

研究論文

3年目の多結晶シリコン表面自然酸化層膜厚測定

柳内克昭

TDK株式会社 記録デバイス事業本部

〒385-8555 長野県佐久市小田井 543

katsuaki.yanagiuchi@nifty.ne.jp

(2000年5月9日受付; 2000年5月23日掲載決定)

X線光電子分光法 (XPS) を用いて、多結晶シリコン表面をフッ化アンモニウム水溶液処理で水素終端した試料を大気中に放置し、自然酸化層の膜厚が変化する様子を調べた。成膜後処理していない多結晶シリコンを大気暴露した場合と比較して、酸化速度が遅く、対数則に従うことが確認された。

また、高分解能ラザフォード後方散乱分光法 (HRBS) で1 nm以下の表面酸化層を直接測定することに成功し、この方法で測定した3年経過膜の酸化膜厚は0.59 nmであった。XPSから得られた結果は0.56 nmであり、HRBSの結果とほぼ一致した。XPSを用いて測定した膜厚は正確であり、表面酸化層の評価法として利用できることが示された。

**Thickness Measurement of Native Oxide Layer on the Polycrystal Silicon
exposed to the Air for Three Years**

Katsuaki YANAGIUCHI

TDK Corporation

543 Otai, Saku, Nagano 385-8555, Japan

katsuaki.yanagiuchi@nifty.ne.jp

(Received May 6, 2000; accepted May 23, 2000)

The change in thickness of native oxide layer on the polycrystal silicon surfaces exposed to the air after 22% NH_4F aqueous solution treatment was measured using chemical shift spectra of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The exposure time is for three years after HF cleaning. The growth of native oxide layer was found to obey logarithmic law between the exposure time and the oxide layer thickness. It was also found that the oxidation rate of the NH_4F aqueous solution treated surfaces was slower than those of non-treated surfaces. The surface layer thickness less than 1 nm was successfully determined by means of high-resolution Rutherford backscattering spectroscopy (HRBS), and the native oxide layer held in the air for 3 years was determined as 0.59 nm. The determined value 0.56 nm by XPS spectra was in good agreement with that obtained by HRBS, indicating that the thickness measurement by means of XPS spectra was a very useful method the evaluation of oxide layers on the polycrystal silicon surfaces.

1. はじめに

電子デバイスの製造において、金属材料や半導体材料などの表面状態が、膜成長、潤滑剤などのぬれ性、複合材料の接着性、電気抵抗、腐食の保護など様々な特性に影響を及ぼす。半導体材料を例としてみた場合、エピタキシャル成長させるためには、酸化被膜など表面のひずみ層除去が重要であり、これを除去するためにフッ化水素酸やフッ化アンモニウム水溶液を用いた制御が行われている。フッ化水素酸などで処理したシリコン表面のダングリングボンドは水素で終端されており、酸化及び汚染物質の吸着に対して不活性であることが報告されている[1]。

しかし、実際のプロセスにおいては、酸化被膜除去後、次の工程に移るまでの放置時間によっては未結合部から再び表面が酸化し、次の積層膜との抵抗値変化など特性に影響する可能性がある。そのためにフッ化水素酸やフッ化アンモニウム水溶液処理で酸化膜を除去した後の自然酸化層の生成速度を把握することは、デバイス製造プロセスを設計する上で重要となる。

今回は、フッ化アンモニウム水溶液処理された多結晶シリコンを用いて、生成される自然酸化層の膜厚を Si 2p の XPS スペクトルから求め、大気中の放置時間との関係を明らかにした。

これまでシリコン基板表面の自然酸化膜の経時変化や自然酸化膜を調査した例は多数報告されているが、多結晶シリコン表面にまで言及した例は、非常に少ない[2],[3]。

また、XPS で求めた膜厚の検証にエリプソメータが用いられてきた。問題点として表面の吸着層との分離ができないことや膜厚の原点が正しくないことがあげられる。また、XPS との相関は 1 nm~50 nm の範囲で測定された例[4]があるが、1 nm 以下の膜厚の信用性には疑問が残っている。そこで、極めて薄い多層膜構造を決定できる HRBS を用いて、1 nm 以下のシリコン酸化層膜厚を測定

し、XPS スペクトルから得られた膜厚との比較を試みた。以下、これらの結果について述べる。

2. 実験

2.1 試料

今回測定した多結晶シリコンはセラミックス基板上に化学気相蒸着法 (CVD) で作製されたものである。

表面酸化層を除去するために 22% フッ化アンモニウム (NH_4F) 水溶液に 3 分間浸漬した後、比抵抗 $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ の純水で流水洗浄し、大気中に放置した。処理直後、2 時間後、4 時間後、8 時間後、24 時間後、48 時間、96 時間と放置時間を変えた試料を作製した。さらに、1 週間、1 ヶ月、3 年とアルミ箔に包み、机の中に保管した試料を繰り返し測定した。

2.2 XPS 測定

XPS の測定には、SHIMADZU-KRATOS AXIS-HSX を用いた。X 線源には $\text{Mg K}\alpha$ ($h\nu=1253.6 \text{ eV}$) を使用し、240 W で測定した。エネルギー分解能は、Ag 3d スペクトルの半値幅で 0.98 eV 、光電子の取り出し角度は 0° 、測定時の真空度は、 $2 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 以下であった。

2.3 膜厚算出法

酸化膜厚の算出には、最表面の Si 2p の XPS スペクトルを使用した。基板 Si 2p スペクトルの場合には 99.3 eV 、酸化した Si 2p スペクトルの場合には 103.0 eV にピークを持つ。

Fig.1(a)は、単結晶シリコン上に 30 nm 形成された熱酸化膜を Ar イオンエッチングで表面汚染層を除去した後に測定した Si 2p スペクトルである。この時のスペクトル強度を I_{α}^{∞} とした。Fig.1(b)には、十分にエッチングを行い、酸化層を取り除いた単結晶シリコン清浄表面の Si 2p スペクトルを示す。この場合のスペクトル強度を I_{me}^0 とした。

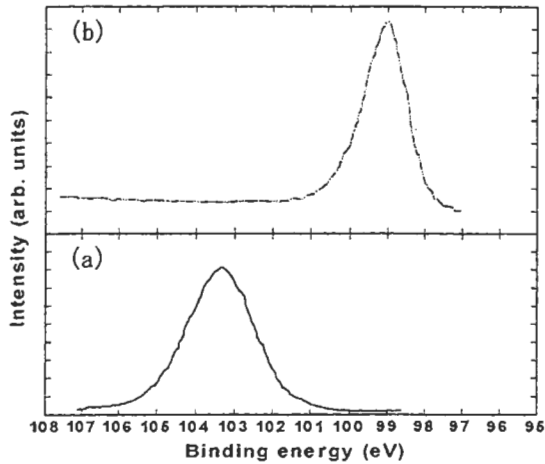


Fig.1 Si 2p standard spectra of (a) oxide layer of single crystal silicon surfaces and (b) sputtered clean surfaces of single crystal silicon.

これらの基準スペクトルを利用して、成膜後1週間、大気放置した試料表面のSi 2pスペクトルをピーク分離した結果がFig.2である。

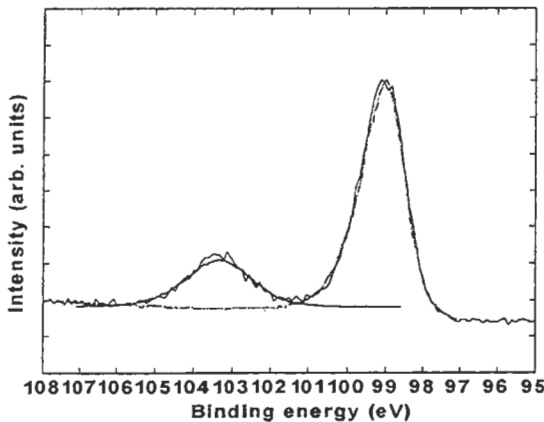


Fig.2 Deconvoluted Si 2p spectra of polycrystal silicon exposed to the air for a week after silicon deposition.

次に Fig.3 のように金属表面に酸化層のある膜構造を考える。酸化膜は均一で、基板シリコンと酸化膜の界面は原子レベルで十分平坦かつ急峻であるとした。それぞれの強度は以下の式で与えられる[5]。

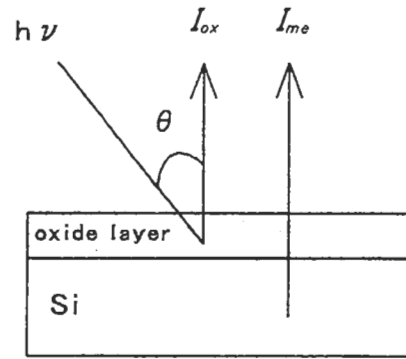


Fig.3 A specimen model of oxide layer on silicon substrate.

膜厚 d の自然酸化被膜の強度 I_{ox} は

$$I_{ox} = I_{ox}^{\infty} [1 - \exp(-d/L \cos \theta)] \quad (1)$$

下地の多結晶シリコン膜の強度 I_{me} は

$$I_{me} = I_{me}^0 \exp(-d/L \cos \theta) \quad (2)$$

ここで、 L はシリコンの減衰長さ、 θ は試料垂線と検出器とのなす角である。

(1)、(2)式の比から表面酸化膜厚 d を求める次の式が導かれる。

$$d = L \cos \theta \ln \left(\frac{I_{ox}}{a * I_{me}} + 1 \right) \quad (3)$$

ここで $a = I_{ox}^{\infty} / I_{me}^0$ とした。

Fig.1 (a) に示した熱酸化膜のSi 2pスペクトルと Fig.1 (b) に示す清浄基板表面のSi 2pスペクトルの強度比から、 $a = 0.95$ が得られた。

我々のXPSの場合、試料法線と検出とのなす角 θ は 0° であり、 L はSiの非弾性散乱平均自由行程 (IMFP) として、TPP-2Mの式[6]から求めた2.7 nmを用いた。

(1)式と(2)式の比を取ることから、両者の表面にある汚染層の影響は相殺される。

したがって、(3)式を利用することで、吸着層を気にすることなく、酸化層の膜厚が測定できる。

2.4 HRBS測定

真のシリコン酸化層の膜厚を決定するためにHRBS法を用いた。装置はKOBELCO製HRBS-500

で中エネルギー (300 ~ 500 keV) のコッククロフト・ワルト静電型加速器、磁場型分光器とマルチチャンネルプレートによる検出器により、エネルギー分解能 1.5 keV を実現し、オングストロームオーダーの膜厚分解能を有している[7]。今回の測定では、300 keV の He⁺ を入射角 60° で照射し、散乱角 80° で検出した。

3. 結果

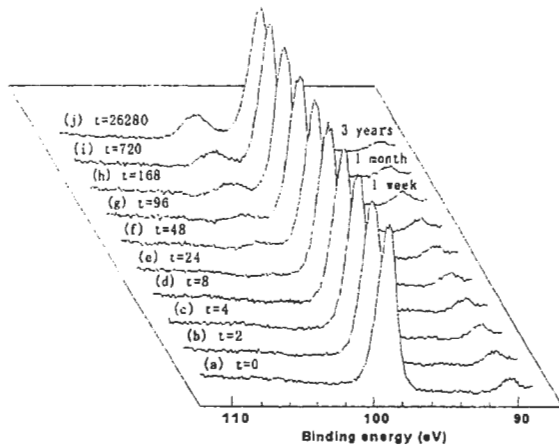


Fig.4 Change in Si 2p spectra of polycrystal silicon by the exposure time to the air.

Table 1 XPS binding energies for the specimens exposed to the air after 22% NH₄F aqueous solution cleaning.

the time exposed to the air	Binding energy (eV)			
	C 1s	O 1s	Si 2p (oxide layer)	Si 2p (substrate)
after HF cleaning	285.4	532.4		99.3
2 hours	285.1	532.7		99.4
4 hours	285.2	532.3		99.4
8 hours	285.1	532.1		99.4
24 hours	285.2	532.4	103.2	99.3
48 hours	285.4	532.5	103.2	99.3
96 hours	285.3	532.6	103.1	99.3
168 hours (1 week)	285.0	532.4	102.9	99.3
720 hours (1 month)	285.1	532.3	103.0	99.3
26280 hours (3 years)	285.3	532.5	103.1	99.0

Fig.4 に大気放置時間を変えた試料の Si 2p スペクトルを示した。多結晶シリコン基板からの Si 2p

ピーク (E_b=99.3 eV) の高さを一定にそろえて表示した。放置時間の経過に伴って酸化した Si 2p のピーク (E_b=103.0 eV) が増加している様子が見られた。

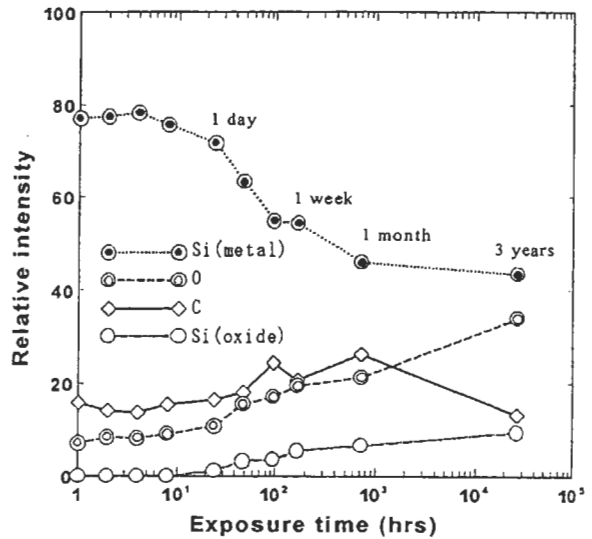


Fig.5 XPS relative intensity of polycrystal silicon surfaces as a function of the exposure time to the air.

Fig.5 では、炭素、酸素を加えた各スペクトルの相対強度を示した。Table 1 は、各元素の結合エネルギーの一覧である。

表面への吸着物の増加については、Fig.5 で見られるように酸化層除去直後から炭素及び酸素が検出されている。洗浄の際、純水中に含まれる有機カーボンが吸着したものと考えられる。その後、1ヶ月まで放置時間が経過するにつれて徐々に炭素、酸素が増加した。3年目の表面では相対的に炭素が減少し、酸化による増加以上に酸素の増加が見られた。

Fig.6 に1ヶ月及び3年間放置した試料表面の C 1s と O 1s のスペクトルを示す。両者の C 1s スペクトル比較では、C-O によるピークに変化が

見られないことから、酸素の増加は OH の吸着によるものと考えられる。

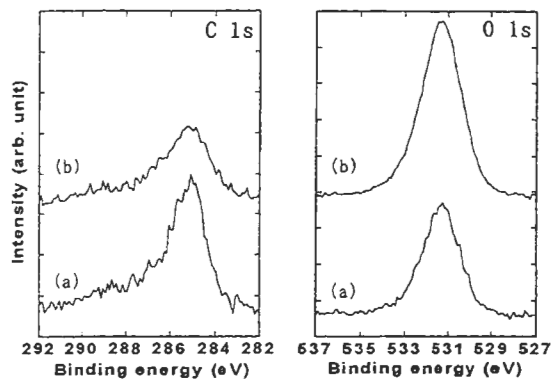


Fig.6 C 1s and O 1s spectra of the polycrystalline silicon exposed to the air for (a) one month and (b) three years

一方、Si 2p スペクトルの2つのピークを用いて、(3)式から自然酸化皮膜の膜厚を求めた。結果を Table2 と Fig.7 に示す。

Table 2 Native oxide layer thickness on the specimens calculated by equation (3).

the time exposed to the air	lox/lme	Thickness (nm)
after HF cleaning	0.0000	0.00
2 hours	0.0000	0.00
4 hours	0.0000	0.00
8 hours	0.0000	0.00
24 hours	0.0164	0.05
48 hours	0.0523	0.14
96 hours	0.0653	0.18
168 hours (1 week)	0.1014	0.27
720 hours (1 month)	0.1440	0.38
26280 hours (3 years)	0.2170	0.56

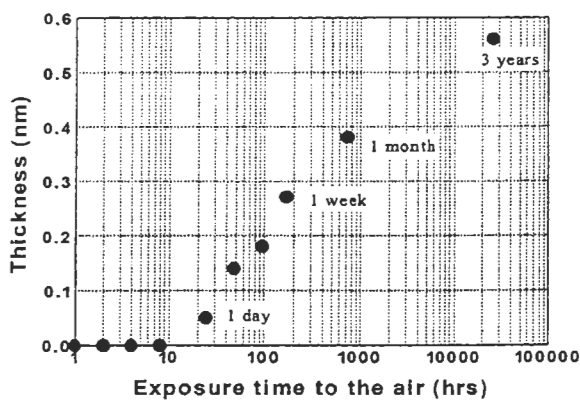


Fig.7 Native oxide layer thickness on

the polycrystalline silicon as a function of the exposure time to the air.

放置時間 8 時間まで、酸化層は検出されず、24 時間後から次第に増加し、1 ヶ月で 0.38 nm の酸化層の形成が見られた。3 年目では、0.56 nm となり、ゆるやかではあるが酸化が進行している様子が確認された。

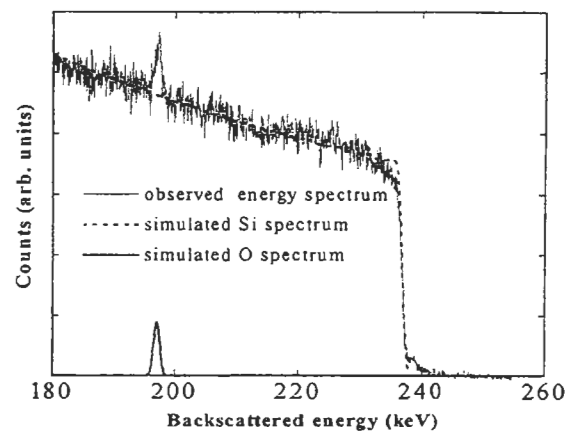


Fig.8 Observed and simulated HRBS energy spectrum of polycrystalline silicon exposed to the air for three years.

次に、フッ化アンモニウム水溶液処理後、3 年放置された試料を HRBS で測定した。表面汚染層と酸化物層からなる膜構造モデルを設定し、膜厚と組成をパラメータとしたシミュレーションから求めたスペクトルを測定されたスペクトルにフィッティングした結果が、Fig.8 である。

得られた膜構造を Fig.9 に示す。

XPS で求めた自然酸化層 0.56 nm に対して酸化層の膜厚が 0.59 nm と同様な結果が確認された。

RBS 法は物理現象の解析が確立されており、定量性に優れ、標準試料なしで組成を決定することができる[8]。

したがって、XPS を用いて求めたシリコンの自然酸化膜厚が正しく求められていることが明らかとなった。

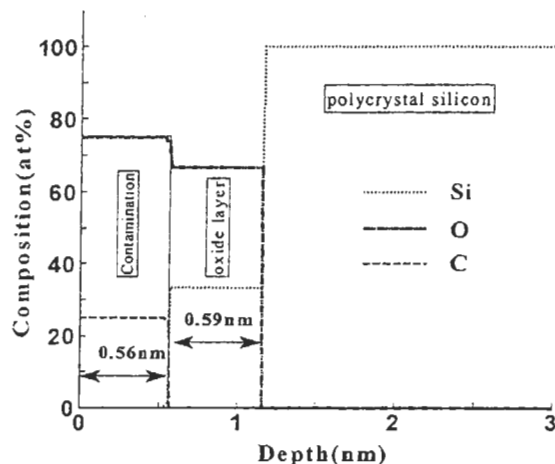


Fig.9 Multi-layer structure obtained by simulating HRBS spectrum of polycrystal silicon exposed to the air for three years.

4. 考察

一般に室温付近の低温領域では初期の酸化速度は速く、時間と共に遅くなることが知られており、Mott は、低温のきわめて薄い皮膜の酸化速度に関して、次の対数則を示している[9]。

$$d = A \ln(Bt + 1) \quad (4)$$

ここで d は時間 t における酸化層の膜厚で A 、 B は定数である。

(4)式で近似した結果を Fig.10 に示す。フッ化アンモニウム水溶液処理を行い、水素終端された膜であっても対数則に従っていることが確認された。

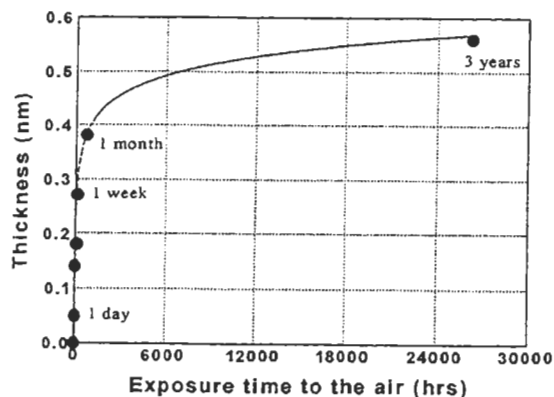


Fig.10 Native oxide layer thickness on the polycrystal silicon as a function of the

exposure time to the air and approximated curve of equation (4).

購入後、10年以上経過した未処理のシリコンにおける自然酸化層の膜厚が 1.15 nm であったことが報告されており[4]、自然酸化膜厚は、これ以上大きくならないと考えられている。

また、Fig.2 で示した成膜後 1 週間放置した場合の酸化膜厚は、0.68 nm であった。これら水素終端されていない自然酸化の場合と比較して、フッ化アンモニウム水溶液処理後、3年経過した表面酸化層が薄く、表面酸化速度が遅くなることが明らかとなった。これは水素及び hidrocarbon などの汚染によって表面が保護されたためと考えられる。また、 SiO_2 1 層の膜厚はクォーツ型で 0.33 nm、トリジマイト型で 0.3 nm [10]であることを考慮すると、3年経過した表面酸化層は 1.7 層程度で覆われていることになる。

今回行った XPS による評価は、膜の平均的な情報であるため、表面から均一に酸化したのか、部分的に酸化が進んでいるのかなど原子レベルでどのような変化をしているかについては議論できない。これらについて、AFM による研究[11]が近年盛んに行われている。酸化速度が遅くなった理由は、水素終端されていない部分で未処理の場合と同様な速度で酸化が進行し、これを平均的に見ているためと考えられる。

3年経過した試料表面で OH 成分と思われる酸素の吸着が見られたことから、酸化の進行には四季を通して吸着した水分が影響していると考えられる。

5. まとめ

XPS によるケミカルシフトを用いた膜厚測定法は、容易であり、最表面の汚染層に影響されることなく、精度よく酸化層の膜厚が測定可能である。したがって、細かな差を評価することができるため、製造プロセスでの利用にも有効である。

また、物理現象が明らかな HRBS 法を用いて、1 nm 以下の極表面における酸化膜厚を測定することに成功した。これにより、XPS を用いて正確に測定されることが確認された。

1 nm 以下の薄い領域での自然酸化層の成長の様子が明らかにされた。フッ化アンモニウム水溶液処理したシリコンでは、成長速度が遅く、大気放置 8 時間までは酸化層が検出されず、3 年が経過しても 0.56 nm と非常に薄いことが明らかとなった。10 年後、どの程度まで進んでいるかも興味深く、試料を保存して測定する予定である。

謝辞

本研究をまとめるに当たり、NTT アドバンステクノロジー (株) の鈴木峰晴博士に表面酸化速度に関する文献や情報を提供していただきました。また、信州大学繊維学部の東原秀和教授には、有益な助言をいただきました。ここに深く感謝し、御礼申し上げます。

参考文献

- [1] T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda and Y. Nagasawa: J. Appl. Phys., 64, 3516 (1988).
- [2] 森田瑞穂, 大身忠弘; ウルトラクリーンテクノロジー, 1, 22 (1989).
- [3] 服部健雄; ウルトラクリーンテクノロジー, 1, 29 (1989).
- [4] 岩田誠一: 日本金属学会会報, 30, 625 (1991).
- [5] M. P. Seah, in Practical Surface Analysis, second edition, Vol.1, ed. by D. Briggs and M. P. Seah, Chapt.5, pp.244 - 248, John Wiley & Sons, Chichester (1990).
- [6] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: Surf. Interface Anal., 17, 911 (1991).
- [7] K. Kimura, M. Kimura, Y. Mori, M. Maehara and H. Fukuyama: Application of Accelerators in Research and Industry, ed. by J. L. Duggan and I. L. Morgan, pp.500 - 503, The American Institute of

Physics (1999).

- [8] W. K. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet: Backscattering Spectroscopy, Academic Press (1978).
- [9] N. F. Mott: Trans Faraday Soc., 43, 429 (1947).
- [10] 金田千穂子, 山崎隆浩, 宇田 毅, 内山登志弘, 寺倉清之: 表面科学, 20, 732 (1999).
- [11] 梶山博司, 平家誠嗣, 橋詰富博, 加藤弘一, 内山登志弘, 宇田 毅: 表面科学, 20, 711 (1999).
- [12] 越川孝範, 安江常夫: 応用物理, 64, 427 (1995).

査読者: 中村 誠 (富士通分析ラボ)

1) イントロ部で、「これまでシリコン基板表面の自然酸化膜の経時変化や自然酸化膜を調査した例は多数報告されている(たとえば[2],[3])が、多結晶シリコン表面にまで言及した例は、非常に少ない。」みたいな、一筆を加えると本報のオリジナリティが強調されると思います。

[著者]

引用させていただきました。

[査読者]

2) 差し支えなければ今回用いた多結晶シリコン中の不純物(ドーパント)量を教えてください。なぜなら、ドーパント量によって自然酸化膜厚や自然酸化膜成長速度が異なるからです。(ちなみに p 型に比べて n 型の成長速度が速い)

[著者]

ボロンをドーピングした p 型の膜を使用しました。今回の膜に関して、ボロンの量は把握できておりません。

[査読者]

3) ピーク分離のリファレンスとして Ar エッチング後の単結晶シリコンを用いていらっしゃいますが、なぜ今回の試料の多結晶シリコンを用い

なかったのでしょうか？

[著者]

aの値を求めるために、酸化膜厚既知で基板シリコンが検出されないような十分厚い酸化膜を有する試料が必要でしたので、膜厚標準試料として市販されている単結晶シリコンの熱酸化膜を用いました。

[査読者]

私の認識では、単結晶シリコンより多結晶シリコン、多結晶シリコンよりアモルファスシリコンの方がピークがブロードになります。また、SiO₂はArエッチング後に低結合エネルギー側にショルダが見えてくるんですがいかがでしょうか？今回の測定条件下で、気にならないのであれば、エネルギー分解能が低いからかも知れませんね。

「2.2 XPS測定」のところ今回用いたエネルギー分解能を加えていただけると目安になります。

[著者]

コンベンショナルなMg k α のX線源であり、モノクロAl k α のような高分解能ではありません。ご指摘の通り、エネルギー分解能を「2.2 XPS測定」に加筆いたしました。

[査読者]

4) Fig.3の説明で「酸化膜は均一であるとする。」に加えて「Siと酸化膜の界面は十分(原子レベルで)平坦で、急峻であるとする。」的な加筆をしておいたほうが正しいと思います。

[著者]

ご指摘の通り、Fig.3の説明に加筆いたしました。

[査読者]

5) 膜厚算出式で実験的に求められた「a=0.95」を用いていらっしゃる点について、私もこの値は大賛成です。私は単結晶シリコンに対して実験的に「a=1/1.05」(=0.95)を用いています。PSA97のときULVAC PHIの田中彰弘博士も実験的に求めてこの値は概ね「1」であることを示されていました。昔のデータを見ると2に近い値を用いている人もいます。私的には柳内さんのこの結果で自分の用いている値に自信ができました。

またIMFPに相当するL値についてです。私は基板上に1~10 nmで1 nmステップで形成した熱酸化膜をXPSとエリプソメータで測りY軸にエリプソ値を、X軸にd/L(XPS値)をとり、傾きから「L=2.90 nm」を得ました。

ちなみにこのときの切片は約0.6 nmです。この切片の値は、HF処理後のシリコン表面の酸化膜をエリプソにて測定すると0.5~0.6 nmを示すことから、エリプソ値は下駄をはいていると考えています。(話がそれましたね。)

[査読者]

6) HRBSで求められた値はどのくらい正しいと考えられますか？つまり、今回得られた0.59 nmがどのくらい意味がある値と考えられるのでしょうか？(HRBSにしても界面が急峻なモデルをもとにシミュレートするのでかなりの誤差を含んでいるように思えます。)もう少し言い方を変えるならXPSで得られた0.56 nmはHRBSの誤差範囲なののでしょうか？何が言いたいかというと0.59 nmが十分な意味を持つのなら、L値をみなおす必要も有ると思うからです。(といってもL=2.84になるだけです)

[著者]

HRBSの測定精度に関しては、未検討であり、検討された文献もまだありません。

固体検出器を用いた従来の RBS 法の深さ分解能は 10 nm 前後でした。分析器のエネルギー分解能 $\Delta E/E$ が 4×10^{-3} 程度の静電型分析器を用いた中エネルギーイオン散乱法(MEIS)では 0.3~0.4 nm とされています[12]。HRBS では、分析器のエネルギー分解能が 1×10^{-3} と高分解能な磁場型分析器を用いており、深さ分解能は 0.2 nm 程度と考えられます。我々は、0.6 nm から 1.2 nm まで 0.2 nm 刻みの Co 膜を用いて、0.2 nm の分解能を確認しております。定性的ですが、その時のスペクトル比較から 0.1 nm でも識別できそうな結果でした。

ご質問に対する答えとしては不十分ではありますが、小数点以下 1 桁目は意味のある値であり、2 桁目は、ばらつきを含んでいるものと思われます。

したがって、0.56 nm と 0.59 nm は同程度と考えております。

[査読者]

7) 大気中での O 1s の変化を OH の吸着とされてはいますが、これは H₂O の吸着(つまり吸湿)を含んでいますか?

[著者]

「4.考察」において「水分の影響」と推定しており、ご指摘の通り、吸湿と考えております。

[査読者]

8) Fig.7 の X 軸ですが Fig.5 にあわせて対数表示にしたらどうでしょうか?これだと最初の 1 週間までの変化をみることができません。また、先の論文[2]によると単結晶シリコンの酸化は階段状に起こる旨示されています。本論文の結果と比較されたらどうでしょうか?

もしかしたら単結晶と多結晶は異なるという答えになるかもしれません。

[著者]

ご指摘の通り、X 軸を対数表示に変更いたしました。

見方によっては、段階的に酸化層が増加しているようにも見えますが、判断するには、測定点が少ないと感じております。

大気放置 8 時間は酸化層の増加が観察されないところが多結晶と単結晶で異なる点かもしれません。

[査読者]

9) 岩田誠一博士の購入後のウェハとの比較で、岩田博士は L 値に約 3.5 nm を使っているらしいです。L 値は直接乗じられますので、どこまで比較に意味が出てくるのかは難しいと思います。ただ多結晶シリコンは H を含有していますので、酸化に強い(Si-H ボンド(70.4 kcal/mol)のほうが Si-Si ボンド(42.2 kcal/mol)より強いから)とも考えられますし、ダングリングボンドが多いので酸化しやすいとも考えられます。今回がどちらかは、私にはわかりません。

一般的にシリコンの酸化は、薄いうちは酸素とシリコンと反応で律速されますが、すぐに酸化膜中を酸素が拡散する速度に律速されます。つまり、酸素が十分拡散されない自然酸化膜厚が、自然酸化膜厚の成長停止点になります。

[著者]

表面への H₂O の吸着により、イオン化した酸素が拡散し、この先、徐々に酸化を進行させるのではないかと考えております。大気中に放置した試料について、どこで酸化が止まるかを今後、見続けたいと思います。

査読者：一村信吾(電総研)

実用的な観点からも興味深い論文で、掲載価値は十分と判断します。

次の点をさらに詳しく御議論ください。

[査読者]

1) MEIS を使って膜厚を評価される場合、膜の密度が必要になるかと思えます。このときの密度はどのように仮定されたのでしょうか。

[著者]

Si と O それぞれの原子密度を用いて原子組成比から計算しました。SiO₂ として 1.730 g/cm³ と仮定しました。石英の密度 2.22 g/cm³ を用いた場合、3年間放置された試料の表面酸化層は、さらに薄く計算され、0.46 nm となります。

[査読者]

2) MEIS での評価には、表面汚染層と酸化膜層の二重構造を設定したとあります。このとき汚染層の膜厚がどの程度と評価されたのでしょうか。またその仮定に基づく汚染層厚さは、XPS の結果と矛盾はないのでしょうか。

[著者]

表面汚染層を厳密には評価しませんでした。正確に表すためには、汚染層の構造を明確に知る必要があります。

XPS の膜厚測定では、Si 2p のスペクトルのみを利用して算出しており、表面汚染層の構造、膜厚によらないことを特徴としています。そこで、今回、XPS での汚染層に関する明確な構造決定までは実施しませんでした。

HRBS では表面汚染層を C と O で表しました。シミュレーションされたスペクトルと測定されたスペクトルとのフィティング処理から得られた C と O との比率が 1:3 となり、その時の密度が 1.727 g/cm³ となりました。求められた膜厚の 0.56 nm をかけた単位重量は、 9.67×10^{-9} g/cm² でした。この単位重量が、物理的に意味のある値と考えております。

膜厚は、シリコン酸化層の場合と同様、密度に

よって変わります。HRBS でシミュレーションする場合、水素は、計算にほとんど寄与しませんが、密度は大きく変化します。今回の計算では、H を入れておりませんでしたので密度が正確とは言えません。表面汚染層の正確な膜厚を決定するためには、水素量を如何にして正確に把握するかが課題となります。