

二酸化シリコン薄膜(SiO_2)の電子線照射損傷を 定量的に評価する

木村 隆・西田憲二・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 表面分析グループ ☎ 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
** アルバック・ファイ株式会社 ☎ 253-0084 神奈川県茅ヶ崎市円蔵 370
*** 鋼管計測 物理分析室 ☎ 210-0855 神奈川県川崎市南渡田町 1-1
**** 韓徳化学株式会社 190 Yeochun-Dong, Nam-Ku, Ulsan, Korea 680-090

(2003 年 12 月 8 日受理)

Evaluation of the Extent of Electron Irradiation Damage on SiO_2/Si

Takashi KIMURA, Kenji NISHIDA, 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
** ULVAC-PHI, Inc., 370 Enzo, Chigasaki, Kanagawa 253-0084
*** Kokan Keisoku K. K., 1-1 Minamiwatarida, Kawasaki, Kanagawa 210-0855
**** HANTOKU CHEMICAL Co., 190 Yeochun-Dong, Nam-Ku, Ulsan, Korea 680-090

(Received December 8, 2003)

In order to determine the extent of electron irradiation damage on silicon dioxide quantitatively, a simple method of measuring the decomposition cross section of SiO_2/Si samples from the Si LVV intensity peaks has been proposed. A 100 nm SiO_2 film on Si, damaged by the electron irradiation at primary electron energies of 3, 5, 10 and 15 keV was studied. As a result, CDE(critical dose electrons) were able to be determined from the curve fit to Si LVV metallic peaks from the 2-stage exchange equation. The primary electron energy dependence of CDE for SiO_2 could be described by D_c (critical dose electrons) $\ln E_p$ (primary electron energy).

1. はじめに

試料表面に電子を照射するとさまざまな損傷が起こることは良く知られている¹⁻⁵⁾。特に、最近のオージェ電子分光装置(AES)は数十 nm 程度の空間分解能を持ち、高エネルギーで高密度の電子ビームを一点に集中できることから、試料が受ける損傷は従来よりもはるかに大きくなっている。分析条件によっては損傷を受けた後の試料を評価することになってしまうことがある。このよう

な場合でも、電子ビームの照射条件と試料損傷の関係が定量的に把握できているならば、極力損傷を起こしにくい(回避した)分析条件の設定が可能となり、信頼性の高い分析データを得ることができるようになる。そのためにも電子線照射によって起こる試料損傷の定量的評価は重要な課題となっている。ここでは二酸化シリコン(SiO_2)薄膜の電子線照射による試料損傷の例を紹介するとともに、その損傷を定量的に評価する方法を提案する。なお、本稿で紹介する SiO_2 薄膜の電子線損傷の定量評価方法は、現在 VAMAS TWA 2 Project A7 として日本国内 17 機関、国外 4 機関でラウンドロビンテスト

E-mail: kimura.takashi@nims.go.jp

(RRT)を行っている。

2. 実験方法

2.1 試料

損傷の評価に用いた試料は熱酸化膜 SiO_2 (100 nm)/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状態を得る必要がある。表面のクリーニング方法としては、化学的方法や熱処理等が広く用いられている。最近では、オゾンビームやラジカル酸素の強い酸化力を利用したクリーニング方法が提案され、その有効性が報告されている⁶⁾。それぞれ目的に応じて使い分けるべきであるが、クリーニングによる表面損傷も考慮する必要がある。一方 AES 装置内部はイオンポンプで $10^{-9} \sim 10^{-8}$ Pa 程度の真空度が維持され、本体内部における極端な試料汚染は起きにくい。試料の導入にあたっては、以下の点に注意する必要がある。通常、予備排気室はロータリーポンプとターボ分子ポンプで排気されているため、オイルミストによる再汚染が起こる可能性がある。試料導入にあたっては、予備排気室における排気時間を長くすることなく、必要十分な短時間で導入することが望ましい。

本実験では、試料表面のクリーニング方法として (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 (H_2O_2) と硫酸 (H_2SO_4) の混合液による洗浄と、(3) マッフル炉 (400 °C, 大気中) による加熱処理の効果¹⁾について検討した。

2.2 測定

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で論じられることが多く^{3,4)}、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 (還元がはじまるドーズ量) 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 比の向上を図ることにした。

試料表面に対する電子線照射および損傷過程の測定にはオージェ電子分光装置 (PHI-680) を用いた。加速電圧は 3, 5, 10 および 15 keV, ビーム電流は 20 nA を設定値とし照射電流密度はビームの走査領域 (ラスター面積) を変えて制御した。電子のドーズ量はおよそ 0.01 C/cm² から 100 C/cm² である。一次電子の入射方向は試料の法線方向とし、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 スペクトルの計測時間は 64.4 s 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 s のスパッタ時間 (イオン銃は 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、スペクトルは 15 点のスミージング (Savitzky-Golay) を施している。

3. 結果および考察

3.1 試料表面のクリーニング

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 Si KLL 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た。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 (10 min) を 3 回繰り返した。(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 20 s 浸漬した後、純水で洗浄した。(d), (e), (f) および (g) は 400 °C の大気中 (マッフル炉) で、1, 2, 4 および 17 時間加熱した。この結果から、簡便に清浄表面を得るには、400 °C の大気中で 1 時間の加熱 (d) 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 Survey 結果を示す。

ここで、加熱時間を 1 時間と 2 時間の試料を比較すると、後者の場合 1 時間多くするだけで 0.25 から 0.17 (受け入れままと 1.0 としたとき) になる。加熱処理の場合、2 時間以上の処理時間が簡便で効果的と考えられる。

3.2 損傷の測定

電子線照射時間の増加とともに酸化シリコンが還元さ

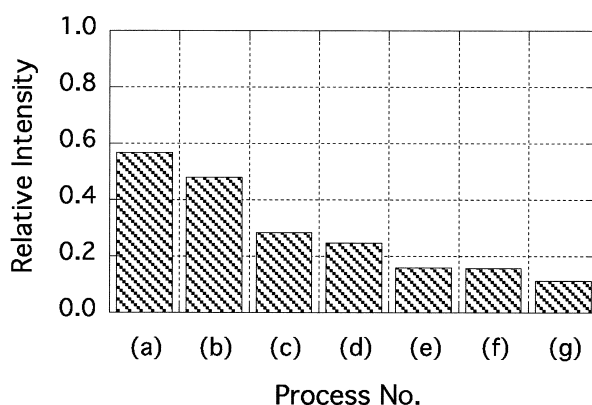


Fig. 1. Carbon contamination on the SiO_2 /Si after chemical treatment. Rinsed with (a) acetone + diethyl-ether, (b) isopropyl-alcohol for 18 h, (c) H_2O_2 + H_2SO_4 solution and (d) to (g) heat treated of 1, 2, 4, 17 h at 400 °C in air, respectively. They are normalized with as-received specimen.

れていく様子の一例を Fig. 3 (a) 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 $31.3 \times 25.4 \mu\text{m}$ で単位時間あたりのドーズ量は $2.58 \times 10^{-3} \text{C}/\text{cm}^2$ である。Fig. 3 の全測定時間は 7116.4 s

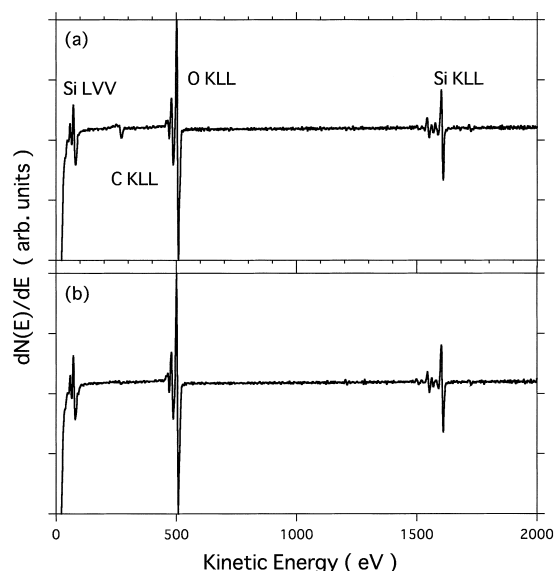


Fig. 2. AES survey spectra at 10 keV. (a) as received, (b) specimen rinsed with acetone + diethyl-ether and $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ solution.

で 101 スペクトル収集した。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。Fig. 3 の (b) および (c) はそれぞれ Si LVV の酸化物 Si および金属 Si に由来する信号強度の変化を示す。ここで (b) の酸化物 Si に由来する成分は peak to peak を, 金属 Si に由来する成分は peak to background を計測した。Fig. 3 (b) および (c) から, 電子のドーズ量が増えるに従って Si の酸化物に由来する成分が減少し, 金属に由来する成分が増加する様子が観察される。Fig. 3 (c) のデータにさらに単位時間あたりの電子のドーズ量を 1/4 および 1/16 にした実験値も加えた結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 によるとドーズ量が $1 \text{C}/\text{cm}^2$ を越えると急激に Si の金属成分ピークが上昇している。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うことにした⁸⁾。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考え, 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 とする。電子の単位時間あたりのドーズ量を ϕ (C/cm^2) とすると, 単位時間あたりの還元量は

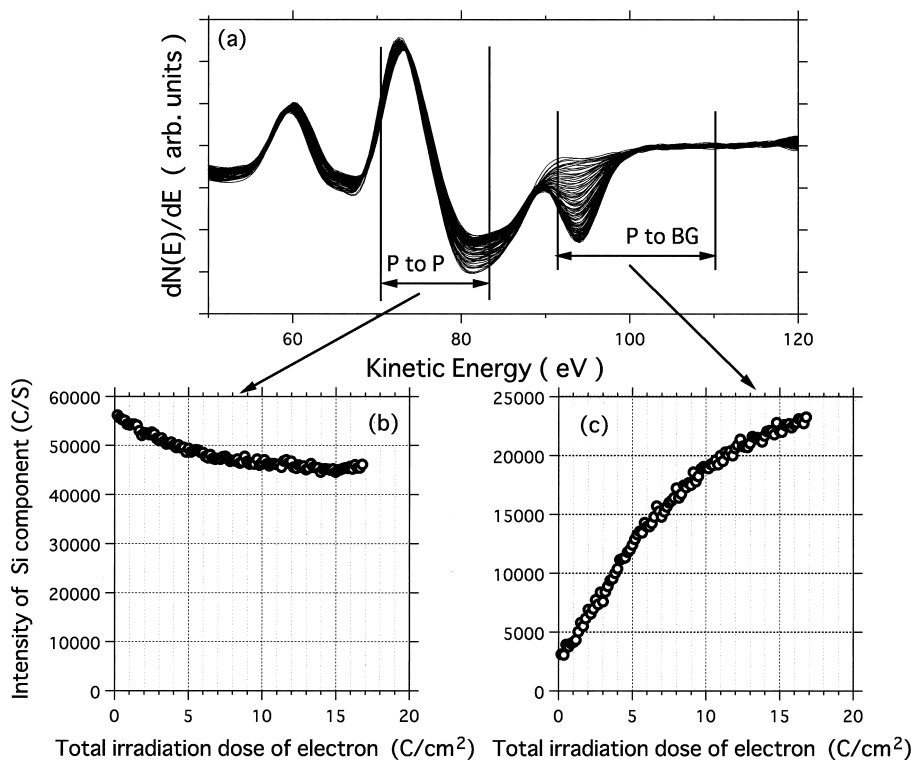


Fig. 3. Changes Si LVV Auger peak-shapes during electron beam irradiation on SiO_2 surface (a). Measurement results of Si LVV oxide (b) and metallic (c) peak intensity as a function of electron dose with 5 keV.

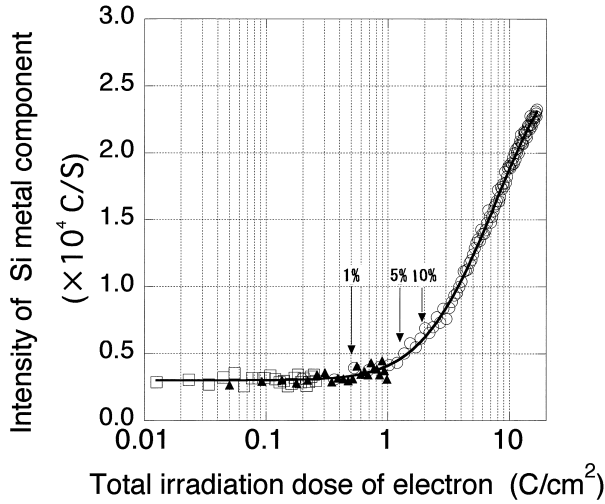


Fig. 4. Measurement results of Si LVV metallic peak intensity as a function of electron dose.

○, ▲, □ : measurement values at 5 keV.
 ○ : 20.5 nA, 31.3 × 25.4 μm square.
 ▲ : 21.2 nA, 61.9 × 51.1 μm square.
 □ : 20.5 nA, 125.2 × 103.3 μm square.
 solid line: curve fit results (with Eq. 5).
 1%, 5%, 10% : decomposition ratio of SiO₂.

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

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

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

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。

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

ここで、電子の単位時間あたりのドーズ量 ϕ (C/cm²) 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 は強い相関を持つと考えられることから、 $s_1 = \sigma_1 / \sigma_2$, $s_2 = \sigma_1$ 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。

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

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

ここで、 x は電子のトータル・ドーズ量 (C/cm²) で、 Y は Si LVV 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 に実線で示してあり、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

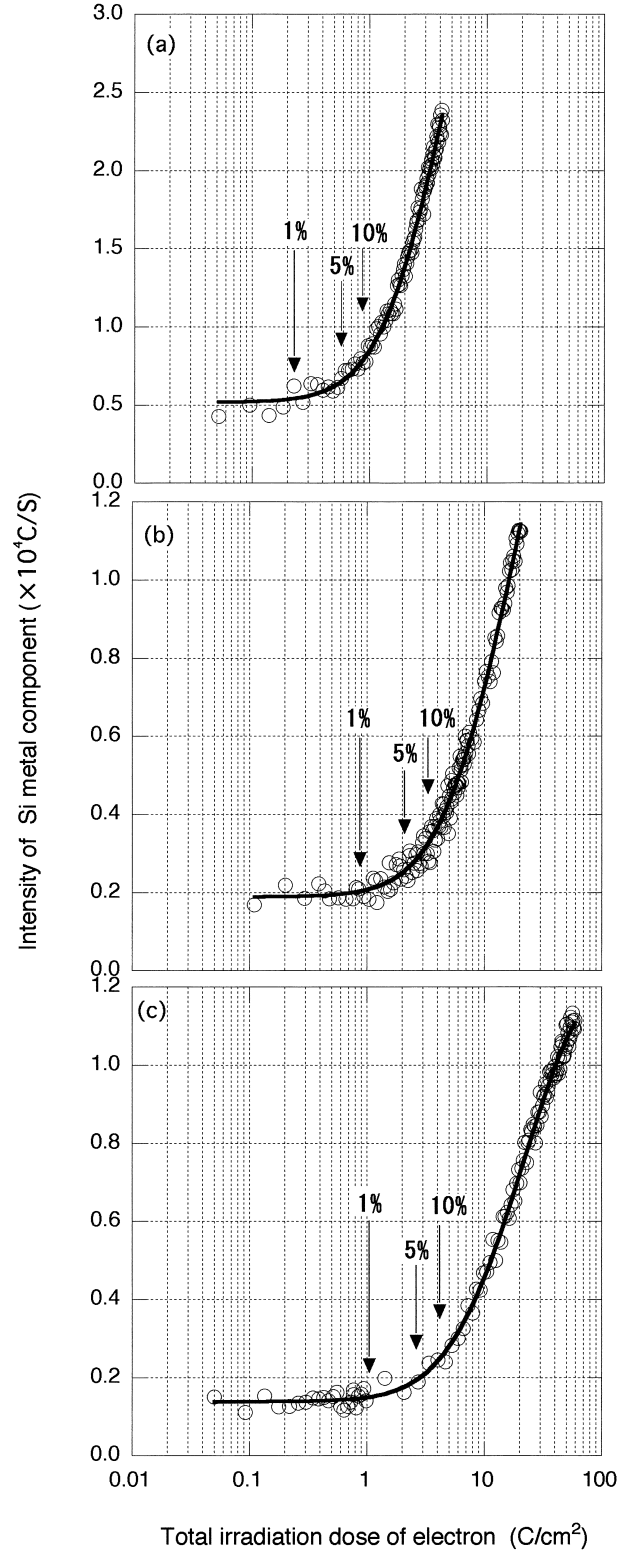


Fig. 5. Measurement results of Si LVV metallic peak intensity as a function of electron dose. Primary electron energy is (a) 3 keV, (b) 10 keV and (c) 15 keV.

○ : measurement value.
 solid line : curve fit results (with Eq. 5).
 1 %, 5 %, 10 % : decomposition ratio of SiO₂.

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 C/cm^2 が得られる。

Fig. 5 に 3 keV, 10 keV および 15 keV 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⁸⁾。還元が終了した時点を 100% と仮定して ($(\sigma_1 - \sigma_2) / \sigma_1$ で規格化した), フィッティング結果から SiO_2 が 1%, 5% および 10% 還元されたときの臨界ドーズ量を求め, 図中に矢印で示した。それらの結果をまとめて Fig. 6 に示す⁸⁾。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, 還元される割合を 1, 5 および 10% と変化させてもその傾向

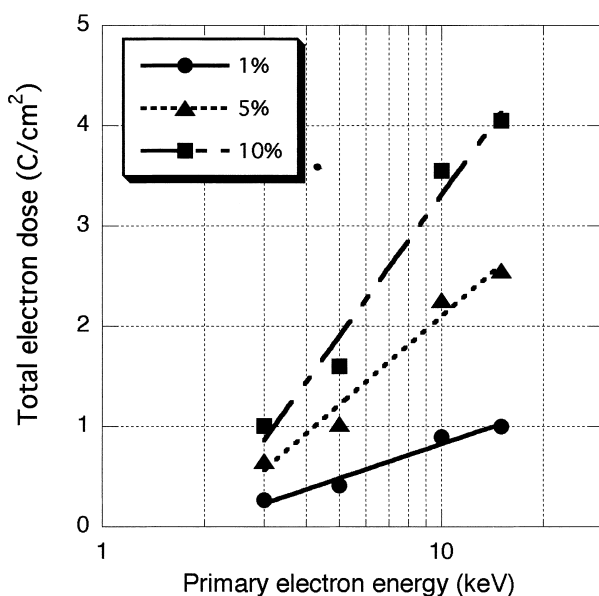


Fig. 6. Critical electron dose determined present work as a function of primary electron energy.⁸⁾

- : 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 .

は変わらない。したがって, 式 (5) で得られた各加速電圧における臨界断面積 σ_1 と σ_2 から見積もられた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。

また, ここで提案した 2 段階反応モデルは荒井らが Al_2O_3 の還元反応の解析に応用して, SiO_2 と同様に定量的に解析できることを明らかにしている⁷⁾。

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, Si LVV 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。

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. **3**, 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).
- 6) D.W. Moon, A. Kurokawa, S. Ichimura, H.W. Lee and I. C. Jeon: J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 150 (1999).
- 7) M. Arai, M. Hamanaka, H. Hayamizu, T. Kimura, K. Nishida and S. Tanuma: Proc. PSA-03 (2003) p. 20.
- 8) 木村 隆, 田沼繁夫, 井上雅彦, 鈴木峰晴, 橋本哲, 三浦 薫: 表面科学 **23**, 450 (2002).