絶縁物ポリイミドのオージェ電子分光分析*

岡本浜夫**・尾嶋正治**・峰岸延枝**

(昭和59年10月9日 受理)

Auger Electron Spectroscopy of Insulator Polyimide Films

Hamao OKAMOTO**, Masaharu OSHIMA**

and Nobue MINEGISHI**

(**Musashino Electrical Communication Laboratory,

Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation, Midori-cho,

Musashino-shi, Tokyo 180, Japan)

(Received October 9, 1984)

Auger electron spectroscopy of insulator polyimide films has been studied from the viewpoint of discharging effect in order to facilitate surface analysis of contact hole formed by Ar laser beam irradiation. Polyimide surface was found to become conductive by electron bombardment. The conductive layer formation is easily observed by SEM absorption image, and is found to be slightly lack of imide bonding. By means of the conductive layer and evaporated Al pattern, Auger analysis with high energy electron beam and high incident angle was accomplished without charging-up phenomena.

1. はじめに

オージェ電子分光分析法は一次ビームに電子線を用いるため表面微小部の組成分析が可能であるが、反面、絶縁物材料には帯電現象が生じ、正常な定量分析が出来ないという問題が存在する。試料がセラミックス等のように二次電子イールドが1より大きい材料の場合は正に帯電し、その結果二次電子放出が抑制されるため、帯電量が少なく分析は可能である。しかし有機物材料のように二次電子イールドが1より小さい材料では数100 V もの帯電が生じ、定量分析が不可能になる。

このような絶縁物材料に対しては、一次電子線の入射角を出来るだけ小さくし二次電子イールドを高める¹⁾と同時に、加速電圧を下げて試料への侵入電子深さを小さくすることが通常行われている。しかしこの方法は絶縁物表面の微小領域に穴があいている試料(例えば層間絶縁膜のコンタクトホール)には適用出来ず、帯電を防止

するための方策を考える必要がある。

そこで本研究では、対象材料として LSI 多層配線の層間絶縁膜材料であるポリイミド樹脂を取りあげ、深さ 10 μm 、径 30 μm 程度の穴の底部を帯電無しに分析する方法について検討した。また、帯電の無い状態のポリイミド膜を X 線光電子分光法により分析した。

2. 実験方法

用いた試料は、Si 基板上に Al 膜を 1 μm 蒸着し、さらにポリイミド(商品名ポリイミド)を 10 μm スピンコートしたもので、コンタクトホール(穴径 $\sim$ 30 μm)の形成は Ar レーザにより行った。オージェ電子分光分析は CMA (Cylindrical Mirror Analyzer) タイプのアナライザにより行い、電子線のエネルギーを 1 $\sim$ 5 keV、電流値を 0.1 $\sim$ 1 μA と変えて測定した。イオンエッチングは 1 keV のエネルギーを持つ Ar イオンを用いて行った。実験中の分析室真空度は 1×10^{-9} Torr である。

X 線光電子分光分析は、回転ターゲットからの $\text{AlK}\alpha$ 線 (17 keV, 400 mA) を単色化して X 線とし、半球型電

* 昭和58年9月26日 応用物理学会講演会において講演

** 日本電信電話公社 武蔵野通信研究所(東京都武蔵野市3-9-11)

子分析器（半径 20 cm）によって光電子のエネルギーを分析した。

3. 実験結果および考察

3.1 帯電防止方法

コンタクトホールを分析するためには、 60° 程度の深い電子線入射角が必要であり、従って通常絶縁物を分析する条件の1つである「浅い電子線入射」が適用出来ない。また、穴底部の Al 膜を測定するためには、脱出深さの長い Al KLL オージェ電子の方が Al LVV より有利であるため、電子線のエネルギーを 1.5 keV 以下に下げられず、これも通常の絶縁物分析条件と相反する。

そこで、ポリイミド表面に約 $200\ \mu\text{m}$ 線幅で Al 膜を蒸着し、ポリイミド表面をつたってチャージを逃がす方法を試みた。結果を図 1 に示す。X 軸は電子線の移動した距離、Y 軸は C KLL ピークのエネルギー位置を示す。入射電子線のエネルギーの増大とともに試料表面の帯電量が増加する。これは、電子が内部まで侵入するためと考えられる。電子線を掃引し Al 蒸着膜に近づくとき、帯電量は急速に減少し、正常な C KLL ピークが得られるようになる。電子線をポリイミド表面から Al まで掃引した後、破線で示すように逆方向に掃引したところ、ポリイミド表面でも全く帯電無しに測定が可能になった。Al 蒸着膜から新しいポリイミド表面に向けて電子線を掃引したところ、同様に帯電の無い分析が可能になり、電子線照射によってポリイミド表面が変質し導電性のパスが形成されることが示唆された。

そこで、この手法をポリイミド表面のコンタクトホールの分析に適用した。ホールの周りに Al 蒸着膜パターンを形成し、予め電子線を Al 膜まで掃引した後、線分析を行ったところ、図 2 に示すように全く帯電の無い分析が可能になった。測定は、 60° の電子線入射で加速エネルギーは 3.0 keV で行った。試料は、Ar レーザ照射後化学エッチングを行ったものである。図から判るように、レーザ加工孔の底部では、Al の他にポリイミド構成元素である C, N, O が検出されている。単に化学エッチングを行った試料では大気中からの汚染とみなされる C と O が検出されたのみであることを考慮すると、レーザ照射によって大部分のポリイミドは蒸発するが一部は Al 表面に残存し、化学エッチングでは除去し切れない物質に変成したと考えられる。詳細のメカニズムについてはさらに検討する必要がある。

3.2 ポリイミド表面状態の評価

ここでは、ポリイミド表面に電子線およびイオン線を照射して、表面状態の変化をオージェピークのシフト、組成比、および吸収電流像によって調べた。

Fig. 1 Carbon KLL Auger peak shifts on the PIQ film when electron beams with different energies are line-scanned from PIQ to Al film.

はじめにビーム照射によるポリイミド表面組成の変化を図 3 に示す。電子線を 2 keV, 80 nA の条件で $180\ \mu\text{m}^2$ の領域に照射し、発生するオージェ電子を CMA で分析し PHI のデータブックを用いて組成に換算した。この場合、試料表面で帯電が生じているため、相対感度で補正した濃度自体は正確なものとは言えない。しかし、相対的变化を定量的に表現する一方法として有効であると考えられる。ビーム照射直後では、全くチャージアップ無しに測定ができ、カーボンのみかけの組成（以下では C 組成とよぶ）は 89% であった。挿入図に示すようにピーク形状も正常である。しかし 2 分後には C KLL ピークが約 10 eV 高エネルギー側にシフトし始め、C の組成も減少する。10 分後では C KLL ピークが約 400 eV までシフトし、C 組成は最小となるとともに、C ピークは完全に 2 つに割れる。10 分を過ぎた頃から C ピークは、もとの 270 eV の位置に向かって急激にチャージアップを解消し始め、50 分後には約 280 eV 付近まで回復する。C 組成も 10 分後の最小値から 40 分後には、ほぼ最初の値 (89%) に近くなり、50 分後には 92% と C-rich になる。C KLL ピークはもとの正常な形状にもどっている。

この結果は、次のように解釈できる。ポリイミドだけ

Fig. 2 Auger line analysis of the surface region around the PIQ contact hole formed by Ar laser beam. Electron beam incident angle was 60° , and beam energy was 3 keV.

Fig. 3 Carbon KLL Auger spectra, peak position and surface composition of PIQ films as a function of electron and ion beam bombardment time. Electron beam energy was 2 keV, while ion energy was 1 keV.

で無く、全ての試料には極表面に汚染層が存在し、ほとんどこの場合この層がチャージアップを防止すると言われている。本実験では、最初の電子線照射でのチャージはこの層によってポリイミドから試料台（アース）に流れたものと考えられる。しかし、電子線照射を続けると、この層からだけではチャージが逃げきれず、図に示すようなチャージアップ（約120 eV）が生じる結果になる。この原因として、電子線照射によって汚染層が分解し、導電性を失うことも考えられるが、詳細は不明である。さらに電子線照射を続けると表面に変質層が形成されるものと考えられる。この深さは不明だが、電子線によってポリイミドの一部が分解し、OやNが一部脱離しグラファイトの物質が形成された可能性がある。50分後に92%とややC-richになった表面では、チャージはほぼ完全に逃げるができる。

次にイオンスパッタによる変化を調べた。イオンスパッタでは約5分後にC組成は95%になった。電子線照射よりさらにC-richで、グラファイト化が進行していることを示唆する。C KLL ピーク形状は不変で、チャージアップはない。

3.3 XPS による表面分析

電子線・イオン線による表面導電性化の原因を明らかにするため、XPS を用いて炭素ピークの形状を調べた。図4に示すように C_{1s} のメインピークに大きな変化は見られないが、PIQ 表面に電子線シャワーを1.5分行うことにより破線のサブピーク ($\Delta E = -3.5$ eV) が半分程度に減少する。さらに照射を続けるとかなり小さなピークになる。一方、PIQ 表面を Ar イオン (1 keV) で1分間スパッタすると図に示すようにサブピークが完全に無くなる。この 3.5 eV の化学シフトはイミド結合 ($N-C=O$) によるものと考えられるため、電子線照射により一部のイミド結合が変質し、また、イオン線照射によってほぼ完全にイミド結合が消滅することが判った。これは、 N_{1s} 強度も C_{1s} のサブピークと同様に減少することからも確認される。従って、Ar イオンスパッタによってNが抜け、表面が導電層化した試料では正しい値を与えないことが判る。一方、電子線を照射した場合はNの抜けがそれほど大きくない。このように、表面導電性を持ち、かつある程度真の値に近い情報を得るには電子線照射による表面パスの形成が有効であると言える。

Fig. 4 XPS Carbon 1s spectra of PIQ surfaces irradiated by electron shower and Ar ion beam. Dotted peak can be assigned to be limid bonding, by judging from its chemical shift.

4. ま と め

LSI 多層配線用層間絶縁膜材料であるポリイミド樹脂のオージェ電子分光分析について検討し、帯電無しにコンタクトホール内を分析する方法を見出した。また、電子線、イオン線照射によりポリイミド表面の導電層について AES, XPS を用いて調べ、イミド結合が切れた変質層が形成され、これが帯電防止に役立っていることを明らかにした。

今後は、本分析手法を直鎖状有機物材料に適用し、帯電防止のメカニズムの解明をはかる。

〔文 献〕

- 1) R. E. Weber: Research/Development, 23 (1971) 22.