

試料冷却法を併用したAES深さ方向分析によるSiO₂/Si熱酸化膜の分析

萩原俊弥*・田沼繁夫

(株) ジャパンエナジー分析センター 335 埼玉県戸田市新曾南 3-17-35

(1995年12月7日受理)

試料冷却法を併用したAES深さ方向分析による SiO₂/Si 熱酸化膜の分析について検討を行った。分析時の試料保持温度を常温および -190℃ として、それぞれの温度について電子線電流密度を3段階に変えてデプスプロファイルを取得した。イオン加速電圧は3kVである。また、測定したオージェピークは Si LVV および O KLL である。その結果、常温における深さ分解能は電子線電流密度に依存し、高いほど低下した。一方、試料冷却法を併用した場合には、深さ分解能の値は 3.8~5.8 nm であり、優れた深さ分解能で測定が可能であった。試料冷却法を併用したAES深さ方向分析は電子線照射によるダメージを抑制できる手法と考えられる。

1. はじめに

一般にSiO₂/Si熱酸化膜試料は、オージェ深さ方向分析においてイオン照射位置の調整、スパッタリングレート測定等に用いられており、標準試料的な役割を果たしている。しかし、同試料は電子線照射によるダメージを大きく受けることが知られている¹⁾。そのため、SiO₂/Si試料では電子線の電流密度を小さくするなど測定条件を考慮した分析がなされている。

近年、電子線およびイオンなどを照射した際の熱ダメージを軽減する方法として試料冷却法が注目されている。この手法は液体窒素などで試料を冷却しながら分析を行うものである。最近では高分子材料を用いた電子線ダメージの抑制効果についての報告²⁾がなされている。

本報告では、電子線照射によるダメージを抑制して優れた深さ分解能でSiO₂/Si試料を測定するための測定法について検討した³⁾。

2. 実験

2.1 試料

試料は、Si基板上にSiO₂熱酸化膜が103nm形成されたものである。この試料は、ソニー(株)梶原氏により作製されたものであり、界面の急しゅん性および膜厚は既知である。

2.2 スペクトル測定

SiO₂膜のAESスペクトルを測定した場合、ダメージのない場合にはSi LVVピークは72eVである。電子線照射により表面がダメージを受けた場合には、

酸素の脱離が起こり、Si LVVはケミカルシフトにより89eVになる。したがって、冷却法によりSiO₂膜の電子線照射によるダメージが抑制されたか否かは、Si LVVのケミカルシフトを調べることで判断が可能である。そこで、常温および-190℃の温度で、SiO₂表面の繰り返し測定を行い、Si LVVのケミカルシフトが起こるまでの時間を調べた。

オージェスペクトルの測定条件は、電子線加速電圧:5keV、電子線電流値:0.5μA、ビーム径:10μmφである。この時の電子線電流密度は63.7A/cm²である。測定したオージェピークはSi LVV(59~102eV)であり、エネルギーステップ:0.5eV、Dwell Time:512msである(59~102eVまでの1回あたりの測定時間は約44秒である)。

2.3 デプスプロファイル測定

デプスプロファイルは、試料保持温度を常温および-190℃とし、それぞれの温度について電子線電流密度を0.71A/cm²(電流値:0.05μA、ビーム径:30μmφ)、38.2A/cm²(0.3μA、10μmφ)および63.7A/cm²(0.5μA、10μmφ)と変化させて取得した。分析線にはSi LVV、O KLLを用いた。

測定は積分モードで行い、得られたオージェスペクトルを数値微分し、微分ピークの最大強度と最小強度の差を強度としてデプスプロファイルを求めた。スパッタリング条件は、イオン種:Ar、イオン加速電圧:3kV、イオン入射角:試料法線から55°である。

深さ分解能の定義は、ASTM法⁴⁾に従った。

3. 結果および考察

3.1 スペクトルの繰り返し測定

Fig.1 にSiO₂表面を繰り返し測定したスペクトルを重ねて示す。試料保持温度は、Fig.1-a)が常温、b)は-190℃である。Fig.1-a)が示すように常温の場合には、測定開始から約1分30秒 (Fig.1-a)の破線：繰り返し測定の2回目)でピークが89eVに現れる。そして、89eVのピーク強度は測定回数が増すごとに明確に上昇している。一方、-190℃の場合は、Fig.1-b)が示すように、測定開始から約8分後 (Fig.1-b)の破線：繰り返し測定の10回目)に89eVピークが確認できる。しかし、冷却した場合には89eVのピーク強度は弱く、長時間電子線照射した後の測定でも強度はわずがしか上昇しなかった。

SiO₂ 表面では、電子ビームの照射により酸素の脱離が起こりSiO₂が分解する。これは、電子ビーム照射時の熱エネルギーによると考えられる。この電子線照射によるダメージは、試料を冷却することにより十分に抑制できることが明らかになった。

3.2 デプスプロファイル

電子線電流密度を変えて測定したデプスプロファイルをFig.2に示す。電子線電流密度はa),d) : 0.71A/cm², b),e) : 38.2A/cm²およびc),f) : 63.7A/cm²である。a),b),c)は常温、d),e),f)は-190℃である。

Fig.2-a),b)およびc)が示すように、常温の場合には電子線電流密度が大きくなるにつれてSiO₂とSiの界面までの到達時間が短くなっている。そして、最も早い場合と遅い場合の差は約8分となっている。また、Si LVVの深さ分解能(ΔZ)はa) : 4.2nm, b) : 13.4nm, c) : 17.5nmであった。一方、-190℃でデプスプロファイルを測定した場合は、Fig.2-d),e)およびf)が示すように、界面までの到達時間は0.71A/cm²の場合が最も早く約10分、38.2A/cm²では約13分、63.7A/cm²では約14分であり、常温に比べて界面までの到達時間の差が小さい。そして、Si LVVのΔZは、d)から順に4.9nm, 5.8nm, 3.8nmであり、電子線電流密度の違いによる大きな差は見られなかった。

Fig.3-a),b)は常温で電子線電流密度が38.2A/cm²および63.7A/cm²の場合の試料について、分析後の表面を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した像である。a),b)にはそれぞれAFM像とそれに対応した断面図を示す。Fig.3-a),b)が示すように、分析終了後の表面には直径約14μmφの窪みが見られた。また、断

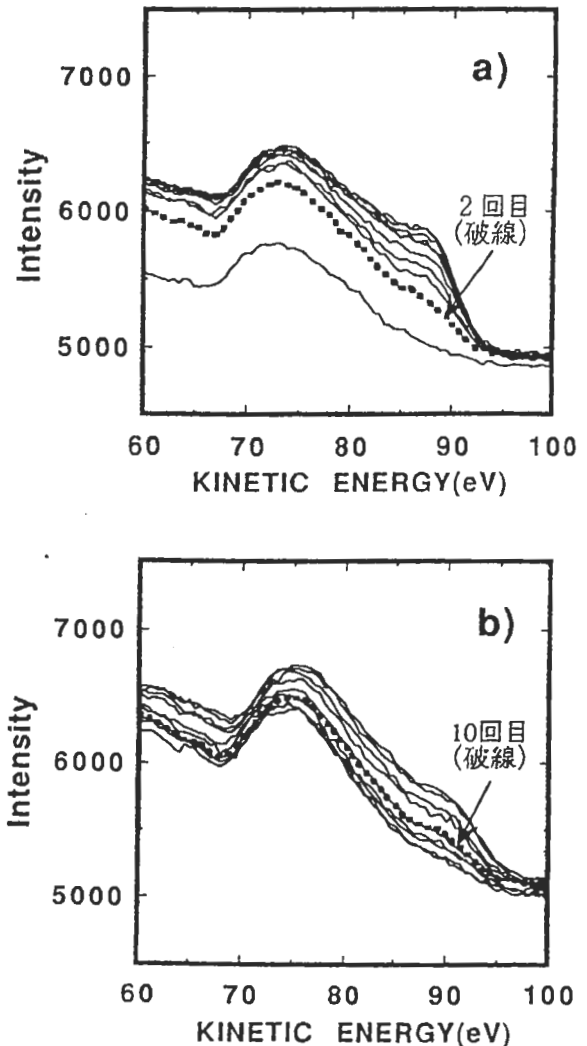


Fig.1 Auger electron spectra of SiO₂/Si specimen obtained by repeat analysis.
Temperature : (a) room temperature , (b) -190 °C.

面図より最も深いところは a)が約24nm, b)が約31nmであった。また、窪みの底面には段差が見られ、a)では約4.5nm, b)では約11nmであった。しかし、窪み以外のスパッタリングされた部分は非常に平坦であった。また、電子線電流密度 : 0.71A/cm²の試料および冷却した試料のすべてについては、窪みが見られず表面はいずれも平坦であった。

一般に、深さ分解能(ΔZ)はイオンスパッタリングにより生成する表面あれやアトミックミキシング、電子の脱出深さ、そして試料表面にもともとある凹凸などの各要因で決定される⁵⁾。さらに、イオンスパッタリングは表面あれやアトミックミ

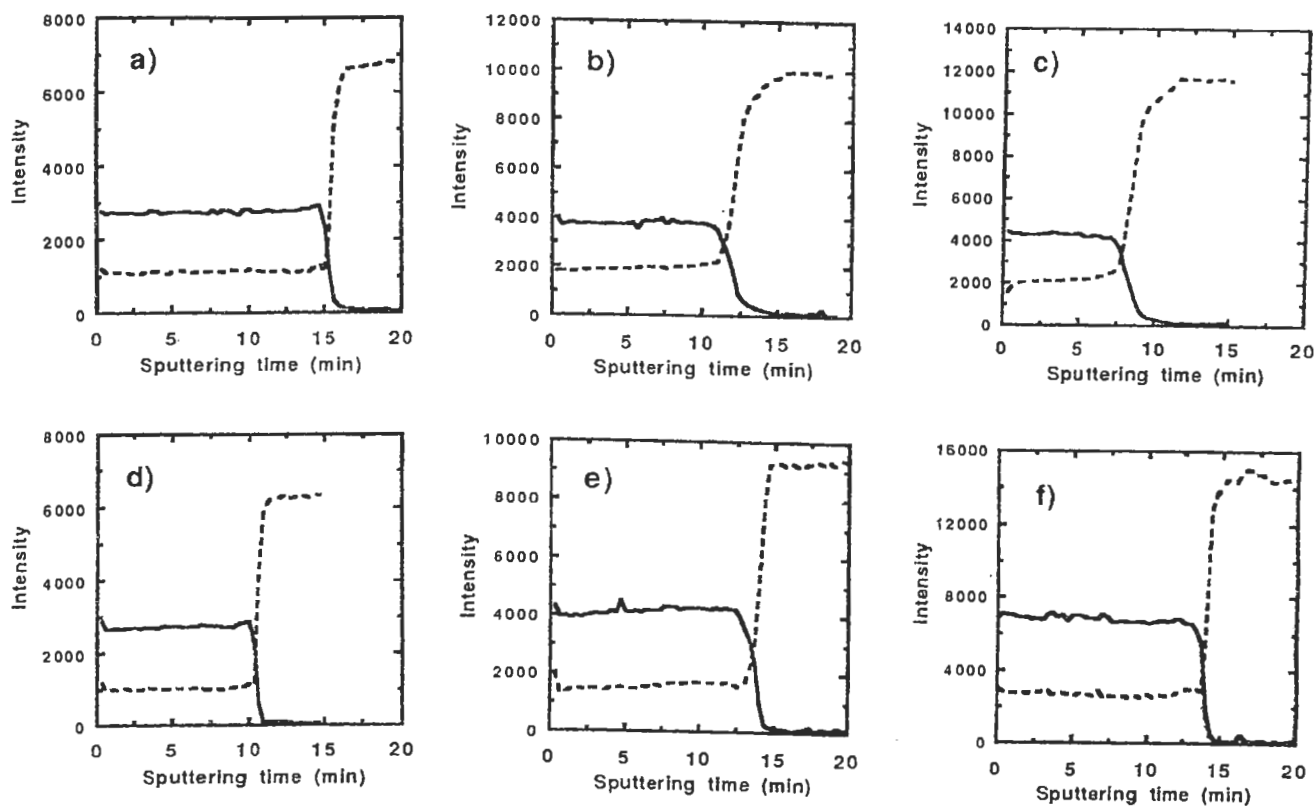


Fig.2 Auger depth profile of a SiO₂/Si film with argon ion sputtering.

Temperature : (a) , (b) and (c) were room temperature, (d) , (e) and (f) were -190°C.

Electron current density : (a) and (d) were 0.71A/cm², (b) and (e) were 38.2A/cm², (c) and (f) were 63.7A/cm².

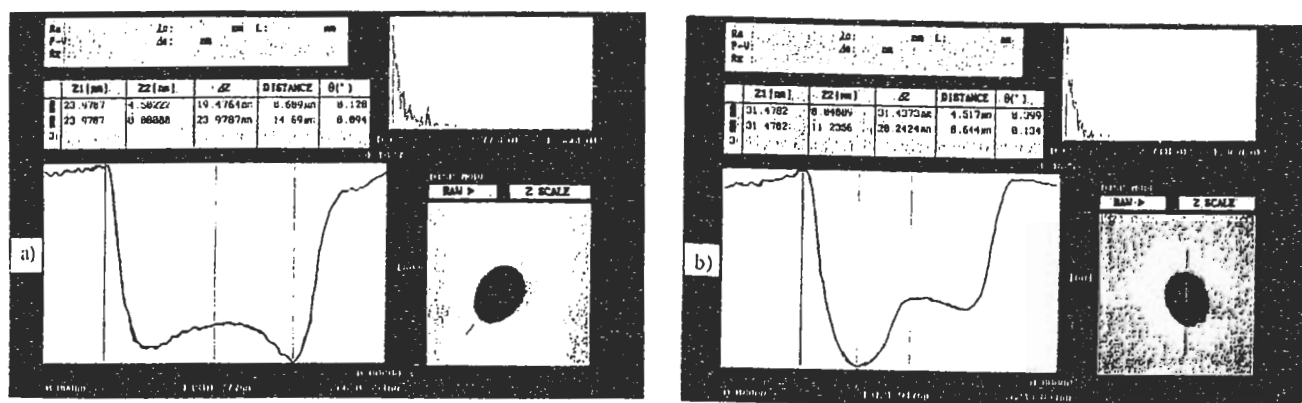


Fig.3 Atomic force microscope image of the specimen surface after ion sputter depth profiling.

Electron current density : (a) was 38.2A/cm², (b) was 63.7A/cm².

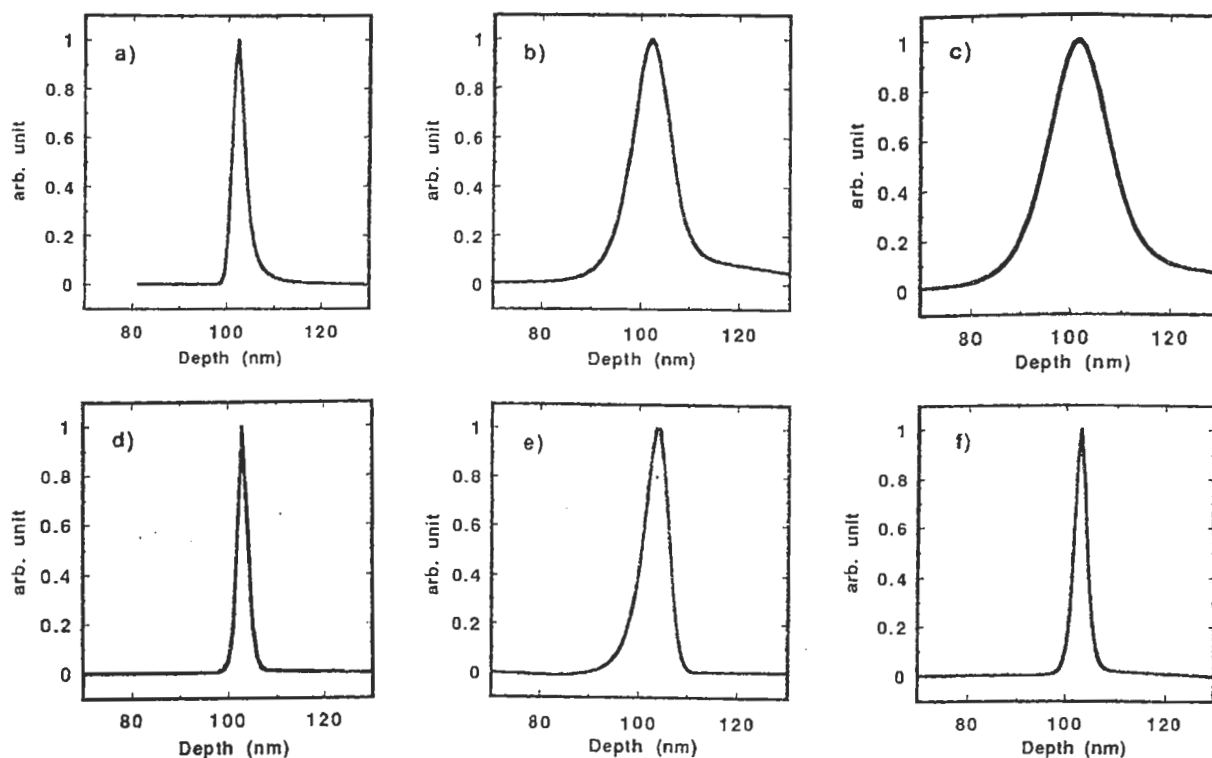


Fig.4 Depth resolution function obtained from the logistic function with differential shape.

Temperature : (a), (b) and (c) were room temperature, (d), (e) and (f) were -190°C .

Electron current density : (a) and (d) were $0.71\text{A}/\text{cm}^2$, (b) and (e) were $38.2\text{A}/\text{cm}^2$, (c) and (f) were $63.7\text{A}/\text{cm}^2$.

キシングの他に、材料および元素によっては界面拡散、表面偏析などを引き起こす場合がある。

ここでは常温および -190°C で得られたデプスプロファイルの界面を解析するために、 SiO_2/Si 界面における深さ分解能関数を求めた。実際には、logistic function⁶⁾を用いてデプスプロファイルのカーブフィットを行った。次に、得られたパラメータを、微分したlogistic functionの式に代入して微分形状を決定した。Fig.4にその結果を示す。Fig.4-a)~c)が示すように、常温の場合には電子線電流密度が大きくなるにつれて、微分形状の半値幅が広がっている。また、その微分形状は非対称であり、中点から深い位置に相当する側ですそを引く形になっている。一方、冷却法では、電子線電流密度が $38.2\text{A}/\text{cm}^2$ の場合の半値幅が他に比べて広がっている。しかし、 $0.71\text{A}/\text{cm}^2$ および $63.7\text{A}/\text{cm}^2$ の半値幅は非常に狭く、常温で電流密度が最も小さい $0.71\text{A}/\text{cm}^2$ とほぼ同じであった。 SiO_2/Si 膜ではスパッタリング後の表面からイオン誘起表面あるいは認められない。したがって、常温での半値幅の広がりには、 SiO_2 膜側では電子線照射により SiO_2 の還元が起これりSi および SiO_x が生成し、それが基板の組成に

近くなることでSi強度が上昇し、半値幅が広がると考えられる。また、Si基板側についてはアトミックミキシングによるものと推察される。そして、常温での微分形状の半値幅が電子線電流密度に依存して広がっているのは、電子線照射部でのアトミックミキシングがイオンおよび電子の相乗効果によって大きくなっていると考えられる。一方、冷却法では SiO_2 膜での還元およびSi基板側におけるアトミックミキシングの両方が抑制されていると考えられる。

4. 参考文献

- 1) 藤原純, 吉原一紘: 表面科学, 8, 148 (1987).
- 2) T. Sekine, N. Ikee, Y. Nagasawa, J. Kikuma: Surface and Interface Analysis 23, 386 (1995).
- 3) 荻原俊弥, 田沼繁夫: 日本分析化学会第43年会講演要旨集, 365 (1994).
- 4) ASTM E673.
- 5) S. Hofmann, Appl. Phys., 13, 205 (1977).
- 6) W.H. kirchhoff, G.P. Chambers, J. Fine: J. Vac. Sci. Technol., 4, 1666 (1986).

Auger Depth Profiling Analysis of SiO₂/Si Film with The Specimen Cooling Method.

T. Ogiwara and S. Tanuma

Japan Energy ARC. Co. Ltd.

3-17-35 Niizo-Minami, Toda, Saitama 335

We have investigated the dependence of the depth resolution in Auger sputter depth profiling with sample cooling method on electron current density using SiO₂/Si film. The electron current densities were 0.71, 38.2, 63.7A/cm². Argon ion having energy of 3.0kV was used for the sputtering. The measured Auger lines were Si LVV and OKLL. In conclusion, the depth resolution of the conventional depth profiling analysis was improved by increasing the electron current density. On the other hand, the specimen cooling method gave excellent analytical results the depth resolution was 3.8 ~ 5.8 nm. This specimen cooling method is applicable to damage it caused by the electron bombardment.

議論

査読者 大村卓一 (松下テクノロジー)
関根 哲 (日本電子)

大村: depth resolution はクレータの底の窪みの大きさに依存しているのではないのでしょうか? この窪みは、電子ビームの当たった位置と考えられます。イオンビームの照射でチャージされやすい条件ほど、同時に照射されている一次ビームによって相殺される効果は大きく現われ、窪みが大きくなって depth resolution が低下しているのではないのでしょうか? 分析領域を raster で設定したらどうなるのか、興味あります。

関根: AFM測定によるエッチングクレータのプロファイルが Fig.3 に出ていますが、プロファイルがこのような形になるのはビーム電流密度のプロファイルがこのような形をしているからだと思います。もし、同じ電流密度でもプロファイルをフラットにできれば、分解能関数の幅は小さくなるのではと感じます。

筆者: ご指摘のようにSiO₂膜の深さ分解能は、スパッタリングした面に形成される窪みの大きさや窪み底面の形状に依存していると考えております。窪みは電子ビーム照射(イオン照射による相乗効果も含まれる)により形成され、窪み底面の形状は電子ビーム電流密度のプロファイルを反映していると思います。さらに、ビームドーズ量(分析時間)も影響を与えていると考えております。したがって、ビームのプロファイルを均一にしたり、実用的には分析領域をラスタースタにする事で窪みは小さくなるか、もしくは形成されなくなり、深さ分解能は向上すると予想しています。今後の実験により明らかにしたいと思います。

大村: 図4の中で立ち上がりの部分は sputter damage による resolution の低下を、立ち下がりの部分は mixing など ion sputter に伴う形状因子による resolution の低下を表わしているのでしょうか?

筆者: 立ち上がりについては、電子ビーム照射もしくは電子ビームとイオンビームの相乗効果により SiO₂の還元が起これり Si および SiO_x が生成し、それらが基板の組成とほぼ等しくなることにより深さ分解能が低下していると考えております。立ち下がりについてはアトミックミキシングによるものと考えております。

大村: ビーム径の測定法および peak 強度の取り方を記述した方がよいと思います。

筆者: ビーム径の設定は装置の自動調整で行い、ビーム径の評価を詳細には行っておりませんが、相対的には大きな問題はないと考えておりますが、論文に示した電子線電流密度の値には誤差が含まれると考えます。ピーク強度の取り方については、本文中に記述いたしました。

大村: 界面に到達するまでの時間に関して、なぜ電流密度が大きいほど早いのでしょうか? なぜ低温にしたときその傾向が逆転するのでしょうか?

関根: 電流密度 0.71A/cm²・温度-190℃では、同じ温度で高い電流密度ほど界面への到達時間が短

くなっています。これは、説明がつかますか？それとも実験のパラツキの範囲内ですか？

筆者：界面に到達する時間が電流密度に依存している理由をいくつか推定しました。①電子線照射部分の温度上昇がスパッタリング収率の増大化を引き起こす。②イオンビームと電子ビームとの相互作用による中性化でスパッタリングレートが増大化する。③電子ビーム照射によるSiO₂の還元により、SiおよびSiO_xが生成し、それらのスパッタリングレートがSiO₂に比べて早いため。以上3点について考えましたが、明快ではありません。この他に考えられることを含め、ご意見等をいただきたい。

また、予想では冷却した場合の界面までの到達時間はほぼ一定か、もしくは電流密度が高いほど少し早くなる程度と考えていました。冷却法の場合、試料の真の温度が問題になってくると考えております。試料の大きさが完全には統一されていないため、温度のパラツキが生じている可能性があります。また、温度は試料ホルダー付近にセットされている熱伝対で測定したものであり、試料温度を直接測っておりません。さらに、今回の実験において再現性を追及しておりません。今後の検討により明らかにしたいと思います。

大村：試料温度は実測でしょうか？

筆者：試料ホルダーを保持する部分に取り付けられている熱伝対によって測定したものです。試料の温度を直接測定したものではありません。

大村：酸素の profile は同じ傾向でしょうか？

筆者：図中では示していませんが、酸素のプロファイルはSiと同じ傾向にあります。

関根：温度-190℃で測定した分解能関数は、電流密度が38.2A/cm²のとき半値幅が最も広く、それより電流密度が高くて低くても半値幅は狭くなっています。これは何が原因と考えられますか？

関根：-190℃・38.2A/cm²のときの分解能関数の形を見ると表面側にテールを引いています。これは対応するデプスプロファイル (Fig.2 e) で酸素強度の低下がかなり事前で始まっていることから来るとは思いますが、この電流密度のときだけなぜこのようなことが起こるのでしょうか？

筆者：今回の実験において、再現性の検討を行っていないため、-190℃・38.2A/cm²のときの分解能関数の広がりの特異的なものかどうかはわかりま

せん。今後の実験より明らかにしたいと思います。考えられる要因の一つに冷却法の場合、試料の真の温度が問題になってくるとは思います。設定した温度よりも実際の温度が高く、それにより分解能関数が広がったことも予想されます。