

## シリコン熱酸化膜の電子線照射損傷

関 敬烈、\*中村 誠、吉原 一紘、電子材料分科会

金属材料技術研究所 極高真空場ステーション 〒305 つくば市千現 1-2-1

\*富士通株式会社 デバイス開発部 〒211-88 川崎市中原区上小田中 4-1-1

我々はシリコン熱酸化膜の電子線照射損傷について、照射される電子ビームのエネルギーが低い程、低いドーズ量で照射損傷を受けるという結果について報告している。今回は、同じ条件で作製した試料を用いて、電子ビームの入射角度に依存する電子線照射損傷に関する評価を行い、試料面の法線と電子ビームとのなす角度が大きほど低い入射ドーズ量で照射損傷を受けるという結果が得られたので報告する。また、ビームエネルギー及び入射角度に依存する試料のチャージアップにおける吸収電流変化についても合わせて報告する。

### 1. はじめに

オージェ電子分光(以下 AES)を用いてシリコン酸化膜の測定を行う際には、照射される電子ビームによって損傷を引き起こす。しかし、この様な損傷の機構はその複雑な現象により、物理及び化学的な立場で様々な考察が考えられるが、まだその定量及び定性的な理解がはっきりしていない。ここでは、損傷機構についての定性的な試みを、前回までの電子ビームエネルギー依存性 [1] と合わせて、電子ビームの照射角度変化に伴う損傷の測定結果を報告する。

### 2. 実験方法

実験では電子材料分科会から供給された厚さ 50nm のシリコン熱酸化膜を用いた [1]。なお、測定前のクリーニング等は前回の報告と同じ理由で行わなかった。電子線照射における損傷機構は倍率×50,000 の SEM モードで照射面積約 2.5  $\mu\text{m}^2$  の電子ビームを照射しながら、Si LMM AES ピークの変化を測定した。今回用

いた VG の MICROLAB 310-F はデプス分析の際、連続測定が出来ないため、各測定レベルは各々 1sec 間エッチングモードにしておいてから変化する AES ピークの測定を行なった。すべての実験では、500 回の AES ピーク変化を測定したため、499 回のエッチングモードが必要になり、各データの測定時間は 13.1 sec(12.1 sec の AES 測定時間と 1 sec のエッチング時間；エネルギーウィンドウ：60 eV - 120 eV、測定間隔：0.5 eV、各測定間隔の測定時間：20 msec、繰り返し回数：5 回)である。一つの実験での全測定時間、つまり電子ビームの全照射時間は 6549 sec(13.1 sec\*499 回+12.1 sec)になる。図 1 は実験の簡単な模式図を示す。

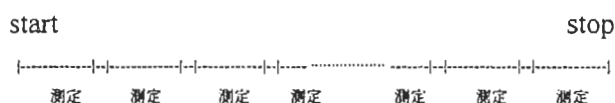


図 1. 実験手順の模式図

### 3. 結果及び考察

図2と図3は各々10 kV及び5 kVの電子ビームを試料表面の法線方向に対して(a) 0°、(b) 30°、(c) 60°の角度で照射しながら測定した Si LMM AES ピークの変化を示す。ここで、10 kV の場合は電子ビーム照射角度により変わる照射面積を考慮に入れて見積もった結果、Si のメタルピークが現れる臨界ドーズ量が各々約(a) 9 C/cm<sup>2</sup>、(b) 3.5 C/cm<sup>2</sup>、(c) 1 C/cm<sup>2</sup>である。しかし、5 kV の場合は今回の実験条件では、前回の報告と同様にその臨界ドーズ量が10 kV の場合より低い事 [1] から正確な値を見積もることができなかったが、その形状の変化からは照射角度が浅いほど損傷が早く始ることが分かる。つまり、浅い角度で電子ビームを照射することにより低いドーズ量で照射損傷が引き起こされる。この様な結果から、低加速電圧の場合及び斜め入射の場合がその損傷の始まりが早いというのは、入射電子が試料中で弾性/非弾性散乱を引き起こす際、試料の最表面の実効ドーズ量が大きくなっているためだと考えられる。

また、図2と図3の全体的なスペクトル形状の変化から、Si のメタルピークが電子ビームの照射に連れてプラス側にシフトし、ある値からそれ以上シフトしないことが分かる。本研究では各ピークの正確な位置についての議論は行わず、この様なピーク位置の変化だけに注目してみる。表1と表2は各々10 kV と5 kV のビームエネルギーに対するビーム電流のファラデーカップによる値(I)及び照射初期での試料吸収電流値(II)を示す。

ビームエネルギー ; 10 kV

| 照射角度    | 0°       | 30°      | 60°      |
|---------|----------|----------|----------|
| 電流値(I)  | -8.61 nA | -9.19 nA | -9.29 nA |
| 電流値(II) | -3.8 nA  | -4.5 nA  | -1.7 nA  |

表1) 各照射角度における試料電流。(I)ファラデーカップによる値。(II)ビーム照射初期段階での試料吸収電流値。

ビームエネルギー ; 5 kV

| 照射角度    | 0°       | 30°      | 60°      |
|---------|----------|----------|----------|
| 電流値(I)  | -11.4 nA | -11.4 nA | -11.4 nA |
| 電流値(II) | +2.6 nA  | +3.2 nA  | +3.6 nA  |

表2) 各照射角度における試料電流。(I)ファラデーカップによる値。(II)ビーム照射初期段階での試料吸収電流値。

表1と表2に示した値から電子ビームと試料表面がなす角度が大きくなると試料吸収電流がプラス側に大きくなることが分かる。これは、試料吸収電流(Ia)が入射電流(Ip)と二次電子電流(Is)を用いて  $I_a = I_p - I_s$  の様に示されることから、角度の増加に伴って二次電子電流が増加し、従って試料吸収電流が減少(即ち、試料からグラウンドに流れる電流が正方向に増加)すると考えられる。この様な傾向は前回の JSA に報告されているチャージアップ問題に関する結果 [2] と一致している。しかし、電子ビーム照射初期段階での電流値(II)はビーム照射を進めていくと共にマイナス側にシフトする。つまり、試料吸収電流がビーム照射と共に増える(言い換えると、二次電子放出が減少する)。この傾向は図2と図3で示した Si LMM AES ピークのシフト傾向及び損傷により現れたメタルのシリコンピークの増加傾向と同じく、初期段階ではその

増分が大きい段々小さくなる。勿論、この結果からのみでは定量的な議論はできないが、定性的な評価として帯電の様子が電子ビーム照射による熱酸化膜の損傷機構と密接な関係があると思われる。これを確認するためには、より定量的な評価が必要であろう。

#### 4. まとめ

今回行われたシリコン熱酸化膜の電子線照射による損傷について、次の様な結果を得られた。

(1) 照射される電子線と試料面とのなす角度が大きい程、損傷の始まりが早いといことが認められる。

(2) 上記の結果と前回のビームエネルギー依存性に関する結果 [1] を合わせて考察してみると、シリコン熱酸化膜の電子線照射による AES 測定はできるだけ垂直のビーム照射角度で高いビームエネルギー(約 10 keV)を用いることが望ましい。

(3) 試料吸収電流の変化と電子線照射に伴うスペクトルの変化との結果からその電子線照射による損傷機構は試料の帯電と関係すると思われる。

#### 参考文献

- [1] 中村 誠、鈴木 峰晴、電子材料分科会、J. Surf. Anal., 2, 398 (1996).  
 [2] 楠神 久人、福島 整、電子材料分科会、J. Surf. Anal., 2, 423 (1996).

#### 議論

査読者 一村 信吾 (電総研)  
 福島 整 (無機材研)

一村: 低エネルギー、斜め入射の方が損傷が大きいという実験結果及び結論には異論がありませんが、このままではあまりに定性的過ぎると思います。私は、Everhart & Hoff の式を使って SiO<sub>2</sub> 膜中でのエネルギー付与量を見積もり、損傷量と比較して良い相関を得ています (S. Ichimura and R. Shimizu, J. Appl. Phys. 50, 6020(1979))。この式で各入射角度に対する SiO<sub>2</sub> 中でのエネルギー付与量を見積もり、その比を、ここに示された critical dose の比と比較して見てはいかがでしょうか。

筆者: 教えて下さいました式を用いまして、各エネルギーの異なる入射角度について SiO<sub>2</sub> 膜中でのエネルギー付与量を見積もった結果は次の様になっております。(10 keV、垂直の付与量を 1 として、比率を求めました。)

| Ep       | 5 keV     |   |     | 10 keV |     |     |
|----------|-----------|---|-----|--------|-----|-----|
|          | 角度 (deg.) | 0 | 30  | 60     | 0   | 30  |
| Ed (付与量) | 4.5       | 5 | 6.6 | 1      | 1.3 | 2.4 |

この計算結果から、エネルギー付与量はやはり低エネルギー程、なお、浅い角度程、大きいということが分かります。この結果を今回の実験結果と比較してみますと、10 keV での各角度におけるエネルギー付与量比率は 1:1.3:2.4 であり、実験結果から見積もった critical ドーズ量の比率とは異なりますが、これは電子ビームの反射率等の違いからであると思われる。

福島: 入射ビームの加速エネルギーが 5keV と 10keV の時で、一次電子の潜り込み深さはどの程度でしょうか。なお、それぞれのエネルギー条件と入射条件の時の、一次電子の反射あるいは散乱効率はその様であると考えておられますか。

筆者: ご指摘下さった内容につきましては、私の勉強が足りないためよく分からないですが、今回の話を進めるためには一次電子の潜り込み深さにおいて、一村様の論文から引用している Everhart & Hoff の式を扱う際の考え方で十分ではないかと思っております。

一村: 表 1 において、試料吸収電流の値が 10kV、30 度入射の場合だけ、傾向がずれた結果になっています。これについても言及して下さい。

筆者: 今回の実験では、5 kV の場合、一定の実験条件において行われたのですが、10 kV の場合は各角度において照射された電流値(ファラデーカップによる値)が異なったからであります。実際に、各角度変化による試料吸収電流だけを測定しますと、10 nA のファラデーカップによる電流値において、-5.6 nA、-4.8 nA、-3.2 nA であります。しかし、この値は測定時間に多少ずれがあるため、正確ではありません。

一村: 図 2 及び図 3 で、ビーム照射に伴うスペクトル位置の変化とは別に、入射角度によってもピーク位置が異なっていることが見受けられます。(例えば、図 2 で 30 度入射の時は、全体に高エネルギー側にシフトしています。)本文中ではこれに関する記述が見られません

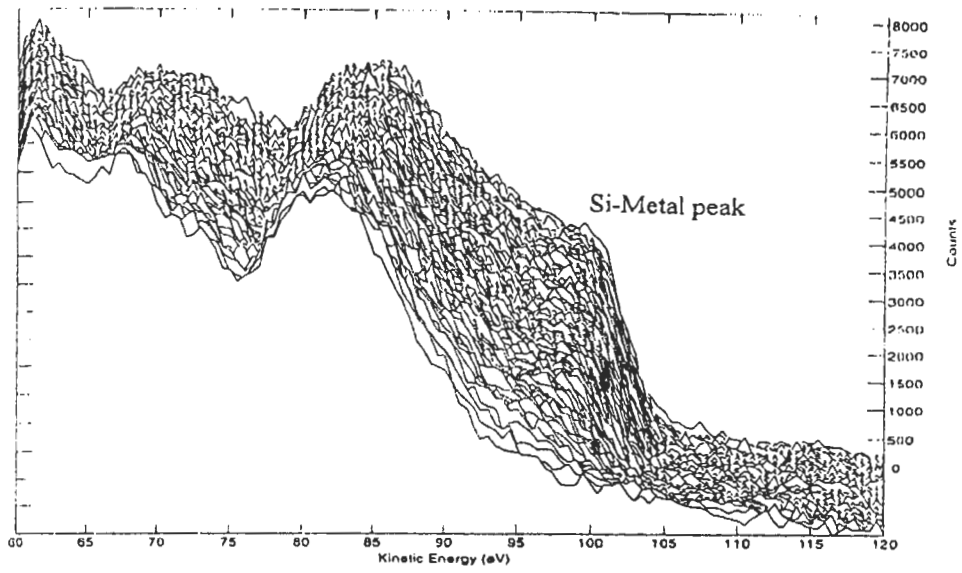
が、その可能な原因(試料セッティングの問題?)についても述べて下さい。

筆者: 試料吸収電流の違いと同じく、図 2 の(b)の場合が(a)より入射電流密度が高いためあります。なお、実験最後のメタルピークの位置は次の表の様になっておりますが、そのシフト値としてはあまりにも大きく、装置の問題であるのではないかと思われませんが、実際に Cu あるいは Ag 等の標準試料を測定して見ますと、そのずれが見られません。ですから、そのシフトの原因としてはチャージアップによるシフトであると考えております。

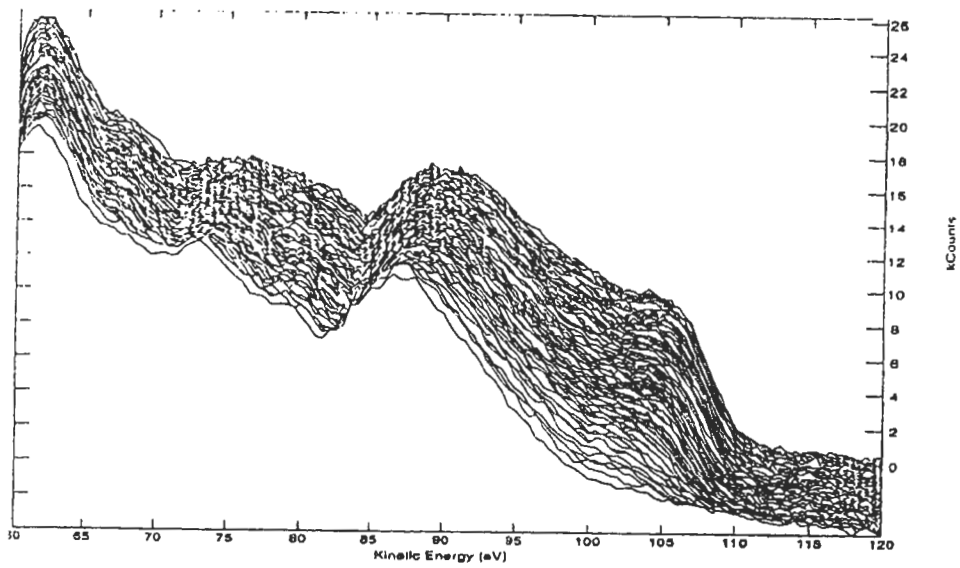
| Ep         | 5 keV |     |    | 10 keV |     |     |
|------------|-------|-----|----|--------|-----|-----|
| 角度 (deg.)  | 0     | 30  | 60 | 0      | 30  | 60  |
| ピーク位置 (eV) | 104   | 102 | 98 | 98     | 105 | 100 |

福島: 垂直入射と斜入射の違いとして、最表面の実効ドーズ量の違いを可能性として挙げておられます。この議論をする為にさらに行うべき実験あるいは検証について、どの様にお考えでしょうか。

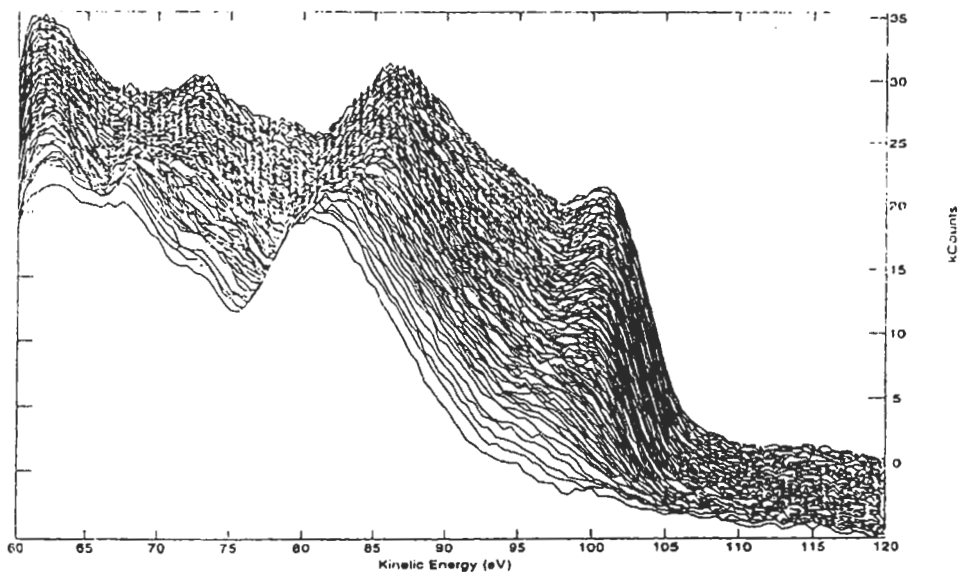
筆者: 今回は実際に行われていない事ですが、例えば、各々の条件において測定が終わったあと、AES 像を測定して見ますと、その違いが分かると思います。



(a) 10 kV - 0°

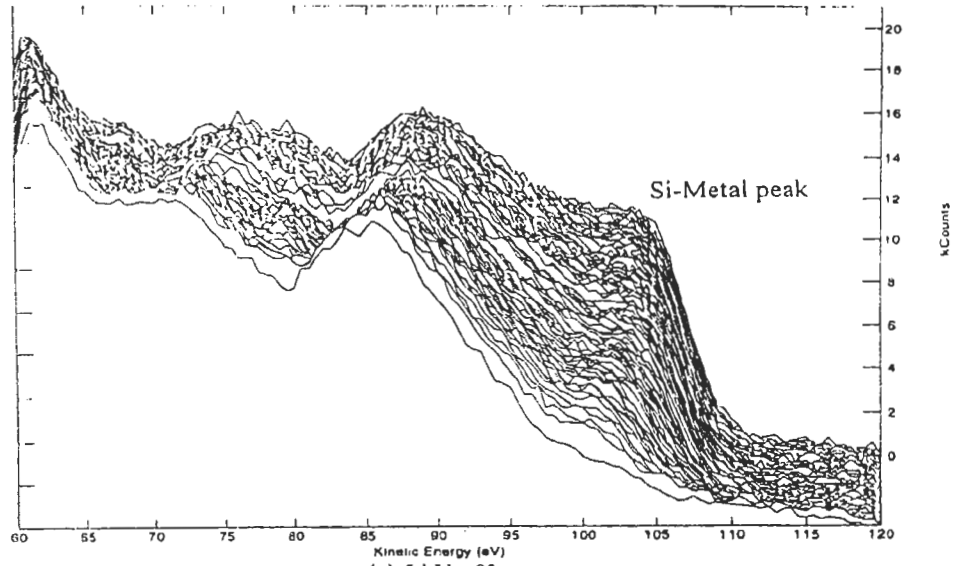


(b) 10 kV - 30°

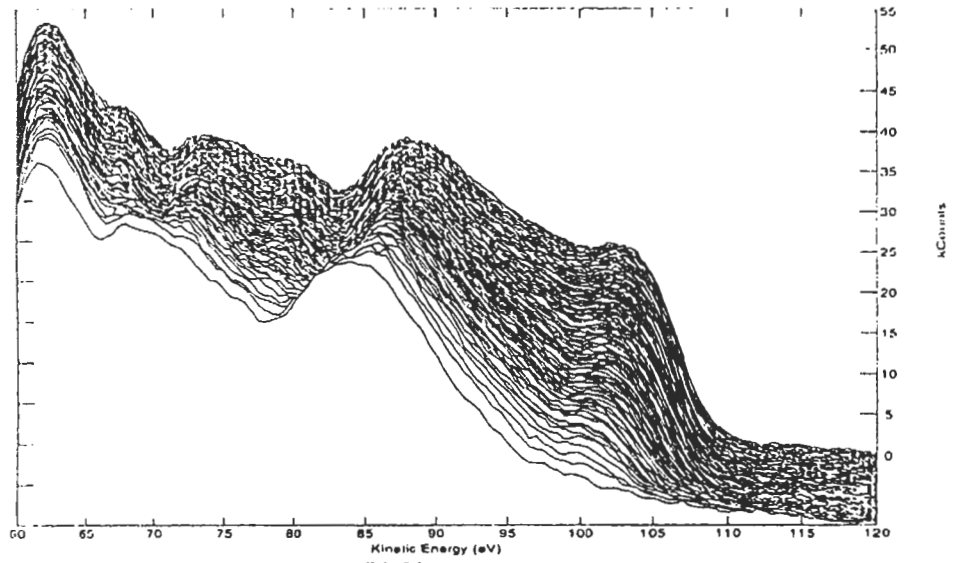


(c) 10 kV - 60°

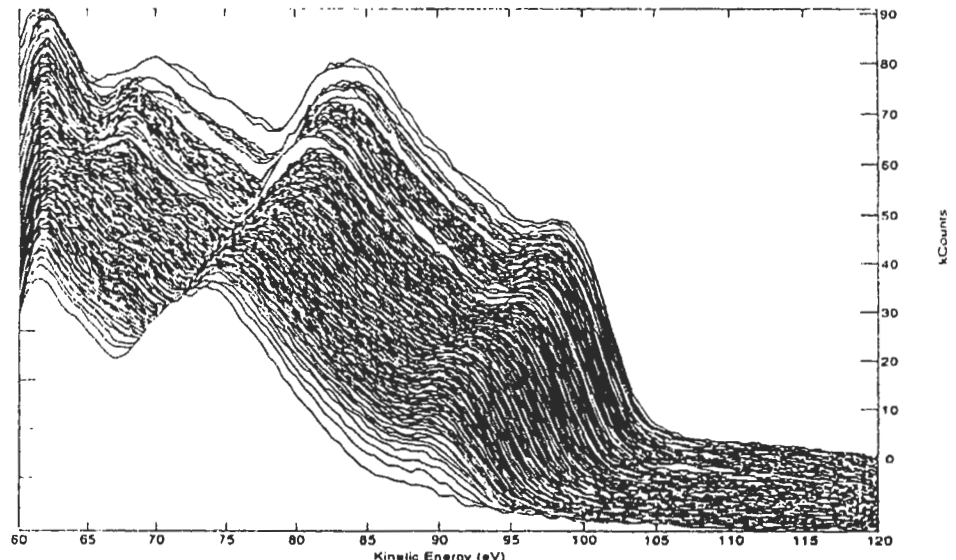
図 2. 10 kV の電子線を照射した時の SiLMM ピークの変化



(a) 5 kV - 0°



(b) 5 kV - 30°



(c) 5 kV - 60°

図 3. 5 kV の電子線を照射した時の SiLMM ピークの変化