電子線照射による SiO₂/Si 試料損傷の低エネルギー オージェピークを用いた定量的評価[†]

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 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辺町 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 3 月 5 日受付: 2002 年 5 月 15 日掲載決定)

Evaluation of Electron Irradiation Damage on SiO₂/Si from Low Energy Auger Peak

Takashi KIMURA, Shigeo TANUMA, Masahiko INOUE^{*}

Mineharu SUZUKI^{**}, Satoshi HASHIMOTO^{***} and Kaoru MIURA^{****}

National Institute for Materials Science, 1 2 1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305 0047
^{*} Faculty of Engineering, 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

(Received March 5, 2002; Accepted May 15, 2002)

The scanning Auger microprobe can be widely used for the analysis of sub-micron area of industrial products; e.g. semiconductors, metals, inorganic materials etc. In high-resolution AES analysis the current density of primary electron is very high. It is, then, very important to estimate the electron beam damage of the specimen quantitatively, especially for oxides. Much work has been done for the evaluation of electron irradiation damage of SiO₂ by AES. However, it is very complicated or tedious task to determine the critical dose of electrons from intensity of the Si LVV Auger spectra vs. irradiation time quantitatively. Then, we propose a simple measurement method using the effective decomposition cross section (ECS) of SiO₂/Si sample due to electron irradiation (instead of the critical dose) from the intensity measurement of metallic Si LVV peak. The critical electron dose of SiO₂ could be calculated from the values of decomposition cross sections of SiO₂ and SiO.

1. は じ め に

オージェ電子分光法の空間分解能は年々向上し、現在では数十 nm 程度まで実用的に用いられるようになってきている。これにともない分析試料の受ける電子線ダメージ

も大きくなることから、この損傷を避けるための分析条件の設定が重要となっている。そのためには試料損傷の定量的な評価が必要であるが、現状では定性的に取り扱われることが多く¹⁻⁵⁾、評価方法の標準化が重要な課題となっている。そこで、実用的な観点から二酸化シリコン (SiO₂) 薄膜の電子線照射損傷の定量的な評価方法について検討した。

[†] 第 21 回表面科学講演大会 (2002 年 11 月 27 日 ~ 11 月 29 日) にて発表

E-mail: KIMURA.Takash@nims.go.jp

2. 実験方法

2.1 試料

測定した試料は p 型 Si(100) 基板 ($2.5 \Omega \cdot \text{cm}$) 上に, 850 ~ 1000 の水蒸気雰囲気中で熱酸化膜を成長 (100 nm) させたものを用いた。試料表面の自然付着炭化物を除去する方法として, (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 (2-Propanol)) および (2) 過酸化水素水と硫酸の混合液による洗浄と, (3) 加熱処理の効果¹⁾について検討した。

2.2 測定

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 15 keV でビーム電流は約 20 nA 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 $0.001 \text{ C/cm}^2 \sim 5 \text{ C/cm}^2$ (3 keV) から $0.01 \text{ C/cm}^2 \sim 100 \text{ C/cm}^2$ (15 keV) である。一次電子の入射方向は垂直とし, 測定は SiLVV(40 eV ~ 120 eV) を 0.5 eV/step , 20 msec/step を 20 サイクル繰り返し, 1 スペクトルとした。1 スペクトルの計数時間は 64.4 sec 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 6 sec のスパッター時間 (イオンガンは off) が存在する。測定は積分モードで行い, 得られたプロファイルを数値微分している。このとき, スペクトルには 15 点のスムージング (Savitzky-Golay) を施している。

3. 結果と考察

3.1 試料表面の自然付着炭化物の除去

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。試料表面に付着している炭化水素系の汚染層 (コンタミネーション) の除去方法とその結果を Table 1 に示す。受け入れままの試料における CKLL と SiKLL の Peak 値を基準として, 処理後の強度比を示してある。加速電圧は 10 keV で測定した。測定試料は約 $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ の大きさに切りだし, 洗浄用の溶媒は約 200 cc を 1 回に用いた。洗浄結果 (a) 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 (10 min) を 3 回繰り返している。(b) 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 (c) は (a) 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 20 sec 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。400 の大気中における加熱処理は試料表面のコンタミネーションの除去には効果があることは知られているが, 試料台や雰囲気による再汚染も指摘されている¹⁾。そこで, 今回の加熱処理では予めアルミナポートを大気中 1000 で約 1 時間焼いたものを試料台として使用した。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. 1 に受け入れままと (c) および (e) 処理の試料表面のオージェスペクトルを示す。なお, 400 で 17 時間の加熱処理でも SiO_2 膜の厚さに変化はなかった。

Fig. 1 AES survey spectra at 10 keV. (a) as received, (b) specimen rinsed with acetone + diethyl-ether and H_2O_2 + H_2SO_4 solution, (c) heat treated at 400 °C - 2 h.

Table 1 Carbon contamination on the SiO_2/Si after chemical treatment. Rinsed with (a) acetone + diethyl-ether, (b) isopropyl-alcohol for 18 h, (c) H_2O_2 + H_2SO_4 solution and (d) to (g) heat treated of 1, 2, 4, 17 h at 400 °C in air, respectively. They are normalized with as-received specimen.

Process	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
C KLL/Si KLL	0.57	0.48	0.28	0.25	0.17	0.16	0.11

3.2 電子線照射損傷

一般的に SiO_2 膜の電子線ダメージはスペクトル形状の微妙な変化や, SiLVV と SiKLL の強度比^{3,4}など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レベルが大きく、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。

電子線のドーズ量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. 2 に示す。加速電圧は 5 keV, ビーム電流は 20.5 nA (ファラデーカップ), 照射面積は $31.3 \times 25.4 \mu\text{m}^2$ で単位時間あたりのドーズ量は $2.58 \times 10^{-3} \text{C/cm}^2$ である。ドーズ量が増えるにしたがって、金属 Si に由来するピーク (96 eV) の強度が大きくなる様子が観察されるが、この図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

Fig. 2 Changes Si LVV Auger peak-shapes during electron beam irradiation on to SiO_2 surface.

Fig. 3 Measurement results of SiLVV metallic peak intensity as a function of electron dose.

ピーク (96 eV) に着目し 96 eV と 110 eV における Peak to Background 値を計測した。その結果を Fig. 3 に示す。金属 Si の強度は電子線のドーズ量と共に漸増する様子が観察される。このことは、最初のスペクトル (0.197C/cm^2) を収集中にすでに還元が始まっていることを示唆しているものと思われる。そこで、さらに照射電流密度を 1/4 および 1/16 にして測定を行い、そのデータと Fig. 3 を合成したものを Fig. 4 に示す。Fig. 4 によるとドーズ量が 1C/cm^2 を越えると急激に Si の金属成分ピークが上昇しているように観察される。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。

Fig. 3 や Fig. 4 を観察すると、電子線の照射によって還元が始まるドーズ量 (臨界ドーズ量) を決定するというよりも、金属 Si に由来するピークが入射電子のドーズ量に比例して変化する割合に着目して、還元を速度論的に取り扱う方が実験事実を正確に記述できると考えられる。

そこで、電子線照射によって還元が $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}$, $\text{SiO} \rightarrow \text{Si}$ と 2 段階で進行すると仮定し解析を試みた。 SiO_2 , SiO , Si の表面濃度をそれぞれ N_{SiO_2} , N_{SiO} , N_{Si} (mol/cm^2) とする。電子線照射によって $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}$ となる解離断面積 (反応断面積) を σ_1 , $\text{SiO} \rightarrow \text{Si}$ となる解離断面積を σ_2 とし、電子のドーズ量を ϕ ($\text{C/cm}^2 \cdot \text{sec}$) とすると、単位時間あたりの還元量は

Fig. 4 Measurement results of SiLVV metallic peak intensity as a function of electron dose. $\square$, $\circ$, $\triangle$: measurement values at 5 keV. $\square$: 20.5 nA, $31.3 \times 25.4 \mu\text{m}^2$ square. $\circ$: 21.2 nA, $61.9 \times 51.1 \mu\text{m}^2$ square. $\triangle$: 20.5 nA, $125.2 \times 103.3 \mu\text{m}^2$ square. solid line: curve fit results (with Eq. 5).

$$\frac{dN_{\text{SiO}_2}}{dt} = \sigma_1 \cdot N_{\text{SiO}_2} \cdot \phi \quad (1)$$

$$\frac{dN_{\text{SiO}}}{dt} = \sigma_1 \cdot N_{\text{SiO}_2} \cdot \phi - \sigma_2 \cdot N_{\text{SiO}} \cdot \phi \quad (2)$$

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

と表すことができ、この微分方程式を解くことによって (4) 式が得られる。

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

ここで、電子のドーズ量 ϕ (C/cm^2) が既知であれば、実験値にカーブ・フィッティングすることで σ_1 , σ_2 を決定することができる。この場合、 σ_1 と σ_2 は互いに強い相関を持つと考えられることから、 $s_1 = \sigma_2 / \sigma_1$, $s_2 = \sigma_1$ 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。

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

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

x は電子のドーズ量 (C/cm^2) で、 Y は Si LVV の金属成分の強度 (Peak to Background) である。また、 k_1 と k_2 は縦軸の単位に依存する定数である。この (5) 式を、実験データにフィッティングすることによって σ_1 と σ_2 を求めることができる。

上式のフィッティング結果は Fig. 4 に実線で示しており、全範囲で良いフィッティング結果が得られている。Fig. 4 のフィッティング結果から、 $\sigma_1 = 0.97$, $\sigma_2 = 0.129$ が得られ、5% の還元が起こる電子の臨界ドーズ量は $1.03 \text{ C}/\text{cm}^2$ が得られた。

Fig. 5 に 3 kV, 10 kV および 15 kV における電子線照射損傷の様子とカーブ・フィッティングの結果 (実線) を示す。全範囲で良いフィッティング結果が得られている。

Fig. 5 のフィッティング結果から SiO_2 が 1%, 5% および 10% 還元されるときに臨界ドーズ量を求めた結果を Fig. 6 に示す。中村ら¹⁾によると加速電圧 3 keV における臨界ドーズ量として $1.5 \text{ C}/\text{cm}^2$ を得ている。Fig. 6 からは同条件において 10% の還元が起こるドーズ量は約 $0.86 \text{ C}/\text{cm}^2$ が得られる。つまり、スペクトルの変化を視覚的にとらえる場合には、臨界ドーズ量を多めに見積もる可能性があるものと思われる。Fig. 6 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 $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}$, $\text{SiO} \rightarrow \text{Si}$ 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

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

Fig. 6 Critical electron dose determined present work as a function of primary electron energy. ○ : critical electron dose of 1 % decomposition of SiO_2 . △ : critical electron dose of 5 % decomposition of SiO_2 . □ : critical electron dose of 10 % decomposition of SiO_2 .

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。

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 °C 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。

文 献

- 1) 中村 誠, 岸田 悟, 鈴木峰晴: 表面科学 **18**, 473 (1997).
- 2) 関 敬列, 中村 誠, 吉原一紘: J. Surf. Anal. **8**, 39 (1997).
- 3) H. Nonaka, S. Ichimura and K. Arai: Surf. Interface Anal. **16**, 435 (1990).
- 4) C.G. Pantano and T.E. Madey: Appl. Surf. Sci. **7**, 115 (1981).
- 5) L. Calliari and F. Marchetti: Appl. Surf. Sci. **59**, 79 (1992).