

研究論文

AESによるSiO₂/Si試料表面の電子線照射損傷評価

木村 隆, 田沼繁夫, 井上雅彦*, 鈴木峰晴**, 橋本 哲***, 三浦 薫****

物質・材料研究機構 物性解析研究グループ

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

*摂南大学 工学部

〒572-8508 大阪府寝屋川市池田中町17-8

**NTT-AT材料開発&分析センタ

〒243-0198 神奈川県厚木市森の里若宮3-1

***鋼管計測 物理分析室

〒210-0855 神奈川県川崎市南渡田町1-1

****トクヤマ(株) 筑波研究室

〒300-4247 茨城県つくば市和台40

(2002年2月25日受付; 2002年3月3日掲載決定)

二酸化シリコンの電子線照射損傷は従来はピーク形状の微細な変化で定性的に論じられることが多く、この方法では試料損傷の正確な評価や測定法の標準化では問題が多い。そこで、ピーク形状によらず測定強度そのものを使って解析することを試みた。電子線照射によりSiO₂→SiO→Siと2段階で還元するモデルから理論的に導いた式を用いて、測定値にカーブフィットすることにより、電子の臨界ドーズ量を定量的に求める方法を考案した。

Quantitative Evaluation of Electron Irradiation Damage on SiO₂/Si with AES.

Takashi Kimura, Shigeo Tanuma, Masahiko Inoue*, Mineharu Suzuki**, Tetsu Hashimoto***,
Kaoru Miura****.

(Received: Feb 25, 2002; Accepted: Mar 3, 2002)

National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

*Setsunan University, 17-8 Ikeda Neyagawa Osaka 572-8508

**NTT-AT, 3-1 Morinosato. Wakamiya, Kanagawa 243-0198

***Kokan Keisoku K. K., 1-1 Minami-Watarida, Kawasaki, Kanagawa 210-0855

****Tokuyama Corp., 40 Wadai, Tsukuba, Ibaraki 300-4247

The scanning Auger microprobe is widely used for the analysis of sub-micron region of industrial products. The electron irradiation damage on silicon dioxide is usually estimated from the slightly changes of the peak shapes qualitatively. It is, then, very important to determine the electron irradiation damage on silicon dioxide quantitatively. We proposed a simple measurement method to determine the decomposition cross section of SiO₂/Si sample due to electron irradiation from intensity measurement of SiLVV peak. The critical electron dose for SiO₂ can be calculated from values of the SiO₂ decomposition cross section and that of Si.

1. はじめに

オージェ電子分光装置で二酸化シリコン (SiO_2) 薄膜を分析すると、電子線による損傷(還元)が起こることはよく知られている[1]-[4]。しかしながら、これら表面における損傷はその機構が複雑な現象を伴うことから定性的に取り扱われることが多く、定量的な評価は行われていない。そこで、実用的な立場から SiO_2 薄膜における電子線照射損傷の定量的な評価方法について検討を行った。

2. 実験方法

2-1. 試料

測定した試料は熱酸化膜 $\text{SiO}_2(100\text{nm})/\text{Si}$ である。電子線照射損傷を定量的かつ再現性よく評価するには、常に一定の清浄度を持った表面を得る必要があることから、試料表面の処理方法として、(1)有機溶媒(ジエチルエーテルおよびイソプロピルアルコール)および(2)過酸化水素水と硫酸の混合液による洗浄と、(3)電気炉(400℃, 大気中)による加熱処理[1]の効果について検討した。

2-2. 測定

一般的に SiO_2 薄膜の電子線ダメージはスペクトル形状の微妙な変化で論じられることが多く、定量的な考察は行われていない。その主な理由はスペクトル形状の変化量に対してノイズが大きく、明確な臨界点の定義が難しいためである。そこで、今回の測定では1スペクトルの測定時間を長くして信号量を増やしS/N比の向上を図っている。

オージェピークの測定はPHI-680で行った。加速電圧は3, 5, 10および15keV, ビーム電流は約20nAを設定値とし、照射電流密度は照射面積を変えて制御した。電子のドーズ量はおよそ0.01C/cm²から100C/cm²である。一次電子の入射方向は垂直とし、測定はSiLVV (40eV~

120eV) を0.5eV/step, 20msec/stepを20サイクル繰り返し1スペクトルとした。1スペクトルの計測時間は64.4secで、測定はDepth Profileモードを応用したためスペクトルのインターバルに6secのスプッター時間(イオンガンはoff)が存在する。測定は積分モードで行い、得られたスペクトルを数値微分している。このとき、スペクトルには15点のスミージング(Savitzky-

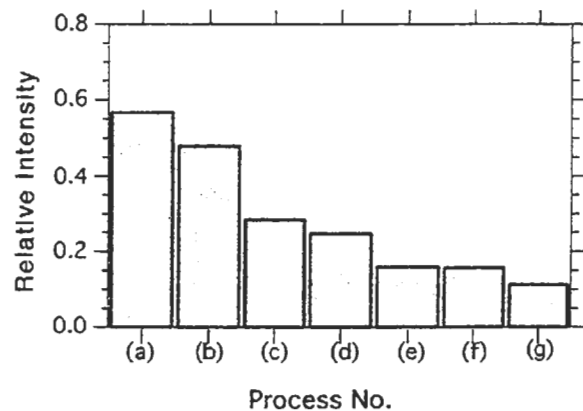


Fig.1 Carbon contamination on the SiO_2/Si after chemical treatment. Wash with (a) Acetone+Diethyl-Ether, (b) Isopropyl Alcohol for 18hours, (c) $\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{SO}_4$ Solution and (d) to (g) Heat treated of 1, 2, 4, and 17hour at 400℃ in air.

Goly) を施している。

3. 結果と考察

試料表面に存在する炭化水素系の汚染層の除去方法とその結果をFig.1に示す。受け入れままの試料におけるCKLLとSiKLLの強度比を基準として、処理後の強度比を示してある。(a)はイソプロピルアルコール中に約18時間浸漬した後、新しい溶媒中で約1分間超音波洗浄を行い、その後ドライヤーで乾燥している。また(b)はジエチルエーテルとアセトン(1:1)の混合液中で超音波洗浄(10min)を3回繰り返している。(c)は(b)とおなじ処理を行った試料を、過酸化水素水と硫酸(1:1)の混合液に20sec浸漬した後、純水で洗浄している。(d), (e), (f)および(g)は400℃の大気中(マッフル炉)で、1, 2, 4および17

時間加熱している。この結果から、簡便に清浄表面を得るには、400℃の大気中で2時間の加熱(e)か、過酸化水素水と硫酸の混合液で洗浄する方法(c)が適していると思われる。今回の実験では後者(c)の処理をすべての分析試料に対して行っている。Fig.2に受け入れままと(c)処理の試料表面のオージェスペクトルを示す。

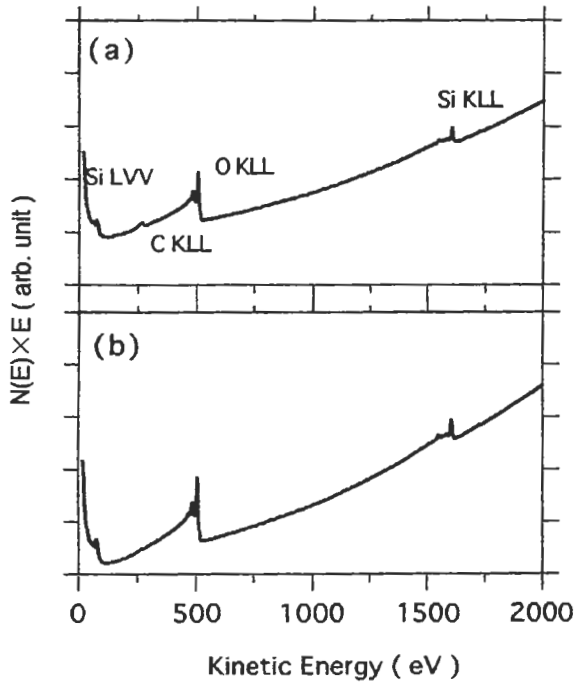


Fig.2 AES survey spectra. (a) As received specimen, (b) specimen washed with Acetone+Diethyl-Ether and H₂O₂+H₂SO₄ solution.

電子線照射時間の増加とともに酸化シリコンが還元されていく様子の一例をFig.3に示す[1]-[3]。加速電圧は5keV、ビーム電流は20.5nA (ファラデーカップ)、照射面積は31.3×25.4μmで単位時間あたりのドーズ量は2.58×10⁻³C/cm²である。Fig.3の全測定時間は7116.4secで101スペクトル収集した。Fig.3から、電子のドーズ量が増えるに従ってSiの金属成分が増加する様子が観察される。しかし、この101本のスペクトルから臨界ドーズ量を一義的に決定することは困難である。そこで、金属Siのピーク(96eV)に

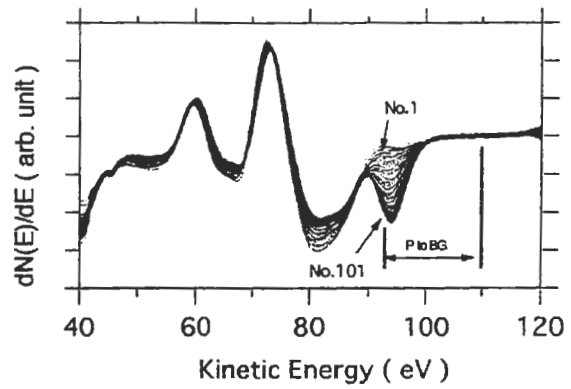


Fig.3 Changes Si LVV Auger peak-shapes during electron beam irradiation on SiO₂.

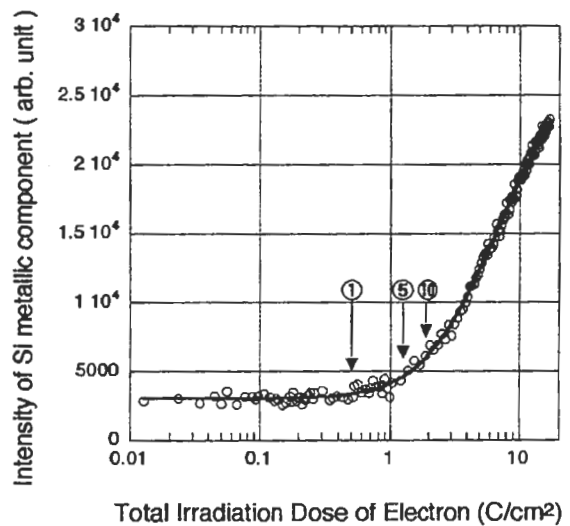


Fig.4 Measurement results of Si LVV metallic peak intensity as a function of electron dose. open circles: measurement value. solid line : curve fit results (with Eq. 5)

着目し96eVと110eVにおけるPeak to Background値を計測した。その結果をFig.4に示す。この図にはFig.3のデータとさらに単位時間あたりのドーズ量を1/4および1/16にした実験値も加えてある。

Fig.4によるとドーズ量が1C/cm²を越えると急激にSiの金属成分ピークが上昇している。しかし、この図からも臨界ドーズ量を定量的に決定することは困難である。そこで、金属Siに由来するピークが電子のドーズ量に比例して変化する割合に着目して解析を行なった。

電子線照射によってSiO₂→SiO, SiO→Siと2段

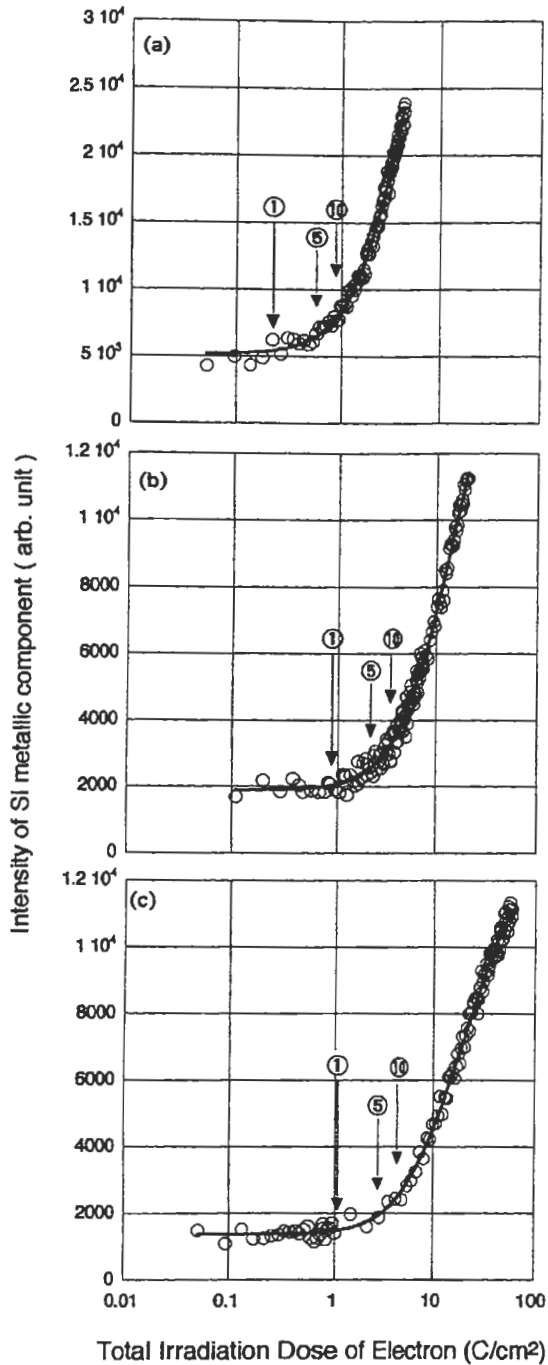


Fig.5 Measurement results of SiLVV metallic peak intensity as a function of electron dose. A primary electron energy is (a) 3keV, (b) 10keV and (c) 15keV. open circles: measurement value. solid line : curve fit results (with Eq. 5)

階で還元するモデルを考え、SiO₂, SiO, Siの表面濃度をそれぞれN_{SiO₂}, N_{SiO}, N_{Si}(mol/cm²)とする。電子線照射によってSiO₂→SiOとなる解離断面積(反応断面積)をσ₁, SiO→Siとなる解

離断面積をσ₂とする。電子のドーズ量をφ(C/cm²)とすると、単位時間あたりの還元量は

$$\frac{dN_{SiO_2}}{dt} = -\sigma_1 \cdot N_{SiO_2} \cdot \phi \quad (1)$$

$$\frac{dN_{SiO}}{dt} = \sigma_1 \cdot N_{SiO_2} \cdot \phi - \sigma_2 \cdot N_{SiO} \cdot \phi \quad (2)$$

$$\frac{dN_{Si}}{dt} = \sigma_2 \cdot N_{SiO} \cdot \phi \quad (3)$$

と表すことができ、これらの微分方程式を解くことによって(4)式が得られる。

$$N_{Si} = k_1 \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \cdot e^{-\sigma_1 \cdot \phi} - e^{-\sigma_2 \cdot \phi} + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1} \right) + k_2 \quad (4)$$

ここで、電子のドーズ量φ(C/cm²)が既知であれば、実験値にカーブフィティングすることでσ₁, σ₂を決定することができる。この場合、σ₁とσ₂は強い相関を持つと考えられることから、s₁=σ₂/σ₁, s₂=σ₁とおくことによって(4)式は以下のように書き換えることができる。

$$Y = k_1 f(x) + k_2 \quad (5)$$

$$f(x) = s_1 \cdot \exp(-s_2 \cdot x) - \exp(-s_1 \cdot s_2 \cdot x) + 1 - s_1 \quad (6)$$

xは電子のドーズ量(C/cm²)で、YはSi LVVの金属成分の強度(Peak to Background)である。また、k₁とk₂は縦軸の単位に依存する定数である。この(5)式を、実験データにフィティングすることによってσ₁とσ₂を求めることができる。上式のフィティング結果はFig.4に実線で示してあり、全範囲で良いフィティング結果が得られている。Fig.4のフィティング結果から、σ₁=0.969, σ₂=0.129が得られ、5%の還元が起こる電子の臨界ドーズ量は1.03C/cm²が得られた。

Fig.5に3keV(a), 10keV(b)および15keV(c)の各

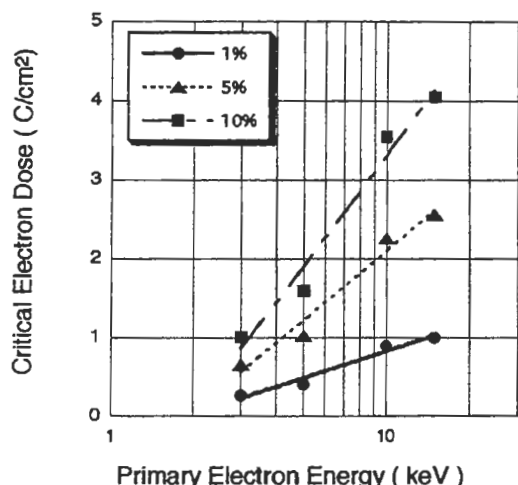


Fig. 6 Critical electron dose determined present work as a function of primary electron energy.
 ● : critical electron dose of 1% decomposition of SiO₂
 ▲ : critical electron dose of 5% decomposition of SiO₂
 ■ : critical electron dose of 10% decomposition of SiO₂

加速電圧における電子線照射損傷の測定結果、およびそのカーブ・フィッティングの結果(実線)を示す。全範囲で実験値と良いフィッティング結果が得られている。Fig.4とFig.5の図中に示した数値と矢印は、SiO₂が1%、5%および10%還元されるときにの臨界ドーズ量を示す。

Fig.5のフィッティング結果からSiO₂が1%、5%および10%還元されるときにの臨界ドーズ量を求めた結果をFig.6に示す。この図から、臨界ドーズ量は加速電圧の対数に比例して大きくなり、還元量のしきい値を変えてもその傾向は変わらない。したがって、臨界ドーズ量は電子のStopping Powerと強く相関を持つことが予想される。

4. まとめ

二酸化シリコン薄膜表面の洗浄方法について定量的に評価した結果、アセトンとジエチルエーテルで洗浄した後に過酸化水素水と硫酸の混合液で洗浄する方法と、大気中400℃で2時間加熱処理する方法で効率的にコンタミネーションを除去できることを明らかにした。

二酸化シリコン薄膜の電子線照射損傷を定量的に評価するモデルとして、電子線照射によってSiO₂→SiO、SiO→Siと2段階で還元するモデルを提案し、SiLVVの金属成分の強度から電子の臨界ドーズ量を決定できることを明らかにした。

二酸化シリコンの臨界ドーズ量は入射電子のエネルギーの対数に比例することを明らかにした。すなわち、同じドーズ量ならば加速電圧が低いほど大きな損傷を与える。

5. 参考文献

- [1] 中村 誠, 岸田 悟, 鈴木峰晴, 表面科学, 18, 8, pp.473-477,(1997)
- [2] 関 敬列, 中村 誠, 吉原一紘, J. Surf. Anal. 8, 1, pp.39-44(1997)
- [3] H. Nonaka, S. Ichimura, K. Arai, Surf. and Inter. of Anal. 16, pp.435-439(1990)
- [4] C. G. Pantano and T. E. Madey, Appl. of Surf. Sci. 7, pp.115-141(1981)

査読者との質疑

査読者 産業技術総合研究所 城 昌利

[査読者]

1)Fig.1 の強度比の取り方が分かりにくい。微分系のピークtoピークでしょうか？

同様に、Fig.3 peak to background をどのように測ったか図に書き入れてください。どれが金属で、どれが酸化物のピークかも分かるようにするのがよい。

[筆者]

Fig.1の強度比は微分系のピークtoピークです。このとき、スムージングは15点で、微分は5点で行っています。

また、Fig.3にpeak to backgroundの測定範

冊を書き入れました。

金属Siと酸化物(SiO₂)のSi LVVプロファイルの違いを明確に識別し区別することはかなり困難です。Fig.3においてNo.1の矢印で示したプロファイルがおおむね酸化物(SiO₂)に由来するプロファイルで、それ以外のプロファイルには金属Siの成分が含まれていると考えています。その金属成分の割合を定量的に求める手法を本論文で提案しています。

[査読者]

2) Fig.4&5 で1%、5%、10%の還元がどこに相当するか分かると良い。

[筆者]

Fig.4と5にそれぞれの還元量を示す矢印を入れました。

[査読者]

3) fig.4 で実線がtotal dose = 1より下のところで不連続に見えますが。

[筆者]

カーブ・フィットした実線は連続した曲線です。見えにくかったので書き直しました。

[査読者]

4) 式4、5の k_1 , k_2 の値は今の場合いくらですか。

[筆者]

加速電圧によってそれぞれ異なりますが、Fig.4(5keV)の時、 $k_1=26335$, $k_2=3226.6$ となりました。

[査読者]

5) 洗浄法に関して。試料の大きさと、使った洗浄液の量はどれくらいですか。

[筆者]

試料の大きさは、約1cm×2cmです。洗浄液の量は、1回につき約200cc使用しました。試料の洗浄方法や乾燥方法については、実験する人や研究機関によってもかなり異なっている様に見受けられました。ラウンドロビンテストでは洗浄方法も統一する必要があると思います。