

XPS による界面および極表面領域の状態分析技術

Chemical State Analyses of Surfaces and Interfaces by X-Ray Photoelectron Spectroscopy

高橋 護
M. Takahashi

吉木 昌彦
M. Yoshiki

特集
II

半導体デバイスなどの研究開発、不具合解析において不可欠な表面および界面の評価法として、X線光電子分光(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)分析技術を紹介する。XPSは、表面から数nm程度の極表面の状態分析が可能な分析法であり、表面、界面の分析に非常に有効な手法である。

当社では、高感度、高エネルギー分解能のXPS分析装置を用い、さまざまな材料を対象に評価解析を行っている。①シリコン中の微量ボロンの状態分析、②有機単分子膜の反応率評価、③極薄シリコン(Si)酸化膜の構造評価への応用など、最近のXPSによる分析事例を紹介することにより、XPSによる状態分析技術の有用性を示す。

The investigation of surfaces and interfaces is essential in the research and development of semiconductor technology. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a powerful tool for elemental and chemical state analyses of surfaces within a depth of several nanometers.

We have analyzed a series of objects by XPS instruments having high sensitivity and energy resolution. This paper shows some selected examples of our recent studies; namely, (1) chemical state analysis of high-dose boron implanted silicon, (2) reaction yields evaluation of organic monolayers on silicon, and (3) structural analysis of ultrathin silicon oxide layers.

1 まえがき

近年、半導体デバイスおよび関連材料では薄膜化、多層化が進み、その研究開発や不具合解析において、極表面や界面の状態(組成、化学結合状態)の分析評価技術が重要になっている。XPSは次のような特長をもつ優れた表面分析法であり、上記の要求にこたえる分析法として広く利用されている。

- (1) 表面から深さ数nmまでの極表面分析が可能
- (2) 元素分析だけでなく、化学結合状態の分析が可能
- (3) 試料損傷、試料帯電の影響が少なく、有機物、絶縁物の測定が可能

最近では、高感度化、高エネルギー分解能化、高空間分解能化の進んだXPS分析装置が開発され、その応用範囲が広がるとともに、高度な分析が可能になってきている。われわれも早くから高性能のXPS分析装置を導入し、高度な測定解析技術を駆使して最先端の研究開発に役だっている。

ここでは、XPSの特長を生かした当社における分析事例をいくつか紹介し、XPS分析技術の有用性を示す。分析事例として、①高い検出感度と高エネルギー分解能を活用し、Si中に注入された微量のボロンの状態分析を行った例、②結合状態の変化に注目して有機単分子膜の形成反応を解析した例、③極薄Si酸化膜の構造解析へXPS分析技術を応用した例を紹介する。

2 XPSの原理と装置の特長

まず、XPSの原理について簡単に解説する。図1に示すように、真空中で試料にX線を照射すると、試料中の原子から電子が放出される(光電子放出)。このとき電子の脱出深さは非常に小さく、表面から数nmの深さから出た電子だけが測定できるため、極表面の情報が得られる。光電子の運動エネルギー E_k は次式のように表される。

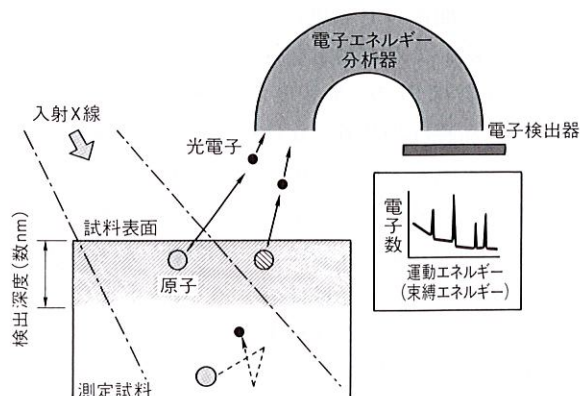


図1. XPSの原理 X線照射により放出された光電子のエネルギーを測定し、元素分析および化学状態分析を行う。表面から深さ数nmの極表面の分析が可能である。

Schematic diagram of X-ray photoelectron spectroscopy

$$E_k = h\nu - E_B - \phi \quad (1)$$

ここで、 $h\nu$ は照射 X 線のエネルギー、 E_B は電子の束縛エネルギー、 ϕ はエネルギー分析器の仕事関数である。

電子の束縛エネルギーは元素によって異なるため、運動エネルギーを横軸、検出された光電子の数を縦軸としたスペクトルを測定すると、各元素固有のピークが観測される。さらに、束縛エネルギーは同じ元素でも化学結合状態によってわずかに変化するので、精密な測定により化学結合状態の同定が可能である。なお、測定は気体分子による電子の散乱を防ぐため、超高真空中 (10^{-8} Pa 程度) で行われる。

われわれは、XPS 分析装置として SCIENZA 社製 ESCA-300 を利用している。この装置は、高出力 X 線源、集光 X 線モノクロメータ、大型エネルギー分析器およびマルチチャンネル検出器によって、市販の XPS 分析装置のなかでもトップクラスの表面感度とエネルギー分解能をもっている。また、独特の検出系配置により低検出角度での測定においても感度低下が少なく、極表面まで高感度で測定可能な装置である⁽¹⁾。

3 分析事例

3.1 シリコン中に注入された微量ボロンの状態分析

Si 中にドーパントとして B (ボロン) を注入すると、低濃度では 4 配位で Si と結合して正孔を生ずる (電氣的に活性) が、ある濃度以上では SiB_5 などの結合状態をとり、正孔は生じない (電氣的に不活性) ことが知られている。ところが、さらに高濃度に B を注入すると、高濃度の B を含むにもかかわらず正孔をもった低抵抗層ができることがわかった。そこで、この高濃度にもかかわらず電氣的に活性な B の結合状態を XPS により調べた^{(2),(3)}。

Si 基板に注入された B 原子の濃度分布は、ある深さにピークをもち、そこに電氣的に活性な B が存在する。そこで、あらかじめ表面から B 濃度が高いところまでをエッチングにより取り除いてから測定を行った。なお、高濃度とはいえ B の原子数は Si の 1% 程度で XPS の検出限界に近い微量のため、高感度の装置でなければ測定は困難である。

図 2 に、B 注入量が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ の試料における B1s スペクトルを示す。破線は、測定スペクトルを 3 本のピーク、すなわち 3 種類の結合状態にピーク分離したものである。なお、本来のスペクトルにはバックグラウンドとして Si2s のプラズモン損失ピークが存在するが、そのままではピーク分離が困難なため、B を注入していない試料のスペクトルを引き算して取り除いている。3 本のピークのうち、186.8 eV、187.5 eV のピークは、それぞれ 3 配位 (電氣的に不活性)、および 4 配位 (電氣的に活性) で Si と結合した B と帰属した。一方、もっとも大きい 188.1 eV のピークは、B どうし

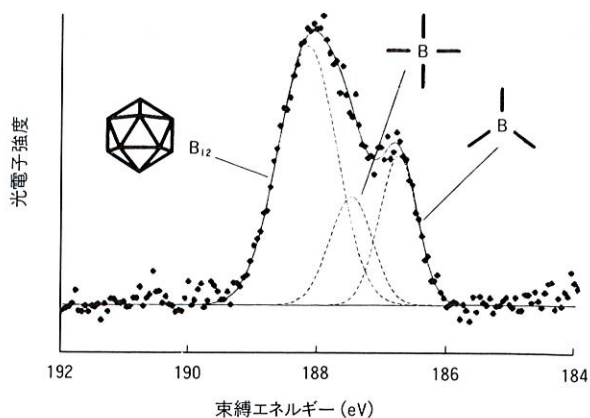


図 2. 高濃度ボロン注入シリコンの B1s 光電子スペクトル 3 配位および 4 配位で Si と結合した B のほかに、B クラスタが存在する。
B1s XPS spectrum of high-dose boron implanted silicon

の結合、すなわちクラスタ構造の B に相当するものと推定した。この結果を基にクラスタとして二十面体構造をもつ B_{12} を仮定したところ、 B_{12} が Si 結晶中の 5 個の Si 原子と置き換わって 2 個の正孔を生成し、低抵抗層を含む電気特性をうまく説明することができた。

このように固体内部の微量元素についても、表面エッチングと高い検出感度により、特定の深さにおける結合状態を詳細に調べることが可能である。

3.2 有機単分子膜の表面反応率評価

化学結合により剛直な分子を基板の上に配向させる方法は CRA (Chemical Reaction Alignment) と呼ばれ、分子の方向がそろった安定な配向膜を作製することができる。例えば、外部電場によって液晶分子とともに配向角度が変化する極性分子の配向膜は、残像がなく表示が高速な液晶ディスプレイへの応用が期待されている。この CRA 膜の作製には、基板上に化学結合した分子の数、つまり被覆率の評価技術が必要になるが、単分子層ではきわめて微量のため基板上の絶対量を直接求めるのは困難である。そこで、基板側の官能基の結合状態が極性分子との化学結合により変化することに注目して、XPS により基板と極性分子の反応率を求めた^{(4),(5)}。

実験は、図 3 に示すように Si 基板上的 poly (γ -benzyl L-glutamate) (以下、PBLG と略記) 単分子膜について行った。ただし、PBLG のカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) と反応させるため、あらかじめ塩酸処理した Si 基板表面にチオール基 ($-\text{SH}$) をもつカップリング分子 ((mercaptopropyl) trimethoxysilane) を導入しておき、このチオール基とカルボキシル基の反応率を調べた。なお、大気中から表面への吸着汚染を防ぐため、試料作製から XPS 装置への導入まで、すべて窒素雰囲気下で行った。また、試料が有機物の場合、試料損傷の少ない XPS でも X 線照射による分解や基板からの脱

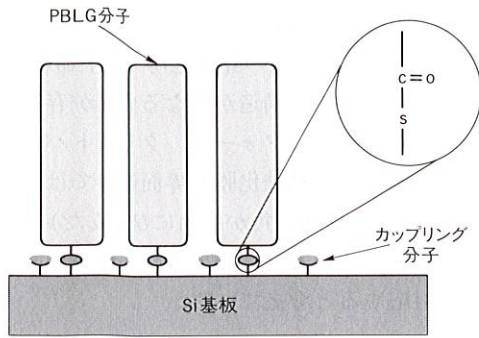


図3. シリコン基板上的PBLG単分子層 PBLGがSi基板上的カップリング分子と反応し、PBLG配向膜ができる。

Reaction of PBLG monolayer with couplers on Si surface

離が心配されるが、この測定ではX線照射に伴うスペクトルの経時変化は認められなかった。

図4は、PBLG反応前後におけるチオール基のS(硫黄)の2p光電子スペクトルである。S2pは強度比が1:2である $2p_{1/2}$ と $2p_{3/2}$ の2本のピークからなることを考慮して、反応前は2組、反応後は3組のピークに分離している。反応前にすでに2組のピークが見られるが、カップリング分子が柔軟なメチレン主鎖をもつことから、これらはフリーのチオール基、およびSi基板表面のシラノール基(\equiv Si-OH)と結合したチオール基と考えた。一方、反応後ではフリーのチオール基に相当するピークが減少し、代わりにPBLGのカルボキシル基と反応により生じたチオエステル(-S-CO-)に相当するピークが現れる。このチオエステルピークの強度からカップリング分子とPBLGの反応率は77%と見積もった。また、反応に寄与しないチオール基のほとんどはシラノール基と結合していることもわかった。

この例では、チオール基のS原子の結合状態に着目したが、例えばアミノ基をもつカップリング分子なら、窒素原子に着目することで同様に反応率を求めることができる⁽⁶⁾。さらに、反応に寄与しない結合状態を明らかにすることで、反応率を高めるためのカップリング分子の選択や反応条件の最適化を図ることが可能である。

3.3 極薄シリコン酸化膜の構造評価

MOS半導体デバイスではゲート酸化膜の電氣的信頼性が重要である。特に、フラッシュメモリに用いられる非常に薄く(10nm以下)高電界が印加されるゲート酸化膜(トンネル酸化膜)では、高電界ストレス耐性などの高度な信頼性が要求される。このようなレベルでは膜中不純物の問題以外に、酸化膜中や界面でのひずみなどの微小な構造的欠陥が酸化膜の電氣的信頼性にかかわっていると考えられている。このため、高信頼性酸化膜の開発には、極薄膜や界面での構造的評価が必要とされている。

これまではSi酸化膜の構造評価についてはX線回折、振動分光法などにより行われてきたが、ごく薄い酸化膜では

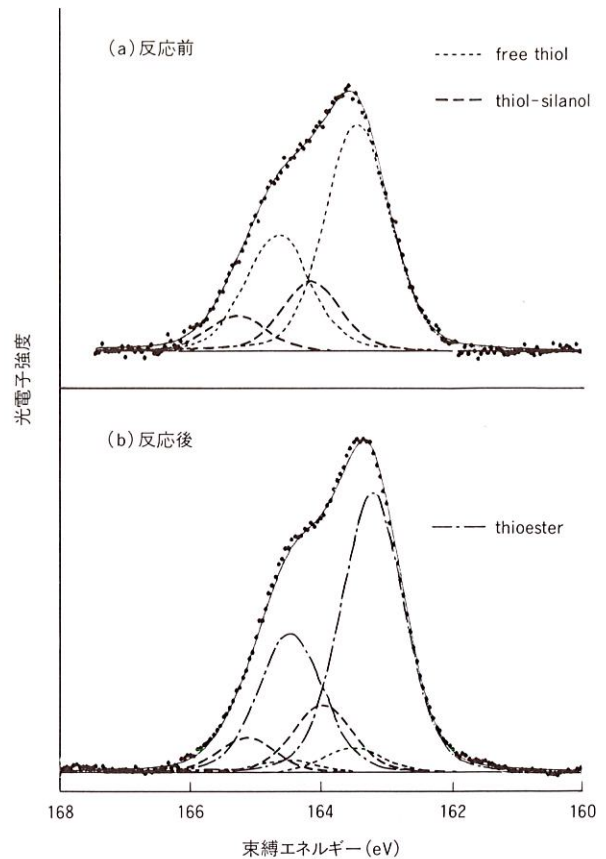


図4. PBLG反応前後のチオール基のS2p XPSスペクトル PBLGとの反応前(a)の2組のピークに加え、反応後(b)では結合によって生じたチオエステルのピークが現れる。

S2p spectra (a) before and (b) after reaction with PBLG

感度の面で評価が困難である。これに対して、XPSは極表面の状態分析が可能であり、構造上の差異を結合状態の違いとして観測できる可能性がある。そこでわれわれは、Si基板の影響の少ないO(酸素)1sピークに注目し、XPSによる酸化膜の構造的評価を試みた。

実験では、Si酸化膜として高温アルゴン希釈ウェット酸化膜、ドライ酸化膜、CVD(化学気相成長)酸化膜を準備した。これらの表面から界面に至る膜厚方向の評価を行うため、希フッ酸溶液によるステップエッチングにより残膜厚を1~6nmにしてXPS測定を行い、O1sピークの半値幅、ピーク位置の比較を行った。さらに、参照試料として構造(Si-O-Si結合角度など)の異なるSi酸化物結晶(クォーツ、クリストバライト)を測定し、O1sピーク位置を比較することにより構造の推定を行った⁽⁷⁾。なお、薄い酸化膜(絶縁物)の測定では、膜厚によって帯電状態が変化し、さらに膜厚方向の不均一帯電が生ずる。そのためピーク形状のひずみ、エネルギー軸のずれが生ずる。これらの影響を抑えるため、光電子検出角度を表面から15度と小さくして極表面だけを測定し、さらに表面の吸着炭化水素を基準としてエ

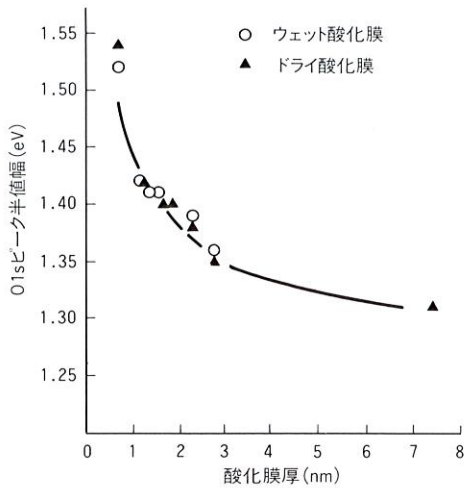


図5. O1s ピーク半値幅の膜厚依存性 (ドライ酸化膜, 高温希釈ウェット酸化膜) 界面近傍で O1s ピークの半値幅が増加している。

Dependence of O1s full width at half maximum (FWHM) on oxide thickness of thermal oxides

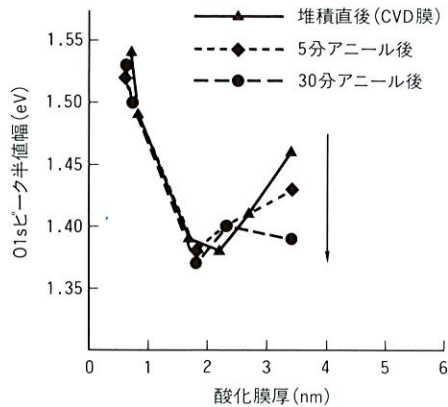


図6. O1s ピーク半値幅の膜厚依存性 (CVD 酸化膜) 界面で O1s ピークの半値幅が増加し, また表面でも半値幅が増加している。アニールにより表面側の半値幅は減少していく。

Dependence of O1s FWHM on oxide thickness of CVD oxides

エネルギー軸補正を行うことにより精密な測定解析を行った。

図5, および図6に O1s ピークの半値幅の膜厚依存性を示す。熱酸化膜 (ドライ酸化膜, 高温希釈ウェット酸化膜) では, 膜厚が薄くなるにつれ半値幅が増加し, 界面から 1 nm のところで急激に増加する。CVD 膜では, 膜厚 2 nm までの界面側については熱酸化膜と同様な変化を示すが, 2 nm 以上の表面側においては熱酸化膜と異なり半値幅が増加する。さらにアニールすることにより, 表面側の半値幅が徐々に減少してゆくことがわかった。CVD 膜の界面での傾向は, 堆(たい)積前に熱酸化膜が形成されているためと考えられる。

これらの結果から, O1s の半値幅の変化が酸化膜の構造変

化を反映しており, 半値幅が構造の均一性を示すことが確認できた。そして熱酸化膜の界面近傍での半値幅増加から, 界面近傍において膜中と構造が異なる成分が存在していることがわかった。さらにクォーツ, クリスタバライトの測定結果との比較から, 熱酸化膜の界面近傍ではクリスタバライト的な (Si-O-Si 結合角が広角にひずんだ) 構造をもつ成分が多く存在していると推測でき, これが界面近傍での構造歪みに対応すると考えている。

4 あとがき

XPS による表面および界面の状態分析技術を最先端の研究開発における応用例とともに紹介した。

XPS による分析評価技術は応用範囲も広く, 今後も研究開発, 不具合解析などにおいて重要な役割を果たすものと期待される。しかし, XPS 分析において多種多様な試料を相手に信頼性のある分析結果を得るためには, 装置性能だけでなく, 目的に応じた適切な試料作製や取扱い, 試料損傷, 不均一帯電などに留意した測定, 試料の特性を考慮した解析などトータルな分析技術レベルの向上が必要不可欠である。

文献

- (1) G. Beamson, et al: Performance and Application of the Scienta ESCA300 Spectrometer, Surf. Interface Anal., 15, pp.541-549 (1990)
- (2) 水島一郎, 他: シリコン中における高濃度ボロンの固溶状態, 応用物理, 63, 4, pp.386-389 (1994)
- (3) I. Mizushima, et al: Hole Generation without Annealing in High Dose Boron Implanted Silicon: Heavy Doping by B₁₂ Icosahedron as a Double Acceptor, Jpn. J. Appl. Phys., 33, 1B, pp.404-407 (1994)
- (4) S. Machida, et al: Preparation of Monolayer of Poly (γ-benzyl-L-glutamate) by Chemical Reaction on a Silicon Crystal Surface, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 22, pp.1626-1628 (1992)
- (5) S. Machida, et al: A Chiral Director Field in the Nematic Liquid Crystal Phase Induced by a Poly (γ-benzyl glutamate) Chemical Reaction Alignment Film, Langmuir, 11, 12, pp.4838-4843 (1995)
- (6) 吉木昌彦, 他: シランカップリング剤/有機材料界面の反応率評価, 平成5年秋季応用物理学会学術講演会 (1993)
- (7) 富田 寛, 他: Si/SiO₂界面歪緩和によるトンネル酸化膜の信頼性向上 (高温希釈ウェット酸化プロセスの検討) 電子情報通信学会, 信学技報, SDM96-16, pp.1-8 (1996)



高橋 護, Mamoru Takahashi

研究開発センター 環境技術研究所。
XPS 分析評価, 放射光利用分析技術の開発に従事。分析化学会, 応用物理学会会員。
Environmental Engineering Lab.



吉木 昌彦 Masahiko Yoshiki

研究開発センター 環境技術研究所。
XPS 分析評価, 放射光利用分析技術の開発に従事。応用物理学学会会員。
Environmental Engineering Lab.