

X線光電子分光法による極薄膜厚さの測定確度に関する調査

高田昇治

名古屋大学工学研究科・工学部技術部 takada@nuee.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

近年、極めて薄い膜を形成する技術は、最先端技術として進化をつづけている。原子レベルで制御を行う膜形成技術はそのポテンシャルの高さゆえに半導体分野など多くの分野で応用されている。その一方で、形成された膜の厚さを分析する技術に関しても重要であることは言うまでもない。主な分析手法としてオージェ電子分光分析(AES)、二次イオン質量分析(SIMS)、ラザフォード後方散乱分光分析(RBS)等が知られており、これらは数nmの分解能を有している。一般によく用いられる走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡では、それぞれ約1 nm及び約0.2 nm以下の分解能である。加えて、光学的測定法であるエリプソメトリー法では、数Å以下の分解能で膜厚測定を行うことが出来る。しかしながら、この手法の問題点として、薄膜の場合に表面の吸着層との分離が出来ないことや膜厚の原点が正しく設定できないこと等があげられる。ここでは、筆者がこれまでに取扱経験を持つX線光電子分光法(XPS)を用いた極薄膜評価技術について注目する。XPSでは、超高真空中に設置されたサンプルへのX線照射によって放出される電子（光電子）の運動エネルギーを測定する。そのエネルギーは、対象となる原子の内殻電子に起因するものであり、元素ごとに決定されることから、その値を測定することにより定性分析を行うことが可能である。また、電子配置の違い（化学結合状態の違い）によって変化するピーク位置のシフト（ケミカルシフト）量を測定して、サンプルの化学構造解析を行うことができるのもこの手法の大きな特徴である。一般に、この手法による膜厚測定は、アルゴンイオンにさらすことによりサンプル表面のイオンエッチングを行い、深さ方向の組成変化をしらべることで達成される。その際には、元素ごとにエッチングイールドが異なることに注意が必要である。ただし、一般的にはその厚さが数nm以上の比較的厚いサンプルに対して適用される。これに対して、1 nm以下の極薄膜に対して有効な手法を次に示す。

2. 極薄膜厚測定に関する考察

最初に、最も単純なモデルとして、図1に示したように、基板上に厚さ d の膜が形成された場合を考える。

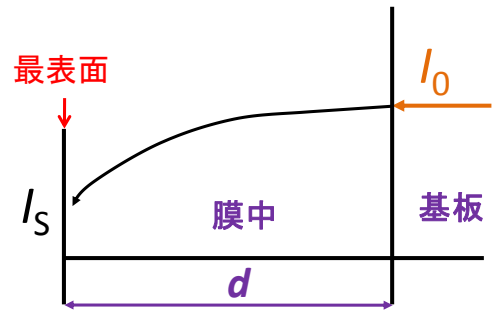


図1 膜厚評価のための2層モデル

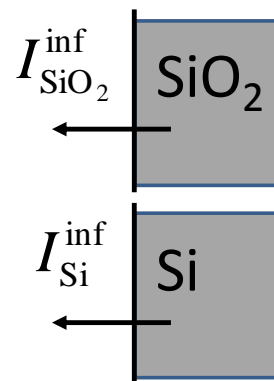
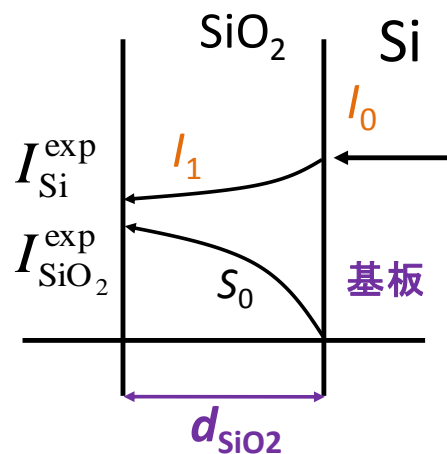


図2 シリコン基板上の酸化膜形成モデルにおける膜厚評価

この場合、次式で膜の厚さ d が評価されることは良く知られている。[1-3]

$$d = \lambda \cos \phi \cdot \ln \left(\frac{I_s}{I_0} \right)$$

ここで、 I_s は検出信号強度、 I_0 はその標準試料の信号強度、 λ は減衰長を示している。例としてシリコン基板上に酸化シリコン層が形成されたモデル(図2)を想定する。形成された酸化層の膜厚 d_{SiO_2} は、次の式で評価される。[4]

$$d_{\text{SiO}_2} = \lambda_{\text{SiO}_2} \sin \phi \cdot \ln \left(\left(\frac{I_{\text{Si}}^{\text{inf}}}{I_{\text{SiO}_2}^{\text{inf}}} \frac{I_{\text{SiO}_2}^{\text{exp}}}{I_{\text{Si}}^{\text{exp}}} \right) + 1 \right)$$

ϕ は光電子の取り出し角、 λ_{SiO_2} は光電子Si2pの酸化膜中にける脱出深さ、 $I_{\text{Si}}^{\text{inf}}/I_{\text{SiO}_2}^{\text{inf}}$ は十分な厚さのSi及びSiO₂層からの光電子Si2pの信号強度比、 $I_{\text{SiO}_2}^{\text{exp}}/I_{\text{Si}}^{\text{exp}}$ は酸化膜からのSi及びSiO₂信号強度比を示している。薄膜の厚さを評価した際に、その測定値の確度を知ることは重要である。これまでに、1 nm以下の膜厚の測定結果に関して考察が行われている。文献[4]では、シリコン自然酸化膜の膜厚測定をXPS、SIMS、RBS、TEM 及びエリプソメトリーにより測定を行い、それぞれの測定結果に対する確度について報告している。その結果では、XPSによる極薄膜厚の分析は、3 nm以下の膜厚に対して±0.1 nmの範囲で正確であると示されている。更には、極薄膜の厚さを決めることが出来る高分解能RBS(HRBS)を用いて1 nm以下のシリコン酸化薄膜についてXPS測定の妥当性について検証されている。[5] HRBSを用いて測定した酸化膜の厚さが0.59 nmであった試料に対して、XPS測定では0.56 nmであった。この際、基板シリコンと酸化膜の界面は原子レベルで十分平坦かつ急峻であると仮定された。また、脱出深さの値には、TPP-2Mの式[6]から求められた2.7 nmを用いている。脱出深さは、測定結果の不確かさに大きな影響を与える重要なパラメータである。今回、TPP-2MからSiO₂の非弾性散乱平均自由行程(IMFP)を求めた値を使用しても十分な測定精度が得られることがわかった。しかしながら、減衰長が膜の厚さに対して必ずしも指数関数的に減少しないことから、より実用的な薄膜分析のために実用有効減衰長が提案されている。[1] また、深さに依存しない薄膜測定に最適なパラメータとして平均実用有効減衰長(average P-EAL)が提案されている。図3では、上述したようにTPP-2Mから求めたSiO₂のIMFPを用いて評価した1 nm以下の膜厚に対して誤差が±0.1 nmの範囲とaverage P-EALを用いて見積もった膜厚との相違を示している。図より0.6 nm以下の場合には、両者の誤差範囲内で一致した。炭素に対して同様な見積もりを行うと1 nm以下の範囲で両者一致した。今回、前回示した3層モデルを用いてCF膜/SiO₂/Siの厚さ見積もりを行ったが、すべて厚さが0.6 nm以下であったのでその確度は±0.1 nmであったと考えられる。XPSによる評価は、膜の平均的な情報であるため、表面から均一に酸化したのか、部分的に酸化が進行したのか不明である。また、表面粗さや信号強度を得る際のバックグラウンドの引き方等についても注意が必要である。

参考文献

- [1] 田沼繁夫: 表面科学 Vol. 27, No. 11, pp. 657-661, 2006.
- [2] M. P. Seah and S. J. Spencer, Surf. Interface Anal., Vol.33, pp. 640 (2002).
- [3] M. P. Seah and S. J. Spencer, Surf. Interface Anal., Vol.35, pp. 515 (2003).
- [4] D. A. Cole, J. R. Shallenberger et al., J. Vac. Sci. Technol. B 18(1), pp. 440(2000).
- [5] K. Yanagiuchi, J. Surf. Anal., Vol. 7, pp. 218 (2000).
- [6] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, Surf. Interface Anal., 17, pp.911 (1991)

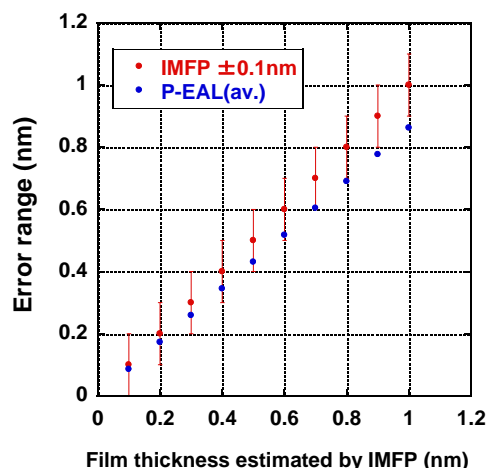


図3 IMFP及びP-EALを用いて見積もられる膜厚誤差