

話題

シリコン酸化薄膜の膜厚評価について

黒河 明

電子技術総合研究所 〒305-8568 茨城県つくば市
(1999年5月19日受理)

Thickness Evaluation of Thin Silicon Dioxide

Akira Kurokawa

Electrotechnical Laboratory, Tsukuba 305-8568, Japan
(Received May 19, 1999)

To accurately evaluate the thickness of thin silicon dioxide formed on silicon substrate the combination of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and ellipsometry was used. The XPS is of benefit to evaluate the thickness of thin oxide which is thinner than ten nm, while the ellipsometry gives the accurate thickness for the thicker oxide. With the combination of XPS and ellipsometry, XPS has a good reference which thickness is certified by ellipsometry and ellipsometry has a good measure to evaluate very thin oxide which thickness is estimated by XPS. The problems on the evaluation of thin silicon dioxide are also pointed out.

1. はじめに

シリコン酸化膜はシリコン基板上に膜厚を制御性よく作成できる。またその酸化膜はフッ酸で任意厚さに薄くしていくこともできる。さらに大気中にさらしても膜厚は比較的安定で、とくにオゾンで酸化して作成した酸化膜は大気中に4週間放置してもさらに自然に酸化が進むことのない安定性を示す。現在主として作成している酸化膜は厚さが数 nm 程度のものである。ここではエリプソメリーとXPSの組み合わせによる膜厚評価手法について紹介する。

2. 膜厚評価手法

酸化膜厚の評価法のひとつは XPS である。図 1 に示した Si2p のスペクトルには酸化膜からの Si⁴⁺と基板からのバルクピークがあらわれている。これらの比は酸化膜の厚さに応じて変化する。図中には厚さ 4.2 nm の酸化膜で覆われた試料を 0.5%フッ酸中に浸して酸化膜を次第に薄くしていった試料のスペクトルを示してある。ここで光電子の検出方位は試料面法線である。フッ酸処理による表面荒れに関しては処理後の荒れがないことを AFM で確認しており、XPS 測定における表面荒れの影響はないものと考えている。

膜厚評価法は、まずこのスペクトルから酸化シリコンの信号強度とバルクシリコンの信号強度の比を求め、また厚さのわかっている酸化膜を別途同様に測定し比を求める。また酸化薄膜は密度・組成とも一様であり酸化薄膜と基板の界面は平坦である仮定して、パラメータとして光電子の非弾性散乱距離と検出角と上記信号強度比から膜厚を算出している(図 2)。図からも推察さ

れるとおり被測定酸化膜が次第に厚くなると強度比の変化が小さくなり測定の誤差の影響を受けやすくなる。

もうひとつの酸化膜厚評価法はエリプソメリーである。エリプソメリーは偏光を利用してバルク・薄膜の屈折率・膜厚等を測定する手法である。所有している単波長光型エリプソメリー装置で通常測定している酸化膜厚は比較的厚く数十から数百ナノメートル以上である。これらの厚い酸化膜に対しては膜厚・屈折率を全自動で求めることができる。しかし数nm程度より薄い酸化薄膜の測定は本装置では屈折率を入力しないと求まらずまた測定値にもばらつきが多い。しかしながら多数の測定値の平均を取れば膜厚に応じた値を示す(図 3)。一方前述のXPS測定値はそれに比べるとはるかにばらつきは小さい。エリプソメリーの利点は被測定試料を真空下に置く必要がないので迅速な測定を行える点にある。そこで薄膜におけるエリプソメリーの検量方法として、まず厚い酸化膜をエリプソメリーで値付けしXPSの参照試料とし、ついで薄い試料を複数用意しXPS検量した後もとめた厚さを逆にエリプソメリーに値づけする方法を採っている。

3. 問題点

XPS 酸化膜の厚さの評価は先に述べたように二層モデルすなわち均質な酸化膜と急峻な界面を仮定している。ところがシリコン酸化膜は界面付近には遷移層があって組成遷移層は数原子層以内であるが構造遷移層は 1nm にも及ぶことが知られてきた。これは酸化膜の厚さがこの遷移層に比べて十分に厚いときには問題にはならな

いが厚さ数 nm の酸化膜を評価するときには無視できなくなってくる。

さらにこの遷移層を含めた酸化膜自体も作成法によって変わりうる。図 4 は検出方位が法線から 75 度の Si2p スペクトルであり試料は図 1 に示したものと同一のものである。これらの試料は酸素

雰囲気中で酸化して作成したものであるが、オゾンで酸化した試料は図 1 のあるスペクトルとは一致しても図 3 のスペクトルとは一致しなかった。これは作成法によって酸化膜の組成や密度が異なることを意味しており現在も解析中である。

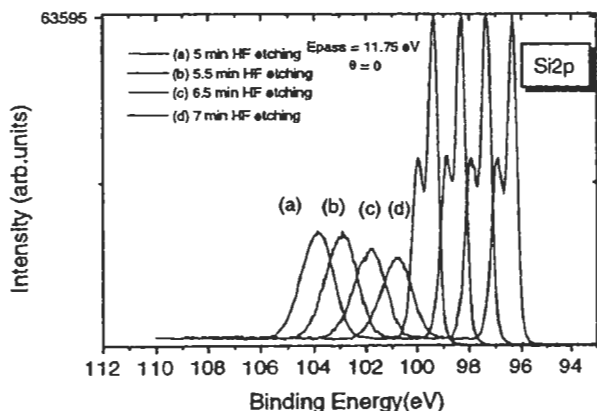


Fig.1. Si2p spectra of SiO₂(4.2 nm)/Si samples which were dipped into 0.5% HF solution for (a) 5 min, (b) 5.5 min, (c) 6.5 min and (d) 7 min. Detection of photoelectrons was surface normal. Plots (b) to (d) are shifted.

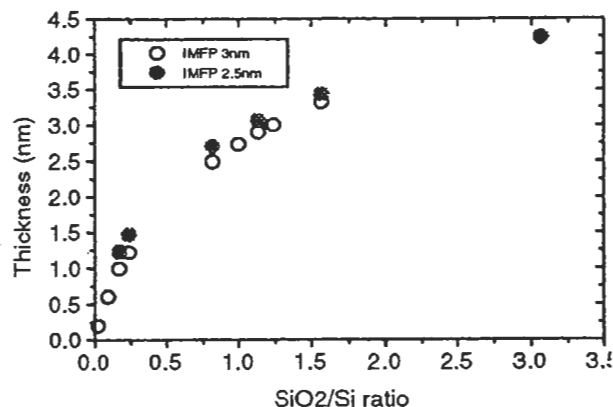


Fig.2. Estimated thickness of oxide layers of SiO₂/Si as a function of the ratio of Si⁴⁺ intensity to Si bulk intensity. Two series of plots were calculated for two Inelastic Mean Free Path (IMFP) of 3 nm and 2.5 nm.

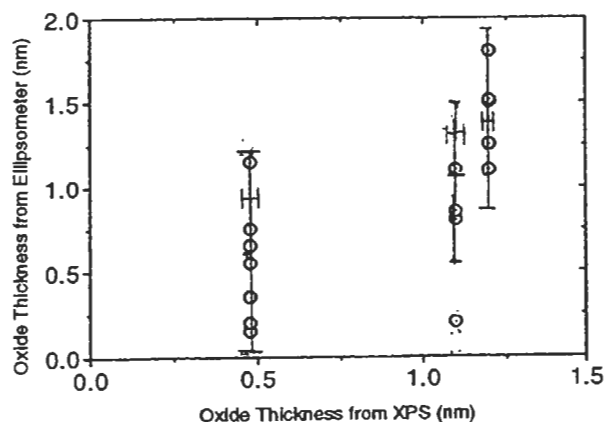


Fig.3. Estimated thickness of oxide layers of SiO₂/Si by XPS and by ellipsometry. Note that XPS gives little error bar on estimated thickness.

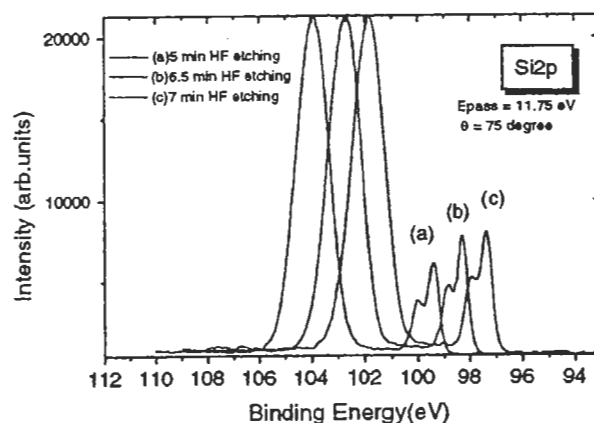


Fig.4. Si2p spectra of SiO₂(4.2 nm)/Si samples which were dipped into 0.5% HF solution for (a) 5 min, (b) 6.5 min and (c) 7 min. Detection of photoelectrons was 75 degree from normal.