

## SiO<sub>2</sub>/Si 多層構造の X 線光電子分光法による評価

大濱 敏之、原田 知巳、田中 武、川畑 敬志  
広島工業大学工学部電子工学科  
〒731-5193 広島市佐伯区三宅 2-1-1  
E-mail : ohama@cc.it-hiroshima.ac.jp

(2000年1月4日受付、2000年1月17日掲載決定)

差分法を用いた X 線光電子分光法(XPS)により SiO<sub>2</sub>(200 Å)/Si(200 Å)の多層(5 層)構造を Ar スパッタエッチング (1.5kV, 20mA) を用いてその界面構造を評価した。差分法は XPS による測定とエッチングを繰り返し行い、エッチング前後の情報を差し引きすることでエッチングされた層のみのデータを得ようとするものである。この方法は X 線光電子脱出深さ以下の Ar エッチング膜厚において、急峻な界面構造の評価が可能である。

## Characterization for SiO<sub>2</sub>/Si Multilayer by X-ray Photoelectron Spectroscopy

Toshiyuki OHAMA, Tomomi HARADA, Takeshi TANAKA, Keishi KAWABATA  
Department of Electronics, Hiroshima Institute of Technology  
2-1-1, Miyake, Saeki-ku, Hiroshima, 731-5193  
E-mail : ohama@cc.it-hiroshima.ac.jp

(Received January 4, 2000; accepted January 17, 2000)

In-depth profiles of the SiO<sub>2</sub>(200 Å)/Si(200 Å) multilayer were characterized by difference method for X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using Ar sputter-etching (1.5kV, 20mA). The difference method is how to treat photoelectron signals of XPS spectra obtained from a sputter-etched layer by taking into account of signals of XPS spectra before and after sputter-etching. In the case of examining sputter-etched layer less than electron escape depth, It is possible to characterize abrupt interface structures by using the difference method.

### 1. はじめに

集積回路の高集積化に伴い Si-MOS トランジスタのゲート膜厚は、更に薄い膜が必要になると考えられる。これに伴い SiO<sub>2</sub>/Si 界面の評価精度の向上が要求されている。X 線光電子分光法 (XPS) による多層膜構造の評価はこれまで単層膜の評価を基に Ar エッチ後の表面を分析することによって行っていた。この方法を従来法(Conventional method)と呼ぶことにする。従来法では、多層膜のような急峻な界面評価が困難であった。著者等は SiO<sub>2</sub>/Si 単層界面の評価において差分法(difference method)を提案し、その方法は XPS において光電子脱出深さ以下の Ar エッチング膜厚を検討する場合において有効であることを明らかにした<sup>1)</sup>。本研究では、SiO<sub>2</sub>(200 Å)/Si(200 Å)の多層(5層)構造評価において、XPS による Ar スパッタエッチング (1.5kV, 20mA) より得られたデプスプロファイルを元に差分法を適用し、界面構造を評価した。

### 2. 差分法

1 回のエッチング膜厚が光電子脱出深さより薄いあるいは同程度の場合において、通常の Ar スパッタエッチングと XPS による測定とを交互に行い深さ方向の情報を得る方法では、下地層からの光電子信号を含むため、界面層の特定が困難である。我々が提案する差分法は、XPS による測定とエッチングを繰り返し行い、エッチング前後の情報を差し引きすることでエッチングされた層のみのデータを得ようとするものである。第  $n+1$  層目のみからの光電子強度を、 $n+1$  回目のエッチング前後の光電子強度から次の関係を用いて算出した。

$$\int_0^d K \cdot F \cdot n(nd+x) \cdot \sigma \cdot \exp\left(\frac{-x}{\lambda \cos \theta}\right) dx$$

$$= I_n - I_{n+1} \cdot \exp\left(\frac{-d}{\lambda \cos \theta}\right) \quad \dots (1)$$

$I_n$  :  $n$  回のエッチング後に測定した光電子強度

$K$  : 装置に関する定数、分光器関数及び光

電子エネルギーと電子軌道の性質に依存する係数

$F$  : X 線強度 (一定)

$n(x)$  : エッチング深さ(絶対深さ) $x$  方向の原子濃度

$\sigma$  : 光イオン化断面積

$\lambda$  : 光電子脱出深さ

$\theta$  : 試料の法線と光電子脱出方向の角度

$d$  : エッチングによる一層分の厚さ

### 3. 実験方法

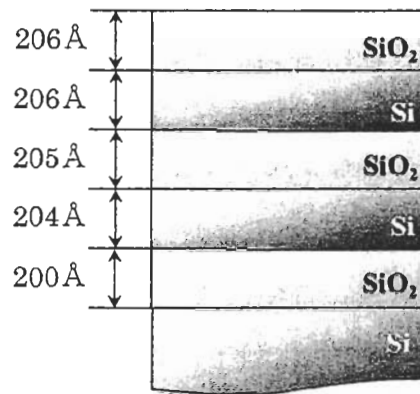


Fig.1 Structure of the multilayer film.

#### 3-1. 試料

今回測定した試料の SiO<sub>2</sub>/Si 多層(5層)構造薄膜<sup>2)</sup>は、純粋な SiO<sub>2</sub> と Si のターゲットを用いた rf マグネトロンスパッタ法で作製されたもので、各層の厚さは 203 ± 3 Å (Fig.1)、表面積は 5 × 5mm<sup>2</sup> である。

#### 3-2. XPS による測定

Table I Sputter-etching conditions.

Sputter-etching gas	Ar
Voltage	1.5 [kV]
Current	20 [mA]
Sputter time $t$	15 [sec]

X 線源として MgK  $\alpha$  (1253.6eV) を用いた X 線光電子分光法 (XPS) 装置を使用し、Ar スパッタエッチング(1.5kV, 20mA)と Si<sub>2p</sub> の光電子強度の測定を繰り返し行った。エッチング条件を Table I に示す。XPS による分析面積は 5 × 5mm<sup>2</sup>(装置の分析可能な面積は 10mm  $\phi$ )、エッチング面積は 5 ×

5mm<sup>2</sup> である。また、エッチングを均一に

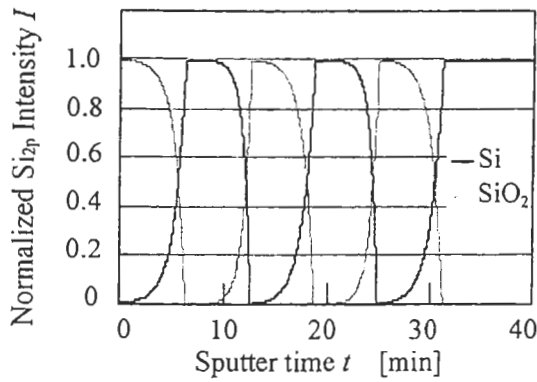


Fig. 2 Simulation data for conventional method.

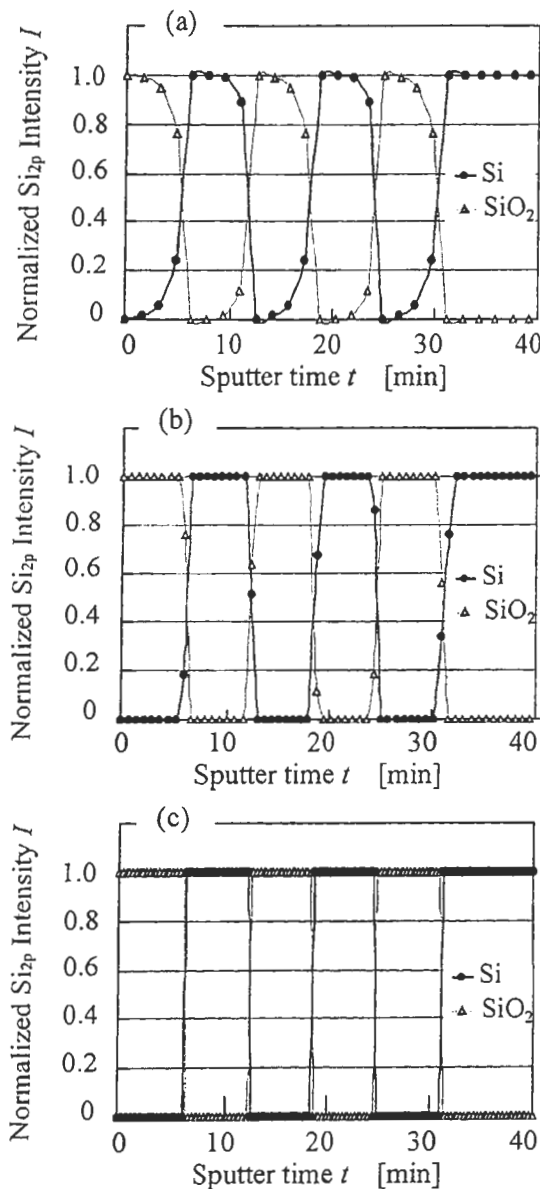


Fig. 3 Simulation data for difference method (a)  $d > \lambda$  ( $d=50 \text{ \AA}$ ), (b)  $d = \lambda$  ( $d=23 \text{ \AA}$ ), (c)  $d < \lambda$  ( $d=10 \text{ \AA}$ ).

行うために試料を回転させながらラスタスキャンを行った。エッチングによる一層分の厚さ  $d$  は、SiO<sub>2</sub> と Si の各層の厚さをエッチング回数で割って計算したところ、8~10 Å となった。

#### 4. 結果と考察

##### 4-1. シミュレーション結果

実際の試料と同様な各層の厚さが 200 Å の SiO<sub>2</sub>/Si の多層(5 層)構造を想定し、従来法によるシミュレーションを行った(Fig.2)。またそれを基に、SiO<sub>2</sub> 中の Si からの光電子脱出深さ  $\lambda_{SiO_2}=35 \text{ \AA}^3$ 、Si 中の Si からの光電子脱出深さ  $\lambda_{Si}=23 \text{ \AA}^3$ 、 $\theta=0^\circ$  として式(1)を用い、差分法を用いて計算した結果を Fig.3 に示す。エッチング膜厚  $d$  が光電子脱出深さ  $\lambda$  (ここでは Si 中の Si からの光電子脱出深さ:  $23 \text{ \AA}^3$ ) に対して(a)大きい場合 ( $d=50 \text{ \AA}$ )、(b)同じ場合( $d=23 \text{ \AA}$ )、(c)小さい場合( $d=10 \text{ \AA}$ )についてシミュレーションを行った。ここで、シミュレーションによるデプスプロファイル(Fig.2, Fig.3)において、SiO<sub>2</sub> は SiO<sub>2</sub>/Si 5 層構造の第 1 層(SiO<sub>2</sub> 層)で初めに得られる光電子強度を基準に、一方 Si は第 2 層(Si 層)で初めに得られる光電子強度を基準にして縦軸を規格化した。

Fig.3 (a)  $d > \lambda$  の場合では Fig.2 の従来法と比べて著しい変化は認められないが、Fig.3 (b)  $d = \lambda$ 、Fig.3 (c)  $d < \lambda$  の場合では次第に界面の傾きが大きくなり、界面がより明確になることが分かる。

##### 4-2. 測定結果

XPS により得られた各スパッタ時間における Si<sub>2p</sub> スペクトル(Fig.4)をガウス波形により SiO<sub>2</sub> と Si の波形に分離し、従来法によるデプスプロファイルを作成した(Fig.5)。シミュレーション結果(Fig.2)に比べ実測値(Fig.5)は、界面のエッチングにおいて不均一性がみられる。

次に、 $\lambda_{SiO_2}=35 \text{ \AA}^3$ 、 $\lambda_{Si}=23 \text{ \AA}^3$ 、 $\theta=0^\circ$  として式(1)を用いた差分法によるデプスプロファイルを示す(Fig.6)。ここで、実測値によるデプスプロファイル(Fig.5, Fig.6)

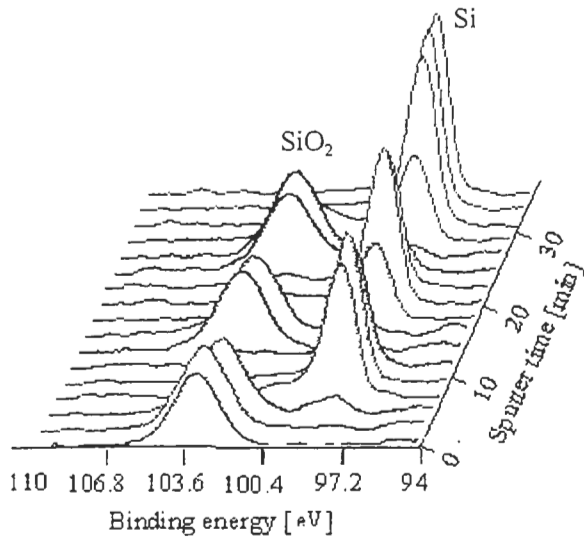


Fig.4 XPS Si<sub>2p</sub> spectra for SiO<sub>2</sub>/Si multilayer.

では、値が離散しているため基準値を設けられず、平均して光電子強度が1になるように Si と SiO<sub>2</sub> の縦軸を規格化した。

Fig.6(a)  $d > \lambda$  の場合は Fig.5 のデータを6点おきに、(b)  $d \approx \lambda$  の場合は3点おきに、(c)  $d < \lambda$  の場合はすべての点についてそれぞれ差分法を適用した。ここで、エッチング膜厚  $d$  は(a)  $d \approx 48 \text{ \AA}$ 、(b)  $d \approx 24 \text{ \AA}$ 、(c)  $d \approx 8 \text{ \AA}$ となる。Fig.6 (a)  $d > \lambda$  の場合では、界面の傾きは Fig.5 の従来法と同程度である。Fig.6 (b)  $d \approx \lambda$  の場合、Fig.6 (c)  $d < \lambda$  の場合では共に従来法に比べて界面付近の傾きが急峻になり、SiO<sub>2</sub>/Si の界面がより明確になる。

Fig.7 は、差分法を用いたシミュレーション結果(Fig.3)と実測値(Fig.6)より求めた SiO<sub>2</sub> と Si の表層から数えて第1界面の傾き  $dI/dt$  とエッチング膜厚  $x_0$  の関係を示したものである。Fig.7 から、エッチング膜厚が薄いほど界面の傾きが大きくなり、実測値とシミュレーション曲線がよく一致していることが分かる。

### 5. まとめ

SiO<sub>2</sub>/Si 多層構造において、XPS を用いた差分法は従来法に比べ、急峻な界面を評価することができた。また、差分法は光電子脱出深さに比べてエッチング膜厚を十分薄くすることにより界面の傾きが急峻になることが分かった。

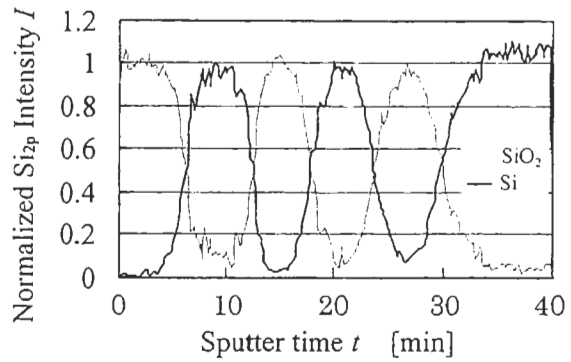


Fig. 5 Conventional method.

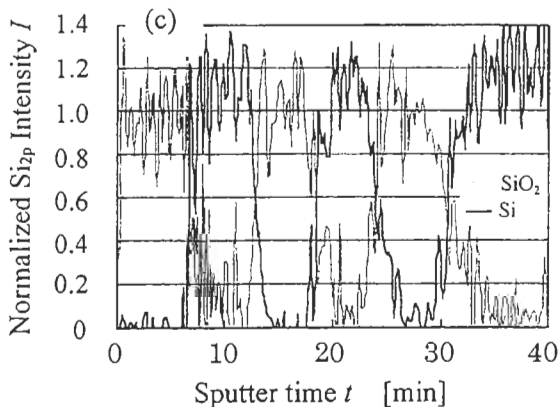
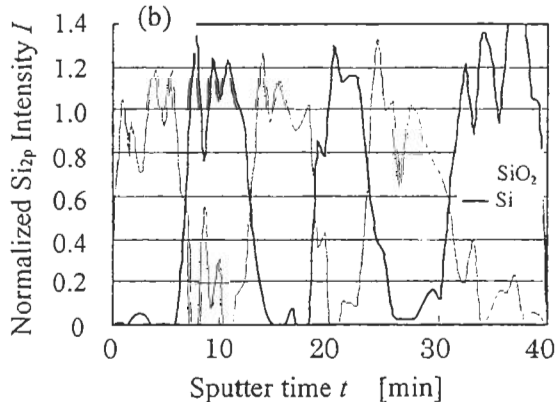
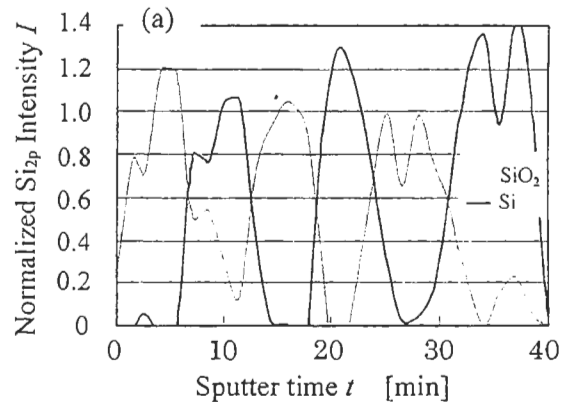


Fig. 6 Difference method. (a)  $d > \lambda$  ( $d \approx 48 \text{ \AA}$ ), (b)  $d \approx \lambda$  ( $d \approx 24 \text{ \AA}$ ), (c)  $d < \lambda$  ( $d \approx 8 \text{ \AA}$ ).

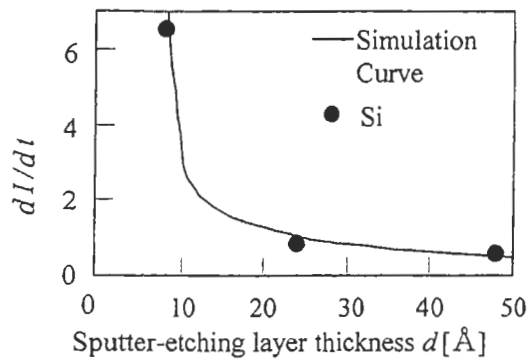


Fig. 7  $dI/dt$  as a function of sputter-etching layer thickness.

[ 文 献 ]

- 1) 井谷誠、田中武、川畑敬志：真空 38, 766 (1995).
- 2) I.Kojima, N.Fukumoto, T.Fujimoto, B.Q.Li and H.Tanaya, J. Surf. Anal. 5, 22 (1999).
- 3) A.Ishizaka, S.Iwata, and Y.Kamigaki, Surf.Sci. 84, 355 (1979).

[ 謝 辞 ]

本研究に用いた SiO<sub>2</sub>/Si 多層膜を提供して頂いた物質工学工業技術研究所、小島勇夫氏に深謝いたします。

査読者：井上雅彦氏（摂南大）

大濱さんの論文拝見いたしました。現在ではスペクトル測定中にエッチングをストップできる装置が普通になってきていますので、差分をとる手法は S/N の問題さえ解決できれば非常に有力だと思います。

- 1) アブストのところで「一層前の…」とありますが、これは「一層後ろの…」、あるいは「一層奥の…」とすべきでは？

ご指摘の通りです。しかし、「一層前の…」 「一層後ろの…」 という表現ではエッチング 1 層分の情報を差し引いているようにとられやすいようです。実際には、エッチング後に得られる情報を差し引いていますので、「エッチング前後の情報を差し引いて…」 と改めました。

- 2) 「Ar スパッタエッチング (1.5kV,

20mA)」とありますが、これは「20  $\mu$  A」の間違いではないですか？

文中及び Table I に示したエッチング条件は、エッチングに用いたイオンガンの加速電圧 (1.5kV) とフィラメント電流 (20mA) のことです。ご指摘なのはイオン電流のことだと思いますが、今回測定していません。

- 3) 1.はじめのところで「評価向上が要求されている」→「評価精度の向上が…」

ご指摘の通り表現を改めました。

- 4) シミュレーションではミキシング効果は考慮されていないようですが、今後、ミキシング幅との関係も考慮されると良いと思います。

今回、膜厚 200 Å の純粋な Si/SiO<sub>2</sub>5 層構造を想定してシミュレーションしましたので考慮していません。今後の検討課題にしたいと思います。

査読者：鈴木峰晴氏 (NTT-AT)

深さ方向の有限距離間隔でスライスして各層毎の情報のみを抽出しようとする試みで興味深く、汎用的な手法になりうる可能性があると思います。

- 1) 組成が変化する多層構造の場合は  $\sigma$  は一定ではなく、深さの関数になるはずですが、シミュレーションや実データの解析では考慮されていますか？

ご指摘の通りです。今回は深さ方向に対して  $\sigma$  は一定としてシミュレーション及び測定値の解析をおこないました。それに関しては今後の検討課題としたいと思います。

- 2) (1) 式の K の定義があいまいです。「電子のエネルギー」というのは分析器の透過関数に相当するものでしょうか。また、原子軌道に依存する定数というのはなんでしょうか？

「装置に関する定数」と「分光器関数」、「光電子エネルギーと電子軌道の性質に依存する係数」をまとめて定数 K としました。「原子軌道」というのは「電子軌道」の間違いでした。文中の語句も訂正しました。

- 3) 実験時の XPS の測定面積とイオンスパッタリング面積との関係を記述してください。

測定時の X 線、エッチング時のイオンビームは共に試料表面の全体に照射されます。試料の表面積は  $5 \times 5 \text{mm}^2$  ですので、両者とも  $5 \times 5 \text{mm}^2$  になります。「3-2 XPS による測定」に追記しました。

- 4) Fig.2 と Fig.5 のプロファイル形状の違いをコメントできますか。

「4-2. 測定結果」に追記しました。

- 5) Fig.3 と Fig.6 の縦軸の “Normalize” の意味を簡単に説明する記述を付け加えていただくと分かりやすいと思われます。

「4-1. シミュレーション結果」及び「4-2. 測定結果」に追記しました。