

## 技術報告

## X線マイクロアナライザーによるシリコンウエハ上タン グステンシリサイド膜及びボロホスホシリケートガラス 膜の組成分析

槇石規子<sup>®</sup>, 山本 公, 岡野輝雄, 松村泰治\*

(1991年6月19日受理)

ウエハ上のタングステンシリサイド ( $WSi_x$ ) 膜とボロホスホシリケート (BPSG) 膜について X 線マイクロアナライザー (EPMA) による組成定量法を検討した。基板シリコンの影響を防止するため電子の侵入深さが浅い低加速電圧法を採用し、分析深さと感度を基準に加速電圧や分析線など最適な測定条件を決定した。又定量補正 (ZAF) 条件及びカーボン蒸着による強度減衰の補正法も検討した。その結果  $WSi_x$  膜ではタングステンの  $M_\alpha$  線 ( $WM_\alpha$ ) とケイ素の  $K_\alpha$  線 ( $SiK_\alpha$ ) を用いれば分析深さがサブミクロンレベルで制御できること、ZAF の原子番号補正には Philibert-Tixier 法が適していることが分かった。加速電圧 10 kV で 0.5  $\mu\text{m}$  の膜を分析した結果、タングステンとケイ素のモル比  $x$  の分析精度  $\sigma$  は 0.02 ( $\bar{x}=2.42$ ) であった。BPSG 膜では加速電圧 5 kV が組成分析に最適で、20 kV で酸素の  $K_\alpha$  線 ( $OK_\alpha$ ) 強度を測定すれば膜厚も分析できることが分かった。カーボン蒸着による X 線強度の減衰は同時に測定した炭素の  $K_\alpha$  線 ( $CK_\alpha$ ) 強度を用いて補正した。検量線の正確さ  $\sigma_d$  は、ホウ素濃度が 0.12 wt% (測定範囲 2~5 wt%), リン濃度が 0.10 wt% (2~5 wt%), 膜厚が 170  $\text{\AA}$  (3000~11000  $\text{\AA}$ ) であった。

### 1 緒 言

高集積化、高信頼度が要求されるマイクロエレクトロニクスデバイス製造のため各種の製膜技術が研究されるのに伴い、膜の評価技術も重要となってきている。薄膜の組成分析に対してはオージェ電子分光法 (AES)、二次イオン質量分析法 (SIMS) などの表面分析手法が利用されているが、スパッタリングによる深さ方向分析では選択スパッタリングの問題を避けられず、AES では感度や定量性の課題も残している。

これに対し X 線マイクロアナライザー (EPMA) は定量性に優れ大面積試料測定も可能という利点を持つが、一般的な分析条件では深さ方向の分解能は 1  $\mu\text{m}$  以上となり、シリコンウエハ上の薄膜では基板シリコンの影響を避けられない。このような薄膜の組成分析については、基板から発生する X 線も含めて X 線強度に関する連立方程式を解いて定量する方法<sup>1)</sup>やモンテカルロ法による理論計算法<sup>2)</sup>など各種の方法が研究されている<sup>3)~5)</sup>。

一方、加速電圧を下げた分析深さを浅くする方法は、低加速電圧の安定性の問題より限界はあるものの、基板の影響を考慮する必要がなくデータ処理も容易であるという利点を持つ。そこで厚さがサブミクロン程度の薄膜を非破壊で分析する方法として加速電圧を制御する方法を取り上げ、ウエハ上の薄膜に応用した。

対象としたのはタングステンシリサイド ( $WSi_x$ ) 膜<sup>6)</sup>とボロホスホシリケート (BPSG: Borophosphosilicate glass) 膜<sup>7)</sup>である。電極材料として用いられる  $WSi_x$  膜は、スパッタリング又は化学気相成長法 (CVD: chemical vapor deposition) により製膜され、0.1~0.3  $\mu\text{m}$  程度の厚さを有する。層間絶縁膜として使用される BPSG 膜は CVD により製膜され 0.5~1  $\mu\text{m}$  程度の厚さを持つ。これらの組成や膜厚は電気的特性や熱処理に対する特性を左右するため、組成及びウエハ面内の均質性の解析・評価が重要である。本報では  $WSi_x$  膜中のタングステンとケイ素のモル比  $x$  と BPSG 膜のリン濃度、ホウ素濃度、膜厚を分析する方法を検討した。

### 2 実 験

用いた装置は島津製作所製 EPM-810 である。加速電

\* 川崎製鉄(株)技術研究本部 分析・物性研究センター:  
260 千葉県千葉市川崎町 1

圧を変化させた測定では、ビーム電流をファラデーカップで測定し、それぞれの電圧でビーム電流が一定になるようにした。分光素子はリン酸二水素アンモニウム (ADP)、ペンタ・エリスリトール (PET)、ステアリン酸鉛 (Pb-stearate) のほか、酸素の  $K_{\alpha}$  線 ( $O K_{\alpha}$ ) 測定用に  $2d$  値  $72.2 \text{ \AA}$  の W/Si 多層膜分光素子を用いた。

$WSi_x$  膜は 6 インチのウエハ上にスパッタリングで製膜した。化学分析値は基板シリコン溶解による誤差を避けるため、アルミニウムはく上の  $WSi_x$  膜で求めた。すなわち、アルミニウムはくをウエハに接着してその上にスパッタリングし、得られたアルミニウムはく上の  $WSi_x$  膜から  $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$  角の試料を 2 枚ずつ切り出してアルカリ溶解後 ICP-AES で定量した。

BPSG 膜は 6 インチのウエハ上に CVD により製膜し、ガス流量及び時間を変えて組成と膜厚を変化させた試料を用意した。リン濃度及びホウ素濃度はウエハから  $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$  角の試料を 2 枚ずつ切り出してフッ化水素酸溶解し、溶解前後の重量差とホウ素、リンの ICP-AES 分析値から求めた。膜厚はエリプソメーターで 9 点測定して平均した。このほか標準物質として高純度化学製 99.9% の  $WSi_2$  を用いた。

### 3 結果と考察

#### 3.1 分析領域の制御

本法は、電子の加速電圧を下げることにより侵入深さを浅くし、下地を励起せずに上層の薄膜のみを分析しようとするものである。

EPMA における X 線の発生領域は、加速電圧、特性 X 線の最低励起電圧、試料の平均原子番号、密度に依存する。これを表す方法としては Murata らのモンテカルロ法<sup>8)</sup>が優れているが、膨大な計算を必要とする。一方副島らは実用的な式として、式(1)を提唱した<sup>9)</sup>。これは Castaing のモデル<sup>10)</sup>における最大深さ  $R$  の式に経験的な定数を代入したもので、 $R_{SX}$  は実効的な深さとされている。

$$R_{SX} = \frac{1}{40} \times \frac{A}{\rho Z} (V_0^{1.7} - V_E^{1.7}) (\mu\text{m}) \quad (1)$$

なおここで、 $V_0$ : 加速電圧 (kV),  $V_E$ : 特性 X 線最低励起電圧 (kV),  $A$ : 原子量,  $Z$ : 原子番号,  $\rho$ : 密度 ( $\text{g/cm}^3$ ) である。

ここでは式(1)を用いて  $WSi_x$  膜と BPSG 膜における X 線発生深さを計算した。結果を Fig. 1 に示す。 $WSi_x$  膜はモル比  $x$  が 2.5, BPSG 膜はホウ素、リンの重量濃度がともに 3% として計算した値である。密度

にはそれぞれ  $WSi_2$  ( $9.3 \text{ g/cm}^3$ ) 及び石英ガラス ( $2.2 \text{ g/cm}^3$ ) の値を代入した。又膜厚を変えた試料における加速電圧と X 線強度の関係を Fig. 2 及び Fig. 3 に示す。

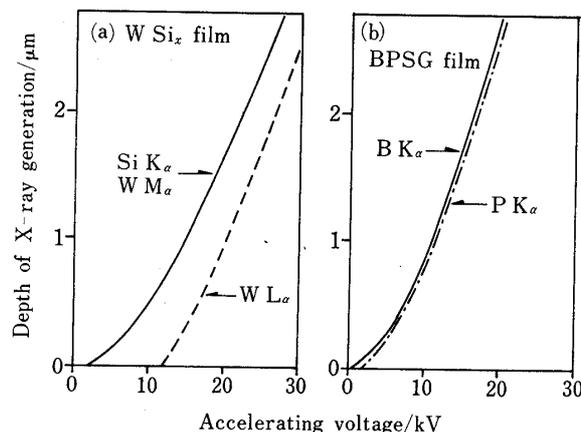


Fig. 1 Relation between the accelerating voltage and the depth of X-ray generation (calculated)

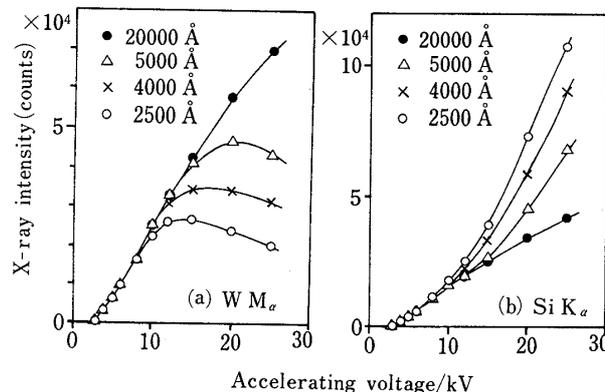


Fig. 2 Relation between the accelerating voltage and the X-ray intensity from  $WSi_x$  film (observed)

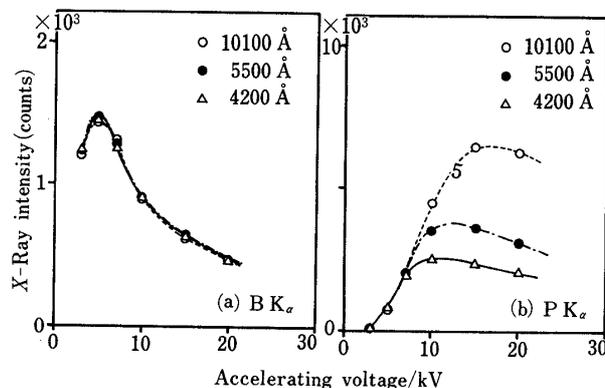


Fig. 3 Relation between the accelerating voltage and X-ray intensity from BPSG film (observed)

Fig. 2(a) は膜厚の異なる  $WSi_x$  膜について加速電圧を変化させた場合のタングステンの  $M_{\alpha}$  線 ( $WM_{\alpha}$ ; 6.983 Å) の強度変化を測定した結果である. Fig. 1(a) より膜厚が 20000 Å になると用いた加速電圧範囲でほぼバルクと考えてよいので, 各膜厚試料の  $WM_{\alpha}$  強度を膜厚 20000 Å の  $WM_{\alpha}$  強度と比較した. その結果加速電圧が 8 kV, 12 kV, 15 kV において, それぞれ 2500 Å, 4000 Å, 5000 Å の膜厚の試料が  $WM_{\alpha}$  強度の減少を示し, 各加速電圧においてこの膜厚で分析領域が基板に達したものと考えられる. Fig. 2(b) にはケイ素の  $K_{\alpha}$  線 ( $SiK_{\alpha}$ ; 7.126 Å) 強度の変化を示すが,  $SiK_{\alpha}$  では分析領域が基板に達すると逆に高値を示す.  $SiK_{\alpha}$  において基板の影響が出来る膜厚は  $WK_{\alpha}$  の場合とほぼ等しく, その値は Fig. 1(a) の計算結果と一致した. Fig. 3 の BPSG 膜の測定結果は, リンの  $K_{\alpha}$  線 ( $PK_{\alpha}$ ; 6.155 Å) については Fig. 1(b) と一致したが, ホウ素の  $K_{\alpha}$  線 ( $BK_{\alpha}$ ; 67 Å) は加速電圧 5 kV で強度が最大となり, 膜厚を変化させてもこの傾向は変わらなかった. これは  $BK_{\alpha}$  の質量吸収係数<sup>11)</sup>が大きく, 臨界厚さが小さいためと考えられる. X 線の強度が 1% に減衰する厚さを, 前述の組成, 密度の BPSG 膜について計算すると, 分光器の取り出し角が 52.5° の場合,  $PK_{\alpha}$  が 9.5  $\mu\text{m}$  であるのに対し,  $BK_{\alpha}$  は 0.41  $\mu\text{m}$  である. すなわち, 検出される  $BK_{\alpha}$  は表面から 0.41  $\mu\text{m}$  以内で発生したものである. 従って, 実験に用いた膜厚 0.42  $\mu\text{m}$  以上の試料では  $BK_{\alpha}$  強度は試料による差がなく, 深い位置で発生する X 線が相対的に多くなる高加速電圧では  $BK_{\alpha}$  の強度が減衰する結果となったものと考えられる.

このように超軽元素のホウ素では吸収の影響が大きかったが, 他の元素では式(1)による X 線発生領域の計算結果は実測した分析深さとよく一致した. これにより式(1)で加速電圧を変化させた場合の分析深さの推定が可能で, 薄膜分析条件の設定に利用できることが分か

る.

又実用的に設定できる低加速電圧は, 定量分析に必要な 50 nA 程度のビーム電流が安定して得られるという条件から判断すると, 用いた装置では 3.0 kV であった. なお 3.0 kV では補助陽極プレート<sup>12)</sup>を使用した. この結果と前述の計算結果を合わせて考えると, 加速電圧を下げて分析領域を浅くする点からだけであれば, 分析可能な膜厚の限界は,  $WSi_x$  膜の場合は 600 Å, BPSG 膜の場合には 1000 Å 程度と推定できる.

### 3.2 $WSi_x$ 膜の分析

#### 3.2.1 測定

$WM_{\alpha}$  と  $SiK_{\alpha}$  は波長が近く最低励起電圧もそれぞれ 1.84 keV, 1.837 keV とほぼ等しい. 従って Fig. 1(a) から分かるように,  $WM_{\alpha}$  と  $SiK_{\alpha}$  を用いればケイ素とタングステンの分析領域はいずれの加速電圧でもほぼ一致する. 又加速電圧が 5~14 kV の範囲で分析領域は 0.1~1  $\mu\text{m}$  に変化するため, 分析深さをサブミクロンレベルでコントロールすることは容易にできる. ここではまず 0.5  $\mu\text{m}$  厚の膜を対象にしたため加速電圧は 10 kV として定量性を検討した. なお加速電圧を 10 kV 以下にすれば WL 線の最低励起電圧 (10.196 keV) 以下のため, WL 線による蛍光励起効果も生じない. このことは, 後述する ZAF 補正の問題において蛍光励起補正を除外できる効果がある.

#### 3.2.2 ZAF 補正の問題点

10 kV で測定した X 線強度から ZAF 法により定量値を算出した結果を化学分析の結果とともに Table 1 に示す. このとき標準物質として  $WSi_2$  も定量した. ZAF 補正は吸収補正に Philibert 法<sup>13)</sup> を, 原子番号補正に ① Poole-Thomas 法<sup>14)</sup>, ② Dumcumb-Reed 法<sup>15)</sup>, ③ Philibert-Tixier 法<sup>16)</sup> の三つを用いた場合の結果を示した. この結果から, 通常よく用いられる Poole-Thomas 法や Dumcumb-Reed 法では各成分分析値の合計が 90% であったり, モル比が合わないという問題があることが分か

Table 1 Comparison of the molar ratio values (Si/W) obtained by chemical analysis and EPMA

Sample	Chem. molar ratio X	EPMA ①		EPMA ②		EPMA ③	
		molar ratio X	Total, %	molar ratio X	Total, %	molar ratio X	Total, %
$WSi_2$	2.00	1.96	91.5	1.74	100.0	2.04	100.0
A	2.54	2.45	89.2	2.24	98.7	2.62	99.0
B	2.59	2.51	89.4	2.16	99.3	2.65	98.5

Correction for atomic number effect: ① Poole-Thomas, ② Dumcumb-Reed, ③ Philibert-Tixier; total = W(%) + Si(%)

た。これに対し、③の Philibert-Tixier 法ではモル比も各成分分析値の合計も化学分析値にほぼ一致した結果が得られた。

ここで ZAF 補正の定量性を評価するため加速電圧による補正定量値への影響を調査した。Fig. 4 は標準物質 WSi<sub>2</sub> の定量結果をモル比  $x$  で示したものである。

Poole-Thomas 法では加速電圧が低くなると定量値は理論値から大きく外れることが分かる。Duncumb-Reed 法と Philibert-Tixier 法は加速電圧による定量値の変化

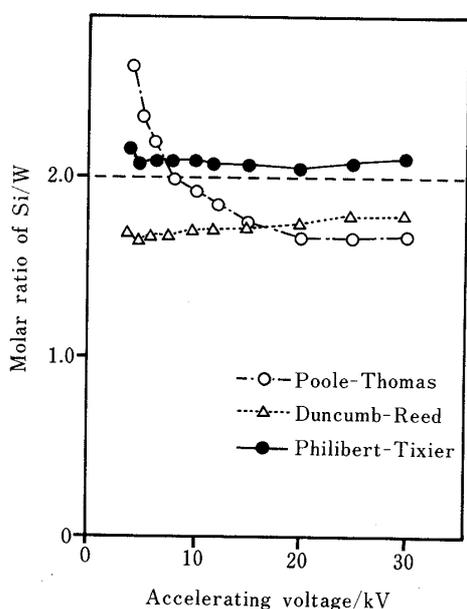


Fig. 4 Variation of the molar ratio with the accelerating voltage using different atomic number correction methods

はないが、理論値との一致度は Philibert-Tixier 法のほうがよい。一般に ZAF 補正において、原子番号、吸収、蛍光励起の三つの補正の中では、原子番号補正の精度がまだ問題とされている。これは入射した電子が試料中で散乱しながらエネルギーを損失する過程を表す手法すなわち阻止能の近似が確立されていないためとされている。

ここで用いた三つの原子番号補正の主な違いも、その阻止能に関する項の近似法である。Poole-Thomas 法ではその項は組成のみによって決められているのに対し、Duncumb-Reed 法では加速電圧の影響を考慮した過電圧比を用いた式で近似している。又 Philibert-Tixier 法では積分対数を用いてより詳細に阻止能に関する項を近似している。従ってこの順に近似精度の向上が期待でき、Fig. 4 の結果はこれを表していると言える。一方、鋼試料においては Poole-Thomas 法を用いても Table 1 に示すような大きな定量誤差は生じない。今回のように加速電圧が低く、又試料を構成する元素の原子番号差が大きい場合には近似の誤差が大きくなるものと考えられる。なお、層中の不純物としては Ar が検出されたが、ラザフォード後方散乱法 (RBS) による測定の結果<sup>17)</sup>から推定すると試料作製時のスパッタリング条件下 (Ar, 1.4 Pa) では膜中濃度は 0.5% 程度と推定でき、定量結果に与える影響は無視できると考えられる。

**3・2・3 分析精度** 以上の検討より原子番号補正には Philibert-Tixier 法を用いて定量した。0.5  $\mu\text{m}$  の試料を対象にして、測定条件は加速電圧 10 kV、ビーム電流 50 nA、分析線 Si K $\alpha$  と W M $\alpha$  で積分時間は 10 秒とした。

coordinate		X/mm							
		10	20	30	40	50	60	70	80
Y/mm	10	2.4	2.4	2.4	2.5	2.5	2.6	2.6	2.6
	20	2.4	2.4	2.4	2.5	2.6	2.6	2.6	2.6
	30	2.4	2.4	2.5	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
	40	2.6	2.5	2.6	2.6	2.7	2.7	2.7	
	50	2.6	2.6	2.6	2.7	2.7	2.7	2.7	
	60	2.8	2.7	2.7	2.8	2.8	2.7		
	70	2.8	2.7	2.8	2.8	2.7			
	80	2.8	2.8	2.8	2.7				

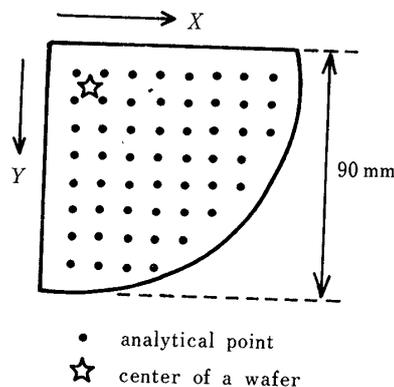


Fig. 5 Spatial distribution of the molar ratio (Si/W)

Table 2 Repeatability of analysis (measurement at the same point)

<i>n</i>	Si/w molar ratio
1	2.40
2	2.40
3	2.41
4	2.39
5	2.44
<hr/>	
$\bar{x}$	2.41
$\sigma$	0.02

Table 2 には同一点を繰り返し分析した場合の精度を示すが、タングステンとケイ素のモル比  $x$  の繰り返し精度 ( $\sigma$ ) として 0.02 ( $\bar{x}=2.42$ ) と良好な結果が得られた。又、実験的に作製した試料でマッピング結果から X 線強度に分布が認められた試料について、Fig. 5 に示すようにスポット分析した。その結果、中心部で  $x$  値が 2.4 であったのに対し、周辺部では 2.7 という値が得られた。タングステンはシート抵抗値を下げる効果があるが、この試料では中心部のシート抵抗値が周辺よりも低いという結果が得られ、分析結果は特性を裏付けるものであった。

### 3.3 BPSG 膜の分析

#### 3.3.1 測定 BPSG 膜定量上の問題の一つはホ

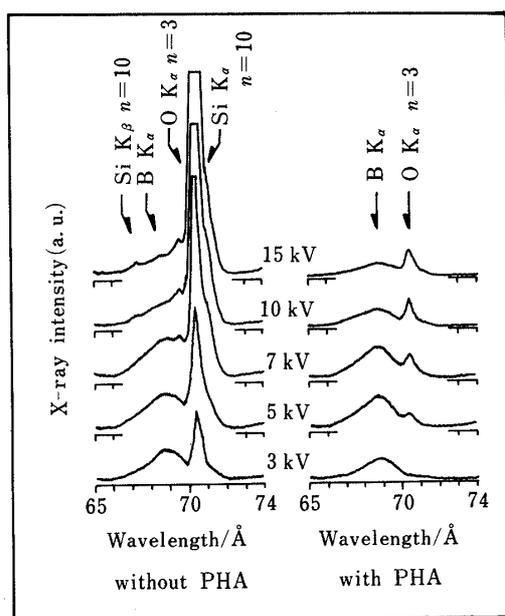


Fig. 6 Change of the spectral shape near the B K<sub>α</sub> peak using PHA

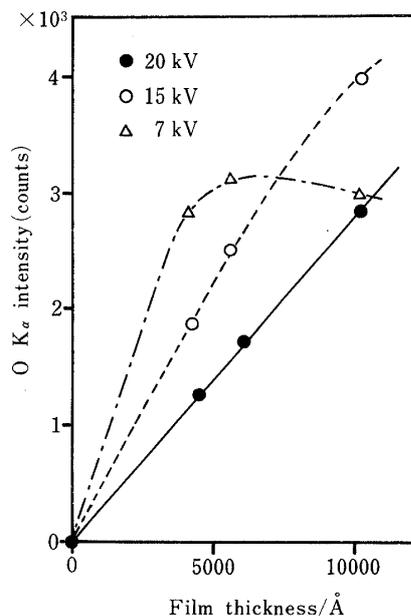


Fig. 7 Relation between the film thickness and O K<sub>α</sub> intensity

ウ素の測定条件である。B K<sub>α</sub>にはケイ素と酸素の高次線が重なるためその除去が必要であり、又超軽元素であるため十分な感度を得られるかが問題となる。Fig. 6 に波高分析器 (PHA) を使用した場合と使用しない場合について、加速電圧を変化させたときの B K<sub>α</sub> 近傍のスペクトルの変化を示す。この結果から PHA で除去しきれない O K<sub>α</sub> 三次線は、加速電圧を下げても B K<sub>α</sub> に対する O K<sub>α</sub> 三次線の強度比を小さくすればその影響を受けずに測定できることが分かる。又 B K<sub>α</sub> 強度が最大となる加速電圧は 5 kV であることが Fig. 3(a) から得られている。従って、加速電圧は 5 kV とし、PHA を使用して測定することにした。この条件でホウ素濃度 4% 試料の B K<sub>α</sub> 強度は、ビーム電流 0.2 μA で約 100 cps となり、定量分析に十分と考えられた。一方 O K<sub>α</sub> の強度と膜厚の関係を Fig. 7 に示す。加速電圧を 15 kV 以上にすれば、約 1 μm まで膜厚と X 線強度はよい相関があることが分かる。従ってこの関係を用いれば膜厚を同時に分析できる。

**3.3.2 カーボン蒸着の影響** BPSG 膜は絶縁膜のためそのまま測定すると帯電し、特に 3~7 kV の低加速電圧で電流が不安定となって測定できない。これに対してはカーボン蒸着を行うことが考えられるが、カーボン蒸着膜は発生した X 線を吸収するため定量誤差の要因となり、更に今回のような低加速電圧測定や超軽元素分析においてはその影響は大きくなることが予想され

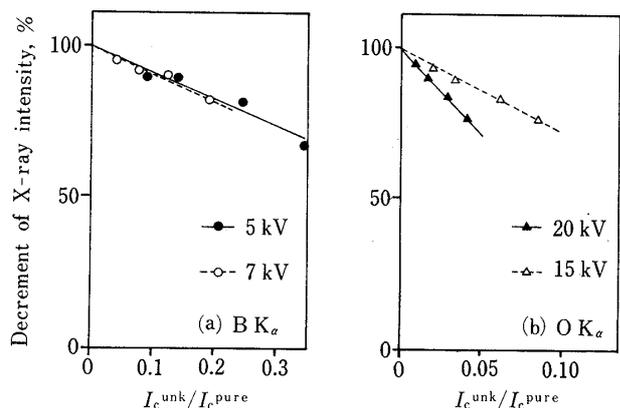


Fig. 8 Decrease of the X-ray intensity by carbon vapor deposition

る。一般には標準試料と分析試料を同時に蒸着して X 線強度を測定する方法が採用されているが、同時蒸着でも試料の位置によっては蒸着量に差が生じること、毎回標準試料を分析試料と同時に蒸着することは煩雑であるという問題がある。そこでカーボン蒸着の影響を定量的に把握し、影響を補正することを考えた。Fig. 8 に BPSG 膜へのカーボン蒸着によるホウ素、リンの X 線強度の変化を示す。試料は蒸着量を変化させて 4 種類作製した。最も厚い蒸着膜は通常の約 3~4 倍に相当する。横軸は、カーボン蒸着量をモニターするために蒸着試料とグラファイトを同時測定したときの炭素の  $K_{\alpha}$  線 ( $C K_{\alpha}$ ) 強度比である。これにより蒸着膜からの  $C K_{\alpha}$  強度は各測定ごとに標準化される。縦軸は各 X 線強度の減衰率で、 $I_C^{unk}/I_C^{pure}=0$  に外挿した値 ( $I_0^{unk}$ ) を 100 として求めた。ホウ素、リンについては組成分析条件の低加速電圧で、酸素については膜厚分析条件の高加速電圧で測定した。

各 X 線強度はカーボン蒸着量の影響を大きく受け、酸素の場合は加速電圧により強度減衰のこう配も異なることが分かった。しかし、通常の蒸着量範囲ではいずれも X 線強度減衰率 ( $I^{unk}/I_0^{unk}$ ) とカーボン蒸着量 ( $I_C^{unk}/I_C^{pure}$ ) は一次式で近似できることが分かったため、次式を用いてカーボン蒸着量による減衰を補正した。

$$I^{unk} = I_0^{unk} \times \left( \frac{1}{1 - \alpha (I_C^{unk}/I_C^{pure})} \right) \quad (2)$$

ここで、 $I^{unk}$ : 補正後の強度、 $I_0^{unk}$ : 補正前の強度、 $I_C^{unk}$ : 分析試料の  $C K_{\alpha}$  強度、 $I_C^{pure}$ : グラファイトの  $C K_{\alpha}$  強度、 $\alpha$ : 補正係数である。

補正係数は Fig. 8 の結果から実験的に求め、後述す

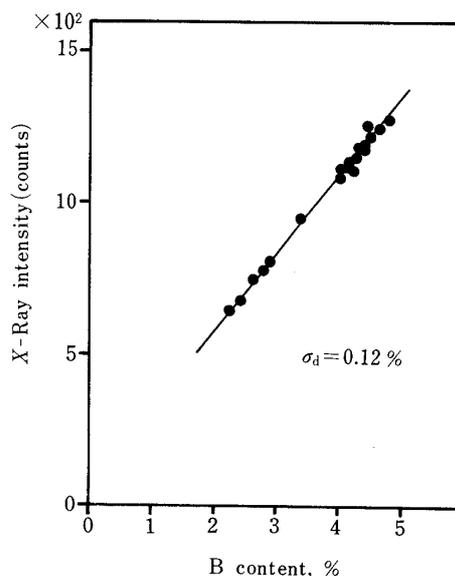


Fig. 9 Calibration curve for B

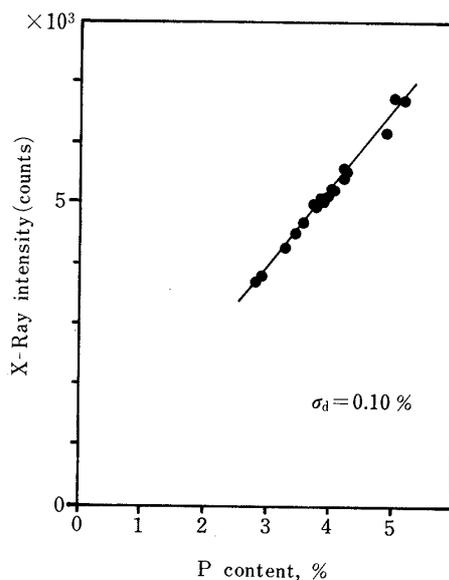


Fig. 10 Calibration curve for P

る測定条件に従い、 $B K_{\alpha}$ 、 $P K_{\alpha}$  の強度測定には加速電圧 5 kV における係数 0.0931、0.1594 を用い、膜厚測定のための  $O K_{\alpha}$  測定には加速電圧 20 kV における係数 0.5924 を用いた。

**3.3.3 分析精度** ホウ素、リン濃度及び膜厚を変化させた試料 (21 試料) を測定し検量線を作成した。測定条件は組成分析に対しては加速電圧 5 kV、ビーム電流 0.1  $\mu A$  で、膜厚分析に対しては加速電圧 20 kV、ビーム電流 50 nA とし、それぞれ 10 秒積算を 5 点平均した。結果を Fig. 9~11 に示す。

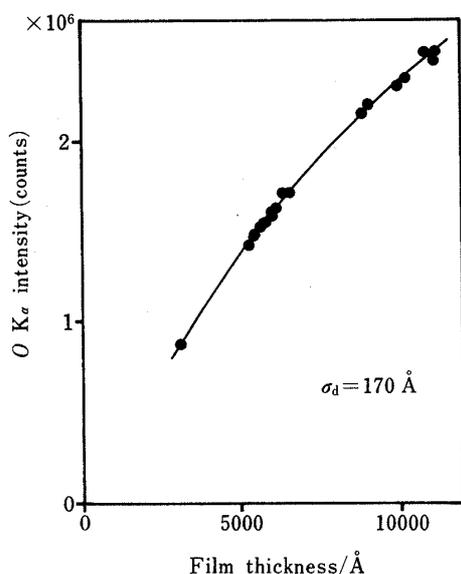


Fig. 11 Calibration curve for the film thickness.

ホウ素及びリン濃度はそれぞれ共存元素の影響もなく強度とよい直線関係が得られた。これはホウ素、リンともに濃度変化が狭い範囲に限られていてマトリックスに大きな変化がなかったためと考えられる。又膜厚については Fig. 11 から分かるように  $OK_{\alpha}$  強度から求めることができた。膜中の酸素濃度が高いためホウ素濃度、リン濃度による影響は相対的に小さいと考えられる。検量線の正確さ  $\sigma_d$  は、ホウ素濃度は 0.12 wt% (測定範囲 2.2~4.8 wt%), リン濃度は 0.10 wt% (2.8~5 wt%), 膜厚は 170 Å (3000~11000 Å) であった。この方法を用いれば BPSG 膜の局所的なホウ素、リン濃度を定量することができ、同時に膜厚の分析もできるためウエハ面内の組成分布分析や欠陥部の解析に利用することができる。

以上のようにシリコンウエハ上の  $WSi_x$  膜と BPSG 膜について EPMA による組成分析法を検討し、低加速電圧測定により分析深さを浅くしてサブミクロン層の定量を行った。X 線発生領域の計算結果は実験結果と一致し、測定条件の決定に有効であることを確認した。構

成元素の原子番号差の大きい  $WSi_x$  膜を低加速電圧で分析する場合には、原子番号補正に Philibert-Tixier 法を用いれば正確さが向上することが分かった。BPSG 膜においては絶縁物測定におけるカーボン蒸着による強度減衰の問題や超軽元素ホウ素の分析条件を検討し、最適な方法を決定した。その結果  $WSi_x$  膜においては主成分の化学量論比 (Si/W) の正確な分析が可能で、BPSG 膜では超軽元素のホウ素でも 2~5 wt% の濃度範囲で  $\sigma_d$  が 0.12 wt% と良好な正確さで分析できた。

(1990 年 4 月, 日本鉄鋼協会講演)  
大会にて一部発表

#### 文 献

- 1) 織田勇三, 中島耕一: 金属誌, **37**, 673 (1973).
- 2) K. Murata, K. Sugiyama: *J. Appl. Phys.*, **66**, 4456 (1989).
- 3) J. D. Brown, R. H. Packwood: *Appl. Surf. Sci.*, **26**, 294 (1986).
- 4) R. Butz, H. Wagner: *Surf. Sci.*, **34**, 693 (1972).
- 5) 高橋陽子, 松井 望, 中西泰夫: 東ソー研究報告, **32**, 35 (1988).
- 6) 黒柳 卓: 電子材料, No. 8, 69 (1988).
- 7) S. M. Sze: "VLSI Technology", p. 255 (1988), (McGraw-Hill, New York).
- 8) K. Murata, T. Matsukawa, R. Shimizu: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 678 (1971).
- 9) R. Castaing: *Adv. Electronics Electron Phys.*, **13**, 317 (1960), (Academic Press, New York).
- 10) 副島啓義: "電子線マイクロアナリシス", p. 108 (1987), (日刊工業新聞社).
- 11) B. Bracewell, W. J. Viegele: *Adv. X-ray Anal.*, **15**, 375 (1972).
- 12) H. Soezima: *Surf. Sci.*, **85**, 610 (1979).
- 13) J. Philibert: "X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis", p. 379 (1963), (Academic Press, New York).
- 14) D. M. Poole, P. M. Thomas: *J. Inst. Met.*, **90**, 228 (1962).
- 15) P. Duncumb, S. J. B. Reed: "Quantitative Electron Probe Microanalysis", Edited by K. F. Heinrich, p. 133 (1968), (NBS Special Publication No. 298).
- 16) J. Philibert, R. Tixier: "Quantitative Electron Probe Microanalysis", Edited by K. F. Heinrich, p. 13 (1968), (NBS Special Publication No. 298).
- 17) 原 徹, 高橋修也: 法政大学イオンビーム工学研究所報告, No. 7, 48 (1986).



**Quantitative analysis of tungsten silicide film and borophosphosilicate glass film deposited on a silicon wafer using electron probe microanalysis.** Noriko MAKIISHI, Akira YAMAMOTO, Teruo OKANO and Yasuharu MATSUMURA (Analysis & Material Science Research Center, Technical Research Division, Kawasaki Steel Corporation, 1, Kawasaki-cho, Chiba-shi, Chiba 260)

Tungsten silicide ( $\text{WSi}_x$ ) film and borophosphosilicate glass (BPSG) film on a silicon wafer were analyzed quantitatively using EPMA. The optimum accelerating voltage and analytical line for the analysis of these thin films were determined from both calculations and experiments, while considering the effective depth of X-ray generation. The obtained results are as follows: (1) For a  $\text{WSi}_x$  film of  $0.5\ \mu\text{m}$ , the optimum accelerating voltage was 10 kV. The repeatability ( $\sigma$ ) of the analysis for molar ratio  $x(\text{Si}/\text{W})$  was 0.02 ( $\bar{x}=2.42$ ); (2) Several ZAF correction methods in which atomic number corrections were varied were examined for the analysis of a  $\text{WSi}_x$  film at a low accelerating voltage. The best accuracy was obtained with a correction method proposed by Philibert and Tixier. (3) For BPSG film, the optimum accelerating voltage was 5 kV for analyzing the composition. The analytical accuracies of boron and phosphorus contents were 0.12 and 0.10%, respectively. (4) The thickness of BPSG film could be determined with the  $\text{OK}_\alpha$  intensity which was generated from the film. The optimum accelerating voltage was 20 kV. (5) BPSG film was analyzed after carbon vapor deposition. The decrease in the X-ray intensity of boron, phosphorus and oxygen could be corrected by using the ratio between the  $\text{C K}_\alpha$  intensity generated from a standard sample and that from carbon film on BPSG.

(Received June 19, 1991)

***Keyword phrases***

electron probe microanalysis; tungsten silicide; borophosphosilicate glass; measurement at a low accelerating voltage; analysis of composition and thickness of thin film.

---