

高エネルギーXPSによるSiO₂/Si層の非破壊深さ方向分析

山本 博之, 馬場 祐治*

日本原子力研究所 物質科学研究部, 放射光利用研究部*

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

(2000年1月11日受付; 2000年1月24日掲載決定)

深さ方向分析が非破壊で可能であれば、そのメリットは非常に大きい。XPSは非破壊法であるが、分析深さは一定であり、通常の方法では深さ方向分布は得られない。XPSの分析深さは光電子の脱出深さに依存しており、その脱出深さは光電子の運動エネルギーによって変化することから、エネルギー可変の放射光(1.8~6.0 keV)を励起源として用いるとそれぞれのエネルギーに応じて分析深さが変化することが期待される。本研究ではSi/SiO₂層について種々の励起エネルギーでXPS測定を行なった。これらの結果から、Si(100)基板上のSiO₂熱酸化薄膜、O₂⁺イオン注入層について、表面数nm程度の領域における深さ方向に関する情報を化学状態を含む形で非破壊的に得た。本法は、従来までの深さ方向分析に加えて新たな情報を提供する手法と考えられる。

Non-destructive Depth Profile Analysis of SiO₂/Si Layer by High-energy XPS

Hiroyuki Yamamoto and Yuji Baba*

Department of Materials Science, Department of Synchrotron Radiation Research*,
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195, Japan

(Received January 11, 2000; accepted January 24, 2000)

The depth profile analysis will be greatly improved if the analysis is performed non-destructively. In the present study, the high-energy XPS was applied to the non-destructive depth profile analysis by using energy tunable synchrotron radiation X-ray (1.8~6.0 keV). The analyzing depth of XPS strongly depends on the escape depth of photoelectrons. Since the escape depth depends on their kinetic energy, the analyzing depth changes with the X-ray energy. By measuring the XPS spectra at various X-ray energies, depth profile with chemical states is attempted to obtain non-destructively for thermally oxidized SiO₂ thin film and O₂⁺ ion implanted Si(100). This method will be able to provide the new information of the surface analysis for the several nm range in addition to the conventional depth profile analysis.

1. はじめに

固体表面の深さ方向分布を求める手法は二次イオン質量分析法を始め数多い。近年特にこれらの分析法では多くの優れた研究成果により非常に精度の高い深さ分解能が得られており、さらにその深さ方向

分析においても信頼性の高い情報を提供している[1]。これらの手法の多くはスパッタエッチングを用いる、いわゆる破壊分析であり、試料の損傷やそれともなう分析情報の劣化は本質的に避けられない。深さ方向分布が非破壊的に得られるのであれば、表面分析における有力な手法となり得る。特に化学

状態を含む深さ方向に関する情報は金属、半導体酸化膜の界面、浅いイオン注入層などの解析に極めて有効である。しかしながら一般的に非破壊分析法においては分析深さが固定され、そのままでは深さ方向に関する情報は得られない。

X線光電子分光法(XPS)における分析深さは、光電子の脱出深さに依存する。Tanumaらの電子の平均自由行程の計算結果[2]などから、光電子の脱出深さはその運動エネルギーに依存することがよく知られている。このため放射光のようにエネルギー可変の励起源を用いることにより、ある軌道から放出される光電子の運動エネルギーを連続的に変化させることができる。この際分析深さも併せて変化することから、このような特性を利用すれば種々の励起エネルギーで測定を行なうことによって、深さ方向分布を得ることが可能と考えられる。

本研究では、従来までの深さ方向分析に加えて新たな情報を提供することを目指し、放射光を用いた高エネルギーXPSにより、“非破壊で、化学状態を含む深さ方向分布測定”を試みた。

2. 実験

実験は高エネルギー加速器研究機構、放射光研究施設のBL-27Aにおいて行った。このビームラインでは、入射光をInSb(111)の2結晶モノクロメーターにより分光している。測定に用いられるエネルギー範囲は1.8~6.0 keV、エネルギー分解能は2.1 keVでは0.9 eV、4.0 keVでは1.5 eVである。照射された放射光は試料表面で縦2 mm x 横5 mmの大きさであり、入射光強度は2.1 keVでは約 3.8×10^{11} photons \cdot s $^{-1}$ \cdot cm $^{-2}$ 、5.0 keVでは約 1.3×10^{11} photons \cdot s $^{-1}$ \cdot cm $^{-2}$ である。光電子スペクトルの測定は、半球型静電アナライザーを用い、分光器のパスエネルギーは10 eVとした。本装置は5 keVまでの光電子を測定することが可能である。また、放射光の入射角は試料表面に対して35°、光電子の取り出し角は表面に垂直とした。測定時の真空度は 1×10^{-7} Pa以下である。なお、実際のXPSスペクトル測定において、入射光強度の強い2 keV付近では2~3分程度の測定時間で充分S/N比の良好なXPSスペクトルが得られた。一方、高エネルギー側では入射光強度とともに光電子放出断面積が減少するため(Si 1sの場合)、5 keV付近では1時間程度の測定を必要とした。

試料基板には高純度で清浄なSi(100)単結晶を用いた。このSi(100)表面に対し、熱酸化およびO $_2^+$ イ

オン注入法によりSiO $_2$ 薄膜を作製した。熱酸化の場合は、非常に緻密で均一な薄膜が生成する。一方、イオン注入法では生成するSiO $_2$ 濃度が深さ方向に不均一であり、何らかの分布を持つことが期待される。本実験においては、熱酸化試料として400°C, 15 min; 700°C, 30 min 空気酸化したもの2種、およびイオン注入試料として2 keV, 10 keVでO $_2^+$ をそれぞれ 4×10^{16} atoms/cm 2 (O原子) 照射したもの2種を用いた。なおイオンの照射方向は表面に対して45°である。従来までの実験から、この照射条件ではイオン注入層は主としてSiO $_2$ とSiの混合層からなり、SiO等の中間組成を持つ酸化物層は少ないことが明らかとなっている[3]。

3. 結果および考察

3.1 熱酸化薄膜の膜厚測定

空气中で400°C, 15 min熱酸化したSiO $_2$ 薄膜について、種々の励起エネルギーで測定したSi 1s領域のXPSスペクトルをFig. 1に示す。横軸は結合エネルギー(E_b)でそろえて表示しているが、それぞれの光電子の運動エネルギー(E_k)は、 $E_k = h\nu - E_b - \phi$ ($h\nu$:光子エネルギー、 ϕ :仕事関数)の関係に伴って変化する。なお、実際のスペクトル強度は光子エネルギー

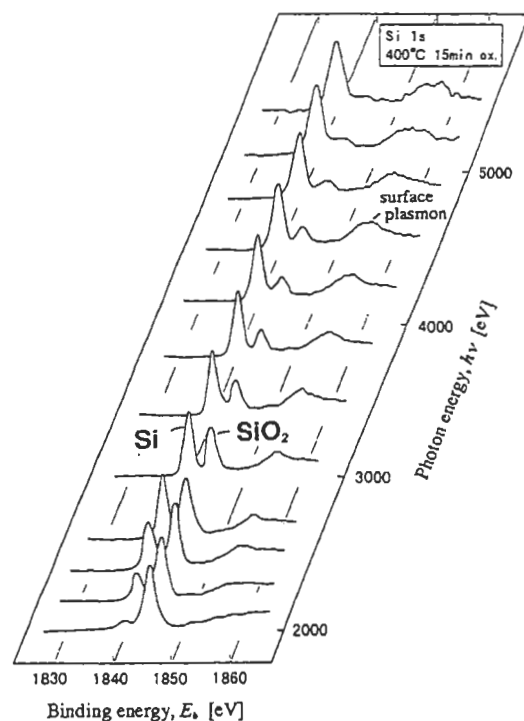


Fig. 1 The Si 1s XPS spectra taken at various X-ray energies.

の増加に伴って減少するが、ここでは絶対強度ではなく Si, SiO₂ の相対強度比が重要となるため、Si/SiO₂ 強度比が明らかとなるよう各スペクトルの最大値をそろえる形で表示している。各エネルギーにおけるスペクトル強度は 2 keV 付近ではおおむね 20 kcps、5 keV 付近では 0.5 kcps 程度であった。Fig. 1 の結果から、 $h\nu$ の増大に伴って光電子の平均自由行程が大きくなり、基板の Si からの光電子強度が増加する傾向が認められる。

Si 表面を熱酸化した場合の SiO₂ 薄膜は極めて安定な均一膜であることから、その厚みを d としたときの基板の Si および SiO₂ 薄膜から得られる光電子強度 $I(\text{Si})$, $I(\text{SiO}_2)$ はそれぞれ次式で表される [4-6]。

$$I(\text{Si}) = \frac{K\sigma n(\text{Si})}{\sin\theta} \int_d^\infty \exp\left\{-\frac{x-d}{\lambda(\text{SiO}_2)\sin\theta}\right\} \times \exp\left\{-\frac{x-d}{\lambda(\text{Si})\sin\theta}\right\} dx$$

$$= K\sigma\lambda(\text{Si})n(\text{Si})\exp\left\{\frac{-d}{\lambda(\text{SiO}_2)\sin\theta}\right\} \quad (1)$$

$$I(\text{SiO}_2) = \frac{K\sigma n(\text{SiO}_2)}{\sin\theta} \int_0^d \exp\left\{-\frac{x}{\lambda(\text{SiO}_2)\sin\theta}\right\} dx$$

$$= K\sigma\lambda(\text{SiO}_2)n(\text{SiO}_2)\left[1 - \exp\left\{\frac{-d}{\lambda(\text{SiO}_2)\sin\theta}\right\}\right] \quad (2)$$

ここで K は装置関数、検出器の透過関数等を含む係数、 σ は光イオン化断面積 [7]、 λ は各々の物質中における電子の平均自由行程、 n は各々の物質中における単位体積当たりの Si 原子の個数、 θ は光電子の取り出し角 (本実験では $\theta = 90^\circ$) である。以上の Eq. (1), (2) から Si と SiO₂ のピーク強度比 $I(\text{Si}) / I(\text{SiO}_2)$ は次式のとおりととなる。

$$I(\text{Si})/I(\text{SiO}_2) = \frac{\lambda(\text{Si})n(\text{Si})\exp\left\{\frac{-d}{\lambda(\text{SiO}_2)\sin\theta}\right\}}{\lambda(\text{SiO}_2)n(\text{SiO}_2)\left[1 - \exp\left\{\frac{-d}{\lambda(\text{SiO}_2)\sin\theta}\right\}\right]} \quad (3)$$

ここで λ は光電子の運動エネルギー (E_k) の関数である。 λ と E_k との関係については従来まで多くの理論式、経験式が提案されているが [2,8-15]、ここでは $E_k = 50 \text{ eV} \sim 2 \text{ keV}$ の範囲で用いられている Tanuma

らの式 [2,12]、また 2 keV 以上では Ashley らの式により λ の値を求めた [15]。

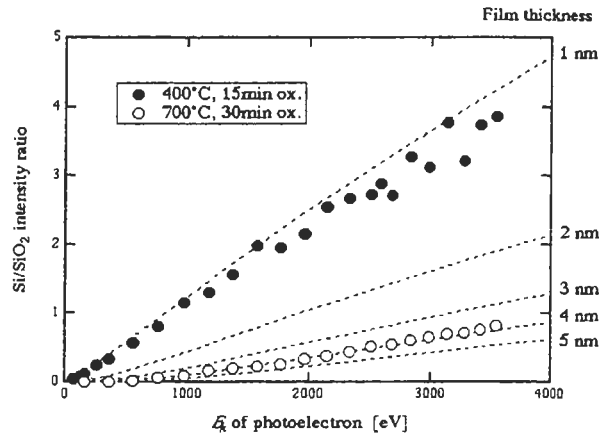


Fig. 2 Relationship between kinetic energy of photoelectrons and $I(\text{Si})/I(\text{SiO}_2)$ ratio. (thermally oxidized specimens)

以上の Eq. (1)~(3) から求めた強度比 $I(\text{Si}) / I(\text{SiO}_2)$ の値を、それぞれの試料について、 E_k の関数として Fig. 2 中に破線で示した。これと併せて実際のスペクトルから得られたピーク強度比についても Fig. 2 中に示した。なお、各々のピーク強度は Si 1s 領域について Shirley 法によりバックグラウンドを除いた後、ピーク分離を行なった。ピーク分離については清浄な Si, SiO₂ 試料によるピーク位置を基準として、この 2 種以外にピークがないことを仮定してカーブフィッティングを行ない $I(\text{Si}) / I(\text{SiO}_2)$ 比を求めた。実験値は破線の理論曲線と同様の傾向を示しており、理論曲線の d を変化させて実験値へのフィッティングを行った結果から、SiO₂ 層の厚みはそれぞれ 400°C で酸化した試料では $1.1 \pm 0.1 \text{ nm}$ 、700°C では $4.0 \pm 0.1 \text{ nm}$ であることが明らかとなった。

本法の他に光電子分光法を用いて非破壊深さ方向分析を行なう方法として、光電子の取り出し角 (Eq. (1), (2) の θ) を変化させて測定を行なう手法がある [16]。この方法でも SiO₂/Si 層の解析などは可能であるが、 3λ 程度の厚みが測定の限界であることや、光電子の取り出し角が 0° 近傍になると表面汚染や表面荒さの影響、さらに X 線の全反射による影響などにより急激に誤差が大きくなる等の難点がある。これに対し本法は光電子の運動エネルギーのみを変化させるためにこれらの難点がなく、0.1~10 nm 程度の薄膜の厚みを最大 $\pm 10\%$ 以下の精度で測定することが可能である。

3.2 深さ分布の測定

次に、本測定法が不均一な深さ分布を持つ試料に対して有効であるかを検討することを目的としてイオン注入層の深さ方向分析を試みた。不均一な濃度分布を持つ試料では、ピーク強度比 $I(\text{Si}) / I(\text{SiO}_2)$ の E_k 依存性は先の Fig. 2 に示した均一薄膜試料の場合と大きく異なることが予想される。このピーク強度比の E_k 依存性は試料の深さ方向の濃度分布を反映すると考えられることから、イオン注入試料におけるピーク強度比を種々の励起エネルギーで求めることにより、 SiO_2 の深さ方向分布の測定を行った。Fig. 3 に各イオン注入試料における $I(\text{Si}) / I(\text{SiO}_2)$ の値を E_k の関数として示した。これらの実験値は、 SiO_2 層が均一な厚みを持つとして Eq. (1)~(3) から計算した理論曲線 (Fig. 2 破線) からずれており、このずれがイオン注入試料における深さ方向の不均一な分布によるものと考えられる。そこで Fig. 4 に示すように濃度の異なる幾つかの一定膜厚薄膜に分割し、光電子強度の理論計算を以下のように行った[16]。

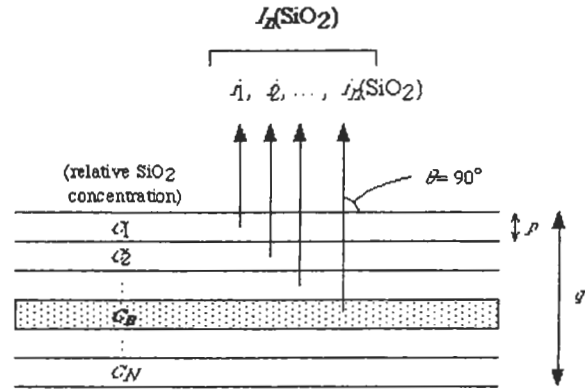


Fig. 4 Model used for depth profile calculation. (Eq. (4)~(8))

$$i_n(\text{SiO}_2) = K\sigma c_n \times \left[c_n \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-p}{\lambda(\text{SiO}_2)}\right) \right\} + (1 - c_n) \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-p}{\lambda(\text{Si})}\right) \right\} \right] \quad (4)$$

と表される。 n 番目の層で発生した光電子は $1 \sim n-1$ 番目の層内で散乱され減衰するために、表面から放出される際の強度 $I_n(\text{SiO}_2)$ は、

$$I_n(\text{SiO}_2) = i_n(\text{SiO}_2) \times \prod_{u=1}^{n-1} \left[c_u \exp\left(\frac{-p}{\lambda(\text{SiO}_2)}\right) + (1 - c_u) \exp\left(\frac{-p}{\lambda(\text{Si})}\right) \right] \quad (5)$$

となる。これと同様に $I_n(\text{Si})$ についても、

$$i_n(\text{Si}) = K\sigma(1 - c_n) \times \left[c_n \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-p}{\lambda(\text{SiO}_2)}\right) \right\} + (1 - c_n) \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-p}{\lambda(\text{Si})}\right) \right\} \right] \quad (6)$$

$$I_n(\text{Si}) = i_n(\text{Si}) \times \prod_{u=1}^{n-1} \left[c_u \exp\left(\frac{-p}{\lambda(\text{SiO}_2)}\right) + (1 - c_u) \exp\left(\frac{-p}{\lambda(\text{Si})}\right) \right] \quad (7)$$

と表される。従って Eq. (4)~(7) から、

$$\sum_{n=1}^N I_n(\text{Si}) / \sum_{n=1}^N I_n(\text{SiO}_2) \quad (8)$$

を計算して Fig. 3 中縦軸の理論値が得られる。ここで本実験条件下における注入イオンの理論分布 [(A), 10 keV, O_2^+ 照射; (B), 2 keV, O_2^+ 照射] [17] を求め、この分布を基に上記の計算方法により、 $I(\text{Si}) / I(\text{SiO}_2)$ 比の E_k 依存性を得た。この結果を Fig. 3 中に実験値

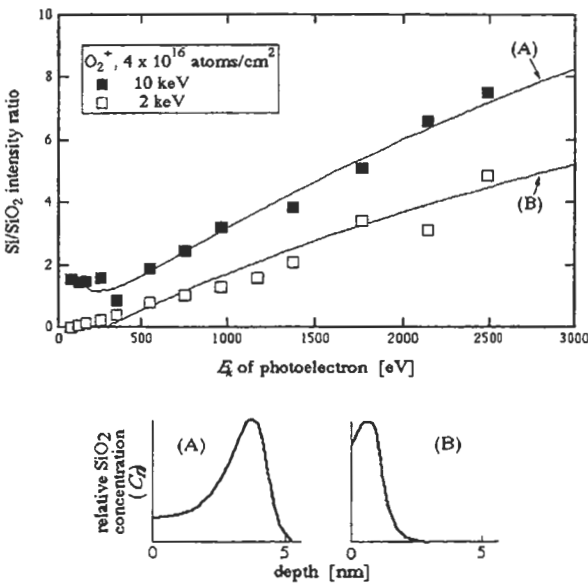


Fig. 3 Relationship between kinetic energy of photoelectrons and $I(\text{Si})/I(\text{SiO}_2)$ ratio. (O_2^+ ion implanted specimens)

表面から光電子の検出される最大深さ q までの領域を厚さ p の N 個の層に分け、表面から n 番目の層における SiO_2 の濃度を c_n とする (ただし $0 \leq c_n \leq 1$ で Si の濃度は $1 - c_n$ とする)。このとき n 番目の層の SiO_2 から発生する光電子の強度 $i_n(\text{SiO}_2)$ は、光電子の取り出し角を 90° とした場合、

と併せて示した [実線(A),(B)]。なお、理論分布(A),(B)についても Fig. 3 に示しており、それぞれ 4 nm, 1 nm に極大値を持つ分布となる。

これらの計算により得られた曲線は実験値とそれぞれ概ねよい一致を示している。この結果は、本試料の深さ方向分布が理論分布(A),(B)とほぼ同様であることを示唆している。また、同一照射量の場合注入イオンエネルギーの増加に伴ってイオンの飛程が大きくなり、SiO₂濃度が極大となる深さが深くなる傾向も実験結果と整合する。

しかしながら、本実験よりも照射量の多い場合、XPS 測定により得られた $I(\text{Si})/I(\text{SiO}_2)$ 比は特に表面の影響の大きい低 E_k 領域 ($E_k < 200$ eV) で理論曲線からはずれる傾向にある [18]。Shimada らの報告 [19] によれば、200 eV 程度以下の低速電子では、弾性散乱によって XPS シグナルに対する表面層の寄与が大きくなることが指摘されている。イオン照射試料の場合、表面は熱酸化膜のような緻密で均一な構造とは異なり、最表面層近傍に欠陥が多く生成している。このため実際の電子の平均自由行程 λ が計算値からはずれ、結果として理論曲線との差異が生じたものと考えられる。

これらの点を含めいくつかの問題点が残されているが、XPS 測定による結果が概ね試料の深さ方向分布を反映していると考えられることから、イオン注入層のように不均一な分布を持つ試料の深さ方向分析についても、放射光を用いた高エネルギー X 線光電子分光法による解析が可能であることが示された。さらに本実験結果により得られた”深さプロファイル”の正確さを評価するためには、他分析法との比較や”標準”試料の測定が必要である。現状ではこのような数 nm 程度以下の深さプロファイルを正確に知ることは種々の優れた研究 [1] によって可能となりつつあるが、依然として必ずしも容易とはいえない。本法が従来までの深さ分析法に補完する情報を与えることが期待される。

4. まとめ

以上の結果から、”高エネルギー XPS”を用いることによって、化学状態を含む深さ方向分布が非破壊的に得られることを明らかにした。

本法はこの他にも、原理的に分析深さに制限がない (通常光電子の取り出し角を変化させる方法より深い分析深さが得られる)、取り出し角が一定 (90°) であるために、光電子強度の計算が比較的容易であ

るなどの利点がある。しかしながら実際的な分析の観点からは、高エネルギーの X 線を用いた場合、エネルギーの増加に伴い光電子放出断面積が減少する (感度が低くなり長時間測定が必要)、イオン照射試料のように深さ方向に密度の変化する場合、特に表面近傍において実際の分布から外れる場合がある、などのようにいくつか留意すべき点がある。

また本法においては光電子強度を計算するために各エネルギーにおける電子の平均自由行程や光電子の放出断面積など、各種のパラメーターに関するデータ [20,21] を必要とする。実際の分析を行なう上では、これらの基礎的なデータを標準試料などを用いて正確に評価することも不可欠である。

より正しい情報を得るためにこれらの点を考慮し、また各種のパラメーターを正確に与えることにより、高エネルギー XPS 法はかなり信頼性の高いデータを提供し、従来までの深さ方向分析に新たな情報を加えることができると考えられる。

謝 辞

本研究は高エネルギー加速器研究機構の放射光共同利用実験 (課題番号 99G256) として行なわれた。実験にあたりお世話になった小林克己博士をはじめ同機構のスタッフの方々、ビームラインの保守管理において御尽力下さったスプリングエイトサービスの本橋治彦氏に深く感謝いたします。さらに、日本原子力研究所の佐々木貞吉、北條喜一両博士には有益な御助言をいただきました。ここに御礼申し上げます。

参考文献

- [1] e.g., Proceedings of International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry and Related Topics XI, XII, ed. by A. Benninghoven *et al.*, John Wiley & Sons, Chichester.
- [2] S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn, Surf. Interf. Anal. 17, 911 (1991).
- [3] H. Yamamoto, Y. Baba and T.A. Sasaki, Surf. Interf. Anal. 23, 381 (1995).
- [4] S. Hofmann, Analysis 9, 181 (1981).
- [5] M.F. Ebel and J. Wernisch, Surf. Interf. Anal. 3, 191 (1981).
- [6] 広川吉之助, 表面科学 7, 17 (1986).
- [7] J.H. Scofield, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 8, 129 (1976).
- [8] D.R. Penn, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 9, 29 (1976).

- [9] H. Ebel, C. Pöhn, R. Svagera, M.E. Wemle, M.F. Ebel and A. Jablonski, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 50, 109 (1990).
- [10] A. Jablonski and C.J. Powell, Surf. Interf. Anal. 20, 771 (1993).
- [11] A. Jablonski, Surf. Interf. Anal. 21, 758 (1994).
- [12] S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn, Surf. Interf. Anal. 17, 927 (1991).
- [13] W.S.M. Werner, Surf. Interf. Anal. 18, 217 (1992).
- [14] G. Gergely, M. Menyhard, K. Pentek, A. Sulyok, A. Jablonski, B. Lesiak and Cs. Daroczi, Vacuum 46, 591 (1995).
- [15] J.C. Ashley and C.J. Tung, Surf. Interf. Anal. 4, 52 (1982).
- [16] M. Pijolat and G. Hollinger, Surf. Sci. 105, 114 (1981).
- [17] e.g., J.C.C. Tsai and J.M. Morabito, Surf. Sci. 44, 247 (1974).
- [18] 山本博之, 馬場祐治, 佐々木貞吉, 分析化学 45, 169 (1996).
- [19] H. Shimada, N. Matsubayashi, M. Imamura, T. Sato and A. Nishijima, Appl. Surf. Sci. 100/101, 56 (1996).
- [20] S. Tanuma, S. Ichimura and K. Yoshihara, Appl. Surf. Sci. 100/101, 47 (1996).
- [21] M. Suzuki, K. Mogi and H. Takenaka, Appl. Surf. Sci. 100/101, 51 (1996).

査読者：黒河 明 氏（電総研）

本報告は、非破壊でかつ深さ方向を得る分析手法の報告であり、放射光を利用して入射光のエネルギーを変えることで分析深さを変える有用な分析手法を提案したものです。この手法では検出角度を固定し大きくとることができるため、微小角度測定時に生じる問題（光電子の弾性散乱の寄与による脱出深さの補正や表面あれによる擾乱等）が排除でき、微小角度測定の必要な角度分解測定法にくらべてこの点で有利であると思われます。

質問・コメント

[査読者]

分析した試料の表面清浄度はどの程度だったのでしょうか。

本手法は他の試料系にも適用可能だと思われます。分析試料を放射光実験室に搬送する間に試料表面に汚染層が形成された場合、どの程度深さ分析精度に影響を与えるかあるいはその汚染層の影響をのぞいて分析できるのかコメントください。

熱酸化膜はきわめて均質ですが、厳密には形成温度で膜質が左右されまた界面付近には密度の異なる約1 nm厚の構造遷移層が存在するとされています。分析精度を上げれば本手法で検出できるかもしれません。

[著者]

試料の表面清浄度については放射光(2.0 keV)およびMg K α を用いたXPS(本実験と同一の装置)により評価いたしました。本測定系においては最も光電子の脱出深さが浅い上記測定条件においても、Si, O以外に明らかなピーク(Cなど)は認められませんでしたので、本試料の場合は表面汚染層の影響は少ないものと思われます。

しかしながら御指摘の通り、表面汚染層が存在する場合、得られるデータに影響があります。現実的には、できるだけ光電子の脱出深さを浅くして測定を行ない汚染物質とその被覆率を評価した上で、Fig. 4に示したモデルによる解析を”汚染物質を含んだ形”で行なうことが可能と考えられます。なお、汚染物質で表面が完全に被覆されている場合は、本文3.1章に示すような手法でX線のエネルギーを変化させてその膜厚を評価することも可能と思われます。

いずれにしても光電子の脱出深さは放射光のエネルギーと観測対象の軌道の結合エネルギーによって決まります。汚染物質層が厚くなるとそれだけ本来測定すべき試料の分析可能領域が薄くなるわけですから、解析はその分不利になるでしょう。逆にこのような場合、汚染物質そのものの解析には有効になると考えます。

御指摘のように熱酸化膜においても構造遷移層が存在するものと思われます。またその解析も可能であると考えています。本実験においてはFig. 1のスペクトルをSiとSiO₂の2種のみに分けて解析を行ないましたが、実際には多少(イオン注入法の場合は特に)中間酸化物が存在します。現実の分析の上では、このような密度の連続的に変化する遷移層において電子の平均自由行程(λ)をどのように評価するかなど困難な問題も残されていますが、精度の高い分析やピーク分離などの解析によってさらに詳細な情報が得られるものと考えます。

貴重な御指摘どうも有難うございました。