 pitch (nm)	65	57	50	45	40	36
MPU/ASIC metal 1 (M1) 1/2 pitch (nm)	68	59	52	45	40	36
MPU physical gate length (nm)	25	22	20	18	16	14
Drain extension Xj (nm) for bulk MPU/ASIC	7.5	7.5	7	6.5	5.8	4.5
At-line dopant concentration precision	4%	4%	4%	2%	2%	2%
Lateral/depth spatial resolution for 2D/3D dopant profile (nm)	2.8	2.5	2.2	2	1.8	1.5

れたイオン量によって導入されるドーパントの量が決まる。イオン注入法を用いて半導体中の浅い領域にドーパントを導入するためには加速エネルギーを低くする必要はあるが、加速エネルギーが低くなればなるほど注入深さや注入量を高精度で制御することが困難になる。制御の精度を評価するためにはドーパント濃度分布を計測する必要があり、計測に求められる精度も高く、ロードマップによると深さ/面内方向の空間分解能は3 nmを切りうとしている。

このように高精度な計測が必要とされる中で、計測に

* 計測標準研究部門 先端材料科 材料分析研究室

より得られた値（測定値）から求めたい値（ドーパント濃度など）へと変換するために標準物質が用いられている。ここで標準物質とは、「測定装置の校正、測定方法の評価又は材料に値を付与することに用いるために一つ以上の特性値が十分に均一で、適切に確定されている材料又は物質」である²⁾。標準物質は、測定法・測定物理量・対象物質・用途などによって必要とされるものが大きく異なるため、使用時を想定して設計することが重要である。

そこで本報告では、半導体（特にシリコン）に的を絞って、イオン注入されたドーパント濃度およびその分布計測の現状と課題について調査した結果を述べる。また必要とされている標準物質や計測法に関しての将来展望について検討する。

2. イオン注入法³⁾

まず始めに、半導体デバイス作製においてドーパント導入法として主に用いられているイオン注入法について簡単に述べる。半導体結晶中へドーパント原子を導入することにより、電気的特性を付与することができる。ドーパントの原料は、通常、固体もしくは気体状であるが、気相の状態ではイオン化室へ送られ高温のフィラメントによりイオン化される。イオン化されたドーパント原料気相の中には目的種以外のイオンや分子などが存在するため、目的種のみを選択的に取り出す必要がある。そのため20 kV程度の電界によりイオンを選択的に引き出し、分析マグネットを用いて電荷/質量比により目的のイオン種のみを取り出す。取り出されたイオンは任意の注入エネルギーに対応した電界により加速され、試料表面へ照射

される。照射されたイオンはそのエネルギーに依存した深さまで試料内部へ侵入し、運動エネルギーが0になった位置で止まる。図2は、シリコン半導体において用いられる主なドーパントであるホウ素 (B)、リン (P)、ヒ素 (As) について、SRIM⁴⁾による計算結果から得られた加速エネルギーと注入深さとの関係を示している。ドーパント種に依らず、加速エネルギーが低くなるにつれて注入深さが浅くなっているのが分かる。また、同じ加速エネルギーでは、ドーパント種の質量が重くなるにつれて注入深さは浅くなっている。この様に、ドーパント種と加速エネルギーを制御することで、目的の深さ（分布）へドーパントを注入できるのがイオン注入の特徴である。

3. ドーパント濃度・分布計測法

半導体中のドーパント濃度やその深さ方向分布を計測する主な手法について述べる。

3.1 二次イオン質量分析法 (SIMS: Secondary ion mass spectrometry)^{5), 6)}

イオンビームを利用した元素分析法の一種で、物質中や表面に存在する元素およびその量などを計測する目的に利用されている。主な特徴を以下に示す。

利点・全元素の分析ができる

- ・高感度である（検出限界： $10^{14} \sim 10^{15}$ atoms/cm³）
- ・深さ方向の分布がわかる
- ・同位体分析ができる
- ・微小領域の分析が可能（数100 μ m程度）
- ・標準試料があれば定量が可能

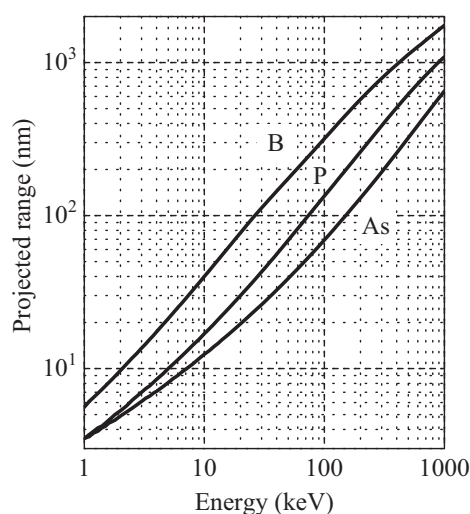
欠点・破壊分析である

- ・試料を構成する母材により感度が異なる

3.1.1 測定原理

真空中で試料表面に数100 eV～数10 keVのエネルギーを持つイオンを照射すると、スパッタリングにより試料表面近傍からイオン、中性粒子、電子などが放出される。一次イオンとしては、Cs⁺セシウム、O₂⁺酸素、Ar⁺アルゴン、Ga⁺ガリウムイオンなどが用いられる。一次イオンが一つ照射された時にスパッタされて出てきた原子などの数の平均値をスパッタ収率といい、試料やその結晶方位・物性、一次イオンのエネルギーや入射方向などに大きく依存する。また試料から出てきた粒子のうちイオンを二次イオンと呼び、一次イオンが一つ当たった際に出てくる二次イオン数を二次イオン収率という。二次イオン収率はスパッタ収率とイオン化効率との積で表され、

図2 イオン注入深さの加速エネルギー依存



一次イオン種や試料を構成する母材などに大きく依存し、その違いは5～6桁の幅を持つ。SIMSでは、試料から出てきた二次イオンを電界により集め、磁場や電場を利用して質量分析を行うことで存在する元素やその量を計測できる。ただし前述のように二次イオン収率は条件によって大きく異なるため、元素の量を定量するためには標準試料が必要である。

SIMSには大きく分けてstatic-SIMSとdynamic-SIMSの2つがある。static-SIMSでは、一次イオン照射量を少なくしスパッタリング量を微量にすることにより、表面に存在する元素やその状態分析が可能である。dynamic-SIMSでは、一次イオンによるスパッタリングを連続的に行いながら質量分析をすることにより深さ方向の元素分析ができる。

深さ方向の元素分析では通常dynamic-SIMSが用いられ、スパッタリング時間に対する検出二次イオン数が得られるが、求めたいのは深さに対する元素濃度である。次式(3.1)に示されるように、装置の透過率、二次イオン収率、一次イオン電流、イオンの分子式が分かれば、検出イオン数から元素濃度への変換が可能である。

$$I_A = \eta \Upsilon_A C_A I_p \quad (3.1)$$

ここで、 I_A : 元素Aの二次イオン強度、 η : 装置の透過率、 Υ_A : 元素Aの二次イオン収率、 C_A : 元素Aの濃度、 I_p : 一次イオン電流である。しかし実際は、上記係数全てが分かることはまれであるため、対象試料と類似した標準試料を用いることで定量化を行っている。時間から深さへは通常、スパッタされた領域の深さを測り、測定時間からスパッタリング速度を求めることで変換されている。近年では深さを決める標準物質として、ある深さにデルタドープ層や薄膜を配置したものも供給されてきている(5.1.2参照)。

3.1.2 応用例

半導体(シリコン)中のドーパント分布測定をdynamic-SIMS法を用いて行った例を以下に示す。図3は、シリコン中にヒ素イオンを注入した試料のヒ素濃度深さ分布を示している。深さ約10 nmに濃度 7×10^{20} atoms/cm³程度のピークを持ち、表面近傍から深さ70 nm程度までの領域に分布しているのが分かる。シリコン中ヒ素の場合、濃度の検出下限は 1×10^{15} atoms/cm³程度であり、約6桁の濃度領域において測定することができる。また、表面極近傍を除けばnmレベルの深さ方向分解能を持っているので、イオン注入されたヒ素のある深さでの濃度や分布領域が見て取れる。

ここで、SIMS測定から得られるのは時間に対する二次イオン数の変化であり、上述のような情報を得るためには濃度へと変換する必要がある。濃度への変換は通常、シリコン中へイオン注入されたヒ素の標準試料について同条件での測定を行い、目的試料と比較することで行われている。この種のイオン注入標準試料とは、シリコン中に注入されたドーパントの全量値が決められたものである。上記手法での定量の精度は、適切で不確かさの小さい標準試料を如何に選択するか大きく依存する。適切な標準試料を選べば、±5%以内の精度で定量が可能であることから、半導体デバイス作製においても試料間・装置間ばらつきといったイオン注入プロセス管理やイオン注入後の熱処理によるドーパント分布比較などに広く用いられている。

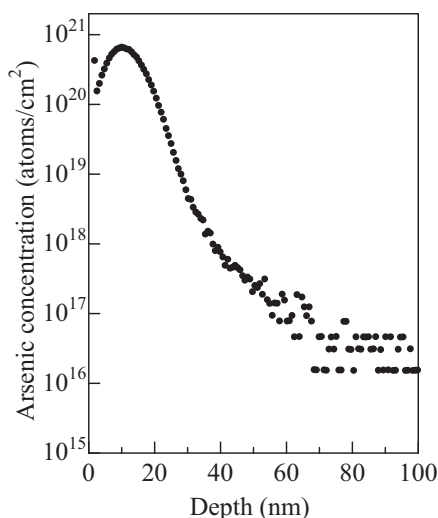


図3 シリコン中ヒ素濃度の深さ分布

3.2 ラザフォード後方散乱法(RBS: Rutherford backscattering spectrometry)^{7),8)}

ヘリウムや水素などのイオンを試料表面に照射し、散乱して出てきたイオンのエネルギーを測定することで、表面から深さ数μm程度までの領域での組成分布を調べる手法である。一般的な特徴は以下の通りである。

利点・非破壊である

- ・組成分布測定ができる
- ・深さ方向の分布がわかる
- ・標準試料がなくても原理的には定量が可能
- ・単結晶試料の結晶評価が可能

欠点・感度が良くない

- ・軽元素の精密な分析は困難

3.2.1 測定原理

Heイオンを0.5 ~ 4 MeV程度のエネルギーに加速して試料に照射すると、試料中に存在する原子核によってラザフォード散乱したイオンが跳ね返ってくる。この散乱イオンのエネルギースペクトルを測定すると、試料中の元素やその深さ方向分布、密度、結晶構造などの情報を得ることができる。また、測定条件、試料の状態や目的元素についての情報などが分かっている場合には、原理的には標準試料なしでも定量分析が可能である。

測定原理を図4に示す。質量 M_1 、原子番号 Z_1 のイオンがエネルギー E_0 を持ち速度 v_0 で試料に入射した時、試料中にある質量数 M_2 、原子番号 Z_2 の原子による散乱を考える。そもそも入射イオンのほとんどは試料中に入って行き、運動エネルギーが0になった所で留まる。しかし一部のイオンは試料中の原子核によって散乱されエネルギーの一部を失う。散乱後、イオン M_1 はエネルギー E_1 、速度 v_1 を、原子 M_2 はエネルギー E_2 、速度 v_2 を持つとすると、エネルギー保存則より、

$$E_0 = M_1 (v_0)^2/2 = E_1 + E_2 = M_1 (v_1)^2/2 + M_2 (v_2)^2/2 \quad (3.2)$$

運動量保存則より入射方向に平行および垂直の成分はそれぞれ、

$$M_1 v_1 = M_1 v_1 \cos(\theta) + M_2 v_2 \cos(\varphi); \quad (3.3)$$

$$0 = M_1 v_1 \sin(\theta) - M_2 v_2 \sin(\varphi) \quad (3.4)$$

ここで、 θ 、 φ はそれぞれ M_1 、 M_2 の散乱角である。散乱前後のイオンのエネルギー比は、弾性散乱因子 K と呼ばれるが、上記(3.2) ~ (3.4)式より求めることができ、

$$K = E_1 / E_0 = \left\{ \sqrt{1 - (R \sin \theta)^2} + R \cos \theta \right\}^2 / (1 + R)^2 \quad (3.5)$$

ここで、 $R = M_1/M_2$ である。上記式より、測定された散乱イオンのエネルギー E_1 から目的原子の質量 M_2 を求めることができる。

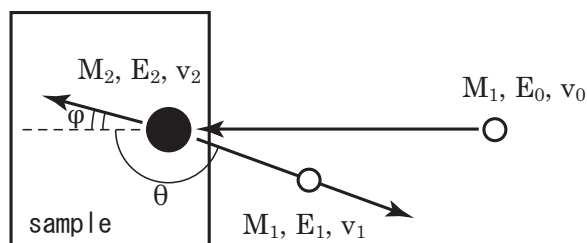


図4 RBS測定原理図

次に組成分析など定量を行う場合には、散乱の起こる

確率を知る必要がある。検出されるイオンの数を表す後方散乱収率 A は次式で示される。

$$A = \sigma \Omega Q N_s \quad (3.6)$$

ここで、 σ : 平均散乱断面積 cm^2/sr 、 Ω : 検出器の立体角 sr 、 Q : 試料に照射されたイオン数、 N_s : 目的原子面密度 $\text{atoms}/\text{cm}^2 = N d$ (N : 原子密度 atoms/cm^3 , d : 試料厚さ cm)。

平均散乱断面積は微分散乱断面積を用いて次のように表せる。

$$\sigma = 1/\Omega \int (d\sigma/d\Omega) d\Omega, \quad (3.7)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{q^2 Z_1 Z_2}{2E_0 \sin^2 \theta} \right)^2 \frac{\left\{ \sqrt{1 - (R \sin \theta)^2} + \cos \theta \right\}^2}{\sqrt{1 - (R \sin \theta)^2}} \quad (3.8)$$

散乱断面積は原子番号が増えると大きくなるので、原子番号 Z の大きい原子ほど散乱収率 A が大きい、つまり感度が良いと言える。

さらに深さ分布を知りたい場合には、阻止能を考慮する必要がある。阻止能とは、試料中を進むイオンが単位距離を進むときに失う平均のエネルギーをいう。阻止能を評価するための阻止断面積

$$\varepsilon = (1/N) * (dE/dx), \quad x: \text{深さ} \quad (3.9)$$

を各目的原子について考慮すると、各原子の深さ分布を解析的に得ることができる。

3.2.2 応用例

半導体(シリコン)中ドーパントの分析例を以下に示す。図5は入射イオンとして2 MeVのヘリウムイオンを用いて得た、シリコン中にイオン注入されたヒ素のRBSスペクトルである。縦軸のカウント数は各元素量に依存し、横軸のエネルギーは元素種および存在する深さに依存する。1.1 MeV付近より低エネルギー側に見られるのがシリコン基板からの信号である。1.1 MeV付近に見られる立ち上がり部分が表面近傍のシリコンからの信号、低エネルギーになればなる程深い領域にあるシリコンからの信号であると言える。一方、1.6 MeV付近に見られるピーク状の信号はそのエネルギー位置からヒ素によるものであることが分かる。またピーク半値幅が狭いことから表面近傍の限られた領域に分布していることが分かる。シリコンおよびヒ素からのピーク位置と強度、入射イオンエネルギー、入射角度、入射イオン電荷などの情報を用いて解析することにより、シリコン中に存在するヒ素の量を知ることができる。測定条件を良く把握しシミュレーショ

ンによりRBSスペクトルを解析すると、最適条件においては標準試料なしで定量が可能である。さらに高分解能RBSにより表面極近傍の分布を得ることができるため、極薄膜の組成分布測定への応用もなされてきている。

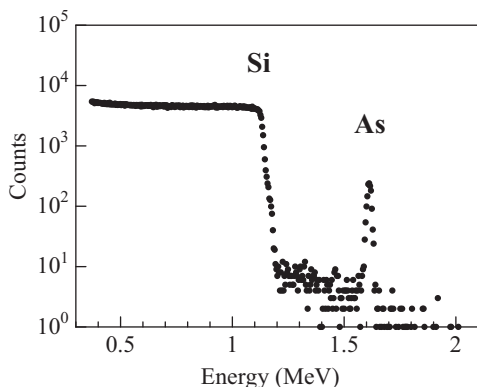


図5 シリコン中ヒ素のRBSスペクトル

3.3 蛍光X線分析法(XRF: X-ray fluorescence analysis)

9), 10)

X線を試料に照射することで試料内原子の内殻電子を励起し、試料から出てくる特性X線(蛍光X線)の波長またはエネルギースペクトルを測定する方法である。主な特徴を以下に挙げる。

利点・非破壊である

- ・同時に多元素分析ができる
- ・深さ方向の分布がわかる
- ・分析精度が高い

欠点・試料を構成する母材によりX線吸収が異なる

- ・感度：SIMS > XRF > RBS

3.3.1 測定原理

X線を試料に照射して試料中原子の内殻電子を励起するためには、その内殻軌道に依存したエネルギー以上の

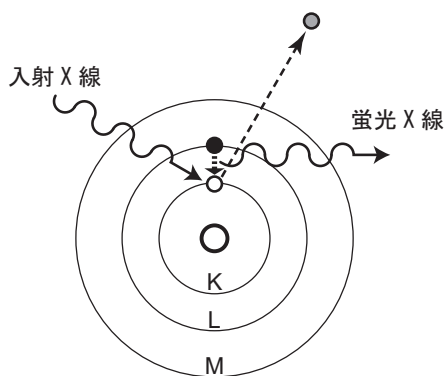


図6 蛍光X線の発生模式図

短波長X線が必要である。例えば図6に示すように、K殻の電子がX線のエネルギーを吸収し励起される。結果としてK殻中に空孔が生じ、そこへ外殻(L殻)の電子が遷移する際に、内外殻のエネルギー差が蛍光X線として出てくる。これらの内殻エネルギーは元素固有の値を持つため、放射された蛍光X線のエネルギーを測定することで、試料中に存在する元素を同定できる。

蛍光X線のエネルギーを測定するための分光系として、その目的に応じて波長分散型もしくはエネルギー分散型のX線検出器が用いられる。波長分散型の蛍光X線装置では、試料からの蛍光X線をソーラースリットに通して平行成分のみを取り出す。これを分光結晶に入射し分光した後検出器で測定する。特徴として、エネルギー分解能は高い(例えば10 eV)が発生した蛍光X線の一部しか検出しないため効率はあまり高くはないことが挙げられる。エネルギー分散型の蛍光X線装置では、試料からの蛍光X線をそのまま半導体検出器に入射して、電気信号に変換してエネルギー分布を得る。この場合、エネルギー分解能はあまり良くない(例えば150 eV)が計数効率が高いという特徴がある。

蛍光X線分析における定量には、X線スペクトルの強度が用いられる。一般的には、目的の試料(濃度未知)と類似した標準試料(濃度既知)をそれぞれ測定し、対象元素の濃度とその蛍光X線強度とを比較することで、標準試料の値から目的試料の濃度を知ることができる。

4. イオン注入標準物質

二次イオン質量分析法、ラザフォード後方散乱法、蛍光X線分析法などを用いてドーパント濃度とその分布を高精度で定量するためには、分析目的とする元素の量が既知である標準物質が必要となる。シリコン中のドーパント濃度・分布計測には一般的にイオン注入標準物質が用いられている。イオン注入標準物質とは、イオン注入によりシリコン中に目的のドーパントを導入し、その量が高精度な分析法で測定され不確定な量=不確かさと共に値付けされたものである。表2に、各国機関から供給されているイオン注入認証標準物質を示す。認証標準物質とは、「認証書の付いた標準物質で、一つ以上の特性値がその特性値を表す単位を正確な現示へのトレーサビリティが確立された手順によって認証され、各認証値にはある表記された信頼水準での不確かさが付いているもの」²⁾である。2007年10月現在において、シリコンデバイスにおいて用いられている主なドーパントである、ホウ素^{11), 12)}、ヒ素^{13), 14)}、リン^{15), 16)}、およびアンチモン¹⁷⁾についてそれ

ぞれ1種類ずつ供給されている。認証値として与えられている値は単位面積当りのドーパント原子数[atoms/cm²]で表されており、これは通常イオン注入されたドーパント濃度の単位として用いられている。ここで注目すべきは平均深さである。特に、デバイスの微細化に伴い浅い位置への分布が求められているホウ素およびヒ素に着目すると、標準物質における平均分布深さはそれぞれ190 nm, 70 nm である。これに対して表1のITRS¹⁾において求められている接合深さは、2007年現在7.5 nmであり今後さらに浅接合化していくと予測されている。ここで、接合とはドーパントを導入することにより形成される電気的な境界面であり、接合深さ X_j はドーパント分布深さと近い値を持つ。デバイスにおける接合深さと標準物質における分布深さとを比較すると、大きな差が生じていることは明確である。定量分析における不確かさ低減と計測のし易さの観点から、両者の深さは類似していることが望ましい。よって、浅接合化されたデバイスに対応できる浅いドーパント分布を持つイオン注入標準物質の開発が必要である。

表2 現存のイオン注入認証標準物質

イオン種	エネルギー	認証値 atoms/cm ²	平均深さ	供給機関
¹⁰ B	50 keV	1.018 ± 0.035 × 10 ¹⁵	190 nm	NIST
⁷⁵ As	100 keV	7.330 ± 0.028 × 10 ¹⁴	70 nm	NIST
³¹ P	100 keV	9.58 ± 0.16 × 10 ¹⁴	130 nm	NIST
¹²¹⁺¹²³ Sb	400 keV	4.81 ± 0.06 × 10 ¹⁶	190 nm	IRMM/BAM

5. 国内各機関における現状

国内の計測分析サービス機関およびデバイスメーカーにおける、イオン注入されたドーパント濃度・分布計測の現状について、SIMS分析を中心に聞き取り調査を行ったので報告する。また、日常的に用いられている標準試料や関連標準物質の使用法、標準物質のニーズなどについても以下にまとめる。

5.1 シリコン中ドーパント計測

5.1.1 定量分析の現状

SIMS測定では、試料中の目的元素・深さに対応した標準試料を用いて測定（未知）試料の定量が行われている。定量のためにはまず目的元素が含まれた標準試料を測定する。その結果、二次イオン数の深さプロファイルが得られ、全深さで積分すると検出された全イオン数を求めることができる。得られた全二次イオン数と標準試料内に含まれる目的元素量（既知）とを対応付けることで、

元素量/検出二次イオン比が算出できる。その後、標準試料と同じ測定条件で対象の試料を測定し、算出した元素量/検出二次イオン比を用いることで定量化が行われる。よって標準試料中の元素は高精度で制御・測定される必要がある。

標準試料は通常、各機関においてイオン注入によって作製され、上述の表2に示したような標準物質を用いて定量されている。つまり標準物質を用いて標準試料が定量され、この標準試料が日常的な標準として用いられている。もちろん標準物質を日常的な標準として使用した方が高精度な定量が可能となるが、SIMSは破壊分析であるため試料を消耗し標準物質は比較的高価であるために、実用的な標準試料が使用されているようである。また機関によっては、標準物質を用いた定量が行われず、イオン注入時のイオン照射量が電荷として測定され、そのまま標準試料中のドーパント量として扱われている場合もあった。しかし照射イオンは全てが試料中に注入されるわけではない。一例として、ヒ素イオンを5 keV程度の低エネルギーで注入した場合、照射されたイオンのうち10-20%はシリコン中に入っていない、という結果もあるとのことである。よってイオン照射量から算出したドーパント量を基にすると、実際シリコン中に存在するドーパント量とは異なる値を適用してしまうことになる。このように測定値を信頼しすぎると間違った値を採用する恐れがあるため、適切な標準物質/試料を用いて、測定値から求めたい量への変換過程を確認・校正することが必要である。また、日常的な標準試料の使用においては、機関によって独自に標準試料が作られているため各機関内では統一されており問題とならないが、他機関と比較した場合にその品質や精度が異なっているため値や不確かさが一致しないという問題が生じ得る。よって適切な標準物質での校正を行う必要がある。

5.1.2 標準物質のニーズ

半導体デバイス開発費の増大に伴い、デバイスメーカーや材料メーカーなどにおいてデバイスプロセスの共同開発や外部委託などが広まると予想される。その際、上に述べたように分析結果が機関によって異なると値の統一がとれないため、デバイスメーカーや計測分析サービス機関間に共通の標準物質・試料が必須となる。SIMSによるシリコン中ドーパント濃度定量用標準物質のニーズについて、聞き取り調査結果を表3にまとめてある。

ホウ素については、デバイス作製に用いられているイオン注入の加速エネルギーは数keV以下になってきているため、浅い分布のものを定量する必要がある。しかし

表3 シリコン中ドーパント標準物質のニーズ

イオン種	エネルギー	濃度	平均深さ
ホウ素	均一ドーブ	$10^{15} \sim 10^{20}$ atoms/cm ³	> 200 nm
ヒ素	10 keV	$10^{14} \sim 10^{15}$ atoms/cm ²	10 nm
インジウム	50-200 keV	$10^{11} \sim 10^{13}$ atoms/cm ²	30~90 nm

SIMS測定では表面近傍の極浅領域における定量はそもそも困難であるため、浅い分布を持つホウ素の標準物質を用いても定量の精度向上はあまり期待できない。そこで深さ方向にホウ素の濃度が一定である、均一ドーブされた膜または結晶状態の標準が求められている。必要とされる濃度領域は $10^{15} \sim 10^{20}$ atoms/cm³、深さは200 nm以上まで均一にドーブされていることが望ましい。ここでドーパント濃度の単位について、イオン注入による標準物質の場合は深さ方向に分布を持つため濃度の単位は面積密度 atoms/cm²として表記し、膜や結晶中の場合は深さ方向に均一であるため体積密度 atoms/cm³として表している。また、現在供給されているシリコン中ホウ素の標準物質は質量数10のホウ素を定量しているのに対して、デバイスで用いられているのは概ね質量数11のホウ素である。これらの同位体比は大まかには既知であるが、結晶や膜質によって異なることが分かっている。SIMS測定では感度が質量数に大きく依存することから質量数の違いを考慮して値を変換する必要が生じている。よって質量数11のホウ素を用いて定量された標準物質が望まれている。

ヒ素についても浅接合化が進んでおりイオン注入エネルギーは10 keV未満になっている。これに対応するために現在供給されているものと比較して浅く、かつ表面近傍の影響を受けにくい適度な深さ分布を持つ標準が必要である。これらを満たす条件として注入エネルギー10 keV程度が適当であると考えられる。この条件では濃度分布のピーク値が深さ10~15 nm程度に存在し、約70 nm程度までの深さに注入されたヒ素が全て含まれているため、スパッタリングで掘り進めるべき深さが浅くなり全量測定に必要な時間も短縮できる。さらに浅い分布に対応するSIMS用標準には、ホウ素の場合と同様深さ方向に均質にドーブされた膜または結晶が望まれる。

リンやアンチモンについては、現状ではやや深い接合形成に用いられているため、現在供給されている標準物質で問題になっていないようである。

シリコン中インジウムの標準物質は、現在供給されていないが、需要があるようである。インジウムの場合は、やや深い領域に導入されることが多いため求められる平均深さは30~90 nm程度であるが、ドーパント濃度分布の

要求精度は高い。よって高精度に定量された標準物質が望まれている。

また、SIMS測定において深さを決める際の問題点として特に浅い分布測定の際には、表面近傍におけるスパッタリングのされ方は複雑であるため、スパッタ速度が一定でないことが挙げられる。そこで表面近傍の浅い領域での深さ方向軸を決めるための標準として、シリコン膜中の極浅領域に急峻で薄いドーブ層(デルタドーブ層)が存在する構造が必要であるという意見があった。これについては表4に示すような認証標準物質¹⁸⁾⁻²³⁾が既に供給されている。

表4 深さ校正用認証標準物質

CRMs	深さ	供給機関
GaAs-doped Si Multiple Delta-layer 6 × (Si/GaAs-doped Si)/Si	8, 40 nm × 6	KRISS
B-doped Si Multiple Delta-layer 5 × (Si/B-doped Si)/Si	50 nm × 5	KRISS
InP-doped Si Multiple Delta-layer 10 × (Si/InP-doped Si)/Si	10 nm × 10	KRISS
SiO ₂ /Si 多層膜	20 nm × 2	NMIJ

5.2 シリコン以外の半導体中ドーパント計測

5.2.1 定量分析の現状

SIMS測定においては、同じ元素を分析した場合であっても試料を構成する物質が異なると、目的元素のイオン化効率などの違いにより、検出される二次イオン数が変化する。よって高精度な定量分析のためには、試料と同じ物質から構成され目的元素量が既知である標準物質・試料が必要である。しかし、シリコン以外の半導体中のドーパント計測に対応できる標準物質は2007年10月現在供給されていない。

現状では、ある計測分析サービス機関においては、目的元素を対象とする半導体中へイオン注入して標準試料が作製されている。同時に参照試料としてシリコンへもイオン注入をし、シリコン中の目的元素を定量することで注入量を求めている。この場合、先述のホウ素、ヒ素、リン、アンチモンについてはシリコンの標準物質を用いることができるが、それ以外の元素についてはシリコン中の標準物質が存在しないため、そもそも精度の良い定量は困難である。

5.1.2 標準物質のニーズ

聞取り調査により得られた情報をもとに、シリコン以外の半導体に関して必要とされている標準物質を以下にまとめる。

SiGe : Si, Ge組成 (3水準程度)、ドーパント (B, As) 濃

度

GaN, AlN, InGaN, AlGaIn : 各元素の組成, ドーパント (Si, Mg) 濃度

InGaAs : 各元素の組成, ドーパント (Si, C) 濃度

InP : In, P組成, ドーパント (Si, Sn, Zn) 濃度

GaAs : ドーパント (Si, Zn, C) 濃度

この様に化合物半導体が材料になると, 実用上は母材中の組成ごとにドーパント濃度が定量された標準試料が必要であり, その種類は膨大になる. 標準試料を定量するために用いる標準物質としては, 組成については3水準程度ずつあればそれ以外の組成についても対応できるものであったが, 各化合物について [3水準×ドーパント種×ドーパント濃度] と多種類のものが必要となる.

6. イオン注入標準物質開発に向けて

ここまで述べたように, 必要とされている半導体中ドーパント濃度定量用の標準物質は様々であるが, 半導体デバイスにおいて最も多く用いられているシリコン中ドーパントについて, その中でも特に需要が多いものの一つである, シリコン中ヒ素のイオン注入標準物質開発を計画・実行中である. そこで, シリコン中にイオン注入されたヒ素の定量に有効な分析法について以下にまとめ, 上記標準物質開発の方針について簡単に述べる.

6.1 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICPMS: Inductively coupled plasma mass spectrometry)^{24), 25)}

誘導結合プラズマ質量分析法は, 高感度で多元素分析を行える手法として様々な業界で幅広く用いられている. 利用例として, 高純度物質の品質管理や環境試料中の微量有害金属分析などが挙げられる. 主な特徴として,

- ・高感度 (ppt レベル) 分析が可能かつダイナミックレンジが8桁と広い
- ・多元素同時分析が可能
- ・定性, 定量が迅速にできる
- ・同位対比の測定が可能

などが挙げられる.

ICPMSはイオン源 (ICP) および質量分析計から構成される. イオン源であるICPは高周波誘導コイルに高周波をかけて生じる誘導電流による放電で数千度になる. アルゴンガスを導入するとプラズマが起き, このプラズマ中に試料溶液を導入すると分析元素を高効率でイオン化することができる. プラズマ中で生成されたイオンは真空中に引き込まれ, 質量分析計で各イオンの質量数により分離, 計測される. 得られる質量スペクトルでは,

各質量数の元素が試料溶液内の当該同位体濃度に比例した強度で現れるため, その強度から定量することができる. 特に高精度の定量が求められる際には, 同位体存在比をもとに対象元素の量を求める同位体希釈を適用したID(isotope dilution)-ICPMSが行われる. ただし, この手法は同位体を持つ元素についてのみ適用可能であり, 同位体を持たない元素の高精度な定量のためにはICPMS以外の手法を併用する必要がある.

ヒ素の場合, 天然に存在するものは質量数75のみで同位体が存在しないため, 高精度な定量が必要な分析にはICPMSのみでは不十分となる. よって次に述べる中性子放射化分析が有力な分析手段の一つであると考えられる.

6.2 中性子放射化分析 (INAA: Instrumental Neutron Activation Analysis)²⁶⁾

中性子を試料に照射し生成した核種から放射されるガンマ線のスペクトルより, 試料中に存在する元素の種類と量を分析する手法である. 表5に中性子放射化分析の分類を示す. 中性子が安定な原子核に捕獲されるとエネルギーの高い複合核が形成され, 直後に即発ガンマ線が放出されて原子核は不安定な放射性核種となる. この即発ガンマ線を測定する手法は即発ガンマ線分析 (PGA) と呼ばれる. 生成された不安定核種が安定核種に壊変する際に放出される壊変ガンマ線を測定するのが狭義の中性子放射化分析 (NAA) と呼ばれ, 次の3種に分類される. 照射前に化学操作を行い分析対象となる物質を取り出すものが化学分離中性子放射化分析 (CNAA), 照射後に化学分離を行って放射性核種を精製する手法が放射化学的中性子放射化分析 (RNAA), 化学操作を行わず検出器や多チャンネル波高分析器を用いて対象物質からのガンマ線をエネルギー的に分解した機器中性子放射化分析 (INAA) と呼ばれている.

また, 中性子放射化分析の主な特徴は,

- ・試料を構成する母材に依存しない
- ・高感度 (検出限界ng ~ μg レベル: 元素依存) 分析が可能

表5 中性子放射化分析の分類

利用するγ線	化学操作	名称	略語
即発γ線	なし	即発γ線分析 (Prompt γ-ray Analysis)	PGA
壊変γ線	照射前	化学分離中性子放射化分析 (Chemical NAA)	CNAA
	照射後	放射化学的中性子放射化分析 (Radiochemical NAA)	RNAA
	なし	機器中性子放射化分析 (Instrumental NAA)	INAA

- ・化学処理を必要としない (INAA)
- ・非破壊分析が可能 (INAA)

などである。以下、中性子放射化分析の原理についてまとめる。

まず、中性子照射により生成される放射能を考える。ある安定核種Aが中性子nを捕獲し、中性子を過剰に持つ放射性核種A'が生成する反応を考えると、放射性核種A'は一定の割合で生成し、放射壊変する。放射性核種の生成速度 V_r は核種Aの数と中性子束に比例し、以下のように表される。

$$V_r = \sigma \phi N \quad (6.1)$$

ここで、 σ : 中性子捕獲断面積 [cm^2], ϕ : 中性子束 [$\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$], N : 標的核種の数。中性子捕獲断面積は小さいため実用上 barn ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$) を用いることが多い。

生成した放射性核種は時間とともに壊変し、その壊変速度 V_d は次式で示される。

$$V_d = \lambda n \quad (6.2)$$

ここで、 λ : 壊変定数、 n : 生成核種A'の数である。生成核種の正味の生成速度 dn/dt はある時刻において生成した数から消滅した数を引いたものであるから、

$$dn/dt = V_r - V_d = \sigma \phi N - \lambda n \quad (6.3)$$

となる。標的核種Aの数 N はA'の生成に伴い時間とともに減少するので厳密には時間の関数であるが、中性子捕獲反応の断面積は非常に小さいので N の減少はわずかであり、定数と近似することができる。よって上式(6.3)は n を変数として積分され、

$$A \equiv \lambda n = \sigma \phi N \{1 - \exp(-\lambda t)\} \quad (6.4)$$

となる。ここで、 λn は放射能の強さ A (activity) を表し、 λ の単位を $[\text{s}^{-1}]$ とした場合1秒あたりの壊変数となりベクレル (Bq) に等しくなる。式(6.4)はより実用的に下記のように書き換えられる。

$$A \equiv \lambda n = \sigma \phi (w/M) N_A \theta \{1 - \exp(-\lambda T_i)\} \quad (6.5)$$

ここで、 w : 目的元素の質量、 M : 目的元素の原子量、 N_A : アボガドロ数、 θ : 目的元素中の標的核種の同位体存在度、 T_i : 中性子照射時間 である。この式を用いると、生成放射能 A から試料中の目的元素の質量を求めることができる。また、目的元素のおおよその質量から、適切な照射条件などを予測することもできる。

次に上で求めた生成放射能をもとにして、測定する放射能について考える。NAAにおいて測定される放射能計

数率 C は次式で表される。

$$C = A \varepsilon b \exp(-\lambda T_c) \quad (6.6)$$

ここで、 ε : 放射線の検出効率 (放出された放射線が検出器によって測定される割合)、 b : 放射線の放出率 (原子核が1回壊変するごとに測定しようとする放射線が放出される割合)、 $\exp(-\lambda T_c)$: 放射壊変による減衰率 (T_c は中性子照射終了時から放射能測定を行うまでの時間) である。また、 A の単位を[Bq]としたとき C の単位は一秒あたりの計数率[cps]となる。

上記(6.5)および(6.6)式より、放射能計数率 C は以下のようなになる。

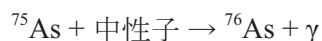
$$C = \sigma \phi (w/M) N_A \theta \varepsilon b \{1 - \exp(-\lambda T_i)\} \exp(-\lambda T_c) \quad (6.7)$$

中性子束が既知である原子炉で時間 T_i のあいだ中性子照射し、時間 T_c 冷却後に放射線測定を行って C 値を得れば、(6.5)式より目的元素の質量が求められる (絶対法)。しかし現実には中性子束 ϕ や検出効率 b 、中性子吸収断面積 σ などを厳密に求めることは困難である。よって一般的には、未知試料と目的元素量が既知である比較標準試料とを同時に照射し、測定放射能強度を比較することにより試料中の元素量を求める比較法が用いられている。

6.3 シリコン中イオン注入ヒ素の高精度定量に向けて

現在進行中である標準物質開発の方針について以下に述べる。トランジスタ作製プロセスにおいてシリコン中ドーパントとしてイオン注入されるヒ素の分布は、表面から深さ数10 nm以下になってきている。このようなドーパントの濃度分布を定量分析するために適切な標準物質として、シリコン基板中に低エネルギーでイオン注入されたヒ素の量 (面密度) を高精度に定量したものを開発中である。高精度な分析法として、まず中性子放射化分析を用いてシリコン中ヒ素の定量を行う。シリコン結晶中にイオン注入されたヒ素の定量を目的とした場合の機器中性子放射化分析 (INAA) は次のようになる。

分析対象とする試料を原子炉中性子場に曝すことで中性子照射を行う。試料中に存在するヒ素原子に中性子が照射されると、質量数75のヒ素 (As-75) が中性子を1個捕獲し質量数76の放射性同位体 (As-76) が生成される。



As-76は半減期26.32時間で表される速度で質量数76のセレン (Se-76) へと壊変するが、その際に特定のエネルギーを持つ複数のガンマ線を放射する。主なガンマ線のエネルギーは、559 keV, 563 keV, 657 keV である。これらガ

ンマ線のエネルギー強度スペクトルを測定することにより、As-76の存在量を知ることができる。なおガンマ線測定には、エネルギー分解能に優れた広いエネルギー範囲を測定できるゲルマニウム半導体検出器を用いる。測定されたスペクトルにおける特定ガンマ線のピークカウント積算値から、原理的には式(6.7)を用いてAs-76の定量を行うことができる。しかし実際には精度良く求められない値が存在するため、比較標準試料としてヒ素標準液をもとにしたものを用いる。標準液中のヒ素量は高精度で計測されているため、使用した標準液の質量を量れば標準試料中に存在するヒ素量を算出できる。よって対象の試料と標準試料を同時に中性子照射し、ガンマ線スペクトル中のAs-76によるピークカウント積分値を比較することにより、対象試料中に存在するヒ素量を求められる。

ここで求められるヒ素量は分析値であり、認証標準物質に必要とされる認証値とするためには不確かさの評価が必須である。各種測定条件の最適化を行い再現性・信頼性のある測定手法を開発すると同時に、測定時の試料-検出器間の距離、半減期による放射能の減衰、試料面積の不確かさ、比較標準試料の不確かさなどを考慮して元素量の不確かさを評価する。さらに不確かさ要因のうち低減が可能であるものについて検討を行い、不確かさの小さな認証標準物質の開発を目指す。

7. 標準物質および計測法に関する将来展望

今後必要になるであろう標準物質および計測法について、半導体デバイス開発動向に沿って考えてみる。

シリコン・トランジスタにおいては、これまで性能向上のために微細化が進められて来たが、近年、チャンネル領域にひずみを導入することでキャリア移動度（電荷の移動速度でデバイス動作速度に大きく寄与する）を改善する様々な技術が試みられ、いくつかは実用化されるに至っている。チャンネル領域のみにひずみを印加するためには、図7に示すように、トランジスタ上部に窒化シリコ

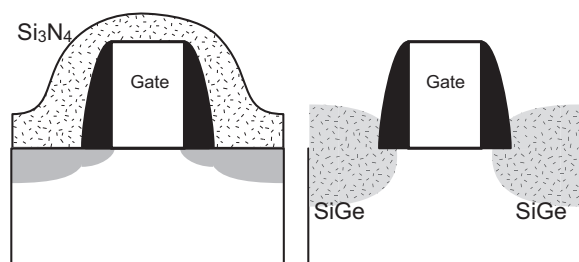


図7 ひずみシリコントランジスタ構造

ン (Si_3N_4) などの高い応力をもつライナー膜を被せる、チャンネルの両側にシリコンゲルマニウム (SiGe) を埋め込むなどの方法が用いられている²⁷⁾。このような構造においては、トランジスタのゲート直下にあるチャンネル領域を中心とした局所領域での応力やひずみを制御する必要があり、制御するためにはその応力/ひずみを評価することが重要となる。トランジスタのサイズを表すゲート長は現在25 nmであり、応力/ひずみ計測に必要とされる空間分解能は5 nm程度と予想されている。

応力/ひずみを計測する方法としてX線回折法やラマン分光法が一般的に用いられている。X線回折法では、測定に用いるX線波長を基準に結晶中の格子面間隔=格子定数値を高精度で決めることができ、ひずみシリコンの格子定数を無ひずみシリコンの格子定数と比較することによりひずみ量を求めることができる^{28), 29)}。ラマン分光法では、結晶中での光散乱を測定することにより結晶中における格子振動の振動数が得られ、この振動数を無ひずみシリコンのものと比較するとひずみの大きさを求めることができる^{28), 30), 31)}。しかしこれらの方法における面内空間分解能は通常、X線回折法で数100 μm 程度、ラマン分光法で数 μm 程度であるため、トランジスタのチャンネル領域での分布を捉えることは困難である。そこで透過型電子顕微鏡を利用した、高空間分解能でのひずみ測定を試みながされてきている。主な方法として、CBED (convergent beam electron diffraction: 収束電子回折)³²⁾⁻³⁵⁾やNBD (nano-beam electron diffraction: ナノビーム電子回折)^{36), 37)}がある。これらの手法は、微小径の電子線を用いることにより高空間分解能を実現し、電子線回折により格子間隔の情報を得る方法である。トランジスタのチャンネル領域において、100 nm未満の間隔で複数点測定し解析することにより、局所領域でのひずみ分布を捉えている結果もある^{34), 36)}。ここでひずみ量は、測定領域の傍にある無ひずみ結晶部分との相対値として算出されている。測定領域内での比較が目的であれば問題はないと思われるが、複数の測定試料間での比較を行う場合にはひずみ量の基準となる標準物質が必要となるであろう。

一方、トランジスタ制御の電極であるゲートとチャンネル間に必要なゲート絶縁膜は、トランジスタの微細化に伴い薄膜化され、従来のシリコン酸化膜からシリコン酸窒化膜やシリコン窒化膜へと材料の変更もなされてきた。さらに、薄膜化の限界が目前となった近年では、同じ膜厚でもより薄い有効膜厚が得られる高誘電率材料の導入が進んできている。このような極薄膜の膜厚は、透過電子顕微鏡を用いてシリコンの格子間隔との比較により求めたり^{38), 39)}、X線反射率測定結果から算出したり^{40), 41)}さ

れている。また、シリコン酸化膜などについては膜厚の標準物質を用いて定量することも可能である。しかし薄膜になればなる程、膜質や界面における元素組成などの影響が大きくなっていくため、膜厚の定義や測定方法の標準化が必要になると思われる。

化合物半導体デバイスは、半導体レーザーやLEDなどの光デバイス、携帯電話などの高速通信デバイス等に幅広く用いられている。これらのデバイスは異なる元素組成の化合物を複数積層した構造であるため、積層界面の平坦さや組成均一性がデバイス特性に大きく寄与する。界面の評価は一般的に、広い領域については走査型電子顕微鏡を、より詳細に原子層レベルで見るとは透過型電子顕微鏡を用いて行われている⁴²⁾⁻⁴⁴⁾。さらに、界面での原子配列や電子状態を調べるために、走査型トンネル顕微鏡を用いて電気的な情報を原子レベルの空間分解能で捉えている報告もある^{45), 46)}。このような原子レベルでの特性評価には走査型プローブ顕微鏡が有効であると考えられるが、現状では定量性に欠けるという問題点がある。よって今後は、極微小領域での特性評価に適した計測法および標準物質の必要性が高まってくると思われる。

8. まとめ

シリコン中のドーパント量・濃度分布計測技術の現状および課題について調査した。主に用いられている計測法の原理についてまとめるとともに、いくつかの分析機関・デバイスメーカーなどにおける定量分析の現状について調査した結果、どの計測法においても高精度な定量を行うためには適切な標準物質が必要であることが再認識された。シリコンデバイス作製や開発に必要な計測に関わる標準物質のニーズについて、一部分ではあるが情報を得ることができた。今後は現在供給されている標準物質も考慮した上で、シリコン中イオン注入元素標準物質の設計・開発を進めていく。さらに、今回まとめたニーズを参考に社会に役立つ新たな標準物質を考案したい。

謝辞

本調査研究においてインタビューにご協力を賜りました。計測分析サービス機関およびデバイスメーカーの方々に深く感謝いたします。また、調査研究を進めるにあたりご指導くださいました計測標準研究部門先端材料科小島勇夫科長、材料分析研究室小林慶規室長をはじめ、材料分析研究室内の皆様にお礼申し上げます。

参考文献

- 1) International Technology Roadmap for Semiconductors 2005, 2006update.
- 2) JIS Q0035: 標準物質の認証—一般的及び統計学的原則, 日本規格協会 (1997).
- 3) M.D. Giles: Ion implantation, VLSI technology, ed. S.M. Sze (Mcgraw-Hill, 1988) 2nd ed., 327-354.
- 4) <http://www.srim.org/>.
- 5) D.K. Schroder: Semiconductor material and device characterization (John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2006) 3rd ed., 654-659.
- 6) 東條二三代: SIMSを用いた分析評価技術と最近の話題, 第9回結晶工学セミナー (2004) 失敗しない分析技術の選び方, ((社) 応用物理学会, 2004) 25-34.
- 7) D.K. Schroder: Semiconductor material and device characterization (John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2006) 3rd ed., 659-665.
- 8) 木村健二: RBSによる薄膜分析, 第9回結晶工学セミナー (2004) 失敗しない分析技術の選び方, ((社) 応用物理学会, 2004) 47-56.
- 9) D.K. Schroder: Semiconductor material and device characterization (John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2006) 3rd ed., 666-668.
- 10) <http://pfwww.kek.jp/iida/xrf.htm>.
- 11) Certificate of SRM 2137, Bron Implant in Silicon Standard for calibration of concentration in a depth profile, NIST (1993).
- 12) C.W. Magee and D.C. Jacobson: Using SIMS and the NIST standard reference material #2137 to calibrate standards used in the 11B (p, α) 8Be nuclear reaction analysis of B in Si, Appl. Surf. Sci. 203 (2003) 310-313.
- 13) Certificate of SRM 2134, Arsenic Implant in Silicon Depth Profile Standard, NIST (2000).
- 14) R.R. Greenberg, R.M. Lindstrom, and D.S. Simons: Instrumental Neutron Activation Analysis for Certification of Ion-implanted Arsenic in Silicon, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 245 (2000) 57-63.
- 15) Certificate of SRM 2133, Phosphorus Implant in Silicon Depth Profile Standard, NIST (2004).
- 16) R.L. Paul, D.S. Simons, W.F. Guthrie, and J. Lu: Radiochemical Neutron Activation Analysis for Certification of Ion-Implanted Phosphorus in Silicon, Anal. Chem. 75 (2003) 4028-4033.
- 17) Certificate of ERM-EG001, Antimony Implanted Silicon,

- BAM/IRMM (2004).
- 18) Certificate of CRM 103-04-102, GaAs-doped Si Multiple Delta-layer, KRISS (2004).
 - 19) Certificate of CRM 103-04-103, B-doped Si Multiple Delta-layer, KRISS (2004).
 - 20) S.B. Cho, H.K. Shon, H.J. Kang, T.E. Hong, H.K. Kim, H.I. Lee, K.J. Kim, and D.W. Moon: Multiple As delta layered Si thin films for SIMS quantification and depth scale calibration, *Appl. Surf. Sci.* 203-204 (2003) 302-305.
 - 21) K.J. Kim, D.W. Moon, P. Chi, and D. Simons: Development of B-doped Si multiple delta-layer reference materials for SIMS profiling, *Surf. Interface Anal.* 37 (2005) 802-808.
 - 22) Certificate of CRM 103-04-109, InP-doped Si Multiple Delta-layer, KRISS (2004).
 - 23) 計量標準総合センター 標準物質認証書 NMIJ CRM 5204-a, 極薄シリコン酸化膜 (2007).
 - 24) http://www.siint.com/technology/icp_descriptions_02.html.
 - 25) <http://www.chem-agilent.com/contents.php?id=35074>.
 - 26) 伊藤泰男・海老原充・松尾基之: 放射化分析ハンドブック ((社) 日本アイソトープ協会, 2004) 3-14.
 - 27) S. Tyagi, C. Auth, P. Bai, G. Curello, H. Deshpande, S. Gannavaram, O. Golonzka, R. Heussner, R. James, C. Kenyon, S.-H. Lee, N. Lindert, M. Liu, R. Nagisetty, S. Natarajan, C. Parker, J. Sebastian, B. Sell, S. Sivakumar, A.S. Amour, and K. Tone: An advanced low power, high performance, strained channel 65nm technology, *Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest. IEEE International* (2005) 245-247.
 - 28) D.J. Lockwood and J.-M. Baribeau: Strain-shift coefficients for phonons in Si_{1-x}Gex epilayers on silicon, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 8565-8571.
 - 29) M. Erdtmann and T.A. Langdo: The Crystallographic Properties of Strained Silicon Measured by X-Ray Diffraction, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron* 17 (2006) 137-147.
 - 30) F. Cerdeira, A. Pinczuk, J.C. Bean, B. Batlogg, and B.A. Wilson: Raman scattering from GexSi_{1-x}/Si strained-layer superlattices, *Appl. Phys. Lett.* 45 (1984) 1138-1140.
 - 31) 中島信一, 三谷武志, 吉川正信: ラマン散乱分光法によるシリコンのひずみ・応力評価, *応用物理* 75 (2006) 1224-1231.
 - 32) K. Kimoto, K. Usami, H. Sakata, and M. Tanaka: Measurement of Strain in Locally Oxidized Silicon using Convergent-Beam Electron Diffraction, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L211-214.
 - 33) A. Toda, N. Ikarashi, and H. Ono: Local lattice strain measurements in semiconductor devices by using convergent-beam electron diffraction, *J. Cryst. Growth* 210 (2000) 341-345.
 - 34) S.L. Toh, K.P. Loh, C.B. Boothroyd, K. Li, C.H. Ang, and L. Chan: Strain analysis in silicon substrates under uniaxial and biaxial stress by convergent beam electron diffraction, *J. Vac. Sci. Technol. B* 23 (2005) 940-946.
 - 35) A. Spessot, S. Frabboni, R. Balboni, and A. Armigliato: Strain field reconstruction in shallow trench isolation structures by CBED and LACBED, *Nucl. Instr. and Math. in Phys. Res. B* 253 (2006) 149-153.
 - 36) K. Usuda, T. Numata, T. Irisawa, N. Hirashita, and S. Takagi: Strain characterization in SOI and strained-Si on SGOI MOSFET channel using nano-beam electron diffraction (NBD), *Mater. Sci. Eng. B* 124 (2005) 143-147.
 - 37) K. Usuda, T. Irisawa, T. Numata, N. Hirashita, and S. Takagi: Characterization of in-plane strain relaxation in strained layers using a newly developed plane nano-beam electron diffraction (plane-NBD) method, *Semicond. Sci. Technol.* 22 (2007) S227-230.
 - 38) J. Kulik: Characterization of Gate Dielectrics Using Transmission Electron Microscopy, *Future Fab Intl.* 14 (2003).
 - 39) J.Q. He, A. Teren, C.L. Jia, P. Ehrhart, K. Urban, R. Waser, and R.H. Wang: Microstructure and interfaces of HfO₂ thin films grown on silicon substrates, *J. Cryst. Growth* 262 (2004) 295-303.
 - 40) M. Modreanu, J. Sancho-Parramon, D. O'Connell, J. Justice, O. Durand, and B. Servet: Solid phase crystallisation of HfO₂ thin films, *Mater. Sci. Eng. B* 118 (2005) 127-131.
 - 41) N. Emmanuel and M. Andre: Practical Applications of XRR-XRF Metrology Tool, *CHARACTERIZATION AND METROLOGY FOR ULSI TECHNOLOGY 2005 AIP Conference Proceedings* 788 (2005) 329-332.
 - 42) T. Nakamura, M. Ikeda, S. Muto, and I. Umebu: Characterization of interfacial atomic steps in GaAs/AlAs superlattices by transmission electron microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) 379-381.
 - 43) N. Ikarashi, M. Tanaka, T. Baba, H. Sakaki, and K. Ishida: High-Resolution Transmission Electron Microscopy of AlAs/GaAs Interfacial Structure in the

- <110> Projection, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 2824-2831.
- 44) S. Thoma and H. Cerva: Comparison of the information content in <110> - and <100> -projected high-resolution transmission electron microscope images for the quantitative analysis of AlAs/GaAs interfaces, Ultramicroscopy 53 (1994) 37-51.
- 45) S.G. Kim, S.C. Erwin, B.Z. Noshov, and L.J. Whitman: Electronic versus geometric contrast in cross-sectional STM images of III-V semiconductor heterostructures, Phys. Rev. B. 67 (2003) 121306-121309.
- 46) H. Chen, H.A. McKay, R.M. Feenstra, G.C. Aers, P.J. Poole, R.L. Williams, S. Charbonneau, P.G. Piva, T.W. Simpson, and I.V. Mitchell: InGaAs/InP quantum well intermixing studied by cross-sectional scanning tunneling microscopy, J. Appl. Phys. 89 (2001) 4815-4823.