

## 技術報告

SiO<sub>2</sub>の表面清浄化とアルゴンイオン照射損傷中村 誠, 岸田 悟<sup>1)</sup>, 鈴木 峰晴<sup>2)</sup>, 材料別分科会電子材料グループ富士通株式会社プロセス開発部, 鳥取大学工学部<sup>1)</sup>, NTT-AT 材料開発&分析センタ<sup>2)</sup>

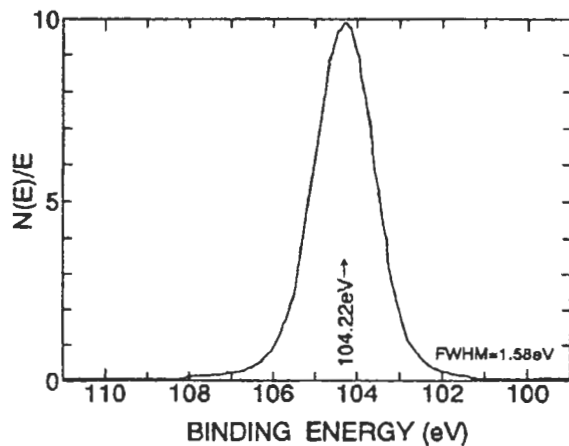
## 1 はじめに

半導体製造技術に不可欠な材料の一つである酸化膜 SiO<sub>2</sub> のオージェ電子分光(AES)スペクトルや X 線光電子分光(XPS)スペクトルを測定することは重要である。しかし, SiO<sub>2</sub> の標準的なスペクトルを得るためには, その表面を清浄化する必要がある。本研究では, SiO<sub>2</sub>の表面清浄化を行い, Ar<sup>+</sup>スパッタによる清浄化において生じる照射損傷について調べた。これらの結果について, 報告を行う。

## 2 実験方法

試料は研究会から供給された SiO<sub>2</sub>(50nm)/Si<sub>sub</sub>(100)である。XPS 測定には PHI5400MC を使用した。主な測定条件を以下に示す; 励起光: MgK α, パワー: 400W, パスエネルギー: 17.90eV, データポイント: 0.05eV/step, 取り込み方向: 試料法線方向から 45°, イオン照射方向: 試料法線方向から 40°。なお, スパッタリング法により試料表面から炭素が除去できるまでの時間は 2, 3, 4kV でそれぞれ 30, 10, 3分だった。

試料の表面は大気中で 400°C で 30 分間加熱することにより, 清浄化された。これらの清浄表面と 2~4kV の Ar<sup>+</sup>でスパッタされた表面を比較することにより, イオン照射損傷の効果は議論された。なお, 大気中加熱は 400°C で 30 分間と 150 分行った。30 分間加熱した試料については XPS 測定を行った。



(a) Si-2p

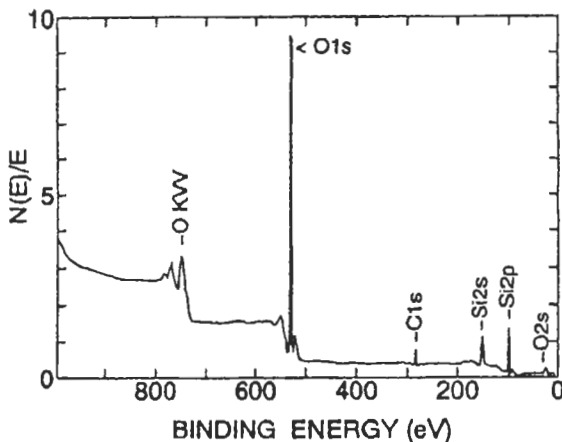
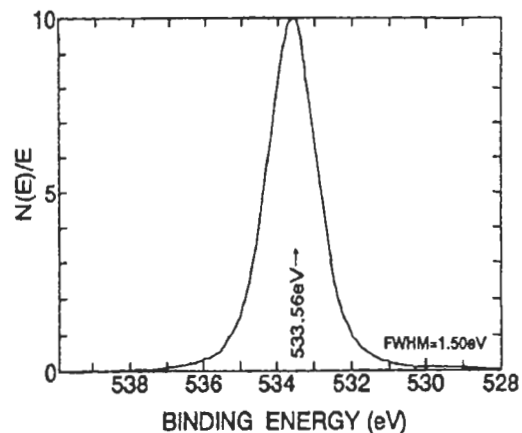


Fig.1 XPS wide spectrum from the surface of SiO<sub>2</sub> specimen heated in air at 400°C for 0.5h.



(b) O-1s

Fig.2 XPS narrow spectra from the surface of SiO<sub>2</sub> specimen heated in air at 400°C for 0.5h.

Table 1 Peak energy, half-width and intensity ratio in various SiO<sub>2</sub> surfaces

treatment surface	peak energy			half-width		area ratio O1s/Si2p	Ar (%)
	element Si2p (eV)	O1s (eV)	O1s-Si2p	Si2p (eV)	O1s (eV)		
as-received (1)	104.2	533.6	429.4	1.5	1.5	3.6	0
as-received (2)	104.3	533.4	429.3	1.6	1.5	3.6	0
heat-treated	104.2	533.6	429.3	1.6	1.5	3.6	0
2kV-etched	104	533.4	429.3	2.2	1.9	3.4	0.2
3kV-etched	104.5	533.9	429.4	2.3	2	3.4	0.5
4kV-etched	104.2	533.6	429.4	2.3	1.9	3.3	0.4

### 3 実験結果と検討

#### 3.1 試料表面の清浄化

図1に400°Cで30分間大気中で加熱処理した試料のXPSワイドスペクトルを示している。

また、図2にこの試料表面からの(a)Si2pと(b)O1sスペクトルを示している。清浄化された試料表面からのSi2pのXPSピーク位置と半値幅は、それぞれ104.2eVと1.6eVであり、O1sのピーク位置と半値幅は、それぞれ533.6eVと1.5eVであった。

表1に未処理(as-received)の試料、大気中加熱処理した(heat-treated)試料、や未処理の試料を2.3, 4kVでスパッタした(2kV, 3kV, 4kV-etched)試料表面からのSi2pとO1sのピークの位置、半値幅と面積による強度比(面積強度比)を示している。表には示していないが、30分間の大気中加熱処理により、未処理表面では9%の炭素が2%以下に減少した。したがって、大気中加熱処理により、SiO<sub>2</sub>表面の不純物炭素は取り除かれることがわかった。さらに、表1に示されるように、Si2pとO1sのピークの位置、半値幅と面積による強度比は、未処理試料の表面の結果と同じだった。これらの結果から、Si2pとO1sの化学結合状態は大気中に放置しても不純物の影響を受けないで変化しないこと、及びSiとOの組成比は変化しないことがわかった。したがって、組成比や構成元素の化学結合状態を議論するとき、未処理の表面を用いてもよいと考えられる。また、試料を大気中に放置すると、炭素不純物が吸着することがわかった。さらに、XPS測定を行っていないが、150分間加熱処理した表面ではAES測定により炭素のピークは観測されなかった。このことは、炭素不純物が大気中400°C、3時間程度

で取り除かれることを示しているかもしれない。

#### 3.2 Ar<sup>+</sup>の照射損傷

表1に示されるように、O1sとSi2pのXPSピークのエネルギー差はなく、イオンの加速電圧が4kV以下ではピーク位置に変化がなかった。これより、ピーク位置にはAr<sup>+</sup>による照射損傷は観測されなかった。

図3にSi2pのXPSピークの半値幅のAr<sup>+</sup>加速電圧依存性を示している。半値幅に関しては、2kVの加速電圧において未処理のSi2pピークの半値幅1.5eVは2.2eVに増加した。Ar<sup>+</sup>の加速電圧が3, 4kVと増加しても、ほぼ一定の2.2eVだった。また、O1sピークの半値幅もAr<sup>+</sup>照射により1.5eVから1.9eVに増加した。加速電圧に対する半値幅の振る舞いはSi2pとO1sピークは同じだった。Si2pのXPSスペクトルから、照射によってSi2pのピークの低エネルギー側が広がり、半値幅が増加することがわかった。

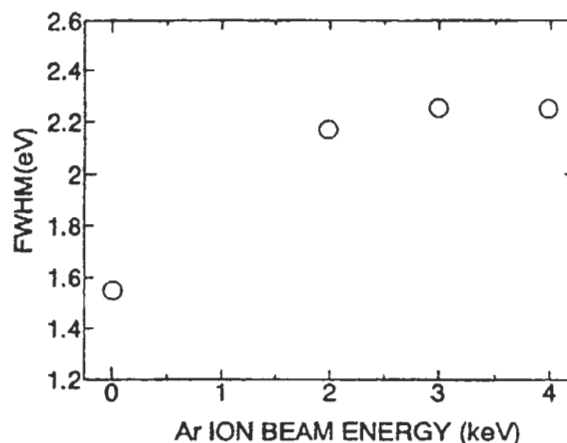


Fig.3 The half-widths of Si-2p as a function of Ar<sup>+</sup> energy

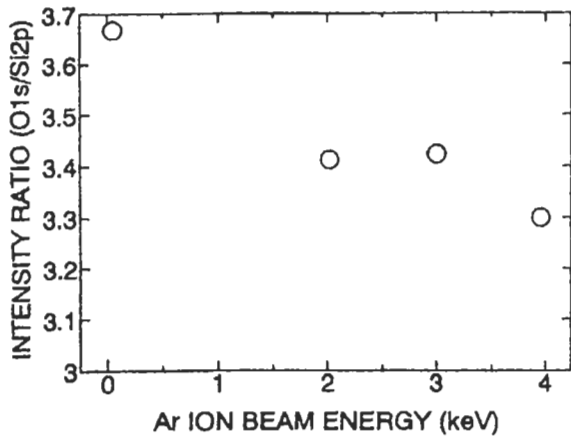


Fig.4 The area intensity ratio of 01s/Si-2p as a function of Ar<sup>+</sup> energy

図4に01s/Si2pの面積強度比のAr<sup>+</sup>加速電圧依存性を示している。面積強度に関しては、図に示されるようにSi2pに対する01sのピーク強度比がAr<sup>+</sup>照射により減少し、加速電圧が増加すると共に減少する傾向にある。これらの結果は、試料表面にAr<sup>+</sup>が照射され、選択スパッタが生じていることを示している。また、試料表面におけるArの組成も表1に示されているが、加速電圧の増加と共に必ずし

も増加しているわけではない。

これらの結果から、Ar<sup>+</sup>照射によって試料表面が損傷を受け、それらはXPSスペクトルにおいて半値幅と面積強度比の変化として現れる。半値幅の増加（特に低エネルギー側への広がり）や01s/Si2pの面積強度比の減少は、試料表面の酸素が選択的にスパッタされ、本来のSiO<sub>2</sub>以外の酸素欠損のSiとOの化合物が生成されたことによると考えられる。より詳細な検討については、損傷を受けた試料表面からのSi2pや01sのXPSスペクトルをピーク分離することなどにより、今後行なう予定である。

#### 4 まとめ

SiO<sub>2</sub>(50nm)/Si(100)試料のXPS測定を行うことにより、試料表面の清浄化とAr<sup>+</sup>の照射損傷について調べた。これらの結果から、SiO<sub>2</sub>を大気中、400°Cで熱処理することにより、炭素などの不純物を含まない清浄な表面が得られることが明らかになった。また、Ar<sup>+</sup>スパッタでは炭素は除去されるが、試料表面に損傷が生じることが、Si2pや01sピークの半値幅の増加や01s/Si2pの面積強度比の減少から確認された。

## Surface Cleaning and Ar<sup>+</sup> Radiation Damage of SiO<sub>2</sub>

Makoto NAKAMURA, Satoru KISHIDA<sup>1)</sup>, Mineharu SUZUKI<sup>2)</sup> and Electronic Materials Group  
FUJITSU LIMITED, Kawasaki, Kanagawa 211, Japan  
Tottori University<sup>1)</sup>, Koyama, Tottori 680, Japan  
NTT-AT<sup>2)</sup>, Atsugi, Kanagawa 243-01, Japan

X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) measurements of SiO<sub>2</sub> specimens were carried out in order to obtain the clean surface of SiO<sub>2</sub> and to clarify the effect of Ar<sup>+</sup> radiation damage. From the results, we found that the SiO<sub>2</sub> surface was cleaned by heating the SiO<sub>2</sub> at 400°C for about 3h in air. Although the carbon on the specimen surface was removed by Ar<sup>+</sup> sputtering, the specimen surface, where the half-widths of Si2p and 01s XPS peaks increased, and the intensity ratio of 01s to Si2p peak area decreased, was damaged by Ar<sup>+</sup> sputtering.

[査読者との質疑応答]

田沼：「また，試料を大気中に放置すると，炭素不純物が吸着することがわかった。」(2 ページ左側下から 8 行目)とありますが，このときの炭素の形状はどのようなものでしょうか？

著者：XPS スペクトルにおける炭素ピーク位置から，炭化水素と炭酸であると考えております。しかし，炭素ピークを無くすことが清浄化の条件であると考えておりますので，炭素ピークの詳細なデータ処理(スペクトルの波形分離など)を行っておりません。

田沼：また，Fig. 1 には炭素のピークが見られますが，これは取り除けない(試料を装置内に挿入するときにつく?)ものなのでしょうか

著者：大気中，400°C，30 分の加熱処理では，炭素量を減少させることができましたが，炭素を完全に取り除けませんでした。しかし，2 時間の加熱処理では，炭素が除去できたことを AES で確認しております。同条件の XPS 測

定では装置の故障のため確認できてはませんが，近日中に調べる予定にしています。本文は経過報告としてまとめました。AES と比較すると XPS の方が若干，感度が高いように思われます(バックグラウンドが小さい分)ので，XPS で確認できたら改めて論文として投稿させていただきます。

田沼：「SiO<sub>2</sub> 以外の酸素欠損の Si と O の化合物が生成. . .」(3 ページ右側上から 7 行目)とありますが，これは実際にはどのようなものであると考えられますか。また，それをどのように実証できるのでしょうか。

著者：Si2p の SiO<sub>2</sub> に帰属されるピークが低エネルギー側にテーリングするもので，俗に言う Si3+ を中としたものです。Si3+ とは，シリコンの 4 つの結合の手のうち 3 つは酸素と結びつき，残りがダングリングボンド，水素またはシリコンと結びついたものと思われま。多分，Ar 照射により，酸素が選択的にスパッタされ，シリコンの結合の一つがダングリングボンドとなったと考えております。