

研究論文

走査型オージェ電子顕微鏡による仕事関数の測定とその応用

工藤政都, 境悠治, 市ノ川竹男*

日本電子(株)電子光学機器技術本部 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野 3-1-2

*早稲田大学理工学部応用物理学科 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

(2000年3月1日 受付; 2000年4月27日 掲載決定)

走査型オージェ電子顕微鏡を用いて、二次電子スペクトルの立ち上がりエネルギー(以下ではこれを E_{onset} と略す)を測定することによって、固体表面微小領域の仕事関数の変化を観察することができた。空間分解能は数 10nm、仕事関数測定精度は 0.05eV 以下であった。

本報告では、微小領域の仕事関数分布を E_{onset} を使って測定する方法を述べた後、ニッケル結晶粒の面方位の違いによる仕事関数の違いを画像化した例、半導体の pn 接合部分の断面を画像化した例、深さ方向分析によって薄い pn 接合部を視覚化した例などを紹介する。

Work Function Measurements by High Spatial Resolution using a Scanning Auger Electron Microscope

Masato Kudo, Yuji Sakai and Takeo Ichinokawa*

JEOL Ltd., 3-1-2 Musashino, Akishima, Tokyo 196-8558 Japan

*Waseda University, 3-4-1 Okubo Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555 Japan

(Received March 1, 2000; Accepted April 27, 2000)

The microscopic work function distribution were observed by measuring onset energies of secondary electron spectra using a scanning Auger electron microscope. The spatial resolution is several tens of nm and a sensitivity of the work function measurement is 0.05eV or lower. The technique measuring the local work function from the onset energy of secondary electron spectrum and the applications of this technique for Ni poly-crystal grains of different orientation, cross section of a pn junction of a light emitting diode, and a planar shallow pn junction fabricated on Si(100) surface with sputtering by Ar⁺ ion beam are demonstrated.

1. はじめに

仕事関数は固体表面の電子状態を特徴づける物理量であり、その測定は表面の構造変化、電子放出、吸着・脱離などのさまざまな過程を調べる際の重要な手段である。

仕事関数測定には直接測定法(あるいは絶対測定法)と間接測定法(あるいは相対測定法)がある。直

接測定法は試料を光などで励起して電子を放出させ、その時に必要とする最小エネルギーを測定するものであり、光電子分光法がその代表例である。

間接測定法には(1)ケルビン法、(2)減速電位法、(3)電子励起による二次電子の立ち上がり位置(以下 E_{onset} と略す)を求める手法、などがある。いずれも、試料の真空準位を測定することによって仕事関数を

求めるのが基本原理である。相対的な測定法であるから、仕事関数の知れているものの真空準位との比較によって仕事関数が決定される。この中で、(3)の E_{onset} を用いる手法は、固体試料表面の仕事関数の変化を高い空間分解能で測定できるため、その応用範囲は広い[1]~[4]。

本報告では、走査型オージェ電子顕微鏡を利用し、 E_{onset} を測定することによって微小領域の仕事関数を求める方法、および仕事関数の空間的な分布状態を視覚化する方法とその応用例について述べる。

2. 実験

使用した装置は JEOL JAMP-7800F 走査型オージェ電子顕微鏡で、インプットレンズ付き静電半球型電子分光器、Schottky 型電界放射電子銃、磁界型電子レンズ(コンデンサおよび対物)、希ガスイオン銃、および5軸試料ステージを装着している。電子プローブ径は 25kV の加速電圧で 4nm まで絞り込むことができる。試料室圧力は 5×10^{-8} Pa 以下である。試料ステージは、傾斜の中心軸と一次電子線とが直交し、その交点が分析点となるように設定されており、傾斜機構の上に X, Y, Z, および回転機構が載っている。

電子分光器は真空準位基準で調整されているが、試料の仕事関数 ϕ_s が分析器の仕事関数 ϕ_A よりも小さい場合には E_{onset} が観測されなくなる。そこで、試料には負のバイアス電圧 ($-V_B = -5.0$ V) を印加し、試料の仕事関数が

$$\phi_s = \phi_A + E_{\text{onset}} - eV_B$$

で与えられるようにした。e は電気素量 (1.6×10^{-19} C) である。電子のエネルギー分析は Constant Retarding Ratio モード(試料表面を出た時の電子のエネルギーに対する、分光器内を通過する電子のエネルギーの比 γ が常に一定)で行い、 γ を 0.22 とした。この時のエネルギー分解能 ($\Delta E/E$) は 0.35% である。

一次電子線は 10keV, 1.2nA とし、試料表面に立てた垂線に対して 55 度で入射させた。この時、電子分光器インプットレンズの中心軸はその垂線と一

致している。

試料の高さが常に一定の誤差内に収まっていないと E_{onset} を再現性良く測定することができないので、試料ステージの傾斜の中心軸が分析点と交差していることを利用し、傾斜することによっても二次電子像の視野に変化がないように Z 軸を調整して試料高さを合わせた。このように設定することで、試料面の高さは $\pm 10 \mu\text{m}$ 以内に収まった。

また、測定に先立ってアルゴンイオンエッチングによって試料面のクリーニングを行い、C-KLL および O-KLL のオージェピークが検出限界以下であることを確認した。以上の条件は、今回の実験についてすべて共通とした。

E_{onset} の値を求めるための二次電子スペクトルの測定は、掃引のエネルギーステップを 0.05eV, デュエルタイム(Dwell Time: 各エネルギーステップでの電子強度の測定時間)を 20ms とした。電子プローブは試料面上で $10 \mu\text{m}$ 径となるようにした。

E_{onset} は二次電子の立ち上がり位置であるから、本来は Fig.1(a) 中で E_r と示したところにすべきである。スペクトルを外挿することによってこの位置を決定することも可能であるが、得られたスペクトルを数値的に二階微分し、そのゼロとなるエネルギー値 E_d (同図(b))を求めると、両者には良好な比例関係があることが確認できた(Fig.4 参照)。そこで、以後の実験では E_d をもって E_{onset} とすることとした。

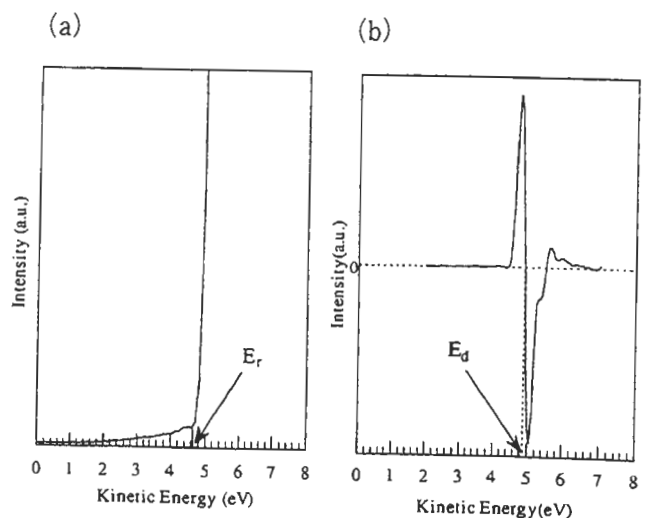


Fig.1 Secondary electron spectrum from tungsten metal(a) and its second derivative(b).

E_{onset} の違いの空間的な分布を視覚化する方法として、表面二次元像にする方法と、深さ方向分布を求める方法とが考えられる。前者は一般的に利用できる反面、オージェ電子顕微鏡の最小プローブサイズ以下の空間分解能が必要になるような微小構造を有するものに対しては使えない。後者はエッチング条件を適当に選択することにより、深さ方向に対して最小プローブサイズ以下の空間分解能を得ることも可能である。

画像として仕事関数の二次元分布を観察する場合には、画像化しようとする視野の代表点のスペクトルをあらかじめ測定し、最も高エネルギー側に出る E_{onset} の付近を E_0 とし (Fig.5(c) または Fig.7(b) 参照), E_0 にエネルギーを固定した状態で一次電子線を試料面上で走査しながら二次電子強度の強弱を画像にした。画像は 128×128 ピクセルで、デュエルタイム (Dwell Time: 各ピクセルでの電子強度の測定時間) は 5ms とした。

仕事関数の深さ方向に対する変化の測定では、試料をアルゴンイオンエッチングしていき、その各々の段階で E_{onset} を測定し、それを深さ方向に対してプロットした。アルゴンイオンエッチングの条件は、イオン加速電圧 3kV で、エッチング速度は酸化シリコンに対して 10nm/min. であった。

3. 結果と考察

3.1 金属の仕事関数の測定

Fig.2 は 30 種の金属 (いずれも多結晶体: Geller Analytical Lab. UHV-EL-3700) について E_{onset} を測定した結果から、いくつかの金属を選び、二次電子スペクトルとその二階微分したものを示したものである。各金属で E_{onset} が異なっていることが明確に分かる。これらのスペクトルをもとにして、タングステンの仕事関数を 4.55eV と置いて各種金属の仕事関数を求め、それらを文献値 [5] と比較した結果が Fig.3 である。文献値は、過去に多くの実験者によってそれぞれ異なる測定方法・表面処理法によって得られたものの集成であり、真の値からある程度ばらついていることを考慮すれば、測定結果は

文献値と良い相関を示しているとみなすことができ、本方法によって固体表面の微小部分の仕事関数測定が十分に可能であると結論できる。

なお、前項で述べたように、 E_r と E_d との間には Fig.4 に示すような、良好な一致が得られた。

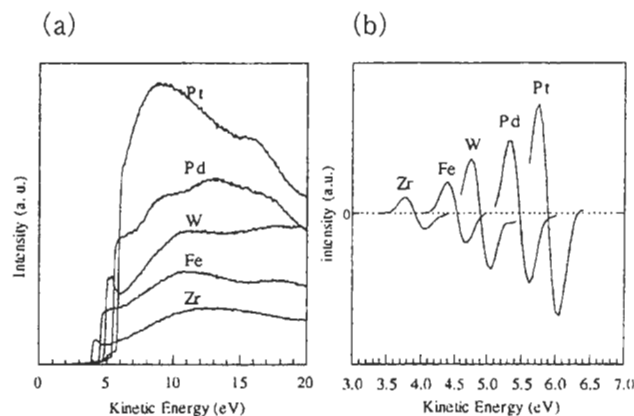


Fig.2 Some secondary electron spectra from metals (a) and their second derivatives (b).

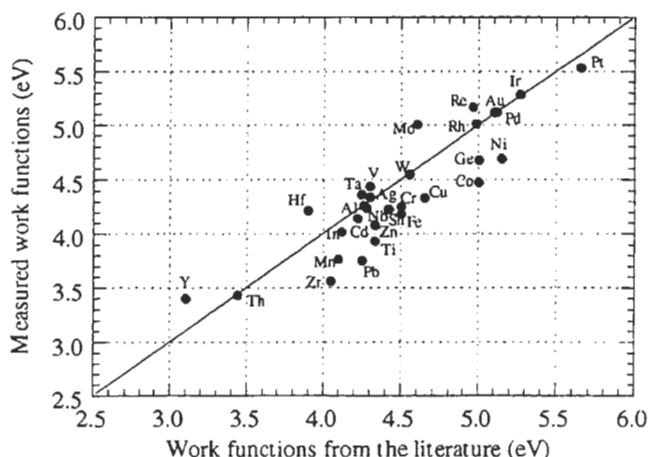


Fig.3 A comparison between measured work functions and the work functions from the literature. We put the work function of tungsten equal to 4.55eV.

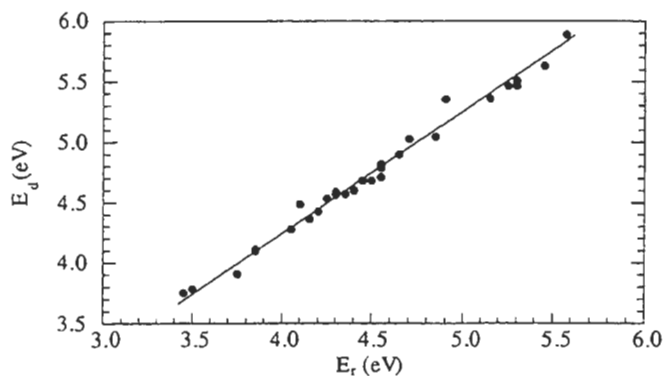


Fig.4 A relationship between E_r and E_d .

3.2 ニッケル表面のグレインによる仕事関数変化の画像化

Fig.5(a)は、ニッケル多結晶体の電解研磨面の二次電子像であり、4つのグレインの境界部を示している。図中に1~4と示した部分の二次電子スペクトルを(c)に示した。図中 E_0 の部分に分析エネルギーを固定して得た画像が(b)である。真空準位の低い部分(仕事関数の小さい部分)の方が明るいコントラストとなっている。

Fig.5(d)は1~4の各点のNi-LMM オージェピークを示したものであり、(c)の場合に比べてエネルギーシフト量が少なく、相互の関連性もない。これは、金属結晶粒の間にはバンドベンディングが発生しないことによるものと考えられるが、詳細は明らかでない。

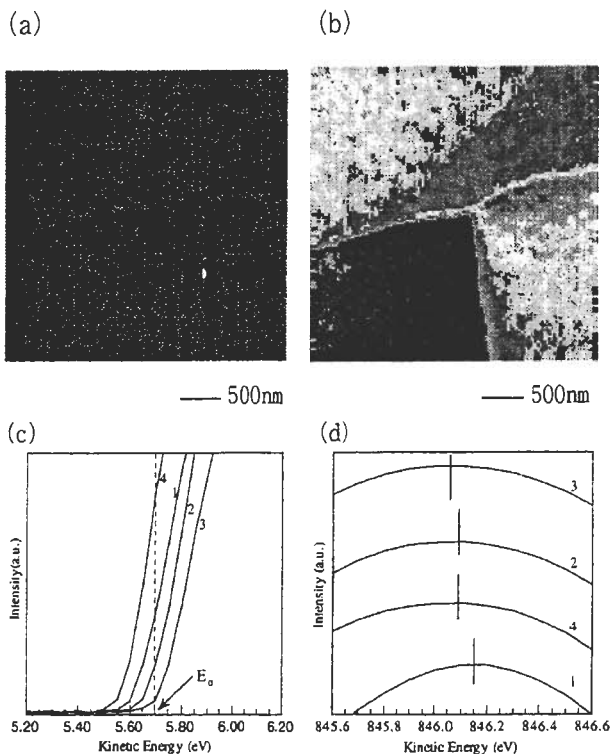


Fig.5 (a)A secondary electron image of the Ni polycrystalline surface. (b)A image showing the distribution of work function in brightness measured by secondary electron intensities at the fixed energy, $E_0=5.70$ eV. (c)The initial slopes of the secondary electron spectra for different grains at the positions indicated in the figure (a). (d)The Ni-LMM Auger spectra obtained from different grains shown in (a). The energies of the Auger peaks obtained from the different grains are independent of work function.

3.3 半導体の仕事関数の測定

半導体の場合は金属の場合と異なり、バンドベンディングが起こることによって E_{onset} だけでなくオージェ電子ピーク位置も変化する[1], [6], [7]. Fig.6はドーパント濃度が $10^{22}/m^3$ と $5 \times 10^{21}/m^3$ の p型と n型のSi(111)について、 E_{onset} 付近と、Si-LVV, Si-KLL のオージェピークを示したものである。 E_{onset} で約0.35eVのずれが生じている。Si-LVV, Si-KLLも同程度のずれである。

ドーパント濃度から推定されるフェルミ準位位置の差から計算すると、これら2種類の半導体の間には0.73eV程度の電位差が生じるはずであるが、表面状態によるフェルミ準位のピンニングおよび電子線照射効果[6]等によって、n型とp型の間の表面電位差はそれよりも小さく観測されていると推定できる。

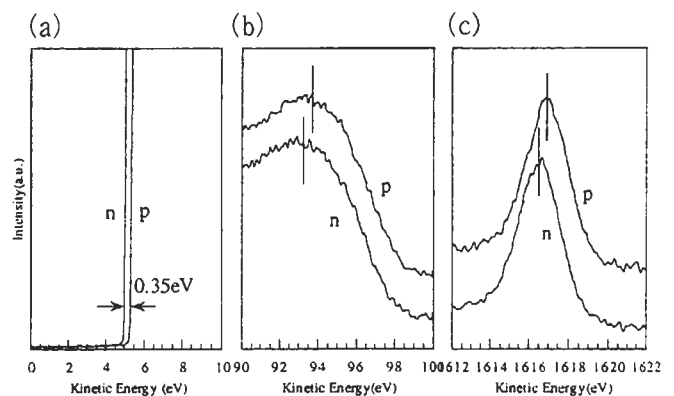


Fig.6 Spectra from p- and n-type silicon samples: (a)Initial rise of secondary electron spectra, (b)Si-LMM Auger peaks, (c)Si-KLL Auger peaks.

従って、 E_{onset} やオージェピーク位置のズレの測定によって、半導体のドーパント濃度を定量的に求めることは難しいと言わざるを得ない。しかし、 E_{onset} にしてもオージェピークにしても、p型とn型とでは明らかにそれらの位置は異なるから、これを利用することによってpn接合部の位置を確認するといった計測は可能となる。

なお、オージェ電子は高いバックグラウンドに乗っているため、所要のS/N比を得るためには積算時間を長くしなければならない。これに対して E_{onset}

付近はバックグラウンドがほとんどなく、データ収集時間は極めて短時間でよい。Fig.6の(b)や(c)のスペクトルを得る時間に比べて、(a)は20分の1以下で済んでいる。

3.4 pn 接合部断面の画像化

Fig.7(a)はpn接合部を視覚的に観察するために準備したサンプルで、市販の発光ダイオードのチップ部分の断面である。樹脂にモールドされたままの状態を研磨した後、樹脂を溶媒で溶かして断面を作成した。基本組成はGaAsPであり、電極のすぐ下がp型でその下がn型である。

Fig.7(c)は金属電極近傍のpn接合部を拡大した二次電子像である。

この図中に示した6点での二次電子の立ち上がり付近のスペクトルを示したのが(b)である。これらのスペクトルを見るとわかるように、二次電子強度がある一定の範囲以下(図中に引いた横破線以下の部分)であれば、立ち上がり部分はほぼ平行移動していると考えて良い。従って、特定のエネルギー E_0 の強度に注目すると、その強度は、二次電子の立ち上がり位置を忠実に反映しているとみなすことができる。

そこで、Fig.7(b)中に E_0 と示した位置(5.05eV)にエネルギー分析器を固定し、Fig.7(c)と同じ視野をマッピングした結果がFig.7(d)である。p型とn型とが層になっているのが明瞭に反映されている。この方法は、簡単にp型とn型との境界の形状を観察するには十分であると言える。しかし、不純物濃度に勾配がある場合にはこれを十分に反映することはできない。それは、二次電子の立ち上がりが極めて急激なため、Fig.7(b)でc~fと示したスペクトルまでは立ち上がり位置と E_0 での電子強度はほぼ比例する関係にあるが、それよりも高エネルギー側から立ち上がるaやbに対しては、強度がほとんどゼロになってしまうからである。

この問題をクリアして定量性を付加するには、さらに工夫が必要である。

なお、オージェ電子ピーク位置の違いを、ピークフィッティングなどのアルゴリズムを実行して画

像を得る手法[7]があるが、長いマッピング時間が必要になると推測される。

また、二次電子強度を直接利用するのではなく、一定の二次電子強度が得られる時のサンプルバイアス値をアナログフィードバック系を利用して求め、そのバイアス値を画像化する方法[1]も提案されているが、エネルギー分析器からの信号をパルスカウンタ方式でデジタル的に処理する方式となっている現在の装置では利用しにくい。

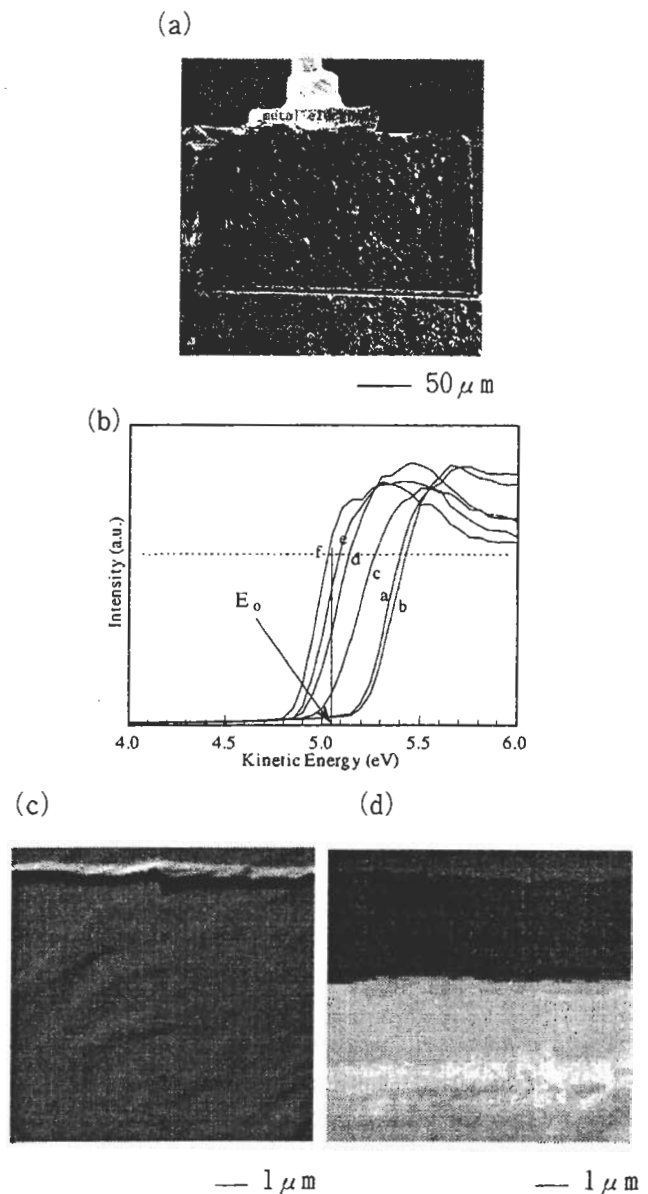


Fig.7 (a)Secondary electron image of sample prepared for mapping of pn junction. (a)Secondary electron image of interface between pn layer (LED tip). (b)Mapped result. (c)Spectral data showing the onset energies at point a to f in (a).

3.5 深さ方向分析による薄い pn 接合部の観察

Fig.8は、Si(100)ウエハ(Bドーパ、抵抗率 40~55Ω-cm)に30keVでPをイオン注入(ドーズ量 $10^{19}/\text{m}^2$)した試料をアルゴンイオンエッチングしていき、その各々の段階で E_{onset} を測定し、それを深さ方向に対してプロットしたものである。同一の試料について、(a)はアニール前、(b)はアニール後のものである。アニールは窒素雰囲気中 800°Cで 10 分間とした。アニールングすることによってドーパントが活性化し、プロファイルがドーパントの分布を反映していることがわかる。

前述したように、表面状態によるフェルミ準位のピンニング効果や電子線照射効果があるため、図のような結果を直ちにドーパント濃度に換算することは現在のところ困難であるが、接合部がどの付近に存在するかについては、エッチング速度をキャリブレーションすることにより正確に求めることが可能となった。また、ドーパントの深さ方向分布がどのような形状になっているかについての定性的なデータも得ることができた。

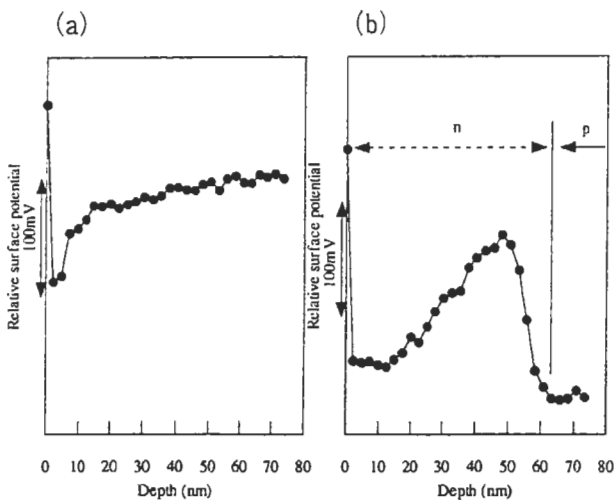


Fig.8 The surface potential distributions along the depth for a shallow p-n junction fabricated on Si(100) surface. (a) is before annealing and (b) after annealing.

4. おわりに

走査型オージェ電子顕微鏡を用い、0.05eV 以下の精度での仕事関数測定、高空間分解能での仕事関数分布像の測定を試み、いくつかの応用

例を示した。仕事関数は試料最表面の状態に極めて敏感なパラメータであり、ここで示した手法は表面研究の基礎的な実験手法として有効である。また、本手法は半導体デバイスの pn 接合部の迅速な評価法としても有望である。

5. 謝辞

サンプル作成にご協力いただいた、早大 Micro Technology Laboratory 志村行雄氏およびテクセムラボラトリーズ日本事務所 鈴木清一氏に感謝いたします。

参考文献

- [1] A.P. Janssen, P. Akhter, C.J. Harland and J.A. Venables, Surf. Sci. 93, 453 (1980)
- [2] R. Pantel, F. Arnaud D'Avitaya, Ph. Ged and D. Bois, SCANNING ELECTRON MICROSCOPY /1982/II 549 SEM Inc., AMF O'Hare (Chicago), IL 60666, USA
- [3] 吉武道子, 吉原一紘, 真空 42, 290 (1999)
- [4] 和田正行, 大島忠平, J. Surf. Anal. 6, 278 (1999)
- [5] Herbert B. Michaelson, J. Appl. Phys. 48, 4729 (1977)
- [6] D.V. Klyachko, S.A. Kozikov and V.G. Kriegel, Surf. Int. Anal. 18, 181 (1992)
- [7] W.S.M. Werner, H. Lakatha, H.E. Smith, L. LeTarte, V. Ambrose and J. Baker, J. Vac. Sci. Technol. B16, 420 (1998)

査読者 帝人(株)構造解析研究所 佐藤和彦氏

[査読者]

実験条件の記述で E_{onset} の測定時の「電子プローブは試料面で $10\mu\text{m}$ 径となるようにした」とありますが、デフォーカス条件で測定したということでしょうか？また、二次元分布のマッピングは最小プローブサイズ $\sim 4\text{nm}$ で測定したのですか？

[筆者]

スペクトルを観察する場合は、すべてデフォーカス条件で測定しました。スペクトル収集中は電子ビームが試料上の1点に長時間照射されるため、ジャストフォーカスにすると電子電流密度が高くなって beam enhanced contamination の影響が出る可能性があるためです。 E_{onset} の位置は仕事関数を反映していますから、コンタミネーションに極めて敏感です。試料面に吸着が始まれば、O-KLL や C-KLL が全く検出されていない状態でも、それは E_{onset} の位置の違いとして検出されます。

マッピングの際は、当然ですが電子ビームはジャストフォーカスとしました。マッピングの時には試料上の1点あたりの電子ビームの滞在時間が短いため、上記のような影響は無視できると考えます。

最小プローブサイズ $\sim 4\text{nm}$ というのは、一次電子線が 25keV の場合であり、Fig.5 や Fig.7 のマッピングでは、 10keV 、 1.2nA の条件ですからプローブサイズはこれよりも多少大きめになります。観察対象がより微小になれば(さらに大きな像倍率が必要ならば)、 25keV で観察した方が良質な画像が得られるようになります。

[査読者]

Fig. 3 の縦軸の仕事関数は「2.実験」の記載から $E_{\text{onset}} = E_d$ で求めていると思いますが、Fig.3 の記述の後に E_r と E_d の関係が述べられているため混乱する恐れがあります。

[筆者]

E_d の物理的な意味は明確ではなく、従って E_{onset} を E_r で代用する方法は経験的・便宜的なものです。そこで、実験的に得られる両者の関係を明確にしておきたかったので、Fig.4 を掲載しました。ご指摘の通り混乱する恐れがあるので、「2.実験」の項で Fig.4 を引用しました。

[査読者]

Fig. 4 の E_r と E_d のプロットは、横軸と縦軸ともに $W=4.55\text{eV}$ で補正した値になっていますが、 E_r と E_d の比例関係を主張するのであれば、それぞれの補正前のエネルギー値をプロットしたほうが理解しやすいと思います。

[筆者]

ご指摘の通りですので、補正前の値に変更しました。

[査読者]

pn 接合の深さ方向分析で、イオン注入した P の分布が計算から予想できると思いますが、注入深さや分布は Fig. 8(b)のプロファイルと一致しますか？

[筆者]

Gibbons らの計算データ (J.F. Gibbons et al. Projected Range Statistics (Halstead Press, 1975))によると、Si に P が打ち込まれた場合の飛程は、加速電圧が 10kV で約 20nm 、 50kV で約 80nm とあります。本実験で用いた加速電圧 30kV に対するデータがないため正確なことは言えませんが、Fig.8 では 50nm あたりにピークがありますから、さほど大きなずれはないように思います。分布の形状については、詳細を調べておりません。

[査読者]

仕事関数による Ni グレインのマッピングは、結晶方位の違いを検出しているものと考えられますが、この時に結晶効果による二次電子強度差の影響はありませんか？ E_0 の強度は、仕事関数と二次電子の強度によっても変わるとは思いますが。

[筆者]

E_0 付近でのスペクトルは、 E_{onset} の違いに応じてほぼ平行移動しているとみなすことができるため、 E_0 での強度が仕事関数の違いを近似的に反映します。 E_{onset} が同じで二次電子強度が異なるというような状況であれば、そのようなことは言えなくなります。

Fig.5 と Fig.7 では上記の条件が成り立っているため、マッピングの結果が仕事関数の分布を反映したものであるとみなせるものと考えています。

二次電子強度は E_{onset} から $20\sim 30\text{eV}$ 程度までの間の電子強度を積分した量に対応しますが、

仕事関数と密接な関係があります。それが最も顕著に現れるのは金属で、Fig.2(a)からもわかるように仕事関数が大きいほど二次電子強度も大きくなっていく傾向があります。同一金属で結晶方位だけが異なる場合については、仕事関数の違いは認められるものの、二次電子強度がそれに応じて変化するかどうかについては、まだ再現性あるデータが得られていません。また、二次電子像を見ても、二次電子強度が結晶方位によって大きく変化するようには見えません。仕事関数の差が小さい($\sim 0.2\text{eV}$)のために、二次電子強度の差が(本実験の範囲では)ほとんど観測されないということなのかもしれません。

[査読者]

結晶試料をアルゴンイオンクリーニングした時に、表面構造の乱れ(結晶 \rightarrow 非晶質)による仕事関数の変化は検出されますか?

[筆者]

アルゴンイオンクリーニングをする前は試料には相当の汚れが付着しています。今回の実験の方法ですと、これが除去される前後の仕事関数の変化が観測されてしまいますので、結晶質から非晶質に変化した場合の仕事関数変化は検出できません。

同一材料で結晶質と非晶質とで仕事関数に変化が生じるかどうかはたいへん興味のあるところです。試料表面を、たとえば直接加熱などで清浄化し、イオン照射前後の様子を調べれば違いが検出される可能性があります。

査読者 名古屋工業大学 後藤敬典氏

[査読者]

試料の軸(試料垂直)と分光器のレンズの軸を一致させた点は大へんいい着眼です。そのようにできないCMAなどでは、私が少々汚れのあるMnについて試料バイアスを0 \sim -5Vかけたところ、onsetが、1.38, 1.72, 3.63, 4.70, 5.80eVのように係数がかかってきます。詳しくは解析できません。

[筆者]

CMAの場合には、分光する電子に対して試料バイアスによって発生する電場が偏向場としても作用するために、バイアス電圧に対する E_{onset} の

動きが複雑になるのだと思います。円周の一部だけを検出するようなスリットを装着し、検出方向に試料を傾けてバイアスを印加すれば、インプットレンズ付き静電半球型電子分光器を用いるのと同様になるのではないかと思います。

[査読者]

Fig. 2の二次電子分布ですがZrとPtではあまりにも差が大き過ぎる気がします。条件が異なりますか。

[筆者]

Fig.2でのスペクトルは、すべて同じ条件で測定しました。

[査読者]

Fig. 5でNi-LMMにエネルギー差がないと言いつけるには、少々無理があると思いますが。同様にFig. 6は何とか差があると言えそうです。

[筆者]

ご指摘の通り、Ni-LMMではpoint-1のスペクトルがやや高エネルギー側にシフトしていました。原因は分かりませんので、本文を断定しない形に書き換えました。また、Fig.5(d)横軸をFig.5(c)と同一のスケールにしました。

[査読者]

Fig. 7(b)の立ち上がりが少々鈍い感じがするのですが、拡大率のせいですか。

[筆者]

Fig. 7(b)では左端から右端までのエネルギー幅が2eVですが、Fig.6(a)では10eVで、拡大率が異なります。ただ、Fig.5では幅が1eVですが、縦方向に大きく拡大してあるために、立ち上がりの傾斜はFig. 7(b)よりも急峻に見えています。

[査読者]

信号量の最も多い二次電子に着目した点は、感度を得る目的と深いところからの二次電子(平均自由行程が10nmあたり)も観測されているはずであり、興味ある分野になると思われます。

[筆者]

今後、ビーム径と分析領域(横方向、深さ方向)の関係についても検討してみる予定です。