

技術報告

オージェ電子分光法でシリコン熱酸化膜を測定する際の電子線ダメージ

中村 誠, 鈴木 峰晴¹⁾, 電子材料分科会

富士通株式会社 プロセス開発部 〒211 川崎市中原区上小田中 1015

NTT-AT 株式会社 材料&分析センタ 〒243-01 厚木市森の里若宮 3-1¹⁾

酸化物が電子線照射によって還元されることは、さまざまな機関からの論文等で報告されているため、既知の事項である。しかし、先の表面分析データベース構築のために作成したシリコン酸化膜を各機関で測定したところ、多くの機関のスペクトルデータに電子線によるダメージ(還元)が観察された。今後の実験を進めていくためには、我々の作製した試料に対する臨界ドーズ量を明らかにする必要がある。我々は、臨界ドーズ量を明確にする実験の中で、臨界ドーズ量に加速電圧依存性があることがわかった。つまり、照射電子の加速電圧が低い程、低ドーズ量でダメージ(還元)が確認される事がわかった。

はじめに

酸化物の多くが、電子線を照射することによって、還元されることが知られている。我々は、電子分光スペクトルデータベース構築のために作製した試料の1つにシリコン半導体プロセスの基本材料である、酸化シリコンを選択し、オージェ電子分光法で測定した。しかし、得られたオージェ電子分光スペクトルは、測定者の意に反してダメージ(SiO_2 の還元)が観察されているスペクトルが多く提出された。酸化シリコンに対する電子線ダメージは、投入電子の量(ドーズ量)は、勿論のこと酸化シリコンの膜質(密度、不純物、ストレス等)や試料構造(酸化膜厚等)等に依存していると考えられる。

オージェ電子分光スペクトルを用いて定量分析や化学状態分析を行う際に予期せぬダメージの入ったスペクトルを用いることは、精度の低下を招くため好ましくない。

我々は、分析条件が、電子分光スペクトルに与える効果を検討する実験に先んじて、電子線ダメージの入らない臨界ドーズ量を見積もる試みを行

っているので、途中経過を報告する。

測定方法

使用装置 : PHI 社製 model 670xi

加速電圧 : 3kV, 5kV, 10kV

照射電流 : 13.3nA(ファラデー-カップ値)

入射角度 : 試料法線方向から 30°

照射領域 : 11.6 μm ×10 μm , 5.8 μm ×5.0 μm ,
2.3 μm × μm)

※照射面積を正確に求めるために測定中は、電子を走査させている。

測定範囲 : 50eV~110eV(Si LMM)

測定時間 : 15.2s/cycle

☆ちなみに上記条件下での1cycleあたりのドーズ量は、各々 : 0.17C/cm²(11.6 μm ×10 μm), 0.70C/cm²(5.8 μm ×5.0 μm), 4.7C/cm²(2.3 μm ×2.0 μm)であり、人為的な誤差を極力減らすためにプロファイルモードで測定を行った。

試料

コマツ電子製 p-Si (100) 1 Ω ·cm 基板の上に 50nm

の熱酸化膜を製膜した。なお、酸化膜中の不純物は、予め SIMS を用いて測定を行い、B: $1.3E16$ atoms/cm³, P: $4.0E18$ atoms/cm³, As: $7.0E16$ atoms/cm³ である事を確認している。

ここで、測定前のクリーニングとしての Ar スパッタリングは、実験の考察を複雑にすると考えられるので、あえて行わなかった。(イオン照射ダメージが入った試料に対する電子線ダメージを評価していることになるため。)

結果

Fig. 1 に電子線照射時間と共に酸化シリコンが還元していく様子の代表的な例を示す。(3kV の電子線を $0.17C/cm^2$ ($11.6\mu m \times 10\mu m$) を 1cycle にして、1~100cycle まで照射した Auger スペクトルの変化。)

先の測定方法に示す各照射領域 ($11.6\mu m \times 10\mu m$, $5.8\mu m \times 5.0\mu m$, $2.3\mu m \times 2\mu m$) に対する 1cycle 目のスペクトルを Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 に各々示す。また、同様に 20cycle 目のスペクトルを Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7 に各々示す。ここで、Fig. 2~Fig. 7 の各図中において、実線は 3kV の電子線を照射した際のスペクトル、破線は、5kV の電子線を照射した際のスペクトル、点線は、10kV の電子線を照射した際のスペクトルを各々示している。ここで、全体的に Si LMM のピークエネルギーが、若干ハンドブック値 (SiO_2 :76eV, Si:92 eV) より高運動エネルギー側にシフトしているのは、僅かな帯電の為と考えられている。

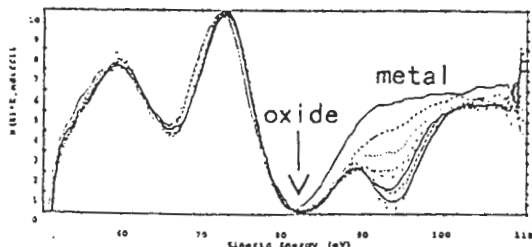


Fig. 1 酸化シリコン薄膜に対して電子線を照射した際に Si LMM オージェピーク形状が変化していく様子。

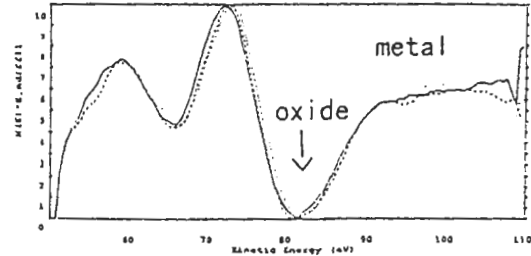


Fig. 2 $0.17C/cm^2$ ($11.6\mu m \times 10\mu m$) の電子を 1 回照射した際の Si LMM オージェ電子スペクトル

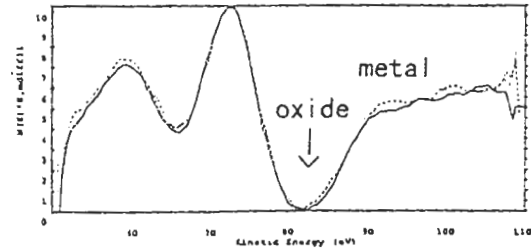


Fig. 3 $0.70C/cm^2$ ($5.8\mu m \times 5.0\mu m$) の電子を 1 回照射した際の Si LMM オージェ電子スペクトル

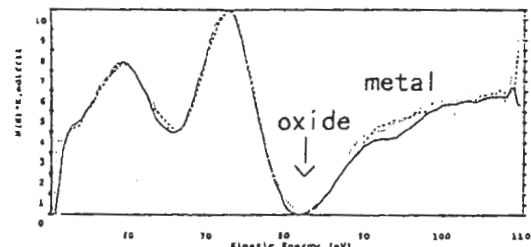


Fig. 4 $4.7C/cm^2$ ($2.3\mu m \times 2.0\mu m$) の電子を 1 回照射した際の Si LMM オージェ電子スペクトル

これらより、何れの結果においても、低加速電圧の電子を使ったほうが、ダメージが入りはじめるのが早いことが判る。また、 $4.7C/cm^2$ の照射のとは、何れの加速電圧においてもダメージが観察されることが判る。(Fig. 4 参照)

ダメージは、 SiO_2 に起因するピークの高エネルギー側が徐々に広がりはじめた後に、次第に Si (metal) に起因するピークが観察されはじめる。(少なくとも PHI670xi のエネルギー分解能の範囲において) この事より、臨界ドーズ量を明示するためには、ダメージの客観的な定義方法を検討する必要がある。(例えば、 SiO_2 に起因するピークの高エネルギー側への広がりが、起きはじめた時を臨界点にするとか完全に還元ピークが出現する時を臨界点とするといった共通定義が必要である。)

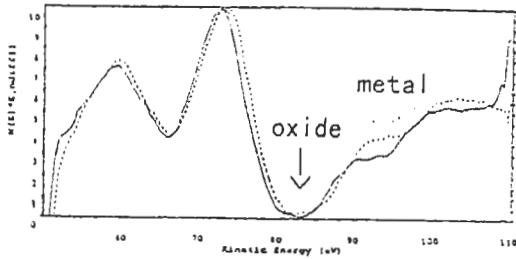


Fig. 5 0.170/cm² (11.6μm×10μm)の電子を20回照射した際のSi LMM オージェ電子スペクトル

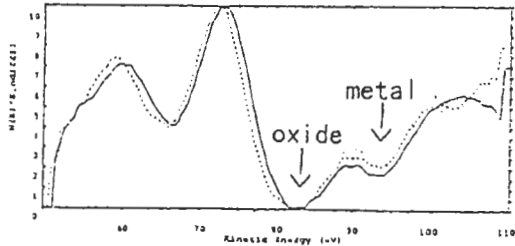


Fig. 6 0.700/cm² (5.8μm×5.0μm)の電子を20回照射した際のSi LMM オージェ電子スペクトル

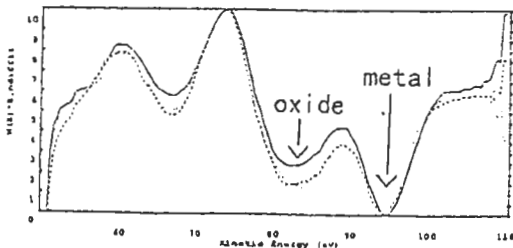


Fig. 7 4.700/cm² (2.3μm×2.0μm)の電子を20回照射した際のSi LMM オージェ電子スペクトル

考察

これまで行われてきている酸化シリコンに対する電子線損傷の実験例を鑑く¹⁾²⁾³⁾とダメージに照射電子のエネルギー依存性が無いと記されている物がある。これらの多くは、前処理としてArスパッタリングを行っていたり、バルク材料または、厚膜(少なくとも数百nm)用いている。実際イオン照射損傷についても言及してある場合もある。

また、酸化シリコンのダメージ軽減に試料を冷却することが効果的であるとの報告もある。⁴⁾

これらをふまえて、電子線ダメージの加速電圧依存性について考えてみる。我々は、今回用いた試料(酸化シリコン)が薄膜(50nm)である事と電子の進入深さの違いが、結果的に電子線ダメージの加速電圧依存性をもたらしたと考えている。つま

り、プローブ電子のエネルギーが低いほど表層を構成している酸化シリコン中で、エネルギーを失う確率が高く、この時失われたエネルギーの一部が熱に変わり、酸化シリコンの還元を促進しているものと考えている。また、薄膜の場合、基板の熱伝導度が大きい(抵抗が低い)ため、酸化シリコンの熱を放熱しているものと想像している。

まとめ

Si 基板上に成膜した酸化シリコンに対する電子線損傷の検討を行った。

これより、

- 1) ドーズ量と共に損傷は、進行する。(機知事項)
- 2) 電子線損傷の進行に照射電子のエネルギー依存依存性が観察された。(低加速電圧で測定するほど低いドーズ量で還元が進行する。)
- 3) 還元の始まりを客観的に定義する方法を確立し、明示する必要がある。

[参考文献]

- 1) ASTM STANDARD E983-84: Surf. Inter. Anal., 10, 173 (1987)
- 2) 藤原純, 吉原一紘, 新居和嘉: 表面科学, 8, 148 (1987)
- 3) B. Lang: Appl. Surf. Sci., 37, 63 (1989)
- 4) 荻原俊弥, 田沼繁夫: J. Surf. Anal., 2, 59 (1996)

査読者との質疑応答

査読者：三浦 薫（トクヤマ）

三浦：スペクトルより還元速度の加速電圧依存性を読み取るのは若干骨が折れます。加速電圧 vs ダメージ(ex. 分解速度、metal/oxide 比)のグラフがあると分かりやすいと思います。

筆者：仰るとおりです。非難を覚悟で言い訳をさせていただきます。本文中にも書いたのですが、現時点でダメージ(還元)の定義がクリアになっていませんので、最終的には、おおせのようにまとめるべきであると考えております。分科会で、ダメージの定義を議論したのちに論文としてまとめたいと考えています。

三浦：かなり微妙なスペクトル変化についての議論ですが、再現性は如何でしょうか。

筆者：加速電圧依存性があるということは、予備実験を含めて複数回確認を取っております。また、斉藤先生（帝京科学大）、関先生（金材技研）が同様の実験を行っており、加速電圧依存性が観察された旨の報告を受けております。今回は、活動報告として纏めました。近いうちに纏めて報告させて頂きたいと思っております。

三浦：測定試料はその都度新しい(未使用)の物と換えられているのでしょうか。還元が熱により促進されると考察されていますが、もし同一試料上で測定位置だけを変えられていけば、測定毎に熱履歴が異なると思いたす。

筆者：今回に実験では、各照射領域毎に試料を交換して、同一チップで、各加速電圧のデータを録りました。なお、同一チップ内での測定は、数ミリ以上離れた箇所を用いました。（アライメントも同様です。）私（中村）の認識では、還元は、「電子照射+昇温」によって還元が起きると考えております。再現実験の過程で、「3kV->5kV->10kV」と実験を行い、次に「10kV->5kV->3kV」と順番を変えて実験を行いましたが、基本的に現象は再現していました。

三浦：酸化膜厚と電子の進入深さが、既報と異なり電子線ダメージの加速電圧依存性をもたらしたと考えられていますが、どちらも AES 電子で検出しているダメージ層厚に比べれば充分厚い(深い)のではないのでしょうか。また、電子と固体の相互作用は加速電圧により異なり、記述の通りエネルギー損失の確率が異なるため熱の発生の程度に違いが出ると考えられますが、と同時に、AES 電子の発生に関しても違いが出るということはないのでしょうか。お教え下さい

筆者：AES 測定時のダメージは、酸化膜の最表層(数原子層)のみで起きていると考えています。これは、同時に Si-KLL スペクトルを見ると以外に還元されていないのです。私(中村)は、照射電子の加速電圧が低いほど薄い酸化膜(今回は、50nm)中で、電子がエネルギーを失う確率が高く、表層の温度上昇が促進されるものと考えております。また、加速電圧が低いほど、内部に入った電子が、表層(超高真空側)に飛び出す確率が高いと思われるので、表層の、実効ドーズ量が高くなっている可能性もあります。「いくらのエネルギーが最も酸化膜に吸収されるのか」と言ったような考えも論文としてまとめる際には踏まえて考察できれば良いかと思っています。また、御指摘の通りオージェ電子の励起確率に加速電圧依存性は、有りますが、直接還元に影響を与えているとは、考えにくい様に思います。(私の勉強不足でしたらお教授ください。)

三浦：厚膜よりも薄膜の方が熱放出しやすい(と解釈しました)とのことですが、熱放出しやすい方が、温度依存性言い換えれば加速電圧依存性が観測され難くなるのではないのでしょうか。

著者：大まかな電子の進入深さを見積もるために試料を Si とすると簡単な計算から 3kV の電子を法線から 30° 傾けて入射した場合約 120nm、同様に 5kV の時は約 290nm、10kV の時は 950nm となり、50nm の酸化膜が電子の進入深さに占める割合が大きくなります。酸化膜中で進入が止められた電子の

エネルギーが熱に変わったと考えたと加速電圧依存性が出るわけです。基板への熱伝導は、加速電圧が変わろうが一定であり、薄い酸化膜自体の温度上昇が加速電圧依存を持っていると考えています。つまり、薄膜の場合は、薄い酸化膜中で停止された電子が温度上昇に寄与し、バルクの場合は、全電子数が、温度上昇に寄与しているのではないかと考えると従来の報告と今回の報告を説明出来るのではないかと思っているところです。もちろん他にも理由があるかもしれませんが、現時点では、頭に浮かんできていません。何か良い説明がありましたら、お教えてください。何分、活動報告ですので、皆さんの忌憚のない意見を聞かせて頂ければ幸いです。